

一种甲醇低温裂解反应器设计及反应特性研究

杨 成, 郑道昌, 王炳辉

(宁波大学海运学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:设计了一套集成式甲醇低温裂解反应器, 开发了电控反应装置系统, 并进行了反应特性实验。实验结果表明, 该反应装置系统适宜的甲醇裂解反应温度为 310℃, 最佳甲醇加料速度为 25.50 h⁻¹, 甲醇裂解率为 84.5%, 裂解气中 CO 和 H₂ 含量高, 反应装置简单, 长期运行稳定性好, 适合实际应用。

关键词:甲醇; 反应器; 催化裂解; 电控

中图分类号: TQ203.8; TQ052.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)04-0072-03

A low-temperature methanol cracking reactor: Its design of a low-temperature cracking reactor for methanol and its reaction characteristics

YANG Cheng, ZHENG Dao-chang, WANG Bing-hui

(The Faculty of Maritime, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: A set of integrated methanol low-temperature cracking reactor and its electronic control unit system for the reactor is designed and developed, and the reaction characteristics experiment for the reactor system is studied. The results show that the optimal methanol cracking temperature is 310℃ and the feed rate of methanol is 25.5 h⁻¹, and the cracking rate of methanol can reach 84.5%, the volume of CO and H₂ is high in the cracked gas, the reaction equipment is simple, and the long-term stability of the process is good, it is suitable for practical application.

Key words: methanol; reactor; catalytic cracking; electronic control

甲醇是常用的化工原料, 每年的产量很大。而甲醇直接作为燃料并不理想, 主要是由于其单位体积的热值低, 气化潜热大, 制动效率较低, 且甲醇与燃油混合易相分离。与气体燃料相比, 甲醇易于储备和运输, 具有较高的能量转换效率, 反应产物主要为水和少量二氧化碳, 是绿色能源, 甲醇是未来最有希望的高携能燃料, 是 H₂ 和 CO 良好的载体^[1-3]。甲醇裂解制备氢气和一氧化碳是有效利用甲醇的一个重要途径。甲醇被视为一种方便、安全的贮氢材料, 可作为内燃机的代用燃料。同时其裂解气可广泛应用于热处理工业。另外, 化工、制药、材料加工及冶金行业对氢气及一氧化碳的需求在不断增加, 这都要求有一个简便、经济的氢气及一氧化碳的很好的来源。因此, 设计出一套简单可行的甲醇低温裂解反应装置具有重要的现实意义。笔者根据当前的甲醇裂解技术发展现状, 设计了一套甲醇裂解率高、产气量大、反应工艺简单、操作使用方便的甲醇低温催化裂解装置。

筒中心为甲醇滴加管, 8 根电加热管排成圆均匀地分布在圆柱筒中, 筒中填满甲醇裂解催化剂。反应器主体结构剖面图和截面图如图 1 所示。反应器主体分蒸发裂解区、裂解主反应区、缓冲区 3 个部分, 并根据各反应区不同的反应特性选择不同的催化剂。甲醇经铜管通入甲醇反应器, 在蒸发裂解区滴入反应器。在蒸发裂解区甲醇吸收热量迅速气化, 并在催化剂的作用下形成甲醇部分裂解气。从蒸发区上来的初步裂解气在反应器的裂解主反应区催化剂的作用下充分催化裂解, 小部分未裂解的甲醇蒸汽在反应器的缓冲区进行再次裂解。甲醇裂解气从缓冲区的裂解气出口流出反应器。

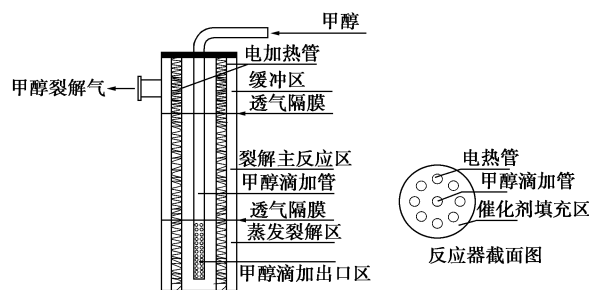


图 1 甲醇裂解反应器主体结构

1 反应器主体结构及反应原理

该裂解反应器主体部分设计为圆柱型筒结构,

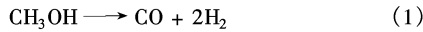
收稿日期: 2008-12-15

基金项目: 浙江省宁波市自然科学基金项目“甲醇余热裂解制氢与雾化在大功率柴油机上的燃烧性能研究”(2008A610065)

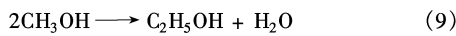
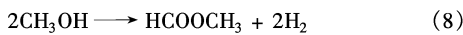
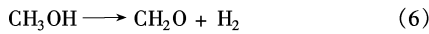
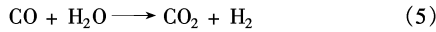
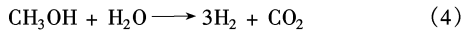
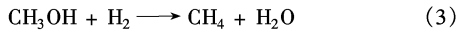
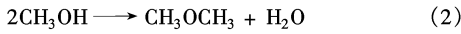
作者简介: 杨成(1984-), 男, 硕士, 主要研究方向为能源利用与环境保护, 13819821486, 0574-87601311, abc2003071227@yahoo.com.cn; 郑道昌(1958-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为能源利用与环境保护。

2 催化剂的选择

甲醇的裂解反应方程式为:



同时反应体系中还可能存下列一些副反应:



要抑制这些副反应的发生,需要选择适当的催化剂。它不仅要有高活性,还必须具有高选择性,同时又要有良好的低温活性。应用于甲醇裂解反应的催化剂有很多,包括贵金属催化剂(如 Pd、Pt)和非贵金属催化剂(如 Cu、Cr、Ni、Zn)等。

Cu-Cr 催化体系是高活性甲醇低温分解催化剂,加入 Mn、Mg、Ba、Si 等助剂进行改性后能进一步提高 Cu-Cr 催化剂的活性、稳定性及选择性^[4-7]。Cu/Cr/Si/Mn 多元催化剂通过其各种组分的协同作用而具有最佳的性能,300℃时甲醇的转化率及 CO 的选择性均可以达到 80% 以上。同时 Cu-Cr 催化剂具有一定的再生性,催化剂利用率较高。先用空气或氧气在 300 ~ 450℃ 下进行氧化,随后在 200 ~ 300℃ 用 H₂ 还原,能使 Cu-Cr 催化剂几乎完全恢复活性^[8]。因此,选用 $d = 2.5 \text{ mm}$ 的改性 Cu-Cr-Mn 催化剂颗粒作为裂解主反应区的催化剂。选用 $d = 3.5 \text{ mm}$ 的 SiO₂ 颗粒与 Cu-Cr 催化剂颗粒作为蒸发裂解区的催化剂,其中 SiO₂ 颗粒数与 Cu-Cr 颗粒数相同。选用 $d = 3.5 \text{ mm}$ 的 Cu-Cr 催化剂颗粒作为反应器缓冲区的催化剂。

3 实验装置系统设计与实验方法

实验用反应器主体的主要结构参数见表 1,电加热管直径为 20 mm,实验装置系统图见图 2。实验中用 GC-2000A 型色谱分析仪来检测裂解气中气体的组成,用气体流量计来检测裂解气的体积流量。

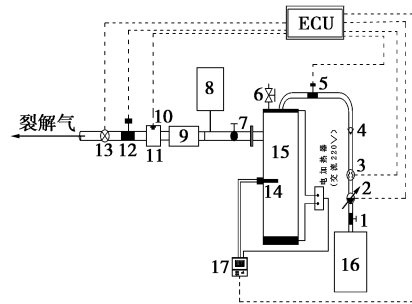
(上接第 71 页)

- [4] 周理,吕昌忠,边守军,等.非耦联吸附塔新变压吸附工艺的实验研究[J].化工学报,2003,54(5):639-645.
- [5] 王啸,马正飞,周汉涛,等.两床变压吸附空分制氧过程的模拟[J].天然气化工,2003,28(1):50-56.
- [6] Kenneth G, Teague J, Thomas E. Predictive dynamic model of a small

用电磁阀来控制甲醇滴加管与裂解气传输管的通断,用热电偶来检测反应器的温度,用温控仪来控制反应器的温度,用甲醇计量泵与甲醇流量计来精确控制甲醇的通入量。控制系统 ECU,以单片机为核心控制单元。控制系统主要完成对电磁阀的开闭控制,甲醇与气体流量信号的检测与显示,反应器温度信号的显示与控制,甲醇滴加流量的控制。

表 1 裂解反应器主体的主要结构参数 mm

缓冲区长度	裂解主反应区长度	蒸发裂解区长度	裂解气出口高度	裂解气出口直径	甲醇管直径	甲醇滴加出口区长度	反应器直径	反应器高度
150	300	150	580	630	20	130	150	700



- 1,7—截止阀;2—甲醇计量泵;3—甲醇流量计;4—单向阀;
- 5,12—电磁阀;6—放气阀;8—色谱分析仪;9—冷却管;
- 10—压力传感器;11—缓冲箱;13—气体流量计;14—热电偶;
- 15—反应器;16—甲醇箱;17—温控仪

图 2 实验装置系统示意图

装置中反应温度由热电偶进行检测,由温控仪进行控制与显示反应温度,使反应温度处于恒温,反应温度可以通过调节温控仪上的参数进行改变,可由改变 ECU 的控制参数输入值来调节温控仪的参数。装置中甲醇流量由流量传感器进行检测,由 ECU 进行显示与控制,ECU 通过调节甲醇计量泵的电压输入信号来调节计量泵的转速,从而调节甲醇通入流量,甲醇流量值由 ECU 的控制参数输入值来进行确定。

4 实验结果与分析

4.1 反应温度的影响

甲醇加料速度是甲醇通入反应器的流量与反应

- pressure swing adsorption air separation unit[J]. Ind Eng Chem Res, 1999,38(10):3761-3775.
- [7] Serbezov A, Sotirchos S V. Particle-bed model for multicomponent adsorption-based separations: Application to pressure swing adsorption[J]. Chem Eng Sci, 1999,54:5647-5666.
- [8] Chiang A S T, Chang Y D. Experimental study on a four-bed psa air separation process[J]. AIChE Journal, 1994,12(40):1996-1982. ■

器主反应区裂解催化剂体积的比值。在保持甲醇加料速度为 25.5 h^{-1} 不变的条件下,改变反应器的反应温度,获得不同反应温度下裂解产物分布见表 2。

表 2 不同温度下裂解气的产物分布

反应温度/ ℃	裂解产物分布/%								裂解率/%
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₃ OCH ₃	H ₂ O	CH ₃ OH	HCO ₂ CH	
250	51.57	0.33	25.01	0.51	0.23	0.06	21.90	0.34	55.30
280	56.50	0.41	27.01	0.62	0.68	0.09	13.54	0.50	70.75
310	60.52	0.40	29.01	0.60	1.30	0.12	7.50	0.45	84.50
340	59.80	0.88	29.85	0.70	2.32	0.05	5.75	0.27	85.0
370	59.67	1.65	29.65	1.40	2.85	0.13	3.80	0.26	89.04

从表 2 可得,随着反应温度的升高,甲醇的裂解率升高,在反应温度为 $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,甲醇的裂解率达到 84.50% ,此反应温度时裂解气中氢气的含量最高。当反应温度继续升高到 $340 \sim 370 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,甲醇的裂解率继续升高,在反应温度为 $370 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时甲醇裂解率为 89.04% ,但裂解率随温度升高而增加的幅度已经下降,反应中副反应增多直接裂解为 H₂ 和 CO 的甲醇比例降低。同时考虑降低能耗等因素,将该反应装置的反应温度选为 $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 较适宜。

4.2 甲醇加料速度的影响

在保持反应温度为 $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,通过改变输入 ECU 的甲醇流量控制参数来改变甲醇的通入流量,获得各甲醇加料速度(加入的液体甲醇流量与主反应区裂解催化剂体积的比值)对应的甲醇裂解率见表 3。

表 3 不同甲醇加料速度下甲醇的裂解率

加料速度/ h^{-1}	38.25	30.55	25.50	22.32	17.86	13.40
甲醇裂解率/%	45.35	68.60	84.55	84.90	86.65	84.30

由表 3 可知,随着甲醇加料速度的减少,甲醇的裂解率呈上升趋势。当甲醇加料速度降为 25.50 h^{-1} 时,甲醇裂解率为 84.55% ,甲醇加料速度再往下降时,甲醇裂解率基本趋于稳定。因此,在反应温度为 $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,该反应装置的加料速度选 25.50 h^{-1} 较为适宜。

4.3 反应装置的可靠性分析

在甲醇加料速度为 25.50 h^{-1} ,反应温度为 $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的反应条件下,将反应器持续运行 20 h,反应器运行过程中每间隔 4 h 对裂解气进行 1 次采样,所得采样分析后数据见表 4。

由表 4 可知,在反应持续运行的 20 h 内,甲醇裂解率较稳定,甲醇裂解气中各组分也基本保持

表 4 各采样点下裂解产物分布

采样时间/h	裂解气产物分布/%								裂解率/%
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₃ OCH ₃	H ₂ O	CH ₃ OH	HCO ₂ CH	
4	60.62	0.38	29.01	0.61	1.22	0.13	7.50	0.43	84.30
8	60.51	0.42	29.13	0.65	1.20	0.15	7.72	0.20	83.90
12	60.73	0.52	28.90	0.70	1.36	0.18	6.89	0.38	85.01
16	59.98	0.95	28.6	0.83	1.08	0.30	8.03	0.21	83.78
20	60.33	0.72	29.02	0.70	1.34	0.28	7.24	0.28	84.20

稳定,表明这种反应器结构设计与裂解催化剂的选用较为合理,催化剂的稳定性与低温活性较高,反应装置产气稳定,连续工作可靠性高。

5 结论

(1) 笔者研究设计的甲醇催化裂解反应器集蒸发、裂解、缓冲于一体,并针对各反应区的反应特性,选择不同特性的催化剂。此设计使各层催化剂的催化作用都得到了较好的发挥,装置结构紧凑,反应工艺简单。

(2) 针对该反应器开发了简单的电控实验装置,并对该装置系统进行了实验研究,实验结果表明该装置产气稳定,在反应温度为 $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 与甲醇加料速度为 25.5 h^{-1} 的反应条件下,甲醇裂解率达 84.5% ,裂解气中 H₂ 和 CO 含量高,装置长期运行稳定性及可靠性好,适合于现场制取甲醇裂解气燃料或作为 H₂ 和 CO 的来源来使用。

参考文献

- [1] National Research Council of the United States. Catalysis Looks to Future [M]. Washington DC: The National Academy Press, 1992.
- [2] Wu H sun Cheng. Development of methanol decomposition catalysts for production of H₂ and CO[J]. Acc Chem Res, 1999, 32: 685 - 691.
- [3] 赵雷洪, 郑小明. 甲醇在氧化物催化剂上分解反应的研究[J]. 化学研究与应用, 1998, 10(5): 539 - 542.
- [4] 彭必先, 甘昌胜, 闫天堂. Pd 催化剂在甲醇裂解中的应用研究进展[J]. 化学通报, 2003(11): 735 - 742.
- [5] 刘兴泉, 杨迎春, 吴玉塘. 低温合成甲醇及甲酸甲酯 Cu-Cr-Mn-O 催化剂的制备与表征[J]. 催化学报, 2000, 21(1): 43 - 46.
- [6] 张荣. 甲醇催化脱氢制无水甲醛催化体系研究进展[J]. 天然气化工, 1999(24): 43 - 47.
- [7] 宋卫林, 蒋毅, 程极源, 等. 甲醇催化分解研究进展[J]. 合成化学, 2001, 9(4): 315 - 319.
- [8] 宁文生, 朱海新, 胡在珠. 超细态 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂的 CO₂ + H₂ 反应性能[J]. 工业催化, 2000, 8(2): 18 - 22. ■