

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00124664. X

[43]公开日 2002 年 4 月 24 日

[11]公开号 CN 1345708A

[22]申请日 2000.9.28 [21]申请号 00124664. X
[71]申请人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院
[72]发明人 杜泽学 凌云 周悦
高国强 闵恩泽

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐舒 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

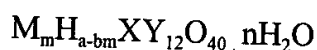
[54]发明名称 通过苯环上取代烷基位置重排制备烷基苯的方法

[57]摘要

本发明涉及烷基苯的制备方法,是在负载或未负载的杂多酸类化合物的催化作用下,使 C₁ ~ C₁₀ 烷基苯在 120 ~ 300℃ 下发生苯环上取代烷基的位置重排反应,分别制得间位烷基苯和均位烷基苯。本发明提供的方法具有以下优点:(1)替换了 AlCl₃ 催化剂,消除了生产过程中的腐蚀和污染,简化了工艺流程;(2)反应温度相对较低,有利于抑制副反应;(3)催化剂的低温活性高、稳定性好,活化方法简便。

ISSN 1008-4274

- 1.一种间位烷基苯的制备方法,包括:在负载或未负载的杂多酸类化合物的催化作用下,使含有二烷基苯的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基苯在 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 下进行烷基位置重排反应。
- 2.按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,烷基苯的烷基碳数为 $C_1 \sim C_5$ 。
- 3.按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,反应温度为 $130 \sim 250^\circ\text{C}$ 。
- 4.按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所说二烷基苯选自邻、对、间位的甲乙苯,邻、对、间位的甲基异丙苯,邻、对、间位的二乙苯和邻、对、间位的二异丙苯。
- 5.按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所说烷基苯中含有 $0 \sim 80\%$ 的单烷基苯和 $0 \sim 20\%$ 的三烷基苯。
- 6.一种均位烷基苯的制备方法,包括:在负载或未负载的杂多酸类化合物的催化作用下,使含有三烷基苯的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基苯在 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 下进行烷基位置重排反应。
- 7.按照权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,烷基苯的烷基碳数为 $C_1 \sim C_5$ 。
- 8.按照权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,反应温度为 $130 \sim 250^\circ\text{C}$ 。
- 9.按照权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所说三烷基苯选自三乙苯、三异丙苯和甲基二异丙苯。
- 10.按照权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所说烷基苯中含有 $0 \sim 80\%$ 的二烷基苯。
- 11.按照权利要求 1 或 6 所述的制备方法,其特征在于,所说杂多酸类化合物选自具有如下通式的化合物:



其中, M 选自元素周期表中碱金属、第二主族、第三主族元素金属离子以及除 Mo、W、V、Nb 和 Ta 之外的副族元素金属离子和铵离子, X 选自 P、Si、Ge 和 As 原子, Y 选自 Mo、W 和 V 原子, n 为 $0 \sim 30$ 的任意整数, m 表示 M 的原子数, a 表示 $[XY_{12}O_{40}]^a$ 的化合价, b 是 M 的化合价。

- 12.按照权利要求 11 所述的制备方法,其特征在于, M 选自碱金属和铵。
- 13.按照权利要求 11 所述的制备方法,其特征在于, X 选自 P 和 Si 原子。
- 14.按照权利要求 11 所述的制备方法,其特征在于, Y 为 W 原子。
- 15.按照权利要求 11 所述的制备方法,其特征在于, $a-bm$ 不等于 0。

16.按照权利要求 1 或 6 所述的制备方法,其特征在于,所说杂多酸类化合物负载于多孔载体上,负载量为 1%~60%。

17.按照权利要求 16 所述的制备方法,其特征在于,所说多孔载体选自氧化铝、硅胶、副族金属元素氧化物、活性炭、硅铝氧化物以及硅铝酸盐。

18.按照权利要求 17 所述的制备方法,其特征在于,所说多孔载体的比表面为 $20\sim1200\text{m}^2/\text{g}$,孔径为 $2\sim50\text{nm}$ 。

通过苯环上取代烷基位置重排制备烷基苯的方法

本发明涉及制备烷基苯的方法，具体地说就是通过使苯环上的取代烷基位置发生重排反应制备其同分异构的烷基苯的方法。

工业上通常利用这种苯环上取代烷基的重排反应制备间二烷基苯、对二烷基苯和均多烷基苯等，尤其间二烷基苯的生产更是如此。有代表性的是间甲基乙苯、间甲基异丙基苯、间二乙苯和间二异丙基苯等。间甲基乙苯和间二乙苯通过脱氢生成间甲基乙烯基苯和间二乙烯基苯，它们都是重要的聚合单体，其中间二乙烯基苯与苯乙烯的共聚体主要用来制造高性能的离子交换树脂；间甲基乙烯基苯与苯乙烯共聚可用来生产耐高温和有良好的流动性的共聚物，以及醇酸树脂涂料的改进剂。间二异丙基苯、间甲基异丙基苯分别用来生产有高附加值的精细有机化学品间二酚和间甲酚。间二酚和间甲酚主要用来合成特种树脂、医药、高效农药、增塑剂、涂料和抗氧剂等。

间二烷基苯一般由单烷基苯与单烯烃经烷基化反应制备。由于单烷基苯上取代基团烷基的定位作用，生成的二烷基苯产物中，约 80% 是邻、对位的，间位的仅占 20% 左右。为了提高间二烷基苯的收率，工业上以 AlCl_3 为催化剂，使邻、对位的二烷基苯发生烷基位置重排反应转化为间二烷基苯。以 AlCl_3 为催化剂的优点是反应温度和压力低，间二烷基苯的选择性高，但催化剂消耗量大，腐蚀性强，三废排放多，污染环境。

为了解决生产过程中的腐蚀和环境污染问题，固体酸催化剂在苯环上取代烷基位置重排反应中的应用得到了较快地发展。其中分子筛类的催化剂如 HZSM-12、丝光沸石(HM)、 β 沸石和 HY 在制备间二烷基苯上取得了较好的结果；但是存在反应温度高、间二烷基苯的选择性与 AlCl_3 的工艺相差较大以及邻二烷基苯的转化深度不高等缺陷，所得产品难以满足现行间二烷基苯深加工工艺的要求。

苯环上取代烷基位置重排的反应受化学热力学平衡控制。以邻、对位的二烷基苯转化为间二烷基苯为例，升高温度，邻、对位二烷基苯在平衡产物中含量会增加。由于邻二烷基苯对间二烷基苯的深加工会造成不利的影响，所以实际生产中常常对产品中邻二烷基苯的含量有较严格的规定。降低反应温度理论上有利于邻二烷基苯的深度转化，降低其在产物中的相对含量。但实际上，降低反应温度一方面将延长反应到达平衡的时间，另一方面也将削弱催化剂的活性，导致邻、对位二烷基苯的转化率降低。所以提高邻、对位二烷基苯转化率的关键是要提高催化剂的活性，尤其是催化剂的低温活性。

本发明的第一个目的是提供一种在杂多酸类化合物的催化作用下，使苯环上取代烷基发生位置重排生成间位烷基苯的方法，解决现行工艺存在的腐蚀和污染问题。

本发明的第二个目的是提供一种在杂多酸类化合物的催化作用下，使苯环上取代烷基发生位置重排生成均位烷基苯的方法，解决现行工艺存在的腐蚀和污染问题。

本发明提供的间位烷基苯的制备方法包括：在负载或未负载的杂多酸类化合物的催化作用下，使含有二烷基苯的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基苯在 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 下发生苯环上取代烷基的位置重排反应。

具体地说，是在负载或未负载的杂多酸类化合物的催化作用下，使含有二烷基苯的 $C_1 \sim C_{10}$ ，优选 $C_1 \sim C_5$ 烷基苯在 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ ，优选 $130 \sim 250^\circ\text{C}$ ，更为优选 $135 \sim 200^\circ\text{C}$ 下发生苯环上取代烷基的位置重排反应。反应压力可以是常压或某一反应温度下使反应物呈液态的压力，一般是常压 $\sim 4.0\text{MPa}$ ，优选常压 $\sim 3.0\text{MPa}$ 。在间歇反应器中，进料与催化剂的重量比可以是任何比例，优选 $3 \sim 50:1$ ，反应时间一般是 $0.5 \sim 5\text{h}$ ，优选 $1 \sim 3\text{h}$ 。在连续反应器中，进料液时空速一般是 $0.1 \sim 30\text{ h}^{-1}$ ，优选 $0.5 \sim 20\text{ h}^{-1}$ 。

所说反应原料可以是单烷基苯与单烯烃的烷基化产物，或烷基化产物与二烷基苯的混合物；也可以是纯的某一结构的二烷基苯、或任意比例混合的两种或两种以上二烷基苯。这些原料可直接使用，但工业上一般与一定量的单烷基苯和三烷基苯混合使用，以减少歧化反应的发生。单烷基苯在进料中的含量可以是 $0 \sim 80\%$ ，优选 $20\% \sim 70\%$ ；三烷基苯在进料中的含量可以是 $0 \sim 20\%$ ，优选 $5\% \sim 10\%$ 。所说单烷基苯优选甲苯、乙苯、异丙苯和叔丁基苯等。所说二烷基苯优选邻、对、间位的甲乙苯，邻、对、间位的甲基异丙苯，邻、对、间位的二乙苯和邻、对、间位的二异丙苯等。

本发明提供的均位烷基苯的制备方法包括：在负载或未负载的杂多酸类化合物的催化作用下，使含有三烷基苯的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基苯在 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 下发生苯环上取代烷基的位置重排反应。

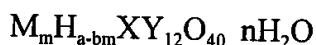
具体地说，是在负载或未负载的杂多酸类化合物的催化作用下，使含有三烷基苯的 $C_1 \sim C_{10}$ ，优选 $C_1 \sim C_5$ 烷基苯在 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ ，优选 $130 \sim 250^\circ\text{C}$ ，更为优选 $135 \sim 200^\circ\text{C}$ 下发生苯环上取代烷基的位置重排反应。反应压力可以是常压或某一反应温度下使反应物呈液态的压力，一般是常压 $\sim 4.0\text{MPa}$ ，优选常压 $\sim 3.0\text{MPa}$ 。在间歇反应器中，进料与催化剂的重量比可以是任何比例，优选 $3:1 \sim 50:1$ 。在连续反应器中，进料液时空速一般是 $0.1 \sim 30\text{ h}^{-1}$ ，优选 $0.5 \sim 20\text{ h}^{-1}$ 。

所说反应原料可以是单烷基苯与单烯烃的深度烷基化产物经蒸馏分出单烷基苯后的剩余组分，或这种剩余组分与三烷基苯的混合物；也可以是纯的某一结构

的三烷基苯，或任意比例混合的两种或两种以上三烷基苯。这些原料可直接使用，但工业上一般与一定量的二烷基苯混合使用，以减少歧化反应的发生。二烷基苯在进料中的含量可以是 0~80%，优选 30%~70%。所说二烷基苯优选二乙苯、二异丙苯等。所说三烷基苯优选三乙苯、三异丙苯、甲基二异丙苯等。

本发明提供的两种方法可在多种型式的反应器中进行，如固定床、鼓泡床、淤浆床、间歇或连续反应釜及催化蒸馏等。

本发明制备间位和均位烷基苯所使用的催化剂为负载或未负载的杂多酸类化合物，包括杂多酸、杂多酸盐和杂多酸酸式盐，优选杂多酸和杂多酸酸式盐，它们共同具有如下通式：



其中，M 选自元素周期表中碱金属、第二主族、第三主族元素金属离子以及除 Mo、W、V、Nb 和 Ta 等之外的副族元素金属离子和铵离子，优选碱金属和铵。X 选自 P、Si、Ge 或 As 等原子，优选 P 或 Si 原子。Y 选自 Mo、W、V 等原子，优选 W 原子。n 为结晶水的数目，可以是 0~30 的任意整数。m 表示 M 的原子数，可以为 0 或其它正数，a 表示 $[XY_{12}O_{40}]^a$ 的化合价，b 是 M 的化合价。当 m=0 时，上述通式表示为杂多酸；当 a-bm 等于 0 时，上述通式表示为杂多酸盐；当 m 和 a-bm 均不等于零时，上述通式表示为杂多酸酸式盐。

本发明方法使用的催化剂活性组分可以直接使用于反应中，但最好载于多孔的载体上。活性组分的负载量(相对于催化剂重量)可以是 1%~60%，优选 5%~50%，更优选 10~40%。所述的多孔载体是高比表面的无机或有机物，如氧化铝、硅胶、副族金属元素氧化物、活性炭、各种天然或人工合成的硅铝氧化物以及硅铝酸盐。优选活性炭、硅胶、氧化铝、氧化钛及各种天然或人工合成的硅铝氧化物以及硅铝酸盐。多孔载体的比表面可以是 20~1200m²/g，优选 80~700 更优选 120~600 m²/g 之间，孔径可以是 2~50nm，优选 5~30，更优选 5~15nm。

本发明方法采用的杂多酸类化合物是一类性能优良的催化材料，它们比沸石类催化剂具有更高的酸强度和酸密度，因而表现出较高的低温催化活性，而且结构稳定，没有腐蚀性。与现有的技术相比，本发明提供的方法具有以下优点：(1) 替换了 AlCl₃ 催化剂，消除了生产过程中的腐蚀和污染，简化了工艺流程；(2) 反应温度相对较低，有利于抑制副反应；(3) 催化剂的低温活性高、稳定性好，活化方法简便。

下面的实例将对本发明给予进一步的说明，但并不对本发明构成限制。

实例 1~5 为杂多酸类催化剂的制备。

实例 1

本实例描述 H₃PW₁₂O₄₀nH₂O 催化剂的制备。



将摩尔比为 1:8 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 6 倍重量的水中，加热到 70°C ，在连续搅拌的条件下，加入无机强酸，使溶液的 pH 值维持在 0 左右，继续加热回流 2h，然后冷却至室温，加乙醚萃取，将萃取物除去乙醚后，得到的固体即为 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

实例 2

本实例描述 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 类催化剂的制备。

- (1) 准确称取 $11.3122\text{gH}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ 溶于水配成 10% 的水溶液；
- (2) 按化学计量的要求，准确称取 1.4149g 无水 Cs_2CO_3 (分析纯) 溶于水配成 5% 的水溶液；
- (3) 在连续搅拌下，将 Cs_2CO_3 溶液连续缓慢地滴加到磷钨酸溶液中，滴加完毕后，继续搅拌 30 分钟，然后蒸去多余的水分，研细所得的固体即为所需催化剂 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

实例 3

本实例描述 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /硅胶类催化剂的制备。

1. 将比表面积为 $324\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径 9.2nm 的硅胶于 150°C 处理 4 小时。冷却到室温后，称取 40.0g 备用。
2. 准确称取 $11.3122\text{gH}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ 溶于水配成 15% 的溶液，迅速倒入上述已准备好的硅胶。放置 3 小时，然后干燥除去多余的水分，即得 20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /硅胶。

实例 4

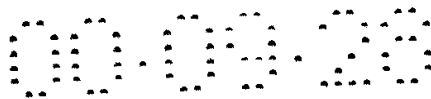
本实例描述 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /活性炭类催化剂的制备

1. 将比表面积为 $587\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径 5.8nm 的活性炭于 150°C 处理 4 小时，冷却到室温后，称取 40.0g 备用；
2. 按化学计量的要求，准确称取 1.4149g 无水 Cs_2CO_3 (分析纯) 溶于水配成 2% 的水溶液；
3. 将 40.0g 活性炭倒入步骤(2)配制的 Cs_2CO_3 水溶液中，静置 1 小时，干燥脱除游离水，然后，升温到 150°C 下处理 4 小时，冷却，得到活性炭负载的 Cs_2CO_3 ，即 Cs_2CO_3 /硅胶。
4. 准确称取 $11.3122\text{gH}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中配成 15% 的溶液，迅速倒入上述制备的 Cs_2CO_3 /硅胶，静置 3 小时，干燥除去多余的水分，得负载量约 20% 的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /活性炭。

实例 5

本实例描述 $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类催化剂的制备

1. 将比表面积为 $195\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径 9.0nm 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 200°C 下处理 4 小时，冷却后称取 40.0g 备用；



- 准确称取 10.9382g $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 溶于水配成 12% 的水溶液；
- 按化学计量的要求，准确称取新制备的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 0.3614g，分批加入到步骤 2 配制的硅钨酸溶液中，连续强烈搅拌直至完全溶解，得到 $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ 水溶液；
- 迅速将步骤 1 准备好的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 倒入 $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ 水溶液中，静置 3 小时，然后干燥脱除多余的水分，即得负载量约 20% 的 $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，简记为 20% $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

实例 6

本实例采用磷钨杂多酸作催化剂，使邻、对位的甲基异丙苯发生反应生成间甲基异丙苯。

反应在 300ml 电磁搅拌的高压釜中进行。加入到反应釜中的物料是 100g 由甲苯(分析纯)和甲基异丙苯三种异构体的混合物以及甲基二异丙苯组成, 详细组成是: 甲苯 40%, 对甲基异丙苯 35.3%, 邻甲基异丙苯 13.7%, 间甲基异丙苯 2.1%, 甲基二异丙苯 7.2%, 其它杂质 1.7%。催化剂为实例 1 制备的磷钨杂多酸, 用量 5g。反应条件是: 140°C, 1.0MPa, 反应时间 2h, 搅拌转速 500 转/min。反应结束后, 快速冷却到室温。取样, 用 HP5890 气相色谱分析组成。分析结果见表 1。

对比例 1

本对比例采用 AlCl_3 作催化剂，使邻、对位的甲基异丙苯发生反应生成间甲基异丙苯。

反应装置及反应原料组成同实例 6，不同的是催化剂为 AlCl_3 ，用量 5g。反应条件是：90°C，1.0MPa，反应时间 2h，搅拌转速 500 转/min。反应 2 小时后，加水终止反应。沉降分离有机相和催化剂水相，有机相用 HP5890 气相色谱分析组成。分析结果见表 1。

对比例 2

本对比例采用分子筛(H β)作催化剂，使邻、对位的甲基异丙苯发生反应生成间甲基异丙苯。

反应装置及反应原料组成同实例 6，不同的是催化剂为 H β 分子筛，用量 5g；反应条件是：200℃，1.0MPa，反应时间 2h，搅拌转速 500 转/min。反应结束后，快速冷却到室温。取样，用 HP5890 气相色谱分析组成。分析结果见表 1。

比较表 1 中的结果可知, 采用磷钨杂多酸作催化剂, 反应温度适中, 杂质生成量比 AlCl_3 法略低, 虽然邻甲基异丙苯的含量高于 AlCl_3 法, 但这种结果不影响产物的后续加工。

表 1

项目	对比例 1	对比例 2	6
催化剂	AlCl_3	分子筛(H β)	磷钨杂多酸
反应温度, °C	90	200	140
转化率, mol%			
邻甲基异丙苯	86.9	78.8	86.2
对甲基异丙苯	39.4	38.5	39.4
异构体之间相对含量, mol%			
间甲基异丙苯	53.9	50.5	53.4
对甲基异丙苯	42.6	43.6	42.8
邻甲基异丙苯	3.5	5.9	3.8
杂质含量, 重%			
轻于甲苯组分	0.1	0.4	0
其它组分	2.1	2.4	2.0

实例 7~实例 10

本组实例考察不同杂多酸类催化剂对邻、对位的甲基异丙苯转化为间甲基异丙苯的催化作用。

反应装置及反应原料组成同实例 6, 不同的是催化剂, 详见表 2, 催化剂用量都是 5g。反应条件: 140°C, 1.0MPa, 反应时间 2h, 搅拌转速 500 转/min。反应结束后快速冷却到室温, 取样, 用 HP5890 气相色谱分析组成。分析结果见表 2。

表 2

实例	7	8	9	10
催化剂来源	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5
转化率, mol%				
邻甲基异丙苯	85.7	86.1	86.7	84.7
对甲基异丙苯	38.8	39.5	40.5	36.1
异构体之间相对含量, mol%				
间甲基异丙苯	53.1	53.5	53.7	51.3
对甲基异丙苯	43.0	42.7	42.6	44.5
邻甲基异丙苯	3.9	3.8	3.7	4.2
杂质含量, 重%				
轻于甲苯组分	0	0	0.1	0
其它组分	1.9	2.0	2.0	1.8

实例 11

本实例采用杂多酸类化合物作催化剂，使邻、对位的二异丙基苯发生反应生成间二异丙基苯。

反应在 300ml 电磁搅拌的高压釜中进行。加入到反应釜中的物料为 100g 异丙苯(分析纯)和丙烯的烷基化产物，其中部分异丙苯被蒸出，详细组成是：异丙苯 35%，对二异丙苯 23.6%，邻二异丙苯 21.4%，间二异丙苯 10.1%，三异丙基苯 8.0%，其它杂质 0.7%。所用催化剂是由实例 2 制备的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ，用量 5g。反应条件是：150°C，1.0MPa，反应时间 2h，搅拌转速 500 转/min。反应结果如下：

转化率：对二异丙苯 13.1 mol%，邻二异丙苯 78.6 mol%

二异丙基苯异构体之间相对含量：间位 54.5mol%；对位 37.2mol%；邻位 8.3 mol%

实例 12

本实例采用杂多酸类化合物作催化剂，使邻、对位二乙苯转化为间二乙苯。

反应在 300ml 电磁搅拌的高压釜中进行。加入到反应釜中的物料为 100g 苯(分析纯)和乙烯的深度烷基化产物分馏出的乙苯和二乙苯，详细组成是：乙苯 46.0%，对二乙苯 21.4%，间二乙苯 10.5%，邻二乙苯 17.8%，混合三乙苯 3.2%，其它杂质 1.1%。所用催化剂由实例 4 制备的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /活性炭，用量 5g。反应条件是：150°C，1.0MPa，反应时间 2h，搅拌转速 500 转/min。反应结果如下：

转化率：邻二乙苯 61.2 mol%，对二乙苯 25.9 mol%。

二乙苯三个异构体之间的相对含量：邻二乙苯 13.9 mol%，间二乙苯 54.2 mol%，对二乙苯 31.9 mol%。

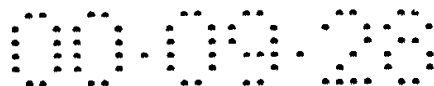
实例 13

本实例采用杂多酸类化合物作催化剂，使三异丙基苯异构体的混合物发生反应生成均三异丙基苯。

反应在 300ml 电磁搅拌的高压釜中进行。加入到反应釜中的物料为 100g 异丙苯(分析纯)和丙烯的深度烷基化产物，其中异丙苯和部分二异丙基苯被蒸出，详细组成是：二异丙基苯 42%，1,2,3-三异丙基苯 11.7%，1,2,4-三异丙基苯 30.5%，1,3,5-三异丙基苯 7.1%，混合四异丙基苯 6.0%，其它杂质 2.7%。所用催化剂是由实例 3 制备的 25% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /硅胶，用量 5g。反应条件是：150°C，1.0MPa，反应时间 2h，搅拌转速 500 转/min。反应结果如下：

转化率：1,2,3-三异丙基苯 94.9 mol%，1,2,4-三异丙基苯 44.6 mol%。

二异丙基苯异构体之间相对含量：1,2,3-三异丙基苯 1.2 mol%；1,2,4-三异丙基苯 34.3 mol%；1,3,5-三异丙基苯 64.5 mol%。



实例 14~实例 18

本组实例考察反应温度对邻、对位的甲基异丙苯转化为间甲基异丙苯反应的影响。

反应的入料组成同实例 6，所用的催化剂是由实例 3 制备的 $25\%H_3PW_{12}O_{40}/\text{硅胶}$ ，反应装置采用微型固定床反应器，反应管内径为 $\Phi 12\text{mm}$ ，催化剂装填量为 10g ，反应压力为 1.0MPa ，入料的液时空速为 2h^{-1} ，反应温度及反应结果见表 3。

表 3

实例	14	15	16	17	18
反应温度, $^{\circ}\text{C}$	120	150	180	210	240
转化率, mol%					
邻甲基异丙苯	36.5	86.4	86.8	84.8	78.7
对甲基异丙苯	19.0	39.2	42.3	43.7	46.3
异构体之间相对含量, mol%					
间甲基异丙苯	26.7	53.6	55.1	56.7	56.5
对甲基异丙苯	56.2	42.7	41.2	39.2	37.7
邻甲基异丙苯	17.1	3.7	3.7	4.1	5.8
杂质含量, 重%					
轻于甲苯组分	0	0	0.1	0.2	0.5
重于甲苯组分	1.7	1.9	2.2	2.5	2.9

实例 19~实例 21

本组实例考察物料组成对邻、对位的甲基异丙苯转化为间甲基异丙苯反应的影响。

反应所用的催化剂、反应装置以及催化剂装填量同实例 14，反应条件是 150°C ， 1.0MPa ， 2.0h^{-1} 。不同的是反应的入料组成，其中：

实例 19 的入料是甲苯(分析纯)和甲基异丙苯三种异构体的混合物，具体组成为：甲苯 40%，对甲基异丙苯 40.6%，邻甲基异丙苯 15.8%，间甲基异丙苯 2.5%，杂质 1.2%；

实例 20 的入料是甲基异丙苯三种异构体的混合物，具体组成为：对甲基异丙苯 67.5%，邻甲基异丙苯 26.2%，间甲基异丙苯 4.1%，杂质 2.2%；

实例 21 的入料是摩尔比为 5:1 的甲苯与丙烯在 90°C 的烷基化反应产物，具体组成为：甲苯 75.5%，对甲基异丙苯 7.5%，邻甲基异丙苯 9.1%，间甲基异丙苯 4.3%，甲基二异丙苯 3.3%，杂质 0.3%。

反应结果见表 4。

表 4

实例	19	20	21
转化率, mol%			
邻甲基异丙苯	87.5	87.3	90.1
对甲基异丙苯	57.2	57.0	1.3
异构体之间相对含量, mol%			
间甲基异丙苯	61.8	58.9	65.6
对甲基异丙苯	34.3	35.8	30.7
邻甲基异丙苯	3.9	4.1	3.7
杂质含量, 重%			
副产非芳组分	0	0.1	0
副产芳烃组分	1.5	2.8	0.1