

乙二醇的生产工艺技术研究

关志阳

中国寰球工程有限公司北京分公司 北京 100012

摘要: 目前乙二醇生产工艺按照所使用原料的不同, 主要可以分为煤化工路线、石油化工路线和生物质路线三种工艺技术方法。对这三种生产工艺技术进行了分析和论述, 并探讨了今后乙二醇工业生产的发展前景与方向。

关键词: 乙二醇; 生产工艺技术; 煤化工路线; 石油化工路线; 生物质路线

Study on production technology of ethylene glycol

Zhiyang Guan

China Huanqiu contracting & Engineering Corporation Beijing Branch Beijing 100012

Abstract: At present, according to the different raw materials used, the ethylene glycol production process can be divided into three processes: coal chemical process, petrochemical process, and biomass process. In this paper, the three kinds of production technology are analyzed and discussed, and the development prospect and direction of the ethylene glycol industry in the future are discussed.

Keywords: ethylene glycol; Production technology; Coal chemical route; Petrochemical route; Biomass route

引言:

乙二醇是一种工业上较为重要的化工原料, 它可以大量生产各类化工产品, 防冻剂, 润滑油等等, 在我国绝大多数大宗石化产品产能严重过剩的局势下, 乙二醇是少数大量短缺的产品之一, 现阶段, 应用前景较为广阔, 在中国, 乙二醇主要是用于生产聚酯, 如PET是乙二醇最大下游应用领域, 少部分用于制作防冻液。此外, 服装等消费领域应用也相对较多, 乙二醇的应用消费量正在逐年增长, 并在我国的经济发展中发挥了愈来愈大的作用。具体来说, 乙二醇的生产工艺分为石油和非石油路线两种, 在当前的信息时代, 全球的乙二醇生产都主要使用了石油生产方式, 结合当前我国缺油、少气、富煤等现象, 我国利用煤来进行乙二醇的生产, 已经成为当前煤化工行业中的主流。

一、乙二醇概述

乙二醇又被称为甘醇, 属于最简单的脂肪族二元醇, 在石油化工生产过程中属于基础原料, 可以被广泛应用至润滑剂、增塑剂以及防冻剂的生产方面, 还可以用于制作涂料、照相显影液以及油墨等材料, 具有较为广泛的用途。与乙醇化学性质相似, 乙二醇也可以与有机酸、无机酸生成酯, 一般只有一个羟基参与化学反应, 之后,

通过加热、增加酸用量等方法促使2个羟基参加化学反应, 且均形成酯。同时, 乙二醇也可以与碱金属生成醇盐, 在制药行业中被用作水合剂与溶剂。但乙二醇具有较强的溶解能力, 且很容易被代谢氧化, 会生成有毒草酸, 因此, 尽量不要将其用作溶剂。

二、煤制乙二醇生产新技术研究

煤制乙二醇的直接合成法主要是使用合成气进行乙二醇制备, 它存在较多的不足之处, 例如转化率相对较低, 产物的选择性不多, 副产物的种类较多等等, 至今没有形成工业化批量生产。

煤制乙二醇间接合成法是当前新型的煤制乙二醇生产技术之一, 但是它难度相对较大, 具体来说, 有甲醇甲醛和草酸酯生产工艺技术两条路线。

甲醛路线也是新型的生产方式, 通过一氧化碳和甲醛的相互作用, 在硫酸和氢氟酸等物质的共同作用之下, 生产形成羟基乙酸, 并在酯化反应之后生产加工成为乙二醇。也可以使用甲醛羧化的方式进行制备, 主要是通过一氧化碳, 氢气, 聚甲醛等多种物体, 在催化体系之中不断反应生成乙醇类醛类物质, 并经加氢反应最终生成乙二醇。

甲醛缩合法也是一种较好的方式, 主要是在氢氧化

钠的践行溶液之中进行甲醇催化, 同样通过固态加氢的技术制备乙二醇。甲醛电化反应也是使用加氢的方式, 并结合甲醛水, 进行制备煤质乙二醇, 它可以在连续性的电解槽之中不断反应, 然而这种化学反应方式相对较轻, 成本较低, 单对乙醇的利用率相应较高。甲醛和甲酸酯可以在硫酸的催化作用之下, 通过缩合作用生成甲氧基乙酸, 并在催化加氢的过程之中不断生成煤质乙二醇, 最终得到乙二醇甲醚。

甲醇的方式是使用脱氢的方式进行聚合反应得到煤质乙二醇, 对于甲醇来说, 碳氢键属于惰性键态, 可以使用脱氢的方式进行聚合反应, 并在两个自由基的氧化作用之下生成乙二醇, 但是该种反应有着较强的选择性, 对于条件的要求较大, 具体可以使用各类氧化物, 紫外线物质, 以及各类射线具体催化进行。

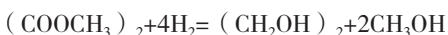
草酸酯的工艺制备煤质乙二醇流程已经成为当前我国最为高科技的煤制乙二醇技术。它同样也是使用煤来进行合成气的制备, 并将其中的一氧化碳和氢气有效的分离出来, 一氧化碳在催化剂的作用下, 与亚硝酸甲酯反应生成草酸二甲酯和一氧化氮, 称为羰化反应, 反应原理:



一氧化氮与甲醇和氧气反应生成亚硝酸甲酯, 称为氧化酯化反应, 反应原理:



草酸二甲酯与氢气生成粗乙二醇, 称为加氢反应, 反应原理:



粗乙二醇经过脱甲醇乙醇等轻组分、脱醛脱酯、蒸馏最终得到优级品和工业级的煤质乙二醇。

国内对于这种煤质乙二醇的制备方式研究进展显著, 我国的多家企业致力于对于乙二醇的技术研究, 并实现生产的批量化产业化, 现在已经生产形成了很多草酸酯加氢制备乙二醇的工业化设备, 产业规模与发展前景很是乐观。

三、石油化工路线生产乙二醇的工艺技术

该路线主要以石油化工产品乙烯的制品环氧乙烷或碳酸乙烯酯为原料, 因而该工艺又分为环氧乙烷水合法和碳酸乙烯酯催化法。

1. 环氧乙烷水合法生产乙二醇

环氧乙烷水合法是由环氧乙烷在一定的反应条件下与水反应生成乙二醇, 其反应方程式如式(12)。



该工艺方法按照反应条件的不同又分为直接水

合法和催化水合法两种, 其中, 直接水合法通常是在190℃~200℃、2.23MPa的条件下反应, 所得产物中除了乙二醇外, 还有二乙二醇、三乙二醇等副产物, 需要进行分离提纯来得到乙二醇。催化水合法则是在催化剂作用下发生反应, 目前常用催化剂种类有碱金属、碱土金属的盐、有机胺等均相催化剂, 以及阴离子交换树脂、负载型金属氧化物、有机硅烷季铵盐等非均相催化剂。

2. 碳酸乙烯酯催化法生产乙二醇

碳酸乙烯酯催化法同样是以环氧乙烷为原料, 不同的是先由环氧乙烷与二氧化碳反应生成碳酸乙烯酯, 再由碳酸乙烯酯水解得到乙二醇, 其反应方程式如式(13)~式(14)。



该工艺方法既可以使环氧乙烷与CO₂、水在反应器内经碳酸乙烯酯中间体来一步生成乙二醇; 也可以先由环氧乙烷与CO₂反应, 再分离出来碳酸乙烯酯进行水解反应, 经两步制得乙二醇。

四、乙二醇生产工艺

石油法与非石油法属于乙二醇的两种生产工艺, 其中, 乙烯属于石油法中使用的基础原料, 且其环氧乙烷催化后会得到乙二醇, 而非石油法生产过程中, 乙二醇的合成原料为合成气。

1. 石油法生产工艺

目前, 国内外乙二醇的生产过程中均采用石油法, 其生产原料为乙烯与氧气, 催化剂为银, 稳定剂为甲烷与氮气, 生产期间, 乙烯可以被直接氧化为环氧乙烷, 之后再水合生成乙二醇。石油法生产工艺较为成熟, 得到了广泛使用, 但其却需要较大用水量, 因此, 并不适用于缺乏水资源的地区。同时, 乙二醇生产原料也会受到石油价格的影响, 存在较大的波动范围, 催化技术更多依赖国外, 且生产期间会出现较多副产品, 产品回收率较低。目前我国企业在实际生产过程中, 受技术因素、材料采购因素以及地域因素的影响, 以致石油法生产乙二醇成本要远远高于其他国家。

2. 非石油法生产工艺

在非石油法生产过程中, 主要利用煤或天然气生产, 合成气在制取后, 可以利用间接或直接法制成乙二醇。根据中间产物类型, 间接合成法又可以被分为氧化偶联法以及甲醇甲醛法。且根据国家规定, 在乙二醇的制取过程中应鼓励发展200kt/a及以上的项目, 且限制200kt/a以下的乙二醇项目。20世纪80年代, 合成气制取

乙二醇技术首次在我国提出,且随着石油价格的不断提升,煤化工行业的进程也在不断加快,合成气制取乙二醇技术得到了全面快速发展。首先,直接法合成乙二醇,在理论层面看来,利用合成气制取乙二醇的技术成本最低,且流程简单可行,具备较低的转化率及自身反应选择性,实用价值较大。在直接合成乙二醇的过程中,需要活性较强的催化剂以及较大的压力,且需要十分精准的控制技术,因而很难得到大幅度的推广与使用。其次,甲醇、甲醛合成法生产乙二醇,如甲醇脱氢二聚法、羟基乙酸法、甲醛缩合法、甲醛与甲酸甲酯偶联法等,这些生产工艺基本处于试验阶段,并未被用于实际工业生产过程中。再次,氧化偶联法,主要使用一氧化氮、一氧化碳、氧气、氢气等作为生产原料,NO与O₂反应生成N₂O₃,之后再与甲醇反应,生成亚硝酸甲酯,加入催化剂后,其与CO会发生偶联反应,生成草酸二酯,并加氢催化生成乙二醇。

甲醇、甲醛合成法生产乙二醇,如甲醇脱氢二聚法、羟基乙酸法、甲醛缩合法、甲醛与甲酸甲酯偶联法等,这些生产工艺基本处于试验阶段,并未被用于实际工业生产过程中。再次,氧化偶联法,主要使用一氧化氮、一氧化碳、氧气、氢气等作为生产原料,NO与O₂反应生成N₂O₃,之后再与甲醇反应,生成亚硝酸甲酯,加入催化剂后,其与CO会发生偶联反应,生成草酸二酯,并加氢催化生成乙二醇。

3. 工艺成本对比分析

几种乙二醇的生产工艺中,生产成本最高的工艺是乙烯法,生产成本最低的是煤制法。在制备乙二醇的过程中,电石炉气与焦炉气的生产成本较低,得到了广泛采用,且很可能成为乙二醇未来的生产发展方向。

五、结束语

早期的合成气需要较多的石油,目前针对我国缺油现状,需要更新乙二醇生产方式。煤制乙二醇从根本上说对于反应流程的要求相对较低,条件较为温和,能源消耗程度更低,研究出相对较为高效的催化剂,能够使乙二醇的制备前景更加广阔。随着我国煤炭工业化发展速度不断加快,乙二醇更新换代的制备装置正在不断的投入国内生产中,目前用煤炭代替造价昂贵的油进行生产生活,已经成为大势所趋,并直接影响到我国煤炭产业的发展,促进了我国工业进步。在未来发展中,有关机构要加快研发新型的非气化乙二醇制取路径,提升国家和企业经济效益,为国家和企业发展提供技术和经济支撑。

参考文献:

- [1]李凤强.乙二醇生产工艺的研究进展[J].化工管理,2020(31):97-98.
- [2]杨勇.探究乙二醇生产工艺的现状与发展趋势[J].化工管理,2020(32):193.
- [3]周巍.浅析乙二醇生产技术及其市场前景[J].石油化工设计,2020,37(1):64-66.
- [4]王奎.煤制乙二醇工艺技术及工艺流程简述[J].广东化工,2020,44(17):240-241.