

提高甲醇制烯烃装置急冷水低温热源利用和降低固含

李双红

国能新疆化工有限公司 新疆 乌鲁木齐 831400

摘要: 甲醇制烯烃装置急冷水的合理利用是工业生产中一个重要环节,它可以提高生产效率,缩短生产周期,提高经济效益。随着甲醇生产技术的发展,人们已经开始认识到甲醇工艺对生产安全、经济、环保的益处,但对急冷水低温热能的利用却显得有些不足。另外装置在运行中饱受急冷水固含量高困扰,换热器、空冷器、塔器堵塞,严重时制约装置生产负荷,因此降低急冷水固含量和提高急冷水低温热能的利用迫在眉睫。

关键词: 甲醇制烯烃装置;急冷水;合理利用

引言: 随着我国经济的快速发展,对烯烃类化工原料的需求量迅速增加。2022年我国乙烯产能已达4675万吨/年,丙烯产能超过5668万吨/年,烯烃主要依靠以石油为原料的裂解法和以天然气为原料的蒸汽裂解法生产。但受限于石油和天然气资源的有限,这两种传统生产烯烃的途径已难以满足需求增长。甲醇制烯烃技术作为一种以煤为原料,具有自主知识产权的烯烃生产新技术,发展势头迅猛,到2022年底,全国已建成投产的甲醇制烯烃装置约24套,产能超过1079万吨/年。甲醇制烯烃装置中的急冷水系统,对烯烃气体的冷却洗涤起到关键作用,如何合理有效地利用其中的低品位热量,既确保装置平稳连续运行,又可收回热值提高经济效益,是目前亟待解决的问题。

1 甲醇制烯烃装置工艺概况

甲醇制烯烃(MTO)技术是利用甲醇为原料,在分子筛催化剂的作用下选择性生成轻质烯烃的工艺技术。该技术以甲醇取代原油,实现从煤炭等非石油资源向烯烃的转化,对实现国家能源结构多元化具有重要意义。目前,MTO技术已成功实现工业应用,典型的工艺路线包括DMTO、SMT0、SHMTO等。

MTO装置主要由预热区、反应再生区、急冷水洗区和烯烃分离区组成。在预热区,原料甲醇预热至反应温度后进入反应再生区的流化床反应器,在400-550℃、0.1-0.3MPa条件下发生反应生成烯烃,经过热量回收后,进入三旋旋风分离器后反应气与来自四级旋风分离器的气体汇合进入急冷塔下部,入塔前的管线上设置急冷水喷淋设施,对反应气进行部分脱过热。急冷塔内设有人字挡板,反应气自下而上与急冷水逆流接触,洗涤反应气中携带的少量催化剂并完成脱过热。急冷塔底设置分离结构,将急冷水分为清水和含催化剂较浓的浊水,含催化剂浓度低的急冷水(清)自塔底抽出,经急冷塔

底泵升压后送至烯烃分离单元作为低温热源,以减少烯烃分离单元蒸汽用量。经换热后返回的急冷水大部分经急冷水干式空冷器冷却到60℃后,作为急冷剂返回急冷塔,少量送至急冷水沉降罐。含催化剂浓度高的急冷水(浊)自急冷塔底抽出,经急冷水旋液泵)升压进入急冷水旋液分离系统,提浓急冷水中携带的催化剂。急冷水清液由旋液分离器顶部排出返回急冷塔底作为急冷塔底搅拌水,催化剂浓度很高的急冷水由二级旋液分离器底流入急冷水压滤机,分离出的催化剂经烘干后,可直接装袋外送;滤后的急冷水送至装置内设置的急冷水沉降罐(,沉降净化后的急冷水由沉降罐底急冷水泵送至急冷塔前反应气入口急冷水喷嘴。急冷水沉降罐设置两台,当罐底催化剂沉积到一定高度,可切换沉降罐,进行催化剂的清除工作。

急冷塔顶部设置一套气液旋流分离器,用于分离急冷后反应气中携带的液滴,以降低水洗水中催化剂含量。为减少液封盘催化剂沉积,急冷塔上部设置液封盘冲洗管线,可通入水洗水或次中压锅炉给水冲洗。

2 甲醇制烯烃装置急冷水合理利用的意义

2.1 降低装置运行成本

甲醇制烯烃装置中,急冷水含有大量催化剂细粉,长期高温循环会导致管线、换热器频繁堵塞,影响装置平稳运行,需要频繁停车维修。如果能有效降低急冷水中的固体含量,提高分离效率,则可以减少堵塞发生,延长装置的连续运行周期,从而降低停车检修次数,减少备件更换和维护费用,节约运行成本^[1]。

2.2 提高装置稳定性

由于急冷水中的催化剂细粉,原有的利用方式会造成下游换热器堵塞。可以用以下方法提高装置稳定性

2.2.1 增加高效率沸腾床,对沸腾床再生频次与固含关系进行分析,制定出合理的再生频次,让其既满足急

冷水固含指标,又能保证沸腾床寿命周期内稳定运行。

2.2.2 后续急冷水固含会缓慢上升,提前做好预案。

2.2.3 急冷水固含降低后,水洗水补急冷水量可以降低,同时污水外输量可以降低,急冷水沉降罐考虑切除系统。

2.2.4 水质提升后,净化水外送量相应提高,污水汽提塔操作将重新调整。

2.2.5 换热器、空冷器、污水池等清洗清淤频次下降,合理安排清洗清淤工作。

2.2.6 对急冷水固含优化操作将重新进行水平衡核算。

2.3 增加经济效益

急冷水经过沸腾床后固含降至急冷水固含量200mg/L,随后添加浮头式换热器与循环水进行换热,循环水升温后可以用至冬季管线伴热水或附近居民冬季采暖水收取低额采暖费增加公司效益

2.4 提高资源利用效率

简单的利用空冷换热冷却急冷水会使热量损失会造成能源浪费。采用添加浮头式换热器与循环水进行换热,循环水升温后可以用至冬季管线伴热水或附近居民冬季采暖可以提高资源利用效率,降低能耗^[2]。

2.5 减少环境影响

增加沸腾床过滤器,过滤器出口急冷水固含量可以降低。急冷水干式空冷器清洗频次低,可以降低成本。分离效率更高的沸腾床过滤器对降低急冷水固含量至关重要。同更加稳定的运行也有利于减少事故发生频率,降低安全和环境风险。

3 甲醇制烯烃装置急冷水利用中存在的问题

甲醇制烯烃装置中的急冷水起到冷却高温反应气的作用,能够回收反应气中的热量。但是,在利用急冷水热量的过程中存在一些问题,影响着装置的长周期稳定运行。

3.1 急冷水中含有大量催化剂细粉

甲醇制烯烃装置采用流化床反应器,反应温度高达350-550°C。在如此高温条件下,催化剂发生严重的磨损。根据DMTO工艺中D803C-II01催化剂的实验数据显示,其磨损率高达6.17%。反应生成的烯烃气体进入急冷塔进行冷却,同时也带入了大量细小的催化剂粉末^[3]。统计结果表明,进入急冷塔的催化剂细粉中,90%以上的粒径在10μm以下。这些细小的催化剂粉随急冷水循环,持续累积,已经有数据证实,急冷水中的固体浓度可以高达1000mg/L。

3.2 催化剂细粉堵塞管线和设备降低效率

大量含催化剂细粉的急冷水,直接影响了管线和设

备的使用。首先,过滤器中细粉含量过高,会堵塞过滤器,降低过滤效率。其次,换热器中细粉含量过高,会降低换热效率,并导致换热器需频繁停产检修清洗。统计数据显示,DMTO工艺滤器的平均使用周期仅3个月就需要进行清洗。再者,细粉还会堵塞水洗塔中的设备,增加水洗塔的压力降,根据多套装置的数据统计,水洗塔的平均检修周期仅为1年一次。上述堵塞问题严重影响装置的连续平稳运行。

3.3 反应副产物腐蚀管线和设备

甲醇转化反应的副产物中,包含了甲烷、乙烷、CO_x、有机酸等。这些物质随急冷水循环浓缩,尤其是酸性物质如甲酸、乙酸,会降低急冷水的pH至强酸性,导致管线和设备严重腐蚀。为控制pH,需要向循环水体系内大量添加碱,这不仅增大了运行成本,也加剧了设备损坏的问题。统计数据显示,注碱量每年约增加15%。

3.4 提高急冷水热量的合理利用程度

急冷水热量利用过程中面临的催化剂细粉、反应副产物以及油质物质堵塞、腐蚀等一系列问题,这些问题直接导致管线和设备的检修周期短、运行效率低,从而严重影响甲醇制烯烃装置的长周期稳定运行。必须研究有效的措施进行改进,以提高急冷水热量的合理利用程度^[4]。

4 甲醇制烯烃装置急冷水的合理利用措施

4.1 提高急冷水中催化剂细粉分离效率

甲醇制烯烃反应过程中,SAPO-34分子筛基催化剂在高温流化床反应器内易发生磨损,磨损率可达6.17%。经过三级旋风分离器处理后,进入急冷水洗系统的催化剂细粉粒径主要在10μm以下。这些微细的催化剂颗粒大量积聚,严重影响急冷水热量的回收利用。为有效除去急冷水中的催化剂细粉,可考虑采取以下措施:

(1) 改造旋液分离器。

(2) 配沸腾床过滤器,过滤器出口急冷水固含量降低。急冷水干式空冷器清洗频次低,入冬前、开春后各清洗一次。分离效率更高的沸腾床过滤器对降低急冷水固含量至关重要。某MTO装置改造后,急冷水固形物含量从1000mg/L降至70mg/L以下。

(3) 设置专用沉降池。利用沉降法进一步除去急冷水中的催化剂细粉。经过沉降,固体颗粒含量可降低30%以上。此法可与过滤法联用,进一步提升整体分离效率。

(4) 扩大急冷塔内的气液分离空间,增设分离装置。例如设置人字挡板及旋流板除沫器,延长气液的分离时间,利用自然沉降除去部分颗粒。或增设旋风分离模块,进一步提纯急冷水^[5]。

(5) 定期清洗热交换设备。针对性地清除换热器内

壁积累的催化剂颗粒,可延长设备运行周期,提高热交换效率。

通过配套采取上述措施提高急冷水的纯净度,可以显著改善热交换系统结垢堵塞的状况,降低清洗频次,实现装置的长周期稳定运行。

4.2 改造急冷水热量回收系统

为了降低含催化剂细粉的急冷水对热交换设备的影响,可以考虑改造现有的热回收系统。主要改造方案如下:

4.2.1 将烯烃分离换热器热源改为水洗水

由于水洗水无机械杂质污染且温度稍低,改用水洗水作为烯烃分离换热器的热源,可以明显降低设备内部的结垢问题,延长稳定运行的周期。虽然水洗水流量大,但温度梯度可以满足热交换的需要,基本不会影响换热效果。这种转换可以有效避免急冷水中的催化剂细粉堵塞换热设备,是当前改造的简易可行方案。

4.2.2 采用有机工质余热发电系统回收急冷水热量

考虑到110°C左右的急冷水具有可观的低品位热量,可以建立换热系统对其进行回收利用。工作原理是急冷水经过沸腾床后固含降至急冷水固含量200mg/L,随后添加浮头式换热器与循环水进行换热,循环水升温后可以用至冬季管线伴热水或附近居民冬季采暖水收取低额采暖费增加公司效益。

4.2.3 优化运行参数

可以通过优化热系统的运行参数,科学地减缓结垢过程,提高热交换稳定性。首先,适当提高温度,保持在100°C左右,可以抑制醛酮化合物发生聚合反应生成大分子聚合物。其次,控制急冷水pH在8左右,减弱碱性条件促进醛酮化合物发生缩合反应的作用。再者,建立热交换设备的定期清洗机制,根据污垢积累情况确定最佳的设备切洗周期。最后,建立热系统的数学模型,进行热工参数的动态优化,使急冷水循环过程中的能量损失最小化,热效率最大化^[6]。

4.3 低温发电回收热量

为进一步合理利用急冷水中的热量,也可考虑采用进行低温发电。该技术以有机工质为工作流体,通过热交换、膨胀、冷却的循环过程实现热发电。具体措施

如下:

(1) 设置有机工质发电系统。将110°C左右的急冷水在换热器中与有机工质热交换,有机工质吸热汽化成高温、高压气体,推动涡轮机进行发电。涡轮机排出的低温有机气体经冷凝器冷却液化,再由循环泵送入换热器与急冷水热交换,完成循环。

(2) 优化有机工质的选择。有机工质直接影响系统的热效率。一般选择沸点低、热容较大、环保性好的低沸点有机流体。

(3) 并联连接烯烃分离换热器。并联烯烃分离换热器,可进一步回收急冷水的热量。据数据,烯烃分离换热器的负荷可使急冷水冷却至88°C左右。并联连接可减少有机朗肯循环系统的热负荷,提高发电效率。

结束语

综上所述,甲醇制烯烃装置急冷水热量的合理高效利用对提升装置经济效益意义重大。目前,急冷水热量利用存在催化剂细粉影响、换热器结垢等问题,无法实现长周期稳定运行。为解决这一难题,需要从增加沸腾床提高固液分离效果、改造换热系统、低温换热回收热量等方面进行综合治理。改造后,不仅可以降低检修成本,实现连续平稳运行,还可以通过余热发电增加经济收入。今后,还需要继续研发新型高效过滤材料,开发适用急冷水低温的发电设备,以进一步提升热量利用水平。

参考文献

- [1]李明一,周建红,文敏等.甲醇制烯烃装置急冷水洗工艺问题分析[J].炼油技术与工程,2022,52(11):35-39.
- [2]于泳,宋艳红,陶全保等.甲醇制烯烃装置脱甲烷和丙烯回收控制的模拟优化[J].石化技术与应用,2022,40(06):416-422.
- [3]曹博雅,田涛.煤制烯烃行业MTO急冷水除固技术[J].清洗世界,2022,38(08):3-5.
- [4]姜思远.甲醇制烯烃装置急冷水的合理利用[J].氮肥与合成气,2021,49(08):10-12+15.
- [5]李海明.甲醇制烯烃产品分离过程的用能分析及工程优化[D].浙江工业大学,2020.
- [6]张蕾.甲醇制烯烃工业装置降低急冷水固含量工艺改造[J].广东化工,2018,45(05):215+235.