

# 醋酸清洁生产工艺的研究

王彦飞 王运东 温涵真 朱慎林 戴猷元

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

**摘要:**采用络合萃取法处理稀醋酸废水,使用填料萃取塔和反萃技术分离有机酸,在醋酸生产工艺中实现清洁生产。针对萃取剂的选择、填料萃取塔的操作特性和初步的反萃实验做了研究。使用三正辛胺(TOA)和异辛醇为助溶剂,煤油为稀释剂(质量比为 3:5:2),在 4:1 的水相/有机相相比下,4 级错流萃取实验和模拟 3 级逆流萃取后水相中残余醋酸的质量分数均降至  $6 \times 10^{-5}$ ,达到回用要求。

**关键词:**醋酸;络合萃取;清洁生产

中图分类号:TQ225.122

文献标识码:A

## Study on clean production process of acetic acid

WANG Yan-fei, WANG Yun-dong, WEN Han-zhen, ZHU Shen-lin, DAI You-yuan

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Complexation-extraction process was used to treat waste water contained acetic acid. The clean production of acetic acid was implemented by using filling extraction column and back extraction technique to separate organic acids. Selection of extraction solvent, operating features of filling extraction column and elementary back extraction were also studied. By using trioctylamine(TOA) and iso-octanol as assistant solvents and kerosene as dilute solvent, with their mass rate of 3:5:2, the mass fraction of acetic acid in water phase can fall down to  $6 \times 10^{-5}$  under water/organic phase rate of 4:1 after 4 level cross-current extraction or simulated 3 level counter-current extraction.

**Key words:** acetic acid; complexation extraction; clean production

水溶液中醋酸的分离问题,不仅对生产工艺的经济效益有重要的影响,而且对于资源综合利用、环境保护和清洁生产也具有重要的意义,所以长期以来一直引起人们的重视<sup>[1,2]</sup>。

一般工业生产中萃取回收醋酸主要使用低沸点萃取剂。低沸点萃取剂主要是低分子质量的酯、醚、醇和酮等溶剂。萃取剂的分子质量越小,其分配系数越高,在水中溶解度也越大,反之亦然。对醋酸这种极性有机酸,为使其分配系数增大就要选择极性溶剂,但这种溶剂在水中的溶解度大,它将会在工艺过程中带来较大的溶剂损失、二次污染和加重残液脱溶剂的负荷。因此,当醋酸质量分数低于 5% 的情况下,一般采用高沸点萃取剂。常用的高沸点萃取剂有两种:膦氧类萃取剂和胺类萃取剂。采用胺

类和膦氧类萃取剂萃取醋酸水溶液的研究国内外开展了很多<sup>[3~11]</sup>,但大多停留在实验室阶段,而工业试验及工业化的报道很少。

北京某化工厂 2 万 t/a 醋酸装置在生产过程中产生质量分数为 0.2% 稀醋酸废水,流量为 20 t/h。这股废水目前排至污水处理厂进行生物降解处理,这样既浪费了 20 t/h 工艺纯水,又要花费 4 元/t 的水处理费用,每年从废水中损失掉的醋酸近 300 t。因此采取有效的治理方法回收废水中的醋酸,清洁水质,使之达到回用水标准,达到清洁生产的目的,是亟待解决的工程性课题。而全国类似的醋酸生产工艺有 500 多家,开发废物最小排放的清洁醋酸生产工艺有着广泛的推广价值。

笔者按照废物排放量最小的原则,对上述醋酸

收稿日期:2001-09-05

奖金项目:北京市科学技术委员会资助项目(No. 954061100)。

作者简介:王彦飞,男,1978 年生,硕士生;王运东,男,1960 年生,博士,副教授,从事化工分离过程特别是溶剂萃取、流体混合及计算流体力学方面的研究。

装置进行技术改造。采用络合萃取处理方法开展实验研究工作,分离有机酸稀溶液以及在醋酸生产工艺中实现废物最小排放达到清洁生产。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

实验所用溶质为醋酸(分析纯)。萃取剂为7301(三正辛胺),助溶剂为正辛醇和异辛醇,稀释剂为煤油。

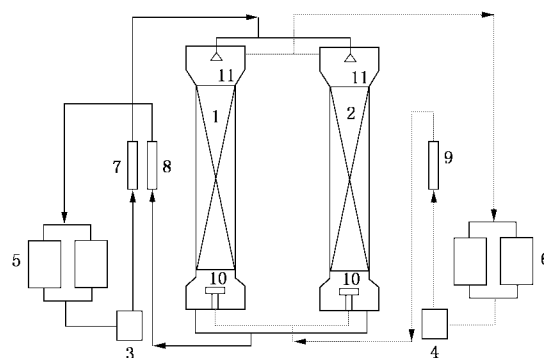
### 1.2 萃取平衡实验

取不同初始浓度的醋酸放入100 ml磨口三角瓶中,按1:1相比加入相同体积的萃取剂,置于空气振荡器中,在25℃,转速为 $(180 \pm 5)$  r/min的条件下振荡混合30 min,然后转入100 ml的锥形分液漏斗中静置15 min,进行分相。水相采用漏斗过滤,以消除分析时有机相的干扰。测水相平衡pH,水相中的酸浓度采用酚酞作指示剂用NaOH滴定,有机相中酸的浓度由物料衡算求得。

### 1.3 填料萃取塔操作实验

实验在 $\Phi 100$  mm填料萃取塔中进行。塔体材料为硬质玻璃,塔内装填驼峰筛板规整不锈钢填料,

填料层有效高度1 m,设备流程见图1。连续相(油相)和分散相(水相)的进出口连接管道都是不锈钢管,分散相在塔顶进入塔顶之前先经一分布器进行预分布,水相分布器是一个玻璃质的莲蓬头,可使水相入口处的流场较均匀,液滴有良好的分布。塔底的油相分布器的孔数和大小分别为44和 $\Phi 2$  mm,以便使油喷口有合适的流速。实验体系为7301(三正辛胺)-煤油-异辛醇/醋酸/水体系。



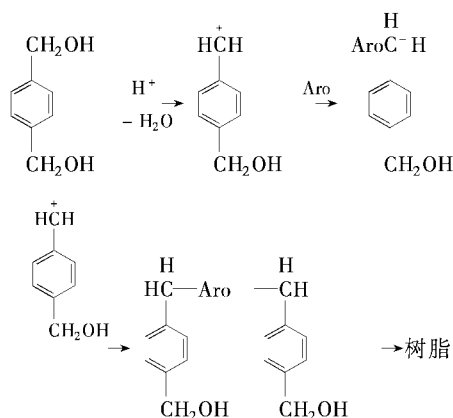
1—1号塔;2—2号塔;3—水相泵;4—有机相泵;5—水相储槽;  
6—有机相储槽;7—水相进口流量计;8—水相出口流量计;  
9—有机相进口流量计;10—有机相分布器;11—水相分布器

图1 实验装置及流程示意图

(上接第33页)

减少,  $1080\text{ cm}^{-1}$ 峰出现后又消失,表明PXG在反应中有两个去向:一是与芳香烃单体共缩聚生成亚甲基( $-\text{CH}_2-$ ),二是自缩聚生成醚键,由于在有氢质子存在条件下,生成醚键的反应是可逆的,因此,随反应的进行醚类逐渐减少,最终变为缩合多环芳香结构。正是因为以上的反应过程中有醚键存在,改善了分子结构的柔顺性,所以PXG系COPNA树脂具有良好的加工性能。

因此可以认为其反应机理为:



在此反应中对苯二甲醇在酸催化下产生碳正离子,与多环芳烃发生亲电取代反应。

## 3 结论

(1)石油沥青可直接用来同交联剂对苯二甲醇在催化剂浓硫酸等参与下合成COPNA树脂。

(2)B阶段COPNA树脂的合成机理是,在酸催化下多环芳烃与连接剂发生亲电取代反应。

(3)C阶段COPNA树脂在氮气保护下,可耐热430℃左右,但其热稳定性与以纯物系为单体的COPNA树脂相比较,还有一定差距,有关这方面的问题还有待进一步研究。

## 参考文献

- [1] 阮湘泉,等. 缩合多核芳烃树脂固化机理[J]. 天津大学学报, 1997, 30(2): 217~222
- [2] 魏兴海,等. 以煤焦油研制耐热性沥青树脂[C]. 第四届国际新型炭材料学术研讨会, 张家界, 1999. 632~637
- [3] 印杰,张斌. 以沥青为单体的缩合多核芳烃树脂的合成及性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3): 27
- [4] 王强,等. 固化反应程度对热固性聚合物热物理性能的影响[J]. 高分子科学与工程, 2000, 16(4): 65~68