

# 异丁烷脱氢进料系统工艺技术

## Process Technology of Isobutane Dehydrogenation Feed System

王建飞 赵潘 陈东伟

Jianfei Wang Pan Zhao Dongwei Chen

山东大齐石油化工设计有限公司 中国·山东 淄博 255400

Shandong Daqi Petrochemical Design Co.,Ltd., Zibo, Shandong, 255400, China

**摘要:** 论文主要分析了异丁烷脱氢两种反应方式,并进一步阐述了不同催化剂对异丁烷氧化脱氢的影响,综合分析出 LA 钙钛矿与  $\text{SiO}_2$  协同作为载体和 Cu 作为助剂有利于改善异丁烷脱氢性能,最终通过氧化脱氢催化剂的选择,可是实现资金节约为 5 万余。

**Abstract:** This paper mainly analyzes the two reaction modes of isobutane dehydrogenation, and further expounds the effects of different catalysts on isobutane oxidative dehydrogenation. It is comprehensively analyzed that LA perovskite and  $\text{SiO}_2$  as the carrier and Cu as the assistant are conducive to improve the performance of isobutane dehydrogenation. Finally, through the selection of oxidative dehydrogenation catalyst, more than 50000 funds can be saved.

**关键词:** 异丁烷脱氢; 直接脱氢; 氧化脱氢

**Keywords:** isobutane dehydrogenation; direct dehydrogenation; oxidative dehydrogenation

**DOI:** 10.12346/etr.v4i6.6250

## 1 引言

异丁烷脱氢技术分为直接脱氢 (PHD) 和氧化脱氢 (ODHP)。虽然异丁烷直接脱氢合成丁烯已经实现了工业化生产,但 PHD 是吸热反应,单程烯烃收率受到热力学平衡的限制,这导致反应必须在高温下进行并伴随着巨大的能耗。另外, Pt 基或 Cr 基催化剂在反应过程中极易因积炭失活,需要频繁再生。与直接脱氢相比,异丁烷氧化脱氢制丁烯 (ODHP) 为放热过程,不存在热力学平衡的限制;并在氧化气氛中进行,具有无积炭、反应速率快、反应温度低等优点。据估计,异丁烷氧化脱氢路线较直接脱氢可减少约 45% 的耗能<sup>[1-5]</sup>。

## 2 异丁烷直接脱氢制异丁烯反应

### 2.1 直接脱氢反应

异丁烷直接脱氢反应的特点主要是高度吸热并且反应后的气体分子数会增加,为了保证脱氢反应能稳定进行,需要在反应过程中源源不断地提供热量,所以对能量的消耗较严

重,反应条件相对来说比较苛刻。异丁烷直接脱氢反应属于可逆反应,所以在反应过程中会受到热力学平衡的限制。从热力学的角度来看,高温低压的条件对异丁烷脱氢生成目的产物异丁烯有利,通过升高温度或者降低压力的方式来获得较多产量的异丁烯<sup>[3]</sup>。但温度升高虽然会提高脱氢活性,但是异丁烯的选择性会因为副反应的发生而降低。在脱氢反应中异丁烷反应物中 C-C 键要比 C-H 键更容易断裂,而且生成的烯烃分子与烷烃分子相比更容易发生反应。从图 1 所示的异丁烷直接脱氢所涉及的反应容易发现,异丁烷通过脱氢过程除了生成所需要的产物异丁烯外,还发生了裂解、异构化、烷基化和齐聚等副反应。此外,生成的主要产物异丁烯还要继续进行反应,因此一系列副反应的发生是影响异丁烷脱氢性能的关键原因之一<sup>[4]</sup>。反应过程中副产物的产生会导致异丁烯的选择性降低,另外还会因为催化剂中活性组分烧结和活性位点表面被积炭覆盖造成催化剂的迅速失活。异丁烷直接脱氢技术要克服高温异丁烯选择性低和催化剂失活问题的关键在于设计一种高活性、高选择性和高稳定性并且

【作者简介】王建飞 (1988-),女,中国河北唐山人,本科,工程师,从事异丁烷脱氢研究。

抗烧结和抗积碳的催化剂。目前, 异丁烷直接脱氢制异丁烯技术研究得越来越深入, 技术越来越成熟, 基本已经实现了工业化。

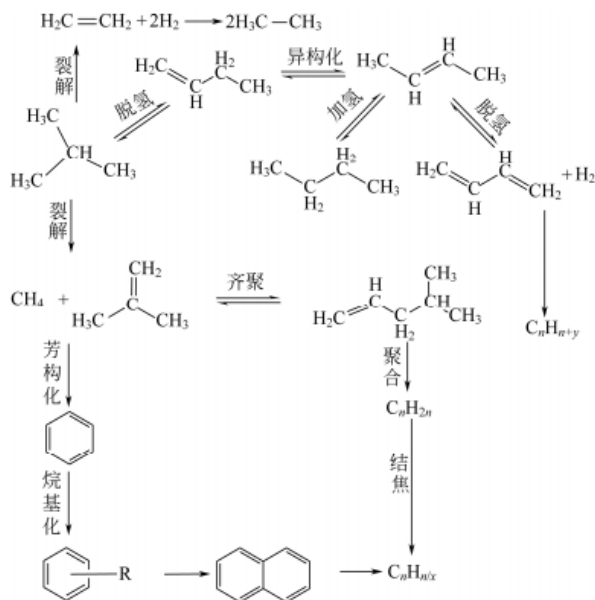


图 1 异丁烷直接脱氢的反应网络图

## 2.2 氧化脱氢反应

异丁烷氧化脱氢反应的焓变小于零, 属于放热反应, 不受热力学平衡的限制, 能够有效地提高异丁烷转化率, 同时在脱氢反应过程中还可以适当降低反应温度, 减少能耗, 节约能源。异丁烷氧化脱氢反应常用的氧化剂主要有  $O_2$ 、 $CO_2$  和水蒸气等, 异丁烷在氧化剂存在的条件下能够完全转化, 因为氧化剂的作用, 积炭在反应过程中会已经被燃烧掉了, 所以催化剂的活性组分不会出现因为积炭覆盖而造成催化剂失活的问题。但是, 在异丁烷氧化脱氢反应过程中很容易发生深度氧化生成  $CO$ 、 $CO_2$  等副产物<sup>[5]</sup>, 难以获得高的异丁烯产率, 所以对氧化剂的选择很关键。 $CO_2$  作为较温和的氧化剂可用于异丁烷氧化脱氢反应, 但  $CO_2$  在催化剂上的竞争吸附不利于异丁烷的脱氢。因此, 要推进异丁烷氧化脱氢去实现工业化仍需要很长时间。为了控制脱氢过程中反应产物的深度氧化和提高异丁烯的选择性, 当前的研究重点就是找一个温和的氧化剂和优异的氧化脱氢催化剂, 异丁烷氧化脱氢的反应网络图见图 2。

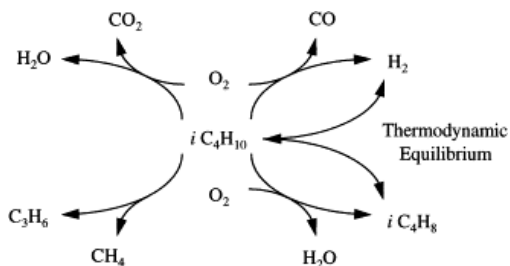


图 2 异丁烷氧化脱氢的反应网络图

## 3 异丁烷氧化脱氢工艺中不同催化剂的影响

### 3.1 铜系钙钛矿对异丁烷脱氢性能的影响

脱氢性能测试通常在固定床反应器中进行。反应前, 需要先对催化剂还原 2h, 然后再在  $600^\circ C$  进行异丁烷脱氢性能测试。从异丁烷转化率来看, 单金属催化剂 Pt/S 的异丁烷转化率较低, 转化率仅有 16% 左右, 主要是由于活性金属 Pt 与载体之间的相互作用较弱, 在高温焙烧和还原的条件下, Pt 粒子会发生烧结, 从而导致 Pt/S 催化剂脱氢性能较差。然而, 与 Pt/S 催化剂相比, 添加 Cu 后, Pt-Cu/S 催化剂异丁烷脱氢性能并没有改善, 活性和选择性反而下降了, 转化率只有 9% 左右, 选择性在 78% 左右。考虑到反应器中的异丁烷的均相反应, 活性组分 Pt 可能没有发挥催化作用, 这可能是 Cu 的负载量较大, 覆盖了 Pt 的活性中心, 抑制了 Pt 发挥作用, 所以会导致脱氢性能变差。这说明了助剂 Cu 的添加量对异丁烷脱氢性能的影响很大, 与 Pt-Cu/S 催化剂相比, 铜系钙钛矿的引入能够明显提高 Pt-Cu 双金属催化剂异丁烷脱氢活性, 这说明在载体上引入钙钛矿去制备 Pt 基催化剂的方法是可行的。

### 3.2 过渡金属助剂对异丁烷脱氢性能的影响

反应前, 先要对 Pt 基催化剂在  $600^\circ C$  原位还原 2h。整体来看, 不同过渡金属助剂的 Pt 基催化剂脱氢活性、选择性及产率存在较大差异, 说明助剂对 Pt 基催化剂异丁烷脱氢性能影响较大。从异丁烷转化率来看, 与 Cu、Co 助剂相比, Fe 的添加使 Pt-Fe/LA/S 催化剂的异丁烷转化率最高, 可能是因为 Fe 本身也可以单独作为催化剂的活性组分用于脱氢, 在 LA 钙钛矿存在的条件下, Pt 与 Fe 共同作为活性组分发挥脱氢作用。

### 3.3 综合比较

脱氢性能研究在固定床反应器中进行, 反应之前, 先要对催化剂还原 2h, 然后再在  $600^\circ C$  进行异丁烷脱氢活性测试。反应 10min 后, 不同催化剂的异丁烷转化率和异丁烯产率按下列顺序变化: Pt-Cu/LA/S > Pt/LA/S > Pt/S > Pt-Cu/S > Cu/S ≈ Cu/LA/S。Cu/S 和 Cu/LA/S 这两种催化剂脱氢活性很差, 脱氢能力有限, 这可以说明在 Pt-Cu 双金属催化剂中 Cu 仅仅作为一个助剂, 而 Pt 为唯一的活性组分。Pt/LA/S 催化剂因为添加了 LA 钙钛矿其脱氢性能明显优于 Pt/S。此外, 比较 Pt-Cu/S 和 Pt-Cu/LA/S 这两种催化剂的脱氢性能, 可以发现 LA 的作用显得更加突出, 表明 LA 有利于改善异丁烷脱氢性能, 主要作用是可以很好的稳定金属颗粒和提高活性组分 Pt 的分散性。

Cu 虽然作为助剂, 但 Pt-Cu/S 催化剂却表现出比较差的脱氢性能, 主要原因是: Cu 的负载量较大, 覆盖了 Pt 的活性位, 还有金属颗粒在高温会发生烧结; Pt 和 Cu 相互作用比较强形成了 Pt-Cu 合金, 抑制了活性组分 Pt 充分发挥作用。Pt-Cu/LA/S 催化剂在这些催化剂中表现了最优的脱氢性能, 反应 10min 后转化率为 67%, 反应 310 min 后转化率为

47%，在反应过程中异丁烯的选择性一直稳定在92%左右。Pt-Cu/LA/S催化剂之所以表现出优异的脱氢性能，主要原因在于：LA的存在可以提高活性金属Pt的分散性和高温抗烧结性，增强其与载体的相互作用；Cu作为助剂，通过与Pt相互作用，提高活性组分Pt的电子密度，从而使异丁烯快速脱附减少裂解、异构化等副反应的发生。LA钙钛矿与SiO<sub>2</sub>协同作为载体和Cu作为助剂有利于改善异丁烷脱氢性能，为以后催化剂设计提供了一个新思路。

#### 4 异丁烷脱氢催化剂改造后效益

通过改造，可以实现工程项目能源的节约，其中每一次的项目异丁烷可以节约10t左右，且可以实现蒸汽以及循环水、电能节约，所有综合预计为5万余元。

#### 5 结语

第一，异丁烷直接脱氢反应性能与负载Pt基催化剂分散稳定性有关。

第二，单纯助剂Cu的引入抑制脱氢性能，而镧系钙钛矿的引入可明显提高Pt基催化剂催化异丁烷脱氢性能，其

中LA钙钛矿的引入脱氢性能最佳，Pt-Cu/LA/S催化剂异丁烯选择性和产率分别高于92%和43%。

第三，难还原LA钙钛矿负载有利于分散Pt和Cu元素，利于构建适宜的相互作用，从而改善脱氢性能。与Cu相比，助剂Co和Fe修饰的Pt基催化剂异丁烯选择性和产率较低，源于Co、Fe利于C-C键的断裂，限制产物异丁烯生成。

第四，可以实现工程项目能源的节约，有综合预计为5万余元。

#### 参考文献

- [1] 王佳萌,刘凡吉,宋珍,等.空心微球氧化铝负载Pt-In催化异丁烷脱氢研究[J].化学工业与工程,2020(3):1-10.
- [2] 吴萍.异丁烷脱氢分离工艺的模拟与分析[J].炼油技术与工程,2020,50(11):5-8.
- [3] 许飞,李莱.NiO/AC催化剂上异丁烷与CO<sub>2</sub>耦合脱氢反应研究[J].化工时刊,2020,34(7):1-4.
- [4] 常大山.国内外异丁烷脱氢制异丁烯工艺的技术进展[J].精细与专用化学品,2020,28(6):39-42.
- [5] 刘木林.吹气法液位测量装置在异丁烷脱氢反应再生器中的应用[J].化工自动化及仪表,2020,47(3):271-273.