

甲醇制丙烯催化剂侧线装置性能评价

张伟*, 雍晓静, 张安贵

(国家能源集团宁夏煤业有限公司煤炭化学工业技术研究院, 宁夏 银川 750411)

摘要:立足于甲醇制丙烯(MTP)工业装置,设计搭建了催化剂装填量为2 t的多段冷激式固定床侧线装置。侧线反应器从工业生产装置引入反应物料,受管线和反应器散热的影响,催化剂床层温度偏低,增加电加热器做热量补偿。催化剂产物分布与反应器入口物料配比密切相关,在侧线反应器内填装与工业装置相同批次的标准催化剂(MTPROP-1)对反应器进行了标定,结果表明,2个反应器内催化剂的丙烯、氢气、低碳烷烃选择性及单周期运行寿命相当。研制的催化剂在侧线装置进行了2 600 h的长周期性能评价,丙烯选择性变化趋势与标准催化剂一致,且数据相当。催化剂经过2次再生,再生性能良好。随着催化剂运行时间的延长,晶体结构没有发生变化,催化剂酸强度和酸量逐步下降,催化剂的介孔容及外表面积也呈下降趋势。

关键词:侧线装置;甲醇制丙烯;性能评价;丙烯选择性

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)06-0222-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.06.046

Performance evaluation of catalyst for methanol to propylene in side-stream reactor

ZHANG Wei*, YONG Xiao-jing, ZHANG An-gui

(Research Institute of Coal Chemical Industry Technology, Ningxia Coal Industry Co., Ltd., China Energy Investment Corporation, Yinchuan 750411, China)

Abstract: Based on an industrial methanol to propylene (MTP) facility, a multi-stage cold-shock fixed bed side-stream reactor loading with 2 tons of the self-developed catalyst is designed and built. Reactive materials are input into the side-stream reactor from the industrial facility. Due to the heat loss in pipelines and reactor, the temperature of catalyst bed is lower than that of the industrial facility, therefore, an electric heater is added to compensate for heat. The distribution of catalytic products is closely related to the ratio of materials at reactor inlet. The side-stream reactor is calibrated by filling the same batch of standard catalyst MTPROP-1 in side-stream reactor and industrial reactor. It is shown that the selectivity of propylene, hydrogen and low-carbon olefins over the standard catalysts exhibits almost the same in the two reactors. The long-term performance of the developed catalyst has been evaluated in the side-stream reactor for 2,600 hours, showing that the change trend of propylene selectivity is consistent with the standard catalyst, and the data are comparable. The developed catalyst in side-stream reactor has good regeneration performance after two cycles of regeneration. With the extension of service time, the crystal structure of the developed catalyst remains unchanged, both its acid strength and acid quantity decrease gradually, and its mesoporous volume and surface area also decrease.

Key words: side-stream device; methanol to propylene; performance evaluation; selectivity of propylene

已成功工业化运行的甲醇制丙烯(MTP)工艺由德国鲁奇公司提供。该工艺中的反应单元由1台二甲醚和3台MTP绝热固定床反应器组成。来自罐区的精甲醇由管道进入MTP装置甲醇缓冲罐。换热后将甲醇加热到约275℃进入DME反应器。DME反应器是单级绝热反应器。在DME反应器中,甲醇蒸气在DME催化剂(氧化铝基催化剂)作用下生成二甲醚(DME)。入口温度为275℃,出口温度约388℃,甲醇生成DME的转化率约80%。DME反应器的底部流出物分为2股,其中1股物流经DME流出物冷却器,冷却到约154℃进入DME分离器,分离出气液两相,气相被分成5股在DME

加热器中分别加热到230~280℃后从侧面送入MTP反应器D的2/3/4/5/6床层,液相经空冷器、DME过冷器冷凝后从侧面加入到MTP反应器以调节MTP反应器的床层温度。另外1股则与来自精制单元的C₂/C₄/C_{5,6}类循环物流和部分循环水蒸汽混合后经加热炉加热到约470℃后从顶部进入MTP反应器,在MTP反应器中,DME/甲醇(MeOH)在催化剂作用下转化为烃混合物。同时,为了减少催化剂积碳,在MTP反应器一级进料中加入水蒸汽^[1-2]。

MTP的关键技术之一是满足工艺运行条件的催化剂,同时也是研究开发的难点和工业界关注的

收稿日期:2019-08-15;修回日期:2020-04-07

作者简介:张伟(1982-),男,高级工程师,主要从事催化转化过程研究,通讯联系人,0951-6975892, zhwei20031002@126.com。

焦点^[3-9]。为了验证实验室研发的催化剂适合工业化条件,建立与实验室微反实验数据之间的联系,搭建工业侧线装置对催化剂进行性能评价试验,进一步考察催化剂类工业条件下的性能,为工业应用做准备^[10-11]。侧线装置评价采用工业原料,反应原料中循环烃和甲醇按照质量比1:1混合进料。MTP催化剂具有耦合甲醇转化与烃类裂解反应功能,循环烃中的烯烃在MTP催化剂上发生反应,而不发生反应的烷烃在循环系统中经过不断富集后维持在相对稳定的水平。与实验室以模型化合物或将反应产物简单分离作为循环烃不同,工业原料是在长周期运行状态下,由反应产物经过精馏塔分离供给。

1 实验部分

1.1 工业侧线试验装置及流程

DME反应器的底部流出物,一部分与循环烃、工艺蒸汽混合,经加热炉升温后从MTP反应器顶部进入。同时,为了控制反应器内催化剂床层温度,从侧面送入的甲醇/二甲醚温度范围为230~280℃,分别进入反应器的2/3/4/5/6床层。其中,进入第二级催化剂的侧面物料,即二级物料温度约229℃;三级物料温度约233℃;四级物料温度约248℃;五级物料温度约260℃;六级物料温度约280℃。

工业侧线反应器直径为1.2 m,可填装2.15 t催化剂。该装置与工业装置相比,管线长,散热快,催化剂床层温度较低。工业侧线反应器与工业MTP反应器R-60151C并联运行,侧线反应器顶部物料由R-60151C顶部进料引入,并在反应器顶部加设电加热器,补偿原料输送中的热量损失。同时,侧面进料由工业装置中温度较高的第五级物料管线引入侧线装置。

MTP侧线装置工艺流程见图1。

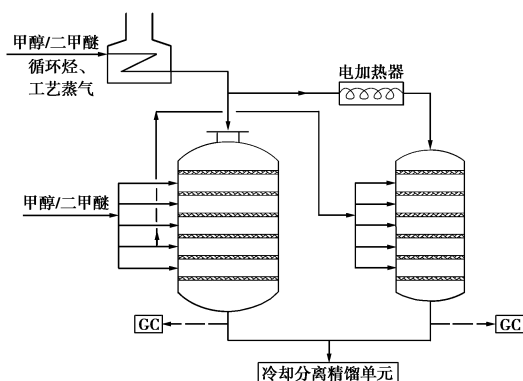


图1 MTP侧线装置工艺流程

1.2 试验原料

甲醇原料组成见表1,催化剂性质见表2。

表1 甲醇原料组成

项目	规格
质量分数/%	99.87
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.7928
水质量分数/%	0.13

表2 MTPROP-1催化剂性质

项目	技术规格
外形	条状
直径/mm	3.2(+0.2,-0.1)
堆密度/(kg·m ⁻³)	675±50
机械强度/(N·mm ⁻¹)	8.79
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	355.7
孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.3250

1.3 催化剂制备

以粗孔硅胶为硅源,偏铝酸钠为铝源,按照58 Na₂O:800 H₂O:Al₂O₃:300 SiO₂:64 TPABr的配比在5 m³合成晶化釜中均匀搅拌,配制混合凝胶,在110~180℃下晶化12~48 h。制备分子筛经洗涤、交换、焙烧处理后,与SB粉、田菁粉、硝酸等按一定比例混合后挤条成型,干燥焙烧后制得催化剂,命名为NM-01。

1.4 催化剂表征

采用荷兰帕纳科X'pert3 powder型X射线粉末衍射仪,工作电压为40 kV,管电流40 mA,铜靶,1维半导体PIXcel1D矩阵探测器,扫描方式 θ/θ ,最小步长0.000 1。采用美国Micromeritics公司ASAP-2010 M型表面物理吸附仪,于77 K下进行N₂吸附-脱附分析实验。

采用美国康塔公司的ChemBET Pulsar多用吸附仪对催化剂的酸性进行表征。载气为高纯氦气,流速120 mL/min,催化剂装填量0.2 g。催化剂活化从室温以10℃/min速率升至550℃,保持1 h,降温至80℃吸附氨气至饱和,吹扫30 min以除去物理吸附的NH₃,然后以10℃/min速率升温至550℃,记录脱附曲线。

1.5 分析方法

气相产物分布用气相色谱仪(上海奇阳信息科技有限公司,HP7890型)离线分析,产物组分采用

Poraplot Q 毛细管柱 (50 m×0.32 mm×10 μm) 分析, 氢火焰离子检测器。甲醇转化率和产物选择性分别按照以下公式计算:

$$X = [(n_0 - n)/n_0] \times 100\% \quad (1)$$

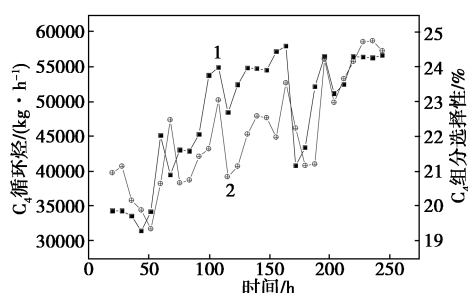
$$S_i = [n_i/(n_0 - n)] \times 100\% \quad (2)$$

式中, X 为甲醇转化率; S_i 为产物中组分 i 的选择性; n_0 为甲醇初始物质的量; n 为反应器出口混合物中甲醇的物质的量; n_i 为转化为组分 i 所需甲醇的物质的量。

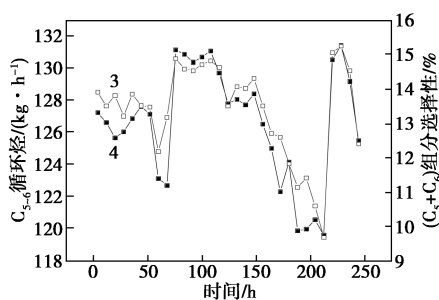
2 结果与讨论

2.1 侧线装置进料量对产物选择性的影响

循环烃作为 MTP 反应的主要原料, 该原料含有大量不参与反应的烷烃, 当循环烃即 $C_2/C_4/C_{5,6}$ 进料量调整时, 因大量反应器出口相应组分选择性随之发生规律性变化。以 C_4 循环烃和 $C_{5,6}$ 循环烃为例, 如图 2 所示, 当增加或减少 C_4 和 $C_{5,6}$ 循环烃进料量, 反应器出口 C_4 和 $C_{5,6}$ 选择性随之增加或减少。



(a)



(b)

1— C_4 循环烃进料量; 2— C_4 组分选择性;
3— $C_{5,6}$ 循环烃进料量; 4— C_5+C_6 组分选择性

图 2 C_4 和 $C_{5,6}$ 循环烃进料量变化对相应产物选择性的影响

2.2 侧线评价装置准确性标定

由 2.1 中侧线装置进料量对产物选择性的影响可以看出, 顶部进料量的变化对催化剂产物分布影

响较大。同时, MTP 催化剂的积炭失活速度与原料处理量密切相关。因此, 反应器内各级催化剂床层原料进料量对于测量客观、准确地评价催化剂的性能至关重要。

目前, 主要以孔板流量计测试物料量, 孔板流量计因结构简单、耐用而成为目前国际上标准化程度最高、应用最为广泛的一种流量计, 但也存在着流出系数不稳定、线性差、重复性不高等缺点^[12-13]。侧线反应器与工业装置相比, 在所用孔板流量计品牌相同的条件下, 进料管线雷诺数、直径比、管道表面粗糙度、上游旋涡以及上下游流动边界条件有所不同, 故以 MTPROP-1 标准催化剂对侧线装置进行标定, 确定侧线反应器顶部和侧面管线进料量, 保证装置评测催化剂的准确性。

工业侧线试验装置侧面第二至第六级进料温度低于 300°C , 可用质量流量计标定物料进料量。工业侧线反应器装填 2.032 t 催化剂, 侧面甲醇/二甲醚进料量为 1.246 t/h, 此时孔板流量总量为 $720 \text{ m}^3/\text{h}$ 。如图 3 所示, 在侧面总进料量一定的条件下, 当顶部进料量为 $1750 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 侧线反应器和 R-60151C 反应器出口丙烯选择性相当; 当顶部进料量为 $2250 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 侧线反应器出口丙烯选择性相较于 R-60151C 低 1.9%。在顶部进料量 $1750 \text{ m}^3/\text{h}$, 侧面总进料量 $720 \text{ m}^3/\text{h}$ 条件下, 对侧线反应器进行了标定, 考察 2 个反应器产物分布和催化剂寿命是否具有平行性。

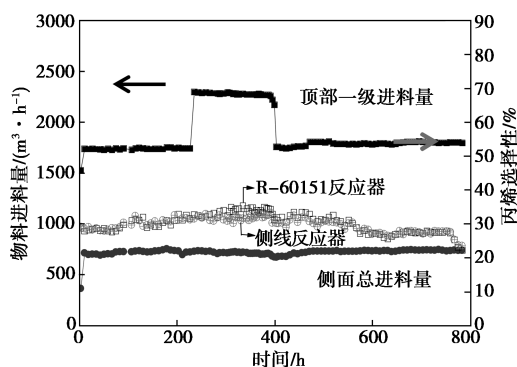


图 3 进料量变化对丙烯选择性的影响

HZSM-5 催化剂上的甲醇制丙烯反应一般认为按照如下步骤进行: 甲醇首先脱水生成二甲醚 (DME), 得到甲醇、二甲醚和水的平衡混合物, 进一步反应生成低碳烯烃。最后, 低碳烯烃发生氢转移、烷基化、缩聚等反应得到烷烃、芳烃、环烷烃和重质烯烃^[14-15]。当 MTP 反应转化率低于 90% 或气相产

物中 DME 体积分数大于 $20\ 000 \times 10^{-6}$, 催化剂需要再生。由图 4 可以看出, MTP 催化剂在运行初期, 催化剂活性较强, 丙烯选择性较低; 随着反应的进行, 催化剂逐步渡过诱导期, 丙烯选择性上升^[16-17]; 当催化剂活性继续下降, 丙烯选择性也随之出现较大幅度的下降。侧线反应器与 R-60151C 反应器催化剂丙烯选择性变化趋势一致。另外, 2 个反应器气相 DME 上涨速度一致, 即工业侧线装置可准确评价催化剂寿命。

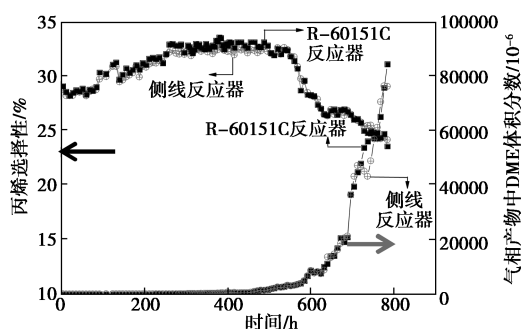
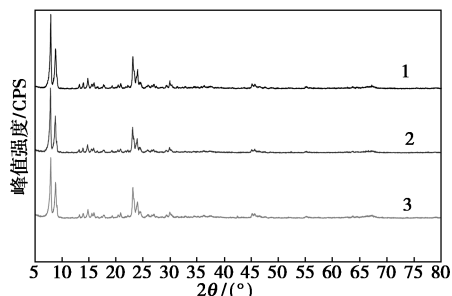


图4 反应器出口气相产物丙烯选择性及 DME 含量趋势对比

2.3 催化剂表征

侧线反应器内不同运行时间催化剂晶型结构的变化见图 5。由图可知, 不同运行时间的催化剂均具有相同的 ZSM-5 分子筛特征衍射峰 ($2\theta = 7.92^\circ, 8.86^\circ, 23.16^\circ, 23.32^\circ, 23.74^\circ, 23.94^\circ, 24.40^\circ$), 且衍射峰的相对强度变化不大, 说明在高温水蒸汽条件下, 运行时间的延长, 虽催化剂表面发生部分脱铝, 并未对催化剂的晶体结构造成明显影响, 催化剂仍保持着良好的 MFI 构型。

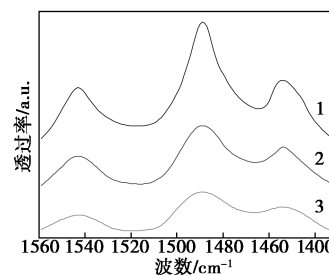


1—运行 790 h 催化剂; 2—运行 1 660 h 催化剂;
3—运行 2 600 h 催化剂

图5 不同运行时间的催化剂晶型结构的变化

运行时间对催化剂酸性的影响见图 6。由图可见, $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于吡啶和 B 酸的相互作用, $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于吡啶和 L 酸的

相互作用, $1\ 490\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于吡啶与 B 酸和 L 酸的相互作用。由图可知, 随着运行时间的延长, 催化剂的 B 酸和 L 酸的量明显减少, 说明催化剂在高温水蒸汽条件下发生了部分脱铝, 催化剂酸强度和酸量均呈下降趋势。



1—运行 790 h 催化剂; 2—运行 1 660 h 催化剂;
3—运行 2 600 h 催化剂

图6 不同运行时间条件下催化剂酸性的变化

不同反应时间催化剂的低温 N_2 吸附结果如表 3 所示。随反应进行, 催化剂比表面积和介孔容逐渐下降, 而微孔孔容逐步增加。在一定反应时间范围内, 催化剂失活是由积炭堵塞孔道所引起, 随着积炭在外表面积累, 催化剂颗粒之间的二次孔也逐渐被填充, 导致催化剂的介孔容及外表面积将随反应时间延长逐步下降。

表3 MTP 催化剂的 BET 比表面积和孔体积

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)			BJH 平均 孔径/nm
		总孔体积	微孔体积	介孔体积	
a	364.2	0.4755	0.0282	0.3873	7.24
b	354.6	0.4689	0.0286	0.3853	7.22
c	343.1	0.4236	0.0360	0.3683	6.86

2.4 催化剂性能评价

将制备的催化剂 NM-01 在工业侧线装置上进行长周期性能评价, 共进行了 3 个周期, 共计 2 600 h 评价测试。催化剂第一周期运行 790 h, 气相产物丙烯平均选择性为 31.00%, 与之并联运行的 MTPROP-1 催化剂气相产物丙烯平均选择性为 30.84%; 第二周期运行 870 h, 气相产物丙烯选择性为 32.01%, 同时运行的 MTPROP-1 催化剂气相产物丙烯平均选择性为 31.93%; 第二周期运行 940 h, 气相产物丙烯选择性为 34.83%, 同时运行的 MTPROP-1 催化剂气相产物丙烯平均选择性为 34.77%。如图 7 所示, 随着反应周期的增加, 反应时间的延长, 气相产物中丙烯选择性逐步提高。制备的催化剂丙烯选择性变

化趋势与标准催化剂一致,且数据相当。催化剂经过 2 次再生,再生效果良好。

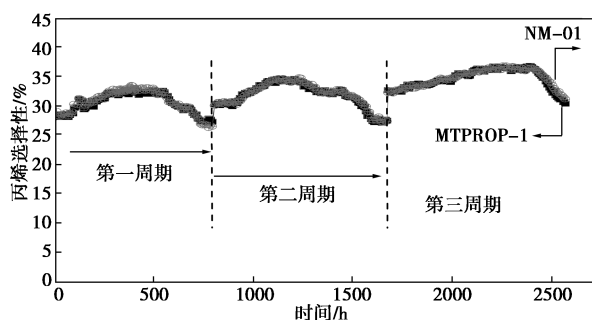


图 7 催化剂长周期性能评价结果

3 结论

搭建的多段冷激式固定床侧线装置经过热量补偿技术改造、流量控制和标定试验,在填装相同批次标准催化剂条件下,实现了侧线装置和工业装置 2 个反应器内催化剂的丙烯、氢气、低碳烷烃选择性及单周期运行寿命相当,从而保证了侧线装置催化剂性能评价数据的准确性。制备的催化剂 NM-01 进行了 2 600 h 侧线性能评价,丙烯选择性变化趋势与标准催化剂一致,且数据相当。催化剂经过 2 次再生,再生效果良好。表征结果表明,不同运行时间节点的催化剂,晶体结果没有发生变化,催化剂酸强度和酸量逐步下降,催化剂的介孔容及外表面积也呈下降趋势。

参考文献

- [1] 王峰,张伟,雍晓静,等.Lurgi 甲醇制丙烯技术的工业应用[J].石油炼制与化工,2014,45(3):46-50.
- [2] 何海军,韩金兰,王乃计,等.Lurgi MTP 工艺的技术经济分析[J].煤质技术,2006,(3):45-47.
- [3] 陆铭,孙洪敏,杨为民,等.ZSM-5 沸石催化剂的失活历程和活性稳定性[J].石油学报:石油加工,2001,17(4):59-63.
- [4] 张进,肖国民.ZSM-5 型分子筛的表面酸性与催化活性[J].分子催化,2002,16(4):307-311.
- [5] Si Hu, Jie Shan, Qing Zhang, *et al.* Selective formation of propylene from methanol over high-silica nanosheets of MFI zeolite [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 445/446: 215-220.
- [6] Samia Ilias, Aditya Bhan. Tuning the selectivity of methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5 by co-processing olefin or aromatic compounds [J]. Journal of Catalysis, 2012, 290: 186-192.
- [7] 任丽萍,滕加伟,杨为民,等.ZSM-5 分子筛在 MTP 反应中的催化性能[J].工业催化,2016,24(7):53-57.
- [8] Perez-Ramirez J, Christensen C H, Egeblad K, *et al.* Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design [J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(11): 2530-2542.
- [9] Moiler K, Bein T. Mesoporosity-a new dimension for zeolites [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(9): 3689-3707.
- [10] 王秀玲,戴伟,王红亚,等.BC-H-10 低温甲烷化催化剂的侧线评价和工业应用[J].石油化工,2013,42(3):316-319.
- [11] 王为然,周广林,周红军,等.炼油厂碳四精脱硫工业侧线实验 [J].现代化工,2011,31(6):69-73.
- [12] 陈家庆,王波,吴波,等.标准孔板流量计内部流场的 CFD 数值模拟[J].实验流体力学,2008,22(2):51-55.
- [13] 于洪仕,张涛.漩涡的卷吸作用对多孔孔板流量计精度的影响 [J].天津大学学报:自然科学与工程技术版,2016,49(5):465-471.
- [14] Sun Xianyong, Sebastian Mueller, Shi Hui, *et al.* On the impact of co-feeding aromatics and olefins for the methanol-to-olefins reaction on HZSM-5 [J]. Journal of Catalysis, 2014, 314: 21-31.
- [15] Sun Xianyong, Mueller Sebastian, Liu Yue, *et al.* On reaction pathways in the conversion of methanol to hydrocarbons on HZSM-5 [J]. Journal of Catalysis, 2014, 317: 185-197.
- [16] 温鹏宇,梅长松,刘红星,等.甲醇分压和 ZSM-5 晶粒大小对甲醇制丙烯的影响[J].化学反应工程与工艺,2007,23(6):481-486.
- [17] 温鹏宇,梅长松,刘红星,等.甲醇制丙烯过程中 ZSM-5 催化剂的失活行为[J].石油学报:石油加工,2008,24(4):446-450. ■

诺力昂推出一款多功能、可生物降解农用分散剂

近期,诺力昂在全球推出了一款多功能、可生物降解的农用分散剂 Agrilan® 1015,该产品可以在水性体系及种子处理配方中替代可持续性较差的产品。

现有以三苯乙基苯酚(TSP)为基础的农用分散剂产品不易于生物降解,在环境中具有持久性。诺力昂田园生命特种化学品业务线副总裁 Ignacio Garin 表示:“欧洲化学品管理局(ECHA)已确认,基于三苯乙基苯酚的分散剂

在环境中不可生物降解且对环境造成持续影响,可能会要求配方师限制其使用量甚至完全取缔。”

Agrilan® 1015 正是作为传统分散剂的可持续型升级产品推向市场的。Garin 补充到:“Agrilan® 1015 首先在亚洲推出,之后我们的本地农化客户对该产品进行了评估并提供了积极的反馈,为该产品在全球上市奠定了基础。”

(葛周晶)