

甲醇制烃 (MTH) 反应热力学研究

张宝珠, 赵文平, 王桂茹, 郭洪臣¹⁾

(大连理工大学 化工学院 工业催化系精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘 要: 对甲醇制烃反应体系进行了热力学分析, 计算了不同温度下各反应的焓变、吉布斯自由能变和反应平衡常数, 采用平衡常数联立方程法估算了甲醇转化生成 C₂–C₁₀ 烃的热力学平衡组成. 计算结果表明: 甲醇制烃为强放热反应, 1 mol 甲醇转化最大放热量约为 90 kJ/mol; 甲醇制烃体系中除甲醇脱水之外, 大部分反应均可视为不可逆过程; 高温低压不利于烷烃生成物, 有利于芳烃和烯烃生成物. 对计算结果与实验结果进行了比较, 数据变化趋势较为一致. 计算结果表明, 甲醇制烃体系不受热力学的控制, 催化剂的选择和反应条件的选择至关重要.

关 键 词: 甲醇; 芳烃; 烯烃; 甲醇制烃; 热力学平衡

中图分类号: TQ013.1; O643.3

文献标识码: A

芳烃和烯烃是重要的化工原料. 近几年来, 我国石油对外依存度逐渐增加, 富煤贫油的国情促使人们寻找非油路线生产芳烃和烯烃产品.

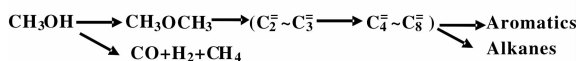
目前, 用甲醇制烯烃 (MTO、MTP) 技术已实现了工业化^[1-2], 而甲醇制芳烃 (MTA) 研究也已经取得进展^[3-5]. 但迄今为止, 文献报道主要集中在催化剂研制、反应机理和工艺改进等方面^[2-9], 几篇有关的热力学研究或专注于烯烃平衡组分计算或专注于芳烃组分计算^[10-11], 少有芳烃、烯烃和烷烃共存体系的热力学计算. 我们以甲醇为反应物, 用甲醇制烯烃、甲醇制芳烃和甲醇制烷烃构成一个复杂的反应体系, 计算了该反应体系的焓变、吉布斯自由能变、平衡常数及产物平衡组成, 在此基础上, 讨论了反应条件对烃产物平衡组成的影响.

1 热力学计算原理和方法

1.1 甲醇制烃热力学计算体系的确定

我们首先以 HZSM-5 沸石为催化剂, 在固定床上进行了甲醇制烃反应的探索研究.

研究报道, 甲醇制烃反应历程一般为:



即甲醇首先脱水生成二甲醚, 二甲醚进一步转化成小分子烯烃, 经聚合环化脱氢之后形成芳烃,

氢转移过程使部分烯烃转化成烷烃, 反应历程十分复杂. 但是热力学平衡计算与反应路径无关, 所以对该体系的热力学计算做如下简化: 首先, 选择 22 种典型物质参与该体系的计算, 这些物质均为固定床反应中检测到的物质; 其次为了简化计算, 规定所有方程的初始反应物均为 1 mol 甲醇, 共选择 18 个反应涵盖上述 22 种物质. 反应方程包括: 甲醇脱水反应 (反应 (1)), 甲醇分解反应 (反应 (2)), 甲醇制烯烃反应 (反应 (3)–(8)), 甲醇制芳烃反应 (反应 (9)–(14)) 和甲醇制烷烃反应 (反应 (15)–(18)), 其中烷烃主要来源于氢转移. 反应方程如下:

- 1) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/2\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/2\text{CH}_4 + 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{CO} + 1/2\text{H}_2$
- 3) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/3\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/4\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/5\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/5\text{C}_5\text{H}_8 + 1/5\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/6\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/6\text{C}_6\text{H}_6 + 1/2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/7\text{C}_7\text{H}_8 + 3/7\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/8\text{C}_8\text{H}_{10} + 3/8\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 12) $\text{CH}_3\text{OH} = 1/9\text{C}_9\text{H}_{12} + 3/9\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

收稿日期: 2012-09-26; 修回日期: 2012-11-12.

作者简介: 张宝珠, 女, 生于 1988 年, 硕士.

1) 通讯联系人, E-mail: hongchenguo@dlut.edu.cn.

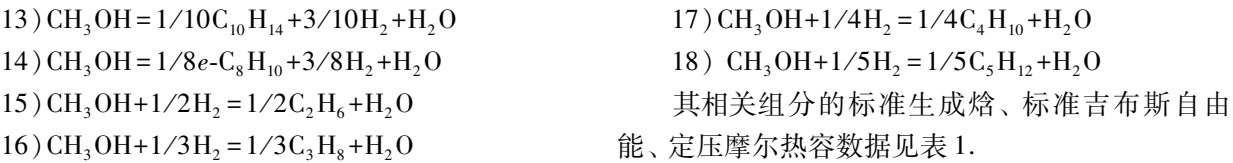


表 1 MTH 反应的相关组分的热力学数据^[12-16]

Table 1 Thermodynamic data of substances for methanol to hydrocarbons (MTH)^[11-15]

Substance	Formula	H_f^θ	G_f^θ	$C_p(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = a + bT + cT^2$		
		/(kJ · mol ⁻¹)	/(kJ · mol ⁻¹)	a	b	c
methanol	CH ₃ OH	-201.17	-161.83	20.42	1.04×10 ⁻¹	-2.50×10 ⁻⁵
Dimethyl ether	CH ₃ OCH ₃	-184.05	-112.59	14.53	1.87×10 ⁻¹	-6.10×10 ⁻⁵
Water	H ₂ O	-241.82	-228.58	30.12	1.13×10 ⁻⁴	0.00×10 ⁰
carbon monoxide	CO	-110.60	-137.00	29.14	2.76×10 ⁻²	5.00×10 ⁻⁶
hydrogen	H ₂	0.00	0.00	29.08	-8.40×10 ⁻⁴	2.00×10 ⁻⁶
methane	CH ₄	-74.85	-50.83	17.45	6.05×10 ⁻²	1.12×10 ⁻⁶
Ethane	C ₂ H ₆	-84.67	-32.82	4.94	1.82×10 ⁻¹	-7.50×10 ⁻⁵
propane	C ₃ H ₈	-103.85	-23.39	-4.80	3.07×10 ⁻¹	-1.60×10 ⁻⁴
isobutane	C ₄ H ₁₀	-134.52	-20.79	-6.84	4.10×10 ⁻¹	-2.20×10 ⁻⁴
isopentane	C ₅ H ₁₂	-154.47	-14.65	14.53	1.87×10 ⁻¹	-6.10×10 ⁻⁵
ethene	C ₂ H ₄	52.28	68.16	4.20	1.55×10 ⁻¹	-8.10×10 ⁻⁵
propene	C ₃ H ₆	20.41	62.78	3.31	2.36×10 ⁻¹	-1.20×10 ⁻⁴
isobutene	C ₄ H ₈	-16.90	58.17	7.08	3.22×10 ⁻¹	-1.70×10 ⁻⁴
isopentene	C ₅ H ₁₀	-35.10	66.82	22.30	3.32×10 ⁻¹	-1.00×10 ⁻⁴
cyclopentene	C ₅ H ₈	33.47	111.30	-16.85	3.50×10 ⁻¹	-1.10×10 ⁻⁴
2-methyl-2-pentene	C ₆ H ₁₂	-59.37	70.50	19.98	4.48×10 ⁻¹	-1.70×10 ⁻⁴
benzene	C ₆ H ₆	82.93	129.72	-33.90	4.72×10 ⁻¹	-3.00×10 ⁻⁴
toluene	C ₇ H ₈	50.00	122.39	-33.83	5.57×10 ⁻¹	-3.40×10 ⁻⁴
ethyl benzene	e-C ₈ H ₁₀	29.79	130.71	-17.04	5.59×10 ⁻¹	-2.30×10 ⁻⁴
para-xylene	p-C ₈ H ₁₀	17.95	121.27	33.16	1.60×10 ⁻¹	8.70×10 ⁻⁴
1,2,4-trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	-13.85	117.00	-16.85	3.50×10 ⁻¹	-1.10×10 ⁻⁴
1,2,4,5-tetramethylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	-44.56	120.50	23.78	6.12×10 ⁻¹	-2.20×10 ⁻⁴

H_f^θ : standard molar enthalpy of formation; G_f^θ : standard Gibbs free energy of formation; C_p : molar heat capacity at constant pressure

1.2 甲醇制烃热力学平衡计算原理与方法

温度 T 下各反应的反应焓变，Gibbs 自由能变化及平衡常数按下式 (19) - (26) 进行计

算^[12-14]。其中：反应温度 25 ℃ (298 K) 下的反应焓变，吉布斯自由能变和熵变由式 (19) - (21) 计算，反应温度 T(K) 下的反应焓变，吉布斯自由能变和

熵变由式(22)-(25)计算, 反应平衡常数 K_p 由式(26)计算:

$$\Delta H_r^\theta(298\text{ K}) = \sum \mu_i H_f^\theta \quad (19)$$

$$\Delta G_r^\theta(298\text{ K}) = \sum \mu_i G_f^\theta \quad (20)$$

$$\Delta S_r^\theta(298\text{ K}) = \Delta H_r^\theta(298\text{ K}) - \Delta G_r^\theta(298\text{ K})/T \quad (21)$$

$$\Delta H_r^\theta(T) = \Delta H_r^\theta(298\text{ K}) + \int_{298}^T (\sum \mu_i C_p) dT \quad (22)$$

$$\Delta S_r^\theta(T) = \Delta S_r^\theta(298\text{ K}) + \int_{298}^T (\sum \mu_i C_p)/T dT \quad (23)$$

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (24)$$

$$\Delta G_r^\theta(T) = \Delta H_r^\theta(T) - T \cdot \Delta S_r^\theta(T) \quad (25)$$

$$K_p = \exp [-\Delta G_r^\theta(T)/(R \cdot T)] \quad (26)$$

其中, μ_i 为方程式中各物质的反应系数, a , b , c 为等压摩尔热容计算常数, R 为气体常数, 约为 $8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 通过计算, 可以得到各反应在不同温度下的反应热 $\Delta H_r(T)$ 、反应吉布斯自由能变 $\Delta G_r(T)$ 和反应平衡常数 $K_p(T)$. 热力学平衡组成采用反应平衡常数联立方程组法求解^[10-11], 即采用各组分平衡摩尔分数关联的反应平衡常数 K_j 与根据物性常数计算得到的 $K_p(T)$ 组合, 解高度非线性方程, 寻求较小的误差限 ($\varepsilon < 10^{-4}$), 求得反应平衡时各组分的摩尔百分数和质量百分数. 我们计算出的结果为各组分平衡的质量百分数.

2 结果与讨论

2.1 MTH 各反应的反应焓变

不同温度下, MTH 各反应焓变见表 2. 甲醇脱水 and 甲醇分解过程(反应(1)-(2))具有较低的热效应 ($-8.09 \sim -14.79\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 但甲醇制烯烃、甲醇制芳烃和甲醇制烷烃(反应(3)-反应(18))具有较高的热效应 ($-15.29 \sim -89.18\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); 随着温度升高, 大部分反应焓变逐渐升高, 但是甲醇分解反应和甲醇制对二甲苯反应的焓变(反应(2), 反应(11))逐渐降低; 甲醇制烯烃和甲醇制芳烃反应焓变随着产物碳数的增加而增加, 即烯烃聚合和大分子芳烃的生成增强体系的热效应. 但是甲醇制烷烃反应焓变与产物碳数之间没有规律性的联系. 总而言之, 甲醇制烃反应过程为强放热, 因此采用固定床反应器必须考虑移热措施和安全性问题, 否则可能导致反应器飞温、催化剂失活.

2.2 MTH 体系吉布斯自由能变和平衡常数

在不同温度下, MTH 各反应吉布斯自由能变和反应平衡常数见表 2. 由表 2 可见, MTH 反应在 $300 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内吉布斯自由能均为负值, 反应平

衡常数均大于 1, 说明在该温度范围内反应可以自发进行.

相对而言, 甲醇脱水生成二甲醚的反应(1)反应平衡常数较小, 说明该反应具有可逆性. 反应(2)-反应(18)的反应平衡常数很大, 说明甲醇制烯烃、芳烃和烷烃过程均可视为不可逆过程. 甲醇分解的反应(2)平衡常数最大 ($>10^6$), 说明在热力学上甲醇倾向生成稳定的甲烷、一氧化碳和氢气. 随着温度升高, MTH 各反应的反应平衡常数均降低, 但是降低的程度有所不同. 对于甲醇制烯烃过程, 反应平衡常数随着烯烃碳数增加降低的幅度越来越显著, 这说明高温不利于小分子烯烃的聚合反应; 对于甲醇制芳烃过程, 生成轻芳烃(甲基数目 < 3)平衡常数比生成重芳烃的平衡常数降低的幅度小, 这说明高温可以抑制重芳烃的生成; 对于甲醇制烷烃过程, 随着碳数增加, 反应平衡常数逐渐降低, 且降低程度逐渐减小. 由此可见, 不同的反应过程, 对温度的敏感程度不同, 在实际反应过程中, 应根据不同的反应目的产物, 选择合适的反应条件控制甲醇的转化程度.

2.3 MTH 组分热力学平衡组成计算

采用反应平衡常数联立方程求解的方法, 对 MTH 体系进行平衡组成计算. 由表 2 可以看出, 产物类型相同时, 平衡常数数量级相近. 产物类型不同时, 平衡常数数量级不同. 因此本文首先估算不同类型反应的平衡转化率(X), 作为 MTH 体系方程式选择的基础. 其中生成丙烯(反应(4))作为甲醇制烯烃反应的代表, 生成对二甲苯(反应(11))为甲醇制芳烃反应的代表, 生成丙烷为甲醇制烷烃(反应(16))反应的代表. 计算结果见表 3. 由表 3 可以看出, 当把甲醇分解反应(反应(2))考虑在内时, 会使烷烃、烯烃和芳烃变成微量产物, 即分解反应加入 MTH 热力学平衡体系, 会造成计算结果偏颇, 不能看出 MTH 产物(烯烃、芳烃和烷烃)变化的趋势, 达不到本次热力学计算的目的. 这可能是因为, 虽然分解反应的平衡常数很大, 但在实际反应中分解反应受动力学控制, 发生的程度很小, 速度很慢, 只有在较高温度下, 满足分解反应所需要的活化能才能发生. 因此本文忽略甲醇分解反应, 仅选择甲醇制烯烃、甲醇制芳烃、甲醇制烷烃过程, 即反应(3)-反应(18)构成 MTH 体系, 计算反应条件对 MTH 平衡组成的影响.

表 2 不同温度下 MTH 各反应焓变、吉布斯自由能变和反应平衡常数

Table 2 Calculated enthalpy changes ($\Delta H_r(T)$), Gibbs free energy changes ($\Delta G_r(T)$) and thermodynamic equilibrium constants ($K_p(T)$) of reactions in MTH at different temperatures

Reactions	$\Delta H_r(T) / (\text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1})$			$\Delta G_r(T) / (\text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1})$			$K_p(T)$		
	300 ℃	400 ℃	500 ℃	300 ℃	400 ℃	500 ℃	300 ℃	400 ℃	500 ℃
(1)	-12.74	-13.38	-14.21	-5.70	-4.43	-3.04	3.31×10^0	2.21×10^0	1.60×10^0
(2)	-9.18	-8.55	-8.14	-79.03	-91.28	-103.60	1.60×10^7	1.21×10^7	9.98×10^6
(3)	-15.27	-16.35	-17.90	-49.36	-55.23	-60.90	3.15×10^4	1.93×10^4	1.30×10^4
(4)	-34.65	-35.69	-37.18	-56.78	-60.56	-64.15	1.49×10^5	5.00×10^4	2.16×10^4
(5)	-45.41	-46.36	-47.77	-58.98	-61.27	-63.39	2.37×10^5	5.69×10^4	1.92×10^4
(6)	-48.02	-48.77	-49.84	-58.71	-60.52	-62.19	2.24×10^5	4.97×10^4	1.59×10^4
(7)	-34.54	-35.33	-36.44	-54.16	-57.53	-60.75	8.64×10^4	2.91×10^4	1.27×10^4
(8)	-50.63	-51.17	-52.04	-58.68	-60.04	-61.30	2.23×10^5	4.56×10^4	1.39×10^4
(9)	-26.06	-26.71	-27.95	-62.54	-68.86	-75.04	5.01×10^5	2.20×10^5	1.17×10^5
(10)	-32.93	-33.62	-34.88	-64.25	-69.67	-74.94	7.17×10^5	2.55×10^5	1.16×10^5
(11)	-34.42	-31.95	-28.52	-65.01	-70.54	-76.50	8.42×10^5	2.98×10^5	1.48×10^5
(12)	-44.47	-46.28	-48.56	-63.88	-67.12	-70.06	6.64×10^5	1.62×10^5	5.42×10^4
(13)	-44.34	-44.80	-45.65	-64.04	-67.45	-70.76	6.87×10^5	1.71×10^5	6.03×10^4
(14)	-36.11	-36.51	-37.31	-63.34	-68.07	-72.70	5.93×10^5	1.91×10^5	8.17×10^4
(15)	-85.82	-87.35	-89.18	-82.42	-81.70	-80.74	3.25×10^7	2.19×10^6	2.85×10^5
(16)	-77.40	-78.75	-80.51	-73.25	-72.42	-71.36	4.74×10^6	4.17×10^5	6.63×10^4
(17)	-75.87	-77.07	-78.69	-69.36	-68.14	-66.70	2.10×10^6	1.94×10^5	3.21×10^4
(18)	-76.92	-79.88	-83.33	-66.31	-64.22	-61.66	1.11×10^6	9.63×10^4	1.47×10^4

表 3 温度对不同类型平衡转化率的影响

Table 3 effect of temperature on extent of different reactions

Reactions	X/%		
	300 ℃	400 ℃	500 ℃
(1)	1.53×10^{-5}	1.71×10^{-5}	1.57×10^{-5}
(2)	73.54	94.05	97.69
(4)	0.69	0.39	0.21
(11)	3.88	2.31	1.44
(16)	21.89	3.25	0.65

(1)将乙烷, 丙烷, 异丁烷, 异戊烷的平衡质量分数之和, 定义为烷烃(alkanes), 代表甲醇制烷烃反应的程度;

(2)将乙烯, 丙烯, 丁烯, 戊烯, 环戊烯, 2-甲基-2 戊烯的平衡质量分数之和, 定义为烯烃(olefins), 代表甲醇制烯烃反应的程度;

(3) 将苯, 甲苯, 二甲苯, 三甲苯, 四甲苯, 乙苯的平衡质量分数之和, 定义为芳烃(aromatics), 代表甲醇制芳烃反应的程度;

由于 MTH 体系中产生的水,并非目的产物,所以在计算过程中,将组分水的含量除去之后,其余各组分的质量百分数归一化处理,计算结果见表 4.

我们对计算结果做如下处理:

表 4 温度和压力对反应组成的影响
Table 4 effect of temperature and pressure on reaction equilibrium composition

<i>P</i> (Methanol)/MPa	0.5			0.1	1.0	1.5
Temperature/℃	350	400	500	450		
CH ₃ OH	1.17×10 ⁻⁴	2.61×10 ⁻⁴	9.13×10 ⁻⁴	1.54×10 ⁻⁴	3.24×10 ⁻⁴	3.67×10 ⁻⁴
C ₂ H ₄	8.12×10 ⁻³	2.59×10 ⁻²	1.49×10 ⁻¹	4.64×10 ⁻²	1.98×10 ⁻²	1.68×10 ⁻²
C ₃ H ₆	6.06×10 ⁻³	1.49×10 ⁻²	5.31×10 ⁻²	1.58×10 ⁻²	1.42×10 ⁻²	1.37×10 ⁻²
C ₄ H ₈	1.06×10 ⁻³	1.90×10 ⁻³	3.81×10 ⁻³	1.18×10 ⁻³	2.24×10 ⁻³	2.44×10 ⁻³
C ₅ H ₁₀	4.52×10 ⁻⁵	7.88×10 ⁻⁵	1.43×10 ⁻⁴	2.88×10 ⁻⁵	1.15×10 ⁻⁴	1.42×10 ⁻⁴
C ₅ H ₈	2.09×10 ⁻⁵	4.19×10 ⁻⁵	1.02×10 ⁻⁴	3.02×10 ⁻⁵	4.63×10 ⁻⁵	4.86×10 ⁻⁵
C ₆ H ₁₂	4.24×10 ⁻⁶	6.67×10 ⁻⁶	9.76×10 ⁻⁶	1.43×10 ⁻⁶	1.21×10 ⁻⁵	1.69×10 ⁻⁵
C ₆ H ₆	1.74×10 ¹	1.89×10 ¹	1.88×10 ¹	3.13×10 ¹	1.48×10 ¹	1.28×10 ¹
C ₇ H ₈	1.86×10 ¹	1.55×10 ¹	9.34×10 ⁰	1.51×10 ¹	1.51×10 ¹	1.47×10 ¹
e-C ₈ H ₁₀	6.44×10 ⁻¹	5.29×10 ⁻¹	3.07×10 ⁻¹	3.03×10 ⁻¹	6.39×10 ⁻¹	7.04×10 ⁻¹
p-C ₈ H ₁₀	1.45×10 ¹	1.82×10 ¹	3.49×10 ¹	1.04×10 ¹	2.20×10 ¹	2.42×10 ¹
C ₉ H ₁₂	8.85×10 ⁻²	2.88×10 ⁻²	2.82×10 ⁻³	9.70×10 ⁻³	4.31×10 ⁻²	5.38×10 ⁻²
C ₁₀ H ₁₄	2.39×10 ⁻²	1.06×10 ⁻²	2.00×10 ⁻³	2.11×10 ⁻³	1.97×10 ⁻²	2.79×10 ⁻²
H ₂	2.08×10 ⁻¹	4.78×10 ⁻¹	1.74×10 ⁰	1.25×10 ⁰	3.14×10 ⁻¹	2.45×10 ⁻¹
C ₂ H ₆	4.72×10 ¹	4.50×10 ¹	3.40×10 ¹	4.09×10 ¹	4.55×10 ¹	4.56×10 ¹
C ₃ H ₈	1.28×10 ⁰	1.14×10 ⁰	7.13×10 ⁻¹	6.09×10 ⁻¹	1.43×10 ⁰	1.62×10 ⁰
C ₄ H ₁₀	4.73×10 ⁻²	3.35×10 ⁻²	1.37×10 ⁻²	1.05×10 ⁻²	5.22×10 ⁻²	6.70×10 ⁻²
C ₅ H ₁₂	6.27×10 ⁻⁴	2.80×10 ⁻⁴	4.33×10 ⁻⁵	5.18×10 ⁻⁵	5.41×10 ⁻⁴	7.86×10 ⁻⁴

2.3.1 反应温度对热力学平衡组成的影响 在相同反应压力($P=0.5\text{ MPa}$)下, 烃分布随反应温度变化见表 4 和图 1(A, B, C). 由表 4 和图 1 可知, 反应体系达到平衡时, 甲醇的转化率接近 100%; 反应温度对甲醇制烃反应影响很大: 温度升高, 烯烃和芳烃的平衡组成增加, 烷烃的平衡组成减小. 说明高温不利于氢转移反应的发生, 降低烷烃的含量, 提高芳烃和烯烃的选择性. 我们在固定床反应器上考察实验温度对烃分布的影响, 采用 HZSM-5 催化剂, 温度与计算温度一致, 分别为 350、400、450、500 和 550℃, 压力为 0.5 MPa, 甲醇质量空速为 2 h^{-1} . 实验数据显示, 在一定的范围内, 反应温度升高, 确实可以提高烯烃和芳烃的选择性. 但

是, 在过高的温度下($T>500\text{ }^{\circ}\text{C}$), 总芳烃选择性降低, 可能由于高温条件下, 甲醇裂解反应程度增强而降低了芳构化的程度. 所以 MTH 过程应选择合适的反应温度区间.

2.3.2 反应压力对热力学平衡组成的影响 在相同反应温度($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$), 不同反应压力下(0.1 ~ 1.5 MPa), 各组分的平衡组成计算结果见表 4. 烃分布随反应压力变化的关系见图 1(D, E, F). 由表 4 计算结果和图 1 可知, 反应压力对甲醇制烃有一定的影响: 压力升高, 烯烃和芳烃的平衡组成降低, 烷烃的平衡组成升高. 说明低压不利于氢转移反应的发生, 降低烷烃的含量, 提高芳烃和烯烃的选择性; 我们同样在固定床反应器上考察了反应压

力对烃分布的影响, 采用的催化剂和原料的质量空速不变, 压力与计算压力一致, 分别为 0 MPa、0.5 MPa、1.0 MPa, 温度为 450 ℃. 实验数据显示, 反应压力升高, 烯烃的选择性降低, 烷烃的选择性升高, 这与计算结果是一致的. 但是随着反应压力升高, 芳烃选择性先升高后降低. 这可能是因为在实际反应过程中, MTH 反应受动力学因素影响: 对于 MTH 反应过程, 甲醇首先生成低碳烯烃, 烯烃聚合环化脱氢形成芳烃, 因为芳烃的产生是连串过程,

较低的压力意味着较短的停留时间, 所以, 在较低的压力下芳烃的选择性较低; 随着反应压力升高, 反应物在反应区停留时间延长, 有利于烯烃聚合、脱氢环化和芳构化等串联反应的进行, 进而提高芳烃的选择性; 但是, 在更高的反应压力下, 烯烃氢转移程度增强, 导致烷烃选择性升高, 芳烃选择性降低. 所以在实际 MTH 过程中, 芳烃呈现先升高后降低的变化规律.

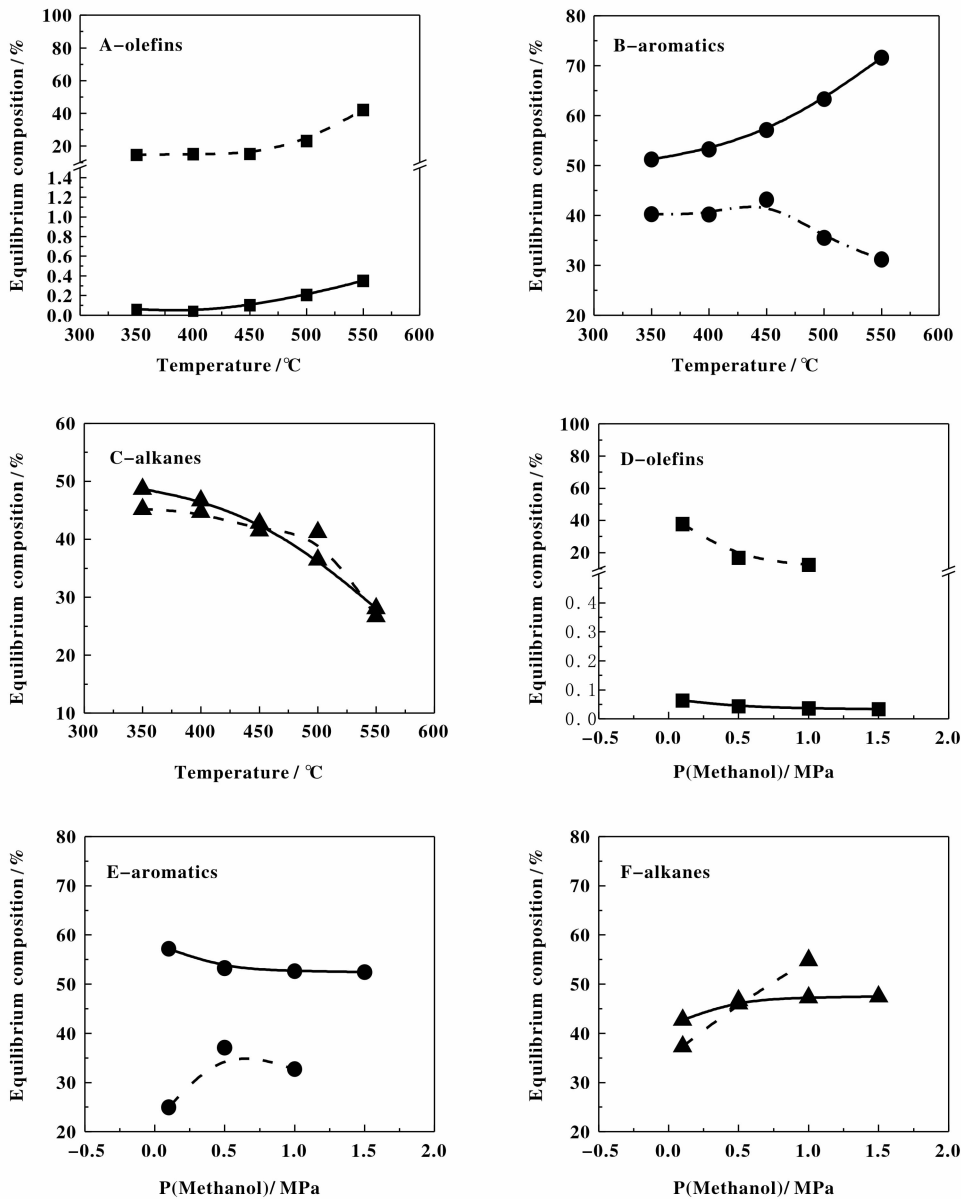


图 1 烃组成与反应条件(温度和压力)的关系

Fig. 1 Hydrocarbon distribution as a function of reaction conditions(temperature and pressure)

—■ Calculated olefins Value; —● Calculated aromatics Value; —▲ Calculated alkanes Value

---■ Experimental olefins Value; ----● Experimental aromatics Value; ---▲ Experimental alkanes Value

MTH 热力学平衡组成计算表明,当反应体系达到平衡时,烯烃几乎可以完全转化为更稳定的产物,如芳烃和烷烃等,而在实际的 MTH 体系的烃分布中,烯烃的含量是可观的,并没有完全转化,所以 MTH 不受热力学因素的限制,作为一个连串、并行反应组成的复杂体系,烃分布在很大程度上受动力学因素的影响,不同反应步骤的速率直接影响产物的选择性. 因此,催化剂和反应条件的选择显得尤为重要. 所以,在实际的 MTH 反应过程中,以烯烃为目的产物时,应选择较高的温度,较低的压力,较大的空速,合适的催化剂,控制反应深度,以获取较高的烯烃产率;当芳烃或汽油为目的产物时,应选择较高的压力和合适的催化剂,增加聚合环化和芳构化反应的深度.

3 结 论

3.1 甲醇制烃是强放热过程,1 mol 甲醇转化最高放热量为 90 kJ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$). 因此,合适的反应条件和反应器结构对于甲醇制烃体系非常重要.

3.2 甲醇分解以及甲醇制烯烃、芳烃和烷烃的反应平衡常数很大,均视为不可逆过程. 甲醇脱水制二甲醚的反应平衡常数较小,可逆程度比较大.

3.3 较高的温度和较低的压力可以有效的抑制烷烃的生成,提高烯烃和芳烃的选择性. 在实际反应过程中,应该根据所需的产物选择合适的反应条件.

参考文献:

- [1] Prachi P. China and South afria persue coal liquefaction [J]. *Energy Quarterly*, 2012, **37**: 204–206
- [2] Guan Xin-xin(关新新), Liu Ke-Cheng(刘克成), Wu Guang-jun(武光军), *et al.* Nitridation of SAPO-34 molecular sieve and its application in methanol transform into olefins [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2006, **20**(3): 270–274
- [3] David F, Richard PK, Graham J, *et al.* Conversion of methanol to hydrocarbons over $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ catalysts [J]. *J. Catal.*, 2002, **205**: 358–365
- [4] Unni O, stain S, Morten B, *et al.* Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**: 2–24
- [5] Ni Youming, Sun Aiming, Wu Xiaoling, *et al.* Aromatization of methanol over $\text{La}/\text{Zn}/\text{HZSM-5}$ catalysts [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2011, **19**(3): 439–445
- [6] Mao Li-qiu(毛丽秋), Li Xiao-bo(李晓波), Yin Du-lin(尹笃林), Zheng Jing-zhi(郑静植), *et al.* Study on kinetics of methanol dehydration to dimethyl ether on modified kaolin [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2000, **14**(5): 379–384
- [7] Song Yue-qin(宋月芹), Zhu Xiang-xue(朱向学), Niu Xiong-lei(牛雄雷), *et al.* In-situ study on olefin aromatization reaction over HZSM-5 [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2006, **20**(4): 366–368
- [8] Shewangizaw T, Unni O, Karl P L, *et al.* Selectivity control through fundamental mechanistic insight in the conversion of methanol to hydrocarbons over zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **136**: 33–41
- [9] Petr S, Blanka W, Jiri D, *et al.* FTIR and Al^{27} MAS NMR analysis of the effect of framework Al- and Si-defects in micro- and micro-mesoporous H-ZSM-5 on conversion of methanol to hydrocarbons [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **143**: 87–96
- [10] Wu Wen-zhang(吴文章), Guo Wen-yao(郭文瑶), Xiao Wen-de(肖文德), *et al.* Thermodynamic study on methanol conversion to propylene [J]. *Petrochemical Technology (China)* (石油化工), 2011, **40**(5): 499–505
- [11] Fang Yi-wen(方亦文), Shen Wei-bin(沈尾彬), Huang Xiao-chang(黄晓昌), *et al.* Thermodynamic analysis for the selective conversion of dimethyl ether to aromatics [J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University. (China)* (湖南师范大学自然科学学报), 2009, **32**(3): 69–75
- [12] Li Lv-hui(李吕辉). Physical Chemistry (second edition). (物理化学(第二版)) [M]. Bei jing(北京): Higher education press. (高等教育出版社), 1994: 537–547
- [13] Yaws C L. Chemical Properties Handbook [M]. New York: McGraw- Hill, 1999: 20–70
- [14] Shi Jun(时 钧), Wang Jia-ding(汪家鼎), *et al.* Handbook of Chemical Engineering (second edition). (化学工程手册(第二版)) [M], Bei jing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1996: 1–100
- [15] Smith J. M, Ness H C V, Abbott M. M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics [M]. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 2011: 476–509
- [16] Zhang Yu-ying(张宇英), Zhang Ke-wu(张克武), *et al.* Molecular thermodynamics method-calculation method

and the experimental data (First edition)(分子热力学
方法—计算方法与最新实验数据(第一版))[M],

Bei jing(北京): *Chemical Industry Press*(化学工业出
版社), 2009: 80-241

Thermodynamic Study on Methanol Conversion to Hydrocarbons(MTH)

ZHANG Bao-zhu, ZHAO Wen-ping, WANG gui-ru, GUO Hong-chen¹⁾

(*Department of Catalytic Chemistry and Engineering & State Key Laboratory for Fine Chemical, Dalian University
of Technology, Dalian 116012, China*)

Abstract: Thermodynamic analysis of methanol to hydrocarbons system has been carried out. Enthalpy change , Gibbs free energy change and equilibrium constant at different temperatures were calculated for each reaction. Thermodynamic equilibrium compositions of the C₂₋₁₀ hydrocarbons products were estimated by the method of simultaneous equations of equilibrium constant. The results indicated that the process of methanol to hydrocarbons involves strong exothermic, the maximum heat release is up to 90 kJ/mol for 1 mol methanol conversion; In the reaction system, most of reactions could be taken as irreversible processes except methanol dehydration; High temperature and low pressure are adverse to alkanes, but favor to the olefins and aromatics to a certain extent. In our research, the change trend of caculated values is relatively consistent with that in experimental results. In actual MTH reaction process, the most important factor is not thermodynamics control but the choice of proper catalysts and reaction conditions.

Key words: methanol; aromatics; olefins; methanol to hydrocarbons; thermodynamic equilibrium