

响应面法优化反应精馏合成 *N,N*-二甲基乙酰胺工艺研究

李晓元, 郑学明*, 张 然, 张海红, 尚会建
(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要: *N,N*-二甲基乙酰胺是应用广泛的高沸点、非质子化溶剂, 采用反应精馏技术合成 *N,N*-二甲基乙酰胺, 改进了传统的醋酸法工艺, 考察了催化剂质量分数、回流比、反应温度和二甲胺/醋酸摩尔比等因素对 *N,N*-二甲基乙酰胺收率的影响。在单因素实验的基础上, 通过响应面分析实验确定反应精馏合成 *N,N*-二甲基乙酰胺的最佳工艺条件为: 催化剂质量为醋酸质量的 3%, 回流比为 2.8:1, 反应温度为 172℃, 二甲胺/醋酸摩尔比为 1.4:1, 此时, *N,N*-二甲基乙酰胺的收率可达 93.34%。

关键词: *N,N*-二甲基乙酰胺; 反应精馏; 响应面

中图分类号: TQ41

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0065-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.05.017

Synthesis process of *N,N*-dimethylacetamide via reactive distillation using response surface methodology

LI Xiao-yuan, ZHENG Xue-ming*, ZHANG Ran, ZHANG Hai-hong, SHANG Hui-jian
(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: *N,N*-dimethylacetamide (DMAC) is widely used in the fields of petroleum processing and industrial organic synthesis as an aprotic organic solvent with high boiling point. A reactive distillation method is applied to replace traditional process to synthesize DMAC. The effects of the concentration of catalyst, reflux ratio, reaction temperature and ratio of *n*(dimethylamine) and *n*(acetic acid) on the yield of DMAC are studied. The optimum process condition is determined by response surface methodology based on one-factor experiment, which are shown as follows: 3% mass fraction of catalyst, 2.8 of reflux ratio, 172℃ of reaction temperature and 1.4 of *n*(dimethylamine)/*n*(acetic acid). Under the optimal condition, the yield of DMAC can research about 93.34%.

Key words: *N,N*-dimethylacetamide; reactive distillation; response surface methodology

N,N-二甲基乙酰胺 (Dimethylacetamide, DMAC) 是广泛应用于石油加工工业和有机合成工业的高沸点、非质子化溶剂, 属于精细化工产品。DMAC 的合成方法主要有醋酐法、乙酰氯法、醋酸甲酯法、醋酸法^[1-2]和三甲胺羰基化法^[3]等。醋酸法是目前普遍采用的生产方法, 但其缺点在于工序长、能耗高且后处理复杂^[4]。而反应精馏技术合成 DMAC 将反应和分离过程耦合在一个系统之中, 能有效利用反应热, 降低体系能耗, 同时以分离促进反应, 提高反应物转化率, 缩短工艺流程, 与醋酸法的传统工艺相比优势明显^[5-8]。笔者采用单因素实验和响应面实验相结合的方法, 对反应精馏合成 DMAC 的工艺进行研究, 确定了最佳的工艺参数, 为反应精馏法合成 DMAC 技术的工业化

提供理论基础。

1 实验材料及方法

1.1 材料及主要仪器

冰醋酸, 分析纯, 天津市天正化学试剂厂; DMAC, 分析纯, 天津永大化学试剂有限公司; 氯化钙, 天津博迪化工有限公司; 二甲胺水溶液, 质量分数为 40%, 天津大茂化学试剂厂。

玻璃精馏装置, 天津玻璃仪器厂生产; GC7890-II 气相色谱仪, 上海天美科学仪器有限公司生产; ZSD-2 型自动水分测定仪, 安亭电子仪器厂生产; YZ1515X 型蠕动泵, 兰格恒流泵有限公司生产; 转子流量计 LZB-3, 余姚工业自动化仪表厂生产; AI-508 型温度控制器、AI-501BW1S 型回流比控制器,

收稿日期: 2015-10-17

作者简介: 李晓元(1987-), 男, 硕士生, 主要从事二甲基乙酰胺合成工艺开发研究, heyiwaiju@126.com; 郑学明(1956-), 男, 本科, 教授, 研究方向为传质与分离, 通讯联系人, zxm123@hebust.edu。

厦门宇电生产。

1.2 实验方法

1.2.1 实验原理

醋酸和二甲胺合成 DMAC 的反应属于 *N*-酰化反应。醋酸的酰基碳原子带有正电荷,与二甲胺分子中氮原子的电子对相互作用形成络合物二甲胺醋酸酸盐,再脱水生成 DMAC,该反应可逆,其反应历程如图 1 所示^[9]。

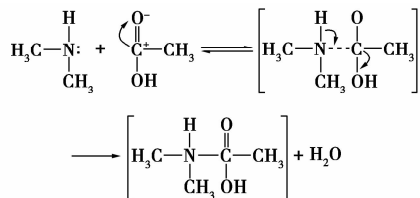


图 1 醋酸和二甲胺的反应历程

1.2.2 操作方法

(1)将准确称量的醋酸和催化剂加入到带有气体导管和温度计的反应精馏塔的塔釜内。

(2)将二甲胺水溶液用蠕动泵打入汽化管,产生稳定、干燥的二甲胺气体,以插管鼓泡的方式连续通入反应精馏塔的塔釜进行反应。

(3)控制塔釜加热,待塔顶回流后,采取全回流操作,保持稳定运行 1 h。

(4)调控反应条件,定时从塔顶和塔底取样,利用卡尔费休水分测定仪测定试样水分,用气象色谱进行组成分析,及时监控塔釜 DMAC 含量变化。

(5)结束实验时,切断二甲胺气源,待塔釜降至常温后,关闭塔顶冷却水,移出塔釜产物,整理实验数据。

1.2.3 单因素实验

以 400 g 醋酸为基准,对反应温度、催化剂质量分数、二甲胺/醋酸摩尔比以及回流比 4 个因素进行单因素实验,并讨论各个因素对 DMAC 收率的影响。

1.2.4 响应面实验

基于单因素实验的结果,选取催化剂质量分数(A)、回流比(B)、反应温度(C)、二甲胺/醋酸摩尔比(D)的不同水平值,依据 Box-Behnken 实验设计原理,以 DMAC 的收率值为响应值,设计响应面分析实验,优化反应精馏合成 DMAC 的工艺条件。响应面实验的因素水平设计方法:中心水平为各单因素的最优点,再在其上下各选 1 个水平值为高低水平值。因此,四因素三水平实验共设计 27 个试验点,含中心点 3 个,3 次零点实验用于估计实验误

差,实验的因素和水平设计值如表 1 所示。

表 1 Box-Behnken 组合设计实验的因素及水平

实验因素	代码	水平		
		-1	0	1
催化剂质量分数/%	A	2	3	4
回流比	B	1:1	3:1	5:1
反应温度/℃	C	165	170	175
二甲胺/醋酸摩尔比	D	1:1	1.3:1	1.6:1

2 结果及讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 催化剂质量分数对 DMAC 收率的影响

以氯化锌为催化剂可加快二甲胺醋酸酸盐脱水的速度,其加入量是 DMAC 合成的重要参数。在二甲胺/醋酸摩尔比为 1.3,回流比为 2:1,反应温度为 170℃,反应时间 4 h 的条件下,考察催化剂质量为醋酸质量的 1%、2%、3%、4%、5% 时,对 DMAC 的收率的影响,结果如图 2 所示。

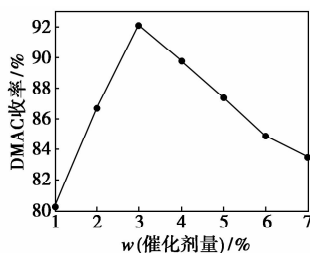


图 2 催化剂质量分数对 DMAC 收率的影响

催化剂质量分数为 1% ~ 3% 时,DMAC 的收率增加较快,从 80.3% 增加到 92.1%,催化剂质量分数为 3% 时,DMAC 的收率最大;当催化剂质量分数超过 3% 之后,DMAC 的收率开始下降;当催化剂质量分数为 7% 时,DMAC 收率为 83.5%,下降了 8.6%。表明催化剂对正反应和逆反应均有影响,当其质量分数超过 3% 后会强化逆反应的进行,使 DMAC 的收率降低,实验中应避免此种情形发生,因此,催化剂质量分数选为 3%。

2.1.2 回流比对 DMAC 收率的影响

回流比是精馏过程的重要控制变量,增加回流比可提高产品纯度,但分离的能耗随之增大。因此,在满足产品纯度的要求下,应尽量减小回流比。在二甲胺/醋酸摩尔比为 1.3,催化剂质量分数为 3%,反应时间为 4 h,反应温度为 170℃ 的条件下,考察回流比(1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1)对 DMAC

的收率的影响,结果如图3所示。

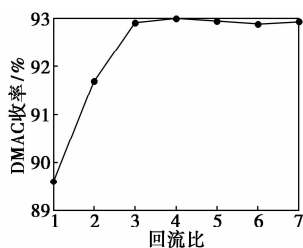


图3 回流比对DMAC收率的影响

从图3可知,回流比为1:1~3:1时,DMAC收率由89.6%增加到92.9%,增幅为6.3%;回流比超过3:1,DMAC收率达到93.0%后,增加不明显。结果表明,相对较大的回流比有利于产物和反应物的分离,从而促进反应进行,因此选取较优的回流比为3:1。

2.1.3 反应温度对DMAC收率的影响

在二甲胺/醋酸摩尔比为1.3,催化剂质量分数为3%,回流比为3:1,反应时间为4h的条件下,考察了反应温度对DMAC的收率的影响,结果如图4所示。

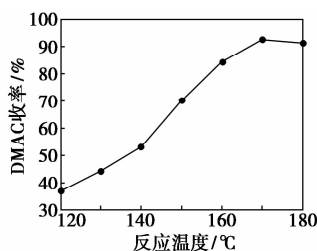


图4 反应温度对DMAC收率的影响

由图4可知,反应温度从120℃增加到170℃,DMAC收率由36.8%增加到92.6%,可见温度对DMAC收率影响很大。这是因为二甲胺醋酸盐的脱水反应是吸热反应,高温有利于其脱水生成DMAC;然而当温度超过170℃后,DMAC的收率有所下降,故选取170℃作为脱水反应温度。

2.1.4 二甲胺/醋酸摩尔比对DMAC收率的影响

在反应温度为170℃,催化剂质量分数为3%,回流比为3:1,反应时间为4h的条件下,考察了二甲胺/醋酸摩尔比对DMAC的收率的影响,结果如图5所示。

从图5可以看出,当二甲胺/醋酸摩尔比由1:1增加到1.4:1时,DMAC的收率由86.1%增加到91.3%,表明二甲胺适当过量可明显抑制醋酸二甲胺盐分解,使反应朝正方向进行;同时,当二甲胺/醋酸摩尔比超过1.4:1以后,加大二甲胺的气量对

DMAC的收率影响较小,故适宜的摩尔比为1.4:1。

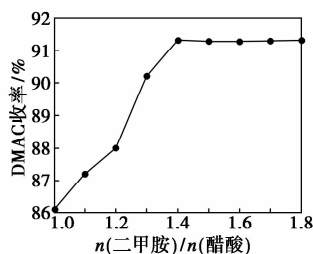


图5 二甲胺/醋酸摩尔比对DMAC收率的影响

2.2 响应面实验结果

2.2.1 响应面实验结果分析

响应面优化实验方案及结果如表2~表4所示。

表2 BBD中心组合实验设计方案及DMAC收率响应值

实验号	A (催化剂 质量分数)	B (回流比)	C (反应 温度)	D (原料 摩尔比)	R (DMAC 收率/%)
1	0	0	0	0	93.20
2	0	1	1	0	90.80
3	0	1	0	-1	87.20
4	0	0	1	-1	89.30
5	-1	0	0	-1	87.10
6	0	1	-1	0	89.00
7	0	1	0	1	89.60
8	1	1	0	0	87.30
9	-1	0	0	1	89.50
10	1	0	0	1	89.70
11	0	-1	-1	0	91.90
12	1	-1	0	0	88.20
13	1	0	0	-1	87.20
14	1	0	-1	0	86.20
15	0	-1	0	-1	89.00
16	0	-1	0	1	91.60
17	-1	1	0	0	87.40
18	0	0	-1	-1	89.30
19	-1	0	1	0	87.70
20	0	0	0	0	92.50
21	1	0	1	0	90.20
22	0	0	-1	1	89.80
23	-1	-1	0	0	88.50
24	-1	0	-1	0	88.00
25	0	0	1	1	93.60
26	0	-1	1	0	90.20
27	0	0	0	0	92.80

表 3 回归系数显著性分析

项	系数	系数标准误差	T	P	显著性
常量	92.8333	0.3853	240.943	0.000	**
A	0.0500	0.1926	0.260	0.800	—
B	-0.6750	0.1926	-3.504	0.004	**
C	0.6333	0.1926	3.288	0.006	**
D	1.2250	0.1926	6.359	0.000	**
A × A	-3.3875	0.2890	-11.723	0.000	**
B × B	-1.6750	0.2890	-5.796	0.000	**
C × C	-1.0125	0.2890	-3.504	0.004	**
D × D	-1.4000	0.2890	-4.845	0.000	**
A × B	0.0500	0.3337	0.150	0.883	—
A × C	1.0750	0.3337	3.222	0.007	**
A × D	0.0250	0.3337	0.075	0.942	—
B × C	0.8750	0.3337	2.622	0.022	*
B × D	-0.0500	0.3337	-0.150	0.883	—
C × D	0.9500	0.3337	2.847	0.015	*

注: * 表示 $P < 0.05$, 该项显著; ** 表示 $P < 0.01$, 该项极显著。

表 4 回归项方差分析

来源	自由度	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
回归	14	103.262	103.262	7.3759	16.56	0.000
线性	4	28.318	28.318	7.0796	15.90	0.000
A	1	0.030	0.030	0.0300	0.07	0.800
B	1	5.468	5.468	5.4675	12.28	0.004
C	1	4.813	4.813	4.8133	10.81	0.006
D	1	18.007	18.007	18.0075	40.43	0.000
平方	4	63.627	63.627	15.9067	35.72	0.000
A × A	1	44.033	61.201	61.2008	137.42	0.000
B × B	1	7.353	14.963	14.9633	33.60	0.000
C × C	1	1.788	5.468	5.4675	12.28	0.004
D × D	1	10.453	10.453	10.4533	23.47	0.000
交互作用	6	11.317	11.317	1.8862	4.24	0.016
A × B	1	0.010	0.010	0.0100	0.02	0.883
A × C	1	4.623	4.623	4.6225	10.38	0.007
A × D	1	0.002	0.002	0.0025	0.01	0.942
B × C	1	3.063	3.063	3.0625	6.88	0.022
B × D	1	0.010	0.010	0.0100	0.02	0.883
C × D	1	3.610	3.610	3.6100	8.11	0.015
残差误差	12	5.344	5.344	0.4453		
失拟	10	5.098	5.098	0.5098	4.13	0.210
纯误差	2	0.247	0.247	0.1233		
合计	26	108.607				

采用 Minitab 软件对表 2 中实验数据进行多元回归分析,建立了 DMAC 收率与 4 个因素之间的模型,所得 DMAC 收率 $R(\%)$ 与因素 A、B、C 及 D 的二次回归方程为:

$$R = 93.0333 + 0.05A - 0.675B + 0.6333C + 1.225D - 3.4875A^2 - 1.775B^2 - 1.1125C^2 - 1.5D^2 + 0.05AB + 1.075AC + 0.025AD + 0.875BC - 0.05BD + 0.95CD$$

由表 3 和表 4 可知,方程一次项中因素 A 不显著,B、C、D 为极显著;二次项中,平方项均为极显著,AC、BC、CD 之间的交互影响为显著。结果表明,4 个因素对 DMAC 收率的影响不是线性关系,二次项对响应值有较大贡献。

该回归方程的相关系数 $R^2 = 95.1\%$,由表 4 中可知,失拟项 $P = 0.21 > 0.05$,表示失拟不显著,说明方程拟合充分,回归关系显著,可充分描述 DMAC 收率 R 和各个因素之间的数量关系。

2.2.2 响应面实验曲面图形分析

响应面图形是响应值和各因素之间的函数关系的三维表达的结果^[10]。在响应面上可观察出各因素对响应值的贡献,确定极值的范围,并通过等高线图判断因素之间的交互作用强弱,通过求解方程找出最佳工艺参数;同时,将回归方程的其他因素固定在中心水平,可绘制出另外 2 个因素的响应面图形及其等高线图,部分响应面图形如图 6 ~ 图 9 所示。

由图 6(a)可知,DMAC 的收率随催化剂质量分数的增加呈现先增加后减少的趋势;随反应温度的

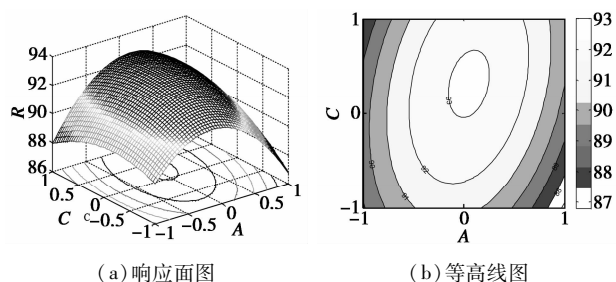


图 6 催化剂质量分数和反应温度对 DMAC 收率影响的响应面图和等高线图

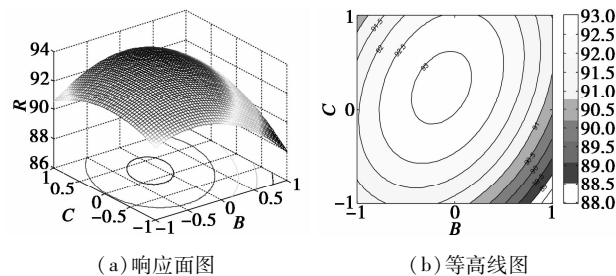
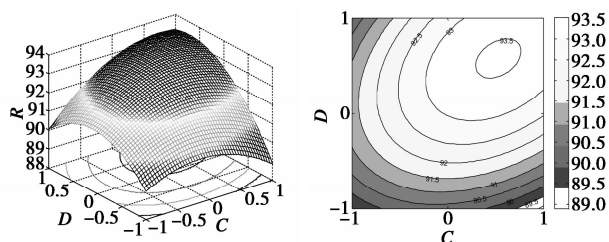


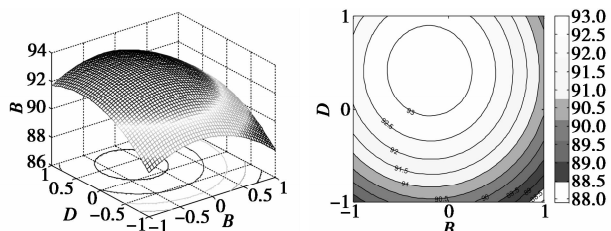
图 7 回流比和反应温度对 DMAC 收率影响的响应面图和等高线图



(a) 响应面图

(b) 等高线图

图8 二甲胺/醋酸摩尔比和反应温度对DMAC收率影响的响应面图和等高线图



(a) 响应面图

(b) 等高线图

图9 回流比和二甲胺/醋酸摩尔比对DMAC收率影响的响应面图和等高线图

升高,DMAC的收率逐渐升高至中心点后趋势平缓;从图6(b)中看出,等高线沿A轴方向分布密集,而在C轴方向较稀疏,表明因素A对DMAC收率的峰值的影响更大;在图7(b)中,B轴方向的等高线相对C轴更加密集,说明在所设计水平的范围内,DMAC收率的峰值对因素B的变化更敏感。同理,由图9(b)可以看出,因素D对DMAC收率峰值的影响大于因素B。

等高线的形状体现了因素之间交互作用的强弱。图6(b)、图7(b)、图8(b)中的等高线图均为椭圆形,说明因素AB、BC及CD之间交互作用显著。如在图7(b)中,当反应温度较高时,较小的回流比对DMAC收率影响不大;而反应温度较低时,较小的回流比会使DMAC收率显著降低;在图9(b)中,因素B和D的等高线为圆形,表明二者无交互作用,其中任一因素对DMAC收率的影响不会随着另一因素水平不同而有显著变化。

2.2.3 最优工艺条件的确定及验证实验

利用Minitab软件求解回归方程,确定最优工艺条件为:催化剂质量分数为3%(以醋酸质量计),回流比为2.8:1,反应温度为172.4℃,二甲胺/醋酸摩

尔比为1.4:1,预测DMAC理论收率为93.43%。

为操作方便,将最优工艺条件修正为:催化剂质量分数为3%(以醋酸计),回流比为2.8:1,反应温度为172℃,二甲胺/醋酸摩尔比为1.4:1。进行3次平行验证实验,DMAC的实际收率分别为93.38%、93.36%和93.28%,平均值为93.34%,与预测值无显著差异,表明此模型可预测DMAC收率,优化的工艺条件可靠。

3 结论

将反应精馏技术应用于DMAC的合成过程,结合单因素实验和响应面分析实验对工艺条件进行优化,通过实验设计和二次回归模型探讨了各因素对DMAC收率的影响,得到最佳操作条件为:催化剂质量分数为3%(以醋酸计),回流比为2.8:1,反应温度为172℃,二甲胺/醋酸摩尔比为1.4:1,DMAC收率可达93.34%,为反应精馏法合成DMAC技术的工业化提供了参考。

参考文献

- [1] BASF Aktiengesellschaft. Method for the production of *N,N*-Dimethylacetamide (DMAC); US, 20100130781A1 [P]. 2010-05-27.
- [2] BASF S E. Method for the production of *N,N*-Dimethylacetamide (DMAC); US, 8338644B2 [P]. 2012-12-25.
- [3] Bellis, Harold E. Dimethylacetamide from carbonylation of trimethylamine; EP, 0185823 [P]. 1984-12-28.
- [4] 刘兴全,唐毅,戴汉松,等. *N,N*-二甲基乙酰胺生产和应用[J]. 化工科技, 2002, 10(1): 46-49.
- [5] 张晓阳. 一种精馏合成 *N,N*-二甲基乙酰胺的制备方法; CN, 1865233A [P]. 2006-06-23.
- [6] 刘建武,张跃,严生虎. 催化反应精馏法连续制备 *N,N*-二甲基乙酰胺[J]. 化工生产与技术, 2010, 17(2): 9-11.
- [7] 周亚婷. 反应精馏法合成高纯度 *N,N*-二甲基乙酰胺研究[D]. 上海:华东理工大学, 2013.
- [8] 王晓立,李萍,王茹. 反应精馏法合成 *N,N*-二甲基乙酰胺[J]. 石油化工高等学校学报, 2003, 16(1): 20-23.
- [9] (美) Jie Jack Li 著,荣国斌译. 有机人名反应及机理[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2003: 362-365.
- [10] 王雪,王振宇. 响应面法优化超声波辅助提取黑木耳多糖的工艺研究[J]. 中国林副特产, 2009, (6): 4-5. ■