

酸催化合成烷基化油的研究进展

吴伟^{1,2}, 魏晓丽¹, 武光²

(1. 哈尔滨工程大学材料科学与化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 黑龙江大学化学化工与材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要:综述了分别以硫酸、氢氟酸等无机酸、固体酸和离子液体为催化剂合成烷基化油的最新研究进展,并对这些催化剂的结构和酸性能对烷基化油的组成和性质的影响规律进行了分析和评述。指出离子液体作为绿色催化剂用于烷基化油的合成表现出易与产物分离、催化活性高、烷基化产物中 C_8 组分含量高、辛烷值高等突出优点,是较有应用前景的烷基化油合成用催化剂。

关键词:烷基化油;酸性催化剂;异丁烷;丁烯;烷基化

中图分类号:TQ241

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)05-0026-06

Progress in research on catalytic synthesis of alkylated gasoline

WU Wei^{1,2}, WEI Xiao-li¹, WU Guang²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. School of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: In this paper, the recent progress in the preparation of alkylated gasoline in the presence of catalyst including inorganic acids, solid acids and ionic liquids, is reviewed. The influences of the catalyst structure, acidic property on the composition, properties of alkylated gasoline are commented. The room temperature ionic liquids are new green catalysts for the preparation of alkylated gasoline due to their advantages of high activity, high C_8 's content in alkylated products, high RON value and easy separation from products, and are considered one of the most promising catalysts for the preparation of alkylated gasoline.

Key words: alkylated gasoline; acid catalysts; isobutane; butene; alkylation

烷基化油是以炼厂气中异丁烷和丁烯为原料,在酸催化剂的作用下通过烷基化反应而生成的异构烷烃的混合物。烷基化油具有较高的辛烷值[研究法辛烷值(RON)94~96]和较低的雷德蒸汽压(RVP),敏感性低[RON与马达法辛烷值(MON)之差一般 ≤ 3],挥发性和燃烧性好且不含烯烃、芳烃和硫化物,是新配方汽油最理想的调和组分之一,具有广阔的应用前景^[1]。目前,用于规模化生产烷基化油的催化剂主要有硫酸和氢氟酸,虽然烷基化油产率高,选择性好,但由于酸烃互溶性差、腐蚀性强、油品和催化剂分离困难,而且耗酸量大,环境污染严重,因此其应用受到很大限制。

20世纪70年代以后,人们开始研究以分子筛、固体超强酸和负载型无机酸等固体酸为催化剂合成烷基化油的方法。常用的分子筛催化剂有USY、H β 、MCM-22、ZSM等系列沸石^[2],通过调整沸石的孔结构可以提高烷基化油的收率。以 SO_4^{2-}/ZrO_2 为代表

的固体超强酸具有反应活性高、易与产物分离等优点^[3]。将Lewis酸等均相催化剂负载在无机物等载体上制成负载型固体酸,用于催化异丁烷与丁烯的烷基化反应,在高烯烃空速和低异构烷烃与烯烃比率条件下仍显示出较好的催化活性和选择性,而且可以实现均相催化剂的多相化。

近年来,对以离子液体为催化剂的异丁烷和丁烯烷基化反应的研究日益活跃。离子液体克服了液体酸污染严重和催化剂与产物分离困难等缺点,在缓和的反应条件下可以得到三甲基戊烷(TMP)和二甲基己烷(DMH)含量较高的烷基化产物,即得到具有较高辛烷值的烷基化油。

本文综述了分别以硫酸、氢氟酸等无机酸、固体酸和离子液体为催化剂合成烷基化油的最新研究进展,并对这些催化剂的结构和酸性能对烷基化油的组成和性质的影响规律进行了分析和评述。

收稿日期:2007-02-16;修回日期:2007-03-27

基金项目:黑龙江省科学技术计划项目(2006G1660-00);哈尔滨市科学研究计划项目(2004AFXXJ048)

作者简介:吴伟(1964-),女,博士生,教授,主要从事环境友好催化剂的制备与应用研究,0451-86609227, mary.wu@tom.com。

1 以无机酸为催化剂

目前工业上主要采用浓硫酸和氢氟酸等无机酸为催化剂合成烷基化油。以美国 Stratco 公司专利技术为代表的致冷式硫酸法烷基化生产工艺,反应可以在较低的温度(8~12℃)下进行,烷基化油的能耗可降至 3 266 MJ/t,现已建成年产超过 24 万 t 的烷基化油生产装置。此外,采用硫酸法烷基化生产工艺还可降低对原料纯度的要求,同时具有安全可靠、控制稳定等特点^[4]。以浓硫酸为催化剂的突出缺点是对设备腐蚀严重,而且可溶于硫酸的产物“红油”的生成会最终导致催化剂活性降低,大量失活的废酸排放不仅增大了酸耗,提高了产品的生产成本,而且也会严重污染环境。

与硫酸法相比,氢氟酸法制烷基化油所得产品中 TMP/DMH 比略高,但是反应过程中易生成副产物酸溶性油(ASO)。ASO 是一种黏稠的含氟重质油,能溶解在 HF 中,从而导致循环酸浓度下降、活性降低。为了保持良好的催化活性必须对循环酸定期进行再生,以脱除 ASO 并使循环酸浓度保持在适当的水平,这样不仅增大了生产成本,而且会对环境造成严重污染。尽管美国 UOP 公司通过在 HF 中添加助剂,生成蒸汽压较低的液态聚氟化氢络合物,减少了 HF 分子因生成气溶胶而挥发的倾向,且可将 RON 提高 1.5 左右,但是仍然没有从根本上解决环境污染问题。因此,开发高活性、环境友好的酸催化剂是生产烷基化油的关键。

2 以固体酸为催化剂

2.1 沸石分子筛催化剂

合成烷基化油常用的沸石分子筛催化剂主要有 ZSM-12、H β 、HM、USY 等大孔沸石。K. Yoo 等^[5]研究了以上分子筛的结构对异丁烷与丁烯烷基化反应的影响,结果发现,沸石分子筛的孔道结构和尺寸对丁烯的转化率和选择性均有显著影响。H β 和 ZSM-12 分子筛在反应初期(5 min),2-丁烯转化率均达到 100%,TMP 的相对选择性较高,2,2,4-/2,2,3-TMP 和 2,3,3-/2,3,4-TMP 的比值分别达到 1.54 和 1.26,这是由于这 2 种分子筛具有特殊的孔道结构,没有超笼和交叉的孔道,使生成的多支链产物在孔道内的扩散不受限制。这 4 种分子筛对 TMP 的相对选择性依次为:H β ≥ZSM-12>HM>USY。特别应该指出的是,ZSM-12 独特的孔道结构限制了可以导致堵孔的含碳物种的生成,该催化剂比 USY 等三维孔道沸石表现出更好的抑制积碳的作用,这一结论打破了具有三维孔道结构的沸石比具有一维和二维孔道结构的沸石抗失活能力强的传统观点。A. Corma 等^[6]在研究脱铝改性前后 H β 分子筛对异丁烷与丁烯烷基化反应性能时发现,未进行脱铝的 H β 分子筛活性最好,当 2-丁烯的转化率为 90%时,TMP/DMH 比可达 4.1,脱铝后由于外骨架铝转移到分子筛表面阻碍了反应物接近酸性中心,从而降低了反应活性。

(上接第 25 页)

[24] 银董红,尹笃林,伏再辉,等.分子筛表面酸性对微波固相法制备的 ZnCl₂/HY 催化剂的影响[J].催化学报,2002,23(6):567-570.

[25] 银董红,秦亮生,刘建福,等.微波固相法制备 ZnCl₂/MCM-41 催化剂及其催化性能[J].物理化学学报,2004,20(9):1150-1154.

[26] 张岩,银董红,伏再辉,等.Mn(Salen)/Al-MCM-41 催化剂的制备及其对苯乙烯环氧化反应的催化性能[J].催化学报,2003,24(12):942-946.

[27] 陈兴权,薛冰,赵春香,等.气相甲醇直接氧化羰基合成碳酸二甲酯:Ⅲ.复合载体铜基催化剂的表征[J].石油化工,2005,34(11):1041-1045.

[28] 常春,张武阳,张丽华,等.微波辐射下稀土交换 ZSM-5 分子筛的制备及裂解反应研究[J].高等学校化学学报,1996,17(12):1914-1917.

[29] 田一光,孙剑飞,李广君,等.微波加热离子交换制备 La, Sm/L 分子筛催化剂[J].沈阳化工学院学报,2000,14(1):5-9.

[30] 舒玉瑛,田丙伦,马丁,等.不同方法制备的 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷的芳构化反应[J].催化学报,2001,22(2):109-112.

[31] Qi S T, Yang B L. Methane aromatization using Mo-based catalysts pre-

pared by microwave heating[J]. Catalysis Today, 2004, 98: 639-645.

[32] 李旦振,郑宜,傅贤智,等.微波法制备 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂及其光催化氧化性能[J].物理化学学报,2001,17(3):270-272.

[33] 陈卫祥,韩贵, Yang L J, 等. Pt/CNT 纳米催化剂的微波快速合成及其对甲醇电化学氧化的电催化性能[J].高等学校化学学报,2003,24(12):2285-2287.

[34] Li X, Chen W X, Zhao J, et al. Microwave polyol synthesis of Pt/CNTs catalysts: Effects of pH on particle size and electrocatalytic activity for methanol electrooxidation[J]. Carbon, 2005, 43: 2168-2174.

[35] 宋伟明,邓启刚,赵德丰,等. CaX 分子筛负载过氧酸镁催化剂的制备及其催化性能[J].应用化学,2003,20(8):740-743.

[36] 王仲南,祝建中,钟宏.含 CeO₂ 助催化剂的钴酞菁分子筛的微波合成及催化 H₂O₂ 分解的研究[J].稀有金属与硬质合金,2004,32(3):5-8.

[37] 王仲南,祝建中,奚长生.含 La₂O₃ 助催化剂的铁酞菁分子筛的微波合成及催化性能的研究[J].化学工程师,2004(7):3-5.

[38] 赵卿飞,王明辉,李辉,等.微波辅助 Ni-B/SiO₂ 非晶态催化剂的制备及其在硝基苯加氢中催化性能的研究[J].分子催化,2006,20(3):230-234. ■

K. Yoo 等^[7]以 H β 分子筛为催化剂,在 80℃、2.07 MPa、烯烃空速为 0.5 h⁻¹的条件下,研究了分子筛的 Si/Al 原子比和反应条件的综合影响,发现在反应初期(5 min)丁烯的转化率不受分子筛 Si/Al 原子比的影响,随着反应时间的延长,Si/Al 原子比对反应活性的影响程度增大;在 Si/Al 原子比为 15 和烷烯摩尔比(以下简称 L/O 比)为 20 的条件下,反应 65 min 时丁烯的转化率仍接近 100%,进一步延长时转化率下降;当 L/O 比提高至 98 时,转化率随时间的延长迅速下降,而产物中 TMPs 的含量急剧增加,在 5 min 时达到 48.5%(质量分数)。

尽管通过选择适宜孔结构的分子筛可以提高烷基化油的收率,但是 HM 和 USY 等分子筛因孔道内易发生积碳而迅速失活^[8]。因而延长分子筛的使用寿命、采用合适的再生方法是这类固体酸获得应用的关键。

2.2 固体超强酸催化剂

SO₄²⁻/M_xO_y 类固体超强酸具有反应活性高、制备方便、催化剂与产物易分离、可重复使用、环境污染小等特点,在异丁烷与丁烯烷基化反应中表现出高反应活性和高选择性^[9]。

K. Satoh 等^[10]考察了 SO₄²⁻/TiO₂ 等系列 SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸催化剂对异丁烷与丁烯烷基化反应的影响规律,结果发现在 L/O 比为 10、反应温度为 0℃时,在 SO₄²⁻/TiO₂ 和 SO₄²⁻/ZrO₂ 上产物的总收率最高,但产物以 C₅、C₆ 和 C₇ 烃为主;在 SO₄²⁻/SnO₂ 上产物总收率虽然有所降低,但 C₈ 烃含量最高,且 TMP 的选择性高达 58.5%。按得到烷基化产物中 C₈ 烃收率的高低对这几种催化剂的活性进行排序,依次为:SO₄²⁻/SnO₂ > SO₄²⁻/ZrO₂ > SO₄²⁻/TiO₂ > SO₄²⁻/Al₂O₃ > SO₄²⁻/Fe₂O₃。此外,用浸渍法在 SO₄²⁻/ZrO₂ 上负载质量分数为 7.5% 的 Pt 可制得改性固体超强酸,其对 TMP 的催化选择性与在 SO₄²⁻/SnO₂ 上的反应结果接近。

Xiao Xin 等^[11]用 H₂PtCl₆ 水溶液浸渍法改性的 SO₄²⁻/ZrO₂ 作催化剂考察了反应温度对异丁烷和 2-丁烯烷基化反应结果的影响,研究结果发现,低温不仅有利于提高烷基化产物的收率和 TMP 的选择性,而且有助于延长催化剂的使用寿命。在 L/O 比为 100、压力 2.86 MPa、0℃的反应条件下反应 1 h 后产物的收率可达到理论值的 204%,反应 1.5 h 后 TMP 的选择性达到 58%;当温度升高到 50℃时,TMP 的选择性降至 10%。

张强等^[12]以 SO₄²⁻/ZrO₂ 为催化剂合成了烷基

化油,考察了 SO₄²⁻/ZrO₂ 制备过程中焙烧温度对其酸性及烷基化反应性能的影响。研究发现,焙烧温度超过 600℃以上时,由于样品的酸性中心流失,丁烯的转化率急剧下降。同时,他们还考察了催化剂的积碳和失活情况,发现反应初期由于催化剂具有较高的酸强度,导致催化剂表面很快发生积碳,反应活性迅速降低。为了延长催化剂的使用寿命,在 450℃下向反应后装有 SO₄²⁻/ZrO₂ 的催化剂床层中连续通入空气并保持 6 h,使失活的催化剂得到再生。通过对再生前后催化剂的性能进行比较发现,经过 3 次再生的 SO₄²⁻/ZrO₂ 使丁烯的转化率由 69.4%降低至 61.8%,但 TMP/DMH 比减小幅度不大,由 3.6 减小到 3.4,催化剂活性的降低是由于再生过程中表面活性位的数量有所减少所致。

笔者所在课题组有多年从事固体超强酸合成和应用的研究经验,合成的 SO₄²⁻/TiO₂ 和 SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ 复合型固体超强酸在酯化等酸催化反应中获得了理想的应用效果,为烷基化油的合成提供了可借鉴的经验^[13]。

2.3 负载型固体酸催化剂

董文国等^[14]分别采用浸渍法和干混法将 CuCl₂ 负载到 MCM-41 分子筛上制成负载型固体酸,并用作制备烷基化油的催化剂。对不同方法制备的负载型固体酸催化剂 CuCl₂/MCM-41 进行 X 射线衍射(XRD)表征,结果表明,采用浸渍法制成的催化剂上 CuCl₂ 的负载量达到 80%(质量分数)时仍然可以在 MCM-41 上实现单层分散,而干混法制得的负载型催化剂上 CuCl₂ 的最大负载量只有 50%左右。通过吡啶吸附法对催化剂酸性进行表征发现,采用浸渍法制得的催化剂具有较多的酸中心,对异丁烷与丁烯的烷基化反应具有更高的活性,在高压气相条件下反应 16 h 后丁烯转化率仍可达到 80%;而采用干混法制得的催化剂在反应 8 h 后丁烯的转化率就降到了 50%,但 2 种催化剂的选择性相差不大,说明浸渍法是适宜的负载方法。此外,他们还发现在超临界条件下进行烷基化反应,可以有效地减轻因烯烃聚合引起的催化剂失活,从而延长催化剂的寿命。

千载虎等^[15]采用浸渍法将 H₃PO₄-BF₃-H₂SO₄ 混合酸负载在硅胶上,并用于催化异丁烷/丁烯的烷基化反应。通过吡啶吸附的红外光谱发现,催化剂表面只有 B 酸存在,当 L/O 比为 8 左右和空速为 390 h⁻¹时,丁烯的最大转化率可达到 75%,C₈ 烃选择性为 75%,常压下运转 50 h 后,催化剂活性无下降迹象,也未发现积碳现象。

近年来将杂多酸负载于 SiO_2 等多孔载体上制成负载型催化剂的研究十分活跃。G. Baronetti 等^[16]研究了 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ (HPA) 在硅胶上负载前后的结构和用于异丁烷与丁烯烷基化反应的催化性能。结果表明,随着 HPA 在硅胶上负载量的增加,催化剂的反应活性提高,当 HPA 负载量提高到 28.5% (质量分数) 时 HPA 仍可以均匀地分散在硅胶上,催化剂的活性趋于稳定,TMP/DMH 比约为 3。对负载后的催化剂进行了 ^{31}P MAS-NMR 和 FTIR 表征,表明经过浸渍后 HPA 仍保持原结构。将反应后的催化剂在臭氧中于 125℃ 下进行处理,可有效除去积碳而不改变其结构和酸性。张龙等^[17]对炭化树脂负载磷钨酸盐杂多酸的结构和催化反应性能进行了研究,利用扫描电镜(SEM)和 XRD 对不同负载量的催化剂进行了表征,发现当磷钨酸的负载量达到 40% (质量分数) 时出现弱的磷钨酸晶体特征衍射峰,说明其在载体表面上不是单层分布。将该催化剂用于合成烷基化油,在反应温度为 353 K、压力为 2 MPa 时,丁烯转化率为 100%,产物中 TMP 转化率高达 90.8%,连续运转 30 h 后,催化剂仍保持高反应活性。T. Blasco 等^[18]将 12-磷钨酸(HPW)分别负载在 SiO_2 、无定形硅铝酸盐(MSA)和 MCM-41 上制成了负载型催化剂,并在 33℃ 和 2.5 MPa 时考察了不同载体对异丁烷/2-丁烯烷基化反应结果的影响,发现转化率和选择性的最佳值都出现在 40%。HPW/ SiO_2 催化剂上,2-丁烯转化率为 98.8%, C_8 组分中 TMP 的质量分数达到 85.3%,TMP/(DMH + C_8 烷烃)的质量比提高至 5.81;HPW/MSA 的活性较低,原因在于 HPW 与 MSA 表面的活性位有强烈的相互作用,从而降低了杂多酸中 B 酸位的数量和平均酸强度;HPW/MCM-41 催化剂的活性随酸负载量的增加而下降,这是由于当 HPW 负载量高时堵塞了 MCM-41 的一维孔道,反应物难以接近位于孔内的杂多酸中的 B 酸位。

He 等^[19]研究了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW)/ SiO_2 负载杂多酸催化剂中微量助剂 HF 的促进效应对反应结果的影响。活性组分 HPW 与反应助剂 HF 结合后,由于 F 的强电负性使得它与催化剂的酸性中心产生较强的相互作用,导致催化剂活性中心的密度增加,酸强度提高,从而使烷基化反应的关键中间产物 C_8^+ 与 $i\text{-C}_4$ 分子之间氢转移反应的活性大大增加,反应速度加快,反应目的产物三甲基戊烷(TMP)的选择性大幅度提高。在超临界反应条件下运行 165 h,异丁烷与丁烯烷基化制得的烷基化油中 C_8 烷烃由 72.69% 增至 81.92% (质量分数), C_8 烷烃中 TMP 可

由 71.6% 提高到 83.4% (质量分数),TMP/DMH 比由 2.54 提高到 5.52。

3 以离子液体为催化剂

离子液体因具有宽的液态温度区间、低蒸汽压、酸性可调变以及易与反应产物分离等优点^[20],作为最具潜力的新型环境友好酸性催化剂已广泛应用于酯化、烷基化反应中^[21-22],在合成烷基化油的反应中表现出良好的反应活性^[23]。如果离子液体中因痕量的水及氢质子存在,这种离子液体就会具有超强酸性,成为烷基化反应的新型催化剂。

3.1 氯铝酸盐型离子液体

杨雅立等^[24]以 1-甲基-3-丁基咪唑氯铝酸盐离子液体($[\text{bmim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$)作为异丁烷与丁烯烷基化反应合成烷基化油的催化剂,在最佳的反应条件下,即 AlCl_3 摩尔分数 0.60、异丁烷与丁烯摩尔比为 12~13、反应温度 0℃、反应压力 1.0 MPa、反应 3 h 后,产物中 C_8 组分的选择性为 58.1%。在最优操作条件下与 H_2SO_4 催化的反应结果相比,离子液体作催化剂时虽然 TMP/DMH 比有所下降,但 C_8 组分的质量分数由 H_2SO_4 催化时的 50% 提高到 69% 左右。此外,实验中还考察了离子液体的循环使用性,结果表明,反应结束后不经任何处理的离子液体直接用于下一次反应, C_8 组分的质量分数在第 5 次循环后仍可达到 62%,直到第 9 次循环时才有明显的下降,说明离子液体具有很大的循环再利用潜力。

K. Yoo 等^[25]研究了 1-甲基-3-烷基咪唑卤铝酸盐离子液体($[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}/\text{AlX}_3$, $n = 4, 6, 8$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)催化剂的结构和酸性对异丁烷与 2-丁烯烷基化反应的影响。实验结果表明,当阴离子相同时,阳离子基团较大($[\text{C}_8\text{mim}]$)的离子液体在有机相中的溶解性好,催化活性较高。与其他卤化物相比,以溴化物形成的离子液体($[\text{C}_8\text{mim}]\text{Br}-\text{AlCl}_3$)酸性最强,反应活性最高;与硫酸相比,该离子液体虽然对 TMP 的选择性较低,但显示出更高的反应活性。此外,反应温度对离子液体的催化活性也有较大的影响,当反应温度达到 120℃ 时,由于加剧了离子的分解,导致其溶解性降低,Bronsted 酸位减少,其活性和 TMP 的选择性均有所降低,2-丁烯的转化率由 39.6% 降至 27.8%,TMP 的质量分数由 9.2% 减到 4.1%。

异丁烷与丁烯烷基化反应的催化剂活性与其酸性密切相关。刘鹰等^[26]考察了离子液体酸强度对异丁烷/丁烯烷基化反应的影响,当离子液体中 AlCl_3 与 Et_3NHCl 的摩尔比达到 1.5:1 时,阴离子主

要以 AlCl_4^- 离子形式存在,表示酸强度的 Hammett 函数 H_0 值 ≤ -12.1 ,对烷基化反应具有一定的活性,所得产品中烷基化油中 C_8 组分的质量分数为 39.8%;当 AlCl_3 与 Et_3NHCl 的摩尔比提高至 2:1 时,离子液体中 AlCl_4^- 和 Al_2Cl_7^- 阴离子同时存在, H_0 值 ≤ -13.1 ,超过了浓 H_2SO_4 的酸强度,具有超强酸性,此时产物中 C_8 组分的选择性达到 46.5%。

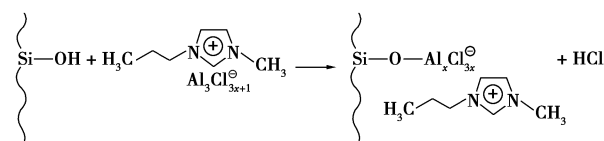
3.2 改性的氯铝酸盐型离子液体

虽然氯铝酸盐型离子液体对异丁烷与丁烯烷基化反应具有良好的催化活性,但 C_8 组分的含量低于 H_2SO_4 催化的结果,主要原因在于催化剂不能有效地抑制烷基化反应过程中聚合、歧化、裂解等系列副反应的发生,且烷基化油中含有大量的 C_{5-7} 烃和 C_{9+} 烃等副产物。为了提高离子液体催化剂对 C_8 组分的选择性,在制备氯铝酸盐型离子液体的过程中可加入一定量的过渡金属盐类以改变其酸强度,抑制烷基化副反应。Huang 等^[27]在 $2\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ 离子液体合成过程中按照 MCl_x 与 AlCl_3 摩尔比为 0.0005:1 的比例添加 CuCl 、 ZnCl_2 、 NiCl_2 和 SnCl_4 ,合成了一系列改性的离子液体催化剂,该催化剂显著地提高了 C_8 组分的选择性和 TMP/DMH 比,其中经 CuCl 改性的离子液体催化效果最好, C_8 组分的选择性由 56.2% 提高到 74.8%,TMP/DMH 比由 2.8 提高到 6.5;且在 I/O 比为 26、温度为 288 K 时,TMP 的质量分数可达 85%,其辛烷值 RON 达到 99.1。刘鹰等^[28]在 $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-1.8\text{AlCl}_3$ 离子液体中引入不同的金属氯化物,结果发现, KCl 、 CaCl_2 和 BaCl_2 等碱金属或碱土金属氯化物对抑制烷基化副反应有一定的效果, AgCl 和 CuCl 的效果最为突出,而 FeCl_3 、 CuCl_2 与 ZnCl_2 没有明显的作用;当 CuCl 与 $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-1.8\text{AlCl}_3$ 离子液体的摩尔比为 0.8 时,TMP/DMH 比为 16.7, C_8 组分的质量分数由硫酸催化的 68.5% 提高到 95.8%。此外,刘植昌等^[29]合成了一种具有铝和铜双重阴离子配位中心的复合离子液体,其结构与改性的氯铝酸离子液体类似,但阴离子的含量不同。SMS 谱图显示复合离子液体中除含有基本的 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 及其水解离子 ($\text{Al}_2\text{OCl}_5^-$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OH}^-$) 外,还含有多种 $\text{Cu}(\text{I})$ 与 Cl^- 的配合离子。结果表明,在搅拌速率为 1 500 r/min、反应温度 15℃、烷烯摩尔比为 15 的条件下,反应 5 min 时,在复合离子液体催化剂作用下 2-丁烯与异丁烷烷基化所得烷基化油的辛烷值 (RON) 最高可达 101。可见, CuCl 改性的 $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ 型离子液体催化合成烷基化油的结果已达到硫酸催化的效果,同时该催化剂具有

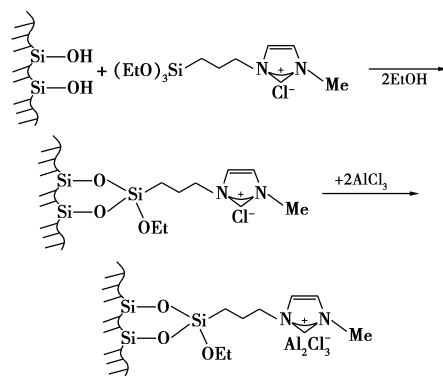
环境友好性能,应用前景广阔。

3.3 固载化的离子液体催化剂

尽管离子液体具有良好的催化性能,但是离子液体的价格普遍较高,而且用量较大,多用在间歇反应体系中。将离子液体固载到多孔载体上,不仅大幅度地降低了离子液体的用量,而且可以实现连续化操作,对于实现其工业化应用具有重要的意义。P. Kumar 等^[30]用不同方法将离子液体固载于 MCM-41 等多孔载体上制成固载化的离子液体,其反应过程如图 1。



(a) NLACs I 的制备过程



(b) NLACs II 的制备过程

图 1 MCM-41 固载化离子液体的制备过程

图 1(a) 表示通过离子液体的阴离子部分与载体表面的硅羟基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 反应而实现固载化,制得 NLACs I 催化剂,反应生成的 HCl 溶于离子液体中使其具有超强酸性。图 1(b) 表示固载化过程首先是离子液体的阳离子源与载体表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 反应固载到载体上,然后再与 AlCl_3 反应再原位制备固载化的离子液体催化剂 NLACs II。以 NLACs I 为催化剂,在 353 K 和 90 min 时,丁烯转化率约为 55%, C_8 组分质量分数接近 50%;NLACs II 用于异丁烷与丁烯的烷基化反应中,与 H_3C 分子筛催化剂相比不仅表现出更高的反应活性,而且不易失活,反应 270 min 时丁烯转化率仍可达到 80% 以上, C_8 组分的选择性为 59.7%;NLACs II 与未固载的离子液体相比,轻组分的质量分数由 25.0% 降至 13.2%, C_8 组分的选择性基本不变;在 353 K 和 I/O 比为 110 的条件下,NLACs II 的用量为未固载离子液体质量的一半,结果发现,当反应时间小于 180 min 时,两者的丁烯转化率基本一致。由此可见,原位固载离子液体是

最有效的方法。

4 结语

由于燃油短缺,以酸催化异丁烷与丁烯的烷基化反应合成用作汽油理想调和组分的烷基化油已成为石油化工领域中的研究热点。因为浓硫酸和氢氟酸催化存在设备腐蚀和环境污染等弊端,以各种环境友好的固体酸催化剂合成烷基化油取得了良好的进展,但是这类催化剂存在易积碳失活的问题,在超临界条件下反应可以有效地减轻催化剂失活,延长催化剂的寿命。离子液体是近几年来新兴的一种环境友好型催化剂,它克服了浓硫酸等传统液体酸和固体酸催化剂的缺点,虽然其催化活性和选择性仍需要进一步提高,但是其突出的环境友好特性和可调变的酸性能已表现出很大的应用潜力,通过固载化等改性研究,将有望成为最具应用前景的催化剂。

参考文献

- [1] Rørvik T, Mostad H, Ellestad O H, *et al.* Isobutane/2-butene alkylation over faujasite type zeolites in a slurry reactor: Effect of operating conditions and catalyst regeneration[J]. *Appl Catal A*, 1996, 137(2): 235 - 253.
- [2] Loenders R, Jacobs P A, Martens J A. Alkylation of isobutane with 1-butene on zeolite beta[J]. *J Catal*, 1998, 176(2): 545 - 551.
- [3] Chellappa A S, Miller R C, Thomson W J. Supercritical alkylation and butene dimerization over sulfated zirconia and iron-manganese promoted sulfated zirconia catalysts[J]. *Appl Catal A*, 2001, 209(1/2): 359 - 374.
- [4] 杨坚. 硫酸法烷基化装置的一种新开工方法[J]. *炼油技术与工程*, 2004, 34(8): 30 - 32.
- [5] Yoo K, Burckle E C, Smirniotis P G. Isobutane/2-butene alkylation using large-pore zeolites: Influence of pore structure on activity and selectivity[J]. *J Catal*, 2002, 211(1): 6 - 18.
- [6] Corma A, Martínez A, Arroyo P A. Isobutane/2-butene alkylation on zeolite beta: Influence of post-synthesis treatments[J]. *Appl Catal A*, 1996, 142(1): 139 - 150.
- [7] Yoo K, Smirniotis P G. The influence of Si/Al ratios of synthesized beta zeolites for the alkylation of isobutane with 2-butene[J]. *Appl Catal A*, 2002, 227(1/2): 171 - 179.
- [8] Diaz-Mendoza F A, Permett-Bolaño L, Cardona-Martínez N. Effect of catalyst deactivation on the acid properties of zeolites used for isobutane/butene alkylation[J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 312(1/2): 47 - 61.
- [9] Corma A, Juan-Rajadell M I, López-Nieto J M, *et al.* A comparative study of O_2^-/ZrO_2 and zeolite beta as catalysts for the isomerization of *n*-butane and the alkylation of isobutane with 2-butene[J]. *Appl Catal A*, 1994, 111(2): 175 - 189.
- [10] Satoh K, Matsuhashi H, Arata K. Alkylation to form trimethylpentanes from isobutane and 1-butene catalyzed by solid superacids of sulfated metal oxides[J]. *Appl Catal A*, 1999, 189(1): 35 - 43.
- [11] Xiao Xin, Tierney J W, Wender I. Alkylation of isobutane with 2-butene over anion-modified zirconium oxide catalysts[J]. *Appl Catal A*, 1999, 183(1): 209 - 219.
- [12] 张强, 矫庆泽, 闵恩泽. 固体超强酸(SO_4^{2-}/ZrO_2)的异丁烷/1-丁烯烷基化反应性能和失活研究[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(6): 1130 - 1132.
- [13] 黑龙江大学. SO_4^{2-}/TiO_2 固体超强酸催化合成亚油酸乙酯的方法: 中国, 200310107645.7[P]. 2006-03-01.
- [14] 董文国, 陈标华, 刘耀芳, 等. $AlCl_3/CuCl_2/MCM-41$ 催化剂上异丁烷和丁烯的烷基化反应[J]. *石油化工*, 2002, 31(2): 84 - 88.
- [15] 千载虎, 廖世军. $H_3PO_4-BF_3-H_2SO_4$ /硅胶催化剂上异丁烷/丁烯的烷基化反应[J]. *催化学报*, 1989, 10(4): 438 - 442.
- [16] Baronetti G, Thomas H, Querini C A. Wells-Dawson heteropolyacid supported on silica: Isobutane alkylation with C_4 olefins[J]. *Appl Catal A*, 2001, 217(1/2): 131 - 141.
- [17] 张龙, 张继炎, 滕丽华. 异丁烷与丁烯在炭化树脂负载 PW_{12} 催化剂上的烷基化: (1). 炭化树脂负载杂多酸催化剂的制备、表征与催化活性[J]. *分子催化*, 2003, 17(1): 57 - 60.
- [18] Blasco T, Corma A, Martínez A, *et al.* Supported heteropolyacid(HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-butene: The benefit of using MCM-41 with larger pore diameters[J]. *J Catal*, 1998, 177(2): 306 - 313.
- [19] He Yigong, He Yufeng. The effect of trace amounts of promoter on the selectivity of catalyst in the solid acid alkylation[J]. *Appl Catal A*, 2004, 268(1/2): 115 - 119.
- [20] Zhao Zhongkui, Yuan Bing, Qiao Weihong, *et al.* The metal ion modified ionic liquids promoted free-solvent alkylations of α -methyl-naphthalene with long-chain olefins[J]. *J Mol Catal A*, 2005, 235: 74 - 80.
- [21] Xiao Ying, Malhotra S V. Friedel-Crafts acylation reactions in pyridinium based ionic liquids[J]. *J Organometal Chem*, 2005, 690(15): 3609 - 3613.
- [22] 武光, 吴伟. $[emim]BF_4$ 离子液体催化酯化反应研究[J]. *现代化工*, 2006, 26(5): 31 - 34.
- [23] Chauvin Y, Hirschauer A, Olivier H. Alkylation of isobutane with 2-butene using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-aluminium chloride molten salts as catalysts[J]. *J Mol Catal*, 1994, 92(2): 155 - 165.
- [24] 杨雅立, 王晓化, 寇元. 离子液体的酸性测定及其催化的异丁烷/丁烯的烷基化反应[J]. *催化学报*, 2004, 25(1): 60 - 64.
- [25] Yoo K, Namboodiri V V, Varma R S, *et al.* Ionic liquid-catalyzed alkylation of isobutane with 2-butene[J]. *J Catal*, 2004, 222(2): 511 - 519.
- [26] 刘鹰, 刘植昌, 黄崇品, 等. 氯铝酸离子液体催化异丁烷/丁烯烷基化反应[J]. *化学反应工程与工艺*, 2004, 20(3): 229 - 234.
- [27] Huang Chongpin, Liu Zhichang, Xu Chunming, *et al.* Effects of additives on the properties of chloroaluminate ionic liquids catalyst for alkylation of isobutane and butene[J]. *Appl Catal A*, 2004, 277(1/2): 41 - 43.
- [28] 刘鹰, 刘植昌, 徐春明. 异丁烷与 2-丁烯在含有抑制剂离子液体中的烷基化反应[J]. *化工学报*, 2005, 56(11): 2119 - 2123.
- [29] 刘植昌, 张睿, 刘鹰, 等. 复合离子液体催化碳四烷基化反应性的研究[J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(3): 328 - 331.
- [30] Kumar P, Vermeiren W, Dath J-P, *et al.* Production of alkylated gasoline using ionic liquids and immobilized ionic liquids[J]. *Appl Catal A*, 2006, 304: 131 - 141. ■