

影响煤制乙二醇产品品质的因素及应对措施

刘景刚

新疆天业(集团)天智辰业化工有限公司

[摘要]乙二醇是重要的化工有机原料,主要用于制造聚酯、防冻剂、化妆品、炸药等。近年来,国内市场对乙二醇的需求保持快速增长趋势,在我国油气资源缺少、煤炭资源丰富的条件下,煤制乙二醇迎来了增速迅猛的阶段。由于煤制乙二醇工艺路线较长、催化反应受各种因素影响,导致产物中杂质较多,严重影响产品质量。乙二醇生产中可通过控制精馏温度、压力、精馏负荷,采用液相加氢、树脂等方法,提高产品质量。

[关键词]煤制乙二醇;影响因素;应对措施

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6261.2021.12.540

引言

摘要在中国的化工产业中,乙二醇作为一种基础的有机化学原料,它的成本和产品质量,直接影响化工产业的整体水平,也对整个工业的发展有着重要的影响。但是,随着市场竞争的不断加大,乙二醇的价格和质量也面临着前所未有的挑战。煤制乙二醇作为一种低能耗、污染小、成本低、生产快的生产工艺,已经得到了很多科研机构和企业的高度重视,并且在不断地加大研发力度。

一、煤制乙二醇

乙二醇(EG)是最简单和最重要的脂肪族二元醇,也是一种重要的有机化工原料,主要用作生产聚酯的单体,进而制造制造聚酯(可进一步生产涤纶、饮料瓶、薄膜)、炸药、乙二醛和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂、防冻剂、增塑剂、水力流体和溶剂等高纯度乙二醇还可用作过硼酸铵的溶剂和介质、涂料、照像显影液、刹车液以及油墨等行业。

使用煤炭成产乙二醇,完全符合了我国目前的国情,当前,我国的石油资源与燃气资源较紧缺,但煤炭资源比较的丰富。使用这一能源进行乙二醇的生产主要分为直接法与间接法。所谓的直接法使用的催化剂一般是铑的羰基络合物。世界上一些先进的国家这一技术研发与使用较广泛,它主要是在高压的条件下进行液相的反应,乙二醇的选择性在百分之七八十左右。这一条件比较的严苛,还会产生大量的甲酸酯,所以乙二醇的生产效率与选择性就会很低,达到供应化的生产还有一定的问题。这一技术的实现条件较为严格,需要在压力10MPa以上进行,还需要成本很高的铑作为催化剂,所以以后的研究方向就是要对催化剂与助剂进行研究,这样可以降低成本,改善生产严苛的条件。

二、煤制乙二醇的合成方法

(一)草酸酯加氢合成法

CO催化偶联合成草酸酯再加氢生成乙二醇是当前C1化工研究的重要课题,也是C1化工中最有前途的研究方向之一。该工艺具有原料来源丰富、成本低、无污染、反应条件温和、产品纯度高、生产连续化等优点,是洁净生产、环境友好的先进绿色化学工艺。此方法是利用醇类与NO及氧气反应生成亚硝酸酯,然后在钯(Pd)系催化剂上氧化偶联制得草酸二酯,再经在铜系催化剂上加氢制得乙二醇。

(二)合成气直接合成法

合成气直接合成法是一种最为简单和有效的乙二醇合成方法,也最符合原子经济性,是理论价值最高的一条工艺路线。该工艺技术的关键是催化剂的选择。早期采用的钴催化剂,要求的反应条件苛刻,高温高压下乙二醇的产率也很低。1971年,美国UCC首先公布用铑催化剂从合成

气制乙二醇,其催化活性明显优于钴,但所需压力仍太高(340MPa)。20世纪80年代以来,确定为合成气直接合成乙二醇的优良催化剂主要分为铑和钌两大类。UCC采用铑催化活性组分,以烷基膦、胺为配体,配置在四甘醇二甲醚溶剂中,反应压力煤制乙二醇工艺可降至50MPa,反应温度230℃,不过合成气的转化率和选择性仍偏低。日本研究的铑和钌均相系催化剂,乙二醇选择性达57%。该法未有工业化装置。

(三)甲醛甲醇合成法

通过合成气合成甲醇或甲醛,再合成乙二醇。此路线分甲醇脱氢二聚法、二甲醚氧化偶联法、羟基乙酸法、甲醛缩合法和甲醛氢甲酰化法等。甲醛缩合法的乙二醇选择性和收率约90%,最优条件下可达到99%。该方法反应温和,三废容易处理。生产成本比环氧乙烷水合法至少降低20%,此法的缺点是耗电量大,合成产物乙二醇的浓度低。现在正着手改进反应条件和电解槽结构。

三、影响煤制乙二醇产品品质的因素

1. 反应系统

催化剂在反应系统使用到后期,选择性下降,导致副反应增多;当反应器中存在铁锈时,更抑制了催化剂的选择性,使副反应增多,循环气中的副产物亦增多。如果循环气中的乙醛含量升高,乙二醇成品的UV值就有明显下降;环氧乙烷和乙二醇的化学性质活泼,易发生异构化反应或氧化反应等。

2. 醛等副产杂质

乙二醇产品紫外线透光率不合格主要是由于乙烯氧化时,生成醛等副产物又被深度氧化成酸,酸又进一步和乙二醇以及环氧乙烷水合过程、乙二醇蒸发和精制过程中产生的副产物互相反应生成了更高级的副产杂质,以及在再沸器结焦分解时产生的副组分等等一系列含有双碳键C=C和羰基C=O等不饱和化合物进入乙二醇产品时所致,严重影响了乙二醇产品质量。

3. 设备腐蚀

乙烯氧化生成的醛、环氧乙烷异构化生成的醛被深度氧化成酸,酸对设备具有很强的腐蚀性,特别是在高温条件下,表现得尤为明显。而铁对醛的生成又有促进作用,醛可以进一步氧化成酸或进一步聚合成其他更加复杂的物质。另外,铁锈和醛类也是环氧乙烷发生聚合反应的中等程度引发剂。铁锈不仅催化环氧乙烷发生异构化生成乙醛,同时自身脱落进入产品,也会影响产品质量。

4. 真空系统波动

由于从乙二醇脱水、乙二醇精制一直到二乙二醇塔都是在真空条件下操作的,空气的泄漏是绝不允许的。真空塔

泄漏空气,不但会增加发生爆炸的危险,还会使乙二醇产品氧化,影响UV值。真空系统波动,不能将水和一些轻组分及时带出也会降低产品的UV值。乙二醇产品中的醛主要是羟乙醛,是由于真空系统泄漏造成Fe3O4生成产生的。

四、煤制乙二醇发展的趋势及建议

1. 不断完善工艺技术

在现阶段全球中,石油路线乙烯法制乙二醇早已成为了垄断行业,尤其是在我国,乙烯法的乙二醇在产能上所占据的比重有七成左右。在我们国家煤制乙二醇方面的技术一直都在不断的研发并不断的优化,尤其针对于研发的标准来说,催化剂使用寿命长和高选择性以及成本低都是现在研发阶段所追求的标准,同时让工艺技术和装置原料的供给以及运行效率都可以更好地达到工业化的相关要求。

现阶段在国内外总共有十个技术联合体逐渐地开发出了成套的技术,在我们国内现在一般所采用的是间接合成技术,这样的技术具有一定的优点,主要体现在工艺的成本比较少,相关条件的要求比较低,同时乙二醇的纯度可以直接达到95%以上。因此在产品品质不断提高的同时工艺技术也在不断的完善,在现阶段已经在聚酯化纤等行业中进行了大规模的应用,这样也给以后产业的推广在一定程度上打下了一个很好的基础。

2. 在生产成本上逐渐地占据优势

对于我们国家来说,我国有着十分丰富的煤炭资源,所有富煤少油这样的情况在一定程度上也给煤制乙二醇方面的产业提供了更加低廉的成本。虽然在如今乙二醇的价格在不断的下滑,但是乙二醇仍然有巨大的利益空间。根据相关的预测,在之后的两年左右原油的价格在每吨上可以上升到二十美元左右,这样的情况就会导致石油路线制乙二醇的成本会因此进行上升,在很大程度上也就给了煤制乙二醇一定的发展空间。

3. 操作要严格按照工艺指标执行

精馏负荷、温度、压力等各个条件如果发生变化,都将直接影响产品质量,为此要严格控制各项工艺指标,操作过程要连续平稳,避免出现超温、超压、超负荷等现象,造成大幅度的波动,使精馏平衡受到破坏,导致产品质量降低。

4. 样本检测手段的控制

随着科学技术的不断进步,实验室检测工作中必须加大先进高科技仪器以及设备的应用与应用,利用高新技术与仪器来增强煤质检测数据的精准度与说服力。加大全自动热量仪等仪器设备的引进与运用,以此来提高煤质检测数据的科学性与精准度,并且最大程度上控制因为人为操作造成的数据误差。煤炭检测机构或部门必须增强内部管理与监督力度,确保实验室检测数据的科学性以及精确性,保证煤质检测工作的可靠性与科学性。不断优化检测管理制度。建立健全实验检测流程与管理规章制度,做好设备仪器的备案建档,保证煤质检测工作的有序展开。

(五) 保证乙二醇的紫外透光率

由于乙二醇吸水性较强,接触氧气后产品会缓慢氧化导致紫外透光率下降,装车过程中如果方式不当,乙二醇透光率会出现衰减。为此,要制定了标准化装车流程和完善的乙二醇样品保留制度,采取各种措施来确保运输过程中产品品质的稳定。第一罐车装车前必须持有蒸罐证明,如不符合要求可以拒绝装车;第二罐车装车前对罐车进行5min的氮气置换,装车过程中关小氮气阀门,保证小气量的氮气随乙二醇

进入罐车,装车完毕3min后关闭氮气阀门,以有效防止乙二醇接触氧气而引起透光度下降,保证罐车内产品品质和罐区成品罐内产品品质一致,确保送达客户的产品不受影响。另外,化验室有统一的样品保留专用柜和保留瓶,每辆车的样品保留一周,特殊样品根据销售要求特殊保留。

五、煤制乙二醇生产时的安全防范措施

(1) 在每次装置开车前,做好装置的气密、查漏工作,防止在生产过程中有毒有害物质的泄漏。同时加强巡回检查制度,保证自己工位的清洁和无泄漏。

(2) 现场的可燃气体、有毒有害气体报警装置按规定按时校验。安全阀应由有资质单位严格按照工艺条件及相关规范进行校验。现场安全措施不可以随意拆除。

(3) 操作人员岗位培训到位,加强员工安全意识。在岗期间,严守厂规,按规定穿戴劳动保护用品。并定期对员工培训,考核。

(4) 股备区内的放空管线在允许条件下尽可能引至火炬气管线,对于必须现场放空的管线,放空口高于附近有人操作的最高设备的2m以上,并加阻火器。

(5) 每个岗位依据岗位特点配备事故救助器具,由专人管理定时检查,并定期对员工培训急救知识和设备使用方法。

(6) 置现场高温设备和电伴热设备采用保温措施,使管道保温外表面温度至常温。

(7) 现场配备水、泡沫消防栓和高压消防炮。装置区内根据物料性质配置手提式灭火器,定期检查,补充更换。现场设置完善的自动火灾报警系统。

(8) 现场动设备联轴及转动裸露处加上防护罩,同时加强设备管理和设备的维护保养。

(9) 做好紧急停电,雷雨断电等相应的应急预案,加强事故预想演练,一旦发生意外,迅速反应,将损失减到最小。

结束语

综上所述,随着我国工业企业的不断发展,加强对其施工技术与施工工艺的研究,对工业的发展具有重要的意义。在工业生产中通过煤炭进行乙二醇的成产符合我国的发展国情,对我国的工业企业中更具优势。目前我国煤制乙二醇的研究技术还有很大的进步空间,需要相关的技术人员不断地提高研究的力度,完善这一技术的使用,为工业生产提供更多的帮助,也有利于我国整体经济的进步。

参考文献

- [1]时鹏.影响煤制乙二醇产品品质的因素及应对措施[J].化肥设计,2021,59(03):30-33.
- [2]王宝宝,温艳梅,马达,赵胜利,李琳.提高煤制乙二醇聚酯级产品回收率及产品质量的研究[J].化工管理,2021(28):36-38.
- [3]侯晓东.合成气制乙二醇产品质量影响因素和解决对策研究[J].中国石油和化工标准与质量,2020(10):2.
- [4]郭志强,张颖颖.煤制乙二醇生产的危险因素分析及防范措施[J].辽宁化工,2015(9):3.
- [5]赵广栋.关于影响乙二醇产品质量因素与控制措施[J].中国化工贸易,2019,011(028):255-256.
- [6]李飞飞,李丽君.中小规模煤制乙二醇的现状与发展建议[J].化工管理,2021(34):2.