

甲醇合成中蜡的产生机理及抑制

孟宪岗*, 马书启

(河南理工大学化学化工学院, 河南 焦作 454150)

摘要:分析了甲醇合成反应中蜡的产生机理及结蜡对甲醇生产的影响, 研究了抑制蜡的产生和除蜡方法, 使生产更加稳定, 并大幅度降低生产成本。

关键词: 甲醇合成; 蜡; 产生; 抑制

中图分类号: TQ214

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0165-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.041

Generation mechanism and suppression of wax in methanol production

MENG Xian-gang*, MA Shu-qi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454150, China)

Abstract: The generation mechanism of wax in methanol production and the effect of the wax formation on methanol production are analyzed. The suppression of wax formation and removal of the formed wax are studied, which are helpful to achieve the steady operation and reduce the production cost significantly.

Key words: methanol production; wax; generation; suppression

目前, 全国甲醇行业早已呈现饱和状态, 许多小规模、高能耗、无其他下游产品的甲醇装置纷纷停产, 规模以上的甲醇装置也是开开停停, 不能满负荷连续生产。在甲醇行业竞争日益激烈的今天, 想要生存下来已经不易, 能够实现盈利的更是屈指可数。只有稳定运行, 降低能耗, 才能实现装置的经济价值和企业的经济效益。甲醇合成副反应生成少量的蜡, 蜡堵塞管道后, 将造成设备超压甚至被迫停产, 不仅浪费掉原料气, 还存在安全隐患。同时, 甲醇是除合成氨外唯一能通过煤气化大量生产的原料^[1], 对于我国能源结构有着至关重要的作用, 研究甲醇合成催化剂仍然具有重要的现实意义。本文中结合某甲醇生产装置就蜡的产生和抑制以及如何去除等展开讨论。

1 甲醇合成工艺介绍

来自压缩机的原料气(522 000 m³/h, 氢碳比为2, 总硫体积分数 H₂S + COS ≤ 0.1 × 10⁻⁶, 5.4 MPa, 62℃), 进入入塔气预热器 E15401 壳程与管程的合成气换热, 升温至 195 ~ 205℃ 进入合成塔 R15401a/b。在催化剂的作用下, CO、CO₂ 分别与 H₂ 反应, 生成甲醇, 反应后含甲醇的合成气(5.0 MPa, 220 ~ 250℃) 进入入塔气预热器 E15401 管程, 被管间入塔气冷却至 91℃、4.87 MPa, 再依次进入除盐水预

热器 E15402 壳程冷却至 70℃、甲醇水冷器 E15403a 壳程冷却至 40℃、4.75 MPa, 进入第一甲醇分离器 S15401a 分离出粗甲醇, 然后进入甲醇水冷器 E15403b 壳程, 进一步冷却后进入第二甲醇分离器 S15401b 分离出粗甲醇。粗甲醇进入闪蒸槽 T15402, 闪蒸出溶解的 CO、CO₂ 和 CH₄ 等混合气体(闪蒸气 40℃、0.4 MPa)后, 去精馏工段精制。闪蒸气送入燃料气管网。

出第二甲醇分离器 S15401b 的气体(4.5 MPa、40℃) 大部分(约 435 000 m³/h) 去压缩工段, 小部分(约 13 250 m³/h) 作为氢回收或煤气化装置用气。

由管网来的锅炉给水(5.49 MPa、150℃、48 m³/h) 先进入汽包 T15401a/b, 通过下降管线进入甲醇合成塔管间被甲醇合成反应热加热后气化, 由 6 根上升管进入汽包 T15401a/b, 在汽包内气液分离, 产生中压蒸汽(2.4 ~ 4.5 MPa、240℃、34.2 t/h), 经减压后并入 2.0 MPa 管网。

来自界外的除盐水(240 t/h、1.0 MPa、35℃) 进入除盐水预热器 E15402 管程, 与管间合成气换热升温至 71℃ 去后工段, 冷却水(0.35 MPa、32℃) 进入甲醇水冷器 E15403a/b 管程, 与管间合成气换热升温至 40℃ 返回循环水系统。见图 1 甲醇合成工艺流程图。

收稿日期: 2016-06-30

作者简介: 孟宪岗(1982-), 男, 本科, 助理工程师, 现供职于河南开祥化工有限公司, 从事煤化工生产及技术研发, 通讯联系人, 0398-2219027, mxg820908@126.com。

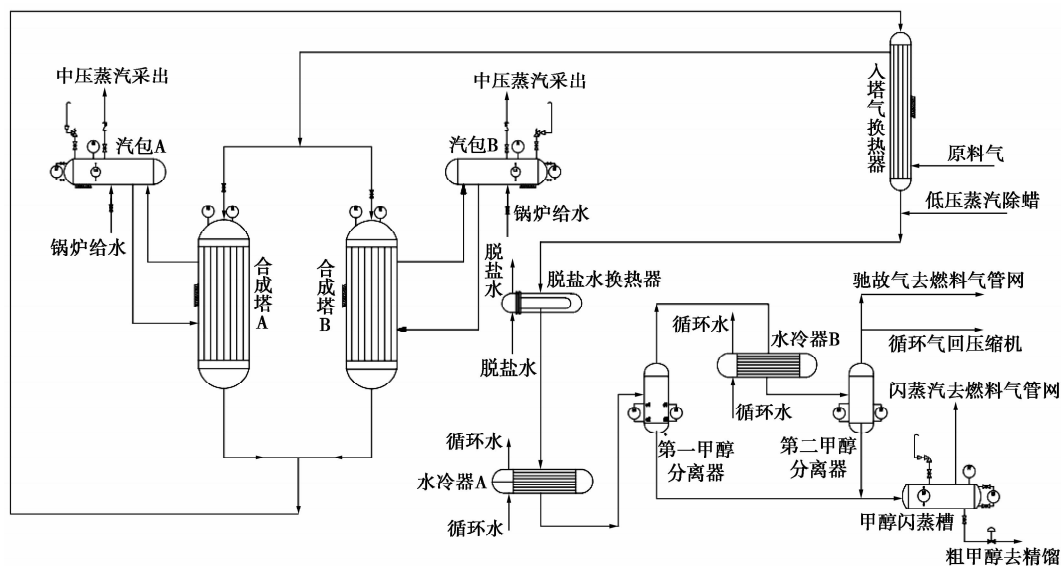
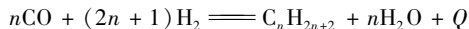
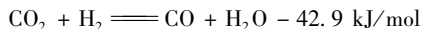
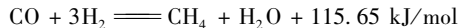


图 1 甲醇合成工艺流程图

甲醇合成生产装置的主反应:



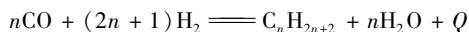
副反应:



2 蜡的产生机理

(1) Fe 的存在催化生成石蜡

甲醇生产中不可避免地产生微量甲酸,而甲醇合成装置大部分是碳钢设备。碳钢设备和管道被甲酸腐蚀后,剥蚀下来与原料气中的 CO 形成羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$,沉积在催化剂表面上,占据催化剂活性中心^[2]。据查,由 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 还原后产生的 Fe 对 CO 与 H_2 合成生长链饱和烷烃类物质(即石蜡)具有很高的催化活性,甚至在合成气制蜡的装置中直接使用 Fe 来作催化剂。表示为:



特别是催化剂使用中后期,羰基铁在催化剂表面累积得较多,催化生成高级脂肪烃的量也增多,结蜡现象就越严重。

(2) 低温反应容易产生石蜡

在甲醇生产中,如果合成塔控制反应温度较低,将使进入合成塔的原料气温度也低,甚至低于催化剂正常活性温度下进入催化剂床层,容易产生石蜡。

这种现象一般发生在开车初期或停车后未置换的情况。因为刚开车时合成反应温度还没有升起来,其热量不足以使入塔原料气温度提到催化剂活性温度,而停车后床层温度会下降,当原料气没有置换或置换不彻底时,这 2 种情况低温情况下反应生成蜡的几率较高,在生产实践中被充分印证。虽然维持较低的反应温度能够延长催化剂的使用寿命,促进甲醇合成反应平衡右移,但还是要考虑结蜡的风险。

但对于铜基催化剂,床层反应温度超过 300°C 时,就容易发生甲烷化反应。甲烷含量的增加间接地加速了石蜡的产生,所以催化剂使用温度也不宜过高。根据生成经验,维持反应温度 $220 \sim 250^\circ\text{C}$ 是较为理想的操作工况。

(3) 反应压力太高容易产生石蜡

CO 和 H_2 反应生成石蜡是体积缩小的反应。如果压力升高将促进反应向生成链饱和和烷烃方向移动,产生蜡的几率变大,其影响程度大于合成甲醇的反应。生成烃类的碳链越长,反应体积变化越大。

因此生成烃类的碳链长度与反应压力有关,压力越高,生成烃类的碳链越长。

(4) 空速低容易产生石蜡

甲醇合成过程中,合成气与催化剂接触时间的控制是通过调节合成循环气的空速来实现的。空速高,合成原料气与催化剂接触时间短,产品纯度高,副产物少;空速低,原料气在催化剂表面停留时间变长,形成大分子的几率增大,蜡产生的量变大。

(5) CO 含量过高容易产生石蜡

根据生产经验,入塔原料气中 CO 含量过高,副反应会增多,生成脂肪烃类的机会变大,结蜡也就增多。

3 结蜡对甲醇生产的影响

(1) 结蜡导致甲醇分离器分离效果下降

甲醇分离器一般分为 2 部分,多层旋转叶片分离+丝网分离。当系统中结蜡严重时,蜡会沉积在甲醇分离器的旋转叶片上,致使气体流通不畅,局部压强升高,使叶片被吹落,气体流速超过设计流速吹向丝网,将丝网吹散,气体携带甲醇通过分离器,使分离器失去作用。

甲醇分离不下来,气体带液量将增加,损害压缩机叶片。粗甲醇显酸性,造成设备酸性腐蚀,将产生更多的羰基铁,副反应量更大,加剧了蜡的产生。

(2) 结蜡使系统压差增大

蜡的熔点一般在 40℃ 以上,而甲醇水冷器的温度一般控制在 40℃ 以下,石蜡就会以薄膜状附在管道或换热器的管壁上,影响冷却效果。更有甚者,水冷器内部由于结蜡严重造成反应器压力过高,系统前后压差增大,导致系统被迫停车。

(3) 结蜡影响甲醇产量

如前所述,结蜡后由于换热效果及分离效果下降,一部分甲醇随循环气回到合成塔,促使甲醇合成反应平衡左移,一定程度上抑制甲醇反应,导致甲醇单程转化率下降,甲醇产量下降。

(4) 增加生产成本

产生蜡的反应消耗掉较多的 CO 和 H₂,并产生水,不但浪费原料气,给粗甲醇精制也带来了不小的麻烦,大幅度增加了生产成本^[3]。

4 抑制蜡的产生

根据蜡的产生机理,可以在生产过程中采取一定措施来抑制蜡的产生。

(1) 原始开车时设备及管道务必吹扫干净,有条件时可以将设备及管道酸洗并烘干,防止铁屑或铁锈进入催化剂层,与原料气中 CO 结合形成羰基铁;设备及管道尽可能采用不锈钢材质也可以减少羰基铁的产生。

(2) 催化剂使用温度尽量不要太低,一般在 220℃ 以上操作,避开低温反应容易产生石蜡的

风险。

(3) 装置开停车不能频繁,开停车频繁不单单存在低温产生的风险,还会很大程度地损害催化剂,导致催化剂选择性降低,生产副反应增多。

(4) 停车后要用惰性气置换合格,避免合成气长期滞留在催化剂床层。如果停车后不进行置换,则反应器内部不但具备低温的环境,原料气在催化剂停留时间较长,更容易生成蜡。

(5) 正常生产时空速不要太低,防止原料气在催化剂表面停留时间过长生成高级长链烷烃,空速一般在 8 000 ~ 12 000 h⁻¹ 为宜。

5 除蜡方法

一旦系统中出现较为严重的结蜡情况,要利用检修机会对系统进行除蜡。除蜡可分为在线除蜡和停车除蜡。

(1) 在线除蜡

系统不切气,稍关水冷器循环水回水阀门,提高水冷器后温度至 45℃ 左右,高于蜡的熔点温度,让蜡融化后随合成气进入分离器,在过滤器中取出。在线除蜡一般不能较为彻底,但也能暂时维持较长时间的正常生产,等大检修时再对设备及管道进行彻底清理。

(2) 停车除蜡

停车切气后,在合成塔出口换热器后配入低压蒸汽,关掉水冷器循环水,让蒸汽的热量将蜡融化,一直带到分离器前流出。停车除蜡一般较为彻底。

6 结语

甲醇合成产生蜡的机理较为复杂,更多时候是几种因素共同作用的结果,但还是可以采取一定的措施来减少蜡的产生,这样不但能够使生产更加稳定,还能大幅度降低生产成本,在甲醇行业竞争激烈的今天,为企业的生存和发展出一份力。

参考文献

- [1] 程金燮,胡志彪,王科,等.合成甲醇铜基催化剂及制备工艺研究进展[J].工业催化,2015,(8):585-594.
- [2] 丁惠平.低压合成甲醇若干问题的讨论[J].河北化工,2010,(7):58-59.
- [3] 黄金钱,黄征,刘金辉.甲醇合成反应中结蜡现象的调研[J].化工催化剂及甲醇技术,2006,(1):5-9. ■