

# 甲醇制烯烃中 C<sub>4</sub> + 裂解工艺的探索性改进

阎伟华\*, 梁科红, 刘恒

(蒲城清洁能源化工有限责任公司, 陕西蒲城 715501)

**摘要:**在DMTO-II装置上,C<sub>4</sub>+催化裂解工艺实现了与甲醇制烯烃工艺的耦合,实现了一种催化剂同时催化2个性质截然不同的反应。通过对C<sub>4</sub>+裂解技术的生产实践,摸索总结了相关工艺控制参数和技改措施经验,并经过设备和工艺的不断改进,成功实现了C<sub>4</sub>+裂解技术在甲醇制烯烃工艺中的应用。

**关键词:**DMTO-II; 催化剂; C<sub>4</sub>+; 耦合裂解

**中图分类号:**TQ032

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)01-0211-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.01.045

## Innovative process of C<sub>4</sub> + catalytic cracking reaction in methanol to olefins

YAN Wei-hua\*, LIANG Ke-hong, LIU Heng

(Pucheng Clean Energy Chemical Co., Ltd., Pucheng 715501, China)

**Abstract:**In a DMTO-II plant, the coupling between C<sub>4</sub>+ alkenes catalytic cracking process and methanol to olefins process is achieved, in which, a single catalyst is used to catalyze two very different reactions at the same time. Through the industrial application of C<sub>4</sub>+ alkenes catalytic cracking technology, corresponding process control parameters and technical renovation experiences are explored and summed up. The C<sub>4</sub>+ alkenes catalytic cracking technology is successfully applied in methanol to olefins process after experiencing continuous improvements in equipment and technology.

**Key words:**DMTO-II; catalyst; C<sub>4</sub>+ alkenes; coupled cracking

蒲城清洁能源化工有限责任公司的甲醇制烯烃装置,是在DMTO-I基础上增加了C<sub>4</sub>+裂解工艺技术,有效地增大了目标产物乙烯和丙烯的产率。

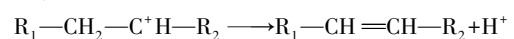
经过专利商、设计人员等的多方论证、研究和全过程参与C<sub>4</sub>+裂解装置的调试,对C<sub>4</sub>+裂解工艺进行了改进,有效地解决了影响工艺运行的瓶颈问题,取得了阶段性的成果。

### 1 C<sub>4</sub>+催化裂解反应机理

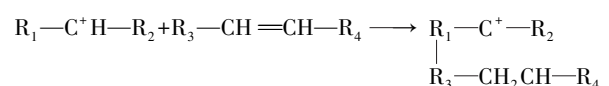
C<sub>4</sub>+催化裂解反应比较复杂,反应机理可以用正碳离子机理来进行解释。烯烃首先吸附在固体酸催化剂表面的β酸中心上,形成正碳离子,该正碳离子断裂生成1个较小的烯烃分子和1个新的正碳离子,新生成的正碳离子既可以从β酸中心脱附出去生成小分子烯烃产物,也可以通过异构化、烷基化等反应再生成不同的碳正离子,或通过氢负离子转移等反应生成烷烃(相应地产生芳烃和焦炭)。具体而言,正碳离子在固体酸催化剂上可能发生的各

种反应包括以下几项<sup>[1]</sup>。

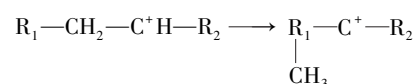
(1)从催化剂表面脱附生成烯烃



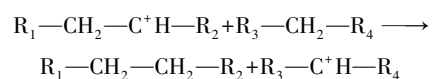
(2)烷基化生成更大的正碳离子



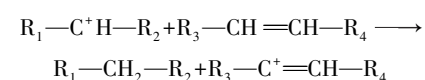
(3)异构化为更稳定的碳正离子



(4)与烷烃发生氢负离子转移反应



(5)与非饱和烃发生氢负离子转移反应(氢供体可通过进一步氢转移反应等生成芳烃和焦炭)



DMTO反应产物中碳链相对短的烯烃催化裂解主要是通过聚合-裂解方式进行的,C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>烯烃通过

齐聚生成较大分子的烯烃,然后大分子烯烃再通过正碳离子机理裂解生产丙烯等低碳烯烃<sup>[1]</sup>。

$C_4$ +烃类裂解除催化裂解反应外,还存在热裂解反应<sup>[1]</sup>。

## 2 工艺简介

### 2.1 $C_4$ +裂解工艺简述

来自  $C_4$  脱丙烷塔(T1401)底部的液相  $C_4$ +进料经  $C_4$  气化器(E1105)换热使  $C_4$ +进料气化,与来自脱苯塔回流罐(830V2503)的气相  $C_4$ +进料混合,进入  $C_4$  进料- $C_4$  反应气换热器(E1106),与来自反应器(R1104)的高温反应气体换热, $C_4$ +加热到 340℃ 左右进入  $C_4$  反应器(R1104)。在  $C_4$  反应器(R1104)内  $C_4$ +进料与来自第二再生器(R1102B)的高温再生催化剂床层式接触,在催化剂作用下迅速进行吸热裂解,反应气经旋风分离器除去携带的大部分催化剂后,再经  $C_4$  反应气三级旋风分离器(CY1106)除去所夹带的催化剂后引出,经  $C_4$  进料- $C_4$  反应气换热器(E1106)、甲醇  $C_4$  反应气换热器(E1107)换热到 120℃ 后送至  $C_4$  急冷/水洗塔(T1204)。

由  $C_4$  反应气三级旋风分离器(CY1106)、 $C_4$  反应气四级旋风分离器(CY1107)回收下来的催化剂进入废催化剂储罐(V1109),废催化剂经卸剂管线进入废催化剂罐(V1103);经  $C_4$  反应气四级旋风分离器(CY1107)出口的反应气直接进入  $C_4$  急冷/水洗塔(T1204)急冷段入口或出口。

$C_4$  反应待生催化剂进入  $C_4$  待生汽提器(回收待生催化剂携带的反应气),经待生滑阀后由主风将待生催化剂输送至再生器(R1102B)。在再生器(R1102B)内,待生催化剂与主风和第一再生器(R1102A)内的烟气逆流接触烧焦后,再生催化剂进入  $C_4$  再生汽提器(汽提出再生催化剂携带的烟气),经再生滑阀后由 1.0 MPa 过热蒸汽将再生催化剂输送至  $C_4$  反应器(R1104)。再生后的烟气经 8 组两级旋风分离器除去携带的大部分催化剂后,再经再生烟气三级旋风分离器(CY1108)和再生烟气四级旋风分离器(CY1109)除去所夹带的催化剂,经双动滑阀、降压孔板(PRO1101)后送至余热锅炉(F1301)回收热量后,由烟囱排放大气。

### 2.2 $C_4$ +裂解反再工艺流程简图

$C_4$ +裂解反再工艺流程简图如图 1 所示。

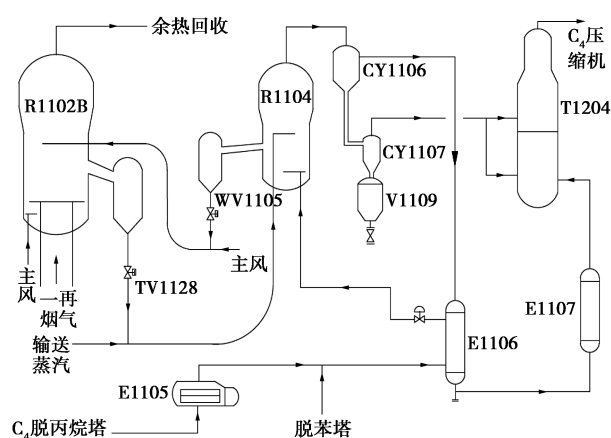


图 1  $C_4$ +裂解反再工艺流程简图

### 2.3 $C_4$ +裂解工艺改造简述

#### 2.3.1 $C_4$ 裂解进料源改造

(1) 新增  $C_4C_5$  罐区来的一股  $C_4$  进料。

(2) 新增自开工脱丁烷塔(T2505)来的一股  $C_4$  进料。

(1)、(2)  $C_4$  进料与原设计自  $C_4$  脱丙烷塔(T1401)底部的  $C_4$ +进料汇合,经  $C_4$  气化器(E1105)换热使  $C_4$ +进料气化到 45℃,再进入  $C_4$  进料- $C_4$  反应气换热器(E1106),与来自反应器(R1104)的高温反应气体换热, $C_4$ +加热到 300℃ 左右进入改造后的  $C_4$  提升管反应器。

(3) 经  $C_4$  气化器(E1105)气化的  $C_4$ +进料,新增一股  $C_4$ +去 MTO 再生催化剂输送管线的预积碳反应。

#### 2.3.2 $C_4$ 裂解反再系统改造

(1)  $C_4$  再生输送管新增  $C_4$ +进料入口, $C_4$  再生管的催化剂分配器改为快分结构+防倒锥。

(2)  $C_4$  待生催化剂输送由立管+水平段改造为立管+斜管+提升管段。

(3) 将  $C_4$ +进料床层进料作为备用裂解反应形式,同时, $C_4$ +进料分配器堵喷嘴约 18% 左右。

(4)  $C_4$  反应器内的旋风分离器由 3 组改为 2 组,同时,将旋风分离器料腿的防倒锥改为翼阀。

### 2.4 $C_4$ +裂解反再工艺改造后流程简图

$C_4$ +裂解反再工艺改造后流程简图如图 2 所示。

## 3 $C_4$ +裂解处理量

### 3.1 $C_4$ +裂解处理设计说明

$C_4$ +处理量 43 t/h, $C_4$  脱丙烷塔釜循环回炼量

26.63 t/h,脱苯塔气相量 16.67 t/h,C<sub>4</sub>脱丙烷塔顶气相量 13.9 t/h。

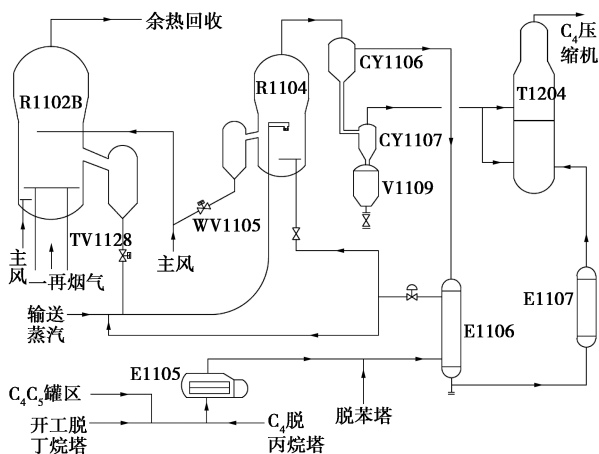


图2 C<sub>4</sub>+裂解反再工艺改造后流程简图

### 3.2 改进后C<sub>4</sub>+裂解处理设计说明

C<sub>4</sub>+处理量 30 t/h,C<sub>4</sub>脱丙烷塔釜循环回炼量 17 t/h,开工脱丁烷塔液相量 13 t/h,C<sub>4</sub>脱丙烷塔顶气相量 8.74 t/h。

### 3.3 C<sub>4</sub>+裂解关键组分

#### 3.3.1 C<sub>4</sub>+进料关键组分

C<sub>4</sub>+进料关键组分见表1。

表1 C<sub>4</sub>+进料关键组分 %

分析项目	摩尔分数	分析项目	摩尔分数
C <sub>4</sub>	90.83	异丁烯	11.93
正丁烷	12.83	顺-2丁烯	18.03
异丁烷	1.99	反-2丁烯	24.15
正丁烯	20.27	1,3丁二烯	1.25

注:表中数据为2018年1月8日至2月20日实测平均值,C<sub>4</sub>反应温度 540~550℃,C<sub>4</sub>反应压力 100 kPa,新鲜C<sub>4</sub>+进料量 13~14 t/h。

#### 3.3.2 C<sub>4</sub>脱丙烷塔顶关键组分

C<sub>4</sub>脱丙烷塔顶关键组分见表2。

表2 C<sub>4</sub>脱丙烷塔顶关键组分 %

分析项目	摩尔分数	分析项目	摩尔分数
CH <sub>4</sub>	2.38	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	10.11
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.47	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	62.23
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	13.30	C <sub>4</sub>	10.01

注:表中数据为2018年1月8日至2月20日实测平均值,C<sub>4</sub>反应温度 540~550℃,C<sub>4</sub>反应压力 100 kPa,新鲜C<sub>4</sub>+进料量 13~14 t/h。

#### 3.3.3 C<sub>4</sub>脱丙烷塔釜关键组分

C<sub>4</sub>脱丙烷塔釜关键组分见表3。

表3 C<sub>4</sub>脱丙烷塔釜关键组分 %

分析项目	摩尔分数	分析项目	摩尔分数
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.06	顺-2丁烯	46.80
C <sub>4</sub>	58.84	反-2丁烯	11.66
C <sub>5</sub>	27.70	正丁烷	13.98
C <sub>6</sub>	13.06	异丁烷	0.95
正丁烯	9.95	1,3丁二烯	0.36
异丁烯	12.64		

注:表中数据为2018年1月8日至2月20日实测平均值,C<sub>4</sub>反应温度 540~550℃,C<sub>4</sub>反应压力 100 kPa,新鲜C<sub>4</sub>+进料量 13~14 t/h。

## 4 C<sub>4</sub>+回炼裂解的运行

### 4.1 C<sub>4</sub>+回炼裂解的试运

第一次:2015年2月3日10:40—2月10日12:00,C<sub>4</sub>投料运行,C<sub>4</sub>进料量维持在12~30 t/h,C<sub>4</sub>反应器藏量维持在45 t左右,整个试运期间,进料量不能满足设计所提出的43.3 t/h的进料量,且第二再生器内产生的热量不能及时取走,现有的控温手段不能满足设备的安全运行温度。

第二次:2015年11月15日21:50—11月25日9:15,C<sub>4</sub>投料运行,新鲜C<sub>4</sub>+进料量在19 t/h左右,C<sub>4</sub>+进料量控制在30~40 t/h,裂解生产乙烯丙烯收率为25.39%。

通过2次的试运所发现的问题,经多方共同协作,对C<sub>4</sub>回炼进行了创新性地改进,并充分保留已有的设备内件、管道、控制方式。

第三次:2017年12月27日20:00,C<sub>4</sub>投料运行,C<sub>4</sub>+进料量控制在30 t/h,裂解生产乙烯丙烯收率设计值,C<sub>4</sub>回炼系统可以达到连续稳定运行。

### 4.2 C<sub>4</sub>回炼暴露的问题

(1)C<sub>4</sub>进料没有缓冲罐,C<sub>4</sub>进料波动大,不稳定,裂解后的气体轻组分太高,C<sub>4</sub>压缩及C<sub>4</sub>脱丙烷系统无法正常运行。

(2)C<sub>4</sub>裂解生焦量大,且第二再生器内产生的热量,原设计的控温手段不能及时取走,无法满足设备的安全运行温度。

(3)C<sub>4</sub>裂解气经反应气后,产生的甲烷氢、重组分严重偏离设计值,存在深度或过度裂解。

(4)  $C_4$  压缩机缓冲罐水相中, 烃类重组分含量高, 去浓缩水罐处理, 易造成净化水中油含量偏高。

(5)  $C_4$  裂解正常运行, 催化剂每日的单耗还高于 DMTO- II 的设计值。

(6)  $C_4$  反再系统装催化剂比较困难, 催化剂加剂线易出现堵塞。

#### 4.3 $C_4$ 回炼裂解瓶颈问题解决措施

(1) 从  $C_4C_5$  罐区增加 1 条进料线至  $C_4$  进料气化器, 满足  $C_4$  开车初期进料稳定供给。

(2) 为了有效控制第二再生器的再生温度, 外取热器流化风增加氮气流化介质, 同时, 第二再生器增加与 DMTO- I 再生器相同的降温氮气形式, 可有效控制再生器发生尾燃。

(3) 为了能有效地避免深度裂解生产大量甲烷和丙烷, 将床层反应改造为提升管反应器<sup>[2]</sup>形式。

(4) 去  $C_4$  反再系统催化剂输送管线增设 1 组松动点, 有效地改善了气相输送中的堵塞。

(5)  $C_4$  压缩机缓冲罐水相, 探索性地增加 1 条去 DMTO 反应气压缩机二段罐的排放线。

### 5 $C_4$ 回炼裂解工艺改进效果

(1) 通过创新性的改进,  $C_4$  回炼实现了连续稳定运行。

(2) DMTO- II 装置吨烯烃甲醇单耗量达到

2.95 t/t, 使得只开 DMTO- I 的吨烯烃甲醇单耗有了大幅度降低。

(3) DMTO- II 工艺实现了一种催化剂同时催化 2 个性质截然不同的反应<sup>[1]</sup>。

(4) DMTO- I 增加了  $C_4+$  的预积碳, 有效地降低了再生催化剂与 MTO 反应气的高温差。

## 6 结论

(1)  $C_4$  裂解工艺的创新性改进实现了  $C_4$  裂解的连续稳定运行。

(2) 实现了  $C_4$  裂解与甲醇制烯烃工艺热量的充分耦合, 进一步推进了  $C_4$  的综合利用。

(3) DMTO- I 再生催化剂管线增加了预积碳流程, 使得适量  $C_4+$  与 MTO 再生催化剂反应, 生成的积碳预先附着在催化剂表面及孔口, 有效地达到催化剂的择型效应; 同时, 也能很好地控制高温再生催化剂与 MTO 反应气接触发生二次反应。

(4)  $C_4$  裂解工艺的探索性的实践, 为  $C_4$  综合利用提供了可参考性的借鉴。

## 参考文献

- [1] 刘中民. 甲醇制烯烃[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [2] 陈俊武. 催化裂化工艺与工程[M]. 2 版. 北京: 中国石化出版社, 2005. ■
- [3] Wang X J, Zhang H, Guo Y G. The current status and development needs of relevant standards in the field of membrane separation[J]. Membrane Science and Technology, 2015, 35(2): 121-127.
- [4] 王丽娟, 王岚, 王龙耀, 等. 陶瓷微滤在工业废水处理中的应用[J]. 常州大学学报: 自然科学版, 2012, 24(4): 89-92.
- [5] Wang L Y, Chen D P, Zhao Y P, et al. Fe(III)/modified activated clay catalytic ozonation of oxalic acid in internal loop airlift reactor (ILAR)[J]. Oxidation Communications, 2017, 40(1): 401-409.
- [6] 王岚, 潘繁荣, 王龙耀. 内循环式膜生物反应器: ZL, 201310625387.5[P]. 2013-10-06.
- [7] 王毅, 王龙耀, 邢卫红. 操作条件及膜材质对膜生物反应器的影响[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2008, 30(2): 6-10.
- [8] Wang L Y, Yang Z D, Wang L, et al. Minimizing the operation time for continuous feed diafiltration processes under constant concentration ratio[J]. Desalination, 2006, 57(7): 1632-1636.
- [9] 王文华, 沈娟, 徐志刚, 等. 气升式内环流反应器的气含率研究[J]. 现代化工, 2007, 27(S1): 325-328.
- [10] Jin B, Yin P, Lant P. Hydrodynamics and mass transfer coefficient in three-phase air-lift reactors containing activated sludge[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2006, 45(7): 608-617.
- [11] 王龙耀. 一体式气升陶瓷膜反应器的研制及其应用特性研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2007.
- [12] 史素青. 可提高气升式生物反应器性能的微气泡发生器[J]. 现代化工, 2010, 30(4): 96-96.
- [13] 李启恩. 喷嘴气泡脱离直径的计算[J]. 化工学报, 1990, (6): 754-761.
- [14] 肖宏亮, 高孔荣. 气升式生物反应器强化传质与节能研究[J]. 现代化工, 1996, (5): 17-20.
- [15] Taitel Y, Bamea D. Effect of gas compressibility on a slug tracking model[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(11): 2089-2097.
- [16] 霍卫东, 胡发亨, 刘敏, 等. 大型加压环流反应器局部气含率及气泡行为研究[J]. 现代化工, 2009, 29(2): 57-61.
- [17] 沈浩, 张春, 陈超, 等. 气升式陶瓷膜过滤装置处理油田含聚采出水[J]. 化工学报, 2016, 67(9): 3768-3775.
- [18] Khalil I F, Jafari N M, Kazemzadeh A, et al. Analysis of gas holdup and bubble behavior in a biopolymer solution inside a bioreactor using tomography and dynamic gas disengagement techniques[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018, 93(2): 340-349. ■

(上接第 210 页)

## 参考文献