

在生产中复活合成VAC触媒活性的试验*

化学系 魏永聪
化学工程系 黄健榕

提 要

本文扼要阐述在生产中采用超载量(多层物理吸附的) $Zn(AC)_2$ 活性炭触媒,以正常触媒交换方法复活严重老化的高温($200^{\circ}C$)椰核触媒,使STY由0.47恢复到0.8,质量、消耗均较同条件的反应好。为复活和延长触媒寿命提供一种值得进一步研究完善的新途径。

一、前 言

乙炔和醋酸在流化床中气相合成醋酸乙烯(VAC)迄今均用活性炭吸附 $Zn(AC)_2$ 作为催化剂。这种触媒虽有许多优点,但也存在一些诸如单程转化率低、付反应多,易老化等缺陷。在生产中若能使STY提高0.1,则每立方米触媒每年将增产VAC33吨左右。若能使触媒有效寿命延长一天,按年产万吨聚乙烯醇(PVA)计算,每立方米触媒平均将多产PVA约0.5吨/天。因此,研究触媒老化原因、寻找“防老”和复活老化触媒及延长其有效寿命的方法,是当前乙炔路线生产VAC的当务之急。

对触媒正常老化,迄今生产中一直采用温差 $10^{\circ}C$ 左右的同类触媒,以1—2%交换率进行触媒交换,以维持反应触媒的活性。触媒的这种交换其本质是对反应触媒起纯属活性代数差的弥补或是起活化再生作用呢?这是本实验欲探讨的问题。

二、试验方案和概况

福建维尼纶厂于1978年八月初,在直径为2.8/5m,高7m的流化床中高温合成VAC,在外加电热和采用STY为0.8的 $190^{\circ}C$ 反应卸出的椰核活性炭 $Zn(AC)_2$ 触媒约2%(即 $0.67m^3/day$)交换下,反应乃日趋恶化,STY由0.8左右降到0.47,外加电热增至 $150(KW)$,质差耗高,生产严重失平。居于对触媒交换本质上起活化再生作用的分析和触媒正常老化主要原因的认识,改用 $10m^3$ 的 $174^{\circ}C$ 反应卸出的超载量国产杏核活性炭 $Zn(AC)_2$ 触媒(STY

* 本文曾在1980年12月,全国第二届流态化会议上宣读过。

为0.8左右)以相同的交换率(2%)进行为期15天的交换,随后即恢复试验前使用无效的椰核触媒交换。结果10天左右使该床被认为报废的触媒完全获得复活,在彻掉全部电加热下取得高产(超17.1%完成月生产计划,产量创当时历史最高水平),且优质、高产、低耗的延长触媒寿命两个月左右,净增益达60余万元。

三、原材料规格、主要工艺参数和结果

1、乙 炔、醋 酸 规 格

名 称	乙 炔						醋 酸		
项 目	$C_2H_2\%$	$O_2\%$	$H_2O\%$	PH_3	H_2S	Δt	比重(Kg/l)	HAC	Δt
范 围	99.9	0.3	0.05	0.0004	0.001	32''	1.044	98.5	25''
产 地	福 建 维 尼 纶 厂 电 石 车 间						上 海 金 山 厂		

2. 触媒规格(新的活性炭 $Zn(AC)_2$ 触媒规格):

(1) $Zn(AC)_2$ 载量(%): 91.4; (2) 堆积密度[g/ml]: 0.68

(3) 干燥减量(%): 0.10;

(4) 平均粒径[m/m] 0.47

(5) 粒度

30目以下(%): 6; 30—36目(%): 35;

36—40目(%): 24; 40—46目(%): 14.3;

46—50目(%): 15.3 60目以上(%): 5.4

(6) 最小流化速度[Cm/Sec]: 10.4

3. 卸出触媒规格:

(1) 堆积密度: 0.86[g/ml]

(2) 平均粒径: 0.31[m/m]

(3) 固定床孔隙率: 43%

(4) 球形系数: 0.77

(5) 流化床孔隙率: 47%

4. 主要工艺参数:

克分子比 $\left(\frac{M_{C_2H_2}}{M_{HAC}}\right)$: 2.82; HAC蒸发量: 3.4[t/hr]

反应温度(℃): 200; C_2H_2 纯度: 92.5%

风量: 3800—3900[Nm³/hr]; 空间速度: 118[l/hr];

触媒内存: 40[m³] 触媒交换率: 2%

4. 产量: (试验前后对比)

项 目	试 验 前	试验后 (最高值)
新乙炔平均时耗量	190m ³ /hr	420m ³ /hr
STY	0.47	0.85

5. 质量 (与低温反应比较):

日 期	反 应 温 度	Ald % (日平均)	Cr-Ald % (日平均)	比活度 (日平均)
8/78年	200℃	1.42	0.212	1'14''9
	175℃	1.27	0.178	1'1''6
9/78年	200℃	1.43	0.219	1'7''7
	175℃	1.27	0.206	59''9

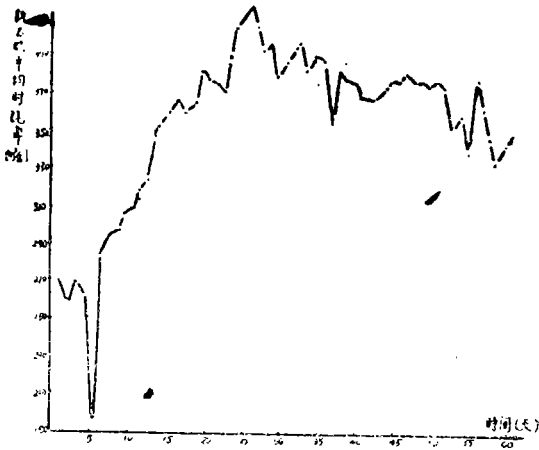


图 1、1979年 8 月 1 日—— 9 月 28 日新乙炔平均时耗量~时间关系

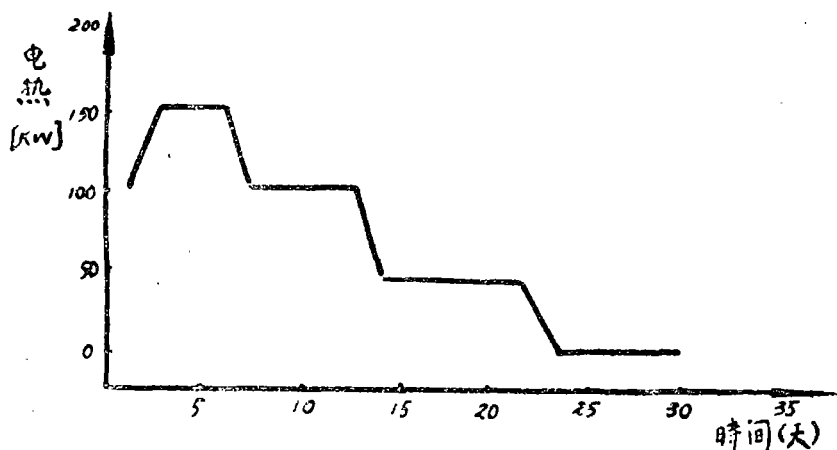


图2、电加热~时间关系

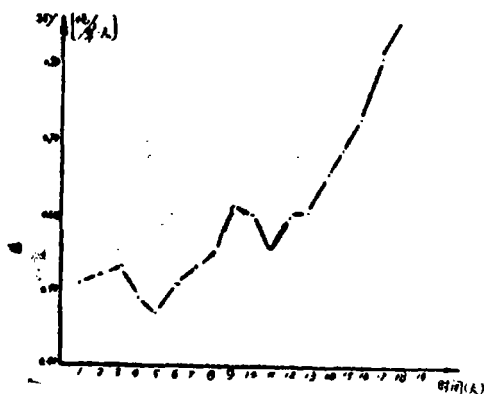


图3、1978年1/8—18/8STy与时间关系

从图1、2、3可得:

1. 见效快: 试验前尽管给电159 [KW], 并以约2% 190℃椰核触媒交换, VAC日产量逐日下降, 5/8STy降至0.47。5/8试验后, 6/8新乙炔平均时耗量从190m³/hr突增加284 m³/hr, STy升至0.51。后逐日上升, 新C₂H₂平均时耗量最高达420 [m³/hr], STY高达0.85。7/8起彻电热50 [KW], 23/8电加热全彻除。说明触媒活性恢复甚快。

2. 效果好: 试验至15天、STY回升到0.8以上, 此时恢复试验前的同样交换, 效果好, STY一直维持在0.8左右。九月份采用正常提温和交换, 一直生产至215℃, 产量、质量、消耗均甚满意。说明该触媒活性已恢复到稳定态。

四. 讨论和初步结论

(一) 在稳定生产下, 触媒老化最主要原因是Zn(AC)₂的升华、脱吸和分解:

Zn(AC)₂活性炭触媒是以主催化剂Zn(AC)₂吸附在具有>C=O活化中心的活性恢复炭载体上而组成的复合催化剂。不同活性炭具有不同的最佳Zn(AC)₂载量(即单层吸

附量)。在物料严格净化和合理的工艺条件下,触媒正常老化的最主要原因是 $Zn(AC)_2$ 的升华、脱吸和分解,使 $Zn(AC)_2$ 载量低于单层吸附量,尤其高温反应更加严重。

据福建维尼纶厂1978年七月测定,不同反应温度下椰核触媒中 $Zn(AC)_2$ 截量与对应 STY 值如下:

项 目	新 触 煤	174℃	185℃	196℃
$Zn(AC)_2$ 含 量	36%		22.77%	21.92%
STY		0.95	0.85	0.75

从表中得知,防止 $Zn(AC)_2$ 的升华对维持触媒活性具有实际意义,有人做了在 $Zn(AC)_2$ 活性炭触媒中加入 $ZnCl_2$ 的实验^[1]:当不加入 $ZnCl_2$ 时,经10小时反应,就有10.4% $Zn(AC)_2$ 升华,而当加入 $ZnCl_2$ 时,在同样反应条件下,仅有0.8% 升华。据此,在生产中加入超载量的 $Zn(AC)_2$ 触媒以弥补老化触媒因 $Zn(AC)_2$ 严重升华而造成单层吸附量之不足,有可能达到复活老化触媒的目的。

(二) 煤触交换本质上是对反应中的触媒起复活再生作用,而不是简单的活性代数加和弥补;

对于触媒交换的作用,人们^[1]向来认为仅是用于维持反应触媒的活性。若触媒交换仅是活性的代数加和弥补,则触媒交换后,体系 STY 净改变值理应服从以下关系:

设 Y 为触媒活性 (STY)

$$\Delta y_t = \Delta y^\circ t - \frac{V}{V_0} \sum_{t=1}^t \Delta y'(t) - \Delta y_t'' - Y_t''' \dots\dots\dots ①$$

式中: Δy_t 为新旧触媒交换后体系中触媒活性平均净增加值。

ΔY° 为新交换触媒平均弥补体系中触媒活性的增加值。因为交换是以一定温差的触媒进行的,据 Arrhenius 定律, T_1 温度的新触媒给 T_2 温度的反应触媒交换,其初始活性 $y^\circ(T_2)$ 应为:

$$Y_{T_2}^\circ = e^{E \left(\frac{1}{RT_1} - \frac{1}{RT_2} \right)} \times y^\circ(T_1) \dots\dots\dots ②$$

式中: R 为气体常数; T_1 、 T_2 为温度 [°K];

E 为反应活化能。该反应 $E = 16.1$ [KCal/mcl]

(设 E 与 T 无关)。

$$\text{则 } \Delta Y^\circ = \frac{V}{V_0} \times e^{E \left(\frac{1}{RT_1} - \frac{1}{RT_2} \right)} \times y^\circ(T_1) \dots\dots\dots ③$$

t 为反应经历时间 (天);

V 为新交换触媒的体积 [m³];

V_0 为反应器中触媒内存量 [m³];

$\Delta Y'(t)$ 为新交换触媒经 t 时间反应活性下降平均使体系中触媒活性下降值:

$$\Delta y'(t) = y^\circ(T_2) (1 - e^{-K_p t}) \dots\dots\dots ④$$

式中: $y^{\circ}(T_2)$ 为 $t=0$ 时新触媒在 T_2 温度下活性。

K_P 为 T_2 下触媒“中毒”系数 (在稳定生产下仅与 T 有关)

$\Delta Y^{\circ} \times t - \frac{V}{V_0} \sum_{t=1}^t \Delta Y' t$: 为新交换触媒平均弥补体系

中触媒活性的实增加值;

$\Delta Y''(t)$ 为 t 天后体系旧触媒活性 (STY) 下降值;

$\Delta Y''(t) = Y^{\circ}(T) (1 - e^{-K_P t}) \dots\dots\dots ⑤$

式中: $Y^{\circ}(T)$ 为 $t=0$ 时 T_2 温度反应触媒活性;

K_P 、 t 意义同上;

$\Delta Y'''$: 为每天卸出触媒使体系触媒平均活性下降值;

表 1、 Δy_t 与 t 关 系

t (天)	Δy°	$\Delta y^{\circ} \times t$	$\Delta y'(t)$	$\frac{V}{V_0} \sum_{t=1}^t \Delta y'$	$\Delta y_t''$	Δy_t	$\Delta y_t''' - \sum_{t=1}^t \frac{V}{V_0} y_t$	Δy_t
0	0.011							
1		0.0110	0.009705	3.01×10^{-5}	0.00618	0.8438	0.00696	-0.00222
2		0.022	0.01934	2.40×10^{-4}	0.0123	0.8377	0.0207	-0.00434
3		0.033	0.02892	4.73×10^{-4}	0.0185	0.8316	0.0207	-0.00667
4		0.044	0.03842	7.95×10^{-4}	0.0245	0.8255	0.0275	-0.00879
5		0.055	0.04785	1.19×10^{-3}	0.0305	0.8195	0.0343	-0.01097
6		0.066	0.05721	1.66×10^{-3}	0.0364	0.8136	0.0410	-0.01310
7		0.077	0.06651	2.21×10^{-3}	0.0424	0.8077	0.0477	-0.01524
8		0.088	0.07574	2.84×10^{-3}	0.0482	0.8016	0.0543	-0.01734
9		0.099	0.08489	3.54×10^{-3}	0.0541	0.7960	0.0609	-0.01946
10		0.110	0.09398	4.31×10^{-3}	0.0598	0.7902	0.0674	-0.02153
11		0.121	0.1030	5.16×10^{-3}	0.0656	0.7844	0.0739	-0.02363
12		0.131	0.1120	6.09×10^{-3}	0.0713	0.7787	0.0803	-0.02569
13		0.143	0.1209	7.08×10^{-3}	0.0769	0.7730	0.0867	-0.02767
14		0.154	0.1297	8.15×10^{-3}	0.0829	0.7674	0.0930	-0.0300
15		0.165	0.1385	9.30×10^{-3}	0.0882	0.7618	0.0993	-0.03173

$$\Delta Y'' = \sum_{t=1}^t \frac{V}{V_0} \times Y_t \dots\dots\dots \textcircled{6}$$

式中：V°、V、t 意义同上；
y_t为t天体系中触媒活性（略去触媒交换时新加入触媒被卸出那部份时 STY 影响。y_t=Y°(T)e^{-K_pt}

现以实际生产中两实例，依式①计算Δy_t与t的关系加以论证；

例一，正常中温（185℃）反应

已知：t=0时y°(185℃)=0.85；V°=40m³；新交换触媒Y°(175℃)=0.90
K_p(185℃)=0.0073；交换率为1%（即0.33m³/day）
据Anhenius定律求得Δy°(T₂)=1.335

依式①计算结果列表1

表2 Δy_t 与 t 关系

t (天)	Δy°	Δy°×t	Δy'(t)	$\frac{V}{V_0} \sum_{t=1}^t \Delta y'_t$	Δy''(t)	y _t	$\Delta y'' = \frac{V}{V_0} \sum_{t=1}^t y_t$	Δy _t
0	0.03571							
1		0.03517	0.0386	0.0006367	0.01427	0.7857	0.01296	0.00784
2		0.0714	0.0766	0.001901	0.02829	0.7717	0.02570	0.01551
3		0.1071	0.1138	0.003779	0.04206	0.7580	0.03820	0.02306
4		0.1428	0.1504	0.006260	0.05558	0.7444	0.05049	0.03047
5		0.1786	0.2215	0.009334	0.08190	0.7312	0.06255	0.03786
6		0.2143	0.2215	0.01300	0.08190	0.7181	0.07440	0.0450
7		0.2500	0.2562	0.01722	0.09470	0.7053	0.08604	0.05204
8		0.02857	0.2902	0.02200	0.1073	0.6927	0.09747	0.05893
9		0.3214	0.3237	0.02746	0.1197	0.6804	0.1087	0.06554
10		0.3571	0.3564	0.03323	0.1318	0.6682	0.1197	0.07237
11		0.3928	0.3887	0.03964	0.1437	0.6563	0.1306	0.07886
12		0.4285	0.4205	0.04658	0.1554	0.6446	0.1412	0.08532
13		0.4643	0.4514	0.05403	0.1669	0.6331	0.1516	0.09177
14		0.5000	0.4821	0.06200	0.1782	0.6218	0.1619	0.0979
15		0.5357	0.5121	0.07043	0.1893	0.6107	0.1720	0.1040

例二：1978八月初改用174℃卸的杏核触媒试验。

已知：反应温度：200℃； $t=0$ 时 $y(200^\circ\text{C})=0.07$ ，

$V^\circ=4\text{m}^3$ ， $y^\circ(174^\circ\text{C})=0.8$ ， $K_p(200^\circ\text{C})=0.018$ ，

交换率2%（即 $0.55\text{m}^3/\text{day}$ ，

据Arrhenius定律求得 $y^\circ(\tau_2)=2.154$ ，

依式①计算结果列表2

从表一计算结果说明：若触媒交换是起活性的代数加和弥补，则1%的交换根本不可能维持触媒的活性，而是边交换活性边依每天0.002速率下降，这是违背生产实际情况的。

从表2得知：若交换是代数加和弥补，则体系活性每天仅能按0.007左右的速率递增，试验15天后，STY最高仅能达0.574，可实际却是STY平均按0.022递增，最高达0.85，稳定于0.80。

以上例子说明：触媒交换本性上可能是起复活再生作用，而不是活性的代数加和弥补。

（三）超载量（多层物理吸附）的 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 活性炭触媒。可以正常的触媒交换，在生产中复活严重老化的触媒：

一定温差的同类触媒（同为椰核触媒）交换固然可起复活再生作用，但从试验前后仅因使用交换触媒不同而引致STY朝相反方向变化这一事实说明超载量的杏核触媒活化再生能力大于非超载量椰核触媒。

$\text{Zn}(\text{AC})_2$ 活性炭触媒活性既与活性炭中 $>\text{C}=\text{O}$ 含量有关（ $>\text{C}=\text{O}$ 量正比于表面），又与活性炭上 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 的吸附量有关。人们曾做过比表面在 $1000^2/\text{g}$ 活性炭比左右的椰核活性炭作为合成VAC触媒载体，其 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 吸附量与VAC空间数率（STY）和HAC转化率的关系实验^[1·2]，结果如图4、图5所示。

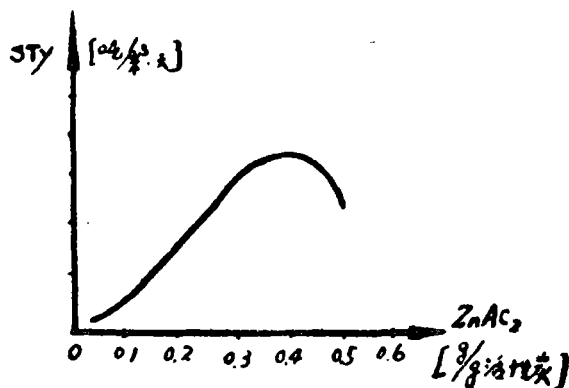


图4. $\text{STYZn} \sim (\text{AC})_2$ 载量关系

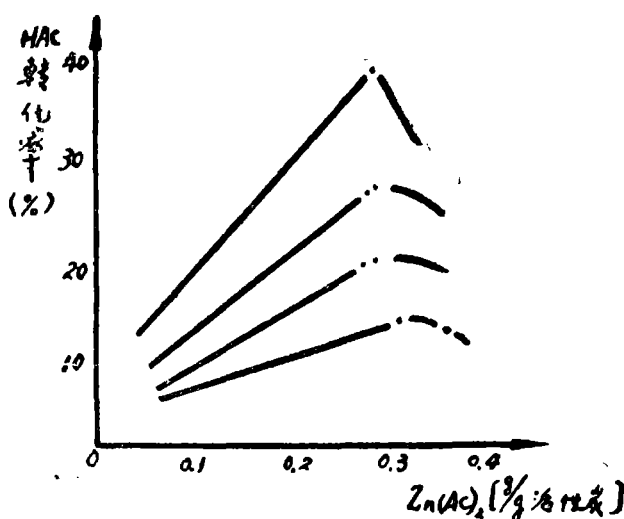


图5. HAC转化率~Zn(AC)₂载量关系

从图中得知: Zn(AC)₂载量在 0.3—0.4g/g活性炭时, STY最高, Zn(AC)₂<0.3g (低于单层吸附量, Zn(AC)₂>0.4g (多层物理吸附), STY均不高。据此, 椰核触媒配制工艺条件定为 Zn(AC)₂载量0.36g/g活性炭左右。杏核活性炭比表面较椰核活性炭小 1/3左右 (实验测得椰核比表面为1015m²/g, 杏核比表面为661.7m²/g^[6]), 但福建维尼龙厂杏核触媒配制工艺指标仍为 0.36g/g活性炭。显然, 杏核触媒中 Zn(AC)₂载量>单层吸附量, 故在相同条件下, 杏核触媒中Zn(AC)₂的多层吸附量大于椰核的。因物理吸附能较低 (5—10KJ/mol), 故杏核触媒中游离Zn(AC)₂分子较椰核的多, 这就为弥补老化触媒中Zn(AC)₂载量低于单层吸附量提供了更有利的条件, 所以超载量的 Zn(AC)₂活性炭触媒具有更强的活化再生能力。

(四) 对老化触媒复活再生本质的初步剖析:

Zn(AC)₂活性炭触媒是由24—43目活性炭为载体且或为复合催化剂。由于每个活性炭微粒其比表面 (>C=O量) 及吸附Zn(AC)₂量各有差异, 故其活性也各有差异。对于大量活性不同的触媒微粒, 其活性应服从 Boltzmann 能量分布律:

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{1}{RT} e^{-E/RT} dE$$

式中: $\frac{dN_E}{N}$ 是粒子能量处于E—E+dE的分子占总分子数的百分数。

由曲线可知活性极大或极小的微粒数均极少。STY即为大量不同活性触媒微粒统计的宏观活性值。

同理, 触媒在反应中正常老化程度也因微粒而异。就每个微粒而言, 其活性时刻在变化, 但仍应服从 Boltzmann 分布律, 触媒活性下降为大量触媒微粒活性下降的统计宏观值。触媒交换正是加入新触媒中脱附、游离Zn(AC)₂分子或多层吸附分子对老化触媒微粒或新产生的活化中心的触媒微粒起弥补 Zn(AC)₂ 单层吸附量之不足, 从而起活化再生作用。



图6、Boltzmann能量分布示意图

据试验结果和上述分析、初步结论:

1. 触媒正常交换本质上是起复活再生作用。
2. 采用超载量触媒正常交换可在生产中强化触媒活性或复活、再生严重老化触媒。据此, 当 $K_p > 0.01$, $SiY < 0.5$ 时, 切勿把触媒作为“报废”抛弃, 应分析属严重老化或中毒, 对前者可采用本试验方法挽回。

参 考 资 料

- 〔1〕聚乙烯醇生产工艺: 吉林化工设计院编, 1975年轻工业出版社。
- 〔2〕学习资料: 北京有机化工厂一车间编。
- 〔3〕物理化学: 黄子卿等 高教出版社。
- 〔4〕VAC合成系统挖潜力强化生产调查报告: 浙江大学化学工程专业、北京有机化工厂。
- 〔5〕技术革新汇集: 北京有机化工厂。
- 〔6〕福建维尼纶厂有机车间1978年八、九月份生产简报、VAC合成工段生产记录。