

# 草酸二甲酯侧线加氢催化剂研究

赵超越\*, 赵广, 韦彦明, 刘帆, 冯剑  
(中催技术有限公司, 山西太原 030000)

**摘要:**为解决目前催化剂存在的易烧结、稳定性差等缺点,自主研发了新型催化剂。通过20万t/a乙二醇装置侧线试验对比表明,与市场主流催化剂相比,自主研发的新型催化剂反应温度较低,长期运行压降小,整体指标均优于市面主流催化剂。

**关键词:**草酸二甲酯;乙二醇;加氢;催化剂

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0221-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.044

## Study on catalyst for side line hydrogenation of dimethyl oxalate

ZHAO Chao-yue\*, ZHAO Guang, WEI Yan-ming, LIU Fan, FENG Jian

(China Catalyst Technology Co., Ltd., Taiyuan 030000, China)

**Abstract:** In order to solve the problems of easy sintering and poor stability of existing catalyst, a new type of catalyst is developed independently. Through evaluating on a 200,000 ton/year ethylene glycol unit, the new catalyst exhibits lower reaction temperature, lower pressure drop in long-term operation, and better overall indexes than mainstream catalysts in the market.

**Key words:** dimethyl oxalate; ethylene glycol; hydrogenation; catalyst

乙二醇(EG)是一种重要的有机化工原料,在很多化工行业中应用广泛,并且其聚合物聚乙二醇在生物科学中起着举足轻重的作用。同时,我国对乙二醇的需求量日益增加,而目前国内乙二醇的生产量还远远满足不了需求,仍需大量进口。有数据显示,我国进口依存度高达70%左右<sup>[1]</sup>。针对我国“富煤少油”的基本国情,以合成气为原料的碳一路线将逐渐替代以石油为原料的石油路线。研究发现碳一路线中的草酸酯加氢制备EG路线是该工艺的关键,且具有很大的潜力,具有原料丰富、工艺流程简单及EG产率较高等优势。因此,研究开发合成气制EG工艺对解决我国乙二醇的需求量大和节约石油资源具有深远的战略性意义。

草酸二甲酯(DMO)加氢反应是CO偶联法合成乙二醇过程中的最关键步骤。同时,草酸二甲酯加氢反应除了生产乙二醇,也可以用来生产乙醇酸甲酯(MG)以及乙醇,它们都是煤化工产业链的重要组成部分<sup>[2-5]</sup>。加氢催化剂的稳定性是目前合成气制乙二醇行业难点之一,从目前使用比较成功的厂家来看,催化剂初始压差低、高氢酯比、相对低温,是加氢催化剂的3大要素<sup>[6-8]</sup>。因此制备一种在持续使用中压差较低、性能稳定的催化剂是目前合成气

制乙二醇行业的重中之重。

## 1 试验部分

### 1.1 催化剂制备

(1)采用长碳链有机季铵盐对层状硅酸盐材料进行插层改性,再引入氨基硅烷偶联剂与改性后材料的层间羟基缩合反应形成共价键连接,然后与可溶性铜盐溶液混合回流反应,产物经过滤或离心、充分洗涤、干燥得到固体产品。

(2)将固体产品90~100℃与碱液反应,所得产物再次过滤、去离子水洗涤到接近中性,在80~120℃干燥12~48h,450~600℃焙烧2~8h得到负载铜基催化剂。

(3)催化剂中铜含量为催化剂总重的10%~45%;1价铜含量为活性铜总摩尔数的20%~60%。

### 1.2 催化剂侧线加氢试验

#### 1.2.1 工业侧线加氢装置介绍

加氢侧线装置依托集团年产20万t乙二醇装置A系列。

A系列系统简况:A系列设2台串联反应器,反应器列管管径为 $\Phi 45\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ ,管长6m,每台反应器装填草酸酯加氢催化剂 $35\text{ m}^3$ 。侧线装置主

要对比 A 系列装置 2 段。

侧线反应器:侧线反应器为固定床反应器,列管管径为  $\Phi 45 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ ,管长 4.5 m,无单独汽包,反应器入口有电加热器,催化剂还原时,用电加热升温至  $160^\circ\text{C}$ ,然后用 A 系列二段反应器的汽包循环水给侧线反应器供热以及换热。侧线反应器共 51 根列管。

侧线催化剂装填:草酸二甲酯加氢催化剂装填量约为 260 L(约 150 kg),催化剂装填高度 4.2 m,下部装瓷环和弹簧至 15 cm,上部装 15 cm 瓷环。

操作条件:温度  $180 \sim 230^\circ\text{C}$ ;压力 2.5~3.0 MPa;液空速  $0.3 \sim 0.5 \text{ h}^{-1}$ ;氢酯摩尔比 60~100。在满足设计的前提下,尽量维持催化剂床层在较低温度下操作,有利于延长催化剂的使用寿命。

### 1.2.2 侧线的工艺流程

还原时在 0.6~0.8 MPa 下采用新鲜氮气升温,用新鲜氢气和新鲜氮气混合气升温,还原结束后,系统升压至接近 A 系列二段反应器进口压力,然后导入 A 系列的 DMO+ $\text{H}_2$  混合循环气进行反应。具体工艺流程如下。

(1) 催化剂升温还原期间,用氮气和氢气进行催化剂的还原,还原过程还原气由 100% 的氮气缓慢过渡到 100% 的氢气,还原气通过加氢电加热器进行升温,以及调节反应器锅炉水进水量来控制合适温度,还原过程温度以一定的梯度缓慢上升;还原气经反应器出口火炬管线送入火炬系统。

(2) 还原结束后,采用新鲜氢气升压至大系统压力后,将加氢侧线反应器并入大系统,加氢原料气(循环氢气和草酸酯)将直接进入侧线反应器进行反应。若反应需进行氢酯比调节时,从 A 系列一段草酸酯混合器进口管线引出的草酸二甲酯 DMO 与加氢原料气(循环氢气和草酸酯)经喷嘴混合雾化后,进入电加热器升温达到反应要求后进入加氢侧线反应器。

(3) 在加氢反应器中,DMO 与氢气反应生成乙二醇产品,反应温度控制在  $200 \sim 250^\circ\text{C}$ ,压力控制在 2.5~3.0 MPa。加氢侧线反应器出口管线并入 A 系列一段加氢反应器出口管线上。在加氢侧线反应器出口管线上配备有气液分离取样器,反应开始后,加氢侧线反应器生成的物料经过气液分离取样器取样后送至分析室分析其组成,以此判断加氢催化剂的活性与选择性。

## 2 实验结果与讨论

(1) 从表 1、表 2 可知,在现有条件下,DMO 和循环气组成一样,A 系列(二段)和侧线装置 DMO 转化率均在 99.99% 以上。

(2) 开车初期,侧线开车半个月,负荷不变的情况下,压差稳定在 18 kPa,预计满负荷压差为 24 kPa,在反应器其他条件不变的情况,如果是 6 m 管长的反应器,预计折算后满负荷压差在 32 kPa。催化剂稳定运行约 90 d 后,期间自主停开车 4 次,压差稳定,未出现上涨情况。

侧线催化剂未来在大工业装置上运行,开车初期压差就比目前 A 系列所用的催化剂低约 20 kPa,这大大优于 A 系列催化剂,而目前压差上涨是乙二醇装置的主要问题。

(3) 新研发的催化剂连续稳定运行约 90 d,从运行工况、反应参数和产物分析数据看,催化剂性能稳定,与 A 系列原使用催化剂进行对比,解决了原使用催化剂的缺陷:①反应器操作温度高;②堵塞反应器列管。

表 1 稳定运行 A 系列二段与侧线数据对比 %

取样点	A(二段)		侧线	
	9:00	13:00	1:00	5:00
水	1.0673	1.0975	1.0818	1.0621
MF	0.006	0.007	0.007	0.006
甲醇	49.840	49.425	48.152	46.715
乙醇	2.726	2.723	2.730	2.598
DMC	0.004	0.003	0.005	0.004
正丙醇	0.007	0.007	0.016	0.016
异丁醇	0.001	0.001	0.001	0.001
正丁醇	0.013	0.013	0.030	0.028
乙二醇甲醚	0.071	0.073	0.015	0.015
乙醇酸甲酯	0.031	0.032	0.077	0.075
草酸二甲酯	0.007	0.007	0.003	0.003
2,3-丁二醇	0.027	0.029	0.050	0.046
1,2-丙二醇	0.102	0.104	0.087	0.078
乙二醇	45.571	45.840	46.450	48.324
1,2-丁二醇	0.347	0.355	1.202	0.930
1,3-二氧杂环烷	0.001	0.001	0.007	0.007
1,2-己二醇	0.012	0.013	0.018	0.019
二乙二醇	0.162	0.167	0.066	0.069
1,6-己二醇	0.002	0.001	—	—
三乙二醇	0.002	0.002	0.005	0.005

表2 A系列(二段)与侧线基本情况对比

	催化剂		反应器		运行情况			
	规格	强度	管长	列管内径	热点	床层温	氢酯比	压差
A系列(二段)	Φ3 mm×3 mm	<100N/cm	6 m	Φ45 mm×2.5 mm	203℃	入口 188℃ 热点 205℃ 出口 182℃	约 50	66 kPa(开车初期 50 kPa)
侧线	Φ5 mm×5 mm	>150N/cm	4.5 m	Φ45 mm×2.5 mm	192℃	入口 190℃ 热点 192℃ 出口 160℃	约 60	18 kPa(预计满负荷 24 kPa) 折算为 6 m 管长约 32 kPa

### 3 结论

从侧线试验运行的结果可知,新研发的催化剂稳定性、系统压降、运行温度等参数指标都优于市场主流的催化剂,同时性能也能达到相关行业要求。新型加氢催化剂的研发成功对目前合成气制乙二醇行业具有有力的推动作用。

加氢催化剂的稳定性是目前合成气制乙二醇行业难点之一,从目前使用比较成功的厂家来看,催化剂初始压差低、高氢酯比(大气量)、相对低温,是加氢催化剂的3大要素。而这3个要素又是相互关联的,如果压差不断上涨,气量只能减小,要提负荷只能升温,给系统带来诸多问题,不仅操作麻烦,更是使装置的经济性大受影响。

#### 参考文献

[1] 王钰.我国煤制乙二醇发展的问题思考[J].化学工业,2009,27

(6):17-20.

- [2] 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.
- [3] Bartley W J, Charleston, Va W. Process for the preparation of ethylene glycol by catalytic hydrogenation; US, 4628128 [P]. 1986-12-09.
- [4] Hirai K, Uda T, Nakamura Y. Catalyst composition for producing ethylene glycol and process for producing the actalyse composition; US, 4614728 [P]. 1986-09-30.
- [5] Miyazaki H, Uda T, Hirai K, *et al.* Process for producing ethylene glycol and/or glycolic acid ester, catalyst composition used therefor, and process for production thereof; US, 4585890 [P]. 1986-04-29.
- [6] 赵玉军, 赵硕, 王博, 等. 草酸酯加氢铜基催化剂关键技术与理论研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(4): 721-731.
- [7] 朱洪法. 催化剂成型[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992: 20-24.
- [8] Zhao L, Zhao Y, Wang S, *et al.* Hydrogenation of dimethyl oxalate using extruded Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts; Mechanical strength and catalytic performance[J]. Industrial & Engineering Chemical Research, 2012, 51(43): 13935-13943. ■

(上接第220页)

### 5.2 增加产能

改造后,甲醇产能增加至75万t/a。催化剂寿命增加至2a。若能满负荷生产,每年可多产甲醇15万t,催化剂用量减少 $62 \times 2 - (62 + 34) = 28 \text{ m}^3$ 。

因此,该方案每年增加的经济效益为 $150\,000 \times 0.03 + 14 \times 10 = 4\,640$ 万元。

### 6 结语

通过对甲醇合成装置进行改造,成功地解决了气冷式反应器催化剂寿命短的问题,并提高了甲醇反应的转化率,有效降低了合成系统的驰放气量和原料气的消耗量,节约成本,降低消耗。经过半年多的实际运行之后,甲醇产能可达到75万t/a,增加产能显著。

综上所述,该项目的实施有良好的经济效益,达

到了预期的效果;为同类装置出现类似问题提供了切实可行的解决方案。

#### 参考文献

- [1] 周士义, 李杰. 甲醇合成技术进展[J]. 化工科技, 2011, 19(5): 73-76.
- [2] 戴维. 甲醇合成塔实现国产化 煤制甲醇产量最大 打破国外技术垄断[J]. 乙醛醋酸化工, 2019, (10): 42.
- [3] 尹贻彪. 大型甲醇合成塔在煤化工项目中的应用[J]. 科技经济导刊, 2019, 27(24): 68.
- [4] 李雪冰. 180万t/a甲醇装置运行总结[J]. 化肥设计, 2013, 51(4): 28-31.
- [5] 连雅. 煤制甲醇装置改造与优化[J]. 山西化工, 2016, 36(2): 67-69.
- [6] 倪欣怡. 甲醇合成工艺与反应器性能研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2016.
- [7] 李宾, 李季, 惠武卫. 某60万t/a甲醇装置废合成催化剂分析和失活原因探讨[J]. 天然气化工: C1化学与化工, 2018, 43(5): 119-121.
- [8] 齐兆焜. 双塔并联式甲醇合成工艺的应用及优化[D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
- [9] 惠樱花. 甲醇合成系统存在问题及工业化改进措施[D]. 西安: 西北大学, 2019. ■