

合成气制芳烃研究进展

张 晶,孙显锋,乔 婧,拓婷婷,付 刚,闵小建

(陕西煤业化工技术研究院有限责任公司 陕西 西安 710065)

摘要: 根据工艺路线不同,对合成气一步法、合成气两段法、合成气联产芳烃3种工艺进行分析。发现合成气一步法采用复合催化剂,由F-T合成催化剂与芳构化催化剂复合而成,或甲醇合成催化剂与芳构化催化剂复合而成,将合成气直接转化为芳烃,芳烃选择性较低,为50%左右;合成气两段法是在2个反应器中,分别采用甲醇脱水催化剂,芳构化催化剂,一段将合成气转化为二甲醚,二段将二甲醚转化为芳烃,芳烃选择性可达80%。合成气联产芳烃是在生产各类油品的同时富产芳烃,是目前较易实现工业化的一条路线。最后对合成气制芳烃发展提出了一些建议。

关键词: 合成气;芳烃;催化

中图分类号: O625.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)05-0060-03

Research on syngas to aromatics

ZHANG Jing ,SUN Xianfeng ,QIAO Jing ,TUO Tingting ,FU Gang ,MIN Xiaojian

(Shaanxi Coal and Chemical Technology Institute Co. Ltd. Xi'an 710065 ,China)

Abstract: According to the process ,analyse syngas one-stage process ,syngas two-stage process and cogenerating aromatics. The first process adopts composite catalyst ,which is composed of F-T synthesis catalyst and aromatization catalyst or methanol dehydration catalyst and aromatization catalyst. The product aromatics have low selectivity , only about 50 percent. The second process adopts methanol dehydration catalyst and aromatization catalyst which are used separately in two reactors ,syngas is converted to DME in the first reactor and DME is converted to aromatics in the second reactor ,the product aromatics performance high selectivity about 80 percent. The third process produces aromatics while manufacturing kinds of oil , which is easy to realize industrialization at present. Provide some suggestions for the development of syngas to aromatics.

Key words: syngas; aromatics; catalysis

芳烃作为重要的基础化工原料,需求与日俱增。目前,工业上芳烃的生产原料主要为石油和煤^[1]。以石油为原料的途径包括炼油厂重整过程制取,乙烯生产厂裂解汽油,甲苯歧化;以煤为原料的途径主要源于煤焦化。中国的资源特点决定了

采用以煤为原料制取芳烃具有重要意义。

煤气化制合成气,以合成气为原料制芳烃的方法有两类:一类是将合成气转化为甲醇^[2-3]、甲烷^[4-5]、直链烷烃等,最后通过甲醇芳构化^[6]、甲烷芳构化^[7]、直链烷烃芳构化^[8]制取芳烃;另一类是

收稿日期:2013-05-16 责任编辑:宫在芹

作者简介:张 晶(1988—),女,山西运城人,硕士,研发员,从事煤制化学品方面的研究。E-mail: zhangjingsm@163.com。

引用格式:张 晶,孙显锋,乔 婧,等.合成气制芳烃研究进展[J].洁净煤技术,2013,19(5):60-62,67.

通过采用合适的催化剂,将合成气直接转化为芳烃。与第1种方法相比,合成气制芳烃可简化反应步骤。

1 合成气一步法制芳烃

合成气一步法制芳烃是典型的催化反应,其催化剂制备最初来源于研究者发现将F-T合成催化剂与分子筛混合可打破F-T合成产物的Schulz-Flory分布,Chang等^[9]研究了Fe/Zr,Zn,Cr和分子筛复合催化剂在371~427℃下对CO转化率的影响,发现复合催化剂表现出较高的反应活性和芳烃选择性。此后十年里,相继出现关于此类催化剂的报道^[10]。可将合成气一步法中使用的催化剂分为两类:一类由F-T合成催化剂与芳构化催化剂复合而成;另一类由甲醇合成催化剂与芳构化催化剂复合而成。基于合成气在F-T反应中或MTG反应中生成的低碳烃中间体可以直接在分子筛上转化为芳烃,将最有效的F-T合成催化剂或甲醇合成催化剂与芳构化催化剂进行混合制备合成气直接芳构化反应的催化剂。

M. Baerns等^[11]以Fe/MnO-GaZSM-5为催化剂,一步反应由合成气制芳烃,芳烃选择性达40%,但催化剂活性随反应时间降低较快,通过程序升温氧化再生,催化剂活性不能恢复。王德生等^[12]将F-T合成Fe基化剂与芳构化分子筛催化剂混合研磨压片制成混合催化剂Fe/MnO-ZnZSM-5,在CO,H₂,Ar体积比为3:6:1,空速1600h⁻¹,压力1.1MPa,温度543K的条件下,CO转化率达到98.1%,芳烃产物选择性达53.1%,催化剂运行60h后,CO转化率仅降低0.5%。

近年来,关于合成气一步法制芳烃的报道不多,尚处于实验室研究阶段,究其原因可能是合成气一步法制芳烃具有以下缺点:①2种类型催化剂的最佳反应条件不一致,F-T合成催化剂和甲醇合

成催化剂在低温高压下活性高,而芳构化催化剂在高温低压下活性高,低温下(如500K)芳烃转化速率低,高温(700K)下合成气转化为大量的烷烃,尤其是甲烷,容易造成催化剂积炭失活。②F-T合成催化剂和甲醇合成催化剂比分子筛催化剂更易失活,所以当F-T合成催化剂和甲醇合成催化剂需要再生时,而分子筛催化剂仍有活性。除此之外,两者的再生过程也不同。因此,将两种类型催化剂分开使用的两段法制芳烃研究便受到关注。

2 合成气两段法制芳烃

合成气两段法制芳烃是在2个反应器中,一段采用F-T合成催化剂或甲醇合成催化剂,将合成气转化为烃类或二甲醚,二段采用芳构化催化剂,将一段反应物转化为芳烃。

张清德等^[13]采用2个等压串联连续流动固定床反应器由合成气制芳烃,在n(H₂):n(CO)=2,压力3MPa下,一段以Cu/Zn/Al₂O₃和γ-Al₂O₃复合为催化剂,反应温度270℃,将合成气变为二甲醚,二段以HZSM-5(n(Si):n(Al)=38)为催化剂,反应温度360℃制得芳烃,CO转化率达80%,芳烃选择性为86%左右。韩怡卓等^[14]在专利CN101422734A中制备了合成芳烃催化剂(质量比为HNKF-5:磷酸铝分子筛:Ga₂O₃:ZnO:BaO=1:(1~3):(0.01~0.30):(0.01~0.30):(0.01~0.30))经两段反应器,在n(H₂):n(CO)=3,压力4.0MPa,空速3000h⁻¹,一段温度260℃,二段温度320℃下反应,CO转化率达75.03%,甲苯,二甲苯,重芳烃,总芳烃选择性分别达15.32%,29.08%,44.16%,91.81%。N. Guan等^[15]研究了F-T催化剂和分子筛对合成气制芳烃反应性能,其实验结果见表1。

表1 F-T催化剂和分子筛的合成气制芳烃反应性能

催化剂	温度/ K	空速/ h ⁻¹	反应时 间/h	CO转换 率/%	芳烃 选择性	产物分布/%				
						苯	甲苯	乙苯	二甲苯	C ₉ -芳烃
Fe/MnO-HZSM-5一步法	543	215	25.0	53.94	6.96	10.06	43.34	9.44	28.05	9.11
Fe/MnO-GaZSM-5一步法	543	215	21.6	9.37	40.4			48.56		51.44
Fe/MnO-GaZSM-5一步法	573	400	22.0	33.60	6.34					100
Cu/Fe/MnO-GaZSM-5两段法	543/773	215/1800	21.0	71.52	3.26		100			

由表1可以看出,Ga可提高催化剂的芳烃选择性,降低CO转化率。通过改变反应条件可使产物集中于某一组分,Fe/MnO-GaZSM-5为催化

剂,573K下,产物几乎全为C₉-芳烃,543K下,产物为乙苯和C₉-芳烃。一步法与两段法相比,两段法CO转化率较高,虽芳烃选择性低,但产物分布

集中。

合成气两段法制芳烃中,先将合成气一步直接转化为二甲醚,二甲醚经芳构化催化剂转化为芳烃。与间接法甲醇制芳烃(MTA)相比,由于省去了甲醇至二甲醚转化的步骤,可进一步简化总的反应过程,不仅减轻了二段催化剂的负荷,而且降低了能耗和产品成本,经济上更合理。相比合成气一步法,两段法具有以下优点^[16]:①可根据产物分布灵活调节两段反应器反应条件;②2种催化剂可在其各自最佳反应条件下使用;③催化剂的回收再生相对容易。

3 合成气联产芳烃

合成气联产芳烃是基于F-T合成、MTG合成产物中含有少量芳烃,通过对F-T合成、甲醇合成催化剂进行改性,在生产各类油品的同时富产芳烃,是一条由合成气制芳烃的较有工业化前景的工艺路线。

郭志英等^[17]研制出合成气一段合成甲醇和二甲醚,二段合成汽油并联产均四甲苯的两段催化剂,此催化剂中一段为铜基复合型催化剂,将合成气制成甲醇、二甲醚,二段为HZSM-5催化剂。此催化剂所得产物中,异构烷烃和C₆-C₉芳烃加均四甲苯之和大于85%,其中C₆-C₉芳烃为21%~23%,异构烷烃45%~46%,C₅₊中均四甲苯占20%~22%,将均四甲苯分离出来后,其余则为高辛烷值汽油。谭琦生等^[18]在专利号为CN101016475A的专利中提出一种合成气合成汽油联产芳烃的工艺,将甲醇催化剂Cu/Zn与甲醇脱水催化剂 γ -Al₂O₃以质量比为4:1混合,装入浆态床反应器中,ZSM-5分子筛催化剂装入固定床反应器中,在n(H₂):n(CO)=1,浆态床反应器260℃,80000h⁻¹,固定床340℃,20000h⁻¹,压力4.0MPa反应条件下,CO转化率为49.6%,异构烷烃质量分数仅为3.81%,但芳烃质量分数为81.88%。

合成气联产芳烃是以生产燃料油品为主,通过选择合适的催化剂,适当提高芳烃产率。目前已有工业化的MTG、F-T合成技术,通过对上述工艺中催化剂进行改性,提高芳烃选择性,相比前2种方法,更接近工业化。

4 结 语

由合成气直接制芳烃的3条路线中,合成气一步法芳烃选择性较低,两段法芳烃选择性较高,合

成气联产芳烃是一条较易实现工业化的路径。

通过分析,未来应加强以下研究:①合成气制芳烃机理的研究。关于合成气制芳烃机理方面的研究不深入,多认为其机理与F-T合成、MTG反应相关,通过对F-T合成、MTG反应催化剂与芳构化催化剂的研究,来研究合成气制芳烃的机理。②催化剂制备方法的优化,如何将F-T合成催化剂或甲醇合成催化剂与芳构化催化剂进行有效复合是合成气一步法制芳烃的关键,目前一步法中催化剂制备多数是将F-T催化剂与芳构化催化剂直接物理混合。③工艺条件的优化,通过选择合适的反应温度、压力等,使F-T催化剂与芳构化催化剂都能发挥催化活性。

参考文献:

- [1] 乔建超,王建平,盛清涛,等.由煤制取芳烃化合物的研究进展[J].化工进展,2012,31(8):1717-1720,1740.
- [2] 李明.中国煤制甲醇的发展研究[J].洁净煤技术,2011,17(4):41-42,33.
- [3] 杨绍斌,王继仁,王志宏.中国煤制甲醇的现状与发展[J].洁净煤技术,2001,7(4):36-40.
- [4] 简华林,李克健,赵利军.煤制天然气高温甲烷化催化剂研究进展[J].化工进展,2011,30(8):1739-1743.
- [5] 杨明.煤制天然气现状及发展建议[J].洁净煤技术,2011,17(3):3-5,97.
- [6] 张顺利,贾懿曼,王鹏,等.合成气催化合成甲醇Cu基催化剂的研究[J].洁净煤技术,2011,17(5):56-58,89.
- [7] 朱瑞春,公维恒,范少锋.煤制天然气工艺技术研究[J].洁净煤技术,2011,17(6):81-85.
- [8] 刘俊峰,易平贵,戚蕴石,等.ZnO-Ga₂O₃/HZSM-5分子筛催化剂对C₃₋₄烷烃芳构化反应的催化作用[J].分子催化,2001,15(2):95-98.
- [9] C D Chang, W H Lang, A J Silvestri. Synthesis gas conversion to aromatic hydrocarbons[J]. Journal of Catalysis, 1979, 56(2): 268-273.
- [10] L Bruce, G Hope, J Mathew. Conversion of synthesis gas to aromatic-containing hydrocarbons under mild conditions[J]. Applied Catalysis, 1984, 9(3): 351-359.
- [11] M Baerns, N Guan, E Korting, et al. Catalyst development for selective conversion of syngas to mainly aromatic hydrocarbons[J]. International Journal of Energy Research, 1994, 18(2): 197-204.

(下转第67页)

4 结 语

中低温煤焦油和高温煤焦油的性质和组成有明显差别,应分别加工。中低温煤焦油可以经加氢处理生产柴油、汽油等车用发动机燃料油和化学品。高温煤焦油加氢制燃料油比中低温煤焦油加氢难度大,按照传统加工工艺,高温煤焦油各馏分经进一步加工,可以分离出多种化工产品。

目前国内焦油加工装置普遍较分散、规模偏小,能耗高且严重污染环境,产品品种少,尤其是高质量、高附加值产品较少,质量较差,生产成本低,经济效益差。今后煤焦油应走集中、大型化加工路线,增加煤焦油深加工产品的种类,提高深加工产品的质量。

参考文献:

- [1] 高晋生. 煤的热解、炼焦和煤焦油加工[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] 张颀, 孙会青, 白效言, 等. 低温煤焦油的基本特性及综合利用[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(6): 57-60.
- [3] 杨学萍. 煤制烯烃已具备产业化条件[J]. 中国石化, 2012(1): 31-32.
- [4] 陈柳钦. 国内外新能源产业发展动态[J]. 发展研究, 2011(8): 84-89.
- [5] 李斌, 李东, 李稳宏, 等. 中温煤焦油重馏分加氢裂化的工艺条件优化[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 1023-1027.
- [6] Schobert H H, Song C. Chemicals and materials from coal in the 21st century[J]. Fuel, 2002, 81(1): 15-32.
- [7] 张军民, 刘弓. 低温煤焦油的综合利用[J]. 煤炭转化, 2010, 33(3): 92-96.
- [8] 赵俊学, 李惠娟, 李小明, 等. 低变质煤低温干馏生产兰炭的技术进展与分析[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(6): 20-23.
- [9] 张晓静. 中低温煤焦油加氢技术[J]. 煤炭学报, 2011, 36(5): 840-844.
- [10] Yurum Y. Clean utilization of coal[M]. London: Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [11] 王红岩. 中低温煤焦油加氢催化剂及工艺研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2011.
- [12] 杨怀旺, 姚润生. 煤焦油加工技术进展和发展对策[J]. 煤化工, 2006(1): 11-14.
- [13] 高晋生, 张德祥, 郁健. 煤焦油加工技术的探讨[J]. 煤化工, 2004(6): 4-9.
- [14] 于振东, 郑文华. 现代焦化生产技术手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [15] 李薇, 程志刚. 煤焦油的加工技术及生产现状[J]. 化学工程与装备, 2011(3): 138-141.
- [16] 潘孔洲, 叶煌. 国内外煤焦油加工工艺的比较[J]. 燃料与化工, 2002, 33(5): 250-251.
- [17] 高建业. 煤焦油化学品制取与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [18] 屈明达, 鄂忠明. 煤焦油的加氢处理[J]. 化工技术经济, 2005, 23(6): 49-51.
- [19] 张晓静, 李文博. 一种复合型煤焦油加氢催化剂及其制备方法: 中国, 101927167[P]. 2010-06-23.
- [20] 张晓静, 李文博. 一种非均相催化剂的煤焦油悬浮床加氢方法: 中国, 1011885982[P]. 2010-06-23.
- [21] 胡发亭, 张晓静, 李培霖. 煤焦油加工技术进展及工业化现状[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(5): 31-35.
- [22] 李毓良, 杨国祥. 高温煤焦油加氢生产燃料油的工艺调整[J]. 广东化工, 2010, 37(6): 55-56.
- [23] 王亮, 王蓉辉, 曹祖宾. 煤焦油的综合利用[J]. 燃料与化工, 2005, 36(5): 53-54.
- [12] 王德生, 曾海生, 关乃佳. Fe/MnO-ZnZSM-5 双功能催化剂上合成气直接转化为芳烃的反应[J]. 催化学报, 2002, 23(4): 333-335.
- [13] 张清德, 谭猗生, 杨彩虹, 等. 反应压力对 HZSM-5 分子筛催化剂上合成气经二甲醚制取芳烃反应的影响[J]. 现代化工, 2009, 29(S1): 112-114.
- [14] 韩怡卓, 谭猗生, 解红娟, 等. 一种合成气直接合成芳烃的催化剂及其制法和应用: 中国, 101422743A[P]. 2008-11-27.
- [15] N Guan, Y Liu, M Zhang. Development of catalysts for the production of aromatics from syngas[J]. Catalysis Today, 1996, 30(1): 207-213.
- [16] R L Varma, N N Bakhshi, J F Mathews, et al. Performance of dual-reactor system for conversion of syngas to aromatic-containing hydrocarbons[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987, 26(2): 183-188.
- [17] 郭志英, 亢茂青, 谭猗生, 等. CO + H₂ 合成高辛烷值汽油和均四甲苯[J]. 燃料化学学报, 1991, 19(4): 320-325.
- [18] 谭猗生, 解红娟, 韩怡卓, 等. 一种合成气合成汽油联产芳烃工艺: 中国, 101016475A[P]. 2007-02-07.