

文章编号: 2095—0411 (2011) 01—0009—03

己二酸废料乙醇酯化反应动力学研究^{*}

马江权¹, 周 斌¹, 吴双九², 夏俊豪¹

(1. 常州大学 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164; 2. 中国石化 泰州石油化工有限公司, 江苏 泰州 225300)

摘要: 以对甲苯磺酸为催化剂, 甲苯为带水剂, 过量的乙醇和生产环己酮的副产混合二元酸为原料进行酯化反应合成以己二酸二乙酯为主的产物。通过反应动力学实验, 建立了分水条件下酯化合成反应的动力学模型。结果表明此条件下表现为二级不可逆反应, 测出了反应的表现活化能 $E_a=38.63\text{kJ/mol}$, 指前因子 $k_0=1.277\times 10^{-4}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 为反应器设计提供了基础数据。

关键词: 己二酸废料; 反应动力学, 酯化反应; 己二酸二乙酯

中图分类号: O 623.624

文献标识码: A

Kinetics Studies of Esterification of Adipic Acid Wastes and Alcohol

MA Jiang—quan¹, ZHOU Bin¹, WU Shuang—jiu², XIA Jun—hao¹

(1. Jiangsu Province Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Taizhou Petrochemical Company Ltd., SINOPEC, Taizhou 225300, China)

Abstract: Research on esterification of wastes was done, in order to synthesize adipic acid diethyl ester in the esterification experiment; paratoluenesulfonic was chosen as catalyst; toluene was chosen as water—carrying, excessive ethanol and the by—product in the production of cyclo—hexone were used as material. Through experiments of kinetic esterification, the kinetics model was established for the reaction system with water diversion. The result showed that under the experimental conditions, the esterification reaction belonged to the second order type. The apparent activation energy was $E_a=38.63\text{kJ/mol}$, and the corresponding factor was $k_0=1.277\times 10^{-4}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. This provides the basis for the design of reactor.

Key words: adipic acid wastes; kinetics; esterification; adipic acid diethyl ester

传统环己烷氧化制环己酮工艺一直沿用杜邦公司早在上世纪 40 年代开发的硝酸氧化工艺, 存在着环己烷转化率低、环己酮收率低的缺点, 一直是制约尼龙纤维产业发展的瓶颈。湖南大学和巴陵石化公司联合攻关, 设计出符合以金属卟啉仿生催化诱导的碳氢化合物自由基氧化机理的工艺, 并将该工艺成功应用于环己烷空气氧化制备环己酮, 形成了能同时提高环己烷氧化反应转化率和选择性的

仿生催化新技术。中石化应用该技术对巴陵石化公司的 $7.0\times 10^4\text{kg/a}$ 环己酮老装置进行了扩产改造, 改造后环己酮产能达到 $12.5\times 10^4\text{kg/a}$ 。

巴陵石化公司采用仿生催化剂后, 在生成主产物环己酮的同时, 部分物料深度氧化生成富含己二酸的废料, 大约 $1.0\times 10^4\text{kg/a}$ 。对这些己二酸废料分离提纯和综合利用方面的研究尚未见任何文献

^{*} 收稿日期: 2010—04—16

作者简介: 马江权 (1969—), 男, 江苏南通人, 副教授。

报道。

针对这部分己二酸废料,采取乙醇酯化、活性炭脱色、减压精馏等一系列步骤,成功制备分离出己二酸二乙酯。己二酸二乙酯是一种无色油状液体,溶于乙醇和其他有机溶剂,不溶于水,是一种重要的有机溶剂和有机合成中间体,可用于日用化学工业和香料工业^[1-3]。

本文以对甲苯磺酸为催化剂,甲苯为带水剂,过量的乙醇和己二酸废料为原料进行酯化反应,进行动力学研究,确定反应活化能、反应级数和指前因子,为工业放大和反应器设计提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

主要原料:己二酸废料,巴陵石化公司环己酮催化氧化装置;对甲苯磺酸,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;甲苯,分析纯,江苏永丰化学试剂厂;乙醇,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司。

主要仪器:高效液相色谱仪,WATERS 515,美国 WATERS 公司;气-质联用仪,Agilent 7890,美国安捷伦科技有限公司;液-质联用仪,LCMS-2010,日本岛津公司;集热式磁力加热搅拌仪,DF-III,江苏省金坛市医疗仪器厂;电子天平,LA1004,常熟市衡器厂;电加热鼓风干燥箱,DHG-9070A,上海精宏实验设备有限公司;2W 型阿贝折光仪,上海唯准光学仪器厂。

1.2 己二酸废料的分析

通过液相色谱、气质和液质等多种手段对己二酸废料及酯化产物进行定性、定量分析,确定了己二酸废料的组成和含量。己二酸废料的组成见表 1 所示,其中混合多元酸酐由己丁二酸酐、己戊二酸酐、戊己戊三酸酐、戊丁戊三酸酐、戊己戊四酸酐等组成。

表 1 己二酸废料的组成

Table 1 Composition of adipic acid wastes

| 成分 | 丁二酸 | 戊二酸 | 己二酸 | 水分 | 混合多元酸酐 |
|--------|------|------|-------|-------|--------|
| $w/\%$ | 0.69 | 1.37 | 62.76 | 23.45 | 11.73 |

己二酸废料成分多,各组分沸点都很高,无法用传统方法分离提纯。将废料和过量乙醇在对甲苯磺酸催化作用下发生羧酸酯合成反应,生成的产物主要是己二酸二乙酯、戊二酸二乙酯和丁二酸二乙

酯,物料种类大为减少,沸点也降低了,采取减压精馏,就可以得到各自的纯品。

1.3 实验方法和步骤

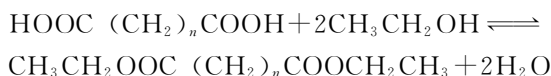
在装有温度计、分水器、回流冷凝管的四口烧瓶中加入一定质量的己二酸废料、无水乙醇、甲苯、对甲苯磺酸,加热回流分水,甲苯为带水剂。采用 GB/T 1668-1995 方法每隔一段时间测定一次酸值,来确定反应的酯化率,至预定时间后倒出。

$$\text{酯化率} = \left(1 - \frac{\text{反应后溶液酸值}}{\text{反应液初始酸值}}\right) \times 100\%$$

2 实验结果与讨论

2.1 动力学模型的建立^[4-7]

废料中的酸与乙醇在催化剂作用下发生如下反应:



上式中 $n=2-4$ 。

反应生成的水被带水剂带走,抑制了逆反应的进行,且带出的水的体积与整个反应体系相比可以忽略不计,可以认为是恒容不可逆反应,反应动力学方程可表示为:

$$r_A = -dc_A/dt = k_A c_A^\alpha c_B^\beta$$

假设 $\alpha=\beta=1$ 则

$$r_A = k_A c_A c_B \quad (1)$$

对 (1) 式进行积分可得:

$$k_A = \frac{1}{a(b c_{A0} - a c_{B0})t} \cdot \ln\left(\frac{c_{B0} c_A}{c_{A0} c_B}\right) \quad (2)$$

其中 $a=1$, $b=2$, 计算丁二酸、戊二酸的物质的量,将酸酐转换成同质量的己二酸,则可得:

$$\frac{c_{B0}}{c_{A0}} = 13.444, \text{ 可得:}$$

$$\ln\left(\frac{c_B}{c_A}\right) = 11.444 k_A t + 2.6 \quad (3)$$

其中 $c_A = c_{A0} (1-y)$, $c_B = c_{A0} \left(\frac{c_{B0}}{c_{A0}} - 2y\right)$, r_A —某时刻己二酸反应速率 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), k_A —反应速率常数 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $^{1-(\alpha+\beta)} \cdot \text{min}^{-1}$, c_A —某时刻己二酸的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), c_B —某时刻乙醇的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), c_{A0} —己二酸的初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), c_{B0} —乙醇的初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), α 、 β —己二酸和乙醇的反应级数, a 、 b —己二酸和

乙醇的化学计量系数, y —己二酸酯化率。

2.2 实验数据及处理结果

将体系不同温度、不同时刻的酯化率带入进行拟合, 以 $\ln (c_B/c_A)$ 对反应时间 t 作图, 如图 1 所示。

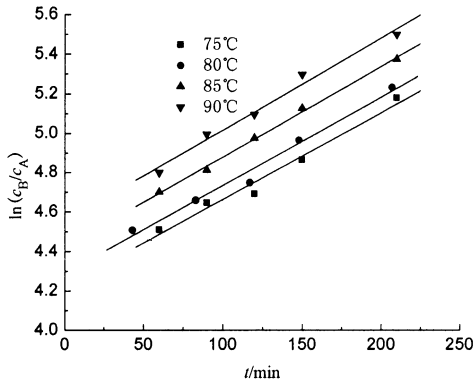


图 1 各温度下的 $\ln (c_B/c_A)$ 与反应时间关系图

Fig. 1 Relation between $\ln (c_B/c_A)$ and time

由图 1 可知, $\ln (c_B/c_A)$ 与 t 成直线关系, 即假设 $\alpha=\beta=1$ 成立, 该反应为二级不可逆动力学反应。直线的斜率为不同温度下的反应速率常数 k_A 。不同温度下的 k_A 和 $\ln k_A$ 数据见表 2, r 为拟合的相关性系数, 都接近 1, 说明直线拟合效果很好。

表 2 $T-k_A-\ln k_A$ 数据表

Table 2 The data of $T-k_A-\ln k_A$

| T/K | k_A | $\ln k_A$ | r |
|--------|------------------------|-----------|-------|
| 348.15 | 3.359×10^{-5} | -10.301 | 0.988 |
| 353.15 | 3.420×10^{-5} | -10.283 | 0.992 |
| 358.15 | 3.504×10^{-5} | -10.259 | 0.998 |
| 363.15 | 3.542×10^{-5} | -10.248 | 0.991 |

由 Arrhenius 方程可知, 反应速率常数与反应温度之间的关系为:

$$k_A = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中: k_0 —频率因子, E_a —反应活化能 ($J \cdot mol^{-1}$), R —通用气体常数 ($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)。

对上面的方程两边分别取对数, 得:

$$\ln k_A = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0$$

以 $\ln k_A$ 对 $1/T$ 作图将得到一条直线, 见图 2。

直线的斜率为 $-E_a/R$, 直线在纵坐标上的截距为 $\ln k_0$ 。求得: $E_a = 38.63 kJ \cdot mol^{-1}$, 频率因子 $k_0 = 1.2766 \times 10^{-4} L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ 。相应的动力学方程为: $r_A = 1.277 \times 10^{-4} e^{-38630/(RT)} c_A c_B$ 。

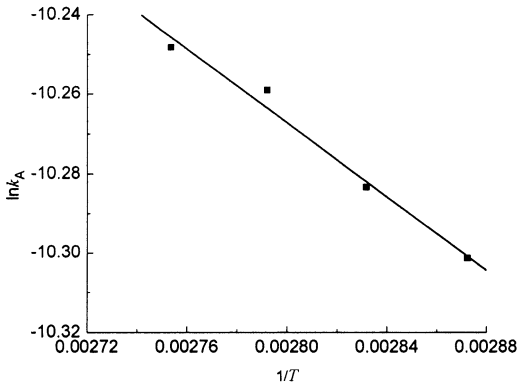


图 2 各温度下的 $\ln k_A$ 与反应时间关系图

Fig. 2 Relation between $\ln k_A$ and time

3 结 论

根据废料的特点, 以对甲苯磺酸作为合成己二酸二乙酯的催化剂, 甲苯为带水剂, 得出该酯化过程符合二级不可逆动力学反应机理, $E_a = 38.63 kJ \cdot mol^{-1}$, $k_0 = 1.277 \times 10^{-4} L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$, 相应的动力学方程为: $r_A = 1.277 \times 10^{-4} e^{-38630/(RT)} c_A c_B$ 。

参考文献:

- [1] 蔡磊, 刘万毅. Dawson 结构杂多盐氧化环己酮合成己二酸 [J]. 应用化学, 2006, 20 (10): 26—29.
- [2] 张敏, 魏俊发, 白银娟, 等. 用双氧水绿色氧化环己酮合成己二酸的研究 [J]. 有机化学, 2006, 26 (2): 207—210.
- [3] 章思规. 精细有机化学品技术手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1993: 679.
- [4] 樊丽华, 马沛生, 李娜, 等. 硫酸氢钠催化合成己二酸二甲酯 [J]. 天然气化工, 2005, 30 (6): 11—13.
- [5] 张晓娟, 唐丽华, 贾长英, 等. 己二酸二甲酯合成反应动力学研究 [J]. 沈阳工业大学学报, 2008, 30 (3): 350—355.
- [6] 毛治博, 孙晓波, 任珂, 等. 己二酸二甲酯合成动力学研究 [J]. 化工时刊, 2006 (10): 24—26.
- [7] 吴书侠, 朱建华. 树脂催化合成混合二元酸二甲酯 [J]. 合成技术及应用, 2004 (12): 14—16.