

## 工艺与设备

# 含水混酸的酯化分离试验

朱红梅<sup>1</sup>, 李明亮<sup>1</sup>, 章继龙<sup>2</sup>

(1. 中国石化扬子石油化工股份有限公司 HSE 部, 江苏 南京 210048;  
2. 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 基于中国石化扬子石化公司化工厂醋酸装置产生大量的含水甲酸、乙酸副产品, 通过试验将含水混酸进行酯化、分离, 得到符合工业品规格的甲酸乙酯、乙酸乙酯。试验确定酯化塔回流比为 3:1, 乙醇分批次加入, 乙醇实际投入量与理论量的比为 1.2。酯化分离结果: 甲酸乙酯的单程收率 89.5%, 纯度大于 97%, 乙酸乙酯的单程收率 80.1%, 纯度大于 97%。

**关键词:** 含水混酸; 酯化; 分离; 甲酸乙酯; 乙酸乙酯

中图分类号: TQ028.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)05-0047-03

## Esterification separating experiment in mixed acid containing water

ZHU Hong-mei<sup>1</sup>, LI MING-liang<sup>1</sup>, ZHANG Ji-long<sup>2</sup>

(1. HSE department, Yangzi Petrochemical Company Ltd., SINOPEC, Nanjing 210048, China; 2. Environmental School of Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** There is a large quantity of hydrous mixed acid which include methanoic acid and acetic acid in the acetic acid production unit of Yangzi Petrochemical Company Ltd., SINOPEC. The hydrous mixed acid is to be esterified and separated to get ethyl formate and acetic ester qualified with the specification of commercial product through experiment. The results indicated that the optimal reflux ratio of esterification tower was 3:1, while the ratio of real input and theoretical input of ethanol was 1.2. The results after esterification and separation indicated that the ratio of single-pass ethyl formate recovery was 89.5% with a purity of more than 97%, and ratio of single-pass acetic ester recovery, 80.1%, with a 97% purity.

**Key words:** hydrous mixed acid; esterification; separation; ethyl formate; acetic ester

中国石化扬子石化公司化工厂醋酸装置生产能力为 9 万 t/a, 是 60 万 t/a 对苯二甲酸的配套装置。醋酸生产过程中每年产生 1 200 t 含水甲酸、乙酸的混酸副产品。目前, 该混合物直接进行使用, 主要用于制造防水剂、低隔离剂等, 但应用范围不广, 且产品价格低廉。根据充分利用清洁生产资源和环保的要求, 混酸需综合利用才能进一步提高其经济效益和使用价值。综合利用混酸的方法一般是先将混合物脱水, 再进行分离, 制得基本化工原料乙酸, 此方法虽然可用, 但甲酸有较强的腐蚀性, 对塔设备耐酸性要求高。笔者通过将混酸酯化、脱水、分离, 制成甲酸乙酯、乙酸乙酯, 该工艺简单, 易于控制, 回收产品纯度高。

## 1 试验方法

### 1.1 工艺流程

在催化剂作用下, 混酸和加入的乙醇在酯化精馏塔内发生酯化反应, 分离后得到混酯和釜液(水

相, 回收酯后弃去), 混酯进入分离精馏塔, 进一步分离为甲酸乙酯、乙酸乙酯和中间过渡馏分。工艺流程示意图如图 1 所示。

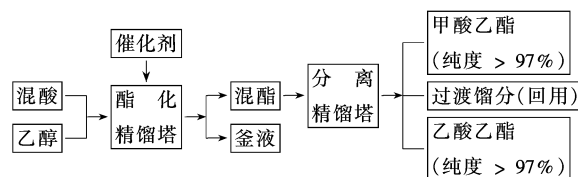


图 1 工艺流程图

该试验所用酯化精馏塔和分离精馏塔装置均为填料塔。酯化精馏塔容积 4 m<sup>3</sup>, 填料体积 3.2 m<sup>3</sup>, 理论塔板数为 16, 真空镀银分馏柱, 漏斗式电磁控制器控制回流比; 分离精馏塔容积 6 m<sup>3</sup>, 填料体积 4.8 m<sup>3</sup>, 理论塔板数为 21, 漏斗式电磁控制器控制回流比。

### 1.2 分析方法及仪器

分析方法: 液相色谱法分析甲酸、乙酸、甲酸乙酯、乙酸乙酯的含量; 按照 GB/T 12717 (色度测定

法)分析产品色度及测定蒸发残渣;按 GB 6283(化工产品中水含量的测定)分析产品中水的含量。

仪器:岛津高效液相色谱仪 LC-10A,附岛津 XLASS-LC10 色谱工作站;岛津-10A 型紫外可见检测器。

## 2 试验参数分析

### 2.1 酯化精馏塔回流比的确定

选用回流比(1~4):1 进行条件试验,进料混酸共 5 kg,经分析其中含有甲酸质量分数为 13.9%,乙酸质量分数为 71.4%,水质量分数为 13.8%,杂质质量分数为 0.9%;所用乙醇质量为 4.13 kg,催化剂(浓硫酸,密度 1.84 g/mL)用量为 0.4 kg。产品酯化效果与回流比关系如表 1 所示。

表 1 酯化效果与回流比关系表

回流比	出料质量/kg			
	甲酸乙酯	乙酸乙酯	水	乙醇
1:1	1.18	6.32	0.92	1.37
2:1	1.39	6.75	0.71	0.93
3:1	1.49	7.30	0.47	0.44
4:1	1.53	7.39	0.43	0.41

由表 1 可知,随着回流比的增大,馏出液中甲酸乙酯、乙酸乙酯的含量也增大,而水及乙醇含量逐渐减少。当回流比为 3:1 和 4:1 时,馏出液中各组分的变化较小。因此,在进行酯化试验时,酯化回流比选择为 3:1。

### 2.2 乙醇加入量的影响

表 2 乙醇的加入量与酯化率的关系

乙醇实际加入量/ 理论量	甲酸乙酯		乙酸乙酯	
	质量/kg	酯化率/%	质量/kg	酯化率/%
1.0	1.09	97.3	4.17	79.6
1.1	1.08	96.4	4.43	84.5
1.2	1.10	98.2	4.93	94.1
1.3	1.11	99.1	4.98	95.0
1.4	1.11	99.1	4.95	94.5

混酸和催化剂的加入量和上述试验相同;乙醇加入量按同理论量(酯化反应完全时乙醇的加入量)

比值 1.0~1.4 变化,试验酯化率的结果如表 2 所示。由表 2 可知,随着乙醇加入量的增加,甲酸乙酯的酯化率变化较小,这是因为甲酸易酯化,首先生成甲酸乙酯;乙酸乙酯的酯化率随着乙醇加入量的增加而增加。但当乙醇实际加入量与理论量的比值大于 1.2 时,乙酸乙酯的酯化率变化不大,因此酯化试验选择乙醇实际加入量与理论量的比值为 1.2。

### 2.3 乙醇加入方式的选择

混酸和催化剂的加入量和上述试验相同,乙醇分批次加入,分别选用乙醇一次加入量与理论量的比为 0.2~1.2。结果如表 3 所示。

表 3 乙醇加入方式与馏出液含醇量的关系

	乙醇一次加入量/理论量					馏出液中乙醇质量/kg
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	
1.2	0	0	0	0	0	0.16
1.0	0.2	0	0	0	0	0.13
0.8	0.4	0	0	0	0	0.10
0.6	0.6	0	0	0	0	0.09
0.4	0.4	0.4	0	0	0	0.06
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.04

由表 3 可知,当乙醇一次加入时,馏出液中乙醇含量最多,由于乙醇和水互溶,造成分层困难,酯产率降低。因此,乙醇分批加入,每次加入的乙醇量越少,馏出液中乙醇含量越小,考虑到反应时间等因素,每次加入乙醇量应为理论加入量的 20%较为合适。

## 3 试验结果

### 3.1 混酸酯化结果

在酯化塔中加入从化工厂醋酸装置脱水塔取出的混酸、催化剂(加入量为混酸质量的 5%~10%)和乙醇。乙醇分批加入,每次加入的乙醇为理论加入量的 20%,加热进行酯化反应 6~8 h。当反应达到平衡后,控制回流比为 3:1,塔顶蒸馏温度小于 77℃,甲酸乙酯、乙酸乙酯和水从塔顶馏出(将反应生成的水和酯及时蒸出可促使反应向酯化反应方向进行)。当塔顶控制温度低于 77℃,馏出物减少时,再加入另一批乙醇。直至反应结束。乙醇最终加入量为理论加入量的 120%。收集馏出液(含甲酸乙酯、乙酸乙酯、水、醇等),混酸酯化结果如表 4 所示。

(上接第 46 页)

- [3] 刘厚全,晏懋肃.环氧氯丙烷和环氧丙烷副产物的综合利用[J].化工环保,1994,14(3):144-147.
- [4] 陈怀九,何家法,余杰,等.1,2-二氯丙烷和 1,3-二氯丙烷混合物氯化新工艺[J].石油化工,1993,22(9):605-610.
- [5] 刘慧森.DD 混剂合成环氧树脂固化剂的研究[D].上海:华东理

工大学,2003.

- [6] 成本诚.1,2-二氯丙烷的性质和应用[J].湖南化工,1990(2):3-5.
- [7] 沈海琴.环氧丙烷生产中副产物 1,2-二氯丙烷的综合利用[J].化学推进剂与高分子材料,1998(3):5-9.
- [8] 吴德和,金轩早,王华强.丙烯酸烯丙酯的合成[J].化学世界,1990(10):446-448. ■

表4 混酸酯化结果

混酸 质量/ kg	进料						出料(混酯)			釜液 质量/ kg	甲酸酯 化率/ %	乙酸酯 化率/ %	
	混酸组成质量分数/%				乙醇质量/ kg	硫酸质量/ kg	产物组成质量分数/%						
	甲酸	乙酸	水	杂质			甲酸乙酯	乙酸乙酯	杂质				出料质量/ kg
5	13.90	71.4	13.8	0.90	4.13	0.4	16.2	72.6	11.2	6.87	2.66	99.0	95.1
10	13.90	71.4	13.8	0.90	8.25	0.8	15.3	72.6	12.1	13.59	5.46	92.7	94.2
5	17.20	72.2	9.8	0.80	4.22	0.4	19.1	67.4	13.5	7.24	2.38	99.8	92.1
10	17.20	72.2	9.8	0.80	8.16	0.4	17.5	70.0	12.5	14.55	4.01	92.2	96.2
6	9.98	62.9	25.6	1.52	3.96	0.2	12.1	72.0	15.9	7.35	2.85	93.4	95.6
10	9.98	62.9	25.6	1.52	6.60	0.4	12.1	72.2	15.7	12.33	4.85	91.4	94.7
5	5.08	63.9	30.7	0.32	3.12	0.2	6.7	75.0	18.3	5.67	2.65	93.4	90.9
10	5.08	63.9	30.7	0.32	6.24	0.4	7.0	75.6	17.4	11.50	5.14	98.2	92.7

试验结果表明:利用扬子石化公司化工厂醋酸生产中的副产物(含水混酸)为原料,在催化剂的作用下与乙醇进行酯化反应,当水质量分数小于30%时,酯化反应进行充分,甲酸、乙酸的酯化率均大于90%。

### 3.2 成品甲酸乙酯的分离结果

在酯化后馏出液中加入饱和碳酸钠溶液洗涤除去酸性物质,试验直至无二氧化碳气体产生为止。用饱和食盐水(加入量为馏出液质量的5%)洗涤,再用饱和氯化钙溶液(加入量为馏出液质量的10%)洗涤,除去未反应的乙醇,分离出的酯层用无水硫酸钠干燥。

将干燥后的混酯(含甲酸乙酯、乙酸乙酯及少量的水)加入分离塔中分离、加热,全回流3h,当塔中汽液达到平衡后,控制塔顶温度小于53.9℃,回流比为6:1,收集甲酸乙酯馏分,得到成品甲酸乙酯。分离后成品甲酸乙酯的纯度和收率如表5所示。

表5 成品甲酸乙酯的纯度和收率

进料量/kg			出料甲酸乙酯		
甲酸乙酯	乙酸乙酯	杂质	纯度/%	质量/kg	收率/%
0.81	3.63	0.56	99.3	0.74	89.7
1.53	7.26	1.21	99.2	1.44	86.7
0.96	3.37	0.68	97.7	0.91	93.0
1.75	7.00	1.25	97.8	1.73	88.9
0.61	3.60	0.80	98.2	0.60	89.9
1.21	7.22	1.57	98.2	1.19	88.1
0.27	3.00	0.73	98.1	0.25	90.8
0.56	6.05	1.39	97.4	0.52	89.0

试验结果表明,分离出的成品甲酸乙酯纯度大于97%,单程收率为89.5%。

### 3.3 收集过渡馏分

混酯分离出甲酸乙酯后,控制塔顶温度为54.0~72.9℃,回流比为6:1,收集过渡馏分,该过渡

馏分含甲酸乙酯、乙酸乙酯及少量的水等,收集一定量后进行甲酸乙酯、乙酸乙酯的再分离,试验结果如表6所示。

表6 过渡馏分质量 kg

进料量			出料过渡
甲酸乙酯	乙酸乙酯	杂质	馏分质量
0.81	3.63	0.56	0.59
1.53	7.26	1.21	1.05
0.95	3.37	0.68	0.44
1.75	7.00	1.25	1.15
0.61	3.60	0.80	0.69
1.21	7.22	1.57	1.27
0.27	3.00	0.73	0.34
0.56	6.05	1.39	0.80

### 3.4 成品乙酸乙酯的分离结果

混酯分离出甲酸乙酯及过渡馏分后,控制塔顶温度为73.0~77.0℃,回流比为6:1,收集乙酸乙酯馏分,得到成品乙酸乙酯。分离后成品乙酸乙酯的纯度和收率如表7所示。

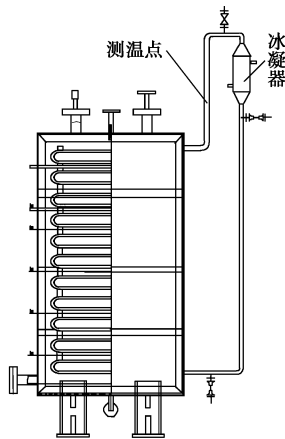
表7 成品乙酸乙酯的纯度和收率

进料量/kg			出料乙酸乙酯		
甲酸乙酯	乙酸乙酯	杂质	纯度/%	质量/kg	收率/%
0.81	3.63	0.56	97.5	3.18	81.3
1.53	7.26	1.21	98.3	6.39	81.6
0.96	3.37	0.68	97.0	3.04	80.8
1.75	7.00	1.25	97.2	5.96	79.7
0.61	3.60	0.80	98.7	2.99	78.4
1.21	7.22	1.57	97.7	6.08	77.9
0.27	3.00	0.73	98.2	2.70	80.6
0.56	6.05	1.39	99.0	5.34	81.2

试验结果表明,分离出的成品乙酸乙酯纯度大于97%,符合工业合格品的质量要求,单程收率平均为80.1%。

(下转第51页)

形状为立方体(80 mm × 770 mm × 2 100 mm),内部装填 110 L 树脂催化剂,催化床层内分布了 18 个测温点,反应器外表面用岩棉隔热。在回路热管蒸汽上升管路上设置了蒸汽温度测量点。



1—热管;2—热管翅片;3—催化床层

图1 热管反应器结构简图

### 1.3 试验方法

反应物料经过计量、预热到一定的温度,从反应器顶部进入催化剂床层进行反应。反应产生的热量通过热管内部介质的相变传递到蛇形回路热管的冷凝器,从而实现对反应器温度的控制。

试验通过改变进料浓度、液相体积空速(LHSV)、进料温度( $T_{in}$ )、冷却水流量,观测床层的温度变化;用气相色谱仪分析反应器出口物料的组成,进而获得反应转化率、产物的选择性。

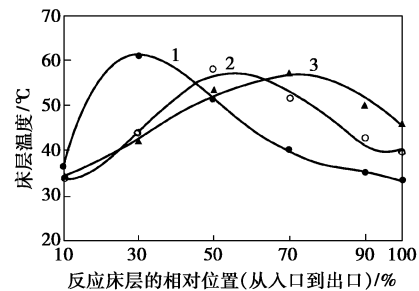
## 2 试验结果与分析

### 2.1 工艺条件变化对床层温度分布的影响

#### 2.1.1 液相体积空速变化对床层温度分布的影响

试验结果如图 2 所示。从图中可以看出,在其

他工艺条件基本不变的情况下,随着液空速的增大,床层热点向出口方向移动;液空速低时,由于反应物料流动线速度小,床层对热管的传热膜系数降低,导致主反应区相对集中在入口段,随着反应的进行,反应物浓度降低,反应速率减慢,形成床层温度逐渐降低的温度序列,有利于反应平衡转化率的提高。

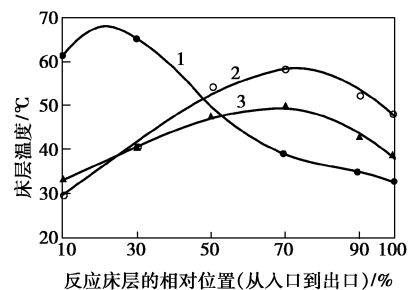


液相体积空速(LHSV)/h<sup>-1</sup>:1—0.94;2—1.38;3—1.88

图2 液空速对床层温度分布的影响

#### 2.1.2 进料温度变化对床层温度分布的影响

如图 3 所示,进料温度太低,达不到反应激活温度,反应速率一直处于缓慢状态;进料温度过高,反应器入口段反应剧烈,反应放热较快,局部床层温升大,容易造成催化剂失活和副产物的生成。



进料温度( $T_{in}$ )/°C:1—42.62;2—25.20;3—30.60

图3 进料温度对床层温度分布的影响

(上接第 49 页)

### 3.5 过渡馏分的再分离

将收集的过渡馏分进行甲酸乙酯、乙酸乙酯的再分离,结果如表 8 所示。

表 8 过渡馏分再分离结果

进料量/kg			出料			
甲酸乙酯	乙酸乙酯	杂质	甲酸乙酯		乙酸乙酯	
			纯度/%	质量/kg	纯度/%	质量/kg
0.28	4.25	0.47	97.3	0.28	98.3	3.10

由试验结果可知:过渡馏分中的甲酸乙酯、乙酸乙酯可以回收,纯度可达到合格品的要求。

## 4 结论

以中国石化扬子石化公司化工厂混酸和乙醇为原料,在催化剂作用下,利用精馏设备,经过酯化分离得甲酸乙酯成品及乙酸乙酯成品,通过试验得出以下结论:

(1)混酸酯化后进行甲酸乙酯、乙酸乙酯分离,分离后甲酸乙酯的纯度大于 97%,单程收率为 89.5%;乙酸乙酯的纯度大于 97%,单程收率为 80.1%。

(2)分离所产生的过渡馏分,经处理后可进一步进行甲酸乙酯、乙酸乙酯分离,所得成品甲酸乙酯和成品乙酸乙酯符合工业品的规格。■