

文章编号: 1001-3555(2011)01-0069-09

# 丁烯催化裂解反应中的 C—H 键型副反应和化学平衡问题

梁翠翠<sup>1</sup>, 徐瑞芳<sup>1</sup>, 常旭升<sup>1,2</sup>, 刘国东<sup>1</sup>, 刘家旭<sup>1</sup>, 郭洪臣<sup>1\*</sup>

(1. 大连理工大学 化工学院 工业催化系 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;

2. 山东齐隆化工股份有限公司, 山东 淄博 255400)

**摘要:** 用小型固定床反应器以及氨气程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)和吡啶吸附红外光谱(Py-IR)研究了醚后碳四液化气中的丁烯在改性纳米 ZSM-5 沸石催化剂上的催化裂解反应. 结果表明, 丁烯催化裂解反应的丙烯选择性主要受氢转移和脱氢反应制约. 这些 C—H 键型反应生成烷烃和芳烃副产物, 并导致催化剂积炭. 低温有利于氢转移(尤其异丁烯的氢转移反应), 高温有利于脱氢. 脱氢反应需要强酸中心, 但氢转移反应在弱酸中心上也能进行. 因此, 通过改性降低催化剂的酸度虽然可以有效抑制 C—H 键型副反应, 甚至消除脱氢副反应, 却不能完全阻止氢转移副反应. 在 450 °C 以上的高温下, 产物丙烯生成丁烯和乙烯的歧化反应, 以及正丁烯向异丁烯的异构化反应导致了丁烯转化率的降低.

**关键词:** 催化裂解; C—H 键反应; 醚后碳四液化气; 丁烯; 纳米 ZSM-5 沸石

**中图分类号:** O643.32      **文献标识码:** A

近年来, 在丙烯供不应求的市场预期和炼化企业大量碳四液化气副产物迫切要求得到深加工利用的形势下, 丁烯在沸石分子筛固体酸上催化裂解制丙烯课题受到了国内外研究者的重视<sup>[1-25]</sup>. 迄今为止, 国外已建立了 Propylur<sup>[1]</sup>、OCP<sup>[2]</sup>、Omega<sup>[3]</sup>等烯烃催化裂解技术的工业示范装置. 国内也有一些公开文献对沸石分子筛结构类型<sup>[4,17-22]</sup>, 酸度因素<sup>[11,15]</sup>和反应条件<sup>[10-13,21]</sup>等的影响作了报道, 上述研究工作中涉及的原料主要是单纯丁烯-1<sup>[10,11]</sup>和富丁烯碳四液化气<sup>[4-7,13]</sup>(总丁烯含量 ≥ 70%). 文献表明, ZSM-5 沸石的晶体结构对于丁烯的催化裂解反应总体上最有利. 对氢型 ZSM-5 沸石母体进行水热处理, 或浸渍磷、碱金属、碱土金属、过渡金属和稀土金属等离子进行改性能降低催化剂的酸度, 抑制氢转移和芳构化副反应, 从而提高丙烯选择性. 采用较高的反应温度和进料空速, 较低的反应压力, 以及使用稀释气也有助于抑制上述副反应, 达到提高丙烯选择性的目的. 但是, 目前文献中报道的丁烯催化裂解制丙烯的最好结果是丁烯转化率大约 60% ~ 80%, 而丙烯和乙烯的总选择性不超过 50% ~ 70%<sup>[5,15,23]</sup>. 曾有文献对丁烯催化裂解反应的热力学进行过计算, 但由于丁烯催化裂解反应体

系十分复杂, 不同文献对反应体系的简化程度不同, 因此所得计算结果差别较大<sup>[24,25]</sup>. 能否通过对催化剂酸度和反应条件的优化大幅度提高技术水平, 是一个尚待回答的问题. 另外, 随着 FCC 新工艺不断推广用于生产清洁汽油, 我国贫丁烯碳四液化气越来越多. 醚后碳四的丁烯含量一般只有 40% ~ 50%. 因此, 用丁烯催化裂解技术直接加工醚后碳四原料的效果如何值得研究.

我们系统考察了丁烯含量较低的炼厂醚后碳四液化气在改性纳米 HZSM-5 沸石催化剂上的裂解反应情况, 重点考察了不同反应温度下和不同催化剂酸度下反应的产物分布, 在此基础上讨论了氢转移等副反应、以及化学平衡因素对反应结果的影响, 为进一步开展实验研究提供了重要信息.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

纳米 NaZSM-5 沸石原粉( $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  为 25 ~ 30, 晶粒度为 20 ~ 50 nm) 由大连理工大学提供, 其扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)图片见文献[14]. 沸石原粉用焙烧法脱除模板剂后, 按一定比例与氧化铝和稀硝酸混合并挤条成型, 再经干

收稿日期: 2010-11-08; 修回日期: 2010-11-29.

作者简介: 梁翠翠, 女, 1985 年生, 硕士研究生.

\* 通讯联系人, Tel: 0411-84986120; E-mail: hongchenguo@163.com.

燥、焙烧和常规硝酸铵溶液离子交换制成氢型催化剂(HZSM-5). 在 HZSM-5 催化剂基础上采用水蒸气钝化和离子浸渍改性的组合工艺制得 B-1 ~ B-5 系列(B 酸型催化剂)和 L-1 ~ L-6 系列(L 酸型催化剂)催化剂用于反应研究.

### 1.2 催化剂酸度表征

在氨气程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)装置上对各催化剂的酸强度分布进行测定. 主要操作步骤为:将 0.14 g 催化剂颗粒(粒径 0.90 ~ 0.05 mm)装于 U 型石英管中,在 600 °C 下用氨气吹扫 1.0 h,然后降温至 150 °C 吸附 NH<sub>3</sub>至饱和.待气相色谱基线平稳后,在 20 mL/min 的氨气流速下以 15 °C/min 的速率升温至 600 °C 进行程序升温脱氨,记录不同催化剂的氨气脱附信号.

在 Nicolet iS10 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)上用吡啶吸附探针对各催化剂的 B 酸和 L 酸分布进行测定. 主要操作步骤为:将催化剂研磨压成 10 mg 自支撑片,在真空系统中于 400 °C 下处理 6.0 h,降至室温后吸附吡啶至饱和,然后程序升温至 150 °C 脱除物理吸附的吡啶,扫描样品的红外谱图,扣除背景影响后计算 1 540 cm<sup>-1</sup>(对应于 B 酸酸量)和 1 450 cm<sup>-1</sup>(对应于 L 酸酸量)处吡啶吸附峰的峰面积,用两峰的面积比表示样品的 B/L 值.

### 1.3 催化剂反应性能评价

反应研究在小型固定床反应器上进行,反应管内径为 10 mm,催化剂最大装填量为 3 g. 用大连石化分公司催化裂化装置的醚后碳四液化气为原料,总丁烯含量为 53%,其中丁烯-1(C<sub>4</sub><sup>=</sup>-1)为 16.3%,顺反-丁烯-2(C<sub>4</sub><sup>=</sup>-2)为 33.8%,异丁烯(*i*-C<sub>4</sub><sup>=</sup>)为 3.0%,丁烷含量为 45%(异丁烷 35.0%,正丁烷 10.1%),剩余 1.8%为丙烷及 C<sub>5</sub><sup>+</sup>成分. 该原料中硫化物和氮化物含量分别为 29.14 mg/m<sup>3</sup>和 446.65 mg/m<sup>3</sup>. 反应前催化剂在反应管中于 500 °C 下用氨气吹扫 0.5 h. 反应产物经气液分离器分成气液两相,液相产物采用 GC-14C 岛津气相色谱仪(OV-1 毛细管柱 50 m × 0.2 mm, FID 检测器)分析,气相产物采用天美 GC-7890F 气相色谱仪(PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 毛细管柱 50 m × 0.53 mm × 20 μm)分析. 由于催化剂上的积碳量很少,故把收集到的气液产物之和近似为进料量,由此计算原料转化率、各产物产率和选择性.

主要评价指标如下:

丁烯转化率:

$$X(C_4^=) = \frac{C_4H_8 \text{ mass in feed} - C_4H_8 \text{ mass in product}}{C_4H_8 \text{ mass in feed}} \times 100\%$$

丙烯选择性:

$$S(C_3^=) = \frac{C_3H_6 \text{ mass in product} - C_3H_6 \text{ mass in feed}}{C_4H_8 \text{ mass in feed} - C_4H_8 \text{ mass in product}} \times 100\%$$

丙烯产率:

$$Y(C_3^=) = X(C_4^=) \times S(C_3^=)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对反应的影响

首先,用 L-4 催化剂考察了反应温度对醚后碳四液化气催化裂解产物分布的影响. 从中可以看出伴随丁烯催化裂解制丙烯反应(聚合-裂解:属于 C—C 键反应)而发生的氢转移和脱氢反应(生成烷烃和芳烃:属于 C—H 键反应)是制约丙烯选择性的主要副反应. 另一方面,在催化裂解条件下丁烯异构体之间,丙烯与丁烯之间的化学平衡则是制约丁烯转化率的重要因素.

由表 1 可见,当反应温度达到 270 °C 时,C—C 键的反应开始发生,生成丙烯(C<sub>3</sub><sup>=</sup>)和碳五以上液体产物(C<sub>5</sub><sup>+</sup> liquid). 对于丁烯原料而言,该反应过程显然包括聚合(形成 C—C 键)和裂解(断裂 C—C 键)两个步骤. 随着反应温度的升高,这些 C—C 键型反应都加快,因此丁烯转化率显著提高,丙烯和液体产物的收率均增加. 当反应温度达到 300 °C 时,液体产物的收率达到最大值(31.0%). 这说明当反应温度 ≤ 300 °C 时,丁烯聚合物的裂解反应是制丙烯反应的速率控制步骤. 当反应温度 > 300 °C 时丁烯聚合物的裂解反应速度相对较快,因此随着反应温度的升高,液体产物的收率不断下降,而丙烯的选择性和产率则不断增加. 如,在 400 °C 下丙烯的选择性和收率分别为 19.7% 和 15.8%,在 510 °C 下分别为 37.0% 和 27.7%.

然而,即使在 510 °C 的高温下丙烯的选择性仍远低于 50%,令人不满意. 由图 1 可见,在 510 °C 的高温下醚后碳四液化气在催化裂解反应中积碳严重,催化剂失活已经很快. 因此,如果依靠继续提高反应温度来增加丙烯选择性,势必面临更加严重的积炭失活问题. 由表 1 可见,影响丙烯选择性的主要副产物是各种烷烃和芳烃,它们是由氢转移反应和脱氢反应生成的. 这些 C—H 键型反应能在很

表1 反应温度对醚后碳四液化气在 L-4 催化剂上催化裂解的影响

Table 1 Effect of reaction temperature on the catalytic cracking of post-MTBE C<sub>4</sub> LPG over L-4 catalyst

Temp. °C	Feed	250	270	290	300	350	400	450	510
Product distribution(wt. %):									
C <sub>1</sub> <sup>0</sup>	-	-	-	-	-	0.0	0.1	0.3	0.6
C <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-	-	-	-	-	0.0	0.0	0.1	0.4
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	-	-	-	0.0	0.1	0.7	1.6	2.6	4.4
C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	1.7	2.7	3.1	3.0
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0.6	0.5	0.8	3.7	3.9	5.2	9.0	12.7	15.3
n-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	10.1	10.5	10.4	10.9	11.4	12.2	12.5	12.2	11.8
i-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	35.0	37.5	38.2	39.2	40.9	42.9	44.3	41.2	35.4
i-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	3.0	3.2	3.0	3.2	4.6	4.7	4.9	5.1	5.9
C <sub>4</sub> <sup>=-1, 2</sup>	50.1	47.0	46.0	28.5	7.5	5.0	5.5	6.3	7.5
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> liquid	0.6	0.6	1.0	13.8	31.0	27.6	19.4	16.5	15.7
Reaction performance:									
X(C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	-	5.3	7.7	40.2	77.2	81.7	80.3	78.5	74.8
S(C <sub>3</sub> <sup>=</sup> )	-	-	-	-	8.0	10.7	19.7	29.1	37.0
Y(C <sub>3</sub> <sup>=</sup> )	-	-	-	-	6.2	8.7	15.8	22.9	27.7
Paraffin and Aromatics in C <sub>5</sub> <sup>+</sup> liquid:									
Paraffin	-	-	-	-	7.5	7.9	2.4	0.4	0.1
Aromatics	-	-	-	-	2.7	6.25	12.2	13.8	14.0
Molar ratio of alkanes and aromatics:									
n(P)/n(A)	-	-	-	-	8.3	5.2	2.6	2.0	1.1

Reaction conditions: p = 60 kPa; WHSV = 3.85 h<sup>-1</sup>; TOS = 48 h.

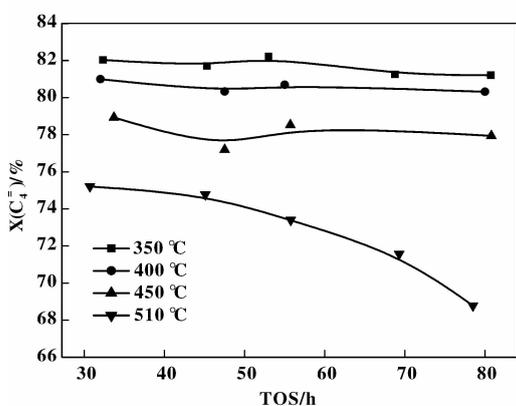


图1 反应温度对丁烯反应稳定性的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the stability of butene transformation

(Reaction conditions see Table 1)

宽的温度范围内发生: 在 250 °C 的低温下, 此时丁烯尚未发生催化裂解反应(反应尚未生成小于碳四产物)。但是, 从正丁烯(即丁烯-1 和丁烯-2: C<sub>4</sub><sup>=-1, 2</sup>)含量减少, 异丁烯(i-C<sub>4</sub><sup>=</sup>)以及正丁烷(n-

C<sub>4</sub><sup>0</sup>)和异丁烷(i-C<sub>4</sub><sup>0</sup>)含量增加的现象来看, 在如此低的温度下已经发生了明显的正丁烯异构化和丁烯氢转移反应。异丁烯是氢转移反应的主要氢受体, 氢供体可能是低温下生成的少量丁烯聚合物。这些丁烯聚合物在氢转移反应中逐渐变成共轭多烯烃, 移动性下降, 最终会以结焦的方式滞留在催化剂孔道中。在 450 °C 以内, 氢转移是 C—H 键反应的主要形式。这是因为在理论上, 氢转移反应生成烷烃和芳烃的摩尔比(n(P)/n(A))应该是 3:1(烯烃和芳烃的分子通式分别是 C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>和 C<sub>m</sub>H<sub>2m-6</sub>), 脱氢反应在生成芳烃的同时生成氢气不生成烷烃, 而实际上当反应在 450 °C 以内进行时, 产物中的烷烃和芳烃摩尔比(n(P)/n(A))基本上都在 2 以上, 氢转移反应的特征十分显著。当反应在 300 ~ 350 °C 的温度下进行 n(P)/n(A)高达 5 ~ 8 可能是焦前体(丁烯聚合物)参与供氢的缘故。在 450 °C 以内, 随着反应温度的升高, 氢转移副反应加剧。这一方面表现在氢转移反应产物(各种烷烃和芳烃)的生成

量增大,另一方面表现在氢受体从较高碳数烯烃扩大到低碳数烯烃(如丙烯).当反应温度为 510 °C 时,芳烃产物的生成量继续显著增加,但  $n(\text{P})/n(\text{A})$  值远小于 3,接近于 1.这表明此时氢转移反应受到了抑制,但脱氢芳构化反应又成为 C—H 键反应的主要形式.

另一方面,在所考察的温度范围内,丁烯转化率在 350 °C 时出现了最大值,但仅为 81.7%.当低于 350 °C 时丁烯转化率随反应温度升高而增大,在高于 350 °C 时丁烯转化率却随反应温度升高而减小.如前所述,在低温下丁烯转化率较低是因为聚合和裂解反应速率低,属于动力学原因.在高温下丁烯转化率降低,实际上是产物中异丁烯生成量随反应温度的提高而增加和自 350 °C 以后其它正构丁烯的含量也止跌回升造成的,属于热力学原因.由表 2 可见,在 300 ~ 510 °C 的温度范围内,随着反应温度升高,产物中  $\text{C}_2^=$  ~  $\text{C}_5^=$  的相对含量呈现出高碳数烯烃减少和低碳数烯烃增加的规律性.像  $\text{C}_5^=$  那样的高碳数烯烃在反应温度高于 300 °C 时其相对含量便迅速降低,当反应温度超过 400 °C 时就基本上从产物中消失了;像  $\text{C}_4^=$  那样碳数较高的烯烃在反应温度高于 300 °C 的情况下其相对含量也单调下

降,然而与  $\text{C}_5^=$  烯烃相比,  $\text{C}_4^=$  烯烃的相对含量随着温度升高下降的幅度较小.特别值得注意的是,当反应温度从 450 °C 升高到 510 °C 时,实验结果表明  $\text{C}_4^=$  烯烃的相对含量仅从 41.9% 略微下降到 40.4%.在实验范围内,  $\text{C}_3^=$  相对含量的变化规律介于乙烯(单调增加)和丁烯(单调下降)之间:在 300 ~ 450 °C 区间内  $\text{C}_3^=$  的相对含量随着反应温度的提高而迅速增大,但在反应温度高于 450 °C 之后又开始缓慢下降.比较  $\text{C}_3^=$  和  $\text{C}_4^=$  烯烃的相对含量变化可以发现,在较高的反应温度下产物丙烯和原料丁烯之间似有依存关系.这种依存关系可能是通过丙烯歧化反应( $2\text{C}_3^= \rightarrow \text{C}_6^= \rightarrow \text{C}_2^= + \text{C}_4^=$ )建立起来的.鉴于产物中乙烯和异丁烯的生成情况以及正碳离子反应规律,我们推测丙烯歧化反应生成的丁烯很可能是异丁烯(见图 2).在较高的反应温度下产物中浓度较高的丙烯生成物通过较快的歧化反应(逆反应)部分地转化成丁烯,从而在一定程度上抵消了丁烯裂解生成丙烯反应(正反应: $2\text{C}_4^= \rightarrow \text{C}_8^= \rightarrow \text{C}_5^= + \text{C}_3^= \rightarrow \text{C}_2^= + 2\text{C}_3^=$ )对丁烯的消耗.因此,在较高温度下丁烯转化率的缓慢下降是丙烯产物与丁烯原料之间的化学平衡作用的结果.

表 2 反应温度对低碳烯烃分布的影响

Table 2 Distribution of short-chain olefins under different reaction temperatures

Temp. °C	$\text{C}_2^=$	$\text{C}_3^=$	$\text{C}_4^=$	$\text{C}_5^=$
300 °C	0.4	18.3	57.0	24.3
350 °C	3.8	29.3	54.5	12.3
400 °C	7.6	41.5	48.2	2.7
450 °C	10.8	46.8	41.9	0.5
510 °C	13.3	46.1	40.4	0.2

Reaction conditions see Table 1

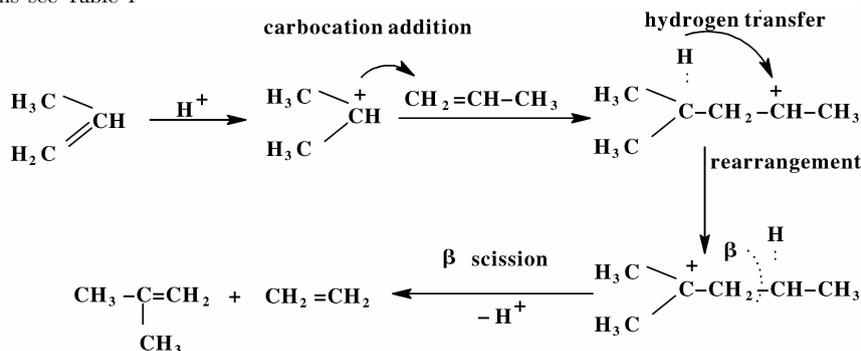


图 2 丙烯歧化生成异丁烯和乙烯的反应机理图

Fig. 2 Reaction pathway of propylene disproportionation to isobutene and ethylene

表3 反应温度对产物中丁烯异构体分布的影响

Table 3 Butene isomer distribution in product under different reaction temperatures

Temp. °C	<i>i</i> -C <sub>4</sub> =	<i>n</i> -C <sub>4</sub> =	<i>t</i> -C <sub>4</sub> =	<i>c</i> -C <sub>4</sub> =
400 °C	47.6	12.7	23.8	15.8
430 °C	47.1	13.4	23.4	16.1
450 °C	44.7	14.9	23.7	16.8
480 °C	44.3	15.0	23.8	16.9
510 °C	44.2	16.2	23.0	16.6
Thermodynamic calculation <sup>[25]</sup> :				
450 °C *	43.1	14.3	25.0	17.6
480 °C *	41.8	15.3	25.1	17.9

Reaction conditions see Table 1.

从表3可见,在反应条件下异丁烯在产物中的相对浓度增加也是化学平衡因素驱使的.根据化学平衡估算结果<sup>[25]</sup>,在400~500 °C范围内,处于热力学平衡的丁烯异构体中异丁烯的相对浓度在40%以上.本文在相同温度范围内获得的实验结果与上述热力学估算结果相符.由于本文采用的是醚后碳四液化气原料,其异丁烯含量很低,而其它正丁烯的含量相对很高,因此在实验条件下异丁烯是反应产物,而非反应原料.

## 2.2 催化剂酸度对反应的影响

为了弄清催化剂酸强度、酸性质和表面酸浓度在丁烯催化裂解反应中的作用,制备了B酸型催化剂系列和L酸型催化剂系列(见表4).对于上述两系列催化剂,已分别用正己烷和环己烷吸附量法确认其孔道尺寸和孔容与氢型沸石相比没有较大差别(数据略).由图3可见,B酸型催化剂的特点是,从B-1到B-4强酸中心数量(与400 °C附近的高温脱氨峰对应)依次减少,其中B-4和B-5可视为无强酸中心,但各催化剂的弱酸中心数量(与250 °C附近的低温脱氨峰对应)相差不大.L酸型催化剂的特点是,除L-1之外,其余各催化剂都基本上没有强酸中心.并且,从L-2到L-6弱酸中心数量依次减少.换言之,L酸型催化剂之间的酸度差别主要是表面酸中心的浓度不同.

由表5和6可以看出,不论在B酸型还是在L

酸型催化剂中,减少强酸中心都有利于抑制脱氢和氢转移反应.在实验条件下,无强酸中心的B-5催化剂上获得最高丙烯选择性为46.1%,此时丙烯产率和丁烯转化率分别为31.5%,68.2%.这些C—H键型副反应的减少使产物中各种烷烃和芳烃的生成量减少.丁烯催化裂解制丙烯反应可以在没有强酸中心的情况下进行.因此制备催化剂时应该尽可能消除其强酸中心以求最大程度地减少C—H键型副反应.然而完全消除催化剂的强酸中心(如B-4, B-5, L-2~L-6)可以阻止脱氢芳构化副反应的发生,却不能阻止氢转移芳构化副反应的发生.从B-4和B-5可以看出,在几乎没有强酸中心的催化剂上,碳三以上烯烃的氢转移发生(生成相应的烷烃)仍很严重.其中,异丁烯生成异丁烷的氢转移反应最突出.不仅如此,在这些只有弱酸中心的催化剂上,正丁烯(C<sub>4</sub><sup>-1,2</sup>)向异丁烯的异构化反应也能顺利进行.由此看来,丁烯的异构化反应无疑促进了异丁烯的氢转移副反应.在已经彻底消除了催化剂的强酸中心之后,是不是可以通过降低酸中心的浓度来进一步抑制异丁烯氢转移反应呢?这从L-5和L-6催化剂上反应的发生情况来看,降低酸中心浓度对于进一步抑制异丁烯氢转移副反应的效果十分有限.过渡地降低催化剂表面的酸浓度不但不能避免氢转移副反应,还可能影响到催化剂对丁烯催化裂解主反应的活性.

表4 用不同改性工艺制备的纳米ZSM-5沸石催化剂的Py-IR测定数据

Table 4 Py-IR data of nano-ZSM-5 zeolitic catalysts prepared with different processes

Sample	B-acid catalysts			L-acid catalysts		
	B-1	B-3	B-5	L-2	L-4	L-6
B/L	2.8	2.7	2.5	0.5	0.7	0.9

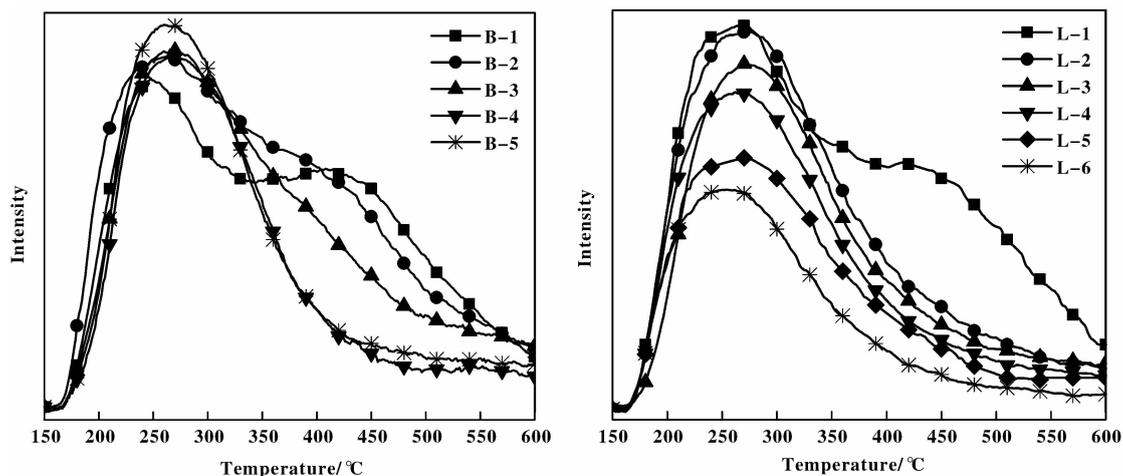
图3 B酸型和L酸型系列纳米ZSM-5沸石催化剂的NH<sub>3</sub>-TPD谱Fig. 3 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of the B-acid type and L-acid type nano-HZSM-5 zeolitic catalysts

表5 醚后碳四液化气在B酸型催化剂上裂解产物分布(wt.%)

Table 5 Product distribution of post-MTBE C<sub>4</sub>LPG over B-acid type ZSM-5 zeolitic catalysts

Catalyst	Feed	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
Product distribution:						
C <sub>1</sub> <sup>0</sup> - C <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-	0.5	0.2	0.1	0.0	0.0
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	-	3.0	4.0	2.7	2.0	1.9
C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0.7	11.0	5.4	2.2	1.7	1.6
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0.6	7.2	11.8	16.4	16.9	17.3
n-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	10.1	12.8	12.1	11.7	11.6	11.9
i-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	35.0	40.9	41.8	41.1	39.6	39.7
i-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	3.0	2.4	4.0	6.3	7.0	7.3
C <sub>4</sub> <sup>= -1, 2</sup>	50.1	2.7	4.7	7.6	9.0	9.5
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> liquid	0.6	19.4	16.2	12.0	10.1	10.7
Reaction performance:						
X(C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	-	90.4	83.7	73.8	69.8	68.2
S(C <sub>3</sub> <sup>=</sup> )	-	13.9	25.2	40.4	43.9	46.1
Paraffin and Aromatics in C <sub>5</sub> <sup>+</sup> liquid:						
Paraffin	-	1.2	2.0	2.1	2.1	1.9
Aromatics	-	15.0	9.5	5.1	3.2	4.3
Molar ratio of alkanes and aromatic:						
n(P)/n(A)	-	2.5	3.1	6.3	10.4	8.6

Reaction conditions:  $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $p = 60\text{ kPa}$ ;  $\text{WHSV} = 3.5\text{ h}^{-1}$ ;  $\text{TOS} = 48\text{ h}$ .

### 2.3 混和碳四液化气中丁烯催化裂解反应网络的分析

我们基于实验结果提出了如图4所示的混合碳四液化气中丁烯催化裂解主副反应网络。与文献看法相比,本反应网络体现了丁烯异构体之间的异构

化反应与化学平衡问题,丙烯在高温下的歧化反应及其与丁烯的相互依存问题,以及氢转移和脱氢芳构化这两类C—H键副反应与催化剂酸度、反应温度和丁烯裂解选择性的关系。

表 6 醚后碳四液化气在 L 酸型催化剂上裂解产物分布 (wt. %)

Table 6 Product distribution of post-MTBE C<sub>4</sub> LPG over L-acid type ZSM-5 zeolitic catalysts

Catalyst	Feed	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6
Product distribution:							
C <sub>1</sub> <sup>0</sup> - C <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1	0.0
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	-	2.4	3.2	3.0	2.5	0.8	0.2
C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0.7	12.8	2.7	2.7	2.0	1.2	0.9
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0.6	5.5	12.8	13.8	15.8	13.7	7.4
n-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	10.1	14.1	12.0	11.9	11.2	11.1	11.0
i-C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	35.0	42.1	41.0	40.8	40.0	39.7	38.9
i-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	3.0	1.7	4.6	5.2	6.6	7.0	6.0
C <sub>4</sub> <sup>=</sup> - 1, 2	50.1	2.2	5.4	6.1	8.0	14.1	28.9
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> liquid	0.6	18.8	18.0	16.2	13.7	12.4	6.7
Reaction performance:							
X(C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	-	92.7	81.2	78.7	72.4	60.3	34.4
S(C <sub>3</sub> <sup>=</sup> )	-	9.9	28.2	31.7	39.5	41.0	9.9
Paraffin and Aromatics in C <sub>5</sub> <sup>+</sup> liquid:							
Paraffin	-	0.7	0.6	0.6	0.7	1.0	0.9
Aromatics	-	14.8	13.4	13.2	10.0	8.0	4.1

Reaction conditions;  $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $p = 60\text{ kPa}$ ;  $\text{WHSV} = 3.5\text{ h}^{-1}$ ;  $\text{TOS} = 48\text{ h}$ .

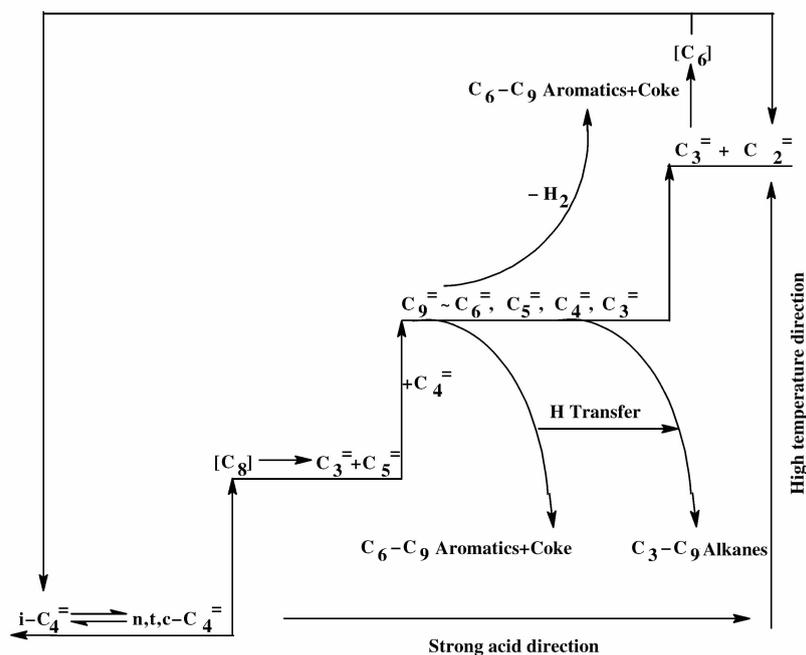


图 4 混合碳四液化气中丁烯在纳米 ZSM-5 沸石上催化裂解的可能反应网络

Fig. 4 Possible reaction network of butenes catalytic cracking over nano-sized ZSM-5 zeolite

### 3 结 论

(1) 在实验条件下, 醚后碳四液化气在改性纳米 ZSM-5 上进行催化裂解反应的最好结果是丙烯选择性 46.1%, 丁烯转化率 68.2%。反应温度越高, 丙烯选择性越高。但是丁烯转化率随反应温度的升高先增大后减小, 在 350 °C 处出现最大值。

(2) 丁烯催化裂解制丙烯反应的选择性主要受氢转移和脱氢反应制约。这些 C—H 键型反应生成烷烃和芳烃副产物, 并导致催化剂积炭。低温有利于氢转移(尤其异丁烯的氢转移反应), 高温有利于脱氢。脱氢反应需要强酸中心, 但氢转移反应在弱酸中心上也能进行。因此, 通过改性降低催化剂的酸度虽可以有效抑制 C—H 键型副反应, 甚至基本上消除脱氢副反应, 却不能完全阻止氢转移副反应。

(3) 在 450 °C 以上的高温下产物丙烯通过歧化反应生成丁烯和乙烯, 以及正丁烯向异丁烯的异构化反应降低了丁烯转化率。醚后碳四液化气原料中因异丁烯含量很低, 因此促进了正丁烯的异构化反应。

#### 参考文献:

[1] Ulrich K. *Hydrocarbon Eng.* [J], 1999, **4**(5): 66–68  
 [2] Lan Young. *Chem. Week* [J], 2006, **168**(20): 25  
 [3] Innovation-Asahi Kasei Develops Catalytic Cracking Route to Propylene. *Chem. Week* [J], 2005, **167**(10): 21  
 [4] Teng J W(滕加伟), Zhao G L(赵国良), Jin W Q(金文清), *et al.* CN[P], 1611472(中国专利), 2005  
 [5] Zhao Guo-liang, Teng Jia-wei, Zhang Ya-hong, *et al.* *Journal of Catalysis* [J], 2007, **248**(1): 29–37  
 [6] Xie Z K(谢在库), Jin W Q(金文清), Teng J W(滕加伟), *et al.* CN[P], 1927785(中国专利), 2007  
 [7] Wang D B(王定博), Ma Z Y(马志元), Li P Y(李普阳). CN[P], 1490287(中国专利), 2004  
 [8] Zhu Gen-quan(朱根权), Zhan Jiu-shun(张久顺), Wang Xie-qing(汪燮卿). *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工)[J], 2005, **36**(2): 33–37  
 [9] Ji Y Y(吉媛媛), Yang Y Y(杨元一), Dai W(戴伟), *et al.* CN[P], 1931432(中国专利), 2007  
 [10] Zhu Xiang-xue(朱向学), Liu Sheng-lin(刘盛林), Niu

Xiong-lei(牛雄雷), *et al.* *Petrochemical Technology*(石油化工)[J], 2004, **33**(4): 320–324  
 [11] Zhu Xiang-xue(朱向学), Zhang Shi-bo(张士博), Qian Xin-hua(钱新华), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2004, **25**(7): 571–576  
 [12] Zhang Liu-jun(张刘军), Gao Jin-shen(高金森), Xu Chun-ming(徐春明). *Petroleum Processing And Petrochemicals*(石油炼制与化工)[J], 2005, **36**(9): 427  
 [13] Li Li, Gao Jin-sen, Xu Chun-ming, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2006, **116**: 155–161  
 [14] Li Fu-fen(李福芬), Jia Wen-hao(贾文浩), Chen Li-xing(陈黎行), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2007, **28**(6): 567–571  
 [15] Jia Wen-hao(贾文浩), Xu Rui-fang(徐瑞芳), Li Fu-fen(李福芬), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2009, **23**(1): 11–16  
 [16] Liu Jia-xu(刘家旭), Liang Cui-cui(梁翠翠), Xu Rui-fang(徐瑞芳), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2010, **24**(3): 208–216  
 [17] Zhu Xiang-xue, Liu Sheng-lin, Song Yue-qin, *et al.* *Appl. Catal. A: General* [J], 2005, **288**: 134–142  
 [18] Zhu Xiang-xue, Liu Sheng-lin, Song Yue-qin, *et al.* *Appl. Catal. A: General* [J], 2005, **290**(1-2): 191–199  
 [19] Xu Guo-liang(许国梁), Zhu Xiang-xue(朱向学), Yu Hai-wei(于海卫), *et al.* *Natural Gas Chemical Industry* (天然气化工)[J], 2007, **32**(3): 5–10  
 [20] Ji Dong(季东), Wang Yi(汪毅), Liu Tao(刘涛), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(3): 193–199  
 [21] Huang Zhi-Yong(黄志永), Ke Li(柯丽), Feng Jing(冯静), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2008, **22**(1): 22–26  
 [22] Xu Guo-liang(许国梁), Zhu Xiang-xue(朱向学), Liu Sheng-lin(刘盛林), *et al.* *Acta Petrolei Sinica*(石油学报)[J], 2009, **28**–31  
 [23] Zhu Xiang-xue, Liu Sheng-lin, Song Yue-qin, *et al.* *Catalysis Letters* [J], 2005, **103**(3-4): 201–210  
 [24] Zhu Xiang-xue(朱向学), Song Yue-qin(宋月芹), Li Hong-bing(李宏冰), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2005, **26**(2): 111–117  
 [25] Liu Jun-tao(刘俊涛), Xie Zai-ku(谢在库), Xu Chun-ming(徐春明), *et al.* *Petroleum Processing And Petrochemicals*(石油炼制与化工)[J], 2005, **36**(8): 44–48

## Catalytic Cracking of Butenes: on the C—H Bond related side-reactions and Chemical Equilibrium

LIANG Cui-cui<sup>1</sup>, XU Rui-fang<sup>1</sup>, CHANG Xu-sheng<sup>1,2</sup>, LIU Guo-dong<sup>1</sup>, LIU Jia-xu<sup>1</sup>, GUO Hong-chen<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dept. of Catalytic Chemistry and Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

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

**Abstract:** The cracking of butenes in post-MTBE C<sub>4</sub>LPG over modified nano-sized HZSM-5 zeolite catalyst was investigated with small fixed-bed reactor, ammonia temperature-programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) and pyridine-adsorption infrared spectroscopy (Py-IR). Results show that, the propylene selectivity of the butenes catalytic cracking is mainly limited by hydrogen-transfer and dehydrogenation reactions. These C—H bond related side-reactions produce by-products such as alkanes and aromatics, and are responsible for the coking of the catalyst. The decrease of the reaction temperature favors hydrogen-transfer (especially the hydrogen-transfer of isobutene), while the increase of the reaction temperature favors dehydrogenation. On the other hand, dehydrogenation needs strong acid sites, whereas hydrogen-transfer can occur with weak acid sites. As a result, the weakening of catalyst acidity can suppress the C—H bond related side-reactions, and even completely stop dehydrogenation when all the strong acid sites disappear, but it is impossible to avoid hydrogen-transfer under the conditions of butene catalytic cracking. When the catalytic cracking was carried out at 450 °C and above, the decrease of butene conversion occurs because of the disproportionation of propylene to butene and ethylene, and the isomerization of normal butenes to isobutene.

**Key words:** catalytic cracking; C—H bond related side-reactions; post-MTBE C<sub>4</sub>LPG; butenes; nano-sized ZSM-5 zeolite