

二甲醚的一步法的等温列管式反应器合成研究

丁石磊 (湖北省缘达化工工程有限公司, 湖北 武汉 430070)

摘要: 文章介绍了二甲醚的主要生产工艺, 并对一步法合成二甲醚的等温列管式反应器进行了描述, 使用 matlab 对等温列管式反应器的二维数学模型进行了求解, 最后对一步法合成二甲醚的合成系统进行了 Aspen plus 模拟。

关键词: 合成气; 一步法; 二甲醚; 等温列管式反应器

0 引言

二甲醚 (简称 DME), 常温下为无色气体, 略带微醚香味, 二甲醚没有腐蚀性, 毒性很低, 具有一般醚类的通性。由于二甲醚具有无毒、燃烧充分、易于气化和液化等方面的特性, 可以作为制冷剂、发泡剂, 也可作为车用液体燃料和民用燃料^[1]。

1 二甲醚的生产工艺

二甲醚生产工艺多样, 主要由液相法和气相法, 其中气相法又可分为两步法和一步法。

1.1 甲醇液相脱水法^[2]

传统生产二甲醚的方法是以甲醇为原料, 以硫酸为催化剂, 甲醇脱水反应在液相常压或微正压 130~180℃ 下进行, 反应产物经加热汽化送出反应器, 经冷却, 反应物部分冷凝。汽相经压缩、液化即得到产品二甲醚; 反应产物部分冷凝后的液相主要成分为水、甲醇和二甲醚。液相物料经甲醇提浓塔精馏分离, 从塔顶得到甲醇和二甲醚的混合物。塔顶冷凝器未冷凝的二甲醚送压缩机压缩作产品, 冷凝液则送回反应系统做原料。

液相法的优点在于反应温度低, 由于甲醇脱水反应为放热反应, 反应温度越低, 平衡转化率越高, 故其甲醇在反应器中的单程转化率比气相法高达 90% 以上, 这样循环的甲醇最少, 理论上可减少一定的蒸汽消耗。

1.2 气相甲醇脱水法^[3]

甲醇脱水工艺在 20 世纪 80 年代实现工业化。该法是分两步进行的。即首先由合成气合成甲醇, 甲醇在固体催化剂下脱水制二甲醚。国内外多采用含 $r\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 制成的 ZSM-5 分子筛催化剂。在该反应中, 其工艺条件对甲醇转化率及二甲醚选择性都有十分重要的意义。以 ZSM-5 分子筛催化剂, 反应温度控制在 150~270℃, 空速控制在 1.0~1.5h⁻¹, 才能取得较好的结果。二部法因对其研究比较彻, 工艺成熟简单, 而且 ZSM-5 分子筛催化剂性能优良, 选择性好, 故能制备出高纯度的二甲醚。但是气相甲醇脱水法要经过甲醇合成、甲醇精馏、甲醇脱水、二甲醚精馏等流程, 流程较长, 设备投资大, 操作费用高。

国外比较成熟的甲醇气相脱水法工艺技术的技术供

应商主要由日本东洋工程公司, 国内技术主要有: 西南化工研究设计院和大连物化所。

1.3 一步法生产工艺^[4]

一步法即合成气直接合成二甲醚, 是指水煤气变换、甲醇合成反应、甲醇脱水反应等三个反应在同一个反应器中完成。一步法工艺具有以下优点: ①无甲醇精馏过程, 降低了设备投资和操作费用; ②甲醇合成反应是一个受热力学限制的反应, CO 的最大转化率不会超过该反应体系的平衡转化率。一步法过程中生产的甲醇脱水催化剂的作用下立即脱水生成二甲醚, 甲醇合成反应平衡向右移动, 大大提高了 CO+H₂ 的平衡转化率。

1.3.1 固定床气固相工艺

固定床气固相工艺指合成气通过催化剂固定床发生的非均相催化反应。该法将甲醇合成催化剂和甲醇脱水催化剂混合填装, 或者分段装填。由于甲醇合成与甲醇脱水两步反应的协同效应, 发热量大, 若不及时移走, 导致床层热点温度过高, 使铜基甲醇合成催化剂晶粒长大, 活性下降。为了控制反应热点温度过高, 一方面可以强化传热, 如减少列管式固定床反应器管子直径, 增大冷却介质的传热膜系数; 另一方面控制反应物组成, 维持反应器中较高的 H₂ 含量。

1.3.2 浆态床工艺

浆态床工艺是合成气扩散到悬浮在惰性溶剂中的双功能催化剂表面进行反应。浆态床作为催化反应器时, 有如下优点: ①可使用细颗粒催化剂; ②温度易于控制, 床层可处于等温状态; ③可以在不停止操作的情况下在线更换催化剂; ④催化剂不会如固定床中那样因床层温度过高而烧结。

浆态床反应器同时又有如下缺点: ①所使用介质为惰性液体选择难; ②催化剂颗粒容易磨损; ③气相存在一定程度的返混, 影响反应器中的总体速率。目前浆态床反应器技术尚不成熟, 离工业化还有一段路要走。

2 等温列管式反应器

等温管壳固定床列管反应器采用管内填催化剂、管间连续换热的方式, 有效控制催化床层的温度。常用的等温列管式反应器, 管外用沸腾水冷却, 温度稳定, 而

且处于沸腾状态的水与管壁间的传热膜系数较未沸腾状态下的大。通过控制汽包压力可以实现对沸腾水温度的精确控制,从而控制床层温度分布。

3 等温列管式固定床反应器的数学模型

在轴向流动的固定床反应器模型化设计中,常用一维拟均相数学模型或二维拟均相数学模型来描述。如果反应器管径较小,气体线速度较大,同时反应热效应也较小,则可忽略管壳反应器催化床中的径向温度和浓度差,用一维数学模型计算即可。但一步法合成二甲醚反应放热量大,径向温度与浓度差不可忽视,用二维拟均相模拟计算更为准确。

4 一步法合成二甲醚等温列管式反应器合成系统的模拟

4.1 合成系统流程

来自净化工段的新鲜合成气与经压缩机增压的循环气混合,在原料气预热器中与反应器出口气体换热后进入固定床反应器反应。反应后气体进换热、降温进入汽液分离器,大部分的甲醇、水和 1/3 左右的二甲醚以液相收集,冷凝气相进入吸收塔,用来自分离工段的循环水吸收二甲醚和 CO_2 。吸收后的气体大部分经压缩机后再循环,少量气体经处理后排放,以保证反应器内惰性气体量恒定。

4.2 20 万 t 二甲醚合成系统模拟的结果

以煤制合成气为新鲜气,组成为: $y_{\text{CO}}=0.28$; $y_{\text{CO}_2}=0.02$; $y_{\text{H}_2}=0.65$; $y_{\text{N}_2}=0.04$; $y_{\text{CH}_4}=0.01$ 。进料温度为 35°C ,进料压力为 5.1MPa 。合成系统模拟的主要流股结果见表 1。

5 结论

①本文介绍了当先合成二甲醚的主要生产工艺,虽然当前甲醇脱水制二甲醚是主流工艺,但是合成气一步法生产二甲醚由于无需甲醇精馏工段,尤其是固定床一步法合成二甲醚技术具有非常广阔的前景;②介绍了等温固定列管式反应器的基本结构以及一步法合成二甲醚等温列管式反应器的动力学模型以及二维数学模型;③通过等温固定床列管式反应器二维模型使用 matlab 模拟的结果显示:当管内径为 $\Phi 42 \times 2\text{mm}$ 时,标况下反应器床层最大径向温度差为 4.1°C ,热点温度为 262.76°C ,在反应器进口 2.1m 处;④本文最后使用 Aspen plus 流程模拟软件对一步法合成二甲醚的合成系统进行了模拟对年产 20 万 t 二甲醚,副产 5 万 t 甲醇的标准工况进行模拟计算,确定循环比为 2.78,入塔气氢碳比为 4.86,全塔压降为 0.3MPa ,每生产 1t 二甲醚消耗 4862.6Nm ,新鲜合成气,副产 1.92t 中压蒸汽,副产 0.3t 粗甲醇,消耗循环压缩功 55kW 。

参考文献:

- [1] 应卫勇,曹发海,房鼎业. 碳一化工主要产品生产技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 138-140.
- [2] 宋彩霞,田广华. 二甲醚生产工艺技术路线进展 [J]. 广州化工, 2012, 40(17): 26-28.
- [3] 沈琛. 甲醇脱水制二甲醚反应器数学模拟 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [4] 郑欢欢,伍联营,胡仰栋. 合成气一步法制备二甲醚的工艺流程模拟与优化 [J]. 化工进展, 2013, 32(6): 1236-1241.

表 1 一步法合成二甲醚标况下合成系统主要流股数据

	Feed 进料	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	P1	P2	Vent 排空
温度 $^\circ\text{C}$	35	52	220	246.7	100.2	32	32	45.67	45.67	58.60	32	36.6	45.67
压力 MPa	5.1	5.1	5.1	4.804	4.804	4.704	4.704	4.6	4.6	5.1	4.704	4.7	4.6
气相分率	1	1	1	1	0.971	0.932	1	1	1	1	0	0	1
摩尔流率 kmol/h	5250	18702.06	18702.06	15900.52	15900.52	15900.52	14812.48	14310.85	13452.2	13452.2	1088.05	2721.96	858.65
质量流率 kg/h	59401.42	190157.6	190157.6	190158.4	190158.4	190158.4	160744.7	139103.8	130757.6	130756.1	29413.67	61640.93	8346.23
摩尔分数													
CO	0.2800	0.1150	0.1150	0.0470	0.0470	0.0470	0.0500	0.0505	0.0505	0.0505	0.0070	0.0070	0.0505
CO_2	0.0200	0.0230	0.0230	0.0280	0.0280	0.0280	0.0279	0.0248	0.0248	0.0248	0.0230	0.0210	0.0248
DME	0	0.0020	0.0020	0.0380	0.0380	0.0380	0.0271	0.0021	0.0021	0.0021	0.1860	0.1360	0.0021
H_2	0.6500	0.6940	0.6940	0.6400	0.6400	0.6400	0.7108	0.7108	0.7108	0.7108	0	0	0.7108
H_2O	0	0.0010	0.0010	0.0380	0.0380	0.0380	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.5460	0.8080	0.0020
CH_3O	0	0	0	0.0160	0.0160	0.0160	0	0	0	0	0.2160	0.0060	0
N_2	0.0400	0.1480	0.1480	0.1740	0.1740	0.1740	0.1905	0.1905	0.1905	0.1905	0.0130	0.0120	0.1905
CH_4	0.0100	0.0170	0.0170	0.0200	0.0200	0.0200	0.0192	0.0192	0.0192	0.0192	0.0090	0.0090	0.0192