

丁二醇(BDO)的生产问题分析与解决措施

彭永波

四川天华有限公司 四川 泸州 646207

【摘要】我国 1,4-丁二醇的研究开发始于 20 世纪 60 年代末期, BDO 生产始于 20 世纪 90 年代, 但发展较为缓慢。根据统计 2020 年我国 BDO 产量为 144.7 万吨。延长石油 10.4 万吨装置 2020 年 11 月才开始出产品, 若不计其产能, 2020 年 BDO 行业平均开工率为 68.3%。考虑到部分产能具有落地的不确定性, 同时考虑后续还会陆续有新的企业加入扩产或新建行列, 预计到 2025 年我国 BDO 产能将超过 350 万吨/年。现在我国已经有的顺酐生产装备, 进行适当的技术改良之后, 能够实现不需要把顺酐溶液分离就可以制造出品质上乘的 1,4- 丁二醇。实现成本的最低化, 效益的最优化发展态势。

【关键词】丁二醇(BDO); 生产; 解决措施;

目前, BDO 生产原料有电石、氢气、甲醇, 辅料有硝酸钠、碳酸氢钠, 有多种过程中间产物和副产品, 原料涉及固、液、气三相物料, 液相有高沸物和低沸物; 工艺单元多, 有乙炔气制备单元、甲醇氧化制甲醛、变压吸附制氢、甲醇裂解制氢、炔化反应装置、BYD 精馏装置、BYD 脱离子装置、低压和高压加氢反应装置和 BDO 精馏装置, 生产流程长, 设备数量多、类型多; 催化剂有固定床型的铁钼催化剂、负载镍催化剂、铜锌催化剂, 淤浆床型有铜铈催化剂和海绵镍催化剂。

1. 丁二醇(BDO)发展概况

从生产工艺来看, 从投资成本呢, 制造周期以及其负面影响等因素综合考虑, 炔醛法和正丁烷 / 顺酐法是目前世界上最主要的生产 BDO 的工艺。在国内我国自建国初期就开始对 1,4- 丁二醇的生产工艺进行了研究, 但由于技术等一系列的原因, 我国 1,4- 丁二醇产量较少, 国内市场所需 1,4- 丁二醇大部分依赖进口。近年来, 世界 BDO 的生产技术不断成熟, 现在全球新建的多个 BDO 装置, 大多数位于中国, 我国目前的 BDO 已经实现了自给自足。近年来市场上 1,4- 丁二醇的衍生应用的非常多, 如美国 1,4 丁二醇的消费趋势是 PBT 树脂的增长是最快的, 2000 年美国生产 THF 的大约 177 kt, 约消费 1,4 丁二醇 226kt。而西欧生产的 1,4 丁二醇有一半以上是自用的。从欧美地区的消费结构来说, 只要是用于电子电器和汽车工业的 PBT 和 GBL 使用的增长速度最快, 而和欧美消费结构不同的亚洲, 主要是氨纶、PBT 和 PU 的进一步繁荣刺激了 1,4- 丁二醇, 其发展比较迅速。未来 BDO 需求增长一方面依靠传统下游 PTMEG 等增长拉动, 另一方面新兴领域 PBAT、PBS 等将成为重要的驱动力量。PTMEG 主要用作氨纶, 随着消费需求升级及消费观念转变, 氨纶应用范围不断扩大, 表观需求稳定增长, 2015-2020 年均消费增长率高达

9.8%; 预期随着市场对氨纶的接受度提升, 未来氨纶仍将保持较快增长, 从而带动 PTMEG, 进而带动 BDO 消费增长, 此领域需求增速按 9% 测算。PBT 主要应用于纺丝、光缆、工程塑料、色母粒、薄膜等领域, 其中纺丝已经成为 PBT 最大的应用领域, 占 PBT 消费总量的 40%, 工程塑料为第二大应用, 光缆第三。随着技术的推广和市场的不断成熟, 纺丝领域的需求量仍将有所期待。工程塑料对 PBT 的需求量也在缩减, 尤其 2018 年汽车行业销量出现 30 年来首次负增长。但随着新能源汽车的普及以及电子电器行业的发展, 改性领域对 PBT 的需求量也将呈增长趋势。5G 商用会推动网络设备和终端设备、信息服务等行业收入的增长, 带动 PBT 在光缆领域的用量增长。

2. 丁二醇(BDO)的生产问题分析与解决措施

BDO 反应器催化剂运行问题。首先, BDO 反应器的催化剂操作在连接装置的前后部分中起着关键作用。BOD 镍催化剂的运行周期有时长或短, 严重影响装置的长期运行。BDO 生产严重受催化剂运行天数的影响, 催化剂运行质量将直接影响每个生产单位的消耗量。镍催化剂的设计使用寿命为 6-9 个月。由于催化剂操作不良, 丁醇快速增加, 操作成本严重增加。第二是解决方案改为解决措施。密切关注新鲜氢气的质量波动和下降情况, 并及时报告; 技术改造增加了氢气压缩机入口氢气在线分析仪; 在高负荷运行期间, 有必要增加氢气供应。当催化剂期结束时滤布损坏且无法维持回收率时, 反应器的催化剂在低负荷下运行约 15 天, 杂质增加且负荷低, 导致精制储罐的液位低于 10%, 丁二醇显著上升。确保反应器中稳定的精 BYD 浓度, 以保护 BDO 催化剂。采用过滤精度高的滤芯, 尽可能避免储罐的低液位运行, 液位不低于 15%。

甲醛循环塔在更换塔盘(底部 9 层)后工况不稳定,

下段压差偏高, 温度梯度改变。首先, 催化剂丁醇上涨期间因为下段压差显示故障, 无法参考根部阀切不出来无法处理, 在精馏塔出现问题时无法及时发现调整, 该塔开停次数多, 可能造成 BYD 内其他杂质出现带到下游影响催化剂。解决措施: 停车后对压差进行了处理, 加大对甲醛循环塔操作的优化, 保证该塔正常运行, 请专家对该塔进行重新计算, 考虑塔盘是否需要重新进行优化改造。

催化剂毒物造成催化剂中毒。首先, 从催化剂卸出外观和平时对铜离子的监测认为本次催化剂应该不是铜离子中毒; 对铁离子进行监测, 精制 BYD 溶液和 BYD 储罐中监测到铁离子出现过 2 次异常样, 后面对原材料甲醛等和进系统的水取样确认后未发现异常, 疑铁离子短时间从前系统带入。解决措施: 今后需加强对滤芯安装质量的监管, 大丁滤芯根数 48 根, 滤芯的结构容易损坏, 增加串联过滤, 保证前过滤器出问题的情况下起到二次拦截作用。滤芯采购质量检查, 对外观不合格的滤

芯不使用; 加强 pH 值的监控, 适当提高 pH 运行, 保证铜离子等的沉淀脱除; 建议对原材料如甲醛在定期取样时同时分析铁离子。

总之, 通过创新技改与管理提升, 精准施策, 设备运行周期大幅延长, 生产过程稳定, 最终促使产量提升, 消耗降低, 实现优质高产并低耗能。由于 BDO 生产工艺流程长、设备故障点多, 只有严格遵守操作规程, 严控过程质量指标, 严把设备检修质量关, 才能稳定装置生产运行; 同时需要针对日常问题加强分析总结, 对故障点全面分析深入研究, 针对故障原因大力创新改进, 进一步提升生产效果。

【参考文献】

[1]赵淑战.全球 1,4-丁二醇供需状况[J].国内外石油化工快报,2019.

[2]文伯.1,4-丁二醇的生产技术与市场分析[J].乙醛醋酸化工,2021.