

DMTO 装置催化剂中焦炭含量分析方法的优化

宁左赞（宁波富德能源有限公司，浙江 宁波 315200）

摘要：通过对 DMTO 装置催化剂焦炭含量测定中催化剂本身的温度、催化剂是否经过研磨、比色皿是否开槽等因素对测定结果影响的讨论，确定了 DMTO 催化剂测定的最佳实验条件，使得测试数据具有较高的精密度。

关键词：DMTO 催化剂；焦炭含量；影响因素

DMTO 是以煤或天然气为原料替代石油生产乙烯、丙烯的技术。乙烯、丙烯是当今世界最重要的化工产品，一直以来要消耗大量的石油。用 DMTO 技术生产的乙烯、丙烯比用石油生产的更具市场竞争力。DMTO 工业化技术的研发成功，对于减少我国石油进口，实现“石油替代”的能源战略具有重要意义。从而保证我国的能源安全。

甲醇通常情况下是无色透明略带乙醇气味的易挥发液体，和水相对密度 0.7915，沸点 65℃，能和水以任意比互溶。甲醇在一定温度和压力及分子筛催化剂的作用下，能反应生成以低炭烯烃为主要组分的反应产物。甲醇制烯烃就是这一性质的工业化运用。

众所周知在甲醇转换烯烃的过程中，催化剂的作用至关重要，而反应初期在分子筛笼内生成的某些高炭中间体，高炭烃或多支链烃无法扩散出去，积聚于笼内生成焦炭，致使催化剂活性和选择性逐渐降低直至完全消失，因而催化剂中焦炭含量是整个生成控制过程中非常重要的一项控制指标，而催化剂焦炭含量的测定对这项指标的控制起着决定性的作用。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

安捷伦紫外漫反射光谱测定仪 Cary 100。

硫酸钡（光谱纯，SP 级别）北纳生物公司生产。

从正大能源材料（大连）有限公司购买的焦炭含量为 7.76% 和 1.96%（批号 20201013）的催化剂标样各一份；焦炭含量为 6.42% 的催化剂标样一份。

从宁波富德能源有限公司 DMTO 装置取回来的冷却至室温的待生（第三方检测值 7.66%）和再生催化剂（第三方检测值 2.06%）各一份^[1]。

1.2 样品预处理

从宁波富德能源有限公司 DMTO 装置取回来的待生和再生催化剂各一份，将其冷却至室温，搅拌均匀，若样品为固体块状，需研磨成分散的粉末状，使颗粒大小均匀。

1.3 仪器测试参数

DMTO 装置催化剂中焦炭含量分析方法来源于我公司的企业标准。分析方法中阐述了测试仪器的相关参数。相关参数如表 1 所示。

表 1 催化剂焦炭含量分析的仪器参数

测定模式	R%
扫描时间间隔	0.2S
波长扫描间隔	2nm

1.4 标准曲线的绘制

①首先对炭含量已知、性质相同的一些催化剂进行紫外漫反射光谱测定，选定某一波长的吸光度和炭含量作回归分析，可得到回归方程和相关系数 R^2 ；②也可选定多个波长的吸光度，对其进行公式计算，其得到的结果和催化剂的炭含量作回归分析，得到回归方程和相关系数 R^2 。 R^2 越大或越接近于 1 拟合程度越好；③对未知炭含量、性质相同的催化剂进行紫外漫反射光谱测定，根据回归分析方程，可直接得到催化剂炭含量；④用紫外漫反射进行催化剂测定时，根据需要可以加入紫外漫反射光谱用的标准物（如硫酸钡等）均匀混合、压片后进行测定；⑤对甲醇制烯烃用催化剂的炭含量，其反应后和再生后的催化剂的炭含量和吸光度的回归分析方程是不同的。因此在实际生产中，分别对反应后和再生后的催化剂进行标准曲线的测定，作出相应的回归分析方程；⑥对待测催化剂样品进行压片，测定在波长下的吸光度^[2]；⑦根据以上步骤制作的标准曲线如图 1 所示。

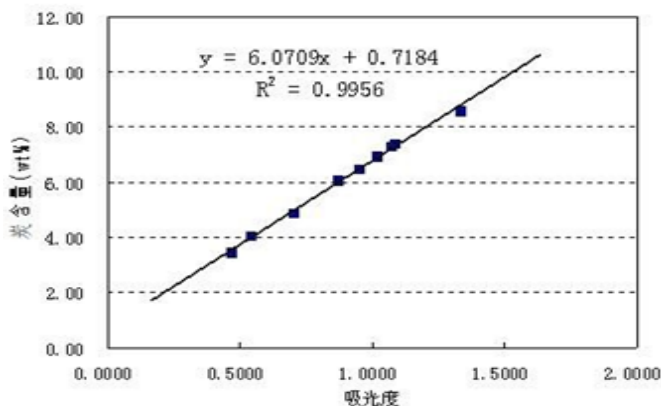


图 1 焦炭含量测定的标准曲线

1.5 分析步骤

打开仪器测试软件“Scan”，选择测试类型为 R%，测试时间为 0.2s；选择基线调零；选择波长扫描间隔为 2nm。点击基线“baseline”，开始基线调节。基线调节好以后开始测试样品。将冷却和搅拌均匀的催化剂装入比色皿中，将其放置在样品架上，盖上样品室盖。点击“start”，编辑样品保存文件夹名称，点击“OK”开始测试。测试完毕以后查看在 600nm 波长下的反射率。将反射率输入标准曲线的回归方程，即可得出催化剂的焦炭含量。

2 实验结果及讨论

2.1 催化剂本身的温度对测定结果的影响

将现有两种催化剂标样进行加热测试。取催化剂标样

若干份。装填在比色皿里且装填紧实，比色皿放置在测试架的中央，取不同温度的催化剂进行实验，所得实验数据如表 2、表 3 所示。

表 2 待生催化剂标样的焦炭含量测试数据

温度/℃	焦炭含量 %					
25	7.77	7.77	7.78	7.78	7.79	7.79
35	7.86	7.86	7.87	7.87	7.88	7.88
45	7.96	7.96	7.97	7.97	7.98	7.98

表 3 再生催化剂标样的焦炭含量测试数据

温度/℃	焦炭含量 %					
25	1.96	1.96	1.97	1.97	1.98	1.99
35	2.06	2.07	2.07	2.08	2.08	2.08
45	2.16	2.17	2.17	2.18	2.18	2.19

从以上数据可以看出，待生催化剂和再生催化剂温度越高，测定焦炭含量结果偏高。因此从装置取回来的催化剂要冷却至室温才能测试，这样才能保证测试的准确度。

2.2 催化剂是否经过研磨对测定结果的影响

从宁波富德能源有限公司 DMTO 装置取回来的冷却至室温的待生（第三方检测测定值 7.66%）和再生催化剂（第三方检测测定值 2.06%）各一份，每种催化剂分别取两份，一份不进行研磨，另一份研磨成颗粒大小均匀的粉末，分别填装在比色皿中，装填紧实，放置在测试架的中央进行测试，测定数据如表 4、表 5 所示。

表 4 待生催化剂的焦炭含量测试数据

样品状态	测定结果					
未研磨（不均匀）	7.41	7.44	7.47	7.51	7.56	7.57
已研磨（均匀）	7.63	7.63	7.64	7.64	7.65	7.65

表 5 再生催化剂的焦炭含量测试数据

样品状态	测定结果					
未研磨（不均匀）	1.89	1.96	2.04	2.13	2.23	2.28
已研磨（均匀）	2.05	2.05	2.06	2.07	2.07	2.08

从以上数据可以看出，由于样品没有经过研磨，因此样品颗粒大小不一，从而导致焦炭含量分布也不均匀，因此使得装填的样品没有代表性，焦炭含量的数据也是忽大忽小。而研磨均匀的催化剂样品具有代表性，所以焦炭含量数据比较集中。因此从装置取回催化剂以后应将其进行研磨，搅拌均匀后再进行测试。

2.3 比色皿是否开槽对测定结果的影响

表 6 待生催化剂标样的焦炭含量测试数据

测定条件	测定结果					
比色皿无槽	7.62	7.64	7.66	7.68	7.70	7.73
比色皿有槽	7.73	7.73	7.74	7.74	7.74	7.75

表 7 再生催化剂标样的焦炭含量测试数据

测定条件	测定结果					
比色皿无槽	1.80	1.82	1.83	1.83	1.83	1.84
比色皿有槽	1.93	1.93	1.95	1.97	1.98	1.98

测试条件：将焦炭含量为 7.76% 的待生催化剂和焦炭

含量为 1.96% 的再生催化剂标样分别使用带槽的比色皿和不带槽的比色皿放置在比色皿的中央位置进行测试，测定结果如表 6、表 7 所示。

由以上的数据可以看出，比色皿有槽时测定数据更集中。这是因为比色皿开槽以后，致使装填进去的催化剂不会因为重力的作用沿样品槽下落，不会出现小孔，从而保证催化剂被光照射的一面的面积符合分析方法的要求，所以开槽以后能得到准确度更高的测定数据。

3 重复性实验

将待生催化剂标样和再生催化剂标样使用有槽的比色皿测定，且每次测定时将比色皿放在同一位置进行测试，得出如表 8 所示的精密度分析表。

表 8 精密度分析表

	结果 1	结果 2	结果 3	结果 4	结果 5	平均值	相对标准偏差
待生	7.74	7.74	7.75	7.75	7.76	7.76	0.18%
再生	1.95	1.95	1.96	1.96	1.97	1.97	0.51%

从以上结果来看，焦炭含量的数据比较集中，而且相对标准偏差较小，说明数据的精密度高^[3]。

4 加标回收率实验

取两份相同的待测催化剂样品各 20g，其中一份加入炭含量为 7.76% 的催化剂标样，使其标准催化剂的含量占待测试样总质量的 4%；另一份不加催化剂标样，两份同时按相同的分析步骤进行测试，所得数据如表 9 所示。

表 9 加标回收率实验数据

样品种类	测定结果
待测催化剂未加标	6.42%
待测催化剂加标（4%）	6.47%

计算：未加催化剂标样的待测样的测定结果为 6.42%。

加 4% 含炭量为 7.76% 的催化剂标样的加标待测样的测定值为 6.47%。

加 4% 含炭量为 7.76% 的催化剂标样的加标待测样的理论炭含量增加值为 0.0536%。

加标回收率 = $\frac{\text{待测催化剂加标测定值} - \text{待测催化剂未加标测定值}}{\text{加标待测催化剂的理论炭含量增加值}} \times 100\% = 93.28\%$ 。

5 结论

本文通过对 DMTO 装置待生催化剂和再生催化剂焦炭含量测定影响因素的实验和讨论，得到催化剂测试的最佳条件为：①将催化剂冷却至室温；②搅拌均匀；③装填紧实，即使用有槽的比色皿。

使用以上条件进行测试，能得到精密度较高的测试数据。

参考文献：

- [1] GB/T 6679-2003. 固体化工产品采样通则 [S]. 北京：国家质量监督检验检疫总局，2003.
- [2] Q/FCZJ 0101-2014. 催化剂炭含量的测定（紫外定炭法）[S]. 北京：国家质量监督检验检疫总局，2013.
- [3] 夏玉宇. 化验员实用手册 [M]. 北京：化学工业出版社，2012.