

草酸酯法煤制乙二醇工艺中的甲醇研究

铁朝方 (濮阳永金化工有限公司, 河南 濮阳 457000)

摘要: 本文重点分析草酸酯法煤制乙二醇工艺中的甲醇。甲醇是反应原料, 同时也是反应产物, 更是吸收剂。在煤制乙二醇中, 甲醇主要可以划分为酯化甲醇、加氢甲醇等。基于此, 对甲醇平衡问题进行详细分析, 提出有针对性的解决对策, 以此来保证甲醇在草酸酯法煤制乙二醇工艺中可以得到合理应用。

关键词: 草酸酯法; 煤制乙二醇; 甲醇工艺

1 甲醇在工艺中的不同作用

1.1 甲醇是反应原料

与目前酯化工序操作情况结合, 甲醇在其中具有非常重要的作用。在酯化塔内, 甲醇氧气以及一氧化碳相互之间会生成反应, 促使亚硝酸甲酯的生成。在酯化反应副产物硝酸的整个回收以及系统氮元素补充系统运行当中, 甲醇与硝酸等在其中具有非常重要的影响和作用, 可以与两个体积的一氧化氮之间产生化学反应, 进而生成三个体积的亚硝酸甲酯。同时增加一个体积的氮氧化物, 对副产硝酸进行回收之后, 能够尽可能避免氮氧化物损失问题。同时可以逐渐转变成成为新加入的硝酸, 达到氮元素损失补充的根本目的^[1]。酯化尾气吸收塔在运行时, 甲醇遇空气, 能够促使空气当中的一氧化氮直接转变成成为亚硝酸甲酯。亚硝酸甲酯很容易被吸收, 不仅能够尽可能减少系统氮氧化物自身的损失, 而且对于尾气环保方面而言, 具有非常重要的影响和作用, 促使尾气在排放时可以达到现有环保标准要求。

1.2 甲醇是反应产物

加氢工序在具体实施中, 草酸二甲酯加氢在经过反应之后, 会生成乙二醇和甲醇。此时通过加氢精馏分离精制处理, 有利于保证甲醇产品自身具有非常高的纯度。由此可以看出, 甲醇本身是加氢工序当中非常重要的反应产物之一。

1.3 甲醇是吸收剂

酯化工序中, 尾气吸收塔可以通过对亚硝酸甲酯的合理利用, 由于在甲醇当中亚硝酸甲酯溶液溶于其中, 所以可以将甲醇作为主要吸收剂。对溶解在空气当中的亚硝酸甲酯进行有效吸收, 能够尽可能避免出现系统氮氧化物严重损失的问题, 以此来保证系统自身能够实现环保排放。通过甲醇可以对吸收循环期当中的水分进行洗涤处理, 尽可能避免由于水或者硝酸带入偶联反应当中, 对整个偶联催化剂的活性产生影响, 甚至会对催化剂自身寿命造成严重危险。

2 煤制乙二醇工艺中的甲醇分类

2.1 酯化甲醇

与目前煤质与二醇工艺进行结合, 发现甲醇在各种不同类型的流程位置或者不同程度方面, 可以将其划分为加氢甲醇和酯化甲醇两种类型。在酯化工序的具体实施中, 酯化塔当中, 甲醇易氧化氮一旦发生放热酯化反应之后, 由于纯氧自身具有一定危险性, 为了从根本上保证酯化自

身具有良好安全性和稳定性, 要保证氧的充分反应效果。因此其他两种原料甲醇与一氧化氮之间需要对过量进行有效控制, 为了能够尽可能避免副产物硝酸的生成量, 要对一定量甲醇进行合理利用, 促使其通过酯化反应能够对水进行稀释^[2]。酯化塔副反应之后, 液相当中要对甲醇含量进行有效控制, 通常控制在 40% 以上。该部分的甲醇混合液直接会输送到对应酯化甲醇精馏塔当中, 这样能够将反应生产出来的水分进行有效分离。但是需要注意的是偶联反应当中的复产物碳质, 由于与甲醇之间重处于共沸状态, 所以无法实现及时有效的分离, 无形当中导致甲醇以及碳酯会逐渐与少量水产生混合, 形成混合溶液。这种混合溶液是指酯化甲醇, 甲醇可以直接返回到对应的酯化塔当中, 这样能够保证整个反应的充分性。同时能够将其自身的吸收作用充分发挥出来, 除此之外, 可以返回到对应尾气吸收塔当中, 对空气中的亚硝酸甲酯进行有效吸收。但是又由于水自身含量相对比较高, 无法直接加入到酯化醇当中。其自身是吸收塔, 要与吸收情况进行结合, 保证吸收的平衡性。吸收剂当中, 如果水量相对比较高, 会直接导致循环气当中的水含量有所增加。

2.2 加氢甲醇

加氢工序当中, 草酸二甲酯加氢反应之后会生成乙二醇, 同时也会生成甲醇。甲醇在加氢产品当中的含量相对比较高, 同时具有低沸点的特点。在粗产品送入到加氢精馏当中, 以甲醇精馏塔为基础, 可以实现对甲醇的精馏分离处理^[3]。通常对水的含量要进行有效控制, 将其控制在 0.1% 的范围之内。这部分甲醇可以将其称之为氢甲醇加氢甲醇, 由于系统自身在平衡方面有一定需求, 所以要保证水含量控制在非常低的状态, 以此来达到良好的使用效果。

3 甲醇在草酸酯法煤制乙二醇工艺中的应用

3.1 甲醇的循环和平衡

与酯化偶联工序进行结合, 甲醇在消耗之后逐渐生成草酸二甲酯, 在加氢工具当中, 草酸二甲酯与氢气之间会生成反应。后续产生甲醇加氢, 产生出来的甲醇直接被送回到酯化偶联当中, 逐渐形成闭路循环。也就是草酸酯反煤质乙二醇供应当中, 甲醇存在循环和平衡的特点。

3.2 甲醇的损耗

与现阶段甲醇情况进行结合, 甲醇在工艺反应当中其自身可以起到良好的媒介作用。尤其是在酯化偶联加入之后, 由于加氢放出, 从理论角度出发, 甲醇并不会产生任何消耗。但是在实际生产中, 由于受到偶联(下转第 101 页)

见水气井类型,使用该种类型措施的效果相对较高,改造以后,气井的产量可以提升一倍左右。

2.2 小直径管柱排水采气

小直径管柱措施也属于一种常见的排水采气措施,该种类型的措施在我国部分气田中已经开始得到使用,其对于压力降低相对较为严重的气井十分适用。在气井进入到开发后期阶段以后,地层中的能量大幅降低,此时气井中的气水状态十分不稳定,最终使得井筒内出现严重的积液问题,此时向井内下放小直径的井筒,使得天然气携带液体的流量低于正常的生产流量,最终达到排水采气的基本目的。与泡沫措施相比,该种类型的措施需要对气井进行合理的改进,即向井下下放小直径的井筒,气田企业所需要的经济投资相对较大,且可能会出现一定的风险问题,但是该种类型的措施并不需要连续作业,即一次下放小直径的井筒以后,就可以长时间的起到效果。

2.3 液氮气举排水采气

传统的天然气开发过程中,会向地层中注入一定量的液体,进而提高地层中的压力,天然气的开发效率逐渐的提升,但是该种类型的措施非常容易出现积液问题,同时,在气田进入到开发的后期阶段以后,该种类型的措施将难以起到良好的开发效果。针对该种类型的问题,气田企业可以采取液氮气举的措施,所谓的液氮气举主要指的是在环空的套管内注入一定量的惰性气体,这部分气体不会与天然气相互反应,也不会对天然气产生污染,随着惰性气

体的逐渐膨胀,使得井筒内的压力逐渐的提升,积液被逐渐的排出,这是一种相对较为经济的排水采气措施,且操作相对较为简单,通过进行现场试验后发现,如果气井的深度相对较浅,采取该种措施的效果相对较高,但是气井的稳产能力相对较差。

3 结论

综上所述,在气井进入到开发的后期阶段以后,井筒内非常容易出现积液问题,该种问题的出现将会使得气井的生产效率严重降低,井筒的斜角不同,则积液问题也将会产生较大的差别,目前常见的排水采气措施相对较多,气田企业需要对常见的措施进行合理的对比,并根据自身情况进行合理的选择,以此保障气井的生产效率。

参考文献:

- [1] 刘琦,蒋建勋,刘森,等.排水采气新工艺研究-井筒加热法[J].天然气勘探与开发,2006(03):26-29.
- [2] 万小进,任兵兵,王朋久,等.排水采气工艺技术现状分析及应用[J].重庆科技学院学报(自然科学版),2013,15(21):81-83.
- [3] 李晓辉,王喆,陈修龙.苏48井区排水采气工艺探讨[J].中国石油和化工标准与质量,2012(09):282-283.

作者简介:

何学宁(1991-),男,广西南宁人,助理工程师,主要从事页岩气井排采工作。

(上接第99页)副反应的影响,会逐渐生成碳酸二甲酯或者甲酸甲酯等一系列副产物。这些副产物对于酯化反应后的甲醇而言,会产生大量消耗,但是无法送入到加氢反应。因此需要对部分甲醛进行消耗,除此之外,副产物相互之间的关系相对比较复杂,特别是存在一定共沸关系。由于副产物从酯化精馏当中取出,必须要带走部分甲醇。其实对于甲醇而言也是一种损耗,因此为了从根本上保证甲醇自身的平衡性,要及时对新鲜甲醇进行补充,这样才能够保证系统的运行效果。

3.3 甲醇不平衡问题及解决对策

酯化醇洗塔顶加入加氢甲醇之后,通过洗涤循环气操作,能够保证洗涤以及回收效果,促使甲醇量得到有效控制。但是需要注意的是,加氢甲醇量主要是乙酯化、加氢等反应,实现循环系统开停时或者处于低负荷状态时,三个反应量相对比较小。反应之间循环甲醇也会有明显下降趋势,如果减少到无法满足醇吸塔或者草酯吸收塔顶需求时,甲醇自身循环平衡就会受到严重破坏影响。基于此,需要从外界促使新鲜甲醇量得到有效增加,这样能够对甲醇在加入酯化偶联系统中的不足进行及时有效补充。但是酯化偶联反应很难实现对现有甲醇的消耗,导致酯化甲醇过剩。液位出现不断上涨的状态,为了从根本上实现对其自身整个稳定状态的维持,需要及时对其进行排放。在针对该问题进行处理时,如果甲醇属于并不平衡状态,那么主要是加氢甲醇量相对比较少,而酯化甲醇量过多。导致两种类

型甲醇会发生一系列变化的原因是在偶联酯化代用当中,水含量在其中具有非常重要的作用。因此要采取针对性的对策,对酯化精馏工艺以及设备设计当中的水含量进行有效控制,以此来保证酯化精馏分离精度的提升。尽可能实现对酯化甲醇当中水含量的有效控制,对甲醇不平衡问题进行妥善处理。由于负荷的不断增长,不平衡问题会有所减少,因此要保证负荷速度的全面有效提升。特别是在低负荷阶段,尽可能保证系统可以实现高负荷的运转状态,这样能够尽可能减少由于甲醇不平衡而带来的一系列损耗。

4 结语

甲醇是草酸酯化煤质乙二醇工艺当中非常重要的辅料,具有非常重要的作用。系统在运行时,由于受到甲醇不平衡的影响,导致甲醇消耗量相对比较高。因此要对其展开有针对性的调节,这样才能够保证系统在运行时的安全性和稳定性,促使物料以及能量消耗得到有效控制。

参考文献:

- [1] 冯申.两种煤制乙二醇工艺的技术经济比选[J].广东化工,2020,47(21):65-66+64.
- [2] 翟羽佳.煤制乙二醇厂污染物去除效能小试研究[J].山西化工,2020,40(03):192-194.
- [3] 刘兴然,唐飞,赵先治,许朝阳.合成气制乙二醇生产工艺技术比较及经济性分析[J].化工设计,2018,28(01).

作者简介:

铁朝方(1970-),男,汉族,大专,职称:助理工程师。