

甲醇合成气中羰基金属化合物对催化剂的影响及对策

李选志

(西北化工研究院, 陕西 临潼 710600)

摘要: 羰基铁、羰基镍是导致铜基合成甲醇催化剂中毒的物质。详细论述了羰基铁、羰基镍的形成机理及对甲醇催化剂的影响, 指出使用脱羰基铁、羰基镍吸附剂是延长催化剂使用寿命, 提高甲醇产品质量的有效措施。

关键词: 合成气; 羰基金属; 甲醇催化剂

中图分类号: TQ426.92

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)06-0017-03

Effects of metal carbonyl to methanol synthesis catalysts in synthesis gas and countermeasures to them

LI Xuan-zhi

(Northwest Chemical Research Institute, Lintong 710600, China)

Abstract: Iron and nickel carbonyls can deactivate the copper-based catalyst for methanol synthesis. The formation mechanism of iron and nickel carbonyl and their influences on the methanol catalyst are reviewed in detail in this paper. It is pointed out that the use of adsorbents to remove iron and nickel carbonyl is an effective measure to prolong the life of synthetic catalyst and improve the property of methanol product.

Key words: synthesis gas; metal carbonyl compound; methanol catalyst

近几年来,我国的甲醇工业得到了迅速发展,据统计绝大多数甲醇厂使用的是铜基甲醇催化剂,它具有活性高、选择性好的特点,许多性能各异的铜基催化剂不断地应用到工业生产中,并取得了显著的经济效益。但铜基催化剂极为敏感,容易中毒失活,使用寿命往往达不到设计要求。在目前的工艺中,导致甲醇催化剂中毒失活的物质主要有硫及硫化物、氯及氯化物、羰基金属化合物(主要是羰基铁、羰基镍)、微量氨。

多年以来,各科研单位和甲醇生产企业都致力于甲醇合成气中微量硫、氯等有害物质的脱除净化工作,且有了行之有效的方法,可以将合成气中的硫、氯质量分数降低到 0.01×10^{-6} 以下,对合成甲醇催化剂的保护起到了积极的作用。但羰基金属化合物的脱除还没有引起足够的重视,国内外也鲜有关于羰基铁、羰基镍对甲醇催化剂影响的研究报道。但在实际生产中由于这些物质的存在,严重影响了生产的正常进行,使工厂应用的催化剂往往达不到设计要求,给企业造成了巨大的经济损失。

1 羰基金属化合物形成机理

羰基金属化合物是过渡金属与一氧化碳配位体所形成的一类特殊配位化合物,亦称羰基配合物。除铁系元素的单核羰基配合物及四羰基合镍在常温下为液体外,其他已知的羰基配合物都是固体。实验室试验中在较温和的压力和温度下将一氧化碳和铁粉或镍粉加热,即可得到挥发性的五羰基铁 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 或四羰基镍 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 。在甲醇工业中,羰基金属主要以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 形式存在,但其生成机理尚未见系统的研究报道。据最新研究认为,在以煤、渣油、焦炉气等为原料生产甲醇过程中, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的来源主要有以下 2 种途径:

(1) 原料气中的 CO 对设备与管道的腐蚀而成,在金属中只有铁和镍能在较温和的条件下与 CO 气体反应形成羰基化合物;

(2) 在造气过程中,CO 与铁、镍结合生成 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$,其生成量与铁和镍的含量以及 CO 的分压有关。

一般认为,在相对低的温度和特别高的压力下,气体中含有的大量 CO 与其所接触的容器、管道表

面组分发生反应,或者与原料渣油带入的铁、镍杂质进行反应形成 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。从动力学角度看,高的 CO 分压和高温有利于这些羰基金属化合物的形成;但是从热力学角度看,低温有利于羰基金属化合物的形成,最佳形成温度为 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 。

2 羰基金属化合物对催化剂的影响

众所周知,催化剂的表面性质是不均一的,具有催化活性的物质按照一定的规律高度分散在催化剂表面上形成一系列催化剂活性中心。这些活性中心一旦遭到破坏,催化剂便很快丧失活性或引起其他副反应。研究认为,催化剂的中毒现象是引起中毒的物质被牢牢地吸附在催化剂的表面形成薄膜,使表面丧失活性或引起其他副反应。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 很容易在低于反应器温度的条件下生成,又能在反应温度下分解而沉积在催化剂表面上,覆盖在催化剂表面或堵塞孔隙,使催化剂活性下降,使反应生成的热不能及时被带走,进而使催化剂床层温度升高,从而影响催化剂的使用寿命。齐鲁石化公司第二化肥厂从德国鲁奇(Lurgi)公司引进一套 10 万 t/a 甲醇生产装置,在运行过程中发现,催化剂活性下降很快,使用寿命较短,影响了甲醇的正常生产,其原因是气体中的羰基化合物的存在导致了催化剂中毒^[1]。济南化肥厂对从 2 万 t/a 的甲醇生产装置上卸出的失活催化剂与新鲜催化剂进行了扫描电镜-能量色散谱(SEM-EDS)分析,结果表明,失活催化剂中除了含有铜、锌和铝以外,还含有硫和镍,说明工业生产过程中硫和镍是造成催化剂失活的主要原因^[2]。Robert 等^[3]研究了羰基铁、羰基镍对催化剂活性的影响,结果表明:催化剂活性的衰减正比于催化剂上毒物的沉积量,甲醇催化剂上沉积质量分数为 0.03% 的 Fe 和 Ni 时甲醇催化剂的失活速率常数增加了大约 50%,当原料气中含有质量分数为 1×10^{-6} 的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 1×10^{-6} 的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 时,甲醇催化剂的失活速率分别增加了 50% 和 3 倍。Golden 等^[4]在工厂现场进行的羰基铁、羰基镍中毒实验表明,甲醇合成催化剂吸附质量分数为 3×10^{-4} 的铁和镍时,催化剂活性大约为原来的 1/2,催化剂吸附铁和镍的平均质量分数达到 0.6% 后,催化剂的活性基本丧失。隋国荣等^[5]还计算了催化剂表面上单位毒物量所毒害的催化剂表面积(S): $S_{\text{Fe}} = 54\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$, $S_{\text{Ni}} = 98\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$, $S_{\text{S}} = 13\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ 。数据说明,Ni 的毒性最强,Fe 次之,S 相对较弱一点,羰基金属对催化剂的中毒强度是硫的几倍。殷永泉等^[6]

通过对某化肥厂使用的甲醇催化剂新鲜样和失活样进行对比评价分析发现,在相同条件下失活催化剂活性只能达到新鲜催化剂活性的 5.7% (外层) 和 8.1% (内层)。采用原子吸收光谱法测定失活催化剂中的毒物含量,发现催化剂中 Ni 质量分数达到 1.0%。周广林等^[7]对铜基甲醇合成催化剂失活原因进行了探讨,通过对某化肥厂使用的 MK101 甲醇催化剂新鲜样和失活样进行对比评价分析发现,在一定温度下失活催化剂的活性只能达到新鲜催化剂活性的 3.87%。而采用原子吸收光谱法测定失活催化剂中的毒物含量表明,催化剂中 Ni 质量分数为 5.805×10^{-3} , Fe 质量分数为 8.39×10^{-5} , 因此可以认为镍和铁是催化剂失活的原因之一。

实验研究表明,羰基铁、羰基镍对甲醇催化剂的影响是合成气中铁和镍在催化剂上逐步沉积积累的结果,即所谓的“积累效应”。虽然铁、镍沉积只导致催化剂的 BET 比表面损失了 0.1%,但是催化剂活性的损失远比 0.1% 的比表面损失所导致的活性损失要大得多。这可能是由于催化剂上甲醇合成的活性中心与催化剂分解羰基金属的活性中心为同一位置^[8]。

合成气中羰基铁、羰基镍的存在除了对合成催化剂的性能产生严重的危害外,还影响甲醇产品的质量。由于工艺气中含有羰基铁和羰基镍,它们在合成塔内被催化分解,覆盖在催化剂表面,破坏催化剂活性点并提供不希望的催化活性。余金华等^[9]指出,铁和镍是费托反应的活性组分, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的存在会引起许多副反应,如生成烃类、醚、多碳醇和石蜡等,堵塞反应设备,增加粗甲醇中杂质含量,影响甲醇产品外观,也给分离工序带来了很大困难。

3 应对措施

国外甲醇生产企业和研究单位较早地注意到了羰基金属对合成甲醇催化剂的影响,并在其生产流程中的甲醇合成塔前设置了过滤器,在其中装填脱除羰基金属的净化剂,以达到净化合成气中羰基铁、羰基镍的目的。经过压缩后的合成气在过滤器中除去羰基铁、羰基镍后才和循环气一起进入合成塔。国外羰基铁、羰基镍净化剂主要有德国南方化学公司(Süd-Chemie AG)生产的 K306、丹麦托普索(Haldor Topsoe)公司开发的 MG901 吸附剂和英国沙立克夫公司^[10]生产的 S.S207A 活性炭吸附剂。K306 属于活性金属吸附剂,主要组分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 在

50℃、常压、空速 3 000 h⁻¹下可有效脱除气体中的羰基铁,但工厂应用数据表明,其对羰基镍的脱除能力不够。MG901 属加温型吸附剂,主要用于反应温度下分解甲醇催化剂中的 Fe(CO)₅、Ni(CO)₄,使用空速可达 10 000 ~ 20 000 h⁻¹。S.S207A 活性炭吸附剂工业应用条件为:温度 90℃,压力 2.2 ~ 2.4 MPa,空速 900 ~ 1 000 h⁻¹,净化度可达 88% 左右。

国内甲醇生产企业对羰基铁、羰基镍的危害认识不够,相关的研究工作也起步较晚。西北化工研究院经过对我国甲醇工艺的研究,并根据目前我国甲醇装置工艺特点,开发了应用于不同工艺条件下的羰基金属吸附剂,吸附剂分常温型和高温型 2 种。常温型吸附剂可装置在甲醇合成塔前的净化塔中,在 25 ~ 100℃、空速 3 000 ~ 10 000 h⁻¹、压力不限的条件下可将合成气中的羰基铁、羰基镍质量分数脱除到 0.1 × 10⁻⁶ 以下。高温型吸附剂则可装在甲醇合成塔的上部,在合成甲醇条件下分解吸附铁和镍,保证合成气中的羰基铁、羰基镍质量分数小于 0.1 × 10⁻⁶,达到保护甲醇催化剂的目的。另外齐鲁石化公司研究院研制出了 QXJ-01、MQC-01 型吸附剂,湖北化学研究院开发了 ET-7、ET-8 脱羰基铁、羰基镍净化剂也可应用在甲醇生产装置中,可较好地脱除合成气中的羰基铁、羰基镍,对甲醇催化剂起到了保护作用。

4 结语

合成甲醇原料气中羰基铁、羰基镍等杂质的存

在,不仅能引起催化剂的中毒,降低催化剂的使用寿命,而且能引起费托反应、一系列生成石蜡烃等的副反应,影响粗甲醇的质量,增加精制难度,影响精甲醇的产品质量。使用脱羰基铁、羰基镍吸附剂,可有效地脱除原料气中的羰基铁、羰基镍等有害物质,是保护甲醇催化剂,延长合成甲醇催化剂的使用寿命,降低甲醇精制工艺难度,提高产品质量的有效措施。

参考文献

- [1] 周广林,杨颜伟,张献军,等.合成气脱羰基铁、镍技术及吸附剂的研究开发[J].天然气化工,2001,26(5):35-38.
- [2] 周红军,周广林,王冬梅,等.甲醇合成催化剂保护剂及其应用[J].化肥工业,2001,28(4):56-57.
- [3] Roberts G W. Deactivation of methanol synthesis catalysts[J]. Ind Eng Res, 1993, 32(2): 1610-1621.
- [4] Golden T C. Removal of trace iron and nickel carbonyl by adsorption[J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30(3): 502-507.
- [5] 隋国荣,房德仁,王国胜,等.合成甲醇铜基催化剂的失活研究[J].上海化工,2000,18(6):26-28.
- [6] 殷永泉,肖天存,苏继新,等.铜基甲醇合成催化剂的失活研究[J].分子催化,2000,14(5):373-378.
- [7] 周广林,房德仁,程玉春,等.铜基甲醇合成催化剂失活原因的探讨[J].工业催化,1999,7(4):56-60.
- [8] 李新怀,吕小婉,李耀会,等.甲醇合成气的深度净化技术[J].小氮肥设计技术,2005,26(1):19-22.
- [9] 余金华,祁国安,薛守标,等.影响甲醇合成催化剂寿命的主要因素及对策[J].化学工业与工程技术,1999,20(3):24-27.
- [10] 郭凤琴,杨玉兰.国产活性炭在合成气净化中的应用[J].大氮肥,1996,19(2):145-148. ■

朗盛无锡高科技工程塑料生产线投产

朗盛化学集团的半结晶树脂产品(SCP)业务部已经在无锡建立了首个亚洲生产基地,其兴建的高性能工程塑料全新生产线投资 2 500 万美元(约 2 000 万欧元),已于 2006 年 4 月 27 日正式投产,生产工程塑料高性能聚合物 Durethan[®](聚酰胺)和 Pocan[®](聚酯)。第一阶段的塑料产量有望达到 2 万 t/a 左右。

朗盛股份有限公司董事长贺德满(Axel C. Heitmann)博士解释说:“新工厂将使我们在今后的 5 年中 Durethan[®]和 Pocan[®]的销售额增加 50%”。“此项投资完全体现了我们的战略:立足于提高赢利能力”。Durethan[®]和 Pocan[®]市场的增长在亚洲目前约为 8%,在中国为 13%。这些产品可以广泛用于汽车工业、电子技术、电器和家用领域。

工厂的核心是一套设计生产能力为 3 000 kg/h 的配料系统。公司计划在不久的将来为工厂再添一条生产线,将其生产能力翻一番。双螺杆掺混机的上游是大袋

和大包装的给料站和卸载站;下游作业包括制粒、分级、颗粒冷却及将成品颗粒转移至仓库。

该高科技工程塑料生产线使用了一种全新的混合技术,又被称之为塑料/金属合成技术,其结合了金属与塑料两者的特别优异的性能。它可以用来生产低成本、高性价比的多功能综合结构元件,使它既可以承受较强压力,自身质量又较轻。数据显示,朗盛公司专利技术在生产成本减少 30% 的同时使元件质量降低 40%。该混合技术在欧洲的应用已经相当成功,已在汽车工业中得到了广泛的应用,在车头-车尾市场拥有 20% 的市场份额,是福特与奥迪这两大汽车厂商的供应商。车头前部大规模使用这种技术的车型包括福特福克斯 C-MAX、大众辉腾和宝马 1 系以及奥迪 A6 的车顶部机构。这些元件所采用的塑料是特级朗盛聚酰胺 Durethan[®],面对多次成本紧缩压力,朗盛创新的技术为汽车制造商节约了大量的成本。