

聚乙烯醇生产工艺

吉林化学工业公司设计院 编

轻工业出版社

聚乙烯醇生产工艺

吉林化学工业公司设计院 编

轻工业出版社

内 容 提 要

本书重点介绍以乙炔为原料生产聚乙烯醇的工艺原理和工艺过程，包括醋酸乙烯的合成和精制，醋酸乙烯的聚合和聚醋酸乙烯的醇解，以及醋酸甲醇的回收。同时也简要介绍了由乙烯合成醋酸乙烯的工艺过程，以及醋酸乙烯、聚醋酸乙烯、聚乙烯醇的性质和用途。

本书可供从事聚乙烯醇生产的技术人员阅读，也可供化工、化纤专业的设计人员和大专院校师生参考。

聚 乙 烯 醇 生 产 工 艺 (只限国内发行)

吉林化学工业公司设计院 编

轻工业出版社出版
(北京阜成路白堆子75号)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32 印张： $9\frac{8}{32}$ 字数：209千字

1975年8月 第一版第一次印刷

印数：1—9,000 定价：0.74元

统一书号：15042·1350

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地
建设社会主义。

在生产斗争和科学实验范围内，人
类总是不断发展的，自然界也总是不断
发展的，永远不会停止在一个水平上。
因此，人类总得不断地总结经验，有所
发现，有所发明，有所创造，有所前
进。

FCQ/11

前 言

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，在批林批孔运动的推动下，我国社会主义革命和社会主义建设形势一派大好，我国的维尼纶工业和其他工业一样，也正在迅速发展。

随着维尼纶工业的发展，当前迫切需要有一本系统介绍维尼纶原料——聚乙烯醇生产工艺方面的参考书籍。为了满足这方面的要求，我们将平时实践中收集到的技术资料加以整理和系统化，编写成《聚乙烯醇生产工艺》一书。

本书由我院马延贵同志执笔。在编写和审查过程中曾得到北京有机化工厂和山西省化工设计院夏国伟同志的大力协助，在此表示感谢。

由于我们水平有限，经验不足，书中难免有不少缺点和错误，希望读者予以批评指正。

吉林化学工业公司设计院

一九七四年十二月

目 录

第一篇 醋酸乙烯的合成

第一章 醋酸乙烯合成的催化剂	(2)
第一节 活性炭.....	(2)
第二节 醋酸锌活性炭催化剂.....	(4)
第三节 沸腾床反应器催化剂的交换率.....	(9)
第四节 新催化剂的展望.....	(13)
第二章 醋酸乙烯合成的反应机理和反应速度	(15)
第一节 乙炔法合成醋酸乙烯的反应机理.....	(15)
第二节 乙炔法合成醋酸乙烯的反应速度.....	(17)
第三节 乙烯与醋酸合成醋酸乙烯的反应机理和 反应速度.....	(19)
第三章 固定床法合成醋酸乙烯	(22)
第四章 沸腾床法合成醋酸乙烯	(26)
第一节 沸腾床反应器的结构.....	(27)
第二节 反应器的物料平衡和热量平衡.....	(34)
第三节 操作条件和控制指标.....	(37)
第四节 反应器的计算.....	(41)
第五节 影响反应的因素.....	(54)
第六节 醋酸乙烯合成的工艺流程.....	(62)
第七节 用稀乙炔合成醋酸乙烯.....	(71)
第五章 由乙烯合成醋酸乙烯	(75)

第一节	概述	(75)
第二节	乙烯气相法合成醋酸乙烯	(77)
第三节	技术经济比较	(83)
第六章	醋酸乙烯的精制	(86)
第一节	精馏的基本原理	(86)
第二节	精馏的工艺计算	(90)
第三节	影响精馏的主要因素	(102)
第四节	精馏塔的基本结构类型	(106)
第五节	工艺流程	(112)
第六节	主要设备	(123)
第七节	计算示例	(129)
第七章	醋酸乙烯的性质	(146)
第一节	物理性质	(146)
第二节	化学性质	(151)

第二篇 聚乙烯醇的生产

第一章	醋酸乙烯的溶液聚合	(155)
第一节	醋酸乙烯的聚合机理	(155)
第二节	引发剂	(162)
第三节	溶剂	(167)
第四节	影响聚合的因素	(169)
第五节	工艺流程	(178)
第六节	计算示例	(187)
第二章	醋酸乙烯的乳液聚合及其他聚合方法	(192)
第一节	乳液聚合体系	(192)
第二节	乳液聚合的历程	(194)
第三节	乳液聚合的工艺	(195)

第四节	醋酸乙烯的其他聚合方法	(197)
第三章	聚醋酸乙烯的醇解	(199)
第一节	反应机理和反应速度	(200)
第二节	影响工艺过程的因素	(202)
第三节	醇解的主要设备	(208)
第四节	工艺流程	(218)
第五节	计算示例	(223)
第六节	聚醋酸乙烯的干法醇解	(229)
第四章	醋酸和甲醇的回收	(232)
第一节	醋酸甲酯的分解	(232)
第二节	醋酸钠的分解	(237)
第三节	工艺流程	(241)
第四节	主要设备的结构和工艺参数	(248)
第五节	计算示例	(257)
第五章	聚醋酸乙烯的性质和用途	(266)
第一节	聚醋酸乙烯的性质	(266)
第二节	聚醋酸乙烯的用途	(269)
第三节	醋酸乙烯的共聚物	(270)
第六章	聚乙烯醇的性质和用途	(271)
第一节	聚乙烯醇的化学结构	(271)
第二节	聚乙烯醇的化学性质	(273)
第三节	聚乙烯醇的物理性质	(276)
第四节	聚乙烯醇缩丁醛	(278)
第五节	聚乙烯醇的其他用途	(283)
第七章	技术经济指标	(286)

第一篇 醋酸乙烯的合成

醋酸乙烯是化学工业中重要的产品之一。由它出发，可以生产一系列高分子化合物，因此广泛地应用于国民经济和国防工业各部门。目前，我国醋酸乙烯主要用来生产维尼纶的原料聚乙烯醇。

生产醋酸乙烯的原料极其丰富，不仅有煤、石灰石，还有丰富的石油和天然气。尤其是随着石油化工的发展，原料路线由电石乙炔转向天然气乙炔和廉价的乙烯后，为醋酸乙烯工业的发展开辟了新的途径，展现了更加广阔的前景。

目前，世界上醋酸乙烯的总产量已超过 100 万吨/年，并且正以年增长率 10% 的速度发展。

以乙炔和醋酸为原料生产醋酸乙烯，由于生产历史较长，技术成熟，加之我国原料（煤、石灰石和天然气）丰富，采用该法仍有现实意义。

第一章 醋酸乙烯合成的催化剂

第一节 活性炭

目前，用乙炔合成醋酸乙烯，不论采用固定床还是采用沸腾床，都用醋酸锌做催化剂，一般使用活性炭做载体（采用硅胶、活性氧化铝的较少）。活性炭的物理结构，对催化剂的活性有很大的影响，首先是它的比表面积，其次是它的微孔直径和孔径的分布。

所谓比表面积，就是每单位重量活性炭所具有的外表面积与微孔内表面积之和，一般用(米²/克)表示。实际上，活性炭的外表面积与微孔内表面积相比微乎其微。比表面积是衡量活性炭质量的指标。在气固相催化反应中，气体和固体催化剂的接触面，主要是微孔的内表面，而醋酸锌主要附着在内表面上来完成催化作用。

测定活性炭比表面积一般用动态吸附法。因为活性炭表面存在自由力场，能吸附某些气体，形成单分子吸附层，只要测定出相当于完全饱和的最大吸附量，就能够计算出活性炭的比表面积。一般用苯蒸汽作为吸附剂。整个吸附过程是在恒温 and 常压下进行的。用空气（或氮）携带苯蒸汽，测定在不同苯的相对压力下，达到平衡时，每克活性炭吸附的苯克分子数，就可以用 B. E. T. 公式算出活性炭的比表面：

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} p/p_s \quad (1-1)$$

式中

p/p_s ——苯的相对蒸汽压

p ——苯的分压

p_s ——苯在测定温度下的饱和蒸汽压

a ——在 p/p_s 下苯的吸附量

a_m ——苯的单分子层饱和吸附量

c ——常数

用 $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$ 对 p/p_s 作图，可得一直线。从公式(1-1)

可知，该线的截距为 $\frac{1}{a_m c}$ ，其斜率为 $\frac{c-1}{a_m c}$ ，由此解方程，可

得到 $a_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}}$

比表面积 S 可用下式算出：

$$S = a_m \cdot N_A \cdot W_0 \quad (1-2)$$

式中

N_A ——阿佛加德罗常数 (6.023×10^{23})

W_0 ——苯分子的截面积，为 40 埃² (1 埃² = 10^{-20} 米²)

在用 B.E.T. 公式时， $p/p_s \rightarrow 1$ 和 $p/p_s \rightarrow 0$ 时，误差太大，不能采用。具体的测定方法，可参考有关书籍，本书从略。

合成醋酸乙烯用的活性炭，其比表面积要大于 1000 米²/克，否则活性就很低。

活性炭对醋酸的吸附是很容易的，并且很快就达到了平衡。所以，在工业生产中，一般都用醋酸吸附量来衡量活性炭的比表面积。生产实践证明，活性炭对醋酸的吸附能力，必须大于 500 毫克/克，才能保证催化剂的活性较高。

衡量活性炭质量的第二个指标，是微孔的直径和孔径分布。我们知道，活性炭的微孔在制造催化剂时，首先吸附一层

醋酸锌，使孔径缩小了；在生产中，再吸附一层醋酸，使孔径又缩小了，剩余的空间才允许反应气体向里扩散，或反应后的气体扩散出来。如果微孔的半径小于醋酸锌、乙炔和醋酸分子直径的总和，气体就不能在微孔中自由扩散，这一部分微孔便失去了活性。朝鲜二·八维尼纶联合企业研究的结果证实了这种理论。他们测定的结果，微孔直径在 15~25 埃时，催化剂的活性较高。

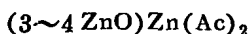
另外，活性炭的粒度和强度，对于沸腾床反应器也很重要。粒度的大小和粒度的分布，直接影响到反应器流化质量的好坏。而强度则关系到催化剂的消耗定额。因为在操作过程中，催化剂始终处于激烈地运动状态，颗粒之间以及颗粒与器壁之间的摩擦和碰撞，使催化剂破碎。强度低，破碎的就严重。细粉被反应后的气体带出反应器，一方面造成了催化剂的损耗，另一方面也给后面的分离系统带来了困难。所以，在生产催化剂时，对原料活性炭的强度有一定的要求。用椰子壳制备的活性炭，强度很高。但是，我国椰子壳资源较少，应加强用其他原料生产活性炭的研究工作，以满足对活性炭的大量需要。用山核桃壳制备的活性炭，初步生产证明，基本上能满足工艺要求，但是强度较差，需要进一步改进和提高。

第二节 醋酸锌活性炭催化剂

用乙炔气相合成醋酸乙烯的催化剂，是一九二二年发现的，至今虽然有五十多年的历史了，但是目前仍被广泛地采用。

催化剂的催化作用，不只是醋酸锌，载体活性炭也起助

催化作用。当单独使用醋酸锌时，事实上不起催化作用，必须与活性炭联合使用。活性炭微孔上的羰基($>C=O$)促使了醋酸锌的活化。如果活性炭的比表面积大、孔径分布好，可以提高它的羰基含量。在稳定操作条件下，催化剂为醋酸锌和氧化锌的复合物：



在制备催化剂时，首先将醋酸锌配成一定浓度的水溶液，用它浸渍活性炭，干燥后，水份蒸发，醋酸锌则沉积在微孔的表面上。每克活性炭上载有多少克醋酸锌（或者叫填充度）是制备催化剂的关键。图1表明了醋酸锌载量与醋酸转化率的关系。从该图看出，开始，随着醋酸锌载量的增加，醋酸转化率也增加，表明催化剂的活性愈来愈好。但是当载量到达0.3克醋酸锌/克活性炭时，活性最高。以后再增加载量，醋酸转化率反而下降，即催化剂的活性反而降低。这

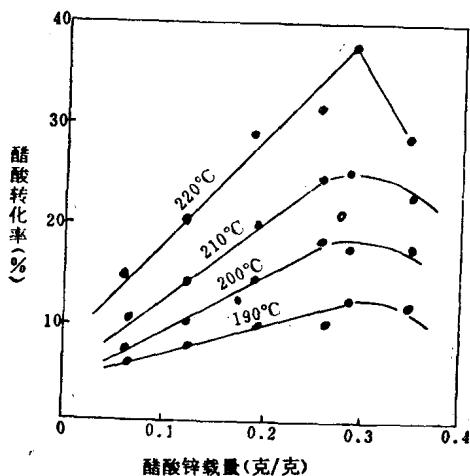


图1 醋酸锌载量与醋酸转化率的关系

种现象的实质是什么呢？原来在醋酸锌载量低时，它没有完全复盖活性炭的微孔表面积，也就是有一部分表面不起催化作用，当然活性就不高。当载量到达 0.3 左右时，微孔的表面上基本上完全复盖了醋酸锌，活性出现最大值。再增加载量，微孔或者被堵死，或者使微孔直径太小，反应气体不能在其中自由扩散，所以使催化剂的活性就降低了。实际生产中醋酸锌载量控制在 0.3 左右。但是，对于每一种牌号的活性炭，在使用前，都应当用实验的方法确定最适宜的醋酸锌载量。因为每种牌号的活性炭物理结构不尽相同，所以生产中不能相同对待。这一点在生产中应当引起重视。

催化剂在运转过程中，活性逐渐降低，一般称为催化剂的“中毒”。分析中毒的各种因素，对于改进生产，提高产量，延长催化剂的使用寿命，具有一定的现实意义。

首先是原料乙炔中，通常含有某些杂质，例如硫化氢、磷化氢等，它们使催化剂中毒严重。所以在进入合成反应器之前，在乙炔清净工段要仔细地将它们除去，使之达到规定的指标。

催化剂中毒的第二个原因是，反应器中气体中的烯烃、双烯烃、炔烃等，能够自聚或共聚，例如乙炔、醋酸乙烯、巴豆醛、乙烯基乙炔、二乙烯基乙炔等，都能自聚或共聚。这些聚合物为树脂状物质，粘接在催化剂的表面，或者把催化剂微孔堵死，都造成了催化剂活性的降低，也就是催化剂中毒。所以在原料乙炔和醋酸中，应尽量将巴豆醛等杂质除去。但是乙炔、醋酸乙烯是反应介质或希望生成的产品，是不能采用除净的方法。下面分析一下以上物质聚合的情况。一般在沸腾床反应器内的“死角”处聚合严重。这些地方，一方面介质流动性差，物料的停留时间长，容易发生二次反应，

促使了杂质的积累，聚合容易发生。同时这些地方传热条件差，造成了局部过热，也促使了聚合。所以创造良好的传热条件，改善流化状态，也是减少催化剂中毒、延长使用寿命的重要措施。

催化剂中毒的第三个原因是醋酸锌的升华。有的研究者指出，醋酸锌的升华非常严重。如何防止醋酸锌的升华，对于保持催化剂的活性和延长使用寿命，具有重要意义。有人做了醋酸锌活性炭催化剂加入助催化剂氯化锌的实验。当不加氯化锌时，经过 10 小时反应，就有 10.4% 的锌升华。当加入氯化锌后，经过 10 小时的反应仅有 0.8% 的锌升华，而且副产物巴豆醛的生成量大大减少。我们应当做这方面的工作。

下面讲一下催化剂的制备情况。

一、箱式干燥器

将醋酸锌配成 30% 的水溶液，再喷洒到装在不锈钢盘内的活性炭上，把所有盘放入箱式干燥器的托架上，通过排管用水蒸汽加热，温度为 120~130°C，总干燥时间约 15 小时。为了使物料干燥均匀，中间需要倒翻一次。干燥后的催化剂再进行筛分，除去大于 24 目和小于 48 目的颗粒。合格的催化剂装入桶内密封保存。催化剂放置时间太长，活性就会下降，所以最好用新制备的催化剂。

这种方法制备的催化剂，质量较好。但是设备生产能力低，劳动条件差，劳动强度也大。

二、沸腾床干燥器

针对箱式干燥器的缺点，某厂设计和安装了沸腾床干燥

表 1 催化剂技术规格

序 号	项 目		单 位	指 标
1	含水量		%	0.5 以下
2	堆积密度		克/厘米 ³	0.38~0.42
3	醋酸吸附量		毫克/克	600 以上
4	醋酸锌含量		克/100毫升	7 以上
5	硬 度	流动法(32~35目)	%	95 以上
		球磨法(32~35目)	%	75 以上
6	着火点		°C	450
7	干燥减量		%	3 以下
8	pH 值			5~7
9	平均粒径		毫米	0.44~0.49
10	最小流化速度		厘米/秒	9~10.5
11	粒 度	24目以上	%	0
		24~28目	%	5 以下
		28~32目	%	25 以上
		32~35目	%	45 以上
		35~42目	%	17 以上
		42~48目	%	7 以下
		48目以下	%	1

装置。其优点是降低了劳动强度和改善了劳动条件，提高了设备的生产能力。操作过程如下：每次把 400 公斤活性炭，通过文氏加料器，用风送至沸腾床干燥器内。再向干燥器内送入热风，把活性炭加热。然后把醋酸锌水溶液均匀地喷洒

在活性炭上。要控制一定的溶液温度、床层温度和喷洒速度。喷至规定的液量后，停止加料，继续用热空气干燥，当催化剂水份含量降至0.5%以下时，干燥结束。然后进行筛分和包装。

应当指出，醋酸锌是一种不易被活性炭吸附的电解质。在制备催化剂时，起主要作用的不是吸附过程，而是醋酸锌水溶液向活性炭微孔中的扩散过程。所以在干燥时，不宜用快速干燥的方法(例如气流干燥等)。因为干燥速度太快，醋酸锌水溶液没有足够的时间向活性炭微孔中扩散，水份便蒸发掉，结果使微孔中有很大部分表面没有复盖醋酸锌。而微孔的口部醋酸锌过量而析出(即所谓的“结霜”)，可能将微孔堵死，这都造成了催化剂活性的下降。

表1为催化剂要求的技术规格(对于沸腾床合成反应器)。

为了保证催化剂的活性和寿命，应当采用合理的温度自动调节方案，使反应器内中部温度波动小，沿反应器的轴向和径向的温度梯度小，使整个床层温度分布均匀。

固定床合成反应器，使用的催化剂见第三章。

第三节 沸腾床反应器催化剂的交换率

无论是固定床还是沸腾床合成反应器，随着运转时间的延长，催化剂的活性都逐渐降低，这是由于催化剂中毒造成的，一般称为催化剂的老化。

在固定床反应器中，为了保证催化剂的活性(通常用催化剂的空-时收率S.T.Y.表示，它的定义为每立方米催化剂每天所生产的醋酸乙烯吨数)下降较少，一般采用逐步提高