

浅谈煤制烯烃工艺技术

王昌盛

盛虹炼化(连云港)有限公司, 江苏 连云港 222042

[摘要] 本文将详细介绍煤制烯烃的发展状态, 通过专业的研究与调查, 找出煤制烯烃工艺技术的主要类型, 以某化工工程项目为例, 探索了煤制烯烃的工艺技术选择的要点, 从而增进该技术的实效性。

[关键词] 煤制烯烃; 煤制甲醇技术; 工艺技术

DOI: 10.33142/ec.v5i11.7139

中图分类号: TQ221.2

文献标识码: A

Brief Discussion on Coal to Olefin Process Technology

WANG Changsheng

Shenghong Refining and Chemical (Lianyungang) Co., Ltd., Lianyungang, Jiangsu, 222042, China

Abstract: This paper will introduce the development status of coal to olefin in detail, find out the main types of coal to olefin process technology through professional research and investigation, and take a chemical engineering project as an example to explore the key points of coal to olefin process technology selection, so as to improve the effectiveness of this technology.

Keywords: coal to olefin; coal to methanol technology; process technology

引言

我国“富煤、贫油、少气”, 当前社会发展对能源需求逐渐增大, 急需借助先进的工艺技术提高煤炭综合利用效率。本文通过分析煤制烯烃工艺技术的发展现状, 探讨如何高效完成煤炭到烯烃的转化技术, 继而助于煤制烯烃工艺的整体发展进程。

1 煤制烯烃的发展状态

结合我国矿产资源储备现状, 煤炭资源较为丰富, 可以利用的天然气与石油资源较少。随着我国工业产业的高速发展, 对石油资源的依赖度日益增加, 需进一步采取措施优化符合国情的能源结构。在化工生产中, 重视煤化工产业发展是现阶段改善我国能源结构的重要措施。

在化工行业中烯烃有着重要位置, 其影响着我国塑料与橡胶制造, 还是多项多种化学品的原料供给。随着石油依赖度的增加, 我国更应研制煤代油的新型技术, 煤制烯烃工艺技术则在此环境下产生, 给能源结构改革带来极大帮助。煤制烯烃工艺技术可将煤炭转变成丙烯或乙烯等制成品, 该技术的应用, 使我国石油资源的依赖性得到有效缓解, 改进了我国整体的资源结构。

此外, 煤制烯烃技术还具有极强的发展前景, 无论从能源安全还是能源储备上看, 该技术的价值含量极高, 且以煤炭作为原料, 烯烃生产成本相对较低, 具有现实的推广意义。

2 煤制烯烃工艺技术类型

煤制烯烃主要包括空分、气化、变换、净化、甲醇、烯烃、聚烯烃等主装置, 以及配套的为主装置提供水、电、汽、风的公用工程装置。下面仅对部分主要装置的工艺技

术作一简单描述。

2.1 空分工艺技术

空分普遍采用深冷法来实现空气中各组分的分离, 是利用空气中各组分沸点不同、同一种气体的沸点随压力的升高而升高的物理特性, 通过加压降温、膨胀节流等方法把空气变为液态, 再通过精馏的方法把空气中的氧气、氮气、氩气分离出来, 为其他主装置提供必要的氮气、氧气、仪表风、工厂风等。空分装置整个流程由空气过滤压缩、预冷净化、深冷分离、产品外送组成。美国空气产品和化学品公司 (APCI)、德国林德公司 (Linde)、法国空气液化公司 (Air Liquide) 是当前世界上大型空分工艺技术和设备制造比较著名供应商等。

2.2 现代洁净煤气化工艺技术

煤气化是一个热化学过程, 以煤为原料, 以氧气、水蒸气为气化剂, 在高温条件下通过化学反应将煤中的可燃烧部分转化成气体的过程。气流床气化技术具有大规模生产、气化效率高等优点, 成为世界上先进的洁净煤气化技术发展的主流方向。从进料方式看, 气流床气化技术主要有水煤浆加压气化和干煤粉加压气化, 水煤浆气化工艺与干煤粉气化工艺是当前先进且成熟的均采用液态排渣的两种煤气化技术, 在工业化上大量成功应用。

干煤粉气化工艺用磨煤机煤研磨至气化合适粒度 $90\text{wt} < 100 \mu$, 且用热的惰性气体将煤粉含水量控制在一定范围内, 来满足密相输送进料的要求。水煤浆气化工艺则采用湿法研磨技术, 细粉煤、水和添加剂一并送进磨煤机研磨, 过筛后制得 $60 \sim 67\%$ 工业应用水平的高浓度水煤浆, 满足液相输送进料的要求。

干煤粉气化工艺,干燥后的细煤粉用热氮气输送至煤粉贮罐,经放料锁斗变压操作送入高压送料罐,再由热高压氮气(或二氧化碳气)将煤粉密相输送至粉煤烧嘴,整个输送过程由程序自动控制完成,这种加压密相输送粉煤的方式能够保证生产运行的安全可靠。水煤浆气化工艺,制备的高浓度水煤浆通过中间槽、低压泵、煤浆筛进入煤浆槽,最后由高压煤浆泵加压送至气化炉烧嘴,对高压煤浆泵的质量性能要求比较高。

2.3 一氧化碳变换工艺技术

一氧化碳变换的目的是通过变换反应生产一定量的氢气,以获得氢气产品并满足后续甲醇合成反应组分的要求。一氧化碳变换技术发展程度取决于变换催化剂性能的研发进程,变换工艺设置在煤气化工序之后,根据选用的催化剂性能可区分为耐硫变换工艺和非耐硫变换工艺,按照催化剂的使用温度可区分为高温变换和低温变换。

目前变换催化剂主要有 Fe-Cr、Cu-Zn、Co-Mo 三大系列,其特点如下表:

表1 催化剂特点

序号	系列	操作温度(°C)	特点
1	Fe-Cr 系	320~500	抗硫毒能力差,蒸汽消耗较高,有最低水气比要求
2	Cu-Zn 系	190~280	抗硫毒能力极差,适用于总硫含量低于 0.1ppm 的气体
3	Co-Mo 系	240~480	抗硫毒能力极强

目前煤气化不管是用水煤浆气化还是干煤粉气化工艺,变换均选择国内自行开发的抗硫毒能力较强的 Co-Mo 系耐硫绝热宽温变换工艺。

2.4 合成气净化工艺技术

在煤化工生产领域,普遍使用低温甲醇洗技术脱除合成气中的酸性气体,确保后续合成反应顺利进行。低温甲醇洗技术是以低温甲醇为吸收溶剂,利用甲醇在低温下对酸性气体溶解能力极强的特性,脱除变换气中的酸性气体,属于典型的物理吸收法。低温甲醇洗技术利用低温甲醇对变换气中 CO、H₂、CO₂、H₂S 选择吸收性不同的特点,在甲醇洗涤塔中对变换气中的 CO₂、H₂S 等酸性气进行脱除,脱除酸性气后的净化气经换热升至常温送往下游装置。吸收酸性气后的甲醇,先通过减压闪蒸,解析出不含硫的 CO₂,再经过 N₂ 气提再生,尾气排放至大气。经过减压闪蒸、气提两种冷再生方式脱除酸性气的甲醇,最后进入热再生塔进行加热再生,完全脱除甲醇中的酸性气体,再将再生合格的甲醇加压降温后送入甲醇洗涤塔作为吸收剂循环利用,甲醇在热再生塔中所有副产酸性气送至硫磺回收装置。

低温甲醇洗是 20 世纪 50 年代初由德国林德公司和鲁奇公司联合开发的一种气体净化工艺。该工艺气体净化度高、选择性好,可在同一个塔内分段完成脱硫和脱碳处

理。低温甲醇洗法工艺技术成熟,适合于处理含硫渣油部分氧化、煤气化粗合成气中 CO₂ 和硫化物。

2.5 甲醇合成工艺技术

1923 年德国 BASF 公司首先用 Zn-Cr 催化剂在高温(300~400°C)高压(30~35MPa)的工艺条件下实现了由一氧化碳和氢合成甲醇的工业化生产。20 世纪 60 年代,随着选择性好、低温活性高的铜基催化剂开发成功,甲醇生产工业取得重大进展。1966 年英国 ICI 公司成功实现了 Cu-Zn-Al 催化剂的低压(5MPa)甲醇合成工艺,1972 年又推出了更为经济的中压(10MPa)法甲醇合成工艺。1971 年德国 Lurgi 公司开发出活性更高的 Cu-Zn-Al-V 催化剂,并推出另一著名低压甲醇合成工艺—鲁奇(Lurgi)工艺。此后,世界各大公司相继开发了各具特色的低压法甲醇合成工艺技术。

鲁奇(Lurgi)低压甲醇工艺是在一定的压力、温度、空速、有选择性的铜基催化剂的作用下,氢气、一氧化碳和二氧化碳经合成反应生产甲醇。以氧化铜为基础的低温催化剂能有效地抑制副反应、同时加速主反应的进行。此甲醇合成反应是可逆强放热体积缩小的反应,其反应热必须从产生的热源中移走。

鲁奇(Lurgi)低压法甲醇合成工艺采用列管式合成反应器,换热效率高,床温度分布均匀,且副反应减少,高 CO 含量的新鲜气单程转化率高,循环气量少,设备和管道尺寸小,动力消耗低,且开工时不用单设开工锅炉。为了实现甲醇装置的超大型化,鲁奇(Lurgi)开发了气冷、管壳式(水冷)两台反应器串联及热量耦合的工艺流程。鲁奇(Lurgi)低压法合成甲醇投资和操作费用低,操作简便,但合成反应器结构复杂,装卸催化剂不方便。结合当前国内外甲醇工业发展现状来看,低压甲醇合成工艺以副产蒸汽、等温合成的特点,仍将是今后一段时期内甲醇合成的主流工艺。

2.6 MTO 技术

1995 年 UOP/HYDRO 公司建成了一套甲醇转化为低碳烯烃的中试装置。中试装置使用流化床反应器连续运转了 90 多天,甲醇接近 100%转化,丙烯和乙烯选择性分别在 37%和 45%左右,并且乙烯与丙烯选择比可随反应条件的改变在 1.5:1~0.75:1 之间变化。

在煤制烯烃工艺中可采用 MTO 技术,其主要步骤是将煤制合成气转化为甲醇,再通过甲醇制成烯烃材料。在当前 MTO 技术应用较为广泛,多家化工企业或石油企业都在深入研究该技术,低碳烯烃合成的关键技术是催化剂的性能优势,比如 UOP 公司推荐的 MTO-100 催化剂,具有高抗磨性能和稳定性。针对 MTO 技术来说,主要依托为甲醇性能,将甲醇完全转化,生成的丙烯或乙烯具有 80%的回收率,同时流程中的再生器与反应器,将生产中产生的反应热进一步副产蒸汽,继而完成热量的有效利用与回收。

2.7 DMT0 工艺

DMT0 (甲醇制烯烃) 技术由中科院大连化学物理研究所开发, 联合洛阳设计院进行工程化生产设计, 采用流化床催化反应器和高性能催化剂, 乙烯、丙烯选择性比例高, 丙烷产率较低。

DMT0 装置由甲醇进料预热系统、反应再生系统、能量和热量回收系统、急冷、水洗系统及水汽提系统组成。来自装置外的进料甲醇经换热器预热, 然后通过甲醇气体冷却器控制甲醇进料温度后进入 MT0 流化床反应器, 与再生催化剂直接接触迅速进行放热反应。生成 C₂-C₅ 的混合烯烃进入急冷塔进行冷却, 混合气体经分离工段分离出燃料气、乙烯、丙烯、丁烯、LPG 及 C₅ 以上杂油。工艺转化率乙烯和丙烯 79.13%, 丙烯、乙烯比例 1:1, 可在 08-1.2 范围内进行调节。副产品 LPG、C₅、燃料气。C₂ 以上烃类转化率 90.12%, 甲醇转化率 99.83%。

2.8 MTP 工艺

德国鲁奇的 MTP (甲醇制丙烯) 工艺采用固定床反应器和改性 ZSM-5 催化剂, 该催化剂具有较高的丙烯选择性, 低结焦率和低丙烷收率的特点。进料甲醇首先转化为二甲醚 (DME)、再转化为丙烯。原料甲醇经加热升温、气化后, 再进入绝热式固定床二甲醚预反应器中, 大部分甲醇在催化剂的作用下转化为二甲醚和水, 甲醇一次转化率 ≥80% (w)。然后这部分反应气体和后续装置回收的轻烃、甲醇汽提塔来的蒸汽、回收的甲醇合并送入 MTP 反应器中, 加入的稀释蒸汽 (一是起到烃类饱和态分压, 二是可以提高空速), 快速移出反应热。在此阶段甲醇/二甲醚转化率高达 99% 以上。

生成的 C₁-C₈ 物料在急冷系统进行冷却, 重质烃类在急冷水水洗状态分离, 然后经汽提塔进行汽提, 回收 C₅-C₆ 产物进行循环, 提高丙烯收率。水洗后混合烃类经压缩工段去除痕量水, 在脱丁烷塔、脱丙烷塔、脱乙烷塔、丙烯塔、乙烯塔、脱甲烷塔中依次分离, 获得主产品丙烯, 副产品为燃料气、乙烯、LPG、C₅-C₈ 混合芳烃, 副产物 LPG、乙烯按照 1: 2.35 比例与 C₅-C₈ 混合进入反应器一级, 用来提高丙烯收率。急冷单元回收急冷水用于副产蒸汽进入反应器。反应器为两开一备形式, 绝热状态下利用空气就地再生, 用以烧焦催化剂表面附着积碳, 回收再生气热力用来副产蒸汽供装置使用。

3 优化煤制烯烃工艺技术关键途径

某化工企业投资煤制烯烃项目, 由于该项目的设计规划风险较高、工艺技术多、产业链长且投资规模大, 在进行实际投资前必须合理优化其工艺技术, 确保该项目建设经济、稳定和安全。具体来说, 该企业在进行项目选址期间, 关注其周边较丰富煤炭储量, 且与当前煤气化技术

的要求相符; 还为该项目配备了水库, 使项目的水源始终保持充足。在确认煤制烯烃工艺技术前, 还全面研究该企业周围煤炭资源的质量, 在进行抽样分析时充分结合煤制气工艺的实际特征, 以便选择煤制甲醇技术。在筛选气化炉的过程中, 明确该气化炉合适的设计性能指标, 如投煤量、产气量、蒸汽量与副产量, 针对此类指标, 在设计期间应严格遵循国家标准, 加强多种指标的适应性甄别。

以煤制烯烃为代表的现代煤化工, 煤气化是现代煤化工项目的龙头。现代煤化工关注的煤质问题主要指煤炭物理特性与各煤气化技术之间的匹配性问题, 即通过煤质与气化技术的合理匹配, 既实现原料煤高效洁净转化利用, 又确保煤气化系统及煤化工项目经济运转, 处理好系统能效和排放达标与优化的问题。项目前期阶段可研、环评、能评、设计等工作, 合理确定原料煤煤种对气化技术选择的匹配性、原料煤有机和无机组分对煤化工项目所产生的“三废”中有害物质的影响等。也可以考虑采用原料煤提质和掺配的办法改善煤质, 达到与煤气化技术匹配的结果。

从煤气化技术发展过程角度看, 煤气化技术的发展过程就是煤种适应性持续改善、碳转化率不断提升、污染物持续减排、单炉产能不断增加的过程。同时应依照煤制烯烃工艺流程来优化其配套的工艺装置, 确保其内部的生产能力时刻保持平稳状态, 催化剂性能和数量应与装置生产规模和技术相匹配。

4 总结

综上所述, 随着煤制烯烃工艺技术的快速发展, 有效改进了我国整体的能源结构, 给煤炭开发带来极大机遇, 为加强煤制烯烃的整体竞争力, 相关人员应全面比较其内部的各项工艺技术, 并将适宜的技术应用到实际项目中, 从而切实提升煤炭开发综合利用的有效性。

[参考文献]

- [1] 巩强. 煤基甲醇制烯烃工艺技术的发展[J]. 化学工程与装备, 2020(11): 221-222.
- [2] 毛建新. 低温甲醇洗流程的优化[J]. 山西化工, 2012(12): 61-64.
- [3] 李安学. 我国煤制天然气现状与前景分析[J]. 煤炭加工与综合利用, 2014(10): 1-10.
- [4] 王辅臣. 煤气化技术在中国: 回顾与展望[J]. 洁净煤技术, 2021(1): 45.
- [5] 金政伟. 气流床气化用煤灰熔融性调控技术研究进展[J]. 应用化工, 2020(12): 25.
- [6] 丁华. 现代煤化工设计煤种和校核煤种问题探讨[J]. 煤质技术, 2018(5): 38.

作者简介: 王昌盛 (1972. 10-) 男, 毕业学校西北工业大学。