

磷镁改性 ZSM-5 分子筛催化剂 上苯和乙醇合成乙苯的研究*

魏辉荣 王留成 徐海升**

(郑州工学院化工系)

摘 要: 在自制的磷镁复合改性ZSM-5分子筛催化剂上,通过小试和放大试验,系统地考察了反应温度、原料配比和重量空速对苯和乙醇合成乙苯反应性能的影响,证明了该催化剂对合成乙苯反应有较好的活性、选择性、稳定性和再生性,确定了适宜的操作条件。

关键词: 苯,乙醇 ZSM-5 分子筛催化剂,合成乙苯。

中国图书分类号: TQ24

乙苯是生产聚苯乙烯、丁苯橡胶、ABS树脂等的原料。生产乙苯的主要方法是用苯和乙稀为原料, $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ 为催化剂的液相烷基化法。此方法具有催化剂对设备腐蚀严重,排出大量废液造成环境污染的缺点。70年代来 Mobil 和 Badger 公司联合成功地开发了以 ZSM-5 分子筛为催化剂的乙稀和苯气相烃化合成乙苯的新工艺,它不仅克服了三氯化铝法的缺点,而且还具有设备简单、乙苯选择性好、生产效率高等优点。但是,由于烷基化剂仍采用乙稀,因此对于缺少乙烯资源的地区无法施实。

近年来,国内外相继开展了在 ZSM-5 分子筛催化剂上用苯和乙醇气相烃化合成乙苯的研究^[1-3],由于这种新工艺采用了原料易得的 95%工业乙醇作为烷基化剂,因此,既为农副产品的综合利用开辟了一条新的途径,也为缺少乙烯资源的地区提供了一条乙苯合成的新工艺路线。从近期看,我国具有丰富的农副产品资源,可以通过发酵获得丰富的乙醇原料。从长远看,乙醇是从煤和天然气出发制取的主要基本化工原料之一。所以开发研究该新工艺不仅具有现实意义,而且也有广泛的发展远景。我们和开封油脂化工厂合作,在实验室研究的基础上进行了年产 10 吨乙苯的放大试验研究。对于乙醇和苯合成乙苯的新型 ZSM-5 分子筛催化剂及合成反应工艺条件进行了全面考察,为进一步工业化生产提供了有益的基础。

1 实 验

1.1 工业催化剂的制造: 把南开大学无胺法合成的 NaZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) 分子

* 参加实验的还有: 王景来, 郭其祥, 郑楠, 崔玉朴, 徐军, 胡红嫣, 司昌龙

** 收稿日期: 1991-03-23

筛,先用盐酸溶液交换成 HZSM-5 型分子筛,再用浸渍法制成磷、镁复合改性的改性型分子筛。再和 Al_2O_3 混合挤条成型、烘干,即得实验用工业催化剂。依据实验要求,分别把催化剂制成 $\phi 1.8 \times (3 \sim 5)\text{mm}$, $\phi 2.5 \times (3 \sim 5)\text{mm}$, $\phi 3.5 \times (5 \sim 8)\text{mm}$ 的圆柱状。

1.2 实验装置与原料:反应器选用管式结构,每批催化剂制成后,先在 $32 \times 350\text{mm}$ 的小型连续流动固定床反应器中,装填催化剂 40ml,评定其活性与生成乙苯的选择性。通过小型试验确定了催化剂的粒度、反应的工艺条件之后,再在 $\phi 76 \times 3.5 \times 1000\text{mm}$ 的绝热管式反应器中进行放大试验。根据实验需要装填一定的催化剂量(流程见图 1)。实验用原料为 95%~85% 的工业乙醇和纯度大于 99.5% 的苯及从反应液分离回收的循环苯(纯度大于 97.0%)。

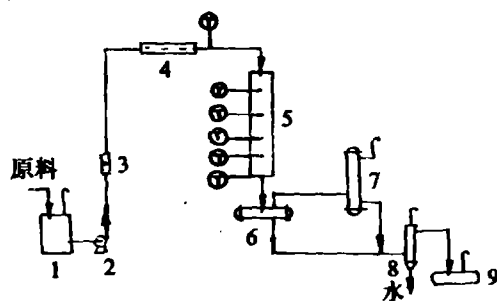


图 1 放大反应实验流程简图

把苯与乙醇原料按一定配比混合后,由计量泵连续送入预热器,预热到反应温度后进入绝热反应器,将反应气在冷凝器中冷凝冷却,油水分离器内除去水分。反应液油相组成用 102G 气相色谱仪和 CDMC-1B 色谱数据处理机进行分析处理。

1-原料槽, 2-泵 3-流量计 4-预热器
5-绝热反应器 6-7-冷凝器 8-油水分离器
9-反应液贮槽 10-测温点

2 实验结果与讨论

2.1 操作条件对反应的影响: 由于乙醇和苯气相烃化合成乙苯为一复杂气固催化放热反应,所以正确地选择操作条件,即反应温度、原料配比、重量空速等对提高产品收率,保持催化剂的活性及延长使用寿命都是非常重要的。为此,我们首先在 $\phi 32 \times 350\text{mm}$ 的实验装置上,对上述诸反应条件进行了试验研究。评价苯和乙醇的烃化反应主要指标为:

$$\text{苯的转化率 } (X_B) = \frac{\text{转化的苯的摩尔数}}{\text{进料中苯的摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{乙苯的选择性 } (S_{EB}) = \frac{\text{生成乙苯的摩尔数}}{\text{生成烷基苯的总摩尔数}} \times 100\%$$

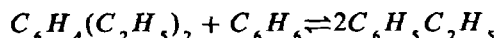
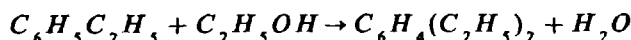
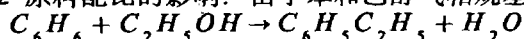
2.1.1 反应温度的影响 选用 $\phi 2.5\text{mm}$ 的催化剂、重量空速 $WHSV = 4h^{-1}$ 、苯 (mol): 乙醇 (mol) = 4:1, 在五种不同温度下的实验结果如下:

表 1 反应温度对产品分布的影响

温度 $^{\circ}\text{C}$	油相组成(摩尔%)			$X_B\%$	$S_{EB}\%$
	苯	乙苯	二乙苯		
320	85.15	12.76	2.08	14.85	85.93
340	80.23	18.03	1.74	19.77	91.20
360	77.99	20.27	1.73	22.01	92.09
380	78.64	19.65	1.72	21.36	91.99
400	79.65	18.69	1.67	20.35	91.84

由表1可见,反应温度偏低时,苯的转化率和生成乙苯的选择性都较低。反应温度过高时(大于400℃),一方面苯的转化率呈下降趋势,另一方面,也会造成催化剂表面过多的积碳,降低催化剂活性周期。因此操作温度应选择在340~400℃之间。

2.1.2 原料配比的影响: 由于苯和乙醇气相烷基化合成乙苯为一连串平行反应



如果原料中苯含量过低,则使副产物二乙苯生产量增加。造成原料消耗量增大,显然这是我们不希望的。相反若原料中苯含量过高,则使苯的转化率偏低。造成苯的回收量增加,使后处理设备变大,从而导致能耗增加、设备投资费提高。因此必须通过实验确定合理的原料配比。我们在340℃下、 $WHS\bar{V} = 6h^{-1}$ 、催化剂颗粒直径为2.5mm的实验条件下,做了苯、乙醇摩尔配比对产品分布的影响(见表2)

表2 苯/乙醇(摩尔配比)对产品分布影响

苯/乙醇	油相组成(摩尔%)			$X_B\%$	$S_{EB}\%$
	苯	乙苯	二乙苯		
2:1	74.69	21.75	3.56	25.31	85.93
3:1	79.35	18.04	2.60	20.65	87.36
4:1	81.06	17.29	1.65	18.96	91.19
5:1	84.97	13.80	1.24	15.03	91.82
7:1	88.13	10.97	0.96	11.87	92.42

由表2可见,随着苯与乙醇摩尔配比的增大,催化活性降低、选择性提高。这个结论与一般连串反应的规律是一致的。当然从提高产品乙苯的收率来看,选择苯与乙醇的摩尔配比为4:1左右较为理想。

2.1.3 重量空速的影响: 在340℃、催化剂颗粒直径为 $\phi 2.5mm$ 、苯与乙醇摩尔比为4:1的条件下,研究了重量空速对产品分布的影响(见表3)。

表3 重量空速($WHS\bar{V}$)对产品分布的影响

$WHS\bar{V}$ (h^{-1})	油相组成(摩尔%)			$X_B\%$	$X_{EB}\%$
	苯	乙苯	二乙苯		
35.0	90.02	8.86	1.12	9.98	88.78
26.5	89.25	9.58	1.17	10.75	89.12
14.0	86.27	12.34	1.39	13.73	89.87
6.0	82.57	15.93	1.49	17.43	91.39
4.8	81.05	17.20	1.67	18.95	91.13
3.8	79.69	18.70	1.61	20.31	92.23
2.0	79.62	18.74	1.63	20.38	91.95

由表3可知,空速过大,显然苯的转化率太低。随着空速的减小,苯的选择性和转化率都逐步增加。但空速过小时,一方面转化率与选择性已无明显改变,另一方面会造成生

产能力减小。因此,选择空速为 $3.5 \sim 4.5 \text{ h}^{-1}$ 较理想。

2.2 催化剂的考察

2.2.1 催化剂颗粒度的影响:分别制造了直径为 1.8 mm 、 2.5 mm 、 3.5 mm 的园柱状颗粒。在相同的条件下,即反应温度 $T = 340^\circ\text{C}$, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, 苯 / 乙醇 = 4: 1 进行反应,产品分布如表 4 所示:

表 4 催化剂颗粒直径对产品分布影响

催化剂规格 $\phi \times L(\text{mm})$	油相组成($Wt\%$)		
	苯	乙苯	二乙苯
$3.5 \times (5-8)$	78.95	19.20	1.85
$2.5 \times (3-5)$	76.33	21.79	1.88
$1.8 \times (2-3)$	75.098	23.00	1.90

由表 4 可知,催化剂颗粒不易太大。因为当颗粒直径较大时,内扩散阻力变大,从而降低了催化活性和选择性。当然如果催化剂颗粒过小会造成床层空隙率降低,系统压降增加。因此我们认为催化剂颗粒取 $2.5-1.8 \text{ mm}$ 较好。

2.2.2 催化剂活性周期考察:对 $\phi 1.8 \text{ mm}$ 的催化剂,在 $\phi 32 \times 350 \text{ mm}$ 的管式反应器中, $WHSV = 2.5 \sim 4 \text{ h}^{-1}$ 反应温度 $340 \sim 380^\circ\text{C}$ 、苯 / 乙醇 = 4: 1 时,考察了活性周期。经连续 630 小时运转,催化剂活性和乙苯选择性基本保持不变,见图 2。这说明该新型催化剂具有较长的活性周期。与文献^{[1], [3]}报导的基本相同。

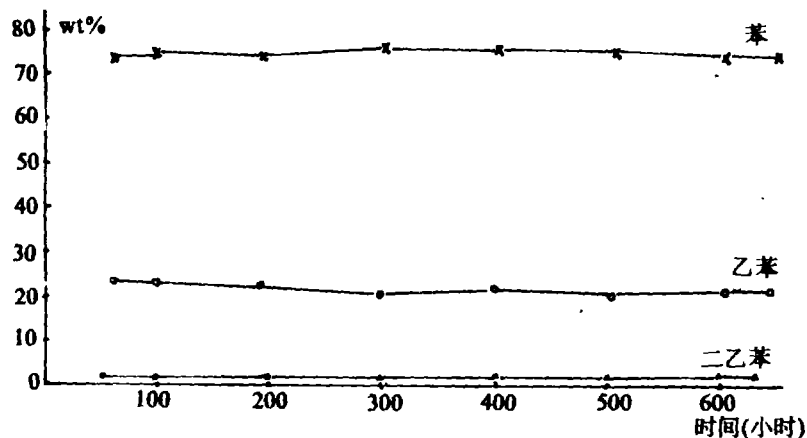


图 2 催化剂稳定性实验

2.2.3 再生性考察:实验证明该催化剂失活的主要原因是由于反应过程造成催化剂表面积碳。因此可以用通空气烧碳的办法进行再生。实验结果如表 5 所示

表 5 催化剂的再生性能*

催化剂使用情况	反应油相组成($\bar{w}_i\%$)		
	苯	乙 苯	二乙苯
新催化剂	77.466	21.035	1.499
第一次再生	77.31	21.06	1.63
第二次再生	77.388	20.475	2.127
第三次再生	76.057	22.011	1.932
第四次再生	78.713	19.587	1.699

* 反应条件: 催化剂 $\phi 3.5\text{mm}$, $T=360^\circ\text{C}$ 苯/乙醇=4:1 $WHSV=4\text{h}^{-1}$

从催化剂再生后的产品分布来看, 具有良好的再生性。但从变化趋势来看, 催化剂每再生一次, 其活性及产品选择性均缓慢下降。

2.2.4 催化剂制造重复性的考察 采用同一配方对不同批量制造的催化剂进行比较, 实验结果如表 6 所示。

表 6 催化剂制造重复性比较

催化剂尺寸 $\phi \times L(\text{mm})$	每批制造量 (g)	反应油相组成($\bar{w}_i\%$)		
		苯	乙 苯	二乙苯
$2.5 \times (3-5)$	30	73.295	23.664	2.17
$2.5 \times (3-5)$	50	73.670	23.405	2.454
$2.5 \times (3-5)$	200	73.832	23.248	2.014

由表 6 可见, 不同批量制造的催化剂, 其反应性能相当接近。因此说, 催化剂具有较好的制造重复性。

2.3 放大试验结果: 利用评选的 $\phi 2.5 \times (3-5)\text{mm}$ ZSM-5 分子筛催化剂, 在 $\phi 42 \times 2 \times 1600\text{mm}$ 的绝热管式反应器中进行放大试验。催化剂装填高度为 800mm , 控制入口温度 $345 \sim 350^\circ\text{C}$ 。苯/乙醇=4:1、重量空速 $3.7-4.1\text{h}^{-1}$, 热点温度小于 405°C , 经 100 小时连续运转, 结果如表 7 所示

表 7 $\phi 42 \times 2 \times 1600\text{mm}$ 反应器放大试验结果

累计反应时间(h)	20	30	40	50	60	70	80	90	100
苯($\bar{w}_i\%$)	73.842	73.087	72.800	74.099	73.415	72.915	73.801	73.622	74.113
乙苯($\bar{w}_i\%$)	23.161	24.416	24.170	23.561	24.030	24.635	24.108	23.686	23.842
二乙苯($\bar{w}_i\%$)	2.056	1.913	2.208	1.832	2.045	1.906	1.971	1.957	1.911

在 $\phi 75 \times 3.5 \times 1000\text{mm}$ 的绝热反应器中, 催化剂装填高度为 800mm 也进行了实验。反应条件与 $\phi 42 \times 2 \times 1600\text{mm}$ 的反应器基本相同。经 72 小时连续运转, 试验结果如下:

表 8, $\phi 76 \times 3.5 \times 1000\text{mm}$ 反应器放大试验结果

累计反应时间(h)		10	20	30	40	50	60	72
油相组成	苯($\bar{w}_i\%$)	76.424	26.270	76.472	75.999	73.128	74.036	75.257
	乙苯($\bar{w}_i\%$)	21.201	21.914	21.605	22.432	23.396	23.736	22.736
	二乙苯($\bar{w}_i\%$)	1.875	1.815	1.921	1.567	2.658	2.225	2.375

由表 7、8 数据可知, 放大试验的反应结果与小试基本一致。这说明小试评选的催化

剂及相应的反应条件是应用于将来的工业生产中。

另外,我们也考察了原料苯对反应的影响,分别选用纯度大于 99.5% 的石油苯和炼焦苯进行反应,结果无明显差别。同时也利用从反应液中分离回收的苯(苯纯度 97.7%、乙苯 1.5%、其它 0.748%)与新鲜原料苯各 50% 进行配料反应,结果与全部使用新鲜苯没有什么区别。这说明该催化剂对原料苯有广泛的适用性。同时可以利用回收的未反应苯返回反应系统循环使用。

3 结论

3.1 由改性 ZSM-5 分子筛和 Al_2O_3 制作的催化剂用于苯和乙醇气相烃化合成乙苯的适宜操作条件为:反应温度 $T = 340 \sim 400^\circ\text{C}$, 苯和乙醇原料摩尔配比为 4:1 左右,重量空速为: $3.5 \sim 4.5\text{h}^{-1}$, 苯的摩尔转化率为 20% 左右,乙苯的摩尔选择性 $> 90\%$,

3.2 催化剂具有良好的制造重复性,操作稳定性和再生性。活性周期大于 630 小时。颗粒直径选用 $\phi (2.5 \sim 1.8)\text{mm}$ 。

3.3 催化剂对原料苯具有广泛地适应性。即无论是石油苯还是炼焦苯,或者从反应液中回收苯均能满足反应要求。

3.4 由于反应为一般放热过程,实验证明工业反应器可选用单段绝热反应器。装催化剂高度为 800-1000mm 即可。

致谢:全部试验在刘大壮教授指导下进行,在此表示感谢!

参 考 文 献

- [1] 潘履让,郝玉芝,李赫. 燃料化学学报. 16, 199 (1988)
- [2] 沈东敏,王桂茹,徐振铨,王祥生. 石油化工. 17, 685 (1988)
- [3] K. H. Chandanwar, S. B. Kulkarni. et al (India) Appl. Catal. 4(3)287-295 1985

The research for ethylbenzene synthesis from benzene and ethanol over modified PMgZSM-5 zeolite catalyst

Wei Hui rong
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: Over the modified PMgZSM-5 zeolite catalyst made by ourselves, the influences of temperature, ratio of raw material and WHSV on property of the reaction were observed systematically through experiments. It is proved that the catalyst have good activation, selectivity, stability and recalculation to ethylbenzene synthesis reaction, The suitable operation conditions were determined.

Keywords: benzene, ethanol, ZSM-5 Zeolite catalyst, ethylbenzene synthesis