

# 聚乙烯醇生产中付产乙醛氧化制醋酸

福建维尼纶厂 林茂琛

华大化工系 黄健榕

## 提 要

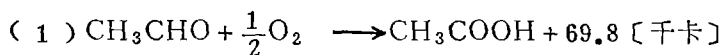
本文着重介绍了乙炔法生产聚乙烯醇的付产物乙醛氧化制造醋酸的试生产过程,进行了物料衡算及热量衡算,探讨了影响乙醛氧化的因素并提出如何提高氧化醋酸收率的想法。

## 一、引 言

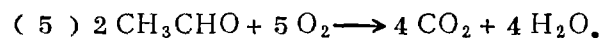
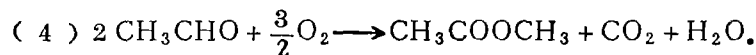
福建维尼纶厂利用乙炔与醋酸在催化剂醋酸锌的作用下,合成醋酸乙烯(VAC),又把醋酸乙烯(VAC)聚合成为聚醋酸乙烯(PVAC),而后聚醋酸乙烯(PVAC)在碱液的作用下醇介为聚乙烯醇(PVA)作为制造维尼纶丝的原料。制造聚乙烯醇的流程相当长,工艺至为繁复,其间的付反应是相当多的,据国外分析付产物有60多种。乙醛就是其中主要的一种。如按年产万吨聚乙烯醇计,每年约可得(400)吨左右的乙醛,由于这部份乙醛含杂质较多,如甲醇,甲酸,醋酸乙烯,醋酸甲酯及丁烯醛等等,均是易燃易爆物质,在主流程投产后把这部份乙醛放弃是十分可惜的,因为这部份乙醛如经氧化约可得(500)吨左右的醋酸,若每吨醋酸按(1600)元计算,可为国家节约近(80)万元。

1977年,该厂从付产乙醛氧化制得醋酸(200)吨左右,计为国家节约近(32)万元。

乙醛很容易氧化,即使是在常温下也会氧化生成醋酸。对于乙醛氧化的机理一般都认为是自由基的链锁反应,即包括链的引发,链的增长和链的终止三个阶段。为使链锁反应开始,我们借加入催化剂醋酸锰的方法产生自由基,并及时地将中间产物过氧醋酸分介成醋酸,以防止由于过氧醋酸的积聚,分解而可能引起的爆炸事故,因为过氧醋酸不仅在高温而且在低温下都会由于积聚而突然爆炸。该过程的主反应如下:



该反应不可能是单一反应,在不同程度上伴随有付反应产生,主要有:



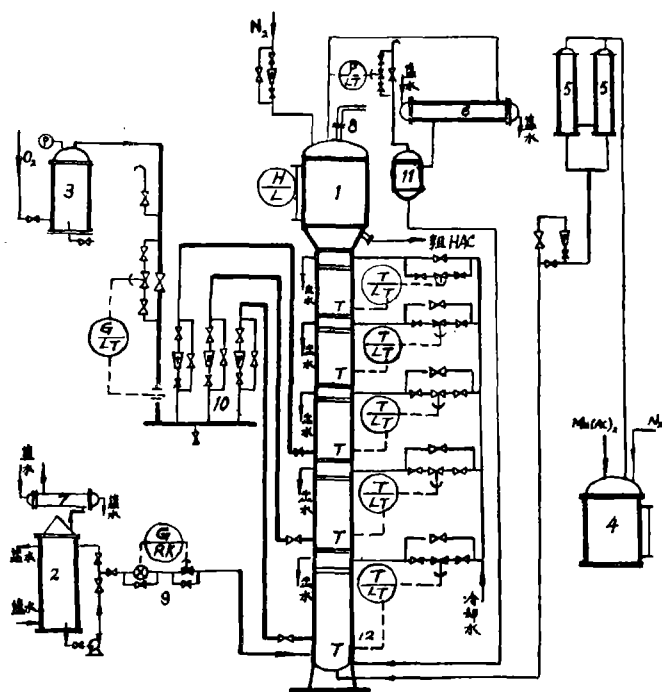
为使付反应的产生趋于最低限度,在生产中必须寻找最佳的工艺条件以求得最高的产率和最好的质量。

## 二、工艺流程及工艺条件

福建维尼纶厂系采用内冷式氧化塔,该塔工艺成熟,操作稳定,转化率较高但检修不便。其工艺流程见图一。

乙醛泵把乙醛液槽内的乙醛(含 $\text{CH}_3\text{CHO}$ 大于90%以上,含水小于0.7%以下),连续打入氧化塔,氧气(含 $\text{O}_2$ 大于98%以上,)以稳定的压力从氧气缓冲槽送来,经氧气分配器分三路自动调节进入氧化塔底部1,2,8节(从底部算起)。

氮气(含 $\text{N}_2$ 大于99%以上),连续进入氧化塔顶部,作为保安气体。塔顶放空管装有防爆膜以利泄压,塔顶压力控制在 $0.8\sim 1.5$ 〔公斤/厘米 $^2$ 〕。



- |            |            |            |
|------------|------------|------------|
| 1. 乙醛氧化塔。  | 2. 乙醛液槽。   | 3. 氧气缓冲槽。  |
| 4. 醋酸锰配制槽。 | 5. 醋酸锰计量槽。 | 6. 尾气冷凝器。  |
| 7. 槽顶冷凝器。  | 8. 防爆膜。    | 9. 乙醛流量计。  |
| 10. 氧流量计。  | 11. 分离器。   | 12. 各测点温度。 |

图一、乙醛氧化流程图。

接触液用醋酸锰溶液,占加入原料量的0.10%—0.15%,从配制槽压入塔顶计量槽而流入氧化塔。

塔体的撤热装置为蛇管,装在塔体内部,用T/LT调节伐调节进出水量,以控制塔内温度。塔顶尾气经盐水冷凝后流入塔内。

粗醋酸(含 $\text{CH}_3\text{COOH}\geq 92\%$ 以上,冰点 $\geq 9^\circ\text{C}$ )送精馏工序醋酸回收系统。

全塔分五段控制其温度，工艺条件见表一

项 目	控 制 范 围 °C	应控制标准 °C
第一节	100~90	95 ± 2°C°
第二节	90~80	85 ± 2°C
第三节	90~80	85 ± 2°C
第四节	80~70	77 ± 2°C
第五节	75~60	75 ± 2°C
气 相	<60	小于液相温度

表一、塔节各段温度

如果气相温度高于液相温度，说明气相已经发生了反应，可能产生爆炸，必须严格控制气相温度。

塔顶废气必须及时抽测，使得CO<sub>2</sub>不大于60%，O<sub>2</sub>不大于5%，CH<sub>3</sub>CHO 不大于3%。  
氧气分配量为：第一节占50%左右，第二节占40%左右，第三节占10%左右。  
乙醛与氧气的流量比为每立方米氧气加入3.3~3.5公斤乙醛。

三、氧化塔 的 物 料 衡 算

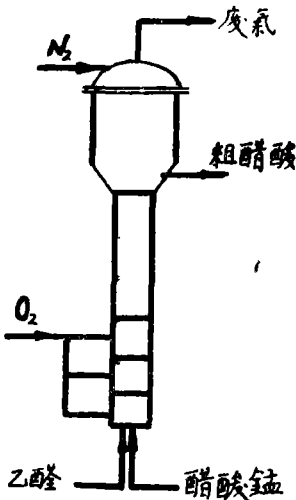
1. 乙醛进料量500〔公斤/小时〕

乙醛所含组份：

CH <sub>3</sub> CHO	95.8%		
CH <sub>3</sub> COOH	0.2%		
H <sub>2</sub> O	0.7%		
(CH <sub>3</sub> CHO) <sub>3</sub>	0.2%	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.1%
CH <sub>3</sub> OH	1.9%	CH <sub>3</sub> CH = CH - CHO	0.1%

2. 乙醛的分配率

(1) CH <sub>3</sub> CHO + 1/2 O <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> COOH	96%
(2) 3CH <sub>3</sub> CHO + 3O <sub>2</sub> → HCOOH + 2CH <sub>3</sub> COOH + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.4%
(3) 3CH <sub>3</sub> CHO + O <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CH(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	0.25%
(4) 2CH <sub>3</sub> CHO + 3/2 O <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	0.95%
(5) 2CH <sub>3</sub> CHO + 5O <sub>2</sub> → 4CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O	1.4%



图二、物料衡算图。

## 3. 物料衡算表: 见表二

进 料	流 量 [公斤/小时]	出 料	流 量 [公斤/小时]
一. 乙 醛	500	一. 粗醋酸	659.82
CH <sub>3</sub> CHO	478	CH <sub>3</sub> COOH	636.61
H <sub>2</sub> O	3.5	CH <sub>3</sub> CH(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.32
CH <sub>3</sub> COOH	1.0	H <sub>2</sub> O	11.0
(CH <sub>3</sub> CHO) <sub>3</sub>	1.0	(CH <sub>3</sub> CHO) <sub>3</sub>	1.0
CH <sub>3</sub> COOCHCH <sub>2</sub>	0.5	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.5
CH <sub>3</sub> OH	1.0	HCOOH	2.34
CH <sub>3</sub> CH = CHCHO	0.05	CH <sub>3</sub> CHO	3.2
二. 醋酸锰溶液	5.0	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	3.8
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.5	CH <sub>3</sub> CH = CHCHO	0.05
CH <sub>3</sub> COOH	4.5	二. 废 气	37.69
三. 氧 气	184	CO <sub>2</sub>	17.99
O <sub>2</sub>	180	N <sub>2</sub>	12.40
N <sub>2</sub>	4	O <sub>2</sub>	4.20
氮气		CH <sub>3</sub> CHO	1.60
四. N <sub>2</sub>	8.4	CH <sub>3</sub> COOCHCH <sub>2</sub>	0.50
		CH <sub>3</sub> OH	1.0
五. 总 计	697.4	总计	697.5

表二、物料衡算表

经计算几项指标如下:

醋酸总收率最高达94%, 氧气利用率97.6%, 乙醛总转化率95.0%, 乙醛生成醋酸的转化率92.5%, 因此, 消耗于付反应的乙醛占通入乙醛量的2.5%, 其中有5%没有转化, 这份没有转化的乙醛损失于废气及粗醋酸中。为提高醋酸收率必须降低废气中及粗醋酸中乙醛的损失。

物料名称	相态	$C_P = f(t)$		$C_P(298)$ [千卡/公斤分子·°K]	$\Delta H_C^\circ(298)$ [千卡/公斤分子·°K]	$\Delta F^\circ(298)$ [千卡/公斤分子]	$\Delta H_g^\circ(298)$ [千卡/公斤分子]
		a	b × 10 <sup>6</sup>				
CH <sub>3</sub> CHO	液	12.51	27.48	20.55	-278770	-31400	-45960
CH <sub>3</sub> COOH	液	13.10	55.10	29.30	-208980	-93160	-11575
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	液	21.20	46.50	34.64	-427700		
(CH <sub>3</sub> CHO) <sub>3</sub>	液	47.14	103.70	78.00			
HCOOH	液	23.67		23.67	-64500	-86310	-101690
CH <sub>3</sub> CH = CHCHO	液	26.95	53.90	43.00	-542200		
CH <sub>3</sub> CH = CHCOOH	液	24.50	49.00	43.10	-478800		
CH <sub>3</sub> CH(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	液	52.50	105.00	83.90	-698000		
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>		37.22	81.95	61.60			
H <sub>2</sub> O	液	17.99		17.99			-68315
CO <sub>2</sub>	气	10.55	2.16	8.87			-94051
O <sub>2</sub>	气	6.15	3.12	7.02			
N <sub>2</sub>	气	6.51	1.24	6.89			
CH <sub>3</sub> OH	液	5.94	1.22	6.12	-182720	-39750	-57040

表三、热力学数据

## 四、氧化塔的热量衡算

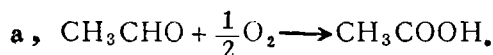
一、以 $0^{\circ}\text{C}$ 作为温度的计算基准。

二、设乙醛, 氧气, 氮气, 醋酸锰等进料为 $25^{\circ}\text{C}$ , 粗醋酸,  
塔顶废气以 $60^{\circ}\text{C}$ 计算, 塔中反应温度以 $85^{\circ}\text{C}$ 计算。

三、热力学数据如(表三)

四. 计算:

(1) 反应热:



据热反应定理:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta H_{\text{产物}(T_1 \rightarrow T_2)} + \Delta H_{\text{反应物}(T_2 \rightarrow T_1)}$$

$$= \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum n C_{P\text{产物}} dT + \int_{T_2}^{T_1} \sum n C_{P\text{反应物}} dT$$

$$= \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum n C_{P\text{产物}} dT - \int_{T_1}^{T_2} \sum n C_{P\text{反应物}} dT$$

$$= \sum (\Delta H_c)_{\text{反应物} T_1} - \sum (\Delta H_c)_{\text{产物} T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\sum n C_{P\text{产物}} - \sum n C_{P\text{反应物}}) dT$$

因此,

$$\Delta H_{358} = -69750 + \int_{298}^{358} [(13.10 + 55 \times 10^{-3} T) - (12.51 + 27.48 \times 10^{-3} T) - (6.15 + 3.12 \times 10^{-3} T)] dT \text{ 积分后得: } \Delta H_{358} = -72057 \text{ [千卡/公斤分子]}$$

$$\text{生成醋酸的反应热} = \frac{478}{44} \times 72057 = 790000 \text{ [千卡/小时]}$$

b, 于此求出主付反应五个方程式的反应热为

$$Q_1 = 859,082 \text{ [千卡/时]}$$

$$(2) \text{ 乙醛带入热量: } Q_2 = \frac{G}{M} \cdot C_p \cdot t = 4700 \text{ [千卡/时]}$$

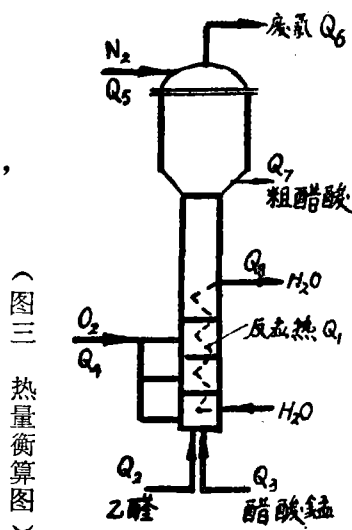
$$(3) \text{ 醋酸锰带入热量: } Q_3 = 48 \text{ [千卡/时]}$$

$$\text{氧气带入热量 } Q_4 = 810 \text{ [千卡/时]}$$

$$\text{氮气带入热量 } Q_5 = 41.5 \text{ [千卡/时]}$$

$$(4) \text{ 废气带出热量: 按废气成份 } \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CH}_3\text{CHO}, \text{CH}_3\text{COOCHCH}_2, \text{CH}_3\text{OH} \text{ 等逐项计算得到}$$

$$Q_6 = 843 \text{ [千卡/时]}$$



(图三 热量衡算图)

(5) 扣醋酸带出热量:  $Q_7 = 24100$  [千卡/时]

(6) 冷却水带出热量:  $Q_8$

据  $Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = Q_6 + Q_7 + Q_8$

冷却水用量  $W = Q_8 / C\Delta t = 35$  [吨/时]

## 五、影响反应的因素

聚乙烯醇付产乙醛来自醋酸乙烯的合成过程中,也来自聚合和醇解的过程中。随同乙醛馏出的还有很多轻组份以及各种各样的共沸物,而乙醛和氧的反应随着反应条件的不同,可以得到各种不同的转化产物,因此影响氧化的因素甚多,现择其主要分析于后:

### 1. 氧的扩散和吸收

氧气和乙醛液接触时,氧分子从气相经气液接触界面转移到液相中被乙醛吸收并立即发生化学反应生成醋酸。这种吸收属于化学吸收。按照薄膜理论认为被吸收的气体通过气液接触界面的气膜和液膜,这两种薄膜构成了吸收过程的阻力。气膜和液膜愈厚,吸收就愈不容易,吸收的气体就愈少。我们采用的是纯氧,尽量减少惰性气体的气膜阻力,聚乙烯醇付产乙醛液的杂质比较多,粘度比一般乙醛液来得大,这对氧的扩散和吸收是不利的。为了提高氧气的吸收率应加大氧气的通入速度,速度愈大,气液愈能呈现湍流状态,气流接触更为充分;同时速度愈大,生产能力也就愈大。可是通氧的速度不能无限制的增大,因为氧的吸收率与通氧的速度并不是一个简单的线性关系,超过一定速度后吸收率反而会降低,况且也会将物料带出,提高了单耗。因此一般线速控制在 $0.1 \sim 0.15$  [米/秒],并且随着塔节的升高,逐渐降低通氧量。塔底通氧量占总通氧量的一半以上,并应保证尾气含氧量在10%以下。

乙醛液中含水量的多少,对氧的吸收率影响很大,当乙醛液中含水量超过1.5%时,氧的吸收率即降到90%以下。

为使氧气均匀的分布成适当大小的气泡,氧气分布管的孔径一般为 $\varnothing 3 \sim \varnothing 4$ ,孔径愈小吸收愈好,但过小阻力降会大些。

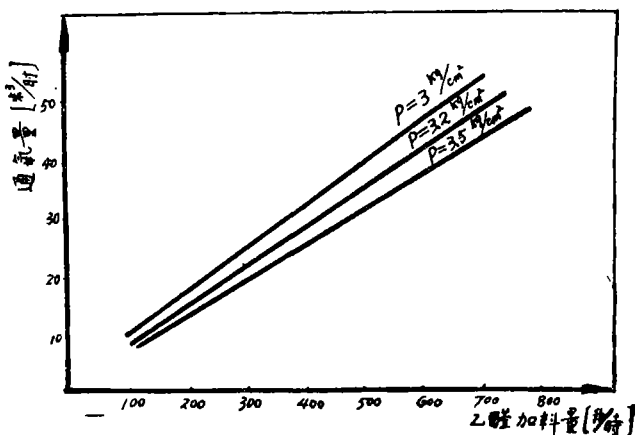
氧化塔液面愈高,氧的吸收率也愈好,液柱高些接触时间长,而且在液柱静压的作用下,氧的溶解和吸收都比较好。但据实验,液柱超过四米后,吸收率并无明显变化,有时导致气相温度上升,造成操作误判断。因此在安全生产及稳定操作的条件下可适当提高液柱高度。

### 2. 反应速度

乙醛的液相氧化反应是按连锁反应的方式进行的;它有一个诱导期,在诱导期中乙醛以较慢的速度吸收氧气生成过氧醋酸,当加入催化剂醋酸锰时,乙醛先与催化剂作用形成游离基,引起了连锁反应。因此选择适量的醋酸锰是十分重要的,它所起的作用是既能加速过氧醋酸的生成,又能迅速地使过氧醋酸分解成为醋酸,这种“一箭双雕”的作用关键在于选择催化剂和催化剂的用量。金属离子,特别是重金属离子对过氧醋酸的生成起了引发作用而且它会加速过氧醋酸的分解速度。一般催化剂均采用醋酸锰,其锰盐等重组份,在醋酸残渣系统可分离出来。当其占加入原料量的0.1%时,氧的吸收率均在98%左右,氧化液中过氧醋酸的含量在0.1~0.2%之间,如果用量在0.05%以下时,氧的吸收率仅在95%左右。在实际生产时,接触液里醋酸锰的含量控制在0.1~0.15%,一般考察催化剂的性能,均从氧化液中分析

过氧醋酸的含量和尾气氧含量来决定。只有氧化液中过氧醋酸含量很低,氧的吸收率很高时,这种催化剂的选择和用量才是合适的。

乙醛氧化反应是强放热反应,这些热量不仅可维持反应所需的热量,並有一部分热量需要排出,否则就会使塔内温度升至规定温度以上,增加了付反应,降低醋酸收率。利用自由能可计算乙醛氧化的平衡常数,随着反应温度的升高,化学平衡常数是降低的。不仅如此,由于温度的升高,易挥发的乙醛大量逸入塔上部空间,氧的溶解度也降低,这样在氧化塔上部空间,乙醛与氧气的浓度增大,在较高的温度下,大大增加了乙醛气相氧化与爆炸的可能性,因此温度不能过高,且气相温度不能高于液相温度。



图四、乙醛加料量与通氧量的关系。

为此,我们着手试验将氧化塔一段温度降至 $90^{\circ}\text{C}$ 左右,反应液中醋酸含量普遍提高6%左右,生产比较稳定,粗醋酸含量均在94%左右,尾气(含氧量稳定在1.0~1.5%,效果比较好。

为使氧气在氧化塔中与乙醛充分发生反应,必须控制乙醛与氧的配比。实际操作中经常控制100〔升/时〕的乙醛量通入7.2~7.5〔米<sup>3</sup>/小时〕的氧气,如图四。

## 六、小 结

1. 聚乙烯醇生产中付产乙醛氧化成醋酸在低温工艺条件下提高乙醛转化率是可行的;
2. 为使生产安全顺利进行,气相温度必须低于液相温度。

## 参 考 文 献

1. 物理化学(上册)上海化工学院物化组编, 1979.
2. 过氧乙醛的生产和应用,上海桃浦化工厂 1975.
3. 乙醛氧化法合成醋酸、吉化电石厂、化学工业出版社 1979.
4. Introduction to Chemical engineering thermodynamics  
J. M. Smith 1949.