

甲醇制烯烃技术工业化进展

石胜启*, 吴凤明

(中天合创能源有限责任公司化工分公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘要:介绍了现代煤化工中甲醇制烯烃(MTO)和甲醇制丙烯(MTP)2种核心技术的特点,综述了MTO/MTP催化剂的类型及其工业化生产进程情况;概括了国内外典型MTO/MTP技术工业化进展现状,最后展望了MTO/MTP技术未来发展前景。

关键词:甲醇制烯烃;催化剂;工业化;进展

中图分类号:TQ211

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0038-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.009

Progress of industrialization of MTO/MTP technologies

SHI Sheng-qi*, WU Feng-ming

(Zhongtian Hechuang Energy Co., Ltd., Erdos 017000, China)

Abstract: The features of two key technologies of modern coal industry, methanol to olefins (MTO) process and methanol to propylene (MTP) process, are introduced. The types of MTO/MTP catalysts and their industrial applications are described. The progress of industrialization of MTO/MTP technologies is reviewed. Its prospects are also proposed.

Key words: methanol to olefins; catalyst; industrialization; progress

乙烯、丙烯等低碳烯烃是现代石化工业中重要的基础原料,合成塑料、合成橡胶、合成纤维等大宗生活品的生产都需要大量低碳烯烃,并且需求量逐年大幅增加。据估算,2015年我国乙烯需求量约为3 800万t^[1],并保持每年约5%的增长率。2015年我国丙烯需求量约为2 500万t,每年的增长率在6%以上^[2]。

传统工艺中,乙烯主要通过石脑油蒸气裂解获得,丙烯最主要的是通过石脑油蒸气裂解制乙烯的副产或联产,其次是炼油厂的催化裂化(fluid catalyst cracking, FCC),还有少量来自丙烷脱氢(PDH)和其他装置^[3]。这些获得烯烃的方法都是基于石油为最初的基础原料,而我国能源结构的特点是缺油、少气、多煤,在这种形势下,为应对未来全球石油价格的剧烈波动,维护我国能源供给稳定,长期保证国内石化基础原料充足,亟需寻求一种非石油资源路线合成低碳烯烃的方法。

1 甲醇制烯烃(MTO)技术

煤基甲醇制烯烃是指以煤气化合成的甲醇为原料生产低碳烯烃的化工技术,主要有甲醇制乙烯和丙烯(methanol to olefins, MTO)和甲醇制丙烯(methanol to propylene, MTP)技术,是一种新型的清洁煤化工制烯烃技术^[4-5]。

通过几十年的研究和试验,目前已有多套

MTO/MTP装置建成并平稳运行,并取得可观的经济效益。可以认为低碳烯烃的合成路径已经形成了石油路线和非石油路线的新局面,如图1所示^[6]。

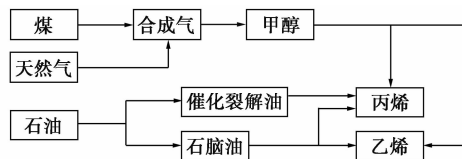


图1 获得烯烃的石油路线和非石油路线

2 甲醇制烯烃催化剂

甲醇制烯烃技术的核心是反应催化剂的开发和工艺流程的优化。具有优异性能的催化剂开发技术是甲醇制烯烃成套技术的关键所在,决定甲醇制烯烃技术的发展方向。经过长期的研究和实践,人们筛选出硅铝沸石ZSM-5和磷酸硅铝分子筛SAPO-34这2大类型的催化剂^[7]。

2.1 甲醇制烯烃催化剂类型

2.1.1 ZSM-5 催化剂

ZSM-5沸石是一种多孔道结构的微孔沸石,具有独特的交叉孔道结构和酸性,如图2所示^[8-9]。在甲醇制烯烃反应中具有良好的反应活性和反应稳定性,但ZSM-5催化剂的酸性较强,会造成烯烃选择性降低。ZSM-5分子筛孔径相对较大,得到的产物主要为丙烯以及C₄+,同时芳烃的含量也较高,

通常用于 MTP 工艺过程中^[10-11]。

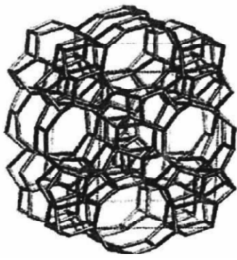


图2 ZSM-5 分子筛结构示意图

2.1.2 SAPO-34 催化剂

1984年,UCC公司开发了磷酸硅铝系列分子筛,性能最为突出的是SAPO-34。该分子筛由 PO_4 、 AlO_4 和 SiO_4 四面体相互连接构成,具有八圆环的椭球形笼状和三维孔道结构,如图3所示^[11-12]。该分子筛的孔径比ZSM-5分子筛更小,甲醇制烯烃反应中乙烯和丙烯的产率显著增加, C_5+ 组分的含量显著减少,几乎不产生芳烃,通常用于MTO工艺过程中^[13-14]。

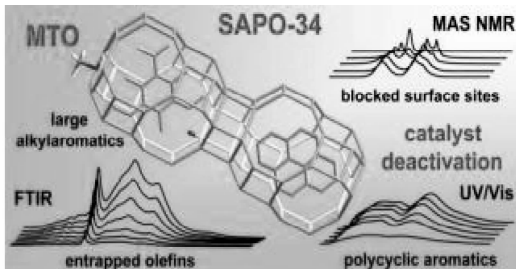


图3 SAPO-34 分子筛结构示意图

目前,SAPO 催化剂是主流催化剂,但也有人研究其他新型催化剂,如具有 RHO 结构的 SAPO 类型的 SRM-2 分子筛。但这些新催化剂在反应活性、选择性以及制备方法等方面存在一定的不足,在短时间内还不能够取代 SAPO-34 催化剂^[7,12]。

2.2 MTO 催化剂工业化进程

2.2.1 大连化物所 D-MTO 催化剂

中国科学院大连化学物理研究所研发了性能优异的 SAPO-34 催化剂。该催化剂适于高线速度或大空速条件下操作,易再生,具有优异的热稳定性和水热稳定性。考核阶段的实验结果表明,甲醇转化率 99.84%,乙烯和丙烯选择性达 79.13%,乙烯、丙烯和丁烯选择性为 90.21%。2005年11月,正大集团与中国科学院大连化学物理研究所合作,在大连建立了生产能力为 2 000 t/a 的甲醇制烯烃催化剂厂。目前,D-MTO 催化剂已经在神华包头甲醇制烯烃等多套装置中使用^[6,15]。

2.2.2 中石化 S-MTO 催化剂

中石化上海石油化工研究院于 2000 年开始研究甲醇制烯烃技术,同时展开了催化剂生产技术的开发,陆续申请了用氟化氢—三乙胺复合模板剂、双模板剂合成 SAPO-34 分子筛的专利。通过对模板剂混合比例、表面活性剂加入量、加料顺序以及成型技术的研究,开发出的 SAPO-34 催化剂具有较高的结晶度和催化性能。2004—2006 年,中国石化 SAPO-34 催化剂工业放大生产成功;2005—2006 年,

(上接第 37 页)

[20] Lin Y, Wu S, Wang D. Hydrogen-methane production from pulp & paper sludge and food waste by mesophilic-thermophilic anaerobic co-digestion[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(35):15055-15062.

[21] Zhu H, Parker W, Conidi D, et al. Eliminating methanogenic activity in hydrogen reactor to improve biogas production in a two-stage anaerobic digestion process co-digesting municipal food waste and sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(14):7086-7092.

[22] Vrieze J D, Plovie K, Verstraete W, et al. Co-digestion of molasses or kitchen waste with high-rate activated sludge results in a diverse microbial community with stable methane production[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 152:75-82.

[23] Duan N N, Dong B, Jiang-Hua L I, et al. High-solids anaerobic Co-digestion of sludge and kitchen garbage under mesophilic conditions[J]. Environmental Science, 2013, 34(1):321-327.

[24] 陈雪,袁海荣,邹德勋,等.餐厨垃圾和稻草两相厌氧发酵及其动力学[J].环境工程学报,2015,9(5):2406-2410.

[25] 蒋滔,李平,任桂英,等.餐厨垃圾与玉米秸秆混合中温发酵产气效果模拟[J].生态与农村环境学报,2015,31(1):124-130.

[26] 许智,叶小梅,常志州,等.稻秸、餐厨垃圾及人粪尿混合厌氧发酵[J].环境工程学报,2012,6(7):2447-2453.

[27] Yong Z, Dong Y, Zhang X, et al. Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production[J]. Renewable Energy, 2015, 78:527-530.

[28] Pei Z J, Liu J, Shi F M, et al. High-solid anaerobic Co-digestion of food waste and rice straw for biogas production[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2014, 21(4):61-66.

[29] Wan S, Sun L, Sun J, et al. Biogas production and microbial community change during the Co-digestion of food waste with chinese silver grass in a single-stage anaerobic reactor[J]. Biotechnology & Bioprocess Engineering, 2013, 18(5):1022-1030.

[30] 卢艳阳,张又弛,唐晓达,等.竹叶与餐厨垃圾厌氧共消化工艺[J].环境工程学报,2015,9(1):407-412.

[31] 裴占江,刘杰,王粟,等.pH 值调控对餐厨垃圾厌氧消化效率的影响[J].中国沼气,2015,33(1):17-21.

[32] 任连海,黄燕冰,王攀,等.热处理时间对餐厨垃圾高温干式厌氧发酵的影响[J].环境工程学报,2015,9(2):90-906.

[33] Kim S, Choi K, Kim J O, et al. Biological hydrogen production by anaerobic digestion of food waste and sewage sludge treated using various pretreatment technologies[J]. Biodegradation, 2013, 24(6):753-764. ■

采用新型干燥方法的甲醇制烯烃流化床催化剂制备成功。该催化剂价格低廉,催化性能优异。目前,S-MTO 催化剂在中原石化甲醇制烯烃装置中使用效果良好。

2.2.3 清华大学 MTP 催化剂

清华大学和中国化学工程集团公司联合开发了在喷雾干燥制备的高岭土微球上原位合成 SAPO-34 分子筛的方法。该催化剂采用 SAPO-34 分子筛为活性组分,平均直径在 60 ~ 80 μm ,堆积密度 800 ~ 1 000 kg/m^3 ,最小流化速度 0.006 m/s ,空气喷射磨损指数 < 3%。2008 年,清华大学与中国天

辰工程有限公司完成了 3 m^3 反应釜所需 SAPO-34 分子筛合成的试验装置,至 2009 年 8 月完成 11 t/a 的中试生产装置。

3 MTO 工业化进程

甲醇制烯烃技术是近年来成功开发的新型煤化工工艺,由于其成本低,利润空间大,使其产能迅速膨胀。MTO 商业化工业规模生产装置采用的典型技术主要有大连化物所的 D-MTO 技术和上海石化研究院的 S-MTO 技术^[16]。国内已经建成、正在建设以及规划筹建的 MTO/MTP 项目见表 1^[17]。

表 1 国内已经建成、正在建设及规划建设的 MTO/MTP 项目

项目名称	技术来源	烯烃产能/ $(\text{kt}\cdot\text{a}^{-1})$	项目进展	下游/ $(\text{kt}\cdot\text{a}^{-1})$
神华包头煤制烯烃(MTO)	D-MTO	600	2010 年投产	300PE + 300PP
神华宁煤煤制丙烯(MTP)	D-MTO	500	2010 年投产	500PP
大唐国际煤制丙烯(MTP)	德国 Lurgi	460	2011 年投产	460PP
中原石化甲醇制烯烃(MTO)	S-MTO	200	2011 年投产	100PE + 100PP
宁波禾元煤制烯烃(MTO)	D-MTO	600	2013 年投产	500EG + 300PP
内蒙古久泰甲醇制烯烃(MTO)	D-MTO	600	2014 年投产	300PE + 300PP
宁夏宝丰甲醇制烯烃(MTO)	D-MTO	600	2014 年投产	300PE + 300PP
山西焦化甲醇制烯烃(MTO)	D-MTO	600	2014 年投产	300PE + 300PP
中煤榆林甲醇制烯烃(MTO)	D-MTO	600	2014 年投产	300PE + 300PP
神华新疆煤制烯烃(MTO)	D-MTO	680	2015 年投产	300PE + 380PP
吉林吉源天然气制丙烯(MTP)	德国 Lurgi	260	2015 年投产	260PP
陕西蒲城煤制烯烃(MTO)	D-MTO	680	2015 年投产	300PE + 380PP
中天合创鄂尔多斯煤制烯烃(MTO)	S-MTO	1300	2016 年投产	650PE + 650PP
延长靖边煤制烯烃(MTO)	D-MTO	600	计划筹建中	300PE + 300PP
神华陶氏榆林煤制烯烃(MTO)	D-MTO	1220	计划筹建中	PE + EG + PP + PO
中电投鄂尔多斯煤制烯烃(MTO)	D-MTO	800	计划筹建中	400PE + 400PP
神华宁煤甲醇制丙烯(MTP)	德国 Lurgi	500	计划筹建中	500PP
中石化贵州煤制烯烃(MTO)	S-MTO	600	计划筹建中	300PE + 300PP
中煤新疆伊利煤制烯烃(MTO)	D-MTO	600	计划筹建中	300PE + 300PP
浙江兴兴甲醇制烯烃(MTO)	D-MTO	690	计划筹建中	300PE + 390PP
河南鹤壁甲醇制烯烃(MTO)	S-MTO	700	计划筹建中	350PE + 350PP
山东神达甲醇制丙烯(MTP)	德国 Lurgi	700	计划筹建中	PE + PP + phe-ace

3.1 UOP 公司的甲醇制烯烃技术

UOP 公司开发了全套甲醇制烯烃技术。1995 年 6 月,UOP 公司与 Norsk Hydr 公司合作建设了一套粗甲醇加工能力为 280 t/a 的 MTO 试验装置。法国道达尔石化公司采用 UOP 公司甲醇制烯烃工艺

在比利时费卢依建成全球首创的甲醇制烯烃和烯烃裂解中试装置(OCC),甲醇处理量为 3 600 t/a 。该中试装置于 2008 年底建成,2009 年 9 月进行了初次试车。2008 年,UOP 公司与尼日利亚甲醇公司签署商业化技术许可协议,将甲醇制烯烃工业化技术

与烯烃裂解装置联合,生产130万t/a乙烯和丙烯。该装置已于2012年建成并开车成功。

3.2 大连化物所甲醇制烯烃(D-MTO)技术

中科院大连化物所20世纪80年代初开始进行甲醇制烯烃研究工作,于1995年完成了流化床甲醇制烯烃的中试运转。

大连化物所与中石化洛阳石油化工工程公司合作,2005年在陕西华县建成了世界首套万吨级(16.7 kt/a)的MTO工业化试验装置,并在2006年2月打通了全部试验流程,实现了投料试车一次成功。2007年9月大连化物所与神华集团签订1800 kt/a甲醇制600 kt/a烯烃(乙烯和丙烯)技术许可合同。该装置于2010年10月生产出合格产品。随后大连化物所与国内多家企业合作,实现了D-MTO技术工业化进程的快速发展。目前国内已有至少4套D-MTO装置运行,并有多套装置在建或者计划建设。

3.3 中石化S-MTO技术

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技术研究,并于2005年建成一套12 t/a的MTO循环流化床热模拟试验装置^[6]。2007年11月,中石化上海石油化工研究院、中国石化工程建设有限公司和燕山石化在燕山石化建设的100 t/d的S-MTO工业试验装置投产运行成功。2008年完成甲醇年进料1800 kt甲醇制烯烃工艺包的开发。2009年底,中原石化采用中石化S-MTO技术建成甲醇年进料600 kt甲醇制烯烃装置。该装置于2011年9月开车成功并产出合格产品。目前,中国石化正在规划建设至少4个煤化工MTO项目,均采用SMTO技术,烯烃产能约2.0 Mt/a。

3.4 Lurgi公司的MTP技术

MTP商业化工业规模生产装置均引进Lurgi公司开发的MTP工艺技术。神华宁夏煤业集团公司于2008年4月在宁夏宁东能源重化工基地开始动工建设煤制丙烯项目。2010年8月,装置全部建设完工。2011年5月,装置产出合格的聚丙烯产品。

2005年,德国Lurgi公司与我国大唐国际发电股份有限公司签署了470 kt/a煤基生产丙烯的MTP专利技术转让合同。2010年10月27日建设项目实现生产装置中交。2011年9月28日,煤基烯烃项目整套装置实现全线流程贯通,产出终端合格产品聚丙烯。

4 甲醇制烯烃技术展望

我国的能源格局决定了发展甲醇制烯烃技术有

助于调整我国的能源结构,缓解我国对进口石油的依存度,实现烯烃原料的多元化^[18]。同时也要充分考虑甲醇制烯烃技术的局限性,如前期投资建设资金额较大、单位产品耗水量大、污染物排放多、生产技术难度较高、生产经验不够丰富等。但随着催化剂生产技术的改进和工艺流程的不断优化,甲醇制烯烃技术将会表现出越来越强的综合竞争力。

参考文献

- [1] 朱志钢. 我国煤基甲醇制烯烃行业发展现状及其分析[J]. 山西化工, 2010, 30(1): 46-50.
- [2] 朱杰, 崔宇, 陈元君. 甲醇制烯烃过程研究进展[J]. 化工学报, 2010, 61(7): 32-34.
- [3] 陈俊武, 陈香生, 刘昱. 煤基甲醇制烯烃(MTO)工艺生产低碳烯烃的工程技术及投资分析[J]. 煤化工, 2005, 120(5): 6-12.
- [4] Liang Z L. Methanol to olefin conversion catalysts[J]. Solid State & Materials Science, 2012, (4): 80-84.
- [5] 阳永荣, 虞贤波, 刘焯. 甲醇制烯烃反应机理[J]. 化学进展, 2009, 21(9): 50-55.
- [6] Chang C D. Methanol conversion to light olefins[J]. Catalysis Reviews, 2011, 26(3): 43-48.
- [7] 宋庆锋, 杨晓明. MTO工艺中分子筛催化剂的研究和应用进展[J]. 工业催化, 2009, 17(9): 36-40.
- [8] 张锋涛. ZSM5分子筛催化甲醇制丙烯过程研究[D]. 西安: 西北大学, 2012.
- [9] Yoshioka M, T Y. Synthesis of CON-type zeolites with trivalent heteroatoms and its[J]. ACS Coal Chem, 2012: 226-234.
- [10] 谢光全. 甲醇制丙烯(MTP)[J]. 甲醇与甲醛, 2005, 12(3): 24-26.
- [11] Stian Svelle. Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5 ethene[J]. JACS, 2006, 128(46): 43-48.
- [12] Li Jinzhe, Wei Yingxu, Jingrun Chen, et al. Observation of heptamethylbenzenium cation over SAPO-type[J]. JACS, 2012, (134): 836-839.
- [13] 刘志成, 王谢. 从工业催化角度看分子筛催化剂未来发展的若干思考[J]. 催化学报, 2012, 33(1): 22-38.
- [14] Dai Weili, Wu Guangjun, Li L. Mechanisms of the deactivation of SAPO-34 materials with diereent[J]. ACS Catalysis, 2013, (3): 588-596.
- [15] 田树勋, 朱伟平. 甲醇制烯烃催化剂研究进展[J]. 天然气化工, 2009, 34(6): 28-32.
- [16] 泉那国. 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.
- [17] 吴德荣, 何琨. MTO与MTO工艺技术和工业应用的进展[J]. 石油化工, 2015, 44(1): 24-29.
- [18] 唐煜, 薛振欣, 王庚. 甲醇制烯烃技术最新进展[J]. 辽宁化工, 2011, 40(7): 39-45. ■