

# 甲醇羰基化生产醋酸工艺中脱碘技术探讨

程 才

河南龙宇煤化工有限公司 河南 永城 476600

**摘要:**在化工生产过程中,醋酸是一种非常重要的原材料,甲醇羰基化是生产醋酸的重要的方式之一。然而生产的过程中,因为设备与流程存在问题,容易使醋酸中含有一定量的碘化物,虽然含量较少,但是却会明显影响产品质量,因此就需要找到优秀的脱碘技术。本文针对相关内容进行了综合性的阐述与分析,首先阐述了脱碘的机理及影响因素,其次列举了生产醋酸工艺中碘化物产生的原因,探讨了常见的醋酸工艺碘化物脱除技术,最后提供了醋酸工艺碘化物脱除技术的常用方法。希望针对有关内容的探讨,能够进一步优化甲醇羰基化生产醋酸工艺中脱碘技术的整体水平。

**关键词:** 甲醇羰基化生产; 醋酸工艺; 脱碘技术

前言:醋酸在化工生产之中,是非常重要的原材料。工业上制醋酸的方式比较多,例如化工厂中经常使用乙醇乙醛法和乙烯乙醛法,但是其中最为有效的技术依然是甲醇羰基化合成技术<sup>[1]</sup>。甲醇羰基化合成技术能够使醋酸的转换率提升到接近99%的水平,生产的醋酸产品本身质量也非常好,而且并不会产生过多的副产物,使这一技术获得了广泛欢迎。利用这一方式进行生产本身的条件相对温和,而且化学反应相对稳定,反应中的催化剂能够长时间利用,排放废物较少。在所有的化工生产之中,大多数都是使用这一方式进行醋酸生产<sup>[2]</sup>。然而,其在生产之中可能会产生少量的碘化物,因此除碘技术就成为利用这一技术的重点。

## 1 脱碘的机理及影响因素

脱碘的机理主要包括两种,第一种是借助甲醇和碘离子反应进行回收脱碘,其能够与这一溶液中的碘离子形成离子对,在溶液中形成碘化物离子,将其从溶液中回收利用,重新作为助催化剂参与到反应中。第二种则是在产品精馏提纯中加入强碱溶液,使其与碘离子生成碘酸根沉淀,从而提高产品醋酸品质。在这一情况下,通过过滤的方式也能够将其去除。

对脱碘可能产生的影响因素则包括以下几个方面,第一种是催化剂的情况,在实际利用催化剂的过程中,催化剂的使用会对脱碘产生极大的影响,所以需要具体选择不同的种类与质量。第二种则是反应所处温度,如果温度较高,则反应的速度较快,但是过高的温度也会催生其他反应,导致脱碘的效果受到影响。第三点是添加不同的添加剂,对于脱碘反应会产生不同的影响,例如在其中加入氢氧化钾或者是氢氧化钠等等,可

以使碘离子更好的沉淀,而添加酸性物质则会导致沉淀无法形成<sup>[3]</sup>。第四点是反应的时间,反应时间指的是达到平衡状态所需要的时间。如果提供的时间过短,则容易使反应不够充分,而时间过长则可能会使其完全转化,无法排除。

## 2 生产醋酸工艺中碘化物产生的原因分析

在实际利用甲醇羰基化合物进行醋酸生产工作的过程中,还会利用碘甲烷和碘化氢作为助催化剂。在实际生产中,因为现阶段的技术手段还有一定的提升空间,而且催化剂中碘化物本身性质的影响,使醋酸生产之中碘化物的使用并不彻底,容易导致其中残留一定的碘化物,而这些碘化物使用传统的脱碘方式就能够进行处理,例如精馏或蒸馏的方式,都能够获得较好的效果。此外,也可以使用化学处理的方式,其能够有效去除绝大多数的碘化物,但是其中依然会有一定量的碘化物残留,就会对醋酸产品的质量产生不良影响,导致醋酸后续作为原材料的利用也会存在一定的问题。在醋酸产品的加工之中,这些残留的碘化物会对催化剂性能产生不良作用<sup>[4]</sup>。严重情况下,会使催化剂失去原本的效果,造成后续化学加工无法正常进行。而为了减少残留的碘化物对醋酸后续产品所造成的影响,进一步优化醋酸的整体质量,有关人员就需要利用更加多元化的脱碘方式进行碘化物的处理,使其能够发挥出更加积极的作用。

## 3 碘回收的具体步骤

### 3.1 碘的初步回收

现阶段醋酸在低压甲醇羰基化合成生产中,高浓度的碘离子含量是促使催化剂稳定的条件之一,碘在反应中是以碘甲烷的形态作为助催化剂,其本身沸点较低,

介于41-43℃之间，极易挥发。利用其低沸点的性质，运用一些技术改造加大催化剂及甲基碘的回收，加大反应区与精馏区衔接处洗涤塔的作用，经改造后可以用精馏塔液液分离器轻相部分作为洗涤液，并通过降低液液分离器内液体温度更有效的初步回收，由以前的30℃的液温降低为20℃左右，不仅能更好的促进催化剂的回收和有效的减少总碘进入后续系统，减轻精馏系统返料负荷，还能减少因总碘进入总成的腐蚀加剧问题（碘离子腐蚀性较强）。

### 3.2 碘在精馏系统中的直接回收

精馏塔移走大部分碘化氢和甲基碘。这一步的碘回收就要和碘甲烷和醋酸甲酯的性质有关联，精馏塔液液分离器的作用就是来让液体分层，醋酸甲酯的密度是0.932 g/cm<sup>3</sup>，碘的密度是4.93 g/cm<sup>3</sup>，碘甲烷的密度是2.279g/cm<sup>3</sup>。再保证液液分离器一定的含水量就能呈现油水分离的效果，醋酸甲酯和水在上，大部分碘离子和碘甲烷在分离器下部，返回至反应区后重新利用，达到有效循环。

### 3.3 碘在精馏系统中的转化回收

碘离子进入精馏系统后，因碘化氢极易溶于水，在保证一定含水量的同时，脱碘就必须转化，在精馏阶段加入甲醇，把碘离子转化成碘甲烷（CH<sub>3</sub>I），

精馏塔和分离塔加入甲醇： $CH_3OH+HI = CH_3I+H_2O$ ，从精馏塔和分离塔塔顶分离；重新回收后返回反应区参，进一步降低醋酸生产中的总碘含量。

### 3.4 末期应用KOH进行碘离子脱除

醋酸产品除碘的最后一步，进入到精制塔后，为保证产品中总碘含量不超标，在精制塔内补充一定浓度的KOH溶液： $KOH+HI = KI+H_2O$ ，形成KI沉淀，从塔底排出。

### 3.5 低温吸收液尾气回收

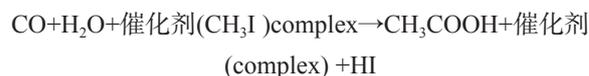
低压甲醇羰基化合成醋酸中，保证一定的一氧化碳分压也是促进催化剂稳定的条件，同时一氧化碳的放空也会带走少量碘甲烷，用10-15℃的甲醇作为吸收液能很好的将尾气中的碘甲烷进行回收利用，当然我们要加大吸收的效果就要满足促进吸收的条件，低温，高压。

### 3.6 产品醋酸补救措施的应用

醋酸在生产过程中，也会出现一些工况波动的情况，可能就会导致产品醋酸中总碘含量的增加，但是在设计中精制塔无法处理产品总碘高的问题，那么就要将一定量的精制塔产品醋酸返回到分离塔进行处理，这样的结果会导致产品采出减少，提高醋酸生产成本，这也算是一个补救措施吧。

### 3.7 醋酸停车期间反应母液碘甲烷的保存

碘甲烷极易挥发，性质不够稳定，在反应母液中不好保存，就需要转化为HI去保存，转化的过程就是切断反应釜甲醇进料，持续通入一氧化碳，让反应釜内一氧化碳、水、催化剂络合物持续反应，转化为催化剂最初状态，保证含碘物质的稳定，转化的方程式



除此之外，还有以下几种保存方式在。碘甲烷在空气中容易挥发，且与空气接触可能引起氧化，因此可以隔绝空气保存。可以采用密封的容器保存碘甲烷，避免与空气接触。碘甲烷在高温下容易挥发，因此需要保持低温保存。可以将密封容器放入低温环境，如冰箱或冷库中，以降低碘甲烷的挥发速度。阳光中的紫外线可能会引起碘甲烷的降解，因此需要避免阳光直射。可以将密封容器放置在阴凉处，避免阳光照射。在保存期间，需要定期监测碘甲烷的含量和纯度，以确保其品质不受影响。可以根据生产需要，定期进行采样分析，以确保碘甲烷的质量。碘甲烷具有一定的毒性和危险性，在处理和保存过程中需要注意安全防护。操作人员需要佩戴适当的防护设备，如防毒面具、防护眼镜、手套等，以避免直接接触碘甲烷。总之，在醋酸生产过程中，停车期间反应母液中碘甲烷的保存需要注意隔绝空气、保持低温、避免阳光直射、定期监测和质量安全等方面，以确保碘甲烷的质量和安全性。

### 4 甲醇羰基生产醋酸工艺中碘回收的意义

碘是一种珍贵的资源，而且在自然界中含量较低。通过回收利用碘，可以减少对自然资源的消耗，降低生产成本，提高原料的利用率，符合绿色化学和可持续发展的理念。在羰基化反应过程中，碘作为催化剂，其活性和稳定性对反应效果有很大的影响。回收利用碘可以保持催化剂的活性，提高反应速率和生产效率。碘的价格相对较高，回收利用碘可以降低生产成本，提高企业的经济效益。碘回收过程中，可以避免碘对环境的污染，降低对生态环境的影响。回收利用碘可以减少碘对生产设备的腐蚀，降低生产事故的发生率，提高生产安全。总之，在甲醇羰基化生产醋酸工艺中，碘回收具有环境保护、提高生产效率、节约成本、减少环境污染和确保安全生产等多重意义<sup>[5-7]</sup>。

结论：综上所述，不同的脱碘技术都拥有独属于自身的特点，在甲醇羰基化生产法生产醋酸产品的过程中，去除微量碘的方式非常多元，需要按照实际情况做

出合理选择。伴随着我国工业的不断发展,有关工作人员要针对相关技术深入的分析,找到更优秀的特点技术,借此促进我国的工业建设,为醋酸生产以及化工行业的进步提供更大程度的保障。

#### 参考文献

[1]张华,张丽平. 甲醇羰基化生产醋酸工艺中脱碘技术探讨[J]. 中国化工贸易,2019,11(12):67.

[2]齐娜娜. 甲醇低压羰基合成醋酸质量提升工艺分析[J]. 现代盐化工,2023,50(1):13-14,62.

[3]曹有章. 甲醇低压羰基合成法制 醋酸合成工序生产

工艺分析及改造优化[J]. 化工管理,2020(17):210-211.

[4]赵月东. 高端醋酸产品生产工艺技术探讨[J]. 中氮肥,2020(3):50-53.

[5]田绍友. 甲醇低压羰基合成醋酸质量提升工艺的探析[J]. 建筑工程技术与设计,2021(23):88.

[6]刘伟. 对甲醇低压羰基合成醋酸工艺的几点思考[J]. 中国化工贸易,2019,11(15):80.

[7]刘伟. 简述醋酸生产甲醇羰基化工艺中杂质的处理[J]. 中国化工贸易,2019,11(14):84.