

MTP 工艺装置

一、总工艺流程简述

甲醇由汽车运输进入厂内的甲醇储罐，由泵送至甲醇脱水单元，甲醇在反应器中发生反应，反应产物经过换热、冷却、压缩、吸收稳定分离后，得到富烯烃液化气、富乙烯干气、混合芳烃、生成水等产品，混合芳烃直接作为产品出装置，富乙烯干气作为干气回收单元的原料。富烯烃液化气送至气体分馏单元，分离出丙烯、丙烷（液化气）和富烯烃 C4，丙烯、丙烷（液化气）作为生产产品出装置。富烯烃 C4 与罐区来的甲醇一起送至MTBE单元生产出 MTBE 和混合碳四，MTBE 作为产品出装置，混合碳四进入工业异辛烷装置。干气回收单元，生产出干气（燃料气）、液化石油气和混合芳烃，干气用作装置加热炉燃料气，液化石油气进入工业异辛烷装置，混合芳烃 作为产品出装置。工业异辛烷单元，生产出工业异辛烷、正丁烷和轻烃作为产品出装置。甲醇脱水单元生产出来的生成水送至甲醇回收单元，回收 甲醇后送至污水处理场处理。

二、工艺技术路线选择

1) 甲醇制丙烯工业化工艺进展

德国鲁奇的 MTP 技术

德国鲁奇的 MTP 工艺采用固定床反应器，所用催化剂为德国南方化学公司提供的经改性的 ZSM-5 催化剂，该催化剂具有较高的丙烯选择性，低的结焦率和低的丙烷收率。在 0.13-0.16MPa、380-480℃下操作，示范装置在挪威国家的石油公司的甲醇装置上运行，催化剂运转8000 小时，稳定性

良好。

鲁奇的MTP 工艺典型产物分布（质量分数）：

烃类分布	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	C4/C5	C6+	焦炭
W%	1.1	1.6	1.6	71.0	8.5	16.1	<0.01

工艺流程：MTP 工艺过程为：原料甲醇先预热至260℃后，再进入绝热式固定床二甲醚预反应器中，该过程采用活性、选择性优良的催化剂将大部分甲醇转化为二甲醚和水。生成甲醇、二甲醚、水的混合物。然后将反应物流继续预热到 470℃后进入一级MTP 反应器中，同时在反应器中加入少量蒸汽(0.3~0.8kg / kg)以转移反应产生的大量热，在此阶段 99%以上的甲醇和二甲醚得到转化。然后反物流再通过二级 MTP 反应器继续反应。最后，反应混合物经过冷凝，分离气体产物、液体有机物和水等过程，气体产物经压缩、分离出痕量的水、二氧化碳和二甲醚后，经进一步精制分离出产品丙烯、混合芳烃和燃料气。分离出含烯烃的物料返回反应器，以增加丙烯收率。分离出的水部分循环至反应器，另一部分去发生蒸汽。Lurgi 公司开发的MTP 简要工艺流程如下图所示。

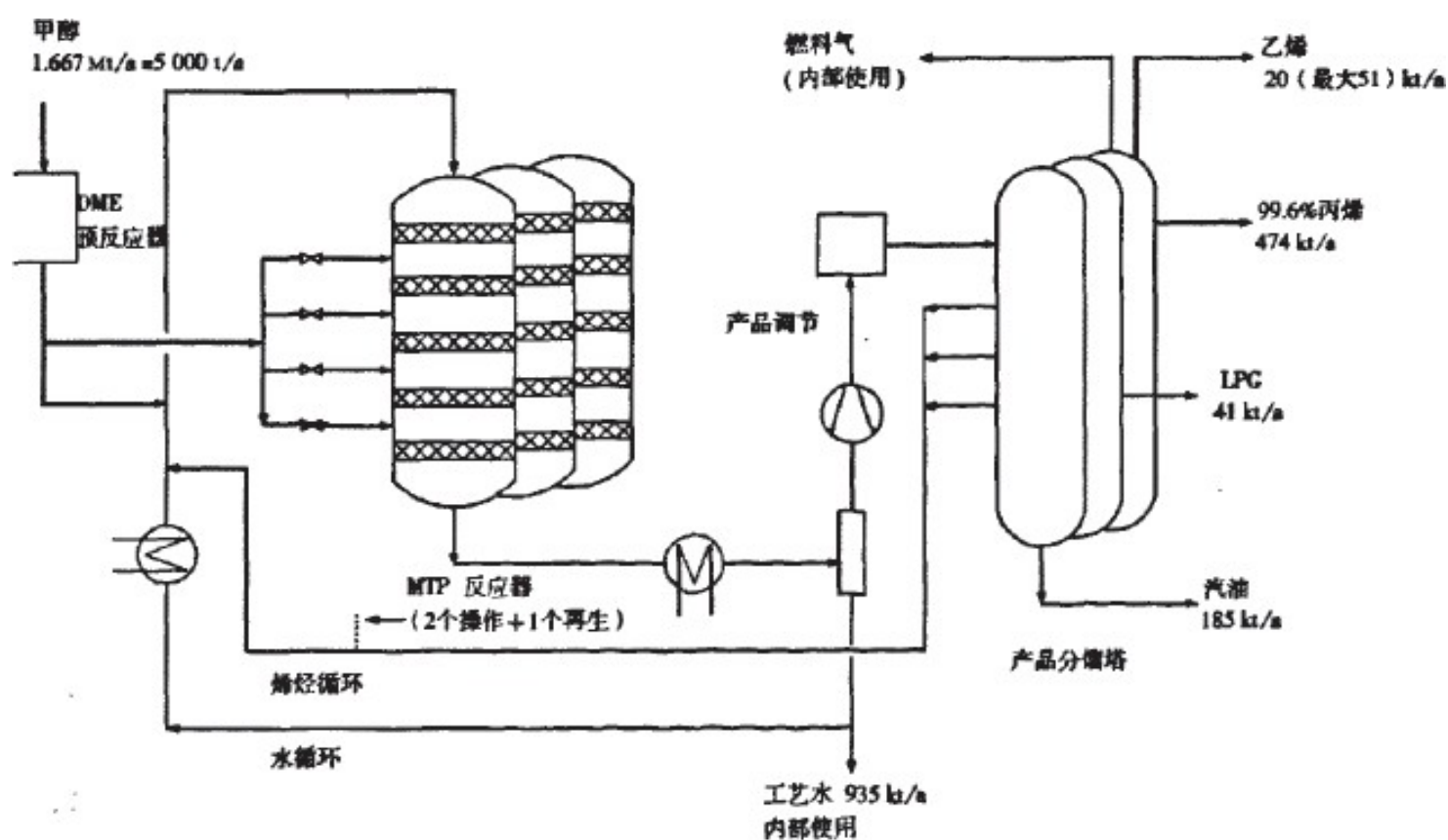


图 1.4 Lurgi MTP 工艺流程图

Fig1.4 Lurgi MTP process scheme

中科院大连化物所的 DMT0 工艺：

中科院大连化物所的DMT0 工艺分两个阶段：在第一个阶段是将合成气转化为二甲醚，采用的催化剂为金属酸双功能催化剂 SD219-2，固定床反应器，在反应温度 265℃，空速 1000h⁻¹，压力 3.4~3.7MPa，CO 转化率 90.35%，二甲醚和甲醇选择性 99.26%。第二阶段将二甲醚转化为低碳烯烃，催化剂为基于改性的SAPO-34 催化剂（D0123），在 450℃，空速 2000h⁻¹，常压下，将进入反应器的二甲醚完全转化。

低碳烯烃的选择性分别为：

烃类分布	乙烯	丙烯	C4
w%	40.19	34.14	8.03

UOP/Hydro 的MT0 技术

UOP/Hydro 公司联合开发的流化床 NT0 工艺采用以磷酸硅铝分子筛 SAPO-34 为活性组分的 MT0-100 催化剂，在操作压力 0.1~0.5MPa、反应温度 350~550℃，甲醇转化率 99.8%，C₂~C₄ 烯烃选择性大于 80%，反应产

物中乙烯和丙烯比例可在 0.75~1.5 范围内调节，乙烷、丙烷、二烯烃和炔烃生成的数量少。

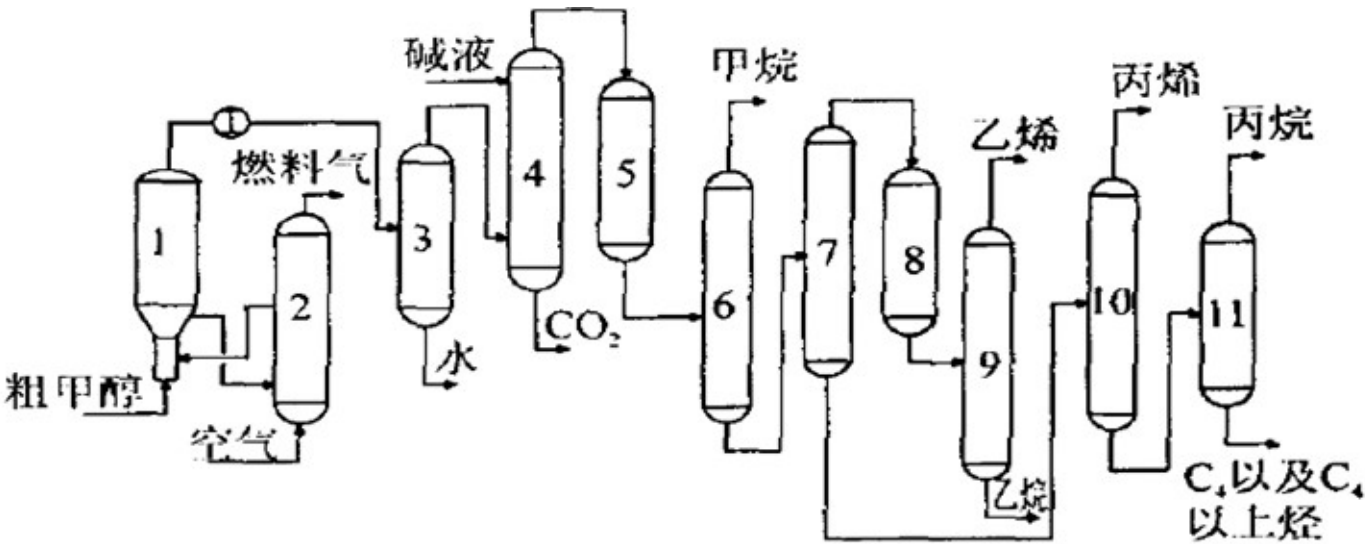
在示范装置的运转中，甲醇的转化率接近 100%，产品收率（碳基准）为：

烃类分布	乙烯	丙烯	丁烯	C5+	C1~C3 饱和烷烃	CO _x	焦炭
w%	48	33	9.6	2.4	3.5	0.5	3.0

表 4.A.2
UOP/HYDRO公司MTO工艺的灵活性⁽⁶⁾
(千公吨/年)

	最大量乙烯	高乙烯含量	高丙烯含量
进料			
甲醇	2,549	2,472	2,434
产品			
乙烯	500	450	400
丙烯	325	375	425
混合丁烯	107	110	124
C5 + 烃类	50	47	50
轻馏分	89	56	24
其它	1,479	1,434	1,412
合计	2,549	2,472	2,434
乙烯和丙烯合计	825	825	825

UOP/Hydro 公司 MTO 工艺流程图如图所示



1-流化床反应器; 2-流化床再生器; 3-气液分离塔;4-碱洗塔;5-干燥塔;6-脱甲烷塔;7-脱乙烷塔; 8-乙炔饱和塔; 9-乙烯分离塔; 10-丙烯分离塔;11-脱乙烷塔;12-换热器

图 1 UOP/Hydro 公司甲醇制烯烃(MTO)工艺示意流程图
Fig.1 Schematic flow diagram of UOP/Hydro MTO process

大连化物所的DMTO 与UOP 公司MTO 工艺的中试装置评价结果比较如下：

项目	UOP	大连化物所
原料	甲醇	二甲醚
中试规模/(t/d-1)	0.75	相当甲醇 0.08~0.15
分子筛类型	SAPO-34	SAPO-34
反应器类型	流化床	流化床
乙烯	34 ~46	50
乙烯+丙烯	76 ~ 79	>80
乙烯+丙烯+丁烯	85 ~90	~90
单位质量混合烯烃的原料消耗	2.659	相当于 2.567 甲醇
已经运行的反应-再生次数	>450	1500
催化剂价格	高	比较低
催化剂牌号	MTO-100	D0-123

上海石化 S-MTP 技术：

S-MTP 技术是由国内上海石化研究院开发的甲醇制丙烯的新工艺。其过程主要包括两个催化反应：首先在预反应器中甲醇被部分转化形成甲醇、二甲醚和水的混合物；其次甲醇、二甲醚和水的混合物在反应器中通过催化剂的作用被选择性的转化生成为目的产物丙烯。该过程中副产汽油、液化气、燃料气。两个过程使用的催化剂不同，反应温度也有差异。其中预反应器中使用的催化剂为氧化铝催化剂，可以高活性、高选择性的把甲醇部分转化为二甲醚，反应温度在 200~300℃之间；甲醇制丙烯反应使用得催化剂为改性的 ZSM-5 分子筛，可以把甲醇、二甲醚和水的混合物高选择性的转化生成丙烯，反应温度在 400~500℃之间，对丙烯选择性较高，催化剂寿命长，并且催化剂可以多次再生。通过中试研究表明，丙烯选择性高于 70%，催化剂寿命可达 700h 以上。

S-MTP 工艺过程：甲醇先进入到采用层式固定床的预反应器中，在氧化

铝催化剂的作用下，甲醇部分转化形成甲醇、二甲醚和水的混合物。预反应生成的部分甲醇、二甲醚和水的混合物由塔顶进入反应器；而部分反应物料则由反应器层间进入反应器以控制反应温度。反应产物先经急冷器冷却后，气相产物经压缩进入分离工段。脱乙烷塔塔顶分离出的烃类、脱己烷塔塔顶分离出的烃类以及部分急冷塔分离出的水循环回反应装置，以提高丙烯收率。为了防止惰性组分在反应装置中的累积，部分燃料气和 C4 ~ C6 烃外排。在工业装置中一般设置三台反应器，采用二开一备的方式操作。S-MTP 工艺流程简图见下图。

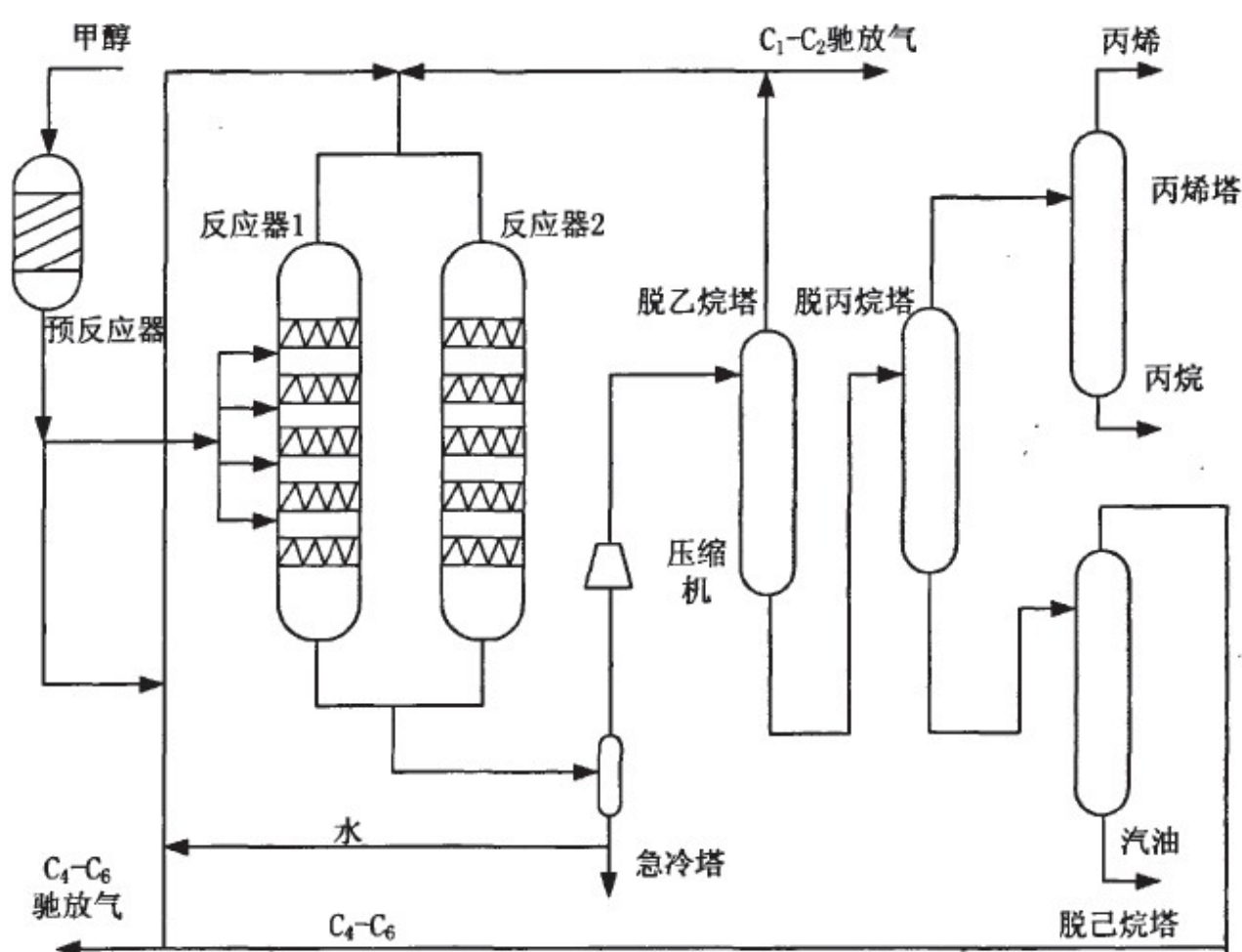


图 1.5 S-MTP 工艺流程简图

Fig1.5 S-MTP process scheme

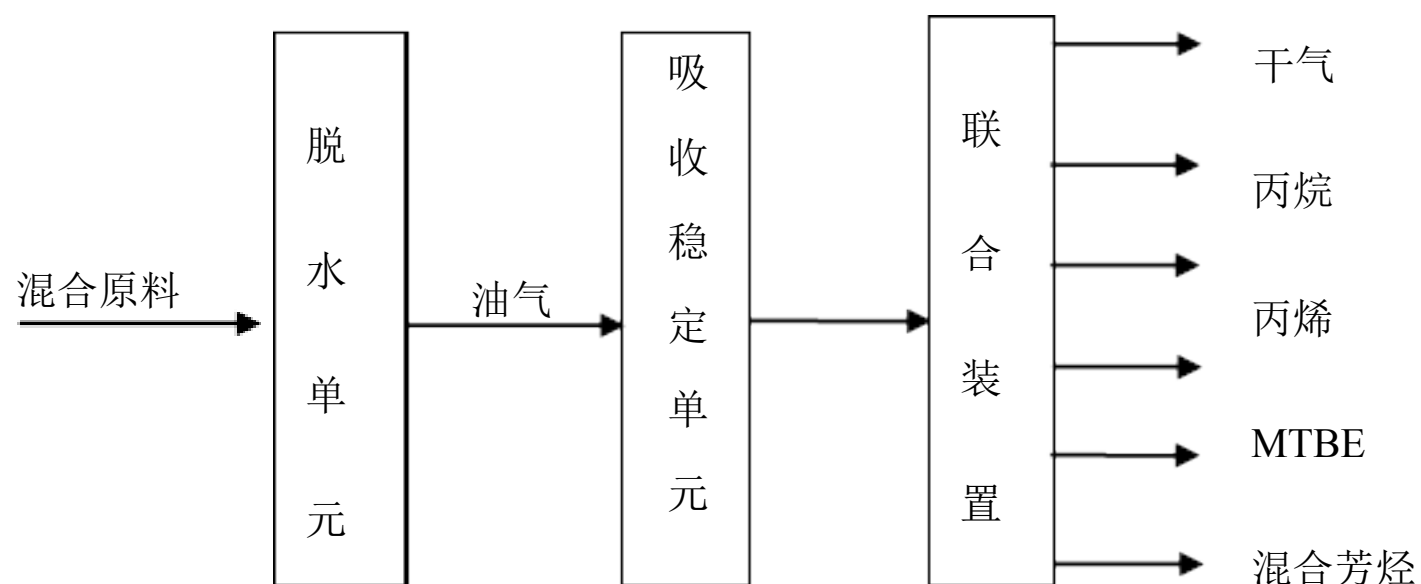
清华大学的 FMTP 工艺

清华大学在 MT0 上将催化剂和物料改为并流下行式，在流化床反应器中超短接触，催化剂和反应产物出反应器后进入设置在反应器下部的气固快速分离器进行分离，及时终止反应，有效抑制了二次反应的发生。 FMTP 工艺的优势在于减少副产物，降低后续分离难度，增加低碳烯烃的产量。

甲醇转化率大于 98%，低碳烯烃的选择性大于 93%。

洛阳市科创石化科技发展有限公司开发的混合原料制烯烃技术MTPG 工艺：

该技术采用固定床工艺，加工流程简图如下：



部分甲醇和水蒸气混合经过加热炉加热至一定温度后从反应器顶部进入，另一部分原料甲醇以冷进料的形式进入反应器中部。反应后所得油气经换热、冷却、分水后进入吸收稳定系统分离得到富含乙烯的干气、富含丙烯和异丁烯的液化气以及少量汽油组分。富含乙烯的干气、富含丙烯和异丁烯的液化气进入后续联合装置进一步分离、反应得到目的产品：丙烷、丙烯、MTBE、混合芳烃及部分民液化石油气。

与其他同类技术相比，该技术具有装置建设投资少、操作简单灵活、甲醇的转化率高（可以达到 99%以上），高附加值目的产品收率高等特点，目的产品选择性可达 95%以上，具有较为广阔的工业应用前景。

本项目拟采用洛阳市科创石化科技发展有限公司的MTPG 工艺。

三、工艺流程简述

1、甲醇脱水单元

由反应部分、换热冷却部分、再生部分三部分组成。

a) 反应部分

反应部分采用固定床反应器。设计 3 台反应器，并联进料，其中两台反应器同时生产，另一台再生后备用，3 台反应器互为切换操作、再生，连续生产。

从系统甲醇罐区来的原料甲醇及循环来的碳四（丁烷）各自进入其原料缓冲罐，甲醇、干气及碳四（丁烷）分别加压后送至换热部分进行换热、汽化；汽化后碳四（丁烷）气与汽化后的部分甲醇气的混合气体经过加热炉加热至 460°C ，进入反应器顶部发生反应。其余汽化后的甲醇气体分多路从反应器中部进入。混合原料在反应器床层中发生反应，生成气体、液化气、轻烃、水等产品。反应后的高温气体从反应器底部离开。

b) 换热冷却部分

自反应部分来的高温反应气体先和甲醇换热，使甲醇汽化，再和热水换热，使反应产物冷却至 95°C ，使得气体中的水冷凝下来。冷后介质进入气水分离器，分离出冷凝下来的水（夹带少量的轻烃凝液），分离出的气体在经过水冷器冷却至 40°C ，进入气液分离罐，分离出来的轻烃液体用泵加压后，送至吸收稳定单元，气体进入吸收稳定单元的气压机部分。

c) 再生系统

再生系统是一个闭路循环系统，再生采用氮气中配空气的方式对失活催化剂进行器内烧焦再生，再生气循环使用。再生时再生系统应和反应系统隔开，系统先用氮气升压升温，升到一定温度后补进一定量的空气，保证再生气的氧含量，以利于烧焦，自系统来的氮气和净化压缩空气（补充用）从再生气压缩机前补入，空气的补充量应根据反应器床层温度适当调

整，烧焦后的尾气从再生气水冷器后泄压放空。

再生烟气经氮气压缩机升压后进氮气换热器和反应器来的高温烟气换热后进入电加热器加热至一定温度后进入反应器顶部，从催化剂床层顶部自上而下进行烧焦，烧焦后高温烟气经氮气换热器与压缩机来的再生气换热后，进氮气水冷器冷却至 40℃左右，进氮气分液罐，经沉降后分离出所带的冷凝水，再经氮气干燥器脱除其中微量水气后返回氮气压缩机。

5.1.4.3 主要操作条件

表 5.1-06 反应器操作条件

项 目		反应器
温度℃	进料	460
	出料	505
压力 MPa(绝)	入口	0.15
	出口	0.1
重时空速，h ⁻¹		1.25
单台反应器催化剂量，t		60

表 5.1-07 再生部分操作条件

项 目	反应器
再生温度℃	400~530
压力，MPa(绝)	0.3~0.6
再生烟气循环量，Nm ³ /h	24000~28000
净化风最大补充量，Nm ³ /h	2800

2、 吸收稳定单元

本单元是以甲醇生产丙烯联合装置甲醇脱水单元生产的富烯烃富气为

原料，生产富乙烯干气、富烯烃液化气 and 混合芳烃。

2.1 单元组成

吸收稳定单元由气体压缩部分和吸收稳定部分组成。

2.2 产品用途

富乙烯干气 → 送往干气回收单元

富烯烃液化气 → 送往气体分馏单元

混合芳烃 → 作为产品出装置

2.3 工艺技术选择

吸收稳定的工艺路线有采用目前催化裂化装置常规流程，均已在工业生产中成熟应用。

2.3.1 工艺流程简述

从气液分离器来的气体经过气压机入口凝液罐后进入气压机，压缩至 1.40MPa，然后汇合吸收塔底油和解吸塔顶气，冷却至 40℃ 后进入气压机出口油气分离器。

气压机出口油气分离器分离出来的气体进入吸收塔底部，由顶部进入的吸收剂和补充吸收油将气体中夹带绝大部分的液化气吸收下来，富乙烯气体从吸收塔顶排出，送至装置外。吸收塔设置了两个中段取热，以取走吸收过程中产生的热量。

气压机出口油气分离器分离出来的液体进入解吸塔顶部，将其中夹带的 C2 组分解吸出来以保证液化气的质量，解吸塔由塔底重沸器提供热量，热源为低压蒸汽。

解吸塔底出来的脱乙烷汽油经过和混合芳烃换热后进入稳定塔中部，

