

长链烯烃与苯烷基化反应技术述评

乔聪震^{1,2} 李成岳^{1*} 张金昌¹

(¹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 ²河南大学化学化工学院 河南开封 475001)

摘 要 介绍了长链烯烃与苯烷基化的催化剂及反应技术现状。生产线性烷基苯的传统工艺使用 HF 或 AlCl_3 作催化剂, 污染严重。在不断开发新型满足绿色化学要求的催化剂同时, 新的反应技术如固定床、催化蒸馏、液-固循环流化床和悬浮床催化蒸馏技术也相继出现, 但只有 UOP 公司的 Detal 工艺实现了工业化。进一步的研究应着眼于开发低温活性好、选择性高并且在工业条件下寿命长的环境友好催化剂, 同时相应地革新反应与分离技术, 进而改善反应分离系统的综合性能。

关键词 苯 长链烯烃 烷基化 反应技术

Review of Reaction Technology for Alkylation of Benzene with Long Chain Alkenes

Qiao Congzhen^{1,2}, Li Chengyue¹, Zhang Jinchang¹

(¹The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029 ²Chemistry and Chemical Engineering College of Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract This paper reviews the status of catalyst and reaction technology for alkylation of benzene with long chain alkenes. Conventional methods for the production of linear alkylbenzene generally use HF or AlCl_3 as acid catalysts. These processes feature serious environmental drawbacks. Along with the development of new green catalysts, various new reaction technologies such as fixed-bed, reaction-distillation, liquid-solid cycling fluidized bed and suspension catalytic distillation were proposed and introduced to this reaction system, although at present only the UOP Detal technology has been commercialized. Further studies should be made not only to seek for the eco-friendly catalysts with high activity at low-temperature, selectivity and long-term stability under commercial operating conditions, but also to innovate technologies to improve the performances of the whole reaction-separation system.

Key words Benzene, Long chain alkenes, Alkylation, Reaction technology

50 多年以前, 人们已经认识到烷基苯磺酸盐(ABS)在许多方面是优于天然皂的非常有效的洗涤剂, 自那时以后的一段时间内, ABS 似乎已成为洗涤剂工业的标准表面活性剂。20 世纪 60 年代, 在认识到直链烯烃烷基化得到的 ABS 具有更好的生物降解性后, 企业界将注意力转向生产直链烷基苯(LAB)并进而形成了以 HF 为催化剂的 LAB 生产工艺。

随着对环境形势的日益关注, 需要寻找反应性能优于 HF 或与之相近, 但对环境友好的催化剂并开发相应的反应技术。本文将对这一领域内新催化剂特别是催化反应技术的研究进展进

乔聪震 男, 38 岁, 博士生, 副教授, 现从事化学反应工程的研究。*联系人

国家重点基础研究发展规划项目(G2000048006)资助

2002-07-03 收稿, 2002-12-18 修回

行评述。

1 催化剂研究

长链烯烃与苯烷基化反应的传统催化剂,如无水 AlCl_3 、硫酸、氢氟酸等已经在工业上使用。自上世纪 60 年代开始,围绕腐蚀性小、无公害、易再生的固体酸催化剂进行了大量研究,主要集中在分子筛,无定型硅铝,粘土和负载型杂多酸等类型,近期的研究证明,离子液体在该反应体系的应用也呈现出较好的前景。

Young 等^[1]报道的 HZSM-12, HZSM-5 和 HZSM-38 等分子筛催化剂,烯烃的转化率为 94%, LAB 的选择性 73%。Almeida 等^[2]发现 HY 具有很高的活性和选择性, LAB 的选择性达到 97%~98%, 副产物支链烷基苯和二烷基苯均小于 0.3%, 几乎没有检测到茚满和萘满的生成。许艺等^[3]采用碱土金属、稀土或混合稀土改性 Y 型分子筛作为催化剂,用工业原料进行评价,反应 64h, 转化率由 100%下降到 94.8%, 用高压高温苯冲洗 24h, 催化剂活性能够基本恢复。王兴等^[4]采用 NH_4F 处理 Y 型分子筛,发现可以提高催化活性,降低反应温度,并提高直链烷基苯的选择性。崔哲等^[5]采用改性 β 沸石制得牌号为 TH06 的催化剂,用工业原料评价时的单程寿命达 110h,且可以反复再生,寿命达 1000h。Knifton 等^[6]采用 HF 改性的丝光沸石为催化剂,发现其具有较高的 2-LAB 选择性,原因可能是丝光沸石具有一定的择形性能。

Vora 等^[7]和 Kocal^[8]采用层柱粘土或稀土金属离子浸渍的粘土作为催化剂,烯烃的转化率大于 98%, LAB 的选择性约为 85%。Tejero 等^[9]采用含硅铝或硅镁酸盐的粘土经多价金属离子修饰,或用硫酸、氢氟酸处理,烯烃转化率大于 95%, LAB 选择性 85%~92%, 支链烷基苯 4%~7%, 重烷基苯 2%~7%, 催化剂单程寿命达 300~400h。

徐龙伢等^[10]采用 SiO_2 、H β 、MCM-41 等载体负载硅钨酸,发现以全硅介孔 MCM-41 作为载体催化活性最好。金英杰等^[11]采用 MCM-41 负载 PW 酸,发现催化活性随负载量的增加而提高,效果优于 HY 催化剂。温朗友^[12]采用 SiO_2 负载 PW 制得催化剂并结合其悬浮催化蒸馏(SCD)工艺收到了较好的小试效果;张金昌等^[13]对这种负载杂多酸催化剂开展了系统的表征和反应性能评价。

离子液体被认为是未来理想的绿色高效溶剂和催化剂。最新的文献^[14~19]表明,离子液体有可能成为该反应技术升级的又一突破口。Sherif 等^[19]在其专利中将这类催化剂应用到该反应体系。邓友权等^[14,18]利用其合成的低温离子液体 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}+\text{HCl}$ 催化 1-十二烯与苯的烷基化反应,在室温条件下 5min 即可达到几乎 100%的转化率, 2-LAB 的选择性最高可达到 40.5%。De Castro^[20]用几种多孔材料负载[BMIM]- AlCl_4 进行 1-十二烯与苯的烷基化反应,实验表明, Si 和 Al 载体的负载效果较好,反应性能较佳。Freemantle 等^[21]认为离子液体是一种很方便的溶剂和催化剂,产品容易与它分离,烯烃的转化率达 99%以上,而且 99.5%的离子液体可以循环使用。

现有的固体酸催化剂普遍存在失活较快的缺陷,导致催化剂的运转周期短,需要频繁再生;大部分催化剂的活性温度高,为了维持液固反应不得不采用较高的操作压力,增加了操作难度和能耗。离子液体催化剂虽然具有很高的低温活性,在常压、室温条件下就能完成反应,达到几乎 100%的转化率和较高的 2-LAB 选择性,但是,目前离子液体的制备成本普遍较高,工程上还亟待解决材料和设备问题,并且在使用离子液体情况下的混合、传热和传质规律以及循

环、再生等关键问题尚有待很好解决。今后一段时间内,除应当对催化剂筛选、催化化学问题继续进行研究之外,不需要对离子液体催化的液-液反应工程、产物分离和催化剂回收等化学工程问题开展系统的研究。

2 反应技术现状

2.1 三氯化铝催化反应工艺

早期的三氯化铝工艺采用釜式循环反应器^[22~24]。Cozzi 等^[25]公开了一种改进的三氯化铝工艺,使烷基化反应在粉状三氯化铝和铝催化的条件下,用烯烃和氯化石蜡的混合物作为原料来完成,其中烯烃和氯化石蜡的比例在 70:30 到 99:1 之间。

由于三氯化铝遇水分解为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 HCl ,因此要求原料中水含量很低,也难免在产物中存在分离不彻底的三氯化铝,产物水洗时形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 HCl ,中和时又不可避免排放相应的盐类,导致腐蚀和污染严重。再则,该工艺为釜式反应器间歇操作过程,设备功效低,能耗大^[26]。

2.2 HF 催化反应工艺

HF 催化烷基化工艺在 20 世纪 70 年代和 80 年代被广泛采用^[27~29]。该工艺主要包括三部分:(1)烷基化反应,采用间歇操作的釜式反应器;(2)HF 再生;(3)含 HF 废液处理。催化剂与产物分离采用了 5 个分离塔。第一个塔称作 HF 提取器,从烷基化反应料液中提取 HF 再循环至烷基化反应器;第二个塔称作苯塔,分出苯再循环至烷基化反应器;第三个塔蒸出石蜡烃送至脱氢工段;第四个塔分出粗 LAB,第五个塔除去重烷基化副产品。

显然,该工艺流程过于复杂,由于没有进行过程集成,苯的循环量大,能耗高,并且用 HF 作为催化剂使操作难度和危险性都增大,含酸废液也不可避免会污染环境,属于对环境不友好的工艺^[26]。

2.3 固定床反应工艺

Young^[30]和 Burress^[31]分别提出了采用分子筛作催化剂的固定床反应工艺专利;Cozzi^[25]、Ho^[32]和 Kocal^[33]持有采用负载型催化剂的固定床反应工艺专利。UOP 公司^[34]在其专利中提出了双固定床交替工作以实现系统的连续运行的方案,UOP 和 Petresa 公司合作开发了 Detal 工艺。

在 Petresa 公司早期的专利^[9,35]中采用单个固定床反应器,烷基化和催化剂的再生序贯交替进行,采用烷烃和醇交替冲洗的办法再生催化剂。

Detal 工艺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 24h 切换一次,实现了过程的连续化;催化剂再生改为苯冲洗,避免了非反应物的引入;采用固体催化剂后,不需要昂贵的材料和设备,也不需要洗涤产物,没有无机盐的排放,新建装置的投资要低的多;分离单元的设备和操作要求与传统的 HF 工艺相近;因而既可以用于新厂的建设,也可以用于采用 HF 工艺的老厂技术改造;再加上其专利催化剂的优势,使其顺利地实现了工业化。Detal 工艺的反应条件是:反应温度 150°C ,压力 3.5MPa ,空速为 2h^{-1} ,投料苯烯比为 45:1。失活催化剂由热苯洗涤再生,再生温度为 250°C ,操作压力 4MPa ,空速为 1h^{-1} 。表 1 为 Detal 工艺与 HF 工艺线性烷基苯产物特性的对比,可见在采用 Detal 工艺时烷基苯产品中深度烷基化产物的含量更低,2-LAB 含量较高。但是,Detal 工艺催化剂活性温度高,操作压力高,反应、再生和分离过程没有更好地集成,虽然降低了设备投资,但总体能耗仍然相对较高。

表 1 线性烷基苯产品的特性对比^[2]
Tab.1 Comparison of Linear Alkylbenzene Products.

特性指标	HF 工艺	Detal 工艺
溴指数	10	10
2-LAB/(wt)%	16	25
线性度/(wt)%	93~95	93~95
深度烷基化产物/(wt)%	0.5~1.0	0.5

2.4 催化蒸馏(CD)工艺

化学反应过程和蒸馏过程的集成并相互促进形成了反应蒸馏技术, 如果两者匹配得当, 可望节省能耗和投资。1998 年, Hunstman 公司^[4,36]将该技术用于 LAB 的制备。2000 年, Fritsch 等^[28]又提出增加一个苯提取器, 被提取出来的苯再回至反应器, 由此来延缓催化剂的失活。

Anantaneni 等^[37]报道了采用含氟丝光沸石催化剂的固定床反应蒸馏技术, 容易在现有 HF 工艺基础上进行技术改造。

总之, 采用催化蒸馏技术具有如下优点: (1)反应和分离在同一塔内进行, 可减少设备投资; (2)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; (3)总苯烯比可大大降低, 从而可减少回收过量苯的能耗; (4)产物从精馏塔反应段及时移出, 可以避免深度副反应的进一步发生, 从而提高反应选择性; (5)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。

由于现有烷基化固体酸催化剂容易失活, 而装卸催化剂构件又很费事, 限制了 CD 工艺在烷基化方面的推广应用。

CR&L 报道了一种称作 RDTM^[38,39]的进行非均相化学反应的新工艺方法。在 CD 技术的基础上, 使催化剂颗粒以匀浆状随进料流股进入反应蒸馏区, 该区内置惰性填料提供蒸馏分离所需的结构, 催化剂颗粒自上而下流过惰性构件至塔底, 继而进行固液分离和催化剂再生。RDTM 的特点是: 将反应蒸馏塔分成上下两部分(上部包括蒸馏段和反应段, 下部为提馏段), 中间串联一个催化剂分离器。催化剂不是以构件的方式固定于塔中, 而是将催化剂和原料苯制成浆液, 随苯从反应段上部进入反应蒸馏塔, 从塔中沿惰性填料通道表面下降, 并同时催化苯与烯烃的烷基化反应, 最后催化剂随反应料液进入分离器进行分离回收, 再循环使用或送去再生。

RDTM 的优点是: 彻底避免了催化剂构件所带来的问题, 而且催化剂可在器外连续再生, 可有效利用反应热, 原料的循环量和进料比可接近化学计量值等。RDTM 的缺点是: 将催化剂与反应原料制成浆液, 由于催化剂粒径较大(10 μ m~0.5cm), 在塔中很难分布均匀, 并且容易沉积于惰性填料上而造成压降大甚至出现堵塔现象; 将塔分成上下两部分, 中间串联一个催化剂的分离器, 过程的设计、制造、操作和控制复杂。

2.5 液固循环流化床反应器(LSCFBR)

金涌等^[40,41]发明了一种固体酸催化剂催化的芳烃或其衍生物的烷基化技术, 采用了由液固并流上行反应器、待再生催化剂沉降返洗塔、液固并流上行再生器和再生后催化剂沉降返洗塔四个主要装置组成的液固循环流化床, 据报道实现了连续的反应-再生, 保证了催化剂始终在高活性下运转; 用反应原料作为催化剂的再生液, 因而工艺过程大为简化。

LSCFBR 将烷基化与催化剂的再生集成, 在同一系统内分区实现反应和再生。但是, 由于

受反应器有效高度的限制，单程转化率较低，未转化的十二烯须循环送回反应器再反应。若增加反应器有效高度，延长接触时间，会增加设备投资以及带来相关问题；降低空速，延长接触时间，会降低过程强度并引起一系列新问题；此外，延长接触时间也会增加多烷基化的可能性。若提高反应温度以提高反应速率，可以提高在有限接触时间内的转化率，但同样会强化多烷基化反应。更重要的是，催化剂颗粒在每一功能区停留时间的非均一性可能会使过程优化和控制都带来困难。

表 2 非均相烷基化反应技术性能比较
Tab.2 Comparison of technological characteristics for heterogeneous catalytic alkylation

项目	固定床 ^[9,34]	催化蒸馏 ^[6,28,36]	液固循环流化床 ^[40,41]	悬浮床催化蒸馏 ^[12,32]
苯烯比	大于 20:1	接近 1:1	可适当降低	接近 1:1
反应热的利用	未直接利用	直接用于蒸馏	未直接利用	直接用于蒸馏
传质传热效果	无强化措施，液、固相传递未被强化	无强化措施，液、固相传递未被强化	传递过程被强化	传递过程被强化
操作压力、温度	3.0~5.0MPa	3.0~5.0MPa	0.1~0.5MPa	微正压
催化剂利用率	催化剂颗粒大，利用效率低	催化剂构件，利用效率低	小颗粒催化剂，效率较高	微细催化剂，利用效率高
转化率	单程转化率低	高	最低	较高
对催化剂形态的要求	固体颗粒	催化剂需制成构件	合适粒度、密度的固体颗粒	合适粒度、密度的固体颗粒
能耗量	循环能耗高，分离能耗较高	反应、分离过程耦合，能耗相对低	循环能耗较高，分离能耗较高	过程耦合，能耗相对低
催化剂装卸方式	静态填充，装卸困难	制成构件静态填充	经旋流分离、沉降、返洗、反应器等循环	专用设备配成料浆，专用设备从产物中分离
反应、再生操作方式	反应再生切换	需中断反应进行催化剂再生	反应、再生连续进行	反应连续，再生可连续也可间断进行
技术成熟程度	已成熟	研究开发中	研究开发中	研究开发中
处理能力	大	大	大	大
操作难度	容易	容易	过程复杂，操作难度大	较容易，但催化剂加入和分离难度较大
反应、再生条件匹配	容易改变再生条件与反应匹配	容易改变再生条件与反应匹配	接触时间短而不均一，反应再生匹配复杂	容易改变再生条件与反应匹配
过程集成	无	反应分离耦合	反应、再生、分离在不同的区域进行	反应分离耦合

2.6 悬浮床催化蒸馏(SCD)

闵恩泽等^[12,42]发明了一种悬浮床催化蒸馏工艺，采用负载杂多酸催化剂，分别用于苯与丙烯和十二烯的烷基化过程，小试已取得了成功，并正在开展中试。该工艺将固体催化剂与反应液体物料经超细均化后由反应段的顶部进入反应蒸馏塔反应段，催化剂和液相产物流经催化剂分离器进行分离后直接循环使用或再生，分离了催化剂的产物流送入提馏段进一步抽提未反应的苯，塔底产物流送分离系统。与 RDTM 的构思相同，固体催化剂在塔中以流动的方式来实现催化蒸馏。

SCD 的优点是：(1)体现了催化蒸馏的特点，在蒸馏的同时进行反应，而且由于传递过程阻力很小，局部苯烯比高，反应的转化率和选择性都得到提高；(2)将反应放出的热量用于蒸馏；(3)采用催化剂在塔中连续流动的方式，避免了催化剂构件制作和装卸的不便，而且催化剂可在器外连续再生。

SCD 的缺点是：(1)带来催化剂浆料的配制、输送等问题，特别是催化剂与产物的分离问题；(2)SCD 工艺对催化剂的要求较高，催化剂粒度、密度和悬浮液的粘度等物化性质既要有利于悬

浮床反应,也要有利于分离。

各种非均相烷基化反应技术的性能比较见表 2。可以看出,固定床反应技术受反应体系苯烯比的制约,苯的循环量很大,造成不必要的能耗。受催化剂活性稳定性限制,反应蒸馏技术尚未能工业化;悬浮床催化蒸馏催化剂在塔内连续流动,反应和分离过程耦合,系统效率较高,但固体催化剂的再生需要单独异处进行,并且催化剂的运输分离也比较麻烦。上述两种反应与蒸馏集成的技术,都有能耗较小,在系统苯烯比很小的条件下反应区局部苯烯比很高,催化剂不易积炭失活的优点。Detal 工艺和液固循环流化床工艺,反应与再生阶段在时空上被分离开,从而使设备和操作都要复杂的多。因此,将精馏效应引入反应区的过程集成思想,值得深入研究。

3 结束语

开发低温活性高、选择性好、单程寿命长的环境友好催化剂是 LAB 生产技术升级的关键;与此同时,应当从强化传热、传质过程,充分发挥催化剂的潜能,重视过程集成,从提高生产强度和资源、能源利用效率的角度,研究开发新的反应-分离技术。

参考文献

- [1] L B Young, N J Skillman. USP: 4301317,1981.
- [2] J L G de Almeida, M Dufaux, T Y Ben et al. Appl. Catal.(A): General,1994, 114: 141~159.
- [3] 许 艺, 黄日信, 吴沛成. 中国专利: 1072353A, 1993.
- [4] 王 兴, 徐龙伢, 王清遐 等. 石油化工, 1988, 27(4): 231~235.
- [5] 崔 哲, 韩明汉, 陈 卫 等. 石油化工, 1999, 28(10): 657~660.
- [6] J F Knifton. USP: 5777187, 1998.
- [7] B V Vora, P R Cottrell. USP: 5003121,1991.
- [8] J A Kocal. USP: 5034564, 1991.
- [9] J L B Tejero, A M Danvila. USP: 5157158, 1992.
- [10] 徐龙伢, 王清遐, 李 峰 等. 中国专利: 1277894A, 2000.
- [11] 金英杰, 任 杰, 袁兴东 等. 燃料化学学报, 1999, 27(6): 495~500.
- [12] 温朗友. 博士后研究报告. 北京:石油大学, 2000.
- [13] 张金昌, 李成岳, 陈标华 等. 石油化工, 2002, 31(9): 717~719.
- [14] 乔 锬, 邓友全. 分子催化, 2002, 16(3): 187~190.
- [15] 顾颜龙, 邓友全. 石化技术与应用, 2002, 20(2): 73~78.
- [16] 石家华, 孙 逊, 杨春和 等. 化学通报, 2002, 65(4): 243~250.
- [17] 赵东滨, 寇 元, 大学化学, 2002, 17(1): 42~50.
- [18] K Qiao, Y Deng. J. Mol. Catal., 2001, 171: 81~84.
- [19] F G Sherif, L J Shyu, C C Greco. USP: 5824832, 1998.
- [20] C E De Castro, M H Sauvage, M H Valkenburg et al. J. Catal., 2000, 196: 86~94.
- [21] M Freemantle. C&EN, 30 March, 1998: 32~37.
- [22] M L Becker, M L Beck. USP: 3631123, 1971.
- [23] W Griesinger, H A Sorgenti, G W Schell, USP: 3674885, 1972.
- [24] O C Kerfoot, G K Duchmann. USP: 3703559, 1972.
- [25] P Cozzi, G Giuffrida, T Pellizzon. USP:5386072, 1995.
- [26] C Perego, P Ingallina. Catalysis Today, 2002, 73: 3~22.
- [27] J L G De Almeida, M Dufaux, T Y Ben et al. JAOCS, 1994, 71(7): 675~694.
- [28] T R Fritsch, S F Eshelman, D E O' Brien. USP: 6069285, 2000.
- [29] J M Pharis. USP: 3494970, 1970.
- [30] L B Young. USP: 4371714, 1983.
- [31] G T Burress. USP: 4469908, 1984.
- [32] S C Ho, A M Wu. USP: 5294578, 1994.

- [33] J A Kocal. USP: 5672797, 1997.
- [34] B V Vora, C P R Ottrell. USP: 5012021, 1991.
- [35] 陶伟强, 杨宗仁, 王进善 等. 中国专利: 1064475, 1992.
- [36] J F Knifton, P R Anantaneni. USP: 5770782, 1998.
- [37] P R Anantaneni. USP: 6166281, 2000.
- [38] L A Smith, J R Adams. USP: 5118872, 1992.
- [39] J R Adams. USP: 5019669, 1991.
- [40] 金 涌, 梁五更, 汪展文 等. 中国专利: 1113906, 1995.
- [41] 梁五更, 王 瑶, 俞芷青 等. 化工学报, 1995, 46(1): 100~105.
- [42] 闵恩泽, 温朗友, 庞桂赐 等. 中国专利: 1240673A, 2000.