

催化加氢法提高乙二醇的紫外透光率

孙雪莹¹, 方云进², 沈卫华¹, 朱志庆^{1*}

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237;

2. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:利用自制催化剂研究了催化加氢反应提高酯交换反应合成碳酸二甲酯工艺中副产物乙二醇的紫外透光率(UV值)问题。结果表明,在温度为110℃,催化剂质量为乙二醇质量的3%,氢压为1.0 MPa,反应时间为3.5 h的反应条件下,得到乙二醇在波长为220、275 nm和350 nm的UV值,分别由原来的1.3%、16.1%和92.6%平均提高到76.5%、94.9%和99.8%,质量达到了最新的国标要求。根据加氢反应前后乙二醇的GC-MS分析结果,可以判定影响乙二醇UV值的杂质主要是N,N-二甲基甲酰胺和2-氯乙醇。

关键词:乙二醇;紫外透光率;酯交换;催化加氢

中图分类号:TQ223.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0074-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.016

Catalytic hydrogenation to improve the ultraviolet light transmittance of ethylene glycol

SUN Xue-ying¹, FANG Yun-jin², SHENG Wei-hua¹, ZHU Zhi-qing^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, Shanghai 200237, China; 2. State Key Laboratory of

Chemical Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The catalytic hydrogenation over self-made catalyst is studied to improve the UV transmittance of ethylene glycol produced by transesterification of ethylene carbonate and methanol. The UV transmittance of ethylene glycol at 220nm, 275nm, 350nm is averagely increased from 1.3%, 16.1%, 92.6% to 76.5%, 94.9%, 99.8%, respectively, under the following conditions: 110℃ of temperature, 3% of catalyst, 1.0 MPa of H₂ pressure and 3.5 h of reaction time. The quality of ethylene glycol can meet the current GB standard requirements. According to the GC-MS analysis of ethylene glycol before and after the hydrogenation, it proves that the impurities which influence the UV transmittance of ethylene glycol are mainly N,N-dimethylformamide and 2-chloroethanol.

Key words: ethylene glycol; UV transmittance; transesterification; catalytic hydrogenation

乙二醇(EG)是一种用于生产聚酯纤维的重要有机化工原料,现行生产EG的方法采用环氧乙烷(EO)水合路线,该工艺用水量多且选择性差。为了提高EG的收率 and 大幅度降低水比及能耗,世界上许多公司竞相研究新的工艺路线^[1],其中极具吸引力的是乙二醇-碳酸二甲酯(DMC)联产法^[2-3],该工艺路线不仅提高了乙二醇的收率,同时联产的碳酸二甲酯是一种环境友好的绿色基础化工原料,且反应的原子利用率高达100%^[4]。EG-DMC联产法分两步反应:首先是EO与CO₂进行环化反应生成EC;接着EC与甲醇进行酯交换反应,从而实现联产EG和DMC。

由于酯交换工艺联产乙二醇引入了原石油路线所没有的杂质,也不同于煤制乙二醇所含的杂质,具体表现为在220 nm和275 nm处的紫外透过率(UV值)很低,这些杂质的存在可以灵敏地反映到乙二

醇产品中,影响下游聚酯纤维的光泽、色度、着色以及强度等指标的不稳定杂质的含量状况,间接表达了乙二醇产品的质量,因此国际上广泛采用UV值作为一项综合性指标来判别乙二醇的产品质量。根据现行国家标准^[5],工业优等品乙二醇在不同波长的UV值应分别达到≥75%(220 nm)、≥92%(275 nm)和≥99%(350 nm)。据文献[6-7]中报道,乙二醇中含有极微量醛、酮和羧酸类化合物,因含有C=C双键、C=O双键及其共轭结构基团,使乙二醇在200~400 nm紫外区有较大的吸收,从而表现出UV值显著下降^[8]。这些影响乙二醇UV值的杂质的质量分数很低,采用常规方法难以除去,目前采用的精制方法主要是吸附法和催化加氢法^[9-13]。有关提高酯交换合成DMC工艺所联产乙二醇UV值的研究尚未有文献报道,笔者所用的催化加氢法可显著提高乙二醇的UV值,并且达到了

收稿日期:2016-07-14

作者简介:孙雪莹(1990-),女,硕士生,研究方向为有机合成,sxydyj@163.com;朱志庆(1957-),男,博士,教授,主要从事有机化工与催化反应工程的研究,通讯联系人,zhuqz@ecust.edu.cn。

聚酯级纯度的要求。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸乙烯酯,工业品;甲醇,化学纯;氢氧化钾,化学纯;自制催化剂。CQF-0.3型高压反应釜;7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪;725N型紫外可见分光光度计。

1.2 乙二醇原料制备

按 $n(\text{碳酸乙烯酯}):n(\text{甲醇})=1:5$ 加料到反应精馏釜中,以KOH为催化剂进行酯交换反应,塔顶采出碳酸二甲酯-甲醇共沸物,塔釜液经酸中和、精馏,得到无色透明、有微弱刺激性气味的乙二醇,色谱分析纯度 $>99.5\%$ 。按国家标准要求测得波长为220、275 nm和350 nm处的UV值分别为1.3%、16.1%和92.6%^[5],与工业优等品乙二醇的质量相差很大,而其他路线生产的乙二醇在波长为220、275 nm和350 nm处的UV值分别为 $>42\%$ 、 $>65\%$ 和 $>95\%$ ^[6-7],由此可见,酯交换法联产乙二醇的品质更差。

1.3 催化加氢反应

将乙二醇原料与自制催化剂分别加入到高压反应釜中,通入氢气置换釜内空气,置换完毕后通入氢气至指定压力,加热至设定温度,连续搅拌反应一定时间,由于耗氢量很少,所以在反应过程中不再补充氢气。反应结束后降温,泄压,出料滤除催化剂,经减压蒸馏得到乙二醇加氢产品,按照国家标准要求测定其UV值^[5]。

1.4 分析方法

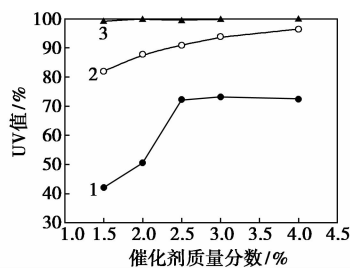
色谱条件:DB-wax(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)毛细管柱,FID检测器,汽化温度为260 $^{\circ}\text{C}$,载气(高纯氮气)流量为1 mL/min,柱温以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从初温40 $^{\circ}\text{C}$ 升至250 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min。质谱条件:接口温度为260 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度为230 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度为

150 $^{\circ}\text{C}$,电离方式为EI⁺,电子能量为70 eV,检测器电压为2 341 V,全扫描,质量范围为20~400,NIST 2011谱库。

2 结果与讨论

2.1 加氢催化剂质量分数的影响

由于乙二醇原料中所含杂质不同于石油路线和煤制乙二醇,所以采用加氢法的催化剂不同于文献报道。经催化剂筛选实验发现,自制催化剂具有显著效果。因此,在反应温度为110 $^{\circ}\text{C}$,压力为1.0 MPa,反应时间为3 h的条件下,考察了催化剂质量分数对UV值的影响,结果如图1所示。由图1可以看出,在不同紫外波长处,催化剂的质量分数对乙二醇UV值的影响有所不同。在350 nm处,乙二醇的UV值很容易达到 $>99\%$,催化剂质量分数对其影响不大;而在275 nm处,乙二醇的UV值随着催化剂质量分数的增加而持续增加,当催化剂质量分数为4%时可达到96.3%;而在220 nm处,当催化剂质量分数为2.5%时,乙二醇的UV值达到最高72.1%,随后基本不随催化剂质量分数而改变。综合考虑催化剂质量分数对不同波长处UV值的影响,选择较为适宜的加氢催化剂质量分数为3.0%,此时,220、275 nm和350 nm处的UV值分别为73.2%、93.8%和100%。因此,以下实验中催化剂的质量分数均采用3.0%。



1—220 nm;2—275 nm;3—350 nm

图1 催化剂质量分数的影响

(上接第73页)

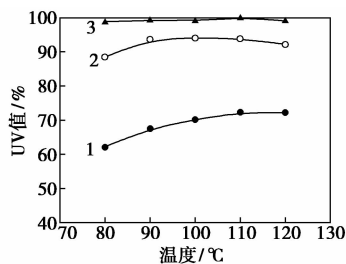
- [9] Song Y, Jiang Y, Shi L, et al. Solution-processed assembly of ultra-thin transparent conductive cellulose nanopaper embedding AgNWs [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(32): 13694–13701.
- [10] 刘卫, 何方, 黄振, 等. 甘蔗渣纳米纤维素的制备研究[J]. *现代化工*, 2015, 35(5): 56–61.
- [11] Nickerson R F H J. Cellulose intercrystalline structure[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1947, 11(39): 1507–1512.
- [12] Kulpinski P. Cellulose nanofibers prepared by the *N*-methylmorpholine-*N*-oxide method [J]. *Journal of Applied Polymer Science*,

2005, 98(4): 1855–1859.

- [13] Zhang J, Elder T J, Pu Y, et al. Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69(3): 607–611.
- [14] Celine C, Patrick N. Swelling and dissolution of cellulose Part 1: Free floating cotton and wood fibres in *N*-methylmorpholine-*N*-oxide-water mixtures [J]. *Macromolecular Symposia*, 2006, 24: 1–18.
- [15] Segal L C, Creely J, Martin A E J, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. *Textile Research Journal*, 1959, 29(10): 786–794. ■

2.2 加氢反应温度的影响

加氢反应温度是影响乙二醇纯度的关键因素之一,因为温度过低分子不能越过反应能垒,温度过高导致反应趋于剧烈,增加副反应而不能提高乙二醇的 UV 值。在氢压为 1.0 MPa 反应 3 h,考察反应温度对 UV 值的影响,结果如图 2 所示。



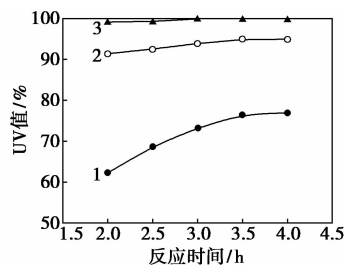
1—220 nm; 2—275 nm; 3—350 nm

图 2 反应温度的影响

由图 2 可以看出,反应温度对乙二醇在波长为 220 nm 和 275 nm 处的 UV 值影响较大。当温度 $\leq 100^{\circ}\text{C}$ 时,随着温度的上升,乙二醇的 UV 值随之增加,原因在于升高温度不仅增加了催化反应速率,还使乙二醇黏度变小,增加了乙二醇在催化剂表面的扩散速度;当温度升至 110°C 时,在 275 nm 处的 UV 值略有下降,表明高温下副反应有所增加。因此,催化加氢的温度最好控制在 $100 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 加氢反应时间的影响

反应时间会对催化加氢反应程度产生影响,直接关系到乙二醇中的杂质被加氢还原而除去的深度。在反应温度为 110°C 和氢压为 1.0 MPa 的条件下,考察反应时间对 UV 值的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,乙二醇的 UV 值随着反应时间的增加而增加,特别是波长 220 nm 处对应的 UV 值增加很快,表明增加反应时间有利于去除乙二醇中的杂质。反应时间超过 3.5 h 时,UV 值的增速非常缓慢,但是并未出现下降的趋势,表明催化剂的加氢选择性良好,没有产生会降低乙二醇纯度的副反应。考虑到在反应时间为 3.5 h 时,乙二醇中的杂



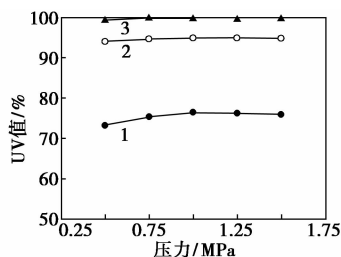
1—220 nm; 2—275 nm; 3—350 nm

图 3 反应时间的影响

质在催化剂的作用下已经与氢气充分反应,在波长为 220、275 nm 和 350 nm 处的 UV 值分别达到 76.5%、94.9% 和 99.8%,已经达到聚合级质量的标准,因此适宜的反应时间可选择 3.5 ~ 4.0 h。

2.4 加氢反应压力的影响

在加氢时间为 3.5 h 和反应温度为 110°C 的条件下,考察加氢反应的压力对乙二醇 UV 值的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,在所选的 0.5 ~ 2.0 MPa 的实验条件下,氢气压力对各紫外波长下乙二醇 UV 值的影响不大。这是因为催化加氢反应过程是在催化剂的表面进行,乙二醇溶液中参与加氢反应的杂质很少,只需要少量的溶解氢就能实现去除杂质的氢气条件,关键是稳定的反应温度和接触时间。因为在氢气压力 ≥ 1.0 MPa 的条件下,催化剂表面已有足够的氢浓度及吸附量能满足对微量杂质的催化转化,因此,对加氢反应的压力没有更高的要求。

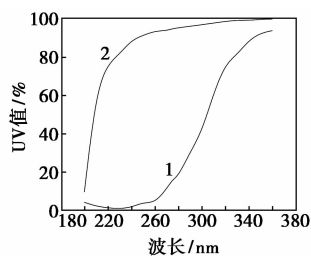


1—220 nm; 2—275 nm; 3—350 nm

图 4 反应压力的影响

2.5 乙二醇中的杂质分析

通过加氢反应可以提纯乙二醇达到聚酯级的质量标准,加氢法显著提高了乙二醇的 UV 值,结果如图 5 所示。

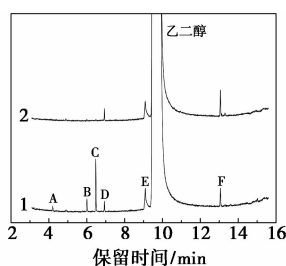


1—加氢前; 2—加氢后

图 5 乙二醇紫外透光率与波长的关系

采用 GC-MS 分析催化加氢前后的乙二醇,结果如图 6 所示。GC 谱图经 MS 定性分析可以得出,加氢前乙二醇中的主要杂质是乙二醇单甲醚、*N,N*-二甲基甲酰胺、2-氯乙醇、二甘醇二甲醚、二甘醇单甲醚和碳酸乙烯酯;加氢反应后杂质乙二醇单甲醚、

N,N-二甲基甲酰胺和2-氯乙醇都已经消失。一般认为,化合物醚类因为不含有不饱和C=O键,对紫外光没有吸收。在AR级乙二醇样品中添加部分杂质检测其UV值,结果如表1所示。由表1可以看出,低质量分数的乙二醇单甲醚和碳酸乙烯酯对紫外透光率的影响很小,而添加极微量的*N,N*-二甲基甲酰胺和2-氯乙醇即可导致乙二醇在波长220 nm处的UV值急剧下降。因此,可以判定影响乙二醇UV值的杂质主要是*N,N*-二甲基甲酰胺和2-氯乙醇。



1—加氢前;2—加氢后

注:A—乙二醇单甲醚;B—*N,N*-二甲基甲酰胺;C—2-氯乙醇;D—二甘醇二甲醚;E—二甘醇单甲醚;F—碳酸乙烯酯。

图6 乙二醇总离子流图

由碳酸乙烯酯的合成工艺可知^[14],*N,N*-二甲基甲酰胺是用于制备催化剂的溶剂,极易由催化剂带入产品碳酸乙烯酯中,而2-氯乙醇则是制备碳酸乙烯酯的原料环氧乙烷与氯离子反应的结果。笔者提供一种提高酯交换反应联产乙二醇UV值的催化加氢法,对于去除杂质*N,N*-二甲基甲酰胺和2-氯乙醇的反应机理,以及影响275 nm处乙二醇UV值的主要因素,还有待进一步的研究。

表1 杂质对乙二醇UV值的影响

添加杂质	质量 分数/%	波长对应的UV值/%		
		220 nm	275 nm	350 nm
		77.3	93.4	99.3
乙二醇单甲醚	0.5	76.4	93.0	99.0
碳酸乙烯酯	0.5	71.7	90.9	99.0
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	0.01	3.4	92.7	99.3
2-氯乙醇	0.2	5.8	92.6	99.0

3 结论

由于碳酸乙烯酯与甲醇经酯交换反应生成的乙二醇所含杂质不同,其在对应波长的UV值比石油路线和煤制乙二醇更低。利用自制催化剂一步加氢

反应可以有效提高乙二醇的UV值。在反应温度为110℃,催化剂质量分数为3%,氢压为1.0 MPa,反应时间为3.5 h时,乙二醇在波长为220、275 nm和350 nm处的UV值分别由原来的1.3%、16.1%和92.6%平均提高到76.5%、94.9%和99.8%,质量达到了最新的国标要求。

根据乙二醇在加氢反应前后的GC-MS分析结果发现,通过催化加氢反应可以有效除去乙二醇中的杂质乙二醇单甲醚、*N,N*-二甲基甲酰胺和2-氯乙醇。在AR级乙二醇中添加部分杂质的分析结果表明,杂质乙二醇单甲醚和碳酸乙烯酯对乙二醇UV值的影响很小,微量*N,N*-二甲基甲酰胺和2-氯乙醇即可导致乙二醇在220 nm处的UV值显著下降。因此,可以判定影响酯交换反应生成的乙二醇的UV值的杂质主要是*N,N*-二甲基甲酰胺和2-氯乙醇。

参考文献

- [1] 庞纪峰,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.
- [2] 丁国荣,赵庆国. 碳酸乙烯酯法合成乙二醇技术概述[J]. 化工科技市场,2005,28(9):25-27.
- [3] 朱培玉,李扬,王永宏. 乙二醇生产新技术研究进展[J]. 化工进展,2002,21(10):713-717.
- [4] 李波,宋淑群,汪志国. 碳酸二甲酯发展现状及前景[J]. 精细石油化工进展,2011,12(6):38-41.
- [5] 国家标准化管理委员会. GB/T 4649—2008,工业用乙二醇[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [6] 何明阳,陈群,林玉玲. 提高乙二醇紫外透过率技术进展[J]. 化工进展,2005,24(1):53-56.
- [7] 吴良泉,李俊岭. 影响煤基乙二醇UV值的杂质分析及其提高方法[J]. 天然气化工,2011,36(6):66-70.
- [8] Zhang Y H, Feng Y A, Lu W K. Identification of impurities affecting commercial ethylene glycol UV transmittance [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 904(1): 87-97.
- [9] Baars H J, Rene A N, Kars B J. Process for separating ethylene glycol; US, 6525229 [P]. 2003-02-25.
- [10] 周健飞,刘晓勤,刘定华. 活性炭表面化学改性及提高工业级乙二醇紫外透光率[J]. 煤化工,2009,142(3):23-27.
- [11] Husain M. Glycol Purification; US, 6187973 [P]. 2001-02-13.
- [12] Marquis E T, Sanderson J R. Improved glycol purification; WO, 9958483 [P]. 1999-11-18.
- [13] 曹玉霞,陈群,周继东,等. 催化加氢法提高乙二醇质量[J]. 化工学报,2008,59(6):1600-1605.
- [14] 陈梁锋,肖含,何文军,等. 高效负载型季磷盐催化合成碳酸乙烯酯[J]. 石油化工,2013,42(6):671-675. ■