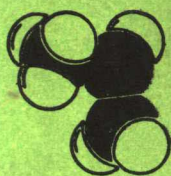
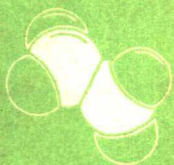


[苏] M.A. 达林 等著

王令仪 朱长赢 译

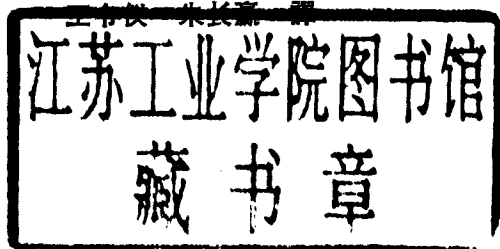


烯烃对苯的 烃化作用

烯烃对苯的烃化作用

〔苏〕M·A·达林等著

王书侠 朱长嘉 译



中国工业出版社

本书叙述用乙烯和丙烯对苯进行炔化的过程的理论和工艺流程。书中谈到了以硫酸、三氯化铝和磷酸做催化剂的炔化过程，还有一章讨论二甲苯脱炔制甲苯。

本书供有机合成工业从业人员参考之用，亦可供化工专业的高等学校与中等技术学校师生参考。

全稿由王令仪和朱长赢二同志译成后，经邹仁荃同志审校。

М.А. Далин П.И. Марков
Р.И. Шендерова Т.В. Прокофьева

АЛКИЛИРОВАНИЕ
БЕНЗОЛА
ОЛЕФИНАМИ

ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА·1957

* * *

烯炔对苯的炔化作用

王令仪 朱长赢 译

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张 $4^{7/16}$ ·字数94,000

1963年10月北京第一版·1963年10月北京第一次印刷

印数0001—1,990·定价(10-6)0.59元

*

统一书号: 15165·2437(化工-212)

原 序

乙基苯与异丙基苯是有机合成工业的重要中间体。由此，可以制造在生产合成橡胶与塑料时广泛应用的苯乙烯与 α -甲基苯乙烯。把异丙基苯氧化，并将生成的过氧化氢物分解，可以制得苯酚和丙酮。此外，异丙基苯与一部分乙基苯还可用作航空汽油的组份。

用丙烯和乙烯对苯进行烃化的过程，在工业上是用三氯化铝、载于硅藻土上的磷酸以及硫酸作催化剂而进行的。亦可用合成铝硅酸盐或三氟化硼与正磷酸的分子化合物来作此反应过程的催化剂。

在苏联用三氯化铝作催化剂的烃化过程，在工业上得到了最大的发展。但在文献中对于这个问题还没有什么详细资料，特别是关于反应过程的工艺问题报导得很少。

本书在一定程度上弥补了这个空白。书中详细分析了用三氯化铝作催化剂的烃化过程。著者曾对这过程从事了多年的实验室研究工作。除了讨论用烯类将苯烃化以及使多烷基苯脱烃以外，这里也讨论了使二甲苯脱烃和用乙烯使二氯苯烃化的过程，这便补充了在三氯化铝存在下所进行反应的知识。

以硫酸和磷酸作催化剂用丙烯对苯进行烃化的问题，主要是根据文献资料阐述的。

执笔者姓名如下：第一章的第一、第三两节——М. А. 达林 (М. А. Далин)，第二节——М. А. 达林与И. И. 毕司曼 (И. И. Письман)，第四节——Р. И. 申德罗娃 (Р. И.

Шендерова)与 М. А. 达林, 第五节——П. И. 馬尔科索 (П. И. Маркосов); 第二章与第三章——达林; 第四章的論部分和第一、二、三节——М. А. 达林、П. И. 馬尔科夫与 Р. И. 申德罗娃, 第五、六节——М. А. 达林与 Т. В. 普罗科費也娃 (Т. В. Прокофьева); 第五章——М. А. 达林; 第六章——Р. И. 申德罗娃; 第七章——Т. В. 普罗科費娃。

除本书著者外, 还有下列人員参加了实验室工作及反过程的研究: С. М. 馬尔盖維奇 (С. М. Маркевич)、Р. М. 拉夏尔 (Р. М. Рашаль)、Л. Н. 彼都霍娃 (Л. Н. Петухова)、Н. Е. 涅斯捷列科 (Н. Е. Нестеренко)、К. Д. 坦尼揚 (К. Д. Таниянц) 和 Л. Я. 費切涅娃 (Л. Я. Веденеева)。

著者对协助整理手稿的 М. 魯达謝夫斯卡亚 (М. Рудешевская)、Р. 斯比伐克 (Р. Спивак) 与 Р. 巴格达洛娃 (Р. Багдалова) 表示感謝。

目 录

原序

第一章 緒論	1
1. 概論	1
2. 烴化反应的热力学	9
3. 烯类的生产及用来烴化前的准备工作	19
4. 烯类馏份的杂质对烴化过程的影响	30
5. 苯的干燥	35
第二章 在硫酸存在下烯类对苯进行烴化	39
1. 烴化反应的机理	39
2. 工艺过程	43
第三章 在固体磷酸催化剂上气相烴化	50
1. 丙烯对苯的烴化	51
2. 乙烯对苯的烴化	60
第四章 在三氯化铝存在下烯类对苯进行烴化	62
1. 三氯化铝絡合物的生成	66
2. 烴化反应的平衡	69
3. 烴化反应的机理	78
4. 最适宜的烴化条件	79
5. 多烴基苯的脱烴	83
6. 烴化过程中的副反应	87
第五章 在三氯化铝存在下烴化过程的工艺流程	89
1. 制备催化剂	90
2. 烴化	92
3. 絡合物的沉降	97

4. 烃化产物的中和	98
5. 烃化产物的精馏	99
6. 烃化的工艺流程	101
第六章 二甲苯脱烃制造甲苯	113
1. 常压脱烃	114
2. 加压脱烃	117
第七章 乙烯对于对二氯苯的烃化作用	121
附录	126
参考文献	135

第一章 緒 論

1. 概 論

用烯类将苯烴化，主要是制造乙基苯与异丙基苯。近年来，这种生产在工业上得到了迅速发展。起先这一化学过程是用来制取高辛烷值燃料的。1945年美国有 24 套生产装备，每昼夜約生产2000吨异丙基苯，且产品几乎全部都用作航空汽油的組分，后来烴基苯的用途发生变化，主要是用在将其加工成苯乙烯与甲基苯乙烯（生产塑料与合成橡胶时的中間体），以及把异丙基苯加工成苯酚与丙酮的化学工业部門。这样一来，对烴化产品的要求就更加严格了。因为要将其进行进一步化学加工，就必须分出单独的烴基苯；但在作为航空汽油的組分时，烴基苯只消制成沸点范围很寬的餾分就可以了。因此，制造化学加工用的烴基苯的反应条件，应尽可能避免副反应的发生。

苯的烴化过程是催化过程。下列物质可作該过程的催化剂：硫酸、載于硅藻土上的磷酸、磷酸鋁、三氟化硼的水合物或与磷酸的分子化合物、三氯化鋁以及各种天然的或人造的鋁硅酸盐〔天然鋁硅酸盐的例子为貢布林石（гумбрин）〕。根据所采用催化剂的不同，烴化反应可在均相或非均相的介质中进行。由于采用了不同种类催化剂，就决定了对反应的溫度、压力、苯与烯类中是否允許存有一定杂质等的不同要求。使用某些催化剂时，反应既可在液相进行，也可在气相进行。

用烯类（特别是用丙烯）对苯进行炔化的問題，已广泛見諸于文献。对使用硫酸作催化剂的炔化过程，曾进行了許多研究工作，这过程在 Ю. Г. 馬美达里也夫〔1〕的著作中討論得很詳細，其中数据是工业上实现以硫酸作催化剂，用丙烯将苯炔化生产高辛烷值航空汽油时的依据。从国外研究者〔2, 3, 4〕的工作来看，1947 年发表的馬克阿里斯德、安德松和布拉德〔4〕的文章最有意义，其中列举了工业上在 35—45°C 时，以 90% 硫酸作催化剂，用丙烯对苯进行炔化的数据。当苯与丙烯的分子比为 5:1，并且硫酸与碳氢化合物的比率为 1:1 时，炔化产物中含 22—27% 异丙基苯，2—3% 二炔基苯及多炔基苯，也就是說，丙烯实际上能完全利用。

虽然，有硫酸存在时，用烯类将苯炔化的反应經過了多年和許多次的研究，但迄今仍无一个能令人信服的解释該反应机理的理論。本书著者在这方面得到了一些結果。最重要的是他們証明了当用硫酸作催化剂来炔化时，除了生成硫酸烷酯以外，还生成炔鎂离子（ионы алкоксония），同时也得到了丙烯与硫酸反应动力学的數據。

在用乙烯〔5〕和丙烯〔4, 6〕炔化苯时曾研究了用載于硅藻土上的磷酸作催化剂〔4, 6〕，当用乙烯来炔化时在溫度 325°C、压力 40 大气压，或溫度 280°C、压力 60 大气压的情况下，經過一次接触后乙烯的轉化率达到 80%。在气相中压力为 17.5 大气压时用丙烯进行炔化，当溫度 150°C 时丙烯轉化率达到 60%，当溫度升至 250°C 时丙烯轉化率增至 90%。已經确定，如果往炔化区域加入少量水（最初原料量的 0.05%），磷酸催化剂的使用期限能够延长，活性可以增加。由于水的加入，磷酸在载体孔隙中的浓度得以保持恒定，因而保証反应以足够的速度进行。也可以加入乙醇来代替水，由于乙醇

脫水之故，可以产生类似作用。

当用載于硅藻土上的磷酸作催化剂时，除了生成异丙基苯的主要反应外，也观察到有丙烯聚合的副反应在进行。聚合产物是有害杂质，它会降低合成烃基苯的质量。

Ю. Л. 赫美尔尼茨基 (Ю. Л. Хмельницкий) 等〔6〕詳細研究了以类似催化剂用丙烯将苯烃化的过程，并且提出了制取用作航空汽油組分的沸点范围較寬的异丙基苯馏分（产率很高）的工艺流程。这些研究工作意义很大。

也有人認為，可以用85—89%磷酸作催化剂进行烯类将苯烃化的反应〔7〕。曾經研究了这个过程，并找出了进行該反应最适宜的条件。还确定可以用乙醇代替乙烯作烃化剂〔8〕。用乙醇将苯烃化时建議用含有过量磷酸的磷酸鋁作为催化剂〔9〕。当应用这种催化剂时（反应条件：320—340°C，105—120 大气压），反应产物中的乙基苯含量根据著者的数据为12—17.3%。

在烯类烃化苯的反应中，三氟化硼的硫酸溶液〔10〕或在水（作为活化剂）〔11〕存在的情况下，都有高度的催化活性。三氟化硼水合物用作为烃化过程的催化剂曾列为专利。

1949年 А. В. 托波基也夫 (А. В. Топчиев) 等进行了很有意义的研究工作，他們应用三氟化硼与正磷酸的分子化合物来作为用丙烯将苯烃化反应的催化剂，它是以三氟化硼将磷酸飽和的方法制得的。这个化合物在溫度 100°C 以下是很稳定的，并且是粘滯液体。使用該种催化剂时，烃化溫度可以降至20—30°C，压力降至大气压。催化剂的活性在操作过程中并不降低，故催化剂之消耗仅仅在于机械損失。异丙基苯的产量以原料丙烯計算为160—180%。这样看来，三氟化硼与正磷酸的分子化合物是很活泼的催化剂。在这方向繼續

研究下去是有很意义的。

根据专利资料[13],芳香族碳氢化合物可以利用活性含水硅酸盐作催化剂,在250—400°C、压力为25—40大气压下被烯烃炔化。也有使用铝硅酸盐作催化剂,在高温时用烯类将苯炔化的详细数据[14]。Ю. Г. 馬美达里也夫等[15]用天然铝硅酸盐(貢布林石)和合成铝硅酸盐作催化剂,对炔化过程作了详细的研究。在各种温度条件下,用铝硅酸盐作催化剂,炔化过程的研究工作证明[16]:在300—350°C时,丙烯轉化率不随压力增加而变化;在400—450°C时,增加压力会使轉化率增加;在470—520°C时,丙烯对苯的加成过程被破坏炔化作用的副反应复杂化,同时生成甲苯。

当使用由二氧化硅和三氧化二铝組成的混合催化剂时[17],在温度400°C、压力100大气压、苯过剩四倍(苯与乙烯的分子比为5:1)的条件下,能得到合格的乙烯轉化率。

炔化后,反应混合物中含有18.6%乙基苯与2.6%二乙基苯和多乙基苯。在連續过程中压力降至5表压,对炔化結果沒有多大影响。当用純丙烯将苯进行气相炔化时,在温度約380°C、苯与丙烯分子比为6:1的条件下,在同一个催化剂上如要把丙烯实际上完全轉化,則需在5.3表压的压力下进行反应。当用含丙烯35%的丙烷-丙烯馏分来代替純丙烯时,要把压力提高到35表压才能得到同样的結果。

因为在炔化过程中除了生成一炔基苯以外,还生成二炔基苯,故进行了用铝硅酸盐作催化剂的二炔基苯脱炔反应的研究[18]。研究指出,铝硅酸盐与硫酸或磷酸催化剂的不同点,在于它不仅是炔化反应的催化剂,又是脱炔过程的催化剂;因此应用它时能提高烯类和苯的总的有效利用率。

三氯化铝用作炔化反应的催化剂极为普遍。它在工业上

是用来进行炔化过程的。很久以前就已引起了研究者的注意。在数十年前費里特尔与克拉夫茨就已发现在鋁的卤化物存在下能进行炔化反应；开始采用烷基氯化物来作炔化剂，后来过渡到工业生产时，用烯类和氯化氢的混合物代替之。

在一些綜述性的論著[19,20]中，提到了关于在三氯化鋁存在下所进行的炔化过程的基本知識，这些东西在米凱尔（Митчелл）等人的著作[20]中討論得尤为詳尽。应该指出，尽管已进行过大量的研究工作，但迄今仍没有一个完善的理論能說明三氯化鋁作催化剂用烯类将炔化过程中所发生的一切变化。本书著者作了一些努力来弥补这个缺陷。根据著者所提出的理論及实验研究出的炔化过程的規律和烯类与苯中杂质对反应过程的影响，拟定了炔化过程的工艺程序，在中间試驗中校核了該过程，然后确定了用含有大量惰性杂质的气体将苯炔化的連續流程。起初主要任务是要从炔基苯制造高辛烷燃料。由于沒有分离乙基苯与异丙基苯的必要，所以进行炔化时采用乙烯与丙烯的混合物（乙烯丙烯餾分），这就取消了分离乙烯与丙烯的窄餾分的复杂且消耗动力很多的工序。后来由于有了制取純乙基苯及异丙基苯作化学加工用的必要性，因而进行了进一步的工艺操作的研究。

以三氯化鋁作催化剂，用丙烯将苯炔化是在60—90°C时进行，用乙烯将苯炔化是在80—110°C时进行。所进行的热力計算証明，在这些溫度范围内，在压力为一个絕對大气压时，烯类就能实际上完全轉化，因此在常压下炔化过程可以用純烯类进行。但是，当用含有惰性杂质的烯类来操作时，为了增加主要生产能力和簡化捕集排出气中所帶走苯的流程，所以过程在5—6表压的压力下进行。

催化剂消耗量和苯与烯类的純度有直接关系，必須仔細

地将气体净化，并把苯仔细地干燥。因为三氯化铝对氧、含氧化合物、乙炔、丁二烯以及其他杂质都很敏感。当原料准备工作做得很好时，生产1吨商品，三氯化铝消耗量不应超过20公斤。

当用三氯化铝作催化剂时，在比较接近的反应条件下用乙烯或丙烯将苯烃化的反应以及二乙基苯与二异丙基苯的脱氢反应都能同样顺利地進行。脱氢反应很容易进行的事实使烃化过程比较采用其他催化剂时可以在较小的苯与烯类的分子比下进行。通常苯与乙烯的比率为2:1或2.5:1，苯与丙烯的比率为3:1至3.5:1。

在许多生产流程中为了避免多烷基苯累积起见，将其送回烃化，同时相应地减小烯类的通入量。

研究烯类将苯烃化一般的结果就是这样。由此产生了问题：烃化过程进一步发展的途径是什么？回答这问题在某种程度上可以提供对比数据的范围、对原料提出的要求、原料与催化剂的消耗定额以及基建主要费用。

下面列出了单独地制取乙基苯与异丙基苯时采用各种催化剂来进行烃化过程的比较指标，以及这些方法的评论。在表1中列出了以三氯化铝、载于硅藻土上的磷酸及铝硅酸盐三种作催化剂，用乙烯将苯烃化的过程的数据（在其他催化剂上使乙烯将苯烃化实际上是不采用的）。

自所列数据中清楚地看出，用三氯化铝作催化剂时，烃化过程可在最低的温度和压力下进行。此外，可以采用比较稀的气体（含30%乙烯）顺利地进行烃化。这个优点在很大程度上补偿该过程本质上具有的主要缺点，即设备的腐蚀。

以磷酸作催化剂用乙烯将苯烃化需要相当高的压力。该过程另一个严重缺点是苯与乙烯会徒劳无益的消耗于生成多

表 1

以各种催化剂用乙烯将苯炔化过程的指标

催 化 剂	苯与乙烯 的分子比	压力, 压	温度, ℃	生产每 吨乙 苯的 催化剂 消耗量, 公 斤	每 1 立方 米反 应器 容积 的乙 苯量, 公 斤	乙 烯 浓 度, 体 积 转 化 率, %	乙 烯 单 程 转 化 率, %	炔化产物之组成, 重量	
								苯	乙基苯 多烷基
三氯化铝	2:1	1-5	80-120	15-20	100-200	30-100	95-98	57	35 8
载于硅藻土上的磷 酸	4:1	40-60	280-325	4	200-300	90-100	80-100	76	20.5 3.5
铝硫酸盐	6.5:1	5	450	—	150	90-100	70-98	85	12.5 2.5

表 2

以各种催化剂用丙烯将苯炔化过程的主要指标

催 化 剂	苯与丙烯 的分子比	压力, 压	温度, ℃	生产每 吨丙 苯的 催化剂 消耗量, 公 斤	每 1 立方 米反 应器 容积 的丙 苯量, 公 斤	丙 烯 浓 度, 体 积 转 化 率, %	丙 烯 单 程 转 化 率, %	炔化产物之组成, 重量	
								苯	异丙基苯 多烷基苯
三氯化铝	2.5:1	1-5	70-90	20	150-250	35-80	99	61.6-70.6	31-26 5.8-3.4
载于硅藻土上的磷 酸	4:1	15-25	250	4-6	150-300	35	70-90	76	21 3.0
铝硫酸盐	3:1	20	350	10	—	35-80	50-70	72	24.4 3.6
硫酸(88-90%)	4:1	4-10	35-40	120-150	200	35-80	99	73.6	24.2 2.2
正磷酸与三氟化磷 的分子化合物	1.2:1	20	50	10	150-200	30-40	—	45	44 11

烴基苯，而該催化劑對多烴基苯是不能脫烴的。還應補充說明的是，只有濃乙烯才適宜用來烴化。此過程的優點是：沒有腐蝕、設備布置緊湊以及催化劑消耗量小。

用鋁硅酸鹽作催化劑時，乙烯將苯烴化是在較高的溫度（450°C）和較大的苯與乙烯分子比的情況下進行，但是該過程尚未研究透徹，進一步去研究它是具有很大的意義的。

這樣一來，在目前用乙烯將苯烴化過程的最良好的催化劑是三氯化鋁，實際上在大多數情況下工業生產乙基苯時，均採用三氯化鋁作催化劑。

在表 2 中列出了以各種催化劑用丙烯將苯烴化的主要指標。在這種情況下選擇催化劑要困難得多。許多催化劑都能使反應順利進行，並且其中三種催化劑——硫酸、載于硅藻土上的磷酸以及三氯化鋁都用于工業。在美國生產高辛烷值燃料用的異丙基苯時特別廣泛地採用前兩種催化劑。生產作為化學加工用的及作為單獨產品狀態的異丙基苯，選擇其催化劑時，應該考慮到用載于硅藻土上的磷酸。所得的粗異丙基苯含有某些數量的不飽和碳氫化合物（溴值為 2—4，當分離出窄餾份時降至 0.6）。

用硫酸與磷酸作催化劑的過程之共同缺點是必須進一步地把多烴基苯加工，因為這些催化劑不能使多烴基苯脫烴。但解決此問題可以設置專門的設備來使多烴基苯在有三氯化鋁的情況下脫烴。

用三氯化鋁作催化劑時也不是沒有本質上的缺點，例如對烴類中的少量雜質很敏感。在應用三氯化鋁和硫酸作為催化劑時，設備的腐蝕會使操作中發生嚴重困難。

鋁硅酸鹽應該算是很有前途的烴化過程催化劑。使用該催化劑和使用三氯化鋁一樣，可以把用丙烯將苯的烴化作用

和带有二羟基苯脱氢的作用組織在同一个工艺过程中。鋁硅酸盐与其他催化剂比較起来，其优点是設備有足够的耐腐蝕性。据我們所知，該方法尚未越出实验性中型試驗阶段。

炔化产物的組成主要随苯与丙烯的分子比而变，而采用各种催化剂則无特殊差別。当用高温催化剂（鋁硅酸盐、載于硅藻土上的磷酸）来操作时，苯与丙烯的分子比很大，这是由热力学的要求所决定的。当应用不能引起脱氢反应的催化剂时，应提高这个分子比，以便减少乙烯和苯因生成多羟基苯的消耗量。当应用正磷酸与三氟化硼的分子化合物作催化剂时，炔化产物的比例最为有利。

应用各种催化剂时，基本費用的差額是不大的。

从上述可見，每种制取异丙基苯的研究过程都有其显著优点。因此根据著者的意見，在选择过程时，應該考虑到羟基苯通常是在石油加工工厂或化工厂組織生产的，炔化过程采用哪一种催化剂最为合适，在很大的程度上要根据本企业所进行的其他过程的性质来确定。例如在具有用鋁硅酸盐作催化剂来进行催化裂化与以硫酸作催化剂用丁烯将异丁烷炔化的石油加工工厂中生产异丙基苯，最好采取同一类型催化剂，即采用鋁硅酸盐或硫酸催化剂。在許多化学工厂中使用三氟化鋁、載于硅藻土上的磷酸或三氟化硼与正磷酸的分子化合物会更方便一些。显然，現時采取这种解决問題的态度是最正确的。

2. 炔化反应的热力学

用乙烯和丙烯将苯炔化的过程根据所采用催化剂的不同，可以在相当寬的温度与压力范围内，以及在苯对烯炔不同分子比的条件下进行。为了选择催化剂和过程最适宜的条

件，要确定乙基苯与异丙基苯生成反应的平衡常数以及由此推算出平衡产率，就显得十分有意义。因为在烃化过程中除了一烷基苯外，还生成二烷基苯，所以找出生成各种二烷基苯异构物的反应以及其脱烷基反应的平衡常数是重要的。

在计算烃化反应与脱烷基反应的平衡常数时，采用了 A. B. 弗罗斯特 (A. B. Фростр) 与 B. B. 科罗波夫 (B. B. Коробов) 的数据，他们计算了用乙烯和丙烯将苯烃化所得各种产物的平衡产率，也计算了二乙基苯与二异丙基苯脱烷基产物的平衡产率。

在气相用乙烯或丙烯将苯烃化，生成乙基苯或异丙基苯的反应的平衡常数也曾由泰勒、威克曼、维廉士、比采尔和罗辛计算过^[21]。A. A. 符瓦捷斯基 (A. A. Введенский) 根据这些平衡常数在计算烷基苯产率时，确定在 400°K 或更低的温度可以达到 100% 的产率。

平衡常数按下列近似公式计算：

$$RT \cdot \ln K_p = -\Delta H_{298.16} + \Delta S_{298.16} T$$

$$\lg K_p = \frac{-\Delta H_{298.16}}{4.576T} + \frac{\Delta S_{298.16}}{4.576}$$

有一部分计算平衡常数用的数据在文献中是没有的。缺

烷基苯的蒸气压力与蒸发热

表 3

碳 氢 化 合 物	蒸气压力 P (25°C) 毫米水银柱	蒸发热 ΔH 蒸发 (25°C 时) 千卡/克分子
正丙基苯	3.5	11050
异丙基苯	4.7	10790
邻二乙基苯	0.9	12410
间二乙基苯	1.6	12220
对二乙基苯	2.3	12150
邻二异丙基苯	0.5	12360
间二异丙基苯	0.5	12130
对二异丙基苯	0.5	12100