

煤基乙醇产品中杂质对制备乙烯的影响分析

刘东阳,陈财来,黄 金

(新疆天业(集团)有限公司,新疆石河子市,832000)

摘要 乙烯作为现代石油化工产业的基石原料,其传统生产路径高度依赖石油,受国际原油价格波动制约较为显著。在我国富煤、贫油、少气的能源结构下,发展煤基乙醇催化脱水制备乙烯技术,不仅是实现煤炭清洁高效转化、保障国家能源安全的重要方式,也是推动化工原料走向多元化的关键方向。基于此,本文主要基于煤基乙醇产品制备期间,杂质对乙烯制备的影响进行分析,希望本文的分析可以为相关技术人员起到参考作用。

关键词 煤基;乙醇;杂质;制备乙烯

中图分类号:TQ221.21 文献标识码:B

文章编号:1008-0899(2026)10-0011-03

煤基乙醇由于原料与制备工艺的特殊性,其杂质组成与石油基乙醇存在本质差异,典型杂质包括含硫化合物、含氮化合物、金属离子以及含氧副产物等。这些杂质在催化脱水期间,很容易与常用的HZSM-5等分子筛催化剂发生相互作用,进而引发催化剂中毒、积炭加剧或者结构破坏,从而导致催化剂活性下降、乙烯选择性下降。同时,部分挥发性杂质也会参与副反应,生成乙烷、乙醛等挥发性杂质,降低目标产物纯度,增加后续分离能耗。

1 乙烯的战略地位与传统生产路径的局限性

1.1 乙烯是现代化工产业的基石

乙烯作为全球化工产业中不可或缺的基础原材料,被誉为石油化工的血液,其产能与技术水平直接影响一个国家的化工产业发展高度。从下游应用的角度来看,乙烯广泛应用于包装、建材、汽车、医疗等民生与战略领域。从产业规模来看,截至2024年,全球乙烯总产能突破2.32亿吨/年,我国以超6 000万吨/年的产能稳居全球第一,占比达到25%,强力支撑着我国占全球45%的塑料、30%的化纤产能。此外,乙烯产业链的延伸也带动了催化

剂、设备制造、物流等配套产业的发展,对就业与区域经济拉动作用较为显著^[1]。

1.2 乙烯的生产存在石脑油裂解工艺的高能耗瓶颈

当前全球乙烯的生产,石脑油裂解工艺占据绝对主导地位,我国该路径占比高达62%。石脑油裂解存在难以突破的高能耗瓶颈。一方面,反应需要维持高温环境,单套百万吨级装置的加热炉能耗占装置总能耗的60%以上,乙烯能耗达30~35吉焦/吨,是化工领域较为典型的高耗能过程;另一方面,分离过程需要消耗大量的冷量,进一步提高了能耗与运行成本^[2]。

1.3 乙烯原料受石油资源约束与产业链安全风险

石脑油直接来自原油,而我国原油对外依存度已经连续10年高于70%(详见图1),并且进口来源高度集中于中东、俄罗斯等地缘政治敏感的区域。这意味着,国际原油价格波动、运输通道安全、贸易冲击等外部因素,均可能直接影响石脑油供应的稳定与成本可控性。例如,2022年俄乌冲突爆发之后,国际原油价格短期内从80美元每桶飙升到130美元每桶,导致国内石脑油价格同步上涨40%以上,部分乙烯装置由于原料成本过高而被迫降负荷运行,乙烯出厂价从每吨8 000元涨到每吨12 000元,下游塑料、化纤企业利润也因此大幅度压缩。此外,原油品质的波动也会增加石脑油精制的难度,导致裂解产物中杂质增多,影响乙烯的纯度与装置长周期运行^[3]。

项目名称:新疆生产建设兵团“揭榜挂帅”项目
(项目号:2023AA006)

作者简介:刘东阳(1983~),男,甘肃陇西人,本科,工程师,研究方向:现代煤化工新技术研究。

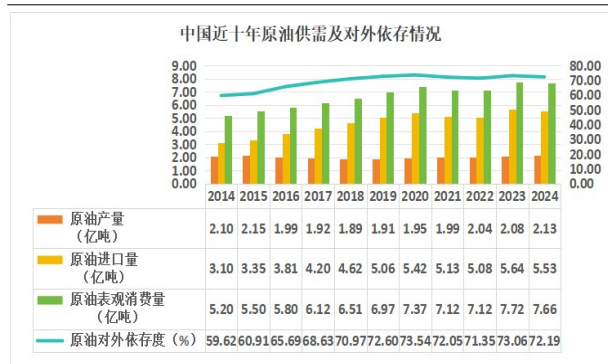


图1 中国近十年原油供需及对外依存情况

2 煤基乙醇制乙烯的发展背景与技术优势

随着《煤炭清洁高效利用行动计划》等政策推进,煤炭从传统燃料向燃料-原料双重角色转型升级,煤基乙醇作为煤炭转化的关键终端产品,其制备技术已经开始从实验室转变成为工业化。目前,我国煤基乙醇主流工艺分为两类:一类是合成气→甲醇→醋酸→乙醇间接路线,依托成熟的甲醇羰基化与醋酸加氢技术,乙醇纯度达到99.7%以上;另一类是合成气直接制乙醇路线,通过新型Rh基催化剂实现合成气一步转化,每吨乙醇的煤炭消耗量降低到2.8吨,相较于间接路线可以降低10%。截至2023年,我国煤基乙醇总产能超过80万吨每年,成本相较于石油基乙醇降低20%,为煤基乙醇制乙烯提供了稳定、低成本的原料基础^[4]。

3 煤基乙醇产品中杂质对制备乙烯的影响及应对措施

3.1 含硫化物

煤基乙醇中含硫化物主要源自煤气化过程与合成气净化残留,其对乙烯制备过程的核心危害在于毒化脱水催化剂的活性位点。含硫化物当中的S原子具备强电负性,会与HZSM-5表面的酸位点形成强配位键,而酸位点是催化乙醇脱水的核心位点,占据活性中心并且影响乙醇分子的吸附以及质子化。研究发现,当煤基乙醇中的硫含量达到5mg/kg时, HZSM-5催化剂的酸性位点占有率将会提升到35%以上,导致乙醇转化率从98%降低到82%,乙烯选择性从95%降低到88%。

为解决以上问题,生产上多采用两级脱硫(无机硫)工艺:前级采用氧化锌吸附剂,可在180~220℃、0.8~1.2MPa的工况下吸附大部分的硫化物;后级采用分子筛进一步净化,将硫含量控制在0.1

ppm以下。若含硫化物以硫醇、二氧化硫为主,可加入0.5%~1%的H₂O₂作为氧化剂,在酸性催化剂(如磷酸)作用下,将硫化物氧化为易溶于水的砒类,再以萃取分离方式实现脱硫,该工艺不仅脱硫效率大于99.5%,而且不影响乙醇回收率,能确保乙烯装置长周期稳定运行。

3.2 含氮化合物

煤基乙醇中含氮化合物主要来自氮元素的转化以及设备的氮腐蚀,其对乙烯制备的影响集中于干扰催化剂酸性平衡和降低产物纯度。碱性的碳酸化合物将会与HZSM-5的酸性位点发生中和反应,直接削弱催化剂的酸强度。当煤基乙醇中NH₃含量达到3mg/kg时, HZSM-5的总酸量将会降低26%~28%,其中强酸性位点占比从45%降低到25%,导致乙醇脱水反应的活化能升高,反应速率降低30%以上。生产过程中,未被中和的含氮化合物将会随着反应气流进入产物体系当中,部分有机胺还会与乙烯发生加成副反应,生成N-乙基乙胺,导致乙烯纯度从99.8%降低到99.2%以下,需要额外增加脱氮精馏单元,每吨乙烯的分离能耗提升20%。

含氮化合物的控制需从原料预处理与工艺净化两方面入手。原料预处理阶段,可采用水洗-汽提联合工艺,通过调节水洗温度至65~80℃、液气比1:5,将煤基乙醇中的氨态氮含量降至1mg/kg以下;若含氮杂质以吡啶、吡咯等难溶有机氮为主,则需采用加氢脱氮技术,在200℃~250℃、3.0~5.0MPa条件下,通过Ni-Mo/Al₂O₃催化剂将有机氮转化为NH₃后脱除。在过程净化环节,可在催化脱水反应器前设置两级吸附床:前级采用活性炭吸附大分子含氮化合物,后级采用5A分子筛截留NH₃等小分子杂质,确保进入反应体系的氮含量≤0.5mg/kg。

3.3 金属离子

煤基乙醇当中的金属离子浓度虽然极低,但是对乙烯制备具有强危害特性,其来源包括羰基化催化剂的磨损脱落与设备管道腐蚀。此类金属离子对催化剂的危害体现在两方面,一方面是结构破坏,金属离子将会通过离子交换进入HZSM-5分子筛的孔道结构,与骨架Al原子发生作用而导致孔道堵塞,阻碍反应产物乙烯的脱附,进而引发二次反应生成焦炭;另一方面则是催化积炭,Cu²⁺、Ni²⁺等过多金属离子具有催化碳碳键聚合的活性,会加速乙

醇脱水副产物的碳化,还会导致催化剂的积碳速率提升2~3倍。

金属离子的去除需要结合离子交换与化学沉淀的协同作用。在原料预处理阶段,可选用强酸性阳离子交换树脂吸附,在20℃~40℃下以1~2BV/h的流速处理煤基乙醇,可有效去除Na⁺、K⁺等碱金属离子,处理后离子浓度可降至0.1ppm以下。对于Cu²⁺、Ni²⁺等过渡金属离子,采用化学沉淀法,将原料pH值调节至9~10,加入硫化钠溶液使其生成硫化物沉淀,沉淀后选用0.45μm微孔滤膜过滤,可使过渡金属离子含量降至0.05ppm以下。在过程控制方面,可在催化脱水反应器前设置金属离子捕集器,选用负载有8-羟基喹啉的功能化纤维作为吸附介质,其饱和吸附容量可达15mg/g,能有效截留残留的金属离子。

3.4 含氧杂质

煤基乙醇中的含氧杂质对乙烯制备的影响集中在降低选择性与增加分离负荷。乙醛的危害最为显著,其分子当中的-CHO很容易在酸性催化剂表面发生缩合反应而生成丁烯醛,丁烯醛进一步脱氢生成呋喃类化合物,不仅占据活性位点,还会与乙烯反应生成乙烷、丙烷等副产物。当煤基乙醇中乙醛含量为0.3%时,副产物低碳烷烃的生成量将会从1.5%提升到5.8%,乙烯选择性下降6%~8%。乙酸则会对催化剂载体进行腐蚀,其酸性将会与HZSM-5的硅铝骨架发生反应,导致Al原子脱落,使催化剂比表面积从320m²/g降低到250m²/g以下,活性位点的数量也显著减少。

含氧杂质的控制措施,需根据杂质特性采取差异化策略。乙醛类易缩合杂质,可采用吸附-氧化耦合工艺:前级设置活性炭吸附床,利用其微孔结构首先捕获大分子乙醛,吸附容量可达自身重量的15%~20%;后级采用臭氧氧化装置,在40~60℃下将残留乙醛氧化为乙酸,再通过碱性树脂中和处理。

乙酸类腐蚀性杂质,可实施两段中和法:先加入5%~8%的碳酸钠溶液将pH值调节至5~6,使乙酸转化为乙酸钠;再通过离子交换树脂深度脱除钠离子,确保出料中乙酸含量低于10ppm。

4 结语

综上所述,煤基乙醇制乙烯作为适配我国能源结构、推动“双碳”目标落地的关键技术,其工业化推广的核心瓶颈在于原料杂质的系统性影响。含硫化合物通过强配位作用毒化催化剂活性位点,含氮化合物以酸碱中和破坏酸性平衡,微量金属离子加速孔道堵塞与积炭,含氧杂质则通过副反应与分离叠加制约产物品质,在生产过程中建议采取相应的措施控制其对反应过程的负面影响。在今后发展期间,煤基乙醇制乙烯技术突破需要关注多方面内容:①深化多杂质协同作用机理研究,结合原位表征技术揭示杂质与催化剂的动态作用过程;②开发低成本、高选择性的杂质脱除技术,平衡脱除效果与运行成本;③构建关联数据库,为工业化装置的原料指标设定与工艺参数优化提供精准的依据与支持。只有突破杂质管控瓶颈,才可以充分释放煤基乙醇制乙烯的技术优势,为我国乙烯产业达成战略目标提供坚实支撑。

参考文献

- [1] 王诗瑶,段慧娟,陈益胜.无钠多级孔Beta分子筛的制备及其在乙醇脱水制乙烯反应中的催化性能研究[J].天然气化工-C1化学与化工,2022,47(06):77-82.
- [2] 曹光伟,曹雪蕊,王华.多孔Cu₂O立方体电催化还原CO₂制备乙烯/乙醇[J].化学工业与工程,2023,40(06):15-27.
- [3] 王磊,蒋勇,钟达忠,李佳元,郝根彦,赵强,李晋平.碳化的MOF用于电催化还原二氧化碳制备乙烯和乙醇[J].化工学报,2022,73(08):3576-3585.
- [4] 郭瑞,李慧艳,郭云倩,李冰.利用NB软件设计试误操作实验案例——以“乙烯的制备实验”为例[J].中学化学教学参考,2021,(20):67-68.