

大型甲醇生产过程中结蜡原因及在线除蜡总结

马军团 张 剑 刘 强 武俊霖

陕西延长中煤榆林能源化工股份有限公司 陕西靖边 718500

摘 要: 介绍了英国戴维工艺专利技术的串、并联双主反应器和预反应器合成甲醇工艺流程, 针对陕西延长中煤榆林能源化工有限公司的甲醇工艺, 探讨运行过程中石蜡生成的主要影响因素及石蜡对生产的危害, 介绍了在线除蜡的方法及总结。

关键词: 串并联双主反应器和预反应器甲醇合成工艺; 石蜡生成的原因; 石蜡的危害; 在线除蜡方法

Causes of wax formation and on-line wax removal in large scale methanol production

Juntuan Ma, Jian Zhang, Qiang Liu, Junlin Wu

Shaanxi Yanchang Coal Yulin Energy & Chemical Co., LTD, Jingbian Shaanxi 719000

Abstract: This paper presents the process flow of the serial and parallel dual-reactor and pre-reactor synthesis of methanol using the Davy process patented technology in the United Kingdom. It focuses on the methanol production process of Shaanxi Yanchang Petroleum Yulin Energy Chemical Co., Ltd., discussing the main influencing factors of wax formation during operation and the hazards of wax to production. The paper also introduces methods for online wax removal and provides a summary of the findings.

Keywords: Methanol synthesis in series and parallel double main reactor and prereactor; The cause of paraffin formation; The harm of paraffin wax; On-line wax removal method

陕西延长中煤榆林能源化工股份有限公司(简称榆能化)甲醇装置引用英国戴维公司的工艺技术, 生产含水 7-9%的 MTO 级甲醇作为烯烃装置原料生产聚乙烯和聚丙烯, 生产能力为 180 万 t/a (折醇)。利用 9.04 万 Nm³/h 天然气转化为合成气和 18.94 万 Nm³/h 煤基合成气混合后进入两台卧室预反应器和两台串、并联耦合式蒸汽上升合成反应器, 在催化剂作用下进行反应生产甲醇, 操作压力 7.16MPa (G), 温度为 220~280℃。甲醇合成过程存在着一系列副反应, 生成烃、醇、醛、醚、酸、酯类等强放热反应, 其中较典型的副产物是石蜡物质。石蜡生成后随着甲醇大部分冷却后在空冷器管束和水冷器内凝固积累, 使空冷器和水冷器的冷却效率下降, 出口循环气温度升高, 粗甲醇分离器气液分离效果变差, 导致循环气中残余甲醇含量升高。再次进入反应器会抑制甲醇的生成, 也会导致副反应加剧的主要因素, 最终形成恶性循环。因此结蜡不仅造成系统操作难度增大, 还影响粗甲醇的品质, 同时给甲醇精馏系统的稳定运行带来较大的困难。故须采取在线除蜡措施将石蜡从冷却器和粗甲醇分离器设备中清除, 确保装置安稳长满优运行。

一、甲醇合成工艺流程

1.1 榆能化甲醇四塔合成工艺

甲醇反应器是装置内核心设备, 为管式径向流反应器, 壳程装有铜基催化剂 Kt51-9, 煤基合成气与转化合成气混合后先进入预反应器将体温至 240℃-268℃, 然后进入反应器

扩散到催化剂床层, 发生甲醇合成反应。该反应器的反应热靠产生蒸汽移除, 合成反应器床层温度由汽包的蒸汽压力严密控制。副产蒸汽压力 2.23 MPa (G)、温度为 218℃。

自天然气转化工段的合成气(40℃、1.8MPa)在低压合成气压缩机中压缩至 4.5MPa。DCC 富氢气和自膜分离单元的渗透氢气在氢气分液罐中混合后送至合成气压缩机低压缸级间, 低压缸出口的合成气经压缩机级间冷却器冷却和分然后经合成气压缩机高压缸进一步压缩至 7.96MPa 后与由煤基合成气压缩机来的煤基合成气混合进入合成系统。为了使主反应器的运输体积和重量不超出运输限制, 因此设置预反应器。预反应器为绝热床层, 装有与反应器同种规格的催化剂。合成气经预反应塔后, 进入反应器反应。

二、石蜡生成的原因

2.1 反应特性

甲醇合成反应中较典型的副反应产物是高级醇及烷烃类(石蜡)。

甲醇合成主反应式: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \Delta H \quad \Delta H^\circ_{298} = -90.64 \text{ kJ/mol}$; $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \Delta H \quad \Delta H^\circ_{298} = -49.45 \text{ kJ/mol}$ 。

甲醇合成副反应方式: $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 200.2 \text{ kJ/mol}$; $4\text{CO} + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} + 115.6 \text{ kJ/mol}$; $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_n(\text{石蜡}) + n\text{H}_2\text{O} + 158 \text{ kJ/mol}$ 。

通过上述反应式和多年的操作经验,反应的工艺温度、压力条件、催化剂、原料气、设备管道的结构、材质及清洁度等较多因素促使副反应产生。

2.2 空速

甲醇合成反应在生成物不断移走,生成物浓度较低时,化学平衡向正方向移动,因此对于甲醇合成,空速加大,催化剂表面的生成物不断带走,使甲醇生成速度加快。如果催化剂表面的生成物仍然留在催化剂表面,或者在表面停留时间过长,生成物甲醇将继续反应,使碳链增长,生成各种高级醇及烷烃类(石蜡): $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$; $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_n$ (石蜡)等。所以合成甲醇时,要确保粗甲醇质量,应提高空速,力求将催化剂表面的生成物迅速移走。

2.3 新鲜气氢碳比及纯净度

根据专利商提供数据,在甲醇合成过程中,入反应器的新鲜气氢碳比严格控制在 2.05-2.15 之间,纯度必须达标,提高甲醇产能,降低副反应的生成。新建项目,合成系统必须化洗,降低入反应器的合成气中铁锈杂质等,如含有 Fe 等杂质,Fe 与 CO 在一定压力及适宜的温度下生成 $\text{Fe}(\text{CO})_5$,而 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 是促使 CO 与 H_2 反应生成石蜡的助推剂^[1]。入反应器合成气中 CO 含量过高、氢碳比过低,催化剂床层合成反应剧烈,温度高,导致副反应加剧。入反应器的合成气中甲醇含量过高,会抑制向正反应方向进行,同时促使二甲醚、高级醇及石蜡等副产物的生成。所以在甲醇生产过程中,入反应器的新鲜气氢碳比及纯净度也是主要控制指标。

2.4 开停车次数

频繁开停车导致床层温度低,反应气与催化剂接触也会生成石蜡,在开车期间,反应器温度还未达到正常操作指标(200℃以上)时,合成气通过反应器低温区时易反应生成石蜡等副产物。在停车退气阶段,系统中的氢、碳通过反应器低温区时同样易反应生成石蜡等副产物。因此,需要停车时合成系统一般采取保温过程,开蒸汽加热器使反应器温度在 200℃以上,或尽量减少开停车次数。

2.5 催化剂

采购催化剂一定要注意其催化剂中微量金属成分等,特别是 Fe、 SiO_2 (酸性氧化物)、Ni 及钠盐(碱金属盐)等不易太多;新建项目投用前合成系统必须化洗合格,避免铁锈渣渣带入反应器内,而 Fe、 SiO_2 及碱金属盐均是生成石蜡的促进剂。其中 Fe 较容易被带入催化剂中且危害也最大,Fe 与 CO

反应生成的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 不仅会促进石蜡的生成,而且其沉积在催化剂 Kt51-9 表面导致活性下降^[2]。

三、结蜡的危害

3.1 水冷器冷却效果变差

在大型甲醇生产运行过程中,石蜡经空冷器和水冷器冷却至 40℃ 以下后迅速凝固,并在空冷器列管内和水冷器管壁上大量凝结积累,后将堵塞列管,影响传热效率,从而降低冷却效果,导致出口工艺气温度上升,合成系统循环气中甲醇含量升高,形成恶性循环。

3.2 运行和维修成本增加

在大型甲醇生产过程中出现结蜡后,空冷器和水冷器出口工艺气温度升高、粗甲醇分离器气液分离效果变差,液态甲醇被带入压缩机循环段,影响机组振动、位移、轴温等运行参数,甚至出现跳车事故,影响装置长周期运行。循环气带液至循环回路后,可能造成设备、管道、压缩机缸体及叶轮等发生严重腐蚀,增大了设备维修费用。当合成系统结蜡严重时,会造成水冷器、粗甲醇分离器、过滤器、仪表导压管及工艺管道被堵塞,系统必须被迫停车,将堵塞的设备和管道疏通后才能恢复生产运行,大幅增加了甲醇生产成本及检修费用。

3.3 影响催化剂活性及使用寿命

高级醇及烷烃类(石蜡)在高温条件下是液态,随着合成系统内气体流动附着在催化剂表面上,形成液膜,合成气中有效气体 H_2 、CO、 CO_2 扩散至催化剂表面的阻力增大,故催化剂在单位时间、单位表面积上发生甲醇合成反应的分子数减少,结果造成催化剂利用率降低,从而活性下降,影响催化剂的运行强度及使用寿命。

四、在线除蜡方法

4.1 除蜡范围

合成系统的空冷器、水冷器、粗甲醇分离器、过滤器及管道。

4.2 准备工作

- (1) 除蜡前各岗位运行正常,系统各参数运行正常,各项参数均在正常控制范围内。
- (2) 两粗甲醇分离器入口温度持续高 40℃ 以上。
- (3) 申请办理联锁票据,将循环缸出口温度高联锁(联锁值: 95℃)和膜分离入口温度高联锁解除。
- (4) 备好维修人员,当除蜡过程中粗甲醇过滤器进出

口压差高时,可切换清理滤网。

(5) 空冷器开关和水冷器循环水阀门处各安排一名操作人员,配合在线除蜡。

4.3 低负荷情况在线除蜡

在气化倒炉期间,煤基气量半负荷运行,合成系统压力较低,约 6.0MPa 左右,循环气量较低,循环压缩机出口温度和床层温度便于控制,不影响装置生产的连续性,也是目前甲醇工艺运行中较为常用的除蜡方式^[3]。现场先关闭其一水冷器出口阀(两个水冷器和空冷器也可以同时关闭进行除蜡),根据粗甲醇分离器入口温度上涨情况停部分空冷器风机,提高粗甲醇分离器入口温度在 70-80℃,维持约 20-30 分钟,使石蜡熔化为液态随甲醇进入粗甲醇分离器及下游。然后缓慢开水冷器出口阀,根据粗甲醇分离器入口温度和液位情况,启部分空冷器风机,此时必须监控好粗甲醇分离器液位,必要时可先液位适当的控制较低一点,开循环水阀或启空冷风机过快时液位上升较快。粗甲醇过滤器进出口压差高报警时,切换为另一台过滤器运行,维修人员马上拆开清理结蜡多的过滤器,尽快备用。精馏塔塔底泵入口滤网可能也会受影响,泵打量下降,也需组织清理。除蜡全部结束后,观察甲醇合成系统及机组各项运行参数均正常,恢复所解除的连锁。

4.4 高负荷在线除蜡

在前工段及合成系统负荷不变的情况下,也可进行在线除蜡。首先降低系统压力在 7.0MPa (G) 左右,由于除蜡期间粗甲醇分离器入口温度升高,部分甲醇气化,进入合成系统导致系统压力略高,降低系统压力,便于在线除蜡。除蜡方式与低负荷除蜡方式一样进行。一般选择一组水冷器和空冷器在线除蜡,恢复正常后再关闭另一组水冷器和空冷器在线除蜡,便于监控和调整各控制参数。除蜡的过程中粗甲醇过滤器容易被蜡堵塞,粗甲醇分离器液位会涨,可切换至备用粗甲醇过滤器使用,也可以两组过滤器同时输送粗甲醇,确保粗甲醇分离器液位在可控范围内,必要时将入口温度提高,融化过滤器上石蜡随着甲醇带入下游,或者立刻切出清洗堵塞过滤器,下游系统机泵也容易堵塞,时刻监控精馏系统泵的打量,必要时也可切出清理泵入口滤网,保证装置平稳运行。

五、除蜡总结

(1) 在升温过程中,严格控制升温速率 $<30^{\circ}\text{C}/\text{h}$,以免

升温过快导致设备及管件受热不均匀而出现弯曲、变形等情况,循环缸进出口温度高损坏密封原件。

(2) 在除蜡期间,防止熔化的石蜡堵塞过滤器及设备管道,清理过滤器人员提前做好工具,需要清理时尽快切出清理并备用。

(3) 循环气温度上升后,应防止压缩机组运行参数(如振动、位移、轴温等)超标联锁事故的发生,尽量选择低负荷情况下在线除蜡;

(4) 除蜡结束后,逐渐开大循环水回水阀或启空冷器风机,控制降温速率 $<30^{\circ}\text{C}/\text{h}$;系统运行负荷缓慢恢复至满负荷,重点监控粗甲醇分离器的液位,防止大量甲醇冷凝造成液位上涨过快,触发高联锁等生产事故的发生。

(5) 通过上述方法在线除蜡效果明显,粗甲醇分离器入口温度降低至 33℃,提高了分离器气液分离效果,是比较成功的。系统循环气中甲醇含量由 0.27% (m/m) 降到 0.15% (m/m),促进向生成甲醇反应方向进行,提高了甲醇的产量,降低了副反应物的生产。

参考文献:

- [1] 熊绪茂,王国华,李新怀,等.羰基金属对甲醇催化剂的毒害及其净化剂研究进展[J].化肥设计, 2006, 44(3):29-31.
- [2] 石国弘,杨占龙,王明顺,等.甲醇合成过程中结蜡原因分析及在线除蜡器的应用.肥料与健康[J].2021,03:29-31.
- [3] 王明兰,王辉,李明明.甲醇合成系统在线除蜡总结[J].山东工业技术, 2017.09.217: 245.

作者简介:

马军团(1983—),男,汉族,陕西榆林人,工艺工程师,本科学历,2014年毕业于中国石油大学(北京)化学工程与工艺专业,从事煤制甲醇方面工作。

张剑(1992-)男,汉族,陕西榆林,工艺工程师人,本科学历,助理工程师,从事天然气-煤制甲醇方面工作。

刘强(1990—),男,汉族,陕西榆林人,甲醇合成工艺员,大专学历,高级工,2011年毕业于西安石油大学石油化工生产技术,从事煤制甲醇方面工作。

武俊霖:(1995-),男,汉族,陕西榆林人,甲醇合成工艺员,大专学历,高级工,2017年毕业于咸阳职业技术学院石油化工生产技术专业。