

甲醇制丙烯装置 (MTP) 工艺废水变色分析

徐彩霞

身份证号码: 6204221988****1728

摘要: 甲醇制丙烯 (MTP) 技术是一种固定床反应器生产聚合级丙烯的工艺, 反应器两开一备运行模式。在实际运行中, MTP 反应器切换后工艺废水颜色时常发生变色, 外排废水 COD 上涨, 严重影响后续废水处理工段运行, 外排废水频繁超标。本文通过对 MTP 装置工艺流程进行分析, 查找工艺废水变色原因, 并通过工艺调整解决此问题。

关键词: MTP 装置; 工艺废水; 变色; 铁离子; 工艺调整

MTP 装置工艺水系统的主要作用是将 MTP 反应器出口反应产物进行冷却, 回收系统热量, 并作为导热介质为其他用户提供热量。同时也将甲醇制丙烯过程中产生的水在水系统中冷凝聚集, 经甲醇回收塔处理后作为工艺废水进行外排。在 MTP 反应器再生后上线时, 工艺废水颜色由白色透明变深红色, 需经 2-3 天运行才能恢复正常。



图 1 工艺废水情况

一、甲醇制丙烯装置 (MTP) 工艺废水变色物质分析

对甲醇制丙烯装置 (MTP) 变色工艺废水进行组分分析, 并对比正常运行时的废水指标, 发现在 MTP 反应器切换后的废水中铁离子超标, 并且废水中的铁离子主要以氧化二价、三价状态为主, 由此确定铁离子是导致废水变色的主要原因。

表 1 MTP 反应器切换后水系统分析结果

名称	PH	油含量 (mg/L)	总铁 (mg/L)
水系统	9.49	23.61	0.52
废水	7.93	81.65	0.33

二、甲醇制丙烯装置 (MTP) 工艺废水变色原因分析

1. 氧化态铁离子的来源分析

由于甲醇制丙烯 (MTP) 技术采用固定床反应器两开一备模式, MTP 催化剂就需要定期进行下线再生恢复活性, MTP 催化剂再生采用氮气和空气烧焦, 烧焦温度

在 480-500℃。当反应器出口氧含量达到 10% 以上时烧焦结束, 但还需在此温度下继续恒温 24 小时, 以彻底除去催化剂中残存的微量积碳, 达到最好的再生效果^[1]。在甲醇制丙烯装置中 MTP 反应器与预急冷塔一一对应, 构成一个整体的反应、再生系统, MTP 反应器再生时, 再生气先进入 MTP 反应器, 后进入预急冷塔, 最终从预急冷塔顶放空。高温的再生气中含有的氧、水与预急冷塔的填料发生反应生成氧化铁, 并附着在预急冷塔内填料表面。

2. 络合态铁离子的产生分析

MTP 工艺中甲醇蒸汽首先在 DME 反应器中生成二甲醚, 然后进入 MTP 反应器, 在 MTP 催化剂的作用下转化为烯烃, 反应方程式为: $n\text{CH}_3\text{OCH}_3$ (DME) $\rightarrow 2\text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$, $n=2-8$ 。为提高丙烯收率, 需将精馏系统分离出的 C_2 、 C_4 、 C_3/C_6 烃类组分返回 MTP 反应器内进行回炼以增产丙烯, 在反应过程中除了生成烯烃和大量工艺水外, 还生成少量的有机酸, 如乙酸和丙酸^[2]。由于酸的水溶液有腐蚀性, 所以需向水系统中加入 NaOH 溶液进行中和。MTP 反应器出口的酸性物质可与氧化铁发生反应生成变色物质, 并溶于水中, 导致急冷水变色。

3. 工艺废水变色及恢复的原因分析

如图 2 所示, MTP 反应器出口的产物先经预急冷塔水洗降温, 再经急冷塔水洗冷却后进入后工段。为中和反应器出口的酸性物质, 分别在预急冷塔和急冷塔的急冷水管线上注入碱液, 从而控制水系统的 pH 值。按照工艺流程, 绝大部分的酸性物质应在预急冷塔中反应中和, 预急冷塔碱液注入量是急冷塔碱液注入量的 2 倍以上, 而实际生产中两者的比例却为 1: 1, 虽然在总体上保证了急冷水系统的 PH 值在 7-9, 但造成了预急冷塔内的工艺水呈现酸性, 无法完全中和反应器出口的酸性物质, 多余酸性物质与塔内件上的氧化铁反应生产变色物质。

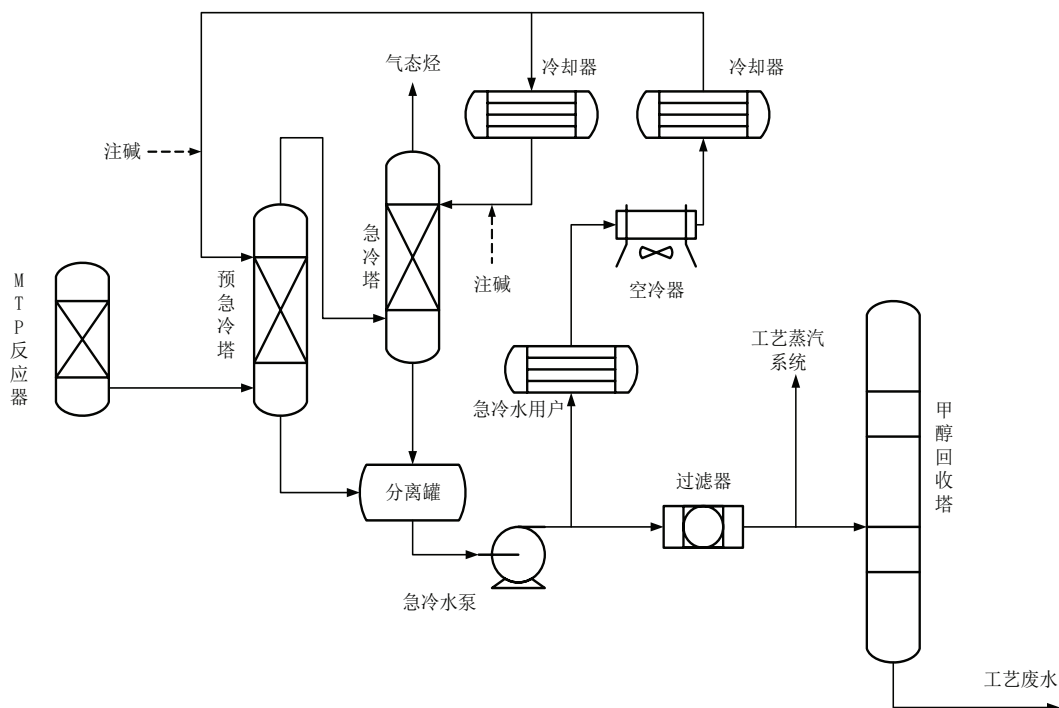


图2 MTP工艺水系统流程图

特别在MTP反应器切换时,反应器床层温度较低,产生了更多的酸性物质。预急冷塔的注碱量更无法满足工艺需要,大量的变色物质快速生成并溶于水中,超出水系统的置换能力,从而导致急冷水和废水变色。当预急冷塔中的氧化铁反应完后,急冷水系统缓慢置换,直至恢复原本透明颜色。

三、甲醇制丙烯装置(MTP)工艺废水变色防范措施

由于MTP工艺流程的缺陷,MTP反应器再生时氧化铁物质会不可避免的产生。但可以通过改造及工艺优化调整对氧化铁变色物质的生成进行控制,主要措施是改造急冷水注碱流程,增加预急冷塔的注碱能力,改变预急冷塔和急冷塔的注碱比列,尽可能的在预急冷塔中中和MTP反应器出口的酸性物质,降低变色物质的产生速

率,保证废水不变色或减缓废水变色。

四、结束语

综上所述,本文通过对MTP装置水系统中的变色物质的组分、产生原理和产生原因进行了分析,但因工艺流程设计缺陷,无法从本质上解决此问题,只能通过调整目前操作方法,尽量避免工艺废水变色发生,从而降低废水变色的危害,希望对MTP工艺以后的发展有所帮助。

参考文献:

- [1]展江宏.甲醇制丙烯催化剂再生工艺研究[J].石油炼制与化工,2017,48(9):49-53.
- [2]Park T Y. Froment G F. Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Pcoess . Model Formulation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001,40(20):4172-4186