

# 甲醇制烯烃(MTO)反再两器汽提段 汽提效果的分析

叶帅\*, 宁英辉, 袁春亮

(神华榆林能源化工有限公司生产运行部, 陕西 榆林 719300)

**摘要:**通过分析 MTO 反应、再生器实际运行中的数据, 得出甲醇制烯烃反应器汽提段汽提效果的影响因素, 通过提高汽提效果来增加低碳烯烃的收率, 降低再生器的烧焦负荷。

**关键词:** MTO; SAPO-34 分子筛; 汽提效果; 低碳烯烃; 催化裂化

中图分类号: TQ316

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0171-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.07.041

## Effect analysis of stripping sections in reactor and regenerator of MTO

YE Shuai\*, NING Ying-hui, YUAN Chun-liang

(Shenhua Yulin Energy Chemical Co., Ltd., Yulin 719300, China)

**Abstract:** The factors that influence the stripping effect in the stripping section of methanol to olefins (MTO) reactor are summarized by analyzing the practical operation data of MTO reactor and regenerator. By improving the stripping effect, the yield of low-carbon olefins is increased and the burning load of regenerator is reduced.

**Key words:** MTO; SAPO-34 molecular sieve; stripping effect; low-carbon olefins; catalytic cracking

乙烯、丙烯是现代化工业发展的基本原料,其需求量越来越大。由于我国资源分布煤多油少,而国内生产的乙烯、丙烯主要是通过催化裂化而来,对石油过分依赖,以甲醇为原料通过 MTO、DMTO、MTP 过程进行烯烃的生产应是中国发展烯烃产业的重要战略选择。因此通过煤制甲醇,然后用甲醇制烯烃(methanol-to-olefin, MTO)来制备乙烯、丙烯就有效解决了对石油的依赖<sup>[1]</sup>。近几年,国内甲醇制烯烃(MTO)项目迅速发展,已开工或正在建设的 MTO 项目有 20 多套。未来几年,还将有数套即将开工建设的项目。虽然现今国内国际油价处于低位对煤化工造成一定的影响,但是目前已投产的 MTO 装置依然具备一定的盈利能力。与催化裂化(FCC)相比,煤化工还有部分工艺需要改进,其中,汽提段汽提效果就是其中的一项。本文中通过与催化裂化的汽提段的汽提效果对比,总结出煤化工汽提段的改进方向。

## 1 催化裂化(FCC)与甲醇制烯烃(MTO)的反应特性比较

汽提段是催化裂化(FCC)装置中连接反应与再生系统的重要中间环节,其作用是用蒸汽汽提出催化剂颗粒内部及颗粒之间吸附和夹带的油气<sup>[2]</sup>,催化剂从反应器出来经汽提器后会夹带一部分油气,这部分油气的量约占产品重量的 2%~4%,如果可

以完全汽提出这部分油气,催化剂上的焦炭量将减少 20%~40%<sup>[3]</sup>,所以提高汽提效率不仅可显著提高轻质油收率,降低焦炭产率,而且对维持装置的长周期运转也有重要的作用,因此对汽提段的结构和工艺都提出了新的要求。国内外对采用先进高效的汽提技术,使用尽量少的汽提蒸汽,最大化地吹出夹带的油气都进行了大量的研究<sup>[4]</sup>。

甲醇制烯烃装置同样在反应器和再生器下部设置了汽提段,目的与催化裂化类似,反应汽提段是防止催化剂夹带油气进入再生器,一方面造成产品损失,另一方面降低再生器的负荷;再生汽提段则是防止微量的烟气(特别是烟气中的氧)进入反应器造成产品中炔烃、二烯烃的增加,同时也可能形成新的含氧化合物。由于这些产品是微量的,虽然变化的绝对值并不大,但其相对变化幅度一般较大。以聚合级乙烯、丙烯为中间产品时,需要对低碳烯烃产品进行严格精制。因此,应限制进入反应体系中的氧气量,以控制上述微量产品的变化幅度。

催化裂化(FCC)与 MTO 的反应器都采用流化床反应工艺, MTO 反应中甲醇转化为低碳烯烃的反应速度非常快,总反应速率约为  $250 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ <sup>[5]</sup>。使用 SAPO-34 酸性分子筛催化剂<sup>[6-7]</sup>,由于利用了该分子筛的酸性和较小的孔口直径的形状选择性作用,可以高选择性地使甲醇转化为乙烯、丙烯,同时 SAPO 分子筛结构中的“笼”的存在和酸性催化的固

有性质也使得该催化剂孔道在反应过程中易结炭,积炭不但影响催化剂的活性还会改变目的产品的选择性,所以,必须采用类似催化裂化的连续反应-再生方式来恢复催化剂的活性<sup>[8]</sup>。目前全世界炼油行业的催化裂化装置绝大部分采用提升管催化裂化反应器。原料油预热后在提升管下部用蒸汽雾化喷入提升管,与来自再生器的高温催化剂接触,随即汽化并进行裂解反应。油气在提升管内停留时间一般只有几秒钟,反应产物经旋风分离器分出夹带的催化剂后进入分离系统。待再生的催化剂经斜管进入流化床再生器,用空气烧去积炭后,落到淹流管再经斜管返回到提升管底部。

MTO 原料比 FCC 要轻质,相对组分纯度更高一些,反应温度和再生温度均略低于 FCC,这就决定了生焦量也没有 FCC 的多,独特的能量利用方式决定了两者不同,FCC 利用温度较高的再生催化烧焦和大循环量为反应器提供热量,而 MTO 本身为放热反应,不需要大循环量把再生器的热量带来为反应升温,仅需要一定的循环满足循环流化烧焦再生状态,且因反应为放热反应,需要在反应器内设置取热器,如内取热器或者外取热器等。

MTO 汽提段是典型的气固逆流接触过程,形式状态为鼓泡流化床,利用低压蒸汽的温度及汽提作用,水蒸汽逐渐进入到催化剂的孔道内,把催化剂间的产品气等汽提出来,避免带到再生器引起组分的损失,以提高烯烃的选择性和收率。MTO 汽提段最早借鉴 FCC 汽提方式为三段汽提,由于 MTO 与 FCC 的不同,若采用 FCC 汽提方式,既浪费了蒸汽的使用,也不经济和环保,有必要探究适于 MTO 轻质进料烧焦较低的汽提方式。MTO 与 FCC 工艺主要区别列于表 1。

MTO 虽然采用同类型反应器,但二者的反应过程也不同,MTO 装置中气相甲醇进入反应器后,在酸性催化剂作用下,甲醇转化为烃类是非常复杂的反应,首先甲醇转化为二甲醚,催化剂表面发生甲氧基团进一步形成 C—C 键的反应和一系列形成烯烃的反应<sup>[9]</sup>。甲醇转化为二甲醚的反应已经得到证实,但甲醇或二甲醚进一步转化形成第一个 C—C 键的形成机理仍不十分清楚。在酸性分子筛催化剂上,目前比较一致的看法是:甲氧基通过与分子筛内预先形成的“碳池”(carbon pool)中间物作用,可以同时形成乙烯、丙烯、丁烯等烯烃,“碳池”具有芳烃的特征,反应是并行的,如图 1 所示。通常的新鲜催化剂中是不含有芳烃类物质的,而以富氢和氧的甲

表 1 MTO 与 FCC 反应-再生器以及工艺技术的主要区别

内容	MTO	FCC
进料	精/粗甲醇或二甲醚	汽柴油、蜡油、常减压渣油
原料性质	气相进料,进料较为简单	液相进料,进料多元化
反应热	放热反应,放热量大 (~35 kJ/mol)	吸热反应
反应器	提升管反应器	密相床层,沸腾床
过热蒸汽影响	通过影响甲醇汽化量影响反应压力	基本不影响反-再两器操作压力
产品特点	大部分为生成水、乙烯、丙烯等,少量烷烃、干气,微量重烃	馏分较宽,多种石油产品
调整思路	提高转化率和收率,乙烯和丙烯最大化	增产汽油、柴油、增产丙烯,较高液收,减少生焦
反-再两器温度	反应 450~500℃,再生 600~700℃	反应 450~560℃,再生 600~700℃
生焦状况	生焦较少,一般为质量分数 2%左右	生焦较多,但随反应条件及进料的不同而不同
再生烧焦方式	不完全再生,完全再生 (据工艺不同,DMTO 不完全再生,UOP 完全再生)	完全再生

醇为原料在分子筛微孔内形成芳烃类并非易事,在适当的条件可以发现甲醇转化为烃类的反应存在诱导期。“碳池”一旦形成,后续的形成烯烃的反应是快速反应(毫秒级)<sup>[10-11]</sup>。

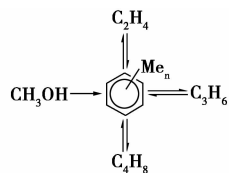


图 1 碳池结构示意图

## 2 催化裂化汽提段主要形式及效果

大量的文献研究表明,吸附或沉积在催化剂表面(包括内部微孔表面)上的有 3 种类型的物质:“软”焦炭(在高温等苛刻条件下能被汽提的部分)、“硬”焦炭(不可汽提的部分)以及吸附和夹带的易汽提的烃类<sup>[12]</sup>。汽提器能够汽提的主要是易汽提的烃类,这一过程主要体现在 2 方面的作用,首先是水蒸汽向上的流动吹扫出夹带在催化剂颗粒空隙间的油气,其次是利用水蒸汽具有的较强的竞争吸附性能,降低油气的分压,从而达到置换一部分微孔内油气的目的<sup>[13]</sup>。目前常见的汽提器主要有以下几种(如表 2)。

表2 工业上常用的汽提器

汽提器	特点	优缺点	相关研究
挡板式汽提器	盘环形挡板上开孔,改进型的挡板式汽提器增设催化剂旋转导流叶片三角形旋转板,使催化剂在流经挡板时形成平面旋转运动,以克服偏流	汽提段挡板数目越多,汽提效果越好。汽提器有效空间利用率 55%~85%,汽提器的汽提效率尚不够理想,挡板下方催化剂填充率小于 30%,中石化洛阳工程有限公司可将焦炭中氢含量降到 6%	Exxon Mobil, UOP <sup>[14]</sup> , 中石化洛阳工程有限公司 <sup>[15]</sup> 等
格栅填料式汽提器	①Koch-Glitsch 的 KFBE 型规整填料由相互交错连接的板条组成,板条与汽提器轴向呈一定的角度,向同一方向倾斜的板条之间是相互平行的 <sup>[16]</sup> ;②法国 Total 公司的内构件由多层波纹板制成,由许多供固体颗粒和汽提蒸汽穿过的孔道组成,逆流接触的固体颗粒呈近似辐射式循环流动 <sup>[17]</sup> ;③六边形蜂窝状填料格栅的每一组填料层由多层六边形蜂窝状格栅填料组成,填料形状规整。这种结构使催化剂和汽提蒸汽在接触设备内径向分布更加均匀	催化剂和汽提蒸汽在接触设备内径向分布更加均匀,强化了气固的逆流接触,避免出现沟流,减小了气固的返混程度,提高了汽提效率	Koch-Glitsch, 道达尔, 中石化洛阳工程有限公司等
螺旋式汽提器	汽提挡板上设有气体分布孔。沿汽提器筒体轴向由上向下设置的螺旋汽提挡板与汽提器筒体形成了催化剂通道	催化剂流经路径增加了 40%以上,催化剂可以填充汽提器的所有空间,向下倾斜的通道利于催化剂流动,不会产生催化剂堵塞和沉积,通道内没有催化剂流动的死区,设计、施工都比较简单	CN201310186205.9 <sup>[18]</sup>
新型环流汽提器	采用多个不同直径的环形挡板将汽提器分隔成多个环形空间,在底部多个分布器管的作用下,催化剂依次从内向外经过各个环形空间,最终离开汽提器	处于实验阶段,还没有实现工业应用	David A. VanKleeck 等 <sup>[19]</sup>
预汽提和多段汽提技术	通过颗粒的环流实现气固之间的高效接触,达到了对催化剂进行多次汽提,并分别引出油气的目的	具有更高的汽提效率,更好的操作弹性,而且结构也相对比较简单	石油大学(北京), KBR, Mobil 等 <sup>[20]</sup>

### 3 MTO 汽提段的主要形式及效果

国内当前运行的 MTO 装置中,汽提段主要采用的有 2 种,一是两段汽提,汽提段内设置 2 组环形汽提挡板,神华榆林公司使用的是两段汽提;二是三段汽提,即汽提段内设置 3 组环形汽提挡板,神华包头公司使用的是三段汽提。采用环形汽提挡板(一般 8~10 层),挡板与水平方向约呈 30°角,在挡板上安装蒸汽喷嘴,以提高汽提蒸汽与催化剂的接触效果,提高汽提效率。汽提效率主要与汽提蒸汽用量、汽提温度、催化剂性质及汽提器的结构型式等因素有关。其中汽提蒸汽与催化剂之间的接触状况直接影响汽提器的效率,而汽提蒸汽与催化剂之间的接触主要取决于汽提器的结构型式。

MTO 两段与三段汽提工艺效果比较如表 3,从表 3 中可以看出,两段汽提蒸汽配比为 1:2.1,三段汽提蒸汽的使用量基本为 1:1:1,但总的蒸汽量两段汽提比三段多 313 kg,汽提段上段密度,两段汽提和三段基本一样,但下段密度,两段汽提比三段的略

低,可能与两段使用的蒸汽量比三段多有关。在使用同一种催化剂,甲醇进料负荷相同情况下,催化剂中的 H/C,两段汽提与三段汽提相差了 0.195 8, H/C 比三段汽提少了 19.51%,汽提效果明显,说明使用两段汽提的汽提器可以满足汽提要求。这也是国内 MTO 装置主要采用 2 组环形汽提挡板的主要原因。

表3 MTO 两段与三段汽提工艺比较

内容	两段汽提	三段汽提
甲醇进料量/(t·h <sup>-1</sup> )	236	236
汽提蒸汽温度/°C	290~320	290~320
汽提蒸汽流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )		
上部	320	210
中间		230
下部	676	228
汽提段密度/(kg·m <sup>-3</sup> )		
上部	450~470	420~460
下部	570~610	590~640
催化剂中 H/C	0.8077	1.0035

## 4 结语

通过上面的讨论, MTO 装置的汽提段汽提效果的影响因素主要有:

### (1) 汽提段的形式

国内运行的 MTO 装置中, 由于汽提效果相差不大, 大部分装置使用的是两段汽提形式。

### (2) 汽提蒸汽的用量、温度和压力

两段汽提蒸汽总的用量大约在 1 t/h, 根据循环的变化小幅调整, 蒸汽的温度和压力全部都使用的是标准低压过热蒸汽, 分别是 1.1 MPa 和 260℃, 因为随着蒸汽压力的提高会对反应压力造成较大的影响, 而 MTO 反应是分子数增加的反应, 低压有利于反应进行, 温度适当提高有利于把催化剂内孔道附着的分子汽提出来, 但是温度过高会对催化剂的骨架造成破坏。

### (3) 催化剂的粒度分布

催化剂的粒度分布一般是 40 ~ 110 μm, 约占 80%, 当粒度在 40 μm 以下的催化剂含量太大时, 不仅会对产品的收率造成影响, 而且汽提效果变差, 同时会造成催化剂的跑损, 生产成本提升, 同样 110 μm 以上的含量增加时也会造成上述后果。目前国内 MTO 催化剂主要有 2 种, 一种是美国 UOP 公司生产的 SAPO-34 为主要成分的 MTO-100 型催化剂<sup>[21]</sup>, 该催化剂跑损小, 强度大, 但是成本高, 因此少数企业在使用。另一种是中科院大连化学物理研究所研制的 DMTO 催化剂, 该催化剂使用最广, 成本低, 但是强度较弱, 易跑损<sup>[22]</sup>。

### (4) 反应再生两器的催化剂循环量

反应器和再生器催化剂的循环量对汽提效果的影响比较大, 催化剂的循环量和反应器的进料量相匹配, 随着进料量的提高, 生焦也相应提高, 需要加大两器催化剂循环量充分烧焦恢复催化剂活性。催化剂的循环量提高需要适当提高汽提蒸汽量, 以便能更好地汽提催化剂中含有的油气。

### (5) 甲醇进料量的高低

甲醇进料量越高, 反应再生两器的循环量就越高, 再生待生汽提段的汽提负荷就越大; 此时, 汽提效果会下降, 为了提高汽提效果, 需要加大汽提蒸汽的用量。

## 参考文献

[1] 贺永德. 甲醇制低碳烯烃的前景及建议[J]. 应用化工, 2006, 35(S1): 304-306.

[2] 刘英杰, 蓝兴英. 催化裂化汽提器内颗粒停留时间分布的数值模拟[J]. 石油化工, 2010, 39(11): 1115-1122.

[3] 马艳梅, 王松江, 张振千, 等. 催化裂化汽提技术的发展[J]. 广州化工, 2014, 12(42): 24-26.

[4] 龙彪, 董群. 催化裂化高效汽提技术研究进展[J]. 炼油与化工, 2014, 1(1): 1-3.

[5] 高晋生, 张德祥. 甲醇制低碳烯烃的原理和技术进展[C]. 上海: 2006 年中国煤炭加工与综合利用技术、市场、产业化发展战略研讨会论文集, 2006: 156-163.

[6] Teresa Alvaro-Munoz, Carlos Marquez-Alvarez, Enrique Sastre. Aluminium chloride: A new aluminium source to prepare SAPO-34 catalysts with enhanced stability in the MTO process[J]. Applied Catalysis, 2014, 4(72): 4-16.

[7] Niloufar Fatourehchi, Morteza Sohrabi, Javid S Royae. Preparation of SAPO-34 catalyst and presentation of a kinetic model for methanol to olefin process (MTO)[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2011, 89(6): 3-11.

[8] 徐蕾. 甲醇制低碳烯烃产业发展概述及建议[J]. 上海化工, 2006, 31(10): 41-45.

[9] 潘澍宇, 江洪波, 翁惠新. 甲醇作为催化裂化部分进料反应过程的可行性分析[J]. 石油化工, 2005, 34(12): 1153-1158.

[10] 仰东, 王传明, 刘红星, 等. HSAPO-34 分子筛上氧锗叶立德机理的第一性原理研究[J]. 催化学报, 2010, 31(1): 33-37.

[11] Song W G, Haw J F, Nicholas J B, et al. Methyl benzenes are the organic reaction centers for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34[J]. J Am Chem Soc, 2000, 122(43): 10726-10727.

[12] Gao Liang, Dong xiao-li, Jin Wen-lin. Study on spent catalyst stripping in FCC family technologies[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1999, 30(11): 22-27.

[13] 张永民, 卢春喜, 时铭显. 催化剂汽提器内气固传质特性的研究[J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(4): 409-412.

[14] Richard C, (Cherry Hill, NJ), Christopher G. (Wrightstown, NJ). FCC unit catalyst stripper; US, 5910240[P]. 1999-08-12.

[15] 张振千, 赵民刚, 田耕. 催化裂化新型汽提器汽提蒸汽有效利用率的研究[J]. 炼油设计, 2001, 1(1): 29-31.

[16] Rall. Apparatus for contacting of gases and solids in fluidized bed; US, 6224833[P]. 2001-05-01.

[17] Senegas A, Patureauux T, Selem P, et al. Process and apparatus for stripping fluidized solids and use thereof in a fluid cracking process; US, 5716585[P]. 1998-02-10.

[18] 李国智, 马艳梅, 张振千, 等. 一种催化裂化装置汽提器; CN, 201310186205[P]. 2013-03-11.

[19] Van Kleeck D A. Sugarland catalyst concentric annular stripper; USP, 5260034[P]. 1993-06-12.

[20] Tim McKeen, Todd S. Pugeley. Simulation of cold flow FCC stripper hydrodynamics at small scale using computational fluid dynamics[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2003, 22(1): A18-21.

[21] Sun Qiming, Wang Ning, Xi Dongyang, et al. Organosilane surfactant-directed synthesis of hierarchical porous SAPO-34 catalysts with excellent MTO performance [J]. Chemical communications EISCI, 2014, 50(49): 33-35.

[22] 王亚楠. 甲醇制烯烃催化剂 SAPO-34 分子筛的合成与改性[D]. 大连: 大连理工大学, 2008: 25-32. ■