

碳五回炼对甲醇制烯烃 (MTO) 反应性能的影响研究

王志军*

(国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014000)

摘要: 甲醇制烯烃 (MTO) 装置副产混合碳五。为提高碳五组分的高值化利用, 国能包头 MTO 装置采用再生催化剂输送管碳五回炼工艺。混合碳五预裂解增产乙烯和丙烯, 同时实现对催化剂的预积碳, 提高 MTO 催化剂活性。通过对比碳五回炼前后装置产出组分的差异, 分析碳五回炼对 MTO 反应性能的影响, 结果表明, 乙烯和丙烯总收率提高 1.03%, 乙丙比 (乙烯和丙烯比值) 降低 0.011, 综合经济效益提高 2 512 元/h。

关键词: 甲醇制烯烃; MTO 催化剂; 碳五裂解; 乙烯; 丙烯

中图分类号: TQ426.6; TQ221.21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)02-0240-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.043

Study on effect of C₅ reprocessing on reaction performance of methanol to olefins

WANG Zhi-jun*

(China Energy Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou 014000, China)

Abstract: A methanol to olefin (MTO) plant mainly produces ethylene, propylene and mixed C₅ fractions. In order to improve the high-value utilization of C₅ fractions, the Baotou MTO plant adopts a C₅ fractions reprocessing process in regenerated catalyst delivery pipe. Mixed C₅ fractions reprocessing can increase the production of ethylene and propylene, and at the same time realizes pre-carbon deposition on the catalyst to improve its activity. The effect of C₅ fractions reprocessing on MTO reaction performance is analyzed through comparing the differences in the production components of the plant before and after reprocessing C₅ fractions. It is indicated that total yield of ethylene and propylene increases by 1.03%, the ethylene-to-propylene ratio decreases by 0.011, and comprehensive economic benefits increases by RMB 2 512 per hour.

Key words: methanol to olefins; MTO catalyst; C₅ cracking; ethylene; propylene

甲醇制烯烃 (MTO) 是我国生产烯烃的重要工艺技术之一, 目前我国甲醇制烯烃项目中所采用的工艺技术较为多样化, 国内外技术均有涉及。据不完全统计, 截至 2022 年 7 月, 大连化物所 DMTO 技术已许可工业化装置 31 套, 烯烃产能 2 020 万 t/a, 已经投产的 DMTO 装置 16 套, 实现烯烃产能 903 万 t/a。UOP/Hydro MTO 工艺工业化许可 8 套, 产能 390 万 t/a, 已投产 7 套, 实现烯烃产能 330 万 t/a。中国石化 SMTO 工艺工业化许可 6 套, 烯烃产能 337 万 t/a, 已投产 3 套, 实现烯烃产能 222 万 t/a。神华 SHMTO 工艺在新疆 180 万 t/a 甲醇制 68 万 t/a 烯烃项目, 目前国内煤 (甲醇) 制烯烃装置共 27 套, 总产能 1 455 万 t/a。根据中国石油和化学工业联合会统计, 2021 年煤/甲醇制烯烃分别占国内乙烯、丙烯产能的 16%、21%, 在我国烯烃生产中的地位日益凸显。

甲醇制烯烃的基本反应过程是甲醇首先脱水为二甲醚, 二甲醚再脱水生成低碳烯烃, 少量低碳烯烃以缩聚、环化、烷基化、氢转移等反应生成饱和烃、芳烃及高级烯烃等。MTO 技术除了生成乙烯、丙烯外, 还有混合碳四、混合碳五、燃料气等副产物。虽然 MTO 技术的可靠性与经济性已被实践所证明, 但为了提升效益, 甲醇制烯烃技术仍然存在一些亟待解决的问题, 比如混合碳四和碳五的高值化利用^[1-2]。

为进一步提高产品气中低碳烯烃 (乙烯和丙烯) 的收率, UOP 公司开发了将甲醇制烯烃流化床与 C₄、C₅ 烯烃催化裂解提升管反应器或流化床反应器耦合以提高乙烯和丙烯收率的工艺 (OCP)^[3]。产品气出 MTO 反应器后, 经过烯烃分离单元脱丙烷塔, 分离出的 C₄+重组分进入提升管或流化床反应器进行催化裂解反应生成乙烯和丙烯。附加 OCP

收稿日期: 2023-04-11; 修回日期: 2023-11-30

作者简介: 王志军 (1970-), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向为煤制烯烃, 通讯联系人, 10512483@chnenergy.com.cn。

工艺的 MTO 装置,双烯(乙烯和丙烯)选择性可高达 85%~90%,并且可以在较大范围内调节乙烯/丙烯比。中国石化上海院开发的烯烃催化裂解增产丙烯乙烯技术(OCC)可将炼厂以及乙烯蒸汽裂解、甲醇制烯烃(MTO)等装置副产的大量 C₄、C₅ 烯烃转化为丙烯、乙烯,增加附加值,显著提高企业经济效益^[4]。LUMMUS 公司开发的烯烃转化技术(OCT)通过过渡金属化合物催化剂使乙烯和丁烯歧化生成丙烯^[5]。烯烃转化单元(OCU)与 MTO 结合而建,碳四原料和乙烯可以直接送入到 OCU 单元。一般 MTO 装置的双烯(乙烯和丙烯)收率约为 80%(碳基),如果将其碳四和碳五经 OCU 处理后可以增加 15%(碳基)的双烯产量,烯烃甲醇单耗可降低至 2.60 t/t。

碳四碳五预积碳工艺技术是在原 MTO 装置的基础上,增加 C₄/C₅ 回炼管线^[6]。此项技术利用现有管线进行改造,节省改造时间,投资成本低,同时部分利用罐区剩余碳四碳五产品。烯烃分离后的碳四或碳五经汽化加热后与低压蒸汽一起送入到 MTO 装置的再生催化剂输送管线上,在催化剂管道内高温催化裂解,并实现预积碳。该技术具有如下特点:①将低附加值的碳四碳五副产物转化为高附加值的乙烯丙烯;②再生催化剂预积碳,有利于缩短 MTO 诱导期,降低甲醇消耗;③利用烯烃裂解吸热的特性,可以降低再生催化剂(650℃以上)温度后再返回 MTO 反应器,避免高温催化副反应的发生。

国能包头 MTO 装置 C₄/C₅ 回炼项目于 2018 年 5 月开始初步进行实验,先后进行了混合 C₄ 组分回炼、抽余 C₄ 组分回炼以及混合碳五回炼。从 2019 年 12 月起正式开始混合碳五回炼,并逐渐提高混合碳五回炼量,2021 年稳定在 3.15 t/h 左右并保持至今。近年来,随着大宗商品价格波动加剧,原本低附加值的混合碳五价格大幅升高,为评估碳五回炼的应用效果和经济学性,对 MTO 装置碳五回炼前后的产品组成和装置稳定性进行分析。

1 MTO 工艺流程和碳五回炼流程

MTO 装置反应-再生系统流程如图 1。甲醇经换热进入反应器,450~500℃下与催化剂接触反应转化为低碳烯烃,得到包含低碳烯烃的产品气和待生催化剂;产品气经旋风分离器后,进入急冷塔和水洗塔脱水降温,之后进入烯烃分离单元,被进一步除杂,经过冷却、精馏,分离得到乙烯、丙烯以及混

合碳四、混合碳五、燃料气等副产物,液体产品进入烯烃罐区储存,燃料气进入瓦斯管网使用;反应器中的待生催化剂经输送管送至再生器 600~700℃下除碳再生,使催化剂上的积碳量降至 0~3%,得到再生催化剂;再生催化剂返回反应器,继续催化甲醇反应。

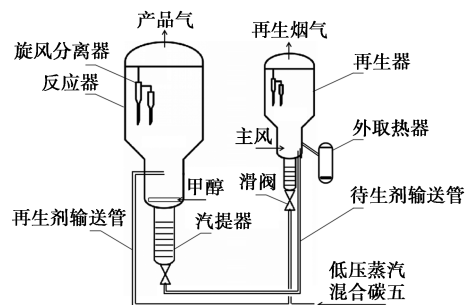


图1 某 MTO 装置反应-再生系统及碳五回炼流程示意图

碳五回炼流程:为提高副产物混合碳五利用率,对原有的 MTO 工艺进行改造,再生催化剂输送管中除了通入低压蒸汽外,额外通入预热的混合碳五。从烯烃分离单元来的混合碳五,经碳五汽化器汽化后,进入再生催化剂循环管,在输送管中与再生催化剂接触,混合碳五发生裂解反应,反应产物、未反应的混合碳五以及催化剂一同返回反应器。

2 混合碳五裂解机理

混合碳五中不同组分裂解能力和产物分布都不同。MTO 副产混合碳五以戊烯为主,戊烯裂解存在 2 种途径^[7](图 2),途径一为单分子裂解模式,即戊烯直接裂解为乙烯和丙烯;途径二为叠合裂解模式,即戊烯先聚合为碳十,研究表明碳十主要以 2,3,4,5-四甲基-2-己基碳正离子和 3,4,5-三甲基-3-庚基碳正离子为主,裂解产物在热力学规律中更支持丁烯和己烯的裂解模式。己烯不稳定,继续裂解为小分子的乙烯、丙烯、丁烯。不同的裂解途径会随着热力学条件及催化剂性质的改变而相互竞争。温度越高,催化剂酸强度越大,单分子裂解比例越高,反之,叠合裂解比例越高。戊烯裂解过程中副反应主要是脱氢-芳构化和氢转移,产生芳烃、烷烃,同时生焦。

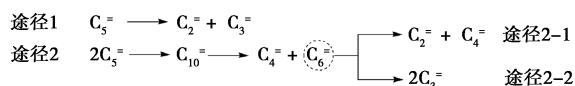


图2 戊烯催化裂解机理

3 工况及混合碳五原料

工业装置短时测定结果有波动,因此取工业较稳定生产期间数据作为碳五回炼工业试验数据。其中 2023 年 1 月 25 日—2 月 7 日启动碳五回炼流程(共计 14 d),2023 年 2 月 8 日—2 月 21 日停止碳五回炼流程,碳五回炼前后 MTO 反应再生系统操作工况不变,如表 1。

表 1 MTO 装置工况

项目	碳五回炼	无碳五回炼
进料量(折纯)/(t·h ⁻¹)	238.26	238.38
反应温度/℃	470~480	470~480
反应压力/kPa	111	111
反应藏量/t	30~40	30~40
再生温度/℃	640~660	640~660
再生压力/kPa	110	110
再生藏量/t	40~50	40~50
再生主风量/(m ³ ·h ⁻¹)	23000~25000	23000~25000
碳五回炼量/(t·h ⁻¹)	3.15	0

混合碳五期间,碳五通入量稳定在 3.15 t/h,作为部分输送气,在再生剂输送管中与催化剂接触。混合碳五组成见表 2。其中戊烯占比 61.26%以上,异戊烯 50.92%。

表 2 MTO 副产混合碳五组成 %

组成	总戊烯	正戊烯	异戊烯	碳五及以上
质量分数	61.26	6.75	50.92	99.54

4 结果与讨论

4.1 乙烯和丙烯

混合碳五回炼主要目的是增产乙烯和丙烯,提高经济效益。从图 3 混合碳五回炼前后的双烯(乙烯+丙烯)收率对比看,混合碳五回炼双烯收率整体比无混合碳五回炼期间高,混合碳五回炼期间双烯

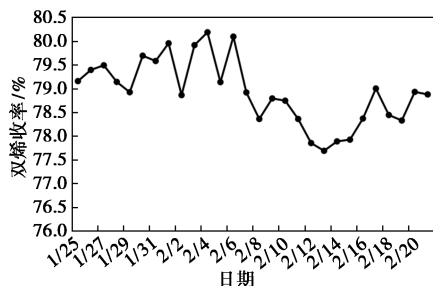


图 3 混合碳五回炼和混合碳五回炼停止期间的乙烯和丙烯总收率

收率平均值 79.46%,停止混合碳五回炼后双烯收率平均值 78.40%。说明混合碳五回炼增产双烯收率。

工业试验期间,从图 4 混合碳五回炼前后的乙丙对比看,乙丙比(乙烯收率与丙烯收率比值)波动较大,整体变化不大,混合碳五回炼期间乙丙比较无混合碳五回炼阶段平均值降低 0.011,这与工况条件下,弱酸性的 MTO 催化剂更容易诱导发生混合碳五叠合裂解模式^[7],导致丙烯选择性高于乙烯选择性,因此增加碳五回炼工艺,整体乙丙比更低,乙丙比调整范围与混合碳五回炼量有关。

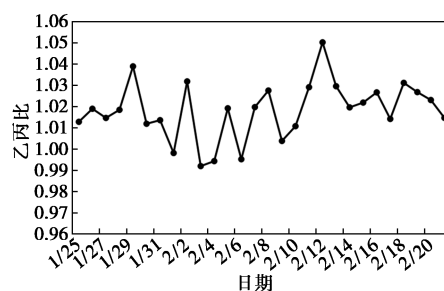


图 4 混合碳五回炼和混合碳五回炼停止期间的乙丙比

4.2 碳四和碳五

工业试验期间,从图 5 混合碳五回炼前后的碳四收率对比看,混合碳四收率提升明显,混合碳五回炼可增产丁烯 0.15%,说明混合碳五裂解反应除了生成乙烯、丙烯外,还生成部分丁烯。考虑到包头煤化工 MTO 装置配套丁烯综合利用单元,可以将丁烯转化为高附加值产品 MTBE(甲基叔丁基醚)、1-丁烯和 2-PH(2-丙基庚醇),因此碳五回炼有利于提升整体收益。

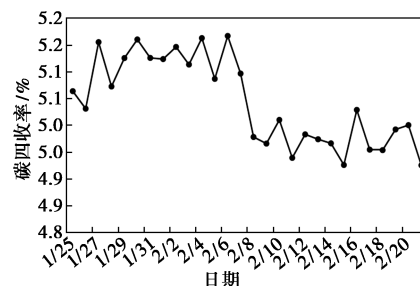


图 5 混合碳五回炼和混合碳五回炼停止期间的碳四收率

混合碳五回炼工业试验期间,从图 6 混合碳五回炼前后的碳五收率对比看,混合碳五收率从 2.0%以上降低到 1.5%左右,说明混合碳五确实发生了转化反应。

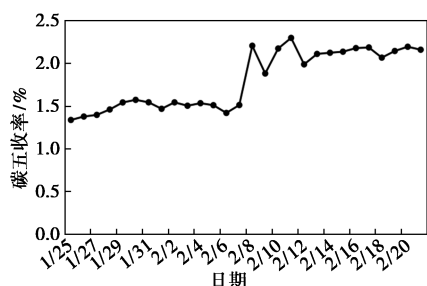


图6 混合碳五回炼和混合碳五回炼停止期间的碳五收率

表3 MTO副产混合碳四组成

%

日期	C ₃ 及C ₃ 以下	C ₅ +	1,3-丁二烯	反-2-丁烯	顺-2-丁烯	异丁烷	异丁烯	正丁烷	正丁烯
1/31	0.01	0.13	1.08	40.14	31.71	0.05	2.34	2.77	21.76
2/07	0.01	0.14	1.05	40.32	32.38	0.05	2.25	2.76	21.04
2/14	0.01	0.10	1.20	38.78	28.83	0.08	2.71	2.91	25.37
2/15	0.01	0.15	1.07	39.92	31.42	0.06	2.33	2.81	22.23
2/16	0.01	0.07	1.04	39.39	28.22	0.07	2.65	2.57	25.97
2/17	0.01	0.07	1.26	38.29	30.35	0.06	2.27	2.91	24.77

表4 抽样检测的混合碳五组成显示,混合碳五回炼期间总戊烯和异戊烯比例更高,正戊烯比例低。混合碳五中除戊烯外,还有碳六及以上物种,在混合碳五回炼期间,还发生碳六物种的裂解反应,而且碳链越长,裂解活性越高,因此在混合碳五回炼期间,碳六物种裂解为低碳烯烃,因此增加了总戊烯的比例,另外需要说明的是乙烯、丙烯和丁烯收率的增加也有碳六裂解的贡献,但是由于碳六含量较碳五低,因此未单独讨论碳六的裂解情况。碳五回炼期间,由于碳五分子大,大部分发生的是催化剂外表面反应,包括聚合、裂解、氢转移以及异构化等,其中部分正构戊烯异构化为异戊烯,因此造成异戊烯比例提高^[8]。从择形扩散角度分析,异构戊烯相比于正构

表4 MTO副产混合碳五组成

%

日期	总戊烯	正戊烯	异戊烯	碳五及以上
1/25	63.60	5.46	55.73	99.08
1/29	62.13	5.44	54.78	99.22
2/01	61.04	5.46	53.14	99.20
2/05	61.66	5.66	53.44	99.21
2/08	61.47	5.78	53.10	99.45
2/12	60.56	6.60	51.14	99.38
2/15	60.29	6.56	50.68	99.14
2/19	59.92	6.60	50.60	99.33
2/22	60.64	6.66	51.08	99.44

4.3 碳四碳五组成

混合碳五裂解对反应产物分布有影响,对比表3 抽样离线测定产出的混合碳四组成,发现混合碳五回炼期间,正丁烯显著降低,顺、反-2-丁烯显著增加,说明混合碳五裂解反应更容易生成2-丁烯,可能是混合碳五分子大,进入SAPO-34分子筛微孔内部难度大,因此偏向于分子筛表面先发生异构化反应生成稳定性更高的异构正碳离子,之后叠合为异构碳十正碳离子,发生 β -键断裂生成2-丁烯。

戊烯动力学直径更大,在分子筛微孔内的扩散速率更慢,因此正构戊烯更能接触酸性中心,裂解概率更高。因此混合碳五的组成对回炼的效果也有影响,优选正构戊烯含量高的副产碳五。

4.4 水洗系统

工业试验期间,对比图7 混合碳五回炼前后的水洗塔塔顶和塔底压差。混合碳五回炼期间,塔顶和塔底压差在14.7~15.1 kPa 浮动,停止混合碳五回炼后,塔顶和塔底压差降低到14.2~14.6 kPa。混合碳五回炼增加了水洗塔压差,但增加幅度不大。这与叶帅等^[9]考察的结论相反,榆林MTO装置回炼试验结果显示,碳五回炼后水洗塔压差降低30 kPa以上,分析认为是碳五回炼生成的醛酮类有机物对塔盘上堵塞的大分子有机物有一定的溶解作用。本研究未检测醛酮类物种的变化,但是分析认为,回炼

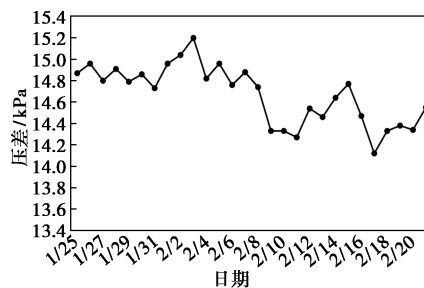


图7 混合碳五回炼和混合碳五回炼停止期间的水洗塔塔顶和塔底压差

期间混合碳五的补充增加了总进料量,因此产品气也增加,同等条件下,水洗塔压差的增加是合理的。因此增加混合碳五回炼流程后,需要留意压差和温度波动,调整换热器清洗频率,控制水洗塔顶温度。

烯烃分离单元长周期运转后,二三段压缩机压差逐渐增加,原因是二段压缩机出口单向阀堵塞;丁二烯、戊二烯、炔烃等双烯类物质在压缩机二段压缩过程中,由于温度升高发生结焦。另外双烯烃或其他不饱和烃在痕量氧气、金属离子的作用下,易形成自由基,为交联聚合物的形成提供引发条件产生“黄油”物种^[10],因此需要关注产品气中二烯烃含量的变化。从表 3 混合碳五回炼前后抽样检测的碳四组分中丁二烯选择性对比看,混合碳五回炼期间丁二烯选择性平均值 1.065%,混合碳五回炼停止后,丁二烯选择性平均值 1.164%,说明混合碳五回炼并未增加丁二烯的选择性。粗略估算,混合碳五回炼期间产生丁二烯收率 0.054% (碳四收率 51.16%×丁二选择性 1.065%),无混合碳五回炼阶段产生丁二烯 0.058% (碳四收率 49.71%×丁二选择性 1.164%),两者相差少,因此初步判断混合碳五回炼对二烯烃产出基本无影响。

4.5 再生催化剂立管温度

从图 8 混合碳五回炼前后再生催化剂立管下端温度对比看,混合碳五回炼停止后,再生催化剂立管下端温度从 510℃ 左右提升到 560℃,这是因为混合碳五裂解是吸热反应,因此可以降低催化剂的温度。再生催化剂温度过高,进入反应器后,会发生副反应,因此混合碳五回炼可以调节再生催化剂进入反应器的温度。

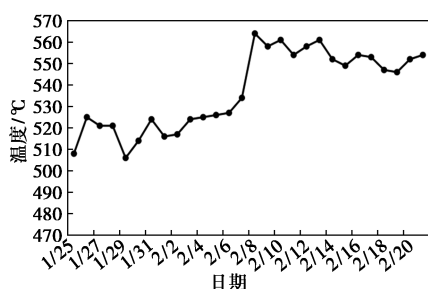


图 8 再生催化剂立管下端温度

4.6 混合碳五回炼分析

混合碳五回炼在再生输送管中发生裂解反应,转化为乙烯、丙烯和其他产物。由于装置再生催化剂输送管后端没有产品气加装取样口,因此无法直接测定混合碳五裂解效果。本研究中假定工业试验期间产品气产量的差值均来自混合碳五的裂解作用,

从工业试验结果看,混合碳五产量下降 1.61 t/h,即有 1.61 t/h 的混合碳五发生了裂解反应,混合碳五回炼转化率为 51%;混合碳五裂解产物中乙烯和丙烯总选择性为 66%。根据实验室小试研究^[9],采用 MTO 装置分离的碳五混合气体在 620℃ 下进行裂解反应,显示转化率为 37%,其中产物中乙烯+丙烯选择性 59%。本次工业试验的混合碳五转化率和双烯选择性均明显高于理论值,说明工业试验期间产品气产量的差值除了混合碳五裂解作用,还有 MTO 反应的提升效应。根据实验室小试研究,戊烯回炼过程中,再生催化剂发生“预积碳”,反应初期,戊烯裂解积碳较少,主要为高 MTO 活性的苯、萘等,而积碳量相近的空气再生积碳物种为多环惰性组分(菲、芘等),戊烯裂解“预积碳”可以提供更多的活性积碳中间物种,可以缩短诱导期,更有利于甲醇转化为乙烯和丙烯,从而降低 MTO 反应中的戊烯选择性,提高乙烯丙烯选择性。本次工业试验结果也间接证明混合碳五回炼有 2 方面作用,一是碳五裂解多产乙烯丙烯,二是碳五“预积碳”,提高 MTO 催化剂活性中间物种数量,降低甲醇消耗量。

5 经济性分析

混合碳五回炼前后精甲醇负荷相当,因此只考虑碳五回炼量和产品产出的差异即可核算经济性。表 5 为碳五回炼物料平衡和经济性核算,输入端为碳五回炼,输出端为碳五回炼引起的乙烯、丙烯、碳四、碳五、丙烷、燃料气和焦炭量的变化,其中焦炭量变化可忽略。碳五回炼量 3.15 t/h,产出统计差值(混合碳五回炼期间-混合碳五回炼停止期间)聚乙烯 0.32 t/h,聚丙烯 0.75 t/h,混合碳四 0.37 t/h,混合碳五 1.54 t/h,燃料气 0.20 t/h,丙烷不变,总产出差值 3.18 t/h,与碳五回炼进料量相当,物料平衡。

表 5 碳五回炼前后产品收率差值

项目	乙烯收率/%	丙烯收率/%	碳四收率/%	碳五收率/%	丙烷收率/%	燃料气收率/%	乙丙比
差值	0.30	0.73	0.36	-1.57	0.00	0.19	-0.011

2022—2023 年国际油价上涨,作为油品出售的混合碳五报价处于高位,达到 7 000 元/t 左右。以 2023 年 2 月大宗商品价格为基准,按照回炼量 3.15 t/h 计算,扣除增值税和消费税,通过表 6 计算,回炼成本 16 049 元/h,回炼产值为 18 688 元/h,综合收益 2 512 元/h,折合 2 009.6 万元/a。保持混合碳五

回炼效率不变,当混合戊烯报价超过9 000元/t时,回炼效益为负。

表6 碳五回炼物料平衡和经济性核算

输入			输出				
名称	回炼量/ (t·h ⁻¹)	单价/ (元·t ⁻¹)	回炼成本/ (元·h ⁻¹)	名称	多产 出量/ (t·h ⁻¹)	单价/ (元·t ⁻¹)	回炼 产值/ (元·h ⁻¹)
混合 碳五	3.15	7200	16049	聚乙烯	0.32	8000	18688
				聚丙烯	0.75	7600	
				混合碳四	0.37	6013	
				混合戊烯	1.54	7200	
				燃料气	0.20	1914	
				丙烷	0.00	5200	
收益:回炼产值-回炼成本/(元·h ⁻¹)						2512	

注:以上单价均为含税价格,价格以2023年2月报价为准。成本计算过程中,所有原料和产品扣除13%增值税,混合碳五额外扣除消费税2100元/t,聚烯烃产品额外扣除700元/t的能耗和剂耗成本,聚烯烃单耗按照1.0 t/t计。

6 结论

(1)混合碳五回炼期间MTO装置运行平稳,水洗系统影响较小,得益于混合碳五裂解吸热特性,再生催化剂入反应器温度相比无混合碳五回炼流程低50℃左右,有利于降低反应器中副反应的发生。

(2)碳五回炼后乙烯和丙烯的收率明显提高,更有利于丙烯收率的提升,双烯收率提高1.03%,乙丙比降低0.011。分析认为混合碳五回炼通过裂

解和“预积碳”2方面起作用。

(3)初步估算混合碳五回炼转化率51%,双烯总选择性为69%,依然有较大提升空间。

(4)混合碳五回炼量为3.15 t/h时,可增效2 512元/h,即2 000万元/a(8 000 h/a计),当混合戊烯报价超过9 000元/t时,回炼工艺失去经济性。

参考文献

- [1] 李民,孙乙淋.煤基甲醇制烯烃副产碳四综合利用工艺路线选择及优化[J].天然气化工: C1 化学与化工, 2021, 46(S1): 122-126.
- [2] 李继文,高枝荣,李诚炜,等.甲醇制烯烃副产C₅和裂解C₅的比较分析及综合利用探讨[J].石化技术与应用, 2014, 32(1): 68-73.
- [3] 张世杰,吴秀章,刘勇,等.甲醇制烯烃工艺及工业化最新进展[J].现代化工, 2017, 37(8): 1-6.
- [4] 谢在库,滕加伟,金文清,等.C₄烯烃催化裂解生产丙烯的方法:CN200510028787.3[P].2007-02-21.
- [5] 王滨,高强,索继栓.C₄、C₅烯烃制乙烯丙烯催化技术进展[J].分子催化, 2006, (2): 188-192.
- [6] 邢爱华,孙琦,朱伟平,等.有机含氧化合物制低碳烯烃与C₅+烃催化裂解耦合工艺:CN103804110B[P].2015-11-11.
- [7] Lin L, Zhao S, Zhang D, et al. Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-pentene to propene over ZSM-5[J]. ACS Catal, 2015, 5: 4048-4059.
- [8] 王晓宁,赵震,徐春明,等.C₄/C₅烃催化裂解制低碳烯烃的研究进展[J].应用化学, 2007, (11): 1225-1231.
- [9] 叶帅,何国军,袁春亮,等.C₄和C₅回炼对提高甲醇制烯烃(MTO)收率的研究[J].化学工程, 2019, 47(12): 68-72.
- [10] 刘生海,乌忠理,高翔,等.DMTO装置碱洗塔黄油生成原因分析与控制措施[J].石油化工, 2017, 46(10): 1332-1336. ■

(上接第239页)

- [21] Wang S, Jiang X, Wang R, et al. Numerical simulation of flow behavior of particles in a liquid-solid stirred vessel with baffles[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(6): 1611-1624.
- [22] Ochieng A, Lewis A E. CFD simulation of solids off-bottom suspension and cloud height[J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(1/2): 1-12.
- [23] Fořt I. On hydraulic efficiency of pitched blade impellers[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(6): 611-615.
- [24] Hall S M. Rules of thumb for chemical engineers[M]. Elsevier Inc, 2018.
- [25] Hadane A, Khamar L, Benjelloun S, et al. CFD investigation of the agitation in the desupersaturation during the wet-process phosphoric acid (WPPA) process[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(8): 2064-2074.
- [26] Hicks M T, Myers K J, Bakker A. Cloud height in solids suspension agitation[J]. Chemical Engineering Communications, 2007, 160(1): 137-155.
- [27] Hosseini S, Patel D, Ein-Mozaffari F, et al. Study of solid-liquid mixing in agitated tanks through computational fluid dynamics modeling[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(9): 4426-4435.
- [28] Kresta S M, Wood P E. The mean flow field produced by a 45° pitched blade turbine: Changes in the circulation pattern due to off bottom clearance[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1993, 71(1): 42-53.
- [29] Pan H, Li J, Jin Y, et al. Numerical investigation of the effect of bottom shape on the flow field and particle suspension in a DTB crystallizer[J]. International Journal of Chemical Engineering, 2016, 2016: 1-11.
- [30] 钟天铨,汤文成,刘碧茜.推进式搅拌器固液混合的计算流体力学模拟[J].东南大学学报:自然科学版, 2016, 46(4): 713-719. ■