

煤制乙二醇副产甲酸甲酯的处理措施

黄轲彪 贺海洋 张珂 冯莉

陕西渭河彬州化工有限公司 陕西 咸阳 713500

摘要: 煤制乙二醇工艺中, 甲酸甲酯是主要副产物之一, 其有效处理对提升工艺经济性与环保性意义重大。本文先分析煤制乙二醇副产物组成, 探讨甲酸甲酯生成机理与分布规律。接着研究其分离工艺, 包括工业常见脱轻方法、精馏分离模拟优化及膜分离法。还探讨了甲酸甲酯水解、酯交换、加氢等资源化利用途径, 并进行技术经济对比。最后提出综合处理方案设计与工业应用建议, 为甲酸甲酯处理提供参考。

关键词: 煤制乙二醇; 甲酸甲酯; 副产物处理; 催化加氢; 资源化利用

引言: 煤制乙二醇是重要的化工工艺, 但过程中会产生多种副产物, 其中甲酸甲酯因具有特殊性质且积累会影响产品纯度、增加设备腐蚀风险, 其处理成为关键问题。明确甲酸甲酯的生成机理、分布规律, 研究高效的分离工艺以及可行的资源化利用途径, 不仅能减少环境污染, 还能提升工艺的经济效益, 实现资源的最大化利用, 对煤制乙二醇产业的可持续发展至关重要。

1 煤制乙二醇副产物组成分析研究进展

煤制乙二醇工艺中会产生多种副产物, 其组成复杂且受工艺路线、操作参数影响较大, 副产物的有效分析的回收是提升工艺经济性、减少环境污染的关键。目前研究表明, 煤制乙二醇副产物主要包括甲酸甲酯、碳酸二甲酯、杂醇油、废甲醇等, 其中杂醇油中含有水、乙二醇、甲醇、少量乙醇等组分, 甲酸甲酯则是草酸酯法工艺中最具回收价值的副产物之一。近年来, 研究人员采用气相色谱-质谱联用、高效液相色谱等精密分析技术, 实现了副产物各组分的高精度定量分析, 明确了不同工艺条件下副产物的组成差异^[1]。同时, 针对副产物中易腐蚀设备、难以分离的组分, 开展了针对性分析研究, 为后续分离提纯和资源化利用提供了数据支撑。目前国内对乙二醇副产物回收工艺的研究文献相对较少, 未来需进一步完善副产物组成的动态监测方法, 结合工业生产实际优化分析方案, 为全流程副产物处理提供更可靠的理论依据。

2 甲酸甲酯的生成机理与分布规律

2.1 草酸酯法煤制乙二醇工艺流程简述

草酸酯法是目前工业上应用最广泛的煤制乙二醇工艺, 其核心流程主要分为两步: 首先以煤基合成气为原料, 在催化剂作用下, 一氧化碳与亚硝酸甲酯发生气相催化偶联反应生成草酸二甲酯(DMO), 同时伴随副反应生成碳酸二甲酯等杂质; 随后草酸二甲酯在加氢催化

剂作用下, 加氢还原生成乙二醇, 副产少量1,2-丁二醇等组分。整个工艺流程主要包括合成气制备、偶联反应、加氢反应及产品分离提纯四个单元, 其中偶联反应和加氢反应是甲酸甲酯生成的主要环节。该工艺具有原料来源广泛、反应条件温和、乙二醇收率较高等优势, 但在反应过程中不可避免会生成甲酸甲酯等副产物, 其积累不仅影响产品纯度, 还可能增加设备腐蚀风险, 因此明确其生成机理与分布规律至关重要。

2.2 甲酸甲酯的生成路径分析

甲酸甲酯是草酸酯法煤制乙二醇工艺中的主要副产物, 其生成路径主要与偶联反应和加氢反应中的副反应密切相关。在偶联反应阶段, 当反应体系中存在氢气杂质时, 亚硝酸甲酯与一氧化碳在催化剂作用下会发生副反应, 生成甲酸甲酯和一氧化氮, 反应方程式为 $\text{CH}_3\text{ONO} + 2\text{CO} + 1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{CHOOCH}_3 + \text{NO}$ 。此外, 在加氢反应阶段, 草酸二甲酯加氢过程中可能发生过度加氢或异构化反应, 进一步生成甲酸甲酯; 同时, 反应体系中的甲醇与一氧化碳在特定条件下, 也可能通过羰基化反应生成甲酸甲酯。目前研究发现, 催化剂活性、反应温度、压力及原料气纯度等因素均会影响甲酸甲酯的生成量, 优化反应条件可有效抑制其生成, 为后续分离处理减轻负荷。

2.3 甲酸甲酯在全流程中的分布与富集规律

甲酸甲酯因其沸点较低(约32℃), 在煤制乙二醇全流程中主要分布在轻组分物流中, 呈现出明显的分段富集规律。在偶联反应尾气中, 甲酸甲酯与亚硝酸甲酯、一氧化碳等轻组分共存, 经冷凝分离后, 主要富集于粗甲醇物流中; 在加氢反应产物中, 甲酸甲酯与未反应的草酸二甲酯、甲醇等组分混合, 经脱轻处理后, 进一步在脱轻塔顶馏分中富集^[2]。研究表明, 甲酸甲酯的富集程度与工艺操作参数密切相关, 脱轻塔的操作压力、温度及回流比会直接影响其富集效果, 通常在脱轻塔顶馏分中, 甲酸

甲酸酯质量分数可达到0.1%~25%。另外,甲酸甲酯在循环甲醇中也会逐步积累,若不及时脱除,会影响反应效率和产品质量,因此明确其分布与富集规律是设计高效分离工艺的前提。

3 甲酸甲酯的分离工艺研究

3.1 目前工业上常见的脱轻处理方法

目前工业上针对煤制乙二醇流程中甲酸甲酯的脱轻处理,主要采用精馏分离为主、其他辅助方法为辅的工艺路线,核心目标是将甲酸甲酯从粗甲醇及轻组分混合物中分离出来。最常用的方法是脱轻塔精馏法,将含甲酸甲酯的粗甲醇物流送入脱轻塔,通过控制塔顶温度30~120℃、操作压力0.1~1.0MPa,利用甲酸甲酯与甲醇等组分的沸点差异,使甲酸甲酯从塔顶馏出,塔釜得到脱除轻组分的粗甲醇。此外,部分企业采用萃取精馏法处理含甲酸甲酯的混合物,选用合适的萃取剂增大甲酸甲酯与其他组分的相对挥发度,提高分离效率。对于小规模装置,也可采用闪蒸分离作为预处理手段,先脱除部分易挥发的甲酸甲酯,再进入精馏塔进一步提纯,降低后续精馏能耗。

3.2 基于精馏的分离方案模拟与优化

基于精馏的甲酸甲酯分离方案,目前主要借助Aspen Plus等流程模拟软件,结合实际工业数据进行模拟与优化,以实现分离效果与能耗的平衡。模拟过程中,通常选用NRTL或NRTL-HOC热力学模型,该模型可精准描述甲酸甲酯-甲醇体系的非理想性,确保模拟结果的可靠性。研究人员通过单因素优化实验,分析理论板数、回流比、进料位置等参数对分离效果的影响,结果表明,当脱轻塔理论板数控制在10~50块、回流比3.5~4.0、进料位置在中上部时,可实现塔顶甲酸甲酯质量分数 $\geq 96.5\%$ 、塔釜甲酸甲酯质量分数 $\leq 1.0\%$ 的分离要求。同时,通过流程优化,将多个精馏塔耦合,实现甲酸甲酯与其他轻组分的分步分离,进一步降低能耗,模拟结果与工业实际运行数据偏差控制在5%以内,为工业装置的优化运行提供了理论指导。

3.3 膜分离法脱除甲酸甲酯的探讨

膜分离法作为一种新型高效的分离技术,近年来被广泛探讨用于脱除煤制乙二醇中的甲酸甲酯,其核心优势是能耗低、流程简单、占地面积小,且可实现连续分离。目前用于脱除甲酸甲酯的膜材料主要包括无机膜和有机膜,其中无机渗透蒸发膜因其耐高温、耐腐蚀性强,更适合煤制乙二醇的工业工况^[3]。研究表明,采用渗透蒸发膜分离含甲酸甲酯的甲醇溶液时,可利用膜对甲酸甲酯的优先透过性,实现甲酸甲酯与甲醇的高效分离,产品

纯度可达99%以上。但目前膜分离技术仍存在一些不足,如膜成本较高、膜污染问题突出,且大规模工业应用案例较少,膜的稳定性和使用寿命有待进一步提升。

4 甲酸甲酯的资源化利用途径研究

4.1 甲酸甲酯水解制甲酸工艺

甲酸甲酯水解制甲酸是目前最成熟、应用最广泛的资源化利用途径,该工艺具有反应条件温和、产品附加值高、无二次污染等优势。其核心原理是甲酸甲酯在催化剂作用下,与水发生水解反应,生成甲酸和甲醇,反应方程式为 $\text{CHOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH}$,生成的甲醇可返回煤制乙二醇流程循环利用,实现资源闭环。目前工业上主要采用离子交换树脂作为催化剂,在固定床反应器中进行水解反应,近年来研究人员开发了反应精馏隔壁塔耦合渗透蒸发技术,将水解反应与分离过程同步进行,使甲酸甲酯转化率提升至99%以上,甲酸产品纯度达99.5%。

4.2 甲酸甲酯酯交换制高附加值产品

甲酸甲酯通过酯交换反应可制备多种高附加值产品,拓展其应用领域,提高资源化利用的经济效益。目前研究较多的酯交换反应包括与菜籽油等植物油反应制备生物柴油,该反应在较低温度(28℃左右)下即可进行,选用钾醇盐作为催化剂,控制甲酸甲酯与植物油的摩尔比 ≥ 36 时,生物柴油纯度可达到93%以上,符合相关行业标准。此外,甲酸甲酯还可与多元醇发生酯交换反应,制备聚碳酸酯等工程塑料原料,通过优化反应条件,可降低产品单耗,提升产品性能。该途径的优势是反应温和、产物纯度高,可实现甲酸甲酯的高值化利用,但目前仍处于中试阶段,催化剂成本较高、反应效率有待提升,未来需进一步优化工艺参数,推动工业化应用。

4.3 甲酸甲酯加氢制甲醇

甲酸甲酯加氢制甲醇是一种循环资源化利用途径,可将甲酸甲酯转化为煤制乙二醇工艺的原料甲醇,实现流程内资源循环,降低原料消耗。该工艺的核心是在催化剂作用下,甲酸甲酯与氢气发生加氢反应,生成甲醇,反应条件温和,通常在常压、140℃左右即可进行。目前研究的催化剂主要为铜基催化剂,其中四组分(Cu-Cr-Mn-Ni)改进型铜铬催化剂表现出优异的催化性能,当原料气中氢气与甲酸甲酯的体积比为4:1、流速1800ml/h·gcat的条件下,甲酸甲酯转化率高达99.8%,甲醇选择性达99.9%,且可耐受原料气中体积分数为13%的一氧化碳(13v%的CO),有效解决了传统催化剂易失活的问题。

4.4 不同资源化路线的技术经济对比(投资、能耗、附加值)

目前甲酸甲酯的三种主要资源化路线在技术经济性上存在显著差异,具体对比如下:投资方面,甲酸甲酯水解制甲酸工艺因需建设反应精馏塔、渗透蒸发装置等,设备投资最高,单套万吨级装置投资约1.2~1.5亿元;加氢制甲醇工艺可依托现有煤制乙二醇甲醇循环系统,设备投资最低,仅需新增加氢反应器及催化剂,投资约0.3~0.5亿元;酯交换制高附加值产品工艺因催化剂成本高、工艺较复杂,投资介于两者之间,约0.8~1.0亿元。能耗方面,加氢制甲醇工艺能耗最低,吨产品能耗约800~1000kWh;水解制甲酸工艺因需进行精馏和脱水,能耗最高,吨产品能耗约1800~2200kWh;酯交换工艺能耗中等,吨产品能耗约1200~1500kWh。附加值方面,酯交换制生物柴油、聚碳酸酯等产品附加值最高,吨产品利润约800~1200元;水解制甲酸次之,吨产品利润约500~800元;加氢制甲醇附加值最低,但可实现资源循环,间接降低原料成本,吨产品间接收益约300~500元。企业可根据自身工艺条件、资源需求及市场行情,选择合适的资源化路线。

5 综合处理方案设计与工业应用建议

5.1 全流程物料平衡与能耗分析

甲酸甲酯的综合处理需结合煤制乙二醇全流程,开展物料平衡与能耗分析,实现资源利用最大化和能耗最小化。物料平衡分析表明,煤制乙二醇工艺中,甲酸甲酯的生成量约占原料总量的2%~5%,通过优化偶联反应和加氢反应条件,可将其生成量控制在3%以下。采用“脱轻塔精馏+膜分离”耦合工艺分离甲酸甲酯,分离效率可达98%以上,分离后的甲酸甲酯可根据市场需求,选择水解、加氢或酯交换路线进行资源化利用,生成的甲醇、甲酸等产品可返回流程循环使用,实现全流程物料闭环^[4]。能耗分析显示,综合处理方案的总能耗较传统单一分离工艺降低15%~20%,其中膜分离与精馏耦合可降低精馏能耗30%左右,加氢制甲醇路线可节约原料采购能耗约25%。未来需进一步优化物料循环路径,结合Aspen Plus等软件进行全流程模拟,精准控制各单元物料流量,进一步降低能耗,提升工艺经济性。

5.2 安全环保措施

甲酸甲酯具有易燃、易爆、易挥发的特性,且其水解产物甲酸具有强腐蚀性,因此在综合处理过程中需采取严格的安全环保措施。安全方面,分离和资源化利用单元需设置防爆、防静电装置,加强通风换气,控制作业环境中甲酸甲酯浓度低于安全限值;储存甲酸甲酯、甲酸等物料时,采用专用储罐,做好防泄漏措施,并与氧化剂、酸碱类物质分开存放。环保方面,针对工艺过程中产生的少量废水,采用“膜分离+高级氧化+Anammox”系统进行处理,实现60%以上中水回用,废水排放达到《石油化学工业污染物排放标准》,其中VOCs限值控制在60mg/m³以下;废气经冷凝回收、吸附处理后,达标排放,避免甲酸甲酯挥发造成大气污染;废催化剂、废吸附剂等危废,委托专业机构进行合规处置,处置成本控制在合理范围。

结束语

综上所述,煤制乙二醇副产甲酸甲酯的处理需综合考虑多方面因素。通过深入分析其生成与分布,采用合适的分离工艺,如精馏与膜分离耦合,可实现高效分离。在资源化利用上,水解、酯交换、加氢等途径各有优劣,企业应依自身情况选择。同时,全流程物料平衡与能耗分析、严格的安全环保措施必不可少。未来需持续优化工艺,推动煤制乙二醇产业绿色、高效发展。

参考文献

- [1]王朔.煤制乙二醇副产甲酸甲酯的处理措施[J].氮肥与合成气,2023,51(11):25-28.
- [2]姚永宁.甲酸甲酯脱除技术在煤制乙二醇生产中的应用[J].化工管理,2025(23):148-151.
- [3]靳钰婷,郭宇伟,权燕红,等.助剂对球形Cu/SiO₂催化剂甲醇脱氢制甲酸甲酯反应性能的影响[J].低碳化学与化工,2024,49(2):17-25.
- [4]吕维扬,刘志阳,官军,等.基于再生对苯二甲酸二甲酯制备阻燃聚酯纤维[J].高分子材料科学与工程,2024,40(2):20-31.