

文章编号: 1673- 9620 (2008) 04- 0040- 04

非均相催化水合法合成乙二醇反应动力学研究^{*}

尹芳华, 孙 奇, 何明阳, 朱 俊, 陈 群

(江苏工业学院 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 在等温积分反应器中, 温度 70- 90 ℃, 压力 1.5- 1.8 MPa, 水比 4- 6, 空速 0.5- 4 h⁻¹ 的实验条件下, 以自制的 HCO₃⁻ 1 型阴离子树脂 NS- 1 为催化剂, 对环氧乙烷 (EO) 非均相催化水合法合成乙二醇 (EG) 的反应进行了研究。根据实验数据拟合出了反应动力学方程, 与利用 Langmuir 吸附理论建立的反应动力学方程进行了比较。研究结果表明: 在树脂催化剂 NS- 1 作用下, 反应速率对 EO 的浓度具有 1.5 级反应特征, 其表观活化能为 23.8 kJ/mol, 指前因子为 $2.4 \times 10^4 \text{ mol}^{-0.5} \cdot \text{L}^{1.5} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。与非催化水合反应相比较, NS- 1 树脂催化剂的使用大大降低了反应活化能, 提高了反应速率。

关键词: 环氧乙烷; 非均相催化; 树脂催化剂; 反应动力学

中图分类号: TQ 223.162

文献标识码: A

Study of Kinetics of Heterogeneous Catalytic Hydration to Ethylene Glycol

YIN Fang-hua, SUN Qi, HE Ming-yang, ZHU Jun, CHEN Qun

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The kinetics of heterogeneous catalytic hydration to ethylene glycol on anion-exchange resin catalyst NS- 1 in the HCO₃⁻ form, was studied in an isothermal integral reactor under the reaction conditions of 70- 90 ℃, the pressure of 1.5- 1.8 MPa, the initial mass ratio of water and EO 4- 6, the space velocity of 0.5- 4 h⁻¹. According to the experimental findings the kinetic model was fitted and was compared with the kinetic model proposed by the Langmuir. The results showed that the reaction rate to concentration of EO had the 1.5 order reaction, which the activation energy was 23.8 kJ/mol and the pre-exponential constant was $2.4 \times 10^4 \text{ mol}^{-0.5} \cdot \text{L}^{1.5} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$. Compared with the non-catalytic hydration, the anion exchange resin NS- 1 could sharply decrease the activity energy and heighten the reaction rate.

Key words: ethylen-oxide; heterogeneous-catalysis; resin-catalyst; kinetics

乙二醇 (EG) 是一种重要的基础化工原料, 主要用于生产聚酯纤维、防冻剂、不饱和聚酯树脂、润滑剂、增塑剂、非离子表面活性剂以及炸药等, 此外还用于涂料、照相显影液、刹车液以及油墨等行业, 用作过硼酸铵的溶剂和介质以生产特种溶剂乙二醇醚等, 用途非常广泛, 因此, 近几年全球乙二醇的需求量迅速上升。

目前, 国内外大型乙二醇的工业化生产基本上都采用环氧乙烷 (EO) 直接水合, 即无催化加压水合法的工艺路线, 生产技术主要由英荷 Shell、美国 Halcon-SD 以及美国 UCC 三家公司所垄断。该生产工艺水比大, 浓缩蒸发能耗高^[1,2], 使乙二醇的生产成本居高不下。

本文所讨论的工艺为催化水合法¹, 工艺以自

* 收稿日期: 2008- 09- 04

作者简介: 尹芳华 (1956-), 女, 江苏南通人, 副教授。

制的阴离子交换树脂 NS-1 为催化剂, 对 EO 催化水合法制 EG 的反应动力学特征进行了研究。通过对实验数据进行拟合, 确定该反应活化能、反应速率常数和反应级数, 为环氧乙烷催化水合法制乙二醇的工业化提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 原料及设备

环氧乙烷 (分析纯, 上海试剂厂)、去离子水、阴离子树脂催化剂 NS-1 (自制, 强碱交换容量 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)、碳酸氢钠 (分析纯, 上海试剂厂)、氮气 (99.9%, 常州市达立特种气体有限公司)、固定床反应器 (自制, 如图 1)、电子天平 (LA1004, 常熟市衡器厂)。

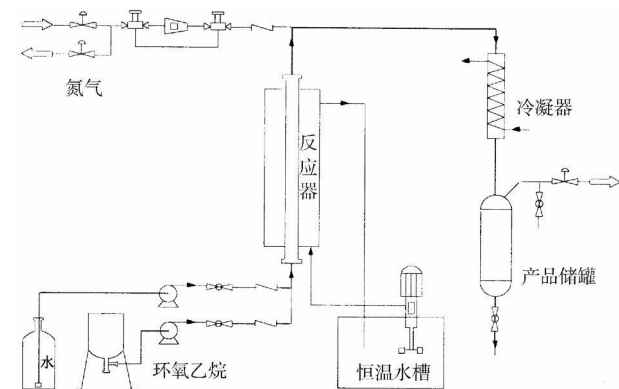
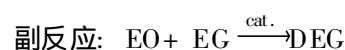
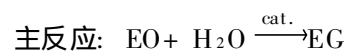


图 1 环氧乙烷催化水合法制乙二醇的工艺流程示意图

Fig 1 Process flow diagram of ethylene oxide catalytic hydration to ethylene glycol

1.2 实验原理

环氧乙烷 (EO) 催化水合法合成乙二醇 (EG) 是在树脂催化剂 NS-1 作用下, 在一定的温度、压力、原料配比等条件下, 反应方程式为:



EO 催化水合法制 EG 的主副反应均为放热反应, 且为快速反应^[2,3], 式中 DEG 为二乙二醇, TEG 为三乙二醇, PEG 为多乙二醇。

1.3 实验方法及装置评价

实验装置采用固定床管式反应器, 反应器为不

锈钢质, 内径 7.8 mm、外径 13.84 mm、长度 450 mm (如图 1); 催化剂颗粒直径 0.5 mm 左右, 装填量 10 mL, 等温操作。

反应产生的热量由循环冷却水移去, 环氧乙烷和水分别由两台高压恒流泵输送至反应器内, 产物用 450 mL 不锈钢贮罐收集, 整个反应系统以高压氮气维持, 反应压力为 1.5 MPa。

1.4 产物分析

采用 FULI9790 气相色谱仪, 对产物进行了分析。色谱柱为 PEG-20M 石英弹性毛细管, 内径 0.32 mm, 长 30 m, 柱子壁厚 0.25 μm , N_2 作载气, 使用氢火焰检测器, FID 检测器温度 523 K, 气化室 553 K。柱温 473 K, 由于氢火焰检测器不能直接分析出水含量, 因此采用内标法准确定量, 内标物为仲丁醇。

2 结果与讨论

2.1 非均相动力学模型的建立

催化 EO 水合反应是一个多步骤过程, 根据 Langmuir 吸附理论, 考虑反应物 EO 及水在树脂催化剂表面的吸附和脱附, 以及产物乙二醇在树脂催化剂表面的竞争吸附, 整个过程包括以下 5 个步骤: ①EO 从溶液中向催化剂表面扩散; ②EO 分布在树脂催化剂表面的活性中心进行吸附, 形成活性吸附态; ③形成的活性吸附态 EO 与水在树脂催化剂表面发生化学反应, 生成吸附态产物 EG; ④吸附态 EG 从树脂催化剂表面脱附; ⑤脱附的 EG 从树脂催化剂表面扩散到溶液中。由于 EO 催化水合反应中 EG 的选择性在 99% 左右, 即生成的副产物二甘醇和多甘醇很少, 因此可以忽略副产物在催化剂上的竞争吸附, 反应速度方程表示如下:

$$\frac{dC_{\text{EG}}}{dt} = \frac{k_r K_A C_A K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + K_A C_A + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{EG}} C_{\text{EG}})^2} \quad (1)$$

式中: C 表示浓度 (mol/L), A 为 EO; k_r 表示反应速度常数; K 表示吸附平衡常数。

在实验中, 因为水比较大, 水的浓度远远大于 EO 和 EG 浓度, 且水在催化剂表面为强吸附, 故 $K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} \gg 1$, (1) 式还可以简化为:

$$\frac{dC_{\text{EG}}}{dt} = \frac{k_r K_A C_A}{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

$$k = \frac{k_r K_A}{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

式中 k 表示 EO 催化水合速率常数; 因为水大大过量, C_{H_2O} 看作常数, 所以 (3) 式可以简化为:

$$\frac{dC_{EG}}{dt} = kC_A \tag{4}$$

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \tag{5}$$

把 (4) 式代入 (3) 式得

$$\frac{dC_{EG}}{dt} = k_0 \exp(-E/RT) C_A \tag{6}$$

式中 k_0 表示指前因子, h^{-1} ; T 表示反应温度, K; E 表示反应活化能, kJ/mol ; R 为气体摩尔常数, 取 $8\,3147\,J/(mol \cdot K)$ 。

2.2 水合反应动力学参数

在不同温度下, 测定环氧乙烷的转化率 x_A , 与催化剂质量 m 和反应器入口处环氧乙烷的摩尔流量 F_{A0} 比值间的关系, 结果见图 2 至图 6。

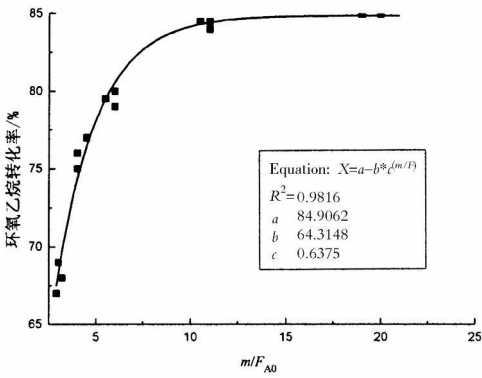


图4 353 K 转化率 x_A 与 m/F_{A0} 关系图

Fig 4 The curve of EO conversion VS m/F_{A0} , in 353 K

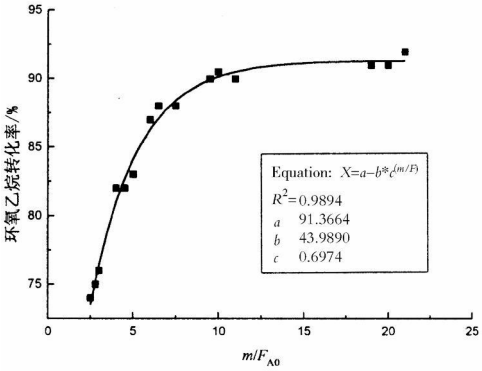


图5 358 K 转化率 x_A 与 m/F_{A0} 关系图

Fig 5 The curve of EO conversion VS m/F_{A0} , in 358 K

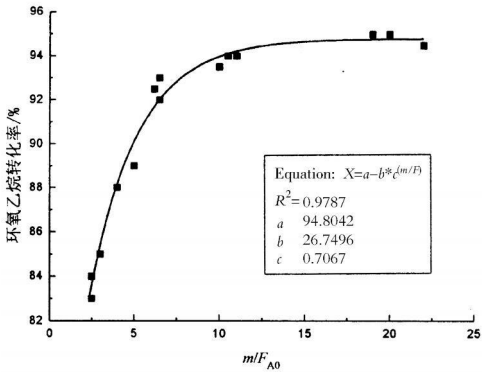


图6 363 K 转化率 x_A 与 m/F_{A0} 关系图

Fig 6 The curve of EO conversion VS m/F_{A0} , in 363 K

按照拟均相一维模型, 固定床管式反应器的物料衡算式为^[5]:

$$\frac{m}{F_{A0}} = \int_0^A \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

对上式进行微分:

$$(-r_A) = \frac{dx_A}{d\left(\frac{m}{F_{A0}}\right)} \tag{7}$$

式中 $(-r_A)$ 为反应速率, 在 343 K 下, 对图 2 曲线分别取不同转化率的各点作切线, 其切线的斜率为该点的反应速率 $(-r_A)$ 值。同理得到温度

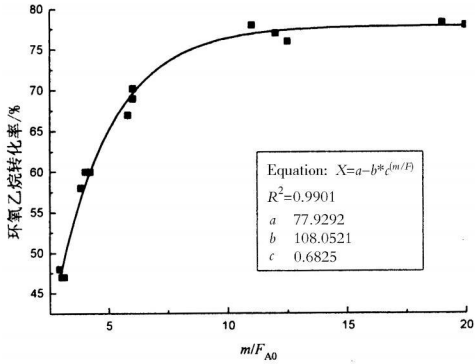


图2 343 K 转化率 x_A 与 m/F_{A0} 关系图

Fig 2 The curve of EO conversion VS m/F_{A0} , in 343 K

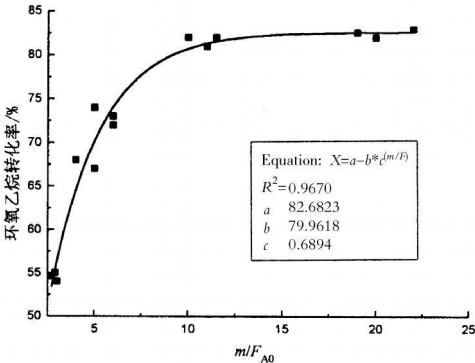


图3 348 K 转化率 x_A 与 m/F_{A0} 关系图

Fig 3 The curve of EO conversion VS m/F_{A0} , in 348 K

348 K、353 K、358 K、363 K 下 $(-r_A) - C_A$ 数据组, 见表 1。

表 1 不同温度下 EO 的浓度和反应速率的实验结果

Table 1 The experimental result of concentration of EO and reaction rate at different temperatures

343 K		348 K		353 K		358 K		363 K	
C_A	$(-r_A)$	C_A	$(-r_A)$	C_A	$(-r_A)$	C_A	$(-r_A)$	C_A	$(-r_A)$
2 874 5	28 170 3	2 511 3	24 693 6	1 993 4	23 118 3	1 360 8	13 239 3	0 931 0	8 969 3
2 172 1	19 226 3	1 659 6	14 134 8	1 237 0	11 767 3	1 027 1	9 233 1	0 723 0	6 562 5
1 692 7	13 121 9	1 305 5	9 744 6	0 952 7	7 501 7	0 706 1	5 377 4	0 439 1	3 277 5
1 365 5	8 955 7	1 061 4	6 717 9	0 771 5	4 782 3	0 570 6	3 750 2	0 324 1	1 947 1

说明: C_A 的单位为 mol/L; $(-r_A)$ 的单位为 mol/(g·h)。

根据实验结果, 由于树脂催化水合反应选择性很高, 达 99% 以上, 所以可以忽略副反应, 且因为水大大过量, 根据质量作用定律:

$$(-r_A) = k C_A^n \tag{8}$$

两边分别取对数, $\lg (-r_A) = \lg k + n \lg C_A$, 根据最小二乘法求得 k 、 n 值, 列于表 2 中, 从表 2 中看出, 反应级数 n 数值接近, 取平均值 $n= 1.5$ 。

表 2 不同温度下的反应速率常数和反应级数

Table 2 The reaction rate and reaction order at different temperatures

参数值/K	343	348	353	358	363
$\lg k$	0 756 5	0 804 5	0 891 8	0 938 1	1 010 4
k	5 708 2	6 375 3	7 785 7	8 671 6	10 242 4
n	1.533 4	1.498 2	1.635 6	1.446 2	1.440 2

将阿累尼乌斯方程式两边取对数得:

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT \tag{9}$$

根据 (9) 式, 由 $\ln k$ 与 $1/T$ 的数据 (见表 3), 用一元线性回归便可求出指前因子和反应活化能。

表 3 $\ln k - 1/T$ 数据表

Table 3 The date of $\ln k$ and $1/T$

绝对温度/K	343	348	353	358	363
$1/T$	0 002 92	0 002 87	0 002 79	0 002 76	0 002 72
$\ln k$	1 741 9	1 852 4	2 052 3	2 160 1	2 326 5

根据 (9) 式, 由 $1/T$ 和 $\ln k$ 的数据, 用一元线性回归求得截距 $\ln k_0 = 10.1$, 斜率 $(-E/R) = -2 869.4$, 线性相关系数 $r = 0.991 6$ 。进而求得指前因子 $k_0 = 2.4 \times 10^4 \text{ mol}^{-0.5} \cdot \text{L}^{1.5} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 反应活化能 $E = 23.8 \text{ kJ/mol}$ 。

根据文献 [6- 8] 报道, 非催化水合反应活化能 79.3 kJ/mol, 实验结果表明, NS- 1 型树脂催化水合大大降低了反应活化能, 提高了反应速率。

3 结 论

(1) 根据 Langmuir 吸附平衡理论, 建立了环氧乙烷催化水合法合成乙二醇的反应动力学模型,

其反应级数为一级;

(2) 实验以自制的 HCO_3^{-1} 型阴离子树脂 NS- 1 为催化剂, 测定了不同反应温度, 空速下动力学数据, 并对实验数据进行回归, 得到环氧乙烷催化水合反应速率为

$$(-r_A) = 2.4 \times 10^4 \exp \left[- \frac{2869.4}{T} \right] C_A^{1.5} \text{ (mol} \cdot \text{g} \cdot \text{h)}^{-1} \text{ ;}$$

(3) 实验结果表明, 在树脂催化剂 NS- 1 作用下, 环氧乙烷催化水合为 1.5 级反应, 修正了用 Langmuir 吸附平衡理论推导的动力学模型。动力学方程的确定为环氧乙烷催化水合制乙二醇的工业化设计, 提供了理论依据。

参考文献:

[1] 李玉芳, 伍小明. 国内外乙二醇生成技术进展 [J]. 中国石油和化工, 2004 (12): 17- 19

[2] 戴忻, 刘定华, 刘晓勤, 等. 环氧乙烷的吸收与催化水合法制乙二醇 [J]. 石油化工, 2004, 33 (4): 316- 319

[3] 张守义. 环氧乙烷非催化水合反应器扩张改造设计 [J]. 石油化工设计, 2003, 20 (1): 4- 10

[4] 王艳丽, 戴厚良, 马正飞, 等. 均相催化水合法合成乙二醇动力学研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2005, 21 (4): 296- 301

[5] 尹芳华. 化学反应工程基础 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 94- 112.

[6] 黄彦科, 周焕文, 刘伟成. 环氧乙烷催化水合生成乙二醇动力学研究 [J]. 化工科技, 2007, 15 (6): 24- 27.

[7] Melhem G A, Gianeffo A. Kinetics of the reactions of ethylene oxide with water and ethylene glycols [J]. Process Safety Progress, 2001, 20 (4): 231- 245.

[8] Shvets V F, Makarov M G, Kozlovskiy R A. The method of catalytic reactor of ethylene glycol production glycols [J]. Organic Process Research Development, 2005, 9: 768- 773.