

合成气经由二甲醚制取低碳烯烃

蔡光宇 刘中民 石仁敏 何长青 杨立新 孙承林*

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘要:提出了一种由合成气制取低碳烯烃的新技术—SDTO方法,即合成气首先转化为二甲醚,然后进一步转化为低碳烯烃。研制了适合于该过程的两段反应的催化剂。以合成气($H_2/CO=2:1$)转化为二甲醚的第一段反应的产物为原料,中间不经任何分离,直接进行二甲醚转化为烯烃的反应,所获初步结果表明,低碳烯烃产率 $>100g/(m^3$ 合成气)

关键词:低碳烯烃 二甲醚 合成气 SAPO-34分子筛

1 前言

由煤或天然气,中间经由合成气制取乙烯、丙烯等低碳烯烃,是人们正致力于开发的低碳烯烃生产的最重要的非石油技术路线。从合成气制取低碳烯烃的直接法和中间经甲醇的间接法已有报导^[1,2]。自70年代以来,围绕上述两种转化途径的研究取得了许多令人瞩目的结果^[3-8]。但是,合成气转化为低碳烯烃的直接法在热力学上并不有利,产物分布亦很难突破Schulz-Flory规律的限制;至于中间经由甲醇的间接法,由于甲醇在转化为烯烃之前要先经由脱水变为二甲醚的反应步骤,以及甲醇已经是用途广泛的基本化工原料,因此,经济上也未必十分合理。为此,在综合分析技术可行性的基础上,作者提出了合成气经由二甲醚制取低碳烯烃的新技术—SDTO法。利用金属-酸性双功能催化剂,使合成气一步直接转化为二甲醚,这在热力学上是十分有利的,可获得较高的CO单程转化率。与间接法(MTO)相比,由于省去了甲醇至二甲醚转化的步骤,可进一步简化总的转化过程,经济上也将更合理。初步研究结果表明,每立方米合成气所产低碳烯烃收率高于100g,显示出了该新技术的优势。

2 实验部分

由合成气转化为二甲醚的催化剂,系采用国产甲醇合成催化剂(Cu-Zn-Al系)与酸性组份 $\gamma-Al_2O_3$ 或分子筛复合制备的。催化剂颗粒

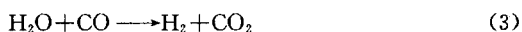
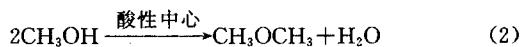
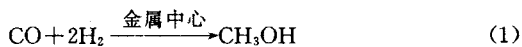
为15~35目。反应在小型固定床反应器上进行,反应器尺寸为 $\varnothing 8mm \times 300mm$,材质为不锈钢。产物用Porapak-QS和碳分子筛601(上海)柱在线色谱分析,热导池为检测器。长周期寿命试验在全自动微反(美国CDS公司产3800型)装置上进行,定时自动取样分析产物组成。

由二甲醚转化为低碳烯烃的催化剂为改性的硅磷铝分子筛SAPO-34。催化反应分别在石英质固定床反应器($\varnothing 12mm \times 285mm$)和流化床反应器($\varnothing 20mm \times 500mm$)上进行,反应压力为常压。产物用Porapak-QS柱在线色谱分析,热导池或氢火焰为检测器。

3 结果与讨论

3.1 合成气转化为二甲醚

由于热力学限制,甲醇合成反应的单程转化率一般较低。而在具有金属-酸性的双功能催化剂上,则合成气的转化至少存在下述3个主要反应:



由反应(1)所生成的甲醇通过脱水反应(2)立即在邻近的酸性中心上转化为二甲醚,可达到较高的合成气转化率。

在由Cu-Zn-Al系金属催化剂与不同的脱

* 参加工作的还有:王作周、常彦君、姜增全、易林林

水组份复合制成的催化剂上的反应结果列于表 1。引入酸性中心后,CO 的转化率均比合成甲醇时的平衡转化率有不同程度的提高。酸性组份的脱水能力及其与金属间的匹配是影响 CO 转化率的关键因素。表 1 中尤以 γ -Al₂O₃, 改性丝光沸石(M-HMd)和改性 ZSM-5(M-ZSM-5) 制得的催化剂效果最好。

表 1 金属-酸性双功能催化剂上的反应结果^a

酸性组分	温度 (°C)	CO 转化率 (mol%)	DME/(DME+ MeOH) (mol%)	CH ₄ (mol%)
γ -Al ₂ O ₃	260	85.27	91.59	2.89
M- γ -Al ₂ O ₃	260	87.94	93.50	2.24
HY Zeolite	265	81.65	91.63	3.12
M-HY ^b	265	69.30	92.12	1.89
SAPO-5	265	58.81	59.17	1.76
HMd Zeolite	260	92.28	94.0	5.24
M-HMd ^b	260	92.17	94.96	2.12
HZSM-5	240	90.33	91.40	3.09
M-ZSM-5 ^b	238	92.37	93.57	1.43

a 金属:酸性组分=2:1(mass 比); P=3.0MPa; GHSV=1000h⁻¹; H₂:CO=2:1; b 改性 HY, HMd 或 ZSM-5

对上述 3 种不同催化剂催化转化合成气的工艺参数的影响进行了考察。以改性的 ZSM-5 制得的催化剂为例,结果表明,合适的反应条件为 250~280°C; P>3.0MPa, 以及 GHSV<1500h⁻¹。

对所制备的催化剂进行了长周期稳定性试验,结果示于图 1。在长达 2000h 以上的在线运行中,尽管由于仪器故障及突然停电等原因曾多次引起反应出口气中断,使得反应迅速升温从而导致催化剂活性下降速率大为加快,但在维持 CO 转化率>75%的前提下,产物有机物

中二甲醚选择性仍大于 95%,说明所制得的催化剂具有优良的稳定性。

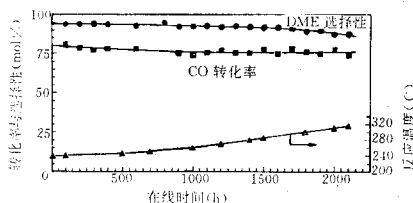


图 1 合成气转化为二甲醚反应的长周期运转试验结果 (GHSV=1000h⁻¹, P=3.5MPa)

3.2 二甲醚转化为低碳烯烃

二甲醚等含氧化物(如甲醇)转化为低碳烯烃是 SDTO 法的关键反应。许多学者进行了大量的研究工作。Pentasil 型沸石及一些小孔沸石如菱沸石和 ZSM-24 是该反应的有效催化剂⁽⁹⁻¹²⁾。最近发现硅磷铝分子筛 SAPO-34 及改性的 SAPO-34 对该反应具有优异的催化性能^(6,8,13)。本工作采用以廉价模板剂合成的 SAPO-34 分子筛,改性后用作催化剂,其成本可比以四乙基氢氧化铵为模板剂时降低 85% 以上。由于实验室中难以得到纯的二甲醚,因而以甲醇用作评价催化剂的原料。

两价金属离子改性后的 SAPO-34 的催化性能示于表 2。金属离子的引入导致催化剂的活性下降(转化率降低),但低碳烯烃尤其是乙烯的选择性有所提高。其原因在于改变了 SAPO-34 分子筛的酸强度分布。以具有中等酸强度的催化剂 SP05-58 表现出最高的乙烯和低碳烯烃选择性。各种改性后的 SAPO-34 分子筛的 NH₃-TPD 结果示于图 2。

表 2 改性 SAPO-34 催化剂上的甲醇转化结果^a

催化剂	SAPO-34	SPNi04	SPBa05	SPCa01	SPMg03	SP05-58
转化率 (mass%)	100	100	79.99	100	100	100
烃类 (mass%)						
CH ₄	8.19	3.81	2.87	2.42	2.68	1.70
C ₂ H ₄	38.66	45.74	51.15	49.03	40.05	57.57
C ₂ H ₆	1.18	1.16	1.50	1.37	2.18	0.76
C ₃ H ₆	33.70	35.00	32.68	34.15	36.11	37.14
C ₃ H ₈	4.52	3.36	2.60	3.66	6.56	1.91
C ₄ H ₈	12.15	9.07	6.12	7.38	9.78	0.93
C ₄ H ₁₀	1.46	2.27	3.08	2.12	2.65	0
C ₅ ⁺	0	0	0	0	0	0
C ₂ =-C ₃ =	72.36	80.74	83.83	83.18	76.16	94.71
C ₂ -C ₄ =	84.51	85.68	89.95	90.56	85.94	95.64

a 固定床,反应条件:450℃,WHSV(MeOH)=2.0h⁻¹

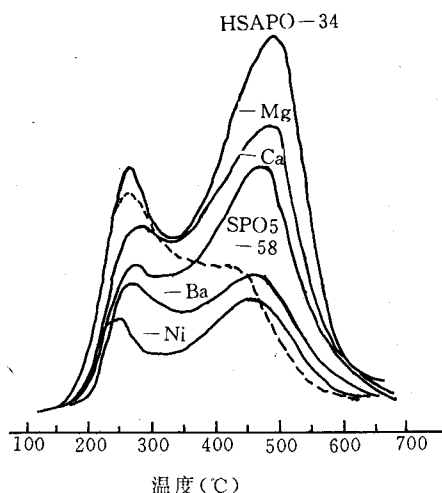


图2 改性 SAPO-34 的 NH₃-TPD 图

文献^[14~16]报导,反应原料中添加水可有效地改善低碳烯烃尤其是乙烯的选择性。从表3可知当以50%的甲醇为原料时,C₂⁼~C₃⁼选择性可达91.69%,C₄⁼则比以甲醇为原料时明显减少。同时,水的添加亦使积炭速度降低。吸附在催化剂上的水分子浓度的提高加快了初始形成的小分子烯烃向气相的脱附,阻止其进一步向大的分子转化,这可能是水添加效应的原因。

固定床在线反应发现该类催化剂失活较快,由于其孔口直径较小,且结构中有较大的笼存在,积炭速度明显高于ZSM-5催化剂。在反应温度450℃,WHSV(MeOH)=2.0h⁻¹的

表3 添加水对甲醇转化的影响^a

项 目	甲 醇	50%甲醇+50%水 ^b	30%甲醇+70%水 ^b
甲醇转化率(mass%)	100	99.68	97.88
烯烃选择性(mass%)			
C ₂ H ₄	42.00	52.69	56.10
C ₃ H ₆	35.53	39.00	33.21
C ₄ H ₈	9.40	3.15	6.09
C ₂ ⁼ ~C ₃ ⁼	77.53	91.69	89.31
C ₂ ⁼ ~C ₄ ⁼	86.93	94.84	95.40

a)450℃;WHSV(MeOH)=2.0h⁻¹;反应时间=60min b)mass

条件下,一般在2~3h之内甲醇即穿透反应床层(转化率<100%)。失活后的催化剂的活性可以通过在500~650℃的空气流中焙烧而恢复,积炭是其最明显的失活因素。流化床是该类催化剂的合适反应床型。一是可以连续反应—再生操作,同时也有利于导出反应放出的大量热,维护床层恒温。

在小型流化床反应器上对改性SAPO-34的反复再生性能进行了考察,结果列于表4。采

用反应—再生间歇操作方式,再生温度控制在550~650℃范围内。当再生温度为550℃时,再生可以在30~40min内完成;再生温度为600℃时,积炭可以在10min内完全烧除;温度越高则烧炭所需时间越短。表4结果表明,经10次再生后,催化剂的活性和选择性基本达到稳定。在该稳定状态下,二甲醚转化率为100%,乙烯选择性>50%,C₂⁼~C₃⁼>80%,以及C₂⁼~C₄⁼>90%。

表4 流化床反应结果^a

再生次数	0	10	30	60	80	100	
反应温度(℃)	500	530	530	530	530	530	450 ^b
烯烃选择性(%)							
C ₂ ⁼	35.66	49.49	52.55	52.53	52.33	50.69	42.82
C ₃ ⁼	39.76	34.09	34.41	31.46	32.08	35.88	40.10
C ₂ ⁼ ~C ₄ ⁼	87.16	92.19	94.81	92.51	92.66	93.46	86.75

a)WHSV(Me₂O)=2.0h⁻¹,Me₂O转化率=100%;b 固定床结果

由于反应产物中有大量的水存在,且催化剂运行中需要在较高温度下频繁再生烧炭,因而催化剂的热稳定性及水热稳定性是影响其化学寿命的决定因素。选择苛刻的条件对催化剂的稳定性进行了考察,结果示于图 3 和图 4。在温度为 800℃ 下经长时间的连续焙烧和水蒸汽处理,催化剂的活性和选择性并无明显的降低,处理后的催化剂经 X 光衍射检验,其中活性组分 SAPO-34 的结晶度稍有下降,表明所研制的催化剂不但具有高的低碳烯烃特别是乙烯的选择性,同时具有优良的化学稳定性。

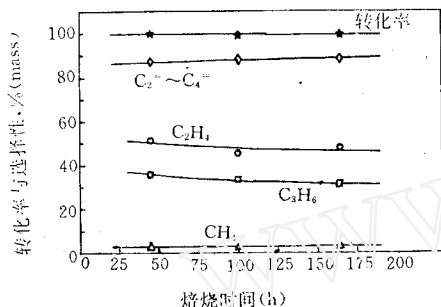


图 3 800℃ 焙烧处理对催化剂性能的影响

(反应条件: 450℃, $WHSV(\text{甲醇}) = 1.0\text{h}^{-1}$, 反应时间--1h)

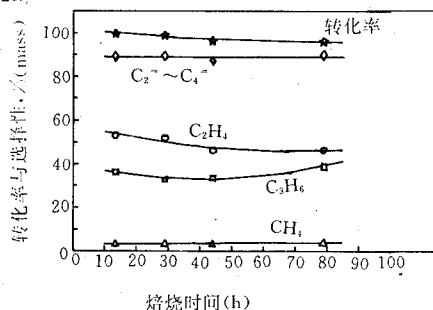


图 4 800℃ 水蒸汽处理对催化剂性能的影响 (反应条件同图 3)

3.3 两段反应串联

合成气转化为二甲醚的第一段反应的产物,不经任何分离,直接进入第二段反应器,转化为低碳烯烃,第二段反应以固定床方式。反应结果列于表 5。由于第一段反应产物中有大量 CO_2 存在,且水含量比以甲醇为原料时少,第二段反应的选择性比以甲醇为原料时低一些。但低碳烯烃的总收率仍可 $>100\text{g}/(\text{m}^3 \text{合成气})$ 。若第一段反应产物以水蒸汽稀释,则低碳烯烃收率可达 $110\text{g}/\text{m}^3$ 。

表 5 两段反应串联反应结果

项 目	第一段反应 ^a	第二段反应 ^a
催化剂	Cu-Zn-Al+M-HMd	Modified SAPO-34
反应温度(℃)	265	450
$GHSV(\text{h}^{-1})$	1000	2000
反应压力(MPa)	4.0	常压
CO 转化率(%)	90.35	
DME+MeOH 选择性	99.26	
DME + MeOH 转化率 (%)		100 100 ^b
低碳烯烃选择性 (mass%)		
$\text{C}_2^=$	40.19	56.68
$\text{C}_3^=$	34.14	25.84
$\text{C}_4^=$	8.03	4.82
$\text{C}_2^= \sim \text{C}_4^=$	82.36	88.34
$\text{C}_2^= \sim \text{C}_4^=$ 产率 ^c	103	110

a— $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$; b—加水, $WHSV(\text{H}_2\text{O}) = 1.67\text{h}^{-1}$; c— $\text{g}/(\text{m}^3 \text{合成气})$

4 结论

提出了合成气经二甲醚转化为低碳烯烃的新工艺技术,并研制了相应的性能优良的催化剂。第一段反应的合适条件为: $250 \sim 280^\circ\text{C}$, 压力 $> 3.0\text{MPa}$ 以及 $GHSV < 1500\text{h}^{-1}$ 。第二段反应以流化床反应方式为宜。两段反应直接串联的初步结果达到低碳烯烃收率 $> 100\text{g}/(\text{m}^3 \text{合成气})$

(本文收到时间: 1994—04—20)

本文第一作者: 男, 1936 年生, 研究员

参考文献

- 1 Bussemeier B, Forhning C D and Cornids B, Lower olefins via Fischer-Tropsch, Hydr. Proc., 1976, (11):
- 2 Scherwin M B, Hydr. Proc., 1981, (3):79
- 3 Supp E, Hydr. Proc., 1984, 63(7):34C
- 4 Chang C D, Catal. Rev. Sci. Eng., 1981, 25:1
- 5 Chen G Q, Liang J, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, (Y. Tmurakami Eds.), Kodansha, Tokyo: 1986, 907p
- 6 Ross J, Appl. Catal., 1981, 41:391
- 7 Lewis J M O, Catalysis, 1987, 38:199
- 8 Inui T, Phatanasri S and Matsuda H, J. Chem.,

Soc. Chem. Commun., 1990, 3: 205

- 9 Chang C D and Silvestri A J, Catal. J., 1977, 47: 249
- 10 Keading W. W and Butter SA, Catal. J., 1978, 61: 158
- 11 Rubin M K, Rosinski E J and Plank J C, U. S. Pat., 4,086,186(1978)
- 12 Inui T, Ishihara T, Morinaga N, Takeuchi G, Matsuda H and Takegami Y, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1983, 22: 26
- 13 Liang J, Li H, Zhao S and Guo W, 7th Int. Zeolite Conf. Tokyo: 1986: 321p
- 14 Givens E N, Plank C J and Rosinski E J, U. S. Pat., 4,079,095; 4,097,096 (1978)
- 15 Singh B B, Lin F N and Anthony R G, Chem. Eng. Commun., 1980, 4: 749
- 16 Anthony R G and Singh B B, Chem. Eng. Commun., 1980, 6: 215

Light olefins from syngas via

dimethylether

Cai Guangyu Liu Zhongmin Shi Remin
He Changqing Yang Lixin Sun Chenglin
(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy Sciences Dalian 116023)

A new route named as SDTO method for the synthesis of light olefins from syngas has been proposed. That is to convert syngas to dimethylether first and then to convert dimethylether to light olefins. The catalysts for the two conversion reactions have been developed. With the non-separated product of the first reaction from syngas ($H_2/CO=2:1$) to dimethylether as raw material, dimethylether is directly converted to light olefins. The preliminary results show that the yield of light olefins is up to $100g/m_3$.

Key words: light olefin, syngas, dimethylether, SAPO-34, molecular sieve

甲烷氧化偶联催化剂的性能研究

赵静* 王大祥 李永丹

(天津大学化工系 300072)

摘要:采用XRD、TEM、热分析、原子吸收光谱等手段研究了分别以MgO及硅藻土为载体,引入不同锂盐及助剂的甲烷氧化偶联催化剂。结果表明,硅藻土载体可利用其多孔性能保护锂物种,助剂 Nb_2O_5 能降低活性温度,引入高熔点锂盐虽没有锂流失,但无活性。甲烷氧化偶联催化剂的活性及物性与锂物种的熔融、再分布密切相关。

关键词:甲烷氧化偶联催化剂 锂物种 硅藻土 Nb_2O_5

1 前言

甲烷氧化偶联制 C_2 烃是开发利用天然气资源制取化工原料最直接有效的途径。自从1982年Keller^[1]等人首次报道了使用氧化物催化剂可以从甲烷获得乙烯、乙烷后,引起了各国学者的极大兴趣,有关的研究报导不断出现,其中多数工作是关于催化剂的筛选,主要有以下几类:(1)碱金属与碱土金属氧化物的组合如Li/MgO,该类催化剂具有较好的活性及选择

性,但寿命短、稳定性差。(2)碱土金属及其氧化物的组合,这类催化剂虽有较好的稳定性,但活性温度远高于第一类催化剂。(3)稀土氧化物及其与碱金属的组合如 La_2O_3 、Li/ La_2O_3 。当采用稀土氧化物为催化剂时,活性温度低、稳定性好,但 C_2 烃选择性差。加入碱金属可提高选择性,但相对缩短了寿命。(4)多组分体系及其它,主要是三、四组分的碱、碱土、过渡与稀土金属

* 现在南京大学化学化工学院工作