

# 烷基化反应催化剂的研究进展

王晓平

山东昌邑石化有限公司

**摘要:**目前国内环保标准日益严格,《车用汽油》(GB17930-2016)国VIB汽油质量标准实施后,对汽油产品中硫、烯烃和芳烃等含量提出更为严格的要求。烷基化油不含烯烃、不含芳烃,是当前最理想的国VIB质量标准汽油调和组分,在汽油调和市场中发挥着重要作用。但烷基化油本身作为一种清洁能源,在生产的过程中需要各类催化剂,以保证最终产物的纯度和效率,以此推动我国工业生产朝着清洁应用阶段转型。本文就烷基化反应催化剂的研究进展展开分析和论述,希望以此可以给广大相关工作者以建议和启发。

**关键词:**烷基化;液体催化剂;固体酸催化剂;研究进展

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2023.08.113

## 引言

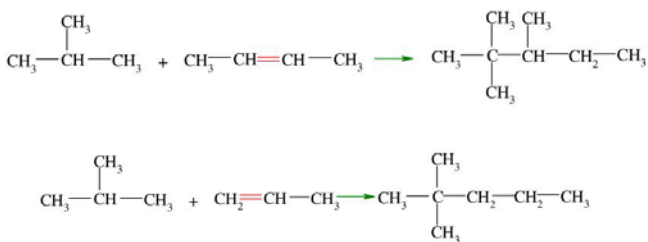
一般来说,在烷基化反应的过程中,是会形成一种带多个甲基的“碳链”,以此实现从简单分子到复杂分子组合的过程,更是有机合成中较为重要的一种转化方式。通过对烷基卤化物和烷基化反应,可以获得工业生产中所需要的烷基化产品。随着现阶段“绿色发展”主题的驱动下,人们对生产生活的环境保护工作愈发看重。因此就烷基化反应中所使用的催化剂也朝着清洁、绿色、可利用等方向转型,以此间接推动我国工业生产的常态化方向发展。

## 一、国内外烷基化工艺研究分析

基于国内外等多领域学者致力于研究烷基化工艺生产,因此对烷基化反应的过程以及催化剂种类的使用也颇具心得。很多科研学者以及工业领域工程师就烷基化反应工艺技术做出了卓越贡献。比如就国内外的烷基化技术有硫酸、固体酸以及其他办法等,对于硫酸法来说,是DuPont公司的较为成熟的一项烷基化技术,像是自动化烷基化技术以及低温烷基化技术等。而对于氢氟酸烷基化技术来说,是UOP公司和原有ConocoPhillips公司所共同研制的一种新技术。此外,烷基化技术中的固体酸技术是由Lummus公司和KBR公司所共同开发的一种新技术手段。我国中国石油大学所采用的UOP离子液法中,所采用的是氯铝酸,是现阶段进10年来烷基化技术中的一大进步技术。就烷基化反应领域的研究中,最

早所研究的就是固体类烷基酸的应用和研究,但是这一生产工艺在时代发展和工艺进步的步伐中,逐渐因催化剂的活性作用“捉襟见肘”导致最终生产目标和生产效率的结果不尽如人意。再加上,追求工业转型的步伐越发快节奏,导致这一原有的生产工艺手段逐渐“没落”,也已预示着就烷基化反应中所使用的催化剂,逐渐朝着节约型、应用性和可重复性逐渐转型。比如就烷基化反应中所使用的固体催化剂来说,在实际的工业技术中,确实存在对原料要求苛刻度高、催化剂性能不理想等一定的局限性,但是如果说立足于现阶段工业技术不断发展的角度来说,这类固体催化剂在环保方面就十分有利,因其在实际的烷基化反应工艺中对环境以及生态的影响范围非常小,这一优势特点就非常符合现阶段我国绿色可持续发展理念以及工业可持续发展的战略目标。DuPont公司所采用的烷基化技术,和Lummus公司所采用的低温烷基化技术,都是采用的硫酸烷基化技术,以供近几年来各领域工业的需要。我国石科院和河北省会石家庄所共同研制的烷基化技术,属于是一项低温技术,其生产工艺技术、设备、资金、人才已经逐步到位,但仍需在实践中探索技术的成熟度。第一套固体酸烷基化技术是Lummus公司在我国山东省所研制的,用料十分考究以每年20万吨的烷基化装置应用于生产当中,但正因其严苛性高、耗料多而停产。此外,KBR公司在海科瑞林有工业生产中的实践应用,因催化剂的运行周期存在诸多的局限性,导致最终的成本不达标,很难满足实际的工业需要所停产。此外,现阶段工业生产中较为熟知的烷基化反应催化技术,可以有效解决传统烷基化反应工业中,催化剂活性低的问题,因此被广泛应用且具有较高的口碑价值。除此之外,就现阶段烷基化工业工艺技术生产和应用中,多会为了解决生产效率低的问题,而使用烷基化反应中的液体酸催化剂。而对于液体酸催化剂来说,主要就是化学物质中的强酸类试剂,比如硫酸或者氢氟酸等,把硫酸作为烷基化反应工艺中的催化剂,和氢氟酸的工艺效果来说,是大差不差的。此外,二者在最终产品质量以及产品效率等方面的结果效果都差不多。因此就实际的工业生产中,进行烷基化反应所使用的液体酸催化剂,多是选择硫酸和氢氟酸。最近几年,一方面基于工业生产中经济效益和生态

效益之间的矛盾日益尖锐，这违背了现阶段工业生产中走“可持续发展”的目标。另一方面，随着现阶段人们生活水平不断提高，环保意识和生态保护意识不断增强，这也对实际的工业生产提出了新的要求。但是把氢氟酸作为烷基化反应中的催化剂，因氢氟酸自身具有较强的毒性和挥发性，导致在工业生产中，导致对氢氟酸敬而远之，这也是阻碍氢氟酸在烷基化反应应用的原因之一。不过随着社会的发展以及科学技术的不断进步，人们也在研究一种和氢氟酸催化作用和效果一致的替代品，一方面是为了减少烷基化反应中，使用氢氟酸所造成的安全风险。另一方面则是为实现现阶段工业生产的可持续发展。（图一为烷基化催化剂反应的主要公式）



图一（烷基化催化剂反应的主要公式）

## 二、液体酸催化剂

对于硫酸烷基化学反应来说，是在液相当中所进行的操作，但是烷烃在硫酸当中的溶解度相对来说是比较低的。对于正构烷烃来说，几乎不完全溶于硫酸当中。而对于异构烷烃来说，其自身的溶解度也大于硫酸。举个简单的例子来说，比如异丁烷，其自身的浓度在百分之99.5，在硫酸当中的质量分数溶解度则为百分之0.1。而当浓度下降到百分之95.5时，在硫酸当中质量分数的溶解度只有百分之0.04。因此，为了保证硫酸当中的烷烃浓度，并可以实现完全的溶解，必须要使用具有高浓度的硫酸<sup>[1]</sup>。比如高浓度的硫酸，其浓度在百分之99.3以上，就具有较强的氧化作用，可以使吸净氧化浓度获得最大值，以提高硫酸浓度。使烷烃可以在硫酸当中快速分解。因此，为了有效抑制烯烃的结合反应以及其他氧化反应，在工业生产当中所使用的强硫酸浓度一般在90%到99%这一区间，当循环硫酸浓度低于85%时，就需要更换至新的硫酸，以保证浓度始终在86%~99%这一区间。除此之外，在反应器内需要对其进行催化，使反应物处于良好的乳化状态，以此可以提高“酸与烃”的对比值，以此就可以提高激化产物的效率和质量。反应系统当中的催化剂多为40%~60%这一区间<sup>[2]</sup>。1938年，世界上生产出第一套浓硫酸为催化剂的烷基化学反应装置——亨博石油炼化公司，并对其进行了投入生产使用。无独有偶，美国 Stratco公司利用这一专利

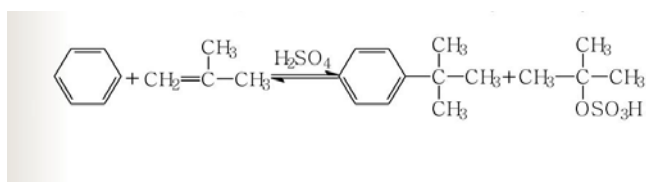
技术，进行了冷凝式硫酸法的烷基化学反应生产工艺，其必要条件是反应的温度在8到12摄氏度以下，才能进行。除此之外，采用硫酸法进行烷基化催化生产反应，还需要有效降低原料自身的纯度，并保证其安全、可靠、稳定等。而对于使用浓硫酸作为催化剂，其自身的突出特点是会对设备造成严重的腐蚀性。而且，会出现可溶于硫酸的诸多产物，导致催化剂自身的活性下降。大量失活的废酸是非常恶臭的，且排放条件相对来说比较严苛，会提高产品的生产成本，而且会对周围环境造成诸多的破坏<sup>[3]</sup>。

对于氢氟酸催化剂来说，氢氟酸的沸点一般在19.4摄氏度，对异丁烷的溶解度相对来说比硫酸的要大，副作用相对来说比较小，且产品的收率相对来说也比硫酸高，因此氢氟酸在烷基化反应的过程当中，可以对氢氟酸进行分解和回收，但是在生产的过程当中是会消耗一定的能量，但尽管如此，所消耗的能量也比硫酸要低。除此之外，对于氢氟酸法来说，所获得的三甲基戊烷、二甲基己烷相对来说也比较高，可以提高其反应剂的存活率。但是氢氟酸自身是有毒性的，对人体也有诸多坏处，这种气体本身就自带一种臭味儿，通常在就2--3ppm能明显感觉到氢氟酸自身的味道。因此，在使用氢氟酸进行反应的过程当中，要避免和身体皮肤、眼睛以及其他呼吸道进行直接接触。可以佩戴天然橡胶等硅胶材质的防护手套以及棉布类的防护措施，以避免氢氟酸飞溅，导致诸多不良影响。如果说在使用氢氟酸进行生产的过程当中，遭到氢氟酸腐蚀，应采用大量的清水对被腐蚀部位进行30分钟的清洗，如果情节严重，需要及时就医。在就医时需要携带氢氟酸化学药品，以供医护人员进行正确就诊的参考。除此之外，氢氟酸分子自身的渗透力非常强，如果不及时对其清洗，可能造成永久性的蚀骨，甚至是截肢。

而氢氟酸的烷基化反应在生产的过程当中会产生ASO。对于ASO来说，这类副产品是酸溶性油，一种较为黏稠的含氟类重油，能溶解在HF中，降低循环酸浓度，也会导致催化剂活性下降。因此，为了保证氢氟酸催化剂自身的活性优势，需要对ASO进行脱酸处理，保持酸度在适当的水平当中，这不仅会提高生产效率和生产质量，还会减少对环境所造成的污染。美国UOP公司通过对HF中和，添加助剂，可以降低液态聚氟化氢活物，以减少HF分子的溶解和挥发，以提高其应用的范围。但是，尽管如此，在实际上也并没有从根本上解决HF分子对环境造成的污染，因此，立足于新时期，需要开发具有高性能且对环境友好的酸性催化剂。这已经是现阶段

烷基化反应工艺当中，对氢化剂研究的关键所在。世界上第一套以氢氟酸为催化剂的烷基反应装置，是飞利浦石油公司所建成的，使用氢氟酸作为催化剂的浓度一般在86%到95%这一区间，浓度过高的氢氟酸会导致烷基化生产反应的品质下降。但是如果说浓度过低，同样是对设备造成严重的损坏，甚至还会出现其他副作用，所以在使用的过程当中需要注意氢氟酸的浓度<sup>[4]</sup>。

(图二为用85~90%的硫酸催化制备烷基苯，从而发生酯化反应和烷基化产物的聚合反应图)



图二 (聚合反应图)

### 三、固体酸烷基化催化剂的产生

除了液体酸催化剂以外，烷基化反应还有固体酸催化剂，固体酸在烷基化工当中是最先被研发出来的，但是由于催化剂在生产的过程当中是导致烷基化工艺效率低、活性降低等弊端，所一直不被重用，而现在来说，基于环保和可持续发展的理念之下，固体酸作为催化剂对环境的影响相对来说比较小，所以诸多生产工艺当中都是利用固体酸作为催化剂，其优势特征被广泛应用于烷基化生产工艺当中，固体酸烷基化催化剂在烷基化生产反应工艺当中，最主要的特点就是可以解决催化剂活性降低的问题。基于国内外的研究发现表明，实现大量催化剂再生的方法，第一种就是在反应器当中借助氢气使固体催化剂实现再生，实现生物加氢的裂变。以有效激活催化剂失活的问题。第二种方法就是利用固体酸催化剂，在生产的过程当中加入轻贵金属，以此可以为催化剂创造良好的氢气氛围，以除去自身表面的积炭物，从而使固体催化剂恢复活性。而这三种方法则是利用超临界流体对固体催化剂表面的积炭进行去除。第四种方法可以理解为是一种物理方法，就是采用煅烧的方法，在空气、氧气以及其他作用下进行高温燃烧，通过加热的方法，对催化剂进行高温煅烧，以使表面的积炭脱落，从而恢复催化剂的活性。第五种方法则是直接选用催化剂再生剂，利用再生溶剂对其进行冲洗，使催化剂表面的活性炭脱落，以使原有的催化剂激发作用。

### 四、离子交换型酸性树脂催化剂

对于离子交换型酸性树脂催化剂来说，把其应用于烷基化反应中，是会形成具有交联聚合物的网状结构，

因其自身本身就含有Brønsted、Lewis 酸或者是具有碱性物质的催化剂。除此之外，离子交换型酸性树脂催化剂自身的成本低，属于多孔类结构，因此其自身具有极强的吸引力，可以适用于各类芳环类反应中，此外，利用离子交换型酸性树脂催化剂还可以在聚合基质中，加入各类官能团。李珊珊等人通过对苯酚进行了质子化类聚合反应，制备木质素质的酸性树脂催化剂——木质素磺酸钠，其自身的制备方法有两步。首先就是需要把木质素磺酸钠会和甲醛发生酚形成“醛缩合反应”对其进行搅拌后适当加入浓盐酸，然后需要在温度九十摄氏度的水浴锅内进行6小时的搅拌反应，搅拌所得物就是最终聚合物，然后通过干燥的物质方式，再结合化学硫酸溶液进行室温离子交换，在交换后所得的酸性树脂，然后对其进行抽干、过滤、洗涤、干燥等一些类操作后，所得物就是离子交换型酸性树脂催化剂。把离子交换型酸性树脂催化剂应用于烷基化反应中，其反应后的产率可以高达73%。而Eliana Ramirez 等人将化学属性的聚苯乙烯，利用离子交换型酸性树脂催化结合，应用于烷基化反应中，可以用于制备生物柴油的前身。其反应的转化率可以高达90%作用，其中就2-甲基咪唑低聚物的形成，基本上来说，是可以忽略不计的。

### 结束语

综上所述，随着我国工业化工作水平不断提高，在获得经济收益的同时，对社会效益的生态也提出了更高的要求。烷基化反应是工业生产中最为常见的工艺环节，其自身所使用的催化剂种类繁多，除了本文所阐述的液体酸催化剂、固体酸烷基化催化剂、离子交换型酸性树脂催化剂、分子筛型催化剂等，诸多具有清洁性、重复性的各类能源随着科学技术的发展不断衍生，已为我国各工业生产提质增效。

### 参考文献

- [1] 魏世康. 硫酸烷基化油辛烷值影响因素探讨[J]. 中外能源, 2022, 27(2): 73-78.
- [2] 杜晓倩, 冉真真, 季生福. 酸碱双功能水滑石催化剂及其烷基化反应性能[J]. 工业催化, 2021, 29(11): 1-10.
- [3] 杨跃进, 刘健. SINOALKY烷基化反应流出物精制技术的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(11): 19-23.
- [4] 韩乔. 甲醇脱氢催化组分对CsX沸石复合催化剂上甲苯甲醇侧链烷基化反应的影响研究[D]. 大连理工大学, 2020. 6-7.