

# 流化床甲醇制烯烃含烃催化剂锁斗分离技术研究及应用

王吉平\*, 苏应玺, 董国亮, 孔爱平, 姜 骋, 高 聪  
(华亭煤业集团有限责任公司聚丙烯项目筹建处, 甘肃 华亭 744100)

**摘要:**介绍了传统流化床甲醇制烯烃装置中反应器产生的废催化剂回收工艺,分析了反应器产生的废催化剂中含烯烃的原因,说明了废催化剂含烯烃的安全风险和传统回收废催化剂工艺的缺陷。详细介绍了 FMTP 装置中对废催化剂回收系统的工艺改进、流程设计、操作方法和安全可靠性能。

**关键词:**FMTP;流化床;反应器;催化剂;磨损;锁斗;回收;爆炸

**中图分类号:**TQ221.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)02-0219-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.046

## Research on lock hopper separation technology of catalyst for methanol to olefin in fluidized bed and application

WANG Ji-ping\*, SU Ying-xi, DONG Guo-liang, KONG Ai-ping, JIANG Cheng, GAO Cong  
(PP Project, Huating Coal Corporation Co., Ltd., Huating 744100, China)

**Abstract:**This paper introduces the recovery process for waste catalyst generated in the reactor of traditional fluidized bed in methanol to olefin plant, analyzes the reasons that the waste catalyst generated in the reactor contains olefin, explains the risk of the olefin content in waste catalyst and the defects of the traditional recovery process for waste catalyst. It also emphasizes on the process improvement, process design, operation method and safety advantages of the waste catalyst recovery system in FMTP plant.

**Key words:**FMTP; fluidized bed; reactor; catalyst; abrasion; lock bucket; recovery; explosion

甲醇制烯烃工艺是煤制烯烃产业链中的关键步骤,工艺流程主要为在合适的操作条件下,以甲醇为原料,选取适宜的催化剂(SAPO-34分子筛等),在固定床或流化床反应器中通过甲醇脱水制取低碳烯烃。流化床甲醇制烯烃工艺中,MTO工艺的代表技术有环球石油公司(UOP)和海德鲁公司(Norsk Hydro)共同开发的UOP/Hydro MTO技术,中国科学院大连化学物理研究所自主创新研发的DMTO技术,清华大学自主研发的FMTP技术<sup>[1]</sup>。目前,MTO和DMTO工艺已有生产装置建成投产,FMTP技术首次工业化装置正在中国华能华亭煤业公司建设之中<sup>[2]</sup>。在所有流化床甲醇制烯烃装置中,甲醇制烯烃反应器和再生器都属于流化床反应器,连续生产过程中催化剂因摩擦和热崩有一定比例破损。为了不降低甲醇制烯烃反应速率和减少将废催化剂带入急冷水洗系统,需要将其及时从反应器中分离出来。但由于来自反应器的废催化剂中夹带了低碳烯烃可燃气体,来自再生器中的废催化剂中夹带了空气,如果输送收集到同一个废催化剂罐内,可燃气体与空气混合就存在燃烧和爆炸的风险。在MTO和

DMTO装置中,仅在反应器三旋回收催化剂罐底部设置了置换氮气,需要人工操作置换,仍然存在置换不彻底将烯烃排入废催化剂罐的风险。因此,在FMTP反应再生系统设计过程中,针对该问题进行优化设计,在反应器废催化剂回收储罐底部设计了锁斗,锁斗上设计了置换氮气,在催化剂入口、出口和泄压管道上,以及氮气充压、置换和输送管道上都设置了气动阀,设计了阀门顺序控制程序,实现了对废催化剂进行彻底置换和自动操作的目的,保证了收集废催化剂流程的安全性。

## 1 流化床甲醇制烯烃工艺废催化剂含烯烃的原因分析

### 1.1 流化床甲醇制烯烃反应流程

流化床甲醇制烯烃反应发生在流化床反应器中,气相甲醇从反应器底部分布管进入,通过甲醇制烯烃催化剂时发生化学反应,催化剂催化转化甲醇是一个非常复杂的反应过程,转化产物和转化效果强烈依赖催化剂。在酸性催化剂作用下,甲醇转化为烃类,其中包含了甲醇转化为二甲醚的反应、催化

收稿日期:2019-10-17;修回日期:2019-12-05

作者简介:王吉平(1983-),男,本科,工程师,从事煤制甲醇和甲醇制烯烃项目工艺设计、施工管理、试车管理、生产管理及工艺优化改造工作,通讯联系人,0933-7789115,331070804@qq.com。

剂表面的甲氧基团进一步形成 C—C 键的反应和一系列形成烯烃的反应。主要路径是甲醇在催化剂中形成“碳池”引发反应,甲醇与“碳池”作用并行地产生乙烯、丙烯、丁烯等小分子烯烃;反应过程中“碳池”逐渐转化为结炭;所生成的小分子烯烃在酸催化剂的作用下可以发生聚合反应形成较大的烯烃,而较大的烯烃在合适的反应条件下也可以发生裂解反应,转化为小分子产物;小分子烯烃也可以通过与甲醇的烷基化反应,转化为多 1 个 C 原子的烯烃<sup>[1]</sup>。

### 1.2 甲醇制烯烃废催化剂含烯烃的原因

流化床甲醇制烯烃反应器使用的微球催化剂平均直径在 60  $\mu\text{m}$  左右、堆积密度约 800  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,流化密相床层密度 400~500  $\text{kg}/\text{m}^3$ <sup>[3]</sup>。气体原料从反应器底部进入反应器,经过管式气体分布器后作为流化气体与催化剂接触。气相原料在流化状态的催化剂间发生反应,催化剂一方面有物理性摩擦破损,另一方面由于气体分子在催化剂内部孔隙反应,反应过程热量和体积变化会引起催化剂破裂。催化剂的磨损指数一般在 1.0%~1.2%<sup>[4]</sup>。破损的催化剂由于质量变小,在流化床中的力平衡被打破,随着出反应器的气体流向下游,经一级、二级旋风分离器后主要由三级旋风分离器分离出来。但由于废催化剂内部孔隙和催化剂间隙的裹挟作用,必然导致一定比例的反应气体进入回收催化剂储罐。

## 2 流化床甲醇制烯烃工艺废催化剂含烯烃的危害

### 2.1 流化床甲醇制烯烃废催化剂回收工艺

由于流化床甲醇制烯烃的反应器和再生器都是流化床,产品气和烟气均会携带部分催化剂出来,含有一定量气体的废催化剂通过各自的三级旋风分离器后,大部分催化剂捕集下来进入回收催化剂储罐,大量气体经三级旋风分离器顶部的四级旋风分离器处理后回到主管道。废催化剂在回收催化剂储罐内收集达到一定量后,反应器废催化剂通过回收催化剂储罐底部氮气输送到废催化剂罐,再生器废催化剂通过回收催化剂储罐底部空气输送到废催化剂罐,即反应器和再生器内产生的废催化剂储存于同一罐内。

### 2.2 废催化剂含烯烃的危害

流化床甲醇制烯烃的反应器和再生器各自设计了废催化剂回收储罐,分别使用氮气和空气利用气力输送原理向废催化剂回收系统输送废催化剂,但

出于反应器和再生器的废催化剂间歇性输送和降低设备投资的考虑,废催化剂罐仅设计了 1 台。乙烯在空气中体积爆炸极限是 2.7%~36.0%,丙烯空气中体积爆炸极限是 2.0%~11.0%<sup>[5]</sup>,可见爆炸下限非常低。如果反应器催化剂回收储罐内的废催化剂中夹带的烯烃含量超标,极有可能在废催化剂输送到废催化剂储罐后烯烃聚集,与废催化剂罐内原有空气混合,导致可燃气体含量超标,遇静电火花甚至引起爆炸。因此,此设计存在一定安全风险。

## 3 MTO 和 DMTO 装置对含烯烃废催化剂的处理方法

MTO 和 DMTO 装置在反应器和再生器三级旋风分离器下都设置了三旋回收催化剂罐,连续收集来自三级旋风分离器底部的废催化剂。废催化剂主要是磨损破碎的催化剂,粒度在 10  $\mu\text{m}$  以内<sup>[6]</sup>。反应器三旋回收催化剂罐底部设置了氮气,一方面促进废催化剂中的水分蒸发,防止凝结结块,另一方面置换出废催化剂中的工艺气,防止积累和带入废催化剂罐。三旋回收催化剂罐本体上设置了远传和就地温度计、压力表,可间接判断回收催化剂罐中的废催化剂量,当废催化剂达到较高料位时,由工人手动使用氮气向废催化剂罐输送废催化剂,再生器系统使用工厂空气向废催化剂罐输送废催化剂。

## 4 FMTP 装置对含烯烃废催化剂的处理方法

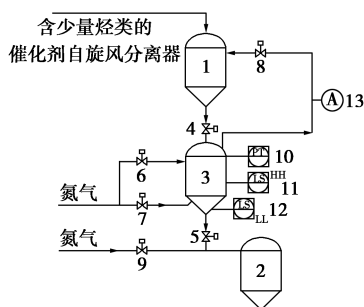
### 4.1 FMTP 装置含烯烃废催化剂处理工艺

与传统流化床甲醇制烯烃废催化剂回收工艺相比较,FMTP 装置在原有催化剂回收装置的基础上增加了锁斗系统,使由回收催化剂储罐来的废催化剂先集中收集在锁斗中,锁斗底部设有氮气管线,氮气与废催化剂进行逆向接触,汽提出废催化剂中携带的可燃气,含烯烃的汽提气经脱气管线返回工艺气系统,经汽提后的废催化剂由锁斗底部的卸剂管线进入废催化剂储罐<sup>[7]</sup>。脱气管线上设置分析取样点,准确分析废催化剂汽提氮气中的可燃气体含量,消除了安全隐患,保证系统稳定运行。

### 4.2 锁斗系统流程

FMTP 装置催化剂回收系统增加设计了锁斗及配套的脱气管线、程控阀、物位开关和分析取样点,见图 1。采用锁斗收集回收催化剂储罐排出的废催化剂,达到设定料位时自动关闭进料切断阀、打开脱气管线切断阀,通入氮气,置换脱除废催化剂中的烯烃气体,含有烯烃的汽提气经脱气管线返回工艺气

系统;在脱气管线上设置分析取样点,准确分析废催化剂汽提氮气中的可燃气体积分数 $<0.1\%$ 后,远程控制开始卸剂流程;卸剂流程开始后,自动关闭脱气管线切断阀,打开充压氮气切断阀和卸料切断阀,锁斗内脱除烯烃的废催化剂通过气力输送进入废催化剂储罐,达到设定料位后自动关闭卸剂流程切断阀,打开进料切断阀继续收集废催化剂。



1—催化剂缓冲罐;2—废剂收集罐;3—锁斗;4—锁斗进料阀;5—锁斗出料阀;6—锁斗充压阀;7—锁斗底部松动阀;8—锁斗置换气排放阀;9—输送风阀;10—压力检测口;11—锁斗料位高高报警;12—锁斗料位低低报警;13—取样分析口

图1 废催化剂收集锁斗系统示意图

### 4.3 锁斗运行程序

锁斗需要卸废催化剂时启动锁斗卸剂程序,首先按锁斗进料开关按钮,程序开启,然后打开锁斗置换气排放阀8,对锁斗卸压,置换气排放阀8打开后,打开锁斗底部松动阀7,防止锁斗进料过程中锁斗底部催化剂堵塞,当锁斗压力小于设定值时,打开锁斗进料阀4,达到进料设定时间或锁斗料位高高报警时,关闭锁斗进料阀4,锁斗进料阀4关闭后,打开锁斗充压阀6通入氮气,吹扫置换废催化剂中的烯烃,含有烯烃的置换气经脱气管线返回工艺气系统,当达到设定时间,从分析取样口13处分析取

样,检测到置换气中可燃气体积分数达标时,顺控进入充压阶段,关闭锁斗置换气排放阀8对锁斗充压,当锁斗压力达到设定值时,打开输送风阀9,输送风阀9打开后,打开锁斗出料阀5,锁斗内脱除烯烃的废催化剂通过气力输送进入废剂收集罐2,当达到出料设定时间或锁斗料位低低报警时,依次关闭锁斗充压阀6、锁斗底部松动阀7、锁斗出料阀5、输送风阀9等,完成一次完整的锁斗卸剂过程。

## 5 结语

在流化床甲醇制烯烃废催化剂回收工艺增加锁斗后,一方面锁斗中废催化剂的吹扫置换和卸剂操作全部采用程控阀,减少了操作人员的工作量,降低了操作安全风险;更重要的是利用氮气在独立的锁斗环境中吹扫置换,彻底脱除了废催化剂中夹带的烯烃,降低了废催化剂携带可燃气体进入废剂收集罐引起燃烧爆炸的风险,消除了安全隐患。

## 参考文献

- [1] 吴秀章.煤制低碳烯烃工艺与工程[M].北京:化学工业出版社,2014.
- [2] 耿玉侠.流化床甲醇制烯烃(FMTP)工艺及工程技术开发[C].2010中国国际煤化工发展论坛论文集,2010:77-81.
- [3] 赵以辉,苏传好.流化床甲醇制丙烯(FMTP)技术催化剂损耗问题探讨[J].河南化工,2011,28(6):34-35.
- [4] 陈冬冬,郝希仁,陈曼桥,等.催化裂化催化剂热崩跑损现象的研究[J].炼油技术与工程,2007,37(3):1-4.
- [5] 吴德荣.化工工艺设计手册[M].4版.北京:化学工业出版社,2009.
- [6] 杨榕,阎伟华,杨萌.DMTO装置催化剂跑损因素分析[J].广州化工,2018,46(22):103-104.
- [7] 陈敏恒,丛德滋,方图南,等.化工原理[M].4版.北京:化学工业出版社,2015.■
- [8] 徐睿,吕宇,卢爱平.一种生产氯乙烷的方法及系统:CN103044187A[P].2013-04-17.
- [9] 张保宏,钱喜方,邵建良.利用气相氯化氢与乙醇合成氯乙烷的方法:CN102850178A[P].2013-01-02.
- [10] 严加高,袁国来,周浩,等.一种氯乙烷气相法合成工艺:CN106748633A[P].2017-05-31.
- [11] 赵莹,杨志,汤林.  $AlCl_3$  催化的有机化学反应[J].有机化学,2003,23(11):1219-1229.
- [12] 赵莹.一种N,N-二氧乙基芳胺的制备方法:CN1342645A[P].2002-04-03.
- [13] 褚效中,张维光,吕金顺,等.以岩盐为原料生产氯化氢与硫酸氢钠晶体的方法:CN101792124B[P].2012-03-07.
- [14] 沈立平,王慧青.副产盐酸解吸制氯化氢技术及应用[J].化工生产与技术,2007,14(2):48-50.
- [15] 钱运华,李东,杨勇,等.由氯代反应副产物氯化氢制备氯乙烷的方法:CN104311382[P].A2015-01-28.
- [16] 袁遥,赵莹,胡仁杰.氯乙烷的生产技术状况及其发展趋势[J].现代化工,2019,39(8):64-68.
- [17] 徐万福,刘伟,周杰文,等.一种氯乙烷的清洁生产工艺及装置:CN105254469A[P].2016-01-20.
- [18] 唐智勇,徐万福,赵小敏,等.一种氯乙烷的连续化生产方法:CN106831315A[P].2017-06-13.
- [19] 周杰文,刘伟,高国泉,等.苯氯化工艺中氯化尾气的净化吸收及循环利用方法和装置:CN106000075A[P].2016-10-12.
- [20] 唐智勇,唐永,周海斌,等.一种利用氯苯生产的副产氯化氢连续化生产氯乙烷的工艺:CN109503312A[P].2019-03-22.
- [21] 徐志伟,郭宏斌,冯辉,等.副产氯化氢综合利用技术进展[J].氯碱工业,2016,52(10):28-30.
- [22] 王农跃.芳纶原料制备中尾气氯化氢回收制氯清洁工艺[J].橡塑技术与装备,2016,42(18):20-28.■