

生物质气一步法合成二甲醚中试实验

吕永兴,王铁军,吴创之,马隆龙,熊祖鸿,周意

(中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室 中国科学院广州能源研究所,广东 广州 510640)

摘要:在列管式连续固定床中试系统上,采用自制二甲醚(DME)合成催化剂,以玉米芯经两段式固定床富氧气化合成气为气源,进行一步法合成 DME 实验研究。考察了催化剂反应温度(210~295℃)、空速(650~3 000 h⁻¹)对合成过程的影响,并对合成 DME 催化剂反应前后进行 XRD 表征。实验结果表明:反应空速为 1 200 h⁻¹时,最佳反应温度为 270℃时,此时 CO 转化率最高为 73.55%;空速在 650~3 000 h⁻¹时,CO 转化率为 82.00%~67.74%,时空产率为 124.28~281.24 kg/(m³·h)。

关键词:中试;生物质气;合成;二甲醚

中图分类号:TQ031.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)07-0068-04

Pilot scale study on direct synthesis of dimethyl-ether from biomass synthesis gas

LU Yong-xing, WANG Tie-jun, WU Chuang-zhi, MA Long-long, XIONG Zu-hong, ZHOU Yi

(Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The pilot scale technology of dimethyl-ether (DME) synthesis from biomass synthetic gas using hybrid catalyst is studied in a fixed bed. In this paper, the temperature (210–295℃) and the GHSV (650–3 000 h⁻¹) of the reaction are used to investigate their effects on the direct DME synthesis. The results show that the best reaction temperature of DME synthetic catalyst is 270℃ and CO conversion ratio reaches 73.55% when the reaction GHSV is 1 200 h⁻¹. CO conversion ratio and the space time yield reach 82.00%–67.74% and 124.28–281.24 kg/(m³·h) respectively when the reaction GHSV is between 650–3 000 h⁻¹.

Key words: pilot scale study; biomass synthetic gas; synthesis; dimethyl-ether

近年来我国能源短缺问题和环境污染问题日益突出,这主要是由化石燃料资源的有限性和化石燃料尾气排放造成的^[1]。生物质能源的清洁性和可再生性,已引起人们的高度重视^[2-4]。利用热化学的方法从生物质中获取液体燃料的研究,具有高效率、低成本和易于大规模生产等优点^[5-7]。发展生物质合成气一步法合成二甲醚(DME)等高品质液体燃料技术,作为农村生活用能,将改变我国中小城市及乡镇的燃料构成和改善生态环境^[8]。

国外在 20 世纪石油危机以来就十分重视生物质气化合技术,美国、日本和欧盟国家均建立了一定规模的示范工程^[9-10]。本文通过由中国科学院广州能源研究所研制并开发的百吨级生物质合成气一步法合成 DME 的中试系统,考察了主要参变量(温度、压力、空速)对合成效果的影响,掌握其运行规律,为今后生物质气化合合成气一步法合成

DME 大型化设计与运行打下基础。本文中考察了百吨级生物质合成气一步法合成 DME 过程中催化剂的还原,脱碳压力及脱碳效果,反应温度、空速等主要影响参数对合成反应的影响,同时分析了在中试过程中遇到的问题。

1 实验部分

1.1 合成气来源及组成

实验用合成气是利用生物质玉米芯,产于山东省济南市郊,经两段式固定床富氧气化所得。合成气经水洗、第一步脱硫、脱氧后,平均组成为 $V(\text{H}_2):V(\text{CO}):V(\text{CO}_2):V(\text{O}_2):V(\text{N}_2):V(\text{CH}_4) = 28.63:28.19:29.19:0.06:11.54:2.45$,其中 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 0.98 \sim 1.17$, C_2 以上气体的体积分数低于 0.05%,净化后的焦油质量浓度低于 20 mg/m³。合成气经第二步脱氧后, O_2 体积分数远低于 0.01%。

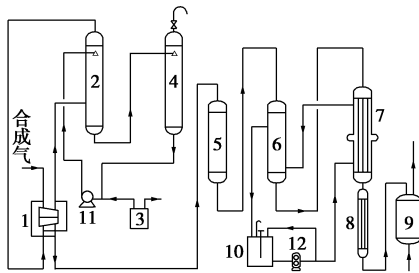
收稿日期:2009-03-12;修回日期:2009-05-22

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“973”)项目(2007CB210207);国际科技合作项目(2007DFC60060)

作者简介:吕永兴(1980-),男,硕士生,生物质能气化、合成液体燃料研究,lvyx@ms.giec.ac.cn;吴创之(1965-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事生物质循环流化床气化炉、生物质等离子体气化、生物质焦油处理技术与工艺、中小型生物质气化发电技术等方面的研究,wucz@ms.giec.ac.cn。

1.2 实验装置

实验装置简易流程图如图1所示,由压缩机、脱碳塔、再生塔、脱氧塔、脱硫塔、合成塔、导热油炉等组成。该实验采用功率为16.5 kWh的氢气压缩机进行升压。合成塔内为30根不锈钢管($\Phi 32\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$,长2 000 mm)组成的列管式固定床反应装置。



1—压缩机;2—脱碳塔;3—再生塔;4—碳炳槽;5—脱硫塔;
6—脱氧塔;7—合成塔;8—冷凝器;9—气液分离器;
10—加热锅炉;11—循环泵;12—热循环泵

图1 百吨级固定床生物质合成气一步合成DME简易工程工艺流程

1.3 催化剂的制备与装填

合成DME的双功能催化剂采用自制甲醇合成催化剂与脱水催化剂组成。其中甲醇合成催化剂采用文献[11]方法制备, HZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为38,比表面积 $360\text{ m}^2/\text{g}$,结晶度=95)由南开大学催化剂厂提供。将制备的甲醇催化剂与HZSM-5粉碎至100目以下,通过催化剂成型机压片至 $\Phi 5\text{ mm} \times (4 \sim 6)\text{ mm}$ 规格。

催化剂的装填分为上、中、下3层,上层和下层为惰性材料拉西环,高分别为20 mm,中部装填36 kg DME合成催化剂颗粒,总体积为 0.029 m^3 。

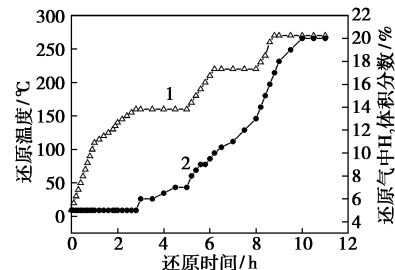
1.4 产物分析与催化剂表征

反应产物采用安捷伦6890气相色谱仪TCD检测器检测,所用分离柱为401填充柱。合成气中的 H_2 采用QRD-1102A型在线分析仪分析, CO 和 CO_2 浓度采用Gasboard-3020型分析仪在线分析,氧气含量采用KY-2F+型控氧仪在线分析。

1.5 催化剂还原

图2给出了还原过程中升温程序及随还原过程的进行,还原气中 H_2 含量的变化曲线。还原气是高纯氮气与高纯氢气按一定比例混合。还原过程中控制空速在 $500 \sim 2\,000\text{ h}^{-1}$,初始 H_2 占还原气体积的5%,随着还原的进行,逐渐提高氢气含量至体积分数为20%,直至还原进行彻底为止。合成催化剂的

还原是否彻底,直接关系到合成的效果。铜基催化剂还原属于强放热反应,升温程序操作的关键是控制反应不能太快,以免造成催化剂结构的破坏及高温烧结,影响性能。



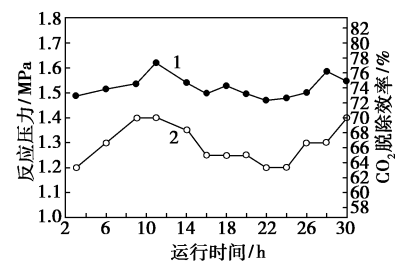
1—还原温度;2—还原气中 H_2 体积分数

图2 催化剂还原过程示意图

2 实验结果与讨论

2.1 脱碳压力及脱碳效果运行曲线

经两段式富氧氧化得到的合成原料气, CO_2 含量过高,可以达到总体积的25%~32%。 CO_2 含量过高不仅对催化剂活性造成影响,而且会相应地增加合成反应压力,直接影响反应效果。该系统采用碳酸丙烯酯在脱碳塔(填料塔)高压下吸收 CO_2 ,在再生塔内常压下释放 CO_2 ,达到脱除 CO_2 的目的。碳酸丙烯酯循环使用。图3给出了系统运行中脱碳压力及脱碳效果随运行时间的变化曲线。



1— CO_2 脱除效率;2—反应压力

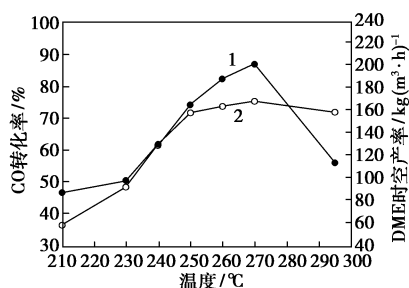
图3 脱碳压力及脱碳效果曲线

由图3可知,脱碳压力在1.20~1.40 MPa波动,脱碳效果符合运行指标,表明系统在运行过程中控制稳定。由图3还可以看出,随着系统运行, CO_2 脱除效率为72.36%~77.34%,通过测试,脱碳后 CO_2 在合成气中体积分数为8.54%~12.67%,符合设计及运行标准。同时经脱碳后, H_2 和 CO 在合成气中含量相对提高,在对合成过程中压力的要求有所降低,节省压缩功。

2.2 反应温度对一步法合成DME的影响

在生物质合成气一步法合成DME的反应过程

中,反应温度是一项重要影响参数。实验研究了不同温度下对反应结果的影响。图 4 给出了空速在 $1\ 200\ \text{h}^{-1}$ 时,CO 转化率及 DME 时空产率随温度的变化曲线。



1—DME 时空产率;2—CO 转化率

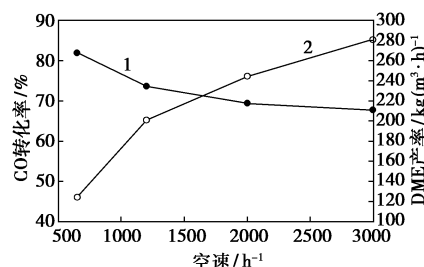
图 4 CO 转化率及 DME 时空产率随温度变化曲线

图 4 结果表明:系统运行过程中,初始时,CO 转化率及 DME 时空产率都随温度升高而升高,在 $270\ ^\circ\text{C}$ 时达到最佳,CO 转化率达到 75.21% ,DME 时空产率为 $218.26\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$,这与实验室小试结果最佳反应温度在 $275\ ^\circ\text{C}$ 时接近。在温度达到最佳值后,随着温度的升高,CO 转化率和 DME 时空产率随之降低。由图 4 还可以看出,在温度达到最佳值 $270\ ^\circ\text{C}$ 后,随着温度的进一步升高,CO 转化率缓慢降低,DME 的时空产率则急剧下降。分析其原因可能是随温度升高后,转化成的 DME 在温度过高的条件下,进一步脱水,生成如碳氢化合物类副产物,DME 选择性降低,最终促使 DME 时空产率急剧下降。

2.3 空速对一步法合成 DME 的影响

在系统运行过程中,通过调整压缩机功率等手段来控制反应流速,以此来测定中试过程中空速对合成 DME 的影响。提高空速会提高时空产率,但是会降低 CO 转化率;降低空速将降低时空产率,却能提高 CO 转化率。但是在工业生产中,另一个需要

考虑的因素是随着空速的增加,反应放热也会随之增加,温度飞升将导致催化剂烧结失活。图 5 给出了在温度为 $260\ ^\circ\text{C}$,压力为 $4.3\ \text{MPa}$ 时空速对合成反应的影响曲线。



1—CO 转化率;2—DME 时空产率

图 5 空速对 CO 转化率和 DME 时空产率的影响

由图 5 可知,在空速为 $650\sim 3\ 000\ \text{h}^{-1}$,CO 转化率随空速的升高而降低,CO 转化率由 82.00% 降低到 67.74% ;而 DME 时空产率随空速的升高而升高,其时空产率由 $124.28\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 升高到 $281.24\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。空速由 $2\ 000\ \text{h}^{-1}$ 增至 $3\ 000\ \text{h}^{-1}$ 过程中,CO 转化率下降了 1.63% ,DME 时空产率提升了 $37.08\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。因此在工业生产中,为了提升产量,可以循环利用尾气进行合成,进一步地提升空速,以达到最佳空速条件(小试中最佳空速条件为 $3\ 000\sim 4\ 500\ \text{h}^{-1}$)。

2.4 运行结果及分析

典型工况下的实验结果如表 1 所示,空速在 $650\sim 3\ 000\ \text{h}^{-1}$ 时,脱碳后的 CO_2 体积分数在 $8.54\%\sim 11.42\%$, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=1.062\sim 1.116$,说明了脱碳后合成原料气供给组成稳定。由表 1 还可以看出,空速在 $650\sim 3\ 000\ \text{h}^{-1}$ 时,合成塔后的气体组成,DME 含量随空速增加而减少,CO 含量变化不大,因此可以在下一步的实验中进一步提高空速,使反应参数达到最佳,以达到最大的 DME 收率。

表 1 典型工况下的运行结果比较

	空速/h ⁻¹	各组分平均体积分数/%							
		H ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄	≥C ₂	DME	CH ₃ OH
脱碳后气体组成	650	37.60	35.39	8.54	15.65	2.82	<0.03	—	—
	1200	35.15	31.87	11.42	18.19	3.37	<0.03	—	—
	2000	35.83	32.11	10.89	18.21	2.96	<0.03	—	—
	3000	35.42	31.98	10.29	18.76	3.55	<0.03	—	—
合成塔后气体组成	650	23.65	9.04	27.81	24.68	1.83	0.13	12.74	0.12
	1200	25.57	11.56	26.33	23.62	1.91	0.15	10.41	0.45
	2000	25.19	12.64	26.24	25.01	2.82	0.16	7.56	0.38
	3000	25.24	12.76	28.12	24.83	2.56	0.13	6.08	0.28

表2给出用软水吸收后的尾气组成。由表2可以看出,排空的气体含有较高浓度的 H_2 ,且尾气中具有更高的 $V(H_2)/V(CO) = 2.12 \sim 2.22$,若大规模生产时需要循环利用。以空速为 $1\ 200\ h^{-1}$ 时,未转化的气体5%的释放,经一次循环反应,空速增加到 $1\ 600\ h^{-1}$,DME的时空产率可由 $203.08\ kg/(m^3 \cdot h)$ 提高到 $220.21\ kg/(m^3 \cdot h)$,而1 t生物质可以产出DME由0.1301 t提高到0.1405 t。

表2 尾气组分平均体积分数 %

空速/ h^{-1}	H_2	CO_2	N_2	CH_4	CO	$\geq C_2$
1200	26.86	29.70	28.31	2.24	12.65	0.15
2000	28.56	28.67	27.99	1.77	12.84	0.16

3 中试系统运行过程中应注意的问题

(1)生物质合成气中灰和焦油含量过高会对合成单元造成2方面的负面影响。合成气进入压缩机前,焦油含量过高会对压缩机造成一定的腐蚀,同时会增加压缩机密封压力;另外,如果合成气中含焦油过高,会造成脱碳塔中填料腐蚀和造成碳酸丙烯酯的污染,降低脱碳效果,如若严重须常换碳酸丙烯酯,避免产生污染。

(2)整个合成系统过程压力的控制是系统运行成功的关键。每个合成单元有其最佳的压力要求,过高增加能源消耗,经济效率会降低;过低会降低单元运行效率。因此在合成过程中,应利用调节阀来控制各个单元的压力稳定,提高整个合成系统的效率。

(3)温度控制是中试系统运行成功的又一关键参数。催化剂的还原、最佳合成反应温度、合成后的冷凝、吸收、分离和精馏都需要合理的温度控制范围。在合成催化剂的还原过程中,从催化剂的低温脱水到催化剂中氧化铜的还原,都需要精确控制还原气的流量和还原温度。还原温度过低,会使催化剂活性组分还原过慢,造成还原不充分;还原温度过高,易造成催化剂烧结;催化剂还原过程升温过快,易造成催化剂结构改变而使其活性降低。由于DME一步合成是一个剧烈的放热反应,因此合成初

期,合成温度和空速都应在较低的范围,随着反应的稳定进行,缓慢提升反应温度和反应空速,以防止反应过于激烈,造成局部反应床层温度飞升,致使催化剂的烧结失活。

4 结语

(1)通过对脱碳压力、温度、空速等对合成过程的影响研究,得出:脱碳压力在 $1.20 \sim 1.40\ MPa$ 时,脱碳效率在 $72.36\% \sim 77.34\%$;空速在 $1\ 200\ h^{-1}$ 时,反应温度在 $270\ ^\circ C$ 时达到最佳,CO转化率达到 75.21% ;在温度 $260\ ^\circ C$ 、空速 $650 \sim 3\ 000\ h^{-1}$ 时,DME的时空产率为 $124.28 \sim 281.24\ kg/(m^3 \cdot h)$ 。

(2)实验同时也证明了,利用低的 f 值($0.548 \sim 0.662$)富 CO_2 生物质合成气一步法合成DME在技术上是可行的;假设尾气一次循环利用,1 t生物质产出DME由0.1301 t升高到0.1405 t。

参考文献

- [1] 谢军,吴创之,陈平等.中型流化床中的生物质气化实验研究[J].太阳能学报,2007,28(1):86-90.
- [2] 张希良,陈荣,何健坤.中国生物质气化发电技术的商业化分析[J].太阳能学报,2004,25(4):557-560.
- [3] 阎立峰,朱清时.以生物质为原材料的化工[J].化工学报,2004,55(12):1938-1943.
- [4] 王昶,贾青竹,Nakagawa Nobuyoshi,等.木材经催化热分解向BTX和合成燃料的转化[J].化工学报,2004,55(8):1341-1347.
- [5] 王铁军,常杰.沼气重整生物质燃气合成二甲醚[J].中国科学院研究生院学报,2005,22(4):422-428.
- [6] Rapagna S, Jand N, Foscolo P U. Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas[J]. Int J Hydrogen Energy, 1998, 23(7): 551-557.
- [7] 苏学泳,王智微,程从明,等.生物质在流化床中的热解和气化研究[J].燃料化学学报,2000,28(4):298-305.
- [8] Alessandra Beretta, Emilio Micheli, Lorenzo Tagliabue, et al. Development of a process for higher alcohol production via synthesis gas[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37:3896-3908.
- [9] Constantine Arcoumanis, Choongsik Bae, Roy Crookes, et al. The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review[J]. Fuel, 2008, 87(7):1014-1030.
- [10] Francis S Lau. The Hawaii project[J]. Biomass and Bioenergy, 1998, 15(3):233-238.
- [11] 鲁浩,常杰,付严,等.HZSM-5型分子筛硅铝比对一步法合成二甲醚的影响[J].燃料化学学报,2005,5(3):277-280. ■

欢迎登陆《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近10年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎登陆《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。