

## 工业技术

# 反应精馏合成丙二醇甲醚乙酸酯的研究与模拟优化

蔡鑫磊<sup>1</sup>, 黄益平<sup>1\*</sup>, 孙玉玉<sup>1</sup>, 岳昌海<sup>1</sup>, 黄晶晶<sup>1</sup>, 吴丹<sup>1</sup>, 夏苗<sup>1</sup>, 朱小磊<sup>2</sup>, 冯晖<sup>2</sup>

(1. 中建安装集团有限公司, 江苏南京 210000; 2. 南京工业大学化工学院, 江苏南京 211816)

**摘要:**研究了丙二醇甲醚(PM)与乙酸(HAC)酯化合成丙二醇甲醚乙酸酯(PMA)的萃取反应精馏工艺。通过间歇反应筛选出合适的催化剂,通过连续反应精馏确定了合适的带水剂及催化剂装填量;模拟优化得到较优的工艺条件,在该条件下PM转化率为93.12%,PMA选择性为98.46%。实验证明模拟结果可靠。

**关键词:**反应精馏;丙二醇甲醚醋酸酯;酯化;模拟优化

中图分类号:TQ216

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)07-0224-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.042

## Research and simulation optimization of reactive distillation synthesis of propylene glycol methyl ether acetate

CAI Xin-lei<sup>1</sup>, HUANG Yi-ping<sup>1\*</sup>, SUN Yu-yu<sup>1</sup>, YUE Chang-hai<sup>1</sup>, HUANG Jing-jing<sup>1</sup>,  
WU Dan<sup>1</sup>, XIA Miao<sup>1</sup>, ZHU Xiao-lei<sup>2</sup>, FENG Hui<sup>2</sup>

(1. China Construction Industrial & Energy Engineering Group Co., Ltd., Nanjing 210000, China;

2. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** The extraction reaction distillation process for the synthesis of propylene glycol methyl ether acetate (PMA) through the reaction between propylene glycol methyl ether and acetic acid is studied. The suitable catalyst is selected via batch reaction, and the suitable catalyst dosage and water entrainer are determined via continuous reaction distillation. The better process conditions are obtained via simulation optimization. The conversion rate can reach 93.12% and the selectivity can reach 98.46% under the optimized conditions. It is verified through experiments that the simulation results are reliable.

**Key words:** reactive distillation; propylene glycol methyl ether acetate; esterification; simulation optimization

丙二醇甲醚乙酸酯(PMA)广泛应用于涂料中,主要合成方法是以丙二醇甲醚(PM)与乙酸(HAC)为原料酯化合成<sup>[1-4]</sup>。但是传统的强液体酸为催化剂的生产方法存在设备腐蚀、副反应较多以及催化剂与产物分离困难等问题<sup>[5-7]</sup>。离子交换树脂作为固体催化剂,凭借良好的催化性能及环境友好性越来越广泛地被应用到酯化反应中<sup>[8-10]</sup>。为了使PMA的生产工艺更加绿色环保,本文中采用树脂催化剂进行相关研究。

PM与HAC的酯化反应为可逆反应,反应平衡是受限的<sup>[11-13]</sup>。为了提高反应转化率,可采用反应精馏将酯化产生的水及时带出反应体系,促进反应平衡向正向移动<sup>[14-16]</sup>。然而,在PM与HAC的反应体系中,存在PM-H<sub>2</sub>O、PM-HAC和PMA-H<sub>2</sub>O等多种混合高沸点共沸物<sup>[17-19]</sup>,使得单纯的反应精

馏难以打破共沸将水从体系中分离出去。因此,需加入带水剂与水形成温度较低的共沸物,以萃取精馏和反应精馏组合的方式将水从反应体系中分离出来,促进反应向正向移动,从而提高反应转化率。

基于此,本文中通过萃取精馏和反应精馏组合的方式合成PMA,利用实验及流程模拟结合的方法研究酯化反应过程,以期得到较优的操作条件及结果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和材料

丙二醇甲醚(PM),化学纯,上海凌峰化学;丙二醇甲醚醋酸酯(PMA),99%,上海阿拉丁;乙酸(HAC),分析纯,上海申博化工;甲苯,化学纯,上海凌峰化学;醋酸甲酯,化学纯,上海阿拉丁;丙二醇二

收稿日期:2021-09-17;修回日期:2022-05-05

作者简介:蔡鑫磊(1995-),男,硕士,助理工程师,研究方向为绿色化学工艺,15651963698@163.com;黄益平(1985-),男,博士,高级工程师,研究方向为化工装置过程强化,通讯联系人,huanip@163.com。

乙酸酯, 98%, 上海阿拉丁; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 化学纯, 国药集团。

### 1.2 间歇反应实验

利用间歇反应实验进行催化剂的筛选, 实验采用 500 mL 的四口烧瓶, 烧瓶装有冷凝器、机械搅拌和温度计, 烧瓶外采用油浴锅控制温度。实验中首先将 PM 和催化剂置于反应器中, 待反应器内的混合物达到预设温度后, 加入预热的 HAC。待原料充分接触后每隔一段时间进行取样检测, 样品取出后立即转移到冰浴。待反应器中各物质浓度不再明显变化后停止取样, 取样过程在低速搅拌下完成。间歇式反应器中的所有实验均在常压下进行, 每组实验重复 3 次, 要求误差小于 1%。

### 1.3 反应精馏塔实验

利用反应精馏塔实验进行催化剂用量的选择及带水剂种类的筛选。实验采用自制高 2.00 m、内径 20 mm 的玻璃填料塔进行连续性反应精馏实验, 其中提馏段高 0.35 m, 反应段高 1.00 m, 精馏段高 0.65 m, 精馏段和提馏段装填填料为  $\phi 2 \times 2$  不锈钢  $\theta$  环填料, 反应段为催化剂和填料混合装填。为达到模拟工业生产中预反应的效果, 实验过程中将 PM:HAC:PMA:H<sub>2</sub>O 摩尔比为 1:1:1:1 的混合物料通过泵连续引入反应精馏塔, 并引入带水剂。待反应系统稳定后, 塔顶采出水与带水剂的混合物通过分相器将带水剂引流返回反应精馏塔, 水相连续采出; 同时, 在塔釜连续采出产物, 每 30 min 进行一次分析。

### 1.4 分析方法

采用岛津公司 GC-2010 型气相色谱仪分析样品组成, 分析条件为: 热导检测器 (TCD); 安捷伦 Innowax 毛细管柱; 进样口温度 200℃; 检测器温度 250℃; 初始柱温为 55℃, 保持 5 min; 以 10℃/min 的升温速度升至 70℃, 保持 1 min; 随后以 20℃/min 的升温速度升至 130℃, 保持 8 min; 载气为 H<sub>2</sub>, 流速 45 mL/min。

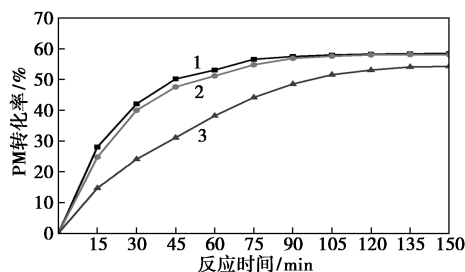
## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

#### 2.1.1 催化剂筛选

考察了多种树脂催化剂用于 PM 酯化的反应效果。反应温度为 110℃, 催化剂用量为反应物质量的 10%。待反应器中混合物达到预设温度后, 添加预热的乙酸。每 15 min 进行一次采样分析, 从多种催化剂筛选出催化效果较优的 3 种, 结果如图 1 所示。其中, SUCCESS 262-3 显示出最佳的催化活

性, 反应约 90 min 后达到平衡, PM 转化率约 58.1%。丹东 DNW-II 催化剂总体效果与 SUCCESS 262-3 催化剂类似, 而皖树 SOO8H 催化效果稍差, 因此选择 SUCCESS 262-3 型催化剂作为后续实验的催化剂。



1—SUCCESS 262-3; 2—丹东 DNW-II; 3—皖树 SOO8H

图 1 PM 转化率在不同催化剂作用下随时间变化曲线

#### 2.1.2 带水剂筛选

在合成 PMA 的过程中产物水和 PM、PMA 均能形成共沸, 因此需要选择合适的带水剂有效打破共沸。通过调研发现甲苯、苯、乙酸正丁酯和环己烷常用作带水剂, 由于苯具有剧毒毒性, 实验对苯以外的 3 种带水剂应用在反应精馏塔中的实验效果进行了验证比较。结果如表 1 所示, 从表中可以看出甲苯作为带水剂时综合收率最高, 说明甲苯带水效果较好, 后续研究采用甲苯为带水剂。

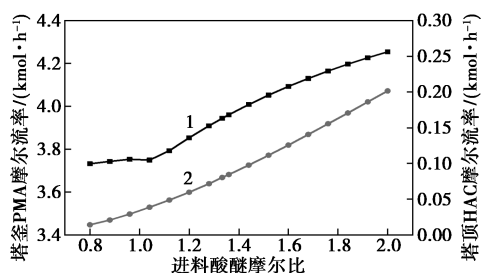
表 1 带水剂对反应效果的影响

带水剂	PM 转化率/%	PMA 选择性/%	收率/%
乙酸正丁酯	78.2	87.2	68.2
甲苯	76.5	93.1	71.2
环己烷	72.3	96.2	69.6

### 2.2 模拟优化

#### 2.2.1 反应物进料比考察

PM 和乙酸的反应是可逆反应, 适当过量的乙酸可提高 PM 的转化率, 但乙酸过量太多会导致后续分离困难, 因此需采用合适的进料比以达到较好的反应效果。为了模拟工业预反应, 原料中同时存在 PM、HAC、PMA、H<sub>2</sub>O 4 种物质, 且 PM、PMA、H<sub>2</sub>O 摩尔比为 1:1:1。图 2 模拟了进料中乙酸与 PM 摩尔比变化对塔釜 PMA 含量的影响, 结果表明, 乙酸进料量的增加可使产物中 PMA 含量增加。但乙酸进料量的增加同样会导致塔顶馏出物中乙酸的增加, 造成原料的浪费。综合考虑反应效果及经济效益, 选择 PM:HAC 摩尔比为 1:1.2 为反应物进料比例。



1—塔釜 PMA 摩尔流率;2—塔顶 HAC 摩尔流率

图 2 反应物酸酐摩尔比的影响

### 2.2.2 带水剂添加量考察

由于酯化反应可逆,反应过程中需不断将反应产生的水分离出来以提高反应转化率,因此考察带水剂的用量也十分重要。图 3 是带水剂用量对反应转化率影响的模拟,从结果可以看出,当带水剂添加量小于 15 kg/h 时,随着带水剂的增加塔釜 PMA 含量呈现较为明显的上升趋势,当带水剂添加量高于 15 kg/h 以后塔釜 PMA 含量的上升趋势减缓,综合考虑选择带水剂添加量为 15 kg/h 较为合适。

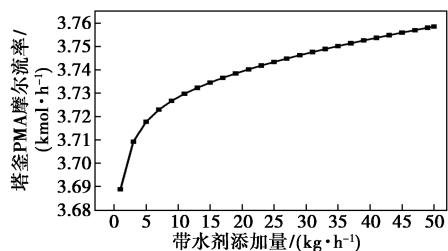


图 3 带水剂添加量的影响

### 2.2.3 精馏段理论板数考察

在反应精馏塔中,精馏段理论板数是精馏中的重要参数,直接决定了塔的分馏性能。模拟了精馏段理论塔板数对塔釜 PMA 含量的影响,如图 4 所示,精馏段塔板数越多,塔釜 PMA 的含量越高,当精馏段理论塔板数增至 11 块时塔釜 PMA 含量增加最为明显,继续增加精馏段理论塔板数塔釜 PMA 含量不再急剧增加,所以综合考虑模拟效果以及成本等问题,精馏段理论塔板数选择 11 块为宜。

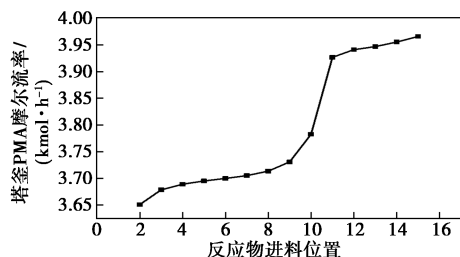


图 4 精馏段理论板数的影响

### 2.2.4 反应段理论板数考察

模拟了反应段理论数对反应精馏效果的影响,从图 5 中可以看出,理论板数低于 22 块之前随着反应段理论板数增加,塔釜 PMA 的含量增加明显;当反应段理论板数高于 22 块以后,塔釜的 PMA 摩尔流率增加趋势减缓甚至出现下降趋势。综合模拟结果和成本来考虑,反应段塔板数选择 22 块为宜。

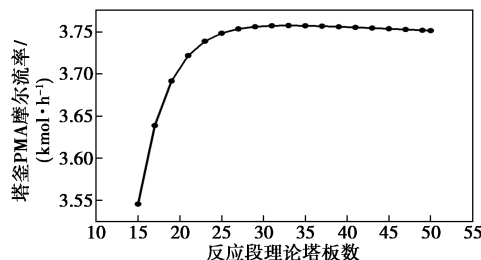


图 5 反应段理论塔板数的影响

### 2.2.5 提馏段理论板数考察

图 6 为提馏段理论板数对反应精馏效果影响的模拟,可以看出,塔釜 PMA 的摩尔流率随提馏段理论板数的增加而减少。原因可能是随着提馏段理论板数增加,产物更多地留存在塔内,抑制反应正向移动。但减少提馏段会导致塔釜中带水剂增加,综合考虑反应和分离效果,提馏段理论板数选择为 6 块为宜。

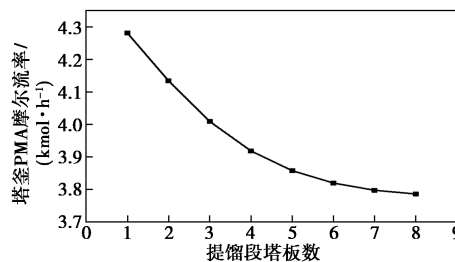


图 6 反应段理论塔板数的影响

### 2.2.6 塔顶采出量考察

塔顶采出量应与水产生的速度相匹配。图 7 显示塔顶采出量对反应精馏效果影响的模拟。当塔顶采出流率大于 420 kg/h 时,塔釜中 PMA 含量明显

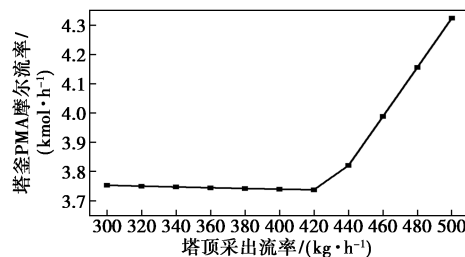


图 7 塔顶采出的影响

上升,但塔顶采出量增加也会导致乙酸的流失,因此综合考虑选取塔顶采出量为 460 kg/h,此时反应转化率及经济性均处于合理水平。

### 2.2.7 优化结果验证

综上所述,可得到一个较优的工艺条件:PM、PMA、H<sub>2</sub>O 进料流量为 2.40 kmol/h,乙酸的进料流量为 2.88 kmol/h,带水剂添加量为 15 kg/h,精馏段理论板数为 11 块,反应段理论板数为 22 块,提馏段理论板数为 6 块,塔顶采出量为 460 kg/h。该条件下模拟所得转化率为 93.12%,选择性为 98.46%。

为验证模拟结果的准确性,本研究使用反应精馏塔的实验结果与模拟结果进行验证。由于实验室场地受限,实验所用精馏塔理论板数为 13 块,其中精馏段 3 块,反应段 8 块,提馏段 2 块,PM 进料流量为 2.40 mol/h,乙酸的进料流量为 2.88 mol/h,带水剂添加量为 15 g/h,塔顶采出量为 460 g/h,所得实验结果转化率为 82.43%,选择性为 93.12%,与同条件下的模拟结果接近,误差在 2% 以内。

## 3 结论

研究了 PM 与 HAC 合成 PMA 的萃取反应精馏工艺,通过间歇反应和连续反应精馏筛选出合适的催化剂及带水剂,并模拟研究了不同操作条件对反应效果的影响,主要结论如下。

(1) 在间歇反应中筛选出 SUCCESS 262-3 催化剂效果最佳,通过连续反应精馏实验确定甲苯作为研究所用带水剂。

(2) 通过模拟优化得到了较优的工艺条件:PM 与乙酸的进料摩尔比 1:1.2,带水剂添加量为 15 kg/h,精馏段理论板为 11 块,反应段理论板为 22 块,提馏段理论板为 6 块,塔顶采出量为 460 kg/h。该条件下模拟所得转化率为 93.12%,选择性为 98.46%。通过实验与模拟结果进行验证,证明模拟结果较为可靠。

### 参考文献

- [1] Chaniago Y, Harvianto G, Bahadori A, *et al.* Enhanced recovery of PGME and PGMEA from waste photoresistor thinners by heterogeneous azeotropic dividing-wall column[J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2016, 103:413-423.
- [2] Ye C, Dong X, Zhu W, *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibria of the binary mixtures propylene glycol methyl ether+propylene glycol methyl ether acetate, methyl acetate+propylene glycol methyl ether and methanol+propylene glycol methyl ether acetate at 101.3 kPa[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 367:45-50.
- [3] 黄英姿.丙二醇甲醚醋酸酯在涂料中的应用[J]. *化工新型材料*, 2007, 35(9):86.
- [4] Vegh L. Propylene glycol ethers and propylene glycol ether acetate 'PMA' in coating applications[J]. *Pigment Resin Technology*, 1985, 14(7):4-15.
- [5] Huang Z, Lin Y, Ling L, *et al.* Preparation and shaping of solid acid SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> and its application for esterification of propylene glycol monomethyl ether and acetic acid[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(9):1207-1216.
- [6] 叶四华,王鹏,于冬娥.固体超强酸(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>)催化合成丙二醇甲醚醋酸酯[J]. *化工设计通讯*, 2015, 41(1):85-86.
- [7] 金照生,张卫东,张磊,等.丙二醇甲醚乙酸酯的合成研究[J]. *精细化工*, 2001, 18(7):376-378.
- [8] Gaddekar-Shinde S, Reddy B, Khan M, *et al.* Reactive distillation for the production of methoxy propyl acetate: Experiments and simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(4):832-843.
- [9] Ko H, Kim J, Kim H, *et al.* Esterified PVA-lignin resin by maleic acid applicable for natural fiber reinforced composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(26):48836.
- [10] Saha B, Streat M. Cation exchange resin-catalysed esterification of acetic acid with 2-(1-cyclohexenyl) cyclohexanone[J]. *Catalysis Letters*, 1998, 51(1):121-127.
- [11] Oh J, Agrawal G, Sreedhar B, *et al.* Conversion improvement for catalytic synthesis of propylene glycol methyl ether acetate by reactive chromatography: Experiments and parameter estimation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259:397-409.
- [12] Wang X, Wang Q, Ye C, *et al.* Feasibility study of reactive distillation for the production of propylene glycol monomethyl ether acetate through transesterification[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(25):7149-7159.
- [13] Wang B, Cai X, Lu L, *et al.* A combination of low-temperature reactive and extractive distillation for methoxy-2-propyl acetate synthesis and separation process: Simulations and experiments[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94(10):3292-3304.
- [14] Agrawal G, Oh J, Sreedhar B, *et al.* Optimization of reactive simulated moving bed systems with modulation of feed concentration for production of glycol ether ester[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1360:196-208.
- [15] Fan Y, Ye Q, Cen H, *et al.* Novel process design combined with reactive distillation and pressure-swing distillation for Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate synthesis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(41):19211-19225.
- [16] Arpornwichanop A, Koomsup K, Assabumrungrat S. Hybrid reactive distillation systems for n-butyl acetate production from dilute acetic acid[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14(6):796-803.
- [17] Chiavone-Filho O, Proust P, Rasmussen P. Vapor-liquid equilibria for glycol ether+water systems[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1993, 38(1):128-131.
- [18] Hsieh C T, Lee M, Lin H. Multiphase equilibria for mixtures containing acetic acid, water, propylene glycol monomethyl ether, and propylene glycol methyl ether acetate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(6):2123-2130.
- [19] Mi X, Yang C, Sun F, *et al.* Vapor-liquid equilibrium for the binary of propylene glycol methyl ether acetate+ethyl lactate and propylene glycol methyl ether+ethyl lactate at 101.3 and 20.0 kPa[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2021, 66(1):146-153. ■