

环氧乙烷装置聚合物分析及 改性分子筛脱醛研究

卫 达*

(中国石化扬子石油化工有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要:对某环氧乙烷装置聚合物进行 FT-IR 红外光谱和 X 射线荧光光谱分析, 结果表明聚合物主要由不同聚合度的 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 以及微量的 Na、K、Cl 等杂质组成。采用多种无机多孔材料对环氧乙烷装置部分工段物料进行脱醛处理, 其中以改性 ZSM-5 分子筛脱醛效果最佳。在床层温度 25℃、压力 1 MPa 和空速 10 h^{-1} 条件下, T320 塔流出液经吸附后醛含量由 27.47 mg/L 降低至 4.11 mg/L, 并且吸附了 3 000 倍吸附剂体积后的流出液醛含量仍能保持在 6 mg/L 以下。对吸附饱和的分子筛进行再生处理, 以过热蒸汽再生后的分子筛脱醛性能与新鲜分子筛相当, 可见改性后的分子筛具有较好的吸附脱醛效果。

关键词:环氧乙烷; 多聚甲醛; ZSM-5 分子筛; 脱醛; 分子筛再生

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)06-0216-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.044

Analysis on polymers in ethylene oxide plant and study on removal of aldehyde by modified molecular sieve

WEI Da*

(Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract: The polymer generated in an ethylene oxide plant is analyzed by means of FT-IR infrared and X-ray fluorescence spectrometer. It is determined that the polymer mainly comprises $(\text{CH}_2\text{O})_n$ with different degrees of polymerization and a few amount of impurities such as Na, K, and Cl. A series of inorganic porous materials are respectively applied as aldehyde-removal adsorbent in some sections of the ethylene oxide plant, and it is shown that the modified ZSM-5 molecular sieve exhibits the best performance in removing aldehyde. Under the conditions of 25℃ in fixed bed, 1 MPa and 10 h^{-1} , the aldehyde content in the effluent from T320 tower drops from $27.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $4.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ after it is adsorbed by the modified ZSM-5 molecular sieve. The content of aldehyde can be kept below $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ after the modified ZSM-5 molecular sieve has adsorbed 3 000 times of its volume. The adsorption-saturated ZSM-5 molecular sieve is regenerated by superheated steam. The regenerated molecular sieve can reach a similar aldehyde-removal performance with fresh molecular sieve. It is verified that the modified ZSM-5 molecular sieve exhibits a better aldehyde-removal adsorption capability.

Key words: ethylene oxide; paraformaldehyde; ZSM-5 molecular sieve; removal of aldehyde; regeneration of molecular sieve

环氧乙烷(EO)是乙烯衍生物中仅次于聚乙烯和聚氯乙烯的重要基础有机化工原料,广泛应用于合成乙二醇、碳酸乙烯酯、乙醇胺、聚醚多元醇、表面活性剂等方面^[1-3]。当前 EO 生产技术主要采用乙烯直接氧化法,按反应过程中氧气浓度不同分为空气直接氧化法和氧气直接氧化法^[4-6],工艺以荷兰的壳牌(Shell)公司、美国的科学设计(SD)公司和美国的联碳化学公司(UCC, 2001 年被 Dow 化学收购)3 家为代表,使用这 3 家技术的总产能约占全球产能的 90%以上。

某环氧乙烷/乙二醇装置采用美国科学设计公司的专利技术,于 1987 年 9 月首次投料开车^[7-8]。由于氧化催化剂的选择性问题,乙烯氧化法合成环

氧乙烷时会发生诸多副反应,产物组成复杂,以及装置自身工艺设计的独特性及限制性,在环氧乙烷回流系统中会出现累积的聚合物,随着聚合物长期的积累,进而会形成管道、仪表引压管堵塞,形成装置的安全隐患^[9]。因此,有必要剖析聚合物的产生原因,解决或减缓聚合物的生成,从而有效保障环氧乙烷装置良好稳定地运行。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

马弗炉,苏州江东公司生产;电子天平,梅特勒生产;电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏公司生产;动态吸附反应器,北京拓川公司生产;恒温磁力搅拌

收稿日期:2022-01-14;修回日期:2022-04-12

基金项目:中国石化项目(421093-9)

作者简介:卫达(1973-),男,硕士,高级工程师,研究方向为石油化工,通讯联系人,weida.yzsh@sinopec.com。

器,德国 Heidolph 生产;恒温振荡器,东莞宇航志达生产。

环氧乙烷(99.5%),上海阿拉丁生产;ZSM-5 分子筛,玖龙化工生产;甲醛(37%),上海玻尔化学生产;多聚甲醛(95%),活性炭,上海麦克林生产;膨润土,白炭黑,上海易恩化学生产;介孔氧化铝,上海阿拉丁生产;三甲基氯硅烷(99%),上海沃化化工生产;甲苯(99.5%),无水乙醇(99.8%),国药试剂生产。

1.2 改性分子筛制备及分子筛脱附再生方法

(1)改性分子筛的制备^[10-11]:选择对 ZSM-5 分子筛进行改性,对分子筛在 105℃ 下烘干 5 h,再将 1.5 g 分子筛在 20 mL 甲苯中分散,加入 30 mL 的硅烷试剂三甲基氯硅烷,在 50℃ 下冷凝回流反应 5 h,冷却后抽滤,并用无水乙醇洗涤 3~5 次,洗涤后的分子筛在真空干燥箱中 100℃ 下干燥 1 h,得到改性的疏水分子筛。

(2)吸附剂高温焙烧再生^[12]:利用分子筛的耐高温特性,对吸附后的分子筛进行高温煅烧,在 500℃ 下焙烧 6 h,进行脱附处理,脱附后,再次进行吸附实验。

(3)吸附剂降压脱附再生:根据吸附剂的吸附容量在恒温条件下随着压力下降而降低的特点,选用抽真空的方法进行脱附,即用油泵对吸附柱抽真空约 5 h 后,重新进行吸附实验。

(4)吸附剂过热水蒸汽脱附再生^[13]:利用醛酮类杂质易溶于水的特性,采用 120℃ 水蒸汽对吸附剂进行脱附处理,即水蒸汽从上部进入吸附柱,对吸附剂进行再生,尾气从下部排出,通水蒸汽活化 5 h,然后用氮气吹扫降温后重新进行吸附实验。

1.3 聚合物及催化剂表征

采用美国 micromeritics ASAP 2460 物理吸附仪对分子筛、黏土、活性炭等材料的比表面积、孔径、孔径进行分析;采用赛默飞尼高力红外光谱仪 Nicolet iS50 对聚合物及多聚甲醛进行分析;采用德国布鲁克 AXS 有限公司 S8 Tiger 型 X 射线荧光光谱仪对环氧装置固体进行元素分析;采用赛默飞 Talos F200X S/TEM 透射电子显微镜对改性前后的分子筛进行分析。

1.4 脱醛吸附评价方法

静态吸附评价:配制含 300 mg/L 甲醛的 10% 环氧乙烷水溶液,然后在 100 mL 碘量瓶中加入 25 mL 含 300 mg/L 甲醛的 10% 环氧乙烷水溶液,再称取吸附材料各 1 g 分别放入碘量瓶中,在室温条件下置

于摇床中振荡 3 h,取样分析溶液中剩余的甲醛含量。

动态吸附评价:在吸附柱中装填 20 mL 分子筛,在一定温度和压力下采用高压恒流泵进料,原料为某环氧乙烷装置 T320 工段含 27.47 mg/L 甲醛的 10% 环氧乙烷水溶液,进行吸附实验,一定时间后,取样,分析流出口的甲醛含量。

1.5 醛含量分析

配样用高浓度甲醛含量采用 GB/T 9009—2011 进行分析,吸附前后样品醛含量按照 GB/T 14571.4—2008 进行分析。

2 结果和讨论

2.1 聚合物红外光谱分析

某环氧乙烷装置长时间运行有固体沉积,会引起管道和仪表的堵塞,严重影响装置安全及稳定性,因此,首先对沉积固体进行取样分析,以确定引起沉积的原因,从而采用合适的方法缓解甚至消除固体沉积。图 1 为环氧乙烷装置中产生聚合物的红外光谱。由图 1 所示,在波数 931 cm⁻¹ 处有较宽的强吸收峰,是来自 C—O—C 的伸缩振动与 CH₂ 摇摆振动的合频,2 985~2 924 cm⁻¹ 处吸收峰是 CH₂ 的 C—H 伸缩振动峰,3 322 cm⁻¹ 处的宽峰是水分子 O—H 的伸缩振动峰。为了进一步证实该聚合物的结构,将该聚合物的红外光谱图(图 1)与标准多聚甲醛的红外光谱图(图 2)进行对比分析,两者的红外光谱基本相同,由此可推测出固体含有大量多聚甲醛。

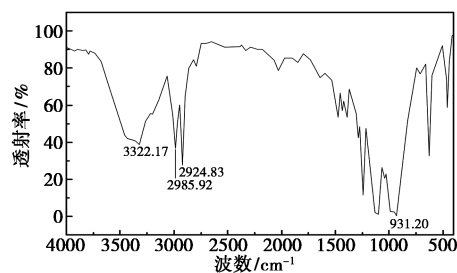


图 1 固体聚合物红外光谱图

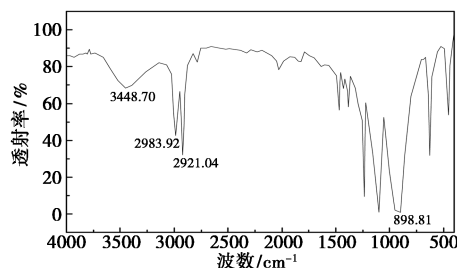


图 2 标准多聚甲醛红外光谱图

2.2 聚合物 X 射线荧光光谱分析

为进一步对聚合物中的物质组成进行分析,采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对环氧乙烷装置固体进行更为详细的元素分析,结果如表 1 所示。由表 1 可见,装置中聚合物主要为多聚甲醛,其他元素含量很少,而多聚甲醛多为甲醛聚合而来,整个环氧乙烷装置中部分节点甲醛浓度偏高,由此可以得出装置上的沉积固体是由甲醛聚合形成的。

表 1 聚合物 XRF 分析

分子式	质量分数/%	分子式	质量分数/%
CH ₂ O	99.8	Al	0.01
Na	0.039	Cr	0.0037
Ca	0.0266	K	0.002
Fe	0.0223	Ti	0.002
Cl	0.0204	Ni	0.0013
S	0.014	Zn	0.001
Si	0.012		

2.3 改性分子筛静态脱醛评价

通过对环氧乙烷装置固体进行分析,得到固体为多聚甲醛,应是在氧化过程副产的甲醛聚合产生。因此,考虑选择合适的方式去除甲醛,以减缓或消除多聚甲醛的形成。目前,去除甲醛已有的方法主要有液相加氢法、亚硫酸钠还原法以及多孔材料吸附法^[14-17]。液相加氢法加氢脱除甲醛的同时会将环氧乙烷部分还原成乙醇,浪费原料;亚硫酸钠还原法会在装置中引入新物质,可能会影响环氧乙烷质量。与前 2 种方法相比,多孔材料吸附法去除甲醛,并考察多孔材料的解吸再生性能,对于降低甲醛浓度、减缓甲醛聚合具有十分重要的意义。

2.3.1 常用无机多孔介质吸附脱醛评价

考虑到实际环氧乙烷装置环氧乙烷质量分数为 10% 左右,醛含量在 20~30 mg/L,为便于快速筛选有利于醛吸附的材料,本研究中配置了甲醛为 300 mg/L 的 10% 环氧乙烷水溶液。通过静态吸附考察,比较了活性炭、膨润土、白炭黑、介孔氧化铝和分子筛这 5 种无机材料对甲醛的吸附效果,结果见表 2 所示。由表 2 可见,分子筛的脱醛效果最好,活性炭次之,而介孔氧化铝的脱醛效果最差。

表 2 不同吸附材料吸附效果比较 mg/L

吸附材料	活性炭	膨润土	白炭黑	介孔氧化铝	分子筛
剩余醛含量	76	158	105	213	54

2.3.2 改性分子筛及吸附脱醛评价

环氧乙烷溶液中水质量分数为 88%~90%,由

于醛酮与水的极性极为相似,常用的无机材料直接使用会因吸附大量水分子而无法有效吸附醛酮,因此考虑对其进行改性,增大表面疏水性能。对改性前后的分子筛进行 TEM 表征,由图 3 可以看出,在改性后的分子筛表面多了些黑点,即三甲基氯硅烷与分子筛上的活性位点反应,增加了许多三甲基硅氧烷疏水位点,从而提高了分子筛的疏水性。对改性前后的分子筛进行了静态吸附脱醛研究,结果如表 3。由表 3 可以看出,改性后的分子筛虽然比表面积和孔容孔径有所下降,但脱醛效果更好,这主要是疏水基团大部分增加在介孔位置,从而使整体孔径向微孔靠近,这样虽然比表面积下降,但吸附醛类效果会更好。

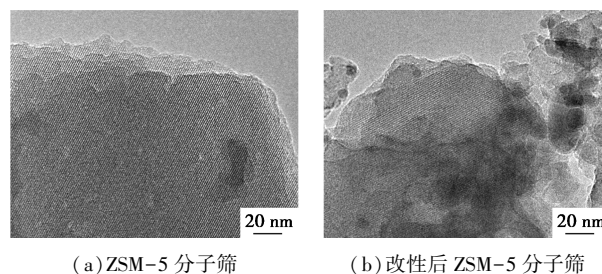


图 3 改性前后分子筛 TEM 图

表 3 改性前后分子筛比表面积及脱醛评价

分子筛类别	剩余醛含量/ (mg·L ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (mL·g ⁻¹)	孔径/ nm
分子筛	54	569.4	0.1020	2.93
改性分子筛	31	473.2	0.0796	2.27

2.4 环氧乙烷装置物料吸附脱醛动态评价

某环氧乙烷装置中 T-320、T-2320、T-510、T2510 工段取回的物料中的环氧乙烷质量分数均为 10% 左右,而且样品醛含量相近。因此,选择 T320 位置取回的物料用于脱醛实验,T320 位置实际醛含量为 27.47 mg/L。

2.4.1 不同压力对改性分子筛脱醛影响

工业上动态吸附往往需要较高的压力,才会有较好的吸附效果,这主要是升高压力,不仅会使单位体积溶液浓度增加,还会减小分子间的间距,促进吸附。在空速 0.5 h⁻¹,床层温度 25℃ 和不同压力的条件下,流出液体积为吸附剂体积 100 倍时分析的流出液中醛含量结果见图 4 所示。由图 4 可见,随着床层压力增大,流出液中的醛含量呈现逐渐降低的趋势,即压力越高,吸附脱醛效果越好,当床层压力达到 1 MPa 后,与之前相比降低的幅度减少,趋于

稳定,说明醛脱附在压力 1 MPa 以上,吸附-脱附速率趋于稳定,从而流出液醛含量变化不大。

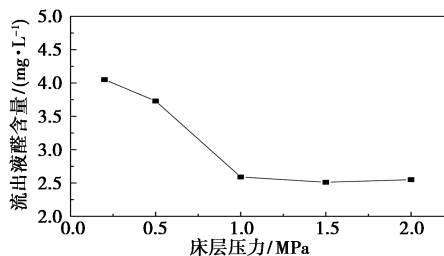


图4 不同压力对吸附脱醛的影响

2.4.2 不同进料空速对改性分子筛脱醛影响

由于实际生产过程中流量较大,且进入环氧乙烷精制塔的物料的醛含量在 20~30 mg/L,醛浓度不高,因此尝试提高空速,比较流出液中醛含量的变化情况。在床层温度 25℃,床层压力 1 MPa,进料空速 0.5~20 h⁻¹条件下进行吸附实验,当流出液体积为床层 100 倍时开始取样分析,测定流出液中的醛含量,结果如图 5 所示。由图 5 可看出,随着空速的降低,流出液中的醛含量也显著降低,空速在 20 h⁻¹以下时,都具有较好的脱醛效果,尤其是空速在 15 h⁻¹以下时,随着空速的降低,醛含量下降幅度较小;根据环氧装置实际需要,综合考虑,空速选择在 5~10 h⁻¹较为合适。

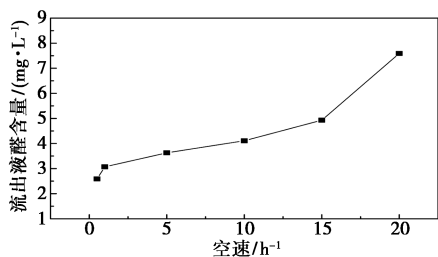


图5 不同空速对吸附脱醛的影响

2.4.3 不同床层温度对改性分子筛脱醛影响

通常而言,温度越高分子运动也就越剧烈,在吸附实验中,需要一定的温度来保持环氧乙烷和其他杂质在改性分子筛表面和内部的扩散和吸附。在床层压力 1 MPa,空速 10 h⁻¹,床层温度 15~55℃下进行吸附实验,当流出液体积为床层 100 倍时开始取样分析,醛含量分析结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,脱醛吸附床层温度越高,吸附效果越差,这归因于吸附和脱附处于动态平衡过程,温度升高,分子运动加快,脱附效果大于吸附效果,脱醛吸附效果越差。考虑到工艺环境等因素,选择床层温度在 25℃左右。

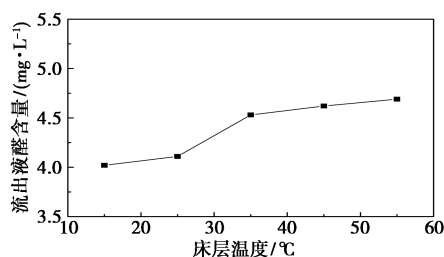


图6 不同温度对吸附脱醛的影响

2.4.4 改性分子筛吸附量评价

通过脱醛吸附条件优化,得到改性分子筛具有较好的醛吸附效果,工业生产中,装置运行要有一定的周期才能检修,活化吸附剂,这就要求分子筛在长期的运行中一直能够保持良好的吸附效果。在床层温度 25℃,压力 1 MPa 和空速 10 h⁻¹的条件下,改性分子筛吸附的稳定性结果见图 7 所示。由图 7 可以看出,随着吸附溶液倍数的不断增加,流出液中醛含量不断增加,在吸附 3 000 倍后流出液中醛含量仍能保持在 6 mg/L 以下,表明改性分子筛具有长周期的醛吸附效果。

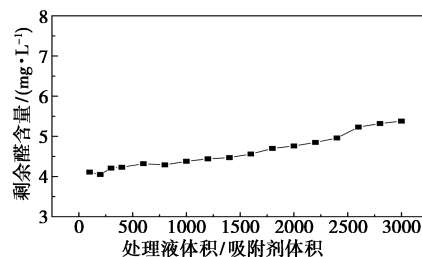


图7 不同吸附体积流出液中的醛含量变化

2.4.5 改性分子筛脱附再生评价

表 4 为改性分子筛通过高温焙烧、降压脱附和过热水蒸汽脱附再生后的比表面积、孔容、孔径分析以及再生改性分子筛的吸附脱醛结果。吸附脱醛在床层温度 25℃、压力 1 MPa 和空速 10 h⁻¹的条件下进行,当流出液体积为床层 100 倍时开始取样分析。由表 4 可以看出,只有采用过热水蒸汽脱附再生后的分子筛效果与原分子筛相近,这是由于醛的水溶性较好,过热水蒸汽能够充分将分子筛孔中吸附的醛类物质解吸出来,从而再次脱醛时效果较好。降压脱附再生分子筛的比表面积、孔容和孔径与原分子筛相差不大,但脱醛效果较差,这是醛类与分子筛分子间作用力较大,常温降压脱附很难将醛类等杂质从微孔中脱附出来,而分子筛比表面积测定是将分子筛在 100℃烘干,再采用物理吸附仪脱气站中 150℃减压脱附,在较高温度和较低压力下能够充分地脱除分子筛缝隙中的水分和其他有机杂质,因此降压脱附再生分子筛的孔道结构与新鲜分子筛差别

不大。对比而言,高温焙烧再生分子筛脱醛效果差,这归因于焙烧温度偏高,脱除水分及醛的同时也会一定程度上引起疏水改性的三甲基硅氧烷流失及部分孔道的坍塌,从而影响再次吸附脱醛。总体而言,采用过热水蒸汽脱附再生效果更好。

表 4 改性分子筛再生效果评价

再生方式	剩余醛含量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
原改性分子筛	4.11	473	0.080	2.3
高温煅烧再生	7.27	419	0.082	2.9
降压脱附再生	22.4	469	0.078	2.3
过热水蒸汽再生	4.23	469	0.079	2.3

3 结论

(1)通过 FT-IR 红外光谱和 XRF 对某环氧乙烷装置聚合物进行分析,得出该聚合物中 99.8% 的物质为不同聚合度的 $(\text{CH}_2\text{O})_n$, 剩余 0.2% 为 Na、K、Cl 等杂质。

(2)以配置的含甲醛环氧乙烷水溶液为研究对象,筛选发现改性 ZSM-5 分子筛吸附甲醛性能最佳。

(3)以工业装置 T320 处环氧乙烷为处理对象,在床层温度 25°C 、压力 1 MPa 和空速 10 h^{-1} 条件下,流出液体积为床层体积 100 倍时,T320 工段醛含量由处理前的 27.47 mg/L 降低到 4.11 mg/L ;吸附了 3 000 倍吸附剂体积后的改性分子筛仍有较好的吸附效果,流出液醛含量仍保持在 6 mg/L 以下;对吸附饱和的分子筛进行再生处理,以过热水蒸汽再生效果最佳,再生后的分子筛与原分子筛吸附性能相当。

参考文献

[1] 王炜,李金.乙烯制环氧乙烷技术进展[J].乙烯工业,2020,32(1):11-14,19.

- [2] 杨挺,程丽鸿,钱丹.我国聚乙烯发展现状及市场分析[J].绝缘材料,2013,46(3):33-36,44.
- [3] 刘轶.氯化聚乙烯的发展现状及分析[J].现代塑料加工应用,2010,(3):62-63.
- [4] 崔小明.环氧乙烷生产技术进展及市场分析[J].精细与专用化学品,2014,(5):12-18.
- [5] 倪小峰,丁国荣,孙志刚,等.国内环氧乙烷供需分析及技术进展[J].化学工业,2021,39(4):76-81.
- [6] Martins L, Cardoso D. Production of ethyleneglycols and derivatives by catalytic reactions of ethylene oxide[J]. Quimica Nova, 2005, 28(2):264-273.
- [7] 郑宁来.扬子石化环氧乙烷精制系统优化改造[J].石油炼制与化工,2017,(6):97-97.
- [8] 于剑昆.扬子石化 18 万 t/a 环氧乙烷装置建成投产[J].化学推进剂与高分子材料,2013,11(5):37-37.
- [9] Bergh S, Cong P, Ehnebuske B, et al. Combinatorial heterogeneous catalysis: Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, selective oxidation of ethane to acetic acid, and selective ammoxidation of propane to acrylonitrile[J]. Topics in Catalysis, 2003, 23(1):65-79.
- [10] 张媛媛.疏水性硅基吸附剂的制备及 VOCs 吸附性能研究[D].成都:西南交通大学,2017.
- [11] 韩佳颐,侯永江,左欠,等.ZSM-5 分子筛疏水改性及催化 H_2O_2 氧化苯酚的性能研究[J].安全与环境工程,2017,24(3):91-96.
- [12] 张晓静,刘雁,陈永生.负载型 ZSM-5 分子筛催化剂再生方法研究[J].工业催化,2008,16(6):23-26.
- [13] 刘欣萍,洪爱珠,颜桂扬,等.失活 V-P/HZSM-5 分子筛的再生及催化性能研究[J].福建师范大学学报:自然科学版,2010,26(1):69-72.
- [14] McGill P R, Sohnel T. A study of gas phase and surface formaldehyde polymerisation from first principles [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(2):858-868.
- [15] 徐涛,刘晓勤,刘定华,等.吸附剂的改性及脱除乙二醇中微量杂质[J].化工进展,2006,25(10):1158-1161.
- [16] 何明阳,陈群,朱晔,等.一种催化加氢法精制乙二醇的催化剂:CN101032688[P].2007-09-12.
- [17] 曹玉霞,孙家兴,何明阳,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. ■

(上接第 215 页)

[9] 姜华,张子尧,宫武旗.MVR 并联双效蒸发结晶系统设计及研究[J].化工进展,2019,38(10):4461-4469.

[10] 谢进祥.离心式压缩机的性能测试与计算[J].风机技术,2006,(2):6-9.

[11] 中华人民共和国化工部.HG/T 20570—95.工艺系统工程设计技术规定[s].

[12] 李金.聚合物改性剂改良透水混凝土性能试验研究[D].绵阳:西南科技大学,2017.

- [13] 房瑜红,张光华.纤维素醚的特性及其在造纸工业中的应用[J].陕西科技大学学报,2006,(4):143-147.
- [14] 武慧超,杜守颖,陆洋,等.药用辅料羟丙基甲基纤维素在制剂中的应用[J].中国实验方剂学杂志,2013,(17):370-375.
- [15] 侯超,张振涛,杨鲁伟,等.中药提取液蒸发浓缩过程采用机械蒸汽再压缩技术特性研究[J].现代化工,2016,36(11):172-174.
- [16] 高丽丽,张琳,杜明照.MVR 蒸发与多效蒸发技术的能效对比分析研究[J].现代化工,2012,32(10):90-92. ■