

館內圖書

172480

基本馆藏

烯烴催化叠合 发动机燃料

苏联 Я.М.帕烏西金著



03
4321

石油工业出版社

烯 烴 催 化 疊 合 发 动 机 燃 料

苏联 Я.М.帕烏西金著

北京石油学院石油工学教研室译

石 油 工 业 出 版 社

內 容 提 要

本書綜合地討論了烯烴催化疊合發動機燃料的問題，其中包括烯烴在數種催化劑例如磷酸、硅酸鋁、硫酸、氯化氫等上的疊合反應，烯烴的解疊及異構化，疊合物的烴類組成及其加氫產物，以及烯烴催化疊合的机理。本書還收集了許多數據，其中着重提到工業上各種疊合過程的流程和數據。此外，書中還談到選擇性疊合製造異辛烷問題。

本書可供石油及化工部門的工程技術人員、研究員、大學生參考。

Я. М. ПАУШКИН

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

ОЛЕФИНОВ В МОТОРНОЕ ТОПЛИВО

根据苏联科学院出版社(ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР)

1955年莫斯科版翻譯

統一書號：15037·350

烯烴催化疊合發動機燃料

北京石油學院石油工程學教研室譯

石油工業出版社出版(地址：北京六鋪炕石油工業區內)

北京市書刊出版業營業許可證出字第080號

石油工業出版社印刷 印刷 新華書店發行

850×1168 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張5 $\frac{3}{4}$ * 120千字 * 印1—1,000冊

1958年6月北京第1版第1次印刷

定價(11)1.40元

目 录

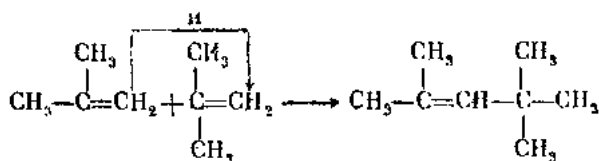
引言.....	(1)
第一章 烯烴疊合过程总論.....	(9)
第一节 烯烴疊合过程的热力学条件.....	(9)
第二节 疊合催化剂的特性.....	(13)
第三节 磷酸的組成及性質.....	(16)
第四节 烯烴疊合的一些动力学規律.....	(23)
参考文献.....	(27)
第二章 單体烯烴及其混合物的疊合.....	(28)
第一节 在酸存在下的疊合.....	(28)
第二节 在天然硅酸鋁存在下的疊合.....	(35)
第三节 在合成硅酸鋁存在下的疊合.....	(41)
第四节 在氟化硼存在下的疊合.....	(49)
第五节 異丁烯在氟化硼存在下的加氫-脫氧疊合	(62)
第六节 在有金屬鹵化物存在下的疊合.....	(66)
参考文献.....	(70)
第三章 烯烴的解疊及異構化.....	(72)
第一节 烯烴的解疊.....	(72)
第二节 烯烴的異構化.....	(75)
参考文献.....	(81)
第四章 疊合物的烴类組成及其加氫产物.....	(82)
第一节 丙烯疊合物的結構.....	(82)
第二节 丁烯疊合物的結構和丁烯与其他烯烴所生成 的共疊合物的結構.....	(87)
第三节 異丁烯疊合物的光譜研究.....	(95)
第四节 疊合汽油及工業異辛烷的組成.....	(102)
参考文献.....	(107)

第五章 關於烯烴催化疊合的机理.....	(108)
第一节 在酸存在下烯烴疊合的机理.....	(108)
第二节 關於硅酸鋁的催化作用.....	(115)
第三节 關於氟化硼及其化合物的催化作用机理.....	(123)
第四节 酸性催化剂的导电度.....	(129)
参考文献.....	(139)
第六章 工業上的烯烴催化疊合.....	(140)
第一节 烴類疊合原料的組成及性質.....	(140)
第二节 烯烴在“固体”磷酸上的疊合.....	(145)
第三节 烯烴在焦磷酸銅上的疊合.....	(150)
第四节 用載在石英上的液体磷酸的疊合.....	(158)
第五节 用載在碳上的磷酸的疊合.....	(160)
第六节 用鹵化物催化劑將異丁烯疊合成聚異丁烯.....	(164)
第七节 疊合裝置的类型.....	(171)
参考文献.....	(177)
附录 含於原料及烴气体疊合产品中的烴的 物理-化学常数.....	(178)

引 言

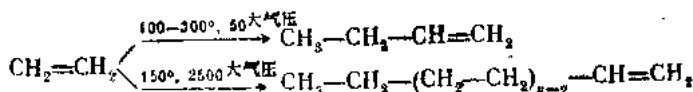
不饱和烃的叠合是有机化学中突出的反应之一。在现代这个反应广泛地被用来制取发动机燃料、润滑油和各种高分子化合物（橡胶、塑膠等），因此引起了很多学者的注意。

在烯烃叠合的过程中，两个或几个分子结合而形成比原始分子的分子量大数倍的烃。原始烯烃分子中的双键在叠合时被“打开”了，而由于形成的自由价，分子就互相结合；一个双键保留了下来，而另一个双键转化为两个单键，同时发生氢的转移。



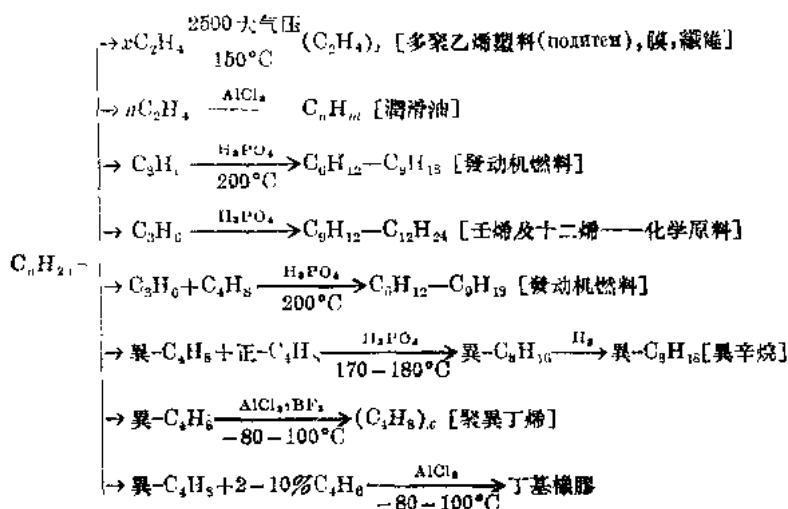
随着反应条件和原始烯烃性质的不同，叠合可以按照分段或链锁机理进行。在第一种情况下，通过两个或更多分子的相继结合而形成二聚体、三聚体、四聚体和其他聚合物；在第二种情况下则立刻就叠合成了高分子化合物。

作为分段和链锁叠合的例子，可以举出乙烯变成丁烯及多聚乙烯（ПОЛИЭТЕН）的叠合：



叠合反应可以在高温时热的影响下进行、在常温常压并在催化剂的影响下进行、或者在高温和催化剂的联合影响之下进行。根据现代的观念，催化剂在叠合反应中的作用机理可归纳为形成自

由基性質的或离子性質的中間产物，这种中間产物使反应起始
 烯烃叠合反应的应用范围可用下列圖式說明：

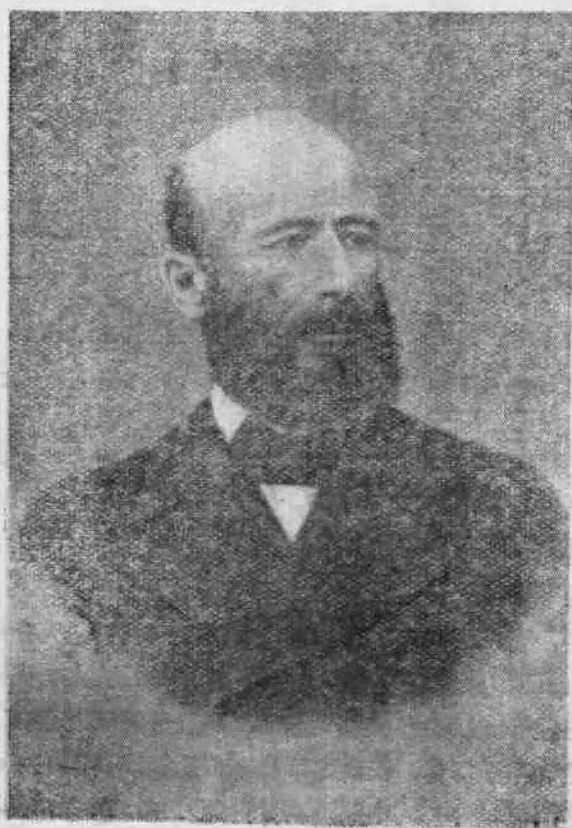


由此可見，烯烃的催化叠合具有各种各样的应用，可以取得各种有价值的产品，並且可以根据工業需要而被引至符合於人們所希望的方向进行。

在这本專著中是討論烯烃叠合成为發动机燃料，这种产物對於生产液体燃料和生产用於有机合成工業的半成品來說，都是很值得注意的。

叠合过程在石油加工中的重要性是由石油工業的总任务所引起的，总任务之一就是要提高石油产品的产率和品質。丙烯和丁烯的催化叠合將应用热裂化时所得汽油的总产率提高 6—6.5%，因此也使石油加工成發动机燃料的深度有所提高。用丙烯和丁烯叠合所得的叠合汽油具有高辛烷值。

將叠合汽油（辛烷值 81—83）摻入到从直餾及热裂化所取得的汽油（辛烷值 60—65）中去，便能使車用汽油的辛烷值提高。用裂化气中的丁烯叠合然后再加氢的办法可以制取工業異辛烷。



(A. M 布特列洛夫)
(1828—1886)

異辛烷是發動機燃料的高辛烷值組分。

對於由一氧化碳及氫合成液體燃料來說，疊合也是一個有益的補充方法；合成中得到相當多的不飽和烴類氣體，可用疊合法將其轉化為疊合汽油。

雖然在 1939—1940 年用烯烴使異丁烷氫化的過程已在工業上實現，但是疊合並沒有失去它在石油工業中的重要性。這可以由國外疊合裝置數目的增長來證明：在 1940 年共計約有 100 個，而到 1950 年就超過了 150 個。

在工業中烯烴的疊合並不限於合成發動機燃料。例如由丙烯的疊合可制取十二烯，這個烯烴在工業上被應用來合成制取洗滌劑用的帶烷基側鏈芳香族化合物。

當異丁烯在低溫下疊合時，可以得到潤滑油添加劑，而當異丁烯和少量丁二烯共同疊合時，就能得到特殊形式的而能抵抗化學藥劑的橡膠。

用乙烯和其他烯烴在三氯化鋁存在下疊合的方法可以得到優良使用品質的潤滑油。

不飽和烴疊合過程的科學基礎是在很多蘇聯及國外學者的著作中奠定下來的。

A. M. 布特列洛夫早在上世紀的後半期就首先充分地研究了烯烴疊合反應。他在 1873 年先用硫酸，以後是用氟化硼催化劑將異丁烯疊合，從而取得了異辛烯，並且對於硫酸存在下的這個反應的機理作了解釋。在現代，異辛烯是制取異辛烷（發動機燃料的高辛烷值組分）的中間產物。由此可見，A. M. 布特列洛夫首先奠定了合成發動機燃料的科學基礎。

在 A. M. 布特列洛夫的發現以後，俄國學者的進一步研究的一個方向，是在不同的對象上研究這個有意義的反應，另一個方向則是尋找新的催化劑。

這樣，I. I. 古斯塔夫松在 1884 年發現了在三氯化鋁影響下

的烯烴疊合。此後這個催化劑在烯烴疊合制取潤滑油及聚異丁烯中找到了廣泛的應用。

И. Л. 康達可夫在 1896 年首先研究了氯化鋅對烯烴的疊合作用。在以後的年代中氯化鋅已被用來精制裂化汽油，其基礎就是這個催化劑的疊合作用。

Л. Г. 古爾維奇在 1912—1915 年發現了並且研究了硅酸鋁對烯烴的催化作用。他的工作對於了解在硅酸鋁催化劑上進行裂化時烯烴催化轉化的機理是有很大的重要性的，促進了在硅酸鹽催化劑上精制石油產品的方法的制定，並且擴大了關於疊合催化劑的概念。

С. В. 列別傑夫和他的共同工作者，在 1922—1934 年期間，在利用硅酸鹽催化劑進行異丁烯疊合和它的疊合物解疊方面進行了大量的工作。這些工作的結果使在硅酸鹽催化劑上烯烴轉化的許多規律都被發現了，並且研究了疊合物的結構。

С. В. 列別傑夫用異丁烯在低溫下疊合的方法，首先取得了高分子聚合物，他研究了這過程的條件，並且由此奠定了生產聚異丁烯的基礎。

由 Н. Д. 澤林斯基院士所創立的蘇聯有機化學家的學派在很大程度上完成了關於烯烴疊合、解疊和異構化的成功的研究。

蘇聯研究者們對於磷酸作為疊合的催化劑進行了全面的研究。

С. С. 納苗特金和 М. Г. 魯金科及 Л. Н. 阿巴庫木夫卡煙一起，在 1932 年發現了烯烴轉化的一個新形式——加氫-去氫疊合反應。在烯烴疊合過程中，由於氫重新分配的結果，不僅生成烯烴，同時也生成烷烴、環烷和芳香烴。加氫-去氫疊合反應的研究給予了解釋人所觀察到的上述轉化的可能性。

В. А. 卡贊斯基和 М. Н. 羅森卡爾特，А. Л. 彼得洛夫和同工作者們（А. П. 麥歇里亞可夫和 Л. Н. 安度斯）在疊合的研究和疊

合物結構的考查中取得了显著的成就。B. A. 卡贊斯基研究了烯烴在有硅酸鹽催化劑和磷酸存在下的疊合，也研究了疊合物的化學組成，並且揭露了硅酸鋁催化機理的本性可歸納為一般的酸性催化機理。A. I. 彼得羅夫關於某些烯烴的疊合物的化學結構的研究具有傑出的意義。

A. B. 托普切夫和同工作者 B. M. 士麥門，T. H. 維什尼亞可娃，B. A. 安得隆諾夫等研究了烯烴在有氟化硼化合物存在時的疊合，也研究了疊合物的組成。在這些研究中指出了醚（酯）和氟化硼的絡合物以及氟化硼和磷酸的化合物作為疊合催化劑是特別值得注意的，而這些催化劑的作用是和普通酸性催化劑相類似的。

P. A. 奧勃連采夫及同工作者完成了很多有意義的關於烯烴疊合、解疊、異構化和其他轉化的研究。

A. B. 弗羅斯特和他的學派研究了烯烴疊合的動力學和硅酸鋁的催化作用的本性。在研究硅酸鋁催化機理這方面，I. M. 潘金可夫和 K. B. 托普切耶娃完成了許多有意義的工作。

H. H. 謝苗諾夫提出了關於離子型非均相催化反應存在可能性的富有創造性的見解，這個觀念在 H. M. 契爾可夫和其他研究者的工作中得到了實驗的証實。在這種場合下催化作用是由吸附在具有廣大比表面積的担體表面上的離子所引起的，這是可以作為有載在担體上的磷酸和用酸活化的硅酸鹽催化劑存在時的烯烴疊合反應的特徵。由 H. H. 謝苗諾夫所制定的化學反應的鏈鎖理論，幫助了人們對於按照鏈鎖機理進行的疊合過程的了解。

I. T. 馬麥達利也夫在一系列的工作中說明了並且擬定了氣體烴通過疊合和烴化反應加工成為發動機燃料的方法，從而促進了這方面的進展。

不久以前，H. T. 愛度斯發表了幾篇有意義的關於烯烴疊合



C. B. 列別傑夫
(1874—1934)

的評論性的文章，在這些文章里也引証了這方面的詳細文獻。

除了蘇聯和俄國學者以外，外國（德國、英國和美國）學者和工程師在制定疊合的科學和技術理論方面也做了許多有價值的研究。在本書的篇幅中也將敘述這些研究。

氣態烯烴在磷酸催化劑上疊合成為發動機燃料已在石油工業中實現了將近 20 年。然而在蘇聯文獻中對於現有烯烴疊合過程的科學-技術分析，以及對於在磷酸催化劑上疊合的理論和動力學問題和其他問題，都幾乎沒有論述過。

本書主要是討論關於烯烴疊合成為發動機燃料及其他輕疊合物的基本工作，但也討論與這些有關的烯烴催化轉化問題、疊合物的化學組成以及疊合反應的理論基礎。對於異丁烯疊合成為聚異丁烯的問題也順便予以論述，因為它與裂化氣的利用有關。

第一章 烯烴疊合过程总論

第一节 烯烴疊合过程的热力学条件

疊合反应的实际实现有賴於操作条件(温度、压力及其他)的选择,而这些操作条件是由热力学数据决定的。

热力学数据表明,在某些条件下反应实际上是不可能的,但是在其他条件下反应可以进行並可得到高的产率。热力学规定过程在原則上的可能性,然而反应的能否实际实现还要看在所給的温度下,其一反应能以多大的速度进行而定。如果这速度很小,那么不論反应的热力学或然率如何,反应可能在实际上看不出来。所以要使反应实现,就必须应用加快过程速度的催化剂,並提高温度以使反应速度提高。

然而反应的热力学条件的确定仍应是拟訂过程的第一个步驟,然后再找寻适当的催化剂。

指出生成反应产物的可能性的疊合反应热力学或然率,可以在热力学数据的基础上加以評定。为此就需要热力学函数和平衡常数的知識。

反应在标准状态下(在一大气压下)的或然率是由自由能变化 ΔF° (或与自由能概念相当的热力学位的变化 ΔZ°)的正負号来决定的。

标准状态下的热力学位 ΔZ° 和温度的关系^[1-3]如下式所示:

$$\Delta Z^\circ = \Delta H - T\Delta S.$$

另一方面,在任一压力数值 P 之下的系統的自由能是压力的函数^[1]:

$$\Delta Z = \Delta Z^\circ - RT \ln P.$$

有了自由能的数值就有可能估计反应的或然率。

热力学度和平衡常数的关系可由下式表达：

$$\Delta Z^{\circ} = -RT \ln K_p,$$

其中 K_p 为平衡常数。

对于 $A \rightleftharpoons B$ 类型的可逆反应来说，当 ΔZ° 为正值时，应当把反应的热力学或然率了解成这样：平衡将向生成物质 A 的方向移动。在这种情形之下，物质 A 变成 B 的转化程度将是不大的，而从热力学的观点来看，逆反应应该能进行到深度的转化。

B. A. 卡赞斯基和 M. H. 罗森卡尔特^[4]曾计算异丁烯形成二叠合物的平衡常数（根据异丁烯在合成硅酸铝上，在 180—295°C 的温度下叠合的试验数据），并且建议用下列公式计算平衡常数：

$$\lg K_p = -7.0 + \frac{2620}{T} \textcircled{1}.$$

但如考虑到伴二叠合所发生的烃类异构化反应，而根据生成所有三甲基戊烯的总和进行平衡常数的计算，就得到下列平衡常数的公式：

$$\lg K_p = -11.3 + \frac{4450}{T}.$$

P. K. 多布隆拉沃夫及 A. B. 弗罗斯特^[5]，为了计算异丁烯在 190—300°C 的温度用佛州白土进行二叠合反应的平衡常数，建议用下列经验公式：

$$\lg K_p = 6.049 - \frac{2959}{T} \textcircled{2}.$$

尤安尔^[6]计算了异丁烯和各种 2, 4, 4-三甲基戊烯的热力学函数，在这些数值的基础上取得了生成异丁烯叠合物的平衡常数：

① 根据本公式计算，所得 K_p 之数值在通常叠合操作条件范围之内比其他公式算出的数据小得多，与实际结果也不符合。——译者注

② 按照本公式计算所得之 K_p 应为逆反应之平衡常数。——译者注

$$\lg K_p = -9.26 + \frac{4970}{T} \quad (\text{适用于 } 2,4,4\text{-三甲基戊烯-1});$$

$$\lg K_p = -9.68 + \frac{5320}{T} \quad (\text{适用于 } 2,4,4\text{-三甲基戊烯-2}).$$

为了表达生成双异丁烯的自由能变化与温度的关系，尤安尔建議下列公式：

$$\Delta Z^\circ = -22700 + 42.4T \quad (\text{适用于 } 2,4,4\text{-三甲基戊烯-1});$$

$$\Delta Z^\circ = -24800 + 44.2T \quad (\text{适用于 } 2,4,4\text{-三甲基戊烯-2}).$$

由上列公式可以看出，在常压下形成双异丁烯的自由能在下列情况下等於零：

對於 2,4,4-三甲基戊烯-1：在 262°C 时， $\Delta Z^\circ = 0$ ；

對於 2,4,4-三甲基戊烯-2：在 277°C 时， $\Delta Z^\circ = 0$ 。

在工業条件下， C_3-C_4 烯烴的叠合是在一般不超过 200—210°C 的温度下进行的，換句話說，是在具有能使反应达到高产率的热力学或然率的温度条件下进行的。然而，由於过程的热力学位是决定於温度和压力的，当压力增長时，在異丁烯叠合中形成叠合物的自由能的負值也加大，而反应的或然率也随着加大。

對於用異丁烯使異丁烷烴化形成 2,2,4-三甲基戊烷的反应，尤勒举出了下列热力学公式：

$$\Delta Z^\circ = -22600 + 42.4T,$$

由此得出，在 260°C 时 $\Delta Z^\circ = 0$ 。

由此可見，在叠合中形成 2,4,4-三甲基戊烯-1 及-2 的或然率和在烴化中形成 2,4,4-三甲基戊烷的或然率是以大致相同的温度条件为特征的。

根据热力学計算，丙烯之叠合成为己烯可以在較高的温度下进行。这可以由關於丙烯二叠合成为 2-甲基戊烯 1 的数据來說明：

温度, °C	25	127	327	427	527
K_p	$1.7 \cdot 10^3$	$6.3 \cdot 10^4$	4.5	$3.4 \cdot 10^{-1}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$
丙烯轉化率, %	99	99	75	35	8
$p=1$ 大气压	—	—	96	86	68
$p=45$ 大气压	—	—	—	—	—

当温度 T 和压力 P 变化时, 在叠合中的烯炔转化程度 x (以及可以由 x 求得的叠合物产率) 可以从热力学位 ΔZ° 出发来估计, 根据 ΔZ° 找出平衡常数 K_p , 并用下列已知公式找出转化率 x :

$$A = K_p \cdot P = \frac{x(2-x)}{4(1-x)^2}.$$

在这种情况下, 如果知道了 A 的数值, x 可以很容易地由表上查出来。

下面引证的是异丁烯叠合成为 2,4,4-三甲基戊烯-1 及 2,4,4-三甲基戊烯-2 的转化率和温度及压力之关系(表 1 及表 2)。

按照热力学数据得到的异丁烯变为 2,4,4-三甲基戊烯-1

的转化率与温度及压力之关系

表 1

温 度 °C	ΔZ°	$\lg K_p$	异丁烯转化率, %	
			在 1 大气压下	在 45 大气压下
0	-11125	+8.9092	100	—
20	-10277	+5.7171	100	—
100	-6885	+4.0411	99	—
200	-2645	+1.2225	89	95
262	0	0	55	88
300	+1595	-0.2464	30	85
400	+5835	-0.6085	2—3	45
500	+10075	-2.8492	1	—

热力学计算指出, 在 200°C 以下, 不论是在常压下或升高的压力下, 进行异丁烯叠合都能得到好的产率。在 400°C 时, 异丁烯几乎不能叠合成为 2,4,4-三甲基戊烯, 因为热力学可能的产率是非常低的——不过 2—3%。但是, 这并不排除异丁烯在 400°C 的温度下转化为其他产物(例如芳香烃)的可能性, 压力的升高促进烯炔的叠合。