

区灿棋 吕德伟 编著

石油化工氧化反应工程与工艺

中国石化出版社

石油化工氧化反应 工程与工艺

区灿棋 吕德伟 编著

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书全面、系统地叙述了氧化反应在石油化工中的重要意义、氧化反应分类、氧化剂、经济评价、安全技术和能量利用。从氧化化学反应的特征出发阐明了反应物浓度、反应温度对氧化产物分布的影响以及反应器的选型。本书对液相氧化机理、气-液相间传递过程、气-固催化氧化反应机理、扩散过程等作了详细介绍。在反应器论述中分析了液相氧化反应器、绝热式和换热式固定床氧化反应器、流化床氧化反应器的基本特性、操作和设计计算。本书突出地以氧化反应原理分析了液相氧化生产工艺和气-固相氧化生产工艺。因此,本书的特点是工程与工艺相结合,理论与实际相结合。本书是一本关于全面论述氧化的专著。

本书可供石油化工、化工、轻工等专业研究院、设计院、工厂工程技术人员,高等院校有关专业师生参考。

石油化工氧化反应工程与工艺

区灿棋 吕德伟 编著

*

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

北京密云华都印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 18¹/₈印张 398千字 印1—2500

1992年7月北京第1版 1992年7月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-232-7/TQ·121 定价:9.60元

前 言

这是一本关于氧化反应工程和工艺的专著。国内外已出版了大量化学反应工程的专著，大都侧重研究反应工程的一般规律，也有不少涉及氧化工艺的文献，其重点往往在于流程的描述和沿革。但是，把两者较密切地结合起来的资料却为数不多。因此，在广泛收集和研究各种文献资料，并结合长期从事技术工作的经验和体会的基础上，作者希望本书能尽量用化学反应工程和其他工程知识，分析和解剖氧化工业过程的一些共性规律并研究氧化生产流程，说明选择操作参数和反应器型式等的方法和依据，同时在此基础上尽可能优化反应。

在石油化工中，氧化过程是生产有机化工原料、中间体和聚合物单体的最重要的单元过程。研究、开发和改进氧化工艺不但会给生产带来巨大好处，而且对促进学科的发展也有重大意义。我们选择了这样一个过程来进行剖析，主要希望读者在深入了解和研究改进工业氧化过程方面有所帮助，当然所介绍的方法对其他化工单元过程的分析和理解也会有启发作用。因此，在讨论某些重要的化学反应工程原理时，注意了材料的严格选择和组织，其目的是为了提高分析和解决某些实际工程问题的能力。我们已经采用这些方法来改进和开发一些氧化工艺技术和其他某些单元过程，结果还是比较有效的。另外，在介绍氧化生产工艺时，希望每一生产工

42266

艺的分析都能从不同角度作为原理不同程度地得到应用。所以，我们没有将重点放在生产流程、过程沿革和消耗定额等叙述上，而是着重研究如何应用所述原理来提高反应选择性和改进某些重要的技术经济指标。为了使材料更易于被读者理解，适当地加入了实例分析。

本书的对象是广大化工科技人员和化工院、系广大师生。

在本书编写过程中，梁骧、周树仁、叶建辉同志参与了部分手稿的整理工作，对此我们表示衷心的感谢。

作者

1990年春节

目 录

第一章 绪论.....	(1)
第一节 完全氧化与部分氧化.....	(1)
第二节 氧化过程与石油化工.....	(3)
一、石油化工的兴起.....	(3)
二、氧化过程的重要作用.....	(5)
三、广泛采用氧化过程的原因.....	(8)
四、重要氧化工艺.....	(9)
第三节 氧化反应的分类.....	(14)
一、按反应类型分类.....	(14)
二、按反应原料分类.....	(18)
三、按反应相态分类.....	(18)
第四节 氧化剂.....	(22)
一、空气和纯氧.....	(22)
二、硝酸.....	(23)
三、其他氧化剂.....	(24)
第五节 催化剂.....	(24)
一、概况.....	(24)
二、气-固相氧化催化剂.....	(26)
三、液相氧化催化剂.....	(32)
第六节 氧化反应热效应及其合理利用.....	(33)
一、氧化反应的热效应.....	(33)

二、反应热利用的评价方法·····	(37)
三、反应热的合理利用·····	(43)
第七节 三废处理·····	(45)
一、三废的产生·····	(45)
二、氧化过程的废气处理·····	(46)
三、氧化过程的废水处理·····	(48)
第八节 安全技术·····	(50)
一、一般原理·····	(50)
二、液相氧化的安全技术·····	(55)
三、气-固相催化氧化的安全技术 ·····	(58)
第九节 氧化过程的技术经济评价·····	(60)
第二章 影响氧化反应选择性的主要因素·····	(66)
第一节 概述·····	(66)
第二节 催化剂的影响·····	(69)
第三节 反应物浓度和转化率对选择性的影响·····	(74)
一、不可逆并联反应的选择性·····	(76)
二、不可逆串联反应的选择性·····	(80)
三、不可逆串联、并联反应体系的选择性·····	(84)
第四节 反应器型式和反应物的加入方式对过程选 择性的影响·····	(86)
第五节 反应温度对过程选择性的影响·····	(101)
第六节 相间传递过程对反应选择性的影响·····	(120)
第七节 合理组织生产流程·····	(126)
第八节 氧化过程开发的综合考虑·····	(128)
第三章 液相氧化反应技术·····	(134)
第一节 概述·····	(134)

一、散热	(135)
二、传质	(138)
三、技术开发过程中的一些共性问题	(138)
第二节 氧化反应机理	(141)
一、自氧化反应机理	(141)
二、烃催化氧化机理	(146)
三、醇液相催化氧化机理	(148)
四、醛液相催化氧化机理	(151)
五、酸液相催化氧化机理	(153)
六、烯烃通过 ($\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$) 的液相催化氧化反应机理	(155)
七、烯烃环氧化反应机理	(159)
第三节 动力学方程的建立	(163)
一、直链型链锁反应的速率方程	(164)
二、退化支链型链锁反应的速率方程	(167)
第四节 液相氧化的宏观动力学分析	(180)
一、气-液相的物理传质过程	(182)
二、伴随化学反应的气-液传质过程	(188)
第五节 液相氧化反应器的设计模型	(207)
一、气-液两相均为完全混合流的设计模型	(207)
二、气相为平推流、液相为完全混合流的设计模型	(209)
三、气、液两相均为平推流的模型	(210)
第六节 搅拌鼓泡釜反应器	(211)
一、搅拌鼓泡釜的结构特征	(211)
二、搅拌功率的计算	(213)

三、最大通气量的估算·····	(214)
四、临界(或最小)搅拌转速的确定·····	(215)
五、气泡直径、气含率和比相界面面积的确定·····	(216)
六、搅拌鼓泡釜内的传质·····	(218)
七、搅拌鼓泡釜内的传热·····	(220)
第七节 鼓泡塔反应器·····	(227)
一、鼓泡塔内的流体力学·····	(227)
二、鼓泡塔内的传质与传热·····	(231)
第四章 气-固相催化氧化反应技术 ·····	(242)
第一节 概述·····	(242)
第二节 催化氧化反应机理及速率方程·····	(244)
一、化学吸附型氧化反应机理·····	(245)
二、氧化还原机理·····	(259)
三、混合反应机理·····	(261)
第三节 气-固催化氧化反应的宏观动力学分析 ···	(273)
一、宏观反应历程·····	(273)
二、气-固相相间传递过程及其对反应的影响 ···	(275)
三、催化剂粒内微孔传递过程及其对反应的影响·····	(289)
第四节 气-固催化氧化反应动力学的实验研究 ···	(302)
一、动力学研究用的实验反应器·····	(303)
二、动力学速率方程的判定和参数值的推定·····	(312)
第五节 工业固定床氧化反应器·····	(319)
一、气-固系统固定床反应器的流动与传递特性 (320)	
二、绝热固定床反应器·····	(330)
三、列管式固定床反应器·····	(336)

第六节 流化床氧化反应器	(362)
一、概述	(362)
二、流化床反应器的设计要点	(370)
三、流化床反应器的设计模型	(390)
四、流化床氧化反应器的技术开发和放大	(403)
第五章 液相氧化工艺	(410)
第一节 烷基芳烃氧化	(410)
一、一般规律	(410)
二、异丙苯氧化制异丙苯过氧化氢	(413)
三、对二异丙苯氧化制氢醌和均三异丙苯氧化制 均苯三酚	(421)
四、甲基异丙苯氧化制甲酚混合物	(425)
五、 α -萘酚的制造	(428)
六、对二甲苯氧化制对苯二甲酸	(429)
七、对二甲苯氧化制对苯二甲酸二甲酯	(435)
八、偏三甲苯氧化制偏苯三酸	(439)
九、氧化法生产过氧化氢	(440)
第二节 用瓦克 (Wacker) 法氧化	(442)
一、前言	(442)
二、乙烯氧化制乙醛	(443)
三、羧羰化反应	(447)
第三节 醋酸、过乙酸和丙酸的制造	(450)
一、乙醛氧化制醋酸和过乙酸	(450)
二、正丁烷氧化制醋酸	(454)
三、轻石脑油氧化醋酸	(457)
四、丙醛氧化制丙酸	(457)

第四节	高碳烷烃氧化·····	(458)
第五节	环烷烃及其衍生物的氧化·····	(460)
一、	环己烷氧化制醇、酮混合物·····	(462)
二、	环己醇、酮混合物氧化制己二酸·····	(466)
第六节	共氧化法生产有机中间体·····	(468)
一、	异丁烷氧化制叔丁基过氧化氢·····	(469)
二、	乙苯氧化制乙苯过氧化氢·····	(472)
三、	环氧化反应·····	(476)
四、	一些有工业前景的共氧化反应·····	(482)
第六章	气-固相催化氧化工艺·····	(486)
第一节	甲醇氧化制甲醛·····	(486)
一、	甲醇过量法生产甲醛·····	(488)
二、	空气过量法生产甲醛·····	(493)
第二节	烯烃和烷烃氧化·····	(497)
一、	乙烯氧化制环氧乙烷·····	(497)
二、	丙烯氧化制丙烯醛和丙烯酸·····	(506)
三、	异丁烯氧化制甲基丙烯酸甲酯·····	(510)
四、	正丁烯氧化制顺丁烯二酸酐·····	(516)
五、	正丁烷氧化制顺丁烯二酸酐·····	(518)
第三节	芳烃氧化·····	(522)
一、	苯氧化制顺丁烯二酸酐·····	(522)
二、	萘氧化制邻苯二甲酸酐·····	(525)
三、	邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐·····	(529)
四、	均四甲苯制均苯四酸二酐·····	(535)
第四节	氧酰化反应·····	(535)
一、	乙烯氧酰化制醋酸乙烯·····	(536)

二、其他氧酰化反应·····	(541)
第五节 氧氯化反应·····	(543)
一、乙烯氧氯化制二氯乙烷·····	(544)
二、其他氧氯化反应·····	(549)
第六节 氨氧化反应·····	(550)
一、概述·····	(550)
二、丙烯氨氧化制丙烯腈·····	(553)
三、甲烷氨氧化制氢氰酸·····	(557)
第七节 氧化脱氢·····	(559)
一、概述·····	(559)
二、烯烃氧化脱氢·····	(561)
三、芳烃氧化脱氢·····	(564)

第一章 绪 论

第一节 完全氧化与部分氧化

很久以前，科学家们在解释燃烧现象时，就已涉及到空气对有机物的氧化问题。古时候人们用木材作为燃料烧火取暖和做饭，工业革命后用煤、石油和天然气为燃料产生热量发电、作功和加热等都涉及有机物的燃烧。它们属于能源领域。这类反应称为燃烧反应或完全氧化反应。它的产物是热力学上最稳定的物质 CO_2 和 H_2O 。到十九世纪，发现了很多天然有机物（如天然油脂、天然橡胶等）与空气中的氧作用而变质。因此，早期研究氧化作用的主要目的是如何防止一些天然有机物的氧化变质。到本世纪初，发现氧化作用常常生成有机物过氧化氢。四十年代建立了氧化过程的自氧化游离基链锁反应理论。随着化学工业的建立，特别是五十年代后期开始的石油化工的大发展，人们发现比研究防止有机物变质远为重要得多的一个大领域，即研究烃类及其衍生物的氧化反应，用以制造化工产品。Davy于1820年就已研究了酒精氧化制醋酸。1916年德国用钒催化剂气-固相催化氧化从萘大量生产苯酐，为早期染料工业的发展做出了贡献^[1]。1933年发现乙烯在银催化剂上氧化可以得到环氧乙烷，为后来环氧乙烷和乙二醇的工业生产奠定了基础。1948年发现丙烯在铜化合物催化剂上氧化可得到丙烯醛，五十年代发明了

Wacker法从乙烯制乙醛和对二甲苯氧化制对苯二甲酸等重要生产过程。六十年代至今，相继又发现了一大批新的氧化工艺，为石油化工的高速发展提供了重要的技术来源，利用这些工艺可以生产极其大量的石油化工产品。

完全氧化的主要特点是将烃类及其衍生物中的碳原子全部与氧化合生成 CO_2 ，与此同时氢原子与氧结合生成 H_2O 。人们关心的是如何将化学能尽量充分地变为热能。当完全氧化时，反应所释放出的热量最大。部分氧化就是烃类及其衍生物通过氧化作用，生成新的比原料价值更高的化合物。此时原料中只有少量的氢原子（有时还有少量碳原子）与氧化剂（通常是氧）发生作用，而其他的氢和碳原子都不与氧化剂反应。采用部分氧化方法，可以生产出工业上很重要的含氧有机化合物，如醛、酮、酸、酸酐等。但是，部分氧化的产物有相当一部分并不含氧，如丙烯氨氧化制丙烯腈、丁烯氧化脱氢制丁二烯、乙烯氧氯化制二氯乙烷等，这些产物均不含氧。顺便指出，给烃类及其衍生物的部分氧化反应下一个比上述更确切的定义也不太容易，这是因为在无机化学中的氧化过程会带来原子价态的明显变化，而烃类氧化却不会。生成含氧化合物也不是反应的特征，一方面是因为有不少含氧化合物可以通过其他单元过程（如水合、羰基合成等）来制取，另一方面是因为部分氧化反应也可生成不含氧的化合物，甚至有时经氧化反应后，原料和产物分子中的氧原子数不发生变化。例如，乙醇氧化制乙醛，原料乙醇和产品乙醛分子中都同样含有一个氧原子。

如上所述，部分氧化的目的是要生成特定的价值更高的石油化工产品。所以，希望氧化剂只与某个（或某些）固定

的氢原子（有时还和某些碳原子）起所需要的反应，也不希望发生完全氧化，否则所得目的产物的比例就会下降，或叫选择性下降，而选择性降低会严重影响生产的经济效益。所以，要细致地研究合适的反应条件，并常常要开发出好的催化剂，以使反应尽量朝着有利于生成目的产物的方向进行，从而获得较好的选择性。在石油化工中，部分氧化往往又称为“选择性氧化”，在本书中将简称为氧化。

第二节 氧化过程与石油化工

一、石油化工的兴起

化工产品最早是用农副产品发酵制取的。很多世纪以前，人们就利用粮食发酵法生产乙醇、醋酸等产品。进入二十世纪以后，生产化工产品的主要原料是煤和天然化学矿石。用煤可以生产合成氨、染料、乙炔衍生物（聚氯乙烯、尼龙、维尼龙纤维、丙烯腈和其他一系列有机化工原料），用天然矿石为原料生产硫酸、磷肥、钛白和一系列无机盐，构成了庞大的化学工业基础。德国曾是煤化工最发达的国家，在本世纪四十年代煤化工发展到顶峰。从五十年代开始，石油化工得到迅速发展，到六十年代，在世界范围内，以石油和油田气、天然气为原料已基本上代替煤生产化工产品。石油化工已成为很多国家化学工业的主体和国民经济的重要支柱。

我国石油化工从六十年代初开始起步，在这以前，合成树脂和塑料、合成纤维和合成橡胶、有机化工原料、精细化学品和合成氨等主要产品几乎全部是用煤和农副产品为原料生产的。由于石油化工的兴起，使我国化工产品的产量、品

种、质量以及环境保护和技术水平都有了大幅度的提高。
表 1-1 列出了我国在石化发展前期（1965年）和1988年若干主要化工产品的产量。

表 1-1 我国若干主要化工产品产量的增长情况

序号	产品名称	1965年产量,万吨	1988年产量,万吨	增长倍数
1	乙烯	0.3	123	410
2	丙烯	0.12 ^①	71	591
3	丁二烯	1.08	21	19
4	苯	11.8	57	4.8
5	二甲苯	0.56	44	78.5
6	塑料	9.7	160	19.6
7	合成纤维	0.52	112	215
8	合成橡胶	1.6	26	16
9	主要有机原料 ^②	15	205	13.6

① 为1966年产量。

② 为苯酚、甲醛、甲醇、乙醛、醋酸、丙酮、丁醇、乙二醇八种产品产量之和。

以油、气为原料迅速代替了以煤为原料生产化工产品，是有其深刻的科学根据的。

（1）在化工中有几种最重要的基础原料、如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、二甲苯、乙炔等，从它们出发可以制造成千上万种化工产品，可构成整个化学工业的基础。但是，在所有这些基础原料的分子式中氢碳比（原子比）均大于1，只有苯和乙炔是1。石油和天然气、油田气的氢碳原子比也

大于1，所以从石油出发制造这些基础原料比较容易。煤的氢碳比远小于1，而要将氢加入到化合物中往往是比较困难的。因此，用煤生产化工产品往往流程长、投资大、能耗高、经济效益较差。

(2) 煤是固体，其采掘、运输、贮存、处理、加工均比较困难，而油、气是流体，容易处理。

(3) 煤含硫、重金属和其他杂质较多，容易造成环境污染。

当然，由于煤的储藏量比石油大很多倍，从长远观点看，煤化工将来可能会起越来越重要的作用。但近期（几十年内）石油化工仍将占主导地位。

二、氧化过程的重要作用

氧化过程在石油化工中占有十分重要的地位。它是生产大宗有机中间体和聚合物单体最重要的单元过程。每年全世界用氧化方法生产的石油化工产品多达几千万吨。表1-2列出1989年美国一些主要（或部分）用氧化过程生产的重要石油化工中间体的产量。

目前，全世界每年原油耗量约30亿吨，其中约有3亿吨馏分油用作石油化工原料，生产1亿多吨的石油化工初级产品，主要是低分子烯烃（如乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异戊烯等）和简单的芳烃（如苯、甲苯、混合二甲苯、偏三甲苯、均四甲苯、乙苯、萘等）。由于有了大量相对价廉的初级产品，极大地促进了生产石化产品的技术开发工作^[10]，并涌现出了一大批新工艺，代替了比较落后的传统工艺。在这一大批新技术中，由于氧化技术优点较多，占了主导地位。例如