

乙烯直接水合法生产乙醇

阴 明 沙 家 骏 编

石 油 化 学 工 业 出 版 社

81.281

219

乙烯直接水合法生产乙醇

阴 明 沙家骏 编

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书叙述了乙烯直接水合法生产乙醇的工艺过程和必要的理论知识。全书共分五章，内容包括乙烯直接水合法生产乙醇与间接水合法生产乙醇的技术经济比较，直接水合理论基础，直接水合的催化剂，直接水合工艺和直接水合过程的控制分析等。书末附有附录和参考文献，附录中载有乙烯直接水合制乙醇的热力学平衡常数、乙烯平衡转化率的计算方法和实验数据的统计分析方法。

本书主要供乙醇生产战线技术人员阅读，也可供广大工人同志参考。

乙烯直接水合法生产乙醇

阴明 沙家骏 编

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $6\frac{1}{2}$

字数 141 千字 印数 1—4400

1976年2月第1版 1976年2月第1次印刷

书号15063·化59 定价0.53元

只限国内发行

前 言

乙醇（就是酒精），是重要的基础化工原料之一。它广泛应用于基本有机原料（如氯乙醇、乙醛、醋酸等）、农药（如各种有机磷杀虫剂、杀螨剂等）以及医药、橡胶、塑料、人造纤维、洗涤剂等有机化工产品的生产，以乙醇为原料的化工产品达200余种之多。乙醇又是一种重要的有机溶剂，大量应用于油漆、染料、医药、油脂、军工等工业生产之中。由于乙醇有着这样广泛的用途，所以近年来乙醇产量不断增长，生产方法不断改进。

生产乙醇最早是采用以农副产品和工业副产物为原料的发酵法。我国是发酵法制酒精的策源地，远在公元前两千多年前的夏商时代，我们的祖先就已开始采用谷物酿酒了。1930年，在美国建成了乙烯硫酸水合法生产乙醇的装置；1948年建成了乙烯直接水合生产乙醇的工厂。在石油化学工业正在迅速发展的今天，合成乙醇原料丰富，是一种较好的生产方法；特别是直接水合法，由于具有流程简单、产品成本较低等优点，近年来发展很快。

建国二十多年来，在中国共产党和伟大领袖毛主席的英明领导下，特别是经过无产阶级文化大革命和批林批孔运动，我国乙醇生产工业得到了很大发展。为了适应这一大好形势的需要，我们在沈阳化工研究院党委的支持下，组织了曾经参加这一工作的同志编写了这本书，供乙醇生产战线技术人员阅读，也可供广大工人同志参考。

本书初稿写成以后，先后经大连制碱所、天津农药厂和

南开大学的有关同志进行了审阅，提出了许多宝贵意见，某些章节做了补充和修改，燃化部石油化工规划设计院也给予了很大帮助，在此一并感谢。

由于我们水平有限，又兼时间仓促，难免还存在缺点错误，请广大读者批评指正。

编者

1974年9月

目 录

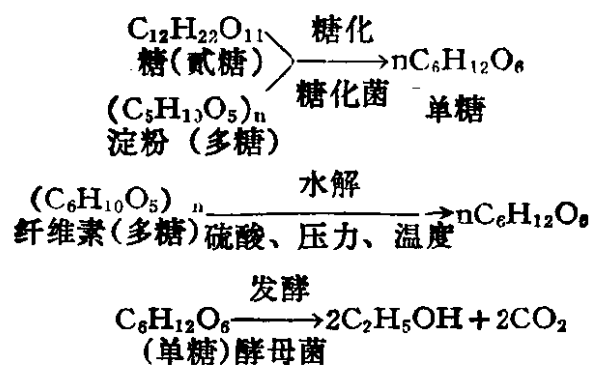
前言

第一章 概述	1
第一节 乙烯水合制酒精发展概况.....	3
第二节 乙烯直接水合和间接水合法技术经济比较.....	8
第二章 乙烯直接水合理论基础	16
第一节 化学热力学.....	16
第二节 反应机理和化学反应动力学.....	26
第三节 乙烯水合的副反应.....	34
第三章 乙烯直接水合的催化剂	37
第一节 直接水合催化剂的选择.....	37
第二节 磷酸/硅藻土催化剂的制备	52
第三节 磷酸/硅藻土催化剂物化性能的测定	63
第四节 催化剂的磷酸浓度和水分压的关系.....	80
第四章 乙烯直接水合工艺	86
第一节 工艺过程分析.....	86
第二节 工艺流程叙述.....	110
第三节 工艺参数选择.....	126
第四节 工艺过程的控制.....	139
第五节 工艺过程的防腐蚀.....	160
第五章 乙烯直接水合过程控制分析	170
第一节 气体分析.....	170
第二节 液体产品分析.....	175
第三节 盐渣含酸量分析.....	184
附录一 热力学平衡常数的计算	187
附录二 乙烯平衡转化率(α)的计算	190
附录三 实验数据的统计分析	191
参考文献	197

第一章 概 述

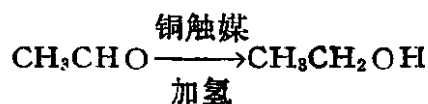
酒精的工业生产方法可以归纳为两大类*,即发酵法和水合法。

发酵法系各种含糖(貳糖)、淀粉(多糖)、纤维素(多缩己糖)的农产品、林产品、工业副产、农业副产及野生植物经水解(即糖化)、发酵过程,使貳糖、多糖转化为单糖并进一步转为酒精的方法。



发酵法是经典的酒精生产方法。一个相当长时期里,它是酒精的主要来源。近30~40年来,由于水合法的出现,这种状况在逐渐扭转。发酵法为水合法所取代的趋势愈来愈明

* 酒精亦可由乙醛加氢制得:



但乙醛系由电石经乙炔水合制得,这样最终得到的酒精成本显著高于水合法。近年来,乙烯直接氧化制乙醛已获成功,乙醛价格大为降低,但由乙醛制酒精显然不如水合法合理。事实上,在国外,主要是通过酒精氧化制乙醛^(2,3),而不是相反,故该法缺少工业化意义。

显。其原因在于：以米、麦、薯类农产品为原料的发酵法，要消耗大量的粮食（每吨酒精约需4吨谷物或12吨马铃薯），且成本亦高，故已逐步被淘汰。而木材水解发酵法投资大、成本高。除少数林产资源丰富的国家可以结合木材加工工业相应发展外，在一般国家没有发展的可能。综合利用工业副产物废糖蜜（即制糖渣）、亚硫酸纸浆废液制酒精是一个可为的方法。这一方法至今仍为若干国家所采用。不过制糖、造纸工业本身的规模毕竟是有限的，相应的副产物的数量就不会很多，而且该法的原料消耗量又很大，如每15~20吨纸浆废液才能得到一吨酒精。所以该法最终能提供的酒精量远不能满足各方面对酒精的需要。用农副产品如稻草、稻壳、玉米秆、麦秆、棉秆等以及橡子、葛根、琵琶核、菟丝子等野生植物制酒精亦是可行的。但是依靠这种方法同样不能适应酒精需要量日益增长的形势。尽管农副产品和野生植物为数可观，但真正能够作为生产酒精原料的并不多，它们尚有其他方面的用途。即使全部用来作为酒精原料，其收集、采集、运输等亦是不易解决的难题。总之，发酵法由于受到原料来源和产品成本的局限，不可能有较大的发展，故这种方法已不适应大规模制备酒精的要求。

水合法系以乙烯和水为原料，通过加成反应而制得酒精的方法。由于石油工业、石油化学工业、天然气开发和加工工业的发展，开辟了乙烯气的巨大来源，其原料得到了充分保证。同时该法的技术经济指标亦较先进、合理（见表1—1）^[1]。

可见水合法取代发酵法是酒精生产发展的必然结果。

乙烯水合可以通过两个途径实现，即经媒介物间接水合和直接催化水合，两种水合方法均已在工业生产中得以实

表 1—1 发酵法与水合法技术经济比较结果

生 产 方 法	发 酵 法		水 合 法
	谷 物 发 酵	木 材 水 解	
劳动生产率	100	520	5400
产 品 成 本	100	45	20
动 力 消 耗	100	1600	450
基 建 费 用	100	200	40

现。本章将概述二者的发展状况和技术经济比较结果，从中可以看到乙烯直接水合法具有更为广阔的发展前途。

第一节 乙烯水合制酒精发展概况

两种乙烯水合法中，间接水合法的出现早于直接水合法。远在1825年，关于乙烯在硫酸介质存在下，液相水合为酒精的实验结果就已发表^[4,5]。经过一个世纪之后，乙烯用硫酸吸收再经水解制备酒精的方法获得了工业化。

自1930年美国联合碳化物公司(Union Carbide*Co.)首次采用间接水合法生产酒精以来，该法在美国得到了较迅速地发展见表(1—2)^[6]。

间接水合法的迅速发展充分说明了它较发酵法具有显著的优越性。但是，该法生产过程中，硫酸介质对设备表现出强烈的腐蚀性，而且该法要消耗大量的浓硫酸。故自1932年起美国和苏联同时开始了直接水合法的研究。

关于乙烯和水在一定温度下(300~400℃)通过催化剂(氧化铝)可以得到酒精，1923年业已报道^[7]。酒精在固体

* Union Carbide Co. 即 Carbide & Carbon Chem. Co.

表 1—2 美国间接水合法制酒精发展概况

酒精含量：95%

项 目	生产方法	发 酵 法		间 接 水 合 法		酒精总产量 (万吨)
		产 量 (万吨)	所占比重 (%)	产 量 (万吨)	所占比重 (%)	
年 代	1931	23.1	87.0	2.09	7.8	26.6
	1935	25.97	90	2.82	10	28.8
	1940	29.05	75.2	9.75	24.8	38.8
	1948	30.61	57.8	22.30	42	53.0

催化剂存在下的脱水反应约在1900年左右就知道了。乙烯直接水合工业化研究的关键在于寻找有实用价值的催化剂。在较长的时间里不少研究者进行了多种催化剂的评选和相平衡关系的研究^[8~13]，均没有得到满意的结果。此期间的研究工作者伊利斯 (Eliss) 作了一些总结^[14]。

约在1945年，美国壳牌 (Shell) 化学公司发现了磷酸本身可以作为直接水合的催化剂，并将磷酸吸附在粒状硅酸盐 (硅藻土) 载体上，制成了固体催化剂，从而使该公司于1948年在豪斯顿 (Houston) 实现了直接水合法工业化生产，规模为6万吨/年。此后又于1951年在斯科特斯库 (Skotsku) 建成3.5万吨/年的直接法合成酒精厂。

美国壳牌公司乙烯直接水合法制酒精工业化以来，直接水合技术在不断地发展，在催化剂性能和水合工艺方面都有改进提高。例如：五十年代末期，西德威巴化学公司 (Veba-Chemie，即以前的Hibernia-Chemie公司) 在壳牌法基础上，改进了催化剂，发展了威巴直接水合法。六十年代，美国的伊斯曼-柯达 (Eastman Kodak) 公司，在壳牌法基

础上,改进了水合工艺,发展了伊斯曼直接水合法。1972年,美国工业化学公司* (Industrial Chemicals Co.)用自己发展的直接水合法建成 20 万吨/年规模的合成酒精工厂并投入生产。美国工业化学公司的直接水合法亦是在壳牌基础上,改进了工艺和催化剂而建立起来的。

苏联自 1932 年起进行了一些直接水合催化剂研究^[15]。1939年建立了中间试验装置以考察实验室筛选出的磷酸铜和载于活性炭、硅胶上的磷酸催化剂并同时开展水合工艺的研究。中间试验结果表明,上述催化剂或因强度低、寿命短(磷酸铜类成型催化剂),或因强度差(以硅胶为载体的磷酸浸渍催化剂),或因活性低(以活性炭为载体的磷酸浸渍催化剂)均无工业化价值。此后,研究工作因第二次世界大战中断了多年。1949年恢复工作后,同时进行了液体(无机酸)催化剂研究和磷酸浸渍催化剂的载体评选。液体催化剂由于生产能力低(10~15克酒精/升催化剂·小时),而被淘汰;载体的评选结果,确定了合成硅酸铝,并于 1957 年以磷酸-合成硅酸铝催化剂在隆拉托夫、格罗兹内依、乌法、古比雪夫、巴库等地实现了工业化生产。约在六十年代中期,苏联直接水合催化剂亦改成了磷酸-硅藻土。

乙烯直接水合法制酒精自四十年代末期工业化以来,经过20多年的发展,目前已成为酒精生产的主导方法。

直接水合法在各国的发展情况有所不同。1967年,苏联直接水合法酒精的产量已达50万吨左右^[2,16],占合成酒精总产量的75%。苏联重视直接水合法的原因在于:根据苏联的技术经济比较,直接水合酒精的成本要比间接法低15~20%。

* 美国工业化学公司系美国 National Distiller and Chemical 公司的分部,故该法又称美国国家精馏化学公司法。

在美国，自壳牌公司将直接水合法投入工业化生产以来，其产量不断增长，但是直到六十年代中期，直接水合法在酒精生产中仍不占主要地位，而间接水合法的发展超过直接法，尤其是五十年代（表1—3）。

表 1—3 美国酒精生产概况

（1950年～1965年）酒精含量95%

年 代	发 酵 法		间接水合法		直接水合法		酒 精 总 产 量 (万吨)
	产 量 (万吨)	所占比重 (%)	产 量 (万吨)	所占比重 (%)	产 量 (万吨)	所占比重 (%)	
1950	18.50	37.00	27.20	54.50	4.33	8.50	50.0
1955	13.47	20.70	43.80	66.60	8.39	12.70	65.6
1960	7.59	9.15	62.30	75.35	12.80	15.50	82.7
1965	25.05	22.0	70.04	61.6	18.6	16.4	113.69

进入七十年代，直接水合法在美国获得了迅速发展^[17]。除了新建厂采用直接水合法外，某些间接水合法生产厂亦改用了直接法。直接水合法取代间接水合法的趋势已很明显（表1—4）。

英国和西德均在五十年代引进美国壳牌公司技术实现了直接水合法制酒精的工业生产。英国的生产公司是烃化学（British Hydrocarbon Chemicals Ind），规模：7.6万吨/年；西德是石油化学公司（Erdölchemie），规模：6.5万吨/年。五十年代末，西德威巴化学公司发展了自己的直接水合技术，并于五十年代末至七十年代初期，相继建成了三个厂，规模为：2万吨/年（1958年）、5万吨/年（1962年）、25万吨/年（1971年）。英国的石油化学有限公司（British Petroleum Chemicals Ltd）亦于1972年按威巴法建成了

表 1—4 美国合成酒精生产公司

生 产 公 司	六十年代中期		七 十 年 代 初	
	生产方法	生产能力 (万吨/年)	生产方法	生产能力 (万吨/年)
Enjay 化学	间接水合	22.8	间接水合	不 详
联 碳 化 学	间接水合	22.7	不 详	不 详
	间接水合	37.8	直接水合	36.2
壳 牌 化 学	直接水合 (壳牌法)	15.1	直接水合 (壳牌法)	15.1
得克萨斯 伊斯曼	直接水合 (伊斯曼法)	9.5	直接水合 (伊斯曼法)	9.5
美国工业化学公司 (国家精馏化学公司之分部)	间接水合	20.0	直接水合 (工业化 学公司法)	20.0
Publicker Industries	直接水合 (威巴法)	9.5	直接水合 (威巴法)	12.0
Exxon			直接水合	15.0

15万吨/年的生产厂。

日本经技术经济比较之后,亦积极发展直接水合法,1965年,日本合成乙醇公司按壳牌法建设了5万吨/年的直接法工厂,并计划1972~1974扩建和新建共三个厂。据该国统计数据,日本1969年的直接法酒精产量已占酒精总产量的42.6%^[19,20]。日本在引进美国技术的同时,积极进行直接水合技术的研究工作,改进并寻找新的催化剂。

此外,法国、加拿大、捷克斯洛伐克、意大利、丹麦,亦建立了直接水合制酒精工厂^[2,18]。

在我国,间接法制酒精已于五十年代末期工业化。自1962年起我国开展了直接水合法实验室研究工作,在“独立自主,自力更生”伟大方针的指引下,很快评选出性能优良

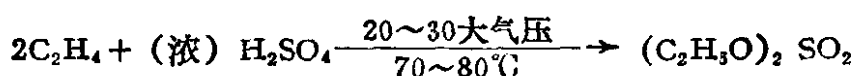
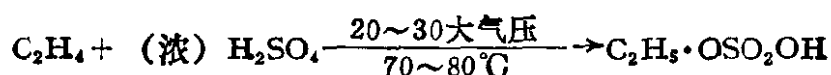
的磷酸/硅藻土催化剂，并在模型装置上完成了水合工艺研究。后来又完成了100吨/年规模的扩大试验，在未补加磷酸的条件下，催化剂活性、选择性和寿命指标均达到了国外先进水平^[21,22]。而后，又进行了催化剂补加磷酸的研究工作，得到了满意的结果^[23]。目前，工业化生产正在迅速发展。

从上述合成酒精发展概况可以看出：乙烯直接水合法制酒精正处于发展时期，而间接水合法已经处于被取代的地位。

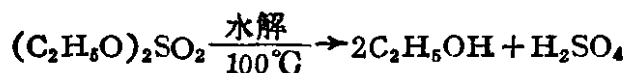
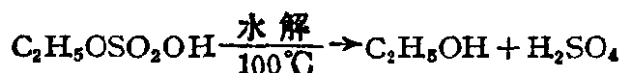
第二节 乙烯直接水合和间接水合法技术经济比较

间接水合系采用硫酸介质，使乙烯和水经二步反应合成为酒精的方法，其反应方程式如下：

第一步乙烯和浓硫酸生成硫酸氢乙酯（乙基硫酸）和硫酸二乙酯：



第二步硫酸氢乙酯、二乙酯水解，重新放出硫酸（稀硫酸）并生成酒精：



硫酸氢乙酯、二乙酯水解过程中伴随有副反应产生，副反应产物为乙醚：



间接水合法又称硫酸法或二步法。

间接水合法工艺流程如图1—1所示。

间接水合法的生产工艺包括下述过程：

1. 乙烯气的吸收；
2. 硫酸吸收液的水解；
3. 粗酒精的精馏；
4. 稀硫酸的处理。

1. 乙烯气的吸收：

乙烯为硫酸所吸收是一个取决于若干参数的复杂过程。一般认为这一过程的进行包括二步，即乙烯分子由气相转入液相；转入液相的乙烯与硫酸进行反应。

乙烯不易溶于游离的硫酸。所以该过程的初始，乙烯气的吸收速率很低。当硫酸中有硫酸氢乙酯生成后，由于乙烯易溶解于该物质，吸收和反应速率加快了。当反应速率增大到一最高值之后，随着吸收液中反应生成物硫酸二乙酯浓度的增加，又复减低。

实践证明，采用高浓度的乙烯和硫酸并使过程在高压下进行对提高乙烯吸收速率是有利的，因为这种条件创造了两种物质分子较好的接触的机会。生产上所选择的乙烯分压为15大气压。在这种条件下乙烯吸收量可达1.2~15克分子乙烯/1克分子硫酸。乙烯分压由原料乙烯浓度和系统压力决定。原料乙烯浓度在45~96%范围内均可采用（除乙烯外，大部分为乙烷，杂质气体应低于1%）故系统压力要相应保持在35~17大气压。硫酸浓度以96%为好，温度以低于80℃为宜。采用更浓的硫酸（98%以上）和80℃以上的反应温度，则大量生成乙烯磺酸 $\begin{pmatrix} \text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2 \end{pmatrix}$ 和羟基乙磺酸 $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 \text{ OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{OH} \end{pmatrix}$ 。

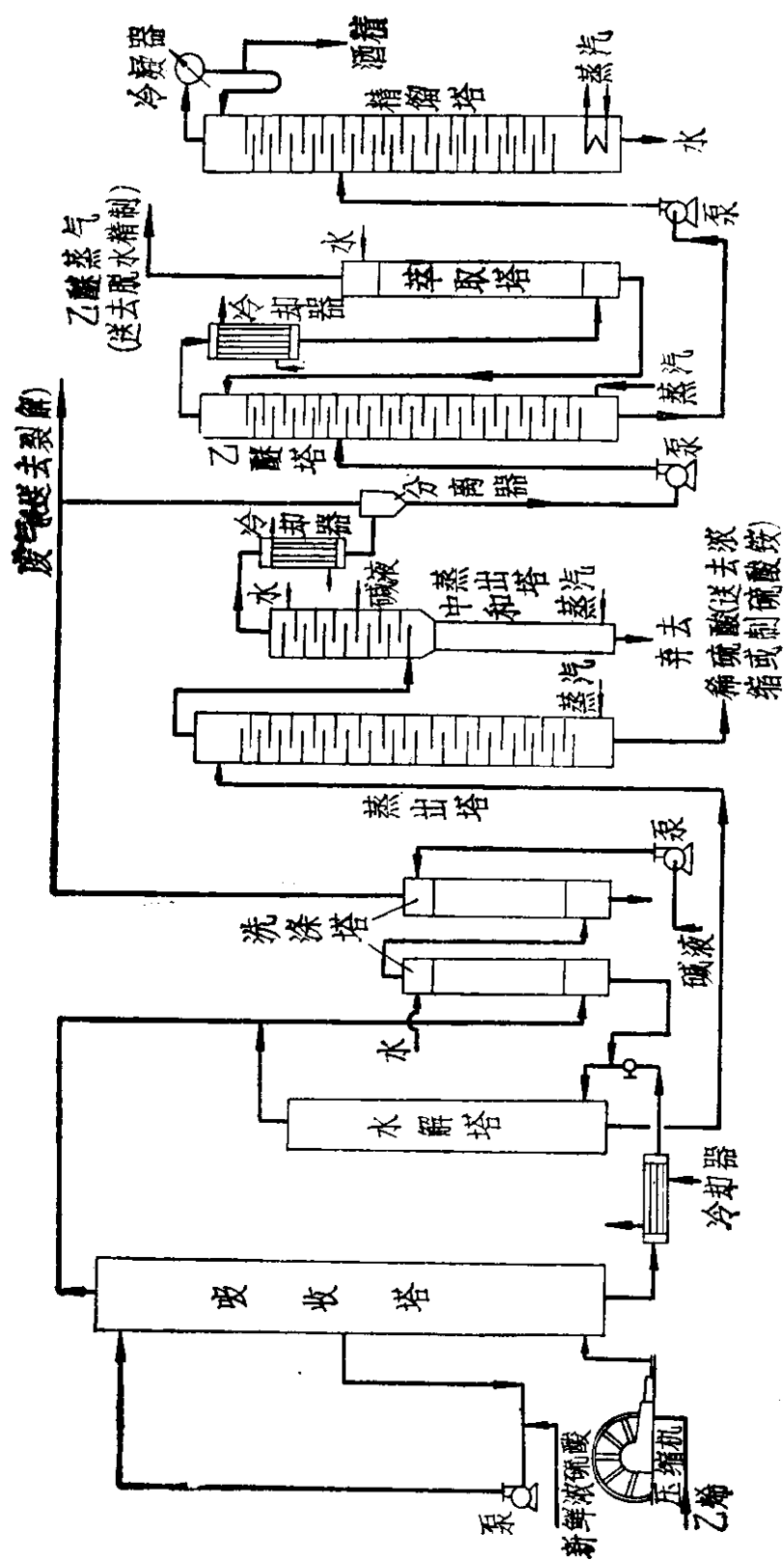


图 1—1 间接水合法制酒精生产工艺流程图

并增加焦油量。此外温度提高，设备的腐蚀率亦相应提高。硫酸浓度低于96%，则吸收速率降低，如96%的硫酸吸收乙烯速率较93%硫酸高75%。为减少稀硫酸的生成量，生产中采用较高的乙烯气与硫酸投料分子比，一般为1.1:1.0。

乙烯吸收的生产过程为：

用压缩机将原料乙烯压至乙烯分压达15大气压，然后应由下部送入吸收塔。吸收塔内用96%的硫酸喷淋，温度保持在70~80℃之间。乙烯由下而上经过各塔板酸液层，由塔顶引出。塔顶引出之尾气含有90%的乙烷和2~4%的乙烯和酸，经中和、洗涤后送至裂解制乙烯。吸收乙烯的硫酸液（含有生成的硫酸氢乙酯和硫酸二乙酯）由塔底引出，冷却至50℃并减压至1公斤/厘米²后，进入水解塔。

2. 吸收液的水解：

吸收液的水解过程的优惠条件是：压力采用1公斤/厘米²，温度为90~100℃，加水量控制指标为使吸收液酸浓度达35~50%。采用更高的压力、温度和酸浓度，可以使水解速度加快，但同时这种条件增加了烷基硫酸酯和醇浓缩、接触的机会，使副反应生成物——乙醚的数量增加了。

水解过程设备腐蚀情况严重，水解塔要衬铅或瓷砖。

水解生产过程是：降温、降压的吸收液与其重量的0.7~1.4倍的水相混合，然后进入水解塔。在塔内进行水解反应。水解塔下部引出的液体含有酒精、硫酸、水和乙醚以及未水解的烷基硫酸酯。此外，其中尚溶有少量的乙烯和乙烷。此液体产物引入蒸出塔上部塔板。该塔下部通入直接蒸汽，使水解过程最后完成并蒸出酒精、乙醚。蒸出塔操作条件为塔釜温度：125℃，塔顶：95℃，压力：0.4~0.5表压。蒸出塔底引出45~47%的硫酸，在分离出反应过程中生成的焦油之