

苯与长链烯烃烷基化反应技术的研究进展

王二强 张金昌 李成岳

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,北京 100029)

摘要:从催化剂研究和反应技术两方面介绍了苯与长链烯烃烷基化反应技术的研究开发进展。催化剂是决定烷基化反应技术水平的一个关键因素,评价了氟化硅铝、分子筛、杂多酸及离子液体等催化剂的性能。在反应技术方面,UOP 工艺比氯化法和脱氯化氢法更具竞争力,介绍了 UOP 工艺的各种改进方案。指出今后应进一步深入研究杂多酸等新型催化剂和反应精馏技术,包括悬浮床催化蒸馏工艺。

关键词:烷基化;长链烯烃;催化剂;反应精馏;悬浮床

中图分类号:TQ032; TQ241

文献标识码:A

Research progress in alkylation reaction of benzene with long chain alkenes

WANG Er-qiang, ZHANG Jin-chang, LI Cheng-yue

(Key Lab of the Department of Basic Education on Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The progress in alkylation reaction of benzene with long chain alkenes was introduced from the two aspects of catalyst research and reaction technology. Catalyst is a key factor for the alkylation reaction technology. Properties of catalysts such as fluorinated silica-alumina, molecular sieve, heteropolyacid and ionic liquid were evaluated. As to reaction technology, the UOP process is more competitive than the chlorination process and the hydrogen chloride stripping process and several improvements in the UOP process were reviewed. It was pointed out that further studies should be focused on new catalysts such as heteropolyacid, as well as reaction distillation technologies including the suspension-bed catalytic distillation (SCD) process.

Key words: alkylation; long chain alkenes; catalyst; reaction distillation; suspension bed

十二烷基苯是生产阴离子洗涤剂的重要原料,有直链烷基苯(LAB)和支链烷基苯(BAB)之分。LAB 和 BAB 大多数用来生产直链烷基苯磺酸(LAS)和支链烷基苯磺酸(BAS)。然而,BAB 和 BAS 生物降解缓慢,故在发达国家已被 LAB 和 LAS 取代。LAB 主要由苯和 C_{10~14} 烯烃(少数工艺用卤代烃)在液相中烷基化制得,传统技术用液体酸或氯化物作催化剂,如 HF 和 AlCl₃。美国环球油品(UOP)公司和西班牙 Petresa 公司合作开发的固体酸工艺已实现工业化,其采用的催化剂是含氟的 SiO₂-Al₂O₃。

1 烷基化催化剂研究进展

苯与长链烯烃或氯代烷烃的烷基化反应是典型的 Friedel-Crafts 反应,反应机理可以用正碳离子理论阐述,烯烃与质子酸反应生成极性络合物;缺电子的正烷基阳离子与苯先生成中间产物—— σ 键络合物,然后失去质子转化成烷基苯。传统生产工艺中使用的是腐蚀性催化剂 HF 酸或 AlCl₃ 等,这会带来产品残渣难于处理、设备腐蚀和环境污染等一系列问题。为了寻求更好的无毒、无腐蚀、对环境友好的新型催化剂,国内外众多公司、研究机构及科研院所

先后对此投入大量的人力物力进行研究开发,涉及的材料包括:改性硅铝等无机氧化物^[1~3]、各种分子筛^[4~10]、杂多酸^[11~13]以及离子液体等。

1.1 氟化硅铝催化剂

由 UOP 公司和 Petresa 公司联合开发的固体酸催化工艺 Detal 最近实现了工业化,由其所申请的专利^[1~3]来推测,其催化剂可能是将复合 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 用 HF 或 NH_4F 处理而得到的氟化硅铝。催化剂的性能与 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比和 F 含量有关。在各种催化剂组成中, $m(\text{SiO}_2):m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 75:25$, 含 F 质量分数 2.5% 时具有最好的催化性能。

1.2 分子筛

包括 M(丝光沸石)、A、ZSM 系列、X、Y、Beta 在内的各种分子筛都被用来作为芳烃烷基化反应的催化剂,但温朗友^[4]指出,只有 Y、M、Beta 3 种具有十二元环的分子筛才具有较好的催化性能。一般的固体酸催化剂如分子筛、黏土等,对芳烃的烷基化反应均有一定的活性,但其产物的选择性较差,催化剂的稳定性不好,通过进行改性处理可改善其催化性能。

Exxon 公司采用低结晶度的 Y 型分子筛,在 90 ~ 150℃,空速(以烯烃计) 10 h^{-1} 下反应,烯烃转化率 85%,催化剂再生周期 179 h^[5]。Petresa 公司将 M、Y 型分子筛或黏土用 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、稀土金属离子、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ga^{2+} 、 Ni^{2+} 或 Cu^{2+} 进行离子交换或浸渍处理,或用 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl 等酸处理,并在 150 ~ 300℃、1.0 ~ 5.0 MPa、空速 $0.5 \sim 10\text{ h}^{-1}$ 的条件下反应,烯烃转化率为 90% ~ 100%,直链烷基苯选择性为 80% ~ 90%^[6,7]。许艺等^[8]采用碱土金属 Ca、Sr、Ba 等,以及稀土金属 La、Ce 或混合稀土改性 Y 分子筛,采用工业烯烃为原料进行评价,在 150℃, 1.5 MPa,苯烯摩尔比 20:1,空速 2.5 h^{-1} 条件下,反应 64 h,转化率由 100% 下降到 94.8%。

采用 M 和 Beta 分子筛作为生产 LAB 的催化剂,可以大大提高 2-LAB 异构体的选择性。这是因为这两种分子筛具有择形作用的结果。M 沸石具有一维的孔道结构,孔道大小为 $0.7\text{ nm} \times 0.67\text{ nm}$,而 Beta 分子筛具有复杂的三维孔道系统,孔道直径为 0.75 nm 和 0.55 nm 。清华大学崔哲等^[9]改性 Beta 沸石制得 TH06 催化剂,在 150℃, 4 MPa,苯烯摩尔比 45:1,空速 2.5 h^{-1} 条件下进行反应,催化剂单程寿命可以达到 110 h。Knifton 等^[10]采用 HF 改性的丝光沸石为催化剂,结果表明,烯烃转化率 99.7%, 2-LAB 异构体的质量分数达到 78.9%,充分显示出丝光沸石催化剂具有高 2-LAB 选择性的特点。

1.3 杂多酸

金英杰等^[11]对中孔分子筛负载杂多酸催化剂在苯与十二烯烷基化反应中的失活行为及再生方法进行了研究,结果发现:负载型催化剂的活性、稳定性和产物分布均优于 HY 分子筛催化剂,反应过程中由烯烃聚合物衍生的焦质沉积在催化剂表面上,导致催化剂失活,并且反应温度越高,催化剂粒径越大,催化剂活性稳定性越差。王兴等^[12]采用活性炭、 SiO_2 、MCM-41 等不同载体来负载硅钨酸 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$),并比较了它们的催化活性,结果显示全硅介孔 MCM-41 沸石效果最好。邓威等^[13]制备了不同负载量的负载型 PW/MCM-41 催化剂,通过 XRD、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ (程序升温脱附)和 N_2 吸附研究其酸性、孔结构对苯与 1-十二烯烷基化反应性能的影响,并与 HY 分子筛催化剂进行比较。结果表明,在磷钨杂多酸负载量不高于 50% 时,系列负载型 PW/MCM-41 催化剂兼备较强的酸性和单一的中孔结构特性,MCM-41 载体的骨架结构保持较完整,杂多酸分散程度较高;通过改变预处理温度和杂多酸的负载量,可有效地调整 PW/MCM-41 的催化性能;与 HY 分子筛相比,PW(50)/MCM-41 催化剂对苯与 1-十二烯烷基化反应显示出较高的催化活性、稳定性和线性烷基苯选择性,而且线性烷基苯异构体分布更合理。

温朗友^[4]对各种 SiO_2 载体负载 PW 催化剂的性能进行了系统的研究,通过筛选适宜的载体、用氟化物和金属离子改性等手段对负载杂多酸催化剂进行了改进,研制出 PW-F/H 负载杂多酸,并且对催化剂的寿命、失活原因及再生方法进行了研究。结果表明,PW-F/H 催化剂具有较长的单程寿命,在反应釜中可使用 50 次以上,在固定床反应器中单程寿命达到 400 h。

1.4 离子液体

离子液体是由一种烷基季铵阳离子与一复合阴离子组成的复合盐,室温下处于无色透明的液体状态。离子液体作为催化剂已经在烯烃二聚、烯烃歧化、氢甲酰化、烷基化等反应中进行了尝试,显示出良好的低温催化活性,有可能代替 HF 和 AlCl_3 直接用于现有烷基苯的生产过程中。

2 直链烷基苯反应技术研究进展

目前工业上 LAB 生产主要有 3 种方法:

(1) 正构烷烃氯化法,即将正构烷烃氯化生成的氯化烷烃在 AlCl_3 催化剂存在下和苯进行烷基化反

应,此方法在 20 世纪 70 年代前曾得到较快的发展。

(2)正构烷烃氯化再脱氯化氢,即将脱氯化氢后的相应烯烃和苯烷基化,此法仅德国 Huels 公司于 1964 年建成一座 7.8 万 t/a 工业装置。

(3)正构烷烃在铂催化剂上直接脱氢生产烯烃,再与苯经 HF 催化烷基化生成 LAB,该法又称 UOP 法,现新建装置大部分采用此法。

完整的 UOP 工艺包括从煤油馏分中分离出正构烷烃。由于该法制得的产品制成表面活性剂后生物降解性好、活性高、色泽浅、可用来配制高品质洗涤剂用品,同时各有关过程都有较高的效率,例如其中 Molex 脱蜡过程可以在回收率大于 97% 条件下获得纯度大于 99% 的正构烷烃。相比之下,氯化法物料消耗高,脱氯化氢法反应转化率低,工艺流程过于复杂。在各种技术路线中,以 UOP 技术路线成本低而最具有竞争力,目前世界上约有 25 套按照 UOP 专利建设的长链烷基苯生产装置在运转,生产的 LAB 占世界总产量的 75% 左右。

但是,由于烷基化使用 HF 催化剂,因而不可避免地会遇到 HF 储运和废液处理问题。为克服原有技术的缺点,UOP 和 Petresa 公司近年又合作开发了 Detal 工艺。在 Petresa 公司早期申请的专利^[6,7]中,采用单个固定床反应器,烷基化反应和催化剂的再生交替进行,采用烷烃和醇交替冲洗的办法再生催化剂。在工业化的 Detal 工艺中,则采用双固定床反应器,反应和再生分别在两台反应器中同时进行,每 24 h 切换一次,从而实现了过程的连续化。催化剂再生也改为苯冲洗,避免了非反应物的引入从而简化了过程。

该反应技术的优点是:催化剂活性与 HF 催化剂相同,但 LAB 收率大于 HF 法的;无腐蚀性;固体酸催化剂可完全再生;二苯基烷烃质量分数高达 25%,而 HF 催化法仅 15%,从而增强了 LAB 磺化产品的溶解性;简化工艺流程,减少特殊控制和回收设备;投资比 HF 催化法节省 15%。不过该工艺也存在催化剂再生较为麻烦、能耗较高、原料单耗高等不足之处。另外,长链正构烷烃脱氢生成烯烃的过程中会进一步发生深度脱氢而产生双烯和芳烃,而固体酸催化剂对这些杂质的含量要求非常严格,因此固体酸催化烷基化工艺一般都配有双烯选择加氢工艺(Define)和分子筛液相脱芳(PEP)工艺,以脱除原料中的双烯和芳烃。Define 和 PEP 工艺的引入,也能提高 LAB 的收率。

梁五更等^[14]提出一种新型液固反应-再生循环

流化床反应器(LSCFBR),通过连续再生来恢复失活催化剂的活性,从而保持催化剂在高活性条件下进行连续反应。他们对该反应系统中的烯烃转化率、固体催化剂活性因子、产物分布等规律也进行了探讨。

反应精馏技术很早就被提出(US, 1400849, 1400850, 1400851. 1921 年),但在最近 20 年内,随着全球资源匮乏、企业间竞争加剧以及人们对环保的要求日益严格,各国学者又重新认识该技术并进行了大量的研究开发。目前该技术广泛用于醚化、酯化、烷基化等反应过程,并已大部分实现工业化。最近 Hunstman 公司将其应用于 LAB 的制备过程^[15]。该工艺用于 LAB 制造具有如下优点:反应和分离耦合在同一塔内进行,可减少设备投资;反应条件更加温和,容易控制,可充分利用反应热来加热液相,从而减少热量消耗;总苯烯比可大大减小,从而降低回收过量苯的能耗;因产物从精馏塔反应段及时移出,可以避免副反应的进一步进行,从而提高反应选择性;精馏塔中苯不断冲洗催化剂,也可抑制催化剂因结焦而降低活性,延长催化剂寿命。不过该技术也有缺陷,就是催化剂以催化剂构件的形式固定在精馏塔中,一方面更换催化剂须停车,构件的制作、装卸不方便,另一方面催化剂的构件阻碍催化剂表面与反应混合物之间的传质、传热,从而会降低催化剂利用效率。

北京石油化工科学研究院提出一种悬浮床催化蒸馏(SCD)工艺^[4],其特点是采用粉状催化剂,而不是采用催化剂构件来进行催化蒸馏过程;催化剂随原料进入并随产物排出反应塔,在塔中处于悬浮状态,而不是固定在塔中。在充分利用传统催化蒸馏优点的同时,又有效地克服了传统催化蒸馏所存在的催化剂构件制作麻烦、须停车更换和再生催化剂、催化剂利用效率低等缺点。悬浮床催化蒸馏工艺也有其复杂性,其主要问题是带来了催化剂与塔釜产物的分离问题,催化剂颗粒既要有利于悬浮床反应,也要有利于分离。

3 结束语

烷基苯是生产阴离子洗涤剂的主要原料。近年来,苯与长链烯烃烷基化制 LAB 的催化剂研究和反应技术及相关工艺的研究与开发都取得了长足进展。随着人们环保意识的不断增强以及环保立法要求越来越严格,研究以固体酸代替液体酸作催化剂是发展环境友好新工艺的一条重要途径。UOP 公司

的固体酸烷基化技术已在工业上应用成功,显示出良好的环境效益,但总的来看,固体酸烷基化催化剂,普遍存在催化剂单程寿命较短、须频繁再生等问题,而工艺上仍存在苯烯比高、能耗和原料单耗高,催化剂再生过程较为麻烦等问题。因此,开发活性高、选择性好、单程寿命长的环境友好催化剂,以及高效节能的反应技术,仍是 LAB 生产中迫切需要解决的问题。可以看出,催化剂的研究是决定 LAB 生产技术的很重要的因素,杂多酸已被证明是优于分子筛的新一代固体酸烷基化催化剂;反应精馏技术用于 LAB 生产有独特的优势,而悬浮床催化蒸馏工艺作为一种新型催化蒸馏工艺,以及其他一些能充分发挥催化剂潜力、传质强度较大的反应技术,显示出良好的开发前景,应当进一步深入研究。

参考文献

- [1] Kocal J A. Detergent alkylation process using a fluorided silica-alumina [P]. US, 5196574. 1993-03-23
- [2] 科卡尔 J A. 用氟化的硅铝和直链单烯烃进行苯烷基化的方法 [P]. CN, 1092755A. 1994-09-28
- [3] Chang C D, Han S, Santiesteban J G, et al. Process for preparing long chain alkylaromatic compounds [P]. US, 5516954. 1996-05-14
- [4] 温朗友. 合成直链烷基苯催化剂及悬浮床催化蒸馏工艺的研究 (博士后研究报告) [D]. 北京: 石油化工科学研究院, 2000
- [5] Boucher H A, Cody I A. Alkylation of aromatic molecules using a silica-alumina catalyst derived from zeolite [P]. US, 4570027. 1986-02-11
- [6] Berna Tejero J L, Moreno Danvila A. Alkylation of aromatic hydrocarbons in fixed bed catalytic process [P]. US, 5146026. 1992-09-08
- [7] Berna Tejero J L, Moreno Danvila A. Alkylation of aromatic hydrocarbons [P]. US, 5157158. 1992-10-20
- [8] 许艺, 黄口信, 吴沛成. 烯烃与苯烷基化固体酸催化剂 [P]. CN, 1072353A. 1993-05-26
- [9] 崔哲, 韩明议, 陈卫, 等. TH-06 催化剂合成直链烷基苯 (T). 工艺条件的研究 [J]. 石油化工, 1999, 28(10): 657 ~ 659
- [10] Knifton J F, Anantanezi P R. Two-step process for alkylation of benzene to form linear alkylbenzenes. US, 5777187. 1998-07-07
- [11] 金英杰, 任杰, 袁兴东, 等. 负载型中孔分子筛上苯与长链烯烃烷基化反应 [J]. 燃料化学学报, 1999, 27(6): 495 ~ 500
- [12] 王兴, 徐龙侠, 王清遐. 载体对负载型杂多酸催化剂催化性能的影响 [A]. 第九届全国催化学术会议论文集 [C]. 北京: 海潮出版社, 1998. 442 ~ 443
- [13] 邓威, 金英杰, 任杰. PW/MCM-41 催化苯与长链烯烃烷基化 [J]. 抚顺石油学院学报, 2000, 20(1): 38 ~ 42
- [14] 梁五更, 王瑶, 俞芷青, 等. 液固反应-再生循环流化系统连续合成十二烷基苯 [J]. 化工学报, 1995, 46(1): 100 ~ 105
- [15] Knifton J F, Anantanezi P R, Stockton M. Process and system for alkylation of aromatic compounds [P]. US, 5770782. 1998-06-23

煤转化, 中国能源的希望!

2002 年中国国际煤化工及煤转化高新技术研讨会暨展览会

时间: 2002 年 11 月 6 ~ 9 日 地点: 北京国际会议中心

经国家科技部批准, 中国石油和化学工业协会及中国煤炭工业协会将于 2002 年 11 月 6 ~ 9 日在北京召开“中国国际煤化工、煤转化高新科技研讨会暨展览会”。中国、日本、韩国、印度、美国、俄罗斯、德国、英国、澳大利亚、南非等 20 余个国家和地区相关行业人士将与会并参展, 他们包括煤炭、发电、化工、机械、汽车等相关行业的规划、研究、设计、制造单位的领导人、技术主管、高级研发与销售人员以及贸易、金融界人士。

研讨会主要内容:

国内外新一代煤化工技术的发展及展望; 以煤气化为核心的多联产能源系统; 煤炭的液化与气化技术; 煤化工在 21 世纪能源发展中的作用; 新型煤气化技术开发及其在煤化工、IGCC 中的应用; 新一代煤化工中气液固三相催化技术生产甲醇、二甲醚; 中小化肥厂技术改造生产煤基燃料甲醇; 甲醇低压羰基合成醋酸新工艺技术的开发; 甲醇燃料与甲醇汽车在中国的发展与应用; 兖矿集团新老煤化工基地的规划与实施; 烟气 SO_x 和 NO_x 干法脱除进展; 煤炭在未来发电中的竞争性; 煤灰利用的发展趋势。

展览会主要内容:

煤炭的清洁生产技术及设备; 煤炭的转化(液化、气

化)技术及设备; 发电技术及设备(燃煤发电与 IGCC 发电); 烟气脱硫技术及设备; 合成气生产马达燃料技术及设备; 合成气新工艺甲醇、醋酸生产技术及设备; 煤基代用燃料甲醇、二甲醚生产技术与设备; 甲醇汽车生产应用技术及设备; 开发研究项目及融资项目介绍; 与煤化工及煤转化产业相关的刊物及影像制品。

主办单位:

中国石油和化学工业协会; 中国煤炭工业协会。

支持单位:

中华人民共和国国家发展计划委员会; 中华人民共和国国家经济贸易委员会; 中华人民共和国科学技术部。

承办单位:

化工对外经济合作中心; 国家化工行业生产力促进中心; 中国科学院山西煤炭化学研究所; 北京科希盟科技集团。

组委会地址: 北京市和平里 7 区 16 号楼 3001、3003 室 (100013)

联系电话: 86-10-64217764 64295995 64294994

传真: 86-10-64225383

联系人: 张小姐 王小姐 韩先生

E-mail: chinaceef @ asiabchem.com.cn