

甲醇合成反应生成石蜡的原因分析及预防措施

尤 涛

兖州煤业榆林能化有限公司 陕西榆林 719000

摘要:当前,我国在利用天然气或石油、煤进行甲醇生产时,常常会出现高碳链的碳氢化合物以及石蜡的生成。在具体生产中,出现了大量石蜡异常产出问题,导致各空冷系统的整体换热效率下降,甚至在后续还出现了拥堵等问题,严重影响生产效率,同时也导致了停车维护,给企业带来了损失。本文对甲醇合成反应生成石蜡的原因分析及预防措施进行探讨。

关键词: 甲醇合成反应; 石蜡; 生成因素; 预防策略

一、甲醇合成反应概述

甲醇合成反应的技术原理并不复杂,外部的合成气经过气体压缩设备的压缩处理后,合成气净化槽脱除掉复杂的催化组分,随后经过合成回路进行蒸汽上升反应设备,再次经过装填的催化剂床侧,达到反应的区域。整个反应过程中会经过换热管的处理来获得大量的热量交换,同时锅炉内部吸收的合成反应热会产生一部分蒸汽,这部分蒸汽产物经过温度上升调整达到蒸汽压力控制的效果。对于界区的外部,合成气经过净化处理后,与循环后的气体充分混合,通过合成回路进入到换热设备当中,随后分别经过冷凝器、调节冷凝冷却装置,最终在粗甲醇、循环气的氛围中实现分离。该过程中大部分的合成气会与循环气混合在一起,经过回路设置的方式分别进入到甲醇合成反应装置当中,最后再次经过调节冷凝器来满足粗甲醇、循环气的分离控制,达到精制甲醇产品的效果。其余的气体则会通过氢气回路进行排出,通过惰性气体的收集来达到循环利用的效果^[1]。

二、甲醇合成反应生成石蜡的原因分析

1. 合成技术存在问题

甲醇合成反应过程中选择合成催化剂来参与反应,该催化剂整个运输过程中存在与铁器接触的问题,所以容器上容易夹带各种铁锈,在合成反应过程中没有进行集中清理,导致参与到反应当中,这是导致甲醇合成反应过程中出现石蜡的重要原因之一^[2]。

2. 催化剂带来的影响

催化剂的生产过程中会受到较多外在因素的影响,可能从原料、生产模具、包装铁桶等环节沾染部分其他物质,这种物质会对甲醇的生产环节产生一定的影响,

导致石蜡的生成。一方面,在催化剂的生产环节中,所使用的生产设备多具有碳钢物质,该物质在与催化剂接触时会沾染少量的铁、镍元素。该物质作为甲醇生产中出现石蜡的催化剂,使得石蜡生产的概率大大增加。另一方面,催化剂的使用会涉及到储存、运输问题。在这一环节中,铁质容器的使用直接对催化剂产生影响,特别是容器表面附着的铁锈极易掺杂入催化剂内部,如果使用前没清理干净,就会在生产工序中促成石蜡的生成。催化剂中所带铁等其他金属杂质,这些杂质的存在加大了副反应的发生,对石蜡的产生和催化剂的活性都有极大的影响^[3]。合成反应温度带来的影响在当前大部分的甲醇生产环节中,所选用的催化剂中主要包含了Cu、Zn、Al或Cu、Cr、V等元素。在合成甲醇的化学反应中,对温度与压力的合理选择可以在一定程度上使原料等拥有较好的活性,同时,也能加强对生成的甲醇的选择性。同时,铜基催化剂中所含有的Al, Na等物质在一定的条件下,也会在甲醇生产环节中促进CO与H₂发生化学反应,进而产生石蜡。在以往的生产实践中,一旦合成塔反应的温度太低,就会使得生产的甲醇中带有大量的石蜡,而在进行开车投料时,要注意到合成塔内部温度的变化,一旦合成塔温度不处于正常值或温度下降,都可能产生较多石蜡。合成CH₃OH的反应是放热反应,同时又是使用活性催化剂的反应,降低反应温度有利于平衡向生成甲醇的方向移动,但在实际生产中,操作经验说明当导气或其他原因引起的入塔气温度低于催化剂正常指标活性温度时,清理石蜡的次数就会大大增加,所以在开车过程中,合成塔导气前塔内升温没有到达温度设计指标220~252℃,或是停车过程中合成塔温度下降到指标温度以下而退气不完全时,在合成减负荷时,塔温没有维持在指标温度(即动力学区域与热力学区域)以内等情况,副反应增多,就会造成结蜡增多^[4]。

通讯作者简介: 尤涛,男,汉,1985.01.02,陕西榆林,大学本科,助理工程师,煤化工, yt-0110@163.com

3. 合成反应压力与空速的影响

一方面,合成反应中甲醇所受到的压力越高,就会使得反应活动向高级烷烃的方向移动,使结蜡的几率大大增加。该现象的出现主要是因为烃类生成反应会减少生成物的体积。因此,烃类生成反应前后对物质体积造成的影响在甲醇合成的反应中十分明显,结果所形成的有关烃类的碳链也越长。同时,甲醇生产过程中的空速也会造成石蜡的产生。在甲醇合成的环节中,通过控制合成循环气的空速来控制合成气与催化剂接触的时间。一般而言,当反应的空速较低时,材料中所使用的原料气与催化剂所接触的时间就越长,这种情况下所生成的产品纯度也就越低,石蜡等副产品也就越多^[5]。

三、甲醇合成反应生成石蜡的危害

甲醇合成反应过程中出现石蜡会严重影响生产的效率与效益。首先,甲醇合成系统本身属于精密生产设备,其内部需要大量的换热设备来满足热交换的需求,石蜡作为一种熔点较低的材料,在大量积存时会发生介质换热的问题,导致出现大量粘稠状液体,分别附着在管道、空冷设备表面,不但增加了管壁的厚度,同时也会导致换热效果下降,最终阻碍甲醇合成反应的顺利开展;其次,甲醇产量下降。整个反应过程中循环气会被分别输入到合成塔当中进行循环,由于甲醇和成神本身冷却换热的效果要求较高,如果出现石蜡堵塞的问题,会出现换热效率下降的情况,水冷器、空冷器的冷却压力进一步增加,导致甲醇水冷器的温度上升,不但会导致生产成本增加,同时也限制了甲醇的产量,导致甲醇合成效率下降;再次,接蜡会导致阻力增加,从而出现动力消耗加剧,而大规模的结蜡是诱发系统堵塞的主要原因,一旦出入口全部被堵塞,不但会导致生产受阻,还可能引发设备故障,导致经济效益下降;最后,石蜡生产异常会导致最终的污水处理压力增加,如果不进行针对性处理,势必会导致大量的石蜡油进入到甲醇残液当中导致排放不达标,最终出现无法回收的局面。

四、甲醇合成反应生成石蜡的预防措施

1. 预防措施

甲醇合成反应过程中出现石蜡,会导致一系列的生产问题,影响企业的整体效益。为了避免该问题出现,合理的预防控制是必不可少的。从技术原理上来看,可以通过提升粗甲醇分离后的过滤水平来解决石蜡物质的影响问题,降低进入后续系统的量,从而解决石蜡污染问题。其次,高压条件下,循环气当中的石蜡本身处于液态形式,所以可以借助于气相除蜡设备来进行针对性

的去除,通过合成反应筛选的方式来解决石蜡超标的问题,进而达到提升换热效果的目的。粗甲醇分离过程中可以采取液相管线来进行连接,此时液相当中的石蜡可以实现完全意义上的分离,此时物质进入到精馏系统的比例会降低。最后,加强甲醇合成工艺标准的控制,通过适当设置合理的系统压力,做好反应温度的控制等措施,能够有效避免低温区域出现大量石蜡的问题。除此之外,通过提升甲醇装置的设备催化剂含量,采取专用不锈钢设备等方法,都可以提升催化剂的质量,满足运输期间容器质量的控制标准要求。

2. 控制措施

针对甲醇合成反应过程中已经出现的石蜡进行去除时,可以通过针对系统合成负荷的实际情况采取在线除蜡,该技术能够通过适当的调整合成气的温度来融化石蜡,在石蜡经过粗甲醇过滤器时对其进行处理,经过粗甲醇过滤器的针对性清洗就可以达到清除石蜡影响的目的。在精馏生产过程中,为了确保石蜡能够得到彻底的清除,需要做好泵入口过滤器的清理工作,借助于停车设备来做好低压蒸汽的加热融化处理,粗甲醇分离设备经过除雾器的石蜡来确保从系统中彻底去除。

五、结束语

综上所述,甲醇合成反应过程中出现大量石蜡异常生成,给企业的正常生产带来了风险和损失,通过技术原理分析后发现了石蜡生产的主要原因,做好针对性的预防控制后,不但可以降低开停车成本,同时也有助于降低甲醇的消耗量,提升换热器的换热效率。从技术原理分析结果来看,甲醇合成反应过程中出现石蜡生成是难以避免的,但是经过合理的控制,能够降低石蜡生成的比例,从而减轻其影响和危害,最终达到提升甲醇合成反应效益的目的,促进行业的稳定快速发展。

参考文献:

- [1]郭萍.浅谈合成气成分对甲醇合成反应的影响[J].化工管理,2020(11):198~199.
- [2]李映彬,孙琦.甲醇合成气净化及甲醇制油催化反应分析[J].农家参谋,2020(04):220.
- [3]杨华,李沙.甲醇合成工艺过程及优化分析[J].化工管理,2019(30):189~190.
- [4]孙明斌,高转转,陈俊武.甲醇合成中结蜡原因及清理方法的探讨[J].广州化工,2012,40(12):181~182+212.
- [5]刘新伟.DAVY甲醇合成生产中石蜡生成的原因及预防措施[J].小氮肥,2012,40(12):5~7.