

甲醇制低碳烯烃技术研究进展

王茜¹, 李增喜¹, 王蕾²

(1. 中国科学院研究生院化学与化学工程学院, 北京 100049;

2. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 甲醇制低碳烯烃(MTO)技术提供了一种以煤制甲醇为原料生产烯烃的途径。本文重点讨论了国内外 MTO 工艺的发展概况、工艺流程和使用现状, 介绍了催化剂研究进展和 MTO 工艺的反应机理, 对 MTO 技术应用及其制约条件进行了初步分析, 并根据我国的实际情况对其开发应用前景进行了展望。

关键词: 甲醇制低碳烯烃(MTO); 工艺; 催化剂

中图分类号: TQ519

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2010)03-0191-09

1 引言

低碳烯烃(乙烯、丙烯等)作为化学工业重要的基本有机化工原料, 在现代石油和化学工业中起着举足轻重的作用^[1], 其产业发展水平和市场供需平衡情况直接影响着整个石化工业的发展水平和产业规模^[2]。随着我国国民经济整体水平的不断提高, 特别是现代化学工业的迅猛发展对低碳烯烃的需求日渐攀升, 供需矛盾也将日益突出。迄今为止, 制取乙烯、丙烯等低碳烯烃的重要途径, 仍然是通过石脑油、轻柴油(均来自石油)的催化裂化/裂解的反应过程^[3]。然而近年来, 石油资源持续短缺, 国际原油价格逐年上涨, 烯烃的生产成本不断提高, 极大地影响了烯烃工业的发展^[4]。为解决烯烃供求方面的矛盾, 在改进传统蒸汽裂解和催化裂化方法的同时, 还必须重视发展非石油原料制低碳烯烃技术^[1]。我国的能源结构特点是多煤、贫油、少气。这种能源现状, 决定了以“煤”代“油”生产低碳烯烃, 实施“煤代油”能源战略, 是保证国家能源安全的重要途径之一^[5]。

甲醇制烯烃(Methanol to Olefin, 简称 MTO)技术, 开辟了由煤炭或天然气生产基本有机化工原料的新工艺路线, 是最有希望取代或部分代替以石脑油为原料制取烯烃的路线, 也是实现煤化工或天然气化工向石油化工延伸发展的有效途径^[6]。利用非石油路线以甲醇为原料生产烯烃, 不仅可使烯烃价格摆脱石油产品的影响, 减少我国对石油资源的过度依赖, 而且对推动贫油地区的工业发展及均衡合理利用我国资源具有十分重要的战略意义^[7]。在当前调整能源利用的结构以逐步降低国民经济发展对石油能源依赖的背景下, 利用我国储量丰富的煤资源, 开发甲醇制烯烃技术, 对确保国家能源安全, 实现经济快速、可持续发展也具有深远的影响^[3, 6]。

2 甲醇制低碳烯烃催化剂

MTO 技术的关键是高性能催化剂的研制, 目前 MTO 所用的催化剂以分子筛为主要活性组分, 分子筛的性质、合成工艺、载体的性质、加工助剂的性质和配方、成型工艺等因素对分子筛催化

收稿日期: 2010-08-10; 修回日期: 2010-08-28

基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划(No. 2006AA06Z371), 中国科学院前瞻性创新基金(No. 082702)

作者简介: 王茜(1984-), 女, 陕西西安人, 硕士研究生, 研究方向为应用化学。

李增喜(1966-), 男, 山西平遥人, 博士, 教授, 博士生导师。Email: lizengxi@gucas.ac.cn

王蕾(1975-), 女, 山东烟台人, 博士, 副研究员, 研究方向为绿色催化与清洁工艺。

剂的性能都会产生影响。在 MTO 催化剂的研究中, ZSM-5 和 SAPO-34 两种分子筛催化剂以其优异的性能受到了人们最广泛的关注与应用。

2.1 ZSM-5 分子筛催化剂

1977 年, 美国埃克森美孚(Mobil)公司的 Chang 等^[8]首次采用 ZSM-5 沸石作为 MTO 反应的催化剂。ZSM-5 是一种典型的高硅沸石, 具有二维十元环交叉孔道, 孔口直径 0.55 nm(图 1), 其独特的孔道结构和酸性质在甲醇的转化反应中具有优良的反应活性和反应稳定性, 但 ZSM-5 分子筛的孔径相对较大, 酸性太强, 低碳烯烃的选择性较低, 主产物为丙烯及 C_4^+ 烃类, 同时得到大量的芳烃和正构烷烃, 反应结焦快。

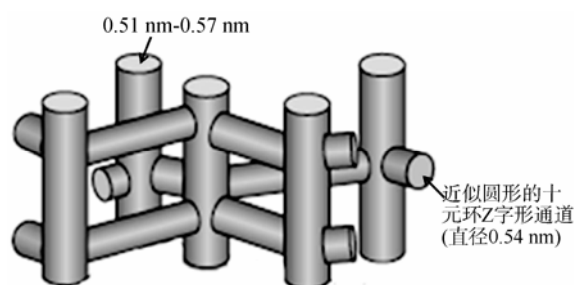


图 1 ZSM-5 结构示意图^[9]

为了提高催化剂在 MTO 反应中乙烯的选择性, 许多研究采用引入金属离子的方法对 ZSM-5 催化剂进行改性^[10-12], 金属离子的引入可使分子筛的酸性、酸分布和孔径大小发生变化。改性后的 ZSM-5 分子筛, 有效的降低了酸中心强度, 且有一部分金属氧化物存在于分子筛的孔道中, 使孔道开口缩小, 限制了低级烃类的进一步反应, 从而有效地提高 MTO 反应中催化剂在高温条件下的稳定性及对乙烯的选择性。

2.2 SAPO-34 分子筛催化剂

1984 年, 美国联合碳化物公司(UCC)开发了磷酸硅铝系列分子筛(SAPO-n, n 代表结构型号)^[13]。其中, 最为人们所瞩目的是 SAPO-34 分子筛。该种分子筛的 MTO 催化性能优异, 甲醇转

化率 100%或近乎 100%, 乙烯和丙烯的选择性在 60%左右, 几乎没有 C_5 以上的产物。特别是环球油品公司(UOP)开发的以 SAPO-34 为活性组分的催化剂, 其乙烯选择性明显优于 ZSM-5, 使 MTO 工艺取得突破性的进展。

SAPO-34 非沸石催化剂是一种结晶硅磷酸铝, 由 PO_4 , AlO_4 和 SiO_4 四面体相互连接而成, 具有氧八元环构成的椭球形笼和三维孔道结构, 孔口有效直径保持在 0.43 nm-0.50 nm 之间, 属于三方晶系, 具有与菱沸石相似的结构, 如图 2 所示。

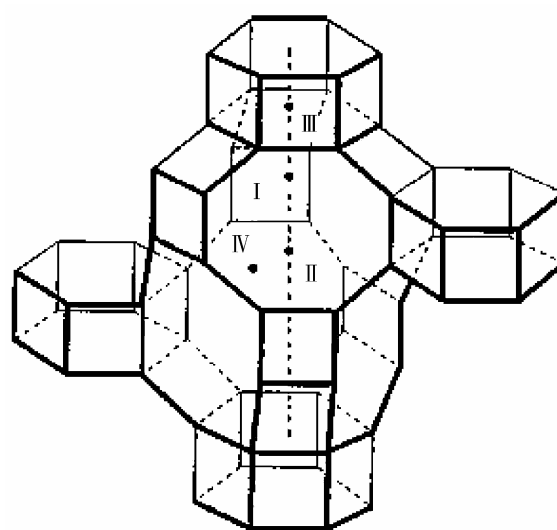


图 2 SAPO-34 结构示意图^[14]

SAPO-34 特殊的强择形性八元环通道结构, 可以有效地抑制芳烃的生成, 对低碳烯烃的选择性达到 90%以上。与 ZSM-5 催化剂相比, 其孔径比小, 孔道密度高, 可利用的比表面积大, MTO 工艺反应速度快。此外, SAPO-34 的吸附性能、热稳定性和水稳定性较高, 其测定的骨架崩塌温度为 1000°C, 在 20%的水蒸汽环境中, 600°C 下进行处理仍可保持结晶结构。这一点对 MTO 工艺的连续反应和催化剂再生操作具有十分重要的作用, SAPO-34 的发现使 MTO 工艺取得突破性的进展。

从近期的国外专利来看, 对 SAPO-34 催化剂改进主要有以下两方面的内容: 一是将各种金属元素引入 SAPO-34 分子筛骨架上, 改变分子筛酸性和孔

口大小,得到小孔口径和中等强度的酸中心,提高低碳烯烃的选择性;二是 MTO 流化床对催化剂的强度、耐磨性和筛分粒度都有一定的要求,为此,对于催化剂强度方面的改进也是一个主要方面^[3]。

3 甲醇制低碳烯烃工艺

最早提出 MTO 工艺的是美孚石油公司(Mobil),后来巴士夫(BASF)、埃克森石油公司(Exxon)、环球油品公司(UOP)以及海德鲁公司(Hydro)等相继投入研发,推进了 MTO 工业化进程^[15]。

目前世界上进行中试或万吨级 MTO/MTP 工业示范装置有环球油品公司及海德鲁公司(以下简称 UOP/Hydro 公司)的流化床工艺技术(MTO)、中国科学院大连化学物理研究所的甲醇制取低碳烯烃技术(DMTO)、中国石化集团石油化工研究院和上海石油化工研究院的甲醇制烯烃技术(SMTO)、鲁奇(Lurgi)公司的固定床甲醇制丙烯技术(MTP)以及清华大学的流化床甲醇制丙烯技术(FMTP)等 5 家^[7, 16-18]。

3.1 UOP/Hydro 公司的 MTO 工艺

美国环球油品公司(UOP)和挪威海德鲁(Hydro)公司共同开发了 UOP/Hydro MTO 工艺。MTO 工艺对原料甲醇的适用范围较大,可以使用粗甲醇(浓度 80%~82%)、燃料级甲醇(浓度 95%)和 AA 级甲醇(浓度>99%)^[7]。该工艺采用流化床

反应器和再生器设计,其流程见图 3。其反应温度由回收热量的蒸汽发生系统来控制,失活的催化剂被送到流化床再生器中烧碳再生,并通过发生蒸汽将热量移除,然后返回流化床反应器继续反应。由于流化床条件和混合均匀催化剂的共同作用,反应器几乎是等温的。反应物富含烯烃,只有少量的甲烷,故流程选择前脱乙烷塔,而省去前脱甲烷塔,节省了投资和制冷能耗。

该工艺开发了基于 SAPO-34 的新型分子筛催化剂 MTO-100,在温度 350~550℃,压力 0.1 MPa~0.5 MPa 下进行反应。反应产物中乙烯和丙烯的比例可以通过改变反应强度灵活调节(摩尔比 0.75~1.50),乙烷、丙烷、二烯烃和炔烃生成的数量少^[19],生产商可根据市场需求生产适销对路产品,以获取最大的利益。

1995 年,UOP 与 Hydro 公司在挪威建成一套甲醇加工能力 0.75 t/d 的示范装置,连续平稳运转 90 多天,甲醇转化率接近 100%,乙烯和丙烯的碳基质量收率达到 80%。催化剂再生次数超过 450 次,其稳定性和强度得到一定的验证。表 1 为 UOP/Hydro MTO 工艺年产 500 kt 乙烯装置的物料平衡表,三个主要产品乙烯、丙烯和丁烯的甲醇碳收率之和达 91%,显示出该工艺的极高选择性^[20]。

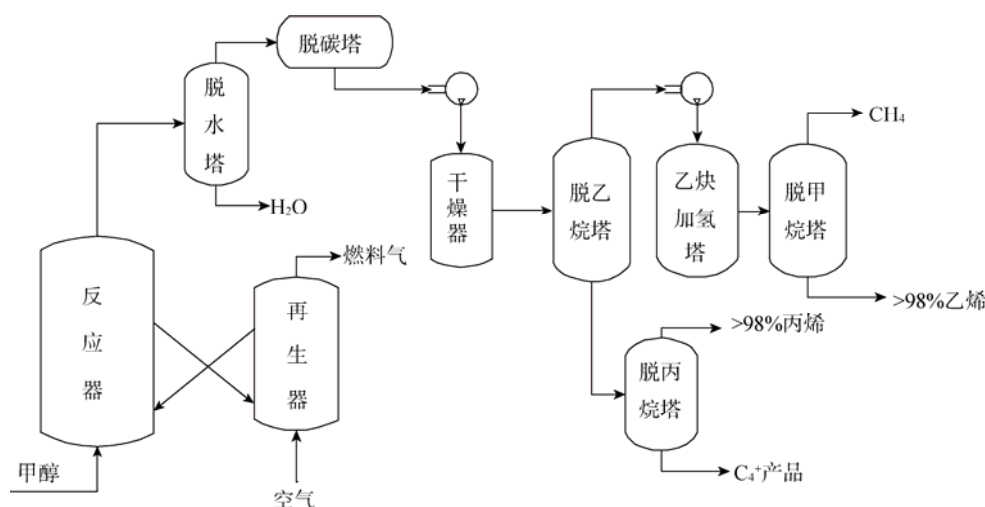


图 3 MTO 工艺流程示意图

表 1 甲醇制烯烃装置(UOP/Hydro MTO 法)物料平衡表

组分	进料(kt)	出料(kt)	碳收率(%)
甲醇	2370	—	—
乙烯	—	500	48.0
丙烯	—	345	33.0
丁烯	—	100	9.6
H ₂ 及 C ₁ -C ₃ 饱和烃	—	37	3.5
C ₅ 以上	—	25	2.4
CO _x	—	5	0.5
焦	—	30	3.0
水	—	1328	—

2008 年 1 月 31 日,新加坡 Eurochem 技术公司旗下的 Viva 公司将在尼日利亚的 Lekki 建设 3300 kt/a 甲醇装置,下游配套建设 MTO 装置,采用 UOP/Hydro 公司的 MTO 技术和 UOP 烯烃裂解工艺技术(OCP),组成 MTO-OCP 加工技术方案,年产 800 kt 烯烃,计划 2012 年建成投产。

3.2 大连化学物理研究所的 DMTO 工艺

20 世纪 80 年代,中国科学院大连化学物理研究所已开始对 MTO 工艺的研究,90 年代大连化学物理研究所发明了以三乙胺(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,采用流化床反应器进行了以小孔 SAPO-34 和改性 SAPO 分子筛为催化剂的甲醇/二甲醚制乙烯(DMTO 法)技术研究,工艺流程如

图 4 所示。与传统合成气经甲醇制低碳烯烃的 MTO 相比较,该工艺甲醇转化率高,建设投资和操作费用节省 50%—80%。其自行研制的催化剂 DO123 价格低廉,具有较强的市场竞争力。2006 年 2 月,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公司、中国石化集团洛阳石化工程公司合作在陕西华县建成的世界上第一套万吨级甲醇制取低碳烯烃规模的 DMTO 工业化示范装置试车成功,在规模为甲醇处理量 50 t/d 的工业化装置上甲醇转化率大于 99.8%,乙烯、丙烯选择性大于 78.16%。乙烯和丙烯产出比例为 1:1,二者之比可通过工艺参数调整,在 1.5—0.8 之间变换,累积平稳运行近 1150 h,该装置于 2006 年 8 月通过国家级鉴定。

3.3 上海化工研究院的 SMTO 工艺

中石化上海化工研究院于 2000 年开始进行 MTO 技术的开发,在 MTO 催化剂和工艺方面已申请多项专利。2004—2006 年,SAPO-34 分子筛工业放大生产成功。2005—2006 年,采用新型干燥方法的流化床催化剂制备成功,其价格低廉催化性能优异,粒度分布类似于 FCC 催化剂,而强度优于 FCC 催化剂。为了加快自主新能源技术的开发,上海石油化工研究院与中国石化工程建设公司开展合作,开发甲醇制烯烃(SMTO)成套技术,在燕山石化建成了一套 100 t/d 甲醇进料的 SMTO

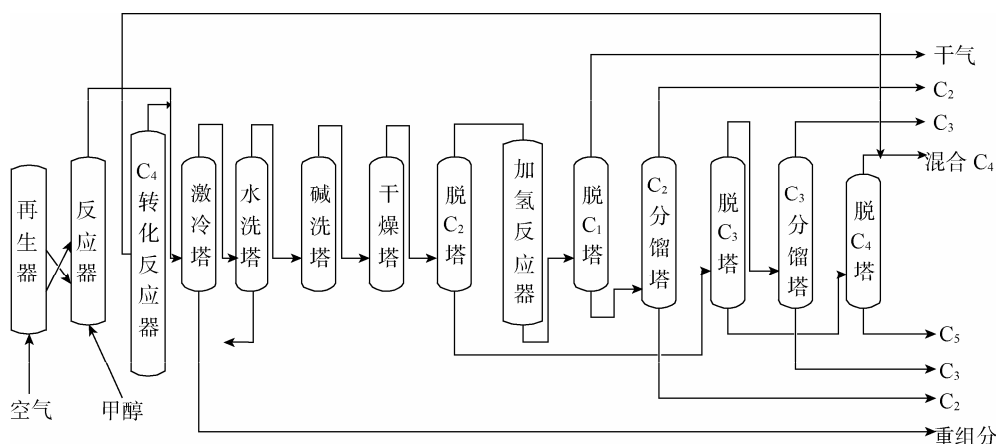


图 4 DMTO 工艺流程示意图

工业化示范装置。该项目于 2006 年 9 月启动,进展顺利,2007 年 11 月已成功投产,装置产出的乙烯和丙烯直接送燕山石化现有装置,实现连续运行。

表 2 对 MTO 工业示范装置技术进行了比较,从表中可以发现,大连化学物理研究所自主开发的甲醇制烯烃技术在主体工艺流程和催化剂方面和 UOP 技术基本相同,主要工艺参数优于 UOP 技术,实验装置规模为 UOP 技术的 66.7 倍,进一步表明国产 MTO 技术已达到并超过国外技术,而且进行进一步工业放大可信程度高于国外^[18]。

3.4 鲁奇(Lurgi)公司的 MTP 工艺

德国鲁奇(Lurgi)公司在 20 世纪 90 年代开始研究甲醇制丙烯技术,鲁奇公司开发的 MTP 工艺,其主要产物为丙烯,同时得到市场容量巨大的副产物汽油、液化石油气(LPG)以及燃料气等,被公认为是目前从天然气通过甲醇生产丙烯费用

最低的方法。该工艺采用德国南方化学公司(Sudchmie)研究开发的改性 ZSM-5 分子筛催化剂,该催化剂丙烯选择性高、结焦少、丙烷产率低,已经实现工业化生产,并且积碳量小(<0.01%的甲醇原料转化成焦炭),可进行原位间歇再生,再生温度较低(在反应温度下再生)。鲁奇公司的 MTP 工艺流程如图 5。反应装置主要有 3 个绝热固定床反应器组成,2 个反应器串联在线生产,在压力 0.13 MPa-0.26 MPa 和 380-480℃ 温度下操作,另一个反应器进行再生,这样可保证生产的连续性和催化剂的活性。相对于甲醇制烯烃流化床工艺,甲醇制丙烯固定床工艺只用于生产丙烯,在工业放大过程中风险较小。2002 年 1 月鲁奇公司在挪威与 Tjeldbergodden 甲醇联合企业合作建立了工业演示装置,设计能力为甲醇进料量 360 kg/h,装置正常运转了 11000 h,甲醇转化率大于 99%,丙烯的总碳收率约为 71%。

表 2 MTO 工业示范装置技术比较^[18]

项目来源	UOP/Hydro	大化所	中石化
工艺名称	MTO	DMTO	SMTO
主体工艺流程	类似于炼油工业 FCC 工艺的循环流化床反应-再生技术		
催化剂类型	以 SAPO-34 为活性组分的分子筛催化剂		
催化剂型号	MTO-100	DO123	—
甲醇单程转化率(%)	99	99.18	99
乙烯+丙烯收率(%)	78	78.71	78.24
甲醇进料量(t/d)	0.75	50	100
完成时间	1995.6	2006.2	2007.11

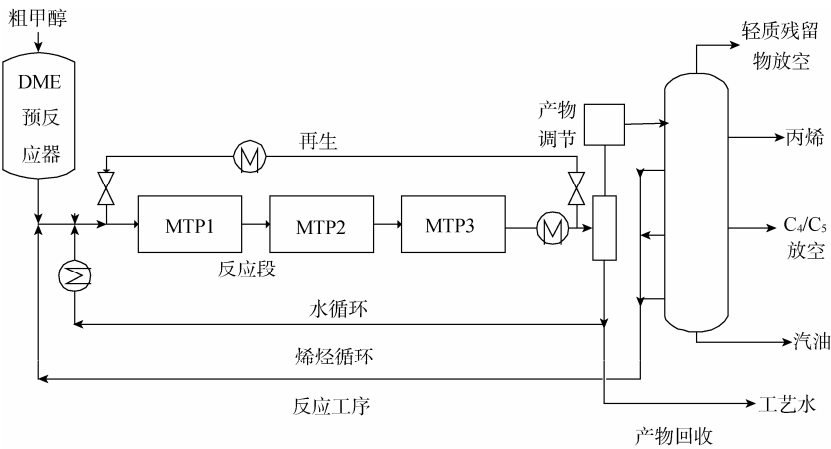


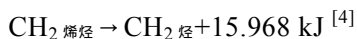
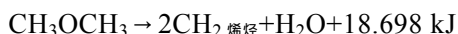
图 5 MTP 工艺流程示意图

3.5 清华大学的 FMTP 工艺

清华大学自 1999 年开始进行甲醇及二甲醚制烯烃方面的研究, 相关研究成果已经获得国家发明专利^[19]。清华大学以 SAPO-34 分子筛作催化剂, 采用气固并流下行式流化床短接触反应器; 催化剂与原料在气固并流下行式流化床超短接触反应器中接触、反应, 物流方向为下行, 催化剂及反应产物出反应器后进入设置在该反应器下部的气固快速分离器进行分离, 及时中止反应的进行, 有效地抑制了二次反应的发生。分离出的催化剂进入再生器中烧炭再生, 催化剂在系统中连续再生, 反应循环进行。此项专利减小了副产物烷烃的产生, 降低了后续分离工艺的难度, 增加了目标产物丙烯的产量, 但其催化剂和反应器形式却与目前的 MTO 工艺的流化床类似, 因此工艺记为 FMTP。2006 年 7 月 13 日, 清华大学与中国化学工程集团公司签订“流化床甲醇制丙烯(FMTP)工业化技术开发”项目合作协议, 并与安徽淮化集团合作建立了工业试验装置。该工业试验装置建设规模为年处理甲醇 30 kt, 年产丙烯近 10 kt, 副产液化石油气 800 t, 总投资约 1.6 亿元, 2009 年 3 月投料试车。至 2009 年 10 月 9 日 15 时, 该装置已连续、稳定、安全、环保地运行了 470 h, 达到了预期的效果, 取得了成功。

4 甲醇制低碳烯烃反应机理

甲醇转化为烃是放热反应, 可看作是由三个关键步骤组成:



关于甲醇或二甲醚脱水生成烯烃的反应机理, 其根本问题是起始 C—C 键如何形成。对于没有 β -H 的甲醇和二甲醚, 通过何种途径生成第一个 C—C 键, 从 MTO 反应研究至今, 提出的机理模型达 20 多种, 至今没有定论^[22]。根据 C—C

生成过程中产生的中间产物不同, 主要分为卡宾(Carbene)机理、氧鎓离子(Oxonium ylide)机理、烃池(Hydrocarbon Pool)机理、碳正离子(Carbenium ion)机理和自由基机理等。其中氧鎓离子机理和烃池机理得到较为广泛的认可。

4.1 氧鎓离子机理

氧鎓离子机理^[23]认为, 甲醇脱水后得到的二甲醚与固体酸表面的质子酸作用形成二甲基氧鎓离子, 之后又与另一个二甲醚反应生成三甲基氧鎓内鎓盐, 接着脱质子形成与催化剂表面相聚合的二甲基氧鎓内鎓盐物种, 该物种或者经分子内的 Stevens 重排形成甲乙醚, 或者是分子间甲基化形成乙基二甲基氧鎓离子, 两者都通过 β 消除反应生成乙烯(图 6)。

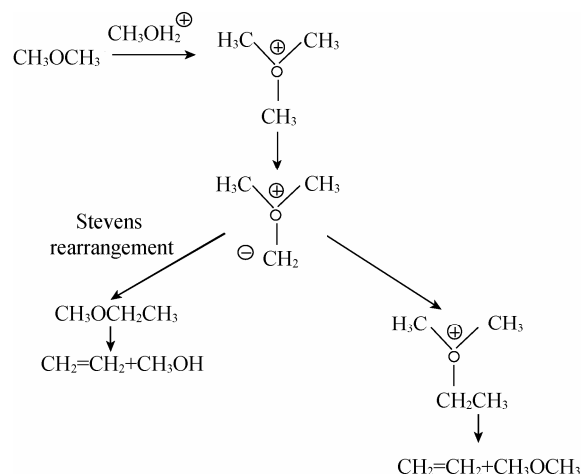


图 6 氧鎓离子机理示意图

4.2 烃池机理

实验发现甲醇转化反应中存在一个动力学诱导期, 即反应一开始只有少量的烃生成, 当反应进行到一定程度时, 烃类物质的生成量突然增大, 并保持相对稳定。Kolboe^[24]在实验中认识到 MTO 反应产物可能来自一种中间物质, 由此提出了“hydrocarbon pool”的概念, 他认为甲醇通过复杂的反应生成了 hydrocarbon pool 物种, 而反应的最终产物均来自 hydrocarbon pool。通过 ¹³C 甲醇

分别和 ^{12}C 烯烃(乙烯、丙烯和丁烯) 共进料反应, 他进一步发现几乎所有的烃类产物都含有 ^{13}C 同位素, 说明产物主要来自甲醇反应生成的 hydrocarbon pool, 而不是乙烯或其他烯烃的链增长, 验证了 hydrocarbon pool 机理的存在。进一步的实验^[25, 26]表明, hydrocarbon-pool 是由五甲基苯和六甲基苯构成, 它们通过与甲醇/二甲醚的甲基化形成乙烯和丙烯, 本身形成二甲基苯和三甲基苯后经过重新甲基化开始新一个催化循环。Haw 等^[27, 28]通过原位 MAS NMR 实验, 认为中间物种是多甲基苯, 为 hydrocarbon-pool 机理提供了强有力的证据。烃池机理避免了复杂的中间产物, 被较多地应用于反应动力学和失活动力学研究当中(图 7)。

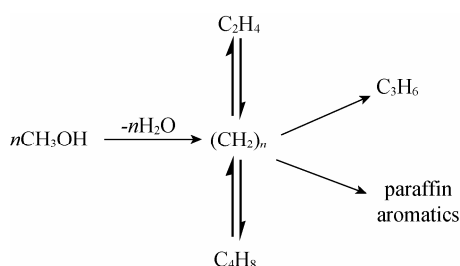


图 7 烃池机理示意图

5 国内甲醇制低碳烯烃技术应用及其制约条件分析

据统计, 我国在建和规划中的甲醇制烯烃项目总产能超过 20000 kt/a, 其中包括 1 个国家核准示范项目和 2 个省级核准示范项目。

神华集团内蒙古包头 DMT0 装置(国家核准示范项目), 2006 年 12 月获国家发改委核准, 该项目位于包头市规划的新型工业基地内, 装置规模 1800 kt/a 甲醇、600 kt/a 甲醇制烯烃, 300 kt/a 聚乙烯, 300 kt/a 聚丙烯, 2008 年开工建设, 计划 2010 年投产。

神华宁煤 MTP 装置: 神华宁煤集团在宁东能源化工基地投资 132 亿元建设 1670 kt/a 甲醇、520 kt/a 聚丙烯项目。2006 年 8 月, 神华与德国

鲁奇公司签订了 MTP 技术转让合同, 2007 年神华又与西门子公司签订了 GSP 气化技术及专用设备采购合同, 2007 年底项目开工建设, 预计 2010 年建成投产。

大唐多伦 MTP 装置: 大唐国际发电股份有限公司计划在锡林郭勒盟多伦县建设煤基烯烃项目, 建设规模 1680 kt/a 甲醇, 500 kt/a 丙烯装置, 2006 年 8 月开工, 计划 2010 年投产。该项目采用 Lurgi 公司 MTP 技术, 以胜利煤田褐煤为原料, 主产聚丙烯(460 kt/a), 联产汽油(200 kt/a)、液化气(3.60 kt/a)等多种副产品, 项目总计划投资 180 亿元。

在甲醇制烯烃技术发展过程中, 也受到了一些条件的制约。第一, 甲醇制烯烃技术包括合成气生产、甲醇生产和烯烃生产, 前两个环节都是可行的成熟技术, 烯烃生产工业化技术还有待进一步完善。第二, 同规模相比甲醇制烯烃项目的投资比石脑油制烯烃的投资提高 43%^[4], 项目投资高, 增加了项目融资难度, 也限制了甲醇制烯烃技术的应用和推广。第三, 国家实行了提高废水回收利用率、节能减排及增产不增污等一系列环保政策, 环境容量增加了项目获批难度, 在一定程度上制约了甲醇制烯烃技术工业化的进程。第四, 甲醇制烯烃工业需水量较大, 因此项目所在地必须要有丰富的水资源作为支撑, 而我国产煤地大多数为缺水的西部地区, 水资源的可获得性是项目必须首先考虑的问题^[29]。第五, 从需求看, 我国未来对烯烃的市场需求较大, 但从技术看, 核心技术甲醇制烯烃工艺尚无商业化实例, 在项目建设和运行管理上没有现成的经验可借鉴。与此同时, 国家对煤制烯烃也持谨慎态度。因此, 该产业发展中还存在着诸多不确定因素和风险^[30]。

6 前景和展望

乙烯和丙烯是现代化学工业的重要基础原料, 是衡量一个国家综合国力的重要指标。中国市场对烯烃需求增长快、用量大, 50%依靠进口。

由于中国石油资源不足, 大力发展石油制取烯烃受到石油供应的制约。因此, 今后采用甲醇制取烯烃的工艺技术将是一条具有光明前景的路线。

目前, 在高油价背景下, 在煤炭比较丰富且价格低廉的内蒙古、新疆及陕西省等地区, 将煤炭做为化工原料具有无可比拟的成本优势。随着国内引进的 MTP 装置开车及国产 MTO 技术的成熟, 必将催生甲醇制取烯烃建设的高潮。

天然气和煤炭可以合成甲醇, 也可通过费托合成转化为油。天然气或煤炭经甲醇再经 MTO 生产乙烯、丙烯, 比经费托反应制合成油再裂解得到乙烯和丙烯的路线, 产量要高 11.66%, 且 MTO 路线不产生氢气, 乙烯回收流程大大简化。在乙烯产量均为 1000s kt/a 时, 如果三烯(乙烯、丙烯、丁二烯)总收率相同, 石脑油路线需原料 3018 kt, 费托合成油路线只需 2332 kt。用费托合成油替代石脑油, 节油率超过 20%。

综合考虑我国烯烃市场需求量和油气资源的储备量, 应当加快我国甲醇制烯烃技术的研究, 完善现有技术, 对催化剂性能及制备工艺进行改进, 开发出烯烃收率高、抗积炭能力强、耐磨损的催化剂, 形成自己的知识产权。此外, 应积极推动企业与科研单位的合作, 进一步使 MTO 工艺在我国尽快实现工业化、规模化。

参考文献

- [1] 郭颀, 谢朝钢. 甲醇在 ZRP 分子筛上转化为轻烯烃的研究[J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(9): 26-30.
- [2] 解玉梅. 我国基本有机原料产业现状分析[J]. 化工技术经济, 2005, 23(6): 8-12.
- [3] 彭琳. 甲醇制低碳烯烃技术进展[J]. 国内外石油化工快报, 2008, 38(4): 1-6.
- [4] 王平尧. 甲醇制烯烃技术进展及其对国内烯烃工业的影响刍议[J]. 化肥设计, 2008, 46(2): 13-16.
- [5] 田树勋, 朱伟平. 甲醇制烯烃催化剂研究进展[J]. 天然气化工, 2009, 34(6): 66-72.
- [6] 李立新, 倪进方, 李延生. 甲醇制烯烃分离技术进展及评述[J]. 化工进展, 2008, 27(9): 1332.
- [7] 陈腊山. MTO/MTP 技术的研发现状及应用前景[J]. 化肥设计, 2008, 46(1): 3-6.
- [8] Chang C D, Silvestri A J. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1977, 47(2): 249-259.
- [9] 朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002: 431.
- [10] Kaeding W W, Butter S A. Production of chemicals from methanol: I. Low molecular weight olefins[J]. Journal of Catalysis, 1980, 61(1): 155-164.
- [11] McIntosh R J, Seddon D. The properties of magnesium and zinc oxide treated ZSM-5 catalysts for Conversion of methanol into olefin-rich products[J]. Applied Catalysis, 1983, 6(3): 307-314.
- [12] Inui T, Matsuda H, Yamase O, et al. Highly selective synthesis of light olefins from methanol on a novel Fe-silicate[J]. Journal of Catalysis, 1986, 98(2): 491-501.
- [13] Prakash A M, Unnikrishnan S. Synthesis of SAPO-34: high silicon incorporation in the presence of morpholine as template[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1994, 90(15): 2291-2296.
- [14] Martin H. Transition-metal ions in aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves: location, interaction with adsorbates and catalytic properties[J]. Chemical Reviews, 1999, 99(3): 635-663.
- [15] 王平尧. 甲醇制烯烃工艺新进展及其应用制约条件分析: 上[J]. 化工催化剂及甲醇技术, 2009, (4): 17-19.
- [16] 李仲来. 甲醇制低碳烯烃(MTO)技术[J]. 化工催化剂及甲醇技术, 2007(6): 16-23.
- [17] 王科, 李杨, 陈鹏. 甲醇制丙烯工艺及催化剂技术研究新进展[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2009(5): 63-68.
- [18] 朱伟平, 薛云鹏, 李艺, 等. 甲醇制烯烃研究进展[J]. 神华科技, 2009, 7(3): 72-76.
- [19] Barger P, Marker T, Karch J. Attrition resistant catalyst for light olefin production: US, 005952[P]. 2002-01-24.
- [20] 王平尧. 甲醇制烯烃工艺新进展及其应用制约条件分析: 下[J]. 化工催化剂及甲醇技术, 2009(5): 10-14.
- [21] 魏飞, 高雷, 罗国华, 等. 一种由甲醇或二甲醚生产低碳烯烃的工艺方法及其系统: 中国, 1 356 299[P]. 2001.
- [22] Stöcker M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 29(1/2): 3-48.
- [23] VandenBerg J P, Wolthuisen J P, van Hooff J H C. Proceedings of the 5th International Zeolite Conference[C]. London: Heyden, 1980: 649.
- [24] Kolboe S. Methanol Reactions on ZSM-5 and Other Zeolite Catalysts-Autocatalysis and Reaction Mechanism[J]. Acta Chemica Scandinavica, 1986, 70: 711-713.
- [25] Arstad B, Kolboe S. Methanol-to-hydrocarbons reaction

- over SAPO-34. Molecules confined in the catalyst cavities at short time on stream[J]. *Catalysis Letters*, 2001, 71(3/4): 209–212.
- [26] Arstad B, Kolboe S. The reactivity of molecules trapped within the SAPO-34 cavities in the methanol-to-hydrocarbons reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(33): 8137–8138.
- [27] Sassi A, Wildman M A, Haw J F. Reactions of butylbenzene isomers on zeolite HBeta: Methanol-to-olefins hydrocarbon pool chemistry and secondary reactions of olefins[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(34): 8768–8773.
- [28] Song W, Haw J F, Nicholas J B, et al. Methylbenzenes are the organic reaction centers for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(43): 10726–10727.
- [29] 沈雪松, 张陆旻, 曾义红, 等. 甲醇制丙烯技术研究进展[J]. *上海化工*, 2009(9): 29–31.
- [30] 高美莹. 甲醇制烯烃的 MTO 工艺与市场前景[J]. *广东化工*, 2009, 36(8): 104.

Progress in the Research on Methanol-to-Olefin Technology

Wang Qian¹, Li Zengxi¹, Wang Lei²

(1. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;

2. State Key Laboratory of Multiphase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract: The methanol-to-olefin (MTO) technology offers an alternative for the conversion of coal to light olefins by using coal methanol as raw material. This paper introduces the development, processing and present status of methanol-to-olefins technology both at home and abroad. It also covers the progress on the catalysts research and reaction mechanism of MTO. The paper also analyzes the application and the restriction of MTO technology and provides some prospect according to the actual conditions in China.

Key words: methanol-to-olefin(MTO); technology; catalysts

□ 责任编辑：王大洲