

甲醇制烯烃典型技术最新研究进展(II)

——工艺开发进展

邢爱华, 岳 国, 朱伟平, 林 泉, 李 艺

(中国神华煤制油化工有限公司北京研究院, 北京 100011)

摘要: 煤制烯烃技术是发展新型煤化工的核心技术, 是今后煤化工产业重要的发展方向。本文从反应、分离工艺开发、工业化进程方面对国内外典型甲醇制烯烃技术进展进行综述, 通过分析该领域的研究动向及可能存在的技术问题, 为甲醇制烯烃工艺的开发及改进提供借鉴。

关键词: 煤制烯烃; 工艺; 固定床; 流化床; 分离; 精馏

中图分类号: TQ221.21; O622.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)10-0018-08

Recent advances in typical technology for methanol conversion to olefins:

II. Development of chemical process

XING Ai-hua, YUE Guo, ZHU Wei-ping, LIN Quan, LI Yi

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Beijing Research Institute, Beijing 100011, China)

Abstract: The technology of coal to olefins is the key for developing novel coal chemical engineering technologies, which is the orientation for coal chemical industry. In this paper, the reaction and separation process development, industrialization and the trends for typical methanol to olefins technology are reviewed. The analysis for the research trends and potential technical bottle-neck in this field provides the references for exploitation and improvement of MTO process.

Key words: coal to olefins; process; fixed column reactor; fluidized reactor; separation; distillation

国内外具有代表性的甲醇制烯烃技术包括以乙烯和丙烯为目标产品的 MTO (Methanol to olefin) 技术和以丙烯为目标产品的 MTP 技术 (Methanol to Propylene)。到目前为止, 经历实验室和工业示范装置的运行, 并取得了较好成果的有美国环球油品公司(UOP)的 MTO 工艺、中国科学院大连化学物理研究所的 DMTO 工艺、中国石油化工股份有限公司的 SMTO 工艺、Lurgi 公司的 MTP 工艺和清华大学的流化床甲醇制丙烯的 FMTP 工艺^[1]。

甲醇制烯烃成套技术由反应技术和分离技术组成。反应-再生系统关键是催化剂的开发, 根据催化剂性能差别开发反应器和再生器。国内外 MTO/MTP 技术开发的反应-再生系统包括密相循环流化床、提升管循环流化床、多层循环流化床、固定床反应器形式, 并提出了最优的操作条件以提高低碳烯烃选择性。产品分布和纯度要求是开发分离工艺的基础, MTO 产物分离工艺的关键是反应产物中水分、甲醇或二甲醚、CO₂、乙炔和丙炔等炔类化合物的脱除和分离流程的设计开发。来自 MTO 反应器的产品气经换热器换热后进入急冷塔降温、洗涤反

应气中所携带的少量催化剂, 水洗塔脱水、少量甲醇和二甲醚。轻烯烃混合气经压缩、酸性气体脱除、水洗、干燥后进入烯烃分离装置。国内外一些公司开发了改进的前脱乙烷和前脱丙烷流程, 油或醇吸收流程, 以丙烷、碳四或碳五烃类为吸收剂的吸收与精馏相结合流程, 这些流程在节约设备投资、操作成本、能量消耗等方面取得了一定的进步。本文中对国内外典型甲醇制烯烃技术的反应-再生系统、分离系统进行了介绍, 以便于全面了解各种甲醇制烯烃技术的特点、成熟度、工业进程, 为优化反应-再生系统和分离系统提供借鉴。

1 世界上主要的甲醇制烯烃工艺及其开发进展

1.1 UOP 公司的 MTO 工艺

1.1.1 反应-再生系统

UOP 公司在 2000 年公开了 MTO 快速流化床反应器的设计^[2]。该反应器由下部的反应段、中间的过渡段和上部的分离段组成。甲醇或二甲醚等含氧化合物在稀释气体的存在下进入催化剂密相床

收稿日期: 2010-06-24

作者简介: 邢爱华(1970-), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事催化剂和反应开发、分离过程模拟、生物质资源生态高值化利用等领域的研究, xingaihua@gmail.com。

层,将部分原料转化为烯烃后进入过渡段,实现原料的完全转化。扩大段的部分催化剂汽提后进入再生器,再生后的催化剂返回密相床层上部。采用至少2根再生立管实现催化剂在扩大段和下部反应段间的连续循环,扩大段为初步分离器,2个串联的旋风分离器将催化剂细粉从产品气体中分离出来,优化后工艺出口产品气体中的催化剂含量为70 $\mu\text{g/g}$ 。MTO工艺在反应温度为400~500 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为0.1~0.3 MPa下,乙烯和丙烯摩尔比可以在0.75~1.50调节,乙烯、丙烯选择性之和达到80%, C_2^+ ~ C_4^+ 烯烃选择性大于90%。

将12万t/a聚合级乙烯的鼓泡床反应器与快速流化床反应器相比,前者的底部反应器直径为9.1 m,上部反应器直径为11 m,催化剂装填量为114 t,而后者分别为5.2 m、7.9 m和44 t。与鼓泡床的表观气速为1 m/s相比,快速流化床过渡段的表观气速为1~3 m/s,由于提升段直径较小,在提升段的表观气速更高,反应器的横截面积减小至原来的1/3~1/2,节省了设备投资,同时大幅度减少了催化剂用量。

UOP公司于1999年公开了将甲醇制烯烃流化床反应器与碳四、碳五烯烃催化裂解提升管反应器或流化床反应器耦合以提高乙烯和丙烯收率的工

艺^[3]。甲醇或二甲醚等含氧化合物在流化床反应器中转化为 C_{1-5} 烃类产品气体,经分离后 C_4 烯烃和较重组分进入提升管或流化床反应器(优选反应温度为580~650 $^{\circ}\text{C}$)中进行催化剂裂解反应生成乙烯、丙烯。停留时间较短的烃类裂解提升管反应器可以抑制氢转移反应、提高低碳烯烃收率,单独的流化床反应器可以有效控制来自再生器和流到再生器中的催化剂循环速度,提高低碳烯烃的产品选择性。如采用提升管反应器,催化剂和出口气体都进入MTO流化床反应器中。当采用双流化床反应器进行MTO和催化裂解反应时,MTO反应器和裂解反应器中积碳失活催化剂(含碳质量分数为3%~15%)进入再生器中活化,再生后催化剂(含碳质量分数为1%~5%)根据各反应器的剂油比按一定循环量分别进入MTO反应器和催化裂解反应器中。二烯烃在转化为单烯烃的过程常常伴有氢化过程,为了最大化提高乙烯、丙烯收率,降低甲烷收率,应减少烃类裂解反应器进料中二烯烃的含量。 C_4^+ 组分也可先进入低聚反应器,部分 C_4^+ 组分在低聚反应器中可生成富含 C_{3-6} 成分的烃类物质,其中部分汽油组分进入裂解反应器中反应生成乙烯和丙烯。改进后的工艺使产物中的 $n(\text{丙烯}):n(\text{乙烯})$ 可达1.75,乙烯和丙烯总收率达到85%~90%,副产物

(上接第17页)

- [22] Adsul M, Khire J, Bastawde K, *et al.* Production of lactic acid from cellobiose and cellobiose by *Lactobacillus delbrueckii* mutant Ue-3 [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2007, 73: 5055 - 5057.
- [23] Helanto M, Kiviharju K, Leisola M, *et al.* Metabolic engineering of *Lactobacillus plantarum* for production of L-ribulose [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2007, 73: 7083 - 7091.
- [24] Tanaka K, Komiyama A, Sonomoto K, *et al.* Two different pathways for D-xylose metabolism and the effect of xylose concentration on the yield coefficient of L-lactate in mixed-acid fermentation by the lactic acid bacterium *Lactococcus lactis* IO-1 [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2002, 60: 160 - 167.
- [25] Ohara H, Owaki M, Sonomoto K. Xylooligosaccharide fermentation with *Leuconostoc lactis* [J]. *J Biosci Bioeng*, 2006, 101: 415 - 420.
- [26] Dien B S, Nichols N N, Bothast R J. Recombinant *Escherichia coli* engineered for the production of L-lactic acid from hexose and pentose sugars [J]. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2001, 27 (4): 259 - 264.
- [27] Adachi E, Torigoe M, Sugiyama M, *et al.* Modification of metabolic pathways of *Saccharomyces cerevisiae* by the expression of lactate dehydrogenase and deletion of pyruvate decarboxylase genes for the lactic acid fermentation at low pH value [J]. *J Ferment Bioeng*, 1998, 86: 284 - 289.
- [28] Ishida N, Saitoh S, Tokuhira K, *et al.* Efficient production of L-lactic

acid by metabolically engineered *Sacchromyces cerevisiae* with a genome-integrated L-lactate dehydrogenase gene [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2005, 71: 1964 - 1970.

- [29] Saitoh S, Ishida N, Onishi T, *et al.* Genetically engineered wine yeast produces a high concentration of L-lactic acid of extremely high optical purity [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2005, 71: 2789 - 2792.
- [30] Ishida N, Saitoh S, Onishi T, *et al.* The effect of pyruvate decarboxylase gene knockout in *Sacchromyces cerevisiae* on L-lactic acid production [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2006, 70: 1148 - 1153.
- [31] Tokuhira K, Ishida N, Nagamori E, *et al.* Double mutation of the PDC1 and ADH1 genes improves lactate production in the yeast *Saccharomyces cerevisiae* expressing the bovine lactate dehydrogenase gene [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2009, 82: 883 - 890.
- [32] Tokuhira K, Ishida N, Kondo A, *et al.* Lactic fermentation of cellobiose by a yeast strain displaying β -glucosidase on the cell surface [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, 79: 481 - 488.
- [33] Taek H Y, Tae W K, Hye O K, *et al.* Biosynthesis of polylactic acid and its copolymers using evolved propionate CoA transferase and PHA synthase [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2010, 105: 150 - 160.
- [34] Yu K J, Tae Y K, Si J P, *et al.* Metabolic Engineering of *Escherichia coli* for the production of polylactic acid and its copolymers [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2010, 105: 161 - 171. ■

收率可降低 80%，低碳烯烃的收率提高 20%。

UOP 公司开发了移动床含氧化合物制丙烯技术(OTP)^[4]，通过采用多个串联的移动床反应器，实现催化剂的连续反应-再生；通过副产物烯烃循环转化，提高目的产物丙烯收率。该技术既适用于 ZSM-5 催化剂，也适用于 SAPO-34 催化剂，也可采用二者的混合催化剂。为了延长催化剂寿命，UOP 公司进一步提出了改进的移动床 OTP 技术，对循环烯烃物料进行选择性的加氢^[5]，从而减少催化剂结焦。尽管该技术采用了多个反应器，但各个反应器串联连接，前一级反应器的产物必须依次通过后面的各级反应器，从最后一级反应器出来的才能进入气体分离系统。

为使含氧化合物在催化剂上的乙烯、丙烯选择性最大，UOP 公司^[6]通过完全再生一部分催化剂，保持反应器中催化剂焦炭质量分数为 5%，其对乙烯和丙烯的选择性高于焦炭质量分数低于 1% 的催化剂。

1.1.2 分离系统

MTO 反应器出来的产品气体经热量回收后得到冷却，在分离器中将冷凝水排除。冷凝气体压缩后除去含氧化物，进入碱洗塔脱除 CO₂，进一步在干燥器中脱水后进入产品分离系统：脱乙烷塔、乙炔饱和塔、脱甲烷塔、乙烯分离塔、丙烯分离塔和脱丁烷塔等。UOP 公司开发的 MTO 分离流程主要特点如下^[7]：采用前脱乙烷流程，减少脱甲烷塔进料，减少制冷设备，节约能源；与常规石脑油裂解生产乙烯的装置相比，增加了脱甲烷塔塔顶产品中的乙烯含量，提高了脱甲烷塔塔顶的温度（高于 -45℃），避免采用乙烯冷量。但由于脱甲烷塔塔顶出料含有 15% 的进料乙烯，为了回收脱甲烷塔塔顶气体中的乙烯，将该气体送入变压吸附装置吸附、脱附，分离甲烷、氢和乙烯，将回收的乙烯返回压缩机进口，增加了后续工序的负荷；将含甲烷和轻烯烃馏分部分返回至转化反应区，甲烷取代水作为稀释剂，从而减少了水对催化剂稳定性及寿命的不利影响。终端产品收率如下：乙烯收率为 40%，丙烯为 38%，C₄⁺ 烯烃为 11%。

1.1.3 工业化进程

1995 年 6 月，UOP 公司与 Norsk Hydro 公司合作建设了一套粗甲醇加工能力为 0.75 t/d 的 MTO 提升管试验装置^[8]，靠两器压差来实现催化剂的循环。工业演示装置连续运转 90 多天，甲醇转化率接近 100%，乙烯和丙烯的碳基质量收率达到 80%。

催化剂经过 450 次反应-再生循环，性能稳定，催化剂的强度满足要求。在该演示装置上考察了进料的变化、工艺稳定性、工艺灵活性、乙烯和丙烯质量比的调整、质量稳定性、工艺放大可靠性等。试验结果表明，随着反应温度的升高，乙烯、丙烯质量比呈现升高趋势；反应压力升高，乙烯产率略有增加，一般压力在 0.07~0.30 MPa 时， $m(\text{乙烯}):m(\text{丙烯})=1.0\sim 1.5$ ；空速对反应产物的影响不大，当空速增大 2 倍时，总转化率和反应产物组成没有明显变化，这正是进行工业规模放大的最有利因素。试验证明，只有当空速增大 10 倍后，生焦量才会有较大的增加。但是从循环流化床的放大来看，空速不会有太大的变化。

采用 UOP 公司的 MTO 工艺，法国道达尔石化公司在比利时费卢依(Feluy)建成全球首创的甲醇制烯烃/烯烃裂解中试装置(MTO/OCP PDU)，甲醇日处理量为 10 t，该中试装置总投资 4 500 万欧元，于 2008 年底建成，2009 年 9 月进行了初次试车^[9]。该中试装置通过引入烯烃裂解技术，将 C₄ 及其以上烯烃送到烯烃裂解装置，最终可将 C₄ 以上副产物含量降低 80% 左右，增加丙烯、乙烯质量比到 1.75。该装置将在长期运行的基础上验证包含甲醇制烯烃、烯烃分离、重烯烃裂解、烯烃聚合反应和聚烯烃产品应用在内的一体化工艺流程和其放大到百万吨级工业化规模的可靠性。通过引入 OCP 单元，MTO 单元生产 100 万 t 低碳烯烃只需要 260 万 t 甲醇进料。

2008 年 1 月，UOP 公司又与尼日利亚甲醇公司签署商业化技术许可协议，将 MTO 技术与烯烃裂解装置联合，生产 130 万 t/a 乙烯和丙烯，定于 2012 年建成。

1.2 DICP 的 DMTO 工艺

1.2.1 反应-再生系统

DMTO 反应-再生工艺特征为上行式密相床循环流化反应器^[10-11]。反应-再生工艺的操作条件为：预热器出口温度为 450℃，反应温度为 450~600℃，反应压力为 0.1 MPa，有催化剂流经的管道均需保持温度在 250℃ 以上，以防蒸汽冷凝而使催化剂发生堆积。甲醇或二甲醚的进料空速为 1~10 h⁻¹。甲醇或二甲醚单程转化率为 98%，产物中乙烯、丙烯及丁烯选择性可大于 90%，乙烯加丙烯选择性大于 80%。为了进一步提高甲醇制烯烃中丙烯的收率，中国科学院大连化学物理研究所公开了包括甲醇或二甲醚转化反应、乙烯和丁烯反歧化

以及C₄以上重组分催化裂解反应^[12]的工艺,生成含有乙烯、丙烯等轻组分的混合烃,生成的混合烃返回到分离系统进行分离,可提高丙烯收率。

1.2.2 分离系统

DMTO分离工艺由中国石化集团洛阳石油化工工程公司开发^[13],对常规前脱乙烷流程进行了改进,主要特点是:在五段压缩与脱乙烷塔回流罐之间设置加氢转化反应器,脱除乙炔及反应再生过程中产生的氧气;对常规深冷前脱氢系统进行简化,脱乙烷塔回流罐气相进入深冷脱甲烷系统,经冷却冷凝后并不需要设置繁琐的冷箱前脱氢系统,直接进入高压脱甲烷塔。缺点是采用了深冷低温分离,需乙烯制冷系统。分离DMTO气体可获得99.5%以上的乙烯回收率。

1.2.3 工业化进程

中国科学院大连化学物理研究所在20世纪80年代初进行MTO研究工作,于1995年完成了流化床MTO的中试运转,其发展的适合两段反应的催化剂及流化反应工艺达到国际先进水平,开发出具有自主知识产权的DMTO技术^[11]。

中国科学院大连化学物理研究所与中国石化集团洛阳石油化工工程公司合作,2005年12月在陕西省华县建成了1.67万t/a的甲醇工业试验装置。2006年2月20日一次投料试车成功,实现了近100%甲醇转化率、低碳烯烃(乙烯、丙烯、丁烯)选择性达90%以上的结果,该工业试验项目为具有自主知识产权的创新技术,为该项工艺技术的推广应用积累了宝贵经验,标志着我国在实施石油替代战略中实现了关键技术的突破,在煤制烯烃方面走在了世界前列。

2007年9月该研究所与神华集团签订180万t/a甲醇制60万t/a烯烃技术许可合同。该项目总投资195亿元,目前正在建设中,2009年底机械竣工,2010年3月主要工艺装置试车,8月化工投料,10月出合格产品。该项目是DMTO技术的首次工业应用。2008年9月,由中国科学院大连化学物理研究所控股企业新兴煤化工公司与美国Lummus公司就DMTO技术的产业化推广签署了合作营销协议,标志着DMTO技术面向国际市场迈出了重要一步。

2010年4月30日50t/d的DMTO-II技术工业化试验开始甲醇进料,5月4日甲醇反应副产物循环转化单元投料,5月12日单程转化率以及乙烯丙烯选择性达到预期指标。经数百小时连续稳定运

行后,5月16日至5月19日进行了72h现场考核与标定,结果表明甲醇转化率接近100%。与DMTO技术相比,乙烯、丙烯选择性、甲醇单耗及催化剂消耗等各项技术指标均有较大幅度改进,标志着新一代甲醇制烯烃工业化技术(DMTO-II)取得重大突破^[14]。

神华包头煤制烯烃示范工程8月8日10时48分核心装置甲醇制烯烃投料试车,至12时生产出乙烯和丙烯,打通了工艺流程,标志着示范工程一次投料试车取得圆满成功。8月19日11时38分,4条聚烯烃产品包装生产线同时启动。世界第一批以煤为原料生产出的聚烯烃产品在神华包头煤制烯烃项目现场顺利出厂。该工程是世界上首套以煤为原料生产聚烯烃塑料的项目,项目试车成功,开创了煤基能源化工产业新途径,奠定了我国在世界煤基烯烃工业化产业中的国际领先地位,对于我国石油化工原料替代、保障国家能源安全具有重要意义。

1.3 中国石油化工股份有限公司的SMTO工艺

中国石化上海石油化工研究院于2000年开始进行甲醇制烯烃研究,开发了SMTO技术。SMTO反应系统由流化床反应器和催化剂再生器组成,催化剂活性组分为SAPO-34分子筛。2005年建立了一套12t/a的MTO循环流化床热模试验装置,在该试验装置上验证实验室研究结果。

SMTO-1催化剂在试验装置上平稳运行2000h,催化剂物性未见明显变化。反应条件:温度为400~500℃,压力为0.1~0.3MPa;产品分离系统类似于石脑油蒸汽裂解制乙烯。甲醇转化率大于99.8%,乙烯和丙烯选择性大于80%,乙烯、丙烯和C₄选择性超过90%。

2007年11月,中国石油化工股份有限公司在燕山石化建设的100t/d甲醇制烯烃(SMTO)工业试验装置投产运行成功。2008年完成甲醇年进料180万t MTO工艺包的开发,具备了设计和建设大型MTO工业化装置的条件。中国石油化工股份有限公司在烯烃下游产品生产技术、产品营销等方面具有显著优势,进入甲醇制烯烃领域对于减轻石脑油成本的压力、提高其烯烃的经济竞争力具有重要的战略意义。2009年底,中国石油化工股份有限公司批复了中原石化乙烯原料路线改造(MTO)项目。该项目总投资近15亿元,采用其自行开发的甲醇制烯烃技术。2010年2月3日,中国石化集团与河南省政府签订合作备忘录,确定180万t/a甲醇制60万t/a烯烃项目将落户河南省鹤壁市宝山循环

经济产业集聚区。该项目将由中国石油化工股份有限公司与河南煤业化工集团合作实施。项目将依托河南煤业化工集团在鹤壁地区建设的 60 + 60 万 t/a 甲醇装置,将煤炭开采-甲醇-MTO 及下游加工一体化运作。

1.4 Lurgi 的 MTP 工艺

ZSM 系列催化剂的主要优势是抗积炭能力强,失活慢。但由于 ZSM-5 分子筛孔径较大,生成较多碳四以上的高碳烃,致使乙烯、丙烯的选择性相对较低。Lurgi 公司基于 Sudchime 公司开发的改性 ZSM-5 催化剂开发了固定床甲醇制丙烯(MTP)技术。

1.4.1 反应-再生系统

Lurgi 公司开发的 MTP 工艺采用 2 个连续的固定床反应器,甲醇先在第一个反应器中脱水转化成二甲醚(DME),循环回流的轻质 C_{2-6} 物流与热 DME 物流合并后进入 MTP 反应器中^[15]。反应温度 450 ~ 480℃,反应压力 0.13 ~ 0.16 MPa。3 台并联的 MTP 反应器正常情况下 2 台反应器操作,1 台反应器再生。为了抑制焦炭在反应器中生成,同时向 MTP 反应器注入蒸汽。焦炭的生成量非常少,低于碳产物收率质量分数的 0.01%,但每操作 600 ~ 700 h,催化剂需进行烧焦再生。烧焦通过氮气和氧气混合物燃烧附着在催化剂表面的焦炭来完成。

Lurgi 公司公开了将含氧化合物、蒸汽和一种或多种烃(C_{2-8} 烷烃或烯烃)的物流在 400 ~ 470℃ 生产 C_{2-8} 烯烃,优选生产丙烯的反应器结构^[16]。原料等多股物流能从反应器的顶部穿流到底部的反应段,每个反应段都由塔盘组成,塔盘上具有催化剂堆积形成的固定床区域。所用分子筛催化剂为 ZSM-5 型、Penasil 型、MFI-Z 型或 MeAPSO 型,催化剂颗粒为圆柱形,具有 3.5 ~ 7.0 mm 或 2.1 ~ 4.5 mm 的平均长度、3.1 ~ 3.4 mm 或 3.3 ~ 3.7 mm 的平均直径。塔盘中分子筛催化剂的厚度为 100 ~ 1 000 mm,在第一个反应阶段的厚度为 100 ~ 500 mm,最后一个反应阶段的厚度为 500 ~ 1 000 mm。

为降低离开所述反应阶段的反应混合物在进入下一个反应阶段之前的温度,在相邻的反应阶段形成的每个间隙中安装具有外部混合作用的双流喷嘴,水饱和的、主要包含 DME 和甲醇的气相喷雾包含水和 DME 或甲醇的液相,喷嘴的喷射角度为 15° ~ 35°,液相借助于气相喷雾成具有直径为 10 ~ 100 μm 的细小液滴。

反应器内每个塔盘由没有间隙、并立放置、彼此

紧密连接的小室组成。小室可以为正方体、长方体或正等边棱柱体,该结构使得塔盘具有良好的弯曲刚性,从而耐受固定负载、分子筛催化剂和惰性球的总质量。在相邻的反应段向上和向下界定的间隙中安装雾化系统——双流喷嘴管组件,利用温度为 170 ~ 300℃ 水饱和的、含有 DME 或甲醇的气相将温度为 25 ~ 150℃ 主要由水组成、含有一定量 DME 或甲醇的液相均匀喷雾成直径为 10 ~ 100 μm 的细小液滴。小室中分子筛催化剂的层厚度为 100 ~ 1 000 mm,从上一个反应阶段到下一个反应阶段逐渐增加,通过此方法和调节物流的速度,确保反应混合物在催化剂床层中的恒定停留时间。在塔盘催化剂床层上下分别装有一定厚度的惰性球,底部装填有金属丝网、金属板网、多孔板,防止分子筛催化剂从所述塔盘掉落,且催化剂层的这种布置可防止流动隧道的形成。

1.4.2 分离系统

Lurgi 公司开发了 MTP 分离工艺^[17]。MTP 反应器出来的产物经回收副产蒸汽而冷却,被冷却的物流经压缩后去产品分离工序。由于反应产物富含 C_5 以上的汽油产品(约 16% 以上),为了节省投资和能耗,产物分离流程选择前脱丁烷塔以移除大量的 C_5 以上的汽油产品。终端产品收率如下:乙烯收率为 2%,丙烯为 65% ~ 67%,丙烷和丁烷为 5%,汽油为 24%。

1.4.3 工业化进程

Lurgi 公司于 1990 年起开展了甲醇制丙烯的研究。1999 年 7—11 月在德国完成了单床层工艺开发装置。采用绝热操作、单床层固定床反应器,以水蒸气作为稀释剂、在甲醇进料量为 0.3 kg/h 下优化反应条件。1999 年 12 月至 2003 年 2 月在德国完成了三床层工艺开发装置。加入蒸汽作为稀释剂,甲醇分散进料,形成完整的反应器系统,对循环过程进行模拟及开发反应模型。2000 年 8 月至 2004 年 3 月,为了验证催化剂寿命以及反应器模型的改进效果,在挪威建设了 1 套甲醇进料量为 15 kg/h 的 MTP 示范装置,已运行操作超过 11 000 h。该装置工艺反应条件与工业装置相同,简化了净化段,实现了远程控制。2003 年 9 月至今在德国建有 1 套六床层工艺开发装置,该装置工艺做了较大调整。采用六床层绝热 MTP 反应器,包括 DME 预反应器,含压缩机及碳氢化合物连续循环,目的是使丙烯产率最大化,考察催化剂长期循环运行能力。目前此装置已累计运行超过 3 000 h,并仍在运转中。

2005年3月Lurgi公司与伊朗签订了10万t/a甲醇制丙烯技术转让合同,但由于各种原因,该装置已经停止建设。2005年和2006年大唐内蒙古多伦煤化工有限责任公司和神华宁煤集团分别与Lurgi公司签订了1套年产47万t/a丙烯的合同。

1.5 FMTP 工艺

1.5.1 反应-再生系统

FMTP技术是以甲醇为原料,以SAPO-34分子筛为催化剂活性组分,通过流化床反应器,将甲醇转换为丙烯产品的一项新技术。其特点是在2个独立的流化床反应器(区)中分别进行MTO、EBTP(乙烯和丁烯歧化反应)过程,产物汇总后进入分离系统,丙烯产品出装置,C₂及C₂以下组分、C₄及C₄以上组分循环返回EBTP反应器继续转化^[18]。C₂⁻、C₄⁺两股物流在返回烯烃转化反应区之前有少量驰放,以免惰性组分积累。催化剂顺次通过EBTP、MTO反应器,经汽提后进入再生器烧焦,再生催化剂连续返回反应器以实现连续反应-再生。

清华大学开发了用于FMTP反应的多层流化床反应器。催化剂自上而下流过反应器,原料自下而上流过反应器,催化剂与原料在反应器中形成气固逆流接触。多层床有效降低了流化床反应器中的返混。新鲜原料与底层的低活性催化剂接触,有利于抑制积碳和氢转移反应,有利于提高丙烯选择性;未转化原料与顶层的高活性再生催化剂接触,有利于原料充分转化。在流化床反应器内不同轴向高度处设置2~3层或3层以上气体分布器,最下层气体分布器采用管式或板式分布器,其余各层均为板式分布器。当采用管式气体分布器时,失活催化剂出口位于反应器底部,以便于装置停车时将反应器内催化剂完全卸出。

1.5.2 分离工艺

FMTP分离工艺流程示意图见图1。FMTP技术分离工艺的杂质脱除工艺采用激冷、压缩工艺,气体分离装置包括吸收解析部分和C₃₋₅分离^[19-20]。在吸收解析部分中吸收塔和一级解析塔之间设置平衡塔以稳定系统的运行和操作,提高C₂及更轻组分的分离效率,加大系统操作弹性。分离过程采用吸收解析和精馏方法,以汽油或碳原子数为1~4的醇类、醚类或酮类中至少一种作为吸收剂,在一定的温度和压力下有效地吸收低碳烯烃混合气体中的C₃₋₅组分,通过吸收、解析、精馏的方法将C₃₋₅组分分开。该方法适合MDTO气体中C₃₋₅组分的分离,

可以分离不同生产工况下的产品气体。终端产品收率如下:乙烯收率为2%,丙烯为68%~72%,丙烷和丁烷为12%,汽油为4%。能分离出纯度大于99.6%的丙烯产品,并保证系统丙烯回收率大于99%。

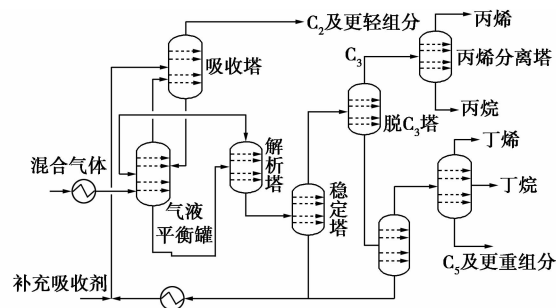


图1 FMTP分离工艺流程示意图

1.5.3 工业化进展

清华大学化工系绿色反应工程与工艺北京市重点实验室自1999年开始进行甲醇及二甲醚制低碳烯烃的研究,首先发现了SAPO-34催化剂具有将乙烯、丁烯高选择性地转化为丙烯的能力,经过对关键工艺进行深入研究,提出了利用SAPO-34催化剂及流化床反应器制丙烯工艺技术(FMTP)。2006—2007年完成了甲醇进料量为2kg/h的循环流化床实验,为3万t甲醇进料的工业示范装置提供了基础数据。2007年9月,完成年进料3万t甲醇的工业示范装置的工艺包编制。2009年1月,FMTP试验装置竣工。截至2009年8月,该装置已进行了二次流态化试车,全面打通了系统工艺流程,2009年12月3日公布了流化床甲醇制丙烯(FMTP)工业技术开发成功。

“流化床甲醇制丙烯工业技术”由中国中化集团公司、清华大学和安徽淮化集团联合攻关,在清华大学小试研究工作基础上,将小试成果放大到万吨级规模,通过工业试验装置的运行、工艺参数优化、催化剂寿命和工艺设备的可靠性考核,最终使该万吨级的工业试验装置技术和环境保护各项指标达到国内外先进水平,为下一步百万吨级工业化装置建设提供技术依据和培训平台。流化床甲醇制丙烯工业试验的成功,实现了煤制烯烃技术新的突破,不仅填补了煤制烯烃技术上的一大空白,而且打破了国外对煤化工重大关键技术的垄断局面,对我国从煤化工生产大国向煤化工技术强国转变将产生重大影响。

2 其他公司 MTO/MTP 技术上的特点

2.1 Exxon 公司

2.1.1 Exxon 公司反应-再生系统

Exxon 公司^[21]提出的流化床 MTO 技术采用 SAPO 系列催化剂,副产物 C_4^+ 组分在主反应器或另设的辅助反应器中进一步裂解,部分转化为低碳烯烃,以提高低碳烯烃收率。当采用辅助反应器时,再生催化剂流经辅助反应器进入主反应器,并从主反应器流回再生器。辅助反应器的气相产物不再进入主反应器。

Exxon 公司^[22]开发了提升管循环流化床技术,在带立管的流化床反应器中进行催化剂裂解反应,产物中 C_4^+ 组分与低碳烯烃产品分离后返回立管用作为流化介质,并在立管中裂解生成低碳烯烃。

2.1.2 Exxon 分离流程

Exxon 公司^[23]提出了从 MTO 产物中分离乙烯和丙烯的方法。反应产物首先经脱丙烷塔分离出 C_4^+ ,塔顶 C_3^- 组分进行 DME 脱除和水洗、干燥,然后进入脱甲烷塔或脱乙烷塔、乙烯塔等进行常规精馏分离,所述流程为概念原则流程。

2.2 法兰克福金属技术有限公司

法兰克福金属技术有限公司^[24]提出了一种甲醇制备丙烯的方法。甲醇蒸气在 Al_2O_3 催化剂上反应而获得含有二甲醚的第一种混合蒸气,该混合蒸气在装有择形沸石催化剂(含质子的硼碳烷硅酮)的串联固定床反应器中反应生成含有丙烯的混合产物。反应产物经过冷却除水后进入精馏塔,塔顶为 C_2 以下组分,少量弛放后返回串联反应器的入口端;塔底为 C_3 以上组分,经丙烯分离塔分离,塔顶为丙烯,塔底产物少量弛放后返回反应器入口,增加丙烯收率。

2.3 BASF 公司

BASF 公司提出的甲醇/二甲醚制烯烃技术^[25],采用硅酸硼催化剂,包括两段反应及两段分离。原料在第一反应区中与催化剂接触发生催化裂解反应,产物经第一分离系统分出 C_{2-4} 烯烃及 C_{1-4} 烷烃,余下的 C_5^+ 组分进入第二反应区与催化剂接触发生裂解反应,产物经第二分离脱除芳烃组分,然后返回第一分离系统。该专利的特点是循环 C_5^+ 组分与原料在不同的反应区域及条件下发生反应。

2.4 Lummus 公司烯烃分离工艺

ABB Lummus 公司烯烃分离采用前脱丙烷后加氢、丙烷洗工艺技术。来自 MTO 的轻烯烃混合气经

压缩机 3 级压缩、酸性气体脱除、水洗和干燥后,进入高、低压脱丙烷塔进行分离。高压脱丙烷塔顶物流经压缩机 4 级压缩后送至脱甲烷塔,塔顶主要是甲烷,经热量回收后作为燃料气并入燃料气管网。低压脱丙烷塔塔底物流送至脱丁烷塔,得到混和 C_5 和混和 C_4 副产品。脱甲烷塔底物流送至脱乙烷塔进行 C_2 和 C_3 分离,塔顶 C_2 组分经过乙炔加氢反应器后进入乙烯精馏塔,塔顶为聚合级乙烯。塔底 C_3 进入丙烯精馏塔,塔顶为聚合级丙烯。神华包头 180 万 t/a 甲醇制烯烃工业化示范装置中的烯烃分离装置采用的是此技术。

2.5 惠生烯烃分离工艺

上海惠生工程公司根据 MTO 产物分布特点,开发成功具有自主知识产权的 MTO 反应产物分离技术——PROA 工艺,完成了 60 万 t/a MTO 分离工艺包。MTO 反应产物经压缩、杂质脱除、干燥后进入分离系统。在分离系统中,利用 PROA 专利技术,采取精馏与溶剂吸收结合的含轻质气体低碳烯烃分离的方法取代了传统深冷分离工艺。

专利^[26]公开了不使用深冷和低温脱甲烷精馏塔,仅使用丙烯冷基和一级低等级乙烯冷基的分离过程:用一个预切割精馏塔对 C_2 馏分进行非清晰切割,塔顶产物包括 CH_4 、 H_2 及其他轻质气体,部分碳二馏分及相平衡的少量碳三;塔釜产品为其余 C_2 及更重组分。将预切割塔的出口气体冷却后进入一个吸收塔,用 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 或其烃类混合物组成的吸收剂分离其中的 C_1 和 C_2 。轻质气体由吸收塔塔顶排出,吸收塔的塔底产品返回预切割塔,在该塔进一步吸收 C_2 馏分并脱出甲烷及更轻组分后送到脱乙烷塔进行 C_2 和 C_3 的清晰切割;脱乙烷塔塔顶得到 C_2 馏分,去乙烯精馏塔分离得到乙烯和乙烷,塔釜产品是 C_3 及更重组分;若进入预切割塔的进料中含有乙炔,则脱乙烷塔塔顶产品先脱除乙炔再进入乙烯精馏塔。该过程投资少、能耗较低,但仍然需要丙烯冷冻压缩机和一个单级乙烯冷冻压缩机。由于吸收剂吸收气相中的 C_2 组分时会放出热量,当吸收塔为常规的无冷凝器和冷却器的吸收塔时,放出的热量使气液相温度升高,进而使吸收塔出口气体中的 C_2 组分及吸收剂含量增加,采用降低气液相进口温度的方法降低出口气体的温度以减少其中的 C_2 组分含量。

当乙烯产量为 30 万 t/a 时仅需要一个轴功率小于 150 kW 的单级乙烯冷冻压缩机。为了能取消仍需较高投资费用和大量的操作及维护费用的小

容量乙烯压缩机,采用吸收剂与被吸收物流已相接触、温度已升高的条件下冷却该物系的方法,即采用设有塔顶冷凝器的吸收塔,达到在较高温度条件下冷却该物系的目的,冷凝器采用丙烯冷剂,使乙烯冷冻压缩机不再成为必需^[27]。该方法得到的乙烯产品中乙烯质量分数可大于99.95%,乙烯回收率大于99.6%。

3 结语

经过近30年的努力,我国煤化工形成了以煤气化为龙头、以甲醇体系的能源化工为主体的格局。为尽快提高煤化工产业的竞争力,开发出处于世界领先水平的技术,需以工业示范为目标,重点进行关键、共性技术以及工程化技术开发。甲醇制烯烃成套技术主要包括反应-再生工艺和分离工艺。

提高反应的时空产率、降低固定投资和运行成本、节约能耗是MTO/MTP技术的发展方向。为提高反应系统时空产率、提高转化率和产品选择性、减少催化剂消耗,反应-再生工艺的开发以优化反应器和再生器结构、工艺流程和操作条件为主。早期开发的甲醇制烯烃技术以乙烯、丙烯、丁烯为目的产物,乙烯+丙烯收率为80%,乙烯+丙烯+丁烯收率为90%,近年来随着乙烯、丙烯供应短缺,为了尽可能提高乙烯、丙烯收率,国内外各公司相继报道了将反应产物中的C₅⁺组分(催化裂解)、乙烯和丁烯(歧化)循环回到反应系统。

分离工艺是以降低设备投资和操作成本、提高物料回收率和产品纯度、节约能耗、操作简单、维护量小、运行可靠为目的。反应产物经杂质脱除、压缩、干燥、加氢转化、分离等过程生产出聚合级乙烯和丙烯产品,核心是杂质脱除和分离流程的开发和设计。各种甲醇制烯烃技术根据各自反应产物分布特点,开发出了对进料组成变化适应性强的杂质脱除和分离工艺。

参考文献

- [1] 曹湘洪. 重视甲醇制乙烯丙烯的技术开发[J]. 当代石油石化, 2004, 12(12): 1-6.
- [2] UOP LLC. Fast-fluidized bed reactor for MTO process; US, 006166282A[P]. 2000-12-26.
- [3] UOP LLC. Process for producing polymer grade olefins; US, 005914433A[P]. 1999-01-22.
- [4] UOP LLC. Conversion of oxygenate to propylene using moving bed technology; WO, 2006/012150 A2[P]. 2006-02-02.
- [5] UOP LLC. Conversion of oxygenate to propylene with selective hydrogen treatment of heavy olefin recycle stream; US, 2006/0063956 A1[P]. 2006-03-23.
- [6] 埃克森美孚化学公司. 用含要求碳质沉积的分子筛催化剂使含氧物转化成烯烃的方法; 中国, 1190270C[P]. 2005-02-23.
- [7] Senetar J, Miller J, Lawrence W. Process for producing ethylene; WO, 01/25174A1[P]. 2001-04-12.
- [8] 佟俊鹏. MTO技术工业化可行性分析[J]. 化工科技, 2006, 14(1): 66-70.
- [9] Vermeiren W. 道达尔与UOP的甲醇制烯烃裂解一体化工艺示范装置[C]. 中国煤制烯烃技术经济研讨会, 2009, 9.2-9.4.
- [10] 中国科学院大连化学物理研究所. 一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃方法; 中国, 1166478A[P]. 1997-12-03.
- [11] 中国科学院大连化学物理研究所. 一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃方法; 中国, 1065853C[P]. 2001-05-16.
- [12] 中国科学院大连化学物理研究所. 甲醇或二甲醚转化制丙烯的方法; 中国, 101177373A[P]. 2008-05-14.
- [13] 中国石油化工集团公司, 中国石化集团洛阳石油化工工程公司. 甲醇转化制取低碳烯烃气体的分离方法; 中国, 1847203[P]. 2006-10-18.
- [14] 李军. 甲醇制烯烃技术又获新突破[N]. 中国化工报, 2010-05-21.
- [15] Lurgi R M, Holtmann H D. Methanol to propylene MTP-Lurgi is way[J]. Erdol Erdgas Kohle, 2002(5): 234-237.
- [16] 鲁奇有限责任公司. 用于从包括含氧化合物、水蒸气和一种或多种烃的物料流生产C₂₋₈烯烃的反应器; 中国, 101460239A[P]. 2009-06-17.
- [17] 齐国祯, 谢在库, 钟思清, 等. 煤或天然气经甲醇制烯烃工艺研究进展[J]. 现代化工, 2005, 25(2): 9-13.
- [18] 中国化学工程集团公司, 清华大学. 流化床催化裂解生产丙烯的方法及反应器; 中国, 1962573A[P]. 2007-05-16.
- [19] 中国化学工程集团公司, 清华大学. 甲醇、二甲醚转化制取低碳烯烃气体产物的分离装置及方法; 中国, 101225013A[P]. 2008-07-23.
- [20] 中国化学工程集团公司, 清华大学. 一种低碳烯烃混合气体的分离方法; 中国, 101234946A[P]. 2008-08-06.
- [21] ExxonMobil Chemical Patents Inc. Making an olefin product from an oxygenate; US, 6740790B2[P]. 2004-05-24.
- [22] Exxon Mobil Chemical Patents Inc. Catalyst fluidization in oxygenate to olefin reaction systems; US, 7084319 B2[P]. 2006-08-01.
- [23] 范埃格蒙德 C F, 杜杭 D J, 阿斯普林 J E. 从甲醇-烯烃反应转化系统回收乙烯和丙烯的方法; 中国, 1833017A[P]. 2006-09-13.
- [24] 海克 M, 科斯 U, 科尼戈 P. 用甲醇制备丙烯的方法; 中国, 1431982A[P]. 2003-07-23.
- [25] BASF Aktiengesellschaft. Preparation of olefins from methanol and/or dimethyl ether; US, 4433188[P]. 1984-02-21.
- [26] 上海惠生化工工程有限公司. 一种含轻质气体的非深冷低碳分离方法; 中国, 101353286A[P]. 2009-01-28.
- [27] 上海惠生化工工程有限公司. 精馏与溶剂相结合的含轻质气体低碳烃的分离方法; 中国, 101445419A[P]. 2009-06-03. ■