

乙醇一步合成乙酸乙酯催化剂的催化性能

王 俊¹, 蒋庆智¹, 陈红侠¹, 尚德霖¹, 高志茹²

(1. 大庆石油学院 石油化工系, 黑龙江 安达 151400; 2. 大庆石油管理局 技术开发实业公司, 黑龙江 大庆, 163400)

摘 要:对研制的乙醇一步合成乙酸乙酯的催化剂 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoO}/\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行了活性评价. 在 10 mL 微型固定床反应装置上考察了工艺条件对反应的影响. 实验结果表明: Co 的加入提高了催化剂的活性, 适宜的金属质量分数 $w(\text{Cu})$ 为 15%, $w(\text{Zn})$ 为 7%, $w(\text{Co})$ 为 11%; 在常压, 反应温度为 300 °C, 进料空速为 1.5 h^{-1} 的条件下, 乙醇的转化率达到 64.7%, 乙酸乙酯的选择性达到 68.2%, 该催化剂适用于乙醇一步合成乙酸乙酯反应.

关 键 词:乙醇; 乙酸乙酯; 催化剂; 催化性能

中图分类号: TQ203.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1891(2000)04-0084-03

0 引言

乙醇一步合成乙酸乙酯是国外 80 年代开发的新工艺. 1985 年, 美国 UCC 公司采用 CuCrO_2 为催化剂, 使乙醇一步转化为乙酸乙酯, 该催化剂在工业装置上可连续运行 18 个月^[1]. 该催化体系对原料中的水分很敏感, 当水的质量分数增至 5% 时, 乙酸乙酯收率从 26.3% 下降至 9.4%, 需大量 H_2 保护以防止结焦. 由于反应机理的不同, 实现该反应的催化剂也不同. 文献[2]中报道的“氧化酯化”机理采用的是 Sb-Mo 催化体系; 文献[3]中报道的“二次脱氢”机理采用的是 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 笔者采用过渡金属 Co 对 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 型催化剂调变^[4], 分析了该催化剂对乙醇的转化率和乙酸乙酯的收率的影响.

1 催化剂活性的评价

采用 10 mL 微型连续流动式固定床反应装置评价催化剂的催化性能, 采用北京分析仪器厂生产的 3700 型气相色谱进行分析, 用美国惠普公司生产的 3394 型积分仪进行修正面积归一.

2 结果分析

2.1 金属组分对催化剂催化性能的影响

2.1.1 Cu 的影响

以 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂, 在 300 °C, 常压, 空速为 1.5 h^{-1} 的条件下, 采用轮换因子法考察了 Cu 的质量分数对乙醇一步合成乙酸乙酯催化剂催化性能的影响, 实验结果见图 1.

由图 1 可以看出, 乙醇的转化率和乙酸乙酯的选择性开始时随着 $w(\text{Cu})$ 的增加而增大, 而后趋于平缓, 当 $w(\text{Cu})$ 增加到 15% 时, 达到最大值; 当 $w(\text{Cu})$ 大于 15% 后, 由于催化剂的脱氢活性中心增加, 导致乙醛的质量分数增加, 同时由于歧化活性中心的减弱, 致使乙酸乙酯的选择性下降.

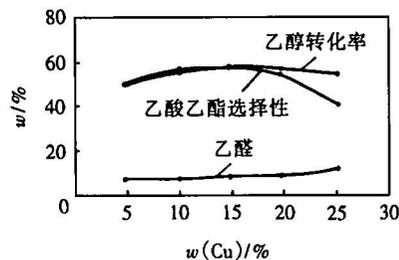


图 1 Cu 的质量分数对催化剂性能的影响

收稿日期: 2000-04-19; 审稿人: 马春曦

作者简介: 王 俊 (1965-), 男, 博士, 讲师, 现从事精细化学品合成及应用方面的研究.

2.1.2 Zn 的影响

保持 $w(\text{Cu})$ 为 15%, 在 300 °C, 常压, 空速为 1.5 h^{-1} 的条件下, 考察 $w(\text{Zn})$ 对催化剂性能的影响, 实验结果见图 2.

$w(\text{Zn})$ 对催化剂性能的影响与 Cu 相似, 即当 $w(\text{Zn})$ 达 7% 时, 乙醇转化率和乙酸乙酯选择性达到最大值. $w(\text{Zn})$ 过高时, 抑制了脱氢活性中心, 由于 $w(\text{Zn})$ 对 $w(\text{乙醛})$ 影响很小, 说明歧化活性中心也受到了抑制, 即酸碱中心不能较好地匹配.

在分别考察了 Cu, Zn 质量分数对催化剂性能的影响之后, 确定出适宜的 Cu, Zn 质量分数分别为 15% 和 7%.

2.1.3 Co 的影响

固定 $w(\text{Cu})$ 与 $w(\text{Zn})$ 分别为 15% 和 7%, 在 300 °C, 常压, 空速为 1.5 h^{-1} 相同工艺下, 考察 Co 的加入及其质量分数对催化剂性能的影响, 实验结果见图 3.

由图 3 可以看出, Co 的加入明显地提高了乙醇的转化率和乙酸乙酯的选择性, 当 $w(\text{Co})$ 为 11% 时, 两条曲线均出现极大值; 从乙醛质量分数的曲线也可以看出, Co 的加入明显地降低了中间产物 $w(\text{乙醛})$, 这是由于金属 Co 的加入, 在增加脱氢性能的同时, 又提供了歧化中心, 结果是 $w(\text{乙醛})$ 降低, 而乙醇的转化率和乙酸乙酯的选择性增加. 在 Cu, Zn, Co 的质量分数分别为 15%, 7% 和 11% 的条件下, 乙醇的转化率达到 64.7%, 乙酸乙酯的选择性达到了 68.2%.

2.2 工艺条件对反应的影响

不同温度和空速对主要产物的影响曲线见图 4, 图 5.

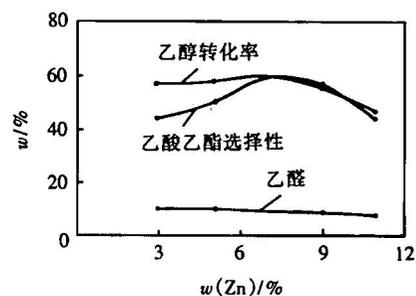


图 2 Zn 的质量分数对催化剂性能的影响

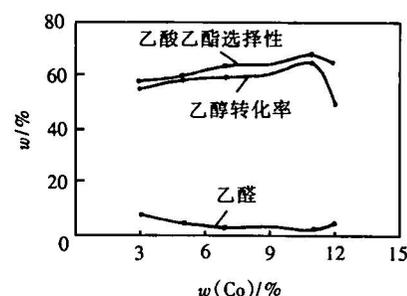


图 3 Co 的质量分数对催化剂性能的影响

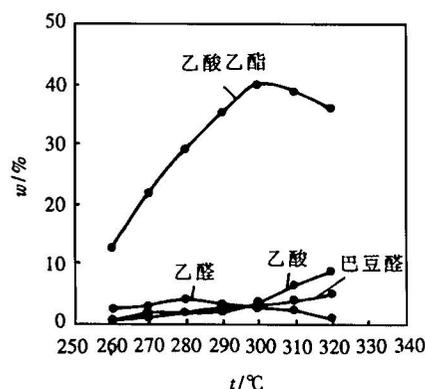


图 4 不同温度对主要产物的影响

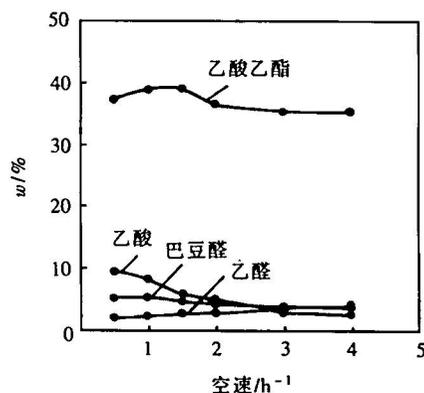


图 5 不同空速对主要产物的影响

从图 4 可以看出, $\text{CoO}/\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在相当宽的温度范围内对合成乙酸乙酯具有催化活性. 主要副产物为乙醛、乙酸和巴豆醛, 其中巴豆醛是由乙醛经 Aldol 缩合而生成的, 即



由于使用 $\text{CoO}/\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂时, 反应机理为“脱氢歧化酯化”, 当温度超过 300 °C 时, 乙酸乙酯的收率下降, 乙酸的质量分数明显增加, 即温度过高不利于乙酸乙酯的合成.

图 5 的空速曲线表明, 空速对乙酸乙酯的收率几乎没有影响, 说明在 300 °C 下, 乙醇和乙酸酯化生成乙酸乙酯的反应在 $\text{CoO}/\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂所提供的酸中心上很容易实现. 在低空速时, 乙醛的质量分

数低,说明接触时间长有利于乙醛的歧化.

3 结论

(1)金属 Co 的加入明显地提高了 $\text{CoO/CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性,适宜的金属含量 $w(\text{Cu})$ 为 15%, $w(\text{Zn})$ 为 7%, $w(\text{Co})$ 为 11%.

(2)乙醇在 $\text{CoO/CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上一步合成乙酸乙酯适宜的工艺条件为:常压,反应温度 300 $^\circ\text{C}$,空速为 1.5 h^{-1} .

(3)在最佳工艺条件下,乙醇的转化率达到 64.7%,乙酸乙酯的选择性达到 68.2%.

参考文献:

- [1] Keen B T. A method to convert primary alkanols to their corresponding esters[P]. EP:201105,1986-05-09.
- [2] 王连池,江口浩一,荒井弘通,等. 乙醇氧化酯化反应中 Sb-Mo 二元氧化物催化剂的复合效果[J]. 石油化工,1990,19(12):797~801.
- [3] Elliott D J, Pennella F. The Formation of Ketones in the Presence of Carbon Monoxide over $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ [J]. Journal of Catalysis, 1989, 119:359~367.
- [4] 王 俊,蒋庆智,车燕娜,等. 乙醇一步合成乙酸乙酯催化剂的制备和表征[J]. 大庆石油学院学报,2000,24(4):