

甲醇合成生产中“结蜡”原因及预防

杨 涛 (四川中蓝国塑新材料科技有限公司, 四川 泸州 646207)

摘要: 某公司利用乙炔尾气年产 8 万 t 甲醇合成装置, 具有合成温度低、合成压力低、操作成本低、操作安全等优点。该装置采用 XNC-98 铜基催化剂, 但铜基催化剂在使用过程中常有高碳链的碳氢化合物及石蜡生成。石蜡在系统中聚集严重时会引起甲醇水冷器堵塞, 影响整个系统的运行。本文对甲醇生产过程中的结蜡原因及危害进行了分析, 并提出了相应的预防和处理措施。

关键词: 催化剂; 水冷器; 结蜡; 危害; 预防; 处理

Abstract: A company uses acetylene exhaust gas annual output of 80,000 tons of methanol synthesis unit, which has the advantages of low synthetic temperature, low synthetic pressure, low operating cost and operation safety. The catalyst used in the company's methanol synthesis unit is XNC-98, During the production of crude methanol with the catalyst of copper, there often had hydrocarbon and wax of high carbon chain. If the wax accumulated seriously in the system, it would cause the methanol water-cooling device blockage, which will affect the operation of the whole system. The paper analyzes the Wax Deposition causes and hazards of methanol production and proposed corresponding prevention and treatment measures.

Keywords: catalyst; water-cooling device; accumulation of wax; hazards; prevention; treatment

1 利用乙炔尾气年产 8 万 t 甲醇合成装置工艺简介

8 万 t 甲醇合成装置工艺流程图如图 1 所示。由合成气压缩机来的合成气体经入塔气预热器预热至 225℃ 后, 进入甲醇合成塔。在铜基催化剂的作用下, 气体中的 CO、CO₂ 与 H₂ 发生甲醇合成反应, 生成甲醇、水及少量其他有机杂质, 其反应热由管间副产中压蒸汽移走, 副产饱和蒸汽进入界外中压蒸汽总管。合成塔出口气体在入塔气预热器中预热入塔气回收热量后, 进入甲醇水冷器进一步冷却至 40℃, 经甲醇分离器, 分离出粗甲醇。

分离出的粗甲醇经甲醇过滤器过滤固体杂质后, 再经闪蒸槽闪蒸, 以除去粗甲醇中的大部分溶解气体, 然后送至甲醇精馏工序, 闪蒸气送出界区作为燃料。

从甲醇分离器顶部出来的循环气, 进入合成气压缩机循环段压缩机循环后, 与新鲜合成气汇合进入甲醇合成塔, 完成甲醇合成回路的循环。

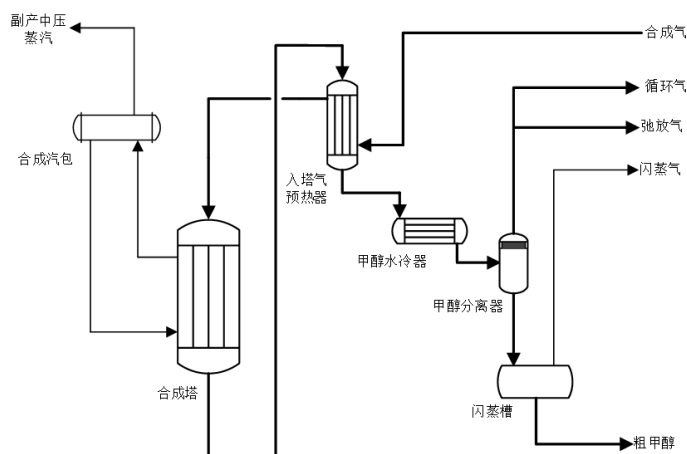


图 1 甲醇合成工艺流程

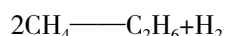
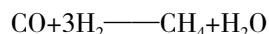
2 石蜡生成的机理

石蜡是多种高级烷烃的混合物, 即脂肪烃类, 分子

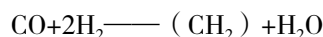
式为 C_nH_{2n+2}。熔点在 70℃ 左右, 沸点 343℃ 以上, 密度 0.786~0.800g/mL。目前, 不论采用何种生产工艺和生产原料的甲醇生产装置, 在合成粗甲醇过程中均不可避免的会有高碳链碳氢化合物及石蜡烃生成, 石蜡属于合成反应副产物。

以 H₂ 和 CO 为原料, 使用不同催化剂或用同一种催化剂在不同工艺条件下会生成不同的产品, 在下列条件下 CO 和 H₂ 会生成脂肪烃。

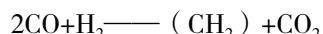
2.1 催化剂中含铁元素时的反应



2.2 催化剂中含有钴、钼的反应



2.3 催化剂中含有钾、钠等碱金属时会促使高级醇生产



合成气中 CO 含量过高时易与设备上铁的生成五羰基铁, 造成高基烃含量上升^[1]。

3 甲醇合成结蜡的原因及调节

甲醇合成反应是个脂肪烃生成多的复杂过程, 影响石蜡产生的因素众多, 主要体现在以下几个方面:

3.1 合成塔进气氢碳比的影响

进气氢碳比高, 产品质量好, 但消耗高, 产量下降; 进气氢碳比稍低, 产量高些, 但质量下降, 脂肪烃 CH₃OCH₃、CH₃CH₂OH 等增多。新催化剂氢碳比控制低一点, 催化剂使用后后期控制高一些。

3.2 CO₂ 含量的影响

入口二氧化碳含量增加, 产品水分增加, 酸度也会增加, 过高是不利的; 但是二氧化碳含量过低, 合成反应过于激烈, 一氧化碳歧化反应增加, 副产物增多, 对催化剂寿命不利, 因此, 控制入口二氧化碳含量在 5~6% 最好。

3.3 反应温度的影响

合成反应温度低,一般来说主产品质量要好些,但转化率会下降;合成反应温度高,脂肪烃生成加快速度比主反应大,副产物增多。虽然产量高些,但产品质量下降。

XNC-98型低压甲醇合成催化剂有效成份CuO: $\geq 56\%$; ZnO: $\geq 21\%$; Al_2O_3 : $\geq 8\%$ 。铜基催化剂中Al、Na等在一定温度,压力下会促进CO与 H_2 反应生成石蜡。实践证明在甲醇生成过程中合成塔床层温度控制的太低,使入塔气在低于催化剂正常活性温度的情况下进入催化剂层,生成的粗甲醇中就会含有大量石蜡。经过几年的摸索操作合成塔床层温度在200℃以下结蜡现象比较严重。因此在生产过程中应尽量避免这一温度区。合成塔出口温度控制在230℃以下,随着催化剂使用时间的延长,再逐步提高反应温度至催化剂所容许的最高操作温度为止,并用适当提高循环气流量的方法,减少脂肪烃生成,维持产量。

3.4 反应压力和空速的影响

烃类生成的反应是一个体积减小的反应,压力越高空速越大越容易使合成反应向生成脂肪烃的方向进行,生成烃类的碳链也就越长,结蜡的几率也就越大。

空速越大,气体在合成塔内的停留时间越短,气体与催化剂接触的时间短,脂肪烃生成越少;但是如果空速过大,则主反应进行的少,转化率降低,加上反应热少,气体带走的热量多,催化剂床层温度将难以维持。

气体成分好,氢碳比稍低,反应温度高,汽包产汽量偏高等情况下,空速可以适当高些;反之,气体成分差,氢碳比偏高,汽包产汽量低等情况下,空速可适当低些。合成塔入口空速可通过联合压缩机循环段防喘振阀的开度来控制,利用关小防喘振阀的方法提高空速,利用开大防喘振阀的方法降低空速。正常情况下空速根据实际情况定在8000~14000 h^{-1} 之间。

3.5 铁元素的影响

甲醇生成的设备大都是碳钢,甲醇生产时常有少量甲酸及其他有机酸产生,使设备产生腐蚀^[2]。腐蚀后的铁质与原料气中CO反应生成羰基铁 $Fe(CO)_5$,带入催化剂表面,使催化剂具备生成脂肪烃的条件。从运行可以看出随着催化剂使用时间的延长,铁在催化剂上的积累就越多、高级烷烃生成量随之增加。

3.6 催化剂的活性和选择性

随着催化剂使用时间的延长,催化剂的活性和选择性逐步降低,整个合成系统中杂醇长链烃等石蜡主要组分会逐步增加,因此催化剂的使用时间是影响合成系统结蜡的一个重要因素。

3.7 频繁地开停车

开车投料时合成塔反应温度还未达到正常操作温度,反应气CO、 H_2 通过塔的低温反应区易产生石蜡。停车时系统置换不彻底也易产生石蜡,为此我们要求开车时尽量避开低温反应区,停车置换要快要彻底。

4 结蜡对甲醇生产的危害

4.1 结蜡降低了甲醇产率

结蜡主要发生在甲醇水冷器和甲醇分离器,结蜡的程度从水冷器后的粗甲醇温度可以看出,结蜡降低了水冷器的冷却效果,合成塔出塔气中的甲醇不能被水冷器全部冷凝,因此进入分离器后也不能全部有效分离,使得循环气中带有少量甲醇、一般含量为1%左右,循环气返回塔内,恶化了塔内反应,易生成高级醇等杂质,从而影响CO转化率,影响甲醇的产量和质量。

4.2 结蜡造成系统阻力增大,增加动力消耗

当系统结蜡严重时,会造成甲醇合成系统中的冷换设备及管道堵塞,造成极大的动力损失,装置动力消耗增加。

4.3 结蜡增加设备维修费用

由于结蜡使得出甲醇水冷器温度过高,加上甲醇分离器效果差,气液分离不好液体甲醇被带入压缩机循环段,压缩机产生液击,减少了压缩机的使用寿命,增加了设备维修费用^[3]。

4.4 日常运行维护成本增加,易造成甲醇精馏系统运行不稳定

石蜡类烷烃生成后会在甲醇过滤器处累积,甲醇过滤器压差增大,导致频繁切换和清洗甲醇过滤器,增加现场的检修工作量。

当石蜡类烷烃经进入甲醇精馏系统后,造成精馏系统塔釜泵过滤器或管道堵塞。而甲醇精馏系统泵均为磁力泵,石蜡累积导致甲醇精馏塔釜液泵因打量不足出现跳车或损坏现象。频繁对塔釜泵进行启、停切换,易造成甲醇精馏系统运行不稳定,对泵也是一种伤害^[4]。

5 结蜡的预防及处理

5.1 结蜡的预防

由于结蜡的缘故循环气中甲醇含量约在1%左右,年损失甲醇很大。预防工作要做到以下几点:

①原始开车前要进行彻底吹扫,尽量不使铁质进入催化剂层,当催化剂中含有钾、钠等碱金属时会促使高级醇生产,故要保证触媒质量;

②正常开车要尽量避开易结蜡的低温区,停车置换要彻底, $CO+CO_2 < 0.5\%$;

③合成气中CO含量过高时易与设备上铁的生成五羰基铁,造成高基烃含量上升,因此控制好氢碳比;

④严格控制好压力及空速,空速一般控制在8000~14000 h^{-1} ;

⑤控制好合成气中的水分含量,水含量大时易发生如下反应,生成甲酸。 $CO+H_2O=HCOOH$;

⑥控制好入塔气中氢碳比。一般新鲜气的氢碳比控制在2.05~2.15,入塔气的氢碳比控制在3.00~6.00^[5]。当氢碳比降低时,有利于醚类的生成,适当的高氢操作对抑制醚类的生成是有利的;

⑦控制好分离器液位和除沫效果。由于分离效果不好,循环气中带有甲醇时带入合成塔内易生成二甲醚、

甲基异丁醚、二异丁烯、丙醇、异丁醇等杂质；

⑧加强日常工艺监控，严格控制原料气的硫含量，避免毒物对甲醇合成催化剂的侵害，在开车导气时应特别注意。

5.2 结蜡的处理

我们通常利用下游装置短停的机会进行停车除蜡。除蜡工艺流程如图2所示。

①如图2所示，在甲醇水冷器工艺侧进口法兰处加临时盲板，进甲醇分离器法兰处加临时盲板；

②关闭甲醇水冷器循环水上水阀、回水阀，并将壳程内的余水排放干净，打开循环水上水和回水导淋阀；

③如图2，从甲醇水冷器管侧导淋接临时管线，引入105℃锅炉水，管程内壁附着的石蜡受热熔化，从临时锅炉水排放管线流出，从而达到除蜡的目的。

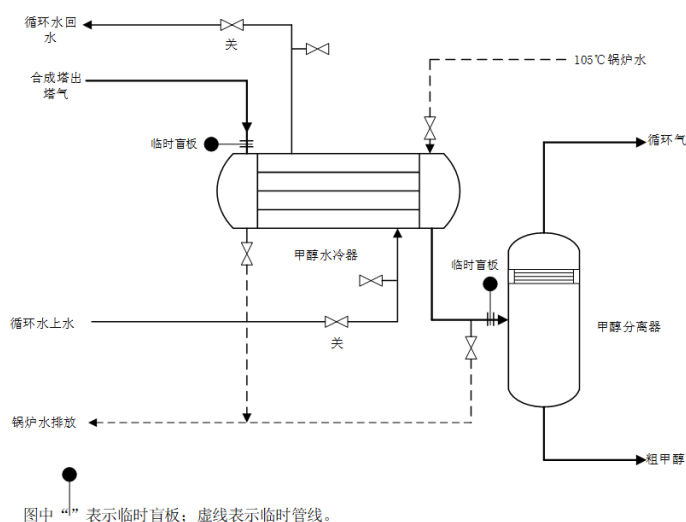


图2 除蜡工艺流程

5.3 甲醇水冷器除蜡清洗前后系统相关运行数据

①表1为甲醇水冷器停车除蜡清洗前，系统相关运行数据（100%负荷）。从表中可以看出，除蜡前甲醇水冷器出口温度达57℃左右，而循环气中甲醇含量达1.3%左右，均与设计值严重偏离。甲醇水冷器堵塞严重；

②表2为甲醇水冷器除蜡清洗后，2020年11月23恢复开车后系统相关运行数据（100%负荷）。从表中可以看出，除蜡后的水冷器又恢复到以前的冷却效果，合成气温度、甲醇水冷器入口和出口温度均下降明显，循环气中甲醇含量降了下来，甲醇的产量稳定了下来。

表1 甲醇水冷器除蜡清洗前系统运行数据（100%负荷）

日期	合成气温度（设计62℃）	甲醇水冷器入口温度（设计89℃）	甲醇水冷器出口温度（设计40℃）	循环气甲醇含量（设计0.832%）
10.15	55.6	92.7	58	1.23
10.20	55.8	92.4	57	1.25

10.25	55.4	92.8	57.4	1.32
10.30	55.2	92.3	55	1.27
11.05	55.6	92.4	55.7	1.26
11.10	55.9	92.2	55	1.33

表2 甲醇水冷器除蜡清洗后系统运行数据（100%负荷）

日期	合成气温度（设计62℃）	甲醇水冷器入口温度（设计89℃）	甲醇水冷器出口温度（设计40℃）	循环气甲醇含量（设计0.832%）
11.27	46	78.9	25.7	0.43
11.29	47.2	79	26	0.47
11.3	47.6	80.1	27	0.465
12.02	47.4	81.7	27.4	0.431
12.03	47.2	81.8	27.6	0.422
12.04	47.6	82.6	27.8	0.437

6 结束语

甲醇生产过程中结蜡现象普遍存在，因此，在甲醇生产过程中，分析石蜡生成的原因进而加以预防，对生产装置安全平稳运行意义重大。在生产过程中我们应尽可能地采取预防为主措施，根据生产装置运行情况对系统及时进行调整，选择合适的工艺操作条件，避免生产过程中工艺出现大幅度波动。减少装置停车次数，并适时对系统进行除蜡工作。

参考文献：

- [1] Robert s G W. Deactivation of methanol synthesis[J]. Catalyst Ind EngRes,2003,32:1610-1621.
- [2] 杨林君. 甲醇生产过程中结蜡的预防及处理 [J]. 化工文摘,2008(2):61-62.
- [3] 冯元琦,李关云. 甲醇生产操作知识问答 [M]. 北京: 化学工业出版社,2008.
- [4] 黄金钱,刘金辉,仇冬. 合成甲醇过程中结蜡的原因及预防处理措施 [J]. 化学工业与工程技术,2006,31(2):44-46.
- [5] 李军朝.XNC-98型甲醇合成催化剂应用总结 [J]. 化肥工业,2019,46(6):47-48.

作者简介：

杨涛（1986-），男，汉族，重庆合川人，本科，化工工艺助理工程师，研究方向：甲醇及碳酸二甲酯生产。