

甲醇制取低碳烯烃(DMTO)技术的 研究开发及工业性试验

刘中民* 齐越

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

关键词 甲醇制取低碳烯烃(DMOT),研究开发,工业性试验

由中科院大连化学物理研究所与陕西新兴煤化工科技发展有限责任公司、中石化集团洛阳石化工程公司合作的“甲醇制取低碳烯烃(DMTO)技术开发及工业性试验”项目取得重大突破性进展,在日处理甲醇50吨的工业化试验装置上实现了近100%甲醇转化率,低碳烯烃(乙烯、丙烯、丁烯)选择性达90%以上的结果。2006年8月23日该项目通过了国家级鉴定。试验装置的成功运转及下一步大型化DMTO工业装置的建设,对我国综合利用能源、拓展低碳烯烃原料的多样化具有重大的经济意义和战略意义。

1 开发背景和意义

乙烯、丙烯等低碳烯烃是重要的基本有机化工原料,传统上乙烯和丙烯的来源主要是烃类蒸汽裂解,原料主要是石脑油。近年来随着国际原油价格上涨,烯烃的生产成本不断攀升。在此背景下,开发烯烃生产新的非石油路线的要求日益紧迫。20世纪70年代以来的三次世界石油危机,促使人们去寻求进一步开发非石油资源的新途径,极大地推动了煤化工和天然气化工的发展。而甲醇制取低碳烯烃过程(MTO)的研究开发,则是

从非石油资源出发制取化工产品的一条全新的工艺路线。随着煤或天然气经合成气生产甲醇的技术日臻成熟,煤或天然气经由甲醇制取低碳烯烃(MTO)成为备受关注的一条生产路线,而关系到这条路线是否能畅通的核心技术主要集中在MTO过程。

近年来,随着我国社会经济的发展及能源需求的日益增长,我国的石油供应面临严峻的形势。另一方面,我国煤炭与天然气资源极其丰富,占世界总储量的1/6,而煤是我国在世界上真正占优势的资源。发展以煤代油及以非石油资源制取石油化工产品和油品的煤化工技术非常符合我国的国情,对于调整产业结构,减轻对石油的过分依赖,开发新的非石油路线的化工过程的发展具有战略性的意义。为此,中央提出加快发展以甲醇、乙醇、二甲醚、煤制油等作为石油替代品的计划,并将煤化工技术列为国家科技攻关的重点之一。中国科学院立足我国基本国情,将开发以煤或/和天然气为原料经由甲醇制取低碳烯烃的新工艺过程列为战略性重点课题。

2 主要研制过程

大连化学物理研究所从上世纪80年代初便率先开展了甲醇制取低碳烯烃的新工艺过程的研究,先后开发了两代甲醇制取低

* 大连化学物理研究所研究员,该项目负责人
收稿日期:2006年9月1日

碳烯烃技术。“六五”期间,甲醇制烯烃催化剂研制曾列为中科院重大课题,完成了实验室小试,1985年通过了中国科学院组织的技术鉴定。在此基础上,MTO技术中试项目被列为国家“七五”重大科技攻关项目和中科院“重中之重”项目(1987—1993),进行催化剂中试放大和固定床反应工艺中试放大。为此,在大连化学物理研究所建成了甲醇中试试验楼和甲醇处理量300吨/年的MTO中试装置。经过艰苦的努力,最终于1993年全面完成了固定床工艺的中试工作。

甲醇转化制烯烃的核心技术之一是催化剂,催化剂的性质和性能将主要地决定着MTO新工艺技术的发展方向。前期的固定床MTO技术基于改性ZSM-5催化剂,虽然证明是成功的,但是,乙烯的选择性和乙烯+丙烯选择性偏低。根据分子筛催化的形状选择性原理,以中孔ZSM-5分子筛的改性发展催化剂,对于进一步大幅度提高低碳烯烃尤其是乙烯的选择性是非常困难的。探索和应用新型小孔分子筛催化剂,是实现MTO技术总体上再突破的关键,也是MTO技术开发过程中长期探索的方向。

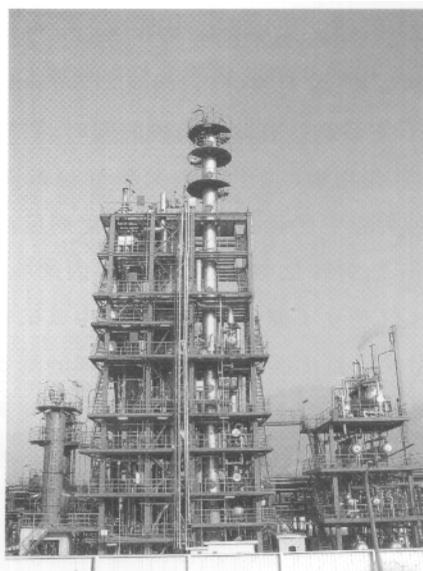
上世纪80年代,美国联合碳化物公司的研究人员发现了磷酸硅铝一类新型分子筛(SAPO)。大连化学物理研究所从事MTO催化剂研究的指导者,从SAPO分子筛的酸性构成原理和结构,敏感地认识到了SAPO类分子筛作为新催化材料对甲醇转化具有的特殊意义,成功合成了SAPO-34分子筛,并首次报道了SAPO-34分子筛用于甲醇转化制烯烃的效果。发现在甲醇转化率100%时, C_2-C_4 烯烃选择性达到89%,乙烯选择性达到57%—59%。随后的众多研究将MTO催化剂的研制集中在小孔SAPO分子筛尤其是SAPO-34分子筛方面。

为了使合成气制烯烃过程技术上更合理和高效,90年代初大连化学物理研究所

又在国际上首创了“合成气经由二甲醚制取低碳烯烃新工艺方法(简称SDTO工艺)”,被列为国家“八五”重点科技攻关课题(85-513-02)。该新工艺是由两段反应构成,第一段反应是合成气(H_2+CO)在所发展的金属-沸石双功能催化剂上高选择性地转化为二甲醚,第二段反应是二甲醚在SAPO-34分子筛催化剂上高选择性地转化为乙、丙烯低碳烯烃,并由所开发的以水为溶剂分离和提浓二甲醚步骤,将两段反应串接成完整的工艺过程。

SDTO新工艺经“八五”期间连续攻关,取得了重大进展,1995年在上海青浦化工厂最终取得了中试规模放大成功。于1995年底在北京通过了国家计委的验收和由中科院主持的专家鉴定,确认在总体上达到了国际领先水平,所发展的适合两段反应的催化剂及流化反应工艺达到国际先进水平,并于1996年获得中国科学院科技进步奖特等奖和国家三部委联合颁发的“八五”重大科技成果奖。

SDTO新工艺具有如下特点:(1)由合成气制二甲醚打破了合成气制甲醇体系的热力学限制,CO转化率高者可达90%以上,与合成气经甲醇制低碳烯烃相比,可节省投资



5%—8%，节省操作费用约 5%；(2) 采用小孔磷硅铝 (SAPO-34) 分子筛催化剂，乙烯的选择性大大提高 (50%—60%)；(3) 在 SAPO-34 分子筛合成与催化剂廉价方面有大的突破，催化剂成本的降低对于流化床反应工艺具有特别重要的意义；(4) 第二段反应采用流化反应器，可有效地导出反应热，实现反应-再生连续操作，能耗大大降低；(5) SDTO 新工艺具有灵活性，它包含的两段反应工艺即可以联合成为合成气制烯烃工艺的整体，又可以单独应用；特别要指出的是，所发展的 SAPO-34 分子筛催化剂可直接用作甲醇制烯烃过程。“八五”期间，大连化学物理所研制出了具有我国特色和廉价的新一代微球小孔磷硅铝分子筛型催化剂 (DO123 型)，该催化剂及其活性组份 SAPO-34 分子筛，均已成功地进行了接近工业规模的放大制备试验。

“八五”攻关任务完成后，大连化物所一方面加紧 MTO 的推广放大工作，同时也认识到 MTO 的工业化可能是一条漫长的过程，而核心技术的创新与发展将是持续性的。因此，在完善中试技术的同时，又回过头来从基础研究和新材料探索开始，着手发展新一代催化剂。也着手利用新的研究成果开展新一轮专利申请，从根本上保持 MTO 技术的持续领先。这期间的研究得到了中国科学院“九五”重大项目，和国家“973”计划的支持。在基础研究取得突破的同时，研制出了新一代甲醇/二甲醚制低碳烯烃的催化剂，在实验室优化条件下，该催化剂反应性能指标达到转化率 100%，乙烯+丙烯收率>90%。又建立了催化剂喷雾干燥中试试验装置，完善了流化反应应用微球催化剂的制备工艺。提出了催化剂生产的工艺流程，并提出了工业放大催化剂的产品规格和生产控制指标。

3 工业性试验及成果的意义

2004 年，陕西省政府组织一些重点企业成立了陕西新兴煤化工科技发展有限责任公司与大连化物所和洛阳石化工程公司合作，通过工业性试验开发甲醇制烯烃工业化技术。2005 年该项目列入国家重大产业技术开发专项。技术开发的基础就是基于 SDTO 工艺中的二甲醚制烯烃 (DTO) 技术。为了标明所发展的 MTO 工艺也可以应用于二甲醚原料，将所发展的工艺命名为 DMTO。该项目于 2005 年底建成了年加工甲醇 1.67 万吨 DMTO 工业性试验装置，该装置是目前国际上唯一的 DMTO 工业性试验装置。2006 年 2 月实现投料试车一次成功，累积平稳运行近 1 150 小时。2006 年 6 月 17 日，受国家发改委委托，中国石油化工协会组织相关单位和专家对该工业化试验装置进行了 72 小时现场考核。2006 年 8 月 23 日，甲醇制烯烃工业性试验项目 (DMTO) 在北京通过了专家技术鉴定。专家组一致认为：甲醇制烯烃工业性试验取得了重大突破性进展，项目规模和各项指标已达到世界领先水平。这一重大的自主创新成果对我国综合利用能源、拓展低碳烯烃生产原料多样化、实现“以煤代油”的战略目标具有重大的经济意义和战略意义。

DMTO 过程的研究和发展经历了漫长的历程，大连化学物理研究所在研究过程中始终重视科技创新和自有知识产权的保护。目前 DMTO 技术已申请相关的专利 37 件，形成具有自主知识产权体系。技术经济效益评估结果表明：与石脑油裂解制取乙烯相比，在稍高的原油价格时，DMTO 技术具有明显的优势。目前，该项技术已经引起国内外多家企业的关注，由陕西煤业化工集团等企业合作进行的年加工 300 万吨甲醇项目的前期工作已经全面展开。