

高等学校教学用书

基本有机合成工艺学

下 册

[苏] B. O. 烈赫斯费尔特 著

化学工业出版社

高等学校教学用书

基本有机合成工艺学

下 册

[苏] B. O. 烈赫斯费尔特 著

天津大学化工系基本有机合成教研室 译

化学工业出版社

15.12.11

10.14

Б. О. Рейхсфельд.

**Технология основного органического
синтеза**

Курс лекций, прочитанных в Тяньцзинском
Политехническом Институте в
1957 году

基本有机合成工艺学

下 册

天津大学化工系基本有机合成教研室 译

化学工业出版社 (北京安定门外和平北路) 出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: 787×1092·¹/₁₆

印张: 8 ¹³/₁₆

字数: 232 千字

定价: (10) 1.40 元

1959年6月第1版

1959年6月第1次印刷

印数: 1—8080

书号: 15063·0480

目 录

第五章 烯烃氧化物的生产	163
I. 氧化乙烯的生产	163
1. 由氯乙醇生产氧化乙烯	165
2. 乙烯直接氧化生产氧化乙烯	167
3. 氧化乙烯生产方法的比较	171
II. 氧化丙烯的生产	172
第六章 多元醇的生产	174
I. 二元醇的生产	174
1. 乙二醇的生产	174
二氯乙烷水解生产乙二醇	175
氯乙醇水解生产乙二醇	176
氧化乙烯水合生产乙二醇	177
甲醛和一氧化碳及氢作用生产乙二醇	178
2. 乙二醇的同系物的生产	179
II. 三元醇的生产	180
III. 高级多元醇的生产	184
第七章 羰基化合物的生产	185
I. 甲醛的生产	185
1. 由甲醇生产甲醛	188
2. 甲烷氧化生产甲醛	190
3. 其他制取甲醛的方法	192
II 乙醛的生产	192
1. 由乙炔生产乙醛	194
乙炔液相水合生产乙醛	194
乙炔气相水合生产乙醛	197
乙炔间接水合生产乙醛	197
2. 由乙醇生产乙醛	198
III 丙酮的生产	199
1. 由酮酸生产丙酮	201
2. 乙炔水合生产丙酮	202
3. 由异丙醇生产丙酮	203
4. 由乙醇生产丙酮	205
5. 由异丙基苯生产丙酮	205
异丙基苯的氧化	206
异丙基苯过氧化氢的分解	207
由异丙基苯合成丙酮和苯酚的工艺流程	208
6. 丙烷氧化制丙酮	209
IV 烯酮的生产	210
V 三氯乙醛的生产	213
1. 由乙醇生产三氯乙醛	215
2. 由乙醛生产三氯乙醛	216
第八章 有机酸的生产	218
I 一元酸的生产	218
1. 甲酸的生产	219
由一氧化碳和苛性钠生产甲酸	220
由一氧化碳和水生产甲酸	222

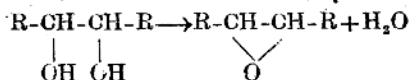
2. 醋酸的生产	223
乙醛氧化制醋酸	224
乙醛氧化同时制醋酸和醋酐	227
由乙炔通过烯醇生产醋酸	229
由一氧化碳和甲醇生产醋酸	229
3. 高级脂肪酸的生产	230
II 二元酸的生产	234
1. 草酸的生产	235
2. 己二酸的生产	236
环己醇的氧化	238
环己烷氧化	238
由糠醛的合成	238
四氢呋喃的羧基化	239
乙烯的调节聚合	239
由正-己烷合成己二酸	240
III 在烃根上含有官能团的酸的生产	240
1. 丙烯酸的生产	241
通过羟基丙腈合成丙烯酸	241
由乙炔合成丙烯酸	243
由乙烯和二氧化碳合成	243
2. 甲基丙烯酸的生产	244
3. 一氯醋酸的生产	245
(一) 醋酸氯化生产一氯醋酸	246
(二) 三氯乙烯水合生产一氯醋酸	247
(三) 由氯乙醇氧化生产一氯醋酸	248
4. β -氨基己酸的生产	249
IV 酸酐的生产	250
1. 醋酐的生产	250
1) 由二醋酸之酯分解生产醋酐	251
2) 醋酸脱水生产醋酐	253
3) 由丙酮裂化所制得的烯酮生产醋酐	254
2. 顺-丁烯二酸酐的生产	255
第九章 醚的生产	259
I. 乙醚的生产	259
II. 乙二醇的醚类的生产	262
1. 乙二醇的不完全醚的生产	263
2. 二乙二醇的不完全醚的生产	264
3. 二氧六环的生产	264
III. 二氯二乙醚及二氯二乙氧基甲烷的生产	265
1. 二氯二乙醚的生产	266
2. 二氯二乙氧基甲烷的生产	266
IV. 乙烯基醚的生产	267
第十章 酯的生产	273
I. 醋酸乙酯的生产	274
1. 用酯化法生产醋酸乙酯	274
2. 由乙醇的成酯缩合生产醋酸乙酯	276
3. 烯酮和乙醇互相作用生产醋酸乙酯	278

(4)

4. 乙醇催化变化生产醋酸乙酯	278
5. 由乙烯、一氧化碳和甲醇生产醋酸乙酯	279
II. 甲基丙烯酸甲酯的生产	279
1. 由2-甲基-2-羟基丙腈生产甲基丙烯酸甲酯	281
2. 以丙烯和光气生产甲基丙烯酸甲酯	283
III. 醋酸乙酯的生产	283
1. 液相法生产醋酸乙酯	284
2. 气相法生产醋酸乙酯	285
第十一章 含氮和含硫化合物的生产	289
I. 含氮有机化合物	289
1. 氨基酸和腈	289
2. 亚类的硝基衍生物	291
3. 胺及氨基腈	292
4. 酰胺及其衍生物	293
II. 二硫化物	298

第五章 烯炔氧化物的生产

烯炔的氧化物是二元醇的酐的形式，它是由分子内部脱水后而得到的：



它与分子间脱水后所得到的醚不同。从这一观点看来，应该将烯炔的氧化物看作是二元醇的衍生物，并且在二元醇以后来研究它。但是在实际上，烯炔的氧化物却是合成乙二醇的重要原料之一，因此从教学法方面来看将烯炔的氧化物先加以探讨是正确的。

烯炔的氧化物是 α -氧化物，也就是具有将两个相邻的碳原子连接起来而生成三节环的氧桥的化合物。也可能有 β -、 γ -、 δ -氧化物，其中氧分别闭合四节环、五节环和六节环。但是，这些类型的氧化物与 α -氧化物不同，稳定性很大，因此反应能力就比较小。正因为 α -氧化物的反应能力很高，同时 α -氧化物从容易得到的烯炔出发也容易制取，因而引起了工业上对它的注意。最简单的氧化乙烯意义最大。近年来氧化丙烯也越来越多地得到了应用。以后我们主要的注意力是集中来研究氧化乙烯(环氧乙烷)的制取方法、应用范围及其性质，而关于氧化丙烯的问题只是简短地谈谈。至于其它烯炔的氧化物，则对这类化合物中最简单的代表物所谈的一切问题在很大程度上也是适用于高级氧化物的。

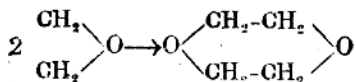
I 氧化乙烯的生产

氧化乙烯 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ 是 α -氧化物的最简单而且是最重要的代表。它是非常容易沸腾的液体，沸点

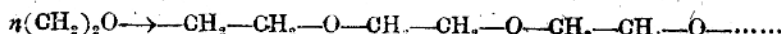
为 $+10.7^\circ$ (一些资料上说是 $+14.0^\circ$)，可与水、酒精、乙醚以任何比例相混合，能溶解于有机液体中。氧化乙烯易燃，与空气混合后非常容易爆炸，爆炸的浓度极限为 $3\sim 80\%$ 。

氧化乙烯的化学性质是由三节环 $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ 的不稳定性所决定的，在各种试剂的作用下它很容易被打开。这样，氧化乙烯非常容易起各种加成反应。

在这些反应中，首先应该提及的是聚合反应，聚合可以按两个方向进行。例如在 $100\sim 150^\circ$ 时将氧化乙烯蒸气通过酸性硫酸钠、硫酸铝等，则发生式聚合，生成环状产物——二氧六圆。它是一个很好的溶剂。

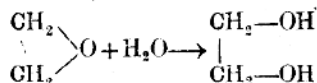


在有催化剂存在的情况下(金属的氯化物、硷)，氧化乙烯容易聚合(有时是自动地聚合)，而生成线型聚合物，这是白色的固体产品：

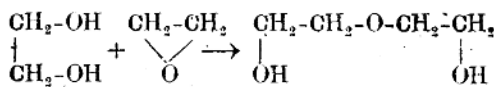


这种产品没有工业价值。但应该注意到聚合进行时有热量放出，有时甚至有爆炸发生。从这一观点来看，上述反应是有意义的，在使用氧化乙烯时要考虑到这一点。

氧化乙烯与水作用很慢，生成乙二醇：

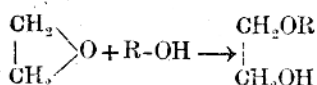


如果在有催化剂——氢离子存在的情况下，加热到 50~100° 或在压力下不用催化剂加热到 200°C 时，反应便显著加速。在这两种情况下，除了基本反应而外，随时都有副反应（生成的乙二醇与氯化乙烯相互作用）发生。结果得到二乙二醇、三乙二醇等等，例如：



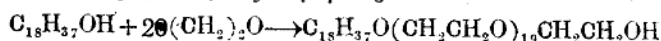
与氯化乙烯和水的反应相类似的还有与醇类、酚类、酸类的反应。

氯化乙烯与醇类作用时（在硫酸存在下），生成乙二醇的单醚即所谓溶纤剂，它对纤维素醚具有很高的溶解能力：



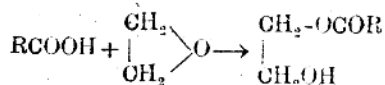
与酚类的作用也是如此。如果参加反应的不是一个分子的氯化乙烯，而是几个分子的氯化乙烯，那么得到的是相应的聚乙二醇的醚。和溶纤剂一样，作为溶剂来说它们也是非常有意义的（例如，二乙二醇的单醚）。

氯化乙烯与高级脂肪醇缩合具有很大的意义。例如，氯化乙烯与十八醇 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ 于 165° 时，有碱性催化剂存在的情况下进行反应，则发生二十个氯化乙烯分子的加成，而生成聚乙二醇的十八醚，这是一种很贵重的去垢剂。称之为 Эмульфор-О。

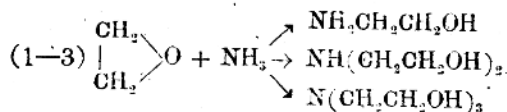


也可以由带长侧链的烷基酚与氯化乙烯进行缩合，然后用磺酸基取代羟基，并用碱将磺酸加以中和的方法而制得去垢剂。

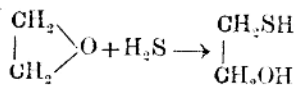
氯化乙烯与酸类作用的条件和与醇类作用的条件相同，此时得到乙二醇或聚乙二醇的单酯。例如：



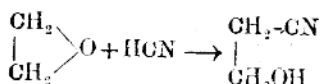
氯化乙烯很容易与氨作用，同时总是生成一乙醇氨、二乙醇氨和三乙醇氨的混合物：



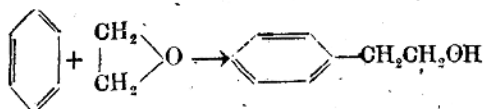
与其它含有活泼的氢原子的化合物也同样很容易进行反应。与硫化氢作用得羟基乙硫醇：



在硷性催化剂存在下与氢氰酸作用得 1-氰基乙醇：



在相应的条件下，氯化乙烯甚至可以和烃类进行加成反应。例如，在 0° 时，有氯化铝存在的情况下，过量的苯与氯化乙烯作用时生成 β-苯基乙醇：



当然，上述反应还不是氧化乙烯所能够参加的全部变化。但是用来说明氧化乙烯对各种合成的重大意义上述材料已经足够了。

氧化乙烯主要是用于生产一乙二醇和聚乙二醇、乙二醇的醚类（都是很贵重的溶剂）以及氨基乙醇，后者的用途是多种多样的，并且用得广泛。关于这一点我们以后还要谈到。有许多氧化乙烯用于制取合成去垢剂。

氨基乙醇也是以氧化乙烯做基础所生产的一个重要产品，用它可制取丙烯酸和它的酯。

不可能把氧化乙烯的应用范围全部加以列举，实际上以氧化乙烯做基础所进行的重要合成数目非常多。只须要强调一下，有许多产品在军用化学、医药（制取维生素）及化粧品工业中都有重大意义。

根据上面所谈的可以很明显地看出，氧化乙烯必须以巨大的工业规模进行生产，实际上在美国一个国家内1953年氧化乙烯的产量即达222000吨，在1954年是263000吨，在1955年大约是400000吨。氧化乙烯生产规模巨大和不断扩大的情况在其它国家（包括苏联在内）也同样存在。

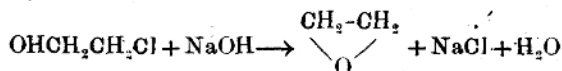
尽管氧化乙烯的生产规模和用途是如此巨大，但是现代工业只有两种生产氧化乙烯的方法。

1. 用碱处理氯乙醇的方法。
2. 乙烯直接氧化。

在工业上这两种方法都得到广泛应用，应该详细加以探讨。

1. 由氯乙醇生产氧化乙烯

从维尔茨发现氯乙醇与碱作用能生产氧化乙烯到现在已经过了将近一百年了。他所发现的反应即是：



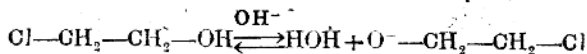
一直到目前为止，这个反应还是制取氧化乙烯的最重要方法的基础。在本节内我们就要来探讨它。

当然，从维尔茨的时候起，氯乙醇和碱互相作用的反应已经不止一次地被加以仔细的研究过。通过这些研究，建立了过程的理论基础，找出了影响过程和保证最好结果的因素。

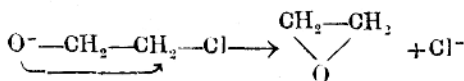
所有研究者的意见都认为氯乙醇与碱之间的反应不是简单的二分子反应，而是经过中间生成氯乙醇的某个“活化”形式的。

例如，波列特认为中间状态是络合物形式 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ 。乌尔纳和他的同事们则认为，在富

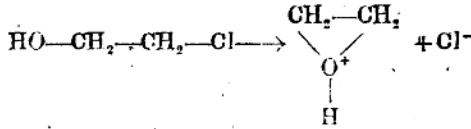
有羟基离子的介质中，氯乙醇转变为带有负电荷的氧的中间形式：



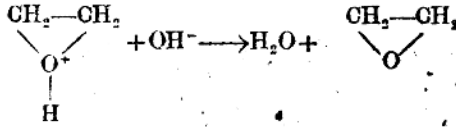
而后活性的氧向与氯原子相连的碳原子进攻，将负电荷交给氯原子，而将三节环闭合起来：



齐马可夫认为，氯乙醇容易转变为带有氧的活化形式：



在硷性介质中，这个氧离子是非常不稳定的，容易脱掉一个质子而生成氯化乙烯：



为了说明自己的看法，齐马可夫引用了一系列间接的论据。

在氯化乙醇与碱作用时，除了生成氯化乙烯的基本反应而外，还有生成乙醛的过程进行。乙醛的数量与碱的性质有关，通常，使用NaOH和Ca(OH)₂的时候，乙醛的数量不超过1%。用氢氧化镁时则生成由数量几乎相等的氯化乙烯和乙醛所组成的混合物。

最初曾认为乙醛是氯化乙烯进行异构化的产物。不久以前，齐马可夫和卡冈证明了乙醛是直接由氯化乙醇出发的平行反应所生成的。

所用碱的性质及浓度、氯化乙醇与碱混合的顺序、过程的温度以及氯化乙醇溶液的浓度均对氯化乙醇分解的结果有影响。

正如已经指出的，制取氯化乙烯必须用强碱(碱金属或碱土金属的氢氧化物)作用于氯化乙醇。使用弱碱能发生水解，生成乙二醇。不能使用Mg(OH)₂，因为它会引起生成大量的乙醛。

碱应该有足够的浓度。通常都是使用30~40%的NaOH溶液或含Ca(OH)₂15~30%的石灰乳。

氯化乙醇与碱混合的顺序是很重要的。如果将碱倒在氯化乙醇溶液中，那么氯化乙烯的产率便达96~97%。如混合顺序相反，则氯化乙烯的产率降低到15~20%。这是因为氯化乙烯在生成的那一瞬间是非常活泼的，容易水合成为乙二醇，而碱性介质又能促进这一反应。因此将氯化乙醇倒入碱内时，后者永远是过量的，结果是生成的氯化乙烯转变为乙二醇。

尽快地将生成的氯化乙烯由反应区中取出可以阻止乙二醇的生成。使反应在高温下进行，并用水蒸汽吹入反应混合物便可以保证这一点。只是从这一观点出发，温度对过程来说才是重要的。一般来讲，氯化乙醇与碱互相作用的反应进行的很顺利、很快，完全不必加热。

进行反应可以用浓的(40%)氯化乙醇水溶液，也可以用稀的(7~8%)。溶液越稀，生成的乙醇越多，后者会随废料一起损失掉。但是损失量毕竟是很小的，因而从经济合理性方面来考虑可不使用浓氯化乙醇。此时，节省的蒸汽可以弥补氯化乙烯的损失。

由氯化乙醇生产氯化乙烯的工艺流程如图89所示。

氯化乙醇的稀溶液(7~8%)与石灰乳在混合器(1)中进行混合后，立即进入到反应器(2)中。氯

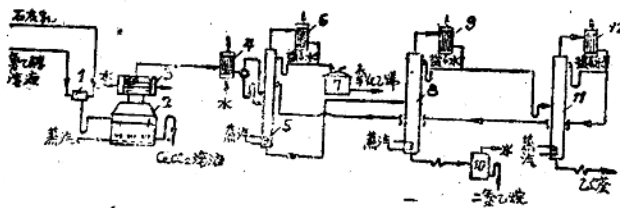


图 89 由氯化乙醇制取氯化乙烯的工艺流程

- 1—混合器；2—反应器；3—分凝器；4—部分冷凝器；5—氯化乙烯的精馏塔；6、9、12—分凝器；7—氯化乙烯精馏塔；8—二氯乙烷塔；10—分凝器；11—乙醛塔

乙醇与碱的反应进行的非常快，反应器的任务基本上只是完成过程和将氯化乙烯由反应产品中蒸出。为此目的，通过鼓泡器向反应器中通入直接蒸汽。氯化钙溶液由反应器(2)中引出送至沉降设备中。氯化乙烯蒸气和水蒸汽、二氯乙烷(经常含于氯乙醇中)以及在合成过程中所生成的乙醚一起进入到分凝器(3)中。在那里冷却到90~92°。此时，大部分水均冷凝而回反应器中。以后，蒸气进入到用水冷却的部分冷凝器(4)中。在这里水、二氯乙烷及部分乙醚被冷凝。冷凝物与没有冷凝的蒸气一起进入精馏塔(5)中。这个塔的分凝器(6)用盐水冷却，而蒸发釜用蒸汽加热。从塔(5)的顶上收集到商品氯化乙烯送入储槽(7)。商品氯化乙烯中几乎不含有二氯乙烷与乙醚，这些杂质和水一起留在塔(5)的釜中，并由于水量很大，故在水中还有相当数量的氯化乙烯。塔(5)的釜底产物送入二氯乙烷塔(8)；在这个塔里从水中将乙醚和氯化乙烯分出。这个混合物则进入到乙醚塔(11)。塔(8)的釜底产物是水与二氯乙烷的混合物，这个混合物在分离器(10)中进行分层。将水倒至下水道中，而二氯乙烷则做为副产品生产。在塔(11)中将氯化乙烯从乙醚中蒸出。与氯化乙烯一起有大量乙醚也转入馏出物中。因此馏出物要回塔(5)中进行循环。从塔(11)的釜中得到副产品——工业纯的乙醚。

表28中的指标可用来说明这个过程的技术及经济价值(氯乙醇的生产也考虑在内)：

由氯乙醇生产氯化乙烯的技术经济指标

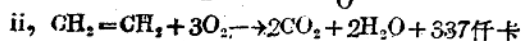
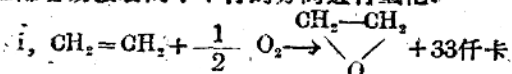
表 28

指标名称	计量单位	每吨氯化乙烯的消耗量或产率	指标名称	计量单位	每吨氯化乙烯的消耗量或产率
原料			水	米 ³	300
乙烯	吨	0.9	废 料		
氯	吨	2.1	二氯乙烷	吨	0.2
焙烧后的石灰	吨	2.0	二氯二乙醚	公斤	30
能量消耗			乙 醚	公斤	5
电 能	千瓦时	400	氯化钙	吨	2.5
蒸 汽	吨	13			

2. 乙烯直接氧化生产氯化乙烯

乙烯的直接氧化是制取氯化乙烯最简单而且最有意义的方法。但是，进行这个过程有很大的困难，只是在最近几年内这个过程才开始发展。

主要困难是乙烯容易接着两个平行的方向进行氧化：



为了使反应向生成氯化乙烯的方向进行，必须使用选择性的催化剂。此外，还必须考虑到能决定目的产物的最大产率和催化剂的最大活性的一系列因素的影响。属于这些因素的有乙烯在气体混合物中的浓度、过程的温度、压力、接触时间以及原料的纯度。反应器的结构以及从反应气体中收集氯化乙烯的方法等问题也有重要意义。

唯一适合于乙烯氧化的并在各处使用的催化剂是载于某些载体上的银。自从发现银可作为氯化乙烯的催化剂已经有二十年了，在这期间内曾提出许多在制备方法和载体性质上不同的各种催化剂。最常用的载体有氧化铝、氧化铍、氧化镁和氧化铝的混合物等。乙烯氧化过程中值得注意的特点是：除了金属银而外，任何其它物质均不起催化作用。齐马科夫详细的研究了银的这种特殊作用的原因，并得出结论，这是由于银的表面的化学特性所致。这个特性表现为对氢的吸附倾向小，而对氧的吸附

倾向大。同时银的特性还在于：吸附氧的时候在银的表面上发生过氧化物团。过氧化物团存在的时间不长，但是为了参加化学反应，这段时间已经是足够了。其它具有吸附能力的物质则或是生成稳固的氧化物形式，或是连生或过氧化性质的表面化合物也有很大困难（如金）。

在表面的过氧化物的影响下，乙烯也就氧化变成氧化物。但是并不是银的全部表面都被过氧化物所复盖。大部分表面是被比较稳固的氧化物形式（直到氧化银为止）所复盖的。在这一部分表面上发生的是一般氧化催化剂的典型过程，即乙烯深度氧化成为 CO_2 和 H_2O 的过程。甚至在最适宜的条件下，我们并不希望的这个副反应发生的程度也很大，有30~40%的乙烯被烧掉。因此，甚至银也不是选择性很高的催化剂。

在催化剂表面出现过氧化物团以及这些过氧化物团的浓度都取决于温度。在比较低的温度下，这些团就出现；随着温度的升高，其浓度下降而趋于零。

齐马可夫的观点是与在实际中所见到的过程结果与温度的关系是相符合的。在活性的银催化剂上进行乙烯的氧化时，在相当低的温度下——略高于 100° ，即开始出现氧化乙烯。非常有意思的是，在这样的条件下氧化是完全有选择地进行的，即只生成氧化乙烯。在反应产品中完全没有二氧化碳。但是，过程速度非常小，这一温度范围没有实际意义。

升高温度时，生成氧化乙烯的速度增加，但同时乙烯完全燃烧成为 CO_2 和 H_2O 的过程也要发生和增长。最适宜的温度是 $220\sim 280^\circ\text{C}$ 。超过 300° 时，银便和普通的氧化催化剂一样，几乎不生成氧化乙烯。

由于过程最适宜的温度比较低，要保持所需温度就非常困难。如正上面所谈到的，有不少于30~40%的乙烯发生深度氧化。而此时所放出的热却占总热量的75~80%（或更多），因为深度氧化的热效应大约比生成氧化物的反应热效应多九倍。显然，必须很有效地将热量引出。否则过热就不可避免，这样就会导致氧化乙烯产率下降，而放出的热量会更进一步的增加，以致过程整个混乱。

因此，在流动床的催化设备中进行乙烯氧化的建议有很大的意义，还提出了这个过程所用的催化剂。例如，粉碎的银中加入能阻止其结块与球化的添加物（石墨）或载在载体上的银再加入助化剂（载体是 Al_2O_3 ，助化剂是 BaO_2 、 ZnO 以及 CuO ）。

进行反应的混合物中乙烯与空气（或氧）的比例是很重要的。大家知道，乙烯与空气在3%到29%的浓度范围内形成爆炸混合物，而与氧气在从2.9%到79.9%这一浓度范围内形成爆炸混合物。

因此，在很多情况下力求在爆炸极限以外的浓度下进行工作。最常采用的乙烯浓度是3%以下。但也有的实验是在乙烯与空气混合物中乙烯的浓度达36%或甚至大于50%时进行的。

由于所用的乙烯的浓度低，故产品中氧化乙烯的含量不高，收集它有困难。而当乙烯浓度高时，转化率便比较低。因此，现在正在研究采用在乙烯的爆炸极限内的浓度下来进行反应。

在这方面1953年丰富万（译音，在美国）所发表的在很大的乙烯浓度变化范围内用氧进行乙烯氧化（乙烯浓度从15%~90%，也就是说在爆炸极限内）的数据，是很有意义的。发现，当温度高于 280° ，空间速度高于7200立升/立升催化剂·小时，反应混合物便爆炸。因此研究工作是在 $200\sim 270^\circ$ 这一温度范围以及空间速度为1200~3600立升/立升催化剂·小时的情况下进行的。

这一研究的结果引起了很大的兴趣，因为一方面它揭示了过程与一系列因素的关系，另一方面还说明了用氧进行氧化的过程效率是高的。按反应掉的乙烯计算的氧化乙烯产率、乙烯的转化率以及催化剂的生产能力与乙烯和氧的比例、温度以及空间速度的基本关系列于图90、91及92中：

由这些图上可以看出，随着混合物中氧含量的增加，氧化乙烯的产率略有升高；当氧的含量在60~70%以下时，转化率随氧含量的增加而显著升高，以后则几乎保持不变。当氧的含量在50%以下时，设备的生产能力是随氧含量的增加而迅速上升的，以后则是迅速下降。

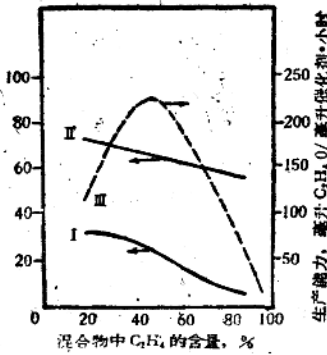


图 90 混合物中 C_2H_4 和 O_2 的含量对于转化率(I), 氧化乙烯的产率(II)以及催化剂的生产能力(III)的关系(260°, 空间速度是3600立升/立升催化剂·小时)

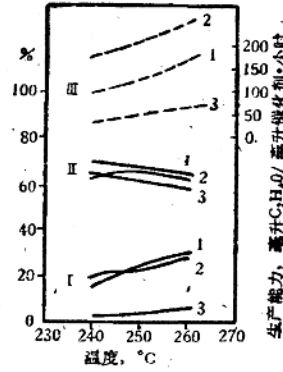


图 91 当空间速度为3600立升/立升催化剂·小时时, 温度对于转化率(I), 氧化乙烯的产率(II)以及催化剂的生产能力(III)的关系
比例: 1— $C_2H_4:O_2=3:7$
2— $C_2H_4:O_2=5:5$
3— $C_2H_4:O_2=9:1$

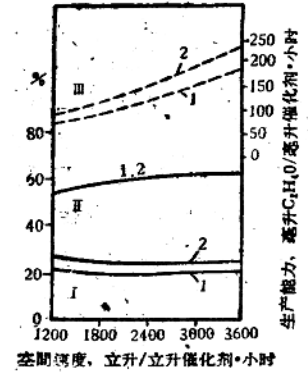


图 92 当 $C_2H_4:O_2=5:5$ 时, 空间速度对于转化率(I), 氧化乙烯的产率(II)以及催化剂的生产能力(III)的关系
1—240°时; 2—260°时

升高温度及增大空间速度对过程的指标是有利的。只是转化率随空间速度的增大而下降, 氧化乙烯的产率随温度上升而略有减小。

必须特别指出, 在最适宜的条件下, 特别是当乙烯浓度为40~50%时, 产品中氧化乙烯的含量达18~25%。

将这些数据与乙烯和空气的混合物在乙烯的浓度也是处在爆炸极限内所做试验的结果相比较, 是特别有意思的。在275°时所进行的这些试验的结果列于表29中:

在爆炸极限内用空气进行乙烯氧化的结果

表 29

过 程 的 指 标	空气/乙烯=12/1		空气/乙烯=14/1	
	空间速度 立升/立升催化剂·小时			
	1800	3600	1800	3600
转化率 %	49.2	45.4	54.8	50.3
按反应的乙烯计算的产率 %	55.3	56.5	61.6	64.5
C_2H_4O 在反应产品中的浓度 %(体积)	4.15	3.77	3.89	3.57
催化剂的生产能力(毫升 C_2H_4O /毫升催化剂·时)	33.9	62.3	35.3	64.3

分析图90, 91, 92和表29的数据就很容易得出结论: 用氢气来进行乙烯的氧化反应可使催化剂的生产能力几乎达到用空气时的四倍, 而产品中氧化乙烯的浓度可能增加5倍。因此, 虽然使用氢气时有爆炸的危险, 但是它却是很吸引人的。

在继续讨论别的因素对乙烯氧化过程的影响时, 应该指出, 当乙烯的浓度不高时, 接触时间对过程结果的影响在原则上也和应用乙烯-氢的混合物时是一样的。

压力对于氧化乙烯的生成不起有利的影响, 因此过程是在常压下进行的。

原料的纯度, 特别是乙烯的纯度有重大的意义。乙烯中不应该含有能使催化剂中毒的物质, 例如: 硫化物、砷化物以及卤素化合物。其它的烃类也不希望存在于乙烯中, 它们在反应条件下会氧

化成为 CO_2 和 H_2O 。这样会使得本来已经很大的过程热效应更加加大，因而促使产生局部过热。乙炔的存在特别有害，因为：第一，它能促进催化剂的渗碳作用；第二，与银生成有爆炸危险的乙炔银。因此，必须仔细地使乙炔加以精制，空气（或氧气）也应该加以精制以除去能毒化催化剂的杂质。

工业上用乙烯氧化法来生产氧化乙烯的规模是很大的。但是主要都是用空气，而且乙烯的浓度也不高。关于应用氧气方面的材料只有些片断的记载。因此，下面我们只讨论已研究过的，而且已经实现了的过程的工艺问题。

前已指出，在工艺组织上乙烯氧化过程有两个困难的问题：保证有效地引出热量和从反应气体中分出所制得的氧化乙烯。

采用由大量的小口径管子（25~75毫米）所构成的接触设备可以保证热量的引出。管内装催化剂，在管间则循环载热体（例如油），以使催化反应的温度保持恒定。油又在另外的冷凝器中用水冷却。用空气将乙烯进行高度稀释对于很好地排出热量是有利的。在这个意义上，用浓的混合物进行操作是有很大困难的。

我们已经说过，在流动床内进行反应可能达到最优良的传热条件。但是，在工业上这一方法还没有实现。

按照所得氧化乙烯用途的不同，将氧化乙烯从反应气体内加以吸收的方法也是不同的。若生产目的是乙二醇，则用1%的硫酸溶液加以吸收很方便。在这种情况下，吸收的同时氧化乙烯进行水合，而生成乙二醇。当乙二醇的浓度达到20%时，则将溶液加以中和并在真空蒸发器中加以浓缩。不应该用浓度大于1%的硫酸溶液来吸收氧化乙烯，因为此时会生成相当多的聚乙二醇。

近来，提出不用硫酸而采用草酸。这样，当溶液用石灰乳处理时，草酸很容易以草酸钙的形式再生。

若必须制得游离的氧化乙烯，则可在加压下用水吸收的方法或用吸附法来将它从反应气体中分离出来。应该指出，活性炭也在工业上应用，但是它并不是合适的吸附剂。因为氧化乙烯会在炭的表面上进行聚合，按照德国人的数据，其损失可达50%。因此正在进行选择其它吸附剂（例如硅胶）的研究。工业上主要是应用加压下用水吸收的方法，虽然这种方法消耗能量，但能很完满地分离氧化乙烯。用上述方法生产氧化乙烯的工艺流程相当简单，图93中列出了这个流程：

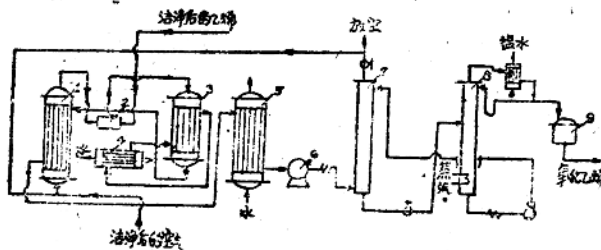


图 93 乙烯直接氧化生产氧化乙烯的工艺流程

- 1—换热器；2—混合器；3—反应器；4—油的冷却器；5—反应气体的冷却器；6—压缩机；
7—吸收塔；8—解吸塔；9—氧化乙烯储罐

仔细精制后的空气与含有某些乙烯的循环气体相混合后进入换热器（1），在这里用反应气体的热量来加热。然后在混合器（2）内与纯净的乙烯混合。加入乙烯后要使混合物内乙烯的浓度达到3%左右。混合物进入管式反应器（3），管内装有催化剂——载于载体上的银。反应器温度保持在260

~270°, 为此将在冷却器(4)内用水冷却后的油在反应器的管间加以循环。当混合物通过催化剂层时, 则发生乙烯的氯化。转化率是80~85%, 按通入的乙烯计算氯化乙烯的产率是40~50%。其余的乙烯则被烧掉。因此, 由反应器出来的气体中除了空气以外含有少量的乙烯、CO₂、水蒸汽以及氯化乙烯。氯化乙烯的数量约为1.5%(体积)。这些气体先在换热器(7)中冷却, 然后又在冷凝器(5)内冷却。为了吸收氯化乙烯, 将气体在压缩机(6)压缩至若干大气压, 经过冷却器后送入用水喷淋的吸收塔(7)。水被氯化乙烯饱和后从塔的下部出来节流膨胀入解吸塔(8)。解吸塔的蒸发釜用蒸汽加热。氯化乙烯从上部蒸出, 收集在储槽(9)中。釜底的水经过冷却后又返回用作吸收塔(7)的喷淋液。没有被吸收的气体内含空气(其氧含量有所降低)以及少量的乙烯与CO₂。为了在循环时不致于在气体中积存惰性杂质, 故将一部分没有被吸收的气体放空, 而主要部分则返回重新用来氯化。

乙烯直接氧化合成氯化乙烯过程的经济指标可用表30的数据来加以说明:

乙烯直接氧化生产氯化乙烯的技术经济指标

表 30

指 标	单 位	每吨 C ₂ H ₄ O 的 消耗量	备 注	指 标	单 位	每吨 C ₂ H ₄ O 的 消耗量	备 注
原 料				蒸 汽	吨	8	
乙 烯	吨	1.3	没有考虑循环。在 循环时消耗系数要 低得多	水	M ³	700	
能 量				废 料			
电 能	千瓦时	2800		二氧化碳	公 斤	100	

3. 氯化乙烯生产方法的比较

为了比较生产氯化乙烯所用的氯乙醇法与直接氯化法, 必须评比一下这种或那种方法的优缺点。

此时, 在这两种情况均应由同一种原料——乙烯出发。因此, 在氯乙醇法中就不得不注意到生产氯乙醇的问题。

氯乙醇方法的优点是:

- i. 可以利用稀的乙烯, 不必预先精制。
- ii. 工艺流程和设备简单。
- iii. 转化率高, 乙烯消耗定额低。
- iv. 可以由C₂和C₃的烃类混合物同时制得氯化乙烯和氯化丙烯。

但氯乙醇法也有严重缺点:

- i. 消耗大量氯和石灰。
- ii. 得到大量的废料——氯化钙溶液, 随着氯化钙同时还要损失相当数量的氯化乙烯(以乙二醇的形式)。此外, 这些废料的利用还没有组织好, 抛到水池中又是不允许的。这就引起了企业工作中相当大的困难。

iii. 在生产氯乙醇阶段中, 设备腐蚀得很厉害。

乙烯直接氯化法有两个非常重要的优点:

- i. 只利用一种原料——乙烯, 由乙烯经过一步即可得到氯化乙烯。
- ii. 没有任何废料和副产品, 这就不需要采用专门的操作来将主要产品加以精制以及把副产品分离成为商品。

虽然这些优点是极其宝贵的, 但是这个方法的缺点也不小:

- i. 乙烯的消耗定额高。

ii. 必須使用相当純而且浓度很高的乙稀:

iii. 由于反应混合物中乙稀浓度低, 因此經營費用很高 (主要是在大量气体的輸送、压缩和冷却上消耗能量)。

iv. 过程的进行与调节复杂, 生产有爆炸危險。

根据以上所述, 我們可以得出結論: 这两种方法都可以而且应该得到应用。例如, 在使用稀釋的乙稀和乙稀与丙稀的混合物时就應該用氯乙醇法。但是, 当其它条件相等时, 直接氧化法就比较便宜。尤其是在能提高混合物中乙稀的浓度, 因而在反应混合物中能得到很高浓度的氧化乙稀时, 就更便宜。应该考虑到, 直接氧化法不論在提高催化剂的效率方面(其活性和选择性)或在工艺方面(流动床反应器的应用)都还在繼續改进中。因此能保证进一步提高经济指标而使得这个方法更有前途。但不能指望氯乙醇法再能有很大的改进。

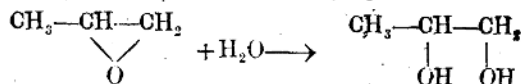
所有这些都說明直接氧化法应该得到优先发展。事实也是这样, 不論在苏联或是在资本主义国家都是这样的。例如, 美国在1955年有半数以上的氧化乙稀是通过氯乙醇生产的, 而在1956年計劃要有60%(325000吨)的氧化乙稀用直接氧化法生产, 通过氯乙醇只生产40%(250000吨)的氧化乙稀。

II 氧化丙稀的生产

氧化丙稀 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ 是液体, 沸点为34°, 近年来它得到了很大的应用, 工业生产的规模也相当大。

原则上, 氧化丙稀能进行氧化乙稀所能进行的那些反应, 而得到相应的衍生物。它們与氧化乙稀衍生物的区别是多一个甲基。

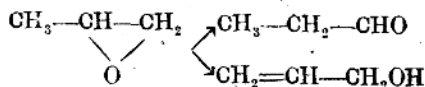
氧化丙稀的水合产品——丙二醇-1, 2是很重要的。



此外, 它是乙二醇的无毒的代用品, 它用于許多合成, 如用于制取具有橡胶性质的高分子聚酯。

丙二醇的酯类和聚丙二醇的酯类均具有重要意义, 因为它们可做为溶剂使用。氧化丙稀与氯作用生成异丙醇氨, 后者用于生产去垢剂和乳化剂。

对氧化丙稀來說, 特殊的并且相当重要的反应是它的异构化反应。这个过程在高温下有催化剂存在时, 沿着两个方向进行——生成丙醛和丙稀醇:



这两种产品都具有工业价值, 因此已經找到了按这个方向为主或那个方向为主进行异构化反应的条件。例如, 在鉀明矾存在的情况下, 在240~280°时, 主要是生成丙醛, 其产率达97~98%, 丙稀醇产率不超过2~3%, 轉化率达80~90%。

1947年, 由氧化丙稀制取丙稀醇的方法曾在美国取得了专利。这个方法是在240~255°时, 将氧化丙稀的蒸气通过正磷酸鉀。醇的产率达80%, 丙醛产率为20%。謝尔杰耶夫及其同事們将这个办法加以改进, 使丙稀醇产率達理論量的97~98%。增加氧化丙稀的空間流速即可达到这一目的, 当然, 这样会使轉化率降低到20~30%。

这样, 氧化丙稀即成为制取丙稀醇的重要来源, 从而可以进一步制得丙稀醇的衍生物, 如甘油。

最后需要指出，当氧化丙烯进行加氢时，得到正丙醇，这个产品具有毫无疑问的工业意义。

没有必要讲述氧化丙烯生产的工艺部分。它是通过氯丙醇而制得的，其方法与制备氧化乙烯时一样(或甚至是同时进行的)。丙烯直接氧化很困难，因为在双键上氧化的同时甲基也要氧化。到现在为止，丙烯直接氧化的方法还没有研究得很好，在工业上还没有得到应用。

最后，还应该提一下高级烯烃的氧化物。高级烯烃的氧化物中只有氧化丁烯略有工业意义(制取异丁醛)。虽然经过相应的氯代醇或使苯的过氧化物与烯烃作用(Прилежаев反应)均可得到其它烯烃的氧化物，但目前这些氧化物还没有得到应用。

参 考 文 献

1. Ю. П. Руденко, "Введение в технологию органического синтеза жирного ряда", ГХИ, 1940.
2. Р. Гольдштейн, "Химическая переработка нефти" ИЛ, 1952 г.
3. П. В. Зимаков, Хим. наука и Пром., 2, 24, 1957.
4. В. А. Покрыцкий, Хим. пром., №4, 51, 1955.
5. G. O. Curme, F. Johnston, "Glycols" N. Y. 1952.
6. Н. В. Зимаков, сб. "Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности", АН СССР, 1955, стр. 838.
7. П. В. Зимаков, Л. М. Коган, сб. "Химическая переработка нефтяных углеводородов", АН СССР, 1956, стр. 534.
8. П. Г. Сергеев, Л. М. Букреева, А. Г. Полковникова, Хим. наука и Пром., 2, 133, 1957 г.