

# 长链烷基二甲苯合成研究

闫磊<sup>1,2</sup>, 陈思宇<sup>1,3</sup>, 肖美良子<sup>1,3</sup>, 丁伟<sup>1,3\*</sup>

(1. 东北石油大学化学化工学院, 黑龙江大庆 163318; 2. 北京大学政府管理学院, 北京 100871;

3. 东北石油大学石油与天然气省化工重点实验室, 黑龙江大庆 163318)

**摘要:**采用无水三氯化铝与多卤代烷组成的配合物催化体系,研究了以C<sub>14</sub>、C<sub>16</sub>、C<sub>18</sub>、C<sub>20</sub>~C<sub>24</sub>、C<sub>20</sub>~C<sub>28</sub>直链α-烯烃和混合二甲苯为原料合成系列长链烷基二甲苯的同分异构体或同系物,采用正交试验方法研究各个因素对反应的影响,确定较佳反应条件为:反应温度(滴加烯烃时的体系温度)40℃,反应时间60 min,催化剂用量占体系总质量的1/100,混合二甲苯/烯烃物质的量之比为4.0。在此条件下,利用30 L反应器进行了放大实验,烯烃的转化率达到100%,长链烷基二甲苯的收率达到92.95%~98.71%,长链烷基二甲苯的选择性达99%以上,工业放大生产了15 000余吨产品。

**关键词:**烷基化;长链烷基二甲苯;无水三氯化铝配合物;正交试验;工业放大生产

中图分类号:TE357

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)12-0210-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.044

## Study on synthesis of long chain alkyl xylene

YAN Lei<sup>1,2</sup>, CHEN Si-yu<sup>1,3</sup>, XIAO Mei-liang-zhi<sup>1,3</sup>, DING Wei<sup>1,3\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. School of Government, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Heilongjiang Provincial Key Chemical

Industry Laboratory of Petroleum and Natural Gas, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

**Abstract:** A series of long chain alkyl xylene isomers or homologues are synthesized by reacting mixed xylene with C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, and C<sub>20</sub>-C<sub>28</sub> straight chain α-olefins respectively, and using a complex catalyst system composing of anhydrous aluminum chloride and polyhalogenated alkane. Orthogonal test method is used to study the effect of various factors on the reaction, the better reaction conditions are determined as follows: the reaction temperature is at 40℃ when olefins is adding in, reaction lasts for 60 min, catalyst dosage is 1/100 of total system mass, and the molar ratio of mixed xylene to olefin is 4.0. Under these conditions, the amplification experiment is carried out in a 30-L reactor, in which the conversion rate of olefin reaches 100%, the yield and selectivity of long chain alkyl xylene reaches 92.95%~98.71% and 99% or more, respectively. More than 15 000 tons of products are produced in industrial amplification.

**Key words:** alkylation; long chain alkyl xylene; anhydrous aluminum trichloride complex; orthogonal test; industrial scale-up production

烷基芳基磺酸盐是烷基苯磺酸盐的总称,能够实现大规模工业化生产。重烷基苯磺酸盐是近年来国内主要研究的最具代表性的烷基芳基磺酸盐产品。重烷基苯(HAB)是生产洗涤剂用十二烷基苯的副产物,沸点范围为360~470℃,没有严格的质量控制,成分相对复杂,产量约占洗涤剂烷基苯的10%。重烷基苯中的烷基碳数为13~26,含单烷基苯、二烷基苯、多烷基苯3种组分占重烷基苯70%~80%,此外还含有二苯基烷、多苯基烷及烷基茛满、萘满等多环化合物。重烷基苯磺酸盐是由重烷基苯经切割精制,采用降膜式SO<sub>3</sub>磺化装置磺化、老化水解、中和而得,是油田三次采油中应用最广泛的驱油用表面活性剂,市场应用供不应求。但由于原料来源不稳定,组成不确定,经常性地造成重烷基苯磺酸

盐的组成和驱油性能不够稳定,使其在矿场应用中受到限制。因此,研究制备组成明确、性质稳定、价格适宜、易于工业化生产的烷基芳基化合物及其磺酸盐是迫切和重要的<sup>[1]</sup>。

烷基芳基化合物的主要用途是合成烷基芳基磺酸盐表面活性剂。以烯烃、卤代烃与芳烃化合物为原料,在路易斯酸催化下经Friedel-Crafts烷基化反应制备。烷基芳基化合物的合成研究文献报道很多,大多数都集中在烷基化催化剂的研究上。传统的烷基化生产工艺中一般是使用无水三氯化铝、浓硫酸、氢氟酸等路易斯酸作为催化剂,这些催化工艺存在着污染环境、产品精制困难,特别是催化剂不能回收等问题。以苯与十二烯烃、工业混合重烯烃(C<sub>14</sub>~C<sub>18</sub>)为原料,固载化AlCl<sub>3</sub>为催化剂,合成了

收稿日期:2019-03-05;修回日期:2019-10-07

作者简介:闫磊(1984-),男,博士,讲师,从事油田化学剂合成和应用研究,dqpiyl@126.com;丁伟(1964-),男,教授,博士生导师,主要从事油田化学剂、水溶性聚合物合成和应用方面的研究,通讯联系人,dingwei40@126.com。

十二烷基苯和重烷基苯,实验表明,在该催化剂作用下,烯烃转化率达到100%,单烷基苯的选择性达92%,催化剂寿命长,能够稳定运行1000 h;催化剂的稳定性良好,在反应温度80℃、反应时间3 h、烯烃完全转化的情况下可以重复使用7次;增加反应时间、提高原料苯/烯物质的量之比和反应温度有利于提高催化剂稳定性<sup>[2-5]</sup>。以氯铝酸盐离子液体作为烯烃烷基化催化剂进行了大量研究,齐晶等<sup>[6]</sup>采用无水三氯化铝和短链烷基胺盐酸盐原位法合成了氯铝酸盐离子液体,以此为催化剂,以苯与十六烯为烷基化原料,研究了反应温度、催化剂的酸性、物料配比等因素对反应的影响,探讨了催化剂回收重复利用的可行性及对烯烃转化率、单烷基苯选择性的影响,重点考察了各因素对同分异构体分布的影响。丁伟等<sup>[7]</sup>以苯、甲苯、二甲苯、异丙苯和 $\alpha$ -烯烃( $C_{20}\sim C_{24}$ )为原料,用氯铝酸盐离子液体作催化剂,经Friedel-Crafts烷基化反应,合成了长链烷基苯、长链烷基甲苯、长链烷基二甲苯和长链烷基异丙苯。氯铝酸型离子液体催化烯烃烷基化的实验室工作普遍存在离子液体用量大和副反应多的问题<sup>[8]</sup>,为了使氯铝酸盐离子液体能够工业化应用,研究人员提出采用连续法生产工艺,对装置和工艺流程进行改进<sup>[9]</sup>,彭朴等<sup>[10-11]</sup>提出一种适用于离子液体催化催化的由反应段和沉降段组成的连续式反应器。实际应用表明,按 $n(\text{苯}):n(1\text{-二十二烯}):n(\text{离子液体})=24:1:0.003$ 的比例向反应罐连续泵送原料和催化剂,1 h内取样10次,烯烃转化率均接近100%;在相同条件下,用甲苯代替苯,烯烃转化率也都接近100%。而改用由4个带搅拌反应罐(80℃)和1个沉降罐(120℃)串联而成的4+1式反应器, $n(\text{甲苯}):n(1\text{-二十二烯}):n(\text{离子液体})$ 可降低到6:1:0.003,单烷基物的选择性和烯烃转化率都保持不变,甲苯回收量从73%降至37%,提高了设备利用率,降低了能耗。程杰成等<sup>[12-13]</sup>以无水三氯化铝为主催化剂、多聚磷酸为助催化剂合成了十六烷基甲苯和十六烷基二甲苯,并制备了相应的磺酸盐。无水三氯化铝和络合剂组成的催化体系也可以用于烷基芳基化合物的生产,赵艳丽等<sup>[14]</sup>以焦化柴油为原料代替传统的烷基化原料,采用三氯化铝乙醚配合物催化其与苯烷基化反应合成重烷基苯,研究了苯/烯物质的量之比、反应温度、反应时间及催化剂用量等因素对重烷基苯收率的影响。Hafizi等<sup>[15]</sup>将Preyssler杂多酸负载在 $\text{SiO}_2$ 上,制备出了新型负载型杂多酸催化剂,将其应用于癸烯和苯

的烷基化反应中,采用响应面分析法研究液相组成,结果表明,烯烃的转化率高达100%,直链烷基苯的产率达88%。与传统HF酸或无水 $\text{AlCl}_3$ 催化剂相比,虽然新型杂多酸负载烷基化催化剂环境友好、产物易与催化剂分离、催化剂可再生,但在反应的产物收率、合成工艺技术等方面仍然存在许多困难,限制了这类催化剂的工业应用。在大量实验室探索研究的基础上,本文中采用催化活性更强的无水三氯化铝与多卤代烷组成的配合物催化体系,以 $C_{14}$ 、 $C_{16}$ 、 $C_{18}$ 、 $C_{20}\sim C_{24}$ 、 $C_{20}\sim C_{28}$ 直链 $\alpha$ -烯烃和混合二甲苯为原料,合成了长链烷基二甲苯的同分异构体或同系物,研究了各个因素对反应的影响,并进行了工业放大生产,取得了很好的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 药品及仪器

工业混合二甲苯,锦州石化公司产品; $C_{14}$ 、 $C_{16}$ 、 $C_{18}$ 、 $C_{20}\sim C_{24}$ 、 $C_{20}\sim C_{28}$ 直链 $\alpha$ -烯烃(进口分装,工业品),上海道普化学国际贸易有限公司提供;多卤化物,国产工业品;工业无水三氯化铝,山东淄博云迪化工有限公司产品;其余试剂均为分析纯。

C63有机合成仪,天津玻璃仪器厂;DF-3型集热式磁力搅拌器,浙江舟山市定海区海源仪器厂;旋转蒸发仪,R201B型,上海申胜生物技术有限公司;真空泵,2BV型,HT-II型自动混调器,江苏海安科研仪器厂;Spectrum One型傅里叶变换红外光谱仪,美国Perkin Elmer公司;Agilent(安捷伦)气质联用仪,型号7890B-5977A,美国Agilent(安捷伦)科技公司。

### 1.2 无水三氯化铝多卤化物配合物的制备

络合剂、无水三氯化铝与芳烃配制得到的配合物具有比无水三氯化铝更强的催化活性<sup>[16]</sup>。称取20~30 g的无水三氯化铝(占催化剂总量质量分数50%),室温下缓慢分批加入到装有二甲苯和多卤化物溶液的三口烧瓶中,搅拌使之充分溶解,控制反应温度,得到三氯化铝多卤化物二甲苯配合物催化剂,密封,置于干燥器中储存备用。采用无水三氯化铝、多卤化物、二甲苯形成配合物作为催化剂进行烷基化反应。

### 1.3 长链烷基二甲苯的合成

在装有电动搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗、回流冷凝管的四口反应瓶中依次加入一定量的二甲苯、无水三氯化铝配合物催化剂,搅拌使其充分混合

均匀,可见反应体系有白色酸雾产生,一定时间内将长链  $\alpha$ -烯烃滴加入反应瓶中,控制反应温度不超过 60℃,滴加完毕保温反应一定时间后停止搅拌,沉降,放出下层催化剂,加水至反应瓶中搅拌水洗,停止搅拌,将反应混合物置于分液漏斗中,重复水洗至水相 pH 为 7;分水,常压蒸馏有机层继而减压蒸馏回收过量的二甲苯,得到的产物为长链烷基二甲苯类化合物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 长链烷基二甲苯的合成

选择长链  $\alpha$ -烯烃与混合二甲苯进行烷基化反应,目的主要有 2 个<sup>[17]</sup>:一是可以人为控制烷基碳链长度,增加二甲苯环上烷基的总碳数;二是从二甲苯分子的结构可见,2 个甲基基团在苯环上有支化的性质,使磺酸盐分子可占据油水界面上更大的面积,能够更加有效地降低油水界面张力(如图 1 所示)。

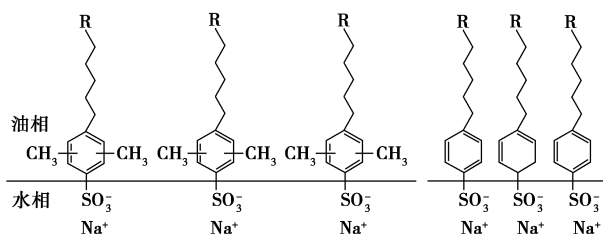


图 1 烷基二甲苯磺酸盐和烷基苯磺酸盐在油水界面上的吸附示意图

混合二甲苯的苯环上有 2 个甲基,甲基是推电子效应基团,使苯环上电子云密度增加,更易发生亲电取代的烷基化反应。但形成的长链烷基二甲苯并不容易继续发生反应,因为引入的长链烷基虽然使苯环上的电子云密度升高,但 3 个取代基的苯环上空间位阻效应大大增加,抑制了苯环上的进一步烷基化。所以,烯烃与二甲苯烷基化反应时的二甲苯/烯烃物质的量之比和苯与烯烃烷基化反应  $n(\text{苯}) : n(\text{烯烃}) = 10 : 1$ <sup>[7]</sup> 相比可大大降低。

### 2.1.1 长链烷基二甲苯的合成工艺优化

根据文献[6],影响芳烃与烯烃烷基化反应的因素有反应温度(滴加烯烃时的体系温度)、混合二甲苯/烯烃物质的量之比、催化剂用量(占体系总质量)、反应时间等。在大量条件实验的基础上,本文中采用正交试验考察了这 4 个因素对长链烷基二甲苯合成的影响。

以直链  $\alpha$ -十六烯为例,按四因素三水平正交表  $L_9(3^4)$  设计了正交试验,表 1 列出烯烃与混合二甲苯的烷基化反应正交设计方案,正交试验结果见表 2 和图 2。

表 1 直链  $\alpha$ -十六烯与混合二甲苯烷基化正交设计方案

水平	滴加烯烃时的	二甲苯:烯烃	催化剂	反应时间/
	体系温度/℃	B	用量	min
	A		C	D
1	20	4.0	1/90	80
2	30	5.0	1/100	60
3	40	3.0	1/110	40

表 2 直链  $\alpha$ -十六烯与混合二甲苯烷基化反应正交试验结果与数据分析

序号	A	B	C	D	产物收率/%
1	1	1	1	1	97.42
2	1	2	2	2	94.75
3	1	3	3	3	86.86
4	2	1	2	3	97.08
5	2	2	3	1	89.92
6	2	3	1	2	93.42
7	3	1	3	2	92.68
8	3	2	1	3	93.67
9	3	3	2	1	94.62
$K_1/3$	93.01	95.72	94.84	93.99	
$K_2/3$	93.47	92.78	95.48	93.62	
$K_3/3$	93.67	91.63	89.82	92.54	
R	0.66	4.09	5.66	1.45	

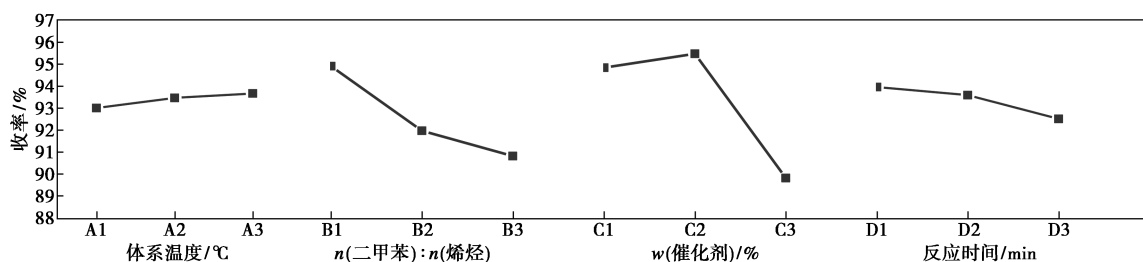


图 2 正交试验结果与因素水平的关系

### 2.1.2 正交试验结果分析

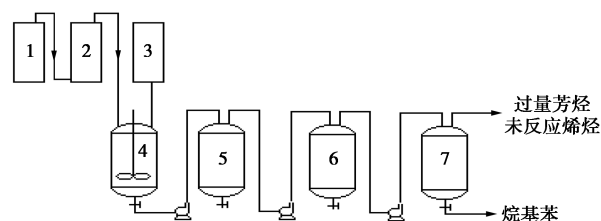
正交试验的直观分析<sup>[18]</sup>是通过计算出每个因素的水平均值,然后计算出每个因素的极差,可通过极差的大小判断因素对指标的影响程度:因素极差大,该因素对指标的影响就大,因素极差小,影响就小。由表2和图2可知,平均极差 $R$ 差别比较大,表示各因素对十六烷基二甲苯的收率影响不同,主次顺序为:催化剂用量>混合二甲苯/烯烃物质的量之比>反应时间>起始反应温度,即各反应因素对十六烷基二甲苯收率影响的主次顺序为 $C>B>D>A$ 。催化剂用量是影响烷基化反应的主要因素,催化剂用量占体系总质量的 $1/110$ 时,收率较低,当催化剂用量占体系总质量的 $1/100$ 时,收率增加得比较明显,继续增加催化剂用量达 $1/90$ 时,长链烷基二甲苯的收率反而有一定程度的降低,这可能是催化剂用量增加,导致去除催化剂时用水量增加,影响了十六烷基二甲苯的收率;混合二甲苯与烯烃物质的量之比对反应的影响次之,因为二甲苯中甲基的推电子效应,使其比苯更容易烷基化,从平均收率来看,混合二甲苯/烯烃物质的量之比 $4.0$ 为较好水平;反应时间增加,十六烷基二甲苯平均收率增加,但增加的变化不明显,综合来看, $60\text{ min}$ 是较好的水平;滴加烯烃时的体系温度对烷基化反应的影响不大,极差 $R$ 值仅为 $0.66$ ,在正交试验研究中, $40^\circ\text{C}$ 为最好水平。反应最佳条件都在所选水平范围之内,说明正交试验所选的因素水平是比较合适的。基于上述分析可知, $\alpha$ -十六烯炔与混合二甲苯的烷基化反应较佳的工艺条件可确定为:催化剂用量占体系总质量的 $1/100$ ,混合二甲苯/烯烃物质的量之比为 $4.0$ ,反应时间 $60\text{ min}$ ,起始反应温度 $40^\circ\text{C}$ ,即 $A_3B_1C_2D_2$ 。

为了直观地分析各因素对烷基化反应的影响,将4个因素3个水平对产物平均收率的影响绘制于图2。

### 2.1.3 长链烷基二甲苯合成放大实验

Friedel-Crafts 烷基化反应是一个剧烈的放热反应,控制较低的温度有利于反应正向进行。研究发现,滴加烯烃时的体系温度对烷基化反应的影响较小,并且如果不采用恒温反应,在滴加烯烃过程中,体系内的温度会上升,随着烯烃滴加速度的变化而变化,通过控制烯烃滴加速度可以控制体系的温度,一般控制在 $60^\circ\text{C}$ 以内,得到的产物色泽比较好。因此,在室内 $30\text{ L}$ 反应器放大实验中起始反应温度即为室内环境温度,整个反应过程完全不需要外用设备供热,依靠反应放热即可使反应进行彻底。

采用前述得到的烷基化工艺条件,由于滴加烯烃时的体系温度对烷基化反应的影响很小,所以,采用反应体系不加热的方法,其余条件为反应时间 $60\text{ min}$ 、催化剂用量占体系总质量的 $1/100$ ,混合二甲苯/烯烃物质的量之比为 $4.0$ ,在如图3工艺流程的 $30\text{ L}$ 反应器中进行了 $\alpha$ -十四烯、 $\alpha$ -十六烯、 $\alpha$ -十八烯炔、 $C_{20}\sim C_{24}$   $\alpha$ -烯炔、 $C_{20}\sim C_{28}$   $\alpha$ -烯炔与二甲苯的烷基化反应制备不同链长的烷基二甲苯的放大实验,分别用 $C_{14}$ -二甲苯、 $C_{16}$ -二甲苯、 $C_{18}$ -二甲苯、 $C_{20}\sim C_{24}$ -二甲苯和 $C_{20}\sim C_{28}$ -二甲苯表示各自的烷基二甲苯,结果见表3。



1—络合剂;2—络合剂干燥器;3—烯烃加料器;4— $30\text{ L}$ 烷基化反应釜;5—分离器;6—水洗器;7—常减压蒸馏釜

图3 烷基化工艺流程示意图

表3  $30\text{ L}$ 放大实验中长链烷基二甲苯的收率 %

实验次数	$C_{14}$ -二甲苯	$C_{16}$ -二甲苯	$C_{18}$ -二甲苯	$C_{20}\sim C_{24}$ -二甲苯	$C_{20}\sim C_{28}$ -二甲苯
1	98.32	98.15	97.36	94.33	93.37
2	98.24	98.71	97.67	95.12	92.95
3	97.96	98.53	97.12	94.64	93.23
平均值	98.17	98.46	97.38	94.70	93.18

如表3所示,在上述较佳的工艺条件下各种不同碳数长链烷基二甲苯的收率在 $92.95\% \sim 98.71\%$ ,烯烃的转化率达到 $100\%$ ,长链烷基二甲苯的选择性达 $99\%$ 以上。并且可以看到,较短链长的烯烃烷基化收率较高,而碳数超过 $18$ 的烯烃收率稍低一些,这可能是空间位阻效应的影响。另外, $C_{20}\sim C_{24}$ 、 $C_{20}\sim C_{28}$  2种烯烃是不同链长的混合物,平均摩尔质量也有一定的误差。

实验中发现,除上述因素对反应的影响,在传统工艺中反应结束后,需要进行碱洗和水洗用以除去酸性催化剂,洗涤的方法对产物收率影响也较大;通常在碱洗之后,水洗过程中发生产品混合物与水的乳化现象,使部分产物及未反应物被乳化在水溶液中形成乳状液,尤其是烯烃转化率较低时,乳化现象更加严重,使目标产品的收率降低。解决的方法是:

反应完毕后先沉降一定时间,分出大部分催化剂,然后用 45~50℃ 的温水对反应体系中的混合物进行洗涤,可减少乳化现象,同时蒸馏分离时可大大减少水量蒸除,提高了反应的效率及产物的收率。

## 2.2 长链烷基二甲苯的表征

### 2.2.1 红外表征

$C_{14}$ -二甲苯、 $C_{16}$ -二甲苯、 $C_{18}$ -二甲苯的红外光谱图分别见图 4~图 6。由图可见,3 种长链烷基二甲苯的红外谱图十分相似,在 2 955、2 923、2 854  $cm^{-1}$  处是长链烷烃的 C—H 的伸缩振动峰;1 609、1 504、1 490、1 463  $cm^{-1}$  附近处是苯环的 C=C 骨架振动峰;在 817、880  $cm^{-1}$  附近处为芳环上三取代特征吸收峰;829、759  $cm^{-1}$  处是苯环上取代的特征吸收峰;721  $cm^{-1}$  附近处是 C—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—C ( $n>4$ ) 的特征吸收峰;以上分析证明所得到的产物是三元取代的烷基苯,即长链烷基二甲苯。

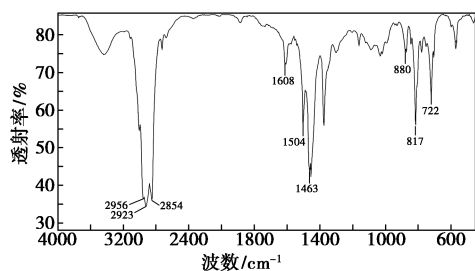


图 4  $C_{14}$ -二甲苯的红外光谱图

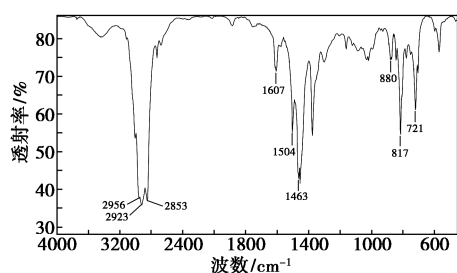


图 5  $C_{16}$ -二甲苯的红外光谱图

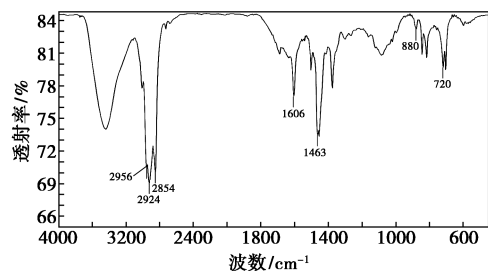


图 6  $C_{18}$ -二甲苯的红外光谱图

### 2.2.2 长链烷基二甲苯的组成表征

采用美国 Agilent (安捷伦) 科技公司生产的型号为 7890B-5977A 的气质联用仪,对所合成的长链

烷基二甲苯组成进行了分析。 $C_{14}$ -二甲苯、 $C_{16}$ -二甲苯、 $C_{18}$ -二甲苯、 $C_{20}$ ~ $C_{24}$ -二甲苯和  $C_{20}$ ~ $C_{28}$ -二甲苯的组成分析结果见表 4、表 5。

表 4 合成  $C_{14}$ 、 $C_{16}$ 、 $C_{18}$  长链烷基二甲苯的组成分析

	$C_{14}$ -二甲苯		$C_{16}$ -二甲苯		$C_{18}$ -二甲苯	
	$C_{12}$	$C_{14}$	$C_{14}$	$C_{16}$	$C_{16}$	$C_{18}$
组成分析/%	1.85	98.11	0.63	99.36	1.64	98.35
平均分子质量/( $g \cdot mol^{-1}$ )	301.4		329.8		357.5	

表 5 合成  $C_{20}$ ~ $C_{24}$ 、 $C_{20}$ ~ $C_{28}$  长链烷基二甲苯的组成分析

	$C_{20}$ ~ $C_{24}$ -二甲苯					
	$C_{18}$	$C_{20}$	$C_{22}$	$C_{24}$		
组成分析/%	0.48	51.47	32.16	15.90		
平均分子质量/( $g \cdot mol^{-1}$ )	403.8					
	$C_{20}$ ~ $C_{28}$ -二甲苯					
	$C_{20}$	$C_{22}$	$C_{24}$	$C_{26}$	$C_{28}$	$C_{30}$
组成分析/%	43.60	25.66	15.43	8.59	4.88	1.79
平均分子质量/( $g \cdot mol^{-1}$ )	416.8					

从表 4 可以看出,  $C_{14}$ -二甲苯、 $C_{16}$ -二甲苯、 $C_{18}$ -二甲苯中都含有少量的低 2 个碳数的相应烷基二甲苯,这可能是由于原料的纯度造成的;每种产物中烷基二甲苯的含量都接近 100%,产物的平均分子质量也与理论值相符,说明烷基化反应进行得十分彻底,所研究的工艺路线和工艺参数是合理可行的。

如表 5 所示,由于  $C_{20}$ ~ $C_{24}$   $\alpha$ -烯烃和  $C_{20}$ ~ $C_{28}$   $\alpha$ -烯烃是乙烯齐聚的产物,有一定的碳数分布,例如,  $C_{20}$ ~ $C_{24}$   $\alpha$ -烯烃是少量的  $C_{18}$ ~ $C_{24}$  烯烃同分异构体或同系物的混合物,  $C_{20}$ ~ $C_{28}$   $\alpha$ -烯烃是  $C_{20}$ ~ $C_{30}$  烯烃同分异构体或同系物的混合物,因此其烷基化的产物也是长链烷基二甲苯的同分异构体或同系物,通过计算得到,  $C_{20}$ ~ $C_{24}$  烷基二甲苯的平均分子质量约为 403.8,  $C_{20}$ ~ $C_{28}$  烷基二甲苯的平均分子质量约为 416.8,产物的平均分子质量均与理论值相符,证明了合成工艺路线和工艺参数是正确的。

### 2.3 长链烷基二甲苯工业化放大生产

根据上述放大实验结果,在黑龙江信维源化工有限公司烷基化车间进行了长链烷基二甲苯产品的工业化生产。烷基化车间内有 12 套 3 000 L 的搪瓷反应釜和 6 套 6 000 L 的蒸馏釜。以十六烷基二甲苯的生产为例,生产工艺参数为反应温度室温,二甲苯 1 500 kg,十六烯烃 790 kg,催化剂用量为总物料

量的1/100(质量分数),反应完毕后先沉降分出催化剂,再经水洗至中性,然后在蒸馏釜中常减压蒸馏至无二甲苯及其他馏分蒸除为止。理论上每釜生产1 163.8 kg 十六烷基二甲苯,实际生产中得到1 142~1 152 kg 产品,收率在98%~99%,经气质联用仪分析测得产品中烷基二甲苯含量接近100%,无烯烃存在,说明烯烃全部转化。

目前,已生产出各种长链烷基二甲苯合格产品15 000余吨。

### 3 结论

(1)无水三氯化铝与多卤化物络合剂组成的催化体系催化烷基化反应具有用量少、选择性高、催化效率高等优点。合成长链烷基二甲苯较佳的反应条件为:催化剂用量占体系总质量的1/100,混合二甲苯/烯烃物质的量之比为4.0,反应时间60 min,反应温度(滴加烯烃时的体系温度)40℃,由于滴加烯烃时的体系温度对烷基化反应的影响很小,所以,采用反应体系不加热的方法,即起始温度为室温。

(2)在较佳反应条件下,利用30 L反应器进行了放大实验,在室温条件下,反应滴加烯烃30 min,体系自然升温可达70℃以上,而后再继续反应30 min完成,烯烃的转化率达到100%,长链烷基二甲苯的选择性达99%以上。工业放大生产了15 000余吨产品。

### 参考文献

- [1] 赵海娜,程新皓,赵欧狄,等.阴离子表面活性剂混合体系在克拉玛依油田中获得超临界界面张力[J].物理化学学报,2014,30(4):693-698.
- [2] 李秀媛,纪敏,蔡天锡,等.负载化AlCl<sub>3</sub>催化剂上驱油用重烷基苯的合成[J].石油学报:石油加工,2008,24(2):198-203.
- [3] 李秀媛,曹果林,蔡天锡,等.AlCl<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>催化剂上重烷基苯的合成及其磺酸盐的表面性质[J].石油化工,2008,37(6):607-612.
- [4] 商丽娟,邓少亮,纪敏,等.负载化AlCl<sub>3</sub>催化剂在苯与长链烯烃烷基化反应中的稳定性研究[J].石化技术与应用,2007,25(2):103-106.
- [5] 商丽娟,纪敏,单炜军,等.一种高稳定性合成直链烷基苯催化剂(英文)[J].分子催化,2006,20(5):458-460.
- [6] 齐晶,王元勋,李宗石,等.离子液体催化合成十六烷基苯的研究[J].精细与专用化学品,2009,17(9):19-22.
- [7] 丁伟,孟子华.系列长链烷基芳基磺酸盐的合成及性能研究[J].青岛科技大学学报:自然科学版,2016,37(4):384-387.
- [8] 蒯雷,彭朴,段启伟,等.连续式离子液体催化芳烃烷基化[J].石油化工,2005,34(8):725-728.
- [9] 乔聪震,李成岳,陈标华,等.离子液体催化苯与1-十二烯烷基化的循环反应-分离实验装置[J].化工学报,2004,5(12):2038-2042.
- [10] 彭朴,蒯雷,马传彦,等.氯铝酸型离子液体催化烷基化的研究进展及工业化前景[J].化工进展,2007,26(4):453-459.
- [11] 彭朴,蒯雷,段启伟,等.一种适用于离子液体催化剂的连续式反应器及其应用:CN,1676207A[P].2005-10-05.
- [12] 程杰成,吴军政,丁玉敬.驱油用十六烷基甲苯磺酸盐及其制备方法、表面活性剂及其应用:CN,103193689A[P].2013-07-10.
- [13] 程杰成,吴军政,丁玉敬.十六烷基二甲苯磺酸盐工业产品及其生产方法、表面活性剂及其应用:CN,103193688A[P].2013-07-10.
- [14] 赵艳丽,曹祖宾,李丹东,等.三氯化铝乙醚络合物催化合成重烷基苯[J].石油学报:石油加工,2009,25(2):178-182.
- [15] Hafizi A, Ahmadpour A, Heravi M M, et al. Alkylation of benzene with 1-decene using silica supported preyssler heteropoly acid; Statistical design with response surface methodology [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(2):494-501.
- [16] 曾庆环,关玉兰,姚维驹,等.石油树脂生产中三氯化铝复合催化剂的配制[J].大庆石油学院报,1993,17(1):99-100.
- [17] 顾大明,于克利,丁伟,等.混合烷基苯磺酸盐的研制及性能分析[J].大庆石油学院学报,2008,32(5):48-51.
- [18] 陈际达.优化试验设计法及其在化学中的应用[M].成都:电子科技大学出版社,1994.■

## 诺力昂推出 Elotex<sup>®</sup> 解决方案,助力建筑防水膜生产商达到中国最新标准

诺力昂在上海第24届中国国际涂料展上推出了Elotex<sup>®</sup>(易来泰<sup>®</sup>)系列新产品。这是一款新型添加剂,可帮助客户达到中国最新的瓷砖粘结层下单组份防水膜的性能标准。

Elotex<sup>®</sup>(易来泰<sup>®</sup>)FX2325是一种可再分散性聚合物粉末,可满足一项重要的新标准JC/T 2415—2017(用于陶瓷砖粘结层下的防水涂膜),包括该标准对瓷砖粘结层下水泥基防水膜桥接裂缝能力的要求。同时,Elotex<sup>®</sup>FX2325无甲醛,符合更严格的排放规定。中国的城市化趋势正在不断增强,Elotex<sup>®</sup>FX2325的推出正是为了助力中国生产商开发更环保的建筑产品,以改善居民生活水平和提高健康标准。

“诺力昂是第一家在中国为该特定应用推出可再分散

性聚合物粉末的公司,”诺力昂特性助剂业务亚太区负责人Sumitro Wijaya表示。“除了不含甲醛外,该产品还具有许多其他优点,包括提高砂浆流变性能和施工性能。”

“单组分配方还有更多优势,包括可消除施工中的混合比失误、降低物流成本、减少塑料包装的浪费以及高效施工等。”Wijaya补充道。

诺力昂全球乙烯、硫及衍生物业务董事总经理Egbert Henstra指出:“这个产品很好地体现了诺力昂通过不断创新帮助客户解决问题,应对行业挑战。我们为此新型可再分散性聚合物粉末的问世感到自豪,它可以助力我们的客户提升业绩和可持续性。”(沈佳虹)