

节能型 GS-11 乙苯脱氢催化剂开发与工业试验

宋 磊, 缪长喜

(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要:利用 X 荧光分析、压汞、氮气吸附和乙苯脱氢反应等多种表征手段,探讨了影响 GS-11 催化剂诱导期的原因,通过优化焙烧工艺、严格控制氧化铁中 Cl^- 含量,使生产的催化剂性能重复了小试结果。工业应用试验结果表明,GS-11 催化剂具有催化性能高、稳定性好以及强度稳定的特点,适于低水比条件下操作,具有明显的节能效果。

关键词:乙苯脱氢;GS-11 催化剂;节能;苯乙烯;工业试验

中图分类号:TQ241.21

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)09-0070-04

Development and industrial test of energy saving GS-11 catalyst for ethylbenzene dehydrogenation

SONG Lei, MIAO Chang-xi

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SIONPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract: Several factors involved in the induction time of GS-11 catalyst are discussed by means of XRF, BET, mercury intrusion method and ethylbenzene dehydrogenation reaction. The catalyst prepared at commercially scale-up level has the same results with the laboratory-prepared catalyst by adjusting the calcination process and controlling the content of Cl^- in iron oxide strictly. The commercial test result show that GS-11 catalyst exhibits high catalytic properties, good stability, stable crush strength, which can be used in low mass ratio of steam to oil and has a remarkable energy-saving effect.

Key words: ethylbenzene dehydrogenation; GS-11 catalyst; energy saving; styrene; commercial test

苯乙烯是合成橡胶和塑料工业的重要原料,乙苯催化脱氢一直是国内外生产苯乙烯的主导技术路线^[1-3],该技术相当成熟,最新发展趋势是降低原材料消耗和提高能效。目前国内苯乙烯装置实际操作水比(进料中水蒸气与原料乙苯的质量之比)均在 1.40 以上,水的气化潜热很大,苯乙烯生产耗用大量过热水蒸气作为脱氢介质,使得该工艺能耗大,过程设备费用高,使用低水比催化剂节能降耗成为苯乙烯企业、特别是大型苯乙烯企业的迫切需要^[4]。

本文中通过减少催化剂中钾含量、创造铁与有限量钾之间形成稳定的铁钾尖晶石结构的条件,充分、持久地发挥氧化钾的独特作用;引入抗积炭剂,成功开发了 GS-11 低水比乙苯脱氢催化剂^[4]。首次介绍国产低水比乙苯脱氢催化剂的开发和应用情况,旨在探索该类催化剂的开发和工业应用规律,推动乙苯脱氢制苯乙烯催化剂国产化进程。

1 实验部分

1.1 GS-11 催化剂的生产流程

将一定配比的氧化铁红、氧化铁黄、碳酸钾、铈

盐、粘结剂以及扩孔剂等混合均匀后,加入适量的去离子水,捏合 1~2 h,取出物料,经挤条、切粒成直径 3 mm、长 5~8 mm 的颗粒,于 120℃干燥 4 h,然后在隧道窑中焙烧 4 h,得到成品催化剂。

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价在实验室等温固定床反应器中进行,反应器长度为 1 m,内径为 25 mm,催化剂装填量 100 mL,评价条件如下:乙苯体积空速 1.0 h^{-1} ,水蒸气与乙苯质量比 2.0,反应温度 620℃,常压。脱氢反应产物用 Agilent 4890D 气相色谱分析。

1.3 催化剂孔结构的测定

催化剂小孔大小及分布的测定采用氮气吸附法在 TriStar 3000 型物理吸附仪上完成;催化剂大孔大小及分布的测定采用美国 Micromeritics 公司生产的 PORESIZER 9320 压汞仪。

1.4 元素含量的测定

元素的半定量分析在荷兰 PHILIPS 公司的 PW2404 X 射线荧光光谱仪上测定,激光功率 4 000 W,分析程序 IQplus。

收稿日期:2009-04-28

基金项目:中国石油化工股份有限公司资助项目(402063、406012)

作者简介:宋磊(1974-),男,硕士,高级工程师,主要从事乙苯脱氢制苯乙烯催化剂的研究,021-68462197-5303, Songlei@sript.com.cn。

2 GS-11 催化剂的开发

2.1 焙烧工艺的优化

由于放大效应和制备工序繁多等原因,与实验室制备的小试催化剂相比,在工业生产装置上放大试验得到的催化剂诱导期较长,可能影响苯乙烯工业装置的开车进程。

对小试催化剂和工业化催化剂进行多项对比分析,发现两者在孔分布方面相差较大,表现在扩试催化剂大孔少、小孔多,而小试催化剂大孔多、小孔少,测试结果见表1。原因在于小试催化剂在实验室马弗炉中焙烧,每次焙烧量少、马弗炉容积小、温度均匀,而工业生产使用隧道窑分上、下2层焙烧催化剂,隧道窑空间大,易出现窑内沙封不完整、隧道窑内温度分布不均匀等问题,影响焙烧效果。由于铁钾系催化剂活性较高,乙苯脱氢是受内扩散控制的大分子反应,太小的孔在反应过程中扩散阻力较大,而且孔口易被积炭堵塞,从而影响催化剂的诱导期。

表1 小试催化剂和工业化催化剂孔分布比较

	压汞法		N ₂ 吸附法	
	小试 催化剂	扩试 催化剂	小试 催化剂	扩试 催化剂
最可几孔径/ μm	0.2679	0.2163	—	—
平均孔径/ μm	0.2635	0.1931	0.031	0.019

为了改进扩试催化剂的孔分布,进行了隧道窑不同焙烧温度试验,记实验室焙烧温度为 T ,分别提高温度20、50℃和80℃焙烧得到的扩试催化剂N₂吸附和压汞分析结果见图1和图2。

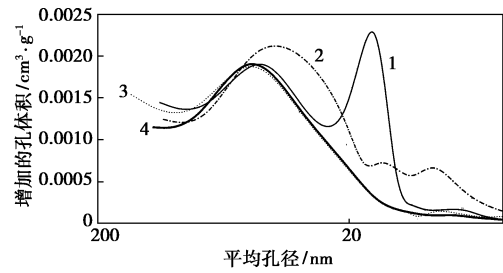
从图1可知,用实验室焙烧温度 T 焙烧得到的扩试催化剂呈双孔分布,且小孔很多。在实验室焙烧温度 T 基础上提高20℃后小孔有所减少,温度提高50℃后小孔明显减少,平均孔径达到30.3 nm,

(上接第69页)

3 结语

(1)产能为950 g/h醋酐醋酸工业模试装置工艺设计先进,关键设备结构合理。在反应温度180~195℃、压力4.0~5.0 MPa、催化剂质量分数(4~10)×10⁻⁴条件下,甲醇转化率约为96%,CO转化率约为96%,羰基化产物收率87%~95%。该工艺技术满足工业设计要求。

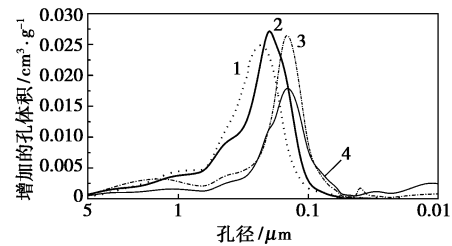
(2)以铈为主催化剂、碘甲烷等为助催化剂的均



温度/℃: 1— T ; 2— $T+20$; 3— $T+80$; 4— $T+50$

图1 焙烧温度对催化剂小孔的影响

继续提高30℃则变化不大。



温度/℃: 1— $T+80$; 2— $T+50$; 3— $T+20$; 4— T

图2 焙烧温度对催化剂大孔的影响

从图2可见,原计划在实验室焙烧温度 T 基础上提高20℃焙烧得到的扩试催化剂平均孔径有所增加,但最可几孔径几乎没变,对应的诱导期为80 h,比实验室制备的小试催化剂长约30 h,见图3。温度提高50℃后,焙烧的扩试催化剂平均孔径和最可几孔径都明显增加,分别达到0.2639 μm 和0.2645 μm ,对应的诱导期和小试催化剂相当。继续提温30℃可以获得更好的孔径分布,但过高的焙烧温度导致催化剂活性由于催化剂小晶粒和表面的烧结而下降了1%,见图3。故最终焙烧温度选定在实验室焙烧温度 T 的基础上提高50℃,生产催化剂的诱导期较好地重复了小试结果,解决了困扰生产的难题。

相催化剂体系,配比科学,催化活性高。

(3)建立适应多组分羰基化制醋酐醋酸工艺的分析方法,分析误差小,分析数据重现性好。

参考文献

- [1] 高俊文. 甲醇羰基化制醋酐市场及技术进展[J]. 工业催化, 2008, 16(增刊): 18-22.
- [2] 金栋. 醋酐的生产技术及国内外市场分析[J]. 江苏化工, 2007, 35(5): 53-56.
- [3] 张蕾. 多组分羰基合成醋酐联产醋酸技术[D]. 西安: 西北大学, 2008. ■

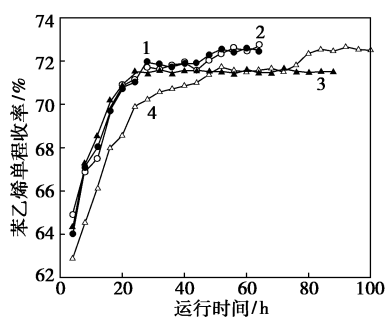
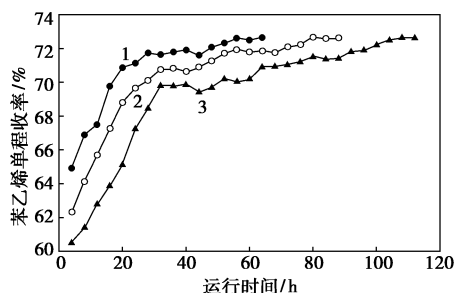
1— $T+50$; 2—小试催化剂; 3— $T+80$; 4— $T+20$

图 3 催化剂诱导期和活性比较

2.2 控制 Cl^- 的引入

在 GS-11 催化剂生产过程中,不同时间生产的产品诱导期长短不一,严重影响了产品质量。通过 X 荧光分析发现不同批次原料制备的催化剂中 Cl^- 含量相差较大,有时高达 1×10^{-3} (质量分数,下同),有时低于 1×10^{-4} , Cl^- 含量分别为 1×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 1×10^{-3} 时生产的催化剂评价结果见图 4。

 Cl^- 含量(质量分数): 1— 1×10^{-4} ; 2— 5×10^{-4} ; 3— 1×10^{-3} 图 4 催化剂中的 Cl^- 含量高低对催化剂诱导期的影响

从评价数据看, Cl^- 含量为 1×10^{-4} 的催化剂,其诱导期比 Cl^- 含量分别为 5×10^{-4} 和 1×10^{-3} 的催化剂短 28 h 和 52 h,原因可能是 Cl^- 和催化剂中加入的钾盐形成很强的离子键,抑制钾的助催化作用。但氯化物的中毒不是永久的,氯化钾容易挥发,在反应条件下随着反应物流从催化剂表面逐渐流失,催化剂活性可缓慢地恢复,最终不同 Cl^- 含量的催化剂苯乙烯单收相差不多。

从图 4 可见,降低催化剂中 Cl^- 含量有利于缩短乙苯脱氢催化剂的诱导期。

3 GS-11 催化剂的低水比试验

GS-11 催化剂从 2006 年 9 月下旬开始在中国石化齐鲁分公司 6 万 t/a 苯乙烯装置投入工业应用,在第一/二反应器 607/612℃ 的开车温度下,转化率 63.68%,选择性 97.44%,单程收率达到

62.05%。可以看出采取以上措施后,确保了 GS-11 催化剂的生产质量,获得了较低的开车温度,为接下来的低水比试验赢得了宝贵的升温空间。

为了评价 GS-11 催化剂在工业装置上低水比条件下长周期运转的性能,同时考察低水比条件下装置关键设备(如蒸汽过热炉、乙苯过热器 EA-304 等)的工艺操作条件,找出影响低水比操作的设备瓶颈,从 2006 年 12 月开始为期 1 年的低水比试验,水比运行范围为 1.15% ~ 1.28%。

3.1 标定情况

在 12 个月工业试验期间,双方联合进行了 3 次考核标定,标定结果见表 2。

表 2 GS-11 催化剂的标定结果

项目	初期标定结果	中期标定结果	末期标定结果
水比/%	1.15	1.28	1.28
第一反应器入口温度/℃	616	623	626
第二反应器入口温度/℃	622	628	631
第二反应器出口压力/kPa	48	59	58
乙苯转化率/%	62.01	62.16	63.16
苯乙烯选择性/%	97.58	97.95	97.65
苯乙烯产量/t	195	196	197

在运行水比较以往降低 10% 的条件下,乙苯转化率大于 62%,苯乙烯选择性达到 97.5%,苯乙烯单程收率 60.5%,苯乙烯产量较设计值高 3.7%,达到工业试验合同要求(苯乙烯单程收率大于 60.16%)。

3.2 低水比试验情况分析

3.2.1 反应器升温曲线

乙苯脱氢是强吸热反应,温度对乙苯脱氢制苯乙烯催化剂来说既是最敏锐参数,也是催化剂活性最直接体现。工业生产中,随着运行时间的延长,催化剂的活性缓慢衰退,为了维持乙苯转化率、保证苯乙烯产量,就必须逐步提高反应温度以维持合理的反应活性^[5-6]。温度上升速度慢,温升空间大,说明催化剂活性下降速率慢,稳定性好。

低水比试验开始时,2 个反应器 DC-301 和 DC-302 的入口温度分别为 616℃ 和 622℃,经过 12 个月运行后,DC-301 和 DC-302 的入口温度分别为 626℃ 和 631℃,升温速度分别为 0.83℃/月和 0.75℃/月,升温曲线非常平缓,如图 5 所示,说明 GS-11 催化剂在低水比条件下具有良好的稳定性。

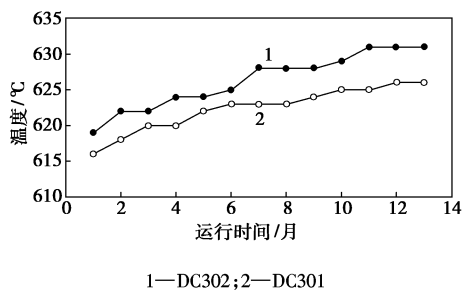


图5 反应器入口升温速率

3.2.2 2个反应器内催化剂表现

工业实践表明,在实际操作中控制2个反应器的转化率非常有利于2个反应器内催化剂性能发挥,也有利于装置的长周期运行。由于第二反应器原料中含有大量的苯乙烯,乙苯(质量分数)只有60%左右,国内苯乙烯装置曾多次发现第二反应器催化剂对温度的变化反应不甚敏感,反应滞后,造成第二反应器升温速率远大于第一反应器,缩短了催化剂的使用周期。

图5所示2个反应器的入口温度同时缓慢上升,尤其第二反应器催化剂升温速度较低,说明对温度的变化反应敏感。对第一、二反应器催化剂乙苯转化率进行初期、中期和末期3次标定,在3次标定中,第二反应器转化率均高于第一反应器转化率,第一、二反应器催化剂对总转化率的贡献分别为62%和38%,与设计值相当,说明第二反应器催化剂表现正常。

3.2.3 催化剂床层压降变化

乙苯脱氢反应是分子数增加的反应,反应体系压力的降低,有利于脱氢转化率的提高。生产实践表明,在其他条件不变的情况下,压力每降低10 kPa,乙苯转化率将提高2%^[7-9],因而绝大多数工业装置采用负压脱氢工艺。与此同时,生产过程中需减少开停车及频繁调整工艺参数的次数,以保持平稳运行,减少催化剂颗粒破碎和粉化造成床层阻力降升高的可能性,维持反应体系在较低压力下运行。在12个月的低水比试验期间,2个反应器压降变化见图6。

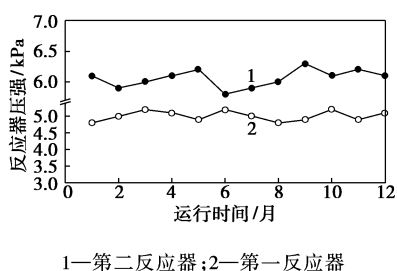


图6 2个反应器床层压降变化趋势

从图6可知,该批催化剂在12个月试验期间,尽管经历了多次水比调整和工艺波动,2个反应器压降基本保持不变,说明焙烧工艺优化使得GS-11催化剂具有并保持了良好的机械强度。

3.2.4 副产甲苯

甲苯和苯是苯乙烯生产过程中的主要副产物,副产苯可以通过精馏单元分离后返回乙苯单元循环利用,经济价值低的甲苯只能作为副产低价销售,因此降低甲苯生成量可以提高原料乙苯利用率,降低装置物耗,增加经济效益。

图7反映了在12个月的低水比试验期间,第一、二反应器进出口物料中甲苯含量差值的变化情况,从图7中可知,副产甲苯的净增值相当稳定,没有出现随着反应器入口温度提高,反应器进出口甲苯净增值明显上升的情况,表明催化剂具有良好且稳定的选择性。

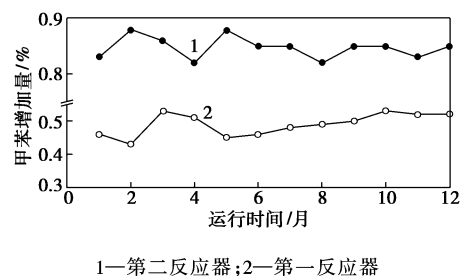


图7 2个反应器进出口甲苯含量增加值变化趋势

4 结论

(1)优化焙烧工艺、严格控制生产原料中 Cl^- 含量,显著改善了GS-11催化剂的诱导期,确保了生产催化剂的质量稳定,为低水比试验顺利进行打下了坚实的基础。

(2)GS-11催化剂具有催化性能高、稳定性好以及机械强度稳定的特点。

(3)GS-11催化剂适用于低水比条件下操作,具有明显的节能效果。

参考文献

- [1] 缪长喜,言敏达. 苯乙烯生产技术进展及展望[J]. 工业催化, 2004, 12(增刊): 268-273.
- [2] Irmina Serafin. Quenching of potassium loss from styrene catalyst: Effect of Cr doping on stabilization of the $K_2Fe_{22}O_{34}$ active phase[J]. J Catal, 2006, 239: 137-144.
- [3] Richard Newman. Styrene catalyst developments[J]. Hydrocarbon Engineering, 2004(11): 47-50.
- [4] 宋磊, 郭时海, 缪长喜. 低水比乙苯脱氢制苯乙烯催化剂的开发[J]. 工业催化, 2007, 15(4): 26-29.

送至旋风分离器作为产品收集,少量细粉由袋式收集器做进一步气固分离,从而完成超细粉的加工生产。如图1所示。

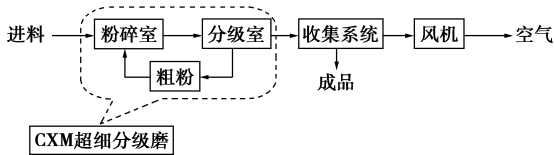


图1 超细粉体制备工艺流程图

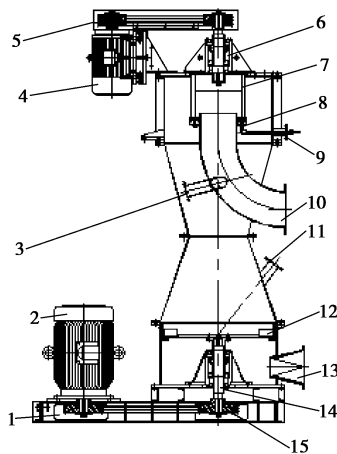
2 系统设计中的关键问题

2.1 粉碎分级装置

超细粉碎与分级是矿物深加工技术的关键点。笔者所在课题组针对中等硬度物料,根据物料特性开发了粉碎与分级相结合的设备——CXM超细分级磨。该设备不仅具有结构紧凑,占地面积小,破碎比大,流程短,能耗低等优点,而且具有矿物超细粉碎和分级的双重功能。

2.1.1 CXM超细分级磨工作原理

CXM超细分级磨的构造简图如图2所示。



1—机座;2—磨机电机;3—二次进风口;4—分级机电机;
5,15—皮带;6—分级机主轴;7—分级叶轮;8—气动密封装置;
9—三次进风口 10—细粉出料管;11—给料管;12—磨机转子;
13—主进风口;14—磨机主轴

图2 CXM超细分级磨结构简图

整机呈负压运行,由尾部风机进行风力输送。

工作时,在负压作用下由尾部风机进行风力输送,物料经给料管送入粉碎室到达转盘中心,由调速电机通过传动轴带动分级叶轮转动,上升气流由主进风口进入,物料中的细粉随气流上升进入分级室进行预分级。调速电机通过传动轴带动转盘,物料在转子叶片的高速冲击下相互碰撞、剪切、摩擦而被粉碎;粉碎后的物料随上升气流一起运动到粉碎室上部一定高度,粗颗粒在重力作用下,沿粉碎室壁面回落到粉碎室下部,细粉随气流一起运动至上部的涡轮分级机进入分级室进行分级。在高速叶轮所产生的流场内,不合格的粗粉在离心力作用下被抛向筒壁附近,并随失效粗粉一起回落到粉碎室下部再进行粉碎;而符合细度要求的细粉穿过分级叶轮从细粉出料管排出,送至旋风分离器作为产品收集,少量细粉由袋式收集器做进一步气固分离。

2.1.2 CXM超细分级磨结构特征

CXM超细分级磨由传动系统、粉碎装置和分级装置等组成。

(1)传动系统。传动系统是CXM超细分级磨的动力来源,由于采用二套动力系统粉碎主机和分级机相对独立,通过调节高精度分级叶轮的转速和进风量的大小,不停机即可调节成品的粒度。由调速电动机通过传动轴分别带动磨盘和分级叶轮转动,能同时完成物料的超细粉碎和微细粉分级2道工序。

(2)粉碎装置。粉碎装置是CXM超细分级磨的核心部分,主要包括磨机转盘和撞击环。磨机转盘上均布24片叶片。采用高速冲击型转子叶片,物料在强离心场中获得很大的动力加速度,在冲击力、碰撞力、剪切力和摩擦力等多种粉碎机理的联合作用下,粉碎效率较高。为了提高粉碎效率,在筒体内增加撞击环。撞击环的作用是物料颗粒首先受到转子叶片的冲击粉碎加速后,在撞击环的作用下,使物料再次受到粉碎。因此撞击环的结构形式将对粉碎效果有显著的影响。其结构示意图如图3所示,针对中等硬度物料的粉碎特性,笔者采用耳廓形撞击环^[3]。在粉碎过程中,在叶片与耳廓的间隙处形成涡流^[4],使得处于间隙处的物料颗粒间产生剧烈的碰撞、摩擦、剪切、挤压以及反弹到粉碎室内与后续的

(上接第73页)

- [5] 赵向凤,郭晓宁. CRI乙苯脱氢催化剂的应用[J]. 贵州大学学报, 2007, 24(1): 94-97.
- [6] Meima G R. Catalyst deactivation phenomena in styrene production[J]. Appl Catal, 2001, 212: 239-245.
- [7] 孟庆宝,王建硕. 提高乙苯脱氢催化剂效能的有效措施[J]. 齐鲁

石油化工, 2006, 34(1): 27-30.

- [8] Cavani F, Trifiro F. Alternative processes for the production of styrene [J]. Appl Catal A: General, 1995, 133: 219-239.
- [9] Muhler M, Wesemann M. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene[J]. J Catal, 1990, 126: 339-361. ■