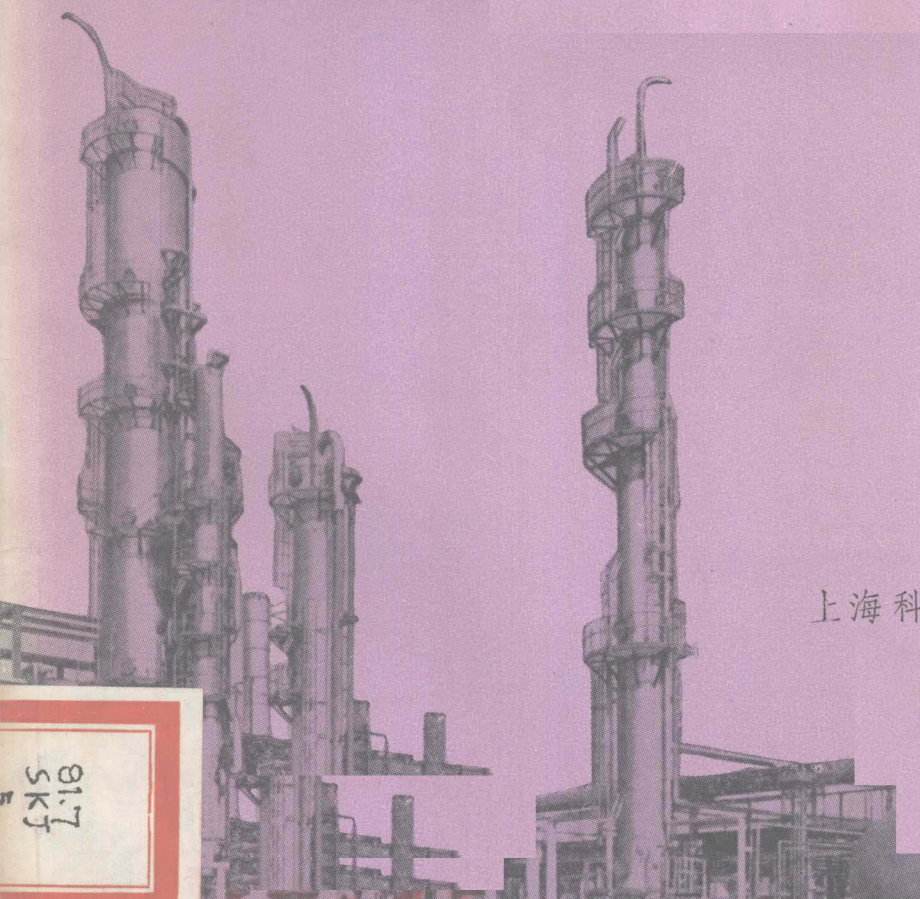


81.7
SKJ
5

国外石油化工

5. 丙烯部分

上海科学技术情报研究所



81.7
SKJ

国外石油化工

5. 丙烯部分

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海东方红印刷厂印刷

*

1972年1月出版

代号: 1634045 定价: 0.25元

(只限国内发行)

毛主席語錄

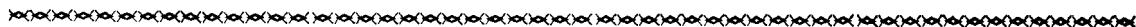
中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

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。我们必须打破常规，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的强国。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走过的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

备战、备荒、为人民。

独立自主、自力更生。



前 言

随着三大合成材料迅速发展,石油化学工业已经成为国民经济中的重要部门之一。

我国有着丰富的石油资源。在光辉的毛泽东思想照耀下,我国的石油和石油化学工业正在一日千里地迅猛发展。在毛主席关于“工业学大庆”的光辉指示下,大庆式的油田和石油化工厂已在全国遍地开花。

遵照伟大领袖毛主席“独立自主、自力更生”和“知彼知己,百战不殆”,“洋为中用”的教导,我们在上海市化工局、纺织局、轻工业局、手工业局革委会大力支持下,由高桥化工厂、燎原化工厂、上海试剂总厂、上海助剂厂、超声波仪器厂、石油化学研究所、合成树脂研究所、合成纤维研究所、上海化工研究院、日用化学工业研究所、华东化工学院、化工三校、复旦大学、华东师大、上海外国语学院、上海图书馆的革命同志参加,搜集了近三年的国外石油化工方面的部分资料,汇总成《国外石油化工》出版,内容共分八册:1. 综述;2. 裂解;3. 分离;4. 乙烯;5. 丙烯;6. 丁烯与丁二烯;7. 芳烃;8. 其他。将陆续提供给我国奋战在石油化工战线上的广大工人、革命干部和革命技术人员,为在赶超世界先进水平中作参考。

由于我们对毛主席著作认真学习得不够,水平有限,在编写过程中肯定会有缺点错误,希同志们加以指正。

上海科学技术情报研究所

1971 年 12 月

目 录

丙烯供需趋势的估计·····	(1)
增产丙烯的途径·····	(3)
过剩丙烯的处理·····	(4)
丙烯的提纯·····	(5)
丙烯的利用·····	(6)
一、异丙醇·····	(7)
二、丙酮·····	(8)
三、异丙苯·····	(10)
四、环氧丙烷·····	(11)
五、丙烯醛和丙烯酸·····	(14)
六、丙烯腈·····	(16)
七、羰基合成产品·····	(18)
八、丙烯的聚合产物·····	(21)
九、丙烯的氯化产物——氯丙烯和环氧氯丙烯·····	(24)
十、丙烯的其它产品·····	(26)
丙烯产品研究改进工作的新动向·····	(26)
参考文献·····	(27)

丙烯供需趋势的估计

到目前为止, 丙烯不是作为主产品生产的, 一部分是从炼油厂的裂解炉气中回收, 另一部分是从乙烯厂的裂解气中回收, 前者是汽油的副产品, 后者是乙烯的副产品。

在美国, 85% 的丙烯来自炼油厂的裂解气^[1], 其它 15% 来自乙烯厂, 在欧洲和日本主要来源是乙烯厂(约占 80% 以上)^[2]。

炼油厂热解或催化裂解装置中, 气态产物约占裂解油的 4.5~5.5%, 其中一般组成如下^[3]:

惰性气体	4.1	丙 烷	9.4
氢 气	6.1	丁 烷	2.4
甲 烷	39.1	戊 烷	1.4
乙 烯	7.3	硫化氢	3.0
乙 烷	17.5	二氧化碳	0.6
丙 烯	8.9		

乙烯厂由于原料不同, 裂解产生的烯烃比例也不相同(表 1)。

表 1 不同原料裂解产生烯烃的数量
和原料需要量^[6]

	乙 烷	丙 烷	石脑油	粗柴油
原料需要量(公斤)	135	248	302	384
烯烃产量(公斤)				
乙 烯	100	100	100	100
丙 烯	3	37	44	58
丁 烯	0.5	4	18	20
丁二烯	3	5	12	14

(中等裂解深度, 乙烯得率 33%)

丙烯的主要用途也分二个方面, 一部分是在炼油厂使用, 经聚合或烃化作改善燃料的辛烷值用。另一部分是供制造化学用品, 主要产品有聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷、异丙醇、羰基合成醇和异丙苯等六种, 占丙烯化学

方面耗用量的 80%。美国丙烯中用于化学方面的约占 35%, 西欧约占 75%^[3](表 2)。

表 2 资本主义国家历年丙烯产量概况(千吨)

年 分 国 别	1960	1962	1964	1966	1968
美 国	1025	1334	1630	1630	1988
英 国	150	220	283	580	650
西 德	113	176	280	601	650
法 国	113	186	230	552	600
意大利	108	133	222	314	380
日 本	63	100	230	320	575

在六十年代, 丙烯的供应是紧张的, 但是供需基本上是平衡的。

如上所述, 丙烯都是作为副产品生产的, 无论在炼油厂或乙烯厂它的生产都是随着主产品的变动而变动的。

在炼油厂里, 在 1964~1966 年间, 由于裂解催化剂改用了分子筛, 汽油产量就有所增加, 但丙烯产量随之而减少。以裂解重柴油为例, 分子筛催化剂比原用的高岭土催化剂可以增产汽油 9.4%, 但丙烯的产量从原来的 3.7% 减少到 2.6%。近几年来, 由于部分炼油厂采用了加氢裂解, 这一方法甚至几乎不产生丙烯, 它的推广将严重影响丙烯的产量。

在乙烯工厂里, 由于乙烯供应紧张, 采取了种种增产措施, 一种办法是增加裂解的深度, 另一种办法是把原用的原料改为较轻的原料, 例如把丙烷改为乙烷, 这二种办法都将缩减丙烯的产量。

目前美国的乙烯工厂采用乙烷作原料的占 48%, 以丙烷作原料的占 30%, C₄ 以上的占 22%。采用深度裂解和轻质原料对增产乙烯是有利的, 但丙烯的产量因此而减少很多。

表3 不同裂解深度对丙/乙烯比例的影响^[4]

	直馏汽油 API 73.2°		粗柴油 API 36~38°	
裂解温度(°C)	740	765	724	746
出口表压(磅/时 ²)	12.5	15.3	8.5	6.5
蒸汽/加料比	3.05	7.5	4.0	7.9
丙烯/乙烯比	0.57	0.32	0.25	0.35

表4 改变原料对丙烯产率的影响^[4]

	丙 烷	乙 烷
裂解管温度(°C)	793	824
出口表压(磅/时 ²)	10.0	10.5
蒸汽/加料比	0.4	1.1
丙烯/乙烯分子比	0.32	0.02

根据以上情况, 丙烯的产量是随着它的主产品——汽油和乙烯产量的变动而变动的。同时丙烯的需要最近期间也产生了很大波动。它表现在下列几个方面:

(1) 由于含铅汽油的禁止使用, 高辛烷值汽油都采用丙烯的聚合物或烃化物作为添加剂, 丙烯的需要将有增加。

(2) 丙烯的三聚物和四聚物曾有很大一部分用来制造合成洗涤剂烷基苯磺酸钠。由于这一洗涤剂不易被微生物所破坏因而造成公害, 1965年有些国家曾加以禁用, 丙烯的需要曾一度减少。但工业用合成洗涤剂和浮洗剂仍然要以丙烯的三聚和四聚物作主要原料。丙烯的需要量减少不多。

(3) 丙烯产品, 主要是聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷、羰基醇、异丙醇、异丙苯等产品, 它们的需要量每年增加, 丙烯的需要量也随之增加。

根据以上丙烯在供应方面和在消费方面发展的趋势而作出的估计如下:

表5 美国化学产品丙烯消费量估计^[1](千吨)

	1970	1975	1980
聚丙烯	710	1320	2280
丙烯腈	590	935	1100
环氧丙烷	455	705	1100
异丙醇	680	835	1050
羰基醇	680	730	870
异丙苯	240	545	690
其它	745	830	1100
总 数	4100 ± 200	5900 ± 200	8200 ± 300

表6 西欧化学产品丙烯消费量估计^[2](千吨)

	1970	1975	1980
聚丙烯	410	890	1415
丙烯腈	510	895	1230
环氧丙烷	295	565	810
异丙醇	435	530	685
羰基醇	655	980	1255
异丙苯	340	495	630
其它	465	505	590
总 数	3110	4860	6615

表7 日本化学产品丙烯消费量估计^[2](千吨)

	1970	1975	1980
聚丙烯	565	975	1515
丙烯腈	470	640	950
环氧丙烷	75	115	175
丙酮	85	120	180
羰基醇	155	250	410
异丙苯	30	80	125
其它	145	220	345
总 数	1525	2400	3700

在美国, 丙烯的来源将继续以炼油厂的

裂解气为主, 由于加氢裂解的推广丙烯产量将有所减少。乙烯厂改用了重质原料, 丙烯将有所增加, 但总的看来明显的不足情况是会出现的。假如增加了炼油厂以外的其它途径来获得丙烯, 平衡是可以达到的。七十年

代中西欧各国对丙烯的需要增长很快, 但是供应能够满足需要, 达到紧张的平衡。在日本, 目前丙烯的供应是紧张的, 预期在七十年代初期这一情况仍将继续, 到 1975 年以后可能过剩。

增产丙烯的途径

从世界范围来估计, 丙烯的供应将出现不足, 增产的措施不外乎下列三个方面:

(1) 乙烯厂改用重质原料。

(2) 建造新的以丙烯为主产品的工厂, 摆脱长期作为副产品的局面。

(3) 在现用原料的基础上, 采用新工艺新方法来提高丙烯的得率。

关于 (3), 目前除了改变裂解深度以外并无报导。关于 (1) (2) 二方面的报导综述如下:

乙烯改用重质原料是增产丙烯最现实可行的途径之一, 下表 8 是从一套 Lurgi 砂子裂解炉测定的数据, 说明了改用重质原料增产丙烯的效果。

表 8 改变裂解原料增产丙烯效果^[4]

裂解原料	裂解温度 °C	丙烯/乙烯	同一裂解装置 生产能力, 吨/年	
			乙烯最大产量	丙烯产量
伊拉克原油	730	0.43	40,000	22,000
	760	0.37		
科威特重石脑油	825	0.20	60,000	15,000
	850	0.17		
科威特轻石脑油	775	0.40	70,000	29,000
	830	0.28		
丙烷	770	0.39	100,000	31,000
	780	0.20		
乙烷	850	0.02	110,000	4,000
	820	0.00		

从上表看来, 裂解丙烷虽然丙烯/乙烯比例不高, 但乙烯丙烯的年产量都很高。裂解正

丁烷的效果, 表上没有列出, 它的丙烯/乙烯比较丙烷更高, 而且这一原料目前是过剩的, 原来以乙烷作原料的厂如改用了丁烷, 每百万吨乙烯可以多生产 24 万吨丙烯, 如原料以丙烷作原料的厂改用了丁烷以后, 每百万吨乙烯可以多生产丙烯十一万吨。

为了摆脱乙烯对丙烯生产的牵制, 各国都在设想创立以生产丙烯为主的工艺, 其中较成功的有:

(一) 裂解异丁烷

在裂解炉采用分子筛作催化剂或改用加氢裂解, 异丁烷的含量比例是较高的, 这部分烷烃用来裂解可以得到丙烯和异丁烯。异丁烷的转化在 50% 时得到的裂解气中, 丙烯和异丁烯的含量是 65% 重量比。这一混合气可以直接用于烃化反应, 腾出一部分丙烯供合成化学品用。这一反应在常压时, 于异丁烷的转化范围内, 丙烯的选择性是稳定在 38% 左右。因此, 直接制造化学用丙烯也是可能的。

(二) 丙烷脱氢法^[4]

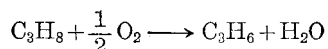
丙烷脱氢比丙烷裂解可以生产更多的丙烯, 副反应要少得多, 但仍有一部分转化为气体和焦碳。这一方法是和从正丁烷脱氢制丁二烯相似, 采用氧化铬-氧化铝作催化剂丙烷和循环气预热到 620°C 催化剂温度为 635°C。更高的温度要造成裂解。5 只反应器同时使用其中二只进行脱氢, 二只进行燃烧去焦, 另一只清理和检修。丙烷转化率 54% 丙烯的

选择性为 76% 回收率为 93% (分子比) 总的丙烯生产率为 38%。

(三) 氧化脱氢

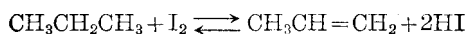
脱氢反应的转化率不高是由于反应是可逆的, 因此, 用氧化剂选择性除氢的办法都对反应有利, 目前, 在研究的氧化剂有氯、卤素和硫三种。

以氧作为氧化剂反应温度在 400 ~ 510°C 之间, 主要反应是



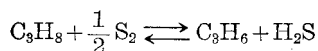
丙烯的得率是 8.5% 同时有 5% 乙烯生成, 较新的装置是用淋雨式反应器以 80~100 或 35~40 目的颗粒, 从反应器顶部下淋, 中止了游离基的继续反应。丙烯得率可以提高到 10.1% 联产品乙烯 4.4%。使用氧化铬-铝土催化剂将提高丙烯的得率到 17%, 乙烯到 10%。有人提出改用微量卤素作均相催化剂转化率可以提高到 72% 而选择性为 59%。

用卤素作为部分氧化剂常用的是碘。反应是在常压下进行的。



气相 $\text{I}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 分子比为 0.86 停留时间 36 秒, 温度 550°C。转化率为 51% 选择性为 93%。由于大量碘需要输送, 加上有 2% 左右的碘丙烯生成, 这一方法不可避免地要有一部分碘损失掉, 因而是经济的。另一个专利提出使用一种金属氧化物或是氢氧化物, 例如: NiO 或 LiOH 和生成的 HI 反应。生成的金属碘化物可以经氧化回收碘。这一改进需要大量和复杂的设备, 因此, 碘氧化法能不能工业化还是一个疑问。

另一个氧化剂是硫



用的催化剂是氧化铬-氧化铝从平衡常数看来这一反应是值得注意的。它在 450°C 以上转化率在 93% 以上。但是反应并不如此简单, 除了裂解产品, 甲烷, 乙烯, 乙烷外还有硫醇生成。虽然硫的供应比较方便, 又不需要大量回收设备, 但由于副反应较多, 这一方法目前还在试验阶段。

以上提到的脱氢或氧化脱氢法都还没有工业化, 但由于丙烯需要量的不断增长, 经过改进有可能在经济上达到工业化的要求。

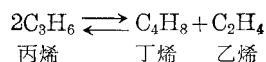
过剩丙烯的处理

虽然从总的情况来看, 丙烯是求过于供或者是供需平衡的, 但是某些地区或者某一工厂丙烯出现过剩也是可能的。这部分过剩的丙烯如作为燃料处理显然是不经济的, 因此有些乙烯厂就设法将丙烯转化成乙烯增加主产品的产量。

一种方法是將 C_3 馏分全部氢化生成烷烃, 然后再回到裂解炉以提高乙烯的得率^[5]。

另一种方法是所谓三烯法^[53, 54], 它使二个烯烃分子歧化为一个较高和较低的烯烃分子, 二分子丙烯生成一分子乙烯和一分子

丁烯:



使用的催化剂为三氧化钨-氧化硅, 温度为 320°C, 压力为 30 大气压, 空速 40WHSV, 如采用 60% 丙烯 40% 丙烷的混合物作原料, 歧化后的结果如下:

乙 烯	9.5%
丙 烷	40.0%
丙 烯	33.1%
丁 烯-1	5.4%

反丁烯-2	6.7%
顺丁烯-2	4.7%
C ₅ 和 C ₅ 以上	0.6%
转化率	44.8%
效 率	97.8%

如用纯丙烯(99.68%)作原料, 产品间的比例相差不远, 产品中乙烯的纯度可以达到 99.80%, 丁烯可以达到 99.86%, 适用于合成聚乙烯和丁二烯。

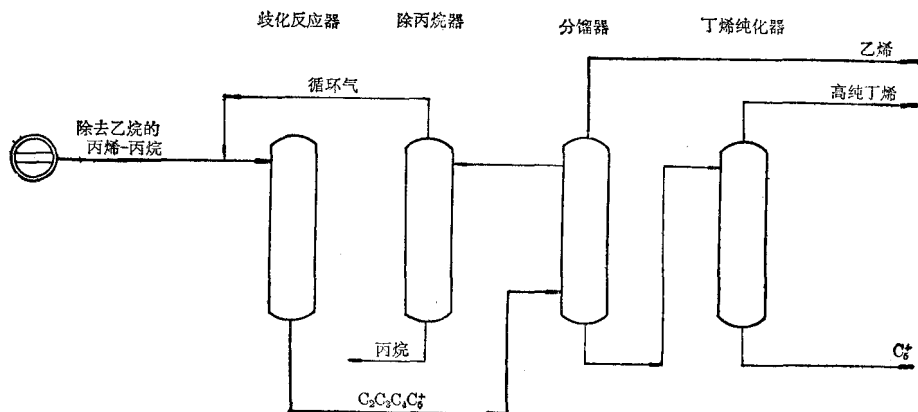


图 1

丙 烯 的 提 纯

从炼油厂获得的 C₃ 馏份(丙烯-丙烷混合物)含有 40~60% 丙烯经过低温加压蒸馏可以得到一个含有 80~98% 的丙烯馏份。这种纯度的丙烯馏份已可供给合成异丙醇环氧丙烷(氯醇法), 羰基合成, 炔化以及齐聚等反应应用。至于合成聚丙烯, 氯丙烯与乙烯共聚, 合成甲基戊烯和异戊二烯等反应要求丙烯的纯度必须高于 99%。

提纯丙烯一般采用加压蒸馏法, 一个年产十万吨丙烯的工厂, 它的丙烯蒸馏塔高达 46.5 米, 有 125 块塔盘, 纯度可达 99%。

据报导提纯丙烯可以采用分子筛, 30% 的丙烯可以提高到 90% 以上。详细情况请参阅“分离”部分。

乙烯工厂中获得的 C₃ 馏份除了丙烯外还有丙烷、甲基乙炔和丙二烯。除掉烯炔杂质在德国用冷氢化法^[5]用固定床选择氢化催

化剂, 在常温中压大流速下进行氢化, 产品经过分馏含有少于 20 ppm 的乙炔和丙二烯, 如用于羰基反应和聚丙烯更进一步的蒸馏提纯还是必要的。曾经有人报导^[5]在用加压蒸馏方法提纯丙烯时, 氢化过的料比未氢化的料在投资方面和成本方面都要节约得多。以使用的蒸馏塔为例:

	未氢化的 C ₃	氢化过的 C ₃
塔数	2	1
塔径(毫米)	3,100	2,900
塔盘数	250	300
回流比	12.8	10.0
电消耗(瓩·时/时)	200	80
冷却水(米 ³ /时)	830	590
塔底 C ₃ H ₄ 含量 (克分子 %)	40	0.01

丙烯的利用

第一次世界大战以后，开始从丙烯生产异丙醇，这是石油化学的开始，20年以后，丙烯的齐聚和烃化被用来生产三聚和四聚丙烯，庚烯(丙烯和丁烯)和枯烯(丙烯和苯)。这些产品当时是用来改善燃料的辛烷值，第二次世界大战以后三聚四聚丙烯用来生产合成洗涤剂，异丙苯作为合成丙酮和苯酚的原料。

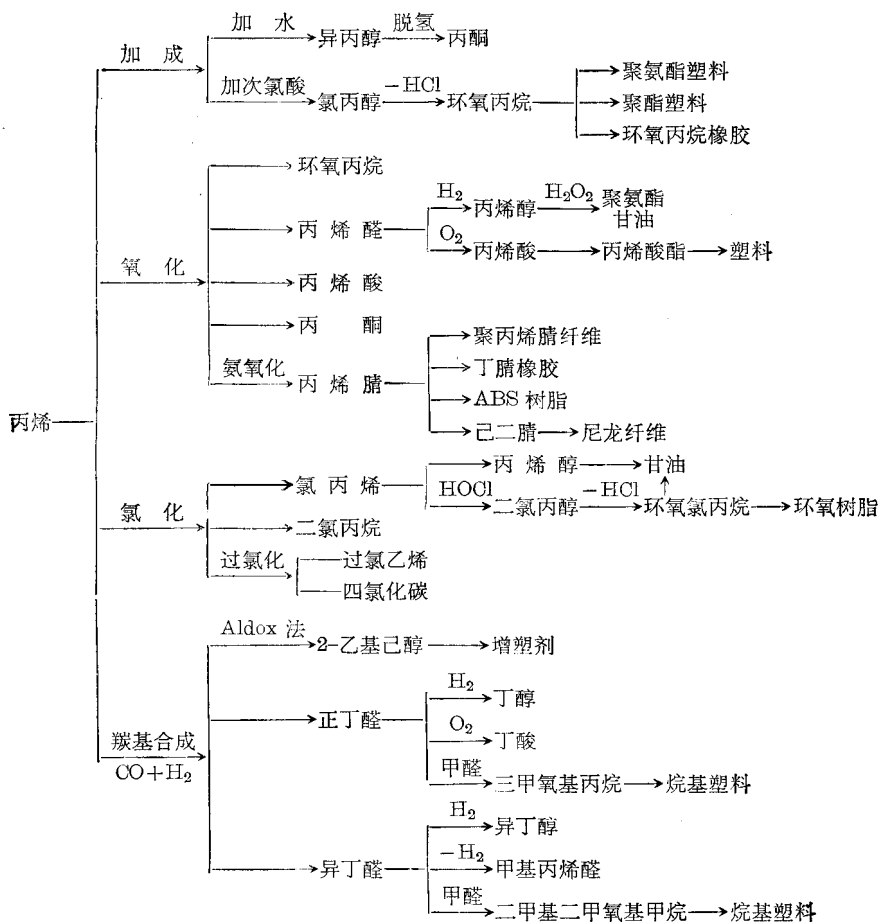
1948年开始，用丙烯大规模合成氯丙烯，然后再合成甘油，它的中间体环氧氯丙烷在50年代又成为环氧树脂的原料。

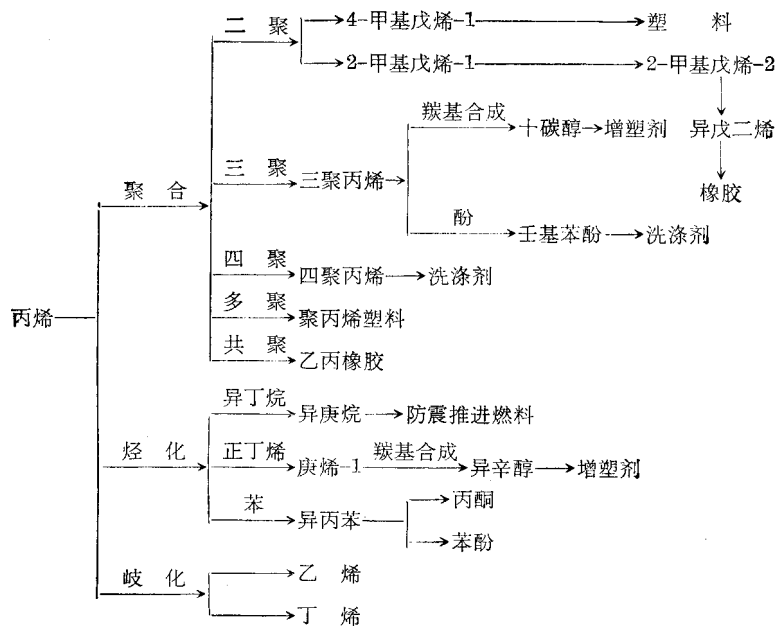
1945~1950年间兴起了羰基合成。由于聚氨酯的发展，环氧丙烷的需要量增加了，那时是用氯丙醇制造的，现在新的方法是用

丙烯直接氧化的。1955年发现了氧化丙烯制丙烯醛催化剂的方法，不久又发明了氧氨化制丙烯腈的方法。

1956年发明了聚丙烯塑料，几年以后又发明了乙烯-丙烯共聚的乙丙橡胶。1963年又找到了从丙烯合成异戊二烯的方法，最近又从它的中间体4-甲基戊烯-1经过聚合制成了一种新的热塑性合成材料，它具有不平凡的特性，估计不久的将来将被广泛应用于各项工业。

为了清楚地显示利用丙烯生产各种产品的全貌，下表是按反应分类的：





一、异丙醇

异丙醇的最大用途是用来制造丙酮，其次是作为溶剂，汽油添加剂和防冻剂，又作为合成异丙醇铝催化剂和制药工业等方面应用。

表 9 1970 年美国异丙醇用在各项工业的比例^[7]：

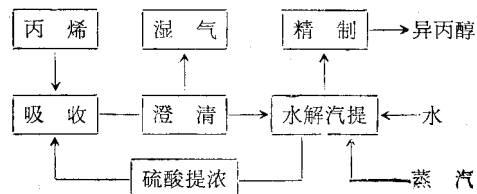
合成丙酮	405(千吨)
溶剂	169
其它化学品	113
摩擦用油，制药	101
汽油添加剂	2
其它	65
总计	855

表 10 1968 年资本主义国家的生产情况^[3]：

美国	820(千吨)
日本	75
西德	83
法国	65
英国	140
意大利	43
荷兰	120

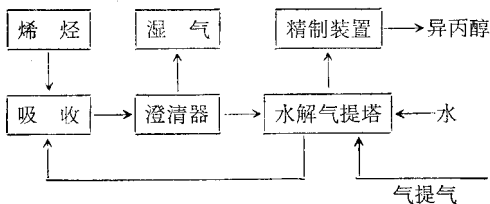
1. 硫酸水合法

异丙醇最早是用硫酸水合物合成的，原料气是从炼油厂裂解炉内的 C_3 混合物其中丙烯含量为 40~60%，少量的乙烯并不妨碍反应的正常进行，但其它烯烃尤其是二烯和异丙烯，丁二烯和乙炔，由于它们的活性对反应是有害的。英国石油化学公司^[9] (B. P. Chemical) 以液态丙烯为原料，丙烯纯度 65% 以上。将丙烯和循环烃一起进入反应塔先生成二异丙苯硫酸盐和异丙酸，用 75% 硫酸吸收成为硫酸盐的烃溶液，再经水解成异丙醇和醚。丙烯转化率为 93~95%。每吨异丙醇需用丙烯 0.82~0.84 吨，硫酸(85%)1.14 吨。



这一方法虽很古老,但技术成熟转化率高,精制容易,对原料纯度要求不高。问题是发热量大,设备容易腐蚀,大量硫酸须要处理。

日本油公司提出了一种新的改进^[8]。他们发现大部分丙烯在水解之前的吸收期间,已转变为异丙醇,水解时仅需少量的水,也不需再增加酸度。在研究反应生成的条件之后,证明在 80℃ 以下即使溶液中酸的浓度达到 60% 产生的副反应也是很少的。他们在中间试验中,使用一座多级气提塔进行水解的同时回收硫酸,以丙烯-丙烷混合物作为气提气,塔的上部回收醇,下部回收酸。回收酸的浓度为 70% 可直接送到丙烯吸收器循环使用。



气提塔温度控制在 60~70℃, 腐蚀情况仅在塔的顶部发现,出料酸浓度(以不含烃的部分计)为 70% 气提气(以每吨回收异丙醇

计) 1300~1600 米³ 异丙醇得率(按吸收丙烯计) 80~90 分子 % 异丙醚得率(以吸收丙烯计) 4~7%, 中间试验气提塔采用填料塔规模 0.5 吨/日。

2. 直接水合法^[3, 9, 11]

1951 年起英国已有厂采用气相催化直接水合生成异丙醇的方法, 1966 年以后西德 VEBA 厂也用这一方法建造了一座年产 12,000 吨的装置, 英国石油化学公司 (B. P.) 正在建一座 50,000 吨的车间。

气相水合法是将含 99% 的丙烯加无离子水和循环丙烯在 240~260℃, 25~65 大气压用磷酸固定床催化剂进行反应。反应后气体经冷却, 吸收, 得到异丙醇, 未反应的丙烯循环使用。异丙醇经用水萃取蒸馏除去杂质, 然后将浓缩的共沸物用苯进行脱水蒸馏, 得率 97%。每吨异丙醇需冷却水 160 米³, 电力 40 瓩-时, 蒸汽(17 大气压, 300℃) 22 吨。本法的缺点是必须使用较纯的丙烯 (99% 以上) 和粗异丙醇浓度较低 (30~40%), 提纯精制设备较复杂。

二、 丙 酮

在石油化工兴起以前, 丙酮主要是用发酵法生产, 它和丁醇一起由粮食发酵而得。自从丙烯合成异丙醇方法成功, 丙酮开始用

异丙醇脱氢方法生产以后又有异丙苯法(枯烯法)同时生产丙酮和苯酚。最近又有直接氧化法, 直接从丙烯以氯化钼和氯化铜或氯化铁作催化剂氧化成丙酮。

1966 年各资本主义国家丙酮生产使用的方法概况见表 11。

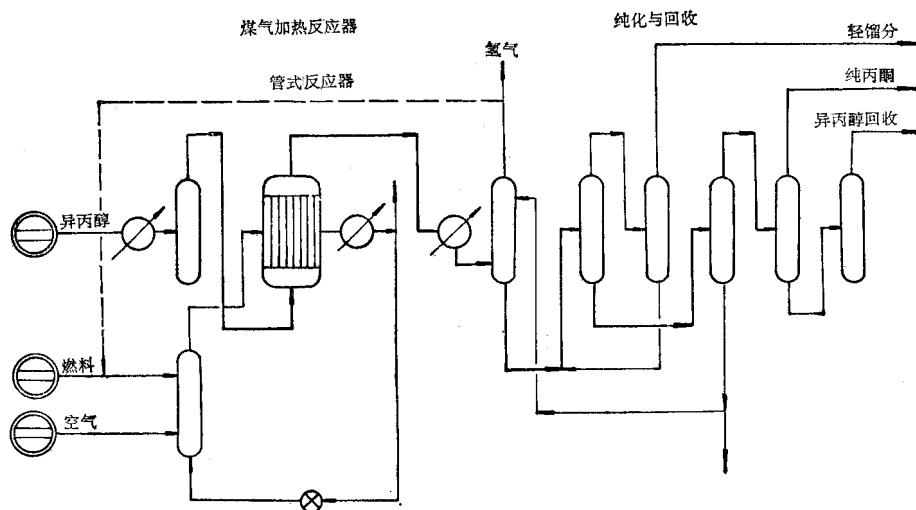
估计美国在 70 年异丙醇法仍将占 49%。

1. 异丙醇脱氢法

异丙醇脱氢制丙酮, 催化剂为氯化锌或铜, 黄铜或铜-氧化硅, 固定床、流态床均有使

表 11

	异丙醇法	异丙苯法	直接氧化法	其它
美 国	728	19.9	—	7.3
英 国	71	24	—	4
意大利	10	90		
法 国	33	67		
日 本	7	30	63	

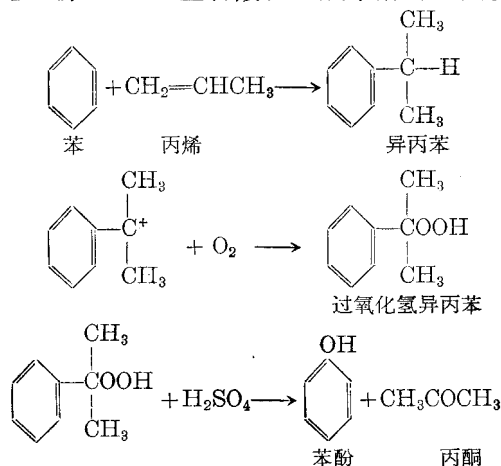


用。脱氢反应是吸热反应必须从外部供应热量,据英国石油化学公司提供的资料^[12] 反应温度为 450~550°,单程转化率为 90%,得率为 97.5%,催化剂寿命为一年。

法国石油化学所用液相脱氢法,得率为99.5。由于反应温度较低,节约了水电消耗成本也较气相法为低。同样规模的厂气相法每磅成本为6美分而液相法仅需5美分^[13]。

2. 异丙苯法

苯和丙烯反应生成异丙苯(见三),将异丙苯用空气在5~10大气压130°C,用铜催化剂氧化生成过氧化氢异丙苯,再用10% H_2SO_4 在120°C左右酸化生成苯酚与丙酮。^[3]

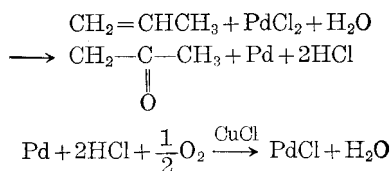


为了防止过氧化氢化合物产生爆炸,在分解反应器中用大量的苯酚或丙酮循环,保持过氧化物的含量在1%左右。这一方法,流程较长,投资较大,但二种产品联产成本较低。

重量一份苯酚联产 0.6 份丙酮，需要一份苯和 0.6 份丙烯。

3. 丙烯直接氧化法

丙烯直接氧化制丙酮是以含少量钼的氯化铜溶液为催化剂, 温度 100°C 丙烯一次通过全部转化, 不需循环, 丙酮收率为 93% [12]。



每吨丙酮消耗定额如下:

丙烯(100%)公斤	630 公斤
空气(常压)	900~1000 米 ³
HCl(31%)公斤	4 公斤
催化剂	1.12 美元
无离子水	2.4 吨
冷却水(20℃)	480 吨
蒸汽(4.2 公斤/厘米 ²)	6.1 吨
电力(包括空压机)	310 瓩时

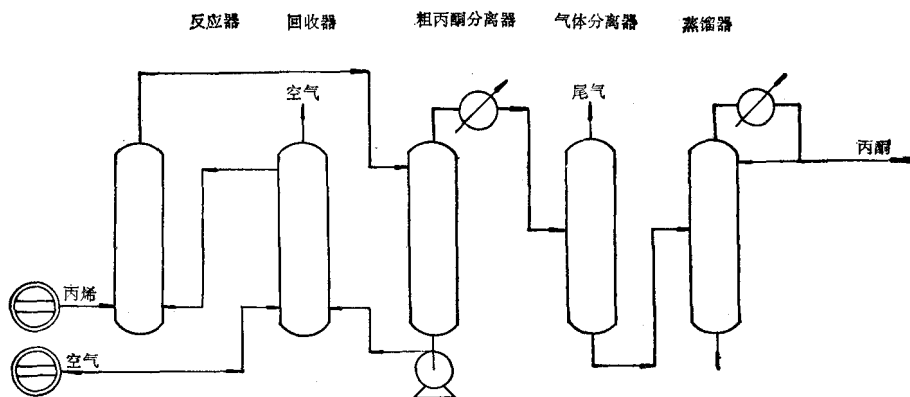


图 3

直接氧化法的优点是方法简单,成本低,缺点是腐蚀情况严重,需用大量耐蚀材料。为了解决腐蚀情况,日本和其它国家正在研究金属氧化物的催化剂其中最有效的是

$\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$

MoO_3 在总的催化剂中占 10%, 在 550°C 处理 5 小时后使用, 在下列条件下结果如下^[14]:

催化剂	温度	转化率	酮的选择性
Sn-Mo	135°C	9.0	85.3
Co-Mo	210°C	4.0	75.3

空速 400~500 升/升/时

专利报道有用铬、镉、锌、钨等金属氧化物为催化剂,以氧化铝,硅胶-氧化铝,硅胶-氧

化镁为载体, 在 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 丙烯/氧为 1:2, 丙烯转化率为 7~10%, 选择性 98~100%, 但都还没有工业化的报导。

以上介绍的各种丙酮生产方法究竟那一种有利, 据苏联报导^[16] 直接氧化法成本最低为异丙醇法的 1/3, 为异丙苯法的 2/3。但据西欧报导^[11] 采用了 VEBA 方法生产的异丙醇加上转化为丙酮的费用(12 美元/吨)每吨共需 60 美元而直接氧化法每吨需 75 美元异丙苯法需 80 美元。另据美国资料^[13] 异丙苯法成本最低, 如苯酚维持和其它方法一样的价格, 丙酮价格可低至每磅 0.63 美元比任何从丙烯制丙酮的方法都低。

三、异丙苯(枯烯)

1942 年以前异丙苯从来没有工业化生产过, 第二次世界大战期间美国开始生产异丙苯用来提高汽油的防震性能。由于它比苯有较低的凝固点引起了大家的注意。到 1944 年年产量已达到 460,000 吨。以后异丙苯又被用作生产苯酚和丙酮的原料。

苯和丙烯反应生成异丙苯是一个烃化反应, 开始时催化剂是用三氯化铝或硫酸。以 90% 以上的丙烯在几个大气压, 温度 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 之间与苯进行反应, 将未反应的苯和副

产品二异丙苯分离后即得异丙苯, 收率以苯计为 95% 以上。另一种方法是将烯烃和芳烃在压力 28~42 大气压, $177\sim 224^\circ\text{C}$ 之间与催化剂接触, 芳烃是过量的, 以防止齐聚、二烷基化和其它副反应, 催化剂是煅烧过的磷酸和硅藻土的混合物, 其得率基于苯为 96%, 基于丙烯为 90%。这一方法得到的产品较纯, 总杂质少于 1000 ppm, 溴值小于 100, 目前资本主义国家大都采用此法。

在异丙苯生产中副产二异丙苯是不可避免

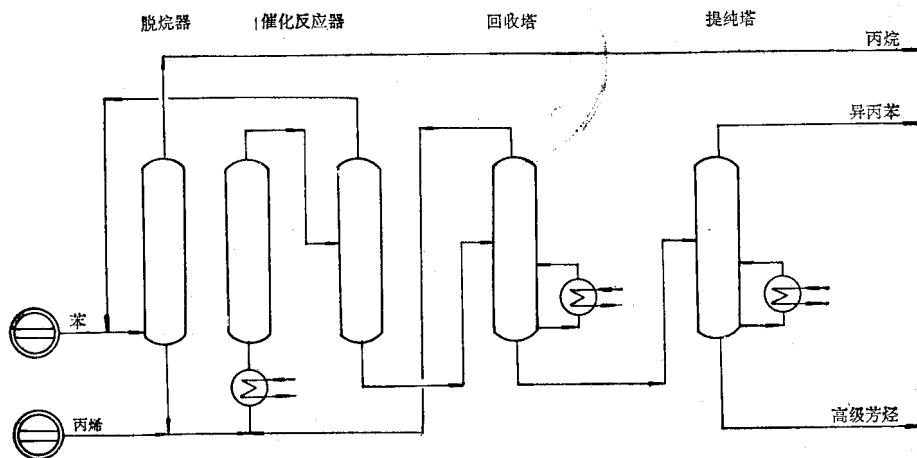
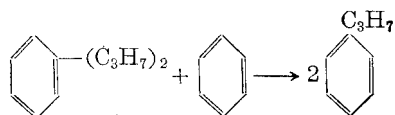


图 4

免的，在苯大量过量的情况下副产品可以减至最少。一般情况二异丙苯占异丙苯产量的7%，年产500,000吨的厂将有35,000吨/年的副产品。这部分二异丙苯的利用有人建议用转换烃化法使转化成更多的异丙苯来改善得率^[18]。



催化剂是混合氧化物其中主要成分是 SiO_2 ，在空气或空气和蒸汽的混合物中，加温至 $500\sim 850^\circ\text{C}$ 进行活化。磷酸对催化剂产生毒害性，毒害后不能用常法再生，有机氮化

合物如吡啶和苯胺将产生暂时的毒害可以用煅烧法再生。硫和氧化烃类增加催化的活性。这一反应的最佳条件为 $180\sim 250^\circ\text{C}$ ，25大气压，苯/二异丙苯分子比为 $5\sim 10$ 流速(LHSV) $1\sim 2$ ，转化率可以达到53%，异丙苯得率93%。

最近，某些国家试图利用丙烯和苯烃化产物生产间苯二甲酸与对苯二甲酸。方法是使用固体的硅铝氧化物作催化剂，烃化生成二异丙苯。其中只有间位与对位异丙苯，用蒸馏分离这两个异构体是不困难的。分离出来的间二异丙苯氧化生成间苯二甲酸，它是烷基树脂的原料，对二异丙苯氧化生成对苯二甲酸，它是合成纤维的原料。

四、环 氧 丙 烷

环氧丙烷是1931年开始工业生产的，由于聚氨酯泡沫塑料，环氧树脂和氯醇橡胶等产品的需要量增加很快，环氧丙烷的需要量逐年增长，按公布的数字1968年美国生产量已达43万吨，70年估计的数字为58万吨^[7]，日本1968年产量也在7万吨左右。其中用于生产聚酯塑料的聚醚，美国占 $55\sim 60\%$ ，日本占76%，其次是生产丙二醇。

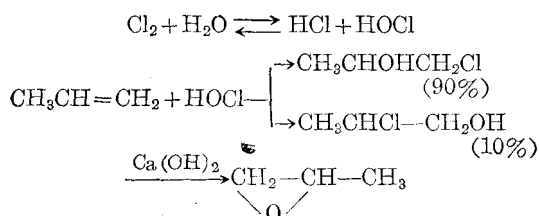
生产环氧丙烷的方法最早是用氯醇法其

后有直接氧化法，过氧化物法和电化学法，最近Burmah公司改进了过醋酸法联产丙酮已开始投产。

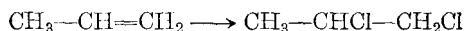
1. 氯 醇 法

氯醇法是用水吸收氯气和丙烯生成氯丙醇，氯丙醇再用石灰乳或液碱中和而生成环氧丙烷。

主反应:



副反应:



氯气和丙烯不能直接接触,不然将生成氯丙烷,因此氯和丙烯将从不同的地位通入反应器,反应温度控制在 $30\sim 50^\circ\text{C}$, pH 值控制在 $3\sim 5$ 。中和用 10% 的石灰乳,在 35°C 常压下进行。

这一方法的优点是可以用纯度不高的丙烯而且工艺成熟,设备简单,但是需耗用大量氯气,反应产生的氯化钙也不易处理,加上设备腐蚀严重,因此国外已不用此法建造新厂。

2. 直接氧化法

直接氧化法有气相和液相二种,气相反应,由于丙烯的损耗太大,(参加反应的丙烯中约 65% 氧化成 CO_2 和 CO) 因此很少有人采用。液相法中有的用苯作溶剂以丙酸锰作催化剂以空气作氧化剂。氧化后蒸去环氧丙烷,溶剂经中和分离后循环使用。反应温度 $175\sim 225^\circ\text{C}$, 16 大气压,氧气,丙烯,丙烷的比例为 $1:1:1$, 环氧丙烷和丙二醇的得率为 41%。日本某公司宣称已用直接氧化法将环氧丙烷得率提高到 80%^[19], 但分离副产品, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 羧酸, CO 和聚合物依然造成很大的困难。其它工厂应用液相法的有用丙二醇二醋酸酯,有用苯或氯苯和丙酮甲乙酮或叔丁醇混合溶液为溶剂,报导的收率最高为 62%^[20]。

3. 过氧化物法

过氧化物法是将一种易于生成过氧化物

的醛,烯,烷等,先用氧氧化生成过氧化物,用这过氧化物氧化丙烯生成环氧丙烷。过氧化物本身失氧成为另一联产品。工业化方法中利用的过氧化物有乙醛、乙苯、异丁烷的过氧化物。英国帝国化学工业公司用含氧的气体把乙醛氧化成过氧乙酸,然后在 110°C , 80 公斤/厘米² 用铬盐的醋酸乙酯溶液作催化剂将丙烯氧化成环氧丙烷,过氧乙酸转化成醋酸。环氧丙烷得率以丙烯计为 62%, 以乙醛计为 77%^[21]。

美国孟山都厂用丙二醇二乙酸酯为溶剂不用催化剂在 $160\sim 250^\circ\text{C}$ 和 $35\sim 70$ 大气压,用分子氧氧化丙烯,利用氧化生成的乙醛循环使用实质上也是过氧化法中的一种^[23]。

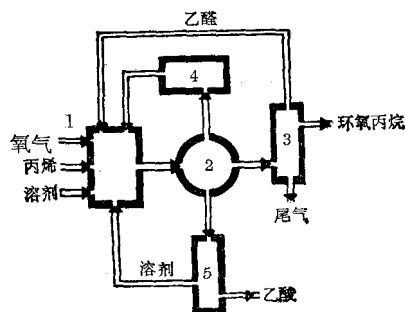


图5 孟山都法示意图

1—反应器 2—环氧丙烷/丙二醇分离器 3—环氧丙烷纯化器 4—丙烯分离器 5—乙酸纯化器

丙烯的转化率在 $20\sim 50\%$ 之间,环氧丙烷得率为 $40\sim 50\%$ 。副产品主要是乙酸占 $10\sim 20\%$, 其它副产品有 30 余种如一氧化碳,二氧化碳,水,甲醇、甲酸,丙酮等。乙醛和环氧丙烷用正庚烷进行萃取蒸馏,分出乙醛循环使用。英国 Burmah 油公司发展了一种新的方法^[22], 它保留了以过氧乙酸作为环氧剂,但利用氧化异丙醇生成的过氧化氢来氧化乙酸使生成过氧乙酸,联产品是丙酮。乙酸和部分异丙醇是循环使用的,如丙酮无法销售时可以氢化重新制成异丙醇。方法共分五个步骤:

(1) 用空气或氧氧化异丙醇产生过氧化氢和丙酮用高级酮或酯或 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷的正磷