

降低精甲醇中乙醇含量工艺研究

高楠楠 冯廷巍 (同煤广发化学工业有限公司, 山西 大同 037000)

摘要: 甲醇是基本有机化工原料, 甲醇中的乙醇含量严重影响精细化工产品的质量。本文阐述了甲醇合成和精馏的基本原理。为了降低精甲醇产品中的乙醇含量, 本文针对甲醇合成和精馏工序中关于乙醇含量的影响因素进行了研究和分析, 如: H/C、新鲜气中 CO₂ 含量、回流比、温度等, 针对各影响因素采取了相应的工艺调整措施, 并提出了保护合成催化剂的几种方法。结果证明, 通过对甲醇合成和精馏工序工艺调整可以降低粗甲醇和精甲醇中的乙醇含量。

关键词: 合成催化剂; 精馏; 乙醇; ; 温度

1 引言

甲醇是基本有机化工原料, 可进一步加工为二甲醚、甲醛、醋酸、醋酐等数百种化工产品。甲醇中的乙醇含量严重影响精细化工产品的质量, 尤其是醋酸、乙烯、丙烯等产品对甲醇中的乙醇含量要求极其严格, 需满足美国联邦 O-M-232K AA 级标准。我厂精甲醇产品质量能达到国家标准 (GB338-2004) 一级品以上, 甲醇含量能达到 99.9% 以上, 但精甲醇中乙醇含量一直在 1500ppm 左右, 因此通过研究乙醇合成的机理和脱除乙醇的方法, 降低精甲醇产品中的乙醇含量。通过调整合成工序的操作条件, 如温度、氢碳比、气体组分、循环气中甲醇含量、空速等, 降低粗甲醇中的乙醇含量。通过调整精馏工序的进料量、进料温度、塔顶、塔釜温度、塔的温度梯度、回流量、压力等工艺操作条件, 尤其是塔釜温度和回流比, 提高精甲醇质量的稳定性, 降低精甲醇中的乙醇含量。既提高了产品质量, 又降低了能耗。

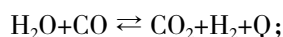
2 降低乙醇含量研究及措施

自投料生产以来, 粗甲醇中的乙醇含量在 3000ppm 左右, 精馏工序加压塔和常压塔精甲醇产品乙醇含量分别在 600ppm 和 2000ppm 左右, 两方面乙醇含量均偏高, 因此分别从甲醇合成工序和精馏工序两个方面研究降低精甲醇中乙醇含量的方法。

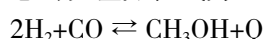
降低粗甲醇中的乙醇含量是根本, 而降低精馏工序产品乙醇含量是工艺参数的优化和调整。

3 降低粗甲醇中乙醇的含量工艺调整措施

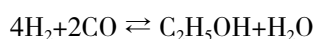
含有一氧化碳、氢气、二氧化碳的合成气在铜基催化剂的作用下生成甲醇, 甲醇合成反应的化学方程式为:



总的反应方程式为:



在反应过程中伴随着许多的副反应发生:



鉴于以上反应过程, 采取了以下工艺调整措施:

①提高新鲜合成气的氢碳比^[1], $\text{H/C}=(\text{H}_2-\text{CO})/(\text{CO}+\text{CO}_2)$, 从原来的 1.9-2.0 提高到 1.95-2.05。根据高级醇的生产机理, 碳链增长的速度近似正比于 CO 的分压,

碳链终止的速度与 H₂ 的分压成正比, 因此回路中氢过量能抑制生成羰基铁和高级醇的副反应; ②适当增加新鲜气的 CO₂ 含量^[2], 从原来的 0.2%-0.5% 提高到 2.5%。新鲜气中含有一定量的 CO₂ 可促进甲醇产率的提高; 提高催化剂的选择性, 降低副产物反应的发生。同时有 CO₂ 参与甲醇反应会生成水, 水能抑制乙醇的生成; ③降低循环气中的甲醇含量^[3], 甲醇作为主要产物, 含量过高会抑制甲醇反应平衡, 降低甲醇的转化率, 降低甲醇产量, 增加甲醇的能耗, 同时会促进副产物的生成, 还会产生石蜡, 石蜡会降低换热器的冷却效果, 增加循环气温度及带液量。

表 1

名称	CO ₂	O ₂ +Ar	N ₂	CH ₄	CO	H ₂	H/C
调整前	0.36	0	3.21	0.64	32.25	63.54	1.93
调整后	2.51	0	2.51	0.17	28.6	66.21	2.05

表 2

项目	1	2	3	4	5	6	7
乙醇含量 /ppm	3100	2700	2600	2450	2200	1800	900

通过下面几个方面调整, 尽量降低循环气中的甲醇含量:

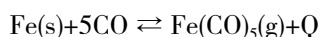
①降低循环水和除盐水的温度, 或增加除盐水的流量, 使出塔气得到充分的冷却, 循环水温度在 35℃ 以下, 循环水温度越低越好; 循环水温度越低, 对出塔气的冷却效果越好, 甲醇气的冷凝效果越好; ②在保证不触及高压分离器低液位 ESD 联锁值 4.5% 的前提下, 尽量降低高压分器的液位, 减少循环气气体的带液量, 液位从 40% 降至 30%; ③减少副产物石蜡的生成, 根据高压分离器出口的温度的增长速度, 定期对水冷器和除盐水换热器进行在线除蜡, 保证换热器的冷却效果, 控制高压分离器出口循环气的温度, 减少循环气的带液量, 出口温度不高于 50℃; ④提高空速, 降低气体中的甲醇与催化剂的接触时间, 减少副产物的生成; ⑤工艺调整前后新鲜气体体组分对比如表 1。工艺调整后, 明显二氧化碳含量提高, 从 0.36% 提高到 2.51%; 氢碳比也有所增加, 从 1.93 提高到 2.05, 为降低粗甲醇中的乙醇含量

提供了有利条件；⑥通过以上措施的工艺调整前后的粗甲醇数据对比如表 2。

随着合成催化剂的活性从初期、中期、末期。粗甲醇中副产物是不断在增长，但是通过工艺调整控制，粗甲醇中的乙醇含量是逐步降低的，并可以保证在一定范围内，从调整前乙醇含量在 3100ppm 降低到目前的 900ppm，达到了预期的工艺调整效果。

4 甲醇合成催化剂活性的保护

4.1 降低系统的铁含量



铁以羰基铁的形式从低合金钢转移至甲醇催化剂中，铁对费托反应有催化作用，能够占据催化剂的活性位，降低甲醇产量；生成更多的副产物乙醇和高级醇；产生长链烃石蜡等。

①保证系统吹扫干净；②甲醇合成及压缩机的管道等材质选择为不锈钢非碳钢；③硫保护器和合成塔入口温度大于 190℃，远离费托反应的活性温度。

4.2 降低系统的氯含量

保证新鲜气中加入的锅炉水的水质，氯会使合成催化剂穿透性不可逆的中毒，大大降低催化剂的活性和使用寿命。

4.3 降低新鲜气的硫含量

甲醇合成铜基催化剂是非耐硫合成催化剂，对硫非常敏感，保证净化气的硫含量小于 0.1ppm，硫保护器可以完全脱除新鲜气中的硫，保护催化剂的活性和使用寿命。

5 降低精甲醇中的乙醇含量工艺调整措施

我厂甲醇精馏工序采用的是三塔 + 预塔的四塔精馏工艺，预塔主要脱除轻组分，主要是利用混合液中的各组分的挥发度的差异，基本脱除二甲醚和与甲醇沸点相近的轻组分及有机杂质中的轻组分；经过预塔后的粗甲醇主要是甲醇和水以及一些微量的轻组分、重组分和杂质，因此在加压塔和常压塔中除去沸点高于甲醇的杂质，加压塔主要作用是底部分离出重组分，塔顶采出精甲醇，可看成二元组分精馏，即塔顶为精甲醇作为产品及回流，塔底为含醇高的甲醇水溶液；常压塔主要作用是底部分离出重组分，塔顶采出精甲醇，重点是高沸点杂质中的乙醇与甲醇沸点比较接近，易形成共沸物，是分离的难点。

鉴于甲醇精馏的原理，因此降低精甲醇中的乙醇含量的工艺调整措施如下：

①预塔不凝气温度控制^[4]，预塔不凝气的温度决定着轻组分的脱除效果，原操作 38–40℃，在此温度下很难将乙醇的共沸物脱除干净，通过工艺优化和操作摸索调整为 40–45℃，调整后，既可保证轻组分和乙醇的共沸物脱除干净，又能降低甲醇的损失；②解析器 10T005 和洗涤塔 10C005 增加萃取水量，有利于脱除与甲醇沸点相近的轻组分，分离与甲醇沸点接近的甲醇–烷烃等共沸物，对乙醇共沸物也有脱除作用。预塔塔釜水含量

增高后会改变乙醇的挥发度，既达到轻组分及乙醇共沸物的预脱除，又不使主塔塔釜水分过量而导致乙醇上移。工艺调整后：a 萃取水的阀位从 50% 和 80%，增大到全部 100%，增加了预塔塔底的含水量，含水量从 14.8% 提高到 16.6%；b 不凝气温度从 38.9℃ 提高到 43.8℃，保证了轻组分和乙醇的共沸物脱除干净；③重组分乙醇主要影响加压塔、常压塔的精甲醇产品质量，前期，由于常压塔的水和乙醇含量稍微偏高，为了保证销售的精甲醇产品质量，加大了加压塔的采出量，增加了加压塔的负荷，导致加压塔重组分上移乙醇含量偏高。此次通过降低加压塔的蒸汽量，降低加压塔和常压塔的回流比，控制两塔平衡采出量。工艺调整后：保证进料稳定的前提下，降低了加压塔的蒸汽量，加压塔塔底温度从 122℃ 将至 117℃，回流比从 3.2 降至 2.8。既保证了加压塔重组分的上移量，同时增加了塔顶的回流量，在保证加压塔的热负荷的情况下，降低了重组分乙醇在塔顶的含量，即降低了加压塔采出精甲醇的乙醇含量。工艺调整后：常压塔塔底温度从 97℃ 将至 90℃，回流比从 2.5 降至 1.9。灵敏点温度控制在 70℃，塔顶温度控制在 64℃，因为常压塔是由加压塔塔顶的甲醇蒸汽冷凝液热作为热原，因此加压塔温度降低也会导致常压塔温度降低，降低了重组分乙醇在塔顶的含量，即降低了加压塔采出精甲醇的乙醇含量；④为了减轻回收塔负荷，保证排放废水合格，常压塔塔釜温度控制的较高，易导致重组分上移，此次将原操作的 95–97℃，下调至 89–91℃。既可保证废水达标，又可保证回收塔负荷；⑤预塔回流槽中的烷烃油采出后一部分回流，一部分采出至回收塔回流槽排放至杂醇油罐。避免轻组分烷烃油在系统的富集，影响加压塔和常压塔的传质传热，使乙醇等重组分沿塔板上移，影响甲醇产品质量；⑥在线除蜡后的粗甲醇排放至杂醇油罐内，避免进入精馏系统内，附着在精馏塔盘填料上，影响热传质，影响产品质量以及废水超标。

6 结论

通过上述的工艺调整，重新建立低温平衡，既提高了产品质量，又降低了能耗，将粗甲醇中的乙醇含量降至 1800ppm，精甲醇中乙醇含量降至 100ppm。

参考文献：

- [1] 王庚妮, 秦显君, 刘庆国. 降低精甲醇中乙醇含量的措施探讨 [J]. 大氮肥, 2010, 33(4).
- [2] 郭云霞, 张俐霞. 净化气补 CO₂ 提高甲醇合成转化率的技术改造研究 [J]. 煤化工, 2014, 42(3).
- [3] 娄伦武, 吴兴涛, 邱键, 宁辉. 甲醇合成影响因素与粗甲醇中乙醇含量超标研究 [J]. 贵州化工, 2013, 38(1).
- [4] 杨斌. 甲醇催化剂使用后期副产物增多对精馏的影响及对策 [J]. 中氮肥, 2013(2).

作者简介：

高楠楠 (1986–)，女，汉族，山西大同人，工程师，大学本科。