

改性 HZSM-5 分子筛在乙醇脱水制生物乙烯工业小试中的应用研究

杜平,贾宝莹,毕生雷,王川,刘钺,杜风光

(河南天冠企业集团有限公司 车用生物燃料技术国家重点实验室,河南 南阳 473000)

摘要:主要研究了改性 HZSM-5 分子筛在固定床反应器上催化乙醇脱水制生物乙烯的应用情况,考察了反应温度、质量空速、乙醇质量浓度以及催化剂粒度等工艺条件对改性 HZSM-5 分子筛催化性能的影响,同时考察了催化剂的单程寿命。结果显示,反应温度在 200~300℃,乙醇质量空速为 1.2 h⁻¹ 的条件下,采用 470 g/L 的乙醇溶液,催化剂粒度在 10~20 目之间,乙醇转化率为 99% 以上,乙烯选择性为 98% 以上,单程可连续运转 1 104 h,表明改性 HZSM-5 在乙醇脱水工业小试中的催化性能优异。

关键词:固定床反应器;乙醇;生物乙烯;改性 HZSM-5 分子筛

中图分类号:TQ221.21+1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0087-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.021

Application of modified HZSM-5 zeolite in ethanol dehydration to ethylene

DU Ping, JIA Bao-ying, BI Sheng-lei, WANG Chuan, LIU Yue, DU Feng-guang

(State Key Laboratory of Motor Vehicle Biofuel Technology Henan Tianguan Group Co., Nanyang 473000, China)

Abstract: The catalytic ability of modified HZSM-5 zeolite in ethanol dehydration to ethylene is carried out on a fixed-bed reactor. The reaction conditions such as reaction temperature, mass space velocity of ethanol, mass concentration of ethanol and particle size of the catalyst, are optimized. Single life-time of modified HZSM-5 is also researched. The results show that the ethanol conversion rate and ethylene selectivity can exceed 99% and 98%, respectively, under the following conditions: 200-300℃ of reaction temperature, 470 g/L of ethanol solution, 1.2 h⁻¹ of ethanol mass space velocity and 10-20 mesh of modified HZSM-5 zeolite. The modified HZSM-5 can steadily run for 1104 hours, exhibiting superior properties in ethanol dehydration to ethylene.

Key words: fixed-bed reactor; ethanol; bio-ethylene; modified HZSM-5 zeolite

乙烯是石化产品的龙头,几乎所有石化产品都从生产乙烯开始^[1]。生物乙醇催化脱水制乙烯不仅解决了由于传统化石燃料的逐渐减少所带来的能源危机^[2-3],而且对降低 CO₂ 排放,减缓温室效应,改善环境有积极的作用^[4]。

随着乙醇生产途径的增加,乙醇脱氢转化为乙烯(E2E)工艺、Atol 的乙醇转化制乙烯(E2E)工艺等新的生物基乙烯技术逐渐得到发展。2013年11月,BP的科技公司 Downstream 公布了其“绿色”乙烯生产流程—“蜂鸟”^[5]。该工艺采用的操作条件温和,负载的杂多酸(HPA)催化剂进行乙醇脱氢,乙烯选择性很高。此工艺流程中,乙醇首先进行脱水生成中间产物乙醚,乙醚再脱水生产乙烯。工艺的关键是调整工艺条件,抑制副产物的生成^[6]。道达尔和 IFPEN 联合开发了 Atol 工艺,道达尔在比利时费卢依的研究中心开发了高性能催化剂 ATO201 的配方,IFPEN 子公司 Axens 对催化剂配方和工艺

流程进行了改进,提高了能效^[7]。

笔者采用具有自主知识产权的改性 HZSM-5 分子筛催化乙醇脱水制备乙烯^[8-11],对脱水反应的工艺条件进行了多方位探索和优化,与传统工艺相比,具有反应温度低,压力低,工艺简单,产物纯度高等优点,为生物乙醇脱水制乙烯工艺的工业化提供基础依据。

1 实验部分

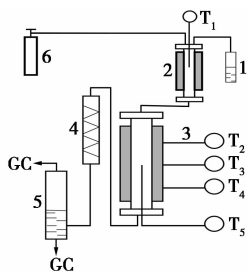
1.1 试剂与原料

无水乙醇,质量分数 >99.5%,河南天冠企业集团有限公司生产;乙烯标准气体,纯度 ≥99.9%,大连大特气体有限公司生产;高纯 N₂,大连大特气体有限公司生产;改性 HZSM-5 分子筛,自制。

1.2 乙醇脱水反应

改性 HZSM-5 分子筛催化乙醇脱水反应在定制固定床反应器中进行,工艺流程如图 1 所示。反

反应器为 $\phi 34 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 650 \text{ mm}$ 的不锈钢管式反应器, 催化剂床层温度由 K 型热电偶测定。起始反应温度为 200°C , 乙醇转化率低于 96% 时, 将反应温度提高 5°C 。高于 300°C 后, 乙醇转化率逐渐下降, 认为催化剂失活。



1—原料储罐; 2—预热器; 3—反应器;
4—冷凝器; 5—气液分离器; 6—氮气

图 1 乙醇脱水制乙烯工艺流程

1.3 分析方法

1.3.1 气相产物分析

采用面积归一化法分析气相产物, 色谱仪为安捷伦 GC-4890, HP-PLOT/Q 柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 20 \mu\text{m}$)。色谱条件: 进样口温度为 270°C , 检测器温度为 200°C , 柱温采用程序升温法。

1.3.2 液相产物分析

采用内标法定量分析液相产物, 正丙醇为内标物。色谱分析使用安捷伦 GC-6890, 色谱柱为 DB-FFAP 柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$)。色谱检测条件: 进样口温度为 220°C , 柱温为 70°C , 检测器温度为 250°C 。

1.4 评价方法

乙醇脱水制乙烯的反应用乙醇转化率和乙烯选择性作为评价指标, 计算式分别为:

$$\text{乙醇转化率 } X = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{乙烯选择性 } S = [V \cdot \rho \cdot \omega \cdot 46 / (m_0 - m_1)] \times 100\% \quad (2)$$

其中, m_0 为所进原料中乙醇质量, g; m_1 为冷凝液中乙醇质量, g; V 为气体样品体积, L; ρ 为乙烯密度, g/L; ω 为气体样品中乙烯质量分数, %。

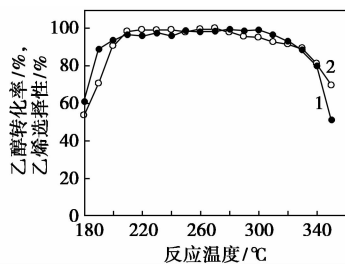
2 结果与讨论

2.1 反应温度对乙醇脱水的影响

反应温度不仅影响乙醇的转化率和脱水选择性, 而且对催化剂的使用寿命有一定影响。反应温度对催化剂反应性能的影响如图 2 所示。

由图 2 可知, 当反应温度低于 200°C 时, 乙醇转化率与乙烯选择性较低; 反应温度在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 之

间时, 乙醇转化率与乙烯选择性均有较好的表现; 当反应温度高于 300°C 后, 乙醇转化率和乙烯的选择性开始下降, 这是因为温度升高虽然有助于该吸热反应, 但是会生成长碳链烃化物^[12]。因此, 该催化反应的温度控制在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 为宜。



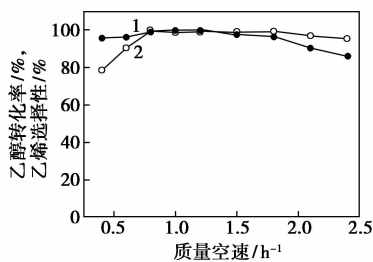
1—乙醇转化率; 2—乙烯选择性

图 2 反应温度对催化剂反应性能的影响

注: 反应条件为催化剂质量为 85 g, 乙醇质量浓度为 470 g/L, 质量空速为 1.2 h^{-1} , 催化剂颗粒度为 10~20 目。

2.2 质量空速对乙醇脱水的影响

由于 HZSM-5 分子筛催化剂的活性较高, 对操作因素的变化比较敏感^[13], 因此考察了质量空速在 $0.4 \sim 2.4 \text{ h}^{-1}$ 之间催化剂的催化性能, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 质量空速小于 0.6 h^{-1} 时, 乙醇的转化率达到 95%, 但乙烯的选择性只有 80%。从气体产物的色谱图可以看出, 产物中有 C3、C4、C5 烃类化合物, 与孔芬霞等^[14]的研究结果一致。当质量空速达到 1.8 h^{-1} 之后, 乙醇转化率开始下降。所以, 在反应温度为 230°C , 催化剂质量为 85 g, 乙醇质量浓度为 470 g/L, 催化剂颗粒度为 10~20 目的反应条件下, 乙醇的质量空速在 $0.8 \sim 1.8 \text{ h}^{-1}$ 之间较为合适。



1—乙醇转化率; 2—乙烯选择性

图 3 乙醇质量空速对催化剂反应性能的影响

2.3 原料质量浓度对乙醇脱水的影响

乙醇生产工艺中发酵、蒸馏、精馏 3 个工段得到的乙醇溶液的质量浓度依次为 130、470、930 g/L, 为了研究这 3 个工段与乙醇脱水工段的耦联性, 分别考察了这 3 个质量浓度下改性 HZSM-5 分子筛的催化性能, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 在这 3

个质量浓度下,乙醇的转化率和乙烯选择性均达到了99%左右,说明催化剂对这3个质量浓度的乙醇溶液的催化性能优异。因此,乙醇质量浓度对发酵、蒸馏、精馏3个工段与乙醇脱水工段的耦联没有影响。

表1 乙醇质量浓度($\rho_{乙醇}$)对催化剂反应性能的影响

$\rho_{乙醇}/(g \cdot L^{-1})$	乙醇转化率 $X/\%$	乙烯选择性 $S/\%$
130	98.96	99.53
470	99.58	99.25
930	99.36	98.81

注:反应条件为反应温度为230℃,催化剂质量为85g,质量空速为 $1.2 h^{-1}$,催化剂颗粒度为10~20目。

2.4 催化剂粒度对乙醇脱水的影响

催化剂颗粒大小主要影响内扩散^[15]。不同粒径催化剂对反应性能的影响如表2所示。

表2 不同催化剂粒径对反应性能的影响

催化剂粒径	乙醇转化率 $X/\%$	乙烯选择性 $S/\%$
30~40目	98.73	97.82
10~20目	99.26	98.07
工业用柱状催化剂	96.07	95.16

注:反应条件为反应温度为230℃,催化剂质量为85g,质量空速为 $1.2 h^{-1}$,乙醇质量浓度为470g/L。

由表2可以看出,乙醇转化率均高于96%,说明采用该反应装置能够有效地评价改性 HZSM-5 的催化性能。粒径为10~20目的催化效果最好,转化率维持在99%以上,乙烯的选择性能够达到98%以上。工业柱状催化剂的转化率和选择性都能达到96%以上,与粒径为10~20目的催化效果相比略低,主要副产物是C3、C4、C5烃类产物,因为在一定的反应体系中,催化剂颗粒越大,内扩散阻力愈大,同时内扩散路途较长,产物从催化剂颗粒中扩散出来更难,所以有较多副产物产生^[16]。

2.5 单程寿命考察

考察了2批次催化剂的单程寿命及再生性能。采用逐步提升反应温度的方法来弥补催化剂积炭失活。乙醇转化率低于96%(或反应温度高于300℃)时,即认为催化剂失活。实验结果表明,在反应温度控制在200~300℃之间,乙醇转化率保持在96%以上,催化剂1次连续运转1104h。

失活催化剂器外高温再生后的催化剂采用同样的方法进行试验,实验结果表明,在反应温度控制在

200~300℃之间,乙醇转化率保持在96%以上,催化剂1次连续运转1098h,与新鲜催化剂寿命基本一致。

3 结语

对一种改性的 HZSM-5 催化剂在工业小试中的应用性能进行了研究,为生物乙烯的规模生产提供参考。通过优化反应条件,该催化剂的反应温度低,催化活性高,在较为宽泛的条件下对乙醇脱水具有良好的催化性能。同时考察了催化剂的单程寿命以及再生后的性能,综合表明,该催化剂具有工业化应用的潜力。

参考文献

- [1] 贾宝莹,杜平,杜风光,等.生物乙醇制乙烯初探[J].化工进展,2012,31(5):1028-1031.
- [2] 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.
- [3] 胡铁刚,程可可,张建安,等.生物乙醇催化制备乙烯的研究进展[J].现代化工,2007,27:96-98.
- [4] Sun Junming, Wang Yong. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals[J]. Catalysis, 2014, 4:1078-1090.
- [5] Thomas Saidak. BP announces new technology to convert ethanol to ethylene[DB/OL]. (2013-11-13). <http://www.iofuelsdigest.com/bdigest/2013/11/13/bp-announces-new-technology-to-convert-ethanol-to-ethylene/>.
- [6] 巢亚军. BP推出乙酸和乙烯生产新技术[J].化学工业与工程技术,2014,(1):10-10.
- [7] Total, IFPEN and Axens launch competitive bioethanol dehydrogenation technology[J]. Focus on Catalysts, 2014, 5:7-7.
- [8] 潘锋,吴玉龙,张建安,等. Zn与Mn复合改性HZSM-5催化低浓度乙醇脱水制乙烯[J].过程工程学报,2007,7(3):490-495.
- [9] 张建安,吴玉龙,等.复合改性催化剂的制备及其用于制备生物乙烯的方法:中国,100506385[P].2007-03-07.
- [10] Derouane E G, Gilson J P, Nagy J B. Adsorption and conversion of ethylene on HZSM-5 zeolite studied by¹³C NMR spectroscopy[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1981, 10(3):331-340.
- [11] 刘欣. WO₃/HZSM-5 催化剂上乙醇催化脱水制乙烯的研究[D].天津:天津大学,2008.
- [12] 孔芬霞,肖睿,胡焱.生物乙醇催化脱水制乙烯的动力学研究[J].工业催化,2009,17(8):45-51.
- [13] 王飞.亚微米分子筛催化乙醇脱水制乙烯:失活、再生及动力学[D].上海:华东理工大学,2010.
- [14] 孔芬霞.生物质乙醇制乙烯固定床催化反应器数值模拟[D].南京:东南大学,2009. ■