

# 醋酸乙烯生产技术的发展综述

崔娜娜

中国石化长城能源化(宁夏)有限公司 宁夏 银川 750001

**【摘要】**醋酸乙烯别名乙酸乙烯酯,是一种无色透明液体,具有强烈的气味。它是重要的化学原料,广泛应用于化工、纺织等行业,具有广阔的发展前景。本文对醋酸乙烯生产技术的发展历程以及醋酸乙烯合成技术的发展趋势进行了分析。

**【关键词】**醋酸乙烯;生产技术;发展

醋酸乙烯(VAc),也称为醋酸乙烯酯,是可以聚合的重要单体。主要用于生产 PVAc、PVA、EVA 或 VAE、EVC 以及聚丙烯腈共聚单体等衍生物,这些衍生物具有多种用途。在涂料、粘合剂、合成纤维等当年聚乙烯醇的主要用途是生产维纶、涂料、粘合剂、纸张增强材料等。醋酸乙烯-乙烯共聚物树脂,醋酸乙烯-氯乙烯共聚物可广泛用于棚膜、包装膜、热熔胶、电线电缆、玩具等生产领域。

## 1 醋酸乙烯生产技术的发展历程

醋酸乙烯生产技术是在乙炔工艺期间开发的,并逐渐转变为乙烯工艺。当前,全世界使用最普遍技术分别是乙烯法和乙炔法,其中,相对于 VAc 产能来说,乙烯的生产能力更高。

### 1.1 乙炔法

乙炔法是将乙炔和乙酸与活性炭在常压和温度 170-230℃ 的温度下进行混合,从而获得醋酸乙烯。乙炔法有两种:液相法和气相法,由于液相法工艺产生的副产物较多,因此,我们一般会选用乙炔气相法。

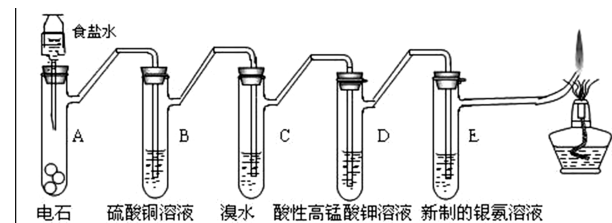


图1 以乙炔作为原料的合成反应

#### 1.1.1 乙炔液相法

乙炔液相法是由加拿大 F-Clat 首先提出的,该方法可催化温度为 30-75℃ 的  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{HgCl}_2$  和其他汞盐,并使用过量的乙炔和乙炔酸,形成乙酸乙烯酯,并从反应器中除去由乙炔形成的醋酸乙烯,最后将乙酸乙酯裂解得到乙酸乙酯。然而,由于该方法带来的负面影响较多,已停止应用。

#### 1.1.2 乙炔气相法

乙炔气相法是德国公司开发的第一种气相方

法,它主要由以电石乙炔为原料的 Wacker 法和以天然气乙炔为原料的 Boden 法组成。Wacker 利用固定床管反应器对气相法进行了修改,将固定床设备转换为浮动床设备。Bourdain 法是将天然气氧化以获得乙炔,从合成气中获得乙酸,通过醋酸乙烯与乙炔反应生成醋酸乙烯。郭秀玲等人用磷酸法和一步碳化活化法制成了竹炭活性炭,将乙酸锌作为催化剂研究竹炭活性炭的负载量。研究表明,用磷酸法制成的竹炭具有优良的物理性能。但是,由于孔和孔之间的距离较小,导致其催化性能下降。通过改变竹炭可以提高催化剂的性能。

### 1.2 乙烯法

乙酸、乙烯和氧气在固体反应器中在催化剂 Pd、Au 和助催化剂乙酸钾的作用下,100-200℃ 和 0.6-0.8MPa 的条件下发生反应,最终生成醋酸乙烯。提取乙烯的方法有以下两种,乙烯法有两种方法:液相法和气相法,由于乙烯液相法的腐蚀性能高,一般不宜采用,所以目前以乙烯气相法为主。

#### 1.2.1 乙烯液相法

由前苏联开发的  $\text{BdCl}_2$  和  $\text{CH}_3\text{COONa}_3\text{H}_2\text{O}$  使用乙烯随着时间的推移会在冰醋酸中产生醋酸乙烯。该方法适合于生产聚醋酸乙烯和聚乙烯醇,在该方法中,使用了作为乙醛氧化原料的乙酸,但是,这种方式含有  $\text{Cl}^-$ ,未使用它是因为它广泛用于  $\text{Cl}^-$  单元中,有较强的腐蚀性。张敏华开发了一种使用乙炔法纯化乙酸乙烯酯的方法和工具。该技术和设备可以提高醋酸乙烯的产率和纯度,增加反应过程中乙酸的回收率,减少操作难度,并显著降低实际生产过程中的生产能耗。乙酸乙烯酯物质的纯度为 99.9%,回收率为 98.0%。

#### 1.2.2 乙烯气相法

乙烯气相法包括 BAYER 法和 USI 法,两种方法的过程基本相同,但催化剂不同。BAYER 具有较高的催化性能,空时收率是 USI 法的两倍,但是,由于此方法的操作条件很严格,因此它的寿命比 USI 方法要短。USI 方法的催化性能低于 Bayer 方法的

催化性能,从而导致较低的空时收率,但是,其操作条件要求温和,因此,催化剂的保存期限更长。BAYER法和USI法相比,BAYER的优点更多,应用范围更广。

### 1.3 其他方法

#### 1.3.1 醋酸甲酯羰化法

HalconScientificDesignCompany独立开发的醋酸甲酯化法可生产乙酸甲酯醋酸乙烯。首先,甲醇和乙酸反应生成乙酸甲酯,乙酸甲酯与CO和H<sub>2</sub>反应生成乙酸乙酯,然后分解为醋酸乙烯和乙酸。在该方法中,不需要乙炔和乙烯作为原料,为了生产醋酸乙烯,仅需要甲醇合成气,而不需要其他副产物。

#### 1.3.2 二甲醚与CO、H<sub>2</sub>的加氢甲酯化反应

刘殿华等发现反应温度为180℃,反应压力为5MPa。在由RhI<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>I和三苯基膦制成的催化体系中,醋酸乙烯由二亚甲基醚、CO和H<sub>2</sub>合成。乙二醇不需要在裂化炉中分解形成醋酸乙烯,大大节省生产成本。这是一个新的突破,意义重大。

## 2 醋酸乙烯合成技术的发展趋势

### 2.1 新原料路线

目前,醋酸乙烯在国内外使用乙烯工艺和乙炔工艺。随着全球石油资源稀缺的增加,油价变得不稳定,以原油为原料生产乙烯的成本也大大上升,因此,必须开发新原料路线。

#### 2.1.1 醋酸乙烯的羰基合成新路线

在第一次石油危机后,碳一化学逐渐兴起,甲基羰基化方法是由Halcon Scientific Design Company独立开发的醋酸乙烯羰基合成新方法。与常规方法相比,它不需要乙烯或乙炔作为原材料,也不需要单独的乙酸设备,可以使用甲醇合成气萃取两种乙酰基产物醋酸乙烯和乙酸酐起始物C1。利用合成气和甲醇反应制成醋酸乙烯,首先用甲醇和乙酸生成乙酸甲酯,然后用CO和氢气将乙酸甲酯反应生成乙酸乙酯。将亚乙基二酸酯分解成醋酸乙烯和乙酸。

#### 2.1.2 以乙烷为原料

由于乙烷是可用于天然气的气体,因此相比乙烯来说,优势更为显著,通过乙烷代替乙烯作为营养物质。在使用天然气的过程中,通常可以提取出易燃的含乙醇混合物。Cellani在2007年开发了在乙

烷进料制备醋酸乙烯和乙酸的全过程,包括2个步骤,乙烷和氧气在催化剂的作用下生成部分乙烯和乙酸。醋酸乙烯在乙烯和纯乙酸的催化下生成,该催化剂是由钼、钨和钒制成的复合催化剂。

#### 2.1.3 原料乙炔生产的新技术

中国有15个醋酸乙烯生产商,其中11个采用羰基乙炔钙法生产,约占总生产能力的50%。钙燃料法通过消耗大量的能量来生产乙炔,并且在生产过程中还会产生钙燃料渣、废水和废气。氢等离子体分解碳以产生乙炔,等离子燃烧器中产生的氢等离子体的平均温度是在5000℃的温度下直接添加煤气,以生成乙炔、氢气%CO等的混合物,分离得到高质量的乙炔。除去用于生产乙炔的等离子碳酸盐炉渣代替电石乙炔,可以消除电石渣和废水等,并显著降低乙炔的生产成本,将能耗降低到30%至35%,从而降低了醋酸乙烯的生产成本。

### 2.2 催化剂新技术

催化剂是醋酸乙烯最重要的生产技术。自生产第一批醋酸乙烯装置以来,其他国家和地区进行了大量研究以提高催化剂的性能、强度和选择。日本科学家建议使用双组分和三组分氧化物,但是由于受高温、高成本的影响,未能达到工业化水平。对于乙烯气相工艺中使用的催化剂,当前的研究内容主要利用改变载体改变活性结构来延长其使用寿命。例如,杜邦和拜耳等公司改进了催化剂的制造方法,降低了贵金属的价值,使载体具有适当的孔结构。塞拉尼斯和英国BP通过改善催化剂性能,优化生产流程和提高工厂效率来降低投资和运营成本。

另外,最近开发了催化剂新技术,通过用碱金属盐和含硅溶胶的液体作为粘结剂,在装载或进入水之前,碱金属羧酸盐呈中性,它既不损坏硅胶的基本结构,也不干扰硅胶的胶凝过程。

## 3 结语

乙烯法是作为世界生产醋酸乙烯的主要方法,生产设备主要集中在国外,而中国的生产设备相对较少。催化剂的载率和研发以及制造成本,高效、稳定的催化剂仍然是未来研究的重点。此外,应利用先进反应器和其他设备的开发来提高中国醋酸乙烯生产技术水平,并提高参与国际竞争的能力。

## 【参考文献】

- [1] 聂颖,肖明. 醋酸乙烯生产技术进展及市场分析[J]. 精细化工原料及中间体, 2016, (3): 14-18, 7.
- [2] 周文学, 虞贵平. 醋酸乙烯生产技术的进展[J]. 广东化工, 2015, 38(8): 88-90.
- [3] 刘继业. 醋酸乙烯生产技术进展及市场分析[J]. 化工中间体, 2016, (8): 57-64.
- [4] R·E·艾伦, J·W·库夫斯, G·F·萨莱姆, 等. 醋酸乙烯酯催化剂及载体[P]. CN101262944, 2018-09-10.