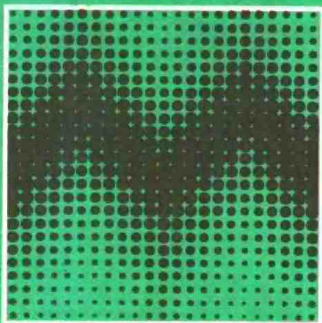


从煤和天然气制取 乙炔及其衍生物



伯特·J·特德斯奇 著

CONG MEI HE TIANRANQI
ZHIQU YIQUE JIQI YANSHENGWU
化学工业出版社

81.258

487

从煤和天然气制取乙炔及其衍生物

〔美〕罗伯特·J·特德斯奇 著

徐力生 潘王安 译

刘衍余 周 游 校

36-57105



(京)新登字039号

Robert J. Tedeschi

Acetylene-Based Chemicals From
Coal And Other Natural Resources

Marcel Dekker, Inc., 1982

从煤和天然气制取乙炔及其衍生物

徐力生 潘正安 译

刘衍余 周游 校

责任编辑:王士君

封面设计:李玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京朝阳区惠新里三九)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $7 \frac{3}{8}$ 字数169千字

1992年2月第1版 1992年2月北京第1次印刷

印数 1—1500

ISBN 7-5025-1038-9/TQ·605

定价5.55元

内 容 提 要

本书主要介绍乙炔、炔属化学品及其衍生物的工业应用、生产技术和较新的进展。

全书共分两章。第一章介绍了从煤或烃类原料生产乙炔的各种工艺技术,如电弧法、蓄热炉裂解法、燃烧法和等离子体法等。第二章介绍了炔属化学品及其衍生物的生产技术和在许多领域中的应用,如Keppe产品,主要包括1,4-丁二醇、四氢呋喃、*N*-甲基吡咯烷酮、*N*-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基醚及其聚合物等;各种炔醇、炔二醇等产品。

本书可供有机化工、石油化工、精细化工等专业的科技人员和大专院校有关专业师生阅读。

前 言

本书将讨论乙炔、炔属化学品及其衍生物的工业应用、生产技术和较新的进展。作者在AIRCO^① (Air Reduction Company, Inc.) 和APCI (Air Products and Chemicals, Inc.) 这两家公司工作了25年以上, 一直从事炔属化学品方面的工作, 发现三键与其它官能团结合, 能使这些化合物或其同系物获得独特的性能。这些独特性能使其获得完全不同的应用市场, 如香料、调味品、维生素、药物、表面活性剂、聚合物、金属处理剂、农药和助剂等。

然而, 自1950年至今, 技术发展的方向无情地预示着碳化钙和石油化学乙炔作为大吨位化学品的原料行将衰落。对于乙炔及其衍生物, 有两个明显变化, 一方面是不利的, 即乙炔作为工业化学品的原料正在衰退, 另一方面则是有利的, 因为炔属化学品及其衍生物在各种领域的应用正在明显增长, 而且有些用量很大。

本书详细讨论从40年代初期至今, 明显地直接影响乙炔的重大的经济和技术的变化过程。氯乙烯、醋酸乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、氯丁二烯及氯化溶剂等工业化学品, 30多年前主要从乙炔制造, 而今天几乎完全以乙烯、丙烯或丁二烯等烃类为原料进行制造。在此期间, 电石乙炔首先让位于石油化学乙炔, 后来又逐渐被廉价的烯烃或烷烃所取代。

第一章从较新的乙炔路线、原料和相竞争的技术等方面,

^① 此公司后来改名AIRCO, 并于1978年为British Oxygen Corporation (BOC) 兼并。

对生产乙炔的工艺技术，如电弧法、蓄热炉裂解法、燃烧法和等离子体法等进行讨论。对可能再度兴起的乙炔早期的某些重要方面，也和以焦炭为原料的乙炔生产方法一起作了评述。从煤的形成年代来看，美国这种原料十分丰富，将成为重要的能源和化学资源。有点讽刺意味的是，早期生产乙炔的工业技术——碳化钙法，以煤和石灰石为原料，两者在美国都是非常丰富的资源。目前，碳化钙法在美国少数几个地方仍在采用，如肯塔州（Kentucky）的Louisville和Calvert City（AIRCO-BOC）以及俄亥俄州（Ohio）的Astabula（Union Carbide）。

60年代初期，以1,4-丁炔二醇和炔丙醇（1-丙炔-3-醇）为主的Reppe化学品的增长变得更为明显。Reppe技术起源于早期德国的I. G. Farben公司的J. W. Reppe及其同事们所做的开创性的研究工作。许多炔属化合物及其衍生物的新颖化学和有效的加压生产过程，都是从这些重要工作发展而成的。今天，Reppe产品，如1,4-丁二醇、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮及其聚合物、乙烯基醚及其共聚物等已经在美国、欧洲和远东形成了数百万美元的市场，包含广阔而多样的应用领域。

与Reppe产品增长的同时，通过碱催化使酮和醛发生乙炔化制造仲炔醇、叔炔醇和二醇的方法也实现了工业化。这些多种多样的产品在许多领域的应用已经有了较大的增长，这些应用有调味品、香料、药物、维生素、农药、表面活性剂、涂料、缓蚀剂、金属处理剂以及聚合物等。这些炔属化学品的生产技术用途在第二章讨论。

罗伯特·J·特纳斯奇

目 录

1. 乙炔及其工业化学品	1
1.1 绪论	1
1.2 碳化钙法制乙炔	4
1.2.1 工艺技术：从碳化钙生产乙炔	5
1.2.2 CaC_2 的形成	6
1.2.3 碳化钙水解为乙炔	7
1.2.4 碳化钙加入水的（湿式）发生器	8
1.2.5 干式（石灰）发生器	9
1.2.6 水加到碳化钙的发生器	9
1.2.7 石灰和焦炭原料	10
1.2.8 生产危险性	10
1.3 石油化学乙炔	11
1.3.1 生产方法	13
1.3.2 工艺技术：从烃生产乙炔	15
1.3.3 新方法	32
1.4 乙炔精制	34
1.4.1 工艺技术：乙炔加工	35
1.4.2 碳化钙乙炔	35
1.4.3 乙炔净化	35
1.4.4 石油化学乙炔的分离和净化	36
1.4.5 Wulff 炔分离装置	37
1.4.6 SBA 乙炔分离装置	39
1.4.7 乙炔的稳定性和贮运	39
1.4.8 导致乙炔分解和爆炸的因素	41

1.4.9	液态乙炔	45
1.4.10	化工生产中使用乙炔的一般原理	46
1.5	乙炔的经济性	48
1.5.1	生产成本和销售价格	48
1.5.2	早期发展和用途	50
1.5.3	生产厂家和生产能力	50
1.6	从乙炔和其它烃类生产工业化学品	52
1.6.1	乙炔黑	53
1.6.2	丙烯酸酯和丙烯酸	55
1.6.3	丙烯氧化生产丙烯酸	58
1.6.4	丙烯腈; 乙炔-氰化氢路线	60
1.6.5	乙醛	64
1.6.6	氯丁二烯 (2-氯-1,3-丁二烯)	65
1.6.7	非乙炔原料生产氯丁二烯	67
1.6.8	从乙炔和丙酮生产异戊二烯	68
1.6.9	氯化烃	73
1.6.10	氯乙烯	76
1.6.11	醋酸乙烯 (VAM)	83
1.7	综述: 工业化学品和乙炔	86
1.7.1	炔属化学品及其衍生物	89
1.7.2	煤: 未来的发端	90
	参考文献	93
2.	专用乙炔化学品及衍生物	101
2.1	Reppé技术	101
2.2	炔丙醇-丁炔二醇路线	103
2.3	炔丙醇 (2-丙炔-1-醇, PA)	104
2.4	丁炔二醇 (2-丁炔-1,4-二醇, BD)	105
2.4.1	丁炔二醇 (BD) 的生产和需求	107
2.4.2	炔丙醇和丁炔二醇的衍生物	109
2.5	炔丙醇 (PA) 和丁炔二醇 (BD) 的用途与市场	110

2.5.1	炔丙醇	110
2.5.2	丁炔二醇 (BD)	111
2.6	2-丁烯-1,4-二醇	112
2.7	1,4-丁二醇 (BDS)	113
2.7.1	丁二醇 (BDS) 展望及非炔法	115
2.7.2	生产丁二醇的非炔路线	116
2.7.3	丙烯-丙烯醛路线	116
2.7.4	丁二烯的乙酰氧基化	118
2.8	四氢呋喃 (THF)	121
2.8.1	THF的各种制造方法	122
2.8.2	THF的生产与应用	125
2.8.3	THF用作聚合中间体	127
2.8.4	弹性纤维 (Spandex Fibers)	127
2.9	γ -丁内酯 (BLO) 及其应用	128
2.10	2-吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)	130
2.10.1	2-吡咯烷酮的用途	131
2.10.2	N-甲基-2-吡咯烷酮的用途 (M-Pyrol)	
	(NMP)	132
2.11	N-乙烯基-2-吡咯烷酮 (V-Pyrol, NVP) 及其用途	134
2.12	聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)	135
2.12.1	PVP的用途	137
2.12.2	Kolima粘合剂	139
2.12.3	Ganex V和各种聚合物	140
2.12.4	Polectron乳液共聚物	140
2.12.5	工艺技术: 纵观Reppe过程 (GAF公司)	141
2.13	乙烯基醚类及其用途	142
2.13.1	Gantrez 聚合物; Gantrez M	145
2.13.2	Gantrez AN	146
2.13.3	Gantrez VC	147
2.13.4	Koresin	148

2.14 氟乙烯 (VF) 和1,1-二氟乙烷 (DFE)	149
2.14.1 1,1-二氟乙烯	151
2.14.2 其它特殊乙烯基单体	152
2.15 仲炔醇、叔炔醇和二元醇	153
2.15.1 炔醇	153
2.15.2 炔二醇	154
2.15.3 碱金属氢氧化物络合物和炔醇碱金属络合物的 歧化	155
2.15.4 炔二醇形成机理	156
2.15.5 乙炔溶剂	158
2.15.6 乙炔化技术	159
2.16 仲炔醇、叔炔醇和二元醇的工业应用	178
2.16.1 合成基础原料	178
2.16.2 防腐剂、中间体和香料	179
2.16.3 烷基炔类 (1-炔类)	182
2.16.4 炔类表面活性剂	183
2.16.5 Surfynol [®] 104表面活性剂和油性表面	187
2.16.6 水基涂料	189
2.16.7 Surfynol表面活性剂的润湿及在金属表面的 应用	190
2.16.8 Surfynol产品用作农用助剂	192
2.16.9 Surfynol产品用途小结	195
2.17 乙炔化学品及其衍生物: 综述	196
2.17.1 1,4-丁二醇 (BDO)	197
2.17.2 四氢呋喃 (THF)	198
2.17.3 其它Reppe化学品	199
2.17.4 其它各种乙炔专用化学品	200
参考文献	200
索引	210
法定计量单位换算表	227

1. 乙炔及其工业化学品

1.1 绪论

面对全世界日益增长的通货膨胀和石油短缺, 煤和从煤制造化学品的工业将得到加速发展。从1979年7~12月, 每桶石油的价格平均由15美元上升到28美元, 大大超过了1970年的市场价格(每桶1.8美元)^[1]。1981年, 又进一步上涨到每桶32~36美元, 个别地方的进口油已卖到每桶40~45美元。

随着“购油长龙”的出现, 1979年汽油价格已持续上涨到1美元/gal以上, 估计到1982~1983年, 可高达2美元/gal。很明显, 美国各地汽油、燃料油、石油产品供应紧张, 石油危机已经在全世界蔓延。这几年来, 由于欧佩克(OPEC, 石油输出国组织)国家的价格压力和伊朗危机加速了世界范围的通货膨胀和石油危机。在未来数年, 尽管世界石油市场暂时供过于求, 但以上这些因素将继续影响政局, 并不可抗拒地会引起石油化学品价格的上涨。

近年来, 权威性的文章^[2,3]多次指出, 2000年后全世界的石油储量可能严重枯竭。虽然天然气的储量仍显得很丰富^[4], 但在工业应用中以天然气代替石油很可能对这种化学能源的原材料本身产生不利影响。

一般认为, 未来可供选择的能源是煤、太阳能及核能; 特别是煤, 因为它可作为合成有机物分子的原料。煤在美国和世界的早期历史记载中就已多次出现, 由于其丰富的储量相称随着气化^[4]、液化^[5]技术的不断发展, 煤将会变得越来越重要。

从依赖于石油到广泛地使用煤的转换,从方便和经济方面还存在着许多问题和困难。为了不依赖外国石油,1979年7月美国总统卡特签署了一个广泛的联邦补贴计划,这个计划很重要的一部分就是关于使用煤生产液体和气体燃料。

人们对把煤直接转化为工业烯烃(如乙烯、丙烯或丁二烯)的具体方法,还不象石油那样了解。因为煤气化、液化或高温裂解仅仅产生少量的烯烃⁽⁶²⁾。煤气化可产生90%以上的一氧化碳和氢气⁽⁶²⁾,经Fischer-Tropsch技术⁽⁷³⁾则可转化为甲醇或烃类,这主要与所使用的催化剂有关。产生的甲醇和烃类可用常规方法⁽⁸⁾裂解为烯烃。煤液化产生的是焦油和主要为多环结构的液体混合物,同时含有氯化物、硫化物。这种混合物不易转化为单一成分的烯烃。因此,从煤生产工业烯烃需要多步骤生产技术,无法与使用单一成分的乙烷、丙烷、丁烷或近期使用的原油⁽⁸⁾作原料的直接裂解法竞争。

相比之下,乙炔却很容易由煤用AVCO[煤+氢等离子体(hydrogen plasma)]或碳化钙(焦炭+石灰石)技术进行生产。后一种方法从乙炔诞生开始一直存在到今天,现在美国肯塔基州(Kentucky) Louisville的Air Reduction公司、British Oxygen公司(AIRCO-BOC)仍然使用这种技术。碳化钙法和AVCO法将在1.2和1.3.2节讨论。

20世纪60年代初期,乙炔用于生产工业化学品(丙烯腈、丙烯酸酯、氯化溶剂、氯丁二烯、醋酸乙烯、氯乙烯)达到了高峰,大约达到 $1 \times 10^9 \text{ lb}$ ($4.5 \times 10^5 \text{ kg}$)⁽³⁾。从那以后,这些产品主要改用由价廉的裂解原料产生的烯烃(如乙烯、丙烯和丁二烯等)作原料生产。不过预期未来的裂解工厂中(与1985年相比),在烃类供给不下降的情况下,利用原油生产将导致乙炔的大量增加。由Union Carbide公司开发、设计并投入生产

的先进裂解反应装置 (ACR)^[8]可用大约 $3.1 \times 10^9 \text{ lb}$ ($1.4 \times 10^9 \text{ kg}$) 的原料, 在生产 $1.0 \times 10^9 \text{ lb}$ ($4.5 \times 10^8 \text{ kg}$) 乙烯的同时, 联产 $2 \times 10^8 \text{ lb}$ ($0.9 \times 10^8 \text{ kg}$) 乙炔。虽然现在一些老的裂解工厂将这些大量的副产乙炔加氢制成乙烯, 但今后可能会直接用乙炔来制造化学品。

20世纪80年代, 美国的乙烯生产和供应很不稳定, 令人忧虑^[10]。讨论的有代表性的问题是: (1) 原料的性质和供应;

(2) 价格; (3) 商业市场的供应; (4) 新增生产能力; (5) 盘存供应; (6) 新增生产能力的投资。80年代中期, 对乙烯新增生产能力的投资额估计已接近10亿美元, 但投资额回收却非常之少。再有由于生产乙烯所使用的原料和采用的技术不同等, 价格已由1979年的约14美分/lb上升到1984年的23~29美分/lb。

2000年后, 石油或天然气很可能由于太贵而不能用来进行化学品的生产。在这种情况下, 经受过严峻考验的煤制乙炔生产技术将得到新生。以煤为原料的生产技术将在1.7.2节详细论述。

本书将着重从以下几个问题对乙炔进行讨论:

1. 以天然气、石油和煤为原料的生产方法;
2. 乙炔的性质、稳定性和贮运;
3. 安全使用乙炔的规则;
4. 从乙炔生产工业化学品和相竞争的其它方法;
5. 大规模Reppe法乙炔类产品生产;
6. 专用化学品炔醇、炔二醇及其衍生物的生产。

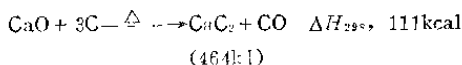
Reppe技术是德国I. G. Farben公司的Julius W. Reppe及其助手们首创的。这种新颖的化学加工法和高效加压生产过程将在第2章叙述。另外, 本书还要讨论其它乙炔化过程, 如

用于生产大吨位和专用乙炔系列及其衍生物的液氮法及这些产品的特性、应用和销售情况。

1.2 碳化钙法制乙炔

1920~1950年间,工业上将乙炔作为重要单体和生产大吨位化学品^[11]的基础原料,得到了迅速发展。现在采用碳化钙是贮运乙炔最经济、最安全的方法,即在特殊的发生器中使碳化钙与水反应释放出乙炔(见参考文献[11], vol. 1, pp. 165~370和参考文献[12])。可是,在贮运“碳化钙”时,仍存在着明显的危险性,故而随即导致了乙炔工业服务设施的诞生。即乙炔在工业服务设施齐全的地方生产,由几个大的乙炔发生器发生,然后直接用管道“跨过围墙(over the fence)”送到附近的化工厂。在美国肯塔基州Calvert City和Louisville (Air Reduction公司),纽约Niagara Falls (Union Carbide公司),以及原民主德国的Schkopau,都安装了大型乙炔发生器以满足各种化学品不断增长的需要,如用于氯乙烯、醋酸乙烯、丙烯酸、氯丁二烯和氯化溶剂等的生产。在美国,以碳化钙路线生产乙炔的最大厂家是Air Reduction (现为AirCO-BOC)公司和Union Carbide公司(现为Linde分公司)。

碳化过程^[12,13]在2000℃下操作,消耗的电能耗近是反应热的2倍。



近年来,由于对CaO进行了再利用,使此法在收益上更好。另外,为减少热损失、尽可能回收一氧化碳,降低空气污染,还改进了电炉设计。

然而，碳化钙法生产乙炔需要强大的电力，这就要求（便宜的电力）特定的工厂场址。此外，还要便于贮运大量的固体物料，如焦炭、石灰和碳化钙，这就注定了此法最终要被淘汰。相反，这些因素却促进了科研部门的研究积极性并开发出了新的乙炔生产方法，那就是由于石油工业的迅速发展能够从烃加工中得到大量便宜乙炔。由于这些工业部门拥有大量的资金进行新的尝试，因而促使它在20世纪40年代初便取得了高速发展，并成为工业化化学品的获益领域。

在此后的20年间，具有优良经济环境的海湾地区建起了许多大型石油化工联合企业。这样，以裂解廉价石油馏分为基础的石油化学乙炔迅速变得重要起来，取代了由于难以竞争而逐渐停止生产、变化不大的碳化钙法。因此1965~1975年间，大部分碳化钙法装置都停产了。

可是，从现在和将来看，当石油原料供应紧缺和价格昂贵时，碳化钙法就它的充足的原料——石灰和焦炭而言，又会成为一个有吸引力的方法，这些已经在1.1节中讨论过。将来，生产碳化钙所需的能源也可能会由更为经济的核能或核聚变能供给。核聚变能是通过把氢同位素聚变为氦得到的，是碳化钙法和等离子体法未来有潜力的、便宜的、充足的能源，也就是依靠煤与氢反应生产乙炔（见1.3.2节）。碳化钙法也可看作主要是以煤和水为基础进行反应，这是由于乙炔形成时产生的氢氧化钙（见1.3.2节）能容易地脱水成为氧化钙，并在生产中循环。相信随着对电炉设计的改进和固体物料贮运的改善，这种生产方法会更为经济。

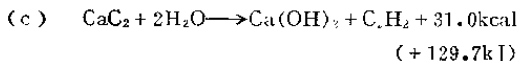
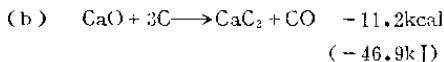
1.2.1 工艺技术：从碳化钙生产乙炔

Miller⁽¹⁾详细地描述了有关生产碳化钙和从碳化钙生产乙炔的早期历史、制造方法及其重要细节。虽然，基本操作在89

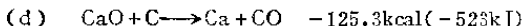
多年中没有什么大的改变,但由于涉及到许多加工步骤,同时又具有大量固体贮运的特点,生产工艺相对讲还是复杂的。读者可参阅Miller的杰出论述。

1.2.2 CaC_2 的形成

由石灰石和焦炭生产碳化钙的全部化学反应如(a)+(b)式所示。碳化钙水解为乙炔如(c)式所示,在1.2.3节中进一步叙述。



生石灰(CaO)与焦炭的吸热反应分下列两步进行,其中钙金属是重要的中间物。



(b)式表示(d)和(e)式的总反应。

碳化钙反应^(11,19) 要求有强大的电弧能,该反应在1500~2000℃之间的温度发生,取决于反应物的纯度和接触程度。近年来,为增加产率,采用细粉末做成的煤饼,这是由于碳化钙生成速率与生石灰和焦炭之间的接触面积成正比,但实际反应比用方程式的简单描述要复杂得多,人们认为既有固相特性且中间物的生成又是一个相基块(phase matrix)改变⁽¹¹⁾。

熔融状碳化钙从电炉中流出来不需进一步提纯,这是由于除粉尘杂质由排出的二氧化碳带走外,其余都从任意一个出渣孔在清除高硅铸铁渣时除去。固体碳化钙(结晶或晶状)与碳化硅类似,当以大块暴露于适当干燥的空气中时,短时间内不

会造成严重的危害。

工业电石平均组成为 79~83% CaC_2 , 7~14% CaO , 0.4~3% C 和 0.6~3% SiO_2 。其余杂质有 Fe-Si , SiC , Fe_2O_3 , CaS , CuSO_4 , Ca_3P , Ca_3As_2 和铝化合物。由电石产生的乙炔气体量平均为 300L/(kg-固体 CaC_2)。曾试图把电石炉中的反应物、产物和杂质综合平均进行物料衡算, 但发现有大的改变, 这难以理解, 可能是由于杂质的改变所引起的。在较大的现代化工厂, 生产 CaC_2 的平均电力消耗为 3.0~3.5kWh/kg (2600~3000kcal/kg)。

位于 Louisville AIRCO-BOC 公司的碳化钙生产装置仍在生产。目前, CaC_2 在钢生产中的一个重要新用途是能降低廉价焦炭中的硫含量, 并可避免空气污染, 因为硫被转化成硫化钙而代替了以前排出的有毒硫化氢。另外, 碳化钙还被从 Louisville AIRCO-BOC 公司运送到 Calvert 城, 在那里电石转化成乙炔, 由 General Aniline and Film 公司 (GAF) 和 Air Products and Chemicals 公司用来生产乙炔系化学品。目前, 在美国生产电石及乙炔的工厂只有 AIRCO 和前面讲过的 Union Carbide 公司 [俄亥俄州 Ashtabula]。近年来, 电石炉造成的空气污染受到人们重视, 人们可常看到浓灰色烟雾, 这是排放一氧化碳带出的“粉尘”引起的。为此, 生产厂已遭到美国环境保护局 (EPA, Environmental Protection Agency) 制定的空气污染法规的经济制裁。一氧化碳也是有毒的空气污染物, 它必须被再回收或氧化 (燃烧) 成二氧化碳, 目前常采用后一种方法。

1.2.3 碳化钙水解为乙炔

碳化钙与水的反应是强烈的放热反应。

