

碳四烷烃催化裂解制低碳烯烃的研究进展

陆江银 赵震 徐春明

(石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 论述了碳四烷烃催化裂解制低碳烯烃的催化剂体系、影响因素及催化裂解方式。该催化剂体系包括硅铝酸盐及错硫酸盐, 氧化铝与碱金属或碱土金属的混合物, 负载型催化剂等 3 种类型。其中分子筛(晶体硅铝酸盐)及其改性催化剂是研究开发的主要方向。除操作条件外, 稀释剂、引发和抑制剂和裂解反应方式对催化裂解反应均有影响。催化裂解反应机理与催化剂的种类和反应条件相关。对于酸性分子筛催化剂有 2 种比较公认的机理: 正碳离子机理, 自由基与正碳离子机理两种形式。研究表明碳四烷烃, 特别是正丁烷催化裂解制低碳烯烃具有良好的低碳烯烃收率, 收率可达 50% 以上。

关键词: 碳四烷烃; 催化裂解; 烯烃; 催化剂; 反应机理

中图分类号: TQ221; TE624

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)08-0015-04

Advances in catalytic cracking butane for production of light olefins

LU Jiang-yin, ZHAO Zhen, XU Chun-ming

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The catalyst systems, affecting factors and cracking ways of catalytic cracking butane for the production of light olefins are reviewed. The catalyst systems include aluminosilicate and sulfated zirconia, alumina mixed with alkali or alkali-earth metals and loaded catalysts. Molecule sieves (aluminosilicate) and their reformed molecule sieves are the mainly investigating directions. Besides operating parameters, the factors affecting catalytic cracking consist of diluent, inhibitor and initiating agent and cracking ways. The reaction mechanisms are in relevance with the species of catalysts and reaction conditions. For acidic molecule sieves, there are two well-acknowledged explanations, carbenium ion and carbonaceous-free radical mechanisms. The study has shown that the catalytic cracking butane, especially n-butane, for the production of light olefins bears satisfying yield, which could reach more than 50%.

Key words: butane; catalytic cracking; olefins; catalysts; reaction mechanism

据估计, 碳四馏分将是继乙烯和丙烯之后可能得到充分利用的宝贵石油化工原料。美国、日本、西欧对碳四馏分的化工利用率已高达 55% 以上^[1], 而我国只有 41%^[2], 且主要集中于烯烃, 而碳四烷烃主要作为燃料。采用碳四烷烃催化裂解制乙烯、丙烯工艺是我国较有前景的、最有希望成为用于催化裂化和蒸汽裂解装置改造增产乙烯和丙烯的主要技术之一。目前催化裂解工艺技术基本成熟, 德国 Linde 公司开发出一种称为 THERMOCAT 的热催化裂解新技术, 美国 Stone & Webster 公司正在研究一种催化剂来改进热再生裂解 (TRC) 工艺等。我国近年来开发了一系列以重油路线生产轻质烯烃的催化

裂化技术^[3], 如深度催化裂解 (DCC)、常压渣油多产液化气 and 汽油工艺 (ARGG) 以及催化热裂解 (CPP) 工艺等。

1 丁烷催化裂解催化剂

1.1 硅铝酸盐及错硫酸盐

Lombardo 等^[4]研究了异丁烷在无定形硅铝酸盐和晶体硅铝酸盐上的催化裂解行为, 证实催化活性为 H-ZSM-5 < HY < HM (无定形硅铝酸盐)。催化剂活性越高, 在相同转化率下, 所需温度越低; 烷烯比越高, 异构烃转化为正构烃的程度越高。甲烷及氢气主要来自一次反应, 同时伴随有叔丁基正碳离子

收稿日期: 2004-04-28; 修回日期: 2004-06-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20373043)

作者简介: 陆江银 (1964-), 男, 博士生, 副教授, 主要从事多相催化方面的研究; 赵震 (1964-), 男, 教授, 主要从事多相催化、低碳烃转化、环境催化及表面化学方面的研究, 通讯联系人, 010-89731586, zhenzhao@bjpeu.edu.cn; 徐春明 (1965-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事化学工艺方面的研究。

和异丙基正碳离子的形成,而后生成的碳正离子经历脱附或二次反应生成烯烃。

Cheung 等^[5]研究了铁、锰负载钨硫酸盐催化剂的催化裂解。丁烷分压为 0.25 ~ 1.0 kPa,研究了在不同温度下产物的分布规律: < 225℃ 时,主要反应为异构和歧化; 225 ~ 300℃ 时伴随出现裂解反应; 350 ~ 450℃ 时,反应为裂解和异构; > 450℃ 时,裂解产物主要为甲烷、乙烷、乙烯、丙烯且乙烷/乙烯体积比约为 1。该超强酸催化剂的催化性能良好,尤其是在低温条件下,但催化剂易失活。

1.2 氧化铝与碱金属或碱土金属的混合物

Lemonidou 和 Vasalos^[6]对多种催化剂的催化效果进行了评价研究,发现 $\text{MnO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{K}_2\text{O-MgO-7TiO}_2$ 催化剂对于轻烃裂解选择性较低; 钙、铝、镧氧化物以不同比例结合的催化剂(特别是氧化镧含量高时)结果也不好; 氧化镧对氧化铝促进作用不大; 但钙和铝的氧化物催化剂却显示了高选择性,特别是 $12\text{CaO-7Al}_2\text{O}_3$ 的选择性最高,这与日本东洋工程公司(Toyo Engineering Corporation)的研究结果是一致的。发现加入少量 Ce 或 PbO 可减少结焦。乙烯、丙烯最大质量收率可达 53.8%。反应温度为 782 ~ 786℃, CO_2 的量在 800℃ 时达到 14%。

美国菲利普斯石油公司(Phillips Petroleum Company)的研究人员提出一种可以促使 $\text{C}_3\text{-}_4$ 烷烃向烯烃转化的“自由基催化剂”^[7-8]。发现以氧化镁为载体的氧化锰-氧化铁催化剂,在 $\text{C}_3\text{-}_4$ 烷烃裂解时,可以得到较高的转化率和乙烯选择性。还发现,在原料中加入水蒸气和向催化剂中加入质量分数为 2.7% 的钙可以延长催化剂的使用寿命。

1.3 负载型催化剂

英国石油公共有限公司^[9]公开了用浸渍法将铂族金属铂或钯负载在 Al_2O_3 上的催化裂解催化剂。反应温度为 200 ~ 700℃,反应物料为低碳烷烃、稀释气体(氢气、氮气)和氧气。反应采用小型固定反应器、自热催化裂解。同时也研究了铂、钯负载在其他载体上对低碳烷烃的自热催化裂解。

采用 0.5% Pt/Pd/ Al_2O_3 催化剂,在一定空速、稀释气体和氧气的条件下,原料为异丁烷时,转化率高达 94.2%, 乙烯、丙烯总收率最高为 39.09%; 原料为正丁烷时,转化率最高为 98.8%, 乙烯、丙烯总收率最高为 53.0%。

Kijima 等^[10]研制了层状 BiOCl 、 LaOCl 、 SmOCl 催化剂。在 600℃ 下,正丁烷、 O_2 和 N_2 体积流量比为 2:8:40 时, BiOCl 的催化效果最好,低碳三烯的收率

达到 52%, 乙烯和丙烯的总收率为 34%。认为在约 500℃ 发生氧化脱氢反应,在高于 600℃ 才明显地发生氧化催化裂解反应。

Wakui 等^[11]在催化裂解正丁烷的过程中,使用双层固定床反应器,上层装填 Pt-Sn 脱氢催化剂; 下层装填稀土负载的 HZSM-5 裂解催化剂。在反应温度为 650℃ 时,乙烯和丙烯的总收率为 58%。证实了稀土的加入起到了抑制低碳烯烃(乙烯、丙烯)的双分子聚合生成芳烃及其他较重烃产物的作用。

此外,以正丁烷为原料之一、较为成熟的工艺技术还有前苏联开发的以钒酸钾为催化剂的工艺技术^[12],该工艺处于半工业试验阶段。

2 催化裂解反应的影响因素

2.1 稀释剂

一般用蒸汽作稀释剂,其作用是减少结焦,同时也明显提高烯烃产率。关于蒸汽提高活性的机理,一般认为 $\text{Z(载体)} + \text{HOH} \rightarrow \text{Z-H} + \text{Z-OH}$ 。这表明蒸汽与载体结合而产生比较活泼的活性中心,由此可知稀释剂的作用与载体的性质有关。

用氮气和氦气作稀释剂进行实验,结果表明,氮气用作稀释剂对 KVO_3 /刚玉催化剂的活性明显不利,因而使乙烯产率明显下降。而采用 KVO_3 /沸石型催化剂,则稀释剂对乙烯产率基本无影响,He 作为稀释剂,对催化裂解作用无明显影响^[13]。

半工业化试验表明,水烃质量比从 1:1 降至 0.7:1 对烯烃产率基本无影响,稀释比的增大使催化剂积碳量下降,但 H_2 和 CO 气体产量增加。

2.2 引发剂和抑制剂

用正丁烷作为裂解原料时加入少量丙酮(质量分数为 0.5%), 780℃ 时可使催化裂解速率提高 1 倍,正丁烷转化率提高 32%, 乙烯产率提高 6%, 裂解活化能从 167 kJ/mol 降至 126 kJ/mol。也可在裂解原料中加入其他物质(如喹啉、乙醛、醋酸等)作为引发剂。研究引发剂的同时,也发现有些物质对催化裂解具有抑制作用,原料中加入丙烯可使 $\text{C}_2\text{-}_4$ 烷烃的裂解速度下降到原来的 1/3 ~ 1/4,而 α -噻吩的加入明显降低烯烃产率,但由于硫的引入也降低了结焦速率^[14]。当硫的含量(质量分数)为 0 ~ 0.11% 时,结焦量为 0.04% ~ 0.20%。

需要指出的是,有时也同时存在引发与抑制的作用,例如,辛烷的加入可促进对二甲苯的裂解,而对二甲苯的加入却抑制辛烷的裂解。Адельсон 等^[15]提出催化裂解是具有多相反应步骤的均相自

由基反应,这个观点对引发剂和抑制剂的作用可得到较圆满的解释。

2.3 操作条件

采用 KVO_3 /刚玉催化剂时,催化裂解最重要的操作条件是温度。在 $700 \sim 780^\circ\text{C}$ 的裂解产物中,乙烯、丁二烯产率随温度升高而上升,而丙烯产率以 760°C 时为最高;对于乙烯的生产以 78°C 的温度和 $0.1 \sim 0.2 \text{ s}$ 的接触时间为最佳。

丁烷的裂解温度为 $660 \sim 780^\circ\text{C}$,随着温度的升高, H_2 、 CH_4 、乙烯和丁二烯产量增加,而丁烯、异丁烯产量下降。当温度不变而增加接触时间,丁烷转化率和所有烯烃产率(丙烯除外)都有增加。

2.4 积碳抑制剂的作用

催化剂的抗积碳性能是关系催化剂成败与否的关键之一。提高裂解催化剂的抗积碳性能主要靠改性剂来实现。实验表明, B_2O_3 作为添加剂对提高裂解催化剂的抗结碳性能最为明显,加入质量分数为 1.9% 的 B_2O_3 ,可降低积碳若干倍^[16]。

B_2O_3 抑制积碳主要是阻止生焦反应,而不是使碳气化。 B_2O_3 可以提高活性组分 KVO_3 在载体表面的分散度,从而提高裂解催化剂的活性,这也是抑制结碳的重要原因。除了 B_2O_3 之外,碱金属氧化物(通常是 K_2O)的加入也可有效地降低裂解催化剂上的结焦量。在沸石型裂解催化剂上加入 Ce 和 Pb 的氧化物也可以减少积碳^[6,17-18]。

2.5 裂解反应方式

烃裂解方式除蒸汽热裂解外,一般包括催化热裂解、催化裂解和氧化催化裂解 3 种形式。谢朝钢^[19]研究了催化热裂解、催化裂解和蒸汽裂解在气体产物产率和裂解汽油芳烃含量上的差别,结果表明催化热裂解非常接近催化裂解。蒸汽裂解以热反应为主,而催化热裂解兼有催化反应和热反应的特点,同时由于催化剂的使用降低了裂解反应的活化能,使得催化热裂解的反应温度明显低于蒸汽裂解;和催化裂解相比,催化热裂解使用的催化剂明显不同。

催化裂解用催化剂是一种以 B 酸为主的择形沸石催化剂,烃类裂解主要发生正碳离子反应,因而气体烯烃以丙烯和丁烯为主;而催化热裂解使用新型改性择形沸石催化剂,其活性组分具有较高的 L 酸/B 酸中心比,烃类在 L 酸中心上既能发生正碳离子反应生成较多的丙烯和丁烯,又能促进自由基反应生成乙烯。

从反应特点来看,氧化催化裂解属于氧化脱氢

再裂解,不受热力学的限制,有利于原料的转化,降低反应温度,同时可在一定程度上减轻催化剂结焦,但氧气量及空速的控制至关重要。文献[10-11]报道,丁烷等低碳烷烃的裂解形式为氧化催化裂解。

3 催化裂解反应机理

3.1 自由基机理

目前,多数研究者认为钒酸盐类^[20]和氧化物类催化剂^[21-22]并未改变烃类热裂解反应的自由基机理。催化剂的加入促进了自由基的生成,降低了反应的活化能。但 Golombok 等^[23]认为乙烯产率的增加并不是催化作用的结果,而是由于裂解反应是吸热反应, KVO_3 的表面促进了反应器内的传热,因此加速了自由基的反应。

3.2 正碳离子机理

经验表明,作为催化裂解的活性组分,大多是可变价的金属氧化物,如 V、Cr、Ni、In、Mn、Sn、Nb、Zr 等氧化物。张在龙等^[24]认为活性的来源可能与价态有关。X 射线物相分析表明,经过强度还原而具活性的 K-V 盐裂解催化剂存在 $VO_{0.5}$ 物相,而未经还原的 K-V 盐裂解催化剂没有该物相存在,因此,认为 $VO_{0.5}$ 提供了活性中心。与此相反, Lemenidou 等^[6]研究表明,由 $CaO-Al_2O_3$ 为主要组成的催化裂解催化剂经还原后丧失活性,因此认为,活性来源于 $CaO-Al_2O_3$ 晶体中过剩氧的存在,具有最佳活性的物相为 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 。

对于酸性分子筛催化剂,其催化裂解机理与钒酸盐类及氧化物类催化剂的不同。随催化剂的不同和反应条件的不同,机理也不完全相同。有 2 种比较公认的机理:正碳离子机理,自由基与正碳离子机理。

对于 DCC 工艺催化剂,不论是 CRP-1,还是 CIP-1,其主要酸中心是 B 酸中心,反应温度都低于 580°C 。李再婷^[25]和谢朝钢^[26]都认为在 DCC 酸性分子筛催化剂上,反应按正碳离子反应机理进行。重质烃类在催化剂的酸性表面上,通过正碳离子反应生成一次裂解产物。一次产物中的不稳定汽油再在择形沸石上进一步进行二次反应。二次反应有裂解反应,也有异构化及氢转移反应。

3.3 自由基-正碳离子机理

一般认为催化裂解与热裂解遵循不同的反应机理,具有不同的反应特点。表 1 以烷烃为例对此进行了概括和总结。

表 1 烷烃的催化裂解与热裂解的比较

裂解类型	催化裂解	热裂解
反应机理	正碳离子	自由基
特点	异构烷烃的反应速度比正构烷烃高 产物中 C ₃₋₄ 多, 异构物多, C ₄ 以上产物分子中 α -烯烃少	异构烷烃的反应速度与正构烷烃相差不多 产物中 C ₁₋₂ 多, 异构物少, C ₄ 以上产物分子中 α -烯烃多

谢朝钢^[19]使用 CPP 工艺催化剂研究发现, 随着反应温度的提高, 乙烯产率明显增加, 而丙烯产率随之下降。认为这是由于催化热裂解过程实际上是催化裂解反应和热裂解反应共存的过程, 丙烯主要来自催化裂解反应; 乙烯则主要来自热裂解反应, 部分来自催化裂解反应。在较低的反应温度时, 催化裂解反应占优势, 产物中乙烯产率低而丙烯产率高, 但随着反应温度的提高, 热裂解反应程度增强, 乙烯产率随之增加而丙烯产率随之减少。

CPP 的反应温度比 DCC 的反应温度高, 一般为 620~680℃。谢朝钢等^[27]认为 CPP 反应按正碳离子机理和自由基机理进行。在酸性分子筛催化剂上存在 2 种酸性中心, 一种为质子酸中心, 即 B 酸中心; 另一种为非质子酸中心, 即 L 酸中心。酸性分子筛催化剂上的 L 酸中心除进行正碳离子反应外, 还可以进行自由基反应。L 酸中心可以激活吸附在催化剂上的石油烃类, 加剧 C—C 键的均裂, 加速自由基的形成和 β 位断裂。

4 结语

利用廉价的碳四烷烃催化裂解制低碳烯烃, 不仅能充分利用我国丰富的碳四资源, 而且能在一定程度上缓解国家对低碳烯烃迅速增长的需求, 提高石油石化企业的经济效益。催化裂解技术在国内外已经基本成熟, 并已有一些成熟的催化剂体系和催化工艺。除了工业装置设计的工程技术问题外, 催化剂的高温选择性、烯烃收率、抗结焦能力、稳定性是研究开发此项技术问题的关键所在。

尽管催化裂解制烯烃的催化剂还存在众多的影响因素和技术难点, 但与蒸汽热裂解相比具有三大优点: ①节能, 催化裂解降低了裂解温度和水烃比; ②降低油耗, 催化裂解可提高烯烃的产率或降低对原料油的要求; ③降低设备的投资和消耗, 因为降低温度可减少腐蚀, 此外, 由于提高了烯烃的选择性或适当调整某一烯烃的产率可有利于后面的分离。因

而, 随着对催化裂解催化剂及工艺的深入研究, 由廉价的碳四烷烃催化裂解制低碳烯烃的优越性将不断为人们所承认, 并被工业界所采纳。

参考文献

- [1] 史立新, 张宝义, 崔连复. [J]. 沈阳化工, 1995, (2): 27-33.
- [2] 黄晓南, 王新一. [J]. 天津化工, 1996, (6): 6-8.
- [3] 李小明, 宋芙蓉. [J]. 石油化工, 2002, 31(7): 569-573.
- [4] Lombardo E A, Hall W K. [J]. J Catal, 1988, 112(2): 565-578.
- [5] Cheung Tsz-Keung, d'Itri J L, Gates B C. [J]. J Catal, 1995, 153(2): 344-349.
- [6] Lemonidou A A, Vasalos I A. [J]. Appl Catal, 1989, 54(1): 119-138.
- [7] Phillips Petroleum Company. Olefin production over catalytic oxides of Mn and at least one of Nb and a lanthanide [P]. US 4579997, 1986-04-01.
- [8] Phillips Petroleum Company. Conversion of C₃ and C₄ hydrocarbons to less saturated hydrocarbons [P]. US 4621163, 1986-11-04.
- [9] 英国石油公共有限公司. 含有两个或多个碳原子的气态链烷烃催化氧化脱氢制取单烯属烃类的方法 [P]. CN 1026100C, 1994-10-05.
- [10] Kijima N, Matano K, Saito M, et al. [J]. Appl Catal A, 2001, 206(2): 237-244.
- [11] Wakui K, Satoh K, Sawada G, et al. [J]. Appl Catal A, 2002, 230(1-2): 195-202.
- [12] Черных С П, Адельсон С В, Мухина Т Н. [J]. Нефтяхимия, 1991, 31(5): 688-695.
- [13] Adelson S V, Kuklina O V. [J]. Kinetics and Catalysis, 1984, 25(1): 103-106.
- [14] Крейнина Г П, Избякова Л В, Адельсон С В. [J]. Химия и Технология Топлив и Масел, 1984, (7): 15-17.
- [15] Адельсон С В, Смирнова Г Ю, Жафаров Ф Г. [J]. Журнал Физической Химии, 1988, 62(9): 2528-2531.
- [16] Адельсон С В, Рубык Е М, Смирнова Г Ю. [J]. Журнал Физической Химии, 1984, 58(11): 2839-2841.
- [17] The British Petroleum Company Limited. Olefins production by steam cracking over manganese catalyst [P]. US 4087350, 1978-05-02.
- [18] The British Petroleum Company Limited. Olefins production [P]. US 4111793, 1978-09-05.
- [19] 谢朝钢. [J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(7): 40-44.
- [20] Jeong Sang Mun, Chase Jong Hyun, Kang Jun-Han, et al. [J]. Catalysis Today, 2002, 74(3-4): 257-264.
- [21] Pant K K, Kunzru D. [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 87(2): 219-225.
- [22] Basu B, Kunzru D. [J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(1): 146-155.
- [23] Colombok M, Kornegoor M, Van den Brink P, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(2): 285-291.
- [24] 张在龙, 周世新, 王槐平. [J]. 石油大学学报(自然科学版), 1997, 21(3): 107-110.
- [25] 李再婷. [J]. 中国工程科学, 1999, 1(2): 67-71.
- [26] 谢朝钢. [J]. 石油化工, 1997, 26(12): 825-829.
- [27] 中国石油化工总公司石油化工科学研究院. 石油烃的催化热裂解方法 [P]. CN 1083092A, 1994-03-02. ■