

乙二醇与1,2-丁二醇的分离方法研究进展

刘兴伟*

(天津大学化工学院,天津300072)

摘要:综述了乙二醇与1,2-丁二醇分离方法的研究进展,介绍了不同分离纯化技术,主要包括共沸精馏、萃取精馏、萃取与共沸精馏联用、反应精馏、吸附分离等。分析了每种方法的优缺点,指出共沸精馏、共沸精馏与萃取联用的分离技术分离乙二醇与1,2-丁二醇可用于工业规模化生产,吸附分离可用于小规模生产,反应精馏可以作为未来乙二醇纯化技术的发展方向。

关键词:乙二醇;1,2-丁二醇;分离纯化;共沸精馏;萃取精馏;反应精馏

中图分类号:TQ214

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0016-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.004

Advances in methods for separation of ethylene glycol and 1,2-butanediol

LIU Xing-wei*

(Chemical Engineering Institute, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The research progress of the purification technologies for separation of ethylene glycol and 1,2-butanediol is reviewed. The separation and purification technologies, including azeotropic distillation, extractive distillation, extraction combined with azeotropic distillation, reactive distillation, adsorptive separation, and so on, are introduced. The advantages and disadvantages of each method are analyzed. The combination of azeotropic distillation, azeotropic distillation and extraction separation technology can be used for industrial-scale production. The adsorptive separation can be used for small-scale production. The reactive distillation is regarded as the future direction of glycol purification techniques.

Key words: ethylene glycol; 1,2-butanediol; separation and purification; azeotropic distillation; extractive distillation; reaction distillation

乙二醇是一种重要的化工原料,广泛应用于聚酯行业和制作防冻剂。预计2015年我国乙二醇需求将达到1120万t,生产能力约500万t/a,供需缺口仍达620万t^[1]。不同路线制取的乙二醇中的杂质不一样,对应的分离提纯方法也不同。国外主要通过石油路线制取乙二醇,以煤为原料制乙二醇在我国研究得较为成熟。煤制乙二醇粗产品中的杂质1,2-丁二醇很难去除,聚酯级的乙二醇要求纯度高,杂质含量要少,因此煤制乙二醇路线中乙二醇的分离提纯具有重要经济意义和战略意义。研究煤制乙二醇的科研机构比较多,目前国内宣布掌握整套煤制乙二醇技术的集合体主要包括福建物构所、丹化集团、河南煤业集合体、天津大学^[2]、惠生工程、华本能源集合体、华东理工大学^[3-4]、上海浦景、淮化集团集合体、华谊集团等。本文中主要针对煤制乙二醇路线中1,2-丁二醇(BDO)与乙二醇分离方法进行了综述,目前文献报道中的方法主要包括共沸精馏、萃取精馏、萃取与共沸精馏联用、反应精馏和选择性吸附等。

1 气液平衡数据

乙二醇与1,2-丁二醇二者相对挥发度接近,沸点相差不大,根据溶剂手册和IRPTC(国际潜在有毒化学品登记处数据)可知,常压下乙二醇沸点197.85℃,1,2-丁二醇沸点193℃,二者沸点相差4.85℃,难于分离,过多1,2-丁二醇会影响乙二醇的品质^[5]。

作为乙二醇提纯工艺设计和精馏塔设计必备的热力学基础数据,乙二醇与1,2-丁二醇在不同压力下的气液平衡数据十分重要,很多文献对此进行报道。朱连天等^[6]利用改进的Ellis气液平衡釜测定了EG-1,2-BDO二元体系常压下气液平衡数据,分别用Wilson和NRTL模型对实验数据进行热力学关联,实验结果显示,二者共沸点组成(摩尔分率)为乙二醇0.47、1,2-丁二醇0.53,共沸温度为465.91K。陈军航等^[7]采用气相单循环法测定了绝压6.67kPa下1,2-丁二醇与乙二醇二元体系的气液平衡数据,结果发现,此物系共沸温度为395.67K,共

沸组成(摩尔分率)为含1,2-丁二醇0.457、乙二醇0.543。

2 共沸精馏

共沸精馏是向共沸溶液中加入第三组分,提高原组分相对挥发度来实现分离,分为均相共沸精馏和非均相共沸精馏,其中共沸剂的选择对分离效果影响很大。

2.1 均相共沸精馏

均相共沸精馏是加入共沸剂后形成均相共沸体系,原混合物的性质发生改变,再进行三元物系的分离。

Lloyd^[8]验证用间二异丙苯、正辛烯、3-萜烯和月桂烯可作为共沸剂,使含乙二醇的混合醇溶液相对挥发度从1.1提高到1.8,降低了分离难度。Berg等^[9-10]在气液平衡釜中向体系加入共沸剂,其中3-庚酮、环己酮、二异丁基甲酮、甲基异戊基酮、异丁基庚酮、2-甲氧基乙基醚和2,6-二甲基-4-庚酮作为共沸剂,在绝对压力6.7~8.0 kPa下,EG-1,2-BDO的相对挥发度均能提高到10以上。他们进一步实验考察了邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、异丙苯及均三甲苯等芳烃化合物可作为有效的共沸剂。

共沸精馏分离含乙二醇的混合醇溶液报道中,杨为民等^[11]用2种共沸剂I、II分别与混合液共沸,逐步切割并分离提纯乙二醇。塔釜得到质量分数高于99.9%的乙二醇产品。其双共沸剂分离方案如图1。

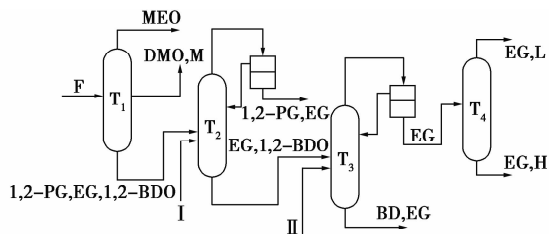


图1 双共沸剂分离乙二醇方案

均相共沸精馏与普通精馏相比提高了乙二醇与1,2-丁二醇的相对挥发度,降低了分离难度。由于新形成的共沸物不分相,与非均相共沸精馏相比,共沸剂回收困难,制约了此项技术的大规模应用。

2.2 非均相共沸精馏

非均相共沸精馏是加入共沸剂后成为2个不互溶的液相。共沸剂的选择对整个共沸精馏的工艺和能耗有重要影响。

关于此项技术报道中,牛玉峰等^[12]选用混合二

甲苯、乙基苯和异丙苯作为初选共沸剂,较优的是混合二甲苯,能使EG与1,2-PG的相对挥发度提高至1.75,共沸温度为137℃,相对选择性较大,可用于分离含有少量EG的1,2-PG溶液。宋高鹏^[13]选用了同伦-Newton联合算法来预测共沸物的组成和沸点,用模糊数学理论选取共沸剂。初选出乙苯、庚烷、二丁醚、苯胺和苯乙烯,优选出乙苯作为最佳共沸剂。通过实验验证塔底1,2-BDO质量分数从47.5%上升到93%,有效分离出1,2-丁二醇。李强^[14]多次重复实验证实,采用EBE作共沸剂,在精馏塔的塔板数为38块,85.3 kPa的压力和回流比为10的精馏条件下,可以很好地分离乙二醇和1,2-丁二醇的混合物,使分离的乙二醇的质量分数可以达到99.7%,回收率达到80.32%,分离效果很好。

类似的报道中,王昭然^[15]从备选的乙苯、庚烷、二丁醚和苯乙烯中选出乙苯作为1,2-丁二醇和乙二醇体系的共沸剂,分离效果最佳。并利用PRO/II进行精馏模拟分离,得出常规精馏分离出质量分数为99.9%乙二醇的工艺参数。他进一步研究,模拟并优化了分离工艺,采用2个减压精馏塔,先通过共沸精馏塔 T_1 将1,2-BDO从塔釜中分离,然后再通过第二个塔 T_2 将共沸剂和EG分离,回收1,2-丁二醇和乙二醇的质量分数达到99%以上。其方案如图2。

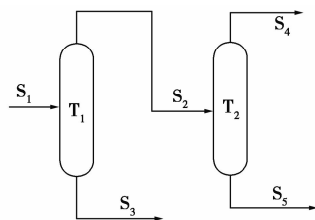


图2 双塔分离乙二醇与1,2-丁二醇

采用非均相共沸精馏分离提纯EG的方法与采用常规精馏相比具有设备简单、共沸剂用量小、效率高、操作灵活等优点,可在工业上实现规模生产。随着研究的加深,非均相共沸精馏技术在EG提纯过程中有望发挥更大作用。

3 萃取精馏

萃取精馏通过向接近精馏塔的顶部连续加入比EG和1,2-BDO沸点更高的溶剂,以改变塔内组分的相对挥发度,达到分离的目的。其中萃取剂的流率、回流比和塔板数对分离效果和能量消耗的影响很大^[16]。

目前采用萃取精馏分离乙二醇的报道非常少,其中 Chen 等^[17]以三甘醇作萃取剂通过双塔萃取精馏的方式分离乙二醇,结果显示,塔顶乙二醇的质量分数可达到 99.9%,与常规精馏相比能耗减少 38.3%,总成本降低 30.6%。他们进一步研究利用热耦合技术,与原工艺相比可以节约 12.8% 的能耗。

萃取精馏法中萃取剂不受共沸体系限制,选择范围较广,操作参数变化范围大,比共沸精馏灵活。萃取剂的沸点较高,分离过程中基本不气化,能耗比共沸精馏低。但萃取剂与共沸剂相比毒性较大、用量较大,高沸点的萃取剂回收较为困难。

4 反应精馏

反应精馏是通过反应精馏塔将化学反应过程和精馏相结合的操作,引入反应挟带剂,使其和乙二醇或 1,2-丁二醇发生快速可逆反应,从而提高原组分的相对挥发度而达到分离目的,被认为是化工过程强化和革新传统工艺的代表性技术^[18]。Shubham 等^[19]提出可以通过与多聚甲醛间歇反应精馏来回回收溶液中的乙二醇。

Dhale 等^[20]提出将乙二醇和乙醛在反应精馏塔内,在阳离子交换树脂的催化下,反应生成醛缩乙二醇。因为新生成的醛缩乙二醇与原来的二元醇相比更容易分离,形成的缩醛再通过反应精馏塔水解成乙二醇。整个工艺复杂,包括第一个生成缩醛的反应精馏塔,第二个分离缩醛的常规精馏塔,还有另外 2 个还原二元醇的水解塔。Zhu 等^[21]研究了 EG 反应精馏过程的综合和优化问题,认为合理设置反应段的位置、改变原料的进料位置、优化持液量等都能改善系统热力学效率并实现能量的更大集成。

由于把化学反应和精馏分离耦合在一个设备中,反应挟带剂与组分反应生成高沸点差的物质,用常规方法就可以进行分离,而且分离的纯度高。但是这项技术还有许多问题有待解决,如间歇反应精馏非稳态特性、反应和精馏过程的最佳匹配和反应物还原等都有待进一步研究,但综合来讲此项技术可以作为未来乙二醇提纯的方向。

5 萃取与精馏联用

萃取精馏联用将萃取和精馏 2 种分离方法耦合在一种工艺中,比单独使用精馏的成本要低^[22]。

肖剑等^[23]使混合醇和萃取剂先通过萃取塔,塔顶产物进入萃取剂回收塔进行回收,塔底产物进入 EG 精制塔进行 EG 提纯。所选的萃取剂包括甲苯、

邻二甲苯、异丙苯、正庚烷、正辛烯、3-庚酮或者二乙二醇二甲醚中的至少 1 种,与传统共沸精馏相比可以节能 31.2%。戴传波等^[24]先将多元醇混合液和共沸剂进入精馏塔中,萃取剂萃取乙二醇,乙二醇与萃取剂的混合物通过常压或减压精馏即可得到高纯度的乙二醇产品,并回收萃取剂进行循环利用。所使用的萃取剂是甲苯、乙苯、二甲苯、二乙苯、甲醇、乙醇、丁醇、水、甲乙醚、二甲醚、石油醚和酮类化合物中的 1 种。共沸剂是苯系芳烃化合物、多碳烷烃化合物、醚类化合物、酮类化合物中的 1 种或几种。

孙璐^[25]通过模拟计算,用苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、辛烷等溶剂来提纯 EG,发现甲苯的萃取效果最佳。通过几种方案对比,发现采用五塔分离能达到很好的分离效果。该方案先从甲醇塔分离出甲醇,侧线分离出草酸二甲酯和乙醇酸甲酯,塔底分离出 EG 等重组分,再经过萃取塔分离出 EG,得到 EG 的质量分数为 99.9%,收率为 88.4%。其五塔分离方案如图 3。

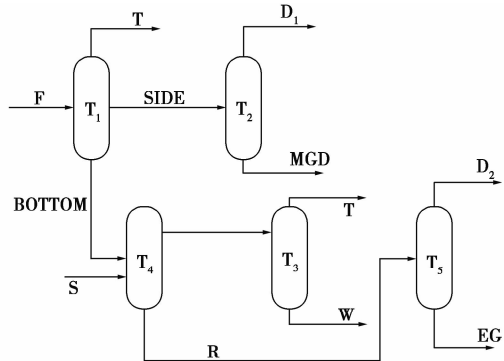


图 3 五塔分离乙二醇方案

李强^[14]将多元醇混合液和萃取剂从精馏塔 T_1 中部常温进料,塔顶得到 EG 和 CPO 的共沸液,塔釜得到高浓度的 1,2-丁二醇。EG 与 CPO 进入萃取塔 T_2 ,在萃取剂 KD 萃取下分离,再用一个精馏塔 T_3 分离 KD 与 EG,可以得到质量分数超过 99.5% 的乙二醇。分离方案如图 4。

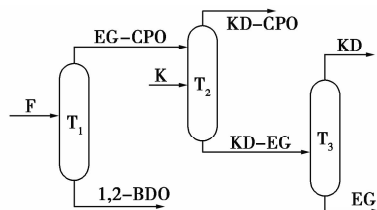


图 4 萃取与精馏联用分离乙二醇方案

萃取与精馏联用技术用于分离 EG 与 1,2-BDO

时,与单一使用萃取或精馏相比,通用性强、操作稳定性高、节能,可用于乙二醇提纯的规模化生产。通过设置萃取剂和共沸剂回收塔,可以实现萃取剂和共沸剂的循环使用,降低成本。

6 吸附分离

吸附分离是对于混合物中某个组分因流固作用力不同而优先得到浓缩,产生选择吸附,实现分离。可用于EG分离的吸附剂主要有沸石、分子筛和离子交换树脂等。

选择性吸附分离EG的报道比较集中在国内专利上,刘俊涛等^[26]用吸附床实现1,2-BDO质量分数超过30%的乙二醇溶液的提纯。采用MFI型沸石为吸附剂,吸附后得到的乙二醇的质量分数大于99.8%,分离效果很好。肖剑等^[27]将含EG的原料与解吸剂1和2分别通入装有非功能性树脂或分子筛的模拟移动床装置。抽出液I为1,2-PG和解吸剂的混合液,抽出液II为1,2-BDO和解吸剂的混合液,抽余液为EG和解吸剂的混合液,通过普通精馏,解吸剂均能实现回收。解吸剂1选自水、甲醇、乙醇或丙酮中至少1种,解吸剂2选自甲醇、乙醇或丙酮中至少1种。其流程如图5所示。

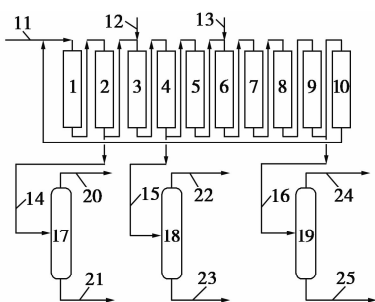


图5 模拟移动床分离乙二醇

钟禄平^[28-29]用待分离混合液与内装非功能性树脂或分子筛的吸附柱接触,1,2-丁二醇被所吸附,吸余液为乙二醇。在温和的操作条件下,吸余液中乙二醇质量分数达到99.99%。他还进一步研究,将含少量1,2-丁二醇(质量分数为15%)的乙二醇溶液和解吸剂通入内装吸附剂的模拟移动床装置,抽余液经精馏塔分离,塔顶采出解吸剂,塔釜得到EG。解吸剂选自水、甲醇、乙醇或丙酮中1种或几种,该方法与相同分离效果的共沸精馏相比,总能耗节省34%。

选择性吸附分离EG和1,2-BDO与精馏相比,工艺简单、操作便捷、设备占地面积小、成本较低,但存在吸附剂寿命短、可连续性差等问题。由于不需

要高温高压,操作条件温和,乙二醇不会发生聚合,此项技术可用于少量乙二醇分离提纯。

7 结论

煤制乙二醇在我国被视为可替代石油路线的乙二醇的制取方法,受到诸多关注。开发经济有效的乙二醇-1,2-丁二醇分离方法对乙二醇的广泛应用有重要意义。目前关于乙二醇与1,2-丁二醇的分离方法报道中,实现工业化规模生产的只有共沸精馏。共沸精馏分离纯度高,可大量连续生产,但设备复杂、能耗高、投资成本较大;并且共沸精馏受共沸体系制约,操作参数变动不灵活。萃取与精馏联用既有萃取技术低能耗的优点,又有精馏技术分离纯度高优点,是一种很有发展潜力的可用于乙二醇分离的技术。其他正在研究的分离方法如萃取精馏、反应精馏、选择性吸附等分离方法,工艺简单、操作简便、设备占用面积小、节能经济,但各自存在许多还未攻克的弱点,例如可连续性差、催化剂失活和溶剂回收困难等,距离工业化生产还有一段路要走,需要投入更多的研究。各种方法都有优势劣势,在实际应用中要根据实际情况来选择合适的方法。

参考文献

- [1] 周张锋,李兆基,潘鹏斌,等.煤制乙二醇技术进展[J].化工进展,2010,29(11):2003-2009.
- [2] 赵玉军,赵硕,王博,等.草酸酯加氢铜基催化剂关键技术与理论研究进展[J].化工进展,2013,(4):721-731.
- [3] 惠胜国.草酸二甲酯催化加氢制乙二醇反应机理的研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [4] 刘会杰.草酸二甲酯加氢制乙二醇Cu/SiO₂催化剂改性研究[D].上海:华东理工大学,2010.
- [5] Verevkin S P. Determination of vapor pressures and enthalpies of vaporization of 1,2-alkanediols[J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 24(5):23-29.
- [6] 朱连天,阎建民,肖文德,等.乙二醇-1,2-丁二醇二元体系汽液平衡数据的测定及关联[J].化学工程,2012,40(7):34-37.
- [7] 陈军航,陈卫航,张婕,等.真空下1,2-丁二醇-乙二醇二元体系气液平衡数据的测定及关联[J].天然气化工,2013,38(4):55-59.
- [8] Lloyd Berg. Separation of propylene glycol from ethylene glycol by azeotropic distillation:US,5425853[P]. 1995-06-20.
- [9] Berg L. Separation of 2,3-butanediol from propylene glycol by azeotropic distillation:US,4935102[P]. 1990-06-19.
- [10] Berg L. Recovery of ethylene glycol from butanediol isomers by azeotropic distillation:US,4966658[P]. 1990-07-05.
- [11] 杨为民,肖剑,钟禄平,等.分离合成气制乙二醇产物的方法:CN,102372596[P]. 2012-03-14.

低温晶化改善体系的过饱和度,在较高温度晶化条件下,用等量的纯水替换体系介质,从而降低 SAPO-34 分子筛生长溶液的浓度,合成出了粒径在 160 ~ 550 nm 的 SAPO-34 纳米分子筛。此外,他们还采用 H₂O₂ 氧化的方法脱除模板剂来避免分子筛骨架结构破坏、不可逆的团聚等影响,以保持分子筛最初的骨架结构。从实验结果可以看出,作为 MTO 反应的催化剂,随着 SAPO-34 分子筛粒径的减小,反应活性明显增强、催化剂的寿命延长,其中,粒径为 160 nm 的 SAPO-34 分子筛表现出最优的催化活性与寿命,烯烃选择性和催化寿命分别为 94.9% 和 10 h。于吉红等^[11]也报道了一种通过加入特定溶剂来控制反应凝胶的浓度合成纳米片状结构的 SAPO-34 分子筛的方法,用该方法合成出的 SAPO-34 分子筛粒径范围在 20 ~ 300 nm。

2.2 模板剂的影响

模板剂又称结构导向剂,是指在分子筛晶化过程中起着结构模板、空间填充和平衡骨架电荷等作用的一类物质,它对引导分子筛形成其特殊结构起着主要的作用。对于 SAPO-34 分子筛的合成,模板剂的使用种类主要包括四乙基氢氧化铵 (TEAOH)、三乙胺 (TEA)、吗啉 (Mor) 和二乙胺 (DEA) 等,其中

不同模板剂所合成 SAPO-34 分子筛的粒径范围又不尽相同。研究者普遍认为,TEAOH 所合成的 SAPO-34 分子筛粒径较小,甚至可以达到纳米级,而 Mor 更利于合成粒径较大的 SAPO-34 分子筛。由于对单一模板剂有大量研究报道,在此不过多赘述,主要介绍复合模板剂对合成 SAPO-34 分子筛粒径的影响。

刘红星等^[12-13]利用 Mor 作为主模板剂,少量 TEAOH 作为辅助模板剂,合成了 SAPO-34 分子筛,并对其性能进行了分析表征。结果表明,利用复合模板剂合成的分子筛粒径远远小于单模板剂合成的分子筛,当 $n(\text{Mor}) : n(\text{TEAOH}) = 4$ 时样品的粒径最小,平均粒径为 1.8 μm 。Najafi 等^[14]利用 2 种和多种模板剂的复合,水热合成纳米 SAPO-34 分子筛。结果表明,复合模板剂是合成纳米 SAPO-34 分子筛的一种有效方法,所合成出的分子筛粒径范围在 100 ~ 350 nm。通过对所合成分子筛的表征结果可以看出,模板剂种类不仅对 SAPO-34 分子筛的粒径产生影响,还会对其结晶度和比表面积产生影响。当采用 TEOH、TEA、Mor 和 DEA 作为复合模板剂时,所合成的 SAPO-34 分子筛具有最大的比表面积,可达 673.85 m^2/g 。

(上接第 19 页)

- [12] 牛玉峰,刘振华,乔凯,等.非均相共沸精馏分离乙二醇及 1,2-丙二醇的研究[J].当代化工,2011,40(6):560-561.
- [13] 宋高鹏.共沸精馏分离乙二醇-丙二醇-丁二醇物系的研究[D].天津:天津大学,2006.
- [14] 李强.从混合醇中分离乙二醇的研究[D].长春:吉林大学,2014.
- [15] 王昭然.合成气制乙二醇产物的分离工艺研究[D].上海:华东理工大学,2011.
- [16] De Figueiredo M F, Brito Karoline Dantas, Ramos W B, *et al.* Effect of solvent content on the separation and the energy consumption of extractive distillation columns[J]. Chemical Engineering Communications, 2015, 202(9): 1191-1199.
- [17] Chen Yi-Chun, Hung Shih-Kai, Lee Hao-Yeh. Energy-saving designs for separation of a close-boiling 1,2-propanediol and ethylene glycol mixture[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(15): 3828-3843.
- [18] Malone M F, Doherty M F. Reactive distillation[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 3953-4404.
- [19] Shubham P Chopade, Man Mohan Sharma. Acetalization of ethylene glycol with formaldehyde using cation-exchange resins as catalysts: Batch versus reactive distillation[J]. Reactive and Functional Polymers, 1997, 34(1): 37-45.
- [20] Dhale A D, Myrant L K, Chopade S P, *et al.* Propylene glycol and ethylene glycol recovery from aqueous solution via reactive distillation[J]. Chem Eng Sci, 2004, 59: 2881-2890.
- [21] Zhu Fanghong, Huang Kejin, Wang Shaofeng, *et al.* Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns (IV): Application to a high-purity ethylene glycol reactive distillation column[J]. Chem Eng Sci, 2009, 64: 3498-3509.
- [22] Chen Yi-chun, Li Kung-ling, Chen Cheng-liang, *et al.* Design and control of a hybrid extraction-distillation system for the separation of pyridine and water[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(31): 7715-7727.
- [23] 肖剑,钟禄平,陈亮.分离乙二醇,丙二醇和丁二醇的方法:CN, 102372601 [P]. 2012-03-14.
- [24] 戴传波,潘高峰,刘艳杰.一种共沸精馏与萃取耦合技术分离乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的新方法:CN, 103772148 [P]. 2013-07-08.
- [25] 孙璐.乙醇酸甲酯-乙二醇气液平衡测定及草酸二甲酯加氢制乙二醇产物的分离工艺研究[D].上海:华东理工大学,2007.
- [26] 刘俊涛,王万民,刘国强.乙二醇精制的方法:CN, 102219641 [P]. 2011-10-19.
- [27] 肖剑,钟禄平,陈亮.分离乙二醇,丙二醇和丁二醇的方法:CN, 102372601 [P]. 2012-03-14.
- [28] 钟禄平,肖剑,卢咏琰.乙二醇和丁二醇的分离方法:CN, 102372598 [P]. 2012-03-14.
- [29] 钟禄平,肖剑,卢咏琰.分离乙二醇和丁二醇的方法:CN, 102372599 [P]. 2013-03-14. ■