

# 液相加氢提高聚酯级煤制乙二醇收率的工业化应用

孔会娜<sup>1</sup>, 郑卫<sup>2\*</sup>

(1. 安阳化学工业集团有限责任公司, 河南 安阳 455133;  
2. 黔西县黔希煤化工投资有限责任公司, 贵州 毕节 551500)

**摘要:**为了提高煤制乙二醇聚酯级产品的收率、降本增效,选择了乙二醇液相加氢技术对煤制乙二醇工艺进行改造。设计了液相加氢工艺流程、乙二醇液相加氢与乙二醇精馏耦合流程。通过工业化运行表明,液相加氢效果明显,极大地提高了工业级乙二醇的紫外透光率;通过液相加氢后工业级乙二醇的循环,使聚酯级乙二醇收率达到100%。

**关键词:**液相加氢;煤制乙二醇;聚酯级产品收率;加氢反应器

**中图分类号:**TQ53

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)08-0200-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.043

## Industrial application of liquid phase hydrogenation technology to improve yield of coal-based polyester grade ethylene glycol

KONG Hui-na<sup>1</sup>, ZHENG Wei<sup>2\*</sup>

(1. Anyang Chemical Industry Group Co., Ltd., Anyang 455133, China;  
2. Qianxi Coal Chemical Industry Investment Co., Ltd., Bijie 551500, China)

**Abstract:** In order to improve the polyester grade product yield of coal to ethylene glycol (EG), decrease the cost and increase the economic efficiency, liquid phase hydrogenation technology for industrial grade EG is chosen to renovate the actual coal to EG plant. Both the liquid phase hydrogenation process and the liquid phase hydrogenation coupling with EG distillation process are designed. The result from industrial operation shows that the effect of liquid phase hydrogenation is obvious, which can greatly improve the UV transmittance of industrial grade EG. The yield of polyester grade EG reaches 100% through the circulation of industrial grade EG after liquid phase hydrogenation.

**Key words:** liquid phase hydrogenation; coal to ethylene glycol; yield of polyester grade product; hydrogenation reactor

乙二醇(EG)是一种非常重要的化工基础有机原料,近年来需求量不断增加。煤化工路线制备乙二醇技术在经历了20世纪70年代的石油危机后,得到了长足的发展。最成熟的工艺是由煤制合成气进行氧化耦联制草酸酯,然后再进一步加氢制乙二醇的技术路线,目前国内的工业化生产技术已日渐成熟。

随着煤制乙二醇工业化技术的发展,逐渐暴露出一些问题。与石油法乙二醇相比,煤制乙二醇的杂质更多更复杂,主要是醛、酮、酸和酯等杂质,这些物质严重影响乙二醇产品的紫外透光率,也影响了装置的聚酯级乙二醇收率。煤制乙二醇收率一般在85%~95%,黔希煤化工实际运行最高收率为94%~96%。

随着乙二醇聚酯级产品和工业级产品的价差越来越大,从200元/t增加到500~1000元/t,提高煤制乙二醇产品的聚酯级收率显得越来越紧迫。黔希煤化工为提高乙二醇的聚酯级收率,通过技术比选,最终选用合肥江新化工科技有限公司的乙二醇液相加氢技术,对乙二醇装置进行改造。现场施工改造自2019年7月份开始,于9月25日开车成功。通过近1个月的实际运行表明,液相加氢技术可以将煤制乙二醇产品的聚酯级收率提高到100%。该技术在黔希煤化工的顺利实施,对其他煤制乙二醇企业的降本增效改造具有重大的借鉴意义。

本文中将从提高煤制乙二醇聚酯级收率技术的选择、液相加氢工艺原理、工艺流程设计、工业化运行结果等方面对煤制乙二醇液相加氢技术进行系统

收稿日期:2019-10-28;修回日期:2020-05-31

作者简介:孔会娜(1986-),女,本科,工程师,研究方向为煤制乙二醇,15896881181@163.com;郑卫(1987-),男,本科,工程师,研究方向为煤制乙二醇,通讯联系人,18790887769@163.com。

地介绍和分析讨论。

## 1 提高煤制乙二醇聚酯级收率技术的选择和实验室小试评价

### 1.1 提高煤制乙二醇聚酯级收率技术的选择

根据黔希煤化工煤制乙二醇装置运行反馈,煤制乙二醇聚酯级收率低主要是因为乙二醇产品塔和乙二醇回收塔顶部采出的工业级乙二醇紫外透光率低,必须不断采出工业级乙二醇才能保证乙二醇产品塔侧采产品的指标。企业只有降低工业级乙二醇产品中的杂质,提高工业级乙二醇的紫外透光率,再将加氢脱除杂质后的工业级乙二醇循环回乙二醇精馏系统,才能最终提高聚酯级乙二醇收率。

煤制乙二醇产品中的微量杂质种类繁多,郑永军等<sup>[1]</sup>通过实验确认的杂质草酸酯、酸、醛、酮、醚、1,2-己二醇等均会使煤基乙二醇在 220、275 nm 处的紫外透光率下降,350 nm 处的紫外透光率没有显著影响。

目前已知的提高乙二醇产品质量的方法有脱醛树脂法、活性炭吸附法和液相加氢法。

脱醛树脂法一般用于乙二醇产品的保证单元,以提高最终产品的质量<sup>[2]</sup>。脱醛树脂的原理是使乙二醇中的醛转化为缩醛类化合物而降低产品的醛含量,但是缩醛并不稳定,在储存一段时间后会重新转化为醛和乙二醇。因此采用脱醛树脂的方法并不能提高乙二醇产品的内在质量,只能短时间提高产品表观质量。同时,脱醛树脂只能脱除醛类杂质,并不能脱除酮、酸和酯等杂质,不能用于提高煤制乙二醇聚酯级收率。

活性炭吸附法可以在一定程度上提高乙二醇的紫外透光率<sup>[3]</sup>,但是因为活性炭吸附容量有限,同时活性炭需要不断再生和更换,增加了三废排放量,所以在工业上并不适用。

对于乙二醇液相加氢技术,曹玉霞等<sup>[4-5]</sup>、陈观志等<sup>[6]</sup>、丁丽娟等<sup>[7]</sup>系统地研究了催化剂加氢法降低石油法乙二醇产品中的杂质,提高乙二醇紫外透光率,并进行了工业侧线装置评价和工业化应用评价。对石油法乙二醇水溶液进行液相加氢,再脱水精馏后,乙二醇紫外透光率大幅度提高,各项指标明显优于国标优等品。

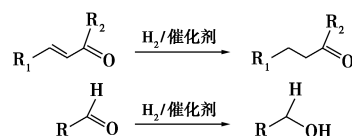
虽然煤制乙二醇与石油法乙二醇杂质有很大区别,但是提高产品质量的原理相同。综上,选择了改进的适合于煤制乙二醇的液相加氢技术作为提高煤

制乙二醇聚酯级收率的方法。

### 1.2 乙二醇液相加氢工艺原理

乙二醇液相加氢工艺原理是乙二醇中的杂质在镍催化剂下进行的低压催化加氢反应,使这些微量的对紫外有吸收的含有不饱和键—C=C—、—C=O、—C=C—C=O 等醛、酮、酸、酯等杂质与 H<sub>2</sub> 发生加成反应,转变为对紫外无吸收的饱和键,从而提高产品的紫外透光率。

主要反应式为:



### 1.3 实验室小试评价

为了验证液相加氢技术确实可行,黔希煤化工对自产的工业级乙二醇取样并通过实验室小试进行了评价。

本次小试选用的催化剂为已基本定型的镍系催化剂,评价条件为反应压力 0.6 MPa、反应温度 90~150℃、乙二醇体积空速 2.5 h<sup>-1</sup>。表 1 为小试评价结果,从结果可以看出,通过液相催化加氢可以大幅度提高乙二醇的紫外透光率,220 nm 紫外透光率提高 24.8%~39.2%,275 nm 提高 84.4%~89.9%。

表 1 工业级乙二醇液相加氢小试评价结果 %

实验序号	220 nm 紫外透光率	275 nm 紫外透光率	350 nm 紫外透光率
0	2.1	0.3	96.7
1	26.9	84.7	99.2
2	28.4	84.9	99.0
3	27.9	85.1	99.5
4	27.7	85.1	99.7
5	39.8	89.6	100.0
6	38.2	90.2	100.0
7	39.6	89.3	100.0
8	39.9	87.1	99.9
9	41.1	87.7	100.1
10	41.1	87.7	99.7
11	41.3	87.9	99.6
12	40.9	88.0	99.9
13	31.9	85.8	99.4
14	32.0	86.0	99.4
15	36.7	87.2	100.0

注:0 为液相加氢前;1~15 为液相加氢后。

将液相加氢脱除杂质后的工业级乙二醇循环回乙二醇精馏系统,从理论上可以提高煤制乙二醇聚酯级收率。

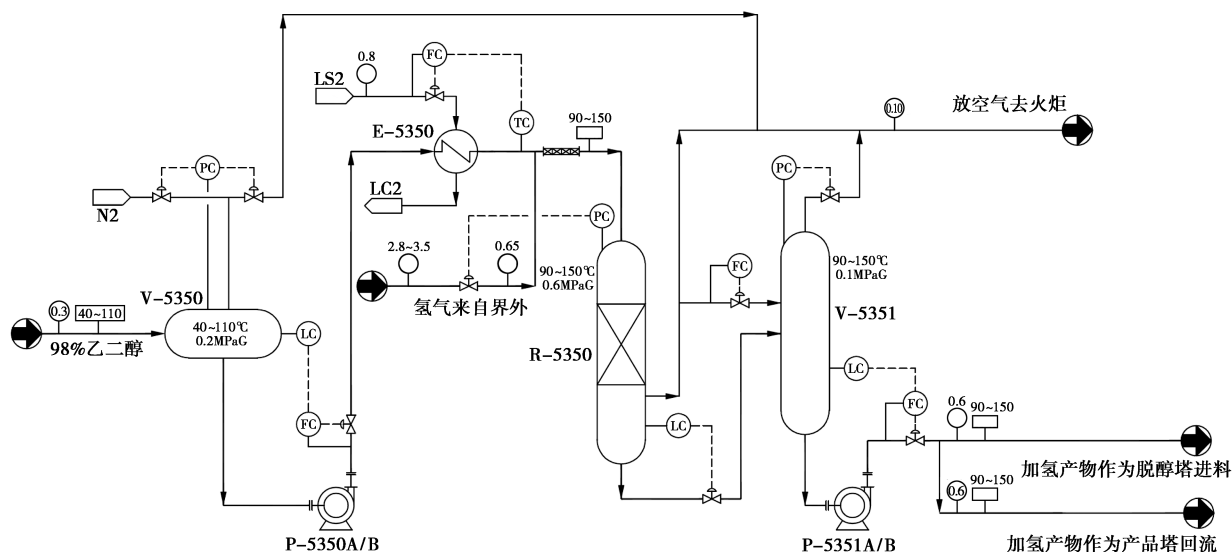
## 2 乙二醇液相加氢工艺流程设计与与乙二醇精馏的耦合设计

### 2.1 乙二醇液相加氢工艺流程设计

根据乙二醇液相加氢的工艺条件,设计了乙二

醇液相加氢工艺流程,见图 1。

来自界外的工业级乙二醇首先经原料缓冲罐 V-5350 缓冲后用原料输送泵 P-5350A/B 送至原料预热器 E-5350。原料缓冲罐 V-5350 正常操作条件为 40~110℃、0.2 MPa。原料输送泵 P-5350A/B 后的压力在 0.7 MPa 左右,以保证加氢反应压力维持在 0.6 MPa 左右。原料预热器 E-5350 将乙二醇加热至 90~150℃。



V-5350—原料缓冲罐;E-5350—原料预热器;P-5350A/B—原料输送泵;R-5350—液相加氢反应器;  
V-5351—闪蒸罐;P-5351A/B—加氢产品泵

图 1 乙二醇液相加氢工艺流程简图

来自界区的氢气减压至 0.65 MPa 与加热后的乙二醇混合后再从顶部进入液相加氢反应器 R-5301。加氢反应器的反应条件为 0.6 MPa、90~150℃,催化剂体积空速为  $2.5 \text{ h}^{-1}$ 。R-5301 为滴流床反应器,乙二醇与氢气并流向下,氢气为连续相,乙二醇为分散相。加氢后的乙二醇从反应器底出料,通过物料自身的压力和液位控制系统送至闪蒸罐 V-5351。闪蒸的氢气通过压力控制送至火炬气系统。闪蒸后的乙二醇通过加氢产品泵 P-5351A/B 送至界外。

### 2.2 乙二醇液相加氢与乙二醇精馏的耦合设计

乙二醇液相加氢虽然可以提高工业级乙二醇的紫外透光率和降低其中的杂质含量,但是需要更好地与乙二醇精馏相耦合,才能最大程度地提高煤制乙二醇产品的聚酯级收率。

为此,设计了液相加氢与乙二醇精馏耦合流程,简图见图 2。

来自 C-5304 乙二醇产品塔顶和 C-5305 乙二

醇回收塔的工业级乙二醇混合后去乙二醇液相加氢,加氢后的乙二醇大部分作为乙二醇产品塔的回流。为了防止轻组分在乙二醇产品塔顶部累积,从而影响侧采乙二醇产品的质量,液相加氢后的乙二醇少部分循环回 C-5302 脱水塔或 C-5303 脱醇塔进料。

## 3 运行结果分析与讨论

表 2 为乙二醇液相加氢工业化运行过程中进、出口紫外透光率数据。

从表 2 中可以看出:①液相加氢可以大幅度提高工业级乙二醇的紫外透光率。②220 nm 的紫外透光率提高幅度为 17.4%~36.8%,液相加氢出口 220 nm 的紫外透光率为 44.3%~70.1%,高于小试评价结果。③275 nm 的紫外透光率提高幅度为 7.0%~18.9%,提高幅度小的原因是通过液相加氢的不断处理,液相加氢进口物料的紫外透光率已经非常高,为 79.1%~88.1%,所以提高幅度不大。在

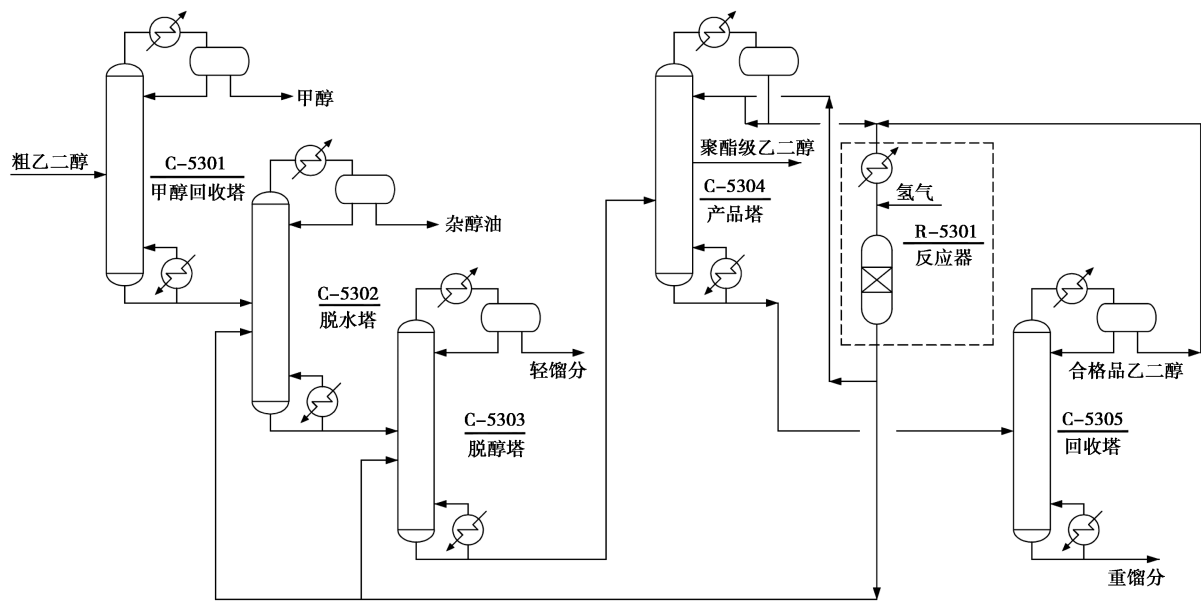


图2 乙二醇液相加氢与乙二醇精馏耦合设计工艺流程简图

表2 乙二醇液相加氢工业化运行进出口紫外透光率数据

%

日期	时间	液相加氢进口(四塔回流)紫外透光率				液相加氢出口紫外透光率				紫外透光率提高百分数		
		T1 220 nm	T2 250 nm	T3 275 nm	T4 350 nm	T1 220 nm	T2 250 nm	T3 275 nm	T4 350 nm	220 nm	250 nm	275 nm
2019.10.6	6:00	39.4	83.9	86.5	100.0	62.1	98.6	98.8	100.0	22.7	14.7	12.3
2019.10.7	0:00	34.9	34.8	88.1	100.0	60.8	97.5	98.8	100.0	25.9	62.7	10.7
2019.10.8	0:00	25.1	82.6	86.8	100.0	44.3	92.1	93.8	100.0	19.2	9.5	7.0
2019.10.9	0:00	25.4	81.4	85.6	100.0	62.2	98.3	98.8	100.0	36.8	16.9	13.2
2019.10.10	1:00	26.8	82.4	86.5	100.0	56.9	96.9	98.5	100.0	30.1	14.5	12.0
2019.10.11	1:00	31.0	83.5	87.3	100.0	62.4	97.7	98.6	100.0	31.4	14.2	11.3
2019.10.12	2:00	25.6	79.7	84.3	100.0	59.5	97.7	98.7	100.0	33.9	18.0	14.4
2019.10.13	2:00	35.0	81.6	85.6	100.0	62.2	97.6	98.7	100.0	27.2	16.0	13.1
2019.10.14	2:00	29.2	79.5	83.9	100.0	62.4	97.7	98.9	100.0	33.2	18.2	15.0
2019.10.15	2:00	47.6	83.7	86.6	100.0	65.0	97.5	99.1	100.0	17.4	13.8	12.5
2019.10.16	0:00	36.0	75.1	79.7	100.0	62.0	96.3	97.9	99.7	26.0	21.2	18.2
2019.10.17	0:00	35.5	76.4	80.8	100.0	67.7	97.9	98.8	100.0	32.2	21.5	18.0
2019.10.18	1:00	47.6	81.3	84.6	100.0	70.1	97.5	98.8	100.0	22.5	16.2	14.2
2019.10.19	1:00	37.4	74.9	79.1	99.8	68.5	97.3	98.0	99.9	31.1	22.4	18.9
2019.10.20	2:00	38.2	75.2	80.0	99.9	68.4	96.7	97.7	97.9	30.2	21.5	17.7

系统稳定运行后,液相加氢出口的275 nm的紫外透光率已经非常高,为97.7%~99.1%。液相加氢出口275 nm紫外透光率高于小试评价结果。

表3为乙二醇液相加氢投产前后,黔希煤化工乙二醇装置乙二醇产品的日产量和聚酯级收率的变化。通过表3可以看出,除了部分日期停产外,在乙

二醇液相加氢投产及系统稳定运行后,自2019年10月2日起乙二醇聚酯级收率已达到100%。

2019年9月份平均聚酯级收率为95.6%,10月份(截至到2019年10月27日)的聚酯级收率均为100%,液相加氢达到技术改造预期效果。按液相加氢投用前聚酯级收率为95.6%计算,30万t/a煤制

表 3 液相加氢投用前后煤制乙二醇产量和聚酯级产品收率变化

日期	2019 年 9 月			2019 年 10 月		
	聚酯级/ t	工业级/ t	聚酯级 收率/%	聚酯级/ t	工业级/ t	聚酯级 收率/%
1	824	25	97.0	0	0	—
2	1004	78	92.8	1086	0	100.0
3	1024	68	93.8	1132	0	100.0
4	1028	67	93.9	1099	0	100.0
5	1047	51	95.3	1060	0	100.0
6	1052	44	96.0	1101	0	100.0
7	1049	44	96.0	1097	0	100.0
8	1046	44	96.0	1092	0	100.0
9	1035	40	96.3	1075	0	100.0
10	1019	63	94.1	1080	0	100.0
11	1023	58	94.6	1078	0	100.0
12	1027	53	95.1	1072	0	100.0
13	1026	52	95.1	1052	0	100.0
14	880	39	95.7	991	0	100.0
15	886	30	96.8	929	0	100.0
16	889	27	97.0	971	0	100.0
17	879	29	96.8	912	0	100.0
18	888	27	97.1	889	0	100.0
19	871	33	96.3	947	0	100.0
20	873	42	95.4	915	0	100.0
21	859	48	94.7	812	0	100.0
22	851	50	94.5	0	0	—
23	773	43	94.8	0	0	—
24	527	26	95.3	0	0	—
25	387	0	99.9	885	0	100.0
26	936	12	98.7	1097	0	100.0
27	164	8	95.1	1087	0	100.0
28	0	0	—	—	—	—
29	0	0	—	—	—	—
30	0	0	—	—	—	—
合计	23867	1102	95.6	23459	0	100.0

乙二醇装置,年多产聚酯级乙二醇约 1.32 万 t,按 500 元/t 聚酯级和工业级差价计算,年增加收入约 660 万元。

## 4 总结

通过技术对比,选择了乙二醇液相加氢技术作为提高煤制乙二醇聚酯级收率的方法,并通过实验室小试初步验证了液相加氢效果。设计了乙二醇液相加氢工艺流程、乙二醇液相加氢与乙二醇精馏耦合流程,对煤制乙二醇进行了技术改造。

改造后,乙二醇液相加氢工业化运行结果表明,液相加氢效果明显,乙二醇液相加氢出口 220、250、275 nm 紫外透光率大幅度提高,有效降低了乙二醇中杂质含量;液相加氢出口的紫外透光率高于小试实验结果;通过液相加氢后乙二醇的循环,煤制乙二醇产品的聚酯级收率达到 100%,提高了企业的经济效益。

## 参考文献

- [1] 郑永军,郑勇,韩联国,等.影响煤基乙二醇紫外透光率杂质分析[J].广州化工,2016,44(12):111-113.
- [2] 毕利君.煤制乙二醇技术的应用[J].山西化工,2019,39(1):145-146.
- [3] 穆仕芳,张士祥,陈创新,等.煤基乙二醇产品精制实验研究[J].天然气化工:C1 化学与化工,2017,42(3):51-55.
- [4] 曹玉霞,陈群,周继东,等.催化加氢法提高乙二醇质量[J].化工学报,2008,59(6):1600-1605.
- [5] 曹玉霞,孙家兴,陈群,等.提高乙二醇 UV 值的加氢催化剂研制[J].化工进展,2007,26(11):1636-1640.
- [6] 陈观志,钱俊峰.低压催化加氢法提高乙二醇 UV 值侧线试验评价[J].上海化工,2016,41(8):16-20.
- [7] 丁丽娟,何明阳,张益峰,等.离子交换树脂支载的加氢催化剂的制备及在乙二醇精制中的应用[J].离子交换与吸附,2011,27(1):90-96.■

(上接第 199 页)

- [2] 刘家明,王玉翠,蒋荣兴.石油炼制工程师手册(第 II 卷):炼油装置工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2017:202-205,561-584.
- [3] 杨磊,范晓光,王战勇.乙烯装置原料的裂解性能评价[J].石油化工高等学校学报,2018,31(5):22-26.
- [4] 刘刚,张雄飞,赵爱利.裂解原料性质对乙烯装置运行的影响及对策[J].石化技术与应用,2018,36(5):339-342.
- [5] 徐莉.我国乙烯工业发展的概述[J].精细石油化工,2014,31(5):81-84.
- [6] 范奇惠,张乐,宿伟毅,等.裂解原料多样化对裂解炉操作的影响[J].乙烯工业,2019,31(1):55-58.

- [7] 张龙,方向晨,张英,等.炼厂吸收稳定新工艺探讨[J].现代化工,2019,39(1):196-199.
- [8] 朱玉琴,秦倩倩,卞雯,等.气体分馏装置的节能优化[J].石油与天然气化工,2012,41(2):243-252.
- [9] 张德海.气体分馏装置长周期运行存在问题与解决办法[J].化学工程与装备,2018,(1):186-187.
- [10] 高航.提高气体分馏装置丙烯收率的研究[J].化工技术与开发,2019,48(6):71-73.
- [11] 杨振涛.液化气脱除 H<sub>2</sub>S 技术及其工业应用[J].技术应用与研究,2018,(3):78-79.
- [12] 杨占彪.液化气脱硫溶液发泡因素分析及解决措施[J].化学工程师,2015,(4):58-64.■