

947646

T0211
4011

烃类 异构化

黄国雄 李承烈 刘凡 编著



中国石化出版社

烃类异构化

李承烈 等著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书按照各种烃类的分类,从理论上阐述了典型烃类异构化的反应原理、反应过程和催化剂的使用,并进行了异构化化学、异构化催化剂和生产工艺的分析与评述,介绍了烃类异构化热力学动力学及其应用和异构化工艺计算。本书密切结合我国实际情况和国内外异构化科研及生产动向,较为全面、系统地反映了烃类异构化的面貌和最近发展,以满足各工作岗位上读者的需要。

本书可供从事烃类异构化科研、生产的技术人员参考,也可供大专院校师生参考。

烃 类 异 构 化

李 承 烈 等 著

*

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 9¹/₈印张 213千字 印1-1500

1992年2月北京第1版 1992年2月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-183-5/TQ·092 定价: 4.70元

绪 言

烃类异构化在石油化学工业中占有重要的地位。早在30年代，为丁烯烷基化过程提供异丁烷原料的正丁烷异构化生产装置即已问世。它由采用腐蚀性强的酸性催化剂逐步发展为较理想的双功能催化剂，在此基础上又开发了直接生产高辛烷值汽油的戊烷-己烷馏分异构化过程。

60年代中期以来，由于聚酯纤维生产的飞速发展，生产聚酯的重要原料——对二甲苯的产量也迅速增加。近十年来，我国也有极快的发展。邻二甲苯几乎全部用于生产苯酐进而制取增塑剂和不饱和聚酯。由于工业生产的二甲苯混合物产品中各异构体相对比例与实际需要存在较大的差距，例如用途很少的间二甲苯含量是对二甲苯的一倍以上，因此国内外均建立二甲苯异构化装置，将间二甲苯等转化为对二甲苯并与产品分离相结合，以最大限度地生产对二甲苯。采用相似的异构化工艺也可生产均三甲苯和均四甲苯。

丁烯异构化也得到了广泛的工业应用，它能进一步改良使烷基化过程产生的高辛烷值产品。丁烯各异构体间也可相互异构从而制取所希望的丁烯异构单体。

此外，烃类异构化在某些工业生产装置中也是必要的反应步骤和组成部分。例如：乙烯低分子齐聚生产碳原子数为10~20的高级 α 烯烃时，可将碳原子数为4~10及20以上的 α 烯烃副产品异构转化为内烯，而后再经非均相反应使它们转化为10~20碳原子范围的烯烃。又如，在制备高辛烷值汽油的铂重整工艺中，烷烃的异构化也是必不可少的组成部分。

在汽油辛烷值的提高及合成润滑油改性工艺过程中，异构化反应更是普遍存在。

以上各异构化工业过程的开发大都采用酸性或酸-金属双功能催化剂。50年代以后，碱催化异构化逐渐受到人们的关注，目前对各种烯烃、二烯烃和炔烃等碱催化异构化研究发展迅速，具有宽广的应用前景。

早在40年代，埃格洛夫 (Egloff) 的《纯烃异构化》专著就已问世。派尼斯 (Pines) 对碱催化异构化进行了专门论述，出版了《烃类及其化合物的碱性催化反应》一书。约瑟夫 (Joseph) 则编著了《烃类热异构化》。1983年苏联若洛夫 (Жоров) 写下了《烃类异构化》专著。此外，不少书籍、文献也对烃类异构化反应进行了专门的讨论。总之，烃类异构化反应的探索与工业应用已日益广泛，也愈来愈得到人们的重视。本书将根据专著、文献报道内容，考虑我国实际情况，紧密结合目前国内外科研和生产的趋向，力求能较全面地反映烃类异构化的面貌和最新发展。本书将按各种烃类分类，尽量全面地介绍典型的异构化反应，并着重于异构化化学，异构化催化剂和生产工艺的分析与评述。

本书第一、二、四、五章由刘凡编写；第三、八章由李承烈编写；第六章由陈绍洲和黄国雄编写；第七章由黄国雄编写；全书由刘凡负责校核和统一整理；由李承烈审定；王丽川提供了第七章有关资料。

本书承蒙华东石油学院施侠教授审阅全稿，并提出许多宝贵意见；施侠教授和李奉孝教授还给本书提供了有关资料，编者表示深切的感谢。

编 者

于华东化工学院

目 录

绪 言

第一章 烃类异构化热力学	1
第一节 异构化反应化学平衡特点	1
第二节 异构化反应热力学参数的计算	4
一、单一产品异构化反应	4
二、多种产品异构化反应	8
第三节 烷烃异构化热力学	15
一、异构化热力学参数	15
二、烷烃异构化平衡组成	17
第四节 环烷烃异构化热力学	26
一、环烷烃异构化热力学参数	26
二、环烷烃异构化平衡组成	30
三、环烷烃液相异构化平衡组成	30
第五节 芳烃异构化热力学	32
一、烷基侧链迁移反应	35
二、取代基数目变化反应 (分子内歧化反应)	38
三、四甲苯异构化反应	38
四、十碳、十一碳芳烃的平衡数据	39
第六节 烯烃异构化热力学	39
一、烯烃异构化独立反应数的确定	41
二、烯烃异构化反应热	42
三、烯烃异构化平衡组成	42

四、烯烃异构化平衡常数	43
第二章 饱和烃异构化反应机理	47
第一节 正碳离子及其反应	47
一、正碳离子	47
二、正碳离子反应	48
第二节 酸催化反应机理	52
一、弗瑞德-克拉芙茨催化剂	52
二、其它酸催化剂	63
第三节 金属与双功能催化反应机理	69
一、烷烃异构化	70
二、环烷烃异构化	78
第三章 烷烃异构化	81
第一节 概述	81
第二节 贵金属-沸石中温异构化催化剂	87
一、分子筛品种的选择	87
二、残钠量和硅铝比影响	88
三、贵金属影响	90
四、热处理影响	93
五、还原条件对铂-钨型丝光沸石催化活性的影响	95
六、催化剂金属含量对结焦失活的影响	97
第三节 烷烃异构化工业流程	97
一、丁烷异构化	101
二、 C_6 、 C_7 低温异构化装置	103
三、 C_6 、 C_7 中温异构化工业过程	110
四、 C_6 、 C_7 高温异构化工业装置	115
第四节 石油馏分加氢异构化	120

一、汽油馏分	120
二、柴油馏分	120
三、减压馏出油异构生产低凝润滑油	122
第四章 芳烃异构化	124
第一节 芳烃异构化机理	124
一、位置迁移异构化反应	124
二、分子内歧化的异构化反应	134
三、烷基苯和有关化合物的骨架异构化反应	136
第二节 二甲苯异构化工业过程	139
一、工业背景及过程分类	139
二、金-1876催化剂临氢异构化工艺	142
三、其它主要工业生产方法	151
第三节 偏三甲苯临氢异构化制取均三甲苯	158
一、过程意义	158
二、催化剂	159
三、流程及操作结果	160
第四节 ZSM沸石催化剂二甲苯异构化	162
一、概述	162
二、工艺流程	163
三、ZSM沸石性能对异构化反应的影响	165
第五章 烯烃酸催化异构化	176
第一节 烯烃异构化化学	176
一、催化剂与反应机理	176
二、烯烃异构化反应	182
第二节 烯烃异构化的工业应用	188
一、C ₄ 烯烃异构化工业应用	188
二、烯烃异构化其它应用途径	201

第六章 烃类碱催化异构化反应	206
第一节 碱催化剂及异构化机理	206
一、烃类的酸性	206
二、催化剂	208
第二节 烯烃碱催化异构化化学	210
一、链状单烯	210
二、非链状单烯	217
三、二烯烃	219
第三节 炔属烃	224
一、链炔烃	224
二、环炔烃	228
三、具有多官能团炔烃异构化	229
第七章 烃类热异构化	235
第一节 概述	235
一、单分子反应中的活化能	235
二、过渡态理论	236
三、协同反应和分步反应	237
四、伍德沃德-霍夫曼规则(W-H Rules)	238
五、伯森-萨莱姆(Berson-Selem)规则	246
第二节 电环化反应	247
一、二烯烃与环丁烯的可逆电环化反应	247
二、三烯烃异构为环己二烯的电环化反应	248
三、顺式和反式-1,3-己二烯-5-炔异构为苯的 电环化反应	249
第三节 环裂解反应	250
一、双环[1,1,0]丁烷与丁二烯的环裂解反应	250
二、双环[2,2,0]己烷与1,5-己二烯的环裂解	

反应	250
第四节 氢迁移反应	251
一、[1,5]氢迁移反应	252
二、2-甲基乙炔基环丙烷的氢迁移反应	253
第五节 [3,3] σ 迁移重排反应	254
一、1,5-己二烯体系的[3,3]迁移重排	255
二、顺-1,2-二乙炔基乙烯的[3,3]迁移重排	256
三、 $(CH)_6$ 张力环的价键异构	257
第六节 [1,3]碳迁移反应	259
一、乙烯基环丁烷的[1,3]碳迁移	259
二、双环[2,1,1]己烯转化成双环[3,1,0]己烯	261
第七节 几何异构反应	261
一、烯烃的几何异构	262
二、环烃的几何异构	263
第八章 异构化反应器的工艺计算及动力学	265
第一节 烷烃异构化工艺设计	265
一、流程及操作条件选择	265
二、催化剂装填量及催化床层体积	266
三、循环气量计算	267
四、反应器进、出料流率	268
五、气流方式与反应器尺寸	269
第二节 动力学研究的实验室反应器	271
一、连续式微型反应器	271
二、脉冲反应装置	275
三、无梯度反应器	276
四、单片反应器	279
第三节 异构化反应动力学及其应用	281

一、反应条件对异构化催化剂活性和选择性 影响	281
二、催化剂结焦失活研究	295
三、异构化反应机理研究	297
主要符号一览表	303

第一章 烃类异构化热力学

第一节 异构化反应化学平衡特点

在化学工业反应过程的开发研究中，必须同时考虑反应的平衡与速度两个方面。通过化学平衡的研究，可以确定某个反应过程在特定的温度和压力等条件下最大可能的转化率。以轻质烷烃异构化为例，如果采用铂或钨载于分子筛载体的双功能催化剂，在大约230℃时反应速度已变得相当快，随着温度进一步提高，反应速度将迅速增加。如果单从反应速度来考虑，似乎要求反应器在高温下操作比较合适，然而对反应平衡的检验却表明：在较低温度下对烷烃异构化平衡有利。因此，对于接近平衡的这类反应，如果反应温度太高，最大可能的转化率反而减小，对生产不利。这就是说，热力学平衡起了决定性的作用。

许多工业上的反应并没有达到平衡。这时，反应设备的设计不是根据热力学与平衡产率，而是根据反应速度来考虑的。然而，即使在这种情况下，平衡的限制也可以影响操作条件的选择。此外，反应平衡转化率的计算给我们提供了一个目标，用来衡量过程改进的程度。

反应平衡转化率的计算也可以用来确定一个新过程的实验研究在某反应条件下是否值得进行。例如，如果热力学分析表明，在某反应条件时平衡产率仅可能为20%，而生产要求达到50%才是经济的，那就没有对此进一步实验或做其它

研究的必要。如果在其他反应条件范围内平衡产率为80%左右,就可以进一步做实验以确定反应条件对速率、选择性等的影响,以选定最佳反应条件。热力学计算通常还可求得烃类在异构化反应中的热数据,这对于反应器及工艺设计是非常必要的。

但是通过实验来确定热力学数据不但比较繁琐,而且因为烃类异构化常伴有多种副反应,使一般热力学数据的实验确定方法在此会带来较大误差^[1]。

当以烃类A异构化生成B时:

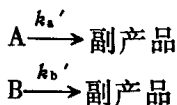


若假设无副反应存在,而且实验结果正确,则异构化平衡常数为

$$K = \left(\frac{N_b}{N_a} \right)_{\infty} = \frac{k_a}{k_b} \quad (1-2)$$

式中 k_a , k_b 为正逆反应动力学常数, ∞ 表示时间 $t \rightarrow \infty$ 。 N_a , N_b 表示处于平衡态时反应物A和异构化产物B的摩尔量。

但若有一级不可逆副反应存在,则异构化反应浓度比例可以为一常数,但其值却不等于平衡常数 K 。如对反应(1-1)伴有下两个不可逆副反应



其中各 k 为相应的一级速率常数,经过详细的数学分析可以推得在 $t \rightarrow \infty$ 时

$$\left(\frac{N_b}{N_a} \right)_{\infty} = \frac{2k_a}{k_b + k_b' - k_a - k_a' + [(k_a + k_a' - k_b - k_b')^2 + 4k_a k_b]^{1/2}} = \text{常数} \quad (1-3)$$

很明显,这个常数不等于平衡常数 K ,因为

$$K = \frac{k_a}{k_b}$$

K 与 $(N_b/N_a)_\infty$ 在几组不同速率常数时的数值差距列于表1-1, 在数学上也可以证明, 如果副反应不是一级而是零级反应, 则 N_b/N_a 甚至不可能等于常数。在式(1-3)中, 如果 $k'_a = k'_b$ 或者在无副反应存在下, 即 $k'_a = k'_b = 0$, 则

$$\left(\frac{N_b}{N_a}\right)_\infty = K$$

这个情况也示于表1-1中。

必须指出, 虽然式(1-3)证明在有副反应存在时实验测定平衡常数遇到的困难, 但是这个式子却很难用于异构化平衡的定量研究, 这是因为速度常数不但与催化剂性质有关, 而且随操作时间而有所变化。此外, 副反应也常常不是一级不可逆反应。

表 1-1 副反应对实验求取平衡常数的影响

例子	k_a	k'_a	k_b	k'_b	$(N_b/N_a)_\infty$	$\frac{K}{(k_a/k_b)}$	$(N_b/N_a)_\infty/K$
1	1	0.01	0.1	0.01	10.0	10.0	1.00
2	1	0.01	1	0.01	1.0	1.0	1.00
3	1	0.01	0.1	0.001	10.5	10.0	1.05
4	0.01	0.01	0.001	0.001	18.5	10.0	1.85
5	0.01	0.005	0.001	0.001	13.6	10.0	1.36
6	0.01	0.002	0.001	0.000	11.8	10.0	1.18
7	0.01	0.01	0.005	0.005	2.74	2.00	1.37
8	0.01	0.1	0.001	0.001	110	10.0	11.0
9	0.01	0.0	0.01	0.001	0.95	1.00	0.95

从表1-1上的数据可以定性说明,在异构化反应中有大量副反应的情况下,实验测得的平衡常数值误差往往是很大的〔2〕。

从上面的分析可以看到,由于在异构化反应中,有时很难全部排除副反应,因此即使实验数据误差不大,也难以从实验求得准确的反应热及平衡常数等热力学数据。相反。随着光谱等现代分析仪器的突飞猛进,使热力学计算能够得到更为满意的结果。因此,本章将在介绍烷烃异构化反应热力学数据计算的基础理论后,引出各种烃类进行异构化反应的反应热及反应平衡常数数据,以满足科研、设计及生产中的需求。有时也引出一些实验结果,以进行对比。

第二节 异构化反应热力学参数的计算

一、单一产品异构化反应

对于丁烷生成异丁烷单一产品的简单异构化反应,可以用 $A_i \rightarrow A_j$ 来表示。其等压反应热应等于产品和原料的焓差。

在手册上可以查到在298°K和标准压力0.101MPa下由单质生成烃类的生成热 ΔH_{298}^0 〔3〕,由此可计算得到在298°K和标准压力下的反应热:

$$q_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 = (\Delta H_{\text{生},j}^0 - \Delta H_{\text{生},i}^0)_{298}$$

然后再根据下式决定任意温度下的反应热:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

式中热容变化:

$$\Delta C_p^0 = C_{p,i}^0 - C_{p,j}^0$$

可以用温度函数式表示为:

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta C \cdot T^2 + \Delta d/T$$

$$\begin{aligned}\text{而} \quad \Delta a &= a_j - a_i & \Delta b &= b_j - b_i \\ \Delta c &= c_j - c_i & \Delta d &= d_j - d_i\end{aligned}$$

a, b 等常用系数可在手册中查得, 它们是由光谱数据经统计计算方法确定的。

若上述异构化反应在加压下进行, 通常应考虑压力的影响, H 为状态函数, 可按下列次序计算加压下反应热 ΔH_T^P :

(a)原料混合物从压力 P 膨胀到标准压力时热效应为 ΔH_I ;

(b)在标准压力下进行反应, 反应热为 ΔH_T^0 , 可由前述方法计算确定;

(c)反应产品从标准压力压缩到压力 P 其热效应为 ΔH_{II} ;

则加压下反应热应为:

$$\Delta H_T^P = \Delta H_I + \Delta H_T^0 + \Delta H_{II}$$

对于理想气体或蒸汽

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

故 $\Delta H_I = \Delta H_{II} = 0$

因此对于理想气体

$$\Delta H_T^P = \Delta H_T^0$$

异构化混合物在不能满足理想气体情况下, 需考虑 ΔH_I 和 ΔH_{II} , 对于非理想气体

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

因此对于非理想气体

$$\Delta H_T^P = H_T^P - H_T^0 = \int_{P_0}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP$$

及
$$Z = \frac{PV}{RT}$$

经取代换算得

$$\Delta H_T^P = H_T^P - H_T^0 = -RT^2 \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$

非理想气体加压下反应热为:

$$\Delta H_T^P = \Delta H_T^0 - RT^2 \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$

Z 可以根据对比状态数据查图获得。

表1-2中列出了分别在0.1和15MPa时异构化反应热。由

表 1-2 压力对异构化反应热、平衡常数、转化率的影响

	正戊烷→ 2-甲基丁烷	邻二甲苯→ 对二甲苯	环己烷→ 甲基环戊烷	1-丁烯→ 异丁烯
ΔH° , kJ/mol				
300K, 0.1MPa	-8.0	-1.0	-16.4	-16.8
300K, 15MPa	-7.8	-0.4	-15.0	-19.3
700K, 0.1MPa	-7.8	-2.8	-15.5	-16.2
700K, 15MPa	-7.5	-1.1	-14.2	-16.8
K_p				
300K, 0.1MPa	13.0	1.5	5.1	85.5
300K, 15MPa	13.2	1.5	5.1	85.0
700K, 0.1MPa	2.1	1.0	0.1	5.1
700K, 15MPa	2.2	0.9	0.1	5.0
x_r				
300K, 0.1MPa	0.93	0.60	0.84	0.99
300K, 15MPa	0.94	0.60	0.84	0.99
700K, 0.1MPa	0.68	0.50	0.10	0.83
700K, 15MPa	0.69	0.47	0.10	0.83

表列数据可知, 因异构体物理性质相互接近, 其 $\Delta H_I + \Delta H_{II} \approx 0$, 故对大多数异构反应来说在工业过程实用的压力范围内可以认为 $\Delta H_T^0 \approx \Delta H_T^P$ 。