

工业尾气制醋酸甲酯的分离精制工艺

黄辉*

(天津天南同创科技发展有限公司, 天津 300072)

摘要:以工业尾气为原料经二甲醚羰基化制备的醋酸甲酯料液,连续通过脱轻塔、精密精馏塔、脱重塔进行分离精制。采用化工模拟软件对该工艺模拟优化计算,脱轻塔塔顶脱轻组分,侧线采出质量分数99.9%以上的二甲醚,并将二甲醚中烯烃杂质质量分数控制在 14×10^{-6} 以下,以免循环回羰基化反应工段造成催化剂失活;精密精馏塔塔顶同时脱除和醋酸甲酯共沸的水、丙酮、甲醇杂质,脱重塔塔顶采出质量分数99.9%以上的醋酸甲酯产品,将工业尾气变废为宝,产生巨大经济效益。

关键词:工业尾气;二甲醚;醋酸甲酯;精密精馏;共沸

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)07-0228-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.043

Separation and refining process for methyl acetate made from industrial off-gas

HUANG Hui*

(Tianjin Tiannan Co-create Technology Development Co., Ltd., Tianjin 300072, China)

Abstract: A separation and refining process is proposed for methyl acetate feed solution that is prepared by dimethyl ether carbonylation with industrial off-gas as raw material. In the process, the feed solution is refined by continuously passing through light components removal column, precision distillation column, and heavy components removal column. The process is simulated and optimized by means of chemical process simulation software. Light-components in feed solution are removed on the top of light components removal column, and dimethyl ether with a purity of 99.9% or higher is extracted from the side of the column. Olefin impurities in dimethyl ether are below 14 ppm, which can avoid catalyst deactivation caused by olefin circulation back to the reaction section. Water, acetone, methanol that azeotrope with methyl acetate are removed on the top of precision distillation column. Methyl acetate product with a mass fraction of more than 99.9% is obtained from the top of the heavy components removal column. This process turns off-gas into valuables and gets great economic benefits.

Key words: industrial off-gas; dimethyl ether; methyl acetate; precision distillation; azeotrope

醋酸甲酯(MA)具有优良的溶解性,是一种绿色环保强快干性溶剂和重要的化工原料,广泛应用于涂料、油墨、汽车工业、香料、发泡剂、聚合物溶剂、黏合剂和医药化学品等领域^[1-2]。目前工业上主要以合成气为原料,经二甲醚(DME)羰基化合成醋酸甲酯,其中二甲醚回收塔回收醋酸甲酯料液中的二甲醚,并将二甲醚循环回羰基化反应工段^[1]。现有某厂以工业尾气为原料,制备的醋酸甲酯料液需要精制提纯醋酸甲酯,料液中含有烯烃、水、甲醇、丙酮等难分离杂质。其中烯烃、甲醇杂质若随二甲醚循环回反应工段会加速催化剂失活^[3];水、甲醇、丙酮等杂质都与醋酸甲酯共沸,且共沸物的沸点和醋酸甲酯沸点接近,难以脱除,将影响下游工业生产。目前还未见工业尾气制醋酸甲酯的分离精制工艺详细报道,仅有文献认为存在此路线^[4]。本文中提出三塔精制工艺,采用化工软件模拟优化,指导

实际设计,降低工业尾气环保压力并创造巨大经济效益。

1 工艺路线的确定

烯烃杂质主要为乙烯和丙烯,其中丙烯沸点比二甲醚沸点低 23°C ,不能从塔顶直接回收烯烃含量低的二甲醚,增加1台塔分离不经济,可考虑单台脱轻塔侧线回收二甲醚。由于二甲醚等沸点较低,常压操作采用冷冻水作为塔顶冷却介质不经济,为便于利用冷媒循环水,可加压精馏操作,同时为减少二甲醚损失,增设二级冷凝器。

醋酸甲酯料液中,共沸物性质见表1^[5],醋酸甲酯沸点为 57.8°C ,这些共沸物共沸点和醋酸甲酯的沸点差最小为 1.3°C ,极难分离。采用双塔变压精馏或者萃取精馏都需要额外增加1台塔,大大提高固定投资成本和操作难度。可采用单台精密精馏塔

收稿日期:2021-09-13;修回日期:2022-05-02

作者简介:黄辉(1987-),男,硕士,工程师,研究方向为化工分离技术,通讯联系人,huanghui_tju@126.com。

从塔顶同时脱除这些共沸杂质,节省成本。由于待分离组分沸点接近,精密精馏与普通精馏相比,具有理论板数高、回流比大的特点。

表1 共沸物性质

共沸物	组分质量分数/%				共沸点/℃
	MA	甲醇	水	丙酮	
MA-甲醇	82.0	18			54.0
MA-水	96.5		3.5		56.5
MA-丙酮	52.0			48	55.6

醋酸甲酯料液经过脱轻塔、精密精馏塔脱杂质后,剩下比醋酸甲酯沸点高的重组分,采用单台脱重塔脱除重组分。

2 工艺模拟

2.1 进料组成、分离指标及物性方法

醋酸甲酯料液进料总量为 2 060 kg/h,组成见表 2。

表2 醋酸甲酯料液组成 %

组分	质量分数	组分	质量分数
轻组分 ^①	6.791	DME	23.543
乙烯	20×10^{-6}	MA	67.875
丙烯	23×10^{-6}	H ₂ O	284×10^{-6}
甲酸甲酯	686×10^{-6}	甲醇	733×10^{-6}
乙醛	197×10^{-6}	丙酮	931×10^{-6}
重组分 ^②	1.503		

注:①轻组分包含 N₂、CO、H₂、CH₄、CO₂、AR、乙烷、丙烷等。
②重组分包含醋酸、丙酸甲酯、乙酸乙酯、丙烯酸甲酯等。

分离指标: $\omega(\text{DME}) \geq 99.9\%$,且 $\omega(\text{烯烃}) \leq 14 \times 10^{-6}$; $\omega(\text{醋酸甲酯}) \geq 99.9\%$,且 $\omega(\text{H}_2\text{O}) < 300 \times 10^{-6}$, $\omega(\text{甲醇}) < 100 \times 10^{-6}$, $\omega(\text{丙酮}) < 300 \times 10^{-6}$ 。

物性方法的选择对于模拟结果至关重要,该混合物系为非理想溶液,热力学方程适合选择 NRTL^[6-7]。

2.2 模拟流程

醋酸甲酯料液 1 经脱轻塔 T101 塔釜液预热后进入 T101,侧线采出高纯二甲醚 2,塔顶气通过一级、二级冷凝后排放轻组分及烯烃 3,T101 塔釜液换热后进入精密精馏塔 T102,T102 塔顶采出水、甲醇、丙酮等共沸杂质 4,T102 塔釜液进入脱重塔 T103 脱除重组分 6,塔顶采出醋酸甲酯产品 5,流程

模拟图见图 1。

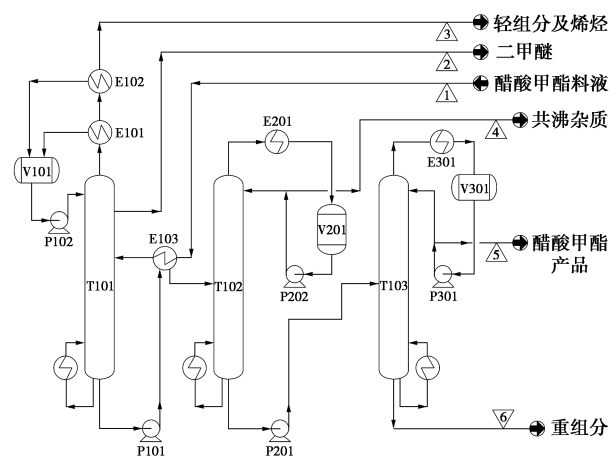


图1 流程模拟图

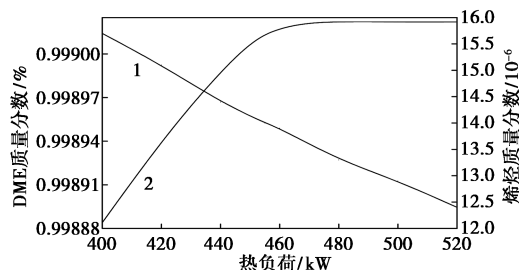
脱轻塔 T101 操作压力定为绝压 1 400 kPa,精密精馏塔 T102 操作压力为绝压 150 kPa,脱重塔 T103 常压操作。其中,T101 塔釜液进入 T102 时过热,与原料液换热后,可降低 T101 塔热负荷并利于精密精馏塔分离。T101 一级冷凝温度设定为 40℃,二级冷凝温度设定为 -30℃。

2.3 优化分析

本文中对每台塔的热负荷、理论塔板数和进料位置等参数都进行了优化分析,对脱轻塔 T101 和精密精馏塔 T102 详细说明,对脱重塔 T103 给出最优结果。

2.3.1 脱轻塔 T101 的优化

脱轻塔目的是将醋酸甲酯料液中的轻组分脱除并侧线回收高纯二甲醚,同时严格控制二甲醚中烯烃杂质。对脱轻塔侧线采出位置、进料位置等优化达到最佳分离效果后,侧线 DME、烯烃质量分数与再沸器热负荷的关系见图 2。



1—烯烃;2—DME

图2 侧线 DME、烯烃质量分数与再沸器热负荷的关系

由图 2 可知,侧线中烯烃质量分数随着热负荷的增加而降低,热负荷 > 480 kW 时,侧线中 DME 质

量分数基本保持不变。热负荷为 455 kW 时, DME、烯炔刚好满足分离要求, 综合考虑脱轻塔再沸器热负荷选择为 460 kW。

在热负荷为 460 kW 的情况下, 研究理论板数对侧线 DME、烯炔质量分数的影响, 如图 3 所示, 理论板数 > 24 块, $\omega(\text{DME}) > 99.9\%$, 随着理论板数的增加, DME 质量分数增加, 烯炔降低。当理论板数 26 块时, 烯炔刚好满足分离要求。理论板 > 28 块时, 烯炔质量分数在 13.6×10^{-6} 左右, 主要是因为理论板数 > 28 块时, 整塔气液相传质充分, 分离效果基本不再变化。综合考虑理论板数选为 28 块。

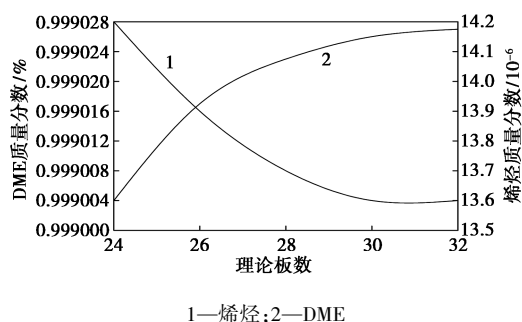


图 3 侧线 DME、烯炔质量分数与理论板数的关系

此时, 塔内 DME、烯炔液相逐板质量分数如图 4 所示, 可知 DME 质量分数呈先增后降趋势, 其中 8~14 块板上, $\omega(\text{DME}) \geq 99.9\%$; 烯炔质量分数呈下降趋势, 从第 13 块板开始, $\omega(\text{烯炔}) \leq 14 \times 10^{-6}$, 故可选择第 13、14 块板侧采。

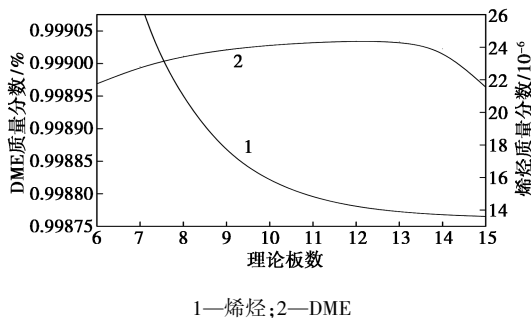


图 4 脱轻塔 DME、烯炔液相逐板质量分数

2.3.2 精密精馏塔 T102 的优化

醋酸甲酯料液经过脱轻塔脱除轻组分、烯炔之后, 进入精密精馏塔脱除甲醇、水和丙酮等共沸杂质, 釜底为醋酸甲酯及重组分。经过模拟发现, 在精密精馏的情况下, 脱除甲醇较容易, 釜底液几乎不含甲醇。对进料位置优化后, 釜底液中水、丙酮质量分数与理论板数的关系见图 5。

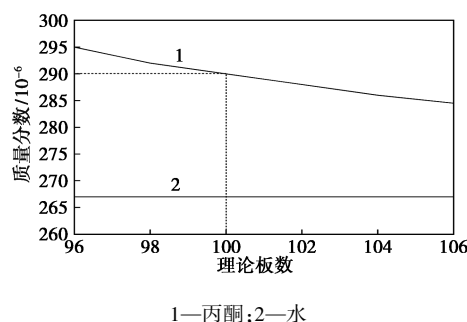


图 5 釜底水、丙酮质量分数与理论板数的关系

由图 5 可以看出, 釜底残余水质量分数基本不变, 这是因为 MA-水共沸点与醋酸甲酯沸点极接近, MA-甲醇共沸点与醋酸甲酯沸点虽接近, 相对而言却易分离。理论板数 ≥ 96 块, 釜底 $\omega(\text{丙酮}) < 300 \times 10^{-6}$, 因釜液经脱重塔后会提浓, 选择 100 块理论板, $\omega(\text{丙酮})$ 为 290×10^{-6} 。

精密精馏塔的操作压力对釜底液中水、丙酮质量分数的影响结果见图 6。随着操作压力的增加, 水质量分数在降低, 丙酮质量分数却增高, 这是由于不同压力下共沸物的共沸组成不同造成的。因需 $\omega(\text{H}_2\text{O}/\text{丙酮}) < 300 \times 10^{-6}$, 且考虑脱重塔的提浓, 操作压力可选 130~150 kPa, 本文中 150 kPa 是基于操作压力提高, 塔顶气相温度提高, 便于利用冷凝水冷凝。

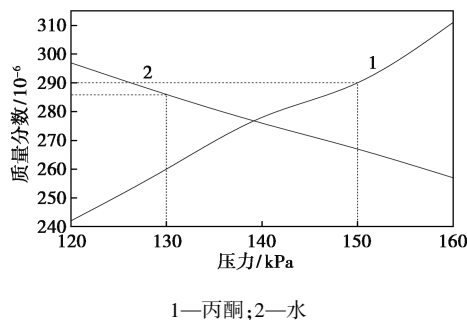


图 6 釜底水、丙酮质量分数与操作压力的关系

精密精馏塔在 100 块理论板、绝压 150 kPa 下回流比对釜底水、丙酮质量分数的影响见图 7。从

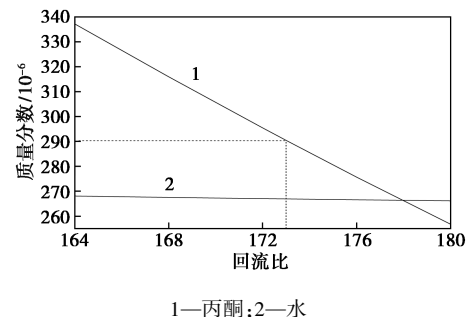


图 7 釜底水、丙酮质量分数与回流比的关系

图中可以看出,釜底残余水质量分数基本不变,丙酮质量分数随回流比增大而降低, $R \geq 173$ 时, $\omega(\text{H}_2\text{O}/\text{丙酮})$ 均符合质量控制指标。

从以上结果得知,杂质水分离难度较大,随回流比、理论板数变化不发生明显变化,随操作压力变化较为明显。对于精密精馏塔,塔顶采出量虽小,却是影响塔釜水、丙酮质量分数的关键因素,模拟结果见图8。

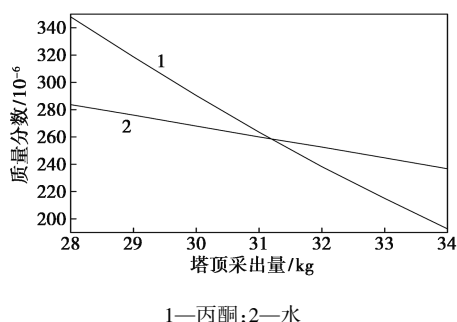


图8 釜底水、丙酮质量分数与塔顶采出量的关系

从图8可以看出,釜底水、丙酮质量分数随塔顶采出量增大而明显降低,采出量 ≥ 30 kg/h时, $\omega(\text{H}_2\text{O}/\text{丙酮})$ 均符合质量控制指标。

3 模拟结果

根据以上分析,确定了脱轻塔(T101)、精密精馏塔(T102)的最优工艺参数,脱重塔(T103)直接给出最优工艺参数,结果见表3,流程物流组成见表4。

表3 各塔工艺参数

参数	理论板数	进料位置	操作压力/kPa	再沸器热负荷/kW	回流比
T101	28	20	1400	460	4.4
T102	100	45	150	666	173
T103	29	16	105	317	1

表4 流程物流组成

物流号	2	3	4	5	6
组分质量分数/%					
轻组分	0.09	91.46	0.00	0.00	0.00
乙烯	1×10^{-4}	0.03	0.00	0.00	0.00
丙烯	12.6×10^{-4}	0.03	0.00	0.00	0.00
甲酸甲酯	1×10^{-4}	0.00	4.71	0.00	0.00
乙醛	10×10^{-4}	0.00	1.34	0.00	0.00

DME	99.9024	8.48	57×10^{-4}	0.00	0.00
MA	0.5×10^{-4}	0.00	83.19	99.94	1.96
H ₂ O	0.00	0.00	0.69	273×10^{-4}	83×10^{-4}
甲醇	2.5×10^{-4}	0.00	5.03	0.00	0.00
丙酮	0.00	0.00	5.03	297×10^{-4}	0.00
重组分	0.00	0.00	0.00	47×10^{-4}	98.03
流量/(kg·h ⁻¹)	472.5	152.5	30	1373.5	31.5

物流6中残余部分醋酸甲酯,是防止釜温过高而结焦。需要指出的是,尽管精密精馏塔回流比高达173,但回流量为5190 kg/h,回流量与该塔进料量之比为3.67,对于沸点差极小的多种难分共沸杂质而言并不高。

4 结论

(1)采用单台脱轻塔侧线回收高纯二甲醚,并严格控制乙烯、丙烯含量,有效避免了烯烃对二甲醚羰基化催化剂的失活影响,二甲醚回收率高达97.3%。

(2)采用单台精密精馏塔操作,不采用共沸精馏、萃取精馏等多塔,一次性脱除水、甲醇、丙酮等难分共沸杂质,极大降低了操作难度,且醋酸甲酯损失率低,回收率高达98.2%。

(3)为工业尾气制醋酸甲酯的分离首次提出切实可行的三塔精制工艺,大大降低投资及操作成本,通过模拟软件对工艺模拟优化,二甲醚和醋酸甲酯质量分数均大于99.9%,可指导实际工业设计。

参考文献

- [1] 赵特特,秦建昕,周静.二甲醚羰基化制乙酸甲酯工艺中精制分离过程的模拟计算[J].现代化工,2018,38(6):225-228.
- [2] 李磊,李佳珂,乔桂芳.我国醋酸甲酯化工利用研究进展[J].河南化工,2021,38(1):10-12.
- [3] 李杨,刘亚华,叶秋云,等.一种二甲醚羰基合成乙酸甲酯的方法:CN201810006707.1[P].2020-05-12.
- [4] 王辉,吴志连,邵志军,等.工业尾气经二甲醚制醋酸甲酯路线研究[J].中国新技术新产品,2019,(6):1-3.
- [5] 程能林.溶剂手册[M].5版.北京:化学工业出版社,2015:625-626.
- [6] 吴红梅,郭宇,吕兴旺,等.煤基含氮合成气一步法制二甲醚工艺的模拟与优化[J].现代化工,2018,38(5):205-211.
- [7] 李俊岭,吴良泉,崔伟.副产品中萃取精馏制备高纯度醋酸甲酯探索[J].化工生产与技术,2011,18(5):34-36. ■