

苯与 2-丁烯烷基化反应的热力学分析

王莹¹ 张立新² 张傑^{1*} 李英霞¹ 黄崇品¹

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

2. 辽宁石化职业技术学院, 辽宁 锦州 121001)

摘要: 对苯与 2-丁烯烷基化反应进行了热力学计算, 得到不同反应温度下的焓值、吉布斯自由能和反应平衡常数, 并研究了温度、反应物摩尔比以及原料中杂质对该反应热力学平衡的影响。结果表明: 在此反应体系下, 生成叔丁基苯的平衡转化率最大, 更易发生; 升高温度和增加反应物物质的量比, 均有利于增大热力学平衡时仲丁基苯选择性; 2-丁烯原料中杂质对烷基化基本无影响。

关键词: 苯; 2-丁烯; 烷基化; 热力学

中图分类号: O642

引言

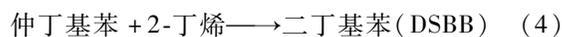
在石化生产和石油炼制过程中会产生大量 C₄ 烃副产物, 我国对 C₄ 烃的利用还属于初级阶段, 大部分直接作为燃料燃烧掉, 化工利用率很低^[1]。另一方面, 随着涂料、胶黏剂和酚醛树脂的需求大幅提高, 苯酚和甲乙酮的市场需求不断扩大。而制备苯酚最常用的方法是异丙苯法, 此法联产大量市场需求接近饱和的丙酮。甲乙酮的传统制备方法是正丁烯两步氧化法, 因有稀酸生成, 设备腐蚀严重^[2-3]。

而通过苯与炼厂 C₄ 烃中的丁烯进行液相烷基化生产仲丁基苯, 再经过氧化、分解, 联产苯酚和甲乙酮^[2,4], 这一工艺不但可以大大提高 C₄ 烃的利用率, 还能解决苯酚、甲乙酮紧缺及丙酮过剩的问题, 具有很大的工业价值。

迄今为止, 关于苯与丁烯液相烷基化反应的热力学特性分析还未见报道。为了从热力学的角度研究如何提高目的产品仲丁基苯的选择性, 本文通过对苯与 2-丁烯烷基化反应的热力学计算, 得到了不同反应温度下的焓值、吉布斯自由能和反应平衡常数, 并借助 Matlab 软件对反应温度、苯/2-丁烯物质的量和原料中杂质对烷基化反应的影响进行了详细分析。

1 烷基化反应热力学数据的计算

苯与 2-丁烯烷基化是一个复杂的反应体系, 在主反应发生的同时, 会伴随着很多副反应(平行反应或者是连串反应)。结合反应机理, 并通过气相色谱对反应产物分布进行离线分析, 可知此体系的独立反应数为 4, 对应的反应式分别如下:



1.1 不同反应温度下烷基化反应焓值

根据基尔霍夫(Kirchhoff)定律

$$\Delta H(T) = \int \Delta C_p dT \quad (5)$$

式中, $\Delta H(T)$ 为温度 T 下烷基化反应的摩尔反应生成焓; ΔC_p 为各生成物的热容之和减去各反应物的热容之和, 如式(6)所示。

$$\Delta C_p = \Delta A + \Delta B \cdot T + \Delta C \cdot T^2 \quad (6)$$

通过查阅文献和应用 Rozicka-Domalski 基团贡献法^[5], 可预测出参与反应各物质的恒压热容值。代入式(6)即得 ΔC_p 与温度的关系式, 然后通过式(5)可获得焓变与温度的关系。

$$\Delta H(T) = \Delta A \cdot T + \frac{1}{2} \cdot \Delta B \cdot T^2 + \frac{1}{3} \cdot \Delta C \cdot T^3 + I_H \quad (7)$$

式中, I_H 为积分常数, 可通过标准状态下的烷基化反应焓值求得。由式(7)可求算不同反应温度下各反应的焓值, 见表 1。

收稿日期: 2010-05-03

第一作者: 女, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangjie@mail.buct.edu.cn

表 1 不同反应温度下烷基化反应的焓值
Table 1 The enthalpy of the alkylation reaction
at different temperatures

T/K	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			
	反应 1	反应 2	反应 3	反应 4
433.15	-82.58	-88.14	-78.64	-83.19
453.15	-82.42	-87.69	-78.56	-83.29
473.15	-82.20	-87.11	-78.42	-83.37
493.15	-81.93	-86.38	-78.24	-83.43
513.15	-81.60	-85.50	-78.02	-83.49

1.2 不同反应温度下烷基化反应吉布斯自由能

根据热力学定律可知

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (8)$$

$$\Delta S(T) = \int \Delta C_p/TdT \quad (9)$$

式中, $\Delta G(T)$ 、 $\Delta S(T)$ 分别为温度 T 下烷基化反应的吉布斯自由能和熵值, 积分常数可通过标准状态下烷基化反应熵值得求。

由式(8)、式(9)和烷基化反应焓值, 可求算不同反应温度下各反应的吉布斯自由能, 见表 2。

表 2 不同温度下烷基化反应的吉布斯自由能
Table 2 The Gibbs free energy of the alkylation
reaction at different temperatures

T/K	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			
	反应 1	反应 2	反应 3	反应 4
433.15	-60.45	-63.50	-55.66	-55.78
453.15	-59.43	-62.37	-54.60	-54.51
473.15	-58.42	-61.26	-53.55	-53.24
493.15	-57.42	-60.19	-52.50	-51.97
513.15	-56.43	-59.14	-51.46	-50.69

从表 2 数据可以看出: (1) 在不同的反应温度下, 各个反应吉布斯能变均为负值, 且绝对值均较大, 证明各反应在不同温度下均可自发进行, 且自发进行的趋势很大; (2) 反应 2 的吉布斯能变的绝对值相对较大, 证明反应 2 自发进行的趋势在 4 个反应中是最大的, 其次是反应 1, 反应 3 和反应 4 自发进行的趋势较小。

1.3 不同反应温度下烷基化反应平衡常数

根据平衡常数定义式(式 10), 可得不同反应温度下各反应平衡常数计算公式(式 11)。

$$\Delta G(T) = -RT\ln K(T) \quad (10)$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \quad (11)$$

式中, K 为烷基化反应平衡常数。结果见表 3。

表 3 不同反应温度下烷基化反应平衡常数
Table 3 Equilibrium constant of the alkylation
reaction at different temperatures

T/K	K			
	反应 1	反应 2	反应 3	反应 4
433.15	5.77×10^8	1.35×10^9	1.53×10^8	1.58×10^8
453.15	2.10×10^8	4.58×10^8	5.83×10^7	5.69×10^7
473.15	8.34×10^7	1.72×10^8	2.42×10^7	2.24×10^7
493.15	3.58×10^7	7.02×10^7	1.08×10^7	9.46×10^6
513.15	1.64×10^7	3.10×10^7	5.13×10^6	4.28×10^6

可以看出: (1) 随着反应温度的升高, 4 个反应的平衡常数虽然均呈现减小的趋势, 但一直维持在较高水平, 证明不同反应温度下, 反应平衡转化率均较大; (2) 相比之下, 反应 2 的反应平衡常数最大, 证明反应 2 的平衡转化率最大, 此反应更易进行, 其次是反应 1。

2 烷基化反应平衡组成的计算

对苯与 2-丁烯烷基化的 4 个独立反应, 平衡时反应体系中有 6 个组分的摩尔分数需要求取, 即反应物: 2-丁烯和苯; 产物: 仲丁基苯、正丁基苯、叔丁基苯和二丁基苯, 另有反应平衡时总物质的量 $n_{\text{总}}$, 共 7 个未知数。

而独立方程也共有 7 个: 包括 4 个反应平衡式、1 个平衡时所有组分摩尔分数的加和式、2 个物料平衡式。

其中反应 1~3 和 4 的平衡式具体方程分别如式(12)和(13)所示

$$K_i - \frac{x_i}{x_{\text{Bu}}x_{\text{B}}} = 0 \quad (12)$$

$$K_4 - \frac{x_{\text{DSBB}}}{x_{\text{Bu}}x_{\text{SBB}}} = 0 \quad (13)$$

式中: x_{Bu} 、 x_{B} 、 x_{SBB} 和 x_{DSBB} 分别为 2-丁烯、苯、仲丁基苯和二取代丁苯烷基化反应平衡时的摩尔分数; x_i 为第 i 种反应产物平衡时的摩尔分数; K_i 为生成第 i 种产物的反应平衡常数 ($i = 1 \sim 3$); K_4 为生成二丁基苯的反应平衡常数。

反应平衡时, 所有组分摩尔分数的加和式为

$$x_{\text{Bu}} + x_{\text{B}} + \sum_{i=1}^4 x_i - 1 = 0 \quad (14)$$

两个物料(碳原子和氢原子)平衡方程式为

$$4n_{\text{总}} x_{\text{Bu}} + 6n_{\text{总}} x_{\text{B}} + 10 \sum_{i=1}^3 x_i + 14n_{\text{总}} x_{\text{DSBB}} - n_{\text{总,C}}^0 = 0 \quad (15)$$

$$8n_{\text{总}} x_{\text{Bu}} + 6n_{\text{总}} x_{\text{B}} + 14 \sum_{i=1}^3 x_i + 22n_{\text{总}} x_{\text{DSBB}} - n_{\text{总,H}}^0 = 0 \quad (16)$$

式中: $n_{\text{总}}$ 为反应平衡时各组分的物质的量之和(总物质的量); $n_{\text{总,C}}^0$ 为反应初始的苯和2-丁烯的总碳物

质的量; $n_{\text{总,H}}^0$ 为反应初始的苯和2-丁烯的总氢物质的量。

方程数和未知数相同,可以求解。本文利用 Matlab 软件 Solve 函数求解。

2.1 不同反应温度下烷基化反应平衡组成

设定反应初始反应物2-丁烯和苯的物质的量比及反应压力,则不同反应温度下烷基化反应平衡组成见表4。以2-丁烯为基准的各反应产物选择性见图1。

表4 不同反应温度下热力学平衡时各组分的摩尔分数和烷基化反应的平衡转化率

Table 4 The equilibrium composition and conversion for alkylation reactions at different temperatures

T/K	x_{SBB}	x_{TBB}	x_{NBB}	x_{DSBB}	x_{Bu}	x_{B}	$n_{\text{总}}$	X/% ^{a)}
433.15	0.2154	0.5023	0.057	0.1127	3.31×10^{-9}	0.1127	1	100
453.15	0.2222	0.4848	0.0617	0.1157	9.15×10^{-9}	0.1157	1	100
473.15	0.228	0.4698	0.0661	0.1181	2.32×10^{-8}	0.1181	1	100
493.15	0.2329	0.4574	0.0701	0.1198	5.44×10^{-8}	0.1198	1	100
513.15	0.237	0.4473	0.0739	0.1209	1.19×10^{-7}	0.1209	1	100

反应压力3 MPa; 苯/2-丁烯物质的量比1; a) 热力学平衡时丁烯转化率

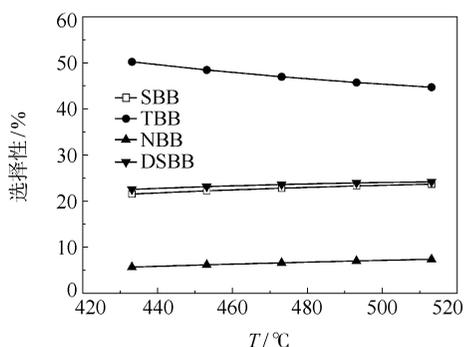


图1 不同反应温度下烷基化产物选择性

Fig. 1 The product selectivity for alkylation reactions at different temperatures

可以看出:(1)2-丁烯在此烷基化条件下转化率可以达到100%;(2)仲丁基苯和二丁基苯选择性接近,且都随着反应温度的升高而增加;而正丁基苯含量一直很少;(3)叔丁基苯选择性则随着反应温度的升高而降低。

因为制备仲丁基苯主要是为了通过将其氧化获得过氧化氢仲丁基苯,然后通过酸催化裂解生成苯酚和甲乙酮,但叔丁基苯的存在会严重抑制仲丁基苯氧化成相应的过氧化氢物,而且叔丁基苯和仲丁基苯的沸点极其接近,很难分离^[6],所以如何降低产物中叔丁基苯的含量是苯与2-丁烯烷基化制备仲丁基苯的关键所在。

从以上分析可知,高温条件下有利于降低叔丁基苯的含量,增大仲丁基苯的选择性,虽然高温时二丁基苯含量较高,但是由于二丁基苯与仲丁基苯沸点相差较大,较易分离,或者可以通过烷基转移重新生成仲丁基苯。但温度越高,能耗越大,所以选择工艺条件时要综合考虑因素。

2.2 不同苯烯比下烷基化反应平衡组成

设定反应温度和压力,不同的初始苯烯物质的量比下烷基化反应平衡组成见表5。产物选择性见图2和图3。

表5 不同苯烯比下热力学平衡时各组分的摩尔分数和烷基化反应的平衡转化率

Table 5 The equilibrium composition and conversion in alkylation reactions with different B/Bu molar ratios

苯烯物质的量比	x_{SBB}	x_{TBB}	x_{NBB}	x_{DSBB}	x_{Bu}	x_{B}	$n_{\text{总}}$	X/% ^{b)}	$D_{\text{PSBB}}/\%$ ^{a)}	$D_{\text{PTBB}}/\%$ ^{a)}	$D_{\text{PNBB}}/\%$ ^{a)}
2	0.1492	0.2816	0.0465	0.0113	0	0.5113	2	100	31.26	59.00	9.74
4	0.0769	0.1451	0.024	0.002	0	0.752	4	100	31.26	58.98	9.76
6	0.0516	0.0973	0.0161	0.0008	0	0.8342	6	100	31.27	58.97	9.76
8	0.0388	0.0732	0.0121	0.0004	0	0.8754	8	100	31.27	58.98	9.75
10	0.0311	0.0587	0.0097	0.0003	0	0.9003	10	100	31.26	58.99	9.75

反应温度513.15 K; 压力3 MPa; a) 丁基苯的纯度; b) 丁烯转化率

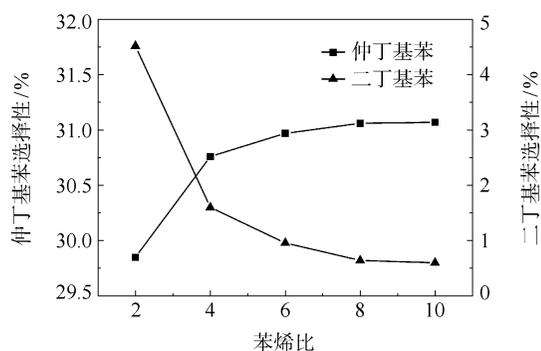


图 2 不同苯烯比下仲丁基苯和二丁基苯选择性

Fig. 2 The selectivity to SBB and DSBB at different B/Bu molar ratios

可以看出:(1)不同苯烯物质的量比下,2-丁烯转化率均可达到 100%;(2)叔丁基苯、仲丁基苯和正丁基苯选择性并没有随着苯烯物质的量比的变化而改变;(3)丁基苯的选择性均随着苯烯物质的量比的增加而增大,但二丁基苯的选择性却急剧下降,这是因为随着苯烯物质的量比的增大,苯的含量大大增加,相比 2-丁烯而言,大大过量,二丁基苯生成几率降低。所以,工艺条件选择时,苯烯物质的量比不宜过小,但较大的苯烯物质的量比,会使苯的用量

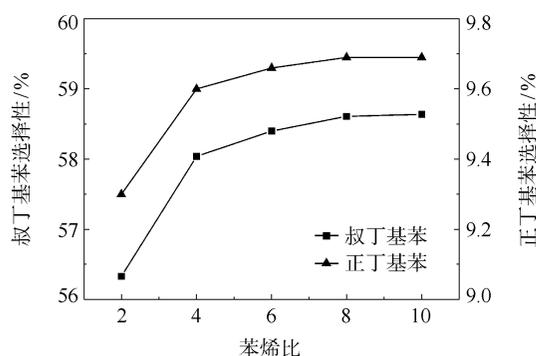


图 3 不同苯烯比下叔丁基苯和正丁基苯选择性

Fig. 3 The selectivity to TBB and NBB at different B/Bu molar ratios

大大增加,因此还是应该综合考虑以选取适宜的苯烯物质的量比。

2.3 不同正丁烷含量下烷基化反应平衡组成

因反应所用 2-丁烯原料主要为来自炼厂 C_4 烃,含有大量杂质,尤以正丁烷含量最多。

本文利用 Matlab 软件 Solve 函数计算了不同初始正丁烷含量下烷基化反应的平衡组成,结果见表 6。

表 6 不同正丁烷含量下热力学平衡时各组分的摩尔分数和烷基化反应的平衡转化率

Table 6 The equilibrium composition and conversion in alkylation reactions with different percentages of butane

丁烷/丁烯物质的量比	x_{SBB}	x_{TBB}	x_{NBB}	x_{DSBB}	x_{Bu}	x_B	$x(C_4H_{10})$	$n_{总}$	$X/\%$ ^{b)}	$S_{SBB}/\%$ ^{a)}	$S_{TBB}/\%$ ^{a)}	$S_{NBB}/\%$ ^{a)}	$S_{DSBB}/\%$ ^{a)}
0	0.237	0.4473	0.0739	0.1209	1.2×10^{-7}	0.1209	0	1.0	100	23.7	44.73	7.39	24.18
0.2	0.1975	0.3727	0.0616	0.1008	0	0.1008	0.1667	1.2	100	23.7	44.72	7.39	24.19
0.4	0.1693	0.3195	0.0528	0.0864	0	0.0864	0.2857	1.4	100	23.7	44.72	7.39	24.19
0.6	0.1481	0.2795	0.0462	0.0756	0	0.0756	0.375	1.6	100	23.7	44.72	7.39	24.19
0.8	0.1317	0.2485	0.041	0.0672	0	0.0672	0.4444	1.8	100	23.7	44.73	7.38	24.19

反应温度 513.15 K; 压力 3 MPa; 苯/2-丁烯物质的量比 1; a) 产物选择性; b) 丁烯转化率

由结果可知,在此工艺条件下,2-丁烯原料中正丁烷的含量对烷基化反应影响很小,与无正丁烷组分时相比,反应平衡组成基本无变化。所以烷基化工艺条件考察时,正丁烷含量可以不做过多考虑。

3 结论

(1)在苯与 2-丁烯烷基化体系的 4 个独立反应中,生成叔丁基苯的平衡转化率最大,该反应更易发生。

(2)高温有利于提高平衡时烷基化产品中仲丁基苯的含量。

(3)增大苯烯物质的量比可降低烷基化产品中二丁基苯含量,且不影响仲丁基苯的纯度。

(4)丁烯的主要杂质正丁烷对苯与 2-丁烯的烷基化反应几乎无影响。

参考文献:

- [1] 李丽,高金森,孟祥海. 碳四烃的综合利用[J]. 现代化工, 2003, 23: 93-96.
Li L, Gao J S, Meng X H. Comprehensive utilization of C_4 Hydrocarbons[J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23: 93-96. (in Chinese)

- [2] John S B, Jihad M D, Stephen Z, et al. Process for producing phenol and methyl ethyl ketone; US, 20090216048A1[P]. 2009-08-27.
- [3] 邹彬, 黄鑫江, 周小平, 等. 苯酚生产工艺的研究进展[J]. 石油化工, 2009, 38(5): 575-580.
- Zou B, Huang X J, Zhou X P, et al. Manufacturing and new technology research of phenol [J]. Petrochemical Technology, 2009, 38(5): 575-580. (in Chinese)
- [4] Cheng J C, Clark M C, Helton T E, et al. Process for producing sec-butylbenzene; PCT Patent, 2008098676 A1[P]. 2008-08-21.
- [5] 马沛生. 化工数据[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003.
- Ma P S. Chemical data[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2003. (in Chinese)
- [6] Jane C C, John S B, Doron L, et al. Process for producing phenol and methyl ethyl ketone; US, 20080086018A1[P]. 2008-04-10.

Thermodynamic analysis of the alkylation of benzene with 2-butylene

WANG Ying¹ ZHANG LiXin² ZHANG Jie¹ LI YingXia¹ HUANG ChongPin¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Liaoning Petrochemical Vocational and Technology Collage, Jinzhou Liaoning 121001, China)

Abstract: Thermodynamic calculations for the alkylation of benzene with 2-butylene have been carried out and analyzed in detail. The thermodynamic data for the alkylation reaction including enthalpy, Gibbs free energy, and equilibrium constant of reaction at different temperatures have been calculated. The effects of varying the temperature, molar ratio of benzene/2-butylene and an impurity (butane) on the thermodynamic equilibrium of the alkylation reaction have been studied. The results show that the reaction producing tert-butylbenzene is the preferable one at equilibrium in the reaction system. The selectivity to sec-butylbenzene at the thermodynamic equilibrium can be improved by raising the temperature and increased molar ratios of benzene/2-butylene lead to an increase in selectivity to di-butylbenzenes. It was confirmed that butane, a likely impurity in the raw materials, had no influence on the alkylation reaction.

Key words: benzene; 2-butylene; alkylation; thermodynamic analysis