

丙烯催化氧化制丙烯酸的两段流化床工艺

冯琦瑶, 罗国华, 魏飞

(清华大学化学工程系, 北京市绿色反应工程与工艺重点实验室, 北京 100084)

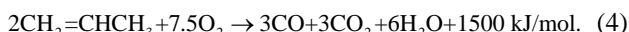
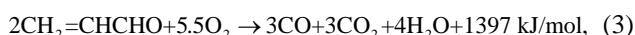
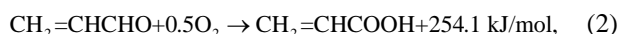
摘要: 分别在一段和两段流化床反应器中对丙烯催化氧化制备丙烯酸过程进行了研究. 主要考察了温度、丙烯空速和氧/烯比等操作条件对丙烯氧化制备丙烯醛的第一步反应中丙烯转化率和液相收率的影响. 结果表明, 在两段流化床反应器中, 由于能够有效抑制气体和固体的返混及催化剂床层中气泡的增长, 第一步反应中丙烯转化率和液相收率可以分别大幅度提高到 94.2% 和 74.4%. 得到第一步反应的优化条件为: 丙烯空速 20~21 L/(h·kg), 操作温度 360~365 °C, 氧/烯摩尔比 1.6~1.8, 在此条件下, 考察了连续两步反应中的丙烯转化率和液相收率.

关键词: 丙烯; 选择氧化; 两段流化床反应器; 丙烯醛; 丙烯酸

中图分类号: TQ225.13⁺¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)01-0083-05

1 前言

丙烯酸及其酯是重要的化工原料, 广泛用于各种商业产品的制备, 如涂料、纤维、合成橡胶和树脂等. 目前, 工业上主要是通过固定床反应器^[1]中, 丙烯部分催化氧化的两步法来制备丙烯酸. 由于催化剂组成、结构和反应操作条件的不同, 研究人员得出了不同的产品分布和反应网络. 主要的反应历程如下^[2]:



现有的成熟固定床两步法工艺中, 第一步原料丙烯的转化率可达 97.5%, 第二步丙烯醛的转化率可达 99.5%, 最终的丙烯酸总收率为 85%^[3]. 固定床中反应物转化率和目标产物收率虽高, 但此反应为强放热反应, 主反应(1)和(2)的反应热分别为 340.8 和 254.1 kJ/mol^[3], 而副反应(3)、(4)放出的热量更多, 约为主反应热的 2~3 倍. 反应本身放出的热量应及时移出才能使反应持续进行. 目前, 工业上使用的反应器大部分为列管式固定床反应器, 并且反应在高丙烯浓度即丙烯的爆炸极限范围内操作. 除此之外, 固定床反应器传热能力较差, 对于强放热反应存在“热点温度”^[4], 极易造成反应温度的骤升. 因此, 反应器中的温度易分布不均匀, 催化剂易失活, 更危险的是降低了操作的安全系数. Petzoldt 等^[5]通过改进固定床反应器中催化剂的装填方法来提高操作的安全系数. 但距工业应用还有一定的距离.

本研究的目的是解决上述在固定床反应器操作中

存在的问题, 满足大工业装置的要求. 众所周知, 强放热反应通常在传热性能较好的流化床反应器中操作^[6], 以避免反应温度的骤升及由此导致的催化剂高温烧结失活. 然而, 在单段湍动流化床反应器中, 气体和固体颗粒的返混以及催化剂床层中大量的气泡造成气体短路是不可避免的^[7], 因而导致原料丙烯的转化率比固定床反应器低. 有专利^[8]曾报道在单段流化床反应器中实现此工艺的第一步反应过程, 得到的最好结果为: 采用 70% Bi₉PMo₁₂O₅₂/30% 催化剂(ω), 温度 427~454 °C 时, 丙烯的转化率达 56.9%, 相应的丙烯醛收率为 71.8%. 显然, 如此低的丙烯转化率不能够满足工业应用的要求. 此后, 很少有报道用流化床反应器来实现此工艺过程. 为了解决上述在单段湍动流化床中存在的问题, 可考虑采用接近平推流特征的多段流化床反应器^[9], 此种反应器能够有效抑制气体和固体颗粒的返混及催化剂床层中气泡的增长. 本研究采用两段流化床反应器来实现丙烯气相部分氧化制备丙烯酸的工艺, 为进一步的工业应用提供技术基础.

2 实验

2.1 原料及反应器

实验原料气体为丙烯、空气和惰性氮气(助流化). 催化剂是由兰州石油化工有限公司提供的固定床催化剂, 第一步反应和第二步反应的催化剂分别是 Mo-Bi/SiO₂ 和 Mo-V/SiO₂. 固定床催化剂颗粒经过研磨, 筛分成适合于在湍动流化床反应器中使用的颗粒, 第一步反应的催化剂颗粒的平均粒径为 156 μm, 堆积密度为 1000 kg/m³.

反应器主体由两段不锈钢管串联组成, 内径 50

mm, 高 720 mm. 除主体外, 还包括 2 个气体分布器和 1 个扩大段. 反应器外的炉瓦用于加热反应器. 分段控温加热各段反应器, 使各段反应器中的温度在操作条件下可被精确控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 范围内. 原料的流量由转子流

量计控制, 并调节反应中所需要的不同氧/烯比. 原料气, 即丙烯、空气和氮气在进入催化剂床层前先预热, 避免冷态进料.

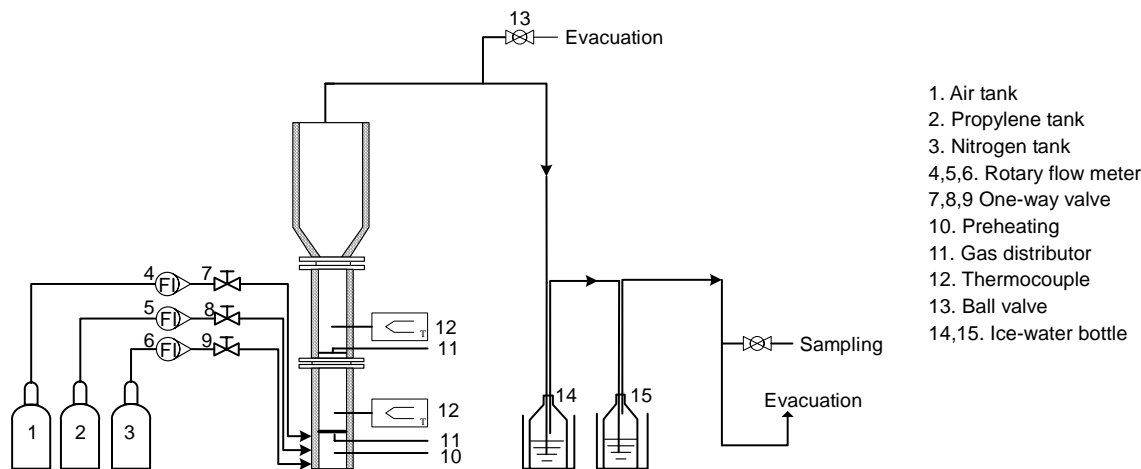


图 1 两段流化床反应器示意图

Fig.1 Schematic diagram of two-stage fluidized bed reactor

2.2 分析方法

分析仪器为 GC7890T 气相色谱, 使用热导池检测器. 在反应器出口的乙酸、丙烯醛、丙烯酸等高沸点氧化产物通过 2 个连续的冷阱冷却(冷阱内为冰水混合物, 温度为 0°C)并用蒸馏水吸收, 吸收液用 Porapak-Q 填充柱分析. 尾气中剩余的产品如 CO , CO_2 及未反应的空气和丙烯等收集后用 Porapak-Q 和 TDX-01 填充柱分析.

本研究中采用内标法定量所有产物. 液相产品分析采用的内标物为 1,4-二氧六环; 气相产品分析以原料气中氮气(即空气中氮气和助流化氮气的总和)为内标物. 参考张明森等^[10]的方法, 可以准确定出每种氧化产物的热导因子, 根据刘广舜等^[11]提出的方法可以得到准确的气相产物的值. 由于经过 2 个连续冷阱, 同时考虑到目标产物丙烯醛和丙烯酸在水中的溶解度[丙烯醛在水中为 20.6% (ω , 20°C), 丙烯酸与水互溶], 反应结束后立即进行吸收液分析, 则在气相中残留的有机物很少, 可忽略不计. 本研究中采用的分析方法得到的碳平衡误差在 $\pm 3\%$. 碳平衡计算采用的公式如下:

$$\text{碳平衡} = \frac{\text{液相产品和尾气中含碳摩尔数之和}}{\text{原料中含碳摩尔数}} \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 一段流化床反应器

在丙烯部分氧化生产丙烯酸的两步法工艺中, 由于原料丙烯昂贵, 第一步即丙烯氧化生成丙烯醛的反应

中, 丙烯转化率应达到 97% 以上, 才能满足工业生产的需要. 因此重点研究了第一步丙烯气相部分氧化生成丙烯醛的过程, 并重点考察丙烯转化率和液相收率.

3.1.1 反应温度的影响

图 2 是在丙烯:空气:惰性氮气为 1:9.1:25.5 (ϕ)、氧/烯摩尔比为 2.0、丙烯空速为 $21 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{kg})$ 条件下, 一段流化床反应器中温度对丙烯转化率和液相收率的影响. 由图可见, 随着温度的升高, 丙烯转化率增加, 从 340°C 的 68.4% 到 380°C 的 75.5%, 同时, CO 和 CO_2 的收率也增加, 而液相收率则在温度升到一定值时开始降低, $360\sim 365^\circ\text{C}$ 时的液相收率大于其他温度. 丙烯转化率和

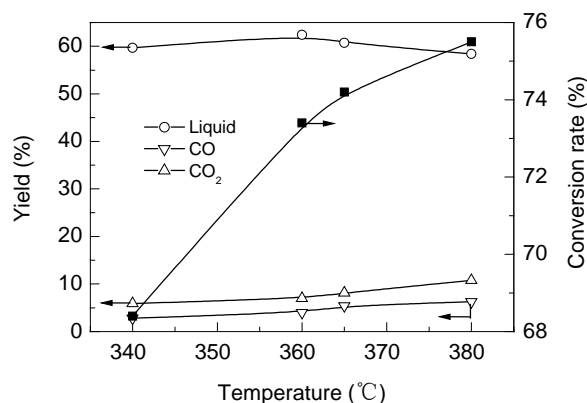


图 2 单段流化床反应器中温度对丙烯转化率、液相及 CO , CO_2 收率的影响

Fig.2 Temperature-dependence of propylene conversion rate and yields of liquid product, CO and CO_2 in a single-stage fluidized bed reactor

温度之间的关系与文献[12,13]中报道的丙烯醛生成的活化能变化一致. 兼顾丙烯转化率和目标产物收率, 本实验的第一步反应均采用最佳温度 360~365 °C

3.1.2 丙烯空速的影响

通常认为, 原料空速降低可以获得较高的转化率. 因此, 为了在单段流化床反应器中获得较高的丙烯转化率, 增加催化剂质量, 使丙烯空速从 21 L/(h·kg)降低到 14 L/(h·kg), 而其他的反应条件如原料流率、氧/烯比、温度(360 °C)等与图 2 的一致. 实验结果显示, 丙烯的转化率增加不多, 从 73.4%增加到 78.6%, 同时 CO₂ 收率从 7.0%迅速增加到 19.7%, CO 收率也有所增加. 随着副产物的增多, 液相收率从 62.4%降低到 51.4%. 结果表明, CO 和 CO₂ 收率的增加主要是目标产物丙烯醛和丙烯酸进一步氧化的结果. 显然过低的丙烯空速并不能显著提高丙烯转化率, 反而大幅度降低了液相收率. 此结果与 Krenzke 等^[14]提出的反应机理一致, 即在 Mo, Bi 催化剂上 CO₂ 的生成主要是丙烯醛进一步氧化的结果. 从反应机理出发, 单段鼓泡或湍动流化床的流体力学行为决定了它并非理想的反应器形式. 因此, 有必要用多段流化床反应器来考察此工艺过程.

3.2 两段流化床反应器

3.2.1 两段与一段流化床反应器的结果比较

通过大量的 360~365 °C 工艺条件实验, 发现在两段流化床反应器中, 当丙烯空速为 16~56 L/(h·kg)、氧/烯比为 1.3~2.0 时, 丙烯转化率为 80.0%~94.2%, 液相收率为 60.0%~74.4%. 而在一段流化床反应器中, 当丙烯空速为 14~35 L/(h·kg)、氧/烯比为 1.0~2.3 时, 丙烯转化率为 48.0%~78.6%, 液相收率为 40%~67.4%. 由此可见, 两段流化床反应器的优势非常显著.

图 3 为两段和一段流化床反应器中, 丙烯转化率在不同温度下的比较. 反应条件为: 丙烯:空气:惰性氮气 1:8:12.6(ϕ), 丙烯空速 20 L/(h·kg), 氧/烯比 1.7. 图中的温度是第一段反应器中的反应温度, 第二段相应的反应温度分别为 330, 350, 355 °C. 由于第二段反应器中催化剂装填量低于第一段反应器, 则采用的反应温度较高, 同时, 此催化剂固定床操作的热点温度在 360 °C, 因此当第一段反应温度为 365 °C 时, 第二段反应温度采用 355 °C. 结果显示, 在两段流化床反应器中丙烯转化率和液相收率、CO 和 CO₂ 收率都高于一段流化床反应器. 这说明在两段流化床反应器中可以有效抑制气体和固体颗粒的返混, 因此提高了气固接触效率, 进而提高了原料丙烯的转化率. 综合考虑丙烯转化率和液相收率, 两段流化床反应器明显优于一段流化床反应器. 其他反应体系在多段流化床中也有相同结论^[9,15].

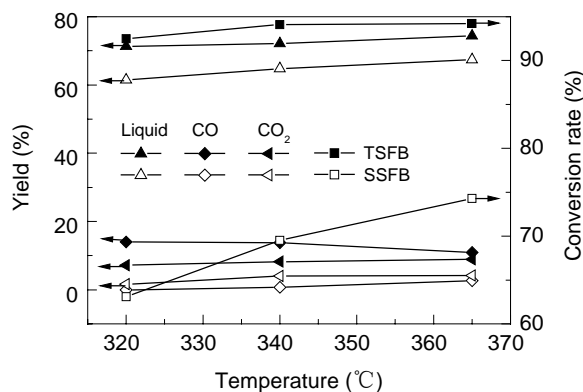


图 3 不同温度下一段和两段流化床反应器中丙烯转化率、液相及 CO, CO₂ 收率的比较

Fig.3 Comparison of propylene conversion rate, yields of liquid, CO and CO₂ in the single-stage fluidized bed reactor (SSFB) and two-stage fluidized bed reactor (TSFB) under different temperatures

3.2.2 氧/烯比的影响

图 4 是丙烯:空气的体积比为 1:6.3~1:9.2、丙烯:惰性氮气的体积比在 1:9.6~1:12.6 范围内变化、丙烯空速为 20 L/(h·kg)、第一段和第二段反应器中反应温度分别为 355 和 360 °C 条件下, 两段流化床反应器中氧/烯比对丙烯转化率和液相收率的影响. 结果表明, 丙烯转化率和液相收率对氧/烯比非常敏感, 并存在一个最佳的氧/烯比(1.6~1.8). 从图可看出, 与在最佳的氧/烯比条件下得到的丙烯转化率(94.2%)相比, 在低的氧/烯比(1.34)条件下得到的丙烯转化率较低, 为 88.0%. 在接触时间相同时, 增加氧气浓度, 即氧/烯比从 1.3 增加到 1.6, 生成丙烯醛和 CO₂ 的速率增加, 继而丙烯的转化率增加. 然而, 随着氧气浓度的继续增加, 目标产物丙烯醛和丙烯酸会被过度氧化而生成 CO 和 CO₂, 丙烯也会被氧化

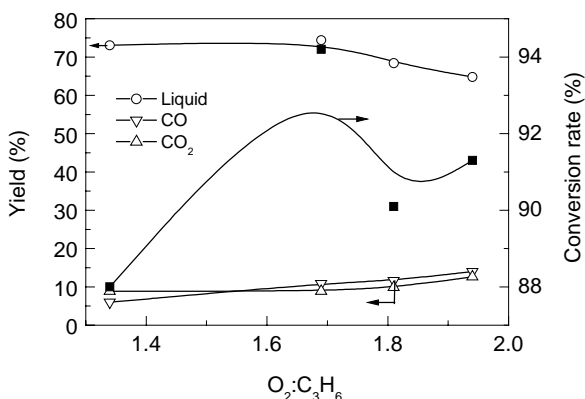


图 4 两段流化床反应器中氧/烯比对丙烯转化率和产品收率的影响

Fig.4 Effect of the ratio of oxygen to propylene on the conversion rate of propylene and yields of products in the two-stage fluidized bed reactor

成 CO 和 CO₂, 但是由于丙烯醛氧化成 CO 和 CO₂ 的速率约是丙烯氧化生成 CO 和 CO₂ 的速率的 4 倍^[6], 因此, 丙烯的转化率稍有增加, CO 和 CO₂ 的收率增加较快, 相应的液相收率降低。

3.2.3 连续两步反应制备丙烯酸探索

更进一步, 在实验中进行了生产丙烯酸的连续两步反应。方法是在前面提到的两段流化床反应器上增加 1 个相同尺寸的不锈钢反应管, 装填 Mo-V/SiO₂ 催化剂, 催化剂颗粒平均粒径为 156 μm, 堆积密度为 1342 kg/m³。每段反应器采用分别控温的方式, 操作参数如下: 丙烯: 空气: 惰性氮气=1:8.0:12.6(φ), 第一步反应丙烯空速 20 L/(h·kg), 氧/烯比 1.8, 分别控制第一段、第二段和第三段反应器中的反应温度为 365, 360 和 290 °C。

图 5 显示, 由于中间产物的进一步氧化, CO 和 CO₂ 的收率随着丙烯转化率的提高而增加。然而, 由于较高的丙烯转化率, 液相收率并没有降低。同时看出, 第二

步反应的催化剂并没有提高丙烯的转化率。表 1 列出了目标产物丙烯醛和丙烯酸的收率, 碳平衡为 102%。进一步的工艺优化研究尚在进行中。

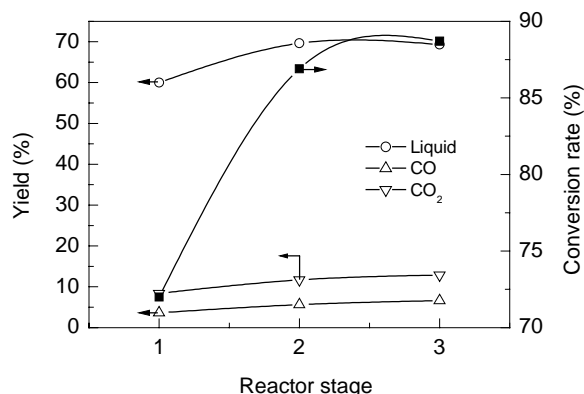


图 5 反应器各段中丙烯转化率和产品收率
Fig.5 Reactor stage-dependent conversion rate of propylene and yields of liquid, CO and CO₂

表 1 连续两步法产品收率

Table 1 Product yields of the two-step process

Product	Gas phase		Liquid phase			
	CO	CO ₂	Formic acid	Acetic acid	Acrolein	Acrylic acid
Yield (%)	7.6	15.0	4.8	6.4	10.0	45.3

4 结论

由于有效抑制了气体和固体颗粒的返混及催化剂床层中气泡的增大, 两段流化床反应器中的丙烯转化率和液相收率均比单段流化床反应器中高。为获得较高的丙烯转化率和液相收率, 丙烯氧化制备丙烯醛的最佳丙烯空速为 20~21 L/(h·kg), 最佳反应温度为 360~365 °C。同时, 此反应氧气/丙烯摩尔比存在一个最佳值(1.6~1.8)。与一段流化床反应器相比, 多段流化床反应器技术不仅有利于获得丙烯的高转化率, 还可以得到较好的液相收率。

参考文献:

[1] Xie J H, Zhang Q L, Chuang K T. Role of Steam in Partial Oxidation of Propylene over a Pd/SDB Catalyst [J]. Appl. Catal. A, 2001, 220(2): 215-221.
 [2] 陈延祥, 惠从善, 郑家倬. 钼系复合氧化物催化剂丙烯氧化动力学—I. 反应网络 [J]. 兰化科技, 1985, 3(4): 207-211.
 [3] 张旭之, 陶志华, 王松汉, 等. 丙烯衍生物工学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 417, 422.
 [4] 杨斌, 姜家乐, 方斌, 等. 丙烯醛生产技术进展 [J]. 金山油化纤, 2003, 22(2): 30-33.
 [5] Petzoldt J, Dieterle M, Arnold H, et al. Heterogeneously Catalyzed Partial Gas Phase Oxidation of Propene to Acrylic Acid [P]. US Pat.: 0192965, 2004-09-30.
 [6] Petrov L, Kumbilieva K, Kirkov N. Kinetic Model of Nitrobenzene

Hydrogenation to Aniline over Industrial Copper Catalyst Considering the Effects of Mass Transfer and Deactivation [J]. Appl. Catal., 1990, 59(1): 31-43.

[7] Foka M, Chaouki J, Guy C, et al. Gas Phase Hydrodynamics of a Gas-Solid Turbulent Fluidized Bed Reactor [J]. Chem. Eng. Sci., 1996, 51(5): 713-723.
 [8] The Standard Oil Company. Process for the Catalytic Oxidation of Olefins [P]. GB Pat.: 821999, 1958-05-27.
 [9] Cents A H G, Kersten S R A, Brillman D W F. Gas-phase Measurement in Gas and Gas-Solids Reactors Using Ultrasound [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42(22): 5506-5515.
 [10] 张明森, 顾伯镠. 异丁烯选择性催化氧化产物的气相色谱分析 [J]. 石油大学学报(自然科学版), 1990, 14(3): 108-113.
 [11] 刘广舜, 赵如松, 毛国梁, 等. 丙烷选择氧化制丙烯醛分析方法的研究 [J]. 精细石油化工, 1994, 1(21): 56-59.
 [12] 惠从善. 复合氧化物催化剂烯烃氧化反应动力学表征的规律性 [J]. 1985, 4(3): 163-168.
 [13] Redlingshofer H, Fischer A, Weckbecker C, et al. Kinetic Modeling of the Heterogeneously Catalyzed Oxidation of Propene to Acrolein in a Catalytic Wall Reactor [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42(22): 5482-5488.
 [14] Krenzke L D, Keulks G W. The Catalytic Oxidation of Propylene: VIII. An Investigation of the Kinetics over Bi₂Mo₃O₁₂, Bi₂Mo₃O₆ and Bi₃FeMo₂O₁₂ [J]. Catalysis, 1980, 64(2): 295-302.
 [15] Diao S G, Qian W Z, Luo G H, et al. Gaseous Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline in a Two-stage Fluidized Bed Reactor [J]. Appl. Catal. A., 2005, 286(1): 30-35.
 [16] 马建态, 孟益民, 惠从善. 钼系复合氧化物催化剂丙烯氧化动力学—II. 主副反应动力学参数 [J]. 兰化科技, 1985, 4(1): 11-16.

Production of Acrylic Acid via Catalytic Partial Oxidation of Propylene in a Two-stage Fluidized Bed

FENG Qi-yao, LUO Guo-hua, WEI Fei

(Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The experimental results on production of acrylic acid from catalytic partial oxidation of propylene using a single-stage fluidized bed (SSFB) reactor and a two-stage fluidized bed (TSFB) reactor were presented. Experimental investigation for the first-step reaction was conducted on variation of propylene conversion rate and liquid product yield with operating parameters, such as temperature, propylene space velocity, and ratio of oxygen to propylene. The results indicate that the propylene conversion rate and liquid yield in the first-step reaction can be greatly improved up to 94.2% and 74.4% respectively in a two-stage fluidized bed reactor due to effectively suppressing gas backmixing and growth of bubbles in the catalyst bed. Meantime, this work also presented the optimal conditions of space velocity of propylene 20~21 L/(h·kg), operating temperature 360~365 °C and molar ratio range of oxygen to propylene 1.6~1.8 in the first-step process. Moreover, the propylene conversion rate and liquid yields in the first-step and two-step process in the acrylic acid production were also examined under the optimal operating conditions.

Key words: propylene; selective oxidation; two-stage fluidized bed reactor; acrolein; acrylic acid