

甲醇制汽油副产重油的加氢改质催化剂的研究

陈宗杰, 王 泽, 王栋斌, 张先茂, 王国兴
(武汉科林精细化工有限公司, 湖北 武汉 430223)

摘要: 开发出了一种甲醇制汽油(MTG)重油加氢改质催化剂。研究了制备方法、分子筛、粘结剂以及工艺条件对催化剂性能的影响, 同时还对催化剂进行了300 h寿命考察, 结果表明, 催化剂具有良好的活性和稳定性。

关键词: MTG; 均四甲苯; 加氢改质; 催化剂

中图分类号: 0643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0059-03

Catalysts for hydrogenation of heavy oil from methanol-to-gasoline
CHEN Zong-jie, WANG Ze, WANG Dong-bin, ZHANG Xian-mao, WANG Guo-xing
(Colin Fine Chemical Co., Ltd., Wuhan 430223, China)

Abstract: A catalyst for hydrogenation of durene from methanol-to-gasoline (MTG) is developed. The effects of preparation method, molecular sieve, adhesive and process conditions on the catalytic performance are studied. The stability of the catalyst is also evaluated by 300 h of life time experiment. The result indicates that the catalyst has good activity and stability.

Key words: MTG; durene; hydrogenation; catalyst

近年来,在石油价格高位运行背景下,煤制油(CTL)研究不断升温,而甲醇制汽油(MTG)作为CTL后半段的核心技术之一,也再次受到青睐。MTG工艺是在Mobil公司开发的甲醇在ZSM-5分子筛上转化为芳烃的基础上发展而来的——以煤或天然气作原料生产合成气,再以合成气制甲醇,最后将粗甲醇转化为高辛烷值汽油。该工艺有2种形式:固定床和流化床,在实验室规模和中试装置中,广泛地进行了研究。新西兰政府曾于1979年引进Mobil公司技术,在国内建成了1 785 t/d的甲醇转化制汽油工业化装置,并成功运转,由于当时油价较低,装置运行连年亏损,最终停止运转并拆除。历经30多年的改进和创新后,该工艺技术有了很大的进步,与石油炼制生产汽油路线的竞争力也越来越强,这对我国来说尤为重要。

MTG粗汽油中一般含有约5%左右的1,2,4,5-四甲苯(均四甲苯),均四甲苯的熔点高达79℃,若不加处理直接使用,将会在发动机低温启动时在汽化器内结晶而形成沉淀,从而影响发动机的正常工作。因此,成品汽油一般要求其质量分数低于2%。为了降低粗汽油中均四甲苯的含量,工业生产中,通过精馏将均四甲苯及其同类物质等重油从粗汽油中分离出来,然后作为廉价的副产品出售。为了充分利用这部分资源,通过对副产重油中过高的均四甲苯进行加氢改质,有效地将甲醇制汽油过程

中产生的均四甲苯及其同系物,通过脱烷基、烷基转移等方式转化为三甲苯、二甲苯、甲苯等低沸点、高辛烷值的物质,然后回调到汽油中,既提高MTG汽油收率,增加了产品辛烷值,又改善了产品性能。针对市场上加氢改质催化剂普遍存在使用温度高,均四甲苯转化率低,苯生成量多的问题,笔者开发了一种使用温度低,均四甲苯转化率高,苯生成量少的催化剂,介绍了该催化剂的制备方法及其活性,同时考察了该催化剂的使用条件。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

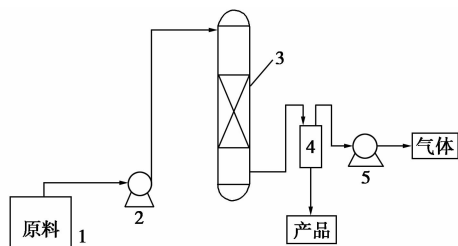
采用干混法和浸渍法制备不同类型的样品,将制备好的样品120℃进行烘干,然后在550℃焙烧4 h,即得催化剂^[1]。

1.2 催化剂活性评价

催化活性评价实验在固定床微型反应器上进行,催化剂装填量为30 mL,评价装置如图1所示。原料稀释后的工业MTG重油的性质如表1所示。反应条件为:压力为2.2 MPa,温度为300℃,空速为1 h⁻¹,临氢。采用气相色谱分析均四甲苯质量分数。

表1 原油组成

项目	w(苯)	w(甲苯)	w(二甲苯)	w(三甲苯)	w(均四甲苯)
原油	0.34	1.51	2.2	3.48	34.7



1—原料罐;2—泵;3—反应器;4—产品分离罐;
5—湿式气体流量计

图 1 加氢改质反应装置

加助剂的催化剂对均四甲苯有很好的脱除效果,结果如表 2 所示。

表 2 不同分子筛的催化性能

催化剂	$w(\text{苯})$	$w(\text{均四甲苯})$	均四甲苯转化率/%
商品 Cr/ Al_2O_3	7.80	3.02	91.3
$\text{MoO}_3/\text{HZSM}-5$	4.80	8.55	75.3
ZSM-11	3.10	20.20	41.8
H β	5.60	16.10	53.6
分子筛 M	0.36	4.95	85.7
La-X/分子筛 M	0.34	2.65	92.3
Mo/分子筛 M	0.38	4.05	88.3

注: X 代表某种金属。

2 结果与讨论

2.1 分子筛种类筛选及改性

重芳烃改质催化剂主要有商品化的 Cr 基催化剂和分子筛类催化剂。Detol 工艺中的 Cr 基催化剂是由 ABB Lummus Crest 公司开发^[2], 一般使用温度比较高(550~650℃), 对设备及催化剂稳定性要求高。UOP 公司^[3]开发了一种以丝光沸石为载体负载 Re 为活性组分的催化剂, 该分子筛催化剂使用条件温和、转化率高。分子筛通过添加助剂可以提高催化剂的活性, 改善催化剂的耐热性、抗毒性、机械强度和使用寿命等性能。在选择助剂上要考虑 2 方面因素: ①金属在催化剂载体上的分散形式; ②2 种金属之间的相互作用程度。助剂改性直接影响催化剂的使用效果, 从实验中可知, 分子筛催化剂及添

从表 2 可知, 商品 Cr 基催化剂和分子筛 M 对均四甲苯的转化率比较高, 但 Cr 基催化剂会生成苯, 不满足调和汽油对苯质量分数 < 1% 的要求; 而用分子筛 M 作为活性组分避免了 Cr 基催化剂的缺点, 在较低的温度下就能有好的活性。这是由于分子筛 M 具有合适的酸中心, 控制了 C—C 键的裂解能力, 使 C—CH₃ 不至于过多的裂解。用 La-X 改性后的 M 对均四甲苯具有更高的活性, 其他助剂对活性也有所改善。说明添加助剂改变了主催化剂的表面结构, 增加了其表面的活性中心数, 从而提高了均四甲苯的转化活性。

2.2 粘结剂筛选

分子筛类催化剂需要选择合适的粘结剂以便成型, 不同粘结剂对催化活性有较大的影响。采用硅

(上接第 58 页)

3 结论

以甲苯为有机分散相, 聚乙酸乙烯酯为分散剂, 环氧氯丙烷为交联剂制备了葡聚糖凝胶微球, 并系统考察了搅拌速度、固化时间、预分散时间、交联剂加入方式、分散剂用量等对所制备微球的影响。

同时, 用自制葡聚糖凝胶微球将载药脂质体与游离药物达卡巴嗪进行分离, 利用达卡巴嗪的紫外吸光性能测定分离效果, 并与 Sephadex G50 比较。自制葡聚糖凝胶微球与国外进口产品相比, 在粒径与孔径分布方面尚存在不足, 但仍具有较好的凝胶过滤性能。

参考文献

- [1] Porath J, Flodin P. Gel filtration: A method for desalting and group separation[J]. Nature, 1959, 183: 1657-1659.
- [2] 上海医药工业研究院技术情报站. 国外交联葡聚糖凝胶应用的动态[J]. 医药工业, 1997, 7: 37-54.

- [3] Glad G, Johansson B L, Maloisel J L. Separation medium for chromatography of various biomolecules; US, 20130153499[P]. 2013-06-20.
- [4] Yao R S, Gao W X, Sun J, et al. Preparation and adsorbability of dextran microspheres with uniform diameter[J]. Chin J Polym Sci, 2005, 23(4): 401-405.
- [5] 徐伟, 王芝祥. 葡聚糖凝胶介质及其制备方法: 中国专利, 1868577[P]. 2006-12-11.
- [6] Lawrence A, Richard L. Sephacryl gels: Physical properties and evaluation of performance in gel filtration[J]. J Liq Chromatogr, 1959, 183: 1657-1659.
- [7] 王佳兴, 苏志国, 马光辉. 生物分离介质的制备与应用[J]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 58-58.
- [8] 杨振平, 韩杰. 交联葡聚糖凝胶微球的制备: 微球表面形态的影响因素与控制[J]. 华东化工学院学报, 1990, 16(4): 375-380.
- [9] 杨振平, 韩杰. 交联葡聚糖凝胶微球的制备: 微球表面形态的影响因素与控制[J]. 华东化工学院学报, 1990, 16(4): 381-385.
- [10] Wang Y, Teraoka I, Hansen F Y, et al. A theoretical study of the separation principle in size exclusion chromatography[J]. Macromolecule, 2010, 43: 1651-1659. ■

藻土(A)、膨润土(B)、大孔拟薄水铝石(C),SB粉(D)等几种粘结剂进行试验,结果如表3所示。

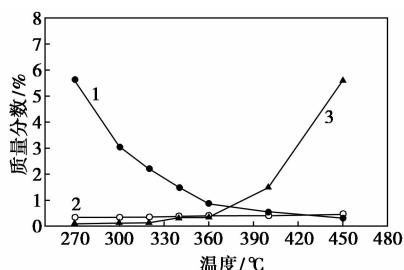
表3 不同粘结剂对催化性能影响 %

载体	w(苯)	w(均四甲苯)	均四甲苯转化率
A	5.34	20.60	40.6
B	4.40	15.30	55.9
C	0.34	4.95	85.7
D	0.35	6.41	81.5

粘结剂对均四甲苯的改质有着关键的作用,从表3中得知,选择C和D粘结剂均具有较好的活性,能将均四甲苯迅速转化为其他低熔点的化合物而不生成苯;而另外2种粘结剂因其成分是混合物,有些成分对均四甲苯的转化不利,导致活性不高。

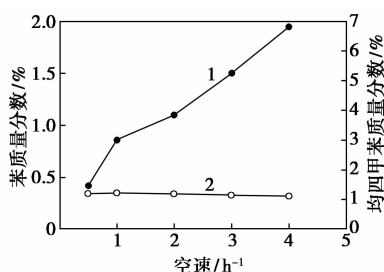
2.3 反应温度及空速对催化剂活性的影响

在压力为2.2 MPa及临氢的条件下,考察反应温度及空速对催化剂活性的影响,结果如图2、图3所示。温度及空速并不是越高越好,还受其他因素的限制。



1—均四甲苯;2—苯;3—干气

图2 反应温度的变化



1—均甲基甲苯;2—苯

图3 反应空速的变化

从图2和图3可以看到,随着温度的升高,苯的生产量略有增加,而空速的变化对苯的生成量影响不大。图2中均四甲苯质量分数随温度的升高呈快速下降的趋势,在考察的温度范围内,均四甲苯的转化率高达98%以上。如果继续升温,会加速均四甲苯等重油的裂解,产生干气,降低油品收率;另外,温度过高还会引起反应结焦,损失催化剂活性,降低催

化剂的寿命。因此,催化剂适合的操作温度为320~380℃。从图3可以看出,在空速为0.5~4.0 h⁻¹内,苯质量分数基本没变化,仅均四甲苯质量分数随空速的增加显著增大,当空速升至4.0 h⁻¹时,均四甲苯质量分数较高,而当空速在0.5~2.0 h⁻¹范围时,均四甲苯质量分数变化不大,考虑到工业生产的需要,空速控制在1.0~1.5 h⁻¹比较合理。

2.4 催化剂稳定性实验

为了进一步掌握改进后催化剂的实际性能,在温度为340℃,压力为2.2 MPa,空速为1 h⁻¹的条件下,进行了300 h稳定性实验,实验结果如图4所示。

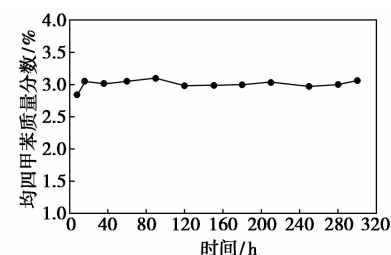


图4 催化剂稳定性测试

由图4可以看出,催化剂在考察的时间范围内具有较好的稳定性。催化剂能将入口质量分数为34.7%均四甲苯油降为质量分数为3.0%左右的油,均四甲苯转化率可达91.3%,而生成苯的量很低,说明催化剂具有较高加氢改质活性及稳定性。

3 结论

(1)采用分子筛M为活性组分混捏拟薄水铝石制备的催化剂对均四甲苯的改质具有较好的活性,添加助剂La-X改性M后,活性有了更大的提高,使均四甲苯的转化率达到90%以上。

(2)催化剂受温度及空速影响比较大。实验结果表明,温度在300~340℃,空速在1.0~1.5 h⁻¹范围催化剂表现出优良的性能。

(3)在300 h稳定性实验中,催化剂始终保持较好的活性,并且在此过程中苯的生成很少。

参考文献

- [1] 张继光. 催化剂制备过程技术[M]. 北京:中国石化出版社, 2004:11-12.
- [2] Knattab S A, Roushdy M I, Ayoub S M. Conversion of hydrocarbons [J]. Egypt J Chem, 1980, 21(4): 287-294.
- [3] 黄仲九, 刘炳麟. 改性天然丝光沸石催化剂对C₈芳烃转化的催化活性[J]. 化学反应工程与工艺, 1988, 4(3): 31-40. ■