

醋酸甲酯水解催化精馏工艺与固定床工艺的比较

苏文瑞

(福建纺织化纤集团有限公司, 福建 永安 366016)

摘要: 对醋酸甲酯水解的催化精馏工艺和传统的固定床工艺进行比较, 结果表明, 采用催化精馏工艺, 回收车间能耗比固定床工艺节省 27.8%, TQ502 和 TQ505 两塔的处理量增加一倍。

关键词: 醋酸甲酯; 水解; 催化精馏; 固定床

中图分类号: TQ028.3⁺1

文献标识码: A

醋酸甲酯(MeOAc)是聚乙烯醇(PVA)生产中的副产物, 每生产 1 t 的聚乙烯醇大约产生 1.68 t 的 MeOAc. 由于醋酸甲酯在工业上用途有限, 聚乙烯醇生产厂家大多将醋酸甲酯分解为醋酸和甲醇回收利用. 目前多采用阳离子交换树脂催化的固定床水解工艺. 由于 MeOAc 的水解是可逆反应, 且其平衡常数较小($K = 0.14$)^[1], 在水和醋酸甲酯的摩尔比为 1:1 时, MeOAc 的平衡转化率不到 28%, 一般实际水解率只能达 23%到 25%. 大量未水解的 MeOAc 需循环, 加上复杂的分离流程, 故设备投资大, 分离能耗高. 应用催化精馏技术, 可望提高单程转化率, 达到节能降耗的目的. 根据我厂和福州大学化工系对醋酸甲酯水解催化精馏工艺的实验结果, 结合以往工业操作的实际数据, 就催化精馏工艺与固定床工艺作一比较.

1 催化精馏工艺实验结果

中试实验在我集团公司有机分厂进行, 中试塔塔径为 200 mm, 分上下两段. 塔上段为反应精馏段, 内装催化剂填料, 下段为提馏段, 装板波纹填料, 塔顶采用全回流, 水和醋酸甲酯从塔顶进料, 水解产物从塔釜输出. 表 1 给出了典型的实验结果.

表 1 中试实验结果

S_V/h^{-1} ($R_f=2$ $R_m=2.0$)	酯水解 率/%	R_f ($R_V=0.45$ $R_m=2.0$)	酯水解 率/%	R_m ($S_V=0.45$ $R_f=2$)	酯水解 率/%
0.27	56.58	1.13	56.43	1.67	50.41
0.35	61.72	1.75	52.47	2.0	54.85
0.40	58.45	2.0	54.85	2.14	60.58
0.45	54.85	2.5*	/	2.42	58.06

注: 带 * 的为实验方案计划做但因喷淋密度太大无法稳定操作, 未能取得实验结果

以上实验结果表明, 采用催化精馏工艺后, 醋酸甲酯的水解率大幅度提高, 均达到 50% 以上. 在水酯比为 2, 回流进料比为 2, 空速达 0.35 时, 醋酸甲酯水解率可达到 61.72%. 即使将空速提高到 0.45, 酯水解率仍可达到 54.85%.

收稿日期: 1999-10-18

作者简介: 苏文瑞(1946-), 男, 高级工程师.

2 与固定床工艺的比较

2.1 物料衡算与设备处理能力

回收醋酸甲酯的固定床水解工艺流程如图1所示。来自醇解车间的醇解液经共沸精馏塔 TQ501 精馏，釜液送 TQ504 回收甲醇和醋酸钠，塔顶馏出液——醋酸甲酯与甲醇共沸物先经过萃取精馏塔 TQ502 以水为溶剂进行萃取精馏，含甲醇 > 20.0% 的甲醇水溶液由塔釜输出往 TQ503 塔精馏回收甲醇，TQ502 塔顶馏出的醋酸甲酯和水的共沸物送入水解塔 SB502 再加水进行水解，水解率约为 23.0%。水解液进入 TQ505 塔精馏，塔釜稀醋酸送入醋酸塔 TQ506 浓缩回收醋酸，塔顶馏出的醋酸甲酯和甲醇混合物送回 TQ502 循环回收。采用催化精馏水解工艺回收醋酸甲酯，则用催化精馏水解塔代替 SB502。由于催化精馏水解工艺主要影响 TQ502、SB502 和 TQ505 的物料和热量平衡，所以只考虑该 3 个设备组成的系统。以年产一万吨 PVA 的规模为计算基准，催化精馏工艺以空速为 0.40，水酯比为 2.0，回流进料比为 2.0 的实验为例，酯的分解率为 58.45%。

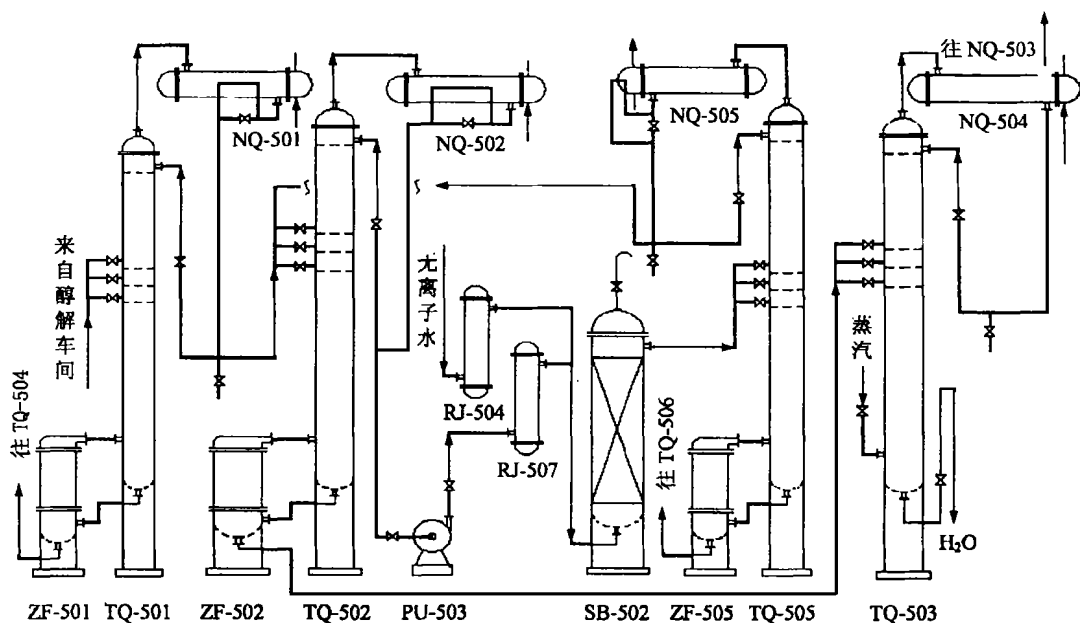


图1 醋酸甲酯回收固定床水解工艺流程图

醋酸甲酯水解过程是具有再循环的连续过程，采用催化精馏工艺和固定床工艺的循环系数分别为：

固定床工艺循环系数： $K_p = 1/x = 1/0.23 = 4.35$ 。

催化精馏工艺循环系数： $K_p = 1/x = 1/0.5845 = 1.71$ 。

可见，催化精馏工艺的循环量比固定床工艺小得多。

表2给出了新旧工艺几个塔的物料处理量的比较。由表2数据可看出，采用催化精馏工艺，TQ502、SB502和TQ505三个设备的处理量均只有固定床水解工艺的一半，而TQ503的处理量也只有旧工艺的65%。这意味着采用催化精馏工艺后原有的这些设备处理能力可提高约一倍。

表 2 新老工艺各设备处理量比较 (单位: kg/h)

设备代号	TQ 502	TQ 503	SB502	TQ 505
老工艺	10 007	7 376. 85	10 489	10 489
新工艺	4 951. 2	4 799. 3	5 336. 5	5 336. 5
新老工艺处理量比	0. 495	0. 65	0. 509	0. 509

2.2 热量衡算与能耗

热量衡算用 AFLOW 软件计算, 焓的计算以 15 °C 为基准, 单位为 kJ/h, 计算结果如表 3 所示.

表 3 新老工艺能耗比较 (单位: GJ/h)

工 艺	TQ 502	SB502	TQ 505	总能耗	节能
老工艺	9. 175 7	0. 638 9	7. 456 5	17. 271 1	
新工艺	4. 622 3	4. 363 4	3. 477 7	12. 463 4	27. 84%

结果表明, 尽管催化精馏工艺的水解塔由于采用了回流而使能耗比固定床工艺高, 但由于水解率大幅度提高, 使循环量大大下降, 因而 TQ 502 和 TQ 505 两塔所承担的处理量大大减少, 能耗也大大降低, 总的能耗还是有较大幅度的下降.

2.3 操作参数和水解指标

表 4 给出了催化精馏塔和固定床水解塔的一些操作参数和水解指标的比较, 由水解指标可看出, 催化精馏工艺由于在反应的同时产物及时分离, 从而强化了反应过程. 此外, 由于塔顶具有回流, 所以可以在较大的进料水酯比下操作, 因此在较高的空速下仍然可达到较高的水解率. 催化精馏工艺的水解率比固定床工艺高出一倍以上, 因此循环量小得多, 而空速又比固定床工艺大一些, 所以催化精馏水解塔处理能力比固定床水解塔大得多, 几乎达到固定床水解塔的 3 倍.

由于稀醋酸的浓缩需消耗大量的能量, 因此水解液的酸水比是水解工艺的一个重要指标. 尽管催化精馏塔的进料水酯比比固定床水解塔高一倍, 但由于水解率也提高了一倍多, 所以水解液酸水比仍可达到 1.3 以上. 此外, 催化精馏工艺的反应温度低于固定床工艺, 催化剂的结碳现象也较固定床少, 催化剂的寿命应当也较长.

表 4 催化精馏塔与固定床水解塔的比较

塔类别	水酯比	S_v / h^{-1}	R_f	单位体积催 化剂处理酯 量/ $m^3 \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$	$T/^\circ C$	酯分解 率 $x/\%$	酸水重量比
固定床水解塔 (老工艺)	0.9 ~ 1.1	0.37	0	0.085 1	64	23	> 1.3
催化精馏塔 (新工艺)	2.0	0.45	2.0	0.246 8	54 ~ 57	54.85	> 1.3

注: 单位体积催化剂处理酯量指不包含循环的酯

3 结语

中试实验结果及计算结果表明, 采用催化精馏技术可大大提高醋酸甲酯单程水解率, 达

到水解率大于 50%，酸水比大于 1.3。由于水解率提高，醋酸甲酯循环量大大下降，回收车间能耗可节省 27.8%，TQ502 和 TQ505 两塔的处理量可增加一倍。因此，催化精馏技术用于醋酸甲酯水解工艺，可取得显著的节能降耗的经济效益。

符号说明：

- K 水解平衡常数
 K_p 循环系数
 R_f 回流进料比
 R_m 进料水酯比
 S_v 空速, h^{-1}
 T 温度, $^{\circ}\text{C}$
 x 醋酸甲酯水解率

参考文献：

- [1] 吉林化学工业公司设计院. 聚乙烯醇生产工艺[M]. 北京: 轻工业出版社, 1975.
[2] 吴燕翔. 醋酸甲酯水解催化精馏工艺中试过程研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1999.

Comparison of catalytic distillation with fixed-bed process in the hydrolysis of methyl acetate

SU Wen-rui

(Fujian Chemical Fiber Plant, Yongan, Fujian 366016, China)

Abstract: The catalytic distillation process for the hydrolysis of methyl acetate was compared with the traditional fixed-bed process. It was demonstrated that the heat consumption of the former is 27.8% less than the latter, and the burden of the distillation columns TQ502 and TQ505 was about half reduced.

Keywords: methyl acetate; hydrolysis; catalytic distillation; fixed-bed