

反应精馏法生产高纯度醋酸甲酯的实验研究

III. 连续反应精馏*

郭浩华 史益强 黄传绪

(中国药科大学化工原理教研室, 南京 210009)

摘 要 以醋酸和甲醇为原料,应用连续反应精馏法生产高纯度醋酸甲酯。在实验研究I、II的基础上,着重对影响反应转化率和产品纯度的几个主要参数及操作条件(包括进料中醋酸的摩尔分率、催化剂浓度、进料速率、回流比)进行了探讨。

关键词 反应转化率; 反应精馏; 醋酸甲酯

高纯度醋酸甲酯的常规生产工艺^[1,2]中,反应、精馏、萃取分别在各设备中进行,不仅投资费用高,而且转化率低、能耗高。据报道,80年代国外开始研究采用反应精馏法取代旧工艺。将上述三过程在同一设备进行的新工艺90年代已实现了工业化^[3,4]。国内目前尚未见报道。本文是在间歇式和半连续式实验研究的基础上,采用的装置比国外装置结构简单^[5,6],应用连续式反应精馏方法,着重探讨进料中醋酸的摩尔分率、催化剂浓度、进料速率、回流比等对反应转化率和产品纯度的影响。

1 理论部分

1)从反应平衡^[5]角度看,要提高反应转化率,醋酸或甲醇要过量。在反应精馏中,醋酸、甲醇分别从反应段上、下加入,反应段上部醋酸过量,反应段下部甲醇过量,加上精馏的作用,使反应更完善。因此,即使等摩尔进料也能达到较高的转化率。

2)从传质速率和反应速率^[5]角度看,要提高传质和反应速率必须保证反应物充分接触和抑制逆反应。在反应精馏中,甲醇以汽态自下而上进入反应段,而醋酸则以液态自上

而下进入反应段,实际上是反应物以逆流方式进行接触的汽液相反应,加之精馏的作用,使产物及时移出反应区,从而减慢了逆反应速率。因此在反应精馏中,反应速率较传统方法的液、液反应速率要快。

3)在含有醋酸、甲醇、水及醋酸甲酯的均相体系中,甲醇和醋酸甲酯会形成含18% (w)甲醇的最低恒沸物,水和醋酸甲酯会形成含5% (w)水的最低恒沸物。醋酸既是反应物又是萃取剂,可萃取出二恒物中甲醇和水。经萃取后的汽相中所含之醋酸通过精馏分离,最后从塔顶得到纯度很高的醋酸甲酯。

综合以上分析可知,在实验室的反应精馏塔中,影响反应转化率及醋酸甲酯纯度的主要因素是进料中醋酸的摩尔分率、催化剂浓度、进料速率、回流比等。

3)反应转化率计算公式

当 $x_{FA} < 0.5$ 时

$$H_{FA} = [(Dx_D + Wx_W) / Fx_{FA}] \times 100\%$$

当 $x_{FA} > 0.5$ 时

$$H_{FA} = [(Dx_D + Wx_W) / Fx_{FM}] \times 100\%$$

式中: F 、 D 、 W 分别为进料、产品、残液的摩尔流量;

x_{FA} 、 x_{FM} 分别为进料中醋酸、甲醇的摩尔

* 收稿日期 1997-07-30

分率;

x^D , x^W 分别为产品、残液中醋酸甲酯的摩尔分率

2 实验部分

2.1 装置和试剂

Shimadzu GC-14A型气相色谱仪, CR-6A数据处理机。固定相: 5% PEG-20M, 102 硅烷化白色担体, 80-100目, 不锈钢填充柱 2000×0.4 mm I.D., 测试条件为柱温 60°C 、检测器温度 150°C 、进样口温度 150°C ; 无水醋酸 (99.8%) 分析纯, 南京化学试剂厂; 甲醇 (99.5%)、硫酸 (98%)、分析纯, 上海振兴化工一厂。

连续反应精馏实验装置由蒸馏釜、塔柱、冷凝器、测量仪器等组成如图 1 所示。

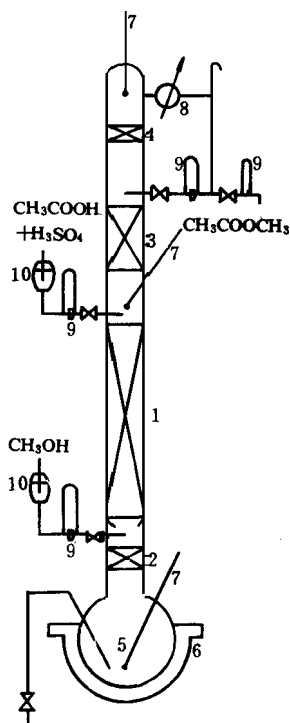


Fig 1. Semi-continuous reactive distillation unit

1. section of reactive rectification and extraction 2. section of methanol stripping; 3. section of MeOAc enriching; 4. section of foam removal; 5. reboiler; 6. jacket of heater; 7. thermometer; 8. condenser; 9. capillarimeter; 10. feeder

1) 蒸馏釜容积为 1000 mL

2) 据报道国外采用的塔柱^[2]是填料和结构复杂的泡罩塔板组成的复合塔。本实验采用较为简单的金属丝填料, 经测定在全回流下精馏甲醇水溶液时, 该填料等板高度为 15 mm, 塔径为 24 mm, 整个塔由下而上由高度分别为 210 mm 的甲醇提馏段、1000 mm 的反应段和醋酸萃取段及 150 mm 的醋酸甲酯浓缩段构成。为增加填料持液量和醋酸的停留时间, 使反应物有充分时间进行反应, 特在反应段下加设截面积小于填料层空隙面积的缩口, 经冷模测试表明缩口处会先产生液泛。

3) 运用自制的变压差式毛细管流量计测小流量, 提高了测量精度及便于控制进出料流量。

2.2 方法和步骤

先进行全回流操作, 待稳定后转入部分回流操作, 同时按一定比例分别加入醋酸与硫酸配制的混酸及甲醇, 并调节一定蒸发量、回流比、塔顶及塔底出料量。待温度及流量稳定两小时后取样分析并记录当时的各参数。改变操作参数, 重复上述操作。

3 结果和讨论

1) 在进料速率为 2 mol/h, 混酸中催化剂浓度为 2% (w), 回流比为 5 时, 反应转化率和产品纯度与进料中醋酸的摩尔分率之间的关系曲线如图 2 所示。由图可见, 无论酸过量, 还是醇过量都会影响产品纯度, 而且醇过量影响更大。虽然过量酸或醇会使反应转化率提高, 但产量下降, 单耗提高。因此以等摩尔进料或醋酸稍过量为宜。

2) 在进料中醋酸的摩尔分率为 0.5, 进料速率为 2 mol/h, 回流比为 5 时, 产品纯度和总反应转化率与混酸中催化剂浓度之间关系曲线如图 3 所示。由图可见, 增加催化剂浓度可提高反应转化率和产品纯度, 实

验表明,用硫酸作为催化剂,催化剂浓度为 2% (w) 时,反应转化率和产品纯度已满足要

求。若催化剂浓度太高会加剧塔釜等高温设备的腐蚀

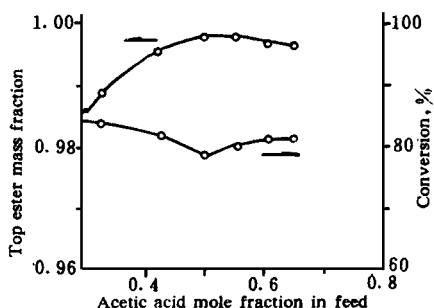
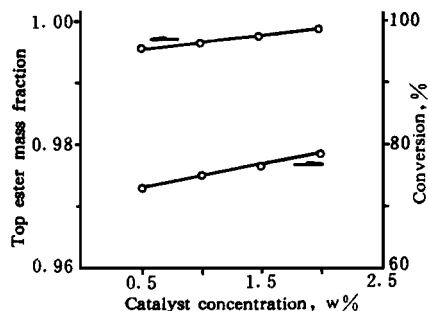


Fig. 2. Variation of the feed composition

3)在回流比为 5、混酸中催化剂浓度为 2% (w)、进料中醋酸的摩尔分率为 0.5 时,反应转化率和产品纯度与进料速率之间关系曲线如图 4 所示。由图可见,在实验范围内,反应转化率和产品纯度随进料速率增加均略有降低。因此,在不超过该塔生产负荷的前提下,进料速率波动不会对反应转化率和产品纯度产生明显的影响

Fig. 3. Variation of catalyst concentration (w%)



4) 在混酸中催化剂浓度为 2% (w)、进

料速率为 2 mol/h、进料中醋酸的摩尔分率为 0.5 时,反应转化率和产品纯度与回流比关系曲线如图 5 所示。由图可见,产品纯度几乎不随回流比变化,这可能是由于塔内存在大量内回流(萃取段上方加入的醋酸和反应生成的水在塔内回流)^[6],但回流比增大,反应转化率下降。因此,实际生产中塔外回流可取较低值,以降低操作费用。

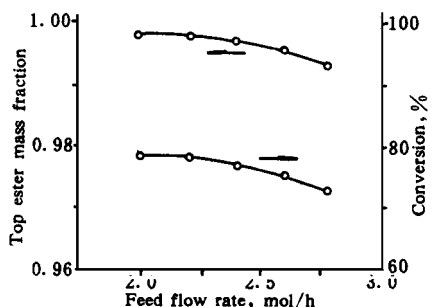


Fig. 4. Variation of the feed flow rate

5)在混酸中催化剂浓度为 2% (w)、进料速率为 2 mol/h、进料中醋酸的摩尔分率为 0.5,回流比为 5 时,所得产品经气相色谱分析(采用面积归一化法),醋酸甲酯含量为 99.8% (w),色谱图见文献^[6]。其纯度略高于国外专利报道^[2]的含量(99.0%~99.5%),反应转化率达 78.5% (国外未见报

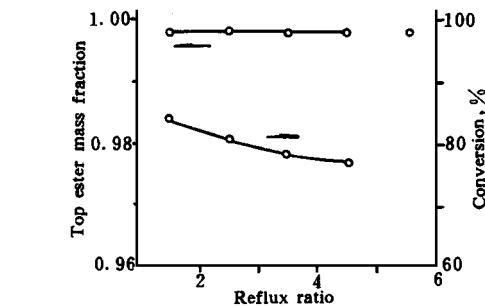


Fig. 5. Variation of the reflux ratio

道),高于传统方法在等摩尔进料时的转化率(2/3左右)^[6]。

本实验研究是在实验室小型反应精馏塔中及一定的实验条件下进行的。上述讨论仅是在其它参数固定时,某个参数变化对反应转化率和产品纯度的影响。由于反应与精馏之间相互影响较为复杂,尚须继续进行深入

探讨。

参考文献

- 1 Agreda V H, Partin L R, *et al.* High purity methyl acetate via reactive distillation. *Chem Eng Prog*, 1990, **86** (2): 40
- 2 Agreda V H, Partin L R. Reactive distillation process for the production of methyl acetate. *US patent*, No 4435595, 1984
- 3 DeGarmo J L, Parulekar V N, Hnjala V. Consider reactive

distillation. *Chem Eng Prog*, 1992, **88**(3): 43

- 4 Agreda V H, Partin L R. Preparation of ultra high purity methyl acetate. *US patent*, No 4939294, 1990
- 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. 中国药科大学学报, 1994, **25**(3): 181
- 6 郭浩华, 金万勤, 史益强. 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. 中国药科大学学报, 1996, **27**(10): 632

Experimental Study on Production of High Purity Methyl Acetate Via Reactive Distillation

Guo Haohua, Shi Yiqiang, Huang Chuanxu

Department of Chemical Engineering, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009

Abstract This paper presents the experimental results of producing high purity methyl acetate via the reaction of methanol and acetate acid, by using the method of continuous reactive distillation. On the basis of the experimental study I and II, the main factors and the suitable operating conditions: the acetic acid mole fraction in feed, catalyst concentration, feed flow rate and reflux ratio, which affect the reactive conversion and the purity of product, are discussed in this paper.

Key words Reactive distillation; Reactive conversion; Methyl acetate