

MTO 碱洗塔中黄油生成情况差异分析及相应对策

赵正伟 (中煤陕西能源化工集团有限公司, 陕西 榆林 719000)

摘要: 介绍了甲醇制烯烃装置碱洗塔不同工况下黄油生成情况差异, 通过小试实验模拟还原黄油生成过程, 并结合实验结论对装置运行提出相应建议对策。

关键词: 碱洗塔; 黄油生成差异; 实验模拟; 建议对策

0 引言

在煤制烯烃技术中, 烯烃分离装置起着承上启下的核心作用, 是煤制烯烃项目成功的关键装置。来自 MTO 装置的产品气, 在经过产品气压缩机二段压缩之后, 进入水洗塔洗去夹带的氧化物, 再进入碱洗塔用强碱洗去所携带的酸性气。碱洗塔是在烯烃分离压缩区的重要设备, 碱洗是产品气进入后精馏系统的预处理过程, 可以有效避免聚合物、干冰等物质堵塞后精馏系统或污染产品^[1]。

在实际运行过程中, 各装置碱洗塔工况运行情况差异较为明显。不同装置之间由于上游工艺控制的差异性或者同一装置中上游工艺的波动, 都会造成进入碱洗塔的产品气组分会产生相应的变化, 从而导致碱洗塔中黄油生成情况有明显差异, 碱洗塔装置也需根据波动情况及时进行分析及相应调整以保证装置的运行平稳。

本文在进行了大量现场调研的基础上, 模拟了产品气中不同醛酮组分含量对黄油生成状态的影响, 并提供了相应的建议控制方案, 以供碱洗塔装置运行人员参考。

1 黄油生成原因分析

在碱洗塔运行过程中, 碱液存在条件下, MTO 产品气中醛酮等物质发生羟醛缩合反应, 生成的小分子聚合物分散于碱液中, 使得碱液呈黄色乳浊液, 聚合程度进一步加深则呈现固化倾向, 形成深红色固形物聚积于塔釜, 通常称为“黄油”^[2]。

MTO 碱洗塔中黄油的生成主要有以下两个方面: 一是反应气中的醛或酮在碱的作用下, 易引起 Aldol 缩合反应, 即两分子在 α 位碳原子上有活泼氢原子的醛或酮在 NaOH 强碱的作用下, 起加成反应生成 β -羟基醛, 然后, 进一步加成生成具有一定相对分子质量的聚合物。二是由于 MTO 反应气中可能携带部分大分子有机物, 在碱洗过程中在塔内冷凝成为黄油的一部分^[3-4]。

2 黄油生成差异分析

在碱洗塔装置实际运行过程中, 碱洗塔中黄油生成状态可呈现明显差异性: ①有的黄油颜色呈黄色, 流动性较好, 但不易固化; ②有的黄油颜色呈深红色, 流动性差, 挂壁严重, 很容易固化。不同黄油状态对于碱洗塔的正常运行及下游黄油处理工艺都有直接影响。

进入碱洗塔的产品气中具有 α -H 的有羟醛缩合倾向的醛酮组分主要有: 乙醛、丙酮、丙醛等。典型产品气组成如表 1:

表 1 碱洗塔入口产品气组成表

项目名称	丙酮 (ppm (v))	乙醛 (ppm (v))	丁酮 (ppm (v))	其他含 氧化合物 (ppm (v))
工况 1	14.92	414.73	129.28	521.67
工况 2	1052	605	—	850
工况 3	1010	12	212	450

上述三种工况下产品气中醛酮组分有较为显著的差异, 黄油生成主要考虑聚合活性较强的乙醛、丙酮两种组分, 产品气中丙酮 15~1100ppm, 乙醛 12~605ppm 不等, 乙醛: 丙酮比值区间为 27.8~0.01:1。其产生的黄油状态对应如图 1。

如图 1 所示, 工况 1 条件下, 黄油主要由乙醛聚合生成, 黄油状态为红色发泡膏状, 黏度大, 流动性差。工况 2 条件下, 乙醛和丙酮共同发生反应, 生成的黄油粘度有所降低, 流动性明显改善, 略发泡, 黄油表观体积有所增大。工况 3 条件下, 乙醛含量降低, 以丙酮为主, 生成的黄油粘度大大降低, 流动性大大增强, 但表观体积明显增大。

3 不同工况下黄油模拟实验

为更好地保障碱洗塔及下游工艺的平稳运行, 需根据黄油的生成状态及时调整碱洗塔的运行工况, 避免碱洗塔堵塞或引起下游废碱液处理装置的波动。我

他们在实验室模拟实际工况中乙醛与丙酮的组分差异，设计乙醛系列、乙醛 + 丙酮系列、丙酮系列样品，以考察乙醛、丙酮等含量差异对黄油生成状态的影响。



工况 1



工况 2



工况 3

图 1 不同工况下产生的黄油状态

在实验室条件下，采用强化碱性条件，等比例提高醛酮浓度加速模拟现场黄油生成状态，并考察黄油

抑制剂对黄油生成状态的影响。

实验方案设计如下：① NaOH 浓度 5%；② 碱液中醛酮浓度设计：丙酮按上限 1000ppm 折算，设计 0、10% 两个浓度，乙醛按上限 600ppm 折算，设计 0、6% 两个浓度；③ 黄油抑制剂：设计 2%、4% 两种浓度。

3.1 实验步骤

① 按表 2 配制如下溶液；② 将上述溶液放入烘箱内 40℃；③ 将上述溶液样品中黄油分离后室温干燥。

表 2 试样溶液配制表

	含量 (%)								
	丙酮系列			乙醛 + 丙酮系列			乙醛系列		
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
乙醛	0	0	0	6	6	6	6	6	6
丙酮	10	10	10	10	10	10	0	0	0
黄油抑制剂	0	2	4	0	2	4	0	2	4
NaOH	5								
水	94	92	90	84	82	80	90	88	86
总计	100								

3.2 实验结果

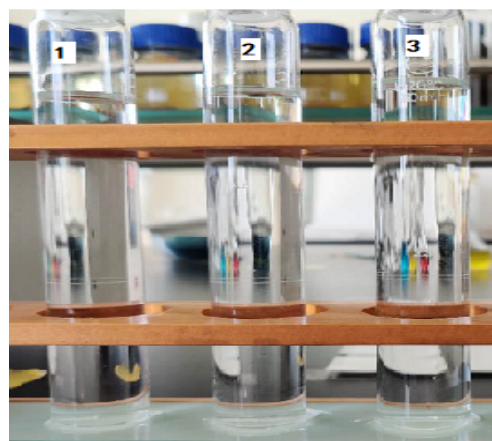


图 2 40℃，60min，1#-3# 丙酮系列样品聚合情况

如图 2 所示，1-3 丙酮系列样品无论是否添加黄油抑制剂均未发生明显变化，无聚合现象。

如图 3 所示，丙酮 + 乙醛系列有明显聚合现象，其中空白聚合现象最明显，并有流动性较好的黄油层开始出现，加入黄油抑制剂的样品中，随着黄油抑

制剂的浓度提高，聚合程度明显降低。

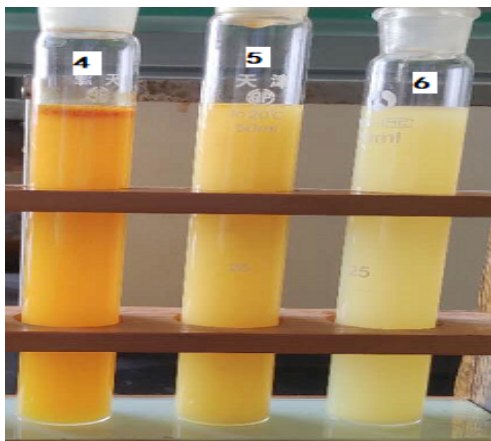


图3 40°C, 60min, 4#-6# 丙酮 + 乙醛系列样品聚合情况

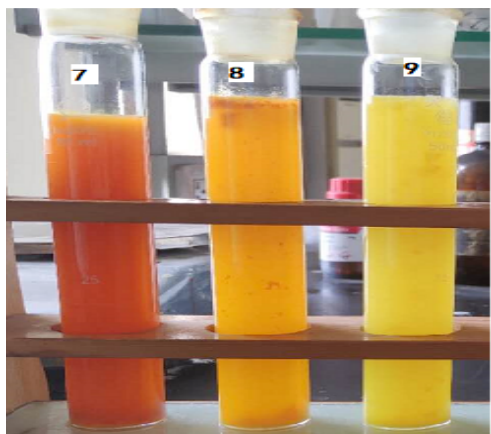


图4 40°C, 60min, 7#-9# 乙醛系列样品聚合情况

如图4所示，乙醛系列由于乙醛聚合活性最强，该系列样品聚合现象最明显。空白聚合现象明显，溶液中开始出现聚集块状黄油颗粒，随着黄油抑制剂浓度的增加，溶液颜色逐渐变浅，浊度逐渐减低，说明黄油聚合程度及生成量得到一定程度的抑制。

对比丙酮 + 乙醛和单纯乙醛系列的空白样品，可以看出黄油状态发生明显变化，在同等浓度乙醛下，丙酮加入后，由于丙酮的聚合惰性，仅部分丙酮能在乙醛的引发下能参与醛酮聚合，同时由于聚合物中丙酮的加入，所形成的聚合物交联位点少，使得黄油聚合程度得到明显抑制，生成的小分子黄油流动性较好，未参与聚合的丙酮包裹溶解于黄油中，形成密度较小的黄油油层从碱液中分离出来，而当碱液中不含丙酮时，黄油聚合及交联程度较大，形成的黄油聚集体密度较大，多沉于瓶底。

3.3 生成黄油固化情况

常温下晾置2天后，丙酮 + 乙醛系列样品黄油仍

未完全固化，仍具有一定拉伸韧性；5及6样品，因所添加黄油抑制剂为有机胺类混合物的原因，空气中的氧对其氧化导致颜色较深。乙醛系列空白样品（7#）黄油已基本固化；添加黄油抑制剂的8#及9#黄油样品薄层处已基本固化，团状黄油内部固化程度稍有降低，9#样品由于黄油抑制剂添加量大，黄油生成量极小，成层较薄，黄油基本已干化。

3.4 实验结论

碱性条件下发生醛酮聚合时，醛酮组分的变化与黄油生成状态紧密相关。乙醛含量较高时，黄油聚合度高，干化快；丙酮自身很难发生聚合，当与乙醛共存时，丙酮含量越高时，黄油生成表观量越大，粘度越低，流动性越好，固化越慢。

黄油抑制剂可有效降低黄油生成量，同时可降低醛酮缩聚聚合程度，形成的黄油分子量较小，黄油流动性增强，密度降低，颜色较浅，黄油固化时需较多氧气发生交联反应，颜色逐渐变为深红棕色。

4 不同工况条件下的建议对策

产品气中醛酮以乙醛为主，丙酮等含量较少时，由于乙醛聚合活性高，生成的黄油黏度大，流动性差，此时应加大黄油抑制剂的注入量，及时控制黄油的生成量和生成的黄油粘度，防止塔内黄油累积，或定期使用碱洗塔在线清洗剂类产品进行碱洗塔的定期清洁，以保证该塔的长周期平稳运行^[5]。

产品气中丙酮含量较高时，黄油的表观生成量会明显增大，且不易固化，对下游黄油处理工艺有一定影响。此时，单纯提高黄油抑制剂的浓度，并不能大量减少黄油的表观生成量。此时应采取积极措施降低产品气中丙酮的含量，如加大上游水洗塔水洗效果，提高醛酮去除效率。

参考文献：

- [1] 贾金秋. 煤制烯烃项目烯烃分离装置开工工艺介绍及优化研究 [J]. 神华科技, 2015, 13(06): 23-26.
- [2] 王瑞等. MTO 碱水洗塔废碱中黄油成分研究 [J]. 中国科技博览, 2014(13): 128-131.
- [3] 黄仁耿. 影响碱洗塔操作的因素及解决措施 [J]. 乙烯工业, 2005, 17(2): 92-95.
- [4] 张玉宽. 碱洗塔黄油的生成机理及控制方法 [J]. 炼油与化工, 2014, 25(05): 156-159.
- [5] 王娇. 碱洗塔清洁剂 TRD-1F 的开发及在神华 MTO 装置上的应用 [J]. 乙烯工业, 2016, 28(04): 188-190.