

# 国外聚氯乙烯概况

上海燎原化工厂

TA17

上海科学技术情报研究所

## 前 言

聚氯乙烯是三十年代出现的品种，经过几十年的生产和改进，目前已成为最大的塑料品种之一。近年来，世界各国都以较大的力量进行研究，并不断取得进展。

为了配合我国聚氯乙烯工业赶超世界先进水平的需要，我们查阅了近三年来国外有关聚氯乙烯方面的资料，在此基础上，按照毛主席关于“洋为中用”的教导，整理汇编了《国外聚氯乙烯概况》。本书着重介绍目前国外聚氯乙烯单体生产的各种工艺路线和研究动向，氯乙烯聚合以及聚氯乙烯改性。

遵照毛主席“独立自主、自力更生”的伟大教导，对外国的东西要批判地吸收，因此本书仅供同志们工作中参考。由于我们学习马列、毛主席著作不够，水平有限，漏误之处希批评指正。

上海燎原化工厂

1972.10

# 目 录

|         |       |
|---------|-------|
| 一、概 况   | ( 1 ) |
| 二、氯乙烯单体 | ( 9 ) |
| 三、聚 合   | (41)  |
| 四、改 性   | (52)  |
| 五、其 他   | (58)  |

## 概 况

聚氯乙烯工业近来已有巨大的发展。它是三十年代出现的品种,随着聚烯烃的发展,1966年起其产量退居世界第二位。但因其性能优良,价格低廉,同时原料来源广,所以仍然得到世界各国的普遍重视。

1835年法国人 Regnault 发现了聚氯乙烯的单体氯乙烯,并于1838年观察到聚氯乙烯的聚合物,认为是聚氯乙烯发展的开端。1920年,美国 Carbide Carbon Chemical (C.C.C.) 和 Du Pont 等公司,开始提出氯乙烯专利的申请。1931年德国的 IG 公司开始用乳液聚合法进行工业生产,并发售“Igelit”牌号的商晶。1933年美国的 Bakelite 公司,兴建溶液聚合工厂,产品牌号是“Vinylite”。1943年美国 and 德国分别用悬浮和乳液方法生产聚氯乙烯,年产量达37,000吨。

日本从1935年起对聚氯乙烯加以注意,日本窒素公司1937年开始研究,1940年采用乳液聚合法,能力为3吨/月的工厂开始运转,商品牌号为“Nippolite”。1944年生产能力达到116吨/年。1951年三菱孟三都公司向美国 Monsanto 公司输入悬浮聚合法的技术,开始生产聚氯乙烯。1952年日本奇虹公司以相同方式向 Goodrich 公司输入悬浮聚合技术,也开始生产。从而开始了乳液聚合向悬浮聚合的蜕变。1953年,除若干特殊品种以外,已全部采用悬浮聚合法。

由于石油化学工业的发展,给氯乙烯工业以很大的影响。原来由碳化钙-乙炔为原料制备氯乙烯的,而现已开始向石油乙炔或乙炔制备氯乙烯转变。在氧氯化法工业化以后,又进一步

促成了氯乙烯单体生产的飞速发展。目前世界各国的新建装置，均以石油乙烯为原料，并几乎全部以氧氯化法为基础，同时采用有效措施对小厂进行改造。

例如日本，聚氯乙烯的生产，五十年代基本以电石乙炔为原料，六十年代逐步转向石油化工，1964年以石油系为原料的占8%，1969年增至56%，1971年达96%以上。生产方法也逐步向氧氯化法演变。

另外，在初期作为氯乙烯原料的氯，具有苛性钠副产物利用的性质，现在，由于聚氯乙烯生产的巨大增长，因而氯气已取得主导地位，副产苛性钠的供需平衡反成问题，于是氯的来源问题便日趋成为重要课题。所以就目前而论，与其说聚氯乙烯的制造技术，还不如说是氯气的供应和所谓与石油化工联合企业的联系。

关于聚合物的生产方面，目前研究的重点是放在生产率的提高和稳定质量（包括提高质量）两个方面。提高生产率问题，分为提高现有聚合釜和通过聚合釜的大型化，以及进一步研究用电子计算机来控制反应，或实现连续化以达到目的。据说西德的Huls和日本千叶县新建的聚氯乙烯工厂已开始采用D.D.C系统，即直接数字控制系统<sup>[1]</sup>。

从聚合物品种来看，悬浮聚合的均聚物，总是占绝对优势。美国80%以上是悬浮均聚物<sup>[27]</sup>，日本为95%。虽然种种改性剂和改性树脂已相继问世，但其产量还是相当微小。目前的重点仍专门放在均聚物本身的粉状特性和热稳定性的改良等方面。

随着聚氯乙烯生产的高速化，装置大型化和操作自动化的发展，在其前进道路上呈现了两个严峻的问题：废旧料的处理和食品卫生。倘若这些问题一旦彻底解决，那末聚氯乙烯的前景必然更加瑰丽。

世界上某些主要国家的聚氯乙烯产量和生产能力情况见表1~18。

表1 聚氯乙烯的世界产量<sup>[50,57]</sup> (万吨)

| 年 份 | 1963/5 | 1969 | 1970 | 1975* | 1980* |
|-----|--------|------|------|-------|-------|
| 产 量 | 270    | 550  | 605  | 1132  | 1960  |

\* 预计产量

表2 某些国家聚氯乙烯的生产能力<sup>[51]</sup> (万吨)

| 国 家      | 1970 年  | 1971 年 | 1972 年 |
|----------|---------|--------|--------|
| 比 利 时    | 15      | 17.5   | 21     |
| 荷 兰      | 7       | 8      | 23.5   |
| 法 国      | 55      | 66     | 70     |
| 德意志联邦共和国 | 97      | 110    | 131.5  |
| 意 大 利    | 70      | 73     | 81     |
| 英 国      | 50      | 50     | 51.5   |
| 日 本      | 155     | 157    | 200    |
| 芬 兰      |         | 3.0    | 5.0    |
| 希 腊      | 1.8     | 1.8    |        |
| 土 耳 其    | 2.8     | 2.8    | 12.0   |
| 匈 牙 利    | 1.2     |        | 12     |
| 苏 联      | 30      |        | 65     |
| 捷 克      | 4.0     | 11.5   | 27.0   |
| 保 加 利 亚  | 3.4     |        | 13.0   |
| 德意志民主共和国 | 18      |        | 20.5   |
| 罗 马 尼 亚  | 9.2     |        | 9.2    |
| 南 斯 拉 夫  | 3.0~3.6 |        | 8.0    |
| 美 国      | 223     | 240    | 250    |

表3 美国聚氯乙烯的产量<sup>[51]</sup> (万吨)

| 年 份 | 1960 | 1965    | 1970 | 1971  | 1975     | 1980     |
|-----|------|---------|------|-------|----------|----------|
| 产 量 | 45.0 | 90.0(约) | 145  | 152.0 | 225.0(约) | 315.0(约) |

表 4 美国各公司 1971 年聚氯乙烯生产能力<sup>[59]</sup> (万吨)

| 公 司 名 称                      | 生产能力  | 公 司 名 称                 | 生产能力 |
|------------------------------|-------|-------------------------|------|
| B. F. Goodrich Chemical      | 29.54 | Hooker Chemical         | 7.95 |
| Union Carbide Corporation    | 10.46 | Ethyl Corporation       | 6.81 |
| Temeco Chemicals             | 11.82 | Monsants                | 6.81 |
| Diamond Shamrock Corporation | 11.36 | Thompson Plastics       | 6.81 |
| Borden Chemical              | 10.92 | Stouffer Chemical       | 6.35 |
| Firestone                    | 10.92 | Unirayal                | 5.90 |
| Conoco Plastics              | 10.22 | Air Products            | 5.45 |
| Allied Chemical              | 9.06  | Pantasate Company       | 5.45 |
| American Chemical            | 9.06  | General Tire            | 4.53 |
| Goodyear                     | 8.15  | Keysor Chemical         | 3.73 |
|                              |       | Exambia Chemical        | 2.28 |
|                              |       | Great American Chemical | 1.81 |

表 5 日本聚氯乙烯生产量<sup>[45,46]</sup> (万吨)

| 年 份 | 1965  | 1966  | 1967  | 1968  | 1969   | 1970   | 1971  | 1972   |
|-----|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|
| 产 量 | 48.30 | 48.54 | 69.80 | 94.18 | 104.67 | 116.10 | 100.0 | 129(约) |

表 6 日本各公司聚氯乙烯生产能力<sup>[46]</sup> (万吨)

| 公 司 名 称 | 生 产 能 力<br>(1971) | 公 司 名 称   | 生 产 能 力<br>(1971) |
|---------|-------------------|-----------|-------------------|
| 电 气 化 学 | 7.49              | 日 本 碳 化 物 | 11.6              |
| 群 马 化 学 | 7.49              | 日 新 化 学   | 8.32              |
| 东 亚 合 成 | 7.49              | 倍 越 化 学   | 12.5              |
| 钟 洲 化 学 | 15.69             | 窒 素       | 11.94             |
| 吴 羽 化 学 | 11.96             | 住 友 化 学   | 10.29             |
| 三井东压化学  | 10.25             | 铁 兴 社     | 9.06              |
| 三菱孟山都化成 | 10.82             | 德 山 积 水   | 4.31              |
| 日 本 瑞 翁 | 16.80             | 合 计       | 156.0             |

表 7 日本各类聚氯乙烯树脂的实际生产量<sup>[46]</sup> (吨)

|         | 1966    | 1967    | 1968    | 1969    | 1970      |
|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| 均 聚 物   | 446,688 | 654,142 | 893,059 | 991,280 | 1,097,233 |
| 共 聚 物   | 28,336  | 32,281  | 32,587  | 32,289  | 35,390    |
| 糊 状 树 脂 | 10,462  | 11,544  | 16,192  | 23,526  | 28,150    |

表 8 日本以不同方法生产聚氯乙烯的预计产量<sup>[46]</sup> (万吨)

| 方 法     | 1970 | 1971  | 1972  | 1973  | 1974  | 1975  |
|---------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 电 石 法   | 33   | 5.0   |       |       |       |       |
| 石 脑 油 法 | 15   | 19.0  | 22.0  | 24    | 26    | 30    |
| 氧 氯 化 法 | 77.6 | 113.0 | 129.9 | 141.0 | 153.9 | 165.6 |

表 9 英国聚氯乙烯的产量和生产能力<sup>[52]</sup> (万吨)

|         | 1970 | 1971 | 增长百分比(%) |
|---------|------|------|----------|
| 产 量     | 31.0 | 33.5 | 8        |
| 输 出     | 44.0 | 51.0 | + 16     |
| 输 入     | 77.0 | 79.0 | + 2.6    |
| 消 费 量   | 33.2 | 35.5 | + 7      |
| 生 产 能 力 | 46.0 | 50.5 | + 10     |

表 10 英国各公司聚氯乙烯的生产能力<sup>[52]</sup> (万吨)

|                     | 1970 年 底 | 1971 年 底 |
|---------------------|----------|----------|
| BXL                 | 14       | 17       |
| BP [Chemicals (UK)] | 14.1     | 18.5*    |
| ICI                 | 20.0     | 27.0     |
| Vinatex             | 50       | 50       |

\* 1972 年增至 23.0 万吨



表 11 意大利聚氯乙烯的生产量<sup>[58]</sup>(万吨)

| 年 份 | 1965 | 1966 | 1967 | 1968 | 1969 | 1970 |
|-----|------|------|------|------|------|------|
| 产 量 | 32.0 | 35.0 | 39.5 | 43.0 | 41.0 | 43.0 |

表 12 意大利各厂 1971 年(初)聚氯乙烯的生产能力(万吨)

| 公 司 名 称         | 能 力  | 扩 建 后 能 力   |
|-----------------|------|-------------|
| Montedison      | 35.0 | 44.0 (1972) |
| Solvic          | 5.0  | 6.0 (1972)  |
| Pozzi           | 5.0  | 5.0         |
| Rumianca        | 5.0  |             |
| ANIC            | 5.0  | 10.0 (1971) |
| SIR (Polisarda) | 3.0  | 10.0 (1972) |
|                 | 58.0 | 80.0 (1972) |

表 13 西德聚氯乙烯的生产量<sup>[58,59]</sup>(万吨)

| 年 份 | 1966 | 1967 | 1968 | 1969 | 1970 | 1971  |
|-----|------|------|------|------|------|-------|
| 产 量 | 41.0 | 48.7 | 62.3 | 73.2 | 77.7 | 85.5* |

\* 1971 年生产能力 97.0 万吨

表 14 西德各厂聚氯乙烯的生产能力(万吨)

| 公 司 名 称       | 1972 年(初)     | 扩建后生产能力       |
|---------------|---------------|---------------|
| Hüls          | 32.0          | 35.0 (1973 年) |
| Hoechst       | 16.0 (1971 年) | 25.0 (1972 年) |
| BASF          | 12.5          | 30.0 (1975 年) |
| Solvag        | 10.0          | 12.5          |
| Dynamit Nobel | 5.5           | 14.0 (1972 年) |
| Wacker Chemie | 25.0          | 7.5 (1972 年)  |
| Lonza         | 5.0           | 26.5 (1973 年) |
|               |               | 5.0           |

表 15 法国聚氯乙烯的生产量<sup>[54]</sup>(万吨)

| 年 份 | 1961  | 1962  | 1963  | 1964  | 1965  | 1966  | 1967  | 1968  | 1969  | 1970  | 1971 |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 产 量 | 11.94 | 13.62 | 17.25 | 20.08 | 21.34 | 23.54 | 25.52 | 28.07 | 36.94 | 41.21 | 45.5 |

表 16 法国各公司 1972 年(初)聚氯乙烯的生产能力<sup>[58,64]</sup>(万吨)

| 公 司                | 1972 年 初 | 扩建后生产能力           |
|--------------------|----------|-------------------|
| Rhône-Progil       | 25.0     | 1972 年底达 34.0     |
| Solvic             | 20.0     | 1972 年底 25.0      |
| Aquiloine-Organico | 3.0      | 1972 底~1973 年 6.0 |
| CdF Climie Carling |          | 1973 年 6.0        |
| Plastimer          | 6.0      | 1972 年内 8.0       |

### 氯 乙 烯 的 价 格

美国<sup>[57]</sup>: 1952~1968 年从 297 美元降至 88 美元/吨。

1968~1969 又提升到 100 美元/吨。Goodrich 公司, 1969 年 2 月 1 日起, 提升为 106 美元/吨。预计 1975~1980 年氯乙烯价格可能为 70~90 美元/吨。

日本<sup>[48]</sup>: 1971 年为 45000 日元/吨。曾一度下降为 30000 日元/吨。

表 17 聚氯乙烯价格<sup>[46,57]</sup>美元/吨

|       | 1966  | 1967 | 1968 | 1969 | 1970 | 1971   |
|-------|-------|------|------|------|------|--------|
| 美 国   |       |      |      |      | 209  |        |
| 西 德   | 176.4 | 172  | 172  | 172  |      |        |
| 意 大 利 | 176.4 | 172  | 172  | 172  |      |        |
| 法 国   |       | 184  | 185  | 167  |      |        |
| 日 本   |       |      |      |      |      | 70~75* |

• 70~75 日元/公斤, 曾一度下降为 50 日元/公斤

表 18 各种氯乙烯(单体)消耗定额比较表\* 单位:公斤/吨

| 项 目      | 电 石<br>乙炔法 | 联 合 法 | EDC法*** | 氧氯化法 | 吴 羽<br>烯炔法 | trascant**法 |
|----------|------------|-------|---------|------|------------|-------------|
| 电 石      | 1368       | 650   |         |      |            |             |
| 乙 烯      |            | 230   | 500     | 480  |            |             |
| 石 脑 油    |            |       |         |      | 900        |             |
| 原 油      |            |       |         |      |            | 600         |
| 乙 烷      |            |       |         |      |            |             |
| 氯气(100%) | 600        | 600   | 1320    | 620  | 620        | 580         |

\* 根据《化学工业》1970, Vol. 21, No. 10, p.48 之表换算而得

\*\* 根据《European Chemical News》1971, Vol. 19, No. 470, p.28 之表 1 中“trascant”法数值换算而得

\*\*\* EDC 法数字是根据《Извест. Магом》1970, No. 8, p.61~68 之表换算而得

## 氯乙烯单体

近 15 年来国外氯乙烯生产发展得很快,不断扩大氯乙烯单体的生产规模,尤其乙烯氧氯化法工业化之后,又进一步促使了这种发展趋势。美国六十年代中期装置的平均生产能力为 7.0 万吨/年,而现阶段引入的成套装置的生产能力为 22.5~31.5 万吨/年<sup>[3]</sup>。Dow Chemical 公司在得克萨斯州的 Oysten Creek 装置的生产能力达 36 万吨/年<sup>[3]</sup>。由于大型装置的引入和关闭一系列小型装置,在氯乙烯生产中引起了较大的变化,第一装置数量减少的同时,生产能力大大地增加。1968 年初在美国有 18 个装置,平均生产能力 7.2 万吨/年,而三年之后只有 14 个装置,平均生产能力 16.0 万吨/年。第二改变了生产方法的比例。近年来引入的装置全部利用氧氯化法,关闭了利用联合法和乙炔加成氯化氢方法的生产厂。美国各种合成氯乙烯方法的演变情况如下:乙炔(包括天然气、炼厂气)加成氯化氢方法从 28% 减少至 11%,联合法从 25% 降至 6%,乙烯氧氯化法则从 47% 增至 83%。1970 年电石乙炔生产氯乙烯方法不再采用。第三随着生产能力的增加,从 9 万吨/年到 27 万吨/年,氯乙烯的售价从 118 美元/吨降低到 106 美元/吨。英国 ICI 建成规模为 15 万吨/年的车间,现已生产。同时关闭了乙炔法的装置。英国石油化学公司正在新建能力为 26 万吨/年的装置。其它国家亦在建造大型装置,规模均在 10 万吨/年以上。日本 Geon 公司装置生产能力达 16.0 吨/年<sup>[40]</sup>。

从原料看,五十年代基本上以电石乙炔为基础,日本就是典型例子,但是六十年代则逐步向石油化学方面发展,新建装置

均以石油乙烯为原料。日本 1971 年电石乙炔生产氯乙烯仅占 3.7%，预计 1972 年全部转向以石油乙烯和乙炔为原料<sup>[46]</sup>。在美国 1967 年的氯乙烯生产装置中，电石乙炔占 22%，裂解气乙炔占 11%。1971 年电石乙炔装置全部关闭，裂解气乙炔装置仅有二个厂<sup>[2]</sup>。因为不论电石炉怎样改进，亦不可能使电石乙炔的成本与石油乙烯或其他方法所得乙炔的成本相比，所以说使用电石乙炔路线认为是过去的事了。

加成氯化氢装置的生产能力是有限的，因为乙炔的生产能力按可靠的见解不能超过 4.5 万吨/年<sup>[2]</sup>，而乙烯氯化制备氯乙烯，随着生产能力的增长，废氯化氢的利用问题便复杂化。倘若采用氧氯化方法，那末类似的问题就不存在，并能进一步改善经济指标。

另外在单体制造方面尚引人注目的是吴羽化学公司，从原油用高温水蒸气裂解，直接提取乙烯和乙炔，可不经分离直接导入转化器。该法于 1970 年 10 月份开始正式使用<sup>[46]</sup>。

最近美国 Lummus 公司和 Armstrong Cork 公司提出，从乙烷生产氯乙烯（单体）的新过程，取名叫“transcat”法。新方法的特点是采用廉价的乙烷，成本低，无副产物<sup>[5,48]</sup>。本法尚处于试验阶段，但对于开拓新原料，降低氯乙烯成本颇有意义。

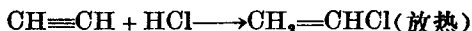
## 一、氯乙烯单体生产的 各种路线

现在国外氯乙烯生产的工艺路线，总的来说有这样几种：乙炔法、联合法（乙烯和乙炔并用）、二氯乙烷法（乙烯法）、乙烯氧氯化法、烯炔法（吴羽混合法）和其他新方法等。

生产氯乙烯采用的原料,目前基本上均以石油乙烯、乙炔和天然气乙烷等为原料。电石乙炔在新建厂中已不再采用。

## 1. 以乙炔为原料制备氯乙烯

乙炔与氯化氢加成反应,是制备氯乙烯的最简单的方法,但是,目前则以高温分解烃类所得之乙炔来代替电石乙炔。当分离  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和含 P、As 化合物之后的乙炔,以氯化汞为催化剂,在气相中与微过量的氯化氢进行反应:



反应温度为  $160\sim 250^\circ\text{C}$  [6]\*, 温度高于  $250^\circ\text{C}$  氯乙烯易分解。反应器中需有冷冻剂循环。从反应器中出来的气流除去微量  $\text{HCl}$  之后,经冷却凝聚,在第一塔蒸馏,析出粗原料,经第二塔蒸馏之后得到的单体,即为成品。

本法历史悠久,是最早工业化的方法,工艺流程简单,易于掌握,能量消耗少,副反应少,因此产品纯度高。然而原料成本高,即使采用石油或天然气裂解所得之乙炔,其成本亦仍然较高。当然在一定条件下,如电力资源丰富,该法尚有考虑之余地。据称[7],假使电石成本能降至 14.5 日元/公斤,氯乙烯成本便可降为 43.5 日元/公斤,那末,电石法目前还可以和其他方法竞争一下。不过从总的发展趋向看,随着石油化工的发展,终将被其他方法所取代。

在乙炔制造方面,日本的电石产生乙炔有干法和湿法二种,其比较如下表[8]:

---

\* 一般是  $130\sim 180^\circ\text{C}$ , 大于  $180^\circ\text{C}$  时  $\text{HgCl}_2$  易于升华(编者注)

| 干 法                   | 湿 法                                      |
|-----------------------|------------------------------------------|
| 1. 使用粉状电石 $\phi 3$ 毫米 | 1. 使用块状电石 $\phi 30 \sim 50 \times 70$ 毫米 |
| 2. 电石渣为粉状, 可做水泥       | 2. 电石渣为浆状, 30% 左右水悬浮液                    |
| 3. 电石渣不利用, 需用水冲稀之后排去  | 3. 可中和酸性土壤的酸法                            |
| 4. 设备费用高              | 4. 设备费用低, 电石渣占地面积大                       |

表 1 日本窒素公司水俣工厂生产一吨氯乙烯的消耗定额<sup>[9]</sup>

| 名 称                              | 指 标                   | 名 称   | 指 标                      |
|----------------------------------|-----------------------|-------|--------------------------|
| 乙 炔                              | 385 米 <sup>3</sup>    | 冷 却 水 | 175 米 <sup>3</sup> (27℃) |
| 触 媒<br>(HgCl <sub>2</sub> + 活性炭) | 1 公斤                  | 冷 动 量 | 75000 大卡                 |
| 蒸 汽                              | 50 "                  | 动 力   | 130 瓩小时                  |
| N <sub>2</sub>                   | 50 米 <sup>3</sup> /小时 | 甲 苯   | 0.2 公斤                   |
| 苯 酚<br>(与 VC 重量之比)               | 20~30 ppm             | HCl   | 600 公斤 (100%)            |
| NaOH                             | 5 公斤 (100%)           |       |                          |

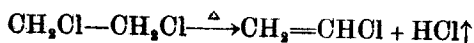
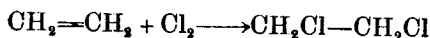
该公司的反应转化率达 98%, HCl 与乙炔克分子比为 1.04:1。

西德 BASF 报道, 以甲烷为原料来制备乙炔, 但裂解气含 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 所以成本难以降低, 未能工业化。用石脑油为原料制备乙炔的有: Wulff 法, Hoechst 法, SBA 法和日本吴羽火焰裂解法。从生成的乙烯、乙炔混合气体中, 便可分离出乙炔。

## 2. 以乙烯为原料制备氯乙烯

### (1) 乙烯法(二氯乙烷法)

以乙烯为原料制备氯乙烯的一般原则, 必须制备对称的二氯乙烷(EDC), 然后 EDC 热解脱氯化氢:



乙烯是从石油炼厂气或原油，石脑油裂解制得。 $\text{FeCl}_3$ 为催化剂，二氧化硅，氧化铝作载体。原料乙烯的纯度应该在98%以上，并不含乙炔，通常乙烯~氯气之比在1:1至3:1范围之内<sup>[6]</sup>。

乙烯与氯气结合，分气相法和液相法两种：

气相法是气态氯通入含有溴乙烯的贮槽，在氯化塔中得到了与乙烯相混的混合物，氯化塔温度维持在40~50°C，裂解气通入分离冷凝器和溴乙烯液化冷凝器，随之蒸馏二氯乙烷，氯乙烯得率为90%<sup>[6]</sup>。但气相法反应热不易除去，且容易发生爆炸。因此，很少采用。

液相法通常是在含有催化剂的二氯乙烷介质中进行的，二氯乙烷中添加0.5~5%硫酸，以减少腐蚀。反应温度为80~120°C，最好是83.7°C，即二氯乙烷的沸点，生成的二氯乙烷可立即被蒸馏。一般采用常压，倘若压力增加至5个大气压，反应只需几分钟。可用氯化铁为催化剂（为溶剂重量的0.06%），亦可用氯化铜或氯化砷。

二氯乙烷精馏之后，进入高温管式炉中裂解，得到氯乙烯和HCl。压力3~35个大气压，温度控制在400~500°C之间，若温度过高就会生成丁二烯，氯乙炔等副产物，其量虽少，会降低氯乙烯的聚合度<sup>[10]</sup>。另外，若二氯乙烷中混有二氯丙烷，热解时便生成氯甲烷、氯乙烷，结果导致PVC热稳定性差<sup>[11]</sup>。

关于EDC裂解，另有报道<sup>[12]</sup>，以 $\text{FeCl}_3:\text{BaCl}_2:\text{CaCl}_2$ （1:1:1）为催化剂，浮石为载体，裂解温度在400~450°C，并在常压下控制EDC的流速，其转化率可达93~95%。

乙烯法最早是美国Shell Development Netherland公司发展的，取名叫BICM法。用此法生产的有荷兰Shell Netherland Chemical公司，西德BASF公司，墨西哥石油公司，印度



国家有机化学工业公司等<sup>[3]</sup>。

乙烯作为生产氯乙烯的原料,与乙炔比较,如它的副产 HCl 在其他生产中能被有效地利用的话,它的经济指标便可大大提高。在美国采取了氯乙烯和应用于制备四乙基铅的乙烯氯化的联合生产,但是发现这种类似的联合生产法是有限的,因为随着氯乙烯生产规模的扩大,氯化氢难以找到出路。后来由于在“Deacon”装置上使氯化氢氧化为气态氯的方法被利用,从而使本法有所改善<sup>[2]</sup>。

美国 1970 年已几乎没有单独用乙烯法生产氯乙烯的工厂,而是采用氧氯化法与乙烯氯化的老式方法相结合,从而使氯气耗量降低近 2 倍,并省去了析出氯化氢这一步<sup>[2]</sup>。日本和西欧均采用乙烯、乙炔并用,即所谓的联合法,关于这一问题留待后述。

## (2) Dianor 法

本法是意大利的 Oronzio de Nora (米兰) 公司和美国的 Diamond Alkali 公司共同发展的利用稀乙烯的方法,流程见下。

该法特点是投资和生产费用小,工艺简单,用两段丙烷系统代替乙烯系统,取消了传统的分馏装置,而代之以一个吸收/脱乙烷装置及一个脱丁烷/解吸油柱装置,节约 70% 冷冻费及降低 30% 压缩费<sup>[5]</sup>。以乙烯为原料,得到的不仅仅是氯乙烯(单体),还有苯乙烯、乙烯氯化物和其衍生物<sup>[6]</sup>。

目前国外石油化工一般不建设小规模工厂,现在的特点是建造 40 万吨/年以上的乙烯装置。Dianor 法不仅适宜于大厂,而且更适宜于小厂,同时尚可利用烧碱生产时的副产氯气。对技术落后的国家非常适用,因此,引起了发展中国家的注意,如摩洛哥就计划按此法建厂,泰国、巴西、哥伦比亚等对此特别感