

# 煤制乙二醇生产工艺进展分析

梁宇通 (中国成达工程有限公司, 四川 成都 610049)

**摘要:** 煤制乙二醇是对当前我国的煤炭资源进行合理利用而开展的乙二醇生产工艺, 有利于推动资源的可持续发展。在本文, 将对我国煤制乙二醇的主要生产工艺进行分析, 总结煤制乙二醇技术的发展历史, 并且提出煤制乙二醇存在的风险及方法措施进行说明, 为推动我国煤制乙二醇技术的进一步发展提供参考。

**关键词:** 煤制乙二醇; 生产工艺; 进展; 风险

## 1 前言

作为最为基础, 且需求量非常大的化工原料, 乙二醇能够生产多种化工产品, 例如防冻剂、润滑剂、增塑剂、聚酯纤维、非离子表面活性剂、油墨、涂料等产品, 其应用范围非常广泛。其中消耗量最大的为聚酯消费, 我国当前的乙二醇进口量为上千万吨, 进口依赖度超高70%, 存在巨大的市场缺口。并且随着聚酯产能的不断提升, 对乙二醇的需求将进一步加强, 乙二醇对于推动我国国民经济健康持续发展有着重要作用。乙二醇的生产工艺路线一般分为石油路线与非石油路线, 从全球范围来看, 乙二醇的生产方式及生产装置主要为石油路线, 也称之为乙烯路线, 简单来说就是在就是在甲烷、银催化剂或者是  $H_2$  稳定剂氧化物抑制剂作用下, 乙烯直接被氧气氧化成为环氧乙烷, 之后再与水直接作用, 生产乙二醇。

乙烯路线作为应用最为广泛的乙二醇制作工作, 其工艺流程更加的完善与成熟, 但是过程中却需要消耗大量的水, 生产过程中产生大量副产物, 并且生产原料会受到石油价格的影响而出现较大的波动, 对于石油资源的依赖性非常大。石油生产工艺与我国少气、少油的能源结构特点是不相适应的, 作为煤炭资源较为丰富的国家, 我国不断开发以煤炭为原料生产乙二醇的工艺方法, 也就是煤制乙二醇, 该方法与我国的能源结构更为符合, 对于推动能源的可持续发展意义重大。当前, 我国对于煤制乙二醇的研究非常重视, 并且已经发展成为煤炭行业的焦点。笔者在对煤制乙二醇的工艺方法及其发展路线进行研究, 总结出煤制乙二醇生产中的风险, 相应的提出方法措施, 为推动煤制乙二醇技术的进一步发展起到参考作用。

## 2 煤制乙二醇主要工艺

煤制乙二醇技术主要是利用煤炭气化后产生的合成气生产乙二醇, 主要的工艺方法包括甲醛羰化法、合成气直接合成法以及草酸酯合成法, 具体内容如下:

### 2.1 甲醛羰化法

甲醛羰化法就是指甲醛与 CO 在强酸催化剂的共同作用下生成乙醇酸, 之后将乙醇酸气话之后加入氢生成乙二醇。该工艺最初是由美国杜邦公司研发的, 但是该方法对于反应环境的要求较高, 原材料对于设备的腐蚀性也非常严重。之后在不断的改造之后, 将操作空间的

压力降低至 7MPa, 但是该压力仍然较大, 对于生产压力较大, 为此被逐渐放弃。

### 2.2 合成气直接合成法

将煤炭气化后的合成气在原理上是具备直接合成乙二醇的条件的, 美国杜邦公司也通过 CO、Ru、Rh 等配合物作为催化剂的基础上实现了乙二醇的合成。经过不断的改善, 最终实现了将合成气在 60~100MPa 的环境下生产乙二醇, 但是生产过程中却会释放大量的酸酯类副产物。

### 2.3 草酸酯合成法

CO 经过草酸酯合成乙二醇的工艺最初是由日本研发出来的, 该工艺最初是通过使用  $CuCl_2/PdCl_2$  作为催化剂, 在液态状态下, 通过 CO、 $O_2$ 、 $CH_3OH$  的共同反应生产草酸酯, 之后加入氢生产出乙二醇, 但是该生产工艺的反应副产物较多, 对于设备的腐蚀性也较为严重。之后在日本与美国公司的联合开发下, 实现了草酸二烷基酯生产工艺, 该工艺就是将亚硝酸丁酯作为活性剂, 在 8~11MPa 以及 90~110℃ 环境下反应生产草酸酯, 该工艺改善有效的避免了设备腐蚀问题。但是整体来说, 在液态状态下合成的草酸酯容易导致催化剂活性组分流失, 并且对于反应过程中生成的水分也要求严格控制, 这些因素影响了该生产工艺的工业化。之后日本公司逐渐研发实现了气体状态下生成乙二醇的工艺, 并且对于反应环境的压力及温度要求都逐渐降低, 同时实现了长时间的稳定连续运行, 初步实现了草酸酯合成法的小型工业化。

## 3 我国煤制乙二醇工艺进展

在上世纪七十年代末期, 我国开始展开煤制乙二醇的研究与实验, 首先对 CO 催化剂制作草酸酯及其衍生物技术展开了研究, 参与研究的主要单位包括中国科学院物质结构研究所、华烁科技股份有限公司、华东理工大学、天津大学等。

其中中国科学院物质结构研究所从上世纪八十年代初期开始展开 CO 气相催化合成草酸酯并加氢制作乙二醇的研究, 从小计量的模式实验, 到与化工企业的合作投入正式生产实验, 完成了万吨级的工业实验。并且在 2009 年于内蒙古通辽市建立了 200kt 的煤制乙二醇示范项目, 实现了煤制乙二醇的工业化生产, 并且在世界范围内首次实现了全套煤制乙二醇工业化生产。该实

验推动了我国煤制乙二醇的整体发展，先后建成了5套大体量煤制乙二醇设备，建设了全国最大的煤制乙二醇生产基地；2021年在陕西建成180万吨级煤制乙二醇项目，实现了煤制乙二醇的工业化生产。

华烁科技股份有限公司从2006年开始了煤制乙二醇中三种关键催化剂的研究，并且在2009年投入了工业化试验，在2011年的实验中实现了装置全打通流程，并且通过了国家能源局的验收，之后积极筹建煤制乙二醇项目，于2020年9月建成40万吨级煤制乙二醇项目。

天津大学开展煤制乙二醇成套技术的开发研究工作始于上世纪九十年代，并且得到了国家“九五”科技攻关计划、“十一五”科技支撑计划的支持。其带领开发的催化剂使得生产过程中的贵金属负载量明显降低，若是能够顺利实现工业化生产，则意义非常重大。在2003年，天津大学完成了3t/a的草酸乙二酯模拟实验，在2009年完成了30t/a的草酸二甲酯中级实验、草酸二甲酯加氢实验，2012年完成了1500t/a草酸二甲酯中级实验。2014年，天津大学与贵州鑫晨煤化工集团合作建设了千吨级别的黄磷尾气制乙二醇的实验装置，并且通过了中国石油与化学工业联合会组织的专家考核，在同一装置上，通过加入同样的催化剂，只是对操作条件加以改变就能够利用黄磷尾气选择性的生产乙二醇与乙醇，该项目已于2015年底交付使用。

中石化将“积极发展煤化工”列为“十二五”期间的发展目标任务。煤制乙二醇技术是其“10条龙”项目之一，由中石化上海石油化工研究院负责，自主开发了羰化、加氢催化剂及整个工艺流程。

## 4 用煤制造乙二醇存在的问题

### 4.1 原料浪费与环境污染

在使用煤炭制造乙二醇的工艺中，是通过一氧化碳、一氧化氮、氧气及亚酯气互相反应，这些物质中都含有一定量的惰性气体，同时，在反应过程中，会出现甲烷、二氧化碳、二氧化氮等杂质出现。随着这些气体的不断积累，就会对正常的化学反应产生影响，所以要持续性地对这些气体进行排出。但这些气体排出的同时，一氧化氮、一氧化碳、亚酯气、甲醇等有用的气体也会随之被排放出来，不仅产生了原料的消耗，也导致了空气的污染。鉴于此，应当设置相关的塔设备对排放气体中的原料气体进行回收，防止空气污染的同时，节约了资源，可以有效控制成本。

### 4.2 催化剂寿命降低

在一氧化碳偶联反应制备草酸酯的反应中，一般常用含有Pd元素的贵金属作为催化剂。如果这种催化剂遇到合成气中的硫化氢，就会出现失活现象；其次，在亚酯气的制备时，还会产生水，水与一氧化氮、氧气反应，会产生硝酸，如果硝酸进入合成系统中，会影响催化剂的寿命减少；最后，在制备过程中，催化剂活性组分的流失，也会影响其寿命降低。因此，应在亚酯气进入一氧化碳偶联反应前增加干燥及水洗系统，可以有效

地防止水和硝酸进入到后续反应系统中，对催化剂造成影响。目前，大规模的工程生产时，一般会利用气相法合成乙二醇，这样会导致反应产生较高的温度，会使催化剂出现烧结与积碳现象，造成失活与寿命的下降，因此，在这种操作过程中，应控制温度不宜过高。

### 4.3 产物分离难度大

在一氧化碳偶联制备草酸酯的反应中，会生成副产物碳酸二甲酯，在使用甲醇作为原料制作乙二醇时，碳酸二甲酯与甲醇在温度达到63.8℃的时候会形成共沸物，这就导致在甲醇回收再利用的过程中，掺杂部分碳酸二甲酯，导致甲醇纯度变低。很多的科研人员尝试利用提高压力的方式防止该共沸物的形成，从而实现二者的分离。但是，通过实践表明，在草酸酯加氢制备乙二醇的反应中，如果过度的加氢，就会产生1,2-丁二醇等副产物，这种产物的沸点为193℃，而乙二醇的沸点为197℃，由于二者沸点相近的特性，会大大增加最终产品分离的难度。如果使用精馏的方式，虽然能够有效地将混合物分离为最终需要的产品，但由于精馏方式操作难度高，过程中的投资要求也更高，就会增加操作难度及成本；如果采用合理塔板数和加大回流比的方式，乙二醇能够被有效地提取，但同时生产能力会受到影响而降低。

## 5 展望

聚酯产业的不断发展导致我国对乙二醇的市场需求越发增加，但我国乙二醇的自给率一直较低，导致乙二醇的市场缺口非常大，煤制乙二醇在充分发挥我国丰富的煤炭资源的优势下，为推动经济与社会的发展带来了积极作用。

煤制乙二醇通过不断的研究逐渐完善，多项研究通过实验，若是能够在全国范围内合理布局，将有效提升我国乙二醇的自给能力，具有重要的战略意义。一般200t/a的煤制乙二醇项目需要投入20亿元左右，与煤制油、煤制烯烃项目相比较投资门槛要小很多，市场推广难度小。为此，国家鼓励科研机构及石化企业深入研究煤制乙二醇，并且积极推广市场投入，为煤制乙二醇在我国的高速发展提供了便利条件。

### 参考文献：

- [1] 陈贻盾, 李国方. “用煤代替石油乙烯合成乙二醇”的技术进步[J]. 中国科学技术大学学报, 2019, 39(1): 1-10.
- [2] 周张锋, 李兆基, 潘鹏斌, 等. 煤制乙二醇技术进展[J]. 化工进展, 2020, 29(11).
- [3] 陈伟建, 孔渝华, 闫常群, 等. 煤制合成气生产聚合级乙二醇中试开发[J]. 化工设计通讯, 2019, 38(3): 1-6.
- [4] 计扬. CO催化偶联制草酸二甲酯反应机理、催化剂和动力学的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.

### 作者简介：

梁宇通(1987-), 男, 辽宁丹东人, 硕士, 中国成达工程有限公司, 工程师。