

# 脂肪酸催化合成连续生产工艺的研究

朱立强 蒋惠亮

(化学工程系)

**摘要** 介绍了一种新颖的脂肪酸乙酯常压连续生产工艺流程。实验数据表明,本工艺反应温度低( $<70^{\circ}\text{C}$ ),酸转化率高( $>98\%$ ),产品纯度高( $>96\%$ ),色泽浅,工艺流程简单合理。当醇/酸摩尔比大于 3.5 时,体系稳定,便于实现自动化生产。

**主题词** 月桂酸;酯化;连续操作

**中图分类号** TQ649.5

## 0 前言

$\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$ 脂肪酸甲酯或乙酯是制造表面活性剂的重要原料之一。然而,国内脂肪酸酯的生产依然大量使用硫酸催化工艺,它的缺点已是众所周知。目前,国内已开发了许多新型的催化剂,但对于脂肪酸酯化工艺的开发却研究甚少。作者以月桂酸乙酯的生产为例,提出了一种新型的常压连续酯化生产工艺。

## 1 工艺流程介绍

图 1 为羧酸连续酯化生产工艺流程图。酯化塔的上段为酯化段,安装固体酸酯化催化剂;下段为提纯段,安装高效精馏填料。无水乙醇蒸汽和经预热后的脂肪酸以一定的流量和摩尔比分别从酯化塔中部和塔顶进入塔内。脂肪酸在下降过程中不断与上升的乙醇蒸汽接触,在固体酸的催化下生成酯与水。而水则随时被上升的乙醇蒸汽带走。产物进入提纯段后得到进一步酯化和分离。在塔底以纯度较高的酯化产品流出。

酯化塔塔顶逸出蒸汽的主要成份为乙醇和水,被送入脱水塔中部。同时进入的还有经过计量的 95%乙醇以补充酯化消耗,以及脱水助剂。在塔顶蒸出的无水乙醇蒸汽经再次计量后进入酯化塔的中部。脱水塔分出的釜液中含有脱水助剂和少量乙醇。

本工艺的特点是

- 1) 在酯化反应段中,液态的脂肪酸在固体酸催化剂表面成膜状运动,表面积极大,使之能与醇蒸汽充分接触,提高了传质效率;
- 2) 脂肪酸在酯化反应器中向下流动时,醇/酸摩尔比不断增大,而反应生成的水则以

收稿日期:1995-04-01

与酸相反的方向不断移出反应体系,使反应平衡强烈偏向酯侧,有利于获得较高的酸转化率;

3) 酯化过程与分离过程相结合,一则有利于反应的进行,二则可在酯化段下端获得纯度较高的酯化产物。而提纯段的后酯化与分离作用,更提高了产物的纯度和乙醇利用率。在设计中注意到尽量减少冷凝器,直接用乙醇蒸汽进入相应反应器,从而大幅度地降低了能耗。

## 2 实验

### 2.1 试剂

月桂酸( $C_{12}$ )、95%乙醇均为化学纯试剂,分析用试剂等均为分析纯。催化剂系一种固体酸催化剂。为便于考察反应器的酯化效能,将原催化剂进行减活处理。

处理后的催化剂在乙醇/己酸摩尔比为5时,搅拌反应5h,己酸转化率为55.6%。

### 2.2 实验方法

以选定的速率加入原料酸、乙醇及其他助剂,并对系统进行加热,待系统达到稳定后,分别从酯化反应塔中部(酯化段下端)及底部取样化验,根据国家标准 GB9104.3—88 与 GB9104.2—88 测定样品的酸值(AV)和皂化值(SV)。以三次取样化验结果的平均值计算出脂肪酸的酯化反应转化率(酯化反应塔中部)和酯化产品纯度(酯化反应塔底部)。计算公式为:

$$\text{酸转化率 } x\% = \left[ \frac{\overline{SV} \overline{AV}}{\overline{SV}} \right]_{\text{中}} \times 100$$

$$\text{产品纯度 } y\% = (\overline{SV} - \overline{AV})_{\text{底}} \times \frac{228.4}{56.11 \times 1000} \times 100$$

## 3 实验数据与讨论

### 3.1 实验数据

实验数据列于表1,并绘出转化率 $x$ 和产品纯度 $y$ 对醇/酸的摩尔比 $E/A$ 的关系曲线。

表1 月桂酸乙酯酯化实验数据

| 编号    | 醇/酸<br>摩尔比 | 塔柱温度(°C) |       | 酸转化率<br>$x(\%)$ | 产品纯度<br>$y(\%)$ |
|-------|------------|----------|-------|-----------------|-----------------|
|       |            | 酯化段      | 提纯段   |                 |                 |
| 12-1B | 5.1        | 66~68    | 81~90 | 98.7            | 96.0            |
| 12-2B | 3.2        | 66~68    | 81~90 | 98.2            | 95.6            |
| 12-4B | 2.5        | 66~68    | 81~90 | 96.6            | 93.2            |
| 12-3B | 1.5        | 66~68    | 81~90 | 92.0            | 90.1            |

### 3.2 讨论

从表1和图2可以看出,脂肪酸转化率和产品纯度均随醇/酸摩尔比的增大而上升。但

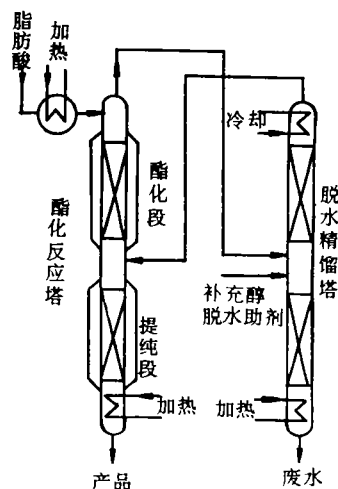


图1 常压连续酯化工艺流程示意图

当醇/酸摩尔比增大至一定程度时,两条曲线均出现饱和,而纯度曲线比转化率曲线更早进入饱和。这说明乙醇过量到一定程度时,由于酸转化率已趋极限,所以再加大乙醇量,并不能显著增大转化率。再者,提高酸转化率自然能提高产品的纯度,但乙醇过量过多时,从酯化段带入提纯段的乙醇也随之增多,从而加重了提纯段的负荷,使纯度曲线较之转化率曲线更早地进入饱和区。从生产角度出发,在醇/酸摩尔比大于3时,酸转化率达98%,纯度达95%,均已能够满足一般要求。

本工艺的酯化温度仅为66~68℃,是相当低的。就是在提纯段也不超过90℃。较低的酯化温度一则可以降低能耗,更重要的是能改善产品色泽,提高产品质量。

从酯化塔塔底流出的产品的纯度是各种因素综合作用的结果。显然,转化率直接影响到产品纯度。提高酸转化率可以通过提高反应温度,加大酯化段的长度,加大醇/酸摩尔比等方法来实现,但它们都有一定的局限性。采用活性较高的催化剂,可以在较低的醇/酸摩尔比的情况下获得较高的转化率,同时也可以减轻提纯段的负荷,是一条较为可行的途径。

此外,整个流程的工艺操作参数也都对产品纯度有影响。例如当脱水塔操作不好时,“无水”乙醇蒸汽中带入少量的水,就能直接影响到转化率,从而影响产品纯度。

因此,应该综合考虑各因素的影响,包括设备结构,操作工艺参数,才能获得较高的产品纯度。在本工艺流程中,乙醇的流向形成了一个闭环循环过程(图3)。该环内任何部分导入的干扰(例如如图3中的a、b、c各点)都能影响醇/酸摩尔比和整个体系的稳定,给实际操作带来困难。

然而从图2中可以看出,当醇/酸摩尔比大于3.5时,两条曲线均已进入饱和区,说明体系对醇/酸摩尔比的敏感性已大为降低,趋向稳定,有利于工艺参数的控制。在自动化程度较高的场合,可以选择稍低的醇/酸摩尔比;而在人工控制时,应选择较高的摩尔比。

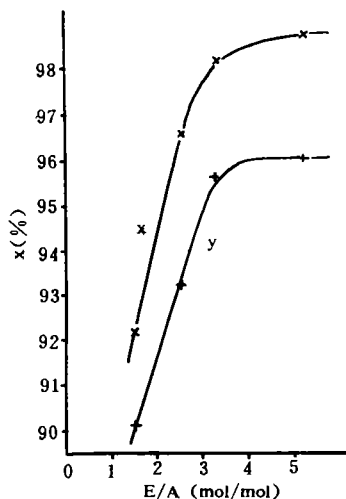


图2 转化率 $x$ 和产品纯度 $y$ 对醇/酸的摩尔比 $E/A$ 的关系

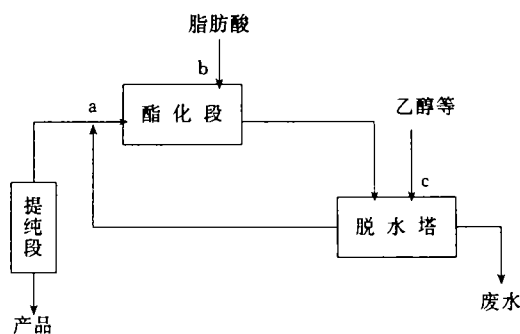


图3 乙醇循环使用形成的闭环

## 4 结 论

研究表明,本脂肪酸连续酯化工艺流程与国内普遍采用的工艺相比,具有明显的优越性。在使用经过减活的固体催化剂条件下,醇/酸摩尔比为3~4,反应温度<70℃,仍可得到高转化率(>98%)和较高的纯度(>96%)。产品色泽较浅,过量乙醇可以连续循环使用,能耗低,生产体系比较稳定,便于人工操作,更利于自动化生产。若采用活性较高的催化剂,可望进一步提高该生产工艺的性能。

## 参 考 文 献

- 1 张毓瑞等. 用固体酸催化羧酸酯化反应的研究. 石油化工, 1986,15(7):411;1987,16(1):38
- 2 杨辉荣等. 羧酸酯催化合成新方法. 精细化工, 1995,(1):33
- 3 朱宝福等. 反应精馏用于串联反应的研究. 石油化工, 1992,21(2):98
- 4 张学航等. 加盐精馏与酯化反应精馏的联合. 石油化工, 1990,19(2):82
- 5 郑泽贤译. C10-C16 合成脂肪酸的甲醇热酯化研究. 石油化工译丛. 1988,(3):39
- 6 Shinskey F G. Processing-Control System. McGraw-Hill Book Company, New York, 1979

## Study on Continuous Esterification Processing

Zhu Liqiang Jiang Huiliang

(Chem. Eng. Dept.)

**Abstract** A new type of lauric acid's continuous esterification process is introduced. The process resulted in higher esterification ratio ( $>98\%$ ) and product purity ( $>96\%$ ) under normal pressure and low temperature ( $<70^{\circ}\text{C}$ ), and the product had light colour. The system seemed more stable and automatic control would be available when the molar ratio of alcohol to acid was greater than 3.5.

**Subject-words** Lauric acid; Esterification; Continuous operation