

催化精馏合成醋酸甲酯的研究

李柏春¹, 李晓红¹, 钟宏伟², 刘翠茹²

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 天津普莱化工技术有限公司, 天津 300384)

摘要:以强酸性阳离子交换树脂为催化剂,在直径为40 mm的填料塔内对催化精馏合成醋酸甲酯进行了研究。实验塔的三段填料高度分别为810、270、450 mm,填料段之间放置直径为60 mm、高度为175 mm的2节催化剂床层,并在塔釜放置催化剂。采用连续操作,着重考察了醇酸进料摩尔比、醋酸进料位置、甲醇进料位置和回流比对催化精馏合成醋酸甲酯的影响。在选定实验条件下,塔顶醋酸甲酯的质量分数可达到98.43%,醋酸的转化率达到99.13%。

关键词:醋酸甲酯;催化精馏;阳离子交换树脂;酯化反应

中图分类号:TQ028.13

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)04-0037-04

A study on catalytic distillation synthesis of methyl acetate

LI Bai-chun¹, LI Xiao-hong¹, ZHONG Hong-wei², LIU Cui-ru²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Tianjin Pu Lai Chemtech, Ltd., Tianjin 300384, China)

Abstract: The methyl acetate synthesis via catalytic distillation is investigated with strong acid cationic exchange resin as catalysts. Experiments are carried out at laboratory scale in a column having a diameter of 40 mm with three packing height of 810, 270, 450 mm, respectively. Both of the reactive sections have a catalyst bed with diameter of 60 mm and height of 175 mm. The effects of methanol/acetic acid molar ratio, acetic acid feed sites, methanol feed sites and reflux ratio on catalytic distillation are studied. Under the chosen experimental conditions the mass fraction of methyl acetate in overhead products and the conversion of acetic acid can reach 98.56% and 99.11%, respectively.

Key words: methyl acetate; catalytic distillation; cationic exchange resin; esterification

醋酸甲酯(MeOAc)是一种重要的有机化工原料^[1-2],国内研究较多的是采用浓硫酸作催化剂生产高纯醋酸甲酯^[3-5],但使用浓硫酸的缺点很明显。阳离子交换树脂等作催化剂催化精馏合成MeOAc^[6-8]具有无污染、易回收等优点,并且催化精馏工艺能提高反应物的选择性和转化率,但报道研究多局限于动力学方面^[7-11],对合成过程的研究较少^[12]。笔者以强酸性阳离子交换树脂为催化剂,在直径为40 mm的填料塔内,对催化精馏合成醋酸甲酯进行了实验研究,实验塔由三段填料段和两节催化剂床层组成。采用连续操作,考察了醇酸摩尔比、醋酸进料位置、甲醇进料位置和回流比对催化精馏合成醋酸甲酯过程的影响。

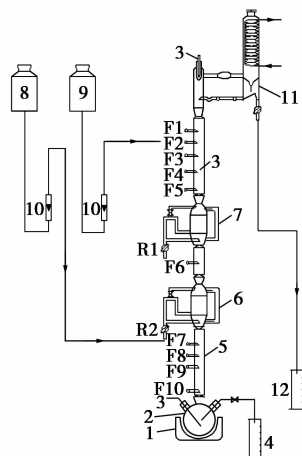
1 实验部分

1.1 实验装置和原料

实验装置如图1,该玻璃实验塔分为3段直径

为40 mm的填料段和2个直径为60 mm的反应段。3段填料均为 $\phi 2.5 \times 2.5$ 的316 L不锈钢 θ 网环,装填高度分别为810、270、450 mm;2个反应段均为高175 mm的催化剂床层,催化剂床层底部是封闭的,将强酸性阳离子交换树脂装入其中,上部用50目的316 L丝网封住。从填料段上升的气相由催化剂床层外的通气管上升到上一节填料段,由上部填料段下降的液体直接流入催化剂床层,床层下部的液体经倒U型管流至下一节填料段,保证催化剂床层内充满液体。塔体在填料段设有10个可用于进料、取样的管口,其对应的高度见表1。醋酸进料位置为F1~3,甲醇进料位置为F6~9。全塔由电加热保温带保温,通过间隙可以观察塔内的气液接触情况。塔釜为2 000 mL的三口烧瓶,塔釜内装填500 mL的强酸性阳离子交换树脂,通过调整电加热套加热电压来调整加热量。实验采用转子流量计控制醋酸和甲醇的进料流量保持恒定,用回流比控制仪控制

回流比。实验所用醋酸、甲醇均为分析纯,强酸性离子交换树脂粒径为 0.6~0.9 mm。



1—电加热套;2—三口烧瓶;3—温度计;4—塔釜产品储罐;
5—填料段;6—反应段 II;7—反应段 I;8—MeOH 储槽;
9—HAc 储槽;10—转子流量计;11—冷凝器;12—塔顶产品储罐

图 1 催化精馏合成醋酸甲酯装置

表 1 F1~F10 对应的取样管口高度

名称	塔顶	F1	F2	F3	F4	F5	R1
高度/mm	2300	2130	2040	1950	1725	1500	1215
名称	F6	R2	F7	F8	F9	F10	塔釜
高度/mm	1010	620	460	370	280	140	0

注:以塔釜为基准。

表 2 醇酸进料摩尔比的影响

醇酸摩尔比	塔顶产品组成(质量分数)/%				塔釜产品组成(质量分数)/%				HAc 转化率/%
	MeOAc	MeOH	HAc	H ₂ O	MeOAc	MeOH	HAc	H ₂ O	
1:1	98.64	0.69	44×10^{-6}	0.66	1.63	3.73	11.16	83.48	96.23
1.2:1	98.51	0.84	43×10^{-6}	0.64	5.51	24.46	3.68	66.35	98.41
1.5:1	98.37	1.00	43×10^{-6}	0.62	7.86	42.74	1.44	47.96	99.12
1.8:1	98.18	1.20	42×10^{-6}	0.61	7.19	54.13	0.84	37.84	99.35
2:1	98.05	1.34	41×10^{-6}	0.60	6.76	59.46	0.64	33.14	99.44

从反应平衡角度看,增加甲醇的进料流量可以提高醋酸的转化率。从表 2 可看出,醇酸摩尔比从 1:1 增加到 1.5:1 时,醋酸的转化率由 96.23% 增大到 99.12%;但当醇酸摩尔比大于 1.5 后,醋酸的转化率增长幅度趋缓。随着甲醇进料流量的增加,塔顶馏出产品中甲醇含量也随之增加,同时塔釜甲醇的含量会增大,增加了后续回收甲醇的费用。综合考虑醋酸的转化率和需回收甲醇的量,选定醇酸摩尔比为 1.5:1。

1.2 实验步骤

在正常操作之前,将甲醇和醋酸按体积比 1:1.4 加入塔釜,至塔釜容积的 2/3 处。打开冷凝水,开启电加热套,在全回流状态下运行至少 1 h,以充分润湿填料。按照选定的实验条件,分别从塔体上部和下部的进料口加入醋酸和甲醇,通过转子流量计控制进料的流量保持恒定。塔顶和塔釜同时采出产品,塔釜由溢流管控制液位恒定,塔顶馏出液、釜液分别流入带刻度的储罐内,结合时间计算流量。待塔顶和塔釜温度、流量等基本保持不变,即操作稳定后,从各取样口取样,用 SP3420 气相色谱仪测定产品组成。当醋酸浓度低时,用中和滴定法测定醋酸含量。

2 结果与讨论

2.1 醇酸进料摩尔比的影响

固定醋酸的进料流量 800 mL/h,改变甲醇的进料流量,醋酸从 F1 进料,甲醇从 F7 进料,考察进料中醇酸摩尔比对过程的影响。若醋酸过量,则未反应的醋酸汇到塔釜,而醋酸和水的分离很困难,会增加后续分离工作的难度,所以使甲醇过量,让釜液中酸含量尽可能少,则釜液为甲醇和水二元混合物,回收甲醇相对容易。实验结果见表 2。

2.2 进料位置的影响

醇酸摩尔比为 1.5:1、甲醇的进料流量 860 mL/h,改变醋酸和甲醇的进料位置,考察醋酸、甲醇进料位置对塔顶、塔釜产品组成和醋酸转化率的影响,如表 3 所示。醋酸自塔上部进入实验塔,同时起到反应物和萃取剂的作用,能够打破醋酸甲酯与水形成共沸物。醋酸进料位置接近塔顶,此时萃取段增长,有利于降低塔顶产品中水含量,但相应的精馏段缩短,醋酸会进入塔顶产品。

表3 进料位置的影响

醋酸进料位置	甲醇进料位置	塔顶产品组成(质量分数)/%				塔釜产品组成(质量分数)/%				HAc转化率/%
		MeOAc	MeOH	HAc	H ₂ O	MeOAc	MeOH	HAc	H ₂ O	
F1	F6	97.46	1.98	39×10^{-6}	0.55	11.91	39.81	0.98	47.30	99.39
F1	F7	98.37	1.00	43×10^{-6}	0.62	7.86	42.74	1.44	47.96	99.12
F1	F8	98.23	1.14	42×10^{-6}	0.62	8.35	42.37	1.53	47.75	99.07
F1	F9	97.21	2.02	34×10^{-6}	0.77	12.10	39.86	2.11	45.93	98.67
F2	F7	98.32	0.99	痕量	0.69	8.21	42.64	1.49	47.66	99.10
F2	F8	97.48	1.70	痕量	0.82	11.36	40.55	1.99	46.09	98.76
F3	F7	98.25	0.99	痕量	0.76	8.66	42.50	1.54	47.30	99.06

甲醇的进料位置直接影响塔中的反应速率及塔顶产品中甲醇的含量。甲醇的进料位置在2个催化剂床层之间时,有利于增加甲醇在催化剂床层II中的停留时间,提高醋酸的转化率。但是甲醇的进料位置靠上,容易导致塔顶产品中甲醇的含量增加。甲醇的进料位置越靠近塔釜,塔顶甲醇的含量越高。表3显示,随着甲醇的进料位置上移,提馏段增加,有利于醋酸甲酯与其他组分的分离,塔釜醋酸甲酯的含量逐渐减少。结果表明当醋酸进料位置为F2、甲醇的进料位置为F7时,既能保证塔顶产品的酸含量合格,又能使塔顶产品中甲醇的含量最低。

2.3 回流比的影响

醇酸进料摩尔比为1.5:1、醋酸进料位置为F2、

甲醇的进料位置为F7时,考察回流比对塔顶、塔釜产品组成和醋酸的转化率的影响,如表4所示。增大回流比,塔内液相流率增加,催化剂床层上的持液量增大,有利于正反应的进行。由表4可以看出,回流比从1.2增加到1.6时,塔顶醋酸甲酯的质量分数由97.21%增至98.43%,醋酸的转化率由98.75%增至99.13%。继续增加回流比,萃取段醋酸甲酯的浓度增高,而萃取剂醋酸的浓度将降低,则轻、重组分的相对挥发度将变小,不利于分离,塔顶水质量分数由0.68%上升至0.82%。增大回流比需要增大能耗,故在塔顶产品含甲酯量尽可能低的前提下,应尽可能减小回流比,所以回流比为1.6较为合适。

表4 回流比的影响

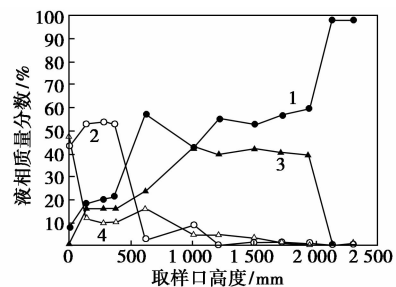
回流比	塔顶产品组成(质量分数)/%				塔釜产品组成(质量分数)/%				HAc转化率/%
	MeOAc	MeOH	HAc	H ₂ O	MeOAc	MeOH	HAc	H ₂ O	
1.2	97.21	1.78	痕量	1.01	12.90	39.94	1.98	45.18	98.75
1.6	98.43	0.89	痕量	0.68	7.77	42.94	1.45	47.84	99.13
2.0	98.56	0.74	痕量	0.70	7.25	43.36	1.47	47.92	99.11
2.5	98.46	0.78	痕量	0.76	7.64	43.19	1.68	47.49	98.98
3.0	98.13	1.05	痕量	0.82	8.93	42.35	1.87	46.85	98.85

2.4 塔内各段的浓度分布

甲醇进料流量为860 mL/h、醇酸摩尔比为1.5:1、醋酸从F2进料、甲醇从F7进料、回流比为1.6时,当塔内操作稳定时(即塔顶、塔釜的温度不变时),从取样口同时取样分析,得到塔内的液相组成分布见图2所示。

醋酸从F2(塔高2040 mm处)进料,由于醋酸的沸点高,醋酸的质量分数随着精馏段的增高而减少,塔顶醋酸的含量几乎为0。

从图2中可以看出,萃取段醋酸的浓度高,有利于打破醋酸甲酯与水形成共沸物,使水尽可能少的进入塔顶馏出物中。反应段醋酸的的质量分数高,有利于正反应的进行。并且醋酸甲酯的质量分数在



1—MeOAc; 2—MeOH; 3—HAc; 4—H₂O

图2 塔内液相组成分布图

塔高1215 mm(取样口R1)和620 mm(取样口R2)处出现2个拐点,这是因为由填料段下降的液体经过催化剂床层只发生反应,而没有与上升的气相发

生气液接触。经过催化剂床层 II 后,醋酸甲酯的质量分数变化较大,说明酯化反应主要在催化剂床层 II 中进行。

甲醇从 F7(塔高 460 mm 处)进料,进料位置靠近塔釜,釜中含有大量的醇,故在塔釜加入一定量的催化剂,这样在催化剂床层中没有被反应掉的醋酸可以在釜中继续反应,以提高醋酸转化率。在甲醇的进料位置以上,甲醇与醋酸逆流接触并在催化剂床层中生成醋酸甲酯,甲醇含量逐渐降低,至取样口 F5(塔高 1 500 mm)处,甲醇的质量分数降至 1.79%,所以在催化剂床层 I 上部,再增加一个反应段对提高醋酸的转化率意义不大。

3 结语

以强酸型阳离子交换树脂为催化剂,考察了醇酸进料摩尔比、醋酸进料位置、甲醇进料位置和回流比对催化精馏合成醋酸甲酯过程的影响,确定比较适宜的工艺条件为:醇酸进料摩尔比为 1.5:1,醋酸从 F2 进料,甲醇从 F7 进料,回流比为 1.6。实验发现,甲醇与醋酸的进料位置之间有 2 个催化剂床层时,塔顶产品中甲醇的含量低。在适宜的实验条件下的实验塔的液相浓度分布,塔顶醋酸甲酯的质量分数达到 98.43%,醋酸的转化率可达 99.13%。

参考文献

[1] 高树藩,吴长美,徐斌. 醋酸甲酯生产、应用与开发前景[J]. 精

细与专用化学品,1998(2):1-2.

- [2] 吴文炳,陈樑,张世玲. 醋酸甲酯合成研究新进展[J]. 天然气化工,2004,29(4):62-71.
- [3] 李柏春,张克强,杨振生,等. 反应精馏法制备高纯度醋酸甲酯[J]. 石油化工,2007,36(1):40-43.
- [4] 郭浩华,金万勤,史益强,等. 应用反应精馏法生产高纯度醋酸甲酯的实验研究: II. 半连续反应精馏[J]. 中国药科大学学报,1996,27(10):632-635.
- [5] 黄传绪,史益强,郭浩华. 应用反应精馏法生产高纯度醋酸甲酯的实验研究: I. 间歇反应精馏[J]. 中国药科大学学报,1994,25(3):181-183.
- [6] Górak A, Hoffmann A. Catalytic distillation instructed packings: Methyl acetate synthesis [J]. *AIChE Journal*, 2001, 47(5): 1067-1076.
- [7] Pöpkén T, Cötze L, Gmehling J. Reactive kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and methyl acetate hydrolysis[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39:2601-2611.
- [8] 王卉. 阳离子交换树脂催化合成乙酸甲酯动力学研究[D]. 天津:天津大学,2005.
- [9] 白鹏,刘劲松,朱思强,等. 稀醋酸催化精馏过程的反应动力学[J]. *化工学报*, 2002, 53(12):1265-1269.
- [10] Wei S, Venimadhavan G. Measurement of residue curve maps and heterogeneous kinetics in methyl acetate synthesis [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37(5):1917-1928.
- [11] Xu Z P, Chuang K T. Kinetics of acetic acid esterification over ion exchange catalysts [J]. *Can J Chem Eng*, 1996, 74(4):493-500.
- [12] 曲宇霞,蔡旺锋,许春建,等. 浆料催化精馏制备醋酸甲酯[J]. *化学工业与工程*, 2006(1):1-5. ■

汽车名城焕发活力 重庆孕育橡胶制品大市场

2009年世界汽车市场在金融危机的冲击下的表现低迷,而中国汽车工业却风景这边独好——在国家汽车下乡、小排量乘用车购置税减半和产业振兴计划等政策的拉动下,中国汽车呈现出高速发展的态势,全年产销量1 379万辆,成为全球最大的汽车产销国。与此同时,我国汽车产销量排名第四的“汽车名城和摩托车之都”重庆市,也迎来了汽车产业的活力焕发。

2009年重庆市汽车产销量超过160万辆,同比增长60%;汽车工业共完成工业总产值2 580亿元,占全市工业产值的34.4%;同比增长25.2%,汽车工业产值增量占全市工业增量贡献度高达58.6%;全市汽车工业实现利润101亿元,同比增长72.7%。2009年,重庆市汽车产量同比增幅比全国高出13.5和12.2个百分点。曾建江处长预计,2010年重庆市汽车产销量有望突破200万辆,同比增长18%,摩托车产销量1 000万辆,同比增长5%。

2009年重庆市汽摩零部件规模以上工业总产值高达928亿元,同比增长25.3%。重庆市汽车用橡胶配件量逐步增加,并以其高价值的特点成为市场瞩目的焦点。重庆

汽车龙头企业之一帆实业集团副总裁表示,根据国家汽车产业调整和振兴规划,今后汽车工业将更加重视节能、新能源、环保新车型等的技术开发,这也要求汽车橡胶制品生产企业相应做好新材料新产品的开发和技术服务。

据悉,2010年5月20—23日,以“投资促进、全球采购”为主题的重庆市第十三届“渝洽会”将隆重召开。在此期间,重庆市对外贸易经济委员会协同权威信息机构中国化工信息中心将共同举办“2010第三届汽车橡胶制品市场及新品开发研讨会”(www.chemevent.com.cn)。作为本届渝洽会精彩配套活动之一,研讨会将探讨国内外汽车橡胶制品市场及其需求的新变化,就橡胶新材料和新产品开发方面的课题和技术创新动向、世界及中国新能源汽车发展动向及对橡胶材料及制品需求的新变化做深入探讨。从组委会获悉,会议将配套供需洽谈会、汽车与配件企业联欢晚宴、参观重庆汽车制造基地等精彩活动,搭建橡胶制品行业上下游的绝佳交流平台,促进全国零配件与整车企业、研发与市场、经销商与用户各环节之间的洽谈与合作。