

强酸性阳离子交换树脂催化酯化丙烯酸和甲醇合成丙烯酸甲酯的反应动力学

潘佳佳 张贝克* 卢秉南

(北京化工大学信息科学与技术学院 北京 100029)

摘 要 以丙烯酸和甲醇为原料,强酸性阳离子交换树脂 Amberlyst-15 为催化剂,对苯二酚为阻聚剂,合成丙烯酸甲酯。考察了醇酸摩尔比、催化剂用量和温度对反应过程的影响,在实验范围内,随着温度或者催化剂用量的增加,反应速率加快,丙烯酸的转化率也不断提高。醇酸摩尔比的增加能提高丙烯酸的转化率,反应速率出现先增加后减缓的现象。与此同时,建立该催化酯化反应的 Pseudo-Homogeneous (PH) 的理想和非理想以及 Langmuir-Hinshelwood (LH) 反应动力学模型,辨识得到相应反应动力学方程。经比较,采用活度替代物质的量浓度的 LH 模型的平均相对偏差 (MRD) 最小,计算值为 1.466%,最适合实际反应。

关键词 丙烯酸甲酯,强酸性阳离子树脂,反应动力学,催化酯化

中图分类号:O623.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)02-0171-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30102

丙烯酸甲酯是重要的精细化工原料之一,主要用作有机合成中间体及合成高分子单体,在有机合成、涂料、粘合剂、皮革行业和医药等方面均有广泛应用,还可以用作选矿、污水处理的絮凝剂。

高红培等^[1]从反应机理的理论角度出发,进行了热力学和动力学分析,阐述了多种因素对于反应过程的影响。邓文煜等^[2]以硫酸作为催化剂,参照工业生产过程进行制取丙烯酸甲酯的小试,获得最适反应的操作条件。张新等^[3]根据工业实际生产丙烯酸甲酯固定床反应器的运行状况进行了分析监测,得到了生产中适宜的反应温度。邓勇^[4]通过理论和实际生产情况分析,对生产工艺进行了相关改造以提高丙烯酸转化率。Malshe 等^[5]对乙烷硫酸作为催化剂催化合成丙烯酸甲酯的反应动力行为进行了研究。

丙烯酸甲酯在工业生产和应用较为广泛,但强酸性阳离子树脂催化酯化合成过程的反应动力学研究尚未见文献报道。本文结合丙烯酸甲酯反应动力学研究及生产现状,采用 Amberlyst-15 强酸性阳离子交换树脂作为催化剂,从温度、浓度和催化剂效应 3 个角度对催化酯化合成丙烯酸甲酯过程的反应动力学进行系统研究,辨识得到相应的反应动力学描述方程并获得最适模型,为丙烯酸甲酯的催化反应生产工艺模拟和工业应用提供必要的动力学数据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

选取天津市福晨化学试剂厂生产的丙烯酸(分析纯)和北京化工厂生产的甲醇(分析纯)作为反应原料,北京化工厂生产的对苯二酚(分析纯)作为阻聚剂,阿法埃莎(天津)化学有限公司生产的强酸性阳离子交换树脂 Amberlyst-15 作为催化剂,酚酞作为指示剂以及沸石、NaOH 溶液等实验过程中所需药品。实验仪器主要包括:恒温磁力搅拌水浴锅(金坛市医疗仪器厂);反应装置(三口烧瓶、取样针、温度计、冷凝管);滴定装置。

1.2 实验方法

将适量的催化剂、阻聚剂以及一定配比的丙烯酸和甲醇搅拌均匀,加入到装有转子、冷凝管及取样

针的三口烧瓶中(总液量不过烧瓶容积的2/3),在恒温水浴中搅拌并加热至指定温度,并保持反应体系恒温(温度精度: $\pm 0.5\text{ K}$)。从指定温度开始计时,平均每隔15 min定时取样。采用酸碱滴定的方式进行分析,根据消耗NaOH标准溶液的用量估算反应体系中丙烯酸的含量,进而得到各物质含量与反应时间的关系。

2 结果与讨论

2.1 空白实验

即进行没有催化剂存在下的酯化反应速率实验。以醇与酸摩尔比为1.8:1,反应温度70℃,反应3 h后,丙烯酸的转化率为4.86%。由此结果表明,在没有催化剂时,酯化反应的速率很小。

2.2 反应条件对酯化反应的影响

2.2.1 温度的影响 在催化剂用量、阻聚剂分别占反应体系质量5%、0.1%,起始醇酸摩尔比为1.8:1的反应条件下,测定在不同的反应温度下反应过程中丙烯酸摩尔分数 x_{Ac} 与时间的关系。由图1可得,反应速率随着反应温度的升高而增大。

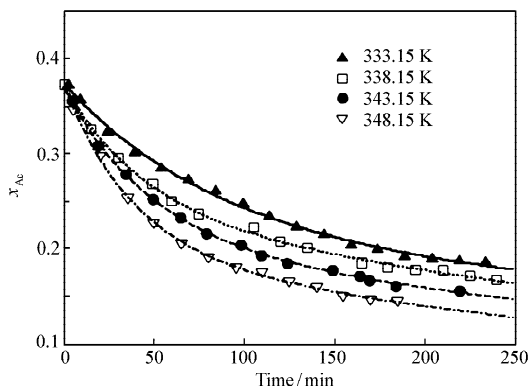


图1 不同反应温度下丙烯酸含量的变化

Fig. 1 Changes of acrylic acid content at different reaction temperatures

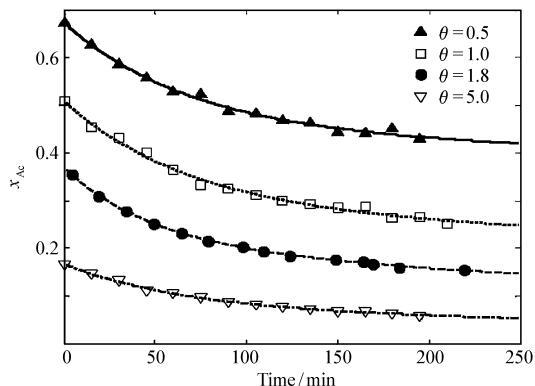


图2 不同醇酸比的丙烯酸含量的变化

Fig. 2 Changes of acrylic acid content under different alcohol to acid ratios

$$\theta = n_{\text{MeOH}}/n_{\text{Ac}}$$

2.2.2 醇酸比的影响 在温度为343.15 K、催化剂用量和阻聚剂分别占反应体系质量5%、0.1%条件下,醇与酸摩尔比从1:2提高至5:1,得到图2所示结果,随着醇酸比的提高,起始反应速率(单位为 $\text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)分别是0.040162、0.047425、0.048102和0.01786,表明其反应速率会出现先加快后减缓的现象。通过结果分析发现,增大醇酸摩尔比可以提高丙烯酸的平衡转化率,这符合反应平衡原理。但是过高的醇酸比会使得甲醇过剩,出现利用率偏低现象。而在生产过程中,需要通过精馏的方法对甲醇进行回收,这样会增加精制系统的能耗。

2.2.3 催化剂使用量的影响 在温度为343.15 K、醇酸摩尔比为1.8:1、阻聚剂占反应体系质量0.1%的条件下,改变催化剂在反应体系内的含量由0~10%,得到图3结果,催化剂的增加可以加快反应速率。由图3可见,在相同的反应时间下,增大催化剂用量可以提高丙烯酸的转化率。但是随着催化剂用量的不断增加,其转化率提高的速率减缓,因而在实际过程中应选择适量的催化剂。

2.3 反应动力学模型

反应动力学方程的求解建立在以下几个假设的

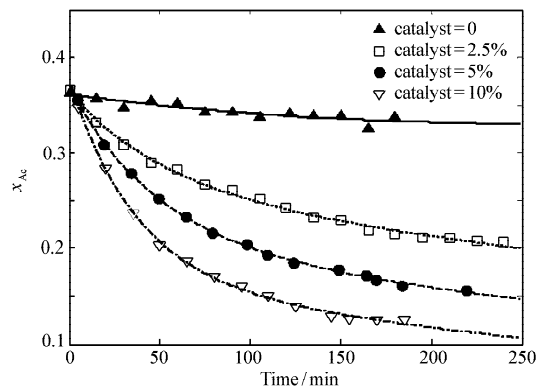


图3 不同催化剂用量的丙烯酸含量的变化

Fig. 3 Changes of acrylic acid content with different amount of catalysts

基础上^[6]:1)该反应为二级可逆反应;2)只考虑表面过程,不考虑传递过程;3)催化剂的所有活性中心的动力学性质和热力学性质是均一的。

在本文计算过程中,吸附常数由得到的实验数据确定;考虑到溶液的非理想性,用活度来代替摩尔分数,活度计算采用 NRTL 模型,其值等于通过表 1 参数求解得到的活度系数与摩尔分数的乘积。

表 1 丙烯酸(1)/甲醇(2)/丙烯酸甲酯(3)/水(4)系统 NRTL 参数
Table 1 NRTL parameters for acrylic acid(1)/methanol(2)/methyl acrylate(3)/water(4)

(i)/(j)	a_{ij}	a_{ji}	$b_{ij}(K)$	$b_{ji}(K)$	α
Acrylic acid(1)/Methanol(2) ^a	0	0	-493.342 3	443.547 6	0.3
Acrylic acid(1)/Methyl acrylate(3) ^a	0	0	-295.859 9	620.144 4	0.3
Acrylic acid(1)/Water(4) ^a	0	0	-301.998 1	931.261 6	0.3
Methanol(2)/Methyl acrylate(3) ^a	0	0	340.596 1	85.538 6	0.295 8
Methanol(2)/Water(4) ^a	-0.693	2.732 2	172.987 1	-617.268 7	0.3
Methyl acrylate(3)/Water(4) ^b	2.439 5	4.995 7	-219.796 8	-467.109 3	0.3

a. Aspen Plus inner value; b. Aspen Plus estimated value.

根据前人针对不同催化剂的酯化反应机理的研究和讨论^[4-13]可知,对于酯化反应,一般采用 Pseudo-Homogeneous(PH)模型和 Langmuir-Hinshelwood(LH)模型机理解释所得的实验结果。在定容的反应容器内化学反应速率为:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt}$$
 (1)

式中, m_{cat} 为催化剂的质量, v_i 为物质在反应中的化学计量数, n_i 为物质的量浓度, t 为反应时间。

PH(ideal)和 PH 模型的区别在于后者考虑了分子大小、分子间作用力、空间结构等因素。因此采用有效浓度——活度替代浓度,对 PH(ideal)模型进行修正。前者一般描述为:

$$r_{PH} = k_e (x_{Ac}x_{MeOH} - x_Wx_{MeAc}/K_{eq})$$
 (2)

式中, k_e 为反应速率常数, x_{Ac} 为丙烯酸的摩尔分数, x_{MeOH} 为甲醇的摩尔分数, x_W 为水的摩尔分数, x_{MeAc} 为丙烯酸甲酯的摩尔分数, K_{eq} 为化学反应平衡常数。

本文将针对上述模型进行相关参数辨识。将其进行同类项合并化简,得到该酯化反应的反应动力学方程统一表示形式:

$$r = \frac{k_e (\alpha_{Ac}\alpha_{MeOH} - \alpha_W\alpha_{MeAc}/K_{eq})}{(1 + K_{Ac}\alpha_{Ac} + K_{MeOH}\alpha_{MeOH} + K_W\alpha_W + K_{MeAc}\alpha_{MeAc})^n}$$
 (3)

式中, α_i 为活度, K_i 为物质吸附平衡常数;当 $n=2$ 时,方程为 LH 模型,当 $n=0$ 时,则代表 PH 模型。其中,化学反应速率常数 k_e 可通过 Arrhenius 方程求得, k_e^0 为指前因子, $E_{A,e}$ 为活化能。

$$k_e = k_e^0 \exp(\frac{-E_{A,e}}{RT})$$
 (4)

综上所述,本文将通过辨识参数(表 2)获得该酯化反应的动力学模型。

表 2 不同动力学模型及其辨识参数
Table 2 Different kinetics models and their identification parameters

Model	Chemical Equilibrium constant	Pre-exponential factor	Activation energy	Adsorption equilibrium constant			
PH(ideal)	K_{eq}	k_e^0	$E_{A,c}$	-	-	-	-
PH	K_{eq}	k_e^0	$E_{A,e}$	-	-	-	-
LH	K_{eq}	k_e^0	$E_{A,e}$	K_{Ac}	K_{MeOH}	K_{MeAc}	K_W

2.3.1 反应平衡常数求解 根据定义,化学反应平衡常数 K_{eq} 可以通过式(5)求解,其中 x_i 、 γ_i 分别为 i 组分的摩尔分数和活度系数。基于实验数据得到本反应的化学平衡常数(表 3)。

$$K_{eq} = (\frac{\alpha_{MeAc}\alpha_W}{\alpha_{Ac}\alpha_{MeOH}})_{eq} = (\frac{x_{MeAc}x_W}{x_{Ac}x_{MeOH}})_{eq} (\frac{\gamma_{MeAc}\gamma_W}{\gamma_{Ac}\gamma_{MeOH}})_{eq}$$
 (5)

表 3 不同温度下求解的反应平衡常数
Table 3 Reaction equilibrium constants at different temperatures

Temperature/K	Chemical equilibrium constant(Activity)	Chemical equilibrium constant(Concentration)
333. 15	0. 572 9	4. 911 0
338. 15	0. 811 3	7. 085 3
343. 15	1. 051 8	9. 288 4
348. 15	1. 516 6	13. 703 5

根据 Van't Hoff 方程可知化学平衡常数与温度之间存在一定的关系,在实验数据基础上可得如下关系式。若忽略温度对其影响,将其视为常数,由此可得非理想和理想情况下的反应热约为 64. 57 和 61. 32 kJ/mol。

以活度计：
$$\ln K_{\text{eq}} = - 7. 7669 \times 10^3 / T + 24. 9054 \tag{6}$$

以浓度计：
$$\ln K_{\text{eq}} = - 7. 3756 \times 10^3 / T + 21. 5824 \tag{7}$$

2.3.2 反应速率常数、吸附平衡常数的辨识 根据动力学模型,在实验数据的基础上采用非线性最小二乘方法对于相关的参数进行辨识(见表 4)。将式(8)作为辨识的目标函数,当目标函数取得最小值,取得辨识参数。

$$SRS = \sum_i^n (r_{\text{cal}} - r_{\text{exp}})^2 \tag{8}$$

式中, r_{cal} 为反应速率计算值, r_{exp} 为反应速率实验值。

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的规定,平衡常数 K 的定义^[9]为:

$$K = \exp(-\Delta G_{\text{ads}}^0 / RT) \tag{9}$$

式中, ΔG_{ads}^0 为吸附自由能, T 为绝对温度。因而可将吸附平衡常数 K_{ads} 近似描述为温度的关联式,具体数值及关系见图 4 及表 5。

表 4 不同模型的反应速率常数、吸附平衡常数
Table 4 Adsorption equilibrium constant and reaction equilibrium constant of different models

T/K	$10^2 k_{\text{s}}$			K_{Ac}		K_{MeOH}		K_{MeAc}		K_{W}	
	PH(ideal)	PH	LH	LH	LH	LH	LH	LH	LH	LH	LH
333. 15	0. 32	0. 49	0. 83	0. 242 2	0. 487 7	0. 008 0	0. 006 0	0. 008 0	0. 006 0	0. 006 0	0. 006 0
338. 15	0. 48	0. 74	1. 56	0. 691 5	0. 226 8	0. 696 8	0. 453 7	0. 696 8	0. 453 7	0. 453 7	0. 453 7
343. 15	0. 55	0. 83	1. 63	0. 639 3	0. 226 8	0. 671 9	0. 417 5	0. 671 9	0. 417 5	0. 417 5	0. 417 5
348. 15	0. 71	1. 09	1. 89	0. 574 9	0. 103 3	0. 622 8	0. 359 2	0. 622 8	0. 359 2	0. 359 2	0. 359 2

表 5 反应体系中各物质吸附平衡常数求解相关系数
Table 5 Parameters for adsorption equilibrium constant of each substance

	A	B	C
$\ln K_{\text{Ac}}$	$- 1. 547 1 \times 10^8$	$9. 028 9 \times 10^5$	$- 1. 317 6 \times 10^3$
$\ln K_{\text{MeOH}}$	$- 4. 637 3 \times 10^6$	$3. 803 9 \times 10^4$	$- 73. 191 1$
$\ln K_{\text{MeAc}}$	$- 6. 060 6 \times 10^8$	$3. 529 6 \times 10^6$	$- 5. 138 7 \times 10^3$
$\ln K_{\text{W}}$	$- 5. 975 8 \times 10^8$	$3. 481 7 \times 10^6$	$- 5. 071 7 \times 10^3$

表 6 不同模型的活化能 $E_{\text{A,e}}$ 和指前因子 k_{e}^0 辨识结果
Table 6 Identification of activation energy $E_{\text{A,e}}$ and pre-exponential factor k_{e}^0 of different models

Model	$k_{\text{e}}^0 / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$E_{\text{A,e}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
PH(ideal)	$1. 52 \times 10^5$	48. 82
PH	$2. 12 \times 10^5$	48. 55
LH	$4. 21 \times 10^5$	48. 73

$$\ln K_{\text{abs}} = A/T^2 + B/T + C \tag{10}$$

2.3.3 活化能、指前因子辨识 从图 5 和表 6 中可以看出,不同的模型辨识得到的指前因子不同,这是不同模型描述方式不同造成的。而得到的活化能基本一致,该反应的活化能平均为 48. 6 kJ/mol。

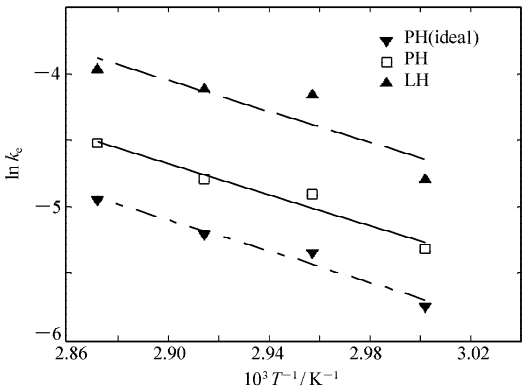
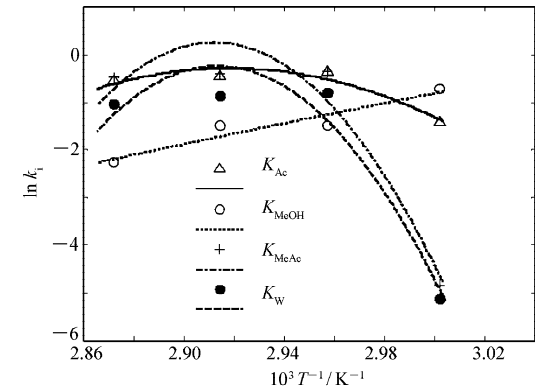


图4 LH模型中吸附平衡常数与温度的关系

Fig. 4 Relationship between adsorption equilibrium constant and temperature in LH model

图5 $\ln k_e \sim 1000/T$ 关系图

Fig. 5 $\ln k_e \sim 1000/T$ relationship

2.3.4 不同模型的结果验证 在实验初始条件的基础上,根据辨识出来的反应动力学模型,对于反应过程进行重新计算。在实验范围内,由MRD比较(表7)计算值和实验值可得,在考虑了液相混合物的非理想性后,辨识得到的LH和PH模型的准确度较理想的模型更高,能很好地描述反应过程。

$$\text{MRD}/\% = \frac{1}{n_{\text{sample}}} \left(\sum_i^{n_{\text{sample}}} \left| \frac{x_{\text{cal}} - x_{\text{exp}}}{x_{\text{exp}}} \right| \right) \times 100 \tag{11}$$

式中, x_{cal} 为浓度计算值, x_{exp} 为浓度实验值, n_{sample} 为实验点样本数。

表7 不同模型计算值和实验值比较

Table 7 Comparison of the calculated and experimental values of the different models

Model	SRS	MRD/%
PH(ideal)	1.962×10^{-8}	4.727
PH	0.1951×10^{-8}	1.717
LH	0.1534×10^{-8}	1.466

3 结 论

采用 Amberlyst-15(干)阳离子树脂催化剂进行丙烯酸和甲醇酯化合成丙烯酸甲酯实验,考察了反应温度、醇酸比、催化剂用量等因素对反应过程的影响。在实验数据基础上,建立了PH(ideal)、PH及LH反应动力学模型,确定了相应的动力学参数。根据基本定义,将反应平衡常数、吸附平衡常数、反应速率常数描述为与温度呈一定非线性关系的经验方程。为了使模型更接近于实际,采用NRTL方程对反应体系中物质浓度进行了活度求解,并将其运用到了模型辨识和计算过程中,在实验范围内表明该方法较采用浓度计算的PH模型精度更高,由于LH模型考虑到了物质的吸附作用,相对于PH模型更接近且适用于实际反应。

参 考 文 献

[1] GAO Hongpei, BAI Baochen. Factors Affecting Methacrylate Reaction[J]. *Chem Eng Equipm*, 2011, (3): 60-61 (in Chinese).
高红培, 白宝忱. 浅谈丙烯酸甲酯反应的影响因素[J]. *化学工程与装备*, 2011, (3): 60-61.

[2] DENG Wenyu, ZHOU Xiaoyi, MIN Ruiying. The Synthesis of Methyl Acrylate by the Esterification of Acrylic Acid[J]. *J Chengdu Univ Sci Technol*, 1984, (2): 7-18 (in Chinese).
邓文煜, 周效懿, 闵瑞英. 丙烯酸酯化合成丙烯酸甲酯[J]. *成都科技大学学报*, 1984, (2): 7-18.

[3] ZHANG Xin, GUO Ping, SONG Yang, et al. The Choice of the MA React Temperature[J]. *Guangdong Chem Ind*, 2011, (6): 60-61 (in Chinese).
张新, 郭萍, 宋阳, 等. 丙烯酸甲酯反应温度的选择[J]. *广东化工*, 2011, (6): 60-61.

[4] DENG Yong. Research and Practice to Improve the Conversion Rate of Methacrylate Reactor Acrylic[J]. *Acrylic Chem Appl*, 2007, 20(4): 27-31 (in Chinese).
邓勇. 提高丙烯酸甲酯反应器丙烯酸转化率的研究与实践[J]. *丙烯酸化工与应用*, 2007, 20(4): 27-31.

- [5] Malshe V C, Chandalia S B. Kinetics of the Liquid Phase Esterification of Acrylic Acid with Methanol and Ethanol[J]. *Chem Eng Sci*, 1977, **32**(12):1530-1531.
- [6] Qu Y X, Peng S J, Wang S, *et al.* Kinetic Study of Esterification of Lactic Acid with Isobutanol and *n*-Butanol Catalyzed by Ion-exchange Resins[J]. *Chinese J Chem Eng*, 2009, **17**(5):773-780.
- [7] LU Bo, SHEN Qingyang, CHEN Zhirong, *et al.* Kinetics of MMA Synthesis from MAA and Methanol with Resin Acid as the Catalyst[J]. *Chem React Eng Technol*, 1995, **11**(4):332-341 (in Chinese).
鲁波, 沈庆扬, 陈志荣, 等. 甲基丙烯酸催化酯化反应动力学模型研究[J]. *化学反应工程与工艺*, 2007, **20**(4):27-31.
- [8] TANG Xun, XIA Tao, ZHANG Changli, *et al.* Synthesis of *n*-Butyl Acrylate by a Novel Catalyst[J]. *Chem Reag*, 2002, **24**(5):301-302 (in Chinese).
唐薰, 夏涛, 张长利, 等. 催化合成丙烯酸正丁酯[J]. *化学试剂*, 2002, **24**(5):301-302.
- [9] ZHOU Xueyong. Theoretical Analysis of Fluid-solid Adsorption Equilibrium Constants Calculated by Langmuir equation [A]. International Year of Chemistry in China-the Chinese Chemical Society on Thermal Analysis Kinetic and Thermal Dynamics Conference as Jiangsu Province, the Third Thermal Analysis Technology Seminar Proceedings[C]. Nanjing, 2011:189-192 (in Chinese).
周学永. 由 Langmuir 方程计算液-固吸附平衡常数的理论分析[A]. “国际化学年在中国”——中国化学会第三届全国热分析动力学与热动力学学术会议暨江苏省第三届热分析技术研讨会论文集[C]. 南京, 2011:189-192.
- [10] Fredrik S, Pekka O, Tapio S, *et al.* Dynamic Modelling of Catalytic Liquid-phase Reactions in Fixed Beds-Kinetics and Catalyst Deactivation in the Recovery of Anthraquinones[J]. *Chem Eng Sci*, 2006, **61**(14):4528-4539.
- [11] Guido S, Yolanda A, Nikhil Dube, *et al.* Esterification of Acrylic Acid with Methanol by Reactive Chromatography: Experiments and Simulations[J]. *Chem Eng Sci*, 2006, **61**(16):5296-5306.
- [12] Schwarzer S, Hoffmann U. Experimental Reaction Equilibrium and Kinetics of the Liquid-phase Butyl Acrylate Synthesis Applied to Reactive Distillation Simulation[J]. *Chem Eng Technol*, 2002, **25**(10):975-980.
- [13] Marco M, Bernardo N, Davino G, *et al.* Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, **36**(1):3-10.

Kinetic Study of the Esterification of Acrylic Acid with Methanol Catalyzed by Strong-acid Cation Exchange Resin

PAN Jiajia, ZHANG Beike*, LU Bingnan

(College of Information Science & Technology, Beijing University of
Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract The methyl acrylate was synthesized from acrylic acid and methanol by using strong-acid cation exchange resin, Amberlyst-15, as catalyst and the hydroquinone as polymerization inhibitor. Effects of molar ratio of methanol to acrylic acid, amounts of catalyst and reaction temperature on esterification rate of acrylic acid were investigated. It was found that the reaction rate and the fractional conversion of acrylic acid increased with increasing the temperature or the catalyst's amounts, while the reaction rate increased first and then decreased with the increase of the molar ratio of methanol to acrylic acid. In the meanwhile, the kinetics of the esterification of acrylic acid with methanol was established on the basis of ideal and non-ideal state of Pseudo-Homogeneous (PH) and Langmuir-Hinshelwood (LH), with the identification of relevant parameters to obtain the equation of reaction rate. By comparison, the LH model, which uses activity instead of concentration, has the lowest multireference single- and double-excitation (MRD) of 1.446%, and is therefore best fit for the reaction.

Keywords methyl acrylate, strong-acid cation exchange resin, chemical kinetics, esterification and catalysis