

乙二醇精馏系统液相加氢不同工艺条件 对产品质量的影响与应用经济效益

邱金洪（新疆中昆新材料有限公司，新疆 库尔勒市 841000）

摘要：根据在新疆中昆新材料有限公司实际工作中的实际研究与具体应用，介绍了一种乙二醇精馏系统液相加氢不同工艺条件对产品质量的影响研究与应用，解决了乙二醇产品收率低，树脂再生频繁的问题，直接增加企业的生产产值和经济效益，提高了企业在同行业中的竞争力。

关键词：天然气制乙二醇；乙二醇；液相加氢；产品质量；经济效益

合成气制乙二醇是以天然气为生产原料，采用循环流化床锅炉、天然气转化、合成气脱碳、深冷分离提纯一氧化碳、变压吸附提纯氢气、合成气两步法生产乙二醇以及配套大型空分等现代先进化工生产工艺，形成年产 60 万吨乙二醇以及 3944t 乙醇等其他副产品的生产能力。本文根据在新疆中昆新材料有限公司实际工作中的实际研究与具体应用，介绍了一种乙二醇精馏系统液相加氢不同工艺条件对产品质量的影响研究与应用，解决了乙二醇产品收率低，树脂再生频繁的问题，直接增加企业的生产产值和经济效益，提高了企业在同行业中的竞争力。

1 新疆中昆新材料天然气制乙二醇装置简介

新疆中昆新材料有限公司，成立于 2021 年 3 月，由桐昆集团出资组建，坐落于新疆库尔勒市上库石油石化产业园，新建 2×60 万吨 / 年天然气制乙二醇项目，项目总投资 100 亿元，占地 1500 亩。项目以天然气为生产原料，采用循环流化床锅炉、天然气转化、合成气脱碳、深冷分离提纯一氧化碳、变压吸附提纯氢气、合成气两步法生产乙二醇以及配套大型空分等现代先进化工生产工艺，形成年产 120 万吨乙二醇以及 5.5 万吨碳酸二甲酯等其他副产品的生产能力。其中 DMO 加氢制乙二醇反应过程中，会伴有很多副反应，其中主要的副反应有乙二醇过加氢反应生成乙醇，反应方程式为： $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ，乙醇回收装置就是本文要研究的一套装置。

2 液相加氢作用及原理

乙二醇原料（乙二醇产品塔侧采）在液相加氢催化剂的作用下和氢气发生加氢反应，脱除醛类等不饱和和有机物杂质，提高乙二醇紫外透光率，最终提高乙二醇产品质量，使乙二醇产品塔侧采采出直接能达到

聚酯及乙二醇国标要求。

乙二醇产品使用树脂提高质量的方法存在两个问题：①树脂成本较高，保证使用寿命为 1 年，需要定期更换，更换时会产生大量废固，废固处理的环保压力较大；② 1# 提高紫外透光率树脂需要定期再生，操作人员工作量大，再生时需要采用碱液再生，再生废水又需要使用酸中和废水，再生过程中会产生大量含盐废水，装置废水处理的环保压力较大，处理成本高。

针对使用树脂提高侧采产品质量产生的一系列问题，中昆新材料用液相加氢技术进行取代。乙二醇产品塔侧采产品的高效液相加氢催化剂和工艺技术，通过高效液相加氢取代树脂对乙二醇产品塔侧采产品进行处理使其直接达到聚酯级指标，解决使用树脂法带来的环保问题以及操作成本高的问题。

3 实验不同工艺条件的影响

3.1 反应压力对加氢效果的影响

在反应温度 110°C 、乙二醇体积空速 3.75h^{-1} （LHSV， $\text{LHSV} = \text{单位时间内乙二醇进料体积} / \text{催化剂床层体积}$ ）条件下，考察不同反应压力对乙二醇侧采产品液相加氢的影响，加氢前后乙二醇的 UV 值和醛含量数据如图 1、图 2 所示。从图中可知，在反应压力 $0.5 \sim 0.75\text{MPaG}$ 试验条件下，加氢后乙二醇紫外透光率随反应压力升高基本不变，醛含量随反应压力升高而降低。

分析主要原因是在上述所有考察条件下，影响紫外透光率的组分已基本加氢完全，所以变动上述参数对紫外透光率的提高程度基本无影响。反应压力的升高增加了催化剂表面吸附的氢气浓度，有利于乙二醇中醛的加氢反应，所以醛含量随反应压力升高而降低。

在反应压力为 0.75MPaG 时, 加氢后乙二醇的 UV 值 220nm 和 275nm 分别为 84.8%、98.6%, 醛含量为 2.14mg/kg, 均达到聚酯级产品要求。与加氢前物料相比, 220nm、275nm 的紫外透光率分别增加 4.9%、6.4%, 醛含量降低 12.15mg/kg, 脱醛效率为 85%, 加氢效果明显。

在试验过程中, 由于加氢进料泵扬程的限制, 最高考察的压力条件为 0.75MPaG。从试验结果来看, 最佳的反应压力为 0.75MPaG。结合以往小试实验结果, 建议工业化装置反应压力按 1.0MPaG 考虑, 如再提高反应压力则会增加设备投资和能耗

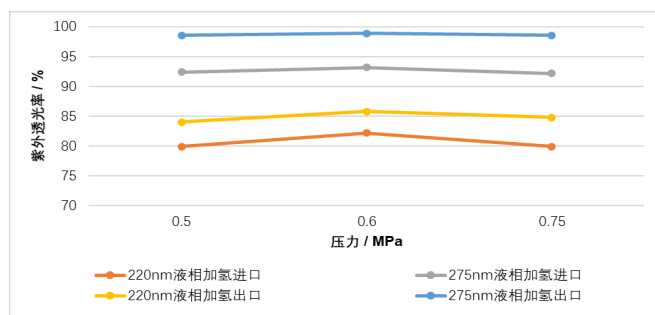


图1 反应压力对加氢前后物料紫外透光率的影响 (110℃、体积空速 3.75h⁻¹)

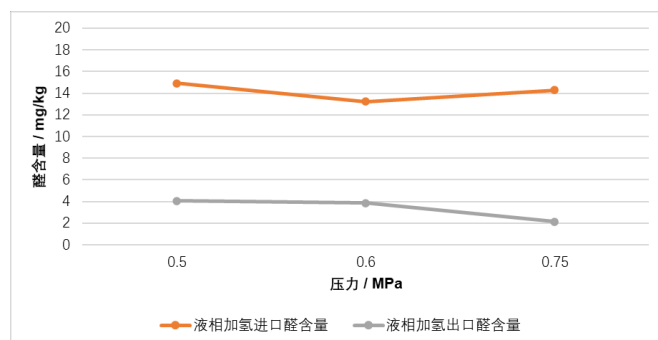


图2 反应压力对加氢前后物料醛含量的影响 (110℃、体积空速 3.75h⁻¹)

3.2 反应温度对加氢效果的影响

在反应压力 0.7MPaG、乙二醇体积空速 3.75h⁻¹ 的条件下, 考察不同反应温度对乙二醇侧采产品液相加氢的影响, 加氢前后乙二醇的 UV 值和醛含量数据如图 3 可知, 在反应温度 90 ~ 126℃ 试验条件下, 加氢后乙二醇 UV 值随反应温度升高先升高后保持不变, 从提高 UV 值角度来看, 最佳反应温度为 100 ~ 110℃。醛含量随反应温度升高而升高, 从降低醛含量角度来看, 最佳反应温度为 90 ~ 110℃。

分析主要原因是温度的升高提高了催化剂的反应活性, 在温度从 90℃ 提高到 100℃ 时, 影响紫外透光率的组分已基本加氢完全, 所以再提高温度对紫外透光率基本无影响。但是反应温度的提高, 会同时增

加副反应, 所以液相加氢出口醛含量随反应温度的升高而提高。综合考虑反应效果, 反应温度选择 100 ~ 110℃ 较适宜。

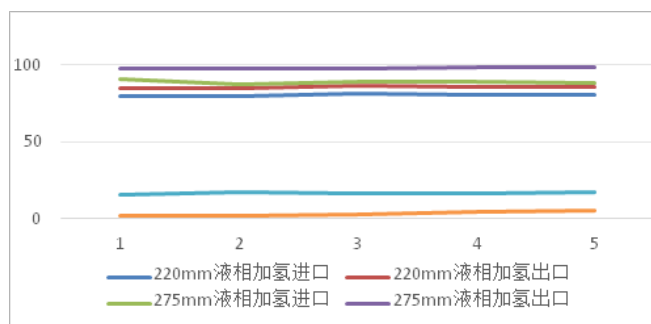


图3 反应温度对加氢前后物料紫外透光率的影响 (0.7MPaG、体积空速 3.75h⁻¹)

在反应温度为 110℃ 时, 加氢后乙二醇的 UV 值 220nm 和 275nm 分别为 86.6%、98.3%, 醛含量为 2.85mg/kg, 均达到聚酯级产品要求。与加氢前物料相比, 220nm、275nm 的紫外透光率分别增加 5.1%、9.3%, 醛含量降低 13.89mg/kg, 脱醛效率为 83%。

3.3 乙二醇流量对加氢效果的影响

在反应压力 0.6MPaG、反应温度为 110℃ 的条件下, 考察不同乙二醇流量对乙二醇侧采产品液相加氢的影响, 加氢前后乙二醇的 UV 值和醛含量数据如图 4、5 可知, 在乙二醇流量为 10 ~ 20m³/h 试验条件下, 加氢后乙二醇 UV 值随乙二醇流量的增加基本不变, 液相加氢出口醛含量随乙二醇流量的增加而升高, 但是脱醛效率在增加。

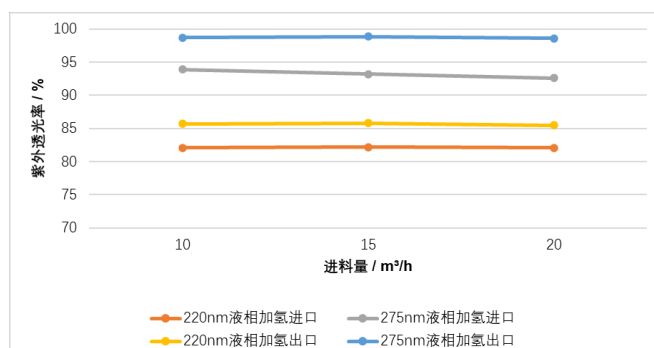


图4 乙二醇流量对加氢前后物料紫外透光率的影响 (0.6MPaG、110℃)

分析主要原因是在上述所有考察条件下, 影响紫外透光率的组分已基本加氢完全, 所以变动上述参数对紫外透光率的提高程度基本无影响。通过回流液液相加氢也发现, 随着进口醛含量的增加, 液相加氢的整体脱醛效率也会提高, 由图 5 可见上述结果。至于在进口醛含量相同的情况下, 乙二醇流量对于出口醛含量影响程度还有待研究。

在工业化试验中,由于原料泵流量的限制,最高考察的乙二醇流量条件为 $20\text{ m}^3/\text{h}$ (体积空速 5 h^{-1})。降低体积空速意味着催化剂用量增加,最终空速的选择还取决于我们对于加氢效果的要求,如要求加氢效果好且稳定,可以选择低空速的操作条件,建议体积空速优选为 $6 \sim 8\text{ h}^{-1}$ 。

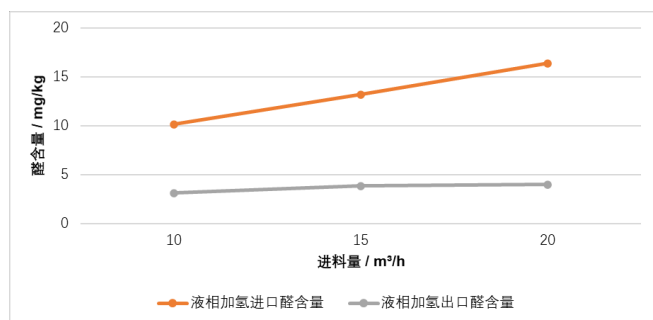


图5 乙二醇流量对加氢前后物料醛含量的影响 (0.6MPaG, 110°C)

3.4 侧采产品液相加氢稳定性试验

为了考察乙二醇侧采产品液相加氢长期运行的稳定性,共计进行连续20天的工业化试验,运行结果证明:乙二醇产品塔侧采产品经过液相加氢处理后的所有指标均可满足《GB/T 4649-2018 工业用乙二醇》聚酯级产品标准。在上述20天时间内,对多个条件进行了考察优选,在优选的反应条件下,液相加氢后的乙二醇产品 220nm 紫外透光率 $\geq 87\%$, 275nm 紫外透光率 $\geq 99\%$,醛含量 $\leq 5\text{ ppm}$,远高于国家标准中要求的聚酯级产品指标。通过连续20天的工业化试验运行也表明:乙二醇产品塔侧采产品液相加氢运行稳定,液相加氢后乙二醇产品质量稳定。

4 乙二醇精馏系统液相加氢不同工艺条件应用的经济效益

4.1 在反应温度 110°C 、体积空速 3.75 h^{-1} 工艺条件下取得的经济效益

在反应压力为 0.75 MPaG 时,加氢后乙二醇的 UV 值 220nm 和 275nm 分别为 84.8% 、 98.6% ,醛含量为 2.14 mg/kg ,均达到聚酯级产品要求。与加氢前物料相比, 220nm 、 275nm 的紫外透光率分别增加 4.9% 、 6.4% ,醛含量降低 12.15 mg/kg ,脱醛效率为 85% ,加氢效果明显。

根据紫外提升效果和醛含量降低情况,乙二醇精馏系统通过优化生产,将原有的 98.0% 的收率直接提高至 98.2% 收率,收率提高 0.2% 。按中昆现有装置生产能力每天日常 1800 t 计算,每天可提高聚酯级乙二醇产量 3.6 t ,每吨按 4500 元计算,每天可产生经济效益 $(4500-1000) \times 3.6=12600$ 元,每年可产生经济效

益为 $12600 \times 330=4158000$ 元 (按 330 天生产计算)。

4.2 在反应压力 0.7 MPaG 、体积空速 3.75 h^{-1} 工艺条件下取得的经济效益

在反应温度为 110°C 时,加氢后乙二醇的 UV 值 220nm 和 275nm 分别为 86.6% 、 98.3% ,醛含量为 2.85 mg/kg ,均达到聚酯级产品要求。与加氢前物料相比, 220nm 、 275nm 的紫外透光率分别增加 5.1% 、 9.3% ,醛含量降低 13.89 mg/kg ,脱醛效率为 83% 。

根据紫外提升效果和醛含量降低情况,乙二醇精馏系统通过优化生产,将原有的 98.0% 的收率直接提高至 98.13% 收率,收率提高了 0.13% 。按中昆现有装置生产能力每天日常 1800 t 计算,每天可提高聚酯级乙二醇产量 2.34 t ,每吨按 4500 元计算,每天可产生经济效益 $(4500-1000) \times 3.6=8190$ 元,每年可产生经济效益为 $8190 \times 330=2702700$ 元 (按 330 天生产计算)。

4.3 在反应温度 110°C 、反应压力 0.6 MPaG 工艺条件下取得的经济效益

在此工艺条件下,加氢后乙二醇 UV 值随乙二醇流量的增加基本不变,液相加氢出口醛含量随乙二醇流量的增加而升高,但是脱醛效率在增加。

根据紫外提升效果和醛含量降低情况,乙二醇精馏系统通过优化生产,将原有的 98.0% 的收率直接提高至 98.32% 收率,收率提高了 0.32% 。按中昆现有装置生产能力每天日常 1800 t 计算,每天可提高聚酯级乙二醇产量 5.76 t ,每吨按 4500 元计算,每天可产生经济效益 $(4500-1000) \times 5.76=20160$ 元,每年可产生经济效益为 $20160 \times 330=6652800$ 元 (按 330 天生产计算)。

5 结论

通过实施乙二醇产品塔侧采产品液相加氢技术,将彻底取代 $1\#$ 树脂和 $2\#$ 树脂的使用,同时彻底摆脱乙二醇精馏单元周期性洗塔带来的烦恼,再也不用担心乙二醇产品质量问题,将真正实现乙二醇精馏单元的“安、稳、长、满、优”运行。

本次乙二醇产品塔侧采产品液相加氢工业化试验,为项目实施积累了大量的试验数据,提高了项目实施的可行性,为侧采液相加氢的工艺设计提供了技术支撑。本次乙二醇产品塔侧采产品液相加氢工业化试验,是国内外首个成功进行的天然气制乙二醇侧采产品直接液相加氢试验项目。中昆新材料勇于实践,为行业发展做贡献,必将引领天然气制乙二醇行业新一轮的技术革新。