

甲醇制丙烯装置催化剂烧焦再生系统优化

杜正平^{1*}, 张伟²

(1. 神华宁夏煤业集团煤制油化工烯烃分公司, 宁夏银川 750411;
2. 神华宁夏煤业集团煤制油化工研发中心, 宁夏银川 750411)

摘要:针对新建甲醇制丙烯装置氮气量不足, 催化剂再生效果差的问题, 对催化剂烧焦再生系统进行优化, 采用“氮气循环再生”技术, 增设氮气循环压缩机, 将再生废气循环利用。该优化项目自投运以来, 效果良好, 完全达到了设计要求, 不仅降低了公用工程消耗, 大幅度降低了再生运行费用, 且催化剂再生更加彻底, 丙烯收率提高, 催化剂寿命延长, 经济效益明显。

关键词: 甲醇制丙烯; 烧焦再生; 氮气循环; 系统优化

中图分类号: TQ536.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0177-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.042

Optimization of coke burning regeneration system for catalyst in methanol-to-propylene plant

DU Zheng-pin^{1*}, ZHANG Wei²

(1. Methanol to Olefins Branch, Shenhua Ningxia Coal Industry Group Co., Ltd., Yinchuan 750411, China;
2. Research and Development Division, Shenhua Ningxia Coal Industry Group Co., Ltd., Yinchuan 750411, China)

Abstract: To solve the problem of insufficient regeneration capacity of the new methanol-based propylene plant, the regeneration system of the catalyst is optimized and the nitrogen recycle compressor is used to recycle the waste gas. The optimized project has achieved good results and completely meets the design requirements, since it has been put into operation. The utilities consumption and operating costs of the regeneration are greatly reduced. The catalyst regeneration is more complete. The propylene yield is greatly improved. The service life of the catalyst has been prolonged as well. The economic benefits are significantly improved in the end.

Key words: methanol to propylene; coke burning regeneration; nitrogen cycle; system optimization

甲醇制丙烯(MTP)装置运行过程中, 当 DME/MeOH 进料的总转化率低于 95% 时, MTP 反应器催化剂必须再生。再生过程用氧气/氮气混合燃烧烧去催化剂上积碳。为保证装置的连续运行, 装置采用 3 台 MTP 反应器二开一备(或再生)的运行模式^[1-2]。某集团烯烃公司现有 2 套 MTP 装置, 一套 MTP 装置 MTP 反应器再生设计的是利用低压氮气管网的低压氮气和装置空压站提供的空气混合气对催化剂进行再生, 再生气 85 000 m³/h, 再生时所有再生气全部排放大气。建设第二套 MTP 装置后, 因未配套建设空分装置, 再生用氮气不能满足 2 套 MTP 催化剂再生的要求, 对 MTP 装置催化剂烧焦再生系统进行了优化, 采用“氮气循环再生”催化剂技术^[3-5], 在二套 MTP 装置增设氮气循环压缩机, 将再生废气循环利用, 不仅缩短了催化剂的再生时间, 再生效果良好, 而且极大地降低了再生运行费用, 实现了提质增效的目标。

1 氮气循环再生工艺简要说明

来自 MTP 反应器出口的再生高温再生气, 经冷

却器冷却至 100℃ 以下, 再经一台固体杂质过滤器去除再生气中的颗粒, 通过循环氮气压缩机将再生气压缩到 0.4~0.5 MPa。该压缩气体与公用工程氮气管网补入的部分新鲜氮气和空气混合, 被再生气预热器预热、再生气加热炉加热后送入 MTP 反应器, 再生气从 MTP 反应器出口流出, 冷却过滤后送入氮气压缩机, 由此构成氮气循环再生回路, 部分再生气在反应器出口放空, 以防止对催化剂有害气体聚集。

改造简图见图 1。

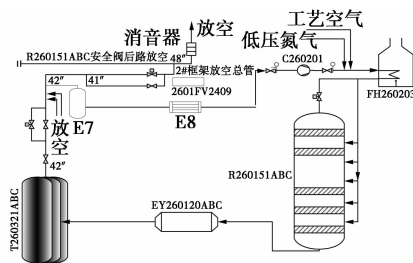


图 1 氮气循环再生工艺流程示意图

通过对 MTP 装置催化剂烧焦再生系统优化, 压缩机循环气量保持在 85 000 m³/h 以上, 达到催化剂

再生气量要求,保证了 MTP 反应器能够以设计空速进行再生。在保证足够的气量条件下,不仅使得 MTP 反应器再生期间各个床层的温度变化更加温和且易于控制,减小了反应器再生超温和飞温的风险,而且减少了床层温度和工厂空气进料的大幅波动,保证了反应器再生能够连续、平稳、高效地进行。

2 烧焦再生系统优化效果

2.1 公用工程消耗降低

采用氮气循环再生技术,氮气可反复利用,仅需要氮气量 10 000 ~ 20 000 m³/h,在氮气供应紧张的情况下 5 000 m³/h 也可满足要求;而一套 MTP 装置氮气需求量在 60 000 ~ 75 000 m³/h。另外,采用循环再生工艺后,空气也可以循环再生利用,在反应器再生时空气最大量在 80 000 m³/h,而常规再生单元需要 2 台功率 2 300 kW 的空压机提供 40 000 m³/h 的空气。

氮气循环再生技术将来自 MTP 反应器出口的再生高温废气经冷却、除杂后,通过循环氮气压缩机将废气压缩到 0.5 MPa,200℃ 左右,最大限度利用了催化剂再生反应的热量;而常规再生工艺将常温再生气进再生气加热炉,增加了加热炉的负荷,加大了燃料的消耗和装置能耗。

2.2 催化剂再生效果好

受整个化工园区总氮气量及再生加热炉负荷的限制,对比氮气循环(二套装置)与常规工艺(一套装置)烧焦催化剂再生的效果,如图 2 所示,目测观

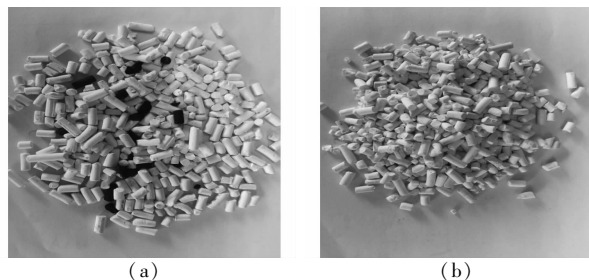


图 2 一套和二套 MTP 装置烧焦后催化剂形貌

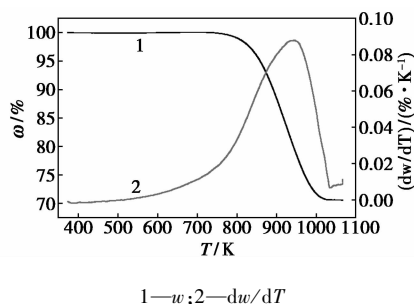


图 3 同步热重检测常规再生工艺催化剂失重曲线

(上接第 176 页)

论板数都是 4 块,甲醇与环戊烯摩尔比 0.8,操作压力 0.8 MPa。此时得到 CPME 的质量分数为 97.35%,CPE 转化率为 70%,再沸器负荷为 196.79 kW,塔顶温度为 65℃,塔釜温度为 165℃。并且通过改变回流比模拟出各个理论板上温度分布情况,确定了第 5 块和第 16 块理论板为灵敏板。结果表明,CPME 反应精馏的生产方法可以代替传统的先经过反应后精馏的生产方法,为进一步展开实验研究工作奠定了基础,并且为开发 CPME 反应精馏塔设计方法提供了理论支持。

参考文献

[1] Kiyoshi Watanabe. The toxicological assessment of cyclopentyl methyl ether (CPME) as a green solvent[J]. *Molecules*, 2013, 18 (3): 3184 - 3192.

[2] Idan K, Genichi O, Kazuo T, *et al.* Solvents containing cycloalkyl alkyl ethers and process for production of the ethers: US, 20080312125A1 [P]. 2008 - 12 - 18.

[3] 石康明. 环戊基甲醚的生产方法: CN, 104447226A [P]. 2014 - 11 - 17.

[4] 翁高翔,沈纪达,张俊刘. 一种环戊基甲醚的连续化生产系统及合成方法: CN, 105481660A [P]. 2015 - 12 - 01.

[5] 刘雪暖,李玉秋. 反应精馏技术的研究现状及其应用[J]. *化学工业与工程*, 2000, 17(3): 164 - 168.

[6] 杨宗仁,郝兴仁. MTBE 催化蒸馏技术开发[J]. *齐鲁石油化工*, 1997, 25(1): 13 - 18.

[7] 王伟,郝兴仁,吕爱梅. TAME 合成工艺技术[J]. *石油化工*, 2003, 32(1): 52 - 55.

[8] 焦子华,周传光,赵文. MTBE 催化精馏过程模拟分析[J]. *青岛科技大学学报*, 2004, 25(4): 314 - 317.

[9] 善言良,胡仰栋,文雅. 模拟甲基叔丁基醚反应精馏的过程[J]. *计算机与应用化学*, 2007, 24(8): 1067 - 1068.

[10] 诸林,蒋鹏. 给予 Aspen Plus 用户模型的 MTBE 反应精馏模拟[J]. *计算机与应用化学*, 2015, 32(1): 30 - 34.

[11] 金波,叶启亮,李玉安,等. MTBE 装置的全流程模拟与优化[J]. *现代化工*, 2015, 35(7): 146 - 150.

[12] 江婷. 合成环戊基甲醚的热力学和动力学研究[D]. 上海:华东理工大学化工学院, 2016.

[13] An W Z, Chuang K T, Sanger A R. Dehydration of methanol to dimethyl ether by catalytic distillation [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2004, 82: 948 - 955.

[14] 樊艳良. 用 Aspen Plus 对反应精馏的模拟计算[J]. *上海化工*, 2007, 32(5): 14 - 19. ■

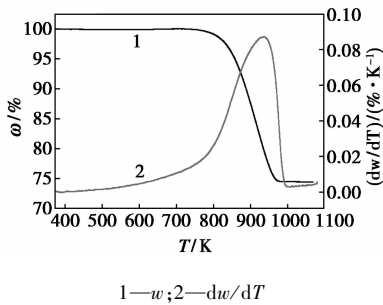


图4 同步热重检测氮气循环再生催化剂失重曲线

表1 催化剂的积碳量 %

催化剂	一套装置再生后催化剂	二套装置再生后催化剂
积碳量	21.51	30.38

表2 2015年2套MTP装置再生运行费用对比

一套MTP装置反应器再生运行费用					
项目	用户	设计消耗	消耗总量	单价/元	总价/元
电量	空压机A	2800 kW	9178400 kWh	0.15	1376760
	空压机B	2800 kW	7448000 kWh	0.15	1117200
	电加热器				
循环水	A段间冷却器	75 m ³ /h	621000 m ³	0.05	31050
	A出口冷却器	80 m ³ /h	662400 m ³	0.05	33120
	B段间冷却器	75 m ³ /h	621000 m ³	0.05	31050
	B出口冷却器	80 m ³ /h	662400 m ³	0.05	33120
	油冷却器				
	电机冷却水				
氮气	MTP反应器		268598295 m ³	0.055	14772906.22
空气	MTP反应器		0		
天然气	再生气加热炉		8608032.5 m ³	1.57	13514611.01
费用合计					30909817.22

二套MTP装置反应器再生运行费用					
项目	用户	设计消耗	消耗总量	单价/元	总价/元
电量	氮压机	8300 kW	44421600 kWh	0.15	6663240
	油泵	18.5 kW	99012 kWh	0.15	14851.8
	入口冷却器	45 m ³ /h	240840 m ³	0.15	36126
	段间冷却器	45 m ³ /h	240840 m ³	0.15	36126
	电加热器	4 m ³ /h	21408 m ³	0.15	3211.2
循环水	油冷却器	90 m ³ /h	766800 m ³	0.05	38340
氮气	MTP反应器		45492000 m ³	0.055	2502060
空气	MTP反应器		34788000	0.025	869700
天然气	再生气加热炉		5635656 m ³	1.57	8847979.92
费用合计					19011634.92

察氮气循环再生效果较好,无黑色催化剂;而常规再生后催化剂中夹带部分灰色或黑色再生不完全的催化剂,从表1催化剂的碳含量可看出再生效果的差异。

从催化剂的积碳 TG-DCS 图上可以看出,催化

剂的失重曲线光滑,具有明显的失重台阶,催化剂上存在轻质的易烧焦组分和难烧焦的重质烃如稠环芳烃等,从750 K左右开始失重,而失重速率最大处出现在较高的温度段(>800 K),再生温度低重质烃难以烧除。一套装置受氮气流及再生加热炉负荷等工艺条件的限制,催化剂床层再生温度难以控制,完成再生操作时间长,再生效果差。

MTP装置催化剂再生效果直接影响丙烯收率及催化剂的总寿命。根据2015年二套MTP装置3台反应器氮气循环再生35次催化剂的运行数据对比分析(见表2),与常规再生工艺对比,在使用相同催化剂条件下,丙烯平均收率提高0.5%,全年多产丙烯8320 t,考虑LPG和丙烯的差价0.15万元/t,产生直接经济效益1248万元。通过烧焦再生工艺的优化,使用氮气循环再生系统后,二套MTP反应器催化剂运行寿命在8200 h,与一套MTP反应器催化剂运行寿命平均在7500 h高出700 h,可节省催化剂购置费用1424万元。

2.3 再生运行费用低

一套MTP装置2015年MTP反应器催化剂再生所消耗的公用工程价值约3091万元,二套MTP装置2015年MTP反应器催化剂再生所消耗的公用工程价值约1901万元,一套装置催化剂再生费用比二套装置高出1190万元。

3 结论

在未新建空分装置,催化剂再生氮气不满足二套MTP催化剂再生要求背景下,通过对烧焦再生系统的优化,使用氮气循环再生催化剂技术,新建循环氮压缩机投资费用约3000万元,但减少了空分设备投资,且操作灵活方便,不受其他装置的运行情况限制。从运行效果来看,使用该技术降低了公用工程消耗,大幅度降低了再生运行费用,且催化剂再生更加彻底,丙烯收率提高,催化剂寿命延长。

参考文献

- [1] 王峰,张伟,雍晓静,等. Lurgi 甲醇制丙烯技术的工业应用[J]. 石油炼制与化工,2014,45(3):46-50.
- [2] 王科,李扬,陈鹏. 甲醇制丙烯工艺及催化剂技术研究新进展[J]. 天然气化工:C1化学与化工,2009,34(5):63-68.
- [3] 程超,景涛. 氮气循环技术在合成氨催化剂降温中的应用[C]. 全国大型合成氨装置技术年会,2007.
- [4] 李永昌. 氮气循环再生技术的应用[J]. 炼油与催化,1993,(1):15-19.
- [5] 钱效南,魏旭礼,梁吉宝,等. 一种用于甲醇制丙烯反应装置的催化剂再生系统:CN,201520785879[P]. 2015-10-12. ■