

碳四芳构化催化剂的器内再生和使用寿命研究

杨德胜, 陈园春

(濮阳恒润筑邦石油化工有限公司, 河南 濮阳 457600)

摘要:介绍了碳四芳构化催化剂再生方法、再生条件及再生影响因素,分析了芳构化催化剂上积炭的主要组成,并对催化剂使用的重复性和周期性进行评价。

关键词:碳四烃;碳四芳构化;催化剂积炭;催化剂再生

中图分类号:TE8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0122-04

In situ regeneration of carbon four aromatization catalyst and its service life

YANG De-sheng, CHEN Yuan-chun

(Puyang Hengrun State Building Petrochemical Co., Ltd., Puyang 457600, China)

Abstract: The regeneration methods, conditions and factors of carbon 4 aromatization catalysts are described. The carbon deposition on aromatization catalyst is analyzed. The repeatability and cyclicity of aromatization catalyst are evaluated as well.

Key words: carbon four hydrocarbon; carbon four aromatization; carbon deposition of the catalyst; catalyst reduction

随着我国石化企业的不断发展,催化裂化装置和乙烯装置的生产规模不断扩大,会副产出大量的含有单烯烃的碳四烃,仅2008年总产量就达1 000万t,而且逐年递增,近几年还有大量的海外碳四烃涌入。但除部分利用碳四烃中的异丁烯生产MTBE和小部分生产烷基化油外,其余的碳四烃大部分被作为燃料烧掉,造成了巨大浪费。

碳四芳构化技术可将碳四烃通过芳构化反应,将低附价值的轻烃转化为高附价值的芳烃原料,或转化为高辛烷值汽油组分,开拓了碳四烃综合利用的新途径,并研究开发出了碳四芳构化纳米沸石催化剂和固定床反应新工艺。该工艺采用纳米分子筛新材料研制出的催化剂,能有效解决低碳烃芳构化催化剂积炭失活快的技术难题,本文中阐述了该催化剂进行吨级放大以后模拟失活、积炭组成及再生条件的研究。

1 实验步骤与方法

1.1 催化剂模拟失活与体内再生的实验装置

催化剂的模拟失活和体内烧炭再生在一个小型固定床反应器中进行^[1]。其中,反应管长800 mm、内径15 mm。反应管中心(沿轴线)有一根电偶插管,测温电偶可在其中上下拖动,用于测定催化剂床层各点温度。反应管置于三段电加热炉中加热。

1.2 催化剂模拟失活与体内再生的实验方法

模拟失活反应实验在非临氢条件下进行,反应

原料为全馏分FCC汽油^[2]。汽油原料用双柱塞微量进料泵控制进料^[3],反应产物用气液分离器收集,气体产物放空,液体产物收集在分离罐中,定时取样在气相色谱仪上进行分析^[2,4]。

催化剂再生气由钢瓶N₂和空气混合而成。在再生操作时保持总进气量不变,通过改变空气和N₂的流量来调节再生气中O₂的浓度。从反应管下端排出的再生尾气先进入φ3蛇管水冷却器,然后进入变色硅胶干燥器脱水,最后进入在线气相色谱进行分析。该气相色谱以热导池为检测器,同时配备了5A分子筛色谱柱和C13色谱柱分析,分别用于检测O₂浓度和CO与CO₂浓度。

模拟失活反应条件为500℃^[5],全馏分FCC汽油进料量为30 mL/h,催化剂装填量为30 g,通过监测汽油原料中烯烃转化为芳烃的转化率的下降情况判断催化剂失活程度。在体内再生实验中,通过改变温度和再生气中氧含量,控制催化剂烧炭速率。为了保证催化剂的再生重复性,规定催化剂床层的最高温度不能超过450℃。用监测再生尾气中CO₂瞬时含量的办法判断催化剂的烧炭速度或程度。

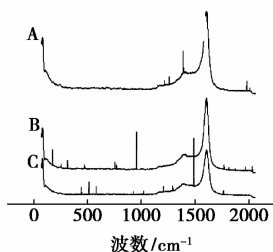
2 结果与讨论

2.1 模拟失活催化剂的积炭分析

通过催化剂TG分析,计算催化剂的积炭量,结果表明,积炭样品出现2个失重阶段:300℃以前为

第一失重阶段,应该是吸附在催化剂上水分或轻质油物脱除的原因。400~800℃为第二失重阶段,最大失重速率温度在500~600℃,表明焦炭组分主要集中在这一区间内。当温度>800℃,失重曲线几近于水平线,失重很少。催化剂热失重量为21.33%,即催化剂积炭量为21.33%。因此,常压、500℃、30 mL/h进料条件下,反应5 d,催化剂积炭量能达到实验的积炭要求(积炭量>20%)。

催化剂表面的积炭主要是一些高度脱氢的碳氢化合物,例如烯烃、稠环芳烃、石墨前体和石墨等。ZSM-5的紫外拉曼谱图中1425和1615 cm^{-1} 谱峰分别归属为芳烃和取代芳烃的C—H变形振动和C=C伸缩振动。从紫外拉曼图(图1)可以看出,积炭催化剂在1425和1615 cm^{-1} 谱峰处有强的吸收峰,说明该催化剂的积炭主要为芳烃和稠环芳烃。催速法积炭催化剂的吸收峰与1104 h后积炭催化剂的吸收峰基本吻合,说明催速法获得的积炭与1104 h的C₄液化气低温芳构化单程运转周期内的积炭量和积炭性质相当,多环芳烃的含量多,而反应408 h积炭催化剂的吸收峰相对较弱,可能原因是反应时间短,多环芳烃的含量较少。随反应的进行,催化剂焦炭含量的逐渐增加,其富氢组分逐渐减少,C/H比增大,催化剂上焦炭分子的交联与石墨化程度越来越高。因此可认为,催速法获得的积炭催化剂能够模拟工业装置上的积炭,积炭主要为稠环芳烃,而且反应时间越长,稠环芳烃含量越多,越难氧化烧除。



A—催速法,积炭;B—单程运转,1104 h后积炭;
C—单程运转,480 h后积炭

图1 不同积炭催化剂的紫外拉曼图

2.2 模拟失活催化剂的体内再生

第二次体内再生方案为:在常压、初始氧质量分数为1.65%、310℃下开始烧炭,待烧炭减慢后逐步提高再生温度,直至温度升到400℃。保持400℃烧炭温度,通过逐步提高氧浓度来增大烧炭速率。当氧浓度升至10.6%后,保持10.6%氧浓度不变,逐步提温至450℃使催化剂烧炭完全,实验结果见

图2。

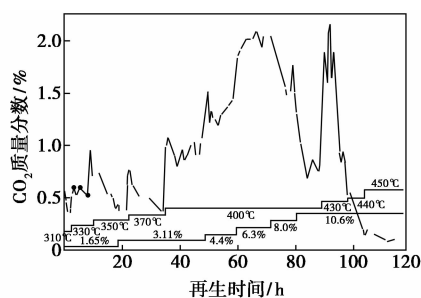


图2 第二次再生过程的烧炭曲线图

从图2中可以看出:①提温和提高氧浓度均有助于加快烧炭速度。在氧浓度一定条件下,提高烧炭温度,烧炭速度增大。而在烧炭温度一定条件下,提高氧浓度,烧炭速度也逐渐增大。②400℃下,烧炭量最大,烧炭速度大,是烧炭再生过程的敏感期和危险期。

第三次体内再生方案为:在常压,初始氧气浓度为9.8%,320℃下开始烧炭,保持氧浓度9.8%不变,待烧炭减慢后提高烧炭温度,待烧炭减慢后再提高烧炭温度,通过逐步提高烧炭温度来提高烧炭速率,直至450℃催化剂再生完全后结束烧炭。考察了在高氧浓度保持不变的条件下,不同温度段下烧炭过程的剧烈程度,实验结果见图3。

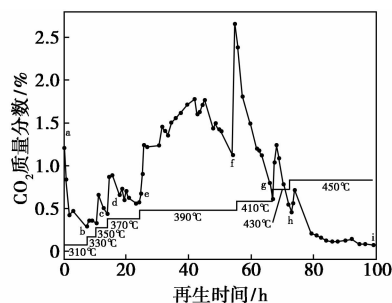


图3 第三次再生过程的烧炭曲线图

从图3中可以看出:①410℃下烧炭速度最大,再生尾气中CO₂的质量分数达到2.66%,是烧炭过程的危险期;②低温下,即使氧浓度很高,烧炭速度仍然很慢,不能除去更多的炭。

第四次体内再生方案为:在常压、初始氧浓度为3.11%、320℃下开始烧炭,待烧炭减慢后,提高氧浓度,当烧炭再次减慢后提高再生温度,烧炭再次减慢后又提氧浓度,如此交替操作,直至催化剂烧炭完全。目的是估算不同温度下烧炭的C/H比,再生时焦炭中的H组分生成H₂O用变色硅胶收集,烧炭曲线如图4所示。

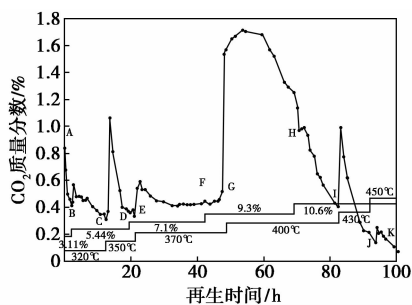


图 4 第四次再生过程的烧炭曲线图

另外,从表 1 可知,随着烧炭温度的升高,烧除焦炭的 C/H 比逐渐增大。在较低温度下烧掉的是 C/H 比低的炭,属于烯烃聚合产生的积炭,而高温下烧掉的是 C/H 比高的积炭,属于稠环芳烃类炭。随着 C/H 比的增大,催化剂上焦炭分子的交联与石墨化程度越来越高,从而使其氧化反应的能力下降,氧化再生变得越来越难,因此需要在较高温度下才能除去。

表 1 不同温度下的烧炭比 (C/H)

温度/°C	320	350	370	400
C/H	0.45	0.79	1.54	3.24

2.3 温度和氧含量对烧炭速度的影响分析

烧炭条件对氧化再生过程的影响较大,实验中主要考察了再生温度及气相组成对烧炭速度的影响。再生温度是催化剂再生中必须严格控制的关键参数之一,温度对烧炭速度的影响如图 5、图 6 所示。

从图 5、图 6 中看出,在第三次再生过程中,积炭催化剂 350°C 下烧炭进行一定时间后烧炭速度逐渐减慢(见曲线 c→d),将温度升到 370°C 后,烧炭速度迅速增大(见曲线 d→e)。同样,在第四次再生过程中,积炭催化剂 320°C 下烧炭进行一定时间后烧炭速度逐渐减慢(见曲线 B→C),当温度提升到 350°C 后,烧炭速度也迅速增大(见曲线 C→D)。可见烧炭速度对温度很敏感,提高温度有利于增大再生速率,温度越高,再生速度越大。当气速和初始氧

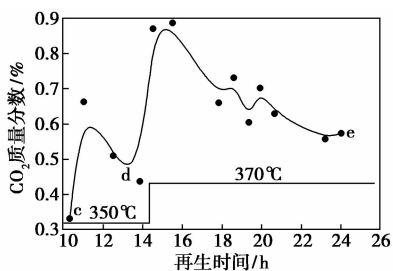


图 5 第三次再生中 320°C 提温至 350°C 的再生曲线

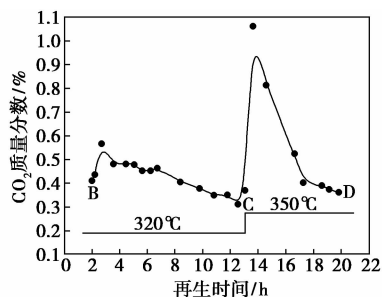


图 6 第四次再生中 350°C 提温到 370°C 的再生曲线

浓度一定时,床层温度对烧炭过程有着重要的影响,温度升高,烧炭速度加快。温度较低时(如 310°C),只有焦炭中富氢且分子质量较小的焦炭分子可被氧化除去,而较大分子且贫氢的多环缩合物在低温下很难被氧化,烧炭速度低。随着氧化温度的升高,气相中的氧对大焦炭分子的攻击与“刺入”速率加快,重焦分子开始与氧作用形成氧-碳配合物进而被逐渐氧化分解,烧炭速度加快。当温度升高至 400°C 以上时,这种过程已变得很快,而且对烧炭的选择性下降。高温下,再生催化剂床层很容易因热量的产生过快且不易扩散而形成热点,进而飞温,因此在工业催化剂再生过程中,为防止催化剂床层飞温,必须控制好温度,使床层温度可控制在催化剂允许温度以内。

当烧炭温度一定,则反应气体中氧的浓度便是控制烧炭反应剧烈程度的重要手段。氧浓度对烧炭速度的影响见图 7、图 8。

从图 7、图 8 中看出,第四次再生过程中,在 320°C、3.11% 氧浓度下,随着烧炭的进行,烧炭逐渐减慢(见曲线 A→B),相同温度下,将氧浓度提高到 5.44% 后,烧炭速度略有提高,之后又逐渐减慢(见曲线 B→C),原因可能是提高氧浓度能增大较小且富氢焦炭分子的烧炭速度,但较大分子且贫氢的多环缩合物在该温度下难以氧化烧除,提高氧浓度对

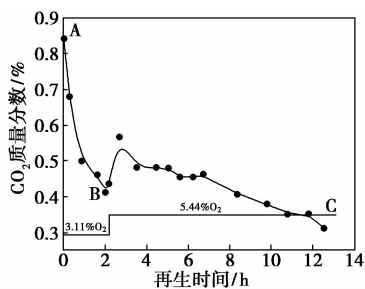


图 7 第四次再生中 320°C 时提高氧浓度的再生曲线

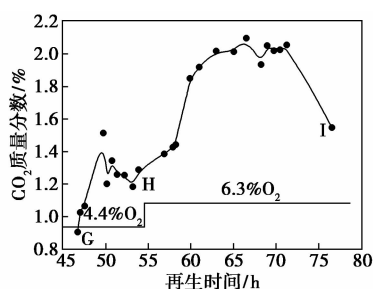
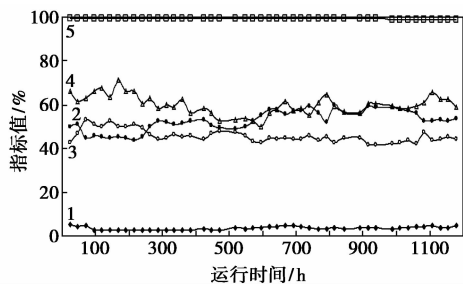


图8 第二次再生400℃提高氧浓度的再生曲线

整个烧炭过程作用不大。而第二次再生过程中,在400℃、4.40%氧浓度条件下,速率迅速增大(见曲线H→I),这说明在较高温度下,较大分子且贫氢的多环缩合物可被氧化分解,提高氧浓度,烧炭速度急剧增大,烧炭速度对氧浓度很敏感。可见当气速和温度一定时,提高氧浓度有利于增大烧炭速率,氧浓度越大,烧炭速率越大,但不同温度下,其影响作用不同。低温下,烧炭速度对氧浓度不敏感,提高氧浓度,烧炭速率提高不明显;高温下,对氧浓度很敏感,提高氧浓度,烧炭速率急剧增大。因此,对于工业装置来说,由于散热较难,易形成“热点”,所以烧炭前期绝对不能高温和高氧浓度同时使用。

2.4 催化剂芳构化反应寿命分析

将芳构化催化剂填装在500 mL固定床反应器上,在反应压力2.0 MPa、体积空速 1.0 h^{-1} 、氢油体积比50:1、反应温度400℃的操作条件下,进行了1200 h长周期催化剂稳定性试验^[6]。吨级催化剂长周期稳定性试验结果如图9所示。



1—干气;2—液化气;3—C₅及以上液收;
4—液相中芳烃质量分数;5—转化率

图9 芳构化催化剂1200 h长周期稳定性试验结果

由图9可以看出,在催化剂经过1200 h的长周期芳构化反应过程中,碳四烯烃转化率达到99%以上,干气+焦炭产率<1%,C₅及以上液收质量分数43%~51%,液体产物中芳烃质量分数达到45.0%。从图9还可看出,随着反应时间的延长,干

气生产量逐渐降低,C₅及以上液收基本平稳,液体产物中芳烃质量分数基本保持在50%以上,在1200 h的长周期芳构化反应过程中,碳四烃中烯烃转化率在反应后期仍能达到98.74%,试验结果表明催化剂活性稳定,仍没失活。

在连续进行1200 h碳四芳构化反应长周期寿命评价过程中,也考察了长周期连续运行中芳构化反应物料平衡,物料平衡数据见表2。

表2 1200 h碳四芳构化反应过程物料平衡

时间/h	进料		出料		物料平衡/%
	混合碳四/g	气体质量/g	液体质量/g	液体质量/g	
424	1198	490	696		98.98
520	1191	316.38	920		101.81
572	1210	265.89	960		101.31
716	1194	315.78	860		98.47
792	432	88.18	360		101.74
988	1223	316.80	890		98.68
1084	969	160.33	805		99.62
1156	1449	168.19	1260		98.56
1180	825	144.02	665		98.06

从表2芳构化反应物料平衡结果看出,在1200 h的长周期寿命评价期间,碳四芳构化反应过程的物料平衡累计平均达99.69%,试验误差较小,试验过程的物料基本平衡。

2.5 再生催化剂的催化性能评价

实验中,从第三次、第六次和第十次再生后的催化剂中取出样品,分别在小型固定床反应器中进行催化剂性能评价,考察催化剂的再生重复性。实验原料为东明石化醚后混合碳四(碳四烃分析结果见表3)。

表3 东明石化碳四烃主组成

序号	1	2	3	4	5	6
组分	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	反-丁烯-2	1-丁烯
质量分数/%	3.59	0.29	29.30	19.61	14.39	18.87
序号	7	8	9	10	11	12
组分	异丁烯	顺丁烯-2	1,3-丁二烯	C ₅ ⁺	其他	碳四单烯烃
质量分数/%	0.71	11.24	0.09	1.11	0.80	45.21

将新鲜的和几次再生后的催化剂活性比较,再生几次的催化剂的活性高,稳定性好,抗积炭能力强,反应500 h后,催化剂活性变化很小。与新鲜
(下转第127页)

表2 结晶硫化钠质量指标

成分	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃ + Na ₂ SO ₃	Na ₂ CO ₃
质量分数/%	≥45	≤0.5	—

根据国内外合成纤维级聚苯硫醚对无水硫化钠要求,硫化钠质量分数越高,杂质质量分数越低越有利于纤维级聚苯硫醚的合成。无水硫化钠质量指标见表3。

表3 无水硫化钠质量指标

成分	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃ + Na ₂ SO ₃	Na ₂ CO ₃	H ₂ O
质量分数/%	≥94	≤3	≤2	≤0.5

1.2 实验设备

ZPG-500型内热式真空耙式干燥机,常州市佳力干燥设备有限公司;JZJS70-21罗茨泵-水环泵机组,浙江扬子江泵业有限公司;Q500型热分析仪,美国TA公司;YDW-48D有机热载体炉,无锡伟达热工设备厂;DZF-6020真空烘箱,上海圣科仪器设备有限公司。

1.3 实验方法和装置

往真空干燥机内一次性投入一定量的Na₂S·5.5H₂O,密闭干燥机,开启真空泵,待真空度达到0.08 MPa时开启罗茨风机。真空表稳定后干燥机

(上接第125页)

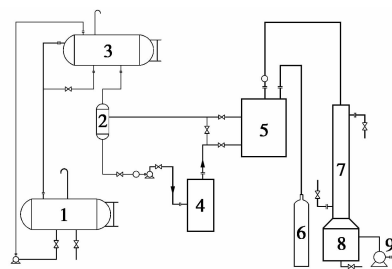
催化剂相比,再生后的催化剂活性基本保持一致,再生重复性好。引起分子筛催化剂失活的原因应该是积炭失活、分子筛骨架破坏和活性中心损失等,该催化剂经多次再生后可恢复其催化活性,而且再生重复性好,说明该催化剂失活是由积炭造成的,可通过烧炭再生重复使用。根据上述再生试验推算,催化剂的总使用寿命至少为2年(单程最小周期按照1200 h计)。

3 结论

在实验室中采用全馏分FCC汽油的芳构化反应模拟了碳四芳构化催化剂的失活,使催化剂在积炭量和积炭性质保持不变的情况下,积炭时间缩短了90%。在此基础上对催化剂进行了10个周期的反复失活-体内再生试验。催化剂的装填量为30 g。结果表明,再生温度和氧含量是影响再生速度的2个重要因素。其中,温度的影响大于氧含量的影响。在较高温度下烧炭速度对氧含量的增加十分敏感;但在较低温度下烧炭速度对氧含量的增加不敏感。

开始搅拌,导热油加热并控制温度。干燥温度从80℃阶跃式升温至180℃。干燥过程中保持真空度≥0.096 MPa,往干燥机内通入氮气,加速带出结晶硫化钠脱出的水分。干燥结束,降温至40℃以下,停止搅拌,通氮气至常压,出料。

干燥后的硫化钠利用热分析仪测定其含水质量分数。按照GB 10500—2009《工业硫化钠的测定方法》分析无水硫化钠的组成。实验装置流程如图1所示。



1—储油罐;2—分离器;3—膨胀槽;4—加热炉;5—耙式干燥机;
6—氮气钢瓶;7—冷凝器;8—水罐;9—真空机组

图1 硫化钠干燥实验装置

2 结果与讨论

2.1 真空度的选择

对于结晶硫化钠这类易氧化、易黏结的物质,一定要采取真空干燥,且干燥过程中要保持一定的真

在实验室条件下,需要4~5 d可以使积炭20%的催化剂在反应器内再生完全。在限定再生器内最高温度不高于450℃的情况下,催化剂进行了10个周期的失活-体内再生处理后,芳构化活性仍然可以达到新剂水平。预计该催化剂的总使用寿命为至少2年。

参考文献

- [1] 叶娜. 纳米ZSM-5沸石上C₄液化气低温芳构化反应研究[D]. 大连:大连理工大学,2006.
- [2] 由宏君. 华北C₄液化气芳构化的研究[J]. 工业催化,2007,15(5):28-32.
- [3] 孙琳,叶娜,王祥生,等. 晶粒度对ZSM-5沸石上C₄液化气低温芳构化反应的影响[J]. 化学通报,2007,(8):633-636.
- [4] 闫平祥,高金森,徐春明,等. 混合C₄烃低温芳构化生产高辛烷值汽油组分的研究[J]. 石油炼制与化工,2007,38(3):5-8.
- [5] 孙书红,谢进宁,马建泰. 低碳烃、汽油芳构化技术进展[J]. 工业催化,2005,13(s1):8-11.
- [6] 宋月芹,钱新华,张士博,等. 液化气低温芳构化过程的研究[J]. 石油化工,2004,33(s1):1519-1521. ■