

碳四烯烃歧化制丙烯技术

李影辉, 曾群英, 万书宝, 迟克彬, 王斯晗, 杨玉和
(大庆石化公司研究院, 黑龙江 大庆 163714)

摘要: 利用烯烃歧化技术制备丙烯是实现剩余碳四烯烃综合利用以及增产丙烯的有效途径。综述了国内外一些主要研究机构利用碳四烯烃歧化生产丙烯工艺的研究进展: 美国 Phillips(Lummus)公司工艺比较成熟, 现已有工业化装置采用; 法国 Institut Francais du Petrole 工艺可在低温下进行, 但原料对杂质敏感, 处于中试阶段; 德国 BASF 工艺无须外加乙烯; 南非 Sasol 公司工艺适合 F-T 反应产物的歧化, 可以与合成油装置实现对接; UOP 工艺将甲醇制烯烃技术与碳四烯烃歧化技术相结合, 具有相当的经济优势, 并即将工业化; 而美国 ARCO(Lyondell)公司工艺和中国科学院大连化学物理研究所开发的工艺仍处于实验室探索阶段。指出我国解决碳四馏分出路的重要途径就是采用歧化技术生产低碳烯烃, 尤其是丙烯、己烯, 以进一步提高企业经济效益。

关键词: 丙烯; 碳四烯烃; 乙烯; 歧化; 工艺

中图分类号: TQ221.212; TQ203.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)03-0023-04

Production technology of propylene from C₄ olefin by disproportionation

LI Ying-hui, ZENG Qun-ying, WAN Shu-bao, CHI Ke-bin, WANG Si-han, YANG Yu-he

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

Abstract: The olefin disproportionation technology is regarded as an efficient method for utilizing low valued C₄ olefin by-products to produce high value propylene. The advances in processes of C₄ olefin disproportionation developed in different countries are reviewed. The first commercial plant has been built using the process of Phillips Petroleum (USA), and the process of Institut Francais du Petrole (France) can be operated at low temperature, and the process of BASF Company (Germany) is still on a pilot scale, the process of Sasol (South Africa) can integrate with gas-to-liquid (GTL) plant. Technologies of ARCO (Lyondell) Company and Dalin Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences are on a lab-scale. It is pointed out that we should put emphasis on the disproportionation technology for producing light olefin, especially propylene and hexene from C₄ fraction in view of the domestic conditions.

Key words: propylene; C₄ olefin; ethylene; disproportionation; process

工业上利用烃类裂解生产乙烯和丙烯, 同时也产生了大量的 C₄ 烯烃副产物, 目前由于对丙烯需求量的日益增加, 使得利用 C₄ 烯烃歧化制丙烯的工艺研究及应用日益受到重视。烯烃歧化反应是一种通过烯烃碳碳双键重新转换为新产品的催化反应。近年来, 烯烃歧化的新进展是以 C₄ 烯烃为原料自身歧化为低碳烯烃, 如将 C₄ 烯烃中 1-丁烯和 2-丁烯转化为丙烯和 2-戊烯, 2-戊烯再和乙烯歧化为 1-丁烯和丙烯, 1-丁烯歧化为乙烯和 3-己烯等新工艺。

1966 年, 由于乙烯短缺, 加拿大 Shawingigan 化学公司首次采用美国 Phillips 石油公司开发的三烯法 (Triolefin Process) 工艺建成 1 套 50 kt/a 丙烯歧化为乙烯和 2-丁烯的装置。在三烯法的基础上, Phillips 石油公司进一步开发出新的烯烃转化技术, 美国 ABB Lummus 公司于 1993 年成为 Phillips 歧化

技术的开发及使用伙伴, 并将这种新的烯烃转化技术命名为 OCT 工艺。目前已工业化的只有 Phillips (Lummus) 公司的 OCT 碳四歧化工艺。法国石油研究院 (Institut Francais du Petrole, IFP) 的低温歧化工艺已在示范装置上运行。此外, 还有德国 BASF 公司、南非 Sasol 公司的碳四歧化工艺, 以及美国环球油品公司 (Universal Oil Products, UOP) 将 C₄ 歧化工艺与甲醇制烯烃 (Methane to Olefin, MTO) 工艺相结合的工艺。

1 Phillips(Lummus)公司的 OCT 工艺

Phillips(Lummus)公司的 OCT 工艺将乙烯转化为丙烯的选择性近 100%, 将丁烯转化为丙烯的选择性为 97%, 丁烯总转化率为 85%~92% (丁烯进料中正丁烯质量分数为 50%~95%)。进料中的乙

收稿日期: 2004-09-02; 修回日期: 2005-01-04

作者简介: 李影辉 (1973-), 女, 工程师, 从事天然气化工及下游产品开发工作, 目前在中国石油和中科院天然气化工中试基地从事科研开发, 0459-6743343, Lyh459-ds@petrochina.com.cn。

烯和丁烯可来自蒸汽裂解装置和各种炼厂的生产过程,浓度也可不相同,丁烯也可来自乙烯二聚装置。图 1 为 OCT 工艺流程图。

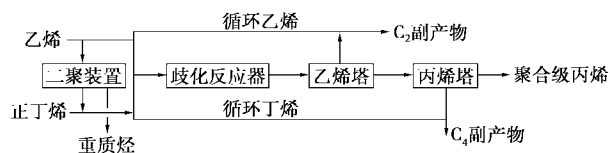


图 1 OCT 工艺

1985 年,由于丙烯短缺,美国 Lyondell 化学公司(现与 ARCO 公司合并)在得克萨斯州建成了 1 套 136 kt/a 由乙烯和 2-丁烯歧化为丙烯的装置,1992 年扩能为 408 kt/a,2004 年在 Lyondell 公司的乙烯装置以及德国 BASF/比利时 Fina 公司合资的蒸汽裂解装置上都使用了 OCT 技术增产丙烯。其中 BASF 公司和 Fina 公司合建的 920 kt/a 乙烯和 550 kt/a 烯烃装置采用 OCT 工艺以后,乙烯产能调整为 830 kt/a,丙烯产能则提升为 860 kt/a^[1]。

OCT 工艺采用固定床反应器,催化剂是载于硅藻土上的 WO_3 和 MgO ^[2]。催化剂可连续再生,原料中的 1-丁烯在 Mg 作用下异构化为 2-丁烯,然后由 WO_3 歧化生成丙烯。

2 IFP 的 Meta-4 工艺

与 OCT 工艺相比,IFP 的 Meta-4 工艺采用了低温铈系催化剂,使反应能在较低温度下进行。该工艺将主要含丁二烯、1-丁烯、异丁烯和炔属杂质的 C_4 烯烃转变为聚异丁烯和丙烯。其过程包括 3 个步骤:①丁二烯、炔属杂质的选择加氢,催化剂含有镍、钨或铂,20~200℃、1~5 MPa、空速 0.5~10 h^{-1} ,同时将 1-丁烯异构化为 2-丁烯;②抽提或与甲醇反应除去异丁烯,在酸性催化剂存在及一定温度和压力下,剩余的异丁烯聚合为聚异丁烯;③在氧化铈催化剂存在及 0~100℃、压力高于反应蒸汽压条件

下,2-丁烯和乙烯歧化生成丙烯^[2-3]。图 2 为 Meta-4 工艺流程图。

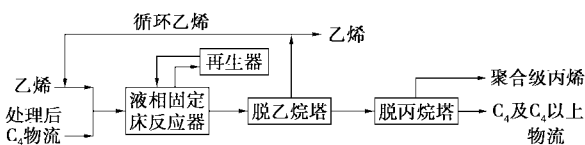


图 2 IFP 的 Meta-4 工艺

该工艺包括反应区和再生区。反应器可以使用固定床反应器也可以采用移动床反应器。催化剂全部或部分失活后,除去附着在表面上的有机物,送入再生器再生,可循环操作。该工艺对丙烯的选择性大于 98%,2-丁烯转化率 90%,产物中乙烯的质量分数可达 31.2%,丙烯的质量分数可达 22.4%, C_3 与 C_2 质量比可达 0.72。

从 1988 年 4 月到 1990 年 9 月,该工艺在高雄的台湾省中油公司的一套示范装置上共运行 8 600 h,其中 5 700 h 的寿命实验,催化剂再生 76 次,催化剂的物化性能均无明显变化^[4]。法国石油研究院近期公开了许多歧化方面的专利^[5-6],专利内容表明 IFP 仍在对歧化工艺流程以及催化剂进行改进,如将异丁烯抽提工艺改为精馏塔分离工艺,添加稀土元素对催化剂进行改性等。

3 BASF 公司工艺

BASF 公司工艺与其他工艺的区别是几乎不需要外加乙烯。它提供了从裂解或精制 C_4 物流制备烯烃,尤其是作为联产丙烯的方法。 C_4 物流的精制包括使用选择性溶剂萃取丁二烯、丁二烯和炔属杂质选择加氢;将 1-丁烯异构化为 2-丁烯,除去异丁烯;分离出含氧杂质等。歧化方法是将 C_4 中的 2-丁烯转化为丙烯和 2-戊烯,然后 2-戊烯和乙烯生成 1-丁烯和丙烯两个步骤。两步歧化反应中催化剂均为 Re_2O_7/Al_2O_3 ,温度为 20~90℃。图 3 为 BASF 公

(上接第 22 页)

- [20] Chang V S, Kaar W E, Burr B, et al. [J]. *Biotechnology Letters*, 2001, 23(16): 1327 - 1333.
- [21] Simona L, Anders R, Nils-Olof N, et al. [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1999, 77(1 - 3): 91 - 103.
- [22] Sreenath H K, Jeffries T W. [J]. *Bioresource Technology*, 2000, 72(3): 253 - 260.
- [23] Stanley G A, Hobley T J, Pamment N B. [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, 53(1): 71 - 78.

- [24] Barber R, Hansson H, Pamment N B. [J]. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2000, 25(2): 104 - 108.
- [25] Klinke H B, Olsson L, Thomsen A B, et al. [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003, 81(6): 738 - 747.
- [26] Klinke H B, Thomsen A B, Ahring B K. [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 57(5 - 6): 631 - 638.
- [27] Klinke H B, Ahring B K, Schmidt A S, et al. [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 82(1): 15 - 26.
- [28] Zaldivar J, Martinez A, Ingram L O. [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000, 68(5): 524 - 530. ■

司的 C₄ 歧化工艺的流程。

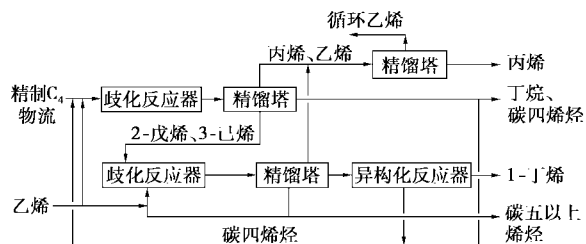


图3 BASF公司的C₄歧化工艺

目前 BASF 公司在 C₄ 歧化制丙烯的基础上又开发出了 C₄ 歧化制丙烯和己烯的新工艺^[7]。该工艺是将丁烯和乙烯(丁烯和乙烯摩尔比为 0.05 ~ 0.60)歧化生成丙烯,戊烯等副产物蒸馏后全部或部分循环回歧化反应器,并分离出所需的丙烯和己烯。图 4 为 C₄ 歧化制丙烯和己烯工艺流程图。



图4 BASF公司的C₄歧化制丙烯和己烯工艺

BASF 公司开发的 C₄ 歧化工艺已申请了许多专利^[8-9],其技术一直在不断发展,水平在不断提高,但至今还没有中试报道。

4 Sasol 公司工艺

南非 Sasol 公司的专利^[10]介绍一种由丁烯制丙烯的工艺。原料为 1-丁烯、2-丁烯或其混合物,催化剂为 Cs-P-WO₃/SiO₂,反应温度 550℃,压力 0.1 MPa,可生产丙烯与乙烯摩尔比高达 3:1 的产物。催化剂可以含有提高丙烯选择性的磷酸盐、硼酸盐或氧化镁等助剂,也可含有降低丙烯选择性、改善乙烯和己烯选择性的碱金属。

该工艺的最大优点在于它的原料来源广泛,如可以是纯丁烯,也可以源于 F-T 反应产物(包括 1-丁烯、2-丁烯以及其他如乙烯、丙烯、戊烯、己烯等),还可源于石脑油裂解工艺及气体裂解工艺的抽余液、石蜡脱氢产物。故该工艺实现工业化以后,可以和许多大型工业装置实现对接。

该工艺利用纯 1-丁烯歧化得到质量组成为乙烯 8%、丙烯 35%、C₄ 20%、C₅ 27% 产物。图 5 为该工艺的流程。

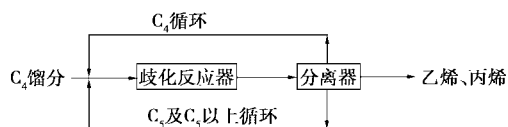


图5 南非 Sasol 公司的 C₄ 歧化工艺

该工艺原料采用 F-T 反应产物,如 300 ~ 340℃、1.5 ~ 2.5 MPa 下生成的烯烃为原料时,首先对原料进行分馏(200 ~ 350℃、7 ~ 15 MPa)得到乙烯、丙烯、长链 α-烯烃,以及其他支链烯和少量内烯烃馏分作原料来进行歧化反应。

5 UOP 公司工艺

UOP 工艺采用简单流化床反应器和再生器设计,将 MTO 工艺和歧化工艺结合,使含氧化合物在磷酸硅铝分子筛 SAPO-17 或 SAPO-11 作用下生成乙烯、丙烯及丁烯等轻质烯烃^[11-12]。分离乙烯、丙烯和丁烯,部分乙烯和丁烯歧化生成丙烯。歧化催化剂为钼、铈、钨、镍的氧化物或其混合物,载体氧化硅最好,反应温度 150 ~ 350℃、压力 0.1 ~ 20 MPa。高丙烯工况下,丙烯产量可达 45%,乙烯产量可达 34%。图 6 为 UOP 歧化工艺流程图。

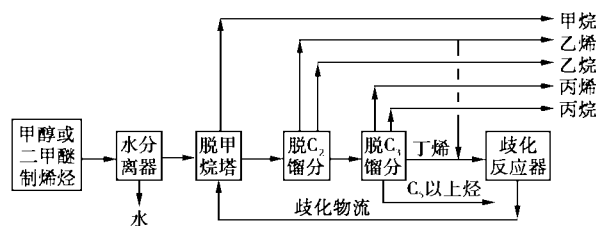


图6 UOP歧化工艺

6 ARCO(Lyondell)公司工艺

美国 ARCO 化学公司(现与 Lyondell 合并)的歧化工艺采用钨基催化剂,催化剂制备过程首先是分子筛的离子交换(氢、氨或稀土金属进行交换),用于降低催化剂中碱土金属的含量,然后把分子筛晶体分散到硅-铝溶胶或硅-镁溶胶中制得,该方法制备的催化剂具有良好的活性、抗磨性^[13-14]。ARCO 工艺近期无新的专利出现,工艺也未见有中试应用。其流程如图 7 所示。

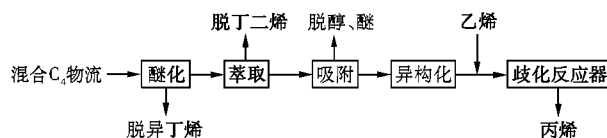


图7 ARCO歧化工艺

7 大连化物所丁烯歧化工艺

国内中国科学院大连化学物理研究所对乙烯与丁烯歧化制丙烯也进行了研究,并申请了多项专利^[15-17]。大连化学物理研究所的乙烯与丁烯歧化制丙烯工艺主要采用钼基催化剂,碱金属或碱土金

属为助剂进行催化剂改性,采用多种分子筛作载体进行研究,常规固定床反应器,在乙烯与 2-丁烯摩尔比 1.5~3、60~70℃、1.0 MPa 条件下,丙烯选择性为 90%~95%,2-丁烯转化率在 60%~90%^[16];同时,他们还还对催化剂的预处理和催化剂的再生条件进行了研究。目前该工艺仍处于实验室探索阶段。

8 结语

综上所述,Lummus 公司的 C₄ 歧化工艺比较成熟,该工艺可单独使用,可与蒸汽裂解装置联用,也可和流化催化裂化(FCC)工艺联用,现已有工业化装置采用。IFP 的 C₄ 歧化工艺可在低温下进行,但原料对杂质敏感,虽已进行中试,但尚未进行工业装置运转的验证。BASF 公司开发的 C₄ 歧化工艺与其他技术的最大区别在于几乎不需外加乙烯,在目前乙烯短缺情况下,利用 C₄ 生产丙烯和己烯具有特殊意义。南非 C₄ 歧化工艺特别适合 F-T 反应产物的歧化,可以与合成油装置实现对接,随着目前 C₁ 化工的兴起,该工艺将引起人们关注。由于甲醇制烯烃工艺具有相当的经济优势,并即将工业化,因此将甲醇制烯烃与 C₄ 歧化结合的 UOP 工艺也将受到人们的瞩目。

随着我国乙烯工业的迅速发展,尤其是以石脑油为原料的裂解装置达到了一定规模,副产 C₄ 馏分的量将急剧增长,而解决 C₄ 馏分出路的重要途径就是采用歧化工艺生产丙烯。因此利用 C₄ 歧化技术发展低碳烯烃,尤其是丙烯、己烯的生产,不仅合理利用了副产 C₄ 资源,而且也是增产丙烯、提高企业经济效益的一条重要途径。

参考文献

- [1] Jochief G E. [J]. Oil and Gas, 1999, 77(38): 62-66.
- [2] 曹湘洪. [J]. 化工进展, 2003, 22(9): 911-919.
- [3] 白尔铮. [J]. 工业催化, 2003, 11(5): 7-12.
- [4] 张司苒, 译. [J]. 国内外石油化工快报, 2003, 33(11): 6-10.
- [5] Institut Francais du Petrole. Rhenium-and caesium-based metathesis catalyst and a process for converting C₄ olefin cuts by metathesis [P]. US 6624338B2, 2003-09-23.
- [6] Institut Francais du Petrole. Process for selective production of propylene from hydrocarbon fractions with four carbon atoms [P]. US 6743958B2, 2004-06-01.
- [7] BASF Aktiengesellschaft. Flexible preparation of propene and hexane [P]. US 6580009, 2003-06-17.
- [8] 巴斯夫股份公司. 丙烯的制备方法 [P]. CN 1182069A, 1998-05-20.
- [9] BASF Aktiengesellschaft. Preparation of propene [P]. US 6646172B1, 2003-11-11.
- [10] Sasol Technology (Proprietary) Limited. Production of propylene [P]. US 6586649B1, 2003-07-01.
- [11] UOP LLC. Process for producing polymer grade olefins [P]. US 6303839, 2001-10-16.
- [12] UOP LLC. Process for producing light olefins [P]. US 5990369, 1999-12-23.
- [13] Arco Chemical Technology, Inc. Enhanced production of propylene from higher hydrocarbons [P]. US 5026936, 1991-07-25.
- [14] Arco Chemical Technology, Inc. Enhanced production of ethylene from higher hydrocarbons [P]. US 5026935, 1991-07-25.
- [15] 中国科学院大连化学物理研究所. 用于山乙烯和丁烯歧化制丙烯反应的催化剂及其制备方法 [P]. CN 1403198A, 2003-03-19.
- [16] 中国科学院大连化学物理研究所. 用于低温下山乙烯和丁烯制丙烯用催化剂及制法和应用 [P]. CN 1465435A, 2004-01-07.
- [17] 黄声骏. [J]. 石油化工, 2003, 32(3): 191-194. ■

《化工新材料产品目录》

中国化工信息中心主编,各相关专业协会支持,《化工新型材料》编辑部承编的《化工新材料产品目录》已于近期出版。《化工新材料产品目录》为国内初次以化工新材料为主题并对化工新材料产品进行定义分类的企业和产品名录,全面汇集化工新材料领域所涉及生产企业、营销公司及研究单位的基本机构信息与主要研究、生产及销售的产品信息。《化工新材料产品目录》收录有约 2 000 余家企业,近 5 000 种化工新材料产品信息,涉及产品包括有机硅氟材料、工程塑料及合金、特种橡胶及制品、纳米超细化工材料、功能材料、高科技纤维及复合材料、新型及专用涂料、特种胶粘剂及密封材料、电子电气用化工材料、汽车用化工材料、新型化学建材、抗菌材料等。《化工新材料产品目录》一

经出版,除在国内发行外,还将在各种相关展会、专业会议上大量销售,将为关注及致力于化工新材料领域的各方人士提供一产、学、研、用一体化的信息平台,给企业的发展带来无限商机。

《化工新材料产品目录》正文共 400 页,定价:195 元/本(含邮费),欢迎广大读者订阅。

《化工新型材料》编辑部联系方式:

地址:北京安外小关街 53 号(100029)

电话:(010)64437113

传真:(010)64437113

户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号:230101040001610

开户行:农行亚运村支行营业室