

甲醇制汽油工艺分析与改进

曹占欣¹, 赵风云^{1,2}, 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:在介绍固定床反应器工艺、列管式反应器工艺和流化床反应器工艺3种甲醇制汽油反应器工艺基本情况的基础上, 分析了近年来对上述工艺所做的改进措施, 介绍了如何快速移出反应热的方法, 以及今后研究和技术改造的方向。

关键词:甲醇制汽油; 热量移出; 反应器; 改进措施

中图分类号: TQ241.12

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0147-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.034

Analysis and improvement of methanol to gasoline process

CAO Zhan-xin¹, ZHAO Feng-yun^{1,2}, ZHANG Xiang-jing^{1,2}, HU Yong-qi^{1,2*}, ZHANG Qing-jie³

(1. Hebei University of Science and Technology, School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, 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: Three kinds of methanol-to-gasoline reactor processes are introduced, including fixed-bed reactor, tubular reactor and fluidized-bed reactor. The improvement of these processes mentioned above in recent years is summarized. The methods of rapid removal of reaction heat from the reactor are described. The directions of research and technology improvement of methanol-to-gasoline process in the future are also proposed.

Key words: methanol-to-gasoline; reaction heat removal; reactor; research progress; technique improvement

以甲醇为原料生产汽油具有原料易得、催化剂作用下反应易进行、生产过程易控、油品质量高和技术风险低等特点, 备受工业界的青睐。研发的工艺有固定床工艺、流化床工艺和列管反应器工艺^[1-4]。自2009年山西晋煤集团引进美国Mobil公司的甲醇制汽油固定床反应器工艺开车成功之后, 国内现已建设并投入运行固定床反应器工艺装置14套, 总产能达到了140万t/a^[5]。从装置运行情况来看, 固定床反应器工艺存在着能耗偏高、催化剂需频繁再生等问题。本文中拟在介绍该过程反应特点的基础上, 分析不同工艺技术特点, 对实际运行的和文献中给出的各种工艺的改进措施进行分析, 以期对该过程新型工业反应器技术开发提供参考。

1 甲醇制汽油生产过程反应特点

甲醇制汽油反应过程复杂。首先, 甲醇在催化剂作用下脱水生成二甲醚, 然后脱氢生成小分子烯烃, 再进一步经碳转移、碳链增长等烃化反应生成烷烃、烯烃和芳烃组分, 最终得到汽油组分(C₅~C₁₀)、

少量干气(CH₄、CO、CO₂、H₂等)和液化气LPG(C₃、C₄)^[2-3]。

MTG反应过程: 2CH₃OH→CH₃OCH₃+H₂O→轻烯烃+H₂O→较高级烯烃+n/i石蜡烃+芳烃+环烷烃。

甲醇制汽油是快速强放热反应, 反应热约为1.74 MJ/kg, 催化剂适宜温度330~430℃, 绝热温升高达600℃^[3], 温度过高会导致催化剂因积碳和烧结快速失活。因此, 反应过程中合理移热以保证反应温度在催化剂活性温度范围内是本过程的核心问题。不同类型反应器工艺的出现就是基于不同的移热方式: 固定床反应器工艺采用大量的低碳烃类(C₁、C₂)干气循环方式降低反应混合气浓度来减小其绝热温升; 列管式反应器工艺则是通过壳程的熔融盐将热量间接加热水后产生高压蒸汽; 流化床反应器工艺则是利用其高效传热特点, 在气固颗粒流化床中置入换热管来移热。

该反应产物主要是烃类、水及少量气体, 未转化的甲醇溶在水中需设置甲醇-水分离装置。为减少

收稿日期: 2016-07-04; 修回日期: 2016-12-09

作者简介: 曹占欣(1991-), 女, 硕士生; 胡永琪(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为流化床反应器及气液固三相反应优化, 通讯联系人, 0311-81668017, yongqi-h@163.com。

设备投资,实际工业装置中均要求甲醇完全转化。因此,无论采用何种反应器工艺,都要满足这一要求。

2 固定床反应器及其改进措施

2.1 固定床反应器工艺

甲醇制汽油固定床反应器工艺由醚化和烃化 2 个反应器构成,是目前工业上广泛采用的工艺。反应热移出方式是将反应生成的部分低碳烃类干气作为循环气进入烃化反应器,循环气量与醚化反应器出口气的体积比控制在(7~9):1。干气循环不仅移热同时也稀释了醚化反应生成的水蒸汽,减缓了催化剂中铝的水解反应。该反应器中液质量空速 0.8~2.0 h⁻¹,压力 2.0~2.5 MPa。为实现连续生产,稳定产品质量,同时考虑催化剂积碳失活后再生等问题,一般配置 4 台反应器,3 台运行,1 台再生催化剂。该工艺吨汽油耗 2.7~2.9 t 甲醇,汽油收率为 34%~35%,烯烃 10% 左右,汽油辛烷值 93,且无硫、无铅^[6]。

2006 年中国科学院山西煤化所研发出酸性硅铝沸石分子筛(ZSM-5、ZSM-11、ZSM-48)催化剂,使甲醇一步反应转化为汽油,但床层反应热的移出仍采用干气循环法。

2.2 固定床反应器工艺存在的技术问题分析

(1) 大量气体循环,能源消耗高

如前所述,MTG 为强放热反应,绝热温升达 600℃。为使床层温度控制在 ZSM-5 适宜范围内(330~430℃),目前工业化生产中都以 9 倍于新鲜气的低碳烃类气体循环作为带热介质控制床层温升。此法的弊端:一是循环气流量过大,压缩机电耗高,一个 10 万 t/a 的工厂,气体压缩机需配置 3 000~4 000 kW 功率的电机,电耗占生产总能耗 40.2%^[7];二是大量循环气频繁经历升温、降温过程,能源浪费严重。

(2) 反应逐层移动,反应热量过于集中

在 MTG 固定床工艺运行中发现,该反应相当快,在一薄层催化剂中即可完成,且随着运行时间的延长反应区域逐层下移,而不是整个床层催化剂同步发挥作用,反应放出的热量集中在参与反应的一薄层催化剂上,固定换热器式的换热方式从移热速度和位置 2 方面都很难与之匹配。

(3) 催化剂轴向不均匀易造成气体偏流,催化剂使用周期短

固定床反应器中催化剂装填时易出现床层紧密

程度不一等问题,且使用过程中使之加剧,引起催化床层径向位置阻力不等、出现物流死区、局部温度过高,导致催化剂积碳和烧结而失活;也容易发生偏流和沟流,甚至出现空洞,导致甲醇过早穿透床层,影响催化剂使用周期。

2.3 固定床反应器工艺改进措施

2.3.1 改变循环带热介质种类

既然大量干气循环带热所需动力消耗高,寻找新的带热介质成了技术改造和创新的方向,研究者们做了很多尝试。

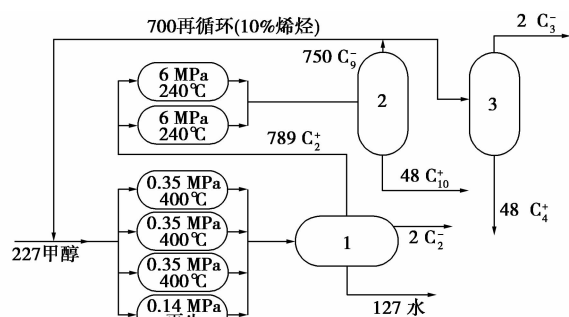
王银斌等^[8]将油水分离后的工艺冷凝水作为带热介质,具有水蒸汽易冷凝且不与汽油互溶、后续分离难度小的优势;张永魁等^[9]以液化气为带热介质,动力消耗明显小于轻烃气体压缩机耗电;张清洁等^[10]将含烯烃的液化石油气引入循环带热介质中,不仅降低能耗且烯烃参与反应生成汽油,可增加装置的汽油产量,提高液化石油气的附加值;还有研究者^[11-13]将甲醇合成过程与甲醇制汽油结合,以未反应的合成气和惰性气体为带热介质与甲醇气体一起进入反应器,反应物分离出烃类产品和水后的合成气返回甲醇合成;同时合成甲醇后的混合气体不经降温直接进行汽油合成反应,降低生产汽油的能耗。

2.3.2 催化床分段冷激换热

对于绝热式固定床反应器,分段运行段间降温是最常用的方法,不同之处是降温介质。李大尚等^[14]用惰性气体 N₂ 和 CO₂ 为冷激介质降温;章清等^[15]提出用甲醇合成气或者甲醇制汽油的尾气降温;萧锦诚等^[16]将液体甲醇直接通入催化床段间冷激降温,既可作为带热介质移出反应热,也可增加汽油收率。

2.3.3 改变催化剂种类和装填方式,对反应热量进行再分配

Stephen 等^[17]研发新催化剂,对甲醇制汽油过程进行了重构。该过程由 2 组反应器构成,第一组反应器在操作温度 400℃、压力 1.0 MPa、ZSM-5 催化剂条件下将甲醇或二甲醚转化成 2 个碳以上的烯烃(MTO 过程)或芳烃等低碳物,反应热用精馏塔得到的液相汽油产品稀释降温,第二组反应器在操作温度 250℃、压力 5.0~6.0 MPa 的条件下将低碳物齐聚成二聚物或三聚物,生成汽油或含 10~25 个碳的馏分油,过程中将部分含有 C₄+ 烯烃的汽油沸程组分进行再循环。如图 1 所示。该过程将反应热在前后二组反应器中均分,减小汽油生成过程的热负荷。



1—三相分离器;2—精馏塔;3—汽油分馏塔

图1 MTO + 齐聚过程制汽油

李文怀等^[18]将固定床反应器分割成若干段较短的催化剂床层,形成多段横向流动反应器。可根据各段催化剂使用情况,切换进出口阀门,使甲醇经过反应器时始终经历较短的催化剂床层,在保证甲醇完全转化的同时,降低床层阻力。

2.4 对上述改进措施的分析

上述针对反应热移出的改进措施均未见过工业化应用的报道,究其原因有:①用液化气或水作为循环降温介质时,如果以气相状态与反应器进口气体混合进入反应器,需要将液化气或水先与高温气体间接换热并气化,这就涉及到热量合理匹配问题;如果降温介质以液态进入反应器,乍看起来对降温有利,但由于受催化剂起活温度的限制,降温介质不能像低碳烃气体一样全部进入反应器进口,需要分段进入,从而增大了设备加工的难度。采用段间换热器降温方式涉及到反应段数的问题:反应过程绝热温升高达 600°C ,而床层只能承载 100°C 之内,理论上至少需分成6段才能保证反应器的正常运行。设置6段催化剂在实际中是很难的。②根据该催化剂在使用过程中逐层失活的特点,催化剂发挥作用时反应热会集中在某一薄层床层中,且该薄层还会随着时间下移。人为地、一成不变地在段间进行移热,并不总是反应床层最需要移热的地方,所以会造成移热时间和位置与需移热量的不匹配。固定床分段可对气体物料流动进行再分配,减少物料偏流和死区的可能,对延长催化剂使用周期有利。③如果以水蒸汽作为换热介质,气体中的水蒸汽分压将显著提高,会导致催化剂硅铝骨架的破坏,影响氧化铝水热稳定性。开发与之配套的更高硅铝比ZSM-5,以提高催化剂的水热稳定性,才有可能解决这一问题。④Mobil公司提出的MTO + 齐聚的方法将反应热量均分,降温循环气体与甲醇进料的比例为3.08(700/227),是干气循环降温气量的 $1/3 \sim 1/2$,但每

个反应器的绝热温升也达 300°C 。

3 列管反应器工艺及其改进措施

MTG列管反应器工艺最早由Lurgi公司研发,反应热量由反应器壳程循环的熔融盐间接加热热水至蒸汽发生器中产生高压蒸汽。

姜坤等^[19]提出用水作冷却介质,通过水吸收热量产生蒸汽移出反应热。此法受管内催化固定床传热的限制,温度选择和控制具有难度。当温度远低于平均操作温度 370°C 时管内的反应温度难以维持;当温度接近平均操作温度时,水的饱和蒸汽压太大。

三菱重工株式会社^[20]提出将放热的MTG反应过程与吸热的甲醇分解制氢过程分别在管程和壳程进行,构建了一个反应-反应的换热耦合。见图2。

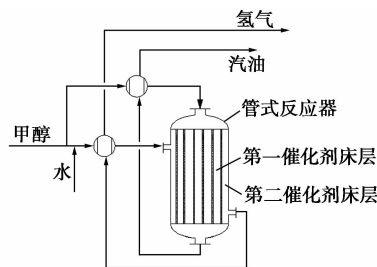


图2 MTG反应-甲醇制氢反应换热耦合示意图

列管反应器工艺主要是为了克服固定床反应器大量轻气体循环移热的弊端而提出的,但是其优点完全可以由流化床反应器替代,且该反应器结构复杂,建设成本较高,因此推广有难度。

4 流化床反应器工艺及其改进措施

Mobil公司首先提出了流化床反应器工艺,并建成日产100桶汽油的中试装置,流化床内的冷却水管移出反应热,并产生高压水蒸汽;气相产物和有机相液体产物分别经压缩机和加压泵加压到相应压力,进行后续分离,产品收率为 435 kg/t ,其中 C_2 组分5.6%, C_3 、 C_4 组分6.4%,汽油88%^[21]。

王国良等^[22]将流化床反应器后的产物进行气液分离,气体再进入固定床反应器进一步反应,发挥了流化床反应器移热方便且产品中均四甲苯含量低和固定床反应器汽油收率高的优点。王文柯等^[23]将反应器设计成管式气固逆流接触反应器并设置人字形挡板,固体催化剂颗粒自上而下、甲醇气体自下而上在人字挡板之间的空隙曲折运动,以减少沟流和壁效应,提高汽油收率。王毅^[24]建立了一

套 $\phi 100$ mm 流化床反应器中试装置并开展了一系列的实验研究,其结果为,反应温度 $380 \sim 450^\circ\text{C}$ 、常压,汽油收率最高为 25.23%。

与固定床反应器相比,流化床反应器有如下优点:①良好的移热特性,能够保证床层温度均匀一致;②催化剂连续移出再生,保证了反应连续进行,汽油辛烷值高,均四甲苯可降低至 5% 以下,质量稳定;③可以用粗甲醇为原料,液体进料,装置操作弹性高;④单位体积反应器产能大,投资较小。

虽然流化床反应器工艺有诸多优点,但是否能工业化取决于以下几个问题:一是催化剂使用寿命。如果催化剂失活较快,再生频繁,则优选流化床。而 MTG 反应温度 $330 \sim 400^\circ\text{C}$,对积碳影响不严重,固定床工艺可连续运行 $12 \sim 20$ d,再生不是太频繁。二是催化剂水热稳定性。流化床反应器工艺将取消或减少循环气,反应过程生成的水在气体混合物中的分压增加,因此催化剂的水热稳定性也将是考虑的重要因素。三是汽油收率。由于流化床所用的催化剂颗粒为 $40 \sim 100 \mu\text{m}$,颗粒外表面积比例大,会产生大量的低碳烃类,造成汽油的收率下降,如果不能达到和接近固定床的汽油收率,MTG 流化床反应器很难有生命力。因此对催化剂外表面进行修饰和活性钝化是必须要做的事情,不能简单选用固定床催化剂原粉来制备。另外,对于 ZSM-5 催化剂和 MTG 过程,随着操作压力增大,汽油收率逐渐提高。固定床反应器在常压操作时汽油收率只有 22% ~ 25%,加压到 2.5 MPa 后汽油收率达到 35% 以上,而流化床反应器受空速的限制只能在 $0.2 \sim 0.5$ MPa 范围内操作,王毅的中试汽油收率只有 25% 左右^[24]。

5 结语

固定床反应器工艺装置结构简单和操作弹性大,已多年工业化运行,近期仍将是主流工艺,减少带热气体的循环量降低能耗将是主研方向,而分段冷激 + 气体循环相结合的方法是有效的措施;列管反应器工艺存在着结构复杂和换热介质选择的问题,难以大范围推广;流化床反应器工艺受操作压力和催化剂水热稳定性的限制导致汽油收率低,开发适合于流化床反应器的高汽油收率、高水热稳定性的催化剂,将是流化床走向工业化的必经之路。

参考文献

[1] James C W Kuo, Cherry Hill N J. Conversion of methanol to gaso-

line components, Mobile oil company: US, 3931349 [P]. 1976 - 01 - 06.

- [2] 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.
- [3] Krohn D E, Melconian M G. The first fixed-bed methanol-to-gasoline design and scale-up considerations [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1988, 36: 679 - 689.
- [4] Frerich J Keil. Methanol to hydrocarbons: Process technology [J]. *Microporous and Mesoporous*, 1999, 29: 49 - 66.
- [5] 吴全慧. 国内煤制油项目概况 [N]. *中国化工报*, 2015 - 10 - 26 (5B).
- [6] 庞小文, 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.
- [7] 郭湘波, 杨克勇, 王瑾, 等. MTG 生产过程模拟及能耗分析 [J]. *石油炼制与化工*, 2013, 44(12): 1 - 5.
- [8] 王银斌, 于海斌, 藏甲忠, 等. 一种低能耗的甲醇合成汽油的方法: CN, 103865563A [P]. 2014 - 06 - 18.
- [9] 张永魁. 一种一步催化法甲醇制高清洁高辛烷值汽油的工艺: CN, 104130796A [P]. 2014 - 11 - 05.
- [10] 张清洁, 胡永琪, 张连宇, 等. 一种提高甲醇制汽油过程汽油产率的系统和方法: CN, 105038883A [P]. 2015 - 11 - 11.
- [11] 楼韧, 楼寿林. 合成气制烃类的方法和装置: CN, 200810082162. 9 [P]. 2009 - 09 - 02.
- [12] 王东飞, 章清, 李忠, 等. 合成气制汽油一体化工艺及反应器: CN, 103849421A [P]. 2014. - 06 - 14.
- [13] 吕永康, 陈虎, 任瑞鹏, 等. 一种合成气两步法制备汽油的装置及工艺: CN, 104525057A [P]. 2015 - 04 - 22.
- [14] 李大尚, 黄一民, 自玉祥, 等. 甲醇制汽油技术: CN, 101104813A [P]. 2008 - 01 - 16.
- [15] 章清, 王东飞, 张洪建, 等. 合成气制汽油反应器: CN, 201420100659. X [P]. 2014 - 08 - 06.
- [16] 萧锦诚, 王刃, 屈绍伟, 等. 甲醇制汽油装置及方法: CN, 105396514A [P]. 2016 - 03 - 16.
- [17] Stephen H Brown, Annandale N J. Process and system to convert methanol to light olefin, gasoline and distillate: US, 9090525B2 [P]. 2015 - 07 - 28.
- [18] 李文怀, 胡津仙, 张侃, 等. 一种甲醇转化制取汽油的方法: CN, 200710185469. 7 [P]. 2007 - 03 - 07.
- [19] 姜坤, 张翔, 黄垒, 等. 一种列管式固定床甲醇制汽油工艺: CN, 105154128A [P]. 2015 - 12 - 16.
- [20] Mitsubishi heavy industries Co., Ltd. The device and method of hydrogen and methanol to gasoline: JP, 201367695A [P]. 2013 - 02 - 26.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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. ■