

水煤气制乙二醇工艺方法探讨

高琳昊 刘建军 包学峰 刘晓佳

陕煤集团榆林化学有限责任公司 陕西 榆林 719000

摘要: 水煤气制乙二醇工艺基于合成气转化原理,核心为一氧化碳偶联与草酸酯加氢反应,有草酸二甲酯法、草酸二乙酯法、直接合成法等技术路线。但存在催化剂性能不佳、副反应难控、设备腐蚀与安全隐患等问题。可通过优化催化剂体系、改进工艺流程、加强设备防护与安全管理等措施,提升工艺效率与经济效益,保障生产安全稳定。

关键词: 水煤气;乙二醇;工艺方法;催化剂;工艺流程

引言:水煤气制乙二醇工艺作为非石油路线合成高附加值化学品的关键技术,其核心在于通过一氧化碳偶联与草酸酯加氢两步反应实现碳氢资源的高效转化。然而,现有工艺面临催化剂活性衰减、副反应控制复杂及设备腐蚀等瓶颈问题。本文系统梳理工艺原理、技术路线及现存挑战,并提出优化策略,以期为该工艺的工业化升级提供理论支撑与实践指导。

1 水煤气制乙二醇工艺原理

水煤气制乙二醇工艺是一种将水煤气中的一氧化碳(CO)和氢气(H₂)转化为高附加值乙二醇(EG)的重要化工工艺,在化工领域具有显著的应用价值,它基于合成气转化原理,核心在于一系列精心设计的化学反应。该工艺的核心反应主要分为两个关键步骤,即一氧化碳偶联反应和草酸酯加氢反应。(1)在一氧化碳偶联反应阶段,一氧化碳与亚硝酸酯(通常选用亚硝酸甲酯, MN)在特定催化剂的作用下发生偶联反应,生成草酸酯。这一反应过程对催化剂的选择极为关键,合适的催化剂能够显著提高反应的活性和选择性。目前,常用的催化剂多为负载型催化剂,例如以活性炭、氧化铝等为载体,负载钯(Pd)、铑(Rh)等贵金属或铜(Cu)、锌(Zn)等过渡金属及其化合物。这些催化剂能够降低反应的活化能,使一氧化碳和亚硝酸酯在相对温和的条件下(如适宜的温度和压力)就能高效地发生偶联反应。反应过程中,一氧化碳分子与亚硝酸酯分子相互靠近,在催化剂表面的活性位点上发生化学键的断裂和重组,最终生成草酸酯。(2)生成的草酸酯随后进入草酸酯加氢反应阶段。在此阶段,草酸酯与氢气在加氢催化剂的作用下发生加氢反应,最终生成乙二醇。加氢催化剂同样至关重要,常见的有铜基催化剂等。该反应需要精确控制反应条件,包括温度、压力和氢气与草酸酯的摩尔比等。温度过高可能导致副反应增多,降低乙二醇的选择性;温度过低则会使反应速率过慢,影响

生产效率。压力的调节也需恰到好处,以保证氢气在反应体系中有足够的溶解度,促进加氢反应的进行。氢气与草酸酯的摩尔比则直接影响反应的转化率和选择性,需要通过大量的实验和工业实践来确定最佳比例。在加氢反应中,草酸酯分子中的羰基(C=O)与氢气发生加成反应,逐步还原为羟基(-OH),最终生成乙二醇。

(3)水煤气制乙二醇工艺通过这一系列化学反应,实现了水煤气中一氧化碳和氢气的高效转化。该工艺不仅为乙二醇的生产提供了一种新的途径,而且有助于实现资源的高效利用,减少对传统石油资源的依赖。同时,随着催化剂技术的不断进步和反应工艺的持续优化,水煤气制乙二醇工艺在提高乙二醇的产率、选择性和降低生产成本等方面具有广阔的发展前景,对于推动化工行业的可持续发展具有重要意义^[1]。

2 水煤气制乙二醇主要工艺技术路线

2.1 草酸二甲酯法

草酸二甲酯法是当前水煤气制乙二醇技术中应用极为广泛的一条技术路线。在工艺起始阶段,一氧化碳与甲醇在特定催化剂的作用下,以亚硝酸酯作为循环介质,发生氧化偶联反应生成草酸二甲酯。此反应中,催化剂的选择与活性对反应的进行至关重要,合适的催化剂能显著提升反应速率和草酸二甲酯的选择性。(1)随后进入加氢反应环节,草酸二甲酯与氢气在铜基催化剂存在下进行反应,生成乙二醇和甲醇。生成的甲醇可循环回反应体系,继续参与氧化偶联反应,提高了原料的利用率。(2)该路线具有显著优势,反应条件相对温和,降低了对设备的要求和能耗。然而,它也存在一些亟待解决的问题,如催化剂寿命较短,需要频繁更换,增加了生产成本;副反应较多,不仅降低了乙二醇的产率,还增加了后续分离提纯的难度。因此,未来需进一步优化催化剂性能,以推动该工艺的更好发展^[2]。

2.2 草酸二乙酯法

草酸二乙酯法与草酸二甲酯法工艺原理相近，均是基于水煤气中的一氧化碳进行转化制取乙二醇，但在具体原料使用上存在差异。在草酸二乙酯法的关键一氧化碳偶联反应环节，采用乙醇替代草酸二甲酯法中的甲醇，使一氧化碳与乙醇在特定催化剂及循环介质作用下发生反应，生成草酸二乙酯。（1）后续的加氢反应中，草酸二乙酯与氢气在适宜催化剂条件下反应生成乙二醇和乙醇，生成的乙醇可循环回反应系统，实现原料的部分循环利用，提高资源利用率。（2）该技术路线具备一定优势，在特定反应条件下，对一氧化碳的转化率较高，有助于提升乙二醇的产率。然而，它也面临诸多挑战，设备投资成本较高，这增加了企业的前期资金压力；乙醇回收环节能耗较大，不仅提高了生产成本，还可能对环境造成一定影响。因此，未来需从优化工艺、改进设备等方面入手，以降低该路线的成本和能耗。

2.3 直接合成法

直接合成法作为水煤气制乙二醇领域中一种极具创新性的工艺路线，备受科研人员关注。其核心思路是让水煤气中的一氧化碳和氢气在特定催化剂的作用下，直接发生化学反应生成乙二醇。（1）从理论层面来看，直接合成法优势显著。它极大地简化了工艺流程，省去了中间产物的合成与转化步骤，减少了设备投入和操作环节，从而降低了生产成本。同时，该方法的原子经济性强，能更高效地利用原料中的原子，提高资源利用率，符合绿色化学的发展理念。（2）现实情况是直接合成法目前面临诸多技术瓶颈。催化剂的活性和选择性较低，导致反应效率不高，乙二醇的产率难以满足工业化生产需求。而且，该反应所需的条件十分苛刻，如高温、高压等，这不仅增加了设备的要求和能耗，还带来了安全隐患。目前，直接合成法尚处于实验室研究和中试阶段，距离大规模工业化应用还有很长的路要走，需要科研人员持续攻关。

3 水煤气制乙二醇工艺存在的问题

3.1 催化剂性能问题

在水煤气制乙二醇工艺中，无论是核心的一氧化碳偶联反应，还是后续的草酸酯加氢反应，催化剂性能都是决定反应效果的关键因素。然而，当前现有催化剂普遍存在活性与选择性方面的显著问题。（1）在活性方面，催化剂活性下降较快是突出难题。在长期连续的反应过程中，催化剂极易受到多种因素影响而出现活性降低的情况。例如，反应体系中的杂质可能导致催化剂中毒，使其活性位点被占据，无法正常发挥催化作用；同时，反应过程中生成的碳沉积物会覆盖在催化剂表面，

阻碍反应物与活性位点的接触，进一步降低催化剂活性。这不仅会影响乙二醇的产率，还可能导致产品质量不稳定。（2）在选择性方面，现有催化剂选择性不高，使得反应过程中副产物增多。这些副产物增加了后续产品分离和提纯的难度，需要消耗更多的能源和试剂，进而提高了生产成本，限制了水煤气制乙二醇工艺的经济性和大规模应用。

3.2 副反应控制难题

在水煤气制乙二醇的工艺进程中，副反应控制始终是一大棘手难题。该工艺涉及多个反应步骤，每个步骤都可能衍生出多种副反应。例如，在一氧化碳参与的反应环节，一氧化碳易发生深度氧化生成二氧化碳，这不仅直接消耗了作为原料的一氧化碳，降低了目标产物乙二醇的收率，还因二氧化碳的生成改变了反应体系的组成和性质。（1）在草酸酯加氢反应中，草酸酯可能进一步加氢生成乙醇、甲醇等副产物。这些副产物的出现，使反应体系变得更为复杂，对后续的分馏和精制工序产生了严重影响。分离过程中，需要投入更多的能耗和设备来去除副产物，增加了生产成本；精制环节也因副产物的干扰，难以获得高纯度的乙二醇产品。（2）对于这些副反应的有效控制手段较为有限，难以从根本上抑制其发生，这严重制约了水煤气制乙二醇工艺的效率和经济性^[3]。

3.3 设备腐蚀与安全隐患

在水煤气制乙二醇的工艺过程中，设备腐蚀与安全隐患犹如两把高悬的利剑，时刻威胁着生产的稳定与安全。（1）该工艺所使用的原料，如一氧化碳、氢气，具有高度的易燃易爆性，一旦发生泄漏，与空气混合达到一定比例，极易引发爆炸事故。而亚硝酸酯等物质不仅具有毒性，还具备强烈的腐蚀性。在长期的生产运行中，这些物质会对设备材质造成侵蚀，导致设备壁厚变薄、强度降低，进而增加泄漏的风险。（2）设备腐蚀不仅会缩短设备的使用寿命，增加设备更换和维修成本，更重要的是，泄漏的一氧化碳、氢气等易燃易爆气体以及有毒的亚硝酸酯，会对生产人员的生命安全构成直接威胁，还可能对周边环境造成严重污染。因此，如何选用合适的设备材质、加强安全防护措施，有效应对设备腐蚀与安全隐患，是水煤气制乙二醇工艺亟待解决的关键问题。

4 水煤气制乙二醇工艺优化对策

4.1 优化催化剂体系

在水煤气制乙二醇工艺中，优化催化剂体系是提升工艺效率与经济效益的关键举措。当前，应加大对催化

剂研发的投入力度,从多个维度对催化剂进行改进。

(1)在制备方法上,可引入纳米技术。利用纳米技术制备催化剂,能够显著增加活性组分的分散度,使更多的活性位点暴露在反应体系中,从而提高催化剂的活性,加速反应的进行。(2)在活性组分和载体的选择方面,需深入研究。探索新型活性组分,以提升催化剂对目标反应的选择性,减少副反应的发生。同时,研发新型催化剂载体,增强其抗中毒和抗积碳能力,延长催化剂的使用寿命。(3)建立完善的催化剂再生和回收体系也至关重要。通过合理的再生工艺,使失活的催化剂恢复活性,实现循环利用。这不仅降低催化剂的更换频率,还能减少废弃催化剂对环境的影响,有效降低生产成本,推动水煤气制乙二醇工艺的可持续发展。

4.2 改进工艺流程

在水煤气制乙二醇的生产中,改进工艺流程是提高生产效率与产品质量的重要途径。当前,需对现有工艺流程展开全面优化。(1)在反应环节,可通过增加合理的中间反应步骤、精准调整反应条件来提升反应效果。以草酸酯加氢反应为例,采用分段加氢工艺是有效手段。在不同阶段严格控制反应温度、压力以及氢气流量,能使反应沿着生成乙二醇的主路径进行,有效抑制副反应的发生,减少副产物的生成,从而提高反应的选择性和转化率,增加乙二醇的产量。(2)在产品分离和精制方面,同样需要优化工艺。采用先进的分离技术和精制方法,如高效精馏、吸附分离等,能够更精准地分离出乙二醇和其他杂质,提高乙二醇产品的纯度和质量,满足高端市场对高品质乙二醇的需求。通过这些改进措施,可全面提升水煤气制乙二醇工艺的经济效益和市场竞争力^[4]。

4.3 加强设备防护与安全管理

在水煤气制乙二醇的生产过程中,加强设备防护与安全管理是保障生产安全稳定运行的核心环节。(1)在设备材质选择上,应优先选用耐腐蚀性能优良的材料,如不锈钢、特种合金等。这些材料能有效抵御工艺中涉

及的腐蚀性物质,如亚硝酸酯等的侵蚀,降低设备被腐蚀的风险。对于易受腐蚀的关键部位,还需进行特殊防护处理,如涂覆防腐涂层、增加衬里等,进一步延长设备使用寿命。(2)日常维护和检修工作不容忽视。要定期对设备进行全面检查,重点关注设备的密封性和完整性,及时发现并处理潜在的泄漏隐患,防止易燃易爆、有毒有害物质泄漏引发安全事故。(3)建立完善的安全管理制度至关重要。加强对操作人员的安全培训,提升其安全意识和应急处理能力。同时,配备齐全的安全防护设施和应急救援设备,确保在突发安全事故发生时,能够迅速响应、有效处置,最大程度降低事故损失,保障生产过程的安全稳定。

结束语

水煤气制乙二醇工艺作为化工领域的重要研究方向,虽在原理、技术路线等方面取得一定进展,但目前仍面临催化剂性能、副反应控制、设备腐蚀与安全等诸多挑战。不过,通过优化催化剂体系,如引入纳米技术、改进活性组分与载体、建立再生回收体系;改进工艺流程,包括优化反应条件、采用先进分离精制技术;加强设备防护与安全管理,选用耐腐蚀材质、做好日常维护、完善安全制度等对策,有望逐步攻克难题。未来,随着技术的持续创新与突破,该工艺有望实现高效、稳定、绿色生产,为化工行业资源高效利用与可持续发展提供有力支撑。

参考文献

- [1]于汉青,沈富强,沈良华,刘琨.乙二醇精制系统工艺优化的探究[J].合成纤维,2021,50(02):43-45+53.
- [2]李琳,李成科,景瑞琳,赵胜利.煤制乙二醇精制工艺特点及改进[J].化工管理,2021(04):165-166.
- [3]苏子义,雷秋晓,陈思,牛鸿权.180万t/a煤制乙二醇副产杂醇油的综合利用[J].化工管理,2020(28):129-131.
- [4]李飞飞,李丽君.中小规模煤制乙二醇的现状与发展建议[J].化工管理,2021(34):25-26.