

羰基合成醋酐联产醋酸的工业模试研究

王振宇¹, 马晓迅¹, 唐应吉²

(1. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069;

2. 陕西煤业化工技术开发中心有限责任公司, 陕西 西安 710054)

摘要:以醋酸甲酯、甲醇和一氧化碳为原料, 选用铑系催化剂, 均相羰基合成醋酐并产醋酸, 在小试研究的基础上, 建立了一套工业模试装置, 对小试提供的最佳工艺条件进行研究考核, 结果表明: 模试装置工艺设计合理, 运行平稳, 在温度 180 ~ 195℃、压力 4.0 ~ 5.0 MPa 的反应条件下, 羰化产物收率达到 87% ~ 95%, 为该工艺工业化放大提供了依据。

关键词:羰基合成; 醋酐; 醋酸; 模试装置

中图分类号: TQ244.5

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2009)09 - 0068 - 02

Pilot research on carbonyl synthesis for acetic anhydride with joint production of acetic acid

WANG Zhen-yu¹, MA Xiao-xun¹, TANG Ying-ji²

(1. College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Shanxi Coal and Industry Technology Development Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

Abstract: The small-scale test of homogeneous carbonyl synthesis of acetic anhydride and joint production of acetic acid is made, for which methyl acetate, methanol and carbon monoxide are selected as feed stock, rhodium as a main catalyst. A pilot plant is built to examine and qualify for the optimum technological conditions which are provided by the small-scale test. The results show that the pilot plant is designed reasonably and operates stably, and the yield of carbonylation product reaches nearly 87% - 95%, which under the temperature of 180 - 195℃, the pressure of 4.0 - 5.0 MPa, and it can provide evidence for industrial scale-up for production of acetic anhydride.

Key words: carbonylation; acetic anhydride; acetic acid; pilot plant

醋酐是国家鼓励发展的基本有机化工原料, 主要用于生产醋酸纤维素, 还广泛用于医药、染料、农药、军工、香料、金属抛光等行业。醋酐的 3 种生产工艺(乙醛氧化法、乙烯酮法和醋酸甲酯羰基化法)中以羰基合成法最为先进, 其特点是能耗小, 成本低, 无污染, 有利于大规模生产。国外发达国家普遍采用此技术生产醋酐^[1-2]。经过多年的研究, 笔者所在课题组开发出羰基化合成醋酐联产醋酸的工艺和均相催化剂体系, 在实验室研究的基础上^[3], 建立了一套模拟工业生产的试验装置(模试装置), 对主要设备结构、操作工艺条件等进行了全面的研究考核, 结果表明, 模试装置工艺设计先进, 反应器、闪蒸塔等主要设备结构设计合理, 性能稳定。

1 模试装置

1.1 工艺原理

该工艺以醋酸甲酯、甲醇和一氧化碳为主要原

料, 选用金属铑为主催化剂, 碘甲烷等作助催化剂, 在气液鼓泡反应器中进行均相羰基化反应合成醋酐并产醋酸。反应后的混合液经闪蒸分离出的催化剂循环使用。总反应式为:



产品的酐/酸比例可以根据需要进行调整。

1.2 工艺流程及说明

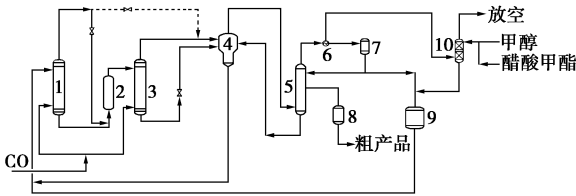
模试装置的设计规模为醋酐醋酸产品混合物产量 950 g/h, 模试装置工艺流程如图 1 所示。原料甲醇和醋酸甲酯从放空洗涤塔连续加入, 然后进入轻组分罐与来自闪蒸罐的循环物料一起从反应器上部进入; 原料一氧化碳分 2 路分别从 2 个反应器的下部进入; 循环催化剂从闪蒸罐分离后与液相原料一起进入反应器。原料及催化剂在反应器中进行气-液逆流反应, 从第一反应器经过冷却反应器到第二反应器(装置开车时第一反应器气相通过临时管

收稿日期: 2009 - 03 - 30; 修回日期: 2009 - 06 - 26

基金项目: 陕西省“13115”科技创新专项(2007ZDKG-37)资助

作者简介: 王振宇(1957-), 男, 大学, 工程师, 主要从事煤化工技术开发, wzy18432@foxmail.com。

虚线进入闪蒸罐),完成全部反应。反应后的气液相一起进入闪蒸罐,将催化剂分离循环,其他物料全部进入闪蒸塔,通过精馏分离,醋酐醋酸混合产品从塔中部取出进入混合产品罐,未反应原料及轻组分经换热器冷凝后进入中间罐,部分回流塔中,其余进入轻组分罐循环。不凝气体通过洗涤塔洗涤后放空。



1—第1鼓泡反应器;2—冷却反应器;3—第2反应器;
4—闪蒸罐;5—闪蒸塔;6—冷凝器;7—中间罐;
8—混合产品罐;9—轻组分罐;10—放空洗涤塔

图1 羰基合成醋酐联产醋酸工艺流程简图

1.3 主要设备、仪表

模试装置设备、管道、阀门及控制仪表全部模拟工业装置设计安装,采用DCS控制操作。主要设备反应器和闪蒸罐用哈斯合金材料,其他设备采用316L不锈钢制造。计量泵、质量流量计及温度、压力、液位显示控制仪表均采用美国制造的隔膜式结构,保证控制精度和防腐要求。主要设备见表1。

表1 模试装置的主要设备

设备名称	规格/mm	材质
反应器	Φ76 × 750	B ₂
闪蒸罐	Φ159 × 455	B ₂
闪蒸塔	Φ76 × 13000	316L
轻组分罐	Φ425 × 1250	316L
洗涤塔	Φ76 × 10000	316L

1.4 模试装置的开车运行

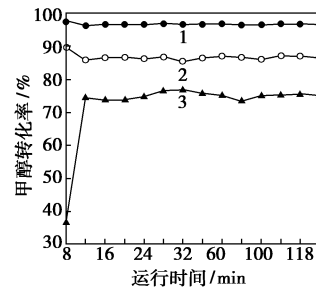
模试装置的开车运行完全按照工业装置的程序进行。开车前进行试漏、试压及系统干燥,投料采用分步进行、逐渐增加负荷方式,即先投催化剂循环,运行平稳后按半负荷投原料,然后逐渐增加进料量,24 h后达到满负荷正常运行;36 h后产量达标。实验装置首次共连续平稳运行5天。

2 结果与讨论

2.1 产量、转化率及收率

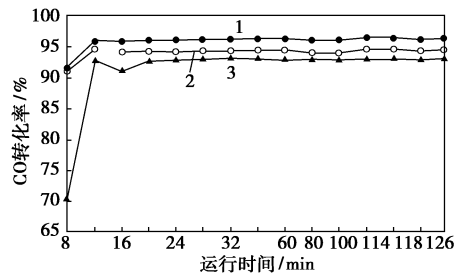
模试装置在反应器温度 180 ~ 195℃、压力 4.0 ~ 5.0 MPa、催化剂质量分数(4 ~ 10) × 10⁻⁴的条件下连续运行 130 h,醋酐醋酸混合产品产量达到设计要求 950 g/h,酐/酸产品比例正常。图 2 至图 4 为模试装置运行的部分数据,由图 2 ~ 图 4 中可以

看出:稳定运行过程中一级反应器甲醇的转化率 74% ~ 76%,一氧化碳的转化率 91% ~ 93%,羰化产物的收率 90% ~ 93%;二级反应器甲醇的转化率 85% ~ 89%,一氧化碳的转化率 93.0% ~ 94.5%,羰化产物的收率 82% ~ 88%;总反应甲醇的转化率为 96%,一氧化碳的转化率约为 96%,羰化产物的收率为 87% ~ 95%。模试装置稳定性能良好。



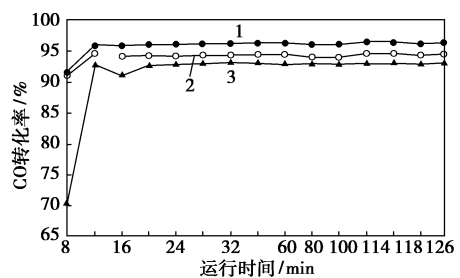
1—总反应;2—第2反应器;3—第1反应器

图2 甲醇转化率随运行时间的变化



1—总反应;2—第2反应器;3—第1反应器

图3 CO转化率随运行时间的变化



1—总反应;2—第1反应器;3—第2反应器

图4 羰化产物收率随运行时间的变化

2.2 分析方法

催化剂中铑含量用原子吸附法。反应液用色谱仪分析,根据反应液中各组分沸点、碳数的不同,选择极性固定相,氢火焰检测器,可将甲醇、丙酮、醋酸甲酯、醋酸等组分分离并通过外标法定量分析,Porapak Q 毛细管色谱柱。气体中不凝气组分的测定亦采用色谱法。

(下转第 71 页)

2 GS-11 催化剂的开发

2.1 焙烧工艺的优化

由于放大效应和制备工序繁多等原因,与实验室制备的小试催化剂相比,在工业生产装置上放大试验得到的催化剂诱导期较长,可能影响苯乙烯工业装置的开车进程。

对小试催化剂和工业化催化剂进行多项对比分析,发现两者在孔分布方面相差较大,表现在扩试催化剂大孔少、小孔多,而小试催化剂大孔多、小孔少,测试结果见表1。原因在于小试催化剂在实验室马弗炉中焙烧,每次焙烧量少、马弗炉容积小、温度均匀,而工业生产使用隧道窑分上、下2层焙烧催化剂,隧道窑空间大,易出现窑内沙封不完整、隧道窑内温度分布不均匀等问题,影响焙烧效果。由于铁钾系催化剂活性较高,乙苯脱氢是受内扩散控制的大分子反应,太小的孔在反应过程中扩散阻力较大,而且孔口易被积炭堵塞,从而影响催化剂的诱导期。

表1 小试催化剂和工业化催化剂孔分布比较

	压汞法		N ₂ 吸附法	
	小试 催化剂	扩试 催化剂	小试 催化剂	扩试 催化剂
最可几孔径/ μm	0.2679	0.2163	—	—
平均孔径/ μm	0.2635	0.1931	0.031	0.019

为了改进扩试催化剂的孔分布,进行了隧道窑不同焙烧温度试验,记实验室焙烧温度为 T ,分别提高温度20、50℃和80℃焙烧得到的扩试催化剂N₂吸附和压汞分析结果见图1和图2。

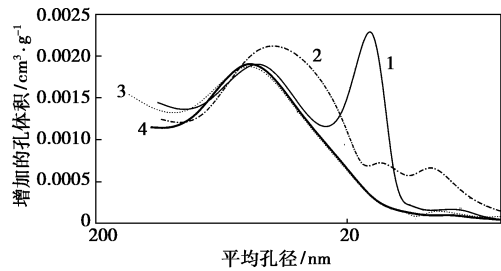
从图1可知,用实验室焙烧温度 T 焙烧得到的扩试催化剂呈双孔分布,且小孔很多。在实验室焙烧温度 T 基础上提高20℃后小孔有所减少,温度提高50℃后小孔明显减少,平均孔径达到30.3 nm,

(上接第69页)

3 结语

(1)产能为950 g/h 醋酐醋酸工业模试装置工艺设计先进,关键设备结构合理。在反应温度180~195℃、压力4.0~5.0 MPa、催化剂质量分数(4~10) $\times 10^{-4}$ 条件下,甲醇转化率约为96%,CO转化率约为96%,羰基化产物收率87%~95%。该工艺技术满足工业设计要求。

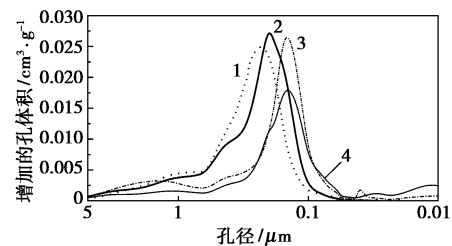
(2)以铈为主催化剂、碘甲烷等为助催化剂的均



温度/℃: 1— T ; 2— $T+20$; 3— $T+80$; 4— $T+50$

图1 焙烧温度对催化剂小孔的影响

继续提高30℃则变化不大。



温度/℃: 1— $T+80$; 2— $T+50$; 3— $T+20$; 4— T

图2 焙烧温度对催化剂大孔的影响

从图2可见,原计划在实验室焙烧温度 T 基础上提高20℃焙烧得到的扩试催化剂平均孔径有所增加,但最可几孔径几乎没变,对应的诱导期为80 h,比实验室制备的小试催化剂长约30 h,见图3。温度提高50℃后,焙烧的扩试催化剂平均孔径和最可几孔径都明显增加,分别达到0.2639 μm 和0.2645 μm ,对应的诱导期和小试催化剂相当。继续提温30℃可以获得更好的孔径分布,但过高的焙烧温度导致催化剂活性由于催化剂小晶粒和表面的烧结而下降了1%,见图3。故最终焙烧温度选定在实验室焙烧温度 T 的基础上提高50℃,生产催化剂的诱导期较好地重复了小试结果,解决了困扰生产的难题。

相催化剂体系,配比科学,催化活性高。

(3)建立适应多组分羰基化制醋酐醋酸工艺的分析方法,分析误差小,分析数据重现性好。

参考文献

- [1] 高俊文. 甲醇羰基化制醋酐市场及技术进展[J]. 工业催化, 2008, 16(增刊): 18-22.
- [2] 金栋. 醋酐的生产技术及国内外市场分析[J]. 江苏化工, 2007, 35(5): 53-56.
- [3] 张蕾. 多组分羰基合成醋酐联产醋酸技术[D]. 西安: 西北大学, 2008. ■