

一步法甲醇制汽油工艺的研究

朱伟¹, 朱建华^{1*}, 任潇航², 经铁², 沈方峡², 郝代军²

(1. 中国石油大学(北京), 北京 102249; 2. 中石化洛阳工程有限公司, 河南 洛阳 471003)

摘要: 利用 100 mL 等温固定床实验装置, 以改性 ZSM-5 分子筛为催化剂, 研究了反应温度、系统压力、进料空速等工艺条件对一步法甲醇制汽油反应性能的影响, 并考察了甲醇转化率、产物分布和产品组成随反应时间的变化规律。结果表明, 在反应温度为 360 ~ 420℃, 系统压力为 1.0 ~ 2.0 MPa, 甲醇进料空速为 1.0 ~ 1.5 h⁻¹ 的条件下, 甲醇可完全转化, 汽油收率为 35% ~ 37%, 汽油辛烷值达到 93, 同时生成 4% ~ 6% 的具有较高附加值的液化气。

关键词: 甲醇; 汽油; ZSM-5 分子筛; 工艺

中图分类号: TE667

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0068-04

One-step technology of methanol to gasoline

ZHU Wei¹, ZHU Jian-hua^{1*}, REN Xiao-hang², JING Tie², SHEN Fang-xia², HAO Dai-jun²

(1. China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. SINOPEC Luoyang Engineering Corporation, Luoyang 471003, China)

Abstract: The reactive properties of modified ZSM-5 catalyst for methanol to gasoline are investigated under different reaction temperature, pressure and WHSV by using 100 mL experimental isothermal fixed-bed. The effects of reaction time on methanol conversion and product distribution are also been determined. It can conclude that under conditions of 360 - 420℃, 1.0 - 2.0 MPa and 1.0 - 1.5 h⁻¹ WHSV of methanol, methanol is converted completely. The yield of gasoline with RON 93 and the yield of LPG are 35% - 37% and 4% - 6%.

Key words: methanol; gasoline; ZSM-5 zeolite; process technology

近年来,随着煤制甲醇工艺技术和经济性的不断提升,我国甲醇产量逐年递增,但甲醇的下游利用技术却进展缓慢。另外,国内汽车保有量的快速提升,对汽油的需求也逐年增加。但是我国“缺油、少气、相对富煤”的能源结构决定了每年需进口大量的原油,严重制约了我国的经济的发展。由甲醇制汽油(MTG)既能解决甲醇的产能过剩问题,又可在一定程度上缓解石油资源供给的压力。甲醇制汽油过程的反应是:首先,甲醇通过非质子酸中心脱水反应生成二甲醚,然后,二甲醚转移到质子酸中心进一步发生反应,经脱水、聚合、裂解、异构化、芳构化等反应转化为各种烃类^[1]。ZSM-5 分子筛具有较大的比表面积、独特的择形催化性能及适宜的表面强度,是 MTG 反应较为理想的催化剂。分子筛催化剂的反应活性、产物选择性及抗积碳能力取决于其孔道结构和表面酸分布。对 ZSM-5 分子筛进行改性可进一步提高催化剂的反应性能,可用 Ga、Fe、Zn、B、Ti 等元素代替骨架中的 Al 或 Si 原子^[2],也可利用离子交换改变分子筛表面的离子分布,还可在分子筛表面负载合适的化合物,从而获得合适的催化剂孔道结构和表面酸分布^[3]。甲醇在改性分子筛催化剂上反应生成的汽油品质优良,无硫、无铅、低苯、

低烯烃,既可作为高辛烷值的汽油调和组分,也可以简单分离后直接使用^[4]。

中石化洛阳工程有限公司开发的一步法甲醇制汽油催化剂 SMTG-1 能直接将甲醇转化为汽油组分,而不需要将甲醇首先转化为二甲醚再转化为汽油组分,具有良好的技术和经济优势。笔者利用其所开发的 SMTG-1 催化剂,利用 100 mL 等温固定床实验装置对甲醇制汽油过程进行研究,考察了反应温度、系统压力、进料空速等工艺条件对一步法甲醇制汽油反应性能的影响,并考察了甲醇转化率、产物分布及产品组成随反应时间的变化,以期为该技术的工程开发和工业应用提供必要的基础数据。

1 实验部分

1.1 催化剂及原料

实验所用原料为工业甲醇,纯度 ≥ 99.0%。一步法甲醇制汽油催化剂 SMTG-1 的物化性质见表 1。

表 1 SMTG-1 催化剂的物化性质

项目	数值
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	369.10
孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.22

收稿日期: 2013-08-26

作者简介: 朱伟(1987-),男,硕士生, zhuweihonest@126.com; 朱建华(1963-),男,博士后,教授,博士生导师,从事石油化工相关研究,通讯联系人, 010-89739029, rdcas@cup.edu.cn。

续表

项目	数值
堆积密度/(g·cm ⁻³)	0.76
径向压碎强度/(N·cm ⁻¹)	102
酸分布/(mmol·g ⁻¹)	
强酸量	0.24
弱酸量	0.46

1.2 实验装置及方法

100 mL 等温固定床实验装置的催化剂装填量为 25 g。反应系统用氮气充压后,床层程序升温至指定的反应温度,原料由计量泵以稳定的流量注入反应器进行 MTG 反应。反应产物经两级冷凝管冷却,从而实现气液产物的分离。收油瓶所收集液相产物经分液漏斗进行油水分离后称重。用 Agilent 6890N 气相色谱仪分析油相及水相的组成,并计算各组分收率及甲醇转化率;气相产品经气体流量计测定其体积后,利用 PE Clarus 500 气相色谱仪分析其组成,并计算气体各组分的收率。气体中 H₂、C₁、C₂ 为干气,C₃、C₄ 为液化气,其中 C₅⁺ 组分计入汽油产品。

实验数据均指经一定反应时间(48 ~ 72 h)内的平均值。甲醇转化率(X)、产物收率(Y)的计算公式分别为:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{[(\text{甲醇进料量} - \text{产物中甲醇的量}) / \text{甲醇进料量}] \times 100\%}{(1)}$$

$$Y_{(A)} = \frac{(\text{产物中 A 的量} / \text{甲醇进料量}) \times 100\%}{(A \text{ 为干气、液化气、汽油、水})} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 反应温度对反应的影响

由阿伦尼乌斯公式可知,温度对反应速率的影响成指数关系。据相关文献报道^[5],在常压和较低空速条件下,当温度较低时,甲醇不能完全转化且反应产物大部分为二甲醚及低碳烯烃,在 340 ~ 370℃ 的温度条件下甲醇才能完全转化,同时生成长链烷烃、烯烃及芳烃;当温度过高时,生成的长链烷烃、烯烃及带支链的芳烃将发生裂解等反应,导致汽油收率下降,而气体收率增大。此外,当温度过高时,芳烃会发生聚合反应而生成焦炭,堵塞分子筛的孔道,缩短催化剂的单程运行周期。因此,在 ZSM-5 分子筛催化剂上,反应温度对甲醇转化率及反应产物分布均有显著的影响。

利用 100 mL 等温固定床实验装置,在重时空速为 1.0 h⁻¹,系统压力为 2.0 MPa 的条件下,反应温

度对甲醇转化率的影响如表 2 所示,反应温度对产物分布及汽油族组成的影响如表 3 所示。

表 2 反应温度对甲醇转化率的影响

反应温度/℃	甲醇转化率/%	气体产物中二甲醚的质量分数/%
280	80.56	46.25
320	90.67	24.32
360	100.00	0.52
380	100.00	0.10
420	100.00	0.00

表 3 反应温度对产物分布、汽油族组成的影响

项目	反应温度/℃				
	280	320	360	380	420
产物分布 ^① /%					
干气	5.2	4.2	4.0	3.2	4.9
液化气	20.7	7.5	5.7	4.1	5.8
汽油	15.5	30.9	34.0	35.8	33.8
汽油族组成 ^② /%					
烷烃	47.2	51.8	49.9	46.5	41.3
烯烃	32.6	15.6	11.9	8.7	2.5
芳烃	20.2	32.6	38.2	44.8	56.2

注:①、②均为质量分数。

由表 2 可以看出,随反应温度的升高,甲醇转化率逐渐增大,当反应温度超过 360℃ 时甲醇完全转化,同时生成的二甲醚也基本完全转化成烃类。

由表 3 中可以看出,随反应温度的升高,干气和液化气的收率均呈现先减少后增加的趋势。这是因为在反应温度较低条件下,反应速率慢,低碳烃的聚合、烷基化、芳构化能力较弱,反应生成的气体烃类不能进一步反应生成汽油,故汽油收率较低;当反应温度过高时,热裂化等副反应增多,生成大量的干气和液化气。随反应温度的升高,汽油收率呈现先增加后减少的趋势,并在 380℃ 时汽油的收率达到最大值,为 35.8%。此外,随反应温度的升高,油相中芳烃质量分数逐渐增加,烯烃质量分数逐步降低。油相中的芳烃是由烯烃环化脱氢、环烷烃脱氢、甲醇与芳烃烷基化等反应生成的。随反应温度升高,烯烃环化脱氢、环烷烃脱氢、甲醇与芳烃烷基化等反应的速率增大,因此油品中烯烃的质量分数下降,芳烃的质量分数增大。

2.2 系统压力对反应的影响

利用 100 mL 等温固定床实验装置,在重时空速

为 1.0 h^{-1} , 反应温度为 380°C 的条件下, 考察系统压力对甲醇制汽油反应性能的影响, 结果如表 4 所示。

表 4 系统压力对甲醇转化率、产物分布及汽油族组成的影响

项目	系统压力/MPa				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
甲醇转化率/%	100	100	100	100	100
产物分布 ^① /%					
干气	6.2	3.6	2.8	3.2	2.4
液化气	15.6	5.6	4.9	4.1	3.2
汽油	21.0	33.2	34.7	35.8	36.4
汽油族组成 ^② /%					
烷烃	53.5	51.7	49.3	46.5	29.6
烯烃	20.2	13.8	10.5	8.7	5.6
芳烃	26.3	34.5	40.2	44.8	64.8
均四甲苯	2.2	3.2	4.5	8.1	12.0

注:①、②均为质量分数。

由表 4 可知, 在实验条件下, 甲醇完全转化。随系统压力的升高, 干气及液化气的收率降低, 汽油的收率增大。这是因为小分子烯烃生成汽油组分的烷烃、烯烃和芳烃是摩尔数减少的反应, 所以增大系统压力后, 汽油的收率增大。此外, 油相中的芳烃质量分数, 尤其是均四甲苯的质量分数随系统压力的增加而明显增加。这是因为系统压力的增大促进了苯与甲醇的烷基化反应, 生成了更多的多烷基苯, 从而导致油相中的芳烃质量分数尤其是均四甲苯的质量分数明显增加。

2.3 甲醇进料空速对反应的影响

利用 100 mL 等温固定床实验装置, 在系统压力为 2.0 MPa , 反应温度为 380°C 的条件下, 考察甲醇进料空速对甲醇转化率及产物分布的影响, 结果如表 5 所示。

表 5 进料空速对甲醇转化率及产物分布的影响

项目	甲醇进料空速/ h^{-1}				
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
甲醇转化率/%	100	100	100	98.7	96.2
产物分布 ^① /%					
干气	3.1	3.2	3.5	4.0	5.6
液化气	4.0	4.1	5.2	8.6	11.2
汽油	35.1	35.8	34.0	30.2	25.5
汽油族组成 ^② /%					
烷烃	39.3	46.5	49.9	53.2	57.5
烯烃	5.2	8.7	11.9	13.5	19.0
芳烃	55.5	44.8	38.2	33.3	23.5

注:①、②均为质量分数。

由表 5 可以看出, 当空速低于 1.5 h^{-1} 时, 甲醇可完全转化, 随空速的进一步增大, 甲醇的转化率降低。这是因为随甲醇进料空速的增大, 甲醇在反应器内的线速度增加, 停留时间变短, 导致甲醇不能完全反应。此外, 随甲醇进料空速的增加, 干气和液化气收率增大, 汽油的收率逐渐降低。这是因为随进料空速的增加, 干气和液化气中的部分烃类不能充分转化为汽油组分。汽油中的芳烃质量分数随空速增大而降低, 而烷烃和烯烃质量分数略有增加, 这是因为芳烃和脂肪烃的生成存在竞争关系, 在空速较低时优先生成芳烃所致^[6]。

2.4 催化剂稳定性及汽油产品性质分析

甲醇生产汽油的过程中, 裂解、聚合、环化和脱氢等反应均伴随有焦炭生成。随着反应的进行, 焦炭逐渐覆盖催化剂的部分酸性中心并堵塞分子筛孔道, 导致催化剂的反应活性下降。积炭失活是一种可逆失活, 可以通过烧焦再生使催化剂恢复活性^[7]。在重时空速为 1.0 h^{-1} , 压力为 2.0 MPa , 反应温度为 380°C 的条件下, 甲醇转化率及产物分布随反应时间的变化情况如表 6 所示。表中数据是 3 天实验的平均值。收集 1 个实验周期 (15 d) 内的全部油品并调和, 调和汽油的主要物性如表 7 所示。对调和油品进行蒸馏分离, 轻汽油的主要物性如表 8 所示。

表 6 反应时间对产物分布和汽油族组成的影响

项目	反应时间/d				
	3	6	9	12	15
甲醇转化率/%	100	100	100	99.2	98.0
产物分布 ^① /%					
干气	4.2	3.0	3.1	3.6	4.0
液化气	4.1	4.2	3.9	3.9	4.2
汽油	34.8	35.8	35.2	35.5	34.0
汽油族组成 ^② /%					
烷烃	47.5	47.9	47.5	48.2	49.5
烯烃	7.3	8.5	10.7	11.0	14.0
芳烃	45.2	43.6	41.8	40.8	36.5

注:①、②均为质量分数。

随着反应的进行, 汽油收率先增加后减少, 油相中芳烃质量分数逐渐下降, 烯烃质量分数逐渐增加。这是因为在反应初期催化剂活性较高, 催化裂解和芳构化能力较强, 故导致汽油收率较低, 而汽油芳烃质量分数较高。随着反应的进行, 催化剂活性逐步下降, 汽油的收率略有提高, 而芳烃质量分数降低。

表7 调和汽油的性质

项目	数据
密度/(g·cm ⁻³)	0.75
汽油族组成/%	
烷烃	48.0
烯烃	9.0
芳烃	43.0
苯	0.7
均四甲苯	8.1
馏程/°C	
初馏点	50.1
10%	62.5
30%	111.6
50%	141.3
70%	165.4
90%	192.0
干点	248.7

注:组成均为质量分数。

由表7可以看出,甲醇生产的汽油由于其均四甲苯质量分数太高及干点超标,并不能直接作为产品汽油销售。

表8 轻汽油的物性

项目	数据
密度/(g·cm ⁻³)	0.72
汽油族组成/%	
烷烃	53.5
烯烃	10.0
芳烃	35.6
苯	0.8
均四甲苯	1.1
馏程/°C	
初馏点	48.2
10%	60.4
30%	98.5
50%	118.3
70%	136.7
90%	175.9
干点	196.6
研究法辛烷值(RON)	93.2

注:组成均为质量分数。

由表8可以看出,调和汽油经蒸馏分离得到的轻汽油完全符合93号清洁汽油的产品标准。蒸馏得到的重汽油馏分可通过加氢改质并进行分离后作为汽油的调和组分而加以利用。

3 结论

(1) SMTG-1 甲醇制汽油催化剂具有优异的择形催化性能。在一定的工艺条件下甲醇可完全转化为烃类化合物,生成无硫、无铅、烯烃质量分数≤10%、芳烃质量分数≤40%的高辛烷值汽油馏分,且催化剂的稳定性较好。

(2) 在一定范围内,高温、高压、低进料空速有利于提高甲醇转化率及汽油产品的选择性。在反应温度为360~420°C,系统压力为1.0~2.0 MPa,甲醇进料空速为1.0~1.5 h⁻¹的条件下,甲醇能够完全转化,汽油收率为35%~37%,同时生成4%~6%的高附加值液化石油气。

(3) SMTG-1 甲醇制汽油催化剂具有良好的稳定性,催化剂单程操作周期可达到15 d,生产的汽油经蒸馏分离后可得到满足93号清洁汽油质量要求的汽油产品。

参考文献

- [1] 董庆年. 甲醇在沸石上转化为烃类的红外光谱研究[J]. 催化学报, 1986, 7(1): 23-26.
- [2] Barrer R M. Hydrothermal chemistry of zeolites[M]. London: Academic Press, 1982. 25.
- [3] 沈文霞, 岳瑛, 颜贻春, 等. ZSM-5 型分子筛的表面酸性与甲醇转化为烃反应活性的关系[J]. 催化学报, 1992, 13(5): 397-399.
- [4] 尹丽夏. 甲醇制汽油(MTG)技术应用实践介绍[J]. 广州化工, 2011, 39(14): 142-144.
- [5] 欧光耀, 刘清吉, 翟晓霞, 等. 由甲醇制取烃类催化剂的研制[J]. 燃料化学学报, 1981, 10(2): 155-160.
- [6] 李建, 青焦雪, 静狄佐星, 等. ZSM-5/MCM-48 复合分子筛基催化剂上甲醇制汽油反应工艺条件的研究[J]. 石油化工, 2012, 41(6): 630-632.
- [7] Pedro L Benito, Ana G Gayubo, Andres T, et al. Deposition and characteristics of coke over a H-ZSM-5 Zeolite-based catalyst in the MTG process[J]. Ind Eng Res Chem, 1996, 35: 3991-3998. ■

抚顺石化建成中国石油首套液相磺化中试装置

中国石油天然气集团公司三次采油重点实验室——液相磺化中试装置, 2013年12月在抚顺石化公司研究院落成, 并顺利通过集团公司科技管理部、中国石油勘探开发研究院和抚顺石化公司相关人员组成的专家组验收。

此次完成的装置设备投资311万元, 由原料与磺化剂单元、超重力磺化单元、老化分离单元、溶剂回收尾气吸收单元、计算机控制及配电系统等组成, 液相磺化中试装置的年生产能力为1000 t。