

低碳烷烃循环流化床脱氢工艺条件优化

孙乐晶¹, 陈小平¹, 杜玉朋^{1*}, 陈长珍², 房德仁¹, 任万忠¹

(1. 烟台大学山东省轻烃资源化综合利用协同创新中心, 山东 烟台 264005;

2. 山东金诚石化集团有限公司, 山东 淄博 256400)

摘要:针对 PBD 型脱氢催化剂, 采用循环流化床中试装置对低碳烷烃(丙烷、异丁烷、正丁烷)单独脱氢以及不同配比混合低碳烷烃进行了较为系统的工艺条件优化研究。结果表明, 反应温度和空速对低碳烷烃脱氢过程的影响至关重要, 不同脱氢原料具有不同的适宜操作工况, 其中丙烷脱氢在 600℃ 和 1 700 h⁻¹ 条件下, 转化率为 39%, 丙烯收率达 33%; 异丁烷脱氢在 580℃ 和 1 700 h⁻¹ 条件下, 转化率为 48%, 异丁烯收率为 45%; 正丁烷脱氢在 580℃ 和 1 700 h⁻¹ 条件下, 转化率为 40%, 丁烯收率高达 32%。PBD 型催化剂对于不同配比混合低碳烷烃具有较高的催化活性。最终获得的不同脱氢原料适宜的操作工况下, 可以为循环流化床低碳烷烃脱氢装置的工程设计与放大和工业装置的生产调优提供基础数据与理论支持。

关键词: 低碳烷烃; 脱氢; 循环流化床; 工艺条件; 优化

中图分类号: TQ211

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0194-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.044

Optimization of operation conditions for low-carbon alkane dehydrogenation process in a circulating fluidized bed

SUN Le-jing¹, CHEN Xiao-ping¹, DU Yu-peng^{1*}, CHEN Chang-zhen², FANG De-ren¹, REN Wan-zhong¹

(1. Shandong Provincial Collaborative Innovation Center for Comprehensive Utilization of Light Hydrocarbon,

Yantai University, Yantai 264005, China; 2. Shandong Jincheng Petrochemical Group Co., Ltd., Zibo 256400, China)

Abstract: Optimization studies on operation conditions for the dehydrogenation process of low-carbon alkanes (propane, *iso*-butane, *n*-butane and their mixtures) are carried out by employing a pilot-scale circulating fluidized bed (CFB) unit. PBD, a catalyst developed by Yantai University, is used in this study. Experimental findings indicate that the reaction temperature (T) and the gas hourly space velocity ($GHSV$) have great influences on the dehydrogenation process of low-carbon alkanes. Proper operation conditions are different according to different feedstocks. Under conditions of $T=600^{\circ}\text{C}$ and $GHSV=1\ 700\ \text{h}^{-1}$, the conversion rate of propane can reach 39% and the yield of propylene can achieve 33%. Under the conditions of $T=580^{\circ}\text{C}$ and $GHSV=1\ 700\ \text{h}^{-1}$, the conversion rate of *iso*-butane can reach 48% and the yield of *iso*-butylene can achieve 45%. Under the conditions of $T=580^{\circ}\text{C}$ and $GHSV=1\ 700\ \text{h}^{-1}$, the conversion rate of *n*-butane can reach 40% and the yield of *n*-butylene can achieve 32%. Additionally, the catalyst PBD shows high catalytic performances in dehydrogenation of low-carbon alkane mixtures with different ratios. Finally, the obtained proper operation conditions for different feedstocks can provide with fundamental data and theoretical support for engineering design and scale up of circulating fluidized bed (CFB) dehydrogenation units, as well as the control and optimization of industrial CFB dehydrogenation plant.

Key words: low-carbon alkane; dehydrogenation; circulating fluidized bed; operating conditions; optimization

低碳烷烃脱氢制烯烃反应是可逆、吸热反应, 在较低的压力和较高的温度下有利于获得较高的烯烃产品收率^[1]。然而, 工业上低压操作工况通常不易维持, 一味的高温条件亦将导致低碳烷烃脱氢过程中热裂解、氢转移、聚合等副反应的加剧, 造成催化剂积碳失活, 因而需要及时地烧焦再生^[2]。目前, 已成功实现工业化的低碳烷烃脱氢技术主要分为 3 类^[3]: 以 Catofin 为代表的固定床工艺和以 Oleflex 为代表的移动床工艺, 以及以 FBD 技术为代表的流化床工艺。然而这些工艺技术均来自国外专利技术开发方, 国内用户不但需要支付高昂的专利转让费和催化剂费用, 还将一直受制于国外专利保护条款, 特别是近期美国肆无忌惮地向中国掀起大范围的经

济贸易战, 其本质其实就是为了限制我国科技的进步, 这让业界人士意识到掌握核心专利技术的重要与紧迫。因此, 烟台大学碳四课题组经多年潜心研究成功开发了一种高强度、高活性的流化床用低碳烷烃脱氢催化剂, 并编制完成了低碳烷烃循环流化床脱氢工艺包, 有望可以为国内制造业提供国产化技术选择。

本研究旨在通过采用中试循环流化床脱氢装置探究 PBD 型催化剂对不同低碳烷烃(丙烷、异丁烷、正丁烷及它们的混合物)原料的适用性, 以及为每种脱氢原料选取适宜的操作工况。希冀通过上述研究所获得的基础数据用于指导低碳烷烃循环流化床脱氢装置的工程设计与工业生产装置

收稿日期: 2018-08-12; 修回日期: 2018-12-31

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2017LB022); 山东省高等学校科技计划项目(J17KB075); 山东省高水平应用型重点专业群资助

作者简介: 孙乐晶(1994-), 女, 硕士生; 杜玉朋(1987-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为低碳烷烃脱氢催化剂及工艺技术开发, 通讯联系人, dyp@

ytu.edu.cn。

的操作优化。

1 实验材料和装置

1.1 催化剂的制备

首先制备载体 Cr-Al-O 介孔材料,然后将活性

组分负载在该载体上,通过喷雾干燥将催化剂成型,并在一定的温度下焙烧,得到本实验使用的 PBD 型低碳烷烃脱氢催化剂^[4-9]。成型的催化剂颗粒属于 Geldart A 类颗粒,具有良好的流化特性^[10]。PBD 型催化剂的基本物性参数见表 1。

表 1 PBD 型催化剂的基本性质

| Cr 质量 分数/% | γ -Al ₂ O ₃ 质量分数/% | 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹) | 形状 | 粒径分布/% | | | | 平均粒径/ μm |
|---------------|--|---|----|----------|----------|-----------|------------|-------------|
| | | | | 25~45 μm | 45~75 μm | 75~100 μm | 100~200 μm | |
| 1.20 | 97.60 | 133 | 球形 | 8.48 | 48.75 | 29.34 | 13.43 | 72 |

1.2 工艺优化研究装置

图 1 所示为本研究采用的中试循环流化床脱氢装置。实验过程中,低碳烷烃原料气经质量流量计后进入预热炉预热,随后由脱氢反应器底部进入流化床反应器,与自上而下流动的再生剂逆流接触并发生反应,然后结焦催化剂进入待斜管下部,在待输气的作用下,经催化剂输送管送进再生器进行烧焦再生,最后,再生催化剂通过提升管输送返回至脱氢反应器。脱氢反应后的气相产物由反应器顶部进入在线气相色谱仪进行分析。

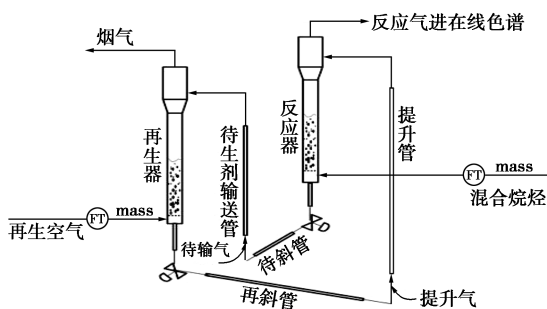


图 1 中试循环流化床脱氢装置

2 实验结果与讨论

2.1 丙烷、异丁烷或正丁烷单独脱氢

图 2(a~c)分别为反应温度对丙烷、异丁烷和正丁烷单独脱氢过程的影响。由图 2(a~c)首先可以看出,在 540~620℃ 范围内,随着反应温度的升高,丙烷、异丁烷和正丁烷的转化率均逐渐增加,这主要是因为丙烷、异丁烷和正丁烷等低碳烷烃脱氢反应均为强吸热反应,反应热一般在 110~130 kJ/mol^[11],反应温度升高均有利于脱氢反应的进行;其次,随着反应温度的增加,丙烯、异丁烯和正丁烯等对应低碳烯烃产品的选择性均逐渐下降,究其原因在于低碳烷烃脱氢过程中热裂解、氢转移和聚合等副反应更易受操作温度的影响,导致目的产品的选择性下降。最

后,随着反应温度的增加,丙烯产品的收率呈逐步上升趋势并在 600℃ 后趋于平稳,而异丁烯和正丁烯的收率同样持续上升但增幅在 580℃ 后便渐趋稳定。

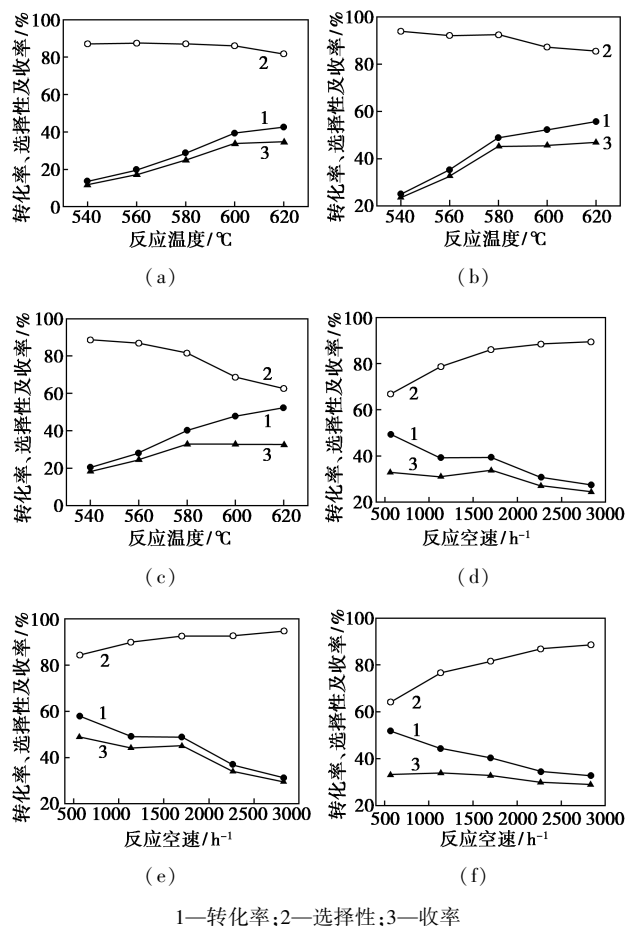


图 2 反应温度和反应空速对丙烷、异丁烷和正丁烷脱氢过程的影响

图 2(d~f)分别为 600℃ 下反应空速对丙烷、异丁烷和正丁烷单独脱氢过程的影响。由图 2(d~f)可以看出,随着反应空速的增大,丙烷、异丁烷和正丁烷等低碳烷烃的转化率持续下降,而丙烯、异丁烯和正丁烯等低碳烯烃的选择性不断升高,这主要是因为反应空速增大,意味着在反应器内丙烷、异丁烷

或正丁烷与脱氢催化剂气固两相之间的接触时间缩短,气相物质在催化剂表面上的反应时间随之变短,最终造成丙烷转化深度不够^[12]。然而,随着反应时间缩短的同时,副反应和副产物亦将减少,故丙烯、异丁烯和正丁烯选择性呈上升趋势^[13]。由图 2(d~f)还可以看出,随着反应空速的增加,丙烯、异丁烯和正丁烯的收率在转化率与选择性的共同作用下呈现出一直下降的趋势,且丙烯与异丁烯收率受反应空速的影响趋势极为一致,可考虑将两者混合同时作为脱氢原料进行低碳烯烃生产^[14]。

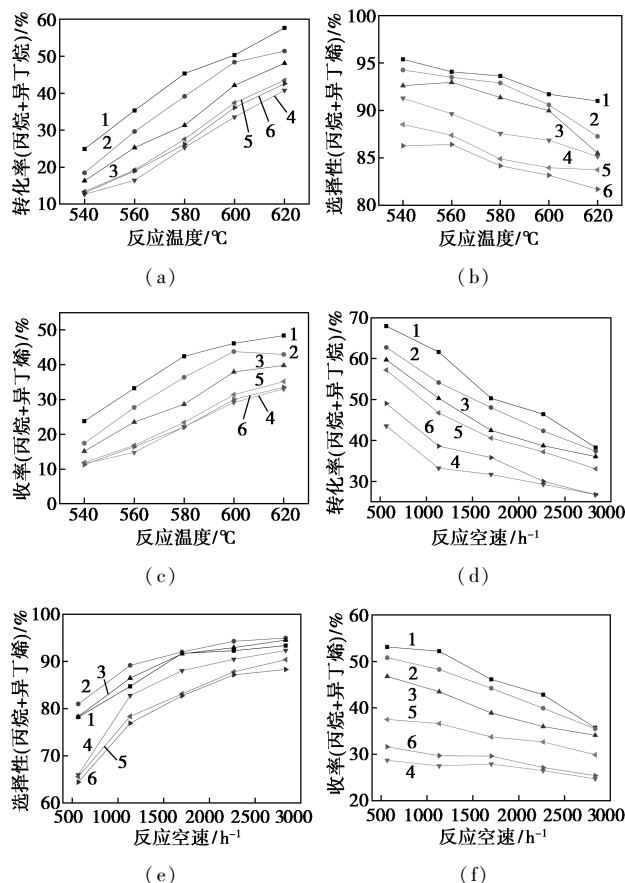
综上,采用循环流化床装置分别进行丙烷、异丁烷或正丁烷单独脱氢时,3 种低碳烷烃具有类似的脱氢性能,但各脱氢过程适宜的操作工况不尽相同:丙烷在 600℃ 和 1 700 h⁻¹ 条件下,转化率为 39%,丙烯选择性为 86%,收率高达 33%;异丁烷在 580℃ 和 1 700 h⁻¹ 反应条件下,转化率为 48%,异丁烯选择性为 92%,收率高达 45%;正丁烷在 580℃ 和 1 700 h⁻¹ 反应条件下,转化率为 40%,丁烯选择性为 81%,收率高达 32%。

2.2 丙烷-异丁烷混合烷烃脱氢

图 3(a~c) 所示为反应温度对不同配比丙烷-异丁烷混合烷烃脱氢过程总烷烃转化率、总烯烃(丙烯+异丁烯)选择性及收率的影响。从图 3(a~c) 可以看出,在 540~620℃ 范围内,不同配比时的混合烷烃总转化率均随着反应温度的升高而增加,而脱氢产物中总烯烃(丙烯+异丁烯)的选择性逐渐下降。在总烷烃转化率与总烯烃选择性的共同作用下,总烯烃产率均随着反应温度的提升一直在增加,当温度超过 600℃ 之后,总烯烃收率增长趋于平缓。由图 3(a~c) 还可以看出,在同一温度下,不同配比时的混合烷烃原料的反应深度不同,例如当反应温度为 600℃ 时,随着混合烷烃原料中异丁烷含量的增加,总烷烃转化率与总烯烃选择性和收率均增加,而随着混合烷烃中丙烷含量的增加,混合烯烃的收率整体呈下降趋势,当丙烷质量分数超过 60% 之后,对混合烯烃收率的影响较小,究其原因在于异丁烷分子比丙烷分子碳数更多,分子结构中的氢比丙烷分子的更易脱除所致^[15]。

图 3(d~f) 所示为反应空速对丙烷-异丁烷混合烷烃脱氢过程总烷烃转化率、总烯烃选择性及收率的影响。从图 3(d~f) 可以看出,随着反应空速的增加,不同配比时的混合烷烃的总转化率均不断减少,总烯烃选择性均不断增大,而收率逐渐减少,当反应空速大于 1 700 h⁻¹ 时,混合烯烃(丙烯+异丁

烯)总收率减幅变小并趋于稳定。由图 3(d~f) 还可以看出,在同一反应空速下,当原料中异丁烷含量增加时,总烷烃转化率升高,总烯烃选择性和收率均升高,尤其是由图 3(f) 可以明显地看出,不同配比时的混合烷烃脱氢过程受反应空速的影响不尽相同,异丁烷含量高的混合烷烃更易受其影响,因此在生产过程中要根据不同配比脱氢原料选择适宜的操作条件。



1—100% 异丁烷; 2—20% 丙烷+80% 异丁烷;
3—40% 丙烷+60% 异丁烷; 4—60% 丙烷+40% 异丁烷;
5—80% 丙烷+20% 异丁烷; 6—100% 丙烷

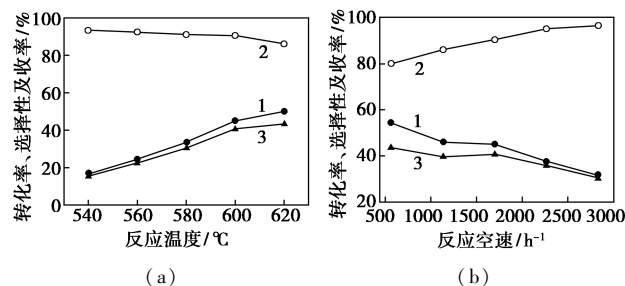
图 3 反应温度和反应空速对丙烷-异丁烷混合烷烃脱氢过程的影响

不同配比时的丙烷-异丁烷混合低碳烷烃在反应温度 600℃, 反应空速 1 700 h⁻¹ 的反应条件下均有较高的转化率、选择性及收率,若再进一步升高反应温度或降低反应空速,总烷烃转化率与总烯烃选择性及收率变化相对不再明显,但所需能耗将大幅度上升或装置处理量将锐减,因此在工业实际生产过程中,当以丙烷-异丁烷混合烷烃为脱氢原料时,应谨慎选择适宜的操作温度和空速。

2.3 丙烷-正丁烷-异丁烷混合烷烃脱氢

图 4(a) 和 (b) 所示分别为反应温度和反应空

速对丙烷-正丁烷-异丁烷3种低碳烷烃混合脱氢过程的影响。实验过程中的混合低碳烷烃原料由丙烷、正丁烷、异丁烷按质量分数30%、13%、57%混合而成,该组成为催化裂化液化气中烷烃的典型组成^[16]。由图4(a)可知,在540~620℃范围内,混合低碳烷烃的总转化率随着反应温度的升高逐渐增加,对应混合低碳烯烃(丙烯+丁烯)的选择性随着温度升高逐渐减小,丙烯和丁烯总收率则随着反应温度的升高而升高。而当反应温度超过600℃时,因总烯烃选择性出现明显下降,混合烯烃的收率增幅变小而趋于平衡。图4(b)表明随着反应空速的增加,混合低碳烷烃的总转化率逐渐下降,对应混合低碳烯烃(丙烯+丁烯)的选择性逐渐增加,而丙烯和丁烯总收率降低。在反应温度600℃,反应空速为1700 h⁻¹,混合烷烃催化脱氢的转化率可以达到45%,选择性在90%以上,混合烯烃收率在45%左右。



1—转化率;2—选择性;3—收率

图4 反应温度和反应空速对丙烷-正丁烷-异丁烷-脱氢过程的影响

3 结论

(1) 丙烷、异丁烷或正丁烷3种低碳烷烃具有类似的脱氢性能,但各脱氢过程的适宜操作工况不尽相同:在反应温度600℃,反应空速1700 h⁻¹时,丙烷脱氢转化率接近40%,丙烯选择性85%以上;在反应温度580℃,反应空速1700 h⁻¹时,正丁烷脱氢转化率40%以上,丁烯选择性80%左右;在反应温度580℃,反应空速1700 h⁻¹时,异丁烷脱氢转化率接近50%,异丁烯选择性90%以上,异丁烯收率在45%左右。

(2) 对于不同配比的丙烷-异丁烷混合低碳烷烃,在反应温度600℃,丙烷质量分数<40%时,混合烷烃总转化率大于42%,混合烯烃总选择性在90%以上,收率高于40%;对于典型组成的石油催化裂化液化气,适宜的反应温度为600℃,反应空速为1700 h⁻¹,混合烷烃(丙烷、异丁烷和正丁烷)催化

脱氢的转化率在45%左右,混合烯烃(丙烯、异丁烯和正丁烯)的选择性在90%以上,收率在45%左右。

(3) 烟台大学自主研发的流化床用PBD型低碳烷烃脱氢催化剂具有较宽的原料适用性,不仅对丙烷、异丁烷或正丁烷单独脱氢具有较好的催化作用,而且对由它们按不同比例混合的低碳烷烃亦表现出了较好的催化性能。此外,进行混合烷烃脱氢可以大大减少脱氢原料分离与预处理等过程,节约生产成本,同时提高工业脱氢装置的灵活性,提升装置的开工率。

参考文献

- [1] Sanfilippo D, Miracca I. Dehydrogenation of paraffins: Synergies between catalyst design and reactor engineering [J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(1): 133-139.
- [2] Gascón J, Téllez C, Herguido J, et al. Propane dehydrogenation over a Cr₂O₃/Al₂O₃ catalyst: Transient kinetic modeling of propene and coke formation [J]. *Applied Catalysis A General*, 2003, 248(1): 105-116.
- [3] 张海娟, 高杰, 张浩楠, 等. 低碳烷烃深加工制烯烃技术的研究进展 [J]. *石油化工*, 2016, 45(12): 1411-1419.
- [4] 烟台大学. 介孔材料及其制备方法与催化剂及其制备方法: CN, 102688769A [P]. 2012-06-14.
- [5] 烟台大学. 一种介孔材料及其制备方法与催化剂及其制备方法: CN, 102698814A [P]. 2012-03-09.
- [6] 烟台大学. 一种高强度低碳烷烃脱氢催化剂及其制备方法: CN, 104043443 [P]. 2014-06-13.
- [7] 烟台大学. 一种高热稳定性好的低碳烷烃脱氢催化剂及其制备方法: CN, 104128175A [P]. 2014-07-24.
- [8] Fang Deren, Zhao Jinbo, Li Wanjun, et al. Investigation of the characteristics and deactivation of catalytic active center of Cr-Al₂O₃ catalysts for isobutane dehydrogenation [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24(1): 101-107.
- [9] 刘尚, 房德仁, 任万忠, 等. 流化床用异丁烷脱氢催化剂性能比较 [J]. *石油化工*, 2015, 44(6): 695-700.
- [10] 杜玉朋, 孙乐晶, 徐腾, 等. 低碳烷烃脱氢催化剂流化特性与耐磨性能 [J]. *化工进展*, 2018, 37(2): 587-591.
- [11] 谭晓林, 马波, 张喜文, 等. Cr系丙烷脱氢催化剂研究进展 [J]. *化工进展*, 2010, 29(1): 51-57.
- [12] 杜玉朋, 孙乐晶, 房德仁, 等. CFD在丙烷脱氢流化床反应器中的应用 [J]. *石油炼制与化工*, 2018, 49(4): 58-63.
- [13] Vernikovskaya N V, Savin I G, Kashkin V N, et al. Dehydrogenation of propane-isobutane mixture in a fluidized bed reactor over Cr₂O₃/Al₂O₃ catalyst: Experimental studies and mathematical modelling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 176/177: 158-164.
- [14] 钱伯章. UOP公司技术被山东京博石化选用用于生产丙烯和异丁烯 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2012, (3): 285-285.
- [15] 李春义, 王国玮. 丙烷/异丁烷脱氢钨系催化剂研究进展 I. 烷烃脱氢反应的热力学、动力学及反应机理 [J]. *石化技术与应用*, 2017, 35(1): 1-5.
- [16] 徐春明, 杨朝合. *石油炼制工程* [M]. 北京: 石油工业出版社, 2009. ■