

文章编号: 0253-240X(2005)06-0771-04

鼓泡浆态反应器中低温甲醇合成的探索

赵玉龙¹, 黄哲¹, 吴玉塘²

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001; 2. 中国科学院成都有机化学所, 四川成都 610041)

摘要: 为了开发低温液相甲醇合成新工艺, 使用 CuCr/CH₃ONa 催化体系, 在直径 40 mm 的鼓泡浆液反应器中考察了低温甲醇合成的反应性能。鼓泡浆液反应器使用的浆液由铜铬催化剂、甲醇钠溶液、乳化剂 OP-10 和液相介质二甲苯组成。实验结果表明在 90 °C ~ 110 °C、4.8 MPa 和操作气速 0.2 cm/s 下, 前 9 h 的 CO 平均转化率达到 78%。甲醇是反应的主要产物。与搅拌釜中的实验结果比较, 鼓泡浆液反应器的反应效率为搅拌釜的 80%。这是由于甲醇钠的消耗和乳化剂的负效应所致。实验结果示范了鼓泡浆态反应器中低温甲醇合成的可行性。

关键词: 甲醇合成; 鼓泡浆液反应器; 甲酸甲酯; 低温

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

近年来, 随着对环境保护的重视, 甲醇作为洁净燃料和车用代用燃料将直接或间接地被引入发电和运输领域, 届时其消耗量将明显超过化工原料的消耗量。例如, 发电 100 万 kW 的甲醇电厂, 即使设备利用率 50%, 年需求量也达到 170 万 t^[1]; 又如中国的汽油消费量 2004 年预计为 4 246 万 t^[2], 如果甲醇代用 10%, 则需 424.6 万 t。燃料电池汽车的发展也将促进甲醇的需求。甲醇用作燃料时, 其热值只有汽油的 1/2.2, 作为车用代用燃料, 燃烧 1 t 甲醇所获得的功率相当于 0.625 t ~ 0.80 t 汽油的输出功率。因此, 大规模使用甲醇燃料的生产成本必须降低。目前工业上日产 2 500 t ~ 3 000 t 甲醇的气固相固定床甲醇合成技术, 无论从能量效率或工艺过程而言, 已经相当完善, 但制造成本却难以降低。为了发展燃料甲醇, 必须开发新的甲醇合成技术。经由甲酸甲酯的液相法低温合成甲醇新过程, 由于在同一个浆态反应器中进行甲醇羰基化制甲酸甲酯 (MeF) (CH₃OH + CO = HCOOCH₃) 和 MeF 氢解制甲醇 (HCOOCH₃ + 2H₂ = 2CH₃OH) 两个反应, 具备了低温反应和浆态操作的两种优越性。这不仅克服了热力学平衡的限制, 而且提供了强化传热、简化流程、反应设备大型化的工程保证, 为进一步降低甲醇生产成本提供了可能性。鼓泡浆态反应器具有结构简单、放大容易、投资省、传热效率高、反应温度易于控制、可以有效地回收反应热、催化剂可以在线添加和移出、装置开工率高等优点。鉴于甲醇合成反应强放热的特点, 鼓泡浆态反应器将是低温甲醇合成工业反应器的最佳选择。虽然在低温甲醇合成方

面进行了大量的工作, 但主要集中在催化剂的开发, 评价和反应机理的考察^[3~6]。除了很少的水力学方面的研究^[7,8]外, 基本上没有鼓泡浆态反应器中低温甲醇合成反应的报道。本文对鼓泡浆态反应器中低温甲醇合成进行了初步的探索。

1 实验部分

实验使用的催化剂为成都有机所提供的 CuCatE 催化剂。CuCatE 催化剂是采用铜氨络合物溶液沉淀法制备的 CuCr 催化剂^[9]。CuCatE 催化剂的反应性能在 1 L 的高压搅拌釜内评价, 实验装置和具体操作方法详见文献^[10]。鼓泡浆态反应器的实验装置工艺流程如图 1 所示。实验时催化剂和甲醇钠

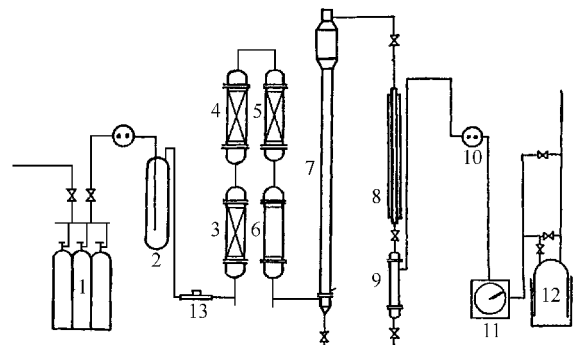


图 1 鼓泡浆液反应器中低温甲醇合成装置示意图

Figure 1 A schematic diagram of low-temperature methanol synthesis in a bubble column slurry reactor

1—syngas cylinder; 2—pressure buffer tank; 3—oxygen removal; 4—water removal; 5—CO₂ removal; 6—preheater; 7—bubble column slurry reactor; 8—water cooler; 9—product receiver; 10—pressure let down valve; 11—wet-gas meter; 12—gas holder; 13—mass flow meter

收稿日期: 2005-02-27; 修回日期: 2005-06-13。

作者简介: 赵玉龙 (1940-), 男, 上海人, 教授, 燃料化学工艺与化学反应工程专业。E-mail: ylzha@sxicc.ac.cn。

溶液混合均匀后,与部分 OP-10 表面活性剂从反应器中段加入,剩余的 OP-10 和二甲苯从反应器顶加入。来自甲醇裂解装置的合成气加压碱洗后,合成气中 CO_2 体积分数降低到 $100 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$, 然后通过 13X 分子筛和 5A 分子筛进一步脱除 H_2O 和 CO_2 。净化后的合成气经孔径为 $40 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$ 的烧结金属分布板,以鼓泡方式向上通过含有粉状的铜催化剂(MXL)的浆液进行反应。反应尾气经冷却冷凝系统回收液相产物后,系统压力降至常压,湿式流量计计量后,一部分去气柜累积供分析用,大部分放空。工业 MeONa 溶液购自太原制药厂。

2 结果和讨论

2.1 半连续操作中的 CuCatE 催化剂的反应性能
成都有机所采用间歇操作方法评价了 CuCatE 催化剂的反应性能。4.0 MPa、383 K 合成甲醇的时空产率 $80.4 \text{ mol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{[11]}$, 相当于 $2.56 \text{ g}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 。李顺芬等^[9]报道的间歇操作程序是,将催化剂和溶

剂装入反应器后,用合成气置换反应器内的空气,压力和温度分别升至 5.0 MPa、120 °C,随着反应的进行,釜内压力逐渐降低至 4.0 MPa 时,再快速充气至 5.0 MPa,如此反复循环,总反应时间 2 h。间歇反应的结果只能代表催化剂的初始反应性能,不能代表工业上连续流动操作条件下的催化剂反应性能。本文采用气相流动、液相间歇的半连续操作方法,重新评价了催化剂的反应性能。表 1 给出了不同反应条件下 CuCatE 催化剂的反应性能。

由表 1 可见,半连续反应 25 h 的基准实验(No. 1)的平均甲醇收率为 $0.609 \text{ g}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$,即使在高浓度催化剂和较短反应时间条件下(No. 6),平均甲醇收率也仅为 $0.912 \text{ g}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$,远低于间歇反应的甲醇收率 $2.56 \text{ g}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 。因此,根据间歇反应最初 1 h 内反应所生成的甲醇量或 2 h 反应结束后的产物总量,得到的催化剂的活性和空时产率来设定鼓泡浆态反应器的操作条件是不合适的。

表 1 半连续操作下 CuCatE(MXL)催化剂的反应性能

Table 1 Reaction performances of CuCatE catalyst under both gas flow and liquid batch

No.	Catalyst comp.		$t/^\circ\text{C}$	p/MPa	liq. medium	Run time t/h	Yield		Remark
							$/\text{g}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$		
1	MXL + 60 mL	MeONa	111	4.2	A 340 mL	25.5	0.609		basic run
2	MXL + 73 mL	MeONa	112	3.4 ~ 4.7	A 345 mL	11.0	0.620		simulation of BCSR
3	MXL + 60 mL	MeONa*	110	3.1 ~ 1.6	A 340 mL	8.4	0.663		effect of commercial MeONa
4	MXL + 90 mL	MeONa*	110	3.6 ~ 4.6	B 310 mL	7.8	0.604		effect of liquid methanol
5**	MXL + 60 mL	MeONa	110	2.3 ~ 3.0	A 370 mL	7.0	0.864		effect of OP-10
6	MXL + 150 mL	MeONa*	110	3.2 ~ 4.4	A 250 mL	6.5	0.912		effect of cat. concentration

notes No. 1 ~ No. 5 : 40 g MXL, No. 6 : 52 g MXL ; * commercial ; ** addition of 40 mL OP-10 ; A—xylene ; B—methanol

2.2 鼓泡浆态反应器中低温甲醇合成

2.2.1 鼓泡浆态反应器用的液相介质、表面活性剂、甲醇钠
从鼓泡浆态反应器的操作角度出发,在 1 L 的高压搅拌釜内于半连续操作条件下考察了液相介质、表面活性剂、工业甲醇钠对反应的影响和鼓泡操作方式的模拟。比较表 1 中 No. 3 和 No. 4 的结果可知,使用介电常数比甲醇(32.63)低的二甲苯(2.270 ~ 2.568)为液相介质的反应效果好。赵亮富等^[12]进行的甲醇羰基化中的溶剂效应的实验表明,对于甲醇羰基化反应,随着液相介质的介电常数的降低,反应速率常数提高。因此,介电常数低的液相介质提高了低温甲醇合成反应中的羰基化反应速率,使中间产物 MeF 的生成速率和浓度得到提高,进而加快了 MeF 氢解反应的速率,从而总体上提高了低温甲醇合成的反应速率。

甲醇羰基化的实验表明工业 MeONa 溶液的甲醇羰基化活性不如金属钠配制的 MeONa 溶液。在甲醇羰基化活性上有明显差别,从 CO 压力下降看,0.4 mol 的工业 MeONa 溶液相当于 0.2 mol 金属钠配制的 MeONa 溶液。但是在低温液相甲醇合成实验中,由 No3 和 No. 1 的实验结果可知,工业甲醇钠的影响不明显,这为鼓泡浆态反应器使用工业甲醇钠提供了依据。

实验表明甲醇与二甲苯互溶,但甲醇钠与二甲苯互不相混。机械搅拌后,只是将甲醇钠溶液和催化剂均匀地分散在介质中,静置后还是分层为甲醇钠在上,二甲苯在下。因此鼓泡塔内如何实现均相操作, No. 5 的实验表明表面活性剂 OP-10 可以改进甲醇钠溶液在二甲苯溶剂中的分散和乳化,克服了上面为甲醇钠溶液,下面为二甲苯溶剂的分层问题,

为实现鼓泡浆态反应器的低温甲醇合成操作提供了可能性。

2.2.2 最低操作气速的确定 为了对低温甲醇合成使用的鼓泡浆态反应器水力学有所了解,本文使用 $\varphi 42$ mm的玻璃鼓泡塔和二甲苯+MeONa-Cu基催化剂+N₂的气液固三相体系进行实际测定。首先确定了CuCatE催化剂的最低悬浮气速,实验发现当气速0.2 cm/s时,流化体系为均匀黑色,催化剂全部悬浮,但鼓泡并不激烈,一旦停气后,则催化剂沉降分层。这说明成都有机所的Cu-Cr催化剂在0.2 cm/s的气速下处于均匀悬浮状态。0.2 cm/s是反应器的最低操作气速。此外,在气速0.2 cm/s~8 cm/s,采用床层膨胀法与压差法,实验测定了不同液体介质各种操作条件下对气含率的影响,得到了一些可供实验室模拟反应器参考的数据。例如,虽然甲醇-空气体系的气含率大于二甲苯-空气体系,但是由于表面活性剂OP-10的作用,空气-二甲苯+OP-10+催化剂体系的气含率大于空气-甲醇-石英砂体系。对于以上两种体系的气含率均随固体浓度的增大而下降。

2.2.3 鼓泡浆态反应器的低温甲醇合成 试探性实验表明,鼓泡浆态反应器中可以完成CO+H₂的低温液相合成甲醇反应。图2为合成气转化率随反应时间的变化。由图2可见,合成气的转化率随着反应时间的延长而下降。

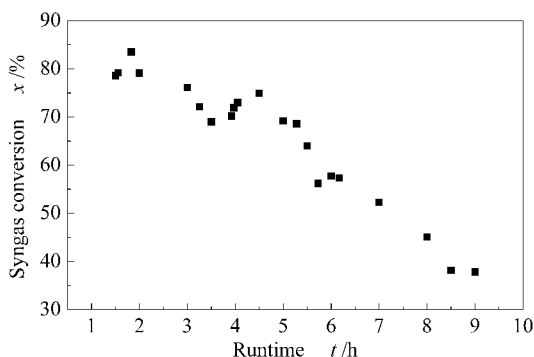


图2 合成气转化率随反应时间的变化

Figure 2 Variation of syngas conversion with time on stream

reaction conditions: CuCatE cat 120 g, CH₃ONa

685 mL (5.25 mol/L), OP-10 400 mL, xylene 3 400 mL;

90 °C, 4.8 MPa, SV 100 h⁻¹, H₂/CO = 2, flow rate 0.5 m³/h

表2比较了搅拌釜与鼓泡浆态反应器的低温甲醇合成结果。由表2可知,前9 h的CO转化率平均值可达78%,鼓泡浆态反应器的效率为搅拌釜的

80%。冷阱中甲醇达61.63%,MeF 2.76%。反应器上部取样分析表明二甲苯59.74%,甲醇26.16%,MeF 7.39%。与搅拌釜的800 r/min~1 000 r/min的强烈搅动相比,由于催化剂空速的限制,鼓泡浆态反应器内0.2 cm/s的操作气速引起的湍动程度是很低的。这表明鼓泡浆态反应器的操作需要改进。为了强化传质和反应操作,同时实现反应产物与浆液的分离,可以将目前的单管鼓泡浆态反应器改造为由鼓泡浆态反应器、闪蒸分离器和浆液循环泵组合而成的反应系统。在操作气速不变的条件下,浆液循环增强了反应器内的湍动,将会提高合成气的转化率。由表2可知基于实验室单管浆态反应器上的低温液相合成甲醇的初步结果,验证了鼓泡浆态反应器中实现低温甲醇合成的可行性,为进一步开展鼓泡浆态反应器中低温甲醇合成的研究和开发工作提供了依据。

表2 搅拌釜与鼓泡浆态反应器的低温甲醇合成结果的比较

Table 2 Comparison of low temperature methanol synthesis between autoclave and BCSR

	Autoclave	BCSR
Initial reaction volume V/L	0.25	4.5
Catalyst system	CuCatE(30 g/L) + CH ₃ ONa	
Reaction condition		
<i>t</i> /°C	110	90~110
<i>p</i> /MPa	3.57	4.80
SV/h ⁻¹	100	110
H ₂ /CO	1.79	2.00
CO conversion * <i>x</i> _{CO} /%	97.6	78.0
Efficiency of reactor /%	100	80

* average value during the first 9 h of run-time

3 结语

1 L搅拌釜中气相流动、液相间歇操作条件下得到的CuCatE催化剂的反应性能比气、液相均为间歇操作的反应的结果低。因此,间歇操作的反应结果不能代表工业上连续流动操作条件下的催化剂反应性能。 $\varphi 40$ mm鼓泡浆态反应器中前9 h的CO平均转化率达到78%,反应产物以甲醇为主,验证了鼓泡浆态反应器中实现低温甲醇合成的可能性。为进一步开展鼓泡浆态反应器中低温甲醇合成的研究和开发工作提供了依据。

致谢:孟崇志、刘健生和王受书参加了鼓泡浆态反应器实验装置的改造和试验工作,特此致谢。

参考文献:

- [1] OHYAMA S. On the status of low-temperature methanol synthesis[J]. *Petrotech*, 1995, **18**(1):27-33. (in Japanese).
- [2] 柯晓明, 舒朝霞. 我国成品油市场 2003 年供需特点分析及 2004 年需求预测[J]. *当代石油石化*, 2004, **12**(1):28-30. (KE Xiao-ming, SHU Zhao-xia. Analysis of supply & demand characteristics of China's oil products in 2003 and prediction of following year market[J]. *Petroleum & Petrochemical Today*, 2004, **12**(1):28-30.)
- [3] MARCHIONNA M, GIROLAMO M D, TAGLIABUE L, SPANGLER M J, FLEISCH T H. A review of low temperature methanol synthesis [A]. In : PARMALIANA A, SANFILIPPO D, FRUSTERI F, VACCARI A, ARENA F, ed. *Studies in surface science and catalysis 119: Natural gas conversion V*[M]. Amsterdam : Elsevier, 1998. 539-544.
- [4] 赵亮富, 赵玉龙, 吕朝晖, 张碧江. 低温甲醇合成的动力学模型和参数估计[J]. *化工学报*, 2002, **53**(6):583-590. (ZHAO Liang-fu, ZHAO Yu-long, LU Zhao-hui, ZHANG Bi-jiang. Kinetic model and parameter estimation of methanol synthesis at low temperature[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2002, **53**(6):583-590.)
- [5] OHYAMA S. Low-temperature methanol synthesis in catalytic systems composed of copper-based oxides and alkali alkoxides in liquid media: effects of reaction variables on catalytic performance[J]. *Top Catal*, 2003, **22**(3-4):337-343.
- [6] 黄利宏, 储伟, 龙毅, 易敏, 李洋. 铈助剂对低温液相合成甲醇用铜铬硅催化剂性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2005, **33**(5):597-601. (HUANG Li-hong, CHU Wei, LONG Yi, YI Min, LI Yang. Effects of zirconium on the performance of Cu-Cr-Si-O for low-temperature methanol synthesis in liquid phase[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(5):597-601.)
- [7] CLARK K N. The effect of high pressure and temperature on phase distributions in a bubble column[J]. *Chem Eng Sci*, 1990, **45**(8):2301-2307.
- [8] ZHAO Y, SU X. Gas holdup and solids concentration profile in a tapered methanol bubble column with a system of air/methanol/quartz sands [A]. In : XU D, MORI S, ed. *Fluidization 2000 science and technology, the seventh China-Japan symposium*[C]. Xi 'an, China : Xi 'an Publishing House, 2000. 381-386.
- [9] 李顺芬, 杨先贵, 戴汉松, 罗仕忠, 贾朝霞, 吴玉塘. 铜基催化剂低温浆态相合成甲醇和甲酸甲酯[J]. *石油与天然气化工*, 2000, **29**(6):287-288. (LI Shun-fen, YANG Xian-gui, DAI Han-song, LUO Shi-zhong, JIA Chao-xia, WU Yu-tang. Low temperature synthesis of methanol and methyl formate catalyzed by copper-based catalysts in a slurry reactor[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 2000, **29**(6):287-288.)
- [10] 赵玉龙, 白亮, 胡蕴青, 钟炳, 彭少逸. 浆态相低温甲醇合成用的 CuCr/CH₃ONa 催化体系的反应性能[J]. *燃料化学学报*, 1998, **26**(6):497-499. (ZHAO Yu-long, BAI Liang, HU Yun-qing, ZHONG Bing, PENG Shao-yi. Catalytic performance of CuCr/CH₃ONa used for low temperature methanol synthesis in slurry phase[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1998, **26**(6):497-499.)
- [11] 陈文凯, 刘兴泉, 吴玉塘, 于作龙. 羧化-氢解法低温合成甲醇的研究[J]. *天然气化工*, 1997, **24**(3):14-18. (Chen Wen-kai, Liu Xing-quan, Wu Yu-tang, YU Zuo-long. Studies on low-temperature methanol synthesis in a slurry reactor[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 1997, **24**(3):14-18.)
- [12] 赵亮富, 赵玉龙, 吕朝晖, 张碧江. 甲醇羰基化过程中的溶剂效应[J]. *石油化工*, 2001, **30**(7):505-508. (ZHAO Liang-fu, ZHAO Yu-long, LU Zhao-hui, ZHANG Bi-jiang. Solvent effects on carbonylation of methanol[J]. *Petrochemical Technology*, 2001, **30**(7):505-508.)

Exploration of low temperature methanol synthesis in bubble column slurry reactors

ZHAO Yu-long¹, HUANG Zhe¹, WU Yu-tang²

(1. *Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;*

2. *Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China*)

Abstract : In order to develop a new process of low-temperature methanol synthesis, reaction performance of the low-temperature methanol synthesis catalyst CuCr/CH₃ONa was examined in the bubble column slurry reactor (BCSR) of 40 mm in diameter and 4 500 mm height. The slurry was composed of the required amounts of sodium methoxide solution, CuCr catalyst and emulsifier OP-10, as well as the balanced liquid xylene medium. The results showed that the average conversion of CO was 78% in 90 °C ~ 110 °C, 4.8 MPa and operation gas velocity 0.2 cm/s during first 9 h of operation test. Methanol was main product from BCSR. Compared with the results of the test in the autoclave, efficiency of BCSR is about 80% of the autoclave reactor's. This is probably due to the consumption of CH₃ONa and the negative effect of emulsifier OP-10. Results demonstrated the feasibility of the application of BCSR in low temperature methanol synthesis in slurry.

Key words : methanol synthesis ; low-temperature ; bubble column slurry reactor ; methyl formate

Author introduction : ZHAO Yu-long (1940-), male, Master, Professor, major in fuel chemistry and chemical reaction engineering. E-mail : ylzha@sxicc. ac. cn.