

分子筛催化的混合 C₄ 水合反应

王华, 黄韬, 陈刚, 张今令, 刘中民

(中国科学院大连化学物理研究所天然气化工与应用催化研究室, 辽宁大连 116023)

[摘要] 考察了几种分子筛催化的 FCC 混合 C₄ 馏分水合反应的性能, 筛选出具有较高催化活性和选择性的 HZSM-5 催化剂。反应体系中存在溶剂效应; 加入合适的溶剂, 可提高叔丁醇的收率。确定了 HZSM-5 分子筛催化 C₄ 馏分水合反应的最佳反应条件。

[关键词] 水合; 混合 C₄; 分子筛; HZSM-5

[中图分类号] O 643 **[文献标识码]** A

在石油炼制和烃类蒸汽热裂解过程中都副产相数量的混合 C₄ 馏分, 如何经济合理地利用越来越多的 C₄ 资源已引起企业和科研人员的关注。目前, 我国 C₄ 馏分分离利用的主要途径是将其中的正丁烯通过醚化或水合工艺制成醚类或醇类化合物加以利用。由于所用强酸性离子交换树脂催化剂存在磺基流失、催化剂不能再生等缺点, 人们不断寻找替代树脂催化剂的方法, 如齐鲁石化公司开发的磺基多酸为催化剂的工艺过程^[1,2]。虽然利用分子筛催化单一丁烯(如异丁烯、1-丁烯等)的水合反应已有较多研究^[3-6], 但对于分子筛催化的混合 C₄ 馏分水合一直没有文献报道。另一方面, 由于水源的污染, 甲基叔丁基醚(MTBE)已被一些国家禁止作为汽油添加剂使用。人们不断寻求一种既能提高汽油辛烷值, 又可以增加汽油中氧含量的 MTBE 替代物。在众多的研究对象中, 乙醇被证实是一种适合的汽油添加剂, 即在汽油中加入乙醇, 生产所谓的乙醇汽油^[7]。然而, 由于乙醇极易溶于水, 这种乙醇汽油并不稳定, 在长期放置后乙醇与汽油分层。丁醇(包括 1-丁醇、2-丁醇以及叔丁醇)被证明是很好的乙醇助溶剂。它们的加入不会对乙醇汽油起到稳定作用, 而且还会在一定程度上提高汽油辛烷值和氧含量。

本工作经过筛选以 HZSM-5 分子筛为研究对象, 着重考察了 HZSM-5 分子筛催化混合 C₄ 馏分水合的反应性能^[8]。

实验部分

1 原料与试剂

实验中 FCC 混合 C₄ 馏分由大连石油七厂提供, 其质量组成为: 异丁烯 16.7%, 1-丁烯 12.6%, 反-2-丁烯 9.4%, 正-2-丁烯 14.6%, 异丁烷

36.3%, 正丁烷 9.1% 及少量碳三组分。1,4-二氧六环、四氢呋喃、甲醇、乙醇及环丁酮为市售分析纯试剂。

ZSM-5 分子筛(Si 与 Al 的摩尔比为 0.6)、H β 分子筛(Si 与 Al 的摩尔比为 46.2)由抚顺催化剂厂提供, 丝光沸石(Si 与 Al 的摩尔比为 7.5)由大连催化剂厂提供, Y 型分子筛(Si 与 Al 的摩尔比为 3.0)由温州催化剂厂提供。焙烧后的分子筛原粉与 1 mol/L 的 NH₄NO₃ 溶液交换 4 次, 经 550 °C 焙烧制得 H 型分子筛。将 H 型分子筛与原料按质量比 1:4 加入到 25% 硅胶中, 搅拌均匀并在室温下用超声波处理 3 h, 使分子筛尽可能分散, 然后在 110 °C 边搅拌边烘干, 于 550 °C 焙烧制得实验用催化剂。

1.2 反应评价

催化剂的活性评价采用高压固定床反应器, 催化剂装填量为 5 g, 粒度为 20~40 目。催化剂在 550 °C N₂ 气氛中活化, 降至反应温度后充入 N₂ 至 5.0 MPa, 泵入去离子水至反应出口有水流出, 调节水泵和 C₄ 泵流量, 使二者按一定比例进入反应器, 反应出口设有气液分离器。液相产物用 Agilent 公司 GC6890-5973N 色-质谱联用仪进行定性分析, 定量分析采用 Varian CP-3800 气相色谱内标法进行, FFAP 毛细管柱, 柱长 25 m, 柱径 0.70 mm, 氮气作载气, 氢火焰离子化检测器检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选

在反应压力 5.0 MPa、反应温度 130 °C、C₄ 进料

[作者简介] 王华(1973-), 男, 吉林省农安县人, 博士, 副研究员, 电话 0411-84379149, 电邮 whua@dicp.ac.cn。联系人: 刘中民, 电话 0411-84685510, 电邮 liuzm@dicp.ac.cn。

[基金项目] 中国石油天然气股份有限公司资助项目(200804-05)。

量为 6 g/h、水进料量为 30 g/h 的条件下对各种催化剂的反应性能进行考察。图 1 列出了反应 12 h 后不同催化剂上丁醇(包括叔丁醇和 2-丁醇)的收率。从图 1 可看出, HZSM-5 分子筛具有最高的催化活性, 而 HY 分子筛的活性最低, 催化活性高低的顺序为: HZSM-5 > H β > HM > HY。HZSM-5 分子筛由于具有较强的酸性和利于物料扩散的三维孔道, 表现出较好的催化活性, 而且用色-质谱检测不到其它产物的存在, 可以认为水合选择性为 100%; H β 分子筛虽然与 HZSM-5 分子筛的酸强度相当, 但由于其孔口尺寸较大(0.66 nm × 0.67 nm ↔ 0.56 nm × 0.56 nm), 相对于 ZSM-5 分子筛(0.53 nm × 0.56 nm ↔ 0.51 nm × 0.55 nm)更有利于烯烃二聚物的形成(在水相中用色-质谱检测到异丁烯聚合物的存在), 这一方面减少了参与水合反应的酸中心的数量, 另一方面降低了异丁烯在孔道中的浓度, 不利于水合反应的进行。类似的结果在其它由 ZSM-5 和 H β 分子筛催化的反应体系中也存在^[9,10]; HM 分子筛虽然也具有较强的酸性, 但由于沟通其主孔道的八元环孔道孔径较小, 只有 0.28 nm, 实际上起作用的只有一维孔道, 加之常常由于孪晶或位错而使主孔道堵塞, 不利于物料扩散, 因此其催化性能较差; HY 分子筛由于酸性较弱, 不足以有效催化水合反应的进行。

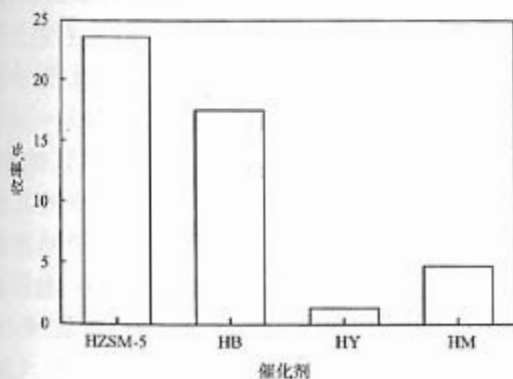


图 1 不同催化剂对丁醇收率的影响

从图 1 可以看出, HZSM-5 分子筛是催化混合 C₄ 水合的较为理想的分子筛催化剂。由于 HZSM-5 分子筛在催化 C₄ 馏分水合的过程中产物大部分为叔丁醇, 2-丁醇产量极少, 在大多数反应过程中甚至没有 2-丁醇生成。由此可见, C₄ 烯烃中, 异丁烯的反应活性最高; 在所选定的反应条件下, HZSM-5 分子筛对带支链的烯烃水合催化活性较高, 对直链烯烃水合几乎没有活性。如无特别说明, 在进行反应条件优化时, 只计算叔丁醇的收率。

2.2 温度对水合反应的影响

水合反应是平衡的可逆过程, 对温度的变化非常敏感。在 C₄ 质量空速为 1.0 h⁻¹、m(H₂O) : m(C₄) = 5、压力 5.0 MPa 的条件下, 考察温度对水合反应的影响, 实验结果见图 2。从图 2 可以看出, 随反应温度的升高, 叔丁醇的收率明显增加, 在 110 ~ 130 °C 左右出现极大值, 然后又随温度的升高而降低。这可能是因为水合反应为放热的可逆反应, 从热力学观点看, 低温对反应有利, 但在低温时, 烯烃传质速率很低, 而且反应速率慢; 升高反应温度, 可增大传质速率, 增加反应物分子碰撞机会, 增加叔丁醇的收率。温度上升到一定程度后, 反应达到平衡。但高温对醇脱水反应有利, 使反应向可逆方向进行, 而且升高温度, 降低了烯烃在水相中的溶解度, 不利于水合反应的进行, 因此在 130 °C 以后, 叔丁醇的收率随温度的升高而降低。反应温度超过 140 °C 以后有少量的 2-丁醇生成, 说明直链丁烯水合所需的温度较高。

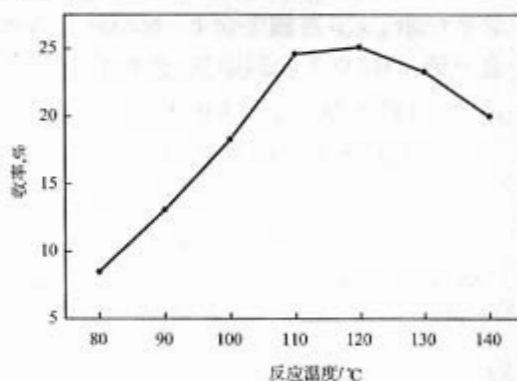


图 2 HZSM-5 分子筛上温度对混合 C₄ 水合反应的影响

2.3 水与 C₄ 进料比对反应的影响

反应温度为 110 °C、C₄ 进料量为 6 g/h、调节水进料量在 6 ~ 8 g/h 之间(其它条件同上), 考察水与 C₄ 的质量比对水合反应的影响, 实验结果见图 3。从图 3 可以看出, 水与 C₄ 的质量比对叔丁醇收率的影响与温度对收率的影响相似, 随水与 C₄ 质量比的增大, 叔丁醇的收率先增加后减小, 有一个最大值。这可能与反应的机理有关, 反应机理可能是水分子占据分子筛上的酸中心形成水合氢离子, 充当反应活性中心, 另一分子水与烯烃在这个活性中心上发生反应^[3]。理论上, 水与 C₄ 的质量比较小时, 有利于水分子占据酸中心, 反应推动力增大, 而且可使反应产物叔丁醇在水中的浓度降低, 利于反应正向进行, 从而提高收率; 另一方面, 水与 C₄ 质量比的较大时, 水中烯烃的浓度降低, 不利于反应分子的

碰撞,对反应不利,致使叔丁醇收率降低。在水与 C_4 质量比为4时,丁醇的收率有极大值。

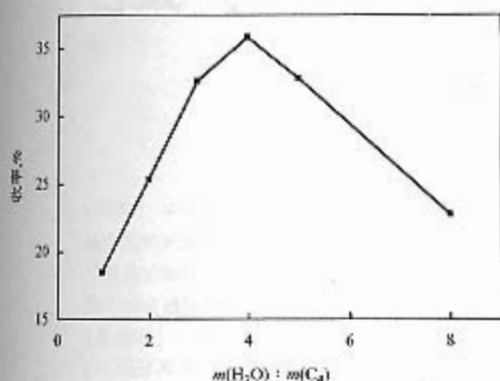


图3 水与 C_4 质量比对水合反应的影响

1.4 空速对反应的影响

固定水与 C_4 的质量比为4,调节进料量(其余条件同上),考察空速对反应的影响,从实验结果可看出,在实验范围内,叔丁醇的收率与空速成反比,即低空速有利于叔丁醇产生。这是由于空速低,物料在催化剂表面接触时间长,有利于烯烃的转化;但低空速时,单位时间进料量少,装置处理能力弱,不利于工业生产;而高空速时,收率低,造成了原料的浪费,若采用循环进料,能耗又增加。叔丁醇的时空收率随空速的增加而增大,在进料空速大于1后基本保持不变。

1.5 溶剂对反应的影响

由于反应在高压条件下进行,而丁烯在水中的溶解度很小,这影响了丁烯水合反应的进行。如果向水中添加一些两性溶剂,以增大烯烃在水中的溶解度,对增加反应收率可能有帮助。从四氢呋喃(THF)的加入对混合 C_4 水合反应的影响可看出,THF作为溶剂加入到反应体系中对水合反应的促进作用很明显,在一定反应条件下,可以使叔丁醇的收率从36%提高到51%。初步实验结果表明,1,4-二氧六环、甲醇、乙醇、环丁酮的加入对叔丁醇收率的增加没有明显作用,甚至在一定程度上阻碍水合反应的进行(如以环丁酮为溶剂时,水合反应基

本上不能进行)。由于烯烃的水合反应与醇的脱水反应是存在平衡的可逆反应,溶剂的加入,不仅增加了烯烃在水相中的溶解度,而且改变了醇在水相和油相中的分布,不同溶剂对醇的分布的影响不同,进而影响到水合和脱水反应的平衡。而且由于溶剂本身在酸中心上的吸附和在催化剂孔道内的扩散,也对水合反应有一定的影响。

采用蒸馏法实现醇水分离的同时可以回收溶剂。这样,少量溶剂的使用不仅可以大幅度增加叔丁醇的收率,而且不会对装置运行成本产生大的影响。

3 结论

(1)分子筛是催化 C_4 馏分水合反应的有效催化剂。HZSM-5分子筛对催化MTBE前的 C_4 馏分水合表现出较好的催化活性和选择性,水合产物主要为叔丁醇。反应体系中存在溶剂效应:溶剂(四氢呋喃)的加入,提高了叔丁醇的收率,但可能会使体系的最佳反应条件发生变化。

(2)确定了HZSM-5分子筛催化 C_4 馏分水合反应的最佳反应条件为:反应压力5.0 MPa,反应温度120℃,水与油质量比为4:1, C_4 空速为1.0 h⁻¹,四氢呋喃为溶剂,水与四氢呋喃的摩尔比为40:1,叔丁醇的收率可达51.0%。

参考文献

- 1 郭玉峰,张献军,孙新德等.石油化工,1997,26(12):795-800
- 2 郭玉峰,张献军,甄丽丽等.石油学报(石油加工),1999,15(1):48-51
- 3 KallóD, Mihályi R M. *Appl Catal, A*, 1995, 121(1):45-56
- 4 Eguchi K, Tokiai T, Arui H. *Appl Catal*, 1987, 34(1-2):275-287
- 5 Mahajani S M, Sharma M M, Sridhar T. *Chem Eng Sci*, 2001, 56(19):5 625-5 633
- 6 Fajula F, Ibarra R, Figueras F, et al. *J Catal*, 1984, 89(1):60-68
- 7 Stickers D E. *Sci Total Environ*, 2002, 299(1-3):37-56
- 8 王华,黄韬,陈刚,胡玉安等.催化学报,2003,24(8):567-568
- 9 Wang H, Liu Z, Sun C, et al. *Catal Commun*, 2004, 5:41-43
- 10 Wang H, Liu Z, Sun C, et al. *Catal Today*, 2004, 93-95:425-431

(编辑 赵红雁)