

# 环氧乙烷合成乙二醇的研究

吴琦 (辽宁惠康检测评价技术有限公司, 辽宁 沈阳 110000)

王凯 (沈阳世格生化材料有限公司, 辽宁 沈阳 110000)

**摘要:** 乙二醇是一种极为重要的基础化工原料, 用于生产润滑剂、聚酯、防冻液等多种化工产品, 而环氧乙烷合成作为乙二醇的主要工艺方法, 直接影响到乙二醇产量及质量。因此, 为进一步提高乙二醇产量, 缓解乙二醇供需矛盾, 本文对环氧乙烷合成乙二醇的主要技术路线开展探讨, 并对近年来新推出的 ILC 离子液体催化环氧乙烷合成乙二醇的工艺方法加以探讨, 以供参考。

**关键词:** 环氧乙烷; 乙二醇; 合成方法

## 1 环氧乙烷合成乙二醇的主要生产方法

### 1.1 直接水合法

直接水合法是当前最为常用的一项环氧乙烷合成乙二醇的工艺方法, 被陶氏 DOW、美国 Halcon-SD 等多家公司采取, 技术原理为, 将水以及环氧乙烷作为原料, 分别将环境温度与压力保持在 190–200℃、1.0–2.5MPa 区间范围内, 在维持恒定温度压力的环境条件下, 将环氧乙烷与水摩尔比值保持在 1:20–25 来获取混合水溶液, 配置管式反应器将环氧乙烷转为混合醇, 获取 10% 含量左右的乙二醇水溶液, 再进行脱水提浓以及减压精馏分离等多项操作, 即可获取乙二醇和三乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇等多种副产物, 完成环氧乙烷合成乙二醇的生产任务。根据实际应用情况来看, 直接水合法有着工艺成熟、乙二醇合成效果稳定、环氧乙烷转换率高、无需使用催化剂的工艺优势, 一般情况下的产品总收率高达 88%, 然而, 此项技术存在着工艺流程繁琐、能耗大的局限性, 违背了低碳经济与可持续发展理念, 使得直接水合法逐渐被其他环氧乙烷合成乙二醇工艺所取代。例如, 从工艺流程繁琐角度来看, 在水合反应段中需要使用大量水, 将 H<sub>2</sub>O 与 EO 比例保持在 22:1, 为脱出多余水分, 普遍在后续乙二醇精制分离段中采取五效蒸发工段, 因而使得工艺流程较为繁琐, 在乙二醇合成期间设备保持较高运行能耗。

此外, 各家公司采取的直接水合法在催化剂品种、反应吸收工艺等方面存在差异性, 技术细节与乙二醇合成效果有所不同, 可以将直接水合法拆解为 Shell、UCC 与 Halcon-SD 三项分支工艺。其中, Shell 工艺使用 Ag-Re-Ca-S 的催化剂, 使用高强度合金钢材质反应管, 在生产期间, 于吸收塔急冷段中吸收反应生成气中含有的醛类等杂质, 并在解吸环节对环氧乙烷进行水解处理后获取含量在 30% 左右的醇浓缩液, 按 1.2t/h 排量标准将醇浓缩液送至醇闪回收塔, 从而起到控制乙二醇产品 UV 值、避免水中醇无限制持续积累、降低产品醛含量的作用。UCC 工艺有着使用多种正离子助剂与含负离子助剂催化剂、使用高强度合金钢材质反应管的特征,

且环氧乙烷精制系统由提纯塔、精制塔、脱惰性气体塔等部分加以组成, 可以显著提升乙二醇产品品质。而 Halcon-SD 工艺有着使用含铈银催化剂、使用无缝碳钢材质反应管、额外设置环氧乙烷再吸收设施、水系统闭环控制的特征, 在合成乙二醇时, 可以将再吸收塔釜液的环氧乙烷含量始终维持在一个稳定水平, 直接将其送到精馏塔或是乙二醇水合系统当中, 以此来除去环氧乙烷高含量处理步骤, 并实现凝液量高效利用、装置节能降耗的目标, 但在合成期间因水系统置换量有所不足, 易出现水系统积累杂质的情况, 进而削弱了乙二醇产品 UV 值控制效果。

### 1.2 催化水合法

催化水合法是一项用于克服直接水合法选择性差、水摩尔比高与能耗高等工艺缺陷而研制的乙二醇合成技术, 由壳牌公司、莫斯科门捷列夫化工学院、南京工业大学等多家公司、机构部门研究开发, 技术原理为, 使用催化剂使环氧乙烷与水进行反应来获取乙二醇, 在合成期间保持良好的乙二醇合成性, 此项技术的关键在于对催化的使用, 常用催化剂分为均相、非均相两类, 使用不同类型品种催化剂时的乙二醇合成效果存在差异。其中, 均相催化剂是使用碱金属、有机胺化合物、DETA 化合物、弱酸性盐等物质来制成的复合催化剂, 非均相催化剂是使用铈氧化物、骨架铜以及阴离子交换树脂类等物质加以制成, 如 Shell 公司研制的聚有机硅烷胺盐非均相催化剂, 在实践应用期间, 水比保持为 6:1 的生产条件下, 将乙二醇选择性提升至 95%, 俄罗斯门捷列夫大学则使用离子交换树脂来制成改进型的非均相催化剂, 在水比保持在 7:1 的生产条件下将乙二醇选择性提升至 96%, 取得显著应用成果。同时, 目前来看, 受技术水平限制, 催化水合法虽然可以在保持原有工艺流程的基础上于水合单元添加适量催化剂来起到控制水比的作用, 但在实际应用期间的催化水和反应没有在实质意义上接近化学计量比, 实际远超过 1:1 的化学计量比, 且在工艺流程中额外设置分离提纯步骤, 进而对乙二醇品质以及催化剂热稳定性造成负面效果, 使得催化

水合法的实际应用场景有限,工业化进程落后于碳酸乙烯酯和直接水合法等工艺技术。

以壳牌公司采取的催化水合法为例,该公司最初使用氟磺酸离子交换树脂作为催化剂,将水与环氧乙烷质量比保持在 3:1~15:1 范围内,将反应温度保持在 75~115℃ 范围内,一般情况下的乙二醇选择性高达 94%,但工艺存在着水比过高、环氧乙烷转化率低的缺陷。而随着催化水合工艺的问世及推广,壳牌公司研制出全新的季铵型酸式碳酸盐阴离子交换树脂催化剂,在试验期间将乙二醇选择性由 94% 提升至 97%~95%,将环氧乙烷的转化率由不足 70% 提升至 96%~98%,并在后续开发全新的负载与离子交换树脂来制成的多羧酸衍生物催化剂,在反应温度保持在 90~150℃、压力保持在 0.2~2.0MPa、水与环氧乙烷质量比保持在 1~15:1 的生产条件下,可以将乙二醇选择性与环氧乙烷转化率保持在 94% 以上与 97% 以上,且具备连续生产与间歇性操作的技术条件。

### 1.3 碳酸乙烯酯法

碳酸乙烯酯法是一项凭借环氧乙烯与二氧化碳反应来获取 EC 碳酸乙烯酯,再对其进行水解或是醇解反应来获取乙二醇的工艺技术,较之其他乙二醇合成工艺,此项工艺技术有着乙二醇选择性高、水比低、环氧乙烷转化率高、工艺流程简单明了的优势,可以帮助企业获得更多的经济效益。同时,根据水解与醇解工艺差异性,将碳酸乙烯酯法拆解为碳酸乙烯酯水解法与碳酸乙烯酯醇解法两项技术,具体如下。

#### 1.3.1 碳酸乙烯酯水解法

水解法是由中国科学院过程工程研究所、日本触媒化学、三菱化学株式会社等多家研究机构与企业研究开发,环氧乙烷与二氧化碳产生反应后获取 EC 碳酸乙烯酯,对 EC 与水进行催化水解反应后获取 EG。同时,各家公司对常规的碳酸乙烯酯水解法技术进行改进,如日本三菱化学株式会社选择使用含有适量 EG 与 EC 组分的水溶液来吸收乙烯进行氧化后获取 EO,产生 EO-CO<sub>2</sub>-EG/H<sub>2</sub>O 的混合物,将混合物送至酯化反应器后受催化剂作用而转为 EG 与 EO,最终经过水解反应后获取 EG,从而将环氧乙烷实际转化率保持在接近 100% 的程度,将乙二醇选择性提升至 99%,并减小实际水比与化学计量比的偏差值。

#### 1.3.2 碳酸乙烯酯醇解法

碳酸乙烯酯醇解法是在 EO 与 CO<sub>2</sub> 进行催化水解反应后获取 EC,使用 CH<sub>3</sub>OH 与 EC 进行催化醇解反应,获取 EG 乙二醇和具备较高附加值的 DMC 碳酸二甲酯,将其作为聚碳酸酯、碳酸二苯酯等化工产品的生产原料,且此项技术还有着固定利用二氧化碳的优势,因而得到 DOW、拜耳、Texaco 等多家公司的关注与采用,

如 Texaco 公司采取此项技术,使用卤化物作为催化剂,在羰基化反应器内使二氧化碳与环氧乙烷进行反应来获取 EC,将 EC 通过薄膜蒸发端来分离 EC 与催化剂,再将其送至多段固定床反应器中,最终获取 EG 与 DMC,分别将乙二醇选择性与碳酸二甲酯选择性提升至 97% 与 99%。同时,我国的中石化公司联合科学院过程工程研究所开展碳酸乙烯酯春节工艺的开发研究工作,取得离子液体催化剂开发与 1000h 工业测线试验等成果,最终于 2012 年建设起 8 万 t/a 乙二醇联产 12 万 t/a 碳酸二甲酯的生产线。

### 1.4 技术比较

目前来看,直接水合法、催化水合法与碳酸乙烯酯法三项环氧乙烷合成乙二醇工艺技术的实践应用效果有所不同,如何从中选择最为适宜生产条件、满足企业发展需求与乙二醇生产需要的工艺技术,是一项重要研究课题。例如,从工艺条件、经济效益与工艺特点方面进行对比,按照 SD 公司直接水合法、壳牌公司催化水合法、日本触媒公司碳酸乙烯酯法的实践应用情况,三项工艺的反应压力分别为 1.1MPa、2.0MPa 与 2.25MPa,反应温度分别为 130~175℃、90~150℃、140~160℃,环氧乙烷与水摩尔比值为 1:22、1:6、1:1.3,环氧乙烷用量为 800~840/kg、730~750/kg、730~750/kg,乙二醇收率为 88% 以上、99% 以上和 99% 以上,仅直接水合法产生三乙二醇与二乙二醇副产物,直接水合法有着 EO 选择性差与能耗高的特点,催化水合法有着 EO 转化率高与 EG 选择性强的特征,碳酸乙烯酯水解法有着可综合利用 CO<sub>2</sub> 资源、EO 转化率高、EG 选择性强、可生产中间产物的特征。根据对比结果,企业需要优先采取催化水合法或是碳酸乙烯酯法来取代传统的直接水合法,有利于减少原料消耗量与能耗量。

## 2 离子液体催化环氧乙烷生产乙二醇工艺

离子液体是近年来新研发的一种催化剂,也可将其视为一种全新的软功能材料,较之传统的无机催化剂,离子液体有着常温条件下容易产生反应与控制产品分离、优异溶解能力、具备助催化与溶解双重功效等优势。因此,离子液体一经问世便得到业界广泛关注,中国科学院过程工程研究所等机构单位纷纷设立相关研究课题,探索以离子液体为催化剂的新一代环氧乙烷生产乙二醇的工艺技术。根据过程工程研究所的相关试验结果表明,在环状碳酸酯水解/醇解反应期间以及环氧化和物与二氧化碳环加反应期间,所使用离子液体将起到强化催化效果、促进催化反应的作用,并协同中石化公司开发出 ILC 离子液体催化乙二醇节能新工艺,取得提高生产效率、简化工艺环节、节能降耗的显著应用效果。

### 2.1 高浓度环氧乙烷羰基化技术

EO 有着物化性质活泼、易燃易爆、高温条件下自聚、

沸点低的性能特征,在传统工艺技术体系中,存在反应条件控制难度大的技术难题,在环氧乙烷和二氧化碳羰基化反应期间呈现出强放热现象,如果出现温度过高、升温速度过快等问题,将由此引发链式反应,出现飞温、滋生大量副产物、难以撤热等一系列问题出现,严重时出现爆炸事故。针对这一问题,早期采取 OMEGA 工艺,于羰基化反应环节中添加适量的 EC 等循环产物,在一定程度上起到稀释环氧乙烷浓度、促进反应稳定进行的作用,但这并未从根源上彻底解决高浓度环氧乙烷转化问题,还将因此降低反应效率、加大设备运行能耗。

因此,可选择应用高浓度环氧乙烷羰基化技术来取代 OMEGA 工艺,可起到提升反应效率、降低能耗、促进高浓度环氧乙烷安全转化的作用。例如,在中科院过程工程研究所开发的 ILC 新工艺中,使用功能化离子液体作为反应催化剂,此类催化剂有着氢键协同催化的功能作用,使用具备亲水性质的离子作为阴离子,在阳离子上引入胺基与羟基等官能团,在官能团和氧氢键、阴离子与碳静电等多重作用下来改善环氧乙烷的开环条件,由阳离子胺基负责对  $\text{CO}_2$  进行活化反应,使环氧乙烷在低温条件下完成高效转化,并在载体表面上形成若干基团起到提供活性的作用,对离子液体活性官能团提供有效保护,预防丢失活性组分等问题出现,有利于强化离子液体化学负载能力,彻底解决环氧乙烷高温催化活性时的催化剂和产物分离技术难题。根据实践应用效果来看,离子液体催化剂在 1000h 工业测线装置连续运行期间,始终将 EO 转化率维持在 99.5% 左右,且催化剂在长时间使用过程中没有出现活性降低以及性态变化情况,具备大规模推广的技术条件。

此外,还可以对高浓度环氧乙烷羰基化技术进行优化改进,如对羰基化反应器的造型结构进行优化设计,在反应器内部设置  $\text{CO}_2$  多级分布装置,多级分布装置配合  $\text{CO}_2$  预混合器进行反应,从而改善混合物的均匀分布状态,以此来解决反应传递均速性难题,在生产过程中始终将放热效率以及高浓度 EO 反应情况维持在一定程度,避免因混合物不均而造成高浓度下剧烈反应、反应过程失控。

## 2.2 碳酸乙烯酯水解技术

考虑到在碳酸乙烯酯水解反应过程中会持续释放大量的  $\text{CO}_2$ ,需要在反应期间始终维持高温条件,但在温度过高、失控时易出现设备腐蚀情况,因此对催化剂稳定性造成负面影响。因此,需要在全新碳酸乙烯酯水解反应技术中调整水解反应条件,降低温度,使其在相对较为温和的条件下开展水解反应,并要求 EC 完全转化,避免因残留微量 EC 而降低乙二醇 UV 值。为实现这一目的,可选择循环使用具备低温高活性特征的水解催化剂,重新设计水解催化剂的阴阳离子结构,将所需水比

保持在  $< 1.5:1$  范围内,同时,对水解反应器结构进行改进调整,重点预防气泡聚集夹带问题出现,使反应结束后释放的  $\text{CO}_2$  可以得到均匀、高效逸出。根据此项技术实际应用情况来看,具备水解催化剂单独制备的条件,水解催化剂的实际用量不超过 0.05%,有着水解效率高、水解单元结构简单、无需循环催化剂的技术优势。

## 2.3 乙二醇产品质量控制技术

在离子液体催化环氧乙烷生产乙二醇工艺应用期间,所使用化合物等原料中普遍含有溶解氧和醛类等杂质,会对乙二醇产品 UV 值造成一定程度的影响,如在 220nm 波长条件下使乙二醇 UV 值从 80% 降低至 0%。同时,活性组分容易与 EO 和  $\text{CO}_2$  中的氢气、乙烯等杂质进行反应来生成醛酸等杂质。最终,所获取乙二醇产品质量的可控性差,难以满足实际使用需求。

因此,在采取离子液体催化环氧乙烷生产乙二醇工艺的同时,还应采取杂质去除、吸附脱除等技术措施,控制乙二醇产品质量。其中,杂质去除措施为,在分离单元中对所产生醛酸等杂质依次进行脱水精制、减压蒸馏和加压蒸馏等操作,尽可能脱除乙二醇产品中含有的轻组分杂质,禁止在产品分离单元中引入羰基化催化剂。而吸附脱除措施为,选取微量杂质吸附脱除技术,除去乙二醇产品中含有的残余微量杂质,保证产品 UV 值达到生产标准。

## 3 结语

综上所述,在全新时代背景下,随着工业蓬勃发展,以及聚酯纤维等新型材料用量的持续增长,对乙二醇产品质量与生产能力提出更高要求。企业应对这一问题加以高度重视,将改进工艺技术角度作为切入点,全面掌握直接水合法、催化水合法、碳酸乙烯酯法与离子液体催化环氧乙烷生产乙二醇工艺等工艺技术,及早将新型工艺技术投入实际生产活动当中,积累起丰富的技术经验与生产经验,从而打破国际市场上的乙二醇技术垄断状况,促使我国乙二醇行业健康、稳步发展。

## 参考文献:

- [1] 蔡庆用. 环氧乙烷水合制乙二醇工艺流程模拟 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2017.
- [2] 佟亮亮. 环氧乙烷乙二醇装置全流程模拟 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [3] 成卫国, 孙剑, 张军平, 张锁江, 华炜. 环氧乙烷法合成乙二醇的技术创新 [J]. 化工进展, 2014, 33(07).
- [4] 程慧远. 合成环氧乙烷及乙二醇反应的 S 系统模拟 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [5] 胡俊明. 乙二醇合成技术研究进展 [J]. 石化技术, 2019, 26(06).
- [6] 靳丽丽. 乙二醇合成工艺研究进展 [J]. 煤炭与化工, 2018, 41(02).