



乙醇制乙烯技术现状及展望

顾志华^{1,2}

(¹上海交通大学化工学院, 上海 200052; ²上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘 要:介绍了乙醇脱水制乙烯生产工艺的技术发展现状, 涉及催化剂研制应用现状、不同生产工艺的技术经济比较等, 并指出了在现有能源需求背景下, 发展乙醇法制乙烯的重要意义及应用前景。

关键词: 生物质乙醇; 脱水; 乙烯; 催化剂

中图分类号: TQ 221.21 文献标识码: A 文章编号: 1000-6613 (2006) 08-0847-05

Development and perspective of ethylene from ethanol

GU Zhihua^{1,2}

(¹ School of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200052, China;

² Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract: Rising crude oil price and development of biological ethanol have influenced ethylene production. The technology of ethylene production from ethanol dehydration is discussed, including the development and research of dehydration catalyst, technologies and economics of different production technologies, and the important role of developing the technology of producing ethylene from ethanol is indicated.

Key words: biology ethanol; dehydration; ethylene; catalyst

近年来, 国内外专家对生物发酵技术的研究取得了重大进展, 为乙醇脱水制乙烯技术提供了廉价原料和技术支撑。

美国能源部为发展生物化工, 推行生物炼油计划^[1], 积极鼓励生物技术公司开展研发工作, 目标是要开发新型酶催化剂使纤维素转化为可发酵的糖类, 进而转化成燃料, 如乙醇、生物柴油、氢气及高价值化学品等。美国 Genencor 国际公司和 Novozymes 生物技术公司已开发的第二代纤维素酶可高效离解纤维素成为可发酵的糖类, 该生物酶的费用减少到每生产 1 加仑乙醇约 10 美分以下, 大约是现在生物酶费用的 1/10。加拿大天然资源公司资助的 Iogen 公司最近也使用新开发的纤维素酶技术, 在世界上最大的纤维素废料生产乙醇装置上应用。该验证装置可使 12~15 kt/a 小麦和大麦秸秆及谷物秸秆转化为 3 000~4 000 kL/a 乙醇。国外在低浓度乙醇提纯技术方面也获得了突破^[2], Ultrasound Brewery 公司开发出一种无需传统精馏过程从稀乙醇溶液分离出水的工艺, 目前已完成了

中试。该工艺可从 10%~15% 乙醇溶液中生产出 60 kL/d 的 99.5% 乙醇, 据称将超声 (US) 照射与沸石吸附相结合的工艺, 仅消耗传统精馏所需能量的 1/8, 乙醇精制全部费用将是精馏的 1/3。该技术可使生物质发酵所得的低浓度乙醇的提纯费用大大降低。

国内, 在生物质乙醇领域的研究也取得了进展^[3-6]。安徽丰原集团有限公司、河南天冠集团、新疆农科院等, 在秸秆制燃料乙醇关键技术方面均取得重大突破, 并且都已进入中试阶段。中国秸秆资源丰富, 每年总产量不低于 10 亿吨干物质, 若转换成燃料乙醇相当于 3 亿多吨石油当量。新疆农科院的中试生产乙醇 (63%) 已形成 500 t/a 的能力, 每吨生产成本在 3 000 元以下。中石化经济技术研究院在完成了该项目经济技术评价研究后, 认为在现有条件下进行乙醇脱水工业应用是可行的。

收稿日期 2006-04-21; 修改稿日期 2006-06-06。

作者简介 顾志华 (1969—), 男, 工程硕士研究生。电话 021-68462197-6508; E-mail gzh69@sohu.com。

1 乙醇脱水制乙烯催化剂的研究应用现状

乙醇在加热催化条件下脱水生成气态产物乙烯。该技术在工业装置上获取乙烯，是在 20 世纪 20 年代之后，所使用的催化剂主要为活性氧化铝，这是一个非均相的表面催化过程。1982 年 Hassan^[7]提出了乙醇在固体酸碱催化剂上反应的催化机理，认为乙醇首先吸附在催化剂表面的酸碱中心上并形成吸附态化合物，然后吸附态中间产物脱水生成最终产物并恢复酸碱中心，但对具体反应过程，目前仍存在争论。乙醇脱水反应在不同温度下的主要产物是乙烯和乙醚。有的观点认为乙醇脱水生成乙烯、乙醚的过程是平行反应过程，也有的认为是平行连续反应过程，即存在乙醇脱水先生成乙醚，乙醚进一步脱水生成乙烯的过程。

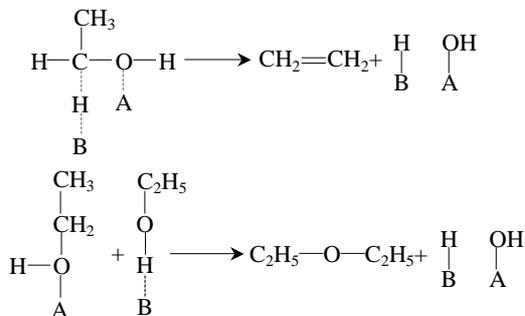


图 1 乙醇脱水反应机理

A—酸中心；B—碱中心

河北大学的刘雁等^[8]对乙醇脱水制乙烯进行了动力学研究，结果表明乙醇脱水制乙烯受表面反应速率控制；上海石油化工研究院对乙醇脱水制乙烯也做了大量基础研究工作^[9]。

目前已报道的乙醇脱水催化剂有：白土、活性氧化铝、氧化硅、磷酸、硫酸、氧化钪、氧化锆、磷酸钙、杂多酸盐、分子筛、铝酸锌、Al₂O₃/SiO₂、Al₂O₃/Cr₂O₃、Al₂O₃-MgO/SiO₂、MgO-Al₂O₃、CdO 等^[10]。有工业应用报道的乙醇脱水催化剂主要分为两大类，即活性氧化铝催化剂和分子筛催化剂。

1.1 氧化铝催化剂

乙醇脱水制乙烯，最早在工业上使用的催化剂是将磷酸负载在白土上。但由于腐蚀和催化剂表面严重积炭，所以寿命很短，必须频繁再生。后来发现使用活性氧化铝可大大减缓催化剂表面的积炭，此后研制的催化剂多以活性氧化铝为催化主体，再经掺入或浸渍酸性物质制得高活性催化剂。日本的

Kojima 等^[11]研究发现氧化铝中的碱金属离子、硫铁氧化物对催化脱水性能有很大影响，应严格控制其含量，而添加元素周期表中 IIa、IIb、IIIa、IVb 族元素的磷酸盐，可制备出具有高转化率及高选择性的乙醇脱水催化剂。目前已知的最有代表性的氧化铝催化剂是 Holcon 科学设计公司开发的多元氧化物催化剂(主要成分为 Al₂O₃-MgO/SiO₂)。1981 年哈康公司推出的代号为 Sydol 的催化剂应用在当时世界上最大的 50 kt/a 的乙醇脱水装置上，乙醇单程转化率 97%~99%，乙烯选择性 96.8%，单程使用周期达 8~12 个月^[12]，是当时性能最好的催化剂。之后又有许多研究者在活性氧化铝基础上改进制备了各种催化脱水性能的催化剂，以适用于不同含水量的乙醇原料。但负载无机酸的氧化铝催化剂在反应过程中很快丧失活性，尤其对低浓度乙醇原料，造成这一现象的主要原因是由于原料及反应过程中生成的水会造成酸的不断流失。Pearson^[13]提出了用具有很强疏水性的有机基团取代磷酸中的羟基，所制得的催化剂可明显提高使用周期。目前活性氧化铝仍为主要现有工业应用催化剂。该催化剂要求的反应温度 300~450℃，空速 0.2~0.8 h⁻¹，乙醇单程转化率 92%~97%，乙烯选择性 95%~97%，能耗较高，设备利用率较低。

1.2 分子筛催化剂

研究发现分子筛催化剂在乙醇脱水反应中比氧化铝催化剂具有更低的反应温度，更高的操作空速和更高的单程反应转化率和乙烯收率。特别是 ZSM-5 分子筛催化剂因其具有亲油疏水性，在催化脱水性能方面更具有优势。反应温度 250~300℃，空速 1~2 h⁻¹，乙醇转化率大于 99.5%，乙烯选择性大于 99%，比活性 Al₂O₃ 催化剂有了较大提高^[14-21]。Mao 等^[15-17]对 ZSM-5 催化剂的脱水性能进行了深入研究，合成了各种不同硅铝比的 ZSM-5 催化剂，在 400~800℃ 间用水蒸气活化处理，并通过直接负载或浸渍锌锰镧离子等，可适用于浓度很低的发酵乙醇(体积分数 2%~10%)，另外将 CF₃SO₃H(TFA)掺入到 HZSM 上后，使反应温度可降到 175~225℃。Uytterhoeven 等^[22]、Jacobs 等^[23]对 ZSM 系列分子筛的脱水性能进行了研究，制备了可适用于无水乙醇和有水乙醇脱水反应的催化剂。但目前分子筛催化剂的工业应用报道还很少，中石化四川维尼纶厂已有分子筛催化脱水工业应用的报道^[24]。

2 乙醇法制乙烯生产工艺技术发展现状

目前，乙醇脱水制乙烯装置都采用气相催化脱水，原料乙醇经预热汽化在气相状态下进入反应器，乙醇脱水制乙烯的反应是热效应较大的吸热反应。为提高传热效率最早都采用列管反应器，以后又发展了催化剂床层间换热的层式反应器及绝热固定床反应器。需换热的反应器的操作温度 $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，空速 $0.2\sim 1\text{ h}^{-1}$ ，操作压力 $(1\sim 2)\times 10^5\text{ Pa}$ 。不考虑换热的绝热反应器因温降较大，需提高反应器进口温度，一般在 $400\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。如果使用多段绝热反应器（考虑段间换热的可适当降低反应器进口温度），因系统压降较大，需提高反应操作压力（可达 1 MPa ）。图 2 为反应床层间换热的乙醇脱水装置流程示意图，主要流程可分为原料乙醇预热汽化、反应脱水、急冷、压缩、碱洗、干燥、乙烯精制等过程。

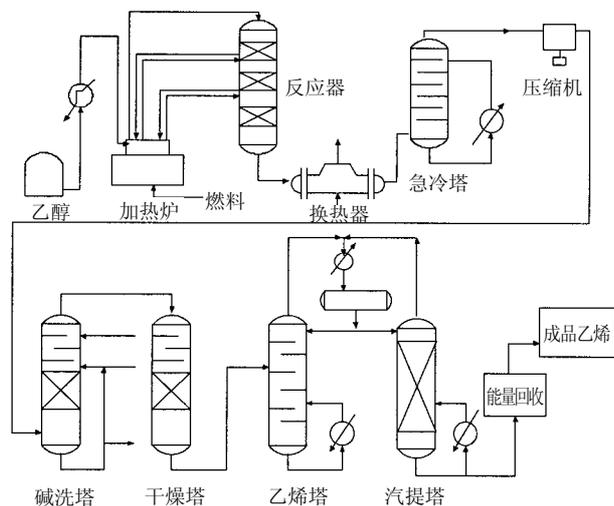


图 2 多段换热乙醇脱水反应工艺流程图

Pearson 等^[13]对乙醇脱水工艺条件进行了研究，以活性氧化铝为催化剂，主要考察了反应温度、压力、空速及乙醇原料含水量对转化率和选择性的影响。

2.1 反应温度、空速对转化率的影响

在一定空速下，反应温度上升，转化率提高。但反应温度高于 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上，温度对转化率的影响不明显（此时反应已接近极限，转化率大于 99% ），液时空速（ $\text{LHSV}=0.05\sim 4.8\text{ h}^{-1}$ ）对转化率的影响也很小。在低温时（ $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下），反应温度、空速对转化率影响均较大，温度上升、空速下降时转化率提高；而温度下降、空速提高时转化率降低，见图 3。在此过程中反应温度高于 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时副产物乙醛量增加，低于 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时乙醚量显著增加。

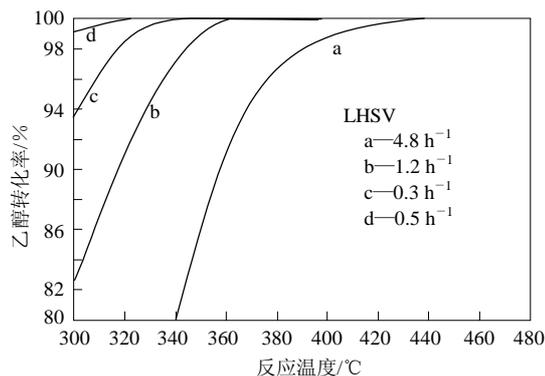


图 3 反应温度、空速对乙醇转化率的影响
(压力 135 kPa ，乙醇的体积分数 95%)

2.2 操作压力对转化率及选择性的影响

在一定空速条件下（ $\text{LHSV}=0.8\text{ h}^{-1}$ ），随压力增大，乙醇转化率及乙烯收率或选择性下降，在低温时压力对反应转化率和选择性影响显著（温度低于 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时影响速率加快），在高温时（温度高于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时），压力对乙醇转化率及乙烯收率影响并不明显，见图 4、图 5。

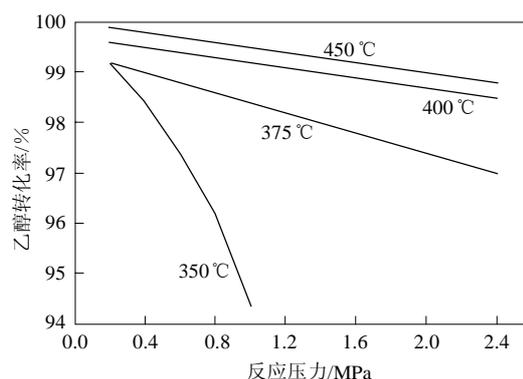


图 4 压力对乙醇转化率的影响

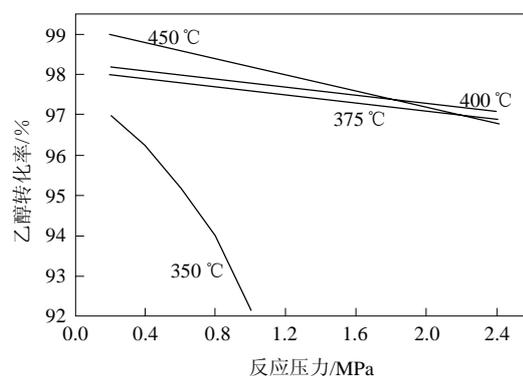


图 5 压力对乙烯收率的影响

在一定温度下（ $t=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）时，随压力增大，乙醇转化率及乙烯收率下降，在高空速时压力对反应转化率和乙烯收率影响显著（ $\text{LHSV}>3.2\text{ h}^{-1}$ ）时影

响速度加快), 空速低于 1.6 h^{-1} 时, 压力对乙醇转化率及乙烯收率影响并不明显, 见图 6、图 7。

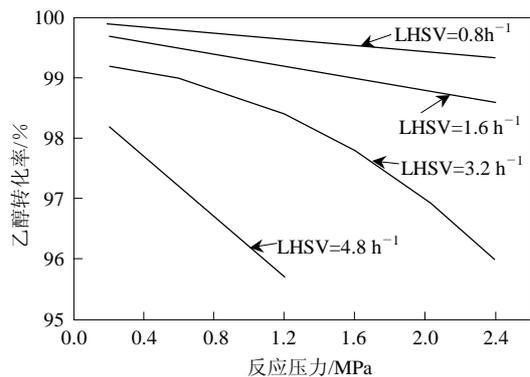


图 6 压力对乙醇转化率的影响

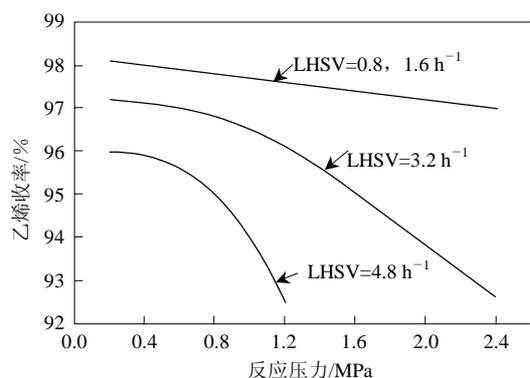


图 7 压力对乙烯收率的影响

2.3 乙醇原料含水量对转化率及选择性的影响

在一定空速($\text{LHSV} = 1.2 \text{ h}^{-1}$), 一定压力 ($p = 135 \text{ kPa}$) 时, 在高温时 ($>375^\circ\text{C}$) 乙醇含水量对转化率影响不大, 见图 8。在高温下含水量的增大却有利于乙烯收率的提高, 见图 9。低温时 (350°C 以下) 含水量越大, 转化率越低, 乙烯收率也下降, 见图 8、图 9。乙醇原料所带的水在加热气化下可作为反应的供热载体, 也可减少催化剂表面结焦, 但水作为脱水反应的产物, 尤其在低温下也抑制脱水反应, 而且还会造成负载酸催化剂的活性流失。

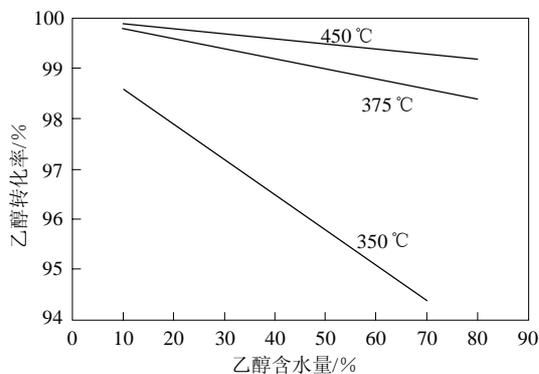


图 8 原料含水量对乙醇转化率的影响

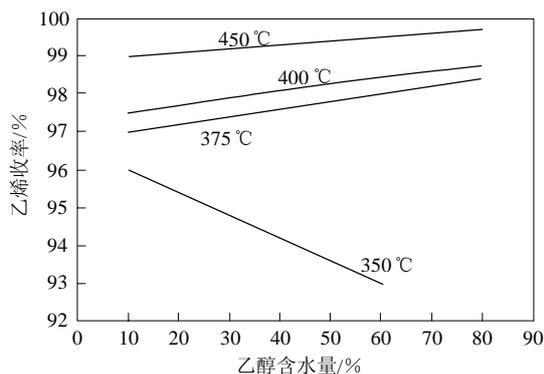


图 9 原料含水量对乙烯收率的影响

3 经济技术比较

3.1 乙醇脱水制乙烯工艺比较

目前, 乙醇脱水工业生产装置以固定床反应器工艺为主, 国外最大的乙醇脱水工业装置是巴西、印度、印度尼西亚等国在 20 世纪 80 年代前建成的, 均为 60 kt/a 装置 (使用固定床反应器)。乙醇脱水应用的固定床反应器有等温列管式和绝热式两类。国内现有的乙醇脱水装置多采用列管反应器 (如四川维尼纶厂的 3 kt/a 装置)。列管反应器制造复杂、成本较高, 且催化剂装卸不便, 有逐渐被其他类型反应器所取代的趋势。20 世纪 70 年代末, 哈康科学设计公司根据当时的技术状况对不同的固定床反应器进行评估^[9], 认为采用多段绝热床反应器可减少催化剂用量并提高乙烯收率, 提出了乙醇脱水制乙烯的多段绝热床工艺设计方案, 并做了投资概算, 建设一套 50 kt/a 聚合级乙烯的乙醇脱水装置, 采用等温列管反应器工艺, 需投资 $8\,500\,000$ 美元, 而采用多段绝热床工艺需要 $6\,900\,000$ 美元 (都为界区内投资), 而且还可提高后处理 (乙烯提纯) 及使用原料的操作弹性 (为降低原料成本使用低浓度的发酵乙醇)。巴西的 *Petroleo Brasileiro* 公司使用多组平行或平行串联绝热反应器, 并且将反应后的部分产物气流用循环泵打回反应器, 在此过程中反应生成的水蒸气, 既可降低催化剂结焦, 又提高了反应转化率, 增加了操作灵活性^[25]。各国在乙醇脱水流化床反应器方面的研究报道很少, 仅有鲁姆斯公司的报道^[26] (中试研究, 已申请相关专利)。该专利中流化床反应温度控制在 399°C 左右, 乙醇单程转化率大于 99.5% , 乙烯收率大于 99% (未精馏前), 催化剂使用的是活性硅铝氧化物。相对列管固定床工艺, 流化床工艺能得到更高的单程转化率和乙烯收率, 可使后处理设备费用降低, 若下游乙烯用户对乙烯纯度要求不高, 从反应器出来的粗乙烯经脱

水脱酸性物质如 CO_2 后乙烯纯度即可达 99.5%，可直接提供下游用户使用（如聚氯乙烯装置）。

20 世纪 80 年代后因重受低油价影响，乙醇法乙烯仍无法与石油法乙烯生产工艺相竞争，直接制约了大型乙醇脱水装置的建设，流化床反应器工艺也未见有相关工业应用报道。但从现有国内外乙醇脱水装置的现状及发展趋势看，若要与大型石化企业的裂解乙烯装置相竞争，建设更大规模的乙醇脱水工业装置，对反应器的研究开发至关重要。综上所述，乙醇脱水制乙烯，流化床反应器将是更佳的选择，同时，应积极开发适用于流化床反应器的催化剂。

3.2 乙醇法乙烯与石油裂解乙烯比较

近年来，随原油价格暴涨，裂解法乙烯的生产成本急剧上升，生物质乙醇生产技术的突破，有望使乙醇价格大幅下降。据专家初步测算，当原油价格达到 50 美元/桶时，现有的乙醇法制乙烯可与石油路线生产乙烯相竞争。目前现有乙醇脱水制乙烯装置乙醇单耗在 1.9~2.0 t/t，如果乙醇原料价格控制在每吨 3000 元左右，加上其他生产成本，每吨乙烯成本价可维持在 700~800 美元。近年来的石油烃生产的乙烯销售价大体每吨在 800~1 100 美元。因此可看出生物质乙醇生产的乙烯，还有相当大的竞争力，同时乙醇法制取的乙烯纯度高，产物单纯，同石油法制乙烯相比，可减少分离提纯费用，且乙醇法乙烯装置投资小，建设周期短，收益快，因此在高油价时代生物法制乙烯技术可与现有的烃类裂解制乙烯路线进行竞争。

4 结 语

中国乙烯的表观消费量已超过 10 Mt^[27]。但从石油资源考虑，仅通过改建扩大现有乙烯装置或兴建新石油裂解装置不现实。中国秸秆资源丰富，若通过生物化工技术将其转化为乙醇，乙醇再脱水生产乙烯，是一条解决中国乙烯产量缺口、可持续发展的良策^[28]。目前，应对乙醇脱水生产技术，进行扩大改造以及过程集成化，提高能源综合利用效率，降低生产成本，使生物乙烯的生产路线和经济效益能够与当前石油制乙烯的价格持平或更具有经济效益。

参 考 文 献

- [1] 钱伯章, 王祖纲. 精细化工技术进展与市场分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 450 - 451.
- [2] Suzuki K, Kirpalani D M, Mccracken T W. [J]. *Chem. Eng. Technol.*, 2006, 29(1): 44 - 49.
- [3] 张福琴, 陈国辉. [J]. 国际石油经济, 2006(2): 38.
- [4] 张方. [J]. 化工技术经济, 2006(2): 4.
- [5] 陈铁, 李瑞. [J]. 中国化工信息, 2006(13): 17.
- [6] 余乃言. [J]. 中国化工信息, 2006(11): 15.
- [7] Hassan E A. [J]. *Surface Technology*, 1982(16): 121.
- [8] 刘雁, 丛津生, 邹仁鏊. [J]. 化学反应工程与工艺, 1995, 11(3): 302 - 309.
- [9] 顾志华, 王艳丹, 金照生等. [J]. 化学研究, 2006, 17(1): 68 - 71.
- [10] 潘履让. [J]. 精细石油化工, 1986(4): 41 - 50.
- [11] Kojima M, Aida T, Asami Y. Catalyst for obtaining ethylene from ethanol: US, 4302357[P]. 1981.
- [12] Kochar N K, Merims R, Padia A S. [J]. *Chemical Engineering Progress*, 1981, 77(6): 66 - 70.
- [13] Pearson D E. Process for catalytic dehydration of ethanol vapor to ethylene: US, 4423270[P]. 1983.
- [14] 郝彤. [J]. 石油化工, 1985, 14(2): 92 - 93.
- [15] Mao R L V. Catalytic conversion of aqueous ethanol to ethylene: US, 4873392[P]. 1989.
- [16] Mao R L V, Nguyen T M. Superacidic catalysts for low temperature conversion of aqueous ethanol to ethylene: US, 4847223[P]. 1989.
- [17] Mao R L V, Dao L H. Ethylene light olefins from ethanol: US, 4698452[P]. 1987.
- [18] Anderson, Robert J, Anand R R, et al. Improved zeolite catalysts, method for their preparation and their use in the conversion of ethanol into ethylene and of both into higher hydrocarbons: EP, 0022640[P]. 1979.
- [19] Moser W R, Thompson R W, Chen C C, et al. [J]. *J. Catal.*, 1989, 117(1): 19 - 32.
- [20] Talukdar A K, Bhattacharyya K G, Sivasanker S. [J]. *Appl. Catal.*, 1997, 148(2): 357 - 371.
- [21] Matsumura Y, Hashimoto K, Watanabe S, et al. [J]. *Chem. Lett.*, 1981(1): 121 - 122.
- [22] Uytterhoeven J B, Jacobs J M, Tastenhoye P J J, et al. Process for obtaining ethylene from ethanol: US, 4727214[P]. 1988.
- [23] Jacobs J M, Jacobs P A, Uytterhoeven J B. Process for obtaining ethylene from ethanol: US, 4670620[P]. 1987.
- [24] 潘履让, 蒋瑞芸, 李赫晔. [J]. 催化学报, 1985(6): 353 - 356.
- [25] Barrocas H V V, Castro J B, Assis R C. Process for preparing ethene: US, 4232179[P]. 1980.
- [26] Tsao U, Zasloff H B. Production of ethylene from ethanol: US, 4134926[P]. 1979.
- [27] 陈国辉. [J]. 中国化工信息, 2006(1): 7.
- [28] 洪定一. [J]. 化工技术经济, 2006(4): 3.

(编辑 王改云)