

生物质合成气一步法合成二甲醚的在线分析系统

鲁 皓^{1,2}, 付 严¹, 常 杰¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 建立了一套由生物质合成气一步法制取二甲醚的在线分析系统。针对生物质合成气一步法合成二甲醚特征, 采用两台分别装有 TCD 和 FID 检测器的色谱仪分析反应产物。利用原料气中 N₂ 作为内标物, 来确定 TCD 上检测到的永久性气体组分浓度; 通过 CH₄ 作内标物, 来确定 FID 上检测到的有机物组分浓度。TCD 和 FID 之间通过 CH₄ 来关联, 从而确定反应产物中主要组分的浓度。该系统在压力 3 MPa, 温度 250 °C, 空速(流速与催化剂体积的比值)分别为 1 000、2 000、3 000 h⁻¹ 的条件下用 C306 和 HZSM-5 催化剂进行评价测试, 发现系统分析效果好, 重复性高, 并且反应前后主产物碳平衡到达 90 % 以上。

关键词: 生物质; 二甲醚; 合成; 在线分析系统; 气相色谱

中图分类号: O657.71; O658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2005)03-0041-04

An Online Analysis System for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Biomass Syngas

LU Hao^{1,2}, FU Yan¹, CHANG Jie¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: An online analysis system was established for direct synthesis of dimethyl ether(DME) from biomass syngas that contains N₂ and CH₄ besides CO, H₂ and CO₂. Two gas chromatographs(GCs) connected sequentially were used for online analysis. One GC was equipped with a TCD detector and a TDX-01 column used to separate N₂, CO, CH₄, and CO₂. The other GC was equipped with an FID detector and a Porapak-Q column used to separate CH₄, CH₃OH, DME and light hydrocarbons. N₂ and CH₄ in the syngas were used as internal standard in TCD and FID, respectively. The data from two GCs were related by CH₄. The tubing from the catalyst bed to the GCs was heated at 120 °C so as to avoid any condensation of the products. The system was tested, and the industrial methanol catalyst C306 and dehydration catalyst HZSM-5 were used in the experiments. With a temperature of 250 °C, pressure of 3 MPa, and GHSV of 1 000, 2 000, and 3 000 h⁻¹, the carbon balance of main components between the reactants and products were 92 %, 98 % and 91 %, respectively. At GHSV of 3 000 h⁻¹, the relative standard deviation was less than 4 %.

Key words: Biomass; Dimethyl ether; Synthesis; Online analysis system; Gas chromatograph

生物质是一种重要的可再生能源, 而且在其生产和利用过程中可以降低大气中温室气体二氧化碳的积累。随着石油天然气储量的逐渐减少以及近年来环境保护的压力, 利用热化学方法从生物质中获得液体燃料的研究日益受到重视^[1]。二甲醚(DME)是一种重要的化工产品, 可作为发泡剂、制冷剂、民用洁净燃料和发动机燃料以及重要的化工中间产品。目前二甲醚生产工艺一般有两步法和一步法两种。一步法合成具有流程短、投资少、能耗低的优点, 而且可以获得较高的单程转化率, 因而越来越受到重视^[2]。

我国是一个农业大国, 通过生物质气化合成气一步法制取二甲醚具有高效率、低成本等优点。其主要过程如下: 生物质预处理、热处理、气体净化、气体重整、一步法二甲醚合成以及分离等。

在二甲醚合成研究中, 产物的检测至关重要。梁宇等^[3]提出一种用串接反应色谱法来研究甲醇气相脱水制取二甲醚的色谱分析流程, 可以一次性定量分析气相和液相组分。Gong^[4]等用并行的 Porapak-Q 和 TDX-01 色谱柱来分离 CO₂ 加氢制取二甲醚的产物, 分别用两个 TCD 检测, 其对于 CO 加氢制取二甲醚的检测, 用单一的 Porapak-Q 分离和 TCD 检测^[5]。葛庆杰等^[6]利用 TDX-01 色谱柱分离并用 TCD 来检

收稿日期: 2004-05-21; 修回日期: 2005-01-25

基金项目: 广东省科技计划项目(2003B3083); 国家“863”计划项目(2002AA514020)

作者简介: 鲁 皓(1980-), 男, 湖北孝感人, 硕士研究生; 常 杰, 联系人, Tel: 020-87057760, E-mail: changjie@ms.giec.ac.cn

测永久性气体,用 QDX-01 色谱柱分离甲醇、二甲醚等有机物质并用 FID 检测。陈建刚等^[7]用 QDX-403 色谱柱分离并用 FID 检测有机物之后,通过冷凝器分离,然后再用碳分子筛分离永久性气体并用 TCD 检测,两色谱之间用 CH₄ 来关联。

根据生物质合成气合成二甲醚的最佳气化工艺,生物质合成气含有 N₂ 和有少量 CH₄。针对生物质合成气的特性,作者建立了一套由生物质合成气一步法合成二甲醚的在线分析系统。利用 N₂ 作 TCD 内标,两台色谱之间不经冷凝,并用 CH₄ 作关联,既可以解决 TCD 检测有机物不理想的情况,也可以简化外标法严格的定量取样。

1 实验部分

1.1 测量装置

装置如图 1 所示,当反应气经过催化剂反应之后,尾气经过稳压阀分成两路,一路进入色谱分析,另一路进入尾气流速测量。其中尾气出口到色谱分析六通阀之间的管线保持在 120℃ (图中虚线部分)。当系统反应进入稳定阶段之后,使尾气通过 FID 和 TCD 六通阀(尾气流速测量部分关闭),将六通阀扳至采样档,然后扳回分析档,对尾气进行分析。再将尾气切换到流速测量部分(色谱分析部分关闭),用乙醇和蒸馏水洗涤出去甲醇、二甲醚,经过干燥器之后用皂膜流量计测量流速。

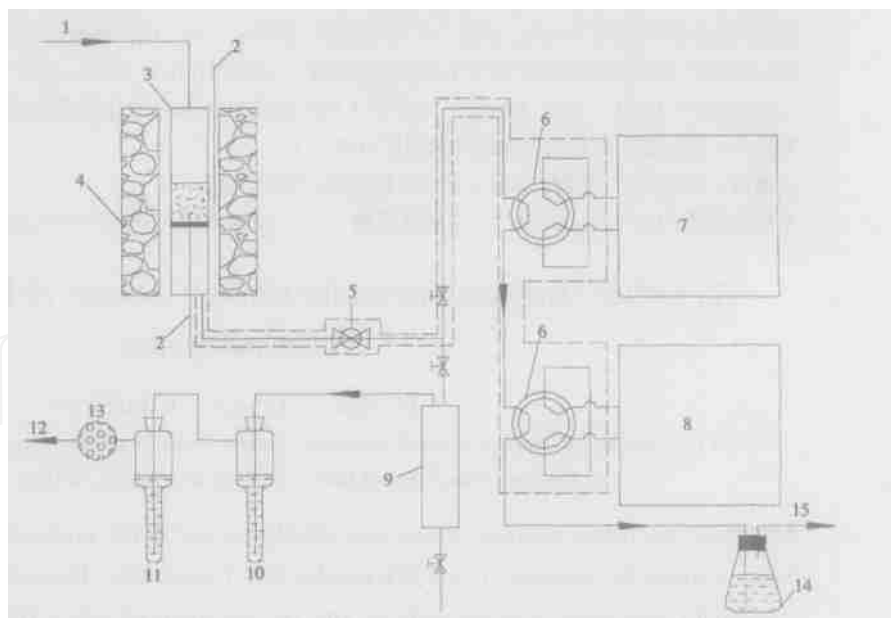


图 1 在线分析系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the online analysis system

1. 反应气(feed syngas); 2. 热电偶(thermal couple); 3. 微型反应管(microreactor); 4. 加热炉(heater); 5. 稳压阀(pressure regulator); 6. 六通阀(six-way valve); 7. FID;
8. TCD; 9. 冷凝器(condenser); 10. 吸收器(乙醇)(absorber(alcohol)); 11. 吸收器(水)(absorber(water)); 12. 尾气流速测量端口(measurement terminal of exhausted gas);
13. 干燥器(dryer); 14. 排空端吸收器(absorber of exhausted gas); 15. 排空端口(exhausted gas exit)

1.2 分析方法

尾气中 N₂、CO、CO₂、CH₄、H₂ 等永久性气体通过 TCD 检测,CH₄、甲醇、二甲醚等通过 FID 检测。两色谱检测数据之间通过 CH₄ 关联。采用内标法确定各组分的浓度,TCD 采用 N₂ 作为内标物,FID 用 CH₄ 做内标物。首先利用 N₂ 反应前后总量不变,通过皂膜流量计测得的流速确定尾气中 N₂ 的浓度,从而确定 TCD 检测的永久性气体组分浓度(归一化之后的浓度)。通过 TCD 检测到 CH₄ 的浓度,关联到 FID 上,从而确定 FID 检测到的物质浓度,然后再一次归一化,得到总的流速和浓度。从而计算 CO 转化率 x_{CO} ,以及二甲醚的选择性 S_{DME} 。计算公式如下:

$$x_{CO} = \frac{N_T^0 \cdot y_{CO}^0 - N_T \cdot y_{CO}}{N_T^0 \cdot y_{CO}^0} \times 100\%, S_{DME} = \frac{2 \cdot N_T \cdot y_{DME}}{N_T^0 \cdot y_{CO}^0 - N_T \cdot y_{CO}} \times 100\%$$

式中, x : 转化率; S : 选择性; N : 体积流量; y : 气体体积百分含量; 上标 0: 反应前; 下标 T: 总流量。

1.3 色谱测量参数的选择

FID 分离柱选用 Porapak-Q(3 m × 1/8), 柱箱温度 120℃, 气化室温度 120℃, 检测器温度 150℃, 载气用 N₂。TCD 分离柱选用 TDX-01(3 m × 3 mm), 柱箱温度 120℃, 气化室温度 120℃, 检测器温度 150℃, 载气用 He。

1.4 相对校正因子的确定

TCD 各组分相对 N₂ 的校正因子通过标准气来确定。FID 各组分相对 CH₄ 的校正因子测量方案如下: 首先测定甲烷和二甲醚体积相对校正因子, 甲烷和甲醇的相对校正因子通过重量校正因子来计算^[8]。

重量校正因子测量方案具体如下: 首先用冰水吸收一定量的甲醇和乙醇, 准确称量两次吸收的量, 测定甲醇和乙醇的重量相对校正因子。然后用冰水吸收的乙醇和二甲醚, 准确称量, 测定二甲醚和乙醇的重量相对校正因子。

1.5 分析系统评价试验

固定床评价试验催化剂采用的是甲醇合成工业催化剂 C306 和 HZSM-5 型分子筛, 两者磨碎到 70~80 μm , 等质量机械干混, 压片, 磨碎到 0.4~0.8 mm。在 260 $^{\circ}\text{C}$ 下用含 H_2 5% 的 N_2 气还原 7 h, 还原空速为 3 000 h^{-1} 。原料气 H_2 、 CO 、 N_2 、 CO_2 、 CH_4 的体积比为 60 30 3 4 2, 反应温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 并在空速 1 000 h^{-1} 和 2 000 h^{-1} 下进行试验。在试验稳定之后, 每 30 min 取一次样。通过主要检测物质碳平衡 (β) 来评价反应前后的物料平衡, 计算公式如下:

$$\beta = \frac{N_T \cdot y_{\text{CO}_2} - N_T^0 \cdot y_{\text{CO}_2}^0 + N_T \cdot y_{\text{MeOH}} + N_T \cdot y_{\text{DME}}}{N_T^0 \cdot y_{\text{CO}} - N_T \cdot y_{\text{CO}}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 相对校正因子

TCD 中各组分相对 N_2 的校正因子测量结果如表 1 所示, 得到 CO 、 CH_4 、 CO_2 相对于 N_2 的体积相对校正因子分别为 0.874 3、1.100 5、0.807 1。FID 中各组分相对 CH_4 的校正因子测量结果如表 2 所示, 最终得到甲醇、二甲醚相对甲烷的校正因子分别为 1.671 3 和 0.910 8。

表 1 TCD 中各组分相对 N_2 的校正因子

Table 1 Correction factors of the constituents in TCD relative to N_2

Composition	Relative correlation factor				Mean value	Standard deviation	RSD s_t / %
N_2	1.000 0,	1.000 0,	1.000 0,	1.000 0	1.000 0	-	-
CO	0.882 2,	0.873 6,	0.869 6,	0.872 3	0.874 3	0.005 4	0.6
CH_4	1.122 6,	1.105 1,	1.061 1,	1.113 2	1.100 5	0.027 2	2.5
CO_2	0.811 8,	0.816 9,	0.799 6,	0.800 1	0.807 1	0.008 6	1.1

表 2 二甲醚相对甲烷的校正因子

Table 2 Dimethyl ether relative correction factor relative to methane

$V(\text{DME}) / V(\text{CH}_4)$	Relative correlation factor				Mean value	Standard deviation	RSD s_t / %
10 μL / 10 μL	0.904 6,	0.904 2,	0.914 5,	0.936 2	0.910 8	0.014 7	1.6
15 μL / 15 μL	0.912 7,	0.878 1,	0.919 1,	0.916 3			
20 μL / 20 μL	0.907 8,	0.914 7					

表 3 乙醇相对二甲醚的质量校正因子

Table 3 Ethanol relative correction factor relative to dimethyl ether

$m(\text{DME}) / m(\text{alcohol})$	Relative correlation factor				Mean value	Standard deviation	RSD s_t / %
0.604 2 g / 1.120 5 g	0.718 2,	0.781 1,	0.813 2,	0.797 2	0.794 7	0.011 7	1.5
0.362 4 g / 1.037 0 g	0.775 9,	0.796 5,	0.812 6,	0.797 2,	0.800 3		
0.668 1 g / 2.099 9 g	0.802 0,	0.790 3,	0.783 6,	0.801 8			

表 4 甲醇相对乙醇的质量校正因子

Table 4 Methanol relative correction factor relative to ethanol

$m(\text{methanol}) / m(\text{alcohol})$	Relative correlation factor				Mean value	Standard deviation	RSD s_t / %
0.803 4 g / 1.091 3 g	1.580 9,	1.591 6,	1.579 9,	1.583 0,	1.580 6		
0.628 2 g / 0.478 7 g	1.638 4,	1.623 6,	1.597 2,	1.623 3,	1.625 7		
0.668 1 g / 2.099 9 g	1.626 6,	1.594 6,	1.636 8				

2.2 分析系统评价试验结果

图 2、图 3 分别表示的是反应产物在 FID 和 TCD 上的色谱图。由图中各物质的保留时间可以看出, 反应后 CH_4 、 DME 、 MeOH 在 FID 上都可以显著地分开, H_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 等主要的永久性气体在 TCD 也可以显著地分开。由此可见, 在现有的分离柱和分离条件下可以对反应产物有效的分离并检测。

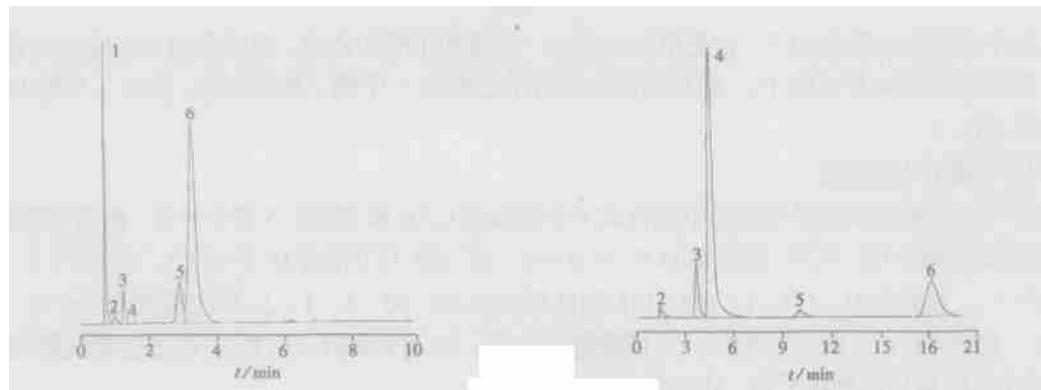


图 2 采用 FID 检测的气相色谱图

Fig. 2 The gas chromatogram of products in FID
1. CH₄; 2. C₂H₄; 3. C₂H₆; 5. MeOH; 6. DME

图 3 采用 TCD 检测的气相色谱图

Fig. 3 The gas chromatogram of products in TCD
1. H₂; 2. N₂; 3. CO; 4. CH₄; 5. CO₂

表 5 是在不同空速下的试验结果, CO 的转化率随着空速的增加而降低, 主产物的碳平衡都在 90% 以上。通过 FID 和 TCD 检测到的物质浓度满足系统的物料平衡, 从而验证了本系统测量的准确性。表 6 是空速在 3 000 h⁻¹ 条件下, 进行重复性测量结果。由表可见, 测量的重复性良好, 相对标准偏差都在 4% 之下, 从而验证了本系统的重复性。

表 5 不同空速下反应产物体积百分含量

Table 5 Volume percent of reaction products under different space velocities

Space velocity/h ⁻¹	$N_T/(mL \cdot min^{-1})$	$\varphi/\%$								$N_T/(mL \cdot min^{-1})$	x_{CO}	$\beta/\%$
		N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	DME	MeOH	H ₂				
1 000	20.55	3.71	25.05	1.09	7.39	4.07	1.18	57.51		16.72	35.54	92
2 000	40.74	3.29	28.06	0.99	5.14	1.97	0.94	59.61		37.37	18.58	98
3 000	61.58	3.24	28.47	0.96	4.26	1.65	1.05	60.37		57.44	16.00	91

表 6 空速 3 000 h⁻¹ 试验结果Table 6 The experimental results under the space velocity of 3 000 h⁻¹

	Composition mole concentration in FID/ %			Composition mole concentration in TCD/ %					$N_T/(mL \cdot min^{-1})$
	DME	MeOH	CH ₄	H ₂	N ₂	CO	CO ₂		
1	1.72	1.05	0.96	60.49	3.25	28.24	4.25	57.27	
2	1.63	1.04	0.97	60.48	3.24	28.44	4.20	57.42	
3	1.61	1.04	0.96	60.16	3.23	28.67	4.33	57.65	
Mean value	1.65	1.04	0.96	60.37	3.24	28.47	4.26	57.44	
Standard deviation	0.058	0.006	0.006	0.188	0.01	0.215	0.066	0.191	
RSD $s_r/\%$	3.52	0.58	0.63	0.31	0.31	0.76	1.55	0.33	

参考文献:

- [1] WU Chuangzhi, MA Longlong. The New Technology of Biomass Utilization[M]. Beijing: Chemical Industry Press(吴创之, 马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社), 2003. 1- 15.
- [2] XIE Kechang, LI Zhong. Methanol and Its Derivation[M]. Beijing: Chemical Industry Press(谢克昌, 李 忠. 甲醇及其衍生物[M]. 北京: 化学工业出版社), 2002. 219- 225.
- [3] LIANG Yu, MAO Yanmei, ZHONG Kai, et al. [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments(梁 宇, 毛燕梅, 钟凯, 等. [J]. 分析测试技术与仪器), 2000, 6(3): 162- 166.
- [4] QI G X, FEIJ H, ZHENG X M, et al. [J]. Catalysis Letters, 2001, 72(1- 2): 121- 124.
- [5] QI G X, ZHENG X M, FEIJ H, et al. [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 176: 195- 203.
- [6] GE Qingjie, HUANG Youmei, QIU Fengyan, et al. [J]. Journal of Molecular Catalysis(China)(葛庆杰, 黄友梅, 邱凤炎, 等. [J]. 分子催化), 1997, 11(4): 297- 300.
- [7] CHEN Jiangang, NIU Yuqin. [J]. Natural Gas Chemical Engineering(陈建刚, 牛玉琴. [J]. 天然气化工), 1997, 22(6): 6- 10.
- [8] CHEN Jiping, ZHANG Lefeng, YANG Lixin, et al. [J]. Chinese Journal of Chromatography(陈吉平, 张乐洋, 杨立新, 等. [J]. 色谱), 1997, 15(3): 248- 249.