

煤基乙醇研究进展

丁云杰

Tel/Fax:0411-84379143, dyj@dicp.ac.cn

中国科学院大连化学物理研究所

依山傍海的中国科学院大连化学物理研究所



合成气制高品质油品和化学品



Co/SiO₂, Co/AC 催化剂，固定床和浆态床反应器。代表人物：丁云杰研究员和吕元研究员。



Ru/Al₂O₃, Fe/AC 催化剂，固定床反应器。代表人物：林励吾院士和梁东白研究员。

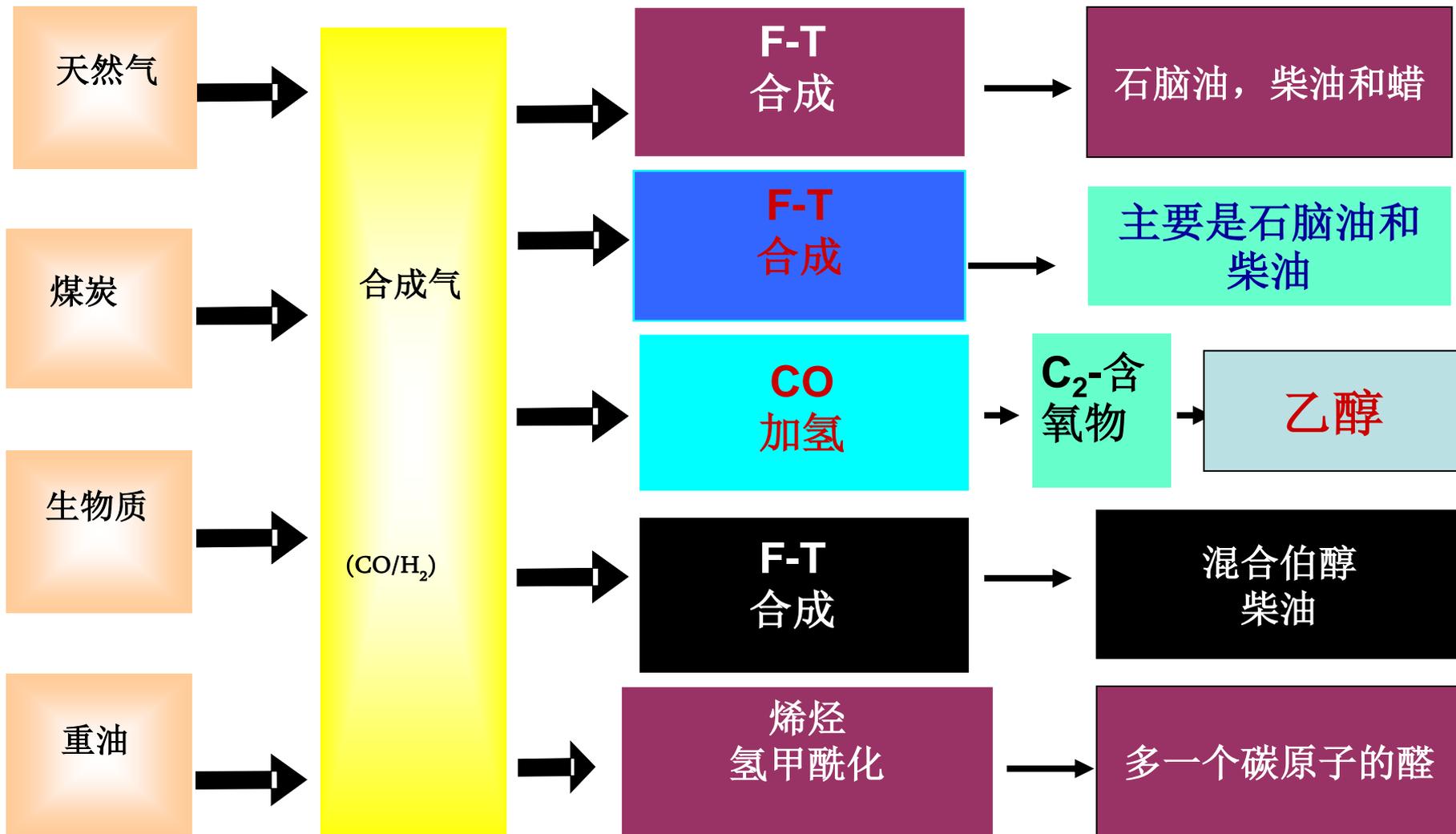


氮化熔铁催化剂，流动床反应器；代表人物：楼南泉院士和张存浩院士。

原料

造气

新过程



研究背景及意义



3.5 吨

+



0.5~0.8 吨

=

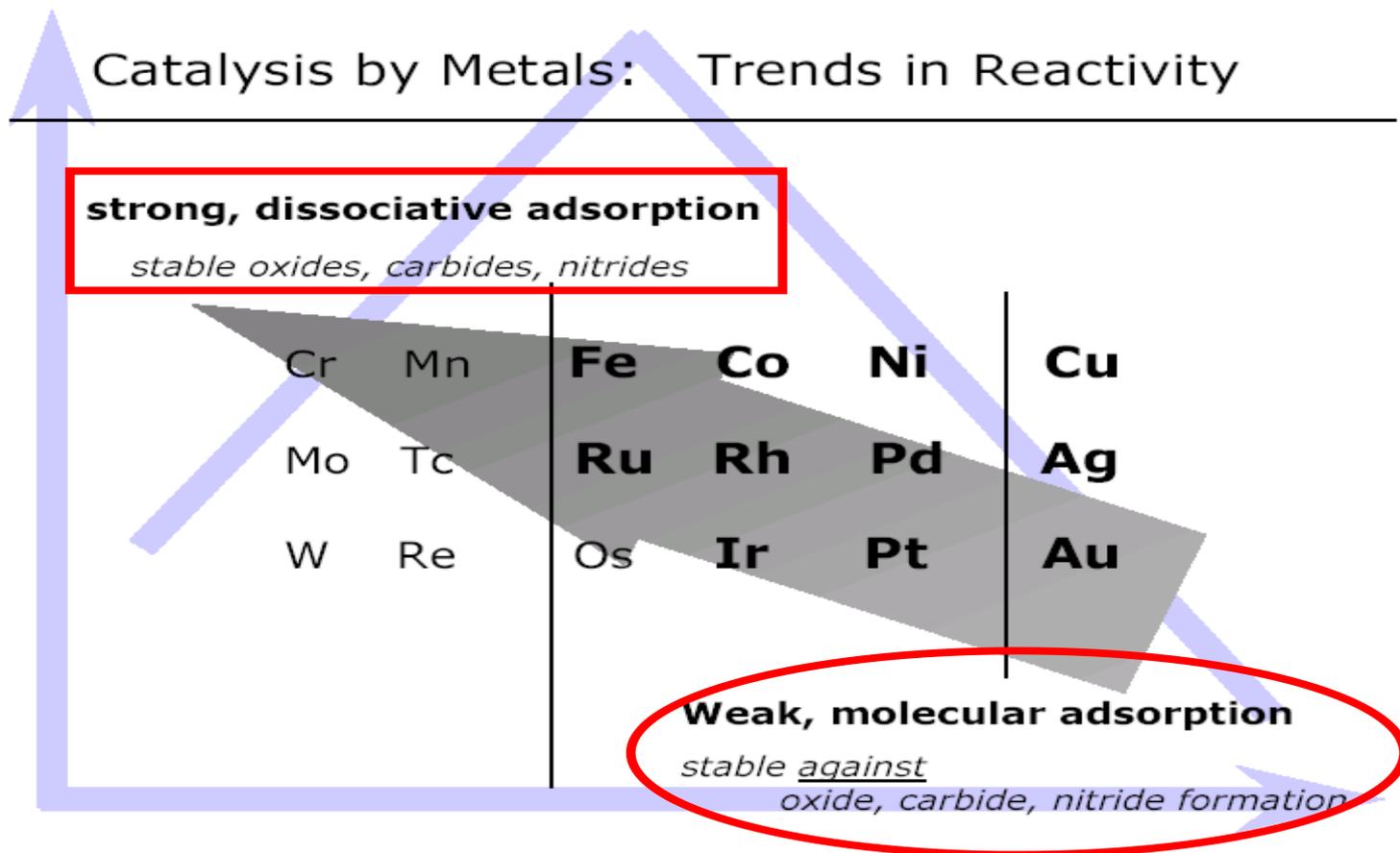


1 吨

热值: 1 t乙醇 \approx 0.7 t汽油;

用秸秆、其他纤维素做原料: 大规模收集与运输的问题

金属Rh的催化性能



金属Rh对CO分子的吸附强度适中，其表面同时存在CO的解离和非解离吸附态—Rh基催化剂具有独特的C2含氧化合物选择性的根源

第一代Rh基催化剂制备C₂-oxy的情况

单位	装置	Rh量 w %	反应条件		选择性 C ₂ ⁺ oxy w%	时空得率	
			温度 ℃	压力 MPa		C ₂ ⁺ oxy g/kg.h	C ₂ ⁺ oxy g/gRh.h
日本	模式	4.8	280	4.0	66.8	194	8.6
大化所 ^a	中式	1	312	8.2	73.5	306	30.6

Cat: Rh-Mn-Li/SiO₂;

^a 原料气含惰性气体

N₂(9.9%)和CO₂(7.9%)

30吨/年工业性
中试装置

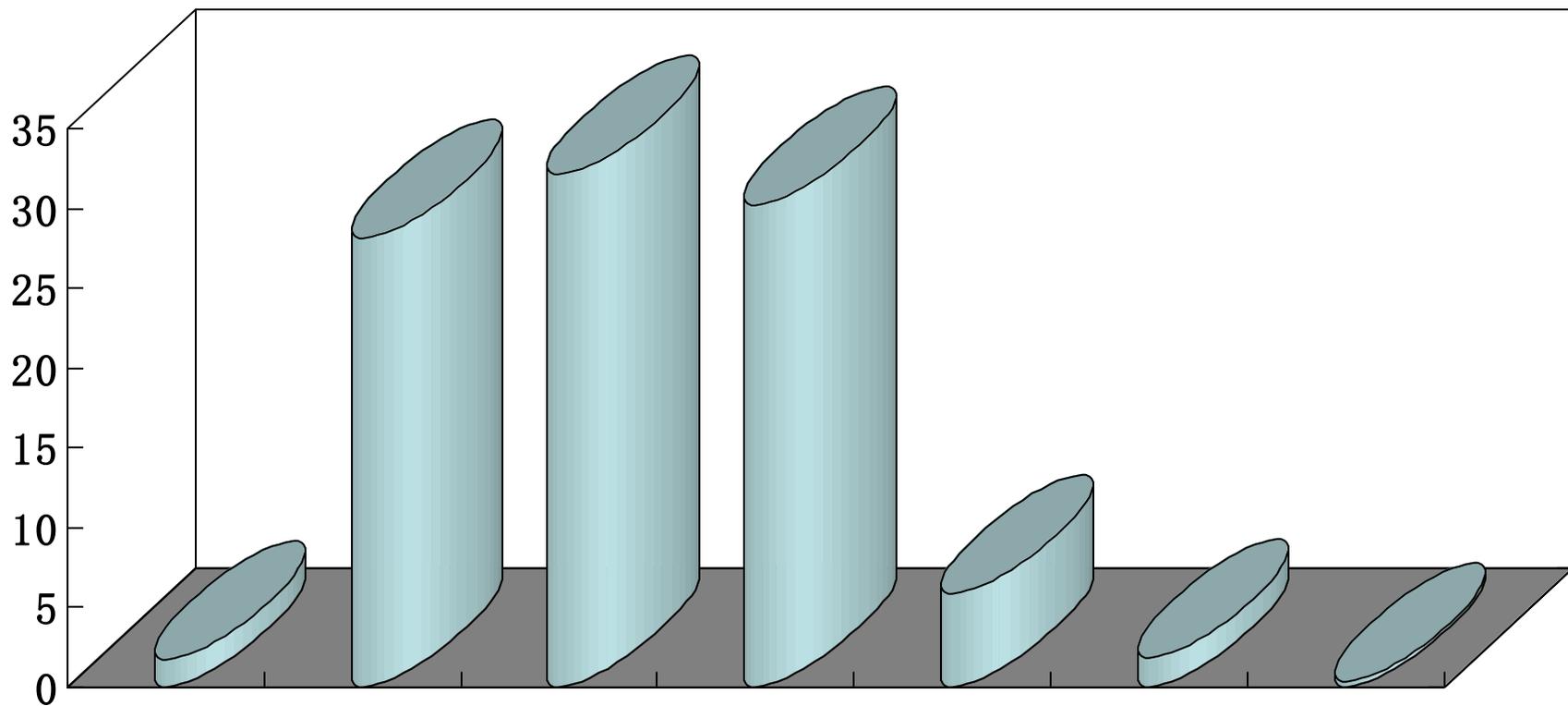


铑基催化剂制备C₂-oxy的现状

单位	装置	Rh量 w %	反应条件		选择性 C ₂ ⁺ oxy w%	时空得率	
			温度 ℃	压力 MPa		C ₂ ⁺ oxy g/kg.h	C ₂ ⁺ oxy g/gRh.h
日本	模式	4.8	280	4.0	66.8	194	8.6
大化所 ^a	中式	1	312	8.2	73.5	306	30.6

Cat: Rh-Mn-Li/SiO₂; ^a 原料气含惰性气体N₂(9.9%)和CO₂(7.9%)

产品分布



甲醇

乙醛

乙醇

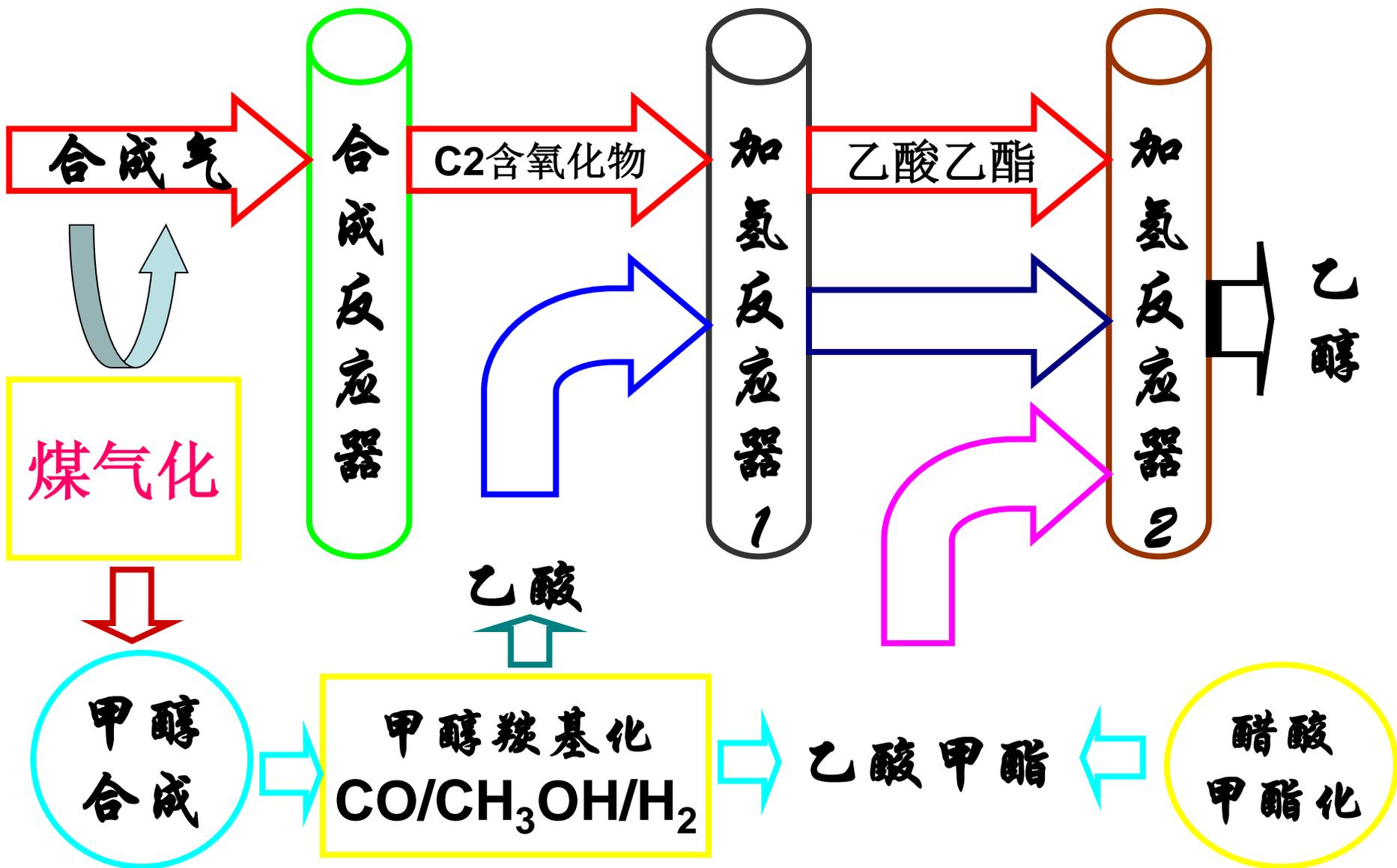
乙酸

乙酯

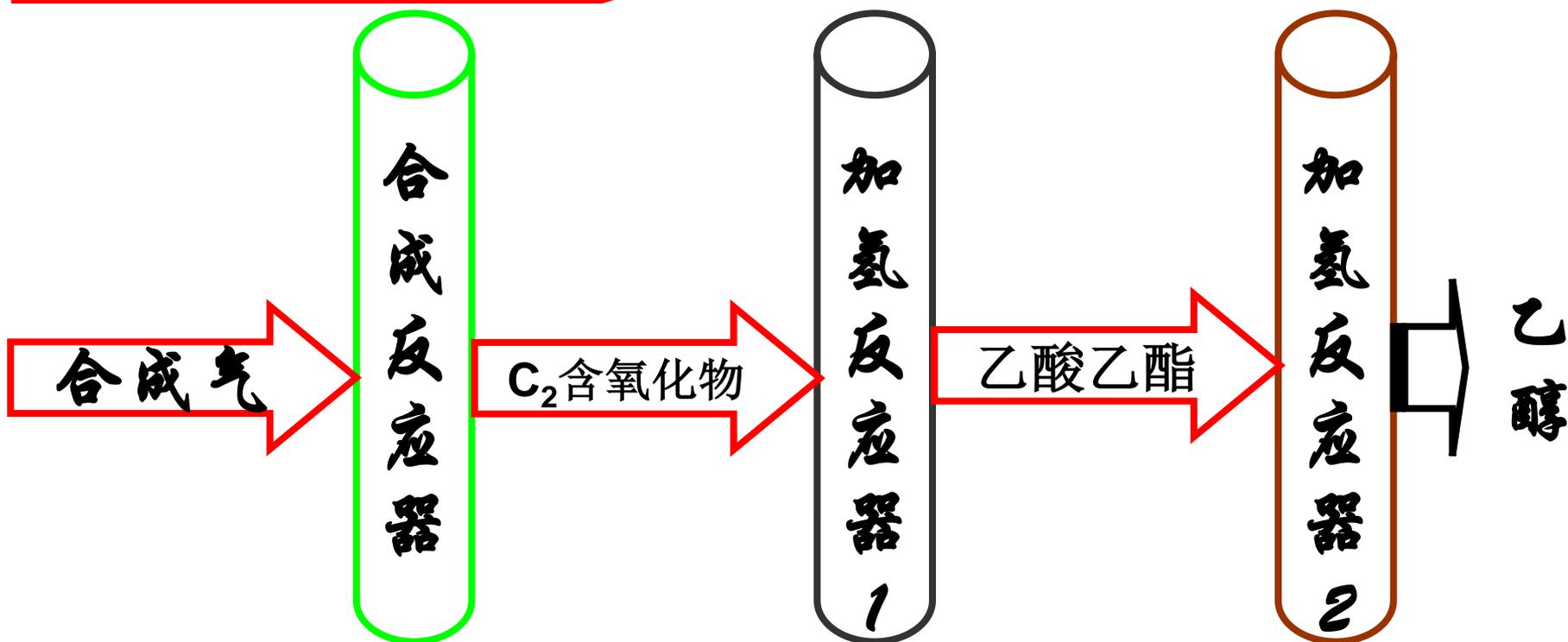
丙醇

丁醇

煤制乙醇的主要途径



技术路线之一

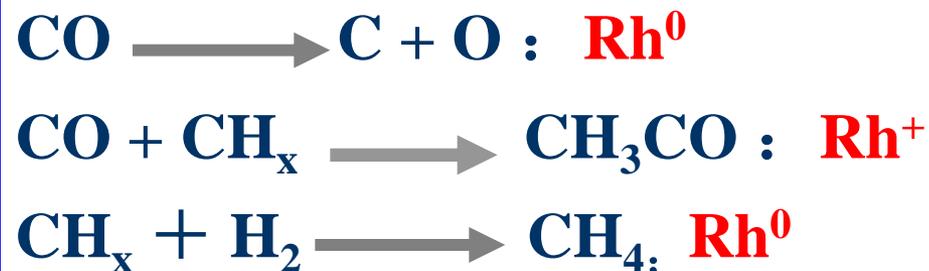
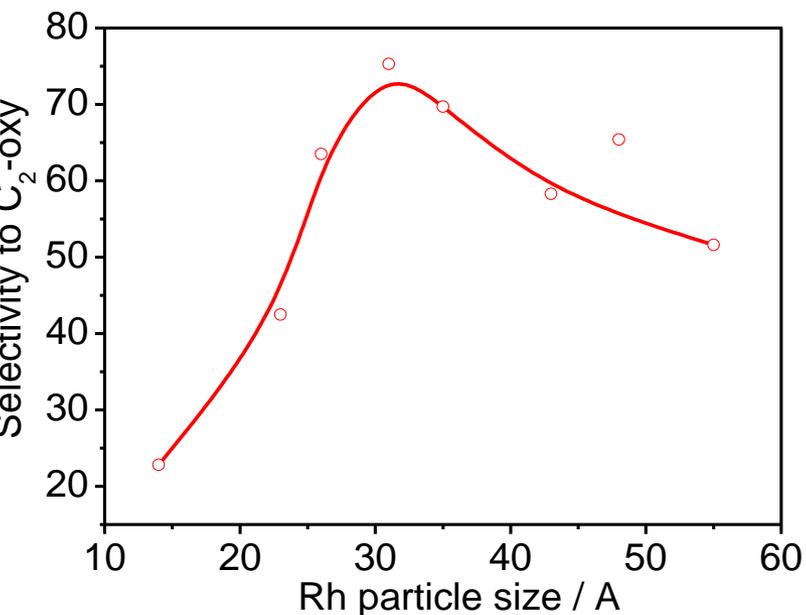
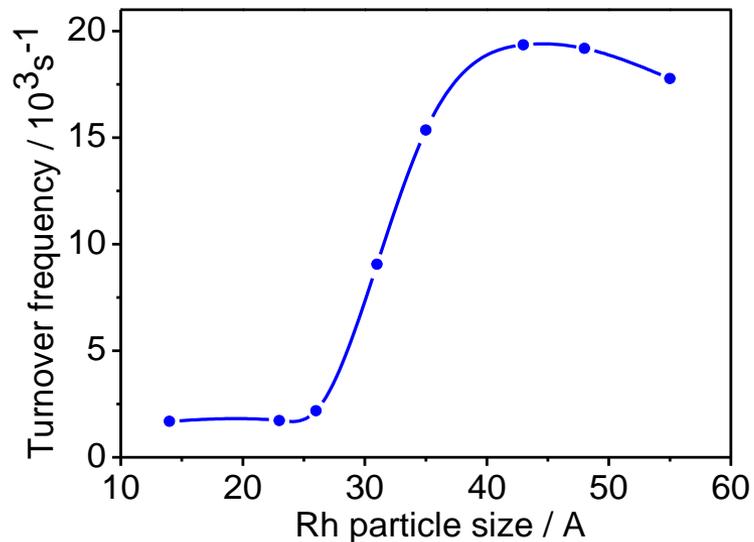


江苏索普:

60万吨甲醇装置($CO/H_2=1$ 和 $H_2=1$ 配置 $H_2/CO=2.1$)

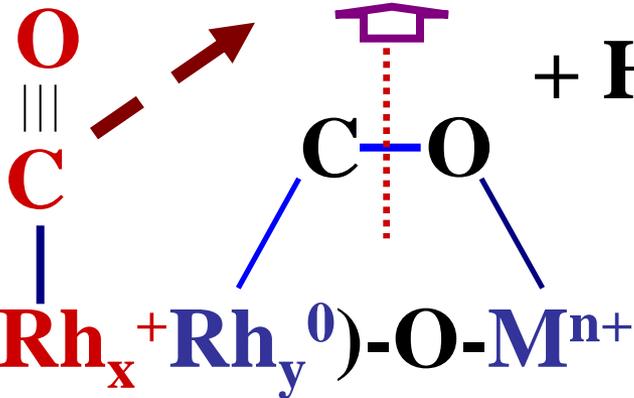
1万吨/年工业性中试----工业性中试规模

50万吨/年装置工艺包----实现目标

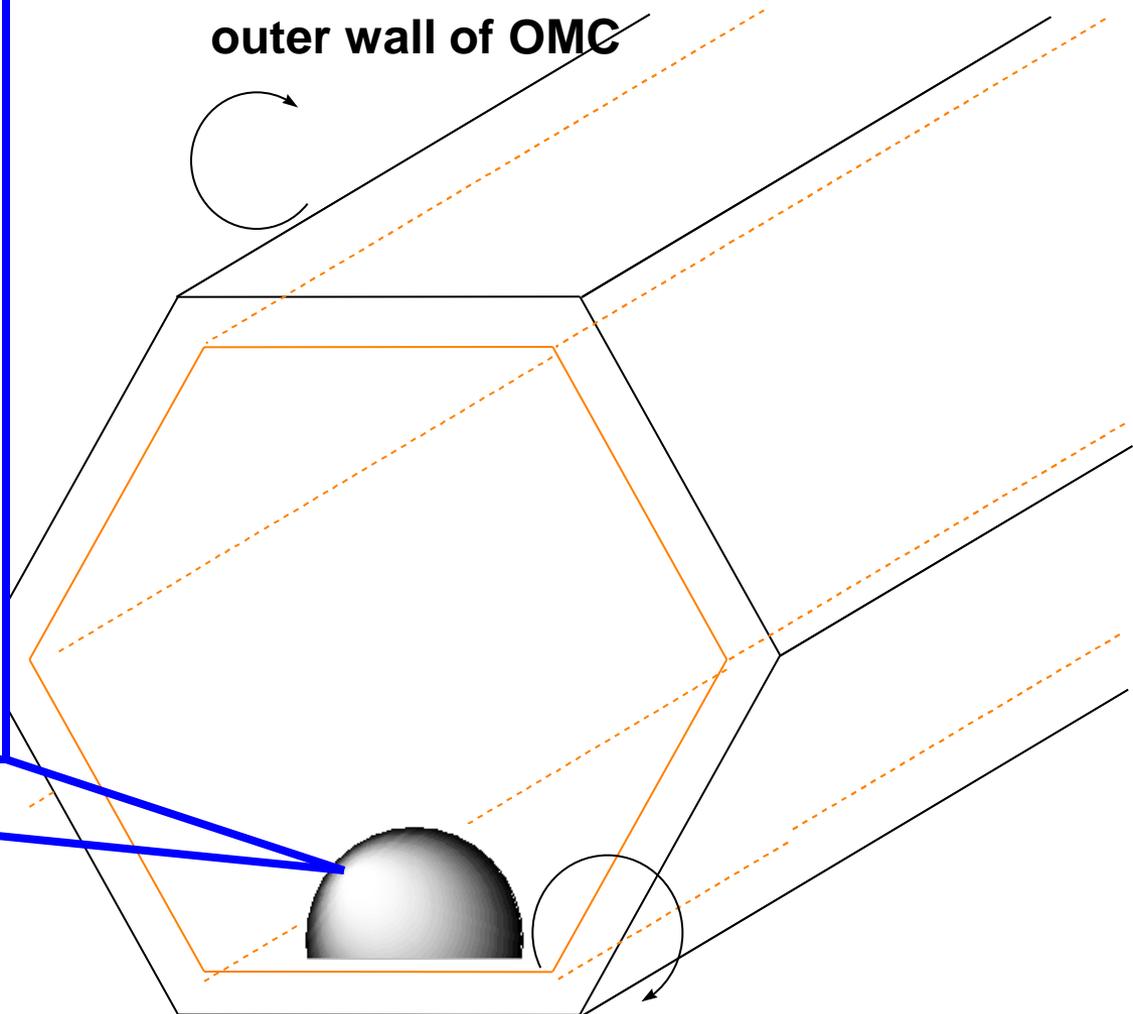
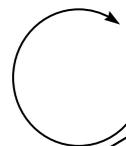


生成C₂含氧化合物的条件：
 活性中心数目高
 的Rh⁺/Rh⁰比例高

结构敏感型反应：
 最佳Rh粒径范围：2.5~5.5nm

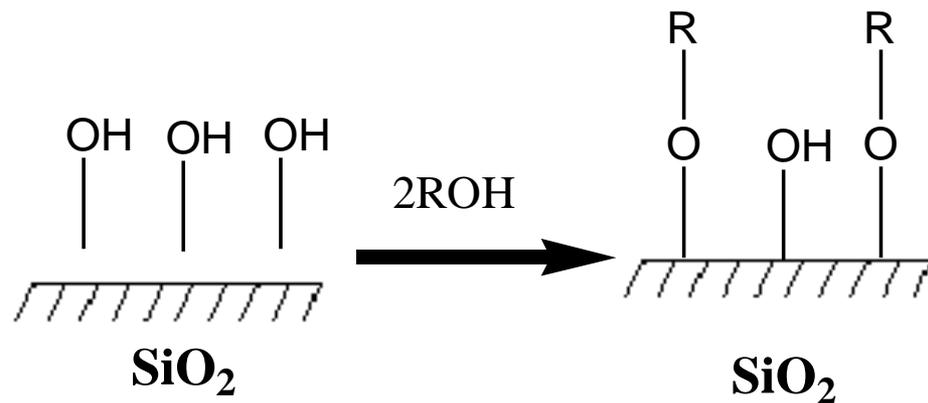
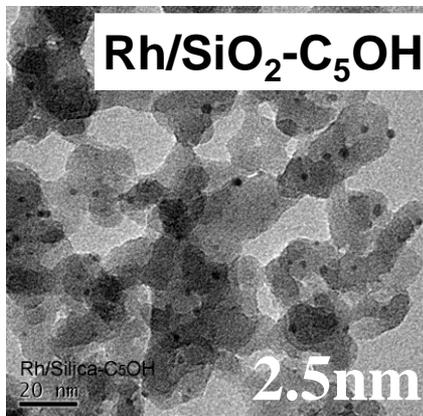
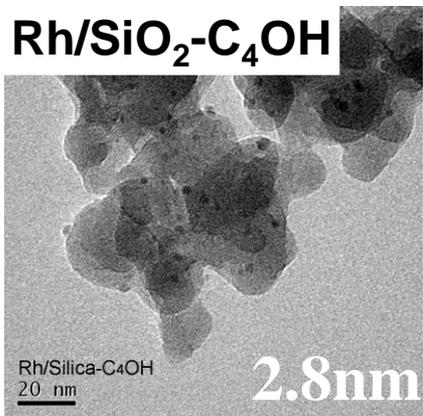
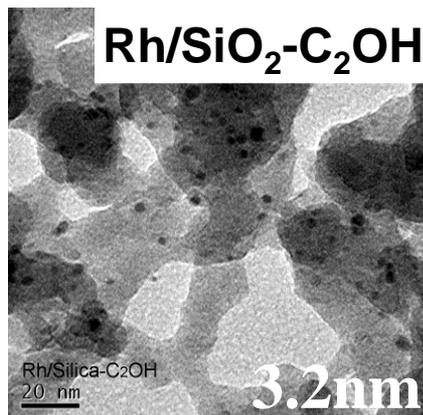
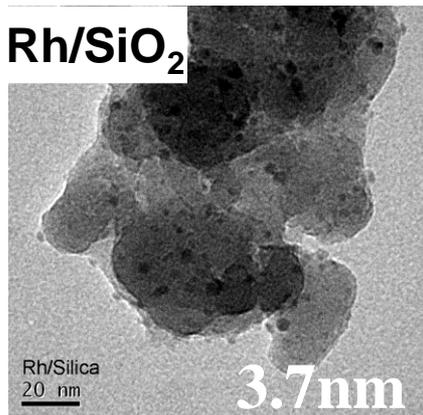


outer wall of OMC



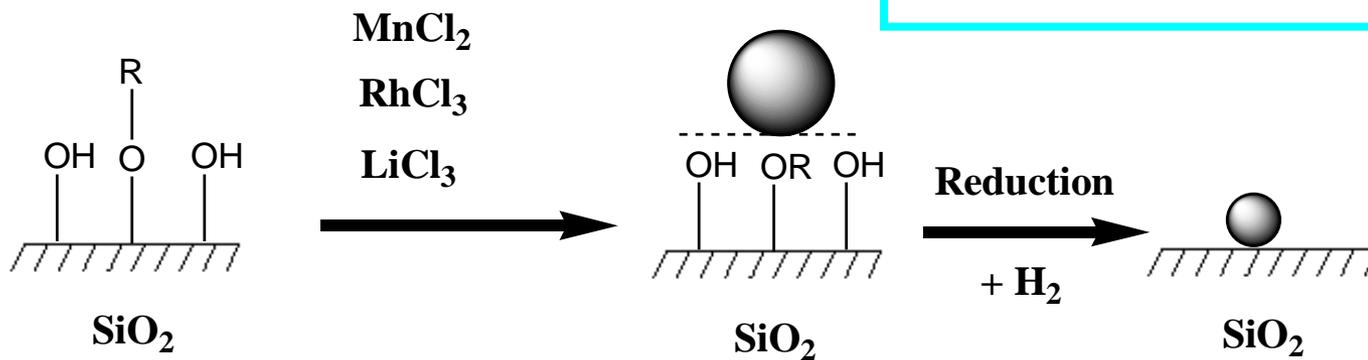
Inner wall of OMC

CO 在 Rh 基催化剂上的吸附与活化模型

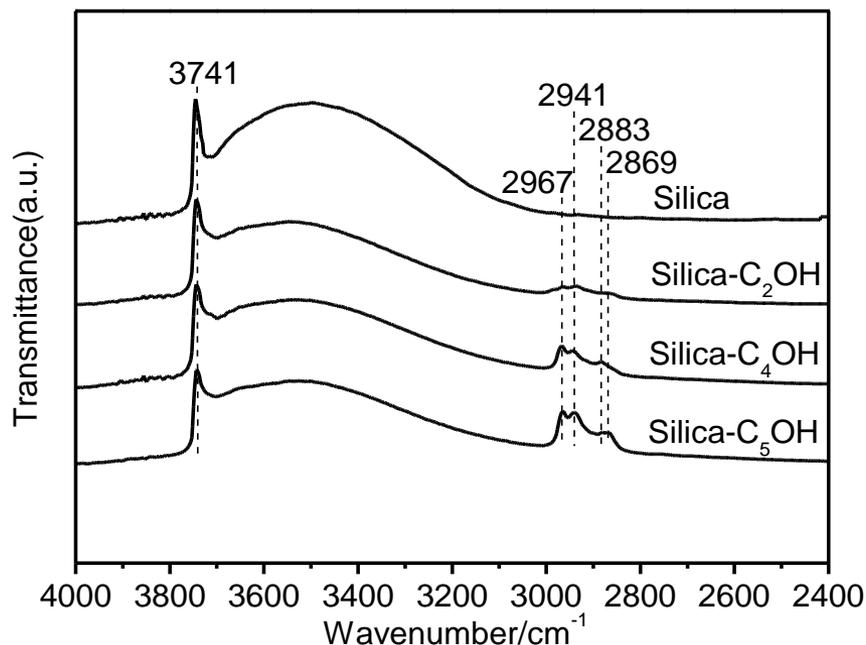


	Rh/Si	Rh/Si-C ₂ OH	Rh/Si-C ₄ OH	Rh/Si-C ₅ OH
CO/Rh	0.32	0.38	0.46	0.52
H/Rh	0.20	0.22	0.24	0.25

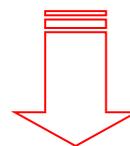
载体疏水化处理有助于控制Rh金属粒径。烷基大，粒径小。



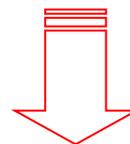
硅胶载体表面性质的FT-IR研究



硅胶表面Si-OH的密度下降，
同时出现表面烷氧基物种



硅胶表面的疏水性 ↑

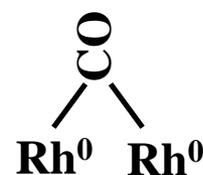
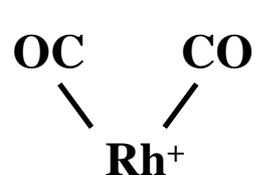
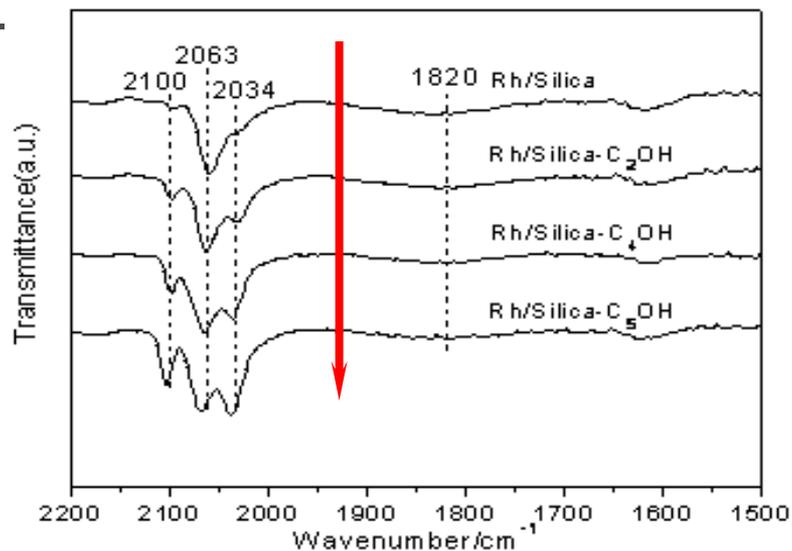


□ 含金属前驱体的液滴在干燥过程的后期更易于发生收缩或碎裂，从而使金属前驱体的分散程度增加，催化剂还原后Rh的分散度也因此提高

□ 在焙烧或还原过程中，表面烷氧基在空间上的分割作用或许也是Rh的分散度提高的重要原因

载体疏水化对Rh-Mn-Li/SiO₂催化剂活性和选择性的影响

Cat.	CO %	Selectivity of product (C%)						Y _{C2+oxy} g/kg.h
		C ₂₊	CH ₄	乙醇	乙醛	乙酸	C ₂ -oxy	
Rh/SiO ₂	8.1	8.4	20.1	9.7	35.4	18.7	71.2	493.6
Rh/SiO ₂ -C1	8.6	8.0	19.5	9.4	36.1	20.3	72.3	539.8
Rh/SiO ₂ -C2	8.8	7.3	18.2	9.1	37.3	20.8	74.3	564.8
Rh/SiO ₂ -C3	9.3	6.9	17.7	8.3	38.3	21.6	75.4	607.0
Rh/SiO ₂ -C4	9.6	6.1	17.1	7.7	40.2	22.4	76.9	630.8
Rh/SiO ₂ -C5	7.1	5.3	16.4	8.1	40.0	23.2	78.1	494.8

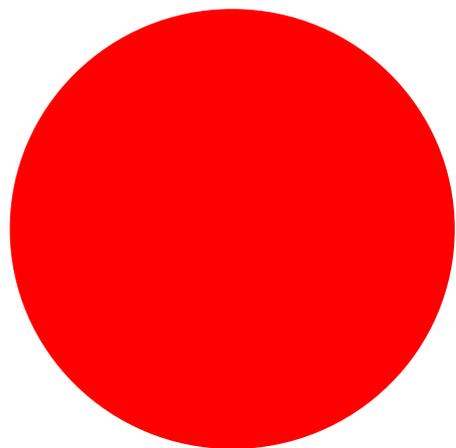


2100, 2033cm⁻¹

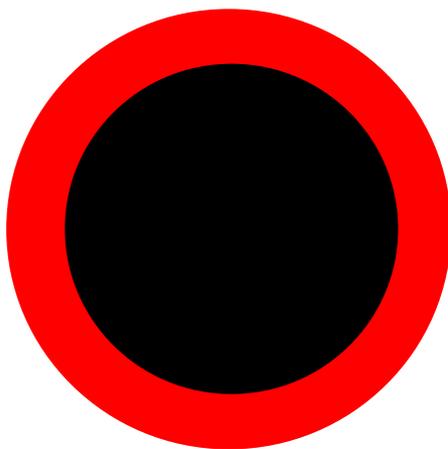
2065cm⁻¹

1845cm⁻¹

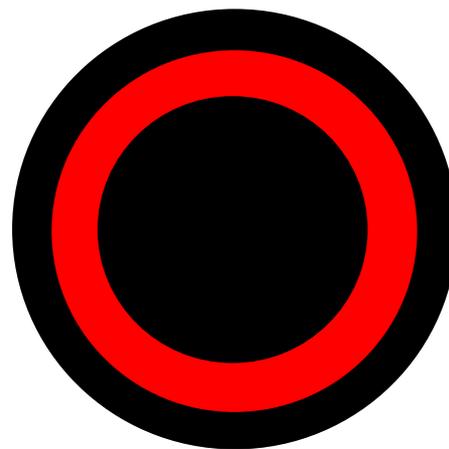
活性组分在载体 SiO_2 的分布



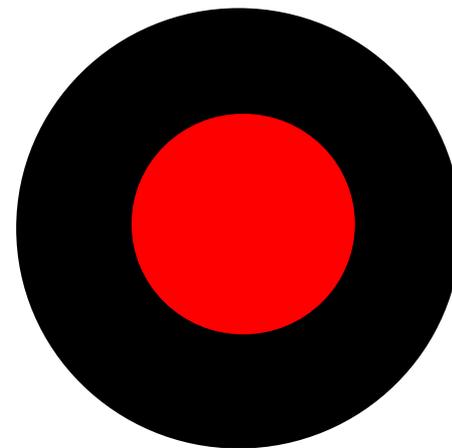
均匀
分布



蛋壳
结构

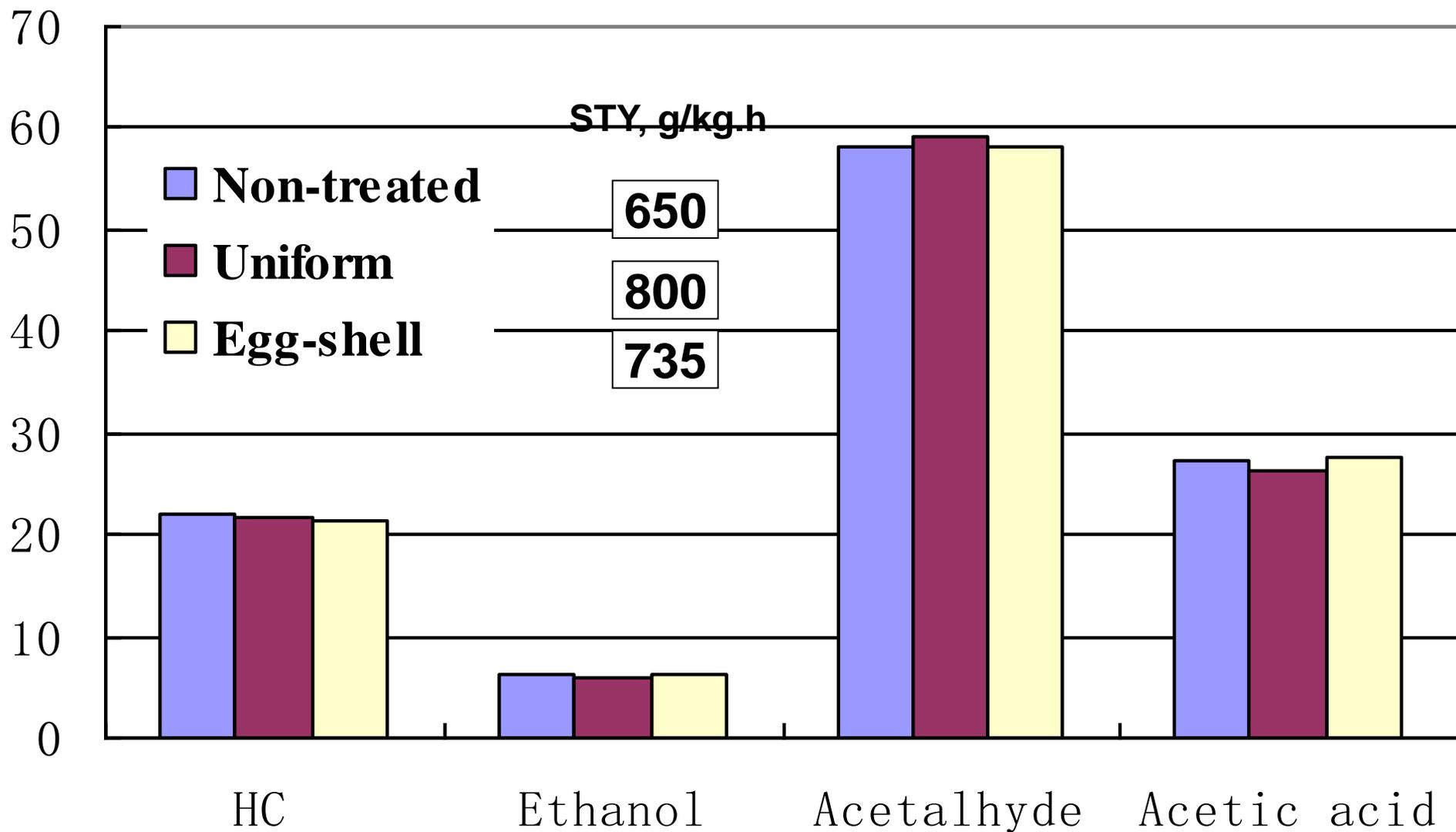


蛋白
结构



蛋黄
结构

红色代表活性组分



不同活性组分分布的催化剂的催化性能

提高生成C₂含氧化合物活性和选择性的途径

表面未解离CO浓度尽量高以及适中的H浓度
保持Rh粒径在2~4nm，且分布窄

实现途径

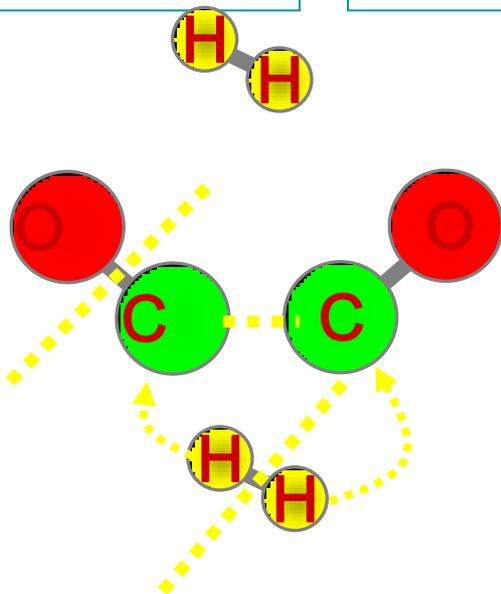
反应条件

助剂

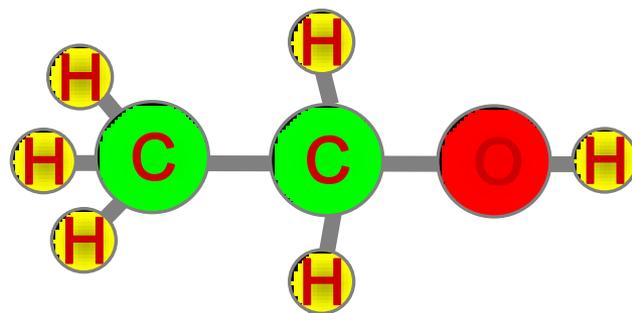
载体

还原条件

制备过程控制

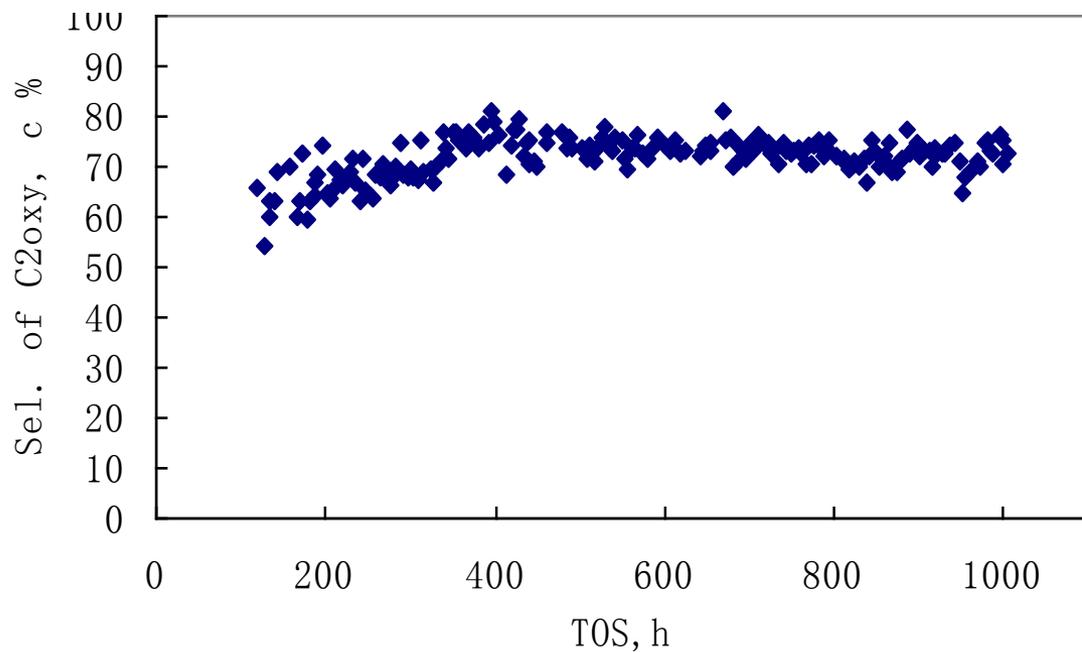
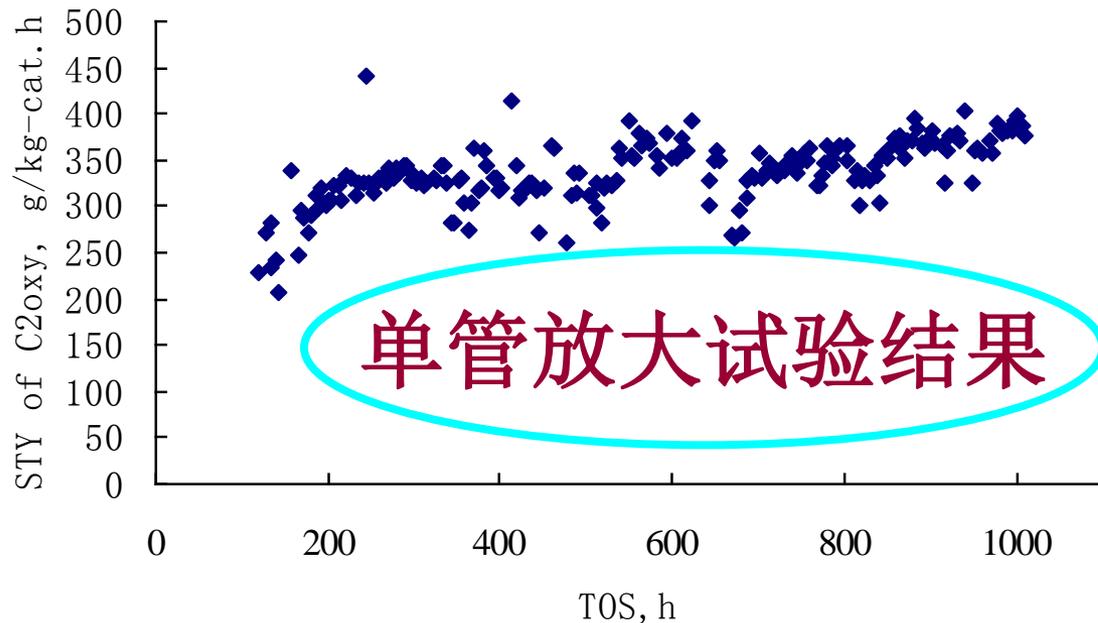


Rh-Mn/SiO₂



合成气

乙醇(CH₃CH₂OH)



单管放大试验装置

2010年3月，完成万吨级工艺软件包编制；

2011年12月基础工程设计，开工建设。

2013年下半年装置中交并进行工业性中试运行。

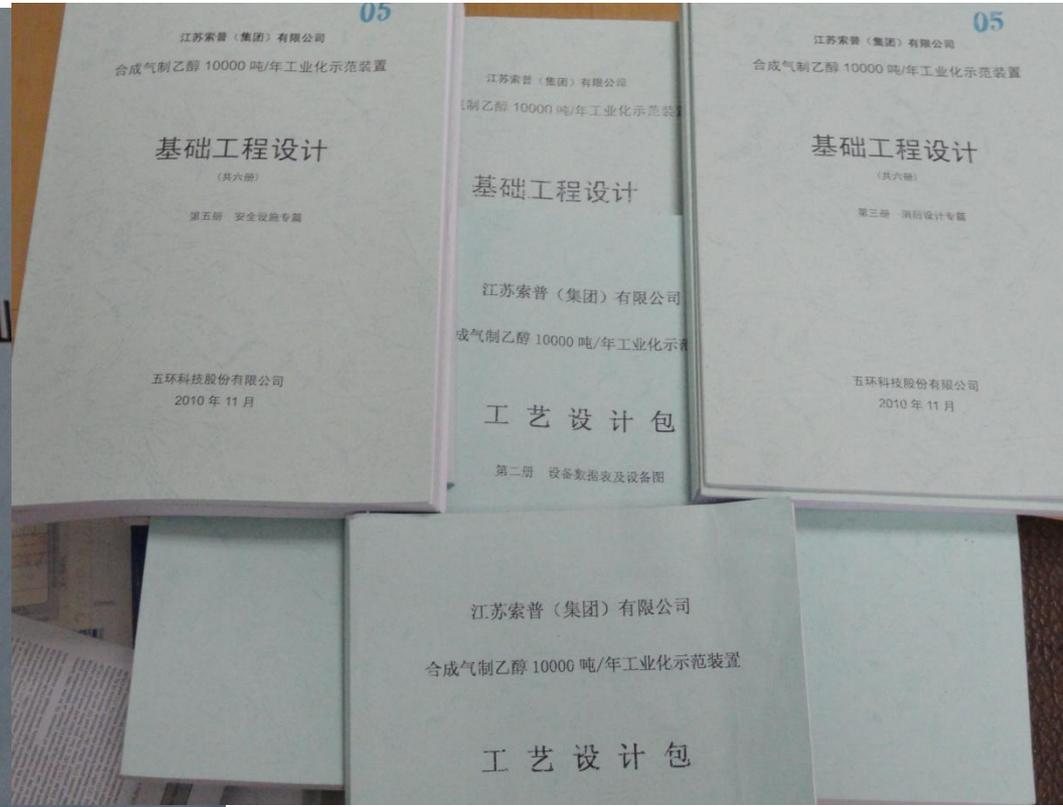
2014年完成工业性中试，完成编制50万/年装置的工艺软件包。

2013年先进行3万/年乙酸加氢制乙醇装置建设。

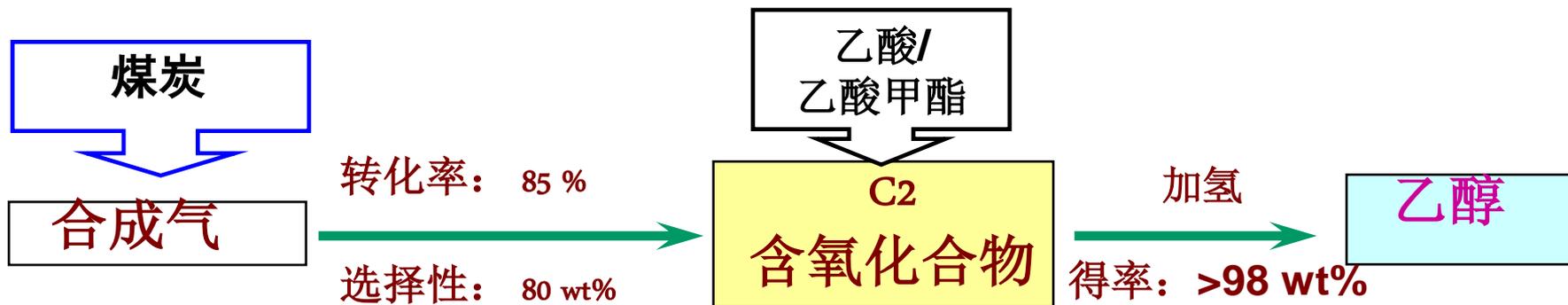


江苏索普—大连化物所
合成气制乙醇10000吨/年工业
示范装置项目

合作协议



合成气制乙醇进入工业性中试阶段 (万吨/年示范规模,江苏索普)

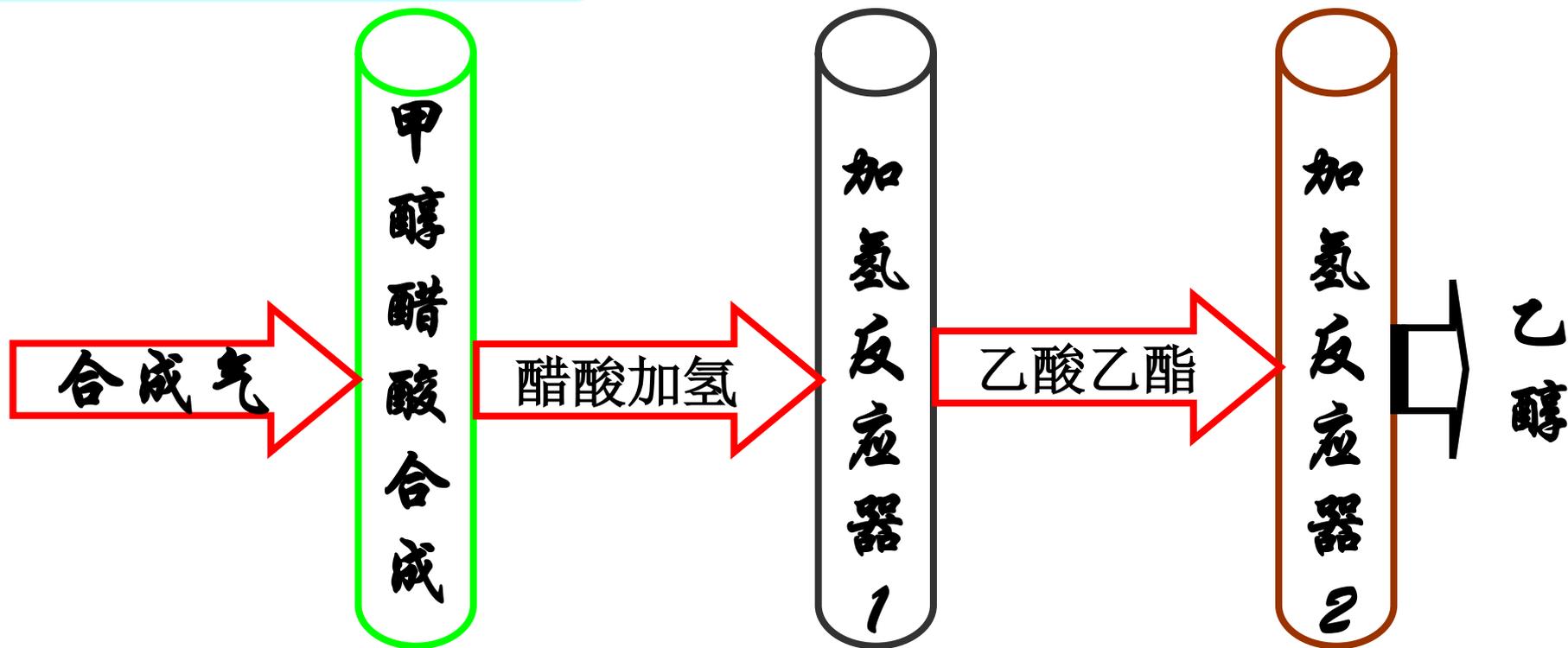


经济评估:

现有技术 4500元/吨乙醇(无水)。95%乙醇市场价格为6500元/吨



技术路线之二



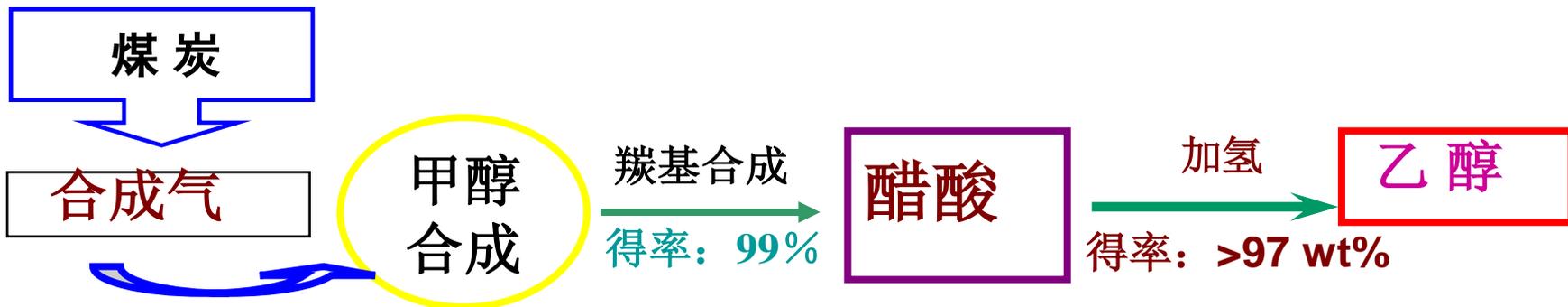
江苏索普:

150万吨/年甲醇羰基化醋酸产能

3万吨/年工业性中试---规模

30或50万吨/年工艺包或工业化装置---目标

醋酸加氢制乙醇3万吨工业性中试 (江苏索普)

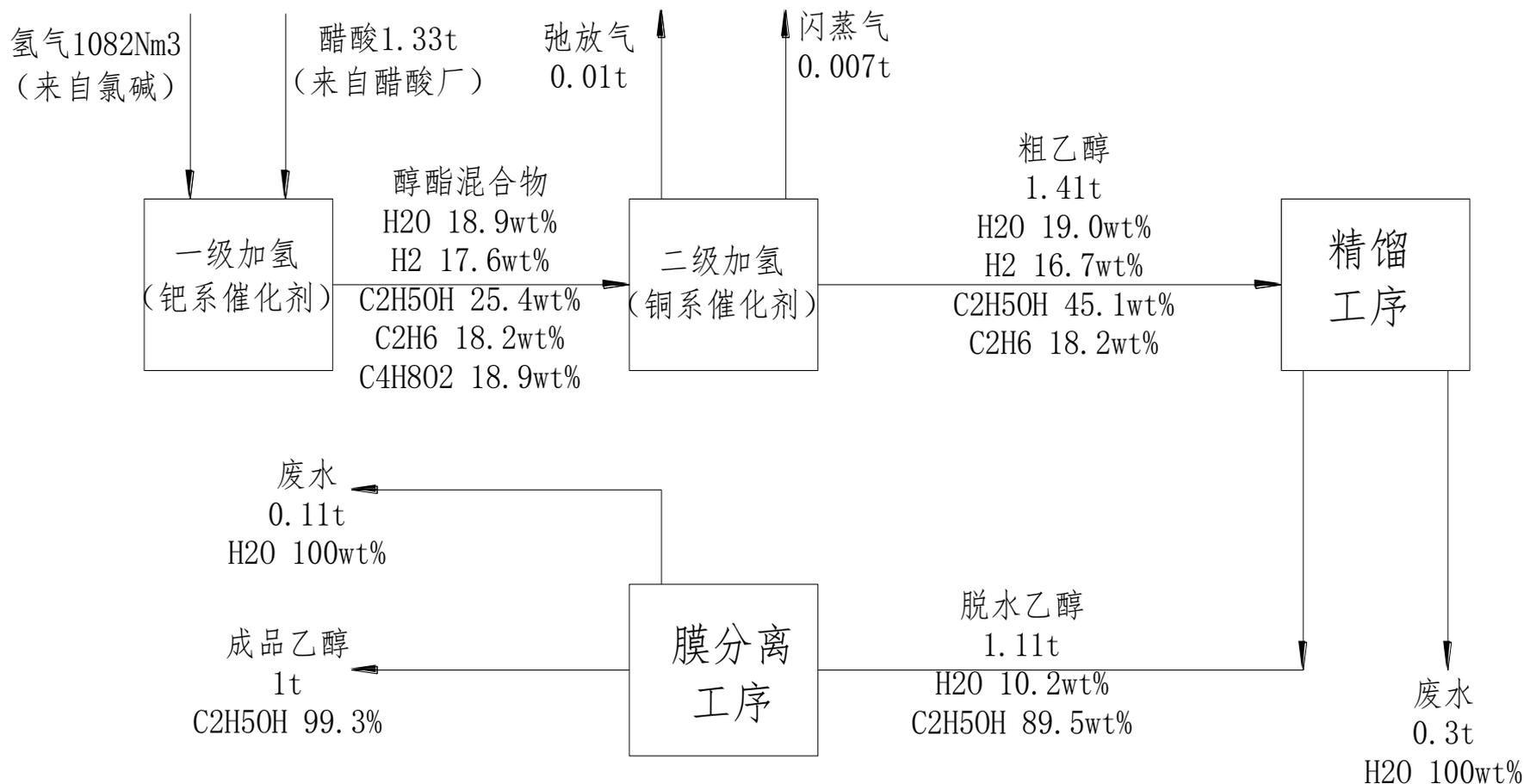


经济评估:

现有技术 5500元/吨乙醇(无水)。95%乙醇市场价格为6500元/吨

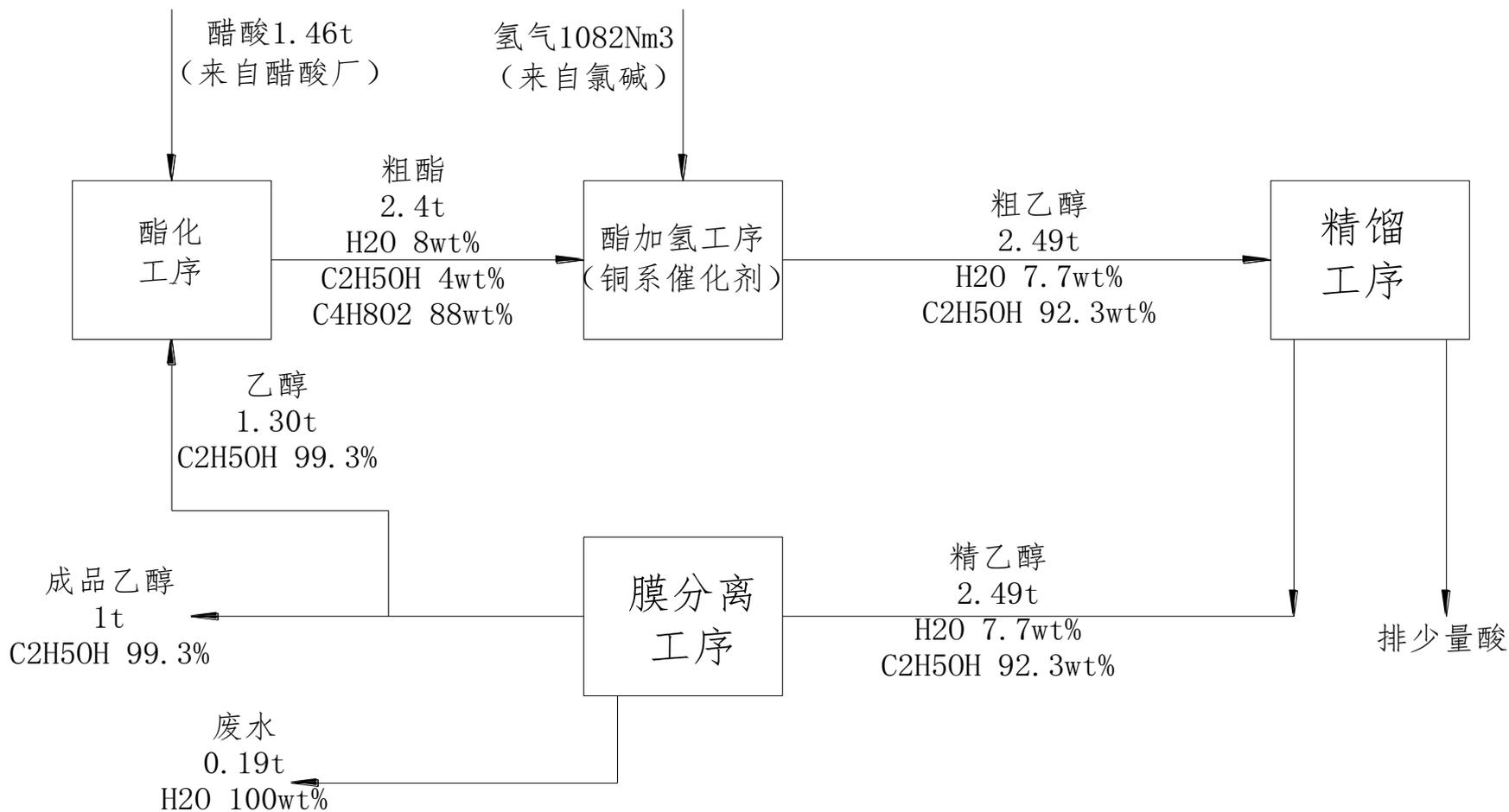


醋酸直接加氢制乙醇



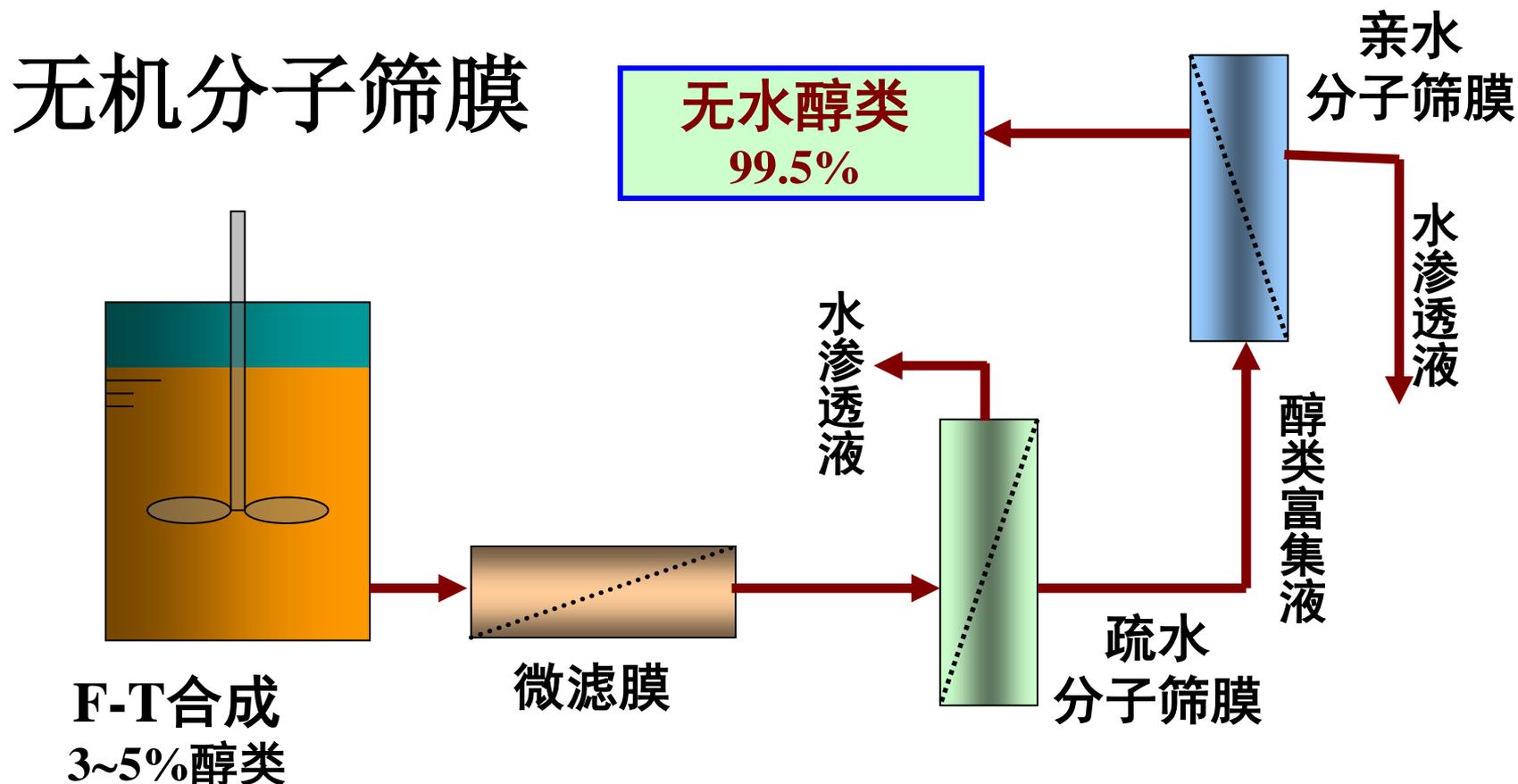
吨乙醇消耗：1.37吨-醋酸，1040Nm³-H₂，2吨蒸汽

醋酸经乙酯化加氢制乙醇

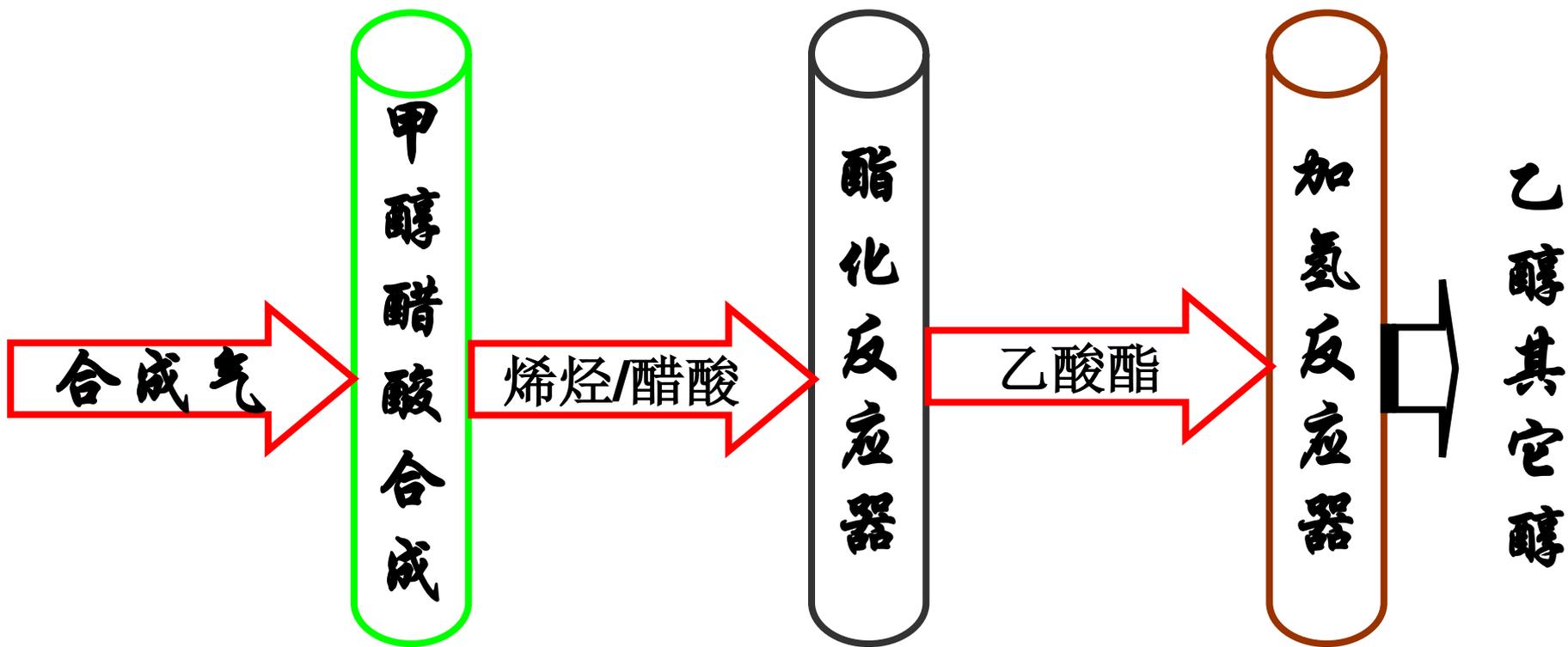


吨乙醇消耗：1.46吨-醋酸，1070Nm³-H₂，5.3吨蒸汽

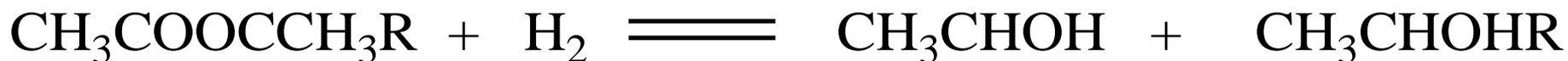
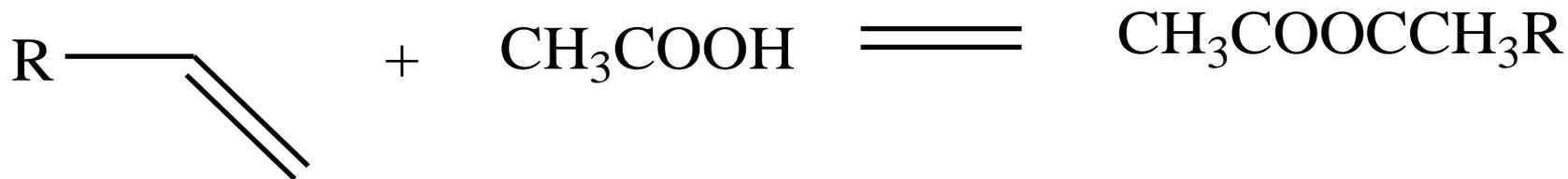
水相中含有3~5wt.%的乙醇为主的醇类产物，如何利用？



技术路线之三



30万吨/年工艺包或工业化装置---目标



R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅, 环己烯, 环戊烯 等。

酯化得率在98%以上, 加氢得率在98%以上。

丙烯/醋酸制乙醇/异丙醇: 30万吨/年。

谢谢大家！