

# 原料中杂质对丙烯与苯烷基化 催化剂性能的影响

孟伟娟<sup>1</sup> 陈标华<sup>1</sup> 李英霞<sup>1</sup> 李成岳<sup>1</sup> 曹 钢<sup>2</sup>

(1.北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,北京 100029;

2.北京燕山石油化工有限公司,北京 102500)

**摘要:**分析了原料中杂质对催化剂活性和稳定性的影响及脱除杂质的方法。不同来源的丙烯所含杂质不同,炼厂内烯杂质主要是氮化物和双烯,而裂解内烯杂质主要是双烯;苯的主要杂质是饱和烷烃和微量水,这些杂质对催化剂活性和稳定性都有影响。实验结果表明,杂质含量越高,催化剂的活性和稳定性越低,而采用强酸性阳离子交换树脂可以脱除丙烯中的杂质。

**关键词:**烷基化;分子筛;杂质分析;稳定性

中图分类号:TQ241.14

文献标识码:A

## Effects of impurities in raw material on catalytic properties of molecular sieve catalyst used in alkylation of benzene with propene

MENG Wei-juan<sup>1</sup>, CHEN Biao-hua<sup>1</sup>, LI Ying-xia<sup>1</sup>, LI Cheng-yue<sup>1</sup>, CAO Gang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Controllable Chemical Reactions of the Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd., Beijing 102500, China)

**Abstract:** Effects of impurities in raw material on the activity and stability of molecular sieve catalyst in alkylation of benzene with propene, and removal of impurities were studied. Results show that the impurity components are different in various sources of propene; impurities in propene from refineries propene are mainly butadiene and nitrogen-containing compounds, and main impurity in propene from cracking process is butadiene, in benzene, water and the alkyl hydrocarbon. These impurities have some influences on the properties of the catalyst. Higher content of impurities causes lower activity and stability of the catalyst. Stability of the catalyst can be improved by using absorbent to remove impurities in propene.

**Key words:** alkylation; molecular sieve; impurity analysis; stability

对苯与丙烯烷基化反应的分子筛催化剂的结构、改性方法及反应性能和失活机理已进行了许多研究,实验证明,反应条件、催化剂和原料组成对催化性能有很大影响<sup>[1~4]</sup>。原料丙烯有两种来源<sup>[5]</sup>:从炼厂气中回收丙烯(即炼厂丙烯)和从乙烯装置的裂解气分离制取丙烯(即裂解丙烯)。由于原料组成和生产工艺不同,所得的两种丙烯气体的杂质组成有所不同,它们对催化剂的影响也不一样。除了少数文献对原料含水量有所要求外<sup>[6]</sup>,很少见到有关在该反应过程中其他微量杂质对催化性能影响的研

究报道。

苯与丙烯烷基化所用分子筛催化剂属于酸性催化剂,极易吸附碱性化合物,因此对有机碱非常敏感。而随着催化裂化原料的日趋变重,原料中氮化物含量亦相应增加。裂解原料中的氮化物(如吡啶、吡咯、喹啉等)在反应过程中主要转化成氨气,混杂在裂化气体中,它会在催化剂酸性中心上产生化学吸附而引起催化剂失活。因此有必要找到一种脱除碱性氮化物的方法来延长催化剂的寿命。笔者分析了苯及丙烯原料中的杂质,考察了苯中的水、丙烯中

收稿日期:2002-07-10

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(G2000048006)

作者简介:孟伟娟,女,1974年生,硕士生,助教;陈标华,男,1963年生,博士,教授,主要从事催化剂的合成与评价方面的研究。

的氮化物和双烯在苯和丙烯烷基化中对分子筛催化剂性能的影响,并对脱除这些杂质的方法进行了初步研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

苯、裂解丙烯和炼厂丙烯,燕山石油化工公司化工二厂;丁二烯,北京化工厂;氨气,北京化工厂;强酸阳离子交换树脂(amberlyst 15wet),上海罗门哈斯化工有限公司;催化剂 YSBH,北京化工大学;氮气,纯度 > 99.5%,北京氧气厂;氢气, G101 高纯氢气发生器;空气, G130A 无油空气发生器。

GC-MS QP5000 色质联用仪, SC-6 型微量水分测定仪, GC-17A 型气相色谱仪, GC-4000(A) 型气相色谱仪, SZB-2 双柱塞微量泵, D07 质量流量控制器。

### 1.2 原料分析

#### 1.2.1 苯中杂质的分析

采用日本岛津生产的 GC-MS QP5000 色质联用仪分析苯中的烃类杂质。色谱柱为 OV-101 毛细管柱(0.25 mm × 30 m), 柱温 80℃, 10 min, 进样温度 200℃, 检测室温度 230℃。

#### 1.2.2 丙烯中的杂质分析

丙烯中的烃类杂质分析采用 GC-17A 型气相色谱仪(日本岛津), N-2000 色谱数据处理工作站(浙江大学)。PLOT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“S”系列, 0.53 mm × 50 m 的色谱柱, 氢火焰离子检测器, 六通阀进样, 载气为氦气。

### 1.3 催化剂活性及稳定性评价

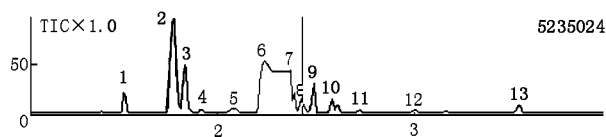
催化剂活性实验在半连续玻璃反应器中进行, 在反应器中加入 100 ml 苯, 加入一定量 120 目以下催化剂, 在电磁搅拌下用恒温水浴加热到所需温度, 通入过量丙烯, 开始计时, 每 20 min 取样分析一次, 2 h 后停止反应。催化剂稳定性评价在连续流动微型固定床反应器上进行。苯与丙烯摩尔比为 4, 反应压力 3.0 MPa, 空速 5 h<sup>-1</sup>, 反应温度 170℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料苯中烃类杂质的分析结果

图 1 为原料苯的杂质分析结果, 从中发现苯中的杂质主要为烷烃, 不存在双烯及炔烃等杂质, 而这些杂质可能不会对催化剂的活性和寿命产生影响。

用 SC-6 型微量水分测定仪测定苯中的水含量。测定结果表明苯中水一般在 (1~3) × 10<sup>-5</sup> (质量分数, 下同), 长期放置后水含量会增加, 放置半年后水含量增至 (2.8~3.0) × 10<sup>-4</sup>。



1—2-甲基丁烷; 2—2,6-二甲基丁烷; 3—3-甲基戊烷; 4—己烷; 5—己烯; 6,7—苯; 8—2-甲基己烷; 9—3-甲基己烷; 10,11,12—庚烷; 13—甲苯

图 1 原料苯中杂质分析结果

### 2.2 丙烯中烃类杂质的分析结果

表 1 为按 1.2.2 的杂质分析条件所得到的裂解丙烯和炼厂丙烯杂质的分析结果。

表 1 裂解及炼厂丙烯中的杂质分析结果

	杂质质量分数/10 <sup>-6</sup>				
	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	环丙烷
裂解丙烯	3	186	18	1286	—
炼厂丙烯	2.2	1	1	2560	1.0

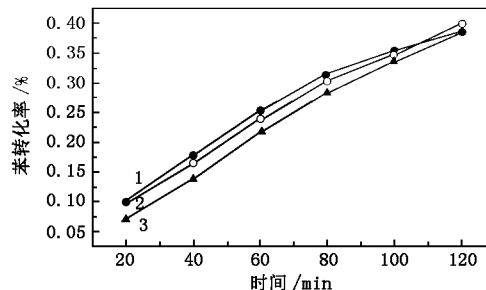
  

	杂质质量分数/10 <sup>-6</sup>				
	正丁烷	丙二烯	正丁烯	1,3-丁二烯	丙炔
裂解丙烯	1.3	—	1.1	8	1.1
炼厂丙烯	—	1.0	1.9	26	3.0

由表 1 可以看出, 炼厂丙烯中炔烃和二烯烃的含量比裂解丙烯高。这可能是由于两种丙烯的生产原料和生产工艺不同造成的。

### 2.3 活性评价结果

利用常压下苯与丙烯的气液固反应, 考察不同来源丙烯对催化剂活性的影响, 并采用强酸阳离子交换树脂作为吸附剂, 考察杂质的脱除对催化剂活性的影响, 结果如图 2。



1—裂解丙烯; 2—炼厂丙烯(加吸附剂); 3—炼厂丙烯

图 2 不同来源丙烯对催化剂活性的影响

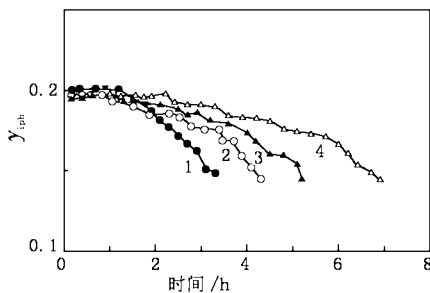
由图 2 可见不同来源丙烯对催化剂活性有明显的影 响, 催化剂用于裂解丙烯时, 活性明显高于用于炼厂丙烯; 但 2 h 后, 催化剂对两种来源的丙烯活性基本相同。这可能是因为在初始阶段, 由于炼厂丙

烯中炔烃和二烯烃的含量比裂解丙烯高,它们的齐聚物覆盖了一部分活性位,导致催化剂的初始活性比裂解丙烯低。由于丙烯大量过量,反应一段时间后丙烯的齐聚物占据主导地位,致使两种丙烯中催化剂的活性趋于一致。从图 2 中还可以看出,使用经吸附剂处理后的丙烯和裂解丙烯作为原料的催化剂活性基本相同,说明这种吸附剂能吸附丙烯中的杂质,其吸附机理还有待进一步研究。

## 2.4 稳定性评价结果

### 2.4.1 苯中水含量对催化剂稳定性的影响

自配一定水含量的苯液,利用液固反应装置对催化剂的稳定性进行评价,结果如图 3。图中  $y_{ipb}$  表示反应产物中异丙苯的摩尔分数。摩尔分数的减少,意味着催化剂稳定性的变化。



苯含水量:1— $(1 \sim 3) \times 10^{-5}$ ; 2— $(8 \sim 10) \times 10^{-5}$ ;  
3— $(1.8 \sim 2.0) \times 10^{-4}$ ; 4— $(4.1 \sim 4.3) \times 10^{-4}$

图 3 苯中水含量对催化剂稳定性的影响

从图 3 可看出原料含水量为  $(1 \sim 3) \times 10^{-5}$  时,催化剂寿命达 70 h;含水量为  $(8 \sim 10) \times 10^{-5}$  时,催化剂寿命降至 52 h;当原料含水量为  $(4.1 \sim 4.3) \times 10^{-4}$  时,催化剂寿命只有 32 h。

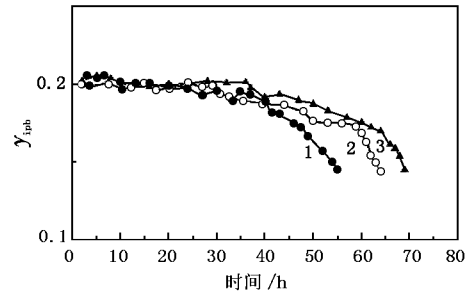
可见催化剂稳定性与原料含水量密切相关。从水对催化剂稳定性角度考虑,含水量愈低愈好。

### 2.4.2 丙烯中丁二烯含量对催化剂稳定性的影响

用裂解丙烯配制含一定量丁二烯的丙烯,用色谱分析其丁二烯含量为  $(2.4 \sim 3.0) \times 10^{-5}$ ,与炼厂丙烯的丁二烯含量基本相同。分别以裂解丙烯、自配丙烯和炼厂丙烯为原料,测定丁二烯含量对催化剂性能的影响,其结果如图 4。

从图 4 可以发现使用自配丙烯和裂解丙烯时催化剂的寿命相差不大,自配丙烯和炼厂丙烯的丁二烯含量虽然相同,但使用炼厂丙烯时催化剂的寿命明显比使用自配丙烯时的催化剂寿命要短。这说明丙烯中的丁二烯并不是影响催化剂寿命的惟一因素,其他杂质也能造成影响,而且可能是主要影响。

由于丁二烯比丙烯更容易发生齐聚反应,所以丁二烯含量增加时,催化剂寿命还是有所降低。

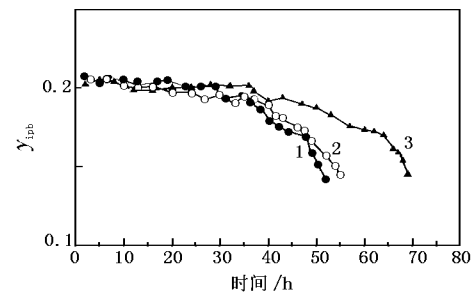


丁二烯含量:1—炼厂丙烯,  $(2.4 \sim 3.0) \times 10^{-5}$ ;  
2—自配丙烯,  $(2.4 \sim 3.0) \times 10^{-5}$ ; 3—裂解丙烯,  $(6 \sim 10) \times 10^{-5}$

图 4 丁二烯含量对催化剂性能的影响

### 2.4.3 丙烯中碱氮化合物对催化剂稳定性的影响

由于丙烯中除了烃类杂质外,还含有氨及在常温下为气态的甲胺、二甲胺、三甲胺等低级脂肪胺<sup>[7]</sup>,这些碱氮化合物的含量约为  $1 \times 10^{-5}$ <sup>[8]</sup>。用裂解丙烯配制含一定量氨(大约  $2 \times 10^{-5}$ )的丙烯,然后分别以裂解丙烯、自配丙烯和炼厂丙烯为原料,考察碱性化合物对催化剂稳定性的影响,结果如图 5。



1—自配丙烯; 2—炼厂丙烯; 3—裂解丙烯

图 5 碱性化合物对催化剂稳定性的影响

从图 5 可看出丙烯中的碱性化合物对催化剂的稳定性影响很大,它能降低催化剂的寿命。这是由于苯与丙烯烷基化所用的酸性催化剂,极易吸附碱性化合物,碱性氮化物将在催化剂酸性中心上产生化学吸附而引起催化剂失活。

## 2.5 杂质的脱除

采用强酸阳离子交换树脂作为吸附剂。以自配的含氨丙烯为原料,将活化好的吸附剂装在丙烯泵的入口,利用液相反应装置进行催化剂的稳定性测试,结果如图 6。

(下转第 33 页)

慢、提取不充分造成的负面影响。方法3和4的差异主要是方法3中简单提取的溶剂流速慢,未能利用好其提取速度快的优势。可见循环提取将简单提取和循环提取用适当的方式组合起来才能够实现强化提取过程的目标,因此需要进行工艺条件的优化,优化工艺是在保证效率的基础上使收率和提取液浓度有相当程度的提高。

### 3 结论

采用半连续提取设备,研究了溶剂流动方式对大黄提取过程的影响,分析了设备内决定传质效率的主要因素,根据不同方式的各自特点提出了提取强化方案,并进行了实验验证,得到如下结论:

(1)循环提取过程溶剂用量和提取液浓度容易控制,极限提取率受级平衡限制,中后期提取速度缓慢,增加循环速度可以提高提取效率。

(2)简单提取过程中提取液浓度随提取率增加显著下降,提取初期具有提取速度快、提取液浓度高的优势;加大溶剂流速虽然可以加快提取,但同时加快了溶剂消耗,需要综合考虑并对提取时间进行控

制;对于单纯的简单提取过程,提高收率和提高提取液浓度是一对矛盾。

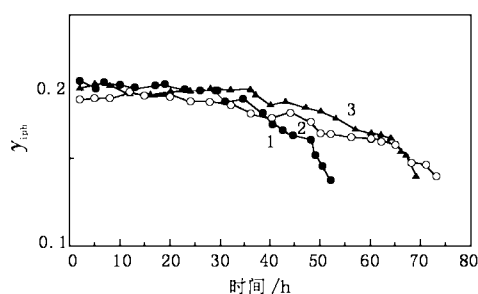
(3)回流能够改变设备内溶剂的溶质含量和流动情况,影响传质进程;回流的引入会使提取过程变得平稳,加快固液接触,可以作为简单提取后期的强化手段,但引入回流的时间和强度值得研究。

(4)简单提取和循环提取具有一定的互补性,将两种方式进行适当地组合,充分利用它们各自的优势,可以在保证效率的基础上使收率和提取液浓度有较大的提高。

### 参考文献

- [1] 罗国安,王义明,饶毅.中药中成药现代化进程[J].中成药,2000,22(1):71~79
- [2] 吕阳成,骆广生,戴猷元.中药提取工艺研究进展[J].中国医药工业杂志,2001,32(5):232~235
- [3] 时钧,等.化学工程手册[M].北京:化学工业出版社,1996
- [4] 王坤.益母草罐组式动态逆流提取工艺研究[J].安徽中医学院学报,2000,19(5):46~47
- [5] 陈玉昆.中药提取生产工艺学[M].沈阳:沈阳出版社,1992
- [6] 孙景莉,吕金课.天麻药酒渗漉法与冷浸法工艺比较[J].中医研究,2000,13(6):12~17

(上接第28页)



1—自配丙烯;2—自配丙烯(加吸附剂);3—裂解丙烯

图6 丙烯杂质的脱除对催化剂稳定性的影响

从图6可以看出经吸附剂处理后,催化剂的稳定性有很大的提高,基本恢复到了裂解丙烯的水平,说明这种吸附剂能够有效地脱除丙烯中的杂质。

### 3 结论

(1)不同来源的丙烯烃类杂质的含量不同,炼厂丙烯中的炔烃和二烯烃的含量较高。丙烯中的杂质对催化剂活性和稳定性都有影响。

(2)催化剂稳定性与原料含水量有关,水含量越大,稳定性越低。

(3)利用吸附剂可以脱除丙烯中的杂质,从而提高催化剂的稳定性。

### 参考文献

- [1] 郭洪臣,韩翠英,王祥生.HZSM-12沸石上苯、丙烯烷基化反应的研究[J].石油学报,1993,9(2):41~48
- [2] 杨平,潘履汉,李赫喧. $\beta$ 分子筛的酸性和苯-丙烯烷基化反应的研究[J].燃料化学学报,1990,18(1):16~22
- [3] 徐佩若,朱志华,等.苯液相烷基化的HY分子筛催化剂的改性[J].石油化工,1993,22(2):83~87
- [4] 韩明汉,林世雄,陈署,等. $\beta$ 沸石催化剂上苯与丙烯烷基化催化剂的失活机理[J].石油化工,1999,28(2):73~81
- [5] 况成承,石继红,梁万军.炼厂气中丙烯精制工艺的选择[J].炼油设计,1999,29(9):42~44
- [6] 陈标华,林世雄,等.在沸石催化剂上二异丙苯与苯烷基转移过程的研究I.反应条件及水对催化性能的影响[J].石油化工,1997,26(1):8~12
- [7] 刘汉勋,等.用离子色谱法测定丙烯中痕量碱性氮化物[J].分析化学,1995,23(2):148~153
- [8] Chao Chien C, Henry R. Process for purification of hydrocarbons[P]. USP,5019667.1991-05-28