

醋酸甲酯生产技术分析

韦隆武 (宁波永顺精细化工有限公司, 浙江 宁波 315204)

摘要: 介绍了国内醋酸甲酯的生产技术, 并分析其生产流程。采用反应精馏技术, 通过醋酸与甲醇进行酯化反应制备精醋酸甲酯的工艺反应转化率高, 选择性好, 产品纯度高, 能耗低, 装置投资小, 经济效益好。

关键词: 醋酸甲酯; 生产技术; 经济效益

近年来, 醋酸甲酯已成为国内逐渐成熟的产品, 并被用作甲基乙基酮, 丙酮, 乙酸乙酯和环戊烷的替代品。它的闪点比丙酮高, 可以更好满足涂料和涂料工艺配方和用户需求; 在聚氨酯制鞋材料中可替代环戊烷; 作为一种环保型发泡剂, 在需要使用低沸点挥发性有机溶剂的工艺中, 可代替低沸点的酮类溶剂。美国伊士曼 (Eastman) 在 2005 年使用醋酸甲酯代替丙酮溶剂, 甲酯不是一种受限制的有机污染物, 且满足油漆, 油墨, 树脂和粘合剂的新环境标准。高纯度醋酸甲酯是许多化学产品和中间体合成的重要有机来源。同时, 目前乙酸酐生产工艺, 通过醋酸甲酯羰基化方法生产乙酸酐比常规的烯类方法或乙酰氧化方法更经济, 并且在减少和节省环境污染方面有明显优势。本文对醋酸甲酯生产技术分析和比较, 并对技术开发提出建议。

1 醋酸甲酯生产技术

醋酸甲酯生产主要有两个途径: 以副产品形式产生聚乙烯醇 (PVA)、对苯二甲酸 (PTA) 生产过程, 以及由醋酸与甲醇进行酯化反应制备醋酸甲酯。

1.1 PVA 副产醋酸甲酯

在 PVA 的生产中, 醋酸乙烯聚合环节会有少量醋酸乙烯与作为溶剂的甲醇反应生成醋酸甲酯和乙醛。在聚醋酸乙烯的醇解工艺过程中, 聚醋酸乙烯与甲醇反应生成聚乙烯醇和醋酸甲酯。国内厂家每生产 1t PVA, 就会产生约 1.68t 醋酸甲酯进入醇解废液。醇解废液组成为甲醇约 75%、醋酸甲酯约 20%、水约 3%、乙醛约 0.1%, 其他杂质约 0.2%、醋酸钠约 1.5%, 传统的分离工艺采用先精馏浓缩, 再进行水萃取精馏的工艺方式, 将醇解废液中的醋酸甲酯提纯到约 92%, 再进行催化水解成醋酸和甲醇水溶液, 再经分离精制后甲醇和醋酸回用生产聚乙烯醇。

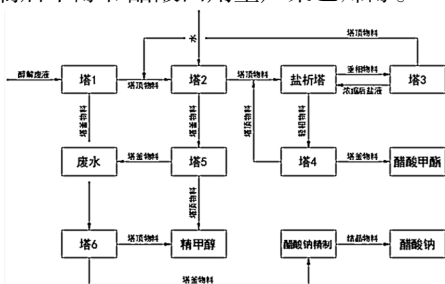


图1 醇解废液副产精醋酸甲酯工艺流程简图

将醋酸甲酯催化水解精制甲醇和醋酸的过程中, 需要消耗大量的能耗, 同时产生大量的酸性废水。为高效利用 PVA 生产过程中的副产物醋酸甲酯, 以降低 PVA 的制造成本, 减少环境污染, 国内厂家不再全部将醋酸甲酯进行催化水解, 而采用盐析萃取-共沸精馏工艺, 将已提纯到 92% 的粗醋酸甲酯, 进一步提纯到 99.5%, 生产出满足市

场需求的精醋酸甲酯产品 (图 1 工艺流程^{[1])}。PVA 副产精醋酸甲酯采用的盐析萃取-共沸精馏工艺, 精制流程长, 能耗较大, 还要考虑系统中低沸物的处理。

1.2 PTA 副产醋酸甲酯

在 PTA 生产过程中, 以对二甲苯作为原料, 醋酸作为溶剂, 醋酸钴作为催化剂, 在高温氧化作用下生成 PTA, 其溶剂醋酸在高温条件燃烧分解, 部分生产醋酸甲酯。在氧化反应过程中产生的醋酸甲酯, 国内厂家采用吸附工艺进行回收, 再利用低压蒸汽进行充分解析, 得到醋酸甲酯含量约 90% 的醋酸甲酯废液, 杂质主要有水、苯甲酸、甲醇、醋酸等。对醋酸甲酯废液采用盐析萃取工艺进行提纯, 将醋酸甲酯进一步精制提纯到 99.5%, 生产出满足市场需求的精醋酸甲酯产品 (图 2 工艺流程)。PTA 副产精醋酸甲酯采用的盐析萃取工艺, 精制流程较长, 物料损失较大, 有效改善 PTA 生产的环保问题, 并创造经济效益。

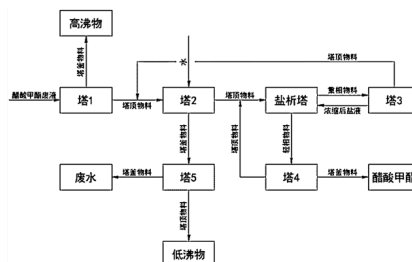


图2 醋酸甲酯废液副产精醋酸甲酯工艺流程简图

1.3 醋酸与甲醇进行反应精馏制备精醋酸甲酯

以高纯度醋酸与高纯度甲醇为原料, 在酸性催化剂作用下进行酯化反应制备醋酸甲酯。由于甲醇和醋酸合成醋酸甲酯的反应是可逆反应, 醋酸甲酯、甲醇和水会形成二元共沸物, 所以获得高纯度的醋酸甲酯非常困难。常规生产工业采用 1 个反应器和 9 个精馏塔 (图 3), 工艺主要缺点是: 第一, 醋酸甲酯的合成是可逆反应, 其平衡常数较小, 约为 5.2, 转化率低; 第二, 醋酸甲酯与甲醇, 醋酸甲酯与甲醇, 醋酸甲酯、甲醇、水都可以形成共沸物, 故分离系统复杂, 需要多个精馏塔才能得到高纯度醋酸甲酯产品; 第三, 有大量未反应的甲醇与醋酸需要循环, 加上复杂的分离流程, 设备投资大, 分离能耗高。

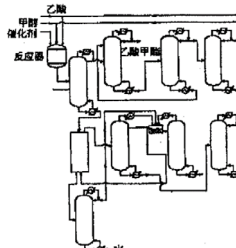


图3 反应/分离独立工艺制造醋酸甲酯流程
采用反应精馏技术合成醋酸甲酯的工 (下转第 102 页)

之前我们遇到用户反馈压缩机机组技改后, 润滑油站供油不稳, 一次背压阀有振荡现象, 技改前润滑油站一切正常, 出现问题后现场实测润滑油量较技改前有所增加, 这样人为造成了正常工况时回流量减少, 从而使背压阀的最大最小流量比达到了 9:1, 用自力式滑板阀替代了原有的 GLOBE 阀, 进行各个工况的切换对润滑油站进行了测试, 性能完全满足要求, 此后该用户在新采购润滑油站时就明确要求调压阀只采用自力式滑板阀。

还有由于机组现在实际运行的润滑油量和机组设计时偶尔也会出现偏差, 若采用自力式滑板阀流量可调比相比常规的自力式调压阀要大, 及时流量有偏差亦可以满足压缩机组的供油要求。

3 自力式滑板阀润滑油站应用上的不足

自力式滑板阀由于其结构的特点, 造成了其阀门的差压较小, 一般在 1.0MPa 左右, 润滑油站若是带有汽轮机控制油的联合油站时, 油泵出口的背压调节阀的差压一般都是 0.95-1.2MPa, 这时自力式滑板背压阀就无法选用。自力式滑板阀在石化领域应用还不是为很广泛, 润滑油站调压阀亦是一个较为特殊的应用领域, 目前自力式滑板阀在特

殊用途的润滑油站应用案例也不多, 其应用性能还有待进一步的实际应用中验证。

4 结束语

自力式滑板阀是一种新型的板式直行程调节阀, 具有驱动力小、行程短, 可调比高, 控制精度高, 响应速度快, 流通能力好、控制平稳, 阀芯不平衡力小, 动作灵敏, 密封性能好、尺寸重量小, 安装方便, 阀体及执行器体积小, 阀门整体造价低, 维修成本低, 在润滑油站可以弥补传统 GLOBE 调节阀的不足, 具有很大的推广前景, 也是润滑油站用调压阀一个不错的选择。随着国内外自力式滑板阀不断在润滑油系统推广应用和不断累计经验, 其在石油化工、煤化工压缩机领域的使用前景会越来越广。

参考文献:

- [1] 赵敏.GS 滑板式控制阀在高可调比流程工业中的应用 [J]. 控制信息, 2011(2):56-59.
- [2] SCHUBERT&SALZER CONTROL SYSTEMS.CONTROL VALVE GS2 SERIES.[EB/OL](2011.1.27).
- [3] FISHER. 控制阀手册第四版(中文版)[M]. 西安: 西安理工大学, 2006.

(上接第 100 页) 艺代替传统工艺很好解决上述问题。反应精馏技术将催化反应和精馏分离有机结合。在反应精馏过程中, 由于分离过程的存在, 反应物及时从反应区离开, 强化反应过程, 提高反应转化率, 反应过程的存在, 又强化分离过程。相比传统的反应与精馏单独过程, 优点如下^[2]: ①反应转化率高, 其可逆反应的转化率受平衡所限, 而反应精馏过程中, 催化反应和精馏分离共存, 反应产物不断从反应区分离出去, 使反应不断向生成产物的方向移动, 转化率几乎不受平衡反应的控制, 甚至可能出现与平衡常数无关的完全转化, 最大限度提高转化率; ②选择性较好, 对于目标产物具有二次副反应的情形, 通过将产物不断分离来抑制副反应的发生, 提高选择性; ③能耗低, 体现在对放热反应, 反应热可提供部分物料汽化所需的热量, 可以节省大量的加热蒸汽, 减小再沸器的热负荷; ④反应温度易控制, 过程稳定。因反应热被精馏过程消耗掉, 塔内各点温度受汽液平衡所限, 始终为系统压力下该点处混合物的泡点温度, 故反应温度易由系统压力进行控制, 一般不会出现局部“飞温”现象; ⑤投资省, 老装置容易改造, 在化工生产中, 某些用一个或多个反应器、一个或多个分离塔构成的传统生产工艺可被简化为一个反应精馏塔的反应精馏工艺, 流程简化节省设备投资。另外, 老装置改造时, 因催化剂构件独立于塔体之外, 与设备主体没有直接接触, 只需用催化剂构件层代替一些塔盘或原来催化剂层即可, 易操作。

以醋酸和甲醇为原料, 通过反应精馏技术进行酯化制备醋酸甲酯的工艺体系中, 醋酸甲酯-水和醋酸甲酯-甲醇会形成共沸物, 两种共沸物的泡点温度都非常接近醋酸甲酯的沸点, 无法采用常规的精馏方法, 得到高纯度的醋酸甲酯。采用醋酸可以作为萃取剂萃取出醋酸甲酯混合物

中的水和甲醇, 醋酸既作为反应物, 又作为打破系统共沸体系的萃取剂。近似等量的醋酸与甲醇在硫酸催化剂存在条件下, 在反应精馏塔中逆向流动, 醋酸由精馏塔上部加入, 甲醇由精馏塔下部加入, 保证醋酸和甲醇, 醋酸和醋酸甲酯-水共沸物, 醋酸和醋酸甲酯-甲醇共沸物充分接触, 生产出 $\geq 99.8\%$ 的精醋酸甲酯产品。醋酸和甲醇在酸性催化剂条件下进行酯化反应制备醋酸甲酯的工艺, 优点多, 装置投资小, 目前河北工业大学李柏春教授团队已实现 6 万 t/a 高纯度醋酸甲酯生产装置的工业化。

2 结论

分析以上三种精醋酸甲酯生产技术的原料来源, PVA 副产的醋酸甲酯原料主要为甲醇, 其原料成本也最低; 醋酸和甲醇在酸性催化剂的条件下进行酯化反应制备醋酸甲酯的工艺, 其原料为高纯度醋酸和甲醇, 原料成本次之; PTA 副产的醋酸甲酯原料主要为醋酸, 其原料成本最高。对以上三种精醋酸甲酯生产技术的物耗、能耗和设备投资等综合考虑, 在经济效益上以醋酸和甲醇为原料, 通过反应精馏技术进行酯化制备精醋酸甲酯工艺技术最好、难度最大, 设备材质和结构要求最高。PVA 和 PTA 副产精醋酸甲酯的生产技术, 减少生产中环境污染, 降低部分 PVA 和 PTA 制造成本。

参考文献:

- [1] 徐凌云, 聚乙烯醇副产物的利用及精醋酸甲酯的生产 [J]. 安徽化工, 2014(10):56-58.
- [2] 张倩瑜. 醋酸甲酯合成反应精馏工艺的研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2005.

作者简介:

韦隆武 (1981-), 男, 壮族, 广西河池人, 工程师, 研究方向: 低碳脂肪胺和醋酸酯类产品开发。