

因地制宜合理选择丙烯生产技术

姚国欣

(中国石化总公司原信息中心, 北京 100011)

摘要: 丙烯是蒸汽裂解和催化裂化装置的副产品, 由于常规的蒸汽裂解和催化裂化装置的丙烯产量难以满足丙烯快速增长的需求, 近年来国内外都在积极开发生产丙烯的新技术, 开拓生产丙烯的原料新来源。介绍了目前世界上可供工业应用的 5 种丙烯生产新技术: ①石脑油蒸汽裂解装置的丁烯和乙烯复分解生产丙烯; ②重原料油催化裂化增产丙烯; ③低价值重烯烃裂化生产丙烯; ④丙烷脱氢生产丙烯; ⑤甲醇选择性转化生产丙烯。

关键词: 丙烯; 蒸汽裂解; 催化裂化; 石脑油; 原料油; 丙烷; 甲醇

中图分类号: TQ221.212

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2004)08-0004-06

Right selection of propylene production technology according to local conditions

YAO Guo-xin

(Former Information Center, SINOPEC, Beijing 100011, China)

Abstract: Propylene is the by-product of steam cracking and catalytic cracking. In recent years China and many other countries have been developing new propylene production technology and exploiting raw material resources for propylene production because of the production capacity of steam crackers and catalytic crackers not meeting the rapid increasing demand for propylene. Five new technologies for producing propylene were introduced as follows: ① by composite decomposition of butylenes and ethane from naphtha steam crackers; ② by catalytic cracking of heavy material oil; ③ by cracking low-value heavy alkene; ④ by dehydrogenation of propane; and ⑤ by selective conversion of methanol.

Key words: propylene; steam cracking; catalytic cracking; naphtha; material oil; propane; methanol

1 世界丙烯市场现状

近 20 年来, 世界丙烯需求的增长率一直快于乙烯。预计在今后 20 年间, 世界丙烯需求的增长率将超过乙烯的一倍^[1]。丙烯需求快速增长的主要原因是, 聚丙烯的推广应用不断扩大, 用聚丙烯替代纸张、钢材、木材等非塑性材料和较昂贵的合成树脂, 特别是在汽车工业。目前在各种丙烯衍生物中, 聚丙烯的丙烯用量占丙烯需求总量的 58%, 丙烯腈占 10%, 羰基合成醇占 8%, 环氧丙烷占 7%, 异丙苯占 6%, 丙烯酸、异丙醇和其他化学品占 11%^[2]。

据 CMA 公司统计和预测, 2003 年全世界生产丙烯 5 630 万 t, 其中 67% 来自蒸汽裂解装置, 30% 来自炼油厂的催化裂化装置, 2% 来自丙烷脱氢装置, 1% 来自其他装置。预计 2010 年全世界丙烯产量将达到 7 730 万 t, 其中 59% 来自蒸汽裂解装置, 33% 来自催化裂化装置, 3% 来自丙烷脱氢装置, 5% 来自其他装置^[3]。

乙烯是蒸汽裂解装置的主产品, 丙烯是副产品。目前世界乙烯的生产能力已达到 11 080 万 t/a。以

石脑油为原料的裂解装置的世界级规模已达到 92 万 t/a 乙烯 (2001 年投产), 2007 年以后将达到 120 万 ~ 150 万 t/a 乙烯; 以乙烷为原料的裂解装置的世界级规模已达到 135 万 t/a 乙烯 (2002 年投产), 150 万 t/a 的乙烷裂解装置已在中东进行规划。2000 ~ 2010 年世界蒸汽裂解装置的原料变化情况如图 1 所示。

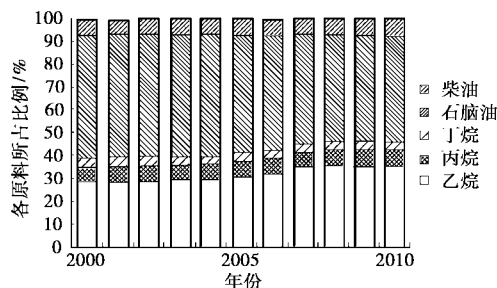


图 1 2000 ~ 2010 年世界蒸汽裂解装置原料变化预测^[4]

由图 1 看出, 裂解原料的趋势是, 石脑油用量将由 50% 以上减少到 50% 以下, 乙烷用量将由 30% 以下上升到 30% 以上。可是, 不同的裂解原料, 丙烯

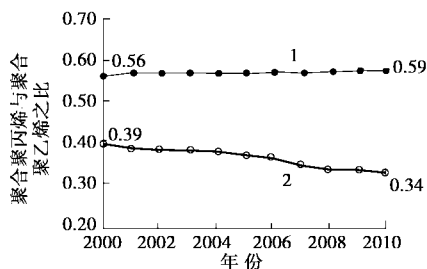
收稿日期: 2004-05-14

作者简介: 姚国欣 (1935-), 男, 大学, 教授级高级工程师, 原中国石化信息所所长, 享受国务院政府专家津贴, 从事石油化工催化剂和石油化工工艺的研究。

收率差别很大(表1)。石脑油用量减少,乙烷用量增加,意味着丙烯产量减少。因此,裂解装置的丙烯/乙烯生产比将由2000年的0.39减少到2010年的0.34(图2),而丙烯/乙烯的需求比将由0.56上升到0.59(图2)。无疑,丙烯的短缺量将进一步扩大。

表1 不同蒸汽裂解原料的裂解产品收率^[5]

产品收率/%	乙烷	丙烷	丁烷	石脑油	轻柴油
H ₂ 和甲烷	13	28	24	26	23
乙烯	80	45	37	30	25
丙烯	1.11	14.0	16.4	14.1	14.4
丁二烯	1.4	2	2	4.5	5
混合丁烯	1.6	1	6.4	8	6
C ₅ 以上	1.6	9	12.6	18.5	32
丙烯/乙烯	0.03	0.3	0.5	0.4	0.6
丙烯,C ₃ 的百分比/%	86.7	58.3	99.0	98.3	96.7



1—丙烯与乙烯的需求比;2—蒸汽裂解装置的丙烯与乙烯产出比

图2 2000~2010年世界丙烯/乙烯需求比和蒸汽裂解装置丙烯/乙烯生产比预测^[4]

炼油厂的催化裂化装置主要产品是汽油,丙烯是副产品。常规催化裂化装置的丙烯收率一般只有4%~6%。目前全世界催化裂化装置的加工能力约

为7.15亿t/a,目前美国用石脑油和轻柴油作原料的蒸汽裂解装置只占20%左右,用乙烷作原料的高达50%左右,美国炼油厂催化裂化装置的加工能力高达2.8亿t/a,占世界催化裂化装置加工能力的39%以上,因此美国的丙烯产量中53%来自催化裂化装置。西欧和亚洲催化裂化装置的加工能力远小于美国,丙烯主要依靠石脑油蒸汽裂解装置生产,不可能依靠催化裂化装置生产的丙烯来满足丙烯需求快速增长的需要。

鉴于常规的蒸汽裂解和催化裂化装置的丙烯产量都难以满足丙烯快速增长的需求,近20年特别是近10年来,国内外的一些大石油公司和科研院所都在积极开发生产丙烯的新技术,开拓生产丙烯的原料新来源,其中有些技术已经或即将实现工业应用。由于世界各国炼油在石化工业的现状、丙烯需求、油气资源等方面差别很大,因此,在经济全球化的当今世界,如何选择可行的技术路线、合理的原料路线和经济路线,能够在激烈的市场竞争中生存,就必须进行认真的技术经济评估,综合考虑原料路线、技术路线、装置规模、生产成本等诸多问题。

2 丙烯生产技术

2.1 石脑油蒸汽裂解装置的丁烯和乙烯复分解生产丙烯

以石脑油蒸汽裂解装置的丁烯和乙烯为原料,通过复分解反应生产丙烯,目前可供工业应用的技术有以下2种:

(上接第3页)

石油化工原料。

已经建成投产的代表性炼油厂是由UOP公司提供技术的印度Reliance公司Jamnagar炼油厂,这是迄今世界规模最大的炼油-化工一体化工厂。其FCC装置按最大生产丙烯方案操作,可年产丙烯0.6Mt。同时将重汽油送反应器汽提段回炼,可生产C₈芳烃0.6Mt/a。催化重整加工重石脑油,所产芳烃连同FCC汽油C₇、芳烃一起转化为对二甲苯,产量达1.4Mt/a。轻石脑油送乙烯厂作裂解原料,煤油中液蜡作烷基苯原料。

提出建设方案的有S&W公司建议的2种方案:一是最大量生产丙烯/芳烃;二是最大量生产烯烃/芳烃。一方案基本工艺装置有:催化重整,芳烃分离,DCC,Alpha;二方案基本工艺装置有:轻油裂解,芳烃分离,RFCC,Alpha。轻油裂解原料有直馏石脑

油和AGO,Alpha原料有DCC、RFCC汽油、裂解汽油、重整抽余油和C₅、C₆。以加工6Mt/a轻质/重质阿拉伯原油的工厂举例:生产乙烯0.60Mt/a(其中0.50Mt/a来自裂解);丙烯0.65Mt/a(其中0.30Mt/a来自裂解);BTX0.85Mt/a(其中0.80Mt/a来自裂解)。

5 结语

本文扼要地介绍了炼油过程中多产石油化工原料的有关工艺技术,并从化学结构转化角度阐明了理论依据。由于原油特别是重油中丰富的烷基碳、环烷碳和芳碳资源均能通过一定途径转化为低碳烯碳以及芳碳,其潜在资源超过单纯依靠石脑油所能提供的数量。因此,在经济合理和技术可行的原则下尽量提高其转化率,就成为当前炼油-化工一体化值得认真研究的热点课题。■

(1) 美国 ABB Lummus 公司的 OCT 技术^[6-9]

采用固定床工艺和氧化钨催化剂,在反应温度 > 260℃、反应压力 30 ~ 35 MPa 的条件下进行气相反应生成丙烯。随着 2-丁烯在复分解反应中的消耗,原料中的 1-丁烯通过浸渍镁和钠的氧化铝催化剂进行双键异构化变为 2-丁烯,使复分解反应持续进行。丁烯的单程转化率在 60% ~ 75%,丁烯变为丙烯的选择性 > 95%,乙烯变为丙烯的选择性接近 100%。因为催化剂失活较快,反应器运转周期较短,所以工业装置要采用几台反应器并联,以便进行催化剂再生。如果把 OCT 装置与石脑油裂解装置结合在一起,可使丙烯/乙烯产品的产出比达到 1.1 : 1。这项技术原由 Phillips 石油公司开发,称为 Triolefins 技术,1997 年被 Lummus 公司收购,改称为 OCT 技术。第一套工业装置建在 Equistar 化学公司的得克萨斯州 Houston 工厂。第二套建在得克萨斯州的 Post Arthur 炼化一体化联合企业,目前正在投产,丙烯生产能力为 30 万 t/a;由于 OCT 装置投产,使 2000 年 12 月投产的石脑油裂解装置的乙烯产量由 92 万 t/a 减少到 83 万 t/a,丙烯产量由 55 万 t/a 提高到 86 万 t/a。第三套 OCT 装置建在日本三井化学公司的大阪裂解厂,丙烯生产能力为 14.5 万 t/a,于 2004 年底投产。

(2) Axens 公司的 Meta-4 技术^[6-9]

采用移动床工艺和铈催化剂,在低温(30 ~ 60℃)和较高压力下进行液相反应。与 OCT 技术不同的是,Meta-4 技术没有把复分解反应和 1-丁烯异构化结合一步进行,首先原料要先进行选择性加氢异构化,使丁二烯和 1-丁烯转变为 2-丁烯,异丁烯要通过甲基叔丁基醚(MTBE)装置或分馏除去,富含 2-丁烯的原料才能与乙烯一起送进 Meta-4 装置。该技术曾于 1988 ~ 1990 年在我国台湾省高雄的中油公司进行中型试验,但目前尚无工业装置采用。

据 Lummus 公司介绍,在石脑油裂解装置中增设一套生产丙烯 15 万 t/a 的 OCT 装置,投资约为 2 000 万 ~ 3 000 万美元。但值得注意的是,用丁烯和乙烯生产丙烯,除消耗丁烯外还消耗乙烯,乙烯是最重要的石油化工原料;其次,OCT 装置的经济性决定于原料烯烃的差价,丁烯的价格通常既明显低于乙烯也明显低于丙烯,而丙烯的价格上扬有一定限度;第三,生产 1 t 丙烯要消耗 0.72 t 2-丁烯和 0.3 t 乙烯,而石脑油裂解装置的混合丁烯产率只有 8%,所以受原料丁烯供应的限制,OCT 装置难以达到经济规模。实际上,美国 Post Arthur 的 30 万 t/a OCT

装置的 C₄ 原料就有一部分由邻近的石脑油裂解装置提供。因此,可以认为,因受原料来源等因素的限制,通过丁烯和乙烯生产丙烯的数量有限,大量推广应用的可能性不会很大。

2.2 重原料油催化裂化增产丙烯

催化裂化是炼油厂加工能力最大的二次加工装置,也是炼油厂生产汽油组分的主要装置。常规催化裂化装置通过改进设备和催化剂并改变操作条件,可以多产丙烯。近 10 多年来出现的催化裂化新技术,除了改进设备外,主要采用了含有择形沸石的催化剂或助剂,在工艺上采用高温和短接触时间的操作。目前已经工业应用和进行工业示范试验的有以下几种:

(1) 中国石油化工科学研究院(RIPP)和 SW 公司的 DCC(催化裂解)技术^[5,9]

采用流化床工艺和一种含改性的五元环中孔沸石催化剂,装置的工艺流程与常规催化裂化相似。与常规催化裂化的操作条件相比,该工艺反应温度高一些,剂油比大一些,停留时间长一些。除能得到高收率丙烯外,还能得到富含芳烃的高辛烷值汽油。大型工业装置的运转结果表明,用一种经过加氢的中东减压瓦斯油为原料,在反应温度 530℃ 时,得到乙烯 5.4%、丙烯 14.3%、丁烯 14.7%、汽油 39%、轻循环油 9.8%、重循环油 5.8%。目前在国内外有 7 套工业装置在运转。

(2) UOP 公司的 Petro FCC(催化裂化)技术^[5,10]

与常规催化裂化技术相比,该技术是把一部分未再生的催化剂循环回提升管,以改变催化剂的负荷并优化操作条件。此外,还采用专门开发了催化剂和助剂。用一种重原料油,在反应温度为 590℃ 时,得到乙烯 6.0%、丙烯 22.0%、丁烯 14.0%、汽油 28.0%、轻循环油 9.5%、重循环油 5.0%。第一套工业装置计划 2004 年夏季投产。

(3) JCCP 和 Saudi Aramco 公司的 HS FCC 技术^[5,11]

这项称为高苛刻度催化裂化技术的主要特点是采用下流式反应器。此外,还采用高反应温度、短接触时间和高剂油比。以一种中东减压瓦斯油为原料,在反应温度为 600℃ 时,得到乙烯 2.3%、丙烯 15.9%、丁烯 17.4%、汽油 37.8%、轻循环油 6.6% 和重循环油 3.3%。该工艺已通过示范装置试验,尚未有工业装置建设。

(4) RIPP 和 SW 公司的 CPP(催化热裂解工艺)技术^[5,12-13]

该项技术是在 DCC 技术的基础上发展起来的。除了采用一种新配方催化剂外,还采用了提升管反应器,操作条件比 DCC 更苛刻。除能得到高收率丙烯外,还可以通过改变操作条件调节丙烯/乙烯的生产比例,得到高收率的乙烯。8 万 t/a 工业装置的试验表明,以 45% 石蜡基减压瓦斯油 + 55% 减压渣油为原料,在反应温度为 610℃ 时,乙烯收率为 13.71%,丙烯收率为 21.45%;在反应温度为 640℃ 时,乙烯收率为 20.37%,丙烯收率为 18.33%。

从上述几项新技术的介绍不难看出,重原料油催化裂化生产丙烯的收率已经达到或超过石脑油蒸汽裂解丙烯收率的水平。因为催化裂化的原料是减压瓦斯油、常压重油、脱沥青油,甚至是减压渣油,不是石脑油,所以应该认为这是一条增产丙烯的有效途径。但是,必须看到,催化裂化是炼油厂生产汽油的主要装置,丙烯只是副产品。尽管丙烯收率有了很大提高,新建以生产丙烯为主要目的的催化裂化装置显然是不经济的。而催化裂化装置加工能力较大的炼油厂通过改造,换用催化剂,改变操作条件,在得到高辛烷值汽油组分的同时提高丙烯收率,既能多产丙烯又能提高经济效益。

2.3 低价值重烯烃裂化生产丙烯

低价值重烯烃是指 $C_{4\sim 8}$ 烯烃,通常包括炼油厂的催化裂化轻汽油、焦化轻汽油和石脑油裂解装置的 C_4/C_5 馏分等。以 $C_{4\sim 8}$ 重烯烃为原料,通过固定床或流化床工艺可以转化为丙烯和乙烯,而且丙烯/乙烯的比例较高。目前已经开发的技术有以下 4 种:

(1) UOP 和 Atofina 公司的 OCP(烯烃裂解工艺)技术^[4,14]

采用固定床工艺和专门开发的催化剂,反应温度 500 ~ 600℃,反应压力 0.1 ~ 0.5 MPa。这种催化剂性能好,可以高空速操作,转化率高,选择性好,反应器较小,操作费用低。1998 年通过工业示范装置试验。以石脑油裂解装置的 C_4/C_5 馏分为原料,通过 OCP 装置生产的轻烯烃,送进裂解装置的回收部分回收丙烯和乙烯;富含烷烃的 $C_{4\sim 6}$ 馏分送进石脑油裂解炉进行裂解。一套生产 68 万 t/a 乙烯的石脑油裂解装置(石脑油原料 200 万 t/a),中等苛刻度操作,投资 7 200 万美元增加一套 OCP 装置,可以多产 30% 丙烯,使丙烯/乙烯的产出比提高到 0.8,投资回收期 4 年。以催化裂化的 C_4 和催化轻汽油为原料,通过 OCP 装置,可以增加丙烯和乙烯的产量,且大部分是丙烯,同时可以减少汽油的烯烃含量,由

于只生成少量芳烃且一部分正构烷烃变为异构烷烃,实际上保持辛烷值不变。以 MTO 装置的 C_4/C_5 馏分为原料,通过 OCP 装置可以使乙烯和丙烯的总收率由不到 80% 提高到 90% 以上,丙烯收率由 30% ~ 50% 提高到 60%。目前尚无工业装置运转。

(2) Lurgi 公司的 Propylur 技术^[15-16]

采用固定床工艺和 ZSM-5 沸石催化剂,反应温度 420 ~ 490℃,反应压力 0.13 ~ 0.2 MPa。原料中最好含有较多的烯烃,饱和烃、环烷烃、环烯烃和芳烃在反应过程中几乎不转化,但二烯烃含量要控制在 1.5% 以下,以避免结焦。该工艺的特点是在进料中要加入大量蒸汽,以降低反应物分压,提高选择性,减少结焦。在一次通过转化率为 83% 时,反应产物中含丙烯 40% ~ 50%、乙烯 10% 和丁烯 30%;丁烯循环时,丙烯收率提高到 60%,乙烯收率提高到 15%。在与石脑油裂解装置结合在一起时,可使丙烯/乙烯的产出比由 0.65:1 提高到 0.8:1。目前尚无工业装置运转。

(3) Kellogg 公司的 Superflex 技术^[1,17]

采用流化床工艺(与提升管催化裂化装置类似)和专门开发的催化剂,几种不同原料通过 Superflex 装置得到的丙烯收率如表 2 所列。

表 2 几种不同原料通过 Superflex 装置的丙烯收率 %

	C_4 提余液	部分加氢的 C_5	催化轻汽油	焦化轻汽油
C_2 和 $< C_1$	26.6	31.7	25.1	11.6
丙烯	44.4	39.5	30.5	19.8
丙烷	4.8	6.1	5.1	38.7
混合 C_4	6.3	4.1	7.6	7.0
C_6^+ 汽油	17.9	18.6	31.7	22.9

由表 2 可以看出,当以裂解装置的 C_4 和 C_5 为原料时,丙烯收率高达 44.4% 和 39.5%。值得注意的是,以炼油厂的催化轻汽油为原料时,可以得到 30.5% 的丙烯。第一套 Superflex 工业装置建在南非 Sasol 公司的 Secunda 炼油厂,生产丙烯 25 万 t/a,年消耗催化轻汽油 86 万 t/a(24 000 桶/d),丙烯收率为 30%,2005 年将投产。

(4) ExxonMobil 公司的 MOI 技术^[5,7-8]

采用流化床工艺和 ZSM-5 沸石催化剂,催化剂的酸性与择形功能相结合,促进烯烃的齐聚、裂化和歧化反应,使烯烃原料通过烯烃混合物的平衡互变,转化为富含丙烯的混合物。以选择性加氢后的裂解 C_4 为原料时,丙烯收率为 41%;以催化轻汽油为原

料时,丙烯收率为 26%。目前尚无建设该工业装置的计划。

由此可见,以石脑油裂解装置的 C_4/C_5 馏分为原料,通过裂化生产丙烯,可以得到产率高于 40% 的丙烯。尽管与石脑油裂解装置相结合,只能使裂解装置的丙烯/乙烯产出比提高到 0.8:1,但有不消耗乙烯的优点,所以业内专家认为,该技术具有与复分解技术竞争的优势。催化轻汽油是高辛烷值汽油组分,由于其烯烃含量高,蒸气压高,不符合调合生产清洁汽油的要求,但它是生产丙烯的理想原料;此外,催化轻汽油的来源相对容易,生产丙烯的装置可以达到经济规模,所以柴油需求多于汽油的国家或地区,用过剩的催化轻汽油生产丙烯是比较理想的途径,也是前景看好的重要原因之一。

2.4 丙烷脱氢生产丙烯

丙烷选择性脱氢生产丙烯的技术是在异丁烷脱氢生产异丁烯技术的基础上发展起来的。目前可供工业应用的丙烷脱氢技术有以下 5 种^[3,5-6,18]:

(1) UOP 公司的 Oleflex 技术

采用移动床工艺和 $Pt-Al_2O_3$ 催化剂,催化剂可以连续再生,类似于炼油厂的连续重整装置,反应温度 550~600℃,反应压力 > 0.1 MPa。丙烷生成丙烯的总转化率为 88%。这是目前世界上工业应用最早和最多的丙烷脱氢技术,已有 6 套工业装置投产。最早的一套工业装置建在泰国,丙烯生产能力为 10 万 t/a,1990 年投产。最大的一套建在西班牙的 Tarragona,丙烯生产能力为 35 万 t/a,2003 年投产。

(2) Lummus 公司的 Catofin 技术

采用固定床工艺和 $Cr_2O_3-Al_2O_3$ 催化剂,反应温度为 560~620℃,反应压力 > 0.05 MPa。丙烷生成丙烯的总转化率为 85%,用 1.18 t 丙烷生产 1 t 丙烯。第一套工业装置建在比利时的安特卫普,丙烯生产能力为 25 万 t/a,1991 年投产。第二套建在沙特的 Jubail,丙烯生产能力为 45.5 万 t/a,计划 2004 年投产。

(3) Uhde 公司改进的 STAR 技术

采用固定床管式反应器和 $Pt-Ca-Zn-Al_2O_3$ 催化剂,反应温度为 500℃,反应压力为 0.35 MPa。其特点是在管式反应器后面增加了一台氧化脱氢反应器,采用较高的压力,使催化剂用量减少,反应器容积减小。预计近期有一套工业装置投产。

(4) Linde 公司的 PDH 技术

采用固定床工艺和 $Cr_2O_3-Al_2O_3$ 催化剂(第一代),反应温度为 590℃,反应压力 > 0.1 MPa。第二

代是 Pt -沸石催化剂,丙烷一次通过的转化率由 32% 提高到 50%,选择性由 91% 提高到 93%,生产成本降低,目前尚未有建工业装置的安排。

(5) Snamprogetti-Yarsintez 公司的 FBD-3 技术

采用流化床工艺和 $Cr_2O_3-Al_2O_3$ 催化剂,反应温度为 540~590℃,反应压力为 0.1 MPa,目前尚未有建工业装置的安排。

由上述情况可见,目前只有 Oleflex 和 Catofin 2 种技术已经工业应用。因为丙烷脱氢是一种强吸热反应,催化剂失活较快,需要及时再生。因此,在采用固定床工艺时,至少要用 2 台反应器并联,以便在装置不停止运转的情况下使一台反应器中的催化剂进行再生;在采用移动床或流化床工艺时,催化剂可以连续离开反应器进入再生器进行再生,但需要一套单独的再生设备。因为丙烷选择性脱氢只生产丙烯一种产品,既不生产乙烯也没有 C_4 和 C_4 以上副产物,所以投资完全用于生产丙烯,成本效率高与其他装置,且建设地点比较灵活。

丙烷脱氢生产丙烯虽已有 10 多年历史,但至今仍工业应用不多。其主要原因是,丙烷脱氢为催化吸热反应,装置投资大,能耗高,生产成本低;其次是丙烷价格较高,丙烯价格较低,生产装置经济效益不好。但是,近几年来情况有了一些变化:一是丙烯价格大幅度上扬,有些地区的丙烯价格已经接近和赶上甚至超过乙烯的价格;二是装置的生产能力提高,经济规模效益显现,投资大幅度下降,三是装置设计改进热回收系统和压缩系统的效率提高,装置能耗下降,经济效益提高;四是一些国家鼓励利用丙烷脱氢生产丙烯,提供廉价的原料丙烷(低于出口价)。

但是,值得注意的是,新建丙烷脱氢生产丙烯的大型工业装置首先要有丙烷资源,依靠进口在经济上是站不住脚的;其次,丙烷的价格要低廉,因为生产丙烯的丙烷成本占总成本的 60%,没有廉价的丙烷供应,就不可能与用其他原料和技术生产的丙烯进行竞争。

2.5 甲醇选择性转化生产丙烯

用甲醇选择性转化生产丙烯,实际上是先用天然气合成甲醇,然后再把甲醇转化为乙烯/丙烯或丙烯。目前可供工业应用的技术有以下 2 种^[3,5-6,19]:

(1) UOP 和 Norsk Hydro 公司的 MTO 技术

采用流化床工艺(类似于炼油厂的催化裂化工艺)和 SAPO-34 催化剂,反应温度为 350~500℃,反应压力为 0.1~0.3 MPa。可把甲醇中近 80% 碳转化为乙烯/丙烯混合物。调节操作苛刻度可使乙烯/

丙烯生产比在 0.75 ~ 1.5, 采用较低的压力可少产乙烯多产丙烯。工业试验表明, 甲醇转化率可高达 99.8%。对甲醇而言, 乙烯 + 丙烯的收率为 32%。UOP 公司的技术经济评估表明, 当原油价格为 18 美元/桶时, 用甲醇生产乙烯和丙烯完全可以与石脑油裂解装置竞争, MTO 装置的投资回收期为 4 年, 石脑油裂解装置的投资回收期为 5 年。世界上第一套采用 MTO 技术的甲醇生产丙烯装置正在尼日利亚的 Lagos 建设, 计划 2007 年投产。先用天然气合成甲醇, 采用 Haldor Topsoe 公司技术, 甲醇生产能力为 250 万 t/a (7 500 t/d, 世界最大), 甲醇再通过 MTO 装置生产 40 万 t/a 乙烯和 40 万 t/a 丙烯, 最终生产聚乙烯和聚丙烯。

(2) Lurgi 公司的 MTP 技术

采用固定床工艺和专用的沸石催化剂, 反应温度为 400 ~ 450℃, 反应压力为 0.13 ~ 0.16 MPa。先把甲醇送入预反应器转化为二甲醚和水, 再把未转化的甲醇和二甲醚与水一起送入主反应器, 同时加入蒸汽进行选择转化反应。甲醇/二甲醚的转化率在 99% 以上, 可把甲醇原料中 70% 以上的碳转化为丙烯, 副产品是燃料气、液化气、汽油和水, 但前三者的收率远低于丙烯。根据工业试验的结果计算表明, 用 166.7 万 t/a (5 000 t/d) 甲醇可以生产 51.9 万 t/a 丙烯 (对原料甲醇而言, 丙烯收率接近 32%), 副产燃料气和液化气 6.9 万 t/a, 汽油 14.3 万 t/a, 水 93.6 万 t/a。目前尚无工业装置建设。

用甲醇生产丙烯技术的出现, 主要是美国

MTBE 的需求在逐年减少, 抵消了甲醛、醋酸等甲醇衍生物需求的增长, 需要寻求甲醇工业应用的新途径。此外, 合成甲醇装置大型化技术有了新突破, 从 2004 年开始将有一批生产能力达 175 万 t/a 的单系列合成甲醇装置投产, 甲醇的生产成本将降低到 80 美元/t 以下。因此, 业内专家认为, 用甲醇生产丙烯的成功, 有望成为继石脑油蒸汽裂解和催化裂化装置之后生产丙烯的第三大稳定来源。

值得注意的是, 新建用天然气合成甲醇生产丙烯的工厂投资很大。尼日利亚 Lagos 新建的天然气合成聚合物联合企业, 7 500 t/d 合成甲醇装置、40 万 t/a 乙烯和 40 万 t/a 丙烯的 MTO 装置以及用 Hostalen 技术的高压聚乙烯和用 Spheripol 技术的聚丙烯装置, 总投资约 20 亿美元。其次, 必须有廉价天然气供应。Nexant 化学系统公司的技术经济评估表明, 当天然气价格由 0.5 美元/百万 Btu (相当于 0.15 元人民币/m³) 上升到 1 美元/百万 Btu (相当于 0.30 元人民币/m³) 时, 大型甲醇装置的内部收益率由 17.5% 降低到 10%, MTO 装置的内部收益率由 13.5% 降低到 10%。由此可见, 只有拥有丰富廉价天然气资源的国家新建甲醇生产丙烯的工厂才是合适的。

3 思考和启示

由表 3 可见, 目前世界上可供工业应用的 5 种丙烯生产新技术, 都有特定的条件, 并不是任何国家在任何地点建厂都可以选用。

表 3 丙烯生产新技术工业应用的特定条件

	复分解	催化裂化	重烯烃裂化	丙烷脱氢	甲醇生产丙烯
原料	C ₄ /C ₂ 烯烃	减压瓦斯油等	C ₄₋₈ 烯烃	丙烷	甲醇
投资	中等	中等	中等	高	很高
工业装置	2 套	7 套	在建 1 套	7 套	在建 1 套
特点	与蒸汽裂解结合	以重质油为原料	可用催化轻汽油为原料	以丙烷为原料	以天然气为原料

我国国民经济快速发展, 石化产品需求迅速增长。近几年来尽管我国石化工业发展很快, 但目前我国石化产品的自给率也只有 50% 多一些。预计, 2010 年我国丙烯的需求将增加一倍。

我国油气资源相对短缺, 不能满足国民经济发展的需要。尽管目前我国正在南京、上海、惠州建设几套世界级的乙烯装置, 齐鲁、茂名、大庆等地的大型乙烯装置也在扩建, 但也不会有多余的乙烯用于生产丙烯; 我国没有伴生气田, 丙烷的产量很少; 我国天然气产量正在逐年增加, 但生产成本较高, 其价

格远高于中东等富产天然气国家的价格, 不可能把大量天然气用于合成甲醇再生产丙烯。可是, 目前我国炼油厂的原油加工能力已达 2.9 亿 t/a, 居世界第二位; 催化裂化装置的加工能力已达 1.03 亿 t/a, 也居世界第二位。因此, 从我国的实际情况出发, 要想满足丙烯快速增长的需要, 在新建和扩建石脑油裂解装置增产丙烯的同时, 只有充分利用炼油厂的催化裂化装置, 一是通过技术改造, 采用 DCC 或 CPP 技术, 多产丙烯, 二是以催化裂化轻汽油为原料, 通过裂化生产丙烯。 (下转第 11 页)

大差别,并且它们不在同一个馏分内,给动力学描述带来很多困难。例如,硫醇、硫醚、二硫醚在氢解反应中是非常活泼的,而噻吩化合物很不活泼,并且通常集中在高沸点区;各种噻吩化合物的沸点为:苯并噻吩 221℃,二苯并噻吩 334℃,烷基苯并噻吩 335~382℃,二烷基苯并噻吩 366℃。这类含硫化合物占柴油中含硫化合物的 50%~60%(质量分数),相当于 3~7 mg/g 的含量。

因此,柴油深度加氢精制反应可以只考虑噻吩的脱硫。即使如此简化处理,动力学描述也存在很大困难,因为噻吩及其衍生物苯并噻吩、二苯并噻吩加氢脱硫的反应速率与其所含的苯环数多少和取代的烷基数量及位置有关。例如,不同噻吩在 7.1 MPa、300℃、CoMo/Al₂O₃ 催化剂时的加氢相对反应速率分别为:噻吩为 100,苯并噻吩为 58.7,二苯并噻吩为 4.4^[2]。苯并噻吩及不同取代的二苯并噻吩在 2.9 MPa、360℃、MoNi/Al₂O₃ 催化剂时的加氢相对反应速率分别为:苯并噻吩为 100;二苯并噻吩为 23;4 位有取代基的二苯并噻吩为 8;4,6 位有取代基的二苯并噻吩为 0.28^[3]。

为了避开组分的复杂性,Sai^[4]采用表观反应级数的方法将所有含硫化合物集中在一起,并发现无论初始硫含量是多少,达到不同脱硫深度时(920~80 mg/g),拟合得到的反应级数对总硫含量约为 2 级,见表 1。

表 1 得到的二级反应动力学关系无法从单个含硫化合物的脱硫反应机理得到解释,因为对某个含硫化合物来说其加氢脱硫反应级数总为一级。实际上,二级反应动力学关系的根源是含硫化合物的反

应速率随着其沸点升高按平方关系下降^[4],脱硫反应前期先是活性较高的低沸点含硫化合物起反应,反应速率较快,而这时总硫含量很高(其中包含未参加反应的高沸点硫);但在反应后期,只有高沸点硫存在,反应速率很低,而这时总硫含量也很低。因此,二级反应的动力学规律可以从总硫含量随沸点升高而下降以及沸点与反应速率之间存在平方关系得到解释。

表 1 柴油深度脱硫的表观反应级数

进料硫质量 分数/%	空速/ h ⁻¹	转化率/ %	产品中硫 质量分数/%	最佳拟 合级数
1.060	4	91.3	0.092	
	2	95.3	0.050	
	1	97.4	0.028	
	1~4	91.3~97.4	0.028~0.092	2.18
0.066	4	62.1	0.025	
	2	75.8	0.016	
	1	87.9	0.008	
	1~4	62.1~87.9	0.008~0.025	1.94

注:催化剂为 CoMo/Al₂O₃,操作条件为总压 2.5 MPa、360℃、氢气
体积与柴油质量比为 200 L/kg。

从反应工程的角度分析,二级反应动力学对柴油深度脱硫极为不利,原因是反应速率与反应物含量的平方成正比。可以想象随着脱硫深度的增加,脱硫难度急剧增加。由于含硫化合物的表观二级反应是高沸点物质的脱硫活性太低造成的,因此,还需要进一步了解反应条件对各类含硫化合物加氢脱硫的影响。

(上接第 9 页)

参考文献

- [1] Amy S Len *et al.* [J]. *Petroleum Technology Quarterly*, 2004, 9(1): 89-93.
- [2] Lieber W, *et al.* *Proceedings of the 17 th World Petroleum Congress*. Vol. 3. 513-522, September, 1-5, 2002.
- [3] Gerald Parkinson. [J]. *Chemical Engineering Progress*, 2004, 100(3): 8-11.
- [4] Water Vermeiren. *Hydrocarbon Engineering*, 2003, 8(10): 79-81.
- [5] Abdullah M. Aitani. [J]. *Oil Gas European Magazine*, 2004, 30(1): 36-39.
- [6] Deborah Hairston. *Chemical Engineering*, 2004, 111(3): 20-24.
- [7] [J]. *Asian Chemical News*, 2002, 8(361): 14-16.
- [8] [J]. *European Chemical News*, 2002, 76(1998): 19-23.
- [9] Johnson A R, *et al.* *Proceedings of the 17 th World Petroleum Congress*. Vol. 3, 181-198, September 1-5, 2002.
- [10] Greer D, *et al.* [J]. *Oil Gas European Magazine*, 2002, 28(2): 39-43.
- [11] Maadhah A, *et al.* [J]. *Hydrocarbon Engineering*, 2003, 8(6): 49-54.
- [12] Li Zai-Ting *et al.* *Proceedings of the 17 th World Petroleum Congress*. Vol. 3. 205-212, September, 1-5, 2002.
- [13] Chaogang Xie *et al.* *Proceedings of the 17 th World Petroleum Congress*. Vol. 3. 547-554, September, 1-5, 2002.
- [14] *Chemical Engineering*, 2003, 100(8): 13.
- [15] H. V. Bolt *et al.* *Hydrocarbon Processing*, 2002, 81(12): 77-80.
- [16] *European Chemical News*. 2003, 78(2037): 29.
- [17] Marco Tagliabue *et al.* *Petroleum Technology Quarterly*, 2004, 9(1): 145-149.
- [18] Alexander H. Tullo. *Chemical and Engineering News*, 2003, 81(50): 15-16.
- [19] Mark Morgan. *European Chemical News*, 2003, 2061(79): 30-32. ■