

苯乙烯生产最新技术

王 彬

(大庆石化总厂,黑龙江 大庆 163714)

摘要:乙苯脱氢技术是苯乙烯的主要生产方法。简要介绍了 3 种主要的乙苯生产工艺:气相法烷基化工艺、液相法烷基化工艺、稀乙烯原料制乙苯工艺的工艺特点、原理及国内外研究进展。在此基础上,对苯乙烯生产技术,如绝热负压脱氢技术、苯乙烯与环氧丙烷联产工艺的研究状况和主要技术指标进行了论述,并指出了苯乙烯生产技术的发展方向。

关键词:苯乙烯;乙苯;生产工艺

中图分类号:TQ241.21

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)10-0030-03

New processes for producing styrene

WANG Bin

(Daqing Petrochemical Complex, Daqing 163714, China)

Abstract: The process of ethylbenzene dehydrogenation is a mainly method for the production of styrene nowadays. The characteristic, principle and the advances of three processes at home and aboard for ethylbenzene production, including benzene alkylation in gas phase, benzene alkylation in liquid phase, and the process with dilute ethylene as a raw material, are introduced. The research status and the main indexes of several technologies for the production of styrene such as the dehydrogenation process under the conditions of heat insulation and negative pressure, and the process for the co-production of styrene and epoxy propane, are reviewed. The development trends of the technology for manufacturing styrene are also pointed out.

Key words: styrene; ethylbenzene; process

苯乙烯是不饱和芳烃中最简单、最重要的成员,广泛用于生产塑料和合成橡胶,如聚苯乙烯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS树脂)和丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS树脂)、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(K树脂)、不饱和聚酯树脂以及丁苯橡胶等产品。

20 世纪 40 年代,美国陶氏化学(Dow Chemical)公司首创由乙苯热脱氢法生产苯乙烯的工艺。陶氏化学、美国孟山都(Monsanto)、德国 Farben 等公司各自开发了乙苯脱氢生产苯乙烯工艺技术,并实现了大规模工业生产。20 世纪 70 年代,Halcon 国际公司与美国 ARCO 公司的合资公司开发了苯乙烯和环氧丙烷联产技术。20 世纪 90 年代,荷兰 DSM 公司开发出从乙烯裂解汽油中采用萃取精馏工艺生产苯乙烯的方法(STAR-TEC 技术)。随着苯乙烯系树脂的快速发展,苯乙烯单体的需求量迅速增加。在世界苯乙烯生产能力中,乙苯脱氢方法约占 90%。所以,乙苯的生产技术以及乙苯脱氢的生产技术仍然是苯乙烯生产技术的发展重点^[1-2]。

1 乙苯生产工艺技术的发展

1.1 气相法烷基化工艺

苯和乙烯烷基化需要在酸性催化剂存在下进行,若按催化剂分类有三氯化铝法、 $\text{BF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 法和固体沸石类催化法;按照反应状态可分为液相三氯化铝法、气相沸石催化法和液相沸石催化法。

液相三氯化铝法由于乙苯收率偏低,反应温度低,反应热不易回收利用,设备、管道腐蚀严重等原因,在 20 世纪 80 年代以后新建的装置中不再采用此方法。

20 世纪 70 年代以来,Lummus/UOP 和 Mobil/Badger 集团分别开发了采用沸石催化剂的气相乙苯装置。气相法乙苯生产工艺的特点是:①反应在气相中进行,从而保证苯和乙烯最佳混合,副反应比较少,乙苯的选择性达到 99.2%,乙烯的转化率接近 100%。②催化剂寿命一般为 2 年,对大多数杂质不敏感。③反应温度较高,一般在 400℃左右,有 95%的热量可以回收用于产生中压蒸汽。④设备、管线都可以采用碳钢材质,没有腐蚀,装置建设费用低。

⑤苯、乙烯摩尔比为6:1,苯的循环量比较大。

1.2 液相法烷基化工艺

乙苯生产最新技术是液相法烷基化工艺,在这方面有代表的工艺是 Lummus/UOP 的 EB-one 工艺和 Mobil/Badger 的 EB-max 工艺。中国石化石油化工研究院开发的液相法乙苯生产工艺也有较大发展,已在中国石化燕山石化公司、齐鲁石化公司、大连石化公司等拥有的6套装置中得到应用,这些装置的生产技术指标接近国外同类装置水平,但是投资中的专利费用要低得多。

Lummus/UOP 工艺采用美国 UOP 公司开发的 EBZ-500(S)Y 型沸石催化剂, Mobil/Badger 工艺采用美国 Mobil 公司开发的 MCM-22 Y 型催化剂。中国石化石油化工研究院工艺采用的是 AEB6 型 β 沸石催化剂^[3]。

液相法乙苯工艺的特点是:①反应压力较高,烷基化反应器的操作压力在 3.5~4.0 MPa,反应温度在 240~260℃,苯与乙烯的摩尔比是 3.5:1。较高的压力保证反应在液相状态下进行,并可使催化剂的选择性进一步提高,乙苯的收率可达 99.7%,烷基化反应器中二乙苯、三乙苯产量明显降低。②反应温度降低后,循环苯不需加热炉加热,反应器进料(苯与乙烯)的摩尔比进一步降低,有利于节省能耗,降低反应器和分离系统的尺寸。③催化剂采用 Y 型沸石,该沸石具有良好的三维通孔,防止孔道内结炭,催化剂再生周期为 2~3 年,可以再生 3 次,期望寿命超过 8 年。④工艺流程与气相法烷基化工艺流程基本相同,无腐蚀,“三废”排放很少,无污染。采用液相法乙苯工艺,装置的生产技术经济指标有了较大提高,与气相法相比,乙苯生产的物耗、能耗都有所降低。

1.3 稀乙烯原料制乙苯工艺

稀乙烯原料主要有炼油厂催化裂化(FCC)装置干气中的乙烯,及来自乙烯裂解装置脱乙烷塔拔头馏分的低浓度乙烯,其中前者应用较为广泛。由中国科学院和中国石油抚顺石化公司共同开发的具有自主知识产权的干气制乙苯技术,由于使用的催化剂抗原料中杂质能力强,因此原料干气的预处理费用大大降低,目前大连、锦州、大庆等地的6家企业已获得专利许可证,该技术的应用前景广阔。

2 苯乙烯生产技术的进展

2.1 绝热负压脱氢技术

乙苯脱氢反应是一个可逆吸热增分子反应,反

应的活化能较高,高温、低压有利于反应向生成苯乙烯的方向进行。在工业生产中,利用大量高温蒸汽向反应物提供热源,同时降低生成物分压,有利于提高苯乙烯收率,反应在负压下操作可以减少甲苯、苯等副产物的产生。

2.1.1 脱氢催化剂

乙苯脱氢催化剂主要是铁系或者铁钾系催化剂,通过选择合适的助催化剂可使催化剂的性能得到改善。近年,乙苯脱氢催化剂发展方向是高选择性、高活性、高强度、低水比、长寿命等。

国际上乙苯脱氢催化剂供应商主要有德国的南方化学集团(Sud Chemie)公司、德国巴斯夫(BASF)公司、美国壳牌(Shell)公司。Sud Chemie 公司脱氢催化剂的牌号主要有 G84、Styromax-4、Styromax-5,最新的是 Styromax-6 型。反应温度在 600℃时,最新型催化剂仍有良好的活性,汽烃比降至 1.15:1,催化剂寿命可达 3 年,催化剂选择性大于 97%。Shell 公司催化剂的牌号主要有 C-025H、C-035、C-055。其中 blue-yell 组合催化剂在大庆 6 万 t/a 苯乙烯装置连续使用 3 年后,活性、选择性仍然很好。Shell 公司的最新催化剂牌号是 Hapercat,是一种低汽烃比催化剂,设计使用汽烃比为 1.03:1,选择性达到 97.2%。BASF 公司开发的催化剂牌号有 S6-20s、S6-28、S6-30、S6-34 等,前 2 种主要应用于等温反应器,后 2 种应用于绝热反应器。S6-34 汽烃比为 1.3:1,转化率可以达到 66%,选择性可以达到 97%。

国内目前实现工业化应用的脱氢催化剂有中国石化上海石化研究院、厦门大学和中国石油兰州石化公司的产品。国内脱氢催化剂的总体水平与国外相当,转化率达到 65%,选择性达到 76%以上,寿命在 2 年左右,低汽烃比的催化剂也在研制过程中。国内催化剂由于价格低且实用,推动了苯乙烯生产技术国产化的进程,同时产生了良好的经济效益和社会效益^[4]。

2.1.2 苯乙烯生产脱氢工艺技术

目前,80%苯乙烯生产工艺是采用 Fina/Badger 和 Lummus/UOP 绝热负压脱氢工艺,这 2 种工艺具有如下特点:①乙苯单程转化率较高,可以达到 65%~70%。但是考虑到选择性和物耗,一般设计时取 65%~66%。②乙苯脱氢生产苯乙烯的选择性可以达到 97%以上。③采用新型低汽烃比催化剂,脱氢反应中蒸汽/乙苯质量比可以降至 1.1:1,催化剂寿命可以达到 3 年。④采用高效规整填料、综合热能回收技术和热泵技术,装置的能源利用率

显著提高。⑤苯乙烯质量显著提高,苯乙烯纯度可以达到 99.9%。⑥2 台径向反应器与中间再热器串联运转,反应器压降很小。

2.1.3 SMART 工艺

SMART 工艺^[5]是 Lummus/UOP 乙苯脱氢技术和经 UOP 公司改进的氢选择氧化再加热技术的结合。在 SMART 反应器中,将乙苯绝热脱氢反应器中生成的氢气在高选择性催化剂的作用下与氧气发生反应,生成蒸汽同时放出热量,保证混合物中的乙苯继续进行脱氢反应。由于反应产物中氢分压降低,平衡向有利于苯乙烯方向移动,所以 SMART 工艺中乙苯的转化率最高可以达到 80%。

UOP 公司开发的氢氧化催化剂牌号为 OC-5,是一种高效氧化催化剂,它以贵金属为活性组分,锡和锂为助催化剂,氧化铝为载体。这种催化剂选择性较高,对氢的氧化选择性达到 90% 以上,但仍有部分其他有机物被氧化,对物料有些损失。

SMART 工艺对苯乙烯装置的扩能改造很有利,但是对于新建装置,由于建设费用和物耗的问题,还很少采用。目前 Lummus/UOP 集团已经发放了 9 个许可证。中国石化燕山石化公司和中国石油大庆石化总厂的苯乙烯装置都采用 SMART 工艺进行扩能改造并取得成功。

2.2 苯乙烯、环氧丙烷联产工艺

苯乙烯、环氧丙烷联产工艺由 Halcon 公司开发。该技术由 6 部分组成:过氧化、环氧化、脱水、环氧丙烷提纯、催化剂再生、苯乙烯生产。丙烯与乙苯、氢、过氧化物的环氧化物含有环氧丙烷和 α -苯乙醇,后者在酸性催化剂作用下脱水生成苯乙烯。该法最近发展很快,中国海洋石油有限公司-壳牌公司合资的惠州乙烯工程将投产一套 50 万 t/a 苯乙烯联产装置。该工艺可以生产苯乙烯、环氧丙烷 2 种产品,与单独建设 2 种产品装置相比,投资费用可降低 25% 左右。但其缺点是流程长,对原料质量要求高,反应复杂,副产物较多,不宜建设中小型装置。

2.3 裂解汽油 C₈ 芳烃萃取精馏苯乙烯技术

从裂解炉出来的高温裂解汽油中富含芳烃组

分,以石脑油和加氢尾油作裂解原料,裂解汽油中苯乙烯质量分数为 14% ~ 18%,由于苯乙烯、乙苯、二甲苯、甲苯等物质沸点相差不大,常规精馏很难将它们分离。荷兰 DSM 公司开发的 STAR-TEC 工艺采用萃取精馏技术,实现了从裂解汽油中分离苯乙烯的工业化。该工艺分为 4 个单元:①预处理单元,将原料中比 C₈ 重的和比 C₈ 轻的组分分离出去;②萃取精馏单元,采用特殊的溶剂萃取精馏苯乙烯;③溶剂回收再生单元;④苯乙烯精制单元,主要是对苯乙烯进行脱色处理。

3 结语

(1)当前苯乙烯生产工艺日趋成熟,传统工艺主要集中在 Lummus/UOP 和 Mobil/Fina/Badger 两大工艺技术,装置的生产规模不断增加,生产规模达到 30 万 t/a 以上,有报道称最大的苯乙烯单线生产能力达到 86 万 t/a。国内的干气制乙苯和苯乙烯生产工艺有长足发展。

(2)SMART 工艺用在传统法乙苯脱氢制苯乙烯工艺的扩能改造,具有投资节省、经济效益好的特点,具有广阔的应用前景。

(3)乙苯烷基化催化剂和乙苯脱氢催化剂的研究不断发展。烷基化催化剂以 Y 型沸石液相催化剂为发展重点;脱氢催化剂在低汽烃比、高选择性和长寿命方面发展较快。

(4)裂解汽油萃取精馏分离苯乙烯具有一定的发展前景,到 2007 年全国乙烯生产能力将达到 1 200 万 t/a,裂解汽油中苯乙烯资源量大约在 90 万 t/a。

参考文献

- [1] 王基铭,袁晴棠.石油化工技术进展[M].北京:中国石化出版社,2002.148-152.
- [2] 陈冠荣.化工百科全书[M].北京:化学工业出版社,1990.
- [3] 缪长喜.[J].江苏化工,2001,29(1):15-19.
- [4] 范勤,丛林,卢立义,等.[J].石化技术与应用,2002,20(4):264-267.
- [5] UOP. Dehydrogenation of dehydrogenatable hydrocarbons [P]. US 4914249, 1990-04-03. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室