

液相加氢技术在煤制乙二醇中的实践分析

王伟 张方英 张博钧

新疆至创新材料有限公司, 新疆 石河子 832000

[摘要]煤制乙二醇工艺作为我国石油资源相对匮乏情况下的重要替代方案,其产品质量的提高和工艺改进至关重要。本文通过对液相加氢技术和煤制乙二醇工艺的概述,详细分析了液相加氢技术的工艺原理、操作流程、催化剂装卸等关键环节,并对煤制乙二醇的背景和技术路线进行了介绍。最后针对乙二醇质量提升中的常见问题,提出了改造方案并进行了效果分析。实验结果表明,液相加氢技术能有效提高乙二醇产品的紫外透光率,提升产品质量。

[关键词]液相加氢技术;煤制乙二醇;实践

DOI: 10.33142/ec.v7i8.12970

中图分类号: TQ223.162

文献标识码: A

Practical Analysis of Liquid Phase Hydrogenation Technology in Coal to Ethylene Glycol Production

WANG Wei, ZHANG Fangying, ZHANG Bojun

Xinjiang Zhichuang New Materials Co., Ltd., Shihezi, Xinjiang, 832000, China

Abstract: As an important alternative to the relatively scarce petroleum resources in China, the coal to ethylene glycol process plays a crucial role in improving product quality and process improvement. This article provides an overview of liquid-phase hydrogenation technology and coal to ethylene glycol process, and analyzes in detail the process principle, operation process, catalyst loading and unloading, and other key links of liquid-phase hydrogenation technology. The background and technical route of coal to ethylene glycol are also introduced. Finally, in response to common problems in improving ethylene glycol quality, a transformation plan is proposed and the effect is analyzed. The experimental results show that liquid-phase hydrogenation technology can effectively improve the ultraviolet transmittance of ethylene glycol products and improve product quality.

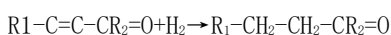
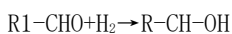
Keywords: liquid phase hydrogenation technology; coal to ethylene glycol production; practice

随着石油资源日益紧张和价格持续攀升,以及我国富煤、贫油、少气的基本国情,煤制乙二醇技术路线成为了备受关注的研究热点。然而,与石油制乙二醇技术路线相比,煤制乙二醇在副反应以及产品杂质方面存在较大挑战,尤其是影响乙二醇产品质量的杂质含量增加。因此,液相加氢技术作为一种重要的工艺手段被引入煤制乙二醇生产中,在提高乙二醇产品质量、降低生产成本方面发挥了重要作用。

1 液相加氢技术概述

1.1 液相加氢技术工艺原理

相关研究人员采用液相加氢方法,对含有不饱和和双键的化合物(如 $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=C-C=O$ 等)进行加氢处理,利用氢气使不饱和键转变为饱和键,使煤制乙二醇产品的UV值得到提高。相关反应式如下:



1.2 液相加氢技术工艺操作

1.2.1 液相加氢技术工艺流程

首先,精馏过程中产生的乙二醇会经过V011进行缓冲,以减少其惰性,同时进一步优化其抽吸性能。随后,经过P011升压的乙二醇与新鲜氢在管式混合器中充分混合,然后送入R011进行加氢反应。在R011和V012之间设置平衡管,以有效调节反应压力,加氢反应完成后的乙

二醇进入V012进行下一步加工。在这一工艺中,未冷凝的气体被分离出来,并经过E012处理。E012的作用是凝结和回收汽化的乙二醇,处理后的余热被送至火炬燃气系统^[1]。在闪蒸过程中,技术人员通过P012对乙二醇进行增压并排出,其中一部分闪蒸的乙二醇会回流到R011进行回收,从而提高资源利用效率^[2]。

1.2.2 催化剂装卸

(1) 催化剂装填。打开R011的顶部法兰,并向R011中上侧的催化剂床层注入脱盐溶液。随后,从R011的末端添加浸泡过脱盐-乙二醇的催化剂,并确保在充填过程中,催化剂一直浸泡在混合物中。装填完成后,关闭R011,并用氮气取代其中的空气,以确保氧气含量低于0.2%。当符合氮气取代标准时,研究人员需对R011进行氮气充气测试,直到其压力达到0.6Mpa。通过气密性测试和氮气置换后,排放R011底部的脱盐液,并用氮气替代残留的湿气。

(2) 催化剂卸装。首先,关闭新的氢气和不符合要求的乙二醇进料,并用氮气替代。然后,利用R011塔顶的脱水剂对催化剂进行洗涤,直到催化剂表面残余的乙二醇浓度低于1%。随后,将旧的催化剂从R011的人孔处排入装满水的桶中,在排放过程中保持催化剂处于氮气环境中,或者持续使用脱水清洗催化剂,以避免与空气接触。最后,用生理盐水彻底冲洗R011,完成催化剂的完全卸载。

(3) 注意事项。目前,液相加氢制氢催化剂主要采用 Ni 基催化剂,尽管其活性高,但易在大气中氧化并发生火灾,因此需存储于氮气或无水溶液中。若催化剂泄漏至反应堆外,应立即收集并浸水以确保安全^[3]。

1.2.3 空气置换

在气体置换过程中,针对 R401、E430 及其进料管线采用乙二醇排气,技术人员需确保高排气阀排出的乙二醇达标。对于 V418 及其进出管道和排放管道,均采用氮气置换,以保证氧含量不超过 0.5%。对于氢气传输,采用原装氢气替代,以保证终端氢气体积分数不低于 99.9%。

1.2.4 系统开车

(1) 准备工作。确保各设备及阀门管道状况良好,符合原料需要。在此过程中,氢气管路更换和催化剂装料均须符合标准,两者均为备用。接着进行设备调试、校准,将公用介电材料导入界区备用,并检查加氢过程^[4]。

(2) 建立乙二醇循环。先打开蒸馏区进口 V011 的手阀及调节阀,缓慢加入乙二醇至 V011 中,调节 V011 压力至 0.1MPa。当压力不足时,打开充氮阀门补充;压力过大时,调节对应排气阀。当 V011 中乙二醇液位达到 50% 以上时,启动 P011 泵对乙二醇进行升压,并与 E011 换热。然后,开启 E011 高温蒸汽进汽阀、疏水阀前后阀,调节蒸汽调节阀确保出水温度不超过 125℃,随后向 R011 输送乙二醇。当 R011 液面上升至 50% 时,开启 R011 与 V012 间的人工旁通阀门与调节阀,继续向 V012 方向输送。当 V012 液面达到 50% 时,打开乙二醇循环阀门,启动 P012 泵,将乙二醇送回 R011,实现乙二醇的循环。

(3) 进新鲜 H₂。首先,在减压条件下,将界区外的新鲜氢与乙二醇通过管道混合器混合,可取得良好的效果。随后,为将反应压力维持在 0.6MPa,需将混合氢和乙二醇送入 R011。为了防止发生溢流等安全事故,应确保 V011、R011、V012 的液面高度低于 50%。加氢结束后,要对反应效果进行评估,并根据具体工况适当调整 P012 型排气阀的设置。部分增压后的乙二醇会回流至氢循环系统,以实现回收目标;另一部分将被传送到界区,以用于后续加工和应用^[5]。

1.2.5 系统停车

首先,技术人员需按阶段关闭氢进口阀及氢装置界区阀,随后使用氮替代管线以确保安全。接着,逐步关闭 E011 蒸汽调节阀和手阀,启用低流量阀以排放液体。然后,逐级关闭进口阀门使加氢设备停止运行,并截断 P012 出口到 R011 原料管线以降低床层温度。在短暂停车期间,要保持乙二醇内部循环模式并密切监测床层温度,以防止过热。在长时间停车时,迅速将精馏段内的不合格品调至罐区,并关闭 P012 出口阀及手控阀。最后,关闭 R011 进、出气阀,完全隔离乙二醇与反应器,确保催化剂在乙二醇水溶液中的渗透。同时,利用氮气对 R011 的上半部进行封堵,保持反应体系正压状态。

2 运行效果分析

通过对反应温度、反应时间、压力等参数进行系统研

究,相关研究人员揭示了反应机理。在实际操作中,装置将反吹温度控制在 90~150℃,氢气压力控制在 0.55~0.65MPa。相关试验研究证实,精炼段输送的乙二醇在 220nm、250nm、275nm 波长处的 UV 值明显提高。这一转变表明,在氢气存在下,含不饱和双键的有机化合物可被氢催化生成含饱和键的乙二醇,有效提高其紫外吸收性能。

此外,在不同波段,紫外光的增加量因原料组成而异。特别是在 220nm 和 250nm 处,紫外光增强分别达到 55.1% 和 44.3%,而在 350nm 处增加幅度较小,仅为 0.5%。试验结果表明,在液相加氢过程中,250nm 和 275nm 波段的紫外光谱吸收系数较高。

3 液相加氢技术在煤制乙二醇中的改造实践策略

3.1 改造案例

A 化工有限公司在乙二醇精制车间抽出的精制乙二醇,在树脂精制过程中遇到了一系列难题。结果显示,在催化剂使用期末所制备的产物在 220nm 处的紫外透射率降低了 1%~2%。而经过二次树脂处理后,该波段的紫外透射率与一阶树脂相比下降了 2%~8%,对制品的总体品质产生了很大影响。初凝树脂需要周期性再生,工作强度大,再生过程中含盐量高,对环境造成污染。另外,树脂的使用寿命一般为 1~1.5 年,需要频繁更换,在耗费过高的成本的同时,也给环保带来压力。为解决以上问题,A 公司研究团队可进行以下一系列技术改造。

3.2 工艺原理及改造方案

3.2.1 工艺原理

在煤制备乙二醇过程中,受到工艺参数的调整、原料组成的变化和催化剂服役年限等因素的影响,容易发生各种副反应,如醛、酮、酯和羧酸等产生。这些分子中所含的 C=C 和 C=O 双键以及共轭基在 200~400nm 波段具有较强的光吸收能力,因此显著地降低了乙二醇产物的紫外透射率。研究人员可选择以乙二醇为原料的液相加氢工艺。该方法的核心思想是:在液相加氢催化剂的作用下,乙二醇中对紫外有吸收的不饱和键-C=C-、-C=O、-C=C-C=O 和 H 发生加成反应后,可以形成对紫外光没有吸收的饱和键,这一过程有效提高了乙二醇产物的紫外线透射率。

3.2.2 液相加氢流程

在研究小组绘制的流程图中,编号与设备部位对应关系依次为:缓冲罐 1、给料泵 2、预热器 3、混合器 4、反应器 5、蒸发器 6、出料泵 7。

在试验期间,首先由供料泵 2 将乙二醇输送到预热器 3 中进行加热。在进入液态氢化反应器 5 之前,研究人员在管道搅拌器内充分混合乙二醇和氢气。在此过程中,乙二醇分子中的 C=O 与氢气反应,将其中的微量组分转化并移除。反应结束后,反应器底部的气-液物质进行气-液分离。已分离的气体物质经减压阀引入闪蒸箱 6,同时液体乙二醇经水平调节阀也被引入闪蒸箱 6。再由闪蒸箱排出,进入精馏装置,从而进一步提高聚酯级乙二醇的产率。

3.2.3 改造方案

原工艺流程是将精制乙二醇从蒸馏塔一侧抽出,经泵送到树脂精制装置提高产品质量,最终送入高质量容器贮存。同时,将蒸馏塔产出的顶采乙二醇分成两部分,一部分通过液相加氢工艺进行回收,另一部分直接送到成品罐。根据研究团队提出的改善计划,他们对管道、管件和阀门进行了改造,并对流程进行了更新。在新设计中,共有8组阀门。①③⑤阀门是处于关闭状态,②④为打开状态,并且增加了⑥⑦⑧三个阀门。研究人员由蒸馏塔顶部采出的工业级乙二醇,经2号阀从成品罐中直接抽出。经过提纯的乙二醇,将会通过新的阀门⑥送入液相加氢设备中。随后,将加氢后的乙二醇通过⑦⑧阀送至树脂精制设备,最终送至高品质储罐。如果经加氢处理后的乙二醇通过质量检测合格,则可不经树脂精制设备,直接经⑧号阀送至优级贮槽贮存。

3.3 改造效果分析

3.3.1 改造前乙二醇产品过树脂质量提升单元

研究人员对经过品质改善设备处理后的乙二醇产品的紫外透过率进行了深度分析。研究结果显示,在乙二醇制备的初期和稳定运行期间,EG 催化剂质量的提高可以显著增加产品的紫外透过率,进而提高产品的质量。然而,随着催化剂的使用,其粗产物中的杂质含量不断增加。在这种情况下,尽管添加树脂仍然对产品质量的改善起到一定作用,但其效果有限。举例来说,当乙二醇的220nm处紫外透过率约为84%时,1#树脂可使紫外透过率降低1%~2%,2#树脂可使紫外透过率降低3%~4%。这种紫外透过率的下降将对乙二醇制品的总体质量产生一定的影响。

3.3.2 改造后乙二醇产品过液相加氢装置

研究人员采用液相加氢的方法制备了乙二醇产品,并测试了其紫外透光率及甲醛含量。研究发现,在EG催化剂应用到晚期时,由于乙二醇产物中的杂质含量增多,导致产品质量显著下降,紫外透过率也下降。尽管研究人员通过树脂改性提高了乙二醇的质量,但并不能完全确保产品的质量稳定。

为此,研究团队采用液相加氢工艺,通过合成方法,将不饱和键物质(-C=C-、-C=O、-C=C-C=O)转变为不受紫外光照射的饱和键物质,实现了乙二醇产品质量的大幅提高。采用该方法制备的乙二醇产品,在220nm处的紫外透过率可达78%,在275nm处可达90%。在275nm处,溶液中进行加氢可以使样品的紫外透过率增加5%~8%,而在275nm处呈缓慢下降,同时甲醛的浓度明显下降,完全符合乙二醇的要求。该工艺的实施不仅保证了生产过程中催化剂及乙二醇产品品质的稳定,还使企业的市场竞争力得到明显提升。

3.4 后期工艺优化的重点环节

首先,针对当前催化剂易积碳和结焦的问题,操作人员在应用催化剂后,必须严格遵循工艺规程进行操作,以

确保乙二醇生产装置的稳定性。这一措施旨在避免频繁启停操作引发的床层参数剧烈波动,同时防止热应力对催化剂结构的潜在损害。

其次,在乙二醇制备过程中,精细调节氢循环量可以有效防止床层积碳,提高DMO原料的均一性与分散性。尽管通过在反应过程中加入甲醇来清洗催化剂的孔道是一种可行的途径,但这种方式会导致催化剂的选择性下降,限制了其在工业上的应用。为解决DMO的气化难题,操作人员可以在DMO进料口增加预冷装置,并在进料端安装喷雾喷嘴。通过这些改造,不仅可以大幅改善DMO的气化效果,还能对催化剂的失活问题进行有效规避。

第三,在停车置换期间,操作人员必须及时将氮气全部替换,直至氧的含量低于0.2%。停车时,需对催化剂进行氮气保护,由专人监控氮气充气压力和床层温度等参数,并详细记录各项参数。同时,保养孔应与触媒隔绝。在加氢前和加氢过程中,需要进行原料的分离,并通过增加空速来缩短DMO的停留时间。加料后,为避免系统压力波动,在DMO加料过程中不宜进行大幅度的调整,并严格控制原料的温度、水分等,以避免催化剂大量流失。在抽油过程中,必须严格按照规定操作,监控抽气情况,如发现漏气现象,应立即汇报。抽油结束后,需立即测试,如出现明显下降,应及时补充催化剂,以避免进行重复处理。

4 结束语

A化工公司进行了乙二醇产品的液相加氢实验,结果显示该工艺能够显著提高乙二醇的质量。研究指出,若进一步采用乙二醇液相加氢工艺,不仅可以延长其使用寿命,还能降低废盐、污水等污染物的排放,为企业创造绿色、可持续发展的环境。特别是随着催化剂的应用逐渐深入,乙二醇产品中的杂质含量不断增加,液相加氢装置的优势更加显著。这不仅能提高产品质量和企业的经济效益,还能进一步提升煤制乙二醇的市场竞争力。

[参考文献]

- [1]裴克祥.国内外液相加氢技术创新及发展方向[J].化工设计通讯,2023,49(6):22-24.
- [2]石乾龙,杨孝智,贺婷婷,等.煤制乙二醇加氢催化剂的影响因素[J].内蒙古科技与经济,2023(20):126-129.
- [3]刘祯.煤制乙二醇加氢催化剂稳定运行分析[J].化工管理,2023(20):140-143.
- [4]成春喜,江甜,刘应杰,等.煤制乙二醇加氢催化剂结焦物的分析[J].化学与生物工程,2023,40(11):56-59.
- [5]吴浩,李成科,乔玉山,等.液相加氢技术在煤制乙二醇中的应用[J].广州化工,2023,51(4):177-179.

作者简介:王伟(1985.12—),男,毕业于湘潭大学,化学工程与工艺专业,现就职于新疆至创新材料有限公司,技术主任,工程师。