甲醇脱水制取清洁能源——二甲醚

前言 目前研究了一种利用富二氧化碳合成气和生物质炭联合制取二甲醚的方法, 其过程包括两个步骤: 富二氧化碳合成气调整以及调整后合成气合成二甲醚. 在合成气调整过程中, 利用生物质炭为原料在Ni/Al2O3催化剂上将富二氧化碳合成气调整为富一氧化碳合成气. 经过800 °C合成气调整后, 合成气中CO2含量大幅降低而CO含量大幅提高, CO2/CO的摩尔比从原始合成气的6.33降至0.21. 然后, 分别用调整前后的合成气合成二甲醚, 结果表明, 经过调整后, C转化率得到很大的提高, 二甲醚产率比调整前高4 倍。

二步法合成二甲醚是目前国内外二甲醚生产的主要工艺，是以精甲醇为原料，脱水反应副产物少，二甲醚纯度达99.9%，工艺成熟，装置适应性广，后处理简单，可直接建在甲醇生产厂，也可建在其它公用设施好的非甲醇生产厂。但该法要经过甲醇合成、甲醇精馏、甲醇脱水和二甲醚精馏等工艺，流程较长，因而设备投资较大。但目前国外公布的大型二甲醚建设项目绝大多数采用两步法工艺技术，说明两步法有较强的综合竞争力。

我国90年代前后开始气相甲醇法（两步法）生产二甲醚工艺技术及催化剂的开发，很快建立起了工业生产装置。近年来，随着二甲醚建设热潮的兴起，我国两步法二甲醚工艺技术有了进一步的发展，工艺技术已接近或达到国外先进水平。

国内二甲醚的主要用途是作为气溶胶、气雾剂和喷雾涂料的推动剂。 由于二甲醚的性质与液化气相近，易贮存、易压缩，因而可替代天然气、煤气、LPG作民用燃料。二甲醚具有优良的燃料性能，方便、清洁、十六烷值高、动力性能好、污染少、稍加压即为液体易贮存，作为车用柴油的替代燃料，有液化汽、天然气、甲醇、乙醇等不可比拟的综合优势。二甲醚作为清洁的替代燃料已经得到国内外广泛的关注，特别是其替代煤气、LPG和柴油方面所具有的巨大的市场潜力，对我国能源结构的调整、环境保护等方面有着重要的现实意义。

二甲醚具有广阔的市场前景!但要想在新一轮的能源结构调整中占据一席之地! 仍需突破自身技术难题! 降低成本同时需要国家政策积极扶持" 如果替代民用燃气! 以二甲醚的热值和液化石油气的热值相比! 二甲醚的成本不应过3000元! 吨" 如果替代柴油! 以等热值计算! 二甲醚(.$ 吨的价格应低于柴油( 吨的价格"发展二甲醚工业将为我国合理地利用煤炭和天然气资源开辟一条新路" 合成气一，二步法生产二甲醚技术和大规模二甲醚生产装置的

建设以及二甲醚的推广应用正处方兴未艾之势"

内循环式无梯度反应器的基本原理是通过搅拌器使反应器内的流体高速循环,混合均匀,从而达到无梯度的目的。此类反应器催化剂的装填有两类基本型式：一类是催化剂转动，另一类是催化剂不动。内循环式无梯度反应器可用于进行大颗粒以致工业上原粒度催化剂的研究,而其他型式的反应器则会带来一些不易解决的困难。内循环式无梯度反应器的缺点主要是转轴的径向密封困难,特别是在高温高压下操作问题更多。用内循环式无梯度反应器来研究催化反应动力学较为理想。内循环无梯度反应器在8 0 0 ℃ 以下的高温,不存在旋转轴的径向密封问题。经停留时间分布检验,工艺试验以及温度的实际测量,证明是完全能达到无梯度要求。但尚只用于常压,如用于高压则还有待实践检验。其搅拌速度的选择必须与平均停留时间相适应,平均停留时间越短,要求搅拌器转速越高。

本实验主要目的和任务：（1）掌握内循环无梯度反应器、气相色谱仪的工作原理、工艺结构与操作过程；（2）掌握甲醇脱水反应的基本原理；（3）学会甲醇－水－二甲醚体系的分析方法和数据处理方法。

1 实验方案

1.1 实验材料

甲醇（≥99.5%）；催化剂（NKC-2）硅铝比15）;色谱用高纯氢（≥99.999%）

1.2 实验流程与步骤

本实验采用常压内循环无梯度反应器，示意流程如下：

甲醇脱水制取清洁能源——二甲醚 - 狂野1号 - yuan.kegui 的博客甲醇内循环无梯度脱水反应流程图

TCI-控温；TI-测温；PI-压力计；V-截止阀；K-调节阀；J-三通阀；1-氮气；2-稳压阀；3-干燥器；4-过滤器；5-质量流量计；6-缓冲器；7-预热器；8-预热炉；9-反应器；10-反应炉；11-马达12-六通阀；13-冷阱；14-保温瓶；15-湿式流量计；16-加料泵

1.3 色谱分析方法

甲醇脱水制取清洁能源——二甲醚

SP-1000气相色谱仪（北京北分瑞利分析仪器公司）：GDX-401色谱填充柱（Φ3mm×3m，最高使用温度250℃），以氢气为载气。色谱条件：柱温100℃，进样器120℃。热导池检测器：检测器温度120℃，热丝温度140℃，载气流速20ml/min。

1.4 分析条件与方法

（1） 称取约4g催化剂（称准至1mg），装入反应器中，系统试漏。打开搅拌系统冷却水（实验过程中，务必保证冷却水通畅，若停水，应立即停止搅拌，停止实验），启动反应装置总电源，开各温度电源和搅拌系统电源。开启反应装置软件。

（2） 设定实验装置温度，包括：设定反应控温为235-310℃，预热温度为120℃，保温系统温度为140℃，阀箱温度为120℃，搅拌速度设定为1500r/min。温度设定建议在反应装置软件上完成。

（3） 微量泵的运行准备工作：将微量泵进料管浸于原料液中，旋松中间吸液口，用针筒将原料液吸出排气，旋紧中间吸液口。打开泵电源，设定值调为0.5ml/min，三通阀旋向“排空”位置，将原料瓶移至排空口，按“Run/Stop”，启动泵抽液，直到排空口出现连续均匀液滴时。先按“Run/Stop”，停泵，再将三通阀旋向“反应器”位置，此时泵的运行准备工作完毕。

（4） 气相色谱操作：通载气、开总电源、温度达设定值、开检测器、色谱基线。通色谱载气，启动气相色谱仪，设定柱箱、汽化室和检测器温度为100℃、120℃、120℃，色谱温度稳定后，设定热丝温度为140℃。打开色谱工作站和反应装置软件，色谱基线平稳后方可对产物进行检测。

（5） 检查色谱六通阀处于取样位置。在冷阱中添加冰水混合物（冰块自制）。

（6） 反应测温值升至给定值后（约需1小时），确定反应装置温度和色谱均达到稳定，可调整微量泵设定值为相应实验流量值（ml/min）。按“Run/Stop”，启动泵，反应液进入反应器，开始反应，计时。

（7） 待反应约20min后进行色谱在线分析，要进行多次分析，直至同一条件下色谱分析值达到稳定。在线分析操作：将六通阀旋向进样状态，同时按色谱软件中“采集”，进行色谱分析：10s后，样品已全部从六通阀流入色谱，可旋回取样状态，待测下一组样品。列表记录实验中不变参数：催化剂质量、阀温、预热温度、转速、色谱条件等；变化参数：记录序号、记录时间（min）、进料流量（ml/min）、反应测温、反应控温、色谱结果（样品组成、组分峰面积、组分浓度（wt%）、湿式流量计始末值、冷阱内冷凝液总量（g）等。

（8） 改变条件，同样稳定20min后进行色谱在线分析。考察温度和进料流量对该反应行为（甲醇转化率、反应速率）的影响关系。设定反应温度变化范围16-220℃，以10-20℃为间隔；反应流量变化范围为0.05-0.5ml/min，以0.05-0.1ml/min为间隔，重复本实验步骤进行考察。每个条件均应记录以上各参数值。

（9） 按微量泵“Run/Stop”，停止进料，关泵电源。将搅拌速度设为0，反应装置各温度设为室温以下（通常为20℃），关闭装置各温度电源。关掉搅拌系统冷却水和反应装置总电源。同时进行气相色谱仪关闭操作：关检测器、温度达室温值、关总电源、关载气。首先将检测器热丝温度设定为30℃，将柱温、汽化室温度和检测器温度降至40℃，关闭色谱仪总电源，关载气总阀和减压阀。结束实验，将原料液和回收液封存，以免污染环境。断电清洁实验设备。

另注:实验过程中要保证通有搅拌系统通有冷却水。

每隔20min记录反应测温与控温，并绘制关系曲线。

每隔40min检查冷阱内冷凝液面是否升至出口气，应及时排液称量，回收。

冰水混合物应及时更换，建议每隔2h更换一次，以免影响冷凝效果。

产品关键词：**[过滤机](http://www.cn-hetong.com)**|脱水机|**[带式过滤机](http://www.cn-hetong.com)**|**[真空带式过滤机](http://www.cn-hetong.com)**|**[真空皮带脱水机](http://www.cn-hetong.com)**|**[过滤机配件](http://www.cn-hetong.com)**

行业关键词：**[固液分离](http://www.cn-hetong.com)**|**[烟气脱硫](http://www.cn-hetong.com)**|**[尾矿干排](http://www.cn-hetong.com)**|**[化工脱水](http://www.cn-hetong.com)**

适用行业：矿冶|化肥|医药|染料|制碱|发酵|稀土|无机盐|造纸|环保|化工|新能源

用途：脱水|**[固液分离](http://www.cn-hetong.com)**|选煤|干燥过滤|药液过滤|**[烟气脱硫](http://www.cn-hetong.com)**|**[尾矿干排](http://www.cn-hetong.com)**|**[化工脱水](http://www.cn-hetong.com)**

标签：**[真空带式过滤机](http://www.cn-hetong.com)**|**[真空皮带脱水机](http://www.cn-hetong.com)**|**[固液分离](http://www.cn-hetong.com)**|**[化工脱水](http://www.cn-hetong.com)**|**[烟气脱硫](http://www.cn-hetong.com)**|**[尾矿干排](http://www.cn-hetong.com)**