

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01J 23/89

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98116429.3

[43]公开日 1999年10月6日

[11]公开号 CN 1230463A

[22]申请日 98.7.27 [21]申请号 98116429.3

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 吴越 楚文玲 孙闻东 扬向光

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 异丁烷与丁烯烷基化的固体超强酸催化剂

[57]摘要

本发明提供的是一种全新的合成异丁烷与异丁烯烷基化的固体超强酸催化剂,这种催化剂由作为载体的四族元素氧化物 TiO₂、ZrO₂、HfO₂和作为第一助催化剂的六族元素氧化物 Cr₂O₃、MoO₃和 WO₃所组成,通过添加第二种助催化剂八族元素进一步提高酸强度和提提高烷基化产物的收率。按照本专利制得的催化剂可以获得比已知固体超强酸 SO₄²⁻/ZrO₂活性高4~5倍的结果。产物中 C₈饱和烃含量占75%,大于同类型催化剂的文献值。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种异丁烷与丁烯烷基化的固体超强酸催化剂，其特征在于催化剂系将四族金属 Ti,Zr,Hf 的盐， $ZrOCl_2$ 通过滴加 NH_4OH ， $pH=9\sim 10$ 制成氢氧化物作为载体，用浸渍法加入 12-21% 六族金属氧化物 MoO_3 或 WO_3 作为第一助剂制成固体超强酸，然后用浸渍法引入 0.25~2.0% 的过渡金属 Pt,Co,Fe,Mn,Ni,最后经 873K-1073K 焙烧制成。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于在反应温度为 $<373K$ ，压力 2.0~3.0MP，烷/烯比 10~20 和空速 $2-4 h^{-1}$ 的条件下以烷基化油收率表示的催化剂活性为 0.18-0.45g， C_4^- 转化率达 60-80%，烷基化油中 C_8 饱和烃含量 $>65\%$ 。

3. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于添加 $<2.0\%$ (重量%) 的不同八族元素后的活性有明显提高，并有以下的活性序列： $Pt > Co > Fe > Mn > Ni$ 。

说 明 书

异丁烷与丁烯烷基化的固体超强酸催化剂

本发明属于异丁烷与丁烯烷基化的一种新型固体超强酸催化剂。

随着现代交通事业的发展，对内燃机燃料的需求及燃料质量的无铅、无芳烃、无烯烃要求越来越高，全世界汽油及其添加剂的产量是所有化学品中最高的。以异丁烷与丁烯烷基化方法合成得到这种汽油由于其具有辛烷值高，辛烷敏感度低，无芳烃组分，烯烃含量很低，燃烧后对环境的污染小，Reid 蒸气压(RVP)不高等一系列优点，因而是一种高品质的发动机燃料并可作为由石油炼制得到的汽油调合成份。据国外报导，美国使用的汽油中烷基化油的含量达 13 %。

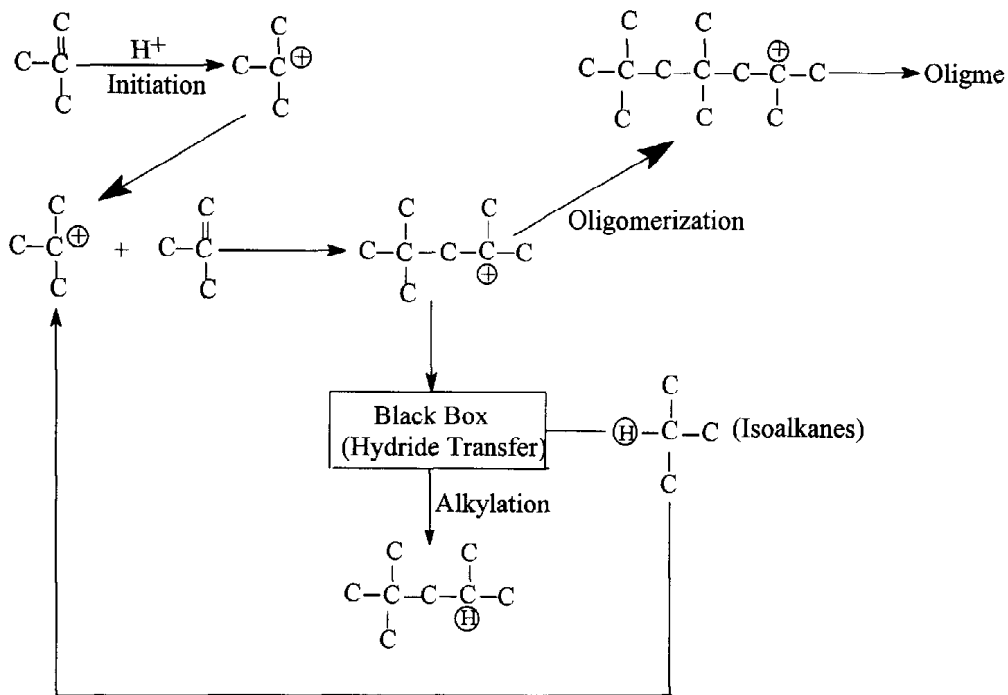
本世纪 40 年代先后发明了硫酸和氢氟酸为催化剂催化异丁烷和丁烯烷基化合成汽油的方法，目前全世界已有 70 多套硫酸法装置和 100 多套氢氟酸法装置生产这种汽油，总计年生产烷基化油达 2000 多万吨，预计 1998 年将以 10-35 % 的速度增加。硫酸法以 98 % 的硫酸为催化剂，氢氟酸法以 96 % 的氢氟酸为催化剂，这两种酸都具有强腐蚀性，易造成对环境的严重污染，危害人类健康，特别是硫酸过程中的酸废物的处理受到环境方面越来越多的关注，而液体氢氟酸对于身体健康潜在的危害是人所共知的，随着环境和安全方面关注的不断提高和可能的法律行为，这两种生产烷基化汽油的传统工艺已面临着苛刻的审查。

最近十多年来，各国科学家都在探索新的固体酸催化剂以取代这两种液体催化剂。其中使用了各种分子筛(A.Corma , A. Martinez , C.Martinez , Catal.Lett 28 187 — 201 1994)、超强酸(T.Hosei,T.Okada, S.Nojima ,T.Imia , JPN ,Patent 01,245,853;01,245,854 1989); 离子交换树脂, 附载的 BF_3 、 SbF_5 (A.Corma , A.Martinez,Catal.Rev-Sa.Eng 35(4) 483-570 1993)等固体超强酸催化剂,这些研究迄今并没有成功,这是因为其中有些催化剂需要较高温度,这样就会发生烯烃叠合的副反应,产生高分子产物,使催化剂结炭并失活,有些则在使用中活性组份易于流失。就目前来说还没有满意的可以取代硫酸、氢氟酸的烷

基化催化剂(National Research Council of the United States, Catalysis of Looks to the future, 催化展望, 北京大学出版社 P144, 1993), 因此寻找新的合成烷基化汽油的催化剂已被视为世界性的难题及催化研究领域内几个急待解决的问题之一。

本发明的目的是提供一种新的异丁烷与丁烯-2 烷基化的固体超强酸催化剂。

在总结了大量文献和实验研究结果的基础上通过对烷基化反应机理的研究, 反应过程如下:



可以认定, 催化剂在反应中应同时存在 B-酸和 L-酸, 组成具有质子 H^+ 和负氢离子 H^- 转移的双重功能。因而摒弃了文献中惯常使用的体系 $SO_4^{2-}/MO_2(M=Fe, Ti, Zr, K, Arata, Appl, Catal, A, General, 146, 3-32, 1996)$ 改用六族元素的氧化物, 主要是 Ti、Zr、Hf 等为载体和四族元素的氧化物, 主要是 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 组合成新一代的超强酸。并在此超强酸上添加八族金属和处理, 以加大反应中负氢离子的转移速度, 提高烷基化产物的收率。

本发明提供的催化剂系将四族金属 Ti, Zr, Hf 的盐, $ZrOCl_2$ 通过滴加 NH_4OH , $pH=9\sim 10$ 制成氢氧化物作为载体, 用浸渍法加入 12-21% 六族金属氧化物 MoO_3 或 WO_3 作为第一助剂制成固体超强酸, 然

后用浸渍法引入 0.25~2.0%的过渡金属 Pt,Co,Fe,Mn,Ni,最后经 873K-1073K 焙烧制成。催化剂在反应温度为 <373K , 压力 2.0~3.0MP , 烷/烯比 10~20 和空速 2-4 h⁻¹ 的条件下以烷基化油收率表示的催化剂活性为 0.18-0.45g , C₄⁻转化率达 60-80 % , 烷基化油中 C₈ 饱和烃含量>65%。比由 SO₄²⁻ /ZrO₂ 组成的惯常固体超强酸的活性约高 4~5 倍, 在<2.0%之间添加不同八族元素后的活性有明显提高, 并有以下的活性序列: Pt>Co>Fe>Mn>Ni。

按本发明制得的催化剂在相同条件下与同类型催化剂相比烷基化产物收率一般可提高 4~5 倍, 产物中 C₈ 饱和烃含量占 75 % , 大于同类型催化剂的文献值。

实施例 1 :

在以 ZrOCl₂·8H₂O 为原料制成的水溶液(0.4mol/l) 中, 滴入 28%NH₄OH 溶液, 控制 PH 值 9 ~ 10 , 制成氢氧化锆胶体。于 393K 干燥 3h 后所得产物用 1 mol/l H₂SO₄ 浸渍 1 小时, 滤去多余的 H₂SO₄ , 产物于 923 K 焙烧 6h 制成超强酸 SO₄²⁻/ZrO₂。将产物装入内径为 6m/m 的不锈钢反应器中, 于 573K 通入空气活化 4h 后, 将温度降至 343K 。在压力 0.8MP , 烷/烯比~ 10 , 空速 4h⁻¹ 的条件下进行反应, 4h 后得烷基化油 0.18g , C₄⁻ 转化率 7.7% , 产物中 C₅₋₇ 含量为 12.1% , C₈ ~ 74.1% , >C₉ 含量为 13.9%。

实施例 2 :

由实施例 1 制得的 SO₄²⁻ /ZrO₂ 超强酸用 Pt 含量为 2.0%的 H₂PtCl₆ · xH₂O 溶液浸渍, 经 393K 干燥后装入反应器中, 在 623K 的恒温下用含 10 % 的氢气(He 平衡)流还原 3h 。将温度降至 343K 后在与实施例 1 相同的条件下进行反应。经 4h 反应后得烷基化油 0.42g , 丁烯转化率 17.8% , C₅₋₇ 含量为 6.0% , C₈ ~ 68.2% , >C₉ 含量 25.2% 。

实施例 3 :

由实施例 1 制得的氢氧化锆用 W 含量为 15%的(NH₄)₃H₅(H₂(WO₄)₆) · H₂O 溶液浸渍产物, 经 1073K 焙烧后制得超强酸 WO₃/ZrO₂ 在与实施例 1 相同的条件下进行反应 。在相同时间内获得烷基化汽油 0.43g , C₄⁻ 转化率为 18.3% , 产物中 C₅₋₇ 含量 11.6% , C₈ ~74.9% , >C₉ 含量 13.5%。

实施例 4 :

将由实施例 3 制得的 WO_3/ZrO_2 超强酸催化剂用 Pt 含量为 2% 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶液浸渍，经 393K 干燥后装入反应器中，在 623K 的恒温下用含 10 % 氢气流(He 平衡)还原 3h，将温度下降至 343K 在与实施例 1 相同的条件下进行反应，经 4h 反应后得烷基化油 1.4g，丁烯转化率 60.0%，烷基化油中 C_{5-7} 占 12.1%， $\text{C}_8 \sim 74.3\%$ ， $>\text{C}_9$ 占 13.6%。

实施例 5：

将由实施例 4 制得的 Pt- WO_3/ZrO_2 超强酸催化剂经与实施例 4 相同的处理后，于反应温度 373K，压力 20 大气压，异丁烷/丁烯= 26.3，空速 4h^{-1} 的条件下进行反应 4h 得到烷基化油 2.67g，丁烯转化率 80.0%，烷基化油中 C_{5-7} 占 10.7%， $\text{C}_8 \sim 66.8\%$ ， $>\text{C}_9$ 占 20.0%。

实施例 6：

实施例 4 中 Pt- WO_3/ZrO_2 超强酸催化剂改用金属离子含量为 2.0% 的硝酸钴、硝酸铁、硝酸锰、硝酸镍等金属离子水溶液取代 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 浸渍，在和实施例 4 完全相同的条件下进行活性试验。得如下的活性序列： $\text{Pt}>\text{Co}>\text{Fe}>\text{Mn}>\text{Ni}$ ，烷基化油中产物分布基本相同。