

乙炔法合成乙酸乙烯新催化剂的研究

I 催化剂的浸渍制备、评价和动力学

贾 莉, 蒋珖珖

(浙江大学联合化学反应工程研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要: 在国产阳原活性炭上浸渍乙酸锌溶液, 以制备新的用于乙炔法生产乙酸乙烯的催化剂, 得到了一个包含浸渍时间、浸渍比、浸渍温度、浸渍初始浓度的经验公式。选择了内循环无梯度反应器, 对该国产乙炔法合成乙酸乙烯新型催化剂进行了评价, 并选定了动力学实验条件, 探索该国产催化剂和进口的 BPL 型催化剂上反应温度和分压对反应速率影响的规律, 从而建立宏观动力学方程。

关键词: 乙酸乙烯; 催化剂; 浸渍; 评价; 动力学

中图分类号: TQ426.6 **文献标识码:** A

前 言

乙酸乙烯 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 文中用 VAc 表示) 是世界上产量最大的有机化工原料之一, 以它为原料可以生产聚乙酸乙烯、聚乙烯醇、维尼纶、粘合剂、涂料、乙烯基共聚树脂等一系列广泛用于纺织、机械、建筑、汽车、造纸、农业等领域中的重要化纤和化工产品。

乙酸乙烯的合成方法经过了几十年的演变, 目前用于工业生产的有乙炔气相法和乙烯气相法。自 1922 年研究成功乙炔气相合成乙酸乙烯的方法^[1]以来, 使用的催化剂一直是乙酸锌-活性炭^[2], 世界各国如日本、原苏联等作了大量的研究, 又提出了乙酸锌系变形催化剂和乙酸锌系以外的催化剂^[3]。尽管有些催化剂具有高于乙酸锌-活性炭催化剂数倍的活性, 但因反应温度高, 成本高, 活性下降快等种种原因而未能工业化。

四川维尼纶厂采用的是天然气乙炔气相法, 采用的催化剂一直是进口 BPL 型催化剂。为降低成本, 四川维尼纶厂、上海催化研究所和浙江大学联合化学反应工程研究所合作, 成功地进行了催化剂的国产化研究^[4~6], 用淮北活性炭催化剂取代了进口催化剂, 催化剂的寿命也有一些延长。而阳原活性炭有着比淮北活性炭更为优良的性能, 为此, 在阳原活性炭上进行乙酸锌的浸渍研究, 制备高效催化剂, 并对该催化剂进行了评价和动力学研究, 以期将催化剂的寿命从 210 d 提高到 250 d。

1 催化剂制备

乙炔气相法合成乙酸乙烯的催化剂乙酸锌-活性炭, 采用过量浸渍法制备。浸渍法是将一种或几种活性组分载于载体上, 即将金属盐类溶液吸附或贮存在载体毛细孔中, 除去过剩的溶液, 再经干燥,

收稿日期: 2002- 04- 02; 修订日期: 2002- 06- 10

作者简介: 贾 莉(1975-), 女, 硕士研究生; 蒋珖珖(1945-), 女, 副教授, 通讯联系人。

基金项目: 中石化新型乙炔法乙酸乙烯催化剂载体研制专项(编号 496002)

煅烧和活化,即可制得催化剂。

参考文献和四川维尼纶厂乙醛乙烯工艺规程,制定如表 1 所示的浸渍实验条件。表 1 中 c_0 为乙酸锌浸渍液的初始浓度, V_R 为单位质量活性炭所用浸渍液体积, t 为浸渍时间, T 为浸渍温度。

表 1 浸渍实验条件

Table 1 Impregnation experimental conditions			
$c_0/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$V_R/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	t/min	$T/^\circ\text{C}$
0.3~1.3	5.5~36.5	5~120	25~85

浸渍实验步骤:

- 1) 将活性炭于 120°C 干燥箱中烘 12 h;
- 2) 配制一定浓度的乙酸锌溶液, 并加入微量的碱式碳酸盐等, 以增加催化剂的活性和稳定性;
- 3) 往烧瓶中加入一定体积的已知浓度的乙酸锌溶液, 再加乙酸 10 滴以防止水解;
- 4) 将烧瓶放到恒温水浴中, 加热并搅拌;
- 5) 当温度达到所需温度时, 将预先用分析天平称得的一定质量的活性炭加入烧瓶中, 开始浸渍;
- 6) 当达到所需浸渍时间时, 停止浸渍, 用抽滤法将活性炭与乙酸锌溶液分离;
- 7) 将分离得到的活性炭(已载有乙酸锌)置于 80°C 干燥箱中烘 24 h;
- 8) 分析活性炭上的乙酸锌载持量。

新制备催化剂上载锌量测定方法:

称取 $m \text{ g}$ ($1 \sim 1.5 \text{ g}$) 已于 80°C 恒重(在 80°C 烘箱中干燥 24 h)的催化剂(称准至 0.0001 g) 于石英坩埚中, 加约 2 mL 硫酸浸渍样品, 在酒精灯上蒸发至白色烟雾消失, 冷却后再加 2 mL 硫酸在相同条件下处理一次, 待硫酸蒸干后, 在 700°C 马福炉中灼烧至完全无黑色颗粒, 冷却, 加 1 mL 盐酸, 然后加 10 mL 蒸馏水, 将溶液过滤入 250 mL 锥形瓶中, 补充蒸馏水使体积为 100 mL, 加 30% 柠檬酸溶液 10 mL, 用氨水中和至有氨味, 加 $\text{pH} = 10$ 缓冲液 5 mL, 然后加一小撮铬黑 T 指示剂, 立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝色, 记录所用的 EDTA 体积 $V_{\text{EDTA}} (\text{L})$ 。

干催化剂中乙酸锌的百分含量 ω 按下式计算:

$$\omega = \frac{c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} M_{\text{ZnAc}_2}}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: c_{EDTA} 为 EDTA 浓度 (mol/L), M_{ZnAc_2} 为乙酸锌分子量。

分别对浸渍时间 t 、浸渍比 V_R 、浸渍温度 T 和浸渍液初始浓度 c_0 对载锌量 q 的影响做了 24 组实验, 参考文献^[7]中 Toshio Kawaguchi 和 Toshio Wakasugi 的研究, 提出如下函数关系式:

$$q = f(t^{0.15}, V_R^{0.02}, T^{1.0}, c_0^{0.8}) \quad (2)$$

式中 q 为单位质量活性炭上所载乙酸锌质量数 ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), t, V_R, T, c_0 单位如表 1 所示。

将实验数据代入各个因子, 运用有约束可变多面体优化方法进行运算得到如下经验公式:

$$q = 0.01(19.35c_0^{0.8}t^{0.15} + 9.30V_R^{0.02} + 0.18T) - 0.2 \quad (3)$$

图 1 表示了该经验公式得到的值与实际载锌量的关系, 证明两者拟合良好。

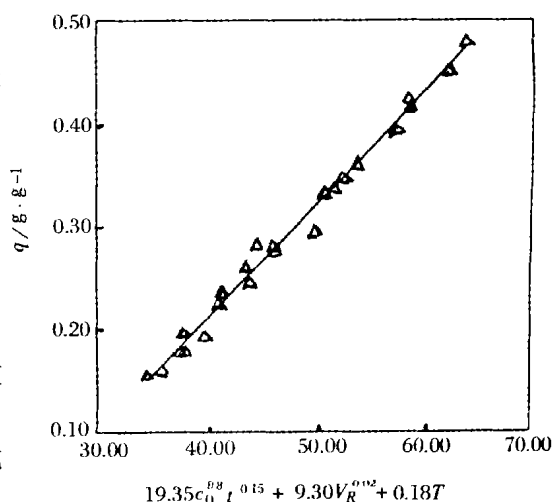


图 1 由经验公式得出的载锌量 q 计算值与实验值的关系

Fig 1 The supporting amount of zinc acetate by experiments and calculation

2 催化剂评价实验

2.1 实验流程

本实验流程为一连续反应系统,如图2所示^[5,8,9]。

实验所用的乙炔是溶解在丙酮里的钢瓶乙炔,由电石法得来,含有硫、磷等有害杂质,必须经过净化才能满足实验需要。净化后的乙炔通过流量计计量,与从微量高压平流泵打来的定量的乙酸在恒温箱中混合。图2中虚线所示部分即为恒温箱,将温度恒定在120~130℃,内部还设置有乙酸蒸发盘管,以保证气体混合前乙酸充分气化。氮气经干燥、计量后,从反应器的底部进入反应器,以防止乙酸和乙酸乙烯冷凝腐蚀反应器。所有连接恒温箱、反应器、色谱仪的气体管道,均用加热带缠绕伴热,且保温在120~130℃,以防止温度过低时乙酸和乙酸乙烯冷凝,或者温度过高时乙酸乙烯聚合。

恒温箱中,2个连接色谱的平面六通阀用于定量管取样、进样,进行气体的数据分析。平面三通阀为反应气计量和放空的切换开关,计量仅在反应中测定反应气流量时使用,其余时间均将阀打到放空位置,把反应尾气排出实验室。当进行标准气分析时,将反应器出口与六通阀相连处松开,而将标准气小钢瓶接到六通阀上,从而进行校正因子的测定工作。

2.2 反应器的选择

实验室催化反应器的最基本要求是等温操作和反应气体保持理想流型。进行动力学研究的催化反应器主要有积分反应器、微分反应器和无梯度反应器等几种类型。

积分反应器结构简单,实验方便,由于转化率高,不仅对取样和分析要求不苛刻,而且与工业反应器很接近。但对于热效应较大的反应,管径即使很小,仍难以消除催化剂床层内部的温度梯度而使动力学模拟数据的精确性受到影响。同时,反应器中的气速与工业装置的有很大差距,很难排除外扩散影响,因而对工业反应器外扩散状况的模拟也受到限制。

微分反应器催化剂用量很少。反应热效应极小,如果拥有较好的分析检测手段,在排除外扩散的前提下,能够得到本征活性和动力学数据,但是催化剂的颗粒必须破碎到足够细,对于浸渍法非均匀型催化剂是不适用的,很难保证实验数据的重复性。

实验采用内循环无梯度反应器。无梯度反应器可以直接而又准确地求出反应速率,从某种意义上讲,无梯度反应器是集中了积分反应器和微分反应器的优点而又摒弃了各自的缺点而发展起来的。由于反应器内的全混流,催化剂颗粒和反应器的直径比就不必象管式反应器那样严格限制,可以装填工

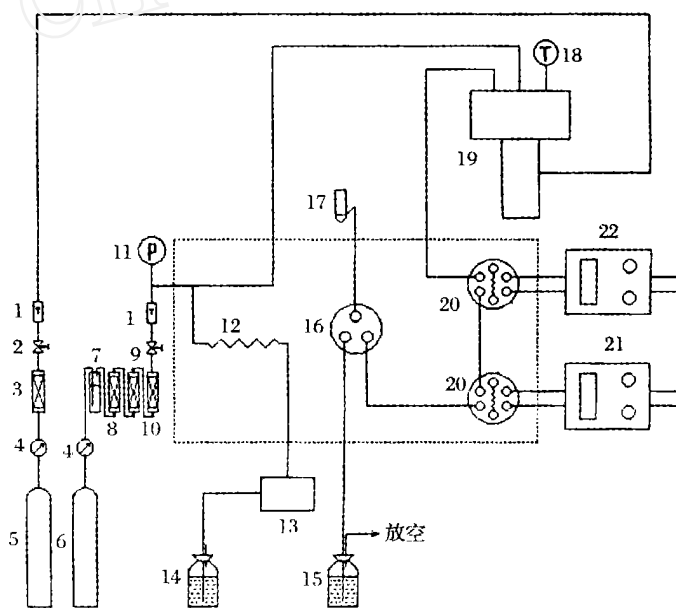


图2 实验装置流程图

Fig 2 Scheme of experimental apparatus

- 1-转子流量计; 2-调节阀; 3-干燥管; 4-减压阀; 5-氮气钢瓶;
6-乙炔钢瓶; 7-NaHSO₃溶液; 8-活性炭干燥管;
9-FeCl₃, Cu(CH₃COO)₂-活性炭吸收管; 10-硅胶干燥管; 11-压力表;
12-乙酸蒸发管; 13-微量高压平流泵; 14-乙酸; 15-尾气吸收瓶;
16-平面三通阀; 17-皂膜流量计; 18-热电偶; 19-内循环无梯度反应器;
20-平面六通阀; 21-103 色谱; 22-102G 色谱

业用的原粒度催化剂,这对本研究的非均匀分布的催化剂尤其适宜。

2.3 催化剂评价结果

对采用过量浸渍法得到的不同载锌量的催化剂,在一定的反应条件下进行评价,得出载锌量对乙酸乙烯生成速率的影响趋势,从而对实际应用阳原活性炭做载体提供进一步的指导。评价实验结果见表 2。

表 2 催化剂评价实验结果

Table 2 Experimental results of the catalyst evaluation

$q/\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	175°C		185°C	
	$r_{\text{VAc}} \times 10^5$	STY	$r_{\text{VAc}} \times 10^5$	STY
	$/\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	$/\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	$/\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	$/\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$
0.1927	0.967	19.14	1.652	32.69
0.2789	1.087	21.31	1.886	36.98
0.3168	1.168	23.40	1.997	40.01
0.3553	1.201	24.83	2.124	43.90
0.4143	1.187	23.41	2.008	39.61

根据评价实验结果可以看出,对于乙酸乙烯生成速率而言,存在一个最优载锌量使得生成速率达最大,这个最优值在 0.36 g/g 附近。Kasao Taka^[10]对最优载锌量的解释是:催化剂的比表面随乙酸锌含量的进一步增加而急剧下降;在最优值附近,乙酸锌分子所占的面积大体上等于活性炭表面积,这时乙酸锌以单分子膜状态覆盖于活性炭上,乙酸锌的含量再增加时,乙酸锌分子会相互重叠,因而妨碍了乙炔和与活性炭结合的乙酸锌的配位,从而导致乙酸乙烯生成速率的下降。

3 动力学研究

3.1 动力学实验

进行催化剂动力学研究,就是提供一个在较宽广的范围内反映温度和分压对反应速率影响的规律,获得一个良好的催化反应系统的数学模型,从而能进行反应器的设计,并指导工业生产。进行动力学实验,催化剂的活性必须是稳定的。因此,本动力学实验均采用未经使用过的新鲜催化剂,如果发现催化剂的活性下降,则应停止实验,卸去旧催化剂,重新装填新鲜催化剂进行实验。

居军^[11]在研究中曾提出,反应速率是乙炔分压的函数,而与乙酸分压无关。本实验结果进一步证实了该结论。参考四川维尼纶厂实际工业生产中的工业条件及居军论文,并考虑到内循环无梯度反应器的特性,确定了如表 3 所示的动力学实验条件。

表 3 动力学实验条件

Table 3 Kinetic experimental conditions

$\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ 摩尔比	N_2	反应温度/°C	反应气体空速/ h^{-1}	反应压力
3~7	用于改变 C_2H_2 分压	165~198	400	常压

在所确定的动力学实验条件下,国产阳原活性炭型催化剂(载锌量为 0.3553 g/g)和美国 BPL 型催化剂的动力学实验数据标绘成图 3 和图 4。

从图 3 和图 4 可以看出,在国产阳原活性炭型催化剂和 BPL 型催化剂上,乙酸乙烯的生成速率与乙炔分压有着相似的关系,即各自的生成速率与乙炔分压均成线性增长,且指向坐标原点,这说明

乙酸乙烯的生成速率与乙炔分压有正比关系。同时,还可以看出,乙酸乙烯的生成速率是随着温度的升高而增大的。比较近似温度下两种催化剂的乙酸乙烯生成速率,可以发现国产阳原活性炭型催化剂的活性要优于BPL型催化剂,这可能是因为阳原活性炭的比表面等理化性质在研制时得到提高的缘故。

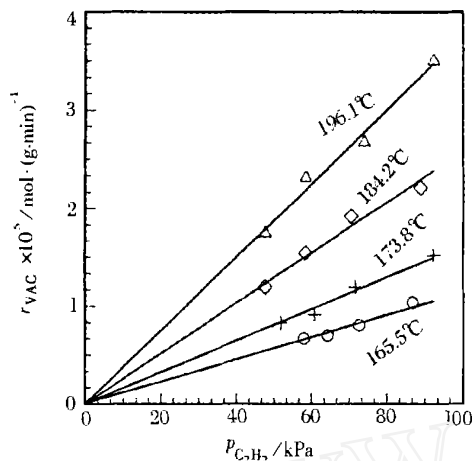


图3 阳原活性炭型催化剂上乙炔分压、温度对乙酸乙烯生成速率的影响

Fig 3 Effect of acetylene pressure and temperature on reaction rates of vinyl acetate on Yangyuan catalysts

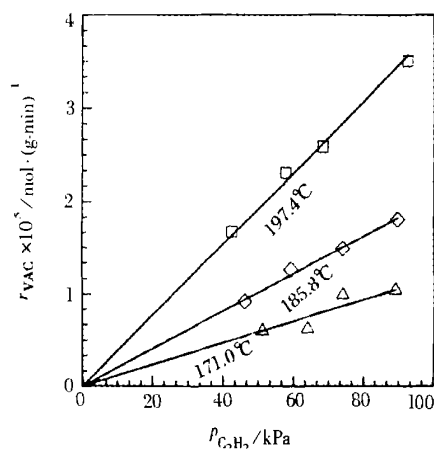


图4 进口BPL型催化剂上乙炔分压、温度对乙酸乙烯生成速率的影响

Fig 3 Effect of acetylene pressure and temperature on reaction rates of vinyl acetate on BPL catalysts

3.2 动力学模型的确定

本实验研究的催化剂为蛋壳型分布的长条圆柱形催化剂,活性层非常接近外表面层;同时实验采用的内循环无梯度反应器的高转速,又保证了内、外扩散影响的基本排除。分析实验数据后,采用 Peter Kripylo^[12]提出的反应机理:

$$r = \frac{K_1 k_2 p_{C_2H_2} p_{HAc}}{(1 + K_1 p_{HAc} + K_1 K_3 p_{HAc}^2)} \quad (4)$$

(4)式中 K_1 、 K_3 是乙酸吸附平衡常数,吸附是放热过程, K_1 、 K_3 都随温度升高而减小,且吸附第2分子的乙酸更难,所以同一温度下 $K_1 > K_3$ 。

在不同情况下,上面的速率方程式可得到简化。在本实验条件下,即温度高于170°C时, K_3 较小, K_1 仍很大,当乙酸分压不很低,则 $K_1 p_{HAc} \gg 1$, $K_1 p_{HAc} \gg K_1 K_3 p_{HAc}^2$,得到简化后的动力学模型,即

$$r_{VAc} = k_{VAc} p_{C_2H_2} \quad (5)$$

这也是以前大多数研究得出的结论。

对于各个反应温度下的反应速率常数的求取,将模型写成函数形式 $y = bx$,然后采用线性最小二乘法对实验数据进行回归,求得各反应温度下的反应速率常数,标绘成图5和图6。在图上进行指前因子和活化能的相关计算,分别求得国产阳原活性炭型催化剂动力学方程

$$r_{VAc} = 1.278 \times 10^{-2} \exp \left(-\frac{67533}{RT} \right) p_{C_2H_2}$$

和进口BPL型催化剂动力学方程

$$r_{VAc} = 1.502 \times 10^{-1} \exp \left(-\frac{77590}{RT} \right) p_{C_2H_2}$$

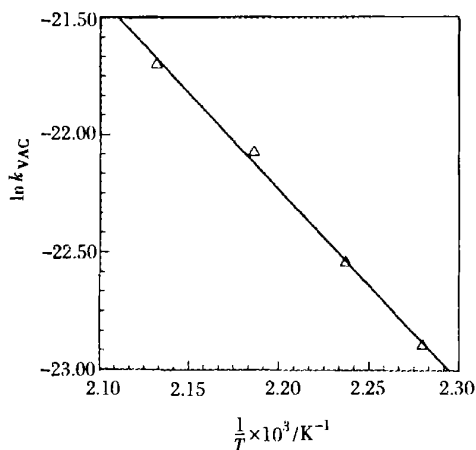


图5 国产阳原活性炭型催化剂活化能曲线

Fig 5 Activation energy data of Yangyuan active carbon catalysts

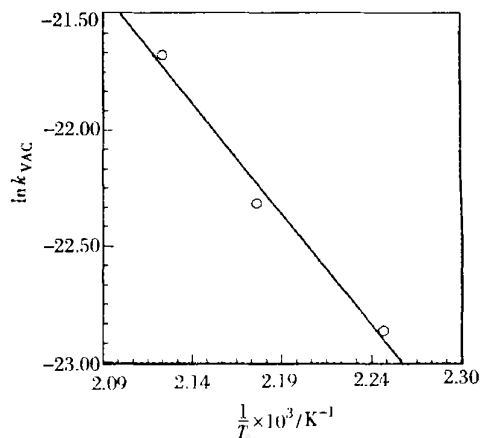


图6 进口BPL型催化剂反应活化能曲线

Fig 6 Activation energy data of BPL active carbon catalysts

4 结 论

a) 对不同载锌量的催化剂在相同的反应条件下进行了评价。发现对乙酸乙烯生成速率而言, 存在一个最优载锌量, 国产阳原活性炭型催化剂的最优载锌值约为 0.36 g/g。

b) 国产阳原活性炭型催化剂和进口BPL型催化剂都有着较好的活性。而且国产阳原活性炭型催化剂的活性优于BPL型催化剂, 这是因为研制时, 阳原活性炭的一些理化性质要优于BPL活性炭。这也正是国产替代的一个重要条件。

c) 从动力学模型和实验结果可知, 在催化剂表面乙酸存在极强的吸附, 乙酸乙烯的生成速率在较大范围内与乙酸的分压无关。反应是由乙炔吸附控制的。

d) 由于催化剂评价和动力学研究采用的全为新鲜催化剂, 对于催化剂随时间的稳定性和失活动力学均未涉及, 所以对国产阳原活性炭型催化剂应用于实际还需进一步研究和完善。

符 号 说 明

r —— 反应速率, $\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	T —— 反应温度, $^{\circ}\text{C}$
P —— 反应压力, Pa	r_{VAc} —— 乙酸乙烯生成速率, $\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$
$p_{\text{C}_2\text{H}_2}$ —— 乙炔分压, kPa	k_{VAc} —— 反应速率常数, $\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{Pa})^{-1}$
STY —— 时空得率, $\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	VAc —— 乙酸乙烯
q —— 活性炭载乙酸锌量, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	HAc —— 乙酸

参考文献:

- [1] Erich Baum, Hans Deutsch, Willy O. Hermann, et al. Verfahren zur Darstellung von Estern und Athern des Athylidenglykols und Vinylalkohols [P]. Ger. 403784, 1921.
- [2] Erich Baum, Hans Deutsch, Willy O. Hermann, et al. Production of Vinylacetate [P]. U. S. 1666482, 1928.
- [3] 宫沢三郎. 酢酸ビニル合成用各種触媒上における副反応 [J]. 工业化学杂志, 1965, 68(12): 2384~2390.
- [4] 蒋琰琰, 居军, 单寅生, 等. 乙炔法气相合成乙酸乙烯工业固定床反应器优化操作的研究 (I) 乙炔醋酸在 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ -活性炭催化剂上合成乙酸乙烯反应的宏观动力学 [J]. 化学反应工程与工艺, 1996, 12(3): 281~287.
- [5] 蒋琰琰, 居军, 单寅生, 等. 乙炔法气相合成乙酸乙烯工业固定床反应器优化操作的研究 (II) 乙炔醋酸在 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ -活性炭

- 催化剂上合成乙酸乙烯反应的失活动力学[J]. 化学反应工程与工艺, 1996, 12(4): 356~362
- [6] 蒋兆珏, 居军, 单寅生, 等. 乙炔法气相合成乙酸乙烯工业固定床反应器优化操作的研究 (III) 工业固定床的数学模型与操作优化的计算机模拟[J]. 化学反应工程与工艺, 1997, 13 (1): 14~19.
- [7] Toshio Kawaguchi, Toshihisa Wakasugi. Continuous Preparation of Activated Carbon Supported Zinc Acetate Catalyst and Industrial Synthesis of Vinyl Acetate from Acetylene. J Chem Technol Biotechnol, 1988, 42(2): 113~127.
- [8] 黄弘, 谢雪英, 朱明乔, 等. 乙烯催化氧乙酰化反应研究[J]. 化学反应工程与工艺, 1999, 15(2): 139~144.
- [9] 谢雪英, 庄华洁, 王尚弟, 等. 用内循环反应器快速评价乙烯氧乙酰化催化剂[J]. 化学反应工程与工艺, 1998, 14(4): 427~430.
- [10] Kasao Taka, Proc. 4^e Réunion de Préparation d'esters Vinyliques Par Utilisation de Charbon Actif Irradié Par des Radiations Ionisantes [P]. Fre, 1270249, 1960.
- [11] 居军. 乙炔法合成乙酸乙烯的动力学和失活动力学研究及其反应器优化[D]. 杭州: 浙江大学, 1993.
- [12] Klaus Damert und Peter Kripylo, Reaktionskinetische Untersuchung der Vinylacetatsynthese[J]. Chem Techn, 1982, 34(3): 121~124.

Studies on a New Catalyst for Synthesis of Vinyl Acetate via the Acetylene Method

I The Catalyst Impregnation, Evaluation and Kinetics Studies

JIA Li, JIANG Guang-guang

(UN LAB, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract In the study of the catalyst impregnation using the Yangyuan active carbon, the factors affecting the supporting amount of zinc acetate on the active carbon have been correlated. The optimal supported amount of zinc acetate has been obtained by the experiments of the reaction kinetics of acetylene and acetic acid on the catalyst. The new catalyst used and BPL catalysts were investigated in a non-gradient reactor. The synthesis of vinyl acetate was experimentally dominated by the acetylene adsorption. Based on the evaluation of the catalyst, the kinetic models of the two catalysts were established.

Key words vinyl acetate; catalyst; impregnation; evaluation; kinetics