

## 研究与开发

## 烃类催化裂解和氧化耦合反应制低碳烯烃

张今令<sup>1,2</sup>, 谢 鹏<sup>1</sup>, 刘中民<sup>1</sup>, 李铭芝<sup>1</sup>, 常福祥<sup>1,2</sup>

(1. 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;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

[摘要] 烃类催化裂解反应是强吸热过程, 而金属氧化物和烃类的氧化反应是放热反应。在反应器中使两类反应同时进行, 通过热量的耦合, 提供部分催化裂解反应所需的热量。采用脉冲反应和固定床绝热反应装置对这种耦合反应进行了研究。脉冲反应结果表明, 金属氧化物和烃类发生氧化反应(放热反应)存在热量耦合的作用。固定床绝热反应结果表明, 与纯催化裂解催化剂(低碳烯烃(乙烯+丙烯)的收率为 25.79%)相比, 含有金属氧化物(CuO 和  $Mn_2O_3$ ) 的耦合催化剂在反应过程中金属氧化物被还原, 同时生成  $H_2O$  和  $CO_x$ , 催化剂的床层温度随反应的进行温降幅度减小, 低碳烯烃(乙烯+丙烯)的收率增加幅度不大(26.16%), 说明该反应存在热量耦合的作用。

[关键词] 催化裂解; 金属氧化物; 氧化; 耦合; 乙烯; 丙烯

[文章编号] 1000-8144(2006)03-0212-05

[中图分类号] TQ 221.21

[文献标识码] A

Preparation of Lower Olefins by Coupling of Catalytic Cracking  
and Oxidation of HydrocarbonsZhang Jinling<sup>1,2</sup>, Xie Peng<sup>1</sup>, Liu Zhongmin<sup>1</sup>, Li Mingzhi<sup>1</sup>, Chang Fuxiang<sup>1,2</sup>

(1. Natural Gas Utilization &amp; Applied Catalysis Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian Liaoning 116023, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

[Abstract] The catalytic cracking of hydrocarbons to olefins is an endothermic reaction, and their oxidation is exothermic. Addition of metal oxides to catalytic cracking system would provide heat energy for hydrocarbons cracking, for the lattice oxygen of the metal oxides would react with the hydrocarbons and emit heat. The pulse reaction and adiabatic reaction in fixed bed were carried out to investigate the coupling of catalytic cracking and oxidation. In pulse reaction, hexane was used as reactant and the mixture of HZSM-5 molecular sieve with  $LaMnO_3$  was used as coupling catalyst. The results ensured that heat coupling existed in hydrocarbon oxidation with the metal oxides. In fixed bed operation, HZSM-5 molecular sieve was used as cracking catalyst, and CuO and  $Mn_2O_3$  as oxidation catalyst.  $H_2O$  and  $CO_x$  were formed during adiabatic fixed bed process, and metal oxides were deoxidized. Temperature falling amplitude of catalyst bed during coupling reaction was less than that of sole cracking, and yield of olefins ( $C_2H_4 + C_3H_6$ ) could reach 26.16%, which was close to yield of sole cracking (25.79%). This result convincingly indicated that the partial heat of cracking was provided by oxidation.

[Keywords] catalytic cracking; metal oxide; oxidation; coupling; ethylene; propylene

近年来, 国内外对烃类催化裂解反应制烯烃的研究较多。文献[1, 2]报道, 以  $MnO_2/TiO_2$  和  $MnO_2/ZrO_2$  为催化剂、科威特蜡油或常压渣油为原料, 采用流化床反应工艺, 在温度  $800 \sim 860 \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下, 乙烯收率为  $17\% \sim 23\%$ 。石油化工科学研究院开发了一系列以重油路线生产轻质烯烃的技

术<sup>[3-5]</sup>。洛阳石化工程公司于 20 世纪 80 年代末开

[收稿日期] 2005-11-16; [修改稿日期] 2005-12-15。

[作者简介] 张今令(1974—), 女, 辽宁省葫芦岛市人, 大学, 助理研究员, 电话 0411-84379291, 电邮 zjl@dicp.ac.cn。联系人: 刘中民, 电话 0411-84685510, 电邮 liuzm@dicp.ac.cn。

[基金项目] 中国科学院创新方向性项目(KGCX2-208-2)。

发了重油直接裂解制乙烯(HCC)工艺<sup>[6,7]</sup>。烃类催化裂解是一个强吸热反应,并且只有在较高温度下反应才可得到较高的乙烯和丙烯收率。为了提供足够的热量,需采用高催化剂再生温度和大剂油比的工艺条件。如果烧焦热量不够,还必须采用相应的措施(如添加重油燃料、掺炼重油等)以满足热平衡的需要。

利用晶格氧进行选择氧化是近年来催化领域研究的热点之一<sup>[8-10]</sup>。针对高温流化床工艺设备复杂、能耗高等问题,本工作提出了一种烃类催化裂解和氧化耦合反应的模式:以固体酸和金属氧化物为耦合催化剂,烃类在固体酸上进行催化裂解反应的同时也与金属氧化物发生氧化反应。通过具有放热效应的氧化反应和有吸热效应的催化裂解反应进行耦合,达到氧化反应为裂解反应提供热量的目的,以反应器内部原位供热的方式提供部分催化裂解反应所需的热量,从而降低烧焦温度,延长催化剂使用寿命,降低剂油比,提高装置效率。本工作采用脉冲反应及小型固定床绝热反应装置,对烃类在由固体酸和金属氧化物组成的耦合催化剂上的耦合反应进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

LaMnO<sub>3</sub> 催化剂的制备:采用溶胶-凝胶法<sup>[11]</sup>,将La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和柠檬酸按一定比例溶于蒸馏水中,搅拌至完全溶解,缓慢蒸发水分,得到紫红色溶胶,经120℃干燥5h、800℃焙烧5h后,制得LaMnO<sub>3</sub>粉末;压片成型,筛分(60~80目)。Cu-O和Mn-O催化剂的制备:CuCO<sub>3</sub>和MnCO<sub>3</sub>(市售,分析纯)经一定温度煅烧得到相应的金属氧化物,压片成型,粉碎后筛分(40~60目)。Cu-Mn-O催化剂的制备:CuCO<sub>3</sub>和MnCO<sub>3</sub>混合物(质量比为3:1)经650℃焙烧5h后,压片成型、粉碎成颗粒。HZAl催化剂的制备:HZSM-5分子筛(南开大学,Si与Al摩尔比为38)和γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>均匀混合(质量比为3:1)后,用0.1 mol/L的硝酸溶液调胶,用挤条机成型,晾干后,550℃焙烧5h,粉碎后筛分(60~80目)。HZ催化剂的制备:HZAl催化剂经800℃水蒸气处理4h。CC-1催化裂解催化剂的制备:HZAl催化剂(60~80目)与石英砂(60~80目)按质量比5:2均匀混合。CC-2催化裂解催化剂的制备:HZ催化剂(40~60目)与石英砂按体积比6.5:1均匀混合。HZAl-LaMnO<sub>3</sub>耦

合催化剂的制备:HZAl(60~80目)与LaMnO<sub>3</sub>催化剂(60~80目)按质量比5:2均匀混合。HZ-Cu-O和HZ-Mn-O耦合催化剂的制备:HZ催化剂与Cu-O和Mn-O催化剂分别按体积比6.5:1均匀混合。HZ-Cu-Mn-O耦合催化剂的制备:HZ催化剂和Cu-Mn-O催化剂按体积比6.5:1均匀混合。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂晶相的测定:日本理学D/max-rb型X射线衍射(XRD)仪,Cu K<sub>α</sub>辐射,电压30~40 kV,电流40~50 mA。采用中科科仪KYKY-1000D扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的微观形貌和粒径大小。

### 1.3 实验装置

#### 1.3.1 脉冲反应装置

脉冲反应装置:自制,石英反应器(内径3 mm、长150 mm),外套不锈钢管,HZAl-LaMnO<sub>3</sub>耦合催化剂的用量为70 mg。将反应器连接在气相色谱(Varian CP-3800气相色谱仪,CP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>毛细管柱(530 μm×50 m×0.6 μm),Porapak QS填充柱(φ3 mm×3 m))在线取样十通阀上。当十通阀处于充满状态时,HZAl-LaMnO<sub>3</sub>耦合催化剂在He气氛中于600℃下活化30 min后,将在线取样十通阀转到进样状态,正己烷为原料,采用注射器进样,每次进样0.5 μL,600℃下进行反应。用FID检测烃类物质,用TCD检测H<sub>2</sub>,CO,CH<sub>4</sub>,CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O等物质。脉冲反应装置的流程图见图1。

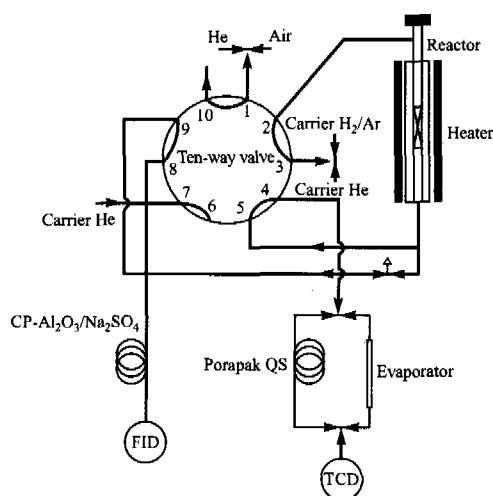


图1 脉冲反应装置的流程

Fig. 1 Flow sheet of pulse reaction apparatus.

#### 1.3.2 固定床绝热反应装置

固定床绝热反应装置的反应管内径为6 mm、长300 mm,反应管外带有夹套,反应时,夹套内抽成真

空,关闭加热炉的加热电源。利用热电偶测量反应过程中催化剂床层温度的变化。反应原料为抚顺石脑油,耦合催化剂(HZ和金属氧化物的混合物)的装填量为6 mL,反应载气为纯 $N_2$ ,载气流量22.5 mL/min,反应温度650℃,反应时间90 s,进料量0.25 g。产物经冷阱冷却后用排水取气法收集反应气,用Varian CP-3800炼厂气分析仪分析产物组成。固定床绝热反应装置的流程图见图2。

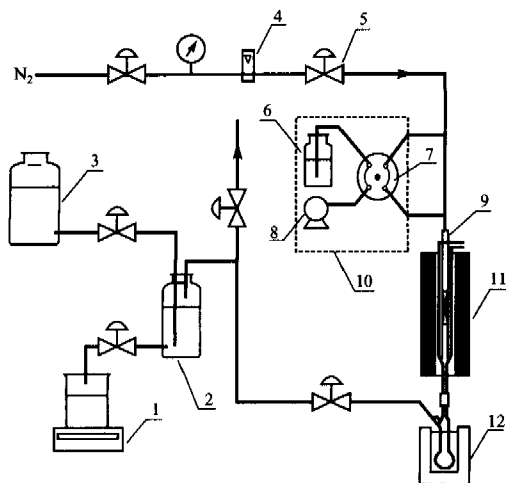


图2 固定床绝热反应装置的流程

Fig. 2 Flow sheet of fixed bed experimental apparatus for adiabatic reaction.

- 1 Electronic balance; 2 Saturated brine; 3 Saturated brine;  
4 Rotameter; 5 Three-way valve; 6 Feedstock;  
7 Four-way valve; 8 Feedstock pump; 9 Reactor;  
10 Constant temperature box; 11 Heater; 12 Condenser

#### 1.4 程序升温还原实验

在脉冲反应装置上进行程序升温还原( $H_2$ -TPR)实验,HZAl-LaMnO<sub>3</sub>耦合催化剂的用量为70 mg,当十通阀处于充满状态时,HZAl-LaMnO<sub>3</sub>耦合催化剂在He气氛中于600℃下活化30 min后,降至100℃,将在线取样十通阀转到进样状态,载气为 $H_2$ 和Ar混合气(体积比为1:19),载气流量40 mL/min,升温速率20℃/min。色谱柱转换成脱水管,关闭FID通路,使用TCD检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脉冲反应

#### 2.1.1 催化剂的表征

LaMnO<sub>3</sub>催化剂的XRD谱图见图3。从图3可以看出,所制备的LaMnO<sub>3</sub>催化剂纯度较高,具有钙钛矿结构。LaMnO<sub>3</sub>催化剂的SEM照片见图4。从图4可看出,所制备的LaMnO<sub>3</sub>催化剂的颗粒比较均匀,平均粒径为150~200 nm。

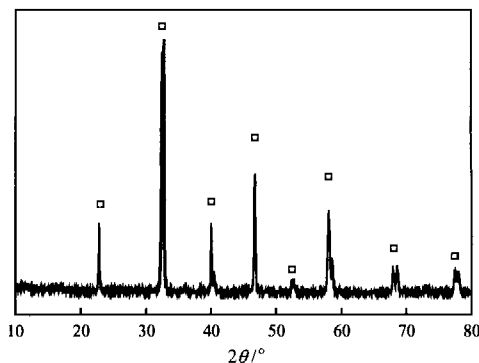


图3 LaMnO<sub>3</sub>催化剂的XRD谱图

Fig. 3 XRD spectrum of LaMnO<sub>3</sub> catalyst.

□ LaMnO<sub>3</sub>

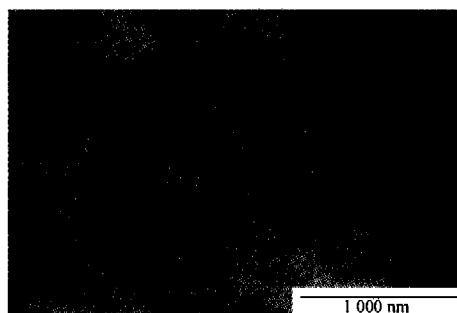


图4 LaMnO<sub>3</sub>催化剂的SEM照片(×40 000)

Fig. 4 SEM image of LaMnO<sub>3</sub> catalyst(×40 000).

#### 2.1.2 脉冲反应结果

根据文献[12]报道的各产物在TCD上的质量校正因子,计算出各产物相对于 $CH_4$ 的相对质量校正因子。用归一化法得到TCD检测的 $H_2$ , $CO$ , $CH_4$ , $CO_2$ , $H_2O$ 的含量。根据文献[12]报道的烃类各物质在FID上的质量校正因子,用归一化法得到FID检测的各种烃的含量。由于两个检测器上都得到 $CH_4$ 含量,各产物与甲烷的相对比例保持一定,因此以 $CH_4$ 为基准,将两个检测器上的分析结果再次归一化,得到全组分的含量。正己烷脉冲反应的结果见表1。

从表1可看出,由于进样量较小,正己烷进样次数对CC-1催化裂解催化剂的催化活性没有太大影响。而对HZAl-LaMnO<sub>3</sub>耦合催化剂的影响较大,反应初期由于新鲜的HZAl-LaMnO<sub>3</sub>耦合催化剂的晶格氧较多,氧化反应较剧烈,有大量的 $H_2O$ , $CO$ , $CO_2$ 生成,目的产物低碳烯烃的收率比CC-1裂解催化剂低;随进样次数的增加,低碳烯烃的收率增加,氧化产物( $CO_x$ 和 $H_2O$ )的含量逐渐降低;随进样次数的增加,晶格氧的数量逐渐减少,氧化反应趋于缓和,目的产物低碳烯烃(乙烯+丙烯)的收率略有增加(达到32.75%)。

表1 正己烷脉冲反应的结果  
Table 1 Pulse reaction of hexane

Number of injection	Yield on HZAl-LaMnO <sub>3</sub> catalyst, %				Yield on CC-1 catalyst, %			
	H <sub>2</sub>	CO + CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO + CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
1	0.21	25.21	9.86	19.53	1.02	0.59	0	29.99
2	0.51	8.62	1.26	27.16	1.02	0.58	0	29.88
3	0.48	4.95	0	31.93	0.98	0.59	0	30.02
4	0.54	2.14	0	31.89	0.95	0.57	0	29.60
5	0.66	1.80	0	31.71	0.95	0.54	0	29.94
6	0.99	1.51	0	32.75	0.95	0.55	0	29.40

Reaction conditions: reactant hexane, reaction temperature 600 °C, pulse amount 0.5 μL.

HZAl-LaMnO<sub>3</sub> catalyst: mixture of HZAl (60—80 mesh) and LaMnO<sub>3</sub> (60—80 mesh) with mass ratio of 5 : 2.

CC-1 catalyst: mixture of HZAl (60—80 mesh) and quartz grain (60—80 mesh) with mass ratio of 5 : 2.

### 2.1.3 程序升温还原结果

HZAl-LaMnO<sub>3</sub> 耦合催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 实验结果见图5。新鲜的 HZAl-LaMnO<sub>3</sub> 耦合催化剂存在两种不同性质的氧化物: 低温区可脱附的 α 氧和高温区的 β 氧<sup>[13]</sup>。α 氧具有较强的氧化能力, 在这种物种上主要发生深度氧化; β 氧的氧化能力较弱, 但具有良好的选择性。从图5可看出, 新鲜的 HZAl-LaMnO<sub>3</sub> 耦合催化剂催化正己烷反应后, 首先消耗大量的 α 氧, β 氧的消耗量相对较少; 随进样量的增加, α 氧的消耗量相对较少, β 氧的消耗量增加, CO 和 CO<sub>2</sub> 的含量也逐渐降低, 深度氧化程度逐渐降低。

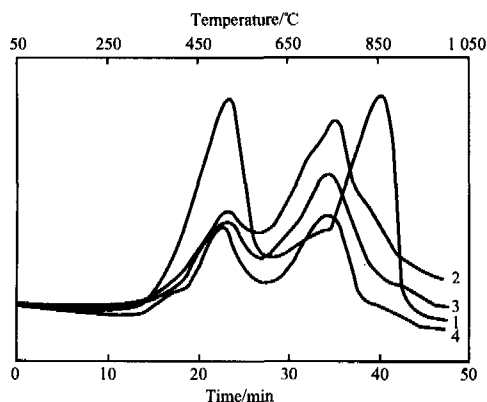


图5 HZAl-LaMnO<sub>3</sub> 耦合催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Fig. 5 H<sub>2</sub>-TPR curves of HZAl-LaMnO<sub>3</sub> catalyst.

1 Fresh HZAl-LaMnO<sub>3</sub>; 2 Used HZAl-LaMnO<sub>3</sub> with 1st injection; 3 Used HZAl-LaMnO<sub>3</sub> with 2nd injection; 4 Used HZAl-LaMnO<sub>3</sub> with 3rd injection

## 2.2 固定床绝热反应结果

### 2.2.1 催化剂的表征

Cu-O 和 Mn-O 催化剂的 XRD 谱图见图6。从图6可以看出, 通过碳酸盐焙烧所制备的金属氧化物分别是 CuO 和 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

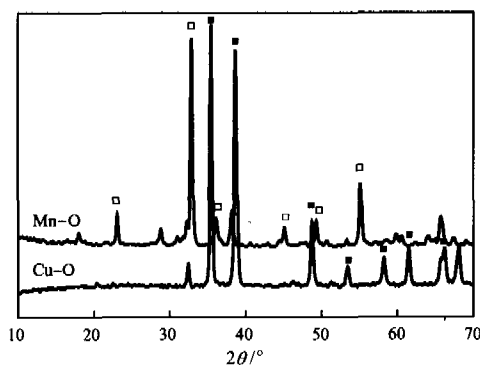


图6 Cu-O 和 Mn-O 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectra of Cu-O and Mn-O catalysts.

■ CuO; □ Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.2.2 催化反应结果

CC-2, HZ-Cu-O, HZ-Mn-O, HZ-Cu-Mn-O 4 种催化剂的床层温度随反应时间的变化结果见图7。从图7可看出, 随反应的进行, 在没有金属氧化物存在时, CC-2 催化裂解催化剂的床层温度逐渐降低, 且温度降幅较大; 有 CuO 和 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在时, 催化剂床层温度先升高后降低, 且温度降幅较小, 表明金属氧化物与烃类发生氧化反应时放出热量。

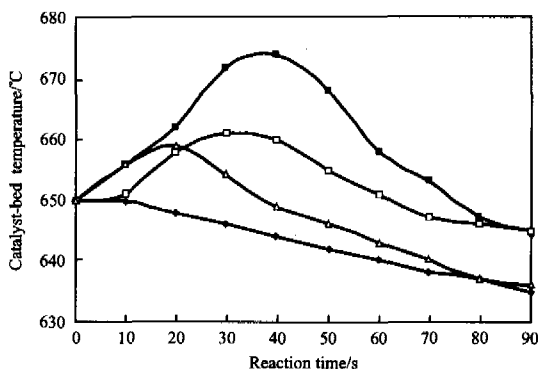


图7 催化剂床层温度随反应时间的变化

Fig. 7 Relationship of catalyst-bed temperature with reaction time.

● CC-2; ■ HZ-Cu-O; △ HZ-Mn-O; □ HZ-Cu-Mn-O

添加金属氧化物对固定床绝热反应的影响见表 2。从表 2 可看出,加入金属氧化物后,CO<sub>x</sub> 的生成量明显增加,这也从另一个侧面证明氧化反应的发生。与 HZ 催化剂相比,以 HZ-Cu-O 为耦合催化剂时,低碳烃的收率明显降低,而导致催化剂的床层温度升高的幅度也最大(见图 7),说明该催化剂虽然可以达到热量耦合的目的,但反应的选择性比较差;HZ-Mn-O 耦合催化剂所能提供的热量相对较低(见图 7),所催化的裂解反应不仅低碳烃的总

收率变化不大,且各种低碳烃的收率也基本没有变化,说明不同金属氧化物上烃类氧化反应的选择性有较大差异;HZ-Cu-Mn-O 耦合催化剂的反应性能和热效应则介于二者之间。本课题组对耦合反应也做过固定流化床实验,耦合催化剂经 650 ℃ 再生 10 次后的催化活性没有明显变化,再生 10 次后耦合催化剂的 XRD 谱图与新鲜耦合催化剂的 XRD 谱图也没有明显变化,说明所使用的金属氧化物催化剂比较稳定<sup>[14]</sup>。

表 2 添加金属氧化物对固定床绝热反应的影响

Table 2 Effects of addition of metal-oxides on catalytic pyrolysis in fixed bed adiabatic reaction

Catalysts	Yield, %									
	H <sub>2</sub>	CO <sub>x</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>1-4</sub> hydrocarbons
HZ	0.50	0.42	2.42	2.73	9.00	2.58	16.79	2.30	6.09	41.91
HZ-Cu-O	0.91	17.89	2.89	2.70	8.53	1.90	12.93	1.70	3.75	34.40
HZ-Mn-O	0.65	13.13	2.70	2.87	9.41	2.64	16.75	2.20	5.65	42.22
HZ-Cu-Mn-O	0.56	16.85	2.76	2.87	9.36	2.40	14.87	1.99	3.80	38.05

Reaction conditions: reactant naphtha, catalyst 6 mL, flow rate of carrier gas(N<sub>2</sub>) 22.5 mL/min, 650 ℃, 90 s, feedstock 0.25 g.

### 3 结论

(1) 以固体酸和金属氧化物为耦合催化剂,实现了烃类催化裂解和氧化的耦合反应(即吸热反应和放热反应进行耦合),达到了反应内部供热的效果,具有潜在的应用前景。

(2) 脉冲反应结果表明,金属氧化物和烃类发生氧化反应(放热反应)存在热量耦合的作用。

(3) 固定床绝热反应结果表明,含有金属氧化物的耦合催化剂与纯催化裂解催化剂相比,耦合催化剂的床层温度随反应的进行温降幅度减小,且低碳烯烃(乙烯+丙烯)的收率未见明显降低,说明该反应存在热量耦合的作用。

#### 参 考 文 献

- 1 The British Petroleum Company Limited. Olefins Production by Steam Cracking over Manganese Catalyst. US Pat Appl, US 4087350. 1978
- 2 The British Petroleum Company Limited. Olefins Production. US Pat Appl, US 4111793. 1978
- 3 石油化学科学研究所. 石油烃催化热裂解方法. 中国, CN 1083092A. 1994
- 4 周佩玲. 深度催化裂解(DCC)技术. 石油化工, 1997, 26(8):

540-544

- 5 谢朝钢, 潘仁南. 重油催化热裂解制取乙烯和丙烯的研究. 石油炼制与化工, 1994, 25(6): 30-34
- 6 沙颖逊, 崔中强, 王龙延. 重油直接裂解制乙烯的 HCC 工艺. 石油炼制与化工, 1995, 26(6): 9-14
- 7 洛阳石油化工工程公司. 重质烃类直接转化制取乙烯的方法. 中国, CN 1069016A. 1993
- 8 Makwana V D, Son Y C, Howell A R, et al. The Role of Lattice Oxygen in Selective Benzyl Alcohol Oxidation Using OMS-2 Catalyst: A Kinetic and Isotope-Labeling Study. *J Catal*, 2002, 210(1): 46-52
- 9 刘雪斌, 徐恒泳, 李文钊等. 环己烷气相氧化裂解制低碳烯烃. 石油化工, 2003, 32(8): 646-649
- 10 Li R J, Yu C C, Ji W J, et al. Methane Oxidation to Synthesis Gas Using Lattice Oxygen in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Perovskite Oxides Instead of Molecular Oxygen. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, 147: 199-204
- 11 陈敏, 王幼文, 郑小明. 超细钙钛矿复合氧化物的制备和性能研究. 无机化学学报, 2003, 19(10): 1145-1149
- 12 顾惠祥, 阎宝石. 气相色谱实用手册. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社. 1996
- 13 李然家, 余长春, 代小平等. 钙钛矿型 La<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> 中的晶格氧用于甲烷选择氧化制取合成气. 催化学报, 2002, 23(4): 499-554
- 14 张今令, 谢鹏, 刘中民等. 烃类氧化催化裂解反应制低碳烯烃. 石油化工, 2005, 34(增刊): 82-84

(编辑 赵红雁)

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告