

“用煤代替石油乙烯合成乙二醇”的技术进步

陈贻盾¹, 李国方²

(1. 中国科学院福建物质结构研究所, 福建福州 350002; 2. 江苏丹化科技股份有限公司, 江苏丹阳 212300)

摘要:用煤或天然气代替石油乙烯合成乙二醇技术,是原料路线最科学、资源利用最合理、明显优于石油路线的一项重大C1化学技术。我们在国内外首先全部采用工业原料进行研究和开发,经过20多年的艰苦努力,研究开发成功3个性能优良的催化剂和6部分配套工艺技术,申请了4项国家发明专利,形成中国科学院福建物质结构研究所具有全套自主知识产权的新工艺、新技术。经过与江苏丹化科技股份公司的成功合作和共同开发,“用煤代替石油乙烯合成乙二醇”的300吨/年规模中试已经取得成功;万吨级合成乙二醇示范厂已经建成并投入生产;用褐煤年生产20万吨乙二醇工厂也于2007年8月16日在内蒙古通辽露天煤矿开工建设。这些结果标志着这一成套工程技术已进入工业化的实施和应用阶段。这项工艺技术符合我国以煤为主的资源特点和褐煤资源亟待开发利用的实际情况。它是一项真正资源节约型、能源节约型和循环经济产业,在整个生产过程中,三废污染物排放少,符合绿色环保友好工程标准。本技术可以用来生产草酸酯、草酸、乙二醇等重要化工原料,可形成一个很大的新兴产业群并创造巨大的经济效益和社会效益。这项技术的大规模产业化,可以实现我国“用煤或天然气替代石油乙烯合成乙二醇”的战略目标,并将对我国的能源和化工产业产生重大影响。

关键词:合成乙二醇;用煤代替石油乙烯;C1化学技术路线;发明专利;催化剂;CO气相催化偶联反应;工业原料

中图分类号:TQ032 文献标识码:A

The technological progress of synthesizing glycol using coal to replace petro-ethylene

CHEN Yi-dun¹, LI Guo-fang²

(1. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;
2. Jiangsu Danyang Chemical Technology Co. Ltd., Danyang 212300, China)

Abstract: The technique of synthesizing glycol using coal or natural gas to replace petro-ethylene is a major

收稿日期:2008-06-23;修回日期:2008-11-15

基金项目:福建省科委重点项目(86-Z-43),化工部科技项目(87-08-10),国家“八五”科技攻关项目(85-513-21-05)和福建省自然科学基金(B-96020)资助。

作者简介:陈贻盾(通讯作者),男,1938年生,研究员。1965年毕业于中国科学技术大学。1965~1978年在中国科学院大连化学研究所工作,参加5个型号固体导弹推进剂研制和生产、丙烯脱炔前加氢催化剂研制和中试、燃料电池用气源和潜艇水下排氮规律研究等。1978年调入中国科学院福建物质结构研究所工作,任研究员和课题组长。1982年开始进行“CO气相催化合成草酸酯和草酸酯加氢制乙二醇新催化剂、新工艺”开发,经20多年努力,在高浓度CO气体脱氢净化催化剂和高活性合成草酸酯催化剂等方面取得一系列成果,其中专利“气相催化合成草酸酯连续工艺”获1996年度福建省发明和革新选拔赛金奖、全国第十届发明展览会银奖和2008年第六届中国国际发明展览会金奖;该专利技术和江苏丹化科技股份有限公司合作共同完成“用煤代替石油乙烯合成乙二醇”300吨/年规模中试,建成万吨级乙二醇示范厂并在内蒙开工建设年产20万吨用褐煤生产乙二醇工厂。主要从事催化、C1化学研究,发表论文20多篇。E-mail: yidun06@163.com.



C1 chemical technology that is the most scientific route of raw materials, the most reasonable usage of resources, and thus an obviously more advanced technique than that using petroleum-based raw materials. The research and development were carried out, first in the world, with only industrial raw materials, and for more than 20 years we finally succeeded in obtaining three catalysts with excellent performance and six matching techniques. On the other hand, we have applied for four national patents for inventions and formed a full set of intellectual property rights of independent innovation with new techniques and new technologies by Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences. After a successful cooperative research and development with Jiangsu Danyang Chemical Technology Co. Ltd, a middle-scale pilot plant with an annual production capacity of 300 tons for synthetic glycol replacing petro-ethylene by coal has been set up successfully and a 10 000-ton model factory for synthetic glycol has been completed and put into production. A plant of ethylene glycol by using lignite to replace petro-ethylene is under construction in Tongliao, with a production capacity of 200 000 tons per year. These results demonstrate that the complete sets of engineering and technology have entered the industrialization stage of implementation and application. This technology conforms to China's coal-based resource characteristics and the reality that the lignite resources in China are in urgent need of development. This is a real resource-saving and energy-saving technology and recycling economy. At the same time, in the production process, very little waste pollution occurred so it can meet the requirement of environmental protection. This technology can also be used for the production of oxalete ester, oxalic acid, ethylene glycol, oxamide and other important chemical raw materials. A huge new industry group can be established by this technology and will create enormous economic and social benefits. Large-scale implementation of this technology will realize the strategic objectives of synthetic glycol replacing petro-ethylene by coal or natural gas and have a significant impact on Chinese energy and chemical industry.

Key words: synthetic glycol; replacement of petro-ethylene by coal; C1 chemical route; invention patent; catalyst; CO catalytic coupling reaction; industrial raw material

0 引言

20 世纪 70 年代,世界出现石油危机,使碳一(C1)化工得到飞速发展。C1 化学工业,就是以能源的“非石油化”和化工原料的多样化为战略目标,用最简单、最廉价的含一个碳原子的矿物原料或化合物(如煤、天然气、甲醇、甲醛、CO、CO₂ 及工业废气、生物质等)合成各种化工产品和燃料。从产品分类来说,可以分为合成含氧化合物、合成液体燃料和合成烯烃三大系列产品。

(I) 在合成含氧化合物领域,C1 化工明显优于石油化工。它是用含 1 个碳原子的煤、天然气(甲烷)、甲醇、甲醛、CO、CO₂ 等为原料合成含 2 个碳原子的化合物如醋酸、醋酐、草酸酯、草酸、乙二醇、乙醇酸酯、乙醇酸、乙醛酸、乙二醛、乙醇、低碳混合醇、二甲醚、碳酸二甲酯等,以及由这些产品进而生产一系列衍生的化工产品。用“煤或天然气代替石油乙烷合成乙二醇”技术,就是这其中的一项重大 C1 化工

新工艺、新技术。

(II) 在合成液体燃料领域,主要有用合成气一步法或二步法合成油(如南非费托法合成柴油、汽油);合成二甲醚代替液化石油气;合成碳酸二甲酯、低碳混合醇作为油品添加剂等。

(III) 在合成烯烃、芳烃领域,是针对石油资源减少和枯竭后能继续维持现有石油化工产品链的目标,如甲烷氧化偶联合成烯烃;合成气经甲醇合成烯烃(MTO);合成气经二甲醚合成烯烃(DMTO)及合成气直接合成烯烃等。

(IV) 将含碳化合物增加 1 个碳原子,即通过羰基合成和氢甲酰化、OXO 反应来合成含氧化合物,也是 C1 化工的重要目标之一,如烯烃氢甲酰化合成多 1 个碳原子的醛、氯化苄羰基化合成苯乙酸、硝基甲苯羰基化合成 TDI、三聚丙烯羰基化制 C10 叔碳酸等。

如果把石油化工比作“重变轻”,C1 化工就是“轻变重”。前者是将大分子裂解成小分子,后者是将

小分子合成大分子,后者的工作要困难许多。

自从 C1 化工发展以来,在许多领域都取得重大成就,特别是美国 Monsanto 公司的甲醇低压羰基化合成醋酸和美国 Eastman-Kodak 公司的醋酸、甲醇和 CO 羰基化合成醋酐技术,已经在许多国家建成大规模工厂,并取得很好的经济效益和社会效益。C1 化工已经成为当代化学工业的重要分支。

1 项目的意义和作用

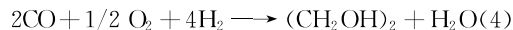
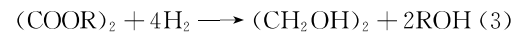
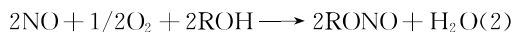
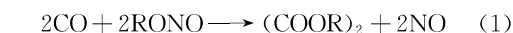
1.1 原料路线最科学、资源利用最合理的 C1 化学路线

在 C1 化工中,用煤或天然气代替石油乙烯经草酸酯合成乙二醇技术,被公认是当今原料路线最科学、资源利用最合理、明显优于石油路线的合成乙二醇技术^[1,2],也明显优于 C1 化学中的合成油和合成烯烃技术(因为,无论是合成油还是合成烯烃,都要把 CO 中的氧除去;而合成草酸酯、草酸、乙二醇,不但 CO 原料的氧原子不必去除,反应中还需要加入空气中的氧)。它是当代世界 C1 化工重要发展方向,也是我国“八五”、“九五”重大科技攻关项目。

有专家比照说,如果目前全世界用石油乙烯生产的 2 200 万吨乙二醇都用这项技术进行生产,就相当于新开发成功一个年产 5 500 万吨规模以上石油的大庆油田,其产值近 2 000 亿元。这将缓解我国目前石油、乙烯和乙二醇供不应求的被动局面,促进能源和煤化工的技术进步,进而推动国民经济的协调、健康、稳定发展,保障我国的能源和国防安全。

1.2 基本原理和反应方程式

用 CO 气相催化合成草酸酯并加氢制乙二醇,是 20 世纪 80 年代兴起的 C1 化工新技术^[3-6]。它是将煤或天然气(CH₄)转化为合成气(CO+H₂)^[7];用变压吸附技术把 CO 与 H₂ 分离,先用 CO 与亚硝酸酯在氧化铝载体钨催化剂作用下,常压“气相催化合成草酸酯”(式 1);反应尾气中的 NO 与醇类及空气中的 O₂ 反应(式 2),再生成亚硝酸酯回收、循环利用;用 H₂ 低压进行“草酸酯催化加氢生成乙二醇”(式 3)。在整个反应过程中,NO 和醇类理论上是不消耗的,所以,只需用 CO、H₂ 和空气中的 O₂ 就可以合成出重要化工原料乙二醇(式 4)。这样做,合成气中的 CO 和 H₂ 都得到充分利用。在一步法直接合成乙二醇技术没有取得突破之前,这是一条物料利用最合理、资源最节约、原料最便宜的合成乙二醇的原料路线。



1.3 乙二醇的用途和市场需求

乙二醇是重要的化工原料和战略物资,主要用于制造合成纤维(涤纶)、聚酯、聚酯多元醇、炸药、乙二醇等,并用作防冻剂、增塑剂、水力流体、表面活性剂和溶剂。在有机合成、制药、香料、涂料等领域有广泛用途。

2006 年全世界用石油乙烯生产的乙二醇年产量超过 2 200 万吨;我国的乙二醇年需求量达 600 多万吨,但 2007 年用乙烯生产的乙二醇仅 240 万吨,预计 2008 年我国仍有近 400 万吨乙二醇要靠进口。

现在,乙二醇主要用石油乙烯经环氧乙烷水合制得。乙烯被称为“石化工业之母”。1990 到 2005 年,我国乙烯消费量年均增长 16%,2005 年达到 1 880 万吨。但国内乙烯产量只能满足 41%。专家预测,未来我国乙烯需求年均增长仍达 7% 以上。

我国已探明的化石能源储量中,煤炭占 94.3%,石油天然气仅占 5.7%。“缺油、少气、富煤”是我国的基本国情。目前在我国生产和消费的一次商品能源中,煤炭占 75%、石油占 17%、水电占 5%、天然气和核能等占 0.4%。我国 2007 年共消费原油 3.2 亿吨,其中进口达 1.4 亿吨,占总消费量的 45%。

社会、经济的飞速发展,使我国乙烯和乙二醇缺口很大。我国能源以煤为主和“缺油、少气”的现实,加上世界石油资源日益短缺,油价不断上涨,乙烯、乙二醇供不应求的被动局面等现实都使我们认识到,必须尽快找到替代石油乙烯生产乙二醇的原料路线,否则就会处于被动地位,甚至会危及国家经济发展和能源、国防的安全。因此,用原料最便宜、材料利用最合理、资源相对丰富的煤或天然气代替石油乙烯合成乙二醇,已经成为我国煤化工研究开发的重要迫切任务。

2 国内外发展概况

自从 20 世纪 70 年代世界石油危机以来,经过各国科技工作者近半个世纪的不断努力,已经研究出许多用 C1 化学路线合成乙二醇的方法,主要有直接法和间接法两大类^[8,9]。

2.1 直接法

反应式:



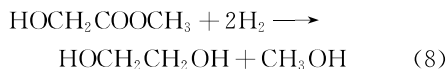
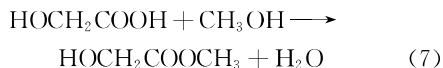
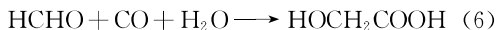
直接法一步合成乙二醇技术以美国 UCC 公司开发的工艺最著名,它是用 CO 和 H₂ 为原料,在高压和催化剂存在下一步合成乙二醇(式 5)。这项技术的关键是催化剂的开发。经过研究发现,铑和钌两种催化剂对生成乙二醇都具有很好的活性和选择性。虽然研究工作取得许多进展,但由于反应压力太高(≥30 MPa)、CO 的转化率及乙二醇的选择性还不理想、催化剂的稳定性还没有完全解决,至今还没有实现工业化。但它是原料路线最有优势和最具吸引力的工艺技术。可以相信,随着科学技术的进步,直接法合成乙二醇技术,不久将会在化学工业中占有重要地位。

2.2 间接法合成乙二醇技术

用 C1 化学路线间接合成乙二醇技术主要包括:用甲醛和甲醇为原料的 DuPont 甲醛羰基法;以 CO 和低碳醇为原料的日本 Ube 公司和美国 UCC 公司共同开发的 CO 催化偶联法;以甲醇和甲醛为原料的由 Redox 公司和 Celanese 公司共同开发的 Redox 法以及甲醛缩合法等。

2.2.1 甲醛羰基法

美国杜邦公司(DuPont)以甲醛、CO 和水合成乙二醇的反应式如下:



这个方法的缺点是以硫酸或氢氟酸为羰基化催化剂,污染和腐蚀较严重。美国 Chevron 化学公司采用 HF 代替 H₂SO₄ 作催化剂,取得一些进步。但研究工作只在实验室内进行,未见有放大工艺实验的报道。

2.2.2 甲醇脱氢二聚法

甲醇脱氢二聚法合成乙二醇,需要通过自由基引发或光照射来实现的,其反应式如下:



日本国立化学实验室及美国 Redox 公司和美国赛拉尼斯(Celanese)公司等都做了许多研究,但甲醇单程转化率很低,还不能工业化应用。

2.2.3 甲醛缩合法

美国 Electro synthesis 公司开发出用电化学方法把甲醛加氢二聚合成乙二醇的工艺。据报导,此工

艺的关键是控制电解液的 pH 值,以使电解槽有高的电流效率。这项技术的生产成本有可能比现有的石油乙烯法降低 20%,同时具有反应条件温和、三废易处理等优点。但此方法耗电量大,乙二醇的浓度低。关键是如何进一步改进反应条件和电解槽结构,以提高生产效率。

2.2.4 CO 催化偶联(草酸酯)法

自 1965 年 Fenton 等^[10]发现由 CO 和醇类直接氧化羰基合成草酸酯以来,这项技术取得很大的进步。日本 Ube 开发成功液相加压(≥10 MPa)合成草酸二丁酯技术,并于 1978 年建成 6 000 t/a 草酸装置,使草酸的生产成本比甲酸钠法降低 36%^[6],获得日本化学会嘉奖;宇部(Ube)等又研制出常压气相催化合成草酸酯催化剂,活性达 492 g/(L·h)^[11],并完成中试。Ube 研制的草酸酯加氢制乙二醇 Cu-SiO₂ 催化剂,在 215 °C 和 0.3 MPa 条件下,草酸酯转化率 ≥98%,乙二醇选择性 ≥95%^[12]。但未见有大规模工业化的公开报导。

国内相继开展过这项研究的单位有:化工部西南化工研究院 1982 年开展过液相法合成草酸二乙酯研究;南开大学 1986 年进行了气相催化合成草酸二甲酯和草酸研究,到两个工厂做 100 t/a 中试未果;中国科学院成都有机研究所开展了合成草酸二乙酯催化剂研究^[13],取得一些进展;浙江大学化工系开展过合成草酸二乙酯催化剂研究^[14],在浙江江山化工厂做过 200 t/a 中试未果;天津大学化工系 1991 年起开展合成草酸二乙酯、草酸和加氢制乙二醇催化剂研究,已经做过 200 t/a 规模中试,通过鉴定^[15~17],进入建设示范厂阶段;华东理工大学 2000 年以来,开展合成草酸酯和加氢制乙二醇催化剂研究,均取得较好结果^[18~21],并和上海焦化厂合作进行模试取得成功,正进入建设示范厂阶段;国内某些高校和科研院所也在开展类似的研究工作,都取得较好的进展。

3 研究、开发工作取得的进展

3.1 研究工作

中国科学院福建物质结构研究所是国内最早开展“CO 气相催化合成草酸酯并加氢制乙二醇”研究的单位。自 20 世纪 70 年代世界石油危机以来,国内外许多科技工作者开始重视 C1 化工项目研究。我们是国家队的中国科学院研究所,有责任主动选择国家长期发展需要的课题开展工作。经过 1978~

1982 年的跟踪调研,对多种 C1 化学路线认真分析比较后,选择了合成乙二醇路线;又对多种合成乙二醇的 C1 化学路线进行比较后,选择了草酸酯法,于 1982 年底开始进行“CO 气相催化偶联合成草酸酯和草酸”课题研究。为了使研究结果更能符合工厂的实际需要,从 1985 年起全部采用工业原料进行研究和开发,开展用合成氨回收 CO 等工业原料为反应原料的实验工作。

工业 CO 原料中都含有一定数量的 H_2 ,因而必须把这些 H_2 除去才能将其用作合成草酸酯的反应原料。我们首先研制出高浓度 CO(CO 体积分数 $\varphi_{CO} \geq 40\%$) 气体脱氢净化催化剂,填补国内外在这个领域的空白,使含氢的高浓度 CO 气体可以直接用作合成草酸酯的反应原料。

用工业原料的另一个关键技术,就是研制不会被工业原料中的杂质中毒的催化剂。经过反复实践,终于研制出适合于工业原料用的新型合成草酸酯催化剂,活性提高到 $891 \sim 1411 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{h})^{[22,23]}$,并开发成功和工业原料相配套的全套合成草酸酯的工艺技术。这些催化剂和工艺技术,于 1988 年在福建南靖合成氨厂进行过 2 L 模试和 100 t/a 规模中试,合成出 4 t 多草酸酯和草酸,实验工作取得较大进步。但由于经费、条件等困难,中试没有进行到底。

同时,我们于 1986 年底在国内最早开展草酸酯加氢制乙二醇催化剂的研究^[24],并于 1989 年 9 月在清华大学召开的全国第五届 C1 化学学术会议上,发表题为《开展“CO 气相催化法二步间接合成乙二醇”研究必要性和可行性》的论文^[25],受到与会领导和专家重视,并被会议和中国科学院同时推荐上报国家计委作为“八五”攻关预选项目。国家计委于 1991 年和 1994 年两次把本项目正式列入国家“八五”科技攻关计划,拨款支持。但直接用工业原料需要解决的问题很多,而且当时对能否取得中试成功看法不一,因而 1991 年的“八五”攻关计划被全部改用纯 CO、纯 NO 等原料和只做 200 mL 模试,虽然通过鉴定,但终因找不到有纯原料的企业放大而放弃。1994 年与河南开封化肥厂合作进行 300 t/a 规模用合成氨回收 CO 常压催化合成草酸酯及草酸中试的“八五”攻关计划,也因有人担心用工业原料难以成功、不给支持等原因而无法实施。以后还与多家企业合作准备中试,都因企业资金困难而无法实施。

虽然本技术的研究和开发道路十分艰难、坎坷和曲折。但我们始终坚信,凡是做对国家有利的事

情,就总有一天会有机会的。所以,一直没有放弃,总是执着地坚持着、奋斗着,对自己选定的目标充满信心。经过 20 多年长期艰苦努力,终于研究开发成功三个大化工催化剂和六部配套工艺技术,并申请了四项国家发明专利,形成中国科学院福建物质结构研究所具有全套自主创新知识产权的大化工新工艺、新技术,具体主要包括:

(I) 申请四项国家发明专利

- ①陈贻盾. 气相催化合成草酸酯连续工艺;
- ②陈贻盾. 消除氧化氮气体污染环境的方法;
- ③陈贻盾,马锦波. 一种回收、分离、提纯 NO 气体的方法;
- ④陈贻盾. 一种合成草酸酯用 NO 气体的生产方法。

其中,发明专利“气相催化合成草酸酯连续工艺”荣获 1996 年度福建省优秀发明与革新选拔赛金奖,1997 年第十届全国发明展览会银奖和 2008 年第六届中国国际发明展览会金奖。

(II) 开发成功三个大化工新型催化剂

①高浓度 CO 气体脱氢净化催化剂,可使 $\varphi_{CO} \approx 35\% \sim 98\%$ 、 $\varphi_{H_2} \approx 0.3\% \sim 10\%$ 的工业气体,经脱氢净化后, $\varphi_{H_2} \leq 1 \times 10^{-4}$, $\varphi_{O_2} \leq 1 \times 10^{-3}$,选择性 $\geq 98\%$,填补国内外在这个领域的空白,使含氢的高浓度 CO 气体可以直接作为合成草酸酯的反应原料。

②用工业原料为反应原料的高活性合成草酸酯催化剂,其活性达 $891 \sim 1411 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{h})$,选择性 $\geq 98\%$,达到国内外的先进水平。

③Cu-SiO₂ 和 Cu-Cr 草酸酯加氢制乙二醇催化剂,其中 Cu-Cr 加氢催化剂是我们研究所黄当睦先生等在 1993 年研制成功的^[26],这次由姚元根组进行该催化剂的放大生产,草酸酯转化率 $\geq 98\%$,乙二醇选择性 $\geq 95\%$ 。

(III) 开发出和用工业原料相配套的六部分新工艺、新技术

①首次开发成功全部采用工业 CO、工业 NO、工业 H₂、工业 O₂ 和工业醇类代替纯原料的工艺技术,更适合我国国情和工厂实际需要,为本技术大规模产业化提供了更充足、更便宜的原料条件,从而使这项技术更具有实用性和先进性。

②开发成功高浓度 CO 气体脱氢净化技术,能有效解决含 H₂ 体积分数高达 4%~10% 的 CO 气体脱氢反应时可能出现的燃烧、爆炸等安全问题。

③开发成功用高活性合成草酸酯催化剂反应和

产物分离的工艺技术,可有效防止高活性合成草酸酯催化剂反应容易超温的难题,保障催化反应能安全、稳定、长期、连续运行。

④开发成功用工业 O_2 和醇类质量分数 $\geq 20\%$ 醇水溶液代替纯 O_2 和精醇 ($\geq 98\%$) 进行 NO 气体的回收、再生和循环利用的工艺技术,解决了含醇水溶液容易生成大量硝酸的技术难题,因而可有效减少含醇水溶液反复蒸馏除水的操作过程、节能降耗、降低生产成本。

⑤开发成功用氨空气氧化生产氮氧化物作为合成草酸酯用 NO 气源的工艺技术,填补国内外在这个领域的空白,并能防止硝酸的大量生成和高温可能出现燃烧或爆炸等安全问题,为本技术的大规模产业化提供了便宜的 NO 原料。

⑥开发成功独特的消除排放反应尾气(工业原料含有 N_2 、Ar、 CH_4 、 CO_2 等非反应气体必须对外排放)和 NO 气体污染环境的工艺技术,使整个工艺过程达到绿色环保友好工程标准。

上述这些配套工艺技术全部都包含在我们的发明专利当中,有了上述这些催化剂和配套工艺技术,就可以全部采用工业 CO、工业 NO、工业 O_2 、工业 H_2 、工业醇类、工业 NH_3 为原料来进行气相催化合成草酸酯并加氢制乙二醇的工业生产,并能有效解决工业原料中非反应气体(N_2 、Ar、 CH_4 、 CO_2) 排放时如何回收氮氧化物(N_xO_y) 气体并消除污染环境等问题。这些结果使我们开发成功的全套工艺技术更加具有实用性和先进性,因而,深受广大企业的欢迎和重视。

3.2 开发工作

从 2005 年 7 月开始与江苏丹化集团成功合作和共同开发,全部采用工业原料进行的“CO 气相催化合成草酸酯并加氢制乙二醇”技术已经在 300 t/a 规模中试装置上,安全、稳定、连续运行 1 500 h 以上,各项技术指标都达到合同规定要求,中试工作取得成功。

万吨级乙二醇示范厂的建设工作已经完成,并于 2007 年底投入试运行。经过对设备的适当改进和调整,已经投入生产,各项技术指标都达到预定要求。这一技术进步,为建设 20 万吨和 50 万吨(更大规模)乙二醇工厂提供了可靠的依据。

全球第一套以褐煤为原料、年产 20 万吨乙二醇工厂,已经于 2007 年 8 月 16 日在内蒙古通辽的露天煤矿开工建设。“这一具有我国自主知识产权的、全球第一套以褐煤为原料生产乙二醇的大工业装置在通辽的建设,标志着这一成套工程技术已进

入工业化实施和应用阶段,标志我国在这个领域的科技水平已经走在了世界的前列,这项工艺技术符合我国以煤为主的资源特点和褐煤利用亟待开发的实际情况。该工程的成功实施,可实现‘用煤或天然气替代石油乙烯合成乙二醇’的战略目标,创造出巨大的经济效益和社会效益,并将对我国的能源和化工产业产生重大影响”^[27]。

这个项目从 2005 年 7 月至今,短短 3 年时间,就走出三大步:①放大 300 t 规模中试取得成功;②建成万吨级乙二醇示范工厂;③全球第一套以褐煤为原料、年产 20 万吨乙二醇工厂开工建设。这是我国 C1 化工史上前所未有的高速度。之所以能够取得这样的进步,一方面是因为中国科学院福建物质结构研究所研究的催化剂和专利技术的成熟、可靠和先进性;另一方面是因为企业家的远见卓识和雄厚资金的投入、合作企业技术力量之精强等等,合作企业为这项技术进步做出了巨大贡献。这一事实充分说明:企业是专利技术和科研成果转化为生产力的主力军。如果没有企业的真诚合作和共同努力,再好的催化剂,再先进、成熟的专利和配套技术,也无法转化为生产力,产生经济效益。同时,这个项目能够取得成功,离不开我国改革开放和市场经济大好环境。我国正处在建设创新型国家的伟大时代,才有今天这样好的体制和机制,才让我们有机会发挥自己的聪明才智为国家做贡献。

3.3 存在的主要问题

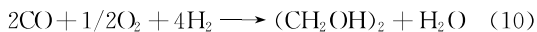
经过万吨级乙二醇示范厂的初步运行实践发现,目前存在的主要问题是:在草酸酯加氢制乙二醇催化剂中,无毒的 $Cu-SiO_2$ 催化剂的活性和选择性都不如含铬催化剂好,有待进一步改进和提高;而含铬 $Cu-Cr$ 催化剂除有毒外,其强度也不够理想,需要进一步改进。

4 主要消耗和经济效益估算

4.1 主要消耗

用合成气进行“CO 气相催化合成草酸酯并加氢生成乙二醇”,根据其反应式进行物料计算,合成 1 t 乙二醇需要消耗 CO 和 H_2 的理论值列于表 1 中。同时也把用合成气催化合成甲醇、二甲醚和醋酸需要消耗的 CO 和 H_2 的理论值也列于表 1 进行比较。

合成气制乙二醇反应式:



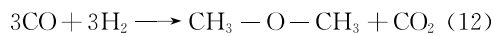
合成气制甲醇的反应式:

表1 用合成气合成1 t某些CI化学产品需要CO和H₂的量Tab. 1 The quantity of requir CO and H₂ in conversion of syngas to 1 t certain CI chemical products

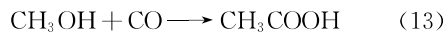
制造方法名称	理论值/kg		实际值/kg		分子量及所需分子数		
	CO	H ₂	CO	H ₂	分子量	CO	H ₂
合成气制乙二醇	919.03	131.15	950	133	62	2	4
合成气制甲醇	875.00	125.00			32	1	2
甲醇低压合成醋酸	933.33	66.66			60	2	2
合成气制二甲醚	1 823.31	227.91			46	3	3



合成气制二甲醚反应式:



甲醇低压合成醋酸反应式:



从表1可算出,合成1 t乙二醇所需CO的理论值(919.03 kg)比甲醇低压合成醋酸所需CO的理论值(933.33 kg)少14.3 kg,而所需要的H₂的理论值比合成醋酸多59 kg.也就是说,用本技术合成乙二醇和甲醇低压合成醋酸技术相比,所消耗的合成气数量相当,原料路线都有极大的优越性.

从表2看到,合成1 t乙二醇所需CO的理论值是合成1 t甲醇所需CO的理论值(875 kg)1.050 3倍,所用的H₂也仅是合成甲醇的1.049 2倍.合成这两种产品所需要的原料相差不多,但是乙二醇的价值和价格都比甲醇高出许多.由此不难看出本技术合成乙二醇原料路线的优越性.

表2 用合成气合成1 t乙二醇与合成1 t其他产品所需要的CO和H₂理论值之比Tab. 2 The ratio of the theoretical required quantities of CO and H₂ for synthesizing 1 t glycol to that for synthesizing 1 t other products

对比物	CO	H ₂
乙二醇/醋酸	0.984 7	1.875 2
乙二醇/甲醇	1.050 3	1.049 2
乙二醇/二甲醚	0.504 0	0.579 8

同时从表2还可看到,用合成气制二甲醚所需CO和H₂是合成乙二醇的近2倍,但它的经济性却不如乙二醇.如果生成的CO₂不能被充分回收利用,不但是一种资源浪费,还会引起温室效应,损害人类生态环境.从矿物资源储量有限和不可再生性来说,合成二甲醚的资源利用是不合算的.虽然现在有它的市场和发展空间,将来前景如何,值得研究和

观察,因此,现在不宜大量建厂生产二甲醚.

4.2 经济效益估算

用我们的专利技术和配套催化剂,经过300 t/a规模中试的实验,每合成1 t乙二醇,主要物料和能源消耗如表3所示.

表3 合成1 t乙二醇的物料和能源消耗

Tab. 3 The consumption of materials and energy in synthesizing 1 t glycol

名称	数量
CO/kg	950(≥98%)
H ₂ /kg	133(≥99%)
CH ₃ OH/kg	10(≥99%)
NO/kg	0.5(≥98%)
O ₂ /kg	410(≥93%)
电/kWh	1 100
蒸汽/kg	4 000
新鲜水/kg	330
压缩空气/m ³ (标准状态)	50

其中,CO的实际用量约950 kg,比理论值919.03 kg多消耗3.370%(多30.97 kg).主要原因是有少量反应尾气(工业原料中少量非反应气体N₂、Ar、CH₄)对外排放带走损失所致.但这部分被排放的CO物料可以送入变压吸附分离系统重新回收或送锅炉作燃料燃烧.而H₂全部进行闭路循环利用,因而跑、冒、滴、漏和少量附产物、放空等所消耗的H₂要低于CO.

根据表3的主要物料和能源消耗指标,可以预测,在褐煤产地建设一个20万吨/年规模乙二醇工厂,投资约21亿元;乙二醇的生产成本大约在4 500~6 000元/吨,售价≥7 000元/吨,销售额≥16亿元,年利润约4~6亿元.年产50万吨乙二醇工厂,投资约40亿元,年利润约10~15亿元.经济效益相当可观^①.

① 合作厂方在信息披露中这样介绍说:用这项技术“建设的20万吨用褐煤生产乙二醇工厂,投资约21亿元,项目达产后,每年的营业收入约15.3亿元,利润总额约8.94亿元,总投资收益率为40.89%.

5 主要技术特点

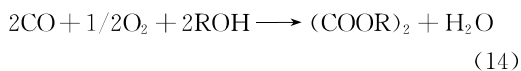
(I) 本技术的最大特点是全部采用工业原料, 更适合我国国情

目前世界各国开发这项技术, 都是以纯 CO、纯 H₂、纯 NO、纯 O₂ 和精醇为原料. 由于纯 CO、纯 NO 等成本高, 难以推广应用. 我们全部采用工业 CO、工业 NO、工业 H₂、工业 O₂、工业醇类为原料进行开发, 使反应所需要各种原料, 都有更加广泛的来源、更加便宜的价格和更加丰富的资源, 为降低生产成本和大面积推广应用创造了条件, 使这项技术更具有实用性和先进性;

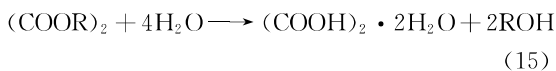
(II) 第二个特点是可以连续大量生产多种重要化工原料

草酸酯是一种重要化工原料和中间体, 广泛用于制药、香料、农药、染料及有机合成. 除加氢生产乙二醇外, 草酸酯水解可生产草酸(式 15)、氨解可生产缓效化肥草酰胺(式 16)等, 同时可以用于生产具有很高附加值的精细化工产品如乙醇酸甲酯(或乙醇酸、乙醇酸、乙醛酸、乙二醛等, 并具有原料成本和工艺技术优势, 可自动化连续大量生产, 形成一个很大的新兴产业群, 提供大批就业机会, 创造巨大的经济和社会效益.

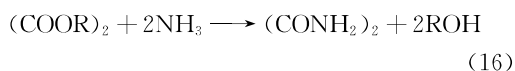
合成草酸酯:



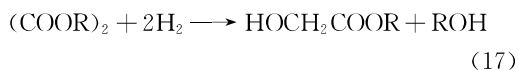
水解制草酸:



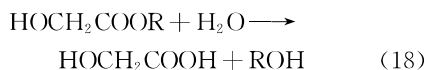
氨解制草酰胺:



加氢制乙醇酸酯:



水解制乙醇酸:



(III) 本技术可实现资源的综合利用, 是真正资源节约型产业

本工艺技术全部采用工业原料进行生产, 既可在有煤、天然气或油田气的地方大量建厂生产, 又可充分利用各种回收的 CO、NO 资源(如合成氨铜洗

回收 CO、炼钢转炉尾气、黄磷炉尾气、密闭电石炉尾气、铁合金炉尾气、炼焦炉尾气、硝酸工业尾气等), 还可以利用许多生物质、城市废弃物制成合成气, 使大部分 CO 资源都得到充分利用, 从而实现资源的有效综合利用, 是真正资源节约型产业. 这对充分有效利用资源、减少能源浪费、减轻环境污染、改善人类生存环境和健康条件, 促进经济社会的可持续发展等, 意义重大.

(IV) 本技术是真正能源节约型产业

合成草酸酯是在常压和低于 160 °C 条件下进行的; 草酸酯加氢制乙二醇是在低压和低于 210 °C 条件下进行的, 并有反应余热可回收利用. 和用乙烯经环氧乙烷生产乙二醇路线相比, 能耗大大降低, 是真正能源节约型产业.

本技术用于生产草酸酯, 和传统的用草酸与醇类在甲苯中高温酯化的间歇法相比, 每生产 1 t 产品可省去 1 t 草酸和 70 kg 甲苯, 并可以连续大量生产, 成本可降低 40% 以上.

本技术用于生产草酸, 和现有用甲酸钠法相比, 每生产 1 t 草酸, 可省去 1 t 烧碱和 1.1 t 硫酸(这两者都是高能耗产业), 能耗大大降低, 产品无需重结晶就可达到化学试剂的质量标准.

因此, 本技术全部工艺过程能耗低, 设备投资省, 可自动化连续生产, 是真正意义的“能源节约型产业”.

(V) 本技术是真正的循环经济产业

在本技术过程中, 所有反应原料 CO、H₂ 和醇类都回收循环利用; 反应尾气中的 NO 气体也经再生成亚硝酸酯回收循环使用, 并且可直接利用各种回收的 CO、NO 资源, 是真正意义的循环经济产业.

(VI) 本工艺过程符合环境友好绿色环保工程标准

本工艺生成的废水: 包括氨空气氧化生产氮氧化物时生成少量硝酸和硝酸铵废水; 反应尾气 NO 与氧和醇类进行氧化酯化反应时副产的少量含硝酸工艺水, 以及排放反应尾气在消除污染环境处理时生成的少量工艺废水. 这些含硝酸的工艺废水经中和后排放, 对环境无害.

本工艺排放的废气: 由于全部采用工业原料, 虽然整个生产过程中, CO、NO 和醇类都在循环回收利用, 但工业原料中的非反应气体 (N₂、Ar、CH₄、CO₂) 随反应尾气对外排放时, 会同时带走部分 CO 气体. 这部分含 CO 的反应尾气可直接送锅炉燃烧

或送变压吸附分离系统重新回收 CO 气体,不会给环境造成污染。

除此以外,本技术很少有其他有害物质对外排放。所以,本技术过程符合循环经济产业和环境友好绿色环保工程标准要求。

以上这些技术特点完全符合“既环境友好又综合利用,既低物耗又低能耗,既高效益又多联产”的现代 C1 化工发展模式。因此,本工艺技术代表着当代世界 C1 化工的重要发展方向。

6 发展前景和展望

6.1 发展前景

目前,用石油乙烯路线经环氧乙烷生产乙二醇,每生产 1 t 乙二醇相当于需要 2.5 t 石油。如果目前全世界用乙烯生产的 2 200 万吨乙二醇都用这项“用煤代替石油乙烯合成乙二醇”技术生产,其省下的石油数量就相当于新开发成功一个年产 5 500 万吨以上规模的大庆油田,其产值近 2 000 亿元。这项技术的大规模产业化,将使我国和世界的乙二醇生产逐步摆脱对石油乙烯的依赖,避免和减小因石油市场价格剧烈变化给乙二醇价格带来的冲击;并将有助于缓解目前石油、乙烯和乙二醇都供不应求的被动局面,为促进国民经济和社会的和谐、健康、稳定发展做出贡献。

我国有数百家中小合成氨厂,这些企业为我国的化肥和农牧业生产发展做出了重大贡献。但这些企业只能单一生产经济效益低、能耗高的化肥,企业发展受到很大制约。本技术可以在这些中小合成氨厂大量推广应用,充分利用合成氨厂现有配套设施(特别是现有的 CO、NO 资源)和技术力量,把合成氨厂办成既能生产化肥,又能同时生产草酸酯、草酸和乙二醇等重要化工原料的联合化工企业,以取得良好的经济效益,改变这些企业原来效益差、难以继续发展的困难局面。

预计在未来 5~10 年内,随着以褐煤为原料、年产 20 万吨和 50 万吨规模乙二醇工厂的建成和投产,我国将会有数十个 50 万吨以上规模用煤或天然气代替石油乙烯合成乙二醇的工厂建成,形成一个巨大的新兴产业群,生产大量乙二醇满足国内外市场需要,真正实现“用煤或天然气代替石油乙烯合成乙二醇”的国家战略目标,成为我国煤化工的最重要和最主要的支柱产业,并创造巨大的经济效益和社会效益,为我国 C1 化工赶超世界先进水平做出应

有贡献。

6.2 展望

鉴于我国已经拥有“用煤代替石油乙烯合成乙二醇技术”全套自主创新知识产权,因而其产业化工作已经大步推进,并可以取得良好的经济效益和社会效益。加上华东理工大学和天津大学等许多单位的研究工作都取得很好结果,已经具备一定的产业化条件。又由于世界石油资源的日益减少和油价不断上涨,以及我国能源以煤为主和石油资源较少的现实,节约石油、乙烯资源的形势迫在眉睫。因此,我们可以乐观的预期和展望:

(I) 随着这项技术的产业化进步,人们认识到这个项目的发展前景和经济利益,就会不再开工建设用石油乙烯为原料生产乙二醇的工厂,甚至会立即停止建设那些尚处于建设初期的采用石油乙烯为原料的乙二醇工厂,改为用煤或天然气为原料,采用本技术进行乙二醇生产,以节约宝贵的石油乙烯资源。

(II) 一些已经用乙烯生产乙二醇的工厂,会逐步压缩和减小生产规模,使我国和世界有限的石油乙烯资源都用于乙烯塑料和车用油等工业生产,真正落实科学发展观,为保障国家能源和国防安全、为国民经济建设的和谐、健康、稳定发展做出贡献。

参考文献(References)

- [1] Aquilo A, Alder J S, Freman D N, et al. Focus on C₁ Chemistry [J]. Hydrocarbon Process, 1983, 62(3): 57-65.
- [2] Courty P, Chaumette P. Syngas: A promising feedstock in the near future [J]. Energy Progress, 1987, 7(11): 23-30.
- [3] Nishimura K, Fujii K, Nishihira K, et al. Process for preparing a diester of oxalic acid in the gaseous phase; US, 4229591[P]. 1980-10-21.
- [4] Bartley W J. Process for the preparation of ethylene glycol by catalytic hydrogenation; US, 4628128[P]. 1986-11-9.
- [5] 内海晋一郎. 用 CO 偶联法合成草酸酯的开发 [J]. 触媒(日), 1981, 23: 477-482.
- [6] 西平圭吾, 内海晋一郎. 宇部興産の草酸製造技術 [J]. 化学与工业(日), 1982, 35(4): 243-245.
- [7] Chen Yi-dun, Ma Jin-bo. The development of catalytic synthesis of oxalate, oxalic acid and ethylene glycol by carbon monoxide in gaseous phase [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 1998, 27(2): 67-71. 陈贻盾, 马锦波. CO 气相催化合成草酸酯及草酸乙二醇的开发 [J]. 石油与天然气化工, 1998, 27(2): 67-71.

- [8] Zhao Yu-pei, Liu Ding-hua, Liu Xiao-qin, et al. Recent progresses in the study on the conversion of syngas to ethylene glycol[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2006, 31(3): 56-60.
赵宇培, 刘定华, 刘晓勤, 等. 合成气合成乙二醇工艺进展和展望[J]. 天然气化工, 2006, 31(3): 56-60.
- [9] Li Xin-zhu, Chen Yao, Chen Ji-qiang, et al. Progress in the synthesis of ethylene glycol through coal chemical industry route [J]. Coal Chemical Industry, 2007, 35(3): 15-18.
李新柱, 陈瑶, 陈吉强, 等. 煤化工路线合成乙二醇技术研究进展[J]. 煤化工, 2007, 35(3): 15-18.
- [10] Fenton D M. Preparation of alkyl carbonates[P]. US: 3227740, 1966-01-04.
- [11] Miyazaki H, Shiomi Y, Fujizu S, et al. Preparation of oxalic acid diester; 日本, 特开昭 57-122042[P]. 1982.
- [12] Miyazaki H, Hirai K, Uda T, et al. Preparation of catalyst for hydrogenating oxalic acid diester; 日本, 特开昭 57-180432[P]. 1982.
- [13] Song Ruo-jun, Zhang Xiu-hui, He De-hua, et al. Study for catalytic synthesis of oxalate ester by co coupling in gaseous phase[J]. Natural Gas Chemical Industry, 1986, 11(3): 25-30.
宋若钧, 张秀辉, 贺德华, 等. 一氧化碳气相催化氧化偶合制草酸酯的研究[J]. 天然气化工, 1986, 11(3): 25-30.
- [14] 姜玄珍, 王正宝, 陈利平, 等. 在负载型钨催化剂上草酸二乙酯合成的动力学研究[C]//全国 C1 化学第五届学术会议论文集(下). 北京: 清华大学, 1989: 425-429.
- [15] 许根慧, 马新宾, 李振花, 等. 气相法偶联再生催化循环制草酸二乙酯; 中国, ZL-96109811.2[P]. 1997.
- [16] Li Zhen-hua, Xu Gen-hui, Chen Hong-tao. Study for synthesis of ethylene glycol with diethyl oxalate in gaseous phase by catalytic hydrogenation [J]. Chemical Industry and Engineering, 1993, 10(4): 27-33.
李振花, 许根慧, 陈洪涛. 草酸二乙酯气相催化加氢合成乙二醇的研究[J]. 化学工业与工程, 1993, 10(4): 27-33.
- [17] Wang Bao-wei, Ma Xin-bin, Li Zhen-hua, et al. Simulation on scaling-up for CO coupling to oxalic acid in gaseous phase [J]. Engineering Sciences, 2001, 3(2): 79-85.
王保伟, 马新宾, 李振花, 等. CO 气相偶联制草酸模拟放大研究[J]. 中国工程科学, 2001, 3(2): 79-85.
- [18] Wu Qin, Gao Zheng-hong, He Fei, et al. Influence of oxygen on activity of Pd-Fe/ α -Al₂O₃ catalyst for CO coupling reaction to diethyl oxalate [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(4): 289.
吴芹, 高正虹, 何菲, 等. CO 偶联反应中氧对 Pd-Fe/ α -Al₂O₃ 催化剂活性的影响 [J]. 催化学报, 2003, 24(4): 289.
- [19] Li Zhu-xia, Qian Zhi-gang, Zhao Xiu-ge, et al. Study on hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO₂ catalyst [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2004, 20(2): 121-128.
李竹霞, 钱志刚, 赵秀阁, 等. Cu/SiO₂ 催化剂上草酸二甲酯加氢反应的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2004, 20(2): 121-128.
- [20] Lin Qian, Ji Yang, Tan Jun-qing, et al. Mechanism of CO coupling to dimethyl oxalate over Pd/ α -Al₂O₃ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(4): 325-329.
林茜, 计扬, 谭俊青, 等. Pd/ α -Al₂O₃ 催化 CO 偶联制草酸二甲酯的反应机理 [J]. 催化学报, 2008, 29(4): 325-329.
- [21] Lin Qian, Zhao Xiu-ge, Bi Wei, et al. Influence of α -Al₂O₃ properties on CO catalytic coupling reaction over Pd catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(10): 911-915.
林茜, 赵秀阁, 毕伟, 等. α -Al₂O₃ 的性质对负载钯催化剂催化 CO 偶联反应的影响 [J]. 催化学报, 2006, 27(10): 911-915.
- [22] Chen Yi-dun, Ma Jin-bo. Catalytic synthesis of oxalate ester with carbon monoxide recovered from synthetic ammonia; I. evaluation of catalysts [J]. Natural Gas Chemical Industry, 1989, 14(1): 20-23.
陈贻盾, 马锦波. 利用合成氨铜洗回收的一氧化碳催化合成草酸酯: I. 催化剂的评价[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 1989, 14(1): 20-23.
- [23] Chen Yi-dun, Ma Jin-bo, Li Xiao-cang, et al. Catalytic synthesis of oxalate ester with carbon monoxide recovered from synthetic ammonia; II. experimental research of synthesis [J]. Natural Gas Chemical Industry, 1989, 14(2): 5-7.
陈贻盾, 马锦波, 李晓仓, 等. 利用合成氨铜洗回收的一氧化碳催化合成草酸酯: II. 合成实验研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 1989, 14(2): 5-7.
- [24] 陈贻盾, 唐森富, 马锦波, 等. 一氧化碳二步法合成乙二醇的研究[C]//全国 C1 化学学术会议论文集, 成都, 1987: 第 59 篇论文.
- [25] 陈贻盾. 开展“一氧化碳气相催化法二步间接合成乙二醇”研究的必要性和可行性[C]//全国 C1 化学第五届学术会议论文集, 北京: 清华大学, 1989: 59-66.
- [26] Huang Dang-mu, Chen Zhang-ming, Chen Fu-xing, et al. Study for simulation test on catalytic hydrogenation of diethyl oxalate to ethylene glycol [J]. Industrial Catalysis, 1996, 4(4): 24-29.
黄当睦, 陈彰明, 陈福星, 等. 草酸二乙酯催化加氢制乙二醇模式研究[J]. 工业催化, 1996, 4(4): 24-29.
- [27] 中国科学院福建物质结构研究所. 李静海副院长为通辽年产 20 万吨煤制乙二醇项目开工剪彩奠基[OL/EB]. <http://www.fjirsm.ac.cn/web/news.asp?catalogid=198&id=9316&showarticle=1>, 2007-8-18.