

甲醇制烯烃装置低温位热能的利用

关丰忠*

(中国神华煤制油化工有限公司新疆分公司, 新疆 乌鲁木齐 838100)

摘要:结合180万t/a煤基甲醇制烯烃装置的运行情况,探讨了甲醇制烯烃低温位热能在工业化联合装置的利用。找出低热热的来源,设计出低热利用方案。通过低热利用节约能量为1.73 GJ/t,使装置能耗降低了21.9%。

关键词:甲醇制烯烃;低温位热能;优化利用;能耗

中图分类号:TQ211

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)05-0133-04

Utilization of low temperature energy on methanol to olefins plant

GUAN Feng-zhong*

(China Shenhua Coal to Liquid & Chemicals Co., Ltd., Xinjiang Branch, Urumqi 838100, China)

Abstract: Based on the operating experience of coal-based methanol to olefins unit with 18 million tons/a of production capacity, the utilization of a great amount of low temperature energy is discussed. The source and the utilization solution of the low temperature energy are introduced. The method saves energy consumption as large as 1.73 GJ/t olefins product and reduces the unit energy consumption by 21.9%.

Key words: methanol to olefins; low temperature heat energy; optimized utilization; energy consumption

甲醇制烯烃(methanol to olefins, MTO)技术是一种经由甲醇制取低碳烯烃的新技术,由于甲醇可以通过煤、天然气或生物质经合成气制得,因此该技术可以摆脱乙烯、丙烯等低碳烯烃对石油资源的依赖,有利于降低我国石油对外依存度以及烯烃的生产成本。

能量的优化利用是降低装置能耗、节约生产成本的重要手段。化工企业普遍存在的大量低温热源,由于其温位太低,一般采用冷却水或空冷降温,这不仅增加了水耗和电耗,也相当于放弃了一个相当大的热源^[1]。低温位热能利用的困难在于温位低、取热难度大、投资高、找热困难等,尽管已有如热泵、低温热发电等新技术的出现,但低温热的回收利用存在的困难依然较大^[2]。恽浩等^[3]针对石化企业低温热利用困难的问题,提出大系统装置间联合用热、温度对口,梯级利用、流量适合,温差拉大三原则。

神华包头180万t/a煤基MTO工业装置是世界首套甲醇制烯烃工业示范装置,包括了煤气化、合成气制甲醇、甲醇制烯烃、烯烃分离及烯烃聚合等单元。甲醇制烯烃单元在运行过程中会产生大量的低温位热能,因此低温热的回收利用可作为降低MTO装置综合能耗的重要手段。本文中论述了该装置将

低温位热能用作烯烃分离单元热源的尝试,并对其存在的问题和改进措施进行了探讨。

1 装置简介

神华包头180万t/a MTO装置采用DMTO工艺技术,该装置包括反应再生系统、急冷水洗和污水汽提系统、热工系统。甲醇经过预热后进入反应器,在催化剂的作用下生成轻烯烃混合产品气,反应器压力约为0.12 MPa,反应温度约为470℃,产品气经多级旋风分离器回收催化剂细粉后与进料甲醇换热脱除部分热量,降温之后的产品气首先进入急冷塔,在急冷塔中产品气与急冷水逆流接触,换热降温并脱出携带的微量催化剂细粉以及含氧化合物,出急冷塔的产品气随后进入水洗塔与水洗水接触进一步降温并洗脱其携带的微量含氧化合物。出水洗塔的产品气再经压缩、碱洗、水洗、干燥等处理后进入烯烃分离系统。急冷、水洗塔底引出的急冷水和水洗水一部分引至烯烃分离系统的不同装置用作热源,换热后返回急冷水洗系统;一部分用作污水汽提塔的进料,一方面将其中未反应的含氧化合物(甲醇、二甲醚)以及反应生成的含氧化合物(主要是醛、酮等)从水中汽提出来,返回反应器回炼,一方面将这部分水转化为净化水引出装置;还有一部分急冷水

进入液固分离装置脱出其中的催化剂细粉以避免其在系统中累积,同时脱出催化剂细粉后的急冷水返回急冷塔。积碳失活的催化剂与压缩空气在约 0.12 MPa, 温度约 680℃ 的条件下烧焦再生。再生后的催化剂循环回反应器继续参加甲醇制烯烃反应。催化剂再生产生的烟气进入热工系统,回收其中的热能和化学能。

神华包头 60 万 t/a 烯烃分离装置采用的是美国 LUMMUS 的烯烃分离技术。来自甲醇制烯烃装置的产品气首先经过多级压缩、酸性气体脱除、洗涤和干燥后,随后进入高低压脱丙烷塔,脱丙烷塔顶物流经反应气四段压缩后送至脱甲烷塔,塔顶产品主要是甲烷、产品气携带的惰性气体(氮气)以及少量一氧化碳等,这部分物流经冷箱后得到燃料气。脱丙烷塔的塔底物流送至脱丁烷塔,得到 C₅ 以上产品和混合 C₄ 产品,混合 C₄ 产品经分离后其中的异丁烯转化为甲基叔丁基醚(MTBE)、1-丁烯用作聚乙烯部分牌号的共聚单体,2-丁烯用于生产 2-丙基庚醇(2-PH)。脱甲烷塔底物流送至脱乙烷塔进行 C₂ 组分和 C₃ 组分的分离,脱乙烷塔塔顶的 C₂ 组分经过加氢装置脱除炔烃等,然后进入乙烯精馏塔,乙烯精馏塔的塔顶产品即为聚合级乙烯产品,塔底产品为乙烷;脱乙烷塔的塔底 C₃ 组分进入丙烯精馏塔,在丙烯精馏塔塔顶得到聚合级丙烯,塔底得到丙烷。聚合级的乙烯和丙烯产品分别送入 PE 装置和 PP 装置。图 1 为神华包头 180 万 t/a MTO 装置以及烯烃分离装置的流程示意图。

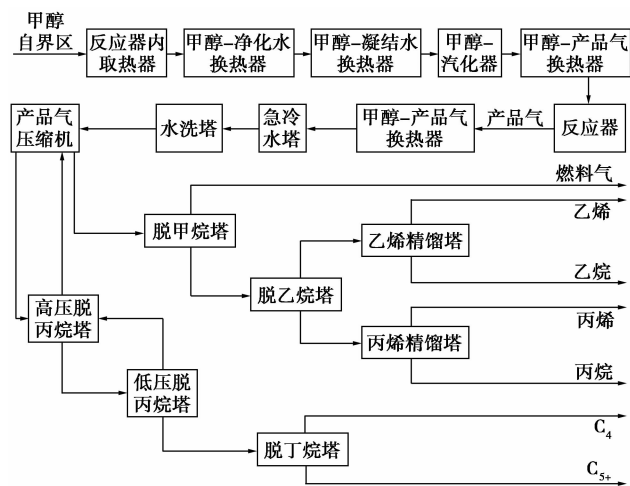


图 1 MTO 装置流程示意图

2 低温热的来源

甲醇转化为以低碳烯烃为主要成分的烃类是非

常复杂的反应,但迄今所提出的各种反应机理^[4-7]均受到不同程度的质疑^[8-11],目前最为被接受的是 Carbon Pool 机理^[12-13],按照该机理的环外甲基化路线^[14],多甲基苯作为 Carbon Pool 中的活性成分,与甲醇发生烷基化反应使侧链烷基增长,然后通过脱除侧链生成乙烯、丙烯等烯烃。从热力学的角度看,甲醇转化为以低碳烯烃为主要成分的混合烃的反应是伴随着强烈放热的过程。根据神华包头 180 万 t/a MTO 工业装置的实际运行情况计算得到的反应热为 -28.98 kJ/mol^[15],以甲醇进料量为 228 t/h(折纯)计,反应热高达 206.48 GJ/h。

2.1 MTO 低温热产生

一般情况下, MTO 反应温度的范围控制在 450 ~ 550℃,反应放热通过在反应器内部或外部设置取热设施将热量转移,以维持反应器内反应温度的稳定。高温的产品气首先与进料甲醇换热脱去一部分的热量,同时温度降至 300℃ 左右,降温后的产品气需要进一步降温并脱除携带的大量水、微量的含氧化合物和催化剂等才能满足烯烃分离装置的要求。产品气进一步降温的过程中会释放出大量的热能,但是由于产品气的温度不高,降温过程产生的热量携带介质的温位也不会很高,而低碳烯烃的切割分离过程在某些装置上也需要外界提供能量且对能量介质的温位要求不高,这就意味着一方面 MTO 产品气的预处理的过程有大量低温位热能释放出来,另一方面 MTO 及烯烃分离装置也存在相应的热阱来实现这些低温热源的利用。MTO 单元的低温位热能主要包括急冷塔、水洗塔产生的急冷水和水洗水,污水汽提塔产生的净化水以及该塔再沸器产生的凝结水等。如图 2 所示,低温热介质主要包括从塔底引出的急冷水(380 t/h)和水洗水(2 600 t/h),温度分

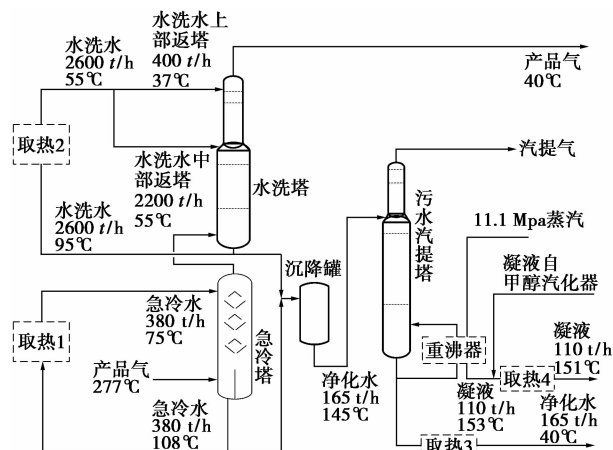


图 2 MTO 装置低温热分布图

表 2 MTO 低温热消耗统计表

取热 部位 序号	介质 名称	流量/ (t· h ⁻¹)	用户	取热 前温 度/°C	取热 后温 度/°C	消耗热 能/(GJ· h ⁻¹)
1	急冷水 上部 返塔	380	第二丙烯精馏塔重沸器 乙炔加氢进料预热器 低压脱丙烷塔重沸器	109	82.6	42.13
2	水洗水	2600	第一丙烯精馏塔重沸器 乙炔加氢进料预热器 低压脱丙烷塔重沸器	95	70	273.00
3	净化水	235	汽提塔进料-净化水 换热器 甲醇-净化水换热器	145	75	69.09
4	凝结水	110	甲醇-凝结水换热器	153	101	24.02

注:为方便计算,忽略换热流程中的热损失。

4 讨论和建议

鉴于神华包头 MTO 装置的示范性,尽管其在流程设计的过程中考虑了低温热源的利用,在一定程度上降低了装置能耗,但是根据装置实际运行的情况,仍有一些不足之处,为此提出以下 3 点建议。

(1) 急冷水和水洗水中含有催化剂和多甲基苯凝结形成的蜡状物,在实际运行中影响了系统换热器的效果,同时也影响装置的长周期运行,为了更好地利用低温热源,需要在水系统除蜡和除固方面做大量的研究和探索。

(2) 根据现有换热流程急冷水换热到 82.6°C、水洗水换热到 70°C 之后需要使用空冷器和水冷器进一步冷却到返塔温度;净化水换热到 75°C 后也需要空冷和水冷冷却到 40°C 外排;而凝结水出装置温度高达 101°C,不仅没有充分利用热能,外排温度高还可能导导致凝液管线水击。因此在新装置设计时,可以充分利用联合装置的特点,在烯烃分离单元、C₄ 综合利用单元进一步挖掘低温用户。

(3) 水系统的微量多甲基苯在一般在 73°C 以下即会凝结导致换热器堵塞,使换热效果大幅度降低,并且影响通量,因此在设计用户时应充分考虑切换、备用、清洗等因素。

5 结语

由于温位低、寻找热阱困难等因素,低温热的利用是化工企业普遍遇到的问题,但另一方面低温热所蕴含的能量巨大,低温热利用对于降低装置的能耗具有重要的意义,同时低温热利用也可以节约大

量冷却设备的投资。以低温热为适当的热阱提供热量也可以节约燃料油、燃料气、蒸汽等高品位的能量消耗。本文中介绍了对神华包头 180 万 t/a 煤基甲醇制烯烃装置 MTO 单元产生的低温位热能的利用情况。通过将 MTO 产品气换热产生的急冷水、水洗水用作烯烃分离单元加热介质以及将污水汽提塔产生的净化水和凝结水用作 MTO 反应器进料甲醇预热的热源,实现了能量的优化利用,上述举措对于降低 MTO 装置的综合能耗具有重要意义。

致谢: 本工作得到中国神华煤制油化工有限公司包头煤化工分公司烯烃中心孙保全等的支持和帮助,在此表示诚挚感谢!

参考文献

- [1] 华贲. 炼油厂能量综合优化与挖潜增效[J]. 炼油设计, 1996, 26(5): 57-62.
- [2] 胡惠芳. 低温热利用潜力分析与建议[J]. 当代石油石化, 2010(2): 17-28.
- [3] 柞浩, 华贲, 王春花. 石化企业低温热利用[J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(10): 29-34.
- [4] Van den Berg J P, Wolthuisen J P. Proceedings 5th international zeolite conference (Naples) [C]. London: Heyden, 1980: 649.
- [5] Froment G F, Dehertog W J H, Marchi A J. Zeolite catalysis in the conversion of methanol into olefins[J]. A review of the Literature Catalysis, 1992, 9: 1-64.
- [6] Ono Y, Mori T. Mechanism of methanol conversion into hydrocarbons over ZSM-5 zeolite[J]. J C S Faraday Trans 1, 1981, 9(9): 2209-2221.
- [7] Chang C D, Hellring S D, Pearson J A. On the existence and role of free radicals in methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5: I. Inhibition by NO[J]. J Catal, 1989, 1: 282-285.
- [8] 谢子军, 张同旺, 侯拴弟. 甲醇制烯烃反应机理研究进展[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(5): 443-449.
- [9] 王仰东, 王传明, 刘红星, 等. HSAPO-34 分子筛上氧鎓叶立德机理的第一性原理研究[J]. 催化学报, 2010, 31(1): 33-37.
- [10] Smith R D, Futrell J H. Evidence for complex formation in the reaction of CH₃ + and CD₃ + with CH₃OH, CD₃OD and C₂H₅OH [J]. Chem Phys Lett, 1976, 41(1): 64-67.
- [11] Hunter R, Hutchings G J, Pick W. Mechanistic studies on initial C—C bond formation in the zeolite ZSM-5 catalysed methanol conversion reaction: Evidence against a radical pathway [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1987, 11: 843-844.
- [12] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction-mechanism for hydrocarbon formation in the MTO reaction over SAPO-34 [J]. Catal Lett, 1993, 20(3/4): 329-336.
- [13] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from mechanism studies [J]. J Catal, 1994, 149(2): 458-464.
- [14] Haw J F, Marcus D M. Well-defined (supra) molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis [J]. Topics in Catalysis, 2005, 34(1/2/3/4): 41-48.
- [15] 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. ■