

γ - Al_2O_3 催化剂上乙醇脱水制乙烯的实验研究

黎颖 陈晓春* 孙巍 刘时伟 侯伟

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 考察了低浓度乙醇在固定床管式反应器中活性氧化铝上催化脱水生成乙烯的反应行为。研究了反应温度、进料流率、乙醇浓度等因素对反应行为的影响规律。结果表明,在 410~440 范围内催化剂对主反应的选择性随着温度的升高而升高,在达到一定的温度后趋于稳定。乙醇转化率对温度并不敏感,而随空速的增大而降低。催化剂选择性随着进料流率增大而增大,之后稳定在 99.5% 以上。在进料流率小于 1 mL/min 时乙醇转化率高于 85%,乙烯收率均在 80% 以上。当利用低浓度乙醇作原料时,乙醇转化率随乙醇浓度增大而增大,催化剂选择性维持稳定。最终选定的适宜工艺条件:温度 420 左右,进料流率 1.0 mL/min 左右。

关键词: 活性氧化铝; 乙醇; 催化脱水; 乙烯

中图分类号: TQ032.4

引言

乙烯是石油化工工业的基础原料,目前约 75% 的石油化工产品来源于乙烯。乙烯的工业来源主要是烃类裂解。虽然石油制乙烯仍然是现今最具有优势并最完善的工业化生产路线,但随着石油资源日益紧张,人们正在开发更多新原料和新方法。如利用天然气氧化偶联制低碳烯烃,主要是乙烯和丙烯,该过程关键是开发新的催化剂^[1-2]。LG 化学宣称将于 2008 年开发出新的催化剂并将于 2010 年投入商业化生产^[3]。王凡等针对该过程的生产优化方面做了研究^[4]。目前甲烷制乙烯的收率仍然偏低,而利用乙醇生产乙烯具有很大的发展潜力,有可能成为石油工业化生产乙烯的重要补充,甚至可能成为石油能源枯竭后的主要替代生产方式。结合我国农业地区众多,生物质资源丰富的国情,如果能够开发出有效的生物质发酵制备乙醇,进而直接利用低浓度乙醇催化脱水生产乙烯的工业路线,必将对我国化工行业发展起到巨大的推动作用^[5-6]。

工业上,乙醇脱水制乙烯的催化剂主要是活性氧化铝及其他一些金属氧化物^[7-9],与石油乙烯工艺相比较,在工业普及、生产规模、工艺优化程度等

方面还有一定差距^[10]。近年来,国内外学者针对由生物乙醇制乙烯的过程进行了不同方面的研究^[11-13]。包括开发新的催化剂^[14]和利用低浓度乙醇制乙烯方法^[15]等。Luis 等人利用 H、Cu、Fe 改性的 ZSM-5 分子筛(H-ZSM-5, Cu-ZSM-5 和 Fe-ZSM-5)以及 H-MOR 等催化剂对低浓度的乙醇脱水过程进行了考察,发现乙醇的转化率最高达到 80% 并且催化剂有很高的选择性^[16]。但是目前研究者涉及的大多数催化剂成本较高,制备工艺复杂,尚未用于工业化生产。

活性氧化铝是用于乙醇脱水制乙烯工业生产的最普遍催化剂之一,化学性能稳定,生产成本相对较低,所以本文主要以活性氧化铝(γ - Al_2O_3)为研究对象,确定该工艺的适宜条件。并研究了低浓度生物乙醇进行反应时催化剂的选择性和反应转化率。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

1.1.1 实验原料 无水乙醇,无水乙醚,均为分析纯; γ - Al_2O_3 , 3 mm 球形颗粒,江西省萍乡市大兴化工填料有限公司。

1.1.2 实验仪器 管式固定床反应器, $\phi 20$ mm \times 550 mm,外带精密控温加热装置;2J-W 型微型高压往复计量泵,杭州之江科学仪器厂;GC9709 型气相色谱仪,温岭福立分析仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂制备 γ - Al_2O_3 研磨、过筛,制得 0.3~

收稿日期: 2007-04-02

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

*通讯联系人

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

1 mm 颗粒,再水洗、烘干,在 500 的温度下活化 12 h。冷却后置于干燥器中待用。

1.2.2 实验流程 实验装置为自制多相催化固定床反应器,分为汽化器和反应器两部分,汽化器和反应器均由电加热套加热,用精密温度控制仪控制加热温度,控温精度为 0.1。液相原料由往复计量泵进样,经过汽化器后汽化,再进入填充有催化剂的固定床反应器进行反应,反应尾气经过水冷,部分被冷凝为液体,采用气相分析与液相分析相结合的方法对反应产物进行分析,尾气经计量后放空。

1.2.3 单因素实验 在催化剂制备条件和其他条件不变情况下,分别考察温度、流量两个因素对该反应行为的影响关系。设定反应温度变化范围 410 ~ 440,实验以 10 为间隔进行考察;设定反应速率变化范围为 0.4 ~ 2 mL/min,实验以约 0.4 mL/min 为间隔递增。

1.2.4 低浓度生物乙醇实验 通过对上述两组实验数据的分析,在确定的适宜反应温度和进料流率下进行低浓度生物乙醇实验。

1.3 分析方法

采用气相色谱仪分别分析冷凝液体和尾气组成。检测条件如下:色谱柱为毛细柱,柱温 120,检测器为 FID 检测器,检测温度为 140,载气为 N_2 ,汽化室温度为 110。根据所得数据计算反应信息。

通过湿式气体流量计计量尾气的气相平均流率,据此计算乙烯的实际产出摩尔速率,进而计算出乙烯收率。

2 结果与讨论

2.1 温度对反应的影响

随着温度的升高催化剂对于乙烯的选择性升高,在 370 以下时主要产物是乙醚,当温度达到 400 以上的范围时,主要生成乙烯,而乙醚的量非常少。

首先固定乙醇进料流率为 0.4 mL/min,考察了温度变化对催化剂选择性、乙醇转化率和乙烯收率的影响,同理分别调整乙醇进料流率为 0.8 和 1.3 mL/min,结果见图 1 与图 2。

由以上信息可知,在温度达到 420 以上时,催化剂的选择性均在 97% 以上,并随温度升高而升高。当温度继续升高时,催化剂选择性基本稳定。据此推测,由乙醇生成乙醚所需的活化能要小于生

成乙烯所需的活化能,所以在温度低时,生成乙烯的反应难于进行,而生成乙醚的过程容易进行,而在温度高时,生成乙烯的反应在多反应竞争中占据优势。

图 2 给出的信息表明,在本实验考察的温度范围内,转化率对温度不敏感。理论计算表明,主反应在该范围内平衡转化率均接近 100%,由此可推测,反应物转化率在此范围内主要受动力学和传质等因素的控制,不受热力学影响,所以温度曲线平缓。反应选择性较高的区域在 420 ~ 440 之间,结合乙烯收率和节省能耗考虑,最佳温度可选定为 420 左右。

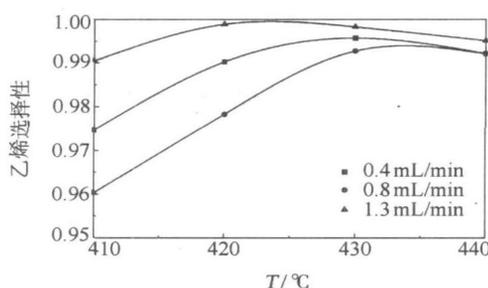


图 1 催化剂选择性与温度的关系

Fig. 1 Selectivity of the catalyst at different reaction temperatures

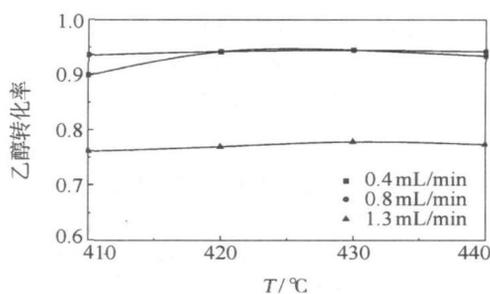


图 2 乙醇转化率与温度的关系

Fig. 2 Relationship between conversion of ethanol and reaction temperature

2.2 空速对反应的影响

首先固定反应温度 410,考察进料流率变化对催化剂选择性、乙醇转化率和乙烯收率的影响,同理分别调整反应温度为 420、430、440,结果见图 3、4 及表 1。

在催化剂量一定的情况下,进料流率的变化会造成空速的不同。由图 3 曲线可知,在流速为 0.4 和 0.8 mL/min 之间时,选择性随空速的增大而下降。这是因为对于平行的主、副反应来说,相间传质阻力减小将导致级数较小的反应的选择性下降,可

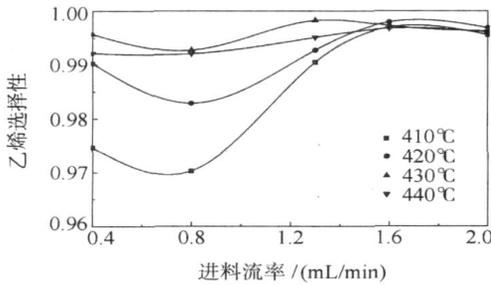


图 3 催化剂选择性与进料流率的关系

Fig. 3 Relationship between selectivity of the catalyst and the feed flow rate

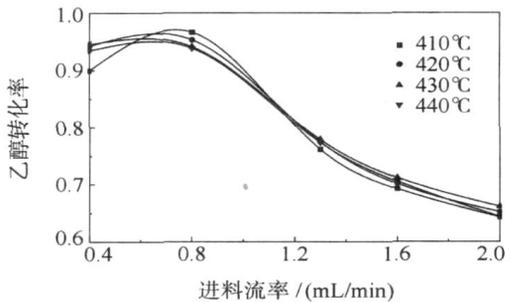


图 4 乙醇转化率与进料流率的关系

Fig. 4 Conversion of ethanol at different feed flow rates

以据此判断,生成乙烯的主反应级数应当低于生成乙醚的副反应级数^[17]。空速继续增大(如流率达到 0.8 mL/min 以上时)将消除外扩散的影响,整个反应过程的进程转向表面反应控制,因此选择性升高到一定程度后趋于稳定。

表 1 不同进料流率下乙烯收率

Table 1 Yield of ethylene at different feed flow rates				
进料流率/ (mL/min)	乙烯收率			
	410	420	430	440
0.4	0.876	0.933	0.941	0.927
0.8	0.928	0.932	0.934	0.931
1.3	0.755	0.769	0.778	0.770
1.6	0.690	0.700	0.710	0.703
2.0	0.640	0.650	0.659	0.641

乙醇转化率随进料流率增大先保持平稳,之后迅速减小,进料流率过大时(如气体空速超过 1000 h^{-1}),转化率降到了 60% 以下。从另外方面考虑,在多相催化反应过程中,空速的增大会强化催化剂表面扩散过程,整个反应过程的控制步骤很可能由低空速下的扩散控制转变成反应控制,因此当空速过大时,反应原料与催化剂之间由于缺乏充分的接触反应时间,最终导致转化率下降。

综合考虑进料流率变化带来的两种不同影响,为了保证较高的转化率和乙烯收率,该反应最佳进料流率应选 1 mL/min 左右。

2.3 乙醇浓度对反应的影响

前述适宜条件下,即反应温度 420 °C,进料流率 1 mL/min,改变乙醇的浓度,分别考察乙醇体积分数 95%, 75%, 50% 时的反应效果。结果如图 5 所示。

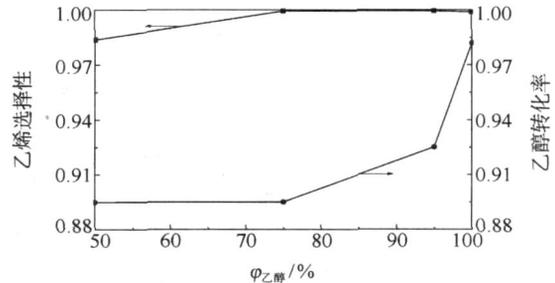


图 5 催化剂选择性和乙醇转化率与进料浓度的关系

Fig. 5 Selectivity and conversion of ethanol at different ethanol concentrations

由图 5 可以看出,在其他条件不变的情况下,随着乙醇体积分数的升高,乙醇转化率不断提高。在上述适宜条件下进行反应的乙烯的收率都在 88% 以上。催化剂选择性随乙醇体积分数的增大无明显变化。催化剂选择性都在 98% 以上,在进料乙醇体积分数达到 70% 以上时,催化剂选择性都可达到 99% 以上。乙醇体积分数的改变会使内外扩散传质阻力改变,但是当空速较大时,传质影响被消除,所以水的量增多,并没有对催化剂的选择性造成明显影响。图 5 给出的信息说明,转化率随着水体积分数的增加而有下降的趋势,造成转化率下降的原因可能是水对催化剂活性产生了影响,导致反应速率降低。

虽然水的增多带来汽化段的供热量增加,乙烯总产量下降等不利影响,但低浓度乙醇可由生物质发酵得到,经济环保,催化脱水反应亦可顺利进行,故应综合考虑各种因素影响来确定低浓度生物乙醇制备乙烯的工业化可行性。

3 结论

(1) 在考察温度范围内,随着反应温度的升高,催化剂对主反应的选择性升高,最高达到 99.8%,而乙醇转化率受温度影响较小;

(2) 随着进料流率的增大,催化剂选择性先减

后增,并最终稳定在较高数值 99.5%,在进料流率小于 1 mL/min 时转化率都在 85%以上,当流率过大时,反应转化率会降低;

(3) 乙醇体积分数从 50%到 100%变化,乙醇转化率从 88%逐渐提高到 98%以上,选择性均维持在 98%以上;

(4) 在实验研究的范围内,较适宜的工艺条件为:温度 420,进料流率 1.0 mL/min。

参考文献:

- [1] 苑慧敏,张永军,张志翔,等. 天然气制低碳烯烃研究进展[J]. 化工中间体,2006,9:3-6.
- [2] 张海丽. 甲烷部分氧化同时制取乙烯和合成气的研究[D]. 成都:四川大学,2007.
- [3] 谋人. LG化学率先开发甲烷制乙烯技术[N]. 中国化工报,2005-09-30(2).
- [4] 王凡,郑丹星,纪培军. 天然气一步法制乙烯工艺的多联产系统[J]. 工程热物理学报,2007,28(1):18-20.
- [5] 张福琴,陈国辉. 我国乙烯工业发展值得思考的几个问题[J]. 国际石油经济,2006,2:38-42.
- [6] 陈铁,李端. 燃料乙醇——酒精行业可持续发展之路[J]. 酿酒科技,2006,142(4):107-108.
- [7] KANANA S, SEN T, SIVASANKER S. Catalytic transformation of ethanol over microporous vanadium silicate molecular sieve with MEL structure (VS-2) [J]. Journal of Catalysis, 1997, 170(2):304-310.
- [8] COLAY S, KIWFMINSKER L, DOEPPER R, et al. Influence of catalyst acid/base properties on the catalytic ethanol dehydration under steady state and dynamic conditions: In situ surface and gas-phase analysis[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(15):3593-3598.
- [9] LUIZA A, SALAGADO S M, PASSOS B F, et al. NO reduction by ethanol on Pd and Mo catalysts support on HZSM-5[J]. Catalysis Today, 2003, 85(1):23-29.
- [10] 顾志华. 乙醇制乙烯技术现状及展望[J]. 化工进展, 2006, 25, 8:847-851.
- [11] 李浩春. 分析化学手册:第五分册[M]. 2版. 北京:化工工业出版社,2001.
- [12] 龚林军,韩超,谭天伟. 乙醇制备乙烯的研究[J]. 现代化工,2006,26(4):44-47.
- [13] MOSER W R, THOMPSON R W, CHIANG C C, et al. Silicon-rich H-ZSM-5 catalyzed conversion of aqueous ethanol to ethylene [J]. Journal of Catalysis, 1989, 117(1):19-32.
- [14] 赵本良,赵宝中. 以杂多酸催化法乙醇脱水制乙烯[J]. 东北师大学报:自然科学版,1995(1):70-72.
- [15] 周忠清. 低浓度乙醇制乙烯的研究[J]. 精细石油化工,1993(1):12-15.
- [16] LUIS A J, MONTES C C, et al. Catalytic dehydration of ethanol to ethylene over pentacle zeolites[C]. North American Catalyst Society, 19th North American Meeting, 2005.
- [17] 袁谓康,朱开宏. 化学反应工程分析[M]. 上海:华东理工大学出版社,1995.

Experimental study of the catalytic dehydration of ethanol to ethylene on a γ - Al_2O_3 catalyst

LI Ying CHEN XiaoChun SUN Wei LIU ShiWei HOU Wei

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The catalytic dehydration of ethanol to ethylene on a γ - Al_2O_3 catalyst in a fixed bed reactor has been studied. The influence of varying the reaction temperature, feed flow rate, and concentration of ethanol was investigated systematically. The results show that in the temperature range 410 to 440, the selectivity of the γ - Al_2O_3 catalyst increases with reaction temperature at first and then remains constant, whilst, the yield of ethylene is not very sensitive to the reaction temperature over the entire range. The optimum temperature is about 420. As the feed flow rate decreases, the selectivity increases to nearly 100%, but the conversion decreases. The yield of ethylene is above 80% when the feed flow rate is less than 1.0 mL/min. According to the experimental results, the optimum feed flow rate is about 1.0 mL/min, and the optimum concentration of ethanol is in the range 50% to 100%. At all ethanol concentrations, the yield of ethylene is 88% or higher, and the selectivity remains stable.

Key words: γ - Al_2O_3 ; ethanol; catalytic dehydration; ethylene