

乙炔法合成醋酸乙烯酯催化剂活性影响因素分析及措施

胡 丞

(中国石化集团四川维尼纶厂, 重庆 401254)

摘要:从乙炔法合成醋酸乙烯酯反应机理出发, 结合中国石化集团四川维尼纶厂生产实际情况, 重点探讨了活性组分 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 含量、催化剂的配制过程、催化剂的粉化、催化剂床层温度等对催化剂活性的影响。提出改进催化剂载体结构、优化催化剂的配制、增加活性组分 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 含量、严格控制工艺条件等措施, 从而提高产品产量。

关键词:乙炔; 醋酸乙烯酯; 催化剂; 活性

中图分类号: TQ225.24; TQ221.242

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)09-0052-03

Analysis of activity of catalyst in vinyl acetate synthesis from acetylene and its improvement

HU Cheng

(Sichuan Vinyon Company, SINOPEC, Chongqing 401254, China)

Abstract: Based on the reaction mechanism of vinyl acetate synthesis from acetylene, the influencing factors such as the content of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, the preparation process for catalyst, the pulverization process for catalyst, and the bed-layer temperature of catalyst, etc., on the activity of catalyst were studied in the production of vinyl acetate in SINOPEC Sichuan Vinyon Company. Some measures to improve the activity of catalyst were put forward: improving the carrier structure, optimizing the preparation process for catalyst, increasing the content of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ as the active component of catalyst, and controlling the process conditions strictly, etc., so that the quality of vinyl acetate has been improved accordingly.

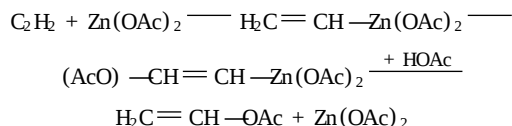
Key words: acetylene; vinyl acetate; catalyst; activity

中国石化集团四川维尼纶厂醋酸乙烯酯(工业中常称为醋酸乙烯)装置采用的技术是 20 世纪 70 年代从法国隆玻利(Rhone-poulenc)公司引进的,该工艺是以醋酸和天然气部分氧化法制成的乙炔为原料,醋酸锌/活性炭为催化剂,用固定床气相合成醋酸乙烯。在反应初期,反应温度控制在 160 左右,随着催化剂活性下降,需逐步提高反应器进口物料温度来保持反应速率。当反应产物杂质含量大幅度上升和催化剂活性急剧下降时,必须更换新的催化剂才能满足生产要求。笔者分析了影响催化剂活性的因素,并提出相应的改进措施。

1 催化反应机理

松本昌等指出醋酸锌/活性炭催化剂从 150 开始发生乙炔的活化吸附,200 以上时发生显著的化学吸附。当 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 浓度达到某值时,吸附速率出现最大值。大部分学者认为,在乙炔与醋酸反应生产醋酸乙烯的过程中,乙炔吸附过程为反应的控制步骤。日本学者古川淳二等将该反应机理表示为

下式:



他们还认为活性炭不单纯起载体作用,而且也是一种辅助催化剂,有使表面金属盐活化的作用。从上述机理出发可知,要提高催化剂的效率,对活性组分 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 和活性炭的改进是关键。

2 影响催化剂活性的因素

2.1 活性组分醋酸锌的含量

由于 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 是乙炔气相法合成醋酸乙烯催化剂的重要组分, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 含量是制备催化剂首先要解决的问题。有关单位正积极探索催化剂中 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的最佳含量与催化活性的关系。该厂催化剂经过不断改进,其时空收率、使用寿命均得到大大改善。由于受传统观点的影响,人们普遍认为对于一定质量的活性炭存在着一个最佳载锌量,此时,醋酸锌分子在活性炭上呈单分子层分布,因此,该厂

收稿日期:2006-05-24;修回日期:2006-07-24

作者简介:胡丞(1971-),男,大学,工程师,从事醋酸乙烯酯生产管理工作,023-68974254, cwhucheng@163.com。

先前配制的催化剂中 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 质量分数一般为 25%~30%。而有研究表明,单层 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 被多层 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 所覆盖时,无论单层或多层覆盖的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 对催化活性都有贡献,当 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 覆盖量超过单层覆盖量时,催化活性仍会上升。这可解释为:反应温度为 170~230℃ 时,超过了 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的塔曼温度(即熔点 237℃ 的 1/3), $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 分子迁移得很快,在活性炭表面的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 已接近熔点或半熔点的准液体状态,乙炔和醋酸分子可以相继从气相扩散和“准液相”深入到催化剂的微孔中进行反应。所以该厂先前生产的催化剂活性有进一步提高的可能。

2.2 催化剂的配制

该厂催化剂的配制采用引进的过量溶液浸渍法,即用一定浓度的、过量的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 水溶液浸渍活性炭,并将溶液升温至 70~90℃,使溶液循环流过活性炭层,待其达到平衡后,放出多余的溶液,将配制好的催化剂进行 10~12 h 的滴干,然后用塑料袋密封,在常温下保存。由于在实际配制过程中,浸渍催化剂在 70~90℃ 的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 溶液中进行,浸渍完成后,多余的、热的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 溶液未完全滴干时,常温下保存一段时间后,在催化剂表面有明显的白色 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 结晶析出,影响了 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 在活性炭孔中的分布,从而影响催化剂的活性。

2.3 催化剂的粉化

2.3.1 催化剂干燥过程的影响

由于采用自然滴干的方法,配制好的催化剂仍有较高的湿含量,在正式导入乙炔前必须对催化剂进行干燥,否则在初开车时,经该催化剂催化合成的粗醋酸乙烯中杂质含量相当高,严重影响到产品质量。目前该厂催化剂的干燥在反应器内进行,采用热的循环氮气带走湿催化剂中的水和少量的醋酸。在干燥过程中,由于未能严格控制升温速率,升温过快,催化剂中的大量水分被气化,水蒸气对催化剂的孔结构形成冲击,极易造成催化剂粉化;反应器前后压差变化较大,床层阻力增大,严重影响了催化剂的活性。

2.3.2 催化剂强度的影响

乙炔法合成醋酸乙烯所用的催化剂载体一直为活性炭,目前该厂使用的催化剂载体主要指标为:比表面积 1 000 m^2/g ;吸附总孔容 $\geq 0.6 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{g}$;强度 $\geq 90\%$;堆密度 380~450 kg/m^3 。乙炔法合成醋酸乙烯反应速度主要由内扩散速度控制,而内扩散速度又与催化剂的孔结构和孔径分布密切相关。催化剂的比表面积与活性存在很大的关系,比表面积

越大,催化剂表面的活性中心数目越多,催化剂活性越高。因此,要获得较高的催化活性,必须严格控制所用活性炭的孔径、比表面积等指标。周桂林等的实验结果表明,醋酸乙烯的产量随活性炭载体比表面积的增加而增加,当活性炭载体的比表面积为 2 713 m^2/g 时,醋酸乙烯的产量是载体比表面积为 1 839 m^2/g 时的 1.3 倍,活性炭载体中孔径为 2~40 nm 的孔对催化过程起主要作用。

由于催化剂载体中比表面积与孔结构紧密相关,比表面积过大就意味着孔径小,细孔多,这样不利于扩散,同时比表面积与催化剂载体的机械强度有关,过大的比表面积往往对应着较低的机械强度。对催化剂载体而言,在装填入反应器后要求具有良好的抗压碎强度,能耐受上层催化剂的重量负荷及操作过程中气流所产生的冲击力。操作过程中压力与气流速度的波动都会对催化剂床层造成冲击。除抗压碎强度外,影响工业催化剂机械强度的还有抗冲击强度,主要指装填催化剂时颗粒自由落下能耐受的彼此间的冲撞力,催化剂在还原等活化过程中使活性组分结构发生变化,致使内聚应力改变,强度下降。该厂固定床列管高 5 m,并采用氮气循环干燥,由于载体活性炭本身的强度不够,这样在装填、干燥及生产过程中,催化剂容易粉化,影响催化剂活性。因此,增加催化剂强度,防止催化剂粉化是提高催化剂活性的方法。

2.4 催化剂床层局部过热

尽管反应过程中导热油的温度一般控制在 200℃ 以下,但该反应是强放热反应,反应管内温度高于油温,如果反应参数控制不当,催化剂床层内温度很容易高于 200℃,从而造成床层局部过热;而且,在催化剂列管内各点的反应速率是不同的,因为反应物在列管轴向存在一个浓度分布,在列管上段进口处,反应速率较低,该段不易失活。研究结果表明,催化剂床层内温度分布存在一个热点温度,催化剂活性越好,热点温度越高,热点位置越靠近反应器的进口端。但随着床层温度的提高,反应越来越剧烈,放热速率加快,在一定的管长位置上形成热点,热点温度可能超过 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的分解温度,从而造成催化剂的局部失活。失活催化剂活性下降,催化剂床层热点逐渐下移,直至移到反应器底部而导致催化剂全部失活。

3 改进措施

3.1 载体的改进

为克服活性炭机械强度较差的缺点,同时又能

利用活性炭的比表面积大等优点,把活性炭沉积在一些机械强度大的载体上,制成复合载体,这样既能增加机械强度,减少在生产过程中因压力波动等因素对催化剂冲击而导致催化剂的粉化,又能保持活性炭的性能优点。

3.2 严格控制工艺条件

从反应方程式可知,提高乙炔分压,有利于合成醋酸乙烯反应的进行。由于乙炔气易燃易爆,从安全性考虑又决定了乙炔分压不能大幅度提高;对固定床反应器,增加压力的同时会增大反应器内的径向温度梯度,恶化轴向温度分布。因此在反应初期,催化剂活性较好,油温较低,随着催化剂活性的逐渐降低,为保持反应速率需提高温度,在升温过程中,应严格控制升温速率,避免造成催化剂床层温度过高;同时调整好进口温度,合理匹配油温与反应混合气进口温度。一般来说,导热油温度在 180 以下时,进口气温度不高于 160,当进口油温超过 185 时,进口气温度不低于 165,避免了催化剂床层的局部过热,从而得到较好的床层分布和转化率,充分利用催化剂的活性。

同时,固定床反应器前后压差对催化剂活性的影响巨大,当压差增大时,必须减少乙炔循环量来保证反应器的入口压力在乙炔的安全压力范围内,否则将影响到催化剂活性的有效发挥,使产品质量降低。在平衡生产负荷时,严格工艺操作,平稳控制,尽可能降低因压力波动与气流速度的起伏对催化剂床层的冲击,避免造成催化剂床层阻力增加,以充分发挥催化剂的活性。

3.3 寻求活性组分的最佳含量

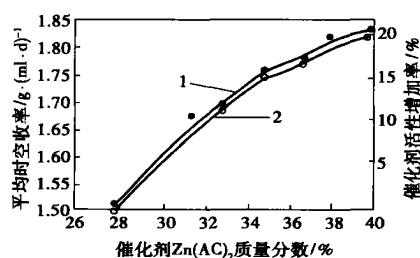
活性组分 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 含量对催化剂活性的影响随载体活性炭种类的不同而不同,每种活性炭都存在最佳载锌量,不同活性炭的醋酸锌单层负载量 f^0 是不同的,在多层覆盖量 $f > f^0$ 时,催化活性仍有上升现象。中国科学院成都有机所研究人员以银川活性炭厂生产的活性炭为载体,采用过量浸渍法,在 $n(\text{C}_2\text{H}_2)/n(\text{HOAc}) = 4 \sim 5$,总空速 $270 \sim 300 \text{ h}^{-1}$ 条件下进行考察实验,其结果如表 1 和图 1 所示。

对于用银川活性炭所配制的催化剂,随 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 负载量的增加,催化活性增加。当浸渍溶液 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 质量分数大于 30 % 时,活性炭上负载的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 基本达到饱和,此时催化剂的活性也不再增加,所配制的新型催化剂是兼顾 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 配制难度和催化活性的催化剂。

该厂根据中国科学院成都有机所的实验结果,

表 1 活性组分 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 含量对催化剂活性的影响

$\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 溶液 质量分数/ %	催化剂中 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 质量分数/ %	平均时空收率/ $\text{g} \cdot (\text{mL} \cdot \text{d})^{-1}$	活性增加 率/ %
18	27.8	1.50	0.00
24	31.4	1.66	10.7
26	32.9	1.68	12.0
28	34.9	1.74	16.0
30	36.8	1.76	17.3
32	38.0	1.80	20.0
34	39.8	1.81	20.7



1—平均时空收率;2—催化剂活性增加率

图 1 活性组分 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 含量对催化剂活性的影响

开发了新型催化剂,反应起始温度为 158,达到满负荷的油温低于 173,时空收率 $2.85 \text{ t}/(\text{d} \cdot \text{m}^3)$,单列醋酸乙烯产量达 128 t,使用寿命超过 200 天,这在该厂催化剂的使用寿命和醋酸乙烯产量方面均创造历史最好纪录。

为了满足新型催化剂的需要,增加催化剂的活性,提高单批催化剂合成的醋酸乙烯产量,目前该厂已对催化剂的配制和干燥工艺进行了改进,从而有效地避免了配制后的催化剂表面出现 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 晶体。

4 结论

(1) 活性炭载体的质量指标、活性组分 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 含量、催化剂的配制和干燥方法是影响催化剂活性的重要因素,而最佳载锌量因活性炭的品种、来源、物化性质、催化剂的制备方法等诸多因素而异。因此,利用多分子层理论在醋酸乙烯合成催化剂上的应用,必须优化催化剂的配置工艺,测出 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 最佳含量,改进催化剂干燥技术,减少 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 组分在催化剂表面的析出,从而有效提高催化剂的活性。

(2) 加强工艺参数的控制。严格控制催化剂的升温速率,升温时一定要缓慢,并注意其他工艺参数的调整,要将反应进口混合气温度与空速、摩尔比等参数合理匹配,充分发挥催化剂性能。■