

甲醇制烯烃MTO装置优化创新与长周期运行探讨

王启明

内蒙古宝丰煤基新材料有限公司 内蒙古 鄂尔多斯 017300

摘要: 甲醇制烯烃MTO装置优化创新与长周期运行研究聚焦提升装置稳定性与长周期运行目标。甲醇制烯烃技术大体已经成熟,我国已经成为全球甲醇制烯烃技术的引领者,世界甲醇制烯烃新质生产力的领跑者。甲醇制烯烃技术在我国得到大规模工业推广已是不争的事实,也是目前盈利能力最好、发展潜力最大的现代煤化工领域,但煤制烯烃技术仍有进一步提升改进的空间,尤其是需要加快技术创新,早日拥有具有自主知识产权的甲醇制烯烃全流程一体化成套技术,同时做好下游产品布局与新产品开发,持续降低装置能耗、水耗、煤耗及CO₂排放量,做好“三废”处理与回收利用,加快CO₂储存及利用技术研发,持续推动煤制烯烃清洁化、高质量发展。

关键词: 甲醇制烯烃装置;优化创新;长周期运行技改措施

引言:随着化工行业的发展,甲醇制烯烃MTO装置作为生产乙烯、丙烯等关键化学品的重要手段,其操作运行优化与长周期性备受关注。然而,现有MTO装置在运行过程中面临吨烯烃/耗甲醇量瓶颈值、催化剂跑损、急冷水洗系统堵塞及污水处理压力等挑战。因此,优化装置工艺操作、提高旋风分离器效率、降低污水排放量及实现绿色生产成为亟待解决的问题。本研究旨在深入探讨甲醇制烯烃装置的优化与长周期运行技术,为装置安稳长满优提供理论支持与实践指导。

1 甲醇制烯烃装置发展历程

1.1 MTO装置工艺类型

UOP/HYDRO的MTO工艺,UOP/Hydro工艺以粗甲醇或产品级甲醇为原料生产聚合级乙烯/丙烯,反应采用流化床反应器,反应温度为400~500℃,压力为0.1~0.3MPa,乙烯+丙烯选择性可达80%,乙烯和丙烯的摩尔比可为0.75~1.50;其催化剂型号为MTO-100,主要成分是SAPO-34(硅、铝、磷)。为提高产品气中乙烯和丙烯的收率,UOP公司开发了将甲醇制烯烃工艺与C₄、C₅烯烃催化裂解工艺(olefins cracking process, OCP)进行耦合的技术,其双烯(乙烯+丙烯)选择性可高达85%~90%,并可在较大范围内调节乙烯/丙烯比。2011年,惠生(南京)清洁能源股份有限公司取得UOP公司授权,建设产能29.5万吨/年烯烃的甲醇制烯烃工业化装置,于2013年9月首次成功开车,并产出合格产品。截止目前国内投产运行MTO装置7套。

中国科学院大连化学物理研究所(简称大连化物所)在20世纪80年代开始进行MTO研究工作。2004年,大连化物所、陕西新兴煤化工科技发展有限公司和中国石化洛阳石化工程公司合作,进行了DMTO成套工业技

术的开发,建成万吨级甲醇制烯烃工业试验装置,于2006年完成工业试验,甲醇转化率近100%,选择性达90%以上。2010年8月,采用DMTO工艺的全球首套百万吨级工业化装置—神华集团内蒙古包头煤制烯烃项目建成投运。该项目包括180万吨/年煤基甲醇装置、60万吨/年聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯)联合石化装置,甲醇转化率达到99.9%以上,乙烯+丙烯选择性达到80%以上^[1]。

在DMTO工艺基础上,大连化物所进一步开发了DMTO-II工艺。该工艺增加了C₄以上重组分裂解单元,即将烯烃分离单元产出的C₄及C₄以上组分进入裂解反应器,裂解反应器采用流化床反应器,催化裂解单元使用催化剂与甲醇转化所用催化剂相同,在流化床反应器内,实现C₄+组分的催化裂解,生成以乙烯、丙烯为主的混合烃产品。2020年11月第三代甲醇制烯烃(DMTO-III)技术在北京通过技术成果鉴定,DMTO技术历经三代,不断突破,使我国在甲醇制烯烃技术领域保持了持续的国际领先地位。与前两代技术相比,在反应器尺寸基本不变的情况下,第三代技术使甲醇处理量从每年180万吨提升到360万吨,换算成烯烃的产量,就是从每年60万吨增加到135万吨;吨烯烃甲醇单耗从之前的3吨下降到2.6至2.7吨。第三代技术的单套装置甲醇处理能力大幅增加,单位烯烃成本下降10%左右,能耗明显下降,经济性显著提高。截止目前国内投产运行DMTO装置18套。

中国石化上海石油化工研究院于2000年开始MTO技术研发。2007年,该院与中国石化工程建设公司合作开发出SMT0成套技术,并在北京燕山石化建成100t/d的SMT0工业试验装置。该技术采用自主研发的SMT0-1催化剂,甲醇转化率大于99.5%,乙烯+丙烯的选择性大于81%,乙烯+丙烯+丁烯的选择性大于91%。2008年该院

完成了甲醇年进料180万吨SMTO工艺包开发。2011年10月,采用SMTO工艺的中原石化甲醇制烯烃示范项目一次开车成功,装置规模为年加工甲醇60万吨制烯烃。截止目前国内投产运行SMTO装置4套。

2010年,世界首套大型工业化甲醇制烯烃装置(采用DMTO技术)在神华包头一次投料试车成功后,神华集团通过该示范装置的工业化运营过程中积累的丰富经验,进行了大量新工艺与技术的开发,包括MTO新型催化剂(SMC-1)的开发,于2012年成功研发了新型甲醇制烯烃催化剂SMC-1。神华集团申请了甲醇转化为低碳烯烃的装置及方法的专利,并完成了180万吨/年新型甲醇制烯烃(SHMT0)工艺包的开发。2012年9月,采用SHMT0工艺的神华新疆甘泉堡180万吨/年甲醇制68万吨/年烯烃项目投料试车成功,该装置工业化运行效果表明,其乙烯选择性为40.98%,丙烯选择性为39.38%,C2~C4选择性90.58%,甲醇转化率99.70%。截止目前国内投产运行SHMT0装置1套。

1.2 目前MTO装置存在的问题

急冷塔内件被高温产品气中催化剂颗粒垢物堵塞,造成急冷塔压差升高,急冷塔内各段水循环无法建立影响催化剂洗涤效果,此过程伴随产生恶性的循环,急冷塔无法正常洗涤催化剂,反向加速急冷塔内件被堵塞的周期与程度。产品气携带大量催化剂颗粒进入后续分离塔冷却系统,对装置长周期稳定运行带来挑战,安全生产带来一些隐患风险。

MTO反应器为快速流化床反应工艺,反应器内和缓冲罐内旋风分离器均不能完全分离产品气中催化剂,产品气中携带催化剂颗粒进入急冷水系统,堵塞急冷塔内件和后续急冷水系统换热器设备,造成产品气无法降温至正常操作温度,需要频繁清洗才能保证换热器冷却器效果,同时影响装置长周期安全稳定运行^[2]。

2 甲醇制烯烃装置优化创新方案

2.1 MTO装置急冷塔提高催化剂洗涤效果及塔内件防堵塞研究与应用

从工艺上分析,急冷塔主要目的急冷换热和洗涤催化剂细小颗粒。急冷换热没有问最突出的问题是催化剂颗粒没有洗涤下来,从原始的工艺包数据表来看,催化剂主要是在最下段进行洗涤(中段碱洗中和酸,上段主要是水洗),而目前实际操作来看下段洗涤催化剂比较差,大量催化剂带到中段和上段,急冷塔操作全塔压降已经达到21KPa,这21KPa主要是中段和上段7层塔盘所产生的压降(因为下面8-12层为盘环塔盘,开孔面积都非常大,几乎没有什么压降),这样中段和上段每

层压降就是3KPa,那么每层塔盘的清液层高度就达到300mm,我们知道塔盘上不可能是清液层,一般都是泡沫层,所以对于600mm的板间距来说这么多泡沫,在塔板上已经没有澄清空间了,即塔盘已经液泛了。这种液泛可能是气相液泛,也可能是液相液泛,经初步分析液相液泛的可能性比较大。所以从急冷塔塔内件改造入手,应该对急冷塔的堵塞有较明显效果。塔釜I05进料口^[3]。该进料口因气相量比较大,所以选用56英寸的管径,从下图来看该管子仅在出口地方设置了一个C型挡板,而且管径高于最高液位,对于气相夹带固体颗粒的情况,通常进气口插入塔釜液面以下是比较合适的,这样在塔釜就对气相有个初步洗涤,可以减轻上部洗涤的压力,因进料口比较大,初步建议增加气相进料分布器的方案。

8-12层盘环盘塔盘设置的目的是洗涤催化剂,同时最大限度的保证塔盘不堵塞不被吹翻,接触洗涤原理与上面塔盘正好相反,该段为气相为连续相,液相为分散相,相当于下雨洗涤空气中的粉尘一样。急冷塔塔盘8层为环,9层为盘,9层以下奇偶数层逐步交换。从原理上来看洗涤应该没有问题,但是实际上洗涤效果比较差,主要原因该塔塔径6300太大,如果在第8层的某个地方水平度达不到,就会造成偏流,在以下的9-12层塔盘是无法纠正的,因此就可以解释目前洗涤差的原因。推荐采用多通道溢流式喷淋,这种结构在造纸行业经常使用,不但抗堵,而且还喷淋效果好,因结构紧凑板间距可以缩小,以增加喷淋效果,如果在某层偏流,下一层可进行自我纠正^[4]。

中段和上段塔盘的改造。通过核算中段和上段塔盘水力学没有问题,但是在机械设计时未考虑四溢流的特点,四溢流因为流程多,需要考虑各个流程通道的气液分配比要一致,气相分配一般比较容易,靠自身压力即可分配均匀,A和C通道气相面积为5.37平方,C和D通道气相面积为6.78平方,这样就要求液相也需要按此进行分配,但是实际设计时A、B、C、D四个通道的堰高是一样高,堰长分别为3780、5630、5817、6296(见下图),这样这几个通道的液相分配就没按气相的分配进行配合,所以会造成严重的气液比不平衡,严重影响塔盘效率,影响洗涤效果,因此仅需要对该段每层塔盘的堰进行改造即可。

2.2 MTO装置反应器减少催化剂跑损研究与应用

反应器与急冷塔之间增加静电除尘装置。由于从反应器出来的产品气中主要携带的是粒径小于10微米的催化剂细粉颗粒,这些小粒径的催化剂细粉颗粒可以通过

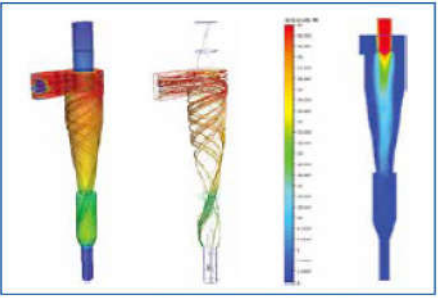
静电除尘设备进行吸附处理。静电除尘设备是利用高压电场产生的静电力使烟气中的粉尘荷电,并在电场作用下使荷电粉尘从气流中分离出来,分别向阴、阳极移动并粘附其上,然后通过振打装置振打清灰,使积灰落入灰斗。静电除尘器与其他除尘设备相比,耗能少,除尘效率高,适用于除去烟气中0.01—50 μm 的粉尘,而且可

用于烟气温度高、压力大的场合。实践表明,处理的烟气流越大,使用静电除尘器的投资和运行费用越经济^[5]。在可行性方面,静电除尘可以有效去除产品气中的催化剂细粉颗粒,设备尺寸可根据需求灵活设计。

设计改造反应器缓冲罐内使用Emtrol-Buell高效流化床旋风分离器

Emtrol-Buell 流化床旋风分离器

流体动力学研究 CFD Study



计算机流体动力学模型 (压强, 颗粒轨迹, 气流速度)

Emtrol-Buell 精良的 CFD 流体动力学研究程序能够在不同的给定工况条件下有效预测旋风分离器的性能,包括:

- 进出口气体速度
- 旋风分离器压降
- 旋风分离器灰斗处的相对负压
- 预计催化剂的跑损
- 其它

Emtrol-Buell 典型的再生器两级旋风分离器累积收生效率超过 99.997%。

计算机有限元分析 FEA Analysis

自 1989 年以来,Emtrol-Buell 一直为旋风分离器的设计提供全面的二维有限元分析 (FEA) 模型。为了适应非对称 / 或非均匀载荷,还提供三维建模和内部分析,以确保及应对设计变更。三维建模使得对独特的载荷条件进行详细设计成为可能,并能描述非对称载荷的影响。尽管三维有限元模型主要用于分析旋风分离器的载荷和压力引起的一次膜和弯曲应力,它也可以用于分析集气室裙座中的热梯度产生的二次热应力。

Emtrol-Buell 迄今已经提供了 500 多个 FEA 模型,其中包括:

- 热应力的二维轴对称建模
- 压力容器的三维壳单元建模
- 复杂几何体的三维砖单元模型

Emtrol-Buell 为每一套旋风分离器系统进行精良的针对性设计,包括使用计算机有限元分析确保机械结构在常规载荷及热膨胀载荷下具有可靠的强度。



计算机有限元分析显示应力分布状况

图1 Emtrol-Buell高效流化床旋风分离器

结束语

综上所述,本研究通过对甲醇制烯烃装置的优化创新与长周期运行技改技措的深入探索,不仅提高MTO装置的整体运行效率并延长运行周期,还显著降低催化剂单耗及吨烯烃耗甲醇的能耗,为实现绿色生产与可持续发展目标奠定了坚实基础。未来,随着技术的不断进步和创新,甲醇制烯烃装置的优化与节能降耗将持续向更高层次迈进,为化工行业带来更加显著的经济与环保效益。我们期待更多科研力量与产业界合作,共同推动这一领域的持续进步与发展。

参考文献

[1] 陈建军,姚建国.甲醇制烯烃醇法工艺装置的规划与

设计[J].化工装备,2019,35(05):9-10.

[2] 刘春生,李敏.甲醇制烯烃生产技术现状与发展[J].石油化工,2019,47(05):17-18.

[3] 董永平,刘燕,王领,颜欢,褚雅志.分流式降液管的筛孔塔板流体力学性能研究[J].石油与天然气化工,2017,46(05):47-50.

[4] 杨利.甲醇制烯烃装置催化剂跑损和水系统堵塞分析[D].西北大学,2020.

[5] 赵正伟.甲醇制烯烃装置催化剂跑损原因分析[J].辽宁化工,2013,42(12):1481-1483.