

大型甲醇合成工艺技术研究进展

康霞¹ 李晓斌²

1. 神华新疆化工有限公司 新疆 乌鲁木齐 830000

2. 黑龙江龙维化学工程设计有限公司新疆分公司 新疆 乌鲁木齐 830000

【摘要】国内煤化工产业的蓬勃发展带动了大型甲醇合成技术的新发展。甲醇作为碳一化工的基础产品,可用作多种化学药品的原料,在甲醇制低碳烯烃、甲醇制芳烃、甲醇制二甲醚等领域逐步替代石油,极大地促进了甲醇合成工业的发展。本文首先分析了反应动力学和反应热动力学对甲醇合成反应的影响,其次对大型甲醇合成技术的特点进行了分析,最后对大型甲醇合成工艺的应用及存在的问题进行了探讨,为甲醇合成的工业化应用提供理论依据。

【关键词】甲醇;合成机理;工艺特点;研究进展

引言

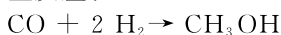
甲醇是仅次于丙烯和苯的世界第四大有机化学品,主要用来作为制造甲醛、乙酸甲酯等的各种化学品的原料。近年来,随着煤化工产业的不断发展,甲醇的使用范围在新领域中也不断扩大,利用甲醇制取低碳烯烃、芳烃、二甲醚的新兴技术日趋成熟。基于我国多煤、贫油、少气的资源现状,煤制甲醇技术将获得比较广阔的应用前景。

1 甲醇合成机理的分析

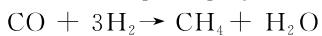
甲醇合成反应是指 CO 和 H₂ 在铜基催化剂的作用和一定的温度、压力条件下合成甲醇,并伴有少量的副反应,如生成二甲醚、乙醇等的过程。

甲醇合成反应中,主要进行如下化学反应:

主反应:



主要的副反应:



由于甲醇合成反应是一个可逆、放热的反应,故任何的合成气生成甲醇的转化都要权衡反应动力学和反应热动力学。在较高温度下反应较快,但高温容易造成催化剂骨架坍塌,并产生醚、酮类等副产物,它们会形成恒沸物,使得精馏操作更加困难;在较低温度下,虽然有利于化学平衡向正反应方向移动,促进甲醇的合成,但低温下催化剂的活性受到抑制,同样限制了甲醇合成的化学反应速率。因此,利用化学平衡,作出反应方向和限度的判断,对于提高甲醇收率的重要性不言而喻。

2 大型甲醇合成技术的特点

近年来,甲醇合成技术发展迅速,主要的合成方法有高压法、低压法和中压法三种。其中高压法使用

锌铬催化剂,在 300~400℃,30MPa 左右的操作压力下合成甲醇;低压法采用 51-1 铜基催化剂,在 5MPa 的压力下合成甲醇;而中压法是基于低压法的基础上发展起来的,随着超大规模甲醇合成装置的出现,部分设备、管件、阀门已经没有相应的制造标准,因此,发展了压力为 10MPa 左右的中压法甲醇合成技术,中压法使合成塔出口气体中的甲醇含量明显提高,循环比降低,有效的降低了甲醇合成的生产成本。

2.1 生产规模大型化

德国的 Lugri 公司、英国的 Davy 公司及瑞士的 Casale 公司的甲醇合成总产能均达到 100 万 t/a,尤其是 Lugri 公司已经达到 170 万 t/a。甲醇合成生产规模大型化主要通过加长合成塔、增加催化剂的充填量来实现。生产规模越大,单位产品成本越低,越能提高产品的市场竞争力。

2.2 降低能量消耗

随着现代工业的发展,人们对节能降耗的要求越来越高。这也促进了甲醇生产技术专注于低能耗工艺。甲醇合成的低能耗工艺主要体现在以下两个方面:第一,甲醇合成采用中低压(5~10 MPa)合成工艺,大量未转化的气体循环返回合成塔,使得入塔气中的 H₂/CO 远大于 2, H₂ 的过量对减少副反应、减轻 H₂S 中毒、降低羰基铁的生成都是有利的^[1]。第二,甲醇合成塔大型化带来的是反应器体积的增加,在装置规模一定的前提下,反应器单位体积装填催化剂的量越大,所需反应器体积越小,设备投资也越小。

2.3 提高催化剂性能

从最初的锌铬催化剂提取物到目前的铜基催化剂,催化剂的性能在显著提高,其活性、选择性和稳定性方面取得了较大进步。如在英国 ICI 公司研发的 ICI51 系列催化剂、德国南部某化工公司的 C79-7 催化剂成为工业中甲醇合成催化剂的典型代表。目前,国产催化剂的主要型号为西南研究所和南华研究所 C-307 和 XNC-98,这两种催化剂均具有良好的低温活化性能和对产物的选择性,但

并没有几百万吨甲醇工业化装置的使用经验。

3 大型甲醇合成工艺的工业应用及存在的问题

许多大型甲醇合成工厂在连续运行和实际生产操作中出现了一系列问题,限制了甲醇合成工艺的发展和生产能力的提高。因此,分析并解决大型甲醇合成工艺在工业应用中存在的问题逐步成为关注的焦点。

3.1 催化剂床层局部过热问题

神华巴豆化工分公司甲醇厂是杜威公司设计的世界上第一家单一甲醇生产工厂,在运行过程中经常发生反应器中催化剂床层局部温度过高的情况,并几乎达到 $1^{\#}$ 和 $2^{\#}$ 甲醇反应器的最高温度 300°C 。这种现象不限制系统负荷的增加,通过床层的局部热点温度来合成甲醇,不会直接影响产物的收率,但其严重降低了催化剂的使用寿命。此外,反应器中的循环气体温度很高,对设备的材质提出了挑战,长期运行会存在一定的安全风险。

基于上述情况,分析原因如下:催化剂的填充密度不合适,致催化剂床层薄厚不均,如果反应控制不当,导致反应热不能移出,就很容易发生床层温度“飞温”,致使催化剂活性下降。在生产控制过程中,温度控制不合理,催化剂床层轴向、径向温差大,温度变化剧烈及提温幅度过大或反应过于剧烈都会加速催化剂的老化,造成催化剂的热失活。

为了改善催化剂床层局部受热不均的工况,根据工艺特点采取以下步骤:首先,将进入反应器的蒸汽压力调节至 1.6 MPa ,并维持 1 min ,降低高温轴承区域的温度。第二,降低入塔气体的温度,控制催化剂床层绝缘区域的反应热,尽快将大部分反应热导出,以控制整个塔的反应热。第三、调节新鲜气体的组成,并将新鲜气体的氢一碳比降低至 13.0% (摩尔分数),同时调整甲醇合成反应的稳定运行。即使作出上述调整,但调整效果仍是有限的,若要彻底改善催化剂床层温度过高的现象,必须从根本上解决问题。

经分析发现,催化剂床层受热不均的主要原因是反应器传热面积不足,传热能力受限。至此,杜威技术人员对工艺包做了如下改进:

(1)合理设计流化床的尺寸并增加催化剂的负载,增大流化床的传热面积。

(2)改变流化床进气方式,优化气体分布,进而改善传热效果。

上述方法有效地解决了催化剂床层局部过热的问题。

3.2 结蜡问题

在合成粗甲醇过程中,有高碳链的碳氢化合物

及石蜡烃生成,尤其在首次开车和催化剂使用后期比较严重,一旦粗甲醇产品包含石蜡,则无法在后续过程中进行根除,在粗甲醇精馏工序会产生较大的影响。石蜡烃的生成会阻塞水冷器和甲醇分离器,降低水冷器传热和分离器分离效果,即使在高温下,甲醇合成塔的出口管也会被石蜡阻塞而被迫停产,清蜡检修。因此,在甲醇合成的生产中,减少或避免结蜡现象的产生是非常重要的^[2~3]。

为减少甲醇合成过程中石蜡的形成,可从以下几个方面着手:首先,选择优质的催化剂,使其更多的促进合成甲醇的主反应发生,相对而言就抑制了副反应;第二,合理优化设备,可在甲醇合成工艺中增设过滤器,将石蜡在进入系统前被过滤掉一部分,此外,采用高效甲醇分离装置,降低进入循环气中甲醇的含量;第三,选择合适的操作条件,优化气体净化方式,使进入合成系统的原料气干净,减少了副产物的生成,同时延长了催化剂的使用寿命;第四,控制合适的碳氢比,适当降低一氧化碳含量,提高二氧化碳和惰性气体的含量,提高循环气量,增加空速,降低反应产物的停留时间;第五,选择适当的操作温度,尽量避免在低温或高温环境下操作,减少石蜡生成的机会。

3.3 催化剂失活问题

铜基甲醇合成催化剂的失活原因很多,归纳起来有如下几种原因:首先,原料气中微量的杂质(硫及其化合物、氯及其化合物)使催化剂中毒;第二,反应温度过高,导致催化剂活性组分的晶体长大,从而减小了比表面积;第三,催化剂的活性表面被杂质阻塞并且活性中心的数量减少;最后,催化剂粉碎,没有足够的孔道为甲醇合成反应提供活性中心,进而降低了催化剂的催化效率。特别是原料中的硫含量超标,不仅在甲醇合成过程中引起催化剂中毒,而且形成的酸液还会进一步使设备劣化。

目前,国内甲醇合成气的总硫含量通常低于 0.1 ppm ,国外合成气中的总硫含量通常小于 20 ppb ,可有效防止催化剂中硫化物的长期积累。

4 结束语

考虑到国内甲醇利用率不高,供需不平衡,工业甲醇仍依赖进口的现状,比较明智的做法是研究和选择合理的甲醇合成生产工艺,扩大产品规模并降低生产成本。本文中所列举的问题属当前大型甲醇合成工艺过程中出现的共性问题,工艺技术人员正在积极寻找解决方案,以优化大型甲醇合成工艺,希望取得良好的效果,用于指导未来大型甲醇合成项目的建设和运营。

【参考文献】

[1]李大鹏等.煤化工及煤基烯烃工业装置技术技能知识问答(内部资料)[G].西安:陕西延长石油(集团)有限公司,2008:165—173.

[2]刘威.甲醇合成反应中结蜡问题的研究[J].西部煤化工,2012(2):27—30.

[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.