

# 甲醇制烯烃技术研究进展及应用前景分析

郝西维,张军民,刘 弓

(陕西煤化工技术工程中心有限公司,陕西 西安 710075)

**摘要:**由煤经合成气制甲醇工艺和烯烃生产聚烯烃及其它下游产品的工艺已经是成熟的技术,甲醇制低碳烯烃工艺是煤制烯烃路线的关键技术,也是瓶颈技术。介绍了国内外代表性的甲醇制低碳烯烃工艺(MTO, MTP),并对MTO和MTP工艺进行了比较,在此基础上分析了MTO和MTP工艺技术的应用前景。分析认为MTO技术适合大型的煤制烯烃用户及要求丙烯、乙烯比例接近的用户选用;而MTP工艺更适合纯丙烯用户和不需要或需要少量乙烯的用户。

**关键词:**MTO;MTP;应用前景

中图分类号:TQ536.9;TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)03-0048-04

乙烯、丙烯是基本有机化工原料,可用于生产乙醇、环氧乙烷、乙二醇等;同时也是合成材料的单体,可用于合成聚乙烯、聚丙烯。聚乙烯、聚丙烯是当今世界上产量和消费量最大的通用塑料产品之一<sup>[1-3]</sup>。随着中国经济的快速发展,对低碳烯烃及其下游产品的需求不断增加。现有的低碳烯烃生产技术主要通过石油路线生产,但中国石油资源短缺,石油进口依存度逐年增加,2015年中国石油对外依存度将达到60%。这在一定程度上限制了以石化路线生产乙烯和丙烯产品的发展,不利于中国能源安全保障<sup>[4]</sup>。中国煤炭资源储量丰富,以煤为源头制取低碳烯烃,可实现低碳烯烃生产原料的多元化,对提高中国石化产品自给率,缓解国内石油短缺的矛盾具有重要的战略和现实意义<sup>[5]</sup>。

以煤为源头制取低碳烯烃的工艺路线为:煤经气化转化为合成气,再由合成气生产甲醇,然后将甲醇转化为低碳烯烃。目前由煤合成气制甲醇的工艺已经是成熟的技术,甲醇制烯烃技术正处于工业化阶段,是煤制烯烃路线的关键技术,也是瓶颈技术。笔者在综述了MTO, MTP工艺技术的基础上,对各甲醇制低碳烯烃技术进行了比较,并对

MTO和MTP技术的应用前景进行了分析。

## 1 甲醇制烯烃(MTO)技术

### 1.1 Mobil公司的MTO技术

甲醇制烯烃的转化反应最初是20世纪70年代初利用ZSM-5催化剂发现的。Mobil公司采用ZSM-5催化剂,在列管式反应器中进行甲醇转化制烯烃的工艺流程,并于1984年进行了9个月的中试试验,规模为10桶/d,产物中乙烯的质量收率为60%,烯烃质量收率为80%,但催化剂寿命比较短<sup>[6]</sup>。

### 1.2 UOP/Norsk Hydro公司的MTO技术

美国环球油品公司(UOP)和挪威海德鲁(Norsk Hydro)公司开发了MTO技术<sup>[7-8]</sup>。该技术采用循环流化床工艺,以粗甲醇或精制甲醇为原料,采用UOP公司开发的SAPO-34分子筛催化剂,选择性生成乙烯和丙烯。因为MTO过程主要生成低碳烯烃(乙烯、丙烯、丁烯),其他杂质相对较少,UOP/Norsk Hydro在其工艺中引入歧化技术,既可使丙烯歧化为乙烯和丁烯,又可使乙烯和丁烯歧化为丙烯的工艺可以自由调节乙烯、丙烯和丁烯的含量比例。当以最大量生产乙烯时,乙烯、丙烯和丁烯的

收稿日期:2011-04-13

作者简介:郝西维(1982—),女,陕西兴平人,工学硕士,工艺工程师,从事煤化工工艺技术研究。E-mail:haoxiwei818@sina.com

收率分别为 46%, 30%, 9%, 其余副产物为 15%,  $m(\text{乙烯}):m(\text{丙烯})$  为 1.53。当以最大量生产丙烯时, 乙烯收率质量分数为 34%, 丙烯为 45%, 丁烯为 12%, 其余副产物为 9%,  $m(\text{乙烯}):m(\text{丙烯})$  为 0.76。

1995 年 UOP 与 Norsk Hydro 公司在挪威建成一套示范装置, 甲醇加工能力 0.75 t/d, 装置连续平稳运行 90 多 d。2008-01-30, UOP 公司和道达尔石化 (Total Petrochemicals) 公司宣布, 欧洲化学 (Eurochem) 技术公司 (新加坡) 旗下的 Viva 甲醇公司筹划在尼日利亚的 Viva 聚合物公司的装置上用天然气衍生的甲醇生产轻烯烃, 甲醇转化制烯烃部分计划采用 UOP/Norsk Hydro 的技术,  $C_4$  烯烃回炼部分采用 UOP 的烯烃裂解工艺技术 (OCP), 通过 MTO-OCP 加工技术方案, 达到年产烯烃 80 万 t, 计划于 2012 年建成投产。

### 1.3 DMTO 技术

中国科学院大连化学物理研究所从 20 世纪 80 年代开始, 进行 MTO 工艺所用的 SAPO-34 硅磷铝酸盐分子筛的研究开发工作。20 世纪 90 年代发明了分别用三乙胺 (TEA) 模板剂、二乙胺 (DEA) 模板剂及用 TEA (或 DEA) 和四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 双模板剂制备 SAPO-34 分子筛的工艺。后以此为基础, 研制出 MTO 催化剂 DO123, 并以二甲醚 (DME) 为原料, 在上海青浦化工厂进行了试验, 试验规模 0.1 t/d 流化床中试, 试验结果良好。

2004 年 8 月, 中科院大连化学物理研究所、陕西新兴煤化工科技发展有限责任公司和中国石化集团洛阳石化工程公司共同合作开发 DMTO 甲醇制烯烃技术, 在陕西华县建成世界第一套万吨级甲醇制取低碳烯烃的 DMTO 工业化示范装置, 规模为 1.67 万 t/a。2006 年 8 月, 三方共同完成工业化试验, 并通过成果鉴定。取得的技术指标为: 甲醇转化率大于 99.8%, 目标产品乙烯、丙烯选择性大于 78.71%,  $m(\text{乙烯}):m(\text{丙烯})=1$ , 两者比例关系可根据工艺参数调整, 在 1.5~0.8 之间变换。

2008 年 9 月神华煤制烯烃项目开工建设, 2010 年 5 月装置建设完毕, 2010-08-08, 甲醇制烯烃装置 (DMTO) 投料试车一次成功, 装置运行稳定后, 甲醇转化率为 99.87%, 乙烯和丙烯的选择性为 79%, 产品气体顺利引入烯烃分离系统。该装置为世界首套甲醇制低碳烯烃工业装置 (年产 60 万 t 烯烃), 标志着中国煤制烯烃新兴产业取得了里程碑式的

进展。

### 1.4 DMTO-II 技术

由于在 MTO 过程中, 生成的  $C_4$  以上组分大部分为烯烃产品, 烷烃含量较少, 若作为液化气出售, 利用价值极低。因此, 为了提高这部分烯烃的利用率及乙烯、丙烯的收率, 大连化学物理研究所在 DMTO 技术基础上, 提出了将产物中的  $C_4$  进一步转化为乙烯、丙烯等目标产品。新一代甲醇制低碳烯烃 (DMTO-II) 技术的特点是将甲醇转化和其产物中的  $C_4$  以上组分的再转化进行耦合, 2 个反应采用同一种催化剂, 且均用流化床技术, 耦合后热量利用更合理, 烯烃收率更高, 大幅度降低了烯烃生产的原料成本。

2010 年 5 月, 由陕西煤业化工集团有限责任公司、中科院大连化学物理研究所和中国石化集团洛阳石油工程公司联合开发的 DMTO-II 技术, 在陕西省华县陕西煤化工技术工程中心有限公司甲醇制烯烃试验基地进行了工业化试验。2010 年 6 月, 该技术通过了由中国石油和化学工业联合会组织的成果鉴定。技术指标为: 甲醇转化率达到 99.97%, 乙烯+丙烯选择性 85.68%, 吨乙烯+丙烯消耗甲醇 2.67 t。

### 1.5 SMTO 技术

上海石油化工研究院于 2000 年开始进行 MTO 技术的开发<sup>[9-11]</sup>。在 2005 年—2006 年, 采用三乙胺和氟化物为复合模板剂及新型干燥方法制备成功 MTO 流化床催化剂, 粒度分布类似于 FCC 催化剂。研制的 SMTO-1 催化剂在 12 t/a 的 MTO 循环流化床热模试验装置上平稳运行 2000 h, 催化剂物性未见明显变化, 甲醇转化率大于 99.8%, 乙烯和丙烯碳基选择性大于 80%, 乙烯、丙烯和  $C_4$  碳基选择性超过 90%。2006 年, 上海石油化工研究院与中国石化工程建设公司合作, 在燕山石化建成了 1 套 100 t/d 甲醇进料的工业化示范装置, 2007 年 11 月投产, 产品低碳烯烃送入燕山石化现有装置, 实现连续运行。

## 2 甲醇制丙烯 (MTP) 技术

### 2.1 Lurgi 公司的 MTP 技术

德国鲁奇 (Lurgi) 公司开发了甲醇制丙烯的 MTP 工艺, 其催化剂采用南方化学品公司开发的改性 ZSM-5 分子筛催化剂, 反应器为固定床。由于固

定床催化剂无法连续再生,过程中采用3台反应器并联操作,其中2台反应,1台再生,切换操作。为了减少床层热效应,在固定床前设置了预反应器,甲醇先在预反应器内转化成二甲醚;反应过程中生成的乙烯和丁烯循环回反应器进行回炼,目标产品为丙烯,副产物主要是汽油、液化石油气等<sup>[12]</sup>。Lurgi公司在实验室小试的基础上于2001年在挪威 Statoil 的 Tjeldbergodden 甲醇联合企业建造了 MTP 工艺的中试装置,运行 8000 h 左右<sup>[13]</sup>。

Lurgi 公司已经与大唐国际发电股份有限公司和神华宁煤集团签订技术转让协议。目前,大唐多伦项目年产 46 万 t 甲醇制丙烯项目已完成装置建设,等待试车。神华宁煤的 50 万 t 煤基烯烃装置正在施工设计阶段。

## 2.2 清华大学的 FMTP 技术

清华大学开发了甲醇制丙烯的 FMTP 技术<sup>[14]</sup>。特点是采用 SAPO-18/SAPO-34 分子筛交相混晶催化剂使反应的低碳烯烃收率较高,并具有将乙烯、丁烯高选择性地转化为丙烯的能力。因此工艺中采取甲醇制丙烯反应分 2 部分进行,即先进行 MTO 反应,反应生成的乙烯和丁烯再循环回乙烯、丁烯转化单元生成丙烯(即 EBTP 单元)。在反应器设计上,采用多段构件流化床反应器控制床层内催化剂的停留时间及停留时间分布,并根据甲醇烯烃转化、烯烃间转化对不同停留时间及分布、催化剂失活状态的要求,调节反应器的结构和形式从而控制反应过程,产物丙烯的选择性提高<sup>[14-15]</sup>。

清华大学与中国化学工程集团公司、安徽淮化集团合作,建成甲醇处理量为 3 万 t/a 的甲醇制丙

烯工业性试验装置,2009 年 9 月完成工业性试验,得到甲醇单程转化率 99.5%,丙烯选择性 67.3%的结果,于 2009 年 11 月通过了由中国石油和化学工业协会组织的成果鉴定。

## 2.3 上海石油化工研究院的 MTP 技术

上海石油化工研究院在 MTP 技术研究方面取得了很大成绩。该技术主要采用 ZSM-5 分子筛催化剂和固定床反应器。目前完成了 100 t/a 的中试。甲醇转化率为 99.8%,丙烯单程选择性为 38%~44%。在产物 C<sub>4</sub> 模拟循环的条件下,丙烯选择性为 66%~70%,催化剂再生周期 30 d 左右<sup>[16]</sup>。

## 3 各种甲醇制烯烃工艺比较

对 Mobil 公司的 MTO 工艺、UOP/Norsk Hydro 的 MTO 工艺、大连化学物理研究所的 DMTO 和 DMTO-II 工艺、中石化上海石化院的 SMTO, Lurgi 公司的 MTP、清华大学的 FMTP 及中石化上海石化院的 MTP 8 种工艺技术进行比较,结果见表 1。比较各 MTO 工艺和 MTP 工艺可知,MTO 工艺的特点:①双烯收率较高:双烯收率在 78%以上,DMTO-II 可达 85%以上。②较多采用循环流化床:除 Mobil 在早期采用固定床催化剂外,其他 MTO 工艺均为循环流化床工艺。③采用 SAPO-34 分子筛催化剂:SAPO-34 更有利于乙烯的生成,汽油组分较少。④较少采用回炼工艺:在 MTO 工艺中生成的 C<sub>4</sub> 及 C<sub>4</sub> 以上组分比较少,无需回炼就可达到比较高的双烯收率,而少量的 C<sub>4</sub> 回炼,即可使双烯收率得到大幅度提高,如 DMTO-II 工艺,经过 C<sub>4</sub> 回炼,双烯收率可达到 85%以上。

表 1 各甲醇制烯烃工艺技术比较

工艺名称	MTO					MTP		
	Mobil	UOP/Norsk Hydro	大连化学物理研究所		中石化	Lurgi	清华大学	中石化
			DMTO	DMTO-II				
催化剂	ZSM-5	SAPO-34	SAPO-34	SAPO-34	SAPO-34	ZSM-5	SAPO-34	ZSM-5
反应器	固定床	流化床	流化床	流化床	流化床	固定床	流化床	固定床
回炼工艺	无	C <sub>4</sub> 与部分 C <sub>2</sub> 歧化	无	C <sub>4</sub> 回炼	无	C <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> 回炼	C <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> 回炼	C <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> 回炼
甲醇转化率/%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
双烯收率/%	80	76~80	78.71	85.68	80	67.7	—	—
丙烯收率/%	20	30~45	38	40.8	35	65	67.3	66~70

MTP 工艺的特点:①丙烯收率较高:MTP 的丙烯收率可达 65%以上,但双烯收率较低。②均采用回炼工艺:为了抑制乙烯的生成,及更多的生成丙烯,所有的 MTP 工艺均采用了 C<sub>2</sub> 和 C<sub>4</sub> 回炼工艺。

③反应器床型多样:现有的 MTP 工艺中,既有固定床又有流化床反应器,且 2 种床型各有优劣。

此外,由于 MTO 与 MTP 产品方案不同,在 MTP 工艺中除 C<sub>4</sub> 回炼外,还有 C<sub>2</sub> 回炼,所以整个工艺的

循环回炼量较大,导致分离单元的负荷增加,分离能耗增加。因此,从能耗方面考虑,MTP 工艺能耗要高于 MTO 工艺。

#### 4 应用前景

随着世界经济发展对能源需求的迅速增长,全球石油资源日益枯竭,以相对丰富的煤炭资源代替石油的使用越来越受到关注和重视。预计今后 20 a 内,全世界以煤替代石油利用的新技术,将成为一个广泛关注的研究热点<sup>[16]</sup>。首先中国拥有世界上最具发展潜力的石化产品市场,MTO/MTP 产品有可靠的市场保证。预计到 2015 年,中国乙烯和丙烯市场需求量可达 6160 万 t,发展前景较好;其次中国缺油少气,适度发展 MTO/MTP,实现低碳烯烃生产的原料多元化对减轻原油供应压力具有重要意义。

就 MTO 和 MTP 工艺本身而言,由于其采用不同工艺方案和催化剂,最终的产品方案有较大差别,所以 MTO 和 MTP 工艺技术应用前景也有所不同。对于 MTO 工艺来说,由于没有 C<sub>2</sub> 回炼部分,工艺相对简单,双烯收率较高,能耗较低,因此经济性更好一些,更适合在大型煤制烯烃项目或要求产品中乙烯、丙烯比例接近的项目中使用。而 MTP 的优势在于主产丙烯,当用户大量需求丙烯,而不需要或需要少量乙烯时,MTP 将是合适的选择。

#### 参考文献:

- [1] 姚本镇,徐泽辉. 甲醇制丙烯的技术进展及经济分析[J]. 石油化工技术与经济,2010,26(2):7-11.
- [2] 任城. 非石油路线制取低碳烯烃的生产技术及产业前景[J]. 精细化工中间体,2007,37(5):6-9.
- [3] 解玉梅. 我国基本有机原料产业现状分析[J]. 化工技术经济,2005,23(6):8-12.
- [4] 朱志刚. 我国煤基甲醇制烯烃行业发展现状及其分析[J]. 山西化工,2005,30(1):26-29.
- [5] 罗腾,俞珠峰,陈贵锋,等. 煤基甲醇制聚烯烃项目的经济评价[J]. 洁净煤技术,2009,15(2):9-12.
- [6] 姚本镇,徐泽辉. 甲醇制丙烯的技术进展及经济分析[J]. 石油化工技术与经济,2010,26(2):7-11.
- [7] 王平尧. 甲醇制烯烃技术进展及其对国内外烯烃工业的影响刍议[J]. 化肥设计,2008,46(2):13-39.
- [8] 王茜,李增喜,王蕾. 甲醇制低碳烯烃技术研究进展[J]. 工程研究--跨学科视野中的工程,2010,2(3):191-199.
- [9] 刘红星,谢在库,陈庆龄,等. 甲醇转化制烯烃的方法[P]. 中国专利:200410024734,2004-05-28.
- [10] 刘红星,谢在库,陈庆龄,等. 用于甲醇制烯烃反应的催化剂[P]. 中国专利:200410017715.4,2004-04-16.
- [11] 谢在库,齐国祯,杨为民,等. 甲醇制烯烃反应过程中控制再生的方法[P]. 中国专利:200910056892.6,2009-02-19.
- [12] Rothaemel M, Holtmann H D. Methanol to propylene MTP-Lurgi's Way[J]. Eedol Erdgas Kohle,2002,118(5):234-237.
- [13] 何海军,韩金兰,王乃计,等. Lurgi MTP 工艺的技术经济分析[J]. 煤质技术,2006(3):45-47.
- [14] 王垚,魏飞,钱震,等. 流化床催化裂解生产丙烯的方法及反应器[P]. 中国专利:CN1962573,2006-12-01.
- [15] 朱杰,崔宇,陈元君,等. 甲醇制烯烃过程研究进展[J]. 化工学报,2010,61(7):1675-1684.
- [16] 谷小虎,曹敏,王兰甫,等. 中国煤制甲醇产业现状[J]. 洁净煤技术,2008,14(6):1-3.

## Advances and application prospect of coal-based methanol-to-olefins

HAO Xi-wei,ZHANG Jun-min,LIU Gong

(Shaanxi Coal Chemical Technology Engineering Centre Co.,Ltd.,Shaanxi 710075,China)

**Abstract:** The technology of preparing methanol from synthesis gas, as well as preparing polyolefin and other downstream products of olefins is mature. The key technology of preparing light olefins production from methanol also is the bottleneck as the coal to light olefins route. Representative process such as the light olefins from methanol process (MTO and MTP) at home and abroad was introduced, and compared those two processes and their application efficiency. The analysis show that the MTO process is suitable for the large olefin and requiring approximate ration of propylene and ethylene users, the MTP process is mostly suitable for pure propylene and not requiring or requiring little ethylene users.

**Key words:** MTO; MTP; prospective