

专论与综述

# 丙烯直接水合法生产异丙醇技术

刘中民\* 朱书魁 张世刚 杨虹熠

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 介绍了气相、液相、气液相等 3 种丙烯直接水合制异丙醇的工业生产技术, 并评述了各自的优缺点。介绍了固体酸催化剂在丙烯直接水合制异丙醇催化反应中的应用研究进展及国内异丙醇的生产和研究现状, 并对国内异丙醇的生产前景进行了展望。

**关键词:** 异丙醇; 直接水合; 丙烯

## Progress on Production of Isopropanol by Direct Hydration of Propylene

LIU Zhong-min, ZHU Shu-kui, ZHANG Shi-gang, YANG Hong-yi

(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract:** Three different processes, i.e. the gas phase process, liquid phase process and process of gas-liquid mixed phase, for producing isopropanol used in industry and its advantages and disadvantages are introduced. Recent advances in using solid acid catalyst in direct hydration of propylene for isopropanol production and current situation of research work and production of isopropanol are also introduced. Finally, development of producing isopropanol by direct hydration of propylene in China is forecasted based on the production and technique researches at home.

**Key words:** isopropanol; direct hydration; propylene

异丙醇是重要的基本有机化工原料之一, 又是一种性能优良的溶剂, 被广泛应用于溶解硝酸纤维素、橡胶、油漆等。随着应用领域的扩展, 异丙醇在医药、农药、精细化工、环保、电子等行业亦有广阔的应用前景。

### 1 异丙醇工业生产技术

目前, 国内外工业生产异丙醇的方法主要是丙烯水合法, 其工艺路线又可分为丙烯间接水合法和丙烯直接水合法 2 种<sup>[1]</sup>。

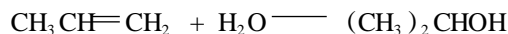
#### 1.1 丙烯间接水合法

丙烯与浓硫酸反应生成硫酸二异丙酯, 再水解制得粗异丙醇, 精制后可得到高纯度的异丙醇产品。该法的优点是可以利用低浓度的丙烯作原料, 丙烯

转化率高达 90% 以上; 不足之处是流程复杂, 水解酯类和硫酸再生需要消耗大量的蒸汽, 设备腐蚀严重, 废水和废气处理较为困难, 对环境有严重污染, 20 世纪 80 年代后该法逐渐被淘汰。

#### 1.2 丙烯直接水合法

直接水合法是一种采用高活性催化剂和与环境保护相适应的新技术, 该法克服了间接水合法的缺点, 具有高效、低耗、流程简短等优点, 是当今水合生产技术发展主要方向。丙烯直接水合反应表达式如下:



丙烯水合反应的放热量约 51.5 kJ/mol, 基础理论研究结果表明: 低温、高压、水过量较多有利于丙

\* 收稿日期: 2005-06-03

作者简介: 刘中民 (1964-), 男, 国际分子筛会议第 13、14 届学术委员会委员, 《催化学报》、《Journal of Natural Gas Conversion》杂志编委, 吉林大学、郑州大学客座教授, 中科院研究生院教授, 国家催化重点实验室研究员、博士生导师。主持了“甲醇制取低碳烯烃 (DMTO)”、“重油催化裂解制低碳烯烃 (RSCC)”、“年产 3 万吨异丙醇工业技术开发”等重大科技项目的开发, 还承担了国家 973 计划基础研究课题、中科院重大项目和知识创新课题、中国石油重大项目等多项课题和中法、中英、中美等国际合作课题。

烯水合反应的化学平衡。根据使用的催化剂不同,已有气相、液相和气液混相 3 种丙烯直接水合工艺应用于工业生产。

### 1.2.1 气相直接水合法 (维巴 (Veba) 工艺)

气相直接水合工艺使用磷酸载体催化剂,  $n$  (丙烯)  $n$  (水) = 1.0.6 ~ 0.8, 在反应温度 180 ~ 260 °C, 压力 2.0 ~ 2.5 MPa 条件下, 进行气相直接反应, 生成粗异丙醇溶液, 丙烯单程转化率为 5% ~ 7%, 异丙醇选择性为 98%。气相水合法的优点是: 反应条件缓和, 反应压力低, 流程简单, 设备投资较少, 同时对设备腐蚀、环境污染问题较硫酸法有了很大的改善。

### 1.2.2 液相直接水合法 (德山曹达 (Tokuyanla Soda) 工艺)

液相直接水合工艺使用活性、选择性都良好的钨系杂多酸催化剂, 催化剂溶于来自精制工序的循环工艺水中, 在反应温度 240 ~ 280 °C, 压力 20.0 MPa 的条件下, 原料丙烯进行接触反应, 生成的异丙醇水溶液进入共沸塔进行分离提浓。液相直接水合法的优点是: 催化剂活性高, 丙烯和杂多酸阴离子能形成活性络合物, 与传统的硫酸法相比, 在相同氢离子浓度的情况下, 反应速度增大数十倍, 丙烯单程转化率高, 产品选择性好。

### 1.2.3 气液混相直接水合法 (德士古 (Texaco) 工艺)

气液混相直接水合法采用强酸性阳离子交换树脂催化剂, 由于反应压力比气相法高, 化学平衡常数增大, 反应转化率大为提高。气液混相工艺要求丙烯纯度在 92% 以上, 反应温度 135 ~ 160 °C、压力 6 ~ 8 MPa,  $n$  (水)  $n$  (丙烯) = 12.5 ~ 15.0, 丙烯单程转化率 70%, 异丙醇选择性 96%。由于采用了中压、低温等有利于化学平衡的工艺条件, 因此能得到较高的丙烯转化率。

在 3 种已经工业化的丙烯直接水合生产工艺中, 由于维巴工艺是气相反应, 为防止磷酸析出, 需要把水转为气态, 故采用了对化学平衡不利的高温、低压反应条件, 致使丙烯转化率大为降低, 大量未反应的丙烯需要反复循环, 在工艺过程中存在着水的蒸发、冷凝等循环过程, 因此消耗能量大。德山曹达工艺催化剂活性高, 稳定性好, 而且丙烯单程转化率和选择性也较高, 缺点是为了维持液相反应条件, 需要在 20.0 MPa 的高压下操作, 由于采用了水过量较

多的物料配比, 因此能耗也较大。过高的反应压力, 造成了设备投资偏高, 适合建设较大规模的生产装置。德士古工艺采用低温、中压和滴流床工艺, 水和丙烯的物质的量比一般为 15 左右, 目的在于抑制丙烯聚合等副反应和进行反应温度控制, 避免反应超温造成树脂催化剂分解失活。该工艺具有反应条件适宜, 丙烯转化率高, 异丙醇选择性好、能耗低等特点。缺点是树脂催化剂不耐温度冲击, 使用温度不宜超过 175 °C, 树脂催化剂存在磺酸基团流失的问题。

从丙烯直接水合反应过程分析知道, 在低温、高压的条件下, 丙烯的平衡转化率高。然而, 温度较低时反应速率太慢; 提高反应温度, 虽可以加快反应速度, 但会对反应带来不利影响: 丙烯平衡转化率降低; 异丙醇选择性降低。提高压力, 可以提高丙烯转化率, 原因是只有溶解于水中的丙烯才能在催化剂表面起反应, 压力增高会增加丙烯在水中的溶解度, 但压力过高会增加设备投资和操作费用。因此, 在上述已经工业化的丙烯直接水合生产技术中, 以气液相法生产技术反应条件缓和、丙烯转化率高, 异丙醇时空产率高等优点受到人们的广泛注意和使用。表 1 为已经工业化的 3 种丙烯直接水合法生产异丙醇工艺比较。

表 1 丙烯直接水合法生产异丙醇工艺比较

工艺过程	气相法	气液相法	液相法
典型催化剂	磷酸硅藻土 (硅球)	阳离子交换树脂	杂多酸系
反应温度 / °C	190 ~ 220	135 ~ 160	240 ~ 280
反应压力 / MPa	2.0 ~ 2.2	6.0 ~ 8.0	20.0
$n$ (水) $n$ (丙烯)	0.7 : 1	15 : 1	27 : 1
$w$ (丙烯) / %	99	92	95
转化率 / %	5 ~ 7	60 ~ 75	60 ~ 75

## 2 丙烯直接水合技术研究进展<sup>[3~7]</sup>

目前丙烯直接水合技术的研究热点主要集中在催化剂研究和升级换代方面, 工艺技术虽然多有研究, 但还没有开发出能真正应用于工业生产的新工艺。

丙烯水合制异丙醇过程属于酸催化反应, 在丙烯直接水合反应过程中, 催化剂的活性与它的氢离子浓度成正比, 引起催化剂活性下降的主要原因是: 金属阳离子中毒、丙烯聚合物吸附毒害、磺酸脱落或

磷酸流失。由于分子筛固体酸催化剂不会发生酸流失,不会对设备产生腐蚀和对环境产生不利的影响,因此在丙烯直接水合技术开发中逐渐得到重视。固体酸催化剂在作为烯烃水合催化剂时比传统的酸负载型催化剂的目标产物收率高,而且由于其具有良好的水热稳定性,不受水合反应温度的限制,同时由于积炭所引起的失活可以通过烧焦的方法来进行催化剂再生,这些都优于负载型催化剂,因此人们在利用分子筛催化剂进行水合反应方面进行了大量的研究和开发工作。

催化研究表明,不同类型的沸石上丙烯水合反应的性能有很大的差别,目前研究所用的沸石包括:Y、超稳Y、丝光、ZSM-5、ZSM-20、ZSM-35、ZSM-50等,其中对Y沸石的研究比较集中。对丙烯水合动力学研究表明, Y沸石催化剂的反应活性在0.1 MPa、140℃与0.3 MPa、160℃时达到最大,但在更高反应温度以上,由于平衡转化率下降而活性降低,反应温度在140℃以下时,异丙醇有高选择性,但随温度上升而单调下降。在丙烯水合反应中,沸石分子筛的水吸附量越小,活性越高,即越是采用疏水性催化剂,对烯烃水合反应越有利。其原因是由于在疏水性沸石催化剂中抑制了水的凝结,而对酸中心吸附烯烃分子的影响变小,或者说疏水性沸石避免了吸附水所造成的酸强度下降。

沸石骨架结构、孔道比较特殊,是一种大孔、高硅铝比的沸石。有人采用氢型Y沸石催化剂研究了丙烯水合反应,在反应条件与维巴法大致相同的条件(2.0 MPa)下,丙烯的转化率可达10.37%,选择性在97%以上。有学者指出对催化剂进行预处理可以提高活性,利用极性含氧脂肪族碳水化合物,最好是水合反应的产物醇或者醚,浸渍

沸石催化剂,可以提高催化剂的催化活性。用液相预处理溶剂完全润湿水合催化剂,在反应温度下,再用反应原料置换预处理溶剂,要求预处理溶剂必须能使水和烯烃完全混合,并应采用和进料烯烃有相同碳数的醇以避免生成其它副产物。预处理溶剂的用量至少等于催化剂的孔容,原因在于预处理溶剂能使沸石的微孔在反应前达到饱和,抑制了反应开始时在孔中水或烯烃分离相态的形成。由于单纯水相在微孔之中会破坏沸石晶体结构,单纯烯烃相会发生聚合反应使催化剂结焦,这些都可引起催化剂失活,而预处理溶剂可以使水和烯烃在沸石微孔

中以均相存在从而避免上述失活情况的发生。

目前,国内外尚无采用分子筛催化剂催化丙烯直接水合生产异丙醇的工业化报道。

### 3 国内丙烯直接水合技术研究现状

我国对于丙烯直接水合技术的开发较为活跃,包括了气相法、液相法和气液相法的研究。

我国目前惟一生产异丙醇的锦州炼油厂采用气相水合法技术<sup>[8]</sup>,该方法具有反应条件缓和,时空收率高,一次性投资低等特点,但是由于丙烯单程转化率低,丙烯原料大量循环,因而动力能源消耗大。研制和开发一种新型的能够在相对缓和的条件下达到较好丙烯转化率和异丙醇时空收率的催化剂显得十分必要。北京石油化工科学研究院(RIPP)、南开大学通过对Y沸石改性、酸性调节、金属交换等方法制备出丙烯气相水合催化剂,在反应温度170~180℃、反应压力2.0 MPa、 $n(\text{水})/n(\text{丙烯})=0.7$ 、丙烯气体空速1200~1600 h<sup>-1</sup>的条件下,丙烯单程转化率8%~10%。由于受化学平衡的限制,丙烯转化率难以得到更大幅度的提高,而更关键的问题是如何提高和改善Y沸石催化剂的水热稳定性<sup>[9]</sup>。

东北师范大学开发成功丙烯液相直接水合制异丙醇小试技术<sup>[10]</sup>。在反应温度170~230℃、压力10.0~12.0 MPa条件下,丙烯单程转化率达60%以上,异丙醇选择性97%以上。同目前国际上最先进的日本德山曹达工艺相比,反应压力明显降低(由15.0~25.0 kg/cm<sup>2</sup>降至10.0~12.0 MPa)。该技术具有催化剂活性和选择性高、稳定性好、对设备腐蚀轻微的特点。

由于气液相法水合技术具有反应条件相对缓和、转化率高等特点,因此具有工业推广的价值。20世纪70年代锦州炼油厂曾以南开大学D72树脂催化剂开发了气液相法丙烯直接水合工艺,并完成了1000h催化剂热稳定性试验。由于D72树脂催化剂不耐高温,使用温度低于120℃而没有实现工业化。

抚顺石油化工研究院(FRIPP)在20世纪90年代在国内率先研制出耐温大孔阳离子交换树脂催化剂<sup>[11]</sup>,并在丁烯直接水合工业过程得到应用,开发出树脂法丙烯直接水合工艺。其技术水平和工艺路线与德士古(Texaco)工艺类似,在反应温度135~160℃、反应压力8.0 MPa、 $n(\text{水})/n(\text{丙烯})=15$ 的条件下,丙烯单程转化率55%、异丙醇的选择性

95% ,已经完成实验室中、小试研究。

中国科学院大连化学物理研究所(DICP)以改性沸石为基础,选用适当的调变方法,合理调整其酸量和酸强度,通过离子交换制成含金属离子的改性沸石丙烯水合催化剂。在反应温度 140 ~ 160、压力 8.0MPa、 $n(\text{水})/n(\text{丙烯}) = 20$  1、丙烯液态空速大的条件下,丙烯单程转化率 50%、异丙醇选择性 98%,产品时空产率达到 600kg异丙醇/t催化剂·h,高于目前国内外各种工艺的技术水平。145 时不同空速条件下丙烯转化率和时空产率见图 1。

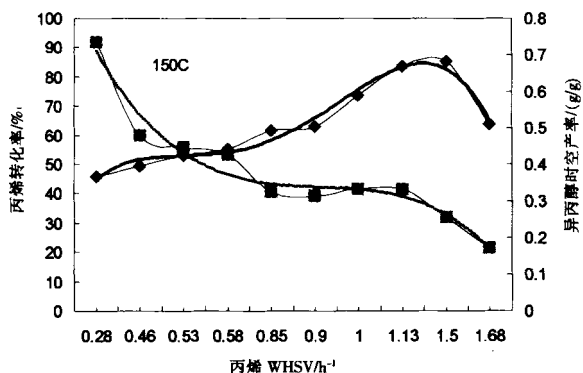


图 1 145 时不同空速条件下丙烯转化率和时空产率

该催化剂还通过了 2000h 水热稳定性试验、再生性能优良,并配套开发出中压丙烯水合全流程工艺。水合反应在滴流床反应器内进行,整个工艺过程采用了分段进料、无水技术、催化剂活化和新开工工艺等多项专利技术。DICP 中压丙烯水合工艺技术环境友好、无三废排放、产品质量优良。目前年产 3 万 t 异丙醇工业生产装置正在建设中,预计在 2005 年 9 月建成投产,DICP 中压丙烯水合工艺流程示意图见图 2。

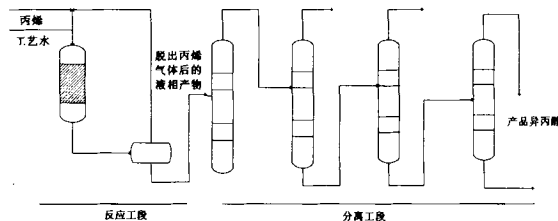


图 2 DICP 丙烯直接水合工艺流程示意图

目前我国异丙醇表观消费量超过 20 万 t/a,而国内产能仅为 10 万 t/a,2000 年以来我国异丙醇进口量每年以 10% 的速度增加。据预测,未来几年内我国异丙醇将保持年均 5% ~ 8% 的增速,2010 年表观消费量将达到 28 万 t 以上。开发丙烯水合新技术、显著提升异丙醇生产技术水平,综合利用丙烯资源,满足国内市场对异丙醇的需求意义重大。

### 参考文献

- [1] 张旭之,等. 丙烯衍生物化学 [M] 北京:科学出版社,1995
- [2] W. Neier, J. Woerller Use cation catalyst for IPA [J] Hydrocarbon processing, 1972, 11
- [3] Hirata, et al Process for producing isopropyl alcohol [P], US 5714646, 1998
- [4] Baker, et al Membrane-augmented manufacture of propylene derivatives [P], US6414202, 2002
- [5] Lansink-Rotgerink, et al Use of catalysts based on catalyst supports containing silicon dioxide for catalytic reactions under hydrothermal conditions [P], US5959164, 1999
- [6] 王延吉,等. 丙烯气相水合反应过程的热力学分析 [J] 燃料化学学报, 1994, 22 (4)
- [7] 李伟,等. 丙烯水合反应中改性沸石催化剂的酸性与催化活性 [J] 分子催化, 1995, 9 (6)
- [8] 锦州石油六厂研究所. 磷酸-硅胶催化剂用于丙烯直接水合制异丙醇 [J] 石油化工, 1978, 7 (3)
- [9] 王延吉,等. 丙烯水合制备异丙醇-异丙醚沸石催化剂 [J] 石油化工, 1995, 24 (7)
- [10] 郭伊苻. 丙烯液相直接水合制异丙醇技术. <http://kyc.nenu.edu.cn>
- [11] 章士震. 树脂法丙烯直接水合制异丙醇 [J] 石油化工, 2001, 589 (8)

## 《化工新材料产品目录》书讯

中国化工信息中心主编,各相关专业协会支持,《化工新材料》编辑部承编的《化工新材料产品目录》已于近期出版。《化工新材料产品目录》为国内初次以化工新材料为主题并对化工新材料产品进行定义分类的企业和产品名录,全面汇集化工新材料领域所涉及生产企业、营销公司及研究单位的基本机构信息与主要研究、生产及销售的产品信息。《化工新材料产品目录》收录有约 2000 余家企业,近 5000 种化工新材料产品信息,涉及产品包括有机硅氟材料、工程塑料及合金、特种橡胶及制品、纳米超细化工材料、功能材料、高科技纤维及复合材料、新型及专用涂料、特种胶粘剂及密封材料、电子电气用化工材料、汽车用化工材料、新型化学建材、抗菌材料等。《化工新材料产品目录》一经出版,除在国内发行外,还将在各种相关展会、专业会议上大量销售,将为关注及致力于化工新材料领域的各方人士提供产、学、研、用一体化的信息平台,给企业的发展带来无限商机。

《化工新材料产品目录》正文共 400 页,定价:195 元/本(含邮费),欢迎广大读者订阅。

《化工新材料》编辑部联系方式:电话:010-64437113 传真:010-64437113