

甲醇制低碳烯烃工艺技术新进展

蔡 华 (国能榆林化工有限公司, 陕西 榆林 719302)

摘要: 乙烯、丙烯作为当前化工工业中最重要的化工化合物, 主要是利用石油资源进行裂解生成的。我国的煤炭储量丰富, 但是石油资源严重不足, 随着经济的发展已经成为世界石油进口大国之一。因此大力发展煤制甲醇、甲醇制烯烃、烯烃制聚烯烃的工艺路线符合国家能源发展的需求, 也是逐渐成熟的非油基烯烃的主流工艺路线。本文介绍了三种较为流行的制烯烃工艺: MTO 工艺、DMTO 工艺以及 MTP 工艺, 这将为烯烃的研制和发展提供未来的一个方向。

关键词: 低碳烯烃; 甲醇; 工艺

低碳烯烃一般指的是原子数小于或者等于4的烯烃, 其用途非常广泛, 可以合成各种工业、生活当中的洗涤剂。而且聚乙烯还是各种化工材料的中间环节, 包括了塑料、汽车轮胎等。因此进行大规模的生成和发展标志着这个国家的石化工业水平。随着我国经济的高速稳定发展, 对于乙烯、丙烯的需求也不断增加。为了提供烯烃的供应量, 我国建立了大量获取低碳烯烃的传统产业, 即石油裂解为主的烯烃制作工艺。传统工艺的原理是利用管式炉蒸汽进行裂解石油获得乙烯的方式, 这种方式产生的条件较为苛刻, 而且裂解原料获得的精度并不高。加上石油的价格变动起伏不定, 这让传统工业乙烯的成本也飘忽不定。为了能够获得精度更高、成本更低的制低碳烯烃方式, 研究人员在不断探索下开发了多种制取工艺, 主要可以分为两大类: 甲烷直接制备低碳烯烃法和甲烷以合成气为中间体制备低碳烯烃工艺方法。下文将主要介绍这些低碳烯烃的工艺技术。

1 利用甲烷直接制备低碳烯烃

甲烷是一个非常对称的四面体结构, 其 CH 键能高达 400kJ/mol 以上, 它是自然界最为稳定的一种碳氢化合物, 甲烷一旦形成就很难脱氢转化成为甲基自由基, 如需脱氢需要提供很大的能量才能进行处理。因此进行甲烷转化和定向转化是一个较为复杂的难题。本文将介绍 3 种新的工艺手法进行脱基操作, 实现乙烯和丙烯的制取。

1.1 甲烷高温分解后转成乙烯

具体原理: 通过将甲烷燃烧等方式高温下, 将甲烷气体分解成乙炔气体。由于反应过程温度很高, 乙炔生成在氧化反应设备当中可以通过催化的方式形成乙烯。但此种方式制作的乙烯存在转换率过低, 乙炔的生成量仅为甲烷的 1/3。因此此种高温分解方案需要进一步进行改良。

1.2 甲烷氧化偶联反应

转换原理是: 为了能更好的进行甲烷的氧化偶联反应, 是通过对甲烷采用催化剂和氧化物的双重作用下, 让其能够生成甲基自由基, 然后通过耦合的方式形成乙烷。乙烷的不稳定性可以通过脱氢的方式生成乙烯。

甲烷在催化剂的状态下, 通过高温放热反应 (温度

高于 800℃), 形成乙烷和乙烯。这种分解过程需要一个高温的环境下才能有效的充分反应。高温条件下甲烷会直接分解成为 CO 和 CO₂。通过催化剂转换出甲烷稳定性的 C-H 键, 就可以形成较为稳定的乙烯。此种方式需要将甲烷存储至温度很高的区域, 这对于反应的状态和控制上有一定的难度。

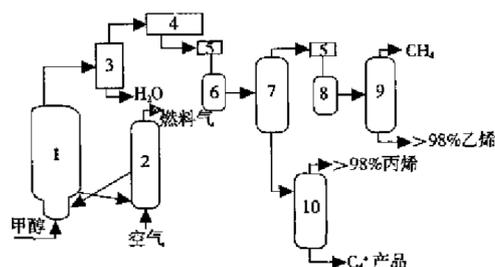
1.3 甲烷无氧转化反应

转换原理是: 由于甲烷制作过程中会存在一定量的无分子氧和无氧硫化物的条件下直接将甲烷进行转化的方式。我国已经研发了一种新型的无氧联系流动条件下, 利用催化剂和甲烷结合直接制备烯烃的方法。整个过程可以实现甲烷原子直接转化。此方法是利用金属元素的晶格内掺杂进入熔融态无定形材料。让通过的甲烷经过活性物种而被诱导形成了甲基自由基。随后甲基自由基进一步偶联脱氢而获得了烯烃, 同时会产生芳烃和氢气。此种技术甲烷的转化率可以高达 50%。此种技术已经实现了初步的技术论证, 开始进入小规模量产开发。

2 甲醛制备低碳烯烃工艺方法

2.1 MTO 工艺方法

从乙烯和丙烯的研发过程中, 传统都是采用石脑油裂解法。此种方式均依赖于石油。由于石油属于易耗品, 而且在制作过程中也存在大量污染物, 因此在进行低碳烯烃时, 急需找到一种能够有效进行低碳烯烃制备, 并且能够良好进行污染控制的方法。为了不少研究人员针对甲醇制品进行研发, 最终形成了甲醇制烯烃 (MTO) 工艺。



1- 反应器; 2- 再生器; 3- 脱水塔; 4- 脱碳塔; 5- 压缩机; 6- 干燥器; 7- 脱乙烷塔; 8- 乙炔加氢塔; 9- 脱甲烷塔; 10- 脱丙烷塔

图 1 MTO 工艺流程示意图

MTO 的工艺方式是采用粗甲醇或者产品级的甲醇

作为生产级的原料,结合催化剂来生成乙烯或者丙烯。反应器主要采用流化床反应器。催化剂采用的是 SAPO-34,其利用气体循环反应中能获得转换率加高的乙烯或丙烯。此种工艺具有装置简单灵活,而且有着较大的操作弹性,反应过程中耗能不高,很容易对原料进行分离后再利用。并且排放污染物分小等特点。由于煤炭资源在我国能源结构中占据主导地位以及油气价格的上涨,由煤制甲醇经 MTO 过程生产低碳烯烃无疑有着巨大的发展潜力。

2.2 MTP 工艺分析

MTP 工艺主要生产的是丙烯,此种工艺流程主要是利用不同的催化剂 ZSM-5 和高温、高压下,甲醛经过反应器转换成为二甲醚,然后在经过第二个反应器当中转化成为丙烯。这反应的特点是丙烯的转换率较高,催化剂具有反应温度下不可持续再使用,而降低重复利用的次数,增加反应过程中的成本。同时该工艺还存在副产品燃料气和汽油。此技术作为装制丙烯的工艺已经批量投产。

在市面上采用 MTP 技术主要是德国鲁奇公司,其主要的工艺过程是:首先将原料进行预热,将其加热至 260℃ 以上,利用绝热式固定床二甲醚预反应器,利用催化剂将气体当中活性优良的甲醇转化为二甲醚和水。并将甲醇、二甲醚、水的混合物的气体继续预热至 470℃。然后逐渐进入一级、二级 MTP 反应器当中进行转化。在整个反应阶段反应物经过了冷凝、加热,分离出气体产物、液体有机物和污水等。其中气体产物在进行压缩,分离之后可以产生产品丙烯、混合芳烃和燃料气等。

2.3 DMTO 工艺分析

为了更好的进行烯烃的获取,我国大连化学物理研究所在反复研究两种工艺特点的基础上,提出一种升级版本的 MTO 工艺,即为 DMTO 工艺,其主要采用以三乙胺 (TEA) 和二乙胺 (DEA) 为模板剂及用 TEA 加四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 为双模板剂制备 SAPO 分子筛的经济实用方法。在运行过程中利用了流化床反应器来提升催化剂的结合速度,获得更高的转换率和减少水污染。催化剂采用的是 SAPO-34 和改性 SAPO 分子,这种催化剂不但价格便宜,而且在使用过程中更简便。其转换率能够提升到 70%,费用降低 50-80%。这种工艺方式有更强的市场竞争力。DMTO 甲醇制烯烃的工艺,具有我国独立的自主知识产权技术,其主要结合了 MTO 的反应设计原理,通过加热温度的提升至 400-500℃,提升反应压力 0.3MPa。

2.4 DMTO-II 工艺分析

在 DMTO 的工艺特点之上,大连化学物理研究所进一步开发出 DMTO-II 工艺。由于 DMTO 的工艺对于重组分裂解单元并不能很好的支持。因此 DMTO-II 工艺中对于烯烃分离单元产出的 C₄ 及 C₄ 以上组分增加其进入裂解反应器的工艺,裂解反应器主要采用的是流化床

反应器,在流化床反应器内,实现了 C₄⁺ 组分的催化裂解,进一步生成了以乙烯、丙烯为主的轻组分混合烃。混合烃在进入分离系统进行分离,进一步增加乙烯、丙烯的产量。这种通过增加裂解单元,提升乙烯、丙烯的转化率的方式,可以让乙烯、丙烯从原先的 75% 提升至 85% 以上。

在 2010 年 6 月,DMTO-II 工艺获得了我国国家专家组的鉴定,并在 2014 年 12 月开始进行试运行,这标志着我国有着巨大知识产权的新一代甲醇制烯烃技术工业已经获得了重大的阶段性成果,也标志着我国成为烯烃技术工业有着更大的话语权。

3 其他甲醛制低碳烯烃的技术和方法

随着我国对于低碳烯烃的研究不断深入,结合甲醛进行转换成低碳烯烃已经开发出更多的方法,例如:中石化所研究开发的 SMTO 技术等。这些技术通过采用不同催化剂、不同反应设备的方式,有效的提升低碳烯烃的转换率。而国外更多的是对催化剂的转化效率等进行研究,例如 SAPO-34 转化率为 89.5%、SAPO-56 的转化率为 95%,ZSM-34 的乙烯生成率大于 89% 等等。

4 结束语

随着我国石油工业化的快速发展,我国对于乙烯工业产量不断增加同时也面临着原料资源的供应日趋不足。研究甲醇制低碳乙烯已经在不断研究和发展过程中,逐渐形成了多种制作甲醇制低碳乙烯的技术,本文列举出三种较为常见的 MTO 技术、MTP 工艺技术、DMTO 工艺技术、DMTO-IIS 工艺技术进行分析和探讨。但总体而言 MTO 技术虽然已经成熟,依然还受到一些问题的制约:

- ① 甲醇制烯的技术成本有待降低。为了获得成本、精度高的低碳烯,需要进一步研制更多的方案以便降低投资成本;
- ② 甲醇制烯的催化剂工艺有待改善。催化剂投放的工艺是获得乙烯精度的关键环节,但各种方案当中对于催化剂使用效率均不完全。因此需要提升催化剂投放的工艺;
- ③ 甲醇制烯的工艺中对于废水的处理需要重视。由于甲醇制烯工艺中需要大量的水进行溶解、转换,因此对于工业中产生的各种废水需要进一步的清理工艺。

参考文献:

- [1] 国春. MTO 技术最新进展评述 [J]. 内蒙古石油化工, 2007(7).
- [2] 张明森,柯丽. 甲醇与 C₄ 烯烃偶合制取乙烯和丙烯可行性分析 [J]. 工业催化, 2008(8).
- [3] 冯静,张明森. 甲醇转化制烯烃技术的新进展 [J]. 石油化工, 2006(3).
- [4] 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(8).

作者简介:

蔡华 (1985-), 男, 湖北武汉人, 本科, 工程师, 研究方向: 煤化工、甲醇制烯烃。