

文章编号:2095-6134(2020)05-0599-07

复合型质子酸性离子液体协同催化异丁烯齐聚反应^{*}

余晓佳^{1,2}, 刘莹^{2†}, 王慧², 吴幼青^{1†}, 郭艳秋²

(1 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; 2 中国科学院过程工程研究所 绿色过程与工程重点实验室, 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)
(2019 年 3 月 21 日收稿; 2019 年 5 月 13 日收修改稿)

Yu X J, Liu Y, Wang H, et al. Oligomerization of isobutene catalyzed by combined proton acidic ionic liquids[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2020, 37(5): 599-605.

摘 要 合成 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([NNS][CF₃SO₃])和 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑硫酸氢盐([NNS][HSO₄])两种质子酸性的咪唑基离子液体,应用于催化异丁烯齐聚反应,深入研究离子液体种类及反应条件、两种离子液体的复配摩尔比和搅拌方式对催化活性、二聚体 C₈= 产品的选择性和催化剂循环稳定性的影响,并利用核磁探讨反应进程。结果表明:在催化剂用量 5 mmol、温度 100 ℃、反应时间 3 h、两种离子液体复配摩尔比 1:1 时,催化活性和二聚产物 C₈= 的选择性最高,异丁烯的转化率最高达 84%,C₈= 选择性为 77%;改进搅拌方式后,催化剂循环稳定性得到明显提高,稳定循环达 6 次,异丁烯转化率保持在 70% 以上,C₈= 选择性高达 90% 以上。

关键词 齐聚;异丁烯;质子酸性离子液体;高选择性二聚

中图分类号:TQ211; O69 文献标志码:A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2020.05.004

Oligomerization of isobutene catalyzed by combined proton acidic ionic liquids

YU Xiaojia^{1,2}, LIU Ying², WANG Hui², WU Youqing¹, GUO Yanqiu²

(1 School of Resources and Environment Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2 CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Two proton acidic imidazolium-based ionic liquids (ILs) of 1-(4-sulfobutyl)-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([NNS][CF₃SO₃]) and 1-(4-sulfobutyl)-3-methylimidazolium hydrosulfate ([NNS][HSO₄]), were synthesized and applied in the oligomerization of isobutene. Some important parameters, including the types of ionic liquids, amount of catalysts, the reaction temperature, the reaction time, molar ratios of two ILs, stirring method and speeds, were screened. The optimized reaction conditions were determined as follows, 5 mmol of catalyst, 100 ℃, 3 h, and molar ratio of 1:1 for the two ILs. Under these conditions, the catalytic activity of the complexed ILs reached the highest with conversion rate of 84% for isobutene

^{*} 国家自然科学基金(21576264, 21776285 和 21306098)资助

[†] 通信作者, E-mail: yingliu1013@ipe.ac.cn; wyq@ecust.edu.cn

and selectivity of 77% for $C_8^=$. The complex ILs could be recycled six times without obvious loss of catalytic activities, and conversion rate of isobutene remained 70% with above 90% selectivity of $C_8^=$. The reaction was monitored on NMR and the formation process was further determined.

Keywords oligomerization; isobutene; proton acidic ionic liquid; highly selective dimerization

异丁烯齐聚产物包括 $C_8^=$ 、 $C_{12}^=$ 和 $C_{16}^=$ 等重要的高碳链烯烃,已成为生产清漆、洗涤剂、润滑油、柴油及汽油添加剂等化工中间体的重要原料^[1-4],其中 $C_8^=$ 是重要的汽油添加剂,能明显提高汽油燃料的辛烷值,目前已被欧美国家认定为低污染、经济性良好且可替代传统 MTBE 的最佳方案^[5-7]。迄今,文献所报道的能够催化该反应的催化剂包括固体磷酸(SPA)^[8]、金属氧化物^[9-10]、分子筛^[11-15]、酸性离子交换树脂^[16-18]、负载硫酸盐^[19]以及固体超强酸^[20]等,其中固体磷酸已经推广应用到工业化生产中,如美国环球油品公司,但催化剂容易泥浆化,撤出比较困难。此外,国内一些石油化工企业或研究院也有利用固体磷酸作催化剂^[21-23],在应用过程中,同样存在催化剂撤出和再生困难、活性稳定性不高的问题。

近些年,发展起来的功能化离子液体^[24-27]因容易与有机化合物通过简单液-液分相而分离,可解决齐聚反应过程中催化剂撤出困难、循环再利用的问题。目前,已报道的用于烯烃齐聚反应的功能化离子液体催化剂大多含 $Fe^{[28]}$ 、 $Zn^{[29]}$ 、 $Cu^{[30]}$ 以及 $Al^{[31]}$ 等金属元素,如 Yang 等^[28]报道的 $[(C_2H_5)_3NH]Cl-2FeCl_3$ 和 $[(C_2H_5)_3NH]Cl-2AlCl_3$ 等,金属离子液体催化剂中的 Lewis 酸性金属阴离子结构单元与季胺类阳离子结构单元相匹配,应用于催化异丁烯齐聚反应,催化剂虽能表现出优越的催化活性,但二聚产物的选择性普遍不足 35%,且存在严重的活性丢失现象,循环使用仅 4 次;单一组份质子酸性的咪唑基离子液体虽能催化异丁烯的齐聚反应,但二聚反应的选择性和催化活性并不高^[32]。

为解决上述离子液体存在的活性不高、二聚产物选择性差的问题,本文将两种质子酸性咪唑基离子液体 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐 $[(NNS)][CF_3SO_3]$ 和 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑硫酸氢盐 $[(NNS)][HSO_4]$ 复合,应用于异丁烯齐聚,深入探讨离子液体种类及反应条件、两种离子液体的复配摩尔比及搅拌方式等对异丁烯齐聚反应活性、二聚体 $C_8^=$ 的选择性以及循环稳定性的影响,并利用核磁共振技术监测

反应过程。

1 实验部分

1.1 试剂

甲基咪唑、1,4-丁基磺酸内酯、三氟甲磺酸和浓硫酸均为分析纯,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;异丁烯纯度为 99.9%,购自北温气体有限公司;甲苯、乙腈和无水乙醚均为分析纯,购自北京化工试剂有限公司。

1.2 催化剂制备

1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐 $[(NNS)][CF_3SO_3]$ 的制备:采用文献^[32]报道方法。

1H NMR (600 MHz, D_2O) δ =8.58 (s, 1H); 7.35 (s, 1H); 7.29 (s, 1H); 4.10 (t, 7.42 Hz, 2H); 3.75 (s, 3H); 2.80 (t, 7.85 Hz, 2H); 1.85-1.90 (m, 2H); 1.58-1.63 (m, 2H)。

1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑硫酸氢盐 $[(NNS)][HSO_4]$ 的制备:方法同 $[(NNS)][CF_3SO_3]$ 。

1H NMR (600 MHz, D_2O) δ =8.48 (s, 1H); 7.26 (s, 1H); 7.20 (s, 1H); 4.01 (t, 7.65 Hz, 2H); 3.66 (s, 3H); 2.71 (t, 7.61 Hz, 2H); 1.76-1.81 (m, 2H); 1.48-1.53 (m, 2H)。

1.3 催化性能评价

一定量的离子液体加入到 25 mL 高压釜内,经惰性气体置换后,输入 3.3 g 异丁烯原料,升压至 2.0 MPa,移入预热至反应温度的加热炉上,磁力搅拌反应。待反应结束后,混合液静止分相,实现液-液两相分离,回收的催化剂经乙腈多次洗涤后,用于下次循环再利用。收集的液相组分和气相组分分别经 GC-MS 确定产物结构及分布,并使用气相色谱定量分析。

改进后的搅拌方式采用机械搅拌,转速 1 000 r/min,操作步骤同上。

1.4 实验方法

核磁共振光谱仪:Bruker-Avance II 600 型液体核磁共振波谱仪,溶剂为氘代水或氘代氯仿。

GC-MS 测试:日本岛津公司 GCMS-QP2020

型气相色谱-质谱联用仪,色谱柱规格为 Rtx-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm。

气相色谱分析:Agilent 公司 7890A 型气相色谱工作站,色谱柱规格为 DB-625 30 m×0.25 mm×0.25 μm。由商购异丁烯二聚体、三聚体与四聚体作标样,确定产物组分的保留时间,由面积归一化法定量分析,计算异丁烯转化率及目标产物选择性,公式如下:
异丁烯转化率

$$\text{Conv.} = \frac{\text{Oil}_{\text{get}} \times \left(1 - \frac{A_4}{\sum A_i + A_4}\right)}{\text{IB}_{\text{in}}} \times 100\%,$$

产物选择性

$$\text{Sel}_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \times 100\%.$$

式中:Oil_{get} 为获得的油相产物质量,A₄ 为溶解在油相中的异丁烯峰面积,A_i 为各产物的峰面积(i=8,12,16),IB_{in}为充入高压釜的异丁烯质量。

2 结果与讨论

2.1 齐聚反应产物的鉴定

异丁烯齐聚反应普遍为碳链增长的多聚反应,其产物组成主要包括二聚产物 C₈⁼、三聚产物 C₁₂⁼和四聚产物 C₁₆⁼等更高碳链长度的烯烃混合物,其产物组成复杂,定性定量分析比较困难。本研究过程中,采用 GC-MS 联用技术,对齐聚反应(反应条件:100 ℃,5 h)的混合液进行定量和定性分析,确定产品结构和组成,如图 1 所示。

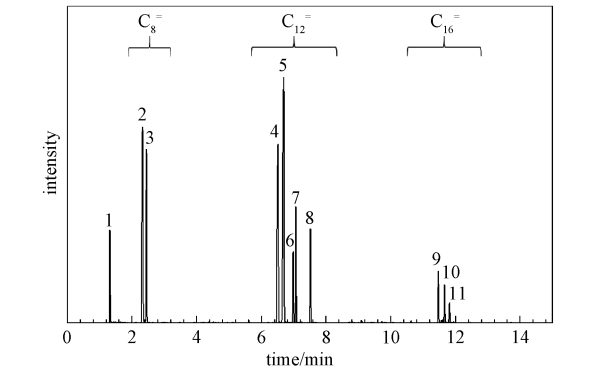


图 1 GC-MS 确定烯烃齐聚产品结构
Fig. 1 Oligomers' structures determined by GC-MS spectra

经 MS 鉴定后,确定的主产物包括 C₈⁼、C₁₂⁼和 C₁₆⁼,与标准质谱相似度 90% 以上,对应的质谱结果见图 2 和表 1。由此可确定:图 1 中的峰 1 是溶解于产物中的异丁烯原料峰,峰 2~3 是二聚

体 C₈⁼,峰 4~8 是三聚体 C₁₂⁼,峰 9~11 为四聚体 C₁₆⁼,且未发现更高碳数的烯烃产品。

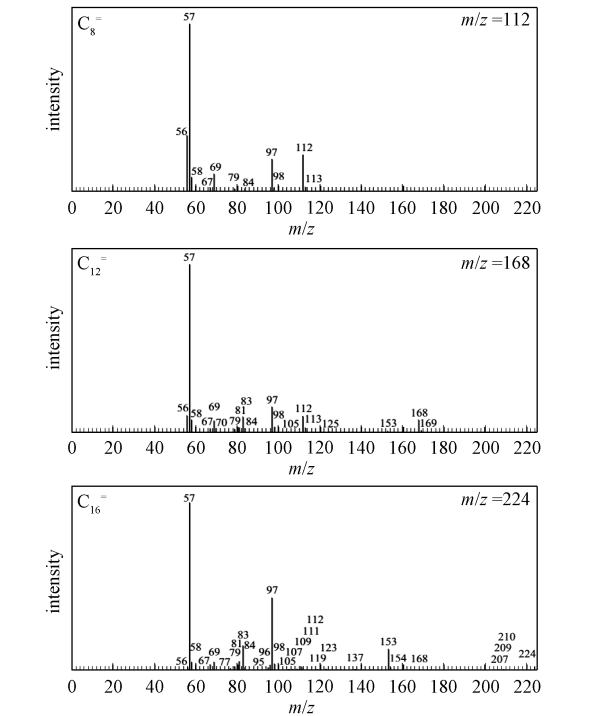


图 2 异丁烯齐聚主产物的质谱
Fig. 2 Mass spectra of main products in oligomerization of isobutene

表 1 异丁烯齐聚产物组成定性分析
Table 1 Composition analysis of products in oligomerization of isobutene

序号	保留时间/min	组份	质谱相似度/%	峰面积比/%
1	1.316	C ₄ ⁼	97	4.93
2	2.323	C ₈ ⁼	97	18.99
3	2.446	C ₈ ⁼	97	11.13
4	6.513	C ₁₂ ⁼	96	18.51
5	6.689	C ₁₂ ⁼	97	26.21
6	6.983	C ₁₂ ⁼	93	3.27
7	7.064	C ₁₂ ⁼	93	6.02
8	7.515	C ₁₂ ⁼	91	5.02
9	11.468	C ₁₆ ⁼	90	2.72
10	11.659	C ₁₆ ⁼	89	2.07
11	11.814	C ₁₆ ⁼	90	1.14

2.2 离子液体种类与反应条件对催化性能的影响

为确定质子酸性离子液体催化异丁烯齐聚反应的适宜条件,研究[NNS][CF₃SO₃]和[NNS][HSO₄]在不同反应温度、催化剂用量以及不同反应时间的条件下,对异丁烯齐聚反应活性和产物组成的影响,具体见表 2。

表 2 离子液体种类、反应条件对反应性能的影响

Table 2 Effects of catalyst type and reaction conditions on catalytic activity

Entry	Cat.	Amount/ mmol	T/℃	t/h	Conv. / %	Sel. /%		
						C ₈ ⁼	C ₁₂ ⁼	C ₁₆ ⁼
1	[NNS][CF ₃ SO ₃]	5	100	3	91	62	35	3
2	[NNS][HSO ₄]	5	100	3	23	86	14	0
3	[NNS][CF ₃ SO ₃]	0.7	100	5	53	80	20	0
4	[NNS][CF ₃ SO ₃]	5	100	5	94	75	23	2
5	[NNS][CF ₃ SO ₃]	10	100	5	96	76	23	1
6	[NNS][CF ₃ SO ₃]	10	80	5	39	77	21	2

表 2 中 Entry 1 和 Entry 2 在相同反应条件下,对比研究 [NNS][CF₃SO₃] 和 [NNS][HSO₄] 两种含不同阴离子结构单元的质子酸性咪唑基离子液体对异丁烯齐聚反应的影响。结果表明含阴离子结构单元 [CF₃SO₃]⁻ 的离子液体 [NNS][CF₃SO₃] 更容易高活性、高二聚选择性地催化异丁烯的齐聚反应,异丁烯的转化率高达 91%,获得二聚体 C₈⁼ 的选择性为 62%,三聚体 C₁₂⁼ 的选择性为 35%,更高四聚产物的选择性仅 3%;而当含阴离子结构单元 [HSO₄]⁻ 的 [NNS][HSO₄] 离子液体用于催化异丁烯的齐聚反应时,[NNS][HSO₄] 表现出的活性并不高,异丁烯的转化率仅有 23%,但 C₈⁼ 的选择性得到明显提高,高达 86%,其他三聚产物的选择性仅有 14%,且没有更高碳链的烯烃齐聚物产生。该实验结果进一步表明:质子酸性离子液体 [NNS][CF₃SO₃] 在异丁烯齐聚反应中表现出优越的催化活性,而酸性离子液体 [NNS][HSO₄] 在异丁烯齐聚反应中倾向于高选择性生成二聚产物 C₈⁼。

以质子酸性离子液体 [NNS][CF₃SO₃] 为模型催化剂催化异丁烯齐聚反应,确定催化剂的用量,结果见表 2 中 Entries 3~5。由结果可见,当离子液体催化剂用量由 0.7 mmol 增加到 5 mmol 时,异丁烯的转化率由 53% 迅速提升至 94%,获得 C₈⁼ 的选择性则小幅降低至 75%;催化剂用量继续增加至 10 mmol,异丁烯的转化率变化不大,达 96%,获得产物中 C₈⁼ 选择性为 76%,C₁₂⁼ 选择性为 23%,C₁₆⁼ 选择性仅 1%。因此,确定质子酸性离子液体 [NNS][CF₃SO₃] 的最佳摩尔用量为 5 mmol。

表 2 中 Entries 5 和 6 对比研究 [NNS][CF₃SO₃] 在反应温度分别为 100 和 80 ℃ 条件下的异丁烯齐聚反应结果,发现低温反应条件下,离

子液体的催化活性明显降低,异丁烯的转化率由 100 ℃ 的 96% 降到 80 ℃ 的 39%,但反应温度的变化并未引起异丁烯二聚产物 C₈⁼ 产品选择性的波动,始终维持在 75% 以上。

此外,反应时间的延长对于异丁烯转化率的提升并不大,而二聚产物的选择性稍有提升。在相同温度、催化剂用量下,[NNS][CF₃SO₃] 催化异丁烯齐聚反应的时间由 3 h 延长到 5 h,异丁烯的转化率由 91% (表 2, Entry 1) 仅增加到 94% (表 2, Entry 4),其中二聚产物 C₈⁼ 的选择性由 62% 提升到 75%,三聚产物 C₁₂⁼ 的选择性反而由 35% 降到 23%,推测是由于气相中异丁烯分子受质子酸性离子液体黏度性质的阻碍,缓慢扩散到活性中心周围发生二聚反应所致。

综上,质子酸性咪唑基离子液体在催化异丁烯齐聚反应时,确定的适宜反应条件如下:催化剂用量为 5 mmol,反应温度为 100 ℃,反应时间为 3 h,且含阴离子结构单元 [CF₃SO₃]⁻ 的 [NNS][CF₃SO₃] 更容易表现出较高的催化活性,而含阴离子结构单元 [HSO₄]⁻ 的离子液体 [NNS][HSO₄] 倾向于获得高选择性二聚产物 C₈⁼,这可为两种质子酸性离子液体复合催化异丁烯高选择性二聚反应的研究作铺垫。

2.3 [NNS][CF₃SO₃]/[NNS][HSO₄] 复配摩尔比的确定

为了确定高活性、高选择性获得 C₈⁼ 产品的最佳质子酸性离子液体催化体系,将 [NNS][CF₃SO₃] 和 [NNS][HSO₄] 复配使用,催化异丁烯的齐聚反应,探讨其摩尔比对催化性能的影响,结果见图 3 所示。随 [NNS][CF₃SO₃]/[NNS][HSO₄] 的摩尔比由 0:1 逐渐增加至 3:2,异丁烯的转化率由 23.3% 逐渐增加到 90% 以上,且随着摩尔比的继续增加,异丁烯的转化率基本维持不变。然而,随着 [NNS][CF₃SO₃]/[NNS][HSO₄] 摩尔比的增加,生成 C₈⁼ 二聚产物的选择性呈明显降低的趋势,特别是两者的摩尔比提高到 3:2 之后,二聚产物选择性降低更加明显。因而,在该复合型质子酸性离子液体催化体系中,催化活性与二聚产物 C₈⁼ 产品的选择性之间存在平衡关系,越高的催化活性,二聚产物的选择性越低,更容易转化成其他多聚产物如 C₁₂⁼ 和 C₁₆⁼。同时,考虑到 [NNS][CF₃SO₃] 的酸性位点较强,可快速引发异丁烯正离子化而发生聚合,

而 $[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 的酸性位点相对较弱,难以快速引发聚合,且不足以引发大量的三聚、四聚反应,两种离子液体复合催化时,两类酸性中心相互共存,协同催化,既保证了异丁烯的快速转化,同时又抑制多聚产物生成,有效提高了二聚产物选择性。

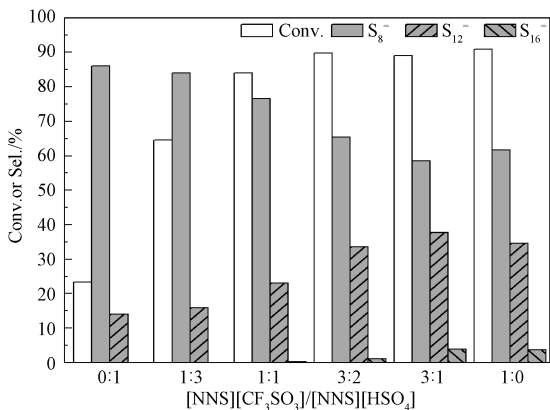


图 3 $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 摩尔比对催化性能的影响
Fig. 3 Effect of the molar ratio of $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ to $[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ on the catalytic activity

因此,在适宜反应条件:3.3 g 异丁烯原料、温度 100 ℃、5 mmol 催化剂用量、反应时间 3 h 时, $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 和 $[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 协同催化异丁烯的齐聚反应, $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 的最佳复配摩尔比为 1 : 1,异丁烯的转化率为 84%,其中二聚产物 C_8^- 的选择性为 77%,其他多聚烯烃产物 C_{12}^- 与 C_{16}^- 的选择性和仅有 23%。

2.4 改进搅拌方式前后复配离子液体催化剂的循环稳定性

离子液体本身普遍具有的高黏度性质,是产生异丁烯扩散传质阻力、抑制反应进程的主要因素。为避免这一因素对异丁烯齐聚反应活性和产物选择性的影响,对比研究在低速 300 r/min 和高速桨叶 1 000 r/min 两种不同搅拌方式下,复配型质子酸性离子液体 $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 适宜反应条件下,催化异丁烯齐聚反应的循环再利用情况,见图 4 所示。

复合型质子酸性离子液体 $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 在低速搅拌、适宜反应条件下催化异丁烯齐聚反应,经简单的液-液相分离,回收催化剂后,循环再利用。复配型酸性离子液体在低速搅拌条件下,循环使用前 3 次时,基本保持异

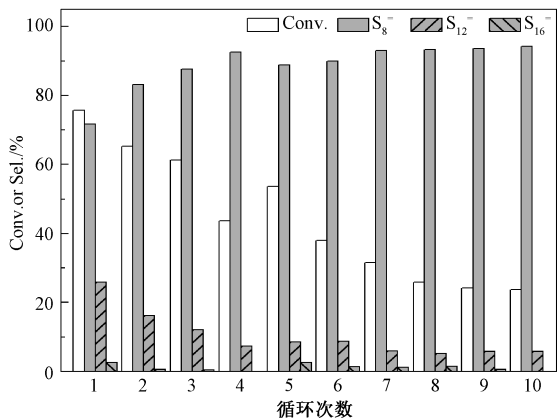


图 4 低速搅拌下 $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 的循环使用情况
Fig. 4 Recyclability of $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ using low speed stirrer

丁烯转化率 60% 以上,但随着循环次数的增多,催化活性明显降低,且生成二聚产物 C_8^- 的选择性始终维持在 80% 以上。在排除催化剂酸性活性中心与烯烃原料发生酯化反应后,推测催化剂失活的主要原因是由于高黏度的离子液体催化剂在低搅拌速度下很难与异丁烯原料混合均匀,且催化剂活性中心周围生成的三聚或四聚产物,阻碍异丁烯进一步与催化剂接触,甚至产生碳化现象,进而导致复合型离子液体活性降低。

利用改进的桨叶式高速机械搅拌,提升搅拌速度,对比研究复合型质子酸性离子液体 $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 在适宜条件下催化异丁烯齐聚反应时,复合型催化剂的循环使用情况,结果见图 5。与低速搅拌方式时催化剂的活性和选择性相比,改进的高速机械搅拌方式,对催化活性和选择性均有明显提升。适宜反应条件下,复合型质子酸性离子液体 $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 催化异丁烯的齐聚反应,催化剂经简单液-液相分离,实现回收,可循环使用 6 次,保持异丁烯的转化率 70% 以上,且前 3 次循环再利用时异丁烯的转化率均近 80%,多次循环使用过程中二聚产物 C_8^- 的选择性普遍高于 80%。复合型离子液体循环使用 10 次时,转化率降到 55%,确认催化剂未出现明显流失,推测可能是由于积碳造成的活性衰减,但对异丁烯二聚产物 C_8^- 的选择性影响并不大,始终保持在 85% 以上。

特别地,考察不同机械搅拌速率 (300 ~ 800 rpm) 对催化活性的具体影响。结果显示,当机械搅拌速率为 300 rpm 时,异丁烯转化率为 77.5%,

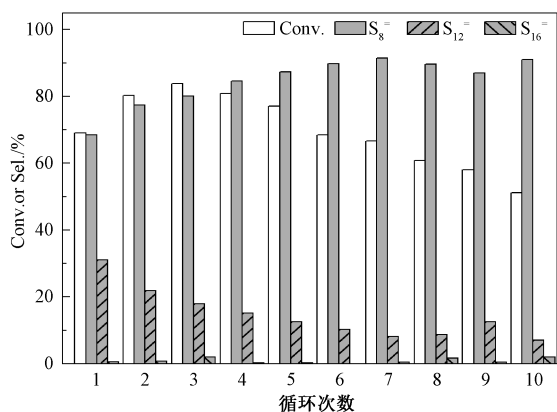


图 5 高速搅拌下 $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 的循环使用情况

Fig. 5 Recyclability of $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ using high speed stirrer

二聚选择性为 72.4%，均明显高于同转速下的磁力搅拌（异丁烯转化率 75.7%，二聚选择性 71.6%），表明机械搅拌在搅拌效率上显著优于磁力搅拌。随着机械搅拌速率继续提高，异丁烯转化率与二聚选择性继续小幅提升，由 300 rpm 时的 77.5% 与 72.4% 分别提升至 800 rpm 时的 80.5% 与 75.5%。而三聚产物与四聚体的生成被显著抑制，随着搅拌速率由 300 rpm 提升至 800 rpm，三聚选择性与四聚选择性分别由 26.0% 与 1.6% 逐步降低至 23.4% 与 1.1%。这表明机械搅拌速率的提高有效促进异丁烯转化，并抑制多聚产物的生成，提高二聚产物选择性。

2.5 核磁监测反应进程

利用 NMR 监测复合型质子酸性离子液体 $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 协同催化异丁烯齐聚的反应进程，分别研究反应 10、50 和 90 min 时的 ^1H NMR 谱图变化，实验结果如图 6 所示。根据 ^1H NMR 谱图中化学位移值在 $(5.20 \sim 4.70) \times 10^{-6}$ 范围内，可能是官能团 $=\text{CH}$ 中的 H，结合商购 C_8^- 、 C_{12}^- 等标准样品，进一步确定谱图中这些特征 H 的归属。10 min 时的 ^1H NMR 谱中出现在化学位移值为 4.83×10^{-6} ，归属为 C_8^- 产品中的 $=\text{CH}$ ；50 min 时出现在 4.79×10^{-6} 左右的归属为 C_{12}^- 中的 $=\text{CH}$ ；90 min 时出现在 5.15×10^{-6} 左右归属为 C_{16}^- 中的 $=\text{CH}$ 。由此可见， C_8^- 、 C_{12}^- 和 C_{16}^- 3 种异丁烯齐聚产物是随着反应时间的延长逐渐生成的，缩短反应时间，提高催化活性，有利于获得高选择性的异丁烯二聚产物 C_8^- ，反应时间越长，越有益于生成异丁烯三聚或四聚烯

烃产物。

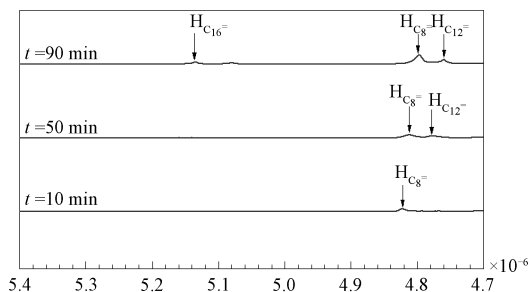


图 6 不同时间产物的 ^1H NMR 谱图对比

Fig. 6 Variation of ^1H NMR spectra of products with reaction time

3 结论

本文创新性地利用两种质子酸性咪唑基离子液体 $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 协同催化异丁烯齐聚反应，确定适宜的反应条件如下：催化剂用量为 5 mmol、反应温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 3 h、 $[\text{NNS}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{NNS}][\text{HSO}_4]$ 的复配摩尔比 1 : 1 时，异丁烯的转化率最高达 84%， C_8^- 选择性为 77%；改进的搅拌方式能够明显提高催化剂的循环稳定性，活性可稳定循环至少 6 次，异丁烯转化率保持 70% 以上，相应的 C_8^- 选择性能达 90% 以上；NMR 监测反应进程，延长反应时间有益于获得三、四聚烯烃产物 C_{12}^- 和 C_{16}^- ，缩短反应时间利于获得高选择性的二聚产物 C_8^- 产品。该实验研究将为低碳烯烃高选择性获得二聚烯烃产品新催化体系的建立提供数据支持。

参考文献

- [1] Chauvin Y, Olivier H, Wyrvalski C N, et al. Oligomerization of n-butenes catalyzed by nickel complexes dissolved in organochloroaluminate ionic liquids[J]. Journal of Catalysis, 1997, 165(2): 275-278.
- [2] Qian E W, Yamada S, Lee J, et al. Synthesis of polysulfides using diisobutylene, sulfur, and hydrogen sulfide over solid base catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 253(1): 15-27.
- [3] 张昕, 王建伟, 钟进. 丁烯齐聚反应催化剂及其工艺的研究进展[J]. 石油化工, 2004, 33(3): 270-276.
- [4] 徐伟池, 倪术荣, 刘明东. 烯烃催化叠合生产合成油技术进展[J]. 化工中间体, 2014(9): 24-27.
- [5] Marchionna M, Girolamo M D, Patrini R. Light olefins dimerization to high quality gasoline components [J]. Catalysis Today, 2001, 65(2): 397-403.
- [6] 周晓龙, 谢宇, 陈微微, 等. 异丁烯二聚制备高品质航空汽油调和组分[J]. 天然气化工·C1化学与化工, 2016, 41

- (3): 43-47.
- [7] 钱伯章, 朱建芳. MTBE 的使用现状和趋势[J]. 天然气与石油, 2008, 26(1): 50-54.
- [8] Coetzee J H, Mashapa T N, Prinsloo N M, et al. An improved solid phosphoric acid catalyst for alkene oligomerization in a Fischer-Tropsch refinery [J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 308: 204-209.
- [9] Chiche B, Sauvage E, Renzo F D, et al. Butene oligomerization over mesoporous MTS-type aluminosilicates [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998, 134(1): 145-157.
- [10] Tzompantzi F, Herrera M V, González J R, et al. Improved selectivity to C₈-olefins for isobutene oligomerization on NiO-W₂O₃/Al₂O₃ catalysts [J]. Chemical Engineering Communication, 2009, 196: 1198-1205.
- [11] Chen C S H, Bridger R F. Shape-Selective oligomerization of alkenes to near-linear hydrocarbons by zeolite catalysis[J]. Journal of Catalysis, 1996, 161(2): 687-693.
- [12] Bjørgen M, Lillerud K P, Olsbye U, et al. 1-butene oligomerization in brønsted acidic zeolites: mechanistic insights from low-temperature in situ FTIR spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(23): 7862-7870.
- [13] Yoon J W, Lee J S, Jhung S H, et al. Oligomerization of isobutene over aluminum chloride-loaded USY zeolite catalysts [J]. Journal of Porous Materials, 2009, 16(6): 631-634.
- [14] 张宏宇. 分子筛催化法合成二聚异丁烯的研究[J]. 云南化工, 2006, 33(4): 26-29.
- [15] 段红玲, 刘雪暖, 王坊宏. 以丝光沸石为载体的异丁烯齐聚反应催化剂的研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2007, 31(2): 121-125.
- [16] 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.
- [17] Alcantara R, Alcantara E, Canoira L, et al. Trimerization of isobutene over Amberlyst-15 catalyst [J]. Reactive & Functional Polymers, 2000, 45(1): 19-27.
- [18] Girolamo M D, Marchionna M. Acidic and basic ion exchange resins for industrial applications [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 177(1): 33-40.
- [19] 段红玲, 刘雪暖, 罗祥生. 异丁烯齐聚催化剂硫酸铁-硫酸镍的性能评价[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2009, 30(4): 317-320.
- [20] 周玉强. 多种固体超强酸催化剂上的异丁烯齐聚反应[D]. 辽宁大连: 大连理工大学, 2012.
- [21] 姚亚平, 袁梅清, 徐菁, 等. 混合丁烯催化齐聚及齐聚产物利用技术开发[J]. 石油化工动态, 2000, 8(4): 52-55.
- [22] 温陵生, 刘亚娟, 张武阳, 等. 固体磷酸催化剂的活性相[J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(3): 428-430.
- [23] 温陵生, 张强, 徐征, 等. 烯烃齐聚固体磷酸催化剂[J]. 石油化工, 1994, 23(4): 225-229.
- [24] Liu Y, Cheng W G, Zhang Y Q, et al. Controllable preparation of phosphonium-based polymeric ionic liquids as highly selective nanocatalysts for the chemical conversion of CO₂ with epoxides [J]. Green Chemistry, 2017, 19(9): 2184-2193.
- [25] 张锁江, 徐春明, 吕兴梅, 等. 离子液体与绿色化学[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 1-5.
- [26] 张延强. 咪唑、季磷类离子液体的合成及应用研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2008.
- [27] 李姗, 李增喜, 朱敏莉, 等. 玉米秸秆在两种咪唑类离子液体中的溶解与再生[J]. 中国科学院研究生院学报, 2013, 30(2): 194-199.
- [28] Yang S Q, Liu Z C, Meng X H, et al. Oligomerization of isobutene catalyzed by iron(III) chloride ionic liquids [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(1): 70-73.
- [29] 田凡. 合成聚 α -烯烃离子液体催化剂的研究[J]. 应用化工, 2012, 413(3): 483-487.
- [30] 杨淑清, 刘植昌, 徐春明. 添加剂对氯铝酸离子液体催化异丁烯齐聚反应的影响[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(1): 30-36.
- [31] 杨淑清, 刘植昌, 孟祥海, 等. 离子液体催化异丁烯齐聚反应的研究[J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(1): 39-42.
- [32] Fehér C, Kriván E, Hancsók J, et al. Oligomerisation of isobutene with silica supported ionic liquid catalysts [J]. Green Chemistry, 2012, 14(2): 403-409.