

固定流化床评价 MTO 工业试应用 催化剂性能

邢爱华*

(北京低碳清洁能源研究所,北京 102209)

摘要:采用小型固定流化床反应器,在反应温度为 470℃,反应压力 0.115 MPa,甲醇空速 3 h⁻¹,甲醇质量分数为 80% 条件下,考察神华自主开发的甲醇制烯烃催化剂性能。反应过程中对气、液、固三相同时取样,气、液两相样品用 GC 定量,催化剂上的积炭量用 TPO-色谱法定量。综合气、液、固三相产物定量结果,在 95% 碳平衡条件下,确定催化剂活性、主副产品选择性、积炭结焦性能和寿命,为 MTO 催化剂试生产过程调整、优化分子筛和催化剂配方、合成工艺提供了基础数据支持。与工业装置使用的参比剂性能相比,将性能优于或相当于参比剂的样品视为合格品,严格控制神华 SMC-001 催化剂产品质量,保证了神华自主开发的 MTO 催化剂工业试应用成功。

关键词:甲醇;流化床;催化剂;低碳烯烃;工业化

中图分类号:TQ221

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0131-04

Evaluation of catalytic performance for methanol to olefins industrial catalyst on fixed fluidized bed reactor

XING Ai-hua*

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

Abstract: The performance of methanol-to-olefin catalyst self-developed by Shenhua is investigated on a fixed fluidized bed reactor under following conditions: 470℃ of temperature, 0.115 MPa of pressure, 3 h⁻¹ of weight space velocity of methanol and 80% of methanol concentration. Sampling from the gas phase, liquid phase and solid phase at the same time during the reaction is performed. The samples of the gas phase and liquid phase are quantified by the GC and carbon deposits on catalysts are quantified by the TPO-GC. Under 95% of carbon balance, the activity of catalysts, selectivity of main products and by-products, properties of carbon deposits, coking and lifetime of catalysts are determined based on the comprehensive quantified results of the gas phase, liquid phase and solid phase. These results provide fundamental data to the improvement of trial production process of MTO catalysts, optimization of molecular sieve and catalyst formulation and synthesis process. Compared with reference agents used in industrial unit, the samples with properties better than or equal to the reference agents are regarded as qualified samples. The quality of Shenhua SMC-001 catalysts is rigidly controlled. The industrial trial application of Shenhua self-developed MTO catalysts is successful guaranteed.

Key words: methanol; fluidized bed; catalyst; lower olefins; industrialization

2010年8月8日,全世界第一套甲醇制低碳烯烃商业化装置——神华集团包头年加工 180 万 t 甲醇的 MTO 工业装置一次开车成功,开启了煤经甲醇制乙烯、丙烯等低碳烯烃的工业化进程^[1]。

甲醇制烯烃技术的核心是催化剂开发。神华将 MTO 技术实现了工业化,但只有掌握了拥有自主知识产权的催化剂技术才真正掌握了甲醇制烯烃成套技术的关键。以 SAPO-34 分子筛催化剂为活性组分,美国 UOP 公司、中国科学院大连化学物理研究所、中国石化股份有限公司开发了 MTO、DMTO、SMT0 工艺^[2-9];清华大学开发了流化床反应器合成丙烯的 FMTP 工艺^[5]。上述专利商均已掌握了 MTO 或 FMTP 技术工业催化剂的制备技术。

自 2007 年神华集团确定立项开发 MTO 催化剂,历经 4 年,完成了分子筛、成型剂实验室小试制

备、中试放大,确定了 MTO 催化剂基础配方和制备工艺。2011 年 10 月启动工业试生产,对 MTO 催化剂进行生产放大,经过 5 个月的探索,2012 年 3 月 8 日进行神华自主知识产权 SMC-001 催化剂工业试应用。

本文中介绍了神华 MTO 催化剂(SMC-001)工业试生产和试应用期间,采用固定流化床反应器,对催化剂活性、全组分产品选择性、积炭选择性及催化剂寿命等性能指标的评价方法。在工业试生产期间,由于催化剂配方和制备工艺还需要调整,固定流化床评价结果对调整方向提供了依据。工业试应用期间,催化剂配方和制备工艺已经确定。但在实际生产过程中,某一因素出现波动,都会影响产品质量。为确保工业替代成功,以工业装置使用的催化剂作为参比,采用固定流化床反应器评价每一批次

生产的催化剂性能,确保只有合格样品才能在工业装置上成功替代。

1 实验部分

1.1 评价装置及评价条件

在催化剂装填量为 150 g 固定流化床反应器评价、筛选催化剂,流程示意图如图 1^[10]。产品气经冷凝后,在气液分离罐中分气、液两相,流化床反应器扩大段设催化加取口,可在线取密相段的催化剂样品。

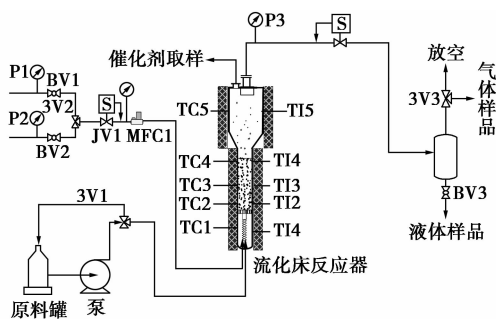


图 1 固定流化床反应器示意图

将 150 g、粒度为 30 ~ 140 μm、堆密度为 860 kg/m³ 的催化剂颗粒加到固定流化床反应器中,在反应温度为 470℃,压力 0.115 MPa,甲醇质量分数为 80%、N₂ 流量为 2.5 L/min、空速 3 h⁻¹ 反应条件下,考察催化剂活性、主产物选择性、积炭选择性、积炭结焦速率和寿命。在 500℃、250 mL/min N₂ 流速吹扫下活化催化剂 1 h,将反应温度降低到 450℃并稳定 30 min 后,用泵将甲醇打进固定流化床反应器中。每隔 15 min 分别取气、液、固三相样品进行定量。气、液相样品用离线气相色谱定量。固相样品经烧炭-色谱进行定炭分析,催化剂上的积炭物种在燃烧炉中 5% O₂/95% N₂ 气氛下于 650℃ 下燃烧,转化成 CO₂ 或 CO,燃烧后气体先通过一个 450℃ 的 CuO 炉子,CO 转换为 CO₂,然后再通过一个高氯酸镁吸收水分,最终进入热导色谱的测量臂。以标准炭黑作为定碳的参考物,可对催化剂上的积炭进行定量分析。

固定流化床反应器的设计尺寸和操作条件如表 1 所示。

表 1 固定流化床设计尺寸 m

设计尺寸	反应器密相床直径	密相段高度	过渡段高度	扩大段高度
数值	0.05	0.50	0.05	0.40

流化床反应器内气体流化速度、甲醇与催化剂接触时间、气体在反应器内的停留时间如表 2 所示。

表 2 流化床反应器内操作条件

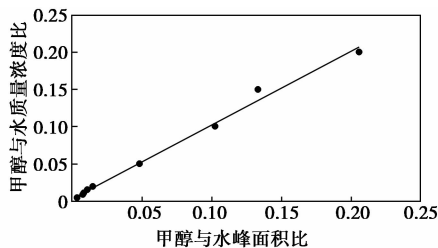
流化床内参数	计算值
操作条件下甲醇的体积流量/(m ³ ·s ⁻¹)	0.0002
操作条件下 N ₂ 的体积流量/(m ³ ·s ⁻¹)	0.0001
操作条件下水蒸汽的体积流量/(m ³ ·s ⁻¹)	0.0003
膨胀比	1.2
表观气速(密相床)/(m·s ⁻¹)	0.29
表观气速(扩大段)/(m·s ⁻¹)	0.033
甲醇与催化剂接触时间/s	0.36
气体在反应器中停留时间/s	12.6

1.2 气液固三相定量分析方法建立

采用外标法对 MTO 产品气各组分进行定量^[11],内标法定量分析冷凝液中的甲醇浓度,TPO-色谱法对催化剂上的积碳量进行定量。

分析气相组分的色谱配置:岛津 GC 2014 气相色谱仪。P-N 预分离柱,PLOT-Q、Al₂O₃、MS-5A 毛细管色谱柱。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,FID 检测器,以 N₂ 为载气。通道 2 用于分析气相中微量的二甲醚和甲醇,色谱柱为 PLOT-Q,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,TCD 检测器,以 Ar 为载气。色谱分析条件:进样口温度为 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。

分析液相组分的气相色谱配置:天美 GC7890T 气相色谱仪,色谱柱为 Parapak Q,TCD 检测器。取 0.5 μL 液体样品,注入液体进样口。色谱分析条件:进样口温度为 150℃,色谱柱温度为 130℃,检测器温度为 150℃,柱前压为 0.14 MPa。参比和测量气路的载气 N₂ 均为 15 mL/min。以水为内标物,配制一系列不同浓度的甲醇标准溶液,进样分析标准



$$Y = 0.9888x + 0.0033, R^2 = 0.9925$$

图 2 甲醇溶液标准曲线

溶液。以甲醇与水峰面积比为横坐标,甲醇与水质量浓度比为纵坐标,绘制标准曲线,如图2所示。将液相样品的甲醇与水峰面积带入标准曲线,可计算得到甲醇与水质量比,进一步转化为甲醇质量浓度。

1.3 催化剂上的积炭量分析

石英管装填炭黑或者催化剂。称5 mg标准炭黑,需要定碳的催化剂称量100 mg。色谱为热导检测器,温度150℃,柱温设定50℃,载气N₂均为25 mL/min。根据炭黑质量和对应的CO₂峰面积,计算校正因子(峰面积/炭黑质量 = 1.50×10^{-6})。根据待定碳催化剂烧炭峰面积、校正因子,计算得到催化剂上的积炭量。参比剂与神华催化剂积炭量随反应时间的变化规律如表3所示。表3中的结果表明,随着反应的进行催化剂上的积炭量逐渐增加。

表3 参比剂与神华剂积炭量随反应时间变化

样品	反应时间/min						
	15	30	45	60	75	90	105
SMC-001-1	1.65	3.05	3.20	5.70	6.60	5.20	7.82
SMC-001-2	1.72	3.18	4.20	5.15	5.35	6.21	7.20
SMC-001-3	1.79	3.48	4.49	4.81	5.37	5.95	6.22
参比剂	2.79	4.02	4.91	5.83	6.34	6.82	8.07

1.4 神华剂与参比剂催化性能评价结果

1.4.1 转化率随反应时间的变化规律

神华剂与参比剂的甲醇转化率如图3所示。结果表明,在反应时间为105 min以内,二者的活性均高于99%。结合表3可知,当催化剂上的积炭量为7.8%~8.1%时,尽管催化剂活性与积炭量为5%~6%时略有降低,仍保持在99%以上。

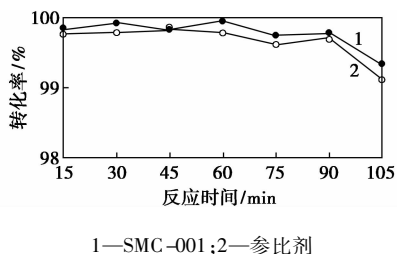
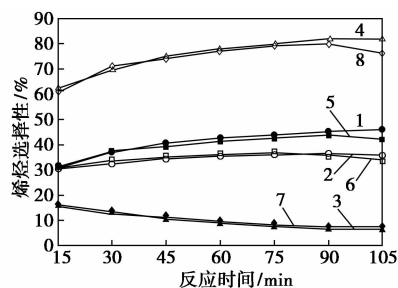


图3 甲醇转化率随反应时间变化规律

1.4.2 低碳烯烃选择性、乙丙烯选择性之和随反应时间变化规律

神华剂与参比剂的乙烯、丙烯、丁烯选择性随反应时间变化规律如图4所示。结果表明,2个催化剂上低碳烯烃选择性随反应时间变化规律基本一致。乙烯选择性随着反应时间的延长、催化剂积炭量的增加而增加;丙烯选择性反应时间延长(积炭量增加)达到最高值,积炭量进一步增加导致丙烯

选择性下降;丁烯选择性随反应时间延长(催化剂积炭量增加)逐渐降低。当催化剂积炭量增加到一定值后,催化剂部分孔道被堵,孔径变小,分子动力学直径较大的丁烯受到扩散限制,产品择形性逐渐凸显。



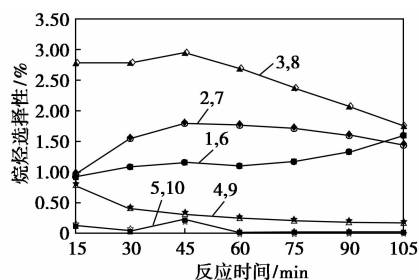
1—SMC-001 C₂⁻; 2—SMC-001 C₃⁻; 3—SMC-001 C₄⁻; 4—SMC-001 C₂⁻ + C₃⁻; 5—参比剂 C₂⁻; 6—参比剂 1 C₃⁻; 7—参比剂 C₄⁻; 8—参比剂 C₂⁻ + C₃⁻

图4 低碳烯烃选择性、乙丙烯选择性之和随反应时间变化规律

神华剂与参比剂的低碳烯烃和乙丙烯选择性之和几乎相同,且当反应时间超过90 min后,神华在乙烯和丙烯选择略高于参比剂。由此可见,神华剂已达到工业替代指标要求。

1.4.3 烷烃选择性随反应时间变化规律

神华剂与参比剂的烷烃选择性随反应时间变化规律如图5所示。结果表明,神华剂与参比剂对C₁~C₅烷烃选择性几乎完全一致,且各烷烃选择性随反应时间的变化规律相同。各种烷烃选择性由高到低的顺序依次为:C₃H₈ > C₂H₆ > CH₄ > C₄H₁₀ > C₅H₁₂。

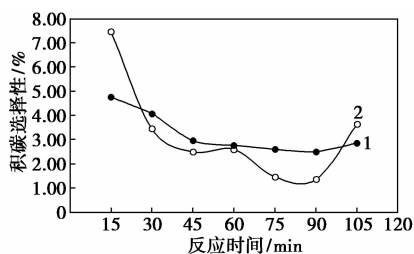


1—SMC-001 CH₄; 2—SMC-001 C₂H₆; 3—SMC-001 C₃H₈; 4—SMC-001 C₄H₁₀; 5—SMC-001 C₅H₁₂; 6—参比剂 CH₄; 7—参比剂 1 C₂H₆; 8—参比剂 C₃H₈; 9—参比剂 C₄H₁₀; 10—参比剂 C₅H₁₂

图5 C₁~C₅烷烃选择性随反应时间变化规律

1.4.4 焦炭选择性随反应时间变化规律

神华剂与参比剂积炭选择性随反应时间变化规律如图6所示。



1—SMC-001; 2—参比剂

图 6 积碳选择性随反应时间变化规律

结果表明,与参比剂相比,神华剂初始积碳选择性较低,且积碳选择性降低速率低于参比剂。反应时间为 30~90 min 时,神华剂的积碳选择性略高于参比剂。进一步延长反应时间,参比剂积碳选择性快速增加。神华剂的初始积碳选择和临近失活的积碳选择性低于参比剂,可能是由于催化剂活性组分 SAPO-34 分子筛孔分布、粒径或酸分布不同所致。

2 催化剂工业试应用情况

神华煤制油化工公司自主研发 MTO 催化剂于 2012 年 3 月 8 日在包头煤制烯烃 MTO 装置试用,截至 4 月 17 日,具有神华集团自主知识产权的 MTO 催化剂已累计向包头煤制烯烃 MTO 装置反应再生系统加入 70 t,装置在 100% 负荷稳定运行,反应生焦率、甲醇转化率、产品选择性等指标均符合要求。自主研发的 MTO 催化剂成功工业化应用标志着神华已掌握了甲醇制烯烃的核心技术。

3 分析与讨论

采用固定流化床,以包头工业装置所用催化剂作为参比剂,对比分析自主开发催化剂与参比剂催化性能差异。当二者在活性、主副产品选择性、结焦率、寿命等性能指标基本相同时,表明自主开发催化剂的催化性能达到工业试应用要求。

除了具有优异的催化性能外,还要确保催化剂具有较高的水热稳定性和机械强度;适宜的粒度分布和堆密度等物理化学性质满足要求。MTO 反应-再生过程中,催化剂始终处于较为苛刻的水热环境中,这种水热环境对分子筛和成型催化剂的水热稳定性要求很高。将分子筛和 SMC-001 催化剂在 800℃ 水热环境下处理 8、17 h 后,催化剂物相结构稳定,催化性能基本没有变化,水热稳性满足要求。MTO 催化剂的磨损指数通常控制在 $0.015 \sim 0.020 \cdot \text{h}^{-1}$ 。催化剂堆密度及粒度分布对流化质量有较大影响,堆密度应控制在 $0.70 \sim 0.86 \text{ g/mL}$;平均粒径控制

在 $60 \sim 80 \mu\text{m}$ 。

4 结语

神华煤制油化工公司于 2007 年开展甲醇制烯烃(MTO)催化剂研制工作,2009 年完成了甲醇制烯烃分子筛小试研发,2010 年进行了催化剂中试放大试验,2011 年,煤制油化工公司联合催化剂生产厂家开展了 MTO 催化剂工业试生产。

在神华催化剂试生产期间,以参比剂为对照,采用固定流化床评价催化剂性能,通过比较参比剂与自主开发催化剂在活性、主副产品选择性、积碳结焦速率、寿命等方面的差异,结合粒度分布、堆密度、比表面积和孔容等物化性能指标,为调整优化分子筛/成型剂配方和制备工艺提供指导,明确方向。经过 5 个月的操作条件摸索及工艺优化,生产出了性能合格、满足使用要求的催化剂。

在神华催化剂工业试应用期间,采用固定流化床,对每一批次催化剂性能进行评价,只有物化性能指标合格、催化性能与参比剂相当或优于参比剂的批次送到包头工业装置进行工业试应用。固定流化床评价结果是衡量催化剂性能优劣的关键,严格控制出厂催化剂质量,为确保工业试应用的成功提供了保障和支持。

参考文献

- [1] 吴秀章. 基于工业装置探究甲醇制烯烃反应机理[J]. 石油技术与应用, 2013, 31(5): 363-369.
- [2] UOP LLC. Fast-fluidized bed reactor for MTO process: US, 006166282A[P]. 2000-12-26.
- [3] UOP LLL. Process for producing polymer grade olefins: US, 005914433A[P]. 1999-06-22.
- [4] UOP LLC. Conversion of oxygenate to propylene using moving bed technology: WO, 2006/012150A2[P]. 2006-02-02.
- [5] 中国科学院大连化学物理研究所. 一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃方法: CN, 1166478A[P]. 1997-12-03.
- [6] 中国科学院大连化学物理研究所. 一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃方法: CN, 1065853C[P]. 2001-05-16.
- [7] 中国科学院大连化学物理研究所. 甲醇或二甲醚转化制丙烯的方法: CN, 101177373A[P]. 2008-05-14.
- [8] 中国石油化工集团公司, 中国石化集团洛阳石油化工工程公司. 甲醇转化制取低碳烯烃气体的分离方法: CN, 1847203[P]. 2006-10-18.
- [9] 中国化学工程集团公司, 清华大学. 流化床催化裂解生产丙烯的方法及反应器: CN, 1962573A[P]. 2007-05-16.
- [10] 邢爱华, 蒋立翔, 朱伟平, 等. 甲醇制烯烃固定流化床反应器设计[J]. 神华科技, 2010, 8(4): 89-92.
- [11] 邢爱华, 李飞, 蒋立翔, 等. 甲醇制烯烃反应产物定量分析方法研究[J]. 现代化工, 2010, 30(s2): 170-172. ■