

具有部分冷凝的共沸精馏酯化分水实验

韦藤幼, 童张法

(广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要:采用外部冷却产生部分冷凝提供回流的方法来实现恒沸精馏, 分水效果好, 控制容易. 对乳酸丁酯、乙酸丁酯及乙酸异戊酯的酯化研究表明, 这种酯化分水方法比普通精馏分水方法反应转化率提高 2%~3%, 而废水带走有机物减少 9%~12%.

关键词:酯化反应; 共沸精馏; 分水

中图分类号: TQ655 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2004)04-0300-05

1 前言

醇与羧酸反应生成酯和水是一类重要的有机合成反应, 由于反应的可逆性, 及时分离出反应生成的水很重要. 目前的酯化分水方法有精馏分水法^[1]、吸附分水法^[2]、膜分离分水法^[3]、带水剂分水法^[4]及反应精馏分水法^[5]等. 工业上主要采用普通的精馏分水法, 该法由分水器自动提供回流而无需控制, 但精馏顶部出来的蒸汽温度高、水含量低, 过程分水效率低. 文献[6,7]采用恒沸精馏分水, 分水效率高, 但由于采用分相前回流, 间歇过程回流的控制比较困难. 本工作采用具有部分冷凝的共沸精馏分水方法^[8]进行酯化过程分水, 该方法不但分水效果好, 而且无需控制回流. 对乳酸丁酯、乙酸丁酯及乙酸异戊酯三个体系的酯化实验比较表明, 新的分水方法比普通精馏分水方法反应转化率提高 2%~3%, 而废水带走有机物减少 9%~12%.

2 实验

2.1 共沸精馏分水原理及实验装置

采用普通精馏分水的间歇酯化实验装置见图 1(虚线部分除外). 反应釜 2 中的酯化反应在沸腾条件下进行, 其蒸发出的含水有机物蒸汽上升进入精馏柱 3, 在精馏柱内与顶部下来的回流液相接触, 水含量有所提高, 最后进入冷凝器 4 冷凝变成部分互溶的液体, 该液体在分水器 5 分成水相与有机相, 水相排放, 有机相自动返回系统作回流. 采用这种分水方法的酯化反应, 反应体系大多数都具有最低共沸点温度, 在该温度下体系组成水含量最高.

分水器中进料量、水相量及有机相量分别为 Z , L_w 及 L_o , 其相应的水含量为 W_z , W_w 及 W_o , 分水器分水效率 η 定义为离开系统水量与进入分水器水量之比, 即

$$\eta = L_w W_w / (Z W_w) \quad (1)$$

分水器的总物料平衡及水平衡为

$$Z = L_w + L_o \quad (2)$$

$$Z W_z = L_w W_w + L_o W_o \quad (3)$$

式(2)与式(3)代入式(1),得

$$\eta = W_W(1 - W_O/W_Z)/(W_W - W_O). \quad (4)$$

由式(4)知,在一定的 W_W 及 W_O 下, W_Z 越高, η 越高. 采用共沸精馏时, W_Z 达到最大值, η 最高, 有机相返回系统所带的水量最少. 图 1 装置因为采用分水后回流, 回流液 W_O 低, 与之相平衡的塔顶蒸汽达不到共沸点状态, 因而 W_Z 低, 顶温高, 同时引起有机酸含量增加, 使 W_W 下降及 W_O 上升, 分水效果较差. 而采用分水前回流实现共沸精馏, 虽然分水效果好, 但由于所需回流比随酯化过程不断变大, 控制操作比较困难, 实际上很少采用.

为了解决分水效率高低与操作控制难易的矛盾, 对原装置进行改进, 精馏柱 3 改为带夹套、内部填充填料的精馏柱, 在夹套中通入恒温水进行外部冷却, 使其内部部分冷凝量多于部分汽化量, 产生内回流, 以使上升的蒸汽流量不断减少、水含量不断提高, 最后达到共沸水含量; 恒温水由虚线部分的超级恒温槽 7 提供, 恒温槽的温度设定通常比体系的共沸点温度低 2~3°C. 由于内回流的状态与上升蒸汽是平衡的, 随着分离程度的提高, 精馏柱顶部温度可以维持最低共沸点温度, 实现共沸精馏.

精馏柱顶部的温度是否容易控制到最低共沸点是关键的. 具有外部冷却的精馏柱既是精馏单元, 也是换热单元, 其换热能力与精馏的分离能力是相关的, 但随着酯化程度的增加, 进入精馏的蒸汽水含量下降, 温度上升, 使精馏柱作为换热器功能的传热温度差增加, 导致传热量增加, 上升蒸汽被冷凝量即内回流量增加, 回流量的增加反过来使分离能力增加, 使精馏柱顶部水含量增加, 这种内回流量调节自适应能力, 使对恒温冷却水的状态控制要求降低, 维持塔顶共沸点温度变得容易.

为了验证新的酯化装置的优越性, 分别进行了乙酸丁酯、乙酸异戊酯及乳酸丁酯的合成实验, 并给出了采用普通精馏分水酯化装置的实验结果作为比较.

2.2 主要试剂

试剂: 乙酸、乳酸、丁醇和异戊醇均为分析纯.

催化剂: XHS-102 功能有机硅强酸树脂, 厦门大学提供.

2.3 酯的合成

共沸精馏分水实验需要先将恒温槽的水加热到共沸点温度左右, 打开循环泵, 以维持共沸分水条件. 将 0.3~0.5 mol 酸 H 及适量醇 B 和 2~3 g 催化剂加入图 1 所示的三颈瓶中, 加热并控制适当的蒸发量, 共沸精馏实验可控制较大一些, 但不要造成精馏柱液泛. 反应过程记录釜中、柱顶的温度及出水量的变化, 反应结束后, 倒出反应液(催化剂比重较大, 沉于瓶底)、冷却, 分别分析粗酯 E 的酸含量 E_H 及生成水的酸含量 H_W . 反应转化率 R 按下式计算:

$$R = (H - L_W H_W - E E_H) / H \times 100\%. \quad (5)$$

分水器排出的水相中总有机物含量 O_W 按下式计算:

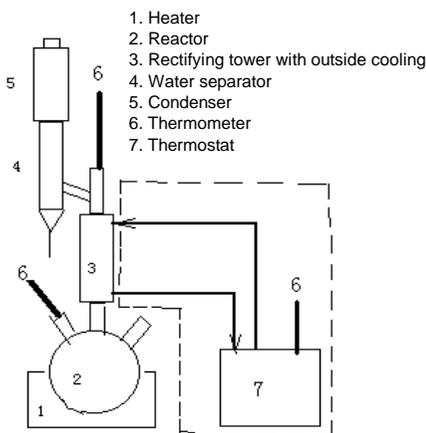


图 1 精馏分水酯化实验装置

Fig.1 The rectification equipment with water separator for esterification

$$O_w = (L_w - R_w) / L_w \times 100\% \quad (6)$$

而反应生成的水量 R_w 由酸投料量 H 及反应转化率 R 计算.

2.4 酯的合成条件

三个体系的酯化反应条件如表 1.

表 1 酯化反应条件

Table 1 The conditions of esterification

Ester	H (mol)	B:H (mole ratio)	Mass of catalyst (g)	Time (min)	Temp. of water (°C)
<i>n</i> -butyl lactate	0.3	2:1	3	50	92
<i>n</i> -butyl acetate	0.5	1.1:1	2	60	90
Iso-amyl acetate	0.5	1.1:1	3	60	94

3 结果与讨论

3.1 精馏柱顶温变化情况

间歇酯化反应过程的共沸点变化是比较复杂的, 反应刚开始时由于酯少, 共沸点温度接近水与醇组成的二元共沸点. 随着反应进行, 共沸点温度降低, 接近醇-水-酯组成的三元共沸点. 反应后期, 当反应醇过量时, 还可能发生副反应产生少量醚, 醇-水-酯-醚四元共沸点温度更低. 图 2 分别是乳酸丁酯、乙酸丁酯及乙酸异戊酯采用共沸精馏(A)和普通精馏(G)分水合成过程精馏柱顶温 T_d 随反应时间的变化. 采用共沸精馏分水的酯化反应顶温慢慢下降, 从二元共沸点过渡到三元共沸点, 图 2(b)与(c)还显示在反应接近完成时, 顶温下降较大, 说明体系中发生副反应产生少量醚, 共沸点向温度更低的醇-水-酯-醚四元共沸点过渡. 而采用普通精馏分水的酯化反应过程, 顶温是慢慢上升的, 特别是在反应后期, 顶温偏离共沸点较大, 当加热量波动时, 顶温也波动较大.

在这三个体系的共沸精馏分水酯化过程中, 恒温槽的温度及塔釜加热量都是控制不变的, 虽然所需的内回流量不断增加, 但顶温都能自动维持最低共沸点, 这说明该装置的回流量调节自适应能力较强, 在整个酯化过程中自动调节了回流比的变化而不需调节冷却水.

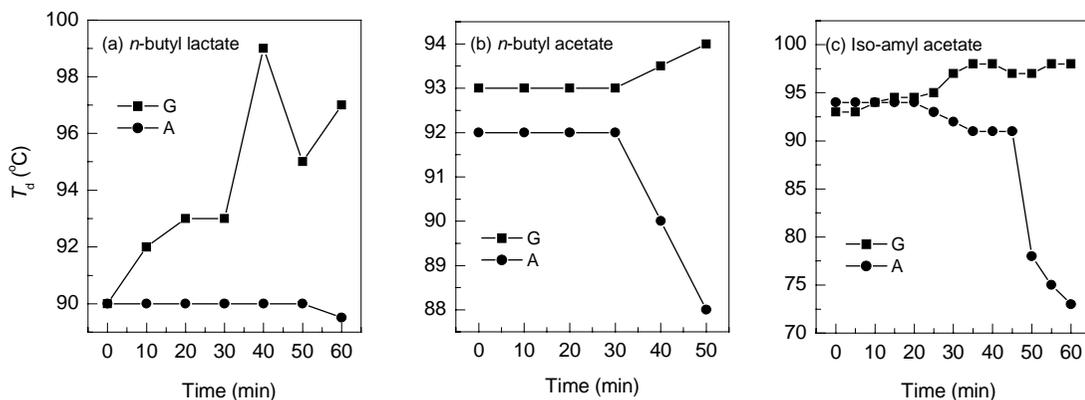


图 2 乳酸丁酯、乙酸丁酯和乙酸异戊酯合成顶温与时间的关系

Fig.2 The relation between temp. at top and time in synthesis of *n*-butyl lactate, *n*-butyl acetate and iso-amyl acetate

3.2 分水器出水情况

图 3 及表 2 分别是乳酸丁酯、乙酸丁酯及乙酸异戊酯采用共沸精馏(A)和普通精馏(G)分水合成过程分水器排出水相变化情况及出水中有机物的含量. 从图中可看出, 随着过程的进行, 采用共

沸精馏分水的酯化反应,前期排出水相速度快于普通精馏.但在反应后期却低于普通精馏,其实水相中水的量并没有低于普通精馏,而是由于反应后期普通精馏分水顶温偏离共沸点太大,蒸出的有机酸较多,导致分水器中溶于水相的有机物含量增加,这从表2可看出.采用普通精馏分水的水相中有机物含量比共沸精馏增加9%~12%,大大增加了废水回收及处理的困难,同时,进入分水器的酸增加导致部分互溶程度增加,即 W_O 增加, W_W 减少,从式(4)知,分水器的分水效率下降.

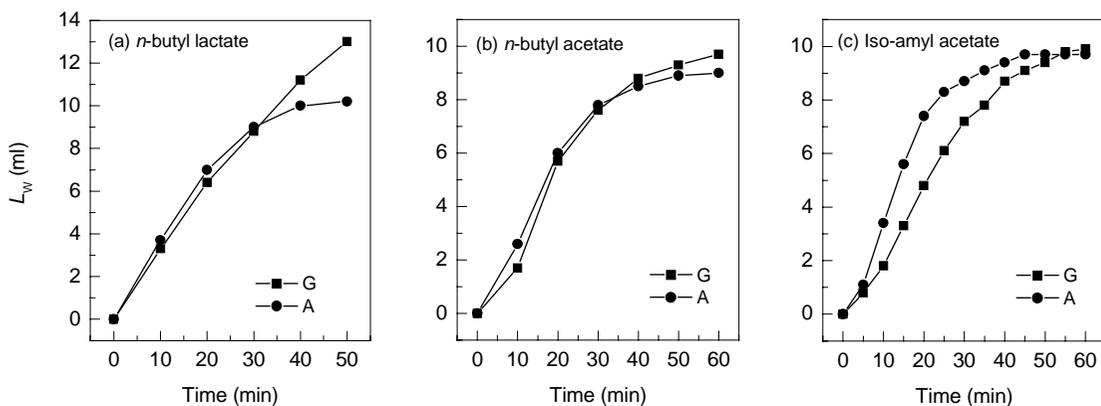


图3 乳酸丁酯、乙酸丁酯和乙酸异戊酯合成出水量与时间的关系
Fig.3 The relation between rejected water amount and time in synthesis of *n*-butyl lactate, *n*-butyl acetate and iso-amyl acetate

表2 分水器排出的水相中有机物含量

Ester	Azeotropic rectification	Traditional rectification
<i>n</i> -butyl lactate	48.0	60.1
<i>n</i> -butyl acetate	4.8	13.8
Iso-amyl acetate	8.8	18.2

3.3 釜温及反应转化率

表3是三种酯采用共沸精馏和普通精馏分水合成的平均釜温 T_{av} 及反应转化率.从表可知,由于共沸精馏的分水效果好,塔釜水含量下降,其平均釜温比普通精馏高1.4~11.5°C,最终使反应的转化率比普通精馏分水提高2.2%~3.0%.

表3 酯化反应平均釜温及转化率

Esters	T_{av} (°C)		R (%)	
	Azeotropic rectification	Traditional rectification	Azeotropic rectification	Traditional rectification
<i>n</i> -butyl lactate	123.7	118.7	98.0	95.0
<i>n</i> -butyl acetate	115.4	114.0	95.2	92.8
Iso-amyl acetate	128.4	116.9	98.2	95.5

4 结论

- (1) 采用具有部分冷凝的共沸精馏分水酯化实验,过程分水效率高,控制容易.
- (2) 共沸精馏分水法顶温低,使进入分水器的有机酸含量降低及两相互溶度下降,排出水相中有机物的含量比普通精馏分水法下降9%~12%.
- (3) 共沸精馏分水法分水效率高,釜温高,反应速度快,反应转化率比普通精馏分水法高2%~3%.

参考文献：

- [1] 封孝华, 徐敦寿, 刘序章, 等. 粗馏法合成乳酸乙酯 [J]. 化学通报, 1995, (11): 36-39.
- [2] 刘晓庚. 提高酯化反应效率的研究 [J]. 实验室研究与探索, 2000, (1): 53-54.
- [3] 黄碧纯, 黄仲涛. 渗透汽化膜分离酯化反应的研究 [J]. 膜科学与技术, 1997, 17(4): 25-29.
- [4] 陈丹云, 李杰, 张福连. 酯化反应中的带水剂 [J]. 化学世界, 2002, (7): 390.
- [5] 韦藤幼, 童张法. 连续催化反应精馏生产醋酸丁酯新工艺 [J]. 化工设计, 2003, 13(3): 14-16.
- [6] 朱旭容, 武文良. 间歇恒沸精馏法从异丙醇水溶液中回收异丙醇 [J]. 南京化工大学学报, 1998, 20(3): 71-73.
- [7] 王训遵, 赵文莲, 孙晓波. 恒沸精馏分离硝基氯苯的研究 [J]. 河南化工, 2002, (12): 12-13.
- [8] 韦藤幼, 童张法. 具有部分冷凝的共沸精馏分水方法及设备 [P]. 中国专利: CN 1382510A, 2002-12-04.

Water Separation of Esterification by Azeotropic Rectification with Partial Condensation

WEI Teng-you, TONG Zhang-fa

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China)

Abstract: The method of outside cooling and then generating partial condensation to offer reflow was used to realize azeotropic rectification that is effective in water separation and easy in control of reflow. By the application of esterification for *n*-butyl lactate, *n*-butyl acetate and iso-amyl acetate, it showed that this method improved the conversion of the acid by 2%~3% and reduced the loss of organic in waste water by 9%~12% compared with that of common water separator by rectification.

Key words: esterification; azeotropic rectification; water separation