

合成气制乙二醇市场及技术进展

李代红*, 王洪波

(中海石油化学股份有限公司, 海南 东方 572600)

摘要:介绍了国内外乙二醇生产消费情况、乙二醇工业化生产技术以及合成气制乙二醇技术进展,重点论述了草酸二甲酯路线的工艺技术及产业化发展现状,分析了我国乙二醇产业发展存在的问题并提出了发展建议。

关键词:乙二醇;合成气;煤;草酸酯;聚酯

中图分类号:TQ223.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)01-0005-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.002

Market and technology progress of syngas to ethylene glycol

LI Dai-hong*, WANG Hong-bo

(China Blue Chemical Ltd., Dongfang 572600, China)

Abstract: The production and consumption situation of ethylene glycol at home and abroad, the industrialization production technology of ethylene glycol and the progress of syngas to ethylene glycol are introduced. The technology and industrialization development of dimethyl oxalate method are highlighted. The problems existing in the development of ethylene glycol industry in China are analyzed and some suggestions are also put forward.

Key words: ethylene glycol; syngas; coal; oxalic ester; polyester

乙二醇(EG)是一种重要的基础有机化工原料,下游用途广泛,主要用于生产聚酯纤维(PET)和防冻剂,也可用于生产其他中间体及溶剂。传统的乙二醇生产技术是以石油路线为代表的环氧乙烷水合法,该技术虽然成熟,但是存在依赖石油资源、过程水耗大、耗能高以及成本高等缺点。近几年来,以煤或天然气为原料转化制取合成气进而合成乙二醇的工艺路线逐渐完善,与传统石油乙烯法路线相比,具有原料来源广泛且价格低廉、工艺流程短、技术经济性高^[1]等多种优势。

1 乙二醇市场情况

1.1 全球供需情况

2010—2015年全球乙二醇生产能力及产量如表1所示,乙二醇全球产能的年均增长率为4.4%,全球产量的年均增长率为5.7%。2015年,全球乙二醇生产能力主要集中在亚洲、中东及北美地区,这3个地区乙二醇产能分别占全部产能的46%、31%和15%。

2015年,全球乙二醇的消费主要集中在亚洲和北美地区,这两个地区消费乙二醇的数量占全球总消费量的75%和11%。全球乙二醇的下游消费领域中聚酯占比约为85%,防冻剂占8%,其余7%用于生产其他中间体及用作溶剂。

表1 2010—2015年世界乙二醇生产能力及产量

年份	产能/万t	产量/万t	开工率/%
2010	2500	2085	83.4
2011	2500	2100	84.0
2012	2522	2200	87.2
2013	2672	2350	87.9
2014	2750	2500	90.9
2015	3100	2750	88.7
年均增长率/%	4.4	5.7	—

1.2 中国供需情况

我国是世界聚酯生产大国,对乙二醇的需求量非常大,但是自给率很低,进口数量持续快速增长。2010—2015年国内乙二醇供需情况见表2,产能的年均增长率为16.6%,产量的年均增长率为19.6%,远高于全球平均水平,自给率逐年上升。2015年国内乙二醇产量占全球产量的20%,消费量占全球消费量的52%,仍然主要依赖进口。2015年我国乙二醇的主要生产能力集中在华东地区和中南地区,分别占全部产能的47%和28%。

国内95%以上的乙二醇用于生产PET,约3%用于配制防冻剂,还有少量应用于精细化工领域和作为溶剂使用。华东地区是我国PET生产聚集地,全国约95%的PET生产集中于此,因此,华东地区是我国乙二醇最大的消费地区。

收稿日期:2016-09-02

作者简介:李代红(1984-),女,工程师,硕士研究生,从事天然气化工新产品的研究与开发,通讯联系人,0898-25691435, lidh1@cnoc.com.cn。

表 2 2010—2015 年国内乙二醇供需情况 万 t

年份	产能	产量	进口量	出口量	表观 需求量	缺口量	自给 率/%
2010	336.3	227.1	664.4	0.5	891.0	663.9	25.5
2011	336.3	270.0	727.0	0.6	996.4	726.4	27.1
2012	336.3	275.0	796.5	1.1	1070.4	795.4	25.7
2013	489.2	320.0	824.6	0.5	1144.1	824.1	28.0
2014	552.2	442.6	845.0	0.6	1287.0	844.4	34.4
2015	724.0	555.0	877.2	2.0	1430.2	875.2	38.8
年均增长 率/%	16.6	19.6	5.7	—	9.9	5.7	8.8

国内乙二醇产能短期内还无法满足市场需求,近期还将主要依赖进口。预计在未来 5 年,中国是世界聚酯生产大国的地位不会改变,对乙二醇的需求依然旺盛。随着国内合成气制乙二醇生产工艺的逐步成熟,国内乙二醇自给率将逐渐提高,但对外依存度仍然较高。

2 乙二醇工业化生产技术

乙二醇的生产原料可以是石油、煤或天然气,主要生产路线如图 1 所示。

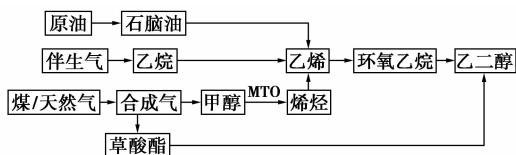


图 1 乙二醇主要生产路线

从世界范围来看,工业上生产乙二醇的成熟工艺方法有石油乙烯环氧乙烷路线、乙烷乙烯环氧乙烷路线、煤基 MTO 环氧乙烷路线、煤基草酸二甲酯加氢路线。

石油乙烯环氧乙烷路线工业化应用最广。该路线采用石脑油裂解生产乙烯,乙烯氧化生产环氧乙烷,环氧乙烷再经水合生产乙二醇。环氧乙烷制乙二醇生产技术基本上由英荷壳牌(Shell)以及美国 SD 公司、陶氏化学(DOW)公司所垄断^[2]。该法工艺流程长,水耗高,乙烯氧化制环氧乙烷的选择性较低,环氧乙烷水合副产物多,分离精制工艺复杂,能耗大。该工艺路线完全依赖于石油资源,其成本竞争性随原油价格涨跌而波动。

乙烷乙烯环氧乙烷路线^[3]采用乙烷裂解先生成乙烯,然后通过环氧乙烷水合生产乙二醇,这是北美及中东地区生产乙二醇的主要方法。依赖廉价的

原料乙烷,该路线具有较强的成本竞争力,主要向中国等亚洲市场出口。

随着石油价格的攀升和中国煤炭资源的多元化开发,煤制乙二醇在 2009 年初列入国家石化产业调整和振兴规划,合成气路线制备乙二醇技术在国内得到了长足的发展^[4]。以煤为原料生产乙二醇,已实现工业化生产的工艺路线主要有两种:煤基 MTO 环氧乙烷路线和煤基草酸二甲酯加氢路线。前者以煤为原料制甲醇,甲醇制乙烯,乙烯氧化得环氧乙烷,再水合得乙二醇;该路线工艺路线长,投资较大,经济上不太可行,主要依托已有 MTO 装置建设。后者以煤为原料制取合成气,经分离提纯后,CO 催化偶联合成草酸酯,再加氢生成乙二醇;该路线产品已经在聚酯行业成功应用,是目前及今后乙二醇生产工艺发展的重点。

3 合成气制乙二醇技术进展

合成气制乙二醇的方法主要有直接法和间接法。

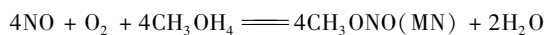
直接法最早由美国杜邦公司^[3]提出,后美国 UCC 公司^[5]进行了改进,由合成气通过高温高压和贵金属催化剂直接合成乙二醇,该方法符合原子经济性的要求,但由于受化学反应平衡的限制,该反应在热力学上较难进行,存在合成压力过高(50 MPa)以及高温下(230~260℃)催化剂活性和稳定性之间的矛盾等问题,还不适合工业化应用^[1]。

间接法是利用合成气先合成出某些中间产品,再通过催化加氢制乙二醇,主要有甲醛法和草酸酯法。甲醛路线的方法比较多,可归纳为:甲醛羰化法、甲醛氢甲酰化法、甲醛缩合法、甲醛电化加氢二聚法、甲醛与甲酸甲酯偶联法等^[6-7],这些工艺目前基本上均处于试验阶段,没有工业化。草酸酯法对工艺条件的要求不高,反应条件相对温和,已进入大规模工业化生产应用阶段,值得重点关注。

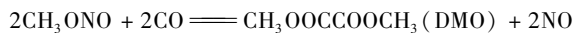
3.1 草酸酯法工艺技术

草酸酯法(CO 氧化偶联法)又称合成气氧化偶联法,是一条最有前途的工艺路线,由美国 UCC 公司 1966 年提出,1978 年日本宇部兴产对该技术进行了改进^[5],首次提出草酸二甲酯路线。草酸二甲酯路线即由 CO 气相催化合成草酸二甲酯,再经催化加氢制取乙二醇,通过后续的精制,可以获得纯度较高的聚酯乙二醇。该路线反应分为 3 步:

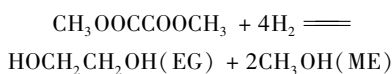
(1)氧化酯化反应。甲醇与 NO 反应生成亚硝酸甲酯(MN):



(2) CO 氧化偶联反应。CO 与亚硝酸甲酯通过羰化偶联反应制草酸二甲酯(DMO):



(3) 草酸酯加氢反应。草酸二甲酯进一步加氢合成乙二醇(EG):



总反应:



由总反应式可见,理论上反应过程中并不消耗 NO 和甲醇(ME)^[8],由系统再生循环使用;实际生产中,由于消耗与损失,需要补给 NO,常用的补给方式为氨氧化法和 HNO₃ 法。生产原料 CO 和 H₂ 来源于合成气的分离提纯,O₂ 来源于空气分离。

第 1 步合成亚硝酸甲酯反应无需催化剂,反应速度快。第 2 步合成草酸酯反应条件温和,通常压力为 0.2~0.6 MPa,温度 150℃ 以下,整个反应过程能耗较低;催化剂为 Pd 基催化剂,载体主要为 α-Al₂O₃,助剂为 Zr、Ce、La、Ti、Ir、Pt、Os、In、Ni、Mo、Ga 等金属或其盐。第 3 步草酸酯加氢制乙二醇是该技术路线的关键,催化剂量产和寿命的问题一直是限制该工艺工业化最大障碍,通常反应压力为 2.0~3.5 MPa,反应温度为 200~250℃,加氢催化剂由 Cu-Cr 系催化剂发展到 Cu-Si 系催化剂,目前应用最为广泛的 Cu 基催化剂载体为 SiO₂,助剂为 Mo、Co、Zn、Ni、Mg 和 Fe 等。工艺流程方框图如图 2 所示。

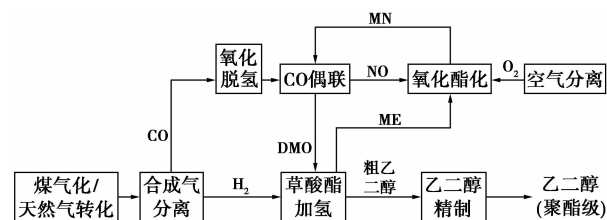


图 2 合成气草酸二甲酯路线制乙二醇工艺流程

从 20 世纪 70 年代开始,国外一些公司如日本宇部化学和美国 ARCO、Engelhard、UCC 等公司均对草酸酯法制乙二醇工艺进行了深入研究,但都没有实现工业化生产。国内从 20 世纪 80 年代开始该工艺的研究,目前掌握合成气制乙二醇工业化技术的单位主要有:中科院福建物构所、上海戊正、上海浦景-华东理工、日本宇部兴产-高化学-东华科技、中国五环-华烁科技、中石化上海研究院等。除高化学是与日本宇部兴产合作以外,其他均为国内自主

研发。各家专利技术的关键催化剂的主要成分基本相同,加氢反应压力比较接近。上海戊正采用中-高压法酯化-羰化工艺技术,羰化反应压力提高到 2.0~3.2 MPa,有利于装置系列数的简化和减小设备投资,并能降低装置的综合能耗。中科院福建物构所^[9]和上海戊正 NO 补充方式为氨氧化法,不副产硝酸钠,有利于环保处理。

3.2 产业化发展现状

2015 年我国乙二醇的主要生产企业有 30 家,大多数仍为国有大型石化企业。工艺技术方面,石油乙烯环氧乙烷路线、煤基草酸二甲酯加氢路线、煤基 MTO 环氧乙烷路线分别占全部产能的 68%、26% 和 7%。目前我国已经建成投产的合成气制乙二醇装置共有 10 套,总产能为 185 万 t/a,装置详情如表 3 所示。合成气制乙二醇的在建和拟建项目非常多,据不完全统计,仅 2016—2017 年预计投产的产能就接近 450 万 t/a。

表 3 2015 年在产合成气制乙二醇装置产能

序号	公司名称	项目所在地	产能/(万 t·a ⁻¹)	技术来源
1	通辽金煤化工有限公司	内蒙古通辽	15	中科院福建物构所
2	新乡永金化工有限公司	河南新乡	20	中科院福建物构所
3	安阳永金化工有限公司	河南安阳	20	中科院福建物构所
4	濮阳永金化工有限公司	河南濮阳	20	中科院福建物构所
5	洛阳永金化工有限公司	河南洛阳	20	中科院福建物构所
6	山东华鲁恒升集团有限公司	山东德州	5	上海戊正
7	鄂尔多斯市新杭能源有限公司	内蒙古鄂尔多斯	30	上海浦景
8	安徽淮化集团有限公司	安徽淮南	10	上海浦景
9	新疆天业集团有限公司	新疆石河子	25	宇部兴产-高化学
10	中国石化湖北化肥分公司	湖北枝江	20	中石化上海研究院分公司
合计			185	—

中科院福建物构所^[10]是国内开展煤制乙二醇技术研究最早的单位之一,从 1979 年开始,经过近 30 年的攻关,成功开发出合成气制乙二醇的核心技术。与通辽金煤合作建成世界首家合成气制乙二醇工业化装置,原设计产能为乙二醇 20 万 t/a,于 2009 年年底打通流程;2011 年该装置调整工艺改为乙二醇产能 15 万 t/a、草酸产能 10 万 t/a^[11];2015 年该装置运行基本稳定,装置开工率约为 88%,乙

二醇产品已经可以应用于聚酯生产。与永金化工合作建设的多套 20 万 t/a 合成气制乙二醇装置也已投产,另与通辽金煤合作的二期 40 万 t/a 合成气制乙二醇装置正在建设中。

上海戊正经过多年努力及中试验证,研发成功了羰化、加氢工艺大型化反应器,单线产能达到 20 万~30 万 t/a,并获得国家专利。与华鲁恒升合作开发的 5 万 t/a 合成气制乙二醇项目于 2012 年 7 月投料试车,打通工艺流程,产出乙二醇合格产品。另有多套 20 万~40 万 t/a 装置正在建设中。

上海浦景、华东理工大学和安徽淮化集团^[12]共同开发的 1 000 t/a 合成气制乙二醇中试装置于 2010 年 12 月投产,形成 30 余项专利技术。新杭能源利用该技术建设的 30 万 t/a 乙二醇装置于 2015 年 3 月投产,并获得优等聚酯级乙二醇产品,该套装置为目前国内最大规模的煤制乙二醇工业生产装置。安徽淮化集团的 10 万 t/a 装置也于 2015 年 3 月建成投产,产品各项指标已达到设计值。

日本宇部兴产^[13]是世界上最早采用合成气为原料生产碳酸二甲酯/草酸二甲酯的公司,万吨级联产装置至今稳定运行 30 余年,2009 年开始与高化学合作在中国共同推广合成气制乙二醇技术。2010 年 5 月,在浙江台州建成 1 500 t/a 乙二醇工业化试验装置,完成工程化放大和催化剂验证,获得聚酯级乙二醇产品。新疆天业利用该技术建设的 5 万 t/a 装置于 2013 年 1 月投产,产品达到聚酯级的需求;二期 20 万 t/a 装置于 2015 年 3 月投产,共 4 条生产线,工业化运行情况良好。另有多套 20 万~30 万 t/a 装置正在建设中。

中石化上海研究院^[6]虽然研究煤制乙二醇技术较晚,但自主开发了羰化、加氢催化剂及整个工艺流程。2011 年实现了合成气制乙二醇中试装置开车一次成功,产出合格乙二醇产品,形成 12 项专有技术^[10]。中石化湖北化肥分公司应用该技术建设的 20 万 t 工业示范装置于 2014 年 3 月一次试车成功,产出优等品乙二醇^[13]。

4 存在的问题

我国聚酯产业的快速发展对乙二醇产品的需求十分旺盛,加之产品市场缺口量大,从而为乙二醇产能增长释放提供了可观的市场空间,总体市场前景良好。合成气制乙二醇技术拓宽了乙二醇生产的原料来源,但在产业发展过程中,有以下几个问题不容忽视:

第一,合成气制乙二醇技术还未完全成熟。国内合成气制乙二醇技术虽然发展较快,但仍处于起步阶段,其核心技术仍有待长周期工业运行的验证。产品质量尚不稳定,只有乙二醇产品能够连续稳定地达到聚酯生产要求,才可以与乙烯环氧乙烷路线相比较。单套反应器的生产能力较小,多条生产线并联造成设备投资高,占地面积大,放大问题还是一个难题;如果能有所提高,会降低生产成本,提高行业竞争力。

第二,竞争力不足,市场风险大。国内合成气制乙二醇的生产成本虽然小于传统石油乙烯路线,但大于乙烷乙烯路线^[14];国内乙二醇市场需求量虽大,但世界范围产能已开始过剩,因此国内乙二醇产能仍将受到进口产品的强烈冲击。基础原材料价格上涨、国家对经济结构的宏观调控、全球化程度的进一步加深以及大量产能集中释放等因素都会加大合成气制乙二醇项目的市场风险。

第三,下游产业链过短,产能布局不平衡。乙二醇消费主要集中于聚酯行业,下游消费领域单一,产业链过短,易受下游市场影响,一旦下游受阻,市场压力会迅速向上游传导,可能对乙二醇产业造成致命打击。国内乙二醇的生产将形成煤路线主要在西部、石油路线主要在东南部的格局,但下游聚酯主要集中在东南部,因此,解决好与下游装置的协调发展是今后乙二醇健康发展的一个重要方面。

5 结论及展望

(1) 聚酯产业的持续发展大大拉动了国内市场对乙二醇的需求,在一定时间内国内乙二醇仍存在较大缺口,依然需要进口,但应避免盲目上马出现产能过剩的局面。上马合成气制乙二醇项目应充分考虑产品的市场需求、项目规模与投资、产品质量和成本竞争力。投资企业也应认真评价自身的资源与经济优势以及现有的设施与技术储备,审慎投资,适度发展合成气制乙二醇。

(2) 未来石油乙烯法路线仍将是世界主要的生产方法,而我国乙二醇的生产技术仍将是石油乙烯法和煤制乙二醇等技术共存。未来几年里,合成气制乙二醇的工艺技术、生产成本、产品质量以及装置能否实现稳定运行,将是决定其竞争力的关键。建议对该技术进行进一步完善和优化,提高草酸酯加氢技术和加氢催化剂寿命,解决好反应器工程放大问题。

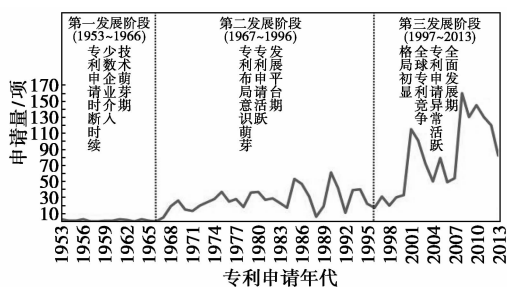


图 1 全球专利申请量年代分布

Latex 公司、德国拜耳公司和英国 Pennsalt 化学公司 4 家投入技术研发,其中英美两家公司在该阶段后期相继离开丁腈橡胶领域。该阶段专利申请行为不连续、专利申请量较少的表现具有明显的技术发展萌芽期特点;进入 60 年代后期,丁腈橡胶领域内的专利申请量出现了较为明显的增长,平均每年有 20 余项专利申请提出,这一状况持续了 30 年之久,形成了第二发展阶段(1967—1996)。在这一阶段,以瑞翁公司为代表的日本企业开始介入这一领域,并在短时间内迅速发展壮大,打破了早先技术发展由欧美企业掌控的格局。日益激烈的技术竞争促使创新主体开始在全球范围内进行专利布局,既保护技术,也抢占市场,全球专利布局的意识在第二发展阶段萌芽。20 世纪末和 21 世纪初,全球丁腈橡胶产业发生了空前规模的优化和重组:一方面,一些在丁腈橡胶领域技术实力较弱的企业,或被市场淘汰,或进行产品结构调整,纷纷退出该领域;另一方面,强势企业抓住机遇,兼并、合作、技术和资本输出等高

业行为频繁发生。同时,东亚一些国家和地区(如中国、韩国、中国台湾等)也趁势而起,依靠技术引进与吸收迅速发展。产业结构的优化极大地推动着技术的发展,该领域创新活动变得异常活跃,专利申请量飞速增长,全球专利布局初显成效,丁腈橡胶技术进入全面发展阶段(1997 年至今)。总的来说,丁腈橡胶技术具有发展历史长、创新活动密集、国际竞争激烈的特点。

2.2 技术来源与市场布局

表 1 为专利申请受理国家或地区的分布情况,反映了专利保护的地域范围,即市场布局。表 2 为专利权(申请)人所属国家或地区的分布情况,揭示技术创新的来源国家。

表 1 专利申请受理国分布

国家/地区	日本	欧洲	美国	中国大陆	德国	加拿大
申请量/件	413	283	270	256	159	139
国家/地区	韩国	中国台湾	墨西哥	巴西	其他	
申请量/件	121	81	64	51	463	

表 2 专利权(申请)人所属国分布

国家/地区	德国	日本	美国	加拿大	中国大陆	挪威	其他
申请量/件	1098	409	313	156	127	68	238

分析可知:全球专利受理量排名前五位的国家或地区分别是:日本(413 件)、欧洲专利局(283 件)、美国(270 件)、中国大陆(256 件)以及德国(159 件),这 5 个国家或地区的专利申请受理量占全球

(上接第 8 页)

(3) 聚酯仍将是未来乙二醇最主要的消费领域,应拓宽下游产业链,合理布局产能。应尽早开拓乙二醇下游产品路线,使下游技术开发能够与乙二醇技术开发同步进行,逐渐改变下游用途单一的局面,未雨绸缪化解未来的市场风险。建议在富煤地区的煤化工产业基础上建设煤制乙二醇和聚酯生产项目,打造高度集成的一体化产业基地,降低运输成本,提高产品竞争力,降低社会资源消耗。

参考文献

- [1] 李涛. 国内合成气制乙二醇技术开发现状及思考[J]. 乙醛醋酸化工, 2013, (8): 23-29.
- [2] 崔小明. 乙二醇生产技术进展及国内市场分析[J]. 聚酯工业, 2012, 25(1): 1-6.
- [3] 黄格省, 李雪静, 杨延翔, 等. 合成气制乙二醇产业化发展现状及分析[J]. 石化技术与应用, 2015, 33(1): 75-79.
- [4] 庞纪峰, 郑明远, 姜宇, 等. 乙二醇生产和精制技术研究进展

- [J]. 化工进展, 2013, 32(9): 2006-2014.
- [5] 高兴, 米谦. 乙二醇合成工艺的研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(12): 27-29.
- [6] 李清, 蒋美芬. 煤制乙二醇生产工艺技术进展及技术经济分析[J]. 上海化工, 2016, 41(3): 23-31.
- [7] 宋河远, 靳荣华, 康美荣, 等. 碳一化工路线制备乙二醇研究进展[J]. 催化学报, 2013, 34(6): 1045-1050.
- [8] 王宁, 刘希武, 崔新安. 合成气制乙二醇装置的腐蚀介质及选材分析[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2016, 33(1): 35-38.
- [9] 周张锋, 李兆基, 潘鹏斌, 等. 煤制乙二醇技术进展[J]. 化工进展, 2010, 29(11): 2003-2009.
- [10] 柏基业, 李涛. CO 氧化偶联法制乙二醇技术开发现状及思考[J]. 化工进展, 2012, 31(增刊): 129-133.
- [11] 孙玉净, 于春梅. 我国煤制乙二醇产业化现状与前景[J]. 化学工业, 2012, 30(1-2): 49-52.
- [12] 方凤银. 煤基合成气间接法制乙二醇技术工艺探讨[J]. 化肥工业, 2015, 42(6): 72-76.
- [13] 张丽君. 煤制乙二醇技术经济性分析研究[J]. 能源化工, 2016, 37(2): 1-6.
- [14] 王志峰. 国内乙二醇技术现状及技术经济分析[J]. 化肥设计, 2011, 49(4): 7-12. ■