

从石油烃类合成脂肪族醇类原理

科学出版社

598
107
1

770

从石油烃类合成脂肪族醇类原理

Б. А. 柯倫采尔著
馮亦健 唐士培譯

科 学 出 版 社

1958

В. А. КРЕНЦЕЛЬ
ОСНОВЫ СИНТЕЗА АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ
ИЗ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
Издательство Академии Наук СССР
Москва 1954

內 容 提 要

利用石油烴类合成醇类是有机合成工業的重要基础,在国民經济中具有極大意义。本書綜述这方面的各国文献,对于石油及化学工業的工作人員是一本良好的参考書,对于从事这方面的研究工作,更指示一条入門途徑。全書共分五章,分別討論硫酸水化法,直接水化法,烴类直接氧化法及其它最新方法。

参加本書的翻譯工作尚有馬玉甲、柏再苏同志。

从石油烴类合成脂肪族醇类原理

В. А. 柯倫采尔著
馮亦健 唐士培譯

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 061 号

科学出版社上海印刷厂印刷 新华書店总經售

*

1958 年 7 月第 一 版

書号: 1279 字数: 119,000

1958 年 7 月第一次印刷

开本: 850×1168 1/32

(裝) 0001—1,077

印張: 4 5/8

定价: (10) 0.90 元

原 序

向讀者提出的這本書是企圖總結一下从石油烴类合成低級脂肪族醇类領域內大量研究工作的一个嘗試。

起草本書時感到很難將与此有关的一切复杂問題無遺漏地包括进去，本書不可避免有許多空白和缺点。作者謹怀着謝忱接受讀者的批評和意見。

敬向費神审阅原稿并提出許多宝貴意見的苏联科学院通訊院士 Н. И. 舒伊金 (Шуйкин)，化学博士 Я. Т. 埃杜斯 (Эйдуе) 和工程师 Н. А. 汉姆齐娜 (Ханмурзина) 致以深切的謝意。

Б. А. 柯倫采尔 (Кренцель)

目 录

原序

导言	1
----	---

第一章 硫酸法烯烃水化作用	5
---------------	---

1. 概說	5
2. 烯烃与硫酸作用的化学历程	6
3. 烯烃与硫酸反应的热效应	10
4. 烯烃与硫酸作用的基本动力学规律	11
5. 烯烃与硫酸反应时催化添加剂的使用	13
6. 烷基硫酸酯制造过程基本因素的选择	16
7. 烷基硫酸酯制造过程的设备原理	22
8. 烷基硫酸酯的水解	27
9. 硫酸法制得合成醇中的杂质及其除去法	33
10. 硫酸法制造醇类的工艺流程	35

第二章 烯烃直接水化作用	43
--------------	----

1. 烯烃水化反应的热力学基础	43
2. 烯烃直接水化作用的催化剂和反应的实验研究结果	52
3. 乙烯直接水化制造乙醇的工艺流程	64

第三章 氯烷的水解作用	66
-------------	----

1. 概說	66
2. 烷烃氯化制造氯烷的基本规律	66
3. 烯烃氢氯化制造氯烷	76
4. 氯烷水解成醇类	80
5. 氯烷水解成醇的工艺流程	90

第四章 烃类氧化制造醇类	91
--------------	----

1. 饱和烃氧化反应的基本理論.....	91
2. 甲烷氧化成甲醇及其它含氧化合物.....	97
3. 乙烷的氧化.....	105
4. 丙烷和丁烷的氧化.....	108
5. 戊烷的氧化.....	111
第五章 合成醇类的新方法.....	114
1. 烯烃与一氧化碳及氢作用制造醇类.....	114
2. 以乙炔和甲醛为基础制造醇类.....	118
3. 从烯烃的氧化物制造醇类.....	121
4. 从一氧化碳及氢制造醇类.....	124
5. 从甲醇制乙醇.....	131
結語.....	133
参考文献.....	134

导 言

苏共十九次代表大会的历史性決議中,规定了化学工業,特别是基本有机合成工業的进一步發展。

在現代基本有机合成工業的产品中首要地位之一屬於脂肪族醇类,它們在国民經济的許多部門中都有广大的用途。低級脂肪族醇类——从甲醇到戊醇——在某些工業中大量用作不可缺少的溶剂。除了可以直接在国民經济中应用之外,醇类又是制造許多重要产品——醛类,酮类,醚类,酯类,二烯烴类及其它多种有机化合物的原料。

低級脂肪族醇类,主要是甲醇和乙醇,在某些国家里与苯及其他物質混合用作汽車和特种燃料。

乙醇——脂肪族醇类最重要的代表者——更具有特殊的意义,因为它是按照 C. B. 列別节夫(Лебедев)院士的方法制造丁二烯的原料。

近年异丙醇也具有很大意义,它被用以工業制造在多种有机合成工業中作为溶剂和半制品的丙酮,醋酸酯及其它酯类。

各种丁醇和戊醇是極优良的溶剂,并可用以制造相当的醋酸酯和其它酯类及醚类。

高級脂肪族醇类在合成洗濯剂和不同类型的增塑剂(借以制造具有一定物化性質的塑料)的生产中有重要的意义。

脂肪族醇类的应用范围繼續不断地扩大,它們在有机化学工業中的意义日益增長。

在 1918 年以前只有甲醇和乙醇是以工業規模生产的。第一次世界大战之后,化学工業的蓬勃發展才引起对异丙醇,丁醇及其它种醇类制造的强烈兴趣,那时它們主要用在油漆工業中制备假漆配合物。現在在工業規模上实现了甲醇,乙醇,异丙醇,丁醇及其它許

多醇类的合成。其中有的，例如丙烯醇，在以前仅是罕見的實驗室制品。

本世紀三十年代出現了从一氧化碳与氫制造甲醇的工業合成法。在此以前仅在木材干餾時能得到有限量的甲醇。合成甲醇的生产为从它制造因酚醛塑料工業的兴起需要量不断增長的甲醛开辟了广大的可能性。

脂肪族醇类最重要的代表者——乙醇——不久以前还只能用自古已知的發酵法制造。

用此法制乙醇时，对于 100 千克原料的产率如下⁽¹⁾：

原料	乙醇产率，升
新馬鈴薯	11.5—12
干馬鈴薯	36—38
黑麦	33—34
玉蜀黍	34—36
甜菜	5—11
蔗糖	62

制造乙醇要消耗大量食料，在乙醇需要日益增長，特别是从它制造丁二烯的方法發明以后，迫使我們去找寻乙醇的合成制法。

裂化方法在石油工業中的普遍采用，为乙烯，丙烯和丁烯开辟了广大来源，它們可以用来制造醇类。

烴基硫酸酯的生成及其水解成醇是偉大的俄国化学家 A. M. 布特列罗夫 (Бутлеров) 和他的学生們在上世紀八十年代首先研究的。在这方面繼起的許多研究工作为此脂肪族醇类合成法的工業实现作了准备。

本世紀二十年代在美国实现了用硫酸法从裂化气体中的丙烯制造异丙醇。很快地用硫酸法制造別的醇——乙醇和丁醇——在工業上也实现了。

除了从石油烴类制造醇类之外，还發明了水解木材和从造纸工業上作为廢液的亞硫酸鹽溶液制造乙醇的方法。在过去 10—15 年中这些制乙醇的方法是有着工業意义的。但乙醇需要的規模远超过

从硫酸鹽紙漿廢液制它的原料供应的可能。此外，用此法制乙醇在許多場合也是不够有利的。

从另一方面看，現代工業上拥有从液体和固体燃料各种热加工中生成的气体，作为制造乙醇和其它醇类的原料来源。

因此現代合成低級脂肪族醇类最有前途的工業方法是基于烴类气体，首先是各种組成的石油气体加工的方法。

以气体烴类为起点，可用硫酸法加水經過硫酸酯的中間生成，或者直接加水法使水与不飽和烴直接加合制得醇类。

最近又注意于从不飽和烴合成脂肪族醇类的一些新方法，这些新方法以不飽和烴与一氧化碳及氫的相互作用或乙炔与甲醛和其它醛类的縮合作用为基础。

从不飽和烴合成醇类各种方法的原理流程如圖 1 所示：

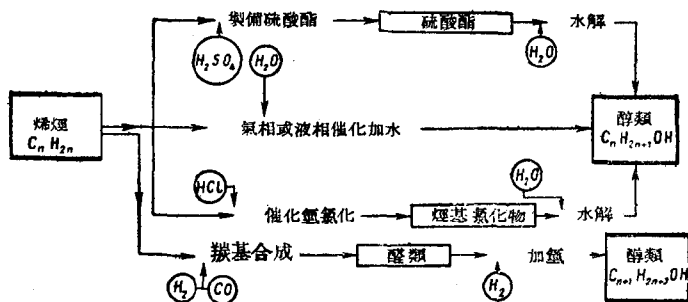


圖 1. 从不飽和烴(烯烴)制造脂肪族醇类方法的原理流程图

有机合成工業，包括脂肪族醇类的合成，近数十年来發展的特点在于对飽和烴加工的日益注意。

在石油裂化气体中含有 70% 的飽和烴类；此外天然气中几乎完全由甲烷，乙烷，丙烷及丁烷組成。

在从飽和烴制醇类和其他含氧化合物的方法中，特別重要的是飽和烴的空气氧化法。飽和烴氯化再使氯衍生物皂化以得到相当醇类也是某些醇类合成的工業方法。

从飽和烴合成醇类各种方法的原理流程如圖 2 所示：

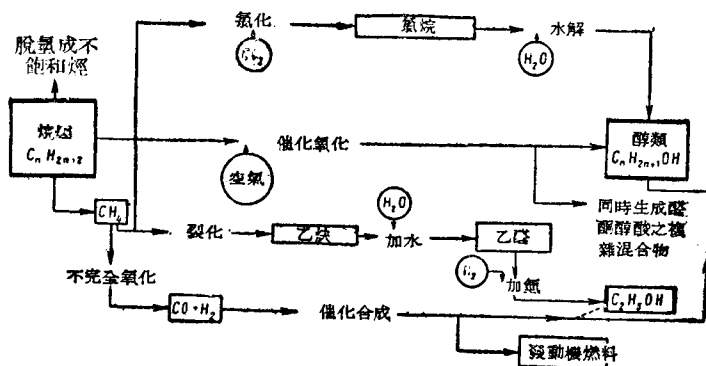


圖 2. 从饱和烃(烷烃)制造脂肪族醇类方法的原理流程图

許多年來分散在各种期刊上的大量研究工作和專利文献都用在从脂肪族烃类合成醇类的研究上。关于从烃类合成有机合成最重要产品——脂肪族醇类的原理迄今缺少一本系統性的著作，这就在很大程度上增加了年青学者和工程师們学习这部門科学和工业的困难。针对进一步改良現有方法和提出更新方法的研究工作也迫切要求对这方面已發表的工作进行总结和評論。

在本書中作者企圖总结从石油烃类气体合成脂肪族醇类原理方面的研究工作，以在一定程度上弥补这方面的空白点。

第一章 硫酸法烯烴水化作用

1. 概 說

A. M. 布特列罗夫和 B. 戈良依諾夫 (Горяинов) 曾研究乙烯与濃硫酸的作用, 發現在用硫酸吸收乙烯时, 得到一种酸性液体, 以水皂化則生成乙醇。

俄国化学家高瞻远矚的預見到他們所發現的現象所开拓的广大可能性, 在自己的著作中写到^[2]: “乙烯被濃硫酸在 160° 左右的温度下迅速順利的吸收是一件將得到实用意义的事实; 如果能發明出大量制造乙烯的廉价方法, 則它將成为制取酒精的原料。”*

那时当然还不可能想像到, 石油煉制工業的繼續發展將可能为化学加工获得廉价的烴类气体, 包括乙烯。在石油煉制工業已經能用烴类气体保障有机合成的今日, A. M. 布特列罗夫和 B. 戈良依諾夫的工作在从相当的烴类气体馏分 (石油加工或煉焦化学的) 制取脂肪族醇类——乙醇, 异丙醇和丁醇——的工業中更具有巨大的实际意义。

烯烴硫酸法加水作用包括下列两个相連的化学过程:

- 1) 烯烴与硫酸反应生成相当的硫酸酯——烴基硫酸酯;
- 2) 生成的烴基硫酸酯皂化成醇。

正像 B. B. 馬尔柯夫尼柯夫 (Марковников)^[3] 在其經典研究中發現的关于有机化合物分子中原子相互影响的著名理論所指示的, 所有烯烴 (除乙烯外) 在硫酸法水化作用时都生成仲或叔醇。

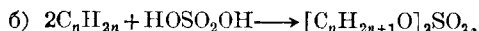
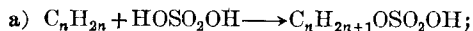
烯烴与硫酸作用的傾向可依其反应能力增大的順序排列如下: 乙烯, 丙烯, 戊烯-1, 戊烯-2, 丁烯-1, 丁烯-2, 2-甲基丙烯。但在生成烴基硫酸酯同时还發生得到醚和聚合物的副反应。烯烴与硫酸生

* A. M. 布特列罗夫全集, 卷一, 苏联科学院出版, 1953, 頁 285。

成上述副产物的反应也按上述顺序而增强。

2. 烯烃与硫酸作用的化学历程

烯烃与硫酸作用生成烷基硫酸酯的反应大致可用下式表示：

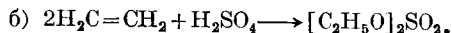
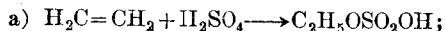


关于这两个反应进行先后的问题文献中存在着不同的意见。但大多数实验指出酸性和中性硫酸酯是同时生成的。可以提出下列规律：

- 1) 烯烃的分子量愈高,在其它条件相同时中性酯的生成愈快;
- 2) 烯烃在已生成的酸性硫酸酯中的溶解有利于中性酯产率的增加,而此溶解作用则是随着烃类和一定浓度硫酸作用时的压力而增大的。

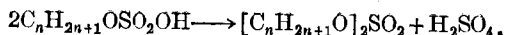
显然,对于每一种烃类来说,反应混合物中酸性硫酸酯的浓度都有一定的极限,超过了它就开始显著生成中性酯——二烷基硫酸酯。例如,根据实验观察^[4],显著数量的二乙基硫酸酯仅当硫酸已与乙烯作用到差不多 30% 时始生成。

以乙烯为例,酸性和中性硫酸酯的同时生成可用下式表示：



假定此时硫酸是以水合物状态参与反应的 ($H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 \cdot H_2O$), 水合物的安定性可以由其高生成热和多量 $Ba [OSO_2C_2H_5]_2 \cdot 2H_2O$ 型盐类的存在证明。

除上述二烷基硫酸酯的生成反应外,它们还可以由酸性硫酸酯分解得到：



大家知道,这种反应,实验室中在减压下加热酸性硫酸酯(乙基硫酸酯)以制备二乙基硫酸酯是广泛被利用的。这时从酸混合物中蒸馏出二乙基硫酸酯。

無論用那种方法得到的中性烴基硫酸酯都比酸性硫酸酯更為安定。例如，它們在普通条件下不仅不被水、甚至不被碱所分解。

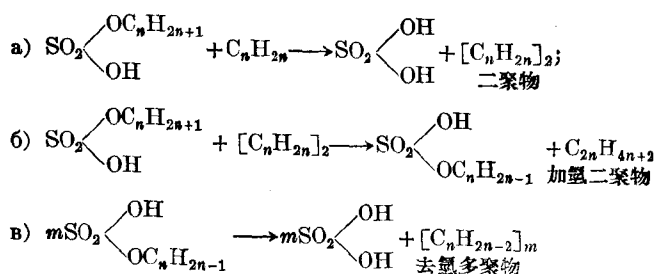
A. M. 布特列罗夫^[5]在他研究硫酸对不饱和烴作用的經典著作中指出，作用的方向之一是不飽和烴聚合生成仍具有不饱和性的化合物。

对于不饱和烴在硫酸作用下聚合反应后来的系統研究指出，和不饱和性产物同时还生成相当的饱和烴类。

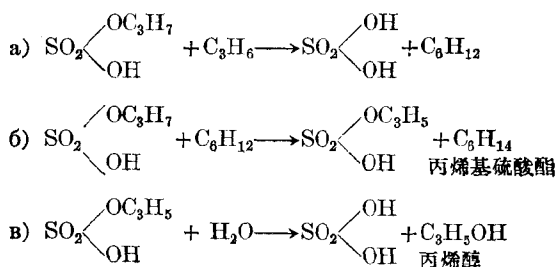
C. C. 納繆特金 (Наметкин) 与其同事們^[6]的大規模研究工作是对于不饱和烴与硫酸作用生成饱和与不饱和聚合物过程研究方面的巨大貢獻。他們發現了不饱和烴在硫酸作用下的新型聚合作用。C. C. 納繆特金称为加氫-去氫聚合作的这种新發現的过程實質上就是聚合作用，加氫作用和去氫作用的偶联 (сопряженный) 反应。

根据实验观察結果，C. C. 納繆特金得到結論，聚合反应和加氫聚合反应是順次进行的：烴类显然先發生聚合反应，然后反应再因自动进行的加氫反应而复杂化，生成饱和性聚合物——加氫聚合物。

烯烴在硫酸作用下的加氫去氫聚合过程中所發生的反应可一般地表示如下：



本書作者在研究从丙烯制取异丙醇时也曾遇到加氫-去氫聚合現象，在异丙基硫酸酯水解反应产物中發現少量丙烯醇^[7]。用上述曾研究过的加氫-去氫反应的化学原理的观点，此处丙烯醇的生成可以下列反应的进行解釋之：



在合成烴基硫酸酯并使其皂化成相当醇类的过程中，烴烴聚合是一不希望的副反应。因此应当造成一种使聚合反应降至最小程度的条件。这种条件主要在維持一定的温度和与烴作用硫酸的濃度。

A. M. 布特列罗夫^[5]在研究异丁烯与硫酸的作用时就已经証明，用 50% 硫酸在冷时作用使异丁烯水解成三甲基甲醇(中間生成叔丁基硫酸酯)，在 100° 作用則从异丁烯得到二异丁烯。在此条件下，用 80% 硫酸时，A. M. 布特列罗夫將异丁烯轉变为三异丁烯。这些实验显著証明硫酸濃度对烴烴聚合的影响。

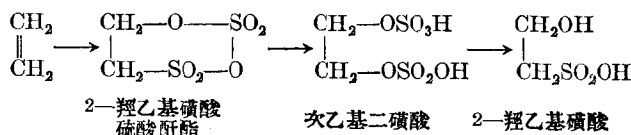
随着烴烴碳鏈支鏈增加的程度(支鏈上甲基的聚积)，它們聚合的傾向也就变大。

有一件很有趣且在实用上很重要的事实，就是某种在所給条件下聚合的烴能將另一种在此条件下沒有聚合傾向的烴也导入聚合反应。此事实为許多研究結果証实。例如，从含有微量异丁烯(0.5% 左右)的丙烯制取异丙基硫酸酯时，我們發現生成聚合物的量超过与在实验条件下能起聚合的异丁烯含量相当的聚合物的量数倍^[7]。研究所生成聚合物的組成，証明其中除多聚异丁烯之外还含有丙烯的二聚物和三聚物。

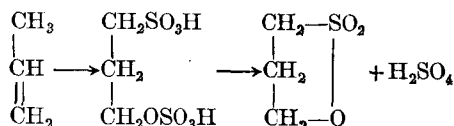
因此，在合成烴基硫酸酯时要想避免或减少聚合物的生成，原料烴中就不能含有即使微量的聚合傾向較我們希望从其得到烴基硫酸酯的烴类为大的高分子烴烴。

合成烴基硫酸酯时，与聚合反应同时还进行另一副反应——由于硫酸的氧化性而生成含氧化合物^[8]。例如，乙烯和 98—99% 硫酸

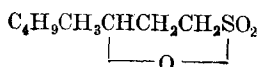
作用时生成次乙基二磺酸內酐(внутренний ангидрид этионой кислоты)和 2-羥乙基磺酸(изетионовая кислота)。



类似的化合物在研究丙烯与硫酸作用生成物时也曾发现。



高級烯烴和乙烯丙烯相似,生成复杂的含氧化合物——磺(сульфон)及其衍生物。这些化合物都曾在研究合成醇工業生产中得到的副产聚合物中發現。例如,曾分离出 3-氧庚氧磺,其式为:



类似的含氧化合物差不多經常在烯与硫酸作用的聚合产物中發現。

根据我們的观察,气体烯烴与硫酸作用合成硫酸酯时生成的聚合物量和廢气中二氧化硫含量之間有一定关系存在。我們研究丙烯与 80—82% 硫酸在 50° 左右作用时得到的实验結果^[7]如图 3 所示。

研究从丙烯与 77—78% 硫酸在 50—60° 左右的温度合成异丙基硫酸酯时所得到的聚合产物,发现这些化合物含硫約 0.6%,以有机硫

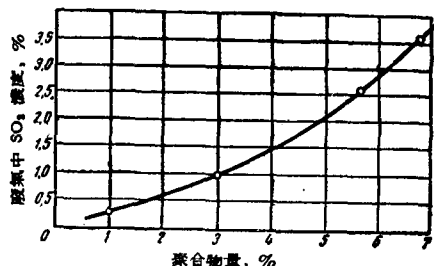


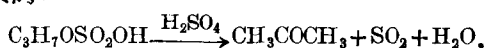
圖 3. 聚合物量和廢气中 SO₂ 浓度的关系

化合物状态存在。这种硫化物即使在最强烈的条件,如長時間用 45% 苛性鈉(或鉀)溶液处理也不皂化。这使我們有理由推想所遇到

的是磺型的含硫或含氧化合物。

可見，聚合物的生成伴随着烃类的复杂硫氧化合物的生成，这些化合物不能进一步皂化成醇，因而也是合成烷基硫酸酯时不希望的产物。

我們認為硫酸对烷基硫酸酯也可能有直接氧化的作用，証明这点的是在丙烯与硫酸作用产物中發現有微量的丙酮，它們可能是按下列反应生成的：



这样，在合成烷基硫酸酯时必须考虑到生成饱和与不饱和聚合物的以及生成 2-羟乙基磺酸硫酸酐酯型与磺型化合物的各种副反应。要避免这些副产物的大量生成，必須仔細选择合成烷基硫酸酯的反应条件，首先是硫酸濃度和反应温度。制备各种烷基硫酸酯时反应条件的选择問題下面將詳加討論。

3. 烯烴与硫酸反应的热效应

烯烴与硫酸的反应是放热的，因此要保持一定的温度条件，就必须將反应时放出的热量从反应物中除去。各种烯烴与硫酸反应的热效应不仅在理論上有兴趣，在硫酸法合成脂肪族醇类的工業实践上也有極大意义。

各种烯烴与不同濃度硫酸在不同温度反应的热效应在文献中尚缺乏足够可靠且有系統的数据。用計算法决定烷基硫酸酯生成反应的热效应也由于缺乏烷基硫酸酯燃燒热的实验数据而有很大誤差。

关于丙烯与硫酸的反应热有最詳細的数据，这还是柏特罗 (Berthelot)^[10,11] 测定的(表1)。

表 1. 异丙基硫酸酯生成的热效应

反 应	热效应, 千卡/克分子
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$	16.5
$\text{C}_3\text{H}_6 + 1.5\text{H}_2\text{SO}_4$	16.7
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{过量}\text{H}_2\text{SO}_4$	17.0

这些数字，由于对于反应的温度条件，对于硫酸被丙烯饱和程度以及对于丙烯在測定反应热效应实验条件下的聚合程度缺少說明，而

在一定程度上减低价值。烯烴在硫酸作用下聚合要放出大量的热。在研究以 97—98% 硫酸吸收丙烯时曾注意及此, 这时放出大量热。可惜没有指出在此条件下聚合反应的热效应。

可以预料, 烯烴与硫酸反应的热效应和作用硫酸的浓度有关, 并且和酸的饱和程度 (也即是酸转变成相当烴基硫酸酯的程度) 有关。

Н. 門舒特金 (Меншуткин)^[12] 发现, 当量的丙烯与硫酸作用时, 如用浓酸放出 31.4 千卡的热, 如用稀酸则为 14.7 千卡。

О. П. 奥布拉普 (Облап), М. А. 云特生 (Юнтсон) 和 С. А. 那札罗夫 (Назаров)^[13] 更详尽地研究过丙烯与硫酸反应的热效应。他们测定了丙烯与不同浓度硫酸在 20° 温度和酸被丙烯饱和度 10—35% 时的反应热。原料丙烯是由纯异丙醇脱水制得的。对聚合反应热未加校正, 因为作者们认为在他们进行实验的条件下聚合非常少, 对异丙基硫酸酯生成的反应热事实上没有什么影响。研究结果如表 2 所示。

从表 2 看出, 丙烯与硫酸反应的热效应随硫酸浓度之增加而变大, 这显然可以用二异丙基硫酸酯的生成以及总会有些丙烯聚合来解释。另一方面, 反应热效应随着酸被丙烯饱和度的增加而变小, 这一点则很难给以令人满意的解释 (表 2)。

实验测定的丙烯与硫酸

表 2. 丙烯与硫酸的反应热

硫酸浓度, %	饱和度, %	反应热, 千卡/克分子
86	24.6	12.9
	20.5	13.7
	13.7	13.6
92	34.0	13.2
	29.6	13.9
	25.6	14.2
	19.7	15.1
95	14.8	14.6
	38.6	13.1
	34.2	14.1
	24.9	14.8
98	14.1	15.7
	17.7	24.8

反应热的数据也可以用于近似计算乙基硫酸酯和丁酯生成热。

4. 烯烴与硫酸作用的基本动力学规律

在烯烴与硫酸作用时观察到的动力学规律不仅在理论上有意义, 对于设计连续操作的反应设备也有实用意义。

上面已经指出, 烯烴生成硫酸酯的能力从乙烯向高级烯烴增大,