

文章编号:1673-5005(2007)06-0098-04

氰乙酸乙酯脱酸精制固体碱吸附剂的工业放大试验研究

王芳珠, 王 勤, 柴永明

(中国石油大学 化学化工学院, 山东 东营 257061)

摘要:采用混捏法制备出 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱吸附剂,测定了固体碱的脱酸效率、酸容量、吸附热及抗流失性能。通过固定床考察了固体碱吸附剂对氰乙酸乙酯样品的吸附脱酸效果,并对固体碱吸附剂的工业放大性能进行了考察。试验结果表明,当原料氰乙酸乙酯酸值为 58×10^{-6} 、控制吸附脱酸后的酸值小于 10×10^{-6} 时,实验室制备样品的脱酸能力达到 240:1(体积比);工业放大制备的 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱,当进料酸值为 $60 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$,精制后酸值不超过 20×10^{-6} 时,固体碱吸附剂脱酸能力为 173:1(质量比)。氰乙酸乙酯润湿固体碱过程平均热效应为 $61.91 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (催化剂);所制备固体碱吸附剂活性组分具有良好的抗冲刷性能,吸附精制后残留在氰乙酸乙酯样品中的金属镁质量分数低于 2.0×10^{-6} 。

关键词: 氰乙酸乙酯;精制;固体碱;吸附;工业应用

中图分类号: TE 624.9

文献标识码: A

Industrial application of solid base adsorption agent to deacidification refinement of ethyl cyanocetate

WANG Fang-zhu, WANG Qin, CHAI Yong-ming

(College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China)

Abstract: $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adsorption agents were prepared by wet-mixing-kneading method. The performances of deacidification efficiency, adsorption capacity, adsorption heat and anti-loss of metal were measured in deacidification refinement of ethyl cyanocetate. The deacidification efficiency of $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adsorption agent was evaluated using a fixed bed micro-reactor. Furthermore, the adsorption agent was prepared in commercial scale and applied in industry. The results show that the deacidification capacity of $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared in laboratory could achieve 240:1 (volume ratio) when the acid value of the stock is 58×10^{-6} and that of effluent is not more than 10×10^{-6} . The treating capacity of commercial $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ could arrive 173:1 (mass ratio) when the acid value of the stock is $60 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$ and that of effluent is not more than 20×10^{-6} . The average heat effect is $61.91 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ for sample prepared in laboratory. Moreover, the performance of anti-loss of metal of this solid base adsorption agent is satisfactory, and the mass content of Mg in the effluent is less than 2.0×10^{-6} .

Key words: ethyl cyanocetate; refinement; solid base; adsorption; industrial application

氰乙酸乙酯是重要的精细化工中间体,广泛应用于制药、粘合剂、染料、油漆、感光材料以及分析试剂等方面^[1,4],其产品酸值是影响产品品质的重要指标,高品质氰乙酸乙酯产品的酸值控制在 20×10^{-6} 以下,而国内各厂家生产的氰乙酸乙酯的酸值普遍偏高,一般在 100×10^{-6} 以上。固体碱作为催化剂

应用的研究比较广泛^[5-10],但作为吸附剂应用的报道相当少^[11]。笔者在实验室制备、表征及效果评价基础上,采用混捏法工业放大制备出 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱。对固体碱的脱酸效率、饱和吸附量、吸附热、抗流失性能等参数进行测定,并对 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱吸附剂进行工业应用考察。

收稿日期:2007-06-01

作者简介:王芳珠(1964-),女(汉族),山西运城人,副教授,硕士,主要从事物理化学方面的教学与研究工作。

1 实验

1.1 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱吸附剂的制备

取一定量的拟薄水铝石,加入 10% 胶溶剂混捏,然后加入 30% 氧化镁、3% 助剂和 3% 有机助剂及适量去离子水混捏。在 F-26(Ⅲ)双螺杆挤条机上挤条成型($\Phi 1.6$ mm 圆柱状条),样品经红外灯下初步干燥及 120 °C 恒温干燥 4 h 后,于马弗炉中 600 °C 下焙烧 4 h,得成品 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱吸附剂,放于干燥器中备用。

1.2 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱吸附剂的性能表征

1.2.1 脱酸效率的测定

称取 3 g(精确到 0.01 g)固体碱吸附剂置于锥形瓶中,加入乙酸浓度为 $162 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸乙酯 200 mL。将锥形瓶放入 20 °C 水浴中,隔一定时间取一次样,用氢氧化钠标准液作滴定剂,电位滴定测量乙酸浓度,计算出不同时间固体碱对酸的脱除率。由于所取工业品氰乙酸乙酯的酸值偏低,以高浓度的乙酸乙酯代替氰乙酸乙酯来考察固体碱吸附剂的脱酸效率及其饱和吸附量。

1.2.2 饱和吸附量的测定

将乙酸浓度为 $1.248 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸乙酯溶液 200 mL 加入含 3 g 固体碱吸附剂的锥形瓶中,锥形瓶放入 20 °C 水浴中,每 1 h 振荡锥形瓶一次,每 2 h 测量一次酸浓度。实验发现 2 d 后酸浓度不再发生变化,由此认为固体碱吸附达到饱和。测量吸附平衡后乙酸的浓度,求出固体碱的饱和吸附量 q ,计算公式为

$$q = cVM/m. \quad (1)$$

式中, c 为乙酸浓度; V 为乙酸的体积; M 为乙酸的摩尔质量; m 为固体碱的质量。

1.2.3 吸附热的测定

采用直接测量法测定固体碱的吸附热。取 10 g 固体碱吸附剂于保温杯中,启动搅拌器,将 150 g 氰乙酸乙酯迅速倒入保温杯中,记录用 JWT-3F 型精密温差测量仪测量的温度随时间的变化数据,求该过程体系的最高温升 ΔT_1 ;氰乙酸乙酯冷却至起始温度后接通电源加热,启动秒表,记录电加热过程体系温度随时间的变化数据,求体系的最高温升 ΔT_2 (ΔT_2 应与 ΔT_1 相近),同时记录电流 I 、电压 U 及通电时间 t ,计算吸附热 ΔH ,计算公式为

$$\Delta H = \frac{UIt\Delta T_1}{m\Delta T_2}. \quad (2)$$

1.2.4 固体碱吸附剂的颗粒强度测定

采用 ZQJ-II 智能颗粒强度实验机对颗粒的侧压强度进行测定^[12]。

1.2.5 颗粒堆积密度的测定

采用量筒法测定颗粒的堆积密度。把一定量的吸附剂装入 100 mL 量筒中,振动量筒 1000 次,并不断补充吸附剂,至达到 100 mL 刻度。倒出吸附剂称量,用如下公式计算颗粒堆积密度 ρ_c :

$$\rho_c = m/V_c. \quad (3)$$

1.2.6 活性组分抗流失性能测定

以精制后氰乙酸乙酯样品中金属镁的残留量作为固体碱活性组分抗流失性能的表征指标。精制后氰乙酸乙酯样品中金属镁的残留量越少,表明活性组分抗流失性能越强。样品中金属镁的残留量用 Z8000 原子吸收分光光度计法测定。

1.3 吸附剂实验室脱酸试验

取 100 g 新制备的吸附剂进行脱酸性能考察,试验步骤及氰乙酸乙酯酸值测定方法同文献[12]。

1.4 吸附剂工业放大试验

工业制备了 4.0 m^3 固体碱吸附剂,颗粒为 $\Phi 3.5 \text{ mm} \times (3 \sim 10) \text{ mm}$ 的圆柱形条状,堆密度为 $520 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。吸附罐体积为 3.5 m^3 ,固体碱吸附剂实际装填量为 2.5 m^3 。装填完毕后用氮气吹扫管线和吸附罐,泵入氰乙酸乙酯,控制液时空速为 $0.6 \sim 0.8 \text{ h}^{-1}$ 进行脱酸精制。

2 实验结果分析

2.1 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱吸附性能

表 1 中给出了吸附过程中乙酸浓度随时间的变化以及固体碱对酸的脱除率。从表 1 可以看出,随着时间的延长,乙酸浓度逐渐减小。当吸附时间达到 100 min 时,乙酸浓度由 $162 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 减小至 $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,此时固体碱对乙酸的脱除率已达到 88%。吸附时间超过 100 min 以上时,体系中乙酸浓度变化较小,表明在此条件下,吸附速率已明显下降,这与体系中酸的数量已经很少有关。一般工业品中氰乙酸乙酯的酸值大约为 100×10^{-6} 左右,可以考虑相应延长样品在吸附塔中的停留时间,以达到有效的脱酸效果。

固体碱吸附剂的饱和吸附量为 0.024,吸附热为 $61.91 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,侧压强度为 $56.1 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$,堆积密度为 $0.50 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。33.45% $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱的表面总碱量为 0.610 mmol/g ^[12],若换算为乙酸其饱和吸附量应为 0.0366,实验测定的固体碱吸附酸

的饱和吸附量明显低于计算值。造成此差别的原因一是在固体碱表面碱量测定中,固体碱被研磨成 0.078 mm 以下粉末,更多的碱性位暴露出来,而固体碱吸附酸的饱和吸附量实验中所用固体碱是直径为 1.6 mm 圆柱条状固体碱;二是固体碱表面碱量测定中应用的滴定剂是三氯乙酸,而三氯乙酸的酸性比乙酸强,更容易吸附在碱性位上,也会表现出更高的碱性。

表 1 乙酸浓度及固体碱的脱酸效率随时间的变化

时间 t/min	乙酸浓度 $c/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	酸脱除率 $f/\%$
0	162	0
20	111	31
40	74	54
55	56	64
70	44	71
85	25	82
100	14	88
120	10	90
135	9	90

测量固体碱吸附过程的热效应,实际测量的是氰乙酸乙酯样品润湿固体碱过程放出的热量。当体系固体碱被完全润湿以后,由于氰乙酸乙酯中酸含量低,反应产生的热效应很小,对吸附的正常进行基本无影响。氰乙酸乙酯润湿固体碱过程热效应稍大于工业制备的固体碱热效应($54.11 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$),这可能与实验室小样和工业制备固体碱样品上略有不同有关。

在工业应用过程中,由于固体碱装填量较大,氰乙酸乙酯润湿固体碱过程将释放出大量的热。若热量不能及时分散,体系温度会很快升高,导致氰乙酸乙酯水解而影响到脱酸效果和固体碱吸附剂的使用寿命;有可能使脱酸精制过程不能顺利进行。为此在工业吸附脱酸精制过程中,可以采取在床层中间加冷却盘管的方法,及时移走润湿过程放出的热量,或者在进料口加装冷阱,对进料样品进行冷却,以降低吸附床层的温度。

实验室制备固体碱的堆积密度是 $0.50 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,与工业制备固体碱的堆积密度 $0.52 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 相差不大。

在 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附脱酸处理后的氰乙酸乙酯中,当流出体积比(指处理后样品的流出体积与吸附剂装填量的比值)分别为 5, 10, 180, 270, 320, 380 时,金属镁残留量分别为 0.15×10^{-6} , 0.09×10^{-6} , 1.91×10^{-6} , 1.50×10^{-6} , 1.44×10^{-6} , 2.00×10^{-6} 。可以看出,活性组分 MgO 具有良好的抗冲刷

性能,残留在处理样品中的金属镁含量极少,此结果与文献[13]的结论一致,表明 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱是比较理想的氰乙酸乙酯脱酸精制吸附剂。

2.2 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱吸附剂实验室脱酸效果

$\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱吸附剂脱酸精制氰乙酸乙酯样品时,当流出体积比分别为 50, 90, 130, 170, 200, 220, 240, 270, 290 时,样品的酸值分别为 5.3×10^{-6} , 8.5×10^{-6} , 9.0×10^{-6} , 6.8×10^{-6} , 9.5×10^{-6} , 8.9×10^{-6} , 10.8×10^{-6} , 12.6×10^{-6} , 13.1×10^{-6} 。可以看出,随着流出体积比的增大,处理后氰乙酸乙酯样品的酸值呈缓慢增长的趋势,当流出体积比达到 240 时,所制备的 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱吸附剂具有较强的吸附脱酸能力。

2.3 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱吸附剂的工业应用脱酸效果

工业试验数据结果见图 1。从图 1 可以看出工业制备的固体碱吸附剂应用效果良好。在进料氰乙酸乙酯酸值为 $60 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$,当累积处理量达到 225 t 时,脱酸精制后氰乙酸乙酯的酸值均不超过 20×10^{-6} ,而且在吸附穿透之前,脱酸精制后氰乙酸乙酯的酸值不受进料酸值的影响。

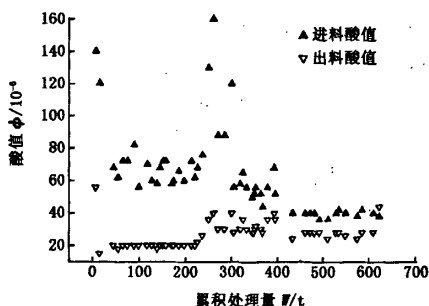


图 1 工业应用累积处理量与酸值关系

将固体碱吸附剂的饱和吸附量换算为氰乙酸乙酯体系,固体碱对酸的吸附量为 0.0329。以体系脱酸量为 0.005% 计算,则工业吸附脱酸精制过程中固体碱实际吸附酸量为 0.0086,即固体碱的有效利用率为 26.1%,远小于其饱和吸附量。需要说明的是,一方面固体碱在实际应用过程中,限于对氰乙酸乙酯产品酸值的要求,当固体碱表面酸积累达到一定程度后,由于其脱酸效率降低,需要对固体碱吸附剂进行再生处理,因此实际固体碱表面的吸附酸量不可能达到其本身的饱和吸附量;另一方面,在第一次工业应用初始阶段,出现了体系温升过高(进料温度 30°C ,初期体系温度曾高达 95°C),使得部分氰乙酸乙酯发生水解,即固体碱在应用初期,其表面

上已经吸附了一定量酸等问题。

3 结 论

(1) $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱具有良好的脱酸效果和抗冲刷性。

(2) 氧乙酸乙酯润湿固体碱过程热效应显著,工业应用过程应采取相关措施保持体系温度的相对稳定。

(3) $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱制备及其使用过程具有无污染、无废物排放等优点。

参考文献:

- [1] 魏无际,王晓军,蒋金柱. α -氰基丙烯酸乙酯粘合剂的改性研究[J]. 南京化工大学学报,1999,21(5):31-35. WEI Wu-ji, WANG Xiao-jun, JIANG Jin-zhu. Study on modification of ethyl α -cyanoacrylate adhesive [J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology, 1999, 21(5):31-35.
- [2] 戴桂元,史达清. $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化下的 Knoevenagel 缩合反应[J]. 应用化学,1995,12(3):103-104. DAI Gui-yuan, SHI Da-qing. Knoevenagel condensation catalyzed by potassium fluoride/alumina [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1995, 12(3):103-104.
- [3] 戴桂元,史达清,周龙虎. 氟化钾催化下的克脑文格尔反应[J]. 化学试剂,1996,18(1):39-40. DAI Gui-yuan, SHI Da-qing, ZHOU Long-hu. The Knoevenagel condensation catalyzed by potassium fluoride [J]. Chemical Reagents, 1996, 18(1):39-40.
- [4] 谢宝玲,王东林,邢东志. 磺胺-6-甲氧嘧啶合成工艺的改进[J]. 开封医学学报,1996,15(1):24-25. XIE Bao-ling, WANG Dong-lin, XING Dong-zhi. Improved synthesis of sulfamonomethoxine [J]. Academic Journal of Kaifeng Medical College, 1996, 15(1):24-25.
- [5] PINES H, STALICK W M. Base-catalyzed reaction of hydrocarbon and related compound [M]. New York: Academic Press, 1977.
- [6] 李大塘. 固体碱催化剂在化学反应中的应用[J]. 湘潭师范学院学报,1997,18(6):16-22. LI Da-tang. The application of solid base catalysts to the chemical reaction [J]. Journal of Xiangtan Normal College, 1997, 18(6):16-22.
- [7] 江德恩,赵壁英,谢有畅. 硝酸镁在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的热分解及 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的碱性[J]. 物理化学学报,2000,16(2):105-110. JIANG De-en, ZHAO Bi-ying, XIE You-chang. Thermal decomposition behavior of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and basicity of $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2000, 16(2):105-110.
- [8] 李春虎,郭汉贤,谈世韶. 碱改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面碱强度分布与 COS 水解活性的研究[J]. 分子催化,1994,8(4):305-312. LI Chun-hu, GUO Han-xian, TAN Shi-shao. Study on the alkalinized $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for its base strength distribution and catalytic activity [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 1994, 8(4):305-312.
- [9] ZHANG G, HATTORI H, TANABE K. Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum(III) oxide and zirconium oxide [J]. Applied Catalysis, 1988, 36:189-197.
- [10] KUROKAWA H, KATO T, KUWABARA T, et al. Solid base-catalyzed reaction of nitriles with methanol to form α , β -unsaturated nitriles II: Surface base property and reaction mechanism [J]. Journal of Catalysis, 1990, 126(1):208-218.
- [11] 徐海,项玉芝,夏道宏,等. 催化裂化汽油固体碱预碱洗的研究[J]. 燃料化学学报,1999,27(2):150-154. XU Hai, XIANG Yu-zhi, XIA Dao-hong, et al. Study on pretreatment with solid base of FCC gasoline [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, 27(2):150-154.
- [12] 王芳珠,王勤,柴永明. $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体碱的混捏法制备、表征及应用[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2007,31(3):128-132. WANG Fang-zhu, WANG Qin, CHAI Yong-ming. Preparation, characterization and industrial application of solid base adsorption for deacidification purification of ethylcyanoacetate [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2007, 31(3):128-132.
- [13] 张蕊,李殿卿,张法智,等. $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 烷基化催化剂制备及结构与性能研究[J]. 精细化工,2003,20(2):74-77. ZHANG Rui, LI Dian-qing, ZHANG Fa-zhi, et al. Modelling and characterization of monolayer dispersion of magnesium oxide on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Fine Chemicals, 2003, 20(2):74-77.

(编辑 刘为清)