

信息技术应用

乙酸乙酯催化萃取精馏新工艺的研究

李柏春*, 王凤竹, 肖连杰, 张文林

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要:提出了催化萃取精馏合成乙酸乙酯的新工艺,使用化工流程模拟软件 Aspen Plus 对该工艺进行了模拟和过程优化。得到优化结果:合成塔板数、催化段板数分别为 38、14,醋酸和乙醇的进料位置分别为第 7、34 块板,回流比为 1.5,醇酸进料摩尔比为 1.15,塔顶乙酸乙酯的质量分数达到 93.7%,塔顶无醋酸。搭建了内径 30 mm 的玻璃实验塔,以强酸性离子交换树脂为催化剂,进行了连续催化萃取精馏合成乙酸乙酯的实验。实验验证了模拟的优化条件,塔顶乙酸乙酯的质量分数达到 93.4%,塔顶无醋酸。设计了年产 20 000 t 乙酸乙酯的工业生产装置,运行效果良好,产品质量分数为 99.98%,乙酯的水蒸汽单耗为 1.5 t,较传统工艺节能 40% 以上。

关键词:催化萃取精馏;乙酸乙酯;酯化反应;乙酸;固体酸催化剂

中图分类号:TQ028.13

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0166-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.041

Synthesis of ethyl acetate by catalytic and extractive distillation new technology

LI Bai-chun*, WANG Feng-zhu, XIAO Lian-jie, ZHANG Wen-lin

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: A new process for the synthesis of ethyl acetate by catalytic and extractive distillation is proposed. The process is simulated and optimized by chemical process simulation software Aspen Plus. The optimal conditions are shown as follows: 38 and 14 for the number of synthetic plates and the number of catalytic plates, respectively, 7 plate and 34 plate for the feed sites of acetic acid and ethanol, respectively, 1.5 of the reflux ratio, 1.15 of the molar ratio of alkyl feed, 93.7% mass fraction of ethyl acetate and free of acetic acid at the top of the column. A glass experiment column with diameter of 30 mm is built to perform continuous catalytic extraction and distillation of ethyl acetate with strong acid ion exchange resin as catalyst. The optimum conditions of the simulation are verified. The mass fraction of ethyl acetate at the top of the column reaches 93.4% and there is also no acetic acid at the top of the column. An industrial production plant with an annual output of 20,000 tons of ethyl acetate is designed. The new process is operating well. The purity of product is 99.98%. The steam consumption of the new technology is 1.5 t per ton of ethyl acetate. Compared with the traditional technology, the energy consumption can be saved by 40%.

Key words: catalytic and extractive distillation; ethyl acetate; esterification reaction; acetic acid; solid acid catalyst

乙酸乙酯作为重要的精细有机原料和极好的工业溶剂是应用最广泛的脂肪酸酯类^[1]。目前利用反应精馏直接法合成乙酸乙酯占生产的主导地位,但是乙酯的生产过程中污染严重,能耗较高,单吨乙酯的蒸汽消耗量在 3 t 左右^[2]。节能降耗技术的创新对工业生产和社会发展具有重要意义,高效节能的分离工艺是解决问题的关键之一。

本文中提出了催化萃取精馏合成乙酸乙酯的新工艺,结合 Aspen Plus 模拟的结果^[3],进行了实验室小试,建立了催化萃取精馏装置。实验考察了醇酸摩尔比、回流比、进料位置等操作参数对反应精馏分离效果的影响,并将实验值与模拟值进行比对,根据模拟和实验室小试用立体催化精馏塔板^[4]进行了

催化萃取精馏合成乙酸乙酯的工业生产试验。

1 新工艺的提出

在乙酸乙酯的生产过程中存在 3 种共沸物^[5]: 乙酸乙酯-水、乙酸乙酯-乙醇、乙酸乙酯-乙醇-水。常温常压下乙酸乙酯体系的共沸物数据见表 1 所示。

表 1 常压下乙酸乙酯体系共沸物的质量分数及沸点

	质量分数/%			温度/℃
	水	乙醇	乙酸乙酯	
乙酸乙酯-乙醇	0	29.67	70.33	71.80
乙酸乙酯-水	9.03	0	90.97	70.60
乙酸乙酯-乙醇-水	8.27	14.04	77.69	70.10

由表1可以看出乙酯能带出的水质量占反应生成水质量的52%,带水能力有限。表2为常压20℃下乙酸乙酯-乙醇-水三元体系液液平衡数据^[6],从表2中看出,随着乙醇浓度的增加两相互溶度增大,将不利于分层。分相后的粗酯含水5.1%与表1共沸物数据对比可以得到此种粗酯回流只能带出4%~5%的水,带水能力有限,因此不能将反应生成的水以共沸物的形式从塔顶全部蒸出,这就需要大量粗酯回流继续带水,造成乙酸乙酯生产能耗高。

表2 常压20℃下乙酸乙酯-乙醇-水三元体系液液平衡数据(质量分数) %

酯相组成			水相组成		
EtAc	EtOH	H ₂ O	EtAc	EtOH	H ₂ O
97.63	0	2.37	2.74	0	97.26
89.84	5.02	5.14	5.98	8.08	85.94
79.54	10.77	9.69	10.12	13.55	76.33

前人对醋酸为过量反应物的工艺方案进行了研究^[7],采用塔釜釜酸不采出的工艺,塔釜含60%~80%的醋酸,对塔釜材质要求高,塔釜温度达到100℃以上,由于醋酸的沸点为118℃,落入釜液后需要消耗额外的能量再蒸发至催化精馏段参与反应,若操作不当醋酸极易被带进塔顶与粗酯一起进入精制塔影响后续的分选过程。

本文中介绍了以强酸型阳离子交换树脂^[8]为

催化剂,醋酸既为反应物又为萃取剂,打破三元共沸物组成,乙醇为过量反应物的催化萃取精馏合成乙酸乙酯的新工艺。此工艺节省大量气化乙酸所耗的水蒸汽量,降低塔釜温度。移出反应生成的水,改进了乙酸过量塔釜不采出的工艺。与乙酸过量的工艺中将水以乙酯共沸物的形式带出精馏塔相比节约了使水气化从塔顶移出反应体系所需的能量。

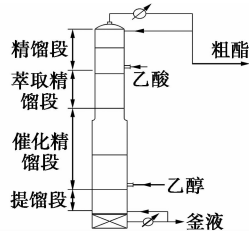


图1 催化萃取精馏装置图

图1为催化萃取精馏合成塔。醋酸在塔的上部进料,乙醇在塔的下部进料,2股物料在塔内逆流接触,醋酸既为萃取剂也为反应物,将合成塔人为地分为4部分:醋酸进料位置以上为精馏段,主要分离乙酸乙酯和重组分醋酸、水,提高塔顶粗酯中乙酸乙酯的纯度;催化精馏板上端与醋酸进料位置之间为萃取段,萃取段主要为醋酸和三元共沸物充分接触,改变混合物的相对挥发度,打破共沸组成,促进乙酸乙酯与水 and 乙醇的分离;萃取段以下至乙醇进料位置之间为催化精馏段,该段是完成反应的核心,乙醇进料位置以下为提馏段,增加提馏段有利于低沸点的

(上接第165页)

表1 化学品

序号	项目	清洗单次 耗量/kg	年清 洗次数	年费用/ 万元
1	CLEANER A(主要成分 C ₆ H ₈ O ₇)	40	4	3.2
2	CLEANER C(主要成分 NaOH)	40	4	3.2
3	CLEANER D(膜元件保护液)			忽略
小计				6.4

3.1.2 设备折旧(按15年计)

(1)反渗透设备折旧

反渗透膜的寿命按照5年计算,更换膜的费用约为800万元;其他动静设备的投资为1800万元,两项合计为280万元/a。

(2)多效蒸发设备折旧

多效蒸发装置设备总投资约为650万元,故每年的运行成本约为43万元。

(3)土建费用折旧

土建总费用约为400万元,每年的运行成本约为24万元。

3.1.3 利润

装置正常运行时产生约38 t/h的净水,可以代替脱盐水送回前系统使用,脱盐水成本按2.2元/t计,则每年节省费用为66.88万元。

装置每年产生废盐约13600 t,可作为相关生产厂家的原料出售,在此暂不核算。

则装置运行每年的成本约为:576+150+34.56+6.4+280+43+24-66.88=1047.08万元。

3.2 社会效益估算

虽然技改后装置每年的运行费用高达1047.08万元,但作为一套环保设施,可以避免废水直接排放对环境造成的巨大危害,对于一个负责任的企业来说,保护当地环境同时也是一个大企业对社会应尽的义务,也是最大的效益。■

乙酸乙酯、乙醇和水的分离,使乙醇返回催化精馏段和醋酸继续反应。

2 模拟与优化

利用 Aspen Plus 对乙酸乙酯合成塔进行了模拟,采用平衡级模型,选用 Radfrac 模型,热力学方程选用 NRTL-HOC^[9],建立乙酸乙酯合成塔模型。模拟采用阳离子交换树脂 Amberlyst 15 合成乙酸乙酯的非均相催化动力学方程^[10],将萃取和反应精馏耦合在一个塔内,对反应萃取精馏乙酸乙酯合成塔进行了模拟与优化。

2.1 合成塔理论板数的优化

合成塔的理论板数对塔顶粗酯的分离影响显著,通常理论板数越多分离效果越好,并且所需的回流比可以相对降低,同时再沸器和冷凝器的负荷也随之降低。理论板数的增加对操作费用和能耗有降低的作用,与此同时设备费用会增加,平衡两者的关系使总费用最低需要确定适宜的理论板数。因此需要对合成塔四段的理论板数进行合理分配,对合成塔理论板数进行优化。

由图 2 可以看出,当理论板数为 38 块时,塔顶粗酯质量分数 93.80%,继续增加合成塔理论板数,塔顶乙酸乙酯的质量分数随着理论板数的增加变化不大,因此确定理论板数为 38 块。

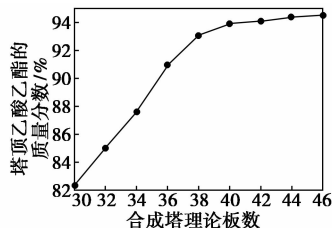
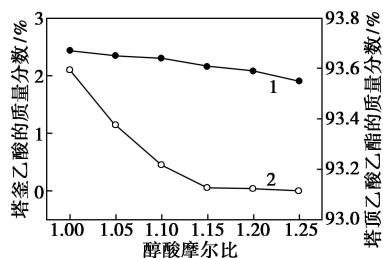


图 2 合成塔理论板数对塔顶乙酸乙酯质量分数的影响

2.2 进料醇酸比的优化

对于可逆反应来说,增加其中一种组分的浓度可以很好地提高另一种反应物的转化率。考虑到醋酸为体系中的重组分且不易与水分离,希望醋酸反应完全,塔釜基本不含醋酸。固定合成塔理论板数为 38 块,催化精馏段理论板数为 14 块,醋酸在第 7 块理论板进料,回流比设定为 1.5,乙醇在第 34 块理论板进料,通过改变进料的醇酸摩尔比,考察对塔釜醋酸和塔顶乙酸乙酯质量分数的影响以及对醋酸的转化率的影响,如图 3。

进料醇酸摩尔比从 1 开始,随着乙醇进料的增



1—塔顶乙酸乙酯;2—塔釜乙酸

图 3 醇酸摩尔比对塔顶乙酸乙酯和塔釜乙酸质量分数的影响

加,塔釜乙酸的质量分数下降明显,乙酸的转化率增加,塔顶乙酸乙酯的质量分数略微下降,均保持在 93% 以上。当醇酯摩尔比为 1.15:1 时,整个反应精馏过程达到最好,塔釜基本没有醋酸。综合考虑醇酸比定为 1.15:1。

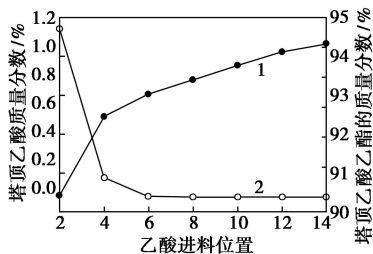
2.3 进料位置的优化

进料位置是影响催化萃取精馏合成塔的重要参数之一。醋酸进料位置以上为精馏段,催化精馏板上端与醋酸进料位置之间定义为萃取段,乙醇进料位置以下为提馏段。

(1) 醋酸进料位置的优化

对于全塔理论级数已经确定的情况,醋酸的进料位置影响精馏段和萃取段理论板数的分配并且影响精馏塔板上各物质的浓度分布,进而影响产品的分离。合成塔理论板数为 38 块,催化精馏段理论板数为 14 块,其他操作参数暂定为醇酸摩尔比为 1.15,回流比为 1.5,乙醇的进料位置为 34 块板,对醋酸进料位置进行了优化。

如图 4 所示,当精馏段只有 4 块理论板时,塔顶醋酸的质量分数较高为 0.13%;当精馏段的理论板数增至 10 块时塔顶粗酯的质量分数已经达到 93.80%,醋酸的含量几乎为零,满足 GB 3728—07 乙酸乙酯成品中对乙酸质量分数的要求 ($\leq 0.005\%$);



1—塔顶乙酸乙酯;2—塔顶乙酸

图 4 乙酸进料位置对塔顶乙酸乙酯和乙酸质量分数的影响

增加精馏段理论板数萃取段理论板数相应地减少,这将不利于萃取剂与溶液的充分接触,影响萃取分离效果,进而影响塔顶混合物中水的含量,确定乙酸的进料位置为第7块理论板。

2.4 回流比的模拟优化

精馏过程是以能量为推动力的分离单元,回流的大小对塔顶产品的质量分数和能耗有直接的影响^[11]。当催化精馏和萃取精馏同时在一个塔内发生时,改变回流比不只是协调分离效果与再沸器和冷凝器的负荷,也影响萃取剂在塔板上的浓度分布。若一味增大回流比,非但不能提高乙酸乙酯的质量分数,反而会降低萃取精馏效果。在合成塔理论板数为38块,催化精馏段理论板数为14块,醋酸进料位置为第7块,乙醇的进料位置为34块板,醇酸摩尔比为1.15的条件下,考察不同回流比对塔顶乙酸乙酯质量分数影响,如图5所示。

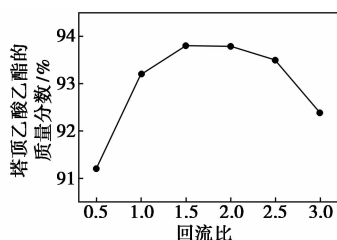


图5 回流比对产品质量分数的影响

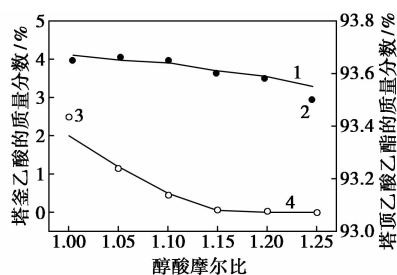
回流比由0.5增加到1.5时塔顶粗酯的质量分数由91.50%增加到93.70%,随着回流比的增大,产品中乙酯的质量分数增加,增大回流比有利于反应与萃取。当回流比超过1.5时,继续增大回流比,乙酸乙酯质量分数开始下降。这是由于回流比的增加,降低了萃取剂醋酸在塔板上的浓度分布,反应与精馏的耦合作用遭到破坏,影响了产物从反应体系中的分离。因此确定回流比为1.5。

3 小试试验

催化萃取精馏实验室小试将普通精馏塔进行改进,将填料进行特殊处理,建立了催化萃取精馏装置,实验在模拟理论板数条件下考察了进料摩尔比、进料位置、回流比对分离效果的影响,并将实验值与模拟值进行比对,验证所建模型的准确性,为工业化提供理论指导。

3.1 进料摩尔比对精馏的影响

小试实验通过改变乙醇的进料量来改变醇酸摩尔比,考察醇酸摩尔比对塔顶乙酸乙酯质量分数的影响。实验结果与模拟值进行了对比如图6所示。



1—乙酸乙酯模拟值;2—乙酸乙酯实验值;
3—乙酸模拟值;4—乙酸实验值

图6 进料醇酸摩尔比对塔顶乙酯和塔釜乙酸纯度的影响

由图6可以看出,随着进料醇酸摩尔比的增加,塔顶乙酯的质量分数呈上升的趋势。当醇酸摩尔比超过1.15:1时,塔顶乙酸乙酯质量分数略微下降。该现象可以解释为适量增加反应物乙醇可以提高反应物乙酸的转化率,但过多增加乙醇的进料量时,过量的乙醇就会残余在塔釜。由于乙醇沸点低,会随着产物乙酸乙酯被蒸到塔顶,导致塔顶的粗酯纯度下降。因此确定醇酸比为1.15:1。

3.2 进料位置对精馏的影响

保持乙醇的进料位置(第34块板)不变,改变醋酸的进料位置,判断醋酸进料位置对塔顶馏出物纯度的影响趋势。

表3 醋酸进料位置对塔顶产品质量分数的影响 %

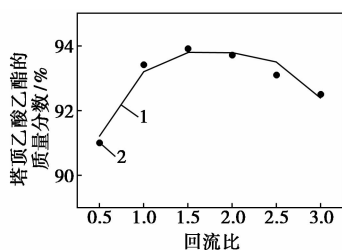
进料板数	水	乙醇	乙酸	乙酸乙酯
4	6.85	1.41	1.94	89.80
7	4.37	2.23	0	93.40
12	9.28	10.27	0	80.00
16	10.20	13.80	0	76.00

如表3所示,实验结果确定醋酸的最优进料位置为第7块板,塔顶水质量分数为4.37%,乙醇质量分数为2.23%,乙酸乙酯质量分数为93.40%,塔顶无醋酸带入。

3.3 回流比对精馏的影响

实验考察了在相同的醇酸摩尔比和进料位置时,回流比对催化萃取精馏塔的塔顶馏出物分离效果的影响,其结果见图7。回流比的变化对塔顶产品纯度的影响较大,当回流比由0.5变化至1.5时,塔顶产物纯度逐渐升高,反应与精馏过程耦合效果逐渐变好,此后再增大回流比,分离效果下降。

实验范围内,催化萃取精馏适宜的操作条件为:回流比 $R=1.5$;进料醇酸摩尔比1.15:1;重组分醋



1—实验值;2—模拟值

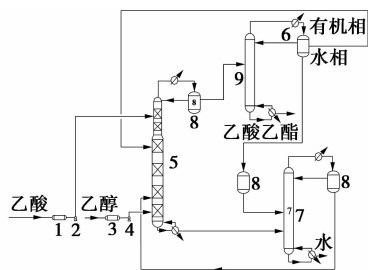
图 7 回流比对塔顶馏出物产品纯度的影响

酸在第 7 块板进料,轻组分乙醇在第 34 块理论板进料。在此操作条件下,塔顶乙酸乙酯的质量分数为 93.40%,塔顶无醋酸带入。实验结果与模拟吻合基本良好,实验小试验证了模拟的准确性。

4 工业生产实践

乙酸乙酯催化精馏新工艺实验是在某化工企业车间的酯化装置上进行的,该塔年产 2 万 t 乙酸乙酯。工业生产乙酸乙酯由 3 个塔完成,分别是乙酸乙酯合成塔、乙酸乙酯精制塔、乙醇回收塔。

乙酸乙酯催化萃取精馏新工艺流程如图 8 所示。合成塔得到粗酯质量分数在 94.37%,塔顶、塔釜均无乙酸。在精制塔的塔釜得到质量分数为 99.98% 的乙酸乙酯产品,塔釜无乙酸。试验与模拟结果中粗酯中乙酸的质量分数均不高于 0.003%,满足 GB 3728—07 成品酯中乙酸质量分数的要求,而且模拟结果与试验结果吻合较好。传统工艺整个反应精馏过程单吨乙酯的蒸汽消耗量约为 2.5 t^[7],而新工艺单吨乙酯的蒸汽消耗量约为 1.5 t,节能效果明显。单吨乙酯节约 1 t 水蒸汽,1 t 水蒸气按 170 元计算,按照现在的生产规模,每年节省 340 万元。工业生产试验验证了模型的准确性,很好地反映工业生产状况。



1—乙酸储罐;2—乙酸进料泵;3—乙醇储罐;
4—乙醇进料泵;5—乙酸乙酯催化合成塔;
6—分相器;7—乙醇回收塔;8—乙酸乙酯精制塔

图 8 乙酸乙酯催化萃取精馏新工艺流程

5 结论

通过实验室小试和工业实践验证了模拟结果,得到如下结论。

(1)通过模拟与小试试验得到了适宜的操作条件:回流比 $R = 1.5$;进料醇酸摩尔比 1.15:1;醋酸在第 7 块理论板板进料,乙醇在第 34 块理论板进料。

(2)工业实践产品质量分数可达 99.98%,乙醇和水的质量分数明显下降,粗酯中无乙酸;回流比的降低,使得能耗大幅度降低。采用此节能技术生产后 60% 以上的产物水从塔釜排出。乙酯的水蒸汽单耗为 1.5 t,较传统工艺节能 40% 以上。该新工艺能很好地解决乙酸乙酯生产过程能耗高的问题。

参考文献

- [1] 刘文彬. 乙酸乙酯生产技术对比[J]. 化学与粘合, 2003, (4): 184 - 185, 208.
- [2] Ahmed A. Esterification of ethanol and acetic acid in a batch reactor in presence of sulfuric acid catalyst [C]. Global Engineering Science and Technology Conference, 2012.
- [3] Lee H Y, Huang H P, Chien I L. Control of reactive distillation process for production of ethyl acetate [J]. Journal of Process Control, 2007, 17(4): 363 - 377.
- [4] 李柏春, 张昌伟, 段贵贤. 催化精馏合成乙酸丁酯工业实验 [J]. 化工进展, 2010, 29(9): 1785 - 1789.
- [5] Tian H, Zheng H, Huang Z, et al. Novel procedure for coproduction of ethyl acetate and n-butyl acetate by reactive distillation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(15): 5535 - 5541.
- [6] Arce A, Alonso L, Vidal I. Liquid-liquid equilibria of the systems ethyl acetate + ethanol + water, butyl acetate + ethanol + water, and ethyl acetate + butyl acetate + water [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1999, 32(4): 440 - 444.
- [7] 李柏春, 徐敬瑞, 李晓红, 等. 催化精馏合成乙酸乙酯的工业试验 [J]. 化学工程, 2011, 39(7): 22 - 26.
- [8] Pei T, Liu L, Xu L, et al. A novel glass fiber catalyst for the catalytic combustion of ethyl acetate [J]. Catalysis Communications, 2016, 74: 19 - 23.
- [9] 杨德连, 孙兰义, 李军, 等. 催化精馏隔壁塔合成乙酸乙酯的模拟研究 [J]. 计算机与应用化学, 2009, (7): 889 - 892.
- [10] Calvar N, González B, Domínguez A. Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007, 46(12): 1317 - 1323.
- [11] 任海伦, 安登超, 朱桃月, 等. 精馏技术研究进展及工业应用 [J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1606 - 1626. ■