

# 碳四炔烃选择加氢回收丁二烯催化剂及工艺研究

郑云弟<sup>1\*</sup>, 李晓军<sup>2</sup>, 钱颖<sup>1</sup>, 展学成<sup>1</sup>, 胡晓丽<sup>1</sup>, 马好文<sup>1</sup>

(1. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060; 2. 中国石油兰州石化分公司, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:** 研制了一种以氧化铝为载体、钯为活性组分的碳四炔烃选择加氢回收丁二烯催化剂, 在 50 mL 绝热反应器考察了催化剂的加氢性能, 优化出了最佳操作条件, 同时进行了 1 000 h 稳定性考察。结果表明, 适宜的操作条件为: 入口温度 30 ~ 40℃, 空速 2.0 ~ 4.0 h<sup>-1</sup>, 氢炔摩尔比 1.0 ~ 2.0, 压力 1.0 ~ 2.0 MPa, 在此工艺条件下, 加氢产物中乙烯基乙炔质量分数为 0.93%, 丁二烯选择性超过 50%, 经长周期运转后催化剂活性组分未流失。

**关键词:** 碳四炔烃; 选择加氢; 丁二烯; 催化剂

中图分类号: TQ426.91

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0170-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.05.040

## Study on process and catalyst of recovering butadiene by C<sub>4</sub> alkynes selective hydrogenation

ZHEND Yun-di<sup>1\*</sup>, LI Xiao-jun<sup>2</sup>, QIAN Ying<sup>1</sup>, ZHAN Xue-cheng<sup>1</sup>, HU Xiao-li<sup>1</sup>, MA Hao-wen<sup>1</sup>

(1. PetroChina Lanzhou Petrochemical Research Center, Lanzhou 730060, China;

2. PetroChina Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** The catalyst using alumina as the support and Pd as the active component is prepared for the selective hydrogenation of C<sub>4</sub> alkynes to recover butadiene. The selective hydrogenation performance of this catalyst is determined in a 50 mL adiabatic reactor. The operation conditions have been optimized and the stability of catalyst is developed for 1 000 h. The results illustrate that the appropriate operation conditions are as follows: inlet temperature being 30 ~ 40℃, space velocity 2.0 ~ 4.0 h<sup>-1</sup>, mole ratio of H<sub>2</sub> to alkyne being 1.0 ~ 2.0 and pressure 1.0 ~ 2.0 MPa, and then the content of vinyl acetylene components is 0.93% in hydrogenation products and the 1,3-butadiene hydrogenation selectivity exceeds 50%. There is no loss of active components after long period running.

**Key words:** C<sub>4</sub> alkynes; selective hydrogenation; butadiene; catalyst

丁二烯是合成橡胶工业的重要单体, 主要从裂解碳四馏分中抽提制取。裂解碳四馏分中除了含有质量分数 40% ~ 60% 的丁二烯外, 还含有 1% ~ 2% 的炔烃<sup>[1-2]</sup>。从裂解碳四馏分中提取丁二烯通常采用溶剂抽提法, 如乙腈法、N-甲基吡咯烷酮法和二甲基甲酰胺法<sup>[3-4]</sup>。在丁二烯抽提过程中, 第二萃取精馏塔会排放碳四炔烃, 且炔烃浓度较高(质量分数 > 35%), 易聚合爆炸, 必须先用丁烯、丁烷稀释到安全范围后才能排放火炬或低价出售, 因此造成较大的资源浪费和环境污染。随着裂解深度及裂解技术等因素的影响, 裂解碳四馏分中炔烃含量呈增加趋势, 导致抽提过程中丁二烯的损失增大、能耗增加<sup>[5-6]</sup>。同时随着有机合成工业技术的发展, 对丁二烯中炔烃含量的限制更加严格, 这些因素均导

致丁二烯抽提装置的经济性变差<sup>[7-8]</sup>。采用选择加氢除炔技术将第二萃取精馏塔脱除的碳四炔烃进行选择加氢, 使炔烃加氢转化为丁二烯后返回到第一萃取精馏塔抽提丁二烯, 不仅可以避免炔烃的排放, 大幅降低装置运行的安全风险, 还可以回收部分丁二烯, 提高装置的经济性。本研究研制了一种以氧化铝为载体、钯为活性组分, 并添加助剂的碳四炔烃选择加氢回收丁二烯催化剂, 并开展了工艺条件优化及稳定性能考察。

## 1 实验部分

### 1.1 试验原料

试验中碳四炔烃来自兰州石化公司乙烯厂丁二烯抽提装置, 其组成如表 1 所示。

表1 碳四炔烃组成(质量分数) %

组成	异丁烷	正丁烷	反丁烯	正丁烯	异丁烯
碳四炔烃	14.34	24.42	14.16	0.39	0.56
组成	顺丁烯	丁二烯	乙炔基乙炔	1-丁炔	
碳四炔烃	11.2	12.4	19.58	2.91	

## 1.2 催化剂制备

载体:用适量的醋酸、硝酸、田菁粉等配制成水溶液,加入氧化铝粉后捏合成可塑性料,然后在挤出机上成型,经120℃烘干,500℃焙烧4 h制成所需的氧化铝载体。

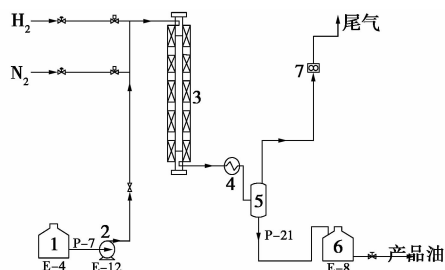
催化剂:在一定温度下,将活性组分钨的可溶性盐和助剂的硝酸盐分别溶解,调整溶液的pH,然后采用浸渍的方法,将活性组分钨和助剂负载到氧化铝载体上,经120℃烘干,500℃焙烧,制得成品催化剂。催化剂理化性质如表2所示。

表2 催化剂物性参数

项目	实测值	1000 h 运转后
外观	浅褐色 $\Phi 3 \times (3 \sim 15)$ mm	浅褐色 $\Phi 3 \times (3 \sim 15)$ mm
比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	65	63
孔容/( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.55	0.54
测压强度/( $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	120	120
活性组分及质量分数/%	0.3	0.3

## 1.3 催化剂性能评价

加氢反应在绝热固定床反应器中进行(见图1)。反应器由不锈钢管制成,催化剂装填量50 mL。原料经计量后用柱塞泵升至反应压力,并与定压后的氢气混合进入反应器,液体产品经放料阀排入产品储罐。取样分析产物组成。



1—原料罐;2—原料泵;3—反应器;4—冷凝器;  
5—气液分离器;6—产品罐;7—湿式气表

图1 试验装置工艺流程

## 1.4 分析表征

(1)采用美国瓦里安公司生产的AAFS240型原

子吸收光谱仪分析实验前后催化剂的活性组分及助剂含量。

(2)采用美国麦克公司生产的Tristar 3000型物理吸附仪测试催化剂和载体比表面积、孔容和孔径分布。

(3)原料及加氢产物中各组分含量均采用Varian 3800气相色谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应床型的选择

碳四炔烃选择加氢是将乙炔基乙炔(VA)选择加氢为丁二烯。对于碳四炔烃选择加氢回收丁二烯反应,可采用滴流床反应器,也可采用鼓泡床反应器。

分别将反应器床型控制为滴流床和鼓泡床。滴流床为上进下出的进料方式,鼓泡床为下进上出的进料方式。滴流床与鼓泡床的考察结果分别见表3、表4。

表3 滴流床床层各点温度及加氢结果

运行时间/h	入口/℃	床层一点/℃	床层二点/℃	出口/℃	VA加氢率/%	丁二烯选择性/%
24	65	67	67	66	100	-68.37
48	66	68	68	66	90.31	-54.52
72	64	66	66	64	93.37	-25.14

表4 鼓泡床床层各点温度及加氢结果

运行时间/h	入口/℃	床层一点/℃	床层二点/℃	出口/℃	VA加氢率/%	丁二烯选择性/%
24	37	49	57	60	75.23	46.68
48	38	50	58	60	74.64	47.74
72	36	47	53	58	77.96	47.82
96	35	46	53	57	74.90	48.04
120	32	42	49	54	75.05	51.76
144	27	35	40	45	79.80	54.55
168	30	40	46	51	75.51	65.20
192	28	37	43	48	75.71	58.63
216	31	40	47	53	73.29	58.09
240	27	34	40	44	73.36	57.25

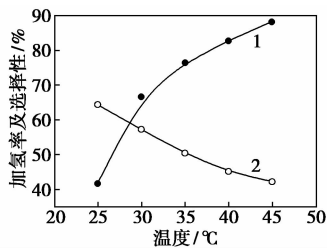
从表3和表4可以明显看出,采用滴流床进行加氢反应,入口温度及床层温度都较高,床层无梯度,放热量较大,床层温度不易控制,且催化剂的加氢活性较高,丁二烯选择性较差;而采用鼓泡床进行

加氢反应,物料分布均匀,入口温度易控制,床层温度有梯度,催化剂的加氢活性和选择性都较优,有利于催化剂的工业应用。这是由于采用鼓泡床反应器,催化剂床层浸泡在反应物中,使热量的传递更加均匀,另外还能使催化剂表面沉积的少量低分子质量的聚合物被反应物冲洗带走,从而使催化剂与反应物的有效接触面积不会因沉积物覆盖而减少,使催化剂的活性和选择性都得到充分表现。因此鼓泡床对于碳四炔烃选择加氢回收丁二烯反应是非常有利的。

## 2.2 工艺条件

### 2.2.1 入口温度

炔烃加氢反应是强放热反应,平衡常数很大,可视其为不可逆反应,所以,反应温度在热力学上影响较小,但对动力学影响较大,即反应温度越高,反应速度越快。由图 2 可见,在反应压力 1.5 MPa,空速为  $2.0 \text{ h}^{-1}$ ,氢/炔摩尔比为 1.0 的工艺条件下,随着入口温度的不断升高,乙烯基乙炔的加氢率明显提高,丁二烯选择性明显下降。但由于碳四炔烃中含有大量的不饱和烃,高温下容易发生聚合生胶反应,使催化剂逐渐失去活性。因此,在保证乙烯基乙炔的含量满足要求的前提下,为能最大程度地增产 1,3-丁二烯,尽量采取低温操作。通常将反应器入口温度控制在  $30 \sim 40^\circ\text{C}$ ,同时要求催化剂床层的最高温度点不能超过  $60^\circ\text{C}$ 。



1—VA 加氢率;2—丁二烯选择性

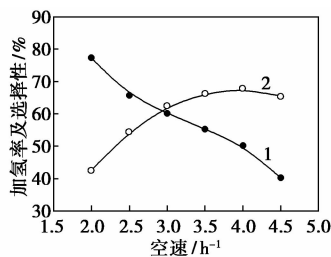
图 2 温度对催化剂性能的影响

### 2.2.2 空速

空速是指碳四原料的液相质量空速,即单位时间通过催化剂的碳四原料的液相质量与反应器内装填的催化剂质量的比值。

空速是衡量催化剂处理能力的重要指标。进料空速过大,将减少反应物分子与催化剂的接触时间,导致乙烯基乙炔转化率下降,1,3-丁二烯的选择性增加,从而抑制乙烯基乙炔深度加氢和副反应的发生,但会严重影响催化剂的使用寿命;空速过小,乙烯基乙炔的转化率虽增加,但容易引起乙烯基乙炔

的深度加氢和副反应的发生。空速对催化剂性能的影响如图 3 所示。



1—VA 加氢率;2—丁二烯选择性

图 3 空速对催化剂性能的影响

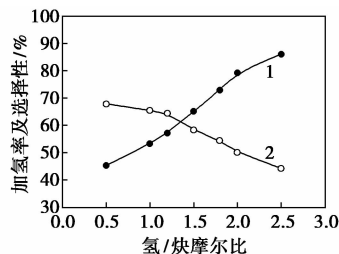
由图 3 可以看出,在入口温度  $30^\circ\text{C}$ ,反应压力 1.5 MPa,氢/炔摩尔比为 1.0,随着空速的增加,乙烯基乙炔转化率降低,而丁二烯的选择性逐渐上升,当空速达到  $4.0 \text{ h}^{-1}$  时,丁二烯的选择性超过 60%,催化剂表现出较好的加氢选择性和高负荷运行能力。

### 2.2.3 反应压力

碳四炔烃加氢反应过程只要保证反应在液相状态下进行,反应压力对加氢反应的影响不明显。因此反应压力一般控制在  $1.0 \sim 2.0 \text{ MPa}$ 。

### 2.2.4 氢/炔烃摩尔比

氢/炔烃摩尔比对催化剂性能的影响如图 4 所示。由图 4 可知,在入口温度  $30^\circ\text{C}$ ,反应压力 1.5 MPa,空速为  $2.0 \text{ h}^{-1}$  的工艺条件下,随氢/炔烃摩尔比的增加,乙烯基乙炔转化率逐渐增加,而丁二烯的选择性显著降低。这是由于氢/炔烃摩尔比增加时,氢气量增加,乙烯基乙炔的加氢很难停留在丁二烯阶段,易发生丁二烯、炔烃加氢等副反应,使得丁二烯选择性显著下降。因此氢/炔烃摩尔比需保持适当的范围。



1—VA 加氢率;2—丁二烯选择性

图 4 氢/炔烃摩尔比对催化剂性能的影响

综合各方面因素,最优化的工艺条件为:入口温度  $30 \sim 40^\circ\text{C}$ ,反应压力  $1.0 \sim 2.0 \text{ MPa}$ ,空速  $2.0 \sim 4.0 \text{ h}^{-1}$ ,氢/炔摩尔比  $1.0 \sim 2.0$ 。在此工艺条件下,加氢产物中乙烯基乙炔质量分数低于 1.0%,丁二

烯选择性超过 50%，满足丁二烯抽提装置进料要求。

### 2.3 催化剂稳定性试验

为了考察催化剂的加氢稳定性,在入口温度 30~40℃,反应压力 1.5 MPa,空速 2.0 h<sup>-1</sup>,氢炔摩尔比 1.5 的工艺条件下,对催化剂进行了 1 000 h 稳定性试验,其评价结果如图 5、图 6 所示。由图中数据可以看出,催化剂在 1 000 h 稳定性试验期间,加氢产物中乙烯基乙炔质量分数平均为 0.93%,丁二烯选择性平均为 51%,加氢产物满足丁二烯抽提装置进料要求。

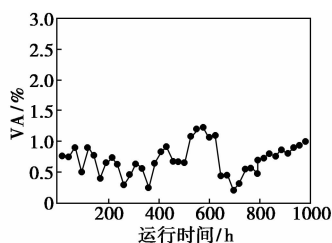


图 5 加氢产品中 VA 含量

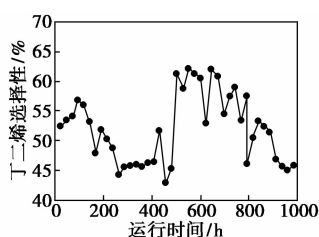
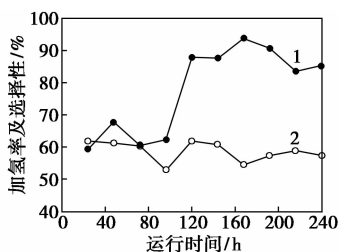


图 6 催化剂的丁二烯选择性

### 2.4 催化剂再生性能考察

为考察催化剂的再生性能,对长周期运转后的催化剂进行气提再生,评价了 240 h,其结果见图 7。



1—VA 加氢率;2—丁二烯选择性

图 7 催化剂再生性能评价结果

由图 7 可知,再生后的催化剂加氢活性和丁二烯选择性都较好,加氢产物中乙烯基乙炔质量分数平均为 0.47%,丁二烯选择性平均为 53%,达到了新鲜催化剂水平,表明催化剂具有较好的再生性能。

### 2.5 反应前后催化剂活性组分的测试

由于活性组分钯易与碳四炔烃中的乙烯基乙炔发生络合反应,会使钯逐渐流失,从而导致催化剂的失活。本文中通过添加助剂来抑制钯与乙烯基乙炔之间的络合,使助剂与活性组分钯产生相互作用,同时也增强了钯与氧化铝载体间的相互作用,从而抑制了钯的流失,延长了催化剂的寿命。采用原子吸收光谱法,对催化剂运转 1 000 h 前后的活性组分钯进行了分析,从表 2 中的数据可以看出,实验前后钯的质量分数均为 0.3%,没有出现明显流失。这说明添加助剂后,有效地抑制了活性组分钯的流失,提高了催化剂的运转寿命。

### 3 结论

(1) 研制的碳四炔烃选择加氢回收丁二烯催化剂具有良好的加氢活性、选择性和稳定性,适于用作丁二烯抽提后排放的碳四炔烃的选择加氢。

(2) 优化的工艺条件为:入口温度 30~40℃,反应压力 1.0~2.0 MPa,空速 2.0~4.0 h<sup>-1</sup>,氢炔摩尔比 1.0~2.0。在此工艺条件下,加氢产物中乙烯基乙炔质量分数低于 1.0%,丁二烯选择性超过 50%,满足丁二烯抽提装置进料要求。

(3) 在稳定性试验中,加氢产物中乙烯基乙炔质量分数平均为 0.93%,丁二烯选择性平均为 51%,催化剂加氢稳定性较好。

(4) 再生后催化剂加氢性能良好,研制的催化剂具有较好的再生性能。

### 参考文献

- [1] 王素燕,陈新国. C<sub>4</sub> 混合物催化热裂解性能的研究[J]. 石油炼制与化工,2002,33(12):54-57.
- [2] 李玉芳,伍小明. 丁二烯生产技术进展及国内市场分析[J]. 化学工业,2012,30(1/2):42-48.
- [3] 胡旭东,傅吉全,李东风. 丁二烯抽提技术的发展[J]. 石化技术与应用,2007,25(6):553-558.
- [4] 常辉,梁鹏云. NMP 法丁二烯抽提生产工艺探讨[J]. 炼油与化工,2008,19(2):34-36.
- [5] 张志凤,顾爱萍. 工业混合碳四脱除丁二烯工艺研究[J]. 贵州化工,2002,27(5):16-18.
- [6] 郑净植,奚强. 炔烃及二烯烃选择加氢催化剂的研究进展[J]. 湖北化工,2003,20(1):4-5.
- [7] 王迎春,陈国鹏,高步良,等. 富含 1,3-丁二烯的裂解碳四选择加氢工艺研究[J]. 石油化工,2005,34(9):831-834.
- [8] 张全信,武悦. 富丁二烯碳四馏分选择加氢除炔催化剂[J]. 工业催化,1998,6(6):21-27. ■