

利用微通道合成乙醛酸的工艺及组合装置

利用微流控技术使空气催化氧化乙二醛合成乙醛酸的工艺及组合装置可提高乙二醛转化率和保护环境和水资源——本文重点论述了把微流控技术引入到空气催化氧化合成乙醛酸的工艺中的工艺条件设计、流程控制、微通道反应装置组合以及所取得的良好效果。

文 / 师红亮

乙醛酸是重要的有机化工原料和中间体，广泛应用于香料、制药、农药以及高聚物交联剂等领域。目前，国内规模化生产乙醛酸的合成路线主要采用的还是“乙二醛硝酸氧化法”和“草酸电解还原法”等。

乙二醛硝酸氧化法合成乙醛酸工艺多采用间歇式反应釜生产，它在反应生成乙醛酸的同时还伴生 ±20% 的草酸。由于该工艺运行过程中会产生对环境不友好的一氧化氮、二氧化氮，加之反应过程易暴沸、溢锅的危险特性，正逐步被国家安全部门严控和生产厂家寻求替代。“草酸电解还原法”虽然工艺简单，但是耗电量大，产出的乙醛酸浓度只有 5.0%~6.0%，需要多级蒸馏浓缩才能得到高浓度或晶体乙醛酸，能耗高，生产成本太高。

本着低碳、节能、环保和解

决以上合成乙醛酸工艺缺陷的目的，我们利用微通道反应器，把微流控技术引入到空气氧化乙二醛合成乙醛酸工艺中，并取得了预期效果。

微流控技术引入乙醛酸合成工艺

微流控技术是利用几十至几百微米的微通道反应器、微通道换热器等来操控极小量液体的技术。与传统的反应釜间歇式生产工艺技术相比，微通道反应器体积小，比表面积特别大，物料通过快速碰撞混合均匀，使通常危险的工艺变得安全便捷，物料流速稳定，反应时间缩短，压力降低，温度等参数易控。同时，工艺流程中的副反应少、产品收率、纯度高以及质量稳定。

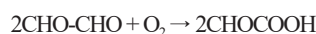
在利用微流控技术合成乙醛酸的工艺创新中，我们选择乙二醛和空气作为原料，在复合贵金属催化剂作用下合成乙醛酸。此工艺属气—液反应，非常适合微流控技术的应用。形象地讲，

利用微通道反应器让原料乙二醛和空气从一端进入反应器，高质量产品乙醛酸从另一端源源不断地流出来，因此能够实现较高的产量。

微流控技术合成乙醛酸的工艺

选择乙二醛为原料，选择空气作为氧化剂，选择 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合物或 Pt-Cu 丝网为催化剂。

空气氧化乙二醛合成乙醛酸的化学反应式如下：



主要设备：微通道反应器、微通道换热器、微孔膜压滤机。

微流控技术合成工艺流程简图如图 1 所示。

工艺流程操作步骤及相关参数

(1) 先把催化剂 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合物或 Pt-Cu 丝网装填到微通道反应器 I 区的催化剂模块区域；(2) 再把 40% 的原料乙二醛稀释成 16%~20% 的乙二醛

本文作者供职于河南新天地药业股份有限公司。

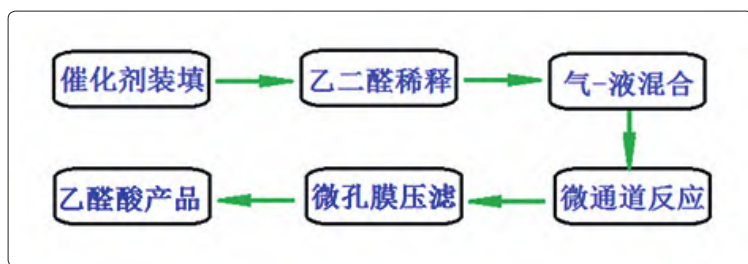


图1 微流控技术合成工艺流程简图

水溶液；(3) 空气与乙二醛进料比例控制在1:4.45，使二者进行充分的气-液混合并加压推进到微通道反应器中；(4) 在微通道反应器I区控制温度110~115℃，II区控制温度125~130℃，III区控制温度140~150℃。(5) 在微通道反应器内控制系统压力在0.6~1.2 MPa；(6) 控制空气和乙二醛在微通道反应器内停留时间1.5~2.0 s；(7) 合成所得到的粗品乙醛酸再经IV区降压、降温，接下来进行气-液分离和微孔膜压滤除去大部分水就得到55%~60%的较高浓度乙醛酸；根据需要还可以再进一步的浓缩、降温、析晶得到高纯度晶体乙醛酸；(8) 从微孔膜压滤出来的水作为复用水返回到乙二醛稀释罐重新利用。

微流控技术合成乙醛酸工艺的优点

利用微流控技术合成乙醛酸的工艺，它所表现出的明显的优点是流程安全、快捷；无废水、废气、废固产；贵金属催化剂消耗低，乙醛酸产出量大，效率高。

利用微流控技术合成乙醛酸的装置设计

精细化工流程中工艺与装置是分不开的，优秀的工艺必然会依靠相应的装置来实现。结合微流控技术合成乙醛酸的工艺设计和试验数据，我们设计了一套利用微通道合成乙醛酸的组合装置，

本设计的组合装置的主要创新点是把微通道反应器、微通道换热器、微孔膜压滤机以及气-液分离器等组件有机结合在一起实现乙醛酸的生产合成，能快捷、安全、连续、有效地使空气和乙二醛一步氧化合成乙醛酸。

装置组合

本设计的一种利用微通道反应器合成乙醛酸的组合装置，它包括：乙二醛稀释罐、气液混合喷射器、微通道反应器、背压连通管、微通道换热器、气液分离器、增压泵、微孔膜压滤机、乙醛酸收集罐以及复用水收集罐。

其特征在于，所述的乙二醛稀释罐上部连接着复用水管道和原料乙二醛管道，底部通过乙二醛输送泵从侧面与气液混合喷射器相连，气-液混合喷射器一端进口连接着高压空气管道，侧面进口与稀释乙二醛管道相连，一端出口连接着微通道反应器，所述的微通道反应器另一端出口通过背压

管连接着微通道换热器，微通道换热器通过内置的背压阀与气液分离器相连，气液分离器顶部连接有尾气管道，其底部通过增压泵与微孔膜压滤机相连，微孔膜压滤机设置有2个出口，侧面出口连接着乙醛酸收集罐，前端出口连接着复用水收集罐，复用水收集罐底部出口通过管道与乙二醛稀释罐上部相连。如此，相关组件的有机结合就成为本设计的合成乙醛酸的组合装置。

在本设计中，各组件分工明确，乙二醛稀释罐负责乙二醛浓度调控，气-液混合喷射器负责乙二醛与空气的快速混相；微通道反应器、背压连通管、微通道换热器负责加热、增压、催化反应与快速降温，气液分离器、微孔膜压滤机、乙醛酸收集罐以及复用水收集罐等属乙醛酸的后处理设备。

本技术方案的一种利用微通道反应器合成乙醛酸的组合装置的

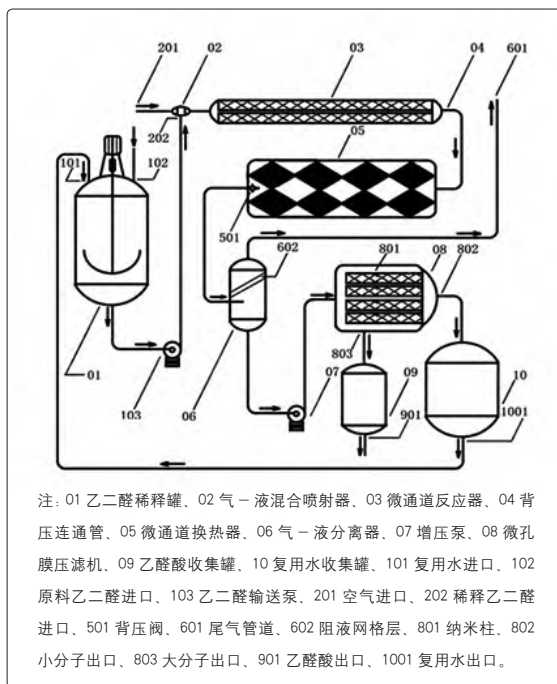


图2 利用微通道反应器合成乙醛酸的组合装置的结构及工艺流程示意图

结构及工艺流程示意如图 2 所示。

细节说明

1. 所述的气液混合喷射器实质就是在文丘里喷射器基础上的改进, 它以高压空气为动力, 设计工作压力为 1.0~2.0 MPa, 高压空气喷头与稀释乙二醛进口垂直且向前延伸 20~50 mm; 这样就能保证空气与乙二醛的快速混合与快速推进。

2. 所述的微通道反应器内部设置有可装填以三氧化铝或 4A 分子筛为载体的贵金属化合物或贵金属丝网作为催化剂的模块, 这样设计目的是便于催化剂的装填和去除, 同时也不会出现微小固体颗粒堵塞微通道反应器的现象。

3. 所述的微通道反应器所设计的工作压力为 0.1~2.5 MPa, 在本设计中的工作压力为 0.6~1.2 MPa。

4. 所述的连接微通道反应器和微通道换热器的背压连通管从高压到低压的压程设置为 2.5 ~ 0.5 MPa, 这样设计目的是保证微通道反应器到微通道换热器的平稳过渡。

5. 所述的微通道换热器体积选择为 1.0~2.0 m³, 换热面积为 2 200~2 500 m², 所述的微通道换热器内置的背压阀从高压到低压的工作压程为 0.5 MPa 至常压; 这样设计的目的是既能保证热交换的快速进行同时又能降为常压的流体源源不断地进入下工序。

6. 所述的气液分离器上部设置有阻液网格层, 阻液网格层由斜向波纹填料或 PE、PP、PTFE 球形填料组成, 模块厚度为 200~400 mm; 这样设计的有益效果是在确保气-液高效分离的同时而不会产生气-液挟带现象。

7. 所述的微孔膜压滤机流量 2~12 t/h, 精度 0.10~1.0 nm, 微孔膜压滤机内部设置有 15~30 根微孔膜柱子, 有效膜面积 800~1 000 m²。这样设计的目的是采用高精度、大表面积的微孔膜压滤机有助于快速移除反应液中更多的小分子水。

本设计合成乙醛酸组合装置的操作流程

(1) 先把原料乙二醛和复用水经进口 101 和 102 打入乙二醛稀释罐 01 配制成 16%~20% 浓度, 再由乙二醛输送泵 103 打入气液混合喷射器 02 与高压空气流混合被送入微通道反应器 03; (2) 经过催化、加压、加热等工艺条件一步合成 25%~26% 的粗品乙醛酸; (3) 经背压连通管 04 稍微降压进入微通道换热器 05, 降温后再通过背压阀 501 降为常压后进入气-液分离器 06; (4) 尾气通过管道 601 作进一步净化处理, 粗品乙醛酸再由增压泵 07 送入微孔膜压滤机 08 进行浓缩除水; (5) 所含水分大部被压进复用水收集罐 10, 复用水经出口 1001 转入乙二醛稀释罐 01 进行循环利用; (6) 高浓度乙醛酸注入乙醛酸收集罐 09, 再经出口 901 转入下工序进行提浓或析晶。

生产实例

准备 10.0 t 40% 乙二醛测算投料, (1) 首先把 40% 乙二醛经乙二醛稀释罐 01 稀释成 19.8% 的乙二醛水溶液, (2) 再把经过高温处理的贵金属催化剂 Ag/Al₂O₃ 与 Pt/Al₂O₃ 的混合物装填到微通道反应器 03 的 I 区催化剂模块区域; (3) 启动高压空气和乙二醛水溶液转移泵 103, 进料比例控制在 1:4.45

进入气-液混合喷射器 02, 使二者进行充分的气液混合并加压推进到微通道反应器 03 中; (4) 在微通道反应器 03 内 I 区控制温度 110~115 ℃, II 区控制温度 125~130 ℃, III 区控制温度 140~150 ℃, 在微通道反应器 03 内控制系统压力在 0.8~0.9 MPa 之间, 控制空气和乙二醛在微通道反应器 03 内停留时间 1.5~2.0 s; (5) 合成所得到的粗品乙醛酸再经微通道换热器 05 (微通道 IV 区) 降压、降温, 接下来转入气-液分离器 06 进行气-液分离, 再增压经微孔膜压滤机 08 除去大部分水就得到 59.6% 的高浓度乙醛酸 8.48 t, 产率 99.06%; 根据需要还可以再进一步的浓缩、降温、析晶得到高纯度晶体乙醛酸 4.50 t, 产率 88.1%, 检测乙醛酸晶体含量 99.6%; (6) 从微孔膜压滤机 08 出来的水作为复用水返回到乙二醛稀释罐 01 重新利用。

结语

综上所述, 利用微流控技术使空气催化氧化乙二醛合成乙醛酸的工艺及组合装置, 与目前国内形成规模化生产能力的“乙二醛硝酸氧化法”和“草酸电解合成乙醛酸”的工艺相比较, 它带来的明显的有益效果表现为: (1) 流程安全、快捷、生产效率高、占用空间小; (2) 无废水、废气、废固产生, 复用水能循环利用, 对环境保护和水资源非常有利; (3) 复合贵金属催化剂消耗低, 乙二醛转化率大幅度提高; (4) 它还具有无须蒸馏浓缩就能得到较高含量乙醛酸的特点, 这对降低生产成本非常有利。