

长碳链羧酸酯产品工艺控制方案探索

姜晞晔（武汉青江化工集团股份有限公司，湖北 武汉 430080）

摘要：青江化工充分利用原有硫酸装置的生产能力延伸产业链拓展开发了长碳链羧酸酯产品。为保证产品正式投产后的质量水平，预防和消除产品生产中可能出现的质量问题，特对羧酸酯工艺控制方案进行了探索和实践。

关键词：羧酸酯；生产工艺

1 羧酸酯产品工艺方案的设计背景

长碳链羧酸酯产品投产之初，为严格控制生产工艺，稳定获得预期的高质量羧酸酯产品，为生产羧酸酯提供准确分析数据等，特探索设计了羧酸酯产品工艺控制方案：开发了羧酸酯原料和产品的质量控制在标准和检验方法；细化了羧酸酯生产工艺中的关键控制点，并在产品试生产阶段实践了产品工艺控制方案，为产品正式投产后的工艺控制提供了生产监测的内控标准，建立了更加优化的操作条件。

2 建立羧酸酯原料及成品的质量控制标准和检验方法

羧酸酯的主要原料有甲醇、环己酮、甲基丙烯酸甲酯、浓硫酸、双氧水、七水合硫酸亚铁、无水碳酸钠。其中原料甲醇、环己酮、甲基丙烯酸甲酯除引用现行国家标准和行业标准外，必须建立气相色谱分析的内控标准和检验方法，并建立羧酸酯成品质量标准和检验方法。

①建立羧酸酯原料色谱分析的内控标准和检验方法（见表1）；②建立羧酸酯成品的质量标准和检验方法（见表2）。

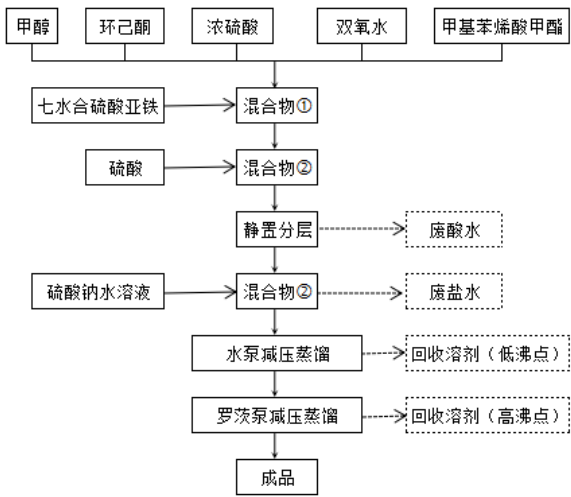
3 羧酸酯产品生产工艺控制点

3.1 羧酸酯产品主要技术、工艺方式

羧酸酯产品采用的工艺原理主要是：环烷酮、烷基醇、

烷基羧酸酯/烷基二烯烃在硫酸、氧化剂的作用下进行氧化反应。反应完成后，通过蒸馏得到产品。

3.2 羧酸酯工艺流程如图



3.3 羧酸酯生产工艺关键控制点

①将甲醇通过物料泵打入甲醇中转罐中，桶装原料（环己酮、双氧水、甲基丙烯酸甲酯）使用真空泵分别抽入各自专用中转储罐内，中转储罐通过管道连接各自专用计量

表 1

原料	气相色谱条件	检验项目	内控标准	检验方法
甲醇	柱温：70℃，进样温度：160℃，检测温度：190℃，进样量：0.2~0.3μL	色谱含量，% ≥	≥ 99.5	随机抽取一桶甲醇来料 5g，甲醇标准品 5g，混合均匀后在上述气相条件下检测，出峰是单一峰，则判定该样品为甲醇。
		色谱定性检测	混样为单一峰	
环己酮	柱温：150℃，进样温度：200℃，检测温度：220℃，进样量：0.2~0.3μl	色谱含量，% ≥	≥ 99.0	随机抽取一桶环己酮来料 5g，环己酮标准品 5g，混合后均匀后在上述气相条件下检测，出峰是单一峰，则判定该样品为环己酮。
		色谱定性检测	混样为单一峰	
甲基丙烯酸甲酯	柱温：130℃，进样温度：200℃，检测温度：220℃，进样量：0.2~0.3μl	色谱含量，% ≥	≥ 99.5	随机抽取一桶甲基丙烯酸甲酯来料 5g，甲基丙烯酸甲酯标准品 5g，混合后均匀后在上述气相条件下检测，出峰是单一峰，则判定该样品为甲基丙烯酸甲酯。
		色谱定性检测	混样为单一峰	

表 2

检验项目	质量标准	检验方法
色号	0 # ~1 #	将样品装入洁净干燥的格式管中，在暗箱的透射光下与铁钴比色计进行比较，选出两个与样品颜色最接近的或一个与样品颜色相同的标准色阶溶液，样品颜色的等级直接以标准色阶的号表示，如色相不同可比较其颜色的深浅。
酸值 (以 KOH 计，mg)	65~80	将含有 0.5mL 酚酞指示剂的 50mL 无水乙醇溶液置于锥形瓶中，加热至沸腾，当乙醇的温度高于 70℃ 时，用 0.1mol/L 氢氧化钾标准溶液滴定至溶液变色，并保持溶液 15s 不褪色，即为终点。当油脂颜色较深或出现浑浊现象，需加入更多量的乙醇和指示剂。称取 2.5g（精确到 0.01g）待测样品于锥形瓶中，将中和后的乙醇转入装有待测样品的锥形瓶中，充分混合，煮沸。用 0.5mol/L 氢氧化钾标准溶液滴定，滴定过程中要充分摇动，至溶液颜色发生变化，并且保持 15s 不褪色，即为滴定终点，记录消耗的滴定液体积。
皂化值 (以 KOH 计，mg)	280~340	称取 0.4g 样品于消解管中，精确到 0.005g，向消解管中加入 10mL 氢氧化钾 - 乙醇溶液并盖紧瓶盖，将样品反复颠倒摇匀。设定消解器温度为 120℃，待消解器温度达到设定值后，将试管放入消解器中，皂化时间 20min。拿出试管，降至室温。将全部样品转入锥形瓶中，并用纯水涮洗，将涮洗液体转入锥形瓶。加 1-2 滴 10g/L 酚酞指示剂于锥形瓶中，并用盐酸标准溶液滴定至溶液的粉色刚消失。如果皂化液是深色，则用 0.5mL-1.0mL 碱性蓝 6B 溶液作为指示剂。

储罐,通过物料泵打入甲醇到专用计量罐内,打入环己酮到专用计量储罐内,使用气动隔膜泵将甲醇和环己酮依次转入不锈钢反应釜内,冷凝系统降温,釜温降至 -8°C ;浓硫酸使用真空泵抽入玻璃高位槽内,通过阀门控制滴入反应釜内,控制釜温不超过 0°C ;从双氧水中转储罐放出双氧水专用计量储罐内,使用气动隔膜泵将双氧水转入高位槽内,通过阀门控制滴入反应釜内,釜温降至 -5°C ,开始滴入,控制釜温不超过 0°C ;②从甲基丙烯酸甲酯中转储罐放出甲基丙烯酸甲酯到专用计量储罐内,使用气动隔膜泵将甲基丙烯酸甲酯转入高位槽内,通过阀门控制滴入反应釜内、釜温降至 -5°C ,开始滴入,控制釜温不超过 0°C ;③反应混合物中加入七水合硫酸亚铁,在 -5 至 0°C 条件下反应生成的铁盐为混合物;④在搪瓷反应釜内,提前配置硫酸溶液,釜温降至 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ 。将第③步反应混合物,转入搪瓷釜内,转入完毕后,用自来水冲洗尾料和管道,一并转入搪瓷釜内;⑤反应混合物静置,排出下层废酸水,废酸水排入计量卧式储罐内。在搪瓷反应釜内,提前配置硫酸钠水溶液。将上层油层用泵转入搪瓷反应釜内,转入完毕后,用自来水冲洗尾料和管道,一并转入搪瓷釜内,釜温维持在 $40\sim 45^{\circ}\text{C}$,搅拌、静置,废盐水排入计量卧式储罐内。上层油层转入搪瓷反应釜内,转入完毕后,用自来水冲洗搪瓷反应釜,清洗废水排入计量卧式储罐内,转

(上接第94页)称含氧瓦斯气,甲烷含量一般在20%左右,最低约5%,处于瓦斯的爆炸范围(瓦斯占5%~16%)。目前低浓度瓦斯气的利用途径主要有3个方面。

3.2.1 瓦斯发电

低浓度瓦斯发电技术相对已经比较成熟,也是目前低浓度瓦斯利用的最佳途径。如某煤业集团利用浓度12%~30%的瓦斯资源,选用山东胜动的500GF1-3RW型低浓度瓦斯发电机组装机,总容量2.5万kW,已经取得了良好的经济效益。目前国内低浓度瓦斯发电机组装机总容量约43.5万kW,年可发电26.1亿kW·h,利用瓦斯8.7亿 m^3 (折合纯瓦斯)。

3.2.2 浓缩利用

将低浓度瓦斯中的氧、氮等成分脱除,提高甲烷含量,浓缩为高浓度瓦斯,可以进一步拓宽利用范围。当甲烷含量提升至35%,可以达到民用燃气和工业燃料的要求,甲烷含量达到90%以上时,还可以作为汽车燃料和化工工业原料,其经济价值也可以得到更大的提升。目前正在研究的低浓度瓦斯气浓缩提纯技术较多,包括膜分离法、深冷液化法、变压吸附法、水合物分离法和溶剂吸收法等,其中变压吸附法被认为是最有前景的浓缩技术。

3.2.3 直接焚烧

中国煤炭科工集团研究院将瓦斯安全利用与热害治理相结合,研发出低浓度瓦斯直接焚烧余热制冷系统,利用瓦斯焚烧高温余热作为热源,采用溴化锂吸收式制冷,在利用低浓度瓦斯的同时形成一种治理煤矿热害的新模式。

3.3 超低浓度瓦斯利用途径

全国煤矿通风瓦斯(主扇通风抽放瓦斯)约占矿井生

釜后油层进行水泵减压蒸馏2h,蒸馏出未反应甲基丙烯酸甲酯,使用片式冷凝器冷却;换罗茨泵减压蒸馏出未反应环己酮。水泵和罗茨泵蒸馏所得馏分,分别收集;⑥蒸馏完毕后,得到成品,成品灌装完毕,用自来水冲洗搪瓷反应釜后烘干备用,冲洗反应釜废水排入计量储罐内;⑦每次反应后对反应釜进行清洗,用水量为反应釜容积的20%左右,加热回流30min;⑧成品包装采用自动化包装机,对包装物的进口处实现封闭操作,无粉尘产生。

4 羧酸酯工艺控制方案有效性验证

羧酸酯产品试生产运行阶段,我们按设计的羧酸酯工艺控制方案,依据试生产获得的检验数据和实践验证结果编制了检验操作规程和生产岗位操作规程,简明实用,可供相关岗位人员运用于实际操作。

实践证明,羧酸酯工艺方案对羧酸酯原料及产品的技术指标控制以及生产过程控制指导性强,工艺控制方案可行并有效。

写在最后:精细化工产品实现连续化规模化生产后,有助于加快提高精细化工产业的集中度,破解结构性过剩和面临的安全、环保棘手问题。发展企业在产品结构上的转型升级要跟着市场需求走,新常态下参与竞争,发展好循环经济,完善产业链,实现规模化的生产,参与市场需求竞争,是可以从中获取极大经济效益的。

产瓦斯总排放量的90%。每年有150亿 m^3 以上的甲烷通过通风直接排空。超低浓度瓦斯难以利用主要有两方面原因,一是甲烷含量过低造成空燃比过大,无法直接燃烧,二是超低浓度瓦斯如果采用浓缩提纯的方法,需要消耗大量的能量,而所获得的甲烷却极其有限。目前对于超低浓度瓦斯的利用,国际上比较认可的是瓦斯氧化技术。

4 瓦斯利用技术的展望

4.1 低浓度气体使用技术的示范和推广

目前中国低浓度气体技术已经取得了很多研究成果,其中有些已经通过了工业实验,但工业化示范过程缓慢,因此我们应该加快研究成果的转化。

4.2 研究极低浓度气体使用的新技术

使用极低浓度气体是提高气体利用率的关键。我们应该更加重视利用自己的知识产权寻找新技术,同时进入国际先进技术。

4.3 扩大天然气的使用范围

目前,中国煤矿瓦斯的使用比较简单,主要用于发电和民用,汽车燃料、工业燃料和化工原料的比重较低,因此天然气的使用范围还有很大的发展空间。

总之,瓦斯开采是预防和控制煤矿灾害的必要手段,而瓦斯的使用是将废物转化为财富的关键环节。只有在两者有机结合的情况下,才能形成资源利用和环境保护相结合的工业生产链。

参考文献:

- [1] 刘桂凤,皮希宇,王栓林,等.瓦斯抽采与利用技术的现状分析[J].煤炭与化工,2015,38(003):5-8.