

甲醇制备 2,2,3-三甲基丁烷 连续反应工艺的研究

宗睿, 陈微微, 何牧, 周晓龙*

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:以甲醇为原料, 碘化锌为催化剂, 于连续釜式反应器中制备 2,2,3-三甲基丁烷(triptane), 在反应温度为 200℃、甲醇流量为 5 mL/h 条件下, 考察了反应产物的基本情况及釜顶温度对反应性能的影响。结果表明, 使用连续釜式反应器可以实现 triptane 的连续化生产; 降低釜顶温度有利于反应的深度转化。在釜顶温度为 170℃、反应压力为 1 MPa 条件下, 甲醇转化率可达 80% 以上, 2,2,3-三甲基丁烷收率达到 8.7%。

关键词:连续釜式反应器; 甲醇; 2,2,3-三甲基丁烷; 连续化生产

中图分类号:TQ2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)08-0176-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.08.037

Study on continuous reaction process for preparation of 2,2,3-trimethylbutane from methanol

ZONG Rui, CHEN Wei-wei, HE Mu, ZHOU Xiao-long*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: 2,2,3-Trimethylbutane (triptane) is prepared in a continuous tank reactor with methanol as raw material and zinc iodide as catalyst. Basic information of the product and the effect of tank-top temperature on reaction performance are investigated at 200℃ and a methanol flow rate of 5 ml·h⁻¹. It is indicated that the continuous production of triptane can be realized by using a continuous tank reactor; a lower tank-top temperature is beneficial to the deep conversion. The conversion rate of methanol can exceed 80% and the yield of triptane can reach 8.7% at 170℃ of tank-top temperature and 1 MPa of reaction pressure.

Key words: continuous tank reactor; methanol; 2,2,3-trimethylbutane; continuous production

我国航空汽油用量正处于快速增长的阶段, 根据国务院制定的发展目标, 到 2020 年, 我国通用航空飞行总量将达到 200 万 h, 年均增长 19%, 航空汽油消费量也将从 2014 年的 40 kt 增加至 250 kt^[1]。四乙基铅是高标号航空汽油的抗爆剂, 目前的国标中, 航空汽油的铅质量分数远高于车用汽油^[2-3]。航空汽油燃烧后产生的铅直接排放到大气中, 会对环境造成危害, 因此欧美等发达国家对四乙基铅在航空汽油中的添加量有严格限制, 并呈现逐步减少的趋势^[4]。随着我国对环保的日益重视, 航空汽油的无铅化将是一个重要的发展方向。2,2,3-三甲基丁烷(triptane)的马达法辛烷值为 101、研究法辛烷值高达 112^[5], 是理想的高标号航空汽油调和组分, 国外已有专利报道将 triptane 用作无铅高标号航空汽油的调和组分^[6]。

triptane 的制备难度较大, 目前的研究主要集中在以甲醇为原料制取(MTT), 属于甲醇制烃(MTH)

工艺范畴, 与 MTH 所广泛采用分子筛催化剂 SAPO-34 及 ZSM-5 不同, MTT 工艺要求对 triptane 有较高的选择性, 性能较优的催化剂有 2 种: 一是 H-BEA, 其反应为非均相催化反应, 可采用固定床反应器实现连续化反应过程, triptane 在产物中的质量分数为 15%, 收率为 5%^[7]; 另一种是金属卤化物催化剂, 其中以碘化锌和碘化铜为催化剂的产物收率最高^[8-9]。triptane 在间歇反应产物中的质量分数约为 30%, 摩尔收率分别达到 17% 和 15%^[10-11], 适宜的反应温度在 200℃^[12]。虽然 MTT 反应中 triptane 相对于其他产物质量分数较高, 但该反应产物分布非常广, 种类在 200 种以上, 这也是导致 triptane 总体收率较低原因^[10]。研究表明, 在反应中引入异丙醇^[10]、次磷酸^[13]等可以促进反应的进行, 提高 triptane 的收率。

有专利中提出用均相催化剂反应装置实现 MTT 反应的连续化^[14], 但是对 triptane 连续化生产

收稿日期: 2018-11-08; 修回日期: 2019-06-09

作者简介: 宗睿(1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事高辛烷值航空汽油调和组分的合成研究, zongrui86@163.com; 周晓龙(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事石油加工技术的开发与应用, xiaolong@ecust.edu.cn。

工艺的研究总体还是很少,目前仍以间歇生产为主。在MTT反应中连续反应相较于间歇反应主要有生产效率高、产物纯净且易分离等优点。因此连续反应工艺能显著提高 triptane 的生产效率,以满足无铅高标号航空汽油需求的快速增长。针对这一问题,笔者利用连续釜式反应器实现 triptane 的连续化生产,分析了反应产物的基本情况,考察了釜顶温度对反应结果的影响,为 triptane 连续化生产工艺提供一定的基础研究。

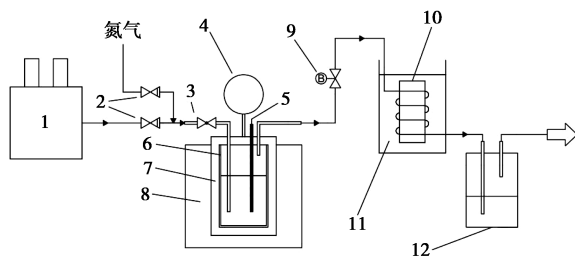
1 实验部分

1.1 主要试剂

无水甲醇、碘化锌,AR,国药集团生产。

1.2 实验装置及方法

反应在不锈钢釜式反应器中进行,反应釜内径35 mm,内高度105 mm,釜内体积约为100 mL,连续化装置示意图如图1所示。反应前准备工作:将一定量的碘化锌催化剂与甲醇混合装入反应釜中,通入氮气吹扫整个装置并检查装置的气密性,将反应器加热至目标反应温度。准备工作完成后,将原料甲醇经双柱塞泵以5 mL/h的流量通入反应器,通过背压阀将系统压力控制在目标压力,反应产物以气态形式由反应器上端流出,经冷凝盘管冷却,由液态产物收集器收集,气态产物用气袋收集。



1—双柱塞泵;2—单向阀;3—球阀;4—压力表;5—热电偶;
6—玻璃内衬;7—反应釜;8—电加热炉;9—背压阀;
10—冷凝盘管;11—冰浴;12—冷凝液体产物收集器

图1 釜式连续反应装置示意图

1.3 分析方法

油相、气相及水相中各组分质量分数可由气相色谱的分析结果直接得出。用装有FID检测器的气相色谱分析油相产物和气相产物,色谱柱为SE-30毛细管柱(φ 0.25 $\mu\text{m} \times 100$ m)。用装有TCD检测器的气相色谱分析水相产物,色谱柱为GDX301填充柱(φ 3 mm \times 2 m)。

甲醇的转化率 X_{methanol} 及油相产物质量收率 y_{oil} 计算式分别为:

$$X_{\text{methanol}} = 1 - (M_{\text{aqueous}} \times W_{\text{methanol}}\%) / M_{\text{methanol}} \quad (1)$$

$$y_{\text{oil}} = (M_{\text{oil}} / M_{\text{methanol}}) \times 100\% \quad (2)$$

Triptane 的收率 y_{triptane} 以碳摩尔数为基础进行计算,计算式为:

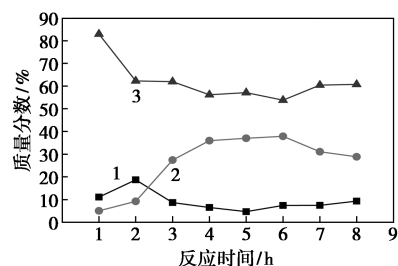
$$y_{\text{triptane}} = \{ [(M_{\text{oil}} \times W_{\text{triptane}}\%) / 100] \times 7\} / [(M_{\text{methanol}} \times X_{\text{methanol}}) / 32] \quad (3)$$

式中: M_{aqueous} 、 M_{methanol} 、 M_{oil} 分别为水相产物、甲醇进料及油相产物的质量; W_{methanol} 、 W_{triptane} 分别为水相产物中甲醇的质量分数和油相产物中 triptane 的质量分数。

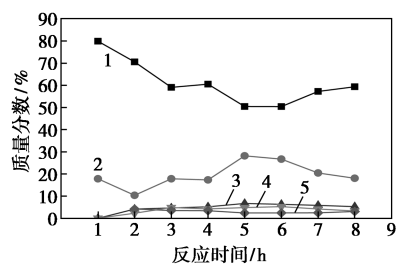
2 结果与讨论

2.1 连续釜式反应器反应产物基本情况

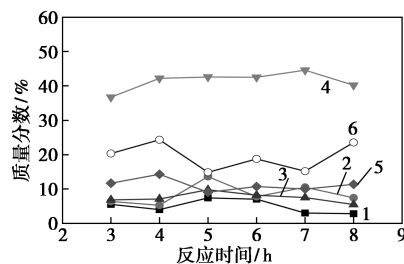
反应温度为200°C、压力为1 MPa、甲醇流量为5 mL/h、ZnI₂ 装填量为15 g下反应所得的气相、油相及水相产物分布情况如图2所示,由图2(a)可以看出,水相由水、甲醇及二甲醚组成,在反应的前3 h,甲醇质量分数急剧降低,水的质量分数快速上



1—二甲醚;2—水;3—甲醇
(a) 水相组成分布变化



1—二甲醚;2—异丁烷;3—异丁烯;4—异戊烷;5—碘甲烷
(b) 气相组成分布变化



1—C4;2—C5;3—C6;4—C7;5—C8;6—C9
(c) 油相产物分布变化

图2 连续釜式反应器反应产物分布情况

升;3 h 后,二者质量分数趋于稳定,分别为 60% 和 30% 左右。由图 2(b) 可以看出,气相产物主要由二甲醚及 C4、C5 轻质烃组成,其中二甲醚的质量分数也在反应的前 3 h 逐渐下降。由图 2(c) 可以看出,C7 组分质量分数在 40% 以上,通过具体的组分分析可知,triprane 质量分数在 C7 组分中可达 75% 以上,在油相产物中的质量分数可达 30%,是该反应产物中质量分数最高的组分。此外,由于 C9 以上的组分种类较多,因此其总体质量分数较高,但是其组分的质量分数大部分都在 2% 以下,在此不做更具体的分析。可见,triprane 主要存在于油相产物中。

甲醇转化率随时间的变化情况如图 3 所示。由图 3 可以看出,反应 1 h 甲醇的转化率仅为 30%;反应 3 h 时,其转化率快速上升至 60%,并保持稳定。在 MTH 反应中,甲醇首先转化为二甲醚(DME),再进一步转化为烃类物质,因此在产物中检测到的甲醇及二甲醚均是没有完成转化的反应物。水相产物中甲醇的质量分数及气相产物中二甲醚的质量分数均在 3 h 后保持相对稳定,说明反应 3 h 后,原料的转化趋于稳定。在该反应条件下,反应 8 h 后,甲醇的总体转化率为 60.3%,油相产物的质量收率为 6.9%,triprane 主要存在于油相产物中,其碳摩尔收率为 7.5%。

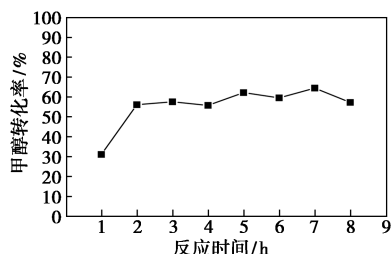


图 3 甲醇转化率随反应时间的变化情况

此外,从水相产物可以看出,反应中生成的水将不断地被分离出来,这对该反应的持续进行至关重要,因为 ZnI_2 一旦与水形成配合物 $[Zn(H_2O)_4]I_2$, 将使催化剂完全失活^[10]。因此,连续釜式反应器可以使催化剂寿命延长,避免了催化剂由于水的累积而快速失活。同时,连续釜式反应器得到的产物是油水两相分层的无色液体,其中的油相产物相比于间歇釜式反应时更加纯净也更易于与水相进行分离,这也是用连续釜式反应器制备 triprane 的一大优势。

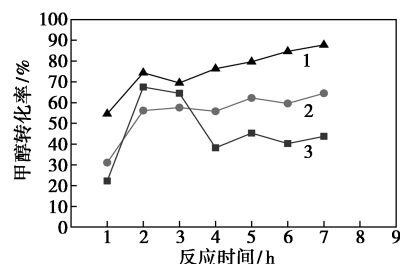
2.2 釜顶温度对反应结果的影响

由图 1 可以看出,釜内空间被划分为 2 个区域,釜底部的甲醇碘化锌溶液为实际反应区,反应区的

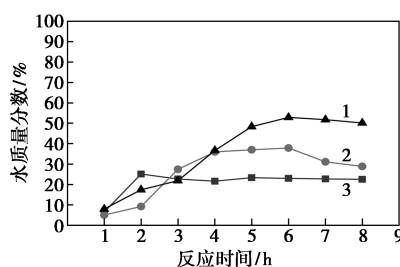
温度通过外围电热炉加热维持;溶液上方为气相产物区,釜顶温度将直接影响气相产物冷凝回流的情况,在反应温度为 200℃、反应压力为 1 MPa、甲醇流量为 5 mL/h、 ZnI_2 装填量为 15 g 的条件下,考察了釜顶温度为 170、180、190℃ 时对反应的影响。

2.2.1 釜顶温度对甲醇转化率的影响

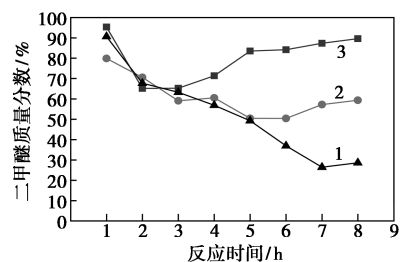
釜顶温度对反应转化的影响如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,甲醇转化率在釜顶温度为 190℃ 时最低,反应稳定期约为 40%。随着釜顶温度的降低,甲醇转化率逐步提高,釜顶温度为 180℃ 时,甲醇的转化率明显增加,在反应稳定期甲醇的转化率基本达到了 60%。继续降低釜顶温度至 170℃,甲醇转化率达到 80% 以上。产物中水的质量分数与转化率的变化趋势一致,由图 4(b) 可以看出,釜顶温度为 170℃ 时水的质量分数明显高于 180℃ 和 190℃。由图 4(c) 可以看出,随着釜顶温度的降低,二甲醚在气相产物中的质量分数也明显降低,进一步说明降低釜顶温度有利于提高原料的转化率。



1—170℃; 2—180℃; 3—190℃
(a) 釜顶温度对甲醇转化率的影响



1—170℃; 2—180℃; 3—190℃
(b) 釜顶温度对水质量分数的影响



1—170℃; 2—180℃; 3—190℃
(c) 釜顶温度对二甲醚质量分数的影响

图 4 釜顶温度对反应转化的影响

2.2.2 釜顶温度对产物分布及收率的影响

釜顶温度对产物分布及收率的影响如表 1 所示。釜顶温度为 190℃ 时几乎无法收集到油相, 因此未列入。从表 1 中可以看出, 对 2 种不同釜顶温度条件下的产物分布进行比较, 180℃ 时, C4、C5、C6 及 C7 等较轻组分质量分数相比于 170℃ 时更高; 而 170℃ 时, C8 和 C9 以上较重组分的质量分数则更高, 说明釜顶温度的降低使釜内回流增强, 反应程度也进一步加深, 因此生成了更多高碳数烃类。

表 1 不同釜顶温度下的产物分布及收率

	170℃	180℃
$w(\text{C4})/\%$	3.2	5.0
$w(\text{C5})/\%$	7.2	8.5
$w(\text{C6})/\%$	6.6	7.5
$w(\text{C7})/\%$	38.1	41.5
$w(\text{C8})/\%$	12.4	11.2
$w(\text{C9+})/\%$	31.7	19.5
油相收率/%	9.3	6.3
Triptane 摩尔收率/%	8.7	7.5

降低釜顶温度提高了 triptane 及油相的收率, 与釜顶温度为 180℃ 时相比, 170℃ 时 triptane 的收率提高 16% 至 8.7%, 油相收率提高 46% 至 9.3%, 油相收率的提升幅度明显大于 triptane 收率, 说明降低釜顶温度, 增加了甲醇等反应物的回流, 不仅提升了 triptane 的收率, 同时也提高了反应整体的转化程度, 大幅增加了整体油相产物的收率。当釜顶温度从 170℃ 继续降低至 160℃ 时, 过低的回流温度会使釜底温度难以维持在反应所需的 200℃^[12], 因此釜顶温度应在合适的范围内进行调节。

由于碘化锌可溶解于甲醇中, 在常压实验中, 甲醇与碘化锌的摩尔比为 2:1 时, 甲醇的沸点可达 150℃ 以上, 因此在反应条件下, 更高的压力会使甲醇的沸点进一步升高。当釜顶温度降低时, 反应区的反应原料、中间产物以及一些生成物受热气化来到釜顶, 其中一部分烃类物质、水和未反应的甲醇在反应器上方冷凝回流进入釜底反应区继续参与反应; 一部分从出口离开, 从出口收集的水相中可以检测到微量的碘化锌, 也进一步验证了釜顶部甲醇中含有碘化锌。通过实验结果可以看出, 回流过程对 MTT 反应的转化起到明显的促进作用, 这也为该反应体系反应器的改进与设计提供新的思路。

3 结论

(1) 连续釜式反应器可实现 triptane 的连续制备, 且反应性能良好。

(2) 在连续生产 triptane 的工艺中降低反应釜顶部的温度, 增加反应器内的回流可以有效提高反应的转化程度, 使甲醇转化率达到 80% 以上, 有效提升油相和 triptane 的收率, 油相收率可达 9.3%, triptane 碳摩尔收率可达 8.7%。

参考文献

- [1] 袁明江, 张珂, 孙龙江, 等. 我国航空汽油产业现状及发展趋势分析[J]. 中外能源, 2015, 20(7): 72-75.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. GB 17930—2016CN 车用汽油[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016-12-23.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. GB 1787—2018CN 航空活塞式发动机燃料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018-07-13.
- [4] 向海, 柳华, 陈凯, 等. 航空汽油发展概述及前景展望[J]. 化工进展, 2016, 35(8): 2393-2397.
- [5] API. Technical data book on petroleum refining[M]. Washington DC: API, 1986.
- [6] Oliveira E J D, Rocha M I. Aviation gasoline formulation: US, 7897034[P]. 2011-03-01.
- [7] Ahn J H, Temel B, Iglesia E. Selective homologation routes to 2,2,3-trimethylbutane on solid acids[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 121(21): 3872-3874.
- [8] Kim L, Wald M M, Brandenberger S G. ChemInform abstract: One step catalytic synthesis of 2,2,3-trimethylbutane from methanol[J]. J Org Chem, 1978, 43(17): 3432-3433.
- [9] Khadzhiiev S N, Magomedova M V, Peresypkina E G. Triptane synthesis from methanol and dimethyl ether: A review[J]. Petroleum Chemistry, 2016, 56(3): 181-196.
- [10] Bercaw J E, Diaconescu P L, Grubbs R H, et al. On the mechanism of the conversion of methanol to 2,2,3-trimethylbutane (triptane) over zinc iodide[J]. Journal of Organic Chemistry, 2006, 71(23): 8907-8917.
- [11] Bercaw J E, Diaconescu P L, Grubbs R H, et al. Conversion of methanol to 2,2,3-trimethylbutane (triptane) over indium(III) iodide[J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(26): 11371-11380.
- [12] Chen W W, Song Y Q, Zong R, et al. Optimum operating and regeneration parameters of ZnI₂ catalyst for methanol to triptane: An ideal component of unleaded aviation gasoline[J]. China Petroleum Processing and Retrochemical Technology, 2018, 20(2): 56-64.
- [13] 陈强, 陈微微, 潘鹤林, 等. 高辛烷值调和组分 2,2,3-三甲基丁烷合成研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2015, 40(6): 50-53.
- [14] Cook S D, Cooper J B, Elstner P J, et al. Method and apparatus for the preparation of triptane and/or triptene; US, 0133055 A1[P]. 2004-07-08. ■