

# 乙醇制备乙烯的研究

龚林军, 韩超, 谭天伟

(北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029)

**摘要:**以分子筛类催化剂对低浓度乙醇脱水制生物乙烯进行了研究。在温度 320 ~ 360℃、合适液体空速条件下, 乙烯的产率在 98% ~ 99% 之间。同时研究了乙醇浓度对反应和催化剂的负荷的影响。

**关键词:**分子筛催化剂; 乙烯; 乙醇

中图分类号: TQ426; TQ221.21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)04-0044-02

## Research on preparation of bio-ethylene

GONG Lin-jun, HAN Chao, TAN Tian-wei

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The processing conditions of preparing bio-ethylene with molecular sieve catalyst from ethanol as material were studied. The yield percent of ethylene was between 98% ~ 99% when the temperature was between 320 ~ 360℃ and velocity of the solution was suitable. In addition the influence of the concentration of ethanol solution on the charge of catalyst was tested.

**Key words:** molecular sieve catalyst; ethylene; ethanol

乙烯是石油化工工业的基础原料, 目前约 75% 的石油化工产品来源于乙烯。乙烯的工业来源主要是烃类裂解, 裂解原料来源主要有 2 方面: 一是天然气加工厂的轻烃; 二是炼油厂的加工产品。其原料的选择是一个重大的技术经济问题, 原料成本在乙烯成本中占 60% ~ 80%。而影响乙烯原料变化的主要因素是石油和天然气的供应状况和价格。从全球范围来看, 目前石脑油仍是裂解的主要原料, 但石油资源日趋减少, 再加上石油资源地区分布十分不均, 这就更需要开发石油资源的替代品, 以减轻对石油的依赖程度。

乙醇脱水制乙烯是在石油化工发展之前得到乙烯的主要方法, 目前仍在一些国家有中小型规模的工业生产, 我国也有些中小型化工企业采用这种工艺。该工艺选用的催化剂主要是活性氧化铝及其他一些金属氧化物<sup>[1-4]</sup>, 原料乙醇的体积分数一般要在 95% 以上, 反应空速小, 处理量不大, 设备生产能力小, 能耗较高, 与石油乙烯工艺相比较还有一些差距。随着石油资源日益枯竭, 其价格不断上涨, 相比之下发酵乙醇可由取之不尽的生物资源获得, 低浓度的乙醇更是廉价易得, 利用低浓度乙醇脱水制备生物乙烯具有很大的经济价值和战略意义。寻找适合不同浓度乙醇脱水的催化剂来制备乙烯十分必要。笔者选用普通的分子筛催化剂, 经过研究发现

该催化剂能在较低温度下, 适合各不同浓度乙醇溶液脱水制乙烯, 处理量也适宜, 且性能优良, 活性高, 选择性强。实验装置将乙醇蒸发与脱水在不同的反应器中进行, 这样不同品质的乙醇(如乙醇发酵液、乙醇废液等)经过简单处理, 均可直接脱水制得乙烯。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

反应器由乙醇汽化段和乙醇脱水反应段两部分组成。乙醇汽化段内填充拉西瓷环汽化介质, 汽化段由电热套加热, 石棉布和玻璃棉保温。乙醇脱水反应段为一固定床填充床反应器, 内部填充分子筛催化剂, 反应器由电热套加热, 用温控设备控制温度, 外层用石棉布和玻璃棉保温。不同浓度的乙醇原料液经计量泵进入汽化段汽化, 汽化产生气体(主要是乙醇蒸气和水蒸气)进入填充有催化剂的固定床反应器。反应得到的气体经过冷却、气液分离, 产物经过计量分析后排放。

### 1.2 分析方法

参照文献[5]的分析方法对产物进行分析。产物经过冷却后气体、液体分别计量, 采用气相色谱仪分析气相与液相组成, 然后计算得到产物各物质含量。气相色谱 TCD 进行检测, 检测条件如下: 色谱柱为 108 有机填料填充柱, 60 ~ 80 目; 柱温 110℃, 检测器

收稿日期: 2005-12-10

作者简介: 龚林军(1981-), 男, 硕士生; 谭天伟(1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为生物化学工程及酶工程, 通讯联系人, 010-64416691, tantw@mail.buct.edu.cn。

为 TCD,载气为  $N_2$ ,汽化室温度为  $220^\circ C$ 。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 催化剂选择

通过对几种实验室常用催化剂进行试验,选择反应温度低、催化剂催化负荷大的催化剂作为实验用催化剂。通过实验比较,发现活性氧化铝催化脱水温度比较高,需要在  $360^\circ C$  以上才可以达到比较高的乙烯产率。4A 分子筛的反应温度达到  $320^\circ C$  左右即可有很高的乙烯产率,而且可以有较高反应空速。最终选用 4A 分子筛作为脱水用催化剂,催化剂使用之前通过高温水蒸气处理。

### 2.2 反应温度对乙烯产率的影响

以质量分数 10% (此浓度接近发酵液中的乙醇浓度) 的乙醇溶液为原料,固定乙醇汽化段温度为  $150^\circ C$  左右,液体空速为  $0.3 h^{-1}$ ,改变乙醇脱水反应段温度,考察不同温度下乙烯的产率,实验结果如表 1 所示。低浓度乙醇溶液脱水得到乙烯的反应中,在  $360^\circ C$  以下,当温度升高到  $320^\circ C$  时,乙烯得率已达到 98.6%。但是当温度继续升高到  $400^\circ C$  时,反应中有副产物产生,乙烯产率有所下降。

表 1 反应温度的影响

反应温度/ $^\circ C$	160	220	240	300	320	360	420
乙烯产率/%	6.9	49.3	67.2	68.9	98.6	99.8	96.5

### 2.3 原料浓度对乙烯产率影响

选择较优乙醇脱水反应温度  $340^\circ C$ 、乙醇汽化段温度  $150^\circ C$ 、液体空速为  $0.3 h^{-1}$  条件下,改变进样乙醇溶液浓度,考察乙醇浓度对于催化乙醇脱水反应过程乙烯产率的影响,结果如表 2 所示。可看出在催化乙醇脱水温度为  $340^\circ C$ 、乙醇质量分数为 10% ~ 70% 时,乙烯得率都在 97% 以上,原料液中乙醇浓度对脱水反应中乙烯气体的产率影响不大,但是当乙醇浓度继续升高时气体的转化率有所下降,可能与催化剂的负荷能力有关。

表 2 乙醇浓度的影响

乙醇质量分数/%	10	40	70	95
气体产率/%	99.8	97.6	98.5	83.5

### 2.4 催化剂负荷研究

以  $340^\circ C$  为催化乙醇脱水的反应温度,以质量分数 15% 和 70% 的乙醇溶液为原料, $150^\circ C$  的汽化段温度,改变进样液体空速,考察液体进样空速对乙醇产率影响和催化剂负荷,实验结果如表 3 所示。

从表 3 看出,催化剂在  $340^\circ C$  催化脱水反应中,以 70% 的乙醇为原料,乙醇的进样液体空速在  $0.6 h^{-1}$  时,转化率达到 98.5%,基本达到催化剂的极限负荷。再继续增大乙醇进样空速时乙烯转化率开始下降。

表 3 催化剂负荷研究

乙醇质量分数/%	40	40	40	70	70	70	70
液体空速/ $h^{-1}$	0.2	0.3	0.4	0.4	0.5	0.6	0.7
气体产率/%	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	98.5	92.6

### 2.5 正交实验分析各因素的影响情况

安排 3 因素 4 水平的正交实验(选择反应温度、进样乙醇浓度与进样液体空速 3 因素)做出正交实验的各因素的直观分析图(略),考察各因素对乙烯得率的影响程度。结果显示反应过程中在催化剂催化负荷以内时,温度对于反应的影响较大,而进样乙醇浓度和进样液体空速对乙烯产率的影响很小。反应过程应主要是对温度的控制比较重要,最佳的反应温度条件在  $360^\circ C$  左右。在一定温度下,该反应的操作弹性较高,对乙醇不同浓度、不同进样速率影响都不大,适合许多不同场合下乙醇的综合利用,也为设计工艺提供了方便。

此外,笔者还尝试了用废乙醇来进行脱水制备乙烯试验,同样也可以得到很高产率的乙烯气体。而对催化剂寿命进行初步考察,在实验室条件下间歇反应了 500 h 以上,发现该催化剂仍然具有很高的活性,温度  $340^\circ C$  时,乙烯得率仍在 98% 以上。

## 3 技术经济分析

以乙醇脱水来制备乙烯成本与石油乙烯成本比较相近,还略有降低。以当前市场价格分析,95% 乙醇价格在 4 000 元/t 左右,每吨乙醇完全转化可得到 0.6 t 左右的乙烯,折合每吨乙烯消耗约 95% 乙醇成本约为 6 700 元左右。加上能量消耗、设备折旧和操作费用等,以乙醇脱水得到乙烯的成本可以控制在 7 300 元/t 以内。如果选用低浓度乙醇发酵液(质量分数 10% 左右)为反应原料,则原料成本可以进一步降低。而当前国内乙烯市场价格在 10 000 元/t 左右。初步分析以乙醇脱水制备乙烯的过程在经济上是可行的<sup>[6-8]</sup>。

### 参考文献

- [1] Kannan S, Sen T, et al. Catalytic transformation of ethanol over microporous vanadium silicate molecular sieve with MEL structure(VS-2)[J]. Journal of Catalysis, 1997, 170:304 - 310.

(下转第 47 页)

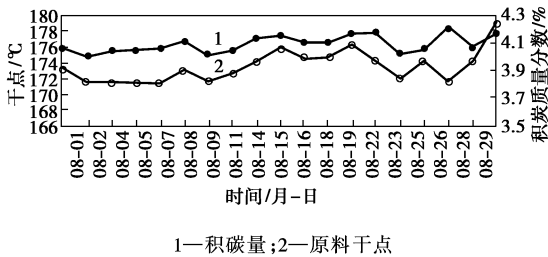


图1 催化剂积碳量随原料干点变化

经过研究,结合该厂目前的分析方法,选取原料的初馏点大于 $84^{\circ}\text{C}$ ,另外将本装置加工的直馏轻石脑油,经预分馏,选取其初馏点大于 $90^{\circ}\text{C}$ 的馏分为进料,这不但可以有效地减少催化剂的积碳量,而且增加了混合二甲苯的产量。同时发现当原料干点大于 $173^{\circ}\text{C}$ 时,其重组分含量明显上升,催化剂积碳量增大,因此为实现装置的高苛刻度、满负荷运行,应选取干点小于 $173^{\circ}\text{C}$ 的原料。

### 2.1.2 原料芳潜的变化

原料芳潜的变化直接影响到反应的苛刻度、芳烃产率和氢气产率,生产数据表明,芳潜降低对催化剂积碳速率有较大影响,当芳潜质量分数低于44%时,催化剂的积碳速率会明显加快,结果如图2所示。

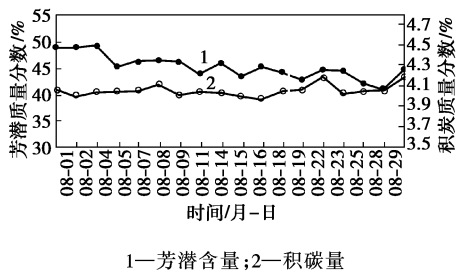


图2 原料芳潜变化对催化剂积碳的影响

生产中参考对原料的分析数据,将加氢裂化石脑油、直馏重石脑油、直馏轻石脑油按照适当的比例混合,将原料的芳潜质量分数控制在 $(47 \pm 3)\%$ ,而

芳烃产率达到了 $73\% \sim 76\%$ ,同时在装置满负荷运行时,催化剂的积碳质量分数为 $4.0\%$ 左右,该装置做到了优化运行。

### 2.2 反应苛刻度对积碳量的影响及调整措施

反应苛刻度的调整对反应的影响至关重要。提高反应温度,对脱氢、脱氢环化及加氢裂化反应促进较大,尤其是加氢裂化反应增加的更明显。这虽然对芳烃的转化率有所提高,但液收率下降,催化剂积碳量增加。

产品芳烃产率的提高主要通过提高芳构化程度完成,对于连续重整装置通过提高温度,增加的主要是正构烷烃的芳烃转化率,以及 $\text{C}_6$ 烷烃的异构转化率,因此应选择适当的反应温度,控制得到满意的芳构化反应和较少的加氢裂化反应,以达到最佳的产品收率。目前该装置的反应温度控制为 $535^{\circ}\text{C}$ 。

另根据经验,当温度、生产负荷需要调整时,操作要缓慢而有节奏,避免因为温度、负荷调整过快而造成反应系统的波动,目前采用的提温速率是 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{次}$ ,每次提温最短时间间隔为4 h。反应温度的调整还应根据3种原料组成、芳潜和干点变化情况进行调整,尤其是在原料罐切换前进行计算,可以保证重整进料组成、芳潜、干点的平稳变化。

### 2.3 循环氢气中水和氯对积碳量的影响及调整措施

水是控制系统水氯平衡的关键因素,又影响着催化剂上的氢解反应。循环气中水含量对催化剂积碳的影响如图3所示。水含量偏高,金属上的积碳

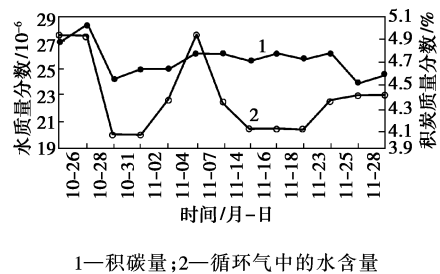


图3 循环气中水与催化剂积碳的关系

(上接第45页)

[2] Golay S, Kiwi-Minsker L, et al. Influence of catalyst acid/base properties on the catalytic ethanol dehydration under steady state and dynamic conditions: In situ surface and gas-phase analysis[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54: 3593 - 3598.

[3] Luiza A, Salgado S M, et al. NO reduction by ethanol on Pd and Mo catalysts support on HZSM-5[J]. Catalysis Today, 2003, 85: 23 - 29.

[4] 赵本良, 赵宝中. 以杂多酸催化法乙醇脱水制乙烯[J]. 东北师大学报: 自然科学版, 1995(1): 70 - 72.

[5] 李浩春. 分析化学手册. 第五分册[M]. 2版. 北京: 化工工业出版社, 2001.

[6] Raymond L V M, Thanh M N, et al. The bioethanol-to-ethylene(B. E. T. E) process[J]. Applied Catalysis, 1989, 48: 265 - 277.

[7] William R M, Rober W T, et al. Silicon-rich H-ZSM-5 catalyzed conversion of aqueous ethanol to ethylene[J]. Journal of Catalysis, 1989, 117: 19 - 32.

[8] 莫炳荣, 黄科林. 广西发展生物酒精乙烯工业的可行性分析[J]. 化工技术与开发, 2002, 31(3): 20 - 23. ■