

Analysis of the Independent Innovation of MTO Olefin Separation Process

Qinghai Xu

Wison Engineering (China) Co. Ltd., Shanghai
Email: xqh7003@163.com

Received: Aug. 1st, 2018; accepted: Aug. 14th, 2018; published: Aug. 21st, 2018

Abstract

All the mature technology of olefin separation in the world, such as: Lummus, KBR, UOP have patent technical protection fee. Chinese must perform the independent technical development and process design and get the MTO olefin separation technology with independent intellectual property rights following the fast development of MTO technology in China. Engineers in Wison Engineering insist in independent innovation in technology research and process development for more than ten years and the MTO olefin separation technology by precutting and oil absorption with full independent intellectual property right passed the state verification and won the second prize of national science and technology progress finally. At present, the PROA process has been transferred more than ten times, forming a production capacity of nearly 5 million tons, which is the most potential domestic olefins separation technology.

Keywords

Clean Coal Chemical Industry, Methanol to Olefin (MTO), Methanol to Propylene (MTP), MTO Olefin Separation Process, PROA Process

解析MTO烯烃分离技术的自主创新之路

徐庆海

惠生工程(中国)有限公司, 上海
Email: xqh7003@163.com

收稿日期: 2018年8月1日; 录用日期: 2018年8月14日; 发布日期: 2018年8月21日

摘要

国际上成熟的烯烃分离工艺(如: Lummus、KBR、UOP等)都收取专利技术费, 随着国内甲醇制烯烃(MTO)

技术的兴盛,中国必须进行技术开发和工艺设计,获得具有自主知识产权的MTO烯烃分离技术。惠生工程(中国)有限公司坚持走技术研发自主创新之路,历经十余年,具有完全自有知识产权的“预切割+油吸收烯烃分离技术(PROA process)”通过国家鉴定(国家科技进步二等奖),目前该技术已经转让十多次,形成近五百万吨产能,是最具潜力的国产化烯烃分离技术。

关键词

清洁煤化工, 甲醇制烯烃(MTO), 甲醇制丙烯(MTP), MTO烯烃分离技术, 预切割+油吸收技术(PROA Process)

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 背景介绍

1.1. 行业背景介绍

随着甲醇制烯烃(MTO)技术在国内的蓬勃兴起和发展, MTO 技术下的烯烃分离工艺也取得了快速的进步。目前国际上常用的 MTO 烯烃分离工艺主要有: Lummus 的前脱丙烷后加氢工艺、KBR 前脱丙烷后加氢分离工艺、UOP 前脱乙烷配合 PSA 分离工艺等技术。然而国际上的工艺都具有专利保护,在中国建成的每一套 MTO 装置都要付出大量的专利费用,因此中国化工界的有识之士早就树立了开发自己的 MTO 烯烃分离技术的凌云壮志。那就是针对 MTO 产物的特点进行具有针对性的技术开发,设计选择更好的工艺路线,获得具有自主知识产权的 MTO 烯烃分离技术,突破国外公司在 MTO 烯烃分离技术上的长期壁垒和垄断。

1.2. 创新源动力

惠生工程(中国)有限公司是国内最大的私营化工设计、采购及施工管理(EPC)服务供应商,专业从事炼油、石油化工、煤化工工程建设和技术服务。创新是惠生成长的源动力[1]。惠生工程以自主创新为使命,聚焦技术、工艺、管理和服务创新。在石油化工、清洁煤化工等领域,开发了众多拥有自主知识产权的专利技术,多项技术已实现商业成果转化,尤其是乙烯裂解炉成套技术、甲醇制烯烃分离技术在国内处于行业领先地位。

2. 创新思路

“问题是创新思维的起点,也是动力的源泉[2]”正是国外公司对 MTO 烯烃分离的技术垄断和漫天要价激发了惠生 MTO 工艺设计创新团队自主创新的初衷和创造热情。

2.1. 通过行业发展动态研究确定创新方向

甲醇制烯烃成套技术主要由反应技术和分离技术两部分组成。一般来说反应技术专注于反应器的开发设计和配套催化剂的研究,以甲醇为原料制取乙烯和丙烯产品;分离技术的发展方向则是以反应产物为原料,经杂质脱除、压缩、分离等工艺流程生产聚合级乙烯和丙烯商品,其中杂质脱除和分离流程的设计开发是关键技术[3]。国外经过几十年的研究,反应技术已经日益趋于成熟(以 Lummus, KBR 和 UOP

为代表),然而国内外专利商对分离技术的开发研究则显得关注度不够。人弃我取,经过认真的行业发展动态及申请专利资料的查询检索,惠生工艺设计创新团队最终选择 MTO 烯烃分离技术作为创新的主攻方向。

2.2. 通过产品气特点分析确定创新攻坚点

甲醇制烯烃反应产物与石脑油裂解制烯烃产物的分布有诸多相似的地方,但又有自身的成分特点,不能直接把乙烯分离流程应用在甲醇制烯烃产物分离,有必要认真研究甲醇制烯烃产物的分布特性,开发满足自身特性的分离工艺[4]。甲醇制烯烃技术产出的产品气与采用传统工艺石脑油裂解生产的裂解气相比具有以下特点:

- 1) 产品气中,氢气和甲烷的含量较少,仅为后者的 1/6 左右,利于烯烃产品分离;
- 2) 气体组份中,烯烃的含量较高;
- 3) 重组份(含碳量高的气体成分)很少;
- 4) 气体组份中炔烃含量少;
- 5) 气体组份中含有多种氧化物(主要是: O_2 、 CO_x 、 NO_x 、醛、酮、醚),但无硫化氢气体。

因此,甲醇制烯烃技术中烯烃分离工艺应该针对产品气的组份特点分析进行具有针对性的技术开发,去掉产品气组成中的氧化物和二甲醚(DME),最终得到合格的乙烯和丙烯产品。这就是惠生工艺设计创新团队最终选择的创新攻坚点。

3. 创新过程

3.1. 通过现有技术对比找到突破口

目前国际上常用的 MTO 技术下烯烃分离工艺主要有:Lummus 的前脱丙烷后加氢工艺、KBR 前脱丙烷后加氢分离工艺、UOP 前脱乙烷配合 PSA 分离工艺等技术,以上三种技术的优缺点分析见表 1。

以上通过对目前国际上常用的三种 MTO 技术烯烃分离工艺的优缺点分析,惠生工程工艺设计创新团队的烯烃分离技术突破口应该是:

- 1) 低能耗、简化分离流程、操作弹性大、进料组成适应范围广、开停车物料损失少的工艺路线[5];
- 2) 通过降低产品气中的氧化物含量,从而降低碱洗塔中的黄油产量,避免造成系统堵塞[5]。

3.2. 通过产品气成分分析解决创新难点

反应产物中含有未反应的原料:甲醇(CH_4O)、氮气(N_2)、氧气(O_2);中间反应产物为二甲醚(DME);杂质有一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO_2)、氮氧化物(NO_x)、乙炔(C_2H_2)等。甲醇通常以水洗方法脱除[3];杂质可采用物理和化学常规方法进行脱除。脱除、回收 DME 是这次技术创新的难点。DME 脱除方案,概括起来可以分为溶剂吸收法、精馏法、吸附法或这些方法的组合[3]。反应气成分及脱除方法见表 2。

经过多次摸索和探讨,惠生工程工艺设计创新团队最终创造性地提出了“预切割 + 油吸收”的 MTO 烯烃分离新工艺。预切割是指将进料进行非清晰切割,预切割塔的塔顶产物为氢、甲烷、一氧化碳、氮、氧等轻质气体以及少量碳二馏分,经冷却后被送入油吸收塔,塔釜产品为全部碳二和重馏分;油吸收即用吸收剂(C_3 、 C_4 或 C_5)吸收碳二或更重的组份,达到碳一与碳二完全分离的目标。

4. 创新成果

上海惠生工程公司工艺设计创新团队通过深入分析 MTO 产物分布特点,经过多次实验成功地开发了具有自主知识产权的 MTO 烯烃分离技术——预切割 + 油吸收工艺(PROA process)。该技术于

Table 1. The advantages and disadvantages analysis table of the common MTO olefin separation process**表 1.** 常用 MTO 烯烃分离工艺优缺点分析表

序号	烯烃分离工艺	优点	缺点
1)	Lummus 前脱丙烷后加氢工艺	1) 主要特点: 前脱丙烷后加氢丙烷洗工艺技术 2) 工艺较为简单, 无前冷系统 3) 无乙烯制冷系统, 降低投资成本 4) 可以适应三种不同的工况: E/P = 0.8; E/P = 1; E/P = 1.2。 5) 乙烯丙烯收率 > 99.3%	1) 黄油产量大易堵塞系统, 严重时甚至可能停车 2) 丙烯精馏塔进料丙烯含量降低, 丙烯分离难度大 (E/P = 乙烯/丙烯产量)
2)	KBR 前脱丙烷后加氢分离工艺	1) 前脱丙烷、后加氢, 无深冷系统。 2) 脱甲烷塔使用混合 C3 和丙烷吸收剂增加乙烯、丙烯的收率 3) 可以降低丙烯精馏塔系统负荷 4) 高压脱丙烷塔和产品气压缩机四段构成热泵, 降低了装置投资成本和综合能耗 5) 工艺设计去除了绿油洗涤系统。 6) 脱丁烷塔使用空冷器, 在一定程度上减少对循环水的消耗 7) 乙烯、丙烯收率 > 99.5%	碱洗塔系统黄油产量较大
3)	UOP 前脱乙烷配合 PSA 分离工艺	1) 利用前脱乙烷工艺流程, 减少脱甲烷塔进料量 2) 不需要设置乙烯制冷系统 3) 配套使用变压吸附装置, 导致整个生产工艺负荷增加 4) 烯烃收率 > 99.5%	1) 操作程序复杂且频繁易导致误操作引起生产事故 2) 由于回收的乙烯返回产品气压缩机入口, 导致系统负荷增加

Table 2. Analysis table of MTO reaction gas composition and removal method**表 2.** MTO 反应气成分及脱除方法分析表

性质	组分	脱除方法	序号	
MTO 反应气	甲醇	水洗脱除	1	
	未反应原料	N ₂	物理或	2
		O ₂	化学常规方法	3
		DME	溶剂吸附法	4
	中间产物	杂质	精馏法	5
			吸附法	6
			以上方法组合	7
			CO ₂ , CO	常规物理或 化学方法
	NO ₂ , NO	9		
	最终产品	乙炔		10
乙烯			11	
丙烯			12	

2007 年 10 月申请专利两项(倪进方, 李立新。一种含轻质气体的非深冷低碳烃分离方法: 中国, 200710044193.0 [P]. 2007/倪进方, 李立新。精馏与溶剂相结合的含轻质气体低碳烃的分离方法: 中国,

200710171098.7 [P]. 2007), 并完成 600 kt/a MTO 分离工艺包。

MTO 反应产物经压缩、杂质脱除、干燥后进入分离系统。在分离系统中, 用预切割 + 油吸收工艺 (PROA process) 专利技术, 取代了传统深冷分离工艺[3]。

预切割 + 油吸收工艺 (PROA process) 的技术特点如下:

- 1) 没有深冷分离单元和冷箱, 对设备材质要求低, 投资省;
- 2) 采用 PROA process 专利技术, 代替国外传统的深冷脱甲烷工艺;
- 3) 常规丙烯制冷, 没有乙烯制冷系统(减少一台乙烯压缩机);
- 4) 采用物理分离的方法脱除氮气(N₂)、氧气(O₂)和一氧化碳(CO)进一步降低能耗;
- 5) 流程对进料组成变化适应性范围广, 能适应进料中二甲醚(DME)、氮气、氧、一氧化碳等组份较大的范围变化;
- 6) 整个流程皆由常规单元优化集成, 各单元都有成功的工业化经验, 出错率低。

惠生工程自主研发的“预切割 + 油吸收 MTO 烯烃分离技术”, 最早提出用油吸收方法处理 MTO 产品气, 开创了油吸收 MTO 反应产物的先河, 填补了国际上 MTO 烯烃分离技术空白。采用惠生工程 MTO 烯烃分离技术, 烯烃回收率 > 99.8%, 与传统深冷工艺相比综合能耗降低 10%以上, 与国外其它的成熟技术相比, 惠生 MTO 烯烃分离技术将乙烯收率提高了一个百分点, 如果以 600 kt/a MTO 装置计算, 每年可多产出乙烯 3000 吨[6]。同时吸收剂用量减少 25%, 具有显著的经济效益和推广价值。

2010 年 7 月, 该技术首次应用于陕煤集团蒲城清洁能源化工有限公司 68 万吨/年 MTO 示范项目; 2014 年 12 月, 该装置开车成功, 使甲醇制烯烃技术首次实现了国产化, 一举打破了国外烯烃分离技术专利的垄断。

5. 结论

创新是一个企业的灵魂, 对现代企业尤其如此, “企业不创新毋宁死”。惠生工程工艺设计创新团队在进行 MTO 烯烃分离流程设计时既不直接将传统石脑油制乙烯分离流程用于甲醇制烯烃产物分离, 也不郁于其他公司成熟 MTO 烯烃分离技术的窠臼, 而是充分考虑反应产物的分布特性, 开发出投资省、流程简单可靠、能耗更低、对进料组成变化适应性强的全新分离技术。截止到 2017 年底“预切割+油吸收烯烃分离技术”已实现技术转让十一次, 形成产能 478 万吨; 4 套装置已经开车运行, 是国产化市场份额最大的甲醇制烯烃分离技术。

参考文献

- [1] 惠生工程[EB/OL]. <https://baike.sogou.com/v144011488.htm>, 2018-6-26.
- [2] 吴寿仁. 创新知识基础[M]. 上海: 上海社会科学院出版社, 2011.
- [3] 李立新, 倪进方. 甲醇制烯烃分离技术进展及评述[J]. 化工进展, 2008, 27(9): 1332-1335.
- [4] 安延军, 付作财. 浅析现有 MTO 烯烃分离技术的特点和发展趋势[J]. 科学管理, 2017(4): 163, 217.
- [5] 王皓, 王建军. MTO 烯烃分离回收技术与烯烃转化技术[J]. 煤化工, 2011, 4(2): 5-8.
- [6] 惠生 MTO 烯烃分离技术通过鉴定化工进展[EB/OL]. <https://wenku.baidu.com/view/418546ff83c4bb4cf7ecd1fd.html>, 2018-6-26.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2334-332X，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：cce@hanspub.org