

流化床甲醇制汽油工艺条件的研究

赵风云^{1,2}, 曹占欣¹, 刘硕磊¹, 张向京^{1,2}, 胡永琪^{1,2*}, 张清洁³

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 河北省药物化工工程技术研究中心, 河北 石家庄 050018;

3. 麦森能源科技有限公司, 河北 石家庄 050000)

摘要: 改性 ZSM-5 分子筛经过喷雾干燥得到 100~200 目的催化剂粉, 在内径为 32 mm 流化床反应器内进行甲醇制汽油 (MTG) 的催化性能评价实验。考察了质量空速、反应温度、反应压力等工艺条件对 MTG 的影响, 分析了甲醇转化率、汽油收率、产物分布和产物的变化规律。结果表明, 提高压力有利于增加汽油收率; 加入镧系元素催化剂在反应温度为 380℃, 反应压力为 0.5 MPa、空速 4.6 h⁻¹ 的条件下, 甲醇转化率为 100%, 汽油收率可达 30% 左右。

关键词: 甲醇制汽油; 流化床; ZSM-5; 工艺条件

中图分类号: TQ241.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0166-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.040

Research on process conditions of methanol to gasoline by fluidized bed

ZHAO Feng-yun^{1,2}, CAO Zhan-xin¹, LIU Shuo-lei¹, ZHANG Xiang-jing^{1,2},

HU Yong-qi^{1,2*}, ZHANG Qing-jie³

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Pharmaceutical and Chemical Engineering Technology Research Center, Shijiazhuang 050018, China; 3. Maisen Energy Technology Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: The 100–200 mesh catalyst powder is prepared by modified ZSM-5 molecular sieve through the spray-drying method. The catalytic performance of the prepared catalyst for methanol to gasoline is evaluated in a bench-scale fluidized bed reactor with an inner diameter of 32 mm. The influences of mass hour space velocity (MHSV), reaction temperature, reaction pressure and other conditions on methanol to gasoline are investigated. The changing rules of methanol conversion, yield of gasoline, product distribution and transformation are analyzed. The results show that the increase of reaction pressure is helpful to improve gasoline yield. With the addition of lanthanide elements into catalyst and at temperature of 380℃, pressure of 0.5 MPa, and MHSV of 4.6 h⁻¹, the conversion rate of methanol and the yield of gasoline reach 100% and 30%, respectively.

Key words: methanol to gasoline; fluidized bed; ZSM-5; process condition

甲醇制汽油技术 (MTG) 以其流程短、产品不含硫、辛烷值高、可抽提芳烃、投资较少和效益明显等优势, 受到越来越多甲醇生产企业的青睐^[1]。截至 2014 年底国内已有 10 多个甲醇制汽油项目投产, 年产能接近 130 万 t^[2], 均采用固定床反应器工艺。MTG 属于强放热反应过程, 工艺核心问题是将反应热及时移出。固定床反应器工艺是将反应生成气体进行循环来控制温升, 循环气量与新鲜气体积比为 (7~9):1^[3]。其不足之处是循环气体流量大, 压缩能耗高。

流化床反应器具有温度分布均匀特点, 更具产品质量稳定、设备投资少等优点。对于甲醇制汽油强放热反应选用流化床反应器更具有优势。研发适宜流化床工艺的高活性、高选择性、耐磨损催化剂是

其工业化的基础。已开展研究的有 Mobil 公司, 他们于 1982—1985 年进行了中试研究^[4-8]。国内学者也提出了很多流化床反应器工艺的改进措施^[9-12], 王毅^[13] 搭建了一套 $\Phi_{\text{内}}100$ 流化床实验装置并开展中试实验研究。到目前为止, 还没有有关流化床反应器用于工业化生产的报道。

本文中采用 ZSM-5 催化剂 (a) 和经加入磷镧改性的 ZSM-5 催化剂 (b), 经喷雾干燥制成流化床用微粉, 在 $\Phi_{\text{内}}32$ 流化床反应器实验装置上开展了工艺条件的研究。

1 实验部分

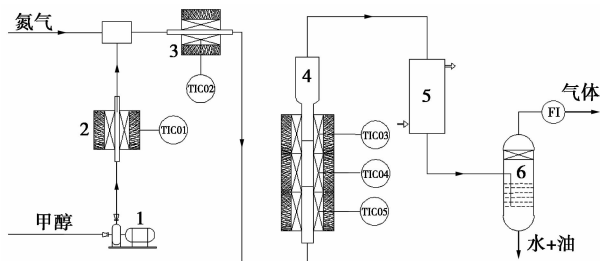
1.1 实验装置及流程

流化床反应器 $\Phi_{\text{内}}32/76 \times 1\ 200$, 不锈钢材质,

收稿日期: 2016-12-12; 修回日期: 2017-05-08

作者简介: 赵风云 (1962-), 女, 硕士, 教授, 研究方向为化工工艺及纳米粉体制备; 胡永琪 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为流化床反应器, 通讯联系人, 0311-81668017, yongqi-h@163.com。

工艺流程如图1所示。甲醇经高压恒流泵连续进料,进入气化器内预热并气化成为甲醇蒸气,再经过热器过热后,通过气体分布器进入流化床反应器内,在催化剂作用下发生反应。反应后的产物经冷凝器冷却后分为气相和液相。气相产物经计量后收集检测分析组成;液相油水混合物收集,待静置经分液漏斗分离后分别称重计量。甲醇预热、气化和过热及反应器的控温分别由自控电加热器独立完成。



1—泵;2—预热器;3—过热器;4—反应器;5—冷凝器;6—分离器

图1 MTG流化床小试装置

1.2 检测方法

液体产物主要是水和油,生成量均用称重法。用安捷伦 GC-7820 气相色谱仪[FID检测器和 HP-PONA(50 m×0.25 mm×0.5 μm)毛细管柱]分析汽油组成及含量,用上海天美 GC-7900 气相色谱仪[TCD检测器和 GDX-104(Φ3×2 m)填充色谱柱]进行水浓度及水中甲醇含量分析。

气相产物生成量用煤气表计量,其成分用上海天美 GC-7900 气相色谱仪[FID检测器和 KB-

Al₂O₃(50 m×0.53 mm×15.0 μm)毛细管柱]进行测定。

2 结果与讨论

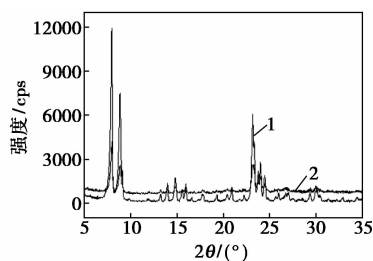
2.1 催化剂的表征

2.1.1 粒径分布测试结果

流化床反应器所用催化剂要求粒径分布窄,大小适宜。本实验用标准筛对催化剂进行粒径分布测试,测试结果为催化剂 a 100~200 目占 72.9%,催化剂 b 100~200 目占 84.71%,选 100~200 目催化剂用于实验。

2.1.2 X射线衍射仪分析结果

用 X 射线衍射仪(日本 Rigaku D/max-2004 型)对催化剂进行结构分析,如图 2 所示,在 2θ=7°~25°之间都出现了 ZSM-5 分子筛的特征五指峰,表明 2 种催化剂都保持典型的 MFI 型拓扑结构^[14]。催化剂 a 表现出较强的衍射峰,相对结晶度较高,活性高。



1—催化剂 a;2—催化剂 b

图2 HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图

(上接第 165 页)

试系统,以空气-水系统对该分布器进行了分布性能测试。评价结果表明,除个别分布点流率偏差较大之外,大部分分布点流率相对偏差在 4% 以内,分布器性能为优。

(3)在常压精馏或者加压精馏等对压降不敏感组分分离过程中,该新型液体分布器因特有的传质功能,能实现塔内空间的最大化利用。

参考文献

[1] 王树楹.现代填料塔技术指南[M].北京:中国石化出版社,1998.
[2] 刘乃鸿.工业塔新型规整填料应用手册[M].天津:天津大学出版社,1993.
[3] Yin F, Wang Z, Afacan A, et al. Experimental studies of liquid flow maldistribution in a random packed column[J]. The Canadian

Journal of Chemical Engineering, 2000, 78(3): 449-457.

[4] 安海静.大型填料塔槽式液体分布器的实验研究与流体力学模拟计算[D].天津:天津大学,2003.
[5] 包春风,许保云,艾波,等.结构型槽盘式液体分布器性能研究[J].化学工程,2016,44(4):54-58.
[6] 于洪峰,李鑫钢,李洪.孔盘式液体分布器内液体流动对布液孔出流均匀性的影响[J].化工进展,2013,32(2):276-282.
[7] 李春利,马晓冬.大通量高效传质技术——立体传质塔板 CTST 的研究进展[J].河北工业大学学报,2013,42(1):19-28.
[8] 李春利,孙玉春,王志英,等.新型立体传质塔板 CTST 的研究与开发进展[J].河北工业大学学报,2004,33(2):155-162.
[9] 郭艾慷.CTST-MD 复合型塔板的数值模拟与实验研究[D].天津:河北工业大学,2014.
[10] 刘长江.板上充气状态下立体传质塔板 CTST 的液体提升量研究[D].天津:河北工业大学,2007.
[11] 林秀峰,陈桂珍.液体分布器分布质量评价体系综述[J].化学工程,2008,36(12):74-78. ■

2.1.3 X 射线荧光光谱仪分析结果

用 X 射线荧光光谱仪(德国 Bruker-AXS S4 Explorer)对催化剂进行成分分析,a、b 2 种催化剂在组成上有很大区别,催化剂 a 中 Al、Si 元素对应其氧化物的质量分数达 99.7% 以上;催化剂 b 中 Al、Si 元素对应其氧化物的质量分数达 95.6%,此外还加入了磷元素^[15]改变 ZSM-5 分子筛的表面结构与表面酸性,可减慢积炭速度;加入镧系元素 La、Ce 对 ZSM-5 催化剂进行改性^[16],产生大量中强酸,增强芳构化能力,预期提高汽油收率。

2.1.4 低温 N₂ 吸附-脱附分析结果

用低温 N₂ 吸附-脱附法(美国 Micromeritics 公司 TriStar II 型)对催化剂进行分析,结果见表 1。由表 1 可以看出,催化剂 b 具有较低的比表面积和较大的孔径,原因是因催化剂 b 中加入镧系元素改变了原有的孔道结构。

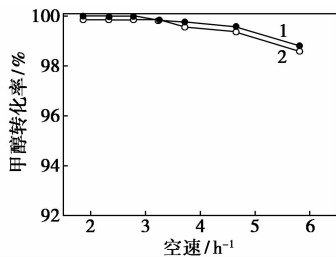
表 1 ZSM-5 催化剂的比表面(S_{BET})、孔容(V_p)和孔径(D)

催化剂	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _p /(cm ³ ·g ⁻¹)	D/nm
a	386.6	0.2859	1.993
b	220.4	0.1765	5.542

2.2 2 种不同催化剂 MTG 反应情况对比

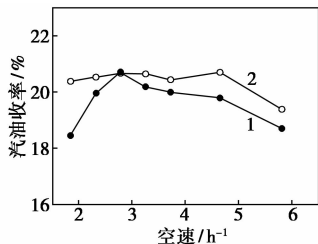
2.2.1 质量空速对甲醇转化率和汽油收率的影响

在 400℃、常压条件下,考察了质量空速对甲醇转化率和汽油收率的影响,结果如图 3、图 4 所示。



1—催化剂 a;2—催化剂 b

图 3 空速对甲醇转化率的影响



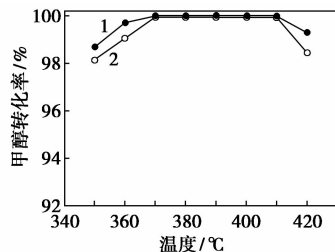
1—催化剂 a;2—催化剂 b

图 4 空速对汽油收率的影响

从图 3、图 4 中可以看出,随着质量空速的增大,甲醇转化率逐渐降低,汽油收率先增大后降低。这是因为 MTG 反应初期存在反应诱导期,空速较低时,参与反应的甲醇量少,反应诱导期不明显;当空速增大时,反应能完全进行,汽油收率开始增大;当空速较高时,反应物和催化剂的接触时间短,同时由于空速较大时催化剂表面的积炭速率加快,积炭堵塞微孔,呈现出汽油收率先增大后降低,甲醇转化率逐渐降低的趋势。这也与王毅^[13]、刘学武等^[17]、Qi 等^[18]和 Kaarsholm 等^[19]的研究结果一致。催化剂 a 在空速 2.7 h⁻¹ 时汽油收率最高,催化剂 b 在空速 2.7~4.6 h⁻¹ 汽油收率稳定,且均高于催化剂 a,说明催化剂 b 中加入的磷、镧等元素改变了催化剂的结构,提高了汽油收率,与 Rahman 等^[15]和胡津仙等^[16]研究结果的趋势一致。

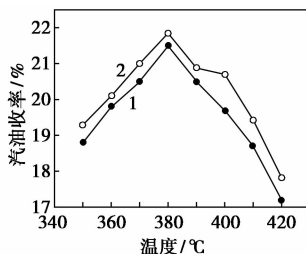
2.2.2 反应温度对甲醇转化率和汽油收率的影响

在常压下,分别对催化剂 a 质量空速 2.7 h⁻¹、催化剂 b 质量空速 4.6 h⁻¹ 条件下考察温度对甲醇转化率及汽油收率的影响。结果如图 5、图 6 所示。



1—催化剂 a;2—催化剂 b

图 5 温度对甲醇转化率的影响



1—催化剂 a;2—催化剂 b

图 6 温度对汽油收率的影响

从图 5、图 6 中可以看出,温度是影响汽油收率的重要因素之一。随着温度的提高,甲醇转化率相应升高,汽油收率逐渐增大,当温度超过 380℃ 时汽油收率逐渐下降。前人研究认为,该反应存在烯烃池机理和芳烃池机理 2 种机理,前者是以多甲基芳烃为活性中心,通过芳环烷基化反应和烷基消去反应生成低碳烯烃;后者则是以长链烯烃为活性中心,

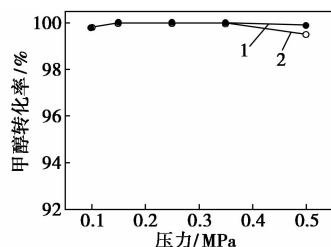
通过烯烃烷基化反应和裂解反应生成低碳烯烃。在低温下,芳烃的生成及其脱烷基反应都会受到限制^[20],因此低温有利于产生烯烃池,而高温有利于产生芳烃池。温度超过 410℃ 后,产物中非芳烃物质发生部分分解生成小分子物质,且高温加快了甲醇裂解生成焦炭,覆盖和堵塞催化剂的表面及孔道,导致甲醇转化率和汽油收率的降低。

本实验中,a、b 2 种催化剂适宜反应温度是 380℃,而孙俊等^[21]和王毅^[13]实验结果适宜温度分别是 370℃ 和 400℃,与其适宜温度都比较接近。加入了镧系元素催化剂 b 的汽油收率最高达 22.5%,高于王毅^[13]小试结果,接近其中试结果。

另外,从图 6 可以看出,相同反应条件下催化剂 b 的汽油收率始终高于催化剂 a 的汽油收率,说明对 ZSM-5 的改性有效,且与 Rahman 等^[15]和胡津仙等^[16]研究结果一致。

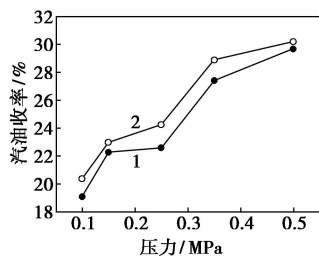
2.2.3 反应压力与汽油收率的关系

在 380℃,催化剂 a 质量空速 2.7 h⁻¹、催化剂 b 质量空速 4.6 h⁻¹ 条件下,考察了压力对甲醇转化率及汽油收率的影响,结果如图 7、图 8 所示。



1—催化剂 a;2—催化剂 b

图 7 反应压力对甲醇转化率的影响



1—催化剂 a;2—催化剂 b

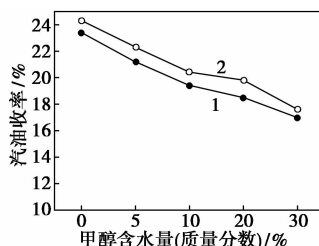
图 8 反应压力对汽油收率的影响

从图 7、图 8 可以看出,随着压力的升高,甲醇转化率变化不大,汽油收率则呈现升高的趋势,从常压到 0.5 MPa,汽油收率由 19.87% 升高到 30%。压力越高,反应物与催化剂的接触时间变长,反应物之间的碰撞机会增加,利于反应的进行。另外,烯烃向高碳烯烃的转化是可逆反应^[22],增大压力反应平衡

常数变大,使得平衡向高碳烯烃方向转移,提高了汽油收率。另一方面,甲醇和二甲醚的烃化反应是自催化反应,压力增加低碳烯烃分压变大,可以加速低碳烯烃向高碳烯烃的反应,提高汽油收率。相同压力条件下,催化剂 b 的汽油收率较高,也说明加入镧系元素可提高反应选择性,这与胡津仙等^[16]的研究结果一致。

2.2.4 进料组成对催化剂反应性能的影响

在压力 0.25 MPa、温度 380℃,催化剂 a 质量空速 2.7 h⁻¹、催化剂 b 质量空速 4.6 h⁻¹ 条件下,考察了进料组成对 MTG 反应中汽油收率的影响,结果如图 9 所示。



1—催化剂 a;2—催化剂 b

图 9 进料组成对催化剂反应性能的影响

由图 9 可以看出,加水调节甲醇组成,对催化剂 a、b 的汽油收率都有影响,如催化剂 a,纯甲醇进料时汽油收率 24.3%,甲醇含水 30% 时,汽油收率降低到了 17.6%。呈现出随醇中水含量增加汽油收率降低的趋势。这是由于甲醇制汽油反应本身就生成大量的水,随着甲醇进料水含量的增加,提高了反应中水蒸汽的分压,抑制了汽油生成反应的进行。另外,汽油收率还受催化剂耐水热性的影响,水蒸汽分压越高,对催化剂耐水热性能的要求及影响越大。从结果看,原料加水后 a、b 2 种催化剂的耐水热性受到影响。

2.2.5 再生次数对汽油收率的影响

甲醇或生成的部分产物在高温下易积炭,覆盖活性位和堵塞孔道,导致催化剂失活,因此需对失活催化剂进行再生。再生后活性和使用次数是考察催化剂能否具有工业化价值的关键。本实验对催化剂 a、b 在温度 550℃,常压、空气氛围条件下、焙烧 12 h 进行了多次再生,并考察了再生次数对汽油收率的影响,结果如图 10 所示。从图 10 可以看出,催化剂第一次再生后汽油收率几乎没有变化,随着再生次数的增加,汽油收率下降,说明催化剂活性下降,其原因是催化剂发生了骨架 Si 或 Al 的溶出,活性中心减少,使再生后的催化剂活性下降,这与马仁

娟^[23]的研究结果一致。

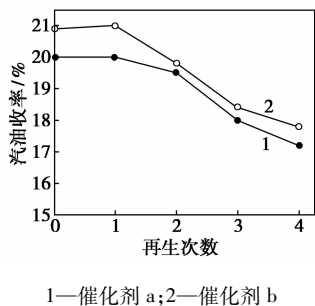


图 10 再生次数对汽油收率的影响

3 结论

(1) 采用磷和镧系元素对 ZSM-5 催化剂进行改性后, 有利于流化床反应器中 MTG 过程, 提高了甲醇转化率和汽油收率。

(2) 适宜的反应温度为 380℃, 适宜空速 2.7~4.6 h⁻¹, 甲醇加水会降低汽油收率, 增大反应压力有利于提高汽油收率。反应压力为 0.5 MPa, 汽油的收率可维持在 30% 以上。

(3) 随着再生次数的增加, 催化剂的活性大幅下降。

参考文献

[1] 庞晓文, 孟凡会, 卢建军, 等. 甲醇制汽油工艺及催化剂制备的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(5): 1014-1019.

[2] 王钰. 我国甲醇制汽油的产业前景分析[J]. 煤炭加工与综合利用, 2014, (10): 11-15.

[3] 应卫勇, 房鼎业. 甲醇制汽油及合成气直接合成汽油[J]. 煤化工, 1994, (2): 13-20.

[4] Wooyoung Lee, Cherry Hill N J, Sergei Yurchak, et al. Heat disposed in lower alcohols and derivates conversion to gasoline hydrocarbon in a crystalline zeolite fluidized bed, Mobile company: US, 4197418[P]. 1980-04-08.

[5] James C W Kuo, Cherry Hill N J. Conversion of methanol to gasoline components, Mobile oil company: US, 3931349[P]. 1976-01-06.

[6] Hartley Owen, Belle Mead, Paul B. Venuto, et al. Conversion of

methanol to product comprising gasoline boiling components; US, 3969426[P]. 1976-07-13.

[7] Frerich J Keil. Methanol to hydrocarbons; Process technology [J]. Microporous and Mesoporous, 1999, 29: 49-66.

[8] 王印澜. 西德煤化工技术考察报告—煤转化、甲醇合成及 MTG 部分[J]. 煤炭化工设计, 1985(1): 1-14.

[9] 原丰贞, 刘于英, 王芙蓉, 等. 应用流化床工艺甲醇生产汽油的方法; CN, 101775310A[P]. 2010-07-14.

[10] 李小燕. 一种流化床反应再生装置; CN, 202962437U[P]. 2013-06-05.

[11] 王国良, 李治, 郝代军, 等. 一种甲醇制汽油的方法及装置; CN, 201310127291.6[P]. 2014-10-15.

[12] 王文柯, 郝代军, 王龙延, 等. 一种流化床甲醇制汽油的装置和方法; CN, 105018129[P]. 2015-11-04.

[13] 王毅. 流化床甲醇制汽油工艺基础及中试研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2013.

[14] Wu C, Wang Y, Mi Z. Effects of organic solvents on the structure stability of HZSM-5 for the methanol to gasoline [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2002, 77: 73-81.

[15] Rahman A, Lemay G, Adnot A. Spectroscopic and Catalytic study of P-modified ZSM-5 [J]. Journal of Catalysis, 1988, (2): 453-463.

[16] 胡津仙, 李晓波, 李英, 等. La/HZSM-5 催化剂在甲醇转化中的特性[J]. 石油化工, 2004, 33(S1): 295-296.

[17] 刘学武, 柯丽, 张明森. SAPO-34/SiO₂: 催化甲醇制烯烃[J]. 石油化工, 2007, 36(7): 547-552.

[18] Qi G Z, Xie Z K, Yang W M, et al. Behaviors of coke deposition on SAPO-34 catalyst during methanol conversion to light olefins [J]. Fuel processing Technology, 2007, 88(5): 437-441.

[19] Kaarsholm M, Joensen F, Nerlov J, et al. Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO [J]. Chemical & Engineering Science, 2007, 62(20): 5527-5532.

[20] 钱震. 甲醇制烃反应机理研究进展[J]. 分子催化, 2015, 29(6): 593-600.

[21] 孙俊, 董秋季, 郑于均, 等. 流化床甲醇合成汽油工艺参数的影响[J]. 石油化工, 1986, 15(5): 296-300.

[22] 郝翔, 杜明仙, 胡惠民, 等. 甲醇制汽油反应及动力学研究[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(1): 28-35.

[23] 马仁娟. 甲醇制汽油催化剂筛选及失活过程研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2016. ■

拜耳减持科思创股份至 44.8%

德国拜耳集团 (BAYN.XE) 宣布其减持科思创集团 (ICOV.XE) 股份的计划有了明显进展。拜耳作为药物和化工巨头正准备转而强化和孟山都公司 (MON) 的关系。

拜耳称其减少了直接持有的科思创股份, 从原先的 53.3% 减持至 44.8%。科思创是原拜耳高科技聚合物业务部门, 并于 2015 年从拜耳独立。拜耳减持科思创股份是以场外询价圈购的形式发生, 交易价格为每股 62.25 欧元 (70.11 美元), 比科思创收盘价格 66.03 欧元低, 本次交易

共转手总计 10.7 亿欧元。

拜耳计划存入科思创的养老基金信托, 将使其持股比例再下降 4%。

同时拜耳还发行了 10 亿欧元的 3 年可转债, 这些债券 3 年后 2020 年到期时可直接转化为科思创股份。

作为交易的条件, 本次转手的股份将有 90 天的锁定期。

拜耳宣布将在中长期全部处理掉所持有的科思创股份。(中化新网)