

黏结剂对甲醇制烯烃中单颗粒催化剂内部反应过程的影响

田宇^{1,2}, 高铭滨¹, 徐庶亮¹, 叶茂¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所 甲醇制烯烃国家工程实验室, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:【目的】以甲醇制烯烃(methanol to olefins, MTO)为代表的非均相催化反应在现代化学工业中占据着重要的地位, 研究 MTO 过程中单颗粒催化剂的反应、传质与传热过程, 有助于系统理解催化反应机理、优化催化剂设计, 实现工艺升级。【方法】建立单颗粒催化剂颗粒模型、反应动力学模型以及传质与传热模型; 采用 COMSOL Multiphysics 6.0 软件模拟 MTO 反应过程, 分别由二氧化硅、氧化铝和高岭土作为黏结剂, 建立 3 种 SAPO-34 分子筛催化剂颗粒模拟模型; 分析 3 种催化剂颗粒内甲醇扩散和温度传导过程, 分析黏结剂对酸性位点、多甲基苯和多甲基萘的浓度分布的影响, 将催化剂颗粒内部的传热、传质过程与化学反应进行耦合。【结果】甲醇分子向催化剂颗粒内部的扩散过程中, 在 $t=100$ s 时甲醇浓度分布基本稳定, 从颗粒边缘处向中部、核心处甲醇浓度依次减小; 以二氧化硅为黏结剂的颗粒在中心处、边缘处的热力学温度分别为 656、627 K, 颗粒内部的甲醇扩散速度最快; 在 MTO 反应过程中, 3 种颗粒内部的热力学温度均为由中心向边缘处递减; 随着 MTO 反应时间的增加, 3 种催化剂颗粒的酸性位点浓度平均值逐渐减小, 多甲基苯、多甲基萘的浓度平均值逐渐增大; 以二氧化硅为黏结剂的颗粒边缘处的酸性位点浓度降幅最大, 然后依次是颗粒的中部和核心处, 颗粒内多甲基萘的分布更均匀。【结论】以二氧化硅为黏结剂的催化剂颗粒内部温度最高、温升最快, 有效促进了 MTO 反应的进行, 有利于颗粒内分子筛的充分利用和多甲基苯和多甲基萘的均匀分布。

关键词: 甲醇制烯烃; 黏结剂; 单颗粒催化剂; 反应动力学; 传质; 传热

中图分类号: O643.32; TB4

文献标志码: A

引用格式:

田宇, 高铭滨, 徐庶亮, 等. 黏结剂对甲醇制烯烃中单颗粒催化剂内部反应过程的影响[J]. 中国粉体技术, 2024, 30(1): 66-78.

TIAN Y, GAO M B, XU S L, et al. Effects of binders on internal reaction process of single particle catalyst in methanol to olefin [J]. China Powder Science and Technology, 2024, 30(1): 66-78.

乙烯和丙烯是化学工业中的重要产品, 主要通过石化路线进行生产。由于我国石油资源短缺, 石油对外依存度逐年增大, 因此开发从非石油资源中制取烯烃的技术路线具有重要意义。甲醇制烯烃(methanol to olefins, MTO)技术能够利用煤、生物质等原材料生产低碳烯烃, 中国科学院大连化学物理研究所在世界上首次研发了商用甲醇制烯烃技术装置, 每年烯烃产能超过 100 万吨^[1-2]。

MTO 为典型的非均相催化反应, 甲醇分子在催化剂的酸性位点上转化为乙烯和丙烯等烃类产物, 同时释放出大量的热, 催化剂颗粒内发生了非常复杂的化学反应。20 世纪 90 年代, 针对 MTO 反应过程, Dahl 等^[3]提出了烃池机理, 发现 $(CH_2)_n$ 烃池物种在分子筛孔道内起到了共催化剂的作用, 参与了烯烃的生成。MTO 反应过程中低碳烯烃的生成遵循双循环(即烯烷基循环和芳烷基循环)反应机制^[4-5], 2 个循环之间相互影响^[6-7], 烯烷基循环中的烃池物种会进行芳构化反应, 生成芳香烃物种, 而后芳香烃物种进入到芳烷基循环中参与反应, 芳烷基循环中的低环芳烃物种可以进一步生长为稠环芳烃直至失去反应活性, 这类稠环芳烃覆盖了活性位点, 堵塞了分子筛孔道, 造成催化剂的失活^[8]。

目前, 在对非均相催化反应过程的研究中, 可通过对反应器内催化剂的在线测量得到宏观的反应条件与性能, 例如采用热电偶^[9]、红外成像^[10-11]等手段对反应器内床层温度进行测量, 研究催化剂床层

收稿日期: 2023-06-21, 修回日期: 2023-11-19, 上线日期: 2023-12-12。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 22293021, 22208337。

第一作者简介: 田宇(1998—), 男, 硕士生, 研究方向为单颗粒传热。E-mail: tianyu@dicpac.cn。

通信作者简介: 叶茂(1973—), 男, 研究员, 博士, 国家高层次人才特殊支持计划领军人才, 博士生导师, 研究方向为工业过程开发、多相反应器与流动、多相催化与传递、人工智能及机器学习等。E-mail: maoye@dicpac.cn。

的传热性质,借助红外光谱、紫外光谱对反应活性中间体进行研究^[12-13],或者用气相色谱分析反应产物组成;还可以采用一些先进的表征手段对单个分子筛晶体内的催化历程进行研究,如借助荧光成像技术对分子筛晶体的积碳分布直接成像^[14],借助智能质量分析仪、核磁共振技术对分子筛晶体中的扩散性质进行研究^[15]。催化剂宏观尺度上的性质是影响宏观床层性质的因素,而单颗粒催化剂的性能则是微观尺度上分子筛晶体乃至活性位点性质的体现,因此针对单个催化剂颗粒尺度的研究对于理解非均相催化过程具有独特的意义。

针对单颗粒催化剂的研究有很多种方法,例如,利用荧光手段揭示催化剂颗粒中的局部扩散性质和反应性质^[16-19],通过光谱手段研究颗粒反应性质^[20],通过建立数值模型来研究单个催化剂颗粒中的反应扩散过程^[21-22]等。目前,大多是将催化剂颗粒的反应、扩散和传热等过程先进行拆解再进行研究,但催化剂颗粒中的化学反应、传质与传热性质等诸多影响因素并不是相互分离的,而是耦合在一起相互影响的,因此需要寻找一种方法能够同时对化学反应、传热以及扩散等性质进行研究,以便对单颗粒催化剂的作用有一个完整的认识。

为了在工业反应器中尽可能发挥分子筛催化剂的性能,分子筛粉末需要被加工为成型催化剂颗粒,根据需要加入不同的黏结剂、添加剂等化学组分,这些组分增强了催化剂颗粒的机械稳定性,对催化剂颗粒的传热、传质性质和催化性能产生影响,因此,催化剂颗粒内部必然存在着复杂的化学反应与传热、传质现象。目前,针对催化剂颗粒内部反应过程的实验研究手段仍然非常缺乏,因此,采用数值模拟方法对单个催化剂颗粒内部的反应动力学、传热和传质性质进行研究,对优化成型催化剂颗粒反应性能有着深刻的意义。

SAPO-34 分子筛是目前 MTO 反应中应用最广泛的分子筛催化剂。本文中,选用 SAPO-34 分子筛作为催化剂,分别选用二氧化硅、氧化铝和高岭土作为黏结剂,建立 3 种催化剂颗粒模型;依次建立单颗粒催化剂颗粒模型、反应动力学模型以及传质与传热模型,选用 COMSOL Multiphysics 6.0 软件进行数值模拟 MTO 反应过程,在分析催化剂颗粒内甲醇扩散和温度传导过程的基础上,通过分析酸性位、多甲基苯和多甲基萘的浓度分布研究黏结剂对 MTO 反应过程的影响,尝试将催化剂颗粒内部的传热、传质过程与化学反应进行耦合。

1 方法

1.1 催化剂颗粒模型

柱形催化剂颗粒是工业中应用最广泛的催化剂形状之一,SAPO-34 催化剂颗粒的形貌和断面如图 1 所示。由 1(a)可见,SAPO-34 催化剂颗粒近似为圆柱体,常用的圆柱颗粒直径为 1、2、3 mm^[23],本文中选取直径为 1 mm 的柱形颗粒作为研究对象。由图 1(b)可见,在 SAPO-34 催化剂颗粒的断面中,可以明显看到,形状为正方体的 SAPO-34 分子筛晶粒均匀分布在催化剂颗粒中。分子筛晶粒在催化剂

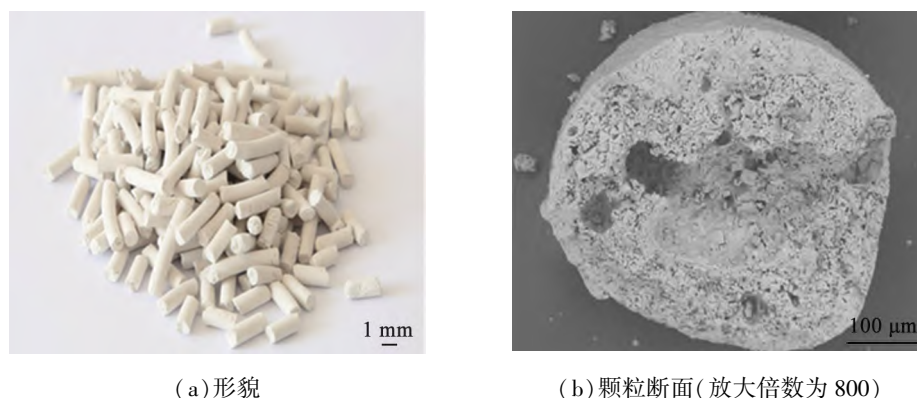


图1 SAPO-34 催化剂颗粒的形貌和断面

Fig.1 Morphology and particle profile of SAPO-34 catalyst

颗粒中的质量分数一般不会大于 40%^[1],本文中催化剂颗粒模型中的 SAPO-34 分子筛晶粒的质量分数设为 35%。

假定圆柱形颗粒的化学反应、传质和传热性质沿着轴线方向是均匀一致的,因此可采用任一垂直于轴线的横截面来模拟颗粒的内部特性。在建立的 SAPO-34 催化剂颗粒的几何模型中,为了与实际的催化剂颗粒相符,直径为 1 mm 的圆形横截面中的分子筛晶粒设为随机分布。因为常用的 SAPO-34 分子筛的粒径为 2~5 μm,所以通过随机几何分布程序生成边长约为 2~5 μm 的多个小正方形,用以代表 SAPO-34 催化剂颗粒中的分子筛晶粒。因为催化剂颗粒中分子筛的质量分数为 35%,所以全部正方形的总面积占圆形截面总面积的 35%。

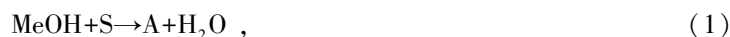
SAPO-34 催化剂颗粒中分别选用二氧化硅、氧化铝和高岭土作为黏结剂,相应的 SAPO-34 催化剂颗粒代号分别为 P₁、P₂、P₃。3 种黏结剂的相关参数如表 1 所示。

表 1 3 种黏结剂的相关参数
Tab.1 Related parameters of 3 kinds of binder

黏结剂	催化剂颗粒代号	分子式	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	密度/(g·cm ⁻³)	恒压比热容/(J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)
二氧化硅	P ₁	SiO ₂	1.40	2.2	966
氧化铝	P ₂	Al ₂ O ₃	10.00	3.5	900
高岭土	P ₃	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	0.64	2.6	837

1.2 反应动力学模型

采用 COMSOL Multiphysics 6.0 软件进行数值模拟 MTO 化学反应过程,选用适用于多孔介质的稀物质传递和传热的模块。采用集总动力学模型,化学反应动力学参数参考文献[24]。采用简化的集总反应网络对 MTO 反应过程进行模拟,反应网络中的主要化学反应方程为



式中: MeOH 表示甲醇; S 代表酸性位和烯烷基循环的一个虚拟块; A 表示活性积碳物种(多甲基苯物种); N 表示非活性积碳物种(多甲基萘及稠环芳烃物种)。

式(1)~(3)对应的速率方程分别为

$$r_1 = k_1 c(\text{MeOH}) c(\text{Acid}) \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 c(\text{MeOH}) c(\text{Acid}) \quad (5)$$

$$r_3 = k_3 c(\text{MeOH}) c(\text{Ben}) \quad (6)$$

式中: r_1 、 r_2 、 r_3 为反应速率; k_1 、 k_2 、 k_3 为反应速率常数; $c(\text{MeOH})$ 、 $c(\text{Acid})$ 、 $c(\text{Ben})$ 分别为甲醇、酸性位点和多甲基苯的物质的量浓度。

1.3 传质模型

选用适用于多孔介质的稀物质传递模块,多孔介质分为 2 部分,分别为催化剂黏结剂基体和分子筛晶体。多孔介质中物质传递控制方程为

$$\frac{\partial(\varepsilon_i c(\text{MeOH}))}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = V \quad (7)$$

式中: ε_i 为材料孔隙率, $i=1$ 时材料为黏结剂, $i=2$ 时材料为分子筛; \mathbf{J}_i 为扩散通量; V 为反应项。催化剂颗粒中大孔-介孔中的甲醇扩散系数 D_{mac} 为

$$D_{\text{mac}} = 4 \times 10^{-8} \times e^{\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (8)$$

分子筛晶体中的甲醇扩散系数 D_{zeo} 为

$$D_{zeo} = 1 \times 10^{-10} \times e^{-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}, \quad (9)$$

式中: E_a 为活化能; R 为摩尔气体常数; T 为实际反应热力学温度; T_0 为参考热力学温度。

1.4 传热模型

选用适用于多孔介质的传热模块,多孔介质分为 2 部分,分别为催化剂黏结剂基体和分子筛晶体。多孔介质传热控制方程为

$$d_z \rho_{eff} C_{p,eff} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q_0, \quad (10)$$

$$\rho_{eff} C_{p,eff} = \varepsilon_i \rho_f C_{p,f} + \theta_s \rho_s C_{p,s}, \quad (11)$$

$$\theta_s = 1 - \varepsilon_i, \quad (12)$$

$$\mathbf{q} = -d_z k_{eff} \nabla T, \quad (13)$$

式中: d_z 为面外厚度; ρ_{eff} 为颗粒的有效密度; $C_{p,eff}$ 代表颗粒有效恒压热容; \mathbf{q} 为导热项; ρ_f 为流体密度; $C_{p,f}$ 为流体恒压热容; θ_s 为固相体积比; ρ_s 为固相密度; $C_{p,s}$ 代表固相恒压热容; k_{eff} 为有效导热系数。热源 Q_0 为

$$Q_0 = k_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} c(\text{MeoH}) c(\text{Acid}) \Delta H_1 + k_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} c(\text{MeoH}) c(\text{Acid}) \Delta H_2, \quad (14)$$

式中: E_1 和 E_2 表示甲醇在酸性位点生成活性物种和惰性物种的反应活化能; ΔH_1 和 ΔH_2 分别表示甲醇在酸性位点生成活性物种和惰性物种的反应焓。

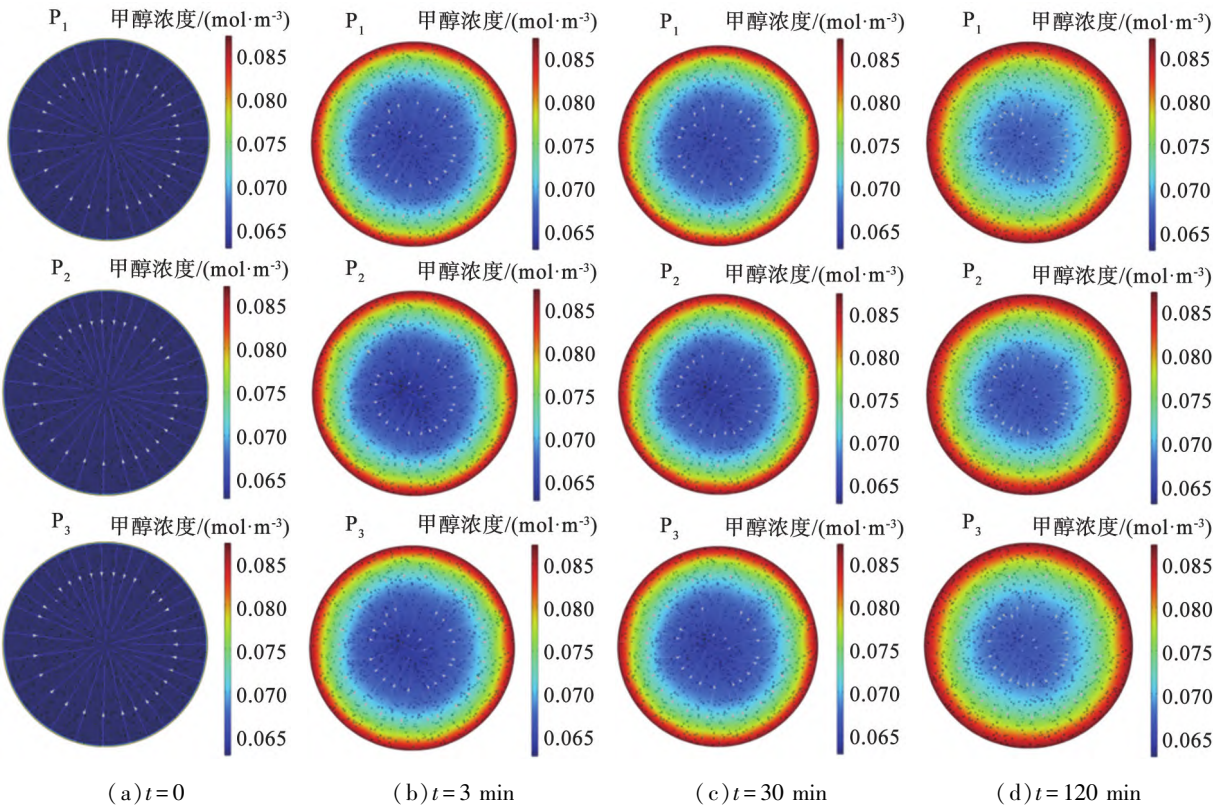
2 结果与讨论

2.1 黏结剂对催化剂颗粒内的甲醇扩散过程的影响

在 MTO 反应过程中,甲醇从颗粒边缘处向颗粒内部扩散,当 MTO 反应时间 t 分别为 0、3、30、120 min 时,分别截取催化剂颗粒 P_1 、 P_2 、 P_3 内部甲醇浓度的分布图,研究黏结剂对催化剂颗粒内的甲醇扩散过程的影响。催化剂颗粒内部甲醇浓度在不同反应时间时的分布如图 2 所示。由图可知,在 $t=0$ min 时,催化剂颗粒内部甲醇浓度为 0;在 $t=3$ min 时甲醇已完成快速扩散,这是因为,颗粒内部甲醇初始浓度非常低,颗粒内部与边缘处的甲醇浓度差较大,甲醇向催化剂颗粒内部扩散的推动力较大;在 t 为 30、120 min 时,催化剂内部的甲醇浓度的增大变缓,依然保持了甲醇浓度在颗粒边缘处高、内部低的状态,由于 MTO 反应消耗甲醇,因此颗粒内部甲醇的浓度分布趋于稳定状态。

不同反应时间时催化剂颗粒中心处的甲醇浓度如表 2 所示。由表可知, $t=0 \sim 3$ min 时,3 种催化剂颗粒中心甲醇浓度从 0 急剧上升,而在 t 为 30、120 min 时,颗粒中心处甲醇浓度只有微量的变化,颗粒中心处甲醇浓度从大到小的催化剂依次为 P_1 、 P_3 、 P_2 ,对应的黏结剂分别为二氧化硅、高岭土和氧化铝,说明二氧化硅对催化剂颗粒中甲醇的扩散有一定程度的促进作用。

在 MTO 反应时间分别为 80、100、120 s 时,快速扩散阶段催化剂颗粒 P_1 内部甲醇浓度在不同反应时间时的分布如图 3 所示。由图可见, $t=80$ s 时,颗粒边缘甲醇浓度非常高,这时 MTO 反应还未完全开始,甲醇在边缘大量积累,甲醇向颗粒内部扩散的速率较快; $t=100$ s 时,颗粒内的甲醇浓度已呈现明显的梯度分布,甲醇向内扩散的速率减慢, $t=120$ s 甲醇浓度分布相比于 $t=100$ s 时变化很小,说明此时催化剂颗粒内的甲醇分布已经趋于稳定。



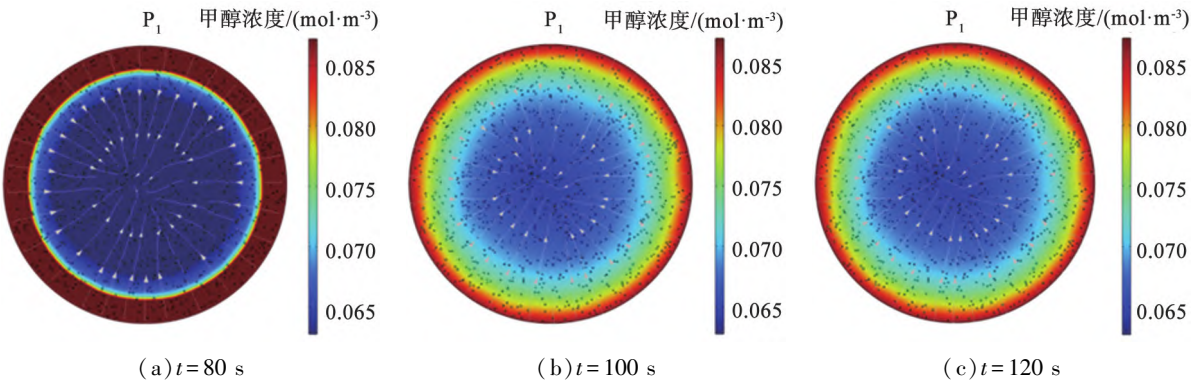
注：圆截面为催化剂颗粒；黑点为分子筛晶粒；白色线条和箭头为甲醇扩散方向。

图 2 催化剂颗粒 P_1 、 P_2 和 P_3 内部甲醇浓度在不同反应时间时的分布

Fig.2 Distribution of methanol concentration in catalyst particles P_1 , P_2 and P_3 at different reaction times

表 2 不同反应时间时催化剂颗粒中心处的甲醇浓度

Tab.2 Methanol concentration at center of catalyst particle at different reaction times		甲醇浓度 $\times 10^2 / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$			
催化剂颗粒	黏结剂	$t = 0 \text{ min}$	$t = 3 \text{ min}$	$t = 30 \text{ min}$	$t = 120 \text{ min}$
P_1	二氧化硅	0	6.381	6.417	6.544
P_2	氧化铝	0	6.275	6.306	6.414
P_3	高岭土	0	6.319	6.352	6.467



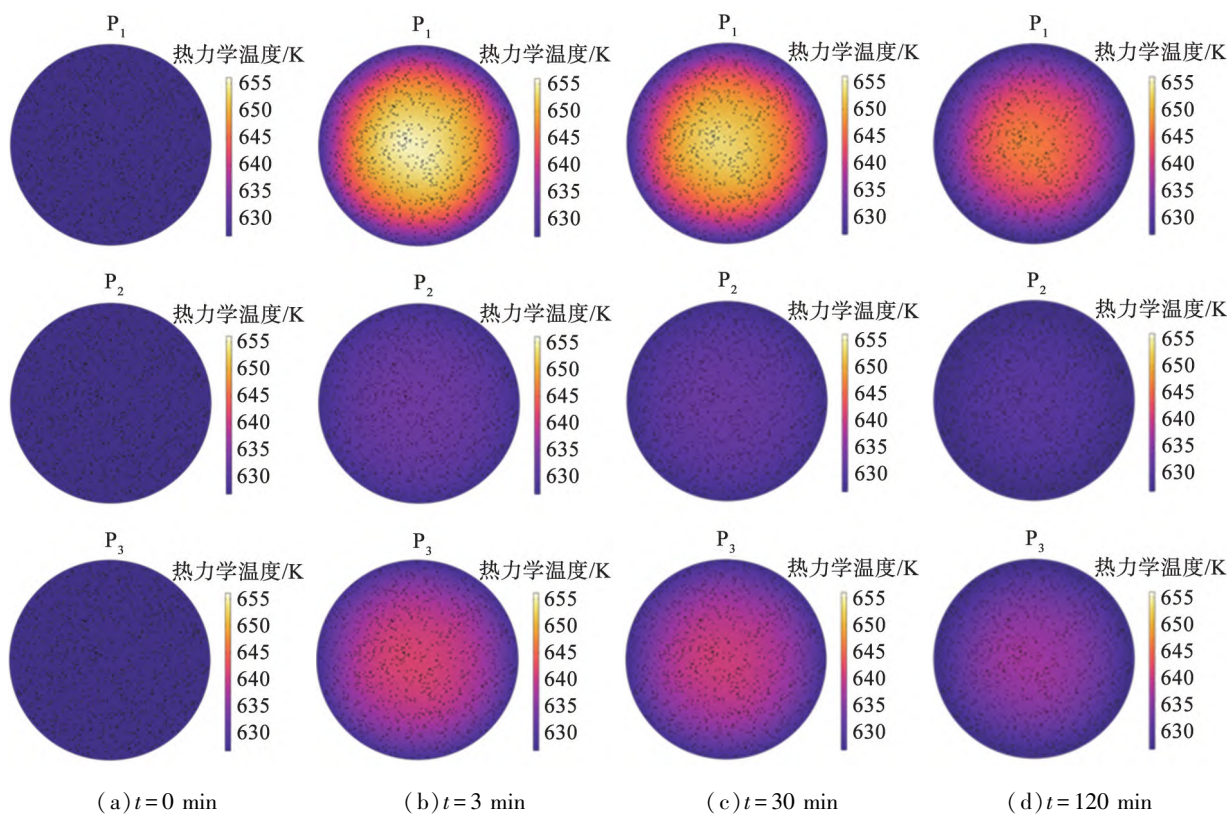
注：圆截面为催化剂颗粒；黑点为分子筛晶粒；白色线条和箭头为甲醇扩散方向。

图 3 快速扩散阶段催化剂颗粒 P_1 内部甲醇浓度在不同反应时间时的分布

Fig.3 Distribution of methanol concentration in catalyst particle P_1 at different reaction times during rapid diffusion stage

2.2 黏结剂对催化剂颗粒内部温度分布的影响

因为黏结剂的热导率存在差异,为研究黏结剂对催化剂颗粒内的温度分布的影响,在反应时间 t 分别为 0、3、30、120 min 时,不同催化剂颗粒在不同反应时间时的温度场如图 4 所示。由图可知, $t=0$ min 时,不同催化剂颗粒初始温度均约为 623 K;在 $t=3$ min 时,3 种颗粒均已形成中心高、边缘低的温度分布, P_1 颗粒中心处、边缘处的热力学温度分别为 656、627 K, P_2 颗粒中心处、边缘处的热力学温度分别为 633、627 K, P_3 颗粒中心处、边缘处的热力学温度分别为 642、627 K; $t=30$ min 时,颗粒内部的温度分布相比于 $t=3$ min 时变化不大; $t=120$ min 时,此时颗粒内仍保持中心高、边缘低的温度分布,但是温度明显已经降低。综合比较可知,由于 MTO 反应是强放热反应,因此催化剂中心容易积聚热量形成高温中心,3 种颗粒内部的热力学温度分布均为由中心向边缘处递减。在 $t=0\sim 3$ min 时,由于 MTO 反应发生,因此颗粒温度快速上升;在 $t=3\sim 30$ min 时,颗粒内甲醇浓度分布稳定,反应放热较为充足,颗粒内温度分布变化很小;当 $t=120$ min 时,此时催化剂颗粒逐渐失活, MTO 反应放热不足,因此颗粒温度开始下降。不同颗粒间温度的差异主要受黏结剂性质的影响,二氧化硅的热导率较低,反应产生的热量难以向外释放,因此 P_1 颗粒中心处温度较高,而氧化铝的热导率高,反应产生的热量可以快速向外传导,所以 P_2 颗粒中心温度较低。综上,催化剂颗粒内温升从高到低依次为 P_1 、 P_3 、 P_2 ,因此 MTO 反应催化剂颗粒以二氧化硅为黏结剂更有利于促进颗粒内部反应的发生。

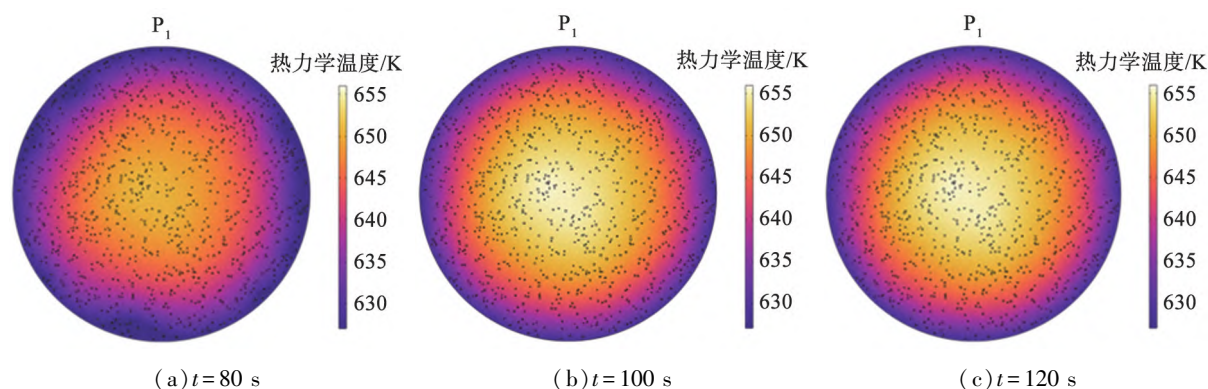


注:圆截面为催化剂颗粒;黑点为分子筛晶粒。

图 4 MTO 反应过程中 P_1 、 P_2 和 P_3 催化剂颗粒内温度场

Fig.4 Temperature field of catalyst particles P_1 , P_2 and P_3 during MTO reaction

对催化剂颗粒 P_1 内部温度分布变化进行进一步的分析,快速扩散阶段 t 分别为 80、100、120 s 时催化剂颗粒 P_1 内部温度分布如图 5。如图所示, $t=80$ s 时,颗粒内温度已经呈现为中心处高、边缘处低的现象;在 $t=100$ s 时,颗粒内中心处、边缘处的热力学温度达到最高,分别为 656、627 K;在 $t=120$ s 时,颗粒内温度分布仍然保持稳定,颗粒内中心处、边缘处的热力学温度仍然保持在 656、627 K。由此可以确定,在 $t=100$ s 时, P_1 颗粒内甲醇浓度分布达到稳定的同时,颗粒内的温度分布同时稳定。



注：圆截面为催化剂颗粒；黑点为分子筛晶粒。

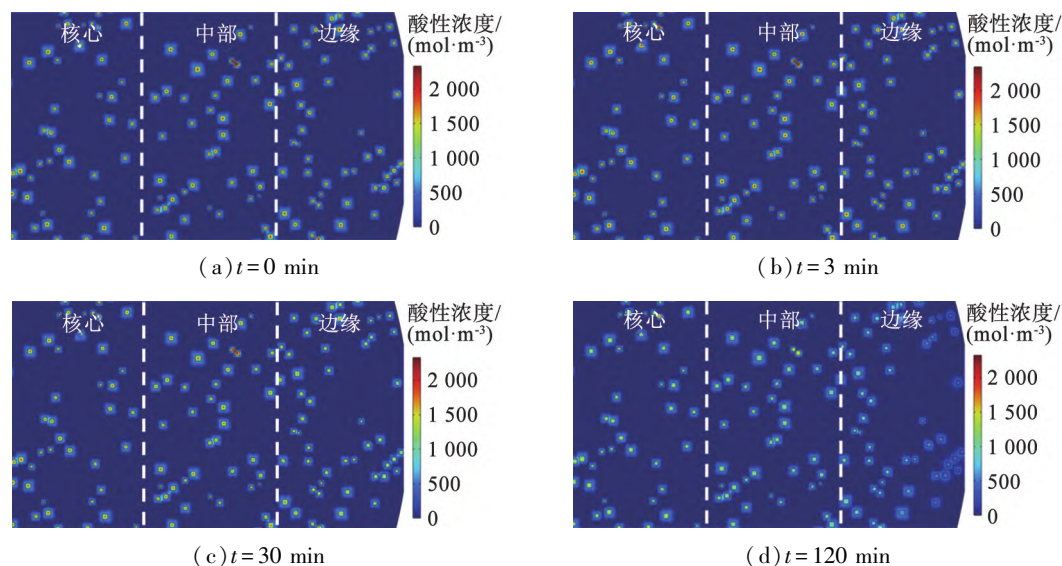
图5 快速扩散阶段不同时刻颗粒 P_1 内温度的分布

Fig.5 Temperature distribution in particle P_1 at different time during rapid diffusion stage

2.3 MTO 反应过程

2.3.1 酸性位浓度分布

甲醇进入催化剂颗粒后分子筛晶粒在酸性位点发生 MTO 反应,酸性位点浓度的变化可以揭示 MTO 反应的进程。以 P_1 颗粒为例,对催化剂颗粒从颗粒核心、中部、边缘处的局部区域的酸性位点进行分析,不同时刻 P_1 颗粒中分子筛晶粒处的酸性位点浓度分布如图 6 所示。从图可以发现,在 $t = 0$ min 时 MTO 反应未开始,颗粒中的分子筛晶粒均匀散布在选定区域;在 $t = 3$ min 时,随着甲醇扩散进入颗粒内部,MTO 反应开始,催化剂颗粒中的酸性位点浓度还没有明显变化; $t = 30$ min 时,颗粒内的酸性位点浓度开始降低,颗粒边缘处的变化相比中部和核心处更为明显;当 $t = 120$ min 时,催化剂全部区域的酸性位点浓度均大幅降低,颗粒边缘处的分子筛晶粒已近乎完全失活。



注：小方块为分子筛晶粒。

图6 不同时刻 P_1 颗粒中分子筛晶粒处的酸性位点浓度分布

Fig.6 Concentration distribution of acid sites at molecular sieve grains in P_1 particles at different time

催化剂颗粒的酸性位点浓度随时间的变化如图 7 所示。由图 7(a)可知,随着 MTO 反应时间的增加,3 种催化剂颗粒的酸性位点浓度平均值逐渐降低,降低速度最快的是 P_1 颗粒,其次是 P_3 、 P_2 ,这是由于 P_1 颗粒内的温度最高,促进了分子筛中酸性位点的利用^[14];从图 7(b)中可以看到 P_1 颗粒局部的酸性位点浓度的变化情况,由于颗粒边缘处的分子筛晶粒首先接触到甲醇,因此酸性位点浓度降幅最大,然后依次是颗粒的中部和核心处。

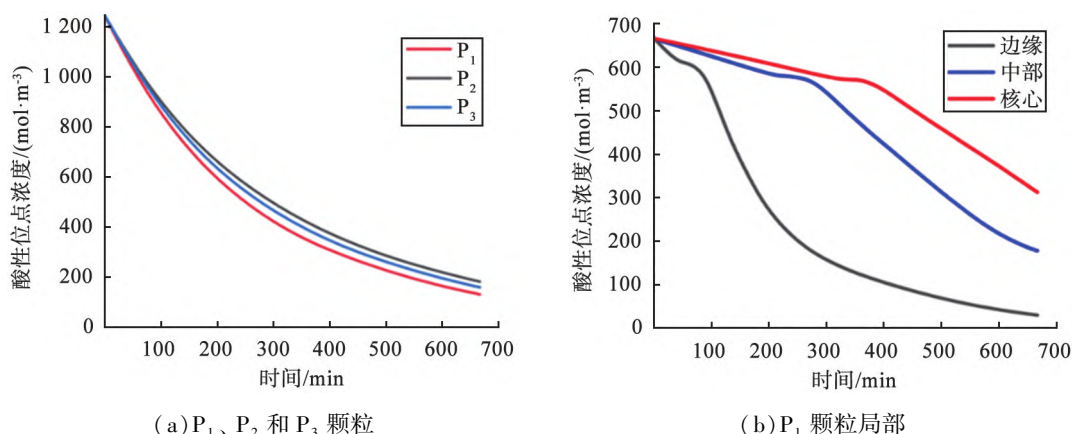
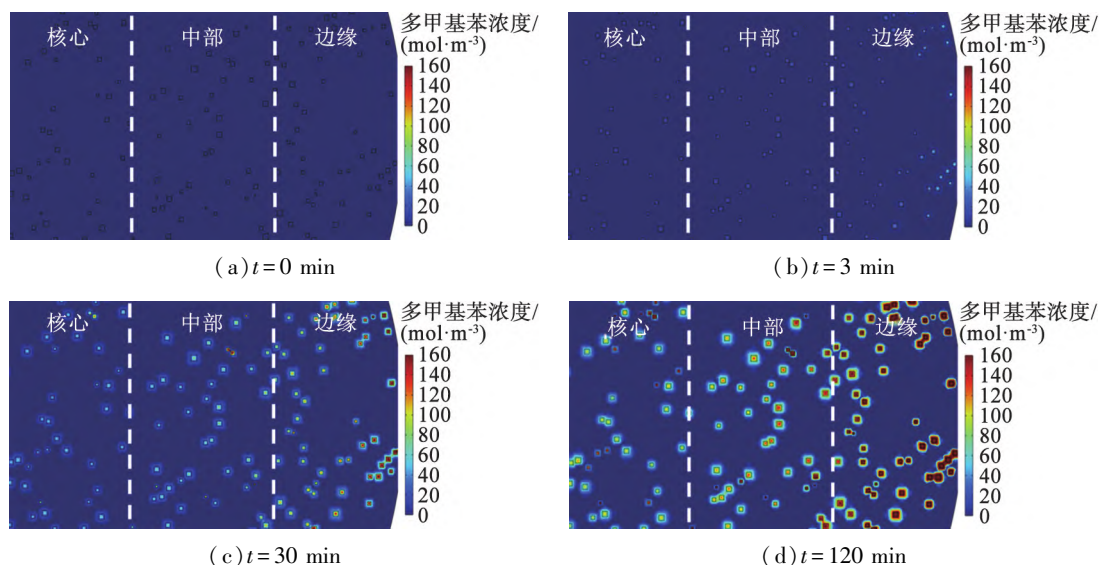


图7 催化剂颗粒的酸性位点浓度随时间的变化

Fig.7 Changes of acidic site concentration of catalyst particles with time

2.3.2 多甲基苯浓度分布

多甲基苯作为 MTO 反应过程中重要的中间物种,其在颗粒中的浓度分布与颗粒的温度分布、甲醇在颗粒内的扩散过程有着密切的关系。以 P_1 颗粒为例,对催化剂颗粒从颗粒核心、中部、边缘处的局部区域的多甲基苯浓度分布进行分析,不同时刻 P_1 颗粒中分子筛晶粒处的多甲基苯浓度分布如图 8 所示。从图 8 可以发现,在初始时刻 $t=0$ min 时,颗粒中多甲基苯的浓度为 0;在 $t=3$ min 时,有少量多甲基苯在颗粒边缘处生成; $t=30$ min 时多甲基苯的浓度分布逐渐向颗粒内部延伸;当 $t=120$ min 时,从边缘到中心已经产生了大量的多甲基苯物种,边缘处的多甲基苯浓度已经非常高。



注:小方块为分子筛晶粒。

图8 不同时刻 P_1 颗粒中分子筛晶粒处的多甲基苯浓度分布Fig.8 Polymethylbenzene concentration distribution at zeolite grain in P_1 particles at different time

催化剂颗粒的多甲基苯浓度随时间的变化如图 9 所示。由图 9(a)可知,随着 MTO 反应时间的增加,3 种催化剂颗粒的多甲基苯浓度逐渐上升,颗粒内的多甲基苯浓度基本稳定时, P_1 颗粒内多甲基苯浓度最低,这是由于 P_1 内温度最高,高温促进了多甲基苯向多甲基苯转化,从而使得 P_1 内多甲基苯的浓度降低;从图 9(b)中可以看到 P_1 颗粒局部的多甲基苯浓度的变化情况,边缘的多甲基苯浓度上升速率最大,其次是中部和核心,这是由于颗粒边缘处的分子筛晶粒首先接触到甲醇,边缘处甲醇的浓度较高,因此催化剂颗粒边缘处的 MTO 反应更为剧烈,多甲基苯浓度上升速率最快,然后依次是颗粒中部和核心处。

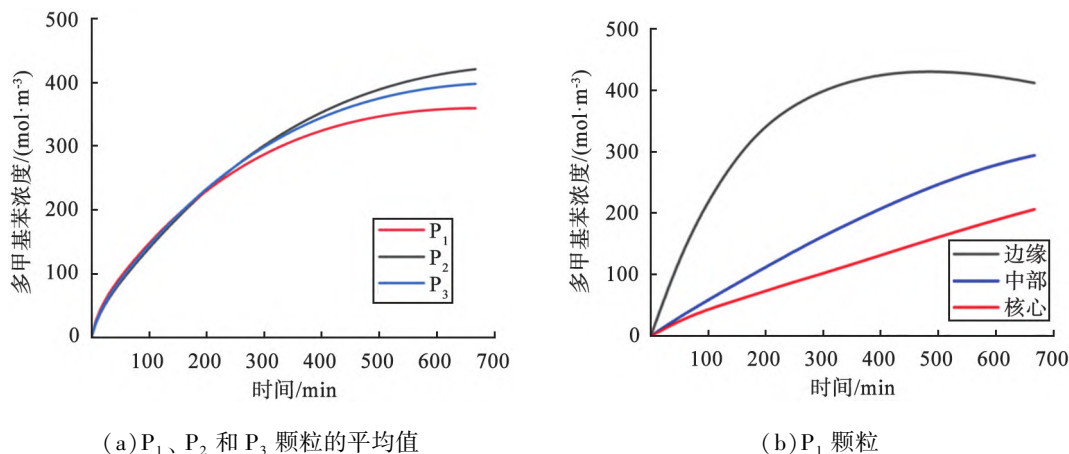
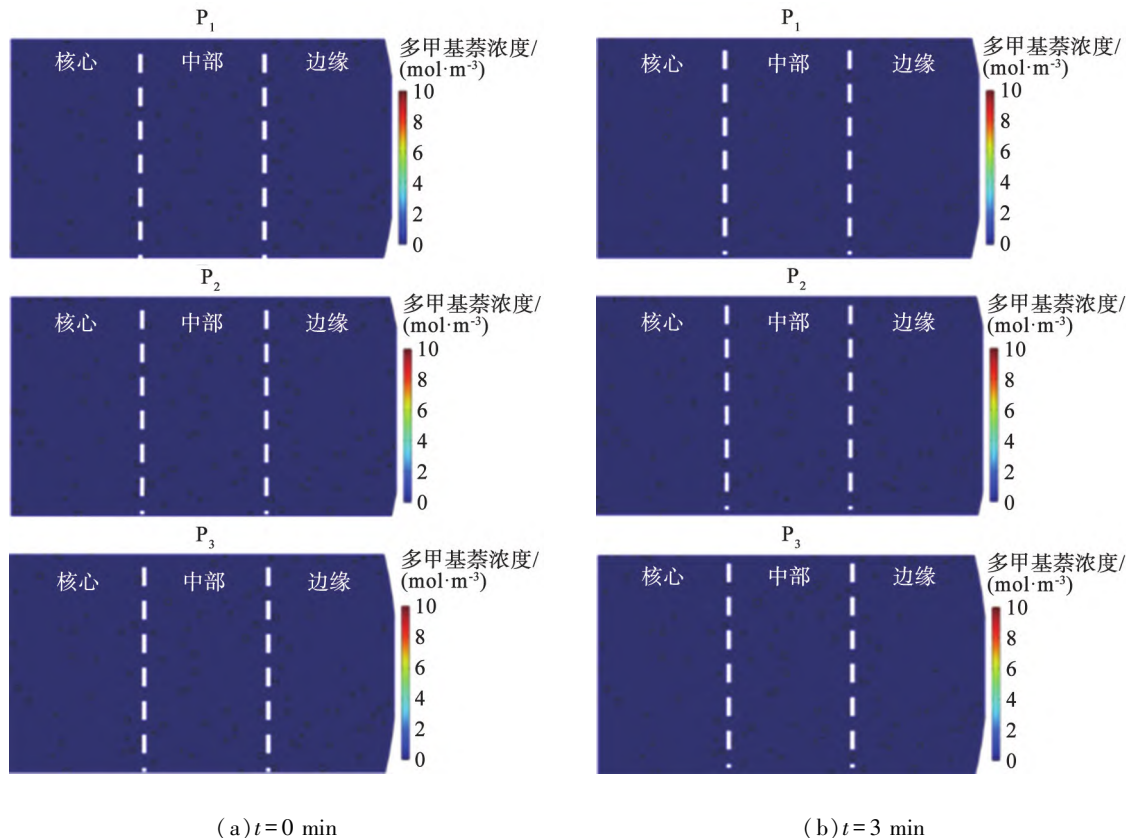


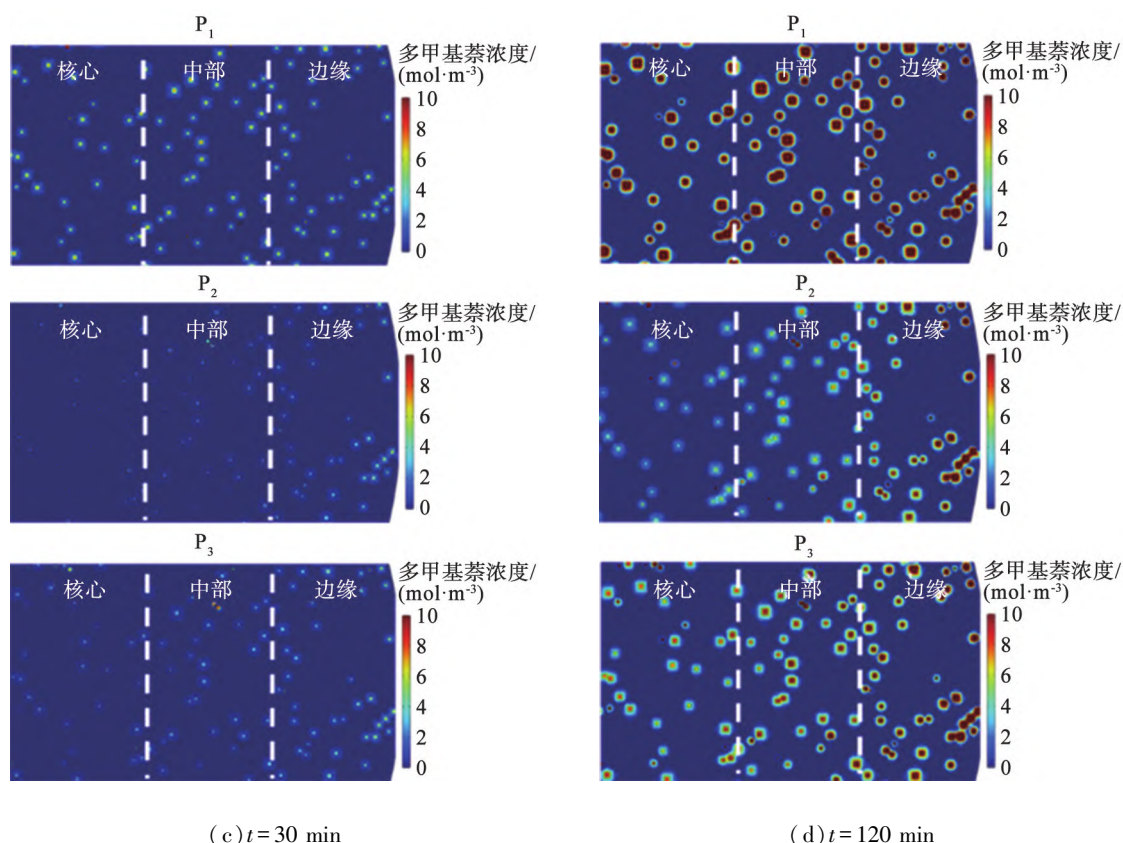
图9 催化剂颗粒的多甲基苯浓度随时间的变化规律

Fig.9 Changes of polymethylbenzene concentration of catalyst particles with time

2.3.3 多甲基萘浓度分布

催化剂颗粒中多甲基萘的生成与温度有着密切的联系,高温会促进多甲基苯进一步向多甲基萘转化。多甲基萘在3种颗粒的局部区域中的浓度分布如图10所示。从图可以发现,在 $t=0\sim 3$ min时,3种颗粒中几乎都没有多甲基萘生成;在 $t=30$ min时, P_1 中的甲基萘分布在颗粒边缘、中部和核心各处, P_2 中多甲基萘的主要在边缘处, P_3 的分布在中部与边缘处;当 $t=120$ min时, P_1 中各区域的多甲基萘浓度均已经非常高,其次为 P_3 和 P_2 的;因为颗粒 P_2 内反应温度较低,甲醇扩散慢,多甲基萘从颗粒边缘处开始生成,而反应温度最高的 P_1 内多甲基萘则是在颗粒内部和边缘处同时开始生成,多甲基萘在 P_1 中分布更为均匀。





注:小方块为分子筛晶粒。

图 10 MTO 反应过程中 3 种颗粒内多甲基萘浓度的分布

Fig.10 Distribution of polymethylnaphthalene concentration in three kinds of particles during MTO reaction

3 结论

建立单颗粒催化剂颗粒模型、反应动力学模型以及传质与传热模型,采用 COMSOL Multiphysics 6.0 软件模拟 MTO 反应过程,分别由二氧化硅、氧化铝和高岭土作为黏结剂建立 SAPO-34 分子筛催化剂颗粒模型,分析催化剂颗粒内甲醇扩散和温度传导过程,研究黏结剂对酸性位点、多甲基苯和多甲基萘的浓度分布的影响,将催化剂颗粒内部的传热、传质与化学反应进行耦合。主要结论如下:

1) 甲醇分子向催化剂颗粒内部的扩散过程中,初始阶段由于催化剂颗粒内外存在较大的浓度差,因此甲醇快速向催化剂颗粒内部扩散,在 $t = 100$ s 时甲醇浓度从颗粒边缘处向颗粒中部、核心处依次减小;颗粒内甲醇浓度分布稳定后,以二氧化硅为黏结剂的颗粒内部的甲醇浓度稍高于其他 2 种颗粒的,因此黏结剂二氧化硅对催化剂颗粒中甲醇的扩散作用影响最大。

2) 在 MTO 反应过程中,3 种颗粒内部的热力学温度分布均为由中心向边缘处递减;受黏结剂性质的影响,以二氧化硅为黏结剂的颗粒内反应温度最高,在 $t = 100$ s 时颗粒内温度分布趋于稳定,颗粒中心处、边缘处的热力学温度达到最高值,分别为 656、627 K,因此催化剂颗粒以二氧化硅为黏结剂更有利于促进颗粒内部反应。

3) 随着 MTO 反应时间的增加,3 种催化剂颗粒的酸性位点浓度平均值逐渐降低,降低速度最快的是以二氧化硅为黏结剂的颗粒,由于颗粒边缘处的分子筛晶粒首先接触到甲醇,催化剂颗粒边缘处的酸性位点浓度降幅最大,然后依次是颗粒的中部和核心处;3 种催化剂颗粒的多甲基苯浓度平均值逐渐升高,以二氧化硅为黏结剂的颗粒内多甲基苯平均浓度最低而且边缘处的多甲基苯浓度上升最快,然后依次是以二氧化硅为黏结剂颗粒的中部和核心处;3 种催化剂颗粒内的多甲基萘浓度均逐渐升高,以二氧化硅为黏结剂颗粒内多甲基萘的分布更均匀。

黏结剂的热传导性质会对催化剂颗粒内部的温度分布、甲醇在催化剂颗粒中的扩散和颗粒内的化学反应过程产生影响。以二氧化硅为黏结剂的催化剂颗粒内部温度最高、升温最快,有效地促进了MTO反应的进行,有利于颗粒内分子筛的充分利用和积碳物种(多甲基苯和多甲基萘)的均匀分布。

利益冲突声明 (Conflict of Interests)

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

作者贡献 (Author's Contributions)

田宇和高铭滨进行了软件模拟以及论文的写作,徐庶亮和叶茂进行了文章的修改。所有作者均阅读并同意了最终稿件的提交。

TIAN Yu and GAO Mingbin conducted the simulation and paper writing, and XU Shuliang and YE Mao modified the paper. Both authors have read the last version of paper and consented for submission.

参考文献 (References):

- [1] TIAN P, WEI Y X, YE M, et al. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(3): 1922–1938.
- [2] YE M, LI H, ZHAO Y F, et al. MTO processes development: the key of mesoscale studies[J]. Advances in Chemical Engineering, 2015, 47: 279–335.
- [3] DAHL I M, KOLBOE S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34: 2. isotopic labeling studies of the co-reaction of propene and methanol[J]. Journal of Catalysis, 1996, 161(1): 304–309.
- [4] OLSBYE U, SVELLE S, BJØRGEN M, et al. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity[J]. Angewandte Chemie-International Edition in English, 2012, 51(24): 5810–5831.
- [5] SVELLE S, JOENSEN F, NERLOV J, et al. Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(46): 14770–14771.
- [6] WANG S, CHEN Y Y, WEI Z H, et al. Polymethylbenzene or alkene cycle theoretical study on their contribution to the process of methanol to olefins over H-ZSM-5 zeolite[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(51): 28482–28498.
- [7] MARTÍNEZ-ESPÍN J S, DE WISPELAERE K, JANSSENS T V W, et al. Hydrogen transfer versus methylation: on the genesis of aromatics formation in the methanol-to-hydrocarbons reaction over H-ZSM-5[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(9): 5773–5780.
- [8] HAW J F, MARCUS D M. Well-defined (supra) molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis[J]. Topics in Catalysis, 2005, 34(1/2/3/4): 41–48.
- [9] YARULINA I, KAPTEIJN F, GASCON J. The importance of heat effects in the methanol to hydrocarbons reaction over ZSM-5: on the role of mesoporosity on catalyst performance[J]. Catalysis Science and Technology, 2016, 6(14): 5320–5325.
- [10] SIMEONE M, SALEMME L, ALLOUIS C, et al. Temperature profile in a reverse flow reactor for catalytic partial oxidation of methane by fast IR imaging[J]. AIChE Journal, 2008, 54(10): 2689–2698.
- [11] KIMMERLE B, GRUNWALDT J-D, BAIKER A, et al. Visualizing a catalyst at work during the ignition of the catalytic partial oxidation of methane[J]. The Journal of Physical Chemistry C: Nanomaterials and Interfaces, 2009, 113(8): 3037–3040.
- [12] QIAN Q Y, VOGT C, MOKHTAR M, et al. Combined operando UV/Vis/IR spectroscopy reveals the role of methoxy and aromatic species during the methanol-to-olefins reaction over H-SAPO-34[J]. ChemCatChem, 2014, 6(12): 3396–3408.
- [13] BORODINA E, SHARBINI HARUN KAMALUDDIN H, MEIRER F, et al. Influence of the reaction temperature on the nature of the active and deactivating species during methanol-to-olefins conversion over H-SAPO-34[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(8): 5268–5281.
- [14] GAO M B, LI H, LIU W J, et al. Imaging spatiotemporal evolution of molecules and active sites in zeolite catalyst during

- methanol-to-olefins reaction[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3641.
- [15] GAO M B, LI H, YANG M, et al. Direct quantification of surface barriers for mass transfer in nanoporous crystalline materials[J]. *Communications Chemistry*, 2019, 2(1): 813–821.
- [16] HENDRIKS F C, MEIRER F, KUBAREV A V, et al. Single-molecule fluorescence microscopy reveals local diffusion coefficients in the pore network of an individual catalyst particle[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(39): 13632–13635.
- [17] BUURMANS I L C, RUIZ-MARTÍNEZ J, KNOWLES W V, et al. Catalytic activity in individual cracking catalyst particles imaged throughout different life stages by selective staining[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(11): 862–867.
- [18] COSTA P, SANDRIN D, SCAIANO J C. Real-time fluorescence imaging of a heterogeneously catalysed Suzuki–Miyaura reaction[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(5): 427–437.
- [19] FU D L, ERIK MARIS J J, STANCIAKOVA K, et al. Unravelling channel structure-diffusivity relationships in zeolite ZSM-5 at the single-molecule level[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 61(5): e202114388.
- [20] QIAN Q Y, RUIZ-MARTÍNEZ J, MOKHTAR M, et al. Single-particle spectroscopy of alcohol-to-olefins over SAPO-34 at different reaction stages: crystal accessibility and hydrocarbons reactivity[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(3): 772–783.
- [21] LI H, YE M, LIU Z M. A multi-region model for reaction–diffusion process within a porous catalyst pellet[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 147: 1–12.
- [22] VANSPEYBROECK V, HEMELSOET K, DEWISPELAERE K, et al. Mechanistic studies on chabazite-type methanol-to-olefin catalysts: insights from time-resolved UV/VIS microspectroscopy combined with theoretical simulations[J]. *ChemCatChem*, 2013, 5(1): 173–184.
- [23] WHITING G T, NIKOLOPOULOS N, NIKOLOPOULOS I, et al. Visualizing pore architecture and molecular transport boundaries in catalyst bodies with fluorescent nanoprobe[J]. *Nature Chemistry*, 2018, 11(1): 23–31.
- [24] YUAN X S, LI H, YE M, et al. Kinetic modeling of methanol to olefins process over SAPO-34 catalyst based on the dual-cycle reaction mechanism[J]. *AIChE Journal*, 2019, 65(2): 662–674.

Effects of binders on internal reaction process of single particle catalyst in methanol to olefin

TIAN Yu^{1,2}, GAO Mingbin¹, XU Shuliang¹, YE Mao¹

(1. National Engineering Laboratory for Methanol to Olefins, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract:

Objective Heterogeneous catalytic reactions, such as Methanol to olefins (MTO), play an important role in the modern chemical industry. The study of reaction kinetics, mass and heat transfer of single-particle catalyst in the MTO process is helpful to understanding catalytic reaction mechanism, optimizing catalyst design and realizing process upgrading.

Methods The particle model, reaction kinetics model and mass and heat transfer model of single-particle catalyst were established. COMSOL Multiphysics 6.0 software was used to simulate the MTO reaction process, and the SAPO-34 zeolite catalyst particle model was established with silica, alumina and kaolin as binders, respectively. The methanol diffusion and temperature conduction processes within the catalyst particles were analyzed. The influences of binders on the concentration distribution of acid sites, polymethylbenzene and polymethylnaphthalene were studied, and the heat and mass transfer in catalyst particles were coupled with the chemical reaction.

Results and Discussion The methanol quickly diffuses into the catalyst particles at the initial stage, and the methanol concentration decreases from the edge of the particle to the middle and core of the particle at 100 seconds (s) due to the large concentration difference between inside and outside the catalyst particles, during the diffusion process of methanol molecules into the catalyst particles. The highest methanol concentration is found inside the particles with silica as a binder, so the binder silica has the greatest influence on the diffusion of methanol in the catalyst particles. During the MTO reaction process, the thermodynamic temperature distribution inside the three kinds of particles decreases from the center to the edge. The reaction temperature in particles with silica as the binder is the highest, and the thermodynamic temperature within the particles reaches the highest val-

ues at 100 s, which are 656 K at the center and 627 K at the edge of the particles, respectively. The usage of silica as the binder for catalyst particles is more conducive to promoting the reaction within the particles. With the increase of MTO reaction time, the average acidic sites concentration of the three catalyst particles gradually decreases, and the particles with silica as the binder have the fastest decreasing rate, and the acidic sites concentration at the edge of the catalyst particles decreases the most. The average polymethylbenzene concentration of the three catalyst particles increases gradually, with the lowest average polymethylbenzene concentration in the particles used silica-based binder and the fastest polymethylbenzene concentration at the edge. The concentration of polymethylnaphthalene within the three catalyst particles increases gradually, and the distribution of polymethylnaphthalene within the particles is more uniform using silica as the binder.

Conclusion Conclusion The mass and heat transfer processes inside catalyst particles formed by three kinds of binders and the influence of their chemical reaction processes are studied by numerical simulation. It is found that the MTO reaction in silica particles is more fully carried out, which exhibits more utilization efficiency of acid sites and more uniform carbon deposition distribution, compared with other particles.

Keywords; methanol to olefin; binder; single particle catalyst; reaction kinetics; mass transfer; heat transfer

(责任编辑:刘鲁宁)