

# DMTO 与 SHMTO 装置工艺技术对比

刘 洋\*

(天津渤化化工发展有限公司, 天津 300457)

**摘要:**通过总结 DMTO 与 SHMTO 两套工业化装置的运行情况,着重从反应器-再生器(反再两器)结构、反再两器压力平衡、反应系统热量平衡、装置物料消耗和催化剂 5 个方面进行了对比分析。结果表明,反再两器结构的差异对装置能耗和催化剂在两器间循环影响最大;进急冷塔前产品气用于产 4.5 和 1.0 MPa 饱和蒸汽可显著提高甲醇反应放出热量的利用率,极大地减轻水系统冷却负荷,节能效果明显;同时,改善催化剂的催化性能可进一步提高目的产品收率并降低装置能耗。

**关键词:**甲醇制烯烃;压力平衡;热量平衡;物料消耗;催化剂

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0328-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.068

## Technological comparison between DMTO and SHMTO plants

LIU Yang\*

(Tianjin Bohua Chemical Development Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

**Abstract:**Through summarizing the operating situations of a DMTO industrial plant and a SHMTO industrial plant, a comparative analysis is made from five aspects including the structure of the reactor and regenerator, pressure balance of the reactor and regenerator, heat balance of reaction system, material consumption of the plant and the catalyst. It is shown that the structural difference of the reactor and regenerator between two plants has the greatest impact on the energy consumption of the plants and the circulation of the catalyst between the reactor and the regenerator. If the product gas before entering the quench tower is used to produce 4.5 MPa and 1.0 MPa saturated steam, the utilization rate of the heat released by the methanol reaction can be significantly improved, greatly reducing the cooling load of water system, showing an obvious energy-saving effect. Furthermore, an improved catalytic performance of the catalyst can further increase the yield of the target product and reduce the energy consumption of the plant.

**Key words:** methanol to olefins; pressure balance; heat balance; materials consumption; catalyst

20 世纪 70 年代, Mobil 公司在甲醇制汽油研究中偶然发现分子筛可催化甲醇制取烃类物质,在后续进一步研究中提出了著名的甲醇制烯烃(methanol to olefins, MTO)过程。这被学术界公认为是甲醇制烯烃技术的起始标志<sup>[1]</sup>。经过半个世纪的发展,甲醇制烯烃技术充分借鉴催化裂化工艺的已有成果,在反应器-再生器(反再两器)大型化、高效催化剂、产物分离、气固流态化和余热回收等方面取得了关键性的突破并实现了工业化。目前,美国环球油品公司和挪威海德鲁公司联合开发的 UOP/Hydro MTO 技术,中科院大连化物所、新兴能源科技有限公司和中石化洛阳工程有限公司联合开发的 DMTO 技术,中石化上海石油化工研究院和中石化工程建设有限公司联合开发的 SMTO 技术,以及中国神华(现国家能源集团)和中石油工程建设公司华东设计分公司联合开发的 SHMTO 技术均已

实现工业化且规模达 1.8 Mt/a。

甲醇制烯烃是指以甲醇为原料生成乙烯、丙烯和丁烯主要产品的工艺过程,具有酸性催化、快速反应、择形选择性、产物种类众多等特点,造成反应再生过程的复杂性。依据装置压力、物料和能量平衡的规律进行合理优化对提升装置的竞争力具有重要作用。对国内典型的 DMTO 与 SHMTO 工业装置从反再两器的结构型式、反再两器的压力平衡、反应系统的热量平衡、装置的物料消耗和催化剂等 5 个方面进行对比,分析各装置的特点,以期为甲醇制烯烃装置升级改造及新建装置提供一定的参考与借鉴。

### 1 反再两器的结构

反应-再生系统是甲醇制烯烃装置的核心,系统中反再两器结构对反应深度、烧焦效果、气体分

布、气固流化和催化剂跑损等关系到产物收率和装置能耗的重要因素起着决定性作用。从反再两器的不同结构可以更好地理解甲醇制烯烃装置的工程特点。DMTO与SHMTO装置反再两器结构见表1。

表1 DMTO与SHMTO装置反再两器结构

项目	DMTO	SHMTO
反再两器		
布置方式	高低并列 (反应器略高)	同轴式 (再生器在上)
床层	均流化床	均流化床
催化剂外循环方式	均密相	待生剂:稀相 再生剂:密相
反应器		
进料分布器	树枝状分布管	大孔分布板
取热器	内取热盘管	下流式外取热器
甲醇过热方式	产品气-甲醇换热	甲醇-蒸汽过热器
进急冷塔前产品气 降温措施	产品气-甲醇换热	产4.5 MPa饱和蒸汽
再生器		
主风分布器	树枝状分布管	大孔分布板
取热器	单管返混式外取热器	下流式外取热器

由表1可知,DMTO与SHMTO装置的反再两器布置方式、分布器和取热器类型不同。反再两器间催化剂输送过程压力平衡的分布因反再两器布置方式的不同表现出较大差异。进料分布器决定了气体分配效果并影响催化剂流化状态。取热方式的差异会影响床层的稳定性,更体现了装置能量利用水平。

### 1.1 反应器进料分布器

反应器进料分布器的作用是将过热态甲醇均匀分布于催化剂床层中,以达到更好的气固接触流化效果,从而提高反应收率。

因分布管的制作和施工较分布板简便,且较好地解决了在高温反应工况下的热补偿问题,避免发生变形,因而得到了广泛的应用。不足之处是随着反应器的大型化,分布管下方易存在局部流化死区,导致催化剂出现死床及翻床现象。目前普遍采用衬里填充反应器部分锅底的办法,缩短分布管与底部的距离以减少甲醇蒸汽的流化死区,虽有一定效果

但依旧可能发生催化剂翻床。

由于分布板在高温热应力消除方面往往不及分布管,易在高温条件下发生变形,一般用于小型床层的气体分布。随着分布板材料技术的进步,其强度和抗变形能力得以增强,因而将其应用于大型床层气体的分布成为现实。分布板与分布管在同等负荷条件下,压降相近,但规避了催化剂翻床及死床现象的发生。同时,催化剂在流化过程中位于分布板上,催化剂的磨损大大降低。

### 1.2 取热器

因甲醇制烯烃反应属强放热过程,一般通过取热器移除过剩热量以维持反应温度的恒定。DMTO装置通过设置在反应器密相床层的内取热盘管预热饱和甲醇蒸汽或液相甲醇,移除反应放热来粗调反应温度。通过急冷甲醇和雾化甲醇改变甲醇进料温度来精准调控反应温度,实质是改变甲醇蒸汽的温升热。SHMTO装置通过下流式外取热器取热直接调控反应温度,反应放热用于产出4.5 MPa饱和蒸汽。

反应器内取热较外取热方式具有投资少、无流化提升介质和对床层扰动小的特点,但取热量固定且操作相对繁琐。外取热器因催化剂的不断循环,强化了床层催化剂的混合程度,确保催化剂定碳的均一性<sup>[2]</sup>。同时,副产高品质的4.5 MPa饱和蒸汽,节能效果明显。需指出的是从实际操作运行效果看,外取热器中催化剂的过度流化态对反应床层扰动较大,易破坏床层的稳态,增大催化剂的磨损,间接导致产蒸汽过程的不稳定。

DMTO装置再生器采用新型单管返混式外取热器,利用微流化原理,催化剂移动速度低,催化剂的磨损和对床层的扰动小。但单管入口冷热催化剂易返混。

## 2 反再两器的压力平衡

为保证催化剂因生焦失活和烧焦再生的连续进行,反再两器之间的气体和催化剂按规定的方向稳态流动,不出现催化剂架桥、窜气和倒流等现象,反再两器之间的压力平衡控制至关重要<sup>[3]</sup>。采用待生催化剂和再生催化剂两条独立线路,依据推动力与阻力相等的原理计算反再两器之间的压力平衡<sup>[4]</sup>。DMTO与SHMTO装置反再两器压力平衡见表2。

表 2 DMTO 与 SHMTO 装置反再两器压力平衡

DMTO 装置							
再生线路		压降/kPa	占比/%	待生线路		压降/kPa	占比/%
推动力	再生器顶压力	211.70	70.97	推动力	反应器顶压力	224.50	74.36
	再生器稀相静压	0.80	0.27		反应器稀相静压	0.80	0.26
	密相静压	32.80	10.99		床层反应器压降	8.30	2.75
	再生汽提段静压	39.80	13.34		汽提段静压	58.70	19.44
	再生斜管静压	13.20	4.43		待生斜管静压	9.60	3.19
	合计	298.30	100.00		合计	301.90	100.00
阻力	反应器顶压力	224.50	75.26	阻力	再生器顶压力	211.70	70.12
	反应器稀相静压	0.80	0.27		再生器稀相静压	0.80	0.26
	反应器床层静压	3.40	1.14		待生提升段压降	31.90	10.57
	再生提升段压降	23.60	7.91		密相静压	3.20	1.06
	再生滑阀压降	41.35	13.86		待生滑阀压降	54.30	17.99
	再生分配器压降	4.65	1.56		合计	301.90	100.00
	合计	298.30	100.00				
SHMTO 装置							
再生线路		压降/kPa	占比/%	待生线路		压降/kPa	占比/%
推动力	再生器顶压力	178.00	62.11	推动力	反应器顶压力	223.00	84.51
	再生器稀相静压	0.20	0.07		反应器稀相静压	0.10	0.04
	密相静压	26.90	9.39		反应器床层静压	13.10	4.96
	再生汽提段静压	10.50	3.66		汽提段静压	13.80	5.22
	再冷外取热器静压	31.20	10.89		待生斜管静压	13.90	5.27
	再生立管静压	39.80	13.88		合计	263.90	100.00
	合计	286.60	100.00				
阻力	反应器顶压力	223.00	77.81	阻力	再生器顶压力	178.00	67.45
	反应器稀相静压	0.10	0.03		再生器稀相静压	0.20	0.07
	反应器床层静压	8.10	2.83		再生器密相静压	2.50	0.95
	再生斜管压降	21.60	7.54		待生滑阀压降	70.10	26.56
	再生滑阀压降	33.80	11.79		待生立管压降	13.10	4.97
	合计	286.60	100.00		合计	263.90	100.00

由表 2 可知,高低并列式和同轴式待生线路和再生线路的压力平衡差异较大。高低并列式较同轴式的反再两器压差小。推动力中汽提段静压和阻力中滑阀压降是两种主要影响催化剂输送的因素。

DMTO 装置待生与再生线路表现出相似的输送规律。汽提段中催化剂蓄压大,锁气排料能力强,但在密相负压差输送的提升段阻力大。反再两器差压小,催化剂在两器之间用近似 U 型管路循环,充分发挥重腿和轻腿原理,两器之间催化剂循环平稳。

SHMTO 装置再生器压力低,主风机能耗相对较低。待生线路和再生线路输送催化剂规律不同,反再两器差压大,增加了装置抗波动能力。待生线路

是气体携带颗粒逆重力向上运动,属上行正压差流动。再生线路是催化剂顺重力自行向下运动,属下行负压差流动。待生线路较再生线路输送容易。由于再生立管长,加之再生剂汽提、流化和松动风的影响,再生剂下行的流态更复杂且稳定性差。再生剂在密相下行过程中,催化剂间气体被压缩,固体间摩擦力增大,催化剂输送由流化态过渡为填充态,发生失流化现象,催化剂由平稳的满管流转变为不稳定的阵发性流动,造成再生立管下料的波动。因此同轴式反再两器的再生剂输送条件较为苛刻,需保持立管入口良好的脱气效果以及严格控制下行催化剂的空隙率<sup>[5]</sup>。

### 3 反应器热平衡

甲醇制烯烃装置主要由甲醇反应放热和烧焦放热对外输出高温位热能。因DMTO与SHMTO装置再生器烧焦及取热方式类似,本文不做对比,而着重核算比较装置工艺用能最核心环节的反应器侧热量平衡。以产品气进急冷塔前和甲醇进反应器为反应器侧热量核算出入口边界。DMTO与SHMTO装置反应器侧热量平衡见表3。

表3 DMTO与SHMTO装置反应器侧热量平衡

SHMTO 反应器侧热平衡					
入方			出方		
项目	数值/ MW	比例/ %	项目	数值/ MW	比例/ %
反应放热	62.865	95.05	蒸汽升温热	2.004	3.03
			甲醇蒸汽升温热	47.733	72.17
			甲醇水升温热	2.843	4.29
焦炭吸附热	3.276	4.95	反应器取热	8.115	12.27
			反应器散失损失	1.654	2.51
			不凝气回炼升温热	0.339	0.51
			催化剂升温热	3.453	5.22
合计	66.141	100	合计	66.141	100
DMTO 反应器侧热平衡					
入方			出方		
项目	数值/ MW	比例/ %	项目	数值/ MW	比例/ %
反应放热	66.216	95.66	蒸汽升温热	4.383	6.33
			甲醇蒸汽升温热	47.607	68.77
			内取热盘管液相甲醇预热	6.957	10.05
焦炭吸附热	3.006	4.34	反应器散失损失	1.73	2.49
			不凝气回炼升温热	0.4	0.58
			C <sub>4</sub> 回炼升温热	0.648	0.97
			催化剂升温热	7.497	10.81
合计	69.222	100	合计	69.222	100

注:DMTO与SHMTO装置进急冷塔前产品气能量利用分别为10.212、18.230 MW(SHMTO剔除单独甲醇蒸汽过热用量),DMTO装置利用C<sub>4</sub>预积碳技术回炼C<sub>4</sub>。

由表3可知,DMTO与SHMTO装置甲醇反应放出总热量中约70%用于甲醇蒸汽升温至反应温度,由于反应停留时间短,直接从反应器移除大量热量变得尤为困难(取热约占总热量的10%),因此需充分利用进急冷塔前产品气热量。

DMTO装置高温产品气用于过热饱和甲醇蒸

汽,SHMTO装置高温产品气用于产出4.5 MPa饱和蒸汽,饱和甲醇蒸汽单独过热。

DMTO与SHMTO装置反应系统热能利用率分别为29.3%与46.1%,SHMTO装置反应系统热能利用率高于DMTO装置,符合温度对口、梯级利用、高热高用、低热低用的能量利用原则<sup>[6]</sup>。同时,也降低了产品气后续水系统的冷却负荷。用高温产品气预热饱和甲醇蒸汽,两者温差大,不仅能量利用不合理,而且高温易使甲醇炭化,恶化换热器换热效果。

依据能量夹点技术,结合生产运行实际情况,SHMTO装置产品气进急冷塔前若增设1.0 MPa饱和蒸汽发生器,可提高反应系统热能利用率,降低水系统冷却负荷,进一步降低装置能耗。但可行性还需进一步论证。

需指出的是,DMTO装置再生剂升温热较大,表明C<sub>4</sub>回炼可显著降低再生剂进反应器的温度,说明C<sub>4</sub>裂解是强吸热反应。

### 4 装置物料消耗

甲醇制烯烃装置工业化仅十余年,目前尚无装置能耗计算标准。参照催化裂化装置能耗计算方法<sup>[7]</sup>,以水洗塔顶产品气和进罐区甲醇为装置出入口边界,依据GB/T 50441—2016<sup>[8]</sup>进行能耗核算。DMTO与SHMTO装置各物料折耗占总输入能量比例见表4。

表4 DMTO与SHMTO装置物料消耗占比 %

项目	SHMTO	DMTO	项目	SHMTO	DMTO
新鲜水	0.003	0.002	氮气	11.589	8.294
循环水	0.553	4.321	烧焦量	24.121	22.509
软化水	0.031	0	0.46 MPa蒸汽	26.102	22.307
除盐水	0.308	0	1.0 MPa蒸汽	26.144	25.504
除氧水	1.985	1.978	电耗量	6.987	6.251
仪表风	0.221	0.198	污水	1.465	1.047
工厂风	0.141	0.374	燃料气	0.351	7.217

由表3可知,液相甲醇原料升温汽化过热、催化剂烧焦、反再两器催化剂流化和甲醇汽提回炼的过程耗能大。原料和烧焦的特性决定了DMTO与SHMTO装置具有总输入能量大且相近的特点。同时,甲醇反应和烧焦强放热过程输出能量多,装置能量自给率高。因反再两器结构和换热网络的不同,装置各物料消耗占比存在差异,能量输出也不同。DMTO与SHMTO装置能量输入输出差异原因分析见表5。

表 5 DMTO 与 SHMTO 装置输入和输出能量差异

项目	原因
入方	
循环水量(DMTO 高)	DMTO 水系统冷却负荷大
氮气量(SHMTO 高)	SHMTO 待生剂提升,再生器外取热器流化和提升用量大
烧焦量(SHMTO 高)	两者催化剂不同且 DMTO C <sub>4</sub> 回炼生焦率低
0.46 MPa 蒸汽(SHMTO 高)	DMTO 部分冷态甲醇直接与过热甲醇混合用于改变甲醇进料温度
燃料气(DMTO 高)	CO 焚烧炉结构不同
出方	
4.5 MPa 蒸汽(SHMTO 高)	SHMTO 反应放热利用率高
凝结水(SHMTO 高)	SHMTO 的 0.46 MPa 蒸汽用量大

注:出方的水系统低温热未列入。

DMTO 装置循环水用量高,SHMTO 装置 4.5 MPa 蒸汽产出量高,进一步印证甲醇反应放热用于发生蒸汽的合理性。

## 5 催化剂

催化剂是决定装置甲醇和催化剂单耗最为核心的要素。基于 SAPO-34 笼大孔少和中等酸强度、可将甲醇高效催化为乙丙烯的特点,DMTO 与 SHMTO 装置均使用以 SAPO-34 分子筛为活性位的催化剂。SAPO-34 分子筛的合成方法、尺寸、酸密度、酸强度和孔道类型等内部结构,及催化剂的粒径分布、水热稳定性和磨损指数等外部理化性质共同决定了催化剂的流化催化性能<sup>[9]</sup>。

对于工业生产装置而言,反应温度、反应压力(甲醇分压)、反应藏量、进料量、催化剂停留时间、空速、水醇比和催化剂的积炭含量均能影响催化剂的催化效果。DMTO 与 SHMTO 装置在调控乙丙烯含量方面差异显著是因为催化剂定碳含量的不同。通过控制催化剂定碳含量、降低分子筛的酸性、缩小催化剂的孔径强化其择形选择性,进而改变反应及产物的传质传热效果,达到调控目标产物的目的。

因不同类型装置反应器结构、进料性质和催化剂的差异,催化剂的定碳无固定控制范围。应适当降低催化剂的酸强度和酸密度、减小催化剂的晶体尺寸、改善催化剂内部微孔结构,以延长催化剂使用寿命,减缓催化剂的生焦速率。同时,目前甲醇制烯烃装置多与 OCU、MTBE、OCC 装置耦合,通过催化剂定碳含量控制使目标产物呈纺锤形分布。

## 6 结论

(1) 甲醇进料分布管和分布板均具有均匀分布气体且压降小的特点,分布管较好地解决了高温条件下热补偿的问题。而分布板避免了催化剂死床和翻床现象,催化剂磨损也相应减小。

(2) 反应器和再生器设置外取热器用于产出 4.5 MPa 饱和蒸汽的方式可操作性强,能量利用率高。但应减小催化剂循环对床层的扰动。

(3) 对于高低并列式与同轴式两种反再两器布置方式,催化剂在待生线路和再生线路循环中表现出较为明显的差异。高低并列式反再两器差压较小,在两器之间的催化剂循环平稳;同轴式反再两器差压较大,抗事故波动能力强。在两器之间的催化剂循环过程中,再生剂顺重力下行负压差流动较待生剂逆重力上行正压差流动的气固流态化状态更为复杂,应严格控制再生立管的松动风量和再生立管入口催化剂脱气效果,以保证催化剂满管密相下流。

(4) 依据能量夹点技术,进急冷塔前高温产品气用于产 4.5 MPa 蒸汽和 1.0 MPa 蒸汽,可大幅提高甲醇反应放热利用率,降低水系统冷却负荷,装置节能效果明显。

(5) 甲醇制烯烃装置具有总输入能量大和能量自给率高的特点。装置输入能量主要用于催化剂烧焦和原料甲醇预热汽化,原料甲醇预热汽化属必须耗能项,因而降低甲醇反应生焦率不仅可提高反应目标产物收率,也利于降低装置能耗。

(6) 应从催化剂生产源头改善催化剂性质,并在生产运行中通过调节催化剂定碳含量控制产物呈纺锤形分布,以期使目的产物最大化。

## 参考文献

- [1] Meisel S L. Gasoline from methanol in one step[J]. Chemtech, 1976, 6(2): 86-89.
- [2] 高文刚, 苟荣恒, 文尧顺, 等. 神华甲醇制烯烃技术特点及应用进展[J]. 煤炭工程, 2017, 49(5): 72-76.
- [3] 陈俊武. 催化裂化工艺与工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 792-793.
- [4] 刘中民. 甲醇制烯烃[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 341.
- [5] 魏志刚. 催化裂化装置催化剂颗粒循环回路下行流动系统不稳定特性的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [6] 柞浩, 华贲, 王春花. 石化企业低温热利用[J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(10): 29-34.
- [7] 曹汉昌, 郝希仁, 张韩. 催化裂化工艺计算与技术分析[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000: 178.
- [8] 中华人民共和国国家标准. GB/T 50441—2016 石油化工设计能耗计算标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 2016.
- [9] 孙启明. 高性能 SAPO-34 分子筛的合成及 MTO 催化反应性能的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2016. ■