

## 工艺与设备

## 从废酯液中回收醋酸乙酯的分离技术

栾国颜<sup>1,2</sup>, 屈东森<sup>2</sup>, 姚平经<sup>2</sup>

(1. 吉林化工学院化工系, 吉林 吉林 132022; 2. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012)

**摘要:**介绍了以废酯液为原料分离生产醋酸乙酯的工艺过程。利用废酯液中各组分在水中溶解特性的不同,水洗沉降对酸性物质与酯进行初步分离。依据精馏理论,确定分离初始方案。选择合适的热力学方程,利用模拟软件模拟分离过程;根据总费用最小,优化操作条件和塔设备参数,确定最优分离条件。模拟计算结果表明:采用2个塔流程可有效分离生产出合格品醋酸乙酯,年收益达500.1万元。

**关键词:**醋酸乙酯;模拟;分离;废酯液

中图分类号:TQ225.241

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)03-0044-04

## Separation technology for ethyl acetate from waste ester solution

LUAN Guo-yan<sup>1,2</sup>, QU Dong-sen<sup>2</sup>, YAO Ping-jing<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China;

2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** The separation process was introduced for separating qualified ethyl acetate from waste ester solution. Acidic components were precipitated from waste ester solution according to the differential solubility of components in water solution. Based on the distillation theory, suitable thermodynamic equations were chosen. The separation process was simulated by simulation software. The optimal operation conditions and equipment parameters were determined by the comparison of total cost for distillation. The results indicated that the two-tower process was suitable for separating the qualified ethyl acetate from the waste ester solution and annual economic benefit was more than 5.001 million yuan.

**Key words:** ethyl acetate; simulation; separation; waste ester solution

醋酸乙酯(简称乙酯)是一种毒性很小的优良溶剂,也是醋酸酯中用途最广、最重要的工业溶剂。醋酸乙酯主要作为油墨的稀释剂及涂料、人造革、醋酸纤维素等的溶剂,以及在医药行业中作为青霉素、氯霉素、维生素等的溶剂,此外还在染料、香料、合成橡胶、胶黏剂等工业中有广泛的用途。随着人们环保意识的加强,政策法规在健康、安全、环保标准上的日益严格,用醋酸乙酯产品取代传统溶剂苯、甲苯等已成为一种趋势,酯类溶剂将迎来一个非常广阔的市场。预计到2008年我国醋酸乙酯需求量将达到48.5万t,国内市场醋酸乙酯的价格也将逐步上涨<sup>[1-2]</sup>。

笔者以某企业的副产废酯液为原料,来回收其中的醋酸乙酯。由于该体系中的羧酸为强极性非理想物质,其中水、醋酸乙酯、醋酸甲酯均可形成二元共沸物,同时,气相中存在着醋酸分子的缔合物,这些特点都增加了醋酸乙酯回收设计计算中的难

度<sup>[2-4]</sup>。根据被分离体系的不同,有关醋酸乙酯的分离技术可分为高低压精馏法、萃取法及催化精馏法等,关于副产废酯混合物的分离没有相关报道。而上述3种分离技术多与醋酸乙酯的生产过程结合在一起,不能完全应用于副产废酯混合物的分离过程。目前,该企业这部分废酯混合物以低廉的价格(约1000元/t)外销,而合格品及更高质量的产品醋酸乙酯的售价达8000元/t左右,因此,有必要根据废酯液特点,开发出合适的醋酸乙酯回收技术,变废为宝,在增加企业效益的同时解决环保问题。

## 1 确定分离方案的条件

## 1.1 原料来源、预处理及产品指标

该废酯液中所含的甲酸、乙酸等约占废酯液的20%(质量分数),这些酸性物质具有较强的腐蚀性,易溶于水;其余主要为醋酸乙酯、醋酸甲酯等酯类物质,而酯类绝大部分属微溶于水的物质(甲酸甲酯溶

收稿日期:2006-10-09

作者简介:栾国颜(1964-),男,教授,研究方向为化学工程,0432-3083213, deslgy@163.com;姚平经(1939-),男,本科,教授,博士生导师,研究方向为化工过程系统工程。

于水)。首先通过水洗沉降分离,可有效去除强腐蚀的酸性物质,含酸水可利用蒸馏方法回收其中的酸,水洗沉降分离后酯液层的组成见表1。

表1 水洗分离后酯液层的组成

	甲酸甲酯	醋酸甲酯	醋酸乙酯	甲酸	醋酸	水
质量分数/%	0.2	21.3	75.0	1.5	1.5	0.5
沸点/℃	31.8	57.2	77.1	100.6	117.9	100.0

合格品醋酸乙酯的企业标准是透明液体,无悬浮杂质,质量分数达到97.0%以上,同时酸类的质量分数要小于0.2%,甲酸甲酯、醋酸甲酯质量分数不大于0.1%。为获得合格的产品,需要通过进一步的精馏分离来完成。

### 1.2 模拟计算热力学方程的选择

含醋酸等的体系中会存在气相酸性分子缔合现象,使得该分离体系表现出强烈的非理想性,因此,有必要对气相非理想性进行校正,NRTL方程可用于液相不完全互溶的系统,同时对于极性与非极性物系,特别是对于强非理想混合物计算具有较高的准确性。鉴于此,笔者采用NRTL方程来计算液相活度系数,采用Hayden-O'Connell关联式来修正有缔合组分的汽液非理想性<sup>[4]</sup>。

(上接第43页)

## 3 结语

制备了一种磷钨酸/二氧化硅/磺化聚醚醚酮(PTA/SiO<sub>2</sub>/SPEEK)复合膜。ATR/FT-IR谱图说明复合膜中杂多酸仍然保持着Keggin型结构,XRD谱分析结果表明二氧化硅和磷钨酸均匀分散于复合膜中。该复合膜具有良好的质子传导性能和阻醇性能,杂多酸在复合膜中稳定性好,且制备方法简单,有望作为直接甲醇燃料电池用质子交换膜。

### 参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池-原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 351-360.
- [2] 张海林, 岳瑞珊, 耿东升, 等. 质子交换膜燃料电池用全氟磺酸复合膜性能研究[J]. 现代化工, 2004, 24(增刊1): 171-173.
- [3] 刘朝玮, 王保国, 何小荣. 质子交换膜燃料电池研究及应用现状[J]. 现代化工, 2004, 24(9): 10-13.
- [4] Zaidi S M J, Mikhailenko S D, Robertson G P, et al. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications[J]. J Membr Sci, 2000, 173: 17-34.
- [5] 李磊, 许莉, 王宇新. 磷钨酸/磺化聚醚醚酮质子导电复合膜

## 2 分离过程的模拟

### 2.1 分离方案的初步分析

通过表1可以看出醋酸乙酯的沸点处于各物质沸点中间,且与其他物质的沸点相差较大,理论上应容易分离;但是由于在常压下分离时,醋酸甲酯、醋酸乙酯都能与水形成共沸物,这样可能会对分离造成一定的困难,因此在模拟分析前有必要对该体系的共沸特性进行探讨。表2给出了不同压力下该体系可形成的共沸物沸点及其组成,图1所示为常压下体系中可形成共沸物的三元直角相图。图中“⊗”表示水洗后进料组成点。

表2 体系共沸物特性分析

压力/ kPa	共沸物 沸点/ ℃	甲酸甲 酯质量 分数/ %	醋酸甲 酯质量 分数/ %	醋酸乙 酯质量 分数/ %	甲酸质 量分数/ %	醋酸质 量分数/ %	水质量 分数/ %
50.663	52.81	—	0.8979	—	—	—	0.1021
101.325	56.66	—	0.9780	—	—	—	0.022
	70.99	—	—	0.8793	—	—	0.1207
202.650	—	0.0062	0.9370	—	—	—	0.057
	73.72	—	0.9419	—	—	—	0.0058
—	91.68	—	—	0.8553	—	—	0.1447

[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(2): 388-390.

- [6] Ponce M L, Prado L A S U, Silva V. Membranes for direct methanol fuel cell based on modified heteropolyacids[J]. Desalination, 2004, 162: 383-391.
- [7] 朱红, 杨武斌. 一种磺化聚芳醚酮复合膜及其制备方法: 中国, 200610113825.x. [P]. 2006-10-18.
- [8] Kim J, Kim B, Jung J. Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers[J]. J Membr Sci, 2002, 207: 129-137.
- [9] Xu Weilin, Liu Changpeng, Xue Xinzong, et al. New proton exchange membranes based on poly(vinyl alcohol) for DMFCs[J]. Solid State Ionics, 2004, 171: 121-127.
- [10] Luisa Di Von M, Marani D, D'Epifanio A, et al. Crosslinked organic/inorganic hybrid proton exchange polymeric membranes[J]. Polymer, 2005, 46: 1754-1758.
- [11] Lee Y, Arai T, Nakata S, et al. An NMR study of ethanol dehydration in the pseudoliquid phase of 12-tungstophosphoric acid[J]. J Am Chem Soc, 1992, 114: 2836-2842.
- [12] Shao Zhigang, Joghee P, Hsing I-M. Preparation and characterization of hybrid Nafion silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells[J]. J Membr Sci, 2004, 229: 43-51. ■

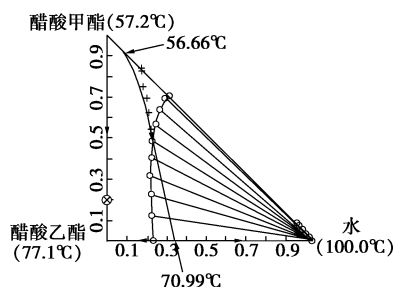


图 1 水-醋酸乙酯-醋酸甲酯的三元相图

由图 1 可以看出,如果精馏塔塔顶温度控制在 70℃ 以下,塔顶首先馏出的产品应为醋酸甲酯和水的二元共沸物,随后可能是醋酸甲酯,而塔底将获得醋酸乙酯和少量的甲酸、乙酸等沸点较高的成分。如果精馏塔塔顶温度控制在 77℃ 左右,塔顶馏出物应为醋酸甲酯和水的二元共沸物、醋酸乙酯和水的二元共沸物、醋酸乙酯等,而塔底将获得少量甲酸、乙酸等沸点较高的成分。根据 6 种物质的沸点及共沸特性可以确定出图 2 所示的 2 种分离序列。

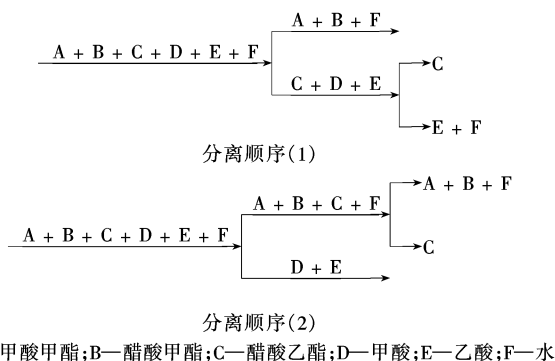


图 2 分离顺序

### 2.2 2 种分离流程的模拟计算及结果比较

根据图 2 所示的分离序列,可以确定 2 种分离流程,流程简图如图 3 所示。

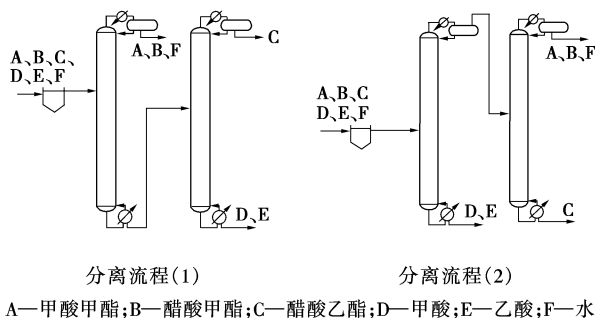


图 3 分离流程图

#### 2.2.1 分离流程的模拟

为了便于对模拟结果的比较,特做如下规定:  
① 进料量都为 140 kg/h, 进料温度为 30℃, 压力为

120 kPa; ② 2 种分离流程的 2 个塔塔顶压力都规定为常压。

通过简捷计算的模拟,确定满足分离要求所需的理论板数,然后以此为参考,采用严格法模拟塔分离过程,调整精馏塔理论板数并保证能达到分离要求,获得一系列回流比与理论板数、回流比与进料位置的关系曲线<sup>[5]</sup>,以此选择最优的理论板数和进料位置。

在分离流程(1)中,通过简捷计算可得第 1 分离塔所需理论板数为 31 块,回流比与理论板数关系曲线如图 4 所示,由图可知:随理论板数增加,塔的回流比变化较大,当理论板数达到 38 块之后,回流比随理论板数变化不明显,因而可初步设定最优理论板数为 38 块。

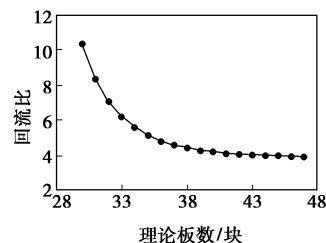


图 4 理论板数与回流比的关系曲线

取塔的理论板数为 38 块,然后改变进料位置,获得的回流比与进料位置关系曲线(如图 5 所示)。

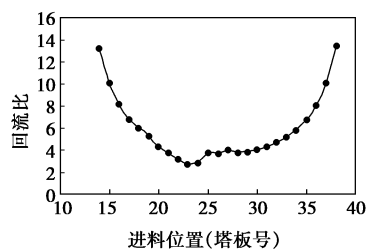


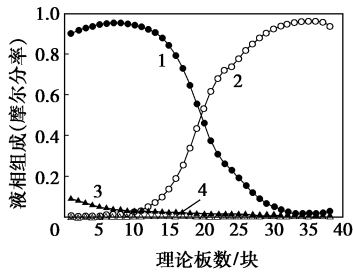
图 5 进料位置与回流比的关系曲线

由图 5 可以看出,当进料位置在第 23 块板时,回流比最小,所以第 23 块板选为进料板。同理,可确定出第 2 分离塔的理论板数为 24 块,进料位置为第 22 块板。按照上述方法获得流程(2)的第 1 塔理论板数为 20 块,进料位置为第 13 块板;第 2 塔的理论板数为 35 块,进料位置为第 16 块板。

#### 2.2.2 分离流程的比较

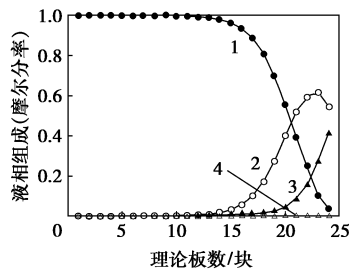
依据上面确定的理论板数、进料位置和回流比分别对 2 种方案进行模拟,模拟结果如图 6、图 7、图 8、图 9 所示,通过图可以看出:如前文对共沸物分析的情况一样,采用分离流程(1),第 1 分离塔顶获得常压沸点低于醋酸乙酯的组分和水,甲酸、醋酸等强

腐蚀组分成为液相主要成分,该成分出现在第2分离塔的底部的第15~24块理论板上。采用分离流程(2),第1分离塔顶获得常压沸点低于醋酸乙酯的组分、水及醋酸乙酯,甲酸、醋酸等强腐蚀组分成为液相主要成分出现在第1分离塔底部的第5~20块理论板上。由此可知,采用分离流程(1)可能使得甲酸、醋酸的腐蚀范围更小一些。



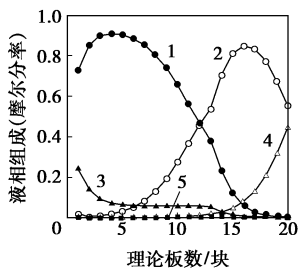
1—醋酸甲酯;2—醋酸乙酯;3—水;4—醋酸

图6 流程(1)中第1塔理论板数与各组分分布曲线



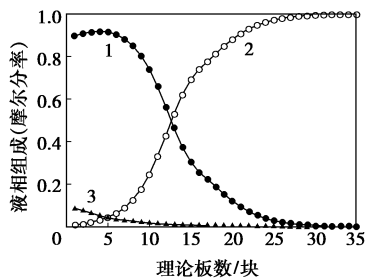
1—醋酸乙酯;2—甲酸;3—醋酸;4—水

图7 流程(1)中第2塔理论板数与各组分分布曲线



1—醋酸乙酯;2—甲酸;3—醋酸甲酯;4—醋酸;5—水

图8 流程(2)中第1塔理论板数与各组分分布曲线



1—醋酸甲酯;2—醋酸乙酯;3—水

图9 流程(2)中第2塔理论板数与各组分分布曲线

### 3 经济估算

根据分离体系的处理量较小且原料中含有腐蚀性物质等特点,选择填料塔作为分离塔,填料类型为25 mm Intalox 鞍型陶瓷填料。利用模拟技术,分别对2个分离流程的不同理论板数、回流比进行水力学计算,从而获得了一系列的塔径、塔高数据,利用这些数据计算了各种分离流程条件下的操作费用、设备费用,从而计算出生产醋酸乙酯一年所需的水、蒸汽等操作费和设备折旧费(总费用):总费用 = 操作费用 + 设备费用;操作费用 = 冷却水费用 + 蒸汽费用;设备费用 = (塔及内件费用 + 辅助设备费) × 折旧率。对应于各分离流程总费用最低的塔设备参数及冷却水、蒸汽耗量列于表3。

表3 各分离流程中塔的设备参数、冷却水、蒸汽耗量

项目	流程(1)		流程(2)	
	第1塔	第2塔	第1塔	第2塔
理论板数/块	38	24	20	35
进料板位置/块	23	22	13	16
回流比	4.6	3.9	2.3	5.1
填料高度/m	16	10	9	15
塔内径/m	0.2	0.3	0.3	0.2
冷却水量/kg·h <sup>-1</sup>	1244	2956	2809	1387
蒸汽量/kg·h <sup>-1</sup>	43	86	90	41

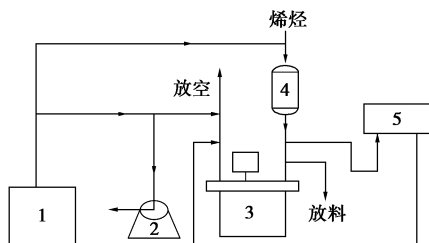
计算得到流程(1)所需总费用为9.9万元,流程(2)总费用为10.5万元。

2个流程所得产品流率均为105 kg/h,通过流程(1)可生产出质量分数99.8%的醋酸乙酯,醋酸甲酯质量分数为0.1%;通过流程(2)生产的醋酸甲酯质量分数为99.6%,甲酸质量分数为0.2%,乙酸甲酯质量分数为0.1%。

从前面的总费用计算结果可以看出:2个分离流程的费用差别不大,但利用分离流程(1)可使得甲酸、醋酸的腐蚀范围小一些,有利于减少设备的维护费用。因而确定采用流程(1)作为生产流程。确定分离流程(1)后,对该流程进行简单的经济估算,计算得到主要技术经济指标:原材料、维修费用171.9万元/a,销售收入672.0万元/a,年收益为500.1万元。

(下转第49页)

氛下 2 h 后加入烯烃,在高温、高压下搅拌反应 6 h,放出反应液,用气相色谱分析。釜式试验装置示意图见图 1。

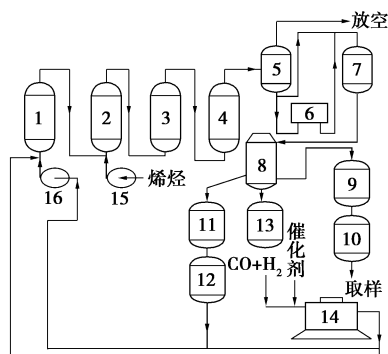


1—合成器发生装置;2—真空泵;3—高压釜;4—中间罐;  
5—原位红外仪

图 1 高压釜评价装置流程图

### 1.3 5 t/a 高碳醇模式试验

烯烃经预热器用泵打入 3 个串联反应器与催化剂、合成气混合反应生成醇。反应液经气液分离器



1—再生器;2,3,4—反应器;5—分离器;6—原位红外仪;7—高位槽;  
8—薄膜蒸发器;9—冷凝器;10—真空罐;11,12—催化剂储罐;  
13—产品罐;14—高压釜;15—烯烃泵;16—泵

图 2 5 t/a 羰基合成模式评价装置工艺

(上接第 47 页)

## 4 结语

通过分析废酯液中各组分在水中的溶解度特性和共沸特点,设计了分两步完成废酯液中分离生产醋酸乙酯的流程。确定初始的分离方案,利用计算机模拟分离过程,依据总费用最小来优化操作条件和塔设备参数,确定分离条件和设备。模拟计算结果表明:采用 2 个塔分离流程可有效分离生产合格品醋酸乙酯,年收益达 500.1 万元。

对于混合物的分离,可以根据混合物溶解特性的差别,首先采用溶剂进行分离,从而简化后续分离过程的难度,文中的水洗分离过程减少了后续塔分离中酸性物质的腐蚀作用,同时也降低了分离的总

后,进入薄膜蒸发器,分离循环催化剂与粗醇。循环催化剂用泵打入再生器进入循环反应系统。5 t/a 羰基合成模式评价装置工艺见图 2。

以蜡裂解烯烃为原料,用国产钴盐催化剂 LB-901 与 RM-17 配位体作为催化剂,在与工业装置相同或相近的工艺条件下进行试验,并与长链烷烃脱氢烯烃性能进行对比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烯烃原料色谱分析数据

烯烃原料色谱分析数据见表 1。

表 1 烯烃原料色谱分析数据 质量分数/%

组分名称	蜡裂解烯烃	长链烷烃脱氢烯烃
C <sub>12</sub> 烷烃	0.000	0.350
C <sub>12</sub> 烯烃	0.193	0.252
C <sub>13</sub> 烷烃	5.486	3.560
C <sub>13</sub> 烯烃	44.991	55.917
C <sub>13</sub> 正构 α-烯烃	41.626	37.219
C <sub>14</sub> 烷烃	2.476	1.813
C <sub>14</sub> 烯烃	42.597	31.656
C <sub>14</sub> 正构 α-烯烃	40.534	12.380
C <sub>15</sub> 烷烃	2.7472	0.066
C <sub>15</sub> 烯烃	0.640	0.000
C <sub>16</sub> 烷烃	0.011	0.000
未知组分	0.860	6.900
C <sub>12-15</sub> 烷烃	10.450	5.790
C <sub>13-14</sub> 烯烃	87.220	87.570
C <sub>12-15</sub> 烯烃	88.420	87.830

负荷量。分离一个可形成多个共沸物的体系时,研究整个分离体系所有可能形成的共沸物的组成、沸点,有助于分离方案的确定。同时,利用计算机模拟分离流程,可以对多种工况进行计算,便于优化对比,节省了研究的时间和精力。

### 参考文献

- [1] 李江石,王洪刚. 醋酸及其衍生产品的生产消费概况[J]. 辽宁化工, 1998, 27(3): 132 - 134.
- [2] 何洋. 醋酸乙酯反应塔负荷研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
- [3] 邱学青,蔡进团,徐清才,等. 醋酸乙酯提纯新方法研究[J]. 化学工程, 1997, 25(1): 41 - 45.
- [4] 管国锋,万辉. 过程模拟软件 ASPENPLUS 在醋酸-水体系共沸精馏过程中的应用[J]. 石油化工, 2003, 32(增刊): 871 - 873.
- [5] Tedder D W, Rudd D F. Parametric studies in industrial distillation[J]. AIChEJ, 1978, 24(2): 303 - 323. ■