

# 甲醇制烯烃装置水系统堵塞问题研究进展

顾澜芳\*, 许锐

(神华包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014000)

**摘要:** 针对甲醇制烯烃工艺在大型工业化装置应用过程中出现的水系统堵塞问题, 通过技术改造、利用高温萃取剂及阻垢分散剂洁净方法, 使生产过程中水系统操作稳定性、冷换设备堵塞、换热效率低下、设备清污成本高等问题均有了较好的改善。

**关键词:** 甲醇制烯烃; 水系统; 堵塞; 高温萃取剂; 阻垢分散剂

**中图分类号:** TQ221

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)11-0167-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.038

## Study progress in solving blockage problem of water system in methanol to olefins facility

GU Lan-fang\*, XU Rui

(Shenhua Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou 014000, China)

**Abstract:** In view of the blockage problems happened in the water system of methanol to olefins process in large commercial plant, the measurements of technical renovation, using high temperature extractant and cleaning through dirt dispersion agent are employed to improve the operation stability of water system, unblocking of heat exchanger, heat exchange efficiency and cost of cleaning equipment.

**Key words:** methanol to olefins; water system; blockage; high temperature extractant; dirt dispersion agent

我国能源分布状况是富煤、贫油、少气, 因而在未来很长的时期内, 煤炭仍然占我国总能源的 56%~70%。从国家安全和能源战略的角度出发, 研究开发以煤炭资源代替石油、发展天然气和煤化工工艺具有极其重要的意义。中国科学院大连化学物理研究所在 20 世纪 80 年代初开展了由甲醇或者二甲醚制烯烃(DMTO)的工作, 源于 70 年代石油危机的冲击。中国科学院大连化物所在 20 世纪 80 年代初进行 MTO 研究工作, 于 1995 年完成了流化床 MTO 的中试运转, 开发出具有自主知识产权的 DMTO 技术<sup>[1]</sup>, 并于 2006 年在陕西 1.6 万 t/a DMTO 工业化装置进行了工业化试验。2007 年 9 月该研究所与神华集团签订 180 万 t/a 甲醇制 60 万 t/a 烯烃技术许可合同。神华包头煤制烯烃示范工程于 2010 年 8 月 8 日甲醇制烯烃装置投料试车, 标志着示范工程一次投料试车取得圆满成功。该工程是世界首套以煤为原料生产聚烯烃塑料的项目, 开创了煤基能源化工产业新途径, 对于我国石油化工原料替代、保障国家能源安全具有重要意义<sup>[2]</sup>。

甲醇制烯烃工艺在工业放大生产过程中, 水系统出现了以下一些问题: ①MTO 在反应阶段除生成低碳烯烃产品的同时还产生少量油类物质。这些油类物质会在水系统低温区域冷凝、沉积, 尤其是在冷换设备内壁上逐渐挂壁, 换热效率急剧下降, 堵塞问题突显, 清洗频次加大, 生产成本增加。经分析, 换

热器上的油蜡类物质是芳烃和长链烷烃, 其中 95% 左右是芳烃类物质, 以三甲基苯、四甲基苯和五甲基苯为主; ②油蜡类物质随汽提塔进料进入汽提塔后, 已经超出污水汽提塔操作范围, 大部分油类物质无法脱除, 从而导致外排净化水 COD 超标; ③反应系统的三级旋风分离器的分离不能有效地抑制催化剂的跑损, 随反应气进入到水系统后, 会与油类物质共同沉积在塔盘及冷换设备内壁上, 造成水洗塔差压过高、系统操作不稳定, 换热效率低下, 严重影响水系统长期平稳运行。

本文中针对急冷水系统固含量高、水洗塔塔差压高等水系统存在的问题和操作的难点, 从技改及工艺操作方面提出改进方案, 来缓解水系统目前存在的问题。

## 1 水系统工艺简介

甲醇制烯烃的反应历程可以分为 3 个步骤, 如图 1 所示<sup>[3]</sup>。步骤 1 是甲醇在分子筛表面质子化形成甲氧基, 另一甲醇亲核攻击, 生成二甲醚; 步骤 3 是典型的碳正离子机理, 包括链增长、裂解以及氢转移反应, 其中烷烃和芳烃主要来源于氢转移和成环

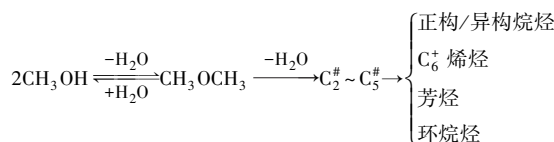


图 1 甲醇制烯烃的总体反应历程

反应;关键步骤 2,目标产物低碳烯烃是如何形成的,从 C—O 键的甲醇如何形成 C—C 键。

“碳池”机理(hydrocarbon pool)在 20 世纪 90 年代由 Dahl 等<sup>[4-5]</sup>最早提出,后经不断发展和实验论证,逐渐被广泛接受。碳池机理以有机物种—“碳池”作为反应活性中间体,甲醇或二甲醚与该活性物种作用间接生成烃类产物。“碳池”是指分子筛内吸附的碳氢化合物,性质类似焦炭,可以写成  $(CH_x)_n$  ( $0 < x < 2$ )。反应过程中,甲醇首先在分子筛孔道内形成碳池,然后再继续反应生成低碳烯烃以及烷烃和芳烃。

甲醇制烯烃装置水系统包括急冷水系统、水洗水系统、污水汽提系统。经热量回收后的富含乙烯、丙烯的反应气进入急冷塔下部。反应气自下而上与急冷塔顶冷却水逆流接触,洗涤反应气中携带的少量催化剂,同时降低了反应气的温度。急冷水由塔底抽出后,一路送至烯烃分离装置作为热源,经换热后返回的急冷水再经急冷水干式空冷器冷却后返回急冷塔,另一路未经换热的急冷水直接进入沉降罐。经过急冷后的反应气由急冷塔顶进入水洗塔下部,自下而上与水洗水逆流接触,进一步降低反应气的温度。水洗水由塔底泵抽出分为 2 路,一路经水洗水过滤器进入沉降罐,另一路送至烯烃分离丙烯精馏塔底重沸器作低温热源。换热之后的水洗水经空冷和水洗水冷却器换热返回水洗塔。急冷、水洗水经沉降罐沉降后,通过汽提塔进料泵升压换热后进入污水汽提塔,对水系统中微量的甲醇、二甲醚、烯烃组分和催化剂进行汽提回收。

## 2 水系统存在的问题

### 2.1 急冷水中固含量高

催化剂单耗大,经过反应三级旋分器未被回收的催化剂随反应气进入急冷塔,在与急冷水逆流接触的过程中,进入到急冷水系统。MTO 急冷水固含量 2014 年全年平均值为 6 574 mg/L,2015 年全年平均值为 6 532 mg/L,2016 年 1—7 月份平均值为 7 212 mg/L。急冷水中固含量的变化与催化剂的机械强度及旋分效率相关。

在运行过程中随急冷水固含量的增加,急冷水系统堵塞问题日益加重,急冷水循环量设计为 500 t/h,逐渐降低至约 380 t/h,缺少的急冷水需要由水洗水补急冷水管线不断补充。在冷换设备的低温区易沉积、挂壁,直接影响换热效率。尤其是冬季时急冷水空冷器翅片管束极易冻堵,工艺上的切除

与投用操作频繁,同时冬季清洗难度较大、成本较高。工艺操作方面为了降低急冷水固含量以及防止急冷塔堵塞,加大了急冷水旋液底流外排量(约 40 t/h),从而加大了污水处理系统的处理负担,但急冷塔检修周期仍不到 1 年。

### 2.2 水洗水系统波动大

急冷水固含量较大,洗涤反应气中催化剂的能力受限,导致水洗水中固含量相对较高。同时,反应油中副产的多甲基苯在水洗水系统的低温区与催化剂易聚集成块,导致换热设备和水洗塔塔盘堵塞,水洗水系统塔压差大幅波动,影响装置平稳运行。由于水洗水中催化剂与蜡状物质极易在冷换设备的低温区结块,换热器换热效率低下,冷换设备的清洗频次较大。

## 3 解决方案

### 3.1 急冷水系统加入高温萃取剂

为了降低急冷水中的固含量、提高急冷水中水和催化剂的分离效率,将采取由急冷水沉降罐向急冷水系统加入高温萃取剂的办法,验证高温萃取剂的萃取效果和摸索最佳的萃取剂注入量。

#### 3.1.1 高温萃取剂作用机理

本装置所采用的高温萃取剂有以下一些作用机理:①反相作用,加入助剂后,使乳液转型,加速固液分离。②电中和作用,中和固体悬浮物表面负电性化学剂,在水中给出高价的多羟基桥离子,中和固体表面的电负性。③凝聚和絮凝作用,胶体与污水中的细小微粒之间通过凝聚作用,形成 10~15  $\mu\text{m}$  的主粒子,主粒子经过絮凝过程,变成更大的粒子,经过此过程,在污水中就可以形成较大的絮团,絮团的增加有助于固液的分离。④架桥作用,吸附在颗粒表面上的高分子长链同时吸附在另一个颗粒表面上,通过“架桥”方式将 2 个或更多的微粒联在一起,从而导致絮凝。

#### 3.1.2 工艺技术改造

如图 2 所示,在急冷水泵 A/B 出口管线增设急冷水水沉降罐配套设施:①在进急冷水沉降罐前的管道前,高温萃取剂经过助剂泵注入到管线内,与急冷水经管道混合均匀后,进入到沉降罐内,经过沉降后,上层清液经急冷水泵 C/D 并入急冷水出装置管线。②催化剂泥浆大部分从沉降罐底部定期外排。

#### 3.1.3 除固操作流程

##### (1) 急冷水沉降系统投用

根据现场工况,先从急冷水沉降罐底部 3 路排

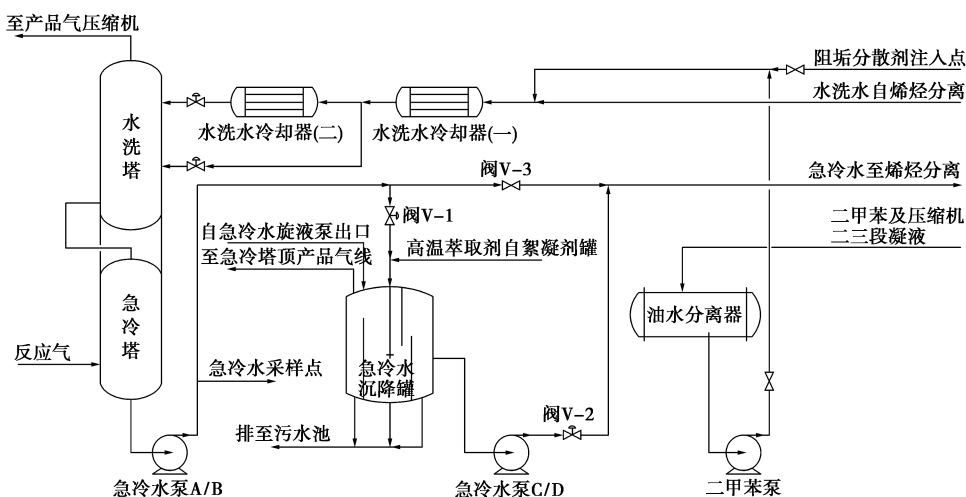


图2 急冷水沉降罐技术改造示意图

污管线注入沉降罐消防水,建立初期液位。其次引急冷水进急冷水沉降罐。由于急冷水循环量靠净化水或水洗水补充,故打开阀V-1为罐体引入急冷水要缓慢,逐渐建立急冷水沉降罐液位,期间根据情况打开罐底排放至污水池的阀冲洗设备、管线。当沉降罐液位至60%以上后,关闭罐底的3路排污线的连通阀,仅向中间的罐体上水,直至液位上涨至80%左右。急冷水泵C/D灌泵处理之后,启动P1201C或D,逐渐打开泵出口阀V-2,中控监控急冷塔循环量,控制急冷水返塔量在450~600 t/h。当流量上涨时,联系管廊处的操作人员逐渐关闭阀V-3,直至现场泵出口阀全开,管廊处急冷水项目的跨线阀V-3全关,急冷水沉降罐系统投用。

### (2) 高温萃取剂的加入

现场装置急冷水系统总水量为2 200 t,最大排放量按40 t/h计,设计循环水量600 t/h。

药剂加注量:药剂加注质量分数按 $200 \times 10^{-6}$ 计,现场每天药剂注入量500 kg,在试用期间药剂共需用15 t。根据工艺需要,600 t/h循环量,加注高温萃取剂 $200 \times 10^{-6}$ 经过循环后,在沉降罐的入口、出口及沉降罐罐底排放处取出水样进行目测和实验室分析,经实验室评测悬浮物去除率 $\geq 90\%$ 。

#### 3.1.4 效果评价

图3是自2014年6月—2017年4月装置在正常运行状态(除检修期间)下急冷水固含量的趋势图。急冷水的分析采样点为急冷水泵A/B出口,如图2所示。图3中每一个点均为急冷水月平均固含量。横坐标0点为高温萃取剂加入点,0点左侧为未加入高温萃取剂、右侧为开始加入高温萃取剂。从图3中可以看出,加入高温萃取剂之前,急冷水固含量在5 500~8 500 mg/L之间波动;而加入高温萃

取剂后,急冷水固含量有了明显降低,最低降至2 000 mg/L左右,并且在较小的范围内波动,高温萃取剂的加入明显降低了急冷水固含量。

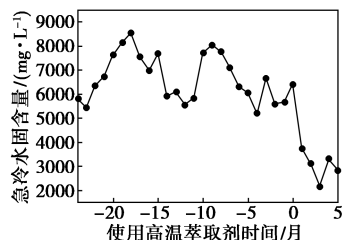


图3 急冷水固含量趋势图

随着急冷水固含量的大幅减少,急冷水系统的运行周期已长达1年2个月,并且系统流通更加顺畅,急冷水循环量增加了约100 t/h。急冷水中的固体杂质由急冷水旋液分离系统将固相分离,从旋液底流排入污水池,从而有效地降低了急冷水中的固含量。在水系统的冷换设备上固体沉积的现象也得到了明显的改善,静设备的清洗台次由2015年136台次降至2017年半年14台次,清洗成本大大降低。

### 3.2 水洗水系统加入阻垢分散剂

水洗水系统中的副产物多甲基苯经逐渐积累,同时在水洗水中的催化剂细粉的共同的作用下,黏附在水系统设备内件上,逐渐造成水洗水系统的冷换设备换热效率下降和水洗塔压差波动。装置上采取了冷换设备离线高压水清洗、二甲苯在线洗涤和在线高压水清洗塔盘3种方式,一定程度上有效保障了装置长周期高负荷运行,但运行不稳定、操作复杂、成本较高。水洗水阻垢剂分散剂具有改善水洗水水质的作用,增加多甲基苯类物质在水中的溶解能力,提高水洗水的携垢能力,对已生成的污垢具有剥离、分散的特点,对换热器表面和塔器具有清洁功能。

### 3.2.1 注剂方案

将阻垢分散剂加入到指定罐中,按一定比例补充凝结水稀释,稀释后的分散剂通过药剂泵注入到水洗水系统的水洗水冷却器(一)前,如图 2 所示,进入水洗水系统。试验初期质量分数约为  $22 \times 10^{-6}$ ,然后提高至  $40 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ ,按水洗水外排量为 180 t/h 核算加剂量,初期加剂量为 4 kg/h,后期加剂量为 5~7 kg/h。

### 3.2.2 效果分析

#### (1) 水洗塔差压

图 4 为水洗水系统运行 1 年的水洗塔差压趋势图,横坐标 0 点为水洗水系统加入阻垢分散剂的时间点,纵坐标为水洗塔差压变化值。

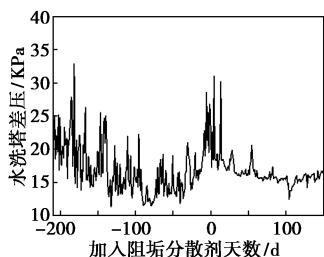


图 4 水洗塔差压趋势图

从图 4 中可以看出,水洗塔在加入阻垢分散剂前水洗塔差压波动很大,在 12~33 kPa 之间大幅波动。在加入阻垢分散剂初期由于阻垢分散剂的阻垢分散作用,水洗塔的压差也出现了较大的波动。在加入阻垢分散剂半个月后水洗塔差压波动逐渐变缓,生产负荷为 107%(纯甲醇)时,水洗塔运行情况较为稳定,水洗塔整体压差能够稳定在 18 kPa 左右小幅浮动。此外,加入阻垢分散剂之前由于固垢和蜡垢不断积累,造成水洗水返塔循环量逐渐减少,为了维持水洗塔上返塔循环量稳定性,上返塔阀门在不断地自动调整,最大值开至 100%,并且阀门的开关频率较多。水洗塔塔底温度一般在 105~112℃,由于塔底温度较高,随着水洗水的抽出易汽化,最终导致机泵不上量、损坏叶轮和蜗壳。加入分散剂后水洗塔上返塔量逐渐升高,同时水洗塔上返塔调节阀的阀位逐渐趋于稳定,阀位维持在 40% 左右。水洗塔的总返塔量能够稳定在 2 500 t/h,并且二甲苯的注入频次明显大幅下降。此外,水洗水冷却器(二)前后温差逐渐增大,换热器的换热效果在逐渐提高,水洗水空冷器风机运行率由 100% 降低至 50%(日间最高气温时),同时循环水使用量减少了 500 t/h,这从侧面也说明了换热器及空冷器的换热效率得到了明显的改善。在注入分散剂后,塔顶温度控制在 40℃ 以下,塔底温度能够稳定维持在

100℃ 以下。

### 3.3 工艺操作调整

#### 3.3.1 水洗水系统注入二甲苯

如图 2 所示,油水分离器搜集烯烃分离压缩机的二、三段凝液并与其中的二甲苯混合,定期由油水分离器向水洗水系统中注入二甲苯混合溶液。由于二、三段凝液主要成分是多甲基苯混合物,将其注入水洗水系统不仅对水系统的油蜡物具有一定的清洗作用,同时减少外排污水量,降低了环保压力。

#### 3.3.2 停用水洗水补急冷水改用净化水补急冷水

由于水洗水中含有阻垢分散剂与急冷水中注入高温萃取剂的作用相反,所以装置停止水洗水补急冷水,改由净化水补充急冷水,这样就解决了水平衡的问题。

## 4 小结与展望

针对水系统堵塞问题通过技术改造、引入药剂、操作调整 3 个方面入手,从分析数据以及工艺指标方面进行了效果评价。结果显示,急冷水中加入高温萃取剂能够有效地降低急冷水中的固体含量,明显改善了急冷塔、冷换设备的使用效率,减少了冷换设备的清洗频率,从而节省了生产成本;水洗水中加入阻垢分散剂后水系统因堵塞问题带来的塔操作压力波动大的问题得到了明显改善,与此同时水洗塔、冷换设备换热效率明显提高,水洗水干式空冷器的清洗成本大大降低;通过工艺操作的调整,压缩机二、三段凝液的回收利用,净化水补充急冷水等操作优化系统的运行。但以上改进并不能从根本上解决水系统固含量高的问题,有关催化剂本身化学反应性能、机械强度及水热稳定性能的研究还有待进一步探索。

### 参考文献

- [1] 中国科学院大连化学物理研究所.一种由甲醇或二甲醚制取乙烯、丙烯等低碳烯烃方法:CN,1065853C[P].2001-05-16.
- [2] 邢爱华,岳国.甲醇制烯烃典型技术最新研究进展(2)[J].现代化工,2010,30(10)18-25.
- [3] Stocker M.Methanol-tohydrocarbons:Catalytic materials and their behavior[J].Microporous and Mesoporous Materials,1999,29:3-48.
- [4] Dah L I M,Kolboe S.On the reaction-mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34(I):Isotopic labeling studies of the co-reaction of ethene and methanol[J].Journal of Catalysis,1994,149(2):458-464.
- [5] Dah L I M,Kolboe S.On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34(II):Isotopic labeling studies of the co-reaction of propene and methanol[J].Journal of Catalysis,1996,161(1):304-309.■