
乙酸乙酯生产工艺的分析

摘 要	1
1 前 言	1
1.1 引 言	1
1.2 乙酸乙酯的用途	2
1.3 生产工艺	2
1.3.1 酯化法	2
1.3.2 乙醛缩合法	3
1.3.3 乙醇脱氢法	3
1.3.4 乙烯/乙酸加成法	3
1.4 国外消费和生产情况	4
1.5 我国消费和生产情况	4
2 工 艺 流 程	6
2.1 工艺流程的确立	6
2.1.1 本文概述	6
2.2 反应原理	6
2.3 工艺流程图	7
3 物 料 衡 算	9
3.1 数据计算	9
3.1.1 本文的数据	9
3.1.2 本文的条件	9
3.1.3 乙醛和产物的指标	9
3.1.4 物料守恒图	10
3.2 物料衡算：一步缩合反应釜	10
3.3 物料衡算：二步缩合反应釜	13
3.4 物料衡算：单效蒸发器	14
4 热 量 衡 算	16
4.1 参考数据	16

4.2 热量衡算：一步缩合反应釜	17
4.3 热量衡算：二步缩合釜	18
4.4 热量衡算：单效蒸发器	19
5 主要设备计算及选型	20
5.1 缩合釜的设计	20
5.1.1 反应釜的设计	20
5.1.2 搅拌装置的设计	23
5.2 单效蒸发器的计算与选型	24
5.2.1 选择理由	24
5.2.2 计算与设计	24
6 辅助设备	27
6.1 泵的选型	27
7 结论	27
参考文献	29
附录	30
工艺流程图	30

摘 要：乙酸乙酯，我们通常看见它是在一些化工原料中，在我们的日常生活中，由此次设计的产物制成的物品，我们可以看到有许多。本论文运用乙醛缩合法生产乙酸乙酯，主要内容是在生产乙酸乙酯的过程中，计算其物料及其热量衡算，还有对反应釜和单效蒸发器的设计，通过查阅书籍以及计算，来确定封头、夹套、筒体、加热室、分离室等相关的参数。

关键词：反应釜；乙酸乙酯；蒸发器；乙醛缩合法。

1 前言

1.1 引言

乙酸乙酯，我相信大家一定听过，我们经常在有机和化工原料中看见它，另外，它还是一种良好的溶剂，溶于绝大部分的有机溶剂，微溶于水。下面是它的一些性质。

熔点(℃)	-83.6	临界温度(℃)	250.1
折光率(20℃)	1.3708-1.3730	临界压力(MPa)	3.83
沸点(℃)	77.06	辛醇/水分配系数的对数值	0.73
对密度(水=1)	0.894-0.898	闪点(℃)	7.2
相对蒸气密度(空气=1)	3.04	引燃温度(℃)	426
饱和蒸气压(kPa)	13.33(27℃)	爆炸上限%(V/V)	11.5
燃烧热(kJ/mol)	2244.2	爆炸下限%(V/V)	2.0

图1-1乙酸乙酯性质[1]

1.2 乙酸乙酯的用途。

乙酸乙酯，我们经常看到它在各种工业生产的原料中，作为一个基本而又优秀的溶剂，它被大量投入到橡胶、化工等工业生产中，当然，香料、油墨、医药等也离不开乙酸乙酯的贡献。

乙酸乙酯拥有毒性，虽然比较低，并且，它还带有果香味，因此不仅用作香水香精，在花露水、果香型、依兰等香精中提调香味(刘启航，张宇和，2022)。

在天然药物的活性部分萃取中发挥作用，例如：甘草黄酮的精细纯化，苦参总生物碱的提取纯化，金疮小草抗炎有效部位的制备萃取等有用到乙酸乙酯作萃取剂。

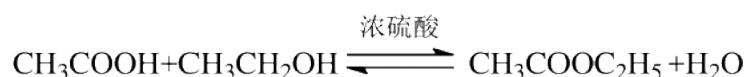
乙酸乙酯溶解能力强，是性能优异的工业溶剂，还可作为洗脱剂、稀释剂、清洗剂、萃取剂、分析试剂使用，从这些经历中明白可应用在纺织、人造革、制药、食品工业、检验检测、实验室等领域，下游应用范围广泛。

1.3 生产工艺

由于经济和科技的迅猛发展，酯化法逐渐被世界各国所淘汰，但中国还是仍然使用酯化法来生产[21]。日前在整个世界，生产乙酸乙酯大抵有四种，如下是对四种方法的一一介绍(王文博，李欣怡，2023)。

1.3.1 酯化法

此种方法是乙醇、乙酸，浓硫酸作为催化剂相互反应生成产物，反应式为：

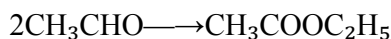


优点：反应物在全塔中是均相的，又因催化剂是浓硫酸，吸水性和酸性都很强，故能在全塔中参与反应。温度对催化作用影响不大，反应如何进行可以得到有效的控制。因而可以使酯化法的生产拥有大型的生产装置从这些描述中看出。

缺点：腐蚀性较大，且易引起副反应，另外，此种方法的产物纯度很低，导致后续三废量大。

1.3.2 乙醛缩合法

生成酯类的方法：催化剂选择醇盐，醛类自身缩合产生[13]。此种方法是由乙醇铝为催化剂的前提，乙醛重排(陈浩然，赵思涵，2021)：



优点：该方法对反应条件的需求较低，相对于其他的工艺，原料消耗较、设备腐蚀、环境污染、生产成本均较少，许多外国企业采用此种方法。

缺点：由于工艺对于乙醛原料的大量需求，更适合乙醛原料多的地方。乙醛要么生物发酵，要么就是石油路线，但是石油路线也有它的局限性，第一原油越来越少，第二价格逐渐上升所以相对比之下，选择的生物资源显然更具优势。生物资源的可持续性，绿色环保等特点，以及它的转化率与选择性，让它成为更加值得选择的工艺方法(高泽民，龚雨桐，2021)。

1.3.3 乙醇脱氢法



乙醇脱氢法有[3]步。在第一个反应器内，生成了乙醛，后又生成了粗的乙酸乙酯。固定床反应器中，铜基催化剂伴随着适当的温度和压力的存在，其总寿命不小于1年，且每半年在装置中再次重生。

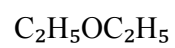
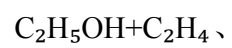
优点：反应中的只有氢气为副产物则乙酸乙酯的收率较高，且乙醇在反应中可通过再生而获得，对于生产成本相对较低，从这些经历中明白另外铜基催化剂产生的含酸废水较少，故对环境污染较小，又因无高腐蚀性物质，对设备腐蚀影响较小(杨思远，孙家宁，2021)。

缺点：催化剂需要大量的保护气来防止外界物质对催化剂的氧化，其过程太过盛大繁琐。

1.3.4 乙烯/乙酸加成法

此种方法的催化剂他附在载体上，又因有水蒸气，乙烯与水生成乙醇，后生成产物。同时，还会有副反应：







优点：为抑制副反应，使用的反应器是多段管状型式的，就可移走反应热，故乙酸乙酯的收率大大提高且选择性也大大增加，直接使用乙烯，生产成本低廉。

缺点：此种方法只适合那些乙烯资源丰富的地方，对于那些乙烯资源贫乏的地区不适用，后乙烯变得昂贵后，该方法生产成本过高。

对于这种生产工艺中的流程设计，其原因主要考虑了以下两个关键方面：首先是确保生产过程的安全性，在这般的环境中这是任何工业活动的基础要求，旨在预防事故的发生，保障员工的生命安全与健康；从这些经历中明白其次是追求经济效益的最大化，这包括了提高生产效率、降低成本以及优化资源配置等多个层面，目的是为了增强企业的竞争力，实现可持续发展。在这两大因素的共同作用下流程的设计不仅需要科学合理还应当具备灵活性。

1.4 国外消费和生产情况

国外与我国的乙酸乙酯的应用情况有些不同，美国和欧洲等一些西方国家在涂料方面使用乙酸乙酯为原料较为广泛，在类似的情境里美国和欧洲分别占世界的60%和50%，日本主要是在涂料和油墨这两个区域，而我们中国则主要是粘合剂、涂料和制药这三个领域⁵(魏志鹏，许艺琳，2021)。

在全球范围来看，欧洲的西部地区和亚洲范围内、以及美国科技比较发达，原材料充沛等原因，成为了是乙酸乙酯核心的生产区域和消费区域。在亚洲范围内看，中日两国以及东南亚地区是亚洲最主要的生产区域和消费区域(王文博，李欣怡，2023)。这在一定程度上昭示随着现代科技、医药、生物学的进步，全球范围内乙酸乙酯产能增长非常迅速^[6]。从2001年的125万吨/年到2021年的222万吨/年，这20年中乙酸乙酯产能年增长率约为12.2%。

1.5 我国消费和生产情况

上个世纪中旬，我国乙酸乙酯制作与生产位于起步初期。在国内化工与医药的高速发展前提下，带动了乙酸乙酯的高速发展。2012-2018年，我国年均增长率为7.7%，2019年，乙酸乙酯表观消费量在160万吨左右，整体呈现上升态势。

我国乙酸乙酯下游应用市场中，涂料是最大需求领域，占比达到35%；其次是制药领域，需求占比为28%；粘合剂领域排名第三，需求占比为21%；油墨领域排名第四，需求占比为10%（梁俊杰，吕瑞瑶，2021）；包括食品、电子在内的其他领域需求占比为6%。进入21世纪之后，我国生物、科技、医药等产业蒸蒸日上，市场对乙酸乙酯的需求快速增长，一定意义上展现了推动我国乙酸乙酯产能不断扩张^{17]}。2014年前后，我国乙酸乙酯产能处于较高水平，而下游市场需求较为稳定，乙酸乙酯行业产能过剩现象凸显。2016年之后，部分落后的乙酸乙酯产能陆续退出，市场有所好转（谢雨晨，林子昕，2021）。

2020年，我国乙酸乙酯产能在370万吨左右，是全球最大的乙酸乙酯生产国。受疫情影响，2020年上半年我国乙酸乙酯产量下滑，进入下半年，行业整体开工稳定，从这些描述中看出从这些经历中明白国内需求叠加出口需求，使得9月份以来我国乙酸乙酯价格呈现小幅上升态势（胡文韬，邓美玲，2021）。我国的产能集中度低。CR3 为 34%，CR5 为50%。泰兴金江是国内唯一一家产能在50万吨/年以上的企业。这在某种程度上验证了除此之外，30万吨/年以上的企业有鲁南兖矿、江苏索普、中溶科技、南通联海，其余企业产能规模较小（冯泽宇，吴丽萍，2019）。

醋酸乙酯产量自2010年以来不断增长，2020年醋酸乙酯产量约为184万吨，较2019年略增3万吨，2010-2020年产量年增长率约为8%。表观消费量也从2010年的61万吨不断攀升到2020年的147万吨，年均增长率为9%。国内醋酸乙酯以出口为主，基本上没有进口，2020年出口量约为37万吨，进口约600吨。

2 工艺流程

2.1 工艺流程的确立

2.1.1 本文概述

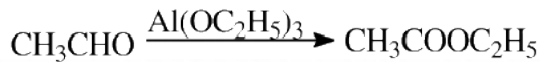
乙酸乙酯在很多的湖州化工厂生产中将其作为原料，乙酸乙酯有直接和间接酯化法来生产，乙酸乙酯作为基本的化工原料，便捷、安全、大量的生产乙酸乙酯是很重要的。

2.2 反应原理

乙醛缩合的三个阶段：乙醛的缩合、催化剂的脱除、和精馏提纯，而本次设计只涉及到前两个，故而只介绍前两种阶段的反应原理(赵宇航，陈敏娜，2019)。

(1) 乙醛的缩合反应

在类似的情境里我们将其前两个的反应釜串联起来，反应式为：



优点：第一个：釜式反应器。利用搅拌器转移第一个釜式反应釜里的大量热，相对于管式反应器而言，温度便于调节，也更安全；第二个：釜式反应器。因为之后放热量较小，且花费的成本会比其他的反应器花费的少。

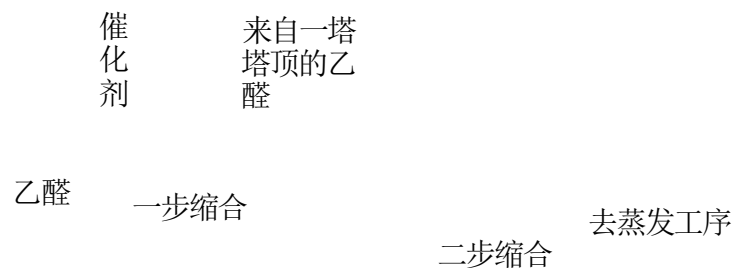


图2-1 缩合釜简图

(2) 脱除催化剂

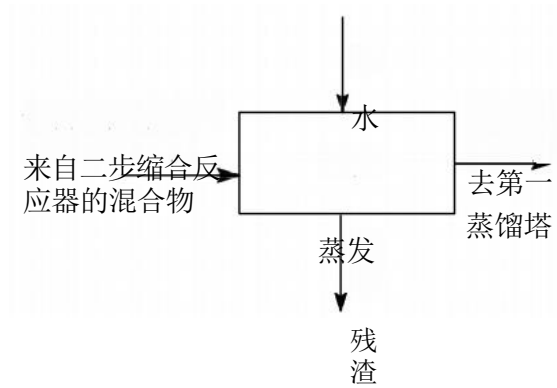


图2-2蒸发器简图

用水来损坏乙醇铝，残渣中是氢氧化铝，我们一般从下部漏出来，而后又经分离，我们可以得到氢氧化铝和液体，液体再次回到蒸发器(邱晨曦，蒋涵瑶，2019)。

2.3 工艺流程图

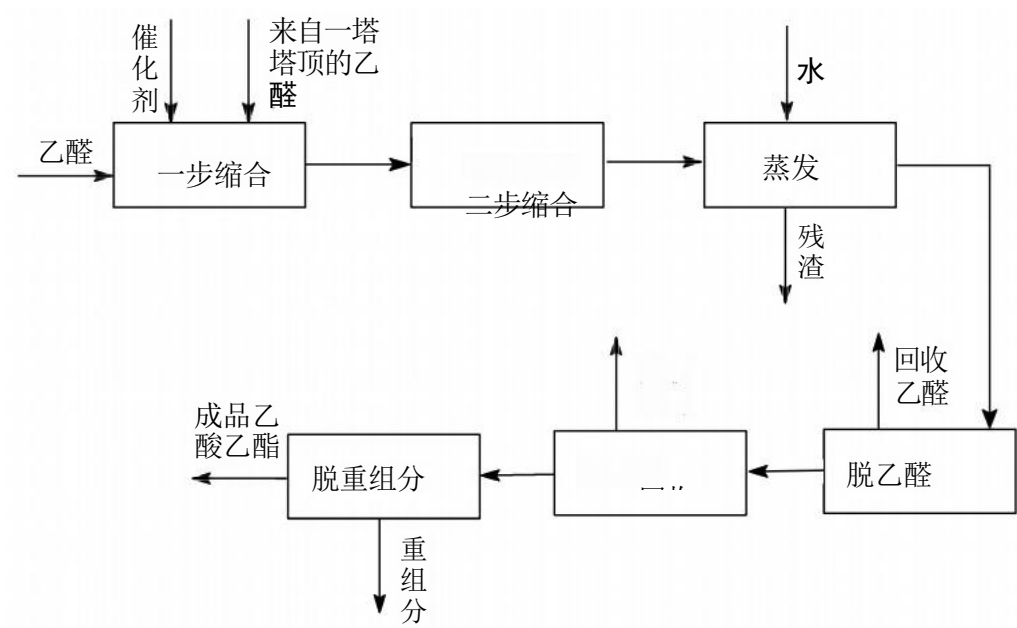


图2-3乙醛缩合法的工艺流程图

如上图2-3**错误!未找到引用源。**，从这些描述中看出本次设计使用的方法催化剂是乙醇铝，乙醛而后自己缩合生成产物，在蒸发器内，加水来去除氢氧化铝，再经过如上图的后三个精馏塔内来去除粗乙酸乙酯中的杂质，最后，我们在最后一个塔的上面获得纯的物质。本文将通过最终结果来验证设计的合理性，并结合文献回顾与现有研究，对比多种设计方案的利弊，以彰显本研究中所选设计

的独特价值及其对领域的贡献。此外，本文还将全面评估该设计选择的有效性和适用性，确保其能充分满足研究目标。

3 物料衡算

3.1 数据计算

3.1.1 本文的数据

(1) 生产规模：吴兴区查田帮镇智汇星化工厂的2万吨/年乙酸乙酯的工艺设计(纯度为99.7%)

(2) 生产时间：300天/年，共 $300 \times 24 = 7200$ 小时

(3) 生产效率：一步、二步反应釜：86.8%、89.2%，
选择性(两反应釜主要反应)：均99.1%。

(4) m (催化剂： m (纯原料)=1: 8。

3.1.2 本文的条件

(1) 压力：在整个物料中，反应都是常压操作

(2) 温度： T 两个反应釜)=11 °C。

T (单效蒸发器)=91°C。

3.1.3 乙醛和产物的指标

项 目		优等品指标	
		$C_4H_8O_2$	C_2H_4O
纯度	$\leq$	99.7%	99.7%
水分		0.3%	0.03%
乙醇含量	$\leq$	0.1%	

图3-1乙醛和产物的指标

我们必须将乙醛这个物料用来干燥后才能进入釜内，并令它的纯度是99.9% (孙志伟，高雅婷，2020)。

3.1.4 物料守恒图

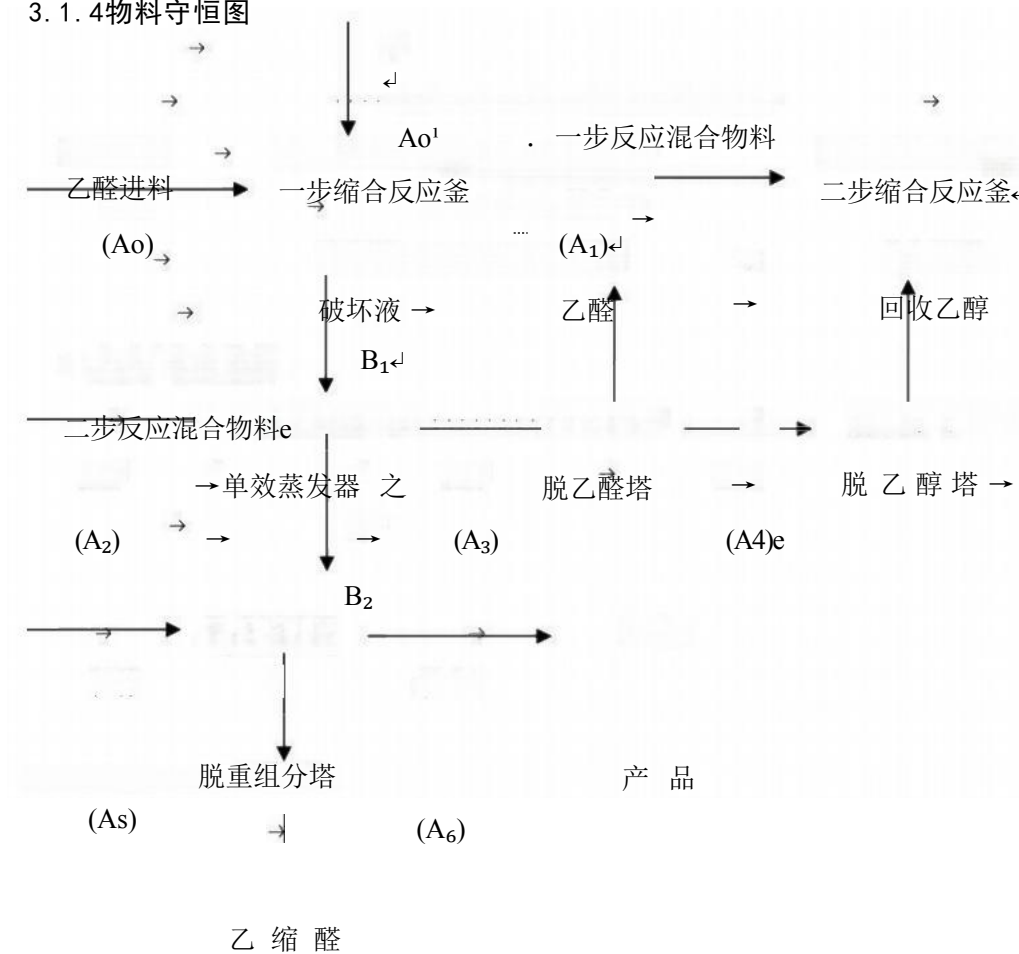


图3-2物料关系

3.2 物料衡算：一步缩合反应釜

连续操作，单位均以kg/h 为基准。

$$\text{产物最后在塔内出现的物理量应为 } W = \frac{2 \times 10^7 \times 0.997}{7200} = 2769.44 \text{ kg/h}$$

$$\text{乙醛进入的流量 (纯度: } 0.999 \text{) 为: } m = \frac{W}{0.999} = 2772.22 \text{ kg/h}$$

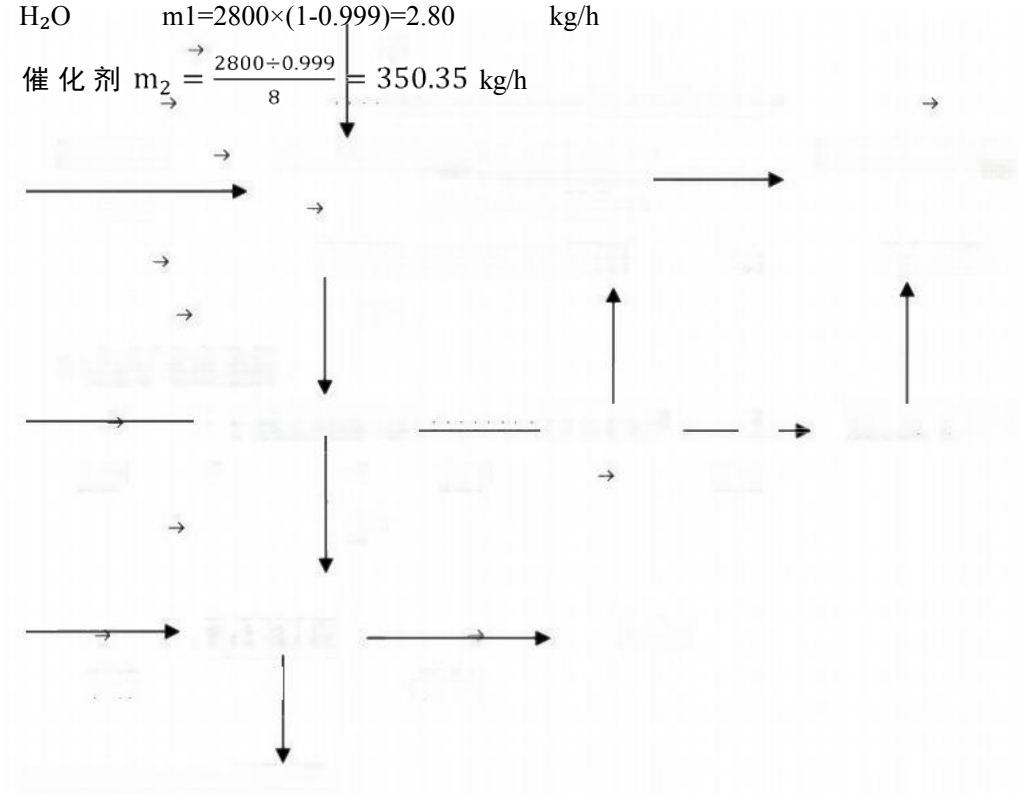
损失会在反应中出现，故将吴兴区查田帮镇智汇星化工厂乙醛的进反应釜的物料量定为 2800 kg/h

则 m 里含：

C_2H_4O $m_1=2800 \times 0.999=2797.20$ kg/h

H_2O $m_1=2800 \times (1-0.999)=2.80$ kg/h

催 化 剂 $m_2 = \frac{2800 \div 0.999}{8} = 350.35$ kg/h



故催化剂的原料中含有(余子豪，钱佳怡，2020)：

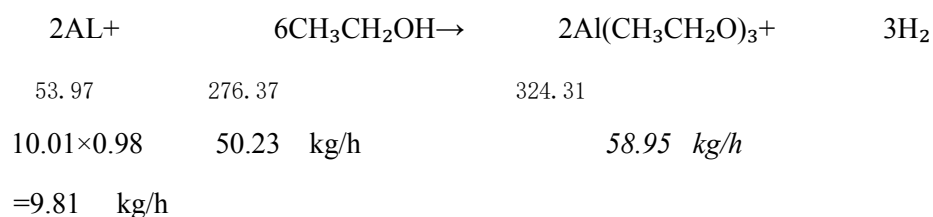
$$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2: 350.35 \times \frac{140}{175} = 280.28 \text{ kg/h}$$

$$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}: 350.35 \times \frac{28}{175} = 56.06 \text{ kg/h}$$

$$\text{Al}: 350.35 \times \frac{5}{175} = 10.01 \text{ kg/h}$$

$$\text{AlCl}_3: 350.35 \times \frac{2}{175} = 4.01 \text{ kg/h}$$

又 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 和Al在催化剂的反应中生成了 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3$



由于催化剂中，乙醇铝会失效，所以，从这些经历中明白为了防止这种情况发生，我们需加入乙醇的量应该为60 kg/h，以此来保护乙醇铝。该发现与研究早期设定的理论框架大致相符，强调了方法论选择的重要性。在进行类似研究时，应依据具体问题和研究对象挑选最适合的方法和技术手段，以保证研究过程的严格性和结论的可信度。同时，采用多种方法的综合运用，例如定量与定性分析的结合，往往能带来更全面和深刻的见解。

故一步缩合反应釜：

$$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2: 280.28 \text{ kg/h}$$

$$\text{Al}: 10.01 \times (1 - 0.98) = 0.20 \text{ kg/h}$$

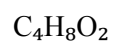
$$\text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3: 58.95 \text{ kg/h}$$

$$\text{其它轻组分}: 4.01 + 0.20 = 4.21 \text{ kg/h}$$

在反应器中的主反应：

	2	0×0.86
	7	8
$2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	9	$\times 0.99$
88.10	7	1
	.	
	2	

催化剂

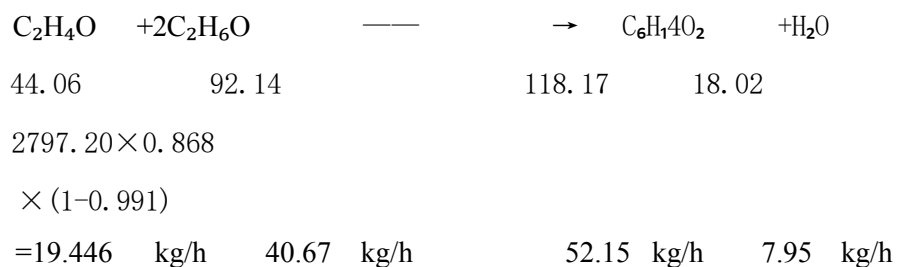


88.12

=2411.32 kg/h

2411.32 kg/h

副反应：



则 A₁ 流通股：

$$\begin{array}{l}
 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2: 2411.2+280.28=2691.48 \text{ kg/h} \\
 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}: 2797.2-2411.32-19.446=366.43 \text{ kg/h} \\
 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}: 65.83-40.67=25.16 \text{ kg/h} \\
 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2: 42.52 \text{ kg/h} \\
 \text{H}_2\text{O}: 2.8+7.95=10.75 \text{ kg/h} \\
 \text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3: 58.95 \text{ kg/h}
 \end{array}$$

其它微量杂质：4.21 kg/h

吴兴区查田帮镇智汇星化工厂总进口的物料流量：W_{进口}=280.28+2797.2+56.06+2.8+58.95+4.21=3199.5 kg/h

吴兴区查田帮镇智汇星化工厂总出口流量：W_出=2691.48+366.43+25.16+10.75+42.52+58.95+4.21=3199.5 kg/h

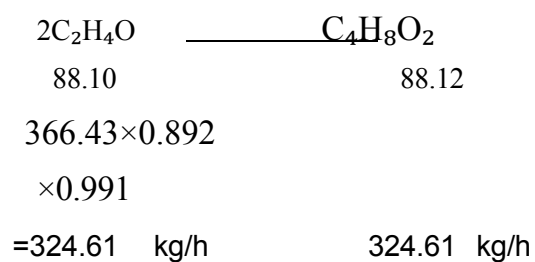
名称	进口物料/(kg/h)	出口的物料/(kg/h)
乙酸乙酯	280.28	2691.48
乙醇	56.06	25.16
水	2.80	10.75

乙缩醛	0	42.52
乙醛	2797.2	366.43
乙醇铝	58.95	58.95
轻组分	4.21	4.21
总计	3199.5	3199.5

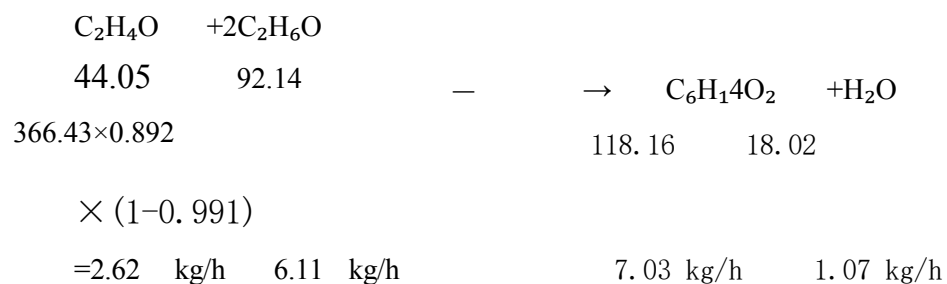
表3-1一步缩合釜物料衡算

3. 3物料衡算： 二步缩合反应釜

主反应：



副反应：



A₂ 物料中：

$$\begin{array}{l}
 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2: 37486.25 + 4521.31 = 42007.56 \text{ kg/h} \\
 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}: 5103.89 - 4521.31 - 36.46 = 546.12 \text{ kg/h} \\
 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2: 726.45 + 97.79 = 824.24 \text{ kg/h} \\
 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}: 114.45 - 76.25 = 38.20 \text{ kg/h} \\
 \text{H}_2\text{O}: 149.78 + 14.92 = 164.70 \text{ kg/h} \\
 \text{其它轻组分}: 58.50 \text{ kg/h} \\
 \text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3: 820.44 \text{ kg/h}
 \end{array}$$

表3-2二步缩合釜物料衡算

名称	进口的物料/(kg/h)	出口的物料/(kg/h)
乙酸乙酯	2691.48	3016.08
乙醇	25.16	19.05
水	10.75	11.82

名称	进口的物料/(kg/h)	出口的物料/(kg/h)
乙缩醛	42.52	49.55
乙醛	366.43	39.214
乙醇铝	58.95	58.95
轻组分	4.21	4.21
总计	3199.5	3199.5

34物料衡算：单效蒸发器

该过程是为了毁坏催化剂。

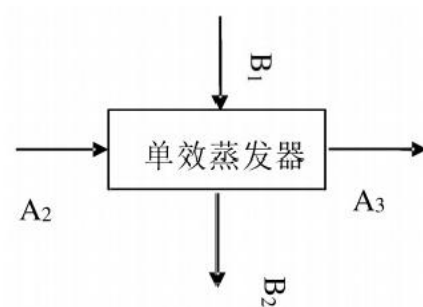


图3-3单效蒸发器的物料进程简图

在蒸发器中，乙醇铝遭到破坏，它与水发生反应：



在B2流股中，重组分完全脱除，另其质量分数等于0.27，则B2流股总质量

$$\text{流量: } \frac{20.38+4.21}{0.27} = 120.71 \text{ kg/h}$$