

高等学校“十二五”规划教材

化工实习实训指导

张群安 史政海 主编

-45



化学工业出版社



高等学校“十二五”规划教材

化工实习实训指导

王明安 王明海 主编



TQ02-45
Z150

— 99

高等学校“十二五”规划教材

化工实习实训指导

张群安 史政海 主编



化学工业出版社

·北京·

TQ02-45

Z150

本书包括三篇,第一篇醋酸生产,专为认识实习编写,介绍了醋酸生产的基本原理、工艺流程、主要操作指标、主要设备等内容;第二篇小氮肥生产,专为生产实习编写,介绍了合成氨生产的基本原理及工艺流程,分七个章节介绍概论、造气、脱硫、变换、碳化、精炼、合成等合成氨的主要工艺工序,按基本原理、主要操作指标、工艺流程、主要设备结构、操作要点等顺序介绍;第三篇化工设备组装实训,介绍了泵类、换热器、塔器、反应釜、搅拌器、法兰、垫片、阀门、温度计、压力表等常见化工设备通用零部件的工作原理和结构、特点、适用场合及维护等。本书将理论知识和工程实际有机地结合在一起,内容丰富、实用。

本书是一本难得的培养学生工程知识的指导书,可供高等院校化学工程及相关专业的学生实习时参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工实习实训指导/张群安,史政海主编. —北京:
化学工业出版社, 2010.12
高等学校“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-09654-8

I. 化… II. ①张…②史… III. 化工过程-实习-
高等学校-教学参考资料 IV. TQ02-45

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第198520号

责任编辑:徐雅妮
责任校对:蒋宇

文字编辑:刘志茹
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京云浩印刷有限责任公司
装订:三河市前程装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张9½ 字数233千字 2011年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:19.00元

版权所有 违者必究

前言

实习、实训是化工类人才培养的一个必修的、重要的实践环节。通过实习、实训，可以增加学生对工厂的感性认识，丰富工程知识，增加处理和解决工程问题的能力；同时会激发学习热情，加深对理论知识的理解 and 提高。

本书在阅读大量资料、著作的基础上，结合编者多年来教学、科研和技术开发的经验，简明扼要地叙述了醋酸的生产原理及工艺、合成氨的生产原理及工艺、常见化工设备零部件结构及工作原理等内容，给学生认识实习、生产实习和化工设备组装实训等实践环节提供了有力的指导。

本书包括三篇，第一篇醋酸生产，专为认识实习编写，介绍了醋酸生产的原理、工艺、主要设备等内容；第二篇小氮肥生产，专为生产实习编写，介绍了合成氨生产的原理及工艺，分七个章节分别介绍概论、造气、脱硫、变换、碳化、精炼、合成等合成氨的主要工艺工序；第三篇化工设备组装实训，介绍了泵类、换热器、塔器、反应釜、搅拌器、法兰、垫片、阀门、温度计、压力表等常见化工设备通用零部件的结构和工作原理、特点、适用场合及维护等，内容丰富、实用。

本书第一、二、九、十、十四章由张群安副教授编写，第三、五、六、七、八、十一章由史政海副教授编写，第四、十二、十三章由刘建连编写，史政海对全书的图片做了详尽的修改。

本书在编写过程中参考了国内外的相关资料，在此谨致谢忱。由于编者水平所限，书中存在不足乃至漏误，敬请读者指正和谅解。

编者
2010年8月

目 录

● 第一篇 醋酸生产	1
□ 第一章 醋酸的生产	1
第一节 概述	1
第二节 乙醇氧化制乙醛	5
第三节 乙醛氧化制醋酸	8
● 第二篇 小氮肥生产	12
□ 第二章 小氮肥生产概论	12
□ 第三章 固体燃料气化制备合成氨原料气	15
第一节 固体燃料气化的基本原理	15
第二节 制取半水煤气的工业方法	16
第三节 工艺条件的选择	19
第四节 工艺流程和主要设备	22
第五节 生产操作要点	24
□ 第四章 原料气脱硫	25
第一节 概述	25
第二节 干法脱硫	26
第三节 湿法脱硫	28
□ 第五章 一氧化碳变换	33
第一节 一氧化碳变换的基本原理	33
第二节 一氧化碳变换的工艺条件	35
第三节 工艺流程及主要设备	38
第四节 生产操作要点	39
□ 第六章 碳化	40
第一节 基本原理	40
第二节 碳化的工艺条件	43
第三节 工艺流程及主要设备	44
第四节 生产操作要点	45
□ 第七章 原料气中少量一氧化碳的脱除	47
第一节 铜氨液吸收法原理	47

第二节	铜液吸收一氧化碳的工艺条件	49
第三节	工艺流程及主要设备	53
第四节	生产操作要点	56
□ 第八章	氨合成	59
第一节	氨合成的基本原理	59
第二节	氨合成催化剂	59
第三节	氨合成的工艺条件	61
第四节	氨合成的工艺流程及主要设备	63
第五节	生产操作要点	66

第三篇 化工设备组装实训

68

□ 第九章	流体输送机械	68
第一节	离心泵	68
第二节	其他类型泵	73
第三节	气体输送机械	77
□ 第十章	热交换器	82
第一节	概述	82
第二节	换热器	83
□ 第十一章	塔器	95
第一节	板式塔	95
第二节	筛板塔	98
第三节	泡罩塔	99
第四节	浮阀塔	100
第五节	填料塔	101
□ 第十二章	阀门	106
第一节	球阀	106
第二节	蝶阀	108
第三节	闸阀	110
第四节	截止阀	112
第五节	安全阀	113
第六节	隔膜阀	115
第七节	呼吸阀	116
第八节	止回阀	117
第九节	旋塞阀	119
第十节	疏水阀	120
第十一节	针形阀	124
第十二节	高压角式截止阀	125
□ 第十三章	法兰与垫片	127
第一节	法兰	127

65	第二节 垫片	133
66	□ 第十四章 压力表与温度计	137
67	第一节 压力表	137
68	第二节 温度计	140
69	□ 参考文献	146

第一篇 醋酸生产

第一章 醋酸的生产

第一节 概述

一、醋酸的物化性质

醋酸的分子式为 CH_3COOH ，其分子结构中含有羧基— COOH ，由于有两个碳原子，因此又叫做乙酸。纯醋酸（无水醋酸）的熔点是 16.75°C ，沸点是 118°C ，醋酸在 16.75°C 以下为固体，外表似冰，所以无水醋酸又叫做冰醋酸。

醋酸能与水互溶，能与醇、苯等许多有机液体相混合并能溶解许多物质。醋酸水溶液的沸点和冰点分别见表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 醋酸水溶液的沸点

醋酸含量/%	100	95	90	85	80	75	70	65	60	55
沸点/ $^\circ\text{C}$	118.1	112.0	108.5	106.25	105.00	104.00	103.40	102.75	102.25	101.35
醋酸含量/%	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
沸点/ $^\circ\text{C}$	101.50	101.25	101.00	100.85	100.75	100.60	100.45	100.35	100.25	100.10

表 1-2 醋酸水溶液的冰点

醋酸含量/%	100.00	99.50	99.00	98.52	98.04	97.09	97.00	96.10	96.00	95.24	94.34
冰点/ $^\circ\text{C}$	16.75	15.65	14.80	14.00	13.25	11.95	11.81	10.56	10.17	9.40	8.21
醋酸含量/%	93.46	92.59	91.74	90.91	90.09	89.23	86.96	84.68	82.65	80.63	66.44
冰点/ $^\circ\text{C}$	7.00	6.25	5.30	4.30	3.60	2.70	-0.20	-2.6	-5.1	-7.4	-20.50
醋酸含量/%	61.86	55.50	50.60	41.50	30.10	16.21	11.85	6.50	0		
冰点/ $^\circ\text{C}$	-24.20	-22.30	-19.80	-15.90	-10.90	-5.20	-3.90	-2.90	0		

醋酸具有刺激性的酸味，特别是对眼睛的黏膜有刺激作用，浓醋酸能灼伤皮肤。醋酸本身不燃烧，但其蒸气是易燃的。

醋酸是十分重要的基本有机原料，目前全世界生产能力已近 9000kt/a ，产量约 7000kt/a 。我国醋酸生产能力达到 1950kt/a ，约占世界的 15%，产量约占世界产量的 14.3%，达到

970kt/a左右。国内醋酸生产装置的开工率仅71%，低于世界醋酸装置75%~76%的开工率。醋酸业界有些人士认为我国的醋酸市场产需基本平衡，进口量仅占17%，缺口不太大；有些企业担心世界几大醋酸生产厂商对我国市场将产生巨大的威胁。因此，不少人对国内醋酸行业的发展前景并不乐观，原因是多方面的。

醋酸是用途极为广泛的有机酸，主要用于生产醋酸乙烯、醋酸酐、对苯二甲酸(PTA)、聚乙烯醇、醋酸乙酯/丁酯等酯类、醋酸盐类、氯醋酸和醋酸纤维素等。醋酸也用于医药、农药、染料、涂料、合成纤维、塑料和黏合剂等行业。由于其用途广泛，因此，对化学工业、医药工业、轻工业、纺织工业、食品工业等行业的发展具有十分重要的作用。从消费结构分析，目前我国醋酸消费构成是：醋酸乙烯、聚乙烯醇等约占醋酸总消费量的20%，对苯二甲酸约占18%，醋酸乙酯/醋酸丁酯、乙腈等占15%，染料占14%，醋酸酐占8%，医药占10%，其他占15%。我国的消费结构和发达国家相比有较大不同，国外醋酸主要消费领域是醋酸乙烯、对苯二甲酸、醋酸酐和醋酸酯类等方面，其中以醋酸乙烯消费量最大，约占总消费量的45%，其次是PTA。由于我国是纺织品和服装的出口大国，目前PTA生产用的醋酸量居首位，而国内目前PTA的供应量仅占国内消费量的45%左右。根据国家发展规划，预计今后几年国内，PTA将进一步加快发展。同时我国的醋酸乙烯及其衍生物、醋酸纤维、醋酸酐和醋酸酯类等也将有较大发展。因此，我国醋酸市场的前景广阔，但下一步的主要任务是醋酸行业需要进行产业结构和技术结构的调整，以应对国际市场的竞争。

二、醋酸的工业生产方法

很早以前，人类就能从酒发酵和木材干馏制取醋酸。19世纪末，由于化学工业合成技术的发展，出现了用合成方法制备醋酸。

合成醋酸可以用多种原料，来源于煤的电石乙炔、农产品乙醇、石油和天然气的乙烯、液态烃、轻油、甲醇等。总的发展趋势是石油和天然气原料逐步地取代电石乙炔和农产品乙醇。

根据原料、资源和生产技术不同，合成醋酸的方法有很多种，但是工业上主要应用的有以下几种。

1. 甲醇羰基化法

甲醇羰基化法分为甲醇高压羰基化法和甲醇低压羰基化法(孟山都法)。甲醇高压羰基化法使用羰基钴或羰基氢钴作催化剂，碘为助催化剂，于250℃、63.74MPa下进行甲醇羰基化反应生产醋酸，以甲醇计醋酸收率为90%，以CO计为70%。该法生产醋酸副产物较多，分离流程复杂，同时反应条件苛刻。

甲醇低压羰基化法以三氯化铑为催化剂，碘甲烷为助催化剂，在更为温和的反应条件下(150℃、2.94MPa)进行羰基合成醋酸，有着更高的催化活性和选择性。该过程几乎没有副产物生成，醋酸收率以CO计为90%。

该法具有以下特点：

① 开发了活性高、选择性好的铑/碘系催化剂，使反应条件温和，可在低压下进行反应，节省了设备投资；

② 催化剂性能稳定，操作系统稳定，催化剂损失低，并能消除因反应器材质发生腐蚀而形成的任何痕量失活物质的影响；

③ 只需一般精馏法进行分离，用水和酸的循环维持反应器的热量和物料平衡，使操作费用大大降低；

④ 再循环入反应器前的烷烃，需经脱烷烃塔处理重质相物料；

⑤ 由于采用昂贵的铑系催化剂，反应器又采用内衬 Hastelloy 合金的带机械搅拌压力釜，且醋酸工艺所用设备均采用锆 702 材质，所以建厂费用比 Hoechst/wacker 乙烯-乙醛-醋酸法要高。

2. Hoechst/wacker 法

乙烯在 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 0.3MPa 、 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ 为催化剂的条件下反应生成乙醛，乙醛再在醋酸锰催化剂的作用下，于纯氧、富氧或空气中在液相条件下氧化生成醋酸，其工艺简单，反应器小，占地少，投资费用低，收率高。反应器采用钛金属等耐腐蚀材料制造。在乙醛氧化为醋酸的工艺中，乙醛转化率高于 95% ，但生产成本远高于甲醇羰基化法。

3. 丁烷或轻油液相氧化法

低级烷烃液相氧化法生产醋酸较理想的原料为正丁烷。反应在 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、 $1.0\sim 5.0\text{MPa}$ 下进行。轻油氧化法与丁烷氧化法基本相似，两种工艺的开发主要基于本国可利用资源，优点是原料便宜，但副产物多，分离工序复杂，醋酸收率低。

4. 乙烯直接氧化制醋酸新工艺

1997 年，日本昭和电工公司 (Showa Denko K. K.) 采用自行开发的乙烯直接氧化制醋酸新技术，建成第一套乙烯直接氧化合成醋酸的工业化装置，实现了乙烯直接氧化合成醋酸的工业化生产。反应在固定床反应器内进行，反应温度为 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ ，压力约 0.5MPa 。原料气组成为：乙烯：氧气：水蒸气：氮气 = $50 : 7 : 30 : 13$ 。在这一反应条件下，乙烯在 $\text{Pd-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{-Se/SiO}_2$ 催化剂上气相氧化生成醋酸的选择率达 86.4% ，时空收率为 $240\text{g}/(\text{h}\cdot\text{L})$ 。对于这一方法，日本昭和电工公司对催化剂的专利保护重点是贵金属（主要为 Pd）和杂多酸同时作为催化剂的组分。至于 Pd 与其他矿物酸或氧化物组分的组合催化剂，已有诸多公司申请专利，但在催化性能方面均不如日本昭和电工公司的 $\text{Pd-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{-Se/SiO}_2$ 催化剂。

其特点是：

- ① 建设费用低，比甲醇羰基化工艺的投资节约 50% ，比乙醛氧化工艺投资降低 30% ；
- ② 装置规模可在 $5\text{万}\sim 20\text{万吨/年}$ 的范围内选择，比较适应市场需求；
- ③ 原料乙烯来源广泛，工艺过程简单，操作稳定性比甲醇羰基化工艺好；
- ④ 废水、废物排放量低，仅为乙醛氧化法的 $1/10$ 。

三、正在开发研究中的合成方法

国外各大化工企业和研究机构都在积极研究开发合成醋酸的新方法，旨在寻求廉价或新的原料及更简捷的合成工艺，降低消耗和成本。目前正在研究开发的合成醋酸方法主要有合成气直接合成法、甲酸甲酯异构法、低碳烷烃羰基化法。

1. 合成气直接合成法

联合碳化物公司用 Rh/SiO_2 作催化剂，在 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、 $2.0\sim 20.4\text{kPa}$ 下，由 H_2 、 CO 直接合成醋酸获得了较高收率。此外，日本通产省工业技术研究院报道，在 $\text{Rh-Mn-Ir-Li-K/SiO}_2$ 催化体系上， H_2 、 CO 直接合成醋酸的时空收率可达 $344\text{g}/(\text{h}\cdot\text{L})$ ，以 CO 为基准的醋酸选择率是 71% ，此法可以省去合成甲醇的中间步骤，使得工艺大大简化。由于该法

基本原料合成气来源于煤，因此，从长久能源考虑，以合成气直接合成醋酸的研究具有很好的发展前途。

2. 甲酸甲酯异构法

该法原料甲酸甲酯的合成虽然也以甲醇和 CO 为原料，但其异构化为醋酸，与孟山都法比较，产物无需脱水，原料供应没有地域限制，具有一定的优越性。

3. 甲烷羰化制醋酸及甲烷与 CO₂ 反应制醋酸

有研究报道，在三氟醋酸和 CuSO₄ 溶液存在下，当甲烷和 CO 分压分别为 4.0MPa、2.0MPa 时，用 K₂S₂O₈ 做氧化剂，在 80℃ 下反应，可以高选择性地生成醋酸。据报道，Pd/Cu-CF₃COOH、RhCl₃ 催化剂具有很好的催化效果。此外，Kurioka 等和 Hoechst 公司还研究了甲烷与 CO₂ 反应制醋酸的方法。目前，虽然这两项研究的甲烷转化率还很低，但却为利用丰富的天然气资源开发醋酸合成新方法提供了重要的启示。另一重要的方面是，该法使甲烷中的氢利用得更为有效，因此该法从节省能源考虑也是很好的方法。当然，利用甲烷这样一个最不活泼的烷烃一步合成醋酸，也极具挑战意义。

4. 由 CO₂ 和 H₂ 合成醋酸

Morinaga 利用生化技术，将一种称为 BR-446 的厌氧菌用于醋酸的合成，CO₂ 和 H₂ 的醋酸生成选择率分别为 86% 和 90%。

尽管乙醛氧化法在我国仍为醋酸生产的主要技术，面对甲醇羰基化法和乙烯直接氧化法的严重挑战，乙醛氧化法必然很快被淘汰。对于 100kt/a 醋酸的规模，乙烯直接氧化法略优于甲醇羰基化法。如果生产规模扩大，后者成本仍可低于昭和电工新工艺。根据我国目前仍有较多乙烯-乙醛法生产醋酸装置的国情和醋酸生产即将面对世界市场激烈竞争的局面，迅速开发乙烯直接氧化法这一新的生产路线，及在国内醋酸生产上配以甲醇羰基化法和乙烯直接氧化法并行的总体格局是必要的，即应在发展大规模甲醇羰基化生产路线的同时，开发 100kt/a 规模的乙烯直接氧化法生产路线进行补充。虽然合成气直接合成法、生化法及甲烷羰基化法制醋酸的研究结果尚离开发应用较远，但从长远发展角度出发，对此三种方法的深入研究是非常必要的。日本昭和电工公司乙烯直接氧化法的开发成功，正是历时 30 年不懈研究开发的结果。

四、国内生产现状

目前国内上规模的醋酸生产企业有：扬子江乙酰化工有限公司，采用甲醇羰基合成法，生产能力为 350kt/a；吉林化学工业股份有限公司，采用乙烯乙醛氧化法，生产能力为 210kt/a；上海吴泾化工有限公司，采用甲醇羰基合成法，生产能力为 200kt/a；江苏索普集团公司，采用甲醇羰基合成法，生产能力为 600kt/a；中国石油大庆石化总厂，采用乙烯乙醛氧化法，生产能力为 100kt/a；中国石化扬子石化公司，采用乙烯乙醛氧化法，生产能力为 100kt/a；山东金沂蒙集团，采用乙烯乙醛氧化法，生产能力为 100kt/a；中国石化上海石化股份公司，采用乙烯乙醛氧化法，生产能力为 50kt/a；石家庄新宇三阳实业有限公司，采用乙烯乙醛氧化法，生产能力为 50kt/a；山东兖州国泰化工有限公司，采用甲醇羰基合成法，生产能力为 200kt/a。

从上述的规模企业看，其生产方法大多选用甲醇羰基合成法和乙烯乙醛氧化法来进行生产，其醋酸产品主要用作工业原料。

第二节 乙醇氧化制乙醛

乙醛的分子式为 CH_3CHO ，在常温常压下，乙醛是挥发性极强的液体，乙醛的沸点 20.8°C ，熔点 -123.5°C ，乙醛易燃，在空气中自燃温度是 $380\sim 400^\circ\text{C}$ ，乙醛在氧气中的自燃温度是 140°C 左右，乙醛蒸气和空气的混合物中，当乙醛浓度达到 $4\%\sim 57\%$ （体积分数）的范围时，会燃烧爆炸。

乙醛与水、乙醇、乙醚等有机物能以任意比例互溶，乙醛具有辛辣味，对眼、呼吸道、皮肤有刺激作用。

乙醛的化学性质：由于乙醛分子中具有羰基，化学性质极为活泼，容易发生氧化、加成、聚合缩合等化学反应。

由于乙醛的化学性质活泼，从乙醛出发可以合成一系列有机物，其中半数以上用来生产醋酸和醋酸酐，其次是生产醋酸乙烯、丁醇、季戊四醇等。

乙醛的工业生产方法，按照原料来源不同可分为：乙炔水合法、乙醇氧化法或脱氢法、乙烯直接氧化法等。下面结合工厂实习主要介绍乙醇氧化制造乙醛的方法。

一、生产原理

由乙醇生产乙醛，可通过以下两个途径。

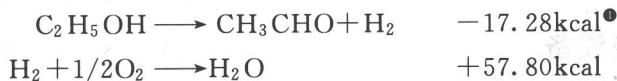
1. 乙醇脱氢

乙醇脱氢生产乙醛，是在反应温度为 $250\sim 300^\circ\text{C}$ ，采用铜或以铬活化的铜作催化剂的条件下进行的。由于过程中氢不再进一步氧化，所以反应温度比较低，所生成的乙醛不易分解，副反应少，副产物 H_2 纯度高，乙醇的单程转化率为 $30\%\sim 50\%$ ，乙醛产率在 90% 以上。但是由于脱氢反应是吸热反应，在反应进行时要不断由外界供给热量，所以能量消耗较大。

2. 乙醇氧化

乙醇的氧化反应是一个强烈的放热反应，反应温度较高，易发生局部过热而引起深度氧化，副反应较多，分离流程长。

工业上乙醇生产乙醛法采用乙醇与不足量的空气混合，通过银丝网催化剂进行反应，实际上是脱氢反应和氧化反应同时进行，即脱出来的氢部分与氧进行氧化反应生成水。反应方程式如下：



由于氢的氧化反应放出热量较多，部分氢氧化放出的热量，除抵偿脱氢所需的热量外，还有多余。所以乙醇氧化生产乙醛不需外界供给热量，而且还要将多余的热量自反应系统中引出。

此法除上述主反应外，还有许多副反应发生。

● $1\text{kcal}=4.1868\text{kJ}$ 。

此法乙醇单程转化率为 60%，乙醛的产率为 90%~99%。

二、反应条件的选择

1. 催化剂

乙醇氧化制乙醛，所用催化剂是银丝网或载于惰性载体（浮石）上的银，简称银浮石。单用银丝网作催化剂时，因其表面积小，活性不大，且银丝网易损坏，损耗太大。活性最好的催化剂是银浮石，它的表面积大、活性高，同时也可以减少银的用量。但是单用银浮石作催化剂时，由于活性高反应速率大，如果反应热不及时引出，容易产生局部过热而引起深度氧化等副反应，因此一般以银浮石放在银丝网上作为催化剂效果较好。

催化剂银丝网及银浮石需化学处理，银浮石含银量一般为 40% 左右。

2. 反应温度

乙醇氧化制乙醛，氧化炉反应温度一般控制在 500~600℃ 之间。温度过高不仅会将银丝熔化，而且附在浮石上的银其表面亦会发生熔结现象，由此引起催化剂物理结构的改变，使催化剂失去活性。另一方面，温度太高会促使乙醛的分解和聚合等副反应发生，生成游离碳或树脂状物质遮盖在催化剂表面，使催化剂活性降低甚至失去活性，但反应温度也不能太低，否则反应不完全。

氧化反应温度的高低直接与空气用量有关，如果反应混合气中空气用量太大，则大量的氢发生氧化反应而使催化剂层表面温度升高，这对生产是不利的。如果反应混合气中空气用量太小，乙醇用量太大，因而在氧化炉内产生大量的脱氢吸热反应而使催化剂温度降低，甚至熄火。因此反应温度的控制与原料配比及蒸发锅的温度、压力的控制有直接关系。

3. 原料配比

加料比的控制对反应有很大影响，也就是说要很好地控制乙醇、水和空气的比例。工业上不用纯乙醇而用 88%~89% 的乙醇水溶液，因为乙醇浓度高，氧化时乙醇容易燃烧，加入部分水在氧化过程中，水不发生反应还能带走一部分热量，避免催化剂表面过热。

一般空气的用量约为理论用量的 50%，过多的氧会使乙醛深度氧化副反应增加。实际生产中主要控制指标是蒸发锅中乙醇的浓度、蒸发温度及蒸发压力。

4. 原料纯度

原料乙醇中不能含有醛、酮类杂质，醛、酮类有机物的存在，容易生成树脂状的物质，遮盖在催化剂表面，使催化剂活性降低。

三、工艺流程及设备

（一）工艺流程

1. 乙醇蒸发

进料前，先将 95% 的原料乙醇稀释为 88%（体积分数），用回收乙醇或加入水配合，用泵循环混合 15~20min，经测试合格后送到酒精配制槽储存，再经离心泵送至过滤器过滤杂质后进入高位槽，而后经过控制室转子流量计计量后再进入预热器预热。

来自预热器的乙醇及来自空压站的压缩空气分别进入乙醇蒸发锅内，蒸发温度为 $78^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ，压力为 0.12MPa ，蒸发锅用蒸汽列管加热，锅内气相有平衡管和高位槽相连，蒸发锅内乙醇浓度应维持在 $70\% \sim 80\%$ 。

2. 乙醇氧化

从乙醇蒸发锅出来的混合气体经过热器将温度进一步提升后，进入过滤器除去杂质而后进入氧化炉。以电解银为催化剂，乙醇在炉内氧化成乙醛，氧化炉温度控制在 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

点火时，先将点火器用电热棒加热至 $160 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，待氧化炉温度达到 150°C 左右，逐渐打开氧化炉的进气阀，反应开始后停止电加热，用反应放出的反应热维持反应温度。反应后，除得到乙醛外，还有未反应的乙醇，以及甲酸、醋酸、水、巴豆醛、 N_2 、 CO 、 CH_4 、 O_2 等。

3. 乙醛吸收

由氧化炉出来的炉气，先后经过水冷器、两个盐水冷凝器后，大部分乙醛、水及少量的乙醇、酸、巴豆醛被冷凝分离送至稀乙醛储槽，不凝气体再进入乙醛吸收塔用冷水吸收。吸收塔为填料塔，内置不锈钢规整填料。乙醛气体从塔底通入，与从塔顶喷淋下来的冷水逆流接触吸收。这样吸收效果较好，吸收率可达 98% ，不凝气体从塔顶采出，与乙醛精馏塔塔顶气体换热后放空，放空废气中乙醛含量为 $0.1\% \sim 0.2\%$ ；吸收液从塔底采出，采出液中含乙醛 $10\% \sim 12\%$ 、乙醇 $6\% \sim 7\%$ ，送至稀乙醛储槽。为了提高乙醛的浓度，在塔的中部采用经盐水冷却过的稀乙醛代替水来做吸收剂。

4. 乙醛精馏和乙醇回收

由稀乙醛储槽来的料液含乙醛 $10\% \sim 12\%$ 、乙醇 $6\% \sim 9\%$ 的水溶液及少量的酸、巴豆醛等高沸点物，用泵打入板式换热器，与乙醇回收塔塔底采出的热水换热后进入乙醛精馏塔，利用各组分沸点的不同，用精馏的办法加以分离。乙醛精馏塔是填料塔，内装不锈钢规整填料，从塔顶得馏出物为 $97\% \sim 98\%$ 的乙醛蒸气，经多级冷凝后进入乙醛中间计量槽、乙醛储槽，部分冷凝液用于塔顶回流；塔底物为乙醇和水，去乙醇回收塔中上部。

乙醇回收塔也是填料塔，进料液来自乙醛精馏塔塔底，经精馏分离，得塔顶蒸出物为 90% 的乙醇蒸气，经过多级冷凝后进入回收乙醇中间计量槽、回收乙醇储槽，部分冷凝液回流入乙醇回收塔；塔底物主要是热水，经板式换热器回收热量后排放或回锅炉。

(二) 主要设备——乙醇氧化炉

上部为绝热式反应器，在栅板和花板上铺装催化剂；下部为列管式或盘管式换热器。混合气体在上部催化剂层发生化学反应，放出大量的热量，离开反应区的高温反应气体立即进入下部换热器进行急冷却，使反应后混合气体的温度得到降低，同时回收反应余热制得了蒸汽或热水（见图 1-1）。

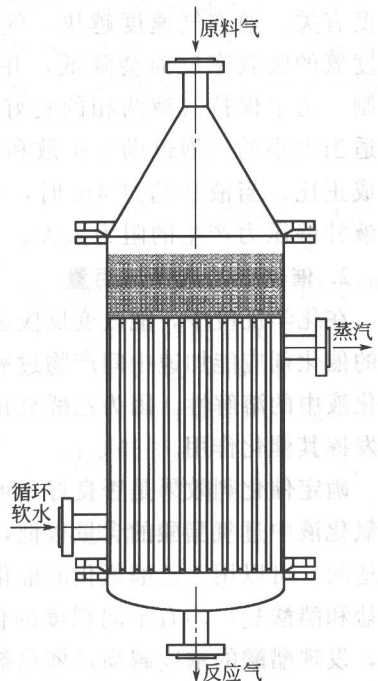


图 1-1 乙醇氧化炉

第三节 乙醛氧化制醋酸

一、氧化反应基本原理

乙醛是很容易氧化的，即使在常温储存时，乙醛也可以吸收空气中的氧气生成醋酸，该过程中主要反应方程式为：



乙醛氧化生成醋酸的反应不是单一的反应，在主反应进行的同时，还伴随有副反应，生成的副产物有甲酸、乙酸甲酯、甲酸乙酯、亚乙基二醋酸酯等。

二、影响氧化反应的主要因素

乙醛可以在气相和液相中进行氧化。气相氧化容易进行，不必用催化剂；但是会出现因反应时放出大量热不能被及时均匀地带走，会引起局部过热使乙醛的深度氧化，致使部分乙醛被烧掉而使单耗增加，加之乙醛与空气爆炸限很宽，因此，气相氧化就失去了实际应用价值。工业生产中都是采用液相氧化的方法。液相氧化是通入氧化塔的空气（或氧气）先扩散到乙醛的醋酸溶液内，然后被乙醛吸收，并在醋酸锰催化剂的作用下转化为醋酸，影响乙醛氧化的主要因素如下。

1. 空气或氧的流速

乙醛氧化反应实质上是一个气液相反应，因此首先是氧扩散到乙醛的醋酸溶液中，氧被乙醛吸收后，借助于催化剂的催化作用，氧与乙醛发生化学反应生成醋酸。因此气液两相的充分接触对反应影响很大，氧的扩散与吸收对反应过程有很大影响，它与通入的空气速度有关。通空气速度越快，气液接触面愈大，但通空气速度不能过大，因为超过一定速度氧的吸收率反而会降低，并且会带出大量乙醛、醋酸，破坏了正常操作，故须适当控制。为了保持气液两相的良好接触，在氧化塔中装有空气分布器，使空气均匀地分散成适当大小的气泡以助于扩散和吸收。此外，氧的吸收率在一定速度下与通过液柱的高度成正比。当液柱超过 4m 时，氧的吸收率可达 97%~98%，当然液柱也不宜太高，否则液柱静压力产生的阻力太大。

2. 催化剂的选择与用量

在化学反应中，能改变反应速率而其本身又不参与反应的物质称为催化剂。乙醛氧化选用的催化剂应能加速中间产物过氧醋酸的生成，又能使其迅速分解。同时应注意到催化剂在氧化液中的溶解性。因为乙醛氧化是在液相中进行的，催化剂充分溶解于氧化液中，才能充分发挥其催化作用。

确定催化剂效果是否良好，可以从氧化液所含过氧醋酸的含量和氧的吸收率来评价。只有氧化液中过氧醋酸的含量很低，并且氧的吸收率很高时，才能认为催化剂的选择和用量是合适的。可以用于乙醛氧化的催化剂很多，如锰、钴、镍、铬、铜、铁、钒、钨、铈等的硫酸盐和醋酸盐，均有不同程度的促进氧化作用。研究乙醛氧化反应中各催化剂的相对活性后，发现醋酸的浓度越高，催化剂的活性也越高。各种金属盐的活性是：钴>镍>锰>铁。其中钴是最活泼的，但实践证明钴并不是最理想的催化剂，因为在此氧化过程中不仅要求加速生成过氧醋酸，而且也要求过氧醋酸迅速分解。钴催化剂对过氧醋酸生成所起的加速作用

很强，以至于过氧醋酸来不及分解而产生积聚。为了防止氧化反应中过氧醋酸的积聚，必须选择一种催化剂使乙醛氧化成过氧醋酸的反应和过氧醋酸分解成醋酸的反应以相同的反应速率进行。其中醋酸锰或醋酸锰-醋酸钴混合液在合成醋酸中效果显著。经研究表明，它们对氧吸收的影响都比较相近，且制造醋酸锰的原料价廉易得，在工业上都选择醋酸锰作催化剂。

乙醛氧化的反应速率与催化剂用量有关，随着醋酸锰浓度的增加，氧的吸收率也增加。当醋酸锰催化剂用量为 0.05%~0.063% 时，氧的吸收率仅为 93%~95%，因此在实际生产中，氧化液中醋酸锰的含量控制在 0.08%~0.1%。要注意如何将醋酸锰加入氧化液中是非常重要的，应先将它溶解在醋酸中，经充分溶解后再加入氧化塔，这样可以使醋酸锰在反应液中分布均匀。

3. 氧化液的组成和原料的成分

氧化液的主要组成是醋酸、乙醛、醋酸锰、过氧醋酸、氧气及由原料带入和副反应所产生的水、甲酸、醋酸甲酯、甲醇、甲醛、二氧化碳等物质。其主要组成——醋酸和乙醛的含量随塔的高度而变化。塔底氧化液中醋酸含量约 85%，乙醛约 10%，随着氧化反应的进行，醋酸的浓度随塔高不断递增，乙醛浓度则相应递减。通常，在氧化塔第三节塔以上，氧化液的组成基本稳定，变化很小。因此可以说氧化反应主要在塔下部三节内进行，氧化塔上部粗醋酸出口处，其醋酸含量应控制在 94%~95%，乙醛 0.5%~1%，水分一般为 1.5%~2%。若粗醋酸中醋酸含量过高，容易产生过度氧化，使甲酸和二氧化碳等副产物增加。乙醛中水的含量对氧的吸收影响很大，氧的吸收率随着氧化液中水分的增加而显著降低。当氧化液中醋酸含量为 82%~95% 时，氧的吸收率几乎全是 98% 左右，当醋酸含量达 95% 以后，氧的吸收率就趋于下降。

氧化液中水分的多少对氧气的吸收率影响很大，应控制原料乙醛的纯度在 99% 以上，同时对催化剂和氧气的含水量也应控制在最低限度。乙醛对氧有良好的吸收性，氧化液中乙醛量增加，对氧吸收的影响极微，但它却能增加气相中乙醛含量。乙醛含量在 1.5%~15% 之间，氧的吸收率始终在 98% 左右，过多或过少将使氧的吸收率下降，一般控制氧化液中乙醛含量以出口粗醋酸中所含的乙醛不超过 0.5%~1% 为宜。这样既保证了吸收氧所需的乙醛，又减少了气相中乙醛的含量，降低乙醛的消耗。

4. 温度与压力

乙醛氧化反应是强烈的放热反应，为将反应热及时引出，控制一定的反应温度，氧化塔中装有冷却水水箱。

一般来说，提高温度可以加速反应的进行，对乙醛生成过氧醋酸以及过氧醋酸的分解都有利，特别是对过氧醋酸的分解有利。但是温度不宜太高，过高的温度会使副反应加剧，使粗醋酸中甲酸、高分子物、焦油状物质增多，并生成大量二氧化碳废气。同时由于温度升高，使易挥发的乙醛大量逸入氧化塔上部的气相空间，增加了乙醛自燃与爆炸的危险性。当然温度过低也不好，降低了反应速率，减少了产量。如果反应温度低于 40℃，过氧醋酸则不能及时分解，会引起积聚而发生爆炸。一般用空气氧化时，反应温度控制在 60~80℃。

压力对氧化过程影响不大，但实际操作中。采用 2~3atm^①，以便在反应温度下保持乙醛为液态。

5. 纯度要求

催化剂醋酸锰的纯度要高，氧化液中不能有氯离子、硫酸根离子。乙醛中应不含三聚乙

① 1atm=101325Pa。