

# 煤基烯烃系统甲醇回收塔问题分析

王林\*, 雍晓静, 张伟, 伍利军, 江永军, 刘素丽  
(神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司, 宁夏银川 750411)

**摘要:**通过对甲醇回收塔进料量、循环甲醇、阀位、塔顶压力和塔底温度等工况参数对比分析,并采用 GC-MS、XPS 和焙烧等手段对结焦物进行表征,发现引起甲醇回收塔出现塔顶压力高、塔底灵敏板温度提温困难、废水中 COD 含量超标等现象的原因主要集中于超负荷运行和塔盘结焦。

**关键词:**煤基烯烃;甲醇回收塔;烯烃;甲醇;分离技术

中图分类号:TQ221

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)12-0131-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.035

## Problem analysis of methanol recovery tower for coal-based olefins system

WANG Lin\*, YONG Xiao-jing, ZHANG Wei, WU Li-jun, JIANG Yong-jun, LIU Su-li

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

**Abstract:** The operating parameters of methanol recovery tower are compared and analyzed, such as feed quantity, circulating methanol, valve position, top pressure, bottom temperature and so on. The coke is characterized by GC-MS, XPS and roasting. It is confirmed that the overloaded operation and coking tray are the main reasons for the abnormal phenomena in methanol recovery tower, such as tower top pressure, difficulty in raising temperature for sensitive plate, COD content exceeded in wastewater, etc.

**Key words:** coal-based olefins; methanol recovery tower; olefins; methanol; separation techniques

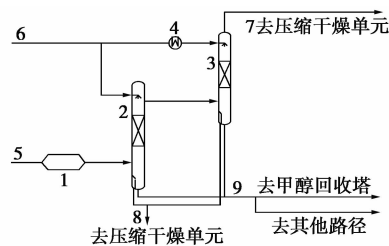
随着乙烯、丙烯等低碳烯烃供需矛盾的不断加剧,如何在现有技术上实现乙烯和丙烯增产以及原料可替代工艺技术的开发一直是世界各大石油公司和研究机构关注与研发的热点和难点<sup>[1-5]</sup>。

经过多年发展,在国内煤制烯烃领域已基本形成中国科学院大连化学物理研究所的 DMTO 技术、中国石化上海石油化工研究院的 SMTO 技术、美国 UOP/Hydro 的 MTO 技术及 MTP 技术共存局面,其中 MTP 装置采用德国鲁奇公司的专有技术,将上游甲醇装置生产的精甲醇转化为丙烯。进界区的甲醇被加热后进入二甲醚(DME)反应器,在 DME-1 催化剂的作用下生成 DME, DME 在 MTP-1 催化剂的作用下生成丙烯。转化过程中还生成少量的乙烯和高碳烯烃等,经气体分离、压缩及干燥和精馏单元分离出聚合级的产品丙烯供下游 PP 装置使用,同时副产一定量的汽油、LPG,以及少量的乙烯和燃料气等,在产品结构上更具有多元性<sup>[6-9]</sup>。

## 1 MTP 技术简介

MTP 技术的气体分离单元流程简图如图 1 所示,不仅包括整个工艺中最大的热量回收系统,同时

也含有最大的水循环系统。MTP 反应器的反应产物除了烷烃、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。反应产物经热量回收系统通过副产中压蒸汽和气化进料甲醇回收热量后,温度由 480℃ 降到约 190℃。



1—热量回收系统;2—预急冷塔;3—急冷塔;4—急冷水冷却器;  
5—反应产物物流;6—急冷水物流;7—气态烃类物流;  
8—液态烃类物流;9—油水分离后的急冷水物流

图 1 气体分离单元流程简图

降温到 190℃ 的工艺气进入预急冷塔,用 50℃ 急冷水喷淋急冷。预急冷塔塔顶气体产物和来自压缩干燥单元的水从塔底进入急冷塔,35℃ 急冷水从塔顶喷淋。出急冷塔顶部的为气态烃类物质。预急冷塔塔底的急冷水和急冷塔塔底急冷水经油水分离

后,分离得到的液态烃进入压缩干燥单元的分离罐。

油水分离得到的急冷水分成 3 股,一股急冷水和来自氧化物抽提塔、脱丙烷塔分离罐的抽提水送至甲醇回收塔回收其中的甲醇和 DME。从甲醇回收塔塔底出来的工艺水中含有质量分数约 0.1% 甲醇,冷却到约 45℃ 和蒸汽塔的塔底污水一起送全厂污水处理系统。但在装置运行过程中甲醇回收塔一度频繁发生波动,如当 MTP 反应器运行至后期,出口 DME 体积分数达 2% 以上时,甲醇回收塔往往出现塔顶压力高、塔底灵敏板温度提温困难、塔底废水中 COD 含量超标等现象,给废水系统带来了极大的压力。

## 2 实验部分

### 2.1 GC-MS 分析

取适量经研钵磨碎的样品,用二氯甲烷萃取,过 0.45 μm 滤膜后分离检测。

(1) GC 条件: HP-PONA, 毛细管柱 (30 m × 0.530 mm); 载气 He 81 kPa; 分流比 10:1; 燃气 H<sub>2</sub> 30 mL/min; 空气 400 mL/min; 进样口 250℃。

(2) MS 条件: 电子轰击源 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230℃, 电子倍增器电压 1 050 V, 全扫描方式分析。

### 2.2 XPS 分析

用 Kratos Axis ultra DLD 型光电子能谱仪 (XPS) 分析结焦物元素组成, 激发源为 AlK<sub>α</sub> X 射

线, 功率约 300 W, 基础真空为 3 × 10<sup>-7</sup> Pa, 电子结合能用污染碳的 C7s 峰 (284.6 eV) 校正。

### 2.3 失重分析

称取适量经研钵磨碎的样品, 在马弗炉中 850℃ 焙烧 6 h 后称重。

## 3 影响甲醇回收塔稳定性因素分析

### 3.1 甲醇回收塔工况参数分析

甲醇回收塔流程简图如图 2 所示, 可以看出, 甲醇回收塔属于精馏塔, 由 32 块塔板组成, 其中第 5、11、12 块塔板为 3 股物流进料位置, 主要作用是通过精馏操作回收进料物流中的甲醇和 DME, 并使外排废水达标, 影响其稳定性的指标主要包括进料量、进料中甲醇和 DME 含量、再沸器温度、灵敏板温度、塔顶温度、塔顶压力、回流量、工艺废水量、回收 (循环) 甲醇量和塔盘分离效果等。其中进料中甲醇和 DME 含量由反应单元决定, 随 MTP 催化剂活性降低而逐渐升高; 塔底再沸器由低压工艺蒸汽提供热源, 并由低压工艺蒸汽阀位控制其温度高低; 塔顶冷却器的换热介质为循环水, 主要是对塔顶物流进行冷凝, 并分离出不凝气组分。表 1 为甲醇回收塔正常运行时主要控制参数的运行值与设计值对比。可以看出, 在监控的 9 项操作参数中, 回流量、塔底温度、塔顶温度和塔顶压力运行值与设计值较为吻合, 进料流量、外排废水流量、液位控制及甲醇流量运行值受前工段影响波动较大, 且在设计值的 -40% ~

(上接第 130 页)

使污水耗电量增加 0.002 86 kW/(m<sup>3</sup>·d)。若按电费 0.8 元/kWh 计算, 该水质净化厂水运行成本增加 0.002 3 元/(m<sup>3</sup>·d)。

## 参考文献

[1] 沈培明, 陈振楼, 王东启. 恶臭的评价与分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[2] 王灿, 胡洪营, 席劲瑛. 城市污水处理厂恶臭污染状况及控制工程实践 [J]. 中国给水排水, 2005, 31(9): 15-19.

[3] Godayol A, Alonso M, Besalú E, et al. Odour-causing organic compounds in wastewater treatment plants: Evaluation of headspace solid-phase microextraction as a concentration technique [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(30): 4863-4868.

[4] 石磊. 恶臭污染测试与控制技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 11-12.

[5] Gostelow P, Parsons S A. Sewage treatment works odour measurement [J]. Water Science and Technology, 2000, 41(6): 33-40.

[6] Jiang G, Keating A, Corrie S, et al. Dosing free nitrous acid for sulfide control in sewers: Result of field trials in Australia [J]. Water Res, 2013, 47(13): 4331-4339.

[7] 刘建伟, 马文林, 黄力华. 城市污水处理厂除臭生物滤池运行效果及影响因素研究 [J]. 环境污染与防治, 2010, (12): 4-8.

[8] 李玉庆, 乌兰, 刘宝玉, 等. CYYF 全过程生物除臭技术在纪庄子污水处理厂的应用 [A]. 全国排水委员会 2012 年年会论文集 [C]. 北京: 中国土木工程学会, 2012.

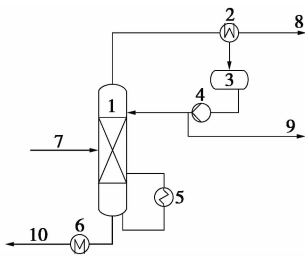
[9] 韩力超, 刘建广, 罗培. 生物滤池去除污水处理厂臭气的应用及展望 [J]. 山东建筑大学学报, 2011, 26(4): 373-377.

[10] 李怀正, 张璐璇, 汤霞, 等. 城市排水管道中硫化氢产气原因及影响因素分析 [J]. 环境科学与管理, 2012, 37(4): 95-97.

[11] Frechen F B. Odour emission inventory of German Waste water treatment plants-odour flow rates and odour emission capacity [J]. Water Sci Technol, 2004, 50(4): 139-146.

[12] 郭静, 梁娟, 匡颖, 等. 污水处理厂恶臭污染状况分析与评价 [J]. 中国给水排水, 2002, 18(2): 41-42.

[13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. ■



1—甲醇回收塔;2—塔顶冷凝器;3—塔顶缓冲罐;  
4—塔顶回流泵;5—塔底再沸器;6—塔底冷却器;  
7—急冷水进料;8—塔顶不凝气;9—循环甲醇;10—塔底排污

图2 甲醇回收塔流程简图

表1 甲醇回收塔主要控制参数对比

名称	运行值	设计值
回流量/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	20000 ~ 24000	22387
进料流量/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	160000	114993
外排废水流量/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	120000 ~ 150000	112417
液位控制/%	50	37.5
塔底温度/ $^{\circ}\text{C}$	145	146
外排废水温度/ $^{\circ}\text{C}$	40	45
塔顶温度/ $^{\circ}\text{C}$	108 ~ 110	109
循环甲醇量/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	20000 ~ 35000	33583
塔顶压力(表压)/MPa	0.3	0.3

33.4% 范围内波动(负号表示运行值低于设计值),但甲醇回收塔基本可以保持平稳运行,塔底外排废水中甲醇含量也未出现超标现象。

为进一步探讨甲醇回收塔出现塔顶压力高、塔底灵敏板温度提温困难及外排废水中甲醇含量超标等现象的原因,现将甲醇回收塔处于正常和异常工况时主要参数进行对比,如图3所示。结合图3(a)~(d)可以看出,在2种工况条件下甲醇回收塔的进料流量、回流量、外排废水流量和循环甲醇量趋势和数值都没有明显变化,但塔顶压力和塔顶温度均出现明显波动现象,要高于正常工况时数值。此外,对比图3(c)和图3(d)可以发现,当提高低压工艺蒸汽阀位,开度由30%提升至90%左右时,甲醇回收塔塔底温度并未出现明显的提升现象。所以产生上述现象的原因可能主要集中于以下几部分:急冷水中甲醇含量较大,导致甲醇回收塔的操作负荷也随之增加;甲醇回收塔塔盘出现结焦或损坏现象,致使传热和分离效果不佳;甲醇回收塔塔底再沸器出现结焦现象,导致换热效果差,塔底提温困难。

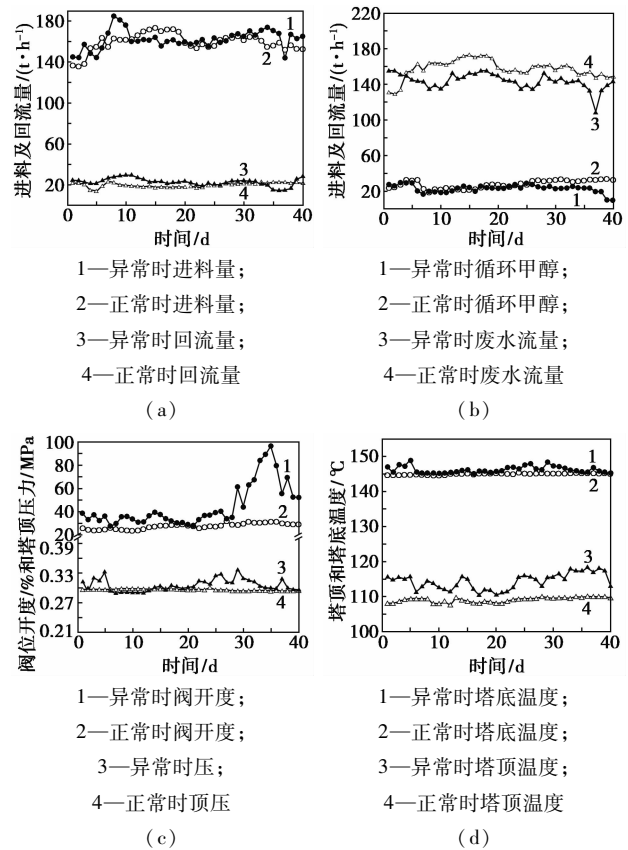


图3 甲醇回收塔处于正常和异常工况时主要参数对比

### 3.2 甲醇回收塔塔盘结焦物分析

图4为甲醇回收塔结焦物焙烧前后的对比图。可以看出,甲醇回收塔结焦物焙烧前呈黑色多孔块状固体,质地坚硬,且有光泽度。焙烧后发现,剩余的物质呈现出铁锈红颜色,整个焙烧过程失重约为87.5%,其中失重物质可能是重质烃类在高温下发生缩合反应生成的焦炭类物质。表2为甲醇回收塔结焦物焙烧后元素分析结果。可以看出,结焦物焙烧后剩余的物质主要为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (质量分数为90.74%),该结果与图4中剩余物质的颜色相符,其原因可能是反应器、管道和换热器内壁部分腐蚀的结果。此外,从元素分析数据还可以看出,结焦物焙烧后剩余的物质除 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 外还含有一定量的 $\text{Al}_2\text{O}_3$

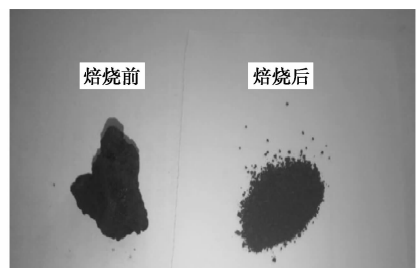


图4 甲醇回收塔结焦物焙烧前后对比图






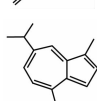
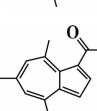
表 2 甲醇回收塔结焦物焙烧后元素分析结果(质量分数)

组分	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O
污垢组分	0.9457	1.8082	3.6325	0.4365	0.0272	0.0052	0.0363
组分	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	ZnO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>
污垢组分	0.1959	90.7412	0.2682	0.1851	0.0447	0.0061	0.0223

(质量分数为 1.81%) 和 SiO<sub>2</sub>(质量分数为 3.63%), 产生该现象的原因主要是反应器中的催化剂粉末被物料夹带通过烟道进入了急冷系统。

表 3 为结焦物中有机物组分分析结果。可以看出, 结焦物中的有机物组分主要为三氯乙烯、甲苯、氯苯、对二甲苯和稠环芳烃等重质烃类, 其中稠环芳烃的质量分数达到 95% 以上。造成这种现象的原因主要有, 在急冷系统油水分离得到的急冷水中仍含有部分油类物质, 该油类物质不仅会在甲醇回收塔塔盘富集结焦, 在一定温度下还会进一步发生缩聚反应, 最终形成塔盘的结焦物。

表 3 结焦物中有机物组分分析

物质可能结构式	分子质量	匹配度/%	质量分数/%
	131.5	80.2	0.646
	92	95.2	2.52
	112	87.6	0.325
	106	90.5	0.383
	136	87.4	0.232
	198	83.9	3.61
	212	80.8	92.3

## 4 结论

综上所述, 引起煤基烯烃系统甲醇回收塔出现塔顶压力高、塔底灵敏板温度提温困难、塔底废水中 COD 含量超标等现象的原因主要集中于进料量过大且急冷水中甲醇含量较高, 致使甲醇回收塔超负荷运行; 急冷系统油水分离效果欠佳, 急冷水中仍含有部分油类物质, 该油类物质不仅会在甲醇回收塔塔盘富集结焦, 在一定温度下还会进一步发生缩聚反应, 最终形成塔盘的结焦物, 致使甲醇回收塔分离效果下降。

此外, 在操作中还应严格控制急冷水 pH, 以减少对设备和管道腐蚀; 增加催化剂强度和耐磨损度, 进而减少催化剂粉尘对后系统的影响。

## 参考文献

- [1] Dehertog W J H, Froment G F. Production of light alkenes from methanol on ZSM-5 catalysis[J]. Applied Catalysis, 1991, 71(1): 153 - 165.
- [2] Stocker M. Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 29: 3 - 48.
- [3] Zhu Q J, Kondo J N, Ohnuma R, et al. The study of methanol-to-olefin over proton type aluminosilicate CHA zeolites[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 112: 153 - 161.
- [4] 王政, 王林, 赵天生, 等. ZSM-5/磷酸铝复合分子筛在甲醇制烯烃反应中的应用[J]. 石油学报: 石油加工, 2011, 27(4): 543 - 548.
- [5] 王林, 王政, 罗春桃, 等. 磷改性 ZSM-5/磷酸铝复合分子筛在甲醇制丙烯反应中的应用[J]. 石油学报: 石油加工, 2013, 29(4): 597 - 604.
- [6] 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, 6(4): 7 - 12.
- [7] 王林, 雍晓静, 罗春桃, 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.
- [8] 雍晓静, 张堃. Lurgi 甲醇制丙烯技术工艺特点及应用进展[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(10): 28 - 31.
- [9] 姜瑞文, 王家纯, 孙培志. 600 kt/a 甲醇进料制烯烃装置反应操作因素优化[J]. 炼油技术与工程, 2014, 44(7): 7 - 10. ■

## 《企业社会责任蓝皮书(2015)》发布 LG 化学(中国) 位居石化行业第 3

2015 年 11 月 1 日, 由国务院国资委新闻中心、中国社会科学院企业社会责任研究中心主办的“首届中国企业社会责任前沿论坛”在北京召开。会上发布了《企业社会责任蓝皮书(2015)》, 并由论坛主办方与 50 余家优秀企业共同发起“分享责任 2025 北京宣言”。

在 2015 年社会责任发展指数排名中, LG 化学(中国)在石油石化行业位居第 3, 名列外资企业首位。其中, 蓝皮书使用较大篇幅对 LG 化学(甬兴)“打造人人可慈善的公

益模式”做出了详细介绍。

会上, LG 化学(中国)投资有限公司还获评了由蓝皮书课题组颁发的“中国企业社会责任十年见证·典范企业”奖。

作为“分享责任 2025 北京宣言”发起单位之一, LG 化学深知社会责任之路任重道远。未来, LG 化学将携手国内外各大优秀企业, 共同促进中国企业社会责任的全面发展, 助力“中国梦”。(时书奇)