

# 丙烯氨氧化合成 丙烯腈



燃料化学工业出版社

56.5221

115

# 丙烯氨氧化合成丙烯腈

上海市石油化学研究所 合编  
上海高桥化工厂

36402/53

燃料化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书介绍以丙烯为原料采用氢氧化法合成丙烯腈的生产原理、工艺流程、主要设备,操作控制,生产分析及安全技术等。书中还详细讲到我国工人阶级和革命技术人员在毛主席无产阶级革命路线指引下革新的丙烯腈生产、精制新流程、导向挡板沸腾床反应器,以及磷钼铋钨微球催化剂的制造和考察。

此书可供从事丙烯腈生产及石油化学工业的工人、技术人员阅读参考。

## 丙烯氢氧化合成丙烯腈

上海市石油化学研究所 合編  
上海高桥化工厂

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

北京市印刷三厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

\*

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张7/8 插页1

字数:151千字 印数:16,200

1972年4月第1版 1972年4月第1次印刷

书号15063·1253 定价0.52元

内部发行

# 毛主席语录

独立自主、自力更生。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

团结起来，争取更大的胜利。

## 前 言

丙烯腈是合成纖維，合成橡胶和合成树脂的单体和重要原料。丙烯氨氧化生产丙烯腈是世界上六十年代石油化工中出現的新工艺。近年来，由于合成纖維、合成橡胶和合成树脂等工业的飞速发展，对丙烯腈的需求越来越大。我国有丰富的石油资源，采用丙烯氨氧化的工艺路綫，发展丙烯腈的工业生产，原料简单易得，是符合“**备战、备荒、为人民**”的伟大战略方針的。单以制造“合成羊毛”为例，一个年产一千吨規模的車間，所生产的丙烯腈做成合成纖維，就相当于一万亩棉田（亩产二百斤）所生产的棉花。可見，丙烯腈生产的发展，将为我国社会主义建設作出貢獻。

解放前，我国在帝国主义、封建主义和官僚資本主义三座大山压榨下，化学工业十分落后，其中有机合成、合成橡胶、合成纖維等部門，則完全处于空白状况。那时，要想发展我国的有机合成工业是根本不可能的。1949年10月1日，中华人民共和国誕生了，阳光普照大地，从此，我国有机合成工业才开始发展起来。

1958年，在党的“**鼓足干劲，力爭上游，多快好省地建設社会主义**”总路綫的指引下，我国工人阶级和革命技术人員，开始进行了由乙炔与氢氰酸合成丙烯腈的試驗和生产。六十年代初期，奋战在石油化工战綫上的我国工人阶级和革命技术人員，怀着要为人民解决吃、穿、用，支援农业，支援国防建設的壮志，怀着彻底改变我国一穷二白落后面貌的雄心，又在各地进行了丙烯氨氧化合成丙烯腈的試驗研究，以便早日从石油

“废气”中，拿出丙烯腈，打击帝、修、反。经过几年努力，在催化剂、反应器、合成工艺、产品提纯和分析测试等方面，完成了大量试验工作，克服了前进道路上一个又一个困难，终于使我国丙烯氨氧化合成丙烯腈的生产技术，跨入了世界先进水平的行列。

毛主席指出：我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们应当打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化强国。

然而，回顾丙烯腈的整个试验投产过程，始终贯穿着两个阶级，两条道路，两条路线的激烈斗争。

在无产阶级文化大革命前，叛徒、内奸、工贼刘少奇及其在化工系统的代理人，推行了一条反革命修正主义科研路线。他们宣扬的是“专家治所”“洋奴哲学”“爬行主义”等黑货。氨氧化法合成丙烯腈试验刚开始，有人就公开反对，胡说什么“我们现在的方针是‘骑驴找马’，应先搞环氧乙烷法。”公然对抗毛主席的革命路线，企图扼杀丙烯氨氧化合成丙烯腈这一新工艺的试验研究，而要我们工人去搞四、五十年代的老工艺，跟在洋人后面爬行。广大工人同志顶住了这些阻力，试验工作很快取得了进展，在不到1年的时间内，初步掌握了催化剂、反应器、合成工艺、产品提纯精制和分析测试等方面的规律。但是由于修正主义科研路线的干扰，在进行丙烯腈中试时，有人从外国资料中抄来了乙炔法提纯流程，因氨氧化法和乙炔法产品的分离过程有本质上的区别，结果使中间试验遭到失败。他们又从外国人那里抄来了氨氧化法提纯流程，不经群众广泛讨论，就全部套用。这个流程十分落后，操作非常繁琐，根本不适合我国的国情。工人同志从自己的实践中，看准了这

一流程之所以复杂，其关键是因为丙烯醛与氢氰酸极易缩合生成氰醇，提出了改革这一流程的建议。这时这些人又以“这是保价流程”，“现在要鉴定”等借口，千方百计阻挠工人同志这一合理的技术革新建议。

我们伟大领袖毛主席亲自发动和领导的无产阶级文化大革命，以排山倒海之势，雷霆万钧之力，摧毁了以刘少奇为首的资产阶级司令部，冲垮了他们所推行的反革命修正主义路线，把被他们所篡夺的那部分权力，夺回到我们无产阶级革命派手中来。从此，参加丙烯腈研制的全体工人和革命技术人员，把历史的命运紧紧地掌握在自己手里，精神振奋，斗志昂扬。

他们反复学习了毛主席的教导：“**人民，只有人民，才是创造世界历史的动力**”，狠批了“专家治所”“洋奴哲学”

“爬行主义”等黑货，决心要使我国丙烯腈生产技术赶上和超过世界先进水平，谱写出我国丙烯腈工业发展的新篇章。

搞反应器的同志，遵照毛主席“**一切实际工作者必须向下作调查**”的教导，吸取了国内已有沸腾床先进经验，在以工人为主体的，革命技术人员的配合下，大胆将导向挡板沸腾床应用于合成丙烯腈中，经过试验获得成功。

搞催化剂的同志，通过实践、认识、再实践、再认识，不断总结经验，终于制造出一个新型催化剂，提高了合成丙烯腈收率。

工人和革命技术人员决定要向原有的提纯流程开刀。大家发扬了敢想、敢说、敢干的大无畏的创造精神，下定决心，不怕牺牲，排除万难，在不到半个月的时间内，把萃取解吸塔应用到提纯主流程中，将原有的七道工序，改为三道工序，拿到了聚合级的丙烯腈产品，闯出了具有世界先进水平的新流程。

丙烯氨氧化法生产丙烯腈中沸騰床技术的应用和提純工艺的  
改革，使我国生产丙烯腈的技术，跨入了世界先进水平的行  
列。这是我国工人阶级坚持“独立自主、自力更生”“走自己  
工业发展道路”占領科研陣地的产物，是战无不胜的毛泽东思  
想的伟大胜利！是无产阶级文化大革命的丰硕果实！

現在，我国丙烯氨氧化法生产丙烯腈技术，正在全国遍地  
开花，伟大領袖毛主席指出：“夺取全国胜利，这只是万里长  
征走完了第一步。……中国革命是伟大的，但革命以后的路程  
更长，工作更伟大，更艰苦。这一点现在就必须向党內讲明  
白，务必使同志们继续地保持谦虚、谨慎，不骄、不躁的作  
风，务必使同志们继续地保持艰苦奋斗的作风。”奋战在石油  
化工战綫上的同志們，战友們，讓我們在战无不胜的毛泽东思  
想指引下，进一步大搞技术革新，暫将我国丙烯腈生产技术推  
向世界最先进水平！我們的目的一定要达到。我們的目的一定  
能够达到。

# 目 录

## 前 言

## 第一章 基本概况

- 第一节 丙烯腈生产发展的簡况..... (1)
- 第二节 丙烯腈的物理性質和化学性質..... (3)
  - 一、物理性質..... (3)
  - 二、化学性質..... (4)
- 第三节 丙烯腈的用途..... (6)

## 第二章 丙烯腈的合成

- 第一节 合成反应簡述..... (9)
  - 一、反应方程式..... (9)
  - 二、催化剂..... (10)
- 第二节 合成的原料..... (10)
  - 一、原料規格..... (10)
  - 二、原料的性質..... (10)
  - 三、丙烯中杂质对合成的影响..... (11)
- 第三节 合成工艺条件..... (12)
  - 一、反应溫度..... (12)
  - 二、接触時間..... (14)
  - 三、空塔綫速..... (16)
  - 四、原料配比..... (18)

|                       |      |
|-----------------------|------|
| 五、反应压力·····           | (20) |
| 六、合成工艺条件的选择·····      | (21) |
| 第四节 合成反应器·····        | (22) |
| 一、反应器概述·····          | (22) |
| 二、导向挡板沸腾床反应器的结构·····  | (24) |
| 三、导向挡板沸腾床反应器的特点·····  | (29) |
| 四、稀相燃烧·····           | (33) |
| 第五节 合成工艺流程和操作程序·····  | (34) |
| 一、工艺流程·····           | (34) |
| 二、开车程序·····           | (36) |
| 三、停车程序·····           | (40) |
| 第六节 主要设备的控制·····      | (40) |
| 一、正确认识操作控制中的矛盾·····   | (41) |
| 二、主要设备控制·····         | (42) |
| 第七节 合成的有关计算及取样方法····· | (45) |
| 一、主要计算方法·····         | (45) |
| 二、计算举例·····           | (46) |
| 三、合成部分取样方法·····       | (49) |

### 第三章 合成气体的酸洗和吸收

|                        |      |
|------------------------|------|
| 第一节 合成气体的酸洗·····       | (57) |
| 一、酸洗原理·····            | (58) |
| 二、酸洗的工艺条件·····         | (58) |
| 第二节 合成气体的吸收·····       | (60) |
| 一、温度·····              | (60) |
| 二、吸收喷淋水的用量·····        | (60) |
| 第三节 酸洗和吸收的工艺流程及设备····· | (61) |

|                      |      |
|----------------------|------|
| 一、酸洗和吸收的工艺流程·····    | (61) |
| 二、酸洗和吸收的设备·····      | (61) |
| 第四节 酸洗和吸收的操作控制·····  | (64) |
| 一、氨中和塔的操作·····       | (64) |
| 二、吸收塔的操作控制·····      | (66) |
| 第五节 硫酸铵的处理·····      | (67) |
| 一、处理要求及方法·····       | (67) |
| 二、空气吹脱塔结构及其工艺流程····· | (68) |
| 第六节 酸洗和吸收的有关计算·····  | (69) |

## 第四章 丙烯腈的精制

|                           |      |
|---------------------------|------|
| 第一节 蒸馏与精馏·····            | (73) |
| 第二节 副产物的一些主要性质和分离方法·····  | (79) |
| 一、物理数据·····               | (79) |
| 二、丙烯醛和氢氰酸的缩合以及缩合物的分解····· | (79) |
| 三、氢氰酸的性质·····             | (81) |
| 四、乙腈的分离方法·····            | (82) |
| 五、丙烯醛的分离方法·····           | (82) |
| 六、精制工艺流程简述·····           | (83) |
| 第三节 萃取解吸塔·····            | (85) |
| 一、本塔的任务·····              | (85) |
| 二、工艺条件·····               | (85) |
| 三、乙腈和丙烯醛的去除·····          | (86) |
| 四、操作和控制·····              | (87) |
| 第四节 脱氢氰酸塔·····            | (89) |
| 一、本塔的任务·····              | (89) |
| 二、工艺条件选择·····             | (90) |

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| 三、氢氰酸和丙烯醛的去除·····     | ( 90 ) |
| 四、操作和控制·····          | ( 90 ) |
| 第五节 脱水塔·····          | ( 93 ) |
| 一、本塔的任务·····          | ( 93 ) |
| 二、工艺条件的选择·····        | ( 94 ) |
| 三、对水和一些微量杂质分离的方法····· | ( 94 ) |
| 四、操作和控制·····          | ( 96 ) |

## 第五章 副产品的回收

|                  |        |
|------------------|--------|
| 第一节 乙腈全解吸塔·····  | ( 98 ) |
| 一、选定工艺条件·····    | ( 99 ) |
| 二、操作和控制·····     | ( 99 ) |
| 第二节 第二脱氢氰酸塔····· | (100)  |
| 一、选定工艺条件·····    | (100)  |
| 二、操作和控制·····     | (100)  |
| 第三节 氢氰酸的回收·····  | (101)  |
| 一、回收方法·····      | (101)  |
| 二、操作和控制·····     | (102)  |

## 第六章 精制系统的操作程序及控制因素

|                    |       |
|--------------------|-------|
| 第一节 开停車和设备清洗·····  | (103) |
| 一、開車前的准备工作·····    | (103) |
| 二、停車和清洗設備·····     | (104) |
| 三、氰化鈉反应系統的清洗·····  | (104) |
| 四、事故及一般处理方法·····   | (105) |
| 第二节 精餾操作的控制因素····· | (105) |
| 一、进料量和进料組份的浓度····· | (106) |

|              |       |
|--------------|-------|
| 二、蒸发量·····   | (106) |
| 三、塔頂出料量····· | (107) |
| 四、回流量·····   | (107) |
| 五、塔釜排料量····· | (107) |
| 六、側綫出料量····· | (108) |
| 七、凝液溫度·····  | (108) |

## 第七章 丙烯腈生产的安全技术与工业卫生

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| 第一节 丙烯腈生产中的毒物及毒性·····     | (110) |
| 一、丙烯腈生产中的一般毒物·····        | (110) |
| 二、丙烯腈生产中的剧毒物質·····        | (111) |
| 第二节 丙烯腈生产中的工业卫生及安全規則····· | (114) |
| 一、正确認識有害物質·····           | (114) |
| 二、工业卫生工作中两条路綫的斗争·····     | (115) |
| 三、依靠群众，积极預防·····          | (116) |
| 第三节 氰化物中毒及急救方法·····       | (119) |
| 一、人体对氰化物的吸收和排泄·····       | (120) |
| 二、氰化氢及氰离子的毒性机理·····       | (120) |
| 三、急性氰化物中毒和急救方法·····       | (122) |
| 第四节 丙烯腈生产中工业污水的处理·····    | (124) |
| 一、污水来源及水質情况·····          | (124) |
| 二、常用的污水处理方法·····          | (125) |
| 三、空气吹脱法处理含氰污水·····        | (125) |

## 第八章 丙烯腈生产分析

|               |       |
|---------------|-------|
| 第一节 原料分析····· | (129) |
|---------------|-------|

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| 一、丙烯餾分中 $C_1-C_4$ 的气相色譜分析····· | (129) |
| 二、烟道气及反应前混合气的分析·····           | (133) |
| 第二节 合成工段控制分析·····              | (137) |
| 一、反应后尾气分析·····                 | (137) |
| 二、中和塔噴淋液中硫酸、硫酸銨的測定·····        | (137) |
| 三、水吸收液的分析·····                 | (138) |
| 第三节 提純工段控制分析·····              | (143) |
| 一、萃取解吸塔頂油层的分析·····             | (143) |
| 二、萃取解吸塔釜液中丙烯腈、乙腈的分析·····       | (144) |
| 三、乙腈解吸塔釜液中丙烯腈、乙腈的分析·····       | (144) |
| 四、脫氢氰酸塔釜液的总氰測定·····            | (144) |
| 第四节 成品的分析·····                 | (149) |
| 一、丙烯腈含量測定——亚硫酸鈉法·····          | (149) |
| 二、含水量測定·····                   | (151) |
| 三、总氰測定·····                    | (153) |
| 四、微量乙腈、丙烯醛的气相色譜分析·····         | (153) |
| 第五节 污水及空气中微量氰化物的測定·····        | (160) |
| 一、污水中微量游离氢氰酸的測定·····           | (160) |
| 二、空气中微量氰化物的測定·····             | (160) |

## 第九章 微球催化剂的制造及考察

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| 第一节 概况·····           | (163) |
| 第二节 催化剂的一些基本知识·····   | (165) |
| 第三节 制造微球催化剂的工艺流程····· | (166) |
| 第四节 制造微球催化剂的原料·····   | (169) |
| 第五节 微球催化剂制造的工艺过程····· | (171) |
| 一、鉬酸焙烧制三氧化鉬·····      | (171) |

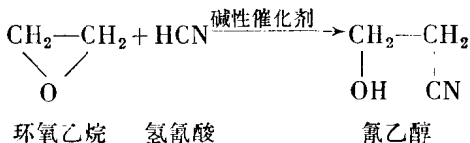
|                          |       |
|--------------------------|-------|
| 二、从三氧化钼制备磷钼酸晶体·····      | (173) |
| 三、硝酸铋—硝酸铈的硝酸溶液制备·····    | (174) |
| 四、主体溶液的配制·····           | (176) |
| 五、浸渍·····                | (176) |
| 六、快速干燥·····              | (180) |
| 七、焙烧及活化·····             | (182) |
| 八、二氧化氮回收·····            | (185) |
| 第六节 催化剂配方计算·····         | (187) |
| 第七节 催化剂的活性考察·····        | (191) |
| 第八节 微球催化剂的一些性质·····      | (195) |
| 一、活性·····                | (195) |
| 二、寿命·····                | (195) |
| 三、耐磨强度·····              | (196) |
| 四、物理性质测定结果·····          | (197) |
| 第九节 催化剂有关计算和测定·····      | (198) |
| 一、微球催化剂的成本核算·····        | (198) |
| 二、单程收率、转化率、选择性的计算方法····· | (198) |
| 三、铟-汞齐还原法测定磷钼酸含量·····    | (201) |
| 〔附录〕                     |       |
| 生产过程中，有关物料物理化学常数·····    | (204) |

# 第一章 基本概况

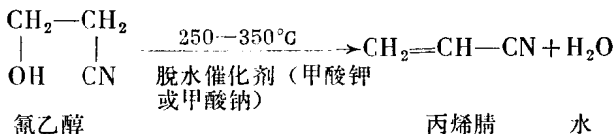
## 第一节 丙烯腈生产发展的简况

丙烯腈 ( $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ) 是在1893年发现的, 但在很长时期内, 并未得到工业应用, 直到1930年, 才开始了丙烯腈的工业生产研究。二次世界大战期间, 为了制造耐油性的丁腈橡胶, 满足军用的需要, 丙烯腈的需要量开始增长。1940年, 首先建立了以环氧乙烷与氢氰酸合成丙烯腈的工业生产装置, 其反应分两步进行:

第一步: 由环氧乙烷与氢氰酸制得氰乙醇:



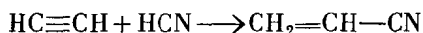
第二步: 氰乙醇脱水制得丙烯腈:



这个生产方法所得丙烯腈纯度较高, 但原料昂贵, 且来源不易, 操作过程又繁杂, 在乙炔氢氰酸法工业化后, 此法逐渐被淘汰。

二次世界大战后, 聚丙烯腈纤维研究成功, 丙烯腈用途逐步由军用转为民用。但因当时这种纤维染色困难, 性脆, 抽丝

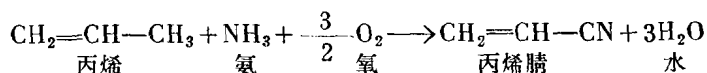
溶剂不易解决，生产发展暂时受到限制。后来采用共聚合的方法，改进了纤维质量，克服了染色困难，并研究成功了各种适宜的抽丝溶剂，生产发展很快。1952年以后，世界各国相继建立了由乙炔与氢氰酸合成丙烯腈的工厂。其反应式如下：



乙炔          氢氰酸          丙烯腈

这个反应分气相法和液相法两种，以液相法为主。在液相法中，采用氯化亚铜、氯化钼作催化剂。气相法中则用碱金属氰酸盐作催化剂。这个方法的特点是：生产工艺过程简单，成本比环氧乙烷法低，但丙烯腈分离提纯较困难，并需大量电力来生产电石。因此，虽然这一方法在1960年前世界各国都用来生产丙烯腈，但生产发展仍然受到地区资源的限制。

1959年，出现了由丙烯氨氧化合成丙烯腈的方法，这个方法又分一步法和二步法，以一步法为最优越。其反应式为：



丙烯氨氧化法出现后，发展十分迅速，1960年就在工业生产上应用。由于这一方法具有原料便宜易得，对丙烯纯度要求不高，从炼油厂尾气中得到的50%以上的丙烯即可使用，以及工艺流程简单，产品质量较高，无论在投资及生产成本方面均比其他方法要低。因此，受到世界各国极大重视，并很快取代了乙炔氢氰酸法生产路线，成为六十年代以来，世界各国生产丙烯腈的主要方法。表1—1比较了丙烯腈各种生产方法的相对投资和相对成本。

近年来，随着合成纤维，合成橡胶和合成树脂工业的飞速发展，对丙烯腈的需求也越来越大，丙烯腈产量急剧增长。例