

高等教育“十三五”规划教材



碳一化工概论

主 编 周安宁 张亚婷
副主编 贺拥军 章结兵 牛红梅 赵小玲

Tanyi Huagong gailun

Tanyi Huagong Gailun

非 外 借

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

高等教育“十三五”规划教材

碳一化工概论

主 编	周安宁	张亚婷
副主编	贺拥军	章结兵
	牛红梅	赵小玲

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书是高等教育“十三五”规划教材。全书以 C_1 化工技术主要产品为主线,重点论述了 C_1 化工主要产品合成技术及二氧化碳的转化技术。全书共分 9 章:第 1 章论述了 C_1 化工的基本概念和发展趋势;第 2 章论述了甲醇、混合醇和二甲基合成技术;第 3 章论述了甲醛合成技术;第 4 章论述了醋酸、醋酸酐和醋酸乙烯合成技术;第 5 章论述了烃类燃料合成技术;第 6 章论述了低碳烯烃合成技术;第 7 章论述了芳烃合成技术;第 8 章论述了高分子合成技术;第 9 章论述了二氧化碳转化技术。

本书可以作为高等学校化学工程与工艺、能源化工专业的专业课教材,亦可作为从事能源、煤炭、化工、环境保护等专业生产和科研的技术人员、管理人员及相关专业师生参考书。

图书在版编目(CIP)数据

碳一化工概论/周安宁,张亚婷主编. —徐州:

中国矿业大学出版社,2017.9

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3513 - 8

I. ①碳… II. ①周… ②张… III. ①碳一化学

IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 084578 号

书 名 碳一化工概论

主 编 周安宁 张亚婷

责任编辑 周 红

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州市今日彩色印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 14 字数 349 千字

版次印次 2017 年 9 月第 1 版 2017 年 9 月第 1 次印刷

定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

煤、石油、天然气一直以来是支撑人类社会发展的基础能源和基本化工的原料。随着经济社会的发展,人类对能源和化工原料的需求越来越趋向清洁、绿色和环保方向发展,开始从能源多元化和可持续发展的角度来研究化石能源的清洁高效转化、能源替代及化石原料的可持续发展问题。碳一化工技术为能源清洁高效利用、能源替代和可持续发展开辟了一个新的领域。

碳一化工是指以含一个碳原子的化合物为原料合成各种化学品或洁净燃料的技术。该技术的发展为解决化工原料及清洁燃料的技术链、产业链的可持续发展问题提供了重要途径。碳一化工过程的主要原料包括 CO/H_2 、 CH_4 、 CH_3OH 、 CO_2 等。煤炭和天然气等化石类碳烃资源,以及生物质等可再生碳烃资源是制备碳一化工原料的重要资源。这些碳烃资源可以经过气化、部分氧化或热解等技术途径转化为清洁的合成气、甲烷等碳一化工原料。我国能源资源赋存特点是“缺油、少气、富煤,生物质资源充裕”,因此,应大力发展碳一化工新技术。

为适应社会经济发展对碳一化工技术、理论与方法的需要,培养碳一化工专业技术人才,我们结合编者多年来的科研及教学工作实际,组织编写了《碳一化工概论》。该书不仅适用于化学工程相关专业本科生、研究生等学习碳一化工技术知识的需要,而且也适应于从事碳一化工研究与开发的研发人员和相关管理人员的工作需要。全书共 9 章,分别论述了碳一化工的基本概念和发展现状;醇醚合成、甲醛合成、乙酸及其衍生物合成、烷烃合成(F-T 合成)、烯烃合成、芳烃合成、高分子合成,以及二氧化碳转化等。二氧化碳是重要的碳一化工原料,以往碳一化工相关论著或教材没有单独对其进行论述。近年来,由于碳排放受到国际社会的高度重视,二氧化碳的捕集与转化受到广泛关注,因此,本书将其专门进行了讨论。该书对于已工业化或近期可实现工业化的技术,结合生产实际进行了重点论述。各章均附有思考题和参考文献,以帮助学习者进一步

理解和掌握基本知识,了解发展前沿。

全书由西安科技大学周安宁、张亚婷担任主编,贺拥军、章结兵、赵小玲和牛红梅担任副主编。第1章、第6章和第7章由周安宁编写;第2章和第5章由张亚婷编写;第3章由章结兵编写;第4章由赵小玲编写;第8章由牛红梅编写;第9章由贺拥军编写。

编写过程中借鉴和参考了碳一化工领域相关专家的研究成果,在此向他们表示衷心感谢。同时感谢西安科技大学教务处等有关方面的关怀和支持。

由于编者学识、水平有限,书中不妥或不当之处在所难免,诚请读者批评指正。

编 者

2017年7月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 碳一化工原料的来源	2
1.3 碳一化工的主要产品	7
1.4 碳一化工发展重点及趋势	8
思考题	10
参考文献	11
第 2 章 醇和醚合成	12
2.1 甲醇合成技术	12
2.2 混合醇合成技术	21
2.3 合成气直接合成乙醇	27
2.4 乙二醇合成技术	29
2.5 二甲醚合成技术	35
思考题	38
参考文献	38
第 3 章 甲醛合成	40
3.1 甲醛的性质	40
3.2 甲醛合成反应机理	41
3.3 甲醛合成催化剂	42
3.4 甲醛合成工艺	44
思考题	50
参考文献	51
第 4 章 乙酸及其衍生物合成	52
4.1 醋酸合成技术	52
4.2 醋酐合成技术	58
4.3 醋酸乙烯合成技术	65
思考题	73
参考文献	73
第 5 章 烃类燃料合成	74
5.1 费托合成技术	74

5.2 甲醇制汽油技术	90
思考题	95
参考文献	95
第6章 低碳烯烃合成	96
6.1 甲醇制低碳烯烃	96
6.2 二甲醚制低碳烯烃	108
6.3 合成气直接制低碳烯烃	111
6.4 天然气制低碳烯烃	115
思考题	117
参考文献	117
第7章 芳烃合成	118
7.1 甲醇制芳烃	118
7.2 合成气直接制取芳烃	135
7.3 甲烷制取芳烃	136
思考题	150
参考文献	151
第8章 高分子合成	152
8.1 聚乙烯	152
8.2 聚丙烯	161
8.3 酚醛树脂	167
8.4 氨基树脂	171
8.5 聚甲醛	174
8.6 聚碳酸酯	179
8.7 聚对苯二甲酸乙二醇酯	182
8.8 聚乙烯醇纤维	188
8.9 乙丙橡胶	191
思考题	196
参考文献	197
第9章 二氧化碳合成化学品	198
9.1 生物法制化学品	198
9.2 电化学还原	200
9.3 光催化还原	202
9.4 催化氢化	212
9.5 二氧化碳合成高分子	215
思考题	217
参考文献	217

第1章

绪论

1.1 引言

一个多世纪以来,以石油为基础的石油化工及其相关产品一直是促进现代文明发展的重要物质基础之一。然而,随着石油资源的不断消耗,自20世纪70年代以来,全球已经先后出现了三次石油危机,石油价格的持续上涨,已经严重影响到能源工业、石油化学工业等基础工业的发展,成为制约世界经济发展的关键因素。人类开始从能源多元化和可持续发展的角度来思考能源替代及石油化工原料的接续问题,以煤和天然气为主要能源和化工原料的技术开发和基础研究为能源替代和化工原料的接续问题开辟了一个新的领域,该领域的发展已形成了一门较系统的学科发展方向——碳一化学。近年来随着我国经济的长足发展,石油消费一直呈上涨趋势,从1993年起我国已成为石油净进口国,近两年我国石油依存度已突破60%。因此,从国家安全和能源战略的角度出发,研究开发以碳一资源替代石油生产清洁燃料和化工原料的新工艺和新技术,对于我国这样一个“富煤、贫油、少气”的国家有着极为重要的战略意义。

碳一化学是指含一个碳原子的化合物以及含一个碳原子物种的金属有机单核、多核化合物和表面金属有机化合物的化学。碳一化学(C_1 化学)一词最早来源于 Monsanto 公司,系指由甲醇合成乙酸工艺,即从合成气制得甲醇,通过铑-碘络合物催化剂体系反应生成乙酸。碳一化工是碳一化工工艺学的简称,是基本有机化工工业发展的新领域,它是指用含一个碳原子的物质主要包括 CO/H_2 、 CH_4 、 CH_3OH 、 $HCHO$ 、 $HCOOH$ 、 HCN 、 CO_2 以及碳酸盐等为原料合成有机化工产品或液体燃料的有机化工工艺学。20世纪80年代,日本催化学会 C_1 化学委员会将 C_1 化工技术定义为:制造 CO 、 H_2 或者 CO/H_2 (合成气)的技术和利用 CO 及合成气制造化学品、燃料的技术。20世纪20年代,德国首先开始研发以 CO/H_2 为原料利用 F-T 合成法生产燃料油的工艺和方法。美国、日本等国进一步将 F-T 合成研究拓展到 CO_2 、 CH_4 、 HCN 等碳一原料。

由图 1-1 可知,煤炭、天然气和生物质等目前是合成气生产的主要原料。通过气化技术就可以将这些上游原料转化成碳一化学的重要原料,从而为通过碳一化工解决石油化工原料及清洁燃料生产的技术链、产业链的可接续发展问题提供重要途径。碳一化工技术主要包括从合成气开始合成甲醇、甲醛、甲酸或烯烃等化合物,然后再由这些碳一化合物进一步

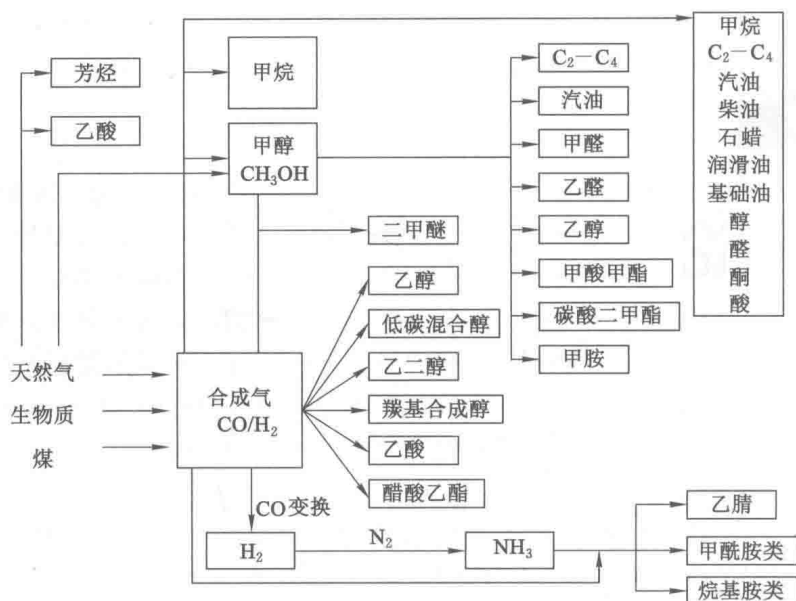


图 1-1 C1 化工合成体系的主要途径

合成其他化工产品的工艺路线,以及由合成气直接生产各种下游化工产品的化工工艺学等两大主要合成工艺路线。碳一化工中所采用的合成气原料的 CO/H_2 比随合成目标产品不同有较大差异。合成气的化学组成可通过改变气化工艺和条件进行调控。气化技术是稳定大规模获取合成气等碳一化工原料的重要方法。但是,21 世纪以来,随着化石能源的大规模应用,二氧化碳排放引起的温室气体效应受到全球关注,从而推动了二氧化碳作为碳一化工的原料的相关技术开发研究,包括二氧化碳的捕集与利用、廉价氢制备等技术的开发研究。

随着碳一化学研究的深入,以及其工业化发展水平的提高,碳一化工逐步发展成为有机化工学科的重要研究领域,逐步形成了合成气化工、天然气化工、甲醇化工和二氧化碳化工等主要发展方向。

1.2 碳一化工原料的来源

1.2.1 基础原料

目前,碳一化工工业中的主要碳一原料为 CO/H_2 、 CH_4 等。 CH_3OH 、 HCHO 等碳一化工原料可以通过 CO/H_2 、 CH_4 制得。 CO_2 作为碳一化工原料,由于受到廉价氢制备技术的制约目前仍在开发研究中。合成气作为碳一化工的主要原料目前主要由储量丰富的煤炭和天然气等原料转化获得。除此之外,生物质、煤层气、页岩气、高炉气、油母页岩、重油(渣油)和石脑油、油砂等也是获得合成气的重要基础原料。下面仅重点介绍天然气、煤和生物质的资源特点。

天然气是储量最大的低碳烃资源,主要成分为甲烷,是一种清洁能源,也是一种优质的化工原料。世界天然气储量十分丰富,远景储量达 $400 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。我国天然气远景储量达

$54 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 约占世界总储量的 10%。世界天然气需求量在逐年递增, 目前美国等发达国家一次能源消费中天然气已突破 30%。未来 10 年内世界天然气消费年均增长率约为 3.9%, 亚洲发展中国家天然气的消费年均增长率会更高, 天然气将成为 21 世纪消费量增长速度最快的能源。预计 2035 年世界天然气需求量将达到 5.1 万亿 m^3 , 占一次能源比例超过石油和煤炭, 成为世界第一大能源。

天然气是生产碳一化工产品的清洁原料。在发达国家和天然气资源丰富的地区, 天然气路线生产的碳一化工产品已占 90%~100%。天然气经转化加工后, 生成的合成气主要用于生产甲醇和合成氨。此外, 天然气还少量用于生产乙炔、氢氰酸和二硫化碳等化学品。近年来甲醇制烯烃(MTO、MTP)和天然气制合成油(GTL)技术不断完善和成熟, 已经成为碳一化工发展较快的一个新领域。

煤是一种有机岩石, 是世界上储量最多(至 2015 年世界煤炭远景储量约 9 000 亿 t, 我国煤炭探明储量约 15 663 亿 t)、分布最广的常规能源, 也是重要的战略资源。不同变质程度煤的结构如图 1-2 所示。煤特殊的组成和结构, 决定了其可作为能源和基本化工原料广泛应用于钢铁、电力、化工等工业生产及居民生活等领域。

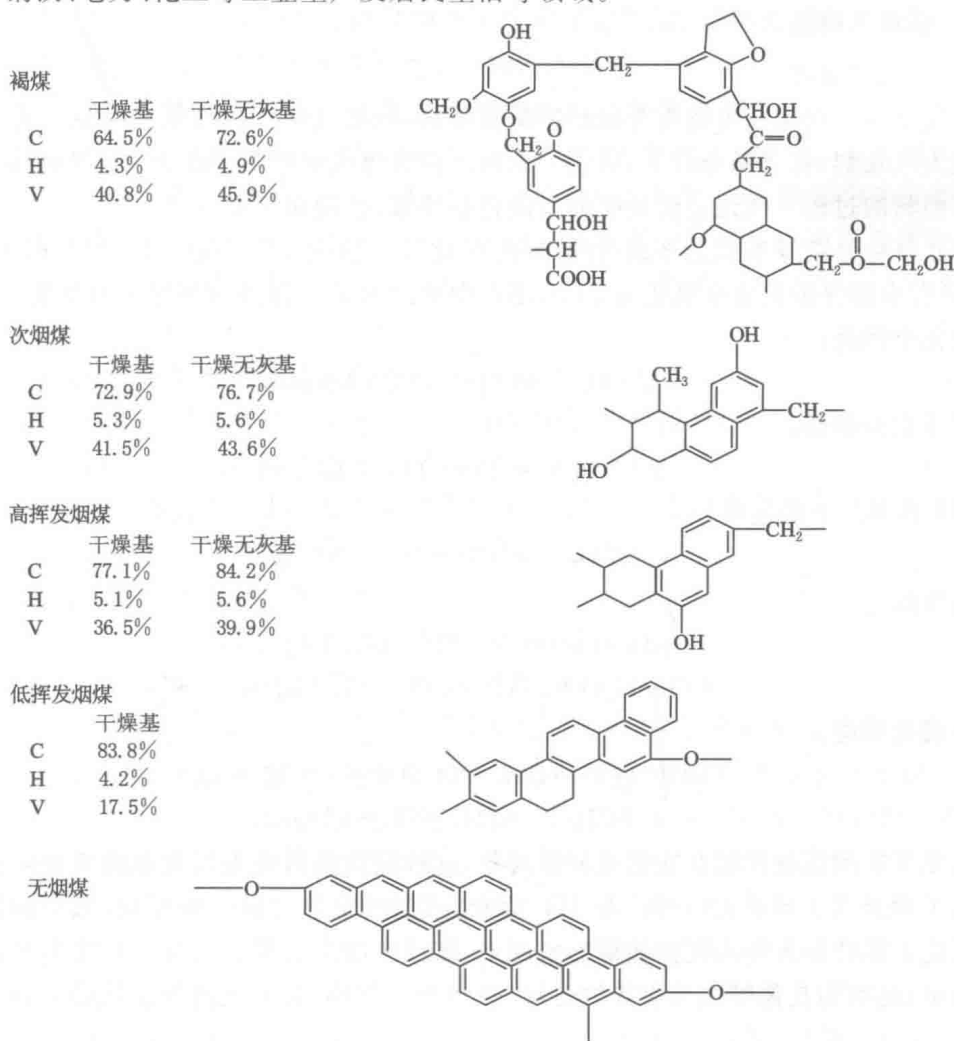


图 1-2 不同变质程度煤的结构

煤通过气化生产的煤气(CO 、 CO_2 和 H_2)可生产合成氨、甲醇和二甲醚(一次产品),同时分离出的高纯 CO 和 H_2 可用做羰基合成化学品(乙酸、丁辛醇等)和加氢化学品的重要原料;通过液化(CTL)可生产清洁燃料油;通过焦化可生产焦炭、煤焦油、芳烃和沥青等化学品,副产的焦炉气作为碳一化工原料可用于甲醇、甲烷和氨的合成。

生物质能是蕴藏在生物质中的能量,是绿色植物通过叶绿素将太阳能转化为化学能而贮存在生物质内部的能量。生物质是可再生能源,主要包括:木材及森林工业废弃物、农业废弃物、水生植物、油料植物、城市和工业有机废弃物和动物粪便等。地球上每年植物光合作用固定的碳达 2×10^{11} t,含能量达 3×10^{21} J。因此,每年通过光合作用贮存在植物的枝、茎、叶中的太阳能,相当于全世界每年耗电量的10倍。生物质能蕴藏量极大,仅地球上的植物,每年生产量就相当于现阶段人类消耗矿物能的20倍。2005年2月28日,第十届全国人民代表大会常务委员会第十四次会议通过了《中华人民共和国可再生能源法》。由于能源工业技术进步所致环境问题日益严峻,从减少二氧化碳等温室气体排放出发,以生物质(蓄有太阳能的各种生物体,英文为biomass)为原料经气化生产合成气,进一步合成清洁燃料和化学品的技术开发受到广泛关注。

1.2.2 合成气制备

1.2.2.1 气化原理

气化过程是以煤或生物质等碳烃物质为原料,以氧气(空气、富氧或纯氧)、蒸汽或氢气或甲烷为气化剂,在高温条件下,通过一系列反应将煤或生物质等碳烃物质从固体燃料转化为气体燃料的过程。气化过程发生的反应包括热解、燃烧和气化反应。

气化反应是在缺氧状态下进行的,因此气化反应的主要产物是:可燃性气体 CO 、 H_2 和 CH_4 ,只有小部分碳被完全氧化为 CO_2 ,还有少量的 H_2O 。该过程中主要的化学反应有:

碳完全燃烧:



碳不完全燃烧:



CO_2 在半焦上的还原:



变换反应:



甲烷化反应:



气化反应的进行伴随有吸热或放热现象,这种反应热效应是气化系统与外界进行能量交换的主要形式。其中式(1-3)、式(1-4)为吸热过程,是造气的主要反应,其余的反应都是放热反应。即使在无外界提供热源的情况下,煤或生物质的氧化燃烧和挥发分析出过程放出的热量,足以为其他吸热反应提供能量,即实现自供热,为气化过程提供必要的热力反应条件。

除了以上反应外,煤或生物质中存在的少量的杂质元素如硫、氮等,也会与气化剂或气

化产物发生反应,在还原性气氛下生成 H_2S 、 COS 、 N_2 、 NH_3 ,以及 HCN 等物质,具体反应如下:



由于气化过程中氧供给不足,反应多在还原环境下进行,所以气化产物中的含硫化合物主要以 H_2S 为主,另含有少量的 COS 和 CS_2 ,一般情况下 SO_2 几乎不出现。但若煤气中水蒸气过剩量越大, $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 就会越大。含氮化合物主要以 NH_3 为主, HCN 和 NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) 为次要产物。这些气体产物在煤气净化工序中予以脱除,得到有用的硫、氮化合物副产物,消除了潜在的污染,最终将煤转化为洁净的气体燃料。

在以上气化过程的主要反应中,原料煤或生物质和气化剂 O_2 、 H_2O 之间直接发生的反应称为一次反应,其余反应为气化初级产物与初始物质之间的反应,称为二次反应。

气化过程是一个复杂的物理化学过程,在气化炉中所进行的反应,除部分为气相均相反应外,大多数属于气固非均相反应过程。气化反应过程速度同化学反应速度和扩散传质速度有关,其反应机理符合非均相无催化反应的一般历程,气化反应一般经历七个相继发生的步骤:

- ① 反应气体从气相扩散到固体碳表面(外扩散);
- ② 反应气体再通过颗粒的孔道进入小孔的内表面(内扩散);
- ③ 反应气体分子吸附在固体表面上,形成中间络合物;
- ④ 吸附的中间络合物之间,或中间络合物和气相分子之间发生反应,属于表面反应步骤;
- ⑤ 吸附态的产物从固体表面脱附;
- ⑥ 产物分子通过固体的内部孔道扩散出来(内扩散);
- ⑦ 产物分子从颗粒表面扩散到气相中(外扩散)。

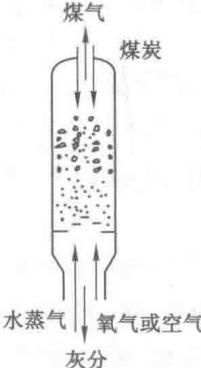
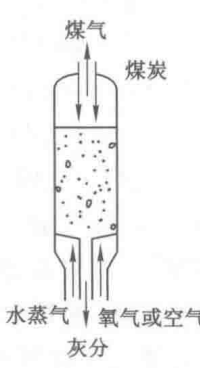
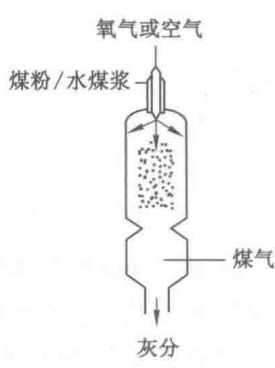
以上七步骤可归纳为两类,①、②、⑥、⑦为扩散过程,其中又有外扩散或内扩散之分;而③、④、⑤为吸附、表面反应和脱附,其本质上都是化学过程,故合称表面反应过程。煤或半焦在气化温度下,其扩散过程和化学过程交替进行,由于各步骤的阻力不同,反应过程的总速度将取决于阻力最大的步骤,即速度最慢的步骤是整个气化过程的速度控制步骤。因而,总反应速度可以由外扩散过程、内扩散过程或表面反应过程控制。大量实验研究表明,低温时表面反应过程是气化反应的控制步骤,高温条件下,扩散或传质过程逐步变为控制步骤。

煤炭气化方法可根据气化过程参数、所用的燃料种类、气固接触形式、热传递方式、进料方式、排渣方式等不同特征进行分类。通常按原料在气化炉内移动方式不同,可将气化方法分为固定床或移动床、流化床、气流床、熔融床四大类。前三种气化方法对原料的粒度和黏

结性、操作条件等有不同的要求,同时热效率、碳转化效率、处理能力及煤气组成也有明显的区别。表 1-1 列出了这三类气化炉的主要特点。

表 1-1

三种典型气化比较

项目	移动床气化法	液化床气化法	气流床气化法
典型气化炉形式			
原料煤粒度/mm	3~30	1~5	<0.1
适用煤种	非黏结性煤	黏结性较低的煤种	基本无限制
供料方式	块煤干式	煤粉干式	煤粉干式或水煤浆湿式
排渣/灰方式	干式排灰或液态排渣	干式排灰或团聚排灰	液态排渣
气化温度/℃	450~1 000(干式排灰) 600~1 600(液态排渣)	850~1 100	1 500~1 800
碳转化率/%	高(>99.7)	低(>95)	高(>99)
冷煤气效率/%	高(约 89)	中(80~85)	低(76~80)
生产能力	低	中	高
代表技术	π 型炉、W-G 炉(常压)、UGI 间歇式水煤气炉、ATC/Wellman 两段炉、Lurgi/BGC-Lurgi 加压炉	Winkler 炉 KRW/U-Gas 炉 HTW 炉	Texaco/E-Gas (水煤浆供料) Shell/Prenflo/GSP (干粉供料)

1.2.2.2 合成气净化及变换

粗煤气中的酸性气体主要是指硫化物和 CO_2 , 其中硫化物又以 H_2S 和羰基硫 COS 为主。一般来说,脱除酸性气体可分为干法和湿法两类。干法工艺采用固体吸收剂或吸附剂,主要有氧化铁法、氧化锌法和活性炭法,其特点是脱除效率高,工艺简单;但设备笨重,投资大,需间断式再生或更换。而且干法工艺一般用于脱硫,对 CO_2 脱除的效果不是很明显。

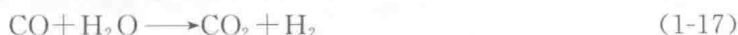
湿法工艺种类繁多,其基本原理可以概括如下:用对酸性气体有吸收能力(溶解或反应)的溶液,在适宜的条件下,洗涤粗煤气,从而使其中的酸性气体与其他气体分离,吸收溶液再经过提高温度、降低压力或其他措施,使被吸收的酸性气体重新释放出来并回收,从而使吸收剂得到再生。因此,湿法工艺一般可分为吸收和再生两大阶段。按其吸收和再生的原理,湿法工艺又可细分为化学吸收法、物理吸收法和物理化学法,如表 1-2 所示。

表 1-2

煤气湿式脱硫工艺简表

脱硫方法		吸收液	特 点
物理吸附法	低温甲醇洗涤法 (Rectisol)	甲醇	在高压低温下操作,效率高、能耗低
	聚乙二醇二甲醚法 (Selexol)	$n=3\sim 9$ 的聚乙二醇二甲醚混合物	稳定、不腐蚀、可选择性脱除 H_2S
化学吸附法	碱性盐溶液法	稀碱液	在 $0.1\sim 1.7\text{ MPa}$ 操作,溶剂活性强,但对有机硫的脱除能力弱
	中和法 醇胺法 MEA、DEA 等	乙醇胺溶液-MEA 或二乙醇胺溶液-DEA	
	氧化法 改良 ADA 法	稀碳酸钠溶液与 2,6-蒽醌二磺酸和 1,7-蒽醌二磺酸的混合物	
物理化学法	常温甲醇法 (Amisol)	甲醇和乙醇胺的混合液	脱除效率高,但存在甲醇挥发问题
	环丁砜法	环丁砜和烷基醇胺混合液	—

气化产品作为合成气使用,则粗煤气中的 CO 和 H_2 的比例必须进行调整。对于 CO 含量过高的粗煤气,通过水煤气变换反应调整 H_2 和 CO 的比例,该工序就称为 CO 变换工序。 CO 变换基本原理就是水煤气变换反应,同时,还会发生部分 COS 水解反应,可表示为:



工业上常采用中温变换,其反应温度为 $380\sim 520\text{ }^\circ\text{C}$,为了降低反应温度和提高反应速度, CO 变换需要在催化剂下进行。催化剂的选择主要根据粗煤气和净化器中 CO 的含量,以及粗煤气中硫的含量。一般情况下, CO 变换之前需要进行酸性气体的脱除,这样就可以采用铁铬系催化剂、铜锌催化剂等不抗硫的催化剂。

1.3 碳一化工的主要产品

目前已工业化的碳一化工产品主要包括经合成气转化的碳一化工产品;经甲醇转化的碳一化工产品;经二氧化碳转化的碳一化工产品;经甲烷转化的碳一化工产品;经氢氰酸转化的碳一化工产品,以及经其他碳一化合物转化的碳一化工产品。其中,合成氨、乙炔和甲醇三大化工产品代表着早期碳一化工发展的主要成就。图 1-3 至图 1-5 列出了由煤、天然气、甲醇等主要原料出发所得到的碳一化工产品。

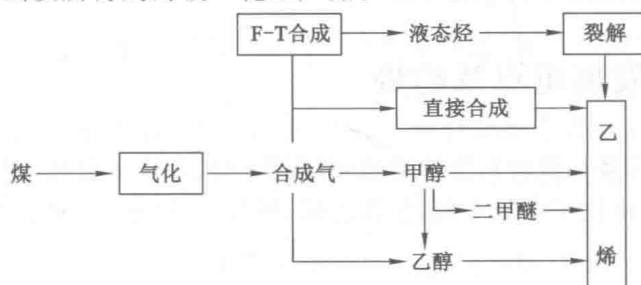


图 1-3 以煤为原料合成乙烯的主要路线



图 1-4 甲醇经烯烃制备化学品及聚合物的主要路线图



图 1-5 甲醇能源利用和化学转化主要产品路线图

乙烯是现代有机化工的重要原料和中心产品,它的产量是衡量一个国家或地区有机化工发达程度的一个重要标志。长期以来,乙烯几乎完全依赖于传统的石油裂解来生产。图 1-3 中原料煤(也可以是其他碳烃原料如天然气或生物质)经气化最终可以获得乙烯。由图 1-3 也可以发现,通过 F-T(Fisher-Tropsch synthesis)合成技术可以得到重要液态烃。液态烃经分馏也可以得到汽油、柴油等燃料,从而为石油替代提供了一条重要途径。此外,也可以通过合成气直接合成低碳混合醇燃料、甲醇和乙醇。

甲醇是经煤气化合成的最简单的含氧化合物,它既是重要的化工基本原料,又是优质、清洁的液体能源,其利用可分为能源利用和化学深加工两大领域,下游产品十分丰富,如图 1-4 至图 1-5 所示。从甲醇出发生产化学品的碳一化学技术值得关注的路线主要有:甲醇制烯烃,甲醇制氢,甲醇制醋酸,以及甲醇制乙二醇等。

1.4 碳一化工发展重点及趋势

随着能源、资源和环境整体形势的变化,目前碳一化工技术研究与开发主要集中在燃料化工产品油和大宗有机化工产品方面,包括乙烯、甲醇、二甲醚、碳酸二甲酯、苯和其他芳烃、乙酸、乙二醇等。

1.4.1 燃料化工产品的开发研究

碳一化工在能源领域的应用主要包括合成燃料、制氢和燃料电池三大方面。

由合成气合成液体燃料主要涉及 F-T 合成工艺和 MTG(methanol to gasoline, 简称 MTG)工艺。F-T 合成是指 CO 非均相催化氢化生成不同链长的烃和含氧有机物的反应, 二氧化碳和水是主要反应副产物。虽然反应原料只是简单的氢和 CO, 但反应本身却是一个复杂体系, 反应产物可达数百种以上, 且不同的操作条件下, 反应的产物也有很大不同。

氢是洁净燃料。由碳一原料制氢是碳一化工的重要过程。由煤或天然气制备出合成气后, 再经水蒸气重整可制得高纯氢。由于氢的储存和配给较为困难, 随着燃料电池技术的发展, 研究开发出便于运输的甲醇来制氢成为各国的重点课题之一。甲醇可以通过催化裂解、重整和催化部分氧化等方法制氢。甲醇重整制氢是近年来发展较快的制氢方法, 与传统方法相比具有操作简单、反应流程短、原料易得、条件温和、副产物少等特点, 而且装置大小规模适宜, 可以适合用户对氢气来源的不同需求, 因而受到广泛关注。另外, 甲烷的催化裂解制氢(同时生成碳材料, 如纳米碳管)也是碳一化工领域近年来的研究热点, 包括催化方法和等离子体方法。

1.4.2 有机化工产品的开发研究

在甲烷部分氧化反应制甲醇方面, 清华大学最近采用新型结构热化学反应器, 在不使用催化剂情况下取得甲醇收率大于 8% 的结果, 并可望取得进一步实用化成果。

在碳一路线制备芳烃研究方面, 大连化学物理研究所 1993 年在国际上率先开展了甲烷芳构化研究, 取得了具有原始创新意义的基础研究成果。这一研究已成为催化领域的热点课题之一。目前研究工作主要集中在改进甲烷芳构化催化剂方面, 催化剂的积炭失活是制约这一反应实用化的关键因素。加强反应器工程的研究以实现反应与催化剂再生的有机结合, 将是甲烷芳构化反应尽快实用化的一个有效途径。此外, 也有科学工作者开展了甲醇转化制备芳烃的研究工作, 这一反应同样也存在催化剂的积炭问题。

在碳一路线合成乙酸方面, 研究与开发工作主要集中在甲醇羰基化反应、经合成气直接转化合成乙酸、甲烷和 CO 转化、甲酸甲酯催化异构化、甲烷和二氧化碳直接转化等几个方面。这些反应涉及多个原子经济反应, 如甲烷和二氧化碳直接转化、甲醇羰基化都是 100% 原子经济反应, 所有反应物原子反应后都变成为产物原子, 在理论和实践两方面具有非常重要的意义。

最近几年, 二甲醚成为国内外广泛关注的另一重要碳一化工产品。二甲醚可以作为有机合成的中间体, 用以制备合成汽油、烯烃等重要化工产品。同时, 二甲醚也可以直接作为燃料, 由于其优越的燃烧性能, 二甲醚已被认为是柴油的最佳替代品。目前, 工业化的二甲醚生产路线是甲醇脱水工艺路线。现正在研究开发以煤、天然气为原料, 经由合成气一步合成二甲醚新工艺。

在碳一路线合成乙二醇方面, 研究主要集中在甲醇直接转化、合成气转化和 CO 偶联制乙二醇等方面。

在碳一原料路线合成烯烃等方面, 目前已实现工业化的技术路线有甲醇(或二甲醚)制烯烃(MTO)、甲醇制丙烯(MTP)、合成气制低碳烯烃等。开发高效催化剂仍是这些技术研究开发工作的关键。

在碳一路线合成甲醇方面, 研究工作主要集中在改进合成气转化催化剂、甲酸甲酯氢解、甲烷部分氧化、甲烷和二氧化碳等离子体或超临界直接转化、碘甲烷水解等几个方面。

目前, 在绿色化工应用方面, 已成功开发碳一相关工艺过程, 如碳酸二甲酯(DMC)对光

气、硫酸二甲酯及卤代甲烷的替代。硫酸二甲酯和卤代甲烷是传统甲基化反应中剧毒和致癌的物质,利用 DMC 替代这些物质是对传统化工过程绿色化改造的重要方面。DMC 的引入可以大大降低化工生产对环境的危害,提高反应的原子经济性。

1.4.3 CO₂的转化与利用

二氧化碳是煤、石油等碳烃化合物能源利用和转化过程的主要副产物,也是主要的温室气体之一。集中排放二氧化碳的工业企业主要有发电厂、化工厂、酒精厂、钢铁厂等。所排放二氧化碳可以经过简单分离或富集,得到可供反应用的纯净二氧化碳。二氧化碳作为自然界存在的最大的碳资源,将成为未来碳一化学品和新材料合成的重要原料。图 1-6 为二氧化碳化学转化的主要技术路线。

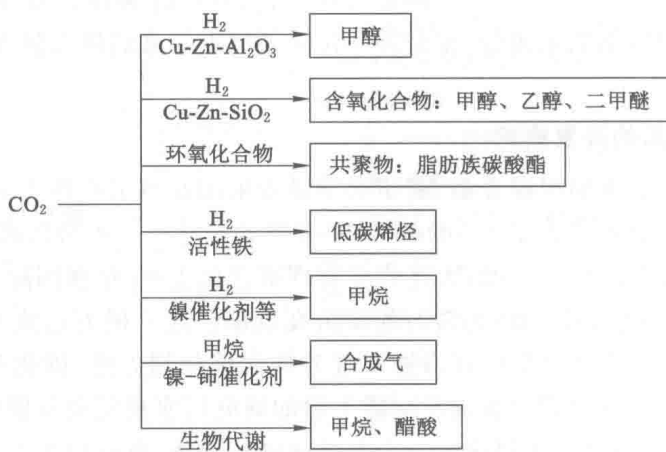


图 1-6 二氧化碳化学转化的主要技术路线

总而言之,碳一化工过程取得突破性进展的关键是催化剂的基础研究。通过催化剂体系和反应机理的基础研究,提出新的催化过程和新催化材料,促进碳一化工在合成清洁燃料、含氧化合物和烯烃等技术获得突破。随着化学工业的发展,碳一化工所具有的广阔的开发与应用前景越来越受到人们的重视,煤或天然气基合成气制汽油、合成精细化学品和大宗化学品过程中所产生的二氧化碳转化及利用技术将成为碳一化工开发研究的重点和热点。

1.4.4 新技术在碳一化工中的应用

新技术的采用将成为碳一化工技术发展的重要手段,这些新技术主要包括生物技术、等离子体与催化联合转化技术、超临界反应技术、反应-分离一体化技术、微型反应技术等。

思考题

1. 简要讨论碳一化工产品的结构及其合成途径。
2. 简要分析对比我国及世界煤、石油、天然气的储量与消耗速度,预测世界和我国能源消费结构的变化趋势。
3. 讨论碳一化工中 CO₂ 的化学转化研究进展。
4. 分析讨论碳一化工技术国内外发展现状与趋势。