



PVA

马延贵 牟长荣 吴三华 编

2

聚乙烯醇生产技术

纺织工业出版社

聚乙烯生产技术

马延贵 李长荣 吴三华 编

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书分别论述了以电石乙炔、~~乙炔~~乙炔和石油乙烯为原料合成醋酸乙烯，以及醋酸乙烯精馏、聚合、醇解的工艺原理、生产技术和主要设备。本书还介绍了从醇解废液中回收醋酸和甲醇的方法，以及聚醋酸乙烯和聚乙烯醇的性质及其应用。

本书可供化工、化纤专业的科研、设计人员，生产技术人员，以及有关院校师生参考。

责任编辑：蔡秀卿

聚乙烯醇生产技术

马延贵 牟长荣 吴三华 编

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

河北省供销合作联社保定印刷厂印刷

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：11 字数：244千字

1988年1月 第一版第一次印刷

印数：1—5,000 定价：2.40元

统一书号：15041·1583

前 言

聚乙烯醇是生产维纶的原料，又是具有多种用途的化工产品。其中间产品聚醋酸乙烯亦在国民经济各部门中具有广泛用途。为了适应生产、科研、教学和设计等方面的需要，我们编写了《聚乙烯醇生产技术》一书。

本书第一、四、五、六等四章由马延贵编写；第二章由牟长荣编写；第三章由吴三华编写。全书由马延贵统稿。

本书在编写过程中，参照了1975年轻工业出版社出版的《聚乙烯醇生产工艺》一书。

蒋重先、汪维良二位同志对本书作了审阅，并提出很多宝贵意见，在此表示感谢。

由于编者的实践经验和理论水平有限，书中的错误和缺点在所难免，欢迎批评指正。

编者

1986.10

目 录

绪论	(1)
第一章 电石乙炔合成醋酸乙烯	(7)
第一节 乙炔发生	(7)
第二节 醋酸乙烯合成反应原理	(11)
第三节 乙炔法合成醋酸乙烯的催化剂	(24)
第四节 醋酸乙烯合成工艺流程	(31)
第五节 影响合成反应的因素	(48)
第六节 沸腾床反应器及其计算	(55)
第七节 醋酸乙烯的精制	(85)
第二章 天然气乙炔合成醋酸乙烯	(115)
第一节 天然气脱硫	(115)
第二节 天然气部分氧化裂解制乙炔	(122)
第三节 裂化气中乙炔的分离与提浓	(137)
第四节 醋酸乙烯合成工艺流程	(149)
第五节 固定床反应器及其计算	(169)
第三章 乙烯法合成醋酸乙烯	(185)
第一节 乙烯合成醋酸乙烯的方法	(185)
第二节 乙烯气相合成醋酸乙烯的反应机理	(193)
第三节 乙烯法合成醋酸乙烯的催化剂	(195)
第四节 拜耳法合成醋酸乙烯的工艺流程	(200)
第五节 拜耳法合成醋酸乙烯反应条件的 控制及其影响因素	(204)
第六节 反应器的物料平衡和热量平衡	(209)
第七节 拜耳法的消耗定额、主要原料规格、	

	工艺条件及工艺计算·····	(213)
第八节	醋酸乙烯的精制及醋酸回收·····	(222)
第四章	醋酸乙烯的聚合 ·····	(229)
第一节	醋酸乙烯聚合动力学·····	(229)
第二节	醋酸乙烯聚合的溶剂和引发剂·····	(239)
第三节	醋酸乙烯溶液聚合工艺流程·····	(246)
第四节	影响聚合的因素·····	(254)
第五节	醋酸乙烯聚合的工艺计算·····	(264)
第六节	醋酸乙烯聚合的其他方法·····	(268)
第七节	聚醋酸乙烯的性质·····	(273)
第五章	聚醋酸乙烯的醇解 ·····	(277)
第一节	化学反应·····	(278)
第二节	生产工艺流程·····	(281)
第三节	影响醇解的因素·····	(287)
第四节	醇解的主要设备·····	(290)
第五节	聚醋酸乙烯的干法醇解·····	(298)
第六节	醇解的工艺计算·····	(300)
第七节	聚乙烯醇的性质·····	(307)
第六章	醋酸和甲醇的回收 ·····	(316)
第一节	醋酸甲酯的分解·····	(316)
第二节	醋酸钠的分解·····	(322)
第三节	回收工艺流程·····	(324)
第四节	萃取精馏及工艺计算·····	(336)

绪 论

醋酸乙烯是1912年加拿大人克拉特(Klatt)发现的。他用乙炔和液体醋酸在汞盐催化剂的作用下,于60~100℃下制备二醋酸亚乙酯时,得到了副产物醋酸乙烯。不久,加拿大用这种液相法进行了小规模的生产。稍后,德国也从事了乙炔与醋酸气相合成醋酸乙烯的研究,并首先采用了醋酸锌-活性炭催化剂。在第二次世界大战中,德国的赫胥斯特(Hoechst)公司建成了年产1200t的醋酸乙烯工业装置。

进入六十年代以后,由于石油化学工业的迅速发展,乙烯价廉易得,因此用乙烯作原料进行醋酸乙烯合成的研究工作引起了普遍重视,短短几年就实现了工业化。其中有:英国帝国化学公司(I.C.I.)和联邦德国的赫胥斯特公司的液相法,拜耳(Bayer)公司的气相等。因为液相法介质对设备、管道和仪表的腐蚀严重,已建成的装置先后被迫停产。而气相法却得到了很快的发展。1968年,日本可乐丽公司采用拜耳催化剂,建成了世界上第一套乙烯气相法合成醋酸乙烯的工业装置。目前,全世界醋酸乙烯的生产能力已经超过280万吨/年。

我国的醋酸乙烯工业,是六十年代初开始建立的。进入七十年代以后,又有了较大发展。目前,国内的生产能力已经达到30万吨以上,主要用于生产聚乙烯醇。应当指出,醋酸乙烯除了自聚外,还能与氯乙烯、乙烯、丙烯腈等单体共聚,制造很多具有特殊性能的高分子合成材料,用于国民

经济和国防工业各部门。在不久的将来，以醋酸乙烯为原料的高分子工业，必将有较大的发展。

我国有丰富的煤炭、天然气和石油资源，为我国的醋酸乙烯工业奠定了可靠的物质基础。

醋酸乙烯是饱和酸与不饱和醇的简单酯，其化学结构的特点是含有不饱和双键。醋酸乙烯可用于生产聚醋酸乙烯。聚醋酸乙烯在室温下是透明的玻璃状物质，无色，无味，无毒，不易老化。

聚醋酸乙烯的粘接性很强，可以粘接皮革、木材、纸张、纤维等。加入增塑剂后，可以增加其薄膜的柔软性。为了提高其耐热性和耐水性，也可以加入交联剂。作为粘接剂，一般用乳液聚合法生产聚醋酸乙烯乳液，水作为分散介质。此乳液没有毒性和可燃性，使用方便，多用于木材加工、纸加工等多种行业。

聚醋酸乙烯薄膜的弹性好，有光泽，广泛用作清漆，可涂在精密仪器厂房的内壁上，可使墙内壁不粘灰尘。

聚醋酸乙烯薄膜的缺点是耐水性能差，易吸水。但是，干燥后能放出水，而漆膜不会脱落，光泽、强度不受影响。为了防止其吸水，可在聚醋酸乙烯薄膜干燥后，再涂上一层耐水性好的薄膜，如聚乙烯、聚丙烯等。在聚醋酸乙烯乳液中，可以加入各种颜料，配制成具有各种颜色的涂料。

把聚醋酸乙烯乳液加到水泥中，可以制成特种水泥。这种水泥的抗张强度和耐磨性很高，固结能力强，并且耐腐蚀。这种水泥再与砂子、颜料混合，可做成坚固、美观、有弹性，维护很方便的高级地板。

醋酸乙烯与乙烯的共聚物，是重要的高分子化合物，它的性质取决于共聚体中醋酸乙烯单体的含量。当醋酸乙烯单

体含量为1%~2%时，称为改性聚乙烯，其透明性、柔软性、耐候性和耐紫外线性等方面，都超过了纯聚乙烯；当醋酸乙烯单体含量为25%~30%时，是一种弹性好的热塑性塑料；当醋酸乙烯单体含量达40%~60%时，是一种类似橡胶的材料，可作橡胶的代用品。醋酸乙烯与乙烯的共聚物，可制成薄膜、粘接剂、涂料等，也可以用于纤维加工、纸加工等方面，或直接做成各种型材。

醋酸乙烯还能与其他单体进行接枝或嵌段共聚合，制成具有某些特殊性能的高分子合成材料。

聚醋酸乙烯在酸（如硫酸、盐酸和高氯酸等）的作用下，进行醇解（或称水解）生成聚乙烯醇。也能在碱（如氢氧化钠、氢氧化钾等）的作用下生成聚乙烯醇。

聚乙烯醇是唯一不能从它的单体（乙烯醇）通过简单的聚合方法合成的高分子化合物，这是因为游离态的乙烯醇不存在。当乙炔水合制乙醛时，可能首先生成乙烯醇，但其羰基上的氢原子很活泼，立即向碳原子转移，最终生成稳定的同分异构体乙醛。

聚乙烯醇最初由赫尔曼和海涅尔在1924年制得。他们用氢氧化钾使聚醋酸乙烯在醇溶液中醇解制成了聚乙烯醇。不久，就用聚乙烯醇制成纤维。因为这种纤维在热水中溶解，所以一直未能得到发展。直到日本的樱田一郎和朝鲜的李升基教授合作，研究成功了聚乙烯醇纤维缩醛和热处理技术，提高了纤维的耐热水性，这种纤维才进入了发展时期，并命名为维尼纶。

聚乙烯醇除用于制造维纶外，非纤维方面的用途还很广泛。

聚乙烯醇缩丁醛是重要的化工产品，可用于安全玻璃的

中间膜、船身涂料（防海水腐蚀）及金属涂料。还能与醇酸和酚醛树脂混合作为涂料。

聚乙烯醇缩丁醛中含有羟基、乙酰基和醛基，有很高的粘接性能。因此，冠以“万能胶”的称号。它可以作为粘接剂粘接金属、木材、皮革、玻璃、纤维、陶瓷和橡胶等。

聚乙烯醇缩丁醛中加入30%~40%的增塑剂，用挤压法或流延法制成薄膜，再用光学玻璃进行压制，能制成三层或五层高透明度的防弹玻璃，最初用于飞机的仓盖，现在广泛地用于汽车、拖拉机、轮船和开矿机械等方面。

聚乙烯醇缩丁醛还可作为织物涂层，制成袋子、雨衣、帐篷等。其特点是质地柔软、不起皱纹、延缓在日光下的老化。聚乙烯醇缩丁醛还可以制作电气绝缘材料、软管、硬管、棒材和其他制品。

目前，聚乙烯醇缩丁醛的用途还在不断扩展。国内的产量和品种虽然较少，但是，随着国民经济的发展，其市场必将不断开拓。

聚乙烯醇的另一类衍生物是聚乙烯醇缩甲醛。将聚乙烯醇溶于水，以盐酸作催化剂，加入甲醛进行缩醛化反应而制得。在反应过程中要加入某些胺（如，脲、脲的衍生物、乙醇胺等）进行稳定化处理。缩醛化度一般为75%~85%，该产品与其他缩醛化物相比，软化温度高，强度、刚度和硬度也最高。主要用途是绝缘漆和粘合剂。还可以与酚醛树脂混合（酚醛20%以下）制成耐热、耐水、耐磨的清漆。

聚乙烯醇缩甲醛可以粘接铝合金、钢、铜、塑料、木材等，常用在飞机加油箱的粘接，机翼、地板和翼梢部分的粘接。另外，也可以制成具有高冲击强度、高弹性、质量轻的泡沫塑料。

聚乙烯醇还可以制成缩乙醛、缩甲乙醛等多种衍生物，并能与氯乙烯单体进行接枝共聚合，得到的聚合物可制成难燃烧、手感好、弹性高的人造羊毛，其染色性大大高于维纶，可用盐基染料、分散染料和直接染料染色，其色泽很鲜艳。

聚乙烯醇除用于维纶的制造和生产其衍生物外，还能直接用于很多行业。例如，纺织工业、造纸工业和 高分子工业。

过去用淀粉、玉米粉、小麦粉等制成浆料，进行纱线上浆，以提高其织造性能，改善织物的外观和手感。现已逐渐采用聚乙烯醇代替这些天然浆料。其优点是：浆液配制方便，不腐败变质，化学稳定性好，对纤维的粘着力强，耐磨性好，纤维富有弹性。因此，广泛用于棉、聚酯（涤纶）、尼龙（锦纶）、粘胶纤维的上浆。

在造纸工业中，聚乙烯醇主要用作表面施胶剂、颜料粘合剂和打浆添加剂等。聚乙烯醇对纸的粘着力强，成膜性高，膜的强度高。也可作为涂布纸和美术纸的颜料涂层粘合剂，其粘着力强，光泽好，不卷曲，所以产品质量高。

聚乙烯醇对金属、橡胶、木材、纸张的粘接力强，所以广泛用作粘合剂。如加入少量甲醛，可作胶水。其特点是质量稳定。

醇解不完全的聚乙烯醇，分子中有亲水性羟基和疏水性醋酸（羧）基，水溶液表面张力小，表面活性大，具有很好的乳化能力和分散能力，起泡性低，在重金属（锌、钙、镁等）存在下不沉淀，在酸存在下不凝聚。所以在高分子工业中，可作为乳液聚合的乳化剂，悬浮聚合的分散剂。

聚乙烯醇也可以做成各种型材，代替皮革和橡胶，用于

特殊场合。这种材料的机械强度高，耐油和耐有机药品性优良。

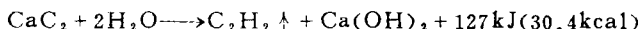
总之，醋酸乙烯和聚乙烯醇的用途广泛。今后应当大力开展技术开发和市场开发工作，以促进聚乙烯醇工业的振兴。

第一章 电石乙炔合成醋酸乙烯

第一节 乙炔发生

乙炔 C_2H_2 是无色的气体。纯乙炔有微弱的醚类臭味，在 $-83.6^{\circ}C$ 液化。乙炔燃烧时放出大量热，每标准立方米的热能约为 $57700\sim 59000kJ(13800\sim 14100kcal)$ 。压力高于 $2atm$ ，在室温下，纯乙炔也有爆炸危险性。加入惰性物质（如氮、水蒸气）后，其爆炸危险性显著降低。乙炔与氧或空气混合气体的爆炸危险性很大。乙炔与氧混合的爆炸极限为 $2.8\%\sim 93\%(vol)$ ，与空气的爆炸极限为 $2.8\%\sim 65\%$ 。

乙炔比烯烃具有更高的反应能力，是基本有机合成的重要原料之一，是煤化学工业的基础原料。在过去相当长的一段时期内，制取乙炔的唯一方法是电石加水生成乙炔（通称为乙炔发生）：



理论上，每 $1kg$ 纯电石在 $20^{\circ}C$ 时，能生成 $347L$ 乙炔气，或 $380.9L$ 被水饱和的乙炔气。因为工业电石的纯度一般只有 70% 左右，所以每公斤只能得到 $230\sim 300L$ 乙炔气。工业电石中通常含有下列杂质： CaO （约 $20\%\sim 24\%$ ）、游离碳、钙和铝的硫化物、二磷化三钙和硅铁等。

乙炔发生器可分为低压 $[0.097atm(1000mmH_2O)]$ 、中压 $(0.1\sim 1.5atm)$ 和高压 $(1.5atm$ 压以上)三种。从加料状况，又分为湿式乙炔发生器和干式乙炔发生器两种。

湿式乙炔发生器是将电石加到装有过量水的发生器中。

这种设备的优点是电石反应较完全，生成的杂质（如硫化氢、磷化氢等）能溶于水，产生的乙炔纯度较高，操作也安全。其缺点是产生的石灰乳废渣较多，存放废渣占地面积大，进一步加工利用也很困难。另外，乙炔能溶于水，这造成了乙炔的浪费，也增加了水的消耗量。干式乙炔发生器与湿式乙炔发生器相反，是把稍加过量的水加到电石中。因为电石与水反应放出大量热，过量的水实际上全部汽化，所生成的电石渣（消石灰）呈干粉状、便于运输和进一步加工利用。所生成的乙炔含水蒸气较多，在输送中较安全。干式乙炔发生器的缺点是产生的乙炔中含杂质较多。图1-1为湿式乙炔发生器示意图。

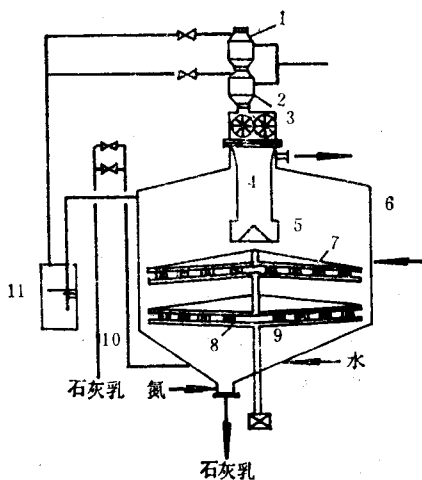


图1-1 湿式乙炔发生器示意图

- 1—上加料斗 2—下加料斗 3—加料器 4—导管
 5—锥形分配器 6—外壳 7—耙 8—网状板
 9—搅拌轴 10—平衡管 11—水封

将粒状电石（粒径50~80mm）通过上加料斗1和下加料斗2加到乙炔发生器中。设置两个加料斗的作用是将乙炔发生器与大气隔离，这不仅能防止乙炔散发到周围空气中，还可避免在加料过程中空气漏入发生器内。发生器内水位的高度约占3/4。导管4和锥形分配器5浸入水中。可用改变加料器3的转数，以调节投入电石量。电石与水反应时，在电石块表面形成一层石灰层，而阻碍水与电石的接触。所以设置由搅拌轴9带动的耙7，将电石块向四周（上层耙）或向中心（下层耙）推动，由此将电石表面的石灰层除掉。耙的材料是硬橡胶，搅拌轴的转数约1~2 r/min。

电石与水反应生成的乙炔气从发生器顶部引出，生成的石灰乳沿平衡管10以乳状排出，平衡管又可起液面调节作用。重杂质（硅铁等）聚集在发生器下部，定期排出。

发生器的操作温度一般控制在50~60℃，不宜太高，否则将影响运转的安全性。为此，应连续向发生器内通冷却水。为防止空气漏入发生器内，加料漏斗和底部排渣处连续通入氮气。为防止加料斗摩擦发生火花，加料斗内壁要衬铝板。发生器的操作压力一般为40~53.3kPa(300~400mmHg)。当压力超过上述值时，通过水封11将乙炔排至大气。

乙炔发生器用程序控制自动操作，并根据乙炔需要量的大小人为地改变生产能力。当乙炔需用量小于发生量时，多余的乙炔则贮于气柜中，气柜的钟盖上升，则自动切断发生器的电动装置以停止加料。

图1-2为干式乙炔发生器示意图。

通过加料漏斗和螺旋输送机把电石加到发生器的板架上，将略超过理论量的水也加到板架上，两者在此反应生成乙炔，由发生器底部侧管引出。板架有的在中心有孔，有的

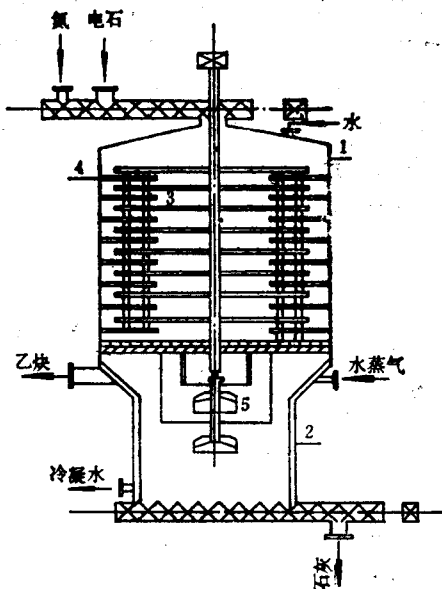


图1-2 干式乙炔发生器示意图

在周边有孔。当电石沿板架下降到底部时，电石绝大部分（98%以上）已反应完毕。干石灰从发生器底部出来经过锥形筒落到下面圆桶中。为了最后烘干熟石灰，锥形筒和圆桶都带有夹套，通水蒸气加热。发生器的温度约 110°C ，过量水大部分汽化，所以产生的乙炔含水蒸气较多，爆炸危险性很小。

从乙炔发生器出来的乙炔，在进入气柜之前，一般要进行水洗除尘降温，再用清净剂吸收其中的杂质。清净剂有：次氯酸钠、次氯酸钙、重铬酸钠的稀硫酸溶液等。

电石分解的速度与电石的粒径关系很大，表1-1列出了分解1kg电石所需的时间与粒径的关系。

表1-1 电石的分解速度与粒径的关系

序 号	电 石 粒 径 (mm)	完 全 分 解 时 间 (min)
1	2~4	1.17
2	5~8	1.65
3	8~15	1.82
4	15~25	4.23
5	25~50	13.6
6	50~80	16.57

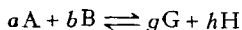
第二节 醋酸乙烯合成反应原理

在一定条件下（如温度、压力、催化剂、接触时间、流动状况等），原料通过反应器便生成所希望的产物。人们总希望尽可能多地把原料转化成产品。但是，原料并不能都转化成产品，特别是有机化学反应，基本上都是可逆反应，即原料和产物之间客观上存在着“化学平衡状态”（简称化学平衡）。另外，物料通过反应器的时间总是有限的。从反应动力学的观点看，达到化学平衡所需要的时间却是无限长的。本节概述醋酸乙烯合成反应的热力学和动力学。

一、醋酸乙烯合成反应的化学平衡

当反应系统达到化学平衡时，单位时间内原料转化成产物的量，恒等于由产物分解成原料的量。从宏观上看，不论经过多长时间，反应系统中各种物质的量不会发生任何变化。

一般可逆反应的表达式为：



反应开始时，设系统中没有组分G和H。反应开始后，组分A和B反应生成产物G和H。随着反应的进行，A和B不