

发展天然气制乙二醇产业可行性研究

林晓霞 王荣堂 张克德 (新疆生产建设兵团天盈石油化工有限公司, 新疆 阿拉尔 843300)

刘景刚 (新疆天业集团天智辰业化工有限公司, 新疆 石河子 832000)

摘要: 天然气制乙二醇的方法较多, 依据天然气化工生产现场的实际情况, 优选合适的生产乙二醇的方法, 获得最佳的乙二醇产能, 为天然气化工创造最佳的经济效益。经过各种合成的方式, 将天然气合成为合成气, 或者通过天然气生产乙烯, 经过对乙烯的进一步加工处理, 得到乙二醇等方法, 生产出更多的合格的乙二醇产品, 满足化工市场的需求。

关键词: 天然气; 乙二醇; 可行性分析

Abstract: There are many methods to make ethylene glycol by natural gas. According to the actual situation of the natural gas chemical production site, the appropriate ethylene glycol production method is preferred to obtain the best ethylene glycol production capacity and create the best economic benefits for the natural gas chemical industry. After various synthesis ways, natural gas is synthesized into synthetic gas, or through natural gas production of ethylene, after further processing of ethylene, to get ethylene glycol and other methods, to produce more qualified glycol products, to meet the needs of the chemical market.

Key words: natural gas; ethylene glycol; feasibility analysis

0 引言

乙二醇 (MEG) 是重要的基础化工原料之一, 广泛用于聚酯和防冻剂的生产。随着聚酯生产能力的逐年提高, 乙二醇的需求量大大增加。2007 年全球乙二醇消费量仅为 1827 万 t, 2016 年增至 2666 万 t。近十年来, 全球 EG 消费的平均增长率高于 45.90%。其中, 中国的 EG 消费增长率最快, 约为 98.03%。因此, 中国的乙二醇消费量跃居世界前列, 占全球乙二醇消费量的 50% 以上。然而, 中国的乙二醇生产能力和产量远远不能满足实际需求, 进口依存度一直高于 60%。如何提高我国乙二醇的自给率, 用我国丰富的资源替代我国稀缺的石油资源生产乙二醇, 一直是我国政府和企业的目标。

主要的乙二醇生产技术包括油基、煤基和天然气基路线。以乙烯为原料, 采用油蒸汽裂解技术生产乙二醇, 是目前最传统、最成熟的工艺路线。成熟和广泛应用的 OTEG 工艺主要包括两个步骤: 第一步是 C_2H_4 氧化制环氧乙烷, 第二步是环氧乙烷水合制乙二醇。这条线路严重依赖石油, 然而, 中国的能源结构是丰富的煤和较少的石油。另外, 由于配套乙烯装置及其生产能力的限制, OTEG 路线的生产难以快速增长。因此, 煤制乙二醇 (CTEG) 工艺路线越来越受到重视。特别是, 2011–2018 年, 中国煤基乙二醇的年产量从零增加到 350 多万 t, CTEG 技术的市场份额超过 35%。目前, 中国已有 20 多家 CTEG 工厂采用三步法 (即煤炭气化合成气、草酸二甲酯合成气、草酸二甲酯加氢生产乙二醇) 成功运行。因此, 本文选择了这一技术。由于我国西北地区天然气储量丰富, 价格低廉, 天然气制乙二醇 (NGTEG) 工艺路线也已走向工业化。例如, 2018 年新疆天盈石油化工有限公司成功测试了第一套天然气乙二醇项目。此外, 目前中国正在建设三个以上的 NGTEG 新厂。

1 天然气制备乙二醇流程概述

和 GTEG 工艺的最大区别在于 NGTEG 工艺的合成气是由天然气非催化部分氧化技术生产的。它涉及一系列复杂的化学反应, 如重整反应、燃烧反应、水煤气变换反应和其他副反应。由于天然气原料中含有 H_2S 、硫醇等杂质, 在重整反应前必须先进行脱硫。天然气成分与新疆 NGTEG 天然气厂相同。由于天然气中含有少量氢, 将其加热到 250–300℃, 然后进入钴钼加氢催化反应器, 在该反应器中有机硫被转化为可高度处理的 H_2S 。天然气中的 H_2S 最终在氧化锌反应器中被除去。预热后, 将纯化天然气、氧气和蒸汽混合, 送入无催化剂的气流携带式反应器重整装置。反应产生的高温合成气进入余热锅炉回收能量, 副产 4.0MPa 饱和蒸汽。经过冷却的合成气通过天然气预热器和锅炉给水预热器进一步冷却, 并进入合成气洗涤器。为了获得合成气的 H_2/CO 比值, 可以改变 NGTEG 工艺中原料蒸汽的数量。

2 天然气制备乙二醇的方法分析

通过优选天然气制乙二醇的方法, 可获得最佳的乙二醇产能, 因此需要合理设计生产工艺技术措施, 优化催化剂体系的设计与应用。优选方案要研究催化剂体系的价格、性能、生产工艺的安全控制问题, 满足天然气化工生产的安全性, 达到最佳的乙二醇回收率。

在使用天然气制备乙二醇的过程中, 由合成气直接合成 MEG 是可能的, 但需要 1300–7000 大气压, 温度高于 200℃, 产率很低。以甲醇、甲醛或其他 C_1 化合物为起始原料, 可以用合成气生产的 MEG 合成路线称为间接路线。一些例子包括甲醛的氢甲酰化反应, 一氧化碳在甲醇中的氧化偶联, 甲醛的羰基化。甲醛的酸催化羰基化反应是通过 Koch 机理进行的, 从底物的质子化开始得到一个正碳离子, 在碳–碳键形成过程中经

过 CO 加成得到一个共振稳定的正碳离子。加水和随后的去质子化反应生成乙醇酸 (GA)。乙醇酸作为 MEG 的中间体,用甲醇酯化生成乙醇酸甲酯 (MG),最后加氢生成 MEG。杜邦法通过甲醛羰基化合成 MEG,以硫酸为催化剂,产率超过 96%。这个反应需要 900 大气压的 CO 和 150~200℃ 的温度。杜邦工艺中的所有反应物都是由煤制合成气制备的。使用矿物酸和高压 CO 的腐蚀反应条件导致该技术在 1968 年停止。用固体酸代替硫酸使甲醛羰基化重新引起人们的兴趣。固体酸比无机酸有许多好处,包括催化剂易于回收,酸性更强,腐蚀性更小。甲醛羰基化反应的高压要求是由于 CO 在液相中的低溶解度。在原有的杜邦工艺中,水是唯一的溶剂,在 150℃ 和 60 大气压下,CO 在水中的溶解度仅为 0.054mol/l。

甲醛经 MF 酸催化羰基化反应生成 MG 和 MMAc。这些产物被称为 C₂ 化合物,是乙二醇的前体。二甲醚、二甲基甲酰胺和碳质固体是主要的副产物。对 C₂ 化合物的选择性受甲醛来源和反应体系中甲醇浓度的影响。甲醇溶液中甲氧基甲醇的产率最低,主要是由于过量的甲醇反应生成二甲醚和二甲基甲酰胺。多聚甲醛只需要少量的甲醇就可以防止聚甲醛的形成,并且 C₂ 产品的产率更高。1,3,5-三聚硅氧烷不需要额外的甲醇,因此 C₂ 产品的产率最高。二甲基硅氧烷的 C₂ 产率介于多聚甲醛和 1,3,5-三聚氧烷之间。还发现 DMM 比多聚甲醛更容易通过气相 CO 进行羰基化。研究表明,甲醛、甲氧基甲醇和二甲基甲酰胺被认为是与甲醛的羟基和甲氧基碳正离子处于平衡状态。这些物种的相对丰度取决于甲醇和水的浓度。碳正离子中间体的羰基化反应被认为是形成 C₂ 化合物的限速步骤,这一过程还受到 MF 释放 CO 的限制。碳正离子中间体也可以参与碳沉积物的形成,因此,需要高 CO 分压来提高 C₂ 化合物的产率,并最大限度地减少碳的形成。

3 试验设计与分析

3.1 试验设备

乙二醇蒸馏脱醇塔一次冷却器采用 AC800-WFM 板式冷却器。经与东华科技设计方沟通后,将该处换热器更换为列管换热器,但在将列管换热器投入生产和使用的过程中发现,该列管换热器的换热面积不足,只能将回流温度控制在 130℃ 以下,且该列管换热器的紫外透过率 UV 值较低,必须进行脱醛处理,才能达到工业用乙二醇的要求。

3.2 试验方法

采用天然气制乙二醇工艺生产。结果表明,随着脱醇塔回流温度的升高,产品塔测采紫外透射率直线下降;试验过程中,通过改变脱醇塔的回流速度、塔釜蒸汽量、塔釜采出量,均不能降低回流温度,增加乙二醇的 UV 值。为降低回流温度,在回流罐中通入一定数量的萃取剂。在回流温度由 130℃ 降至 80℃ 的情况下,通过采样和分析得到乙二醇 UV 值有很大提高。

3.3 试验结果分析

在生产过程中,在脱醇塔回流罐中未加入萃取剂及加入萃取剂后乙二醇产品塔乙二醇 UV 值的提高入表 1。

加入的萃取剂对 UV 值的影响:

表 1 脱醇塔回流罐中
加入萃取剂前后各取 100 个数据算平均值

波长	加入萃取剂前	加入萃取剂后	UV 值增长率
220nm	79.47%	84.35%	4.88%
250nm	90.39%	94.63%	4.24%
275nm	91.38%	95.46%	4.08%
350nm	99.98%	99.99%	0.01%

从表 1 可以看出,在经过加入萃取剂前后各 100 组数据取平均值,220nm 波段 UV 值自 79.57% 提高到 84.35%;250nm 波段 UV 值自 90.39% 提高到 94.63%;270nmUV 值自 91.38% 提高到 95.46%;350nm 波段 UV 值自 99.98% 提高到 99.99%。

4 小结

综上,从数据可以看出,脱醇塔顶回流罐内加入萃取剂对乙二醇 220nm、250nm、275nmUV 值影响很大,并且可以减少脱醛处理,降低成本。

参考文献:

- [1] 郭勤,苗瑾超,张宏举,孙斌,邵鹏飞.阿克苏发展天然气制乙二醇产业可行性研究[J].江西化工,2019(02):69-72.
- [2] 韩红梅.我国煤炭深加工产业发展现状及形势分析[J].煤炭加工与综合利用,2014(08):1-10+14.

作者简介:

林晓霞(1992-),女,本科,新疆生产建设兵团天盈石油化工有限公司。

王荣堂(1991-),男,大专,新疆生产建设兵团天盈石油化工有限公司。

张克德(1992-),男,本科,新疆生产建设兵团天盈石油化工有限公司。

刘景刚(1981-),男,大专,新疆天业集团天智辰业化工有限公司。