

内部资料

发展中的 C_1 化学

天津市科学技术情报研究所
一九八三年十二月

前 言	(1)
一、发展C ₁ 化学的重要意义	(1)
(一) 什么是C ₁ 化学?	(1)
(二) C ₁ 化学的原料基础	(2)
(三) C ₁ 化学的起点——合成气	(2)
(四) C ₁ 化学的起源和新生	(2)
二、C ₁ 化学技术的发展现状	(3)
(一) 酸类	(3)
1. 从合成气制甲酸	(4)
2. 甲醇法合成醋酸	(4)
3. 醋酸甲酯羰基化法合成醋酐	(5)
4. 从合成气制草酸	(5)
5. 从C ₁ 化合物制对苯二甲酸	(5)
(二) 醇类	(6)
1. 由合成气制乙醇	(6)
(1) 甲醇与合成气间接法制乙醇	(6)
(2) 合成气直接法合成乙醇	(6)
2. 从甲醇或甲醛出发制乙二醇	(6)
(1) 从甲醇和甲醛制乙二醇	(6)
(2) 甲醛羰基化法制乙二醇	(7)
(3) 草酸酯加氢制乙二醇	(7)
(4) 从合成气直接制乙二醇	(8)
(5) 甲醛经氢甲酰化法制乙二醇	(8)
(三) 烃 类	(8)
1. 萨沙尔法合成液体燃料	(8)
2. 莫比尔法甲醇合成汽油	(9)
3. 甲醇转化制低级烯烃	(10)
4. 甲醇和异丁烯制甲基叔丁基醚	(11)
(四) 高分子单体	(11)
1. 醋酸甲酯制醋酸乙烯	(11)
2. 以C ₁ 化合物制苯乙烯	(12)
3. 甲醛和醋酸制丙烯酸	(12)
4. 甲醛和丙酸制甲基丙烯酸	(12)
三、C ₁ 化学的发展战略	(13)
(一) C ₁ 化学工艺的经济评价要点	(13)
1. 原料分析	(13)

2. 化学反应效率分析.....	(13)
3. 加工成本.....	(14)
4. 产品需求量的增长速度.....	(14)

发展中的 C_1 化学

前 言

为了解决石油资源日渐紧张这一世界性重大课题,能源消费正在寻找替代能源,以求摆脱对石油的依赖;有机化学工业也必须从今日的石油基础考虑必要的转移和改组。从 C_1 化学的渠道建立有机化学工业体系,原料来源广泛,并已具有一定的技术基础,作为今后化学工业的支柱最有希望。这一观点,世界上已很少有何异议。近十数年来, C_1 化学技术突飞猛进,普遍地被工业先进国家所重视,在 C_1 化学的研究和开发上,竞相投入了巨大的人力和物力,或开展国际协作,并已取得许多重大成就,足以与今日的石油化学工艺相抗衡,这一点必须引起我国重视。本文现就 C_1 化学发展的重要性、世界上这一领域的发展现状,以及今后的发展战略等方面,作一扼要介绍,供参考。

一、发展 C_1 化学的重要意义

(一) 什么是 C_1 化学?

所谓 C_1 (碳一)化学,是指用碳原子数为一的简单化合物,如合成气(一氧化碳和氢)、甲烷、甲醇、甲醛、甲酸,以及二氧化碳等为起始原料,合成具有碳-碳键,两个及其以上碳原子的有机化工基本产品的化学;并由此可以进一步合成众多的下游有机衍生物和最终产品。

近代化学工业发展的关键,主要在于选择优质、价廉、供应可靠的原料和能源。本世纪五十年代以来,正是由于中东优质、价廉、供应丰富的石油,促进了近代石油化学工业,特别是高分子化学工业的蓬勃发展。石油化学工业和高分子化学工业的基础原料为乙烯,它具有两个碳原子和一个活泼的双键,可以很容易地合成许多重要的基本有机化合物和高分子化合物,所以这一系列有机合成,又称为 C_2 (碳二)化学。当时乙烯的主要来源是依靠石油。

但世界石油的资源是有限的,而且分布不均,在目前大量开采消费情况下,锐减之日终将到来。因而在1973年以后,世界原油价格连年猛增,近二年虽稍有回降,但仍比十年以前高约20多倍,从而使世界上的能源消费和石油化工发展同时受到了巨大冲击。面对这一严峻形势,从能源角度看,这就促使人们不得不努力去寻求替代石油的新能源,以便摆脱石油为主要能源的局面。从发展化学工业着眼,今后也必须从石油原料基础转移到资源更为广泛、供应更为可靠的新的碳氢基础,这是今后化学工业发展的主要课题。

和 C_2 化学不同,构成 C_1 化学起始原料的一个碳原子化合物的原料基础具有多样性和灵活性等特点。 C_1 化学不局限于 C_2 化学的原料,而且几乎所有自然界含碳的资源都可应用,原料基础比 C_2 化学广泛得多,这是 C_1 化学发展的最大优势。

(二) C_1 化学的原料基础

C_1 化学的原料基础可以随当地不同的资源条件、因地制宜地进行选择。如煤炭, 重油, 油砂, 油母页岩, 沥青, 甚至某些农副产物等均可采用。

1. 天然气: 据探明确认, 世界上天然气的储藏量约为原油储量的 70%, 资源丰富, 而且分布均匀。

2. 重油: 伴随世界原油重质化、石油制品轻质化的结果, 推测未来, 世界重油将有大量剩余。重油, 包括油沥青和油焦等, 是廉价的 C_1 化学原料。

3. 煤炭: 世界上煤炭的探明储量约为 6400 亿吨, 约为石油的 5 倍, 在世界上的分布较石油为佳。预测未来, 价格较石油低廉, 问题是采掘和运输费力, 若采用就地气化, 作为 C_1 化学原料, 颇为可取。煤炭气化是较古老的工艺, 当前各国开发的新工艺也很多, 现在约有 60 种煤炭气化工艺。

4. 钢铁厂副产气体: 以年产粗钢 1000 万吨规模的钢厂为例计算, 可得: 焦炉气 (含氢约 50%) 16 万标米³/时, 高炉气 (含一氧化碳约 21%) 110 万标米³/时, 转炉废气 (含一氧化碳约 60%) 8~12 万标米³/时。以这类气体为 C_1 化学原料, 1959—1965 年间曾已开始, 但当时受大型石轴化工的压力, 逐渐退缩为铁厂的能源。现今由于原油价格上涨, 利用钢铁厂副产气体作为化工基础原料, 又颇引人注目。

5. 油砂、油母页岩: 世界上这两种资源各约有 2 万亿桶, 多于原油藏量, 但分布不均; 从其中加工取得的油品, 近似中东减压蒸馏的残渣油, 适合作合成气 (Syngas) 原料。

6. 二氧化碳: 广泛地、大量地存在于自然界, 但浓度很低, 化学活性也很差, 不能直接作为化学原料。如能浓缩成较高浓度, 可在 1000~1100℃ 之间, 使二氧化碳还原成一氧化碳再加以利用; 如再加入蒸汽, 可以获得合成气。

(三) C_1 化学的起点——合成气

制取乙烯类烯烃, 氢和碳的原子比必须在 1.3 以上。上节所述的一些基础原料, 氢碳原子比一般都在 0.9 至 1.3 之间, 不适合烯烃制备之用; 如果使用这些基础原料, 则必须用蒸汽和用氧使之进行部分氧化, 生成一氧化碳和氢的混合物, 简称为“合成气”。 C_1 化学就是包括从合成气开始, 首先合成烯烃或甲醇、甲醛、甲酸等 C_1 化合物, 然后再与现有的以烯烃或甲醇为起始原料的工艺相结合, 进而合成其他化工产品, 或是由合成气直接生产各种下游化工产品等两大合成领域。

C_1 化学所用的合成气和作为能源目的的气化工程相比, 对基础原料的选择大不相同。气化工程的着眼点是根据产品燃气的热值评价, 目的在于取得廉价高热值的烃。而 C_1 化学是根据产品合成气的化学组成来衡量。不同的最终化学产品, 对于合成气中化学组成的要求也不同。例如合成醋酸, 要求氢和一氧化碳的分子比 (H_2/CO) 为 1.0, 乙二醇为 1.5, 乙烯为 2.0。随所采用的气化工艺的不同, 合成气的化学组成也有很大差别。表 1 说明几种典型气化工艺所得的合成气含有的化学组成的情况。

(四) C_1 化学的起源和新生

C_1 化学的起源很早, 在本世纪初, 西欧一些国家就已经在煤炭制造合成气成功的基础上, 开始探索从一氧化碳和氢合成各种化工产物。1923 年建立了甲醇的生产工艺。随即, 在第二次大战期间, 德国在燃料和化工原料极端紧迫的情况下, 费—托法 (Fisch-

表 1

典型气化工工艺所得合成气的化学组成

原 料		煤 炭			重		油		
化学反应		部 分 氧 化			部 分 氧 化		蒸 汽 改 性		
工艺名称		鲁奇法	德士古法	雪尔—库柏斯法	德士古— 字部法	MT法	THR法	出光法	三菱瓦斯法
温度(°C)		900	1,350~1,500	1430	1,380	1,000	1,000	850	850
压力(大气压)		30	35	30	35	0	10	0	0
生成气(体积%)	H ₂	39	33	31	44.9	51.3	60.6	67.3	55.9
	CO	19	55	66	45.4	34.2	12.0	7.5	7.8
	CO ₂	30	11	2	67	13.3	15.7	20.6	15.4
	CH ₄	11	0.01	0.4	0.3	0	11.2	2.2	11.3
	C ₂ H ₄	—	—	—	—	—	0.02	0.6	9.7
	H ₂ S	—	0.3	0.4	1.4	0.95	0.5	1.8	0.3
	H ₂ /CO	2.05	0.60	0.47	0.99	1.5	5.05	8.97	7.16

er-Tropsch) 人造汽油,雷帕(Reppe)反应,罗伦(Roelen)羰基化合成法(Oxo process)合成醇等重大科技成果相继出现。C₁化学的著名技术成就甲——醇法合成醋酸是于1930年诞生的,这是老一代的C₁化学。老一代C₁化学的特征是需要高温高压,反应条件苛刻,主产物选择性低,反应物提纯净化困难。

第二次世界大战后,C₁化学的故乡德国战败,以美国为中心的C₂化学(烯烃化学)体系以原料成本低廉、反应条件温和等优势火速地登上科技舞台,与当时正在发展的高分子化学相结合,进入了合成高分子时代,形成了现代的石油化学工业的大发展;在这期间,C₁化学曾一时遭到冷遇。近十几年,随着石油开采供应紧张,C₁化学又重新受到重视,获得急剧发展;在研究开发方面,出现了许多重大的成果,在技术上也有许多新的突破,于是又揭开了新C₁化学的序幕。新近开发的C₁化学的特点是反应条件温和,催化剂选择率高,寿命长,从而使在过去老C₁化学时代从技术经济角度评价一些认为不可能、不合理的反应,又获得了新生,而且予以新的评价。近年新C₁化学发展迅速,颇有与C₂化学相抗衡的趋势。

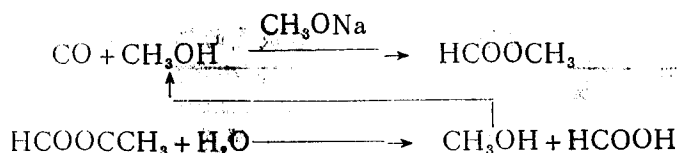
二、C₁化学技术的发展现状

C₁化学技术近年进展非常迅速,涉及范围也非常广泛,和C₂化学相似,采用C₁化学的合成路线,也可以制备各种重要的有机基本化合物。如酸、醛、醇、烯烃,以及高分子单体等类产物。现根据产物分类,简要介绍如下:

(一)酸类

1. 从合成气制甲酸

以往甲酸的主要制法,系在取自石油的烃类液相氧化制醋酸时作为副产物生产的。近年美国科学设计公司开发了一条用合成气生产甲酸的新方法,即使一氧化碳与甲醇在无水情况下,借助甲醇钠为催化剂,经羰基化反应,形成甲酸甲酯,然后再水解,生成甲酸和甲醇;甲醇可以蒸馏回收,循环再用。现在西德巴斯夫厂已用此法进行生产。反应是按下式进行的:



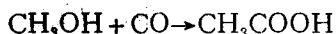
反应最终，可得到85%浓度的甲酸水溶液。甲酸溶液显示与盐酸或硫酸同等的强酸性。甲酸是最简单的有机酸，常用作纺织品的染色洗净剂，皮革脱灰剂，以及青饲料防腐剂。冶金工业薄钢板酸洗工序中可用甲酸代替盐酸或硫酸；从洗液加热后所得沉淀物中，可以回收氧化铁，废酸处理简便。使用此法利用钢厂副产气体制造甲酸，使冶金工业酸洗工序的用酸，完全可以自给，并能降低成本。

使用合成气生产甲酸，只用其中的一氧化碳，氢气无用。日本钢铁工业很发达，氧化炼钢排出的废气（又称LD气），其中气体组成约为：二氧化碳 20.5%，一氧化碳 59.8%，氢1.3%，氮18.3%；尤其在炉底吹氧的情况下，一氧化碳的浓度可高达80%。根据日本实际情况，取样测算，生产一吨粗钢，相应可回收99%纯度的一氧化碳0.6吨。所以日本认为把钢铁业废气用于甲酸的生产最为合适。

2. 甲醇法合成醋酸

醋酸是重要的有机化工原料。以往工业上合成醋酸的方法很多，主要有乙醛氧化法、烃类氧化法和甲醇羰基化法。

西德巴斯夫厂法：甲醇与一氧化碳羰基化合成醋酸，开发于1913年。其反应如下式：



1960年该法实现工业化，系以雷帕法为基础，采用碘化钴液相催化，操作温度210℃，压力650公斤/厘米²，获得醋酸收率，按甲醇计为85%，按一氧化碳计为60%。该法要求高温高压，需要耐高压抗腐蚀的设备材质；尤其副反应物多，提纯麻烦。

随后，1968年，美国孟山都公司的帕立克（Paulik）等人开发了一种新的铑—磷—碘催化体系 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 - \text{CH}_3\text{I}$ ，反应性能大大超过了上述钴催化剂，反应温度为175℃，操作压力为15公斤/厘米²，获得醋酸收率，按甲醇计为99%，按一氧化碳计为90%。整个工艺流程简单，产品纯度高，几乎没有副产物生成。每吨醋酸的甲醇消耗定额为0.6吨。从技术经济指标考虑，目前此法是最经济的，建厂投资和生产成本较高压法分别降低9%和6.5%，生产成本比通常的乙烯乙醛法低20%。

1970年，自从孟山都公司实现此法的工业化以来，美国的醋酸生产发生了很大变化，并引起世界各国很大重视。美国的甲醇低压羰基化法制醋酸，1972年只占醋酸总产量的10%，而至1982年，十年间已上升到40%。目前甲醇法制醋酸装置，巴斯夫法共有三套，计15万吨；孟山都法共有八套，计145万吨，正在运转或建设中。此外，近年日、英、法等国厂商也竟向孟山都公司购买了成套设备和技术。

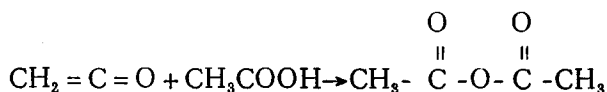
孟山都法制醋酸的优越性是肯定的，但也存在一些问题。如反应液的腐蚀性强，必须采用高价的耐腐蚀材料。世界上铑的资源缺乏，价格昂贵，而且分布不均。南非储量约占世界总储量的80%，苏联占16%。

近年，日本三菱瓦斯化学公司等厂商也从甲醇出发，经过脱氢制取甲酸甲酯，然后使用羰基铑为催化剂，经分子重排制成醋酸。因系无水反应，可以省去脱水精制麻烦，设备防腐材质的花费也可以节省。此法和孟山都法经济上比较优劣，端视甲醇和一氧化

碳二者实际价格差距而定。

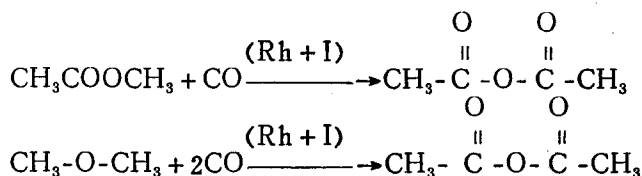
3. 醋酸甲酯羰基化法合成醋酐

近代世界醋酐的生产，主要是采用乙烯酮和醋酸经加成反应合成。



乙烯酮是由酞酸高温分解来制取，大量消耗能源，而且此法是以乙烯乙醛或丁烷液相氧化生产醋酸为基础的，因而醋酐生产成本较高。

近年美国田纳西州依斯曼公司 (Tennessee Eastman) 提出采用 C_1 化学产品醋酸甲酯或二甲醚和一氧化碳经羰基化反应来生产醋酐的新方法，其反应如下式：



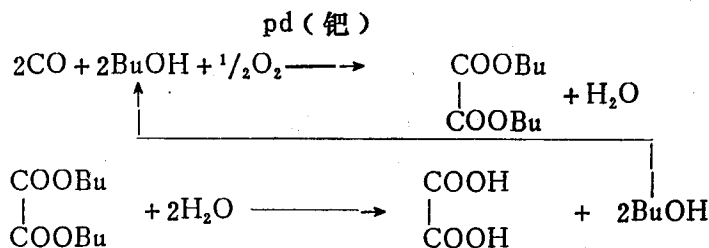
现在该厂年产醋酐20万吨的装置正在筹建，并决定按预测在1990年石油价格增长至每桶100美元时，将兴建一套完全用煤为基础原料的醋酐生产装置。但从近一二年石油价格变化趋势来看，这项投资的可能性有所降低。

美、日及西德的一些厂商研究此法的也很多。这一羰基化反应，大多采用铑系催化剂；日本三菱瓦斯化学公司使用镍催化剂代替铑，也已取得良好结果。

醋酐和纸浆可以生产性能优良的合成材料——醋酸纤维素。但过去由于成本昂贵，无法和新合成材料竞争；现在醋酐新合成路线成功后，醋酸纤维素也将由于原料成本的降低而可能获得新生。

4. 从合成气制草酸

此法最早系由日本宇部兴产公司所开发，后来，德士古和宇部共同协作，对此法又进行了改革。反应分两步进行：首先，用钯/活性炭为催化剂，用亚硝酸丁酯作烷化剂；反应温度为90℃，压力为100大气压，使一氧化碳氧化，高收率得到草酸二丁酯；然后将所得的酯水解生成草酸及丁醇。丁醇可以回收，循环使用。反应式如下：

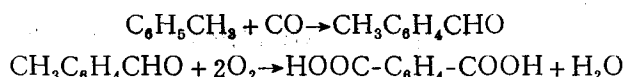


从合成气合成草酸与合成甲酸相似，只利用合成气中的一氧化碳，因此从氧气炼钢炉排出的废气是制做草酸的绝好原料。

5. 从 C_1 化合物制对苯二甲酸

对苯二甲酸是生产涤纶的重要原料之一。以往生产对苯二甲酸主要是采用对二甲苯

氧化的方法，最近日本三菱瓦斯化学公司报道一项从甲苯与一氧化碳通过对甲基苯甲醛的路线，合成对苯二甲酸的消息。其反应如下式：

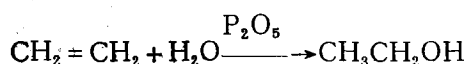


此项反应系采用氟化氢和三氟化硼的络合物作为羰基化的催化剂，转化率极高，选择率亦高达97%。第二步氧化反应是在溴化钠水溶液中进行的，选择性亦甚佳。现在对甲基苯甲醛已在该公司原有的二甲苯生产对苯二甲酸车间联产成功。但在目前看，甲苯和二甲苯之间，相对价格相差很少，因此这项技术尚不具有很大吸引力。

(二) 醇类

1. 由合成气制乙醇

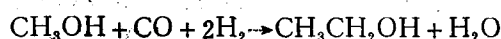
乙醇是重要的基础化工原料。现在乙醇的生产方法，在有大量农副产品可资利用的国家仍采用古老的发酵法，如巴西、美国、菲律宾、印度等国。化学合成制乙醇，现在大都采用乙烯水合的合成路线，反应如下式：



近年开发的用合成气制乙醇的方法有二：

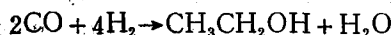
(1) 甲醇与合成气经同系化反应 (Homologation) 制乙醇 (间接法) (液相)

此法系于1976年，由雪尔(Shell)、三菱瓦斯、英国石油、加尔夫(Gulf R&D)等公司所开发，采用 $\text{CO}_2(\text{CO})_8\text{-RuCl}_3\text{-I}_2$ 为催化剂；反应条件：温度180—240℃，压力100—300大气压。



(2) 合成气直接法合成乙醇 (气相)

1975年以来，美国联合碳化物公司、日本相模中研、西德赫斯脱以及英国石油等公司在进行试验。采用铑系催化剂，同时添加锆、钼、铬等金属助催化剂；反应条件：温度200~300℃，压力100大气压。



以上二法比较，间接法合成乙醇比直接法优越，生成的甲烷或其他烃类副产物要少得多。但从甲醇合成乙醇的转化率和收率均有待进一步提高，经济效果偏低，如能进一步改进，则此法仍具有工业化前途。

2. 从甲醇或甲醛出发制乙二醇

乙二醇是制造涤纶的重要原料。当今乙二醇的工业生产法是从乙烯出发，经过环氧乙烷获得乙二醇。此法的缺点是按乙烯计收率不足70%。近年，基于 C_1 化学合成乙二醇的开发工作非常盛行，至今其中在经济上比较最有影响的是从甲醇或甲醛开始制乙二醇的路线。

(1) 从甲醇和甲醛制乙二醇

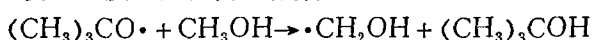
这是最近美国雪兰尼斯(Celanese)及雷道克斯(Redox Technologies)等公司开发的，在经济上具有一定的优势。此法采用液相反应，反应条件温和，温度125~200℃，压力20~40大气压，甲醇和甲醛是由游离基引发再缩聚成乙二醇的，选择性相当高。使用二特丁基过氧化物作为游离基引发剂，在反应中可以形成副产物特丁醇出售，或形成

原来的过氧化物，在反应体系中循环。每一克分子的特丁基过氧化物可得10克分子乙二醇。反应步骤如下：

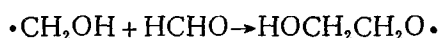
A. 从过氧化物形成游离基



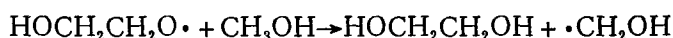
B. 使甲醇发生引发反应，并形成特丁醇



C. 与甲醛缩聚



D. 链转移



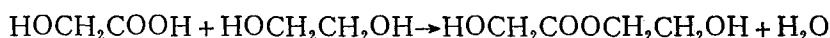
(2) 甲醛羰基化法制乙二醇

1968年时，美国杜邦公司最早曾使用硫酸为催化剂，由甲醛羰基化制取乙二醇，系采用高温高压法；中和硫酸后，方能回收产物。最近雪佛龙（Chevron）公司对杜邦法作了重要改进，采用溶剂并用氟化氢代替硫酸为催化剂，反应压力可以降低到10个大气压以下，同时催化剂也易于回收，循环再用。雪佛龙法主要反应分成三步：

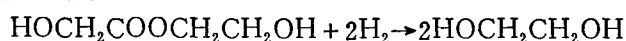
首先，把事先经过浓缩的甲醛水溶液羰基化，形成羟基乙酸，收率95%。



其次，将羟基乙酸和乙二醇酯化成酯

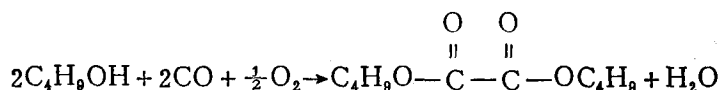


最后，酯加氢成乙二醇

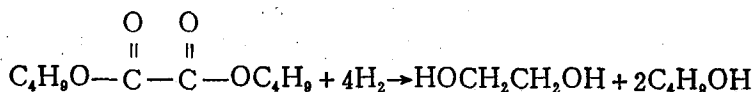


(3) 草酸酯加氢制乙二醇

日本宇部兴产和美国联合碳化物公司在1981年宣布，计划联合开发一条由草酸二烷基酯液相加氢制乙二醇的工艺。该工艺是在钨催化剂作用下，温度90℃，压力100大气压，首先制取草酸二烷基酯，例如二丁酯。

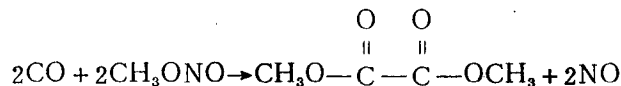


上述反应中加入亚硝酸丁酯为副催化剂，收率可达92%；然后将草酸二丁酯分出，在230℃，15大气压下，加氢生成乙二醇。

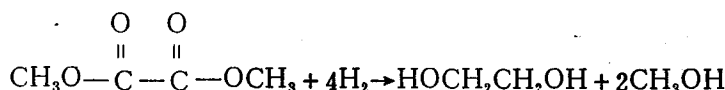


此反应的关键问题在于形成草酸酯时，把同时形成的水及时脱出，以利于加快酯化的反应速度，并尽量降低由于形成碳酸二丁酯副产物造成的碳原子损耗，以便满足丁醇和亚硝酸丁酯循环之需要。

最近，日本宇部兴产在此基础上又开发了一个气相合成法，是以一氧化碳和亚硝酸甲酯为原料，采用钨催化剂，以活性炭为载体，温度110℃，压力90大气压，生成草酸二甲酯：



然后，把生成的草酸二甲酯分出，经过净化，再在氧化钨催化剂作用下，通过气相加氢，得到乙醇及甲醇。



草酸酯反应器中生成的一氧化氮和氧及上步回收的甲醇，再形成亚硝酸甲酯，进行循环。



草酸酯加氢制乙二醇，气相法较液相法优越，加工成本也较低廉。

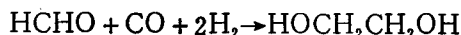
(4) 从合成气直接制乙二醇

从原料观点，用合成气制乙二醇的直接合成法原本是最惹人注意的，但目前此反应是用均相催化剂进行的，如钴、铑、钨的羰基物，反应速度太慢，经济性不高，为要达到合理的时空收率，压力要求高达1400大气压。另一个问题是副产物甲醇太多。用铑为催化剂时，甲醇的转化率要达到20~40%，乙二醇的转化率一般低于75%。

新开发的直接法制乙二醇有杜邦的钴催化剂法，联合碳化物公司的铑催化剂法等。从事提高反应速度研究的有：联合碳化物、菲利浦和德士古等公司。

(5) 甲醛经氢甲酰化法 (Hydroformylation) 制乙二醇

此法系采用甲醛、一氧化碳和氢为原料，在钴或铑的络合催化剂存在下，经氢甲酰化反应，得到乙二醇：

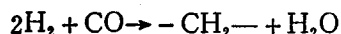


近年，在这条工艺路线获得专利权的有日本味之素、三菱化成，雪佛龙和孟山都等公司。此法的反应条件比上述合成气直接法温和，但所用原料甲醛价格较为昂贵，另一致命问题是甲醛的副反应。如它可以还原成甲醇，或导致甲醛聚糖的缩合反应。

(三) 烃类

1. 萨沙尔法 (Sasol Process) 合成液体燃料

早在本世纪二十年代初至1945年间，采用费—托合成法 (Fischer-Tropsch Synthesis)，从煤制合成气生产汽油即已经开始。该法采用铁、钴、钨等为催化剂，在温度200~350℃，和压力5~30大气压下进行的。反应如下式：



第二次世界大战中，德国为了解决石油的困难，大力推行了此法，并给予了巨额经济补贴。当时的油和煤比价约为10:1。但从四十年代末期以来，世界石油供应丰富，油和煤的比价一直维持在低限，现今约为3:1，因此合成液体燃料工业的发展一直未受到重视。南非的情况则属例外，当地煤价十分低廉，目前油和煤的比价甚至要高过1945年时的欧洲，因此南非政府就采取鼓励用煤生产液体燃料的政策，现在南非共有三个萨沙尔法合成液体燃料厂在运行。

萨沙尔-I (Sasol-I) 装置：1955年开始运行，采用西德鲁奇气化法和费—托合成法，主产品为汽油，并通过异构化和重整等方法来提高辛烷值。

萨沙尔-Ⅰ和萨沙尔-Ⅱ装置：分别于1980、1982年底开始运行，采用敏化的费-托法铁催化剂，工艺是再循环流动床，操作压力10—30大气压，其产品分布很广，包含从低级烃至石蜡的一系列烃产物，汽油和柴油的生产比率为1：1。

萨沙尔-Ⅰ和Ⅱ的生产规模巨大。萨沙尔-Ⅰ每天消费煤炭约3.1万吨，需氧9000吨。萨沙尔-Ⅰ的简要工艺流程见下图1：

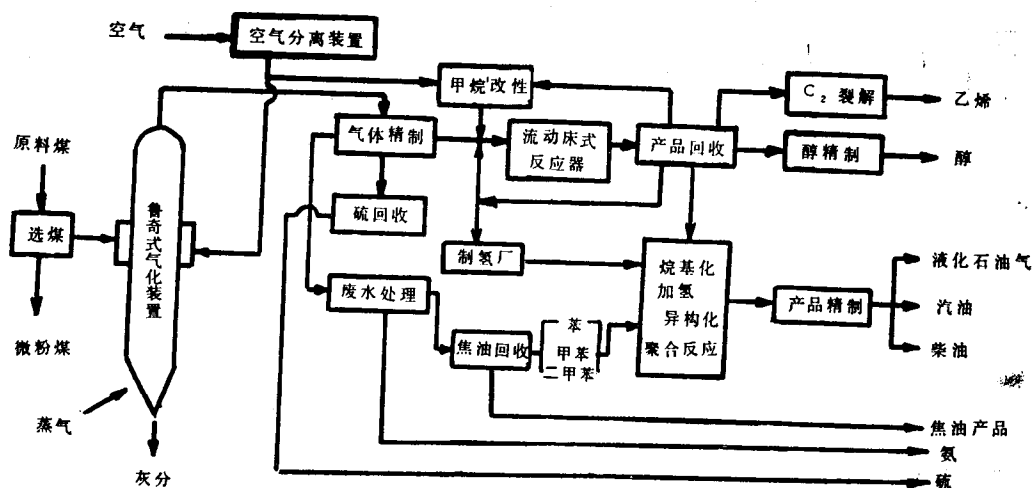


图1 萨沙尔-Ⅰ工艺流程简图

萨沙尔-Ⅰ有流动床反应器（Synthol法反应器）7～8台，总计年产燃料油150万吨，乙烯18.5万吨，其他化学产品8.5万吨，副产气体37万吨，现在尚在建设中的萨沙尔-Ⅱ和萨沙尔-Ⅲ规模近似，1982年开始部分投产，预计1984年全部建成。

2. 莫比尔法甲醇合成汽油

费-托合成法由于采用了铁、钴、镍非均相催化剂，基于碳链增长的反应机理，所得产品分布太广，包括从甲烷至蜡全部范围，这是其缺点，因而合成燃料或制取基本有机化工原料，势必要寻求一个能避开增链过程或能限制链增长范围新的反应过程。一条有效的途径是选择从一氧化碳和氢合成，并且以选择性极高（接近100%）的中间产物甲醇作为起始原料。美国莫比尔公司1975年开发的甲醇制汽油新工艺MTG法（Methanol-to-Gasoline），就是基于这种论点开发的新途径之一。此法的特点是利用了新合成的沸石催化剂ZSM-5，这种催化剂的组成通式为： $R_2O \cdot (0.4 \sim 2.5) - M_2O (0 \sim 0.6) - Al_2O_3 (8 \sim 200) - SiO_2$ ，R为有机离子，M为碱金属或烷基铵离子。ZSM-5具有柱状细孔，成三维互相联结的微细结构，平均孔径约为6 Å，因而能够限制碳链增长，最大范围到C₁₀，反应装置可采用固定床、流动床或管式反应器。

该工艺分两步反应：第一步用α-三氧化二铝为催化剂，将粗甲醇脱水形成二甲醚；第二步再用ZSM-5催化剂，将二甲醚转化成烃类及水，生成的产物75%是在C₅至汽油的馏分范围。汽油产品的无铅研究法，辛烷值达到94，其中单环芳烃占三分之一，甲醇转化率达到99%，全部产品烃类的总收率为85%。

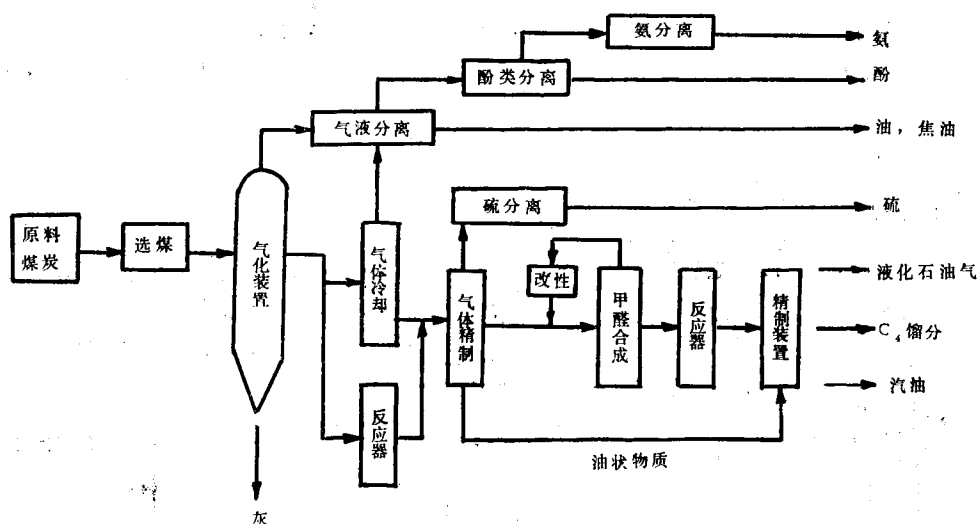


图2 莫比尔公司的MTG工艺流程简图

莫比尔MTG工艺较费-托合成法汽油的收率高得多，具有明显的技术经济优越性，目前已达到工业化阶段。按照美国现行价格预测，近期甲醇中碳的价格仍将高于汽油中碳的价格，这就暂时地降低了人们对MTG法的重视；但当石油价格达到每桶40美元时，这项技术将具有竞争力。据报道，新西兰由于富有大量天然气资源，生产甲醇很方便，建立石油化工比较有利，因而计划采用MTG法生产汽油。设计规模日产汽油1.25万桶，将于1985年建成。西德与莫比尔公司合作，在维赛林（Wesseling）建设一套日产汽油100桶的中试装置，已开始运转。

ZSM-5是一项重要的催化剂，除可用于甲醇法汽油外，并对从乙醇或更高级醇以及烯烃等通过转化获得高品质汽油具有良好的催化作用。此外，现今对ZSM-5催化剂的改良工作也很重视。例如使用双功能性的金属-沸石联合催化剂，采用莫比尔技术进一步以合成气为原料直接合成汽油的工作，现正处于研究阶段。

3. 甲醇转化制低级烯烃

现在世界上把能够求得一条经济上可行的甲醇转化法制取乙烯的工艺，看得比降低当前石油价格更为重要。这将是煤炭代替石油和天然气作为原料制取石油化工产品的关键技术。

现在从甲醇制取低级烯烃的研究开发工作，已初步取得良好的结果。西德巴斯夫公司试验各种类型的沸石催化剂，采用的温度300~450℃，压力1~5巴， $C_2 \sim C_4$ 烯烃的收率达到50~60%。该公司与南非计划各建一座年产乙烯和丙烯总生产能力为40万吨工业规模的生产厂。美国莫比尔公司利用ZSM-5沸石催化剂，采用原来甲醇制汽油稍加改变的条件，目前烯烃的总收率已达75%，乙烯收率已达40%。最近该公司试验在菱钾沸石中混入毛沸石，并用锰离子处理，试制的新催化剂对于 $C_2 \sim C_4$ 烯烃具有很高的选择性。

据国外估算,按年产乙烯25万吨规模装置计,当对低级烯烃的选择性为60%时,从甲醇制得的乙烯价格约为763美元/吨,而用石油为原料制取的乙烯价格为561~721美元/吨,如今后石油价格达到每桶40美元时,这项技术在经济上将具有竞争力。

甲醇制乙烯是一种原料易得,条件较为温和的工艺流程,今后这一流程改进的关键在于催化剂的研究,寻求在活性、寿命和选择性等方面具有更高性能的催化剂。

4. 甲醇和异丁烯制甲基特丁基醚(MTBE)

甲基特丁基醚是国外近年开发的一种新型汽油添加剂,辛烷值高达119。它可以代替烷基铅,提高汽油的辛烷值,并可避免在空气中铅的污染问题。甲基特丁基醚和汽油的相溶性良好,添加量可达汽油体积的15%。1979年初,已获得美国环境保护局的正式使用许可。

甲基特丁基醚在1973年,首先由意大利斯纳姆·普罗盖提和阿尼克两公司联合实现工业化。1976年西德许尔斯公司建立世界第一套生产装置。目前美国、西欧等十余个国家,已建成或将建成的生产能力总计约达140万吨。预计1985年,世界甲基特丁基醚生产能力将达到年产250万吨以上。

各国生产甲基特丁基醚的方法大致相似,比较有代表性的是西德许尔斯公司的方法。该法以甲醇和异丁烯为原料。异丁烯来自石油精制的催化裂化副产物 C_4 馏分,或石脑油裂解制乙烯时副产的 C_4 馏分; C_4 馏分经过丁二烯抽提后,残余物中含有异丁烯约占一半;采用一种强酸型离子交换树脂,带有磺酸基的苯乙烯、二乙烯基苯共聚物,作为催化剂;反应是在温度40~70℃,压力7~14公斤/厘米²下液相中进行的,反应速度极高,选择性极强。抽提残余物中与异丁烯共存的大量的正丁烯并不参与任何反应,因而在反应过程中,同时起到 C_4 异构物的分离作用。但实际上,异丁烯的供给能力和汽油的甲基特丁基醚消耗量相比差距很大。为了解决异丁烯的原料来源,西德戴维斯公司研究出一种生产甲基特丁基醚的新工艺,利用油田伴生气中的 C_4 馏分,将其中的正丁烷异构化生成异丁烷,然后将异丁烷脱氢生成异丁烯。该工艺的工业规模装置将于1984年末投产。

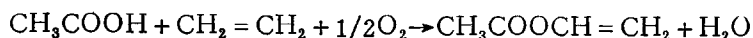
甲基特丁基醚经过二氧化硅—氧化铝($SiO_2-Al_2O_3$)系催化剂的表面时,可以定量地分解成甲醇和异丁烯。因此,利用甲基特丁基醚的合成和分解,可以进行异丁烯的分离精制。异丁烯不能用装载液化气的油轮进行海运,但甲基特丁基醚可以用装普通化学品的货轮运输,这正是异丁烯的一个廉价运输手段。

(四)高分子单体

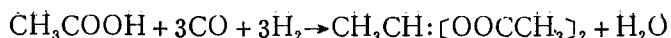
1. 醋酸甲酯制醋酸乙烯

醋酸乙烯是生产重要合成纤维维尼纶(Vinylon)的单体。

现行的醋酸乙烯工业制法,是醋酸和乙烯经气相乙酰氧化反应(Acetoxylation)合成,其反应式如下:



从醋酸甲酯与合成气经还原羰基化法制醋酸乙烯的工艺,最早由美国哈尔康(Halcon)公司开发的。该工艺首先是以铑、钯为催化剂,将醋酸甲酯还原羰基化,生成乙叉二醋酸酯:

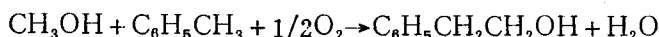


然后乙叉二醋酸酯再经过热解生成醋酸乙烯。据估计, 目前这项工艺在经济上尚不具备优势, 有待进一步改进。

2. 从C₁化合物制苯乙烯

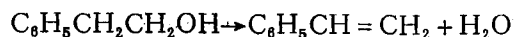
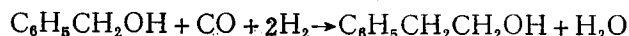
苯乙烯是合成热固型塑料聚苯乙烯和重要合成橡胶丁苯橡胶的单体。苯乙烯主要的合成方法是由乙烯和苯加成后所得的乙基苯经脱氢而成。

据报道, 美国孟山都公司最近由甲苯和甲醇通过含有铈和硼的X型沸石催化剂, 制成苯乙烯。



但同时, 有甲醇脱氢的副反应, 最后产品为乙基苯和苯乙烯混合物, 二者总和选择率50%, 甲醇转化率60%, 催化剂寿命不长, 选择性不高。

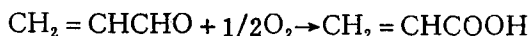
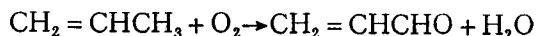
化学装置(Chem Systems)公司最近公布一项用苯甲醇同系化反应制苯乙醇的方法, 再进一步脱水可得苯乙烯。



第一步反应采用同系化典型催化剂体系, $\text{Co}(\text{CO})_8 \cdot \text{RuCl}_3 \cdot \text{NaI}$, 选择率达80%, 甲苯是主要副产物。因为苯甲醇需要通过甲苯氧化获得, 这项技术还存在许多不利因素, 有待进一步改进。

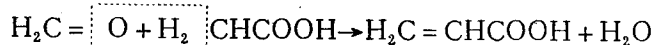
3. 甲醛和醋酸制丙烯酸

丙烯酸及甲基丙烯酸是生产表面涂料和粘合剂使用的高分子材料的重要单体。丙烯酸一般系用丙烯氧化制取, 反应分两步进行, 如下式:



此反应的缺点是氧化反应的选择性低, 丙烯价格较贵, 因而丙烯酸的生产成本较高。

最近, 日本开发的野尻法制丙烯酸, 系由甲醛和醋酸经脱水反应获得。反应如下式:



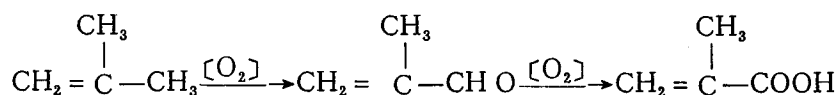
如前所述, 醋酸可按孟山都法由甲醇羰基化制成, 甲醛也可由甲醇脱氢制成。在丙烯价格日涨情况下, 倘若脱水反应收率再进一步提高, 此法即可能获得较大优势。

4. 甲醛和丙酸制甲基丙烯酸

甲基丙烯酸至今都是采用硫酸处理丙酮氰醇 $[(\text{CH}_3)_2\text{COH}(\text{CN})]$ 而得, 但因原料毒性问题, 使用受到限制。至今开发的甲基丙烯酸新合成法有二:

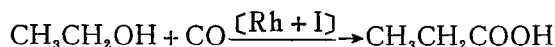
(1) 异丁烯二步氧化法

与上述由丙烯氧化制丙烯酸制法近似。

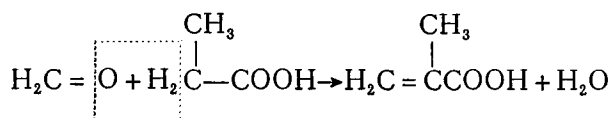


(2) 野尻法

与孟山都的甲醇羰基化制醋酸的方法近似，首先将乙醇和一氧化碳羰基化合成丙酸



然后再将丙酸和甲醛脱水缩合，获得甲基丙烯酸



预计世界汽油辛烷值增值剂甲基特丁基醚需求量今后必将大量增加，异丁烯的供应逐渐紧张，故以上二法比较起来，野尻法将具有吸引力。

三、C₁化学的发展战略

综上所述，C₁化学是一项涉及面广，颇有发展前途的化学体系。迄今为止，C₁化学技术已取得一定的成就，甚至有些工艺技术经济评价已超过同一产品的C₂化学工艺，已具备工业化的生命力。但从前节所述的各项C₁化学新工艺归纳起来可见，C₁化学的发展主要期待于今后进一步的研究开发和技术上的改进。C₁化学技术只有在其技术经济指标达到更高更全面的水平时，方能在有机化工新的原料结构形势下，承担起支柱的作用，这是C₁化学发展的主要战略方向。

(一) C₁化学工艺的经济评价要点

研究一项C₁化学工艺有无工业化实用价值，在经济评价方面一般着眼于以下几个指标：

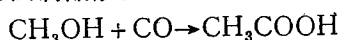
1. 原料分析

任何一项C₁化学工艺的经济效果都和它采用的基本原料有密切关系。因为大多数C₁化学工艺比现行的工业化工工艺（一般是指C₂化学工艺）建设投资高，所以必须要求它在使用的基本原料上具备价格低廉的优势，这点可简称为原料效益。如根据国外预测，到1990年，合成气每磅价格是10美分，折合纯碳每磅价格是25美分，折合成纯碳每磅的价格，甲醇和乙烯分别为35美分和33美分，原油和煤炭分别为12美分和5美分。如果石油和煤炭差价加大，则C₁化学和C₂化学二者基本原料差价逐渐减小。作“原料效益”分析时，同时还应计入不同工艺的最终产品收率，必须折合成同一数量的基础产品，然后匡算出所需原料成本，再进行比较。

2. 化学反应效率分析

最理想的C₁化学反应是把原料中全部的碳和氧原子保留在产品分子里，原料100%

地转化成产品。例如，甲醇羰基化法制醋酸：



在甲醇和合成气加氢羰基化制乙醛反应中，合成气中全部的氢和氧原子反应，形成水，原料转化成产品的效率只有71%（按重量计）。

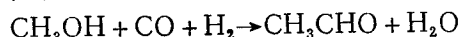


表2表明由合成气合成几种典型产品的反应效率，及所需作为原料的合成气中氢和一氧化碳分子比值的计算值。

表2 几种典型C₁化学产品的反应效率

产 品	计 算 反 应 式	反应效率 (%)	合成气中的 H ₂ /CO比
醋 酸	2H ₂ + 2CO → CH ₃ COOH	100	1
	CH ₃ OH + CO → CH ₃ COOH	100	0
乙 二 醇	3H ₂ + 2CO → HOC ₂ H ₄ OH	100	1.5
醋 酐	CH ₃ COOCH ₃ + CO → CH ₃ C(=O)OC(=O)CH ₃	100	0
乙 醛	3H ₂ + 2CO → CH ₃ CHO + H ₂ O	71	1.5
乙 醇	4H ₂ + 2CO → CH ₃ CH ₂ O + H ₂ O	72	2
乙 烯	4H ₂ + 2CO → CH ₂ CH ₂ + 2H ₂ O	44	2

3. 加工成本

加工成本，包括把原料加工成产品过程中所需的一系列费用。如：公用（包括燃料、动力、水），催化剂，化学试剂，劳动工资，设备维修，以及与资金有关的各种费用（包括利、税等）。为了使一项C₁化学工艺能够实现工业化，其中一个关键，是要靠技术革新使加工成本降低。按当今状况看，C₁化学发展的主要问题是原料成本太高，但从较远期预测看，C₁化学工艺的原料成本可能具有较大优势；相对而言，它的加工成本就将成为C₁化学发展的主要矛盾了。现以乙二醇的生产成本为例说明：根据国外预测，在1990年时，按石油化工工艺，从乙烯合成乙二醇的总成本设为100，其中原料成本和加工成本指标分别应为74和26。按C₁化学工艺，从合成气合成乙二醇的总成本约为150，其中原料成本指标为10，而加工成本指标为140。明显可见，此时C₁化学工艺比烯烃化学工艺在原料成本上有利得多，但正因加工成本上的劣势，原料的优势也被抵消了。由此可见，C₁化学技术在能够取代现存的烯烃化学技术之前，必须进一步大大削减加工成本。

4. 产品需求量的增长速度

除上述因素外，C₁化学还要受到化工产品客观需求量增长速度的制约。根据国外资料分析，今后近期及中远期，除乙二醇、醋酸和醋酸乙烯等部分产品的需求量将有较大增长速度外，其他多数产品需求增长幅度较低，而世界各地原采用C₂化学工艺生产这类产品的生产装置已经具备一定生产能力，这就构成了对C₁化学发展非常不利的形势。未来需求量较高的产品，虽不应再按原有的C₂化学工艺进行扩产，但选用C₁化学工艺时，也应持审慎态度，对工艺技术及其经济性要认真推敲，采用新工艺必须具有确切的优越性，至少不应低于原工艺。至于需求率增长较低的产品，如拟改用新工艺，对新工艺的技术经济考核则更要严格，特别是新工艺在建厂投资方面，以及在生产成本方面，必须较原