

表面酸性对 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化异丁烯齐聚性能的影响

花吉祥^{1,2}, 冯嘉浩^{1,2}, 张欢^{1,2}, 姚志龙^{1,2}, 张胜红^{1,2}, 雷帅³, 傅送保³, 孙培永^{1,2*}

(1.北京石油化工学院新材料与化工学院,北京102617;

2.恩泽生物质精细化工北京市重点实验室,北京102617;

3.中海油化工与新材料科学研究院(北京)有限公司,北京102209)

摘要:采用共沉淀法制备了不同比例的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物。利用 XRD、BET 和 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 、吡啶红外等手段对 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物进行了表征;并以高纯度异丁烯为原料考察了 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物催化异丁烯齐聚性能。结果表明,四方晶型 ZrO_2 可提供丰富的弱酸性位点,并且这些酸性位点中 L 酸的比例更高。以 SiO_2 质量分数 55% 的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物为催化剂,在 190℃、0.5 MPa 条件下,异丁烯转化率可达 80%,二聚异丁烯选择性 72%。

关键词:异丁烯;二聚异丁烯;齐聚; $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$;复合氧化物

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)12-0147-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.025

Impact of surface acidity of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst on its performance in catalyzing isobutylene oligomerization

HUA Ji-xiang^{1,2}, FENG Jia-hao^{1,2}, ZHANG Huan^{1,2}, YAO Zhi-long^{1,2},

ZHANG Sheng-hong^{1,2}, LEI Shuai³, FU Song-bao³, SUN Pei-yong^{1,2*}

(1.College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology,

Beijing 102617, China; 2.Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, Beijing 102617, China;

3.CNOOC Institute of Chemicals & Advanced Materials Sciences (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China)

Abstract: $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ composite oxides catalysts with different ratios are prepared via co-precipitation method, and characterized by means of XRD, BET, $\text{NH}_3\text{-TPD}$, and pyridine-IR. The catalytic performance of these catalysts for isobutene oligomerization is investigated by taking high-purity isobutene as feedstock. Results indicate that $t\text{-ZrO}_2$ with a tetragonal crystal form can provide abundant weakly acidic sites, and the proportion of Lewis acid among these acidic sites is higher. As $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ composite oxide with a SiO_2 mass fraction of 55% is served as the catalyst, the conversion of isobutene and the selectivity of diisobutylene are 80% and 72%, respectively under the conditions of 190℃ and 0.5 MPa.

Key words: isobutene; diisobutylene; oligomerization; $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$; composite oxides

异丁烯通过齐聚反应所得到的二聚物及三聚物,在有机合成领域应用广泛^[1-6],可进一步转化为异壬醇、辛基酚、酚醛树脂(油溶性),还可用于橡胶硫化促进剂、印刷用油墨、涂料绝缘清漆及防锈剂等材料^[7-10]的制备。传统异丁烯齐聚反应以硫酸、甲基苯磺酸等为催化剂,产物中异丁烯二聚体含量较低。近年来,关于提升二聚异丁烯选择性的催化剂研究受到广泛关注。

异丁烯齐聚过程涉及一系列平行和连续反应^[11-13],研究表明可通过使用不同催化剂,以调控异丁烯的齐聚反应程度^[14-16]。贺志强等^[17]和周圆

等^[18]分别以 NKC-9 和 Nafion 树脂为催化剂,催化混合 C_4 中异丁烯和高纯度(98.5%)异丁烯齐聚,在 60℃ 时异丁烯转化率分别达 98.5% 和 86%,产物以三聚体为主。冯月兰等^[19]以 NiSO_4/HY 为催化剂时发现,催化剂中镍含量为 6% 时,在常压、180℃、180 h^{-1} 空速条件下,异丁烯转化率、二聚体选择性分别可达 80% 和 42%;而以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,分别负载 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[20] 和 (NiSO_4) ^[21] 催化齐聚反应时,活性组分负载量为 13% 且 Fe/Ni 原子比在一定范围内催化剂活性最佳,异丁烯转化率可达 80%,二聚异丁烯选择性可达 50% 左右。Li 等^[22] 则对比了

收稿日期:2025-03-10;修回日期:2025-09-25

基金项目:北京市自然科学基金-昌平创新联合基金(L234019)

作者简介:花吉祥(1999-),男,硕士生,研究方向为工业催化,2110917294@qq.com;孙培永(1979-),男,博士,副教授,研究方向为化学工艺,通讯联系人,sunpeiyong@bipt.edu.cn。

ZrO₂-SO₄ 和 ZnO(X)/ZrO₂-SO₄ 催化异丁烯齐聚反应的性能差异,发现 ZnO 的引入显著促进了异丁烯的二聚,以 ZnO(X)/ZrO₂-SO₄ 为催化剂时二聚异丁烯产率可达 60%,原因是 ZnO(X)/ZrO₂-SO₄ 中 L 酸的比例更高。

上述研究结果表明,催化剂表面具有丰富 L 酸性位点时有利于提高其异丁烯齐聚活性。但对于催化剂表面酸强度分布,以及酸强度区间与异丁烯齐聚活性和选择性的关系尚未见明确报道。本研究采用共沉淀法制备不同比例的 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物,并通过 XRD、BET 以及 TPD、吡啶红外等分析手段对其结构、酸量、酸强度与酸分布等性质进行表征,考察其对高纯度异丁烯齐聚反应的影响规律,为高选择性异丁烯齐聚催化剂开发提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五水合硝酸锆[Zr(NO₃)₄·5H₂O]、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%)、氨水(质量分数 25%~28%),分析纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司生产;氨稳定硅溶胶(30% SiO₂),德州晶火技术有限公司生产;异丁烯(99.99%)、氮气(99.99%)、氦气(99.999%)、氨气(99.99%),涿州北温工业气体有限公司生产。

D/max-2600 强力转靶全自动 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司生产;Autosorb iQ 气体吸附分析仪,美国 Quantachrome 公司生产;DAS-7000 化学吸附仪,湖南华思科技有限公司生产;安捷伦 7890A 型气相色谱仪,美国 Agilent 公司生产;GCMS-QP2010 气质联用仪,日本 Shimadzu 公司生产;Tensor 27 红外光谱仪,德国 Bruker 公司生产;KLCP-2020-CP 微型固定床评价装置,北京昆仑永泰科技有限公司生产。

1.2 SiO₂-ZrO₂ 催化剂制备

将硝酸锆和 CTAB 分别加水搅拌至澄清,然后向硝酸锆溶液中依次加入氨稳定硅溶胶和 CTAB 溶液,继续搅拌 1 h 后用氨水调节混合液 pH 至 9,室温下老化 10 h 后抽滤,滤饼用去离子水多次洗涤至中性,将滤饼烘干后在空气气氛下 600℃ 焙烧 4 h,得到 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物催化剂,压片破碎成 8~10 目备用。

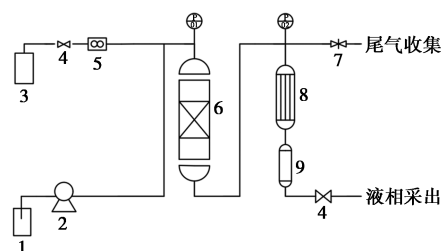
其中 SiO₂ 含量是以 ZrO₂ 的质量为基准进行计算,例如样品 50SiO₂-ZrO₂ 中氧化硅含量的理论值为 50/(50+100)^[23]。

1.3 催化剂表征

XRD: Cu 靶材(K_α),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 4°/min,扫描范围 10°~80°。孔结构分析:称量大约 0.2 g(40~60 目)催化剂,分别在 90℃ 和 300℃ 条件下进行真空处理后,降温至 -196℃ 进行氮气的物理吸附,使用 BET 法处理所得数据。NH₃-TPD: 0.30 g(40~60 目)催化剂在 30 mL/min 氦气氛围中预处理通入氨气,于 100℃ 条件下吸附 30 min,切换氦气吹扫至基线稳定后以 10℃/min 程序升温至 600℃ 完成脱附,热导检测器监测气流中氨气的变化。吡啶红外:样品经压片、吸附吡啶后,程序升温至 200℃、350℃、450℃ 分别脱附 2 h,记录 1 700~1 400 cm⁻¹ 波数的红外光谱数据。

1.4 反应性能评价

在微型固定床评价装置中进行 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物催化异丁烯齐聚制备二聚异丁烯的反应,如图 1 所示。在反应管的恒温区内装载 5 g 催化剂,预处理后,将反应原料异丁烯泵入反应器中进行反应,收集液相产物进行定量分析。



1—反应原料储液罐;2—柱塞泵;3—氮气;4—截止阀;
5—质量流量计;6—反应管;7—背压阀;8—气液分离罐;
9—产物储液罐

图 1 固定床反应装置示意图

异丁烯转化率和目标产物二聚异丁烯选择性分别由下式计算:

$$X_{C_4} = [(m_{\text{取}} - m_{C_4}) / m_{\text{进}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$X_{C_8} = [m_{C_8} / (m_{\text{取}} - m_{C_4})] \times 100\% \quad (2)$$

式中, X_{C_4} 为异丁烯转化率,%; S_{C_8} 为二聚物 C_8 的选择性,%; $m_{\text{取}}$ 为取出产物的质量,g; $m_{\text{进}}$ 为异丁烯的进料量,g; m_{C_4} 为产物中异丁烯的质量,g; m_{C_8} 为产物中二聚物 C_8 的质量,g。

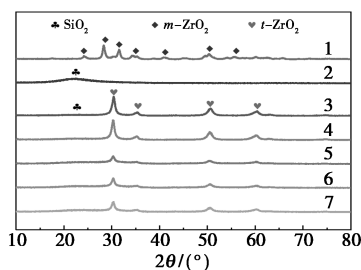
2 结果与讨论

2.1 SiO₂-ZrO₂ 催化剂表征

2.1.1 XRD 分析

图 2 为不同比例组成的 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物

的 XRD 谱图。可以看出,纯 SiO_2 以无定型氧化硅形态存在,而纯 ZrO_2 主要以单斜晶型 ($m\text{-ZrO}_2$) 存在。对比纯 SiO_2 和 ZrO_2 ,复合氧化物衍射谱线上在 2θ 为 30.2° 、 35.0° 、 50.0° 、 60.0° (PDF#50-1089) 处出现归属于 ZrO_2 的四方晶型 ($t\text{-ZrO}_2$) 的 (011)、(110)、(112)、(121) 晶面的特征衍射峰,而在 2θ 为 24.5° 、 28.2° 、 31.5° 、 40.64° (PDF#37-1484) 处的特征衍射峰分别对应于单斜晶型 ZrO_2 ($m\text{-ZrO}_2$) 的 (110)、(111)、(111)、(112) 晶面。且随着 SiO_2 质量分数的增加, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物中归属于 $t\text{-ZrO}_2$ 晶型的特征衍射峰强度先逐渐降低;当 SiO_2 质量分数达到 50% 后,再继续增大 SiO_2 质量分数,归属于 $t\text{-ZrO}_2$ 晶型的特征衍射峰强度则出现逐渐增大的趋势。同时在 2θ 为 22.8° 处出现归属于 SiO_2 的弥散衍射峰。这可能是由于在 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物中 SiO_2 的双重作用机制。一方面,适量 SiO_2 的引入通过晶格应力调控促进单斜晶型到四方晶型的相变,并通过空间位阻效应抑制 $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒的聚集,形成高分散的小尺寸晶体;另一方面,过量 SiO_2 引发的团聚效应削弱了分散作用,导致 $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒发生二次生长。这种相变与晶粒尺寸的竞争机制最终表现为衍射强度的非线性变化^[24]。



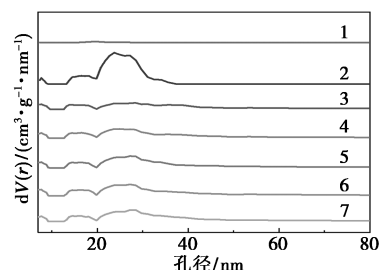
1— ZrO_2 ; 2— SiO_2 ; 3— $30\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$; 4— $40\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$;
5— $50\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$; 6— $55\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$; 7— $60\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

图 2 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的 XRD 谱图

2.1.2 孔结构分析

$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的孔径分布见图 3,孔结构参数见表 1。可以看出, SiO_2 的孔径主要集中于 $20\sim 30\text{ nm}$ 之间, ZrO_2 的孔径分布较宽,而 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的孔径分布范围更宽,基本涵盖了 $10\sim 40\text{ nm}$ 区间。表 1 数据进一步说明, $m\text{-ZrO}_2$ 的比表面积仅为 $2.1\text{ m}^2/\text{g}$ 。加入 30% 的 SiO_2 后,复合氧化物的比表面积增加至 $143.9\text{ m}^2/\text{g}$ 。结合图 3,可以推测,这是由于在 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物中,由于 SiO_2 的引入, $m\text{-ZrO}_2$ 向 $t\text{-ZrO}_2$ 转化的结果。随着 SiO_2 质量分数的增大, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的

比表面积逐渐增大,平均孔径逐渐减小。 SiO_2 质量分数增加至 55% 后,复合氧化物比表面积和平均孔径出现相反的变化。该趋势与 XRD 表征结果一致。这进一步说明, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物中随着 SiO_2 质量分数的增大, SiO_2 促进 ZrO_2 由单斜晶型 ($m\text{-ZrO}_2$) 向四方晶型 ($t\text{-ZrO}_2$) 转变的同时,也有利于分散形成粒径较小的 $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒;进一步增加 SiO_2 质量分数,部分 SiO_2 会发生团聚,从而使 $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒粒径稍有增加。



1— ZrO_2 ; 2— SiO_2 ; 3— $30\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$; 4— $40\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$;
5— $50\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$; 6— $55\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$; 7— $60\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

图 3 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的孔结构分析

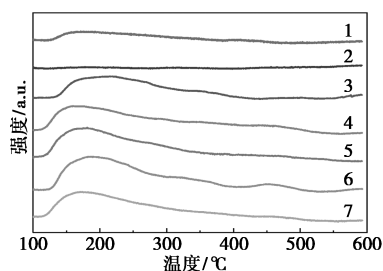
表 1 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的孔结构参数

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
ZrO_2	2.1	46.5	0.0001
SiO_2	232.7	31.0	0.36
$30\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	143.9	42.4	0.31
$40\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	157.1	39.0	0.31
$50\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	177.9	38.4	0.34
$55\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	187.3	37.3	0.35
$60\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	164.8	38.1	0.31

2.1.3 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 分析

图 4 为不同硅锆比的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱图。可以看出,在 SiO_2 表面基本没有观察到 NH_3 脱附峰, $m\text{-ZrO}_2$ 的表面仅可观察到微弱的 NH_3 脱附峰,这说明在 SiO_2 和 $m\text{-ZrO}_2$ 的表面基本不存在可吸附 NH_3 的酸性位点。与此相比, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物表面均观察到明显的 NH_3 脱附峰。为进一步区分不同复合氧化物的表面酸性分布,对其 NH_3 脱附峰面积进行积分。根据固体催化剂表面的酸性位:弱酸 ($T_1 \leq 200^\circ\text{C}$)、中强酸 ($200^\circ\text{C} \leq T_2 \leq 400^\circ\text{C}$)、强酸 ($400^\circ\text{C} < T_3 \leq 600^\circ\text{C}$) (其中 T_1 、 T_2 、 T_3 代表温度) 的划分规则^[25-27],从表 2 表面酸性定量分析数据可以看出, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物总酸

性位点和弱酸性位点数量先随着 SiO₂ 质量分数的增加逐渐增加,55%时酸性位点达到最大,超过 55%后弱酸和总酸性位点又逐渐减小。结合 XRD 表征结果,推测 *m*-ZrO₂ 向 *t*-ZrO₂ 转变,有利于在 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物表面形成可吸附 NH₃ 的酸性位点;且随着 SiO₂ 质量分数的增大,NH₃ 脱附峰曲线包络面积呈现先增大后减小的趋势,拐点出现在 SiO₂ 质量分数为 55%处。这进一步说明, SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物中 *t*-ZrO₂ 可能是形成酸性位点的晶相。



1—ZrO₂; 2—SiO₂; 3—30SiO₂-ZrO₂; 4—40SiO₂-ZrO₂; 5—50SiO₂-ZrO₂; 6—55SiO₂-ZrO₂; 7—60SiO₂-ZrO₂

图 4 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物的 NH₃-TPD 谱图

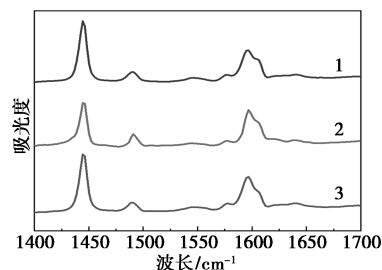
表 2 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物的表面酸量分布

催化剂	酸性位点数量/(mmol NH ₃ ·g ⁻¹ cat)			
	弱酸	中强酸	强酸	总酸
ZrO ₂	0.014	0	0	0.014
SiO ₂	0	0	0	0
30SiO ₂ -ZrO ₂	0.072	0.005	0.004	0.081
40SiO ₂ -ZrO ₂	0.080	0.003	0.008	0.091
50SiO ₂ -ZrO ₂	0.097	0.001	0.009	0.107
55SiO ₂ -ZrO ₂	0.106	0.006	0.010	0.112
60SiO ₂ -ZrO ₂	0.087	0.003	0.009	0.099

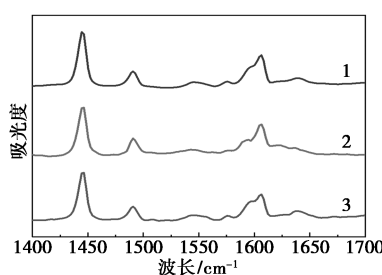
2.1.4 吡啶红外分析

不同硅锆比的 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物的吡啶红外谱见图 5, B/L 酸分布见表 3。谱图分析表明,在 150~450℃ 脱附温度范围内,所有样品均同时存在位于 1 450 cm⁻¹ 和 1 545 cm⁻¹ 的特征吸收峰,分别对应于 Lewis 酸(L 酸)和 Brønsted 酸(B 酸)的酸性位点。结合表 3 对 L 酸和 B 酸根据进行定量分析可知,在不同脱附温度下 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物中的酸性位点均以 L 酸为主,且随着脱附温度的降低, B/L(B 酸与 L 酸含量比值)比值也逐渐降低。相同脱附温度下, B/L 的比值随 SiO₂ 质量分数的增大先减小后增大, 55SiO₂-ZrO₂ 的 B/L 比值最小,可能与硅锆比复合氧化物的结构重组有关,适量 SiO₂ 的引

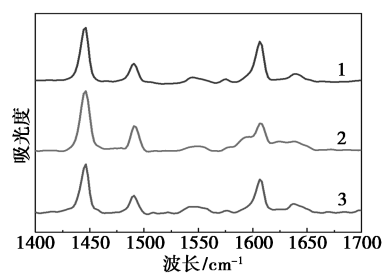
入促进了 ZrO₂ 的高度分散,形成更多暴露的 Zr⁴⁺ 配位不饱和位点(L 酸中心);而过量 SiO₂ 则可能引发相分离,导致表面 Si-OH 基团(B 酸源)占比回升。



(a) 200℃



(b) 350℃



(c) 450℃

1—50SiO₂-ZrO₂; 2—55SiO₂-ZrO₂; 3—60SiO₂-ZrO₂

图 5 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物的吡啶红外谱图

表 3 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物的 B/L 酸分布

催化剂	脱附温度/℃	B 酸量/(μmol·g ⁻¹)	L 酸量/(μmol·g ⁻¹)	总酸量/(μmol·g ⁻¹)	B/L
50SiO ₂ -ZrO ₂	200	22.11	107.93	130.04	0.20
	350	14.33	56.28	70.61	0.25
	450	8.60	27.52	36.12	0.31
55SiO ₂ -ZrO ₂	200	11.11	90.46	101.57	0.12
	350	7.41	55.64	63.05	0.13
	450	6.17	34.50	40.68	0.18
60SiO ₂ -ZrO ₂	200	17.34	112.38	129.71	0.15
	350	14.11	49.95	64.06	0.28
	450	8.87	25.89	34.76	0.34

2.1.5 不同催化剂异丁烯齐聚性能评价

在反应压力 2.0 MPa、反应温度 150℃、异丁烯

质量空速为 3.5 h^{-1} 的工艺条件下,对不同组成 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物催化异丁烯齐聚性能进行了评价。结果如图 6 所示。

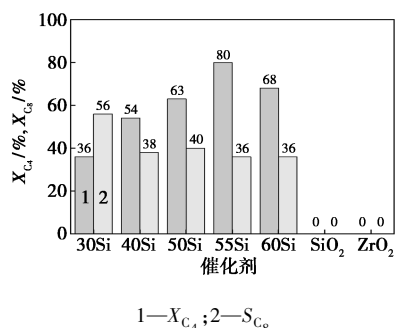


图 6 不同 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的异丁烯齐聚催化性能评价

由图 6 中数据可以看出,在相同工艺条件下,分别以 SiO_2 和 $m\text{-ZrO}_2$ 为催化剂时,均无反应发生。而以不同组成 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物为催化剂时,随着其中 SiO_2 质量分数的增加,异丁烯转化率呈现先增大后降低的趋势,异丁烯转化率最高点出现在 SiO_2 质量分数为 55% 处,可达 80.4%。但目标产物二聚异丁烯 (C_8) 选择性,则随着 SiO_2 质量分数的增加逐渐降低,然后趋于稳定。结合表 2 复合氧化物表面酸性数据,可以看出异丁烯转化率随着复合氧化物表面总酸量的增加而升高,而二聚异丁烯的选择性则随复合氧化物表面强酸性位点的增加而降低。由此可见,对于异丁烯齐聚反应,具有合适催化性能的活性位点应该为归属于催化剂表面的弱酸性或中强酸性位点。

2.2 齐聚反应工艺条件优化

对不同组成 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的结构、表面酸性分布及催化异丁烯齐聚性能的考察,结果表明, SiO_2 的质量分数为 55% 的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物具有较高的表面弱酸性位点和异丁烯转化率。但反应工艺条件会影响异丁烯在催化剂表面吸脱附及反应体系相态组成,从而对催化剂催化性能存在一定影响。为此,以 $55\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物为催化剂,进一步考察了反应工艺条件对催化剂性能的影响。

2.2.1 反应温度

在 $55\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物为催化剂、反应压力 2.0 MPa、异丁烯质量空速为 3.5 h^{-1} 条件下,考察反应温度对异丁烯齐聚反应的影响,结果如图 7 所示。可以看出,随着反应温度由 110°C 逐渐提高到 170°C ,异丁烯转化率逐渐升高,但二聚异丁烯选择

性呈下降趋势。继续提高反应温度,异丁烯转化率基本维持在 80% 左右,但目标产物二聚异丁烯选择性反而升高。在该反应压力下,反应温度低于 170°C 时,反应体系为气-液两相态。随着反应温度增加,异丁烯传质速率加快,转化率增大,而二聚异丁烯选择性下降;这可能是由于异丁烯齐聚反应为连串反应,二聚异丁烯会与异丁烯继续反应形成三聚和四聚产物,从而导致二聚异丁烯选择性的降低。但反应温度升高到 170°C 后,反应体系以气态为主,异丁烯传质阻力较小。继续提高反应温度,异丁烯在催化剂表面吸脱附速度增加,从而异丁烯转化率随温度变化较小,但二聚异丁烯选择性升高。就总体收率来看,在反应温度为 190°C 时反应效果最好,异丁烯转化率和二聚异丁烯选择性分别可达 79% 和 51%。

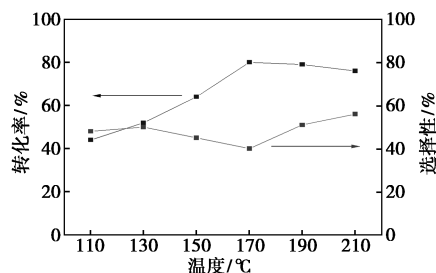


图 7 温度对齐聚反应的影响

2.2.2 反应压力

由图 8 中不同压力影响可以看出,在反应温度 190°C 的条件下,反应压力由 1.0 MPa 逐步提高到 5.0 MPa 时,异丁烯转化率逐渐降低,但二聚异丁烯选择性基本保持不变。这可能是由于在该反应温度时,随着体系压力的升高,体系相态由气相向气-液混合相转变,从而使体系传质阻力增加,导致异丁烯转化率降低,但目标产物二聚异丁烯选择性变化不大。而当反应压力由 1.0 MPa 降至 0.5 MPa 时,反应体系为气相,体系中异丁烯浓度下降,从而导致异丁烯转化率略有降低,而二聚异丁烯选择性升高。因此在反应温度 190°C 的条件下,压力为 0.5 MPa

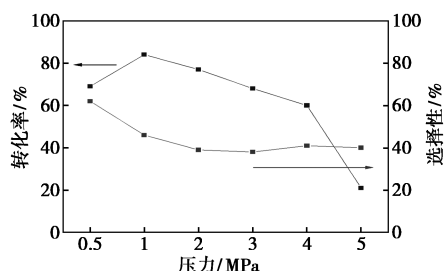


图 8 压力对齐聚反应的影响

时反应效果最好,二聚异丁烯选择性可达 62%。

2.2.3 异丁烯空速

图 9 为不同异丁烯空速时的反应结果。可以看出,在 190℃、0.5 MPa 条件下,异丁烯转化率随着异丁烯空速的升高而逐渐降低,二聚异丁烯选择性则逐渐升高。这可能是由于在该反应条件下,体系处于气相状态,异丁烯空速直接影响原料异丁烯与催化剂的接触时间,随着接触时间的增加,异丁烯转化率升高,但目标产物二聚异丁烯的选择性下降。在 190℃、0.5 MPa 条件下,当异丁烯质量空速为 3.5 h⁻¹时,二聚异丁烯的选择性可达 72%。

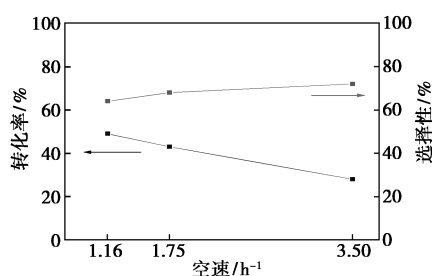


图 9 异丁烯空速对齐聚反应的影响

3 结论

本研究以共沉淀法制备了系列 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物催化剂,通过催化剂表面酸性的调控,并结合异丁烯齐聚反应结果分析,得出如下结论。

(1) SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物中 SiO₂ 可促进 *m*-ZrO₂ 向 *t*-ZrO₂ 的转化,以及 *t*-ZrO₂ 的晶型稳定;其中 *t*-ZrO₂ 有利于 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物表面形成丰富的弱酸性位点,其中 L 酸比例的增加,有利于提高 SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物催化异丁烯齐聚性能。

(2) 以 55SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物为催化剂,在反应温度为 190℃、反应压力为 0.5 MPa、异丁烯质量空速为 3.5 h⁻¹的条件下,异丁烯转化率和目标产物二聚异丁烯的选择性分别可达 80%和 72%。

参考文献

[1] 马克存,徐婷婷,马立莉.异丁烯齐聚催化剂的研究进展[J].炼油与化工,2017,28(4):1-4.
 [2] Jiang Y, Zhang Z, Li S, *et al.* Isobutene (co) polymerization initiated by rare-earth metal cationic catalysts [J]. Polymer, 2019, 187: 122105.
 [3] 孙大海.混合碳四中异丁烯选择性齐聚过程研究[D].烟台:烟台大学,2021.
 [4] Füttyú J, Ispán D, Fehér C, *et al.* Recyclable supported Brønsted acidic ionic liquid catalysts with non-aromatic cations for the oli-

gomerization of isobutene under mild conditions [J]. Molecular Catalysis, 2022, 518: 112075.

- [5] 霍文涛,刘稳,于强,等.MWW 分子筛上异丁烯齐聚反应探索[J].化工进展,2023,42(10):5205-5212.
 [6] 刘成军,周璇,郭佳林,等.异丁烯选择性叠合工艺及优化措施[J].石油与天然气化工,2021,50(3):49-56.
 [7] Sangalov Y A, Minsker K S, Zaikov G E. Polymers derived from isobutylene. Synthesis, properties, application [M]. 佛罗里达: CRC Press, 2023.
 [8] 姜睿,张伟,周峰,等.乙醇汽油政策下异丁烯利用途径分析[J].现代化工,2021,41(2):1-5.
 [9] 苏海兰,史立杰,高珠,等.异丁烯制备二异丁烯催化剂研究进展[J].工业催化,2019,27(5):22-25.
 [10] 王璐,郭宇莹,张伊晗.异丁烯下游产品合成方法及应用[J].当代化工研究,2018,(6):93-94.
 [11] Talwalkar S, Chauhan M, Aghalayam P. Kinetic studies on the dimerization of isobutene with ion-exchange resin in the presence of water as a selectivity enhancer [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(4): 1312-1323.
 [12] Kocaman E, Akarçay Ö, Bağlar N, *et al.* Isobutene oligomerization on MCM-41-supported tungstophosphoric acid [J]. Molecular Catalysis, 2018, 457: 41-50.
 [13] Kamath R, Qi Z, Sundmacher K, *et al.* Process analysis for dimerization of isobutene by reactive distillation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(5): 1575-1582.
 [14] Behnam M, Aashish G, Alisha D, *et al.* Production of isooctane from isobutene: Energy integration and carbon dioxide abatement via catalytic distillation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(14): 3570-3581.
 [15] Honkela M L, Root A, Lindblad M, *et al.* Comparison of ion-exchange resin catalysts in the dimerisation of isobutene [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 295(2): 216-223.
 [16] Zaikov G E, Artsis M I, Andreev D S, *et al.* Selectivity of ethylaluminum dichloride-proton donor complex catalysts from the C₄ fraction in initiating the oligomerization of isobutylene [J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2022, 16: 606-614.
 [17] 贺志强,田福平,贺民,等.第五届全国环境催化与环境材料学术会议论文集:强酸性阳离子交换树脂催化剂上混合 C₄ 中异丁烯的选择性二聚[C].北京:中国化学会催化委员会,2007.
 [18] 周珊,安增建,李文艳,等.以 Nafion 为催化剂的异丁烯齐聚反应的研究[J].吉林大学学报(理学版),2003,(2):217-220.
 [19] 冯月兰,王心葵,葛世培. NiSO₄/HY 中镍含量对异丁烯齐聚反应的影响[J].精细石油化工,1995,(2):14-18.
 [20] 段红玲,刘雪暖,鞠建民,等.异丁烯齐聚反应催化剂的制备与评价[J].中国石油大学学报(自然科学版),2008,32(6):147-150.
 [21] 罗祥生,石海信,晁会霞.负载型 Fe₂(SO₄)₃-NiSO₄/γ-Al₂O₃ 催化剂制备条件对异丁烯齐聚反应性能的影响[J].石油化工,2017,46(8):1007-1011.

(下转第 159 页)

后将其对折放入烧杯中自然风干,这一举措也可侧面证明纤维膜的柔性。干燥后,即得到如图所示被清洗干净的白色的纤维膜。此时,该纤维膜过滤效率降为 92.7%,过滤阻力约为 42 Pa。与原始纤维膜的过滤性能相比,过滤效率降低了约 2.7%,过滤阻力升高了约 2 Pa,这种差异在误差范围之内。也有可能是部分纤维膜表面结合不牢固的纤维在清洗过程中被冲掉,影响了整体的过滤效率。阻力的上升可能是因为无法被清洗掉的污染物造成的,但由于不能被清洗的污染物占比非常少,未显著影响膜通量与分离效率,验证了该纤维材料的循环稳定性与工程适用性。

3 结论

本研究通过溶胶凝胶静电纺丝耦合高温煅烧技术成功制备无机 SiO₂ 纳米纤维膜,系统揭示了材料处理工艺与性能的关联性。实验表明,前驱体 PVA/SiO₂ 复合纤维经 800℃ 煅烧工艺可获得纤维直径均匀的柔性无机 SiO₂ 纳米纤维膜,其本征耐温性突破有机纤维材料极限。针对焚香烟雾污染体系,乙醇-次氯酸钠协同清洗体系可实现污染物脱除,再生膜过滤效率维持 92.7%,阻力波动仅 2 Pa,验证了日常循环使用特性。对比研究表明,该无机纤维膜在耐热稳定性、结构完整性及再生效率方面显著优于传统有机滤材,兼具高温工业场景适用性与生活场景可再生性,为新一代环境友好型过滤材料开发提供了理论依据。

参考文献

- [1] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, 514: 218-222.
- [2] Han K, Lee S, Kim M, *et al.* Electrically activated ultrathin PVDF-TrFE air filter for high-efficiency PM1.0 filtration [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1903633.
- [3] 白媛, 马新安, 杨家密. 耐高温除尘过滤材料的研发现状及趋势 [J]. *棉纺织技术*, 2019, (10): 78-81.
- [4] Wang Q, Yildiz O, Li A, *et al.* High temperature carbon nanotube-Nanofiber hybrid filters [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116255.
- [5] Qiao S, Kang S, Zhu J, *et al.* Facile strategy to prepare polyimide Nanofiber assembled aerogel for effective airborne particles filtration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125739.
- [6] Li G, Zhu M, Gong W, *et al.* Boron nitride aerogels with super-flexibility ranging from liquid nitrogen temperature to 1000℃ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1900188.
- [7] Li M, Su L, Wang H, *et al.* Stretchable and compressible Si₃N₄ nanofiber sponge with aligned microstructure for highly efficient particulate matter filtration under high-velocity airflow [J]. *Small*, 2021, 17: 2100556.
- [8] Xu X, Zhang Q, Hao M, *et al.* Double-negative-index ceramic aerogels for thermal superinsulation [J]. *Science*, 2019, 363: 723-727.
- [9] Zhu J, Zhu R, Hu Y, *et al.* Low-cost and temperature-resistant multilite fiber sponges with superior thermal insulation and high-temperature PM filtration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 305: 122445.
- [10] Mao X, Shan H, Song J, *et al.* Brittle-flexible-brittle transition in nanocrystalline zirconia nanofibrous membranes [J]. *Crystengcomm*, 2016, 18: 1139-1146.
- [11] Zhang R, Wang X, Song J, *et al.* In situ synthesis of flexible hierarchical TiO₂ nanofibrous membranes with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 22136-22144.
- [12] 张瑾. 多孔柔性 TiO₂-SiO₂ 纳米纤维膜的结构调控及其性能研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2020.
- [13] Wang X, Zhang Y, Zhao Y, *et al.* A general strategy to fabricate flexible oxide ceramic nanofibers with gradient bending-resilience properties [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2103989. ■
- [22] Li J, Cui M, Zhang Z, *et al.* Promoting di-isobutene selectivity over ZnO/ZrO₂-SO₄ in isobutene oligomerization [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 38: 165-171.
- [23] 尚城城, 郭湾, 姚志龙, 等. 异丁烯与醋酸酯化合成醋酸叔丁酯 [J]. *精细化工*, 2019, 36(8): 1604-1609.
- [24] 杜海岗, 王兴永, 孙培永, 等. Cs/SiO₂-ZrO₂ 催化丙酸甲酯与甲醛缩合反应性能研究 [J]. *无机盐工业*, 2024, 56(11): 165-174.
- [25] Wang D, Zhang X, Ma J, *et al.* La-modified mesoporous Mg-Al mixed oxides: Effective and stable base catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate from methyl carbamate and methanol [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(5): 1530-1545.
- [26] Katada N, Niva M. Analysis of acidic properties of zeolitic and non-zeolitic solid acid catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2004, 8(3): 161-170.
- [27] Al-Dughaiter A S, Lasa H. HZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios. Characterization and NH₃ desorption kinetics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(40): 15303-15316. ■

(上接第 152 页)