

甲烷氧化偶联反应制乙烯的研究进展

张志翔, 王凤荣, 苑慧敏, 王斯晗, 张宝军, 孟素凤

(中国石油大庆石化分公司研究院, 黑龙江 大庆 163714)

摘要:介绍了近年来甲烷氧化偶联制乙烯(OCM)过程的催化剂、反应机理、动力学及工程放大涉及的反应工艺、反应器等方面的研究进展,对甲烷氧化偶联法和传统裂解法的经济性进行了对比,指出目前甲烷氧化偶联制乙烯工艺的选择性和转化率还较低,因此成本上比裂解制乙烯要高。最后,对催化剂、工程放大、生产流程和分离方案等方面的研究中存在的问题进行了分析。

关键词:甲烷;氧化偶联;乙烯;催化剂;工艺

中图分类号:TQ221.11;TQ221.211

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)03-0020-06

Advances in reaction of oxidative coupling of methane for ethylene production

ZHANG Zhi-xiang, WANG Feng-rong, YUAN Hui-min, WANG Si-han, ZHANG Bao-jun, MENG Su-feng

(Research Institute of Daqing Petrochemical Company, PetroChina Company Limited, Daqing 163714, China)

Abstract: The advances in the catalysts, mechanism, dynamics of oxidative coupling reaction of methane for ethylene production are introduced, and more attention is focused on reaction processes and reactors. Based on comparing the economic of oxidative coupling reaction and conventional hydrolysis, it is pointed out that the former's selectivity and conversion rate are lower currently, so its cost is higher than that of the latter. Finally, the problems in respect to catalyst, engineering large-scale, production and separation scheme are analyzed.

Key words: methane; oxidative coupling; ethylene; catalyst; process

乙烯作为最重要的基础有机化工原料,长期以来,它的生产一直依赖于石油裂解路线,由此产生的环境污染等问题日趋严重。近年来,原油价格持续攀升,引发乙烯裂解原料价格的上涨,同时乙烯裂解原料的供不应求现象也十分突出,面对这一现状,世界各国都在调节能源利用结构,并不断寻找新的乙烯生产路线。天然气作为一种重要能源,丰富的储量为其在化工方面的利用提供了良好的保证。同时,国际上为适应 21 世纪全球能源和石油化工原料结构转变的需求,将天然气替代石油合成烯烃是重要的研究方向之一。

目前,从天然气出发制取乙烯的方法有直接法和间接法。直接法有氧化偶联、氯化偶联、直接脱氢法;间接法是先将天然气转化为合成气,再由合成气制烯烃,包括改良 F-T 法、甲醇裂解制烯烃等方法。

从天然气出发,若采用部分氧化制合成气/合成气制甲醇/甲醇制烯烃三步法(POM/GTM/MTO)制取乙烯,不但反应过程步骤繁多,而且要先把氧原子插入再取出,是非原子经济反应,从技术、资源利用、环境保护等方面考虑,多步法都不是经济合理的选择,而天然气即甲烷氧化偶联制乙烯(OCM)是最直

接的方法,因此几十年来,OCM 一直是世界各国科学家研究的重点。

然而,从化学性质的角度讲,甲烷十分稳定,目的产物之一的乙烯却十分活泼,高温和氧气的存在也使得甲烷和产物(乙烷和乙烯,总称 C_2 烃)都有可能被深度氧化为 CO 及 CO_x ,并且该反应是强放热反应,这在本质上导致了 OCM 过程进行的难度。虽然催化剂的开发和反应机理的研究是目前的重点,但是反应器的设计、工程放大及流程安排也是工业化过程中必须提前考虑的问题。笔者结合近年文献报道的一些研究成果,对该领域的研究进展做一综述。

1 催化剂研究进展

1982 年,美国 UCC 公司的 Keller 和 Bhasin 发表了第一篇关于 OCM 的研究报告,至今,已研究过的催化剂多达 2 000 种以上,所使用的元素包括了除零族元素以外的全部元素。OCM 反应的目标产物为 C_2 烃,为提高甲烷转化率和 C_2 烃选择性以获得较高的 C_2 烃收率,性能良好的催化剂的研发是首要工作。Dubois 指出,OCM 催化剂应具有如下特性:

①碱性,因为酸性活性中心会促进甲烷的完全氧化;②在通常的氧分压下为高温 P 型半导体;③表面能形成稳定的、不可还原的碳酸盐;④抗水合;⑤可赋予氧离子导电性。这为催化剂的选择指明了方向,但也不宜绝对化,目前,在普遍筛选的基础上,反应性能较好的催化体系主要集中在碱性化合物、氧化物负载的碱金属和碱土金属、单相氧化物、含碱金属离子负载的过渡金属氧化物、卤素离子改性的氧化物、固体超强酸这几类催化剂体系上。表 1 列出了国外有代表性的催化体系的反应结果。

表 1 国外有代表性的 OCM 催化体系

催化剂	反应温度/ ℃	$V(\text{CH}_4):$ $V(\text{O}_2):$ $V(\text{稀释剂})$	CH_4 转化 率/%	C_2 烃 选择 性/%	C_2 烃 收率/ %
10% Li/Sm ₂ O ₃	750	40:20:44	37	57	21.0
7% Li/MgO	720	38:20:42	38	50	19.0
30% MgO/BaCO ₃ ^①	780	4:1:0	23	67	15.4
2% Mn-5% Na ₂ WO ₄ /MgO	800	67:9:0	20	80	16.0
NaCl-2% Mn-13% W/ZrO ₂	800	10:5:85	48	62	29.8
9% Na ₂ WO ₄ /CeO ₂ ^①	780	48:10:42	22	74	16.3
LiCa ₂ Bi ₃ O ₄ Cl ₆	720	20:10:70	42	47	19.7
10% BiOCl-67% Li ₂ CO ₃ /MgO ^①	750	20:5:75	18	83	14.9
15% Mn-5% Na ₂ P ₇ O ₅ /SiO ₂	900	24	66	15.8	—

注:①中百分数为摩尔分数。

国内从 1985 年开始进行 OCM 的研究,其中主要的研究单位有中国科学院兰州化学物理研究所、大连化学物理研究所及成都有机化学研究所等十几家单位,研究成果较为显著,其中兰州化物所的工作在国内外是领先的。兰州化物所研制的 Na₂WO₃-Mn/SiO₂^[1-5]催化剂是目前 OCM 催化剂中综合性能最好的一种,甲烷单程转化率可达 40% 以上,C₂ 烃选择性在 60% 左右,该催化剂不但具有良好的流化床长期稳定性试验结果,而且可以在加压的条件下进行反应。Lansford 曾利用该催化剂在 2 套循环反应系统中,以连续加入甲烷和氧气的方式获得 70% 的收率,因此,该催化体系具有良好的应用前景。

尽管 OCM 催化剂的研究已取得一定的进展,但是该过程若想与现有的工艺进行竞争,甲烷的转化率应大于 35%,而 C₂ 烃的选择性在长周期运转中应维持在 85% 以上,因此,提高催化剂的反应性能及热稳定性能,应是今后 OCM 研究的重中之重。

2 反应机理、动力学研究及氧物种研究进展

2.1 反应机理及动力学研究

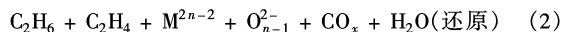
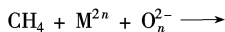
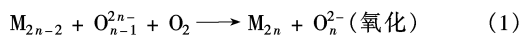
众所周知,甲烷的活化即 C—H 的断裂分为异裂(酸碱催化)及均裂(自由基催化)2 种方式,一般认为,甲烷氧化偶联是催化剂表面活性氧物种引发的多相-均相自由基反应。催化剂表面的活性氧物种夺取 CH₄ 的一个 H 原子产生 CH₃·,2 个 CH₃·在气相中发生偶联反应生成 C₂H₆,后者经脱氢得到乙烯。甲烷、CH₃·、乙烯及乙烷在催化剂表面及气相中的深度氧化必然生成 CO_x。有关文献中报道了氢气的生成机理,认为在反应的高温条件下,除 C₂H₆ 脱氢外,HCHO 及 CH₄ 的水蒸气转化也是产生 H₂ 的重要来源。

在不同的催化剂上,OCM 的反应动力学是不同的。丁雪加等在研究 La₂O₃ 和 BaCO₃ 时认为,90% 的 CO_x 是由甲烷直接氧化而来的。由甲烷生成乙烷的动力学为: $r_1 = k_1 p(\text{CH}_4)^{1.5} p(\text{O}_2)^{0.5}$;由甲烷直接氧化成 CO_x 的动力学为: $r_2 = k_2 p(\text{CH}_4)^{1.5} p(\text{O}_2)$,并发现 C₂ 烃的氧化速度是 CH₄ 的 2 倍,显然 CH₄ 转化率越高,C₂ 烃选择性越低。有文献认为由于有大量的 CO₂ 产生,会在催化剂表面形成 CO₃²⁻,减少了活性氧物种的数量,不利于 CH₃·的生成,使 C₂ 烃选择性下降。助剂对催化剂反应动力学有直接的影响。Paks 等人在研究 Mn-Na₂WO₃/SiO₂ (MgO) 上的反应历程时认为,O₂ (g) 在催化剂表面发生解离吸附,并通过关联得出了氧的表观反应级数为 0.5 左右,甲烷的完全氧化只能在氧气中进行,而乙烯氧化成 CO_x 主要在催化剂上进行,乙烯的氧化速度是甲烷的 6 倍,CH₄ 活化成 CH₃·是 OCM 反应的控速步骤,反应活化能为 267.9 ~ 280.5 kJ/mol。Colussi 等对 Sm₂O₃ 表面及气相基元反应动力学进行了优化计算,得出了在 800 ~ 1 200 K 内进行连续操作的最佳 C₂ 烃收率为 22% 左右。从以上研究可以看出,甲烷与氧气摩尔比(以下简称烷氧比)越低,C₂ 烃选择性越低,控制高烷氧比可以使 C₂ 烃选择性达到 75%,但由于产物 CO₂ 的不利影响,以及 C₂ 烃的氧化速度远高于甲烷,使得许多催化剂的 CH₄ 转化率很低,进而影响到 C₂ 烃的收率难以突破 25%,这就是许多催化剂 CH₄ 转化率和 C₂ 烃选择性之和小于 100% 的原因。

2.2 氧物种研究

催化剂表面的活性位被认为是吸附活化 O₂ 生成活性氧物种的氧缺位,气相中的氧气吸附在催化

剂表面经解离生成吸附态的表面氧物种 O^- , 再得到电子依次形成氧离子, 直至形成晶格氧 O^{2-} 。在氧化还原反应过程中, 催化剂使氧气活化成氧物种, 用反应式描述为:



关于氧物种的作用说法不同, 有人认为配位不饱和的晶格氧 $O^{\delta-}$ ($1 < \delta < 2$) 是 OCM 反应的活性氧物种, 且易与 CO_2 作用生成 $CO_3^{\delta-}$; 也有人认为低温吸附 ($< 450^\circ C$) 氧物种 O_{ads} 导致深度氧化, 而 $450^\circ C$ 以上的氧物种 $O^{\delta-}$ 与 OCM 有关, O^{2-} 与 C_2 烃选择性有关; Au 等人通过电子顺磁共振测试认为, 在 $BaCO_3/LaOBr$ 与 BaF_2/Y_2O_3 催化剂表面存在截留电子 (e^-), 占据了氧空位, 被吸附的氧气得到这些电子变成其他氧物种, 并认为得到的 $O_2^{\cdot-}$ 对甲烷的活化起主要作用, 产生 $CH_2\cdot$; 这与产生 $CH_3\cdot$ 的活化机理以及 Lansford 认为的 O_2^- 为活性物种的观点不同。

3 工程放大方面的研究进展

由于该反应是高温 ($> 600^\circ C$)、强放热 (> 293 kJ/mol) 过程, 随反应器尺寸的增大和催化剂装量的增加, 必然导致巨大的轴向温度梯度和热点效应, 这为该过程的工程放大及流程安排带来了许多问题。

3.1 典型的工艺流程

3.1.1 REDOX 工艺

美国 Arco 公司提出的 REDOX 工艺的目的在于生产汽油, 反应方式为交替进料, 采用循环流化床反应器。由于直接利用空气作氧化剂, 也不需要原料气中的甲烷进行分离, 因此该工艺过程简单, 反应后的反应器内没有气相氧, 避免了乙烯等的深度氧化。采用的催化剂为 $Li-B-Mg-MnO_2$, 反应温度 $850^\circ C$, 甲烷单程转化率为 25%, C_2 烃选择性为 75%, 收率 18.8%, 催化剂寿命达到 6 个月, 表明催化剂的耐热和耐磨性能良好, 具备了工业催化剂的使用性能。

3.1.2 Union Carbide 工艺

美国联碳 (Union Carbide) 公司的工艺以生产乙烯为最终产品, 采用固定床反应器, 催化剂为 $BaCO_3/Al_2O_3$, 原料气中 CH_4 与 O_2 摩尔比为 7:1。为提高乙烯的产率, 在原料气中加入体积分数为 0.002% 的氯乙烯, 反应温度为 $725^\circ C$, 甲烷转化率为 18%, C_2 烃选择性为 77%, 产物中乙烯与乙烷摩尔比 (以下简称烯烷比) 为 3:1, 乙烷被裂解制成乙烯。

该工艺操作温度较低, 产物的烯烷比较高, 原料气中氧气的浓度较低, 过程的安全性较好, 加入的微量氯元素对设备要求较高。该工艺采用了固定床列管式反应器, 存在除热困难、反应器结构复杂、投资高等缺点。

3.1.3 OXCO 工艺

澳大利亚联邦科学与工业研究组织 (CSIRO) 和 BHP 公司提出的 OXCO 工艺流程的一个显著特点是高级烷烃 (即生成的乙烷加上原料天然气中分离出来的高碳烷烃) 利用甲烷氧化偶联所释放的热量, 在进行氧化偶联反应的同一流化床反应器中被裂解转化为乙烯。裂解反应是通过将烷烃直接送入流化床非含氧区, 再利用催化剂颗粒不断循环, 将热量由甲烷氧化偶联区传递到裂解区所形成的等温条件下进行的。采用这种反应方式, 使得裂解转化段烯烃的选择性较高, 而且有助于提高整个工艺的性能和效率, 尤其针对天然气中 (非冷凝的) 高级烷烃含量较高的情形 (试验中乙烷和高碳烷烃的含碳量占气体中含碳总量的 36%), 因此, 该工艺有利于天然气的整体利用。

3.1.4 OCM 尾气制环氧乙烷工艺流程

澳大利亚 Macquarie 大学的 Yong 和 Cant 等人为了进一步探讨甲烷氧化偶联反应尾气中的稀乙烯直接环氧化的可能性, 研制了一种在稀乙烯高转化条件下仍可保持 70% 选择性的负载银催化剂, 并在该催化剂上系统地考察了甲烷氧化偶联各副产物对乙烯环氧化反应的影响。研究结果表明, OCM 尾气环氧化可行, 但环氧乙烷选择性较低。

表 2 不同进料方式的产品组成

项目	交替进料 ^①	同时进料 ^②
温度/ $^\circ C$	850	900
CH_4 转化率/%	22	22
选择性/%		
C_2H_4	47	39
C_2H_6	14	20
C_3	6	4
C_4	4	1.0
C_5	1.0	0.5
苯	4	1.0
甲苯	0.4	0.5
CO	11	15
CO_2	11	19
焦炭	0.1	0

注: ①通甲烷 2 min, 空速 860 h^{-1} ; ②空速 $4\ 800\text{ h}^{-1}$, 通 50% (体积分数) 空气于甲烷中; ③催化剂为 15% Mn-5% $Na_4P_2O_7/SiO_2$ 。

甲烷氧化偶联反应可选择 2 种反应方式,即甲烷和氧化剂(通常为空气或氧气)进料方式可分为交替进料(Redox Mode)和同时进料(Cofeed Mode) 2 种方式。前者是甲烷、氧交替进入催化剂床层,当将甲烷单独通入催化剂时,利用催化剂的晶格氧进行氧化反应,催化剂被还原,接着用 N_2 置换,再单独通入氧,把还原态的催化剂又氧化成氧化态,可为以后的 CH_4 氧化反应继续提供晶格氧。后一种反应方式是甲烷与氧同时进入催化剂床层。交替进料的反应是 CH_4 与催化剂表面氧反应,催化活性低,但选择性较高;同时进料的反应是甲烷与气相氧及催化剂表面氧反应,催化活性较高,但选择性较低,故 2 种反应方式的产品组成也有所不同(见表 2)。选择何种反应方式可根据实际情况进行充分比较后决定。

3.2 反应器的研究

3.2.1 挡板流化床反应器

美国 Arco 公司推出的是挡板流化床反应器,流化床设置内部冷却水管以除去反应热,对强放热反应很适用,但空床流化质量不太好,而且易返混,损失产物。为了提高流化质量,在塔式环形反应器中设置了一些由陶瓷或合金铝制造的多孔挡板,使原料气和固体催化剂在通过孔上升的同时进行氧化偶联反应。将 2~4 个此类反应器并列,与进料分配器和再生器组成反应器系统,类似炼油流化催化裂化(FCC)工艺。在该工艺过程中,甲烷与空气不直接接触,既避免了形成爆炸混合物,又防止了产物进一步氧化损失,且 FCC 工艺技术成熟,易于放大和工业化,其缺点是设备复杂、动力消耗大。据报道,Arco 公司已完成了中试考察。

3.2.2 两段反应器

法国石油研究院(IFP)将反应器分成两段,前段装填 $La/Sr/Al_2O_3$ 催化剂,作为氧化偶联反应器,后段为空床,是蒸汽裂解段,将天然气分离成甲烷馏分和 C_2 烃以上馏分,再让甲烷同空气混合后送入前段。在 $880^\circ C$ 下进行氧化偶联反应,然后向反应流出物中添加 C_2 烃以上馏分,进入管式炉裂解。标准石油公司(Standard Oil Company)也提出了类似的流化床反应器设计以及带预热段的反应器。

3.2.3 三段固定床反应器

徐桂芬等^[6]进行了多段固定床反应器中甲烷氧化偶联反应的研究。反应器中每段催化剂的装量为 33 mL,当总甲烷空速为 $7\ 000\ h^{-1}$ 时,按 15:1、12:1 和 10:1 的 $V(CH_4)/V(O_2)$ 比分别向反应器 I、II、

III 中配入氧气,试验结果列于表 3。

表 3 三段固定床反应结果

反应器	催化剂 装量/ mL	甲烷 空速/ h^{-1}	控制 温度/ $^\circ C$	床层 温度/ $^\circ C$	$V(CH_4)/$ $V(O_2)$	转化 率/%	选择 性/%	收率/ %
I	33	21000	750	870	15:1	12.8	85.6	11.0
II	33	14000	750	810	12:1	18.6	77.4	14.4
III	34	7000	750	770	10:1	25.2	25.2	16.4

试验结果表明,在催化剂分段装填/按比例分段进氧的反应器中,随反应段数增加,甲烷转化率增加,选择性减少,但 C_2 烃总收率提高,床层温度比较平稳。

3.2.4 单段薄层固定床反应器

薄床反应器(Thin bed reactor)主要是从高温反应床层热点急剧升温的特点来进行设计的反应器。Arco 公司的研究人员借鉴了催化工程史上 2 个强放热反应,即氨氧化制硝酸的反应和甲烷同氨反应生成 HCN 的反应,这 2 个反应都是用贵金属网作催化剂的,由于反应是强放热反应,所以反应器(竖式)中铂网上下的温度(即反应气接触催化剂前后的温度)相差很大,必须采取预热床层的操作技术,尽量控制床层的热点温度,在上述讨论的前提下利用计算机模拟反应器,确定了应用绝热薄层反应器进行甲烷氧化偶联的可行性。计算机模拟结果表明,对甲烷氧化偶联反应,轴向传热是重要的,而且至少有 25% 的反应热向上传递以使催化剂床层下部降温并使进入的反应气得以预热。

邱发礼等^[7]进行了甲烷氧化偶联制乙烯在薄层固定床中的放大试验。吕绍洁在催化剂装量为 200 mL 的薄层床中进行的试验是在 $\Phi\ 68\ mm$ 的陶瓷反应管内装入 195 g 227[#] 催化剂 150 mL,甲烷空速 $1\ 600\ h^{-1}$, $V(CH_4)/V(O_2) = 2.67$,试验结果表明,在床层高度为 30~54 mm 的薄层内,反应可平稳进行,高温区在催化剂床层入口 15~30 mm。床层厚度的增加对 C_2 烃收率影响不大,但 C_2 烃选择性下降。床层温度随甲烷空速增大而升高和分布变宽;随 $V(CH_4)/V(O_2)$ 比增加而温度降低, C_2 烃选择性提高。甲烷氧化偶联制乙烯反应从催化剂装量 30 mL 放大到 200 mL 时,考察了催化剂粒度、床层高度、反应器管形、管径及催化剂床层底部与加热炉出口位置对 C_2 烃选择性和收率的影响。在 $\Phi\ 100\ mm$ 的石英反应床中,当催化剂粒度为 20~30 目(1.00~

0.63 mm),床高约 25 mm,催化剂床层底部距加热炉出口约为 20 mm,CH₄ 与 O₂ 混合气从上方进入, $V(\text{CH}_4)/V(\text{O}_2) = 5:1$,甲烷空速为 5 000 h⁻¹时,200 mL 催化剂与 30 mL 催化剂试验结果列于表 4。

表 4 薄层固定床反应结果

催化剂 装量/mL	入口床层 温度/℃	中部床层 温度/℃	出口床层 温度/℃	转化 率/%	选择 性/%	收率/ %
30	813	817	795	24.83	67.17	16.46
200	815	839	805	24.12	67.94	16.40

3.2.5 固定流化床反应器

李树本等^[8]采用混浆喷雾干燥法制备的微球 W-Mn/SiO₂ 催化剂(主要物理性质见表 5)粒度分布合理,磨损指数小于 3,将其应用于 300 mL 固定流化床反应器上。所用反应器的材质为耐高温不锈钢(Cr₂₅Ni₂₀),直径为 38 mm,反应器内包括密相和稀相 2 部分。

表 5 用于固定流化床的微球催化剂的主要性质

催化剂化学组成 (质量分数)/%			粒度分布				磨损 指数
Na	W	Mn	0 ~ 20 μm	20 ~ 40 μm	40 ~ 80 μm	> 80 μm	
1.33	4.84	2.14	3.56	15.63	54.78	26.03	1.8

微球 W-Mn/SiO₂ 催化剂的固定流化床试验结果表明,在反应温度 845℃、O₂ 体积分数 22.70%、CH₄ 空速 1 400 h⁻¹条件下,经 NaCl 改性后该催化剂催化活性较好,产物的烯烷比较高,甲烷转化率、C₂ 烃选择性、C₂ 烃收率、乙烯收率和烯烷比分别达到 30.43%、56.99%、17.34%、13.62% 和 3.66。在与固定床相似的试验条件下,该微球催化剂的甲烷转化率相当,但 C₂ 烃选择性较低,有待于进一步提高。

3.2.6 其他类型的反应器

为了提高 C₂ 烃收率,美国明尼苏达大学(University of Minnesota)的 Aris 等人提出利用逆流移动床气相色谱催化反应器进行甲烷氧化偶联反应,催化剂为 Sm₂O₃,反应温度 727℃,反应由于使用了气相色谱技术,氧气、甲烷和产品 C₂ 烃得到快速分离,甲烷转化率达到 65%,C₂ 烃收率超过 60%,C₂ 烃选择性为 80%。

希腊 Patras 大学的 Jiang 等采用气体循环高温(800℃)电催化或催化反应器,使乙烯的收率得到显著提高,在反应器内循环气连续地通过环路中的分

子筛捕集器,捕集器收集乙烯并防止乙烯被进一步氧化,乙烯和其他烃类(C₂ 烃收率为 88%)经过加热又从捕集器中释放出来,分子筛材料收集乙烯比收集乙烷更有效,从而获得了很高的乙烯收率(达到 85%)。Tagawa 等设计了固体氧化物燃料电池反应器,电极形状为管状,以 LaAlO 为电极催化剂,该电池反应器在得到电能的同时,可高选择性地将甲烷氧化为 C₂H₄ 和 CO,电极催化剂 LaAlO 在反应过程中不仅性能稳定不易失活,还有效避免了深度氧化反应。

膜反应器由于设计简单、操作安全以及能获得高 C₂ 烃收率颇具吸引力,主要有 2 种类型:多孔陶瓷膜反应器与离子传导密膜反应器。

4 过程的技术经济评估

甲烷氧化偶联制乙烯的研究工作现已取得了相当大的进展。美国 UCCP 公司和荷兰 Endboven 大学研究人员都认为,现在甲烷氧化制乙烯的研究结果已接近工业化水平。甲烷氧化偶联制乙烯要实现工业化必须在技术经济上可行,首先在成本上要能与现行的裂解法相竞争,究竟是否可行,国内外都有一些评价。

武戈等人测算结果表明,只有当 CH₄ 转化率达到 35% 以上、C₂ 烃选择性提高到 88%,这条路线才会有竞争性。荷兰研究人员在对比了甲烷氧化偶联工艺和传统的石脑油裂解工艺的经济可行性后指出,新方法是否可行,一切皆取决于催化剂水平的提高与否。只要催化剂的乙烯收率达到 25% 以上,且具有较长的使用寿命,则氧化偶联工艺就能被接受。美国 Chemical System 公司根据 Arco 公司发表的专利认为,若甲烷的价格为 0.47 美元/kg、乙烯的价格为 0.55 美元/kg、原油的价格上涨到 25 美元/桶时,甲烷氧化偶联制乙烯即可与传统的高温裂解法制乙烯相竞争。

当今石脑油裂解制乙烯的收率一般为 25% ~ 35%,根据原料而有所不同。甲烷氧化偶联制乙烯反应的转化率要在 35% 以上,而选择性要在 80% 以上,才能与现有的石脑油裂解制乙烯在成本上相竞争。但从文献报道的结果看,能够同时达到这 2 个指标的催化剂还寥寥无几。目前所报道的催化剂体系普遍是甲烷的转化率较低,但若提高甲烷的转化率又会导致乙烯的选择性降低。

以 25 万 t/a 的乙烯装置为例,进行甲烷氧化偶

联制乙烯和传统的石脑油裂解制乙烯比较,二者的相对投资和成本估算结果见表 6。表 6 中的经济分析是根据氧化偶联催化剂的转化率为 30%、选择性为 78% 做出的。由表 6 看出,甲烷氧化偶联制乙烯新工艺与传统法相比,过程简单,属一步反应,其投资较石脑油裂解工艺低 10.4%;但因目前甲烷氧化偶联制乙烯工艺的选择性及转化率还较低,故在成本上比石脑油裂解制乙烯要高出 19.7%。因此甲烷氧化偶联制乙烯要想在经济上取得优势,必须在技术上取得进一步突破。

表 6 甲烷氧化偶联法和裂解法经济性对比

	相对投资	相对成本
甲烷氧化偶联法	1	1
裂解法	0.896	1.197

注:投资成本以分离取得每吨乙烯为对比标准。

5 研究中值得重视的问题

5.1 催化剂

现已报道的催化剂体系普遍乙烯收率低,一般在 30% 以下,难以满足工业化要求。因此改进催化剂体系,提高活性、选择性及长周期的热稳定性和机械性能,仍将是催化剂研究中迫切需要解决的问题。应对催化剂的物理或化学改性处理,来进一步提高其活性、选择性和稳定性,并解决催化剂的成型方法、机械强度和寿命等问题,以适应工业化过程对催化剂体系的全面要求。

5.2 工程放大方面

OCM 反应是高温(973 ~ 1 173 K)、强放热反应,加上考虑到甲烷氧化所发生的副反应,整个反应所释放的热量会更多,因此在进行反应器的研究和设计时,应考虑及时将反应所产生的巨大热量移出(OCM 催化剂床层温度要比反应器外温度高 150 ~ 300℃),因此 OCM 流化床就成为首选,但是流化床对催化剂的要求更高,同时应加强反应器内流动模型的研究,以取得最佳操作条件。

5.3 生产流程和分离方案

甲烷氧化偶联的产物比较简单,主要有乙烯、乙烷、CO、CO₂、未反应的甲烷、少量的水和 H₂ 及少于 1% (体积分数)的 C₃H₆、C₃H₈、CH₂OH 和 HCHO。究

竟采用何种方法(蒸馏或吸收、吸附以及其他方法)将产品分离,应该做一些方案比较。涉及流程研究的最大问题有 2 个:① 甲烷的循环问题^[9],它是涉及氧化剂采用氧气还是空气的问题;② 乙烷的生成和利用问题。试验结果证明,乙烯是由乙烷脱氢生成的,生成乙烷是不可避免的,故解决的途径是设法把生成的乙烷尽可能转化为乙烯。经过几十年的研发,目前趋向于认为仅靠改进催化剂,难以大幅度提高 C₂ 烃的收率,因此只有加强系统优化,寻找最佳的技术经济方案,尽量避免直接使用纯氧,同时优化分离方案,才能提高整个过程的经济性,尽早实现该过程的工业化。

6 结语

甲烷通过合成气转化,在能量利用上是十分不利的,因此摆脱造气工序,将甲烷直接脱氢生产乙烯,无疑具有巨大的经济效益,经过几十年的探索,OCM 过程的反应机理、催化剂的筛选、反应工程的研究等方面已取得了重要的进展,其工业化的可能性也渐现端倪,我们应利用国内催化剂研究的先进成果,积极进行反应工程放大方面的工作,促进具有自主知识产权的 OCM 过程尽早实现工业化,推进我国的天然气利用和乙烯工业的发展。

参考文献

- [1] 丑凌军,蔡迎春,张兵,等.加压下甲烷氧化偶联反应工艺条件的研究[J].天然气化工,2002,27(5):1-3,7.
- [2] 季生福,李树本,张兵,等.Na-W-Mn/SiO₂ 催化剂体系中 W 和 Mn 对甲烷氧化偶联反应的作用[J].催化学报,1999,20(6):608-612.
- [3] 季生福,李树本,许传芝,等.Na-W-Mn/SiO₂ 催化剂活化甲烷的研究[J].分子催化,2000,14(1):1-5.
- [4] 陈宏善,牛建中,张兵,等.Na-W-Mn/SiO₂ 催化剂中的组分协同效应[J].催化学报,2000,21(1):55-58.
- [5] 陈宏善,牛建中,夏春谷,等.Na-W-Mn/SiO₂ 催化剂中 Na, Mn 协同作用的分子轨道研究[J].化学学报,2001,21(5):623.
- [6] 徐桂芬,王学林,石军雄,等.多段固定床反应器中甲烷氧化偶联反应放热效应的研究[J].天然气化工,1992,17(1):32.
- [7] 邱发礼,吕绍洁,唐松柏等.甲烷氧化偶联制乙烯在薄层固定床上的放大试验[J].天然气化工,1996,21(3):5.
- [8] 李树本,王明党,张洁,等.微球 W-Mn/SiO₂ 催化剂的制备及其在固定流化床上的实验研究[J].分子催化,2003,17(1):47-51.
- [9] 江义,阎景旺.循环-吸附分离反应工艺对提高甲烷氧化偶联反应 C₂ 收率的作用[J].天然气化工,1995,20(6):25-28. ■