

乙醛氧化法合成醋酸

吉林化学工业公司电石厂编

化学工业出版社

122
7

乙醛氧化法合成醋酸

吉林化学工业公司电石厂编

化学工业出版社

目 录

第一章 概 述	1
第一节 醋酸生产的历史沿革	1
第二节 醋酸的性质和用途	3
第三节 合成醋酸的主要方法及其发展远景	11
第二章 乙醛的氧化	25
第一节 氧化反应基本原理	26
第二节 影响氧化反应的主要因素	28
第三节 工艺流程及主要设备	37
第四节 工艺条件及操作	43
第五节 醋酸锰的配制及回收	49
第三章 粗醋酸的精制	53
第一节 精制的基本原理	53
第二节 精制的工艺过程	63
第三节 操作与控制	67
第四节 粗醋酸精制的设备	73
第四章 稀醋酸回收	80
第一节 稀醋酸回收的意义	80
第二节 回收工艺流程及操作	81
第五章 乙醛氧化制醋酸的简单工艺计算	90
第六章 分析	109
第一节 原料分析	109
第二节 中间控制分析	114
第三节 成品分析	132
第七章 安全技术	140
第一节 中毒和烧伤	140
第二节 防爆	144
第三节 防火、防触电、防机械伤害	147
第四节 醋酸生产一般安全规则	153

第一章 概 述

醋酸是重要的有机化工原料之一。它在有机化学工业中所处的地位，与硫酸在基本化学工业中所处的地位相似。其主要用途是制取醋酸乙烯、醋酸纤维、醋酐、酯类溶剂、醋酸盐类、油漆、农药和医药等等。

我国合成醋酸工业始于1958年，随着社会主义建设事业的发展，醋酸生产有了较快的发展，除国家建设的大型醋酸工厂为骨干外，各地先后因地制宜利用多种原料建设了一批中小型醋酸工厂，基本上满足了国民经济发展的需要。我国从六十年代新建立起来的石油工业、天然气工业以及原有的以煤为基础的有机化学工业，给发展醋酸的生产提供了丰富的原料来源。我们根据国内十余年来醋酸生产的各方面实际情况，编成这本工人读物，以供国内从事这项工作的同志们参考。

第一节 醋酸生产的历史沿革

早在公元前三千年，人类已经能够用酒经过各种醋酸菌氧化发酵制醋。十九世纪后期，人们又发现木材干馏时可以获得醋酸。木材干馏所得的馏液含醋酸约7%，此外还含有4%的甲醇和丙酮以及9%的焦油，其余80%为水。将这种馏液澄清，分出焦油用石灰中和后，再将甲醇和丙酮蒸出，蒸干残液，使醋酸成为醋酸钙。然后于醋酸钙中加浓硫酸进行

蒸馏而得到冰醋酸和一部分稀醋酸。这是最早制造冰醋酸的方法。

十九世纪末期，由于化学工业合成技术的发展，人们开始用合成的方法来制备醋酸。二十世纪初，工业上已经能够用电石制造乙炔。乙炔在汞催化剂存在下进行水合便得乙醛。接着，又发现乙醛在金属盐催化剂存在下可以氧化成醋酸。这条乙醛制醋酸的路线，开始于1905年，但当时并没有引起重视。到1911年，德国才开始建立世界上第一个乙醛法制醋酸的工业装置。此后美国在1920年也建设了一个乙醛氧化法生产醋酸的工厂。从此以后，乙醛氧化制醋酸的方法才受到人们的注意，各国相继建设了一些醋酸工厂。直到现在，这个方法仍然是合成醋酸的重要方法。只是在乙醛的起始原料上有了明显的改变。过去，欧洲国家生产乙醛主要从电石乙炔出发，美国则主要从农产品乙醇得到。自从四十年代石油化学工业兴起以后，制造乙醛的原料就逐步地被石油乙烯所代替。乙烯可经水合生成乙醇，乙醇再经氧化生成乙醛；乙烯也可以直接氧化成乙醛。特别是在五十年代初期，西德发展了在钨催化剂下乙烯液相氧化制乙醛的瓦克（Wacker）法后，乙烯便成为生产醋酸的主要原料。

二次世界大战后，由于三大合成材料的迅速发展，乙烯的供应比较紧张，因此国外一些生产醋酸的公司又选择了炼油工业与石油化学工业的廉价副产品，例如丙烷、丁烷、轻质石脑油（ $C_4 \sim C_6$ ）等作原料，通过直接液相氧化方法来制造醋酸。美国塞拉尼斯（Celanese）公司在1952年建成第一个丁烷氧化制醋酸的工厂，由于在美国丁烷的价格便宜，所以丁烷法成了美国生产醋酸的主要方法。1962年英国酿酒（Distillers）公司第一个建立了用轻油液相氧化制醋酸的工业化

装置。

以后西德巴登苯胺纯碱公司 (BASF) 研究了甲醇—氧化碳法, 并于1964年实现了工业化, 1966年美国拜尔登 (Borden) 公司也采用这个方法, 建成一个甲醇羰基化制醋酸的工厂, 1967年美国孟山都公司又在巴登苯胺纯碱公司的基础上发展了一种新的催化剂, 使甲醇—氧化碳法合成醋酸的反应压力从650公斤/厘米²降为35公斤/厘米², 并且在1970年建成一个13万吨/年的大型装置。

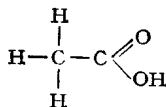
在六十年代里, 西德拜耳 (Bayer) 公司研究了利用过剩的丁烯先与醋酸酯化, 然后氧化裂解生成醋酸的工艺路线。

建国以来, 我国各地先后建立了利用酒精和乙炔为原料制造醋酸的工业装置。随着石油和天然气工业的迅速发展由乙烯制乙醛再生产醋酸的工业装置, 已顺利投入生产。轻油氧化制醋酸, 天然气制甲醇, 低压法羰基化制醋酸的工艺路线正积极研究。可以肯定这些将会使我国的醋酸生产出现一个飞跃。

第二节 醋酸的性质和用途

一、醋酸的物理化学性质

醋酸学名为乙酸 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{HAc})$, 分子量为 60.05, 是无色透明带有刺激性气味的液体。是重要的有机酸之一, 其化学结构式为



其主要的物理常数见表1-1~表1-5及图1-1、图1-2。

表 1-1 醋酸的主要物理常数

项 目	数 据
熔点	16.75℃
沸点 (760毫米汞柱)	118.1℃
密度(d_4^{20})	1.0492
表观比重 (20/20℃)	1.0510
折光系数 (n_D^{20})	1.37182
表面张力 (20℃)	27.6达因/厘米
粘度 (20℃)	1.22厘泊
(40℃)	0.9厘泊
体积膨胀系数	1.071×10^{-3}
介电常数 (2℃, 固体)	4.1
(20℃)	6.15
电导率	1.12×10^{-8} 姆欧/厘米
电离常数 (25℃)	1.753×10^{-5}
- log k	4.76
导热系数	0.43×10^{-3} 卡/厘米·秒·℃
气体在空气中的扩散系数 (98.5℃)	0.1965厘米 ² /秒
临界温度	321.6℃
临界压力	57.2大气压
临界密度	0.351克/厘米 ³
燃烧热 (生成CO ₂ 和H ₂ O)	209.4千卡/克分子
生成热	-116.2千卡/克分子
闪点	41.7℃
膨胀系数	0.001433单位/℃
比热 (20℃)	0.472卡/克
(118~140℃)	1.5卡/克
(140~180℃)	1.27卡/克
溶解热 (16.58℃)	44.7卡/克
汽化热 (118.3℃)	96.8卡/克
固体在水中溶解热 (15℃)	-2.13卡/克分子

续表

项 目	数 据
液体在水中溶解热 (15℃)	-0.24卡/克分子
自燃温度	565℃
爆炸极限 (空气中)	4.0~5.4体积%
标准焓 (25℃, 1大气压)	$S^\circ = 38$ 卡/克分子·℃

表 1-2 醋酸水溶液在不同浓度下的冰点

醋酸含量, %	冰点, ℃	醋酸含量, %	冰点, ℃	醋酸含量, %	冰点, ℃
0	0	80.63	-7.40	91.34	8.21
6.50	-2.90	82.65	-5.10	95.24	9.40
11.85	-3.91	84.68	-2.60	96.00	10.17
18.21	-5.20	86.96	-0.20	96.15	10.50
30.10	-10.90	89.23	+2.70	97.00	11.81
41.50	-15.90	90.09	3.60	97.09	11.95
50.60	-19.80	90.91	4.30	98.04	13.25
55.50	-22.30	91.74	5.30	99.00	14.80
61.86	-24.20	92.59	6.25	99.50	15.56
66.44	-20.50	93.46	7.10	100.00	16.75

表 1-3 醋酸水溶液在不同浓度下的比重

比 重 d_4^{20}	醋酸, 重量%	比 重 d_4^{20}	醋酸, 重量%
0.9982	0	1.0611	55
1.0055	5	1.0642	60
1.0125	10	1.0666	65
1.0195	15	1.0685	70
1.0263	20	1.0696	75
1.0328	25	1.0700	80
1.0384	30	1.0689	85
1.0438	35	1.0661	90
1.0488	40	1.0605	95
1.0534	45	1.0492	100
1.0575	50		

表 1-4 醋酸在不同温度时的蒸气压

温度, °C	蒸气压, 毫米汞柱	温度, °C	蒸气压, 毫米汞柱
-30	0.350	80	202.100
-20	0.805	90	292.800
-10	1.675	100	416.500
0	3.500	110	582.600
10	6.350	120	794.000
20	11.800	130	1040.000
30	19.900	150	1875.000
40	34.000	170	3050.000
50	56.200	190	4730.000
60	88.300	210	7125.000
70	137.100	230	10402.000

表 1-5 醋酸水溶液气-液平衡表 (760毫米汞柱)

醋酸, 分子%		温度, °C	醋酸, 分子%		温度, °C
液	气		液	气	
0	0	100	60.0	47.0	105.8
5.0	3.7	100.3	70.0	57.5	107.5
10.0	7.0	100.6	80.0	69.8	110.1
20.0	13.6	101.3	90.0	83.3	113.8
30.0	20.5	102.1	95.0	89.0	115.4
40.0	28.4	103.2	100	100	118.1
50.0	37.4	104.4			

纯醋酸能以任何比例与水 and 多种有机溶剂相混合, 它是很多树脂、油、脂的优良溶剂。醋酸与不溶于水的液体如醚和酯作用时, 其在水不溶相中的分配系数通常是优先于水相, 这是因为醚和酯有一氧原子能够作为电子对给出。在萃取过程中, 常利用这个道理来回收或浓缩溶液中的醋酸。

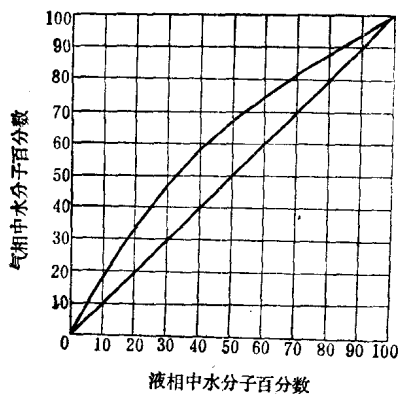


图 1-1 醋酸水溶液气-液组成

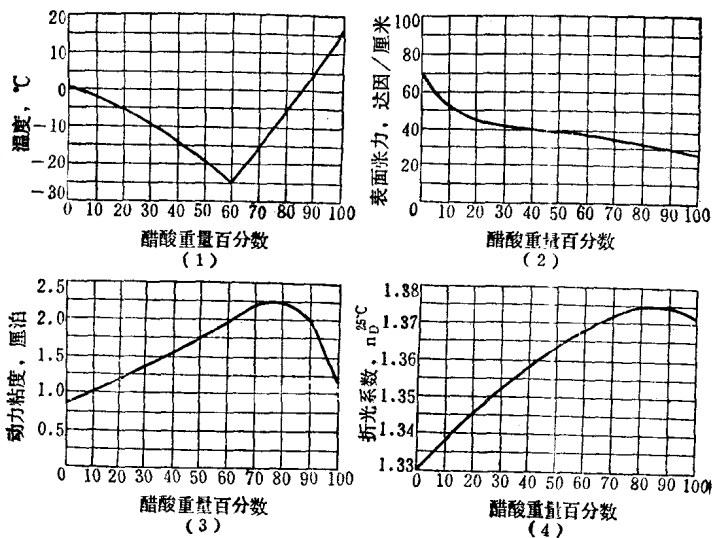


图 1-2 醋酸水溶液的性质

(1) 为醋酸水溶液在不同浓度下的冰点; (2)、(3)、(4) 均为在 25°C 情况下

醋酸是相当弱的一种盐基酸, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$, 与多种金属能生成盐类。与有些金属(如铅)生成碱式醋酸盐, 实际上是醋酸盐溶于一个或几个分子的醋酸中, 如 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 。

醋酸的水溶液一般有很强的腐蚀性。纯的醋酸电导率很低, 但加入少量的硫酸后, 通电流时醋酸就分解为一氧化碳、二氧化碳和氧。

醋酸燃烧呈蓝色火焰, 并生成二氧化碳和水蒸汽。热的浓硫酸能炭化醋酸, 生成二氧化碳和二氧化硫。

醋酸分子结构中的羧基和烷基, 能与卤素、氨、醇等发生多种化学反应, 构成了醋酸在化学工业中的广泛用途。

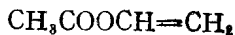
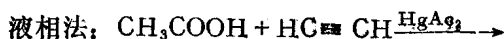
二、醋酸的用途

1. 制取醋酸乙烯

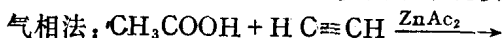
醋酸乙烯是聚乙烯醇、维尼纶纤维的主要原料, 也可作为胶乳、涂料、织物整理剂、胶粘剂的原料。生产醋酸乙烯是醋酸目前最大的用途之一。

利用醋酸生产醋酸乙烯有二条工艺路线, 即乙炔和乙烯路线。

(1) 乙炔路线



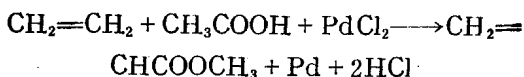
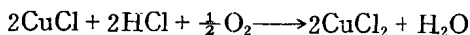
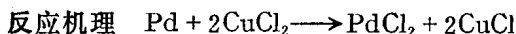
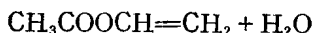
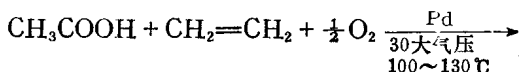
液相法以醋酸汞为催化剂, 多用于小规模工业化生产。



乙炔与醋酸蒸气, 在 $180 \sim 210^\circ\text{C}$ 下, 以醋酸锌为催化剂进行反应生成醋酸乙烯。

(2) 乙烯路线 自从瓦克法乙烯液相氧化制乙醛工艺

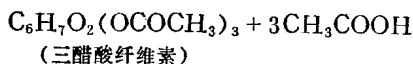
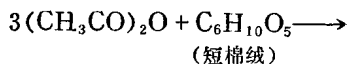
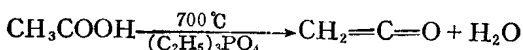
路线成功以后，相继开发了乙烯氧化法生产醋酸乙烯的工艺路线，其反应机理和所用的催化剂相似于瓦克法。



此反应可采用气相法和液相法。

2. 制取醋酸纤维素

生产醋酸酐，再加工为醋酸纤维素，是醋酸的第二大用途。



醋酸于高温下，以磷酸三乙酯为催化剂裂解为乙烯酮，用醋酸吸收成醋酸酐，再与短棉绒作用，乙酰化为醋酸纤维素。

醋酸酐和醋酸纤维素广泛应用于制造塑料、人造丝、喷漆、照像底片、透明纸以及染料和医药等。

3. 制取醋酸酯类溶剂

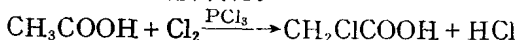
醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯和醋酸戊酯，大量用作工业溶剂。多用于喷漆、增塑剂、药物、香料

和其他有机合成工业。



4. 制取氯醋酸和醋酸盐类

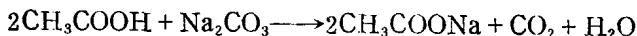
醋酸在日光下直接氯化。



醋酸在玻璃衬里的设备中氯化，能得到95%的一氯醋酸。催化剂是硫酸、三氯化磷或醋酐。反应温度为85~120℃。结晶出来的一氯醋酸纯度可达99%。

一氯醋酸是制造除草剂2,4-D等的重要原料。

醋酸与金属盐类反应，生成醋酸盐。



醋酸钠是制革、织物、染料以及照像底片的中和剂和媒染剂。

醋酸与其他金属反应也可成为相应的醋酸盐，如醋酸铜、醋酸钾、醋酸锌等等。

5. 作织物整理剂

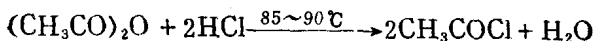
醋酸还可以作生产尼龙、丙烯纤维织物的整理剂，是生产染料、颜料的重要中间体。

6. 用于制药工业

生产维生素、抗生素、荷尔蒙和其他药物，都需要醋酸作原料。

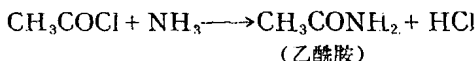
7. 制取乙酰化合物

(1) 乙酰氯

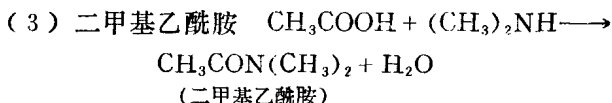


乙酰氯是强乙酰化剂。

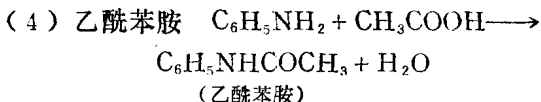
(2) 乙酰胺



乙酰胺是多种有机和无机化合物的溶剂。



二甲基乙酰胺是合成树脂和天然树脂的优良溶剂。



乙酰苯胺可作为退热药、止痛药、染料中间体的原料。

第三节 合成醋酸的主要方法及其发展远景

合成醋酸的方法虽然很多，但是工业上主要应用的有三种：乙醛氧化法，液态烃或轻油氧化法和甲醇羰基化法。乙醛氧化法是目前国内外生产醋酸的最主要方法，丁烷氧化法仅在美国占主要地位，甲醇羰基化法是新发展起来的方法。此外，以丁烯作原料的合成法，目前在国外正在准备工业化。各国都根据各自的原料供应情况和原料价格而选择合适的生产路线，但是有一个共同点，就是制造醋酸的起始原料都已普遍采用石油烃了，特别是以综合利用炼厂和石油化工厂的廉价的副产物作原料。国外合成醋酸的方法和原料见表1-6。

一、主要生产方法

1. 乙醛氧化制醋酸 (详见以后各章)

2. 液态烃氧化法

液态直链烃或 $\text{C}_4 \sim \text{C}_8$ 轻质石脑油直接液相氧化制醋酸的研究工作在本世纪三十年代后期就已开始。美国塞拉尼斯公司于1941年第一个申请方法的专利权，接着，英国的酿酒公

表 1-6 国外合成醋酸的原料和方法

生 产 方 法	原 料	工 业 化 年 份
乙醛氧化法	$\left\{ \begin{array}{l} \text{乙炔} \rightarrow \text{乙醛} \\ \text{乙烯} \rightarrow \text{乙醇} \rightarrow \text{乙醛} \\ \text{乙烯} \rightarrow \text{乙醛} \end{array} \right.$	1911
丁烷氧化法	丁 烷	1952
轻油氧化法	$C_4 \sim C_8$ 轻油	1962
甲醇羰基化法	甲醇、一氧化碳(高压法)	1964
甲醇羰基化法	甲醇、一氧化碳(低压法)	1970
丁烯气相氧化法	正丁烯	已中试
丁烯液相氧化法	正丁烯、醋酸	正在建厂

司和西德的许尔斯 (Huls) 公司也进行了研究。1952 年塞拉尼斯公司在帕姆帕 (Pampa) 地方建立起第一个丁烷液相氧化法工厂。由于美国的天然气属于湿性天然气, 丁烷含量高, 加上石油和石油化学工业发达, 丁烷的价格便宜, 因此美国一些主要生产醋酸公司如塞拉尼斯、联合碳化物公司等相继建立一些采用丁烷路线的大型厂, 这个方法迄今仍是美国生产醋酸的主要方法。研究轻油氧化法的英国酿酒公司在 1962 年也实现了工业化。以后西德许尔斯公司, 日本的大日本化学公司也相继采用液态石油烃作原料建立了醋酸厂。日本厂的规模为 15000 吨/年, 采用酿酒公司的轻油氧化法, 西德厂采用丁烷作原料, 规模为 20000 吨/年。

(1) 丁烷液相氧化法 液态烃液相氧化的原料可以用丙烷, 丁烷或 $C_4 \sim C_8$ 烷烃。其中, 以正丁烷作原料, 醋酸的得率最高; 支链烃氧化时会生成甲乙酮、醋酸甲酯等副产物, 而使醋酸的得率和纯度下降。

氧化剂可以用氧气、空气或富氧空气。反应温度为 150~

225℃。压力为 40~80 公斤/厘米²。催化剂为过渡金属的醋酸盐，用醋酸钴作催化剂时，加入量为反应液的 0.2~2%。

图1-8为塞拉尼斯公司帕姆帕厂丁烷氧化制醋酸的流程图。压缩空气和正丁烷送入液相反应器。反应物质经冷却进入分层器进行相分离。富烃相回流反应器。液相进回收和精制系统。废气主要是氮、氧化碳和正丁烷，它们经洗涤回收丁烷并经膨胀机回收能量后放空。低沸点物料经普通蒸馏，分离出粗醋酸。共沸蒸馏得到冰醋酸。

典型的丁烷氧化产物如表1-7所示。

表 1-7 丁烷氧化产物 (反应温度171~178℃,
压力55公斤/厘米²)

组成, 重量%		催 化 剂	
		Co ²⁺	Mn ²⁺
液相产物:	醋酸	76	61
	甲酸	6	23
	甲醛	1	1
	丙酮	1	2
	醋酸乙酯	1	2
	甲醇	4	3
	乙醇	6	7
	丙醇	2	1
	其它有机物	3	痕量
气相产物:	CO ₂	70	66
	CO	21	25
	甲烷	4	3
	乙烷	5	6

(2) 轻油液相氧化法 轻油氧化制醋酸的过程基本上与丁烷氧化相似。但在轻油中除了直链烷烃外，还含有支链烃、环烷烃和芳烃，因此氧化的产物中醋酸含量较低，相应

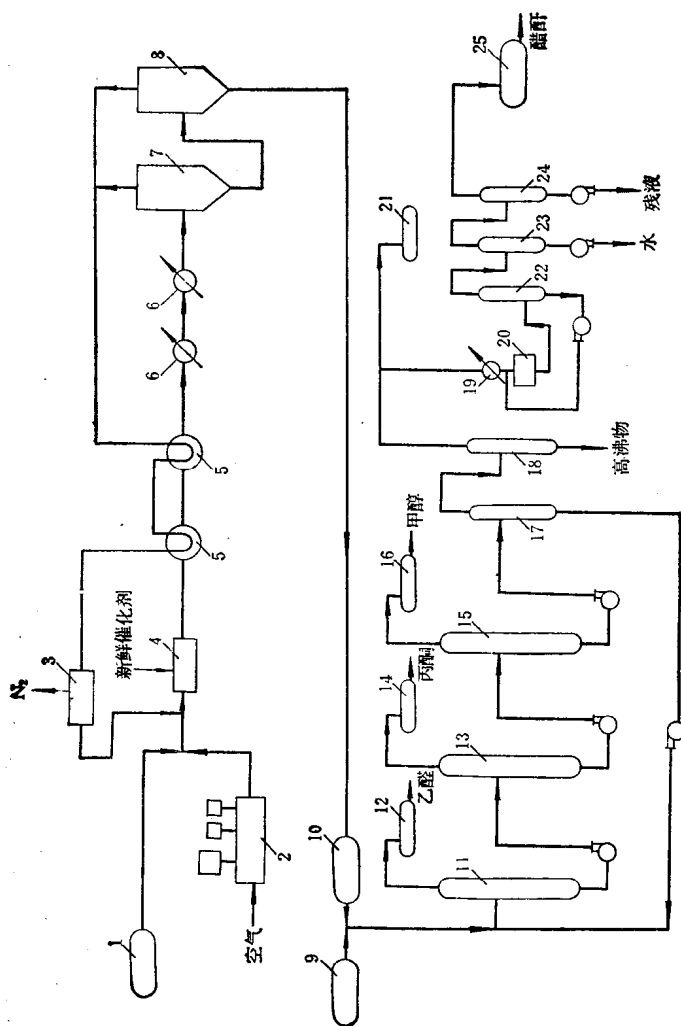


图 1-3 塞拉尼斯公司帕姆帕丁烷氧化制醋酸流程

1—正丁烷槽；2—空气压缩机；3—分离器；4—反应器；5—废热交换器；6—冷却器；7—分离器；8—丙酮槽；9—辅助原料槽；10—粗氧化产物槽；11—乙醇塔；12—乙醇塔；13—乙醇塔；14—丙酮塔；15—乙醇塔；16—乙醇塔；17—乙醇塔；18—乙醇塔；19—乙醇塔；20—乙醇塔；21—乙醇塔；22—乙醇塔；23—乙醇塔；24—乙醇塔；25—乙醇塔。