

# 积分球紫外分光光度计法测量 MTO 催化剂碳含量

姜兴剑<sup>1</sup>, 刘文星<sup>1</sup>, 张峰<sup>2</sup>, 孙任晖<sup>2</sup>

(1. 神华包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014060; 2. 北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209)

**摘要:**为快速、准确测量 MTO 催化剂碳含量, 通过研究不同碳含量的再生催化剂和待生催化剂的积分球紫外漫反射光谱, 得到催化剂的碳含量与其紫外漫反射的反射比(碳含量-反射比)成线性关系, 并确定不同催化剂碳含量-反射比的标准曲线。通过反射比法测得的催化剂碳含量与高频感应红外吸收法测得的结果相比误差小于 3%。反射比法分析速度快, 适于工业化含碳催化剂的碳含量测量。

**关键词:**积分球紫外分光光度计; MTO 催化剂; 碳含量

中图分类号: TQ221.2 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2016)02-0047-03

## Measurement of carbon content in MTO catalysts by integrating sphere ultraviolet spectrophotometer method

JIANG Xingjian<sup>1</sup>, LIU Wenxing<sup>1</sup>, ZHANG Feng<sup>2</sup>, SUN Renhui<sup>2</sup>

(1. Shenhua Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou 014060, China; 2. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

**Abstract:** In order to measure carbon content rapidly and accurately, the integrating sphere ultraviolet diffuse reflection spectra of regenerated catalysts and spent catalysts which had different carbon contents were studied. The results showed that, the catalyst carbon content and its ultraviolet diffuse reflectance had a linear relationship. The standard curve of carbon content-reflectance was determined by the study. To measure catalyst carbon content, compared to the results of high frequency induction infrared absorption method, the measurement results using reflectance method had a deviation of less than 3%. The reflectance method had a high analysis speed, and it was suitable for industrialized catalyst carbon content analysis.

**Key words:** integrating sphere ultraviolet spectrophotometer; MTO catalyst; carbon content

## 0 引 言

神华包头煤制烯烃示范工程是世界首套以煤为原料, 通过煤气化制甲醇、甲醇转化制烯烃、烯烃聚合工艺路线生产聚烯烃产品的特大型煤化工项目。其中, 采用具有我国自主知识产权的 DMTO(中国科学院大连化学物理研究所甲醇制烯烃工艺)工艺技术, 实现将甲醇转化为乙烯、丙烯等重要的石油化工基本原料的产业化示范, 开辟了一条以煤为原料生产聚烯烃的新型煤化工技术、间接实现石油替代的能源安全战略的新途径。随着该项目的成功示范, 近几年国内煤(甲醇)制烯烃产业蓬勃发展, 据亚化

咨询统计煤制烯烃(CTO)、甲醇制烯烃(MTO)、丙烷脱氢(PDH)正在和传统的石脑油制烯烃一起, 成为我国烯烃生产的主流工艺路线。2020 年我国将形成 MTO 装置约 50 套, 总计约 2 860 万 t/a 的 CTO/MTO 产能。因此, 加强 MTO 催化剂碳含量的测定研究, 保障 MTO 装置稳定运行尤为重要。

MTO 反应系统的作用是在以 SAPO-34 分子筛为活性组分的催化剂作用下, 将甲醇原料转化为以乙烯、丙烯、丁烯为主的反应产物<sup>[1-3]</sup>。在甲醇制烯烃反应过程中, 会在催化剂上生成少量的焦炭, 焦炭既对催化剂的酸性造成影响, 也对反应产物的扩散产生影响。将积炭后的催化剂在 500 ~ 550 °C 的空

收稿日期: 2015-10-19; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.02.010

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2011AA05A202)

作者简介: 姜兴剑(1964—), 男, 黑龙江大庆人, 高级工程师, 从事煤化工企业管理工作。E-mail: jiangxingjian@csccl.com

引用格式: 姜兴剑, 刘文星, 张峰, 等. 积分球紫外分光光度计法测量 MTO 催化剂碳含量[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(2): 47-49, 53.

JIANG Xingjian, LIU Wenxing, ZHANG Feng, et al. Measurement of carbon content in MTO catalysts by integrating sphere ultraviolet spectrophotometer method[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(2): 47-49, 53.

气中再生后,催化剂就又恢复了其原有的结构参数<sup>[4-6]</sup>。催化剂的碳含量是影响 MTO 甲醇转化率和低碳烯烃产品选择性的一项重要指标<sup>[7]</sup>,因此,待生催化剂和再生催化剂的碳含量的控制是控制反应器内催化剂积炭含量的关键。快速准确地分析待生催化剂和再生催化剂的碳含量对 MTO 反应工艺具有指导性的意义,传统催化剂碳含量分析为高频感应红外吸收法,其分析速度慢,影响因素多,误差大<sup>[8-9]</sup>。积分球的作用是将光通量测量转变为照度测量,进入积分球的光通量被球内表面多次漫反射后,在内表面形成均匀的照度,通过测量内表面照度,求得被测试样的反射光谱<sup>[10-12]</sup>。该方法分析速度快,误差小,实用性高,对待生催化剂和再生催化剂的碳含量分析精度高。该方法不仅适用于实验室条件,也同样适用于实际工业操作,为精确测量、控制 MTO 生产过程中的催化剂碳含量提供可行解决方案。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂材料

CS-206 高频红外碳硫分析仪,上海宝英光电科技有限公司;德国耶拿公司 Specord 50 积分球紫外分光光度计。纯度 $\geq 99.95\%$  氧气;锡粒、纯铁助熔剂、钨助熔剂、光谱纯硫酸钡、钢铁标样及神华包头煤化工有限责任公司系列待生催化剂。

### 1.2 积分球紫外分光光度计法

#### 1.2.1 工作原理

积分球紫外分光光度计法是在一定波长下,对已知碳含量、性质相同的催化剂进行积分球紫外漫反射光谱测定,绘制碳含量-反射比校准曲线,在相同条件下对待测催化剂进行紫外漫反射光谱测定,查对校准曲线得到催化剂碳含量。

#### 1.2.2 操作步骤

打开紫外分光光度计预热 30 min,将涂有硫酸钡的标准板安装在积分球上,按照操作步骤参比较正紫外分光光度计。将系列已知碳含量的催化剂标准样品安装在积分球上,分别在紫外分光光度计 600 nm 下进行漫反射光谱测定,测得相应的反射比(若没有标准样品,可用高频感应红外吸收法测定的一系列已知碳含量的催化剂做标样)。用已知碳含量和相应催化剂的反射比建立碳含量-反射比校准曲线。用积分球紫外分光光度计在同样测定条件下测得待测催化剂的反射比,对比碳含量-反射比

曲线得到待测催化剂的碳含量。

### 1.3 高频感应红外吸收法

#### 1.3.1 工作原理

样品和助溶剂在高频炉内通过氧气燃烧,使得样品中的碳转化为  $\text{CO}_2$ ,气体通过红外吸收方法测得燃烧气体中  $\text{CO}_2$  含量,最终得到碳含量。

#### 1.3.2 操作步骤

按照仪器操作规程启动红外碳硫分析仪,稳定 2 h。开启高频炉电源开关,预热 10 min。打开氧气阀,调节减压阀至 0.2~0.3 MPa。在经过预处理的坩埚中称取助熔剂锡粒 0.15 g,再称取钢铁标样 0.2~0.3 g 或待生催化剂 0.10~0.15 g 或再生催化剂称量 0.25~0.30 g,然后加入 0.3 g 纯铁助熔剂,最后加入一平勺钨助熔剂 1.5~2.0 g,均匀覆盖在所称的样品上。启动红外碳硫分析仪进行分析,得到催化剂的碳含量。

将装有钢铁标样的坩埚放在石英坩埚座上,按升降开关坩埚托上升复位。按分析键,进入分析程序,分析完毕,显示屏显示碳硫分析结果,至少重复测定 2 次,得到标样测量碳的校正因子。同样将装有待测催化剂样品的坩埚放在石英坩埚座上,进行分析,得到经过校正后的待测催化剂的碳含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂碳含量-反射比标准曲线建立

用已知碳含量的一系列再生催化剂和待生催化剂在 600 nm 下积分球紫外分光光度计进行漫反射光谱测定,得到催化剂的反射比。碳含量与反射比建立标准曲线如图 1 所示。再生催化剂和待生催化剂的紫外漫反射光谱的反射比随着碳含量的增加而降低,且在测试范围内成线性关系。

再生催化剂碳含量与反射比的关系可以表示为

$$C_{rc} = -0.0465R + 2.95 \quad (1)$$

待生催化剂碳含量与反射比的关系可以表示为

$$C_{urc} = -0.3135R + 10.395 \quad (2)$$

式中, $C_{rc}$  为再生催化剂碳百分含量,%; $C_{urc}$  为待生催化剂碳百分含量,%; $R$  为积分球紫外分光光度计漫反射光谱的反射比,%。

### 2.2 催化剂碳含量测试

使用建立的标准曲线,利用积分球紫外分光光度计分析不同使用时间的待生催化剂和再生催化剂,并与高频感应红外吸收法测得结果进行对比,结果见表 1 和表 2。

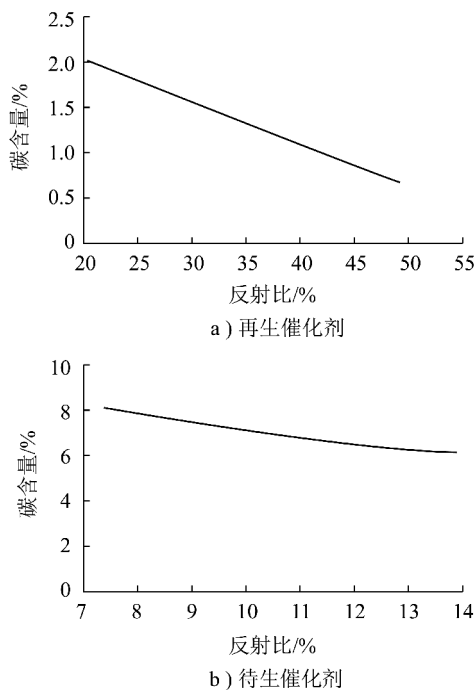


图 1 再生催化剂和待生催化剂碳含量-反射比标准曲线

Fig. 1 Carbon content-reflectance standard curve for regenerated catalyst and spent catalyst

表 1 待生催化剂碳含量测试结果对比

Table 1 Carbon content of spent catalyst comparison with two test methods %

样品编号	碳含量	反射比	测定值	相对偏差
1	6.41	12.82	6.406	0.067
2	6.8	10.93	6.919	1.748
3	7.2	10.24	7.129	0.986
4	7.61	8.39	7.771	2.118
5	7.93	8.09	7.889	0.523
6	8.18	7.41	8.171	0.104

注:碳含量为高频感应红外吸收法测量得到;测定值为积分球紫外分光光度计测量得到(下同)

表 2 再生催化剂碳含量测试结果对比

Table 2 Carbon content of regeneration catalyst comparison with two test methods %

样品编号	碳含量	反射比	测定值	相对偏差
1	0.67	49.17	0.664	0.956
2	1.81	24.99	1.788	1.217
3	1.35	33.86	1.376	1.890
4	1.59	28.25	1.636	2.917
5	2.01	20.37	2.003	0.358
6	0.67	49.17	0.664	0.956

由表 1,表 2 可知,2 种方法测量得到的催化剂

碳含量偏差小于 3%,证明对同类型、批次的催化剂样品在相同波长下测定反射比,根据该催化剂的碳含量-反射比计算公式即可快速得出该待测催化剂的碳含量。

### 3 结 语

通过实验,成功建立了积分球紫外分光光度计测量催化剂焦炭含量的分析方法,利用积分球紫外分光光度计测定催化剂碳含量与传统测量方法得到的催化剂碳含量偏差小于 3%。积分球紫外分光光度计测定催化剂碳含量采用物理测试法,分析结果的影响因素少,分析时间短,数据稳定性和准确性高,更加利于装置工艺人员进行生产调整,间接地延长了催化剂的使用寿命。

#### 参考文献:

- [1] 石 化,耿玉侠,马国栋,等. 复合模板剂制备片状 SAPO-34 分子筛催化 MTO 反应[J]. 化学工业与工程,2015,32(5): 109-112.  
Shi Hua, Geng Yuxia, Ma Guodong, *et al.* Preparation of lamellate SAPO-34 molecular sieves with composite templates for MTO reaction[J]. Chemical Industry and Engineering, 2015, 32(5): 109-112.
- [2] 梁光华,狄春雨,王 龙,等. 不同铝源合成 SAPO-34 分子筛及其 MTO 催化性能[J]. 石油学报(石油加工),2014,30(5): 885-890.  
Liang Guanghua, Di Chunyu, Wang Long, *et al.* Effect of aluminum sources on the synthesis of SAPO-34 and its catalytic properties for MTO[J]. Acta Petrolei sinica(Petroleum Processing Section), 2014, 30(5): 885-890.
- [3] 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.  
Li Junfen, Fan Weibin, Dong Mei, *et al.* Synthesis and MTO catalytic performance of SAPO-34[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(3): 765-771.
- [4] 南海明,文尧顺,吴秀章,等. 甲醇制烯烃工业装置催化剂的再生研究[J]. 现代化工,2014,34(5):134-137.  
Nan Haiming, Wen Yaoshun, Wu Xiuzhang, *et al.* Coke combustion study of methanol to olefins(MTO) industrial plant[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(5): 134-137.
- [5] 刘 楷,翁惠新. 甲醇制烯烃反应催化剂再生动力学研究[J]. 炼油技术与工程,2013,43(10):45-48.  
Liu Kai, Weng Huixin. Regeneration kinetics of catalysts for methanol to olefin reaction[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2013, 43(10): 45-48.
- [6] 史建公,刘志坚,张敏宏,等. MTO 催化剂中国专利技术进展(二):SAPO 系列分子筛[J]. 中外能源,2013, 18(9):63-72.

(下转第 53 页)

### 3 结 语

目前测定石脑油族组成的方法主要采用气相色谱法,气相色谱法可测得链烷烃、环烷烃和芳烃的含量,但分析时间约需 2.5 h。而实验用高效液相色谱法能测出烷烃和芳烃的含量,所需分析时间仅为 6 min,测试时间很短,数据准确。实验建立的液相色谱法测定煤基石脑油中饱和烃和芳烃含量的方法可行,各组分的标准偏差  $SD$  小于 0.2,相对标准偏差  $RSD$  均在 2% 以下,相对误差最大为 3.74%,饱和烃相对偏差不超过 5%,精密度和准确度较高,具有应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 陆海萍. 多维气相色谱法测定石脑油族组成[J]. 石油技术与应用, 2011, 29(5): 457-461.  
Lu Haiping. Determination of naphthagroup composition by multi-dimensional gas chromatography [J]. Petrochemical Technology & Application, 2011, 29(5): 457-461.
- [2] 包亚莉, 郭为民, 孙显德, 等. 气相色谱法测定石脑油族组成[J]. 内蒙古石油化工, 1993, 25(3): 116-119.  
Bao Yali, Guo Weimin, Sun Xiande, et al. Determination of naphtha group composition by gas chromatography [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 1993, 25(3): 116-119.
- [3] 戴舜华, 刘嘉敏. 毛细管气相色谱法测定石脑油中 PONA 值[J]. 国外分析仪器技术与应用, 1999(3): 63-65.  
Dai Shunhua, Liu Jiamin. Determination PONA of naphtha by capillary gas chromatography [J]. Foreign Analytical Instrumentation, 1999(3): 63-65.
- [4] 吕振波, 田彦文, 庄丽宏, 等. 高效液相色谱法在石油及其产品中的应用[J]. 四川化工, 2005(1): 35-38.  
Lyu Zhenbo, Tian Yanwen, Zhuang Lihong, et al. High performance liquid chromatography (HPLC) method in the application of the oil and its products [J]. Sichuan Chemical Industry, 2005(1): 35-38.
- [5] 钱 华, 弓振斌, 杨逸萍. 高效液相色谱法快速测定润滑油基础油化学族组成的研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2001, 40(5): 1083-1086.  
Qian Hua, Gong Zhenbin, Yang Yiping. High performance liquid chromatography (HPLC) method for rapid determination of lube base oil chemical compositions [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2001, 40(5): 1083-1086.
- [6] 陶学明, 龙义成, 陆婉珍. 高效液相色谱法测定柴油族组成[J]. 色谱, 1995, 13(5): 368-372.  
Tao Xueming, Long Yicheng, Lu Wanzhen. High performance liquid chromatography determination of diesel group composition [J]. Chinese Journal of Chromatography, 1995, 13(5): 368-372.
- [7] 郝敬团, 姚 婷, 马玉红, 等. 高效液相色谱技术在石油化工中

的应用[J]. 化工时刊, 2014, 28(2): 36-39.

Hao Jingtuan, Yao Ting, Ma Yuhong, et al. High performance liquid chromatography (HPLC) technique in the application of the petrochemical industry [J]. Chemical Industry Times, 2014, 28(2): 36-39.

- [8] 于绍芬. 煤液化烃族组成的快速测定[J]. 色谱, 1988, 6(11): 31-35.  
Yu Shaofen. Rapid determination of coal liquefied hydrocarbon compositions [J]. Chinese Journal of Chromatography, 1988, 6(11): 31-35.
- [9] 何志勤. 高效液相色谱法测定石脑油中烷烃、芳烃含量[J]. 辽阳石油化工高等专科学校学报, 2000, 16(1): 30-33.  
He Zhiqin. High performance liquid chromatography (HPLC) method for determination of alkanes, aromatic hydrocarbons content in naphtha [J]. Journal of Liaoyang Petrochemical College, 2000, 16(1): 30-33.

(上接第 49 页)

Shi Jiangong, Liu Zhijian, Zhang Minhong, et al. Advances in proprietary MTO catalyst technology in China [J]. Sino-Global Energy, 2013, 18(9): 63-72.

- [7] 吴秀章. 煤制低碳烯烃工艺与工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 343-346.
- [8] 乔广通, 张秀明, 舒 珊. 高频红外碳硫仪分析结果精确度的影响因素探讨[J]. 现代制造技术与装备, 2012(2): 35.  
Qiao Guangtong, Zhang Xiuming, Shu Shan. Discussion of influence factors of analysis results accuracy of high frequency infrared carbon sulfur analyzer [J]. Modern Manufacturing Technology and Equipment, 2012(2): 35.
- [9] 姚 娟. 红外碳硫分析仪检测系统不稳定影响因素探讨[J]. 现代科学仪器, 2008(2): 88-89.  
Yao Juan. Factors influencing on detecting system instability of infrared absorption carbon-sulfur analyzer [J]. Modern Scientific Instruments, 2008(2): 88-89.
- [10] 卢永志. UN-VIS 漫反射光谱的测试技术. 积分球反射附件的应用[J]. 国外分析仪器技术与应用, 1989(1): 37-40.  
Lu Yongzhi. UN-VIS diffuse reflection spectrum testing technology; the application of integral ball reflection accessory [J]. Foreign Analysis Instrument Technology and Application, 1989(1): 37-40.
- [11] 夏 果, 周海洋, 刘 康, 等. 反射积分球建模及分析[J]. 光学仪器, 2013, 35(4): 1-5.  
Xia Guo, Zhou Haiyang, Liu Kang, et al. Modeling and analysis of reflectance integrating sphere [J]. Optical Instruments, 2013, 35(4): 1-5.
- [12] 苏成志, 曹国华, 徐洪吉. 积分球出射照度与入射光束几何性质关系分析[J]. 激光与红外, 2010, 40(2): 195-199.  
Su Chengzhi, Cao Guohua, Xu Hongji. Relationship analysis of output illuminance of integrating sphere and incident beam geometry [J]. Laser & Infrared, 2010, 40(2): 195-199.