甲醇制烯烃装置

乙烯、丙烯等低碳烯烃是重要的基本化工原料，随着我国国民经济的发展，特别是现代化学工业的发展对低碳烯烃的需求日渐攀升，供需矛盾也将日益突出。

甲醇制乙烯、丙烯的MTO工艺和甲醇制丙烯的MTP工艺是目前重要的化工技术。该技术以煤或天然气合成的甲醇为原料，生产低碳烯烃，是发展非石油资源生产乙烯、丙烯等产品的核心技术。

甲醇制烯烃（Methanol to Olefins，MTO）和甲醇制丙烯（Methanol to Propylene）是两个重要的C1化工新工艺， 是指以煤或天然气合成的甲醇为原料，借助类似催化裂化装置的流化床反应形式，生产低碳烯烃的化工技术。

**催化反应机理**

MTO及MTG的反应历程主反应为：

2CH3OH→C2H4+2H2O

3CH3OH→C3H6+3H2O

甲醇首先脱水为二甲醚（DME)，形成的平衡混合物包括甲醇、二甲醚和水，然后转化为低碳烯烃，低碳烯烃通过氢转移、烷基化和缩聚反应生成烷烃、芳烃、环烷烃和较高级烯烃。甲醇在[固体酸催化剂](https://baike.baidu.com/item/%E5%9B%BA%E4%BD%93%E9%85%B8%E5%82%AC%E5%8C%96%E5%89%82)作用下脱水生成二甲醚，其中间体是[质子化](https://baike.baidu.com/item/%E8%B4%A8%E5%AD%90%E5%8C%96)的表面甲氧基；低碳烯烃转化为烷烃、芳烃、环烷烃和较高级烯烃，其历程为通过带有氢转移反应的典型的正碳离子机理；二甲醚转化为低碳烯烃有多种机理论述，一直还没有统一认识。

从国外发表的专利看，MTO研究开发的重点仍是催化剂的改进，以提高低碳烯烃的选择性。将各种金属元素引入SAPO-34骨架上，得到称为MAPSO或ELPSO的分子筛，这是催化剂改型的重要手段之一。金属离子的引入会引起分子筛酸性及孔口大小的变化，孔口变小限制了大分子的扩散，有利于小分子烯烃选择性的提高，形成中等强度的酸中心，也将有利于烯烃的生成。

**工艺技术介绍**

国外具有代表性的MTO工艺技术主要是： UOP/Hydro、ExxonMobil的技术，以及鲁奇（Lurgi ）的MTP技术。国内技术主要是由大连化物所控股的新兴能源科技有限公司、中石化洛阳工程有限公司联合研究开发的专利专有 “DMTO技术”。

ExxonMobil和UOP/Hydro的工艺流程区别不大，均采用流化床反应器，甲醇在反应器中反应，生成的产物经分离和提纯后得到乙烯、丙烯和轻质燃料等。UOP/Hydro工艺已在挪威国家石油公司的甲醇装置上进行运行，效果达到甲醇转化率99.8% ，丙烯产率45% ，乙烯产率34% ，丁烯产率13%。

鲁奇公司则专注由甲醇制单一丙烯新工艺的开发，采用中间冷却的绝热固定床反应器，使用南方化学公司提供的专用沸石催化剂，丙烯的选择率很高。

**工艺流程说明**

**1、**甲醇转化烯烃单元

MTO 单元由进料汽化和产品急冷区，反应／再生区， 蒸汽发生区， 燃烧空气和废气区几部分组成。

**1)** 进料汽化和产品急冷区

进料汽化和产品急冷区由甲醇进料缓冲罐，进料闪蒸罐，洗涤水汽提塔，急冷塔，产品分离塔和产品／水汽提塔组成。进料经过与汽提后的水产品换热， 在中间冷凝器中部分汽化， 之后在进料闪蒸罐中闪蒸分成气相和液相。除了少量的底部物流分出， 余下来的液体用进料汽化器汽化。已成为富水的进料闪蒸罐底部物流进入氧化物汽提塔中。一些残留的甲醇被汽提返回到进料闪蒸罐。

洗涤水汽提塔底物主要是纯水， 循环回轻烯烃回收单元的甲醇回收区去回收MTO 生成气中未反应的甲醇。水和回收的甲醇返回到氧化物汽提塔，在这里甲醇和一些被吸收的轻质物被汽提，送入进料闪蒸罐。过剩的水(和一些来自于甲醇进料的重质污染物)进入洗涤水汽提塔净化后从底部流出。部分水送入急冷塔做最后的分离。进料在闪蒸罐中汽化后与蒸汽换热从而过热。过热原料送入反应器。MTO反应器的流出物在反应器流出物冷却器中冷却， 然后送入急冷塔。反应器流出物在急冷塔中用水回流完成脱过热。水是MTO 反应的产物之一，甲醇进料中的大部分氧转化为水。急冷塔回流也除去了反应流出物中的杂质。重的反应副产物将冷凝为回流。一些固体也会被洗去。MTO 反应流出物中会含有极少量的醋酸，冷凝成急冷塔回流。为了中和这些酸，在回流中注入少量的碱(氢氧化钠)。为了控制回流中的固体含量，急冷塔底取出废水， 送入界区外的水处理设备。为了补偿因反应流出物脱过热而引起的底部废水流的损失， 来自产品分离器的产品水循环回急冷塔顶部。

急冷塔顶的气相送入产品分离器中。产品水的大部分在产品分离器中用两股回流冷凝。产品分离器顶部的烯烃产品送入烯烃回收单元，进行压缩， 分馏和净化。自产品分离器底部出来的物料送入水汽提塔，残留的轻烃被汽提出来，在中间冷凝器中与新鲜进料换热后回到产品分离器。汽提后底部的净产品水与进料甲醇换热冷却到环境温度，被送到界区外再利用或处理。

**2)**流化催化反应和再生区

MTO 的反应器是快速流化床型的流化催化裂化设计。反应实际在反应器下部发生， 此部分由进料分布器， 催化剂流化床和出口提升器组成。反应器的上部主要是气相与催化剂的分离区。在反应器提升器出口的初级预分离之后， 进入多级旋风分离器和外置的三级分离器来完成整个的分离。分离出来的催化剂继续通过再循环滑阀自反应器上部循环回反应器下部， 以保证反应器下部的催化剂藏量密度。反应温度用反应器的催化剂冷却器控制。催化剂冷却器通过产生蒸汽吸收反应热。催化剂冷却器是“流通”型。热量从而转移，因此反应器温度是通过用调节冷却后催化剂滑阀的开度从而调节催化剂通过冷却器的循环量来控制的。蒸汽分离罐和锅炉给水循环泵是蒸汽发生系统的一部分。

MTO 过程中会在催化剂上形成积碳。因此，催化剂需连续再生以保持理想的活性。烃类在待生催化剂汽提塔中从待生催化剂中汽提出来。待生催化剂通过待生催化剂立管和提升器送到再生器。MTO 的再生器是鼓泡床型。再生器由分布器(再生器空气)、催化剂流化床和多级旋风分离器组成。催化剂的再生是放热的。

焦碳燃烧产生的热量被再生催化剂冷却器中产生的蒸汽回收。催化剂冷却器是后混合型。调整进出冷却器的催化剂循环量来控制热负荷。而催化剂的循环量由注入冷却器的流化介质(松动空气)的量控制。蒸汽分离罐和锅炉给水循环泵包括在蒸汽发生系统。除焦后的催化剂通过再生催化剂立管回到反应器。

**3)** 再生空气和废气区

再生空气区由主风机、直接燃烧空气加热器和提升风机组成。主风机提供的助燃空气经直接燃烧空气加热器后进入再生器。直接燃烧空气加热器只在开工时使用，以将再生器的温度提高到正常操作温度。提升风机为再生催化剂冷却器提供松动空气， 还为待生催化剂从反应器转移到再生器提供提升空气。提升空气需要助燃空气所需的较高压力。通常认为用主风机提供松动风和提升空气的设计是不经济的。然而，如果充足的工艺空气可以被利用来满足松动风和提升风的需要，

可以不用提升风机。

废气区由废气冷却器，废气过滤器和烟囱组成。来自再生器的废气在废气冷却器发生高压蒸汽，回收热量。出冷却器的废气进入废气过滤器， 除去其中的催化剂颗粒。出过滤器的废气由烟囱排空。为了减少催化剂损失， 从废气过滤器回收的物料进入废气精分离器。分离器将回收的催化剂分为两类。较大的颗粒循环回MTO 再生器。-较小的颗粒被处理掉。

**2、**轻烯烃回收单元**(LORP**单元**)**

进入LORP单元的原料是来自MTO 单元的气相。LORP单元的目的是压缩，冷凝，分离和净化有价值的轻烯烃产品(通常指乙烯和丙烯)。LORP单元由以下几部分组成：压缩，二甲醚回收，水洗，碱洗，干燥，分馏，丙烯冷却和一个氧化物回收单元(ORU)。

**1)** 压缩区

压缩区由MTO 产品压缩机，级间吸入罐和级间冷却器组成。在接近周围环境温度、压力下， MTO 的气体物流送入LORP单元的压缩部分。为了回收烯烃产品，首先将操作压力提高到能浓缩和通过分馏来分离的压力等级水平是很必要的。MTO 产品压缩机是多级离心压缩机。压缩机的级间流在级间冷却器和级间吸入罐中冷却和闪蒸。由水和溶解的轻烃组成的级间冷凝物计量后通过级间罐回到上一级吸入罐。纯冷凝物被泵送回到MTO 单元。

**2**）二甲醚回收区

来自于最后一级压缩机冷却器的流出物送入二甲醚汽提负荷罐。在这里液态烃和水相是同时存在的。二甲醚如返回MTO 单元反应器可转化为有价值烯烃。因此将二甲醚从轻烃中回收。液态烃被泵送到二甲醚汽提塔。二甲醚从液态烃中汽提出来并回到压缩机最后一级的级间冷却器。二甲醚汽提塔的纯塔底物冷却到环境温度后送入水洗区。出二甲醚汽提负荷罐的气相去氧化物吸收塔。在氧化物吸收塔中来自于MTO 单元的水用于吸收产品气相中的二甲醚。带有二甲醚的水回到MTO 单元。

**3**）水洗区

二甲醚回收以后，气相和液态的烃中还含有残留的甲醇。用水来回收这些物流中的甲醇。吸收水在LORP单元和MTO 单元的洗涤水汽提塔间循环。MTO 的液态烃产品在水洗塔中洗涤。甲醇被吸收后， 液体送入LORP单元的分馏区。MTO的气相产品送入碱洗区。来自于水洗塔和氧化物吸收塔的富甲醇水回到MTO单元。在MTO 洗涤水汽提塔中甲醇从废水中汽提出来循环回MTO 反应器。

**4**）碱洗区

MTO 气相产品中的二氧化碳产物在碱洗塔中脱除。碱洗塔有三股碱液回流和一股水回流来脱除残余的碱。碱洗区包括补充碱和水的中间罐和注入泵。废碱脱气后送出界区处理。二氧化碳脱除后， MTO 气相产品被冷却然后送入干燥区。

**5**）干燥区

MTO 的气体产物需干燥处理， 为下游的低温工段做准备。干燥区由两个MTO产品干燥器和再生设备组成。干燥器用分子筛脱水。来自于LORP单元的轻质气体用于再生干燥剂。再生设备由再生加热器， 再生冷却器和再生分离罐组成。脱水后，再生的气体混入燃料气系统。干燥后的反应气送入分馏区的脱乙烷塔。脱乙烷塔的塔顶气压缩后送入乙炔转换区。

**6**）分馏区

分馏区由脱乙烷塔，脱甲烷塔， 分离塔，脱丙烷塔， 分离塔和脱丁烷塔组成。在压缩，氧化物回收，碱洗和干燥之后， MTO 产品气冷却后进入脱乙烷塔。脱乙烷塔顶产品是混合的组分。由丙烷和更重的烃类组成的脱乙烷塔底物送入脱丙烷塔。脱乙烷塔顶物压缩后送入乙炔转换单元。来自于脱乙烷塔接收器的净气相产品送入脱甲烷塔进料冷冻器。脱甲烷塔从混合物流中脱除轻杂质(包括甲烷，氢和惰性气体)。

脱甲烷塔顶物送去做燃料气。脱甲烷塔底物送入分离塔。在分离塔中乙烯产品从乙烷中分离出来。分离塔顶的纯物质送入乙烯储罐。塔底物蒸发， 加热后并入燃料气系统。

脱乙烷塔塔底物流进入脱丙烷塔。混合的组分在脱丙烷塔中与较重的以上物料分离。脱丙烷塔顶物送入氧化物回收单元(ORU)。采用液相吸收工艺脱除痕量的氧化物。ORU包括惰性气体再生设备。脱丙烷塔塔顶物在ORU单元处理后，送入分离塔。脱丙烷塔底物送入脱丁烷塔。在分离塔中丙烯与丙烷分离。塔顶物泵送储存。分离塔塔底饱和的丙烷产品汽化后混入燃料气系统。

脱丁烷塔(如果需要)从戊烷和更重的烃类中分离出丁烷。脱丁烷塔的进料是脱丙烷塔底物和水洗塔产品的混合物。脱丁烷塔的塔顶和塔底产品送去储存。

**7**）丙烯制冷区

LORP单元浓缩和分离轻烃需要在低温、高压条件下操作。用丙烯产品做制冷剂。丙烯制冷区由多级离心式丙烯制冷压缩机和一个丙烯缓冲罐组成。LORP单元中多个冷却器，冷凝器和再沸器都是用丙烯做制冷剂。

**3、**裂解回收单元

**1**）**OCP**组合进料换热器，加热器，反应器区

OCP单元进料进入OCP进料汽化器/联合进料汽化罐，汽化的物料在联合进料过热器中过热。OCP 联合进料进入进料加热器以达到反应器入口需要的温度。加热器流出物进入在线的OCP反应器。

OCP单元有两台径向流反应器。当一台反应器再生、备用时，另一台反应器在线。整个反应是吸热反应。反应器流出物在进入OCP产品回收部分前先在裂解气冷却器中冷却。

**2**）**OCP**蒸汽发生区

来自进料加热炉辐射部分的废热通过产生中压蒸汽回收，中压蒸汽送入蒸汽管网。

**3**）**OCP**催化剂再生区

在催化剂表面慢慢积聚的焦碳必须通过再生脱除。催化剂通过碳燃烧恢复催化剂活性得以再生。

**4**）**OCP**产品回收区

被冷却的OCP 反应器流出物进入裂解气压缩机吸入罐。罐顶气相在裂解气压缩机一级中压缩后进入循环塔。可以选择循环塔的操作条件来控制塔顶物料中的C4 和C6 含量。循环塔底的物料与裂解气压缩机吸入罐的液体混合，冷却后进入界区外的罐区。

循环塔顶的物料在循环塔冷凝器中冷却。汽液两相在循环塔回流罐中分离，气相在裂解气压缩机二级中压缩，液相回流或循环使用。裂解气压缩机二级出料进入OCP脱丙烷塔。

脱丙烷塔顶的产品进入LORP浓缩部分的碱洗塔。脱丙烷塔底物流一部分循环回SHP单元，一部分进入石蜡烃分离塔。

石蜡烃分离塔顶的丁烷和塔底的+产品分别进入罐区储存。