

# 甲醇制烯烃装置较窄反应温度区间下 乙烯、丙烯产物比的变化规律研究

关丰忠\*, 胡逸飞, 吴国祥, 郭伟  
(神华新疆化工有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831400)

**摘要:**以60万t/a甲醇制烯烃装置反应温度变化为基础,探讨了反应机理、催化剂性能与反应温度变化的关系,研究了反应温度在较窄区间内的变化对催化剂定碳、生焦率、乙烯/丙烯产物比、低碳烯烃选择性及副产物产量的影响,分析了反应温度与产品经济性的关系。结果表明,通过调节反应温度,维持双烯选择性微小变化,可以根据市场需求调节乙烯、丙烯选择性,从而按需调节乙烯/丙烯产物比;同时验证了实验室小试,结果与工业装置变化规律相符。

**关键词:**甲醇制烯烃;反应温度;乙丙比;定碳;生焦率;选择性;产品经济性

中图分类号:TQ221.21

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)12-0215-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.12.045

## Research on varying rule of production ratio between ethylene and propylene in methanol to olefins unit in a narrow reaction temperature range

GUAN Feng-zhong\*, HU Yi-fei, WU Guo-xiang, GUO Wei  
(Shenhua Xinjiang Chemical Co., Ltd., Urumqi 831400, China)

**Abstract:**Based on the change of reaction temperature in a 600,000 T/a methanol to olefin unit, the relationships between reaction mechanism, catalyst performance and reaction temperature change are studied, the effects of reaction temperature change in a narrow range on catalyst carbon determination, coke yield rate, ethylene to propylene production ratio, low-carbon olefin selectivity and by-product yield are studied, and the relationship between reaction temperature and product economy is also analyzed. It is shown that the selectivity of ethylene and propylene can be adjusted slightly according to the demand by adjusting the reaction temperature and thus the ethylene-propylene production ratio can be adjusted upon demand. At the same time, the laboratory test results are consistent with the same change law of industrial device.

**Key words:** methanol to olefins; reaction temperature; ethylene to propylene production ratio; carbon determination; coke yield rate; selectivity; product economy

甲醇制烯烃(MTO)工艺是以甲醇为原料,经催化反应生产以乙烯、丙烯为主的低碳烯烃的工艺,作为替代石油生产聚烯烃的关键技术,该技术的工业化应用对改善我国能源结构具有重要的战略意义。2008年以来,该类工艺在我国大型煤化工项目中得到广泛应用,2020年前后,由于外部环境影响及聚烯烃市场变化,聚乙烯、聚丙烯树脂成品价格出现明显变化,因此,如何及时调节乙烯、丙烯产物比(E/P)以应对市场变化,是甲醇制烯烃企业体现盈利能力的重要一环。

MTO装置乙烯、丙烯产物比影响因素较多,包括催化剂停留时间<sup>[1]</sup>、反应温度、反应压力、剂醇比及水醇比等。多位学者对影响乙烯、丙烯产物比的各种因素与条件进行了广泛研究,其中,反应温度可以对低碳烯烃产物产生较大影响。刘红星等<sup>[2]</sup>研

究了在较大温度范围(375~525℃)内,乙烯、丙烯产物比随温度不断增加,变化范围为0.75~2.25。冯超<sup>[3]</sup>考察了573~873 K范围内乙烯、丙烯摩尔比随温度升高变化大致范围为0.1~1.0。张世杰等<sup>[4]</sup>对60万t/a MTO装置反应温度变化深入研究,考察反应温度由483℃依次降低至475℃的过程中,乙烯选择性下降1.47%,丙烯选择性上升0.89%,副产物增多,乙烯、丙烯产物比下降。

目前,反应温度对乙烯、丙烯产物比的大部分研究基于实验室单程小型固定流化床,仅个别基于工业化装置生产运行数据。而在工业化MTO装置运行过程中,不仅需要掌握乙烯、丙烯产物比变化趋势与原因,更需要在产物比发生变化时,掌握其他影响因素的变化,及时调整生产操作,将乙烯、丙烯选择性维持在合理水平,保证企业经济效益。

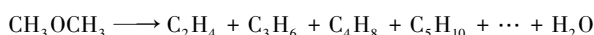
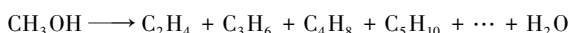
收稿日期:2020-08-26;修回日期:2020-10-09

作者简介:关丰忠(1968-),男,本科,高级工程师,研究方向为甲醇制烯烃工艺,通讯联系人,10523040@chnenergy.com.cn。

本文中以 60 万 t/a 甲醇制烯烃装置的反应温度变化为基础,探讨了反应机理、催化剂性能与反应温度变化的关系,研究了该条件下催化剂定碳、生焦率、风醇比等操作条件的变化趋势及相应操作调整,同时,使用实验室单程小型固定流化床实验数据作为验证对比。

## 1 反应机理、催化剂性能与反应温度变化的关系

甲醇制烯烃反应机理较为复杂,目前较为普遍的认识为以多甲基苯或多甲基苯碳正离子为反应中间体的烃池机理(hydrocarbon pool mechanism)<sup>[5]</sup>,主要反应可概括如下:



在以上反应中,反应温度对于 MTO 反应的影响主要体现在 2 个方面。

(1) 反应温度变化会改变各分反应的反应速率,根据阿伦尼乌斯公式:

$$E_i = RT^2(d \ln k_i/dT) \text{ 或 } \ln k_i = \ln A - E_i/RT \quad (1)$$

在相同催化剂作用下,由于各个分反应的活化能  $E_i$  不同,温度  $T$  的变化对反应速率常数  $k_i$  改变的程度也不同,从而影响最终的产品分布。

(2) 若考虑结焦产物中氢碳比对催化剂再生的影响从而间接影响反应产品分布的情况,可将结焦反应视为分反应的一种,结焦产物氢碳比可按式(2)计算:

$$P_{\text{H/C}} = 2N_{\text{H}_2\text{O}}/(N_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO}}) \quad (2)$$

其中,  $N$  为再生烟气中  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  及  $\text{CO}$  的量,由在线分析仪表得出,其中的碳氢元素全部来自于结焦产物。氢碳比受反应温度影响很大,结焦量与反应温度呈反比,反应温度变化也会改变结焦反应速率。

同时,由于 SAPO-34 分子筛特性决定,结焦产物很难随产物外扩散至分子筛外部,其量的多少直接影响再生效果,从而进一步影响分子筛的择形性(对于低碳烯烃即为选择性),催化剂活性与结焦产物生成量呈反比,影响最终产品分布。

## 2 数据分析

### 2.1 工业化装置数据

本研究中 MTO 工业化装置实际运行数据来自

某 MTO 装置,取值周期为某月 1 日至 31 日,其中甲醇进料量、反应温度、反应压力、产品气组分在线分析等重要数据均为在线仪表示数,为了准确体现长周期操作变化,取值期间为 1 个月,数据量较大,故采用每 8 h、每日 3 次的示数,其中产品气组分在线分析使用气相色谱分析结果,每 5 min 自动分析产品气组分的质量分数,按照式(3)换算为各组分选择性。

$$S_i = [(m_i/M_i)/(\sum m_i/M_i)] \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $i$  包括有机物、氧化物、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  及  $\text{CO}_2$ 。

待生、再生定碳均为离线数据,使用失重法测量,同样采用每日 8 h、每日 3 次的分析结果。

### 2.2 实验室数据

本研究中实验室采用在线气相色谱仪分析法,对单程小型固定流化床中气相产物含有的  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及有机物  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  的含量用在线多通道气相色谱仪进行测定。通过特定的化合物为媒介整合重新归一化得到反应产物中全组分的各自含量。

## 3 反应温度变化的影响及验证

### 3.1 反应温度变化的影响

多项研究表明,反应温度是影响 MTO 产品分布的重要操作条件,在工业化 MTO 装置中,反应温度仅适合在较窄范围内调节,否则将影响产品收率。某 MTO 装置 1 日至 31 日期间甲醇平均进料量为 242 t/h(折纯),反应温度变化趋势见图 1,由 464℃ 分 3 个阶段上涨至 478℃ 左右。期间,乙烯、丙烯选择性及产物比如图 2 所示,乙烯选择性从 37.5% 上升至 39.3%,丙烯选择性由 39.8% 下降至 38.3%,双烯选择性由 77.3% 上升至 77.6%,E/P 从 0.94 上升至 1.03。如图 3 所示,丙烷及  $\text{C}_4$  选择性略有下降。

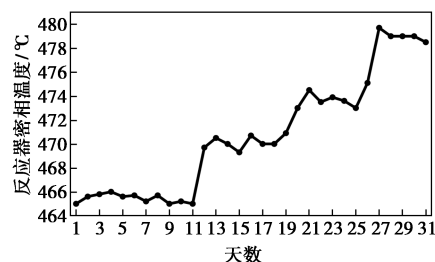
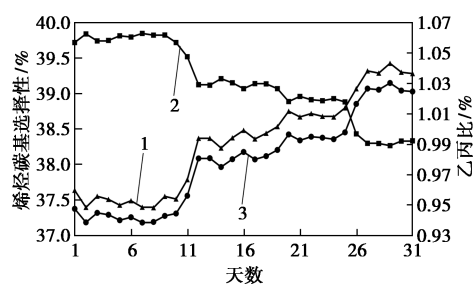


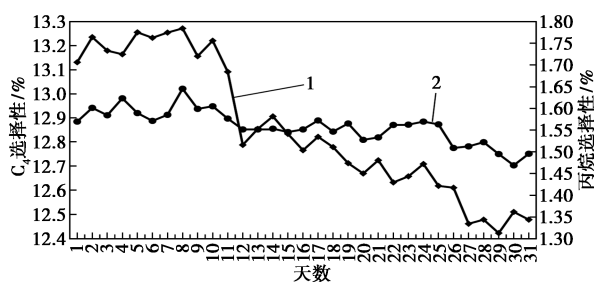
图 1 反应器密相温度

众多研究表明,如果反应温度进一步上升至 480~490℃,丙烯选择性将进一步下降,虽然 E/P 上



选择性:1—乙烯;2—丙烯;3—E/P

图2 双烯选择性及乙丙比变化趋势

选择性:1—C<sub>4</sub>;2—丙烯图3 丙烷及C<sub>4</sub>选择性变化趋势

升,但乙烯与丙烯总选择性将下降,影响产量。齐国祯等<sup>[6]</sup>研究表明,随着反应温度升高与TOS的延长,乙烯与丙烯选择性将在升高至最大值后快速下降。结合图1、图2变化趋势分析,当该MTO装置反应温度处在472~475℃时,双烯总选择性最高。

### 3.2 催化剂定碳与生焦率

随着反应温度的升高,为保持烯烃选择性,需要增大再生滑阀开度,使催化剂循环量与风醇比增大,降低醇剂比。在提高反应温度期间,同时降低醇剂比将导致生焦率升高。表1显示了25日后,反应温度逐渐上升至475℃以上,持续升高的生焦率(图4)将导致待生催化剂定碳持续上升,待生、再生催化剂定碳差(碳差)上升。齐国祯等<sup>[7]</sup>研究表明,由于催化剂装填量不变,空速的增大会使单位活性中心反应物分子数增加,从而增大定碳。

表1 定碳随反应温度变化趋势 %

催化剂定碳	465~468℃	469~472℃	473~475℃	476~478℃
待生	7.31	7.34	7.38	7.55
再生	1.45	1.49	1.52	1.33
碳差	5.86	5.85	5.86	6.22

反应温度升高后,若维持待生定碳不变,此时双烯的选择性仍可能维持不变或略有升高,但在生焦

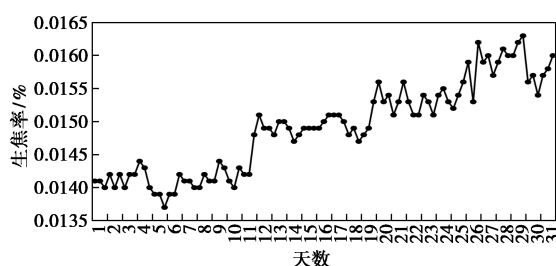


图4 生焦率随反应温度变化趋势

率上升的同时,由于反应气量升高,罐区双烯收率可能维持不变或降低,E/P大幅升高。

### 3.3 单程小型固定流化床验证

试验采用气相色谱仪,配置进样十通阀,可连接填充柱(或大口径毛细管柱)和毛细管2个进样器,TCD和FID检测器。装置出口样品连接色谱十通阀管路需保温在180℃左右,保证进色谱分析的样品为气态,并在进色谱之前管线带有反吹系统。

气相色谱仪填充柱进样器和TCD检测器连接Porapak QS填充柱(或大口径PoraPLOT Q-HT毛细管柱);毛细管进样器和FID检测器连接PoraPLOT Q-HT毛细管柱。

试验装置内装入7.5 g催化剂(60~200目), $WHSV=1.5\text{ h}^{-1}$ ,泵设定0.405 mL/min(50%甲醇溶液),氮气活化,热偶管底部距分布板2.5 cm,床层厚度4.8 cm,热偶插入33 cm。

取460~480℃范围内4个温度点,试验结果如表2所示。

表2 实验室验证结果

	460℃	470℃	475℃	480℃
催化剂寿命/min	244	212	196	196
双烯选择性/%	92.62	92.77	92.34	92.04
转化率/%	99.65	99.63	99.76	99.79
甲烷/%	1.95	1.85	2.46	3.35
乙烯/%	58.44	59.43	61.99	62.79
乙烷/%	0.76	0.90	0.98	0.85
丙烯/%	34.01	33.35	30.35	28.98
丙烷/%	0.45	0.49	0.49	0.51
C <sub>4</sub> /%	3.75	3.36	3.03	2.84
C <sub>5</sub> /%	0.44	0.42	0.46	0.47
转化率/%	99.10	99.63	99.76	99.22
E/P	1.72	1.78	2.04	2.17

试验结果表明,在该温度区间内,乙烯选择性从58.44%上升至62.79%,丙烯选择性34.01%下降至

28.98%, 丙烯选择性降幅大于乙烯选择性增幅, 双烯选择性及转化率在 475℃ 达到峰值, 于 480℃ 后开始出现明显下降, 与实际生产情况相符。

### 3.4 反应温度与经济性关系分析

以选取的 MTO 装置所在地区产品价格为例。选取 2 项主产品与 2 项副产品价格作为经济性计算基础, 烯烃选择性取自图 2、图 3, 结果如表 3 所示, 当反应温度控制在 470~475℃ 时, 吨平均产品经济性最佳。

表 3 反应温度与产品经济性

产品	价格/ (元·t <sup>-1</sup> )	选择性%		
		<470℃	470~475℃	>475℃
聚乙烯	10245	37.45	38.75	39.29
聚丙烯	7980	39.79	38.89	38.30
C <sub>4</sub>	4000	13.21	12.71	12.46
戊烯	3000	4.72	4.69	4.71
该温度下经济性		7682.0	7722.5	7721.3

## 4 结果与讨论

(1) 反应温度对双烯选择性的影响。在工业化 MTO 装置中, 为保证乙烯、丙烯产品收率最大, 反应温度一般控制在 460~480℃ 的较窄范围内, 选取的 60 万 t/a 甲醇制烯烃装置实际运行结果显示, 双烯选择性最大值对应反应温度为 472~475℃, 但由于生焦影响, 双烯收率与其在更低温度区间相比, 可能维持不变或降低。

(2) 以该 MTO 装置为例, 若市场需求变化, 或当聚乙烯价格低于聚丙烯价格时, 可选择低于 472℃ 的较窄反应温度区间, 追求丙烯选择性最大化。

(3) 若追求丙烯选择性最大化, 降低反应温度后, 由于生焦率降低, 可以通过以下方式维持待生

定碳: ①继续减小再生滑阀开度, 降低催化剂循环量; ②适当提高反应器密相藏量; ③继续降低主风, 适当提高再生定碳, 从而维持待生定碳。

由于甲醇制烯烃反应为放热反应, 在较窄区内调节反应温度通常可采用以下办法: ①通过调节甲醇进料量与进料温度调节反应温度, 反应温度随进料量与进料温度升高而升高, 反之亦然。②通过调节反应器取热器热负荷可有效控制反应温度, 该方法在调节反应温度的同时, 可调节副产蒸汽产量, 经济性较好。③催化剂循环量越大, 反应温度越高, 但该方法与之前 2 种相比灵敏度与影响速度较小。

(4) 对于设置了不同下游装置的企业(如碳四烯烃转化装置或烯烃催化裂解装置), 使用 C<sub>4</sub> 作为生产丙烯的原料时, 副产物被赋予了更高的附加值, 此时更高的 C<sub>4</sub>~C<sub>8</sub>(副产物)与乙烯选择性往往利于盈利, 针对该类企业, MTO 反应温度应选择 475℃ 以上, 但仍需考虑聚乙烯、聚丙烯价格变化对整体盈利效果的影响。

## 参考文献

- [1] Voorhies Jr A. Carbon formation in catalytic cracking[J]. Ind Eng Chem, 1945, 37(4): 318-322.
- [2] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. MTO 反应中乙烯、丙烯比的变化规律[J]. 石油化工, 2004, 33(S1): 1522-1533.
- [3] 冯超. 甲醇制烯烃选择性的热力学研究[J]. 广州化工, 2018, 46(1): 42-44.
- [4] 张世杰, 吴秀章, 关丰忠, 等. 甲醇制烯烃产品分布影响规律研究[J]. 煤炭工程, 2018, 50(2): 128-132.
- [5] Haw J F, Song W G, Marcus D M, et al. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. Acc Chem Res, 2003, 36: 317-326.
- [6] 齐国祯, 谢在库, 陈庆龄. 流化床反应器中甲醇制烯烃反应性能分析[J]. 石油与天然气化工, 2013, 42(S3): 242-247.
- [7] 齐国祯, 谢在库, 杨为民, 等. 甲醇制烯烃反应过程中 SAPO-34 催化剂积炭动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(S2): 205-208. ■
- [8] 熊卫国, 李方杰, 王小平, 等. 柴油加氢精制装置热高分气/混合氢换热器腐蚀分析[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2018, 35(3): 61-64.
- [9] 潘显良, 于洋洋. Aspen Plus 模拟软件在混合二甲苯生产中的应用[J]. 炼油技术与工程, 2016, 46(12): 18-22.
- [10] 吕奇铮. 生物质快速热解加氢流程模拟及过程可持续分析研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [11] 李萌萌, 姜召, 李璐, 等. Aspen Plus 在超临界流体技术中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(S1): 19-26.
- [12] 张花. 芳烃抽提及精馏装置的流程模拟研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [9] 屈一新. 化工过程数值模拟及软件[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [10] 李睿, 胡翔. 化工流程模拟技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(S1): 27-31.
- [11] 伍友武, 王碧钢, 徐焕. Aspen 软件在大型石化企业中的应用[J]. 石油化工自动化, 2014, 50(4): 51-53.
- [12] 张程. 基于 Aspen Plus 的常减压装置过程模拟与换热网络优化[D]. 北京: 中国石油大学(华东), 2011.
- [13] Yi Q, Feng J, Li W Y. Optimization and efficiency analysis of poly-generation system with coke-oven gas and coal gasified gas by Aspen Plus[J]. Fuel, 2012, 96(7): 131-140. ■

(上接第 214 页)