

# 微量杂质对聚乙烯醇生产影响的探讨

林 新 波

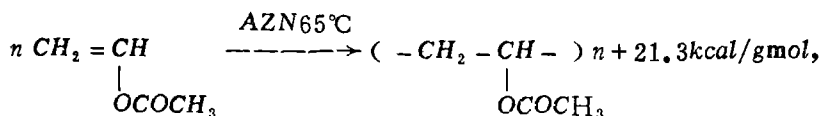
(化 学 化 工 系)

## 一、提 要

本文着重探讨微量杂质乙醛、丁烯醛在聚乙烯醇工业生产上对醋酸乙烯聚合和产品质量的影响。阐明增设甲醇精馏塔系统回收精制溶剂甲醇的必要性。设计了合理的塔盘结构,并讨论了甲醇精馏的适宜操作条件。经生产实践表明效果较好。

福建维尼纶厂有机车间是以电石路线生产。乙炔和醋酸合成醋酸乙烯,经精馏得到精醋酸乙烯,它的聚合是用偶氮二异丁腈为引发剂、甲醇为溶剂的连续溶液聚合,含22%聚醋酸乙烯的溶液经醇解、粉碎、压榨、粉碎、干燥即得聚乙烯醇产品。

聚合反应方程式如下:



其聚合工艺操作条件:反应温度 $65^\circ\text{C}$ 左右;聚合率控制在 $55 \pm 2\%$ ;偶氮二异丁腈(AZN)浓度1.2%;偶氮用量比 $\sim 0.02\%$ ;甲醇配比 $\sim 20\%$ 左右;聚合停留时间(当精醋酸乙烯加入量为4500升/时)为4.5小时。生产上首先使聚合率稳定。在聚合率比较正常,而聚合度偏高或偏低时,主要以调甲醇配比来控制。聚合率的大小主要以调偶氮用量来控制,使产品聚合度(纤维品)在 $1750 \pm 50$ 范围内。

因聚合反应是在甲醇溶液中进行,有大量甲醇在循环,其回收是采用通用设计的工艺流程(见图1)。将聚合二塔釜液( $\sim 35\% \text{CH}_3\text{OH}$ )

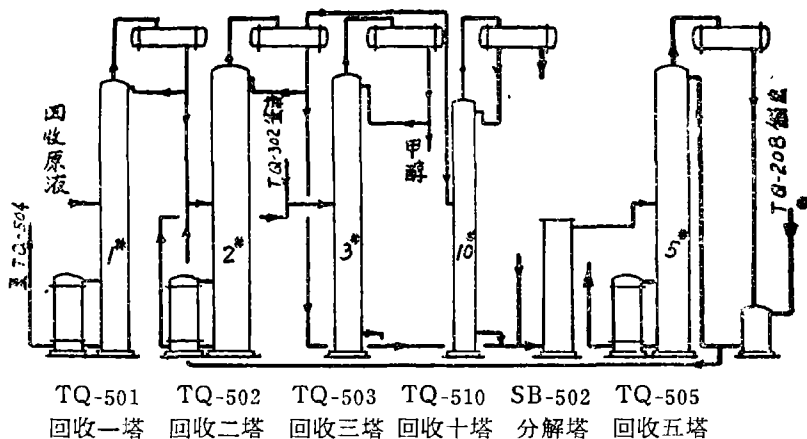


图1 甲醇回收有关流程

表1 77年1~10月间二列负荷试车情况

项 目 时 间		精 醋 酸 乙 烯			溶 剂 甲 醇			回 收 醋 酸 乙 烯					聚合 一釜	聚合 二釜	聚 乙 烯 醇			
		1/hr	t	乙 醛 (%)	丁烯醛 (%)	$\Delta$ t	乙 醛 (%)	丁烯醛 (%)	t	乙 醛 (%)	丁烯醛 (%)	甲 醇 (%)	回 流 凝 液	回 流 凝 液	产 量 吨/日	聚 合 度	着 色 度	合 格 否
29/1		4000	11'59"7			10'37"5			13'39"						29.85	1746 1675	87.5 84	
30/1		4500	11'7"8			11'52"7			18'34"6				0.27	0.27	36.32	1547 1433	57 24	不
2/2		2500	11'20"	0.217	0.0063	12'16"1		0.011	23'38"5	2.908	0.0345	6.31	0.952	4.288		1061 1111	5.5 4	不
26/10		4800	12'25"			10'31"5			15'40"	0.515						1737 1724	74 62	不
29/10		3000	11'53"			10'39"6			16'44"2				0.19	0.26		1857 1641	65 54.5	不

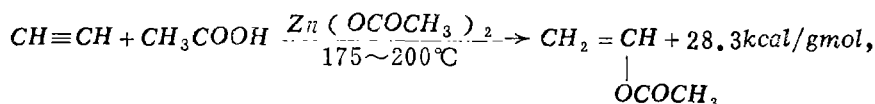
和回收二塔釜液（~21%）一起送回收三塔加料，用水蒸汽直接蒸馏，该塔塔顶馏出甲醇。作为聚合反应溶剂的，称溶剂甲醇。

## 一、聚合生产中杂质的主要来源及其影响

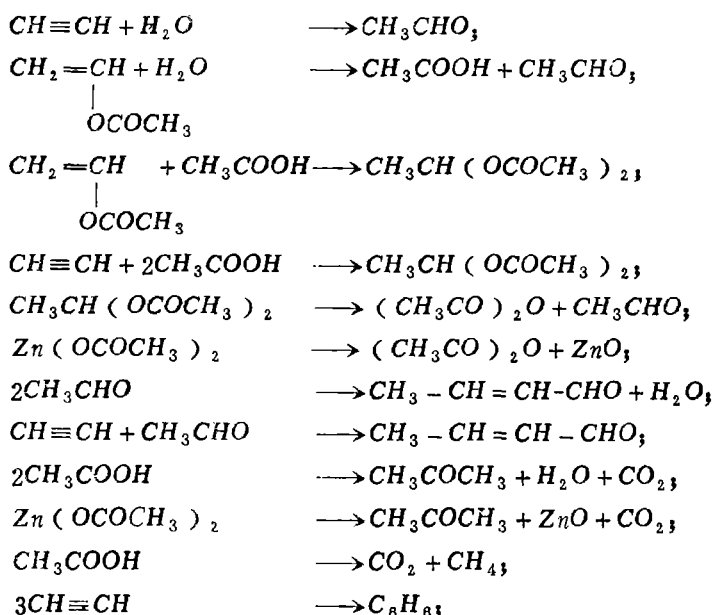
首先，分析其杂质的主要来源，一般有：

（1）由合成反应液经精馏工段来的精醋酸乙烯带入。

乙炔和醋酸在压力为 $0.8\text{kg/cm}^2$ 表压、温度为 $175\sim 200^\circ\text{C}$ 时，活性炭为载体的醋酸锌触媒作用下合成醋酸乙烯。其反应方程式如下：



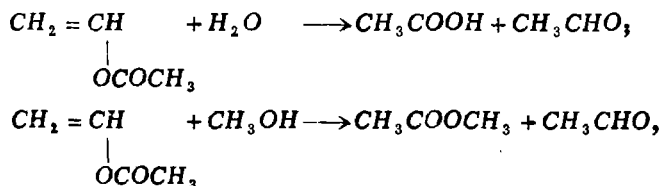
此时副反应有：



随乙炔气带入的有乙烯基乙炔、二乙烯基乙炔等。

总而言之，在合成反应时生成的杂质有乙醛、丁烯醛、丙酮、苯、醋酐、二醋酸亚乙酯等等。如合成反应温度较高，则副反应生成的杂质更多。

（2）由聚合反应进行时有二个副反应产生：



此时副反应产生的乙醛约为进料精醋酸乙烯带入的10倍。

还有醋酸乙烯、乙醛与氧进行氧化生成过氧化物。

杂质对聚合反应的影响,从一些资料可以看出<sup>[1][2]</sup>:

丁烯醛的阻聚系数仅次于乙烯基乙炔及二乙烯基乙炔,为14秒/ppm,其次是乙醛为0.053秒/ppm,三聚乙醛为0.0145秒/ppm,丙酮为0.0019秒/ppm,苯为0.0054秒/ppm,醋酸甲酯为0.0013秒/ppm。乙烯基乙炔、二乙烯基乙炔及丁烯醛是抑止剂,它们影响聚合反应的速度和产品的聚合度。乙醛、三聚乙醛、醋酸甲酯、丙酮、醋酸是链转移剂,它们影响产品的聚合度,其中醋酸、丙酮、醋酸甲酯、苯等对聚合反应的影响较小。氧为阻聚剂,它增长诱导期。对含有乙醛、丁烯醛杂质的醋酸乙烯聚合,如有氧气存在时不仅延长诱导期,而且大大降低聚合度起阻聚作用。

乙醛和丁烯醛的羰基连接在聚乙烯醇聚醋酸乙烯大分子上形成共轭双键,使产品发黄影响着色度。铁锈也影响产品着色度(在外观上)。

(3)回收工段来的溶剂甲醇也带入醋酸甲酯、乙醛等杂质,将在后面讲到。

所以聚合反应对所用精醋酸乙烯及溶剂甲醇的质量要求较高,其工艺指标如下:

精醋酸乙烯 醋酸 $\leq 0.02\%$ ,乙醛 $\leq 0.04\%$ ,丁烯醛 $\leq 0.008\%$ ,活性度 $t < 12'30''$ 。

溶剂甲醇 甲醇 $> 98.9 \pm 0.5\%$ ,醋酸甲酯 $\leq 0.3\%$ ,比活性度 $\Delta t < 10'30''$ 。

活性度 $t$ 、比活性度 $\Delta t$ 是生产上衡量精醋酸乙烯、溶剂甲醇的质量。。如 $t$ 、 $\Delta t$ 大表示它们所含杂质多。

## 二、微量杂质乙醛、丁烯醛等在工业生产系统中的增加 对聚合反应和产品质量的影响

福建厂77年前,半负荷一列试生产,当精醋酸乙烯质量不合格(活性度 $t > 12'30''$ )时,加入聚合釜出现反应不好。如改用合格的加入,聚合反应很快就达到正常。

77年1月合成开两列负荷试车生产时,矛盾就出现了。当时合成有一列是低温列(反应床内温 $174^{\circ}\text{C}$ )、一列是高温列( $195^{\circ}\text{C}$ )由于开高温列合成生成杂质较多,随合成反应液至精馏,再由精醋酸乙烯带入聚合工段使系统中杂质增多了。聚合一、二釜回流冷凝液中乙醛含量高达 $0.952\%$ 、 $4.288\%$ (正常时为 $0.06\%$ 、 $0.1\%$ 以下),聚合二塔顶回收醋酸乙烯的活性度 $t$ 高达 $26'39''7$ ,回收三塔馏出甲醇比活性度 $\Delta t$ 高达 $18'56''7$ 。溶剂甲醇比活性度 $\Delta t$ 高达 $13'2''$ ,用于聚合反应中,生产上怎样控制也不行,最坏的情况是产品聚合度大幅度下降至1007,着色度下降至 $4\%$ ,一直持续到2月底,2月份产品的合格率仅 $6.91\%$ (见表1)。

77年6月及10月合成又开二列负荷试车,当负荷提到万吨负荷的 $80\%$ 以上时,系统中杂质明显增多,此时回收三塔馏出作为溶剂甲醇用于聚合反应,产品不合格的多。

通过对回收工段有关中间物料的分析(见表2)可看出:回收十塔釜液中乙醛、丁烯醛含量较高,分解塔后丁烯醛含量增加,回收三塔馏出液中丁烯醛含量也较高。当精馏八塔开车,八塔馏出液送回收工段时,引起该工段有关料液中乙醛、丁烯醛含量更增加。

因此、福建厂采取一些措施:3月份停开合成高温列,停用回收三塔馏出甲醇,改用购入的甲醇,产品合格率就达 $92.54\%$ 。11月下旬将回收三塔甲醇送至甲醇车间重蒸,从塔顶塔底排除轻重组分的杂质,一吨回收甲醇只得重蒸甲醇 $0.83$ 吨这样损耗很大,但用于聚合作溶剂反应情况很好,12月廿天左右生产聚乙烯醇 $555.85$ 吨,产品合格率达 $100\%$ 。(见表3)。

表 2 回收工段有关中间物料分析

时 间		25/7	26/7 <sup>①</sup>	5/8	9/8 <sup>②</sup>	13/8	15/8 <sup>③</sup>
项 目							
回收一塔加料丁烯醛 %		无	0.00856	0.0052	0.0104	0.0121	0.00915
回收一塔馏出丁烯醛 %		无	微			微	微
回收二塔馏出丁烯醛 %					0.00525		
回收十塔	乙 醛 %	0.510	0.52	0.0072	0.264	0.106	0.258
	醋酸乙烯 %	0.0938	0.483		0.197	0.071	0.294
	丁 烯 醛 %	0.0033	0.00427	微	0.00464	微	0.0051
分 解 塔 出口丁烯醛 %		0.00492	0.01095	0.00485	0.0104	0.0076	0.0114
回收五塔	乙 醛 %					0.151	0.535
	丁 烯 醛 %	0.00758	0.01735	0.00474	0.0095	0.0111	0.01355
巨合二塔釜液丁烯醛 %			微	0.0031	微	微	0.00328
回收二塔釜液丁烯醛 %			0.00845	0.0074		0.00446	0.00317
回收三塔	乙 醛 %					极微	极微
	丁 烯 醛 %	0.0097	0.01815	0.00913	0.0146	0.0119	微
回收三塔釜液丁烯醛 %		无	微	0.00299	微	微	
回收四塔馏出醛丁烯 %		0.02145	0.03015	0.00274			0.0333
精馏八塔	乙 醛 %				19.5		20.2
	丁 烯 醛 %				微		0.00805

①26/7 日开精馏八塔至27日小夜班停;  
②8/8 日21:00开精馏八塔至10/8 10:00停;  
③13/8 日9:30开精馏八塔至9/8 12:30停。

表 3 77年有机车间聚乙烯醇生产情况

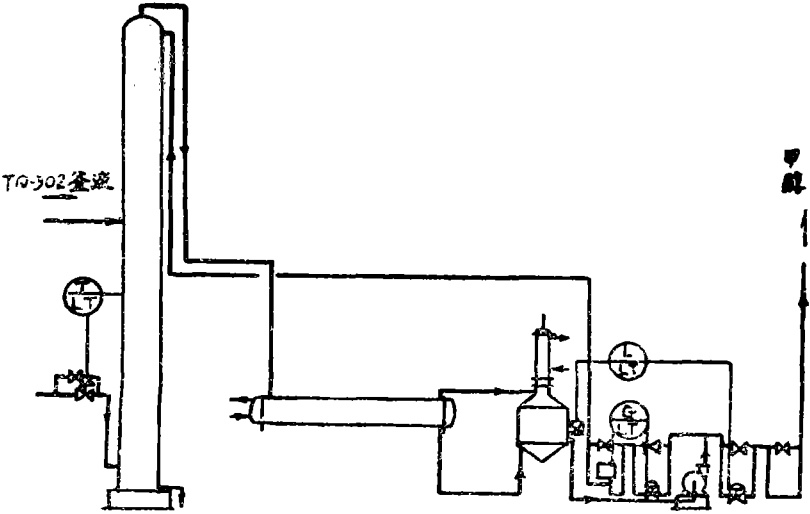
项 目	月产量 (吨)	合格率 (%)	甲醇单耗 (公斤/吨)
1 月份	405.65	74.18	77.3
2 月份	419.51	6.91	106.5
3 月份	386.30	92.54	75.4
4 月份	/	/	/
5 月份	24.84	23.32	105.4
6 月份	581.95	63.85	204.1
7 月份	518.73	70.78	90.3
8 月份	684.56	60.16	78.0
9 月份	637.92	74.84	127.9
10 月份	802.31	56.16	115.0
11 月份	930.37	59.95	83.8
12 月份	555.85	100	86.6
全年	5934.89	65.23	105.4

从以上分析溶剂甲醇的质量是聚合反应好坏的关键问题之一。77年该厂的实际生产情况表明，回收三塔馏出的甲醇用作溶剂，其质量无法保证，不能满足生产需要。该部分通用设计流程必须改进，可在聚合工段增设聚合三塔系统。将聚合二塔釜液直接送聚合三塔加料，将聚合三塔馏出的甲醇用作溶剂，与回收工段回收三塔系统分开了，切断和减少杂质的影响。这样的流程处理又简单、又较易获得合格的溶剂甲醇，所以是十分必要的措施。

三、溶剂用甲醇的精制

(1) 聚合三塔系统的设计施工

聚合三塔（TQ-303）系统工艺流程图（见图2）。设计采用加工制造容易的筛板，选择合理的塔盘结构（如图3），每层塔盘分为三块，包括一块中间塔板、二块侧边塔板组成。



TQ-303 聚合三塔      NQ-311 三冷凝器      CC-315 三馏出槽      NQ-312 回流冷凝器      Pu-312 三馏出泵

图2 聚合三塔系统流程图

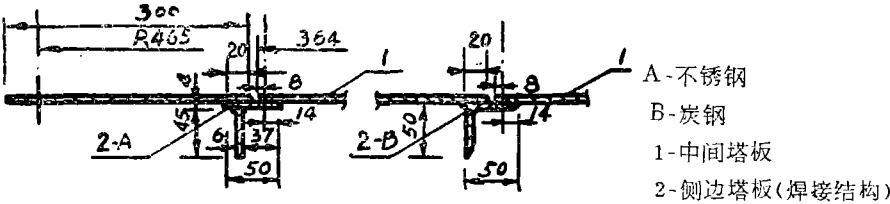


图3 塔盘结构示意图

用焊接结构代替了冲压结构使加工大大简化。其主要参数如下：

塔径 $D=1000mm$ ，板间距 $H_T=400mm$ ，塔总高度 $=19m$ 。塔盘数 $N=29$ 块，下半段1~15层塔盘用1Cr18Ni<sub>9</sub>Ti不锈钢材质，上半段16~29层塔盘用炭钢。加料口在第13、15、17层，中温调节测点在第11层塔盘。

筛孔直径 $d=\phi 4.5mm$ ，孔中心距 $t=13mm$ ，开孔个数 $n=3000$ 个/层塔盘，开孔率 $\alpha=$

表 4    聚合工段聚合三塔投入试车情况

时 间 项 目		4/1	5/1	6/1	11/1	12/1	13/1
精醋酸	投入 l/hr	4500	4500	4500	4500	4500	3800
乙 烯	活 性 t	11'24"	11'44"1	12'47"	13'0"	12'58"2	12'15"2
溶 剂	甲 醇 Δt	9'21"3	9'12"	9'56"	11'18"2	10'43"8	8'9"
回 收	醋 酸 乙 烯 t	14'7"3	14'27"4	14'6"1	17'47"	15'50"8	15'43"2
聚 合 一 釜	回 流 凝 液 %		0.083			0.1	
聚 合 二 釜	回 流 凝 液 %		0.11			0.1	
聚 合 三 塔	加 料 l/hr	4500	4500	4500	4000	4000	5000
	回 流 比 R	1.55	1.67	1.54	1.83	1.8	1.76
	塔 压 mmH <sub>2</sub> O	1.8	1.8	1.8	2.0	1.96	2.2
聚 合 三 塔 温 度	上    °C	66.5	67	67.5	67	66.5	66.5
	中    °C	78	77	78	76	77	77
	下    °C	104	104	104	104	103.5	104
	TLT   °C	87	88.5	87	87	88	90
聚 合 三 塔 馏 出 液	比 重 Sg	0.7928	0.793	0.7928	0.793	0.7925	0.7928
	甲 醇 %	99.5	99.4	99.5	99.4	99.6	99.5
	醋 酸 甲 酯 %	0.076	0.055	0.054	0.076	1.02	0.14
	比 活 性 Δt	9'15"	9'3"1	9'27"3	11'22"4	13'49"2	10'29"3
三 塔	PH	4.6			4.8		
釜 液	甲 醇 %	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.08
聚 乙 烯 醇 产 品	产 量 吨/日	38.33	35.92	35.9	32.33	37.29	37.62
	聚 合 度	1758	1734	1765	1762	1754	1727
	着 色 度	86	84	88	86	88	89
	合 格 否	合	合	合	合	合	合

6%。溢流堰高 $h_w = 40\text{mm}$ ，堰长 $l = 588\text{mm}$ 。

聚合二塔釜液（ $\sim 35\% \text{CH}_3\text{OH}$ ）加料量按万吨负荷设计为 $\sim 5000$ 升/时时，回流比 $R = 1.77$ ，全塔压降 $\Delta p = 1.97\text{mm}$ 水柱，蒸汽消耗量2310公斤/时，冷却水耗量285吨/时。

其他附属设备：冷凝器设计传热面积 $F = 120\text{米}^2$ ，用 $F = 63.5\text{米}^2$ 列管式二台；选用流量 $Q = 14.4\text{米}^3/\text{时}$ ，扬程 $H = 41\text{米}$ 水柱的50-FM-40型耐酸泵二台；容积 $V = 1\text{米}^3$ 的三馏出槽及传热面积 $F = 2.5\text{米}^2$ 的回流冷凝器一台。

聚合三塔的施工由于利用旧精馏一塔的壳体，对其不锈钢衬里塞焊的质量经氨检查、修复，和库存 $F = 63.5\text{米}^2$ 的冷凝器二台。化钱不多时间短，只用一个多月就建成。

### （2）聚合三塔的适宜操作条件及其对生产的影响

77年12月底投入聚合二塔釜液进行化工试车。其操作条件的确定，主要考虑水蒸汽直接蒸馏的特点，以及如何降低甲醇单耗，保证釜液不跑甲醇为前提。提出调整中温的设定在 $87\sim 90^\circ\text{C}$ ，以控制釜液中甲醇浓度 $< 0.05\%$ 。调节回流比 $R$ 在 $1.3\sim 2$ 之间以控制馏出液溶剂甲醇指标合格。找到了适宜的操作条件为顶温 $66.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，中温 $\sim 78^\circ\text{C}$ ，釜温 $101 \pm 1^\circ\text{C}$ ，塔压 $1.6\sim 2\text{米}$ 水柱。

福建厂聚合三塔试车运转情况<sup>[3]</sup>（见表4），将聚合三塔馏出甲醇用于聚合反应情况良好。

78年聚合三塔投入后聚乙烯醇生产情况

项 目 \ 月 份	1	2	6	8
月 产 量 (吨)	880.88	604.64	962	983.5
合 格 率 (%)	94.2	99.78	98.48	97.4
甲醇单耗(公斤/吨)			52	52.7

如产品合格率从77年平均为65.23%提高至8月份的97.4%来说，合格率提高30%以上。如甲醇单耗从77年全年平均105公斤/吨降至8月份的52.7公斤/吨来说，年产万吨聚乙烯醇可节约甲醇520吨。

经实际生产表明，微量杂质对聚乙烯醇生产聚合反应和产品质量影响很大。福建厂有机车间增设聚合三塔后，在产品质量和数量上彻底改变过去质量不稳、二列全负荷生产开不起来、产量上不去、甲醇消耗过高的局面，产量可达到并超过万吨设计水平，开始扭亏为盈生产蒸蒸日上。

### 参 考 资 料

〔1〕贵州有机化工厂：聚乙烯醇生产学习参考材料。

〔2〕北京有机化工厂二车间：聚合操作经验汇编，1973、5。

〔3〕福建维尼纶厂：聚合三塔回收聚合甲醇技改小结，1978、2。