

煤基甲醇制丙烯产物分离技术改进

王 林 雍晓静 张 堃 王 峰 罗春桃

(神华宁夏煤业集团 煤炭化学工业分公司, 宁夏 银川 750411)

摘 要: 为了提高 MTP 技术的国内研究水平和产物丙烯的产率, 对比分析了典型 MTO 技术产物分布、裂解炉裂解气产物分布和 MTP 技术产物分布特点。发现 MTP 技术产物主要以丙烯为主, 甲烷及甲烷以下轻组分含量较少, 尤其是 N_2 、 O_2 和 NO_x 很少, 而 C_4 和 C_{5+} 组分较多, 分离相对容易。详细介绍了 MTP 产物的分离工艺。分析了 Lurgi 公司开发的 MTP 技术在神华宁夏煤业集团和大唐多伦煤化工公司的应用, 发现存在分离系统需要返回物料量较大、分离流程长、能耗高等问题。最后指出, MTP 分离技术应在传统石脑油制乙烯分离流程和 MTO 分离流程基础上, 根据自身产物分布特点, 进一步技术改进。

关键词: 丙烯; 甲醇制丙烯; 煤; 烯烃; 甲醇; 分离技术

中图分类号: TQ221 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)05-0078-04

Status of separation technologies for coal-based methanol to propylene

WANG Lin, YONG Xiaojing, ZHANG Kun, WANG Feng, LUO Chuntao

(Coal Chemical Company, Shenhua Ningxia Coal Group, Yinchuan 750411, China)

Abstract: To improve the domestic research level of MTP technology and propylene, the products distribution characteristics of typical MTO (Methane to Olefins) technology, naphtha cracking technology, MTP (Methane to Propylene) technology were analyzed. Using MTP technology, the main product is propylene, while methane and N_2 , O_2 , NO_x is less. C_4 and C_{5+} is more, so the separation is easy. Introduce the products separation process of MTP. Investigate the application of MTP, developed by Lurgi, in Shenhua Ningxia Coal Industry Group and Datang Duolun Coal Chemical Industry Company. There are lots of problems with the separation system. The materials which need to be recycled are large, the separation process is long and consumes lots of energy. The MTP technology should be transformed based on its products distribution characteristics and MTO technology, naphtha cracking technology.

Key words: propylene; methanol to propylene; coal; olefins; methanol; separation technology

0 引 言

根据中国资源现状, 在煤炭资源丰富地区, 采用煤基甲醇制低碳烯烃的工艺, 不仅可以减少中国对石油资源的过度依赖, 还可以实现煤炭资源的高效清洁利用, 具有重要意义^[1-5]。典型的甲醇制烯烃技术主要包括以乙烯和丙烯为目标产品的 MTO (Methanol to Olefins) 技术和以丙烯为目标产品的 MTP 技术 (Methanol to Propylene)。2 种技术都由反应单元和分离单元组成, 其中反应单元以煤或天然

气生产的甲醇为原料生产烯烃混合物; 分离单元则以反应产物为原料, 经过滤、激冷、杂质脱除、压缩和精馏等过程生产聚合级丙烯和乙烯产品。2 种技术的关键都是杂质脱除和分离流程的开发和设计^[6-8]。

MTO/MTP 反应的产物与传统的石脑油裂解制乙烯技术虽有相似之处, 但也有特殊性, 如产物组成简单, 杂质种类和含量少, 易于实现产品的分离和提纯回收^[9-11], 所以不能直接将裂解技术的分离流程用于甲醇制烯烃产物分离。必须充分研究甲醇制烯

收稿日期: 2014-05-23; 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.05.019

基金项目: 宁夏回族自治区发改委高新技术新兴产业资助项目; 神华宁夏煤业集团科技创新资助项目

作者简介: 王 林 (1986—), 男, 河北邢台人, 工程师, 硕士, 从事碳—催化转化研究。Tel: 0951-6963742, E-mail: wanglin022506@163.com

引用格式: 王 林, 雍晓静, 张 堃, 等. 煤基甲醇制丙烯产物分离技术改进[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(5): 78-81.

WANG Lin, YONG Xiaojing, ZHANG Kun, et al. Status of separation technologies for coal-based methanol to propylene[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(5): 78-81.

烃产物分布特点,开发与之相适应的分离工艺,尤其是 MTP 技术虽然已经实现工业化示范应用,但其工艺均为引进技术,报道较少且多集中于技术改进方面^[12-15]。笔者以 MTP、MTO 和石脑油裂解的产物分布特点为基础,结合神华宁夏煤业集团 50 万 t/a 煤基甲醇制丙烯装置,对 MTP 技术的分离系统进行

分析。

1 甲醇制烯烃反应产物分布特点

1.1 MTO 技术产物分布特点

典型 MTO 技术产物分布和裂解炉裂解气产物分布对比见表 1。

表 1 MTO 产物分布与裂解炉裂解气产物分布对比

| 项目 | $\varphi(\text{CH}_4^-)$ | $\varphi(\text{H}_2\text{S} + \text{炔})$ | $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)$ | $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4)$ | $\varphi(\text{C}_3\text{H}_8)$ | $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)$ | $\varphi(\text{C}_4)$ | $\varphi(\text{C}_{5+})$ |
|---------|--------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| MTO 产品气 | 12 | 0 | 2 | 51 | 2 | 21 | 4 | 8 |
| 裂解炉裂解气 | 38 | 1 | 6 | 32 | 0 | 9 | 3 | 11 |

注: CH_4^- 主要为 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4

由表 1 可以看出, MTO 产物分布与石脑油蒸汽裂解装置的裂解气成分相比,具有一定的相似性,但也有自身独有的特点:

1) 轻组分含量少,裂解气中甲烷及甲烷以下轻组分(主要为 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 , 记为 CH_4^-) 所占比例达 38%, 而 MTO 产品中仅为 12%, 更有利于乙烯分离;

2) 目标产品收率高, MTO 产物中乙烯、丙烯含量高达 72%, 明显高于裂解气的 41%;

3) C_{5+} 等较重组分和炔烃含量较少;

4) 不含 H_2S 等易引起催化剂中毒的物质。因此 MTO 反应产物的分离难度小于蒸汽裂解工艺中裂解气成分的分离难度。

1.2 MTP 技术产物分布特点

图 1 为 MTP 典型的产物分布, 与表 1 对比可以看出, MTP 技术产物分布与 MTO 产物分布较为相近, 但与 MTO 产物分布相比有如下特点: 主产品以丙烯为主, 体积分数在 47% 以上; 此外, 由于目前 MTP 技术采用的是固定床反应器和 ZSM-5 基催化剂, 所以反应混合物中甲烷及甲烷以下轻组分含量较少, 尤其是 N_2 、 O_2 和 NO_x 很少, 而 C_4 和 C_{5+} 组分较多, 分离相对更容易。

2 MTP 产物分离工艺

MTP 反应器的反应产物除了烯烃和工艺水外, 还含有环烷烃、石蜡、芳烃及轻馏分等副产物。混合物中各组分的体积分数约为烯烃 85%, 烷烃 9%, 芳烃小于 3%, 环烷烃小于 2%, 以及一些轻组分 (H_2 、 CO 、 CO_2)。分离系统流程如图 2 所示。主要包括激冷单元、压缩干燥单元以及精馏单元, 反应产物经热量回收系统通过副产中压蒸汽和汽化进料甲醇回收

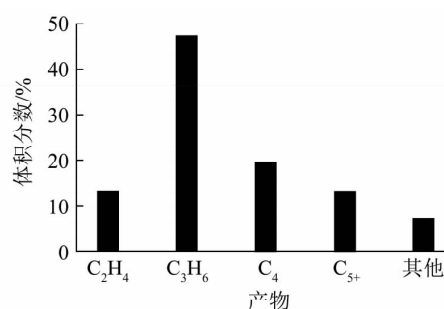


图 1 MTP 典型产物分布

热量后, 进入预激冷塔用激冷水洗涤, 然后再进入激冷塔。除了以上组分外, 出 MTP 反应器的反应产物中还含有少量有机酸, 如乙酸和丙酸。由于这些酸对碳钢有腐蚀作用, 所以预激冷塔材料选用不锈钢, 激冷塔为碳钢, 而且在洗涤时需往预激冷塔中添加一定浓度的 NaOH 溶液进行中和。少量的工艺水在工艺蒸汽塔中被蒸出并返回 MTP 反应器一级床层作为稀释和吸热蒸汽, 而大部分工艺水送至甲醇回收塔回收其中的甲醇和 DME。

从激冷塔顶部出来的气烃进入压缩和干燥单元, 在多级烃压缩机、冷凝器和气液分离器的作用下将气烃、水、重质液烃进一步分离。其中水循环回激冷系统, 而干燥后的液烃进入脱丁烷塔, 气烃则送至脱丙烷/DME 吸收塔。

液烃在脱丁烷塔中分离出残余的低沸点组分 C_4 、DME 以及少量的 C_3 , 然后从脱丁烷塔塔底进入脱己烷塔。脱己烷塔的塔顶产物 C_5/C_6 (烷烃、烯烃、环烷烃) 大部分返回 MTP 反应器进一步转化为烯烃, 少部分送至汽油稳定塔。在汽油稳定塔中, 进一步分离出 C_5 和 C_6 间的轻组分, 塔底产物与脱己烷塔塔底汽油产品混合后送往罐区贮存。

压缩干燥后的气体 (烯烃、DME、 CO 、 CO_2 等) 和

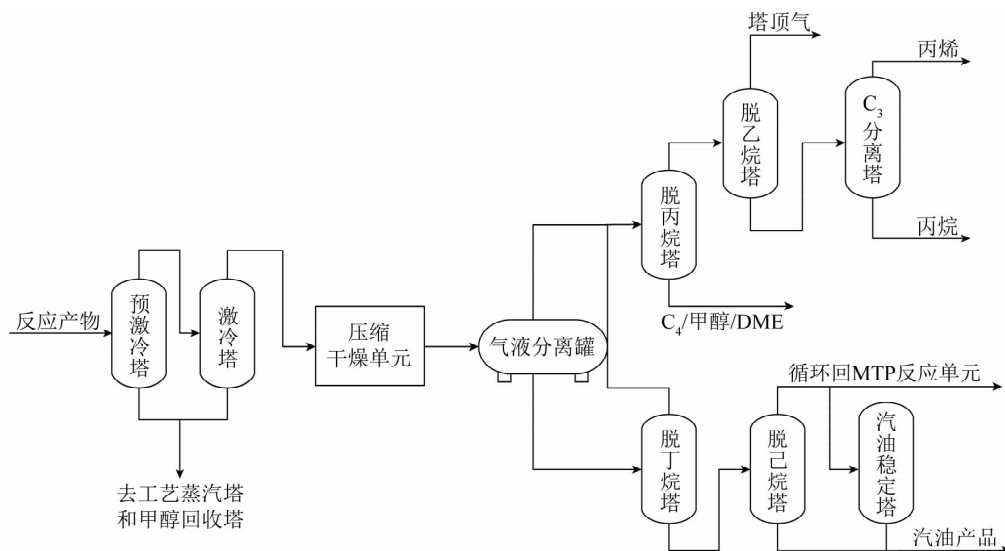


图2 MTP技术分离系统简易流程

脱丁烷塔的气相 C_3 /DME 一起进入脱丙烷塔, C_3 和 C_4 在该塔中分离。此外, 引入纯甲醇以脱除 DME。抽提溶剂甲醇和 DME 与 C_4 组分(烯烃和石蜡) 一起从塔底馏出。塔顶产物 C_3 中已基本不含 DME 和其他氧化物成分, 然后进入脱乙烷塔。

脱丙烷/DME 吸收塔的塔底排出物 C_4 、甲醇和 DME 需经加压冷却、工艺水抽提。抽提塔出来的含甲醇和 DME 的工艺水返回甲醇回收塔。脱除氧化物后的含有 C_4 烃的抽提残液加热后返回 MTP 反应单元进一步转化为烯烃。少量从反应回路中抽出, 用以调配 LPG 副产品中的 C_4 组分。

脱乙烷塔的塔顶产物为 C_2 (乙烷、少量的轻馏分如甲烷、 H_2 、CO 和 CO_2) ; 塔底产物为 C_3 , 包括丙烯(体积分数约 97%) 和丙烷(体积分数约 3%) , 无不饱和烃组分, 如丙炔和丙二烯。脱乙烷塔塔顶气相产物经脱乙烷塔压缩机压缩、脱乙烷塔冷凝器(冷却、脱乙烷塔进料冷却器冷却后进入 CO_2 洗涤塔脱除杂质, 然后进入干燥 CO_2 吸收床脱除水分, 之后经过干燥/ CO_2 吸收床出口过滤器、 C_2 分凝器后进入脱甲烷塔和 C_2 分离塔, 分离出聚合级乙烯供下游聚丙烯(PP) 装置, 剩余气体部分返回 MTP 反应系统进一步转化为丙烯, 少量送火炬系统。

脱乙烷塔的塔底产物 C_3 经泵提压后去保护床脱除其中杂质后送至 C_3 分离塔。 C_3 分离塔顶部分离出聚合级丙烯, 塔底产品丙烷与液化石油气(LPG) 副产品混合后送出界区。

3 MTP 分离技术特点

Lurgi 公司开发的 MTP 技术已经在神华宁煤集

团和大唐多伦煤化工公司实现工业化应用。分离工艺作为 MTP 技术的重要组成部分, 一直是国内外设计公司改进的重点和难点, 通过上述 MTP 产物分离工艺可以看出, 反应器出来的产物经余热回收后首先进入激冷系统进行水洗、降温、调节 pH 值和回收部分氧化物等, 之后物流经压缩干燥单元进行气烃、水和液烃的进一步分离。其中气烃进入脱丙烷塔, 液烃进入脱丁烷塔, 而水则循环回激冷系统, 由于反应产物富含 C_5 以上的汽油产品(体积分数约 16% 以上), 产物分离流程选择的前脱丁烷塔工艺可以移除大量 C_5 以上的汽油产品, 以节省投资, 降低能耗, 增加装置的经济性。以 50 万 t/a 煤基甲醇制丙烯项目为例, 在年产 50 万 t 聚合级丙烯的同时, 还会副产 18.4 万 t 汽油、4.1 万 t 的 LPG 和 2 万 t 乙烯, 终端产品回收率分别为乙烯 2%, 丙烯 65% ~ 67%, 丙烷和丁烷 5%, 汽油 24%。

该分离工艺主要有以下特点: 分离系统中需要返回的物料量较大, 分离精度要求较高; 采用精馏系统, 逐级分离混合物中的各级组分, 尤其是需要返回反应系统的组分, 分离的流程较长、能耗高。此外, 与 MTO 分离工艺相比, MTP 分离工艺对 C_2 及以下组分的分离要求较低, 深冷分离能耗较少, 在关注目标产物丙烯的同时, 还需根据市场情况, 调变汽油、LPG 和乙烯等副产品的产出比例。

激冷系统的能耗损失较高: MTP 的反应产物经热量回收系统, 副产中压蒸汽和汽化进料甲醇回收热量后, 温度仍高达 $190\text{ }^\circ\text{C}$, 之后进入预激冷塔和激冷塔使用激冷水洗涤实现气体初步分离, 物料温度

降为 80 ~ 90 °C ,热量被 2500 t/h 激冷水换走 ,造成能量的浪费。

4 结 语

分离技术是甲醇制丙烯成套技术的重要组成部分 ,在进行分离流程的设计时不能直接将传统石脑油制乙烯分离流程和 MTO 分离流程用于 MTP 的产物分离 ,必须结合自身产物分布特点 ,开发合理的分离工艺。目前 MTP 分离技术的开发和改进虽然已取得了显著进展 ,但还需紧密结合现有分离系统存在的问题进一步改进 ,其关键主要集中于如何减少分离系统投资、降低系统整体能耗和增强系统对进料组成变化的适应性等方面。

参考文献:

- [1] Stocker Michael. Methanol - to - hydrocarbons: catalytic materials and their behavior [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* , 1999 29(1) : 43 - 48.
- [2] Travalloni L ,Gomes A C L ,Gaspar A B *et al.* Methanol conversion over acid solid catalysts [J]. *Catalysis Today* ,2008 (133/135) : 406 - 412.
- [3] Zhu Qing - jun ,Kondo Junkon ,Ohnuma Ryosuke *et al.* The study of methanol - to - olefin over proton type aluminosilicate CHA zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* ,2008 ,112 (1/

3) : 153 - 161.

- [4] Dehertog W J H ,Froment G F. Production of light alkenes from methanol on ZSM - 5 catalysis [J]. *Applied Catalysis* ,1991 71(1/4) : 153 - 165.
- [5] Bizreh Y W ,Gates B C. Butane cracking catalyzed by the Zeolite H - ZSM - 5 [J]. *Journal of Catalysis* ,1984 88(1) : 240 - 243.
- [6] 王平尧. 甲醇制烯烃技术进展及其对国内烯烃工业的影响刍议 [J]. *化肥设计* 2008 46(2) : 13 - 16.
- [7] 李立新 ,倪进方 ,李延生. 甲醇制烯烃分离技术进展及评述 [J]. *化工进展* 2008 27(9) : 1332 - 1335.
- [8] 高晋生 ,张德祥. 甲醇制低碳烯烃的原理和技术进展 [J]. *煤化工* 2006(4) : 7 - 12.
- [9] 柯 丽 ,冯 静 ,张明森. 甲醇转化制烯烃技术的新进展 [J]. *石油化工* 2006 35(3) : 205 - 211.
- [10] 唐宏青. 碳 - 化工新技术概论 [M]. 成都: 氮肥与甲醇编辑部 2006.
- [11] 李网章 ,吴艳春. 甲醇转化制取低碳烯烃气体的分离方法: 中国 ,1847203A [P]. 2006 - 10 - 18.
- [12] 姚 敏. 适用于煤基甲醇制丙烯工艺的提高工艺蒸汽塔负荷的方法及系统: 中国 ,201110183619. 7 [P]. 2011 - 06 - 30.
- [13] 刘万州. 一种煤基甲醇制丙烯反应器: 中国 ,20112028897. 5 [P]. 2011 - 06 - 30.
- [14] 王 军. 一种防止煤基甲醇制丙烯工艺中激冷水泵汽蚀的方法及其装置: 中国 ,201110183620 [P]. 2011 - 06 - 30.
- [15] 孙 勇. 一种甲醇制丙烯反应器的侧线进料系统: 中国 ,201320879307. 4 [P]. 2013 - 12 - 27.

欢迎订阅《煤炭加工与综合利用》杂志

《煤炭加工与综合利用》杂志是中国煤炭加工利用协会主办的国内外公开发行人刊物。主要报道内容: 煤炭洗选加工 ,现代煤化工 ,煤炭焦化、气化、液化等转化利用 ,煤质检测及管理 ,低热值煤或煤矸石发电及综合利用 ,煤系有用矿物资源开发利用 ,水煤浆等新型煤基燃料和型煤 ,煤矿节能减排、环境保护等生态文明建设和生产经营管理经验等。本刊读者及协会会员众多 ,发行范围广 ,广告效果好 ,欢迎广大读者订阅 ,欢迎企事业单位刊登广告、宣传产品或企业形象。

本刊统一刊号: CN 11 - 2627/TD ,ISSN 1005 - 8397; 月刊 ,单月重点内容为加工利用 ,双月重点内容为现代煤化工利用 ,正文 80 页 ,标准大 16 开。每期定价 15 元 ,全年 12 期 180 元。本刊自办发行 ,请订户直接向编辑部办理订阅手续 ,可随时破月、破季订阅。订阅方法如下:

1. 银行汇款: 开户银行: 中国农业银行北京青年湖支行 ,账号: 11190301040016406 ,户名: 北京《煤炭加工与综合利用》杂志社有限公司; 汇单请注明订刊款。

2. 邮局汇款: 地址: 北京安定门外东河沿乙 7 号楼 307 室 ,邮编: 100011 ,收款人: 《煤炭加工与综合利用》编辑部; 请勿写个人收款。

请将订单第二联填写清楚 ,传真或发邮件至编辑部。无订单者请注明: 订刊份数、是否挂号、是否要发票、发票抬头、收刊人姓名、电话、详细地址、单位、邮政编码。

编辑部电话/传真: 010 - 64251130; QQ: 369181566; 网址: www. mtjgly. com; 邮箱: mtjgly@ 163. com