

沸石催化剂上苯与乙烯液相烷基化反应的研究

慕俊娟¹ 李建伟^{1*} 李英霞¹ 张元礼²

(1. 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029;

2. 中国石油辽阳石化分公司尼龙厂, 辽宁 辽阳 111003)

摘要: 采用微型等温积分反应器, 对改性沸石催化剂上苯与乙烯液相烷基化反应进行了实验研究。通过考察反应温度、苯烯摩尔比和乙烯质量空速对催化剂性能的影响, 获得了如下适宜工艺条件: 反应温度 190 ~ 220 °C, 苯烯摩尔比 6 ~ 8, 乙烯质量空速 2 h⁻¹。在此条件下, 乙烯转化率在 99.0 % 以上, 乙苯选择性可达 93 %, 乙基化选择性不低于 99.0 %。苯与乙烯液相烷基化稳定性实验表明, 乙烯转化率和乙苯选择性未出现随反应时间延长而降低的现象, 表明该沸石催化剂具有良好的活性稳定性。在所考察实验范围内, 基本上检测不到二甲苯, 其它烷基化副产物的含量也处于极低水平。

关键词: 沸石催化剂; 烷基化; 苯; 乙烯; 乙苯

中图分类号: TQ031.2

目前, 乙苯主要是由苯和乙烯烷基化合成, 其生产工艺主要有传统 AlCl₃ 法和 Alkar 法 (BF₃ 为催化剂)、以 ZSM-5 沸石为催化剂的气相法、以 Y 型沸石或 MCM-22 沸石为催化剂的液相法, 以及最近发展起来的以沸石为催化剂的液相法和 Y 型沸石为催化剂的催化蒸馏法^[1-6]。前两种方法由于环境污染和腐蚀问题已被淘汰。后几种方法中, 气相法由于操作温度高 (350 ~ 450 °C), 导致副产物二甲苯含量高, 严重影响产品质量, 限制了其使用范围^[2]; 液相法由于反应温度较低 (一般不超过 300 °C), 乙苯选择性和乙苯质量高, 是目前乙苯合成工艺的主流方向, 但以 Y 型沸石为催化剂的合成过程存在副产焦油量比较高的弊端。相比之下, 以沸石和 MCM-49 沸石为催化剂的液相法具有更高的活性和乙苯选择性^[3, 5-6]。与国外技术相比, 国内仍存在较大的差距, 进一步开发具有我国自主知识产权的乙苯合成技术具有十分重要的意义^[7]。

北京化工大学和燕山石油化工有限公司经过多年研究, 联合开发了具有较高活性和乙苯选择性的改性沸石催化剂。本文旨在对该催化剂、苯与乙烯液相烷基化过程及其规律性进行较为系统的

研究, 并确定较为适宜的反应条件, 为该催化剂的工业应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 反应原料及装置

实验所用沸石催化剂是基于改性沸石的新型烷基化催化剂, 由北京化工大学和北京燕山石油化工有限公司联合研制; 苯和乙烯均由燕山石油化工有限公司提供, 纯度分别为 98.5 % 和 99.67 %。

实验装置如图 1 所示。采用内径 4 mm、长度 300 mm 的不锈钢管式积分反应器。床层温度由 XL43 型 PID 温控系统自动控制, 恒温时, 温度波动范围在 ±0.5 °C 以内。苯以北京卫星制造厂制造的 SZB-1A 双柱塞微量计量泵输送和控制, 气体乙烯则由北京化工研究院生产的 8600XK 质量流量计控制和计量, 两者在自行设计的填充混合溶解器内充分混合和溶解后, 由反应器底部进入, 在催化剂作用下进行液相烷基化反应。

1.2 实验步骤

准确称取 0.35 g 预先经 450 °C 焙烧 (4 h) 处理过的、粒度为 0.2 ~ 0.3 mm 的改性沸石催化剂, 装填于反应器恒温区内, 在氮气 (流量 25 mL/min) 保护下于 260 °C 活化 4 h, 并自然冷却至室温。然后通入原料苯, 系统升压至 3.6 MPa, 待整个系统排气完成后, 按设定的升温程式将催化剂床层温度升至给

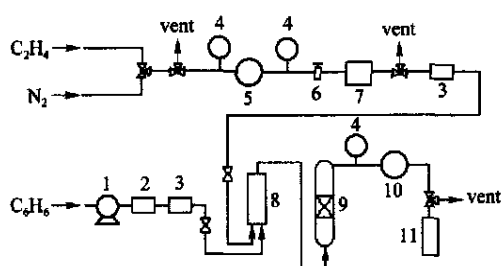
收稿日期: 2004-01-08

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (G2000048006)

第一作者: 女, 1979 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: lijw@mail.buct.edu.cn



1. 计量泵; 2. 过滤器; 3. 止逆阀; 4. 压力表; 5. 减压阀;
6. 针形阀; 7. 质量流量计; 8. 混合器; 9. 反应器;
10. 背压阀; 11. 产品储槽

图1 苯与乙烯液相烷基化合成乙苯实验装置流程图

Fig. 1 Schematic diagram of liquid-phase alkylation of benzene with ethylene

定温度,再通入原料乙烯。当反应体系满足设定要求后,为确保实验条件的稳定性,进一步在该条件下稳定 2~3 h,然后开始进行实验数据的测定工作。

1.3 分析和计算方法

采用 GC4000A 气相色谱仪 FID 检测器分析液相组成。色谱柱为 $\phi 0.32\text{ mm} \times 30\text{ m}$ 、OV-101 毛细管柱,柱温 150,汽化室温度 200,检测器温度 250, N_2 和 H_2 的体积流量均为 30 mL/min,空气流量为 300 mL/min。

采用面积归一化法对产物进行定量计算。乙苯和二乙苯的相对摩尔校正因子由实验测得,分别是 0.738 和 0.6458。催化剂的活性以乙烯转化率(X_E)表示,乙苯的选择性(S_{EB})为反应生成的乙苯与反应消耗的苯的摩尔比。乙基化的选择性(S_{EBs})为反应生成的所有乙基苯(包括乙苯和二乙苯)中的乙基与反应消耗的乙烯的摩尔比。反应中生成三乙苯的量非常少,忽略不计。

2 结果与讨论

2.1 烷基化影响因素的考察

2.1.1 反应温度对催化剂性能的影响 在 3.6 MPa、苯与乙烯摩尔比为 7 的条件下,考察了乙烯质量空速分别为 1 和 2 h^{-1} 条件下、反应温度对催化剂性能的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可见,反应温度提高,乙苯选择性降低,但总的乙基化选择性保持不变。乙烯质量空速为 1 h^{-1} 时,乙烯在温度高于 170 时可以达到完全转化。乙烯质量空速为 2 h^{-1} 时,乙烯在温度高于 210 时几乎完全转化。这可能是因为随着反应温度的提高,二次烷基化程度加剧,致使乙苯选择性降低,而催化剂的活性随着温度

的升高不断提高,在较高的温度下乙烯可以实现完全转化。但随后进行的产物分布考察表明(见 2.3 节),随着反应温度的提高,稠环芳烃生成量增多,容易导致催化剂失活。所以,为了保证系统有较高的乙苯选择性、高的乙烯转化率和较长的寿命,操作温度在 190~220 范围内相对比较适宜。

表 1 反应温度和乙烯质量空速对催化剂性能的影响

Table 1 Effect of reaction temperature and mass velocity of ethylene on the catalyst performance

乙烯质量空速/ h^{-1}	温度/	$X_E/\%$	$S_{EB}/\%$	$S_{EBs}/\%$
1	170	99.1	93.6	99.2
1	180	100	93.8	99.1
1	190	100	93.8	99.0
1	200	100	92.4	99.1
2	190	97.8	92.9	99.1
2	200	98.5	92.1	99.1
2	210	98.7	91.7	99.2
2	220	100	91.3	99.2
2.5	220	99.0	91.4	98.8
3	200	98.5	91.5	99.0

2.1.2 乙烯质量空速对催化剂性能的影响 在 3.6 MPa、苯烯摩尔比为 7 的条件下,分别就 200, 220 反应温度下、乙烯质量空速对催化剂性能的影响进行了考察,结果如表 1 所示。由表 1 可见,随着乙烯质量空速的增加,乙烯转化率略有下降,乙苯选择性和乙基化选择性基本不变。因此为了保证系统有较高的乙烯单程转化率,乙烯质量空速以不大于 2 h^{-1} 为宜。

2.1.3 苯与乙烯摩尔比对催化剂性能的影响 在 3.6 MPa、220 和乙烯质量空速为 2 h^{-1} 的条件下,考察了苯与乙烯摩尔比对催化剂性能的影响,结果见表 2。由表 2 可见,随着苯烯比的提高,乙苯选择性和乙苯收率明显增加,总的乙基化选择性基本不变;当苯与乙烯摩尔比高于 6 时,乙烯基本上完全转化。这主要是因为高的苯烯比有利于烷基化和烷基转移反应的进行。从这种意义上讲,高的苯烯比有利于烷基化反应的进行,但过大的苯烯比必将导致后续分离和循环工序的负荷,不利于生产成本的降低,所以较为适宜的苯烯比应在 6~8 范围内。

表 2 苯烯摩尔比对催化剂性能的影响

Table 2 Effect of benzene/ ethylene mole ratio on the catalyst performance

苯与乙烯摩尔比	X_E / %	S_{EB} / %	S_{BS} / %
4	87.2	86.2	99.1
5	93.8	88.3	99.1
6	99.1	90.4	99.2
7	100	91.3	99.2
8	100	91.7	99.0
9	100	91.9	99.0

2.2 催化剂稳定性实验

在 220 °C、苯烯摩尔比为 4 和乙烯质量空速为 2 h⁻¹ 的条件下,对催化剂的稳定性进行了实验考察,结果见图 2。由图 2 可见,在 645 h 的反应过程中,乙烯转化率和乙苯选择性未出现随反应时间延长而明显降低的现象。尽管实验过程中乙烯转化率有一定波动,乙苯的选择性基本保持在 86 % 左右的水平。这表明所用催化剂在较低的苯烯比条件下,对苯与乙烯液相烷基化仍能保持良好的活性稳定性。

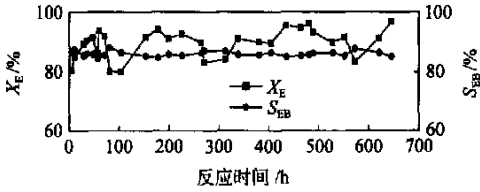


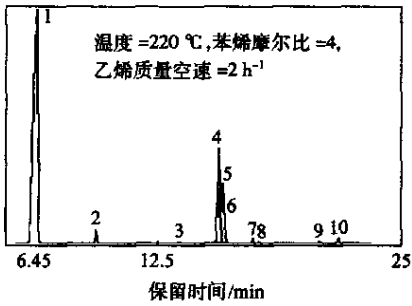
图 2 催化剂稳定性实验

Fig. 2 Stability test of catalyst used

2.3 液相烷基化产物分布考察

由于烷基化过程中生成的二甲苯的沸点与乙苯极为接近,分离十分困难,因此其生成量是衡量乙苯生产工艺的一项重要指标。同时,其它副产物(主要是稠环芳烃)的生成量也是衡量催化剂性能的重要因素。为了更全面的评价实验用沸石催化剂对苯与乙烯烷基化反应的催化性能,这里利用日本岛津 GCMS-QP5000 色质联用仪对不同反应条件下的液相产物进行全组分分析,其典型产物谱图如图 3 所示。同时也进行了副产物生成量与温度和苯烯比之间的变化关系考察,结果分别示于图 4 和图 5 中。

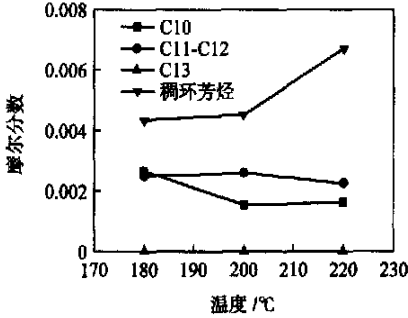
产物组成分析结果表明,所有实验条件下的液相产物中,均未检测到二甲苯的存在。这可能是由于: 实验所用催化剂在 220 °C 以下具有良好的催化活性,很显然,低温操作不利于结焦反应的发生,结焦过程的存在是二甲苯生成的重要前提; 由于



1) 苯; 2) 1 - 甲基乙基苯; 3) 1 - 甲基丙基苯; 4) 1, 3 - 二甲基乙基苯; 5) 1, 2 - 二甲基乙基苯; 6) 1, 4 - 二甲基乙基苯; 7) 1, 4 - 二甲基 - 2 - (1 - 甲基乙基) 苯; 8) 1 - 甲基丁基苯; 9) 1 - 乙基 - 1 - 甲基丁基苯; 10) 1 - 甲基 - 3 - 丙基甲基苯。

图 3 产物组成分析谱图

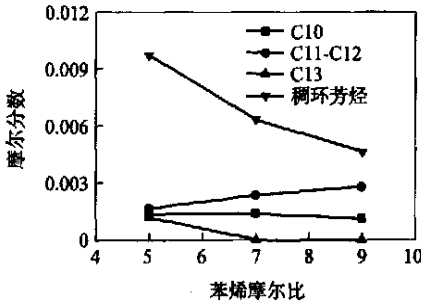
Fig. 3 Spectrum of the products



苯烯摩尔比 = 7, 乙烯质量空速 = 2 h⁻¹

图 4 温度对副产物生成量的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on mole content of byproducts



反应温度 = 220 °C, 乙烯质量空速 = 2 h⁻¹

图 5 苯烯摩尔比对副产物生成量的影响

Fig. 5 Effect of Benzene/ Ethylene mole ratio on mole content of byproducts

实验用催化剂可以在较大的乙烯质量空速下操作,缩短了反应物料在催化剂上的停留时间,降低了结焦化的反应程度,降低了二甲苯生成的几率。

由图 4 可见,随着温度的升高,反应产物中 C10 和 C11-C12 的摩尔分数略有降低,但没有检测到

C13。C10, C11-C12 和 C13 主要是乙烯低聚, 然后烷基化, 再异构化形成的产物, 随着温度升高, 乙烯低聚反应的可能性降低, 降低了这些副产物的生成量。同时, 由图 4 可见, 随着温度的升高, 稠环芳烃的摩尔分数明显增多, 与文献[8]的报道一致。总之, 为了减少结焦反应的发生, 反应温度不宜过高。

由图 5 可见, 当苯烯摩尔比从 5 变为 9 时, C10, C13 和稠环芳烃的摩尔分数减小, 尤其是稠环芳烃减幅比较明显, C11-C12 略有增加。体系内苯浓度增加, 烯烃浓度相对下降, 减小了生成多乙苯的几率, 也降低了多乙苯进一步生成稠环芳烃的可能性。

产物分布试验考察结果表明, 实验所用催化剂对苯与乙烯液相烷基化合成乙苯具有很高的乙基化选择性, 用于乙苯生产过程是十分适宜的。

3 结论

(1) 实验所用改性沸石催化剂对苯与乙烯液相烷基化合成乙苯具有良好的乙基化选择性, 液相产物中未见二甲苯, 其它副产物的生成量也极低。

(2) 实验所用改性沸石催化剂上, 苯与乙烯液相烷基化合成乙苯较为适宜的反应条件为: 温度 190~220、苯烯摩尔比为 6~8、乙烯质量空速 2 h^{-1} 。在此条件下, 乙烯转化率大于 99.0%, 乙苯选择性可达 93%, 乙基化选择性不低于 99.0%。

(3) 实验所用改性沸石催化剂在较低的苯与乙烯摩尔比条件下仍然具有良好的活性稳定性。

参 考 文 献

- [1] 王玉庆. 乙烯/苯乙烯的技术现状及发展[J]. 石油化工, 2001, 30(6): 479 - 485
- [2] 杨立英, 王志良, 张吉瑞, 等. 乙苯合成生产工艺与技术研究进展[J]. 化学世界, 2001(10): 545 - 557
- [3] Innes R A, Zones S I, Nacamuli GJ. Liquid phase alkylation or transalkylation process using zeolite beta [P]. USA, 5081323. 1992-01-14
- [4] Huang Z Y, Tian S I, Xu Y L, *et al.* Zeolite catalyst for the liquid phase alkylation and transalkylation of benzene [P]. USA, 5600050. 1997-01-14
- [5] Bellussi G, Pazzuconi G, Perego C, *et al.* Liquid-phase alkylation of benzene with light olefins catalyzed by zeolites[J]. J of Catalysis, 1998, 157: 227 - 234.
- [6] 陈 J C, 史密斯 C M, 文卡特 C R, 等. 用液相烷基化和气相烷基转移制备乙苯的连续方法[P]. 中国专利, 1171096A. 1998-01-21
- [7] 张永强. 磷钨酸催化的乙苯合成过程的研究[C]. [博士后论文]. 北京: 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 2001
- [8] 陆 铭, 郭 燊, 朱子彬, 等. AB-97 型分子筛催化剂上苯与乙烯烷基化: 副产物二甲苯的生成规律[J]. 石油化工, 2001, 30(4): 270 - 274

Liquid-phase alkylation of benzene with ethylene over zeolite catalyst

Mu Jun-juan¹ Li Jian-wei¹ Li Ying-xia¹ Zhang Yuan-li²

(1. The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Liaoyang Petrification Company Nylon Plant, Liaoning Liaoyang 111003, China)

Abstract: The liquid-phase alkylation of benzene with ethylene over a domestic modified zeolite catalyst was carried out in an integral micro-reactor. The effects of temperature, benzene to ethylene molar ratio and the weight hourly space velocity of ethylene on the catalyst performance were studied, respectively. And the appropriate operating conditions for ethylbenzene synthesis were decided as follows: temperature 190~220, benzene/ethylene molar ratio 6~8 and the weight hourly space velocity of ethylene 2 h^{-1} . Under these conditions, the ethylene conversion, ethylbenzene selectivity and the ethyl selectivity were more than 99.0%, 93% and 99.0%, respectively. The stability test of the catalyst was also carried out. The conversion of ethylene and the selectivity of ethylbenzene were not decreased with the reaction time. It was indicated this type of modified zeolite catalyst has a good active stability. Under the conditions, the dimethylbenzene was not detected and the contents of other byproducts were very low.

Key words: zeolite; alkylation; benzene; ethylene; ethylbenzene

(责任编辑 云志学)