

基本有机原料译文集

第三輯

氧与烃的化合

基本有机原料译文集

第三輯

氧与烃的化合

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国工业出版社

本輯系譯自“石油煉制師”雜誌(1961年11, 12兩期及1962年1~10期)中連載的一篇專論。原文為 Marshall sittig 所寫, 名為“Combine Oxygen and Hydrocarbons for Profit”。

文中比較全面地系統地論述了氧與烴類的反應; 對各種氧化產品的多種生產路綫, 都有簡明扼要的介紹; 對生產過程中使用不同來源的氧氣(空氣, 富氧空氣, 純氧)的優缺點, 經濟效果等, 也作了比較; 並附有詳細的參考文獻, 為讀者深入了解提供了資料綫索。本輯可供從事有機化學工業生產、科研等方面人員的參考。

基本有機原料譯文集

第三輯

氧與烴的化合

*

化學工業部圖書編輯室編輯 (北京安定門外和平里七區八號樓)

中國工業出版社出版 (北京往來廠路丙10號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第110號

中國工業出版社第四印刷廠印刷

新華書店北京發行所發行·各地新華書店經售

*

開本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印張 $6^{3/8}$ · 字數 128,000

1965年10月北京第一版·1965年10月北京第一次印刷

印數0001—1400·定價(科六) 0.95元

*

統一書號: 15165·4057 (化工-406)

目 录

第一章 緒論	1
背景和发展	2
化学基础理論	14
技术經濟基础	19
各种氧化剂 以氧为氧化剂的优点 以氧为氧化剂的缺点 用氧气的經濟核算	
第二章 氧气的供应	30
空气处理	30
氧气的生产	31
氧气的使用	35
氧气的分配	36
氧气的儲存	38
富氧空气的供应	38
臭氧的生产	39
第三章 鏈烷烃的氧化	40
合成气	40
乙炔	61
液化石油气的氧化	76
自热裂化	91
烷烃制乙烯 烷烃制丁二烯 高碳数碳氢化物制汽油 丙烷氧化法制过氧化氢 氢氰酸的制造 氧气加氯化氢的氧化氯化法 甲烷制甲醛 炭黑 高碳数烷烃制羧酸 高碳数烷烃制仲醇 燃料电池 催化剂 过氧化物的制造 氧气焰的应用	
第四章 烯烃和烷烃的氧化	105
烯烃的氧化	105
环氧乙烷 环氧丙烷 丙烯醛 丙烯氨氧化法制丙烯腈 由丁烯、丁二烯制顺丁烯二酸酐 Consortium 法由烯烃制醛、酮 烷基鋁路綫从乙烯制高碳	

IV

数醇

环烷烃的氧化	120
--------------	-----

环己烷制己二酸

第五章 芳香烃的氧化	124
------------------	-----

多元酸及酸酐的制造	124
-----------------	-----

由苯制顺丁烯二酸及反丁烯二酸 由萘制苯二甲酸酐 由二甲苯制苯二甲酸酐、间苯二甲酸及对苯二甲酸 二异丙基苯制苯二甲酸 由1,2,4-三甲苯制1,2,4-苯三甲酸 1,3,5-三甲苯制苯均三甲酸 1,2,4,5-四甲基苯制苯均四甲酸及其酸酐

苯酚的制造	140
-------------	-----

由烷基氢化蒽醌制过氧化氢	147
--------------------	-----

芳香烃制醌类	149
--------------	-----

烷基芳烃制备一元羰基化合物	149
---------------------	-----

氢氧化法制备腈	151
---------------	-----

过氧化物的制造	151
---------------	-----

第六章 煤和焦炭的氧化	152
-------------------	-----

焦炭的催化裂化	152
---------------	-----

煤气化制备合成气及城市煤气	152
---------------------	-----

氧气高炉法制电石	160
----------------	-----

氧在炼钢工业中	162
---------------	-----

第七章 含氧化合物与含硫化合物的氧化及远景	163
-----------------------------	-----

含氧化合物的氧化	163
----------------	-----

异丙醇制丙酮和过氧化氢 甲醇氧化制甲醛 乙醇氧化制乙醛 乙醛氧化制醋酸 醛氧化制酸酐 乙醇直接氧化成醋酸 乙二醇直接氧化成乙二醛 各种醛氧化成顺丁烯二酸 乙醛氧化成过醋酸 油酸氧化成壬二酸和壬酸

含硫化合物的氧化	174
----------------	-----

远景	175
----------	-----

参考文献	178
------------	-----

第一章 緒 論

本章将从基本原料开始，分节介绍有关的基本化学、热力学、化学衡算和烃类氧化的催化剂

以烃类为原料，制取各种有价值的产品时，氧化反应是最重要的一种单元操作。1954年有人这样说过“在烃类加工的许多生产方法之中，氧化作业仍是最有发展前途的方法”^[229A]。后来1958年 Toland^[359A]指出“1955年以来，有机物的控制氧化呈现出新的发展高潮”。

氧化反应最重要的氧化剂就是氧气本身。许多年来，氧是以空气的形式被人们利用着。目前空气分离工厂的设立颇为普遍，以此大量供应高纯度的廉价氧气。在烃类的氧化中，两种氧化剂——空气和氧气——有着互相竞争的现象。虽然在文献中对于这两者的竞争，常见提到，然而在经济和操作方面的利弊，尚未见有详细的分析。本文先就氧和空气二者在一定的生产方法中的优点和缺点进行论述，使化学师或工程师在采用新氧化方法或更改旧方法时，有明确的技术经济概念。为此，对各种烃类氧化方法的发展背景进行综述。

在有关氧化法的综合报导中，往往只谈到液相氧化或气相氧化，而缺少有关技术经济的评述。1954年5月8—9日在荷兰 Amsterdam 举行的国际氧化会议里，可能是切实而全面地注意这个问题的开始^[112]。Marek^[239]对此有全面的记述。英国物理学会低温组和英国化学工程师学会在1948年和1958年的两次联席会议中，先后作了氧化专题的讨论^[186,187]，并在化学工程师会志中有所报导。英国 Celanese Chemical Company 的 Medley 和 Cooley 最近撰文综述烃类氧化，着重于反应机理^[242]。

最近，英国化工学会于1961年9月28—29日组织了“化学生产中的氧化过程”的专题讨论会。

Margolis 对于烴类催化氧化的問題，作了专述。这个专述包括环氧乙烷、丙烯醛和氢氰酸等^[232]。

本文中所称的烴类，将包括一些含氧化合物和含硫化合物。这是因为这些含氧化合物（如甲醇、异丙醇等）都可以当作石油产品看待；而且它們的进一步加工（例如乙醛液相氧化制醋酸）能为利用氧气的技术經濟提供实例。这些含硫化合物在石油中是常常存在的，而且脫硫反应与烴类化学有着很密切的关系，因此亦略述几个含硫化合物的氧化。

背景和发展

現在美国用于化学工业的氧气已占全部氧气生产量的40%，即每天用量为8,980吨。表1說明美国化学工业氧气消耗的分

表 1 1961 年美国氧气消耗的配合

化 学 工 业	吨/天	化 学 工 业	吨/天
合 成 气		苯 二 甲 酸 酐	0
合 成 氨	2,700	奥 氧	60
合 成 甲 醇	360		8,980
乙 炔	4,180	炼 鋼 工 业	10,000
环 氧 乙 烷	1,070	火 箭	2,000
液化石油气的氧化	380	其它(医药,玻璃,切割等)	1,800
丙烯醛和过氧化氢	200	合 計	22,780
氯 气	30		

配情况，并和其它工业的氧消耗量作了比較。表2說明世界各地氧气消耗的配合。

对于制氧厂的要求，化学工业和钢铁工业是不同的。化学厂尽量要求生产稳定，质量可靠，少用氧气瓶，少用高峰儲氧气柜和不要求对外依賴。

表3說明1961年美国化学工业氧气厂的分布和生产能力。表4說明美国以外的其他国家情况。

在考虑欧洲生产經濟时，須考虑它与美国不同之点。

表 2 世界各国氧的生产能力和应用的分配(吨/天)

国 别	化学工业用氧	鋼 鐵 和 其 它 工 业 用 氧	总 生 产 能 力
美 国	8,980	13,800	22,780
西 德	4,220	4,045	8,265
意 大 利	4,115	305	4,420
英 国	1,200	1,900	3,100
法 国	1,040	1,460	2,500
西 班 牙	1,185	160	1,345
荷 兰	1,050	380	1,430
比 利 时	660	1,470	2,130
加 拿 大	495	805	1,300
南 美 洲	180	265	445
其它(苏联除外)	4,355	3,510	7,865
合 計	27,480	28,100	55,580
苏联(估計)	—	—	17,000
世界总和			72,580

欧洲方面有人認為在不久的将来，氧气厂将同蒸汽厂一样，存在于許多化学工厂之中，并使氧气成为一种普通的公用原料；这将使一些小的生产单位使用的氧气成本与大工厂相同。

气相氧化 美国化学会曾刊行 Marek 和 Hahn 所著的“有机化合物的气相氧化”^[231]，这可算是这方面的一本重要著作。可惜那是1932年出版的，今天已經有些过时了。比較新近的著述有 Dixon 和 Longfield 的“在固体 催化剂 表面上进行 烴类气相氧化”^[128]，于1960年出版。在1948年~1955年間，Marek 每年在美国工业与工程化学杂志中 (I.E.C.)，发表了年度的綜合叙述。

Medley 和 Cooley^[242]指出，对于烴类气相氧化的研究虽已超过 50 年，并有大量的文献資料，但是有关理論，尚未能完全闡明。

液相氧化 凡是有机原料、反应中間体和产品是以液相状态存在于同一系統中的氧化反应，叫做液相氧化。使用的氧化剂如純氧、含氧气体或其他化学氧化剂等与被氧化物在液相中进行反应，剩余的氧、惰性气体或分解产物（例如二氧化碳）以气相状

表 3 美国化学用氯气厂的分布、产品、规模与方法

公 司	厂 址	主要化学产品	O ₂ 吨/天	分 产 方 法
Columbia River Chemical	Pasco, Washington	NH ₃	125	L'Air Liquide
Coop Farms Chem. Asso.	Lawrence, Kan.	NH ₃	150	Messer
Deere Company	Pryor, Oklahoma	NH ₃	150	Messer
Dow Chemical	Midland, Michigan	NH ₃	30	Air Products
Gonzalez Chem. Industry	Puerto Rico	NH ₃	110	Air Products
Grace Chemical	Memphis, Tennessee	NH ₃	225	Air Products
Hercules Powder	Pinole, California	NH ₃	115	L'Air Liquide
Mississippi River Fuel	Selmd, Missouri	NH ₃	170	L'Air Liquide
Northern Chem. Industry	Seaport, Maine	NH ₃	110	Air Products
St. Paul Ammonia	Pine Bend, Minnesota	NH ₃	180	L'Air Liquide
Smith Douglas Chemical	Houston, Texas	NH ₃	105	L'Air Liquide
Spencer Chemical	Vicksburg, Miss.	NH ₃	200	Air Products
National Distillers	Tuscola, Illinois	NH ₃	70	L'Air Liquide
Calumet Nitrogen Prods.		NH ₃	90	L'Air Liquide
Petroleum Chemical, Inc	Lake Charles, La	NH ₃	90	L'Air Liquide
Dow Chemicals	Plaquemine, La	NH ₃	150	L'Air Liquide
DuPont	Belle, W. Virginia	NH ₃ 和 甲 醇	840	Linde Co. German
American Cyanamide	Arondale	NH ₃ 和 乙 炔	900	Linde
Dow Chemical	Velasco, Texas	乙 炔	400	Air Products
Monsanto	Texascity, Texas	乙 炔	600	Hydrocarbon Res.

Buhm E Hoss	Houston, Texas	乙	炔	300	L'Air Liquide
Union Carbide	Texas City, Texas	乙	炔	480	Linde Co.
Diamond Alkali	Deer Park, Texas	乙	炔	320	Linde Co.
Monsie Chemical	Geismar, La.	乙	炔	550	L'Air Liquide
Tennessee Gas	Houston, Texas	乙	炔	730	Hydrocarbon Research
Dow Badische	Freeport, Texas	乙	炔	50	L'Air Liquide
Calcasieu Chemical	Lake Charles, La.	乙	炔	160	L'Air Liquide
Waydette Chemical	Geismar, La.	乙	炔	180	Linde German
Sun Olin	Claymont, Del.	乙	炔	90	L'Air Liquide
Olin Mathieson	Brandenburg, Ky.	乙	炔	140	Linde Co.
Union Carbide Chem.	Institute, W. Va.	乙	炔	500	Linde Co.
Celanese Chemical	Bishop, Texas	乙	炔	350	Air Products
Warren Petroleum	Texas	乙	炔	30	Air Products
Allied Chemical	Hopewell, Va.	乙	炔	30	Stacy Dresser
Shell Chemical	Norco, La.	乙	炔	200	Linde German
Mobay	Natrum, W. Va.	乙	炔	30	Linde Co.
Emery Industry	Cincinnati, Ohio	乙	炔	30	Linde Co.

合 計

8,980

表 4 其它某些国家化工用氮的情况①

企 业 名 称	地 址	主 要 产 品	O ₂ 吨/天	生 产 方 法
西 德				
Gewerkschaft Victor		合 成 氨	240	L'Air Liquide
Berghau A.C.		合 成 氨	30	Messer
Union Rhein Braunkohlen	Wesseling	合 成 氨	690	German Linde
Scholven Chemie	Gelsenkirche	多 品 种	120	German Linde
Farbwerke, Hoechst	Frankfurt/M	多 品 种	710	German Linde
Norddeutsche Chem. Werke	Embsen	多 品 种	60	German Linde
BASF	Ludwigshafen	多 品 种	1800	German Linde
Ruhröl	Bottrop	多 品 种	100	German Linde
Frattwerke Mainz-Wiesbaden	Mainz	城 市 煤 气	50	German Linde
Knapsack Griesheim	Knapsack	多 品 种	30	German Linde
Ruhrgas	Essen	城 市 煤 气	300	German Linde
Braunkohl-Benzin A.G.	Magdeburg	多 品 种	90	German Linde
合 计			4220	

意大利

Societe Edison		合成氮, 乙炔	400	L'Air Liquide
A.N.I.C.	Ravenna	乙炔	600	L'Air Liquide
Augusta Petro-Chem.	Priolo, Sicily	合成氮	80	Messer
Montecatini	Brindisi	多品种	300	German Linde
S.I.S.A.S.	Mailand	合成氮	350	German Linde
Montecatini	Ferrara	合成氮, 乙炔	365	German Linde
Societe Edison	Priolo, Sicily	合成氮	200	German Linde
S.I.N.C.A.T.	Sicily	合成氮	200	German Linde
A.N.I.C.	Ravenna	合成氮, 乙炔	900	German Linde
Oronzio der Nora	Figliene-Valdarno	合成氮	350	German Linde
Societe Industrie Chimiche	Venedig	合成氮	170	German Linde
Montecatini	Novara	乙炔	200	German Linde
合 計			4115	

续表 4

8

企 业 名 称	地 址	主 要 产 品	O ₂ 吨/天	生 产 方 法
英 国				
I.C.I.	Billingham	合 成 氨	265	Air Products
Shell Chemical	Shell Haven	合 成 氨	265	British Oxygen
Shell Chemical	Carrington	环 氧 乙 烷	165	同 German Linde
Distillers, Ltd.	Hull	醋 酸	20	
Eso	Fawley			Air Products
Scottish Gas Board	Fifehire	城 市 煤 气	220	
S.E. Gas Board	Isle of Grain	城 市 煤 气	200	
N.W. Gas Board	Partington	城 市 煤 气	65	
合 计			1200	

法 国

Office National Industriel de l'Azote	Toulouse	合 成 氮	50	L'Air Liquide
Aquitaine		合 成 氮	400	L'Air Liquide
Houilleries de Lorraine		合成氮, 乙炔	200	L'Air Liquide
Kuhlmann	La Madelaine	合 成 氮	120	L'Air Liquide
S.C.C.P. (Liquide Suboid.)	Donges	合 成 氮	120	L'Air Liquide
Rhone Poulenc		合 成 氮	20	Messer
Kuhlmann	Cheques	合 成 氮	20	Messer
O.N.I.A.	Toulouse	合 成 氮	80	Messer
合 計			1040	

續表 4

企 业 名 称	地 址	主 要 产 品	O ₂ 吨/天	生 产 方 法
西班牙				
Nitratos de Castilla		合 成 氨	100	L'Air Liquide
Refineria de Petroleos		合 成 氨	350	L'Air Liquide
Abonos Sevilla		合 成 氨	150	L'Air Liquide
ENSIDESA	Aviles	合 成 氨	135	German Linde
BASF	Puerto Liano	合 成 氨	300	German Linde
ENCSELL	Puentes	合 成 氨	150	German Linde
合 計			1185	
荷 兰				
State Mines	Lutterade	合 成 氨	80	L'Air Liquide
Compagnie Neeiland. Asote	Sluiskil	合 成 氨	270	German Linde
Mekog N.V.	Ijmuiden	合 成 氨	200	German Linde
State Mines	Heerlen	合 成 氨	500	German Linde
合 計			1050	

比 利 时

See Carbochimique	Tettré	合	成	氮	120	L'Air Liquide
Safes	La Louvière	合	成	氮	140	German Linde
Union Chimique Belge	Ostend	合	成	氮	300	German Linde
See Carbochimique	Tettré	合	成	氮	100	German Linde
合 計					660	

加 拿 大

Canadian Industries, Ltd.		合	成	氮	165	L'Air Liquide
Canadian Chemical Co.		合	成	氮	150	L'Air Liquide
Brookville Chemicals, Ltd.	Matiland, Ontario	合	成	氮	180	L'Air Liquide
合 計					495	

南美某些国家

Nitrocubatao	巴西	合	成	氮	90	L'Air Liquide
Fertilizantes Sintéticos	Callao, 秘鲁	合	成	氮	60	German Linde
Ind. Colombiana de Fertilizantes	Bogato, 哥伦比亚	合	成	氮	30	German Linde
合 計					180	

續表 4

企 业 名 称	地 址	主 要 产 品	O ₂ 吨/天	生 产 方 法
其他国家地区				
Fabriks Azotnik Djubriva	南斯拉夫	合 成 氨	275	L'Air Liquide
Fertilizer & Chemicals, Ltd	Haifa	合 成 氨	45	Messer
Koppers	Suez, 阿联	合 成 氨	240	German Linde
Typpi Oy	Oulu, 芬兰	合 成 氨	260	German Linde
Nayveli Lignite Corp.	Nayveli, 印度	合 成 氨	375	German Linde
Uhde	Lissabon, 葡萄牙	合 成 氨	120	German Linde
Greek Government	Ptolemais, 希腊	合 成 氨	400	German Linde
Uhde	Canary Islands	合 成 氨	80	German Linde
Gov't of South Korea	罗州	合 成 氨	165	German Linde
African Explosives & Chem. Ind.	Johannesburg	合 成 氨	275	German Linde
Amonisco Portugues	Estarreja, 葡萄牙	合 成 氨	30	German Linde
BASF	Kutahya, 土耳其	合 成 氨	170	German Linde
BASF	新德里, 印度	合 成 氨	50	German Linde
Sasol	Coal Brook	合 成 汽 油	1640	German Linde
Gas Fuel Corp.	Morwell, 澳大利亚	合 成 煤 气	180	German Linde
合 计			4355	

① 这里所举国家很不全面。——譯者