

甲醇制烯烃装置污水汽提系统堵塞问题的研究

许锐*, 顾澜芳

(神华包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014000)

摘要: 甲醇制烯烃工艺在运行过程中, 产品气除低碳烃外, 还副产少量油类物质, 并与催化剂细粉在水系统循环过程中冷凝、沉积, 导致污水汽提塔塔盘和再沸器结垢堵塞、污水汽提塔的压差不断升高、系统波动较大、反应进料波动及净化水的 COD 超标, 通过技术改造、药剂洗涤等手段对以上问题展开了研究。

关键词: 甲醇制烯烃; 污水汽提塔; 化学清洗

中图分类号: TQ221

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)11-0192-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.11.042

Research progress in blockage problem for sewage stripping system in methanol to olefin process

XU Rui*, GU Lan-fang

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

Abstract: During the operation of methanol to olefin process, the product gas contains a small amount of byproduct oil-type substances that condenses and deposits together with fine powder in the circulation of water system, which leads to fouling and clogging in the sewage stripping tower tray and reboiler, causes pressure difference in the sewage stripping tower to increase, results in larger fluctuation for system and reaction feed, and causes COD value in purified water to exceed the standard. Solutions for these problems are studied by means of technical transformation and chemical scrubbing.

Key words: methanol to olefin; sewage stripping tower; chemical scrubbing

相对于石油资源的紧缺, 我国的煤炭和天然气资源相对丰富, 特别是煤炭, 储量为世界第三位, 这决定了我国一次能源以煤为主的格局在相当长时期内难以改变。煤炭经洁净煤气化后生成合成气, 然后可用于发电 (IGCC)、生产油品和甲醇或二甲醚等, 这是当前我国洁净煤技术利用的主要领域。而将甲醇或二甲醚进一步转变成乙烯和丙烯等低碳烯烃, 可以开拓以煤或天然气为原料生产各种有机化工原材料的新路线。甲醇制烯烃工艺作为煤化工的核心和关键单元, 工艺的优化和操作难点的攻克对于煤化工的顺利发展至关重要。

甲醇制烯烃装置采用流化床反应器和再生器, 使用以 SAPO-34 分子筛为活性组分的催化剂。甲醇制烯烃的反应步骤为甲醇在酸性分子筛催化剂上脱水生成二甲醚; 甲醇、二甲醚、水的平衡混合物转化为轻质烯烃, 进而通过氢转移、烷基化、异构化及环化等二次反应生成一些高碳烯烃、烷烃、芳烃及环烷烃等。目前, “炔池” 机理已经得到了业内普遍的认可^[1-2], 而且大量的研究表明, 多甲基苯在“炔池” 机理中起到主要作用。在 SAPO-34 分子筛八元笼内生成的多甲基苯受到“笼” 口直径的限制, 不能离开“笼” 进入到反应产物中。在反应产物中存在大

分子的芳烃类化合物, 是因为在 SAPO-34 晶粒的边、角上形成多甲基苯, 从而能够扩散在反应产物中, 这种现象文献也有报道^[3]。

甲醇制烯烃工艺在生成轻烯烃产品的同时副产约 56% 的水, 另外还有少量油类物质产生, 油类物质约占产品气总量的 0.3%。由于其凝固点较低, 易于在急冷水和水洗水中冷凝下来。冷凝下来的油蜡大部分为芳烃和长链烷烃, 其中芳烃类物质占 95% 左右, 并以三甲基苯、四甲基苯和五甲基苯为主^[4]。装置在长期运转过程中, 油类物质在水系统中累积, 使外排净化水 COD 偏高。在急冷水和水洗水中冷凝的油类物质随汽提塔进料进入汽提塔, 而汽提塔原设计作用是提取未反应的少量甲醇和二甲醚, 大部分油类物质无法脱除, 导致外排的净化水 COD 长期超过 1 500 mg/L, 最高时高达 10 000 mg/L 以上, 无法满足 1 000 mg/L 外排净化水 COD 指标。同时, 反应气经过三级旋风分离器后仍含有少量催化剂细粉和油类物质, 并在后续的水系统中冷凝、累积过程中会乳化形成油泥和乳液, 使水系统中的塔盘、换热器、空冷器等设备堵塞速度加快。

本文中针对甲醇制烯烃装置污水汽提塔因水系统催化剂粉末和多甲基苯, 在污水汽提塔中由于汽

收稿日期: 2018-07-30; 修回日期: 2018-09-06

作者简介: 许锐 (1985-), 男, 学士, 工程师, 研究方向为煤化工, 通讯联系人, 0472-5332318, gulanfang@cslc.com。

提不断浓缩,导致的污水汽提塔塔盘和再沸器结垢堵塞、污水汽提塔的压差不断升高、系统波动较大、反应进料波动及净化水的 COD 超标等问题进行分析,并通过技术改造等手段进行改进研究。

1 污水汽提系统简介

MTO 装置水系统主要包括急冷循环系统、水洗循环系统、汽提系统。汽提系统主要由汽提塔进料沉降罐、汽提塔进料泵和汽提塔组成。汽提塔共设 52 层高效浮阀塔盘,塔底设置再沸器控制塔底温度,其主要作用是将微量的未完全反应的含氧化合物(甲醇、二甲醚)以及反应生成的含氧化合物(主要是醛、酮等)从水中汽提出来并返回反应器进行回炼,以降低单位低碳烯烃的甲醇消耗量。反应气中的水蒸汽经过急冷、水洗塔凝结后送至汽提塔的中上部,经塔底加热,将水中的含氧化合物从塔顶汽提出来经换热、冷却后进入塔顶回流罐,回流罐不凝气返回反应器进行回炼,回流罐中的液体一部分返回汽提塔用于控制塔顶温度,另一部分返回反应器回炼。塔底的净化水经换热、冷却后送到界区外处理和利用。

2 污水汽提系统存在的问题

甲醇制烯烃装置污水汽提塔的进料主要为水洗水。水洗水中含有催化剂粉末和多甲基苯,在污水汽提塔中由于汽提不断浓缩,导致了污水汽提塔塔盘和再沸器结垢堵塞。随着污水汽提塔的压差不断升高,系统波动较大,造成反应进料波动以及净化水的 COD 超标。

装置在检修时,针对污水汽提塔检修为局部检修,即人工清理污水汽提塔下部 14 层塔盘以及塔

底。由于污水汽提塔上部结块严重、塔盘间距小、人工清理难度大、检修工期短,剩余的 38 层塔盘及其他附件无法清理。在装置运行初期,装置负荷 100% 时,对垢物冲刷较小,未形成局部堆积。随着装置负荷逐渐提至 110% 后,污水汽提塔的进料量相应增加,约涨 40 t/h,污水汽提塔压差开始频繁波动,塔底压力变化尤为突出,导致塔压差波动范围为 30~100 kPa。

目前工况,在负荷不变的情况下(包括污水汽提塔进料以及重沸器加热蒸汽),污水汽提塔的压力变化呈现以下规律:污水汽提塔的塔顶压力下降,温度下降,塔顶回流罐液位下降;但同时污水汽提塔塔底温度升高,压力升高,塔底液位降低。由污水汽提塔上下部分变化可以判断已经在塔盘形成液封。当液封突破后,塔顶压力升高,塔顶温度升高,回流罐液位大幅度上升;同时大量液体落入塔底,造成塔底液位大幅上升,温度大幅下降(波动范围为 145~153℃),塔底压力下降。由以上情况,判断污水汽提塔出现了堵塞现象。

3 解决方案

3.1 药剂清洗概要

由于污水汽提塔塔盘人工清理难度较大、周期较长,该装置采用药剂清洗的方式对污水汽提系统进行清洗。先将大量有机物脱除,使垢样变得松散;再通过药剂液相清洗,将松散的垢样溶散成小块或泥沙状,最终确保清洗效果;同时加入缓蚀剂用于保护装置防止腐蚀。

3.2 清洗实施方案

3.2.1 工艺改造说明

如图 1 所示,在原有污水汽提系统做以下改造:

业之间的技术交流,加强企业与科研院所、高校之间的产学研合作,才能更有利于加快解决三聚甲醛装置存在的共性问题和关键技术。

参考文献

- [1] 林陵,关键,曾崇余.甲醛制备三聚甲醛的研究进展[J].天然气化工,2007,32(6):70-74.
- [2] 龚光泽.三聚甲醛生产中精馏的优化探讨[J].山东化工,2016,45(11):111-112.
- [3] 杨洪庆,王成.萃取工艺在三聚甲醛生产应用中的优化[J].山东化工,2013,168(5):18-20.
- [4] 王亚东.三聚甲醛生产中提高纯度质量的方法分析[J].科学管理,2016,36(8)31-32. ■

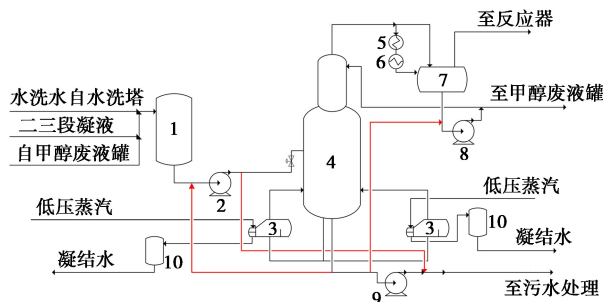
(上接第 191 页)

RT18 降低 50% 以上。总之,通过研究,TOX 质量分数由 99.3% 提高至 99.8% 以上,满足了聚合反应对单体的使用要求,稳定了聚甲醛生产。

4 展望

当前,国内三聚甲醛主要作为聚甲醛生产过程的中间产品供工厂内部使用,没有形成市场效应。三聚甲醛生产过程中转化率低、能耗高、产品纯度达不到预期或不能长期维持,仍是行业面临的主要问题,由于企业各自为战,短期内还得不到完全解决。只有进一步开发三聚甲醛的应用领域,促进生产企

①新配污水汽提塔底净化水泵入口至污水汽提塔进料泵入口临时管线,管线上配置过滤器。②新配污水汽提塔底泵净化水入口至污水汽提塔顶回流泵入口临时管线,管线上配置过滤器。③启用污水汽提塔进料泵出口至塔底净化泵出口管线。



1—沉降罐;2—污水汽提塔进料泵;3—重沸器;4—污水汽提塔;
5—甲醇汽提气换热器;6—汽提气冷却器;7—回流罐;
8—塔顶回流泵;9—塔底净化水泵;10—凝结水罐

图 1 污水汽提水系统药剂清洗流程

3.2.2 操作步骤

(1) 切除污水汽提塔

1) 急冷塔、水洗塔、污水汽提塔、污水汽提塔顶回流罐保持低液位操作。

2) 切除污水汽提塔进料。停净化水泵,逐渐关闭污水汽提塔进料泵出口调节阀和泵出口阀,同时打开污水汽提塔进料泵至净化水泵出口跨线阀,将沉降罐排水通过净化水线送出装置。

3) 停塔底再沸器蒸汽,将塔底重沸器液相侧切断阀关闭。

4) 停塔顶回流,将回流罐液位降至最低,经浓缩水线送至甲醇废液罐,泵不上量时停泵,打开泵入口倒淋,确认将回流罐液位排空。

5) 随着污水汽提塔塔盘水落到塔底,启塔底净化水泵将污水汽提塔液位降至最低,泵不上量时停泵,打开泵入口倒淋,将塔釜液排空。

注:内操观察塔压变化,控制污水汽提塔压力不低于 0.05 MPa,在塔底补入氮气,保持微正压;外操现场观察机泵运行状态,出现抽空现象立即停泵。

(2) 药剂洗塔过程

1) 蒸塔、注试剂(气相)

打开塔底搅拌蒸汽阀门,逐渐将全塔温度升至 110℃ 以上;打开注试剂阀门,启动风动隔膜泵,将试剂注入塔内,流量 100~300 L/h,时间 8~10 h,药剂用量 3~4 桶清洗剂;确认回流罐有液位,启动回流泵外送,不定期查看回流罐动态,如油含量较多,将回流罐油经浓缩水管线送至废液罐;在蒸塔过程中,污

水汽提塔压力控制在 0.1~0.3 MPa,每隔 2 h 进行升降压一次;通过采样确定效果后,试剂注入结束。

2) 液相循环清洗

停蒸塔蒸汽,将塔顶回流罐的液位排空,塔釜根据水样排放至污水池;打开污水汽提塔进料调节阀引水洗水进塔,建立 30% 液位以上;改好污水汽提塔底净化水泵入口至塔顶回流泵入口流程,启塔顶回流泵将塔釜液位送至污水汽提塔顶回流线,建立循环,控制污水汽提塔底液位在 10% 左右;启动加药泵将药剂注入塔顶回流泵入口;清洗期间控制全塔温度在 60~80℃,确认塔顶回流泵运行,控制 30~50 t/h 的液相循环流程。当塔顶回流泵发生堵塞,需要清理过滤网时,需提前改好污水汽提塔底净化水泵入口至污水进料泵入口流程,启动污水进料泵,建立 100 t/h 左右的液相循环流程。

循环清洗约 48 h,注剂泵流量 1 500~2 000 L/h,循环洗涤药剂质量分数控制为 1%~2% 清洗剂、16% pH 控制剂、0.1%~0.2% 缓释剂。时刻观察回流泵和污水进料泵的运行情况,出现入口过滤网堵塞时,通过回流泵和污水进料泵互相切换的方法进行在线清理。清洗期间控制污水汽提塔压力在 0.05 MPa 以上。清洗过程中,每 2 h 采集塔釜水样,确认清洗效果。清洗结束后,将塔釜废液送至油水分离罐。

(3) 塔盘冲洗

利用污水汽提塔进料线向污水汽提塔中下层塔盘进行冲洗,冲洗后的废水通过塔底净化水泵入口过滤网排至污水池;若含油则将冲洗后的废水通过塔顶回流泵排至废液罐,时刻观察回流泵的运行情况,出现入口堵塞后及时切泵清过滤网。

启动塔顶回流泵向污水汽提塔回流对污水汽提塔上部塔盘进行清洗,最终清洗后的废水通过塔顶回流泵排至废液罐。时刻观察回流泵的运行情况,出现入口堵塞后及时切泵清过滤网。

(4) 系统恢复正常操作

药剂清塔结束后,塔底重沸器液相入口管线、净化水泵入口管线、塔顶回流罐入口管线、汽提气冷却器出口至回流罐管线进行高压水清洗。清洗完毕恢复至污水汽提塔正常操作流程。打开污水汽提塔进料阀门,缓慢将沉降罐中的污水送入污水汽提塔中,建立塔的液位。时刻观察净化水泵的运行情况,出现入口堵塞后及时切泵清过滤网。待净化水泵入口水样较洁净后,投用污水汽提塔重沸器。塔顶回流罐有液位后,启动回流泵建立塔顶回流及浓缩水外

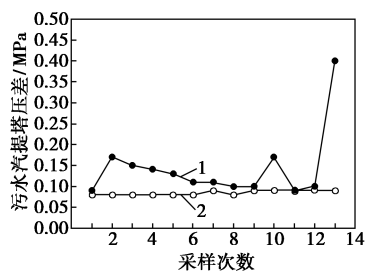
送至废液罐。产生的不凝气放火炬。联系质检中心做净化水分析,合格后送入污水池。

3.2.3 效果评价

通过技术改造和工艺操作的合理安排,在生产负荷和反应条件基本不变的前提下,对污水汽提塔在线药剂清洗前后的塔压差和净化水 COD 值进行跟踪分析。

(1) 污水汽提塔压差

对污水汽提塔化学清洗前 2 个月及清洗后 2 个月的塔压差数据进行对比,压差由污水汽提塔底压力与顶压力差值计算得出。清洗前从实际运行状态可以看出,塔顶压力和塔底压力呈无规律变化,并且变化不同步,由此判断污水汽提塔塔盘可能存在堵塞,运行过程中存在液封,当突破液封时,塔压力会波动非常大。由图 2 可以看到,在化学清洗前污水汽提塔的压差波动比较大。经过化学清洗后,污水汽提塔顶压和底压呈同步变化,压差降低,由此可以看出塔的运行状况得到了改善。



污水汽提塔压差:1—清洗前;2—清洗后

图 2 污水汽提塔清洗前后塔压差对比图

(2) 净化水 COD 值的变化

分别对污水汽提塔清洗前后 1 个多月的净化水 COD 值进行对比。根据水体控制指标净化水 COD 按照标准要控制在 600 mg/L 以内。从图 3 可以看出,在技术改造和化学清洗前,污水汽提塔底净化水的 COD 值会随塔的波动大幅变化,并且净化水 COD 值超标情况严重。通过污水汽提塔 3 d 的洗涤之后,对洗涤后 1 个多月的汽提塔底净化水样进行化

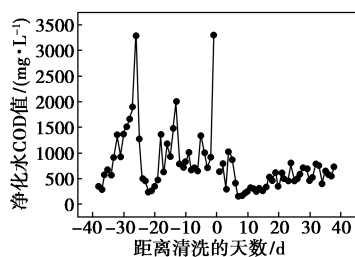


图 3 化学清洗前后净化水 COD 值对比图

验分析。由图 3 可以看出,化学清洗之后净化水 COD 值波动范围较小,并且超标情况得到了很好的控制,尤其是在清洗之后的半个月效果非常明显。但随着装置的运行时间推移,净化水 COD 值波动逐渐增加,同时有逐渐上升的趋势。

4 小结与展望

为了解决污水汽提塔因水系统长期催化剂细粉和油类物质的冷凝、沉积而导致的塔盘、设备堵塞问题,采用现场工艺改造和化学药剂清洗的方式实现污水汽提塔在线清洗。通过以上对比数据可以清晰地看到,工艺上的改造和操作的有序安排可以合理地实现清洗过程的顺利进行,而化学药剂对塔内件和设备上附着的污垢能有效地起到松散、溶解作用。但本次采用的药剂清洗下来的固体污垢的块状物比较多,而且比较大,主要是因为上次停工期间,污水汽提塔 52 层塔盘没有彻底清理,只清理了下部 14 层塔盘,由于上部未清理的塔盘上残留的污垢在与空气接触后已经完全结成硬块,给在线药剂清洗带来很大的难度。在其他公司类似污水汽提塔药剂清洗方法中采取外置水槽药剂循环清洗方法的效果比较明显,主要是因为其公司在上次检修后污水汽提塔的塔盘经过人工的全面清理,后在运行期间由于污水汽提塔内塔盘上的污垢逐渐增加导致污水汽提塔塔盘的堵塞,且污水汽提塔塔盘没有长期暴露在空气中,塔盘上的污垢就不会出现硬块的情况,这就使其在公司药剂清洗过程中没有出现大块的污垢。因此选择是否需要外置水槽来进行药剂清洗各有利弊。本方法主要是实现了大流量循环清洗,且需要设备费用较低,针对此方法洗涤后几个月污水汽提塔的压差又逐渐升高,净化水 COD 值也随之逐渐升高,希望今后能够通过技术改造和工艺流程的进一步优化来解决,还需要从工艺操作和技术改造等方面进行优化。

参考文献

- [1] Olsbye U, Bjorgen M, Svelle S, *et al.* Mechanistic insight into the methanol-to-hydrocarbons reaction [J]. *Catal Tod*, 2005, 106: 108-111.
- [2] Hereijgers B P C, Bleken F, Nilsen M H, *et al.* Product shape selectivity dominates the methanol-to-olefin (MTO) reaction over SAPO-34 catalysts [J]. *J Catal*, 2009, 264: 77-87.
- [3] Lee K Y, Chae H J, Jeong S Y, *et al.* Effect of crystallite size of SAPO-34 on their induction period and deactivation in methanol-to-olefin reactions [J]. *Appl Catal A: General*, 2009, 369: 60-66.
- [4] 邢爱华, 刘斌, 张锐, 等. 甲醇制烯烃工艺废水处理技术研究进展 [J]. *现代化工*, 2013, 33(9): 17-21. ■