

煤基甲醇制烯烃水系统处理措施经济性研究

马占亮*, 郭晓东, 程敏

(国能新疆化工有限公司, 新疆乌鲁木齐 830000)

摘要:在煤基甲醇制烯烃装置水系统中加入高温萃取剂、使用分离设备、采用沉降罐与污水池耦合技术改造以及使用沸腾床过滤器等来降低固含量,采用添加阻垢分散剂和柴油助剂、设置悬液除油设施等来降低化学需氧量(COD);探究了上述措施的经济性以及可靠性。研究结果表明,实施上述措施后,急冷水固含量由1 400 mg/L降至1 000 mg/L,急冷水单元设备年检修费用降低23.5%;水洗水固含量降至35 mg/L,净化水固含量降至15 mg/L,水洗水单元和污水汽提单元设备年平均清洗次数降低62.8%,年平均清洗费用降低32.2%。

关键词:煤基甲醇制烯烃;水系统;经济性研究;实施措施

中图分类号:TQ202

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)10-0241-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.043

Economic study on water system treatment measurements for coal-based methanol to olefins

MA Zhan-liang*, GUO Xiao-dong, CHENG Min

(Xinjiang Chemical Company Limited, CHN Energy, Urumqi 830000, China)

Abstract:In order to explore the economy of the measures to reduce solid content and chemical oxygen demand (COD) in the water system of coal-based methanol to olefin plant, and verify the reliability of the measurements, high temperature extraction agent is added, the separation equipment is employed, the technology coupling settling tank with sewage tank is used, and the boiling bed filter is applied. In addition, COD is reduced through adding scale inhibitor dispersant and diesel oil additives, and setting suspension oil removal facilities. The reliability and economy of these measurements are explored. Study results show that after these measurements are implemented, the solid content of quench water decreases from 1 400 mg·L⁻¹ to 1 000 mg·L⁻¹, and the annual equipment maintenance cost of quench water unit decreases by 23.5%. The solid content in washing water drops to 35 mg·L⁻¹ and that of purified water to 15 mg·L⁻¹. The annual average equipment cleaning times for washing water unit and sewage stripping unit drops by 62.8%, and the annual average cleaning cost is reduced by 32.2%.

Key words: coal-based methanol to olefins; water system; economic research; implementation measures

在煤基甲醇制低碳烯烃技术(MTO)投入工业化运行以前,化工原材料低碳烯烃主要来自原油裂解。近年来,随着国内原油对外进口依赖度逐年增加,以及我国化石能源储藏分布的特点,从国家能源安全角度出发,原油裂解制烯烃已不能完全满足化工原材料需要,煤基甲醇制低碳烯烃技术的出现,缓解了能源化工材料的紧缺问题,从而确保我国能源和化工原材料供需安全。

从2010年国内首套煤基甲醇制烯烃项目投产以来,经过十几年的发展,国内MTO技术发展水平不断提升^[1]。MTO工艺路线由反应再生系统、水系统以及热工产汽系统组成。随着MTO装置运行时间的延长,轻烯烃产品气所携带的催化剂细粉、低凝点重烃会在水系统中累积,严重影响装置的平稳运行^[2-3],主要体现在水系统急冷塔、水洗塔以及污水汽提塔压差异常升高、塔盘结垢严重,换热设备效率

下降,运行机泵泵壳磨损,系统管道堵塞,外排污水环保指标不合格等问题^[4-6],最终迫使装置停工检修。

基于以上原因,针对水系统瓶颈问题以及解决措施,从不同措施入手,结合工业化装置在技术改进过程中使用的经济性研究方法^[7],对水系统降固、降COD措施进行效果评价和经济性研究,并提出水系统长周期运行的优化方案,为MTO装置的实际生产提供参考。

1 MTO装置水系统

MTO装置水系统由急冷水单元、水洗水单元、污水汽提单元以及污水收集外送单元组成。水系统的主要任务是将反应系统生成的低碳烯烃产品气通过水洗的方法进行除固降温,洗涤后的产品气送至下游烯烃分离装置进行进一步处理。在对产品气洗涤过程中,一是通过水洗作用脱除产品气含有的催

化剂细粉,二是通过洗涤对产品气进行降温处理,三是将洗涤后含有催化剂细粉以及溶解在水中的挥发

性物质进行蒸馏处理,达到污水处理厂接收标准后送至下游污水处理厂进行处置,流程简图见图 1。

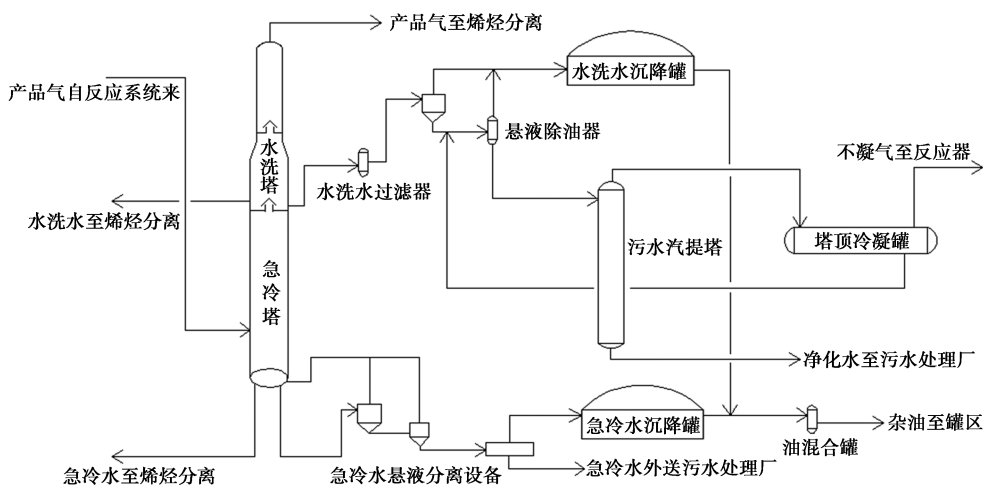


图 1 水系统流程简图

2 实施措施

为了研究和解决水系统运行中遇到的问题,从生产实际出发,分别采取了不同的处理措施,结合相关处理措施,更好地解决水系统运行瓶颈问题。

2.1 降低固含量

(1) 急冷水高温萃取剂

利用液固分离和凝聚絮凝的机理,在急冷水中加入高温萃取剂,加速固相催化剂细粉与液相水之间的分离,在凝聚作用的影响下急冷水中的细小颗粒逐渐形成较大颗粒沉降,然后达到液固分离的目的^[8]。从图 2 可以看出,随着高温萃取剂的注入,固含量总体呈下降趋势,可以将固含量控制在 1 100 mg/L 左右,由于工艺调整的变化,高温萃取剂仅试用在 2020 年,并且只能在一定程度上缓解因固含量高引起的水系统运行瓶颈,却无法根本上解决。

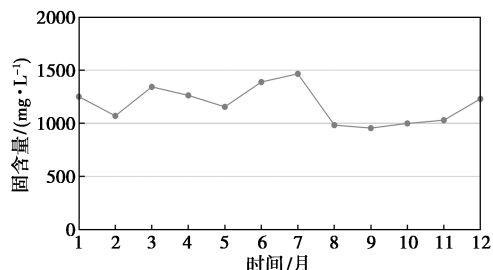


图 2 2020 年急冷水固含量趋势图

(2) 分离设备

急冷水悬液分离设备采用三组一级澄清和二级浓缩的双微旋流分离技术,利用旋流浓缩的方式脱除急冷水中的催化剂细粉^[9-10]。从实际运行效果

看,悬液分离器能够起到分离催化剂细粉的目的,但随着悬液分离器运行周期延长,旋液分离器效率难以保证,分离效果不佳。

(3) 工艺技术改造

现有的 MTO 装置沉降罐与污水池未进行技术改造前,一部分急冷水在返回急冷塔前外送污水处理厂进行处理,由于急冷水固含量过高造成下游污水处理厂无法进行处理,同时补充低固含量的水对急冷水进行置换,但急冷水固含量仍然较高。如图 3 所示,经过技术改造,优化装置外排水流程,将技改前高固含量的急冷水直接外排改为经沉降罐、污水池沉降后再进行外排。改造前外送污水处理厂的急冷水固含量均在 1 200 mg/L 以上,技改后污水池外排水固含量控制在 350 mg/L,远低于技改前,并且能够达到下游装置处理能力之内,稳定装置生产的同时还具有一定的环保意义。

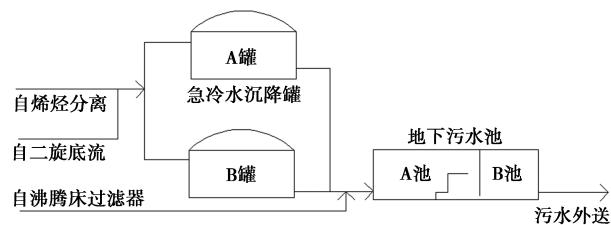


图 3 沉降罐与污水池流程简图

(4) 沸腾床过滤器

沸腾床过滤技术主要是利用水与催化剂之间的惯性碰撞、截留及吸附实现急冷水中催化剂细粉分离;当床层吸附能力饱和后,再采用反向再生的方法恢复沸腾床的过滤能力,从而实现急冷水催化剂与

水相的分离^[11]。从连续2年多的试用效果看,具有较好的除固能力,分析结果见表1。

表1 沸腾床过滤器进出料固含量分析表 mg/L

进料	出料	外排污水池
1180	40	1480

2.2 降低 COD

(1) 水洗水分散剂与柴油助剂

水洗水阻垢分散剂与柴油助剂能够对低凝点重烃类有机物进行有效溶解,提升水洗水溶解污垢的能力。水洗水分散剂与柴油助剂的作用及加入位置略有不同。水洗水分散剂能将塔盘、器壁的污垢进行溶解分散。柴油助剂对吸附在冷却器器壁的低凝点重烃具有很好的溶解作用。分散剂主要在水洗塔下段注入,注入量为12 kg/d,连续加入的过程。柴油助剂只在水洗塔上段注入,并且根据上段塔差压、塔顶温度以及冷却器冷却效果决定柴油助剂的加入时间和加入量。水洗水分散剂与柴油助剂的注入能够达到稳定水洗水单元运行的目的,近3年来水洗塔下段压差稳定在10 kPa以下,水洗水下段换热器工艺侧温差 $\geq 10^{\circ}\text{C}$,水洗塔下段水洗水总循环量 $\geq 2\ 800\ \text{t/h}$,水洗塔上段水洗水循环量 $\geq 280\ \text{t/h}$,上段差压控制在4 kPa以下,塔顶温度 $\leq 45^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 悬液除油器

水系统悬液除油设施主要设置在水洗水单元和污水汽提单元。从表2可知,2020—2022年水系统COD逐年升高,主要原因在于水洗水单元整体操作温度下降,产品气中更多的低凝点重烃在水中冷凝造成的。虽然COD值升高了,但水系统各塔差异稳定,整体温度可控,近3年来水系统未发生生产波动。

表2 水系统各单元COD分析表 mg/L

COD 均值	急冷水	水洗水下段	水洗水上段	净化水
2020年	2855	3081	8027	773
2021年	3264	5064	12037	919
2022年	3614	6183	15008	1148

3 实施措施的效果评价

针对水系统运行过程中遇到的一系列瓶颈问题,根本原因在于反应再生系统催化剂的跑损和MTO反应产生的低凝点重烃造成的^[12-13]。通过实施改进措施,水系统运行的可靠性提升,现对实施措施从控制水系统固含量和COD 2方面进行效果

评价。

3.1 固含量控制效果评价

水系统固含量控制措施由高温萃取剂的注入、分离设备的使用、沉降罐与污水池技术改造、沸腾床过滤技术的使用组成。由于水系统高固含量集中在急冷水单元,因此控制措施全部在急冷水单元。

从图4可以看出,从2020年1月—2022年10月,急冷水固含量变化的总体趋势向下,即急冷水单元固含量逐渐降低。其中,高温萃取剂仅在2020年注入,2021年和2022年未进行高温萃取剂注入,因此,在2021年上半年急冷水固含量有升高的趋势。随着沉降罐与污水池技术改造完成以及沸腾床过滤设施的投用,急冷水固含量逐渐下降;此外,在检修期间对急冷水悬液分离器进行检查,无堵塞现象,急冷水悬液分离器的正常运行也对降低固含量起到积极作用。经过2年跟踪研究,随着除固措施的实施,急冷水固含量由原来的1 400 mg/L降至1 000 mg/L,目前可以稳定在1 100 mg/L;水洗水固含量降至35 mg/L,净化水固含量降至15 mg/L;急冷水单元除固措施的实施有效降低了整个水系统固含量。

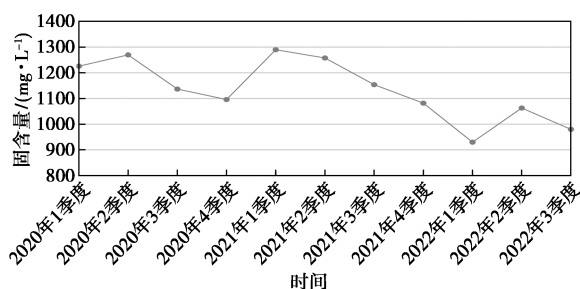


图4 2020年1月至2022年10月固含量变化趋势图

3.2 COD控制效果评价

水系统COD主要来源于原料甲醇和MTO反应产物,以低凝点重烃有机物为主,此类物质随着产品气进入水系统后,由于水洗水单元温度低于急冷水单元温度,因此,大部分低凝点重烃物质会冷凝在水洗水单元,而急冷水单元急冷塔温度高于 100°C ,COD值较为稳定,污水汽提单元COD主要来源于水洗水和其他装置工艺废水中含有的有机类物质^[14]。针对水洗水单元和污水汽提单元因COD高引起的换热器效率低下、设备设施堵塞、系统温度异常等问题,采取的措施主要包括向水洗水单元注入阻垢分散剂与柴油,在水洗塔上下段和污水汽提塔进料前设置悬液除油器设施等,具体流程简图见图5。

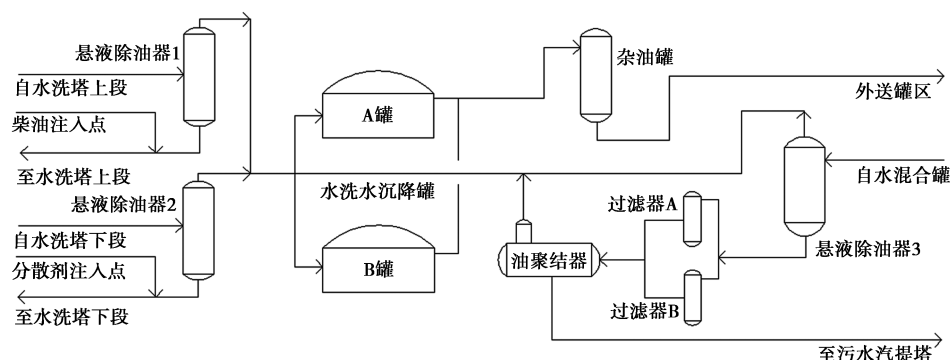
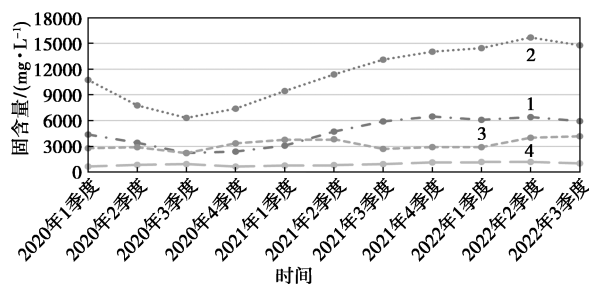


图 5 水系统降低 COD 流程简图

以 2020 年 1 月—2022 年 10 月为限,以季度为时间节点,图 6 反映了水系统急冷水、水洗塔上段水洗水、水洗塔下段水洗水、净化水 COD 变化情况。



1—上段水洗水;2—下段水洗水;3—急冷水;4—净化水

图 6 2020 年 1 月至 2022 年 10 月水系统 COD 变化趋势

跟踪近 3 年水系统 COD 变化情况,总体来讲急冷水和净化水 COD 变化不大,整体趋于稳定,原因主要有 2 点:一是急冷塔整塔操作温度较高,均在 100℃ 以上,低凝点重烃难以在急冷水单元停留,急冷水 COD 稳定在 2 500 mg/L 左右;二是污水汽提单元进料经过除油后,进料中烃类物质减少,并且污水汽提塔工艺温度控制在 130℃ 以上,烃类物质大部分挥发,外送净化水含有的 COD 含量降低,控制在 1 500 mg/L 以下。根据图 6 所示,水洗水 COD 值变化较大,2020 年 3 季度以后,水洗塔上段和下段 COD 值均在逐渐升高,特别是水洗塔上段水洗水 COD 升高过快,原因在于水洗塔上段温度控制由原来的 45℃ 降低至 40℃,控制温度降低,产品气中更多的低凝点重烃会冷凝进入水洗水,导致上段水洗水 COD 升高。此外,随着时间的延长,悬液除油器除油效率会降低,也是导致 COD 上涨的原因。在 2021 年 6 月装置进行大修之后,悬液除油器滤芯进行更换,设备进行彻底清洗,重新开工后,水洗塔上段 COD 趋于稳定,但仍然偏高。

4 实施措施的经济性研究

从 2 方面对实施措施进行经济性研究,一是对固含量的控制,二是对 COD 的控制,时间以 2020 年 1 月—2022 年 10 月为基准,对比不同措施间的经济性差异,并进行评价。

4.1 固含量控制措施

固含量控制措施有措施 A:高温萃取剂的加入;措施 B:分离设备的投用;措施 C:沉降罐与污水池技术改造;措施 D:沸腾床过滤设备的试用。对以上 4 种措施进行实施前后的设备检修清洗费用对比。

根据急冷水单元固含量控制投资费用计算得到表 3,表 3 表示急冷水单元除固措施实施前后年平均发生费用对比情况。

表 3 急冷水单元除固投资费用情况对比表 万元

项目	费用	年平均费用	年平均费用合计
措施实施前	116.4	116.4	116.4
措施实施后			
A	68.0	24.3	
B	52.0	18.6	
C	109.5	39.1	89.1
D	20.0	7.1	

从表 3 数据可知,在 2020—2022 年急冷水单元除固费用由原来的 116.4 万元降低至 89.1 万元,下降 23.5%,反映出除固措施的有效性,并且实施措施后,急冷水单元运行更加平稳,工艺参数更加可控,急冷水单元固含量的降低,间接降低了水洗水单元和污水汽提单元的固含量,使得水系统趋于长周期运行。

4.2 COD 控制措施

水系统 COD 控制措施集中于水洗水单元和污水汽提单元,包括措施 1:阻垢分散剂和柴油的注

入;措施2:悬液除油器的设置。在正常的化工生产过程中,设备清洗置换费用占整个日常维护费用较大的比例。对水系统 COD 控制措施经济性的研究,主要是对比措施实施前后,水洗水单元和污水汽提单元相关换热设备清洗费用的变化情况。

(1)措施实施前,水洗水、污水汽提单元设备清洗费用计算,见表4。

表4 水系统设备清洗费用统计表(一)

项目	年平均清洗次数	年平均费用/万元	年平均合计/万元
水洗水冷却器	2	20	
水洗水复合空冷器	2	160	
水洗水沉降罐	2	12	
污水汽提塔进出料换热器	3	66	382
净化水换热器	3	24	
净化水空冷器	2	32	
净化水冷却器	4	80	

(2)措施实施后,相关费用情况见表5。自2020—2022年降低水系统 COD 措施实施以来,水洗水单元和污水汽提单元设备清洗年平均次数均有所下降,清洗费用也随之降低。

表5 水系统设备清洗费用统计表(二)

项目	清洗总次数	清洗年平均次数	3年总费用/万元	年平均费用/万元	年平均费用合计/万元
措施1	—	—	114.8	38.3	
措施2	—	—	182	60.7	
水洗水冷却器	3	1	30	10	
水洗水复合空冷器	3	1	240	80	
水洗水沉降罐	2	0.7	12	4	259
污水汽提塔进出料换热器	3	1	66	22	
净化水换热器	3	1	24	8	
净化水空冷器	3	1	48	16	
净化水冷却器	3	1	60	20	

对比表4与表5可知,水洗水单元和污水汽提单元经过措施1与措施2的实施,设备清洗次数和费用与之前相比均有降低,设备年平均清洗次数由18次降至6.7次,降低62.8%。将措施投资费用计入措施实施后的清洗费用中,年平均清洗费用由382万元降至259万元,降低32.2%。无论是设备清洗次数还是清洗费用支出均降幅较大,说明水系统降低 COD 实施较为显著,经济优越性显现,具有一定生产指导意义。

5 结论

(1)经过实施水系统降低固含量与降低 COD 措施,水系统固含量均有大幅度降低,因固含量高导致整个水系统各塔差压高、系统温度过高以及设备管线磨损等问题得到了进一步缓解。

(2)采取除固措施后,清洗换热设备频次和费用均有明显下降,急冷水单元清洗费用下降23.5%,急冷水单元运行平稳,工艺参数更加可控。

(3)采取降低水系统 COD 措施后,水洗水单元和污水汽提单元分离设备和换热设备的清洗频次和费用均有所降低,设备年平均清洗次数降低62.8%,清洗费用降低32.2%,具有较好的经济意义。

(4)水系统目前采取的降固、降 COD 措施对指导生产平稳、长周期运行具有一定借鉴意义,在解决 MTO 装置水系统运行瓶颈问题的同时增加装置运行的经济效益,达到降本增效的目的。

参考文献

- [1] 张世杰,吴秀章,刘勇,等.甲醇制烯烃工艺及工业化最新进展[J].现代化工,2017,37(8):1-6.
- [2] 马军鹏,贺杠.甲醇制烯烃水系统堵塞的处理方法[J].天然气化工,2017,42(5):104-106.
- [3] 薛晓军.甲醇制烯烃装置催化剂跑损原因分析及改进措施[J].广州化工,2017,45(5):105-106,121.
- [4] 刘广厦,何源.MTO装置急冷水泵磨损问题分析与防护[J].石油化工设备技术,2020,41(6):52-54,66.
- [5] 张世杰,吴秀章,关丰忠,等.甲醇制烯烃工业装置水系统问题分析及解决方案探讨[J].化工进展,2017,36(S1):553-559.
- [6] 贺杠.DMTO装置水系统存在的问题与处理措施[J].中国化工贸易,2019,11(18):193.
- [7] 朱大亮,郑志伟,谢恪谦,等.催化裂化装置烟气脱硫方案的技术经济性研究[J].石油炼制与化工,2014,45(4):60-63.
- [8] 顾澜芳,许锐.甲醇制烯烃装置水系统堵塞问题研究进展[J].现代化工,2017,37(11):167-170.
- [9] 侯宝元,孙保全.油水分离技术在甲醇制烯烃装置的应用[J].山东化工,2012,41(9):34-37.
- [10] 孙保全,夏季,吕文杰,等.液-固微旋流分离技术脱除水中催化剂颗粒[J].化工进展,2011,30(10):2173-2177.
- [11] 许洪俊.沸腾床过滤技术处理 MTO 急冷水总结[J].炼油技术与工程,2021,51(4):22-24,60.
- [12] Yang Guoju, Han Ji, Huang Yujun, et al. Busting the efficiency of SAPO-34 catalysts for the methanol-to-olefin conversion by post-synthesis methods[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(8): 2022-2027.
- [13] Sebastian Müller, Yue Liu, Muthusamy Vishnuvarthan, et al. Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins[J]. Journal of Catalysis, 2015, 325: 48-59.
- [14] 张世杰,吴秀章,关丰忠,等.甲醇制烯烃工业装置水系统问题分析及解决方案探讨[J].化工进展,2017,36(S1):553-559. ■