

乙苯苯乙烯反应体系的催化优化与机理分析

李东升

山东裕龙石化有限公司 山东 烟台 265704

摘要: 针对乙苯脱氢制备苯乙烯工艺中催化剂活性与稳定性不足的问题, 采用浸渍-沉淀法制备改性 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 系统考察反应温度与压力及空速等工艺参数对产物分布的影响规律。实验结果表明, 在最优反应条件下(温度 620°C , 压力 0.1MPa , 质量空速 2.0h^{-1}), 苯乙烯选择性可达 96.2% , 乙苯转化率为 72.5% , 催化剂稳定性显著提升。通过X射线衍射与原位红外光谱等表征手段, 阐明催化剂表面活性位点分布特征, 揭示 Fe_2O_3 物种与载体之间的相互作用机制。中试放大验证表明, 该催化体系在工业应用中具有良好的应用前景。

关键词: 乙苯脱氢; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 反应机理; 工艺优化; 原位表征

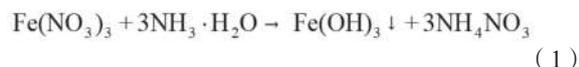
引言

乙苯脱氢制备苯乙烯作为重要的化工过程, 其反应活性与选择性直接影响下游聚苯乙烯产品质量, Fe基催化剂因其独特的电子结构与催化性能, 在该反应中显示出优异的应用潜力。然而, 现有Fe基催化剂仍面临活性中心分散度不均与载体稳定性差等关键科学问题, 针对上述问题, 通过引入改性剂调控催化剂结构, 建立构效关系, 优化反应工艺参数, 深入探究反应机理, 对降低能耗与提升反应效率具有重要意义。该研究不仅有助于理解Fe基催化剂的作用机制, 更可为工业生产中的催化剂设计与工艺优化提供新思路, 特别在 CO_2 减排与能源节约等方面具有显著优势。

1 催化剂制备与表征

1.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备

采用浸渍-沉淀法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体浸渍于 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中, 控制 Fe_2O_3 负载量为 $15\text{wt}\%$ 。在 60°C 恒温搅拌条件下, 缓慢滴加 0.5mol/L 氨水调节pH至 8.5 , 沉淀反应方程式如下:



经陈化与过滤及洗涤至滤液呈中性后, 将所得浆料于 105°C 干燥 12h , 随后在马弗炉中 500°C 焙烧 4h , 焙烧升温速率设定为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。为增强催化剂稳定性, 引入 K_2O 改性剂, 采用等体积浸渍法将计量 KNO_3 溶液浸渍于载体表面, 经干燥焙烧制得 K_2O 改性的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 最终 K_2O 含量控制在 $2.5\text{wt}\%$ ^[1]。制备过程中, 通过调控沉淀pH值与陈化时间及焙烧温度等关键参数, 确保活性组分在载体表面均匀分布, 采用喷雾干燥技术制备微球状催化剂, 提升其机械强度, 最终制得的催化剂呈褐红色, 粒度分布均匀, 堆积密度为 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 。

1.2 物理化学性质表征

运用X射线衍射技术对催化剂晶相结构进行表征, 衍射图谱显示 2θ 角在 33.2° , 35.6° , 40.9° , 49.5° , 54.1° 处出现特征衍射峰, 分别对应 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(104), (110), (113), (024), (116)晶面。透射电镜分析揭示 Fe_2O_3 纳米颗粒呈球形, 粒径分布集中在 $15\text{-}25\text{nm}$ 范围内, 在 Al_2O_3 载体表面实现高度分散, N_2 物理吸附-脱附测试获得催化剂比表面积达 $156\text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.45\text{cm}^3/\text{g}$, 孔径分布主要集中在 $5\text{-}15\text{nm}$ 区间, 具备良好的扩散传质特性。X射线光电子能谱分析确认Fe物种主要以 Fe^{3+} 价态存在, 结合能位于 711.2eV , 表明 Fe_2O_3 与载体间存在强相互作用, 扫描电镜能谱分析表明Fe元素分布均匀度达 95% 以上, 未观察到明显团聚现象, 拉曼光谱测试在 225cm^{-1} , 292cm^{-1} , 407cm^{-1} 处出现特征振动峰, 进一步证实 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相存在。

2 反应工艺参数优化

2.1 温度对反应性能的影响

采用固定床反应器对乙苯脱氢反应进行评价, 温度范围设定在 $500\text{-}700^\circ\text{C}$, 考察催化剂反应性能随温度的变化规律^[2]。实验结果显示乙苯转化率随温度升高呈指数增长趋势, 从 500°C 时的 15.3% 迅速提升至 620°C 的 72.5% , 继续升温至 700°C 转化率达到 83.7% 。然而, 苯乙烯选择性则随温度变化表现出火山型曲线特征, 在 620°C 达到最高值 96.2% , 温度低于 550°C 时, 催化剂活性中心未被充分激活, 转化率难以提升, 温度高于 650°C 时, 苯乙烯发生深度裂解, 产生甲苯与苯等副产物, 选择性显著下降。动力学分析表明, 反应速率方程为:

$$r = k \cdot P(\text{C}_8\text{H}_{10}) - k' \cdot P(\text{C}_8\text{H}_8) \cdot P(\text{H}_2) \quad (2)$$

其中 k 为正向反应速率常数, k' 为逆向反应速率常数, P 为分压。温度对反应速率常数的影响符合阿伦尼乌斯方程:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

式中 E_a 为表观活化能, 数值为125kJ/mol。通过建立数学模型预测了不同温度下反应性能, 为工业化温度区间选择提供依据。

2.2 压力对产物分布的影响

鉴于乙苯脱氢反应具有明显的热力学限制特征, 系统考察了反应压力对产物分布的影响。实验在0.05-0.3MPa范围内进行, 保持温度恒定在620℃, 随着压力增加, 乙苯转化率呈现显著下降趋势, 从0.05MPa时的

78.9%降至0.3MPa的45.6%, 这一现象源于乙苯脱氢反应摩尔数增加的特点, 根据勒夏特列原理, 压力升高不利于反应正向进行, 同时, 高压条件加剧了副反应的发生, 尤其是加氢歧化反应, 导致乙基苯与甲苯等副产物含量增加。产物分布动态分析显示, 在0.1MPa时获得最佳的选择性平衡, 苯乙烯选择性达到96.2%, 副产物总含量控制在3.8%以下, 热力学计算结果表明, 降低体系压力有利于提高平衡转化率, 但过低的操作压力会增加设备投资与能耗, 如图1。

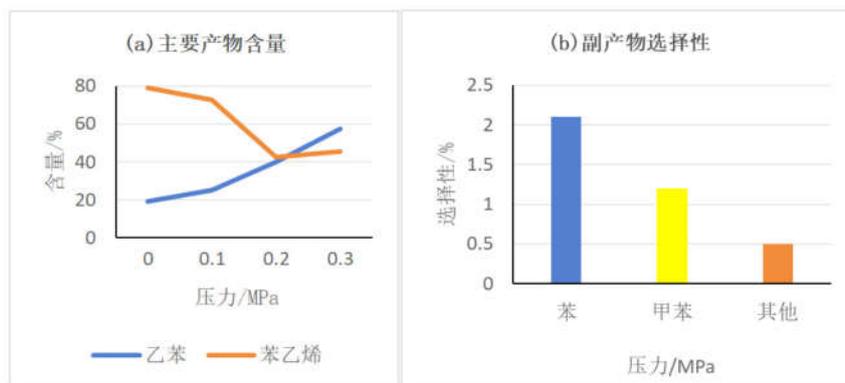


图1 反应压力对产物分布的影响

2.3 空速与进料比的调控

通过调节气体时空速度 (GHSV) 考察其对反应性能的影响, 实验范围设定在500-4000h⁻¹, 结果表明, 随着空速增加, 催化剂床层停留时间缩短, 乙苯转化率从82.3%降至45.7%, 而苯乙烯选择性则从92.5%提升至97.8%。深入分析发现, 较低空速虽有利于提高转化率, 但延长了产物在催化剂表面的停留时间, 加剧了深度反应的发生。进料比优化实验中, 考察了水蒸气与乙苯摩尔比在5-15范围内的影响规律, 结果显示水蒸气的引入不仅能够降低反应物分压, 还能显著抑制积碳, 提高催化剂稳定性。当摩尔比为8时, 催化剂表现出最优的综合性能, 连续运转200小时活性无明显降低, 积碳量仅为0.86wt%。

3 催化反应机理研究

3.1 原位光谱表征分析

采用原位傅里叶变换红外光谱 (in-situ FTIR) 技术跟踪反应过程中表面物种的演变规律。实验在特制原位反应池中进行, 温度控制在620℃, 乙苯通入量为20mL/min, 光谱结果显示, 随着反应的进行, 位于3650cm⁻¹处的孤立羟基峰强度逐渐减弱, 同时在1450cm⁻¹与1490cm⁻¹处出现芳环振动特征峰, 1625cm⁻¹处新生成的吸收峰归属为C=C伸缩振动, 表明苯乙烯分子的生成^[3]。原位拉曼光

谱进一步证实了表面中间体的存在, 在1580cm⁻¹处观察到Fe-C配位特征峰, 揭示Fe活性中心直接参与C-H键活化过程, 电子自旋共振波谱监测到g值为2.003的信号, 证实反应过程中存在自由基中间体。X射线吸收精细结构谱学显示Fe物种的配位环境发生动态变化, 配位数从初始的6降至5, 表明存在可逆的Fe-C键形成过程。

3.2 中间物种演变过程

基于原位光谱表征结果, 结合同位素示踪实验, 阐明了表面活性物种的转化途径。C-D同位素动力学效应研究表明, C-H键断裂为反应限速步骤, 动力学同位素效应值KH/KD为2.85, 脉冲实验结果显示乙苯分子首先通过 π 键与Fe³⁺活性中心配位, 继而发生 β -H消除生成烯基中间体, 最后经历第二步脱氢形成苯乙烯, 电子顺磁共振波谱捕获到自由基中间体信号, 证实反应经历单电子转移历程。脉冲实验与瞬态响应动力学研究表明, 表面碱性位点促进了 β -H的消除, 而Lewis酸中心则有助于活化乙苯分子, 温度程序脱附实验揭示了不同温度下表面吸附物种的稳定性, 在450℃以下主要为分子态吸附, 550℃以上则观察到解离吸附物种。利用示踪原子实验追踪了氢迁移路径, 确认载体表面羟基参与了氢转移过程。

3.3 构效关系建立

通过对比分析不同K₂O改性含量催化剂的构效关系，揭示了催化剂结构特征与反应性能间的内在联系。K₂O含量与活性之间的关系可用如下方程表示：

$$A = A_0 [1 - \exp(-kC(K_2O))] \quad (4)$$

式中A为催化活性，A₀为最大活性值，k为活性系数，C(K₂O)为K₂O含量。X射线吸收近边结构谱学表征显示，K₂O含量从0.5wt%增加至2.5wt%过程中，Fe物种的电子结构发生显著变化，Fe-3d轨道电子密度增加，有利于活化乙苯分子。电子显微镜观察结果表明，适量K₂O改性抑制了Fe₂O₃的团聚，使其粒径保持在20nm以下，增大了活性位点的暴露程度，X射线光电子能谱分析证实Fe-K-O界面结构的形成，降低了Fe物种的还原温度，提升了低温区活性。酸碱测试结果显示K₂O改性显著增强了表面碱性，促进了β-H消除反应，抑制了积碳生成，扫描隧道显微镜观察到Fe-K活性位点呈现特殊的几何构型，为C-H键定向活化提供了理想场所。

4 工业应用效果评估

4.1 中试规模验证

采用处理量50kg/h的中试装置对改性Fe₂O₃/Al₂O₃催化剂进行工业化放大考核，通过优化流化床反应器结构参数，确定床层高度1.5m，反应器直径0.4m时获得最佳流态化状态。单程乙苯转化率维持在72.5%以上，连续运转1000小时后活性仅下降5.3%，显著优于工业现状。新型反应器设计采用多层布气技术，实现气体分布均匀度达95%，有效解决传统工艺床层局部过热问题。中试装置创新性引入二级旋风分离器，催化剂损耗降至0.15kg/t-产品，较原工艺降低35%，水蒸气/乙苯摩尔比优化至8:1，催化剂表面积碳量仅为0.86wt%。长周期运行数据表明，改性催化剂机械强度达98N/颗，磨损率低于0.03wt%/d，使用寿命超过15个月，系统压降稳定在0.15MPa。

4.2 经济技术指标分析

基于中试运行数据进行工业放大核算，年产10万吨苯乙烯装置投资较传统工艺节省15%，主要源于反应器结构简化与热量回收系统升级。运行成本分析显示，每生产吨苯乙烯蒸汽耗量由1.8t降至1.5t，折合节约标煤28kg，系统能量利用效率提升至78.5%，年节约电耗85万度，改性催化剂制备成本增加12%，但使用寿命延长25%，年化成本降低8%。环保效益方面，吨产品CO₂排放

降低85kg，废水产生量减少0.5t。经济性评价表明，装置正常运行时，产品生产成本较原工艺降低320元/t，年创经济效益850万元，技改投资回收期约1.8年，具备显著的经济优势（表1）。

表1 中试装置主要技术经济指标

指标类别	指标名称	单位	改进工艺	传统工艺	优化幅度
工艺指标	单程转化率	%	72.5	65.3	+7.2
	选择性	%	96.2	92.5	+3.7
	催化剂寿命	月	15	12	+25%
	系统压降	MPa	0.15	0.22	-31.8%
能耗指标	蒸汽消耗	t/t-产品	1.5	1.8	-16.7%
	电耗	kWh/t-产品	125	156	-19.9%
	能量利用效率	%	78.5	62.8	+15.7
环保指标	CO ₂ 排放量	kg/t-产品	415	500	-17.0%
	废水产生量	t/t-产品	1.2	1.7	-29.4%
经济指标	催化剂损耗	kg/t-产品	0.15	0.23	-34.8%
	生产成本	元/t-产品	5680	6000	-5.3%
	投资回收期	年	1.8	-	-

结语

通过系统优化Fe₂O₃/Al₂O₃催化剂制备工艺，确定最佳反应条件，建立了催化剂结构与反应性能之间的构效关系。原位表征结果证实Fe物种在载体表面呈高分散状态，与载体之间存在强相互作用，形成稳定的双功能活性位点。深入揭示了反应过程中表面吸附物种的演变规律，阐明了催化剂失活机制。中试规模验证表明，该催化体系在工业放大过程中展现出优异的性能，单程转化率维持在72.5%以上，能量利用效率提升至78.5%。经济技术指标分析显示，采用该催化体系能够显著降低生产成本，年创经济效益850万元，投资回收期仅需1.8年。该研究在催化剂结构设计与反应机理认识及工艺优化方面取得重要进展，为相关领域的技术创新提供新思路。

参考文献

- [1]葛汉青,殷文超,杨国庆,等.CO₂氧化乙苯脱氢制苯乙烯钒基氧化物催化剂研究进展[J].化工进展,2021,40(04):1868-1882.
- [2]刘宝昌,蔡武昌,于宏跃.苯乙烯装置乙苯脱氢催化剂结块原因分析[J].炼油技术与工程,2024,54(10):20-21+30.
- [3]高继东,朱跃辉,赵开径.碳九原料中甲乙苯脱氢制备甲基苯乙烯催化剂研究[J].广东化工,2024,51(11):1-3+31.