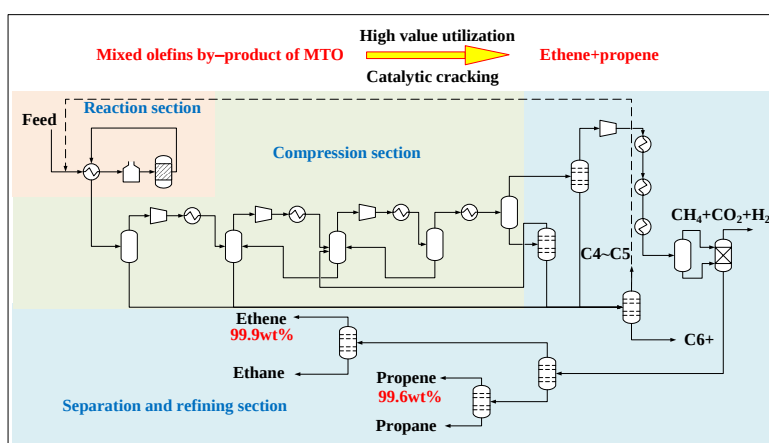


Process simulation of catalytic cracking of C5+ mixed olefins by-product of MTO to produce ethene and propene

Rongheng GOU^{1,2}, Mengfan YIN¹, Tao ZHENG¹, Jiawei ZHU¹, Rui ZHANG¹,
Haiyan LIU¹, Zhichang LIU¹, Xianghai MENG^{1*}

1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China
2. CHN Energy Xinjiang Chemical Company Limited, Urumqi, Xinjiang 831404, China

Abstract: Methanol to olefin (MTO) is one of the important ways to produce ethene and propene, and mixed olefins are the main by-products of MTO process. C5+ mixed olefins by-product of MTO is currently sold at a low value in CHN Energy Xinjiang Chemical Company Limited, and has not been effectively utilized. In order to explore the high-value utilization way of C5+ mixed olefins by-product of MTO, its composition and physical properties were tested. It was found that the content of C5~C8 olefins in



mixed olefins by-product of MTO was more than 80wt%, in addition, a small amount of alkanes, aromatics and oxygen compounds were contained. The catalytic cracking experiments of mixed olefins were carried out on a fixed-bed experimental device. Under the conditions of 0.1 MPa, 620°C, and mass space velocity of 3.53 h⁻¹, the yields of ethene and propene were 15.31wt% and 26.94wt%, respectively. Combined with the process of MTO industrial plant, this study designed the process of mixed olefins catalytic cracking to produce ethene and propene, simulated the process based on Aspen Plus software, and optimized the operation parameters of the distillation column with high energy consumption. It was found that the optimal number of theoretical stages, feed stage and reflux ratio of the condensate stripping tower were 24, 12, and 1.2, respectively; those of the depropane tower were 20, 10, and 0.4, respectively; those of the deethane tower were 28, 9, and 3.4, respectively; those of ethene refining tower were 50, 21, and 7.5, respectively; those of propene refining tower were 54, 29, and 5.7, respectively; and those of light hydrocarbon separation tower were 12, 7, and 0.8, respectively. Finally, the product purity of ethene and propene reached 99.9wt% and 99.6wt%, respectively. The economic potential analysis results showed that compared with direct low value sales, the product income of mixed olefins catalytic cracking was 1.3 times of the original income.

Keywords: MTO; mixed olefins; high value utilization; catalytic cracking; simulation optimization

收稿: 2024-04-03, 修回: 2024-05-25, 网络发表: 2024-07-08; Received: 2024-04-03, Revised: 2024-05-25, Published online: 2024-07-08

基金项目: 国能新疆化工有限公司项目(编号: GXCL-21[2023]9号)

作者简介: 苟荣恒, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为煤制油及煤化工工艺技术, E-mail: 10511260@chnenergy.com.cn; 通讯联系人, 孟祥海, 博士, 教授, 主要研究方向为油气分离与转化、离子液体, E-mail: mengxh@cup.edu.cn

引用格式: 苟荣恒, 殷梦凡, 郑涛, 等. MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解制乙丙烯流程模拟. 过程工程学报, 2024, 24(12): 1407-1416.

Gou R H, Yin M F, Zheng T, et al. Process simulation of catalytic cracking of C5+ mixed olefins by-product of MTO to produce ethene and propene (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2024, 24(12): 1407-1416, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.224127.

MTO副产C5+混合烯烃催化裂解制乙丙烯流程模拟

苟荣恒^{1,2}, 殷梦凡¹, 郑涛¹, 朱家伟¹, 张睿¹, 刘海燕¹, 刘植昌¹, 孟祥海^{1*}

1. 中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室, 北京 102249

2. 国能新疆化工有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831404

摘要: 甲醇制烯烃(MTO)是生产乙烯和丙烯的重要方式之一, 混合烯烃是MTO工艺的主要副产物。MTO副产C5+混合烯烃在国能新疆化工有限公司目前仅低值售卖, 未得到有效利用。为探寻MTO副产C5+混合烯烃的高值利用途径, 本工作对混合烯烃进行组成和物性测试, 发现混合烯烃中C5~C8烯烃的含量在80wt%以上, 此外还含有少量烷烃、芳烃和含氧化合物。利用固定床实验装置开展混合烯烃催化裂解实验, 在0.1 MPa、620℃、质量空速3.53 h⁻¹的条件下, 乙烯和丙烯收率分别为15.31wt%和26.94wt%。结合MTO工业装置流程, 本工作设计了混合烯烃催化裂解制乙丙烯的工艺流程, 基于Aspen Plus软件进行流程模拟, 并对能耗较高的精馏塔进行操作参数优化。发现凝液汽提塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为24, 12, 1.2, 脱丙烷塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为20, 10, 0.4, 脱乙烷塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为28, 9, 3.4, 乙烯精制塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为50, 21, 7.5, 丙烯精制塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为54, 29, 5.7, 轻烃分离塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为12, 7, 0.8, 最终得到产品纯度为99.9wt%的乙烯和产品纯度为99.6wt%的丙烯。经济潜力分析结果表明, 与直接低值售卖相比, 混合烯烃进行催化裂解所得产品收入为初始收入的1.3倍。

关键词: MTO; 混合烯烃; 高值利用; 催化裂解; 模拟优化

中图分类号: TQ221.21; TQ426

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2024)12-1407-10

1 前言

乙烯和丙烯作为最重要的化工原料之一, 其生产技术和生产能力是衡量石油化工技术发展水平的重要标志^[1-3]。乙烯常用于生产聚乙烯、聚氯乙烯等, 丙烯常用于生产聚丙烯、丙烯腈、丙烯酸等, 二者均是合成橡胶、合成塑料、合成纤维的基础原料^[4]。随着经济的飞速发展以及外卖、快递等新兴行业的蓬勃发展, 国内对聚乙烯、聚丙烯呈现出更高的需求。目前乙烯和丙烯的生产方式主要有蒸汽裂解、甲醇制烯烃(MTO)、催化裂化/裂解等^[5]。我国是煤炭大国, 通过煤炭路线生产乙烯和丙烯具有重要的现实意义和能源化工战略安全意义^[6]。因此, 以煤经由甲醇制低碳烯烃的MTO技术受到广泛关注^[7,8]。

MTO工艺是先将甲醇等原料进行预热、汽化后进入反应器, 甲醇与催化剂的活性中心接触发生反应, 生成以乙烯、丙烯为目标产物的产品气^[9];再对产品气进行提纯和分离, 得到乙烯和丙烯产品, 同时得到诸多副产物, 包括混合烯烃、混合芳烃、燃料气等。在国能新疆化工有限公司, 诸多MTO副产物利用不充分, 其中副产的混合烯烃仅低值售卖, 未能进行高效利用。对副产物进行高值利用, 将会提升企业的经济效益。

李晓红等^[10]提出将MTO过程中产生的含氧副产物

丙酮高选择性地转化为乙烯和丙烯, 并用SAPO-34分子筛催化剂在流化床反应器中考察了不同反应温度和丙酮浓度下丙酮的转化效果。汤积睿等^[11]对MTO反应器和再生器进行改造, 通过MTO副产C4+产物与MTO再生催化剂进行预积炭反应, 可提高催化剂初始反应的选择性, 从而降低甲醇单耗, 增加乙烯和丙烯的产量。张佳佳等^[12]提出甲醇制烯烃并联产汽油和芳烃的工艺, 将甲醇制烯烃产物分离乙烯和丙烯后, 剩余产物进行芳构化转化为汽油和芳烃, 实现副产物的综合利用, 同时提高了液态烃的产率。郝小明等^[13]结合陕西延长中煤榆林能源化工有限公司碳四轻烃利用现状, 提出了碳四轻烃耦合MTO工艺方案, 进而实现碳四轻烃的深加工利用。国能新疆化工有限公司副产混合烯烃年产量约16 000~18 000吨, 为了提升副产混合烯烃的利用价值, 需要研究其高值利用方式。

MTO副产混合烯烃主要组成为C5+混合烯烃, 针对其高烯烃含量的特点, 催化裂解是较适宜的工艺技术。此外, 催化裂解制得的乙烯和丙烯也是MTO的主产物, 可以与主产物共同储运和销售。国内外已有的烯烃催化裂解工艺主要分为两类——流化床工艺和固定床工艺^[14], 前者的主要代表有Superflex工艺^[15]和MOI工艺, 后者的主要代表有Propylur工艺、OCC(烯烃催化裂解)工艺^[16]和OCP(烯烃裂解)工艺^[17-19]。此外, Lu等^[20]以

1-丁烯为原料进行催化裂解,结果表明 SAPO-18 催化剂可以显著提高 1-丁烯的转化率。白宇恩等^[21]采用改性 HZSM-5 分子筛对 C5 烯烃进行催化裂解性能探究,改性后 HZSM-5 分子筛的强 Brönsted 酸中心和介孔体积可协同促进 C5 烯烃的裂解,烯烃转化率最高可达 84.8wt%。李晚秋等^[22]对比了纳米片状与纳米粒状 ZSM-5 分子筛对己烯的催化裂解性能,纳米粒状 ZSM-5 分子筛孔道有利于产物扩散,抑制氢转移和芳构化等副反应,从而提高丙烯选择性。针对国能新疆化工有限公司 MTO 副产混合烯烃组成特性,暂时没有直接匹配的催化裂解工艺及条件参数。

Aspen Plus 是化工行业应用最广泛的软件之一,其具有丰富的组分及相关特性和设备数据库,用于流程模拟及工艺、设备和系统优化。张嘉兴等^[23]利用 Aspen Plus 软件对轻烃催化裂解产品气分离方案进行对比,发现相比传统的油洗吸收法,利用 CaX 分子筛吸附法可降低投资成本,提升乙烯回收率。

本工作以国能新疆化工有限公司生产的副产 C5+混合烯烃为原料,对其组成和物性进行测试,并以混合烯烃为原料进行催化裂解实验得到产物组成分布为依据,用 Aspen Plus 软件对混合烯烃催化裂解制乙烯和丙烯工艺开展流程模拟,对工艺流程与单元设备进行优化设计,在此基础上开展物料衡算和经济潜力分析,为 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解制乙烯和丙烯的工业试验提供理论参考。

2 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解实验

2.1 材料与试剂

催化裂解催化剂为实验室基于 HZSM-5 分子筛改性制备的裂解催化剂,其 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 38,磷负载量为 5.0wt%,总比表面积为 288 m²/g,总孔容为 0.122 cm³/g,平均孔径为 1.69 nm。混合烯烃原料为国能新疆化工有限公司 MTO 装置稳定运行时采出的副产品。

2.2 MTO 副产 C5+混合烯烃原料组成

采用气相色谱-质谱仪对 MTO 副产 C5+混合烯烃组成进行检测,对测试结果按照族组成进行整理,结果如表 1 所示。该 MTO 副产混合烯烃主要为 C5~C8 烯烃,含量在 80wt%以上,其次为烷烃、少量芳烃和含氧化合物,是良好的催化裂解制乙烯和丙烯原料。

对 MTO 副产混合烯烃基础物性如密度、黏度和模拟蒸馏进行测试,结果如表 2 和图 1 所示。MTO 副产混合烯烃黏度小,具有较好的流动性,氮含量较硫含量更

表 1 MTO 副产 C5+混合烯烃族组成
Table 1 Group compositions of C5+ mixed olefins by-product of MTO

Category	Carbon number	Content/wt%	Total content/wt%
Olefins	C5	46.05	82.29
	C6	26.81	
	C7	8.64	
	C8	0.79	
	C5	13.56	
Alkanes	C6	1.34	15.88
	C7	0.74	
	C8	0.24	
	C7	0.42	
Aromatics	C8	0.47	1.25
	C9	0.36	
Others	Oxygenated chemicals	0.58	0.58
Total			100.00

表 2 MTO 副产 C5+混合烯烃基本物性
Table 2 Basic physical properties of C5+ mixed olefins by-product of MTO

Physical property	Value
Density/(g/cm ³)	0.675
Viscosity/(mm ² /s)	0.36
Condensation point/℃	<-60
Sulphur content/(mg/kg)	1
Nitrogen content/(mg/kg)	18
Average molecular weight/(g/mol)	87.76

Note: The density and viscosity were measured at 20℃.

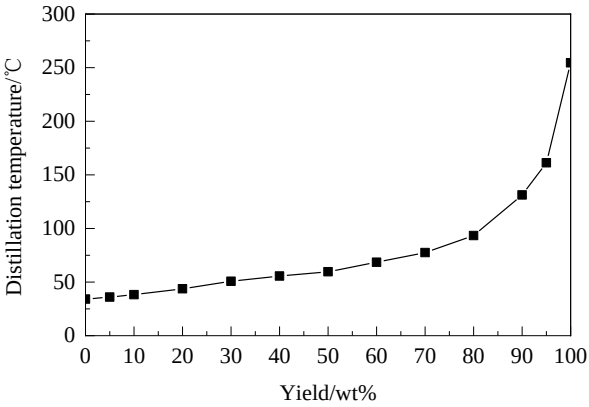


图 1 MTO 副产 C5+混合烯烃模拟蒸馏曲线
Fig.1 Simulated distillation curve of C5+ mixed olefins by-product of MTO

高,凝点低,初馏点在 35℃左右,50wt%馏出温度为 60℃左右。

2.3 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解制乙烯和丙烯产物分析

MTO 副产 C5+混合烯烃主要为 C5~C8 烯烃,且烯

烃含量占 80wt%以上。针对其组成特点,以 C4/C5 烯烃催化裂解技术(OCC)的多套固定床工业装置为参考,采用固定床反应器进行 C5+混合烯烃的催化裂解实验,可以减小对催化剂的磨损,准确控制停留时间和裂解反应温度等条件,进而获得更高的乙烯和丙烯的收率。对催化裂解实验条件进行优化,以异戊烯为模型化合物,在

常压下对催化裂解温度、质量空速等条件进行优化,优选出乙丙烯收率最高的反应条件为 620℃、质量空速为 3.53 h⁻¹。在优化条件下每间隔 1 h 对催化裂解的产物组成进行分析,运行 6 h 后混合烯烃催化裂解产物分布仍相对稳定,产物分布结果如表 3 所示,乙烯和丙烯收率分别为 15.31wt%和 26.94wt%。

表3 混合烯烃催化裂解产品分布
Table 3 Distribution of mixed olefins catalytic cracking products

Component	Yield/wt%	Component	Yield/wt%	Component	Yield/wt%
Hydrogen	0.07	<i>i</i> -Butane	0.48	2-Pentene	0.27
Carbon dioxide	0.73	1-Butene	2.17	Benzene	2.77
Methane	0.52	2-Butene	5.55	Toluene	16.32
Ethane	0.31	<i>i</i> -Butene	4.68	Ethylbenzene	0.61
Ethene	15.31	Butadiene	4.33	<i>p</i> -Xylene	11.72
Propane	1.41	<i>n</i> -Pentane	0.19	1-Ethyl-4-methylbenzene	0.44
Propene	26.94	<i>i</i> -Pentane	0.50	1,2,4-Trimethylbenzene	0.57
<i>n</i> -Butane	0.34	1-Pentene	2.18	Others (C6+)	1.59

3 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解工艺流程设计

3.1 物性方法

采用 Aspen Plus 软件对 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解工艺流程进行模拟和优化,选择合适的物性方法对工艺流程的模拟结果有着重大影响。Aspen Plus 中常用物性方法主要分为状态方程法和活度系数法,其中状态方程法包括 PR (Peng-Robinson), SRK (Soave-Redlich-Kwong), RK (Redlich-Kwong)等常用方法,活度系数法包括 NRTL (非随机双液相模型), UNIQUAC (通用准化学官能团活度系数模型), UNIFAC (通用基团活度系数模型)等常用方法。MTO 副产 C5+混合烯烃中烃类组分属于非极性物质且为真实组分^[24],因此选择 SRK 作为模拟的物性方法。

3.2 工艺流程设计

MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解工艺的设计目标是增产乙烯和丙烯,且纯度需要达到聚合级乙烯、丙烯要求(乙烯纯度≥99.9wt%、丙烯纯度≥99.6wt%)。催化裂解工艺流程设计分为三个工段:反应工段、压缩工段和分离精制工段。其中压缩工段和分离精制工段的设计依托 MTO 工艺的烯烃压缩分离精制流程,如图 2 所示。

在 Aspen Plus 工艺流程设计中,换热器 E-101 采用 HeaterX 模块进行热量的充分利用;换热器 E-201, E-202, E-203, E-204, E-301, E-302, E-303 和加热炉 H-101 采用 Heater 换热模块;催化裂解反应器 R-101 采用收率反应器模块 RYield;压缩机 K-201, K-202, K-203,

K-301 采用 Compr 压缩模块;气液分离器 V-201, V-202, V-203, V-204, V-205 及预切割塔 V-301 采用 Flash 闪蒸器模块;脱甲烷塔 C-303 采用 Sep 分离器模块;凝液汽提塔 C-301、脱丙烷塔 C-302、脱乙烷塔 C-304、乙烯精制塔 C-305、丙烯精制塔 C-306、轻烃分离塔 C-307 采用严格精馏塔 RadFrac 模块。

(1) 反应工段

混合烯烃催化裂解反应温度为 620℃,为了节能考虑,混合烯烃与裂解反应器出口产品气在换热器 E-101 中进行换热,混合烯烃原料预热后进入加热炉 H-101 继续加热至反应温度 620℃进入反应器 R-101 进行催化裂解反应,而催化裂解反应器出口产品气则降温后送入烯烃压缩工段中进行初步气液分离。

(2) 压缩工段

出口产品气经产品气压缩机一段吸入罐 V-201 进行气液分离,气相送至产品气压缩机 K-201 进行压缩,然后经冷却器 E-201 冷却至 40℃左右,进入压缩机二段吸入罐 V-202, V-201 流出液相送入轻烃分离塔 C-307。经三段气液分离、压缩和冷却后,产品气进入分离罐 V-204, V-204 液相返回至 V-203, V-204 气相经进一步降温后进入分离器 V-205。经分离器 V-205 进行气液分离后,顶部气相送至脱丙烷塔 C-302,液相送至凝液汽提塔 C-301 进行精细分离。

(3) 分离精制工段

自 V-205 进入凝液汽提塔 C-301 的组分主要为 C4+ (C4 及以上)组分,并含有少量 C3- (C3 及以下)组分,在凝液汽提塔中进行 C3-及 C4+组分的精细分离,塔

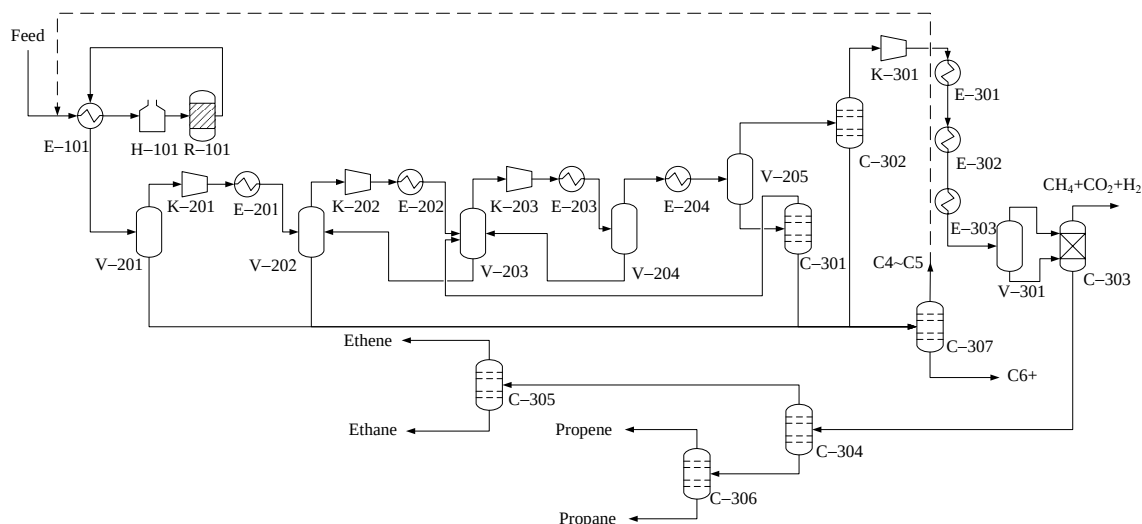


图2 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解工艺流程

Fig.2 Process flow of catalytic cracking of C5+ mixed olefins by-product of MTO

釜 C4+重组分送至轻烃分离塔 C-307,塔顶 C3-轻组分送至 V-203 继续分离。自 V-205 气相送入脱丙烷塔 C-302 的组分主要为 C3-,含有少量 C4+重组分,在脱丙烷塔 C-302 中进一步精细分离 C3-及 C4+组分,将塔釜中 C4+重组分送入轻烃分离塔 C-307。在脱丙烷塔 C-302 塔顶气相中 C3-组分送到产品气压缩机 K-301 进行压缩。压缩后的 C3-轻组分经多次换热进入预切割装置 V-301 初步分离,经预切割后分别进入脱甲烷塔 C-303 进行 CH_4 , H_2 , CO_2 等干气与乙丙烯等 C2-C3 产品的分离,脱甲烷塔为吸收塔,采用轻油作为吸收剂,脱甲烷塔液相 C2~C3 产品进入脱乙烷塔 C-304 进行 C2 和 C3 组分的分离。脱乙烷塔 C-304 塔顶气相 C2 组分进入乙烯精制塔 C-305,在塔顶得到纯度为 99.9wt% 的乙烯,塔釜得到乙烷。C3 组分进入丙烯精制塔 C-306,在塔顶得到纯度为 99.6wt% 的丙烯,塔釜为丙烷。

C4+组分在轻烃分离塔 C-307 中进行分离并分别优化利用,根据混合烯烃催化裂解实验结果(表 3),C6+组分主要为芳烃,可以在塔中实现 C4~C5 等轻组分与 C6+ 的分离,C4~C5 组分作为原料回流继续进行催化裂解,C6+产品作为高辛烷值汽油调和组分,实现 MTO 副产混合烯烃的综合利用。

4 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解工艺流程模拟优化

MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解的主要产物与 MTO 工艺产物相似,若 MTO 工艺装置有余量时可将混合烯烃催化裂解产品接入现有压缩和分离精制工段,以减少设备投资。因此在 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂

解工艺流程模拟中,压缩工段采用 MTO 工艺参数,分离精制工段参考 MTO 工艺流程顺序,但在接入 MTO 工艺时需根据产物组成对回流比等操作参数进行调整进而满足产品要求。此外,分离是整个化工过程的主要耗资和耗能过程,为了对未耦合 MTO 工艺的催化裂解具有更广泛的参考作用,对 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解工艺流程中精馏塔进行工艺参数优化,包括预处理部分的凝液汽提塔 C-301、脱丙烷塔 C-302、脱乙烷塔 C-304 和产品分离精制部分的乙烯精制塔 C-305、丙烯精制塔 C-306 以及轻烃分离塔 C-307。

4.1 预处理部分精馏塔工艺参数优化

4.1.1 凝液汽提塔工艺参数优化

凝液汽提塔 C-301 主要对压缩工段产品气粗分离后的液相物流进行 C3-和 C4+组分的精细分离。因此以塔顶 C3-产物中较重的丙烷为代表组分,对凝液汽提塔 C-301 塔板数与塔顶丙烷浓度进行灵敏度分析,结果如图 3 所示。发现在塔板数为 24 块时丙烷产品浓度达到峰值,继续增加塔板数会显著增加设备成本,因此凝液汽提塔的塔板数选取为 24 块。

进料位置影响精馏塔能耗,因此对凝液汽提塔 C-301 进料位置与再沸器热负荷进行灵敏度分析,结果如图 4 所示。随着进料板位置逐渐增大,凝液汽提塔再沸器热负荷先减小后增大,在进料位置为 12 块板时,凝液汽提塔再沸器热负荷最小,此时凝液汽提塔能耗最低,因此凝液汽提塔进料位置选取第 12 块板。

回流比是由塔顶返回塔内的回流流量与塔顶产品流量的比值,当塔顶馏分重组分含量较多时,加大回流比可以将重组分回流,以确保产品质量符合标准。然

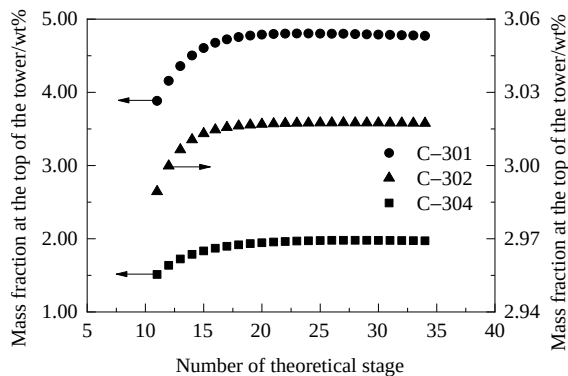


图3 塔顶组分(丙烷/乙烷)质量分数随塔板数的变化(凝液汽提塔、脱丙烷塔、脱乙烷塔)

Fig.3 Variations of mass fraction of components (propane/ethane) at the top of tower with the number of theoretical stage (condensate stripping tower, depropane tower, deethane tower)

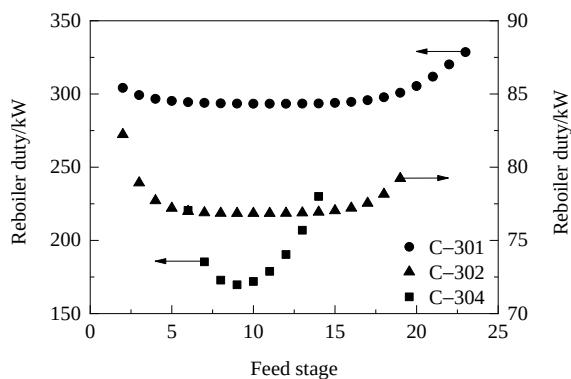


图4 再沸器热负荷随进料位置的变化(凝液汽提塔、脱丙烷塔、脱乙烷塔)

Fig.4 Variations of reboiler duty with feed stage (condensate stripping tower, depropane tower, deethane tower)

而,这种做法虽然能够提升产品质量,却也会导致塔内物料循环量过大,进而降低塔的生产能力,增加水、电、气等能耗成本。为了选择合适的回流比,对摩尔回流比与塔顶丙烷产品浓度进行灵敏度分析,结果如图5所示。随着回流比逐渐增大,塔顶丙烷产品浓度也逐渐增大,在回流比为1.2时塔顶丙烷浓度增长速度放缓,继续增加回流比塔顶丙烷浓度变化不大,为了降低能耗成本,凝液汽提塔回流比选取为1.2。

4.1.2 脱丙烷塔工艺参数优化

脱丙烷塔 C-302 主要对压缩工段产品气粗分离后的气相物流进行 C3-和 C4+ 组分的精细分离。因此以塔顶 C3-产物中较重的丙烷为代表组分,对脱丙烷塔 C-302 塔板数与塔顶丙烷浓度进行灵敏度分析,结果如图3所示。随着塔板数逐渐增加,塔顶丙烷浓度逐渐增大,当塔板数大于 20 块板时,塔顶丙烷浓度变化趋于平稳,继续增加塔板数会增加脱丙烷塔投资成本,因此脱丙烷

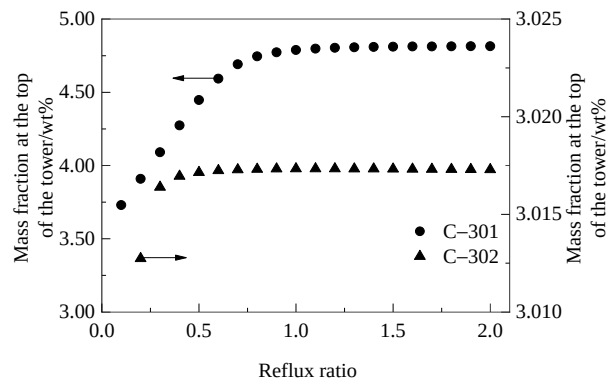


图5 塔顶丙烷质量分数随回流比的变化(凝液汽提塔、脱丙烷塔)

Fig.5 Variations of mass fraction of propane at the top of tower with reflux ratio (condensate stripping tower, depropane tower)

塔塔板数采用 20 块板最佳。

为了确定脱丙烷塔的进料位置,对脱丙烷塔 C-302 进料位置与再沸器热负荷进行灵敏度分析,结果如图4所示。随着进料板位置逐渐增大,脱丙烷塔再沸器热负荷先减小后增大,在进料位置为第 10 块板时,脱丙烷塔再沸器热负荷最小,此时能耗最低,因此脱丙烷塔进料位置选取在第 10 块板。

为了选择合适的回流比,对摩尔回流比与塔顶丙烷产品浓度进行灵敏度分析,结果如图5所示。随着回流比逐渐增大,塔顶丙烷产品浓度也逐渐增大,在回流比为 0.4 时塔顶丙烷浓度增长速度放缓,继续增加回流比塔顶丙烷浓度变化不大,因此脱丙烷塔回流比为 0.4 时最佳。

4.1.3 脱乙烷塔工艺参数优化

脱乙烷塔 C-304 主要对 C2 和 C3 组分进行精细分离,添加设计规定,通过改变回流比使塔顶产品中乙烯和乙烷回收率为 99.9wt%,对脱乙烷塔 C-304 塔板数与塔顶乙烷浓度进行灵敏度分析,结果如图3所示。随着塔板数逐渐增加,塔顶乙烷浓度逐渐增大,当塔板数大于 28 块板时,塔顶乙烷浓度变化趋于平稳,因此脱乙烷塔塔板数采用 28 块板最佳。

为了确定脱乙烷塔的进料位置,对进料位置与脱乙烷塔再沸器热负荷进行灵敏度分析,结果如图4所示。随着进料板位置逐渐增大,脱乙烷塔再沸器热负荷先减小后增大,在进料位置为第 9 块板时,脱乙烷塔再沸器热负荷最小,此时脱乙烷塔能耗最低,因此进料位置选取在第 9 块板。进一步,通过设计规定塔顶乙烯和乙烷产品回收率为 99.9wt%,确定脱乙烷塔摩尔回流比为 3.4。

4.2 产品精制部分精馏塔工艺参数优化

4.2.1 乙烯精制塔工艺参数优化

乙烯精制塔 C-305 主要对乙烯和乙烷组分进行精细分离,生产聚合级乙烯所用乙烯原料纯度要求达到 99.9wt%,因此添加设计规定,通过改变回流比使塔顶乙烯回收率为 99.9wt%,对乙烯精制塔 C-305 塔板数与塔顶乙烯浓度进行灵敏度分析,结果如图 6 所示。随着塔板数增加,乙烯精制塔塔顶乙烯浓度逐渐增加,在塔板数大于 50 块板时,塔顶乙烯浓度几乎不变,因此乙烯精制塔的塔板数选择 50 块板。

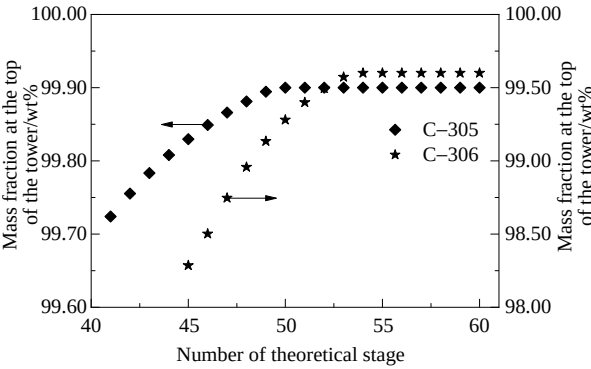


图 6 塔顶组分(乙烯/丙烯)随塔板数的变化(乙烯精制塔、丙烯精制塔)

Fig.6 Variations of the components (ethene/propene) at the top of tower with the number of theoretical stage (ethene refining tower, propene refining tower)

为了确定乙烯精制塔最佳进料位置,对进料位置与再沸器热负荷进行灵敏度分析,结果如图 7 所示。随着进料板位置逐渐增大,乙烯精制塔再沸器热负荷先减小后增大,在进料位置为第 21 块板时,再沸器热负荷最小,此时乙烯精制塔能耗最低,因此进料位置在第 21 块塔板最佳。进一步,通过设计规定塔顶乙烯回收率为 99.9wt%,确定乙烯精制塔摩尔回流比为 7.5,此时塔顶乙烯产品纯度可以达到聚合级乙烯原料标准,继续增加回流比会显著增加乙烯精制塔能耗。

4.2.2 丙烯精制塔工艺参数优化

丙烯精制塔 C-306 主要对丙烯和丙烷组分进行精细分离,生产聚合级丙烯所用丙烯原料纯度要求需达到 99.6wt%,添加设计规定,通过改变回流比使塔顶丙烯回收率为 99.6wt%,对丙烯精制塔 C-306 塔板数与塔顶丙烯浓度进行灵敏度分析,结果如图 6 所示。由图可知,随着塔板数增加,丙烯精制塔塔顶丙烯浓度逐渐增加,在塔板数大于 54 块板时,塔顶丙烯浓度几乎不变,因此丙烯精制塔的塔板数确定为 54 块板。

为了确定丙烯精制塔最佳进料位置,对进料位置与再沸器热负荷进行灵敏度分析,结果如图 7 所示。随着进料板位置逐渐增大,丙烯精制塔再沸器热负荷先减小

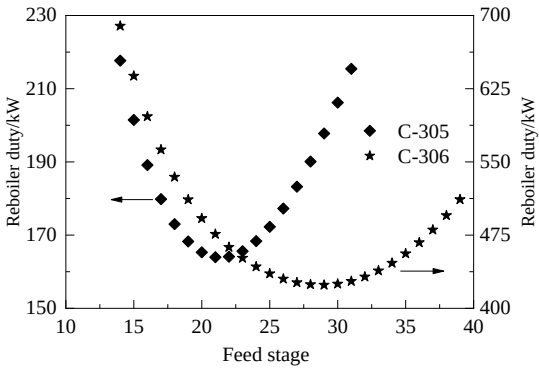


图 7 再沸器热负荷随进料位置的变化(乙烯精制塔、丙烯精制塔)

Fig.7 Variations of reboiler duty with feed stage (ethene refining tower, propene refining tower)

后增大,在进料位置为第 29 块板时,再沸器热负荷达到最小,因此丙烯精制塔的进料位置在第 29 块塔板最佳。进一步,通过设计规定塔顶丙烯回收率为 99.6wt%,确定丙烯精制塔摩尔回流比为 5.7。

4.3 轻烃分离塔工艺参数优化

轻烃分离塔 C-307 主要对 C4~C5 和 C6+组分进行精细分离。因此以塔顶产品中较重的正戊烷为代表组分,对轻烃分离塔 C-307 塔板数与塔顶正戊烷浓度进行灵敏度分析,结果如图 8 所示。由图可知,随着塔板数增加,轻烃分离塔塔顶正戊烷浓度逐渐增加,在塔板数大于 12 块板时,塔顶正戊烷浓度趋于平稳,继续增加塔板数塔顶正戊烷浓度变化较小,且会增加轻烃分离塔设备成本,因此轻烃分离塔塔板数为 12 块板最佳。

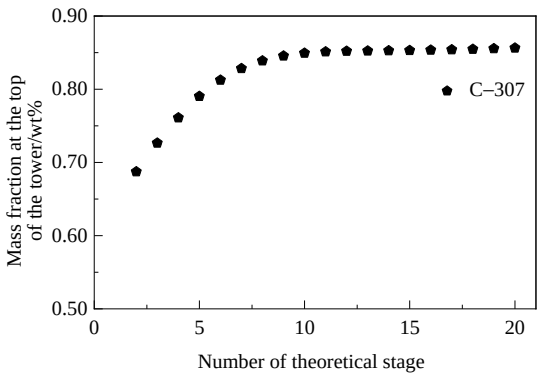


图 8 轻烃分离塔塔顶正戊烷质量分数随塔板数的变化

Fig.8 Variation of the mass fraction of *n*-pentane at the top of light hydrocarbon separation tower with the number of theoretical stage

对轻烃分离塔进料位置与再沸器热负荷进行灵敏度分析,结果如图 9 所示。由图可知,随着进料板位置逐渐增大,轻烃分离塔再沸器热负荷先减小后增大,在进

料位置为7块板时,轻烃分离塔再沸器热负荷达到最小,此时能耗最低,因此轻烃分离塔进料位置选取在第7块板。

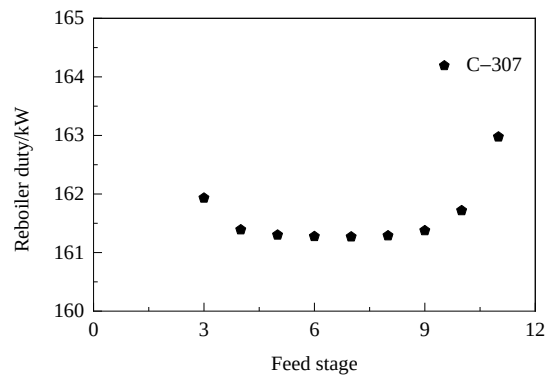


图9 轻烃分离塔再沸器热负荷随进料位置的变化
Fig.9 Variation of reboiler duty of light hydrocarbon separation tower with feed stage

为了选择合适的回流比,对摩尔回流比与塔顶正戊烷浓度进行灵敏度分析,结果如图10所示。随着回流比逐渐增大,塔顶正戊烷浓度逐渐增大,回流比大于0.8时塔顶正戊烷浓度趋于平稳,继续增加回流比塔顶正戊烷浓度变化不大且会增加能耗成本,因此轻烃分离塔回流比为0.8时最佳。

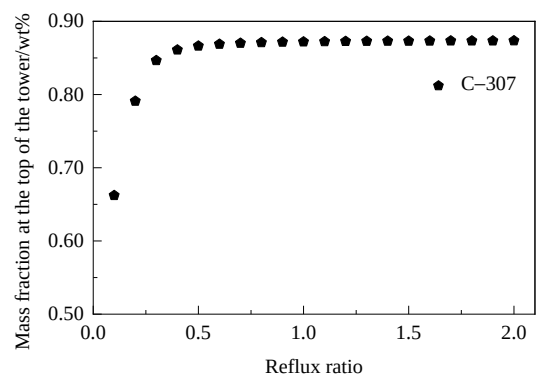


图10 轻烃分离塔塔顶正戊烷质量分数随回流比的变化
Fig.10 Variation of the mass fraction of *n*-pentane at the top of light hydrocarbon separation tower with reflux ratio

4.4 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解制乙烯和丙烯物料衡算

对 Aspen Plus 模拟的混合烯烃催化裂解制乙烯和丙烯进行了物料衡算,结果如表4所示。MTO 副产 C5+混合烯烃年产 16 000~18 000 吨,以年产量最大值 18 000 吨进行计算,年生产时间 8000 h,每小时处理 2250 kg 混合烯烃,经催化裂解制乙烯和丙烯后,可得到生产聚合级乙烯和丙烯纯度的乙丙烯产品共 929.3 kg/h。此外,轻烃分离塔塔顶的 C4~C5 组分可以作为原料回流继续催化裂解,增加乙烯和丙烯产品产量。

表4 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解制乙烯和丙烯物料衡算

Table 4 Material balance of C5+ mixed olefins by-product of MTO catalytic cracking to produce ethene and propene

Item	Inlet			Outlet				
Material	Mixed olefins	Dry gas	Ethene	Ethane	Propene	Propane	C4~C5	C6+
Mass flow/(kg/h)	2250	55.5	341.1	7.2	588.2	31.3	486.4	740.3
Total/(kg/h)	2250				2250			

5 经济潜力分析

MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解工艺流程仅需增加加热炉和催化裂解反应器,产品出口气可以直接接入 MTO 企业现有烯烃压缩分离工段中,节省设备投资,实现混合烯烃的综合利用。MTO 副产 C5+混合烯烃经催化裂解及后续分离得到含有甲烷的干气、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷及 C4~C5 组分和 C6+富含芳烃组分。混合烯烃原始售价按 5000 元/吨进行计算,经催化裂解生产乙烯和丙烯后,主产物乙烯、丙烯作为一级产品售卖,其中乙烯纯度为 99.9wt%,价格按 6900 元/吨进行计算;丙烯产品纯度为 99.6wt%,价格按 6800 元/吨进行计算;含有甲烷的干气为企业进行燃烧供能,其价值按 500 元/吨进行计算;乙烷价格按 3900 元/吨进行计算;丙烷产品价格按

5100 元/吨进行计算;C4~C5 组分按混合烯烃价格进行计算;C6+组分主要为芳烃,作为高辛烷值汽油调和组分或作为提取苯、甲苯、二甲苯的原料,作为高辛烷值汽油调和组分进行售卖时,其价格按 7800 元/吨进行计算,结果如表 5 所示。MTO 副产 C5+混合烯烃经过催化裂解制乙丙烯处理后,产品收入为初始收入的 1.3 倍,可实现对混合烯烃副产物的高值利用。

6 结 论

本工作对国能新疆化工有限公司 MTO 副产 C5+混合烯烃组成和催化裂解实验产物组成进行探究,基于 Aspen Plus 对混合烯烃催化裂解制乙丙烯流程进行模拟和优化,得出以下结论:

(1) 国能新疆化工有限公司 MTO 副产 C5+混合烯烃

表5 MTO 副产 C5+混合烯烃催化裂解经济潜力分析

Table 5 Economic potential analysis of C5+ mixed olefins by-product of MTO catalytic cracking

Item	Mixed olefins	Dry gas	Ethene	Ethane	Propene	Propane	C4~C5	C6+
Annual output/t	18000.0	444.0	2728.8	57.6	4705.6	250.4	3891.2	5922.4
Unit price /(ten thousand yuan/t)	0.50	0.05	0.69	0.39	0.68	0.51	0.50	0.78
Total price /ten thousand yuan	9000.00	22.20	1882.87	22.46	3199.81	127.70	1945.60	4619.47
Total/ten thousand yuan	9000.00				11820.11			

Note: The prices of chemicals in the table were from the website of chemical book, and the price calculation was based on the average value from May 2023 to April 2024.

组成主要为C5~C8 烯烃,且烯烃含量在 80wt%以上。

(2) 对 MTO 副产 C5+混合烯烃进行催化裂解实验,在 0.1 MPa、620℃、质量空速 3.53 h⁻¹ 的条件下,乙烯收率为 15.31wt%,丙烯收率为 26.94wt%。

(3) 利用 Aspen Plus 软件对混合烯烃催化裂解制乙丙烯工艺进行流程模拟,对工艺中精馏塔进行参数优化,通过灵敏度分析,凝液汽提塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为 24, 12, 1.2,脱丙烷塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为 20, 10, 0.4,脱乙烷塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为 28, 9, 3.4,乙烯精制塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为 50, 21, 7.5,丙烯精制塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为 54, 29, 5.7,轻烃分离塔最佳塔板数、进料位置和回流比分别为 12, 7, 0.8,最终得到产品纯度为 99.9wt%的乙烯和产品纯度为 99.6wt%的丙烯。

(4) MTO 副产 C5+混合烯烃经过催化裂解制乙丙烯处理后,产品收入为初始收入的 1.3 倍。

参考文献

[1] 王子宗,刘罡,王振维. 乙烯丙烯生产过程强化技术进展及思考[J]. 化工进展, 2023, 42(4): 1669–1676.
Wang Z Z, Liu G, Wang Z W. Progress and reflection on process intensification technology for ethylene/propylene production [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(4): 1669–1676.

[2] Pandey S, Rangaiah G P. Multiobjective optimization of cold-end separation process in an ethylene plant [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(48): 17229–17240.

[3] Zhu X L, Jiang S, Li C Y, et al. Residue catalytic cracking process for maximum ethylene and propylene production [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(40): 14366–14375.

[4] Wang X, Xu Y H. Recent advances in catalytic conversion of C₅/C₆ alkanes to olefins: a review [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2022, 26(4): 245–260.

[5] 李传坤. MTO 过程关键精馏分离序列设计与优化 [J]. 化学工程, 2021, 49(10): 37–42, 53.
Li C K. Design and optimization of key distillation operations in MTO separation process [J]. Chemical Engineering (China), 2021, 49(10): 37–42, 53.

[6] 范中宇,周宇航,曹琳,等. 甲醇制烯烃反应过程的模拟策略及参数分析 [J]. 石油化工, 2020, 49(8): 797–802.

Fan Z Y, Zhou Y H, Cao L, et al. Simulation strategy and parameters analysis of methanol to olefins reaction process [J]. Petrochemical Technology, 2020, 49(8): 797–802.

[7] 何应登. MTO 工艺与传统乙烯工业的经济性分析 [J]. 炼油技术与工程, 2005, 35(10): 55–58.
He Y D. Economic analysis of MTO process and traditional ethylene industry [J]. Petroleum Refinery Engineering, 2005, 35 (10): 55–58.

[8] Wang C Y, Wang W, Sun Y J, et al. Hybrid modeling of methanol to olefin reaction kinetics based on the artificial neural network [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(12): 5065–5077.

[9] 赵飞. 国内四种工业化 MTO 工艺分析 [J]. 化工管理, 2018, 26: 129–130.
Zhao F. Analysis of four kinds of industrial MTO process in China [J]. Chemical Enterprise Management, 2018, 26: 129–130.

[10] 李晓红,王洪涛,郑毅骏,等. 丙酮转化生成乙烯和丙烯过程的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2023, 39(3): 240–245.
Li X H, Wang H T, Zheng Y J, et al. Study on acetone conversion into ethylene and propylene [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2023, 39(3): 240–245.

[11] 汤积睿,孙洪涛,谭敏,等. 一种利用 MTO 副产物 C4+增产低碳烯烃的装置: CN 219765285 U [P]. 2022–09–29.
Tang J R, Sun H T, Tan M, et al. The invention relates to a device for increasing low carbon olefins by using C4+ by-product of MTO: CN 219765285 U [P]. 2022–09–29.

[12] 张佳佳,王玲玲,洪正鹏,等. 一种甲醇制烯烃并联产汽油和芳烃的工艺: CN 105254462 A [P]. 2016–01–20.
Zhang J J, Wang L L, Hong Z P, et al. The invention relates to a process for producing olefin from methanol and co-producing gasoline and aromatics: CN 105254462 A [P]. 2016–01–20.

[13] 郝小明,梁旭辉,秦超. 碳四轻烃耦合 MTO 工艺多产烯烃方案探索 [J]. 煤化工, 2023, 51(2): 53–56.
Xi X M, Liang X H, Qin C. Exploration of productive olefin by coupling C₄ light hydrocarbon utilization process with MTO process [J]. Coal Chemical Industry, 2023, 51(2): 53–56.

[14] 高文刚,李国锋,赵良,等. MTO 副产物 C4+增产双烯工艺的简介及与 MTO 结合的分析 [J]. 内蒙古石油化工, 2013, 15: 65–66.
Gao W G, Li G F, Zhao L, et al. A brief introduction to the process of increasing production of diene by C4+ as a by-product of MTO and analysis of its combination with MTO [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2013, 15: 65–66.

[15] Parkinson G. Arco chemical licenses its superflex propylene process [J]. Chemical Engineering, 1998, 105(7): 25.

[16] 夏华,任丽萍,赵国良,等. 全结晶 ZSM-5 分子筛催化剂研究及工业应用 [J]. 工业催化, 2017, 25(10): 58–63.

- Xia H, Ren L P, Zhao G L, et al. Study of holocrystalline ZSM-5 zeolite catalyst and its commercial application [J]. *Industrial Catalysis*, 2017, 25(10): 58-63.
- [17] 张远征. 烯烃催化裂解制低碳烯烃技术的研究进展 [J]. *石油化工*, 2008, 37(8): 852-857.
- Zhang Y Z. Advances in catalytic cracking of higher olefins to light olefins [J]. *Petrochemical Technology*, 2008, 37(8): 852-857.
- [18] Calamur N, Huff J G A, Lindahl H A. Olefins process which combines hydrocarbon cracking with coupling methane: US 5254781 [P]. 1993-10-19.
- [19] Freitez J, Galiasso R, González Y, et al. Pyrolysis of cracked gasoline into olefins: I. design and construction of a cold model for circulating type reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 50(5): 2726-2735.
- [20] Lu T T, Sun Y F, Wang Z W, et al. Improved catalytic performance on post-treated zeolites SAPO-18 for 1-butene cracking [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(12): 5195-5205.
- [21] 白宇恩, 张彬瑞, 刘东阳, 等. ZSM-5 分子筛酸性能和孔C5 烯烃催化裂解性能的影响 [J]. *化工学报*, 2023, 74(1): 438-448.
- Bai Y E, Zhang B R, Liu D Y, et L. Influence of synergistic effect of acid properties and pore structure of ZSM-5 zeolite on the catalytic cracking performance of pentene [J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(1): 438-448.
- [22] 李晚秋, 李玉峰, 刘冰, 等. ZSM-5 分子筛形貌与尺寸对己烯催化裂解制丙烯的影响 [J]. *天然气化工-C1 化学与化工*, 2022, 47(4): 113-119.
- Li W Q, Li Y F, Liu B, et al. Effect of morphology and size of ZSM-5 zeolites on catalytic cracking of hexene to propylene [J]. *Natural Gas Chemical Industry-C1 Chemistry and Chemical Engineering*, 2022, 47(4): 113-119.
- [23] 张嘉兴, 张睿, 孟祥海. 轻烃催化裂解气分离技术对比 [J]. *石油化工*, 2018, 47(4): 344-349.
- Zhang J X, Zhang R, Meng X H. Comparison of separation techniques for catalytic cracking gas of light hydrocarbons [J]. *Petrochemical Technology*, 2018, 47(4): 344-349.
- [24] 陆炫彤, 赵金, 邓春. 丙烷脱氢反应气分离提纯丙烯和氢气过程严格模拟与能效评估 [J]. *过程工程学报*, 2023, 23(1): 144-153.
- Lu X T, Zhao J, Deng C. Rigorous modelling and energy performance evaluation for PDH reaction gas separation and hydrogen purification [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2023, 23(1): 144-153.