

# 丁烯烷基化固体酸催化剂再生方法的研究进展

王静<sup>1</sup>, 高芒来<sup>1\*</sup>, 胡长禄<sup>2\*</sup>, 崔佳<sup>2</sup>, 龚奇嵩<sup>2</sup>, 李金<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249;

2. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 重整与芳烃研究室, 北京 102200)

**摘要:** 综述了固体酸烷基化催化剂的失活原因和失活形式, 总结了异丁烷/丁烯烷基化固体酸催化剂的再生方法研究进展, 包含金属临氢再生、超临界流体再生、氧化煅烧再生等. 对比了各类再生方法的再生效果, 发现这些再生方法都可以在一定条件下将催化剂再生至不同程度, 但还存在着操作条件过于严苛, 成本过高等问题阻碍其工业化. 因而探索操作简单、低成本且高效的再生方法将是未来研究的重点和挑战.

**关键词:** 固体酸催化剂; 丁烯; 烷基化; 失活; 再生

**中图分类号:** O643.32      **文献标志码:** A

随着我国车用汽油质量升级步伐的加快, 尤其是车用汽油国 VI 标准将在国 V 标准的基础上进一步限制汽油中烯烃和芳烃等高辛烷值汽油组分的含量, 低烯烃和低芳烃的高辛烷值清洁汽油的生产变得越来越紧迫. 异丁烷与丁烯的烷基化, 是生产理想的绿色清洁高辛烷值汽油调和组分的重要工艺过程之一<sup>[1-2]</sup>. 该过程是在强酸催化下形成复杂的支链烷烃混合物即烷基化油, 理想的反应产物是三甲基戊烷(TMP)异构体<sup>[3]</sup>, 该烷基化油具有辛烷值高、蒸气压低、硫含量低、且不含有芳烃和烯烃等优点, 使得该烷基化反应受到越来越多的关注.

目前工业上采用的催化剂多为硫酸和氢氟酸等液体酸<sup>[4-5]</sup>, 这两种催化剂生产出的烷基化油 C<sub>8</sub> 组分可达 90% 左右, 其中 TMP 占 90% 以上. 但液体酸法具有严重的安全和环境问题, 两种催化剂都有毒并且具有腐蚀性, 且存在废酸处理难等问题, 限制了液体酸烷基化生产规模的进一步扩大; 然而固体酸催化剂具有烷基化性能稳定、无污染、安全环保等优点, 符合我国绿色低碳发展战略. 许多研究者致力于固体酸催化剂的研究和开发, 寻求可以代替液体酸催化剂的新型固体酸催化剂<sup>[6-7]</sup>, 但发现固体酸催化剂都存在着失活快和再生成本高等问题, 阻碍了异丁烷/丁烯固体酸烷基化工艺的工业化. 因此, 研究固体酸烷基化催化剂的失活原因,

从而制定出合适的再生方法成为了研究热点, 并且取得了一定的进展. 下面将对异丁烷与丁烯的反应机理、固体酸催化剂的失活原因和失活形式以及再生方法进行阐述.

## 1 丁烯烷基化反应机理

国内外研究人员对丁烯烷基化反应机理进行了大量而深入的研究, 何奕工等<sup>[8]</sup>认为异丁烷和丁烯的烷基化反应机理对于液体酸与固体酸是不同的. 它们的反应机理分别如图 1 与图 2 所示.

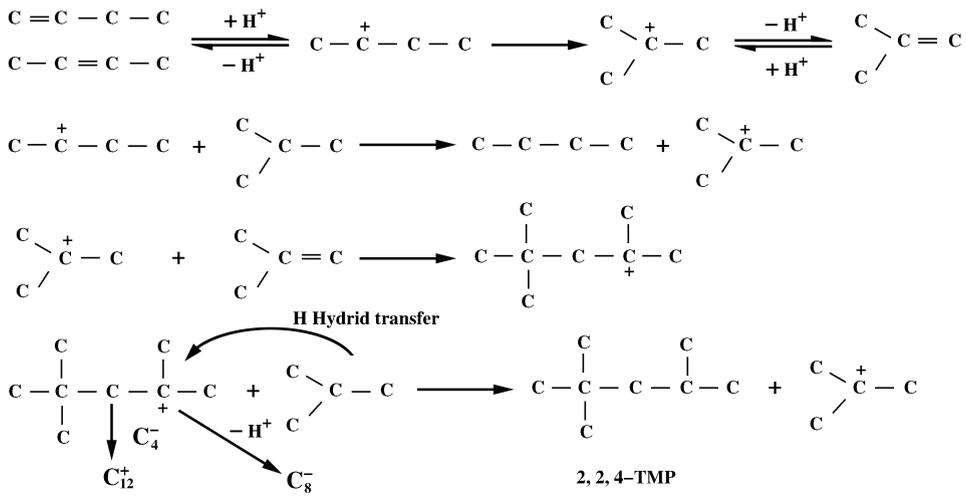
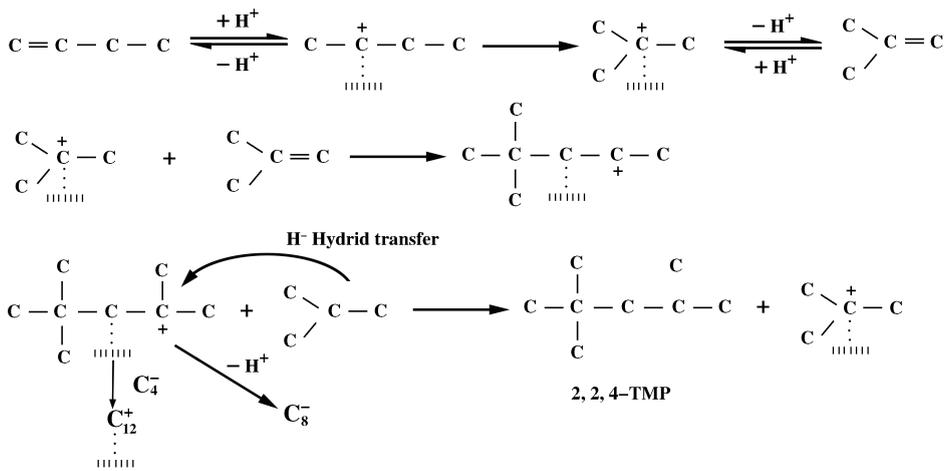
当采用液体酸作为烷基化的催化剂时(机理见图 1), 丁烯分子中的双键与液体酸中 H<sup>+</sup> 反应生成正碳离子, 该正碳离子可经过自身异构转变成更稳定的叔正碳离子, 也可与异丁烷发生氢转移反应生成叔正碳离子(部分的叔正碳离子会失去一个 H<sup>+</sup> 变成异丁烯). 叔正碳离子与异丁烯反应生成 C<sub>8</sub> 正碳离子, 该 C<sub>8</sub> 正碳离子与异丁烷分子通过氢转移反应生成烷基化油(2,2,4-TMP)和叔正碳离子, 该叔正碳离子再参与催化反应循环. 该烷基化反应在低温(10~30℃)下进行, 因此在反应过程中烯烃与正碳离子及烯烃本身反应生成聚烯烃的趋势很小, 所以反应主要生成烷基化产物.

当采用固体酸作为烷基化催化剂时(机理见图 2), 反应一般需要在较高的温度下进行, 催化剂才

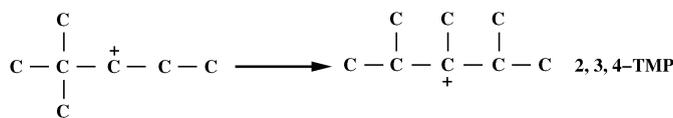
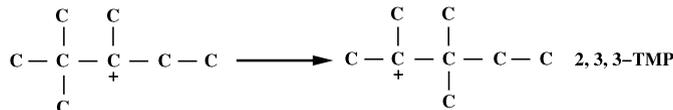
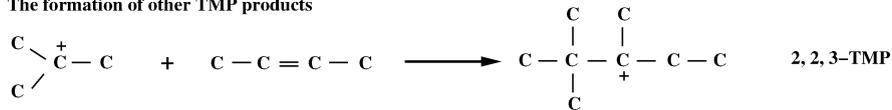
收稿日期: 2017-02-27; 修回日期: 2017-04-15.

作者简介: 王静(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 化学工程. E-mail: 1977131353@qq.com (Wang Jing(1993-), female, Master Degree Candidate, major in chemical engineering. E-mail: 1977131353@qq.com).

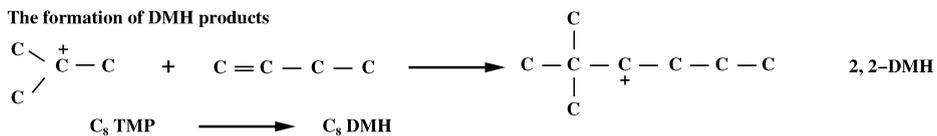
\* 通讯联系人, E-mail: mlgao@cup.edu.cn; E-mail: huchanglu@petrochina.com.cn.

图1 液体酸烷基化反应机理图<sup>[8]</sup>Fig.1 Mechanism scheme of liquid acid used during the alkylation reaction<sup>[8]</sup>

The formation of other TMP products



The formation of DMH products

图2 固体酸烷基化反应机理图<sup>[8]</sup>Fig.2 Mechanism scheme of solid acid used during the alkylation reaction<sup>[8]</sup>

表现出烷基化活性,这是由于固体酸表面中心的性质和空间位阻效应,使得形成正碳离子所需的温度比使用液体酸催化剂所需的温度高,并且固体酸表面形成的正碳离子是一种反应中间物,它非常容易与烯烃自身反应而生成聚烯烃.这是因为生成聚烯烃的反应比  $C_8$  正碳离子与异丁烷分子间的氢转移反应容易得多,因而造成副产物多聚烯烃的大量生成,该副产物容易吸附在固体酸上,使得催化剂酸中心被覆盖以及结焦失活.此外,异丁烷与丁烯的反应放热,而固体酸催化剂的反应要在较高温度下进行,不利于烷基化的热力学平衡,并且,高温使生成  $C_8$  烷基化产物的选择性变差,得到较宽的产物分布,使烷基化油的辛烷值下降.

异丁烷与丁烯烷基化在液体酸和固体酸上反应的机理有较大的差别,主要表现在异构的正碳离子的生成上.在液体酸为催化剂时,反应过程中异构正碳离子的生成很容易,此正碳离子而后与烯烃反应生成烷基化产物;而以固体酸为催化剂时,异构的正碳离子并不十分容易生成和稳定,导致  $C_8$  正碳离子与烯烃发生叠合反应,从而使催化剂结焦失活.

## 2 固体酸烷基化催化剂的失活原因

可催化异丁烷/丁烯烷基化反应的固体酸催化剂主要涉及分子筛催化剂、固体超强酸催化剂和负载型杂多酸催化剂<sup>[9]</sup>.它们在异丁烷的烷基化反应中大多具有良好的反应活性和转化率,但都失活较快.李健等<sup>[10]</sup>指出固体酸催化剂的酸性强弱影响着烷基化反应:酸性太弱,容易引起正碳离子与丁烯聚合生成不饱和重组分;酸性过强有利于烃类裂解,轻组分增多,影响油的蒸汽压,降低其品质.因此,中强 B (Brønsted) 酸是烷基化反应中心,不仅能提高烷基化反应选择性,同时抑制了副反应特别是聚合反应,从而增强了催化剂稳定性.下面将对不同的固体酸催化剂的失活原因进行分别阐述.

### 2.1 分子筛催化剂的失活原因

目前,国内外研究人员在分子筛型烷基化催化剂失活方面开展了大量工作,所采用的分子筛主要集中在 LTL、ZSM 分子筛系列、USY、LaX 等.

Yoo 等<sup>[11]</sup>在研究用于异丁烷与 2-丁烯烷基化的一维沸石 LTL 和 ZSM-12 的失活途径时发现,沸石分子筛的孔结构影响其在烷基化反应中的失活形式,分子筛的孔结构不同将导致失活原因的不同:LTL 主要通过孔阻塞失活;而 ZSM-12 则主要由于

活性位点被覆盖而失活.由此,他们推断分子筛催化剂在烷基化反应中有两种失活形式,即孔口被堵塞与活性位点被覆盖.并且表明这两种失活方式可推广到用于烷基化的,几乎所有的分子筛催化剂以及其他多孔材料中.

Lucia 等<sup>[12]</sup>在研究 USY 沸石催化异丁烷/丁烯的烷基化反应沉积在催化剂上的烃的性质结果显示,烃类物质主要吸附在沸石的笼状结构中,导致烷基化反应的催化剂表面积和孔体积减小,催化剂活性下降.而 Andreas 等<sup>[13]</sup>对稀土交换的沸石分子筛 X 的研究结果表明,副产物多聚烯烃吸附在沸石催化剂表面,造成催化剂酸性中心被覆盖,是导致催化剂完全失活的主要原因.这两人的实验结果进一步证实了存在两种失活方式.

Sievers 等<sup>[14]</sup>以 LaX 沸石催化剂为研究对象,表明积炭覆盖催化剂活性中心和堵塞催化剂的孔道是其失活的主要原因.这与姚建辉等<sup>[15]</sup>在研究  $H\beta$ - $Al_2O_3$  烷基化催化剂的失活原因时得出的结论相似,他们认为积炭堵塞富含活性中心的催化剂微孔孔道和覆盖了大部分 Lewis 型中强酸和弱酸中心是催化剂失活的主要原因.

### 2.2 固体超强酸催化剂的失活原因

固体超强酸是指酸密度函数  $H_0$  (通过 Hammett 标定的酸强度)比 100% 硫酸 ( $H_0 = -11.94$ ) 还要小的固体酸催化材料.谢文华等<sup>[16]</sup>在研究 Brønsted-Lewis 共轭固体超强酸 (B-L 固体超强酸)在异丁烷/丁烯烷基化反应时指出,积炭前身物 (C/H 摩尔比  $< 1$ )<sup>[17]</sup>生成并在催化剂表面的沉积,导致催化剂表面活性中心被覆盖是最主要的失活原因.他们通过对沉积物的表征发现,积炭前身物主要是长链烷烃,并且指出沉积物主要是堵塞了催化剂的微孔和小孔,而不是大孔.

这与张强等<sup>[18]</sup>认为的固体超强酸的失活原因相似,他们指出固体超强酸在异丁烷/1-丁烯烷基化反应中的失活途径为:在反应的初始阶段催化剂表面积炭快速,催化剂活性降低,积炭累积,最终导致催化剂表面被积炭覆盖失去活性.同时指出防止催化剂失活太快的关键是要抑制反应初期的快速积炭.

### 2.3 负载型杂多酸催化剂的失活原因

杂多酸 (HPA) 是一种具有酸强度高、无腐蚀和假液相的固体酸 (酸强度  $H_0 \leq -5.6 \sim -8.2$ ),适当调节结构参数便可使其酸强度  $H_0$  下降成为固体超

强酸,从而应用于异丁烷和丁烯的烷基化反应. 何奕工等<sup>[19]</sup>在研究负载型杂多酸烷基化固体酸催化剂表面上积炭前身物的结构时表明:在超临界反应条件下,催化剂上的焦炭前身物并没有堵塞载体的孔口,而是覆盖在烷基化反应活性中心强酸中心上,造成酸强度  $H_0$  下降,从而使催化剂的选择性下降. 并且指出焦炭前身物主要是长链烷烃,表明负载型杂多酸催化剂具有极强的正碳离子与异丁烷分子之间的氢转移反应能力,认为这是由于杂多酸具有超强酸 ( $H_0 < -13.16$ ) 性质造成的.

分析以上失活案例发现,固体酸烷基化催化剂的失活主要存在3种原因:①孔道被堵塞;②活性中心被覆盖;③堵孔和活性中心被覆盖同时发生. 固体超强酸烷基化催化剂和负载型杂多酸烷基化催化剂的主要失活原因是活性中心被覆盖,而沸石催化剂的不同失活原因与它们不同的孔道结构有关. 要实现对失活的固体酸烷基化催化剂的循环使用就必须对其进行合适的再生处理.

### 3 固体酸烷基化催化剂的再生

固体酸烷基化催化剂的再生就是将覆盖在活性中心上或堵塞孔道的积炭前身物除去,使得催化剂的活性中心、孔道结构、比表面积得到恢复,从而使催化剂的活性得到恢复.

国内外研究人员在烷基化催化剂的再生方面开展了大量的研究工作,提出的催化剂再生方法主要有:①将失活的固体酸催化剂在氢气气氛下再生,使积炭前身物加氢裂解,从而使催化剂恢复活性;②将固体酸催化剂负载上加氢贵金属,在氢气气氛下进行再生,将催化剂上的积炭前身物加氢脱除,从而使催化剂恢复活性;③选取合适的超临界流体来除去催化剂上的积炭前身物,从而恢复其烷基化性能;④氧化煅烧再生,直接在空气、氧气、氦气、臭氧或空气和氧气的气氛中进行高温煅烧;通过将失活催化剂与氧化剂接触通过加热产生的氧来氧化煅烧失活的催化剂;或者与氧化剂接触后再在气氛中处理或者将失活催化剂与氧化剂接触后再在气氛中处理,使得积炭前身物脱除,恢复催化剂活性. ⑤选取合适的再生剂,将失活的催化剂在此溶剂下进行洗涤,从而使失活催化剂上的积炭脱除. 下面将逐一进行阐述.

#### 3.1 氢气再生

Union Carbide 公司<sup>[20]</sup>很早就提出将积炭前身

物加氢裂解对催化剂进行再生的方法. 谢素娟等<sup>[21]</sup>对失活的  $\beta$  分子筛采用氢气处理,使含氢量较低的贫氢积炭前身物通过加氢反应得以去除,从而恢复催化剂的反应活性. 通过在不同的温度下进行氢气再生处理发现,氢气处理需要较高的温度,文中 550 °C 的再生效果(包括活性和选择性)最好.

何盛宝<sup>[22]</sup>在常压下考察不同再生温度对催化剂活性恢复的影响,在所选的 350、450 和 550 °C 3 个再生温度中,550 °C 的再生效果最好. 并且推断他们所研究的  $\beta$  分子筛催化剂在适当低的温度条件下,通过氢气处理也可使催化剂得以再生,只是需要对再生条件做进一步的研究.

#### 3.2 金属临氢再生

在氢气再生的基础上,研究者们<sup>[10]</sup>提出将固体酸催化剂负载上加氢贵金属,在氢气气氛下进行再生,从而使催化剂恢复活性. 负载贵金属的临氢再生原理是由于贵金属的加氢性能优良,可以对覆盖在固体酸烷基化催化剂上的积炭前身物加氢饱和后脱除或者是对较重的组分加氢裂解,从而恢复了失活的固体酸烷基化催化剂的活性,催化剂得以再生. 并且贵金属的临氢再生处理温度较低,可以与通常的烷基化反应的低温相匹配.

Rouven 等<sup>[23]</sup>对失活的负载质量分数 0.4 % Pt 的 La-X 催化剂进行临氢再生. 实验发现,常压下氢气再生的效果并不理想. 因此最终选取的再生工艺条件为氢气压力 1.5 MPa,再生温度 300 °C. 为了检查再生效果,将再生处理之后的催化剂进行 4 次烷基化循环实验,每 7 h 进行再生处理,再生效果如图 3 所示,由此可见在此再生条件下催化剂的活性恢复完全.

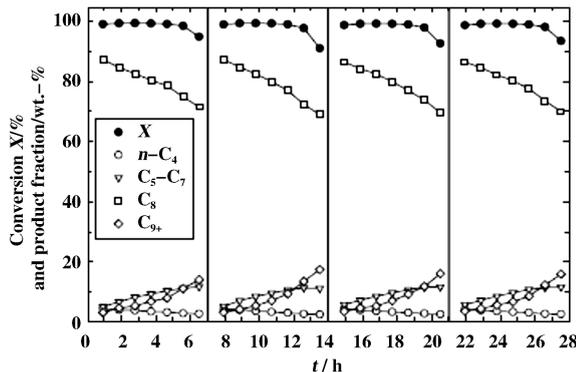


图3 Pt/La-X 沸石催化剂的四个烷基化/再生循环<sup>[23]</sup>

Fig. 3 Alkylation/regeneration of zeolite 0.4Pt/La-X for several cycles<sup>[23]</sup>

Klingmann 等<sup>[24]</sup>以负载质量分数 0.4% Pt 的 La-Y 分子筛为考察对象. 将失活后的催化剂在 300 °C、氢气压力 1.5 MPa、氢气流速 50 mL/min 下, 进行临氢再生处理 4 h, 接着将再生处理后的催化剂进行烷基化反应, 如此进行了 3 次烷基化/再生循环, 从图 4 和图 5 可以看出, 催化剂的烷基化性能得到恢复. 并且 3 次循环后, 催化剂的紫外-可见光谱(UV-vis)中都没有检测到聚合物, 因此得出结论: 负载贵金属 Pt 的 La-Y 分子筛催化剂在以上反应条件下临氢可以完全再生.

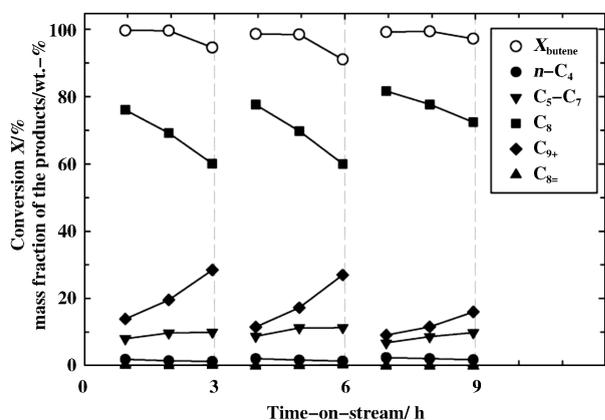


图 4 0.4Pt/La-Y 沸石催化剂的 3 个烷基化/再生循环中转化率和产物分布随时间的变化图<sup>[24]</sup>

Fig. 4 Conversion and product composition during alkylation on the 0.4Pt/La-Y zeolite catalyst within three alkylation/regeneration cycles<sup>[24]</sup>

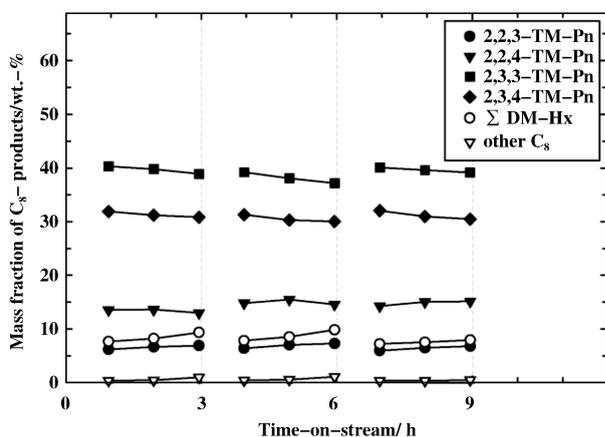


图 5 0.4Pt/La-Y 沸石催化剂的 3 个烷基化/再生循环中 C<sub>8</sub> 馏分组成<sup>[24]</sup>

Fig. 5 Composition of the iso-octane fraction during isobutane/1-butene alkylation on 0.4Pt/La-X within three alkylation/regeneration cycles<sup>[24]</sup>

Costa 等<sup>[25]</sup>负载质量分数 0.5% Pt 的  $\beta$  分子筛催化剂在 80 °C 下进行临氢再生 12 h 后, 催化剂上的积炭前身物基本上被催化降解脱除, 催化剂的活性得到基本恢复, 但是再生时间较长. 他们还发现, 可以控制催化剂的失活程度, 改变金属负载量、金属分散性、再生工艺条件等来改善和提高再生效果. 此外还指出, 负载 Pt 不会影响催化剂的烷基化性能.

显然, 负载贵金属再进行临氢再生的再生效果十分显著, 但其价格昂贵, 寻找廉价的替代金属和提高贵金属的有效利用率, 或采用廉价金属同贵金属组合从而减少贵金属的用量成为了研究的方向.

路慕斯技术有限公司<sup>[26]</sup>提出了用一种或多种廉价金属(过渡金属、稀土金属)同一种贵金属组合负载的双金属(或多金属)方法. 烷基化反应和再生结果表明, 贵金属 Pt 单独存在时, 负载量必须超过 0.15% 才能使 USY 分子筛烷基化催化剂充分再生; 当采用 Pt 与镍、钴等金属的组合负载时, Pt 的质量分数达到 0.12% 时催化剂即可完全恢复烷基化活性, 其恢复程度甚至比单独负载贵金属时还要好. 但当组合中 Pt 的质量分数低于 0.1% 时, 催化剂再生性能欠佳. 由此指出, 贵金属是必须添加的, 且质量分数必须超过 0.1% 才能将失活催化剂进行有效再生.

综合以上研究结果发现, 负载具有加氢功能的贵金属在临氢条件下可以实现固体酸催化剂的再生, 且再生温度较低, 但是需提高压力; 若是常压再生, 还是需要较高温度, 若是温度过低, 再生效果不理想, 不能将积炭前身物脱除. 并且贵金属价格昂贵, 会显著提高操作成本, 工业化的经济性值得商榷.

### 3.3 超临界流体再生

超临界流体是指温度和压力高于材料的临界点的流体, 其具有很强的溶解性能和扩散性能, 可以有效地从多孔基质(包括非均相催化剂)中萃取材料. 在超临界反应条件下通过从多孔催化剂中溶解脱附积炭前身物, 可以延长异丁烷烷基化反应条件下的催化剂寿命和使失活的催化剂再活化<sup>[3]</sup>. 何奕工<sup>[27]</sup>已经成功地应用 HPW/SiO<sub>2</sub> 负载型杂多酸催化剂在超临界反应条件下进行了异构烷烃与丁烯的烷基化反应. 在超临界反应条件下, 固体酸催化剂在反应 1 400 h 以后, 仍保持 100% 的烯烃转化率.

Lucia 等<sup>[12]</sup>通过将烷基化反应至不同的时间,

使得 Y 型沸石催化剂样品失活至不同的水平,并用超临界流体异丁烷再生 60 min. 通过氮物理吸附、程序升温氧化(TPO)、漫反射红外傅立叶变换光谱(DRIFTS)、紫外-可见(UV-vis)光谱测量结果指出超临界流体再生方法可有效除去积炭前物种,恢复催化剂的表面积和微孔体积,从而有效的恢复催化剂活性.

Daniel 等<sup>[28]</sup>研究发现部分失活的烷基化催化剂可以被超临界异丁烷成功地再生,并且图 6 表明催化剂活性和产物产率在 23 次反应/再生循环后几乎没有降低,在实验的整个过程中保持 100% 的初始活性.

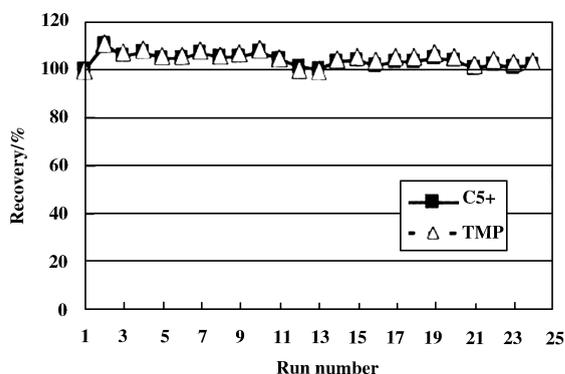


图 6 每次再生后回收的烷基化物( $C_5+$ )和三甲基戊烷(TMP)产物的百分比变化(与初始运行值 100% 比较)<sup>[28]</sup>

Fig. 6 the change in percentage of recovered alkylate ( $C_5+$ ) and trimethylpentane (TMP) production with each successive run (after being reactivated) (Values are compared with the initial run 100%)<sup>[28]</sup>

Daniel 等<sup>[3]</sup>还探讨了各种流体对异丁烷与 2-丁烯的烷基化期间完全失活的 USY 沸石催化剂的再生性能的影响,考查的流体包括氮气、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷和异戊烷. 发现在超临界状态下,再生性能最好的是异丁烷,其次为异戊烷,而正戊烷的再生性能最差.

David 等<sup>[29]</sup>进一步考察了再生条件对超临界异丁烷再生过程的影响. 发现温度,压力和再生时间在超临界异丁烷再生过程中发挥重要作用. 通过控制变量法做了一系列实验,确定了最佳再生条件为 180 °C、1.2 MPa、120 min.

Lucia 等<sup>[30]</sup>研究了一系列 12 元环大孔沸石的失活和超临界流体再生,包括酸性 Y、 $\beta$  和丝光沸石. 通过 TPO、DRIFTS、UV 来分析在超临界流体

再生之前和之后催化剂表面上的物质的化学性质. 结果显示虽然除去了催化剂中大部分焦炭,但是在超临界流体再生处理后所有催化剂上均有烃的残留,催化剂的活性没有完全恢复.

为比较 USY 和  $\beta$  沸石样品的长期性能,他们进行了几次的反应再生循环,实验表明两种催化剂在超临界流体再生之后没有恢复其初始性能,并且还表现出活性的持续降低. 然而  $\beta$  样品的活性降低较慢,他们表示可能是由于易使催化剂中毒的不饱和环状或多环化合物在  $\beta$  沸石上的形成受阻,但在 Y 沸石催化剂却易形成导致的. 这表明具有高酸性点密度的  $\beta$  沸石是可以用于重复反应再生循环的最合适的沸石. 相反,具有一维孔结构的沸石催化剂,例如丝光沸石,由于扩散限制,不适合采用超临界流体再生的方法再生.

综上所述,通过选取适合的超临界流体,并利用其特殊的物理化学性质,可以实现失活催化剂的再生. 但是要考虑到失活程度越大,再生越不完全,会有积炭前物种的残留,因此要选取合适的再生周期. 研究表明,异丁烷是超临界流体中再生性能最好的,但还要考虑选取合适的再生条件. 且超临界流体再生操作条件严苛,工艺复杂,将其他再生工艺与超临界再生结合可以提高再生性能,但还需将再生工艺进一步简化.

### 3.4 氧化煅烧再生

氧化煅烧再生,尤其是氧气气氛下的煅烧再生,是石油炼制与化工领域常用的催化剂再生方法,可有效地脱除催化剂表面积炭,广泛用于催化裂化催化剂、催化重整催化剂等的再生,在烷基化催化剂再生过程中也被广泛使用.

Rørvik 等<sup>[31]</sup>采用空气对丝光沸石催化剂进行再生时,发现需要很高的再生温度(如 600 °C)才能达到良好的再生效果. Querini 等<sup>[5]</sup>对与钨交换后的 Y 型分子筛进行氧化煅烧再生, TPO 结果表明,在再生过程中催化剂上积炭的消除量,主要依赖于加热速度. 并且表示,即使催化剂上的焦炭在氮气或空气氧化煅烧处理后没有完全消除,催化剂活性依然可以部分恢复. 但该方法导致残留积炭的积累,使催化剂在几个循环后完全失活,需要高于 600 °C 下长时间处理才能将催化剂上的积炭完全消除.

Querini<sup>[32]</sup>以负载质量分数 0.5% Pt 的 Pt/LCHY 催化剂为考察对象发现,经过臭氧长期处

理, 催化剂可以恢复初始活性, 这是因为臭氧处理不仅减少催化剂上积炭前身物的量, 并且处理后改变了积炭前身物的结构, 使其变得更容易燃烧. Querini 还使用过氧化氢对失活的 Pt (0.5%) / LCHY 催化剂进行再生实验, 目的是用在加热时产生的氧来氧化积炭. 在室温下, 发现过氧化氢并没有除去积炭前身物; 当在 90 °C 下进行处理时, 大部分的焦炭可用过氧化氢除去, 但需要很长时间. 臭氧和过氧化氢处理后残留的积炭, 都可以在比直接空气煅烧低的温度下除去, 在使用臭氧作为氧化剂的情况下, 效果更加显著. 因此考虑先用臭氧处理, 然后再进行空气处理的联合处理方法, 来降低空气处理的温度(可以将温度从 500 °C 以上降低至 250 °C).

谢素娟等<sup>[21]</sup>采用空气处理, 将失活的  $\beta$  催化剂在稍低于氢气处理(550 °C)的温度下进行煅烧, 经过 520 ~ 550 °C 的再生处理 3 h 之后进行烷基化反应. 从图 7 可以看出, 催化剂的活性和选择性都得到了很好的恢复.

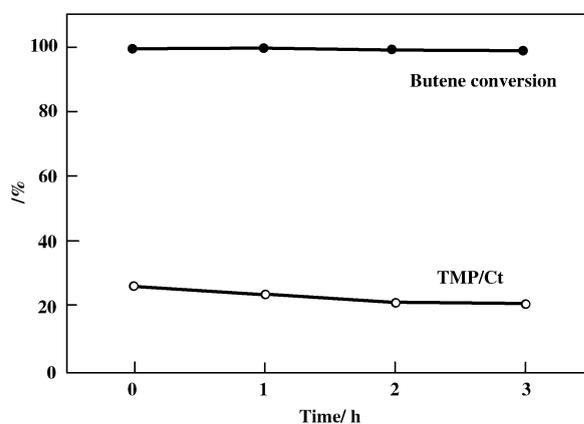


图 7 空气气氛中连续再生的反应结果<sup>[21]</sup>

Fig. 7 The results of continuous regeneration in the air atmosphere<sup>[21]</sup>

姚建辉等<sup>[15]</sup>以纳米复合  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}\beta$  分子筛催化剂为对象, 采用空气氧化煅烧再生方法, 分别考察再生温度和空气流量对失活催化剂活性恢复的影响. 最终选取最佳再生工艺条件为常压下 450 °C、空气流量 50 mL/min.

付强等<sup>[33]</sup>选取沸石分子筛催化剂、 $\text{SO}_4^{2-}$ /氧化物超强酸催化剂、负载型共轭固体超强酸催化剂、固体聚合离子交换树脂、路易斯酸处理的氧化物或分子筛催化剂等为研究对象, 将经过烷基化反应后

失活的催化剂与至少含有一种氧化剂的水溶液接触 10 min 以上, 氧化剂包括  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{KClO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$  等高氯酸及其盐、 $\text{HClO}$ 、 $\text{KClO}$ 、 $\text{NH}_4\text{HClO}$ 、 $\text{NaClO}$  等次氯酸及其盐以及  $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{HNO}_3$ , 然后在空气、氧气或空气和氧气的混合气氛中于 100 ~ 250 °C 下再生处理 0.5 ~ 10 h, 实验结果表明此再生方法适用于以上所有催化剂, 但对负载型杂多酸催化剂最适用.

Peter 等<sup>[34]</sup>在 Y 分子筛的烷基化反应中发现, 在 550 °C 的空气流中通过程序升温煅烧(TPC)可以将失活的 Y 分子筛催化剂再生, 但再生后催化剂的烷基化活性降低. 这是由于在 TPC 再生期间, 分子筛结构遭到破坏. 为了避免结构破坏, 可以先水热处理, 之后化学脱铝或与硝酸铵进行离子交换, 以提高催化剂活性.

综上所述, 氧化煅烧再生多是直接在空气、氧气、氦气或臭氧气氛中进行高温煅烧, 但再生成本高, 且高温会影响催化剂的物化性质. 通过将失活催化剂与氧化剂接触, 由加热产生的氧来氧化煅烧失活的催化剂; 或者与氧化剂接触后再在气氛中处理, 两者的温度都低于直接在气氛中氧化煅烧的温度.

### 3.5 溶剂洗涤再生

谢文华等<sup>[16]</sup>以 B-L 固体超强酸为研究对象, 考虑到其热稳定性不适合烧焦法等原因, 因此选择洗涤再生法对失活催化剂进行再生处理. 溶剂洗涤再生时, 对再生剂的选择要考虑 3 点: ①相似相溶; ②粘度、安全性等; ③再生剂是否需要与产物分离, 如果需要, 还要考虑是否易于与产物分离. 基于以上 3 点, 他们选择十六烷与 120 号溶剂油的混合物作为溶剂, 分别考察了间断再生与连续再生的性能. 实验表明, 间断再生的再生效果差, 并且似乎反而促进了催化剂的失活. 这是因为烯烃在固体超强酸上的吸附性远高于烷烃, 因此当放掉反应物料, 通入再生剂进行再生时, 体系中缺少烷烃, 从而吸附在催化剂表面上的烯烃就开始发生大量的聚合反应了. 因此研究者们将再生周期缩短, 在催化剂尚未失活就进行再生洗涤, 使反应中形成的聚合在进一步聚合成更大分子量烷烃堵塞在孔中前就将它们洗掉, 达到延长催化剂寿命的目的, 并且, 反应和催化剂再生可以连续进行, 实验结果也说明连续再生对除去催化剂表面的积炭前身物是有效的.

Querini 等<sup>[5]</sup>通过实验指出, 使用二氯甲烷或苯与甲醇的混合物对失活的 Y 型分子筛催化剂的

再生是无效的. 这是因为从沸石孔隙内提取大体积的积炭前身物存在困难.

谢素娟等<sup>[21]</sup>采用二氯乙烷对已失活的 $\beta$ 分子筛进行溶剂抽提再生, 之后进行烷基化反应, 发现催化剂基本没有活性, 无烷基化油的生成, 因此溶剂抽提无法使失活的 $\beta$ 分子筛得到再生. 何盛宝<sup>[22]</sup>的实验也进一步证实了这一结论.

综上所述, 选择合适的再生剂可有效的将积炭前身物萃取除去, 恢复失活的烷基化催化剂的活性, 但是此方法难以使催化剂彻底再生. 并且发现从沸石孔隙内提取大体积的积炭前身物存在困难, 二氯乙烷不能使 $\beta$ 分子筛得到再生. 因此, 要注意不同的催化剂要选取其适宜的再生剂, 同时要选取合适的工艺参数.

## 4 结论

固体酸催化剂代替传统的液体酸催化剂是大势所趋, 但是普遍存在失活较快的缺点. 可以从两方面来解决这个问题: 一是从催化剂自身出发, 由固体酸烷基化的反应机理可以看出, 对固体酸催化烷基化反应的选择性和催化剂的稳定性起着关键性作用的就是,  $C_8$  正碳离子与异丁烷分子之间氢转移反应的速率. 因此, 考虑改进催化剂的性质, 使其能够促进氢转移反应的速率, 抑制积炭前身物的生成; 另一类是使失活的催化剂再生, 探索最优的固体酸烷基化催化剂再生工艺.

我们列出了几种再生方法, 都可以对失活的固体酸催化剂进行不同程度的再生, 相比较而言, 金属临氢再生和氧化煅烧再生更适合催化剂孔道被堵塞的情况, 且文中提到的 5 种再生方法, 只有溶剂洗涤对分子筛催化剂的再生是无效的. 单纯的氢气再生需要严格的工艺参数, 常压低温下几乎不能使催化剂恢复活性, 需要较高的温度, 因此, 已经不是热点; 相比较而言金属临氢再生温度低、能耗小, 可以实现多次再生, 更具有优势, 但是考虑到成本问题, 探索贵金属高度分散的负载技术, 有效降低贵金属负载量是未来发展方向; 超临界流体再生和氧化煅烧再生的再生周期都较短, 再生后均有少量积碳残留, 需要将再生工艺优化、降低操作成本, 并且要降低氧化煅烧再生的能耗. 值得一提的是, 对热稳定性较差的催化剂, 多次氧化再生后, 易因表面结构或孔结构的变化而失活; 溶剂洗涤再生对催化剂的广泛适用性较差, 且再生性能也较

差, 可能不会是未来研究的主流方向.

不同的固体酸烷基化催化剂的失活原因有所差别, 应该根据选择的催化剂的失活原因来选取适合的再生方法和再生工艺参数, 寻求出操作简单、安全、成本低、能耗小、再生性能好的再生方法, 实现固体酸烷基化催化剂的长周期循环利用.

## 参考文献:

- [1] Corma A, Martines A. Chemistry, catalysts and processes for isoparaffin olefin alkylation: actual situation and future trends[J]. *Catal Rev - Sci Eng*, 1993, **35**(4): 483-570.
- [2] Stell J. 2002 Worldwide refining survey[J]. *Oil Gas J*, 2002, **100**(52): 69-70.
- [3] Daniel M G, David N T, Kyle C B. Recovery of alkylation activity in deactivated USY catalyst using supercritical fluids: a comparison of light hydrocarbons[J]. *Appl Catal, A-Gen*, 2004, **262**(2): 223-231.
- [4] Albright L F. Alkylation of isobutane with C3-C5 olefins to produce high-quality gasolines: physicochemical sequence of events [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**(19): 4283-4289.
- [5] Querini C A, Roa E. Deactivation of solid acid catalysts during isobutane alkylation with C4 olefin [J]. *Appl Catal, A-Gen*, 1997, **163**(1/2): 199-215.
- [6] Weitkamp J, Traa Y. Isobutane/butane alkylation on solid catalysts. Where do we stand? [J]. *Catal Today*, 1999, **49**(1): 193-199.
- [7] Feller A, Lercher J A. Chemistry and technology of isobutane/alkene alkylation catalyzed by liquid and solid acids[J]. *Adv Catal*, 2004, **35**(49): 229-295.
- [8] He Yi-gong(何奕工), Shu Xing-tian(舒兴田), Long Jun(龙军). Carbenium ions and relative reaction mechanism (正碳离子和相关的反应机理) [J]. *Atca Petrol Sin(Pet Process Section)* (石油学报(石油加工)), 2007, **23**(4): 1-7.
- [9] Liu Jian-guo(刘建国), Ma Zhong-long(马忠龙), Wang Li(王莅). Progress in research of solid acid catalysts as catalysts in butene alkylation (丁烯烷基化固体酸催化剂的研究进展) [J]. *Chem Ind Eng(化学工业与工程)*, 2003, **20**(6): 492-497.
- [10] Li Jian(李建), Li Yong-xiang(李永祥). Advances in isobutane/butene alkylation used zeolite (分子筛在异丁烷/丁烯烷基化中的应用研究进展) [J]. *Chem Indus Engineer Pro(化工进展)*, 2013, **32**(S1): 122-126.
- [11] Yoo K, Smirniotis P G. The deactivation pathway of one-

- dimensional zeolites, LTL and ZSM-12, for alkylation of isobutane with 2-butene [J]. *Appl Catal, A-Gen*, 2003, **246**(2): 243-251.
- [12] Lucia M P, Daniel M G. The effect of supercritical isobutane regeneration on the nature of hydrocarbons deposited on a USY zeolite catalyst utilized for isobutane/butene alkylation [J]. *Appl Catal, A-Gen*, 2004, **275**(1): 235-245.
- [13] Andreas F, Jan-Olaf B, Alexander G, *et al.* Deactivation pathways in zeolite-catalyzed isobutane/butene alkylation [J]. *J Catal*, 2003, **220**(1): 192-206.
- [14] Sievers C, Zuazo I, Guzman A, *et al.* Stages of aging and deactivation of zeolite LaX in isobutane/2-butene alkylation [J]. *J Catal*, 2007, **246**(2): 315-324.
- [15] Yao Jian-hui(姚建辉), Wang Hai-tao(王海涛), Hou Kai-hu(侯凯湖). Deactivation and regeneration of H $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alkylation catalyst(H $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烷基化催化剂的失活与再生) [J]. *Pet Proce Petro* (石油炼制与化工), 2013, **44**(10): 71-76.
- [16] Xie Wen-hua(谢文华), Fu Qiang(付强). Regeneration of Brønsted-Lewis conjugated solid superacid in the alkylation of isobutane/butene(固体超强酸在异丁烷/丁烯烷基化反应中的再生研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2004, **18**(5): 326-331.
- [17] Pater J, Cardona F, Canaff C, *et al.* Alkylation of isobutane with 2-butane over a HFAU zeolite. Composition of coke and deactivation effect [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, **38**(10): 3822-3829.
- [18] Zhang Qiang(张强), Jiao Qing-ze(矫庆泽), Min En-ze(闵恩泽). Iso-butane/1-butene alkylation reaction and deactivation of superacid(SO<sub>42</sub>/ZrO<sub>2</sub>) catalysts(固体超强酸(SO<sub>42</sub>/ZrO<sub>2</sub>)的异丁烷/丁烯烷基化反应性能和失活研究) [J]. *Chem J Chin Univer(China)* (高等学校化学学报), 2005, **26**(6): 1130-1132.
- [19] He Yi-gong(何奕工), He Yu-feng(贺玉峰). Characterization of coke precursor deposited on the surface of solid acid alkylation catalysts(固体酸烷基化催化剂表面上焦炭前身物的结构和物化表征) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2000, **21**(2): 175-178.
- [20] Chang-lee Yang, Ossining N Y. US [P], 3, 893, 942, 1975.
- [21] Xie Su-juan(谢素娟), He Sheng-bao(何盛宝), Qian Xin-hua(钱新华), *et al.* Regeneration and deactivation of  $\beta$  zeolite catalysts in the alkylation of isobutane/butene( $\beta$ 分子筛催化异丁烷/丁烯烷基化反应性能研究——再生性能和失活原因的探讨) [J]. *Petrochem Technol*(石油化工), 2004, **33**(S1): 1402-1404.
- [22] He Sheng-bao(何盛宝). Study of solid catalysts and process for alkylation of isobutane with butene(异丁烷与丁烯烷基化的固体酸催化剂及工艺研究) [D]. Doctor dissertation of Dalian Institute of Chemical Physics(中国科学院大连化学物理研究所博士论文), 2005.
- [23] Rouven J, Raoul K, Yvonne T, *et al.* Regeneration of zeolite catalysts deactivated in isobutane/butene alkylation: an in situ FTIR investigation at elevated H<sub>2</sub> pressure [J]. *Catal Commun*, 2004, **5**(5): 239-241.
- [24] Klingmann R, Josl R, Traa Y, *et al.* Hydrogenative regeneration of a Pt/La-Y zeolite catalyst deactivated in the isobutane/n-butene alkylation [J]. *Appl Catal, A-Gen*, 2005, **281**(1): 215-223.
- [25] Costa B D, Querini C A. Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite [J]. *Appl Catal, A-Gen*, 2010, **385**(1): 144-152.
- [26] Gaffney A M(安娜·梅·加夫尼), Angevin P J(菲利普·杰伊·安杰文), Ye Chun-yuan(叶春渊), *et al.* CN(中国专利) [P]101631614, 2010.
- [27] He Yi-gong(何奕工). Alkylation of isoparaffin with olefin under supercritical fluid state(超临界流体状态下的异构烷烃与烯烃烷基化反应) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 1999, **20**(4): 403-408.
- [28] Daniel M G, Thompson D N, Coates B K, *et al.* US [P], 6, 579, 821, 2003.
- [29] David N T, Daniel M G, Kyle C B. Regeneration of a deactivated USY alkylation catalyst using supercritical isobutane [J]. *Appl Catal, A-Gen*, 2005, **279**(1/2): 109-116.
- [30] Lucia M P, Daniel M G, Kyle C B. Supercritical fluid removal of hydrocarbons adsorbed on wide-pore zeolite catalysts [J]. *J Catal*, 2005, **234**(2): 328-339.
- [31] 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-Gen*, 1996, **137**(2): 235-253.
- [32] Querini C A. Isobutane/butene alkylation: regeneration of solid acid catalysts [J]. *Catal Today*, 2000, **62**(2): 135-143.
- [33] Fu Qiang(付强), He Yi-gong(何奕工), Xie Wen-hua(谢文华), *et al.* CN(中国专利) [P] 1281749, 2001.
- [34] Peter L, Michal H, Pavol H, *et al.* Preparation of an active and regenerable catalyst for liquid-phase alkylation of toluene with 1-decene [J]. *Appl Catal, A-Gen*, 2014, **75**(5): 41-346.

## Research Progress in Regeneration Methods of Solid Acid Catalysts Deactivated in Butene Alkylation

WANG Jing<sup>1</sup>, GAO Mang-lai<sup>1\*</sup>, HU Chang-lu<sup>2\*</sup>, CUI Jia<sup>2</sup>, GONG Qi-han<sup>2</sup>, LI Jing

(1. *College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;*

2. *Reforming & Aromatics Department, Petrochina Petrochemical Research Institute, Beijing 102200, China*)

**Abstract:** The causes for the deactivation of various solid acid catalysts were summarized and the recent progresses made in the regeneration of these solid acid catalysts deactivated in isobutane/butene alkylation were then reviewed. The performances of various regeneration methods including metal hydrogen regeneration, supercritical fluid regeneration, oxidative treatment, etc. were comparatively evaluated. Although all these methods can recover the activity of deactivated solid acid catalysts to some degree, their industrialization was restricted by the complicated operation procedures, high costs and other disadvantages. As a result, the development of new regeneration methods with simple operation, low cost and high efficiency will be the focus and challenges of future research.

**Key words:** solid acid catalyst; butene; alkylation; deactivation; regeneration