

醋酸正丁酯合成催化动力学研究

The Catalytic Kinetic Study on Synthesis of n-Butyl Acetate

韦园红 李艳琳 童张法 韦藤幼
Wei Yuanhong Li Yanlin Tong Zhangfa Wei Tengyou

(广西大学实验中心 南宁市西乡塘路16号 530004)
(Industrial Testing and Experimental Centre of Guangxi Univ., 10 Xixiangtang Road, Nanning, Guangxi, 530004)

摘要 用强酸性阳离子交换树脂为催化剂,反应温度为 85 90 95℃,对各种不同牌号的催化剂进行实验考察,求出醋酸正丁酯合成动力学方程参数,建立了动力学模型

关键词 醋酸正丁酯 催化 动力学

Abstract The strongly acidic cation exchange resins were used as catalysts for synthesis of n-butyl acetate. Three temperatures, 85, 90 and 95℃, were chosen to determine the parameters in kinetic equation and to set up the kinetic model of reaction process.

Key words n-butyl acetate, catalysis, kinetics

醋酸正丁酯是一种重要的有机溶剂,可用作萃取剂和脱水剂。传统的以硫酸催化剂生产的工艺路线存在许多缺点。近年来,国内外学者一直在探索更好的催化剂,并取得了较大的成功,特别是对固体酸催化剂的研究^[1~4]。在催化精馏研究中发现,以强酸性阳离子交换树脂催化合成醋酸正丁酯有较好的效果^[5]。离子交换树脂催化剂具有一般固体催化剂的优点,却没有液体酸碱催化剂的腐蚀性。

有关醋酸正丁酯催化动力学研究的文献,大多数仅是对某一催化剂的活性及反应工艺条件进行研究^[6,7]。用阳离子交换树脂催化合成醋酸正丁酯的反应动力学研究虽有报道^[5],但研究温度较低,不符合工业上的适宜生产温度,反应条件不易实现工业化生产操作。

为了寻找更好的催化剂和新的生产工艺路线,本文以强酸性阳离子交换树脂为催化剂,对合成醋酸正丁酯的反应进行了动力学研究。在反应温度恒定的情况下,测定反应物浓度随时间的变化规律,改变反应温度,重复实验,求出动力学方程参数,建立动力学模型,为催化反应精馏工艺计算提供理论依据。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置如图 1所示。

玻璃仪器: 0.1℃精密温度计, 500 mL磨口三颈瓶, 100 mL量筒, 2 mL移液管, 1000 mL容量瓶,

图 1 实验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment
1 温度计 Thermometer; 2 搅拌器 Agitator; 3 催化剂 Catalyst; 4 恒温槽 Thermostatic tank; 5 冷凝管 Condensing tube; 6 三颈瓶 Wolff bottle

50 mL锥形瓶若干。

化学试剂: 正丁醇 (分析纯), 冰醋酸 (分析纯), 氢氧化钠 (分析纯), 邻苯二甲酸氢钾 (分析纯)。

1.2 催化剂制备

采用催化反应精馏技术制备醋酸正丁酯,不宜用传统工艺中的浓硫酸催化剂,只能在固体酸中选择。固体酸的种类很多,由于组成和结构不同,酸强度和催化功能也不同。近年来,国内外对用于酯化反应的固体酸催化剂有不少研究报道^[8,9]。对国内外最新研究成果的分析比较,认为以强酸性阳离子交换树脂为催化剂最好,因此,确定它作为本实验的催化剂。

将各种不同牌号的催化剂树脂用乙醇浸泡,溶出其中的有机杂质,6h换1次乙醇,共3次。水洗树脂后再用乙醇浸泡,水洗树脂数次,用7%~8%的稀盐酸浸泡并搅拌催化树脂,30min后换1次盐酸,重复4次,使钠型催化剂树脂转化为H型。水洗树脂至中性,过滤,再在105℃下干燥至灰白,将树脂放入干燥器中备用。

1.3 酯化反应

选定反应温度为85~90~95℃,采用精密恒温浴槽(±0.1℃)加热,反应物和产物都呈液态。在液态反应,反应能耗少,反应浓度均匀,产品分离容易,反应时间短,而且在此温度范围催化剂的活性好,接近精馏温度,适合于工业生产。参照工业生产中的醇酸比,并力争使丁醇有最高的转化率和平衡体系中酸含量最低,实验中采用1:1(mol)的醇酸比。

酯化反应在三颈瓶内进行,三颈瓶上装有搅拌器,精密温度计及露颈温度计,刺形分馏柱。三颈瓶置于恒温水浴槽内,以液相温度和露颈温度校正值作为反应温度。实验时在三颈瓶内加入300 mL的原料液(115.5 mL醋酸,184.5 mL正丁醇)当加热到反应温度时取样分析含酸量,此为反应物醋酸的初始浓度,同时加入催化剂。此后,每20 min取样分析1次。

1.4 分析方法

将3~5 mL乙醇和几滴酚酞装入锥形瓶中,并用氢氧化钠溶液滴至粉红色。将取出的反应液放入其中,用标准氢氧化钠溶液滴定,测定醋酸的浓度,以确定反应转化率。

2 实验结果

2.1 露点温度校正

$$t_{\text{校}} = t_{\text{测}} + 0.00016(t_{\text{测}} - t_{\text{露}})(t_{\text{测}} - t_{\text{露}}) \quad (1)$$

由于在实验过程中,各种因素会使反应温度有较

小的波动,因此取校正温度作为该反应的反应温度。

2.2 醋酸含量计算

$$\text{HAc}\% = N \times 0.06 \times V \times 100 / 0.9024 \quad (2)$$

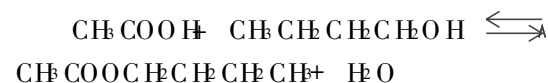
N ——氢氧化钠当量浓度 (mol/L)

V ——滴定碱用量 (mL)

0.06——每毫克当量乙酸之克数

2.3 结果处理

醋酸和正丁醇的酯化反应是一个可逆反应,过程中释放出



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{C_c \times C_d}{C_A \times C_B}$$

由于该酯化反应是一可逆的二级反应,所以有:

$$- \frac{dC_A}{dt} = KC_A \cdot C_B - K' C_C C_D \quad (3)$$

因为醇酸比为1:1,即 $C_{A0} = C_{B0}, C_A = C_B$,

$$C_C = C_D = C_{A0} - C_A$$

$$\text{所以} \quad - \frac{dC_A}{dt} = KC_A^2 - K'(C_{A0} - C_A)^2 \quad (4)$$

当 $t = 0$ 时 $C_A = C_{A0}$,积分得

$$Kt = \frac{K_c}{2C_{A0}} \ln \left[\frac{C_A(\frac{K_c}{K_c} - 1) + C_{A0}}{C_A(1 + \frac{K_c}{K_c}) - C_{A0}} \right] \quad (5)$$

反应平衡常数参考文献[10],在85~90~95℃的推算值分别为5.00 4.82 4.65

$$\text{设} \quad Y = \frac{K_c}{2C_{A0}} \ln \left[\frac{C_A(\frac{K_c}{K_c} - 1) + C_{A0}}{C_A(1 + \frac{K_c}{K_c}) - C_{A0}} \right]$$

用最小二乘法对 t 和 Y 作线性回归,由式(5)可求得反应速度常数 K 。结果表明, t 对 Y 成良好的线性关系,相关系数基本在0.99以上。

根据Arrhenius关系式

$$\ln K = -E/RT + \ln A_0$$

用最小二乘法将 $\ln K$ 对 $1/T$ 作线性回归,由(6)式可得在该温度范围内的反应表观活化能 E 和表观频率因子 A_0 ,结果见表1。

3 结论

在使用强酸性阳离子交换树脂为催化剂合成醋酸正丁酯动力学研究的过程中,通过对三个温度下不同牌号催化剂的动力学实验,得出:

表 1 三类催化剂的反应速度常数、表观活化能和表观频率因子

Table 1 The constant of reaction, apparent activation energy and frequency factor of three kinds of catalysts

催化剂种类 Kind of catalysts	反应温度 Reaction temperature (°C)	1/T / 10 ³ K ⁻¹	K ⁻³ (l. mol ⁻¹ . min ⁻¹)	ln K (l. mol ⁻¹ . h ⁻¹)	E (KJ. mol ⁻¹)	A (l. mol ⁻¹ . h ⁻¹)	相关系数 Correlation coefficient
I	84.96	2.792	1.949	-2.146	31.84	5.0585E3	0.9929
	90.04	2.753	2.141	-2.052			
	94.87	2.717	2.591	-1.861			
II	84.90	2.793	1.646	-2.315	45.75	4.7512E5	0.9954
	90.02	2.754	2.162	-2.042			
	95.07	2.716	2.506	-1.895			
III	85.02	2.792	1.076	-2.740	49.00	9.0614E5	0.9994
	90.04	2.753	1.365	-2.502			
	94.99	2.716	1.680	-2.295			

不同牌号的催化剂树脂具有不同的活性,强酸性阳离子交换树脂催化剂的反应活化能较硫酸催化剂的低,且催化剂可再生,是合成醋酸正丁酯的优良催化剂

数据处理发现醋酸正丁酯的酯化反应动力学方程线性关系良好,相关系数基本在 0.99 以上,说明在没有分水的情况下,醋酸正丁酯的酯化反应是一可逆的二级反应

各类催化剂的动力学方程如下:

I 类:

$$-\frac{dC_A}{dt} = 5.0585 \times 10^3 \exp\left(-\frac{31.84}{RT}\right) C_A^2$$

II 类:

$$-\frac{dC_A}{dt} = 4.7512 \times 10^5 \exp\left(-\frac{45.75}{RT}\right) C_A^2$$

III 类:

$$-\frac{dC_A}{dt} = 9.0614 \times 10^5 \exp\left(-\frac{49.00}{RT}\right) C_A^2$$

参考文献

1 肖永华,黄伟雄等.固体酸催化连续合成醋酸丁酯.广州化

学, 1990, (4): 4~6.

2 张怀彬等.乙酸与正丁醇在 HZSM-5 上的酯化反应.精细石油化工, 1992.

3 张毓瑞等.用固体酸催化羧酸酯化反应.石油化工, 1986, 15 (7): 411~414.

4 马德桴等.用分子筛催化乙酸丁酯液相酯化反应的研究.化学世界, 1989, (6): 247~249.

5 林力农, 誉文德.用阳离子交换树脂催化醋酸和正丁醇酯化反应的动力学研究.广东化工, 1988, (4): 20~24.

6 张荷丽等.酯化反应新进展和动力学研究.河南化工, 1995, (2): 5~8.

7 马德桴等.用分子筛催化剂液相合成乙酸丁酯.石油化工, 1989, 18 (7): 431~435.

8 聂园军.固体酸催化酯化反应进展.化工时刊, 1991, (3): 10~15.

9 廖安平, 童张法.醋酸正丁酯合成中催化剂的研究.广西大学学报, 1994, 19 (4): 377~379.

10 马德桴等.用分子筛催化合成醋酸丁酯.上海化工, 1986, 11 (5): 15~18.

(责任编辑 蒋汉明 邓大玉)