

煤制乙二醇副产乙醇提纯工艺及其应用

施志国*, 刘飞, 涂万辉

(内蒙古荣信化工有限公司, 内蒙古鄂尔多斯 014300)

摘要:采用分子筛膜分离-精馏耦合工艺对煤制乙二醇副产乙醇进行提纯,建成年处理4 000 t副产乙醇的工艺装置,产品乙醇达到工业级一等品标准。对该工艺进行了经济性分析,年新增利润超650万元,为该工艺在煤制乙二醇行业的推广、实现企业节能增效建立了示范。

关键词:乙醇;乙二醇;分子筛膜;精馏;提纯

中图分类号:TQ413

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)10-0214-02

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.039

Purification process of by-product ethanol from coal to ethylene glycol and its application

SHI Zhi-guo*, LIU Fei, TU Wan-hui

(Inner Mongolia Rongxin Chemical Company Limited, Ordos 014300, China)

Abstract: Molecular sieve membrane separation-distillation coupling process is utilized to purify ethanol, which is by-product from coal to ethylene glycol process. Based on this process, a plant is built to purify 4 000 tons per year of by-product ethanol, and ethanol product reaches the industrial grade A standard. The economic analysis on the process shows that the annual profit exceeds RMB 6.5 million, which sets up a demonstration for the promotion of the process in the coal-to-ethylene glycol industry and the realization of energy saving and efficiency enhancing.

Key words: ethanol; ethylene glycol; molecular sieve membrane; distillation; purification

乙醇是最常见的一元醇,广泛用于能源、医药、涂料、卫生用品、化妆品、油脂等方面;特别是燃料乙醇作为一种石油替代能源,在美国、巴西等国家已广泛使用,在我国部分省份也已推广使用多年。乙醇生产工艺主要包括生物法和化学合成法2类;此外在某些化工过程能够产生乙醇副产品,如在煤制乙二醇生产工艺中,草酸酯加氢生成乙二醇过程会有占乙二醇产量1%~2%的乙醇副产。由于该副产乙醇通常含有少量甲醇、碳酸二甲酯、水分等各种杂质,同时水能够与乙醇、碳酸二甲酯等多种组分形成共沸体系,导致该副产乙醇分离提纯难度较大,很难获得附加值较高的无水乙醇,目前国内乙二醇生产企业基本都将此副产乙醇作为危废或普通燃料处理,造成资源的巨大浪费。

对于能够与水形成共沸体系的有机溶剂脱水,传统技术通常采用共沸精馏、萃取精馏或吸附等工艺,普遍存在能耗高、环保压力大等问题。膜分离作为一种新型高效、低能耗技术近年来发展十分迅速,其中分子筛膜以极小的孔径能够实现分子级别的分离,在有机溶剂脱水过程中得到了广泛的应用,特别适用于乙醇脱水。但由于分子筛膜只能实现有机溶剂脱水而无法有效去除其他有机杂质,因此开发基

于分子筛膜的各类耦合工艺是实现有机溶剂提纯的重点,如精馏-膜分离、膜分离-吸附耦合工艺等^[1]。

针对煤制乙二醇副产乙醇的分离提纯,本文中以笔者所在内蒙古荣信化工有限公司40万t/a乙二醇生产装置产生的副产乙醇(下称粗乙醇)为原料,采用分子筛膜分离-精馏耦合装置生产无水乙醇;其中分子筛膜分离单元实现乙醇脱水,精馏单元实现有机杂质的去除,有效提升了副产乙醇的产品附加值。

1 原料

内蒙古荣信化工有限公司年产40万t乙二醇装置采用由中国五环工程有限公司开发的乙二醇工艺技术,于2019年建成并一次投产成功。工艺过程产生约4 000 t/a粗乙醇;随着催化剂使用时间延长,粗乙醇物料组成会发生波动,基本指标如表1所示。提纯目标为产品满足无水乙醇纯度 $\geq 99.5\%$ 的工业级一等品乙醇产品指标(《GB/T 6820—2016工业用乙醇》)。

表1 粗乙醇物料组成

组成	乙醇	甲醇	水	碳酸二甲酯	乙二醇等
质量分数/%	≥ 80	≤ 20	≤ 15	≤ 0.2	< 0.1

收稿日期:2024-01-22;修回日期:2024-08-05

作者简介:施志国(1978-),男,本科,工程师,从事煤制乙二醇生产管理、研究工作,通讯联系人,409661182@qq.com。

2 工艺

粗乙醇精制提纯主要目的在于去除其中除乙醇外的甲醇、水等杂质。由于水与乙醇能够形成共沸体系,采用普通精馏技术无法获得无水乙醇,拟采用分子筛膜分离-精馏耦合工艺对粗乙醇进行脱水、除杂,获得满足标准的乙醇产品。如图 1 所示,从乙二醇精制塔塔顶采出的粗乙醇经膜进料泵输送,经乙醇成品蒸汽预热后,进入分子筛膜系统蒸发器,加热汽化并进一步过热后以过热蒸汽的形

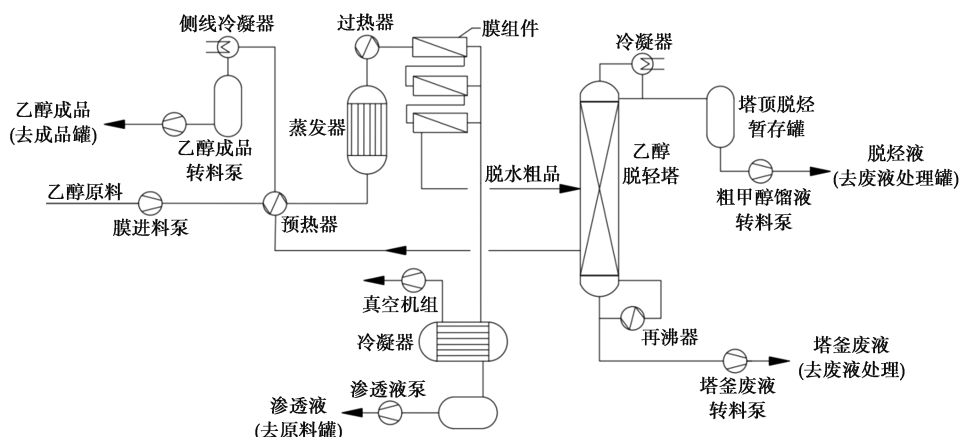


图 1 分子筛膜分离-精馏耦合粗乙醇提纯工艺

膜上游侧的脱水粗品蒸气以气相形式进入乙醇脱轻塔中部,乙醇脱轻塔采用常压连续操作,乙醇脱轻塔顶采出含有少量乙醇的甲醇及其他轻组分蒸气,经乙醇脱轻塔顶一级冷凝器与二级冷凝器冷凝后,部分回流至乙醇脱轻塔塔顶,部分采出塔顶馏液暂存罐。乙醇脱轻塔底侧线采出符合要求的乙醇成品蒸气,与膜系统乙醇原料换热后,经侧线塔顶一级冷凝器与二级冷凝器冷凝后,进入乙醇成品暂存罐中,经检测合格后,由乙醇成品转料泵输送至无水乙醇成品罐。塔底通过重力自流的方式将少量含有乙二醇的塔釜废液排出至塔釜废液暂存罐中,积累至一定量后由塔釜废液转料泵采出至废液处理。

3 装置

该装置由分子筛膜脱水单元、精馏单元组成,其中分子筛膜由南京膜材料产业技术研究院有限公司开发提供。装置整体采用撬块化设计、DCS 系统自控,占地面积为 20 m×4 m,精馏塔最高 31.5 m。

4 结果与讨论

4.1 运行参数

分子筛膜蒸气渗透脱水过程推动力为原料侧和

式进入膜分离机组,膜分离机组由 6 个膜组件串联构成。原料中的水分和少量乙醇经膜组件由膜上游侧渗透至膜下游侧,膜上游侧最后一级得到脱水粗品蒸气不经冷凝,直接以气相形式进入后级乙醇脱轻塔中进行后续处理。膜下游侧采用抽真空加冷凝的方式以形成膜上下游两侧组分的蒸气分压差。渗透液蒸气在真空机组抽吸下进入渗透液冷凝器,冷凝后的渗透液通过渗透液泵排出至粗乙醇原料罐中,待重新精馏提浓处理,回收其中少量的乙醇。

渗透侧水的蒸气分压差,推动力越大,透水速度越快、分离效率越高。为尽可能提高推动力,一般原料侧采用正压、真空侧采用负压操作。在同时考虑效率和投资装备成本的情况下,原料侧一般操作压力控制在 0.2~0.3 MPa(G),对应操作温度在 110~120℃;渗透侧压力在 2~3 kPa(A)。膜脱水单元出口物料为气相,直接进入精制塔进行脱轻分离,精制塔为常压操作。具体运行参数如表 2 所示。

表 2 煤制乙二醇副产乙醇提纯装置运行参数

	膜脱水单元	精馏单元
进料量/(kg·h ⁻¹)	630	570
进料含水量(质量分数)/%	<15	~0.3
操作温度/℃	110~120	80~100
操作压力/MPa	0.2~0.3	常压
运行方式	24 h 连续运行	24 h 连续运行

4.2 产品

项目自投产以来,装置运行稳定,产品乙醇纯度>99.5%,含水量<0.5%,甲醇含量<50×10⁻⁶,乙醇综合收率>93%。

(下转第 220 页)

(3) 成本减少项 1: 液氨消耗量, 采用 SNAR 技术可完全替代液氨使用, 据统计液氨使用量为 $0.11 \text{ m}^3/\text{h}$, 按 3 400 元/t 价格计算, 共计 80 万元。

经计算新型 SNAR 除酸脱硝工艺与目前存在的 SCR 工艺的脱硝成本核算相当, 但是, 应用 SNAR 技术后, 能够明显消除蓝烟拖尾现象, 并且不会产生氨逃逸所带来的 SCR 催化剂和省煤器腐蚀及堵塞等问题, 无形的经济效益巨大, 因此, 新型 SNAR 除酸脱硝工艺的应用前景更加广阔。

5 结论

(1) 在天津石化炼油部催化裂化装置上应用了一种新型除酸脱硝工艺, 该工艺技术的高温段 NO_x 的脱除率达 50%~60%, SO_3 的整体脱除率达 60%~80%, 应用后蓝烟拖尾现象明显改善。

(2) 当 SNAR 工艺与 SCR 床层联合应用时, 整体的脱硝效率能够达到 80%~90%, 脱硝效果能够达到与 SCR 技术相当的水平, 通过 DCS 氨逃逸曲线显示, 不存在氨逃逸, 脱硫塔外排废水样氨氮分析并未超标。因此 SNAR 工艺与 SCR 工艺技术联合应用的技术机理也是未来探究的一个方向。

(3) 由于是在烟机后余热锅炉加入还原剂, 不会对催化裂化产品分布产生影响, 更不会影响液化气、汽油、柴油等产品的性质, 停止喷氨后, 减少了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 等硫酸氨盐的生成, 延长了 SCR 催化剂使用寿命, 将节省巨大的成本。

(4) 与传统 SCR 和 SCNR 工艺技术相比, 新型除酸脱硝技术在环保、安全和经济上具有明显的优势, 未来应用前景广阔。

(上接第 215 页)

4.3 经济效益分析

按年产 4 000 t 粗乙醇计, 原粗乙醇直接外售价格约 4 000 元/t, 年销售额 1 600 万元; 采用膜分离-精馏耦合装置提纯后, 年产无水乙醇 3 200 t (乙醇收率 93%), 按当前市场价 7 500 元/t 计销售价格 2 400 万元, 年运行能耗费用约 150 万元, 新增利润 650 万元/a, 经济效益十分明显。

5 结论与展望

针对煤制乙二醇副产乙醇物料, 采用分子筛膜分离-精馏耦合工艺进行提纯分离, 建成年处理

参考文献

- [1] 胡敏, 郭宏昶, 刘宗余. 催化裂化烟气蓝色烟羽形成原因分析与对策[J]. 炼油技术与工程, 2015, 45(11): 7-11.
- [2] 李磊, 金平, 郭东明, 等. FCC 再生烟气中三氧化硫的形成、危害及控制[J]. 当代化工, 2021, 50(5): 1232-1240.
- [3] Shi Y, Shu H, Zhang Y, et al. Formation and decomposition of NH_4HSO_4 during selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 150: 141.
- [4] Li P, Liu Q, Liu Z. Behaviors of NH_4HSO_4 in SCR of NO by NH_3 over different cokes[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, (2): 169-173.
- [5] Menasha J, Rankin D D, Muzio L, et al. Ammonium bisulfate formation temperature in a bench-scale single-channel air preheater[J]. Fuel, 2011, 90(7): 2445.
- [6] 胡敏. 催化裂化烟气三氧化硫排放问题分析与对策[J]. 炼油技术与工程, 2016, 46(9): 1-7.
- [7] 齐文文. FCC 再生烟气中 SO_3 的生成及应对措施[J]. 炼油技术与工程, 2011, 41(1): 6-8.
- [8] 高峰, 负莹, 王海波, 等. 催化裂化再生烟气三氧化硫脱除技术对比分析[J]. 炼油技术与工程, 2022, 52(1): 27-32.
- [9] Yu Wang, Wenzhe Si, Yue Peng, et al. Investigation on removal of NO and HgO with different Cu species in CuSAPO-34 zeolites[J]. Catalysis Communications, 2019, (119): 91-95.
- [10] 马俊飞, 王建峰, 孙颖, 等. 尿素/氰尿酸 SNCR 脱硝特性的试验研究[C]. 《环境工程》2018 年全国学术年会论文集(中册), 2018: 52-54.
- [11] 李曼, 郭中宝, 梅一飞, 等. 小体积进样-离子色谱法测定石膏中三氧化硫[J]. 理化检验, 2014, 50(9): 1158-1159.
- [12] 韩振国, 马胜男, 李振科, 等. 离子色谱法测定煤灰中的三氧化硫含量[J]. 中氮肥, 2021, (1): 55-58.
- [13] 高海山. FCC 烟气 SCR 脱硝装置运行问题分析及解决方案[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2021, 38(4): 39-41. ■

4 000 t 粗乙醇精制装置, 产品符合工业级一等品乙醇产品指标, 有效提升了产品附加值与企业效益。当前我国乙二醇总产能超 2 000 万 $\text{t}^{[2]}$, 在乙二醇市场总体较为低迷的环境下, 实现乙醇副产品提纯、提升附加值将有力提升企业经济效益。该项目的成功实施为该工艺在乙二醇行业的应用推广奠定了基础。

参考文献

- [1] 余从立, 郭海超, 纪祖焕. 透水型分子筛膜在生物燃料乙醇生产中应用的经济性分析[J]. 现代化工, 2019, 39(9): 192-194.
- [2] 朱立强, 付明霞, 王勇, 等. 我国乙二醇生产及市场分析预测[J]. 化学工业, 2023, 41(1): 52-57. ■