

MTO 催化剂性质与装置工艺参数的匹配性研究

闫庆亮*

(国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014000)

摘要:某公司 MTO 装置连续使用过 2 种不同的催化剂,为确定最新 MTO 催化剂工艺参数的调整方案,对替换前后的催化剂物理性质和固定流化床性能进行对比分析。结果表明,新剂相比原剂具有堆积密度低、单程寿命长、双烯选择性高的特点。据此降低装置的反应温度、再生温度、反应藏量、循环量和再生主风量,以匹配新剂高催化活性的特点,其中再生温度降低 30℃,主风量降低 25%,取消外补氧气,大幅降低了能耗;从产品组成看,应用新剂后,乙烯和丙烯总收率提高 0.75%,副产物碳四、碳五以及产品气中二甲醚均下降,生焦率和碱洗塔“黄油”量下降。

关键词:甲醇制烯烃;MTO 催化剂;MTO 工艺

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0263-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.052

Study on matching performance between MTO catalyst property and unit process parameters

YAN Qing-liang*

(China Energy Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou 014000, China)

Abstract:A certain company has continuously used two kinds of catalyst in its methanol to olefin (MTO) plant. In order to determine the adjustment scheme of process parameters for the new kind of catalyst, the physical properties of the catalyst before and after replacement and the performance of fixed fluidized bed are compared and analyzed. It is found that the new catalyst has lower bulk density, longer single-pass life and higher ethylene and propylene selectivity than the original catalysts. According to these conditions, the reaction temperature, regeneration temperature, reaction reserve, circulation volume and regeneration main air volume of the MTO plant are dropped to match the new catalyst. The regeneration temperature is dropped by 30℃, the main air volume is reduced by 25%, and the external supplemental oxygen is eliminated, which greatly reduces energy consumption. From the perspective of product composition, after applying the new catalyst, the total yield of ethylene and propylene increases by 0.75%, both the yield of C₄/C₅ by-product and the content of dimethyl ether in the product gas decrease, and the coke rate and the amount of "butter" in the alkali washing tower decrease too.

Key words: methanol to olefin; MTO catalyst; MTO process

在我国“富煤、少油、缺气”的化石资源禀赋特点及下游石化产品消费持续旺盛的双重推动下,煤制烯烃作为现代煤化工领域重要组成部分,产业发展迅速。2022 年 2 月,中国石油和化学工业联合会公布,我国 2021 年石油对外依存度高达 72%,能源安全问题依然严峻。在此背景下,持续推进煤制烯烃技术进步和产业高质量发展,对于保障国家能源安全、扩展能源多元化、应对产品消费高速增长具有重要意义。根据公开报导统计,截至 2022 年,国内煤(甲醇)制烯烃装置共 27 套,总产能超 1 400 万 t/a。根据中国石油和化学工业联合会统计,2021 年煤/甲醇制烯烃分别占国内乙烯、丙烯产能的 16%、21%,在我国烯烃生产中的地位日益凸显。

2010 年 8 月,世界首套甲醇制烯烃(MTO)工业装置开车成功,生产出合格的聚合级烯烃。MTO 催

剂也由独家提供发展到多家 MTO 催化剂专利商相互竞争。由于采用的专利技术有差异,因此不同厂家、不同阶段开发的 MTO 催化剂在物理性质和催化活性等方面存在较大差异,导致 MTO 装置在更换催化剂时需要在一定范围内调整工艺参数,以匹配催化剂的性质。

2020 年下半年,某 180 t/a 规模 MTO 装置采用逐步替代方式由 A 剂替换为 B 剂。2 种催化剂的物性差异较大,本文中对 2 种催化剂的基本性质和催化性能进行详细分析,对工业应用中各项关键指标进行监测,并分析了指标变化的原因。

1 MTO 反应原理和工艺流程

1.1 MTO 反应原理

SAPO-34 分子筛是 MTO 催化剂的主要活性组

收稿日期:2023-03-27;修回日期:2023-06-20

作者简介:闫庆亮(1984-),男,硕士,高级工程师,研究方向为煤制烯烃,通讯联系人,10513362@chnenergy.com.cn。

分。得益于适宜的酸性质和三维孔道结构,在甲醇制低碳烯烃(MTO)中表现出优异的催化性能^[1]。MTO 反应遵循烃池反应机理,简化反应流程如图 1。在一定温度和压力条件下,甲醇脱水生成二甲醚,二甲醚与原料甲醇的平衡混合物首先在催化剂活性位上生成表面甲氧基,继而形成含 C—C 键的烯烃物种,烯烃物种在酸性位的作用下发生聚合、环化、裂解、氢转移等反应,形成一系列的烃类物种,其中的烯烃物种和芳烃物种作为烃池的活性中间物种,与大量的甲醇或二甲醚发生甲基化反应、裂解反应等,生成以乙烯、丙烯为主的低碳烯烃;由于 SAPO-34 分子筛孔口小,生成的单环芳烃类物种不断扩展为多环芳烃,继而生成焦炭,催化剂因活性位覆盖而失去活性。MTO 催化剂的单程寿命短,因此适用于循环流化床工艺。

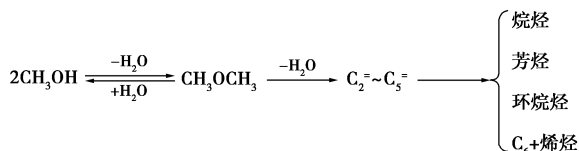


图 1 MTO 反应简化流程

1.2 MTO 工艺流程

MTO 装置反应-再生系统流程如图 2^[2]。甲醇经换热进入反应器,450~500℃ 下与催化剂接触反应转化为低碳烯烃,得到包含低碳烯烃的产品气和待生催化剂;产品气经旋风分离器后进入急冷塔和水洗塔脱水降温,之后进入烯烃分离单元,进一步除杂,经过冷却、精馏,分离得到乙烯、丙烯以及混合碳四烃、混合碳五烃、燃料气等副产物,液体产品进入烯烃罐区储存,燃料气进入瓦斯管网使用;反应器中的待生催化剂经输送管送至再生器 600~700℃ 下除碳再生,使催化剂上的积碳量降至 0~3%,得到再生催化剂;再生催化剂返回反应器,继续与甲醇反应。为提高副产物混合碳四、混合碳五利用率,再生剂输送管中通入混合碳四或混合碳五,可以部分裂解

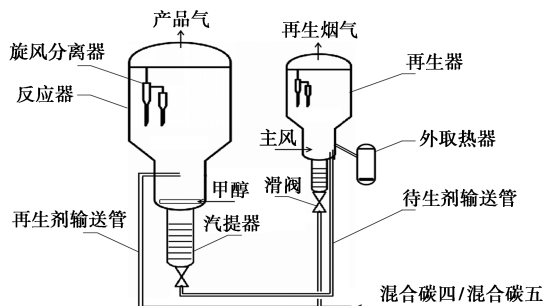


图 2 某 MTO 装置反应-再生系统流程示意图

为乙烯、丙烯,降低整体甲醇单耗(甲醇与乙烯、丙烯的比值)。

2 MTO 催化剂基本性质和性能评估

某 MTO 装置 2020 年 11 月更换催化剂。B 剂和 A 剂采购自不同厂家,为确定 B 剂投用后的工艺参数,需要分析两者的基本性能和自身催化活性,为工业装置运行参数提供调整依据。

2.1 催化剂的物理性质

从表 1 催化剂比表面积和孔体积分析结果看,B 剂的比表面积以及孔体积均大于 A 剂。比表面积越大,甲醇转化反应中反应分子和产物分子的扩散速率越快,催化剂活性位可接近性越高^[3],预期催化剂的容碳能力越强,活性稳定性越高。

表 1 催化剂主要物理性质

检测项目	A 剂	B 剂
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	190~265	324~396
孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.20	0.25
堆积振实密度/(g·mL ⁻¹)	0.88~0.90	0.63~0.68
磨损指数/%	0.48	0.64
粒度分布/%		
0~20 μm	0.00	0.00
20~40 μm	5.43	4.50
40~80 μm	37.17	39.49
80~110 μm	24.30	25.45
110~149 μm	18.56	18.38
>149 μm	14.54	11.83

从表 1 催化剂堆积密度和磨损指数分析结果看,B 剂的堆积密度明显低于 A 剂,同时磨损指数也低于 A 剂,预期 B 剂跑损量更低。实际运行结果看,B 剂的催化剂单耗为 0.492 kg/t 烯烃,低于 A 剂的催化剂单耗 0.583 kg/t 烯烃,与表 1 结果一致。

表 1 中催化剂粒度分布采用激光粒度仪测定。从催化剂粒度分布分析结果看,20~40 μm 区间 B 剂比例低 0.9%,理论上 A 剂更有利于催化剂的流化。粒度为 40~80 μm 区间 B 剂比例高出 1.32%,有利于发挥催化剂的催化性能^[4]。但粒度分布 >110 μm 的区间,B 剂占比相对更低。

SEM(扫描电子显微镜)用于观测催化剂的形貌和催化剂微球尺寸。从图 3 中对比可以看出,2 种催化剂均是具有一定粒度分布的微球。B 剂的球

形度优于 A 剂,同时 B 剂之间发生黏结较少,即在雾化成型过程中控制手段优于 A 剂。球形度好、相互黏结少也是磨损指数小的一个原因^[4]。同时从图 3 中也会看出, A 剂少量催化剂表面存在裂纹,而 B 剂密实度较 A 剂高。

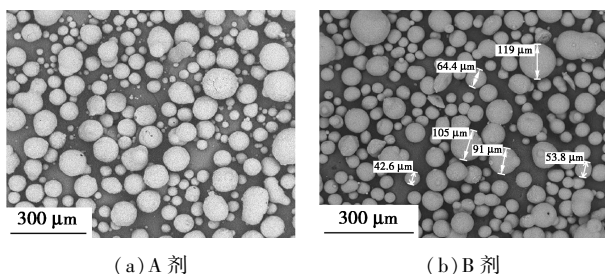


图 3 MTO 催化剂 SEM 图

2.2 催化剂的反应性能评价

采用小型固定流化床实验装置,按照行标 HG/T 4862—2015 评价催化剂性能,其中反应温度为 450℃、质量空速为 1.5 h^{-1} 、催化剂装填量为 10 g、甲醇溶液中甲醇质量分数为 40%。

2.2.1 催化剂寿命

从反应开始至转化率低于 99%,该阶段维持时间记为催化剂单程寿命。如图 4 所示, A 剂的寿命为 160~185 min,而 B 剂的寿命为 335~360 min, B 剂的寿命约为 A 剂寿命的 2 倍。另外反应初始的 10 min 内 B 剂的转化率已经达到 99%,说明催化剂的活性更高。从单程有效寿命看,预期 B 剂容碳能力更强,在循环流化床中操作弹性更高、可调范围更宽^[5]。

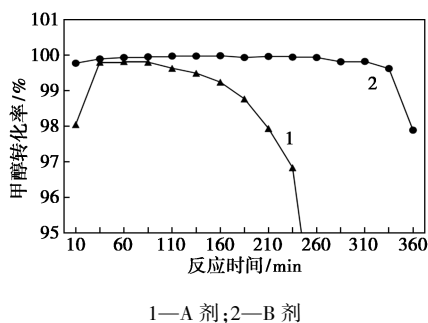


图 4 甲醇转化率随反应时间的变化

2.2.2 双烯选择性

双烯选择性随反应时间变化关系如图 5 所示。当其他操作条件不变的情况下,催化剂在有效反应时间内(催化剂在反应器停留时间)双烯收率, B 剂优于 A 剂。

2.3 小结

催化剂物理性质表征和催化性能评价结果显

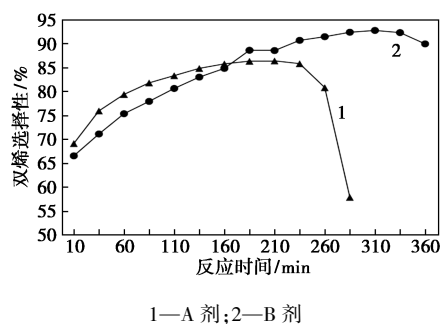


图 5 双烯选择性随反应时间的变化

示, B 剂的堆积密度更低,为控制甲醇气体和催化剂床层的接触时间不增加,工业上需要降低反应藏量,避免副反应的发生; B 剂的反应活性高,因此可以适当降低反应温度,降低能耗; B 剂的容碳能力更强,工艺参数上需要提高待生剂定碳,即降低循环量,延长催化剂在反应器中的停留时间,同时降低再生烧焦强度,避免催化过度烧焦所带来的反应诱导期延长的问题。

3 实际工况下催化剂工艺参数的匹配性研究

3.1 两器操作和运行状况

3.1.1 反应器和再生器主要运行参数

B 剂同 A 剂在催化性能上存在着明显的差异,导致了在生产操作上有了部分不同,两者的参数设定对比见表 2。

表 2 反应器和再生器主要运行参数变化的对比

项目	A 剂	B 剂
反应温度/℃	475~480	475±2
再生温度/℃	670±5	640±5
反应器藏量/t	55~60	37~39
再生器藏量/t	45~50	45~50
催化剂循环量/($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	60	40
主风流量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	30000~32000	23500~24000
氧气流量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	1200	0
二甲醚/%	0.10~0.20	<0.01

(1) 两者的反应操作温度相当,在逐步切换过程中,反应温度变化影响较小。

(2) 针对 B 剂高空速的特性,在逐步置换过程中,在保证甲醇转化率满足要求的前提下,降低反应藏量,由 60 t 降低至 37 t,降低 38%。

(3) 针对 B 剂的单程寿命长、活性高的特点,在

逐步置换过程中,为提高 B 剂的择形选择性(即提高催化剂的定碳),降低烧焦量,再生用主风由 $(32\ 000+1\ 200)\ \text{m}^3/\text{h}$ 富氧降低至 $24\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$ 的主风。为增加催化剂在反应器的停留时间,将催化剂的循环量由 $60\ \text{t}/\text{h}$ 降低至 $40\ \text{t}/\text{h}$ 。同时采取降低烧焦强度的方式,再生温度由 $675\ ^\circ\text{C}$ 降低至 $640\ ^\circ\text{C}$,部分能耗得以降低。

(4)在逐步替换过程中,产品气中的二甲醚大幅度下降,验证了 B 剂的高活性特点。

3.1.2 反应器和再生器各部位温度变化

再生器和反应器的温度变化梯度能够反映催化剂的反应程度以及副反应的变化情况。在相同的运行条件下对反应器和再生器各部位的温度进行采集,见表 3。

表 3 反应器和再生器各部位温度变化的对比 $^\circ\text{C}$

温度检测点	A 剂	B 剂
反应器		
密相	476	473
密相上部	480	478
过渡段	477	476
一旋入口	479	476
顶部	478	473
再生器		
密相下部	674	645
密相中部	678	658
密相上部	679	660
稀相	684	660
出口	659	648

从反应器检测点温度看,甲醇在密相床反应,反应为放热反应,密相床温度逐步上升,当进入到反应器的过渡段,反应器的温度明显下降,说明 MTO 主反应基本完成。应用 B 剂时,反应温度经过过渡段后呈现梯度下降趋势,表明二次反应少,而应用 A 剂时反应温度经过过渡段后上升,即二次反应多。

从再生器检测温度可以看出,随着再生器纵向上温度逐渐上升,高温放热段主要在密相中部、密相上部以及稀相段,之后温度显著下降,说明稀相段之后烧焦基本完成,放热量显著降低。B 剂的放热段在密相中部、密相上部以及稀相段温度相近,均为 $660\ ^\circ\text{C}$ 左右,说明 B 剂在密相段和稀相段分布均匀;

而 A 剂放热段虽然也是密相中部、密相上部以及稀相段,但稀相段有明显温升,说明 A 剂再生发生的区间上移至稀相段,分析原因主要是 A 剂的烧焦主风量较 B 剂高,导致床层上移,同时过剩的一氧化碳在稀相部分燃烧,在应用 A 剂期间易发生再生器尾燃,同样证实此结论。

3.1.3 反应器和再生器各部位催化剂密度变化

如表 3 所示,A 剂在反应密相床的密度明显高于 B 剂。主要原因:一是应用 A 剂时,反应藏量控制在 $55\sim 60\ \text{t}$,而对应的 B 剂为 $37\sim 39\ \text{t}$,反应器中 A 剂可见藏量高出约 38% ;二是 A 剂堆积密度比 B 剂更高。另外 B 剂反应器的旋分入口催化剂浓度、一旋料腿催化剂浓度和二旋料腿催化剂浓度低于 A 剂,旋分的固相负荷更低,降低了跑损概率^[6]。从表 2 可知 A 剂与 B 剂再生器藏量相当,但是 A 剂主风 $32\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$ 明显高于 B 剂主风 $24\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$,预期 A 剂的密相床密度应该更低,但实际测定(表 4)显示 A 剂再生器密相床密度高于 B 剂,这是由于两者的堆积密度不同导致的,A 剂新鲜剂的堆积密度 $0.88\sim 0.90\ \text{g}/\text{mL}$ 明显高于 B 剂新鲜剂堆积密度 $0.63\sim 0.68\ \text{g}/\text{mL}$ 。另外对比发现 A 剂的再生旋分出口密度、一旋料腿密度和二旋料腿密度高于 B 剂,主要原因是 A 剂的生焦率高,再生用风量较大,导致催化剂在稀相段浓度高,旋分的固相负荷增加。

表 4 反应器和再生器各部位催化剂密度变化的对比

密度测定点	A 剂	B 剂
反应器		
密相下部	87	46
密相上部	40	31
旋分入口	2	1
一旋料腿	7	5
二旋料腿	58	47
再生器		
密相	470	410
旋分入口	1	1
一旋料腿	610	560
二旋料腿	250	220

3.2 装置应用效果分析

3.2.1 乙烯丙烯收率

MTO 装置自 2019 年 11 月—2022 年 3 月碳基

双烯收率见图6。采用A剂期间双烯总收率维持在34.05%左右,2020年11月逐步替换为B剂,当月双烯收率即显著升高,采用B剂期间,双烯总收率整体维持在34.80%左右,双烯收率提高了0.75%。

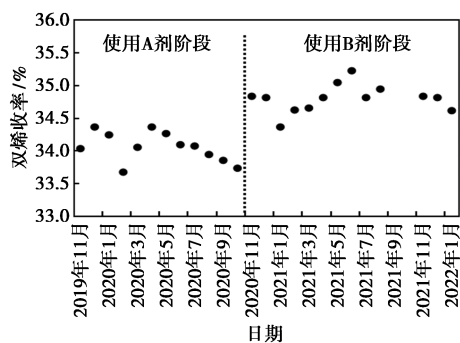


图6 应用不同催化剂阶段的双烯收率变化

3.2.2 碳四和碳五

随着B新鲜剂补加量的增多,乙烯和丙烯收率呈显著的上升趋势。根据物料平衡,双烯(乙烯+丙烯)收率的升高一方面贡献来自于生焦率(焦炭产率)的下降,另一方面是由于重组分(碳四和碳五)收率的下降。混合碳四收率由催化剂置换前的5.39%下降至4.93%,下降0.46%,碳五收率由1.39%降低至1.35%。

3.2.3 水洗系统稳定性

使用A剂期间,产品气中的含氧化合物(醛、酮)物质多,醛酮物质在污水汽提系统碱性条件下发生羟醛缩合反应,生成“黄油”类物质,造成污水汽提系统堵塞,系统波动^[7-8]。在使用A剂期间,需要对污水汽提塔进行药剂清洗及人工清理。而B剂反应活性高,二甲醚、醛、酮等氧化物生成量少,有效降低了污水汽提系统发生羟醛缩合反应的几率,延长了污水汽提塔使用寿命。2021年9月大检修期间,通过污水汽提塔检查时污水汽提系统塔盘以及设备均未发生污堵情况。碱洗塔“黄油”的处置是MTO装置的难点之一,对装置稳定运行影响大^[9-10]。使用A剂期间,碱洗系统“黄油”生成量大,黏稠度高,流动性极差,导致碱洗塔塔盘、降液管、排放线出现堵塞的情况。原因是采用A剂产品气中含有大量的含氧化合物,在碱洗塔中碱性环境下羟醛缩合生成分子质量更大的聚合物。应用B剂后碱洗塔“黄油”生成量明显减少,同时流动性好、黏稠度低,可以利用公司副产的抽余2-PH(2-丙基庚醇)溶解处理,这也是国内首创^[11]。

4 结论

某MTO装置于2020年更换催化剂,对新旧催化剂进行物理性质测定和催化性能评价,分析两者的差异。应用B剂后,对MTO装置的各项指标进行监控分析,评估应用效果。

(1)B剂相比原有的A剂具有堆积密度低、单程寿命长、双烯选择性高的特点,在工业装置上具有更宽的调控区间,适用于高空速和长催化剂停留时间的工况,因此替换催化剂后,装置反应藏量调低38%,循环量降低33%,催化剂碳差(待生定碳与再生定碳的差值)从5.5%增加到7.0%。

(2)应用B剂后,装置运行平稳。反应温度降低3℃,再生温度降低30℃,再生主风需求量降低25%,MTO装置能耗进一步降低。同时B剂的醛酮类氧化物生成量少,利于下游水系统的运行,延长稳定周期。

(3)得益于B剂更高的催化性能,主产物(乙烯和丙烯)收率显著提高,收率从34.05%提高到34.80%,混合碳四收率从5.39%下降至4.93%,混合碳五收率由1.39%降低至1.35%,产品气中二甲醚浓度从 1500×10^{-6} 下降到 100×10^{-6} 以下,生焦率从1.83%下降至1.22%。

参考文献

- [1] 邹洁,黄瑞敏,王伟.氢等离子体法制备MoP加氢脱氮催化剂[J].天然气化工: C1化学与化工,2018,43(3):20-23.
- [2] Ye M, Tian P, Liu Z. DMT0: A sustainable methanol-to-olefins technology[J]. Engineering, 2021, 7: 17-21.
- [3] Zhong J, Han J, Wei Y, et al. Recent advances of the nano-hierarchical SAPO-34 in the methanol-to-olefin (MTO) reaction and other applications[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7: 4905-4923.
- [4] 刘中民. 甲醇制烯烃[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [5] 刘洋. 甲醇制烯烃工业装置催化剂定碳对产物分布的影响[J]. 低碳化学与化工, 2021, 46(3): 120-123.
- [6] 金海峰, 张永民, 李国锋, 等. 甲醇制烯烃装置催化剂细粉跑损问题剖析[J]. 石油学报: 石油加工, 2021, 37(4): 779-788.
- [7] 马军鹏, 贺杠. 甲醇制烯烃水系统堵塞的处理方法[J]. 低碳化学与化工, 2017, 42(5): 104-106.
- [8] 许锐, 顾澜芳. 甲醇制烯烃装置污水汽提系统堵塞问题的研究[J]. 现代化工, 2018, 38(11): 192-195.
- [9] 张玉宽, 刘英, 杨咏. 碱洗塔黄油生成机理及控制方法[J]. 炼油与化工, 2014, 25(5): 27-29.
- [10] 刘生海. DMT0装置碱洗塔黄油生成原因分析与控制措施[J]. 石油化工, 2017, 46(10): 1332-1336.
- [11] 贾金秋, 孙冬冬, 金海峰, 等. MTO产品气的碱洗黄油的装置及方法与流程: CN108465387B[P]. 2020-10-20. ■