

甲醇制烯烃工业反应器产品选择性预测及操作条件优化研究

南海明^{1*}, 邢爱华², 文尧顺³, 孙保全³, 林华东³, 关丰忠³, 金海峰⁴

(1. 神华工程技术有限公司北京设计中心, 北京 100010; 2. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102209; 3. 中国神华煤制油化工有限公司, 北京 100010; 4. 国家能源集团化工部, 北京 100010)

摘要: 基于甲醇制烯烃固定流化床反应器的反应结果, 建立了产品气组成与醇剂比的关联函数, 同时假定催化剂在工业反应器内的停留时间分布符合全混流模型且一定条件下产品选择性只与醇剂比有关, 最终形成了适用于 MTO 工业反应器产品气选择性预测及操作条件优化的计算模型。模型对于甲醇制烯烃工业装置正常运行期间主要产品选择性的预测比较准确, 其中对于乙烯、丙烯、乙烯+丙烯选择性的预测误差分别为 0.91%、0.80% 和 0.55%, 对于 C₄ 的预测误差为 1.81%。该模型还可用于甲醇制烯烃工业装置操作参数的优化, 以提升低碳烯烃的收率。

关键词: 甲醇制烯烃; 预测模型; 产品气组成; 优化

中图分类号: TQ203

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0236-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.043

Product selectivity prediction and operation conditions optimization for industrial methanol to olefins reactor

NAN Hai-ming^{1*}, XING Ai-hua², WEN Yao-shun³, SUN Bao-quan³, LIN Hua-dong³,
GUAN Feng-zhong³, JIN Hai-feng⁴

(1. Beijing Design Centre, Shenhua Engineering Technology Co., Ltd., Beijing 100010, China;

2. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, CHN Energy, Beijing 102209, China;

3. China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Ltd., Beijing 100010, China;

4. Chemical Industry Division, China Energy Investment Corporation, Beijing 100010, China)

Abstract: Based on the reaction results of methanol to olefin (MTO) fixed fluidized bed reactor, the correlation function between product gas composition and methanol to catalyst ratio is established. Meanwhile, the residence time distribution of catalyst in industrial MTO reactor is assumed to conform to the full mixed flow model, and product selectivity is only related to methanol to catalyst ratio under certain conditions. Finally, a computational model suitable for product gas selectivity prediction and operating condition optimization of industrial MTO reactors is formed. This model can be used to accurately predict the selectivity of main products during the normal operation of methanol to olefin industrial plant. Prediction errors for selectivity of ethylene, propylene, ethylene + propylene, and C₄ are 0.91%, 0.8%, 0.55% and 1.81%, respectively. This model can also be used to optimize the operating parameters of industrial MTO plant to improve the yield of low carbon olefins.

Key words: methanol to olefins; prediction model; product gas composition; optimization

影响甲醇制烯烃产品气组成的因素比较复杂。建立描述 MTO 产品气组成的动力学模型可以预测不同反应条件下的产品气选择性, 并为优化操作条件、提高目的产物选择性以及限制副产物收率提供借鉴。一般而言, 对甲醇制烯烃动力学的研究可以分成机理动力学模型和集总动力学模型 2 大类。机理动力学模型是从反应机理出发^[1-3], 针对 MTO 反应中可能出现的所有基元反应建立动力学模型, 对其中所涉及的动力学参数通过实验、量子理论等手段进行估算。反应机理型动力学模型涉及的反应众

多, 能够对单个反应进行细致描述, 但模型的建立和参数求取工作量大。清华大学公开了一种工业甲醇制烯烃 MTO 反应再生系统机理模型构建方法^[4], 将复杂的反应再生系统拆分为反应器和再生器 2 个部分, 分别对这 2 个部分进行合理的简化, 构建由常微分、偏微分、代数方程组成机理模型, 然后有机集成小波分析、机器学习、有限元正交配置、非线性规划模型求解等方法, 实现了利用工业运行数据进行过程机理模型参数的优化估计。集总动力学模型则按各类分子的动力学特性, 将反应体系划分为若干个

收稿日期: 2023-09-19; 修回日期: 2024-07-08

基金项目: 中国神华煤制油化工有限公司科技创新项目 (MZYHG-2021-10)

作者简介: 南海明 (1982-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为甲醇制烯烃、煤化工, 通讯联系人, 10510025@ceic.com。

集总并把每个集总作为单一组分来考察^[5-7]。集总动力学模型较为简单,对产物分布和选择性的预测可靠性较高,在甲醇制烯烃过程中具有广泛的应用。上述2种模型一般基于小型固定床或固定流化床反应器,可以描述一定条件下催化剂单程寿命内不同时间点各分反应的反应速率和产品气组成。

MTO工业反应器与固定床或固定流化床存在较大的差别,主要表现在前者耦合催化剂再生器,这使得在稳定操作的条件下产品气的组成相对稳定,不会随装置运行时间而发生变化;另外,与固定流化床相比,MTO工业反应器内催化剂的停留时间及积炭含量分布是不均一的。一般而言,工业装置控制产品气组成的手段除了温度和压力(温度视主要产物的经济性在小范围内浮动,压力基本保持不变)外,还主要有再生催化剂的定炭、空速及催化剂在反应器内的平均停留时间等。如果能够建立涵盖上述因素的MTO工业装置产品气预测模型,则不仅能够将定性的影响规律量化,也能为操作参数的优化提供借鉴。

Hereijgers等^[8]通过同位素标记实验证明,催化剂的择形选择性支配了MTO产品气组成变化过程,而在温度、压力一定的情况下,催化剂的择形选择性受积炭含量控制。催化剂的积炭含量又与单位质量催化剂处理的甲醇量即醇剂比(methanol to catalysts, MTC)直接相关。在进料空速一定的情况下,醇剂比取决于催化剂在反应器内的停留时间。基于以上认识,提出了一种适用于MTO工业反应器产品气组成预测模型,该模型基于以下几点合理假设:①催化剂在密相床层的流动行为可理想化为全混流,在反应器内停留时间的分布也可以通过全混流模型得到;②一定温度、压力下,单股甲醇/二甲醚气流的MTO反应选择性取决于与其接触的催化剂的含炭量,后者取决于对应的MTC,而MTC在一定空速下又取决于催化剂在反应器的停留时间;③最终的产品气组成看成是无数股不同选择性的反应气流混合后的平均状态。

1 实验部分

采用MTO工业装置催化剂SMC-001在固定流化床上表征了反应性能。作为评价装置的固定流化床反应器操作参数及催化剂的主要物性如表1所示。产品气的分析采用双通道岛津GC2014气相色谱仪,通道1用于分析H₂,色谱柱为MS-13X,以氮气为载气;通道2用于分析烃类和CO_x,色谱柱分别

为PLOT-Q和MS-5A,以He为载气。催化剂的定炭采用高频红外碳硫分析仪(上海宝英光电科技有限公司,CS-206)分析。

表1 固定流化床操作参数与催化剂主要物性

项目	值	项目	值
反应温度/°C	470	反应压力/kPa	46.5
催化剂堆密度/ (kg·m ⁻³)	750~850	催化剂比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	150~250
孔体积/(mL·g ⁻¹)	0.15~0.25	平均粒径/μm	80
表观气速(密相段)/ (m·s ⁻¹)	~0.17	催化剂粒径范围/ μm	30~140
重时空速/h ⁻¹	3	催化剂装填量/g	150
进料甲醇含量/%	80	接触时间/s	0.76

2 模型构建

2.1 催化剂停留时间分布

要得到精确的工业反应器中催化剂停留时间分布模型是很困难的,需要考虑反应器中的滞留区、沟流区、短路、死区等。MTO工业反应器床型为湍动流化床,按照理想全混流模型催化剂颗粒停留时间分布函数 $E(t)$ 可以表示为:

$$E(t) = (1/\tau)e^{-t/\tau} \quad (1)$$

式中, τ 为催化剂颗粒平均停留时间,等于反应器中催化剂有效藏量与催化剂循环量的比值。依据该时间分布函数,可以计算出平均停留时间为 τ 时,反应器内不同停留时间催化剂的相对含量。

2.2 产品选择性与醇剂比关联函数

MTO反应初期,反应器中的催化剂为含有少量焙烧残炭的新鲜剂,新鲜剂在催化MTO反应时需要经历诱导期。在诱导期内,产品气的主要组分是二甲醚。依据烃池机理,新鲜催化剂含有的微量焙烧残炭在反应初期起到MTO反应活性中间体的作用,只是残炭的活性很差,甲醇转化为低碳烯烃的反应速率低,烯烃组分在产品气中的含量很少;在反应的初期发生的主要反应为甲醇脱水转化为二甲醚及二甲醚和甲醇的分解反应,产物为甲烷、氢气、一氧化碳及二氧化碳,产品气的主要组分为二甲醚。随着多甲基苯活性中间体的生成,催化剂积炭含量增加,甲醇及二甲醚的转化率迅速增大至接近100%,甲醇转化为烯烃的反应逐渐占据主导地位,C₂~C₅烯烃在产品气中的含量迅速升高。随着积炭含量的进一步升高,催化剂的择形选择性发生渐变,对C₄及C₅烯烃的选择性降低,对C₂及C₃烯烃的选择性升

续表

组分	MTC	关联函数	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	相关度 <i>R</i>
CO _x	0~6	F4	1.16085	-2.73711	2.29234	-0.8658	0.15001	-0.00943			0.92928
	6~50	F2	2.39915	-0.31228							0.94693
C ₂ H ₂	0~3	F5	8.31351×10 ⁻⁶	3.1109×10 ⁻⁵	-1.24348×10 ⁻⁵	-3.2732×10 ⁻⁶	1.41119×10 ⁻⁶				0.41870
	3~50	F7	-1.50199×10 ⁻⁵	7.10428	1.7825	0.00954					0.97519
DME	0~1.5	F8	-1.62274	-96.22213	0.00921						0.99554
	1.5~50	F9	-0.2846	97.45277	4.38666	0.34654					0.99736

3 结果与讨论

3.1 模型预测

MTO工业装置正常运行期间,反应器内的参与流化的催化剂均经过再生。反应温度与甲醇分压不变的情况下,产品气组成主要受反应器内催化剂积炭含量的分布控制,催化剂的积炭含量与其在反应器内的停留时间有关系,而催化剂停留时间分布主要受其在反应器内的平均停留时间控制。在反应器内催化剂藏量不变的情况下,可以通过调节催化剂的循环量来改变其在反应器内的平均停留时间。采用产品气组分含量与醇剂比关联的模型时,当考察的催化剂在反应器内的停留时间介于0~*t*时,某组分在产品气中含量为:

$$C_i = \Delta E \left\{ \left[\int_0^t f(MTC + MTC_0) E(t) dt \right] / \left(\int_0^t E(t) dt \right) \right\} \quad (2)$$

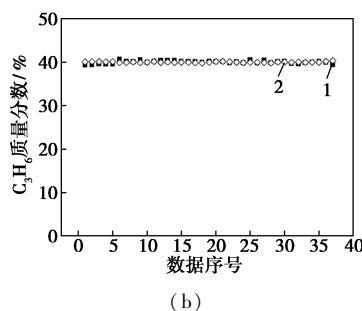
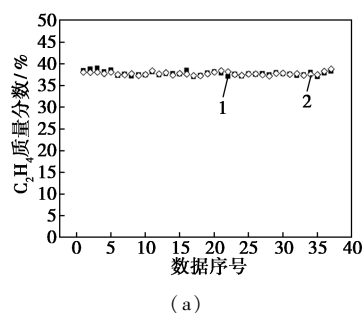
式中, C_i 为产品气中某种组分的质量分数; $f(MTC)$ 为表3中的组分含量与醇剂比关联函数; MTC_0 为再生催化剂定炭对应的醇剂比。理论上,考察的催化剂停留时间范围越大,预测的结果越准确。本研究考察的催化剂在反应器内停留时间的范围为0~1 000 min。在平均停留时间为150 min、全混流条件下,0~1 000 min的时间范围可以涵盖反应器内大于99%的催化剂。 ΔE 为校正因子。在模型中增加校正因子的主要原因是工业反应器和实验用的固定流化床反应器在反应物流与催化剂接触时间和甲醇分压2方面存在显著差异,工业反应器中甲醇分压(约170 kPa)远高于实验用反应器(46.5 kPa),这更有利于分子尺寸更大的组分如丙烯、丁烯及戊烯的选择性,而不利于乙烯的选择性。另一方面,工业反应器中反应物流与催化剂在密相床层的接触时间(~5 s)远高于实验反应器(0.76 s),热力学分析结果表明^[13],更长的接触时间可以促进丙烯氢转移生成丙烷反应的发生,该反应进一步增加了丙

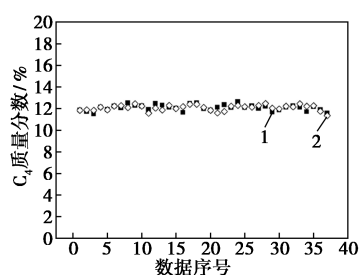
烷的选择性。 ΔE 对于不同组分取值不同,具体值列于表4。

表4 不同组分校正因子 ΔE 的取值

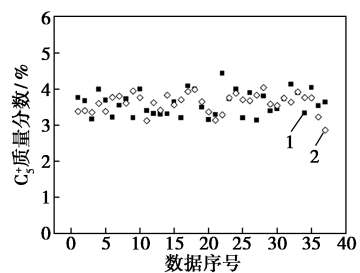
组分	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄
ΔE	1.0851	0.9396	0.5995	1.0595	1.4152	1.0858
组分	C ₅	H ₂	CO _x	C ₂ H ₂	DME	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆
ΔE	0.7939	0.5336	0.1881	0.0455	0.9382	0.9977

模型(2)对于甲醇制烯烃工业反应器主要产品选择性预测值与工业值的比较分别如图1所示,可以看出对于主要产品乙烯、丙烯、碳四的预测精度良好。模型(2)对于工业反应器各组分的预测误差如表5所示。由表5可见,模型(2)对于乙烯和丙烯的预测误差在1%以内,对C₄烯烃的预测误差为1.85%。应当指出的是,模型(2)对于次要副产物的预测误差均较大,这可能是由于这些组分在产品气中的含量比较低,同时其在表3中对应的关联函数相关系数较小的缘故。





(c)



(d)

1—工业值;2—预测值

图 1 MTO 主产物预测值与工业值的比较

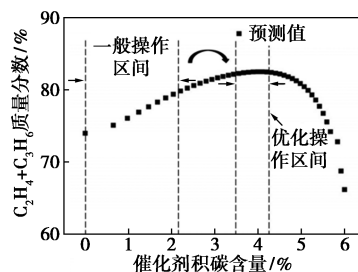
表 5 对于甲醇制烯烃工业装置产品组分的预测误差

组分	平均误差/%	组分	平均误差/%
CH ₄	3.38	C ₅ ⁺	8.79
C ₂ H ₄	0.91	H ₂	6.51
C ₂ H ₆	3.19	CO _x	173.95
C ₃ H ₆	0.80	C ₂ H ₂	159.70
C ₃ H ₈	4.32	DME	64.28
C ₄	1.85	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	0.55

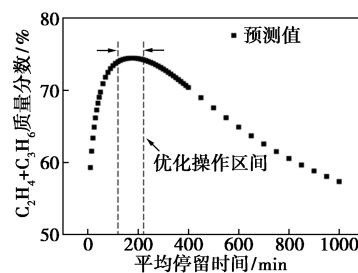
3.2 操作条件优化

提高目的产品的收率一直是工业装置工艺优化的核心。甲醇制烯烃工业装置正常运行期间,反应温度、甲醇分压及反应物流与催化剂的接触时间等参数相对稳定,产品气的组成主要由催化剂在反应器内的平均停留时间、再生催化剂的含炭量及甲醇重时空速控制。模型(2)同时考虑了上述 3 种因素,可以用作优化参数选择的有效工具。在反应温度为 470℃、不考虑甲醇分压和催化剂接触时间差异的条件下,假定催化剂平均停留时间为 120 min、甲醇重时空速为 1.7 h⁻¹、再生催化剂的定炭为质量分数 1.5%,改变 3 个参数中的一个,由模型(2)即可得到可变参数与两烯选择性的关系曲线,进而为操作优化提供参考。图 2 为两烯选择性与再生催化剂定炭、平均停留时间、甲醇重时空速的关系。由图 2 可以看出,随着再生催化剂积炭含量的增加,两烯选择性逐渐增加,当再生催化剂定炭超过质量分数

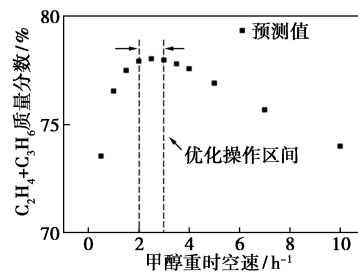
4.5%以后,两烯选择性迅速下降。一般而言,MTO 工业装置上 SAPO-34 分子筛催化剂采用完全再生或再生时保留少量积炭的方式,再生催化剂的定炭介于 1.5%~2.5%之间。由图 2 可以看出,上述条件下较优的再生剂定炭质量分数范围为 3.5%~4.5%,此时两烯选择性超过 80%。另外,随着平均停留时间的延长,两烯选择性先是迅速升高,在经历峰值后开始下降,较优的平均停留时间介于 120~220 min 之间。由甲醇重时空速与两烯选择性的关系可以看出,过高或过低的空速均不利于两烯的选择性,随着空速的增大,两烯选择性迅速增加并在达到峰值后开始下降,较优的空速范围是 2~3 h⁻¹。



(a)



(b)



(c)

图 2 两烯选择性与再生催化剂积炭、平均停留时间、甲醇重时空速的关系

4 结论

本研究基于固定流化床反应器的反应结果,建立了产品气组成与醇剂比的关联函数,同时合理假定反应器密相床层内催化剂停留时间分布符合全混流模型且产品气选择性只与催化剂的甲醇处理量有

关系,最终形成了一种预测 MTO 工业反应器产品气选择性的方法。该方法将产品气选择性与催化剂在反应器中平均停留时间、再生催化剂定炭及甲醇重时空速关联起来,可以量化描述 3 个参数的变化对产品气选择性的影响。预测模型通过引入校正因子一定程度上克服了工业装置与实验装置在反应压力、产品气停留时间上的差异及其带来的影响。

模型对于甲醇制烯烃工业装置正常运行期间主要产品选择性的预测比较准确,其中对于乙烯、丙烯、乙烯+丙烯选择性的预测误差分别为 0.91%、0.80%和 0.55%,对于 C₄ 的预测误差为 1.81%。另外,预测模型还可用于工业装置操作参数的优化,以获得最高两烯收率为目标,辅助装置确定最优操作点。该方法同样适用于催化剂择形效应控制产品气组成且随停留时间显著变化的其他反应体系。

参考文献

- [1] Mihail R. Kinetic model for methanol conversion to olefins[J]. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1983, 22: 532-538.
- [2] Park T Y, Froment G F. Kinetic model of the methanol to olefins process. 1. model formulation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 4172-4186.
- [3] Park T Y, Froment G F. Kinetic model of the methanol to olefins process. 2. experimental results, model discrimination, and parameter

- estimation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 4187-4196.
- [4] 王亮,王智权,袁志宏,等.工业甲醇制烯烃 MTO 反应再生系统机理模型构建方法;CN202210351913.2[P].2022-06-24.
- [5] Bos A N, Tromp P J. Conversion of methanol to lower olefins. kinetic modeling, reactor simulation, and selection [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34: 3808-3816.
- [6] Gayubo A G, Aguayu A T, Sanchez del Campo A E, et al. Kinetic modeling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 catalyst [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 292-300.
- [7] 齐国祯. 甲醇制烯烃(MTO)反应过程研究[D]. 上海:华东理工大学,2006.
- [8] Hereijgers B P C, Bleken F, Nilsen M H, et al. Product shape selectivity dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 264: 77-87.
- [9] Kaarsholm M, Joensen F, Nerlov J, et al. Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62: 5527-5532.
- [10] Haw J F, Song W, Marcus D M. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis [J]. *Acc Chem Res*, 2003, 36: 317-326.
- [11] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction-mechanism for hydrocarbon formation in the MTO reaction over SAPO-34 [J]. *Catal Lett*, 1993, 20: 329-336.
- [12] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from mechanism studies [J]. *J Catal*, 1994, 149: 458-464.
- [13] Ding J S, Hua W Q. Featured chemical industrial parks in China: History, current status and outlook [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2012, 63: 43-53. ■

(上接第 235 页)

4 结语

变换汽提装置在脱除气化和变换水系统中的氨中起到了至关重要的作用,有效避免了氨在水系统中的富集,从而避免了气化和变换系统中附属设备、管道和阀门的腐蚀和堵塞。通过以往项目经验来看,着重分析了汽提装置典型的痛难点以及以往主流汽提流程的问题,提出了一种一体式单塔闭式汽提流程,并针对性给出了优化的措施与建议。从结果来看,目前汽提装置运行良好,未见明显的腐蚀和堵塞影响生产,并且实现了能量的有效利用,以期为同类型装置提供借鉴。

参考文献

- [1] 邓志茹. 我国能源供求预测研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2011.
- [2] 陈乐, 李立, 马越. 新型煤化工产业技术及经济性分析[J]. 现代

- 化工, 2015, 35(1): 6-10.
- [3] 于利红, 李滕, 李彩艳, 等. 整体煤气化联合循环发电系统发展现状[J]. *山东化工*, 2020, 49(22): 109-111.
- [4] 代厚鑫, 张先锋. 水煤浆气化过程中氨的转化及系统中 NH₃ 含量控制[J]. *煤化工*, 2021, 49(5): 40-43.
- [5] 刘岸. CO 变换凝液汽提运行前后水系统分析[J]. *现代化工*, 2019, 39(6): 197-200.
- [6] 徐健. 煤气化特性及氨的迁徙规律试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [7] 陈忠, 袁帅, 梁钦锋, 等. 水煤浆气流床气化过程中氨的迁移[J]. *化工学报*, 2008, 59(11): 2884-2890.
- [8] 李志, 张跃强. CO 变换汽提系统腐蚀问题及技改措施[J]. *氮肥技术*, 2020, 41(6): 6-8.
- [9] 刘胜凯, 郑康, 朱俊. 关于变换凝液汽提塔腐蚀问题探讨[J]. *天津化工*, 2017, 31(6): 28-30.
- [10] 张金华. 变换凝液汽提系统腐蚀原因探讨[J]. *小氮肥*, 2014, 42(8): 13-15.
- [11] 熊同国, 张洋. 变换凝液汽提工艺对设备设计选材的影响[J]. *化肥设计*, 2012, 50(4): 18-20.
- [12] 余汪炎, 盖伟伟, 王荣陈. 变换汽提塔塔内件更换钛材总结[J]. *小氮肥*, 2016, 44(11): 14-16. ■