

合成丙二醇单甲醚丙酸酯的宏观反应动力学

汤吉海, 戴斌, 乔旭, 崔咪芬

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 21009)

摘要: 以大孔强酸性离子交换树脂为催化剂, 以丙二醇单甲醚和丙酸为原料反应合成丙二醇单甲醚丙酸酯, 并建立了拟均相二级反应动力学模型. 由间歇釜式反应器测定了沸腾状况下的宏观动力学数据, 采用 Gear 法解宏观动力学模型方程得到丙二醇单甲醚丙酸酯浓度与反应时间的关系, 然后以丙二醇单甲醚丙酸酯浓度的计算值与实验值残差平方和为目标函数, 用 Levenberg-Marquardt 算法进行非线性最小二乘拟合, 得到正、逆反应的活化能分别为 80.12 和 89.49 kJ/mol. 模型计算值与实验测定值拟合良好, 残差分析表明动力学模型是合适的.

关键词: 丙二醇单甲醚丙酸酯; 离子交换树脂; 反应动力学

中图分类号: TQ013.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)04-0694-04

1 前言

醇醚类溶剂是一种广泛用于油漆、涂料等领域的优良溶剂, 主要包括乙二醇醚和丙二醇醚两大类, 均有优良的溶解性, 但乙二醇醚类溶剂的毒性远大于丙二醇醚类. 用毒性低微的丙二醇醚及其酯类溶剂替代毒性大的乙二醇醚及其酯类溶剂已经成为醇醚溶剂市场的重要发展趋势^[1].

丙二醇单甲醚醋酸酯和丙二醇单甲醚丙酸酯是丙二醇醚类溶剂的重要代表, 丙二醇单甲醚丙酸酯具有比丙二醇单甲醚醋酸酯更优异的溶解性能和更低的毒性^[2]. Chu 等^[3]报道了对甲苯磺酸等酸性催化剂作用下的丙二醇单甲醚和丙酸的酯化合成方法, 丙二醇单甲醚相对丙酸过量, 以甲苯为带水剂, 在 80℃ 以上反应, 酯化反应液中丙二醇单甲醚丙酸酯的含量可以达到 69%. 朱新宝等^[4-6]也报道了以 ZrO_2/SO_4^{2-} 固体超强酸为催化剂的丙二醇单甲醚丙酸酯合成方法, 以甲苯、醋酸酯或丙酸酯等为带水剂, 在沸腾状态下反应, 酯化反应液中丙二醇单甲醚丙酸酯的含量可达到 80%.

商业化的苯乙烯系磺酸型离子交换树脂在酯化、醚化等领域得到广泛的应用^[7,8], 并且开发了相应的反应精馏工艺, 而反应动力学模型是进行反应精馏过程设计的基础^[9]. 但是, 离子交换树脂催化合成丙二醇单甲醚丙酸酯未见报道, 也未见相应的反应动力学模型报道. 本工作采用商业化离子交换树脂作为催化剂进行丙二醇单甲醚和丙酸的酯化反应, 实验测定了反应的宏观动力学数据, 建立了动力学模型并估计模型参数, 从而为该产品反应精馏工艺技术的开发和工程放大提供基础数据.

2 实验

2.1 试剂

丙二醇单甲醚(PM), 工业一级品, 扬州华伦化工有限公司; 丙酸(PA), 工业品, 德国巴斯夫公司; 大孔强酸性苯乙烯型阳离子交换树脂 001×7, 粒径 0.50~0.63 mm, 孔径 60~100 nm, 南开大学化工厂.

2.2 分析方法

反应产物组成分析采用气相色谱法. 使用山东鲁南分析仪器厂产 SP-502 型气相色谱仪, XE-60(0.25 mm × 30 m)毛细管柱, 定量法采用校正面积归一法.

2.3 实验装置

酯化反应器为 250 mL 三颈平底烧瓶, 瓶外缠绕电加热带, 用变压器控制反应温度. 1 个瓶口外接盘管式冷凝器, 第 2 个瓶口用于温度测量, 使用精密温度计, 第 3 个瓶口用于取样分析和加催化剂. 搅拌采用磁力搅拌.

操作过程: 按照一定比例一次性加入反应原料丙二醇单甲醚和丙酸, 搅拌下加热至沸腾后, 快速加入离子交换树脂, 控制变压器加热电压使反应体系始终保持沸腾, 间隔一定时间测定反应温度, 并取样分析反应液组成.

3 合成丙二醇单甲醚丙酸酯的反应动力学

3.1 动力学模型测定实验

改变催化剂用量和丙二醇单甲醚与丙酸的配比, 在间歇反应条件下, 测定不同反应时间的沸腾温度, 并取样分析反应液组成.

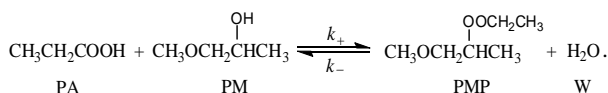
实验分两组进行, 一组固定催化剂用量为原料总量的 5%, 丙酸与丙二醇单甲醚的摩尔配比为 PA:PM 分别为

1.25:1, 1.5:1, 1:1.25, 1:1.5; 另一组固定丙二醇单甲醚与丙酸的摩尔配比为 1:1, 催化剂的用量为原料总量的 1%, 3%, 5%, 7% 和 9%。

由于组成分析采用氢火焰检测器, 所测组分为不含水的质量组成。为了建立动力学模型, 需要根据化学计量关系将反应液组成换算成含水的摩尔浓度。

3.2 动力学模型

在大孔型强酸性离子交换树脂催化作用下, 由丙二醇单甲醚与丙酸直接酯化合成丙二醇单甲醚丙酸酯 (PMP), 其反应方程式为



以 c_{PM} , c_{PA} , c_{PMP} , c_{W} 分别表示丙二醇单甲醚、丙酸、丙二醇单甲醚丙酸酯、水的摩尔浓度。对于离子交换树脂催化酯化反应, 可采用诸如 Pseudo-homogeneous (PH), Eley-Rideal (RE), Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) 和修正的 LHHW (ML) 等模型^[8,10,11]。本工作将正逆反应均视为拟均相二级反应, 其宏观动力学模型可以采用式(1)的形式描述:

$$r_{\text{PMP}} = k_+ c_{\text{PA}} c_{\text{PM}} - k_- c_{\text{PMP}} c_{\text{W}}, \quad (1)$$

反应速率方程也可以描述为式(2)的形式:

$$r_{\text{PMP}} = \frac{1}{W_{\text{C}}} \frac{dn_{\text{PMP}}}{dt}. \quad (2)$$

假设反应为等容反应, 则合并式(1)和(2)可以得到式(3):

$$\frac{dc_{\text{PMP}}}{dt} = \frac{W_{\text{C}}}{V} (k_+ c_{\text{PA}} c_{\text{PM}} - k_- c_{\text{PMP}} c_{\text{W}}). \quad (3)$$

将反应速率常数 k_+ 和 k_- 用阿累尼乌斯方程表示, 如式(4)和(5)所示:

$$k_+ = k_{+,0} \exp[-E_+/(RT)], \quad (4)$$

$$k_- = k_{-,0} \exp[-E_-/(RT)]. \quad (5)$$

将式(4)和(5)代入式(3)就可得到以微分方程描述的酯化反应动力学方程:

$$\frac{dc_{\text{PMP}}}{dt} = \frac{W_{\text{C}}}{V} \left\{ k_{+,0} \exp[-E_+/(RT)] (c_{\text{PM}0} - c_{\text{PMP}})(c_{\text{PA}0} - c_{\text{PMP}}) - k_{-,0} \exp[-E_-/(RT)] c_{\text{PMP}}^2 \right\}. \quad (6)$$

为使研究得到的动力学模型更接近反应精馏过程的实际工况, 动力学实验在间歇沸腾的反应条件下进行。由于反应产物与原料的沸点不同, 且生成物水的沸点在 4 个组分中最低, 反应体系的泡点温度随反应的进行而降低。对于变温动力学数据的处理, 文献[12-14]已做过成功的尝试, 即由实验数据建立反应温度与时间的定量

关系 $T(t)$ 代替动力学方程(6)中的温度 T 。

3.3 结果与分析

3.3.1 温度与时间关系的拟合

为拟合出式(6)中的动力学参数, 首先要拟合出不同实验条件下温度与时间的关系 $T(t)$ 。本实验分别用 MATLAB 提供的 Exponential, Fourier, Gaussian, Polynomial, Power, Rational 等模型方程拟合温度与时间的关系, 发现 Rational 方程的拟合较适用, 并对 Rational 方程的分子与分母的多项式进行不同组合, 从多种不同表达式中筛选出式(7)所示的温度与时间的关系:

$$T(t) = (p_1 t^4 + p_2 t^3 + p_3 t^2 + p_4 t + p_5) / (q_1 t^3 + q_2 t^2 + q_3 t + q_4), \quad (7)$$

其中 p , q 为拟合参数。催化剂的用量为原料总量的 5% 时, 不同摩尔配比实验条件下温度与时间的拟合结果如图 1 所示。由图可看出, 在 PA:PM 分别为 1.25:1, 1.5:1, 1:1.25 和 1:1.5 时, 反应温度的变化范围分别为 111.7~133.8, 112~134.9, 110.2~131.9 和 109.8~129.8 °C。反应初始与反应平衡时的温差为 20~22.1 °C, 反应前后温度变化较大。

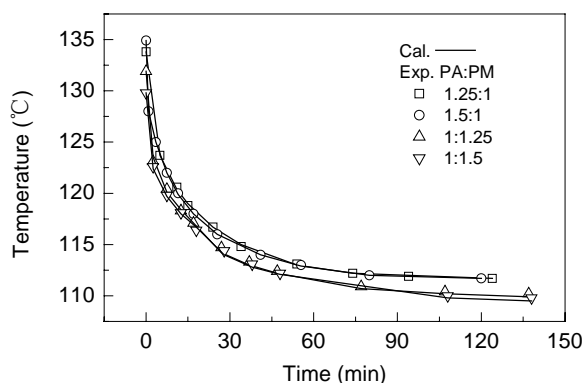


图 1 不同摩尔比下反应温度与时间关系的拟合结果
Fig.1 Regression results of correlation of reaction temperature with time under different molar ratios

丙二醇单甲醚与丙酸的摩尔配比为 1:1 时, 不同催化剂用量条件下温度与时间的拟合结果如图 2 所示, 由图可以看出, 在催化剂用量分别为原料总量的 1%, 3%, 5%, 7% 和 9% 时, 反应温度的变化范围分别为 113.5~131, 111~132.4, 109.8~132.4, 110~132.3 和 110.4~131 °C。反应初始与反应平衡时的温差为 17.5~22.6 °C, 反应前后温度变化也较大, 并且温差与不同摩尔配比实验条件下的结果差不多。

3.3.2 动力学参数的拟合

将由各次实验反应温度与时间的变化关系数据拟合得到的 $T(t)$ 代入式(6)就得到相应的常微分方程组。采用 Gear 法解得不同反应时间的酯浓度, 以实验的酯浓

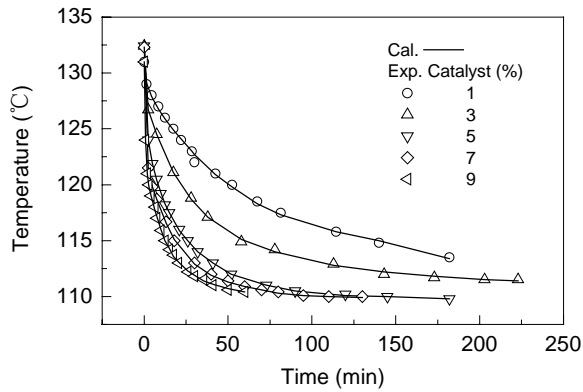


图2 不同催化剂用量下反应温度与时间关系的拟合结果
Fig.2 Regression results of correlation of reaction temperature with time under different catalyst amounts

度与计算的酯浓度的残差平方和为目标函数, 然后用改进后的 Levenberg-Marquardt 算法进行非线性最小二乘拟合, 得到模型参数 k_{+0} , k_{-0} , E_+ 和 E_- . 计算框图见图 3.

参数拟合结果如表 1 所示, 由表可得到逆反应的指前因子分别为 3.081×10^5 和 $8.988 \times 10^7 \text{ L}^2/(\text{mol} \cdot \text{g} \cdot \text{min})$, 正逆反应的活化能分别为 80.12 和 89.49 kJ/mol, 本计算的活化能数值与文献[11]报道的离子交换树脂催化合成丙酸酯类化合物的活化能在数量级上一致. 且逆反应的活化能比正反应高 10%.

表 1 动力学模型参数

Table 1 Parameters of kinetic model

$k_{+0} [\text{L}^2/(\text{mol} \cdot \text{g} \cdot \text{min})]$	$E_+ (\text{kJ/mol})$	$k_{-0} [\text{L}^2/(\text{mol} \cdot \text{g} \cdot \text{min})]$	$E_- (\text{kJ/mol})$
3.081×10^5	80.12	8.988×10^7	89.49

催化剂用量为原料总量的 5% 时, 丙二醇单甲醚与丙酸不同摩尔配比条件下的实验数据点分别为 10~11 个, 共 42 个; 摩尔配比为 1:1 时, 不同催化剂用量条件下的实验数据点分别为 13~17 个, 共 79 个, 拟合用实验数据点总计 121 个, 拟合残差平方和为 $0.771 (\text{mol/L})^2$. 拟合误差分布图如图 4 所示.

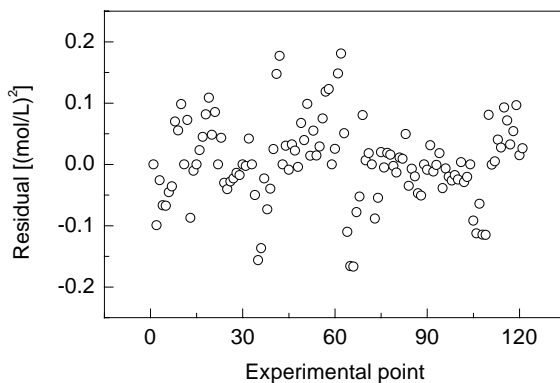


图4 残差分布图
Fig.4 Distribution of residuals

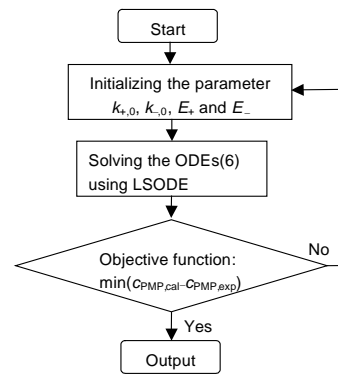


图3 计算流程框图
Fig.3 Flowchart of calculation

从图 4 可以看出拟合误差的分布是随机的, 并且误差概率呈正态分布, 说明采用的拟合模型是合适的, 拟合结果是可靠的. 因此, 在离子交换树脂催化作用下, 丙二醇单甲醚与丙酸酯化反应动力学模型如下:

$$r_{\text{PMP}} = W_{\text{C}}^{-1} \frac{dn_{\text{PMP}}}{dt} = k_{+} c_{\text{PA}} c_{\text{PM}} - k_{-} c_{\text{PMP}} c_{\text{W}}, \quad (8)$$

$$k_{+} = 3.081 \times 10^6 \exp[-80.12/(RT)], \quad (9)$$

$$k_{-} = 8.998 \times 10^7 \exp[-89.49/(RT)]. \quad (10)$$

不同实验条件的酯浓度实验测定值与模型计算值的比较见图 5 和 6. 从图 5 可看出, 在催化剂用量为原料总量的 5% 时, 随着原料中丙酸/丙二醇单甲醚比增加, 反应速率增加. 这是因为丙酸比例高, 反应体系的泡点温度高, 对反应有利. 从图 6 可见, 在丙二醇单甲醚/丙酸)摩尔比)为 1:1 时, 随着催化剂用量的增加, PMP 的生成速率增加, 当催化剂用量为 9% 时, 反应 1 h 就基本达到平衡, 当催化剂用量超过 9% 后, 继续增加催化剂用量, PMP 的生成速率增加不明显. 为进一步验证模型可靠性, 利用模型计算得到 111.7 °C 的反应平衡常数为 0.643, 实验测定的平衡常数为 0.655, 两值基本一致.

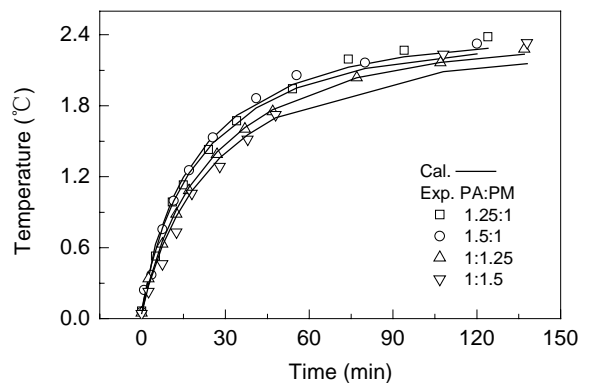


图5 不同摩尔比下酯浓度实验值与计算值的比较
Fig.5 Comparison of experimental and calculated values of PMP concentration under different molar ratios

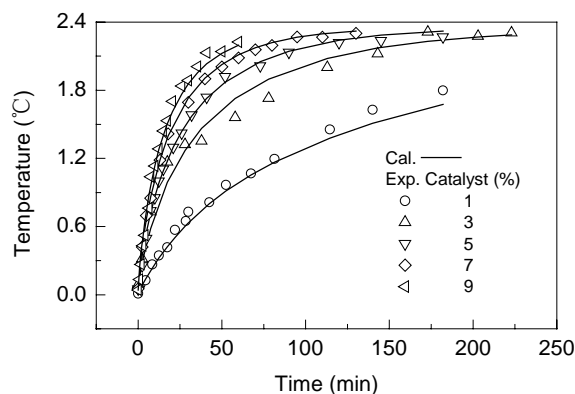


图6 不同催化剂用量下酯浓度计算值与实验值的比较
Fig.6 Comparison of experimental and calculated values of PMP concentration under different catalyst amounts

4 结论

(1) 采用大孔强酸性离子交换树脂作为催化剂可以有效地催化丙二醇单甲醚和丙酸酯化合成丙二醇醚丙酸酯。

(2) 酯化反应动力学可以用可逆拟均相二级反应模型描述, 根据变温法测定的酯化反应宏观动力学数据, 经参数估计得到了正、逆反应的指前因子分别为 3.081×10^5 和 $8.988 \times 10^7 \text{ L}^2/(\text{mol} \cdot \text{g} \cdot \text{min})$, 正、逆反应的活化能分别为 80.12 和 89.49 kJ/mol。

符号表:

c_{PA}	丙酸的摩尔浓度 (mol/L)
$c_{\text{PA}0}$	丙酸的起始摩尔浓度 (mol/L)
c_{PM}	丙二醇单甲醚的摩尔浓度 (mol/L)
$c_{\text{PM}0}$	丙二醇单甲醚的摩尔浓度 (mol/L)
c_{PMP}	丙二醇单甲醚丙酸酯的起始摩尔浓度 (mol/L)
c_{W}	水的摩尔浓度 (mol/L)
E_+, E_-	正、逆反应活化能 (kJ/mol)
k_+, k_-	正、逆反应速率常数 [$\text{L}^2/(\text{mol} \cdot \text{g} \cdot \text{min})$]
$k_{+,0}, k_{-,0}$	正、逆反应指前因子 [$\text{L}^2/(\text{mol} \cdot \text{g} \cdot \text{min})$]
n_{PMP}	丙二醇单甲醚丙酸酯的摩尔数 (mol)
$p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, q_1, q_2, q_3, q_4$	拟合参数
r_{PMP}	丙二醇单甲醚丙酸酯的生成速率 [$\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{min})$]

R	摩尔气体常数 [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
t	反应时间 (min)
T	反应温度 (K)
V	反应体积 (mL)
W_{C}	催化剂质量 (g)

参考文献:

- [1] 冯兆麟, 段克敏. 近年来国内外二元醇醚生产及市场概况 [J]. 精细石油化工, 1997, (5): 44-47.
- [2] 曾晋, 黄展棠. 环保溶剂 PMP 在木器漆中的应用 [J]. 涂料工业, 2003, 33(11): 48-50.
- [3] Chu T J, Chu N H, Lee P F. Propylene Glycol Monomethyl Ether Propionate Compound and the Process for the Preparation Thereof [P]. US Pat.: 5321152, 1994-06-14.
- [4] 朱新宝, 刘准. 丙二醇单甲醚丙酸酯的合成方法 [P]. 中国专利: ZL03132264.6, 2003-08-07.
- [5] 朱新宝, 刘准. 丙二醇单甲醚丙酸酯清洁生产方法 [P]. 中国专利: ZL200410065772.X, 2004-11-18.
- [6] 朱新宝, 朱凯, 郭登峰, 等. 合成丙二醇单甲醚丙酸酯用固体超强酸催化剂的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2005, 21(5): 422-426.
- [7] Harmer M A, Sun Q. Solid Acid Catalysis Using Ion-exchange Resins [J]. Appl. Catal. A: Gen., 2001, 221(1/2): 45-62.
- [8] Gangadwala J, Mankar S, Mahajani S, et al. Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-exchange Resins as Catalysts [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42(10): 2146-2155.
- [9] Steinigeweg S, Gmehling J. *n*-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-plant Experiments and Simulation Studies [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41(22): 5483-5490.
- [10] Teo H T R, Saha B. Heterogeneous Catalysed Esterification of Acetic Acid with Isoamyl Alcohol: Kinetic Studies [J]. J. Catal., 2004, 228(1): 174-182.
- [11] Lee M J, Chiu J Y, Lin H M. Kinetics of Catalytic Esterification of Propionic Acid and *n*-Butanol over Amberlyst 35 [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41(12): 2882-2887.
- [12] 乔旭, 曾崇余. 在离子交换树脂作用下甲缩醛合成反应本征动力学 [J]. 高校化学工程学报, 1998, 12(2): 157-161.
- [13] 乔旭, 曾崇余. 测温法研究甲缩醛合成反应动力学 [J]. 南京化工学院学报, 1993, 15(增刊): 1-6.
- [14] 张保国, 何静, 段雪, 等. 非等温液-固相酯化反应动力学研究 [J]. 化学学报, 1995, 53(4): 397-401.

Macrokinetics of Catalytic Synthesis of Propylene Glycol Monomethyl Ether Propionate

TANG Ji-hai, DAI Bin, QIAO Xu, CUI Mi-fen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: Propylene glycol monomethyl ether propionate (PMP) was synthesized from propylene glycol monomethyl ether and propionic acid over macroporous strong acid ion exchange resin, and the pseudo-homogeneous second-order reaction kinetic model was developed. The kinetic data of this system were measured at boiling temperature of the reaction system in a batch reactor. The concentration of PMP as function of reaction time was established by solving macrokinetic model using Gear algorithm, then the squared sum of differences between calculated values and experimental data of concentration of PMP was minimized by nonlinear least square regression using Levenberg-Marquardt algorithm, and the activation energy was obtained, being 80.12 and 89.49 kJ/mol for the positive and reverse reactions, respectively. The data calculated from the model were in good agreement with experimental results, and the results of residual analysis showed that the model was reliable.

Key words: propylene glycol monomethyl ether propionate; ion exchange resin; macrokinetics