

化学工业出版社

主编：张旭之 陶志华 王松汉 金彰礼

丙烯 衍生物工学



化学工业出版社

石 油 化 工 工 学 丛 书

丙 烯 衍 生 物 工 学

主 编 张旭之
陶志华
王松汉
金彰礼

化 学 工 业 出 版 社
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

丙烯衍生物工学/张旭之等主编. —北京:化学工业出版社,1995.5

(石油化工工学丛书/张旭之等主编)

ISBN 7-5025-1500-3

I. 丙… II. 张… III. 丙烯-衍生物-生产工艺 IV. TQ2
21.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 01757 号

出版发行: 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长 俸培宗 总编辑 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所
印 刷: 北京市朝阳区东华印刷厂
装 订: 三河市前程装订厂
版 次: 1995 年 5 月第 1 版
印 次: 1995 年 5 月第 1 次印刷
开 本: 787×1092¹/₁₆
印 张: 31³/₄
字 数: 800 千字
印 数: 1—5000 册
定 价: 50.00 元

《石油化工工学丛书》编委会委员名单

主任委员: 张旭之 陈 滨 赵仁殿
委 员: 王松汉 戚以政 陶志华 金彰礼 宋显姻
 谢立凡 马润宇 方加禄

《丙烯衍生物工学》分卷编写人员

主 编: 张旭之 陶志华 王松汉 金彰礼
审稿人员: (按姓氏拼音顺序)
 曹涤茵 蔡文石 陈家宝 陈兴中 付有成
 郭锡廉 阚学诚 李家政 李松灿 李玉熙
 李泽民 栾化民 邱光鸿 邱国平 瞿国华
 施立才 孙桂荣 孙培义 孙振苓 王天柱
 吴恩志 谢会林 徐宝成 许剑浩 杨清雨
 衣秀玉 余学恒 郁祖庚 虞廷华 赵至善
 朱书贞 周清林 祝石华

各章编写人员:

第一章 陶志华 金彰礼
第二章 王英军 孙以实 吕荣侠
第三章 黄仲九
第四章 薛冠申
第五章 彭江红
第六章 曹 钢
第七章 谢立凡
第八章 彭江红 程锡令
第九章 张毅航
第十章 黄仲九
第十一章 沈振玉
第十二章 焦书科 高正中

前 言

石油化学工业是我国四大支柱产业之一,在过去几十年中,石油化学工业在许多方面对世界工业的进展发挥了巨大的作用。石化工业本身在工艺技术、设备、自动控制等方面也得到了长足的进步,尤其是 60 年代末期以来,在节能、三废治理、降低消耗、节约投资等方面一直经历着深刻的变革,虽然基本的石化工业仍以初级产品及其衍生物为主,但其工艺技术的发展及产品技术的进步已呈现出叠彩纷呈的状态。

为促进我国石化事业的发展,满足同仁们的要求,我们编写了这套较为系统的《石油化工工学丛书》,共有《乙烯工学》、《乙烯衍生物工学》、《丙烯衍生物工学》、《碳四碳五烯烃工学》和《芳烃工学》5 个分册,是石油化工生产技术专著,也是国家新闻出版署“八五”出版计划中的重点科技图书。

本丛书是石油化工工艺方面具有通用性和综合性的工具书。以反映当代石油化学工业技术为主旨,以主要石化产品的生产工艺技术路线为主体,全面介绍主要石油化工产品的性质与用途、原料路线、基础理论、反应机理、工艺流程、生产方法、工艺条件选择、工艺特点分析、生产控制、主要设备与材料、技术经济指标、安全卫生与三废治理等内容。

本丛书内容都是基于当今世界先进的生产工艺水平,丛书把基础理论、工艺技术及生产过程诸要素结合起来,旨在使其能对从事石化生产、科研、设计、规划等领域的工作者提供实用的参考资料,也可作为高等院校、中等专业技术学校的参考书。

由于几十年的沿革,工业界日前存在许多不同方法的工艺流程,其先进性各异,尤其是对于某些特定产品的生产工艺及一些新发展起来的工艺,我们也给以简单的介绍。但限于篇幅,本书重点论述日前世界上被普遍认可的已工业化的先进工艺及被认为是最有发展前途的新工艺。

参加本书编写的有设计、高等院校、科研和生产等十多个单位的作者。这些作者大都是有关技术领域的专家、教授。稿件经过多次修改审查,以保证丛书具有较高的水平。

在编写过程中,我们虽然力求完善,但因丛书的内容较多,涉及面很广,再则限于我们的水平和经验,书中难免会有不妥之处,希望广大读者提出宝贵意见,以便再版时修改。

张 旭 之

1994. 12

内 容 提 要

为配合国内大力发展石油化工和对现有石油化工企业的技术改造,国内众多科研、设计、教学和生产企业联合编写了《石油化工工学丛书》,包括《乙烯工学》、《乙烯衍生物工学》、《丙烯衍生物工学》、《碳四碳五烯烃工学》、《芳烃工学》5个分册。

本丛书是生产工艺技术专著,以石油化工生产工艺为主线,全面介绍石油化工生产的反应机理和催化原理、原料路线、工艺流程、生产方法、工艺条件选择与控制、主要设备的结构及材质、技术经济指标与能量消耗、环境保护、安全、生产自动控制等方面内容,力求实用,本丛书已列入国家“八五”重点图书出版规划。

本丛书介绍的生产技术力求反映当代世界先进水平,重点介绍当前国内外石油化工生产中广泛采用的先进技术,以及近年来出现的新工艺、新技术。同时,本丛书密切结合中国国情,注意总结国内石油化工科研成果和先进生产工艺,以体现中国特色。

《丙烯衍生物工学》分册介绍了聚丙烯、丙烯腈、丁辛醇、环氧丙烷、环氧氯丙烷、苯酚与丙酮、乙丙橡胶、丙烯醛、丙烯酸与丙烯酸酯、异丙醇、双酚 A 等丙烯重要下游产品的生产技术。

本丛书主要供从事石油化工科研、生产、设计的工程技术人员全面深入地掌握石油化工生产技术,以指导实际工作;也可供高等院校及中等专业技术学校有机化工专业师生学习参考。

目 录

第一章 绪 论

1.1 丙烯的性质	1
1.1.1 丙烯的物理性质	1
1.1.2 丙烯的化学性质	2
1.1.3 丙烯的热力学和传递性质	5
1.2 丙烯衍生物与石油化工	7
1.2.1 丙烯在石油化工中的地位	7
1.2.2 丙烯的制造	9
1.3 丙烯衍生物的发展	11
参考文献	11

第二章 聚 丙 烯

2.1 概述	13
2.1.1 聚丙烯发展简史	13
2.1.2 国内外聚丙烯工业概况	14
2.1.3 聚丙烯的性能及用途	18
2.2 聚丙烯工艺技术与经济	20
2.2.1 催化剂与聚合原理	20
2.2.2 工艺技术及进展	41
2.2.3 工艺过程及控制	47
2.2.4 聚合反应装置工程分析	52
2.2.5 聚合物性能控制因素分析	59
2.2.6 工艺技术经济性比较	61
2.2.7 三废与安全	63
2.3 浆液法工艺	67
2.4 本体法工艺	70
2.4.1 工艺概述	70
2.4.2 Himont 工艺	70
2.4.3 三井油化工艺	76
2.5 气相法工艺	80
2.5.1 工艺概况	80
2.5.2 UCC/Shell 工艺	83
2.5.3 BASF 工艺	87
2.5.4 Amoco/Chisso 工艺	89

2.6 聚丙烯的结构性能、加工及应用	92
2.6.1 聚丙烯的结构及性能	92
2.6.2 聚丙烯的成型加工工艺	97
2.6.3 聚丙烯的应用	99
2.7 聚丙烯的改性	100
2.7.1 聚丙烯的增韧改性	100
2.7.2 聚丙烯的填充改性	103
2.7.3 聚丙烯的增强改性	105
2.7.4 聚丙烯高性能化研究开发动向	106
参考文献	108

第三章 丙 烯 腈

3.1 概述	111
3.1.1 丙烯腈生产简史	113
3.1.2 丙烯腈的性质	114
3.1.3 丙烯腈生产路线评述	115
3.2 丙烯氨氧化法的基本原理	116
3.2.1 氨氧化反应	116
3.2.2 催化剂	117
3.2.3 反应机理和动力学	118
3.2.4 氨氧化反应条件	120
3.3 合成反应器	124
3.3.1 合成反应器概况	124
3.3.2 反应器结构	126
3.4 丙烯腈生产工艺	135
3.4.1 丙烯腈的合成	135
3.4.2 回收和分离	136
3.4.3 丙烯腈的精制	138
3.4.4 副产物的利用	140
3.5 丙烯腈生产中的废水和废气 处理	142
3.6 丙烯腈生产的安全问题	145
3.7 聚丙烯腈	146
3.7.1 丙烯腈的聚合原理	148
3.7.2 生产工艺条件	155

3.7.3 聚丙烯腈的主要设备	162
3.7.4 由丙烯腈共聚体制造腈纶纤维	164
参考文献	165

第四章 丁 辛 醇

4.1 概述	167
4.1.1 羰基合成反应历史	167
4.1.2 正丁醛、异丁醛、丁醇和辛醇 的性质	168
4.1.3 丁辛醇工业的发展现状	175
4.2 丁辛醇的生产路线	177
4.2.1 粮食发酵法	177
4.2.2 乙醛缩合法	178
4.2.3 高压钴法	179
4.2.4 Shell 公司改性钴法	182
4.2.5 三菱化成公司的高压铑法	183
4.2.6 UCC-DAVY-Johnson Matthey 改性铑法	184
4.2.7 三菱化成公司的改性铑法	188
4.2.8 Ruhrchemie-R-P 改性铑法	190
4.3 丙烯羰基合成制正丁醛 和异丁醛	191
4.3.1 主副反应	191
4.3.2 热力学分析	193
4.3.3 催化反应机理及反应动力学	194
4.3.4 催化剂制备和回收	209
4.3.5 反应器	216
4.3.6 醛精制	219
4.4 醛加氢制正丁醇和异丁醇	220
4.4.1 加氢催化剂和反应器	220
4.4.2 丁醇精制	221
4.5 正丁醛缩合、脱水制辛醇	222
4.5.1 化学反应及催化剂	222
4.5.2 工艺条件	222
4.5.3 工业生产流程	223
4.6 丁辛醇装置的工艺设备和材质	224
4.7 自动控制	225
4.8 三废排放及处理	225
参考文献	225

第五章 环 氧 丙 烷

5.1 概述	231
5.1.1 物理性质	231

5.1.2 化学性质	232
5.1.3 工业衍生物	237
5.1.4 生产技术概况	258
5.1.5 工业现状	268
5.1.6 供需预测	270
5.2 工业制法	271
5.2.1 氯醇法	271
5.2.2 间接氧化法	292
5.3 工业制法评价	305
5.4 产品规格及分析测试方法	308
5.4.1 产品规格	308
5.4.2 分析测试方法	309
5.5 安全、卫生、贮存及运输	309
参考文献	309

第六章 异丙苯法制苯酚和丙酮

6.1 概述	311
6.1.1 苯酚、丙酮的性质	311
6.1.2 苯酚、丙酮的生产方法	316
6.2 异丙苯的制备	318
6.2.1 三氯化铝法生产异丙苯	318
6.2.2 磷酸法生产异丙苯	321
6.2.3 催化精馏法生产异丙苯	327
6.3 异丙苯氧化制过氧化氢异丙苯	327
6.3.1 过氧化氢异丙苯的性质	328
6.3.2 反应机理和反应动力学	328
6.3.3 氧化反应的添加剂	331
6.3.4 氧化反应的工艺条件	331
6.3.5 氧化工艺流程	335
6.4 过氧化氢异丙苯的分解	334
6.4.1 催化剂	337
6.4.2 反应机理和动力学	337
6.4.3 工艺条件	337
6.4.4 工艺流程	338
6.4.5 分解液分离和产品精制	339
6.5 技术经济分析	347
6.5.1 苯酚、丙酮的质量指标	347
6.5.2 物料和能量消耗	348
6.5.3 生产规模与投资估算	348
6.6 异丙苯法生产苯酚、丙酮的 安全性	347
6.6.1 处理含 CHP 物料的一般要求	347
6.6.2 氧化系统的安全措施	347
6.6.3 提浓系统的安全措施	348

6.6.4	分解系统的安全措施	348
6.6.5	中毒与灼伤的预防	348
6.7	三废治理	349
6.7.1	废渣的利用	349
6.7.2	废气治理	350
6.7.3	废水治理	350
	参考文献	351

第七章 乙 丙 橡 胶

7.1	概述	353
7.1.1	发展历史与发展趋势	353
7.1.2	结构与性能	354
7.1.3	制造方法	359
7.1.4	生产厂家、牌号与用途	359
7.2	原材料性质与规格	361
7.2.1	单体	361
7.2.2	催化剂	364
7.2.3	溶剂	366
7.2.4	其它辅助材料	367
7.3	乙烯、丙烯共聚反应的基本原理	367
7.3.1	反应原理与历程	367
7.3.2	乙丙二元共聚反应动力学和反应条件	369
7.3.3	乙丙三元共聚反应动力学和反应条件	374
7.4	工业制备方法	375
7.4.1	溶液聚合法	375
7.4.2	悬浮聚合法	381
7.4.3	溶液聚合法和悬浮聚合法的比较	384
7.5	生产中的安全技术和污水处理	385
7.5.1	劳动保护	385
7.5.2	安全技术	386
7.5.3	污水处理	386
7.6	乙丙橡胶的加工和橡塑并用	387
7.6.1	加工方法	387
7.6.2	与其它弹性体并用	388
7.6.3	与塑料并用	389
	参考文献	389

第八章 丙烯醛、丙烯酸及其酯类

8.1	丙烯醛	391
8.1.1	概述	391

8.1.2	性质及用途	392
8.1.3	工业现状及供需预测	396
8.1.4	工业制法	396
8.1.5	主要技术经济指标	397
8.1.6	产品规格及分析方法	397
8.1.7	贮存与运输	398
8.1.8	毒性	398
8.2	丙烯酸及其酯类	398
8.2.1	物理性质	398
8.2.2	化学性质	401
8.2.3	生产方法	403
8.2.4	用途	407
8.2.5	工业现状及需求预测	409
8.2.6	工业制法	415
8.2.7	工业制法评价	431
8.2.8	产品规格及分析方法	432
8.2.9	贮存与运输	432
8.2.10	毒性	433
	参考文献	433

第九章 环氧氯丙烷

9.1	概述	435
9.1.1	物理性质	435
9.1.2	用途	435
9.1.3	环氧氯丙烷生产概况	436
9.1.4	环氧氯丙烷的生产方法	436
9.2	氯丙烯法	437
9.2.1	生产原理及工艺探讨	437
9.2.2	日本旭硝子工艺	439
9.2.3	意大利 KTI/Conser 公司工艺	441
9.2.4	波兰重有机合成研究院工艺	442
9.2.5	三废排放及处理方法	443
9.3	乙酸丙烯酯法	444
9.3.1	生产原理与工艺探讨	444
9.3.2	日本昭和电工工艺	447
9.4	工业制法评价	448
9.5	主要工业衍生物	448
9.5.1	环氧树脂	449
9.5.2	合成甘油	450
	参考文献	451

第十章 异丙醇与丙酮

10.1	概述	453
------	----	-----

10.2	异丙醇、丙酮的性质和用途	454
10.3	异丙醇的生产方法	455
10.3.1	硫酸间接水合法	455
10.3.2	直接水合法	457
10.4	丙酮的生产方法	462
10.4.1	粮食发酵法	462
10.4.2	异丙苯法	462
10.4.3	丙烯直接氧化法	462
10.4.4	乙炔水合法	463
10.4.5	异丙醇脱氢法	463
10.5	主要设备	464
10.5.1	丙烯气相直接水合反应器	464
10.5.2	异丙醇脱氢反应器	465
	参考文献	465

第十一章 双 酚 A

11.1	概述	467
11.1.1	双酚 A 的性质	467
11.1.2	市场需求	469
11.1.3	生产工艺路线和技术经济指标	470
11.2	双酚 A 的合成	473
11.2.1	苯酚和丙酮的缩合反应	473
11.2.2	缩合反应的催化剂和助催化剂	475
11.2.3	反应机理和反应动力学	475
11.2.4	缩合工艺	476

11.3	双酚 A 的精制和副产物回收	477
11.3.1	双酚 A 的精制	477
11.3.2	副产物的回收和处理	479
11.4	安全生产与环境保护	480
	参考文献	480

第十二章 丙烯酸酯橡胶

12.1	发展简史与概况	481
12.2	品种和牌号	483
12.3	合成与硫化化学	483
12.3.1	聚合反应与聚合方法	483
12.3.2	聚丙烯酸酯的结构和物理性质	485
12.3.3	共聚单体与低温性能	486
12.3.4	硫化点单体与硫化体系	487
12.4	生产方法与主要设备	489
12.4.1	乳液聚合	489
12.4.2	悬浮聚合	490
12.4.3	溶液聚合	491
12.5	配合、加工和硫化	491
12.5.1	配合剂	492
12.5.2	加工	492
12.5.3	硫化	493
12.6	硫化胶物理性质和应用	494
	参考文献	495

第一章 绪 论

1.1 丙烯的性质

丙烯是乙烯最接近的同系物,与乙烯一样含有十分活泼的双键,因而化学活性高,反应性强。丙烯在进行聚合、烃化(烷基化)、水合、氧化、氯化、氨氧化、羰基化以及齐聚等反应后,可以得到一系列重要而实用的丙烯衍生物。目前丙烯已成为与乙烯同等重要的石油化工主要基础原料。

1.1.1 丙烯的物理性质

丙烯分子式为 C_3H_6 ,分子量 42.078,结构式 $CH_3-CH=CH_2$,日内瓦命名系统中,称为 propene,但迄今未被广泛采用,通常仍用 propylene 这个名称。

丙烯在常压条件下是无色可燃气体,比空气重,它具有烃类的特殊香味。其主要物理性质见表 1-1 所示。液体丙烯的性质见表 1-2。

表 1-1 丙烯的物理性质^[1]

性 质	数 值	性 质	数 值
熔点,℃	-185	熔化潜热,kJ/mol	3.004
沸点,℃	-47.7	气化潜热(-47.7℃),J/g	249.9
三相点,℃	-185.25	生成热 ΔH_{298} ,kJ/mol	20.43
相对密度		生成自由能 ΔF_{298} ,kJ/mol	62.76
d_4^{47}	0.6095	气体燃烧热,kJ/mol	1927.72
d_4^{20}	0.5139	热容量 $C_{P_{298}}$,J/(mol·℃)	63.93
d_4^{25}	0.5053	在空气中燃烧极限	
蒸气相对密度(空气=1)	1.49	上限,%(vol)	11.1
粘度,mPa·s		下限,%(vol)	2.0
-185℃	15	热值(以水蒸气饱和,15.6℃),kJ/m ³	85600
-110℃	0.44	溶解度(常压,20℃)	
临界温度,℃	91.9	水中,ml(气体)/100ml 溶液	44.6
临界压力,MPa	4.54	乙醇中,ml(气体)/100ml 溶液	1250
临界密度,g/ml	0.233	乙酸中,ml(气体)/100ml 溶液	524.5

1107172

表 1-2 液体丙烯的物理性质^[2]

温度 ℃	蒸气压 MPa	密度 g/cm ³	比热容 J/(mol·℃)	表面张力 ×10 ⁻³ N/m
-120	0.00076		87.17	
-100	0.0043		87.55	
-80	0.0175	0.6545	88.72	21.60
-60	0.0594	0.6301	90.48	18.64
-40	0.1401	0.6045	92.53	15.67
-20	0.3023	0.5757	97.34	12.72
0	0.5772	0.5471	102.55	9.90
20	1.005	0.5170	108.65	7.18
40	1.631	0.4822		4.78
60	2.498	0.4353		2.44
80	3.664	0.3665		0.55
91.8	4.561	0.2210		0.00

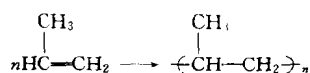
1.1.2 丙烯的化学性质

由于丙烯分子中含有双键,因此丙烯的化学性质非常活泼,以下列举出具有重要工业意义的化学反应及其主要的衍生物。

1.1.2.1 聚合反应

丙烯的双键可发生聚合反应,聚合的产物是占丙烯耗量最大的石油化工产品——聚丙烯。它是一种用途广泛、性能优异、价格适中的热塑性合成树脂品种,主要用于塑料,也可以抽丝生产丙纶纤维。

聚合级的丙烯,在一定的温度和压力条件下,在催化剂的作用下,产生聚合反应生成聚丙烯。反应式为:

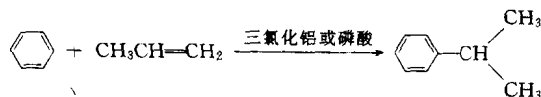


该反应为一放热反应,由于催化剂体系的不断开发,工艺技术和聚合方式进展日新月异,现已进入第三代工艺和第四代催化剂体系,即高效催化剂本体法聚合工艺,是当代先进聚丙烯工艺水平的代表。

1.1.2.2 烃化(烷基化)反应

丙烯和苯进行烃化反应生成异丙苯,然后氧化成过氧化氢异丙苯,最后分解成苯酚和丙酮,这是迄今为止生产苯酚和丙酮最为经济的工艺路线。

工业上烃化反应有三种方法,其中两种是液相反应,一种为气相反应。反应式为:

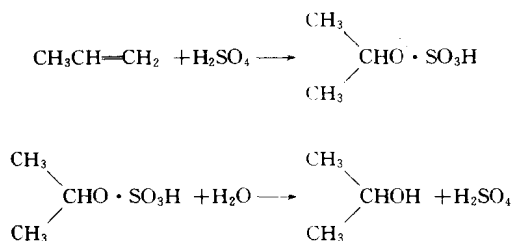


常用的液相反应,是以三氯化铝作催化剂,在 60~100℃,常压或加压下进行反应,异丙苯收率约 95%。气相反应是用磷酸作催化剂,将磷酸浸渍在硅藻土或二氧化硅载体上,于 250℃、2.03~2.53MPa 下进行反应,异丙苯收率为 95%。烃化反应副产物主要有对二异丙苯、三异丙苯、正丙基苯和微量的聚合物。

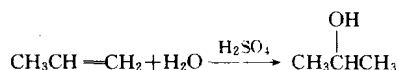
1.1.2.3 水合反应

丙烯水合反应生成异丙醇,是世界上工业合成的第一个丙烯系石油化工产品,早在 1920

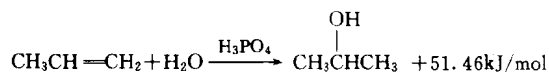
年美国美孚石油公司就有硫酸水合法生产异丙醇的工业装置。硫酸水合也称为间接水合法，先生成硫酸异丙酯，酯水解才能得异丙醇。其反应式为：



总反应式为：



由于硫酸水解法不仅消耗硫酸且带来设备的腐蚀等问题，后发展为直接水合法，工业上通常采用的生产方法有磷酸直接水合法（维巴法）。其反应式为：

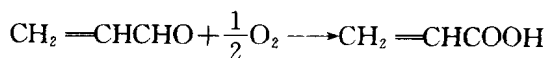
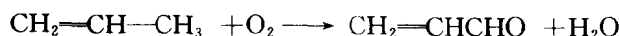


此外，还有溶液催化剂法（德山曹达法）和阳离子交换树脂法（德士古法）。这三种方法中维巴固体磷酸催化剂法由于具有选择性好、副产物少、无严重腐蚀问题；且同一套装置只需少量改造即可用于生产乙醇等优点，因而应用较广泛。缺点是丙烯转化率低，大量未被反应的丙烯必须循环，增加了动力费用。

1.1.2.4 氯化反应

丙烯气相催化氧化可以生产丙烯酸及其酯类，最早将此反应用于工业化生产是1969年。用该法生产丙烯酸及其酯类发展迅速，各国新建厂一般都用此方法生产。

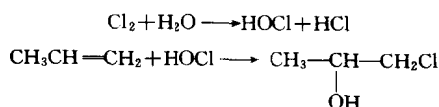
氧化反应一般分两步进行。丙烯首先用水蒸气作稀释剂氧化为丙烯醛，然后再进一步氧化为丙烯酸。主要反应如下：

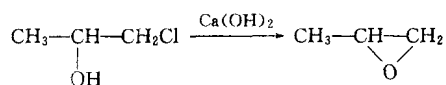


这两个反应是强放热反应。除上述主反应外，还包括生成二氧化碳等的副反应，控制副反应除掌握反应条件外，选择合适的催化剂也很重要。丙烯氧化的催化剂由多种元素组成，但主要成分是钼，其次用得较多的是钴、镍、铁、钒、铜、镁等多价金属元素。助催化剂有铁、砷、铋等。由于反应分两步进行，两反应器的催化剂有所不同。丙烯氧化制丙烯醛的催化剂是以钼、铋为基础，而丙烯醛进一步氧化成丙烯酸所用催化剂以钼为主，也可用钒系多元金属催化剂。

1.1.2.5 氯化反应

丙烯氯化反应常用于工业上生产环氧丙烷，即通过氯醇法生产环氧丙烷，与氧化法同为重要的环氧丙烷生产方法。其反应式如下：

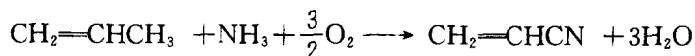




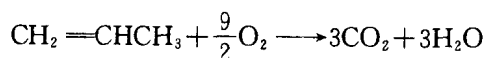
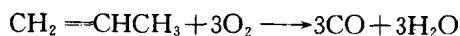
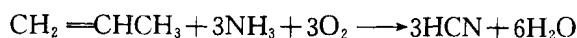
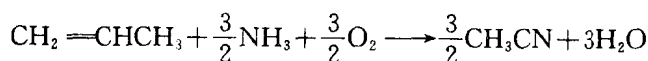
氯醇化反应除以上主反应外,还有许多副反应,主要的副产物为二氯丙烷,约占环氧丙烷产量的 9~10%。反应器的结构型式、丙烯和氯气的加入方式对主产物收率影响较大,目前世界上以美国 Dow 化学公司的管式反应器生产环氧丙烷的工艺为最先进,其原料丙烯和氯气消耗低,产品质量好,副产物和三废量也少。

1.1.2.6 氨氧化反应

丙烯在催化剂的作用下与氨、空气反应,生成具有广泛工业用途的产物——丙烯腈,它是重要的合成纤维单体,也是合成橡胶和合成树脂的重要单体。该工艺自 1960 年由美国 Sohio 公司实现工业化以来,已成为生产丙烯腈的主要方法。其化学总反应式如下:



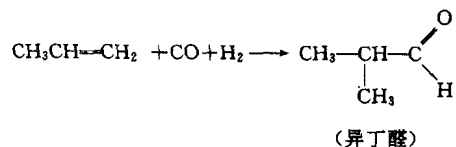
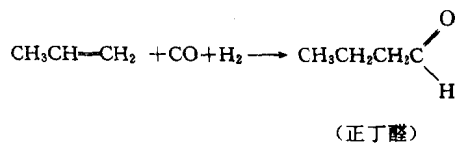
除主反应外,还有诸多副反应,如:



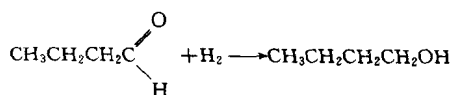
反应生成的有机副产物有乙腈、氢氰酸、丙烯醛、丙酮、乙醛等。反应所用的催化剂仍在不断开发和改进,第一代磷钼酸铋,现已发展到第三代,代号为 C-49,其中加入了一些其它的金属元素。反应器以沸腾床为主。

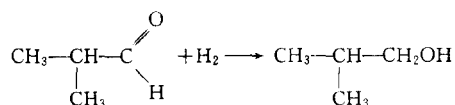
1.1.2.7 羰基化反应

羰基化反应是指烯烃与合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)催化加成制醛的反应(OXO Synthesis),而后由醛加氢转化为醇,为工业上常用的高碳醇生产方法,即羰基合成工艺(OXO process)。丙烯与合成气氢甲酰化反应生成正丁醛和异丁醛,而后加氢,生成正丁醇和异丁醇,是溶剂、增塑剂和一系列精细化学品的原料。其反应式如下:

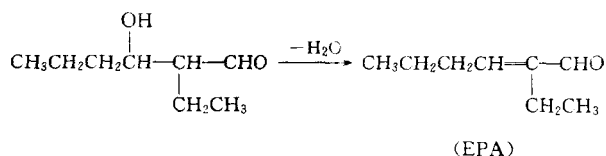
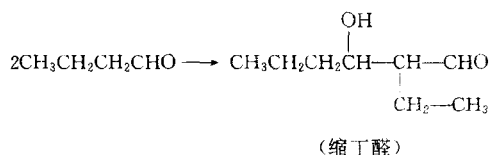


正、异丁醛加氢分别生成正、异丁醇,其反应式如下:

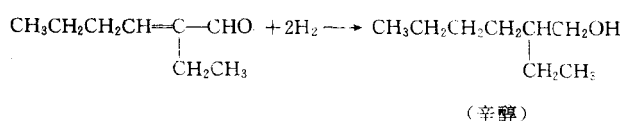




正丁醛经缩合生成缩丁醛,再经脱水生成辛烯醛(2-乙基己烯醛),简称 EPA:



EPA 经加氢生成辛醇:



羰基反应由于催化剂的不断改进,由高压法逐步改为低压法,以目前工业上广泛采用的改性铈基合成丁辛醇技术——UCC、DAVY 及 Johnson Mottey 三家公司合作开发的技术(简称 U. D. J. 法)为例,反应温度 100~110℃,系统压力 1.76MPa;反应体系内,铈浓度为 250~400ppm,三苯基膦(TPP)浓度为 5~15%(wt);氢甲酰化反应对丙烯的转化率为 91~95%(wt),生成物的选择性为:正丁醛 91%,异丁醛 7.6%,其它缩合物等 1.4%。

1.1.3 丙烯的热力学和传递性质

1.1.3.1 丙烯的热力学性质

(1) 理想气体定压热容方程^[3]

$$C_p^g = 5.084 + 225.67 \times 10^{-3}T - 999.265 \times 10^{-7}T^2 + 133.106 \times 10^{-10}T^3$$

式中 C_p^g ——理想气体定压热容, J/(mol·K);

T ——温度, K。

此关联式适用温度范围 298~1000K。

实验值: $C_p(298\text{K}) = 68.89 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

$C_p(500\text{K}) = 96.64 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

$C_p(1000\text{K}) = 144.18 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

(2) 液体定压热容关联式^[3]

$$C_p^l = 82.16 - 128.183 \times 10^{-4}T + 249.709 \times 10^{-6}T^2$$

式中 C_p^l ——液体定压热容, J/(mol·K);

T ——温度, K。

此关联式适用温度范围 88~256K。

实验值: $C_p^l(88\text{K}) = 82.97 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

$$C_p(256\text{K})=95.21 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

(3) 气化焓关联式^[3]

$$HVAP=HVAPB\left(\frac{T_c-T}{T_c-T_b}\right)^{0.38}=18.410\left[\frac{365-T}{365-225.7}\right]^{0.38}$$

式中 $HVAP$ ——在温度 T 时的气化焓, kJ/mol ;

$HVAPB$ ——在沸点温度 T_b 下的气化焓, kJ/mol 。

实验值: $HVAP(87.9\text{K})=23.905 \text{ kJ}/\text{mol}$;

$$HVAPB(225.7\text{K})=18.410 \text{ kJ}/\text{mol};$$

$$HVAP(298\text{K})=13.925 \text{ kJ}/\text{mol}$$

(4) 蒸气压关联式^[3]

$$\log P_v=5.9445-785/(t+247)$$

式中 P_v ——蒸气压, kPa ;

t ——温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

此式适用温度范围为 $-112\sim-32^{\circ}\text{C}$ 。

实验值: $P_v(-112^{\circ}\text{C})=1.35\text{kPa}$;

$$P_v(-32^{\circ}\text{C})=196.49\text{kPa}$$

(5) 液体密度关联式^[3]

$$\rho=A \cdot B^{-(1-T_r)^{0.7}}=0.2325 \times 0.282^{-(1-T_r)^{0.7}}=0.06557^{-(1-T_r)^{0.7}}$$

式中 ρ ——饱和液体密度, g/ml ;

A, B ——关联常数;

T_r ——对比温度, T/T_c 。

此式适用温度范围下限为 87.9K 。

实验值: $\rho_{223\text{K}}=0.612 \text{ g}/\text{ml}$

$$\rho_{225.7\text{K}}=0.609 \text{ g}/\text{ml}$$

$$\rho_{365\text{K}}=0.2321 \text{ g}/\text{ml}$$

1.1.3.2 丙烯的传递性质

(1) 气体丙烯粘度和热导率 在临界点附近以及当对比温度为 $1\sim 2$ 时的高压状态, 压力对气体粘度的影响非常大, 当对比压力很高时, 在很宽的温度范围内粘度随温度升高而降低。当对比温度非常高时, 压力对粘度几乎没有影响。关于气体粘度和热导率推算方程可参阅马沛生等的论述^[7]。表 1-3 列出了气体丙烯的粘度和热导率。

表 1-3 气体丙烯的粘度和热导率

温 度 K	粘度 $\times 10^{-7} \text{Pa} \cdot \text{s}$	热导率 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	温 度 K	粘度 $\times 10^{-7} \text{Pa} \cdot \text{s}$	热导率 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
100	29.00	0.267	500	140.81	4.35
150	42.52	0.544	550	153.15	5.02
200	56.84	0.908	600	165.02	5.44
250	71.53	1.35	650	176.46	6.44
300	86.22	1.85	700	187.52	7.15
350	100.62	2.42	750	198.23	7.87
400	114.56	3.03	800	208.63	8.58
450	127.96	3.67	850	218.74	9.29

(2) 液体丙烯的粘度关联式^[4]

$$\eta=10^{-3}\times\exp(-0.1153+951.46T+0.04078T^2-0.0000712T^3)$$

式中 η ——粘度, Pa·s;

T ——温度, K。

此式适用温度范围为 113~172K。

实验值: $\eta_{291\text{K}}=8.1\times 10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{s}$

(3) 液体丙烯的热导率关联式^[4]

$$\lambda=0.2906-0.0006053T+0.1256\times 10^{-7}T^2$$

式中 λ ——热导率, W/(m·K);

T ——温度, K。

此式适用温度范围为 88~343K。

实验值: $\lambda_{293}=1.14\times 10^{-1}\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

(4) 液体丙烯的表面张力关联式^[4]

$$\sigma=(P_c/101325)^{5/8}T_c^{-3}Q(1-T_r)^{11/9}$$

$$Q=0.1196\left[1+\frac{T_{br}\ln(P_c/101325)}{1-T_{br}}\right]-0.279$$

式中 σ ——表面张力, N/m;

T_r ——对比温度;

T_{br} —— T_b/T_c ;

T_c ——临界温度, K;

P_c ——临界压力, Pa。

实验值: $\sigma_{293}=16.31\times 10^{-3}\text{N}/\text{m}$

$\sigma_{300}=15.31\times 10^{-3}\text{N}/\text{m}$

1.2 丙烯衍生物与石油化工

丙烯与乙烯构成现代石油化工的两大基础原料。从丙烯出发可以生产一系列重要石油化工产品,即丙烯工业衍生物。见图 1-1 所示。

1.2.1 丙烯在石油化工中的地位

目前石油化工已成为国民经济中的重要支柱产业,为工业、农业、交通和国防等部门提供大量化工原材料,是国民经济中关联和带动性较强的产业部门。由图 1-1 可见,丙烯的工业衍生物应用范围广泛、用途多样,因而目前丙烯已成为石油化工产品的重要基础原料,其生产能力和产量不仅随着乙烯生产能力的增加而同步增长,而且由于丙烯用途的日益广泛,人们还从炼厂回收和丙烷脱氢制得更多的丙烯。

1992 年全世界用于化工生产的丙烯生产能力 4150 万吨,当年产量 3200 万吨,其中 1000 万吨来自乙烯装置联产,其余来自炼厂气回收和丙烷脱氢。1992 年丙烯用于生产化工产品的需求量为 3490 万吨。