

甲醇制烯烃技术最新进展

南海明^{1,2}, 文尧顺^{1,2}, 吴秀章¹, 徐春明², 关丰忠¹, 公磊¹

(1. 中国神华煤制油化工有限公司, 北京 100010; 2. 中国石油大学(北京), 北京 102249)

摘要: 综述了典型甲醇制烯烃工艺的技术特点及其优缺点, 对相关技术的工业化进程进行了介绍。结合甲醇制烯烃技术当前的现状, 对其面临的主要问题和未来的发展方向做了阐述。

关键词: 甲醇制烯烃; 工艺技术; 反应器; 烯烃分离

中图分类号: TQ211

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0041-06

Recent development of methanol to olefins technology

NAN Hai-ming^{1,2}, WEN Yao-shun^{1,2}, WU Xiu-zhang¹, XU Chun-ming²,
GUAN Feng-zhong¹, GONG Lei¹

(1. China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Ltd., Beijing 100010, China;

2. China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The features, advantages and disadvantages of typical MTO process technologies are reviewed. The related industrialization process of MTO process is described. With the current status of MTO technology, the main problems and development direction in the future are discussed in detail.

Key words: MTO; process technology; reactor; olefin separation

低碳烯烃是现代社会的不可或缺的基础原料, 传统上是通过石脑油、轻柴油及加氢尾油蒸汽裂解技术制备的。近年来, 石油价格的高涨使得不依赖石油原料的甲醇制烯烃(methanol to olefins, MTO)技术开始受到更多的关注。MTO技术指的是以煤、天然气或生物质等为基础原料, 经气化制合成气、合成气制甲醇、甲醇制烯烃、烯烃分离及聚合等环节, 最终得到烯烃或聚烯烃产品的过程。

目前, 典型的甲醇制烯烃技术包括 UOP/Hydro MTO 工艺、中科院大连化学物理研究所(DICP)的DMTO 工艺、中国石油化工股份有限公司(以下简称中石化)的SMTO 工艺、神华集团的SHMTO 工艺、Exxon Mobil 公司的OTO 工艺以及以丙烯为目的产物的Lurgi 公司的MTP 工艺和清华大学等联合开发的FMTP 工艺等。其中, UOP 公司的MTO 技术、DICP 的DMTO 技术、中石化的SMTO 技术及Lurgi 公司的MTP 技术都已实现工业化。本文中综述了上述典型MTO 工艺的技术特点及其工业化进程并对甲醇制烯烃技术存在问题及发展方向提出了见解。

1 UOP/Hydro MTO 工艺

UOP 公司是较早从事甲醇制烯烃工艺技术开发机构, 但其与Norst Hydro 公司合作开发的

UOP/Hydro MTO 工艺的工业化却推进得较慢。不过, 随着南京惠生工程有限公司 29.5 万 t/a 甲醇制烯烃工业装置在 2013 年投产运行^[1], 该工艺也首次实现了工业化应用。

1.1 技术介绍

UOP/Hydro MTO 工艺采用快速流化床反应器和 UOP MTO-100 催化剂^[2], 反应温度为 400 ~ 500℃, 反应压力为 0.1 ~ 0.3 MPa, 乙烯和丙烯的总选择性可以达到约 80%, 生产 1 t 烯烃的甲醇单耗约 3 t。改变反应条件, 乙烯和丙烯的摩尔选择性之比可在 0.75 ~ 1.50 内调节。1999 年, UOP 公司公开了 MTO 工艺快速流化床反应器的设计^[3]。该反应器分为下部的反应段、中间的过渡段和上部的分离段 3 部分。含氧化合物原料(一般为甲醇或二甲醚)在稀释气体的存在下经分布器进入反应段, 与密相床催化剂接触并将部分原料转化为烯烃为主的产品气, 随后进入过渡段并在其中实现原料的完全转化。在过渡段, 产品气流的表现气速逐渐增大。携带催化剂的产品气出过渡段后进入气固分离器, 催化剂和产品气在分离器实现初步的分离, 分离出的催化剂进入上催化剂床, 携带少量催化剂的产品气进入分离段。在分离段, 旋风分离器将剩余的催化剂细粉从产品气体中分离出来并返回上催化剂床, 脱除催化剂的产品气出反应器。在该快速流化

床反应器中,密相的催化剂分布于 2 处,一是反应段,二是分离段的下部,即上催化剂床。分离段分离出的催化剂在上催化剂床聚集,一部分经汽提后进入再生器,烧炭再生后返回反应段上部,实现催化剂的循环使用,一部分经待生立管返回密相床层。待生立管上设置催化剂冷却器,以降低待生剂返回密相床层的温度。该反应器通过调节再生剂和由上催化剂床经立管返回密相床层待生剂两者的比例,来控制反应段催化剂的平均积碳含量并最终影响产品气组成。催化剂可以采用完全再生的方式,烧焦条件易于控制^[4]。UOP/Hydro MTO 反应器和再生器均采用流化床的形式,并均通过发生蒸汽来控制反应或烧焦温度^[5]。由于采用快速流化床反应器,UOP/Hydro MTO 反应器实际操作压力相对较高,一般在 0.25 MPa 左右。

快速流化床反应器可以允许较高的空速,同样甲醇加工量的情况下,能够大幅减少设备投资和维持反应所需的催化剂藏量。另一方面,快速流化床反应器内构件较多,操作气速也比较高,在反应段约 1 m/s,在过渡段为 1(下)~4(上) m/s,这可能需要对催化剂及内构件的强度和耐磨性能有较高的要求。

为了进一步降低甲醇单耗、副产物的收率并提高低碳烯烃的选择性,UOP 和 ATOFINA 公司于 2003 年联合开发了烯烃裂解工艺(olefins cracking process, OCP)。该工艺采用固定床反应器和增产丙烯的 UOP 专有催化剂,反应温度为 500~600℃,压力为 0.1~0.5 MPa^[6],进料中无需添加稀释剂,可实现较高空速条件下 C₄₊ 组分在反应器中与催化剂接触发生裂解反应,产品气中的 C₃ 组分中 95% 为丙烯,丙烯/乙烯比可高达 4.0。该工艺同时采用可回转再生系统以方便催化剂再生^[7]。UOP/Hydro MTO 工艺与 OCP 工艺联用^[8](即 UOP 高级 MTO 工艺,Advanced MTO process)的流程示意图如图 1 所

示。MTO 产品气经急冷降温后,除去其中携带的水分,然后产品气经压缩将其中未反应的含氧化合物(主要为二甲醚)分离出来并返回反应器回炼。含氧化合物回用后,产品气在分馏/纯化单元经进一步压缩,除去杂质并将目的产物与副产物分离开来。聚合级的乙烯和丙烯作为产物引出,而作为副产物的 C₄~C₆+ 组分则送至烯烃裂解单元并选择性地转化为以丙烯为主的低碳烯烃。OCP 产品气经过分馏,C₃ 及以下组分送至 MTO 产品气烯烃分离单元,残留的 C₄+ 组分作为副产物引出装置。采用 UOP 高级 MTO 工艺^[9],乙烯和丙烯的总选择性可提升至 85%~90%(不同的乙烯/丙烯比对应的选择性有差异),最终产物中丙烯/乙烯比可以在 1.2~1.8 内调节,副产物的收率可以降低 80%,而低碳烯烃收率则提升 20%,甲醇单耗降至约 2.6 t^[8]。

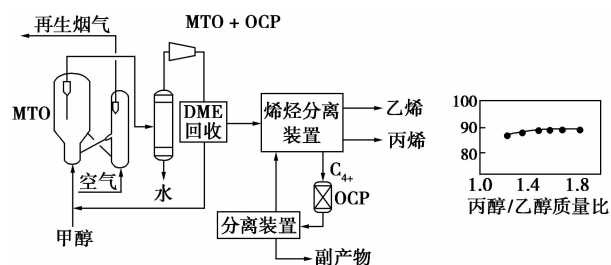


图 1 UOP 高级 MTO 工艺流程简图

1.2 工业化进程

1995 年,UOP 和 Norsk Hydro(现已更名为 INEOS)公司合作,采用流化床反应器和再生器及 SAPO-34 分子筛催化剂,在挪威 Hydro 研发中心建设了一套甲醇进料量为 0.75 t/d 的 MTO 试验装置。该装置在渡过开工不稳定期后,乙烯、丙烯和丁烯的收率分别稳定保持在 50%、30% 和 10%,甲醇转化率保持在接近 100% 的水平^[10]。该装置的成功稳定运行显示了 UOP 公司 MTO 工艺的可靠性及催化剂催化性能的稳定性。

(上接第 40 页)

- [21] 李春启,孙旭光,陈元应,等.一种由甲醇制备丙烯并联产芳烃的方法:CN,103387476A[P].2013-11-13.
- [22] 徐建军,任丽萍,滕加伟,等.甲醇转化制丙烯和芳烃的方法:CN,102190546B[P].2011-09-21.
- [23] 曹德安.甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术研究进展[J].化学工程与工艺,2007,23(4):359-363.
- [24] 曹劲松,张军民,许磊.甲苯甲醇烷基化制 PX 技术的开发优势[J].石油化工技术与经济,2010,26(1):8-10.
- [25] Dakka J M, Buchanan J S, Crane R A, et al. Process for aromatic al-

kylationl:US,7453018B2[P].2008-11-18.

- [26] Hibino T, Niwa M, Murakami Y. Shape-selectivity over HZSM-5 modified by chemical vapor deposition of silicon alkoxide[J]. Journal of Catalysis, 1991, 128(2):551-558.
- [27] Ghosh A K, Harvey P. Toluene methylation process:US,7060864B2 [P].2006-06-13.
- [28] 许磊,刘中民,张新志,等.一种甲苯甲醇烷基化制对二甲苯和低碳烯烃移动床催化剂:CN,101417235B[P].2009-04-29.
- [29] 王雨勃,孔德金,夏建超,等.苯和甲醇或二甲醚制二甲苯的方法:CN,102746098A[P].2012-10-24. ■

2008年10月,UOP公司与Total公司合作在比利时费鲁(Feluy)建成了甲醇处理量为10 t/d的试验装置。该试验装置采用了MTO/OCP联用工艺,最终将 C_4+ 副产物降低约80%,丙烯/乙烯比增加至1.75。该装置在长期运行的基础上验证了包含甲醇制烯烃、烯烃分离、重烯烃裂解、烯烃聚合反应及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。

2008年11月,UOP公司与总部设在新加坡的Eurochem技术公司的子公司Viva甲醇公司签署商业化技术许可协议,将以天然气基甲醇为原料,采用UOP/Hydro MTO技术以及由Total和UOP公司联合开发的OCP技术在尼日利亚建设规模为130万t/a MTO装置。2011年,UOP公司对外宣布其MTO/OCP工艺技术将在中国惠生(南京)清洁能源公司29.5万t/a的MTO装置上首次实现工业应用。该装置原料采用外购甲醇,反应部分采用UOP公司的MTO技术,分离部分采用惠生自有的MTO分离工艺(该项目也是惠生MTO分离工艺的首次工业应用)。目前,该装置已于2013年9月下旬建成投产。2012年9月,UOP公司与山东久泰能源公司签署商业化技术许可协议,将在内蒙古鄂尔多斯建设60万t/a MTO装置。该装置以煤基甲醇为原料并采用UOP提供的催化剂,计划2014年建成。

另外,UOP还分别授权了山东阳煤恒通化工有限公司29.5万t/a和江苏斯邦石化有限公司83.3万t/a甲醇制烯烃项目。两装置也均采用煤基甲醇为原料,预计分别在2014年和2015年建成投产。迄今,中国采用UOP/Hydro MTO工艺的甲醇制烯烃装置乙烯和丙烯总产能超过200万t/a,各授权装置一般均采用高级MTO工艺(MTO/OCP联用)。

2 DICP的DMTO工艺

中科院大连化学物理研究所(DICP)是国内最早开始甲醇制烯烃理论及工艺研究的机构,其在长期工作积累的基础上并联合中石化洛阳工程公司和陕西省新兴煤化工科技发展有限公司(现新兴能源科技有限公司)共同开发的DMTO技术是世界范围内首个实现工业化应用的甲醇制烯烃技术。

2.1 技术介绍

DMTO工艺采用密相循环流化床反应器,反应温度为400~550℃,反应压力约0.1 MPa,甲醇或二甲醚单程转化率接近100%,产物中乙烯、丙烯及丁烯选择性可>90%,乙烯加丙烯选择性>80%。

1997年,大连化物所公开了一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃的方法^[11]。甲醇原料经设置在反应器底部的分布器进入密相流化床反应器,与催化剂在流化状态下接触反应转化为以低碳烯烃为主的产品气。携带催化剂细粉的产品气进入上部的扩大段,表观气速降低,大部分催化剂依靠重力返回密相床层,其余催化剂利用多级旋风分离器从产品气中脱除。脱除催化剂的产品气随后进入预处理和烯烃分离装置。失活催化剂经汽提后进入再生器烧焦再生,催化剂再生温度为550~700℃,再生剂经汽提后返回反应器。再生烟气经多级旋风分离器脱除催化剂后,进入热量回收装置。

与UOP/Hydro MTO工艺相比较,DMTO工艺反应器内部没有设置分离器,为了保证旋风分离器的分离效果,操作空速及表观速率相对较低;反应器设置过渡段和扩大段,反应气携带的大部分催化剂利用重力沉降返回密相反应床层,因此反应器尺寸较大。另外,由于空速较低,DMTO工艺反应压力也相对较低(0.1 MPa)。DMTO工艺反应器设计相对简单,没有过多的内构件,有利于减小设备磨损和催化剂损失;催化剂采用不完全再生的方式,通过控制烟气中的氧气含量指标控制烧焦强度,烧焦控制相对较复杂。该工艺的缺点在于反应器内催化剂存在较大程度的返混,不利于抑制氢转移、烯烃聚合等副反应;另外再生后的高温且高活性的催化剂未经过降温^[12],直接由密相床的上部进入反应器,与富含烯烃的产品气接触,易造成烯烃聚合等副反应,降低目的产物的收率。

SAPO-34分子筛催化剂在催化丁烯裂解制乙烯和丙烯时,能够获得与ZSM-5相当的转化率和选择性^[13]。为了进一步降低甲醇单耗并增加低碳烯烃的选择性,大连化物所又研发出了DMTO-II技术。该技术通过增加 C_4+ 组分催化裂解单元将大部分副产物转化为以轻质烯烃为主的混合烃,催化裂解及MTO反应均采用循环流化床反应器及SAPO-34分子筛催化剂。经过预处理的MTO产品气经脱丙烷塔分离为塔顶的 C_3 及 C_3 以下组分和塔底的 C_4+ 组分。 C_4+ 组分进入裂解反应器,与催化剂接触并转化为以低碳烯烃为主的产品气。该产品气与MTO产品气组分相近,裂解反应器和MTO反应器可共用产品气分离系统,同时由于采用相同的分子筛催化剂两者也可以共用再生烟气处理系统。 C_4+ 组分转化为低碳烯烃的反应为吸热反应,合理利用MTO反应放出的热量为 C_4+ 组分转化反应器

供热^[14]。采用 DMTO-II 技术可将两烯选择性提升至约 88%，同时甲醇单耗由 3 t 降到 2.6~2.7 t。应当指出，SAPO-34 分子筛催化剂虽然在反应初期性能与 ZSM-5 催化剂相当，但易积碳失活，需控制催化剂在裂解反应器中的停留时间并频繁烧焦再生。因此，采用 SAPO-34 催化剂时，裂解装置的生焦率要大于采用 ZSM-5 时的情况。

2.2 工业化进程

2004 年，大连化物所联合中石化洛阳工程公司和陕西省新兴煤化工科技发展有限公司，在陕西省华县建设了甲醇处理量为 50 t/d 的工业试验装置。该装置采用大连化物所专有催化剂 DO123 及流化床反应器和再生器，反应温度 460~520℃，反应压力 0.1 MPa(表)，甲醇转化率 >99%，乙烯选择性 40%~50%、丙烯选择性 30%~37%。2006 年 8 月，甲醇制烯烃工业试验项目(DMTO)通过专家技术鉴定。2010 年 5 月，DMTO-II 技术在该装置上进行了工业验证并于同年 7 月通过专家技术鉴定^[15]。

2007 年 9 月，中科院大连化物所与神华集团签订 60 万 t/a MTO 工业装置技术许可合同。2010 年 8 月 8 日，该装置一次投料试车成功，使得 DMTO 技术成为世界范围内第一个实现大规模工业化应用的甲醇制烯烃技术。2013 年 2 月，第二套采用 DMTO 工艺的宁波禾元化学有限公司 60 万 t/a MTO 装置投料运行。该项目开创了以外购甲醇为原料生产低碳烯烃的新路线并增加了烯烃裂解单元^[16]，将来可以为甲醇制烯烃工艺路线的优化选择提供参考。2010 年 10 月，DMTO-II 技术首次对外许可给蒲城清洁能源化工有限责任公司，该公司将采用 DMTO-II 技术在陕西省渭南市蒲城县建设 67 万 t/a MTO 工业装置，该项目也是 DMTO-II 技术的全球首套商业化示范项目。2012 年 10 月，采用 DMTO 技术的浙江新兴新能源科技有限公司 60 万 t/a MTO 项目开工建设^[17]，预计 2014 年建成。

目前，DMTO 工艺已成为工业化经验最丰富的 MTO 工艺。截至 2012 年底，DMTO 技术已经许可了 18 套商业装置，烯烃规模达到 1 006 万 t/a，以上仅是部分采用该工艺的甲醇制烯烃工业装置。

3 中国石油化工股份有限公司的 SMTO 工艺

相比国内其他企业，中石化在烯烃下游产品生产技术和产品营销方面具有优势，同时开发甲醇制烯烃技术有利于平抑石油价格上涨带来的烯烃生产成本增加的压力。SMTO 工艺是由中石化下属的中

石化上海石油化工研究院为主体开发的。

3.1 技术介绍

SMTO 工艺公开报道的技术细节较少，从有限的公开资料来看该工艺采用快速流化床反应器和流化床再生器，反应温度为 400~500℃，压力为 0.1~0.3 MPa(表)，甲醇的转化率 >99.5%，乙烯+丙烯的选择性 >80%，乙烯+丙烯+丁烯的选择性 >90%，吨烯烃约消耗 3 t 甲醇。2011 年，中石化公开了一种甲醇制烯烃工艺中提高烯烃收率的方法^[18]，该方法采用快速流化床反应器并设置多个反应区，再生剂进入反应器前经过预积碳处理，反应再生系统如图 2 所示。甲醇原料经第一快速流化床反应区与催化剂接触生成以低碳烯烃为主的产品气物流 I，失活的待生剂进入再生器再生。再生后的催化剂进入提升管反应区，与包括 C₄ 以上的烃原料接触，生成的产品气和催化剂进入第二快速流化床反应区与 C₄ + 原料和来自再生器的第二股催化剂接触，生成包含低碳烯烃的物流 II 和预积碳的催化剂。携带催化剂的物流 II 经气固分离后与产品气物流 I 混合进入烯烃分离单元，预积碳催化剂返回第一快速流化床反应区。从该专利公开的情况来看，SMTO 工艺反应器与 UOP/Hydro MTO 工艺的反应器类似，但催化剂再生的方式则区别很大。前者再生剂在返回快速床反应器的过程中与 C₄ + 组分接触，发生催化裂解反应，在增产低碳烯烃的同时，达到预积碳的目的；同时预积碳的催化剂首先返回快速流化床的上催化剂床层，然后再通过催化剂立管返回快速流化床的密相床；后者则在进入反应器前没有预积碳处理且催化剂直接返回快速床密相床层。

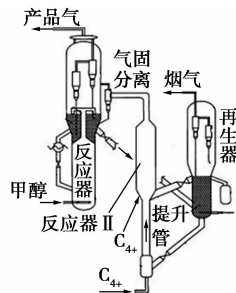


图 2 中石化 SMTO 工艺典型反应再生系统

为了进一步增加低碳烯烃的收率，中石化同时开发了烯烃催化裂解(OCC)工艺。与 ATOFINA/UOP OCP 工艺类似的是，OCC 工艺同样采用绝热式固定床反应器和改性的 ZSM-5 分子筛催化剂，反应温度为 500~600℃、反应压力 0.1~0.2 MPa^[19-20]。该工艺采用可切换的再生反应器系统进行催化剂再

生,通过在反应器的进料中添加稀释蒸汽,降低了烯烃分压,有利于改善两烯的选择性并有效抑制了焦炭的生成。应当指出,添加稀释蒸汽一方面增加了装置的能耗,另一方面降低了进料空速,使得反应器的尺寸可能相对较大。

3.2 工业化进程

2005年,中石化上海石油化工研究院建成了甲醇处理量为12 t/a的MTO循环流化床热模试验装置。该装置催化剂采用其自主开发的SMTO-1催化剂,反应温度为400~500℃,压力为0.1~0.3 MPa(表)。热模试验装置验证了催化剂的可靠性,甲醇转化率、烯烃选择性等各主要参数与上述典型MTO工艺相当。

2007年,上海石油化工研究院与中石化工程建设公司合作在北京燕山石化公司建成了甲醇处理量为100 t/d的SMTO工业试验装置。该装置试验数据表明,甲醇的转化率>99.5%,乙烯+丙烯的选择性>81%,乙烯+丙烯+丁烯的选择性>91%。

2011年10月,中石化下属的中原石化公司采用SMTO工艺技术在河南濮阳建设的20万t/a的SMTO工业装置建成投产。这使得SMTO工艺成为继DMTO工艺之后第二种实现工业化的MTO技术。2009年11月,中原石化公司6万t/a烯烃催化裂解装置(OCC)开车成功。中原石化公司将OCC装置与SMTO装置耦合,可将低碳烯烃(乙烯和丙烯)收率由80%提升至82%~87%。2010年8月,河南鹤壁市与中石化签订中石化河南鹤壁煤化一体化项目合作协议,中石化将在当地建设年产180万t甲醇制烯烃项目,原料采用煤基甲醇。2010年12月,中石化股份有限公司与皖北煤电集团公司按各50%股权比例出资设立中安联合煤业化工有限公司,该公司采用SMTO工艺将在安徽淮南建设煤化一体化项目,首期工程主要包括建设年产400万t煤矿和170万t甲醇制烯烃及衍生产品项目。2014年1月,中天合创能源有限公司与中石化炼化工程签署360万t/a MTO工业装置的建设承包合同。该装置采用SMTO工艺,建成后将是迄今最大的煤制烯烃工业装置。

4 神华集团的SHMTO工艺

2010年,中国神华集团建设完成并成功运行了世界首套MTO工业装置。神华集团在煤制烯烃方面拥有丰富的经验并积极开展MTO技术的研发。2012年神华集团自主研发的催化剂SMC-001实现

了工业应用。神华集团自主开发了新型甲醇制烯烃(SHMTO)工艺技术,其典型反应再生系统如图3所示^[21]。由图3可知,SHMTO工艺的特点在于反应器和再生器采用同轴布置,反应器温度通过外取热器控制。再生器设置在反应器上方,再生后的催化剂依靠重力返回反应器床层,采用这种设计可以减少催化剂的磨损。再生器和反应器之间设置催化剂冷却器,以避免高温再生剂与甲醇原料直接接触导致副反应发生,从而提高低碳烯烃选择性。目前,SHMTO工艺已完成180万t/a甲醇制烯烃装置工艺包的开发并将在神华新疆68万t/a煤基新材料项目中首次实现工业应用。

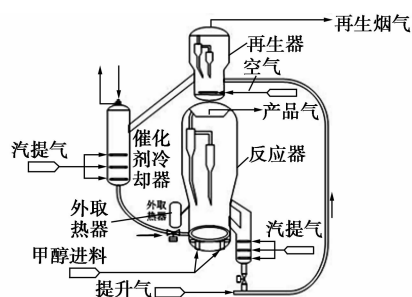


图3 SHMTO工艺典型反应再生系统

5 Exxon Mobil的OTO工艺

美国ExxonMobil公司开发含氧化合物制低碳烯烃(oxygenate to olefins, OTO)采用的是提升管反应器^[22]。气化后的含氧化合物(一般为甲醇,同时含有一定量的惰性气体或蒸汽)在反应器的底部与经过汽提的再生催化剂和来自分离段含有一定焦炭的循环催化剂混合,反应放热。提升管反应器移热困难,反应温度难以控制,因此OTO工艺通过催化剂冷却器冷却进入反应器的再生催化剂以及将一部分甲醇以液体进料的方式进入反应器来吸收过剩的热量,反应器内反应温度介于300~500℃,表观气速高于2 m/s。携带结焦催化剂的产品气离开提升管反应器后进入分离区。在分离区中,结焦的催化剂借助重力从气态物流中分离出来,产品气经旋风分离器进一步脱除携带的催化剂后离开分离区。一部分结焦催化剂经立管循环到提升管反应器的入口处。一部分催化剂经汽提后输送到再生器烧焦再生。沉降器内的含炭催化剂通过待生剂立管循环回提升管反应器的入口处,与再生器来的催化剂混合。通过调节两股催化剂的相对含量来控制反应器入口处的催化剂平均含炭量,并以此控制催化剂的反应活性和选择性。催化剂再生温度介于550~700℃,

通过催化剂冷却器移去再生器烧焦放热,并将再生温度控制在合适的水平。再生剂经冷却器降温后被输送至反应器入口。

OTO 工艺采用提升管反应器,有助于降低催化剂的返混,抑制副反应的发生;通过调节循环催化剂与再生剂的相对含量,可以控制催化剂的活性和选择性,这一点与 UOP 公司的 MTO 工艺类似。再生催化剂经降温后再返回到反应器,有助于避免因催化剂温度过高造成副反应。但另一方面,提升管反应器取热困难,反应温度不易控制;而且提升管反应器内反应气与催化剂接触效率低(催化剂密度大大低于密相床),提升管的高度需要设计得很高才能达到预期的转化率^[23],这可能是该技术迄今尚未工业化的原因之一。

6 结语

甲醇制烯烃技术使得人们可以避免高成本的石脑油蒸汽裂解路线,转而利用储量相对丰富的天然气或煤炭等作为基础原料经甲醇制备轻质烯烃。煤制烯烃路线相对于传统的石油基路线具有较明显的成本优势。但应该居安思危的是,随着对碳排放控制的日趋严格,我国近期将有可能开征碳税^[24]。开征碳税对煤制烯烃路线(吨烯烃造成的二氧化碳排放 > 10 t^[25])可能会造成很大的冲击。包括煤制烯烃在内的新型煤化工产业是高投入、高技术含量同时也是高风险的行业,在当前技术优缺点明显、国家远期环境保护政策明确的情况下,相关研究机构和企业应当未雨绸缪,通过大力推动技术进步以消弭潜在风险。

致谢: 本工作得到中国神华煤制油化工有限公司包头煤化工分公司烯烃中心纪贵臣、孙保全、侯宝元、林华东等的支持和帮助,在此表示诚挚感谢。

参考文献

- [1] 张力. 惠生工程 MTO 项目商业化运行[J]. 现代化工, 2013, 33(10): 107.
- [2] 康莉. 天然气到乙烯和丙烯的转化——UOP/HYDRO MTO 工艺[J]. 石油与天然气化工, 1997, 26(3): 131 - 137.
- [3] UOP LLC. Fast-Fluidized bed reactor for MTO Process; US, 6166282A[P]. 2000 - 12 - 26.
- [4] 邢爱华, 岳国, 朱伟平, 等. 甲醇制烯烃典型技术最新研究进展(II)——工艺开发进展[J]. 现代化工, 2010, 30(10): 18 - 25.
- [5] Chen J Q, Bozzano A, Glover B, *et al.* Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process

[J]. Catal Tod, 2005, 106(1/2/3/4): 103 - 107.

- [6] 闫国春. 甲醇制烯烃工艺副产碳四的综合应用[J]. 内蒙古石油化工, 2007, 33(8): 38 - 41.
- [7] 张远征. 烯烃催化裂解制低碳烯烃技术的研究进展[J]. 石油化工, 2008, 37(8): 852 - 857.
- [8] Gregor J H. Maximize profitability and production of light olefins with UOP's advanced MTO technology[C]. ISH World Methanol Conference, Madrid, Spain, 2012.
- [9] Chen J Q, Bozzano A, Glover B, *et al.* Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process[J]. Catalysis Today, 2005, 106(1): 103 - 107.
- [10] Stöcker M. Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior[J]. Micro Meso Mater, 1999, 29(1): 3 - 48.
- [11] 中科院大连化学物理研究所. 一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃的方法: CN, 1166478A[P]. 1997 - 12 - 03.
- [12] 南海明, 文尧顺, 吴秀章, 等. 甲醇制烯烃工业装置催化剂积碳特性模拟研究[J]. 石油化工, 2014, 43(1): 79 - 86.
- [13] 李晓红, 王洪涛, 齐国祯, 等. SAPO-34 分子筛上丁烯催化裂解制乙烯和丙烯[J]. 石油化工, 2009, 38(11): 1174 - 1179.
- [14] 新兴能源科技有限公司. 新一代甲醇制取低碳烯烃(DMTO II)技术[C]. 伊犁: “十二五”我国煤化工行业发展及节能减排技术论文集, 2010.
- [15] 尹静. 新一代甲醇制烯烃 DMTO-II 技术通过鉴定[J]. 炼油技术与工程, 2010, (9): 53.
- [16] 中国石化有机原料科技情报中心站. Lummus 公司赢得宁波永元化学公司 MTO 项目合同[J]. 石油炼制与工程, 2010, 41(10): 39.
- [17] 浙江兴兴 180 万 t DMTO 项目奠基[J]. 江苏氯碱, 2013, (3): 27.
- [18] 中国石油化工股份有限公司. 甲醇制烯烃工艺中提高烯烃收率的方法: CN, 102190548A[P]. 2011 - 09 - 21.
- [19] 滕加伟, 赵国良, 谢在库. 烯烃催化裂解增产丙烯催化剂[J]. 石油化工, 2004, 33(2): 100 - 103.
- [20] Teng Jiawei, Xie Zaiku. OCC process for propylene production[J]. Hydrocarbon Asia, 2006, 16(3): 26 - 32.
- [21] 神华集团有限责任公司. 一种甲醇转化为低碳烯烃的装置及方法: CN, 102659498A[P]. 2012 - 05 - 14.
- [22] 埃克森化学专利公司. 用含要求碳质沉积的分子筛催化剂使含氧化合物转化成烯烃的方法: CN, 1261294A[P]. 2005 - 02 - 23.
- [23] 齐国祯. 甲醇制烯烃(MTO)反应过程研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2006.
- [24] 黎静文, 曾俊聪. 对我国碳税制制框架设计的思考[J]. 经营管理者, 2010, (12): 15.
- [25] 曲风晨, 吴晓峰. 煤化工项目二氧化碳排放对局部大气环境的影响分析[J]. 化学工业, 2012, 30(8): 16 - 19. ■