

# 负载磷钨酸催化剂合成直链烷基苯工艺条件的研究

谢富胜 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:** 考察了固定床反应条件下负载磷钨酸合成直链烷基苯的工艺条件。结果表明: 它有两种酸中心, 在 150 ~ 160 °C 预处理后活性高, 对原料中的水敏感; 低温活性高, 2-位产物异构体选择性好, 并且在实验室中具有较好的活性稳定性。

**关键词:** 烷基化; 磷钨酸; 直链烷基苯; 工艺条件

**中图分类号:** TQ032.41

在化学工业中, 芳香烃与烯烃的烷基化应用规模很庞大。1999 年世界苯的需求量是 2 930 万 t, 其中大部分消耗于酸催化的烷基化<sup>[1]</sup>。直链烷基苯 (LAB) 是其中很重要的一类产品, 它是合成洗涤剂的重要中间体。传统生产 LAB 的催化剂  $\text{AlCl}_3$  和 HF 具有很多缺陷, 诸如毒性、腐蚀性、与产品难于分离等。为了避免这些问题, 国内外石化公司及科研院所进行了大量的研究工作, 涉及到分子筛、杂多酸、离子液体及改性硅铝等材料<sup>[2-3]</sup>。1992 年 UOP 公司采用固体酸催化剂的 DETAL 工艺成功商业化更促进了这方面的研究, 目标是催化剂具有更好的选择性, 更安全, 环境友好, 可再生, 可反复使用, 并且反应后不会被破坏<sup>[1]</sup>。

北京石油化工科学研究院为悬浮床催化蒸馏烷基化新工艺开发了负载杂多酸催化剂<sup>[4-5]</sup>。本文针对该催化剂, 采用固定床反应器探索其工艺条件。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

负载磷钨酸催化剂由石科院提供, 原料苯 (燕山石化) 经过处理, 1-十二烯 (GC 纯度 > 97 %, 美国) 用分子筛干燥。

### 1.2 红外表征

样品吸附吡啶后的 IR 光谱是在美国 Nicolet 公司生产的 Nexus 470 型 FT-IR 上测定的。将样品压

片成型, 在 200 °C, 0.01 Pa 下脱附 2 h, 室温下吸附吡啶 0.5 h, 然后在 200 °C, 0.01 Pa 下脱附 1 h, 摄谱。

### 1.3 实验

实验在连续流动等温固定床反应器中进行, 反应器为内径 5 mm 的不锈钢管, 反应物料由 SB-2 型微量泵 (北京卫星制造厂) 输入, 反应温度为 80 ~ 140 °C, 反应压力为 2.0 MPa, 质量空速为 10 ~ 80  $\text{h}^{-1}$ , 原料苯烯摩尔比为 3 ~ 20。将负载催化剂装填在反应管中部, 两端填充 0.45 ~ 0.30 mm 的石英砂, 120 ~ 180 °C 下高纯氮气吹扫 5 h, 降温至反应温度进料反应。产物分析用 GC3420 型气相色谱, 色谱柱 OV-101, 柱温 70 ~ 240 °C (15 °C/min), FID 检测器。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

从图 1(a) 看出, 4 个特征振动峰与文献 [6] 基本一致, 可以肯定是具有 Keggin 结构的杂多酸。从图 1(b) 看, 该催化剂具有 B 酸和 L 酸两个酸中心, 且以 B 酸为主; 纯的杂多酸只有 B 酸中心, 由此可以肯定该催化剂是经过改性的。一般认为氟改性有助于引进 L 酸, 能改善催化性能<sup>[6]</sup>。

### 2.2 原料预处理

苯经过不同预处理后催化剂的活性见表 1。

由表 1 数据看出, 原料中的水含量越低, 催化剂的活性越高。杜泽学的研究表明<sup>[6]</sup>, 杂多酸的酸性与其结构水含量有关。一般认为, 苯与长链烯烃烷基化反应为正碳离子机理, 催化剂酸性的强弱会明显影响反应速度。因此采用负载杂多酸作为烷基化催化剂时, 要严格控制原料水含量。

收稿日期: 2004-05-20

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G2000048046)

第一作者: 男, 1969 年生, 硕士生

E-mail: piao5969.student@sina.com

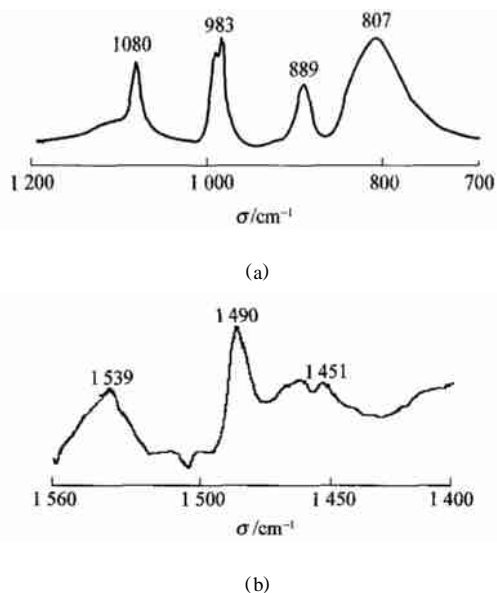


图 1 负载催化剂的红外光谱  
Fig. 1 IR of supported catalyst

表 1 苯的水含量与催化剂活性的关系

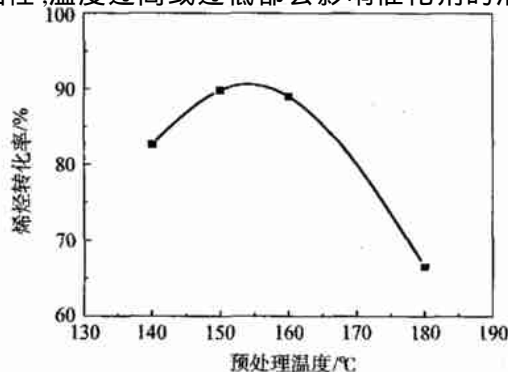
Table 1 Relation between water content of benzene and catalytic activity

处理方法	苯中水的质量分数/( $\mu\text{g/g}$ )	烯烃转化率/%
未处理	> 200	4.0
5A 分子筛	> 25	35.0
金属钠处理	< 20	95.8

反应条件:负载催化剂在 180 °C 下氮气吹扫 5 h,反应温度 100 °C,压力 2.0 MPa,空速  $20\text{ h}^{-1}$ ,苯烯摩尔比 20。

### 2.3 负载催化剂的预处理

不同预处理温度的负载催化剂活性见图 2。由图 2 看出,负载催化剂在 150 ~ 160 °C 预处理有较高的活性,温度过高或过低都会影响催化剂的活性。



(反应条件:温度 80 °C,压力 2.0 MPa,空速  $20\text{ h}^{-1}$ ,苯烯质量比 12)

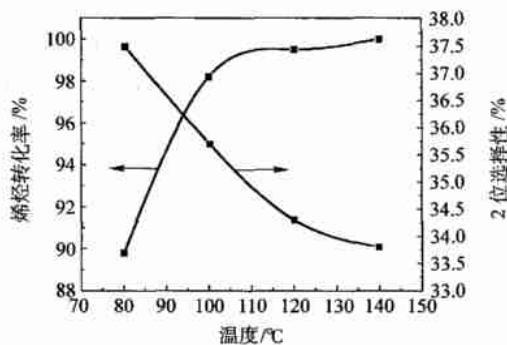
图 2 预处理温度对转化率的影响

Fig. 2 Yield in different pretreated temperatures

活化温度对负载杂多酸催化剂的催化性能的显著影响主要在于杂多酸的酸性随脱水温度变化造成的。杜泽学认为,杂多酸中的结晶水包括吸附水和结合水,结合水会严重影响杂多酸的酸性<sup>[7]</sup>。阮宇红在研究中发现:负载杂多酸在 160 °C 时活化具有最强的酸性<sup>[8]</sup>。他们的结论是:杂多酸具有 1 个结晶水左右时酸性最强。由于杂多酸在负载后仍具有较强吸水能力<sup>[9]</sup>,故使用时需要在合适的温度下处理。

### 2.4 温度、压力和苯烯摩尔比

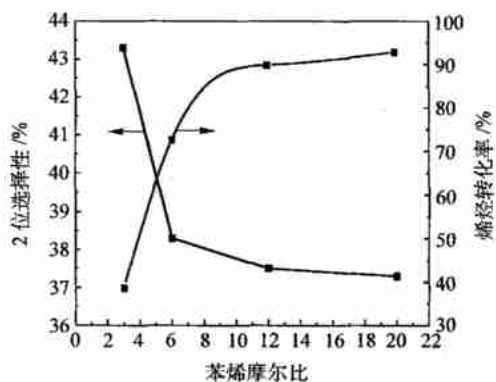
反应温度,苯烯摩尔比和质量空速对负载催化剂的活性及 2-位选择性的影响分别见图 3, 4, 5。



(反应条件:催化剂在 150 °C 预处理 5 h,压力 2.0 MPa,空速  $20\text{ h}^{-1}$ ,苯烯摩尔比 12)

图 3 反应温度转化率和选择性的影响

Fig. 3 Influence of temperature on yield and selectivity

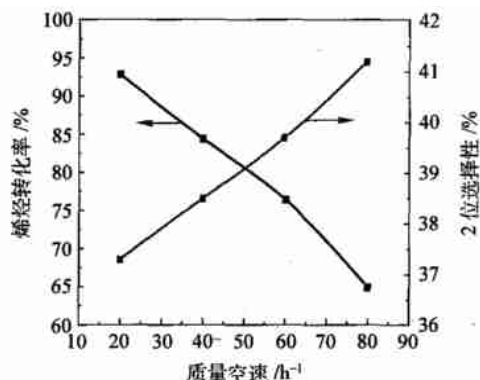


(反应条件:催化剂在 150 °C 下预处理 5 h,反应温度 80 °C,压力 2.0 MPa,空速  $20\text{ h}^{-1}$ )

图 4 苯烯摩尔比对转化率和选择性的影响

Fig. 4 Influence of mol ratio on yield and selectivity

从图 3 看出,即使在 80 °C 时,负载催化剂也具有很高的活性,120 °C 时烯烃几乎完全转化。2-位选择性随温度升高而下降。烷基化经历正碳离子历程,异构化与苯烷基化竞争,导致出现 2-位到 6-位的异构体。随着反应温度的提高,异构化速率比烷基化提高的更快,使 2-位的选择性降低。



(反应条件: 催化剂在 150 °C 下预处理 5 h, 反应温度 80 °C, 压力 2.0 MPa, 苯烯质量比 20)

图 5 空速对转化率和选择性的影响

Fig. 5 Influence of space velocity on yield and selectivity

从图 4 看出, 随着苯烯摩尔比的增加, 烯烃转化率增大, 2-位选择性降低。提高苯烯摩尔比, 虽然烯烃浓度降低而减慢反应速度, 但烯烃浓度下降的影响完全可以抵消烷基化反应速率的降低 (以一级反应来考虑), 从而导致烯烃转化率升高。提高苯烯摩尔比, 同时降低烷基化和异构化速率, 相比而言, 烷基化速率降低的更多, 使 2-位选择性降低。另外, 在 80 °C 下反应 (压力 2.0 MPa, 空速 20 h<sup>-1</sup>) 时, 2-位选择性不低于 37 %, 表现出良好的选择性。

对于图 5, 增大空速, 减少了原料与催化剂的接触时间, 使烯烃转化率下降, 同时也使异构化速率下降, 导致 2-位选择性增加。

### 2.5 实验室条件下活性稳定性实验

原料苯和 1-十二烯经过处理满足实验要求后进行了实验室条件下催化剂活性稳定性实验。条件是: 催化剂在 160 °C 下氮气吹扫 5 h, 在压力 2.0 MPa、质量空速 10 h<sup>-1</sup>、苯烯摩尔比 12 的条件下, 烯烃转化率和 2-位选择性见表 2。

表 2 负载催化剂的活性稳定性

Table 2 Activity stability of supported catalyst

反应温度/°C	反应时间/h	烯烃转化率/%	2-位选择性/%
80	60	95.1	36.6
100	18	99.1	35.2
120	28	99.5	34.0
140	47	100	32.3
140	71	100	32.5
140	95	96.0	33.0
140	119	87.0	33.7

从表 2 可见, 负载磷钨酸催化剂具有很高的催化活性和稳定性。100 °C 时 1-十二烯几乎完全转化, 2-位选择性也超过 35 %。即使已经使用了 106 h, 在温度 140 °C、压力 2.0 MPa、质量空速 10 h<sup>-1</sup>、苯烯摩尔比 12 的条件下, 催化剂的活性稳定性还可以保持超过 70 h。金英杰制备的 SiW<sub>12</sub>/MCM-41 催化剂<sup>[10]</sup>在 150 °C、压力 2.0 MPa、质量空速 12.3 h<sup>-1</sup>、苯烯摩尔比 10 的条件下, 1-十二烯的转化率只有 87 %; 反应 40 h 后 1-十二烯的转化率就下降到 80 %。由此可见, 石科院制备的负载磷钨酸催化剂比 SiW<sub>12</sub>/MCM-41 催化剂的活性明显高, 活性稳定性也不比 SiW<sub>12</sub>/MCM-41 催化剂差。

## 3 结论

(1) 负载磷钨酸催化剂经过改性, 具有 B 酸和 L 酸中心, 在 150 ~ 160 °C 条件下预处理后具有较高的活性, 但对原料中水含量要求严格。

(2) 该催化剂具有良好的低温活性和 2-位异构产物选择性。高温, 高苯烯摩尔比, 低空速的条件下, 烯烃转化率高; 低温, 低苯烯质量比, 高空速则有利于 2-位烷基苯的选择性。

(3) 该催化剂在实验室条件下稳定性好。在 140 °C, 2.0 MPa, 空速 10 h<sup>-1</sup>, 苯烯摩尔比 12 的条件下, 活性可以保持 70 h 以上, 具有潜在的应用价值。

## 参 考 文 献

- [1] Carlo Perego, Patrizia Ingaiina. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: New catalysts and new process[J]. Catalysis Today, 2002, 73: 3 - 22
- [2] 王二强, 张金昌, 李成岳. 苯与长链烯烃烷基化反应技术的研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22(2): 11 - 14
- [3] 乔聪震, 张金昌, 李成岳. 长链烯烃与苯烷基化反应技术述评[J]. 化学通报, 2003, 66(5): 33
- [4] 温朗友, 沈师孔, 闵恩泽. 二氧化硅负载磷钨杂多酸的表征及催化性质[J]. 催化学报, 2000, 21(6): 524 - 528
- [5] 温朗友, 沈师孔, 闵恩泽. 在杂多酸催化剂上苯和 1-十二烯的烷基化合成十二烷基苯[J]. 催化学报, 2000, 21(6): 529 - 532
- [6] Joseph A, Kocal G. Detergent alkylation process using a fluorinated silica-alumina[P]. USA, 5196574. 1993-03-23
- [7] 杜泽学. 几种杂多酸及其盐的结构和酸性特征与应用研究[D]. [博士学位论文]. 北京: 石油化工科学研究院, 1997
- [8] 阮宇红. 磷钨酸/SiO<sub>2</sub> 催化剂对异丁烷/丁烯烷基化催

- 化作用的研究[D]. [博士学位论文]. 北京:石油大学, 2002
- [9] 温朗友. 悬浮床催化蒸馏新工艺的开拓研究[D]. [博士学位论文]. 北京:石油化工科学研究院, 1998
- [10] 金英杰,任 杰,袁兴东,等. 苯-长链烯烃烷基化催化剂的稳定性和再生性能[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(6): 495 - 500

## Investigation of reaction conditions in synthesis of linear alkylbenzene using supported heteropoly acid in a fixed-bed reactor

XIE Fu-sheng ZHANG Jin-chang LI Cheng-yue

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The reaction conditions of supported heteropoly acid catalyst was examined in a fixed-bed reactor. The result shows that the catalyst has two kinds of acid center, with high activity when pretreated in 150 ~ 160 °C, and high sensitive to water, and can promote the alkylation reaction even in low temperature and produce more 2-phenylisomer. Furthermore, it has potential industrial utility due to its long catalytic stability.

**Key words:** alkylation; phosphotungstic acid; linear alkylbenzene; reaction condition

(责任编辑 云志学)

---

## 第二届全国化学工程与生物化工年会

### 2<sup>nd</sup> Chinese National Chemical and Biochemical Engineering Annual Meeting (第一轮) 会议通知

“第一届全国化学工程与生物化工年会”于 2004 年 11 月 5—9 日在南京成功召开。十八位两院院士到会, 738 位代表参会, 盛况空前。会议常设执委会确定“第二届全国化学工程与生物化工年会”于 2005 年 10 月 27 ~ 31 日在北京召开, 会议由北京化工大学、中国科学院过程工程研究所共同承办。会议主题为化工/生物化工科学技术与可持续发展。

本次会议将有多位两院院士和国际著名学者出席并作大会报告, 会议期间还拟举行重大、前沿领域的专题研讨会, 部分跨国公司、国内大公司人力资源部门负责人与参会研究生的见面会和相关业务推介活动。

热诚欢迎各高校、科研院(所)以及企事业单位的科研、工程技术和管理人员积极参加会议。

会议的征文范围、格式要求等有关事项见 <http://www.ncbe.buct.edu.cn>