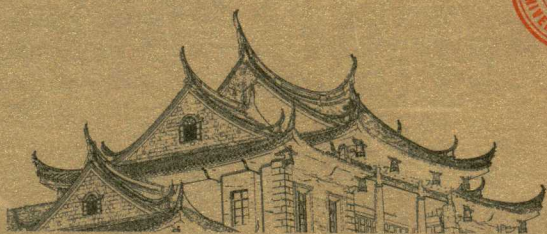


厦门大学南强丛书【第六辑】



Xiamen daxue
Nanqiang Congshu

从乙炔制取精细化学品

黎四芳◎著



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位



厦门大学南强丛书

【第六辑】

从乙炔制取精细化学品

黎四芳◎著



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

图书在版编目(CIP)数据

从乙炔制取精细化学品/黎四芳著. —厦门:厦门大学出版社,2016.3
(厦门大学南强丛书. 第6辑)
ISBN 978-7-5615-5952-9

I. ①从… II. ①黎… III. ①乙炔-精细化工-化工产品-化工生产IV. ①TQ221.24

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 050557 号

出版人 蒋东明
责任编辑 睦蔚
装帧设计 李夏凌
责任印制 许克华

出版发行 厦门大学出版社
社址 厦门市软件园二期望海路 39 号
邮政编码 361008
总编办 0592-2182177 0592-2181253(传真)
营销中心 0592-2184458 0592-2181365
网 址 <http://www.xmupress.com>
邮 箱 xmupress@126.com
印 刷 厦门集大印刷厂印刷

开本 720mm×1000mm 1/16
印张 14
插页 4
字数 230 千字
版次 2016 年 3 月第 1 版
印次 2016 年 3 月第 1 次印刷
定价 49.00 元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换



厦门大学出版社
微信二维码



厦门大学出版社
微博二维码

“厦门大学南强丛书”（第六辑）编委会

主任委员：朱崇实

副主任委员：李建发 韩家淮

委 员：（以姓氏笔画为序）

万惠霖 朱崇实 孙世刚 李建发 宋文艳

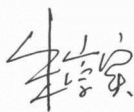
陈支平 陈武元 陈振明 周 宁 周涵韬

洪永森 蒋东明 韩家淮 谢素原 谭绍滨

作者简介 黎四芳，厦门大学化学化工学院教授、山东乐安学者、《山东化工》编委。从事精细化工、化工分离和反应过程的研究与开发。发表学术论文50多篇，其中SCI和EI收录20篇，申请发明专利15项（其中已获发明专利授权10项）。荣获福建省科学技术奖、厦门大学建行奖、厦门大学中行奖、厦门大学科技成果转化奖。所开发的N-乙烯基吡咯烷酮和聚乙烯吡咯烷酮生产技术等多个项目成功产业化，为国内多家企业采用生产，技术出口到国外。

总 序

厦 门 大 学 校 长
“厦门大学南强丛书”编委会主任



厦门大学是由著名爱国华侨领袖陈嘉庚先生于1921年创办的,有着厚重的文化底蕴和光荣的传统,是中国近代教育史上第一所由华侨出资创办的高等学府。陈嘉庚先生所处的年代,是中国社会最贫穷、最落后、饱受外侮和欺凌的年代。陈嘉庚先生非常想改变这种状况,他明确提出:中国要变化,关键要提高国人素质,要提高国人素质,关键是要办好教育。基于教育救国的理念,陈嘉庚先生毅然个人倾资创办厦门大学,并明确提出要把厦大建成“南方之强”。陈嘉庚先生以此作为厦大的奋斗目标,蕴涵着他对厦门大学的殷切期望,代表着一代又一代厦门大学师生的志向。

1991年,在厦门大学建校70周年之际,厦门大学出版社出版了首辑“厦门大学南强丛书”,共15部优秀的学术专著,影响极佳,广受赞誉,为70周年校庆献上了一份厚礼。此后,逢五逢十校庆,“厦门大学南强丛书”又相继出版数辑,使得“厦门大学南强丛书”成为厦大的一个学术品牌。值此建校95周年之际,我们再次遴选一批优秀著作出版,这正是全校师生的愿望。入选这批“厦门大学南强丛书”的著作多为本校优势学科、特色学科的前沿研究成果。作者中有院士、资深教授,有全国重点学科的学术带头人,有新近在学界崭露头角的新秀,他们都在各自的学术领域中受到瞩目。这批学术著作的出版,为厦门大学95周年校庆增添了浓郁的学术风采。

至此,“厦门大学南强丛书”已出版了六辑。可以说,每一辑都从一个侧面反映了厦大学人奋斗的足迹和努力的成果,丛书的每一部著作都是厦大发展与进步的一个见证,都是厦大人探索未知、追

求真理、为民谋利、为国争光精神的一种体现。我想这样的一种精神一定会一辑又一辑地传承下去。

大学出版社对大学的教学科研可以起到很重要的推动作用,可以促进它所在大学的整体学术水平的提升。在95年前,厦门大学就把“研究高深学术,养成专门人才,阐扬世界文化”作为自己的三大任务。厦门大学出版社作为厦门大学的有机组成部分,它的目标与大学的发展目标是相一致的。学校一直把出版社作为教学科研的一个重要的支撑条件,在努力提高它的学术出版水平和影响力的过程中,真正使出版社成为厦门大学的一个窗口。“厦门大学南强丛书”的出版汇聚了著作者及厦门大学出版社全体同仁的心血与汗水,为实现厦门大学“两个百年”的奋斗目标做出了一份特有的贡献,我要借此机会表示我由衷的感谢。我不仅期望“厦门大学南强丛书”在国内学术界产生反响,而且更希望其影响被及海外,在世界各地都能看到它的身影。这是我,也是全校师生的共同心愿。

2016年3月

前 言

乙炔曾被誉为“有机合成工业之母”。尽管从 1970 年代起,由于石油化工的飞速发展,乙炔作为有机产品的基础原料逐渐被廉价的乙烯、丙烯取代,许多原来由乙炔作原料的大宗化工产品,逐渐改为由乙烯、丙烯作原料。但是在精细化工领域,从乙炔制取精细化学品具有很大的优势,而且有许多精细化学品只能用乙炔来制造。这些精细化学品涉及香料、维生素、医药、农药、表面活性剂、聚合物、缓蚀剂等。乙炔的来源主要有由煤制电石乙炔,由天然气制乙炔以及石油裂解制乙烯时副产乙炔。我国富煤少油的国情,使得煤炭资源的转化利用获得了广阔的发展空间。随着煤制乙炔新技术的不断成熟,大力发展以煤为源头的乙炔精细化工新技术具有良好的发展前景。在一些天然气资源地区,开发以天然气乙炔为原料的精细化工产业也具有很好的经济效益。

厦门大学具有研究乙炔化工技术的传统。早在 1960 年,林国栋等人在蔡启瑞先生的指导下开展了乙炔水合制乙醛的非汞催化剂的研究,其后历经了十多年研发的环保型负载氧化锌催化剂终于被用于工业生产装置。笔者从 1990 年代开始从事乙炔精细化工的研究,所开发的 N-乙烯基吡咯烷酮和聚乙烯吡咯烷酮生产技术成功产业化,技术转让国内多家企业进行生产,该技术还成功出口国外。20 多年来,笔者在乙炔精细化工领域积累了丰富的研发和产业化经验,感受很多,愿将对该领域的认识详细写出,以期能够对有关科研、生产技术人员起到抛砖引玉的作用,从而促进乙炔精细化工的发展。

本书在写作过程中,承蒙厦门大学化学化工学院林国栋教授、陈秉辉教授的支持和关怀,同时还得到了研究生黄彬彬、王志娟、戚晓霞的协助,在此表示衷心的感谢。

由于水平的限制,写作时间又较仓促,书中的错误和缺点在所难免,诚恳希望读者予以批评指正。

黎四芳

2016年3月18日

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 乙炔精细化学品概述	1
1.2 乙炔及其深加工技术	3
1.2.1 乙炔的性质	3
1.2.2 乙炔分解和爆炸因素分析及安全使用方法	4
1.2.3 乙炔深加工技术	7
第二章 乙炔与甲醛反应的衍生物	13
2.1 1,4-丁二醇	13
2.1.1 1,4-丁二醇的性质	13
2.1.2 1,4-丁二醇的生产工艺	14
2.1.3 1,4-丁二醇的用途和市场需求	18
2.1.4 1,4-丁二醇的生产现状	18
2.2 四氢呋喃	21
2.2.1 四氢呋喃的性质	22
2.2.2 四氢呋喃生产工艺	23
2.2.3 四氢呋喃的用途	24
2.2.4 国内外生产情况	24
2.3 γ -丁内酯	25
2.3.1 γ -丁内酯的性质	25
2.3.2 γ -丁内酯的生产方法	26
2.3.3 γ -丁内酯的用途	29
2.3.4 γ -丁内酯的生产现状	31
2.4 2-吡咯烷酮	32
2.4.1 2-吡咯烷酮的性质	32

2.4.2 2-吡咯烷酮生产工艺	33
2.4.3 2-吡咯烷酮的用途和市场	34
2.4.4 2-吡咯烷酮的生产现状	35
2.5 N-甲基吡咯烷酮	35
2.5.1 NMP 的理化性质	36
2.5.2 NMP 生产工艺	37
2.5.3 NMP 的用途	39
2.5.4 国内外生产现状	41
2.6 2-吡咯烷酮乙酰胺	41
2.6.1 2-吡咯烷酮乙酰胺的性质	42
2.6.2 2-吡咯烷酮乙酰胺生产工艺	42
2.6.3 2-吡咯烷酮乙酰胺的用途	42
2.7 N-乙烯基吡咯烷酮	43
2.7.1 NVP 的性质	44
2.7.2 NVP 生产工艺	45
2.7.3 NVP 的用途	49
2.8 聚乙烯吡咯烷酮	49
2.8.1 PVP 的性质	50
2.8.2 PVP 生产工艺	55
2.8.3 PVP 系列产品的用途	65
2.8.4 PVP 生产现状和市场	72
第三章 乙炔和醇类反应的衍生物	77
3.1 甲基乙烯基醚	78
3.1.1 甲基乙烯基醚的理化性质	78
3.1.2 甲基乙烯基醚的用途	78
3.1.3 甲基乙烯基醚的生产方法	80
3.2 乙基乙烯基醚	81
3.2.1 乙基乙烯基醚的理化性质	81
3.2.2 乙基乙烯基醚的用途	82
3.2.3 乙基乙烯基醚的生产工艺	83
3.2.4 乙基乙烯基醚的精制工艺	85

3.2.5 注意事项	85
3.3 正丁基乙烯基醚	85
3.3.1 正丁基乙烯基醚的理化性质	86
3.3.2 正丁基乙烯基醚的用途	86
3.3.3 正丁基乙烯基醚的生产方法	88
3.3.4 注意事项	89
3.4 异丁基乙烯基醚	89
3.4.1 异丁基乙烯基醚的理化性质	89
3.4.2 异丁基乙烯基醚的用途	90
3.4.3 异丁基乙烯基醚的生产工艺	93
3.4.4 注意事项	96
3.5 4-羟丁基乙烯基醚	96
3.5.1 4-羟丁基乙烯基醚的理化性质	96
3.5.2 4-羟丁基乙烯基醚的用途	97
3.5.3 4-羟丁基乙烯基醚的生产方法	98
3.6 二甘醇乙烯基醚	99
3.6.1 二甘醇乙烯基醚的理化性质	99
3.6.2 二甘醇乙烯基醚的用途	100
3.6.3 二甘醇乙烯基醚的生产方法	100
第四章 乙炔与酮类反应的衍生物	106
4.1 甲基丁炔醇和异戊二烯	106
4.1.1 甲基丁炔醇和异戊二烯的性质	106
4.1.2 甲基丁炔醇和异戊二烯的生产工艺	107
4.1.3 甲基丁炔醇和异戊二烯的用途	108
4.2 甲基戊炔醇	110
4.2.1 甲基戊炔醇的性质	110
4.2.2 甲基戊炔醇的生产工艺	110
4.2.3 甲基戊炔醇的用途	112
4.3 叔戊醇	113
4.3.1 叔戊醇的性质	113
4.3.2 叔戊醇生产工艺	114

4.3.3 叔戊醇的应用	115
4.4 二甲基己炔二醇	116
4.4.1 二甲基己炔二醇的性质	116
4.4.2 二甲基己炔二醇的生产工艺	116
4.4.3 甲基己炔二醇的用途	117
4.5 二甲基己二醇	118
4.5.1 二甲基己二醇的性质	118
4.5.2 二甲基己二醇的合成方法	118
4.5.3 二甲基己二醇的用途	121
4.6 甲基庚烯酮、脱氢芳樟醇和芳樟醇	121
4.6.1 甲基庚烯酮的性质	122
4.6.2 脱氢芳樟醇和芳樟醇的性质	122
4.6.3 甲基庚烯酮的合成技术	123
4.6.4 脱氢芳樟醇和芳樟醇的生产工艺	125
4.6.5 甲基庚烯酮、脱氢芳樟醇和芳樟醇的用途	126
4.7 香叶基丙酮和脱氢橙花叔醇	126
4.7.1 香叶基丙酮和脱氢橙花叔醇的性质	127
4.7.2 香叶基丙酮和脱氢橙花叔醇的生产工艺	127
4.7.3 香叶基丙酮和脱氢橙花叔醇的用途	128
4.8 异植物醇	129
4.8.1 异植物醇的性质	129
4.8.2 异植物醇的生产工艺	129
4.8.3 异植物醇的用途	130
4.9 六碳醇	131
4.9.1 六碳醇的性质	131
4.9.2 六碳醇的生产工艺	131
4.9.3 六碳醇的用途	132
4.10 维生素 A	132
4.10.1 维生素 A 的性质	132
4.10.2 维生素 A 的生产工艺	133
4.10.3 维生素 A 的用途	134

第五章 乙炔与卤素反应的衍生物	136
5.1 1,1,2,2-四氯乙烷	136
5.1.1 1,1,2,2-四氯乙烷的性质	136
5.1.2 1,1,2,2-四氯乙烷的生产工艺	137
5.1.3 1,1,2,2-四氯乙烷的用途	138
5.2 1,1,2,2-四溴乙烷	138
5.2.1 1,1,2,2-四溴乙烷的性质	138
5.2.2 1,1,2,2-四溴乙烷的生产工艺	139
5.2.3 1,1,2,2-四溴乙烷的用途	140
5.2.4 国内 1,1,2,2-四溴乙烷的生产和市场现状	140
5.3 三氯乙烯	141
5.3.1 三氯乙烯的性质	141
5.3.2 三氯乙烯的生产工艺	142
5.3.3 三氯乙烯的用途	144
5.3.4 三氯乙烯的生产现状	144
5.4 四氯乙烯	145
5.4.1 四氯乙烯的性质	145
5.4.2 四氯乙烯的生产工艺	146
5.4.3 四氯乙烯的用途	148
5.4.4 四氯乙烯的生产和市场现状	148
5.5 四氟乙烷	149
5.5.1 四氟乙烷的性质	149
5.5.2 四氟乙烷的生产工艺	149
5.5.3 用途	152
5.5.4 HFC-134a 的生产现状	152
5.6 1,1-二氟乙烷	153
5.6.1 1,1-二氟乙烷的性质	153
5.6.2 1,1-二氟乙烷的生产工艺	153
5.6.3 1,1-二氟乙烷的用途	155
第六章 乙炔与醋酸反应的衍生物	157
6.1 醋酸乙烯	157

6.1.1 醋酸乙烯的性质	157
6.1.2 醋酸乙烯的生产工艺	157
6.1.3 醋酸乙烯的用途和消费市场	161
6.1.4 醋酸乙烯的生产现状	161
6.2 聚醋酸乙烯	162
6.2.1 聚醋酸乙烯的性质	162
6.2.2 聚醋酸乙烯的生产工艺	162
6.2.3 聚醋酸乙烯的用途	163
6.3 聚乙烯醇	164
6.3.1 聚乙烯醇的性质和用途	165
6.3.2 合成方法	166
6.3.3 聚乙烯醇的用途和市场分析	167
6.4 聚乙烯醇缩丁醛	168
6.4.1 PVB 树脂的性能与应用	169
6.4.2 PVB 树脂的生产原理与工艺	170
6.4.3 PVB 树脂的用途	173
6.4.4 国内外 PVB 树脂的发展概况与现状	175
第七章 其他乙炔精细化学品	178
7.1 乙烯基乙炔、氯丁二烯和氯丁橡胶	178
7.1.1 乙烯基乙炔的性质	178
7.1.2 乙烯基乙炔的合成方法	179
7.1.3 乙烯基乙炔的用途	185
7.2 2-甲基吡啶和 2-乙烯基吡啶	194
7.2.1 2-甲基吡啶的性质	194
7.2.2 2-乙烯基吡啶的性质	195
7.2.3 2-甲基吡啶的生产工艺	195
7.2.4 2-乙烯基吡啶的生产工艺	196
7.2.5 2-甲基吡啶和 2-乙烯基吡啶的用途	197
7.3 丙烯酸	198
7.3.1 丙烯酸的性质	199
7.3.2 丙烯酸的生产方法	199

7.3.3 丙烯酸的用途及市场分析	199
7.4 丙烯酸甲酯	200
7.4.1 丙烯酸甲酯的性质	201
7.4.2 丙烯酸甲酯的生产工艺	201
7.4.3 丙烯酸甲酯的用途	205
7.5 2-甲基-1-乙炔基-2-戊烯醇、炔戊菊酯和炔戊氯菊酯	206
7.5.1 生产工艺	207
7.5.2 用途	208

第一章 绪 论

1.1 乙炔精细化学品概述

我国石油、天然气资源匮乏而煤炭资源丰富,进一步发展以煤为源头的能源和化工产品是必然的趋势。随着煤制乙炔新技术的不断成熟,乙炔有可能成为较廉价的化工原料。因此,以乙炔为原料的乙炔化工技术将成为后石油化工时代的一个重要发展方向,具有良好的发展前景。

乙炔含有较为活泼的不饱和叁键,能与许多物质进行化学反应。世界上许多科学家对乙炔化学进行了研究,特别是德国科学家瓦尔特(Walter)和雷珀(Reppe)对乙炔的许多反应进行了详细研究,形成了著名的 Reppe 法,促进了乙炔精细化工的发展。还有许多学者,如库切洛夫、法沃尔斯基、泽林斯基、纽兰等对乙炔化学也进行了深入研究。由乙炔出发可以合成数千种有机化工产品,使乙炔成为合成塑料、合成橡胶、合成纤维、医药、农药、染料、树脂和溶剂等的基础原料,以至乙炔曾被誉为“有机合成工业之母”。尽管从 20 世纪 70 年代起,由于石油化工的飞速发展,乙炔作为有机产品的基础原料逐渐被廉价乙烯、丙烯取代,许多原来由乙炔作原料的大宗产品,逐渐改为由乙烯、丙烯作原料。但是乙炔作原料,与乙烯、丙烯比较,有流程短、工艺成熟的优点,因此,在合成许多产品方面仍占有一定比例,特别是在精细化工领域,从乙炔制取精细化学品具有优势,而且有许多精细化学品只能用乙炔来制造。乙炔下游精细化学品序列见图 1-1-1。