



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109467499 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(21)申请号 201810880270.4

C07C 51/44(2006.01)

(22)申请日 2018.08.03

C07C 51/48(2006.01)

C07C 53/08(2006.01)

(71)申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路92号

申请人 内蒙古蒙维科技有限公司

(72)发明人 张敏华 许献智 董秀芹 柳巨澜

李永辉 孙先武 耿中峰 洪玉祥

钱胜华 龚健 刘成 胡俊腾

迟立波

(74)专利代理机构 北京知元同创知识产权代理

事务所(普通合伙) 11535

代理人 刘元霞

(51)Int.Cl.

C07C 51/09(2006.01)

C07C 51/42(2006.01)

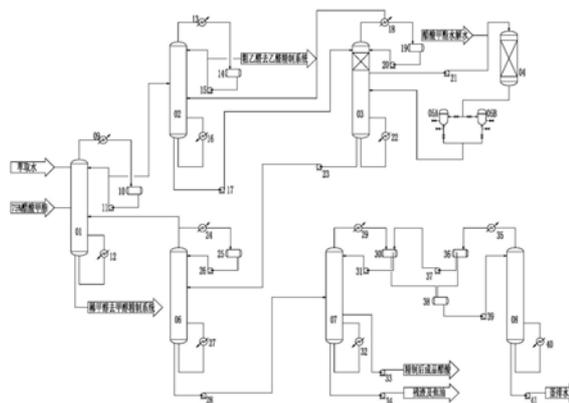
权利要求书4页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

聚乙烯醇母液回收过程中醋酸甲酯水解与醋酸精制的防腐工艺及装置

(57)摘要

本发明属于化工领域,涉及聚乙烯醇母液回收过程中醋酸甲酯水解与醋酸精制的防腐工艺及装置。所述防腐装置包括醋酸甲酯浓缩装置、醋酸甲酯脱醛装置、醋酸甲酯水解装置、水解液分离装置、醋酸精制装置和醋酸异丙酯回收装置。醋酸甲酯水解与醋酸精制工艺主要包括醋酸甲酯浓缩、醋酸甲酯脱醛、醋酸甲酯水解、水解液分离及醋酸精制和醋酸异丙酯回收。通过在水解塔侧采口上部设置传质单元(即填料段)增强含卤素杂质脱除能力;通过增设精密过滤器,对水解液夹带的破碎树脂进行过滤,防止了带磺酸基的破碎树脂进入到醋酸精制系统。从根本上解决醋酸精制设备腐蚀问题,显著解决醋酸精制过程设备腐蚀的问题,延长关键设备寿命1~5倍。



1. 聚乙烯醇母液回收过程中醋酸甲酯水解与醋酸精制的防腐装置,其特征在于,所述防腐装置包括醋酸甲酯浓缩装置、醋酸甲酯脱醛装置、醋酸甲酯水解装置、水解液分离装置、醋酸精制装置和醋酸异丙酯回收装置;

所述醋酸甲酯浓缩装置包括萃取精馏塔,所述醋酸甲酯脱醛装置包括脱乙醛塔,所述醋酸甲酯水解装置包括水解塔,所述水解液分离装置包括水解液分离塔,所述醋酸精制装置包括醋酸精制塔,所述醋酸异丙酯回收装置包括醋酸异丙酯回收塔;

优选地,所述萃取精馏塔、脱乙醛塔、水解塔、水解液分离塔、醋酸精制塔和醋酸异丙酯回收塔按照物料流向串联。

2. 根据权利要求1所述的防腐装置,其特征在于,所述萃取精馏塔的塔顶与脱乙醛塔的中部连接,所述脱乙醛塔的塔釜与水解塔的塔顶连接,所述水解塔的塔釜与水解液分离塔的中部连接,所述水解液分离塔的塔釜与醋酸精制塔的中部连接,所述醋酸精制塔的塔顶与醋酸异丙酯回收塔的塔顶连接;

其中,所述醋酸甲酯浓缩装置还包括萃取精馏塔冷凝器、萃取精馏塔回流罐、萃取精馏塔回流泵、萃取精馏塔再沸器;

优选地,所述萃取精馏塔的塔顶可以与萃取精馏塔冷凝器、萃取精馏塔回流罐、萃取精馏塔回流泵顺次连接;萃取精馏塔回流泵的出口可以与萃取精馏塔顶部连接,且连接管路上设置与脱乙醛塔连接的支路;

优选地,所述萃取精馏塔的塔釜可以设置萃取精馏塔再沸器;

优选地,所述萃取精馏塔的塔釜还可以与甲醇精制系统连接;

优选地,所述醋酸甲酯浓缩装置还可以包括萃取水入口和醋酸甲酯入口,优选地,所述萃取水入口与萃取精馏塔的塔顶连接,所述醋酸甲酯入口与萃取精馏塔的中部连接。

3. 根据权利要求1或2所述的防腐装置,其特征在于,所述醋酸甲酯脱醛装置还包括脱乙醛塔冷凝器、脱乙醛塔回流罐、脱乙醛塔回流泵、脱乙醛塔再沸器、脱乙醛塔釜出泵;

所述脱乙醛塔的塔顶可以与脱乙醛塔冷凝器、脱乙醛塔回流罐、脱乙醛塔回流泵顺次连接;脱乙醛塔回流泵的出口可以与脱乙醛塔顶部连接,且连接管路上设有与乙醛精制系统连接的支路;

所述脱乙醛塔的塔釜可以设置脱乙醛塔再沸器;

所述脱乙醛塔的塔釜可以与脱乙醛塔釜出泵、水解塔顶部顺次连接。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的防腐装置,其特征在于,所述醋酸甲酯水解装置还包括强酸性阳离子交换树脂床、水解塔冷凝器、水解塔回流罐、水解塔回流泵、水解塔侧采泵、水解塔再沸器、水解塔釜出泵和精密过滤器;

优选地,所述水解塔的塔顶可以与水解塔冷凝器、水解塔回流罐、水解塔回流泵顺次连接;水解塔回流泵的出口可以与水解塔顶部连接;所述水解塔冷凝器还可以与脱乙醛塔的中部连接;

优选地,所述水解塔的上部侧线采出口可以与水解塔侧采泵、强酸性阳离子交换树脂床、精密过滤器顺次连接,且精密过滤器的出口与水解塔中部连接;

优选地,所述水解塔内可以设置填料段,填料段位于上部侧线采出口的上方;

优选地,所述填料段相当于5~10块理论塔板数;

优选地,所述水解塔的塔釜可以设置水解塔再沸器;

优选地,所述水解塔的塔釜可以与水解塔釜出泵、水解液分离塔中部顺次连接;

优选地,所述醋酸甲酯水解装置还可以包括醋酸甲酯水解水入口,其设置在脱乙醛塔塔釜与水解塔顶部的连接管路上。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的防腐装置,其特征在于,所述水解液分离装置还包括水解液分离塔冷凝器、水解液分离塔回流罐、水解液分离塔回流泵、水解液分离塔再沸器、水解液分离塔釜出泵;

优选地,所述水解液分离塔的塔顶可以设置两条支路,支路一与萃取精馏塔中部连接,支路二与水解液分离塔冷凝器、水解液分离塔回流罐、水解液分离塔回流泵顺次连接;水解液分离塔回流泵的出口与水解液分离塔的顶部连接;

优选地,所述水解液分离塔的塔釜可以设置水解液分离塔再沸器;

优选地,所述水解液分离塔的塔釜可以与水解液分离塔釜出泵、醋酸精制塔中部顺次连接。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的防腐装置,其特征在于,所述醋酸精制塔还包括醋酸精制塔冷凝器、醋酸精制塔分相器、醋酸精制塔回流泵、醋酸精制塔再沸器、醋酸精制塔侧采泵、醋酸精制塔釜出泵;

优选地,所述醋酸精制塔的塔顶可以与醋酸精制塔冷凝器、醋酸精制塔分相器顺次连接,所述醋酸精制塔分相器可以设有出口一和出口二,出口一与醋酸精制塔回流泵、醋酸精制塔顶部顺次连接;

优选地,所述醋酸精制塔的下部侧线出口可以与醋酸精制塔侧采泵连接,采出醋酸;

优选地,所述醋酸精制塔的塔釜可以设置醋酸精制塔再沸器;

优选地,所述醋酸精制塔的塔釜可以与醋酸精制塔釜出泵连接,排出残渣及焦油;

优选地,所述醋酸异丙酯回收装置还包括醋酸异丙酯回收塔冷凝器、醋酸异丙酯回收塔分相器、醋酸异丙酯回收塔馏出泵、醋酸异丙酯水相接受罐、醋酸异丙酯回收塔进料泵、醋酸异丙酯回收塔再沸器、醋酸异丙酯回收塔釜出泵;

优选地,所述醋酸精制塔分相器可以设有油相出口和水相出口;

优选地,所述醋酸精制塔分相器的出口二可以与醋酸异丙酯水相接受罐、醋酸异丙酯回收塔进料泵、醋酸异丙酯回收塔顶部顺次连接;

优选地,所述醋酸异丙酯回收塔的塔顶可以与醋酸异丙酯回收塔冷凝器、醋酸异丙酯回收塔分相器顺次连接;所述醋酸精制塔分相器的油相出口、醋酸异丙酯回收塔馏出泵、醋酸精制塔分相器顺次连接;所述醋酸精制塔分相器的水相出口可以与醋酸异丙酯水相接受罐连接;

优选地,所述醋酸异丙酯回收塔的塔釜可以设置醋酸异丙酯回收塔再沸器;

优选地,所述醋酸异丙酯回收塔的塔釜可以与醋酸异丙酯回收塔釜出泵连接,送出釜排水。

7. 醋酸甲酯水解与醋酸精制的防腐工艺,其特征在于,该工艺采用权利要求1~6任一项所述防腐装置,所述防腐工艺主要包括醋酸甲酯浓缩、醋酸甲酯脱醛、醋酸甲酯水解、水解液分离及醋酸精制和醋酸异丙酯回收。

8. 根据权利要求7所述的防腐工艺,其特征在于,所述醋酸甲酯浓缩工艺单元包括以下操作:

(1) 粗醋酸甲酯进入萃取精馏塔中,进行醋酸甲酯与甲醇的分离;

(2) 向萃取精馏塔顶部加入萃取水,从萃取精馏塔塔顶挥发出来的醋酸甲酯蒸汽经冷凝、收集、升压后,其中一部分醋酸甲酯从萃取精馏塔顶部回流,其余送入脱乙醛塔进料;

(3) 萃取精馏塔塔釜产生的甲醇水溶液,送去甲醇精制系统进行回收;

优选地,上述粗醋酸甲酯的来源包括来自醋酸甲酯粗分单元的粗醋酸甲酯和醋酸甲酯水解工段由水解液分离塔塔顶气相馏出的粗醋酸甲酯;

优选地,上述萃取水的温度为 $2\sim 15^{\circ}\text{C}$;

优选地,所述萃取精馏塔的操作参数为:压力 $0.085\sim 0.15\text{MPa}$,塔顶温度为 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$,塔釜温度为 $75\sim 85^{\circ}\text{C}$,塔顶回流流量/塔顶采出流量 $=1.3\sim 1.7$;

其中,所述醋酸甲酯脱醛工艺单元包括以下操作:

(1) 醋酸甲酯进入脱乙醛塔进行汽液传质;

(2) 脱乙醛塔顶馏出的蒸汽经冷凝、收集、升压后,其中一部分乙醛从脱乙醛塔顶部回流,其余乙醛送去精制;

(3) 塔釜的醋酸甲酯经升压后送入水解塔顶部进料;

优选地,步骤(1)中的醋酸甲酯包括萃取精馏塔顶部馏出的醋酸甲酯流股和来自水解塔的气相排杂流股;

优选地,所述脱乙醛塔的操作参数为:压力 $0.085\sim 0.15\text{MPa}$,塔顶温度为 $45\sim 55^{\circ}\text{C}$,塔釜温度为 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$,回流流量/进料流量 $=1.2\sim 1.7$ 。

9. 根据权利要求7或8所述的防腐工艺,其特征在于,所述醋酸甲酯水解工艺单元包括以下操作:

(1) 由脱乙醛塔塔釜流出的醋酸甲酯,进入水解塔,从水解塔顶部馏出蒸汽经冷凝、收集、升压后,从水解塔顶部回流,未凝气体作为气相排杂流股送入脱乙醛塔进料;

(2) 从水解塔上部侧线采出醋酸甲酯,经升压后与醋酸甲酯水解水混合,送入强酸性阳离子交换树脂床进行水解反应,生成醋酸和甲醇,水解液经过滤除去其中夹带的破碎树脂后,返回水解塔中下部进行分离;

优选地,上述水解塔上部侧线采出的醋酸甲酯是经塔内填料段处理过的,所述填料段相当于 $5\sim 10$ 块理论塔板数;

优选地,所述水解塔的操作参数为:压力 $0.085\sim 0.15\text{MPa}$,塔顶温度为 $55\sim 65^{\circ}\text{C}$,塔釜温度为 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$,侧线采出处温度 $60\sim 65^{\circ}\text{C}$,回流流量/进料流量 $=3.3\sim 4.2$;

优选地,上述过滤采用精密过滤器,所述精密过滤器采用针刺毡作过滤介质,过滤介质的厚度 $20\sim 30\text{mm}$,过滤介质的孔径小于 $1\mu\text{m}$;

优选地,所述精密过滤器的操作条件为:压降小于 0.1MPa ;

优选地,所述强酸性阳离子交换树脂床的操作参数为:进料温度 $65\sim 75^{\circ}\text{C}$,例如 70°C ;

(3) 水解塔塔釜的水解液升压后送入水解液分离塔进行分离;

其中,所述水解液分离工艺单元包括以下操作:

(1) 由水解塔塔釜流出的水解液进入水解液分离塔进行分离,塔顶蒸气部分气相吹入萃取精馏塔,其余部分经冷凝、收集、升压后,从水解液分离塔顶部回流;

(2) 水解液分离塔塔釜的稀醋酸经升压后送入醋酸精制塔,进行脱水精制;

优选地,所述水解液分离塔的操作参数为:压力 $0.085\sim 0.15\text{MPa}$,塔顶温度为 $60\sim 70$

℃,塔釜温度为110~115℃,补充回流量/进料流量=0.55~1.1。

10.根据权利要求7~9任一项所述的防腐工艺,其特征在于,所述醋酸精制工艺单元包括以下操作:

(1)由水解液分离塔塔釜流出的稀醋酸进入醋酸精制塔,从塔顶馏出水和醋酸异丙酯的共沸物,经冷凝、分相后,得到上层的醋酸异丙酯和下层的分离水(含少量醋酸异丙酯);

优选地,醋酸精制塔内采用醋酸异丙酯作共沸剂;

(2)上层的醋酸异丙酯相经升压后送入醋酸精制塔顶部回流,下层的分离水(含少量醋酸异丙酯)收集后,送入醋酸异丙酯回收塔;

(3)由醋酸精制塔下部侧线采出醋酸,塔釜的残渣及焦油送出系统;

优选地,所述醋酸精制塔的操作参数为:压力0.085~0.15MPa,塔顶温度为70~80℃,塔釜温度为120~125℃,下部侧线采出温度120~125℃,回流流量/进料流量=3.7~4.2;

其中,所述醋酸异丙酯回收工艺单元包括以下操作:

(1)来自醋酸精制工艺单元的分离水,进入醋酸异丙酯回收塔顶部,塔顶气经冷凝、分相,得到水相和油相,收集水相,水相返回至醋酸异丙酯回收塔顶部,油相经升压后返回醋酸精制单元;

(2)醋酸异丙酯回收塔的塔釜排水经升压后送出系统;

优选地,所述醋酸异丙酯回收塔的操作参数为:压力0.085~0.15MPa,塔顶温度为90~100℃,塔釜温度为95~103℃;

优选地,所述分相的操作温度为35~45℃。

聚乙烯醇母液回收过程中醋酸甲酯水解与醋酸精制的防腐工艺及装置

技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,具体涉及聚乙烯醇生产过程中母液回收单元的回收装置及工艺,特别地涉及聚乙烯醇母液回收过程中醋酸甲酯水解与醋酸精制的防腐工艺及装置。

背景技术

[0002] 聚乙烯醇(简称PVA)外观为白色粉末,是一种水溶性高分子聚合物,性能介于塑料和橡胶之间,在纺织行业、建筑装潢行业、化工行业、农业、日用化妆品及高频淬火剂等方面有广泛应用。PVA是唯一可被细菌作为碳源和能源利用的乙烯基聚合物,属于一种生物可降解高分子材料,可由非石油路线大规模生产,价格低廉,其耐油、耐溶剂及气体阻隔性能出众,在食品、药品包装方面具有独特优势。

[0003] 聚酯醋酸乙烯醇解生产聚乙烯醇的过程中产生大量的醇解母液,主要组成为甲醇、醋酸甲酯和醋酸钠等,这些都是重要的化工原料应加以回收。醋酸甲酯实际上是由原料醋酸和甲醇生成的,每生产1吨聚乙烯醇就生成约1.5吨醋酸甲酯。虽然醋酸甲酯也是一种化工原料,但需求量小,一般不作为副产物出售,需把醋酸甲酯水解成醋酸和甲醇,经分离和提纯后用于醋酸乙烯合成及聚合。工业生产过程中,醋酸甲酯在强酸性阳离子交换树脂的作用下,发生如下式所示水解反应,生成醋酸和甲醇:

[0004] $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$

[0005] 醋酸精制过程中常因形成含杂质高温浓醋酸,造成设备腐蚀严重。该行业曾尝试过将设备材质由316L不锈钢升级为脱氧铜,甚至纯钛材,虽能略延长使用周期,但均不能彻底解决腐蚀问题,长期以来一直困扰着PVA行业发展。

[0006] 文献报道(毛永胜,醋酸提浓塔腐蚀研究,硕士学位论文,2000;许志强,PVA车间醋酸塔腐蚀机理研究及防护对策,石油化工设备技术,2008,29(5),46)醋酸精制塔产生严重腐蚀的主要原因是该塔进料稀醋酸中混入了氯离子等含卤素杂质,在其操作条件下,卤素离子与氢离子结合为相应氢化物与水形成最高共沸物,共沸点介于进料板和塔釜温度之间,造成卤素氢化物在塔内积聚。累积后的卤素氢化物在高浓度醋酸、较高温度环境下对金属材质腐蚀具有十分明显的加快作用,在很短时间内即可造成腐蚀破裂,大大缩短设备使用周期。马远征等(马远征,聚乙烯醇生产中醋酸浓缩塔的腐蚀研究,硕士学位论文,2005)提出在醋酸精制塔内氯离子积聚区设置侧线采出口将含氯离子的醋酸从塔内采出,从而减缓氯离子累积的防腐策略。该方法虽然能从一定程度上缓解腐蚀问题,但会形成大量含氯废醋酸无法处理,问题未得到有效解决。

[0007] 目前,虽然聚乙烯醇行业有些生产装置的醋酸精制设备材质已升级至耐腐蚀性很强的钛材,但仍未解决醋酸腐蚀问题。开发具有增强防腐能力的新工艺流程,从源头上消除增强醋酸腐蚀性的杂质,对聚乙烯醇装置的长周期安全生产具有重要意义,对其它行业同类型装置也具有推广价值。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供PVA醇解母液回收过程中醋酸甲酯水解与醋酸精制的防腐装置及工艺,通过合理设置分离装置与工艺流程,从源头上消除增强醋酸腐蚀性的杂质,从根本上防止醋酸精制设备的腐蚀。

[0009] 本发明提供的醋酸甲酯水解与醋酸精制的防腐装置,包括醋酸甲酯浓缩装置、醋酸甲酯脱醛装置、醋酸甲酯水解装置、水解液分离装置、醋酸精制装置和醋酸异丙酯回收装置;

[0010] 所述醋酸甲酯浓缩装置包括萃取精馏塔,所述醋酸甲酯脱醛装置包括脱乙醛塔,所述醋酸甲酯水解装置包括水解塔,所述水解液分离装置包括水解液分离塔,所述醋酸精制装置包括醋酸精制塔,所述醋酸异丙酯回收装置包括醋酸异丙酯回收塔;

[0011] 所述萃取精馏塔、脱乙醛塔、水解塔、水解液分离塔、醋酸精制塔和醋酸异丙酯回收塔按照物料流向串联;优选地,所述萃取精馏塔的塔顶与脱乙醛塔的中部连接,所述脱乙醛塔的塔釜与水解塔的塔顶连接,所述水解塔的塔釜与水解液分离塔的中部连接,所述水解液分离塔的塔釜与醋酸精制塔的中部连接,所述醋酸精制塔的塔顶与醋酸异丙酯回收塔的塔顶连接。

[0012] 根据本发明装置,所述醋酸甲酯浓缩装置还包括萃取精馏塔冷凝器、萃取精馏塔回流罐、萃取精馏塔回流泵、萃取精馏塔再沸器;

[0013] 所述萃取精馏塔的塔顶与萃取精馏塔冷凝器、萃取精馏塔回流罐、萃取精馏塔回流泵顺次连接;萃取精馏塔回流泵的出口与萃取精馏塔顶部连接,且连接管路上设置与脱乙醛塔连接的支路;

[0014] 所述萃取精馏塔的塔釜设置萃取精馏塔再沸器;

[0015] 所述萃取精馏塔的塔釜还与甲醇精制系统连接;

[0016] 所述醋酸甲酯浓缩装置还包括萃取水入口和醋酸甲酯入口,优选地,所述萃取水入口与萃取精馏塔的塔顶连接,所述醋酸甲酯入口与萃取精馏塔的中部连接。

[0017] 根据本发明装置,所述醋酸甲酯脱醛装置还包括脱乙醛塔冷凝器、脱乙醛塔回流罐、脱乙醛塔回流泵、脱乙醛塔再沸器、脱乙醛塔釜出泵;

[0018] 所述脱乙醛塔的塔顶与脱乙醛塔冷凝器、脱乙醛塔回流罐、脱乙醛塔回流泵顺次连接;脱乙醛塔回流泵的出口与脱乙醛塔顶部连接,且连接管路上设有与乙醛精制系统连接的支路;

[0019] 所述脱乙醛塔的塔釜设置脱乙醛塔再沸器;

[0020] 所述脱乙醛塔的塔釜与脱乙醛塔釜出泵、水解塔顶部顺次连接。

[0021] 根据本发明装置,所述醋酸甲酯水解装置还包括强酸性阳离子交换树脂床、水解塔冷凝器、水解塔回流罐、水解塔回流泵、水解塔侧采泵、水解塔再沸器、水解塔釜出泵和精密过滤器;所述水解塔的塔顶与水解塔冷凝器、水解塔回流罐、水解塔回流泵顺次连接;水解塔回流泵的出口与水解塔顶部连接;所述水解塔冷凝器还与脱乙醛塔的中部连接;

[0022] 所述水解塔的上部侧线采出口与水解塔侧采泵、强酸性阳离子交换树脂床、精密过滤器顺次连接,且精密过滤器的出口与水解塔中部连接;

[0023] 优选地,所述水解塔内设置填料段,填料段位于上部侧线采出口的上方;

- [0024] 优选地,所述填料段相当于5~10块理论塔板数;
- [0025] 其中,所述精密过滤器至少设置一台,精密过滤器的排布可以为并联或串联;例如并联设置精密过滤器A和精密过滤器B,所述精密过滤器A和精密过滤器B的连接管路上安装若干个阀门;
- [0026] 所述水解塔的塔釜设置水解塔再沸器;
- [0027] 所述水解塔的塔釜与水解塔釜出泵、水解液分离塔中部顺次连接。
- [0028] 进一步的,所述醋酸甲酯水解装置还包括醋酸甲酯水解水入口,其设置在脱乙醛塔塔釜与水解塔顶部的连接管路上。
- [0029] 根据本发明装置,所述水解液分离装置还包括水解液分离塔冷凝器、水解液分离塔回流罐、水解液分离塔回流泵、水解液分离塔再沸器、水解液分离塔釜出泵;
- [0030] 所述水解液分离塔的塔顶设有两条支路,支路一与萃取精馏塔中部连接,支路二与水解液分离塔冷凝器、水解液分离塔回流罐、水解液分离塔回流泵顺次连接;水解液分离塔回流泵的出口与水解液分离塔的顶部连接;
- [0031] 所述水解液分离塔的塔釜设置水解液分离塔再沸器;
- [0032] 所述水解液分离塔的塔釜与水解液分离塔釜出泵、醋酸精制塔中部顺次连接。
- [0033] 根据本发明装置,所述醋酸精制塔还包括醋酸精制塔冷凝器、醋酸精制塔分相器、醋酸精制塔回流泵、醋酸精制塔再沸器、醋酸精制塔侧采泵、醋酸精制塔釜出泵;
- [0034] 所述醋酸精制塔的塔顶与醋酸精制塔冷凝器、醋酸精制塔分相器顺次连接,所述醋酸精制塔分相器设有出口一和出口二,出口一与醋酸精制塔回流泵、醋酸精制塔顶部顺次连接;出口二与醋酸异丙酯回收装置连接;
- [0035] 所述醋酸精制塔的下部侧线出口与醋酸精制塔侧采泵连接,采出醋酸;
- [0036] 所述醋酸精制塔的塔釜设置醋酸精制塔再沸器;
- [0037] 所述醋酸精制塔的塔釜与醋酸精制塔釜出泵连接,排出残渣及焦油。
- [0038] 根据本发明装置,所述醋酸异丙酯回收装置还包括醋酸异丙酯回收塔冷凝器、醋酸异丙酯回收塔分相器、醋酸异丙酯回收塔馏出泵、醋酸异丙酯水相接受罐、醋酸异丙酯回收塔进料泵、醋酸异丙酯回收塔再沸器、醋酸异丙酯回收塔釜出泵;
- [0039] 所述醋酸精制塔分相器设有油相出口和水相出口;
- [0040] 所述醋酸精制塔分相器的出口二与醋酸异丙酯水相接受罐、醋酸异丙酯回收塔进料泵、醋酸异丙酯回收塔顶部顺次连接;
- [0041] 所述醋酸异丙酯回收塔的塔顶与醋酸异丙酯回收塔冷凝器、醋酸异丙酯回收塔分相器顺次连接;所述醋酸精制塔分相器的油相出口、醋酸异丙酯回收塔馏出泵、醋酸精制塔分相器顺次连接;所述醋酸精制塔分相器的水相出口与醋酸异丙酯水相接受罐连接;
- [0042] 所述醋酸异丙酯回收塔的塔釜设置醋酸异丙酯回收塔再沸器;
- [0043] 所述醋酸异丙酯回收塔的塔釜与醋酸异丙酯回收塔釜出泵连接,送出釜排水。
- [0044] 本发明还提供上述醋酸甲酯水解与醋酸精制的防腐工艺,所述防腐工艺是基于上述的防腐装置,该工艺主要包括醋酸甲酯浓缩、醋酸甲酯脱醛、醋酸甲酯水解、水解液分离及醋酸精制和醋酸异丙酯回收。
- [0045] 根据本发明工艺,所述醋酸甲酯浓缩工艺单元包括以下操作:
- [0046] (1)粗醋酸甲酯进入萃取精馏塔中,进行醋酸甲酯与甲醇的分离;

[0047] (2) 向萃取精馏塔顶部加入萃取水,从萃取精馏塔塔顶挥发出的醋酸甲酯蒸汽经冷凝、收集、升压后,其中一部分醋酸甲酯从萃取精馏塔顶部回流,其余送入脱乙醛塔进料;

[0048] (3) 萃取精馏塔塔釜产生的甲醇水溶液,送去甲醇精制系统进行回收;

[0049] 优选地,上述粗醋酸甲酯的来源包括来自醋酸甲酯粗分单元的粗醋酸甲酯(浓度60~75%,如75%)和醋酸甲酯水解工段由水解液分离塔塔顶气相馏出的粗醋酸甲酯;

[0050] 优选地,上述萃取水的温度为2~15℃,如4~10℃,示例性地,温度为10℃;

[0051] 其中,所述萃取精馏塔的操作参数为:压力0.085~0.15Mpa,例如0.1Mpa;塔顶温度为50~60℃,例如55℃;塔釜温度为75~85℃,例如82℃;塔顶回流流量/塔顶采出流量=1.3~1.7,如1.4~1.6。

[0052] 其中,上述工艺单元采用加水萃取精馏的方法脱除醇解液中的甲醇,破坏了醋酸甲酯与甲醇的共沸作用,减少甲醇对后续醋酸甲酯水解过程中的抑制作用。

[0053] 根据本发明工艺,所述醋酸甲酯脱醛工艺单元包括以下操作:

[0054] (1) 醋酸甲酯进入脱乙醛塔进行气液传质;

[0055] (2) 脱乙醛塔顶馏出的蒸汽经冷凝、收集、升压后,其中一部分乙醛从脱乙醛塔顶部回流,其余乙醛送去精制;

[0056] (3) 塔釜的醋酸甲酯经升压后送入水解塔顶部进料;

[0057] 优选地,步骤(1)中的醋酸甲酯包括萃取精馏塔顶部馏出的醋酸甲酯流股和来自水解塔的气相排杂流股;

[0058] 其中,所述脱乙醛塔的操作参数为:压力0.085~0.15MPa,例如0.1Mpa;塔顶温度为45~55℃,例如50℃;塔釜温度为50~60℃,例如55℃;回流流量/进料流量=1.2~1.7,如1.3~1.6。

[0059] 其中,上述醋酸甲酯脱醛工艺单元用于将由萃取水带入的氯离子、氟离子、溴离子、碘离子卤素杂质和乙醛杂质从系统中脱除。

[0060] 根据本发明工艺,所述醋酸甲酯水解工艺单元包括以下操作:

[0061] (1) 由脱乙醛塔塔釜流出的醋酸甲酯,进入水解塔,从水解塔顶部馏出蒸汽经冷凝、收集、升压后,从水解塔顶部回流,未凝气体作为气相排杂流股送入脱乙醛塔进料;

[0062] (2) 从水解塔上部侧线采出醋酸甲酯,经升压后与醋酸甲酯水解水混合,送入强酸性阳离子交换树脂床进行水解反应,生成醋酸和甲醇,水解液经过滤除去其中夹带的破碎树脂后,返回水解塔中下部进行分离;

[0063] 优选地,上述水解塔上部侧线采出的醋酸甲酯是经塔内填料段处理过的;

[0064] 其中,所述水解塔的操作参数为:压力0.085~0.15MPa,例如0.1Mpa;塔顶温度为55~65℃,例如60℃;塔釜温度为80~85℃,例如83℃;侧线采出处温度60~65℃,例如61℃;回流流量/进料流量=3.3~4.2,如3.5~4.0。

[0065] 优选地,上述过滤采用精密过滤器,所述精密过滤器采用针刺毡作过滤介质,可对破碎树脂有效过滤,避免破碎树脂进入醋酸浓缩系统;

[0066] 其中,所述强酸性阳离子交换树脂床的操作参数为:进料温度65~75℃,例如70℃。

[0067] 其中,所述精密过滤器的操作条件为:压降小于0.1Mpa,如0.01~0.09Mpa;

[0068] 过滤介质的厚度20~30mm,过滤介质的孔径小于1μm,如0.2~0.9μm。

[0069] (3) 水解塔塔釜的水解液升压后送入水解液分离塔进行分离；

[0070] 优选地，所述水解反应液主要组成为醋酸、甲醇、水和醋酸甲酯；

[0071] 其中，上述醋酸甲酯水解工艺单元，在强酸性阳离子交换树脂床内进行水解反应的醋酸甲酯流股由水解塔的上部侧线采出，利用侧线采出口与塔顶之间的传质单元对系统的卤素杂质和乙醛进行浓缩，并以气相采出至醋酸甲酯脱醛单元，侧采口与塔顶之间理论板数为5~10块；

[0072] 所述精密过滤器采用针刺毡作为过滤介质，采用液体精密澄清过滤方式对水解反应液进行过滤，所述精密澄清过滤的过滤介质，具有毛细孔径小，孔隙率大，过滤介质层厚的特征，将固体颗粒拦截在过滤介质层的内部孔隙中。

[0073] 根据本发明工艺，所述水解液分离工艺单元包括以下操作：

[0074] (1) 由水解塔塔釜流出的水解液进入水解液分离塔进行分离，塔顶蒸气部分气相吹入萃取精馏塔，其余部分经冷凝、收集、升压后，从水解液分离塔顶部回流；

[0075] (2) 水解液分离塔塔釜的稀醋酸经升压后送入醋酸精制塔，进行脱水精制。

[0076] 其中，所述水解液分离塔的操作参数为：压力0.085~0.15MPa，例如0.1MPa；塔顶温度为60~70℃，例如65℃；塔釜温度为110~115℃，例如113℃，补充回流量/进料流量=0.55~1.1，如0.6~1.0。

[0077] 根据本发明工艺，所述醋酸精制工艺单元包括以下操作：

[0078] (1) 由水解液分离塔塔釜流出的稀醋酸进入醋酸精制塔，从塔顶馏出水和醋酸异丙酯的共沸物，经冷凝、分相后，得到上层的醋酸异丙酯和下层的分离水（含少量醋酸异丙酯）；

[0079] 优选地，醋酸精制塔内采用醋酸异丙酯作共沸剂；

[0080] (2) 上层的醋酸异丙酯相经升压后送入醋酸精制塔顶部回流，下层的分离水（含少量醋酸异丙酯）收集后，送入醋酸异丙酯回收塔；

[0081] (3) 由醋酸精制塔下部侧线采出醋酸，塔釜的残渣及焦油送出系统。

[0082] 其中，所述醋酸精制塔的操作参数为：压力0.085~0.15MPa，例如0.1MPa；塔顶温度为70~80℃，例如75℃；塔釜温度为120~125℃，例如124℃；下部侧线采出温度120~125℃，例如123.8℃；回流流量/进料流量=3.7~4.2，如3.8~4.1。

[0083] 根据本发明工艺，所述醋酸异丙酯回收工艺单元包括以下操作：

[0084] (1) 来自醋酸精制工艺单元的分离水，进入醋酸异丙酯回收塔顶部，塔顶气经冷凝、分相，得到水相和油相，收集水相，水相返回至醋酸异丙酯回收塔顶部，油相经升压后返回醋酸精制单元；

[0085] (2) 醋酸异丙酯回收塔的塔釜排水经升压后送出系统；

[0086] 优选地，所述醋酸异丙酯回收塔只设提馏段；

[0087] 其中，所述醋酸异丙酯回收塔的操作参数为：压力0.085~0.15MPa，例如0.1MPa；塔顶温度为90~100℃，例如96℃；塔釜温度为95~103℃，例如100℃；

[0088] 其中，所述分相的操作温度为35~45℃。

[0089] 本申请发明人系统研究了卤素离子在PVA醇解母液回收系统内的运动及分布规律，探究得到微量卤素在体系内的累积机制。基于上述研究，开发了从系统中脱除微量卤素杂质的方法，构建了新分离流程，从而实现在较低能耗、物耗下脱除卤素杂质。

[0090] 本申请发明人通过对醋酸甲酯水解及醋酸精制装置的系统研究意外发现,在醋酸精制塔釜中还存在破碎的强酸性离子交换树脂颗粒及粉末。进一步分析发现,破碎树脂是醋酸甲酯水解催化剂破碎后随水解液带来。该类树脂是具有网状立体结构的带有磺酸基团的高分子聚合物,使用过程中,会因机械外力作用、反复转型、聚合物分子降解,以及再生、反冲洗挤压等原因,使构成树脂的高分子链断裂,树脂的强度容易变弱而导致破碎。破碎树脂粉末会随水解反应液一同进入水解液分离塔及醋酸精制塔,在较高温度下分解出有机酸分子,与醋酸协同作用形成设备的强腐蚀源。这一发现在现有公开发表文献中未见报道。进一步研究发现,该破碎树脂粒度极小,且介质具有腐蚀性,从体系中将其脱除的难度较大。基于此发现,本申请在水解反应器阳离子交换树脂床出口处增设了精密过滤器对水解液夹带的破碎树脂进行过滤,防止了带磺酸基的破碎树脂进入到醋酸精制系统,避免破碎树脂造成设备腐蚀,有效避免了一种腐蚀源。

[0091] 本发明的有益效果:

[0092] 本发明基于发明人发现的氯离子、氟离子、溴离子、碘离子及破碎树脂在醋酸甲酯水解及醋酸精制系统中运动及分布规律,建立了高效脱除措施,有效控制了高温浓醋酸中的杂质含量。

[0093] 具体来说,一方面,本发明通过在水解塔侧采口上部设置传质单元(即填料段)增强含卤素杂质脱除能力,将送后系统的塔釜水解液中氯离子、氟离子、溴离子、碘离子与氢形成的氢化物含量控制在10ppm以下,避免了醋酸精制塔内因形成最高共沸物而累积出现局部高浓度区;而原有技术从水解塔顶部采出醋酸甲酯,卤素杂质与反应流股一起进入水解反应器阳离子交换树脂床,并与生成的醋酸一起进入醋酸精制塔,不断累积。

[0094] 另一方面,本发明在水解反应器阳离子交换树脂床出口处增设了精密过滤器对水解液夹带的破碎树脂进行过滤,防止了带磺酸基的破碎树脂进入到醋酸精制系统。

[0095] 通过上述两项措施,在低能耗条件下实现加剧高浓醋酸腐蚀性杂质的有效脱除,从根本上解决醋酸精制设备腐蚀问题,从而显著解决醋酸精制过程设备腐蚀的问题,延长关键设备寿命1~5倍。

附图说明

[0096] 图1是本发明实施例1中所述的醋酸甲酯水解和醋酸精制的装置结构示意图;

[0097] 附图标记:01-萃取精馏塔,02-脱乙醛塔,03-水解塔,04-强酸性阳离子交换树脂床,05A-精密过滤器A,05B-精密过滤器B,06-水解液分离塔,07-醋酸精制塔,08-醋酸异丙酯回收塔,09-萃取精馏塔冷凝器,10-萃取精馏塔回流罐,11-萃取精馏塔回流泵,12-萃取精馏塔再沸器,13-脱乙醛塔冷凝器,14-脱乙醛塔回流罐,15-脱乙醛塔回流泵,16-脱乙醛塔再沸器,17-脱乙醛塔釜出泵,18-水解塔冷凝器,19-水解塔回流罐,20-水解塔回流泵,21-水解塔侧采泵,22-水解塔再沸器,23-水解塔釜出泵,24-水解液分离塔冷凝器,25-水解液分离塔回流罐,26-水解液分离塔回流泵,27-水解液分离塔再沸器,28-水解液分离塔釜出泵,29-醋酸精制塔冷凝器,30-醋酸精制塔分相器,31-醋酸精制塔回流泵,32-醋酸精制塔再沸器,33-醋酸精制塔侧采泵,34-醋酸精制塔釜出泵,35-醋酸异丙酯回收塔冷凝器,36-醋酸异丙酯回收塔分相器,37-醋酸异丙酯回收塔馏出泵,38-醋酸异丙酯水相接受罐,39-醋酸异丙酯回收塔进料泵,40-醋酸异丙酯回收塔再沸器,41-醋酸异丙酯回收塔釜出泵。

具体实施方式

[0098] 下文将结合具体实施例对本发明的装置结构和工艺做更进一步的详细说明。应当理解,下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明,而不应被解释为对本发明保护范围的限制。凡基于本发明上述内容所实现的技术均涵盖在本发明旨在保护的范围内。

[0099] 除非另有说明,以下实施例中使用的原料和试剂均为市售商品,或者可以通过已知方法制备。

[0100] 实施例1

[0101] 如图1所示的具有防腐功能的醋酸甲酯水解与醋酸精制的防腐装置,包括醋酸甲酯浓缩装置、醋酸甲酯脱醛装置、醋酸甲酯水解装置、水解液分离装置、醋酸精制装置和醋酸异丙酯回收装置;

[0102] 醋酸甲酯浓缩装置包括萃取精馏塔01,醋酸甲酯脱醛装置包括脱乙醛塔02,醋酸甲酯水解装置包括水解塔03,水解液分离装置包括水解液分离塔06,醋酸精制装置包括醋酸精制塔07,醋酸异丙酯回收装置包括醋酸异丙酯回收塔08;

[0103] 其中,萃取精馏塔01、脱乙醛塔02、水解塔03、水解液分离塔06、醋酸精制塔07和醋酸异丙酯回收塔08按照物料流向串联;萃取精馏塔01的塔顶与脱乙醛塔02的中部连接,脱乙醛塔02的塔釜与水解塔03的塔顶连接,水解塔03的塔釜与水解液分离塔06的中部连接,水解液分离塔06的塔釜与醋酸精制塔07的中部连接,醋酸精制塔07的塔顶与醋酸异丙酯回收塔08的塔顶连接。

[0104] 其中,醋酸甲酯浓缩装置包括萃取精馏塔01、萃取精馏塔冷凝器09、萃取精馏塔回流罐10、萃取精馏塔回流泵11、萃取精馏塔再沸器12;

[0105] 萃取精馏塔01的塔顶与萃取精馏塔冷凝器09、萃取精馏塔回流罐10、萃取精馏塔回流泵11顺次连接;萃取精馏塔回流泵11的出口与萃取精馏塔01顶部连接,且连接管路上设置与脱乙醛塔02连接的支路;萃取精馏塔01的塔釜设置萃取精馏塔再沸器12,作为热源;萃取精馏塔01的塔釜还与甲醇精制系统连接;

[0106] 其中,醋酸甲酯浓缩装置还包括萃取水入口和醋酸甲酯入口,萃取水入口与萃取精馏塔01的塔顶连接,醋酸甲酯入口与萃取精馏塔01的中部连接。

[0107] 其中,醋酸甲酯脱醛装置包括脱乙醛塔02、脱乙醛塔冷凝器13、脱乙醛塔回流罐14、脱乙醛塔回流泵15、脱乙醛塔再沸器16、脱乙醛塔釜出泵17;脱乙醛塔02的塔顶与脱乙醛塔冷凝器13、脱乙醛塔回流罐14、脱乙醛塔回流泵15顺次连接;脱乙醛塔回流泵15的出口与脱乙醛塔02顶部连接,且连接管路上设有与乙醛精制系统连接的支路;

[0108] 脱乙醛塔02的塔釜设置脱乙醛塔再沸器16,作为热源;

[0109] 脱乙醛塔02的塔釜与脱乙醛塔釜出泵17、水解塔03顶部顺次连接。

[0110] 其中,醋酸甲酯水解装置包括水解塔03,强酸性阳离子交换树脂床04、水解塔冷凝器18、水解塔回流罐19、水解塔回流泵20、水解塔侧采泵21、水解塔再沸器22、水解塔釜出泵23和精密过滤器;

[0111] 水解塔03的塔顶与水解塔冷凝器18、水解塔回流罐19、水解塔回流泵20顺次连接,水解塔回流泵20的出口与水解塔03顶部连接;

[0112] 水解塔03的上部侧线采出口与水解塔侧采泵21、强酸性阳离子交换树脂床04、精

密过滤器顺次连接,且精密过滤器的出口与水解塔03中部连接;

[0113] 水解塔03内设置填料段,填料段位于上部侧线采出口的上方,填料段相当于5~10块理论板数;

[0114] 精密过滤器包括并联的精密过滤器05A和精密过滤器05B,精密过滤器05A和精密过滤器05B的连接管路上安装若干个阀门;正常情况下,一台使用,另一台备用。

[0115] 水解塔03的塔釜设置水解塔再沸器22,作为热源;

[0116] 水解塔03的塔釜与水解塔釜出泵23、水解液分离塔06中部顺次连接;

[0117] 醋酸甲酯水解装置还包括醋酸甲酯水解水入口,其设置在脱乙醛塔02塔釜与水解塔03顶部的连接管路上。

[0118] 其中,水解液分离装置包括水解液分离塔06、水解液分离塔冷凝器24、水解液分离塔回流罐25、水解液分离塔回流泵26、水解液分离塔再沸器27、水解液分离塔釜出泵28;

[0119] 水解液分离塔06的塔顶设有两条支路,支路一与萃取精馏塔01中部连接,支路二与水解液分离塔冷凝器24、水解液分离塔回流罐25、水解液分离塔回流泵26顺次连接;水解液分离塔回流泵26的出口与水解液分离塔26的顶部连接;

[0120] 水解液分离塔06的塔釜设置水解液分离塔再沸器27,作为热源;

[0121] 水解液分离塔06的塔釜与水解液分离塔釜出泵28、醋酸精制塔07中部顺次连接。

[0122] 其中,醋酸精制装置包括醋酸精制塔07、醋酸精制塔冷凝器29、醋酸精制塔分相器30、醋酸精制塔回流泵31、醋酸精制塔再沸器32、醋酸精制塔侧采泵33、醋酸精制塔釜出泵34;

[0123] 醋酸精制塔07的塔顶与醋酸精制塔冷凝器29、醋酸精制塔分相器30顺次连接,醋酸精制塔分相器30设有出口一和出口二,出口一与醋酸精制塔回流泵31、醋酸精制塔07顶部顺次连接;

[0124] 醋酸精制塔07的下部侧线与醋酸精制塔侧采泵33连接,采出醋酸;

[0125] 醋酸精制塔07的塔釜设置醋酸精制塔再沸器32,作为热源;

[0126] 醋酸精制塔07的塔釜与醋酸精制塔釜出泵34连接,排出残渣及焦油。

[0127] 醋酸异丙酯回收装置包括醋酸异丙酯回收塔08、醋酸异丙酯回收塔冷凝器35、醋酸异丙酯回收塔分相器36、醋酸异丙酯回收塔馏出泵37、醋酸异丙酯水相接受罐38、醋酸异丙酯回收塔进料泵39、醋酸异丙酯回收塔再沸器40、醋酸异丙酯回收塔釜出泵41;

[0128] 醋酸精制塔分相器36设有油相出口和水相出口;

[0129] 醋酸精制塔分相器30的出口二与醋酸异丙酯水相接受罐38、醋酸异丙酯回收塔进料泵39、醋酸异丙酯回收塔08顶部顺次连接;

[0130] 醋酸异丙酯回收塔08的塔顶与醋酸异丙酯回收塔冷凝器35、醋酸异丙酯回收塔分相器36顺次连接;醋酸精制塔分相器36的油相出口、醋酸异丙酯回收塔馏出泵37、醋酸精制塔分相器30顺次连接;醋酸精制塔分相器36的水相出口与醋酸异丙酯水相接受罐38连接;

[0131] 醋酸异丙酯回收塔08的塔釜与醋酸异丙酯回收塔釜出泵41连接,送出釜排水。

[0132] 以下结合图1对醋酸甲酯水解及醋酸精制的防腐装置的工艺流程进行具体描述:

[0133] 醋酸甲酯浓缩工艺单元:来自前序工段的75%粗醋酸甲酯和水解液分离塔06塔顶气相馏出的粗醋酸甲酯进入萃取精馏塔01,进行醋酸甲酯与甲醇的分离。冷却至10℃的萃取水从萃取精馏塔01顶部加入以破坏醋酸甲酯和甲醇的共沸作用,增大醋酸甲酯和甲醇的

相对挥发度。萃取精馏塔01塔顶蒸汽经萃取精馏塔冷凝器09冷凝后进入萃取精馏塔回流罐10,部分由萃取精馏塔回流泵11升压后返回萃取精馏塔01回流,其余部分送脱乙醛塔02进料。塔釜热源由萃取精馏塔再沸器12提供,塔釜为甲醇水溶液,送甲醇精制系统进行精制回收。

[0134] 醋酸甲酯脱醛工艺单元:萃取精馏塔01顶部馏出的醋酸甲酯流股和来自水解塔03的气相排杂流股,进入脱乙醛塔02进行汽液传质,塔顶蒸汽经脱乙醛塔冷凝器13冷凝后,进入脱乙醛塔回流罐14,由脱乙醛塔回流泵15升压后一部分回流,其余部分送乙醛精制系统处理,从而将氯离子、氟离子、溴离子、碘离子卤素杂质和乙醛杂质从系统中脱除,脱乙醛塔02的塔釜热源由脱乙醛塔再沸器16提供,塔釜由液脱乙醛塔釜出泵17送水解塔03顶部进料。

[0135] 醋酸甲酯水解工艺单元:水解塔03顶部蒸汽经水解塔冷凝器18部分冷凝后,凝液全部进入水解塔回流罐19并经水解塔回流泵19返回水解塔03内回流,未凝气体作为排杂流股送脱乙醛塔02进料,以脱除催化水解系统的乙醛以及由萃取水带入的氯离子、氟离子、溴离子、碘离子卤素杂质。从水解塔03上部侧线采出物料经水解塔侧采泵21升压并与醋酸甲酯水解水混合后,送入强酸性阳离子交换树脂床04进行水解反应。在侧线采出口之上设置相当于8块理论板高效率填料段,实现卤素杂质和醛有效脱除的关键技术措施。在04内醋酸甲酯和水在阳离子交换树脂的催化作用下部分水解生成醋酸和甲醇,该水解液精密过滤器05过滤后返回水解塔03中下部进行分离。该水解液精密过滤器采用针刺毡作过滤介质对破碎树脂有效过滤,避免破碎树脂进入醋酸浓缩系统。水解塔03塔釜水解反应液的主要组成成为醋酸、甲醇、水和醋酸甲酯,经水解液分离塔釜出泵送水解液分离塔06进行分离。水解塔03塔釜热源由水解塔再沸器22提供。

[0136] 水解液分离工艺单元:水解塔03塔釜的水解液经水解塔釜出泵23送入水解液分离塔06进行分离,塔顶蒸气部分气相吹入萃取精馏塔01,其余部分经水解液分离塔冷凝器24冷凝后进入水解液分离塔回流罐25,经水解液分离塔回流泵26返回该塔回流;水解液分离塔06塔釜稀醋酸经水解液分离塔釜出泵28送醋酸精制塔07进行脱水精制。水解液分离塔06塔釜热源由水解液分离塔再沸器27提供。

[0137] 醋酸精制工艺单元:醋酸精制塔07塔采用醋酸异丙酯作共沸剂,利用醋酸异丙酯和水的共沸作用,将水和醋酸异丙酯的共沸物从塔顶馏出。塔顶气相混合物经醋酸精制塔冷凝器29冷凝、冷却后进入醋酸精制塔分相器30分相。上层醋酸异丙酯相经醋酸精制塔回流泵31送入醋酸精制塔07顶部回流;醋酸精制塔分相器30下部的分离水(含少量醋酸异丙酯),在醋酸异丙酯水相接受罐38收集后,送醋酸异丙酯回收塔08加料,回收其中的醋酸异丙酯。醋酸精制塔07由下部侧线经醋酸精制塔侧采泵33采出成品醋酸,塔釜液为残渣及焦油由醋酸精制塔釜出泵34送出系统。醋酸精制塔07的塔釜热源由醋酸精制塔再沸器32提供。

[0138] 醋酸异丙酯回收工艺单元:来自醋酸精制塔分相器30的分离水,经醋酸异丙酯水相接受罐38及醋酸异丙酯回收塔进料泵39送醋酸异丙酯回收塔08顶部加料,对分离水中溶解的醋酸异丙酯回收,该塔只设提馏段,塔顶气经醋酸异丙酯回收塔冷凝器35冷凝后,凝液进入醋酸异丙酯回收塔分相器36分相,水相送醋酸异丙酯水相接受罐38,油相由醋酸异丙酯回收塔馏出泵37送入醋酸精制塔分相器30油相侧进料。醋酸异丙酯回收塔08的塔釜热源

由醋酸异丙酯回收塔再沸器40提供,釜排水由醋酸异丙酯回收塔釜出泵41送出系统。

[0139] 实施例2

[0140] 醋酸甲酯水解与醋酸精制的防腐工艺,该工艺主要包括连续作业的醋酸甲酯浓缩、醋酸甲酯脱醛、醋酸甲酯水解、水解液分离及醋酸精制和醋酸异丙酯回收。

[0141] 醋酸甲酯浓缩工艺单元包括以下操作:

[0142] (1) 来自醋酸甲酯粗分单元的75%粗醋酸甲酯和醋酸甲酯水解工段由水解液分离塔塔顶气相馏出的粗醋酸甲酯进入萃取精馏塔中,进行醋酸甲酯与甲醇的分离;

[0143] (2) 向萃取精馏塔顶部加入10℃的萃取水,从萃取精馏塔塔顶挥发出的醋酸甲酯蒸汽经冷凝、收集、升压后,其中一部分醋酸甲酯从萃取精馏塔顶部回流,其余送入脱乙醛塔进料;回流流量/塔顶采出流量=1.4;

[0144] (3) 萃取精馏塔塔釜产生的甲醇水溶液,送去甲醇精制系统进行回收。

[0145] 醋酸甲酯脱醛工艺单元包括以下操作:

[0146] (1) 醋酸甲酯(萃取精馏塔顶部馏出的醋酸甲酯流股和来自水解塔的气相排杂流股)进入脱乙醛塔进行汽液传质;

[0147] (2) 脱乙醛塔顶馏出的蒸汽经冷凝、收集、升压后,其中一部分乙醛从脱乙醛塔顶部回流,其余乙醛送去精制;回流流量/进料流量=1.3;

[0148] (3) 塔釜的醋酸甲酯经升压后送入水解塔顶部进料。

[0149] 醋酸甲酯水解工艺单元包括以下操作:

[0150] (1) 由脱乙醛塔塔釜流出的醋酸甲酯,进入水解塔,从水解塔顶部馏出蒸汽经冷凝、收集、升压后,从水解塔顶部回流,未凝气体作为气相排杂流股送入脱乙醛塔进料;回流流量/进料流量=3.4;

[0151] (2) 经塔内填料段(填料段相当于8块理论塔板数)处理后,从水解塔上部侧线采出醋酸甲酯,经升压后与醋酸甲酯水解水混合,送入强酸性阳离子交换树脂床(进料温度65~75℃)进行水解反应,生成醋酸和甲醇,水解液经过滤除去其中夹带的破碎树脂后,返回水解塔中下部进行分离;

[0152] 其中,过滤采用以针刺毡作为过滤介质的精密过滤器,过滤介质厚度30mm、过滤介质的孔径小于1 μ m,压降小于0.1MPa;(3) 水解塔塔釜的水解液(主要组成为醋酸、甲醇、水和醋酸甲酯)升压后送入水解液分离塔进行分离。

[0153] 水解液分离工艺单元包括以下操作:

[0154] (1) 由水解塔塔釜流出的水解液进入水解液分离塔进行分离,塔顶蒸气部分气相吹入萃取精馏塔,其余部分经冷凝、收集、升压后,从水解液分离塔顶部回流,补充回流流量/进料流量=0.6;

[0155] (2) 水解液分离塔塔釜的稀醋酸经升压后送入醋酸精制塔,进行脱水精制。

[0156] 醋酸精制工艺单元包括以下操作:

[0157] (1) 由水解液分离塔塔釜流出的稀醋酸进入醋酸精制塔,塔内采用醋酸异丙酯作共沸剂,从塔顶馏出水和醋酸异丙酯的共沸物,经冷凝、分相后,得到上层的醋酸异丙酯和下层的分离水(含少量醋酸异丙酯);

[0158] (2) 上层的醋酸异丙酯相经升压后送入醋酸精制塔顶部回流,下层的分离水(含少量醋酸异丙酯)收集后,送入醋酸异丙酯回收塔;回流流量/进料流量=3.8;

[0159] (3) 由醋酸精制塔下部侧线采出醋酸,塔釜的残渣及焦油送出系统。

[0160] 醋酸异丙酯回收工艺单元包括以下操作:

[0161] (1) 来自醋酸精制工艺单元的分离水,进入醋酸异丙酯回收塔(回收塔只设提馏段)顶部,塔顶气经冷凝、45℃分相,得到水相和油相,收集水相,水相返回至醋酸异丙酯回收塔顶部,油相经升压后返回醋酸精制单元;

[0162] (2) 醋酸异丙酯回收塔的塔釜排水经升压后送出系统。

[0163] 本实施例提供的工艺在低能耗条件下实现了加剧高浓醋酸腐蚀性杂质的有效脱除,显著缓解醋酸精制过程设备腐蚀的问题,延长关键设备寿命4~5倍。对比例1

[0164] 本对比例工艺流程与实施例2类似,区别在于

[0165] (1) 工艺参数略有不同(见表1);

[0166] (2) 水解塔内填料段相当于3块理论塔板数;

[0167] (3) 未设置精密过滤器。

[0168] 实施例2和对比例1中主要设备的操作条件见表1。

[0169] 表1.主要设备操作条件

[0170]

	设备名称	操作压力 /MPa	塔顶温度/°C	塔釜温度/°C	侧采温度/°C
实施例2	萃取精馏塔	0.09	55	82	
	脱乙醛塔	0.09	50	55	
	水解塔	0.09	60	83	61
	水解液分离塔	0.09	65	113	
	醋酸精制塔	0.09	75	124	123.8
	醋酸异丙酯回收塔	0.09	96	100	
对比例1	萃取精馏塔	0.09	55	82	
	脱乙醛塔	0.09	50	55	
	水解塔	0.09	59.5	83	60
	水解液分离塔	0.09	65	113	
	醋酸精制塔	0.09	75	125	123.3
	醋酸异丙酯回收塔	0.09	96	100	

[0171] 由实施例2和对比例1可知:严格控制水解塔填料段的理论塔板数和操作参数,可

增强卤素杂质和醛的脱除能力,具体来说当水解塔塔顶进料中 F^- 、 Cl^- 和乙醛浓度分别为134ppm、281ppm和150ppm时,在实施例2水解塔釜物料中 F^- 和 Cl^- 浓度分别为7ppm和2ppm,水解塔侧采物料中乙醛浓度为1ppm。而对比例1中水解塔釜物料中 F^- 、 Cl^- 的浓度分别为30ppm和20ppm,水解塔侧采物料中乙醛浓度为10ppm。精密过滤器的设置,可有效过滤水解液夹带的破碎树脂,进而避免破碎树脂进入醋酸浓缩系统造成设备腐蚀,具体来说实施例2中精密过滤器进料中树脂含量为1000ppm,经过滤后的精密过滤器出料中树脂含量降为1ppm,相应地水解塔釜出料中树脂浓度为1ppm;而对比例1中因未设置精密过滤器,水解塔釜物料中树脂浓度为1000ppm。对比例1水解液中 F^- 、 Cl^- 和树脂浓度明显高于实施例2,说明了本发明技术措施取得了很好的有益效果。

[0172] 以上,对本发明的实施方式进行了说明。但是,本发明不限于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

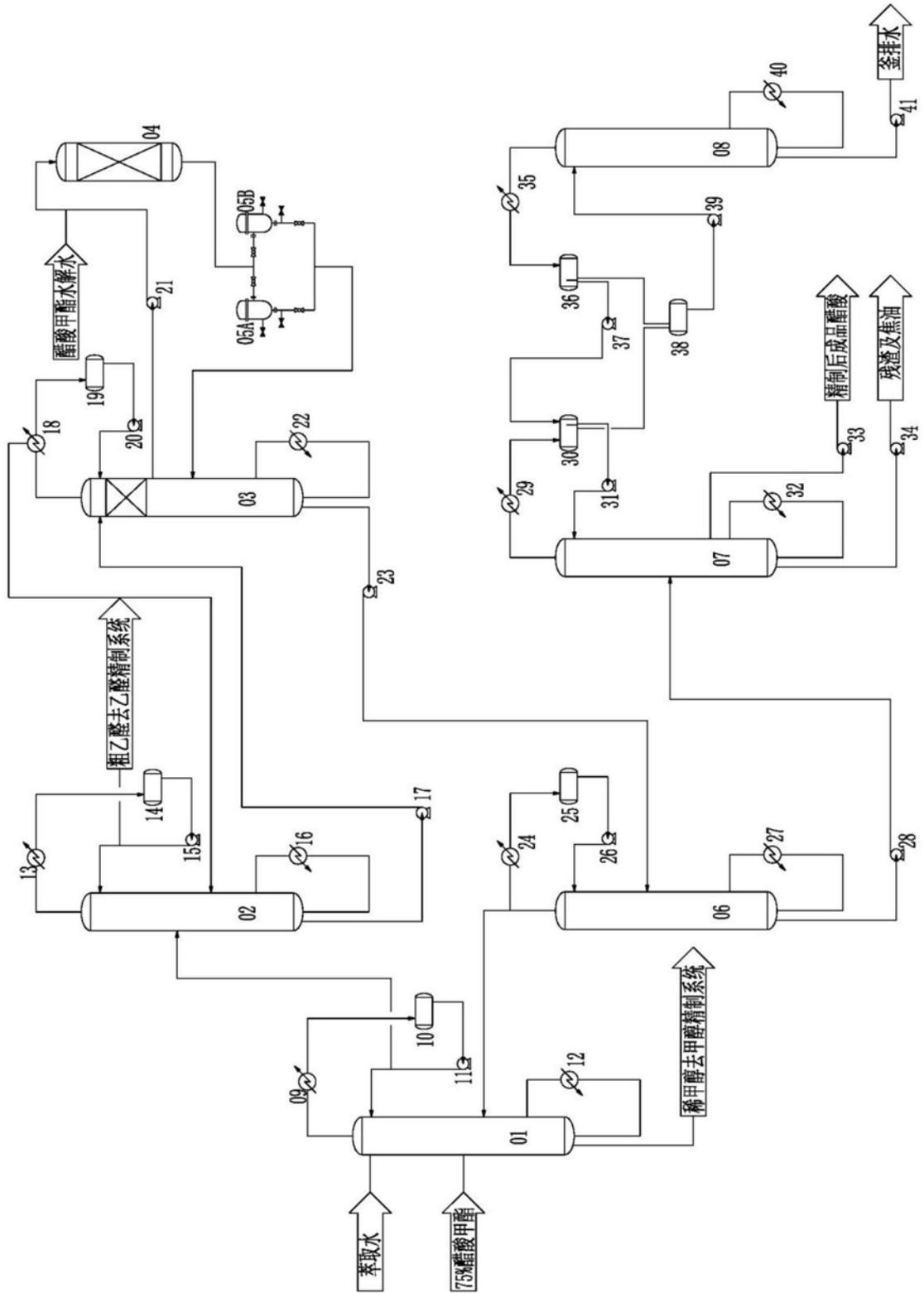


图1