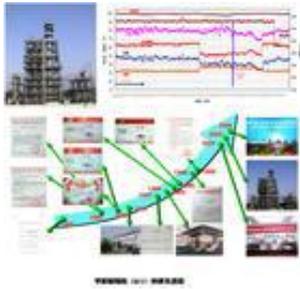


甲醇制烯烃技术(MTO/MTP)



简介

甲醇制烯烃 (Methanol to Olefins, MTO) 和甲醇制丙烯 (Methanol to Propylene) 是两个重要的C1化工新工艺, 是指以煤或天然气合成的甲醇为原料, 借助类似催化裂化装置的流化床反应形式, 生产低碳烯烃的化工技术。

上世纪七十年代美国Mobil公司在研究甲醇使用ZSM-5催化剂转化为其它含氧化合物时, 发现了甲醇制汽油 (Methanol to Gasoline, MTG) 反应。1979年, 新西兰政府利用天然气建成了全球首套MTG装置, 其能力为75万吨/年, 1985年投入运行, 后因经济原因停产。

从MTG反应机理分析, 低碳烯烃是MTG反应的中间产物, 因而MTG工艺的开发成功促进了MTO工艺的开发。国际上的一些知名石化公司, 如Mobil、BASF、UOP、Norsk Hydro等公司都投入巨资进行技术开发。

Mobil公司以该公司开发的ZSM-5催化剂为基础, 最早研究甲醇转化为乙烯和其它低碳烯烃的工作, 然而, 取得突破性进展的是UOP和Norsk Hydro两公司合作开发的以UOP MTO-100为催化剂的UOP/Hydro的MTO工艺。

国内科研机构, 如中科院大连化物所、石油大学、中国石化石油化工科学研究院等亦开展了类似工作。其中大连化物所开发的合成气经二甲醚制低碳烯烃的工艺路线 (SDTO) 具独创性, 与传统合成气经甲醇制低碳烯烃的MTO相比较, CO转化率高, 达90%以上, 建设投资和操作费用节省50%~80%。当采用D0123催化剂时产品以乙烯为主, 当使用D0300催化剂是产品以丙烯为主。

催化反应机理

MTO及MTG的反应历程主反应为:



甲醇首先脱水为二甲醚 (DME), 形成的平衡混合物包括甲醇、二甲醚和水, 然后转化为低碳烯烃, 低碳烯烃通过氢转移、烷基化和缩聚反应生成烷烃、芳烃、环烷烃和较高级烯烃。甲醇在固体酸催化剂作用下脱水生成二甲醚, 其中间体是质子化的表面甲氧基; 低碳烯烃转化为烷烃、芳烃、环烷烃和较高级烯烃, 其历程为通过带有氢转移反应的典型的正碳离子机理; 二甲醚转化为低碳烯烃有多种机理论述, 目前还没有统一认识。

Mobil公司最初开发的MTO催化剂为ZSM-5, 其乙烯收率仅为5%。改进后的工艺名称MTE, 即甲醇转化为乙烯, 最初为固定床反应器, 后改为流化床反应器, 乙烯和丙烯的选择性分别为45%和25%。

UOP开发的以SAPO-34为活性组分的MTO-100催化剂, 其乙烯选择性明显优于ZSM-5, 使MTO工艺取得突破性进展。其乙烯和丙烯的选择性分别为43%~61.1%和27.4%~41.8%。

从近期国外发表的专利看, MTO研究开发的重点仍是催化剂的改进, 以提高低碳烯烃的选择性。将各种金属元素引入SAPO-34骨架上, 得到称为MAPSO或ELPSO的分子筛, 这是催化剂改型的重要手段之一。金属离子的引入会引起分子筛酸性及孔口大小的变化, 孔口变小限制了大分子的扩散, 有利于小分子烯烃选择性的提高, 形成中等强度的酸中心, 也将有利于烯烃的生成。

MTO工艺技术介绍

目前国外具有代表性的MTO工艺技术主要是: UOP / Hydro、ExxonMobil的技术, 以及鲁奇 (Lurgi)

)的MTP技术。

ExxonMobil和UOP/Hydro的工艺流程区别不大,均采用流化床反应器,甲醇在反应器中反应,生成的产物经分离和提纯后得到乙烯、丙烯和轻质燃料等。目前UOP/Hydro工艺已在挪威国家石油公司的甲醇装置上进行运行,效果达到甲醇转化率99.8%,丙烯产率45%,乙烯产率34%,丁烯产率13%。

鲁奇公司则专注由甲醇制单一丙烯新工艺的开发,采用中间冷却的绝热固定床反应器,使用南方化学公司提供的专用沸石催化剂,丙烯的选择率很高。据鲁奇公司称,日产1600吨丙烯生产装置的投资费用为1.8亿美元。有消息称,鲁奇公司甲醇制丙烯技术将首次实现规模化生产,其在伊朗投建10万吨/年丙烯装置,有望在2009年正式投产。

从近期国外发表的专利看,MTO又做了一些新的改进。

1、以二甲醚(DME)作MTO中间步骤

水或水蒸气对催化剂有一定危害性,减少水还可节省投资和生产成本,生产相同量的轻质烯烃产生的水,甲醇是二甲醚的两倍,所以装置设备尺寸可以减小,生产成本也可下降。

2、通过烯烃歧化途径灵活生产烯烃

通过改变反应的温度可以调节乙烯丙烯的比例,但是温度提高会影响催化剂的寿命,而通过歧化反应可用乙烯和丁烯歧化来生产丙烯,也可以使丙烯歧化为乙烯和丁烯,不会影响催化剂的寿命,从而使产品分布更灵活。

3、以甲烷作反应稀释剂

使用甲烷作稀释剂比用水或水蒸气作稀释剂可减少对催化剂的危害。

我国MTO工艺技术发展现状

中科院大连化物所是国内最早从事MTO技术开发的研究单位。该所从上世纪八十年代便开展了由甲醇制烯烃的工作。“六五”期间完成了实验室小试,“七五”期间完成了300吨/年(甲醇处理量)中试;采用中孔ZSM-5沸石催化剂达到了当时国际先进水平。90年代初又在国际上首创“合成气经二甲醚制取低碳烯烃新工艺方法(简称SDTO法)”,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在以金属-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SAPO-34分子筛催化剂上高选择性地转化为乙烯、丙烯等低碳烯烃。

SDTO新工艺具有如下特点:

- 1、合成气制二甲醚打破了合成气制甲醇体系的热力学限制,CO转化率可接近100%,与合成气经甲醇制低碳烯烃相比可节省投资5~8%;
- 2、采用小孔磷硅铝(SAPO-34)分子筛催化剂,比ZSM-5催化剂的乙烯选择性大大提高;
- 3、第二段采用流化床反应器可有效地导出反应热,实现反应-再生连续操作;
- 4、新工艺具有灵活性,它包含的两段反应工艺既可以联合成为制取烯烃工艺的整体,又可以单独应用。尤其是SAPO-34分子筛催化剂可直接用作MTO工艺。

在SAPO-34催化剂的合成方面,大化所已成功地开发出以国产廉价三乙胺或二元胺为模板剂合成SAPO-34分子筛的方法,其生产成本比目前国内外普遍采用的四乙基氢氧化铵为模板剂的SAPO-34降低85%以上。

去年8月,大连化学物理研究所与洛阳石化工程公司和陕西省新兴煤化工科技发展有限公司经过协商,正式签署了“甲醇制低碳烯烃工业化试验项目”合作协议,一致同意先建设万吨级示范装置,充分认识和验证MTO工艺在科研中试阶段尚未确认的问题,为建设百万吨级大型化MTO工业化装置打下扎实可靠的技术基础,共同开辟我国非石油资源生产低碳烯烃的煤化工新路线。据悉,这一项目总投资6000万元,试验装置建设期12个月,试验运行期为6个月。计划于今年7月完成试验装置的建设、安装、调试工作,并正式投入实验运行,今年年底前完成全部试验工作。该项目要对MTO工艺技术的选择、关键设备的设计、重要设备选型、催化剂工业化应用性能等问题进行工程验证与考核,为MTO工业化提供宝贵的工程经验。

不仅在科研方面,在建设大型MTO

工厂方面，除了我公司包头煤制烯烃项目外，我国各产煤大省也各有实质性的动作。

陕西省最近推出了3个大型煤化工项目对外招商，这3个大项目分别位于陕北榆神煤田年产200万吨甲醇、60万吨丙烯的MTP项目；榆横煤田年产240万吨甲醇、80万吨烯烃的MTO项目及关中西北部的彬长煤田年产150万吨甲醇、27.3万吨乙烯、22.7万吨丙烯项目。

榆神煤田项目所采用主要技术是德士古煤制合成气技术、鲁奇公司合成甲醇技术及甲醇制丙烯技术，总投资约为96.71亿元；榆横煤田项目所采用的技术，已经初步推荐采用UOP/Hydro公司的MTO工艺技术，项目推荐采用德士古煤制合成气技术，Lurgi合成甲醇技术，UOP/Hydro公司MTO工艺技术，总投资83.88亿元。

还有我国安徽省淮北煤矿甲醇制丙烯项目，据称，该项目将利用煤转化的合成气生产200万吨/年甲醇（先建一座50万吨/年甲醇厂，计划3年建成）。鲁奇公司将提供甲醇生产技术及甲醇制丙烯（MTP）技术，丙烯产能35万吨/年。

目前我国石脑油和轻柴油等原料资源短缺，如果还是以它们作为低碳烯烃生产唯一原料来源，来满足我国每年对低碳烯烃的增产需求显然不行，必须走出一条新路子。如果在我国煤炭资源丰富的地区，加快煤基MTO工艺的工业发展，实现以乙烯、丙烯为代表的低碳烯烃生产原料多元化，不失是解决我国石油资源紧张，促进我国低碳烯烃工业快速发展之最有效途径，也有利于实现我国内地产煤大省实现煤炭资源优势转化。另一方面，近几年，我国甲醇市场长期维持在高位，使得社会大量投资甲醇的热情不减，人们已经担忧甲醇产品在未来数年的市场问题。而MTO技术，也为根本解决甲醇市场出路提供保证。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/baike/210.html>