

甲醇制烯烃反应气中带蜡原因分析及解决措施

石胜启*

(中天合创能源有限责任公司化工分公司, 内蒙古鄂尔多斯 017000)

摘要: 甲醇制烯烃(MTO)技术实际应用中反应气带蜡及蜡的处置是新出现的难点问题,分析表明,反应气中的蜡状物主要由多甲基苯组成。通过MTO反应机理分析可推断多甲基苯产生的主要原因为:MTO催化剂活性降低后,反应中间体未来得及转化成乙烯、丙烯等即被反应气带出,遇冷后产生结晶。通过调整反应温度、压力、积碳量、空速等反应条件,控制反应气压缩机入口温度,定期采取清理液位计引压管和凝结水泵入口过滤器、加注洗油等措施能够有效解决反应气带蜡问题。

关键词: 甲醇制烯烃;反应气;蜡状物;催化剂活性;应对措施

中图分类号:TQ211

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0312-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.064

Analysis on cause for wax-containing in process gas of MTO plant and solutions

SHI Sheng-qi*

(Chemical Branch, Zhongtian Hechuang Energy Co., Ltd., Ordos 017000, China)

Abstract: Existence of wax in the process gas and its disposal are new difficult problems in the practical application of methanol to olefin (MTO) technology. Analysis shows that most of waxy substances in the process gas mainly consists of polymethylbenzenes. It can be inferred through analyzing the mechanism of MTO reaction that polymethylbenzenes are intermediates generated in the reaction, which are crystallized into waxes before converted into light hydrocarbons such as ethylene and propylene when the activity of MTO catalyst drops. The problem can be effectively solved by adjusting reaction temperature, pressure, carbon deposit and other process conditions, controlling the temperature at inlet of process gas compressor, regularly cleaning the pressure pipe of the level gauge and the inlet filter of the condensate pump, and regularly filling wash oil.

Key words: methanol to olefins; process gas; waxy substances; activity of catalyst; solution

目前,甲醇制烯烃(MTO)技术总体上成熟,已在我国大规模工业推广并商业化运行。到2020年底,以D-MTO、S-MTO和UOP/Hydro-MTO技术为代表的MTO项目许可工业化装置已累计39套,产能超过1500万t/a,投产24套装置,MTO已占我国烯烃总产能的19.5%^[1]。MTO技术工业化运行取得了令人瞩目的成就,但在实际运行过程中也暴露出一些问题,如双烯收率偏低、催化剂消耗偏高、急冷水换热器结垢堵塞严重、反应器和再生器内部构件磨损快、生产废水回收处置难度大、反应气中带有蜡状物等^[2]。

本文主要针对MTO反应气中带蜡对装置运行的影响,从运行和MTO反应机理方面讨论蜡状物产生的根本原因,并提出有效的解决办法。

1 MTO 技术流程简介

MTO技术是以甲醇为原料经过化学反应将甲

醇转化为以乙烯和丙烯为主要组分的反应气体,再将反应气体进行压缩和分离得到聚合级乙烯和聚合级丙烯及副产品(混合碳四、混合碳五等)的一种新技术,是一种新型的煤化工制烯烃技术,其流程简图如图1所示^[3-4]。

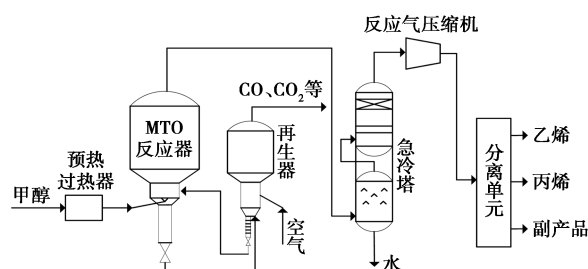


图1 MTO技术流程简图

2 反应气中带蜡情况及其危害

某公司MTO装置反应气压缩机为四段吸入压缩机,反应气经四段压缩至所需压力后送至分离单

收稿日期:2021-04-23;修回日期:2021-06-04

作者简介:石胜启(1984-),男,硕士,工程师,主要从事甲醇制烯烃(MTO)生产技术管理工作,通讯联系人,05010907@163.com。

元进行分离。为保护反应气压缩机的安全,在其各段入口设有缓冲罐(缓冲罐上部安装有除沫网),缓冲罐设置高液位压缩机联锁停车,在压缩机各段入口管线上设有 T 型滤网。压缩过程中,各段产生的水及冷凝下来的重烯烃逐级前返至压缩机一段吸入罐,再经凝液泵外送后处理。在生产运行中,反应气压缩机一段吸入缓冲罐中出现蜡状物,给装置的安全稳定运行带来不利影响。

2.1 压缩机入口滤网堵塞

反应气自 MTO 反应单元到压缩机吸入罐后,蜡状物结晶析出并粘附在缓冲罐除沫网和 T 型滤网上,造成除沫网和 T 型滤网堵塞,压差增大。国内 A 公司 MTO 装置开车不到 2 个月就因除沫网堵塞而发生非计划停车。这种堵塞严重时会造成除沫网和 T 型滤网的破损,进而威胁到压缩机内部构件的安全。国内 B 公司 MTO 装置运行中就发生过吸入罐除沫网和 T 型滤网破损的情况。

2.2 液位计假指示

压缩机入口缓冲罐液位计一般采用双端面液位计。由于反应气中蜡状物结晶堵塞液位计引压管,造成缓冲罐液位指示误显,进而引起压缩机随时可能发生因液位高造成的联锁停车。这种风险发生的可能性最大,且可以直接造成装置非计划停车。

2.3 凝结水泵堵塞

由于蜡状物的结晶析出,进而被凝结水泵入口过滤器拦截,如不及时清理过滤器会造成凝结水泵入口过滤器堵塞,导致凝结水泵不上量,缓冲罐中液位不断上涨,造成压缩机因液位高而联锁停车。

2.4 其他影响

在装置运行中,即使对反应气中带有蜡状物采取一定的应对措施,还是会有极少量的蜡状物进入到压缩机内。这些蜡状物会在压缩机叶轮、轮室等部位结晶析出并附着其上,引起压缩机轴振动、轴位移等发生变化,进而造成压缩机做功效率下降,装置能耗增加,运行的经济性、安全性大幅降低。

3 反应气中带蜡的原因分析

3.1 直接原因

从凝结水过滤器中清理出来的蜡状物呈白色片状,质软,密度比水轻。经化验室分析,蜡状物的组成 95% 为芳香烃化合物(绝大多数是五甲基苯和六甲基苯),还有少量的高分子链烃、茛系物、萘系物及甘菊环系物。这些物质的熔点大都在 100℃ 以

上,且不溶于水。蜡状物产生的直接原因是上述物质在随大量反应气经过换热器冷却后温度降低,进而发生结晶析出,被过滤器或除沫网等拦截。

3.2 转化机理分析

MTO 的反应机理一直是存在较大争议的研究热点,研究者提出的氧鎓叶丽德机理、碳正离子机理、卡宾机理、双循环机理、烃池机理等都能在一定程度上解释甲醇转化为乙烯、丙烯的反应过程。其中烃池机理已得到众多的实验论证,逐渐被广泛接受,工业 MTO 装置运转结果也证实了 SAPO-34 催化剂烃池机理的合理性^[5-6]。

烃池机理认为甲醇首先在催化剂上生成多甲基苯^[7]等具有独特化学性质的烃池物种,烃池物种再向乙烯、丙烯、丁烯等低碳烯烃转化,而且甲醇和这些烯烃之间不存在相互作用^[8]。烃池反应机理如图 2 所示^[9]。

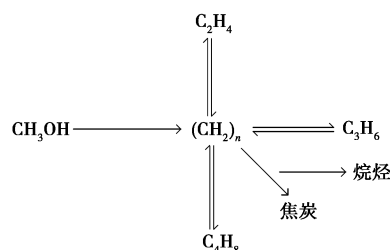


图 2 MTO 烃池反应机理示意图

对蜡状物组分进行分析表明,其绝大部分组成为多甲基苯。因此可以推断蜡状物是催化剂上还未来得及转化的多甲基苯,其形成原因可能是由于催化剂上积碳过多、反应温度偏低、反应压力偏高等原因造成催化剂活性不足,也可能是由于反应器反应空速太大。

4 反应气带蜡的解决措施

4.1 反应条件的调整

根据上述分析,一方面,采取将 MTO 反应器反应温度从 480℃ 提高到 485℃、反应器压力由 160 kPa 降低至 155 kPa、控制 MTO 再生器中催化剂上的积碳不高于 0.34%、加大新旧催化剂的掺混比等一系列提高催化剂活性的措施,反应气中的蜡状物明显减少;另一方面,通过降低压缩机一段入口反应气的温度(保证不高于 40℃),使得多甲基苯在进入压缩机一段吸入罐前尽可能地结晶析出,减少带入压缩机系统的蜡状物,降低对压缩机安稳运行的威胁。

4.2 应急措施

首先,通过定期清理凝结水入口过滤器和缓冲罐液位计引压管中的蜡状物,保证凝结水泵和液位计发挥作用;其次,根据多甲基苯的溶解性特点,在缓冲罐、压缩机吸入管线等位置配备洗油(以二甲苯为主要成分)注入管线,定期将管线、除沫网上的蜡状物清洗干净;再次,为保证装置的连续运行,在凝结水泵入口管线上以带压开孔的方式设置临时排放线,用于紧急情况下将缓冲罐内的水现场排放。

通过以上调整及管控措施,蜡状物明显减少,装置可维持稳定运行。

5 结论

催化剂上积碳过多、反应温度偏低、反应压力偏高、反应器空速偏大等原因造成催化剂活性不足,进而引起多甲基苯随反应气被带出,在反应气压缩机入口遇冷结晶产生蜡状物,威胁反应气压缩机的稳定运行。通过调整反应温度、压力、催化剂积碳等反应参数,控制压缩机入口反应气温度不高于 40℃,定期清理液位计引压管和凝结水泵入口过滤器等可以有效避免反应气压缩机停车。这些运行经验及处置方法对国内多套 MTO 装置解决类似带蜡问题、促

进装置稳定运行有较好的借鉴意义,同时也促使 MTO 催化剂工业加强研发,以开发出性能更加优越的 MTO 催化剂。

参考文献

- [1] 黄格省,胡杰,李锦山,等.我国煤制烯烃技术发展现状与趋势分析[J].化工进展,2020,39(10):3699-3974.
- [2] 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(1):553-559.
- [3] 石胜启,吴凤鸣.甲醇制烯烃技术工业化进展[J].现代化工,2016,36(4):38-41.
- [4] 崔普选.煤基甲醇制烯烃工艺技术发展现状[J].现代化工,2020,40(4):5-9.
- [5] 王有和,吴成成,刘忠文,等.甲醇制烯烃反应工艺、反应机理及其动力学研究进展[J].工业催化,2018,26(1):13-21.
- [6] 吴秀章.基于工业装置探究甲醇制烯烃反应机理[J].石化技术与应用,2013,31(5):363-369.
- [7] Li J Z, Wei Y X, Chen J R, et al. Observation of heptamethylbenzeniumcation over SAPO-type molecular sieve DNL-6 real MTO conversion condition[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134:836-839.
- [8] Bos A N, Tromp P J, Akse H N. Conversion of methanol to lower olefins kinetic modeling, reactor simulation, and selection[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34:3808-3816.
- [9] 胡浩,叶丽萍,应卫勇,等.甲醇制烯烃反应机理动力学研究进展[J].工业催化,2008,16(3):18-23. ■
- [10] 魏蕾,王荷芳,王延吉,等. γ - Al_2O_3 的添加对 MDEA 溶液脱除 COS 效果的影响[J].分子催化,2006,20(5):461-463.
- [11] 王为然,周广林,周红军,等.炼油厂碳四精脱硫工业侧线实验[J].现代化工,2011,31(6):69-73.
- [12] 刘玉凤,杨利芳,焦倩.煤气脱硫工艺的发展现状[J].广州化工,2020,48(10):24-25,60.
- [13] Plaza M G, Durán I, Querejeta N, et al. Experimental and simulation study of adsorption in postcombustion conditions using a microporous biochar. 1. CO_2 and N_2 adsorption[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(11):3097-3112.
- [14] Sun Z, Liu J P, Sun Z Q. Synergistic decarbonization and desulfurization of blast furnace gas via a novel magnesium-molybdenum looping process [J]. Fuel, 2020, 279; DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118418.
- [15] Bundit K, Thongchai S, Niwat P, et al. Optimization of a six-step pressure swing adsorption process for biogas separation on a commercial scale [J]. Applied Sciences, 2020, 10(14); DOI: 10.3390/app10144692.
- [16] 李宝成,时越,吴维杰.钢铁行业高炉煤气深度脱硫技术探究[J].冶金管理,2020,(11):26-27.
- [17] 郑璇,李逢玲,王生荣,等.利用焦炉煤气组合脱硫技术实现烟气 SO_2 达标排放[J].煤化工,2020,48(3):9-13.
- [18] González F A J G, Orazi V, Jasen P, et al. Adsorption of carbonyl sulfide on Pt-doped vacancy-defected SWCNT: A DFT study [J]. Applied Surface Science, 2020, 525; DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146331.
- [19] Liu J F, Liu Y C, Xue L, et al. Oxygen poisoning mechanism of catalytic hydrolysis of OCS over Al_2O_3 at room temperature [J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2007, 23(7):997-1002.
- [20] 李建伟,方小丽,李玉.r-906 催化剂上羰基硫水解反应宏观动力学[J].小氮肥设计技术,1996,(3):1-4.
- [21] 夏尚文,杨国举,刘坤,等.二硫化碳和羰基硫水解反应及催化剂研究进展[J].山东化工,2020,49(2):80-81,86.
- [22] 李建伟. γ - Al_2O_3 催化剂上羰基硫水解反应本征及宏观动力学研究[J].化学反应工程与工艺,1993,9(1):108-113.
- [23] Rozita H, Ali M R, Jafar T D, et al. Study of the Rod-Like and spherical nano-ZnO morphology on H_2S removal from natural gas [J]. Applied Surface Science, 2010, 257(2):434-439. ■

(上接第 311 页)