

La/H β -Al₂O₃ 复合材料改善轻汽油醚化活性

颜曦明^{*1}, 王宝宇², 柯明³, 张海燕¹, 石海信¹

(1. 钦州学院 石油与化工学院, 广西高校北部湾石油天然气资源有效利用重点实验室, 钦州 535011;

2. 钦州学院 海洋学院, 钦州 535011; 3. 中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 采用 La³⁺ 交换法制备 La/H β -Al₂O₃ 复合材料, 用于改善轻汽油的低温醚化活性。借助 XRD、XRF、BET、FTIR、NH₃-TPD、PyIR、FETEM-EDX 等分析手段对复合材料的理化性能进行表征, 其中 XRD、XRF、BET 和 FTIR 的表征结果显示, 少量 La³⁺ 的引入对复合材料的晶相结构和骨架结构无明显破坏作用, 而适度的 La³⁺ 交换反而具有扩孔效果; NH₃-TPD 和 PyIR 的分析结果表明, 经 La³⁺ 交换后复合材料的酸量和酸强度有所减弱, 但引入的 La³⁺ 可以形成新的 Brønsted 酸中心, 使中强酸比例和 Brønsted 酸中心数目得到提高; FETEM-EDX 分析结果证实钪物种主要存在于复合材料中的 H β 分子筛上。对该复合材料的低温醚化活性评价结果显示, La³⁺ 交换法可以改善复合催化剂的轻汽油醚化活性, 催化剂 0.1La/H β -Al₂O₃ 表现出最佳活性, 产物甲基叔戊基醚收率最高可达 58.13%。对该催化剂进行 300 h 寿命考察, 证实其具有较好稳定性及可再生性。

关键词: 轻汽油; 醚化; La³⁺ 交换; 复合材料; 清洁生产

中图分类号: TE624.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)12-3466-08

La/H β -Al₂O₃ composite materials improve light gasoline etherification activity

YAN Ximing^{*1}, WANG Baoyu², KE Ming³, ZHANG Haiyan¹, SHI Haixin¹

(1. Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Beibu Gulf oil and Natural Gas Resource Effective Utilization, College of Chemistry and Chemical Engineering, Qinzhou University, Qinzhou 535011, China;

2. Ocean College, Qinzhou University, Qinzhou 535011, China;

3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The La/H β -Al₂O₃ composite materials were prepared by method of lanthanum ion-exchange and used to improve the low-temperature etherification activity of light gasoline. The physical chemical properties of composite materials were characterized by a series of analytical methods, such as XRD, XRF, BET, FTIR, NH₃-TPD, PyIR and FETEM-EDX. The results of XRD, XRF, BET and FTIR show that introduction of a small amount of lanthanum ions has no obvious effect on the crystalline phase and skeleton structure of the composite materials, on the contrary, moderate lanthanum ion exchange has the effect of pore-enlarging. The analysis results of NH₃-TPD and PyIR show that acid content and acid strength of the composite materials have been weakened, but the introduction of lanthanum ions can form a new Brønsted acid site, which increases the ratio of medium strong acid and the amount of Brønsted acid sites. The results of FETEM-EDX analysis confirm that the lanthanum species are mainly present in the H β molecular sieve of composite materials. The evaluation results of etherification activity of this composite material show that the method of lanthanum ion-exchange can improve the light gasoline etherification activity of composite catalyst, in which the sample 0.1La/H β -Al₂O₃ shows the best activity, and the yield of methyl tertiary amyl ether is up to 58.13%. The 300 h life test results show that it has good stability and reproducibility.

Keywords: light gasoline; etherification; lanthanum ion-exchange; composite materials; cleaner production

收稿日期: 2017-11-30; 录用日期: 2018-02-07; 网络出版时间: 2018-03-20 08:31

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180316.005>

基金项目: 广西自然科学基金(2017GXNSFBA198145); 广西高校北部湾石油天然气资源有效利用重点实验室开放课题基金(2017KLOG04); 钦州学院引进人才科研启动基金(2017KYQD231)

通讯作者: 颜曦明, 博士, 讲师, 研究方向为石油与天然气催化转化 E-mail: yanximing@qzhu.edu.cn

引用格式: 颜曦明, 王宝宇, 柯明, 等. La/H β -Al₂O₃ 复合材料改善轻汽油醚化活性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(12): 3466-3473.

YAN X M, WANG B Y, KE M, et al. La/H β -Al₂O₃ composite materials improve light gasoline etherification activity[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(12): 3466-3473 (in Chinese).

出于环保压力, 人们对车用汽油质量提出了更高要求, 其中一个比较重要的指标就是烯烃含量。汽油中烯烃是辛烷值的主要贡献者, 但是烯烃的化学性质比较活泼, 轻质烯烃易造成光化学污染等环境问题, 而重烯烃易在汽车发动机进气系统中形成沉积物, 影响发动机的正常工作^[1-3], 因此, 在车用汽油标准 GB 17930—2016^[4] 中对烯烃含量提出了更严苛的限制, 北京地区近期实行的“京六”标准中将烯烃含量控制在不大于 15 vol%。众所周知, 汽油中的烯烃主要来自催化裂化(FCC)汽油, 这对于以 FCC 汽油为基础调和油的炼化企业来说, 无疑是一场严峻的挑战。

催化裂化轻汽油醚化技术(LNE)不仅可以较大幅度的减少烯烃含量, 还可将低成本的甲醇转变成高附加值汽油产物^[5], 对燃料清洁生产具有重要意义。分子筛类醚化催化剂可以克服工业大孔磺酸型阳离子交换树脂热稳定性差、酸中心易流失、失活不易再生的缺点, 受到广大学者的青睐^[6-7]。单纯分子筛成型后往往存在机械强度较差的缺点, 而将其与适量粘结剂、助挤剂、胶溶剂进行机械混合成型后, 可有效提高催化剂的机械强度和稳定性, 使其更适于实际生产的需要。稀土金属有着多方面的催化和助催化能力^[8-9], 特别是在提高催化剂机械强度、改善催化活性和热稳定性等方面已有诸多文献报道^[10-15]。Zhao 等^[16] 采用多种稀土金属对 H β 分子筛进行离子交换, 用于催化异丁烯与甘油的醚化反应, 结果显示经稀土金属钕离子交换后的催化活性最佳。杨伯伦等^[17] 分别用微波加热法和常规加热法制备 La/ β 催化剂, 用于异丁烯水合醚化复合反应, 其中微波加热法效果相对更好, 随着 La 负载量的增加, 催化剂活性呈上升趋势。樊合利等^[18] 分别采用离子交换法和浸渍法将稀土元素引入到 H β 分子筛中, 用于乙醇和叔丁醇合成乙基叔丁基醚的反应, 结果显示离子交换法的效果优于浸渍法。而将稀土离子交换法用于改善复合材料轻汽油醚化活性方面的研究鲜有报道。本文制备了 H β -Al₂O₃ 复合材料, 选择 La³⁺ 交换法对复合材料进行改性, 系统考察 La³⁺ 的引入对复合材料理化性能及低温醚化活性的影响情况。

1 实验部分

1.1 实验试剂及原材料

H β 分子筛(硅铝摩尔比 40), 天津南化催化剂

有限公司生产; 拟薄水铝石(工业级), 山东铝业集团鲁中实业贸易公司生产; 田菁粉(工业级), 中石化石油化工科学研究所提供; 硝酸镧(La(NO₃)₃, 分析纯), 天津市光复精细化工研究所生产; 异戊烯(工业级), 浙江宁波金海德旗化工有限公司生产; 无水甲醇、浓硝酸、正己烷、正己烯(分析纯), 北京益利精细化学品有限公司生产。

反应原料为模拟真实 FCC 轻汽油组成, 由正己烷、正己烯和异戊烯按质量比 5 : 3 : 2 配置而成。

1.2 催化剂制备

首先根据文献[5]方法制备基底复合材料 H β -Al₂O₃, 然后分别用摩尔浓度为 0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L 和 0.4 mol/L 的 La(NO₃)₃ 溶液对其进行 La³⁺ 交换处理, 样品于 80℃ 恒温水浴中搅拌 8 h 后抽滤, 用大量去离子水充分洗涤滤饼至滤液呈中性, 然后将滤饼在 110℃ 烘箱中干燥 10 h, 550℃ 马弗炉中焙烧 4 h, 冷却后分别得到样品 0.05 La/H β -Al₂O₃、0.1 La/H β -Al₂O₃、0.2 La/H β -Al₂O₃ 和 0.4 La/H β -Al₂O₃。

1.3 催化剂表征

XRD: X 射线衍射仪为 Bruker D8 Advance 型, 德国生产。Cu K α 辐射($\lambda=0.154056$ nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, Ni 滤波片, 扫描半径为 185 mm, 扫描范围为 5°~90°, 扫描速率为 4°/min, 最小步长为 0.002°。

XRF: 利用荷兰产的 Axiosm AX 型 X 射线荧光光谱仪对改性前后样品表面元素的含量变化情况进行测定。

BET: ASAP2400 型氮自动吸附仪由 Micromeritics 公司生产。可测量比表面大于 0.0001 m²/g、孔径在 0.35~500 nm 范围内的孔结构, 用 BET 法计算样品的比表面积, t-plot 法计算外表面积和微孔体积, BJH 法计算孔容和孔径分布。

FTIR: 傅里叶变换红外光谱仪为 MAGNA-IR560, 美国生产。将样品粉末与 KBr 按 1 : 100 的比例混合均匀制成薄片, 扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率为 0.35 cm⁻¹。

NH₃-TPD: 全自动化学吸附分析仪为 Autotisorb-1C-TCD-MS 型, 美国生产。NH₃ 为吸附介质, 载气为 He。在 He 氛围下, 程序升温至 550℃ 预处理 30 min, 再降至 100℃ 吸附 NH₃ 约 30 min, 待吸附饱和后, 用 He 扫除去多余的 NH₃, 最后在

100 ~ 600℃ 下程序升温脱附, 升温速率为 10℃/min。

PyIR: 红外光谱仪为 MAGNAIR-IR560 型, 美国生产。将样品研磨至 74~165 μm, 在真空下用 450℃活化 30 min, 待石英吸收池温度降到室温后, 催化剂在静态下吸附吡啶 30 min, 再在 400℃真空下保持 30 min, 降至室温, 摄谱温度分别为 200℃和 350℃。

FETEM-EDX: Tecnai G² F20 场发射高分辨透射电子显微镜由美国 FEI 公司生产。最高加速电压为 200 kV, 可放大倍数为 25~1 030 K, 最大倾角为±40°, 点分辨率为 0.24 nm, 信息分辨率为 0.14 nm, 并借助 X 射线能谱仪对样品的局部元素组成进行面扫分析。

1.4 催化剂评价

在实验室自组装的微型固定床反应器上进行催化剂醚化活性评价, 反应管内径长 10 mm, 长为 550 mm, 采用一段控温方式对反应器进行加热, 在反应管中部恒温段装填 5 mL 催化剂, 上下两端填充惰性小瓷球固定。目的产物甲基叔戊基醚 (TAME) 采用 SP-3420A 型气相色谱仪进行定量分析。

醚化反应活性评价计算公式如下:

$$C = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2} \right) \times 100\%;$$

$$S = \left[\frac{m_1 \times M_2}{(m_2 - m_3) \times M_1} \right] \times 100\%;$$

$$Y = C \times S;$$

其中: C 代表异戊烯转化率; S 代表异戊烯对目的产物 TAME 的选择性; Y 代表目的产物 TAME 的收率; m₁、m₂ 和 m₃ 分别为产物中 TAME 的质量、原料中异戊烯的质量和产物中异戊烯的质量; M₁ 和 M₂ 分别为 TAME 和异戊烯的摩尔质量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 La/Hβ-Al₂O₃ 理化性能表征

2.1.1 镧离子交换法对晶相结构的影响

镧离子交换前后各样品的 XRD 图谱如图 1 所示。可以看出, 经稀土镧改性后样品的衍射峰与空白样 Hβ-Al₂O₃ 基本一致, 说明稀土镧离子交换对催化剂晶相结构无明显破坏作用。且未发现 La₂O₃ 晶体的特征峰存在^[19], 这说明离子交换上去的镧物种在催化剂表面呈高度分散状态, 含量尚未超过单层分散阈值; γ-Al₂O₃ 的特征峰强度基本不变,

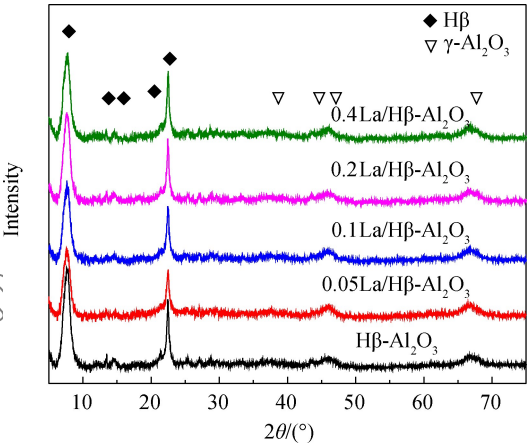


图 1 样品 La/Hβ-Al₂O₃ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of catalysts La/Hβ-Al₂O₃

Hβ 分子筛的特征峰降低, 说明镧离子交换主要作用于 Hβ 分子筛上。

将空白样 Hβ-Al₂O₃ 的结晶度设为 100%, 通过计算得出其他样品的相对结晶度及样品 XRF 表征中镧物种的质量分数见表 1。可以看出, 即使是低浓度 La(NO₃)₃ 溶液处理也使样品的结晶度大幅降低, 这可能是由于镧元素对 X 射线具有较高的吸收系数, 且 La³⁺ 经离子交换被引入分子筛中原有的 Na⁺ 位或 Al³⁺ 位使骨架扭曲变形。最终造成催化剂结晶度下降^[20]。继续增大处理浓度, 结晶度反而得到部分恢复, 但随后结晶度又有所降低。这可能是由于有部分非骨架铝和无定型物质在 La³⁺ 交换的环境中被洗脱, 使结晶度得到小幅提高^[21], 而继续增大处理液浓度导致脱铝作用加强, 结晶度进一步下降。此外, 从表 1 发现, La₂O₃ 的质量分数随着处理液浓度的增大而增大, 处理液浓度大于 0.1 mol/L 后 La₂O₃ 含量增幅明显, 但继续提高处理浓度后 La₂O₃ 含量的增幅又变缓。

表 1 样品 La/Hβ-Al₂O₃ 的相对结晶度及 La₂O₃ 含量
Table 1 Relative crystallinity and La₂O₃ content of catalysts La/Hβ-Al₂O₃

Catalyst	Relative crystallinity/%	La ₂ O ₃ /wt%
Hβ-Al ₂ O ₃	100.00	—
0.05La/Hβ-Al ₂ O ₃	87.12	0.416
0.1La/Hβ-Al ₂ O ₃	92.89	0.426
0.2La/Hβ-Al ₂ O ₃	95.14	0.580
0.4La/Hβ-Al ₂ O ₃	92.97	0.653

2.1.2 镧离子交换法对孔结构的影响

图 2 是镧离子交换前后各样品的 N₂ 吸附-脱附

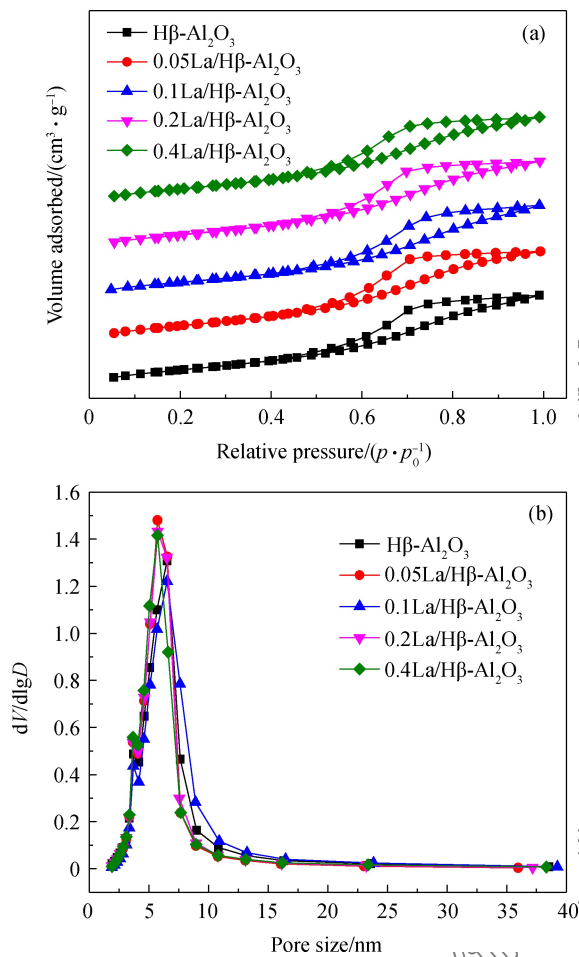


图2 样品 La/H β -Al₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布(b)
Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of catalysts La/H β -Al₂O₃

等温线和孔径分布图,具体数据可见表2。BET结果显示,当La(NO₃)₃处理浓度较低时对复合材料H β -Al₂O₃的介孔影响很小,但使微孔表面积和微孔孔容下降;当处理浓度达到0.1 mol/L时,催化剂孔容变化不大,外表面积显著下降,孔径陡增;继续增大处理浓度,催化剂孔容和孔径逐渐减小,说明在低浓度时La³⁺交换主要改变分子筛微孔,

离子半径较小的La³⁺被引入分子筛的Na⁺位或Al³⁺位,引起分子筛微孔表面积和孔容的减小,但适度的La³⁺交换具有脱铝效果,可使少部分微孔相连形成较大的“二次孔”,起到扩孔作用,但处理浓度较高时脱铝作用加强使部分介孔孔壁坍塌。

2.1.3 La³⁺交换法对骨架结构的影响

图3是La³⁺交换前后各样品的FTIR图谱。可以看出,波数位于620~425 cm⁻¹间的H β 分子筛骨架特征振动峰的峰强度变化不大,可以证实La³⁺交换对分子筛骨架结构无破坏。而样品0.1 La/H β -Al₂O₃和0.2 La/H β -Al₂O₃上位于796 cm⁻¹和1 099 cm⁻¹处四面体内部对称和反对称伸缩振动谱带强度反而有所提高,这说明稀土La³⁺交换加强了分子筛上T—O—T伸缩振动峰,提高H β 分子筛骨架稳定性^[22],验证了XRD表征结晶度的结果。由于La³⁺的引入使平衡骨架电荷的金属阳离子改变,导致波数位于1 230 cm⁻¹处四面体外部连接反对称伸缩振动谱带向高波数方向偏移。

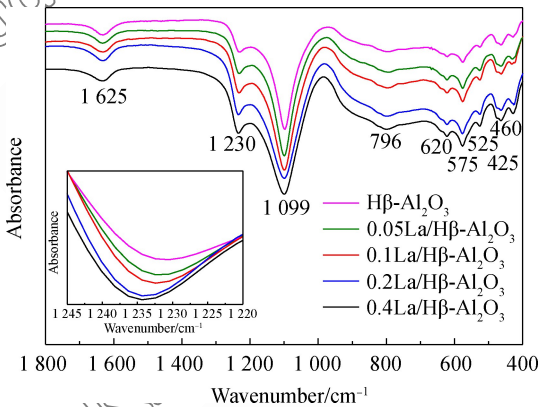


图3 样品 La/H β -Al₂O₃ 的 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR spectra of catalysts La/H β -Al₂O₃

2.1.4 La³⁺交换法对酸性的影响

图4是各样品的NH₃-TPD曲线。可以看出,La³⁺交换浓度较低时,强、弱酸峰位置明显向低温

表2 样品 La/H β -Al₂O₃ 的 BET 结果
Table 2 BET results of catalysts La/H β -Al₂O₃

Catalysts	Specific area/(m ² ·g ⁻¹)			Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)			Pore diameter/nm	
	S _{BET}	S _{micro}	S _{exter}	V _{Total}	V _{micro}	V _{BJH}	D _{average}	D _{BJH}
H β -Al ₂ O ₃	381.5	155.6	225.9	0.427	0.074	0.343	4.47	6.13
0.05La/H β -Al ₂ O ₃	372.8	142.7	230.1	0.421	0.068	0.345	4.51	5.94
0.1La/H β -Al ₂ O ₃	355.5	146.8	208.7	0.422	0.070	0.346	4.75	6.54
0.2La/H β -Al ₂ O ₃	370.8	143.5	227.3	0.417	0.069	0.341	4.50	5.94
0.4La/H β -Al ₂ O ₃	371.3	145.2	226.2	0.413	0.070	0.335	4.44	5.87

Notes: S_{BET}—BET specific area; S_{micro}—Microporous specific area; S_{exter}—External specific area; V_{Total}—Total pore volume; V_{micro}—Micro-pour pore volume; V_{BJH}—BJH pore volume; D_{average}—Average pore diameter; D_{BJH}—BJH pore diameter.

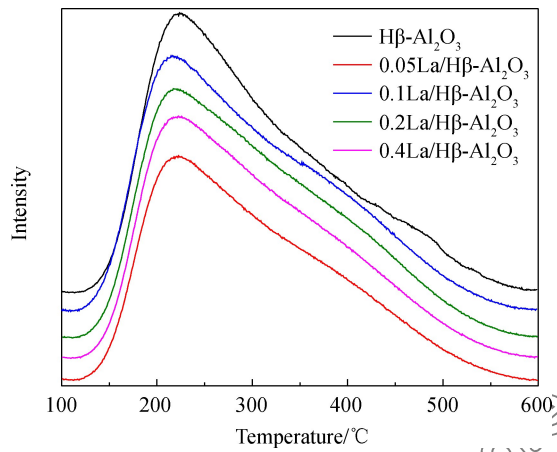


图 4 样品 La/Hβ-Al₂O₃ 的 NH₃-TPD 曲线
Fig. 4 NH₃-TPD profiles of catalysts La/Hβ-Al₂O₃

方向移动，而浓度较高时，强、弱酸峰位置开始缓慢向高温方向移动，说明引入少量 La³⁺ 对催化剂酸量影响较小，但会使酸强度明显减弱，加大处理浓度虽然使酸量持续下降，但酸强度逐渐提高。这可能是由于 La³⁺ 进入分子筛骨架，使原有桥羟基位上的 Al³⁺ 被取代，破坏了分子筛上的原始酸位，造成酸量和酸强度减弱，但与此同时引入的 La³⁺ 又会形成新的中强酸位，酸强度得以部分恢复；从强、弱酸脱附峰的峰高可以看出，样品 0.1 La/Hβ-Al₂O₃ 上弱酸峰的降低幅度明显大于强酸峰，说明该催化剂表面强酸比例得到提高。

图 5 是 La³⁺ 交换 Hβ-Al₂O₃ 样品的 PyIR 图谱。可以进一步区分催化剂上的 B 酸量和 L 酸量。当 La(NO₃)₃ 处理浓度增至 0.1 mol/L 时，强酸位的 B 酸量增高，这可能源于 La³⁺ 的强静电势使阳离子结晶水电离产生新的 B 酸位^[22]，而脱铝作用引起弱酸位的 L 酸量出现降低。继续增大处理浓度导致强、弱酸位的 L 酸量逐渐下降，弱 B 酸量逐

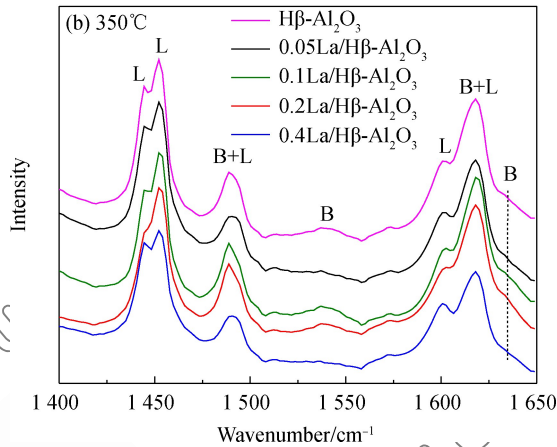
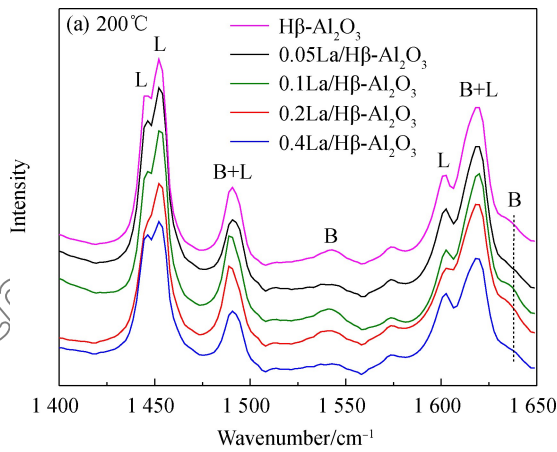


图 5 样品 La/Hβ-Al₂O₃ 的 PyIR 图谱
Fig. 5 PyIR spectra of catalysts La/Hβ-Al₂O₃

渐增大而强 B 酸量降低，这可能是由于处理浓度的增大，分子筛脱铝效应逐渐增强，新生成的强 B 酸位可能在脱铝过程中不稳定，逐渐向结构更稳定的弱 B 酸位转变。

2.1.5 La³⁺ 交换法对 Hβ-Al₂O₃ 样品微观形貌的影响

图 6 分别是 Hβ-Al₂O₃ 和 0.1 La/Hβ-Al₂O₃ 的

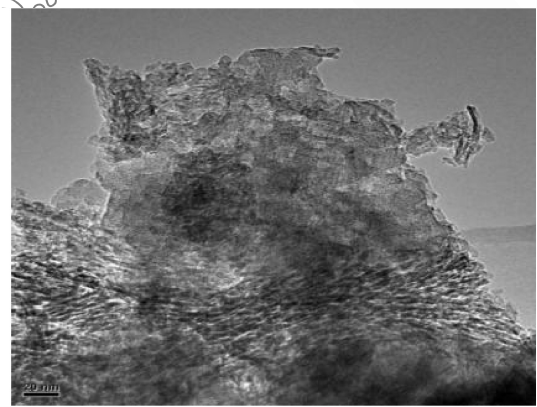
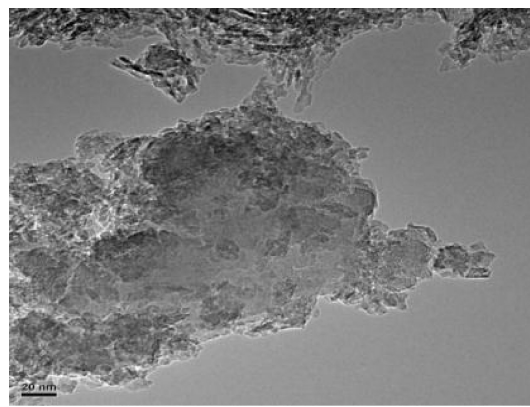


图 6 样品 Hβ-Al₂O₃ (左) 与样品 0.1La/Hβ-Al₂O₃ (右) 的 FETEM 图像
Fig. 6 FETEM images of sample Hβ-Al₂O₃ (left) and 0.1La/Hβ-Al₂O₃ (right)

FETEM 表征结果。可以看出, 铜改性样品中 H β 的晶格条纹及形成的晶间孔, 说明 La³⁺ 交换处理对分子筛微观形貌无破坏作用。继续对样品进行 EDX 面扫分析(图 7), 发现催化剂表面铜物种只有

一种存在形式(La-L), 再对比各元素分布形貌及密集程度可知, 交换上去的铜物种主要出现在 Si 物种存在区域, 这一结果表明铜物种主要作用于 H β 分子筛上, 也证实了前文 XRD 表征的结论。

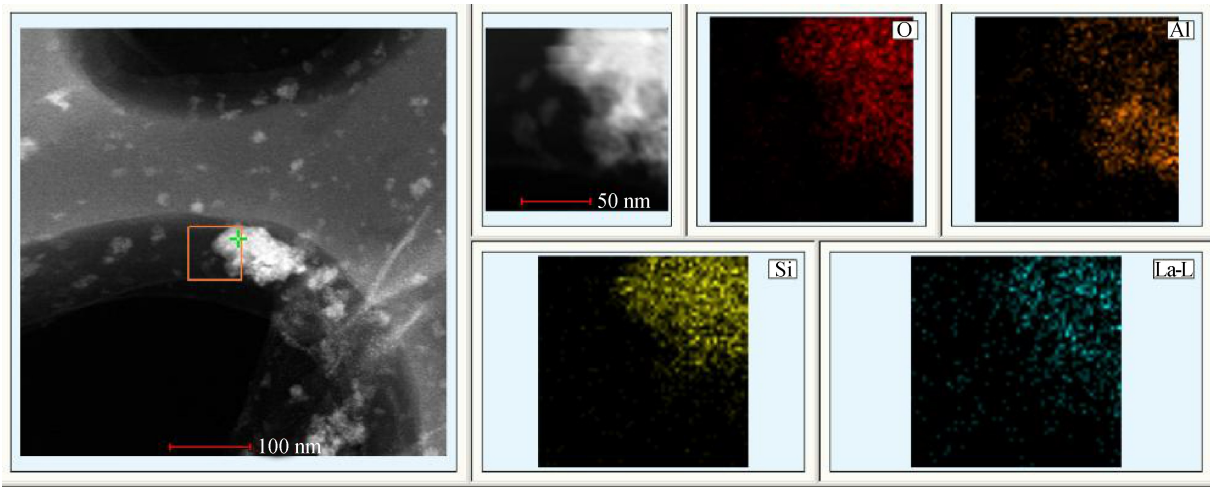


图 7 样品 0.1La/H β -Al₂O₃ 的 EDX 面扫结果
Fig. 7 EDX mapping scanning images of sample 0.1La/H β -Al₂O₃

2.2 La/H β -Al₂O₃ 醚化活性及稳定性

在醇烯摩尔比为 0.8、温度为 80℃、压力为 1 MPa、空速为 1.0 h⁻¹ 的相同评价条件下对 α -La/H β -Al₂O₃ 复合材料的醚化活性进行考察, 结果如图 8 所示。可以看出, 经稀土 La³⁺ 交换后催化剂的醚化活性均显著高于基底 H β -Al₂O₃, 证实 La³⁺ 交换可以提高催化剂醚化活性。当 La³⁺ 交换液浓度为 0.1 mol/L 时, TAME 收率最高, 可达到 58.13%, 比基底 H β -Al₂O₃ 活性高 20.7%, 但继续增大交换液浓度后醚化活性逐渐降低, 当浓度大于

0.4 mol/L 后产物收率趋于稳定。因此, 认为最适宜的 La(NO₃)₃ 交换液浓度为 0.1 mol/L。

在温度为 80℃、压力为 1 MPa、空速为 1.0 h⁻¹、醇烯比为 0.8 反应条件下, 对催化剂 0.1 La/H β -Al₂O₃ 进行 300 h 长周期实验, 考察催化剂稳定性及可再生性, 结果如图 9 所示。结果显示, 催化剂经 300 h 连续运行后, TAME 收率从 58.48% 降至 46.09%。将长周期运行后的催化剂在 550℃ 下焙烧 4 h 进行再生, 对再生催化剂的醚化活性评价结果显示, 高温焙烧可使醚化活性得到基本恢复, TAME 收率恢复至 57.73%。由此证明该催化剂

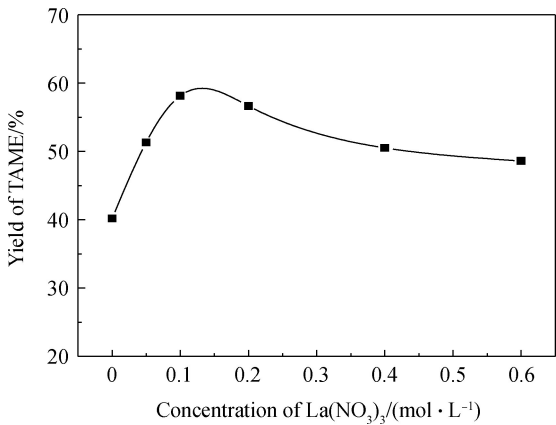


图 8 La(NO₃)₃ 交换液浓度对 α -La/H β -Al₂O₃ 醚化活性的影响

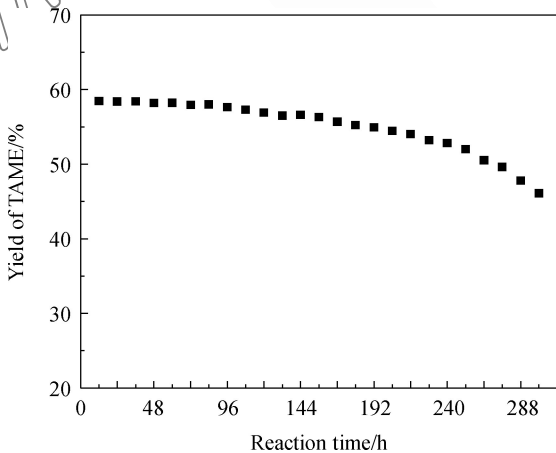


图 9 催化剂 0.1La/H β -Al₂O₃ 寿命

Fig. 9 Life test results of catalyst 0.1La/H β -Al₂O₃

Fig. 8 Influence of lanthanum nitrate exchange liquid concentration on etherification activity of α -La/H β -Al₂O₃

具有较好的稳定性和可再生性。

3 结 论

(1) 稀土 La^{3+} 交换对 $\text{H}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料晶相结构和骨架结构无明显破坏作用, 适度的 La^{3+} 交换具有一定扩孔效果。

(2) 经 La^{3+} 交换后 $\text{La}/\text{H}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的酸量和酸强度有所减弱, 而引入适量 La^{3+} 会形成新的 B 酸中心, 使中强酸比例和 B 酸中心数目得到提高。

(3) FETEM-EDX 分析结果发现铜物种只有一种存在形式 (La-L), 且主要出现在 Si 物种存在区域。

(4) 醚化反应评价结果表明, La^{3+} 交换法可以提高催化剂的轻汽油醚化活性, 其中经 0.1 mol/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 处理后的样品醚化活性最佳, 产物甲基叔戊基醚 (TAME) 收率最高可达 58.13%。对催化剂 $0.1 \text{ La}/\text{H}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行 300 h 长周期稳定性考察, 证实该催化剂具有良好的稳定性和可再生性。

参考文献:

- [1] HAJBABAIE M, KARAVALAKIS G, MILLER J W, et al. Impact of olefin content on criteria and toxic emissions from modern gasoline vehicles[J]. *Fuel*, 2013, 107: 671-679.
- [2] WANG Yinhui, ZHENG Rong, QIN Yanhong, et al. The impact of fuel compositions on the particulate emissions of direct injection gasoline engine[J]. *Fuel*, 2016, 166: 543-552.
- [3] NICHOLAS C P, LAIPERT L, PRABHAKAR S. Oligomerization of light olefins to gasoline: An advanced NMR characterization of liquid products[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(34): 9140-9146.
- [4] 北京市质量技术监督局. 车用汽油: DB 11/238—2016[S]. 北京: 北京市地方标准局, 2016.
Beijing Quality and Technical Supervision Bureau. Gasoline for motor vehicles: DB11/238—2016[S]. Beijing: Beijing Municipal Bureau of Local Standards, 2016 (in Chinese).
- [5] 颜曦明, 柯明, 宋昭峥, 等. 柠檬酸改善 $\text{H}\beta$ 沸石低温醚化活性研究[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2016, 40(4): 154-160.
YAN Ximing, KE Ming, SONG Zhaozheng, et al. Improvement of the low-temperature etherification activity of zeolite by citric acid treatment[J]. *Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science)*, 2016, 40(4): 154-160 (in Chinese).
- [6] KIATKITTIPONG W, YOOTHONGKHAM K, CHAISUK C, et al. Self-etherification process for cleaner fuel production[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 128(1-2): 154-163.
- [7] GONZÁLEZ M D, CESTEROS Y, SALAGRE P. Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with tert-butanol by modifying zeolites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 450(450): 178-188.
- [8] 谢英娜, 安胜利, 袁春华. La^{3+} - Pr^{3+} 共掺杂纳米 TiO_2 粉体的光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(6): 97-101.
XIE Yingna, AN Shengli, YUAN Chunhua. Influence of La^{3+} and Pr^{3+} co-doped on photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(6): 97-101 (in Chinese).
- [9] ZHAN Wangcheng, GUO Yun, GONG Xueqing, et al. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(8): 1238-1250.
- [10] 何文, 张旭东, 许静, 等. $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 复合体系的有序介孔结构表征[J]. *复合材料学报*, 2005, 22(3): 75-79.
HE Wen, ZHANG Xudong, XU Jing, et al. Characterization of the ordered mesoporous structure of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(3): 75-79 (in Chinese).
- [11] 李斌, 李士杰, 李能, 等. FCC 催化剂中 REHY 分子筛的结构与酸性[J]. *催化学报*, 2005, 26(4): 301-306.
LI Bin, LI Shijie, LI Neng, et al. Structure and acidity of REHY zeolites in FCC catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26(4): 301-306 (in Chinese).
- [12] 张丹华, 王璐, 郭洪波, 等. 多元稀土氧化物掺杂二氧化锆基陶瓷材料的热物理性能[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(2): 179-184.
ZHANG Danhua, WANG Lu, GUO Hongbo, et al. Thermophysical properties of multiple rare earth oxide co-doped zirconia-based ceramic materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(2): 179-184 (in Chinese).
- [13] 于善青, 田辉平, 朱玉霞, 等. 稀土离子调变 Y 型分子筛结构稳定性和酸性的机制[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(11): 2528-2534.
YU Shanqing, TIAN Huiping, ZHU Yuxia, et al. Mechanism of rare earth cations on the stability and acidity of Y zeolites[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(11): 2528-2534 (in Chinese).

- [14] THAKUR R, GUPTA R K, BARMAN S. A comparative study of catalytic performance of rare earth metal-modified beta zeolites for synthesis of cymene[J]. Chemical Papers, 2016, 71(1): 137-148.
- [15] 柏世梅, 尧军平, 刘辉, 等. 稀土 Er 和 Ce 复合改性对过共晶 Mg-Si 合金组织与性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(6): 1300-1307.
- BAI Shimei, YAO Junping, LIU Hui, et al. Effect of Er and Ce on modification of primary Mg₂Si phase in hypereutectic Mg-Si alloys[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017, 34(6): 1300-1307 (in Chinese).
- [16] ZHAO Weiqin, YI Chunhai, YANG Bolun, et al. Etherification of glycerol and isobutylene catalyzed over rare earth modified H β -zeolite[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 112(112): 70-75.
- [17] 杨伯伦, 路士庆, 吴江, 等. 镧改性 β 分子筛上的异丁烯水合醚化复合反应[J]. 催化学报, 2007, 28(1): 73-79.
- YANG Bolun, LU Shiqing, WU Jiang, et al. Complex reactions of hydration and etherification of isobutene over La-modified β molecular sieve[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(1): 73-79 (in Chinese).
- [18] 樊合利, 赵欣, 王丹红, 等. 镧改性 β 分子筛的制备及催化合成 ETBE 的活性研究[J]. 分子催化, 2010, 24(5): 428-434.
- FAN Heli, ZHAO Xin, WANG Danhong, et al. Preparation of La/ β and the activity in synthesis of ETBE[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2010, 24(5): 428-434 (in Chinese).
- [19] GAO Jing, HOU Zhaoyin, GUO Jianzhong, et al. Catalytic conversion of methane and CO₂ to synthesis gas over a La₂O₃-modified SiO₂ supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor [J]. Catalysis Today, 2008, 131(1-4): 278-284.
- [20] FEI Jinhua, HOU Zhaoyin, ZHU Bing, et al. Synthesis of dimethyl ether (DME) on modified HY zeolite and modified HY zeolite-supported Cu-Mn-Zn catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 304(1): 49-54.
- [21] OTOMO R, YOKOI T, KONDO J N. Dealuminated Beta zeolite as effective bifunctional catalyst for direct transformation of glucose to 5-hydroxymethylfurfural [J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 470(2): 318-326.
- [22] MAHALAKSHMI M, PRIYA S V, ARABINDOO B, et al. Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO₂ and Hbeta zeolite-supported TiO₂ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 336-343.