

超重力催化反应精馏技术合成乙酸正丁酯的研究

史琴 张鹏远* 初广文 陈建峰

(北京化工大学 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要:首次以超重力旋转床(RPB)代替反应精馏塔进行催化反应精馏合成乙酸正丁酯的实验研究,以评估超重力技术在反应精馏领域应用的可行性和优劣性。在本研究中心自主设计的新型 RPB 中,首次用固体酸催化剂制成旋转床填料置于 RPB 内腔,填充密度为 336 kg/m^3 ,乙酸和正丁醇为原料,在 RPB 中同时进行反应和分离过程。实验中主要考察了旋转床的转子转速对催化精馏效果的影响。结果表明,在转速为 $700 \sim 800 \text{ r/min}$ 时反应的效果最佳,乙酸转化率达 88% 以上。同时设计催化精馏对比实验,在基本条件相同情况下,催化精馏实验的乙酸转化率为 60%,远低于 RPB 实验,所得产品纯度相差 20% 以上。因此,超重力条件有利于提高催化剂催化效率。

关键词:超重力旋转床;催化精馏;乙酸正丁酯;阳离子交换树脂

中图分类号: TQ028.8

引言

反应精馏过程是指将催化反应和精馏过程在一个设备内进行的边反应边分离的技术,常称之为催化反应精馏技术^[1-3]。该技术自提出以来经历了很大的发展,从对特定体系的工艺探索、模型模拟和最优化^[4],到现在反应精馏可用于酯化、异构化等许多化工过程中^[5]。反应精馏技术因其所具有的诸多优点而被广泛应用,国内外对反应精馏技术的研究和应用都十分重视,此技术水平直接关系到产品的质量、生产效率及能耗的高低。因此,现有反应精馏技术的提高将会大大促进化学工业发展并显著提高其经济效益。然而,现有反应精馏技术大多借鉴传统塔器形式,传质效率难以大幅度提高,使得反应精馏技术的应用还有限制^[6]。因此,对这项技术的改进显得尤为重要。

超重力技术是一种被广泛研究的较前沿的分离技术,具有物料停留时间短、微观混合均匀、持液量小,操作弹性大等优点^[7-8],能够极大的强化传质过程,因此可以有效的解决传统催化精馏塔器设备的不足。超重力旋转床(RPB)是实现这一技术的

主要设备。由于超重力技术的这些优点,使得 RPB 在精馏应用等方面呈现出独特的优势^[9-11]。在精馏单元操作方面,Kelleher 等^[12]对环己烷-正庚烷体系进行了全回流试验,发现 RPB 分离效果相当于每 m 25 块理论塔板数,并建立了传质模型,但 RPB 由于受机械结构限制,在旋转的填料中难以设置进料管,无法在单台 RPB 中实现连续精馏操作。陈建峰等^[13]发明一种新型多级逆流式超重力旋转床,对 RPB 进行了改造,可在单台设备中进行连续精馏操作,并取得了很好的精馏效果。

本工作将超重力技术的优势与催化精馏技术相结合,以超重力旋转床代替催化反应精馏塔,弥补传统塔器形式的不足。在本课题组自主开发的新型超重力旋转床(RPB)中,首次用一种固体酸催化剂制成旋转床填料,以合成乙酸正丁酯为研究体系,考察转速对该研究体系的影响,并通过对比实验讨论了超重力技术应用于催化精馏过程的优势和可行性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

冰乙酸、正丁醇、乙酸正丁酯、无水乙醇、浓盐酸、氢氧化钠,均为分析纯,北京化工厂;732 阳离子交换树脂,天津市津科精细化工研究所。

新型超重力旋转床,北京化工大学;GC4000A 系列气相色谱仪,北京东西电子研究所;DF-1 集热式磁力搅拌器,常州国华电器有限公司。

1.2 实验装置及流程

新型超重力旋转床催化反应精馏装置和流程图

收稿日期: 2010-04-29

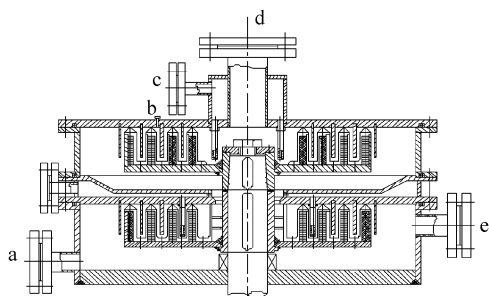
基金项目: 国家“863”计划(2008BAE64B03); 浙江省重大科技专项(2008C13014-6)

第一作者: 女,1985年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangpy@mail.buct.edu.cn

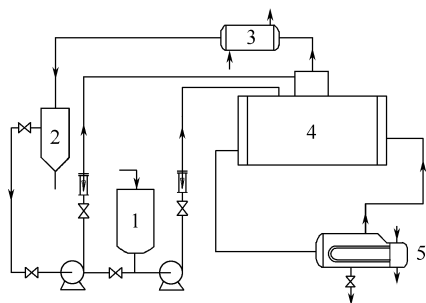
分别如图1和图2所示。



a—釜液出口; b—进料口; c—回流液进口; d—气相进口; e—气相出口

图1 超重力旋转床催化反应精馏装置

Fig.1 Diagram of the structure of the RPB reactive distillation device



1—原料罐; 2—分水器; 3—冷凝器; 4—RPB; 5—再沸器

图2 超重力催化反应精馏流程

Fig.2 Flow diagram of the high gravity reactive distillation process

本实验的主体装置是新型超重力旋转床,如图1,装置内部设有上下两层转子,转子外径为373 mm,内径为145 mm,单层转子高度为46 mm,填料圈厚度为16 mm,每层转子上部装有4个孔板静圈,下部动板装有4个动圈,动圈内装有催化剂填料和金属丝网填料,丝网填料物性参数见表1。

表1 金属丝网填料物性一览表

Table 1 Physical properties of the packing

直径/mm	填料密度/ kg·m ⁻³	比表面积/ m ² ·m ⁻³	孔隙率
0.22	300	670	0.96

本实验首次尝试将固体酸催化剂制成旋转床填料置于转子内腔中,催化剂既起到固有的催化作用,又起到填料的作用,从而使反应和精馏过程在超重力环境下同时进行。催化剂填料装于上层外两圈和下层内三圈的转子内腔中,其余装填金属丝网填料,

具有一定孔隙率的金属丝网填料,能为传质分离过程提供最大的汽液接触面积。

催化精馏操作中,催化剂填料随旋转床转子的高速旋转做周向运动,反应物经预热后从上层转子第二圈与第三圈之间的位置进入床内,被转子高速旋转产生的巨大剪切力撕裂成微米至纳米级的液膜、液丝和液滴,同时以很高的径向速度撞击在催化剂表面,与催化剂充分接触并发生反应,再经过金属丝网填料碰到静止的器壁后落下,从位于底部的液体出口流到再沸器。由再沸器上升的蒸汽主要为酯-醇-水混合物和一部分乙酸,由气体入口进入旋转床内,在压力作用下经填料层和催化剂层进入内腔,由于转子的高速旋转而与液相充分接触。在催化剂层正丁醇蒸汽与乙酸充分接触发生反应,乙酸正丁酯-水混合蒸汽经填料层继续上升并由中心出口排出到冷凝器,冷凝液体进入分水器,水由分水器分出从而加快反应向右进行,有机相则从塔顶回流至旋转床内,经由转子时少量的丁醇再次被反应,最终在塔底得到粗酯产品。在此过程中,液体在高分散、强混合及界面快速更新的环境下与气体充分接触,极大的强化了传质和反应过程。

1.3 检测与分析

实验中,采用气相色谱仪对产品进行跟踪分析。色谱柱:FFAP石英毛细管柱,内径 Φ 0.32 mm,长30 m;载气:氮气;检测器:氢火焰离子检测器;检测器温度:180℃;气化温度:170℃;柱温:130℃。

反应结束取一定量产液用0.1 mol/L NaOH标准溶液滴定,得到未反应乙酸量,其计算公式如下

$$n_1 = \frac{V_{\text{NaOH}} \times c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{样}}} \times V_{\text{总}} \quad (1)$$

由此计算出乙酸转化率,计算公式如下

$$y_{\text{Ac}} = [1 - (n_1 + n_2)/n] \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, n_1 为釜底乙酸余量,mol; n_2 为水相中乙酸残余量,mol; n 为反应物中乙酸总量,mol。

1.4 催化剂填料的制备

催化剂的活化:先用去离子水泡洗树脂,再用乙醇浸泡一段时间,溶出其中的有机物杂质,重复操作,然后用去离子水洗树脂数次,用8%稀盐酸浸泡并搅拌催化树脂,约0.5 h后换一次盐酸,重复几次,使钠型的催化树脂转化为氢型,再用去离子水洗至中性,过滤,将其自然风干至灰白,放入干燥器。将经过活化的阳离子交换树脂分装于自制的固定尺寸玻璃纤维袋中备用。

1.5 超重力催化精馏合成乙酸正丁酯

将装有催化剂的玻璃纤维袋以一定方式分布装在超重力旋转床转子内腔中,装填密度为 336 kg/m^3 。根据前人实验结果^[6],丁醇稍有过量,可以提高乙酸转化率,同时有利于酯-醇-水形成共沸物,及时蒸出反应生成的水分,所以本实验中在进料罐中加入酸醇比为 1:1.1 的原料 30 L,其中乙酸量为 190 mol,预热至 $100 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$,以 15 L/h 混合进料至旋转床,以出现回流作为反应起点开始计时并以 10 L/h 的流量循环,反应产物经塔顶冷凝器冷凝至分水器中分层,有机相经回流至 RPB 内,使产物中少量的醇被继续反应掉,水相不断分出,促使反应向产物方向进行,至反应不再生成水(分水器水相液位不再上升或变化极小)判断反应结束。实验过程中控制塔顶温度为 $95 \text{ }^\circ\text{C}$,以保证酯-醇-水共沸物经 RPB 腔体上升至冷凝器,控制塔底温度为 $115 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,以保证原料被蒸发至 RPB 腔体参加反应,同时保证在塔底得到纯的乙酸正丁酯,隔 0.5 h 取一次样,并以气相色谱跟踪检测,实验中主要考察了影响 RPB 性能的重要因素转子速度对反应结果的影响。

同时,为了进一步考察超重力环境对催化剂催化效率的影响程度,设计催化精馏实验对比验证超重力技术在此方面的优势。实验温度、原料摩尔比等基本条件均与 RPB 实验相同,催化剂量按 RPB 实验催化剂装填量比例,即原料乙酸总质量的 8.7% 投入,对比试验,验证超重力技术在此方面的优势。

2 结果与讨论

2.1 旋转床转子转速对催化精馏效果的影响

分别考察旋转床不同转子转速对催化精馏效果的影响,实验结果如图 3 所示。

如图 3(a) 所示,随着转子转速的增加,塔底产品中酯含量逐渐增加,在 700 r/min 时达到最高,继续增加转速,酯含量下降。塔顶酯含量也具有与塔底酯含量相同的趋势,结果如图 3(b) 所示。说明在 RPB 中的反应精馏效率不是转速越大越好,而是有最佳操作点。

从乙酸转化率方面考虑,旋转床转速对乙酸转化率有明显的影响,转子转速的增加使填料和静止板上的液膜更薄,从而达到更好的分散作用,由此提高质量传递速率,提高产物分离效率。同时,转速增加使转子动圈剪切力增大,从而使液体在催化剂填

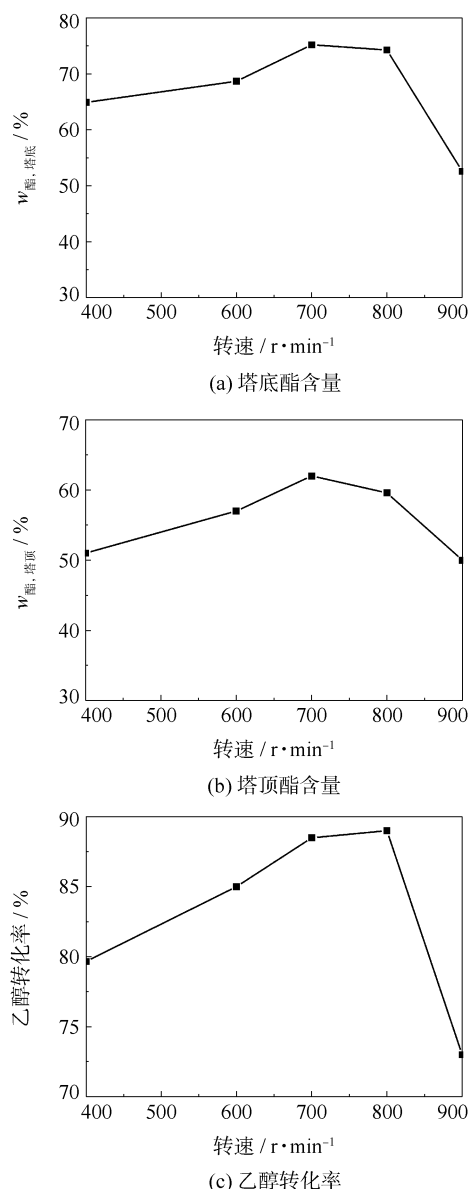


图 3 不同转子转速对催化精馏效果的影响

Fig. 3 Effects of rotation speed on the catalytic distillation

料表面以更薄的液膜、液丝或微小液滴存在,加快了相界面的更新,两种反应物在催化剂表面的气-液、液-液接触更彻底,促进反应完全;继续增加转速,会导致气液接触时间降低,使反应物在催化剂表面的停留时间缩短,不利于反应。由图 3(c) 可以看出,乙酸转化率随着转子转速的增加而增大,在 $600 \sim 700 \text{ r/min}$ 及 $800 \sim 900 \text{ r/min}$ 之间有很大的变化,在 800 r/min 时乙酸转化率达到最高,之后随着转速的增加而降低。结合以上两图可知,在本实验条件下进行反应精馏实验,转子的最佳转速为 $700 \sim 800 \text{ r/min}$,乙酸转化率达到 88% 以上。

2.2 RPB 实验与催化精馏实验对比结果

为考察超重力环境对催化剂催化效率的影响,保持催化剂用量比例一致设计了催化精馏对比实验,实验基本条件与 RPB 实验相同,催化剂量 m_{cat} 按 RPB 实验催化剂装填量,即原料乙酸总质量的 8.7% 投入。不同反应时间点酯含量对比如图 4 所示,在加入催化剂量比例一致的情况下,旋转床实验乙酸转化率达 88% 以上,而烧杯实验的乙酸转化率仅为 60%。

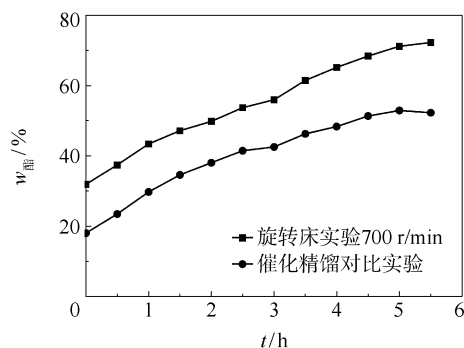


图 4 旋转床实验-催化精馏实验对比图

Fig. 4 Comparison between the rotating packed bed and reactive distillation experiments in terms of *n*-butyl acetate content

由图 4 可知,旋转床实验在相同时间点下的酯含量都高于烧杯实验的酯含量 20% 以上,这是由于超重力环境对气体、液滴、液膜的特殊作用,使得气-液-液-液两相及液-固两相在比地球重力场大数百倍至数千倍的环境下的孔道中产生流动接触时,得到最大程度的微观混合和传质。不同大小分子间的分子扩散与相间传递过程也比常规重力场下的要快得多,从而使两种反应物在催化剂表面的反应和物质传递有了极大的提高,进而有效地促进了反应过程,提高了催化剂的催化效率,同时也提高了产物的分离效率。

3 结论

(1) 利用新型超重力旋转床催化反应精馏装置,以阳离子交换树脂作催化剂填料,原料摩尔比为 n (乙酸): n (正丁醇) = 1:1.1,乙酸和正丁醇混合预热至 100 ~ 110 °C 进料,控制塔顶温度为 95 °C,塔底温度为 115 °C,催化精馏合成了乙酸正丁酯。在此实验条件下,RPB 最佳转子转速为 700 ~ 800 r/min,乙酸转化率达到 88% 以上。

(2) 在相同的实验条件下,催化精馏实验中,乙

酸转化率为 60%,明显劣于旋转床实验结果,且酯纯度远低于旋转床实验结果,表明超重力技术提高了催化精馏过程中催化剂的催化效率,强化了表面传质和反应过程。

(3) 应用新型超重力旋转床进行催化精馏是可行的,催化剂装填方便并得到最大程度利用;设备操作简单,占地面积小,节省了空间和维修费用。

参考文献:

- [1] 盖旭东,汪展文,金涌. 催化精馏塔通用数学模型及其求解方法[J]. 化工学报, 1998, 49(5): 542-548.
Gai X D, Wang Z W, Jin Y. General mathematical model and its solution for catalytic distillation columns [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1998, 49(5): 542-548. (in Chinese)
- [2] Estrada-Villagrana A D, Quiroz-Sosa G B, Jimenez-Alarcon M L, et al. Comparison between a conventional process and reactive distillation for naphtha hydrode-sulfurization [J]. Chemical Engineering and Processing, 2006, 45: 1036-1040.
- [3] Granados-Aguilar A S, Viveros-Garcia T, Perez-Cisneros E S. Thermodynamic analysis of a reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: effect of the solvent and operating conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 143: 210-219.
- [4] 张澍源. 连续反应精馏技术及其应用 [J]. 现代化工, 1990, 10(4): 51-54.
Zhang S Y. Continuous reaction-rectification technique and its applications [J]. Modern Chemical Industry, 1990, 10(4): 51-54. (in Chinese)
- [5] 陈进富,李秀花. 分离过程中的化学效应 [J]. 石油与天然气化工, 1994, 23(2): 93-99.
Chen J F, Li X H. The chemical effect of separation process [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 1994, 23(2): 93-99. (in Chinese)
- [6] 杨志强,金东元,陶建伟,等. 催化精馏制备乙酸正丁酯 [J]. 化学世界, 2006, 9: 552-554.
Yang Z Q, Jin D Y, Tao J W, et al. Synthesis of *n*-butyl acetate by catalytic rectification [J]. Chemical World, 2006, 9: 552-554. (in Chinese)
- [7] 刘雪暖,李玉秋. 反应精馏技术的研究现状及其应用 [J]. 化学工业与工程. 2000, 17(3): 164-168.
Liu X N, Li Y Q. Research actualities and application of reactive distillation technique [J]. Chemical Industry and Engineering, 2000, 17(3): 164-168. (in Chinese)
- [8] Mujal S, Dudukovic M P, Plaghat R. Mass-transfer in

- rotating packed beds. Development of gas-liquid and liquid-solid mass-transfer correlations [J]. Chem Eng Sic, 1989, 44(10): 2245-2256.
- [9] 陈建峰. 超重力技术及应用: 新一代反应与分离技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- Chen J F. High gravity technology and application: novel reactive and separation technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. (in Chinese)
- [10] 何清玉, 郭锴, 赵柄国, 等. 超重力法制备超细二氧化硅及影响因素的研究 [J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2006, 33(1): 16-19.
- He Q Y, Guo K, Zhao B G, et al. Preparation of ultra-fine silicon dioxide by high-gravity technical and its influential factors [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2006, 33(1): 16-19. (in Chinese)
- [11] 李振昊, 乐园, 郭奋, 等. 纳米二氧化锡粉体的超重力-水热法制备与表征 [J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2007, 34(4): 354-357.
- Li Z H, Le Y, Guo F, et al. Synthesis and characterization of nanosized tin oxide powder by high-gravity & hydrothermal synthesis [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2007, 34(4): 354-357. (in Chinese)
- [12] Kelleher T, Fair J R. Distillation studies in a high gravity contactor [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35: 4646-4655.
- [13] 陈建峰, 高鑫, 初广文, 等. 一种多级逆流式超重力旋转床装置: 中国, 200920247008.2 [P]. 2009-11-06.
- Chen J F, Gao X, Chu G W, et al. A novel multi-stage counter-current rotating packed bed: CN, 200920247008.2 [P]. 2009-11-06. (in Chinese)

A new high gravity catalytic reactive distillation process for *n*-butyl acetate synthesis

SHI Qin ZHANG PengYuan CHU GuangWen CHEN JianFeng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The synthesis of *n*-butyl acetate has been carried out for the first time in a novel rotating packed bed (RPB) in order to evaluate the feasibility and applicability of high gravity technology in reactive distillation. The *n*-butyl acetate was synthesized by using a strong acid cation exchange resin as the catalyst and acetic acid and *n*-butanol as reactants. The catalyst was packed into the RPB with a density of 336 kg/m³, and the processes of reaction and distillation were carried out simultaneously. The effect of varying the RPB rotation speed was investigated; the optimal rotation speed was found to be 700 - 800 r/min, giving a conversion of acetic acid of over 88%. When conventional catalytic reactive distillation was carried out with the same proportion of catalyst, the conversion of acetic acid was only 60%, which is significantly worse than in the RPB experiment. The results indicate that high gravity technology can significantly enhance catalyst efficiency in the reactive distillation field.

Key words: rotating packed bed; catalytic rectification; *n*-butyl acetate; cation exchange resin