

研究报告

CO 气相偶联制草酸模拟放大研究

王保伟, 马新宾, 李振花, 许根慧*

(天津大学化工学院 一碳化工国家重点实验室, 天津 300072)

[摘要] CO气相偶联制草酸为多步反应循环系统。在评选出最佳催化剂及理论研究的基础上, 利用模拟计算、催化剂工程研究和模试运转对CO气相偶联合成草酸二乙酯的工程问题进行了研究, 解决了偶联反应和再生反应速率匹配的关键技术。在反应动力学和反应参数敏感性分析的基础上, 经模试1000小时连续运转, 解决了复杂反应的非线性多步循环的速率匹配, 并建立了零排放洁净工艺过程; 研制的催化剂适用于CO偶联反应工业放大工程, 为工业生产提供了一条绿色化学工艺路线。

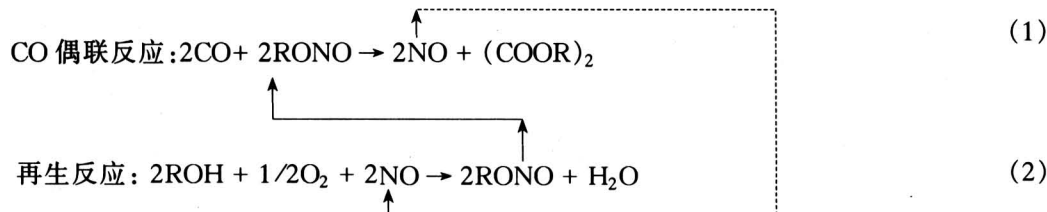
[关键词] CO; 偶联; 草酸; 模试放大; 催化剂工程

1 引言

CO来源广泛, 可从煤或天然气来制取, 也可从工业废气如化工厂、水泥厂、钢厂等排放的烟道气来获取。另外CO分子中 $w(O)$ 为57%, 因此利用CO制取有机含氧化合物是“C₁化工”研究开发中最有竞争优势的路线之一。CO气相催化偶联制草酸是利用CO合成有机含氧化合物的工艺之一。由于草酸、草酸酯、乙二醇和碳酸酯均是重要的有机化工原料, 大量用于精细化工制备染料、医药、溶剂、萃取剂以及各种中间体。乙二醇大量用于合成纤维、不饱和聚酯树脂和塑料薄膜的生产。而传统的草酸生产工艺虽成熟, 但能耗大, 原料利用不合理, 对环境有污染。因此“CO气相偶联制

草酸酯, 再水解制草酸或加氢制乙二醇”成为目前C₁化工研究的注目课题^[1], 本法的特点是反应选择性高, 条件缓和, 原料利用率高, 能耗少, 产品质量好, 且为洁净生产工艺, 具有原子经济性反应的特点, 经济效益和社会效益明显。碳酸酯也是由CO和亚硝酸酯(RONO)经相似的工艺用甲醇氧化羰基化合成, 比目前光气甲醇法和酯交换法先进, 是当今碳酸二甲酯合成开发的方向。随着环保意识的增强, 该法也是当前绿色化学课题之一。用CO偶联合成上述含氧化合物与其原有的方法相比是充分利用了CO分子中的碳源和氧源的自封闭无污染的原子经济性节能型工艺。

CO偶联反应主要由以下几个化学反应组成, 其中反应(1)和反应(2)是关键, 必需要求稳态运转、同步进行:



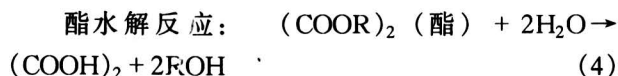
[收稿日期] 2000-08-15; **修回日期** 2000-10-15

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(No 29070300); 国家计委“九五”科技攻关项目(No. 96-539-01)

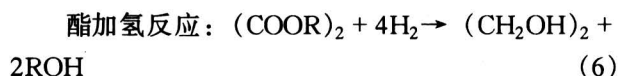
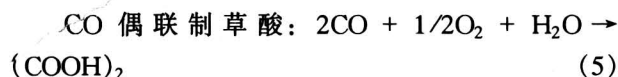
[作者简介] 王保伟(1971-), 男, 河南洛阳市人, 天津大学化工学院博士生

* 通讯联系人

反应式(1)和(2)合并得生产草酸酯类总反应方程式(3)



将反应式(2)、(4)相加得CO偶联制草酸的总反应方程式(5)



将反应式(3)和(6)合并,即得生产乙二醇的总反应方程式(7)



其中的R为甲基、乙基和丁基时分别生成草酸二甲酯、乙酯和丁酯(碳酸酯和草酸酯(1),(2)步反应相似,亦是用RONO做载氧体,起助催化作用,只是二者催化剂不同)。由上述反应可知,这一过程是利用CO原子经济性的多元产品开发工艺。

由上述方程式可以看出,系统顺利运转的关键在于使(1)、(2)两步反应速率相互配合,使过程中的NO、RONO、ROH组分恰好合理使用,使之达稳态,成为自动循环、无污染的自封闭流动反应系统,达到无有害气体NO排放,建立环境友好工艺。

2 试验部分

2.1 催化剂评选及小试基础研究

对CO气相偶联反应的催化剂进行了研制及评选。在不同条件下考察了各种催化剂性能,研究表明在一定活性组分下催化剂的活化温度直接影响催化剂的活性,催化剂最佳的活化温度为350℃;催化剂的物理性质如比表面、孔分布和相态也是影响催化活性的重要因素,小比表面,大孔的催化剂性能最好^[2];光电子能谱分析表明在催化剂上CO偶联反应是氧化-还原过程,RONO(亚硝酸乙酯)是载氧体,钯的价态在零价和二价之间变化。经过大量的小试研究和催化剂稳定性实验考察,提出了

一新型钯系双金属负载型催化剂^[3],可供工业开发应用。

在催化剂研究基础上进一步研究了CO在钯系双金属催化剂合成草酸二乙酯的动力学特性,根据非均相催化反应的Langmuir-Hinshelwood模型和Rideal模型,从不同的反应机理假定出发,共提出14种不同的动力学模型。由实验得到的速度等温线关系,对提出的模型进行判断、筛选和拟合,得到CO气相催化偶联制草酸二乙酯反应动力学方程。其中CO的吸附为偶联反应的速率控制步骤,烷氧基中间体COOR在催化剂表面缔合生成草酸二乙酯,反应历程按两级“共催化循环”的模式进行。其本征反应速率表达式为^[4]:

$$r = \left[k + p_{\text{CO}} - k - k_1 \frac{p_{(\text{COOR})_2}^{1/2} p_{\text{NO}}}{p_{\text{RONO}}} \right] (1 + k_1 \frac{p_{(\text{COOR})_2}^{1/2} p_{\text{NO}}}{p_{\text{RONO}}} + k_2 p_{\text{RONO}} + k_3 p_{(\text{COOR})_2}^{1/2} + k_4 p_{(\text{COOR})_2} + k_5 p_{\text{NO}} + k_6 p_{\text{ROH}})$$

为和CO偶联催化反应相匹配,采用常压连续流动气液反应器进行了再生反应动力学研究,测定了亚硝酸乙酯再生反应的宏观动力学数据,并求出了反应速率方程和再生塔各种特征参数,提出了置信度水平为99%的一级幂数型宏观动力学速率方程 $r_A = k p_{\text{NO}}$ 。由气液反应特征参数计算结果表明NO再生成亚硝酸乙酯为一级快速反应,反应过程主要为液膜传质控制^[5],反应在液膜内进行。

此外研究了草酸酯水解的反应动力学和加氢反应的动力学规律,并提出了水解反应动力学^[6]和草酸酯加氢制乙二醇反应动力学模型^[7]。在上述研究的基础上,认为(1)、(2)两步是整个反应过程的关键,为此针对(1)、(2)步草酸二乙酯反应系统进行了模拟优化如下。

2.2 最佳操作条件的选择

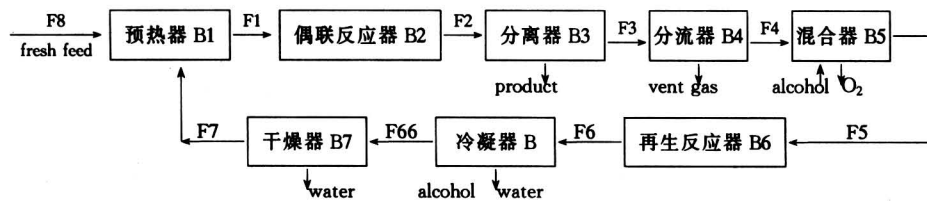
在小试研究基础上,以工业生产条件为背景,应用非线性优化序贯模块法ASPEN和PRO/II程序对合成草酸二乙酯两步反应循环过程进行模拟及调优^[8-10]。偶联反应器是长L为1.5m、直径D为32mm的管式固定床反应器,L/D为55.6,可认为偶联反应器为平推流反应器,对其采用拟均相二维模型,其模型如方程(1),用混合正交配置法进行处理,用四阶Runge-Kuta求解。

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial z} &= \frac{d_p}{p_{cr}} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \right) + \frac{r_p \rho_B \frac{\pi}{4} d_t^2}{F_{co}} \\ \frac{\partial T}{\partial z} &= \frac{k_{er} \frac{\pi}{4} d_t^2}{F_t c_p} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) - \frac{r_p \rho_B \Delta H \frac{\pi}{4} d_t^2}{F_t c_p} \\ B.C. z = 0, T &= T_0, x = 0 \\ r = 0, \frac{\partial x}{\partial r} &= 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \\ r = R, \frac{\partial x}{\partial r} &= 0, wc'_p \frac{\partial T}{\partial z} = 2\pi R k_{cr} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} \end{aligned} \right. \quad (8)$$

再生反应器为气液两相反应，由气液反应特征参数计算结果表明 NO 再生成亚硝酸乙酯的为一级快速反应，反应过程主要为液膜传质控制^[5]，并且实验结果表明鼓泡填料塔反应器比其它反应器更有利于气液传质，采用鼓泡填料塔模型对再生反应器进行计算，其模型如方程 (2) 所示。

$$\left\{ \begin{aligned} G_t dY_A &= (-r_A) A_t dh \\ G_t (Y_{A2} - Y_{A1}) &= 2L_t (C_{BL2} - C_{BL1}) \end{aligned} \right. \quad (9)$$

在对偶联反应器和再生反应器模拟计算的基础上，对整个流程进行适当的处理，得到 8 个单元的模块流程如下：



在整个流程模拟中考察了操作条件：偶联反应器进口温度、新鲜气流量、惰性气体量，冷却介质的流量、流向及进口温度，反应压力，乙醇浓度，停留时间，传热系数，组分浓度等对反应结果的影响，分析敏感性参数。

由图 1 可知，CO 浓度是比较灵敏的因素，CO 的摩尔分数 $x(\text{CO})$ 在 25% ~ 30% 之间，反应热点温度有较大的增加。由图 2 可知，顺流温差小，反应转化率高。图 3 表明，高壁温对热点温度影响较大，也是一个比较灵敏的因素，操作时应加以严格控制。图 4 表明，进口气体温度在 343 K ~ 353 K 比较合适。图 5，图 6 为自封闭循环过程中对反应器的模拟结果。由此得出了合适的操作域。模拟

结果与实验数据比较吻合。显著性检验结果表明模拟方法和模型选择置信度为 95%。

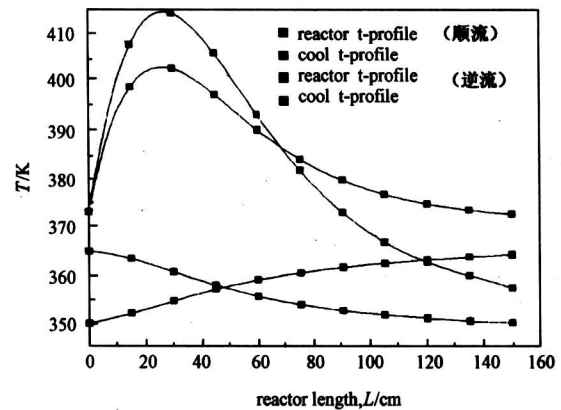


图 2 冷却介质流向的影响

Fig. 2 Influence of cool flow direction

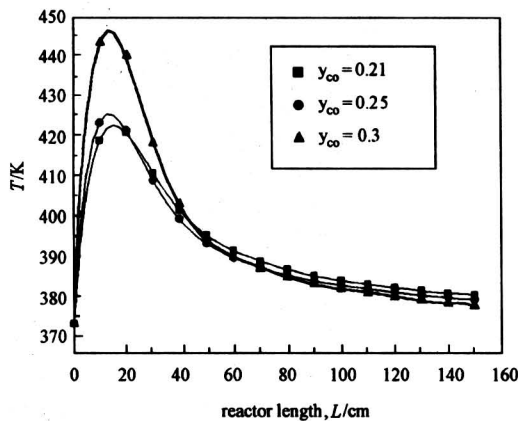


图 1 偶联反应器进口 CO 浓度的敏感性

Fig. 1 Sensitivity of CO concentration

2.3 催化剂工程研究^[11]

在评选出最佳催化剂的基础上，进行了催化剂放大制备和催化剂工业应用性能考察。

图 7 为催化剂制备放大倍数和转化率、选择关系，图 8 为催化剂制备放大倍数和空时收率 (STY) 的关系，由图 7 和 8 可知，制备催化剂的方法重复性好，基本无放大效应，满足工程放大的要求。同时测定了催化剂放大样品的特性（比表面、孔分布、相态、价态等）及强度变化，仅以比表面测试为例。

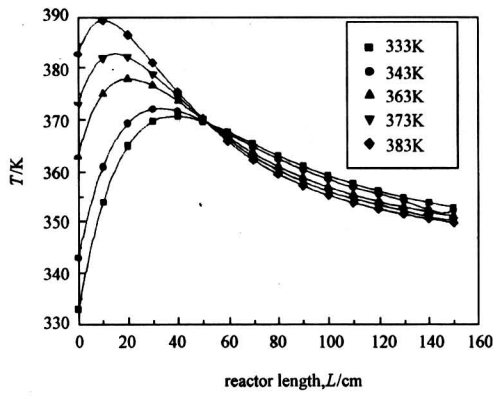


图3 反应器壁温的灵敏性

Fig. 3 Sensitivity of wall temperature

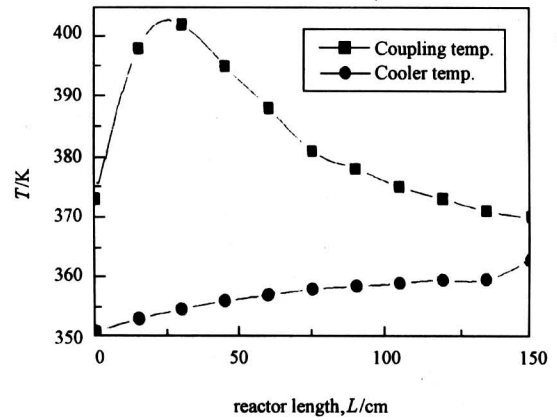


图6 反应器轴向温度分布图

Fig. 6 Reactor temperature profile along axial

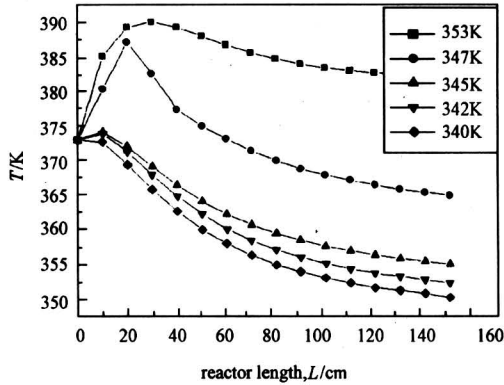


图4 气体进口温度的灵敏性

Fig. 4 Sensitivity of gas inlet temperature

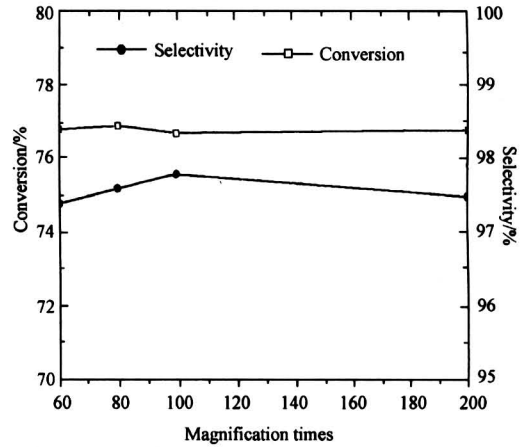


图7 制备放大倍数和转化率和选择性关系图

Fig. 7 Amplified times vs. conversion and selectivity

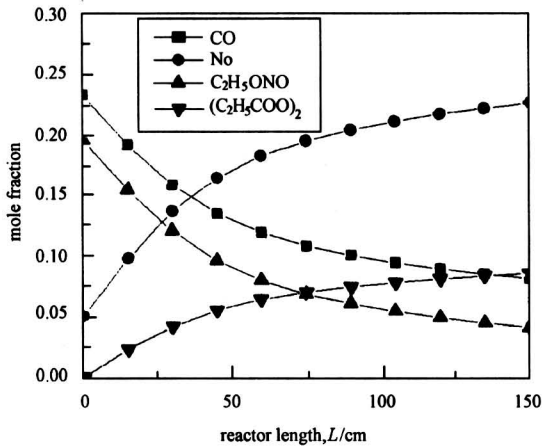


图5 反应器轴向组分浓度分布

Fig. 5 Component concentration profile in reactor

表1 为放大制备的催化剂比表面测试结果在相

同条件下反应 200 小时前后的比较。由表 1 可以看出反应前后比表面几乎没有变化，反应前后比表面的变化不超过 3%，这表明催化剂在工业生产中不会因物性变化而影响反应。

表 1 反应前后比表面的变化表

Table 1 The variation of the specific surface area reaction before from reaction after

编号	类别	反应前	反应后	比表面变化率/%
CF60	制备放大 60 倍	8.902	9.206	3.41
CF80	制备放大 80 倍	6.558	6.656	1.49
CF100	制备放大 100 倍	6.911	7.025	1.65
CF200*	制备放大 200 倍	7.457	7.591	1.80

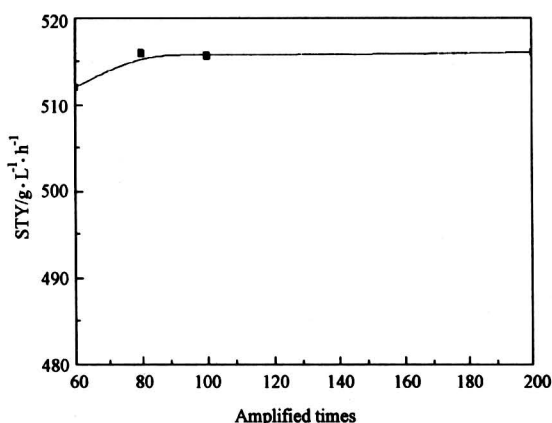


图 8 制备放大倍数和空时收率关系图

Fig. 8 Amplified times vs STY

* CF200 试验时间为 1500 h。

表 2 为放大制备的催化剂强度在相同条件下反

表 2 放大样反应前后强度变化表

Table 2 The variance of strength for the preparative magnification catalysts at before reaction and after reaction

催化剂		反应前破碎强度, 反应后破碎强度,	
编号	制备放大倍数	N/粒	N/粒
CF60	60	97.1	97.2
CF80	80	98.0	98.0
CF100	100	98.5	98.6
CF200*	200	97.5	97.8

* CF200 试验时间为 1500 h。

应 200 小时前后的对比结果, 表明长时间反应后催化剂的强度不受影响, 经 1500 小时运转的 CF200 号催化剂强度还略有增加, 满足工业应用的强度要求。

2.4 模试放大试验

模试放大的单管试验装置和工艺流程的设计、制造和安装是在上述研究基础上进行的。全流程采用计算机模拟控制, 分析仪表自动化, 在线测试, 微机监控和实时记录数据等技术。采用自行研制的新型负载钨系双金属催化剂 CF200, 在催化剂活性和稳定性达到工业应用要求的基础上, 用工业原料气 (含硫、水、氮、氧、二氧化碳) 连续运转 1000 h。在单管试验装置上完成了 CO 偶联和再生反应全系统过程的调优; 工业原料气和循环气的分离、净化; CO 偶联催化反应过程和再生反应过程一级循环的稳定性考察; 偶联反应混合物与再生反应循环物料精馏回收的二级循环过程, 以及再生反应塔液与醇和放空气体的分离、净化侧线循环。CO 的总转化率接近 100%, 草酸二乙酯的选择性大于 96%, 空时收率, $STY > 500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[12], 放空尾气中 NO 为零。

主要工艺流程和参数变化见图 9 和 10, 由图 10 (A) 线看出: 在一定的工艺操作参数条件下, 反应系统的关键组分亚硝酸乙酯在运转过程中, 其浓度在一稳态操作区域内, 反应处于稳定操作状态, 即偶联反应和再生反应速率匹配。图 10 (B) 为模试产品中草酸二乙酯的浓度在模试运转过程中的变化情况。由图 10 (B) 知, 产品草酸二乙酯在

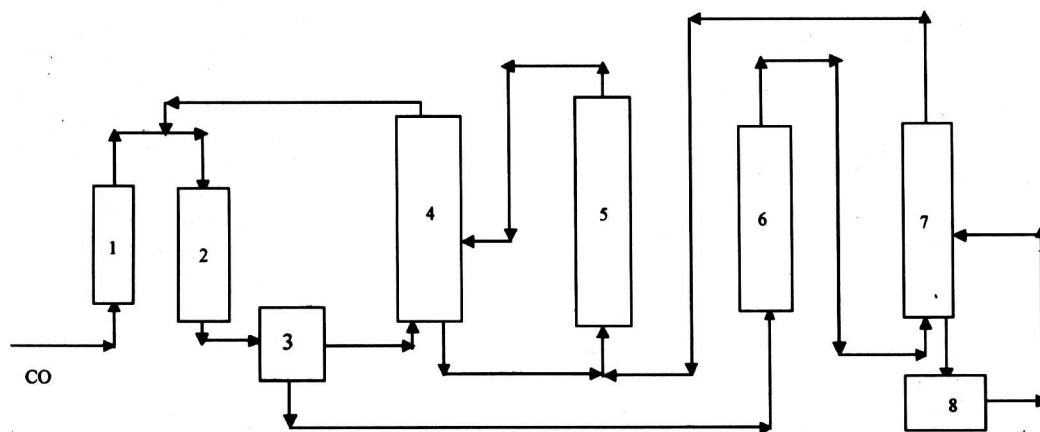


图 9 流程示意图

Fig. 9 Sketch map of flowsheet

- 1. 净化单元; 2. 偶联反应器; 3. 产品冷凝器; 4. 再生反应器; 5. 醇水分离塔;
- 6. 产品精馏塔; 7. 水解反应精馏塔; 8. 结晶器

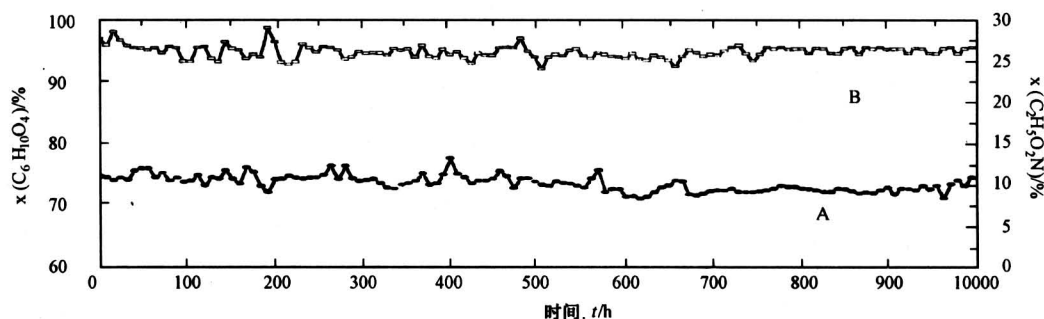


图 10 循环气中亚硝酸乙酯浓度和产品中草酸二乙酯的浓度随运转时间变化关系

Fig. 10 Concentration of C_2H_5 in cyclical gases and concentration of diethyl oxalate in products versus time

运转过程中, 其摩尔分数一直保持在 93%~98% 之间, 反应选择性在 96% 以上。通过计算机在线实时检测表明模试放大工艺先进、可行*。

精制后的草酸二乙酯的摩尔分数为 99.94%~99.98%, 采用激光散射法测定了草酸结晶介稳区^[13], 提出了第一、二介稳区宽度和饱和浓度的关系式, 为水解结晶设计放大提供了基础, 水解制得的草酸产品的质量达到国家颁布工业优级器标准, 草酸的摩尔分数为 99.99%*, 目前正在实施工业化, 作进一步考察。

3 结论

CO 气相偶联和再生制草酸二乙酯两步反应循环过程中, 解决了偶联反应和再生反应速率匹配的关键技术, 在模试放大过程中基本处于稳态。经模试连续长期运转考察得到以下结论:

1. 在反应动力学和反应参数敏感性分析的基础上, 解决了复杂反应的非线性多步循环的速率匹配问题。

2. 提出偶联反应和再生反应的最佳工艺匹配参数, 使偶联反应和再生反应的速度基本一致, 能够保证 NO 的零排放。

3. 在放大 200 倍的单管反应器中采用上述工艺条件, 完成了 1000 h 连续运转, 催化剂稳定性良好, 所研制的催化剂适用于 CO 偶联反应工业开发。

符号说明

c_p 混合气体平均热容 J/K·kg
 d_p 催化剂颗粒直径 m

k'_{er} 床层有效导热系数 J/m²·s·K
 ΔH 反应热 kJ/mol
 W 冷却介质流量 mol/s
 G_t 惰性气体质量流量 kg/m²·h
 y_{A2} 出口气体摩尔分数
 C_{BL1} 进口液体量浓度 mol/m³
 A_t 再生反应器截面积 m²
 c'_p 冷却介质热容 J/K·kg
 d_t 反应管直径 m
 F_{CO} 气体流量 mol/s
 P_{er} 床层径向彼克列数
 ρ_B 催化剂床层密度 kg/m³
 y_{A1} 进口气体摩尔分数
 L_t 液体质量流量 kg
 C_{BL2} 出口液体量浓度 mol/m³
 h 再生反应器高度 m

参考文献

- [1] Agull A, Alder J S, Freemcm D N, et al. Focus on C₁ Chemistry. C₁ Chemistry [J], 1983, 62 (3): 57~65
- [2] Genhui Xu, Xinbin Ma, Fei He, HongFang Chen. Characteristics of catalyst for carbon monoxide coupling reaction [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34: 2379~2382
- [3] 许根慧, 等. 气相法 CO 偶联再生循环制草酸二乙酯, 中国发明专利 ZL: 96109811.2.

* 国家科委、教育部主持. 一氧化碳气相催化偶联制草酸酯, 草酸科技成果鉴定书, 1998

- [4] 马新宾, 许根慧, 陈锦文, 陈洪钊. CO气相催化偶联合成草酸二乙酯动力学, 化工学报 [J], 1995, 46 (1): 50~56
- [5] 陈锦文, 许根慧, 李振花, 陈洪钊. 一氧化碳偶联再生反应动力学 [J], 化工学报, 1993, 44 (1): 66~71
- [6] 张毅民, 马新宾, 许根慧. 草酸二乙酯水解动力学 [A]. 化工工艺研究进展 [C]. 武汉: 1998, 326~329
- [7] Xu Gen-hui, Li Yan-chuen, Li Zhen-hua, et al. Kinetics of the Hydrogenation of Diethyl Oxalate to Ethylene Glycol [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34 (7): 2371~2376
- [8] Mao Lanfang, Xu Genhui, Ma Xinbin, et al. Simulation of cyclical process for CO Coupling-Regeneration [A]. Proceedings Second Joint China/U. S. A. Chemical Engineering Conference [C]. Beijing, 1997, Vol. 1, 258~261
- [9] 王保伟, 马新宾, 毛兰芳, 等. CO偶联再生反应过程模拟 [A]. 化工工艺研究进展 [C]. 武汉: 1998, 389~392
- [10] Wang Baowei, Ma Xinbin, Xu Genhui, et al. Optimization of cyclical process for CO coupling regeneration reactions [J]. Computers Chem. Engng, 2000, 24 (7): 341~345
- [11] 王保伟. CO偶联制草酸二乙酯催化剂工程研究 [D]. 天津: 天津大学化工学院, 1998
- [12] 王保伟, 马新宾, 许根慧. 一氧化碳偶联制草酸酯反应工程研究 [J]. 化学工业与工程, 1998, 15 (3): 10~14
- [13] 李阳, 王保伟, 许根慧. 激光散射法测定草酸结晶介稳区 [J]. 化工学报, 2000, 51 (2): 274~277

Simulation on Scaling-up for Coupling to Oxalic Acid in Gaseous Phase

Wang Baowei, Ma Xinbin, Li Zhenhua, Xu Genhui

(Key Lab of C_1 Chemical Technology, Tianjin University, Tianjing 300072, China)

[Abstract] The synthesis of oxalic acid by CO coupling reaction in gaseous phase is a circulating system with multi-step reactions. The best catalyst was prepared and the reaction mechanism was proposed in the past work. It was found that the key problem for scaling-up this process is to match the CO coupling reaction rate with the regeneration rate. In this thesis, these two reactions were simulated by analyzing the sensitivity of operating parameters based on the acquired reaction kinetics. It was proposed that the match of these two reactions is a complex non-linear process. The key technique was investigated during the scale-up experiments of catalyst preparation and CO coupling reaction. By analyzing the simulation and experimental results, the key problem for the match of CO coupling with regeneration reaction was resolved. The scale-up circulating system for oxalic production was continuously run for 1000 hours and no intermediates was vented. It was proved that the match of these two reactions was achieved and an environmentally benign process for oxalic acid production has been set-up after a series of study. It provides a new technology for industrial production of oxalic acid.

[Key words] CO coupling; oxalic acid; scale-up experiment; catalytic engineering

* * * * *

敬 启

为方便更多读者浏览、检索《中国工程科学》，进一步加强《中国工程科学》与广大读者、作者和同行的联系，中国期刊网中心网站为《中国工程科学》开设的主页网址及E-mail信箱如下：

HTTP://WWW.CHINAJOURNAL.NET.CN/GCKX及HTTP://WWW.CNKI.NET/GCKX
E-mail: GCKX@CHINAJOURNAL.NET.CN

《中国工程科学》编辑部