

实验 14 气固相催化反应实验

1. 实验目的

- (1) 掌握乙醇脱水实验的反应过程和反应机理、特点。
- (2) 学习气固管式催化反应器的构造、原理和使用方法。
- (3) 学习如何对实验体系进行物料衡算,确定收率与转化率。
- (4) 学习气体在线分析的方法和定性、定量分析,学习手动进样分析液体成分。
- (5) 学习微量泵的使用,学会使用湿式流量计测量气体流量。

2. 背景知识

多孔固体催化剂上进行的气固相催化反应,由反应物在催化剂内表面活性位上的化学吸附、活性吸附态组分进行反应和产物脱附三个串联的步骤组成。由于绝大多数活性位处于固体催化剂的内表面上,而工业气固相反应过程中反应物和产物又都在气相中,因此,在多孔催化剂上进行的气固相催化反应由以下几个步骤组成:①反应物从气流主体扩散到催化剂颗粒的外表面;②反应物从外表面向催化剂的孔道内部扩散;③在催化剂内部孔道所组成的内表面上进行催化反应;④产物从内表面扩散到外表面;⑤产物从外表面扩散到气流主体。其中的步骤①和⑤称为外扩散过程,步骤②和④称为内扩散过程,步骤③是本征动力学过程,内扩散过程和催化剂内表面上进行的本征动力学过程是同时进行的,因此也称为扩散-反应过程。多孔固体催化剂上进行的气固相催化反应过程除了必定存在气固两相之间的质量传递和固相内的质量传递外,由于催化反应的热效应和气固两相之间存在温度差,同时也产生了气固两相之间和固相内的热量传递过程。气固两相之间的传质系数和给热系数决定于气体的流动状况和物理性质。固体催化剂内的传质和传热过程又涉及反应组分在催化剂内的扩散系数和催化剂颗粒的导热系数。由此可见,整个气固相催化反应过程的速率,不仅与催化剂表面上进行的化学反应及催化剂的孔结构有关,还与反应气体的流动状况、传质及传热物理过程密切相关。

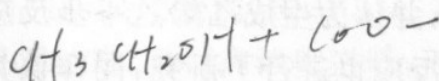
乙烯是最重要的基本有机化工原料之一和石油化工工业的龙头产品,其工业

生产的规模、产量和技术水平已经成为衡量一个国家化学工业水平的重要标志。世界范围内的乙烯生产原料均为石油烃类,包括乙烷、LPG、石脑油、柴油、加氢尾油等,采用石油烃蒸气裂解工艺,生产乙烯、丙烯等产品。而我国轻烃资源很少,基本以石脑油或重油为原料。与轻烃原料相比,生产相同数量的乙烯,需要的原料量较多。现在绝大部分乙烯是由裂解生产出来的,而世界性的石油资源短缺已呈不可逆转之势,导致石油乙烯的生产成本日益升高和市场竞争能力大大下降。化工、能源、材料等乙烯衍生物产业对乙烯的需求不断增加,致使乙烯的供需矛盾日益突出,这预示着以石油为主要原料的乙烯工业将面临前所未有的世界性问题。因此,必须寻求一条可持续发展的道路,解决由于石油减少所带来的负面影响。这就给煤炭烯烃和生物乙烯提供了发展的契机。

从资源角度来说,我国是一个“富煤、贫油、少气”的国家。以煤、天然气为原料,经中间产品甲醇、二甲醚生产低碳烯烃,是解决原料制约的有效措施。由煤炭生产烯烃与用石油生产烯烃相比,其竞争能力决定于石油价格。专家指出,对于我国来说,只要石油价格高于 40 美元每桶,煤制油产业就会有合理的回报。而几乎所有对油价做出预测的人都确信,在 1~2 年内,石油价格不会低于 50 美元每桶。石油产量过了峰值以后,随着资源和储量的减少,油价更不会下跌。当然,用煤炭生产烯烃应该注意清洁生产问题。另外,国内的中国科学院山西煤炭化学研究所、大连物理化学研究所等单位已经开发了煤制油、煤制烯烃等技术,并取得了可喜的中试成果,工业示范装置也正在建设中,在示范装置开车并得到工业运转结果以后,2~3 年内就可以独立自主地设计和建设大型工业装置。从而在某种程度上缓解乙烯原料的制约问题。

生物乙烯制备以大宗可再生生物质为原料,通过微生物发酵得到乙醇,进而在催化剂作用下脱水生成乙烯。20 世纪 60 年代巴西、印度、中国、巴基斯坦和秘鲁等国家相继建立了乙醇脱水制乙烯的工业装置。20 世纪 70 年代发生世界能源危机,石油涨价,乙醇生产乙烯的路线再次受到各国的重视。1981 年美国 Holcon 科学设计公司研制成功 Syndol 催化剂;巴西建成 3 套乙醇脱水制乙烯装置,年产乙烯 7.4 万 t;印度建成 4 套,年产乙烯 2.73 万 t。虽然后来由石油烃类裂解生产工艺生产的乙烯几乎成为乙烯的全部来源,但对乙醇脱水制乙烯的研究一直没有放弃。2004 年,我国目前最大的、年产 1.7 万 t 生物乙烯的装置由安徽丰原集团成功投产;中国石油化工股份有限公司下属的四川维尼纶厂也具备了年产 9000t 生物乙烯的工业装置。虽然目前生物乙烯的生产规模还无法与石油乙烯相比,但作为一条可持续发展道路却值得思考和关注。

3. 实验预习思考

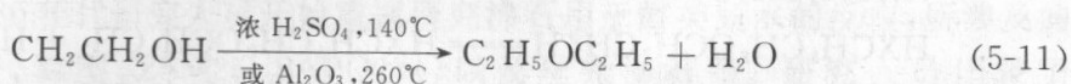
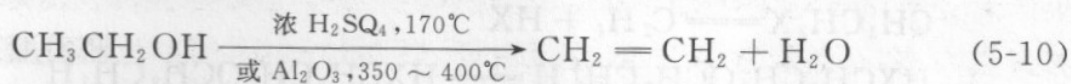


- (1) 乙醇在酸催化下脱水的反应机理是什么?
- (2) 如何评价煤炭烯烃和生物乙烯技术应对当前石油资源缺乏所起的作用?
- (3) 管式气固反应器的结构有哪些特点?

4. 实验原理

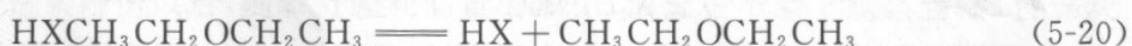
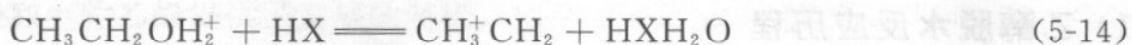
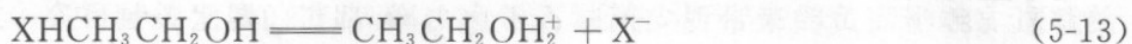
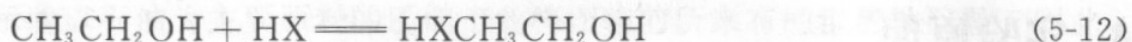
1) 乙醇脱水反应历程

实验表明,乙醇脱水可生成乙烯和乙醚两种化合物,但在浓硫酸或三氧化二铝催化下,控制温度可使反应生成其中一种化合物为主,反应如下:



可见,乙醇的脱水方式随反应温度而异,在较高温度时主要发生分子内脱水生成乙烯,在较低温度下则发生分子间脱水生成乙醚。对于乙醇脱水反应,由于对机理及动力学研究结论很难达成一致,主要存在两方面的争论:①乙醇脱水机理是连串反应机理、平行反应机理还是平行-连串反应机理;②反应机理模型是吸附于催化剂上的两个邻近乙醇分子之间进行的 L-H 模型,还是一个气相乙醇分子和一个催化剂上处于吸附态的乙醇分子之间进行的 R-E 模型。乙醇脱水反应的催化剂主要有 $\gamma-Al_2O_3$ 和酸性 ZSM-5 分子筛两大类。Blaszkowski 和 Van Santen 指出:氧化铝型催化剂的催化机理与分子筛不同, $\gamma-Al_2O_3$ 的催化活性与其表面脱氢过程中形成的 Lewis 酸-Lewis 碱对有关,富电子的阴离子氧表现出碱的特性,缺电子的阳离子铝表现出酸的特性。相反,酸性分子筛的催化活性与 Bronst 酸-Lewis 碱对有关,Bronst 酸发生氢转移,而它邻近的 Lewis 碱能接受质子。在此基础上,Cory B. Phillips 等以 ZSM-5 分子筛为催化剂,提出乙醇脱水反应属于平行反应,会生成乙氧基这一中间产物,并且他们认为生成乙醚过程与甲醇脱水生成二甲醚的过程非常相似。Junko N. Kondo 等利用原位红外检测也证实在反应过程中乙氧基这一中间产物的存在。Chang 等提出只要催化剂上存在足够多的酸性位,乙醇可以直接反应生成乙烯。R. Le Van Mao 等在 ZSM-5 分子筛基础上提出在 523~598K 范围内乙醇直接生成乙烯,448~498K 范围内乙醇生成乙醚,而 498~523K 范围内乙醚生成乙烯和乙醇,反应是在 Brönst 酸中心上进行的。河北工业

大学刘雁等利用序贯模块法对乙醇脱水反应的动力学进行了研究,认为乙醇脱水反应符合平行反应机理,并认为生成乙烯这一步反应属于不可逆反应。上海石油化工研究院对乙醇脱水反应也进行了研究,同样认为乙醇脱水反应符合平行反应机理。实验以改性分子筛为催化剂,在消除内外扩散的前提下,对乙醇脱水反应的机理进行了研究,提出如下反应机理:乙醇脱水生成乙烯和乙醚的反应属于平行反应,反应机理模型是吸附于催化剂上的2个邻近乙醇分子之间进行的L-H模型。具体反应历程如下:



反应(5-14),(5-17)或(5-19),(5-20)分别为乙醇吸附、表面反应、水脱附的反应,均有可能成为反应的控制步骤,其余步骤为快速平衡的过程。

2) 乙醇脱水反应所采用的催化剂

目前已报道的乙醇脱水催化剂有:白土、活性氧化铝、氧化硅、磷酸、硫酸、氧化钽、氧化镉、氧化锆、磷酸钙、杂多酸盐、分子筛、铝酸锌、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2MgO-SiO}_2$ 等。在工业上有应用报道的乙醇脱水催化剂主要有:活性氧化铝、活性白土、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO-SiO}_2$ 等。

(1) 氧化物催化剂

目前乙醇脱水过程绝大多数是在氧化物催化作用下进行的。活性氧化铝是氧化物催化剂中最基本也是最重要的一种。目前已知的最有代表性的氧化铝催化剂是 Holcon 科学设计公司开发的多元氧化物催化剂(主要成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO-SiO}_2$),并在1981年推出了代号为 Syndol 的催化剂,应用在当时世界上最大的5万t/a的乙醇脱水装置上,乙醇单程转化率为97%~99%,乙烯选择性96.18%,单程使用周期达8~12个月,是当时性能最好的催化剂。许多研究者在活性氧化

铝基础上改进制备了各种二元或多元氧化物催化剂。B. Reen 等研究了 Pd, Rh, Pt 等重金属负载氧化铝的催化活性, 实验发现, Rh-Al₂O₃ 在较低温度下也能催化乙醇脱水产生大量的乙烯, 而且活性高, 可以高浓度进料, 而经 Pt 改性的 Al₂O₃ 有很高的乙烯选择性, 低于 550 °C 时产物几乎只有乙烯。也有部分研究人员将过渡金属氧化物 Fe₂O₃, Mn₂O₃ 通过煅烧负载于氧化铝或硅土上, 以 H₂ 作为载气条件下, 实验中各催化剂的乙醇转化率均随温度升高而提高, 反应主要产物是乙烯和乙醚, 并有少量的乙醛和乙烷。进一步通过催化剂表面酸性的测定发现, 乙醇脱水性能依赖于催化剂的表面酸性, 随催化剂表面酸性的降低, 乙醇在酸性位点的吸附能力减弱, 导致分子间脱水反应增强, 乙烯生成量减少。其他报道的催化剂还有 FeO_x-Al₂O₃、Co-氧化物、AgO-Cr₂O₃、ZnO 等。从文献报道和实际工业应用效果分析, 氧化物催化剂最大的优点是稳定性好, 再生性能良好, 制得的乙烯纯度高。但是氧化物催化剂也存在着明显不足: 反应温度高, 进料空速低, 反应所需能耗高。

(2) 沸石催化剂

20 世纪 80 年代研究人员开始重视研究沸石用于醇类脱水的反应, 所涉及的沸石有 A 型、Y 型、ZSM25、SAPO234, 以及丝光沸石等。研究人员比较了 HZSM25、氧化铝、硅土, 以及三氟甲磺酸改性的 HZSM25 和 HY 型分子筛催化乙醇脱水反应的活性; 实验采用低浓度的发酵乙醇(质量分数 10%) 进料, 结果表明经三氟甲磺酸(质量分数 2%) 改性的 HZSM25 的催化效果最好, 在 170 °C 可全部转化乙醇, 选择性达到 99% 以上; 稳定性考察实验中当温度升至 300 °C, 除了有少量的三氟甲磺酸损失, 催化剂稳定性仍然良好。Moser 等人以体积分数为 20% 的乙醇进料, 考察了硅铝比范围为 35~15000 的 HZSM25 分子筛在 400 °C 下催化乙醇脱水的性能, 结果表明, 硅铝比大于 1062 时催化效果较好, 乙烯的选择性达到 99.15% 以上。Chang 等的研究表明低硅铝比的 HZSM25 在低空速条件下可以有效地转化纯乙醇为碳氢化合物, 而高空速条件下乙醇大部分生成轻质烯烃, 主要是乙烯和丙烯。Phillips 等人的研究则发现进料乙醇中水的存在有利于加强 HZSM25 达到反应稳态时的催化活性和选择性, 原因在于水的存在使催化剂的酸性适中, 避免了由于结焦而导致的催化剂大面积失活, 反应温度低于 230 °C 时, 乙醇脱水的主要产物是乙醚, 高于 230 °C 时主产物是乙烯。潘履让对 ZSM25 分子筛进行了详尽的研究, 利用程序升温脱附、红外光谱等表征手段考察了离子交换度、焙烧温度、水蒸气处理等对 HZSM25 分子筛的影响; 在对 HZSM25 分子筛有了深刻了解的基础上, 开发了一种新型的分子筛催化剂 NKC203A, 反应初始温度只有 250 °C、空速为 1~2h⁻¹, 乙烯选择性可达 97%~99%, 可在体内 500 °C 以上再生, 再生后性能良好。

(3) 杂多酸

赵本良等首次将杂多酸应用于乙醇脱水制乙烯体系中,以活性炭为载体支撑各种杂多酸制得多种催化剂,结果表明杂多酸催化剂的催化效果优于文献报道的NKC203A型、Holcon公司的Syndol型和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。Haber等通过调节钾、银阳离子负载量来调控杂多酸-硅藻土催化剂的活性和酸性,并考察了杂多酸盐在催化乙醇脱水和乙烯水合两种反应中的活性。然而杂多酸催化剂的寿命和水热稳定性还需进一步提高,以适应工业化的要求。

(4) 本实验采用的催化剂(ZSM-5分子筛)

ZSM-5沸石是一类具有独特孔道结构的沸石,它与熟知的大孔八面沸石的孔道不同,具有非常好的催化选择性和高的热稳定性,ZSM-5沸石属高硅五元环沸石,由8个五元环组成基本结构单元,通过共边界成链状结构,然后再围成沸石骨架。ZSM-5分子筛具有很好的催化性能:晶体具有均匀的孔结构,孔径的大小与通常分子相当,具有很大的表面积,且表面极性很高,一些具有催化活性的金属可以通过交换进入ZSM-5分子筛的内部,然后被还原为金属元素状态,可获得较高的分散度,同时ZSM-5分子筛骨架结构的稳定性很高。这些结构性质,使分子筛不仅成为优良的吸附剂,而且成为良好的催化剂和催化剂载体,ZSM-5分子筛催化剂主要用作酸性催化剂和双功能催化剂。对ZSM-5分子筛催化作用的广泛研究表明:在浓硫酸、卤化铝和无定形硅酸铝中发生的反应,同样可以在ZSM-5分子筛催化剂上进行。ZSM-5分子筛催化的显著特点是对许多反应都有催化活性,就像酶催化一样,但酶催化的操作温度和pH值范围较小,而分子筛在非常宽的温度范围都有催化活性,许多反应仍有很高的转化率,分子筛起到酸催化剂的作用,不像 AlCl_3 那样容易与反应物配合,也不像硫酸那样具有腐蚀性和容易发生磺化和氧化反应。在分子筛上发生的裂解、异构化、烷基化、歧化、水合和脱水等反应均属酸催化反应。ZSM-5分子筛作为催化剂最明显的特点是对分子的大小有很强的选择性,ZSM是Zeolite Socony Mobil的缩写,是美国Socony Mobil公司研究和开发的一系列新型合成沸石,而ZSM-5是公司在20世纪60年代合成的一种目前应用最广泛的沸石。

ZSM-5沸石分子筛的晶体,具有丰富的微孔通道和孔穴,在ZSM-5分子筛中进行的催化反应面临以下三种不同的条件和结果(即选择性):

(1) 由于大多数活性中心都被限制在孔结构之内,所以,只有那些半径比分子筛孔径小的反应物分子,才有可能进入孔内,并在其中的活性中心上发生反应。而无法进入孔内的反应物,只有在为数很少的外表面的活性中心上反应。

(2) 只有那些进入孔后而又能再从孔中扩散出来的分子,才可能作为产品出现。当然,这种分子也只占一部分,而其余的产物分子,或者体积较大,或裂解成堵

塞孔道、或使催化剂失活的小分子,也不能从孔中排出作为产物出现。

(3) 某些孔内反应,因为需要形成体积较大的过渡态(或中间态)分子,由于它们受到分子筛孔道孔穴尺寸的约束和限制,使得这些过渡态的中间产物难以在孔中形成;反之,分子较小的过渡态产物则可以形成。

由于 ZSM-5 分子筛具有巨大的内表面,因此分子筛的活性中心不仅存在于分子筛表面上,其内表面也存在催化活性中心起到催化作用。在实验中,反应生成的产物乙醚和未反应的乙醇留在了液体冷凝器中,而其他几种产物都是挥发气体,进入尾气湿式流量计计量总体积后排出。

对于不同的反应温度,通过计算不同的转化率和反应速率,可以得到不同反应温度下的反应速率常数,并得到与温度的关联式。

5. 实验仪器和药品

仪器:乙醇脱水气固反应器、气相色谱及计算机数据采集和处理系统、精密微量液体泵。

药品:乙醇脱水催化剂、化学纯乙醇、分析纯乙醚、蒸馏水。

6. 实验步骤

(1) 催化剂的装填

先准备好催化剂,然后用干量筒量取催化剂 10mL,在精密天平上称重并记录。根据反应管的内径,计算出 10mL 催化剂所占的高度,然后根据恒温区曲线确定其在反应管中的最好的装填位置。备 2~3mm 的碎瓷环,瓷环应预先在稀盐酸中浸泡,并经过水洗,高温烧结,以除去催化活性。

从装置上拆下反应管,在反应器底部放入少量岩棉,然后放入适量高度的瓷环(以确保催化剂处于恒温区的最佳位置为准),准确量取瓷环高度并记录。再放入少量岩棉,加入 0.5mL 石英砂,将称量好的催化剂缓慢、全部加入到反应器中,并轻微震动,然后记录催化剂高度,确定催化剂在反应器内装填高度。再装入碎瓷环至反应管口(切记不要填至反应管密封口处)。装填过程中可以轻轻敲打反应管外壁,后将反应器顶部密封。

(2) 流量计准备

把湿式流量计拆下,拧下背面的溢水口接头,从顶口处往里灌水,到溢流口刚好有水流出,拧上接头,装回流量计,装好各配件,连好尾气出口。

(3) 安装反应器

反应管放入到加热炉中,连接乙醇的进口,拧紧卡套。连接好空气冷凝器和反应器的接口,并把玻璃收集瓶和冷凝器连接好。玻璃收集瓶应放置在烧杯内,烧杯内装有适量的水、冰、盐混合物,以保持温度在零度以下,使产物中的乙醚能完全冷凝成液体,而被收集起来,没有冷凝的乙烯则进入六通阀内进行分析,然后进入湿式气体流量计计量尾气流量。

(4) 打开总电源开关,按照实验要求,调整好色谱条件:①载气;②氢气(氢气发生器);③柱箱温度:150℃;④进样器温度:150℃;⑤检测器温度:150℃;⑥色谱柱:乙醇脱水专用(内径4mm,长3m)。

(5) 将反应器加热温度设定为260℃,预热器温度设定为200℃(可以根据反应器温度的分配情况调节)。温度设定无误后,打开加热开关。

(6) 在温度达到设定值后,开始加入乙醇,继续稳定15min。乙醇的加料速度为1mL/min。

(7) 15min后,正式开始实验。实验时间为30min。装上清洗干净的新瓶。记录湿式流量计读数(注意:湿式流量计的指针可能会转过360°)。

(8) 反应开始后每隔10min分别读取反应器温度和床层温度。

(9) 在反应的30min内,分析两次反应产生气体的组成。

(10) 反应结束后,用量筒量取反应产生的液体量,并用气相色谱分析其组成。

(11) 改变反应温度,将反应温度提高至280℃,重复上述实验步骤,则得到不同反应温度下的原料转化率,产物乙烯、乙醚收率。根据动力学模型,可以得到反应速率常数。

7. 实验数据记录及处理

数据记录:

(1) 在实验中,应每隔10min记录反应器和预热器加热温度、催化剂床层温度。

(2) 实验中,每次完成一个温度下的实验时,应记录实验前后尾气流量计的体积,同时称量反应时间内得到的液体产物质量,并用气相色谱进行分析。

(3) 至少分析2次所得液体产物的组成,并用校正因子校正所得的含量,对液体进行物料恒算。

数据处理:

计算出原料乙醇的转化率,产物乙醚、乙烯的收率。

8. 实验结果讨论

- (1) 讨论原料乙醇的转化率、产物乙醚收率、产物乙烯收率、乙醇的选择性等参数随反应温度变化的规律,并作图表示。
- (2) 讨论反应温度变化对反应动力学常数变化的影响,并作图讨论。
- (3) 试回归计算温度与反应平衡常数、反应速率常数的关系。

9. 问答题

- (1) 反应转化率的提高与哪些因素有关系?
- (2) 如何使用和改变气相色谱条件? 怎样确定最适宜的分析条件?
- (3) 怎样对液体产物进行定性和定量分析? 如何求取校正因子?
- (4) 怎样对整个反应过程进行物料恒算? 应该注意哪些问题?
- (5) 实验中,哪些简化的处理方法可能造成实验误差? 应怎样进一步改进?

10. 参考文献

1. 周春艳,刘欣佟. 国内外乙烯技术进展与评述. 化学工业,2008,26(1): 23~26
2. 黄英明,李恒. 生物乙烯研究进展. 生物加工过程,2008,6(1): 1~6
3. 金永明,肖文德. 乙醇脱水反应动力学研究. 广东化工,2007,34(169): 10~13
4. 陶克毅,臧雅茹. 乙醇脱水制乙烯催化剂的分析及适宜工艺条件的确定. 石油化工,1984,13(10): 641~645

附录 A 实验报告书写要求

1. 化工实验的进行及注意事项

(1) 实验前: 认真预习实验讲义及其相关的参考资料, 正确理解实验的科学原理, 详细了解实验装置与流程、主要设备的结构、测试仪器和仪表的使用方法、实验测定量的特点, 拟定数据记录表, 为实验数据归纳整理奠定基础。通过预习, 要求对实验装置的性能及其实验中可能发生的问题做到心中有数。实验小组在实验前认真讨论实验方案, 做到分工明确, 动作协调。

(2) 实验中: 进行认真、准确的实验操作, 如实地按照仪表显示记录实验数据, 同时认真观察实验现象, 能够主动提出问题和寻求答案。对于实验测量的数据, 进行综合分析和客观评价, 分析实验测量误差产生原因和提高测量准确度的方法。必要时, 可以重新进行实验测定。严格杜绝任何不负责任的实验记录。

(3) 实验后: 对实验数据进行全面、系统的分析与总结。实验报告的书写是学生综合训练的重要组成部分, 是提高学生分析、判断能力的重要方法。在实验报告的整理过程中, 要求学生能够从实验的基本原理出发, 对实验测量数据、实验中观察的现象以及计算所得到的结果, 进行科学分析和客观解释, 并用科学、准确、简练的工程语言进行表达。对于英语水平较高的学生, 鼓励使用英语书写实验报告。

2. 实验报告书写要求

完整的实验报告一般应包括以下几方面的内容:

- (1) 实验题目;
- (2) 实验目的;
- (3) 实验原理;
- (4) 实验药品、仪器及装置流程图和相关说明;
- (5) 实验的关键操作方法和注意事项;
- (6) 原始数据记录;
- (7) 数据整理表或作图: 要求图表单位标注准确, 绘图符合标准;
- (8) 对实验结果的分析与讨论: 依据充分, 论证合理, 逻辑正确;
- (9) 实验结论: 简练、明确、可靠;
- (10) 相关现象和原理的讨论, 拓宽研究思路。