

Research on Simultaneous Cracking, Isomerization and Aromatization of Butene in Mixed C4 on Molecular Sieve Catalysts

Xingyu Yu

Shandong Qilong Chemical Co., Ltd., Zibo, Shandong, 255400, China

Abstract

In this paper, the feasibility of simultaneous conversion of butene-1 and cis - and trans butene-2 from mixed C4 by-product of catalytic cracking (FCC) unit to ethylene, propylene, isobutene and aromatics over solid acid molecular sieve catalyst was studied in a small fixed bed reactor at 450°C and without hydrogen. The experimental results show that nano-zsm-5 molecular sieve can convert butene-1 and cis-2 to the above-mentioned useful low-carbon olefins and aromatics products under the condition of proper operation in water, and the olefins and aromatics products can be effectively adjusted by changing the water to hydrocarbon ratio and adjusting the surface acidity of the catalyst. It is possible to convert butene-1 and cis-trans-butene-2 in mixed C4 to useful olefins and aromatics simultaneously at low water to hydrocarbon ratio or even without water operation by using semi crystalline nano ZSM-5. The above results provide a useful reference for the research on the utilization of C4 in FCC.

Keywords

mixed C4; nano ZSM-5 molecular sieve; propylene; isobutene; aromatics

混合碳四中丁烯在分子筛催化剂上同步裂解、异构化和芳构化的研究

于星玉

山东齐隆化工股份有限公司, 中国·山东 淄博 255400

摘要

论文用小型固定床反应器在 450°C 和非临氢条件下研究了催化裂化 (FCC) 装置混合碳四副产中的丁烯-1 和顺反丁烯-2 在固体酸型分子筛催化剂上同步向乙烯、丙烯、异丁烯和芳烃转化的可能性。实验结果表明, 纳米 ZSM-5 分子筛在适当临水操作的情况下, 可以将丁烯-1 和顺反丁烯-2 转化为上述有用的低碳烯烃和芳烃产物, 而且烯烃和芳烃产物可以通过改变水烃比和调节催化剂表面酸性进行有效调节。采用半晶化态的纳米 ZSM-5 新催化材料有可能在低水烃比甚至在非临水操作的情况下将混合碳四中的丁烯-1 和顺反丁烯-2 同步转化为有用的烯烃和芳烃产物。上述研究结果为开拓 FCC 碳四化工利用途径的研究工作提供了有益的借鉴。

关键词

混合碳四; 纳米 ZSM-5 分子筛; 丙烯; 异丁烯; 芳烃

1 引言

众所周知, 乙烯、丙烯、异丁烯和芳烃是十分重要的石油化工基础原料。虽然目前中国的低碳烯烃和芳烃生产均已实现了技术多元化, 但是面对日益激烈的国际市场竞争, 不同技术路线都需要克服自身的缺点, 不断地在节能减排降耗上挖掘自身经济效益的潜力。

催化裂化 (FCC) 工艺是石油加工行业中举足轻重的二

次炼油工艺, 是中国车用汽油的主要来源, 也是丙烯、异丁烯等化工原料的重要来源。FCC 工艺副产的混合碳四液化气中含有大量丁烯。目前, 这部分抽出异丁烯的混合碳四主要被用于硫酸法烷基化工艺生产高辛烷值汽油。然而, 随着中国新能源汽车、特别是未来氢燃料电池汽车计划的逐步落实, 今后中国车用汽油的消费量必将显著减少。因此, 中国大量的 FCC 产能面临着由汽油生产向化工原料生产转型的市场压力。用 FCC 工艺生产丙烯和混合芳烃是一个可行的选择。据此预测, 未来 FCC 工艺的混合碳四产出率将会大幅度增加。因此, 混合碳四的化工用途问题也将是必须面对的问题。

【作者简介】于星玉 (1962-), 男, 中国山东淄博人, 工程师, 从事乙烯副产物深加工研究。

目前, 中国和其他国家已经开发出了几种针对碳四和碳五烯烃催化裂解制丙烯的工艺, 以 Superflex 工艺^[1,2]和 Propylur 工艺^[3,4]为主要代表。近些年来, 我们通过与高校合作, 围绕 FCC 副产混合碳四的化工利用问题, 开展了大量基础研究工作。论文将介绍通过分子筛催化剂的催化裂解、异构化和芳构化作用, 将混合碳四中的丁烯转化为乙烯、丙烯、异丁烯和芳烃加以综合利用的研究结果。

2 实验部分

2.1 实验原料

不同批次的混合碳四原料均属于市售品。涉及的两个批次混合碳四原料的组成分别为丙烷 0.69wt.%、丙烯 0.28wt.%、正丁烷和异丁烷合计 56.90wt.%、异丁烯 0.04wt.%、其他丁烯合计 41.73wt.%、 C_5^+ 0.36wt.%, 和丙烷 0.69wt.%、丙烯 0.59wt.%、正丁烷和异丁烷合计 45.06wt.%、异丁烯 2.96wt.%、其他丁烯合计 50.09wt.%、 C_5^+ 0.61wt.%,

2.2 催化剂制备

纳米 ZSM-5、MCM-22、ITQ-2、Mordenite(M) 和 β 沸石的共晶催化剂 M- β 和半晶化态纳米 HZSM-5 (CN) 由合作单位提供。其中, 半晶化态纳米 HZSM-5 (CN) 是从纳米 HZSM-5 分子筛水热合成的成核阶段采集的半晶化态样品, 其 X-射线衍射图呈无定型特征, 处于纳米 ZSM-5 分子筛的晶核状态。

上述沸石分子筛催化剂均为挤条成型催化剂 (fl, 氧化铝含量为 20wt%), 并采用常规硝酸铵溶液交换法获得酸性。水蒸气钝化改性催化剂的制备条件是钝化温度 500℃、钝化时间 3h。离子改性催化剂采用常规浸渍法制备。

2.3 反应评价装置

混合碳四在不同分子筛催化剂上的反应结果由小型固定床反应器评价, 其反应管的内径为 10mm, 催化剂装填量为 3g。反应产物用气相色谱仪分析, 其中, 气体产物用国产天美色谱仪 GC-7890F 分析 (PLOT Al_2O_3 毛细管柱 50m \times 0.53mm \times 20mm, FID 检测器), 而液相产物由岛津色谱仪 GC-2014C 分析 (OV-1 毛细管柱 50m \times 0.2mm, FID 检测器)。评价指标包括丁烯转化率、丙烯产率、丙烯选择性和三烯 (乙烯 + 丙烯 + 异丁烯) 总选择性。其中, 丙烯产率以进料中除异丁烯之外的其他丁烯总含量计。

3 结果与讨论

3.1 混合碳四在不同结构的分子筛催化剂上的反应结果

表 1 和表 2 中给出了混合碳四在纳米 ZSM-5、ITQ-2、MCM-22 和 M- β 四种沸石分子筛催化剂上反应的产物分布。众所周知, ZSM-5 沸石是一种具有三维交叉孔道体系的高硅沸石分子筛, 两种相互交叉的孔道都是十元环, 一种是孔径为 0.51 \times 0.55nm 的椭圆形直孔道, 另一种是孔径为 0.53 \times 0.56 nm 的圆形“Z”字型孔道。 β 沸石也是一种具有三维交叉孔道的高硅沸石分子筛, 但与 ZSM-5 沸石不同的是, β 沸石的孔道体系都是十二元环。其中, 平行于 (001) 晶面的孔道是“Z”型弯曲孔道、孔径为 0.56 \times 0.65nm, 而平行于 (100) 晶面的孔道是直孔道、孔径为 0.66 \times 0.77nm。在沸石分子筛大家族中, ZSM-5 沸石属于中孔沸石, 而 β 沸石则属于大孔沸石。M (丝光) 沸石的孔道体系是由沿 [001] 方向的十二元环和八元环直孔道以及沿 [010] 方向的八元环直孔道构成的。其十二元环孔道的直径为 0.65 \times 0.59nm, 八元环孔道的直径分别为 0.34 \times 0.48nm 和 0.26 \times 0.57nm。十二元环孔道是 M 沸石的主孔道, 是主要的催化场所。但由于十二元环孔道的椭圆度较大且有一定扭曲, 因此其有效尺寸偏低。MCM-22 沸石是一种层状沸石分子筛, 它具有两种独立的孔道体系, 一种是孔径为十元环 (0.40 \times 0.59nm) 的二维正弦网状孔道, 另一种是具有十元环窗口 (0.40 \times 0.54nm)、含十二元环超笼结构 (0.71 \times 0.71 \times 1.82nm) 的层间孔道。MCM-22 沸石的外表面还具有十二元环半杯孔穴 (半个超笼)。ITQ-2 分子筛是从 MCM-22(P) 剥离下来的单层结构, 其孔道体系主要是层内十元环 (0.40 \times 0.59nm) 的二维正弦网状孔道以及层表面上的十二元环半杯孔穴。

从表 1 中可以看出, 在给定的反应条件下, 丁烯-1 和顺反丁烯-2 (即除了异丁烯之外的其他丁烯) 在纳米 ZSM-5、MCM-22 和 ITQ-2 上的反应活性比较高, 生成物中剩余丁烯-1 和顺反丁烯-2 的总量只有 2~4wt.%。相比之下, 丁烯-1 和顺反丁烯-2 在 M- β 共晶分子筛上的反应活性较低, 生成物中剩余丁烯-1 和顺反丁烯-2 的总量超过 16wt.%。从总的产物分布看, ZSM-5 和 ITQ-2 两种分子筛上 C_5^+ 液体产物的生成量较大。从目的产物烯烃和芳烃的生成情况来看, M- β 共晶分子筛的芳构化能力弱, 但丙烯和异丁烯的选择性较高; 与之形成鲜明对照的是, 纳米 ZSM-5 分子筛的芳构化能力

很强，芳烃生成量大而丙烯、异丁烯生成量小。

表 1 混合碳四在晶体结构不同的分子筛催化剂上的反应产物 (wt%)

催化剂	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	iC ₄ ⁻	C ₅ ⁺
原料	0.00	0.00	0.69	0.28	56.90	41.73	0.04	0.36
ZSM-5	0.55	1.91	12.44	4.19	56.04	2.00	1.21	21.66
M-β	0.02	0.23	0.85	9.20	54.41	16.25	5.70	13.34
MCM-22	0.17	2.15	5.41	7.92	61.93	3.56	3.48	15.38
ITQ-2	0.19	1.51	5.98	5.09	51.00	3.36	2.29	30.58

注：反应温度 T=450 °C、反应压力 P=0.1MPa、碳四进料空速 WHSV=3.85h⁻¹、采样时间 TOS=24h。表中 C₄H₁₀ 包括正、异丁烷，而 C₄H₈ 表示除异丁烯外的其他丁烯。

表 2 混合碳四在晶体结构不同的分子筛催化剂上反应的液体产物组成

催化剂	液相组成 (wt%)			
	烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃
ZSM-5	10.46	5.62	6.18	77.74
M-β	22.74	37.42	13.55	26.29
MCM-22	19.66	16.54	9.07	54.73
ITQ-2	13.04	18.29	7.45	61.22

注：反应条件同表 1。

根据 NH₃-TPD 酸度测定结果 (略)，上述四种催化剂的总酸量和强酸与弱酸的比例各不相同。因此，认为它们的催化性能差异是结构和酸度共同作用的结果。根据寿命评价结果，纳米 ZSM-5 分子筛的活性稳定性最好，M-β 共晶分子筛的活性稳定性最差、失活速率最高。因此，综合考虑认为纳米 ZSM-5 分子筛的工业化价值最高。由于其芳构化性能好，因此当直接采用纳米 ZSM-5 分子筛为催化剂时，比较适合用于将混合碳四中的丁烯转化为芳烃。然而，由于纳米 ZSM-5 分子筛的酸密度较高，强酸中心所占的比重较大，因此不能够兼顾烯烃尤其是不能够兼顾丙烯和异丁烯生产，而且会导致大量丙烷的生成。因此，纳米 ZSM-5 分子筛需要经过改性再使用。

3.2 混合碳四在改性纳米 ZSM-5 分子筛上的反应结果

将水蒸气钝化和离子浸渍改性相结合，用于纳米 ZSM-5 分子筛的改性处理。得到了 Combi-1~4 四个改性催化剂。

根据 NH₃-TPD 酸度测定结果 (略)，四个改性催化剂 Combi-1~4 的酸强度都低于母体纳米 ZSM-5。从表 3 中可以看出，通过改性来降低催化剂的酸量和酸强度，有利于增加乙烯、丙烯和异丁烯的生成量。其中，降低催化剂酸度对于提高丙烯和异丁烯的生成量作用更显著。从色谱对液体产物的分析中发现，随着烯烃生成量的提高，催化剂生成芳烃的能力下降。也就是说，通过调整催化剂的酸度，可以调节烯烃产物和芳烃产物的组成。

表 3 混合碳四在改性纳米 ZSM-5 分子筛催化剂上的反应产物 (wt%)

催化剂	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	iC ₄ ⁻	C ₅ ⁺
原料	0.00	0.00	0.69	0.59	45.06	50.09	2.96	0.61
ZSM-5	0.91	1.49	17.80	3.29	49.57	1.19	1.02	24.73
Combi-1	0.60	1.74	13.20	4.22	52.91	1.68	1.41	24.24
Combi-2	0.17	2.64	6.83	7.54	52.00	3.31	2.84	24.67
Combi-3	0.26	2.16	2.24	12.09	51.81	7.23	5.70	18.51
Combi-4	0.12	2.99	3.51	12.15	53.30	6.92	5.59	15.42

注：反应条件同表 1。

3.3 临水操作对混合碳四在改性纳米 ZSM-5 分子筛上反应结果的影响

以改性纳米 ZSM-5 分子筛催化剂 Combi-2 为例，研究了水蒸气与混合碳四共进料情况下，混合碳四中丁烯的反应情况。从表 4 中可以发现，当把少量水蒸气引入反应器时 (水烃比 0.26)，产物中丙烷的生成量和 C₅⁺ 液体产物的生成量都显著减少，与此同时三烯 (乙烯、丙烯和异丁烯) 的生成量，尤其是丙烯的生成量明显增加。在进料水烃比从 0.26 提高到 1.30 的过程中，可以看到三烯当中异丁烯的生成量一直在增加，丙烯的生成量先增加后降低，其最大值 (18.49wt%) 出现在水烃比为 0.78 时，而乙烯的生成量则是一直在减小。这反映出由丁烯 -1 和顺反丁烯 -2 异构化生成异丁烯的异构化反应所需要的酸中心最弱、且反应速率最快。相比之下，由丁烯聚合 - 裂解反应生成乙烯和丙烯则需要相对较强的酸中心、并且反应速率略低。与生成丙烯的裂解反应相比，生成乙烯的裂解反应需要更强一些的酸中心。但在临水操作的情况下，水分子可能通过与丁烯进行竞争吸附，占据了强酸中心，这就造成了生成乙烯的裂解反应无法进行。

表 4 不同水烃比下混合碳四在改性纳米 ZSM-5 分子筛催化剂

水烃比	Combi-2 上反应的产物分布 (wt%)							
	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	i C ₄ ⁻	C ₅ ⁺
原料	0.00	0.00	0.69	0.59	45.06	50.09	2.96	0.61
0.00	0.17	2.64	6.83	7.54	52.00	3.31	2.84	24.67
0.26	0.08	3.39	4.17	13.00	52.95	6.56	4.90	14.95
0.39	0.06	3.32	2.95	14.65	51.36	5.53	6.83	15.30
0.52	0.04	2.64	2.19	15.87	52.51	8.51	7.31	10.93
0.78	0.03	1.99	1.45	18.49	49.98	10.18	7.61	10.27
1.04	0.02	1.32	1.16	17.04	50.19	12.94	7.80	9.53
1.30	0.01	0.78	0.94	15.30	49.34	16.64	7.95	9.04

注：反应条件同表 1。

在反应温度 T=450℃、反应压力 P=0.1MPa、碳四进料空速 WHSV=3.85 h⁻¹ 和进料水烃比 =0.78 的相同条件下，对比了实验室小试催化剂和工厂放大催化剂产品的催化性能。由图 1 可以看出，工厂放大制备的 Combi-2 催化剂（图 1 中黑线）的各项反应性能指标与小试催化剂非常接近，表明改性纳米 ZSM-5 分子筛催化剂的制备重现性良好。特别值得一提的是，在临水操作下，Combi-2 催化剂的活性稳定性非常好，在 200 余小时的连续反应过程中各项指标基本不变，适合在固定床反应中使用。

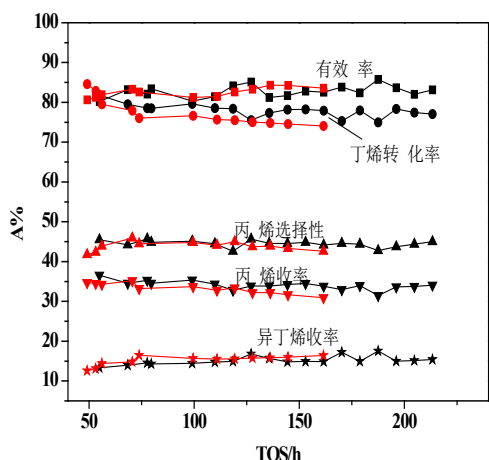


图 1 在相同反应条件下 Combi-2 催化剂的小试样品（红色线）和放大样品的反应性能比较

总的来看，临水操作有以下积极作用：①掩蔽了强酸中心，有利于抑制催化剂的积炭失活；②抑制了丙烷的生成，促进了丙烯和丁烯的生成，表明临水操作可以抑制氢转移反应；③抑制了 C₅⁺ 液体产物的生成，表明临水操作有利于控

制丁烯的聚合反应，丁烯聚合产物的减少是低碳烯烃产物增加的一个重要因素；④临水操作还能够限制芳烃的生成量，起到调节烯烃和芳烃产物分布的作用。但是，临水操作也带来了能耗增加的问题。因此，在工业生产时，需要合理选择进料的水烃比。

3.4 混合碳四在半晶化态纳米 ZSM-5 分子筛上反应结果的考察

从纳米 HZSM-5 沸石水热合成的成核阶段采集的伴晶化态催化剂样品（X-射线衍射图呈无定型特征）命名为 HZSM-5 (CN)。“CN”表示“晶核”。用正己烷和环己烷物理吸附探针测定了 HZSM-5 (CN) 的吸附量，并与完全晶化的常规纳米 ZSM-5 分子筛进行了比较。结果表明，常规纳米 ZSM-5 分子筛对正己烷和环己烷的吸附量分别为 8.56% 和 8.23%，孔道约束指数（正己烷吸附量与环己烷吸附量之比）为 1.04；而半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 对正己烷和环己烷的吸附量分别为 4.69% 和 802%，孔道约束指数为 0.59。从以上表征结果可以推断，半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 的孔道更短，微孔对较大分子扩散没有约束力。其环己烷吸附量高于正己烷吸附量是因为环己烷的“长度”小于正己烷，因此在首尾相连的情况下，环己烷的吸附分子数更多所致。从氮气物理吸附数据看，常规纳米 ZSM-5 分子筛的 BET 比表面积约为 300m²/g（条形催化剂，分子筛含量 80%），而半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 的 BET 比表面积约为 154m²/g，大约占完全晶化分子筛的一半，因此这个数据也是半晶化态叫法的根据所在。NH₃-TPD 酸度测定结果表明，常规纳米 ZSM-5 分子筛有两种类型的酸中心：一种是强酸中心，其与 NH₃-TPD 谱图中高温脱附峰相对应（峰顶温度位于 500℃左右）；一种是弱酸中心，其与 NH₃-TPD 谱图中低温脱附峰相对应（峰顶温度位于 250℃左右）。但是，半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 分子筛催化剂的 NH₃-TPD 谱图上没有分化出高温脱附峰（高温侧只有一个拖尾峰），这表明半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 分子筛催化剂的表面酸度较弱且不同酸中心的酸强度比较接近。

由表 5 可知，以半晶化态的纳米 ZSM-5 分子筛为催化剂，也可以明显地抑制混合碳四转化过程中的氢转移反应和烯烃聚合反应，从而显著提高丙烯和异丁烯的生成量，减少 C₅⁺ 液体产物的生成量。由于半晶化态纳米 ZSM-5 分子筛催化剂的酸度较弱，因此乙烯产物的生成量有所下降。由表 6 可

知,以半晶化态的纳米 ZSM-5 分子筛为催化剂时,芳构化反应也受到了显著抑制,可以起到调节烯烃产物和芳烃产物的作用。总之,通过将表 5 的反应结果与表 4 进行对比可以看出,半晶化态的纳米 ZSM-5 分子筛催化剂具有“临水操作”的反应效果。

表 5 混合碳四在半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 催化剂上的反应产物 (wt%)

催化剂	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	iC ₄ ⁻	C ₅ ⁺
原料	0.00	0.00	0.69	0.28	56.90	41.73	0.04	0.36
ZSM-5	0.55	1.91	12.44	4.19	56.04	2.00	1.21	21.66
ZSM-5(CN)	0.02	1.10	1.55	11.98	57.10	8.13	5.27	14.85

注:反应条件同表 1。

表 6 混合碳四在半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 催化剂上反应的液体产物组成

催化剂	液相组成 (wt%)			
	烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃
ZSM-5	10.46	5.62	6.18	77.74
ZSM-5(CN)	20.85	38.22	19.17	21.86

注:反应条件同表 1。

3.5 半晶化态纳米 ZSM-5 分子筛催化剂的再生性能考察

由表 7 和表 8 可知,在相同的反应条件下,混合碳四在新鲜的半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 催化剂,与其一次再生和二次再生的催化剂样品上的反应结果大致相同。其中,一次再生催化剂的丙烯生成量偏高和 C₅⁺ 生成量偏低可能是实验误差所致。表 8 中的液体族组成结果表明,再生催化剂的芳构化能力不降反增。由于芳构化反应需要较强的酸中心,所以从这个参数的变化上至少可以认为半晶化态纳米 ZSM-5 分子筛的结构和酸性具有良好的耐热和耐水热稳定性。

表 7 再生处理对混合碳四在半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 催化剂上反应产物分布的影响 (wt%)

催化剂	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	iC ₄ ⁻	C ₅ ⁺
ZSM-5(CN) ₀	0.02	1.10	1.55	11.98	57.10	8.13	5.27	14.85
ZSM-5(CN) ₁	0.01	1.06	1.34	13.07	58.67	8.36	5.88	11.61
ZSM-5(CN) ₂	0.08	0.98	1.50	10.88	57.75	8.40	5.56	14.86

注:下标 0、1 和 2 分别表示新鲜、一次再生和二次再生催化剂;反应条件同表 1;再生催化剂是用连续反应 100h 的积炭催化剂经过常规的烧炭再生处理得到的。

表 8 再生处理对混合碳四在半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 催化剂上反应生成的液体产物组成的影响

催化剂	液相组成 (wt%)			
	烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃
ZSM-5(CN) ₀	20.85	38.22	19.17	21.86
ZSM-5(CN) ₁	20.00	35.00	22.00	23.00
ZSM-5(CN) ₂	22.00	33.00	14.00	31.00

注:反应条件和其他说明同表 7。

3.6 半晶化态纳米 ZSM-5 分子筛催化剂的反应稳定性考察

图 2 中给出了新鲜、一次和二次再生的半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 催化剂样品在混合碳四转化反应中的丁烯转化率和丙烯收率随反应时间的变化曲线。由此图可以清楚地看出,半晶化态纳米 ZSM-5 分子筛催化剂具有同时良好的抗积炭失活能力。再生后催化剂的抗积炭能力不下降,是对半晶化态分子筛良好的耐热和耐水热性能推测的有力支持。

反应条件同表 1, X 表示丁烯 -1 和顺反丁烯 -2 的总转化率, Y 表示丙烯收率。X 和 Y 的小标 0、1 和 2 用于表示新鲜、再生一次和再生二次催化剂。

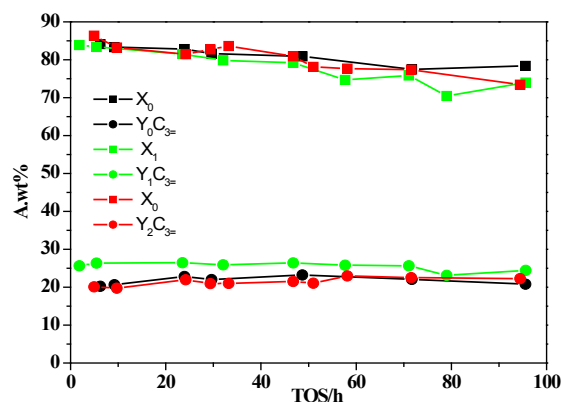


图 2 新鲜和再生的半晶化态纳米 ZSM-5 (CN) 催化剂上的反应稳定性比较

4 结语

论文的研究结果表明,固体酸型分子筛催化剂可以将 FCC 装置副产的混合碳四的丁烯 -1 和丁烯 -2 转化为乙烯、丙烯、异丁烯和芳烃产物。与 ITQ-2、MCM-22 和 M-β 相比,纳米 ZSM-5 分子筛具有活性高和抗积炭失活能力强的优点。不仅如此,纳米 ZSM-5 分子筛还表现出非常突出的芳构化

性能。因此, 纳米 ZSM-5 分子筛可以作为混合碳四生产芳烃的催化剂。用水蒸气钝化和离子改性相结合的方法对纳米 ZSM-5 分子筛进行改性处理, 可以降低降低纳米 ZSM-5 分子筛的表面酸性, 从而降低其芳构化作用, 增强其催化裂解和异构化增产丙烯和异丁烯的能力。相对于改性来说, 临水操作对于调节纳米 ZSM-5 分子筛催化剂的烯烃和芳烃产物分布更加有效。总体来说, 提高进料水烃比有利于提高烯烃产物的产量和减少芳烃产物的产量。但是, 临水操作可能会增加装置能耗并增加废水处理费用。值得庆幸的是, 采用半晶化态的纳米 ZSM-5 分子筛代替晶化完全的纳米 ZSM-5 分子筛有可能减少用水量, 甚至无需临水操作。初步研究已经表明, 半晶化态的纳米 ZSM-5 分子筛在混合碳四的转化反

应中具有良好的抗积碳性能和再生性能, 是一种非常有研究价值的混合碳四转化催化材料。

参考文献

- [1] 李影辉, 郁向民, 徐艳, 等. C4/C5 烯烃的高附加值利用 [J]. 石油化工, 2005(34):150-152.
- [2] 张永军, 刘剑, 汲永刚, 等. 碳四馏分制低碳烯烃技术进展 [J]. 化学工业, 2011,29(10):32-34.
- [3] 钱伯章. 鲁奇 Propyur 增产丙烯工艺完成工业性验证 [J]. 精细石油化工进展, 2003(5):29.
- [4] 张昕, 王建伟, 钟进, 等. C4 烯烃转化增产丙烯研究进展 [J]. 石油化工, 2004,33(8):781-787.