

连续管式反应制备丙二醇丁醚的研究

朱俊健¹, 黄鑫¹, 孙昊¹, 王志顺¹, 顾正桂^{1,2*}

(1. 南京师范大学江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏南京210097;

2. 江苏沿江化工资源开发研究院, 江苏南京210097)

摘要:制备了固体酸 $H\beta/SO_4^{2-}-TiO_2$ 催化剂, 以正丁醇与环氧丙烷为原料、固体酸 $H\beta/SO_4^{2-}-TiO_2$ 为催化剂进行连续管式反应制备丙二醇丁醚。以环氧丙烷转化率和选择性为目标, 首先考察单因素反应压力、反应温度、原料配比及空速等因素对合成丙二醇丁醚的转化率和选择性的影响, 然后通过正交试验进一步优化管式反应的条件, 确定最佳合成工艺条件。

关键词: 固体酸; 催化剂; 正丁醇; 环氧丙烷; 丙二醇丁醚

中图分类号: TQ223.2; TH13

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0181-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.043

Study on preparation of propylene glycol butyl ether by continuous tube reaction

ZHU Jun-jian¹, HUANG Xin¹, SUN Hao¹, WANG Zhi-shun¹, GU Zheng-gui^{1,2,*}

(1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Material Cycling and Pollution Control, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China; 2. Jiangsu Riparian Research Institute of Chemical Resources, Nanjing 210097, China)

Abstract: Solid acid $H\beta/SO_4^{2-}-TiO_2$ catalyst is prepared, and then propylene glycol butyl ether is prepared by using *n*-butyl alcohol and propylene oxide as raw materials and $H\beta/SO_4^{2-}-TiO_2$ as catalyst in the tubular reactor. Taking the conversion rate and selectivity of propylene oxide as the examining goal, the effects of reaction pressure, reaction temperature, mole ratio of raw materials and liquid hourly space velocity (LHSV) on the conversion and selectivity of propylene glycol butyl ether are studied, and then the conditions of the tube reaction are further optimized by the orthogonal experiment to determine the optimum synthesis conditions.

Key words: solid acid; catalyst; *n*-butyl alcohol; propylene oxide; propylene glycol butyl ether

丙二醇醚类化合物是一类性能非常优良的精细化工产品^[1]。丙二醇醚由于化学结构独特, 具有亲油亲水双重功能而成为精细化工类高级溶剂之一, 被称为万能溶剂, 并且由于具有低毒性而得到广泛应用^[2]。主要品种有丙二醇甲醚 (PM)、丙二醇乙醚 (PE)、丙二醇丁醚 (PB) 系列品种。丙二醇醚的合成主要有 Williamson 法、缩乙醛法、乙氧基环氧丙烷法以及环氧丙烷法等, 其中对环氧丙烷法的研究最为广泛和深入, 并且实现了工业化。

目前, 以环氧丙烷和正丁醇为原料, 液体无机酸或碱为催化剂合成丙二醇丁醚产品^[3], 丙二醇丁醚包含丙二醇伯醚 (简称伯醚) 和丙二醇仲醚 (简称仲醚)。作为溶剂, 高含量的伯醚应用范围广且毒性低。传统的丙二醇醚生产存在选择性差、腐蚀严重、副产物及酸性废液多^[4]等问题。

本文中针对目前方法存在的问题, 制备出了高

活性、高稳定性的 $H\beta/SO_4^{2-}-TiO_2$ 固体酸催化剂^[5-8], 以 $H\beta/SO_4^{2-}-TiO_2$ 固体酸为催化剂进行管式反应, 考察了反应温度、压力、原料配比及空速等因素对合成丙二醇丁醚结果的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

(1) 配置摩尔浓度为 0.2 mol/L 的硫酸钛溶液。

(2) 在圆底烧瓶中加入 10 g 的 $H\beta$ 分子筛粉末, 然后缓慢加入 21 mL 0.2 mol/L 的硫酸钛溶液, 25℃ 恒温下搅拌 3~5 h。

(3) 将所得的混合液体置于烘箱中, 在 110℃ 下烘干 12 h, 得到白色固体, 研磨后, 置于马弗炉中进行焙烧, 在 3~4 h 内程序升温至 550℃, 继续焙烧 5 h, 得到已经活化的 $H\beta/SO_4^{2-}-TiO_2$ 沸石分子筛粉末。

1.2 催化剂的表征

采用日本理学公司生产的 D/max-rC 型转靶 XRD 仪对催化剂的晶体内部原子或分子结构进行分析;采用德国 Bruker Tensor27 红外光谱仪对催化剂中物质的化学键和官能团进行分析;采用日本 JEOL 公司的 JSM-2010 扫描电镜对催化剂的表面形态进行分析^[9-10]。

1.3 实验装置及分析

在连续单管反应器中合成丙二醇丁醚,催化剂装填在直径为 20 mm,长度为 720 mm 的不锈钢反应管中段,上下分别填充石英砂和石英棉,加热炉为

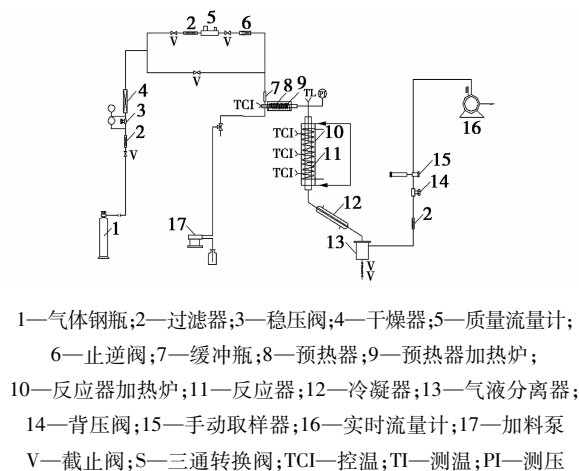


图 1 连续反应装置示意图

三段立式加热,控制气体流量、原料进料速度和反应温度,反应区温度波动在 1℃ 以内。定期进行取样分析。实验装置如图 1 所示。

采用 GC-7700 气相色谱进行分析,条件为:Agilent 毛细管柱、检测器为 FID、载气为高纯氮、柱温 100℃、气化室 280℃ 及检测器 280℃。

2 结果与讨论

影响管式反应器条件主要有温度、压力、进料空速及原料进料比等因素,本文中首先以环氧丙烷转化率和丙二醇丁醚选择性为目标,考察单因素对管式反应合成的影响,然后进行正交试验,优化管式反应条件。

2.1 反应温度的影响

设定正丁醇与环氧丙烷摩尔比为 5:1、压力为 1.3 MPa、空速为 0.75 h⁻¹,在上述实验条件下考察温度对反应的影响,温度对环氧丙烷转化率和丙二醇丁醚选择性的影响见图 2 所示。

由图 2 可见,反应温度对反应结果影响较大,低于 140℃ 时,随着反应温度升高,反应速率加快,环氧丙烷的转化率明显提高;当温度高于 140℃ 后,随着反应温度的升高,环氧丙烷的转化率基本稳定;但丙二醇丁醚选择性随反应温度的升高略有下降,主要由于生成的丙二醇丁醚与环氧丙烷进一步反应生

(上接第 180 页)

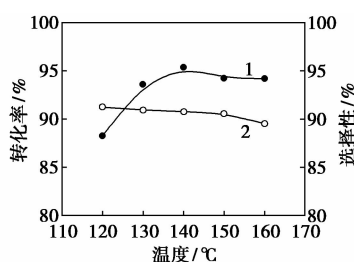
机率,烧焦持续时间短,炉管结焦量更少;还可根据不同原料、进料量、裂解温度调节急冷水的注入量,提高了裂解模拟装置的可控性和灵活性。

(3)注水管插入裂解炉管的一端端部设计成圆锥形,而且注水孔均匀设置在圆锥形端部的底面圆周上,可有效防止注水孔附近结焦,裂解模拟装置可正常长周期运转。注水管结构设计合理、连结方式简单,易于制造焊接,方便拆卸检修。

参考文献

- [1] 郭珺,王玲玲.世界乙烯生产及技术发展趋势[J].石油化工技术与经济,2010,26(1):59-62.
- [2] 周丛,茅文星.拓展乙烯原料来源的研究现状[J].化工进展,2009,28(8):1313-1318.
- [3] 赵治峪,杨斌.综合优化实现裂解产物价值最大化[J].乙烯工业,2012,24(4):3-7.
- [4] 孔祥冰,张寰,宋帮勇.乙烯裂解炉模拟优化系统(EPSOS)在工业装置上的应用[J].计算机与应用化学,2010,27(7):885-889.

- [5] 王松汉.乙烯装置技术与运行[M].北京:中国石化出版社,2010:22-36.
- [6] 邹仁鑫.石油化工裂解原理与技术[M].北京:化学工业出版社,1981:19-38.
- [7] 王松汉,何细藕.乙烯工艺与技术[M].北京:中国石化出版社,2000:21-27.
- [8] 林泰明,胡具瞻.裂解制乙烯试验装置(BSPA)介绍[J].石化技术与应用,1998,18(2):66-67.
- [9] 付晓阳.一种在线监控烧除焦炭过程的方法:CN,03149863.9[P].2005-02-16.
- [10] 郭莹.乙烯原料优化途径的分析与展望[J].石油化工,2008,37(1):91-93.
- [11] 王红霞.乙烯裂解炉及急冷锅炉结焦抑制技术研究进展[J].石油化工,2012,41(7):844-852.
- [12] Froment G F. Coke formation in the thermal cracking of hydrocarbons[J]. Rev Chem Eng,1990,6(4):293-328.
- [13] Kopinke F D, Zimmermann G, Nowak S. On the mechanism of coke formation in steam cracking-Conclusions from results obtained by tracer experiments[J]. Carbon,1988,26(2):117-124.
- [14] Kopinke F D, Zimmermann G, Reyniers G C, et al. Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha:2. Paraffins, naphthenes, mono-, di-, and cycloolefins, and acetylenes[J]. Ind Eng Chem Res,1993,32(1):56-61. ■



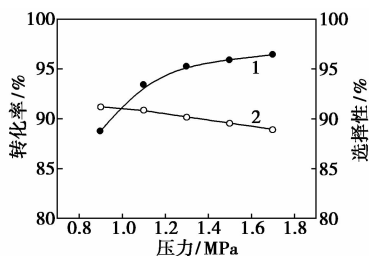
1—转化率;2—选择性

图2 温度对反应的影响

成多缩丙二醇丁醚,导致丙二醇丁醚选择性降低。因此,选择适中温度为140℃。

2.2 压力的影响

设定反应温度为140℃、原料正丁醇与环氧丙烷摩尔比为5:1、空速为 0.75 h^{-1} ,在上述实验条件下考察压力对反应的影响,压力对环氧丙烷转化率和丙二醇丁醚选择性的影响见图3所示。



1—转化率;2—选择性

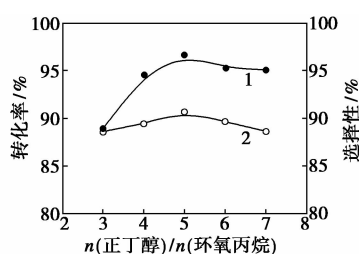
图3 压力对反应的影响

由图3可见,低于1.3 MPa时,随反应压力的升高,反应的起始速率有所加快,环氧丙烷的转化率明显提高。当反应压力高于1.3 MPa后,随着反应压力的升高,环氧丙烷的转化率基本稳定;丙二醇丁醚选择性则随反应压力的升高略有下降。主要由于本实验采用的是气相管式反应,反应压力增大反应物聚合越严重,副产物增多。因此,选择适中的反应压力为1.3 MPa。

2.3 原料配比的影响

设定反应温度为140℃、压力为1.3 MPa、空速为 0.75 h^{-1} ,在上述实验条件下考察原料比对反应的影响,原料比对环氧丙烷转化率和丙二醇丁醚选择性的影响见图4所示。

由图4可见,随原料比的增大,PO转化率和丙二醇丁醚选择性明显提高,当原料比大于5:1后,这种变化趋势基本稳定。在原料比较小条件下,环氧丙烷转化率和丙二醇丁醚的选择性均较低,说明影响反应选择性的主要因素是环氧丙烷的含量。在原



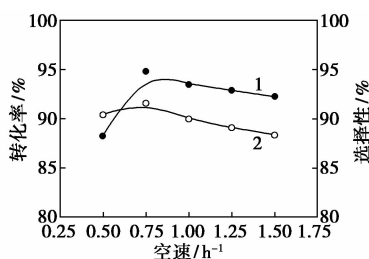
1—转化率;2—选择性

图4 原料比对反应的影响

料比较大的情况下,环氧丙烷的含量较低,环氧丙烷被大量的正丁醇包围,有利于环氧丙烷的转化;同时,环氧丙烷与丙二醇丁醚进一步反应生成副产物的几率减小,从而降低了副反应发生的可能。所以,提高原料比对反应有利。但原料比过大,会使产品精制过程的能耗增大,并占据过多的反应空间而导致生产效率不高。因此,选择适中的原料比为5:1。

2.4 空速的影响

设定反应温度为140℃、压力为1.3 MPa、原料正丁醇与环氧丙烷摩尔比为5:1,在上述实验条件下考察空速对反应的影响,空速对环氧丙烷转化率和丙二醇丁醚选择性的影响见图5所示。



1—转化率;2—选择性

图5 空速对反应的影响

由图5可见,随空速的增大,环氧丙烷转化率和丙二醇丁醚选择性明显提高,当空速较小时,反应物在体系中停留时间较长,过高温较易导致反应物结焦,副反应增多;而当空速过大时,反应物停留时间短,反应不充分,环氧丙烷转化率和丙二醇丁醚选择性就相应降低。因此,选择适中空速为 0.75 h^{-1} 。

2.5 正交试验分析

根据单因素实验研究结果,以环氧丙烷转化率和丙二醇丁醚选择性为目标,对反应压力、反应温度、原料比及空速4个因素进一步优化,设计 $L_9(3^4)$ 正交试验表。试验条件、方差分析及结果分别见表1~表3。

表 1 因素水平表

水平	因素			
	原料比(A)	温度(B)/°C	压力(C)/MPa	空速(D)/h ⁻¹
1	4:1	130	1.1	0.50
2	5:1	140	1.3	0.75
3	6:1	150	1.5	1.00

表 2 L₉(3⁴) 正交试验表

试验号	A	B	C	D	转化率/%
1	1	1	1	1	92.71
2	1	2	2	2	95.98
3	1	3	3	3	93.23
4	2	1	2	3	95.05
5	2	2	3	1	95.14
6	2	3	1	2	94.87
7	3	1	3	2	93.86
8	3	2	1	3	94.22
9	3	3	2	1	94.15
k ₁	93.973	93.873	93.933	94.000	
k ₂	95.020	95.113	95.060	94.903	
k ₃	94.077	94.083	94.077	94.167	
R	1.047	1.240	1.127	0.903	
主次顺序	B > C > A > D				
优水平	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂	
优组合	A ₂ B ₂ C ₂ D ₂				

注: k₁、k₂、k₃ 表示方差, R 表示极差。

表 3 L₉(3⁴) 正交试验表

试验号	A	B	C	D	选择性/%
1	1	1	1	1	86.69
2	1	2	2	2	91.08
3	1	3	3	3	87.42
4	2	1	2	3	89.62
5	2	2	3	1	90.03
6	2	3	1	2	88.95
7	3	1	3	2	87.75
8	3	2	1	3	88.12
9	3	3	2	1	87.86
k ₁	88.397	88.020	87.920	88.193	
k ₂	89.533	89.743	89.520	89.260	
k ₃	87.910	88.077	88.400	88.387	
R	1.623	1.723	1.600	1.067	
主次顺序	B > A > C > D				
优水平	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂	
优组合	A ₂ B ₂ C ₂ D ₂				

注: k₁、k₂、k₃ 表示方差, R 表示极差。

表 2 结果表明, B > C > A > D, 反应温度 (B) 为影响转化率的主要因素, 其次依次为反应压力 (C)、原料比 (A)、空速 (D)。其中, A₂ 为最优原料比, B₂ 为最优反应温度, C₂ 为最优反应压力, D₂ 为最优空速。因此最佳反应条件为 A₂B₂C₂D₂, 即原料比 5:1, 温度 140°C, 反应压力 1.3 MPa, 空速 0.75 h⁻¹。

表 3 结果表明, B > A > C > D, 反应温度 (B) 是影响选择性的主要因素, 其次依次为原料比 (A)、反应压力 (C) 及空速 (D)。最优反应条件为 A₂B₂C₂D₂, 即原料比 5:1、温度 140°C、反应压力 1.3 MPa、空速 0.75 h⁻¹。

3 结论

制备的固体酸 Hβ/SO₄²⁻-TiO₂ 催化剂用于管反合成丙二醇丁醚, 催化剂具有活性高、选择性好; 在反应温度 140°C、压力 1.3 MPa、CH₃(CH₂)₃OH 与 PO 原料比为 5:1 及空速 0.75 h⁻¹ 优化条件下, 环氧丙烷转化率达到 95.98%、丙二醇丁醚选择性达到 91.08%。本研究为连续管反制备丙二醇丁醚提供了基础数据。

参考文献

- [1] 陈永福, 金照生, 张磊, 等. 液固相固定床催化合成丙二醇醚工艺的开发研究[J]. 精细石油化工进展, 2000, 1(1): 9-15.
- [2] 汪多仁. 丙二醇丁醚的合成与应用[J]. 现代涂料与涂装, 1998, (2): 27-28.
- [3] 张磊, 陈永福, 张卫东. 制备丙二醇醚的方法: CN, 1443743A [P]. 2003-09-24.
- [4] 毛美麟. 浅谈丙二醇醚[J]. 上海涂料, 1993, (1): 9-16.
- [5] 王春蓉. 沸石分子筛离子交换的方法及应用研究[J]. 矿冶, 2011, 20(2): 52-54.
- [6] 何丽新, 赵临远, 崔天顺. 沸石的离子交换性能及改性研究[J]. 化工时刊, 2002, 24(12): 30-33.
- [7] 徐桂英, 赵振宁, 奚白. 吸附分离二甲苯分子筛的改性条件研究[J]. 燃料与化工, 2004, 35(4): 26-28.
- [8] 余少兵, 李永红, 陈洪钬. β 分子筛膜生物改性[J]. 现代化工, 2003, 23(S1): 182-184.
- [9] 赵培侠, 刘靖. Hβ 沸石分子筛催化二异丙苯异构化反应影响因素[J]. 工业催化, 2010, 18(1): 411-414.
- [10] 赵谦, 陶涛, 姜延顺, 等. Hβ 沸石表面酸性及催化性能的研究[J]. 矿业研究与开发, 2005, 25(6): 40-43. ■