

CO助燃剂在甲醇制烯烃装置上的应用研究

潘海涛*, 辛少琳, 苟荣恒, 杜振国
(神华新疆化工有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831400)

摘要: 甲醇制烯烃(MTO)工艺常规设置CO余热锅炉用于回收再生烟气中CO化学能。以180万t/a MTO工业装置运行数据为基础,研究了MTO工艺中使用CO助燃剂对装置运行及产品分布的影响,并与常规CO余热锅炉工艺进行了经济性对比。研究表明,使用CO助燃剂可以显著降低再生烟气中CO含量;产品气中乙烯质量分数降低0.18%;丙烯质量分数降低0.36%,丙烷、C₄和C₅量有所增加;与传统使用CO余热锅炉相比,在MTO工艺中使用CO助燃剂可降低设备投资,提高设备利用率。

关键词: 甲醇制烯烃;助燃剂;产品分布;经济性对比

中图分类号: TQ221.21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)12-0219-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.046

Industrial application of CO combustion promoter in methanol to olefin unit

PAN Hai-tao*, XIN Shao-lin, GOU Rong-heng, DU Zhen-guo
(Shenhua Xinjiang Chemical Company Limited, Urumqi 831400, China)

Abstract: A CO heat recovery boiler is usually set in a methanol to olefin (MTO) unit to recover the chemical energy of CO in regenerated flue gas. Based on the operation data of 1.8 million T/a MTO industrial plant, the influence of adding CO combustion promoter on MTO unit operation and product distribution is studied, and its economy is compared with conventional CO heat recovery boiler process. Results show that the content of CO in the regenerated flue gas can be reduced significantly by using CO-combustion promoter, however, the contents of ethylene and propylene in the product gas decrease accordingly by about 0.18% and 0.36%, respectively, and the contents of propane, C₄ and C₅ increase. Compared with the traditional CO heat recovery boiler, the use of CO-combustion promoter in MTO process can save the equipment investment and lift equipment utilization.

Key words: MTO; CO-combustion promoter; product distribution; economic comparison

低碳烯烃尤其是乙烯、丙烯是一种重要的化工基础原料,在传统工艺中,乙烯和丙烯主要由轻油、重油、轻柴油等石油产品经裂解分离生产^[1]。而甲醇制烯烃(MTO)工艺的产生,打通了煤、天然气以及生物质等非石油原料生产低碳烯烃的技术路线,已经成为我国乙烯和丙烯等化工基础原料的重要生产方式。甲醇制烯烃反应采用的SAPO-34分子筛催化剂,由于独特的孔道结构限制了分子传质,在具有较高低碳烯烃选择性的同时,催化剂也极容易积碳失活,需要通入主风持续流化烧焦再生。

在催化裂化工艺中再生器中添加CO助燃剂,以促进CO的充分燃烧,保证装置的安全生产,而铂、钨等贵金属助剂是被广泛使用的CO助燃剂。Mobil公司^[2-3]研究出的一系列贵金属助燃剂,尤其是贵金属Pt助剂,当Pt含量(1~3 mg/kg)非常低时,该助燃剂助燃性能十分显著。他们还发现,在催

化裂化中使用这类CO助燃剂时,不会影响催化裂化的产品分布。MTO工艺与催化剂裂化工艺类似,但目前已投产MTO工艺中催化剂的再生方式大多数是采用主风(空气)进行不完全再生,再生烟气中含有大量的CO,一般采用设置CO-余热锅炉,用于回收烟气的化学能和热能。CO助燃剂能否在MTO装置中使用未见先例,本文中基于某厂180万t/a MTO工业装置,探索了工业条件下加注CO助燃剂对装置运行及产品分布的影响,并与常规CO-余热锅炉工艺进行了经济性对比,为下一步研究提供了实践支撑。

1 操作方案

1.1 加注流程及加注量

现场增设1个小型CO助燃剂专用加剂罐,通过此罐将CO助燃剂加入再生器系统,附件包括充

收稿日期:2020-08-01;修回日期:2020-10-09

作者简介:潘海涛(1986-),男,硕士,工程师,研究方向为甲醇制烯烃工艺,通讯联系人,panhaitao_1@163.com。

压氮气管线及罐体压力表等,具体流程见图 1 所示。

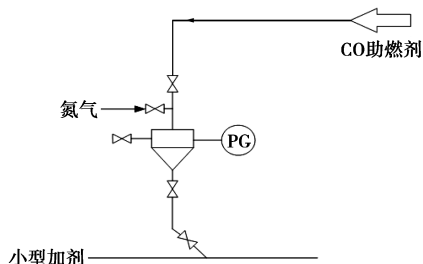


图 1 CO 助燃剂加注流程

CO 助燃剂注入量以反再系统总藏量为参照,CO 助燃剂加注方式采用先缓慢加入,达到一定藏量占比后每天少量补充的方式进行。加注量计算如下:

$$M = Q \times p \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中, M 为 CO 助燃剂注入量,kg; Q 为反再系统总藏量,t; p 为 CO 助燃剂质量分数,一般为 0.5%。

1.2 CO 助燃剂性质

本次试验采用某公司生产的新型 LZ-5B 型 CO 助燃剂,主要技术指标见表 1 所示。目前主要应用于提高催化裂化催化剂的烧焦效率。

表 1 CO 助燃剂技术指标

项目	指标
铂含量/%	0.050±0.002
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	100~260
松装密度/(g·mL ⁻¹)	0.85~1.20
40~105 μm 标准筛通过率/%	≥60
一氧化碳相对转化率/%	≥95.0

1.3 操作参数

CO 助燃剂使用过程中,系统各参数维持稳定。生产负荷、反再系统参数控制见表 2。为确保再生系统稳定,本次使用期间采取分次加入一定量的 CO 助燃剂,观测再生系统操作参数变化情况,系统无异常后每日加注 CO 助燃剂 4 kg。

表 2 操作参数

指标名称	控制指标
反应密相温度/℃	460~480
再生密相温度/℃	<680
再生压力/MPa	0.082±0.02
再生藏量/t	60~70
再生器稀相温度/℃	<680
再生定碳/%	1.2~2.3

2 结果与讨论

2.1 对 CO 含量影响

CO 在 Pt 助燃剂上的反应比较复杂,在催化反应的同时出现了一些中间态宏观基团。由于 Pt 的存在,改变了 CO 的反应历程,大大地降低了反应所需的活化能,加快了 CO 的反应速度,缩短了反应时间^[4]。某厂 180 万 t/a MTO 工业装置加注 CO 助燃剂后,CO 含量变化见图 2 所示。从图 2 可以看出,CO 助燃剂加注后再生烟气中 CO 含量明显降低,说明 CO 助燃剂对降低 CO 含量有一定作用。但由于 CO 助燃剂初始浓度不足,一段时间后 CO 含量逐渐上升至初始值。随着 CO 助燃剂加注量增加,CO 含量由 11% 降至 8.5% 左右,相应 CO₂ 含量从 5.4% 升高至 7.1%。第 4 天后每天加入定量助燃剂,CO 含量维持在 8.5% 左右。

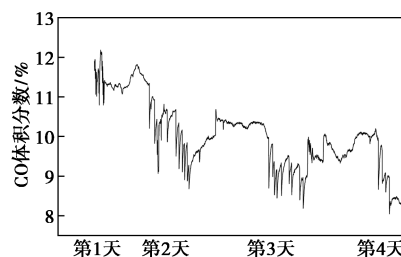


图 2 CO 体积分数变化

由上述讨论可知,MTO 工艺中加入 CO 助燃剂也可起到降低 CO 含量的效果,加注量越大,CO 含量降低越多。若中途停止或降低添加量,则 CO 含量会很快升高。

2.2 对产品组成的影响

表 3 和图 3 给出了加注 CO 助燃剂后产品组成变化,通过产品气中乙烯、丙烯和碳四含量分析,从表 3 可以看出,随着 CO 助燃剂加注时间延长,产品气中乙烯质量分数降低 0.18%;丙烯质量分数降低 0.36%。而丙烷、C₄ 及 C₅ 含量有所上升。

表 3 产品气各组分质量分数变化 %

名称	加助燃剂前	加助燃剂后	变化
甲醇	0.01	0.01	0
甲烷	2.13	2.10	-1.41
乙烷	0.84	0.87	3.57
乙烯	38.63	38.56	-0.18
丙烷	3.06	3.15	2.94
丙烯	39.30	39.16	-0.36
碳四	11.55	11.63	0.69

续表

名称	加助燃剂前	加助燃剂后	变化
碳五及碳五以上	2.87	2.94	2.44
二甲醚	0.01	0.01	0
氮气	1.43	1.38	-3.50
氢气	0.09	0.09	0
一氧化碳	0.05	0.05	0
二氧化碳	0.03	0.03	0

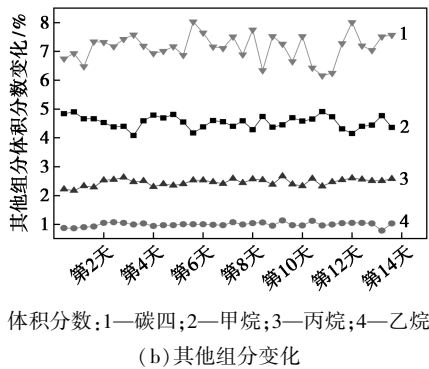
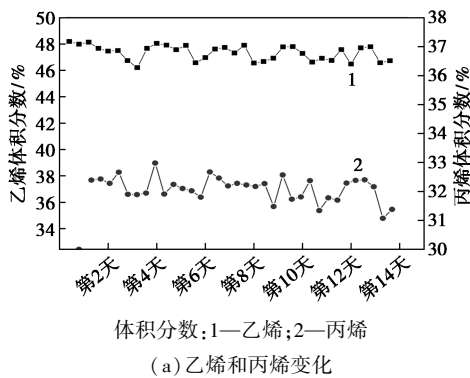


图 3 产品气组成变化

MTO 反应影响因素众多,包括催化剂定碳、反应时间、反应温度、反应压力、水醇比和空速等。而在加入 CO 助燃剂期间,反应温度、压力、水醇比等系统参数未发生明显变化。造成产品气组成变化的应该包含催化剂定碳变化的影响。大量文献研究显示,焦炭主要成分之一的芳香烃类是甲醇转化为低碳烯烃的重要活性中间体,尤其是六甲基苯和五甲基苯的催化活性非常高。在文献[5]通过装置运行数据得出积碳主要通过积碳量和积碳种类对反应产生影响,而在一定的反应条件下,积碳量越高,双烯选择性越高,因此在保证甲醇转化率的基础上,采取更高的定碳有利于提高双烯收率。根据氮平衡计算加入助燃剂前,反应生焦率为 2.24%,加入 CO 助燃剂后反应生焦率逐渐增加,且随着 CO 含量降

低,生焦率逐渐增加至 2.32%。通过图 4 分析 CO 助燃剂加注后待生、再生定碳结果,从图中可以看出加入 CO 助燃剂后系统中催化剂定碳不稳定,待生催化剂定碳在 5.5%~7.0% 范围内变化,再生催化剂定碳在 1.4%~1.75% 范围变化,导致产品分布受到影响。

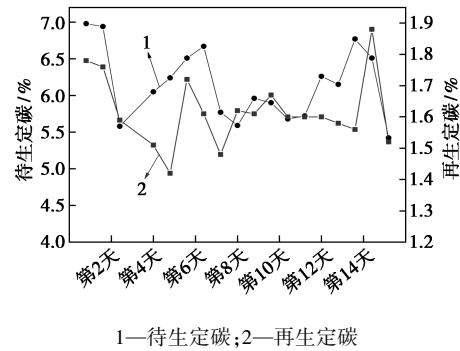


图 4 定碳变化

在 MTO 工艺中反应器和再生器持续循环流化,因此 CO 助燃剂不可避免地进入反应器,而 CO 助燃剂中含有 Pt,多个文献表明 Pt 对加氢、氧化、脱氢等反应显示出良好活性。文献[6]研究表明,从反应速率看,在有加氢催化剂的情况下,乙烯的消失比生成更迅速。从图 3(b)中也可看出,系统加入助燃剂后乙烯和丙烯可能发生催化加氢反应以致产品中乙烷和丙烷含量上升。因此在 MTO 工艺中则需考虑非 Pt 基 CO 助燃剂,有效降低产品损失。

2.3 对再生系统操作参数影响

MTO 反应工艺过程的待生和再生定碳的匹配极为重要,加注 CO 助燃剂初期会造成待生和再生定碳波动,使得再生系统操作难度增加。在 MTO 装置中添加 CO 助燃剂后再生系统参数变化见表 4,可以看出,装置运行参数造成较大变化。使用 CO 助燃剂后,部分主风用于燃烧 CO,用于催化剂烧焦主风量降低,保障再生定碳稳定,主风量由原来的 39 000 m³/h 增加至 43 000 m³/h。期间燃烧产生的

表 4 再生系统参数变化

项目	加入 CO 助燃剂前	加入 CO 助燃剂后
再生密相温度/℃	660	663
再生稀相温度/℃	650	652
主风量/(m ³ ·h ⁻¹)	39000	43000
再生滑阀压降/kPa	17	7
再生滑阀开度/%	33	65
再生器汽包产汽量/(t·h ⁻¹)	26.5	35.6

热量使再生器内热负荷发生变化。为保障再生器温度,再生外取热器滑阀开度由初始的 33% 开至 65%,汽包产汽量增加 10 t/h。再生外取滑阀开大后,滑阀压降逐渐降低至 5~7 kPa,已接近滑阀压降的低限值,若压降进一步降低,可能会导致再生外取热器内流化状态异常。

通过上述讨论可知,在 CO 助燃剂使用期间会受到原始设计的限制。若在 MTO 工艺中使用 CO 助燃剂,再生系统热量平衡会发生变化,设计时除需考虑主风升温 $Q_{\text{主风}}$ 、催化剂升温 $Q_{\text{升温}}$ 、系统取热 $Q_{\text{取}}$ 、换热器换热效率等因素外,同时应考虑 CO 燃烧释放的热量及主风量变化带来的影响。在设计阶段对系统进行整体核算改进,以维持再生系统催化剂流化状态且保证产生的热量及时取出。

2.4 经济性对比分析

基于上述讨论结果,使用 Pt 基 CO 助燃剂后,MTO 反应生焦率增加,产品气中乙烯质量分数降低 0.18%;丙烯质量分数降低 0.36%,丙烷、C₄ 及 C₅ 量有所增加。在年运行 8 000 h、处理量为 180 万 t/a 的 MTO 工业装置中,若取消 CO-余热锅炉而采用添加 CO 助燃剂,假定不考虑能源转换损失,将两者进行经济性对比分析,结果见表 5 所示。由表 5 可知,与传统使用 CO-余热锅炉相比,在 MTO 工艺中使用 CO 助燃剂最大优势为降低设备投资,提高了设备利用率。但由于目标产物乙烯和丙烯产量降低,全

表 5 使用 CO 助燃剂经济性对比分析表

项目	使用 CO-余热锅炉	使用 CO 助燃剂
投资费用/(万元·a ⁻¹)	231.35	0.6
三剂费用/(万元·a ⁻¹)	—	19.33
乙烯利润变化/(万元·a ⁻¹)	—	342.48
丙烯利润变化/(万元·a ⁻¹)	—	694.66
丙烷利润变化/(万元·a ⁻¹)	—	-102.28
C ₄ 利润变化/(万元·a ⁻¹)	—	-159.11
C ₅ 利润变化/(万元·a ⁻¹)	—	-476.25
年均费用/万元	231.35	319.43

注:以使用 CO-余热锅炉时产品分布为基准,成本增加或利润降低为正;CO-余热锅炉及加注设备使用寿命按 20 年计算;CO 助燃剂每天加入 4 kg。

年的运行费用比使用 CO-余热锅炉高 88 万元,优势不太明显。若使用非 Pt 基 CO 助燃剂则需进行进一步研究。

3 结论

以 180 万 t/a MTO 工业装置运行数据为基础,研究了再生器中加注 CO 助燃剂对装置运行及产品分布的影响,并开展了经济性评价研究,研究结果如下。

(1) MTO 工艺使用 Pt 基 CO 助燃剂可明显降低再生烟气中 CO 含量,但产品气组成发生变化,反应生焦率增加,乙烯和丙烯有一定幅度降低,丙烷、C₄ 和 C₅ 量有所增加。

(2) 加注 CO 助燃剂初期会造成待生和再生定碳波动,使得再生系统操作难度加大。为了维持再生定碳稳定,加注 CO 助燃剂后主风量增加约 10.2%。

(3) 与传统使用 CO-余热锅炉相比,MTO 工艺使用 CO 助燃剂可提高设备利用率。但由于目标产物乙烯和丙烯产量降低,使得全年的运行费用优势不太明显。可考虑使用非 Pt 基 CO 助燃剂,避免对产品分布造成影响。

(4) MTO 工艺中使用 CO 助燃剂在设计阶段进行改进后可作为常规 CO-余热锅炉技术的潜在替代,亦可为 MTO 工艺多元化发展提供一种新的思路。

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] Hastrup S, Branner S, Norris F, et al. Useful mutations of bacterial alkaline protease; US, 5741694A[P]. 1995-06-07.
- [3] Peglion J L, Vian J, Goument B, et al. Tetracyclic 1,4-oxazine compounds; US, 5593989[P]. 1997-01-14.
- [4] 严菁,马建新,周伟,等.钴和钾对 Pt/ γ -Al₂O₃ 上 CO 选择性氧化的助催化作用[J].催化学报,2005,26(6):489-496.
- [5] 张世杰,吴秀章,关丰忠,等.甲醇制烯烃产品分布影响规律研究[J].煤炭工程,2018,50(2):128-132.
- [6] 李作政.乙烯生产与管理[M].北京:中国石化出版社,1992.■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>