

甲醇制烯烃工业装置催化剂的再生研究

南海明^{1,2}, 文尧顺^{1,2}, 吴秀章¹, 关丰忠¹, 金海峰¹, 孙保全¹

(1. 中国神华煤制油化工有限公司, 北京 100010;

2. 中国石油大学(北京), 北京 102249)

摘要:基于某 180 万 t/a 甲醇制烯烃工业装置催化剂再生数据,研究了催化剂的烧焦特性,建立了本征和经验动力学模型并对工业催化剂再生数据进行了拟合。在分析工业上催化剂再生过程特点及再生器操作条件复杂性的基础上,对工业与实验烧焦动力学模型精确度存在差距的原因进行了分析。阐述了甲醇制烯烃工业装置运行中遇到的问题及解决方案,并总结了工业催化剂再生器较优的操作区间。对再生剂和新鲜剂的催化性能进行了比较,发现再生过程中保留少量的积炭有助于避免或缩短反应的诱导期,提高低碳烯烃的选择性。

关键词:甲醇制烯烃;烧焦特性;工业装置

中图分类号:TQ211

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0134-04

Coke combustion study of methanol to olefins (MTO) industrial plant

NAN Hai-ming^{1,2}, WEN Yao-shun^{1,2}, WU Xiu-zhang¹, GUAN Feng-zhong¹,
JIN Hai-feng¹, SUN Bao-quan¹

(1. China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Ltd., Beijing 100010, China;

2. China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The kinetics of coke combustion on SAPO-34 molecular sieve in the methanol to olefins (MTO) process is studied based on the industrial data of a MTO plant. Intrinsic and empirical models are founded and tested by industrial data. Due to the complexity of industrial regenerator, the fitting degree of the models to practical data is relatively low. The problems that occur during the industrialization of MTO process are discussed and the corresponding solutions are proposed. Catalytic properties of regenerated catalyst are tested by fixed fluidized bed. The results show that the coke retained in the regenerated catalyst is helpful to shorten or distinguish the induce period of MTO reaction, which provides guidelines to control coke combustion density and average coke content in MTO reactor.

Key words: methanol to olefins (MTO); kinetics modeling of coke combustion; plant-based

轻质烯烃是重要的基础化工原料,甲醇制烯烃(methanol to olefins, MTO)可以替代传统的石油裂解制烯烃工艺^[1],有利于缓解我国对进口石油的依赖,建立适合国内能源结构的烯烃生产路线,同时也有利于消化过剩的甲醇^[2]。甲醇制烯烃应用的催化剂大多以 SAPO-34 分子筛为活性成分。SAPO-34 分子筛具有合适的孔径和酸强度,可以高选择性地将甲醇转化为低碳烯烃并限制大分子烃类产物的生成^[3]。另一方面,SAPO-34 分子筛又因孔径较小而易于积炭失活,在 MTO 工业装置上需要催化剂连续再生以维持反应器内反应活性。

失活催化剂烧焦再生是一个比较复杂的反应过程,既包含化学反应又存在气相组分的扩散传递^[4]。Le 等^[5]认为烧焦过程主要受积炭本身的性质、分子筛的择形作用及积炭和催化剂酸性位点关系的影响。催化剂再生过程中,表面积炭首先燃烧,然后逐步向内部深入,随着烧炭反应的深入,积炭的

氢碳比逐渐降低^[6]。烧焦速度在烧焦过程中也是不断变化的,烧焦反应刚开始时进行得比较快,随着积炭氢碳比及所处位置的变化,烧焦速率逐渐变慢^[7]。对于 MTO 反应,催化剂含有一定量的积炭有利于缩短或避免反应的诱导期^[8-11]。如何通过调节烧焦强度控制再生催化剂含炭是 MTO 工业装置需要考虑的问题。建立催化剂烧焦动力学模型可以为工业上控制催化剂的再生强度提供参考。研究催化剂烧焦动力学可以通过 2 种途径,一是不考虑再生器内催化剂流动状况及催化剂内部传质、扩散等传递作用的本征动力学;二是既考虑烧焦反应又考虑催化剂颗粒内部的传递过程的宏观动力学^[12]。本文中基于中国神华集团包头 180 万 t/a MTO 工业装置催化剂湍动流化床再生器的长期运行结果,研究了工业条件下 MTO 催化剂的烧焦动力学并对装置开工以来催化剂再生方面遇到的问题及解决方案进行了论述。

1 操作条件

神华包头 180 万 t/a MTO 工业装置催化剂再生温度一般介于 650 ~ 690℃,再生压力 0.12 ~ 0.13 MPa,催化剂在再生器的停留时间介于 30 ~ 90 min,待生催化剂的定炭一般控制在质量分数 6.5% ~ 8.5%,再生催化剂的定炭介于质量分数 1.4% ~ 2.5%。本研究采用固定流化床评价再生催化剂及新鲜催化剂的催化性能,反应温度为 470℃,甲醇分压为 46.5 kPa,重时空速为 3 h⁻¹,新鲜催化剂采用神华集团 SMC-001 催化剂,再生催化剂采用神华包头 MTO 工业装置的再生剂,积炭质量分数为 1.5%。产品气组成分析采用岛津 GC2014 气相色谱仪,P-N、OV-1 预分离柱,PLOT-Q、MS-5A 毛细管色谱柱;催化剂的含炭量的测定采用高频红外碳硫分析仪(上海宝英科技有限公司,CS-206)。

2 结果与讨论

2.1 不完全再生

神华包头 180 万 t 甲醇制烯烃工业装置催化剂采用不完全再生的方式。采用再生催化剂及新鲜催化剂时主反应产物随反应时间的变化如图 1 所示。

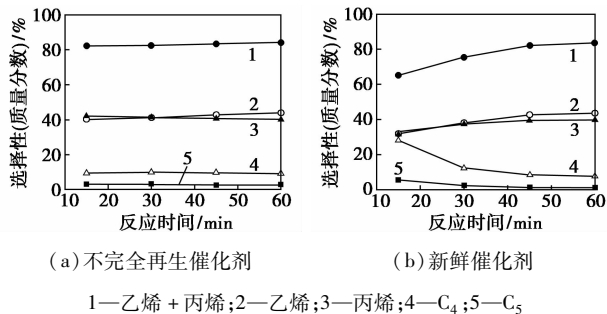


图 1 不完全再生催化剂与新鲜催化剂催化性能的比较

由图 1 可以看出,再生剂和新鲜催化剂在反应稳定期的双烯(乙烯和丙烯)选择性差距不大。工业再生剂在反应初期即表现出较高的双烯选择性,而新鲜催化剂在同样的时间范围双烯选择性较低,这表明再生剂保有少量积炭的确有利于避免或缩短诱导期,提高乙烯和丙烯的选择性。同时也可以看到,新鲜催化剂在 15 min 时,C₄ 及 C₅ 烯烃的选择性要大大高于再生剂,表明再生剂上的积炭限制了对较大烯烃分子扩散,有利于提高乙烯和丙烯的选择性。

2.2 烧焦动力学模型

MTO 分子筛再生过程被认为对每种反应物包括积炭和氧气都是一级反应^[13-15]。Aguayo 等^[7]给出了积炭的燃烧速率方程:

$$dC_c/dt = kC_cP_{O_2} \quad (1)$$

对于 MTO 工业装置,催化剂的再生温度在一定时间段内波动很小,可以认为是定值。在再生温度一定的情况下,对式(1)进行积分,可以得到当催化剂在再生器中停留时间为 t 时,催化剂上积炭含量与停留时间有如下关系:

$$\ln(C_c/C_0) = -kP_{O_2}t \quad (2)$$

式中, C_c 为催化剂上积炭含量; k 为烧炭速率常数; P_{O_2} 为 O₂ 分压; t 为停留时间。

再生器内氧气的分压主要受空气流量、汽提蒸汽流量及再生压力控制,装置正常操作时再生压力基本保持不变,空气流量在总流量中占的比例基本不变,因此将氧气分压取为定值。由式(2)可知, $\ln(C_c/C_0)$ 项与再生时间 t 呈线性关系,采用模型 1 对 MTO 催化剂再生工业数据进行拟合:

$$\ln(C_c/C_0) = -a + bt \quad (\text{模型 1})$$

在工业装置正常生产时,进出再生器催化剂的循环量是经常发生变动的,待生催化剂定炭也随着催化剂在反应器中的停留时间不断变动,再生器内

(上接第 133 页)

[12] Xu G R, Zou J L, Li G B. Ceramsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by (Fe₂O₃ + CaO + MgO)/(SiO₂ + Al₂O₃) [J]. Water Research, 2009, 43 (11): 2885 - 2893.

[13] Furlani E, Brückner S, Minichelli D, et al. Synthesis and characterization of ceramics from coal fly ash and incinerated paper mill sludge [J]. Ceramics International, 2008, 34(8): 2137 - 2142.

[14] 岳敏. 污泥的粉煤灰调理和污泥陶粒的制备及应用研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.

[15] Xu G R, Zou J L, Li G B. Effect of sintering temperature on the characteristics of sludge ceramsite [J]. Journal of Hazardous Mate-

rials, 2008, 150(2): 394 - 400.

[16] Zou J L, Xu G R, Li G B. Ceramsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by Fe₂O₃, CaO, and MgO [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165 (1): 995 - 1001.

[17] Xu G, Zou J, Li G. Ceramsite made with water and wastewater sludge and its characteristics affected by SiO₂ and Al₂O₃ [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(19): 7417 - 7423.

[18] 王兴润, 金宜英, 杜欣, 等. 城市污水厂污泥烧结制陶粒的可行性研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(7): 11 - 15.

[19] 王乐乐, 杨鼎宜, 刘亚东, 等. 轻质污泥陶粒研制及其膨胀机理的探讨[J]. 混凝土, 2013, (4): 40 - 43. ■

氧气的分压也会在小范围内波动。因此将待生催化剂和再生催化剂的炭差 ΔC 与 OTC (进入再生器氧气和积炭的质量比, g/g) 进行关联可以规避进入再生器氧气量和积炭量的变动带来的影响。烧焦反应开始时, 烧焦速率最大, 催化剂积炭含量迅速降低; 随着反应时间的延长, 由于积炭组成和其在催化剂中所处位置的变化, 烧焦反应速率逐渐降低, 催化剂积炭含量降低的幅度变小, 因此待生催化剂和再生催化剂的炭差 ΔC 与 OTC 可通过类似于 Voorhies 方程^[16]的形式进行关联:

$$\Delta C = a(OTC)^b \quad (\text{模型 2})$$

式中, ΔC 为待生催化剂和再生催化剂的炭差, $\Delta C = C_0 - C_c$; OTC 为氧炭比; a, b 为待定常数。

表 1 不同模型与工业数据拟合得到的系数

反应温度/K	模型 1		模型 2	
	a	b	a	b
938	-1.102	-0.010	4.991	0.535
943	-1.253	-0.005	5.120	0.408
948	-0.983	-0.011	4.982	0.477
953	-1.153	-0.007	5.351	0.342
958	-1.153	-0.008	5.286	0.243

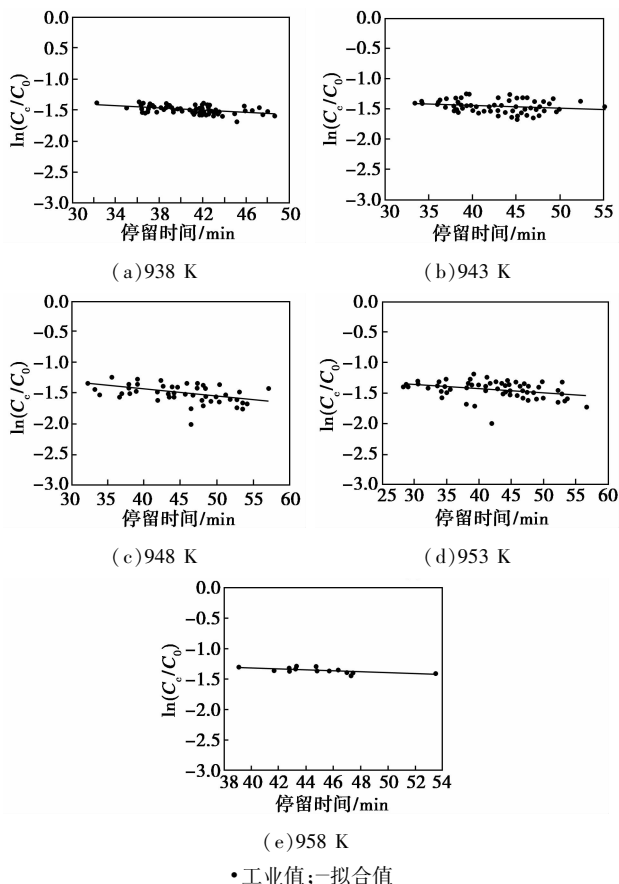


图 2 模型 1 与 MTO 装置催化剂不同温度烧焦工业数据的拟合

利用上述 2 种模型对再生温度介于 938 ~ 958 K 的工业数据进行了拟合, 得到的模型系数及拟合曲线分别如表 1 及图 2 所示。

由图 2 可以看出, 各温度点的工业数据相对于模型预测值均表现出一定的发散性, 表明模型的可靠性较差。工业装置出于经济性和生产稳定性考虑, 操作条件的变动范围相对窄得多, 如再生时间一般均 > 30 min, 因此实际能够得到的数据只能反映烧焦过程的一个“片段”, 不能涵盖整个烧焦过程, 同时烧焦速率比烧焦反应开始时低得多, 这也是上述 2 种模型对应的纵坐标前后变化幅度较小的原因。另外, 工业装置上催化剂在反应器和再生器之间循环并在再生器中存在返混, 因此在任何时间点表现出来的再生行为都是不同停留时间催化剂的平均态。另外, MTO 反应条件的改变会使待生剂积炭的氢碳比发生变化, 进而影响其在再生器中的烧焦行为。将工业数据与所建立的模型拟合时, 各个数据点对应的是不同 MTO 反应器操作条件下得到的待生剂, 其所含积炭的氢碳比存在差异, 因此即使在同样再生温度下也会造成烧焦行为的不同。因此,

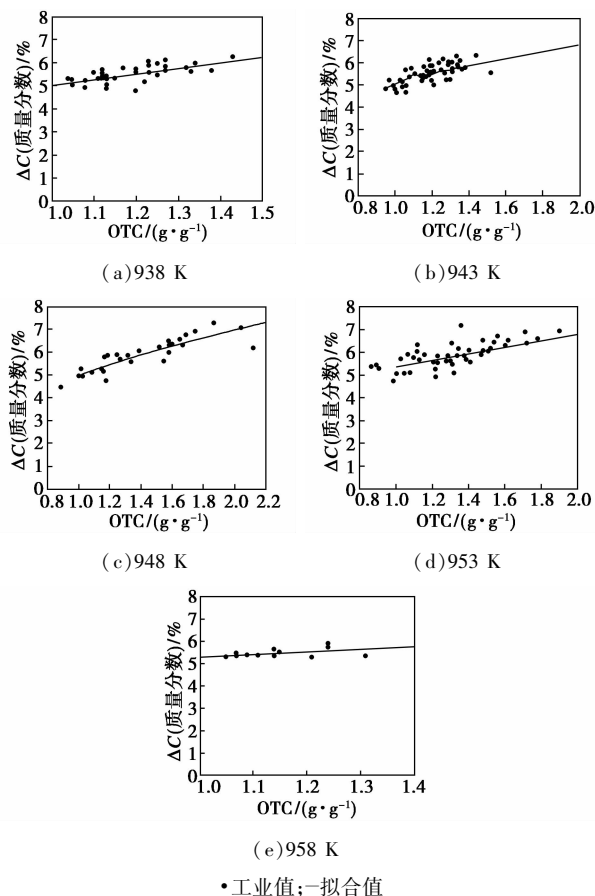


图 3 模型 2 与 MTO 装置催化剂不同温度再生工业数据拟合的结果

对于模型的可靠性而言,装置的平稳操作也很重要。某一时刻再生催化剂的积炭含量实际上对应的是平均停留时间前进入再生器的待生催化剂,如果待生催化剂的积炭含量、在再生器平均停留时间等发生大的波动,则该时间点上述3个因素不具有对应关系,此时待生催化剂的积炭含量、再生器平均停留时间基础上与再生剂的积炭含量建立起来的关联式必然有较大误差。同时应当指出,工业装置测定催化剂样品的积炭时操作是比较粗糙的,难以避免积炭的部分氧化,这也是造成误差的因素之一。以上因素可能是造成基于MTO工业装置建立的催化剂再生模型误差较大的原因。

2.3 烧焦过程的优化

神华包头甲醇制烯烃装置运行以来,催化剂再生过程所暴露的问题主要包括催化剂跑损严重和进入反应器的再生剂温度过高。催化剂跑损严重会提高生产成本并造成烟气排放不达标,其主要原因是MTO反应生焦率高,再生烟气流量超出设计值约50%,再生旋风分离器线速过高,因此造成催化剂跑损率增加。为了减少催化剂的跑损,MTO示范装置将再生器压力由0.115 MPa提高到0.12 MPa以上。进入反应器再生剂的温度过高,产品气与高温再生剂接触会造成低碳烯烃组分结焦等副反应。为了降低再生剂进入反应器时的温度,一方面采用低温蒸汽输送催化剂,起到一定降温效果;另一方面,考虑在反应器和再生器之间设置换热器,以从根本上解决问题。

3 结论

研究了基于甲醇制烯烃工业装置的催化剂再生过程,并得出以下结论:

(1)对工业再生剂与新鲜催化剂的催化性能进行了评价,结果表明,催化剂再生时保留少量的积炭有助于避免或缩短反应的诱导期。

(2)根据神华包头MTO装置催化剂再生的工业数据,建立了MTO催化剂烧焦特性模型。将所建立的模型与工业数据拟合后发现,模型与工业数据的相关度较差。这可以归因于工业再生器的复杂性及其与用于实验研究的小型装置的巨大差异。

(3)阐述了神华包头MTO工业装置投入运行以来催化剂再生时遇到的问题及解决方案。

致谢:本工作得到中国神华煤制油化工有限公司包头煤化工分公司烯烃中心纪贵臣、侯宝元、林华东等的支持和帮助,在此表示诚挚感谢!

参考文献

- [1] 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.
- [2] 李明. 中国煤制甲醇的发展研究[J]. 洁净煤技术,2011,17(4):41-43.
- [3] 胡浩,叶丽萍,应卫勇,等. 国外甲醇制烯烃生产工艺与反应器开发现状[J]. 现代化工,2008,28(1):82-86.
- [4] 陈俊武,曹汉昌. 催化裂化工艺与工程[M]. 北京:中国石化出版社,1995:1234-1235.
- [5] Le M C, Jones R A, Craven I E, *et al.* Temperature programmed oxidation of coke deposited on cracking catalysts: Combustion mechanism dependence[J]. Energy & Fuels, 1997, 11(2):463-469.
- [6] Dart J C, Savage R T, Kirkbride C G. Regeneration characteristics of clay cracking catalyst[J]. Chem Eng Prog, 1949, 45(2):102-110.
- [7] Aguayo A T, Gayubo A G, Atutxa A, *et al.* Regeneration of a catalyst based on a SAPO-34 used in the transformation of methanol into olefins[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1999, 74(11):1082-1088.
- [8] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction-mechanism for hydrocarbon formation in the MTO reaction over SAPO-34[J]. Catal Lett, 1993, 20(3/4):329-336.
- [9] 靳力文,李春义,余长春,等. SAPO-34分子筛上MTO和烧焦反应的研究[J]. 石油与天然气化工,2001,30(1):2-5.
- [10] Lee Y J, Beak S C, Jun K W. Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method[J]. Appl Catal A: Gen, 2007, 329(1):130-136.
- [11] 李俊汾,樊卫斌,董梅,等. SAPO-34分子筛的合成及甲醇制烯烃催化性能[J]. 高等学校化学学报,2011,32(3):765-771.
- [12] 解新安,华贲,陈清林. 催化裂化烧焦催化剂烧焦再生模型的研究(I)*——烧焦再生物理模型的建立[J]. 炼油设计,2001,31(4):40-43.
- [13] Bilbao J, Arandes J M, Romero A, *et al.* Kinetic study of the regeneration of solid catalysts under internal diffusion restriction[J]. Chem Eng J, 1987, 35(2):115-122.
- [14] Butt J B, Petersen E E. Activation, deactivation and poisoning of catalysts[M]. San Diego: Academic Press, 1988.
- [15] Gayubo A G, Arandes J M, Aguayo A T, *et al.* Calculation of the kinetics of catalyst regeneration by burning coke following a temperature ramp[J]. Chem Eng J, 1994, 54(1):35-40.
- [16] Voorhies J A. Carbon formation in catalytic cracking[J]. Ind Eng Chem, 1945, 37(4):318-322. ■