

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

草酸二甲酯加氢过程反应-传递耦合的双尺度模拟及乙醇酸甲酯选择性调控

汤皓远, 周静红, 李伟, 曹约强, 周兴贵

(华东理工大学化学工程与低碳技术全国重点实验室, 上海 200237)

摘要: 草酸二甲酯 (DMO) 加氢制乙醇酸甲酯 (MG) 属于典型串联反应体系, 目标产物选择性受反应动力学与传递过程协同控制。针对工业固定床反应器中颗粒内扩散及床层尺度传递耦合作用机制尚不明确的问题, 本文建立了床层-颗粒双尺度二维模型, 系统研究了催化剂粒径、径向温度梯度及操作条件对反应性能的影响。结果表明, 催化剂粒径可通过耦合调控颗粒内扩散与床层内反应物分布, 改变主、副反应竞争关系, 其中 5 mm 颗粒表现出较优综合性能; 径向温度梯度通过强化主、副反应对温度的响应差异, 在截面上形成有利于 MG 保留的选择性分区; 操作条件通过影响反应速率、停留时间及组分分布调控反应与传递匹配, 在进料温度 483.15 K、液时空速 0.75 h⁻¹ 和氢酯比 20 条件下能获得最高 MG 收率。研究揭示了 DMO 选择性加氢过程中多尺度反应-扩散耦合规律, 可为工业反应器内的催化床层结构设计及操作过程优化提供理论依据。

关键词: 草酸二甲酯加氢; 乙醇酸甲酯; 双尺度耦合模型; 反应-扩散耦合; 选择性调控

中图分类号: TQ 203.2

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-11

Deciphering the reaction-diffusion coupling by dual-scale simulation for regulating selectivity of methyl glycolate in dimethyl oxalate hydrogenation

TANG Haoyuan, ZHOU Jinghong, LI Wei, CAO Yueqiang, ZHOU Xinggui

(State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-carbon Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The hydrogenation of dimethyl oxalate (DMO) to methyl glycolate (MG) is a typical tandem reaction system, in which the selectivity of the target product is governed by the interplay between reaction kinetics and transport processes. To clarify the coupled effects of intraparticle diffusion and bed-scale transport in industrial fixed-bed reactors, a two-dimensional bed-particle dual-scale model was developed. The effects of catalyst particle size, radial temperature gradient, and operating conditions on reaction performance were systematically investigated. The results show that catalyst particle size alters the competition between the main and the side reactions by coupling intraparticle diffusion with reactant distribution along the bed, with 5 mm particles exhibiting optimal overall performance. The radial temperature gradient enhances the differential temperature sensitivity of the main and side reactions, leading to a spatial selectivity distribution favorable for MG preservation across the reactor

收稿日期: 2026-04-29 修回日期: 2026-07-14

通信作者: 周静红 (1971—), 女, 博士, 教授, jhzhou@ecust.edu.cn

第一作者: 汤皓远 (1999—), 男, 硕士研究生, haoyuan_tang@foxmail.com

基金项目: 国基金面上项目 (22478106)

引用本文: 汤皓远, 周静红, 李伟, 曹约强, 周兴贵. 草酸二甲酯加氢过程反应-传递耦合的双尺度模拟及乙醇酸甲酯选择性调控[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1–11

Citation: TANG Haoyuan, ZHOU Jinghong, LI Wei, CAO Yueqiang, ZHOU Xinggui. Deciphering the reaction-diffusion coupling by dual-scale simulation for regulating selectivity of methyl glycolate in dimethyl oxalate hydrogenation[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1–11

cross-section. Operating conditions influence the matching between reaction and transport processes by altering reaction rate, residence time, and component distribution; optimal performance is achieved at a feed temperature of 483.15 K, a liquid hourly space velocity of 0.75 h^{-1} , and a relatively low hydrogen-to-ester ratio. This study elucidates the multiscale reaction-diffusion coupling in DMO selective hydrogenation and provides a theoretical basis for catalyst bed design and operation optimization in industrial fixed-bed reactors.

Keywords: dimethyl oxalate hydrogenation; methyl glycolate; dual-scale coupled model; reaction-diffusion coupling; selectivity regulation

引 言

乙醇酸甲酯(MG)是一类重要的含氧精细化学品,在可降解材料及高附加值化学品合成中具有广泛应用^[1-5]。传统MG制备工艺主要依赖石油路线,存在反应条件苛刻、经济性较差等问题^[6-7]。相比之下,以煤基合成气经草酸二甲酯(DMO)选择性加氢制备MG的工艺,因其原子经济性高、反应条件温和等优势,更契合我国“富煤、贫油、少气”的能源结构特征,为MG的绿色、高效合成提供了一条极具前景的替代方案^[8-11]。

DMO加氢过程属于典型串联反应体系,DMO首先转化为MG,而后MG继续加氢生成乙二醇(EG)。由于深度加氢在热力学上更为有利,中间产物MG难以有效积累^[12]。因此,在保证高转化率的同时抑制MG进一步转化,是该体系面临的关键问题。从反应工程角度看,中间产物选择性由主、副反应速率之间的竞争所决定,而该竞争关系不仅取决于本征动力学,还受到传热、传质及停留时间分布等因素的共同影响^[13]。在固定床反应器中,传热、传质与化学反应高度耦合,使串联反应路径在空间上的演化更加复杂。因此,该体系本质上存在反应与传递过程共同控制的中间产物选择性调控问题,仅从本征动力学角度难以全面解释工业固定床中目标产物MG选择性的形成规律。

目前,针对DMO加氢反应的研究主要集中于催化剂设计及其本征性能优化,通常通过调控载体效应^[14-15]、电子效应^[16-18]和粒径效应^[19-21]来提升催化活性与产物选择性。然而,在实际固定床反应器中,为降低压降通常采用毫米级颗粒催化剂,由此将引入显著的颗粒内扩散阻力^[22]。颗粒内扩散不仅影响总体反应速率,还会改变中间产物在颗粒内部的浓度分布,从而影响目标产物的选择性^[23-24]。除颗粒尺度效应外,床层尺度传递环境同样显著影响反应性能。进料温度、压力、液时空速和氢酯比等操作

条件不仅改变反应速率和组分浓度,还通过影响反应热释放、浓度分布及停留时间分布,进一步调控固定床内反应路径的空间演化^[25]。因此,DMO选择性加氢制MG过程的最终性能并非由催化剂本征性质单独决定,而是颗粒内部扩散、床层尺度传热传质以及本征动力学协同作用的结果。

本课题组的前期研究表明^[26-27],扩散过程通过影响中间产物在颗粒内的传递行为,改变反应与扩散之间的竞争关系,从而显著影响DMO加氢反应性能。我们通过制备不同Ag壳层厚度的蛋壳型Ag/SiO₂颗粒催化剂,从实验角度验证了扩散限制对宏观反应性能存在显著影响;并针对Ag/SiO₂催化DMO加氢过程,构建了床层-颗粒双尺度耦合模型,比较了蛋壳型催化剂及均匀性催化剂在单管反应器内的加氢性能,模拟研究表明颗粒内扩散阻力会促进MG在颗粒内部发生深度加氢,从而降低反应器出口的MG选择性。尽管上述研究证明了DMO加氢过程存在显著的扩散效应,但对颗粒尺度扩散与床层尺度传递如何协同调控串联反应路径仍缺乏系统认识。在固定床反应器中,颗粒内扩散与床层尺度传递的协同作用进一步增强了反应路径竞争的复杂性,其内在机制仍有待深入研究。近年来发展起来的床层-颗粒双尺度耦合模型能够同时描述床层尺度的流动、传热传质过程以及颗粒内部的扩散-反应行为^[28],为揭示固定床中多尺度反应-扩散耦合机制提供了有效工具。

基于此,本文针对Ag/SiO₂催化DMO加氢过程,构建了固定床反应器床层-颗粒双尺度耦合模型,系统考察催化剂粒径、径向温度梯度及操作条件对反应性能的影响,重点揭示反应-扩散竞争关系的空间演化规律及其对MG选择性的调控机制。相较于前期工作主要关注催化剂颗粒的活性组分分布变化对其床层出口宏观催化性能的影响,本文进一步从床层轴向与径向分布出发,分析颗粒尺度扩散与床层尺度传递协同作用下主、副反应竞争关系的

演化特征。研究结果可为DMO加氢制MG的催化床层结构与反应器操作优化提供理论依据。

1 反应器模型构建与验证

1.1 反应动力学模型

草酸二甲酯加氢制乙醇酸甲酯的反应方程式如下所示:



由于模型的计算求解需要耦合化学反应,本文采用课题组前期针对Ag/SiO₂建立的DMO加氢本征反应速率表达式^[27],该动力学模型与实验结果具有很好的一致性。

$$r_1 = 4.2225 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{116070}{RT}\right) P_{\text{DMO}}^{0.98} P_{\text{H}_2}^{0.27} \quad (3)$$

$$r_2 = 5.9503 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{137940}{RT}\right) P_{\text{MG}}^{1.49} P_{\text{H}_2}^{0.22} \quad (4)$$

式中 r_i 为反应速率,mmol/(g·h); P_i 为组分分压,MPa; R 为气体常数,J/(mol·K); T 为反应温度,K。

1.2 床层-颗粒耦合模型

考虑到DMO加氢制MG属于典型串联反应体系,中间产物MG的选择性不仅受本征动力学控制,还显著受到固定床反应器内多尺度传递过程的影响,因此本文采用床层-颗粒双尺度耦合方法描述反应器内的反应与传递行为。相较于传统拟均相固定床模型或单颗粒模型,床层-颗粒双尺度模型能够同时表征床层尺度浓度和温度场演化与颗粒内部扩散-反应行为之间的相互作用,更适用于分析DMO加氢过程中多尺度反应-扩散耦合对MG选择性的影响机制。

该模型将固定床反应器划分为流体域与颗粒域两个尺度,并分别描述床层尺度与颗粒尺度上的传递与反应过程。其中,流体域对应固定床反应器内的催化剂床层区域,将床层视为连续多孔介质,采用二维轴对称模型描述流体在床层中的流动、传热与传质过程。该区域主要用于表征反应物和产物在床层轴向及径向上的浓度与温度分布特征。由于DMO加氢属于放热串联反应体系,床层内部同时存在明显的轴向浓度梯度和径向温度梯度,因此需要在床层尺度上考虑对流、扩散及传热过程对反应路径空间演化的影响。颗粒域对应床层中的单个球形催化剂颗粒,主要用于描述颗粒内部的扩散-反应行为。考虑到颗粒内部流体流动较弱,颗

粒域中忽略对流传过程,采用有效扩散模型描述反应物和中间产物在催化剂孔道内的扩散传递,并耦合本征动力学方程计算颗粒内部的反应速率分布。流体域与颗粒域通过颗粒表面的传热与传质边界条件进行耦合:流体域中的组分浓度与温度决定颗粒表面的边界条件,而颗粒内部的反应过程则反向影响床层中的物质与热量分布^[28]。

本文以工业列管式固定床反应器中的单根反应管为研究对象,建立了管径为32 mm、床层高度为1 m的二维床层-颗粒双尺度耦合模型,模型示意图如图1(a)所示。模型详细控制方程、边界条件及参数计算方法参见本课题组前期工作文献^[27]。此外,模型还引入了基于Blender软件生成的催化剂颗粒真实堆积结构所提取的平均径向空隙率分布,以更真实地反映固定床的局部传递特性^[29]。关于球形颗粒固定床径向空隙率分布的实验研究已较为成熟,为检验本文颗粒堆积模拟结果的可靠性,选取应用较为广泛的de Klerk^[30]关联式作为对照。模拟过程中,采用1000个直径为5 mm的球形颗粒,在内径为32 mm的管道中构建固定床模型,图1(b)给出了床层径向空隙率的分布结果,其中横坐标表示无量纲径向位置参数,反映了当前位置距离壁面相当于多少个颗粒尺度。可以看出,模拟所得径向空隙率变化趋势与de Klerk关联式预测结果基本一致,说明所建立的颗粒堆积模型具有较好的准确性。

1.3 模型计算与验证

使用商用软件COMSOL Multiphysics 6.2对建立的床层-颗粒耦合模型进行求解,模拟所用相关参数参见文献^[27]。首先需要对模型进行验证,保证模型的合理性与准确性。图2(a)展示了床层-颗粒耦合模型的网格敏感性分析结果。可以看出,当网格数量增至900后,DMO转化率与MG选择性均不再发生明显波动。这表明此时所选网格密度已满足各自模型的精度要求。为验证床层-颗粒耦合模型的可靠性,本研究针对内径为32 mm的单管反应器装填粒径为2 mm颗粒催化剂,床层高度为5 mm的DMO加氢过程进行了模拟计算,模拟结果与本课题组前期实验数据^[26]进行了对比验证,如图2(b)所示。可以看出,在床层出口处DMO转化率与MG选择性的模拟值与实验值均吻合良好,表明所建立的床层-颗粒双尺度模型可以较好地描述DMO加氢的反应及扩散过程,且模型参数适定,可用于后续的DMO加氢反应过程的多尺度反应-扩散耦合机制的

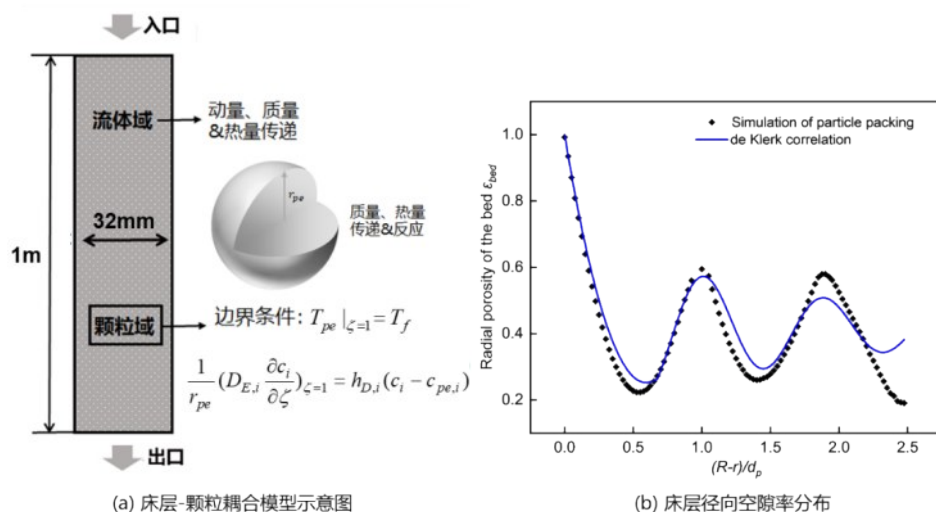


图1 床层-颗粒耦合模型示意图及径向空隙率分布

Fig.1 Schematic diagram of the bed-particle coupling model and radial porosity distribution

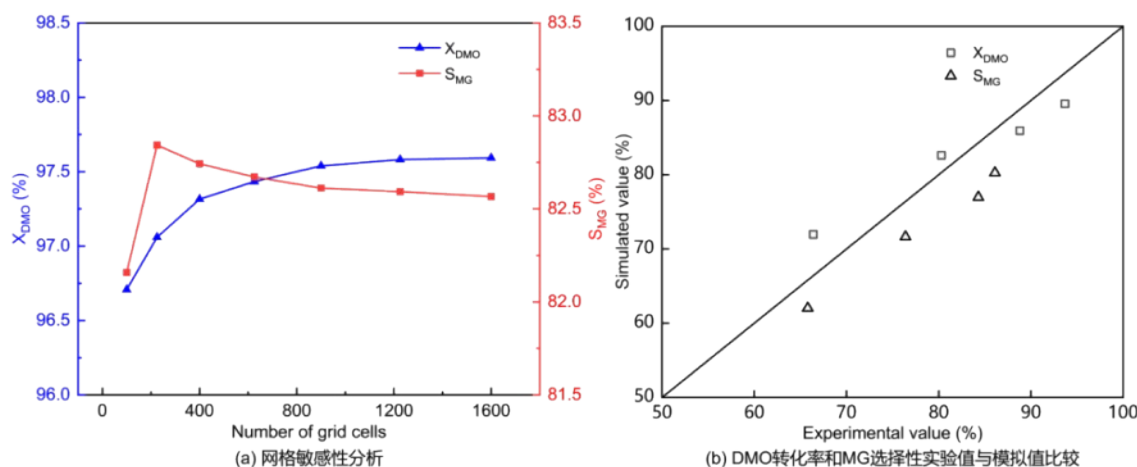


图2 网格敏感性分析及模型验证

Fig.2 Grid sensitivity analysis and model validation

研究。根据模拟计算结果可以通过分析床层内部及颗粒内部的浓度和反应速率分布,解析单管反应器内不同尺度的反应-扩散耦合机制,为MG选择性调控提供理论指导。

2 结果与讨论

2.1 粒径对反应-扩散耦合的影响

在固定床反应器中,催化剂粒径不仅决定颗粒内扩散路径长度,还会影响床层压降和反应物沿轴向的分布,对DMO加氢制MG过程产生重要影响。为此,本文以球形催化剂为对象,在反应温度(T_0) 493.15 K、压力 2 MPa、液时空速(LHSV) 0.5 h^{-1} 和氢酯比($R_{\text{H}_2/\text{DMO}}$) 100的操作条件下模拟考察了粒径(2~8 mm)对反应-扩散耦合行为的影响。如图3(a)所

示,随着催化剂粒径增大,DMO转化率持续下降,而MG选择性逐步提高,MG收率呈现先升后降趋势,并在5 mm时达到最大值62.8%。说明粒径对转化率和选择性的影响并不同步,较大的粒径虽削弱了DMO加氢活性,却有助于提升MG选择性。但仅依据床层出口的宏观性能难以揭示粒径作用的内在原因。

为进一步阐明粒径影响MG选择性的机制,图4给出了不同床层位置处($Z=0, 0.5, 1$ m)颗粒内部DMO消耗速率和MG生成速率的分布情况,其中 ζ 代表颗粒内的径向坐标, ζ 为0代表颗粒中心, ζ 为1代表颗粒表面。在床层入口区域($Z=0$ m),DMO消耗速率由颗粒表面向中心逐渐衰减(图4a),且粒径越大,该梯度越显著,表明扩散限制随粒径增大而明显增强。这与经典多孔催化剂扩散理论一致,扩

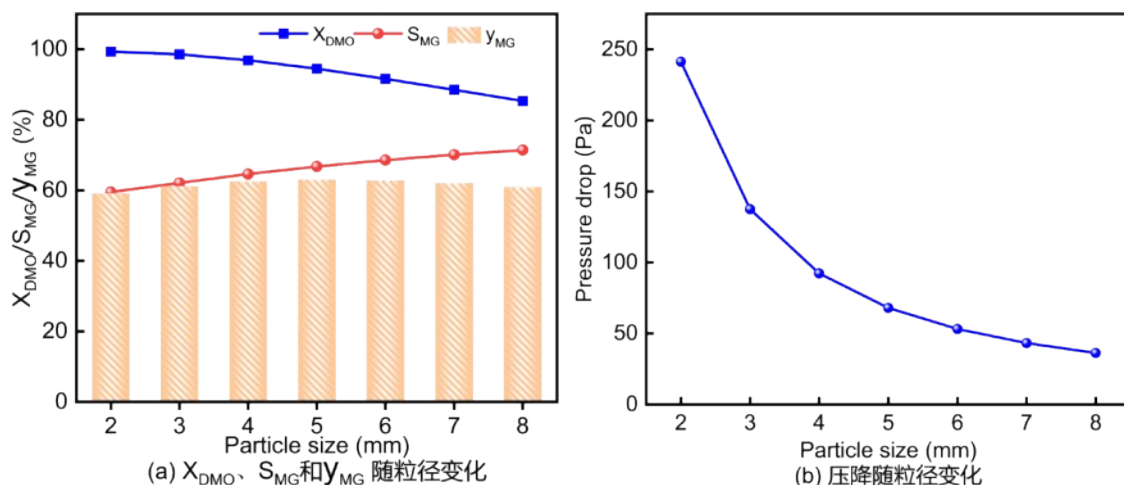


图3 粒径大小对反应性能和压降的影响

Fig.3 Impact of particle size on reaction performance and pressure drop

散路径的延长会显著降低反应物在颗粒内部的有效利用率^[31]。当粒径增至 8 mm 时,颗粒中心区域 MG

净生成速率已转为负值(图 4b),表明该区域开始以 MG 深度加氢为主。随着反应沿轴向推进($Z=0.5$ m),DMO 浓度显著下降(图 4c),各粒径颗粒中心区域($\zeta<0.6$)的 DMO 消耗速率均趋近于零,反应主要局限于颗粒外层,而核心区域因反应物供给不足转而以 MG 消耗为主(图 4d),这一现象在大粒径条件下更加突出,表明颗粒尺度扩散限制与床层尺度浓度衰减之间存在显著耦合作用。类似的反应-扩散竞争关系在乙炔选择性加氢等串联反应体系中亦有报道^[32],说明中间产物在颗粒内部的扩散传递过程是影响选择性的关键因素。在床层出口区域($Z=1$ m),气相中 DMO 浓度进一步降低(图 4e),所有粒径条件下颗粒几乎完全转入 MG 深度加氢阶段(图 4f),即使对于扩散阻力较小的 2 mm 颗粒,其表层亦表现出 MG 净消耗特征。由此可见,颗粒内部反应行为并不只受局部扩散条件控制,还受到床层轴向浓度场演化的持续影响。

综合来看,较小粒径有利于减弱颗粒内扩散限制、提高前段床层的反应效率,但也会导致 DMO 过早消耗,使后续床层更早进入 MG 深度加氢主导区;较大粒径则能够延缓 DMO 沿轴向的消耗,却会因颗粒内扩散阻力增大而强化 MG 在颗粒内部的进一步转化。MG 收率随粒径呈现先升后降的趋势,正是这两类效应竞争和平衡的结果。除反应性能外,粒径还显著影响床层压降。如图 3(b)所示,当粒径由 8 mm 减小至 2 mm 时,床层压降由 36.29 Pa 逐步增

至 241.29 Pa,尤其是 5 mm 以下时,床层压降将显著增加。过高压降不仅增加能耗,还可能导致流体分布不均及操作稳定性下降^[22]。鉴于本文仅模拟了催化床层高度为 1 m 的反应器,工业反应器内床层高度达 6 m 或更高,过高床层压降将使能耗急剧增加甚至反应器无法运行。因此,粒径优化需在反应性能与工程约束之间取得平衡。综合 MG 收率、选择性及压降等因素,在本研究范围内,5 mm 颗粒表现出最佳综合性能。

2.2 径向温度梯度对反应-扩散耦合的调控

固定床反应器在进行放热反应时,通常采用移热介质进行管外移热以保证反应管内的温度尽可能均匀稳定。反应放热与壁面传热的共同作用通常会在床层截面上形成径向温度梯度。对于串联反应体系而言,温度变化不仅影响反应速率,还可能影响主副反应动力学及局部传递环境,进一步影响目标产物的空间生成与转化行为。采用双尺度模型模拟计算了反应温度 493.15 K、压力 2 MPa、液时空速 0.5 h^{-1} 和氢酯比 100 的操作条件下单管反应器内的径向温度分布对于 MG 选择性的影响,图 5 给出了轴向位置 $Z=0.5$ m 处,采用不同粒径的催化剂床层时,反应器内的温度、MG 生成速率及 MG 瞬时选择性沿径向的分布。

可以看出,单管反应器内温度由中心向壁面逐渐降低(图 5a),而 MG 生成速率(图 5b)和瞬时选择性(图 5c)则呈相反趋势,在壁面区域反而更高。此外,小粒径条件下各曲线变化更为陡峭,而随着粒径增大逐渐趋于平缓,表明径向非均匀性受到颗粒尺度扩散过程的显著调制。该现象可从主、副反应

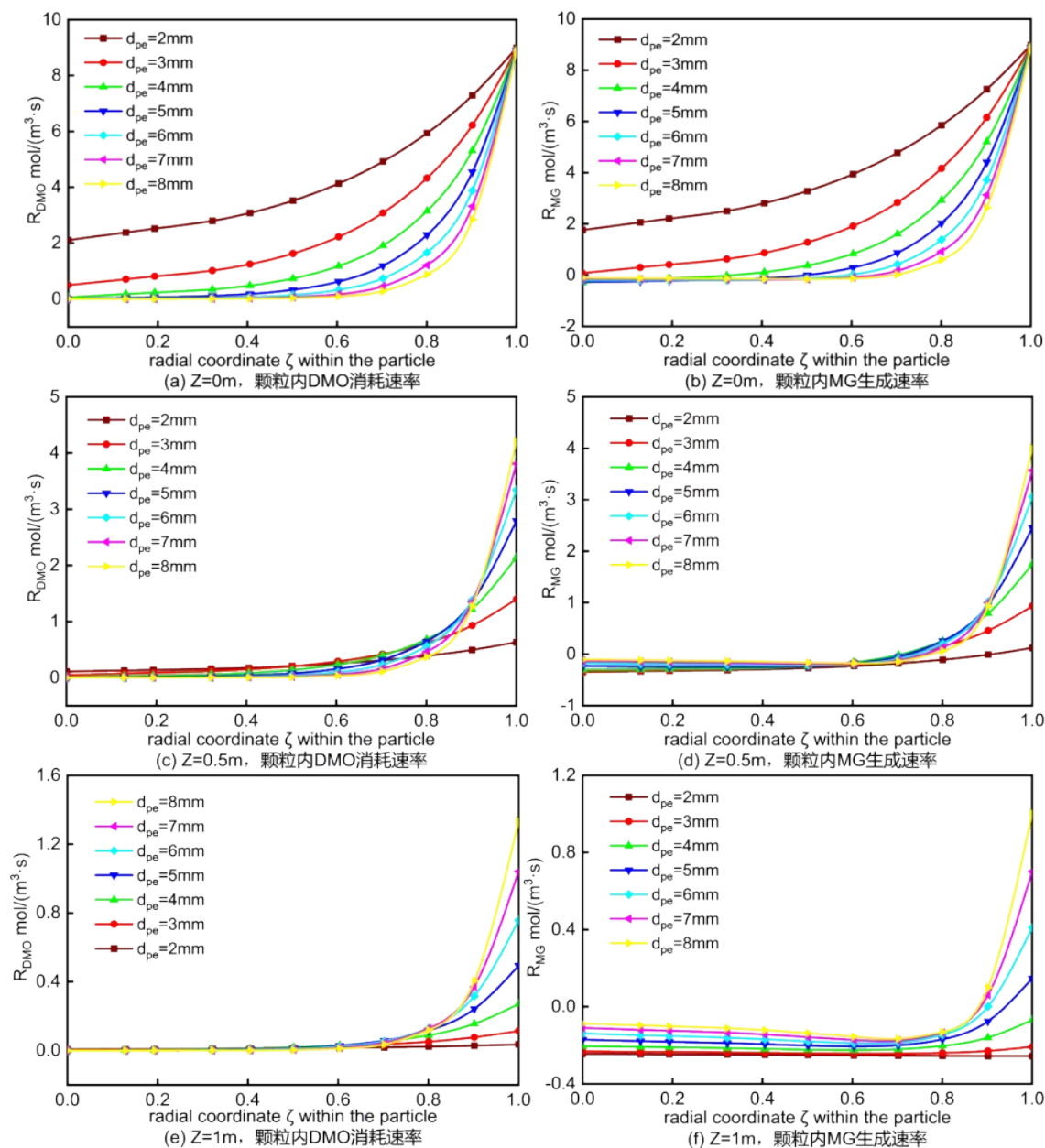


图4 不同粒径催化剂颗粒内DMO消耗速率与MG生成速率随床层位置变化

Fig.4 Variation of DMO consumption rate and MG formation rate within catalyst pellets of different sizes with bed position

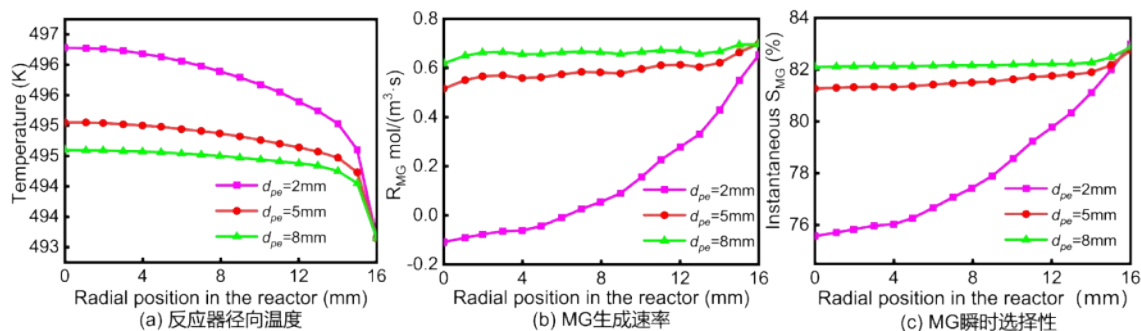


图5 温度、MG生成速率和MG瞬时选择性随反应器径向位置变化(Z=0.5m)

Fig.5 Variation of temperature, MG formation rate, and MG instantaneous selectivity with radial position in the reactor (Z=0.5m)

对温度的不同敏感性加以解释。在中心高温区,主、副反应速率均有所提高,但根据本文所采取的动力学方程, MG 加氢副反应的表观活化能为 138 kJ/mol, 高于主反应 DMO 加氢的 116 kJ/mol, 温度增加对于副反应的促进更为显著。同时 DMO 快速消耗导致局部浓度降低, 进一步抑制了 MG 的持续生成。而在壁面低温区, 副反应受到抑制且 DMO 浓度相对较高, 有利于 MG 的生成与保留。由此在径向上形成中心区域反应占优、壁面区域中间产物 MG 保留占优的分布特征。进一步比较不同粒径结果可知, 小粒径下径向差异更为显著, 而大粒径条件

下该差异被明显削弱。这表明, 床层尺度温度场对反应路径的调控同样依赖于颗粒内扩散过程。内扩散阻力较小时, 径向温度差能够更有效地传递至颗粒内部并放大反应差异; 而扩散受限时, 该调控效应被削弱。该结果也与 Liu 等^[33]的报道一致, 即反应器内浓度和温度梯度对催化剂反应性能影响在内扩散阻力较小时更加显著。因此, 径向温度梯度的作用并不仅体现在改变反应速率, 更在于通过热-质-反应耦合调节主、副反应的空间竞争关系, 从而影响 MG 选择性。

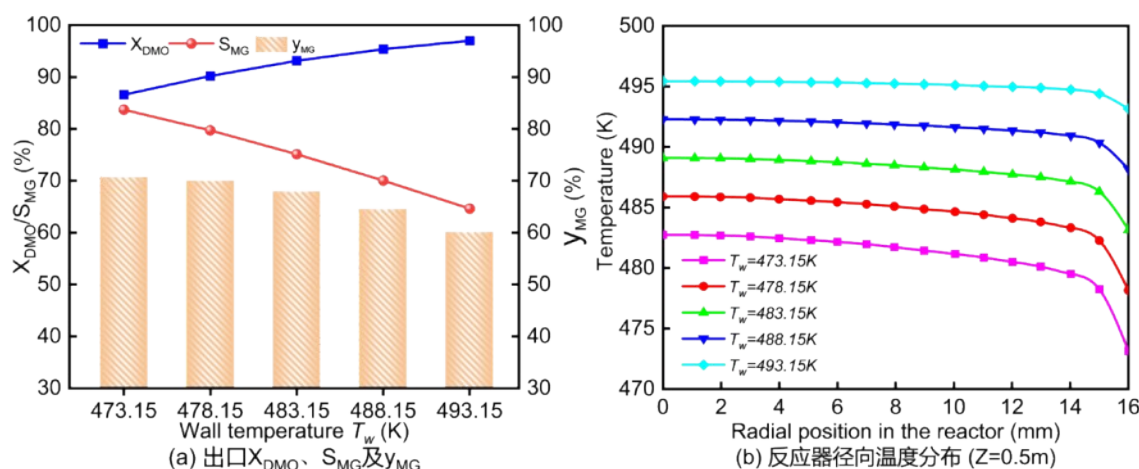


图6 壁面温度对反应性能和径向温度分布的影响

Fig.6 Impact of wall temperature on reaction performance and radial temperature distribution

基于上述认识,在其他操作条件不变的情况下进一步考察了管外移热温度(壁温)变化的影响。如图6(a)所示,随着壁温降低,DMO转化率下降而MG选择性显著提高, MG收率相应增加。这是由于副反应对温度更为敏感,低温条件下其受到更强抑制。同时,壁温降低使径向温差增大并扩大壁面低温区域(图6b),从而强化上述反应行为与选择性表现显著不同的空间分区效应,进一步提升MG的保留能力。壁温的作用不止于改变平均温度水平,更通过调控径向温度梯度重构主、副反应的空间竞争关系。该结果表明,温度对选择性的影响必须结合颗粒尺度扩散过程加以理解,这也凸显了床层-颗粒双尺度模型的必要性。通过调节壁面换热条件和床层热管理强度,有望实现对MG选择性的有效调控。

2.3 操作条件对反应-扩散耦合的影响

2.3.1 进料温度的影响 选取综合性能较优的5 mm颗粒作为研究对象,在压力2 MPa、液时空速0.5

h^{-1} 和氢酯比100的操作条件下考察了进料温度($T_0=478.15\sim 498.15\text{ K}$)对反应性能的影响。

图7(a)反映了不同进料温度下床层出口处DMO转化率、MG选择性和收率的变化。随着温度升高, DMO转化率由82.1%提高至98.2%,而MG选择性由86.1%下降至62.1%, MG收率呈火山型变化,在约483.15 K达到最大值。这一结果体现了串联反应体系中转化率与选择性之间的典型权衡关系^[25]。结合床层与颗粒尺度分布可以进一步理解其内在机制。由图7(b)可知,温度升高使反应速率显著提高, DMO在床层前段被快速消耗,导致MG生成峰值明显前移,体系更早转入MG深度加氢主导区。进一步从颗粒尺度(图7c)分析可知,随着温度升高,颗粒表面反应速率显著提高,而扩散过程的增强相对有限,导致颗粒内浓度梯度增大,使内部区域更易处于DMO供给不足的状态,从而促进MG在颗粒内部的进一步转化。由此可见,温度升高不仅改变了床层轴向反应分布,还通过强化颗粒内扩散限制,

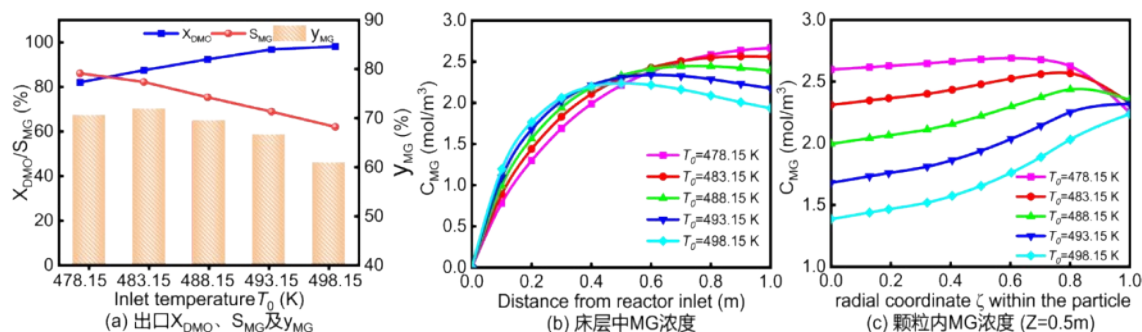


图7 进料温度变化对反应性能和浓度场的影响

Fig.7 Impact of feed temperature on reaction performance and concentration field

使MG更易在颗粒内部被消耗。因此,进料温度通过推动反应区前移并强化颗粒内扩散限制,在床层与颗粒两个尺度上共同促进MG的消耗,导致选择性下降。此外,由于温度对反应速率的影响显著强于传质过程的影响,体系中反应与传递之间的不匹配程度随温度升高而增强,从而进一步放大上述效应。在本研究范围内,483.15 K时反应速率与MG保留能力之间达到较优平衡。

2.3.2 液时空速的影响 在进料温度493.15 K、压力2 MPa和氢酯比100的操作条件下考察液时空速($LHSV=0.25\sim 1.25\text{ h}^{-1}$)对反应性能的影响。从图8(a)可以看出,随着液时空速增大,DMO转化率由99.8%降至76.0%,MG选择性由42.1%提高至80.2%,MG收率呈先升后降趋势,并在约 0.75 h^{-1} 达到最大值。床层尺度MG浓度分布表明(图8b),在较低液时空速下,由于停留时间较长,DMO在床层前段被迅速消耗,MG浓度在入口附近达到峰值后快速下降,床层后段已转变为以MG深度加氢为主的反应区。而当液时空速提高至 0.75 h^{-1} 时,MG浓度沿轴向持续增加且峰值特征基本消失,说明在该条件下床层内MG生成速率始终高于其消耗速率,从而有利于MG的保留。

外传质特性的变化进一步揭示了上述现象的内在机制(图8c)。随着液时空速提高,颗粒表面与气相主体之间的DMO浓度比值明显增大并趋近于1,说明外传质阻力显著减弱,颗粒表面浓度逐渐接近气相主体组成。在低液时空速条件下,由于外传质受限,DMO在颗粒表面的浓度低于主体流体,从而限制主反应进行,并促使体系更易转入以MG进一步加氢为主的反应路径。而在较高液时空速条件下,流体线速度增加导致外传质强化,提高了流体相DMO向颗粒表面的运输能力,使主反应得以更充分进行,同时削弱了由表面浓度不足引起的MG

深度转化。颗粒尺度分布进一步反映了这一变化(图8d)。在低液时空速条件下,由于DMO在床层前段迅速耗尽且表面传质受限,颗粒内部更易处于低DMO浓度环境,从而促进MG在颗粒内部的进一步加氢;而随着液时空速增大,DMO在床层中的分布更加均匀且表面供给增强,使颗粒内部更有利于MG的生成与保留。

综上,液时空速通过延缓反应区位置并强化外传质过程,提高颗粒表面反应物供给能力,从而在床层与颗粒两个尺度上共同抑制MG的深度加氢,最终提高选择性。然而,当液时空速过高时,停留时间不足,DMO转化受限,导致MG生成量下降。在本研究范围内, 0.75 h^{-1} 时实现了转化率与选择性的较优平衡。

2.3.3 氢酯比的影响

在进料温度493.15 K、压力2 MPa和液时空速 0.5 h^{-1} 的操作条件下考察了进料氢酯比($R_{H_2/DMO}=25\sim 125$)对反应性能的影响。如图9(a)所示,随着氢酯比增大,DMO转化率由92.8%提高至97.4%,而MG选择性由69.7%持续下降至60.6%,MG收率由64.7%逐渐降低至59.0%。这表明在所考察范围内,氢酯比提高对转化率具有促进作用,但对MG选择性产生显著抑制作用,且选择性的下降幅度超过转化率的提升幅度,从而导致MG收率整体呈下降趋势。床层尺度分布表明(图9b),氢酯比提高后,反应体系中氢气浓度增加,使整体反应速率提高,DMO沿轴向的消耗过程加快,反应区整体向床层入口侧移动。同时,MG生成区域相应前移,而在床层后段,由于DMO浓度显著降低,MG浓度下降更加明显,深度加氢过程得到强化。在本体系中主、副反应对氢气分压的依赖程度相当,因此氢酯比对选择性的影响主要来源于反应环境的改变而非动力学敏感性的差异。图9(c)表明,随着进料氢酯比增大,

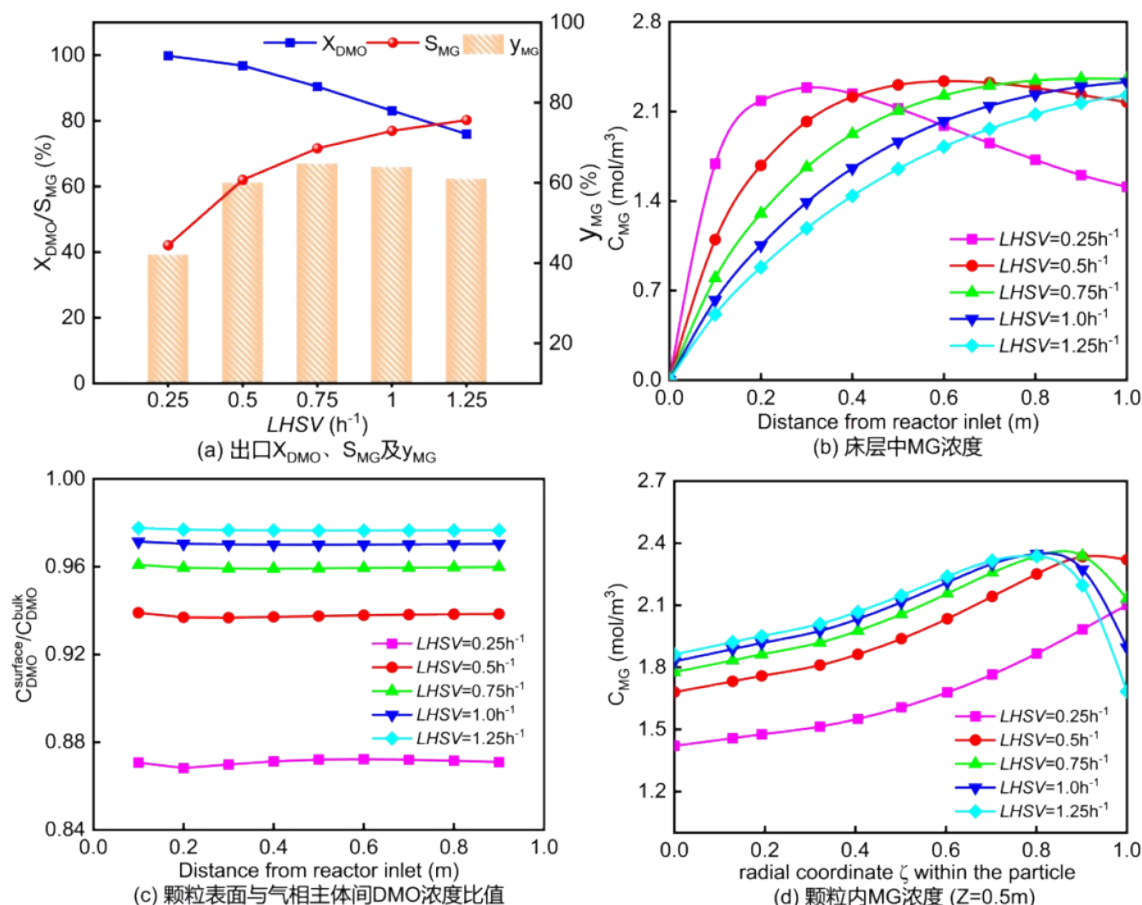


图8 液时空速变化对反应行为和浓度场的影响

Fig.8 Impact of LHSV on reaction behavior and concentration field

床层中实际 H_2 与 DMO 的相对浓度 (R') 比显著提高,尤其是在床层后段,DMO 已基本消耗而氢气仍保持较高浓度,从而形成高 H_2 低 DMO 的反应环境。在该条件下,依赖 DMO 的主反应受到限制,而 MG 在氢气充足条件下更易发生进一步加氢反应,导致选择性下降。颗粒尺度分布进一步强化了这一效应(图 9d)。由于氢气扩散较快且供给充足,而 DMO 在轴向逐渐受限,颗粒内部更易形成高 H_2 低 DMO 的局部环境,使 MG 在颗粒内部更倾向于发生进一步转化,从而降低其在颗粒内的保留能力。该现象与床层尺度浓度分布变化相叠加,共同促进了 MG 的深度加氢。

3 结论

本文基于床层-颗粒双尺度耦合模型,研究了固定床反应器中 DMO 选择性加氢制 MG 过程的反应-扩散耦合规律,得出如下结论:

(1) 催化剂粒径通过耦合调控颗粒内扩散与床层反应物分布,改变主、副反应竞争关系。小粒径

有利于减弱内扩散限制,但易导致反应前移并促进 MG 深度加氢;大粒径虽可延缓反应进程,却因扩散受限增强,使 MG 在颗粒内部更易进一步转化。综合 MG 收率与压降等因素,5 mm 颗粒表现出较优综合性能。

(2) 径向温度梯度通过热-质-反应耦合作用调控床层截面上的反应速率与选择性分布。中心高温区域更易促进副反应,而壁面低温区域有利于 MG 生成与保留,适度径向温差能够抑制 MG 深度加氢,从而提高目标产物选择性。

(3) 进料温度、液时空速和氢酯比分别通过调节反应速率、停留时间及组分分布,协同影响反应路径的空间演化。综合考虑转化率与选择性,在本文模拟考察范围内,进料温度 483.15 K、液时空速 0.75 h^{-1} 及氢酯比 20 可获得最高的 MG 收率。

综上,DMO 选择性加氢制 MG 的工业反应性能本质上取决于反应器内多尺度反应与扩散过程的协同作用。床层-颗粒双尺度模型能够同时描述颗粒内扩散与床层尺度传递对反应路径的协同作用,

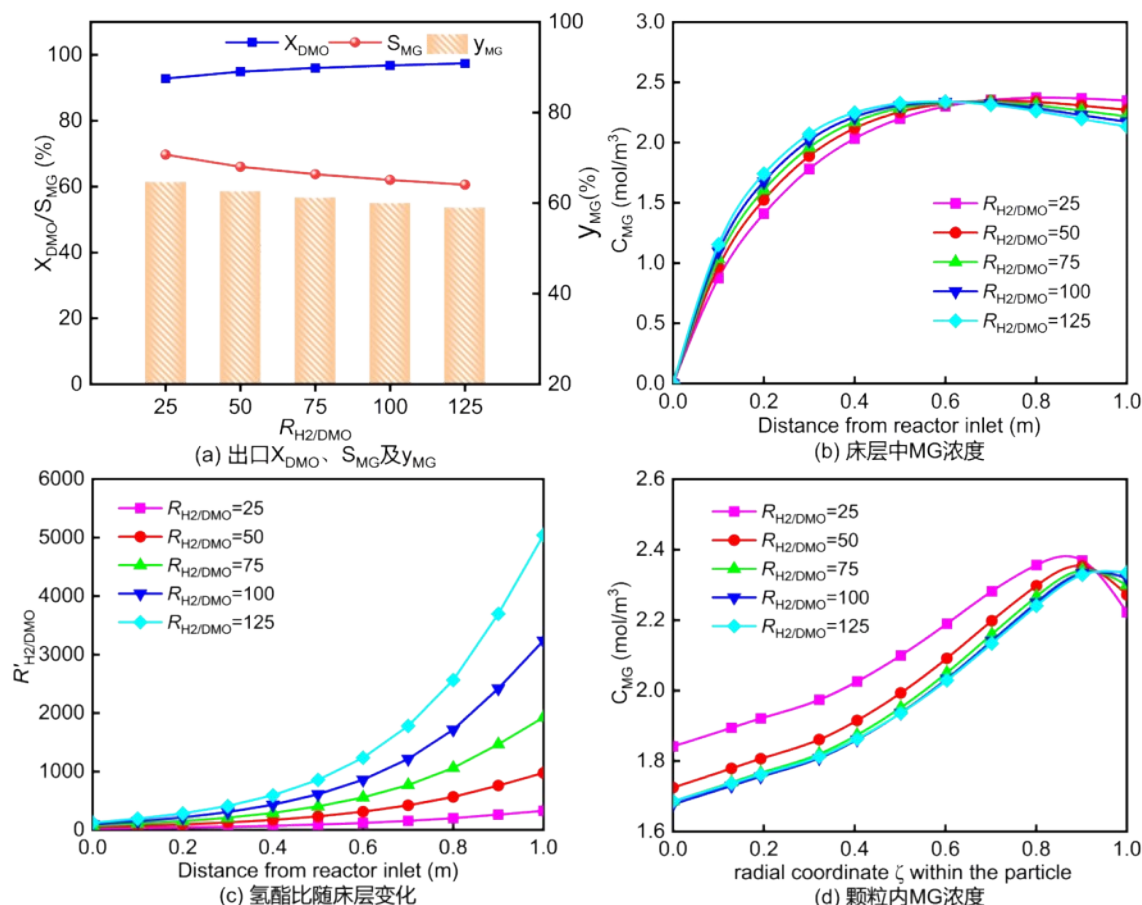


图9 氢酯比变化对反应行为及浓度场的影响

Fig.9 Impact of $R_{H2/DMO}$ variation on reaction behavior and concentration field

从而揭示中间产物选择性的形成机制,并为催化床层结构及反应器操作优化提供理论依据。

参考文献

- [1] 赵建平, 陈景, 李鸿雄, 等. 草酸二甲酯选择性加氢制乙二醇甲酯催化剂研究进展[J]. 应用化工, 2025, **54**(8): 2176–2185, 2190. Zhao J P, Chen J, Li H X, et al. Research progress of catalyst for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate[J]. Applied Chemical Industry, 2025, **54**(8): 2176–2185, 2190.
- [2] Yang Q C, Fan Y J, Liu C L, et al. A promising alternative potential solution for sustainable and economical development of coal to ethylene glycol industry: Dimethyl oxalate to methyl glycolate process[J]. Energy, 2023, **277**: 127668.
- [3] Zhou R J, Yan W Q, Cao Y Q, et al. Probing the structure sensitivity of dimethyl oxalate partial hydrogenation over Ag nanoparticles: a combined experimental and microkinetic study[J]. Chemical Engineering Science, 2022, **259**: 117830.
- [4] Xie T H, Ai S, Huang Y C, et al. Synthesis and purification of glycolic acid from the mixture of methyl levulinate and methyl glycolate via acid-mediated hydrolysis reactions and extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2021, **268**: 118718.
- [5] Sun Y, Wang H, Shen J H, et al. Highly effective synthesis of methyl glycolate with heteropolyacids as catalysts[J]. Catalysis Communications, 2009, **10**(5): 678–681.
- [6] 李秀峥, 白富栋, 张雷, 等. 乙二醇甲酯合成工艺的研究及应用进展[J]. 低碳化学与化工, 2024, **49**(1): 60–69. Li X Z, Bai F D, Zhang L, et al. Research and application progress on synthesis process of methyl glycolate[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, **49**(1): 60–69.
- [7] 王晓晨. 新型煤基乙二醇甲酯合成技术与应用研究进展[J]. 现代化工, 2024, **44**(S1): 52–58. Wang X C. Advances in synthesis technology and application of novel coal-based methyl glycolate[J]. Modern Chemical Industry, 2024, **44**(S1): 52–58.
- [8] Zhang K, Cao Y, Zhang T H, et al. Recent advances in dimethyl oxalate hydrogenation: integrating catalyst design with reaction engineering for sustainable production of C_2 oxygenates[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, **13**(48): 41462–41487.
- [9] 郭凤钦, 赵丽艳, 王利国, 等. 草酸二甲酯催化合成高值化学品研究进展[J]. 洁净煤技术, 2024, **30**(2): 123–142. Guo F Q, Zhao L Y, Wang L G, et al. Development and research progress of catalytic system of high-value derivatives of dimethyl oxalate[J]. Clean Coal Technology, 2024, **30**(2): 123–142.
- [10] Qu R Y, Junge K, Beller M. Hydrogenation of carboxylic acids, esters, and related compounds over heterogeneous catalysts: a step toward sustainable and carbon-neutral processes[J]. Chemical Reviews, 2023, **123**(3): 1103–1165.
- [11] 张大洲, 卢文新, 商宽祥, 等. 草酸二甲酯加氢制乙二醇甲酯反应网络分析及其多相加氢催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2024, **43**(1): 1–10. Zhang D Z, Lu W X, Shang K X, et al. Reaction network analysis and progress of heterogeneous hydrogenation catalysts for dimethyl oxalate hydrogenation to methyl glycolate[J]. Chemical Progress, 2024, **43**(1): 1–10.

- 2023, **42**(1): 204–214.
- Zhang D Z, Lu W X, Shang K X, et al. Reaction network analysis of dimethyl oxalate hydrogenation to methyl glycolate and recent progress in the heterogeneous catalysts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, **42**(1): 204–214.
- [12] Yan W Q, Zhang J B, Xiao L, et al. Toward rational catalyst design for partial hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate: a descriptor-based microkinetic analysis[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, **9**(20): 5763–5773.
- [13] 李泓宇, 刘祥坤, 施尧, 等. 颗粒分辨的乙炔选择性加氢固定床反应器数值模拟[J]. 化工学报, 2024, **75**(10): 3610–3622.
- Li H Y, Liu X K, Shi Y, et al. Numerical simulation of particle-resolved fixed-bed reactor for selective acetylene hydrogenation process[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(10): 3610–3622.
- [14] Luo Z W, Shen Y, Fang D, et al. Insights into support effects of Ag/SiO₂ catalysts for dimethyl glycolate semi-hydrogenation to methyl glycolate[J]. Molecular Catalysis, 2024, **559**: 114109.
- [15] Yin A Y, Guo X Y, Dai W L, et al. High activity and selectivity of Ag/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate[J]. Chemical Communications, 2010, **46**(24): 4348–4350.
- [16] Zou J L, Duan X P, Liu X, et al. Identifying the activity origin of silver catalysts induced by interfacial electron localization for regioselective CO bond hydrogenation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **454**: 140110.
- [17] Cheng S, Meng T, Mao D S, et al. Ni-modified Ag/SiO₂ catalysts for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate[J]. Nanomaterials, 2022, **12**(3): 407.
- [18] Dong G L, Cao Y Q, Zheng S N, et al. Catalyst consisting of Ag nanoparticles anchored on amine-derivatized mesoporous silica nanospheres for the selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate[J]. Journal of Catalysis, 2020, **391**: 155–162.
- [19] 董桂霖, 罗祖伟, 曹约强, 等. 液相还原温度对草酸酯加氢制乙醇酸甲酯银硅催化剂性能的影响[J]. 化工学报, 2022, **73**(1): 232–240.
- Dong G L, Luo Z W, Cao Y Q, et al. Effect of liquid-phase reduction temperature on performance of silver-silica catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate[J]. CIESC Journal, 2022, **73**(1): 232–240.
- [20] Dong G L, Luo Z W, Cao Y Q, et al. Understanding size-dependent hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate over Ag catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2021, **401**: 252–261.
- [21] Zheng J W, Lin H Q, Zheng X L, et al. Highly efficient mesostructured Ag/SBA-15 catalysts for the chemoselective synthesis of methyl glycolate by dimethyl oxalate hydrogenation[J]. Catalysis Communications, 2013, **40**: 129–133.
- [22] Jurtz N, Wehinger G D, Srivastava U, et al. Validation of pressure drop prediction and bed generation of fixed-beds with complex particle shapes using discrete element method and computational fluid dynamics[J]. AIChE Journal, 2020, **66**(6): e16967.
- [23] Dong Y, Keil F J, Korup O, et al. Effect of the catalyst pore structure on fixed-bed reactor performance of partial oxidation of n-butane: a simulation study[J]. Chemical Engineering Science, 2016, **142**: 299–309.
- [24] Partopour B, Dixon A G. Effect of particle shape on methanol partial oxidation in a fixed bed using CFD reactor modeling[J]. AIChE Journal, 2020, **66**(5): e16904.
- [25] 贺逸健, 刘祥坤, 施尧, 等. 乙烷氧化脱氢制乙烯催化剂颗粒外形设计[J]. 化工进展, 2025, **44**(6): 3497–3508.
- He Y J, Liu X K, Shi Y, et al. Catalyst particle shape design for ethane oxidative dehydrogenation to ethylene[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(6): 3497–3508.
- [26] Xu X F, Hu X, Luo Z W, et al. Engineering an egg-shell structure for the Ag/SiO₂ pellet catalyst for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate[J]. New Journal of Chemistry, 2023, **47**(13): 6045–6049.
- [27] 何传超, 周静红, 曹约强, 等. Ag/SiO₂ 催化草酸酯加氢制乙醇酸甲酯的床层-颗粒双尺度耦合模拟研究[J]. 化工学报, 2025, **76**(2): 654–666.
- He C C, Zhou J H, Cao Y Q, et al. Bed-particle dual scale coupled simulation on Ag/SiO₂ catalyzed hydrogenation of oxalate to methyl glycolate[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(2): 654–666.
- [28] Marín P, Díez F V, Ordóñez S. Fixed bed membrane reactors for WGS-based hydrogen production: Optimisation of modelling approaches and reactor performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, **37**(6): 4997–5010.
- [29] Partopour B, Dixon A G. An integrated workflow for resolved-particle packed bed models with complex particle shapes[J]. Powder Technology, 2017, **322**: 258–272.
- [30] de Klerk A. Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio[J]. AIChE Journal, 2003, **49**(8): 2022–2029.
- [31] Mace O, Wei J. Diffusion in random particle models for hydrodemetalation catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, **30**(5): 909–918.
- [32] Shi Y, Sui Y N, Cao Y Q, et al. Insights into reaction-diffusion behaviors of acetylene selective hydrogenation on pellet catalysts[J]. AIChE Journal, 2024, **70**(8): e18454.
- [33] Liu X L, Qin B, Zhang Q F, et al. Optimizing catalyst supports at single catalyst pellet and packed bed reactor levels: a comparison study[J]. AIChE Journal, 2021, **67**(8): e17163.