

百吨级草酸酯加氢制乙二醇工业侧线研究

闫捷,李丰,宋军超,魏灵朝,崔发科,蒋元力*

(河南能源化工集团研究总院有限公司,河南 郑州 450046)

摘要:对自研加氢催化剂粉体进行了模压成型研究,并与外购催化剂进行了工业侧线的试验比较。相同工艺条件下,自研催化剂的草酸酯转化率为 100%,乙二醇选择性达到 97%,而且强度明显超过外购催化剂。在百吨级工业侧线上,自研催化剂的草酸酯转化率达到 100%,而乙二醇选择性超过外购催化剂 1%~2%。反应废液浸泡 8 个月后,自研催化剂仍保持较好的催化活性和较低的气阻,无粉化现象。新鲜催化剂在稳定的工艺条件和足够的氢酯比下表现出了优异的稳定性和催化性能。

关键词:草酸酯;加氢;工业侧线;催化剂;模压

中图分类号:O643.38

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)05-0198-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.044

Study on hydrogenation of oxalate to ethylene glycol in a 100 t/a industrial side stream

YAN Jie, LI Feng, SONG Jun-chao, WEI Ling-chao, CUI Fa-ke, JIANG Yuan-li*

(The Research Institute of Henan Energy & Chemical Industry Group Co., Ltd., Zhengzhou 450046, China)

Abstract: The research about molding of self-developed hydrogenation catalyst is performed, and industrial side-stream experiments are conducted for comparing the self-developed catalyst with outsourcing catalyst. Under the same process conditions, the conversion of oxalate and the selectivity of ethylene glycol over the self-developed catalyst can reach 100% and 97%, respectively, and the strength of the self-developed catalyst is obviously higher than that of outsourcing catalyst. Under a 100 t/a industrial side stream test, the conversion of oxalate over the self-developed catalyst can reach 100% and the selectivity of ethylene glycol can surpass that of outsourcing catalyst by 1%~2%. After 8 months immersion in waste liquid, the self-developed catalyst can still maintain a good catalytic activity, a low gas resistance and no pulverization phenomenon. After long soak in reaction liquid waste for 8 months, the self-developed catalyst can keep good catalytic activity and lower vapor lock which signifies no pulverization. The novel catalyst puts up nice stability and activity under stable process conditions and sufficient ratio of hydrogen to oxalate.

Key words: oxalate; hydrogenation; industrial side stream; catalyst; molding

我国作为经济发展大国,化石能源消耗非常大,而立足于富煤、少气、贫油的能源格局,大力发展现代煤化工作为石油化工的重要补充,对我国具有重要的现实意义^[1]。煤制乙二醇作为具有更高原子利用率的现代煤化工技术,国内多家单位针对催化剂和核心工艺展开研发^[2],经过近 10 年的迅速发展,已经实现了工业化运行。煤制乙二醇由 CO 偶联制备草酸酯和草酸酯加氢两步串联组成,而稳定高效的催化剂是保障经济性的重要条件。草酸酯加氢过程的催化剂使用寿命目前只能保证 1 年,工业装置上催化剂在使用后期除了热点后移和温度升高外,更严重的问题是催化剂强度下降粉化引起的床层压力降过大而造成系统停车。频繁更换催化剂造成的停车和新催化剂的费用等都会一定程度上降低该技术的经济性,而作为目前最成熟的现代煤化工,煤制甲醇的加氢催化剂使用寿命可达到 3 年以

上^[3-4],因为催化剂失活而造成的经济损失就要少很多。因此想要进一步提高煤制乙二醇技术的经济性,必须提高工业条件下加氢催化剂的强度。目前大部分研究都以提高催化剂的活性、选择性及催化机理为目标^[5-10],其催化性能已经达到了较高的水平,而作为工业应用十分关注的强度问题并没有得到更高的关注,因此围绕自研的高强度加氢催化剂展开研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

所有原料均为工业优等品。催化剂强度测试使用大连鹏辉 DL3-300 型智能颗粒强度测定仪;固定床反应器购于北京拓川公司;气相色谱仪采用安捷伦 7890A;侧线装置由 2 套如图 1 所示的两串联带蒸汽夹套反应器组成,每套催化剂装填量 16 kg。草

收稿日期:2018-09-25;修回日期:2019-03-12

作者简介:闫捷(1981-),男,博士,高级工程师,研究方向为工业催化和电化学,hnecyanjie@163.com;蒋元力(1968-),男,教授,博士生导师,研究方向为工业催化,通讯联系人,jyl@zzu.edu.cn。

酸二甲酯(DMO)经一次加热后与氢气混合二次加热气化进入反应器,反应器出口的反应物经过2次换热降温后采出分析;实验室催化剂评价装置由固定床微反装置完成,催化剂装填量3 mL。

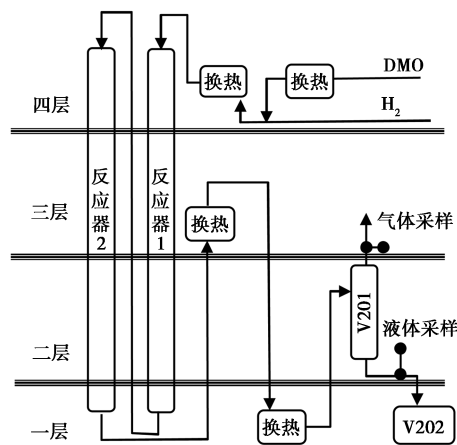


图1 侧线装置示意图

1.2 催化剂公斤级制备

将适量硝酸铜和添加剂溶于5 L去离子水中,充分溶解后在搅拌下加入质量分数25%的氨水,并继续搅拌0.5 h。在搅拌下去离子水加入20 L不锈钢反应釜中,然后将硅溶胶和配置好的铜氨溶液并流加入,继续搅拌1 h后升温蒸氨。待体系pH达到中性后得到浅蓝色浆状料,水洗3次后在100℃下干燥,破碎后焙烧4 h得到催化剂粉末,单批次催化剂制备量为1~3 kg。催化剂粉末和一定量石墨混合后,送压片机压成圆柱形。

1.3 草酸酯加氢反应

微反装置评价,将成型的催化剂破碎后过筛取20~40目的颗粒,将其装填于固定床反应器中,以1℃/min升温速率从室温升至250℃,并在250℃下以氢气还原4 h,在反应温度190℃(如未标明,均为190℃)、压力2.5 MPa、氢酯摩尔比80下进行草酸二甲酯催化加氢制乙二醇反应,反应进行8 h后采集反应物进行气相色谱分析。微反评价时,DMO原料为质量分数15%甲醇溶液。

工业侧线评价,装填成型催化剂约16 kg,保持氢气总量190 m³/h,升温速率不超过15℃/h,于220℃恒温还原20 h后,降温至190℃反应,反应液时空速从低到高逐步增加,最终稳定在0.5 h⁻¹,并以此空速为100%负荷,满负荷时氢酯比120。侧线试验的所有原料直接从工业装置区在线引入,DMO为质量分数60%~70%的甲醇溶液。

液相产品中的主要产物乙二醇(EG)及副产物

乙醇酸甲酯(MG)、乙醇(ET)和1,2-丁二醇(1,2-BDO)等均采用气相色谱仪归一法分析^[11]。

2 实验结果与讨论

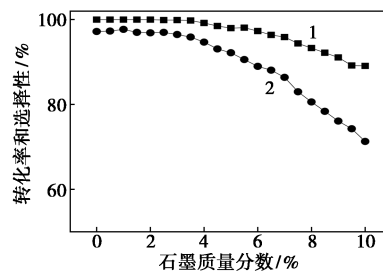
2.1 模压催化剂的性能研究

2.1.1 模压催化剂强度和润滑剂的影响

模压成型虽然强度很容易提高,但是容易降低催化剂的活性,催化剂的成型效果往往由催化剂粉体本身性质和工艺条件2方面共同决定^[12]。自研催化剂模压强度和催化剂活性如表1所示,在径向压碎强度不超过1362.4 N/cm时,模压催化剂转化率为100%,选择性超过97%,与粉体催化剂没有明显区别。模压成型中作为润滑剂的石墨,必须考虑其是否对活性产生影响。图2显示了石墨量与催化性能的关系,在用量<3%范围内,催化剂活性没有明显变化,当润滑剂用量超过3%后催化性能开始明显下降。

表1 径向压碎强度与活性关系

	粉体	1	2	3	4
径向压碎强度/(N·cm ⁻¹)	0	409.6	655.8	991.6	1362.4
草酸酯转化率/%	100	100	100	100	100
乙二醇选择性/%	97.2	97.6	97.5	96.9	97.3



1—草酸酯转化率;2—乙二醇选择性石墨量与活性关系
催化剂评价取12 h后200%负荷数据

图2 自研催化剂模压后活性

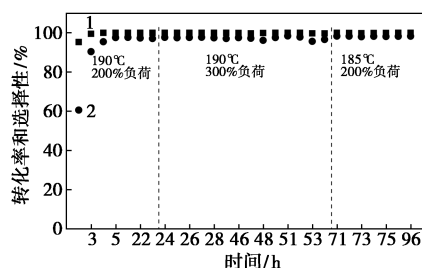
2.1.2 模压催化剂稳定性试验

固定石墨用量2%,强度、活性和稳定性比较如表2所示,与外购催化剂相比,径向强度明显提高,而催化初活性与外购催化剂处于同一水平。为进一步考察模压催化剂与粉体催化剂的稳定性对比,对模压催化剂进行了近200 h活性试验,如图3所示。图3(a)中,粉体催化剂分别经历了200%、300%和200%负荷185℃3个条件区间,均保持活性稳定,转化率保持100%,选择性保持在97%~98%,在总计96 h的反应时间内没有性能变化;图3(b)中,模

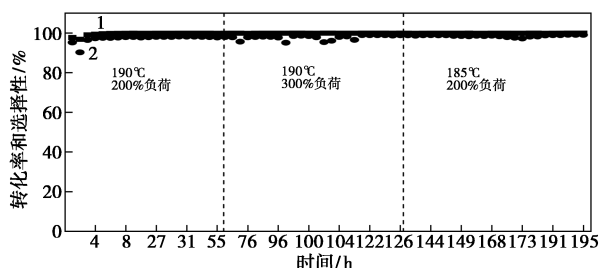
压催化剂在同样的 3 个条件区间内,在近 200 h 评价周期中活性保持稳定,转化率 100%,选择性基本保持在 97%~98%。由此可看出,自研模压催化剂在活性、稳定性与外购催化剂无明显区别,而强度明显超过外购催化剂,且成型工艺简单。

表 2 外购催化剂和自研催化剂物化性能实验室比较

	径向强度/ (N·cm ⁻¹)	草酸酯 转化率/%	乙二醇 选择性/%
外购催化剂	574	100	96.8
自研催化剂	932	100	97.3
自研催化剂粉体	—	100	97.1



(a) 粉体催化剂催化活性



(b) 模压催化剂催化活性

1—草酸酯转化率;2—乙二醇选择性

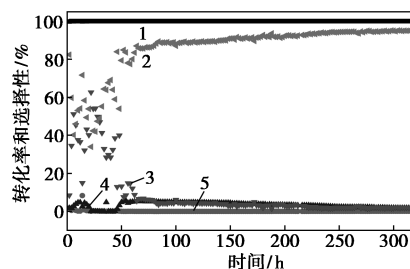
图 3 自研催化剂模压前后催化活性比较

2.2 工业侧线研究

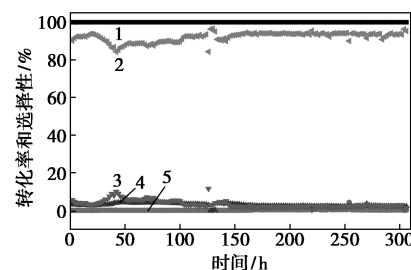
2.2.1 自研催化剂与外购催化剂的对比试验

图 4 比较了外购催化剂和自研模压催化剂的工业侧线催化性能。如图 4(a) 所示,外购催化剂在反应前 60 h 由于工业条件的波动造成产物分布的大范围变化,但是始终保持了 100% 的转化率;60 h 之后,反应控制逐渐平稳数据趋于合理分布,随着 EG 选择性的不断增加,相应的副产物选择性不断降低,在 300 h 反应时间内中间产物 MG 的选择性始终保持非常低的水平,EG 选择性最终稳定在 93%~94%。图 4(b) 中,自研模压催化剂在同样出现前期的工艺条件波动,造成产物分布的变化,但是转化率和 MG 选择性始终与外购催化剂保持一致,而产物分布变化规律也基本一致,最终 EG 选择性稳定在

93%~94%。由于氢气流量计的校正问题,实际外购催化剂的氢酯比约为 120,自研催化剂的氢酯比约为 60,而高的氢酯比有利于催化活性的提高^[13],能够在相对低的氢酯比条件下得到基本一致的数据,说明自研催化剂的催化性能能够保证工业应用。



(a) 外购催化剂侧线性能



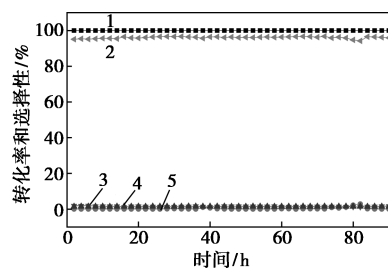
(b) 自研模压催化剂侧线性能

1—草酸酯转化率;2—乙二醇选择性;3—乙醇选择性;
4—1,2-丁二醇选择性;5—乙醇酸甲酯选择性

图 4 催化剂侧线评价对比

2.2.2 浸泡后催化剂活性试验

经过 8 个月的反应残液浸泡,氢气重新还原、清洗后,反应结果如图 5 所示。在 90 h 内保持各产物分布稳定,转化率稳定在 100%,EG 选择性保持 95%~96%,MG 等副产物均保持极低水平。经过反应液浸泡后的模压催化剂表现出了良好的催化活性,这些部分要归因于停车期间对侧线装置的改造,保证了工艺条件的稳定和氢酯比的准确。相对于模压催化剂,外购催化剂由于气阻急剧增加,



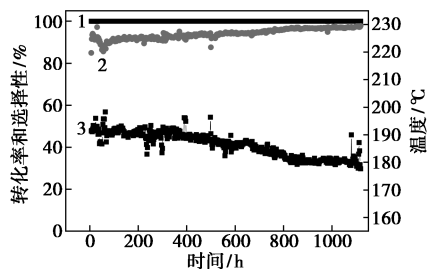
1—草酸酯转化率;2—乙二醇选择性;3—乙醇选择性;
4—1,2-丁二醇选择性;5—乙醇酸甲酯选择性

图 5 浸泡后模压催化剂侧线评价结果

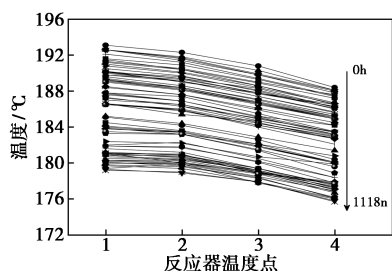
氢气流量极低,无法进行第二次开车评价。由此,可以进一步说明自研催化剂在反应液浸泡的不利条件下,依然可以保持较好的强度,并保证侧线反应的正常进行。

2.2.3 催化剂长周期试验

新鲜催化剂 1 100 h 的侧线试验结果如图 6 所示。图 6(a) 中,DMO 转化率始终保持 100%,随着热点温度降低反应副产物不断下降,这些都最终体现在 EG 选择性的不断提高,最终稳定在 97% 以上。反应器 1 的温度分布曲线如图 6(b) 所示。在侧线试验过程中,不断降低反应器床层整体温度,而反应器床层温度分布始终保持一致,热点维持在第一个点,没有明显下移。另外,反应器 2 中没有明显温升和热点,说明反应负荷主要压在反应器 1,反应器 1 中的实际负荷要远大于 100%。这些说明,自研催化剂在工艺条件稳定达标的条件下,具有很好的催化活性和稳定性。



1—草酸酯转化率;2—乙二醇选择性;3—热点温度
(a)新鲜自研催化剂的催化性能及热点温度变化



(b)新鲜自研催化剂的床层温度分布变化

图 6 新鲜自研催化剂侧线评价结果

2.3 催化剂工业侧线试验数据比较分析

自研催化剂与外购催化剂 2 次开车具体比较数据见表 3。自研催化剂的初始径向强度达到了 932 N/cm,而外购催化剂径向强度只有 574 N/cm,尤其是经过反应液浸泡后的催化剂差距更明显,外购催化剂已经无法完成开车,而自研催化剂床层阻力虽有增加但是仍然可以开车,试验后检测催化剂径向强度仍保持在 358 N/cm。在氢酯比较低的条件下,自研催化剂仍然能达到和外购催化剂相当的

催化性能,另外经过浸泡的自研催化剂的催化活性保持较好,转化率保持 100%,选择性达到 96%,并在 90 h 内保持稳定。第三次开车后,新鲜催化剂在稳定的操作条件和足够的氢酯比下,在 1 100 h 开车时间内保持了稳定优异的催化性能。

表 3 外购催化剂和自研模压催化剂物化性能比较

项目	自研催化剂	外购催化剂
新催化剂径向强度/(N·cm ⁻¹)	932	574
二次开车后径向强度/(N·cm ⁻¹)	358	—
反应器进口压力/MPa	2.4	2.4
初次反应床层压力降/MPa	0.1	0.1
二次反应床层压力降/MPa	0.15	1.0
床层热点位置	第一点	第一点
初次反应氢酯比	60	120
二次反应氢酯比	120	—
初次反应草酸酯转化率/%	100	100
二次反应草酸酯转化率/%	100	—
初次乙二醇选择性/%	93-94	93-94
二次乙二醇选择性/%	96	—
三次乙二醇选择性/%	97	—

3 结论

通过研究催化剂模压对催化性能的影响,并结合工业侧线试验对比分析,自研催化剂相对于外购催化剂具有以下特点。

(1)公斤级制备的自研催化剂粉体及模压成型后的催化性能与外购催化剂在同一水平,而且选择性上略有超出。此外,自研催化剂径向抗压强度远超外购催化剂,经过工业侧线试验及反应液浸泡 8 个月后,自研催化剂径向强度仍能保持 358 N/cm,并完成正常开车。

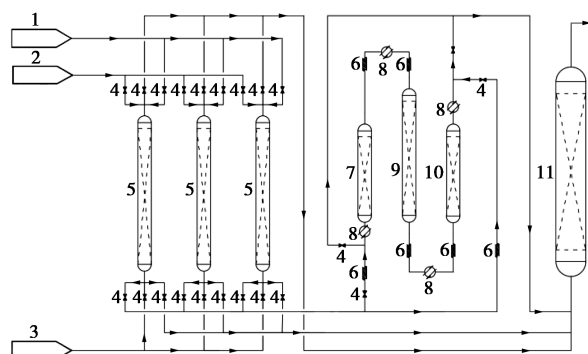
(2)与外购催化剂相比,自研催化剂在低氢酯比下仍能保持一致的催化活性,在相同氢酯比下自研催化剂表现出更高的选择性。

(3)在稳定的操作条件和足够的氢酯比下,自研模压催化剂在满负荷 1 000 h 表现出优异的催化性能和稳定性。

综上所述,在工业现有的工艺条件下,自研催化剂完全达到了国内同类催化剂的性能,并在部分强度指标占优。

(下转第 203 页)

其两侧的蓄热塔组成,催化燃烧塔内装有铂钯催化剂,蓄热塔内装莫来石蜂窝陶瓷。每座塔内部都有4个热电偶,外部包裹保温棉。其他详细信息见表1和表2。



1—冷空气发生设备;2—热空气发生设备;3—VOCs 气体发生设备;4—电磁阀;5—吸附塔;6—保温装置;7—蓄热塔 A;8—加热装置;9—催化燃烧塔;10—蓄热塔 B;11—尾气吸收塔

图1 VOCs 净化装置工艺流程

表1 设备参数

	吸附塔	催化燃烧塔	蓄热塔
内径/mm	51	26	26
塔高/mm	700	800	600
壁厚/mm	3	3	3
材质	304 不锈钢	304 不锈钢	304 不锈钢

(上接第201页)

参考文献

- [1] 张勇.国内大型能源企业发展现代煤化工产业的机遇分析[J].化工进展,2014,33(4):855-860.
- [2] 李代红,王洪波.合成气制乙二醇市场及技术进展[J].现代化工,2017,37(1):5-8,10.
- [3] 马士起.浅析甲醇催化剂的使用[C].第八届全国工业催化技术及应用年会论文集,2011:315-316.
- [4] 佚名.合成气深度净化延长甲醇催化剂寿命5—6年[J].气体净化,2014,(5):40-41.
- [5] Yin Anyuan, Guo Xiuying, Dai Weilin, *et al.* Highly active and selective copper-containing HMS catalyst in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 349: 91-99.
- [6] Yin Anyuan, Guo Xiuying, Fan Kangnian, *et al.* Influence of copper precursors on the structure evolution and catalytic performance of Cu/HMS catalysts in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 377: 128-133.
- [7] Yin Anyuan, Wen Chao, Guo Xiaoyang, *et al.* Influence of Ni

表2 催化剂和蓄热陶瓷特性参数

	催化剂	蓄热陶瓷
材料类型	球形铂钯催化剂	柱状莫来石
规格	直径=4.41	直径×高度=25.10×10.82
真实密度/(kg·m ⁻³)	2225.38	2832.5
堆积密度/(kg·m ⁻³)	808.0	1440.2
C _p /(J·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹)	200	1100
孔隙率	0.6369	0.4916

1.2 实验流程

1.2.1 测量仪器

实验采用便携式 VOCs 检测仪(美国华瑞 PGM-7320)进行相关 VOCs 浓度测定。该 VOCs 检测仪使用光离子化检测器,测量范围为 0.1 ~ 15 000×10⁻⁶(以异丁烯计,测量精度±3%)。VOCs 检测仪由异丁烯标准气标定,实验中非异丁烯类 VOCs 气体浓度按公式(1)进行换算:

$$C = (C^* \times C_F \times M) / V_m \quad (1)$$

式中,C 为待测气体的浓度,mg/m³;C* 为仪器的示数,10⁻⁶;C_F 为待测气体的校正因子,二甲苯 C_F = 0.43;M 为待测气体的摩尔质量,g/mol;V_m 为待测气体的摩尔体积,L/mol。

species on the structural evolution of Cu/SiO₂ catalyst for the chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate[J]. Journal of Catalysis, 2011, 280: 77-88.

- [8] Yin Anyuan, Guo Xiaoyang, Dai Weilin, *et al.* Effect of initial precipitation temperature on the structural evolution and catalytic behavior of Cu/SiO₂ catalyst in the hydrogenation of dimethyl oxalate[J]. Catalysis Communications, 2011, 12: 412-416.
- [9] He Zhe, Lin Haiqiang, He Ping, *et al.* Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Journal of Catalysis, 2011, 277: 54-63.
- [10] 马新宾.煤制乙二醇关键技术:Cu/SiO₂ 催化剂的构效关系及活性位[J].化工进展,2011,30(S1):528.
- [11] Chen Liangfeng, Guo Pingjun, Qiao Minghua, *et al.* Cu/SiO₂ catalyst prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Journal of Catalysis, 2008, 257: 172-180.
- [12] 姜浩锡.固体催化剂的模式成型过程和机械强度研究[D].天津:天津大学,2003.
- [13] 张启云,黄维捷,文峰,等.草酸二甲酯加氢合成乙二醇反应的研究[J].石油化工,2007,36(4):340-344. ■