

CHINA INDUSTRIAL GAS ENCYCLOPAEDIA

中国工业气体大全

第二册

中国工业气体工业协会 编



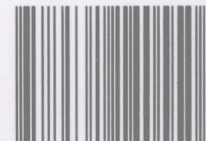
大连理工大学出版社



CIGIA

责任编辑◎刘晓晶 张凤青
孙楠 邵青
封面设计◎季强

ISBN 978-7-5611-4055-0



9 787561 140550 >

定价：1500.00元
(共6册)

上架建议：化工手册类

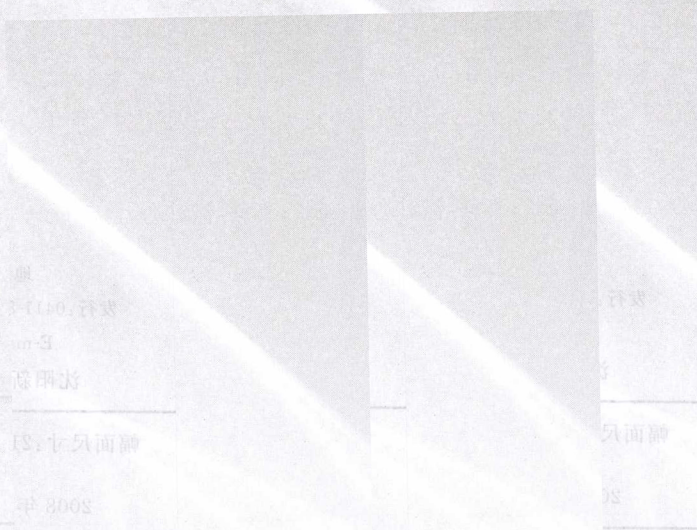
CHINA INDUSTRIAL GAS ENCYCLOPAEDIA

图字01-116/95第0117号

中国工业气体大全

第二册

中国工业气体工业协会 编



大连理工大学出版社

(共8册) 15.00元 (共8册)

ISBN 7-313-01142-5

图书在版编目(CIP)数据

中国工业气体大全/中国工业气体工业协会编. —大连:
大连理工大学出版社, 2008. 5
ISBN 978-7-5611-4055-0

I. 中… II. 中… III. 工业气体—技术—中国 IV. TQ116

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 041716 号

第二册

中国工业气体工业协会

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail: dudp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

沈阳新华印刷厂印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:210mm×285mm 印张:321.75 字数:8000 千字

印数:1~1200

2008 年 5 月第 1 版

2008 年 5 月第 1 次印刷

责任编辑:刘晓晶 张凤 孙楠 邵青 责任校对:文心

封面设计:季 强

ISBN 978-7-5611-4055-0

定 价:1500.00 元(共 6 册)

《中国工业气体大全》组织委员会

主任委员

- 翟国才 中国工业气体工业协会原理事长
孙国民 中国工业气体工业协会副理事长、秘书长

副主任委员

- 何开顺 中国工业气体工业协会理事长
弓国志 中国工业气体工业协会专家委员会主任
朱燧炎 中国工业气体工业协会高级顾问
宋继红 国家质量监督检验检疫总局特种设备安全监察局副局长
泮春干 中国工业气体工业协会副秘书长
梁 曦 中国工业气体工业协会副秘书长 经济日报出版社处长

委 员

- 邱银富 北京首钢氧气厂厂长
熊贤信 武钢集团氧气有限责任公司总经理
张永护 济南鲍德气体有限公司总经理
葛云升 北京普莱克斯实用气体有限公司副总经理
曲家堂 光明化工研究设计院院长
崔基道 西南化工研究院副院长
毛绍融 杭氧集团公司总经理、杭州杭氧股份有限公司董事长
单金铭 四川空分设备集团有限责任公司董事长、总经理
贾金才 开封空分集团有限公司总经理
戴思聪 开封空分集团有限公司原总经理
杨开武 原化学工业部处长
何兴湖 原化学工业部处长
顾安忠 上海交通大学教授
李化治 北京科技大学教授
厉彦忠 西安交通大学教授
陈光明 浙江大学教授
郑津洋 浙江大学教授
刘应书 北京科技大学教授
吴方迪 中国计量科学研究院副院长

《中国工业气体大全》编撰委员会

名誉主任

洪朝生 中国科学院院士
刘静宜 教授级高工
马昌华 高级工程师

主任委员、主编

弓国志 教授级高工

副主任委员、副主编

| | | | |
|-----|-------|-----|-------|
| 万景隆 | 高级工程师 | 孙国民 | 高级工程师 |
| 李家栋 | 教授级高工 | 黄建彬 | 教授级高工 |
| 陈霖新 | 教授级高工 | 杨湧源 | 教授级高工 |
| 孙祥祯 | 教授 | 王树华 | 教授级高工 |
| 陈纯正 | 教授 | 顾安忠 | 教授 |
| 汤怀智 | 教授级高工 | 李化治 | 教授 |
| 肖家立 | 教授级高工 | 马大方 | 教授级高工 |
| 何开顺 | 高级工程师 | 沈春干 | 高级工程师 |

编撰委员会委员名单

| | | | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 罗植庭 | 张均生 | 陈纯正 | 金文强 | 王德义 | 秋长鋈 | 汪 洋 | 吴粤燊 |
| 赖声潭 | 吴 燕 | 高继轩 | 郭洪业 | 江楚标 | 戴思聪 | 庄胜强 | 徐文灏 |
| 范华刚 | 周海成 | 谢耀东 | 黄强华 | 韩 桥 | 厉彦忠 | 蔡体杰 | 刘大新 |

以下按撰文顺序

| | | | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 万景隆 | 孙国民 | 顾福民 | 陈嘉庚 | 陈光明 | 何一坚 | 高其烈 | 刘长胜 |
| 牛大勇 | 侯 予 | 王 瑾 | 弓国志 | 毛绍融 | 周智勇 | 邓 文 | 杨湧源 |
| 张洪雁 | 施孟贤 | 胡 赧 | 龚肇元 | 王宝林 | 陈 键 | 牛玉振 | 王晓芳 |
| 张和森 | 周泽义 | 朱慧铭 | 王从厚 | 陈 勇 | 王新华 | 陈江平 | 陈长聘 |
| 黄秀敏 | 邱长春 | 汪光敏 | 陈霖新 | 郝 澄 | 马昌华 | 孙萍辉 | 蒋吉华 |
| 易希朗 | 陈桂林 | 刘燕堂 | 张培壮 | 王德发 | 李占元 | 金美兰 | 于世林 |
| 王 健 | 刘玉涛 | 曹志勇 | 顾安忠 | 王 坤 | 曾 敏 | 叶必楠 | 李化治 |
| 沈春干 | 黄建彬 | 梁肃臣 | 方治文 | 丁 成 | 李国梁 | 陈国邦 | 何子田 |
| 章炎生 | 余京松 | 沃银花 | 胡 迎 | 汤怀智 | 李家栋 | 石兴发 | 李 峰 |
| 朱铨寿 | 赵 敏 | 薛 定 | 余晓斌 | 马 圭 | 黄华章 | 王树华 | 何开顺 |
| 孔祥芝 | 王同文 | 陈晓惠 | 田 波 | 袁安容 | 谢光全 | 郭维娜 | 石金英 |
| 迟国新 | 梁 玉 | 王少楠 | 沈 浚 | 冯元琦 | 林 刚 | 孙福楠 | 孙景春 |
| 吕俊英 | 蓝凤祥 | 叶有若 | 孙念萱 | 孙祥祯 | 徐 昕 | 陈化冰 | 李志行 |
| 贾同仕 | 徐天中 | 马大方 | 周诗柏 | 沈雪传 | 陶美丽 | | |

关于这本书

《中国工业气体大全》是由中国工业气体工业协会组织编撰的有关工业气体的产品介绍、生产技术、装备制造、科研发展、安全使用、企业管理内容的综合性书籍。出版该书是中国工业气体工业协会为推动本行业发展做出的一项重大决策。我们相信,该书的出版发行将在传播知识、交流信息、促进我国工业气体行业整体水平的提高方面发挥积极作用。

人类进入 21 世纪,科学技术发展日新月异,我国社会主义现代化建设事业欣欣向荣。在国民经济的各个部门,以及人民生活各个领域越来越多地活跃着“工业气体”的身影。“工业气体”这个既古老又新兴的行业正展现出它更加靓丽的风姿。在“工业气体”使用越来越广泛的情况下,广大用户需要更深入地了解工业气体,正确、安全地使用工业气体;产品生产部门需要向社会提供质量更高、性价比更优良的气体产品和技术服务,企业内部需要进行更加科学的经营管理;装备制造单位需要向气体生产企业提供工艺更先进、能耗更低、科技水平更高的各类设备和器材;科研和教学单位需要推出工业气体生产及应用的更加优异的科研成果,培训一流的专业人才;政府主管部门对工业气体行业发展需要更加科学地进行规划、制定更全面的法规并监督各项法规的执行,引导行业有序发展。所有这些,都需要我们更加广泛地宣传、普及有关工业气体的知识,以提高全社会对工业气体的认知度。这也是我们编撰、出版本书的基本出发点。

工业气体行业主要包括为社会提供气体产品的企业,制造气体产品包装、贮运容器及其附件的企业,制造气体生产装置的企业,制造气体成分分析检测、生产过程及产品质量控制的仪器仪表企业,从事气体生产、贮运、使用技术研究的单位,从事相关教学的院校等部门。

本书编撰选定大全体例。收录的内容不仅包含各种气体品种的基本特性,还包含其生产工艺、制造技术、主要设备、仪器仪表、分析检测、包装贮运、安全使用及管理等方面综合知识。

本书采用章节格式。

本书分三篇、共 6 册:

第一篇 通论(包括第 1 册、第 2 册)

简要介绍基本情况和基础知识,这些内容在各种气体品种中带有通用性,本篇为读者更好地阅读第二篇奠定理论基础。本篇内容:

第一章 介绍工业气体行业总体情况;

第二~九章 简要叙述工业气体行业所涉及的基础知识和基本概念。

本篇由弓国志组织编撰审定。

第二篇 气体分论(包括第 3 册、第 4 册、第 5 册)

本篇对工业气体行业中涉及的气体品种进行分别论述。每种气体包括物

质特性、生产方法、应用等内容。

收录的气体分六章编排。

前三章为“单一气体”，按国标分类：

- 第一章 永久气体
 - 第二章 低压液化气体
 - 第三章 高压液化气体
- 每章中气体按其分子结构排列。化合物按中国习惯命名，阴离子在前，阳离子在后。阴离子按其在元素周期表位置自右上方向左下方排列。
- 其中：
有关有机气体的章节由李家栋组织编撰审定；
有关氟化物气体的章节由王树华、沈春干组织编撰审定；
其余气体的章节由黄建彬、弓国志、万景隆、陈霖新、杨湧源、顾安忠分别组织编撰审定；
- 第四章 大宗混合气的章节，由弓国志、杨湧源、顾安忠分别组织编撰审定；
 - 第五章 MO 源的章节，由孙祥祯组织编撰审定；
 - 第六章 瓶装混合气的章节，由弓国志、杨湧源、顾安忠分别组织编撰审定；
 - 第七章 第二篇所收录气体索引以供读者查找使用。
- 第三篇 工业气体的安全生产与管理(第6册)
- 为了更好地宣传行政法规，交流管理信息，本书的第三篇编入一定量的行业管理内容，由孙国民组稿、审定。

考虑到本书编写的内容主要涉及工业气体技术领域，因此在选聘撰稿人时力求选聘从事过气体生产、科研、教学等实际工作，有一定经验，具备相当写作能力的人负责撰写。遗憾的是，由于诸多因素，未能完全做到，敬请读者谅解。

由于本书内容广泛，涉及若干不同的技术领域，撰稿人众多，本书在编撰过程采取编委研究并制定大纲、目录、体例、格式等，选聘撰稿人分头撰写，编委会主要成员审定的程序完成。

值此本书出版发行之际，谨向为此书出版发行工作付出辛勤劳动的各位撰稿人，参与审核全书内容的各位专家、学者，编委会及组委会的各位同仁，中国工业气体工业协会的理事长、各位副理事长、理事，大连理工大学出版社以及支持本书出版工作的有关单位领导表示诚挚的谢意；同时也感谢在本书撰稿过程中提供支持与帮助的各位同仁以及本书所引用、参考的文献的所有作者们。

由于条件限制及其他原因，本书中有可能有内容上的重复和遗漏，甚至差错，敬请读者批评指正。

主编 弓国志

I.4.1 化学反应过程

黄秀敏 中国科学院大连化学物理研究所

邱长春 中国科学院大连化学物理研究所

汪光敏 中国科学院大连化学物理研究所

目 录

| | |
|-----------------------------|------|
| 一、常用化学反应类型、原理及特点 | 946 |
| (一)氧化-还原反应 | 946 |
| (二)加成反应(化合反应) | 953 |
| (三)卤代反应与卤化反应 | 954 |
| (四)分解反应 | 955 |
| (五)复分解反应 | 956 |
| (六)水解反应 | 957 |
| (七)水合反应与脱水反应 | 958 |
| (八)沉淀反应 | 958 |
| (九)歧化反应 | 959 |
| (十)聚合反应 | 959 |
| (十一)重整反应 | 959 |
| 二、化学反应热力学基础知识 | 960 |
| (一)热力学第一定律 | 960 |
| (二)热力学第二定律 | 961 |
| (三)化学平衡 | 961 |
| 三、化学反应动力学基础知识 | 962 |
| (一)反应速率的表示方法 | 963 |
| (二)化学反应的速率方程 | 963 |
| (三)简单级数反应的特点 | 963 |
| (四)温度对反应速率的影响(Arrhenius 方程) | 964 |
| 四、催化反应过程 | 965 |
| (一)催化反应过程的基本概念、基本参与术语 | 965 |
| (二)催化剂基础理论与发展趋势 | 978 |
| (三)气体纯催化用催化剂分类、参数、使用条件与性能指标 | 984 |
| (四)常见气体催化反应催化剂简介 | 1001 |
| 参考文献 | 1006 |

一、常用化学反应类型、原理及特点^[1]

无机化学反应从形式上可分为四种类型:分解反应、化合反应、置换反应和复分解反应。从本质上又分为氧化-还原反应和非氧化-还原反应。化学反应按类型可划分成水解与水合、脱水、氧化、加氢、脱氢、聚合、酰化、卤化等。由于划分界限不同,同一反应既可以是氧化-还原反应,又可以是加成反应,还可以是加氢反应。

(一)氧化-还原反应

反应物的组成元素化合价发生变化的反应叫做氧化-还原反应。它可以是分解反应、化

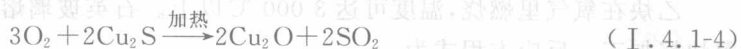
合反应,也可以是置换反应。化合价的变化是由反应物的组成元素间的电子得失或偏移所引起的。在氧化-还原反应中,组成元素化合价升高的反应物叫做还原剂,还原剂在反应中被氧化;组成元素化合价降低的反应物叫做氧化剂,氧化剂在反应中被还原。

1. 与氧相关的氧化反应

氧气和具有氧化性的高价氧化物都可以作为氧化剂使低价单质或化合物发生氧化反应。氧的化学活泼性较强,除金、铂、银等少数极不活泼的金属外,氧能与其他所有金属直接化合,也可与除卤素及稀有气体以外的所有非金属化合。氧与这些元素反应生成氧化物。许多元素氢、硼、碳、硫等的化合物能在氧气中燃烧。很多低氧化态物质,在氧气中被氧化成高氧化态。有机物也常经过剧烈燃烧或缓慢氧化而分解。由于氧分子间键能比较大,所以不像卤素那样容易活化,因而缓和了氧参与反应的剧烈程度。常温下,大部分物质的氧化反应比较慢。氧化反应是放热反应。

(1) 氧与金属的反应

钠、钙等金属常温就能和氧气进行化合反应,而铜、铁、锰、铝、锌、铬等必须在较高的温度下才能与氧化合。下面将部分反应方程式列出:



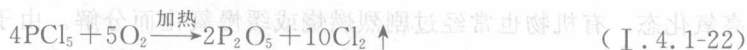
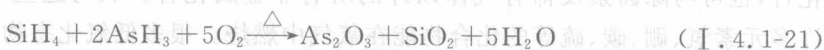
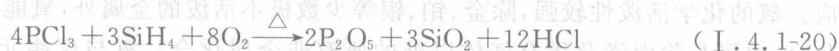
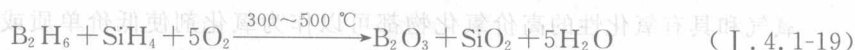
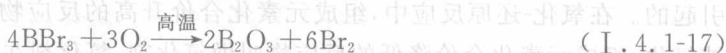
(2) 氧与非金属的反应



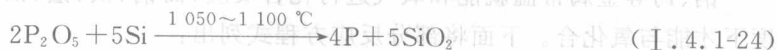
硫、磷点燃后在氧气里燃烧,方程式为



上述反应也称为氧化反应。氧化反应在扩散工艺中有重要的应用:在扩散工艺中,常采用以下硼化物和磷化物做扩散源,其基本方程式为



反应生成的三氧化二硼(五氧化二磷、三氧化二砷)沉积在金属硅片表面,三氧化二硼(五氧化二磷、三氧化二砷)再与硅反应生成硼(磷、砷)原子向硅中扩散。其反应为



(3) 氧与有机物的反应

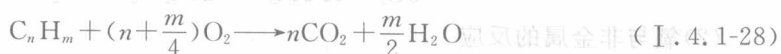
① 完全氧化反应



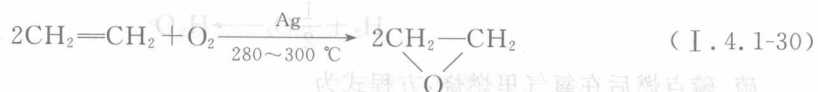
乙炔在氧气里燃烧,温度可达 3 000 °C 以上。石英玻璃熔点(1 300 °C 以上)高,可采用氧炔焰加工。反应方程式为



烃类的完全氧化反应方程式为



② 部分(选择)氧化反应



2. 与氢相关的氧化还原反应

实验室制氢常用金属与酸反应,这是典型的氧化还原反应,方程式为



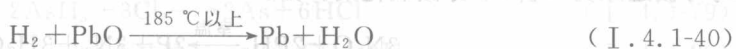
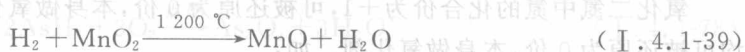
这类反应也称为置换反应。即一种单质的原子置换或取代了化合物的某种组成原子,生成一种新的化合物和一种新的单质的反应。

工业上制氢常用水、水煤气(主要成分 CO 和 H₂)和天然气(主要成分碳氢化合物)做原料。把燃烧的天然气、焦炭与水蒸气作用。反应过程中伴随着 C 和 H 的价态改变,也是氧化-还原反应。其化学反应为

I .4.1 化学反应过程



在高温时,许多金属氧化物中的氧都能被氢夺取出来,使金属还原。许多脱氧剂的再生就是根据这种反应。其反应式为



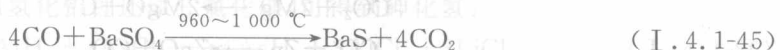
氢可以将氯化物中的氯夺取出来,反应为



这类反应常用于高纯硅材料、高纯锗材料的制备。

3. 与一氧化碳相关的氧化还原反应

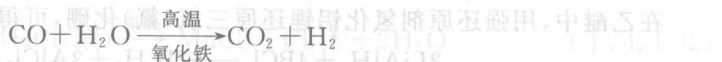
CO 具有还原性,能从含氧的化合物中夺取氧,是一种还原剂。



CO 可使溶液中的二氯化钯还原为金属钯而使溶液变黑,这个反应可用来检验 CO 和 Pd^{2+} 的存在。



CO 同氢一样,也可使高价氧化物还原为低价氧化物或金属单质。如



4. 与氨相关的氧化还原反应

在有催化剂铂、氧化铁的情况下,氨分子跟氧分子在催化剂表面反应,这种反应称为氨的接触氧化。其化学反应为



氨与卤素混合时反应激烈,方程式如下:



此外,氨还与金属钠、镁、锌进行反应,放出氢气:

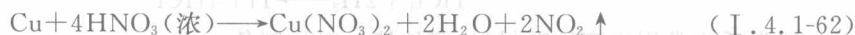


氨与金属氧化物 CuO 、 PbO 、 Fe_2O_3 反应,可将金属还原。将氨气通过加热的氧化铜,可获得纯净的氮气。其反应为



5. 氮氧化物的氧化还原反应

氧化二氮中氮的化合价为+1,可被还原为0价,本身做氧化剂。同理,氮氧化物中的氮均可被还原为0价,本身做氧化剂。如:



6. 与二氧化碳相关的氧化还原反应

CO_2 分子很稳定,一般情况下,它不会放出氧支持别的物质燃烧。只有化学性质活泼的几种金属如镁、铝能夺取 CO_2 中的氧而析出碳。 CO_2 是一种弱氧化剂。



7. 硼化物的氧化还原反应

乙硼烷在干燥的空气中不自燃,但当空气中有微量杂质时易自燃,并放出大量的热。



在乙醚中,用强还原剂氢化铝锂还原三氯(氟)化硼,可得到乙硼烷:



8. 磷化物的氧化还原反应



磷烷与某些加热的金属反应,生成氢和磷化物。



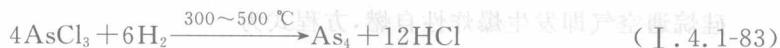
I . 4. 1 化学反应过程



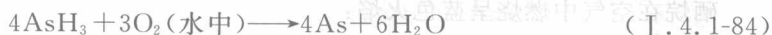
9. 砷化物的氧化还原反应



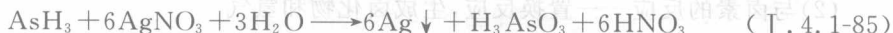
把三氧化二砷放入浓硫酸中,再通入干燥氯气,经反应而得到三氯化砷,反应式如下:



砷烷还可与溶于水中的氧反应,分解成砷和水:



砷烷还可与硝酸银反应析出银:



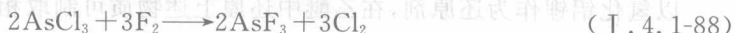
在乙醚中,用强还原剂氢化铝锂还原三氯化砷,可得到砷化氢:



三氯化砷与金属 Na、Mg、Al、Zn、Sn、Pd、Cu 发生激烈的反应,生成砷和相应的氯化物:



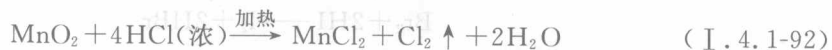
此外用三氯化砷与氟反应,可制备三氟化砷,其反应为



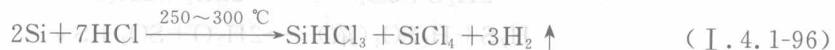
10. 与氯及氯化物相关的氧化-还原反应

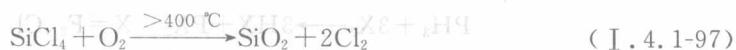


实验室制备氯气常采用 MnO_2 或 KMnO_4 与 HCl 反应,方程式如下:

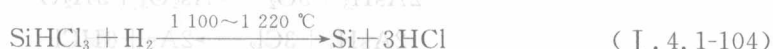


工业上制取氯气采用电解法,即电解 NaCl 水溶液,在阳极收集氯气,总反应式为





在高温下, SiCl_4 和 H_2 可随反应物浓度、温度和压力不同发生不同的反应, 方程式如下:



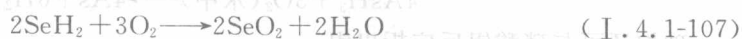
11. 硅烷(SiH_4)、乙硅烷(Si_2H_6)、锗烷(GeH_4)、硒烷(SeH_2)、氢化碲(TeH_2)、氢化铋(SbH_3)的氧化还原反应

(1) 与氧的反应

硅烷遇空气即发生爆炸性自燃, 方程式为



硒烷在空气中燃烧呈蓝色火焰:



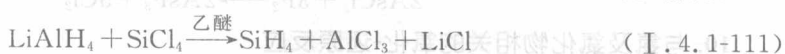
(2) 与卤素的反应——置换反应, 生成卤化物和氢气

硅烷与卤素可发生爆炸性反应, 它与卤化物反应较平稳, 方程式为



(3) 与四氯化硅、六氯化硅或四氯化锗反应

以氢化铝锂作为还原剂, 在乙醚中还原上述物质可制取相应的硅烷、乙硅烷、锗烷。



12. 与溴化氢(硫化氢)相关的氧化还原反应



H_2S 是一种较强的还原剂:

