

正丁烷氧化制顺酐反应器技术进展

赵锦波^{1*}, 袁世岭², 蒋斌波²

(1. 中国石油化工股份有限公司科技部, 北京 100728;
2. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要:对正丁烷氧化制顺酐传统反应器技术如固定床反应器、流化床反应器进行了评述,指出了传统反应器技术存在的问题,并从工业角度介绍了近几年新的反应器技术的研究进展情况。结合我国顺酐生产现状,认为固定床反应器技术是我国顺酐行业现阶段研究重点,并针对该技术存在的问题提出了解决方案。

关键词:正丁烷;顺酐;反应器技术

中图分类号:TQ225.4;TQ052

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0047-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.07.012

Progress of the reactor technology for oxidation of *n*-butane to maleic anhydride

ZHAO Jin-bo^{1*}, YUAN Shi-ling², JIANG Bin-bo²

(1. SINOPEC Corp. Science and Technology Department, Beijing 100728, China;

2. College of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The commercial reactor technologies for oxidation of *n*-butane to maleic anhydride are reviewed, including fixed-bed reactor technology and fluidized-bed reactor technology. The advantages and disadvantages of two different reactor technologies are analyzed. From the perspective of industrial application, the new reactor technology is introduced in detail. Based on the current situation of maleic anhydride production in China, the fixed-bed reactor technology is focused at present. The solutions of the existing problem in the fixed-bed reactor technology are also put forward.

Key words: *n*-butane; maleic anhydride; reactor technology

顺酐是世界上仅次于苯酐和醋酐的第三大酸酐,主要应用于玻璃钢行业的原料不饱和聚酯树脂和加氢类产品中的1,4-丁二醇、四氢呋喃和 γ -丁内酯,也应用于涂料、润滑油添加剂、酒石酸、琥珀酸酐、改性松香等方面,有着极其广阔的开发和应用前景^[1]。2014年全球顺酐年产量已超过270万t^[2]。

以反应器类型划分,正丁烷法制顺酐主要有固定床、流化床2种工艺。在实际生产过程中这2种工艺各具特色,但也有各自的不足。固定床反应器仅通过改变催化剂的装填方式就可以改善反应器性能,但必须在低丁烷摩尔分数进料下操作($<1.8\%$),限制了单位反应器体积的顺酐产能,而且催化剂床层存在热点,增加了反应器飞温和催化剂高温失活的可能性。流化床反应器可以在较高正丁烷进料摩尔分数下操作($\approx 4\%$),并具有更强的移热能力和更均匀的温度环境,但流化床反应器操作时气相返混降低了顺酐选择性,而且催化剂磨损严重^[3-4]。为了解决这2种反应器存在的问题,学者开发了许多新型反应器技术,在一定程度上克服了传统反应器技术存在的弊端,极大地提高了顺酐

收率,促进了正丁烷法制顺酐工艺的发展。

我国在顺酐工业生产方面起步较晚,尤其是正丁烷氧化技术,但近年来发展较快,从国外引进了正丁烷氧化制顺酐固定床反应技术,虽然落后的苯法制顺酐工艺仍占多数,但这种状况由于越来越多的正丁烷法制顺酐项目的建设而逐渐改观,正丁烷法取代苯法也是我国未来顺酐产业的发展趋势^[5-6]。目前关于正丁烷氧化制顺酐催化剂^[2,7]和反应工艺^[8-9]的总结已在多处报道,但有关正丁烷氧化制顺酐反应器技术的总结鲜有报道。本文中首先分析了目前正丁烷氧化制顺酐工业反应器技术存在的问题,在此基础上综述了新型正丁烷氧化制顺酐反应器的研究进展,以期推动我国顺酐生产技术的进步和指导行业的发展。

1 传统反应器技术

1.1 固定床反应器

我国现有正丁烷氧化技术采用的都是固定床反应器。该技术最大优势是可以有效控制气体在催化剂床层的停留时间,产物选择性高;易于对国内苯法

装置进行改造升级,只需更换苯法固定床反应器中催化剂即可。但从近几年我国对国外技术的消化吸收过程中发现,正丁烷氧化固定床反应器技术存在以下不足之处:一是生产能力难以提升,因为正丁烷在空气中易发生爆炸,工业上为了安全操作往往采取很低的正丁烷摩尔分数进料($<1.8\%$),高稀释的进料浓度限制了生产能力的提升。另外反应产物中主产物摩尔分数也很低($<1.0\%$),这将造成后续主产物顺酐的分离很困难,耗能很大,也限制了生产能力;二是反应器的放大较困难,主要是由于该反应体系的放热量很大,在反应器放大过程中无法实现将反应管内热量快速移走。目前我国仅能实现 2 万 t 级顺酐反应器的设计;三是床层内催化剂磷流失现象严重^[10-11],尤其是热点位置,严重影响了催化剂的稳定性和寿命。随着磷的流失,正丁烷转化率升高,而顺酐选择性和收率降低,这是因为磷流失导致催化剂表面磷簇基团对催化剂活性的抑制作用降低。在强放热反应体系中,催化剂活性升高将会产生更大放热量和更高的热点温度,而温度升高反过来又会促使正丁烷和顺酐过度氧化,并降低顺酐选择性。因此,磷的流失会导致催化剂活性失控,并最终导致反应器飞温。

1.2 流化床反应器

为了增加顺酐生产能力,研究者开发了正丁烷氧化流化床反应器技术。相对于固定床反应器,流化床反应器具有以下优点:一是移热能力较强,整个催化剂床层温度更均匀,并且反应器内部换热系统简单;二是正丁烷进料摩尔分数提高至 4%,因此流化床反应器的生产能力高于固定床反应器。但流化床反应器也有不可避免的缺陷,主要体现在以下几个方面:一是流化床反应器中返混现象较严重^[4,12],顺酐选择性较低,正丁烷单耗比固定床高 8%;二是催化剂磨损严重,少量催化剂粉末被带入后续分离工段,促进吸收溶剂 DBP 的分解和丙烯酸、顺酐等物质聚合产生焦油,造成吸收塔塔板的堵塞,严重时必须停工进行清洗。目前我国唯一引进的正丁烷氧化制顺酐流化床工艺(ALMA)已经停产。

2 新型反应器技术

2.1 膜反应器

对于正丁烷选择氧化制顺酐反应,顺酐易于发生深度氧化反应,如果通过膜将其从反应区移走,能够避免顺酐的深度氧化,而且还可以有效控制正丁烷与氧气的接触,突破正丁烷爆炸极限的限制。最

近几年,膜反应器在正丁烷氧化制顺酐领域的应用得到了充分发展。目前研究较多的膜反应器主要有 2 种,即非燃料电池型膜反应器^[13-14]和电化学膜反应器^[15-16]。

非燃料电池型膜反应器也被称为填充床膜反应器,由管状陶瓷膜和填充于膜内的催化剂 2 部分组成。非燃料电池型膜反应器的典型应用主要有外部流惰性膜反应器(OFIMR)和惰性膜反应器(IMR),如图 1 所示。在外部流惰性膜反应器中,催化剂被放在壳程,正丁烷由壳程进入,而氧气由管程渗透进入壳程发生反应;在惰性膜反应器中,催化剂置放在管程,正丁烷由管程进入,而氧气由壳程渗透进入管程发生反应。Mallada 等^[14]通过实验发现,外部流惰性膜反应器具备更好的性能,并声称正丁烷进料摩尔分数 10% 时顺酐摩尔收率为 14%,大大提高顺酐的时空收率。目前主要问题是膜很难在高温氧化条件下发挥其分离功能^[17],并且由于膜的低导热性导致膜反应器的传热非常困难^[13,18-19]。

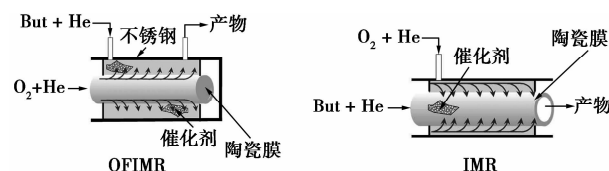


图 1 OFIMR 和 IMR 膜反应器

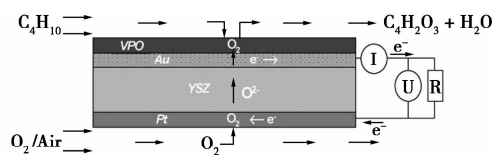


图 2 电化学膜反应器

电化学膜的典型特征是具有氧离子/电子导电性能和催化活性双重功能。最常见用于正丁烷氧化的电化学膜是由氧化钇稳定的氧化锆薄膜(YSZ)^[15-16],膜反应机理如图 2 所示。当两极具有氧浓度差时,YSZ 膜只能选择透过氧离子电导体,其导电机理属于空穴导电。在高温下,氧气在阴极吸附、离解,获得电子形成氧负离子,这些离子通过 YSZ 膜中空位穿过晶格,在外加电压下,氧负离子就从 YSZ 膜一侧输送到另一侧,并参与氧化反应。正丁烷在阳极与晶格氧发生氧化反应释放电子,实现氧化还原循环。这种膜反应器能够通过改变外加电压,调节氧离子 O^{2-} 的传输速率,进而控制反应速率。但是无论怎么调节外加电压,氧负离子的传输速率很慢,大大限制了电化学膜反应器中正丁烷反

应速率,商业化反应器中正丁烷氧化速率比电化学生膜反应器大20倍左右。目前该技术的难点在于高氧负离子传输速率膜的制备。

2.2 多孔壁反应器

斯坦福公司开发了一种多孔壁反应器技术^[20-21](见图3),并应用于正丁烷氧化制顺酐反应,该技术结合了固定床反应器易放大和膜反应器氧气可控进料的双重优势。该反应器采用多点进氧方式,使用多个渗透管,管内装有惰性填料或催化剂颗粒、浆料(用于取热),利用多孔材料控制氧气的渗透速率,进而控制反应速率,使反应达到最优化。该反应器优势在于可以增加正丁烷进料浓度,提高产物顺酐选择性,使目标产物和废物的摩尔比例上升20%。据悉,该反应器技术已经进行了中试放大,也是最有望实现工业化的技术。

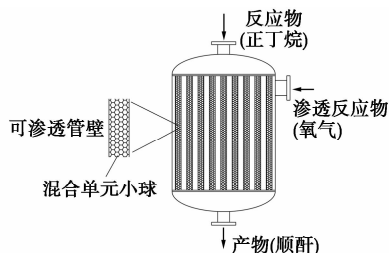


图3 多孔壁反应器示意图

2.3 催化壁反应器

为了克服固定床反应器径向传热不均匀的缺陷,Becker^[22]、Lintz等^[23]提出了催化壁反应器技术,并应用于丁烷氧化过程,结构示意图如图4所示。采用黏结剂将VPO催化剂负载在催化剂载体上,一般使用传热性能好又不影响催化剂催化性能的载体,这里使用铝载体。装填催化剂时,将负载过催化剂的铝载体与反应器壁面紧密相连,铝管载体中心装填铝球,以进一步增强传热效果。正丁烷和空气的原料混合气从反应管侧壁多点进料。

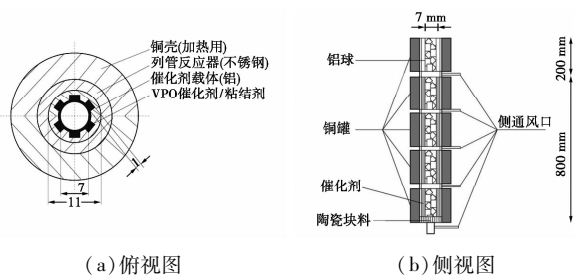


图4 催化壁反应器示意图

在催化壁反应器上,即使反应温度达到460℃也不会有明显的热点产生^[22],而传统的固定床反应器当高于390℃时就会有显著的热点产生,所以催

化壁反应器有很好的传热效果,可以使反应温度更加均匀。催化壁面反应器的顺酐摩尔收率理论上可以提高8%~10%,而实际只有2%~4%,主要是因为黏结剂和载体影响了催化剂的性能,而且随着时间的延长,该催化剂迅速失活。与固定床反应器相反,沿着催化剂床层轴向方向,催化壁的顺酐选择性逐渐增加,而传统固定床的顺酐选择性是逐渐减小的。

2.4 双区域流化床反应器

传统反应器技术采用丁烷/空气共进料方式,这样会使丁烷和顺酐与气相氧分子或吸附态氧直接接触,导致丁烷完全氧化和顺酐深度氧化反应等副反应的发生,而且受爆炸极限的限制,正丁烷进料浓度非常低。为了解决以上问题,Santamaría课题组^[24-25]提出在同一反应器内构建不同氧化氛围的设想,并设计了相应的反应器结构(见图5),主要结构有双区流化床反应器(TZFBR)和内循环流化床反应器(ICFBR)。图5中不同床层区域的 u_1 、 u_2 、 u_3 表示不同的气体速度。

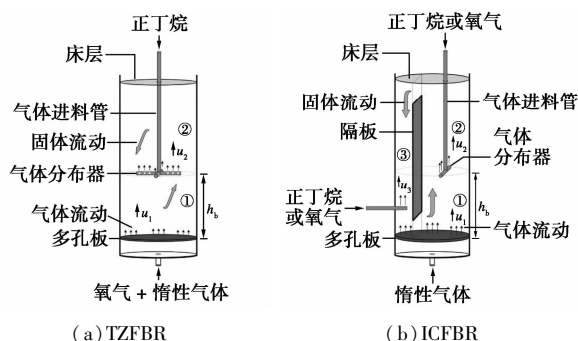


图5 双区域流化床反应器

在双区流化床反应器[图5(a)]中,反应器中气体分布器以上为催化剂还原区,主要进行正丁烷氧化生成顺酐反应;气体分布器以下为催化剂氧化区,氧气将催化剂氧化再生。稀释的氧气从反应器底部进入,正丁烷从反应器中部喷入,再通过适当的操作可以在1个气固流化床中实现循环流化床效果。在内循环流化床反应器[图5(b)]中,反应器被隔板分成2区,氧气和正丁烷分别从2个区域进入。惰性气体从反应器底部进入,并通过控制其进料速率将反应器中气速分成3个部分。双区域流化床反应器与传统的流化床反应器相比,提高了产物顺酐选择性,可以获得更好的顺酐收率。文献[25-27]对不同区域内催化剂颗粒的运动速率、气相返混程度、反应器几何尺寸及其放大效应进行了详细研究。目前内循环流化床反应器技术处于小试阶段。

3 结论与展望

虽然我国引进了多套正丁烷氧化制顺酐固定床反应装置,但仍没有完全属于自己的正丁烷氧化制顺酐成套技术,而且国内绝大多数顺酐仍是由苯法获得,因此即使苯氧化制顺酐工艺受到正丁烷氧化工艺的严重冲击,苯氧化法制顺酐工艺在今后一段时间依然存在。考虑到我国现有大量苯氧化法装置的继续有效使用,并且苯法固定床装置只需更换催化剂和调整参数就可以直接用于以正丁烷为原料的顺酐生产过程,因此,我国现阶段应大力开发正丁烷氧化固定床反应技术。由于该技术存在床层温度分布不均、催化剂高温磷流失等问题,所以应该加大对催化剂床层级配装填技术的研究,同时为了提高催化剂的导热性能和热稳定性,应开展高导热载体负载型催化剂制备技术的研究。

新型正丁烷氧化制顺酐反应技术虽均未真正实现工业化,但无法否定这些新型技术在未来顺酐行业的工业价值以及新型技术给顺酐行业带来的变化。斯坦福公司提出的多孔壁氧化反应器结合了固定床反应器易放大和膜反应器氧气可控进料的双重优势,是目前最有望实现工业化的反应技术,我国应对其进行探索性研究。另外由于目前国内顺酐供应过剩,所以应加大顺酐下游产品的开发应用力度,形成上下游一体化的生产模式,以增强我国顺酐生产装置的市场竞争力。建议我国进行顺酐/丁二醇/四氢呋喃/ γ -丁内酯的联产柔性生产工艺的研究。

参考文献

[1] Mario N, Maurizio L, Carlotta C. Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis[M]. London: Imperial College Press, 2014: 334 - 352.

[2] Trifirò F, Grasselli R K. How the yield of maleic anhydride in *n*-butane oxidation, using VPO catalysts, was improved over the years [J]. Topics in Catalysis, 2014, 57(14/15/16): 1188 - 1195.

[3] 鲁文质, 滕丽华, 肖文德. 流化床/浆态床反应器耐磨催化剂的研究[C]. 北京: 全国催化学术会议, 2005.

[4] Gascón J, Valenciano R, Téllez C, *et al.* A generalized kinetic model for the partial oxidation of *n*-butane to maleic anhydride under aerobic and anaerobic conditions [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(19): 6385 - 6394.

[5] 王俐. 顺酐生产技术进展及经济性分析 [J]. 化学工业, 2015, (5): 27 - 34.

[6] 岳鹏, 翁心林. 顺酐市场分析与发展趋势 [J]. 现代化工, 2002, 22(8): 50 - 52.

[7] 师慧敏. 正丁烷氧化法制顺酐钒磷氧催化剂的研究进展 [J]. 石油化工, 2013, 42(9): 1044 - 1055.

[8] 陈真真, 张立芬, 李勇, 等. 正丁烷氧化制取顺酐的 Huntsman 工艺技术进展 [J]. 化学工程, 2011, (11): 92 - 98.

[9] 韩刚, 杨伯伦. 正丁烷氧化制顺丁烯二酸酐吸收精制工艺分析 [J]. 现代化工, 2006, 26(s2): 353 - 356.

[10] Lesser D, Mestl G, Turek T. Transient behavior of vanadyl pyrophosphate catalysts during the partial oxidation of *n*-butane in industrial-sized, fixed bed reactors [J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 510: 1 - 10.

[11] Diedenhoven J, Reitzmann A, Mestl G, *et al.* A model for the phosphorus dynamics of VPO catalysts during the selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride in a tubular reactor [J]. Chemie Ingenieur Technik, 2012, 84(4): 517 - 523.

[12] Dente M, Pierucci S, Tronconi E, *et al.* Selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride in fluid bed reactors; detailed kinetic investigation and reactor modelling [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(3/4/5/6): 643 - 648.

[13] Alonso M, Patience G, Fernández J R, *et al.* Heat transfer studies in an inorganic membrane reactor at pilot plant scale [J]. Catalysis Today, 2006, 118(1/2): 32 - 38.

[14] Mallada R, Pedernera M, Menéndez N, *et al.* Synthesis of maleic anhydride in an inert membrane reactor. Effect of reactor configuration [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(3): 620 - 625.

[15] Garagounis I, Kyriakou V, Anagnostou C, *et al.* Solid Electrolytes: Applications in heterogeneous catalysis and chemical cogeneration [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(2): 431 - 472.

[16] Chalakov L, Rihko-Struckmann L K, Munder B, *et al.* Reaction induced current generation by butane oxidation in high temperature electrochemical membrane reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 131(1/2/3): 15 - 22.

[17] Emig G, Liauw M A. New reaction engineering concepts for selective oxidation reactions [J]. Topics in Catalysis, 2002, 21(1): 11 - 24.

[18] Alonso M, Lorences M J, Pina M P, *et al.* Butane partial oxidation in an externally fluidized bed-membrane reactor [J]. Catalysis Today, 2001, 67(1/2/3): 151 - 157.

[19] Alonso M, Lorences M J, Patience G S, *et al.* Membrane pilot reactor applied to selective oxidation reactions [J]. Catalysis Today, 2005, 104(2/3/4): 177 - 184.

[20] SRI International. Permixon efficient chemical reactor [EB/OL]. [2014 - 01 - 09]. <http://www.sri.com/engage/products-solutions/permixon-efficient-chemical-reactor>.

[21] 陈楠. 固定床正丁烷制顺酐的动力学和工艺研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.

[22] Becker C. Katalytische wandreaktorkonzepte für MSA-synthese und methanol-dampfreformierung [D]. Stuttgart: Universität Stuttgart, 2002.

[23] Lintz H G, Reitzmann A. Alternative reaction engineering concepts in partial oxidations on oxidic catalysts [J]. Catalysis Reviews, 2007, 49(1): 1 - 32.

$g-C_3N_4$ 的 VB 上的 h^+ 也会与 OH^- 结合产生 $\cdot OH$, 从而起到降解染料的作用(图1)。

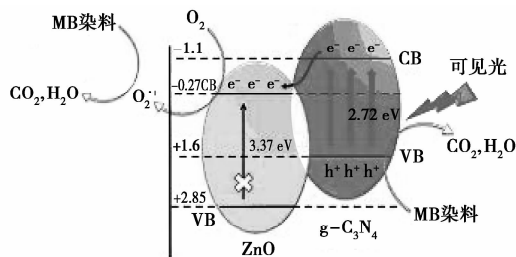
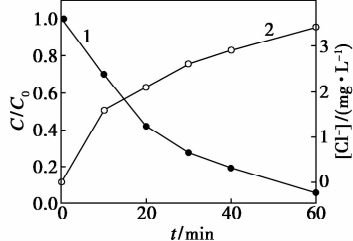


图1 催化有机染料降解的机理图

1.1.2 降解有机物

羟基化芳香族化合物(HACs)如苯酚和氯酚等被广泛用作杀虫剂、除草剂,已成为水体环境中重要的污染物和致癌物。光照条件下, $g-C_3N_4$ 受到激发,会发生一系列电子的跃迁和转移,产生如 $\cdot OH$ 、 $\cdot OOH$ 的活性基团,该活性粒子能促使有机物的分解,实现水体净化。Cui等^[3]将12 nm的 SiO_2 颗粒作为模板,使用硬模板法合成了介孔氮化碳($mpg-C_3N_4$), $mpg-C_3N_4$ 具有优秀的孔状结构与比表面积,可以高效氧化降解水溶液中的有机污染物。随着光辐照时间的延长,4-CP减少,水体中游离的 Cl^- 逐渐增加,说明4-CP得到有效降解,如图2所示。将 TiO_2 和 $g-C_3N_4$ 复合改性得到 $TiO_2/g-C_3N_4$ 在光催化降解苯酚实验中同样表现出高效活性^[4]。



1—降解;2—脱氯

图2 $mpg-C_3N_4$ 催化4-CP的降解和脱氯

此外,Mohamed^[5]将 $AgCl/mpg-C_3N_4$ 复合材料运用到除草剂阿特拉津的降解中,证明 $mpg-C_3N_4$ 经过 $AgCl$ 改性后的光催化降解能力显著提高,该研

究为去除水体中残余农药提供新的可能途径。

1.1.3 降解重金属离子

Zhang等^[6]证明 $g-C_3N_4$ 经硝酸浸处理后光催化活性得到提高,可以将水体中的 $Cr(VI)$ 还原成无毒的 $Cr(III)$;Chen等^[7]使用SBA-15作为模板合成了介孔氮化碳,用于 $Cr(VI)$ 的吸附。研究证明, $Cr(VI)$ 与 $g-C_3N_4$ 的吡啶氮之间的相互静电作用使得 $mpg-C_3N_4$ 对 $Cr(VI)$ 的吸附效果优于活性炭和有序介孔碳,最大吸附能力可达到48.31 mg/g (pH=5.7),说明 $mpg-C_3N_4$ 可以作为处理含 $Cr(VI)$ 工业废水的一个很有前途的吸附剂。

1.1.4 降解气体污染物

$g-C_3N_4$ 不仅可以降解水体中的有机污染物,而且能在光照条件下有效去除气体污染物。Dong等^[8]与Sano等^[9]分别使用NaOH和HCl对体相 $g-C_3N_4$ 进行液相剥离,得到具有高比表面积的HT-CN和HA-CN,该类催化剂可以吸附降解NO气体,生成 HNO_2 、 HNO_3 ,起到净化空气的效果。此外,Katsumata等^[10]也报道了 $WO_3/g-C_3N_4$ 可以分解去除空气中乙醛等挥发性有机污染气体。光催化分解气体污染物的技术在实际应用中至关重要。

1.2 光催化分解水制氢

H_2 被广泛认为是未来为数不多的可再生绿色清洁能源, H_2 要想代替化石燃料,首先必须以可持续的方式产生,最理想的氢来源是水,直接催化分解水生成 H_2 ,是将太阳能转化为清洁燃料最直接的方法,选择适当的光催化剂是最为关键的一步。

2009年,Wang等^[11]首次提出 $g-C_3N_4$ 能在光照下催化分解水制备 H_2 ,使非金属光催化剂催化分解水成为可能。可见光照射下, $g-C_3N_4$ 的电子受激发,由VB跃迁至CB,与 H^+ 相结合,空穴则留在VB上,从而在半导体的不同位置 H_2O 被还原成 H_2 。纯 $g-C_3N_4$ 光催化活性很低,但 $g-C_3N_4$ 经异丙醇液相剥离,得到的 $g-C_3N_4$ 纳米薄层(厚度为2 nm)可促进光解水产氢,产氢率远高于体相 $g-C_3N_4$ ^[12]。另外,在 $g-C_3N_4$ 基质中掺入碘,应用于光催化水制

(上接第50页)

[24] Herguido J, Menéndez M, Santamaría J. On the use of fluidized bed catalytic reactors where reduction and oxidation zones are present simultaneously[J]. Catalysis Today, 2005, 100(1/2): 181-189.

[25] Gascón J, Téllez C, Herguido J, et al. Fluidized bed reactors with two-zones for maleic anhydride production: Different configurations and effect of scale[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2005, 44(24): 8945-8951.

[26] Rubio O, Mallada R, Herguido J, et al. Experimental study on the oxidation of butane to maleic anhydride in a two-zone fluidized bed reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(21): 5181-5186.

[27] Julián I, Herguido J, Menéndez M. Experimental and simulated solids mixing and bubbling behavior in a scaled two-section two-zone fluidized bed reactor[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 143: 240-255. ■