

甲醇制烯烃技术产业化进展

刘 弓, 张亚秦, 王邓军

(陕西煤化工技术工程中心有限公司, 陕西 西安 710075)

摘要:为发展以甲醇制取石油化工产品的现代煤化工技术,综述了国内外现有的甲醇制低碳烯烃(MTO)和甲醇制丙烯(MTP)技术的工业化应用情况,并对部分工业化装置的经济性进行分析。甲醇制烯烃技术目前已经有 16 套投入商业化运行,表明该技术已逐步成熟。在当前石油价格 40~50 美元/桶的情况下,甲醇制烯烃技术经济上仍然可行,需适度发展。为了避免重复建设,引起乙烯、丙烯产品的同质化竞争,甲醇制烯烃技术还应继续升级,一方面推动新一代 MTO、MTP 技术的发展以进一步提升项目经济性,另一方面开发以丙烯和 C₄ 烯烃为主产品的新甲醇制烯烃技术以丰富产品方案。

关键词:甲醇;烯烃;煤化工;经济性

中图分类号:TQ241

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)05-0100-03

Industrialization progress of methanol to olefins

LIU Gong, ZHANG Yaqin, WANG Dengjun

(Shaanxi Coal Chemical Technology Engineering Center Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: In order to develop modern coal chemical technology of methanol to petroleum and chemical products, the industrial application of methanol to olefin (MTO) and methanol to propylene (MTP) technology were described. Economical efficiency of partially industrialized device were analyzed. So far, 16 sets have been put into commercial operation. The MTO technology was becoming more and more sophisticated. When the oil price ranged from 40 to 50 dollars per barrel, the MTO technology was still economical, and the MTO technology need moderate development. In order to avoid projects repeated construction of the same kind which might lead to homogeneous competitions, the MTO technology need to be updated continuously. On the one hand, the new generation technology of MTO and MTP need further expand to elevate the project economical efficiency, on the other hand, new methanol to olefins technologies aimed for propylene and C₄ olefins were also developed to increase the product diversity.

Key words: methanol; olefin; coal chemical industry; economical efficiency

0 引 言

三烯(乙烯、丙烯及 C₄ 烯烃)是化学工业中重要的基本有机石油化工原料,通过石脑油水蒸气裂解是制取三烯的主要途径,其产物以乙烯为主,副产丙烯和 C₄ 烯烃^[1-2]。从煤或天然气制烯烃的研究开发最初源于 20 世纪 70 年代 2 次石油危机的刺激。由于从天然气或煤合成气再生产甲醇的技术已经成熟并规模化,因此,研究的重点和技术难点之一就是甲醇制取低碳烯烃过程^[3-4]。结合我国富

煤、贫油、少气的能源现状,利用甲醇为原料生产烯烃,不仅可以减小我国原油供应不足的压力,对推动化工行业发展也具有重要意义^[5]。Mobil 公司开发甲醇转化制汽油的工艺过程中发现有烯烃产物生成,在随后研究中,人们逐渐认识到低碳烯烃是甲醇制汽油反应过程的中间产物^[6-7]。世界主要发达国家和一些发展中国家均加大投入以开辟非石油资源(煤或天然气)制取低碳烯烃的催化剂及技术路线^[8-10]。截至 2016 年,国内外报道较多、开发较为成熟的甲醇制烯烃工艺技术主要有中国科学院大连

收稿日期:2016-07-14;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.05.019

基金项目:陕西省科学技术研究发展计划资助项目(2016KCT-21);陕西省科技统筹创新工程计划资助项目(2011KTZB01-01)

作者简介:刘 弓(1983—),男,陕西神木人,工程师,硕士,从事煤化工方面的研究工作。E-mail:liugong@sxceec.com

引用格式:刘 弓,张亚秦,王邓军. 甲醇制烯烃技术产业化进展[J]. 洁净煤技术,2016,22(5):100-102,107.

LIU Gong, ZHANG Yaqin, WANG Dengjun. Industrialization progress of methanol to olefins[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5): 100-102, 107.

化学物理研究所、中石化洛阳工程有限公司及陕西煤业化工集团有限责任公司等开发的甲醇制烯烃技术(DMTO)工艺、DMTO-II工艺;中国石化集团的甲醇制烯烃(SMTO)工艺;美国环球油品公司(UOP)的甲醇制烯烃工艺;埃克森美孚公司(ExxonMobil)的甲醇制烯烃工艺;德国鲁奇(Lurgi)公司的甲醇制丙烯工艺;清华大学的甲醇制丙烯(FMTP)技术以及陕西煤业化工技术研究院有限责任公司联合上海碧科清洁能源科技有限公司和上海河图工程股份公司开发的甲醇制烯烃联产丙烯(CMTX)技术^[11-12]。这些技术部分已经在国内产业化,并取得不错的效益。笔者综述了上述已经产业化的甲醇制烯烃技术的应用现状和技术特点,并以正在运行的商业装置为例对甲醇制烯烃技术的经济性及加工成本进行了分析,以期对甲醇制烯烃技术的研究者和投资者提供参考。

1 国内外甲醇制低碳烯烃产业化进展

由于国外煤炭资源与石油天然气资源的储量分布情况,以及煤炭开采和转化政策与国内不同,因此,国外的甲醇主要以天然气为原料,目前还没有煤制烯烃(包括单独的甲醇制烯烃)商业化工厂建设和投产。相反,UOP公司和鲁奇公司的甲醇制烯烃技术均许可给了国内企业,在我国建设了煤制烯烃工业化装置。

众多国外大型公司,如美国红石公司、陶氏化学(Dow)、沙特基础石化公司(Sabir)、美国雅保公司、日本三菱化学(Mitsubishi)、Hitz公司、Nexant公司、美国西湖化学公司(Westlake)等对煤制烯烃或甲醇制烯烃项目进行了持续的考察和研究,有意在我国建设甲醇制烯烃项目。UOP公司和道达尔石化(Total)公司于2008年1月宣布,欧洲化学(Eurochem)技术公司(新加坡)旗下的Viva甲醇公司向尼日利亚位于Lekki的石化联合装置转让其共同开发的技术。2011年5月,特立尼达和多巴哥能源和能源事务部制定了建设聚烯烃一体化工厂的项目规划,并向全球进行招商,但目前未见该项目正式开始建设的报道。伊朗石化有意在伊朗境内建设甲醇制烯烃项目,其甲醇主要由天然气制取。

国内目前已经建成并投产的甲醇制烯烃装置有16套,其中应用DMTO装置9套,DMTO-II装置1套,SMTO装置1套,UOP的MTO装置2套及鲁奇MTP装置3套。

1.1 DMTO 技术产业化进展

2006年6月,DMTO技术万吨级工业化试验完成(甲醇转化率为99.18%,吨烯烃(仅包含乙烯和丙烯)的甲醇单耗为2.96 t)。2007年9月与神华集团签订了年产60万t烯烃的DMTO技术许可合同。2010年8月8日,该套DMTO装置投料试车一次成功,标志着我国煤制烯烃新兴产业取得了里程碑式的进展。随后该技术陆续许可19套装置,烯烃(乙烯+丙烯)产能达到1 059万t/a。截至2016年6月应用该技术投产的装置已经达到9套,具体见表1。

表1 DMTO技术已投产装置
Table 1 Plants on stream of DMTO

公司	甲醇产量/ (万t·a ⁻¹)	投产 时间
神华包头煤化工有限公司	180	2010年8月
宁波富德能源有限公司	180	2013年1月
陕西延长中煤榆林能源化工有限公司	180	2014年6月
中煤陕西榆林能源化工有限公司	180	2014年6月
宁夏宝丰能源集团有限公司	180	2014年10月
山东神达化工有限公司	100	2014年11月
浙江兴兴新能源科技有限公司	180	2015年4月
神华榆林能源化工有限公司	180	2015年12月
内蒙古中煤蒙大新能源化工有限公司	180	2016年4月

以DMTO技术为基础建设的装置,由于其技术及工程化成熟度较高,截至2016年上半年,投产的装置均运行顺利。

1.2 DMTO-II 技术产业化进展

DMTO-II技术是在DMTO技术的基础上,将MTO产物中C₄₊以上组分分离后送入C₄₊转化单元进一步转化为乙烯和丙烯。2010年6月该技术完成万吨级规模的工业化试验(甲醇转化率为99.97%,吨烯烃(仅包含乙烯和丙烯)的甲醇单耗为2.67 t)。2010年9月与陕西蒲城清洁能源化工有限公司签订了年产67万t烯烃的DMTO技术许可合同,2014年12月该装置投产运行,截至2016年装置运行良好。

1.3 SMTO 技术产业化进展

2007年11月,中国石油化工股份有限公司在燕山石化建设了1套甲醇进料规模为100 t/a的SMTO工业试验装置并进行了工业性试验。2009年底,中国石油化工股份有限公司决定在中原石化乙烯原料路线改造中采用SMTO装置,建设20万t/a甲醇制烯烃装置,2011年10月,该装置投料

运行,由于运行效果较好,中国石油化工股份有限公司已经在建设更大规模的装置。

1.4 UOP的MTO技术产业化进展

2011年7月6日,Honeywell公司宣布,惠生(南京)清洁能源股份有限公司选择了UOP的MTO技术,将建设30万t乙烯和丙烯的甲醇制烯烃装置,该装置于2013年9月份投产。应用UOP技术的山东阳煤恒通化工股份有限公司装置也于2015年6月投产运行,UOP运行装置的特点是产出的丙烯量大于乙烯量。

1.5 鲁奇的MTP技术产业化进展

2002—2004年,Lurgi公司在挪威jeldbergodden地区的Statoil甲醇厂建设并运行了甲醇处理能力为350 kg/h的MTP装置。2005年和2006年,Lurgi公司分别许可大唐内蒙古多伦煤化工有限责任公司和神华宁煤集团采用其MTP工艺技术建设年产50万t/a丙烯装置,后期又许可神华宁煤集团建设二期50万t/a丙烯装置。该3套装置已经全部建成投产。大唐内蒙古多伦煤化工有限责任公司装置2010年10月装置建成中交,2011年9月全流程贯通,2012年1月MTP反应器运行,整套装置于2012年3月16日正式进入试运行。神华宁煤集团项目于2010年8月装置全部建设完工。2010年9月整套工业装置正式全面试车,2012年10月4日成功产出纯度为99.69%的丙烯产品。2011年5月,整套生产装置正式投入工业化运行并产出合格的聚丙烯产品。二期装置亦顺利投产。

埃克森美孚公司(ExxonMobil)的MTO工艺^[13]、FMTP技术及CMTX技术均未有建成投产的装置。

2 国内甲醇制低碳烯烃经济性分析

项东等^[14]对石脑油蒸汽裂解制烯烃(150万t)和煤经甲醇制烯烃(60万t)进行了经济分析。在石油价格110美元/桶和煤炭价格500元/t的情况下,石油路线和煤路线制烯烃的生产成本分别为7600和5200元/t。陈俊武根据中国石化集团洛阳工程公司所做的技术经济分析得出,在石油价格80美元/桶以上时,如果甲醇成本低于2000元/t,甲醇制烯烃的成本要比石脑油裂解制烯烃的成本低1000元/t。

以神华集团首套DMTO装置为例,2011年1月,该装置正式商业化运营,成为世界上第一套正式运行的大型商业化煤制烯烃装置。截至2011年6月30日,神华包头煤制烯烃项目累计生产聚烯烃产

品27.304万t,累计实现销售收入31亿元,实现利润8.75亿元^[15]。2012年全年生产聚烯烃54.6万t,实现销售收入46.7亿元,为国家上缴利税7.7亿元,每年的净利润均接近10亿元。2013年全年生产聚烯烃54.3万t,实现净利润11.4亿元,2014年其净利润超过了10亿元。随着技术的进步和成熟,建设一套60万t煤制烯烃总投资约160亿元,按照15a折旧计算,吨聚烯烃的设备折旧约为1778元。吨聚烯烃的成本组成见表2。

表2 聚烯烃制造成本

Table 2 Processing costs of polyolefin

项目	成本/ (元·t ⁻¹)	项目	成本/ (元·t ⁻¹)
耗煤炭费用	2 630	运行、动力、检维修	615
催化剂及化学品	226	折旧	1 778
工资及附加	251	制造成本	5 500

从2016年一季度的市场情况来看,陕西地区的聚乙烯、聚丙烯价格均高于其制造成本1000元/t以上(不含税价),因此,在此种市场环境下以煤为原料通过甲醇制烯烃仍然有利可图。

3 结 语

石油路线在一段时间内仍将是烯烃市场的主导,但近年来国内石油化工资源短缺,单纯依靠炼油厂的资源已经无法满足烯烃发展的需求,用煤制烯烃可以部分代替石脑油,每替代1t石脑油需要4t煤液化,而对于原料煤只需要2~3t,节约了能源和资源。煤经甲醇制烯烃的产品相对集中,运输较方便,需要适度发展。目前,UOP/Hydro的MTO与烯烃裂解(OCP)的联合技术已经进入我国市场,并占有了一定的份额,因此必须加快推进DMTO-II技术的商业化。另外,随着全球页岩气资源的开发和乙烷裂解工厂的建设,对石油路线和煤路线生产乙烯将造成冲击,因此需要推进甲醇制烯烃(以丙烯或者C₄烯烃为主产品)的新技术开发。

参考文献(References):

- [1] 侯祥麟. 中国炼油技术[M]. 2版. 北京:中国石化出版社,2000.
- [2] 陈滨. 乙烯工学[M]. 北京:化学工业出版社,1994.
- [3] 高俊文,张勇. 甲醇制烯烃催化剂和工艺的研究进展[J]. 工业催化,2005,12(S1):226-231. (下转第107页)

- 45(4):426-433.
- [7] Hsieh L T, Lee W J, Chen C Y, *et al.* Converting methane by using an RF plasma reactor[J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 1998, 18(2):215-239.
- [8] 王 华,刘中民. 甲烷直接转化研究进展[J]. *化学进展*, 2004, 16(4):593-602.
Wang Hua, Liu Zhongmin. Progress in direct conversion of methane [J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(4):593-602.
- [9] 王达望,马腾才. 低温等离子体催化甲烷转化的工艺研究进展[J]. *化工学报*, 2003, 54(9):1193-1200.
Wang Dawang, Ma Tengcai. Recent progress in conversion of methane under low temperature plasma catalysis[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2003, 54(9):1193-1200.
- [10] 鲍卫仁,田玉龙,李 凡,等. 电弧等离子体裂解甲烷制乙炔[J]. *化工学报*, 2008, 59(2):472-477.
Bao Weiren, Tian Yulong, Li Fan, *et al.* Methane pyrolysis to acetylene under arc plasma[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59(2):472-477.
- [11] Anderson R P, Fincke J R, Taylor C E. Conversion of nature gas to liquids via acetylene as an intermediate [J]. *Fuel*, 2002, 81(7):909-925.
- [12] 徐兴祥,杨永进,孙家言,等. 微波复合直流等离子体转化天然气制乙炔的研究[J]. *化学学报*, 2005, 63(7):625-630.
Xu Xingxiang, Yang Yongjin, Sun Jiayan, *et al.* MW-DC hybrid plasma conversion of natural gas to acetylene [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(7):625-630.
- [13] 王明章,张秀玲,魏 莉. 添加气对直流等离子体转化甲烷制 C₂ 烃的影响[J]. *化学世界*, 2008, 49(6):355-359.
Wang Mingzhang, Zhang Xiuling, Wei Li, *et al.* Effect of appended gas on methane converting to C₂ hydrocarbons under direct current plasma [J]. *Chemical World*, 2008, 49(6):355-359.
- [14] 颜彬航,王 琦,金 涌,等. 直流电弧等离子体甲烷二氧化碳重整反应[J]. *化工学报*, 2010, 61(11):2919-2923.
Yan Binhang, Wang Qi, Jin Yong, *et al.* Carbon dioxide and methane reforming using DC arc plasma reactor[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2010, 61(11):2919-2923.
- [15] Sun Yanpeng, Nie Yong, Wu Angshan, *et al.* Carbon dioxide reforming of methane to syngas by thermal plasma[J]. *Plasma Science & Technology*, 2012, 14(3):252-256.
- [16] 张 鹏,洪延姬,沈双晏,等. 等离子体中活性粒子分析及化学动力学机理[J]. *强激光与粒子束*, 2015, 27(3):271-275.
Zhang Peng, Hong Yanji, Shen Shuangyan, *et al.* Kinetic effects of plasma-assisted ignition and active particles analysis [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2015, 27(3):271-275.
- [17] 罗义文,漆继红,印永祥,等. 热等离子体裂解甲烷的热力学与动力学分析[J]. *四川大学学报*, 2003, 35(4):33-37.
Luo Yiwen, Qi Jihong, Yin Yongxiang, *et al.* Kinetic and thermodynamic analysis of the thermal plasma decomposition system of methane [J]. *Journal of Sichuan University*, 2003, 35(4):33-37.

(上接第 102 页)

- [4] 胡 浩,叶丽萍,应为勇,等. 国外甲醇制烯烃生产工艺与反应器开发现状[J]. *现代化工*, 2008, 28(1):82-86.
Hu Hao, Ye Liping, Ying Weiyong, *et al.* Advancement on methanol-to-olefin process technology and reactor design overseas [J]. *Modern Chemical Industry*, 2008, 28(1):82-86.
- [5] 张香兰,许 宏. 煤制烯烃工艺技术分析[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2013(4):53-57.
- [6] Dehertog W J H, Froment G F. Production of light alkenes from methanol on ZSM-5 catalysts [J]. *Applied Catalysis*, 1991, 71(1):153-165.
- [7] Kaeding W W, Butter S A. Production of chemicals from methanol. I: low molecular weight olefins [J]. *Journal of Catalysis*, 1980, 61(1):155-164.
- [8] Arevalo-Hidalgo A G, Santana J A, Fu R, *et al.* Separation of CO₂ from light gas mixtures using nanoporous silicoaluminophosphate sorbents; effect of multiple-step ion exchange and adsorption mechanism via computational studies [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 130(1/2/3):142-153.
- [9] Li S, Falconer J L, Noble R D. SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(1):121-135.
- [10] Rivera-Ramos M E, Ruiz-Mercado G J, Hernandez-Maldonado A J. Separation of CO₂ from light gas mixtures using ion-exchanged silicoaluminophosphate nanoporous sorbents [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(15):5602-5610.
- [11] Xu L, Liu Z, Du A, *et al.* Synthesis, characterization, and MTO performance of MeAPSO-34 molecular sieves [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, 147(4):445-450.
- [12] Neinska Y, Minchev C, Dimitrova R, *et al.* Preparation of in- and Ga-modified SAPO materials via a solid state reaction [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 84:989-996.
- [13] 李志庆,赵红娟,王宝杰,等. 煤基甲醇制烯烃技术进展及产业化进程[J]. *石化技术与应用*, 2015, 33(2):180-184, 189.
Li Zhiqing, Zhao Hongjuan, Wang Baojie, *et al.* Technology advance and industrialization process of coal-based methanol to olefins [J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2015, 33(2):180-184, 189.
- [14] 项 东,彭丽娟,杨思宇,等. 石油与煤制烯烃过程技术评述 [J]. *化工进展*, 2013, 32(5):959-970.
Xiang Dong, Peng Lijuan, Yang Siyu, *et al.* A review of oil-based and coal-based processor for olefins production [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(5):959-970.
- [15] 杨彩云. 神华煤制烯烃实现销售收入 31 亿 [N]. *包头日报*, 2011-07-26(6).