

合成气经由二甲醚制取低碳烯烃新工艺*

大连化学物理研究所

(大连 116023)

关键词 烯烃,二甲醚,合成气

乙、丙烯是石油化学工业两种需求量最大和用途很广的基本有机原料,被誉为现代有机合成工业之母。然而,至今获取它们主要仍是传统的轻油裂解方法。因此,世界各国都在竞相发展和改进这方面的生产技术。自 70 年代以来,许多工业发达国家集中力量开发非石油原料制取低碳烯烃的新技术路线,以备未来作为石油原料转换的替代技术。这在我国这样一个油少、煤和天然气较多的大国已是在所必然。

合成气经由二甲醚制取低碳烯烃新工艺方法(简称 SDTO 法),是由中国科学院大连化学物理研究所于 90 年代初在国际上首创的,被列为国家“八五”重点科技攻关课题。该新工艺是由两段反应构成,第一段反应是合成气(H_2+CO)在所发展的金属-沸石双功能催化剂上高选择性地转化为二甲醚,第二段反应是二甲醚在所研制的新一代廉价小孔磷硅铝(SAPO-34)分子筛催化剂上高选择性地转化为乙、丙烯低碳烯烃,并由所开发的以水为溶剂分离和提浓二甲醚步骤,将两段反应串接成完整的工艺过程。该新工艺经“八五”期间连续攻关,各专题均取得了重大进展,先后提出专利申请近 10 项,最终在中试规模获得成功。该成果于 1995 年底通过了由中科院主持的专家鉴定,确认在总体上达到了国际领先水平,并于 1996 年获得中国科学院科技进步奖特等奖。

在合成气转化为二甲醚反应的研究中,发展了以工业原料制成的铜锌系金属氧化物与改质高硅沸石复合双功能催化剂(简称 SD219 型)。该催化剂实验室小试,在反应温度 $220^{\circ}C$ 、压力 $3.0MPa$ 和空速 $1\,000-1\,500h^{-1}$ 的条件下,CO 单程转化率达 90% 以上,二甲醚选择性 95% 左右。利用工业半水煤气(其中含 CO_2 达 12% 和 N_2 22% 左右)为原料气的放大试验,在压力 $3.5MPa$ (有效组份分压 $2.5MPa$) 反应温度 $240^{\circ}C$ 以及空速 $1\,000h^{-1}$ 的条件下,经历连续运转 1 000 小时的寿命试验,CO 单程转化率 75%—78%,二甲醚选择性 95% 左右,即每立方米合成气可产 190—200 克二甲醚。

在二甲醚转化为低碳烯烃反应方面,已研制出由廉价方法制成的新一代小孔磷硅铝(SAPO-34)分子筛催化剂,并且在工业规模条件下放大制出的微球型催化剂(DO123 型),在实验室小试,常压,温度 $530-550^{\circ}C$,二甲醚(或甲醇)空速大于 $6h^{-1}$ (原料中无需添加水或水蒸汽等惰性物质),二甲醚(或甲醇)转化率 100%,生成 $C_2=C_4$ 低碳烯烃 90% 左右(其中

* 收稿日期:1997 年 7 月 18 日

乙烯 50%—60%)。该催化剂在直径为 100mm 的流化床反应装置上(二甲醚处理能力 20 吨左右),以及反应温度 530—550℃、与物料接触时间约 1 秒的中间放大试验反应条件下,二甲醚转化率 98%以上, $C_2=C_4$ 低碳烯烃选择性 90%左右。亦即每公斤二甲醚可以制低碳烯烃 532 克。

利用水为溶剂吸收-解析分离工艺,可将合成气转化反应尾气中二甲醚分离和提浓(浓度 98%左右),使上述两段反应串接一体化,可以获得每立方米产 101—106 克 $C_2=C_4$ 低碳烯烃的结果。

该工作可以同时提供多项成果,即合成气经二甲醚制取低碳烯烃以及合成气直接制取二甲醚等两项新工艺,或利用甲醇为原料(采用 DO123 催化剂)制取低碳烯烃(MTO)。乙、丙烯低碳烯烃是极为重要的基本有机化工原料,我国市场一直供不应求,在 2000 年之后的相当一段时期内,我国仍将花大力气增加乙、丙烯的生产能力。近年来,我国在天然气勘探方面取得了突破性进展。这些,为非石油原料(天然气或煤)的合成气经由二甲醚制取低碳烯烃新工艺提供了广阔应用前景。以目前结果进行的初步经济评估表明,在 5 万—10 万吨乙烯生产规模,SDTO 新工艺已达到与轻油裂解法相当的经济效益水平,要是更大规模,则 SDTO 具有优势。中间产品二甲醚除在化工、医药和农业等行业有广泛用途外,还由于它具有优良的低温燃烧性能,在国外被誉为“21 世纪的燃料”。从合成气直接制二甲醚技术的开发研究也因此在国外得到急速发展,近期已有兴建年产二甲醚达数十万吨规模的生产装置的报导。

综上所述,该研究开发成果的推广利用前景是广阔的,在不远的将来便可取得显著的经济效益。近期正计划与企业联合进行工业性放大试验,以便为该新工艺在下世纪建设万吨或更大的经济规模的生产装置,积累经验和创造条件。目前已经具备推广建设千吨级或稍大规模工业生产装置的条件。

(本文供稿:刘中民)

— * — * — * —

* 简讯 *

邹家华副总理莅临 中国科学院长春光机所视察并题词

本刊讯 1997 年 8 月 20 日国务院副总理邹家华莅临中科院长春光机所视察指导工作。

邹副总理在所期间,参观了该所新近开发的高科技产品,听取了所领导重大工程进展情况的汇报。邹副总理欣然为该所题词:“自力更生,精益求精,发展我国空间光学事业”。

(益鸣)