

# 煤基甲醇制丙烯系统副产物分析及应用研究

王林<sup>1\*</sup>, 雍晓静<sup>1</sup>, 刘素丽<sup>1</sup>, 巩雁军<sup>2</sup>, 焦洪桥<sup>1</sup>, 齐静<sup>1</sup>

(1. 神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司, 宁夏银川 750411;

2. 中国石油大学 CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

**摘要:**采用恩氏蒸馏、辛烷值测定机及气相色谱等手段,对神华宁煤 MTP 装置副产的汽油组分进行了详细的定性和定量分析,探讨了其增值利用方案。结果表明,神华宁煤 MTP 装置副产的汽油为高辛烷值油品,具有馏程变化范围窄,芳烃、烯烃含量高特点,芳烃和烯烃质量分数分别为 48% 和 25%。根据结果,提出了几种副产物增值利用的方案,其中增产丙烯和乙烯方案可作为首选方案。

**关键词:**煤基丙烯;丙烯;烯烃;甲醇;副产物

中图分类号:TQ221

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0154-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.039

## Analysis and application research of by-products from coal-based methanol to propylene system

WANG Lin<sup>1\*</sup>, YONG Xiao-jing<sup>1</sup>, LIU Su-li<sup>1</sup>, GONG Yan-jun<sup>2</sup>, JIAO Hong-qiao<sup>1</sup>, QI Jing<sup>1</sup>

(1. Coal Chemical Company, Shenhua Ningxia Coal Group, Yinchuan 750411, China;

2. CNPC Key Laboratory of Catalysis, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** Gasoline components from the coal MTP device of Shenhua (Ningxia) are qualitatively and quantitatively analyzed by the Engler distillation, octane number measuring machine and gas chromatography. The results show that the gasoline from the coal MTP device of Shenhua (Ningxia) has a high-octane number, a narrow distillation range, high aromatics and olefins content. The contents of aromatics and olefins are 48% and 25%, respectively. On the basis of the analysis results, several value-added exploitation plans are proposed, in which the plan involving the increase of propylene and ethylene is the preferred one.

**Key words:** coal-based propylene; propylene; olefins; methanol; by-product

乙烯、丙烯作为现代化学工业的基本有机原料,占据着石油化工行业的半壁江山。制备乙烯、丙烯的传统方法是采用石脑油裂解,但这种方法的缺点是对原料石油的过度依赖<sup>[1]</sup>。以煤或天然气为原料经甲醇制备乙烯、丙烯等低碳烯烃的甲醇制烯烃新工艺,不仅可以克服了石油资源紧缺、价格起伏大的限制,还摆脱了完全依赖于石油的传统制备方法,因而越来越受到人们的关注。对于我国富煤、少气、贫油的资源结构,也更适合于发展非石油基低碳烯烃制备路线<sup>[2-3]</sup>。

自 2010 年神华包头 60 万 t/a 甲醇制烯烃(DMTO)项目和神华宁煤 50 万 t/a 甲醇制丙烯(MTP)项目相继打通全流程并进入商业化运行以来,目前在国内已基本形成中国科学院大连化学物

理研究所的 DMTO 技术、中国石化上海石油化工研究院的 SMTO 技术、美国 UOP/Hydro 的 MTO 技术及 MTP 技术共存局面<sup>[4]</sup>。神华宁煤 MTP 装置除生产丙烯以外,每年还副产 8.48 万 t 汽油、4.14 万 t 液化石油气以及少量的乙烯和燃料气等,在产品结构上更具有一定的多元性。虽然该副产汽油中辛烷值(RON)含量已超过 90%,但芳烃和烯烃含量超标,无法直接用于车用燃料。因此提高副产汽油的高效利用已成为亟待解决的问题。本文中针对神华宁煤 MTP 项目副产物性质和组分进行分析,并提出了如何增值利用的方向和建议。

## 1 MTP 技术简介

MTP 技术的流程简图如图 1 所示,进界区的甲

收稿日期:2015-11-02;修回日期:2016-03-02

基金项目:国家国际科技合作专项项目(2015DFA40660);宁夏回族自治区发改委高新技术新兴产业项目

作者简介:王林(1986-),男,硕士,工程师,主要从事碳一催化转化研究与技术开发工作,通讯联系人,0951-6963742, wanglin022506@163.com。

醇被加热后进入二甲醚(DME)反应器生成DME, DME在MTP反应器中进一步转化生成包括丙烯在内的烃类物质,之后产物进入压缩和干燥单元。

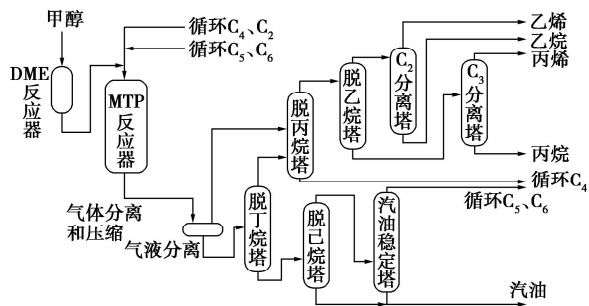


图1 气体分离单元流程简图

压缩干燥后的烃类物质分为气液两相,液烃进入脱丁烷塔,气烃则送至脱丙烷塔。液烃在脱丁烷塔中分离出残余的低沸点组分 $C_4$ 、DME和少量的 $C_3$ ,然后从塔底进入脱己烷塔。脱己烷塔的塔顶产物 $C_5/C_6$ 大部分返回MTP反应器进一步转化为烯烃,少部分送至汽油稳定塔。在汽油稳定塔中,进一步分离出 $C_5$ 和 $C_6$ 间的轻组分,塔底产物与脱己烷塔塔底汽油产品混合后送往罐区贮存。压缩干燥后的气烃和脱丁烷塔的气相 $C_3$ /DME一起进入脱丙烷塔。 $C_3$ 和 $C_4$ 在该塔中分离,塔底排出物送至抽提系统,而 $C_3$ 及以下组分则从塔顶进入脱乙烷塔。脱乙烷塔的塔顶产物为 $C_2$ (包括乙烷和少量的轻馏

分,之后分别进入脱甲烷塔和 $C_2$ 分离塔实施进一步分离;塔底产物 $C_3$ 送至 $C_3$ 分离塔。 $C_3$ 分离塔顶部分离出聚合级丙烯(质量分数99.6%),塔底产品丙烷与LPG副产品混合后送出界区。

产品丙烯送往压力罐区储存;副产品乙烯、汽油和LPG分别送往罐区相应的压力罐和常压罐储存。

## 2 实验

### 2.1 样品馏程的测定

将100 mL(20℃下)油品放入标准的蒸馏瓶中按照规定速度馏出,依次记下馏出液达5、10、15、20直至100 mL时的气相温度,对应记为5%、10%、15%、20%和100%的馏出温度。做馏出温度和馏出体积的恩氏蒸馏曲线及馏出液体积和质量曲线。

用蒸馏曲线10%~90%之间的斜率 $S$ ( $^{\circ}C/\%$ )来表示该油品沸程的宽窄,蒸馏曲线斜率的计算公式如下:

$$\text{斜率 } S = (90\% \text{ 馏出温度} - 10\% \text{ 馏出温度}) / (90 - 10)$$

### 2.2 样品组分分析

采用安捷伦气相色谱7890A测定其主要组成成分,使用PONA毛细管色谱柱(长50 m,内径0.2 mm)对各组分进行分离,使用氢火焰离子检测器(FID)及中石油石油化学科学研究所PONA软件对其进行定性和定量(以质量分数计)分析,以下为色谱分析详细参数。

(上接第153页)

粒度。由图6可知,晶种粒度对结晶速率的影响呈下降趋势,但下降幅度并不显著。分析其原因可能是在流化床中,相同母液循环流量下晶种粒径不同,其所流化程度不尽相同,流化程度对结晶速率有着一定的影响。除此之外,在晶种质量一定的情况下,晶种粒径增大,晶种粒数减小,总传质面积减小,从而导致结晶速率减小。

## 3 结论

(1)随着蒸发温度、蒸发时间、母液循环流量的增大,氯化钠结晶速率增加,产品平均粒径增大。晶种量增加,单位质量晶种的结晶速率呈缓慢降低;晶种粒度对结晶速率的影响总体呈微弱下降趋势。

(2)在蒸发温度为60℃,晶种质量分数为1%,时间为2 h,母液循环流量为39.72 L/h的条件下,晶种粒径为525  $\mu\text{m}$ 时,产品平均粒径为752  $\mu\text{m}$ 。

## 参考文献

- [1] 翁贤芬. 大颗粒氯化钠的制备研究[J]. 盐业与化工, 2009, 38(5): 18-19, 28.
- [2] 丁绪淮, 谈遵. 工业结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [3] Chianese A, Di Bernardino F, Jones A G. On the effect of secondary nucleation on the crystal size distribution from a seeded batch crystallizer[J]. Chemical Engineering Science, 1993, 48(3): 551-560.
- [4] 章怡, 李军, 王盼. 流化床中磷酸二氢钾结晶成核动力学研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(5): 29-31.
- [5] Sattar Al-Jibbouri, Joachim Ulrich. The growth and dissolution of sodium chloride in a fluidized bed crystallizer[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 234(1): 237-246.
- [6] 张宏. 流化床中氯化钠结晶动力学实验研究[J]. 青海大学学报, 2006, 24(5): 9-13.
- [7] 张建伟. 氯化钠晶体在奥斯陆结晶器中的生长机理[J]. 中国井矿盐, 2000, 32(1): 14-18.
- [8] 李俊宏, 叶世超, 程郡, 等. 旋流流化床结晶特性实验研究[J]. 现代化工, 2015, 35(3): 139-142. ■

升温程序:进样器温度 250℃,检测器温度 280℃;柱箱初始温度 35℃,恒温 10 min,以 0.5℃/min 的升温速率升温至 60℃,再以 2℃/min 的升温速率升温至 200℃,恒温 10 min。

载气压力及流量:氢气压力 0.4 MPa,氢气流量 10 mL/min;氮气压力 0.105 MPa,氮气流量 150 mL/min;空气压力 0.4 MPa,空气流量 30 mL/min;分流比 1:14。

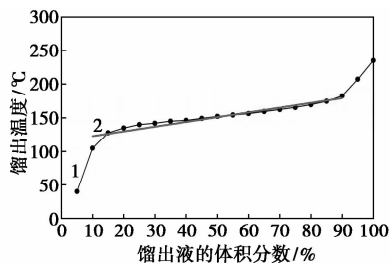
### 2.3 样品辛烷值的测定

采用上海神开石油仪器有限公司生产的 SKY2012-VII 汽油辛烷值测定机对样品辛烷值进行测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品馏程和辛烷值的测定结果

样品烃类组分的恩氏蒸馏曲线如图 2 所示。通常采用蒸馏曲线 10%~90% 之间的斜率  $S(oC/\%)$  来表示该油品沸程的宽窄,即当油品馏分的沸程愈宽时,其蒸馏曲线的斜率愈大。可以看出,油品馏出 10% 时对应的温度为 105℃,90% 的温度为 182℃,则其斜率为 0.96,说明神华宁煤 MTP 装置副产油品的沸程相对较窄。此外,10%~90% 馏出液的馏程范围在 100~180℃,并且拟合曲线斜率较为平缓,说明油品馏程变化小,范围较窄。随着温度的提高,温度升至 235℃ 时达到干点(或终馏点),该样品属于汽油的馏程范围。



1—恩氏蒸馏曲线;2—10%~90% 馏程拟合曲线

图 2 样品烃类组分的恩氏蒸馏曲线

样品的恩氏蒸馏馏分质量分布如图 3 所示。

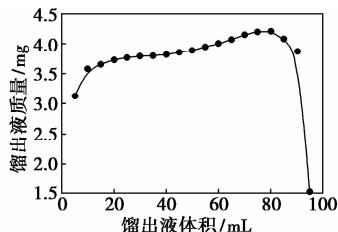


图 3 样品的恩氏蒸馏馏分质量分布

可以看出,随着馏出体积的增加,油品的密度增加,所得的油品的质量增加,在馏出体积为 60%~90% 的组分质量增加得最多,但整体分析,油品中馏出体积的质量变化不大。此外,根据辛烷值测定结果,本样品的辛烷值为 96,属于高辛烷值油品。

### 3.2 组分的测定结果

MTP 副产汽油是个复杂体系,组分数量多达 300 多种。而且每个样品的组成会因生产装置的稳定性及工艺条件的波动而有所不同。所以要制定副产汽油增值利用的方案,必须充分确定副产汽油的组分及含量。

表 1 为样品中不同碳数烃类组分含量的测定结果。可以得出,样品中主要为芳烃,其质量分数占近一半(达 48.89%),其次为烯烃,其质量分数占 25% 左右,其余的为烷烃和环烷烃(烷烃中以异构烷烃为主)。结合 MTP 装置的反应情况进行分析,在反应初期催化剂活性较高,原料进入反应器中首先与催化剂发生反应生成低碳烯烃,然后生成的烯烃会继续与活性位接触发生芳构化反应,进而增加了芳烃的数量。另外,样品中主要以  $C_6 \sim C_{10}$  烃类物质为主,其中  $C_8$  最多。以下将主要对烯烃和芳烃的详细组分进行分析。

表 1 样品不同碳数烃类组分质量分数的测定结果 %

碳数	正构烷烃	异构烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃	总和
$C_4$	0.21	0	0.25	0	0	0.46
$C_5$	0.31	2.29	1.60	0.50	0	4.70
$C_6$	0.38	4.32	4.18	4.35	0.16	13.39
$C_7$	0.89	1.07	6.44	3.02	4.47	15.89
$C_8$	0.06	2.21	9.12	1.67	28.19	41.25
$C_9$	0.12	1.24	2.87	1.26	13.56	19.05
$C_{10}$	0.02	0.30	0.48	0.05	2.17	3.02
$C_{11}$	0	0.32	0.05	0.04	0.34	0.75
$C_{12}$	0.01	0.14	0	0	0	0.15
合计	2.00	11.89	24.99	10.90	48.89	98.66

表 2 是样品中异构烷烃的分析结果。可以看出,其中单甲基烷烃质量分数最多,其次是双甲基、三甲基等。根据碳正离子稳定性,叔 > 仲 > 伯,甲基的数目越多提供给碳正离子越多的电子,而且空间效应也限制了其他离子的接近,从而表现出更强的稳定性,所以单甲基异构烷烃不稳定,容易发生裂解

或异构化反应。

表2 样品不同碳数组分中异构烷烃组分(质量分数)的分析结果 %

碳数	单甲基烷烃	二甲基烷烃	三甲基烷烃	多甲基烷烃	总和
C <sub>4</sub>	0	0	0	0	0
C <sub>5</sub>	2.29	0	0	0	2.29
C <sub>6</sub>	3.98	0.34	0	0	4.32
C <sub>7</sub>	1.02	0.05	0	0	1.07
C <sub>8</sub>	0.33	1.88	0	0	2.21
C <sub>9</sub>	0.70	0.36	0.18	0	1.24
C <sub>10</sub>	0.05	0.22	0	0.03	0.30
C <sub>11</sub>	0.07	0	0	0.25	0.32
C <sub>12</sub>	0.02	0	0	0.12	0.14
合计	8.46	2.85	0.18	0.40	11.89

芳烃是样品中最重要的组成部分,影响着产物进一步加工技术路线的选择和确定。从样品不同碳数组分中芳烃组分的分析结果可以看出(表3),在样品中苯质量分数较少,低于1%。MTP副产汽油中芳烃碳数分布以二甲苯、三甲苯和甲苯为主,C<sub>8</sub>芳烃的分布与邻、间、对二甲苯的热力学平衡相一致,C<sub>9</sub>芳烃的分布同样也符合三甲苯的热力学平衡。

表3 样品不同碳数组分中芳烃组分的分析结果 %

组分	苯	甲苯	乙苯	间二甲苯	对二甲苯	邻二甲苯
质量分数	0.16	4.47	1.68	15.31	5.90	5.31
组分	间甲乙苯	对甲乙苯	邻甲乙苯	135-三甲苯	124-三甲苯	123-三甲苯
质量分数	2.65	2.12	0.08	0.12	8.07	0.10
组分	正丙基苯	异丙基苯	茚满	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	合计
质量分数	0.30	0.06	0.07	2.17	0.34	48.89

### 3.3 MTP副产物增值利用方案

#### (1) 增产丙烯和乙烯

首先通过芳烃抽提技术,将混合芳烃分离为芳烃和抽提尾油,然后将抽提尾油催化裂解转化为丙烯和乙烯,裂解副产汽油馏分可返回芳烃抽提单元,进一步增产芳烃。

#### (2) 作为高辛烷值汽油的调和组分

MTP副产汽油中烯烃和芳烃的质量分数较高,可以和直馏汽油(不含烯烃,芳烃质量分数低)、加氢裂化汽油(烯烃质量分数低)进行调和,以使汽油的组成成分满足合格汽油的标准。操作简单,不需要新的反应装置。

#### (3) 作为芳构化的原料

MTP副产汽油中芳烃的质量分数高达48%,环烷烃和环烷烯的质量分数高达15%,芳烃的潜含量高,适合进一步芳构化,多产芳烃,提高经济价值。

## 4 结论

神华宁煤MTP装置副产的汽油为高辛烷值油品,具有馏程变化范围窄,芳烃、烯烃含量高特点,其中芳烃质量分数占近一半(达48.89%),主要以二甲苯、三甲苯和甲苯为主,苯质量分数较少,仅为0.16%;其次为烯烃,质量分数为25%左右,组分主要集中在异构烯烃、环烯烃和正构烯烃;此外应加以关注的是,二烯烃虽然含量不多,但容易发生聚合反应,导致催化剂失活;其余的为烷烃和环烷烃(烷烃中以异构烷烃为主),异构烷烃中单甲基烷烃含量最多,其次是双甲基、三甲基等。

根据结果,提出了几种副产物增值利用的方案,增产丙烯方案由于生产芳烃和丙烯2个高价值产物,对于提高企业经济效益具有重大意义,可作为首选方案。

本样品只是反应阶段某一时间段的产物,副产汽油组分会随着催化剂和工艺条件的波动发生较大的变化,需要进一步分析、总结,找出合理的关联规律。

## 参考文献

- [1] Zhu Q J, Kondo J N, Ohnuma R, *et al.* The study of methanol-to-olefin over proton type aluminosilicate CHA zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 112: 153-161.
- [2] 王林, 王政, 罗春桃, 等. 磷改性 ZSM-5/磷酸铝复合分子筛在甲醇制丙烯反应中的应用 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2013, 29(4): 597-604.
- [3] 王政, 王林, 赵天生, 等. ZSM-5/磷酸铝复合分子筛在甲醇制烯烃反应中的应用 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2011, 27(4): 543-548.
- [4] 王林, 雍晓静, 罗春桃, 等. 煤基甲醇制丙烯产物分离技术改进 [J]. *洁净煤技术*, 2014, 20(5): 78-81. ■