



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112058184 A

(43) 申请公布日 2020.12.11

(21) 申请号 202010933482.1

(22) 申请日 2020.09.08

(71) 申请人 南京延长反应技术研究院有限公司
地址 210047 江苏省南京市江北新区罐区南路88号

(72) 发明人 张志炳 周政 刘甲 孟为民
王宝荣 杨高东 罗华勋 张锋
李磊 杨国强 田洪舟 曹宇

(51) Int. Cl.

B01J 8/00 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/06 (2006.01)

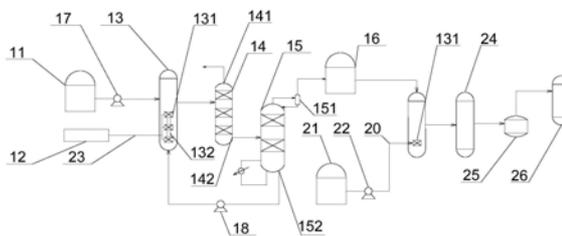
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种聚乙醇酸的制备系统及方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚乙醇酸的制备系统及方法,所述制备系统包括:加氢反应器,氢气进料管道,水解反应器,水蒸气进料管道;加氢反应器的侧壁设置有草酸酯进料管道,所述加氢反应器内设置有微界面机组,所述微界面机组由多个微界面发生器从上至下依次排列形成;所述氢气进料管道穿过所述加氢反应器的侧壁进入到所述微界面机组内部,以实现在加氢反应之前氢气预先在所述微界面机组内部破碎成微米级别的微气泡。本发明的制备系统通过在加氢反应器内部设置微界面机组以及在水解反应器内设置微界面发生器,使得在氢气与草酸二甲酯进行加氢反应之前将氢气破碎为微气泡,提高氢气与草酸二甲酯之间的相界传质面积,同时提高水解反应过程中的相界传质面积。



1. 一种聚乙醇酸的制备系统,其特征在于,包括:加氢反应器,氢气进料管道,水解反应器,水蒸气进料管道;

所述加氢反应器的侧壁设置有草酸酯进料管道,所述加氢反应器内设置有微界面机组,所述微界面机组由多个微界面发生器从上至下依次排列形成;所述氢气进料管道穿过所述加氢反应器的侧壁进入到所述微界面机组内部,以实现在加氢反应之前氢气预先在所述微界面机组内部破碎成微米级别的微气泡;

从所述加氢反应器加氢反应后的反应产物进入脱轻塔脱除轻组分,再进入精馏塔精馏处理后得到乙醇酸酯,经过所述水解反应器生成乙醇酸,所述水解反应器内设置有微界面发生器,所述水蒸气管道穿过所述水解反应器的侧壁进入到所述微界面发生器的内部,以实现在水解反应之前预先在微界面发生器内将水蒸气破碎成微米级别的微气泡;

从所述水解反应器水解反应后的水解产物经过脱水塔脱水、第一聚合反应釜反应得到乙交酯单体、第二聚合反应釜聚合得到聚乙醇酸。

2. 根据权利要求1所述的制备系统,其特征在于,所述水蒸气进料管道连接有蒸馏水存储罐以实现为进入到所述水解反应器内的水蒸气提供原料来源。

3. 根据权利要求1所述的制备系统,其特征在于,所述微界面机组包括3个微界面发生器,相邻所述微界面发生器之间设置有一组液体互逆通道,所述液体互逆通道实现微界面发生器内气液的流通。

4. 根据权利要求1所述的制备系统,其特征在于,所述水解反应器内部的微界面发生器为单个,设置在所述水解反应器内部靠下的位置。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的制备系统,其特征在于,所述脱轻塔的顶部设置有轻组分出口,以用于甲醇、甲酸甲酯、乙二醇和碳酸二甲酯的轻组分的排出,所述脱轻塔的底部设置有重组分出口,所述重组分出口与所述精馏塔的侧壁相通以用于将乙醇酸酯进行进一步的精馏。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的制备系统,其特征在于,所述精馏塔的底部设置有原料循环出口,所述草酸酯从所述原料循环出口返回到所述加氢反应器以实现的原料的循环利用。

7. 根据权利要求1-4任一项所述的制备系统,其特征在于,所述精馏塔的顶部设置有塔顶冷凝器,从所述塔顶冷凝器冷凝下来的物质一部分返回到所述精馏塔,另外一部分去往乙醇酸酯存储罐,所述乙醇酸酯存储罐与所述水解反应器的顶部连接。

8. 采用权利要求1-7任一项所述的聚乙醇酸的制备系统的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将草酸酯与氢气混合微界面分散破碎后进行加氢反应,再经过脱氢、精馏得到乙醇酸酯进行收集;

将所述乙醇酸酯经过水解反应脱水后,再经过酯化、预聚、解聚得到乙交酯单体,聚合得到聚乙醇酸。

9. 根据权利要求8所述的反应方法,其特征在于,所述加氢反应的温度 $200-300^{\circ}\text{C}$,所述羧化反应的压力为 $0.1-2\text{MPa}$ 。

10. 根据权利要求8所述的反应方法,其特征在于,所述水解反应的温度为 $60-100^{\circ}\text{C}$ 。

一种聚乙醇酸的制备系统及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙醇酸制备领域,具体而言,涉及一种聚乙醇酸的制备系统及方法。

背景技术

[0002] 聚乙醇酸是一种常见的生物可降解聚酯,广泛应用于手术缝合线、药物载体及骨材料等高附加值领域。聚乙醇酸具有简单规整的线性分子结构,是简单的线性脂肪族聚酯。分子量超过10000的聚乙醇酸具有较强的机械强度,可用于医用缝合线。工业上制备高分子量聚乙醇酸通常采用乙交酯开环聚合的方法。

[0003] 中国是一个少油多煤的国家,随着我国煤制乙二醇行业的发展,利用中间产物草酸二甲酯大规模生产聚乙醇酸可以进一步促进煤化工的发展。草酸二甲酯加氢制乙醇酸酯;乙醇酸酯经水解制乙醇酸;再由乙醇酸制中间产品乙交酯;乙交酯开环聚合制得高分子量的聚乙醇酸。

[0004] 在现有的草酸二甲酯加氢反应系统制乙醇酸酯时,需要将草酸二甲酯与氢气混合后通入反应器中进行加氢反应,由于氢气和草酸二甲酯无法得到充分的混合,从而导致反应需要在较高氢酯比(氢酯比 $>30:1$)和高氢气压力($>2.0\text{MPa}$)下进行,限制了反应器的生产能力(液时空速 $<1.0\text{h}^{-1}$)。

[0005] 同时,现有的乙醇酸酯水解反应系统制备乙醇酸时,是通过将乙醇酸酯和蒸馏水直接通入反应釜中进行水解反应,由于水和乙醇酸酯在反应釜中无法得到充分混合,从而导致反应效率低下。

[0006] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0007] 本发明的第一目的在于提供一种聚乙醇酸的制备系统,该制备系统通过在加氢反应器内部设置微界面机组,使得在氢气与草酸二甲酯进行加氢反应之前将氢气破碎为微气泡,提高氢气与草酸二甲酯之间的相界传质面积,从而解决了现有技术中由于氢气和草酸二甲酯在反应器内部无法得到充分混合,导致反应压力高、氢酯比大、液时空速低的问题。

[0008] 本发明的第二目的在于提供一种采用上述制备系统制备聚乙醇酸的方法,反应得到的聚乙醇酸纯度高,应用广泛,提高了聚乙醇酸本身的适用面,值得推广应用。

[0009] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0010] 本发明提供了一种聚乙醇酸的制备系统,包括加氢反应器,氢气进料管道,水解反应器,水蒸气进料管道;

[0011] 所述加氢反应器的侧壁设置有草酸酯进料管道,所述加氢反应器内设置有微界面机组,所述微界面机组由多个微界面发生器从上至下依次排列形成;所述氢气进料管道穿过所述加氢反应器的侧壁进入到所述微界面机组内部,以实现在加氢反应之前氢气预先在所述微界面机组内部破碎成微米级别的微气泡;

[0012] 从所述加氢反应器加氢反应后的反应产物进入脱轻塔脱除轻组分,再进入精馏塔

精馏处理后得到乙醇酸酯,经过所述水解反应器生成乙醇酸,所述水解反应器内设置有微界面发生器,所述水蒸气管道穿过所述水解反应器的侧壁进入到所述微界面发生器的内部,以实现在水解反应之前预先在微界面发生器内将水蒸气破碎成微米级别的微气泡;

[0013] 从所述水解反应器水解反应后的水解产物经过脱水塔脱水、第一聚合反应釜反应得到乙交酯单体、第二聚合反应釜聚合得到聚乙醇酸。

[0014] 优选地,所述水解反应器内部的微界面发生器为单个,设置在所述水解反应器内部靠下的位置。

[0015] 优选地,所述微界面机组包括3个微界面发生器,相邻所述微界面发生器之间设置有一组液体互逆通道,所述液体互逆通道实现微界面发生器内气液的流通。

[0016] 优选地,所述水蒸气进料管道连接有蒸馏水存储罐以实现为进入到所述水解反应器内的水蒸气提供原料来源。

[0017] 优选地,所述氢气进料管道连接有气源外接通道以实现为氢气进入到微界面机组提供气源。

[0018] 优选地,所述草酸酯进料管道连接有草酸酯存储罐以实现为进入到加氢反应器内的草酸酯提供原料来源。

[0019] 本发明的微界面机组设置在了加氢反应器的内部,按照从上至下依次排布的方式设置,草酸酯从草酸酯存储罐通过草酸酯进料管道进入到加氢反应器的内部,进入之后作为介质与进入的氢气能够发生密切的接触,从而保证了氢气能够在微界面机组中充分分散破碎,且相当于在每个微界面发生器均形成一次微界面体系,以实现气相在以液相为介质的前提下在微界面发生器内部得到充分的分散破碎,最底部的微界面发生器离气相进料口最为接近,所以其作为主要分散破碎的微界面体系,然后上部的两个微界面发生器形成二次微界面体系以及三次微界面体系,也起到加强加氢反应的效果。

[0020] 此外,本发明在相邻的微界面发生器之间还设置了液体互逆通道,液体互逆通道最好为两条,左右对称设置,因为在各个微界面发生器之间通过液体的互相流通,从而更能够提高气相的破碎,因为破碎是需要动力的,除了微界面发生器内部的微孔结构提供动力以外,液体互逆通道也相应的配合提供了动力,最好的方式是两个液体互逆通道的液相流向是正好相反的,从而在各个微界面发生器之间也能产生对流,提高破碎的效果。

[0021] 所述加氢反应器中的微界面发生器将氢气打碎成微米尺度的微气泡,并将微气泡释放到所述反应器内部,以增大加氢反应过程中所述氢气与所述草酸二甲酯之间的相界传质面积,使得氢气以微气泡的状态与草酸二甲酯充分接触,并进行加氢反应。

[0022] 同样的,在水解反应器内设置有微界面发生器,单个微界面发生器基本可以达到反应要求,且该微界面发生器最好设置在反应器内比较靠下的位置,这样离水蒸气进料管道的位置比较近,当水蒸气进入水解反应器进行水解反应之前,在微界面发生器内能够被充分分散破碎,更有利于后续水解反应的进行,并且该设置位置大大增加了分散破碎的效果,保证了单个的微界面发生器就能达到良好的分散效果。

[0023] 本领域所属技术人员可以理解的是,本发明所采用的微界面发生器在本发明人在先专利中已有体现,如申请号CN201610641119.6、201610641251.7、CN201710766435.0、CN106187660、CN105903425A、CN109437390A、CN205833127U及CN207581700U的专利。在先专利CN201610641119.6中详细介绍了微米气泡发生器(即微界面发生器)的具体产品结构和

工作原理,该申请文件中记载了“微米气泡发生器包括本体和二次破碎件、本体内具有空腔,本体上设有与空腔连通的进口,空腔的相对的第一端和第二端均敞开,其中空腔的横截面积从空腔的中部向空腔的第一端和第二端减小;二次破碎件设在空腔的第一端和第二端中的至少一个处,二次破碎件的一部分设在空腔内,二次破碎件与空腔两端敞开的通孔之间形成一个环形通道。微米气泡发生器还包括进气管和进液管。”从该申请文件中公开的具体结构可以知晓其具体工作原理为:液体通过进液管切向进入微米气泡发生器内,超高速旋转并切割气体,使气体气泡破碎成微米级别的微气泡,从而提高液相与气相之间的传质面积,而且该专利中的微米气泡发生器属于气动式微界面发生器。

[0024] 另外,在先专利201610641251.7中有记载一次气泡破碎器具有循环液进口、循环气进口和气液混合物出口,二次气泡破碎器则是将进料口与气液混合物出口连通,说明气泡破碎器都是需要气液混合进入,另外从后面的附图中可知,一次气泡破碎器主要是利用循环液作为动力,所以其实一次气泡破碎器属于液动式微界面发生器,二次气泡破碎器是将气液混合物同时通入到椭圆形的旋转球中进行旋转,从而在旋转的过程中实现气泡破碎,所以二次气泡破碎器实际上是属于气液联动式微界面发生器。其实,无论是液动式微界面发生器,还是气液联动式微界面发生器,都属于微界面发生器的一种具体形式,然而本发明所采用的微界面发生器并不局限于上述几种形式,在先专利中所记载的气泡破碎器的具体结构只是本发明微界面发生器可采用的其中一种形式而已。

[0025] 此外,在先专利201710766435.0中记载到“气泡破碎器的原理就是高速射流以达到气体相互碰撞”,并且也阐述了其可以用于微界面强化反应器,验证本身气泡破碎器与微界面发生器之间的关联性;而且在先专利CN106187660中对于气泡破碎器的具体结构也有相关的记载,具体见说明书中第[0031]-[0041]段,以及附图部分,其对气泡破碎器S-2的具体工作原理有详细的阐述,气泡破碎器顶部是液相进口,侧面是气相进口,通过从顶部进来的液相提供卷吸动力,从而达到粉碎成超细气泡的效果,附图中也可见气泡破碎器呈锥形的结构,上部的直径比下部的直径要大,也是为了液相能够更好的提供卷吸动力。由于在先专利申请的初期,微界面发生器才刚研发出来,所以早期命名为微米气泡发生器(CN201610641119.6)、气泡破碎器(201710766435.0)等,随着不断技术改进,后期更名为微界面发生器,现在本发明中的微界面发生器相当于之前的微米气泡发生器、气泡破碎器等,只是名称不一样。

[0026] 综上所述,本发明的微界面发生器属于现有技术,虽然有的气泡破碎器属于气动式气泡破碎器类型,有的气泡破碎器属于液动式气泡破碎器类型,还有的属于气液联动式气泡破碎器类型,但是类型之间的差别主要是根据具体工况的不同进行选择,另外关于微界面发生器与反应器、以及其他设备的连接,包括连接结构、连接位置,根据微界面发生器的结构而定,此不作限定。

[0027] 优选地,所述脱轻塔的顶部设置有轻组分出口,以用于甲醇、甲酸甲酯、乙二醇和碳酸二甲酯的轻组分的排出,所述脱轻塔的底部设置有重组分出口,所述重组分出口与所述精馏塔的侧壁相通以用于将乙醇酸酯进行进一步的精馏。

[0028] 优选地,所述精馏塔的底部设置有原料循环出口,所述草酸酯从所述原料循环出口返回到所述加氢反应器以实现的原料的循环利用。

[0029] 优选地,所述精馏塔的顶部设置有塔顶冷凝器,从所述塔顶冷凝器冷凝下来的物

质一部分返回到所述精馏塔,另外一部分去往乙醇酸酯存储罐。

[0030] 将加氢反应器内部反应完毕的反应产物输送至脱轻塔内部,甲醇、甲酸甲酯、乙二醇和碳酸二甲酯等轻组分从塔顶馏出,将得到的重组分输送至后续的精馏塔中。

[0031] 精馏塔对脱轻塔中的重组分进行精馏处理,将留在精馏塔底部的草酸二甲酯循环至加氢反应器的内部,再次用于加氢反应器内的草酸二甲酯加氢反应,将精馏塔顶部经过塔顶冷凝器的物质,一部分返回到所述精馏塔,一部分馏出的乙醇酸酯输送至乙醇酸酯存储罐,所述乙醇酸酯存储罐与所述水解反应器的顶部连接。预先将酸性水解催化剂填入水解反应器中,将蒸馏水通过循环泵输送至水解反应器中的微界面发生器内;在水解反应器内乙醇酸酯与水反应生成目标产物乙醇酸,同时也生成甲醇。

[0032] 随后,所述水解反应器中的微界面发生器将蒸馏水打碎成微米尺度的微液滴,并将微液滴释放到所述反应器内部,以增大水解反应过程中所述蒸馏水与所述乙醇酸酯之间的相界传质面积,使得蒸馏水以微液滴的状态与乙醇酸酯充分接触,并进行水解反应,将水解反应产物输送至脱水塔内部,得到除水的有机反应液,将有机反应液输送至精制塔;所述精制塔对有机反应液进行精馏处理,将留在精制塔底部的乙醇酸酯循环至水解反应器内部,再次用于水解反应器内的乙醇酸酯水解反应,甲醇从塔顶馏出,将馏出的乙醇酸输送至第一聚合反应釜中进行乙醇酸酯化、预聚、解聚;

[0033] 所述第一聚合反应釜中,乙醇酸经过酯化、预聚和解聚环节得到乙交酯单体粗品,将乙交酯单体粗品输送至结晶釜中;乙交酯单体粗品在结晶釜中加热溶解,冷却结晶得到高纯度乙交酯单体,将高纯度乙交酯单体输送至第二聚合釜中;高纯度乙交酯单体在第二聚合釜中发生聚合反应,最终得到高分子量的聚乙醇酸产品。

[0034] 本发明还提供了一种聚乙醇酸的制备方法,包括如下步骤:

[0035] 将草酸酯与氢气混合微界面分散破碎后进行加氢反应,再经过脱氢、精馏得到乙醇酸酯进行收集;

[0036] 将所述乙醇酸酯经过水解反应脱水后,再经过酯化、预聚、解聚得到乙交酯单体,聚合得到聚乙醇酸。

[0037] 优选地,加氢反应的温度 $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$,所述羧化反应的压力为 $0.1\text{--}2\text{MPa}$ 。

[0038] 优选地,水解反应的温度为 $60\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

[0039] 优选地,水解反应中, $n(\text{乙醇酸酯}) : n(\text{H}_2\text{O})$ 为 $1 : 1.5\text{--}1 : 4$ 。

[0040] 具体地,该制备方法通过在加氢反应器内部设置与氢气进料管道连接的微界面发生器,使得在氢气与草酸二甲酯进行加氢反应之前,微界面发生器将氢气破碎成直径为大于等于 $1\mu\text{m}$ 、小于 1mm 的微气泡,使得氢气以微气泡的状态与草酸二甲酯接触,以增大加氢反应过程中氢气与草酸二甲酯之间的相界传质面积,并进行充分混合再进行加氢反应,从而解决了现有技术中由于氢气和草酸二甲酯在反应器内部无法得到充分混合,导致反应压力高、氢酯比大、液时空速低的问题。

[0041] 本发明方案的优势还在于,通过在水解反应器内部设置与蒸馏水存储罐连接的微界面发生器,使得在蒸馏水与乙醇酸酯进行水解反应之前,微界面发生器将蒸馏水破碎成直径为大于等于 $1\mu\text{m}$ 、小于 1mm 的微液滴,使得蒸馏水以微液滴的状态与乙醇酸酯接触,以增大水解反应过程中蒸馏水与乙醇酸酯之间的相界传质面积,从而降低了蒸馏水的用量,提高了反应效率,降低了产物脱水的操作成本。

[0042] 采用本发明的反应方法得到的聚乙醇酸产品品质好、收率高。且该制备方法本身反应温度低、压力大幅度下降,液时空速高,相当于提高了产能。

[0043] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0044] (1) 本发明的聚乙醇酸的制备系统通过在加氢反应器内部设置微界面机组,使得在氢气与草酸二甲酯进行加氢反应之前将氢气破碎为微气泡,提高氢气与草酸二甲酯之间的相界传质面积,从而解决了现有技术中由于氢气和草酸二甲酯在反应器内部无法得到充分混合,导致反应压力高、氢酯比大、液时空速低的问题;

[0045] (2) 本发明通过在水解反应器内部设置微界面发生器,用于在水解反应之前接受蒸馏水,并在水解反应之前,将所述蒸馏水破碎成直径为微米级别的微液滴,用以增加水解反应过程中所述蒸馏水和所述乙醇酸酯之间的相界传质面积,强化乙醇酸酯水解的反应效率。

附图说明

[0046] 通过阅读下文优选实施方式的详细描述,各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。附图仅用于示出优选实施方式的目的,而并不认为是对本发明的限制。而且在整个附图中,用相同的参考符号表示相同的部件。在附图中:

[0047] 图1为本发明实施例提供的草酸酯制备乙醇酸酯的制备系统结构示意图。

[0048] 附图说明:

- | | |
|--------------------|-------------|
| [0049] 11-草酸酯存储罐; | 12-气源外接通道; |
| [0050] 13-加氢反应器; | 131-微界面发生器; |
| [0051] 132-液体互逆通道; | 14-脱轻塔; |
| [0052] 141-轻组分出口; | 142-重组分出口; |
| [0053] 15-精馏塔; | 151-塔顶冷凝器; |
| [0054] 152-原料循环出口; | 16-乙醇酸酯存储罐; |
| [0055] 17-第一输送泵; | 18-第二输送泵; |
| [0056] 19-水解反应器; | 20-水蒸气进料管道; |
| [0057] 21-蒸馏水存储罐; | 22-第三输送泵; |
| [0058] 23-氢气进料管道; | 24-脱水塔; |
| [0059] 25-第一聚合反应釜; | 26-第二聚合反应釜。 |

具体实施方式

[0060] 下面将结合附图和具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,但是本领域技术人员将会理解,下列所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0061] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语“中心”、“上”、“下”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了

便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。此外,术语“第一”、“第二”、“第三”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0062] 在本发明的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0063] 为了更加清晰的对本发明中的技术方案进行阐述,下面以具体实施例的形式进行说明。

[0064] 实施例

[0065] 参阅图1所示,为本发明实施例的聚乙醇酸的制备系统,其主要包括加氢反应器13、氢气进料管道23、水解反应器19、水蒸气进料管道20,将1kg的加氢催化剂预先填入到加氢反应器13中,在加氢反应器13的侧壁上还设置有草酸酯进料管道,在加氢反应器13内设置有微界面机组,微界面机组由多个微界面发生器131从上至下依次排列形成,优选地为3个微界面发生器131,且相邻的微界面发生器131之间设置有一组液体互逆通道132,液体互逆通道132实现微界面发生器131内气液的流通。这样一来,氢气进料管道23穿过所述加氢反应器13的侧壁进入到所述微界面机组内部,以实现在加氢反应之前氢气预先在所述微界面机组内部破碎成微米级别的微气泡。

[0066] 氢气进料管道23连接有气源外接通道12以实现为氢气进入到微界面机组提供气源,草酸酯进料管道连接有草酸酯存储罐11以实现为进入到加氢反应器13内的草酸酯提供原料来源,将50kg的草酸二甲酯预先填入草酸酯存储罐11内部,通过第一输送泵17输送到加氢反应器13内部,气源外接通道12与足够的氢气气源连接,启动系统,加氢反应器13的温度设置为200℃,压力设置为1.0MPa,将草酸二甲酯输送至加氢反应器13的内部,同时,将氢气通过氢气进料管道23输送至微界面机组的每个微界面发生器131内部。

[0067] 微界面发生器131将氢气打碎成微米级尺度的微气泡,并将微气泡释放到反应器的内部,使得氢气以微气泡的状态与草酸二甲酯充分接触,草酸二甲酯在加氢催化剂的催化下与氢气反应生成乙醇酸酯,同时,也生成甲醇、甲酸甲酯、乙二醇和碳酸二甲酯等副产物。

[0068] 将加氢完的反应产物输送至脱轻塔14脱除轻组分,对轻组分与重组分进行分离处理,甲醇、甲酸甲酯等轻组分从塔顶的轻组分出口141馏出,草酸二甲酯和乙醇酸酯等重组分留在塔底,并将重组分从重组分出口142出去输送至精馏塔15,草酸二甲酯留在精馏塔15的塔底,从设置在精馏塔15底部的原料循环出口152出去,通过第二输送泵18输送回加氢反应器13中以实现重新的循环利用,乙醇酸酯从精馏塔15的塔顶馏出,一部分经过塔顶冷凝器151回流,另一部分则直接采出去往乙醇酸酯存储罐16进行存储,乙醇酸酯存储罐16与水解反应器19的顶部连接,将乙醇酸酯输送进到水解反应器19中进行水解反应。

[0069] 酸性水解催化剂预先填入水解反应器19中,蒸馏水通过设置在水蒸气进料管道20上的第三循环泵22将蒸馏水存储罐中的蒸馏水送至水解反应器19内,水解反应器19内靠下的位置设置有单个微界面发生器,水解反应器19的温度设置为60℃,进料摩尔比调配为:n

(乙醇酸酯):n(H₂O)=1:2,位于水解反应器19内部的微界面发生器131将蒸馏水打碎成微米级尺度的微液滴,并将微液滴释放到所述水解反应器19内部,使得蒸馏水以微气泡的状态与乙醇酸酯充分接触,乙醇酸酯在水解催化剂的催化下与蒸馏水反应生成乙醇酸和甲醇,将水解反应液输送至脱水塔24进行脱水。

[0070] 水解产物在脱水塔24中进行脱水处理,得到除水的乙醇酸酯水解反应液,然后去往第一聚合反应釜25进行乙醇酸酯化、预聚、解聚,首先在80℃下进行酯化,并抽真空脱水;随后第一聚合反应釜25升温至140℃,直至第一聚合反应釜25内物料聚合至固化;第一聚合反应釜25升温至175℃保温4h;保温结束后第一聚合反应釜25继续升温至320℃,在抽真空条件下物料裂解馏出乙交酯单体粗品。

[0071] 馏出的乙交酯单体粗品输送至第二聚合反应釜26中。向第二聚合反应釜26中加入20g催化剂,第二聚合反应釜26温度设置为200℃,乙交酯开环聚合制得26.7kg聚乙醇酸产品,检测聚乙醇酸的分子量超过10000。

[0072] 在上述实施例中,微界面发生器131通过将气体的压力能和/或液体的动能转变为气泡表面能并传递给气泡,使气泡破碎成直径为大于等于1μm、小于1mm的微米级别的微气泡,根据能量输入方式或气液比分为气动式微界面发生器131、液动式微界面发生器131和气液联动式微界面发生器131,其中气动式微界面发生器131采用气体驱动,输入气量远大于液体量;液动式微界面发生器131采用液体驱动,输入气量一般小于液体量;气液联动式微界面发生器131采用气液同时驱动,输入气量接近于液体量。微界面发生器131选用气动式微界面发生器131、液动式微界面发生器131以及气液联动式微界面发生器131中的一种或几种。

[0073] 为了增加分散、传质效果,也可以多增设额外的微界面发生器131,安装位置其实也是不限的,可以外置也可以内置,内置时还可以采用安装在釜内的侧壁上相对设置,以实现从微界面发生器131的出口出来的微气泡发生对冲。

[0074] 在上述实施例中,泵体的个数并没有具体要求,可根据需要在相应的位置设置。

[0075] 在上述实施例中,其他操作条件不变,当加氢反应温度设置为220℃,压力设置为0.5MPa。

[0076] 在上述实施例中,其他操作条件不变,当加氢反应温度设置为260℃,压力设置为1MPa。

[0077] 在上述实施例中,其他操作条件不变,当加氢反应温度设置为300℃,压力设置为0.1MPa。

[0078] 在上述实施例中,其他操作条件不变,水解反应的温度还可以为70℃、80℃、90℃、100℃。

[0079] 总之,与现有技术的聚乙醇酸的制备系统相比,本发明的制备系统设备组件少、占地面积小、能耗低、成本低、安全性高、反应可控,原料转化率高,相当于为乙醇酸酯制备领域提供了一种操作性更强的制备系统,值得推广应用。

[0080] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术

方案的范围。

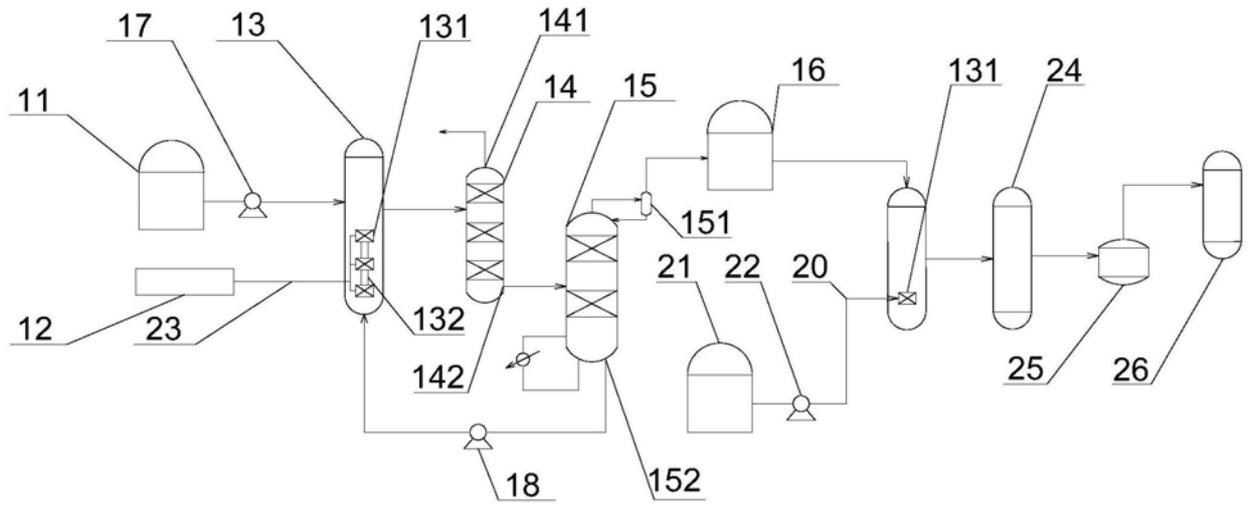


图1