

文章编号: 0253-2409(2012)07-0843-05

## 浆态床反应器中生物质合成气合成二甲醚的研究

马俊国, 葛庆杰, 马现刚, 徐恒泳

(中国科学院大连化学物理研究所 洁净能源国家重点实验室, 大连 116023)

**摘要:** 进行了浆态床反应器中, 甲醇合成催化剂与分子筛混合制复合催化剂上, 生物质制取的合成气(简称生物质合成气)一步法合成二甲醚的研究, 重点考察了不同脱水组分和工艺条件对催化剂反应性能的影响, 同时, 结合  $\text{NH}_3$ -TPD 等手段对催化剂进行了表征。结果表明, 含有较弱酸性 SAPO-11 分子筛的复合催化剂更适合生物质合成气原料气杂质多、氢碳比低的特点, 在合成二甲醚反应中具有更高的选择性和稳定性。250 °C、5 MPa、500 h<sup>-1</sup>时, 在甲醇催化剂与 SAPO-11 分子筛比例为 3:1 的复合催化剂上, 合成气合成二甲醚反应 35 h 内, CO 转化率稳定在 40% 以上, 二甲醚在有机产品中的选择性保持在 97% 左右。

**关键词:** 二甲醚; 浆态床; SAPO 分子筛; 生物质合成气

**中图分类号:** TK6 **文献标识码:** A

## DME synthesis from biomass-derived syngas in a slurry-bed reactor

MA Jun-guo, GE Qing-jie, MA Xian-gang, XU Heng-yong

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian National Laboratory of Energy, Dalian 116023, China)

**Abstract:** Dimethyl ether (DME) synthesis from biomass-derived syngas in a slurry-bed reactor was investigated over a hybrid catalyst composed of methanol synthesis catalyst and molecular sieve. The results showed that the catalyst containing SAPO-11 exhibits higher DME selectivity and catalytic stability, which is closely related to the weak acidity of SAPO-11 in the hybrid catalysts. 40% CO conversion and 95% DME selectivity in organic products could be kept during 35 h stability test over the hybrid catalyst when the weight ratio of methanol synthesis catalyst to SAPO-11 was 3.

**Key words:** dimethyl ether; slurry-bed reactor; SAPO-11 molecular sieve; biomass-derived syngas

化石能源过度开发和利用导致的能源危机和环境问题日益严重, 可再生能源的开发利用已倍受重视, 生物质获取液体燃料新技术的研究和开发也因此而受到越来越多的关注<sup>[1-3]</sup>。二甲醚(DME)作为一种用途广泛的化学工业品, 可作为冷冻剂、溶剂、萃取剂和气雾剂的抛射剂。同时, 由于二甲醚具有优良的燃烧性能和高的十六烷值, 因而可作为民用洁净燃料和柴油替代燃料<sup>[4, 5]</sup>, 因而被认为是“21世纪的清洁燃料”。二甲醚还可以生成一系列具有重要应用价值的下游产品, 其中, DME 制取低碳烯烃是一条替代或补充石油烯烃的新途径<sup>[6]</sup>。因此, 发展生物质合成气合成二甲醚等高品质液体燃料技术是一条可改变能源结构的绿色途径<sup>[7, 8]</sup>。

目前, 合成气合成二甲醚的工艺路线主要有两条, 一种是合成气经甲醇间接合成二甲醚, 另一种是复合催化剂上合成气一步合成二甲醚<sup>[9, 10]</sup>。一步

法由于采用了复合催化剂体系, 合成气转化的甲醇可在催化剂上原位脱水生成二甲醚, 打破合成气合成甲醇的热力学平衡, 具有较高的 CO 单程转化率, 同时, 一步法过程的经济性并不受甲醇价格波动的影响。生物质合成气具有 H<sub>2</sub>/CO 体积比低, CO<sub>2</sub> 含量高等特点, 通常需通过气化和重整调节其组成, 以适应下游产品合成的需要<sup>[11, 12]</sup>。合成气合成二甲醚是强放热反应, 采用固定床反应器会造成催化剂活性组分烧结失活。浆态床反应由于具有较大热容和良好传热性能的惰性溶剂存在, 而在反应的移热方面更具优势, 同时, 由于溶剂的氢溶解度高而更适应 H<sub>2</sub>/CO 体积比较低的合成气<sup>[13]</sup>。因此, 本实验重点进行了浆态床反应器中生物质合成气一步合成二甲醚的研究。

### 1 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

收稿日期: 2011-10-17; 修回日期: 2011-12-29。

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2011BAD22B06); 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2009AA05Z434); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(0812021100)。

联系作者: 葛庆杰, Tel: 0411-84379229, E-mail: geqj@dicp.ac.cn。

本实验采用机械混合法制备生物质合成气合成二甲醚的催化剂,称取一定量的自制 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 甲醇合成催化剂,分别与不同硅铝比的 HZSM-5、SAPO-11 等分子筛充分混合研磨、干燥、焙烧、压片成型,破碎得到一定粒度的催化剂备用。

### 1.2 催化剂的性能测试

催化剂的合成气制二甲醚性能测试在连续的浆态床反应器上进行。浆态床反应器的体积为 0.1 L。采用的原料气为生物质气化技术所得产品合成气,这一合成气是利用生物质,如玉米芯等,经两段式固定床富氧氧化所得,将得到的合成气再经过脱硫、脱氧、脱碳等净化步骤,所得的气体体积比为 H<sub>2</sub>/CO = 1.2, (H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>)/(CO+CO<sub>2</sub>) = 1.0<sup>[14]</sup>。催化剂装量 2 g。催化剂颗粒大小为 40 ~ 60 目。采用的惰性溶剂为液体石蜡。在测试前,首先,通氢气还原,还原气空速为 1 000 h<sup>-1</sup>,还原温度为 250 °C,还原时间为 12 h。还原结束后,切换原料气在相应的条件下进行反应。反应产物进行在线分析,采用日本岛津 GC-8A 气相色谱仪、热导检测器、TDX-01 色谱柱分析 N<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>,柱长 1.5 m;氢火焰离子检测器,GDX-401 色谱柱分析甲醇、二甲醚及烃类,柱长 1.5 m。根据二甲醚合成前后碳/氮比恒定和碳平衡计算 CO 转化率和产物选择性。

### 1.3 催化剂的表征

催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 表征在 Micromeritics 公司的 Auto Chem 2910 型化学吸附仪上进行。催化剂装量为 100 mg。催化剂先在 He 吹扫下以 10 °C/min 升至 500 °C,恒温 1 h,然后降至 100 °C。待催化剂吸附 NH<sub>3</sub> 饱和后开始程序升温,采用 TCD 检测 NH<sub>3</sub> 脱附量。气体流量 10 mL/min,升温速率 10 °C/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成气制二甲醚复合催化剂脱水组分的研究

对于采用浆态床反应器的催化反应,脱水组分对复合催化剂的性能影响较大,要求脱水组分不仅要有足够的脱水性能,而且要有良好的水热稳定性,还要适应浆态床反应的特点,原料在催化剂的表面吸附以及反应产物的脱附速度相对固定床的气态环境气氮要慢得多,浆态床反应器中的惰性溶剂容易对反应进度和产品选择性产生影响。因此,本实验考察了浆态床反应器中,含有不同脱水组分的复合催化剂(活性组分为 5:1)的生物质合成气合成二甲醚的反应性能,反应条件为,250 °C,5 MPa,空速为 1 000 h<sup>-1</sup>,原料气的体积组成为 33.3% CO、43.2% H<sub>2</sub>、10.3% CO<sub>2</sub>、2.9% CH<sub>4</sub>、10.4% N<sub>2</sub>。反应结果见表 1。

表 1 脱水组分对复合催化剂性能的影响

Table 1 Effect of dehydration components on the performance of hybrid catalyst

Dehydration component	CO conv. <i>x</i> /%	Product selectivity <i>s</i> /%				DME in organic compounds <i>w</i> /%
		CO <sub>2</sub>	DME	MeOH	HCs	
ZSM-5 (38)	30.6	41.2	53.5	-	5.3	91.1
ZSM-5 (50)	31.6	43.0	49.6	-	7.4	87.0
ZSM-5 (140)	22.2	21.8	69.4	-	8.8	88.7
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	29.6	66.3	0.7	3.4	94.1
SAPO-11	24.4	18.4	79.0	-	2.6	96.8

note: the numerical value in parenthesis stands for the ratio of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ZSM-5

由表 1 可看出,在所采用的脱水组分中,ZSM-5 分子筛无法满足生物质合成气合成二甲醚浆态床反应对脱水组分的要求,尽管其改性后可适当增加反应的转化率和二甲醚在产物中的分布,但产物中二次反应产物烃类较多,以致 DME 在有机产品的选择性偏低。相对其他脱水组分,SAPO-11 分子筛作脱水组分的复合催化剂,不仅表现出了合适的 CO 转化率,而且二甲醚选择性显著增加,副产品烃的生成量较少,这与其表面的二甲醚发生深度脱水较少有关。根据浆态床反应的特点,反应生成的水不能及时从催化剂扩散到反应釜的浆液中,减少深度脱水反应将有利于催化剂的稳定性。从烃产品分布图

(图 1)可知,SAPO-11 分子筛的烃产品中 C<sub>1-3</sub> 烃含量较少,这可能与其表面所含的弱酸中心较少和酸性位分布有关。图 2 是不同改性分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图。由脱水组分的 NH<sub>3</sub>-TPD 图谱(图 2)可知,ZSM-5 催化剂上在 150 ~ 200 °C 和 350 ~ 500 °C 处各有一个脱附峰,表明催化剂除了弱酸中心外,还具有强酸中心;而 SAPO-11 分子筛上仅存在两个低温脱附峰,分别在 194 和 280 °C 附近,峰面积都较小,表明该催化剂上仅存在少量弱酸中心。结合催化剂反应性能考虑,认为强酸中心更容易发生深度脱水反应,而弱酸中心对二甲醚的选择性更高。

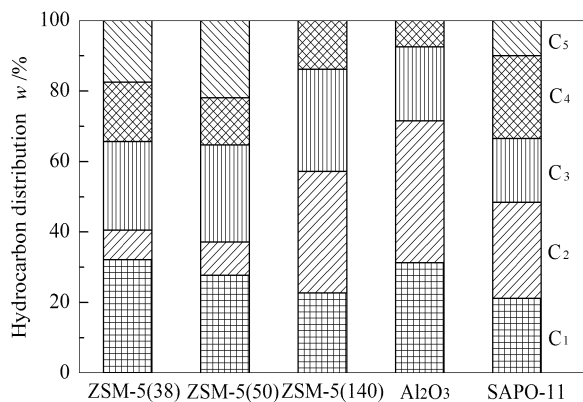
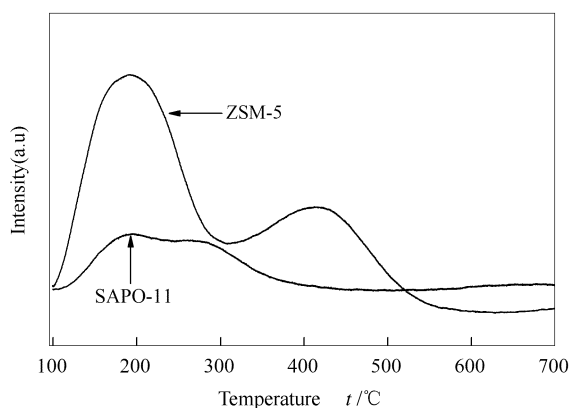


图1 脱水组分对烃类分布的影响

Figure 1 Effect of dehydration components on the hydrocarbon distribution

图2 不同脱水组分的NH<sub>3</sub>-TPD谱图Figure 2 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of different dehydration components

## 2.2 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11 复合催化剂两种活性组分比例的研究

合成气合成二甲醚复合催化剂中两种活性组分的比例对催化性能影响较大,CO加氢活性组分过多,复合催化剂的脱水能力不够,反应的CO转化率不高,产物甲醇含量增加;脱水组分过多,生成的二甲醚容易发生进一步脱水反应生成烃,而使其选择性降低。本实验考察了加氢组分与脱水组分比例对Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11合成二甲醚复合催化剂性能的影响,结果见表2。

由表2可看出,在浆态床反应中,催化剂两活性组分比值对反应性能的影响,由于液体惰性介质的存在而变得明显,特别是对转化率的影响,其影响体现在两方面,一方面是加氢组分较少,不利于CO转化,但脱水组分多有利于中间产物的原位转化,有利于CO转化;另一方面是加氢组分多,有利于CO转化,但脱水组分较少不利于中间产物的原位转化脱除,进而不利于CO转化率提高。活性组分比值的对催化剂影响较为复杂,而催化剂的反应性能变化则是活性组分比例对上述多种影响因素的综合表现。对Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11催化剂来说,两活性组分的比为3:1时,催化性能最佳。(下文中未特别注明的复合催化剂均采用这一比例)。

表2 活性组分比 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11 催化剂反应性能的影响

Table 2 Effect of catalyst ratio on the reaction performance

GHSV/h <sup>-1</sup>	1 000			500		
	3:1	4:1	5:1	3:1	4:1	5:1
Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SAPO-11	3:1	4:1	5:1	3:1	4:1	5:1
CO conversion <i>x</i> /%	26.5	16.9	23.9	43.1	30.4	37.3
DME in organic compounds <i>w</i> /%	95.5	98.7	97.0	97.2	97.3	97.6

reaction conditions: 250 °C, 5.0 MPa, 500 h<sup>-1</sup>; feed gases: 33.3% CO, 43.2% H<sub>2</sub>, 10.3% CO<sub>2</sub>, 2.9% CH<sub>4</sub>, 10.4% N<sub>2</sub>

## 2.3 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11 复合催化剂上合成气制二甲醚反应条件的考察

本实验重点考察了温度、压力和空速等反应条件对Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与SAPO-11两种组分比例为5:1时的复合催化剂上,生物质合成气(体积组成为31.8% CO、37.0% H<sub>2</sub>、3.2% CO<sub>2</sub>、2.0% CH<sub>4</sub>、19.6% N<sub>2</sub>)合成二甲醚反应性能的影响。

### 2.3.1 反应温度的影响

考察了5.0 MPa, 500 h<sup>-1</sup>条件下反应温度对复合催化剂反应性能的影响,结果见图3。从图3可看出,随温度升高,反应的CO转化率升高,产物

DME的选择性增加,240~250 °C增加趋势明显,之后增加趋势变缓。这是由于温度过低,浆态床中催化剂的脱水组分不易发挥其脱水功能,其脱水性能随温度增加逐渐增加的缘故,这可由反应产物中甲醇选择性的变化趋势看出。另外,温度过高,DME易发生二次反应而降低产物选择性,高温也不利于铜基催化剂的热稳定性。

### 2.3.2 反应压力的影响

在250 °C, 500 h<sup>-1</sup>条件下考察了浆态床反应体系的压力对Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11催化剂反应性能的影响,结果见图4。

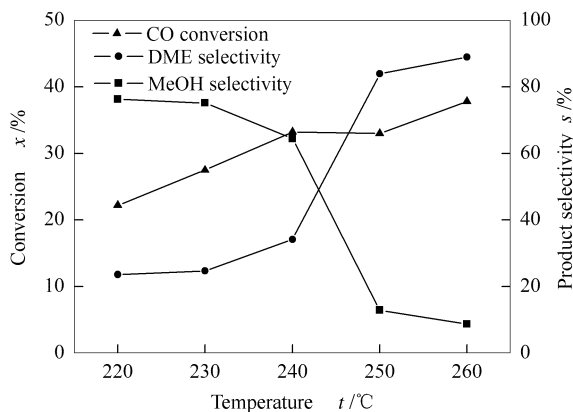


图3 温度对催化剂性能的影响

Figure 3 Effect of temperature on the reaction performance

由图4可知,随反应体系压力增加,CO转化率持续升高,二甲醚的选择性略微增加,在4.0 MPa后基本趋于稳定。在浆态床合成气制二甲醚反应体系中,升高压力有利于平衡向生成二甲醚的方向进行,从而提高反应的转化率。考虑到压力过高会增加体系的压缩功耗,因此,对于浆态床合成二甲醚

的反应来说,反应压力不易过高,4.0~5.0 MPa应是合适的反应压力。

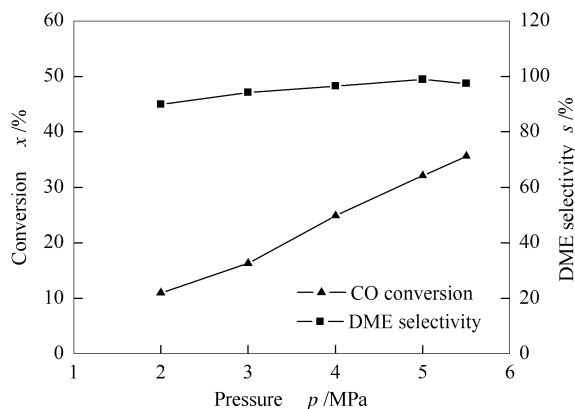


图4 压力对催化剂性能的影响

Figure 4 Effect of pressure on the reaction performance

### 2.3.3 原料气空速的影响

表3是250℃,5 MPa下原料气空速对Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11催化剂反应性能的影响,实验结果见表3。

表3 空速对催化剂性能的影响

Table 3 Effect of space velocity on the reaction performance

GHSV/h <sup>-1</sup>	500	1 000	1 500	2 000	3 000
CO conversion $x/\%$	34.9	21.2	15.3	11.2	7.0
DME selectivity $s/\%$	~100.0	98.0	98.1	98.2	96.9
DME yield $w/(\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	96.3	108.1	129.9	124.8	119.4

由表3可知,随原料气空速增加,反应的CO转化率逐渐降低,二甲醚的选择性变化不明显,DME时空收率逐渐增加,在1 500 h<sup>-1</sup>时达到最大值,而后逐渐下降。空速增大,原料气与催化剂的接触时间缩短,CO转化率降低,但单位时间内原料气的处理量增加,所以,DME的时空收率有最大值。因此,从DME的时空收率考虑,1 500 h<sup>-1</sup>应是最佳的原料气空速。

### 2.4 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11复合催化剂合成气制二甲醚反应稳定性的考察

图5是250℃,5.0 MPa,500 h<sup>-1</sup>条件下Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11复合催化剂生物质合成气(体积组成为31.8% CO、37.0% H<sub>2</sub>、3.2% CO<sub>2</sub>、2.0% CH<sub>4</sub>、19.6% N<sub>2</sub>)制二甲醚的稳定性实验结果。从图5中可看出,Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11催化剂表现出了良好稳定性,反应性能在35 h操作的时间内基本无明显变化,CO转化率保持在40%以上,DME在有机产物中的选择性保持在97%左右。

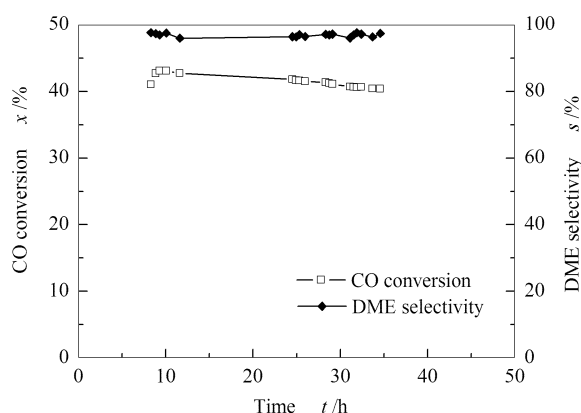


图5 催化剂的反应稳定性

Figure 5 Stability of the catalyst

## 3 结论

在浆态床反应体系中,Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5体系不适合生物质合成气合成二甲醚反应,尽管其改性后可适当增加反应的转化率和二甲醚在产物中的分布,但二次反应产物烃较多。Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11复合催化剂不仅表现出了合适的CO转化

率,而且二甲醚选择性显著增加,副产品烃的生成量较少,这与其酸性较弱,表面的二甲醚发生深度脱水较少有关。

生物质合成气合成二甲醚的 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SAPO-11 催化剂两活性组分最佳比例为 3:1, 催化剂上合适的反应条件为 250 °C、4.0~5.0 MPa、

500 h<sup>-1</sup>。Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-11 对生物质合成气(体积组成为 31.8% CO、37.0% H<sub>2</sub>、3.2% CO<sub>2</sub>、2.0% CH<sub>4</sub>、19.6% N<sub>2</sub>)制二甲醚反应具有良好的催化稳定性,反应性能在 35 h 运转时间内基本无明显变化,CO 转化率保持在 40% 以上,DME 在有机产物中的选择性保持在 97% 左右。

## 参考文献

- [1] 吕永兴,王铁军,李宇萍,吴创之,马隆龙. 生物质合成气一步法合成 LPG 的实验研究 [J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(2): 246-249. (LV Yong-xing, WANG Tie-jun, LI Yu-ping, WU Chuang-zhi, MA Long-long. Direct synthesis of liquefied petroleum gas from biomass synthesis gas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, **36**(2): 246-249.)
- [2] HAMELINCK C N, FAAIJ A P C. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass [J]. J Power Sources, 2002, **111**(1): 1-22.
- [3] 汪俊锋,常杰,阴秀丽,付严. 生物质气催化合成甲醇的研究 [J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(1): 58-61. (WANG Jun-feng, CHANG Jie, YIN Xiu-li, FU Yan. Catalytic synthesis of methanol from biomass-derived syngas [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, **33**(1): 58-61.)
- [4] 葛庆杰,黄友梅,李树本. 二甲醚的用途及制备 [J]. 石油化工, 1997, **26**(8): 560-564. (GE Qing-jie, HUANG You-mei, LI Shu-ben. The use and preparation of dimethyl ether [J]. Petrochemical Technology, 1997, **26**(8): 560-564.)
- [5] MAUREEN ROUHI A. Amoco, Haldor Topsøe develop dimethyl ether as alternative diesel fuel [J]. Chem Eng News, 1995, **73**(22): 37-39.
- [6] 谢光全. 二甲醚的应用 [J]. 天然气化工, 1996, **21**(3): 52-54. (XIE Guang-quan. Application of dimethyl ether [J]. Natural Gas Chemical Industry, 1996, **21**(3): 52-54.)
- [7] 汪俊锋,常杰,阴秀丽. 生物质间接液化制洁净燃料二甲醚 [J]. 太阳能学报, 2005, **26**(3): 412-418. (WANG Jun-feng, CHANG Jie, YIN Xiu-li. Synthesis of clean fuel dimethyl ether by indirect liquefaction of biomass [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2005, **26**(3): 412-418.)
- [8] 王铁军,常杰,吕鹏梅. 生物质热化学转化合成二甲醚 [J]. 过程工程学报, 2005, **5**(3): 277-280. (WANG Tie-jun, CHANG Jie, LV Peng-mei. Dimethyl ether synthesis from biomass by thermochemical method [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005, **5**(3): 277-280.)
- [9] ARCOUMANIS C, BAE C, CROOKES R, KINOSHITA E. The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review [J]. Fuel, 2008, **87**(7): 1014-1030.
- [10] LAU F S. The Hawaiiin project [J]. Biomass Bioenergy, 1998, **15**(3): 233-238.
- [11] 王铁军. 高稳镍基催化剂催化生物质燃气重整制合成气的研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2005: 106-120. (WANG Tie-jun. Reforming of biomass fuel gas to synthesis gas over highly stable nickel catalyst [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2005: 106-120.)
- [12] 冯杰,吴志斌,秦育红,李文英. 生物质空气-水蒸气气化制取合成气热力学分析 [J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(4): 397-400. (FENG Jie, WU Zhi-bin, QIN Yu-hong, LI Wen-ying. Thermodynamics analysis of biomass gasification with air-steam [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, **35**(4): 397-400.)
- [13] 贾美林,徐恒泳,李文钊,侯守福,王玉忠,葛庆杰,徐显明,孔繁华. 浆态床反应器中含氮合成气合成二甲醚的研究 [J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2004, **28**(2): 1-5. (JIA Mei-lin, XU Heng-yong, Li Wen-zhao, HOU Shou-fu, WANG Yu-zhong, GE Qing-jie, XU Xian-ming, KONG Fan-hua. The Study of Direct Synthesis of DME from N<sub>2</sub>-containing Syngas in Slurry-Bed Reactor [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2004, **28**(2): 1-5.)
- [14] HICKMAN D A, SCHMIDT L D. Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane [J]. Science, 1993, **259**(5093): 343-346.