

分析测试

甲醇制烯烃反应产物全组分定量分析方法研究

邢爱华

(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209)

摘要:采用在线色谱外标法对甲醇制烯烃反应产物中的 $C_1 \sim C_6$ 烃类;副产物 H_2 、 CO 、 CO_2 等永久性气体;微量副产物乙炔、丙炔、丙二烯和环丙烷;反应中间产物二甲醚;未反应的甲醇进行定量分析。首次对微量副产物进行了定性和定量分析,根据反应产物全组分定量分析结果可计算产品选择性、甲醇转化率,为催化剂筛选、工艺开发、反应机理和反应动力学研究提供可靠的数据支持。

关键词: 甲醇; 乙烯; 乙炔; 环丙烷; 选择性; 转化率; 气相色谱

中图分类号: TQ450.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0157-04

Quantitative analysis of all products for methanol to olefins

XING Ai-hua

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy Beijing, Beijing 102209, China)

Abstract: The external standard method with online chromatography is used to quantitatively analyze the products of methanol to olefins (MTO), including $C_1 - C_6$ hydrocarbon, byproducts like H_2 , CO and CO_2 , micro-component ethyne, propyne, allene and cyclopropane, intermediate dimethyl ether and unreacted methanol. This method is firstly used to analyze the micro-componet qualitatively and quantitatively. The product selectivity and methanol conversion are calculated based on quantitative results of all components, which present reliable data support for catalyst optimization, process development, reaction scheme and reaction kinetics study.

Key words: methanol; ethylene; ethyne; cyclopropane; selectivity; conversion; gas chromatography

煤经甲醇制烯烃技术是发展新型煤化工的核心技术之一,是煤化工产业的重要发展方向之一^[1-3]。甲醇制烯烃技术(Methanol to Olefins, MTO)的核心是催化剂的开发。催化剂是掌握和开发甲醇制烯烃成套技术的关键^[4-5]。甲醇制烯烃反应产物的定性和准确定量分析是判断催化剂催化性能的依据。

通过 MTO 反应产物的准确定性和定量分析,可计算得到反应产品气体中各组分的选择性,原料甲醇的转化率,反应副产物和微量副产物选择性,催化剂寿命长短,为催化剂性能评价、筛选,指导催化剂制备技术,工艺参数优化,反应动力学研究提供可靠的数据支持。甲醇制烯烃产物定量分析主要采用的是离线方法,反应产物经过冷阱除水后,离线采样,采用多台色谱定量分析^[6-7]。由于产品气冷凝过程会有少量甲醇或高碳烃类冷凝下来,如不将油水进行分离,将影响反应物定量分析的准确性。尽管齐国祯等对甲醇制烯烃反应副产物的生成规律进行了系统分析^[8],但到目前为止,还未见到对微量副产物如乙炔、丙炔、环氧丙烷、丙二烯的定量。笔者对

甲醇制烯烃反应尾气进行伴热,使反应产品气全部进入在线色谱,实现对 MTO 反应产物全组分包括微量副产物的准确定量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

反应系统:甲醇制烯烃固定流化床评价装置,包括液体甲醇进料系统、甲醇气化预热系统、反应器系统、反应产物管线伴热系统、 N_2 吹扫系统、在线取样系统。MTO 催化剂经 $650^\circ C$ 焙烧 5 h 后放在真空干燥器中备用。

色谱及气体:岛津 GC 2014 气相色谱仪。P-N 预分离柱, PLOT-Q、 Al_2O_3 、MS-5A 毛细管色谱柱。按照反应气体组成配制标气:含有 $C_1 \sim C_6$ 烃类、 H_2 、 CO 、 CO_2 、少量 O_2 的标气;含有甲醇和二甲醚的标气;含有 6 个碳五烯烃同分异构体的标气。纯度为 99.999% 的 N_2 和 Ar 分别用作通道 1、通道 2 和通道 3 的载气。

1.2 实验方法

称取 10 g 焙烧活化、粒度为 100 ~ 500 目的

MTO 成型催化剂, 装入固定流化床反应器中, 先在氮气气氛中 (150 mL/min) 于 500℃ 活化催化剂 1 h, 反应器床层温度降到 450℃ 并稳定一定时间后, 甲醇进料。MTO 反应催化剂评价条件为: 反应温度为 450℃, 压力为 0.103 MPa, 甲醇质量空速为 1.5 h⁻¹,

甲醇质量分数为 80%, 氮气流量为 70 mL/min。每隔 25 min 在产品气体出口处采集样品。

1.3 色谱条件

1.3.1 色谱分析系统设置

色谱分析系统阀柱配置如图 1 所示。

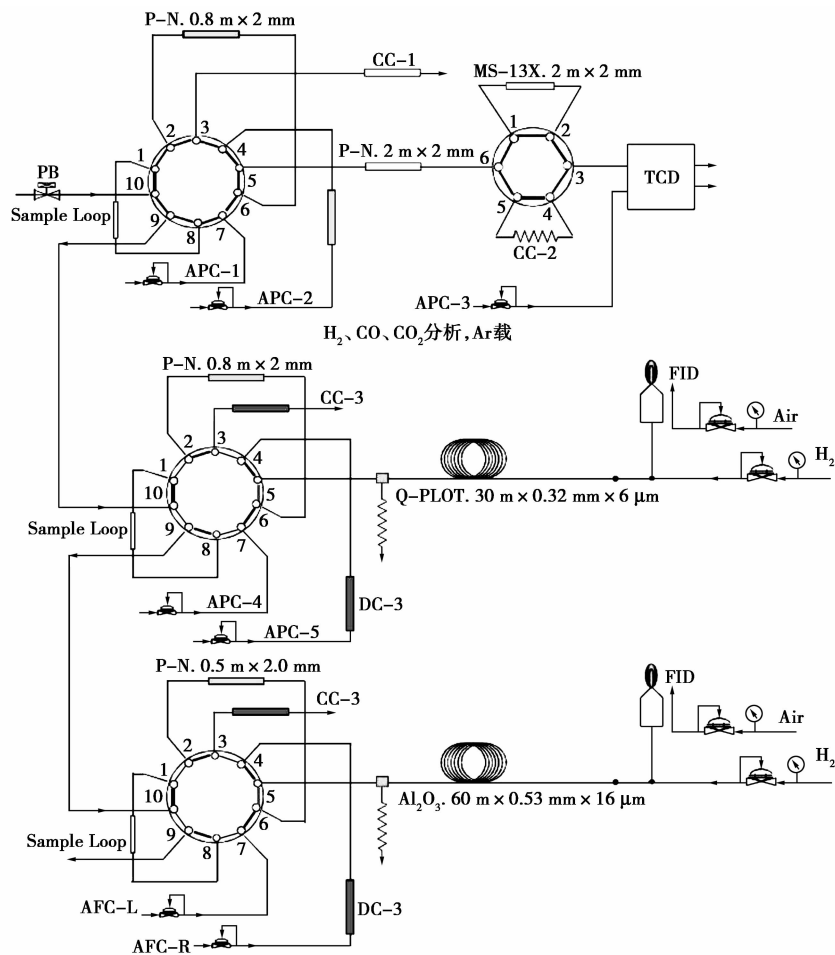


图 1 色谱分析系统阀柱配置示意图

MTO 产品气体分析系统主要包括 3 个十通进样反吹阀、1 个自动六通阀、3 个色谱分析柱、2 个 FID 检测器和 1 个热导检测器。

1.3.2 烃类混合气体的分析条件

岛津 GC 2014 采用 2 个 FID、1 个 TCD 检测器检测产品气体。通道 1 用于分析 C₁ ~ C₆ 烃类, 色谱柱为 Al₂O₃ (60 m × 0.53 mm × 16 μm), FID 检测器, 以 N₂ 为载气。通道 2 用于分析 CH₃OCH₃、CH₃OH, 色谱柱为 PLOT-Q (30 m × 0.32 mm × 6 μm), FID 检测器, 以 N₂ 为载气。通道 3 用于分析 H₂、CO、CO₂、CH₄、O₂、N₂, 色谱柱为 MS-13X (2 m × 2 mm), TCD 检测器, 以 Ar 为载气。

色谱分析条件: 入口温度为 100℃, 检测器 1、检测器 2、检测器 3 的温度均为 150℃。色谱柱箱采用

程序升温, 初始温度为 50℃, 保持 2 min, 以 10℃/min 的升温速率升到 120℃, 保持 5 min, 以 20℃/min 的升温速率从 120℃ 升到 150℃, 在 150℃ 下保持 5 min。

2 结果与讨论

2.1 色谱分离

按照 1.3 的色谱条件, 采用外标法对甲醇制烯烃产品气进行全组分定量分析。根据固定流化床评价时稀释用 N₂ 与原料的配比以及反应生成的副反应水, 配制了与产品气体浓度接近的标气。分别配制了 3 瓶标气, 其中一瓶标气中甲醇、二甲醚质量分数分别为 0.5%, N₂ 为平衡气; 由于碳五烯烃饱和蒸汽压较低, 不能与其他烃类配制在同一瓶标气中, 因

此,6个碳五烯烃同分异构体单独配制一瓶标气, N_2 为平衡气; 一瓶标气中含有 H_2 、 CO 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 $C_1 \sim C_4$ 烃类(包括乙炔、丙炔、环丙烷、丙二烯、丁炔)、正戊烷、异戊烷、正己烷, N_2 为平衡气。标气色谱图如图2~图5所示。在1.3所述的色谱条件下, 对标气进行3次平行分析, 取3次实验数据的平均值, 求出各组分的校正因子。从通道1~通道3的结果看出, 从进样到最后一个产品气体出峰时间共需21 min, 1个样品的分析周期为25 min, 缩短了处理时间, 提高了产品气体定量分析效率。

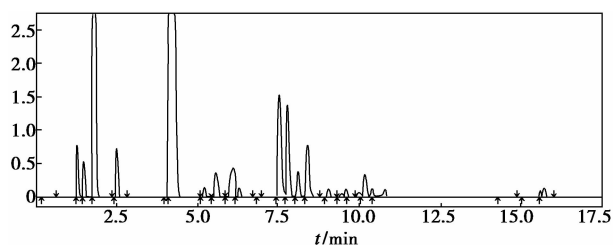


图2 烃类气体气相色谱图(通道1)

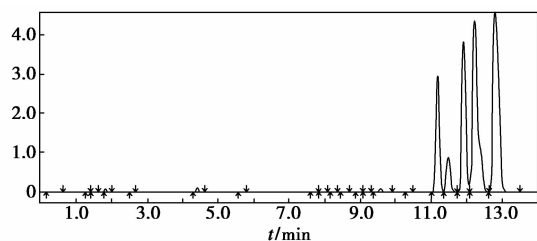


图3 碳五烯烃同分异构体的气相色谱图(通道1)

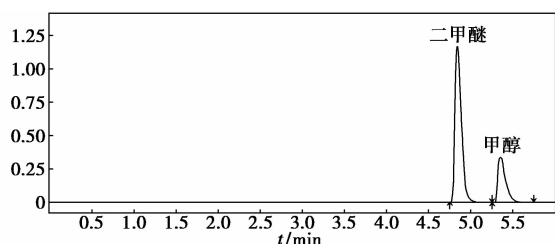


图4 甲醇和二甲醚气相色谱图(通道2)

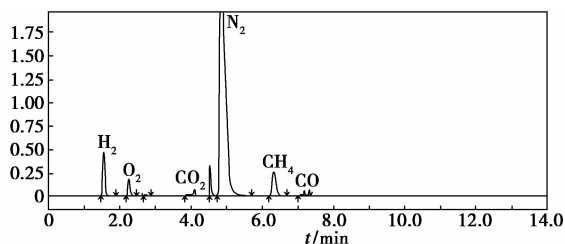


图5 永久性气体气相色谱图(通道3)

MTO反应产物主要是 $C_1 \sim C_6$ 烃, 少量 C_6^+ 烃, H_2 、 CO 、 CO_2 等永久性气体, 大量副产物水, 少量未反应完全的甲醇和二甲醚。 Al_2O_3 色谱柱对烃类气体具有良好的分离效果, 且对4个碳四烯烃和6个

碳五烯烃同分异构体具有良好的分离度, 但该色谱柱不耐水, 采用反吹技术, 使产品中所含水分不进入 Al_2O_3 色谱柱, 以免影响色谱柱柱效和寿命。图2和图3表明, 通道1中反应产物 $C_1 \sim C_6$ 烃类分辨率良好且保留时间适宜, 尤其是 Al_2O_3 色谱柱对碳四烯烃和碳五烯烃的同分异构体分离度良好。为了缩短分析时间, 色谱分析条件的设计按照对 C_6^+ 组分不分离的方法。采用 Plot-Q 柱对甲醇和二甲醚进行定量分析, 该色谱柱耐水性较好, 色谱图如图4所示。采用 MS-13 X 对 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 O_2 、 N_2 进行分离和定量分析。

2.2 产品气体的定量分析

在甲醇制烯烃反应中, 甲醇首先脱水生成二甲醚, 二甲醚再进一步裂解反应生成低碳烯烃、烷烃, 低碳烯烃进一步发生低聚, 生成碳四、碳五烯烃或碳六烯烃, $C_4 \sim C_5$ 烯烃发生异构反应或烷基化反应生成 C_6^+ 。乙烯、丙烯有可能在金属表面发生脱氢反应生成乙炔、丙炔和丙二烯。丙烯在酸性催化剂表面发生环化反应生成环丙烷。

采用外标面积法对 MTO 产品气全组分进行定量分析。采用自动取样阀对产品气在线取样。根据各种组分出峰面积、校正因子计算产品气中各组分的摩尔百分比浓度。由于二甲醚与甲醇很快达到平衡。因此, 进行 MTO 反应产物分析时, 根据反应产物中二甲醚和甲醇的量计算甲醇转化率。

根据标准曲线计算得到产品气中各组分的摩尔百分比浓度, 将上述摩尔百分比浓度加和并进行归一化处理, 根据式(1)计算得到反应尾气中除二甲醚、甲醇外其他气体的 CH_2 选择性。

$$S_i = c_i M_i / (\sum c_i M_i - 46 \cdot c_{DME} - 32 \cdot c_{CH_3OH}) \quad (1)$$

式中, i 指产品气中的不同组分, c_i 表示各组分的摩尔浓度, M_i 表示不同组分的摩尔质量, c_{DME} 表示二甲醚的摩尔浓度, c_{CH_3OH} 表示甲醇的摩尔浓度。

根据尾气中所有组分含有的碳元素总量和未反应的甲醇和二甲醚所含有的碳元素总量可计算得到甲醇转化率:

$$X_{CH_3OH} = 100 - (2 \cdot c_{DME} + c_{CH_3OH}) / (i \cdot c_i) \cdot 100 \quad (2)$$

通过对甲醇制烯烃反应产物全组分定量分析, 可以提供甲醇转化率、主副产物选择性及各产物选择性随反应时间的变化规律数据, 如表1所示。为指导催化剂开发、优化工艺参数、研究反应动力学提供可靠的数据支持; 对包括微量副产物在内的全组分进行定量分析、MTO 反应机理和确定反应产物分离方法具有指导意义。

表 1 甲醇制烯烃反应产品气体定量分析结果

反应时间/min	10	35	60	85	110	135
H ₂	0.18	0.23	0.23	0.21	0.20	0.19
CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CH ₄	0.87	0.93	0.80	0.76	0.93	1.48
CO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₆	0.81	1.86	1.94	1.63	1.31	0.97
C ₂ H ₄	26.85	34.35	39.74	44.42	48.67	51.31
C ₃ H ₈	8.05	6.80	4.83	2.81	1.64	1.08
O-C ₃ H ₆	2.96E-03	3.29E-03	3.29E-03	3.37E-03	3.32E-03	3.30E-03
C ₃ H ₆	33.68	34.93	37.47	38.67	38.69	36.07
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1.74	0.83	0.45	0.28	0.19	0.15
丙二烯	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.46E-04
C ₂ H ₂	2.88E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
<i>t</i> -2-C ₄ H ₈	6.54	5.76	4.24	3.38	2.76	2.68
1-C ₄ H ₈	3.72	3.32	2.34	1.95	1.59	1.55
<i>i</i> -C ₄ H ₈	1.36	1.05	0.66	0.49	1.92	0.45
<i>c</i> -2-C ₄ H ₈	4.51	4.00	3.44	2.75	0.01	1.87
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0.10	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.19	0.07	0.02	0.02	0.01	0.01
1,3-C ₄ H ₆	0.05	0.07	0.08	0.10	0.12	0.17
C ₃ H ₄	0.00E+00	2.60E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
3-甲基-1-丁烯	0.25	0.14	0.07	0.05	0.04	0.04
<i>t</i> -2-C ₅ H ₁₀	1.82	0.99	0.47	0.30	0.22	0.25
2-甲基-2-丁烯	3.85	2.14	1.02	0.64	0.47	0.51
1-戊烯+2-甲基-1-丁烯	1.87	1.03	0.49	0.31	0.23	0.26
<i>c</i> -2-C ₅ H ₁₀	1.16	0.63	0.30	0.19	0.14	0.16
丁炔	6.35E-04	7.04E-04	2.93E-03	3.81E-05	0.00E+00	1.05E-03
<i>n</i> -C ₆ H ₁₂	0.50	0.55	0.24	0.16	0.16	0.12
C ₆ ⁺	1.84	0.00	1.13	0.88	0.68	0.62
甲醇转化率/%	99.61	99.63	99.69	99.69	99.61	98.86

3 结论

采用一台在线色谱,用外标法建立了 MTO 反应产品全组分气体定量分析方法。该方法分析速度快,从进样到最后一个产品气体出峰时间共需 21 min,1 个样品的分析周期为 25 min,缩短了处理时间,提高了产品气体定量分析效率。

MTO 反应主要产物、少量副产物、微量副产物的准确定性和定量分析是计算甲醇转化率和所有产物选择性的基础,为催化剂性能评价、筛选和指导催化剂制备技术、工艺参数优化、反应动力学研究等提供可靠的数据支持。

参考文献

[1] 吴秀章. 中国煤炭转化的发展与机遇[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 5-8.

[2] 邢爱华, 岳国, 朱伟平, 等. 甲醇制烯烃典型技术最新研究进展 I 催化剂开发进展[J]. 现代化工, 2010, 30(9): 18-24.

[3] 邢爱华, 岳国, 朱伟平, 等. 甲醇制烯烃典型技术最新研究进展 II 工艺开发进展. [J]. 现代化工, 2010, 30(10): 18-25.

[4] Lok B M, Messina C A, Patton R L, et al. Crystalline silicoaluminophosphates: US, 4440871 [P]. 1984-04-03.

[5] Popova M, Minchev C, Kanazirev V. Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 169(2): 227-235.

[6] 胡浩, 叶丽萍, 应卫勇, 等. SAPO-34 分子筛催化剂上甲醇制烯烃反应的本征动力学[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2009, 35(5): 655-660.

[7] Wu Xianchun, Anthony R G. Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34[J]. Applied Catalysis A, 2001, 218: 241-250.

[8] 齐国祯, 谢在库, 钟思青, 等. 甲醇制烯烃反应副产物的生成规律分析[J]. 石油与天然气化工, 2006, 35(1): 5-9. ■