

管式炉催化反应实验教学的改进

任晓红 于正刚 王振芳 修霁田 许效红*

(山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要: 研究探讨了对管式炉催化反应教学实验的改进, 包括反应体系的选择、催化剂的筛选和合成、反应操作参数及产物检测气相色谱条件的确定以及物料输送管路的改造, 发展了基于“乙醇脱水制乙醚”反应的新型、绿色管式炉催化反应实验教学体系。该实验体系运转连续平稳, 教学效果良好, 环保绿色, 节能减排, 切合绿色化工技术的发展方向, 适合高校化工专业教学实验使用。

关键词: 教学实验; 催化反应; 乙醇脱水; 绿色过程

中图分类号: G64; O6

Improvement of Experimental Teaching on Tubular Furnace Catalytic Reaction

REN Xiao-Hong YU Zheng-Gang WANG Zhen-Fang XIU Ai-Tian XU Xiao-Hong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, P. R. China)

Abstract: A novel experimental teaching system of tubular furnace catalytic reaction based on “ethanol catalytic dehydration reaction” has been developed. The selection of the reaction system and catalysts, the determination of gas chromatography analytical conditions and the reform of pipeline were studied. It is showed that the ethanol catalytic dehydration reaction in tubular furnace is a highly efficient, stable, cost-effective and low energy consumption green process. This experimental teaching system conforms to the trend toward the green chemical process, thus is suitable for laboratory teaching of chemical engineering majors.

Key Words: Teaching experiment; Catalytic reaction; Ethanol dehydration; Green process

化学化工是以实验为基础的学科, 实验教学是化学化工教学的重要组成部分, 也是评价教学质量的重要方面之一^[1]。化学工程与工艺专业实验是化工专业学生的综合专业课实验, 其具有极强的化学工程与工艺背景, 涵盖化工热力学、传质与分离过程、化学反应工程以及化工工艺等学科, 是培养和训练化工专业人才的重要环节之一。该实验体系的特点是系统综合性强, 流程长, 规模大。实验装置中涉及各种化工设备、管路系统及阀门、测量控制仪表以及计算机在线数据采集和分析系统等。因此, 通过化学工程与工艺专业实验, 可以使学生进行系统的专业训练, 开阔他们在化学工程与技术领域的视野, 强化其工程意识, 培养他们的科研能力和解决实际工程问题的能力^[2,3]。

近年来, 随着科学技术的发展与社会的进步, 对绿色环保的化工生产过程日益重视。同时随着石油、煤等化石资源的逐渐耗尽, 对可再生资源如生物质资源的转化利用越来越受到学术界和工业界的

*通讯作者, Email: xhxu@sdu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21176144); 山东大学教学实验室软件建设项目(sy2008016)

重视。作为与化工工业生产实践结合最紧密的化学工程与工艺专业实验,基于上述理念,有必要对已开设的实验进行改进,引入绿色化工过程体系,构建新型环保实验物系,以强化学生绿色环保的生产意识,并改善实验教学环境和效果。

1 现有管式炉催化反应实验存在的问题

管式炉催化反应实验属于典型的化工工艺实验,国内高校相关化工专业均在开设。实验体系基本上采用乙苯脱氢制苯乙烯。实验的目的是让学生了解以乙苯为原料、氧化铁系为催化剂,在固定床管式炉反应器中制备苯乙烯的过程,学习和掌握稳定工艺操作条件的方法。该实验是一个实际化工工艺过程在实验室的微缩,实验内容涵盖了流体输送(精密泵输送原料)过程、过程温度控制、固定床反应器中的气固相催化反应过程、产物的接收及组成的气相色谱分析等。完成整个实验,能使学生对从原料到粗产物的化工生产工艺过程获得非常直观的了解,掌握产物的计算机在线分析检测技术,对他们以后从事相关科学研究或实际生产设计和操作打下坚实的基础。

在教学过程中,我们发现乙苯脱氢制取苯乙烯的管式炉催化反应实验存在一系列问题。

(1) 反应体系不环保:选择乙苯为反应物料,由于乙苯的粘度大,而乙苯输送泵的输出管路管径很小,经常发生堵塞。清堵过程中,乙苯容易泄漏,有毒气体便会弥漫整个实验室,直接影响教师和学生的身心健康,严重时甚至导致反应无法进行,实验难以控制。

(2) 反应温度高:此实验体系的反应温度在 600–640 °C,因此除了生成目的产物苯乙烯外,还会生成副产物苯、甲苯等。进一步的串联副反应会导致芳烃脱氢缩合及苯乙烯聚合,甚至还会有焦油和焦炭等生成。这些产物极易使催化剂表面结焦或中毒进而活性下降。这就需要每次反应结束后,将反应温度维持在 500 °C 左右,继续通水蒸气半小时,进行催化剂的清焦再生,消耗水资源,使实验时间延长,实验工作量加大。

(3) 催化剂更新问题:实验用催化剂容易失活,且消耗量较大,但不易购买,存在更新问题。

开设化工专业实验的目的是让学生了解、学习和掌握化学工程与工艺相关的实验技术以及研究方法,但它毕竟有别于实际生产过程,在保证教学效果的前提下,应尽量避免高污染、高毒性化学品的使用,实现绿色实验教学,这同时也符合目前化工新技术、新产品开发中所倡导的绿色过程的理念。因此,为了更好地进行本实验教学,重新选择和建立新型绿色环保实验物系是非常必要的。

2 新型管式炉催化反应实验体系的构建

2.1 绿色环保实验体系的选择

作为面向学生开设的管式炉催化反应,新实验体系的选择应具备以下几个基本条件^[4]:

- (1) 代表化工新技术的发展方向;
- (2) 实验药品容易得到,且价格便宜;
- (3) 实验体系的毒性低,实验过程对环境无污染或污染很小;
- (4) 反应用催化剂能自己开发、合成,不需外购;
- (5) 反应产物组成的测试方法简单、快捷,样品用量少,重复性好。

文献资料调研和分析研究发现,乙醇脱水反应体系符合以上条件。乙醇一直是传统的重要基本化工原料,它可以通过生物质发酵大量生产,是生物质资源利用技术的重要平台分子之一。例如,在合适的催化剂存在下,乙醇脱水可制备乙烯或乙醚,属于绿色化学化工的范畴,近年来一直广受关注,国内的众多高等院校、科研院所和重点企业均在进行这方面的研究。乙醚是重要的化工原料,可用作石蜡、脂肪、油类、香料、生物碱、橡胶、树脂等的溶剂,也可用作麻醉剂。乙醇脱水是一个平行反应,可通过控制催化剂、反应温度等条件控制目的产物,鉴于实验室现有的装置和分析手段,新的实

验体系选择“乙醇脱水制乙醚”作为主反应。

2.2 高效“乙醇脱水制乙醚”催化剂的筛选与合成

要开设新的“乙醇脱水制乙醚”实验,首先必须有适用的催化剂。现阶段乙醇脱水制乙醚催化剂的研究主要集中于固体酸催化剂,包括固载杂多酸催化剂、沸石分子筛的择形催化剂和固体超强酸催化剂。

杂多酸催化剂系指一类由中心原子(如P、Si、Ge)和配位原子(如Mo、W、V)以一定的结构通过氧原子配位桥联而成的含氧多元酸的总称。如十二磷钨酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、十二硅钨酸 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、十二磷钼酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等。杂多酸由于其特殊的Keggin结构,是一种强质子酸,比传统的矿物酸(如 HNO_3 、 H_2SO_4 等)具有更高的催化活性^[9]。Na-A型分子筛、ZSM-5分子筛具有独特的多样化骨架结构,表面积大,热稳定性高,具有合适的表面酸性。固体超强酸是指比100%硫酸的酸强度还强的固体酸,如金属氧化物负载硫酸根的固体超强酸 $\text{SO}_3^-/\text{M}_2\text{O}_y$ 。这类催化剂的脱水功能随氧化物 $\text{M}-\text{O}$ 键共价特性的增强而增加。常见的金属氧化物催化剂可按其选择性顺序排列为:



← 脱水性增强

其中Ti是一个较为特殊的过渡金属,其氧化物 TiO_2 具有超强的酸性,是乙醇脱水的有效催化剂^[6]。 $\text{TiO}_2-\text{SO}_3^-$ 固体超强酸不含有污染环境的卤素原子,即使在高温下仍然有很好的稳定性和更广泛的适应性。

根据以上分析研究,选择硼酸改性的Na-A型分子筛、ZSM-5分子筛固载 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、ZSM-5分子筛固载 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ^[7-10]三种催化剂作为管式炉“乙醇脱水制乙醚”催化反应的催化剂。结合本科生毕业论文教学环节,我们分别合成了硼酸改性的Na-A型分子筛、ZSM-5分子筛固载 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、ZSM-5分子筛固载 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 催化剂。

2.3 气相色谱分析条件的确定

色谱技术作为一种有效的可在线实时监控和分析物料组成的手段,在现代化学工业生产中被广泛使用^[11]。在管式炉催化反应实验中,气相色谱仪被用于产物的分析检测。要达到良好的教学效果,色谱柱的固定相必须使各组分谱峰完全分离,达到气相色谱定性定量的分析要求,为此,制备高效色谱分离柱,选择和确定最佳的色谱分析条件是“乙醇脱水制乙醚”新物系催化反应实验开设所必须解决的关键问题之一。我们先后自制了Porapak-Q柱、GDX-102柱,又委托山东化工研究院制备了“乙醇脱水制乙醚”专用色谱柱。

乙醇脱水制乙醚,其产物中主要成分有乙醚、乙醇和水。为了使谱图清晰以及各组分均获得满意快速的分离,要求色谱分析条件必须良好匹配。通过对柱箱温度、载气流速、汽化室温度、检测器温度等参数的多次反复实验、优化,最后筛选出了最佳的气相色谱分析条件。

2.4 催化反应条件的优化

催化剂的活性、选择性、使用寿命是衡量一种催化剂优劣的主要性能指标。为了摸索出最佳催化反应条件,提高反应物乙醇的转化率以及产物乙醚的选择性和收率,使教学效果明显,我们从固定反应温度(反应温度从150℃到240℃)改变空速,以及固定空速(空速从0.4 h⁻¹到2.0 h⁻¹)改变反应温度出发,筛选出了合适的反应温度和空速。连续运行近三个月的催化性能测试实验显示,所合成的上述固体酸催化剂,对乙醇脱水生成乙醚均具有较高的活性和选择性以及高稳定性。当反应温度为150–180℃,质量空速0.65–1.63 h⁻¹时,乙醇转化率可达65%–90%,乙醚的选择性可达77%–87%,乙醚的产率可达70%–76%,完全达到本科教学的要求。

2.5 对原有实验装置进料系统的改造。

由于原乙苯脱氢体系由两股物料进料,且流体输送管路的管径较小,在两股物料的汇合处,经常

发生堵塞,使反应物料不能输送至反应管中,影响反应的进行。在选择了新实验体系后,变为只有一股物料进料,与之相匹配,我们将进料口进行了改造。加之乙醇本身的溶剂作用,改造后的物料输送管路不再发生堵塞,实验装置也更加简捷实用,保证了教学实验的顺利完成。

3 结 语

通过两年多的研究和摸索,在已有实验装置和分析测试手段的基础上,我们选择“乙醇脱水制乙醚”体系,对管式炉催化反应教学实验进行了改造革新,构建了绿色环保的实验教学体系。与乙苯脱氢体系相比,乙醇脱水体系具有以下突出优点。

(1) 反应体系温度低:反应体系的温度由620–640 °C降低到了150–170 °C,能耗降低,实验操作安全性提高。低温操作条件下,催化剂的活性、稳定性好,连续运行近3个月,乙醇的转化率、乙醚的选择性和收率基本保持不变,可确保一个学期教学实验的平稳连续进行,取得了良好的教学效果。

(2) 实验体系环保:物系由毒性较大的乙苯换成绿色环保的乙醇,消除了高污染、高毒性反应物和产物乙苯、甲苯、苯的排放,保护了教师和学生的身体健康,避免了环境污染,实现了绿色实验教学过程。

(3) 催化剂的合成:自主开发了硼酸改性的Na-A型分子筛、硫酸钛和磷钼酸改性的ZSM-5分子筛催化剂,催化剂自给自足、无需外购。

(4) 管路系统改造:将原有管路系统的进料管路管件进行了更换改造,彻底消除了进料管路系统的堵塞,使学生实验操作更简捷、更顺利。

(5) 教学效果提高:水、乙醇、乙醚在气相色谱柱中的分离效率高、出峰时间短、峰形好,教学效果明显提高。

参 考 文 献

- [1] 徐瑞云,王宇红,金东元. 化工高等教育, **2008**, 101 (3), 52.
- [2] 房鼎业,乐清华,李福清. 化学工程与工艺专业实验. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 刘爱珍,邱玉娥,张秀玲. 全国化工高等教育学会教育研究“十五”规划课题成果集, 2007.
- [4] 刘菊荣,李皓莲. 化工高等教育, **2004**, 79 (1), 74.
- [5] 伊万·科热夫尼科夫. 精细化学品的催化合成: 多酸化合物的合成及其催化. 唐培堃, 李祥高, 王世荣, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [6] 尾崎萃,田丸谦二,田部浩三. 催化剂手册. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- [7] 王尚弟,孙俊全. 催化剂工程导论. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [8] 黄仲涛,耿建铭. 工业催化. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [9] 黄 颖,陈守正. 福建师范大学学报, **1997**, 13 (2), 51.
- [10] 许利闽,陈守正. 福建师范大学学报, **1997**, 13 (3), 56.
- [11] 傅若农. 色谱分析概论. 北京: 化学工业出版社, 2005.