

乙酸乙酯反应精馏新工艺的研究进展

李柏春*, 肖连杰, 张文林

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要:总结了反应精馏生产乙酸乙酯的新工艺。介绍了反应精馏-萃取耦合、反应精馏-膜渗透蒸发、隔壁塔反应精馏、反应精馏联产乙酸乙酯/乙酸丁酯、立体催化精馏塔生产乙酸乙酯5种新工艺过程,并进行了对比分析,指出各自的优缺点,最后对其发展前景进行了展望。

关键词:乙酸乙酯;反应精馏;工艺

中图分类号: TQ225.24

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0040-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.05.011

Research progress of new technology for ethyl acetate reaction distillation

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

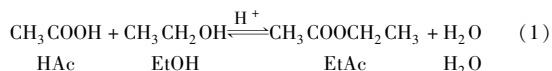
(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Several new kinds of reaction distillation for the production of ethyl acetate are summarized. Five new process including reaction-extraction distillation, membrane for pervaporation-assisted esterification reactor, reactive dividing wall column, reaction-distillation and catalytic rectification tower are analyzed and compared. The advantages and disadvantages of each process are pointed out. Finally, the prospects in this field are also outlooked.

Key words: ethyl acetate; catalyst distillation; process

乙酸乙酯是一种重要的有机溶剂和化工基本原料,因其具有优异的溶解性及快干性而用途广泛。它是一种非常重要的精细有机化工原料和极好的工业溶剂,我国主要应用于涂料油漆、制药领域、涂料黏合剂、油墨纤维素、人造香精药物和有机酸的生产中,消耗量占全球乙酸乙酯生产总量的55.5%^[1]。

乙酸和乙醇在酸性催化剂条件下反应生成乙酸乙酯和水,该反应为可逆反应,受平衡转化率的影响,方程式如式(1)所示:



反应精馏生产乙酸乙酯是通过反应精馏塔将化学反应和精馏相结合的操作,产物乙酸乙酯和水连续移出反应体系,打破了化学平衡的影响,提高了酯化过程的选择性和收率,降低了能耗和设备投资^[2]。但是其二元或三元共沸物乙酸乙酯-水、乙酸乙酯-乙醇、乙酸乙酯-乙醇-水很难用反应精馏工艺分离得到高纯度的乙酸乙酯,国内外许多学者致力于开发新型反应精馏工艺以解决这个问题。本文中归纳介绍了5种乙酸乙酯生产新工艺过程,并对各工艺的优缺点进行了评价。

1 反应精馏-萃取耦合过程合成乙酸乙酯工艺

人们对乙酸乙酯反应体系进行萃取研究,期望

通过萃取打破共沸物系。Brandt等^[3]研究了乙酸乙酯反应体系中4种物质的气液平衡,得到的实验数据与UNIQUAC模型吻合良好,该研究为萃取精馏提供了基础探索。李春利等^[4]用复合有机溶剂间歇萃取精馏分离乙酸乙酯-乙醇体系,可得到塔顶产品中质量分数为99.52%的乙酸乙酯。顾正桂等^[5]从分子间力的角度出发考察了12类溶剂的萃取效果,得到分离乙酸乙酯和水较为合适的萃取剂有多元醇、水、羧酸、胺类及酮。黄长江等^[6]研究了加盐萃取乙酸乙酯-乙醇-水体系的过程。邱学青等^[7]用萃取液CM、CL提纯乙酸乙酯,在一定萃取比下经过三级萃取得到有机相中乙酯为98.8%,该反应精馏-萃取联合过程生产乙酸乙酯基本流程如图1所示。

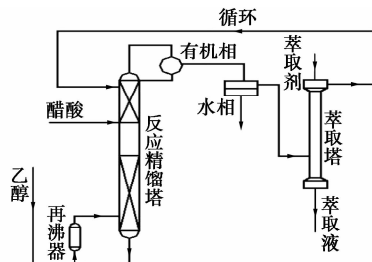


图1 反应精馏-萃取联合过程生产乙酸乙酯基本流程

此种将反应精馏和萃取的联合过程是将反应精

馏塔顶分层后的有机相进入萃取塔进行萃取移走共沸物中的水,萃取后得到较高纯度的乙酸乙酯部分回流继续以共沸物的形式带出反应生成的水,部分采出进一步精制得到高纯乙酯。该工艺虽然提高了乙酸乙酯的纯度但是增加了流程和操作的复杂性,不仅没有降低过程的能耗而且又增加了萃取塔和萃取剂回收塔,该过程至少需要4个塔才能得到高纯的乙酸乙酯,过程的能耗并没有因为增加萃取单元操作而降低。

2 反应精馏-膜渗透蒸发合成乙酸乙酯工艺

渗透蒸发膜分离^[8-10]主要应用于共沸或近沸物溶液体系的分离、有机物溶液的脱水、水中微量有机物脱除等,它是20世纪90年代重点发展的膜分离过程之一。国内外的研究学者对渗透蒸发膜应用于反应精馏过程做了大量的研究,精馏过程与膜分离相结合强化了反应精馏过程的分离。Guo等^[11]制备了带有催化活性基因的聚合物制备的复合催化膜对渗透膜连续制备乙酸乙酯进行了研究,乙酸的转化率达到95.4%,获得了较高的平衡转化率。Figueiredo等^[12]将Amberlyst-15Wet小颗粒附着在PVA膜上进行自催化反应渗透蒸发实验,乙酸乙酯的转化率达到60%。袁海宽等^[13]实验过程中使用了渗透汽化复合膜,考察了配料比及膜类型等因素对工艺过程的影响,乙醇的转化率为90%,乙酸乙酯的质量分数为97%。温馨^[14]选用催化空纤维膜为填料实现PV-RD耦合过程,乙酸的转化率达到87%。Lv等^[14]建立如图2所示的流程,醋酸在催化精馏塔的上部进料,乙醇在塔的下部进料,两进料口中间为催化反应段,装填催化剂。控制酸醇摩尔比,将乙醇完全反应,在塔釜流出的液体利用PVA膜的透水性将水从下部再沸器移走回收醋酸,回收后的醋酸与原料醋酸混合再进入反应塔继续反应。该流程将乙醇的转化率提高到85.6%,不仅提高了转化率而且降低了能耗,将水从塔釜移出。

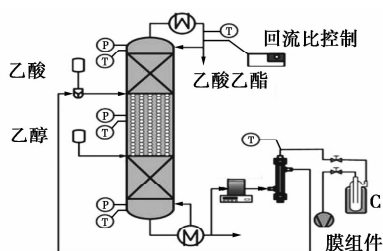


图2 反应精馏-膜渗透蒸发耦合基本流程

利用膜渗透蒸发将平衡反应过程的水连续地移

出体系既可使平衡反应朝着有利的方向进行,又可大大加速反应过程,提高反应效率与产率,但是反应精馏-膜渗透蒸发的工业应用过程存在着膜成本高、膜易受污染、使用寿命周期短等问题,限制了其大规模工业化的过程。

3 隔壁塔反应精馏合成乙酸乙酯工艺

隔壁塔不仅能应用于共沸精馏^[16]、萃取精馏^[17],也能应用于反应精馏^[18]过程,对于将反应与隔壁塔的结合备受国内外学者关注,通常利用1个塔就能完成反应和分离过程。Hernández等^[19]利用Aspen Plus软件对反应精馏隔壁塔合成乙酸乙酯进行稳态及动态模拟并实验研究隔壁塔的水力学及稳态操作。杨德连等^[20]用Aspen Plus软件进行隔壁塔反应精馏合成乙酸乙酯的工艺流程模拟,模型如图3。塔内部设置一垂直板为隔壁,其下部右侧隔板底端与塔身封闭,隔壁左侧、隔壁以下及塔釜填装有固体催化剂酸性阳离子交换树脂,该装置被分割成5个区域。原料乙酸与乙醇按照一定配比由塔釜上部空间进入隔壁塔内,在反应段及塔釜下部存在催化剂处反应生成乙酸乙酯和水,塔顶气相经冷凝分相后,水相排出系统促进反应正向进行,粗酯相作为回流打入塔顶,区域底部得到高纯度乙酸乙酯产品,塔底无出料。乙酸的转化率可达到99.9%,在塔中部采出质量分数为99.9%的乙酸乙酯。

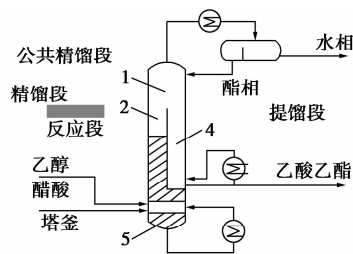


图3 乙酸乙酯隔壁塔反应精馏基本流程

催化精馏隔壁塔与常规反应精馏合成乙酸乙酯流程对比,既可节省再沸器能耗,又能有效降低设备及操作费用,1个塔完成了反应和分离过程。这是极具潜力的工艺过程,但是目前仍停留在模拟阶段,还没有关于隔壁塔反应精馏制备乙酸乙酯工业化的报道。

4 乙酸乙酯与乙酸正丁酯的联产工艺

乙酸乙酯与乙酸正丁酯的联产利用了乙酸正丁酯的带水能力比乙酸乙酯带水能力强,将水以共沸物的形式从反应塔顶移出反应体系,2个反应同时在反应精馏塔中进行。常温常压下乙酸乙酯体系的共沸

物如表 1^[21], 乙酸正丁酯体系的共沸物如表 2^[21]。

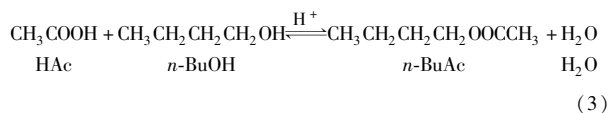
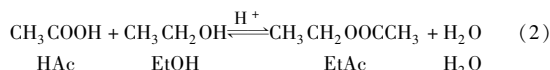
表 1 乙酸乙酯常压下共沸物数据

共沸物	摩尔分数/%			温度/K
	水	乙醇	乙酸乙酯	
乙醇-水	9.85	90.15	0.00	351.33
乙酸乙酯-乙醇	0.00	45.87	54.13	344.58
乙酸乙酯-水	31.23	0.00	68.77	343.52
乙酸乙酯-乙醇-水	28.89	14.23	56.88	343.10

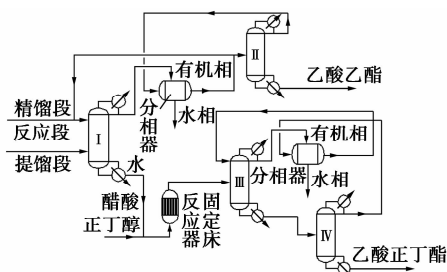
表 2 乙酸正丁酯常压下共沸物数据

共沸物	摩尔分数/%			温度/K
	水	正丁醇	乙酸正丁酯	
醋酸正丁酯-水	0.701	0.00	0.299	364.07
正丁醇-水	0.753	0.247	0.000	366.91
正丁醇-乙酸正丁酯	0.000	0.773	0.227	390.00
正丁醇-乙酸正丁酯-水	0.703	0.073	0.224	363.98

合成乙酸乙酯及乙酸正丁酯的反应方程式如下:



Tian 等^[22] 采用 Aspen Plus 软件建立了乙酯与正丁酯联产四塔流程, 其流程图如图 4 所示, 乙酸在反应段上部进料, 乙醇在反应段下部进料, 在反应段反应生成乙酸乙酯和水。共沸物经过分相后酯相进入精制塔精制得到高纯的乙酸乙酯; 塔釜未反应的乙酸进入固定床反应器与正丁醇反应生成乙酸正丁酯和水, 经过 2 个塔的精制在第二个精制塔塔釜得到纯的乙酸正丁酯。该过程没有充分利用醋酸正丁酯的带水能力优于醋酸乙酯这一特点, 机械地将 2 种生产酯的工艺流程结合在一起, 大部分的水在 III 塔分相器中才移出体系。



I 塔—乙酸乙酯酯化塔; II 塔—精制塔;

III 塔—乙酸正丁酯酯化塔; IV 塔—正丁酯精制塔

图 4 乙酸乙酯/乙酸正丁酯联产过程基本流程 1

Wu 等^[23] 用 Aspen Plus 软件建立乙醇和正丁醇与醋酸在 1 个塔内酯化优于以上流程, 其流程如

图 5, 利用乙酸正丁酯的带水能力比乙酸乙酯的带水能力强这一特性将 2 个反应结合到 1 个塔, 塔釜得到质量分数为 99% 的醋酸正丁酯, 塔顶将生成的水以 2 种酯共沸物的形式从塔顶带出反应体系, 进入分相器移走水分促进反应向正方向移动, 粗酯进入醋酸乙酯精制塔, 塔釜得到质量分数为 99% 的乙酸乙酯。利用 2 个塔完成了乙酸乙酯与乙酸正丁酯的联产, 而且可以根据市场的需求及时调整乙酸乙酯与乙酸正丁酯的产量。目前还未见乙酸乙酯/乙酸正丁酯联产的工业报道。

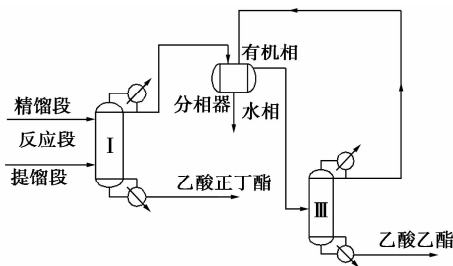
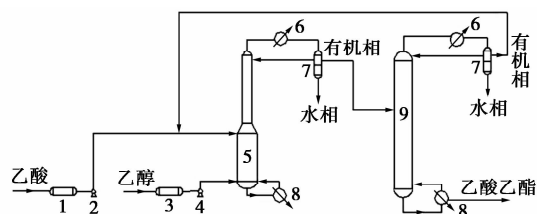


图 5 乙酸乙酯/乙酸正丁酯联产过程基本流程 2

5 立体催化精馏塔生产乙酸乙酯工艺

立体催化精馏塔^[24] 是一种新型的催化精馏塔, 由河北工业大学化学工程研究所研制。高效大通量立体传质塔板经过改良后将强酸型阳离子交换树脂以树脂框的形式装在塔板上构成立体催化精馏塔板^[25]。李柏春等^[26] 对某浓硫酸催化生产乙酸乙酯工艺进行了改造, 应用立体催化精馏塔合成乙酸乙酯进行了中试试验, 新工艺流程如图 6 所示。试验塔塔径为 $\phi 600/\phi 1\ 000$, 精馏段塔径 $\phi 600$, 内装陶瓷规整填料, 填料高 11 m; 催化精馏段塔径为 $\phi 1\ 000$, 内装 7 层高效立体催化精馏塔板 SRST。醋酸从反应段上部进料, 乙醇在其下部进料, 回流比控制在 3.5 ~ 4.5。乙酸乙酯催化精馏塔塔釜不采出为这一流程的一大特点, 控制塔釜醋酸的质量分数为 60% ~ 80% 来提高体系中乙醇的转化率, 以免大量乙醇从塔顶蒸出影响乙酸乙酯和水分相; 有机相中的粗酯质量分数为 84% ~ 92%, 乙酸质量分数低于 0.003%, 优于原工艺中以浓硫酸为催化剂, 在塔顶得到质量分数为 89.8% 的粗酯; 粗酯相部分采出进入乙酸乙酯精制塔分离, 精制塔顶得到三元共沸物进入分相器分相后粗酯相与乙酸进料混合进入反应塔, 塔釜得到质量分数为 99.5% 以上的精乙酯。该催化精馏工艺简单易操作, 可长期连续稳定生产, 乙酸乙酯产量 4 000 t/a, 超过原有装置 2 500 t/a 的

生产能力,并用新型阳离子交换树脂代替了污染严重的浓 H_2SO_4 作为催化剂,特有的立体催化塔板解决了阳离子交换树脂装填的问题,使反应和分离实现在塔板上的耦合。



1—乙酸储罐;2—乙酸进料泵;3—乙醇储罐;4—乙醇进料泵;
5—催化精馏塔;6—冷凝器;7—分相器;8—再沸器;9—精制塔

图6 乙酸乙酯生产流程

6 结论

我国是乙酸乙酯消耗大国,若能开发一种降低乙酸乙酯生产成本的工艺,将促进乙酸乙酯更广泛的应用。综上所述,反应精馏-萃取耦合过程不仅增加了单元操作而且也增加了生产能耗,流程操作更加复杂,不是最优的工艺过程;反应精馏-膜渗透蒸发耦合利用渗透技术将反应生成的水从塔釜移出,打破平衡降低了能耗,但是膜成本高、膜易受污染是其需要解决的问题;立体催化精馏塔生产乙酸乙酯流程简便易操作,污染小,高效传质塔板在催化精馏过程中显示了其独特优势,有效解决了催化剂的装填问题,真正实现了反应和分离过程的耦合。隔壁塔应用于乙酸乙酯的生产是一个新突破;乙酸乙酯/丁酯的联产过程也极具潜力,可以根据市场的需求及时调整二者的产量。以上2种工艺流程仍停留在初步探索阶段,有待进一步研究。

参考文献

[1] 李玉芳,伍小明.我国醋酸乙酯合成技术研究进展及市场分析[J].上海化工,2014,39(8):39-43.
[2] 杜长海,孙德,贺岩峰,等.催化精馏过程制备乙酸乙酯的研究[J].现代化工,2006,26(s2):163-165,167.
[3] Brandt S,Horstmann S,Steinigeweg S, *et al.* Phase equilibria and excess properties for binary systems in reactive distillation processes. Part II. Ethyl acetate synthesis[J]. Fluid Phase Equilibria, 2014,3(76):48-54.
[4] 李春利,李莉洁,方静.复合溶剂间歇萃取精馏分离乙酸乙酯-乙醇物系[J].石油化工,2010,39(11):1232-1235.
[5] 顾正桂,职慧珍,马正飞,等.复合萃取精馏分离乙酸乙酯-乙醇-水的研究[J].计算机与应用化学,2005,5(6):58-60.
[6] 黄长江,崔宝实,杨志才.反应精馏法提纯乙酸乙酯的研究[C].天津:第三届全国传质与分离工程学术会议,2002.
[7] 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):43-46.

[8] Yuan H K,Zhou Y, Ren J. Pervaporation dehydration of ethyl acetate aqueous solution using the doubly modified polyvinyl alcohol (PVA) composite membrane [J]. Polymer Bulletin, 2014, 71 (10):2571-2590.
[9] 许振良,袁海宽,程亮.中空纤维渗透汽化复合膜强化乙酸乙酯酯化脱水的研究[C].北京:推广新膜技术应用,发挥清洁工艺优势,节能降耗,保护环境——新膜过程研究与应用研讨会,2008.
[10] Wu K. An efficient two-phase reaction of ethyl acetate production in modified ZSM-5 zeolites [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 257(1):33-42.
[11] Guo S, He B, Li J, *et al.* Esterification of Acetic acid and ethanol in a flow-through membrane reactor coupled with pervaporation [J]. Chemical Engineering & Technology, 2014, 37(3):478-482.
[12] Figueiredo KCdS, Salim VMM, Borges CP. Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors [J]. Catalysis Today, 2008, 13(35):809-814.
[13] 袁海宽,许振良,马晓华,等. PVA-PFSA/PAN 渗透汽化膜强化乙酸乙酯酯化脱水及工艺过程模拟 [J]. 华东理工大学学报:自然科学版, 2009, 39(2):174-179.
[14] 温馨. 催化与渗透汽化中空纤维复合膜强化乙酸乙酯生产的研究 [D]. 上海:华东理工大学, 2014.
[15] Lv B, Liu G, Dong X, *et al.* Novel reactive distillation-pervaporation coupled process for ethyl acetate production with water removal from reboiler and acetic acid recycle [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(23):8079-8086.
[16] Kiss A A. Novel applications of dividing-wall column technology to biofuel production processes [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2013, 88(8):1387-1404.
[17] Asprien N, Kaibel G. Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010, 49(2):139-146.
[18] Kiss A A, Suszwalak D J P C. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 12(86):70-78.
[19] Hernández S, Sandoval-Vergara R, Barroso-Muñoz F O, *et al.* Reactive dividing wall distillation columns: Simulation and implementation in a pilot plant [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2009, 48(1):250-258.
[20] 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,2009,26(7):889-892.
[21] Tavan Y, Hosseini S H. Design and simulation of a reactive distillation process to produce high-purity ethyl acetate [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44(4):577-585.
[22] 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.
[23] Wu Y C, Lee H Y, Tsai C Y, *et al.* Design and control of a reactive-distillation process for esterification of an alcohol mixture containing ethanol and *n*-butanol [J]. Computers & Chemical Engineering, 2013, 11(57):63-77.
[24] 李柏春,李春利,于文奎,等.立体催化精馏塔板:CN,1895715[P].2007-01-17.
[25] 李柏春,段贵贤,方静,等.立体催化精馏塔板流体力学性能的研究[J].河北工业大学学报,2009,30(2):63-68.
[26] 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. ■