醋酸纤维素原液减压蒸发浓缩的研究

李小兵（四川普什醋酸纤维素有限责任公司，四川　宜宾　644300）

摘　要：采用减压蒸发浓缩技术从醋酸纤维素原液中蒸发出醋酸和水，用于自循环或者添加剂制备使用，减少醋酸回收量，降低醋酸纤维素生产成本 2%~5%。试验结果证明，在压强 5kPa~20kPa，温度 40℃ ~70℃ 条件下，可以从原液中蒸发出的醋酸 / 水溶液，各项指标与新鲜冰醋酸配制的对比溶液接近。

关键词：醋酸纤维素；醋酸；减压；蒸发

0 前言

醋酸纤维素是主要用于香烟过滤、塑料、纺织和液晶显示器偏光片保护膜等。常用的生产工艺是以醋酸为溶剂，纤维素与醋酸酐在硫酸作用下，经酯化、水解、沉析、洗涤、干燥等工序制得。在沉析工序之前，醋酸纤维素产品溶解在醋酸 / 水溶液中，呈蜂蜜状的粘稠胶体（下称原液）。原液中醋酸纤维素含量约 5%~20%，醋酸含量约 70%~85%，其余为水及盐 [1]。由于原液中醋酸纤维素含量比例少，醋酸和水含量多，沉析后醋酸回收量大；而且沉析效果差，粉末多，容易在洗涤工序跑掉。因此，有必要研究将醋酸和水从原液中抽取出来，降低醋酸回收成本、改善沉析效果。

在醋酸纤维素生产中，醋酸的回收成本约占生产成本的 3%~10%，因此醋酸的回收成本也是评价其生产工艺先进性的重要指标之一。在常用的生产工艺中，有一种高温水解工艺，水解温度约 125℃ ~170℃ [2]，原液温度高，可通过多级闪蒸工艺，闪蒸出醋酸 / 水溶液，循环使用，醋酸回收成本降低，占比生产成本≤ 4%；但是，多数醋酸纤维素生产企业采用的是低温工艺，酯化、水解温度≤ 100℃ [3]，此工况下，无法通过直接闪蒸，抽取出大量的醋酸 / 水溶液，醋酸只能在沉析后，稀释为 20%~35% 的稀醋酸，再回收浓缩成 99% 以上的冰醋酸使用。这种工艺的醋酸回收成本约占醋酸纤维素生产成本的 5%~10%。因此，有必要研究如何在较低的温度下，从原液中抽取出醋酸，以降低生产成本。

减压蒸发浓缩技术是利用在真空条件下，溶剂沸点降低的原理，在较低温度下蒸发出溶剂，效率高，能耗低 [4–5]。由于冰醋酸和水的沸点分别为 118℃和 100℃，差距较小；且冰醋酸和水都是强极性化合物，因此无法单独分离出醋酸和水。

本文对减压蒸发浓缩技术用于蒸发醋酸纤维素原液中的醋酸 / 水溶液进行了研究试验。

1 实验部分

1.1 主要设备和仪器

醋酸纤维素原液，胶体状，自制（所用原料有木浆粕、冰醋酸、醋酸酐和硫酸等，均为工业级原料）；

真空泵，2XZ–Z 型，上海万经泵业制造有限公司；

减压蒸发器，316L 材质带夹套和搅拌，自制；

醋酸冷却器，316L 材质，自制；

哈希分光光度计，DR3900，美国哈希公司；

原子吸收仪，PinAAcle 900F，美国 PerkinElmer 公司；

测色仪，Hunter Lab Color question XE，美国 Hunter Lab 公司；

博力飞粘度仪，HBDV–II+P，美国 Brookfield 公司。

1.2 试验步骤与样品制备

首先，自制醋酸纤维素原液，取样得到原液样品 A。然后，将原液分为两部分：一部分直接用水沉析出醋酸纤维素，经洗涤、干燥，得到醋酸纤维素醋片样品 1，用于醋片性能测试；称量另一部分醋酸纤维素原液 M ≈ 10kg，放入自制的减压蒸发器中，并置于电子秤上，连接减压蒸发器、冷却器和真空泵。第三，开启搅拌器和真空泵，并向减压蒸发器夹套中通入 80℃热水，并控制蒸发器内压强 5kPa~20kPa，温度 40℃ ~70℃，醋酸 / 水溶液持续从醋酸纤维素原液中蒸发出来，经冷却器后收集到容器中，得到醋酸 / 水溶液样品。

关注电子秤上的重量，计算蒸发出的醋酸 / 水溶液重量 Mx，分别在 Mx/M 比值约为 20%、30%、40% 时，停下取得原液样品 B/C/D。当蒸发出的醋酸 / 水溶液重量比 Mx/M 接近 40% 时，关闭热水、搅拌器和真空泵，停止试验。将剩余原液用水沉析出来醋酸纤维素，经洗涤、干燥，得到醋片样品 2，用于醋片性能测试。

样品及分析项目：

醋酸纤维素醋片样品 1、样品 2，参照《GB/T32117–2015 工业用二醋酸纤维素片》方法测试特性粘度和结合酸。

原液样品 A、B、C、D，使用博力飞粘度仪测试原液粘度。

醋酸 / 水溶液样品，参照《GB/T1628–2008 工业用冰乙酸》方法测试浓度、色度（铂 – 钴色号）、残渣、铁离子。

1.3 性能测试与结构标准

醋片特性粘度：在规定条件下，测定二醋片丙酮溶液通过毛细管粘度计的流出时间，根据流出时间和溶液浓度，计算出醋片的特性粘度。

醋片结合酸：将醋片与过量的碱发生皂化反应，再用硫酸标准溶液返滴定，根据试样和空白滴定数据，计算出醋片的结合酸值含量。

原液粘度：用博力飞粘度计测定恒温条件下，原液的粘度值。用 5# 转子 50rpm 条件下，分别在 30℃、40℃、50℃、60℃温度下，恒温 2h 后测试原液样品的粘度值。

醋酸 / 水溶液：采用滴定法测浓度：用酚酞作为指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定，根据消耗的 NaOH 量计算出醋酸 / 水溶液浓度；参照《GB/T1628–2008 工业用冰乙酸》标准和要求测试醋酸 / 水溶液样品的色度（铂 – 钴色号）、残渣、铁离子。

2 结果与讨论

2.1 原液减压蒸发试验

原液减压蒸发试验的流程，见图 1。由于醋酸纤维素易水解的特性，故操作温度不宜过高，时间尽可能短。考虑其合理性和经济性，选择合适的温度和压力非常重要。根据杜林规则溶液的沸点和相同压强下的标准溶液的沸点呈线性关系，醋酸 / 水溶液沸点也会随压力降低而降低。通过资料查水和醋酸在不同压力下的沸点数据，综合考虑，确定试验压力为 5kPa~20kPa，温度 40℃ ~70℃。

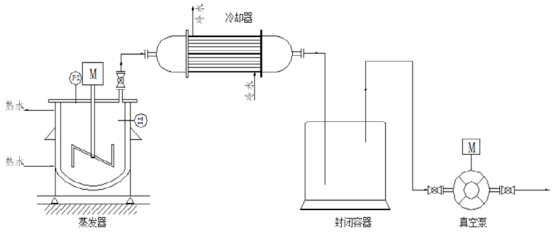

图 1 减压蒸发试验的流程

2.2 原液粘度分析

将取得的原液样品 A、B、C、D 放置在恒温槽内，分别在 20℃、30℃、40℃、50℃、60℃恒温 2h 后，用博力飞粘度计 5# 转子 50rpm 测试粘度，见图 2。由图可见，原液粘度随温度的增加而增加；B 样、C 样抽酸量 Mx/M ≤ 30%，当温度≥ 40℃时，粘度变化不大；D 样的抽酸量 Mx/M 达到 37%，原液粘度增加明显，特别是当温度＜ 40℃后，粘度大幅增加。主要原因是：一方面原液粘度随温度降低而增加；另一方面，当抽酸量 Mx/M 达到 37% 时，原液中醋酸纤维素固含量增加约 59%，造成原液粘度大幅增加。

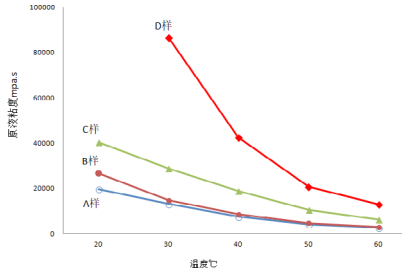

图 2 原液样品粘度 单位：MPa.s

2.3 醋酸纤维素样品分析

分析得到醋片样 1 和样 2 的特性粘度分别为 1.398 和 1.395；结合酸含量分别为 55.5% 和 55.2%。两个样品的特性粘度无明显变化；但醋片样 2 结合酸有降低，主要原因是试验设备的蒸发面积小等因素，蒸发速度慢，耗时长，醋酸纤维素在原液中继续水解，结合酸含量降低。通过增加蒸发表面积、提高传质系数等，可以减少时间和降低温度，减少醋片结合酸的降低。

2.4 醋酸 / 水溶液分析

由于减压蒸发出的醋酸中含有水，为了方便比较，所以用新鲜的冰醋酸配制相近浓度的醋酸 / 水溶液作为空白样，对比测试，见表 1。由表可见，减压蒸发出的醋酸 / 水溶液的分析测试结果与配制的 85% 醋酸溶液（质量浓度）相比，色度（铂 – 钴色度）较高，呈偏黄色，可能与蒸发出的醋酸 / 水溶液中铁离子含量偏高有关，主要因为试验设备、连接管线都是第一次使用，有残留的铁离子引起的。虽然高锰酸钾变色时间、蒸发残渣相比空白样略差，但都在《GB/T1628–2008 工业用冰乙酸》要求的冰乙酸合格品范围内。

表 1 醋酸 / 水溶液样分析结果

样品	浓度	高锰酸钾（时间）	铂 - 钴色（度）	蒸发残渣 (ppm)	铁离子 (ppm)
蒸发醋酸 / 水溶液	86%	7min	28	126	3.3
新鲜冰醋酸 / 水溶液	85%	15min	16	100	0.5
冰醋酸合格品	98.50%	未要求	≤ 30	≤ 300	≤ 4
冰醋酸一等品	99.50%	≥ 5min	≤ 20	≤ 200	≤ 2

3 结论

①通过试验表明，在压强 5kPa~20kPa，温度 40℃ ~70℃条件下，通过减压蒸发浓缩技术，可以蒸发出醋酸纤维素原液中的醋酸 / 水溶液；②试验前后醋片的特性粘度和结合酸分析结果表明：试验前后特性粘度无明显变化，醋化值略有降低，主要是由于醋酸纤维素的水解造成的。因此，需要尽量缩短处理时间，降低温度。除合适的真空度和温度外，蒸发器结构也是提高效率的关键。更大的蒸发面积、均匀的物料分布等能提高蒸发效率，能更容易从原液中蒸发出醋酸 / 水溶液；③分析减压蒸发出的醋酸 / 水溶液结果表明：蒸发出的醋酸 / 水溶液的各项指标，与新鲜冰醋酸配制的相近浓度对比溶液接近，可循环使用，浓度与原液中醋酸和水的两项浓度接近。

参考文献：

[1] Paul Rustemeyer,Shiro Saka,Hans (eds.).Cellulose Acetates:Properties and Applications(C). Heidelberg(Germany):WILEY-VCH verlag GmbH&Co. KGaA,Weinheim,2004.

[2] US 3767642 Kenneth C.Campbell et al.[1973] Celanese Corporation(P).

[3] US 5928613 Mitsuru Yamanshita,Himeji.[1999] Daicel Chemical Industries,Ltd(P).

[4] 王志良 . 真空预浓缩蒸发工艺在尿素装置蒸发系统中的应用 [J]. 小氮肥 ,2014:42-10.

[5] 李入林 , 赵龙涛，张凌，张伏生 . 化工原理 [M]. 长沙：国防科技大学出版社 ,2009(3).