

氯碱化工生产工艺

# 聚氯乙烯及有机氟

分册

上海氯碱化工股份有限公司技工学校

王书芳 白素荣 主编



化学工业出版社

CHINA CHEMICAL INDUSTRY PRESS

81.2331  
127

# 氯碱化工生产工艺

## 聚氯乙烯及有机氟分册

上海氯碱化工股份有限公司技工学校

王书芳 白素荣 主编

化学工业出版社

(京)新登字 039 号

**图书在版编目(CIP)数据**

氯碱化工生产工艺：聚氯乙烯及有机氟分册/王书芳，  
白素荣主编. —北京：化学工业出版社，1995.6

ISBN 7-5025-1483-X

I. 氯… II. ①王… ②白… III. ①氯碱生产-生产工艺  
② 聚氯乙烯-生产-生产工艺③有机氟杀虫剂-生产-生  
产工艺 IV ①TQ114②TQ325.3

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第07780号

---

**出版发行：**化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里3号)

**社长：**俸培宗 **总编辑：**蔡剑秋

**经 销：**新华书店北京发行所

**印 刷：**北京朝阳区东华印刷厂印刷

**装 订：**三河新集装订厂

**版 次：**1995年5月第1版

**印 次：**1995年5月第1次印刷

**开 本：**787×1092 1/16

**印 张：**15

**字 数：**368千字

**印 数：**1—6 000

**定 价：**20.00元

## 序 言

聚氯乙烯是通用塑料之一，其生产量仅次于聚烯烃居第二位，占目前塑料消费量的29%以上。六十年代以来，国内石油化工的快速发展，为聚氯乙烯工业提供了较充足的乙烯资源，促使氯乙烯合成的原料路线从电石乙炔法向乙烯氧氯化法转换。随着新生产工艺和聚合新技术的不断采用，聚氯乙烯产品性能得到改进，市场不断拓宽，从而促进了聚氯乙烯工业的迅猛发展。

有机氟工业是以冷冻剂的应用为起点发展起来的。随着生产设备的改进和生产水平的提高，五十年代起其应用领域已从尖端科技部门，普及到一般工业部门，以及轻工部门等。近年来，生产新技术的应用，需要量的增加，刺激了有机氟工业的不断发展。

上海氯碱化工股份有限公司技工学校编写的《氯碱化工工艺—聚氯乙烯及有机氟分册》，详细介绍了聚氯乙烯生产技术和有机氟生产技术，内容丰富，理论结合实际，具有可读性和实用性。是技工学校和相关生产岗位理想的培训教材，也可作为专业技术人员的参考书籍。热诚期望该书的出版能对专业技术人才的培养起到积极作用。

徐荣一

一九九五年二月

## 出版说明

本书分上下两篇，由聚氯乙烯工艺和有机氟工艺两部分组成。

根据我国聚氯乙烯工业原料路线的改变和发展方向，上篇着重介绍乙烯氧氯化法生产氯乙烯和悬浮聚合的生产技术。此外，还详细介绍了糊状树脂的生产工艺。下篇则着重介绍悬浮法、分散法生产聚四氟乙烯的生产技术及氟致冷剂、氢氟酸的生产技术。

本书宜作为专业生产人员的培训教材，供青年工人和技校学生学习和培训之用。亦可作为专业技术人员的参考资料。为便于读者自学，文字叙述上力求通俗易懂，深入浅出。书中带有“\*”号部分，教师可根据教学要求和学员实际情况进行选择。

参加本书编写工作的有王勤、王书芳、白素荣、陈宇宾、俞跃华、陆伟良、周元境、吴秉轴、丁伟琪、胡伟敏、钱建庆。主编王书芳、白素荣。

俞辛樵、刘春华、吴文雄、陆洪畴、周兴无等对全书进行了审核。

本书编写过程中得到公司各级领导的帮助和支持。

限于编者的学识水平和工作经验，书中错误和不足之处在所难免，敬请读者批评指正，以利今后修订再版。

上海氯碱化工股份有限公司

技工学校

一九九五年二月

## 内 容 提 要

本书由两篇组成。上篇是聚氯乙烯生产工艺,主要包括乙烯氧氯化法生产氯乙烯,电石乙烯法生产氯乙烯,悬浮法生产聚氯乙烯混合法生产糊状树脂,聚氯乙烯的改性聚氯乙烯的安全生产。下篇是有机氟生产工艺,主要包括无水氟化氢的生产工艺,氯氟烷烃的生产工艺,聚四氟乙烯单体的制备、四氟乙烯单体的聚合,有机氟的安全生产等。

本书详细介绍了氯乙烯、聚氯乙烯和有机氟的生产技术、生产工艺、生产设备。内容丰富、理论联系实际,实用性强。

本书可作为专业技术人员的技术参考书,也可作为中专、技校有关专业的教材,也可供生产岗位的工人培训之用。

# 目 录

## 上篇 聚氯乙烯生产工艺

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 结 论                      | 1  |
| 一、聚氯乙烯工业的发展概况            | 1  |
| 二、聚氯乙烯工业在国民经济中的作用        | 1  |
| 三、聚氯乙烯的工业制法              | 2  |
| 第一章 乙烯氧氯化法生产氯乙烯          | 11 |
| 第一节 概述                   | 11 |
| 1.1 原材料、中间体和产品的物化性质和质量指标 | 11 |
| 1.2 乙烯氧氯化法生产原理           | 15 |
| 1.3 氧氯化工艺涉及的化工过程及设备      | 16 |
| 第二节 工艺过程                 | 20 |
| 2.1 直接氯化单元               | 20 |
| 2.2 氧氯化单元                | 22 |
| 2.3 二氯乙烷精制单元             | 25 |
| 2.4 二氯乙烷裂解单元             | 27 |
| 2.5 氯乙烯精制单元              | 30 |
| 2.6 废物处理单元               | 32 |
| 2.7 氯化氢回收单元              | 34 |
| 第三节 主要设备                 | 35 |
| 3.1 直接氯化反应器              | 35 |
| 3.2 氧氯化反应器               | 35 |
| 3.3 裂解炉                  | 36 |
| 3.4 塔                    | 36 |
| 3.5 泵                    | 37 |
| 3.6 气体压缩机                | 38 |
| 第四节 物料和热量衡算              | 39 |
| 4.1 物料衡算                 | 39 |
| 4.2 热量衡算                 | 42 |
| 复习思考题                    | 44 |
| 第二章 电石乙炔法生产氯乙烯           | 45 |
| 第一节 电石法生产乙炔              | 45 |
| 1.1 电石法                  | 45 |
| 1.2 乙炔生产的基本原理            | 45 |
| 1.3 影响因素                 | 46 |

|            |                     |           |
|------------|---------------------|-----------|
| 1.4        | 电石法(湿法)生产乙炔的设备及工艺流程 | 48        |
| 1.5        | 乙炔的性质及用途            | 50        |
| 第二节        | 氯化氢的制备              | 52        |
| 2.1        | 合成法生产氯化氢            | 52        |
| 2.2        | 盐酸脱吸法生产氯化氢          | 54        |
| 2.3        | 副产盐酸脱吸法生产氯化氢        | 55        |
| 2.4        | 氯化氢的主要生产设备          | 56        |
| 第三节        | 氯乙烯制备               | 59        |
| 3.1        | 工艺流程                | 59        |
| 3.2        | 反应原理                | 61        |
| 第四节        | 主要设备                | 64        |
| 4.1        | 列管式换热器              | 64        |
| 4.2        | 水洗泡沫塔               | 65        |
| 4.3        | 压缩机                 | 66        |
| 4.4        | 低沸塔                 | 66        |
| 4.5        | 高沸塔                 | 67        |
| 第五节        | 物料衡算及经济核算           | 67        |
| 5.1        | 经济核算                | 67        |
| 5.2        | 物料衡算                | 69        |
|            | 复习思考题               | 70        |
| <b>第三章</b> | <b>悬浮法生产聚氯乙烯</b>    | <b>71</b> |
| 第一节        | 概述                  | 71        |
| 1.1        | 氯乙烯的聚合方法            | 71        |
| 1.2        | 氯乙烯悬浮聚合过程           | 71        |
| 1.3        | 控制指标及影响因素           | 73        |
| 1.4        | 聚氯乙烯树脂的品种、性能和主要质量指标 | 73        |
| 第二节        | 氯乙烯悬浮聚合原理           | 77        |
| 2.1        | 引发剂                 | 77        |
| 2.2        | 氯乙烯聚合速率             | 80        |
| 2.3        | 聚合釜的传热              | 81        |
| 2.4        | 聚氯乙烯的成粒过程           | 87        |
| 2.5        | 分散剂                 | 89        |
| 第三节        | 氯乙烯悬浮聚合生产工艺         | 94        |
| 3.1        | 原料性质及影响             | 94        |
| 3.2        | 氯乙烯悬浮聚合反应机理         | 97        |
| 3.3        | 工艺流程                | 99        |
| 3.4        | 影响聚氯乙烯颗粒形态的主要因素     | 102       |
| 3.5        | 浆料汽提、离心、干燥原理        | 106       |
| 3.6        | 生产工艺的自动化控制和防粘釜技术    | 109       |
| 3.7        | 现代化大型PVC装置生产工艺简介    | 110       |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 第四节 主要设备               | 114 |
| 4.1 聚合釜                | 114 |
| 4.2 出料槽                | 120 |
| 4.3 汽提塔                | 122 |
| 4.4 混料槽                | 123 |
| 4.5 离心机                | 124 |
| 4.6 干燥器                | 125 |
| 第五节 物料衡算与热量衡算          | 128 |
| 5.1 物料衡算               | 128 |
| 5.2 热量衡算               | 129 |
| 5.3 经济核算               | 131 |
| 5.4 生产中常用工艺计算实例        | 132 |
| 复习思考题                  | 134 |
| <b>第四章 混合法生产糊状树脂</b>   | 136 |
| 第一节 概述                 | 136 |
| 1.1 聚氯乙烯糊树脂的主要生产方法     | 136 |
| 1.2 基本原理               | 138 |
| 1.3 产品的组成、物化性质、质量指标及用途 | 139 |
| 第二节 生产工艺过程             | 141 |
| 2.1 混合法生产工艺            | 141 |
| 2.2 工艺流程               | 142 |
| 2.3 影响技术经济指标的主要因素      | 145 |
| 第三节 主要生产设备             | 148 |
| 3.1 聚合釜                | 148 |
| 3.2 螺旋推进空腔泵            | 148 |
| 3.3 多级泵                | 148 |
| 3.4 研磨机                | 148 |
| 3.5 离心机                | 151 |
| 3.6 雾化器                | 151 |
| 3.7 包装码垛系统             | 152 |
| 第四节 物料衡算及热量衡算          | 153 |
| 4.1 物料衡算               | 153 |
| 4.2 热量衡算               | 153 |
| 复习思考题                  | 155 |
| <b>第五章 聚氯乙烯的改性</b>     | 157 |
| 第一节 氯乙烯的共聚合            | 157 |
| 1.1 氯乙烯-偏氯乙烯共聚         | 157 |
| 1.2 氯乙烯与醋酸乙烯共聚         | 158 |
| 1.3 氯乙烯与丙烯共聚物          | 159 |
| 第二节 聚氯乙烯的掺混树脂          | 160 |

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| 2.1 聚氯乙烯/丙烯酸酯类 (PVC/ACR) .....                | 160 |
| 2.2 聚氯乙烯/乙烯-醋酸乙烯-氯乙烯共聚物 (PVC/EVA-VC) .....    | 160 |
| 2.3 聚氯乙烯/氯化聚乙烯 (PVC/CPE) .....                | 161 |
| 2.4 聚氯乙烯/甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 (PVC/MBS) ..... | 162 |
| <b>第六章 聚氯乙烯的安全生产与环境保护</b> .....               | 164 |
| 第一节 聚氯乙烯厂安全生产特点 .....                         | 164 |
| 第二节 氯乙烯及其聚合的安全技术 .....                        | 165 |
| 2.1 火灾爆炸的危险 .....                             | 165 |
| 2.2 防火防爆安全技术 .....                            | 168 |
| 第三节 毒物对人体的影响及防护知识 .....                       | 170 |
| 3.1 毒物对人体的影响 .....                            | 170 |
| 3.2 氯乙烯的中毒与预防 .....                           | 171 |
| 3.3 乙烯的中毒和预防 .....                            | 172 |
| 3.4 氯气的中毒与预防 .....                            | 172 |
| 3.5 二氯乙烷的中毒和预防 .....                          | 172 |
| 3.6 氯化氢的中毒和预防 .....                           | 173 |
| 3.7 氮气的中毒和预防 .....                            | 173 |
| 第四节 环境保护和三废治理 .....                           | 174 |
| 4.1 环境保护措施 .....                              | 174 |
| 4.2 废水处理 .....                                | 174 |
| 复习思考题 .....                                   | 177 |

## 下篇 有机氟生产工艺

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| <b>绪 论</b> .....        | 178 |
| 1.1 有机氟的发展简史 .....      | 178 |
| 1.2 有机氟材料的基本特性和用途 ..... | 179 |
| <b>第七章 无水氟化氢</b> .....  | 181 |
| 第一节 概述 .....            | 181 |
| 第二节 氢氟酸的生产工艺 .....      | 181 |
| 2.1 氢氟酸生产的工艺流程 .....    | 181 |
| 2.2 国外氢氟酸生产工艺简介 .....   | 183 |
| 2.3 影响氢氟酸生产的因素 .....    | 184 |
| 第三节 反应炉的物料平衡 .....      | 186 |
| 3.1 进入反应炉的物料计算 .....    | 186 |
| 3.2 排出反应炉的物料计算 .....    | 187 |
| 3.3 计算实例 .....          | 188 |
| 第四节 主要生产设各 .....        | 190 |
| 4.1 转炉 .....            | 190 |
| 4.2 脱气塔 .....           | 190 |
| 4.3 精馏塔 .....           | 191 |

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 复习思考题                            | 191 |
| <b>第八章 氟氯烷烃</b>                  | 192 |
| 第一节 概述                           | 192 |
| 1.1 氟氯烷烃及命名                      | 192 |
| 1.2 氟致冷剂的生产方法                    | 192 |
| 1.3 氟致冷剂的重要理化性质及用途               | 192 |
| 第二节 氟致冷剂的生产工艺                    | 194 |
| 2.1 概述                           | 194 |
| 2.2 氟化反应的催化原理                    | 194 |
| 2.3 氟化反应的工艺条件选择                  | 194 |
| 2.4 $\text{F}_{12}$ 的生产工艺流程      | 195 |
| 2.5 $\text{F}_{22}$ 的生产工艺流程      | 196 |
| 2.6 国外生产工艺简介                     | 196 |
| 2.7 影响氟化反应及产品质量的因素               | 197 |
| 2.8 主要生产设备                       | 198 |
| 复习思考题                            | 199 |
| <b>第九章 聚四氟乙烯单体的制备</b>            | 200 |
| 第一节 二氟一氯甲烷的裂解                    | 200 |
| 1.1 二氟一氯甲烷的裂解机理                  | 200 |
| 1.2 影响裂解反应的因素                    | 200 |
| 1.3 二氟一氯甲烷的裂解工艺                  | 202 |
| 1.4 二氟一氯甲烷裂解技术的发展趋势              | 203 |
| 第二节 二氟一氯甲烷裂解气的净化 and 分离          | 204 |
| 2.1 裂解气的特点及组成                    | 204 |
| 2.2 裂解气的净化工艺                     | 204 |
| 2.3 裂解气的分离工艺                     | 206 |
| 2.4 国外 $\text{F}_{22}$ 裂解气分离工艺简介 | 207 |
| 2.5 国外四氟乙烯提纯工艺简介                 | 209 |
| 复习思考题                            | 210 |
| <b>第十章 四氟乙烯单体的聚合</b>             | 211 |
| 第一节 概述                           | 211 |
| 1.1 高分子化合物的基本概念                  | 211 |
| 1.2 聚合反应                         | 212 |
| 1.3 引发剂和引发作用                     | 214 |
| 第二节 悬浮法聚四氟乙烯的生产工艺                | 215 |
| 2.1 四氟乙烯悬浮聚合的反应机理                | 215 |
| 2.2 悬浮聚合的工艺流程                    | 215 |
| 2.3 影响悬浮聚合反应的因素                  | 216 |
| 2.4 悬浮法聚四氟乙烯的捣碎、洗涤和干燥            | 217 |
| 第三节 分散法聚四氟乙烯                     | 218 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 3.1 四氟乙烯分散聚合的反应机理 .....      | 219 |
| 3.2 影响分散聚合反应的因素 .....        | 219 |
| 3.3 分散法聚四氟乙烯的凝聚和干燥 .....     | 220 |
| 第四节 主要生产设备 .....             | 222 |
| 复习思考题 .....                  | 222 |
| <b>第十一章 有机氟的安全生产技术</b> ..... | 223 |
| 第一节 氟及其化合物对人体的影响及防治 .....    | 223 |
| 1.1 氟对人体的影响及防治 .....         | 223 |
| 1.2 有机氟化合物对人体的影响及防治 .....    | 223 |
| 1.3 其他物质对人体的影响及防治 .....      | 225 |
| 第二节 聚四氟乙烯生产中的三废处理 .....      | 226 |
| 2.1 废气处理 .....               | 226 |
| 2.2 废液处理 .....               | 227 |
| 复习思考题 .....                  | 228 |

# 上篇 聚氯乙烯生产工艺

## 绪 论

### 一、聚氯乙烯工业的发展概况

本世纪的30年代到50年代是塑料工业迅速发展的时期。在此期间有许多合成塑料如聚氯乙烯、聚苯乙烯等形成工业化。

自1835年法国化学家V. Regnault首先发现了氯乙烯，于1838年他又观察到聚合物，这就是最早的聚氯乙烯。1872年包曼 (Baumann) 报导了氯乙烯的制备，并观察到在强烈阳光照射后，氯乙烯逐渐变成一种无定形的白色固体物。经历数十年直到1910年德国与美国研究了氯乙烯在紫外线和过氧化物存在下的聚合反应。1916年，Ostromislensky 在进行氯乙烯研究时，也获得氯乙烯聚合物，称之为Cauprene chloride。1920年，德国研究聚氯乙烯已相当活跃。这时美国联碳化学公司与杜邦公司对氯乙烯聚合物的制备发表了专利。这标志着氯乙烯及其聚合物的制造已进入实用技术阶段。1920年，在美国的格豪森 (BURGHAUSAN) 的瓦克(WACKER) 公司制取聚醋酸乙烯，用它与氯乙烯共聚制得一种新材料。该材料易加工，且不再发生分解，因它具有内增塑性，可用作涂料和硬模塑制品，开辟了以内增塑的办法解决了聚氯乙烯的加工。另一方面也为聚氯乙烯从共聚改性作出了开拓性的工作。对聚氯乙烯发展起到积极的推动作用。如于1932年发现聚氯乙烯的低分子增塑剂。英国帝国化学公司于1937年采用高沸点液体如磷酸酯类增塑聚氯乙烯，得到了类似橡胶的物质，从而第一次打破了传统的橡胶市场，成为橡胶材料的代用品。

德国法本公司于1931年采取乳液聚合法生产聚氯乙烯，定名为“伊奇利特”(Igelit)，以后于1933年美国碳化物和碳化学公司系统的“贝克莱特”(BAKELITE)公司等用溶液聚合法建立了小型工厂，商品定名为“维尼”利特(VINYLLITE)。

聚氯乙烯自工业化问世至今，六十多年来仍处不衰之势，占目前塑料消费总量的29%以上。到本世纪末，聚氯乙烯树脂大约以3%的速度增长。这首先是由于新技术不断采用，产品性能亦不断地得到改进，品种及牌号的增加，促进用途及市场的拓宽。其次是制造原料来源广、制造工艺简单，产品质量好。在耐燃性、透明性及耐化学药品性能方面均较其它塑料优异。又它是氯碱行业耗“氯”的大户，对氯碱平衡起着举足轻重的作用。从目前世界主要聚氯乙烯生产国来说，一般耗用量占其总量的20~30%。特别是60年代以来，由于石油化工的发展，为聚氯乙烯工业提供廉价的乙烯资源，引起了人们极大的注意，因而促使氯乙烯合成原料路线的转换和新制法以及聚合技术不断地更新，使聚氯乙烯工业获得迅猛的发展。

从上述期间可看出聚氯乙烯树脂在主要生产国的产量与消费量均有近2%的增长率，而在其余国家和地区均略高于3%。

### 二、聚氯乙烯工业在国民经济中的作用

合成树脂是塑料工业的基本原料，在一定条件下塑制成一定形状的材料，在常温下它的形状不变。是材料工业的重要组成部分。

表 0-1 1992/1997年聚氯乙烯主要生产国与地区的产量与消费情况

(单位 万吨)

| 项 目  | 美 国       | 西 欧       | 日 本       | 其余国家和地区     | 总 计         |
|------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|
| 生产能力 | 521/598.5 | 633.5/667 | 237.5/263 | 962/1020.5  | 2354/2549   |
| 实际产量 | 458.5/537 | 528.5/578 | 198/235   | 656.5/850   | 1841.5/2200 |
| 商 贸  | 53/66.5   | -17/-19   | 18.5/5    | -54.5/-52.5 | 0/0         |
| 实消费量 | 406/471.5 | 540.5/597 | 198/230   | 697/902.5   | 1841.5/2200 |

作为热塑性塑料的原料之一的聚氯乙烯树脂,在世界各国合成树脂的生产、品种及消费上均处领先地位见表0-1。我国也是如此,聚氯乙烯塑料制品居于各树脂及加工制品之首。这主要由于以下原因:

1. 聚氯乙烯塑料制品性能优良,有独特的使用功能; 2. 基础原料资源广,为聚氯乙烯树脂生产发展奠定了物质基础; 3. 以聚氯乙烯制取的合成材料可代替钢铁和木材使用,而且节能显著,每生产 $1\text{m}^3$ 通用塑料,其能耗为 $148.6\text{kJ}$ ,而生产 $1\text{m}^3$ 钢材能耗为 $356.7 \times 10^6\text{kJ}$ ; 4. 用于农业生产,如地膜、大棚膜等,为农业生产提供保障。

聚氯乙烯塑料不仅在建材、农业及包装工业上有着广泛的用途,在电子器件、交通运输、机械和人民生活等各方面,也均得到采用。

### 三、聚氯乙烯的工业制法

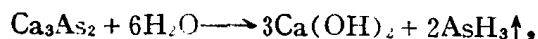
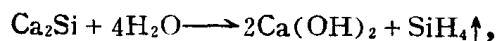
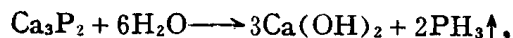
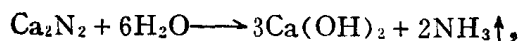
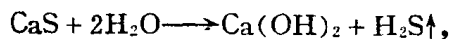
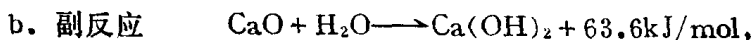
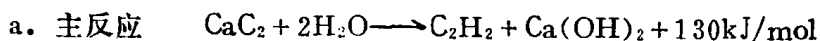
#### 1. 氯乙烯单体的合成

氯乙烯的工业合成,首先以电石乙炔为原料进行生产的,随着石油化工的发展,逐渐过渡到以石油乙烯为主。

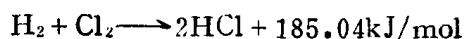
##### (1) 电石乙炔法

电石乙炔法是以来自食盐电解的氢与氯气,经过合成炉混合燃烧反应得到干燥氯化氢,再与净化和脱水后乙炔进行加成反应即得粗氯乙烯,经过精制后获得纯氯乙烯单体。

##### A. 乙炔的发生

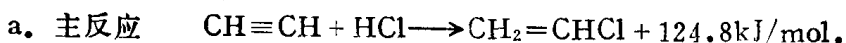


##### B. 氯化氢的合成



##### C. 生成氯乙烯反应

反应以 $\text{HgCl}_2$ 为催化剂,于 $130 \sim 180^\circ\text{C}$ 下进行:



而当乙炔过量时,易使催化剂中汞还原为甘汞和水银,使催化剂失活。

电石乙炔法的流程简图如图0-1所示。

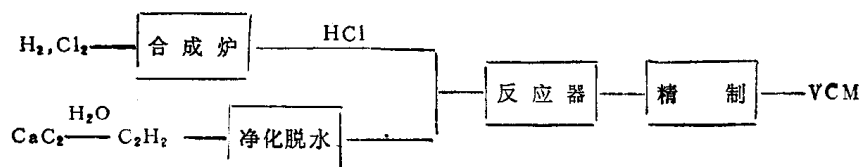
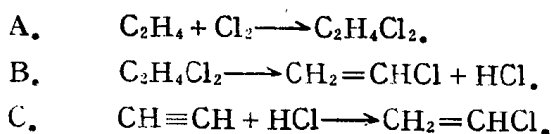


图 0-1 电石乙炔法工艺流程简图

电石乙炔法历史悠久，是最早工业化的。而且工艺流程易掌握。但以电石、石油或天然气制得乙炔，耗能大、成本高，一些氯乙烯主要生产国均不采用此法。

## (2) 联合法

电石乙炔法成本高，因而建厂受到限制。随着石油化工的发展，在氯乙烯制造中出现了一部分碳源来自石油乙烯，再与电石乙炔相结合来获得聚氯乙烯单体。这种方法称为联合法。其过程是将石油乙烯与来自电解车间的氯反应生成1,2-二氯乙烷，精制后进行裂解得到氯化氢，再与电石乙炔进行加成反应，所得氯乙烯纯化后即可作为单体使用。其反应式如下：



其生产过程示于图0-2。

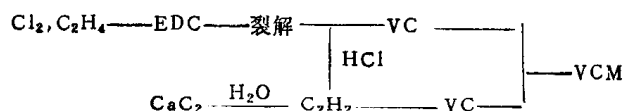


图 0-2 联合法生产过程

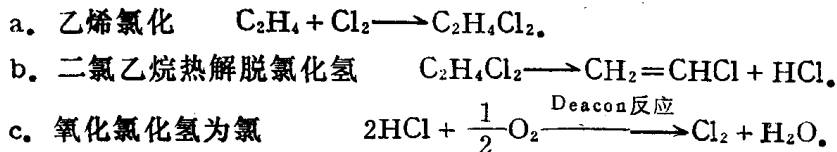
本法生产成本较电石乙炔法为低。

## (3) 乙烯法

### A. BICM法（二氯乙烷法）

用石油乙烯完全取代电石乙炔，最早是美国SHLL DEVELOPMENT NETHERLAND公司发展的。为使生产过程中产生的氯化氢得到利用，美国采取了应用于四乙基铅生产的办法。但这种用量是很有限的。随着氯乙烯生产规模的大型化，氯化氢必须找到合宜的出路。后采用迪肯（Deacon）法，将氯化氢氧化为氯，从而使该法得到了完善而且更经济。应用该法生产的有荷兰的SHELL NETHERLAND CHEMICAL公司以及德国的BASF公司等。

其化学反应原理如下。



所得的氯用于a步反应。

孟山都（MONSANTO）公司以自己的乙烯氯化裂解专利与凯洛克（KELLOGG）公司的改进的氯化氢氧化技术相结合，将二氯乙烷法制氯乙烯过程在技术、经济与安全环保方面更为合理和完善。工艺流程框图示于图0-3。

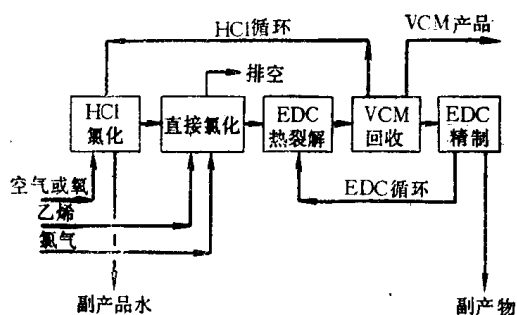


图 0-3 二氯乙烷法的VCM工艺流程框图

鼓泡式反应器中以 $\text{FeCl}_3$ 为催化剂得到1,2-二氯乙烷，以精制的二氯乙烷经过裂解得到氯乙烯。其流程简图如图0-4。

## B. DIANOR法

DIANOR法是由意大利 ORNOZIO DE NORA 公司和美国的 DIAMOND ALKALI公司共同开发的用稀乙烯制氯乙烯技术，并联产苯乙烯和其他乙烯氯化物。本法适用于有稀乙烯和副产氯化氢的地区建立不同规模的生产装置。其流程是：以石脑油为原料制乙烯，取得含有乙烯裂解气，不经分离经过脱硫、净化、干燥和除炔的稀乙烯，再经加压分氯，进入液相

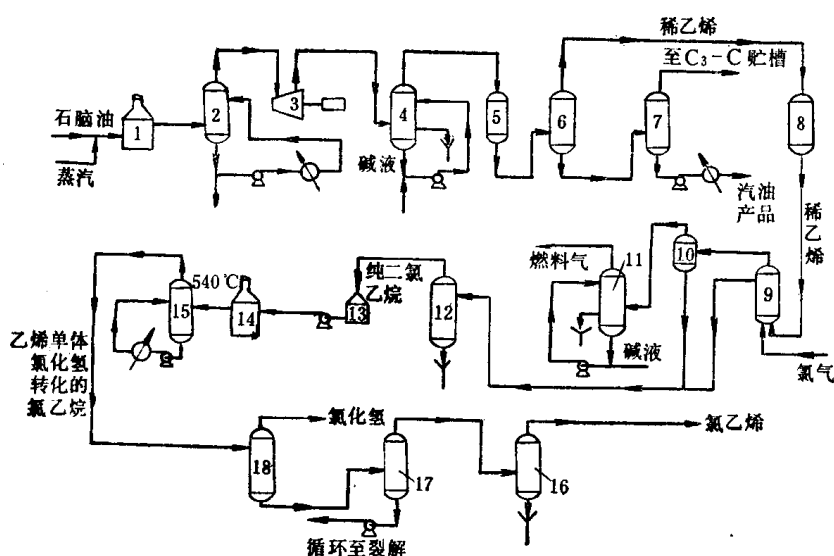
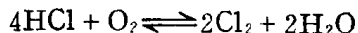


图 0-4 稀乙烯制造氯乙烯单体流程图

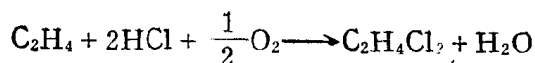
- 1—裂解炉；2, 15—急冷器；3—压缩机；4, 11—洗涤器；5—干燥器；6—脱乙烷塔；7—脱丁烷塔；8—乙烯转化器；9—氯化器；10—冷凝器；12—二氯乙烷精馏塔；13—贮槽；14—二氯乙烷裂炉；16—蒸馏塔；17—提纯塔；18—去除HCl塔

### (4) 氧氯化法

氧氯化法是全部以乙烯制氯乙烯的生产方法。氧氯化即为氧化氯化氢化——涉及用氯化氢和氧（或空气）在特殊催化剂上接触的手段来达到烃的氯化。该过程的基本反应为迪肯（DEACON）过程的氯化氢氧化过程。



1940年完成以乙烯作为烃合成1,2-二氯乙烷的实验室工作，但直至1964年才开始步入工业规模。



氧氯化法获得工业化的成功，成为氯乙烯制造技术划时代的进步。它不仅使氯化氢得到合理利用，又以廉价和丰富的乙烯资源、先进的工艺流程，赢得了世界各国的采用。且在生产

技术上一一些国家都具有自己的创新和完善。如在反应器的选型上除有固定床、流化床外，还有固定床-流化床相结合的乙烯氧氯化反应器。在催化剂上除一元外还有两元或多元催化剂，以及加入助催化剂的办法来促进催化剂的活性和延长寿命。由于设备的大型化和创新，以及采用先进集散控制系统使过程达到最佳化，并采取有效措施消除污染和进行安全生产。

氧氯化法的化学反应式如下。

A. 乙烯的氯化：分离液相和气相法两种方法，其中液相法可在低温（ $\sim 50^{\circ}\text{C}$ ）或较高温度如沸点下，于低压下和以无水三氯化铁为催化剂进行反应：



B. 乙烯的氧氯化： $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 263.59\text{kJ/mol.}$

C. 二氯乙烷裂解脱氯化氢制氯乙烯。裂解可采用催化或外催化法进行，从有利于操作又能经济合理上考虑，当前在工业生产中多选用外催化法进行。



伴生之氯化氢用于乙烯的氧氯化步骤中（B）。

氧氯化法生产氯乙烯目前以三步法技术最为成熟。实现这个技术工业化的有：MONSANTO化学公司、DOW化学公司、STAUFFER、B·F·GOODRICH和日本的东洋曹达公司。其工艺流程如图0-5，0-6所示。

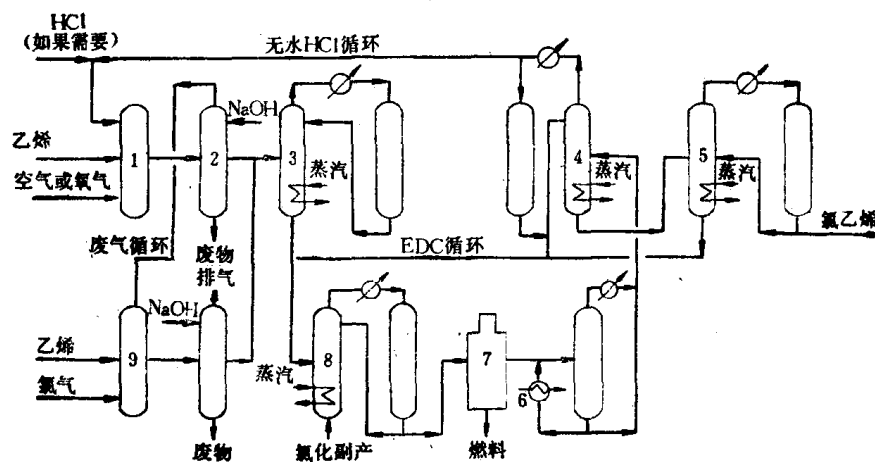


图 0-5 MonSanto氧氯化法流程图

1—氧氯化反应器；2—碱洗塔；3,8—粗EDC精制塔；4—HCl回收；5—MVC精制；  
6—快冷；7—EDC热裂解炉；9—直接氯化反应器

### （5）烯炔法

六十年代初，日本的吴羽化学公司和千代田化工建设公司合作开发了以石脑油为基础原料制氯乙烯，并取得工业化的成功。其生产过程如下所述。

1. 石脑油火焰裂解制乙烯和乙炔。
2. 将含有乙烯和乙炔的裂解气中的乙炔与氯化氢进行加成反应制氯乙烯。
3. 由含有稀乙烯的裂解气与氯反应制1,2-二氯乙烷。
4. 二氯乙烷裂解生成氯乙烯和氯化氢，并分出氯化氢送至（2）过程参加反应。
5. 分离上述所得的氯乙烯进行精制。