

酯化-蒸汽渗透耦合法 制备高纯柠檬酸三乙酯

相里粉娟*, 余从立, 杨 龙, 郭海超
(江苏九天科技股份有限公司, 江苏 南京 211808)

摘要:以对甲苯磺酸为催化剂,乙醇为带水剂,柠檬酸与乙醇为原料,通过酯化-蒸汽渗透膜脱水耦合法制备高纯度柠檬酸三乙酯。主要考察了膜面积对反应时间、酯化率、纯度的影响,优化出膜面积并进行了中试实验验证。

关键词:柠檬酸;乙醇;柠檬酸三乙酯;酯化;蒸汽渗透;NaA 分子筛透水膜

中图分类号:TQ225.24;O623

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0157-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.038

Preparation of triethyl citrat with high purity by esterification-vapor permeation coupling method

XIANGLI Fen-juan*, YU Cong-li, YANG Long, GUO Hai-chao
(Jiangsu Nine Heaven High-Tech Co., Ltd., Nanjing 211808, China)

Abstract: The triethyl citrate with high purity is prepared from citric acid and ethanol through esterification-vapor permeation coupling method, using *p*-toluene sulphonic acid as catalyst and ethanol as dehydrating agent. The effects of membrane area on reaction time, esterification rate and purity are investigated. The membrane area is optimized and the pilot experimental results are also verified.

Key words: citric acid; ethanol; triethyl citrate; esterification; vapor permeation; NaA zeolite dehydration membrane

柠檬酸三乙酯是一种重要的化工原料,主要用作纤维素类、乙烯基类等热塑性树脂的增塑剂。在食品行业中,被广泛用于添加剂、抗氧化剂和增香剂。在烟草工业中,是醋纤滤棒增塑剂三醋酸甘油酯的最佳替代品。美国食品与药品管理局已批准柠檬酸三乙酯作为无毒增塑剂,用于食品包装、医疗器具、儿童玩具及个人卫生用品。因此,研究和开发柠檬酸三乙酯具有重要的意义。

目前工业上柠檬酸三乙酯主要是以浓硫酸为催化剂,以苯或甲苯为带水剂^[1-5],通过柠檬酸和乙醇的酯化来合成。用浓硫酸作催化剂易发生副反应,导致产物中混有少量的醚、硫酸酯等,影响产品品质;其次,硫酸会严重腐蚀设备,设备要定期更新,成本提高。用苯或甲苯作带水剂,一方面苯和甲苯毒性大,另一方面苯或甲苯和水的恒沸物不易回收,且不适用于医药、烟草、食品包装、医疗器具和儿童玩具。近年来,用乙醇作带水剂受到广泛关注^[6-9],但乙醇用量大,且带出来的乙醇和水需要进一步处理才可被重新使用。蒸汽渗透脱水技术被认为是一种高效节能的新型分离技术,该过程可以打破汽液平

衡的限制,主要利用组分在膜中溶解和扩散速率的不同实现分离。在酯化反应的生产中,采用蒸汽渗透技术可及时脱除酯化反应过程中产生的水,提高酯化产率,加快反应进程,同时可以取代脱水塔,节约能耗,降低生产成本。目前,蒸汽渗透脱水技术用于酯化反应的工艺已得到广泛的应用^[10-14]。

本文中拟采用对甲苯磺酸作催化剂,直接用反应物乙醇作带水剂,反应精馏出的乙醇水溶液用蒸汽渗透透水膜后返回反应釜中继续进行反应,可及时移除反应生成的水和95%乙醇原料中的水,减小了乙醇用量和反应时间,提高收率,同时解决了乙醇回收问题。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

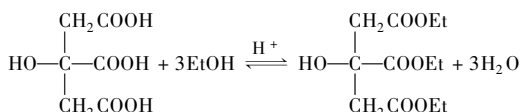
磨口玻璃仪器,天科玻璃仪器制造有限公司;恒温数显磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;精馏柱,许昌瑞泰丰科技有限公司;自制蒸汽渗透实验装置,GC7820A 气相色谱,安捷伦科技有限公司;SKF-1A 卡尔费休水分测定仪,梅特勒-托利多国际

贸易(上海)有限公司

柠檬酸,分析级,上海久亿化学试剂有限公司;对甲苯磺酸,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;95%乙醇,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;NaA 分子筛透水膜,江苏九天科技股份有限公司。

1.2 反应原理

柠檬酸和乙醇反应原理:



1.3 合成方法

在设有温度计、搅拌器、精馏柱的反应釜中加入一定量的柠檬酸、乙醇(乙醇与柠檬酸的摩尔比约 5:1)和催化剂对甲苯磺酸(质量约为柠檬酸的 1%),反应温度控制在 120 ~ 125℃,蒸汽渗透的压力约 0.2 MPa。在搅拌下进行加热升温,升至 120℃ 开始计时,工艺流程见图 1。利用乙醇和水形成共沸物的性质,将乙醇和水不断蒸出,起始进行全回流。待检测馏出液的 pH 在 6.5 ~ 8.5,电导率 < 5 μs/cm 时一部分冷凝后回流进反应釜,一部分进入储罐 2,同时开启蒸汽渗透膜脱水设备。乙醇水溶液通过输送泵 2 进入蒸发器,经加热气化后,进

入膜组件进行脱水(膜为 NaA 分子筛膜)。脱水后的乙醇经冷凝器 1 冷凝后进入储罐 1 中,通过可控制流量的输送泵 1 进入反应釜中。反应中不断检测反应釜(釜底)、储罐 2(塔顶)和储罐 1 的水含量,待反应釜中含水质量分数 ≤ 0.1%,同时酸度 ≤ 5 mg/g 时,停止反应。

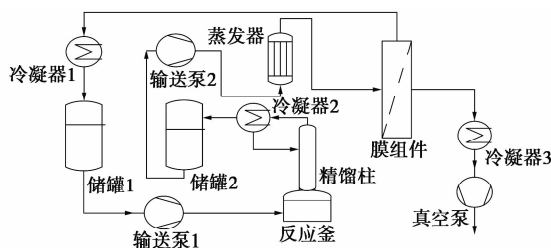


图 1 酯化-蒸汽渗透耦合流程图

反应精馏完毕后冷却,加入蒸馏水进行多次洗涤,再进行减压蒸馏,收集 160℃ 左右的馏分为无色透明的柠檬酸三乙酯。

1.4 产品的分析鉴定

(1) 含量测定:根据 GB/T 29967 气相色谱分析法测定。

(2) 酸度测定:用酸碱滴定的方法测定,柠檬酸酸值以 876.6 mg/g 计^[6]。

(3) 水分测定:用卡尔费休水分仪测定。

(上接第 156 页)

渣含水 ≤ 10%;吨电耗电为 260 kWh,每班劳动力占用(不含运输矿料)为 1 人。

3.2 氧化铜矿的溶浸

矿料为氧化铜矿,其中氧化矿部分含铜 2.3%,硫化矿部分含铜 0.6%,银约 30 g/t,酸性脉石,粒度为 -14 目,浸出液成分为 H₂O、H₂SO₄、Fe₂(SO₄)₃、少量 HNO₃,浸出条件为 25 ~ 40℃、液固比为 1:1,时间 3 h。设备为 HLNJ-50(B)型,标称处理能力为 50 t/d,设备尺寸为 13.5 × 2.5 × 2(长 × 宽 × 高,m),机组总功率配置为 18 kW,浸出技术指标为 Cu 浸出回收率 90%;渣含水 8%;Ag 浸出回收率 75%,吨铜电耗为 300 kWh,每班劳动力占用(不含运输矿料)为 1 人。

4 结论

回转式连续逆流浸出机组将浸出、洗涤与过滤等过程合并为一个过程,相对于传统过程来说省工、节能、效率高,不仅能处理高品位的废料,还能处理低品位的自然矿以及尾矿等,该机组能自热运行,且

耐腐蚀、耐高温、耐磨损和抗结晶,为一种非常有应用前途的联动机组。

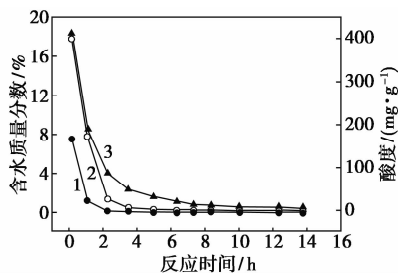
参考文献

- [1] 李洪桂. 湿法冶金学[M]. 长沙:中南大学出版社,2002:1-2.
- [2] 张飞,杨智勇,杨绍泽,等. 连续逆流浸出式生产锰电解液的方法:CN,20111015.9[P]. 2011-06-14.
- [3] 王英,崔政伟. 连续动态逆流提取的现状和发展[J]. 包装与食品机械,2009,27(1):49-53.
- [4] 王艳艳,王团结,陈娟. 连续动态逆流提取技术及其设备研究机电信息[J]. 机电信息,2015,(5):1-11.
- [5] 谢志鹏,刘雪松,陈勇,等. 动态罐组式逆流提取技术在中药生产中的应用研究进展[J]. 中国中药杂志,2007,32(10):884-887.
- [6] 赵秀许,张锦光,王晓光,等. 离心式连续逆流提取机的研究[J]. 制造业自动化,2007,29(12):31-33.
- [7] 周俊培. 中药提取工艺和设备的选择[J]. 中国医药技术与市场,2005,5(6):45-47.
- [8] 田辉. 连续逆流法提取橙皮果胶及其动力学研究[D]. 成都:西华大学,2006.
- [9] 杨时英. 一种多级逆流浸出方法:CN,97101339.X[P]. 1997-01-26. ■

2 结果与讨论

2.1 空白实验

加入柠檬酸 306.8 g、对甲苯磺酸 3 g、99.1% 的乙醇(含水质量分数 0.9%) 350 g,反应温度 120 ~ 125℃,乙醇和水不断从精馏柱顶采出,同时采用计量泵按照 10 mL/min(保证补充的乙醇量大于精馏柱顶乙醇的采出量)的流量不断补充 99.1% 的乙醇到反应釜。从图 2 中可以看出,反应时间为 2.28 h 时,酸度降到 86.7 mg/g,同时乙醇作为带水剂使得反应釜中的水含量不断降低,釜液水质量分数从起始的 7.57% 降低到 0.12%,反应速度非常快。3.5 h 时釜液水质量分数为 0.06%,酸度为 48.78 mg/g,反应速度慢于前期。随着反应的不进行,反应速度越来越慢,13.77 h 体系酸值为 4.4 mg/g,停止反应。反应结束后检测柠檬酸三乙酯的质量分数为 99.7%。此实验的目的是为了考察理想条件下各参数随反应时间的变化,以此作为标准对比实际反应条件下的各参数。



1—釜液;2—塔顶;3—酸度

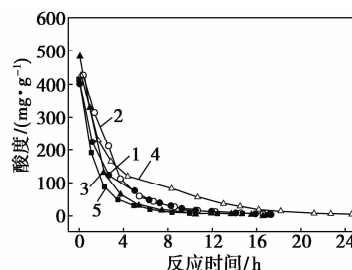
图 2 含水质量分数和酸度随反应时间的变化

2.2 膜面积的影响

加入柠檬酸 310.3 g、对甲苯磺酸 3 g、92.2% 的乙醇(含水质量分数 7.8%) 380 g,反应温度 120 ~ 125℃,选择不同的膜面积进行蒸汽渗透脱水,输送泵 1 进入反应釜中的流量为 10 mL/min。

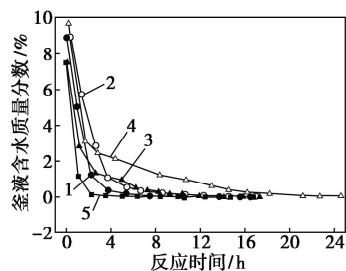
图 3 ~ 图 5 为选择 0.015 0、0.007 5、0.004 8、0.001 6 m² 的膜面积下酸度、釜液水质量分数、塔顶水质量分数随反应时间的变化,并同空白实验进行对比。从图 3、图 4 中可以看出,反应时间小于 4 h 时,膜面积越大,酸度、釜液水质量分数降得越快;4 ~ 10 h 间,0.015 m² 的膜同空白实验基本重叠;大于 10 h 后,0.015 0、0.007 5、0.004 8 m² 的膜面积下的酸度、釜液水质量分数同空白实验基本一致,总反应时间分别为 16.47、17、17.25 h,差别不大。0.001 6 m² 的膜面积下反应时间大于 4 h 后酸度、

釜液水质量分数的变化明显降低,总反应时间分别为 24.62 h。从图 5 中可以看出,反应前期,膜面积越大,脱除的水量越大,塔顶水质量分数降低速度越快。



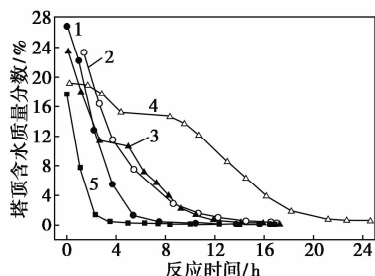
1—0.0150 m²;2—0.0075 m²;3—0.0048 m²;
4—0.0016 m²;5—空白

图 3 不同膜面积下酸度随反应时间的变化



1—0.0150 m²;2—0.0075 m²;3—0.0048 m²;
4—0.0016 m²;5—空白

图 4 不同膜面积下釜液水含量随反应时间的变化



1—0.0150 m²;2—0.0075 m²;3—0.0048 m²;
4—0.0016 m²;5—空白

图 5 不同膜面积下塔顶水含量随反应时间的变化

在酯化反应过程中,系统内随着反应的进行,水不断生成,随着膜面积增加,水被移除的速率增加,加快了反应速率,反应时间随之减小。但随着反应时间进一步增大,受酯化反应自身反应速率的影响,反应生成水的速度越来越慢,当膜面积增大时,水的脱除速率远大于水的生成速率。因此对于膜面积的

选取,选择反应中期结束 10 h 左右的最小膜面积在实际工业生产中比较经济,因此 0.004 8 m² 的膜面积作为最优选择。

2.3 中试放大实验

根据小试的实验结果优化的膜面积进行平行放大,加入柠檬酸 4 500 g、对甲苯磺酸 4.5 g、93% 的乙醇(含水质量分数 7%) 5 123 g,反应温度 120 ~ 125℃,选择 0.99 m² 的膜面积进行蒸汽渗透脱水,输送泵 1 进入反应釜中的流量为 150 mL/min。实验结果如图 6 所示,与小试实验结果差别不大,说明工艺重复性好,具备工业化应用的条件。

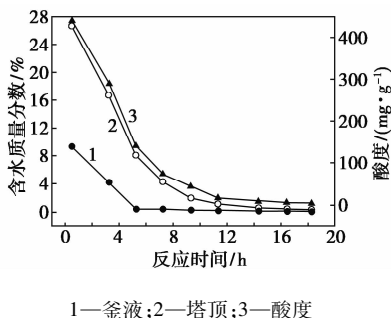


图 6 中试含水质量分数和酸度随反应时间的变化

2.4 产品结果

各次实验的反应时间、酯化率,产品的质量分数及色泽见表 1。从表 1 中可以看出,总反应时间可控制在 18 h 左右,酯化率高于 99.43%,质量分数高于 99.6%,产品质量稳定。

表 1 不同条件下的实验结果

序号	膜面积/m ²	酸度/(mg·g ⁻¹)	反应时间/h	酯化率/%	质量分数/%	色泽	备注
1	0	4.4	13.77	99.50	99.7	淡黄色	空白实验
2	0.0150	4.1	16.47	99.53	99.8	淡黄色	
3	0.0075	4.8	17.00	99.45	99.7	淡黄色	
4	0.0048	4.9	17.25	99.44	99.7	淡黄色	
5	0.0016	4.8	24.62	99.45	99.7	淡黄色	
6	0.9900	5.0	18.25	99.43	99.6	淡黄色	中试实验

3 结论

使用酯化-蒸汽渗透膜脱水耦合法可制备出高

纯度的柠檬酸三乙酯,优化出最佳膜面积,进行平行放大,通过了中试实验验证。反应时间控制在 18 h 左右,酯化率高于 99.43%,质量分数高于 99.6%。本方法与传统方法相比,产品纯度增加,乙醇的用量减小,同时可使用 95% 乙醇代替无水乙醇,增加了产品的应用范围并降低生产成本。此方法同时为蒸汽渗透脱水技术在柠檬酸三乙酯工业化应用奠定了基础。

参考文献

- [1] 陶贤平. 柠檬酸三乙酯的合成条件优化及应用[J]. 化学世界, 1998, (6): 302-304.
- [2] 刘欣宇, 孙毅, 朱宏春, 等. 高纯度柠檬酸三乙酯的合成[J]. 云南化工, 2004, (5): 9-11.
- [3] 解从霞, 雍靓, 张春华, 等. 酸功能化离子液体催化合成柠檬酸三乙酯[J]. 精细石油化工, 2008, (4): 20-23.
- [4] 陶贤平. 固体超强酸 SO₄²⁻/TiO₂ 催化合成柠檬酸三乙酯[J]. 化学工程师, 2005, (9): 14-15.
- [5] 陶贤平. 活性炭固载氯化铁催化合成柠檬酸三乙酯[J]. 精细化工中间体, 2005, (6): 47-48.
- [6] 彭文勇, 时晨. 无毒增塑剂柠檬酸三乙酯的合成研究[J]. 化工时刊, 2014, (2): 23-25.
- [7] 程青芳, 惠秦, 顾意, 等. 柠檬酸三乙酯的合成工艺改进[J]. 淮海工学院学报: 自然科学版, 2007, (4): 28-31.
- [8] 唐晓红, 韩春亮, 李保军. 柠檬酸三乙酯的新催化合成[J]. 化工时刊, 2011, (12): 24-27.
- [9] 唐晓红, 吴崇珍, 李永, 等. Al-MCM-41 催化合成 TEC[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2012, (2): 115-117.
- [10] Zhu Y, Minet R G, Tsotsis T T. A continuous pervaporation membrane reactor for the study of etherification reactions using composite polymeric/ceramic membrane [J]. Chem Eng Sci, 1996, 51 (17): 4103-4113.
- [11] David M O, Nguyen T Q, Neel J. Pervaporation-esterification coupling: Basic kinetic model [J]. Chem Eng Res Des, 1991, 69: 335-340.
- [12] Datta R, Tsai S P. Esterification of fermentation-derived acids via pervaporation: US, 5723639 [P]. 1998-03-03.
- [13] Bagnell L, Cavell K, Hodges A M, et al. The use of catalytically active pervaporation membranes in esterification reactions to simultaneously increase product yield, membrane permselectivity and flux [J]. J Membr Sci, 1993, 85: 291-299.
- [14] Seok Joon Kwon, Kyu Min Song, Won Hi Hong. Removal of water produced from lipase-catalyzed esterification in organic solvent by pervaporation [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1995, 46: 383-395. ■