

生物乙烯开发进展与产业化

胡 焱, 李 慧, 黄 和, 胡耀池

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要:介绍了发展生物乙烯的必要性和重要意义,着重阐述了生物乙烯产业化进程中的低成本非粮乙醇生产、高性能乙醇脱水催化剂及反应器设计、工艺过程节能设计等关键技术研究进展,并指出生物乙烯作为绿色可持续发展产业已充分显示了强大生命力。

关键词:乙醇脱水;生物乙烯;乙烯;催化剂

中图分类号:TQ221.211;Q81

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2009)01-0006-04

Development progress and industrialization of bio-ethylene

HU Yi, LI Hui, HUANG He, HU Yao-chi

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The necessity and significance of developing bio-ethylene is described. The key technologies of bio-ethylene production from ethanol dehydration are discussed, including the development and research of low-cost non-grain ethanol production, the highly-efficient ethanol dehydration catalyst and reactor exploitation, the energy-saving process design, etc. Considered as a green sustainable development industry, bio-ethylene has displayed strong life-force.

Key words: ethanol dehydration; bio-ethylene; ethylene; catalyst

世界性的石油资源短缺已成不可逆转之势,在整个经济快速发展和工业化进程中,我国石油供给不足的矛盾日益突出。2007 年我国原油进口量达 1.63 亿 t,预计到 2020 年石油缺口将达到 2.5 亿 t,占总需求量的 58%,石油短缺已经严重威胁到我国的经济安全和国家安全。乙烯是化学工业最重要的基础原料,是消耗石油资源最多的石化产品,我国化工、能源、材料等乙烯衍生物产业对乙烯的需求与日俱增,致使乙烯产需矛盾愈发突出。2007 年,我国乙烯产量达到了 1 048 万 t,居世界第 2 位,但乙烯消耗量达到 2 112 万 t。预测 2010 年和 2020 年国内乙烯当量需求分别为 2 600 万 t 和 4 000 万 t,而国内产量分别只有 1 400 万 t 和 2 300 万 t,不得不大量进口乙烯及其下游衍生物来弥补国内生产能力的不足。发展以可再生的生物质为原料的生物乙烯替代以不可再生的石油为原料的石油乙烯是可持续发展的必然要求^[1-3]。与石油乙烯路线相比,生物乙烯具有明显的自身特点:①原料来源广泛、可再生;②副产物少、乙烯纯度高、分离成本低、装置能耗低;③工艺流程简单、操作方便;④装置设备少、投资低、占地面积小,建设周期短、投资回收快;⑤建厂不受地域性限制,解决高危险性乙烯气体的运输问题;⑥ CO₂ 排

放少,环境友好。发展生物乙烯产业已成了石油替代战略的重要内容,对确保国家能源安全具有重要作用,不仅可以保障基于乙烯的众多化学品和高分子材料行业的稳定发展,促进生物基化学品和生物基材料产业的发展,还将带动生物乙醇技术的发展,进而推动燃料乙醇的工业化进程,也有助于减排温室气体、改善生态环境、增加农村就业机会和农民收入。

虽然在国内生物乙烯已经实现了工业化生产,但还存在低成本的非粮乙醇原料生产工艺催化剂性能不高、乙醇脱水反应器设计不合理、规模偏小、工艺过程不合理、能耗高等生产技术难题,制约了生物乙烯大规模的产业化开发。本文重点阐述了生物乙烯产业化的关键技术研究进展,并展望了生物乙烯的产业化发展。

1 生物乙烯产业化关键技术研究

1.1 低成本非粮乙醇生产技术

乙醇原料的生产是生物乙烯产业发展的基础,不同国家针对自身的生物质资源情况分别选用不同的原料来生产乙醇,比如巴西发展甘蔗乙醇,泰国发展木薯乙醇。对于我国这样的人均耕地面积非常小的

收稿日期:2008-12-15

基金项目:国家高技术研究发展计划(2006AA020101);国家科技支撑计划(2006BAE02B04)

作者简介:胡焱(1975-),男,博士,副教授,主要研究方向为生物炼制过程中的化学催化转化和绿色化学工艺,025-86990023,biotech@njut.edu.cn。

国家(仅 0.093 hm²),“不与民争粮,不与粮争地”,发展非粮乙醇成了必然选择,目前木薯、甘蔗、甜高粱、木质纤维素等非粮乙醇项目成了开发热点。2006 年由中国科学院广州能源研究所与广东华灵集团公司合作以木薯和甘蔗为原料生产车用燃料乙醇项目,设计年产燃料乙醇 50 万 t;山东龙力生物科技有限公司和山东大学合作完成的国内第一套以木糖渣为原料,年产 3 000 t 乙醇生产装置于 2007 年 6 月通过技术鉴定;中粮集团在广西的年产 40 万 t 以木薯为原料的燃料乙醇生产基地一期 20 万 t 项目已于 2007 年 12 月投产;吉林燃料乙醇有限公司以甜高粱秸秆为原料的年产 3 000 t 燃料乙醇装置于 2008 年 9 月试车成功。

当前我国以木薯、甘蔗等非粮食原料生产乙醇的技术已相对成熟,开发以秸秆为代表的木质纤维素类生物质燃料乙醇的规模化工业技术,为解决我国乙醇原料成本高、原料有限等问题开辟了广阔的前景。国内众多燃料乙醇生产企业均在积极地开发纤维素乙醇项目:安徽丰原集团在 2006 年建成了年产 400 t 秸秆生产燃料乙醇的中试项目,2007 年中粮集团年产 500 t 纤维素乙醇项目在肇东试车成功,河南天冠集团用玉米秆等为原料于 2007 年 12 月建成 5 000 t/a 规模的中试装置。目前木质纤维素乙醇产业化关键技术主要集中在木质纤维预处理、纤维素酶制备与水解、五碳糖利用、低能耗的糖液和发酵乙醇提浓、木质素综合利用等方面。针对传统的如蒸汽和高压热水处理预处理过程处理温度高、木糖收率和糖浓度低的问题,本课题组在中石化和国家自然科学基金的支持下开发了木质纤维素稀酸循环预处理技术^[4-6],设计了稀酸循环喷淋反应装置,在 95℃下,用质量分数 2% 的稀硫酸处理 90 min,木糖收率可达到 90%~93%,木质纤维素去除率为 70%~75%,而且提高了糖浓度(15 g/L),减少了糠醛、乙酸、羟甲基糠醛等后续发酵抑制物的生成,为木质纤维素材料的预处理提供了一条可行的道路。

但值得注意的是,采用可再生的生物质原料生产乙醇,不可避免会副产正丙醇、异丁醇、异戊醇、活性戊醇等杂醇,一方面会降低原料对乙醇的转化率,增加生产中的原料成本,另一方面还会对后续的一定浓度的乙醇脱水催化剂的寿命有严重的影响,难以实现乙醇生产和脱水工艺耦合的节能工艺。天津科技大学的肖冬光等^[7]采用代谢工程及基因工程技术手段选育出一株低产高级醇的亮氨酸缺陷型菌株 A173,该菌株异戊醇降低 39.85%,总高级醇含量下

降 33.62%,发酵性能基本保持不变。

1.2 高性能乙醇脱水催化剂

在工业上曾经得以应用的乙醇脱水催化剂主要有磷酸、活性白土、活性氧化铝、Al₂O₃/SiO₂、Al₂O₃-MgO/SiO₂ 等^[8-10]。目前工业应用最成熟的催化剂是活性氧化铝基催化剂,其稳定性好,寿命长,但也存在进料空速低,整体能耗高等不足。分子筛类催化剂具有反应温度低,进料空速大,转化率和选择性高等优点,具有良好的应用前景,其中 HZSM-5 型是目前最有工业化应用前景的分子筛类催化剂,但是其抗积碳能力、水热稳定性和寿命还需要进一步提高^[1]。

Zaki T 等^[11]将过渡金属氧化物 Fe₂O₃、Mn₂O₃ 负载于氧化铝或硅土上,在体积空速 2.85 h⁻¹考察了 200~500℃的乙醇脱水性能,发现随着反应温度的升高,各催化剂的乙醇转化率和乙烯选择性都升高,而且表面酸性越强,其转化率越高。Guangwen C 等^[12]将 TiO₂ 负载在 γ-Al₂O₃ 上,在微反应器中进行反应,在乙醇质量分数为 93.8%,液时空速为 26 h⁻¹,温度为 410~450℃条件下,催化剂可持续运转 400 h,乙醇转化率都能保持在 98%以上。潘峰等^[13]对浸渍法复合改性的 Zn-Mn/HZSM-5 用于催化低浓度乙醇脱水制备乙烯进行了研究,在 250℃,空速 1.0 h⁻¹时,其乙醇转化率及乙烯选择性分别为 99%和 92%以上,研究表明 Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 进入了分子筛骨架中,分子筛能很好地保持原有的结构,并且 B 酸中心量减少,L 酸中心量增多,有利于乙醇催化脱水制乙烯反应的进行。黄鑫江等^[14]考察了碱土金属改性 HZSM-5 对乙醇脱水制乙烯的影响,在 220℃,质量空速 2.5 h⁻¹,乙醇质量分数 60%的反应条件下,0.5% Sr/HZSM-5 催化剂的乙醇的转化率和乙烯的选择性都能高达 99%以上。HZSM-5 在较高温度下(350~450℃)的乙醇脱水往往会产生高碳烃类,Tynälä P 等^[15]研究发现 P 改性 HZSM-5 在高温下(370℃)能抑制生成的乙烯进一步转化为高碳烃,Dongsheng Z 等^[16]在此基础上研究了不同含量的 P 改性 HZSM-5,发现在温度为 300~440℃,质量空速 3.0 h⁻¹时,当 P 负载量低于 3.4%时,高温的时候还是会产生高碳烃类副产物,而当 P 质量分数高于 3.4%时,在高温段则明显能抑制高碳烃的生成,此研究对 HSM-5 分子筛的抗积碳问题提供了很好的设计思路。最近,Xian Z 等^[17]研究了 SAPO-34 分子筛及金属镍改性的 NiAPSO-34 催化剂的乙醇脱水性能,并与 HASM-5、γ-Al₂O₃ 做了对比,发现催化

剂活性顺序为 HZSM-5 > NiAPSO-34 > SAPO-34 > γ -Al₂O₃, 而综合考察活性和稳定性能, NiAPSO-34 是最适合的催化剂, 在质量空速为 3 h⁻¹, 350℃ 的反应温度下, 连续运行 100 h 后乙醇转化率依然能保持在 92% 以上。

1.3 乙醇脱水反应器设计

目前, 乙醇脱水制乙烯主要有绝热床和等温床 2 种工艺, 不同公司根据各自的催化剂开发出了不同的工艺^[2], 其中由美国 SD 公司基于“Syndol”催化剂(主要成分为 Al₂O₃-MgO/SiO₂)开发的绝热和等温固定床的双模式技术(Halcon/SD 技术)和巴西 Petrobras 公司开发的基于硅-铝催化剂的绝热固定床反应器工艺得到了广泛的应用。中国石化上海石油化工研究院在 20 世纪 80 年代开发了 JT-II 型氧化铝基催化剂及列管式等温固定床反应系统成套工艺, 1988 年中国石化四川维尼纶厂应用该技术建立了当时国内最大的 3 000 t/a 生物乙烯生产装置。而丰原宿州生化股份有限公司采用 Petrobras 技术在 2004 年底建成了 1.7 万 t/a 的乙醇脱水装置是国内目前唯一的一套乙醇脱水绝热床装置, 也是目前国内最大的生物乙烯装置。

由于乙醇脱水制乙烯反应是强吸热反应, 等温固定床工艺的传热效率低和控温精度差等工程问题较难解决, 相对而言更适合百吨、千吨级中小规模的生物乙烯装置, 不适合与大规模生产的聚乙烯、乙二醇等乙烯下游衍生产品装置相衔接。与等温床工艺相比, 绝热床具有以下特点: ①充分利用原料, 进一步减少副产物, 从而降低乙醇单耗; ②反应器设计简单, 制造容易, 催化剂利用率高、装卸方便; ③易于装置大型化, 因此万吨级以上乙醇脱水装置相对而言更适合采用绝热床工艺。建立大规模的工业化装置是生物乙烯产业发展的必然要求, 因而绝热床工艺具有重大的研究意义。

1.4 工艺过程节能设计

生物乙烯的工艺过程节能设计可以从 3 个方面考虑: ①乙醇生产与脱水工艺耦合一体化设计; ②乙烯分离过程能量利用网络的优化设计; ③乙烯精制分离工艺设计。

现有的乙醇脱水制乙烯装置是建立在乙醇后续生产线上的, 工艺设计时可以考虑生物乙烯工艺的特点, 将生物质发酵生产乙醇和乙醇脱水制乙烯 2 个过程有机融合。耦合一体化工艺设计主要是突出乙醇的蒸馏提纯工艺与脱水制乙烯工艺的有机偶联以及工艺内部热能综合利用的耦合, 以获得生产效

益的最大化和达到能耗最低的目标。大连理工大学王静等^[18]对安徽丰原的乙醇脱水工艺进行部分改造以节省过程能耗, 采用 Aspen Plus 对乙醇精馏段和脱水段进行全流程的模拟和节能改造, 改进后的流程不需要添加蒸汽, 节能 20.2%。本课题组提出一种生物质路线制备乙烯的工艺^[19], 对乙醇蒸馏和化学催化制乙烯进行耦合, 使精馏塔输出的一定质量分数的乙醇(50%~95%) 在气态下直接进入乙醇脱水工段, 乙醇原料因无需再经液体预热和汽化过程, 使原料中水和乙醇组分的汽化能耗在理论上可分别降低 88% 和 42%。目前国内的生物乙烯装置在乙烯的后续分离工艺中存在能量利用网络不合理、能耗高、热能浪费严重等问题, 导致水洗涤塔的循环用水量和废水排放量很大, 而且后续工段中碱洗塔堵塞现象严重, 废碱液排放量非常大。针对这些现有生产技术问题, 本课题组在中石化的支持下对现有工艺的能量利用网络进行优化, 并设计了高效的换热器, 实现乙烯反应气中低位热能的高效利用, 并把回收的热量用于原料的预热与蒸发, 降低能耗的同时水洗涤塔的循环用水量和废水排放量显著下降, 解决了碱洗塔堵塞和废碱液排放量大的问题。目前生物乙烯的精制分离过程大都借鉴石油乙烯的工艺, 采用低温精馏技术。考虑到生物乙烯粗品的高纯度(~95%), 开发与其下游衍生产品加工过程相衔接的精制分离工艺显得非常重要, 并非所有的下游加工过程均需要通过低温精馏过程得到聚合级的高纯度生物乙烯(>99.9%), 据悉 SD 公司最新的生物乙烯-环氧乙烷-乙二醇工艺在生物乙烯制备过程中就未采用低温精馏技术。目前低能耗的吸附分离技术在传统化工领域已经得到了广泛关注并得以应用, 针对生物乙烯的精制分离特点开发节能的吸附分离技术意义重大。

2 生物乙烯的产业化进展

在全球范围石化资源的减少和油价飙升的背景下, 发挥生物乙烯重要的石油替代作用已经成为全球性的热点。21 世纪初, 巴西、印度建立了多套 6 万~10 万 t/a 的生物乙烯装置。国内方面, 2004 年底我国目前最大的年产 1.7 万 t 的生物乙烯装置在安徽丰原集团成功投产, 2006 年中石化下属的四川维尼纶厂新建了 6 000 t/a 生产装置, 2008 年山西维尼纶厂应用中石化的成套工艺也建成了 6 000 t/a 的乙醇制乙烯产业化装置。中石化还开展了生物乙烯新型绝热床催化剂的研制和工艺研究, 并于 2006

年底完成了3 000 t/a绝热床工艺成套技术的工艺软件包开发。2008年本课题组联合中石化共同申报了国家发展和改革委员会高技术产业化专项,采用拥有自主知识产权的新型催化剂和多段绝热式固定床反应器技术建设万吨级生物基乙烯产业化示范工程,项目预期2010年底在中石化四川维尼纶厂建成,与10万t/a醋酸乙烯-乙烯共聚物(VAE)生产线相配套。

生物乙烯及其衍生产品具有很强的市场竞争力,其巨大的市场需求和经济可行性也为生物乙烯的产业化提供了巨大的动力。2007年,美国陶氏公司与巴西Crystalsev公司合作建设从甘蔗生产35万t/a聚乙烯(PE)装置,由甘蔗生产生物乙醇,然后生产聚乙烯,新装置计划于2011年投产。2008年,日本丰田通商贸易公司与巴西Braskem公司合作将在巴西Triunfo建立一套年产能力20万t工业装置,以甘蔗为原料生产生物乙醇,然后生产高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)。2008年,吉林博大生化公司年产20万t生物法乙二醇项目一期乙二醇阶段工程已于5月试车投产,二期年产10万t乙二醇工程也即将动工。丰原宿州生物化学股份有限公司年产生物基乙二醇18万t、一期工程环氧乙烷/乙二醇6万t项目已于2008年开工,预计2010年3月可建成投产,这些衍生产品的产业化开发大大促进了生物乙烯的产业化进程。

3 展望

生物乙烯在我国要实现大规模工业化生产必须要解决低成本的非粮乙醇原料生产技术问题,开发更高性能的催化剂、优化设计等温固定床反应器和突破绝热床工艺、工艺过程的节能设计是实现生物乙烯降低成本、节能减排的关键技术。虽然目前生物乙烯的规模还无法与石油乙烯相比,但它作为绿色可持续发展的产业,已充分显示了强大的生命力,发展生物乙烯作为石油替代战略的重要方向和突破口,将给传统的乙烯及其衍生物工业带来持续发展的动力。

参考文献

[1] 黄英明,李恒,胡焱,等.生物乙烯的发展趋势和进展[J].生物

加工过程,2008,6(1):1-6.

- [2] 胡铁刚,程可可,张建安,等.生物乙醇催化制备乙烯的研究进展[J].现代化工,2007,27(2):96-99.
- [3] 潘峰,吴玉龙,张建安,等.生物发酵乙醇催化脱水制乙烯发展状况[J].现代化工,2006,26(2):27-29.
- [4] Lishi Y, Hongman Z, Jingwen C, *et al.* Dilute sulfuric acid cycle spray flow-through pretreatment of corn stover for enhancement of sugar recovery[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(5): 1803-1808.
- [5] 南京工业大学.一种木质纤维素的联合预处理方法及其系统:中国,101230546[P].2008-07-30.
- [6] 南京工业大学.一种木质纤维素预处理方法及其系统:中国,101235606[P].2008-08-06.
- [7] 王鹏银,郝欣,郭学武,等.离子注入诱变选育低产高级醇酿酒酵母菌株[J].酿酒科技,2008(2):17-21.
- [8] 高滋,何明元,戴逸云.沸石催化与分离技术[M].北京:中国石化出版社,1999.
- [9] 顾志华.乙醇制乙烯技术现状及展望[J].化工进展,2006,25(8):847-851.
- [10] 洪爱珠,颜桂炆,刘欣萍,等.生物乙醇催化脱水制乙烯的研究进展[J].广州化学,2007,32(4):60-65.
- [11] Zaki T. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284: 606-613.
- [12] Guangwen C, Shulian L, Fengjun J. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors[J]. *Catalysis Today*, 2007, 125: 111-119.
- [13] 潘峰,吴玉龙,等.Zn与Mn复合改性HZSM-5催化低浓度乙醇脱水制乙烯[J].过程工程学报,2007,3(7):490-495.
- [14] 黄鑫江,胡耀池,李恒,等.碱土金属改性HZSM-5催化乙醇脱水制乙烯反应研究[J].化学试剂,2007,29(12):705-707.
- [15] Tynjälä P, Pakkanen T T, Mustamäki S. Modification of ZSM-5 zeolite with trimethyl phosphite: 2. Catalytic properties in the conversion of C₁-C₄ alcohols[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(27): 5280-5286.
- [16] Dongsheng Z, Rijie W, Xiaoxia Y. Effect of P content on the catalytic performance of P-modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 124: 384-391.
- [17] Xian Z, Rijie W, Xiaoxia Y, *et al.* Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 16(1/2/3): 210-215.
- [18] 王静,张述伟.生物质乙醇制乙烯过程节能研究[J].技能技术,2008(26):148-150.
- [19] 南京工业大学.一种乙醇脱水生产乙烯的工艺:中国,101134704A[P].2008-03-05. ■

欢迎登陆《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>