# 杂质影响下草酸酯加氢反应工艺调控优化方案研究

包永新
国能榆林化工有限公司　陕西　榆林　719302

**摘　要：**草酸酯加氢制乙二醇受原料及循环杂质（甲醇、碳酸二甲酯、有机酸、水、微量硫氯）持续干扰，引发Cu基催化剂活性衰减、床层压差上涨、选择性下滑及精馏能耗升高。基于国能榆林乙二醇装置运行数据，剖析单/多杂质耦合下催化剂积碳、活性位毒化、载体损坏规律。经长期验证，优化体系可有效削弱杂质负面影响，催化剂周期延长，粗乙二醇副产物降低，加氢蒸汽消耗同步下降，为同类装置杂质管控提供工程参考。

**关键词：**杂质影响；草酸酯加氢反应工艺调控；原料杂质；优化方案；长周期运行

引言：乙二醇是重要的基础化工原料，草酸二甲酯加氢合成乙二醇是绿色高效的主流制备工艺。工业生产中原料固有杂质、运行衍生杂质会持续干扰反应体系，破坏催化剂活性位点、加剧积碳失活，制约装置长周期稳定运行。

本文立足加氢装置现场生产实际，依托DCS在线监测数据、月度物料全组分分析、催化剂更换前后运行对标台账，重点梳理各类杂质的现场危害特征，建立以氢酯比为核心的多工艺参数协同调控标准，配套原料预处理、系统杂质持续脱除、工况动态补偿全流程管控措施，从源头降低杂质劣化影响，实现加氢工序提质、节能、稳运行多重目标。

## 1 草酸酯加氢工业运行及杂质基础特征

### 1.1 工业加氢反应实际运行机理与装置工况特征

本装置加氢单元采用列管式固定床反应器，内部分段装填铜硅加氢催化剂，DMO与氢气混合预热后进入床层，在190～210℃、3.0～3.2MPa工况下发生串联加氢反应：DMO先加氢生成中间产物乙醇酸甲酯（MG），MG进一步完全加氢得到乙二醇。

工业连续运行区别于实验室间歇反应，存在三大固有工况特点：一是装置负荷随上游合成气供给、DMO产能动态波动；二是循环氢气持续回用，甲醇、轻酯类杂质随循环气不断富集，无法完全一次性脱除；三是反应器轴向、径向存在温差、物料偏流，杂质易在床层热点区域聚集，加剧局部催化剂中毒、积碳[1]。

催化剂依靠$Cu^0$完成氢气解离、$Cu^+$极化活化DMO酯基，二者协同配比直接决定转化效率；杂质吸附会破坏两种活性组分平衡，是现场催化剂提前失活、床层压差上涨的根本诱因。从现场运行规律来看，氢酯比是抵御杂质干扰、稳定转化深度最关键的可调工艺变量，杂质超标工况下仅依靠温度、空速调整无法抵消活性损失，必须配套氢酯比联动修正。

### 1.2 加氢系统杂质现场来源与组分分类

结合DMO进料色谱分析、循环氢气组分分析、粗乙二醇液相全分析数据，将体系杂质分为三大类：

1.DMO原料固有杂质

草酸二甲酯减压精馏分离不彻底，持续携带甲醇、碳酸二甲酯、微量水、微量草酸/乙酸等酸性组分；装置负荷波动、精馏塔回流比不足时，杂质含量会成倍上涨，是加氢系统杂质最主要来源。行业常规管控指标：DMO进料总杂质 ≤ 2.0%，现场来料波动区间0.8%～2.6%。

2.系统循环衍生杂质（加氢工段内部生成富集）

氢酯比偏低、局部缺氢工况下DMO不完全加氢生成MG、甲氧基乙酸甲酯；高温环境下甲醇与酯类发生酯交换、脱水反应生成二甲醚、环状二氧戊环；上述中间产物随未转化物料循环返回反应器入口，持续累积形成内源杂质。

3.间歇性外源微量杂质（设备运维、公用工程带入）

换热器、管线腐蚀微量硫、氯组分；设备检修残留润滑油、冲洗溶剂；PSA氢气提纯系统波动带入微量CO、$CO_2$；此类杂质虽含量低，但对Cu基催化剂存在不可逆毒化作用，单次超标即造成活性永久性衰减[2]。

### 1.3 杂质影响下装置实际运行评价指标

1.反应转化指标：DMO单程转化率、乙二醇选择性、MG中间产物生成量；MG含量升高直接代表杂质干扰加剧、加氢深度不足。

2.设备运行指标：反应器进出口压差上涨速率、循环氢气压缩机平均运行负荷、预热蒸汽单耗。

3.催化剂长周期指标：催化剂稳定运行时长、更换频次、单次装填周期内活性衰减幅度。

4.产品品质指标：聚酯级乙二醇合格率、紫外透光

率、精馏塔副产品外采量（杂质越多，精馏分离负荷越高，副产品采出量越大）。

## 2 各类杂质对加氢装置的现场劣化影响规律

### 2.1 单一组分杂质对加氢反应性能的影响

1.轻组分醇类杂质（甲醇、乙醇等）在催化剂表面与DMO竞争吸附，占据活性位点，降低DMO表观转化率；同时醇类可促进酯交换副反应，生成烷基草酸酯，轻微增加EG选择性但因稀释效应导致时空收率明显下降，其影响程度随醇含量增加呈非线性加剧。

2.碳酸酯类杂质（碳酸二甲酯等）通过其羰基氧与$Cu^{+}$位点配位络合，形成强化学吸附物种，可逆地毒化活性中心；该抑制作用随杂质浓度升高而增强，当碳酸二甲酯质量分数超过0.5%时，DMO转化率降幅可达10%～15%，且该毒化效应在氢分压较低时更为显著。

3.有机酸类杂质（草酸、乙酸等）的酸性质子可促进C-O键酸催化裂解，加剧乙醇酸甲酯及EG深度氢解生成低碳醇的副反应路径，同时酸与Cu基催化剂作用溶出部分Cu物种，导致活性组分流失，选择性和稳定性同步劣化[3]。

### 2.2 多杂质共存耦合叠加的装置运行表现

实际工业系统不存在单一杂质工况，多组分杂质共存时呈现两类耦合效应：

1.协同强化劣化效应（最常见工况）

有机酸+碳酸二甲酯、水+含硫杂质组合，危害程度远高于单一杂质叠加总和：酸性组分促进碳酸酯分解，生成更多吸附型毒物；水分加速载体腐蚀，杂质更容易沉积在孔道内部；装置年度检修前杂质累积高峰期，该耦合效应突出，表现为压差快速上涨、乙二醇选择性连续下滑。

2.拮抗缓冲效应（少量甲醇与碳酸酯共存）

适量甲醇可轻度溶解催化剂表面沉积的酯类杂质，缓解孔道堵塞，但甲醇占比过高会加剧氢气稀释、抬高输送能耗，现场管控需平衡二者关系，不依靠大量甲醇稀释抵消碳酸酯危害。

在装置常规运行总杂质区间1.0%～2.5%条件下，若未配套针对性工艺调整，DMO单程转化率下降7%～16%，乙二醇收率降低4%～11%，循环压缩机能耗上涨12%以上，精馏系统蒸汽消耗同步上升，杂质长期累积会使催化剂更换周期缩短40%左右。

### 2.3 杂质引发催化剂劣化的现场直观特征

结合本装置多批次催化剂拆检、床层压差监测结果，总结三类杂质诱导劣化现场表现：

1.表层积碳堵塞：MG、碳酸酯类杂质在催化剂表面聚合形成稠环沉积物，反应器入口压差上涨速率明显高于出口，拆检可见催化剂表层覆盖黑色碳层；

2.活性铜组分烧结流失：水、酸性、硫氯杂质破坏金属-载体界面，运行中后期催化剂晶粒长大，同等氢酯比条件下转化效率持续走低；

3.载体粉化破碎：水分长期侵蚀载体骨架，催化剂出现粉化颗粒，随物料流动堵塞反应器列管、加氢产物过滤器。

### 2.4 杂质干扰下工艺参数联动变化规律

杂质浓度波动会同步改变系统最优操作窗口：杂质超标后，原有稳态氢酯比、温度、空速参数不再适配反应需求；若维持原有参数不变，转化深度不足、副产物激增；单纯提高温度易加剧热结焦，单纯降低空速会延长杂质床层停留时间、加重积碳；唯有以氢酯比为核心标尺，联动调整温度、压力、负荷空速，才能平衡杂质带来的负面作用。

## 3 杂质影响下草酸酯加氢反应工艺调控优化方案

全部方案为本车间现场落地实操措施，分为负荷/杂质波动动态调整、前端杂质预处理、系统长效防护三大板块，无实验室模型、响应面仿真等虚拟试验内容。

### 3.1 杂质、装置负荷双向波动下动态联动调节机制

针对上游来料杂质突增、装置升降负荷、循环氢气纯度波动等非稳态工况，建立DCS自动串级调节+班组人工微调双重管控机制：

1.来料杂质瞬时超标（总杂质涨幅＞0.5%）

调节逻辑：5min内小幅上调循环氢气量，氢酯比同步提升8～12个单位，温度上调1～2℃；待来料杂质回落至正常区间后，分步降低氢酯比，避免长期高氢运行增加能耗。

2.装置升降负荷同步匹配杂质管控

降负荷操作：先下调DMO进料量，再小幅降低循环氢气，控制氢酯比不低于对应杂质档位下限；

提负荷操作：预先提升循环氢气量，抬高基准氢酯比，补足氢源，避免负荷提升后氢不足加剧杂质劣化与不完全加氢[4]。

3.循环氢气纯度下滑（系统轻杂质富集）

加大PSA提氢单元解析气排放量，提高产品氢气纯度，同步小幅上调氢酯比，提升有效氢气分压，削弱杂质竞争吸附作用。

### 3.2 原料前端深度预处理，从源头削减杂质带入

1.草酸二甲酯精馏系统优化

调整减压精馏塔进料塔板位置、增大轻组分侧线采出量，严格管控塔顶甲醇、碳酸二甲酯采出负荷；来料水含量控制＜80ppm，有机酸总含量＜50ppm，将加氢

进料总杂质稳定控制在1.5%以内，减少高杂质工况出现频次。

2.循环氢气提质改造

扩容PSA提氢装置，增加吸附塔处理负荷，脱除循环气中CO、$CO_2$、$CH_4$甲醇等杂质，产品氢气纯度稳定≥99%；减少循环系统内源杂质富集，同等转化需求下可降低基准氢酯比10～15，显著削减循环压缩机能耗。

3.3 催化剂长效防护与系统杂质持续脱除配套措施

1.催化剂分段装填优化

采用1/3压片型抗毒催化剂+2/3常规挤条催化剂分层装填，反应器前段装填抗毒载体，优先吸附来料杂质，保护后端主催化剂活性位点；本装置实施后，床层压差上涨速率降低50%，催化剂整体运行周期延长[5]。

2.系统循环氢气纯度管控细则

制定班组定期操作标准：每天根据循环氢气分析结果，调整弛放气量，减少MG、环状醚类杂质返回加氢系统，避免杂质长期闭环循环。

3.催化剂运行全周期氢酯比精细化修正

催化剂运行初期（0～8个月）活性充足，杂质耐受度高，采用各档位氢酯比下限，降低能耗；运行中后期（8个月以上）活性衰减，同等杂质条件下将氢酯比基准上调10个单位，补偿活性损失，避免转化不足造成杂质循环累积。

**4 优化方案工业应用效果与降耗收益**

4.1 杂质干扰改善与反应转化提升效果

连续12个月优化方案对标运行数据（优化前为原粗放操作模式，优化后执行整套杂质调控体系）：

1.DMO单程转化率稳定维持95%以上，较优化前提升2～3个百分点；中间产物MG平均含量由0.2%降至0.1%以下，不完全加氢副产物大幅减少；

2.乙二醇选择性提升3%～5%，聚酯级乙二醇合格率由97%提升至100%，精馏塔副产品外采量下降5%，后端分离蒸汽消耗同步降低；

3.催化剂床层压差月度涨幅由0.08MPa降至0.03MPa以内，催化剂完整运行周期由8个月延长至13个月，年度催化剂采购、装填运维成本大幅下降。

4.2 加氢单元公用工程能耗降低成效

整套调控方案以氢酯比精准管控为核心，配合前端杂质预处理，切断杂质引发的能耗恶性循环，现场月度能耗对标：

1.氢气循环压缩机平均负荷下降11%～16%；

2.进料预热中压蒸汽单耗下降7%～10%，大幅削减过量杂质、过量氢气升温带来的无效热耗；

3.温控调节阀调节频次减少60%，辅助设备动态调节能耗显著降低；

4.因杂质超标被迫降负荷生产的频次全年减少85%，装置产能释放充分，单位产品综合能耗持续走低。

4.3 方案工业适配性与投入收益分析

本优化体系分为工艺操作优化与PSA技改两部分：

1.工艺参数动态调控方案无需设备投资，仅完善班组操作卡、新增在线杂质联锁调节逻辑，落地成本极低；

2.PSA扩能改造技改总投入可控，依托催化剂寿命延长、能耗下降、产品优级品率提升带来的年度综合收益，1年内即可收回改造投入；

3.全部管控措施适配40万吨级固定床加氢装置，操作流程贴合化工班组标准化作业，无复杂实验室精密操作，可直接复制应用于同规模煤制乙二醇在役装置。

**结束语**

煤制乙二醇加氢长期运行表明，原料及循环体系中甲醇、碳酸酯、有机酸、水及微量毒物等杂质累积是催化剂失活、副产物增加及能耗升高的主因。基于现场数据，梳理杂质劣化演变与耦合机制，构建以氢酯比为核心、兼顾杂质浓度与负荷的多参数动态调控策略，配套前端预处理、循环氢气提纯、抗毒装填及杂质定期外排的全流程管控措施。

优化后显著削弱杂质干扰，稳定草酸二甲酯转化深度，减少乙醇酸甲酯等不完全加氢产物累积，同步延长催化剂周期、降低蒸汽消耗、提升乙二醇品质。体系依托现有DCS即可实施，投入小、实操性强，为国内同类装置杂质管控与提质节能提供可直接落地的工程参考。

**参考文献**

[1]周静红,伦国栋.碳酸二甲酯杂质对草酸二甲酯加氢铜基催化剂的可逆毒化作用[J].化工学报,2022,73(08):3512 3521.

[2]徐爱军,高毅,桑良玉.煤制乙二醇加氢系统循环富集杂质的生成规律与工艺控制[J].中氮肥,2025(05):70 73.

[3]杜佳奇,李文龙,王佳杰,等.草酸二甲酯加氢过程中$Cu/SiO_2$催化剂失活机制研究[J].低碳化学与化工,2026,51(05):54 60.

[4]王保伟,刘佳.草酸酯加氢长周期运行中氢酯比动态调控及杂质耦合抑制策略[J].化工进展,2023,42(11):5723 5732.

[5]孔祥鹏.RaneyCu催化剂催化草酸二甲酯加氢反应失活与活性再生[J].工业催化,2023,31(06):45-50.