

中等专业学校试用教科书

# 基本有机合成工艺学

下 册

兰州化工学校基本有机合成专业教研组编



中国工业出版社

基本有机合成工艺学

下  
册

中  
国  
工

Q2

1/2

4/下

中等专业学校試用教科书



# 基本有机合成工艺学

下 册

兰州化工学校基本有机合成专业教研组編

中国工业出版社

本书是經兰州、北京、陝西、青海、新乡等化工学校的教师集体討論之后选編的。书中的大部分內容选自 B. O. 烈赫費尔特編的“基本有机合成工艺学”以及 И. И. 尤凱尔遜編的“基本有机合成工艺学”。

本书分上下两册出版。下册包括：烯烴氧化物、多元醇、醛和酮、有机酸和酸酐、酯、醚、含氮及含硫化合物、有机硅化合物等八章。为了使学生了解从另一方面获得的基本有机合成产品，还加入了从农林副产品生产基本有机合成产品这一章。书中闡述了主要基本有机合成产品的性能、用途、生产原理、工艺影响因素、工艺流程、設备結構、安全技术、工艺計算的基本知識，还举了某些典型产品的工艺計算和設备主要尺寸决定的例子。

本书也可以作为合成橡胶、塑料、合成纖維专业的学生学习单体生产部分时的参考。也可供有关技术人員参考之用。

本书主要由莫錫荣和吳章奶两同志編写。

## 基本有机合成工艺学

下 册

兰州化工学校基本有机合成专业教研組編

化学工业部图书編輯室編輯（北京安定門外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟閣路丙10号）

（北京市书刊出版事业許可証出字第110号）

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub>·印张13·字数310,000

1962年8月北京第一版·1964年6月北京第三次印刷

印数2,767—4,011·定价(科四)1.35元

統一书号：K15165·1531（化工-101）

## 目次

<b>第十一章 烯炔氧化物</b> .....	2	第三节 乙醛的成酯缩合制取醋酸乙酯	114
第一节 氧化乙烯	2	第四节 磷苯二甲酸二辛酯	116
第二节 用碱处理氯乙醇生产氧化乙烯	3	第五节 丙烯酸甲酯	118
第三节 乙烯直接催化氧化生产氧化乙烯	7	第六节 甲基丙烯酸甲酯	120
第四节 氧化乙烯生产方法的比较	12	第七节 从丙酮经2-甲基-2-羟基丙腈制取甲基丙烯酸甲酯	122
第五节 氧化丙烯	13	第八节 醋酸乙烯	125
<b>第十二章 多元醇</b> .....	15	<b>第十六章 醚</b> .....	132
第一节 乙二醇	15	第一节 乙醚	132
第二节 氧化乙烯水合生产乙二醇	17	第二节 乙二醇的醚类	135
第三节 丙三醇	21	第三节 二氯二乙醚及二氯二乙氧基甲烷	138
第四节 丙三醇的合成方法	22	第四节 乙烯基醚	140
第五节 从氯和丙烯出发生产丙三醇	24	<b>第十七章 含氮及含硫化合物</b> .....	146
第六节 季戊四醇	25	第一节 氢氰酸	146
<b>第十三章 醛和酮</b> .....	28	第二节 由甲烷和氨的直接催化氧化制取氢氰酸	148
第一节 甲醛	28	第三节 丙烯腈	153
第二节 甲醇生产甲醛	31	第四节 由乙炔与氢氰酸直接合成丙烯腈	155
第三节 福马林生产过程的物料计算	34	第五节 由羟基丙腈制取丙烯腈	161
第四节 乙醛	36	第六节 己内酰胺	163
第五节 乙醛的生产方法	39	第七节 从苯酚制取己内酰胺	165
第六节 乙炔水合生产乙醛	40	第八节 乙醇胺	179
第七节 丙酮	47	第九节 二硫化碳	181
第八节 丙酮的生产方法	50	<b>第十八章 有机硅化合物</b> .....	184
第九节 从异丙苯合成苯酚和丙酮	52	第一节 有机硅化合物	184
第十节 烯酮	62	第二节 有机氯硅烷	186
<b>第十四章 有机酸及酸酐</b> .....	67	<b>第十九章 从农林副产品生产基本有机合成产品</b> .....	190
第一节 甲酸	67	第一节 从含糖或含淀粉物质生产基本有机合成产品	190
第二节 醋酸	71	I、从含糖或淀粉物质制造酒精	190
第三节 醋酸的生产方法	73	II、从含糖或淀粉物质生产丙酮和丁醇	194
第四节 乙醛氧化生产醋酸	73	第二节 从含纤维物质生产基本有机合成产品	197
第五节 乙醛氧化生产醋酸的工艺计算	80	I、木材水解制造酒精	198
第六节 乙醛氧化同时生产醋酸及醋酐	85	II、从含纤维原料水解制糠醛	199
第七节 己二酸	89	III、从木材干馏产物中提取基本有机合成产品	201
第八节 环己醇氧化合成己二酸	90		
第九节 环己烷氧化合成己二酸	92		
第十节 高级羧酸	94		
第十一节 醋酐	97		
第十二节 醋酸脱水生产醋酐	99		
第十三节 顺丁烯二酸酐	102		
第十四节 磷苯二甲酸酐	106		
<b>第十五章 酯</b> .....	110		
第一节 醋酸乙酯	110		
第二节 酯化法生产醋酸乙酯	112		

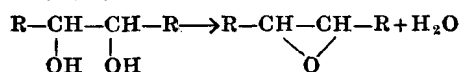
## 目次

<b>第十一章 烯炔氧化物</b> .....	2	第三节 乙醛的成酯缩合制取醋酸乙酯	114
第一节 氧化乙烯	2	第四节 磷苯二甲酸二辛酯	116
第二节 用碱处理氯乙醇生产氧化乙烯	3	第五节 丙烯酸甲酯	118
第三节 乙烯直接催化氧化生产氧化乙烯	7	第六节 甲基丙烯酸甲酯	120
第四节 氧化乙烯生产方法的比较	12	第七节 从丙酮经2-甲基-2-羟基丙腈	
第五节 氧化丙烯	13	制取甲基丙烯酸甲酯	122
<b>第十二章 多元醇</b> .....	15	第八节 醋酸乙烯	125
第一节 乙二醇	15	<b>第十六章 醚</b> .....	132
第二节 氧化乙烯水合生产乙二醇	17	第一节 乙醚	132
第三节 丙三醇	21	第二节 乙二醇的醚类	135
第四节 丙三醇的合成方法	22	第三节 二氯二乙醚及二氯二乙氧基	
第五节 从氯和丙烯出发生产丙三醇	24	甲烷	138
第六节 季戊四醇	25	第四节 乙烯基醚	140
<b>第十三章 醛和酮</b> .....	28	<b>第十七章 含氮及含硫化合物</b> .....	146
第一节 甲醛	28	第一节 氢氰酸	146
第二节 甲醇生产甲醛	31	第二节 由甲烷和氨的直接催化氧化制	
第三节 福马林生产过程的物料计算	34	取氢氰酸	148
第四节 乙醛	36	第三节 丙烯腈	153
第五节 乙醛的生产方法	39	第四节 由乙炔与氢氰酸直接合成丙	
第六节 乙炔水合生产乙醛	40	烯腈	155
第七节 丙酮	47	第五节 由羟基丙腈制取丙烯腈	161
第八节 丙酮的生产方法	50	第六节 己内酰胺	163
第九节 从异丙苯合成苯酚和丙酮	52	第七节 从苯酚制取己内酰胺	165
第十节 烯酮	62	第八节 乙醇胺	179
<b>第十四章 有机酸及酸酐</b> .....	67	第九节 二硫化碳	181
第一节 甲酸	67	<b>第十八章 有机硅化合物</b> .....	184
第二节 醋酸	71	第一节 有机硅化合物	184
第三节 醋酸的生产方法	73	第二节 有机氯硅烷	186
第四节 乙醛氧化生产醋酸	73	<b>第十九章 从农林副产品生产基本</b>	
第五节 乙醛氧化生产醋酸的工艺计算	80	有机合成产品	190
第六节 乙醛氧化同时生产醋酸及醋酐	85	第一节 从含糖或含淀粉物质生产基本	
第七节 己二酸	89	有机合成产品	190
第八节 环己醇氧化合成己二酸	90	I、从含糖或淀粉物质制造酒精	190
第九节 环己烷氧化合成己二酸	92	II、从含糖或淀粉物质生产丙酮和	
第十节 高级羧酸	94	丁醇	194
第十一节 醋酐	97	第二节 从含纤维物质生产基本有机	
第十二节 醋酸脱水生产醋酐	99	合成产品	197
第十三节 顺丁烯二酸酐	102	I、木材水解制造酒精	198
第十四节 磷苯二甲酸酐	106	II、从含纤维原料水解制糠醛	199
<b>第十五章 酯</b> .....	110	III、从木材干馏产物中提取基本有	
第一节 醋酸乙酯	110	机合成产品	201
第二节 酯化法生产醋酸乙酯	112		



# 第十一章 烯烴氧化物

烯烴的氧化物是二元醇的酐的形式，它是由分子內部脫水后而得到的：



它与分子間脫水后所得到的醚不同。

烯烴的氧化物可能是 $\alpha$ -氧化物，也就是具有将两个相邻的碳原子连接起来而生成三节环的氧桥的化合物。也可能有 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -氧化物，其中氧分別閉合四节环、五节环和六节环。但是，这些类型的氧化物与 $\alpha$ -氧化物不同，它們的稳定性很大，因此反应能力就比較小。正因为 $\alpha$ -氧化物的反应能力很高，同时 $\alpha$ -氧化物从烯烴出发也容易制取，因而引起了工业上对它的注意。其中以最简单的氧化乙烯的意义最大。近年来氧化丙烯也越来越多地得到了应用。以后我們將着重研究氧化乙烯（环氧乙烷）的制取方法、应用范围及其性質，而关于氧化丙烯的問題只是简单的談談。至于其它高級烯烴的氧化物，則由于这类化合物中最简单的代表物所談的一切問題，在很大程度上也对它們是适用的，所以从略了。

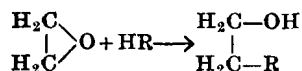
## 第一节 氧化乙烯

氧化乙烯  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ ，也叫环氧乙烷，是 $\alpha$ -氧化物中最简单而且最重要的代表。它是非

常容易沸騰的具有醚的刺激味道的液体，有毒性，特别是对許多昆虫毒性更大，因此也可用来作杀虫剂。沸点为 $+10.7^\circ\text{C}$ ，可与水、酒精、乙醚以任何比例相混合，能溶解于有机液体中。氧化乙烯易燃，与空气混合后非常容易爆炸，爆炸的浓度极限为 $3\sim 80\%$ 。

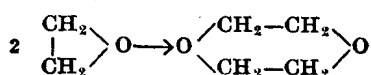
氧化乙烯的化学性質是由三节环  $\begin{array}{c} > \text{C}-\text{C} < \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$  的不稳定性所决定的，在各种試剂的作用下

它很容易被打开成为不飽和的两价的基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 。这样，氧化乙烯非常容易起各种加成反应。这些反应可以用下面的一般性化学反应方程式表示：



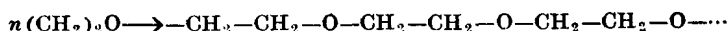
式中R可以是OH、R'O、H、卤素和酸（无机酸和有机酸）的阴离子、R/NH、R'R/N、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$ （及其衍生物）、SH、R'S等。

在这些反应中，首先應該提及的是聚合反应，聚合可以按两个方向进行。例如在 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 时将氧化乙烯蒸气通过酸性硫酸鈉、硫酸鋁等，則发生二聚合，生成环状产物——二氧六环。它是一种很好的溶剂。



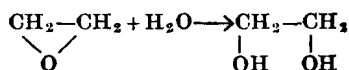
在有催化剂（金属的氯化物、碱）存在的情况下，氧化乙烯容易聚合（有时是自动地聚

合), 而生成链型聚合物, 这是白色的固体产品:

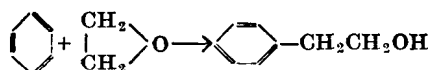


这种产品没有工业价值。但应该注意到聚合进行时有热量放出, 有时甚至有爆炸发生, 在使用氧化乙烯时要考虑这一点。

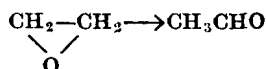
氧化乙烯与水作用很慢, 生成乙二醇:



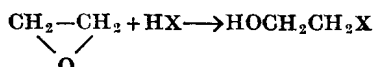
氧化乙烯与苯作用可生成苯乙醇:



将氧化乙烯的蒸气通过氧化铝或其他催化剂上时, 可异构化为乙醛:



氧化乙烯非常容易与卤化氢化合, 生成卤代醇。



当然, 上述反应还不是氧化乙烯所能够参加的全部变化, 但从这些反应可以充分看出, 氧化乙烯对于各种合成的重大意义了。在图11-1中, 归纳了以氧化乙烯为基础的主要合成路线。

氧化乙烯最主要的是用来生产乙二醇。

大量的氧化乙烯用来生产羟基丙腈。羟基丙腈是生产丙烯腈的原料, 丙烯腈大量的用来生产丁腈橡胶和合成纤维。

从氧化乙烯还可以制造乙醇胺, 它用来除去气体中的酸性杂质 ( $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$ )。氧化乙烯还可制造在纤维工业中用作洗涤剂 and 增润剂的 OII 制剂, 制造生产爆炸性物质的材料——二乙二醇, 从氧化乙烯还可以制造溶剂、增塑剂、塑料、合成树脂、照相胶卷及包装用纸等等。

由于氧化乙烯用途很广, 所以它的产量很大, 而且在年年增长中。目前生产氧化乙烯主要是两种方法:

1. 用碱处理氯乙醇;
2. 乙烯直接氧化。

这两种方法在工业上都得到应用。但从发展上来看, 后一种方法虽然工业生产比较晚, 但其发展速度要快得多。当研究了这两种生产方法之后, 我们就会很清楚地了解到为什么第二种方法发展得较快了。

## 第二节 用碱处理氯乙醇生产氧化乙烯

### 工艺原理

用碱处理氯乙醇生产氧化乙烯, 包括两个反应阶段, 第一个反应阶段是乙烯与次氯酸的加成生成氯乙醇, 然后, 将生成的氯乙醇不必经过浓缩和精制, 就直接进行第二个反应阶段: 氯乙醇的皂化。关于第一阶段的反应, 在第九章氯乙醇的生产中已经讨论过了。

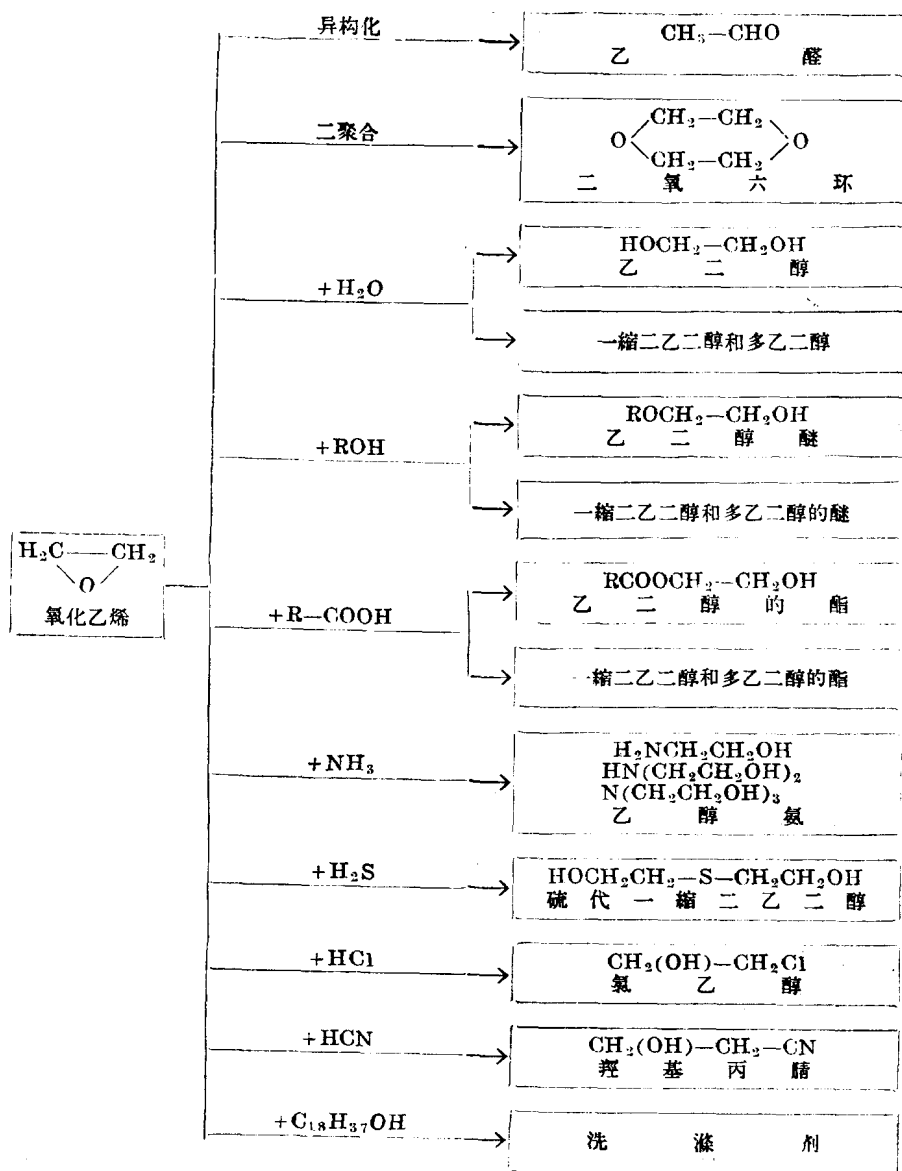
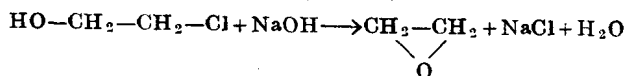


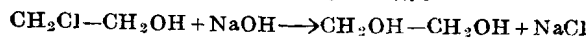
图 11-1 以氧化乙烯为基础的合成

氯乙醇与碱[NaOH(或Ca(OH)<sub>2</sub>]作用的反应为:



在氯乙醇与碱作用时,除了生成氧化乙烯的基本反应而外,还有生成乙醛的过程。生成乙醛的数量与碱的性质有关,通常,使用NaOH和Ca(OH)<sub>2</sub>的时候,乙醛的数量不超过1%。用氢氧化镁时则生成由数量几乎相等的氧化乙烯和乙醛所组成的混合物。

另一个可能的副反应是稀碱将氯乙醇皂化成乙二醇:



反应组分的浓度愈低,生成的乙二醇愈多,氧化乙烯的产率也就愈少。经常向用碱处理氯乙醇的塔(填充塔或板式塔)中,从下部通入蒸汽,将4~6%的氯乙醇溶液加热到氯



乙醇-水共沸混合物的沸点。因此，氯乙醇在蒸汽中的含量超过 41%，与喷淋的碱相作用的不是稀氯乙醇，而是浓氯乙醇了。所用的碱的浓度也应该相当高（40%的苛性钠溶液或 30%的石灰乳）。这样，反应实际上是在浓氯乙醇和碱之间进行；可使乙二醇生成的数量最少。

所用碱的性质及浓度、氯乙醇与碱混合的顺序、过程的温度以及氯乙醇溶液的浓度均对氯乙醇分解的结果有影响。

制取氧化乙烯必须用强碱（碱金属或碱土金属的氢氧化物）作用于氯乙醇。使用弱碱能发生水解，生成乙二醇。不能使用  $Mg(OH)_2$ ，因为它会引起生成大量的乙醛。

碱应该有足够的浓度。通常都是使用 30~40% 的 NaOH 溶液或含  $Ca(OH)_2$  15~30% 的石灰乳。

氯乙醇与碱混合的顺序是很重要的。如果将碱倒在氯乙醇溶液中，那么氧化乙烯的产率便达 96~97%。如混合顺序相反，则氧化乙烯的产率降低到 15~20%。这是因为氧化乙烯在生成的那一瞬间是非常活泼的，容易水合成为乙二醇，而碱性介质又能促进这一反应。因此将氯乙醇倒入碱内时，碱永远是过量的，结果是生成的氧化乙烯转变为乙二醇。

尽快的将生成的氧化乙烯由反应区中取出可以阻止乙二醇的生成。使反应在高温下进行，并用水蒸汽吹入反应混合物中便可以保证这一点。只是从这一观点出发，温度对过程来说才是重要的。一般来讲，氯乙醇与碱互相作用的反应进行的很顺利、很快，完全不必加热。

进行反应可以用浓的（40%）氯乙醇水溶液，也可以用稀的（7~8%）。溶液越稀，生成的乙二醇越多，后者会随废料一起损失掉。但是损失量毕竟是很小的，因而从经济的合理性方面来考虑可不使用浓氯乙醇。此时，节省的蒸汽可以弥补氧化乙烯的损失。

### 工艺流程

由氯乙醇制造氧化乙烯的工艺过程由四个阶段所组成：

1. 乙烯的次氯酸加成；
2. 氯乙醇的皂化；
3. 氧化乙烯的精馏；
4. 生成的副产物二氯乙烷的净制和精馏。

图 11-2 中着重介绍了连续进行的氯乙醇的皂化和氧化乙烯精馏的工艺流程。

在衬有耐酸板的钢制反应设备（3）中进行乙烯的次氯酸加成，生成氯乙醇。塔中安装有两根上下相通的支管。气态氯经过扩散器通至下支管，把由上面来的水喷成雾状，而乙烯从下部通至反应塔的主要部分。由于设备上有这样的装置，反应液体循环和搅拌的都很剧烈；氯的水解及次氯酸和乙烯相作用的条件得到改善，因而降低了生成二氯乙烷的可能性。

为了提高氯乙醇的产率，向塔（3）中通入比所需数量过量很多的乙烯。由塔中出来的过量的乙烯经净制后又回至生产循环系统。除乙烯外，在塔中出来的气体中还含有二氯乙烷蒸气、氯化氢、后者在填充洗涤塔（1）中用冷的碱溶液中和。在这种情况下，同时冷凝出大部分二氯乙烷蒸气，它与废碱一道由洗涤塔出来至分离器（2）。液体分层以后，二氯乙烷（下层）送去净制，废碱则放至下水道中。为了防止惰性气体在循环的气体中积聚，

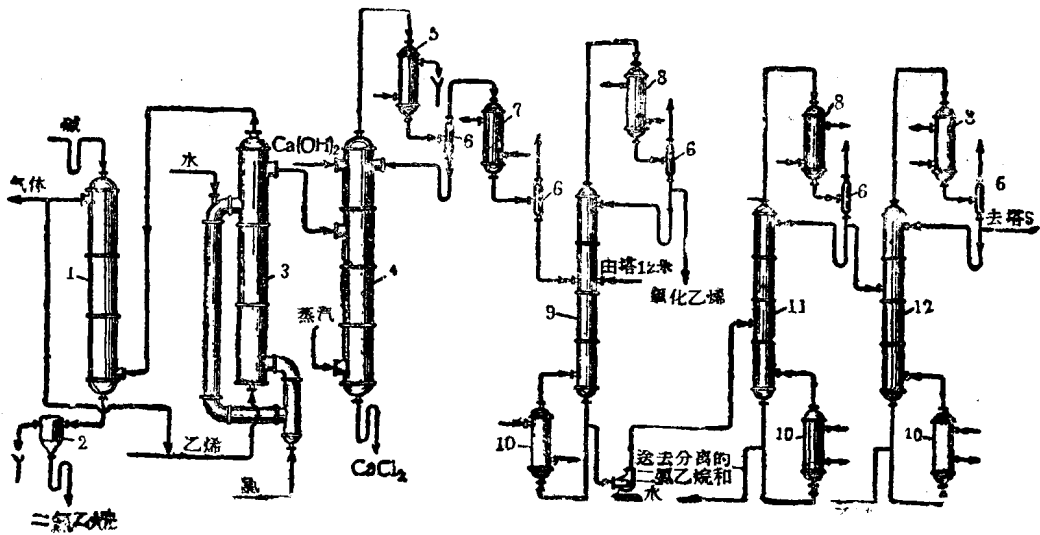


图 11-2 通过氯乙醇生产氧化乙烯的流程

1—洗涤塔；2—分离器；3，4—反应塔；5—分凝器；6—气液分离器；7，8—冷凝器；9，11，12—精馏塔；10—蒸发器

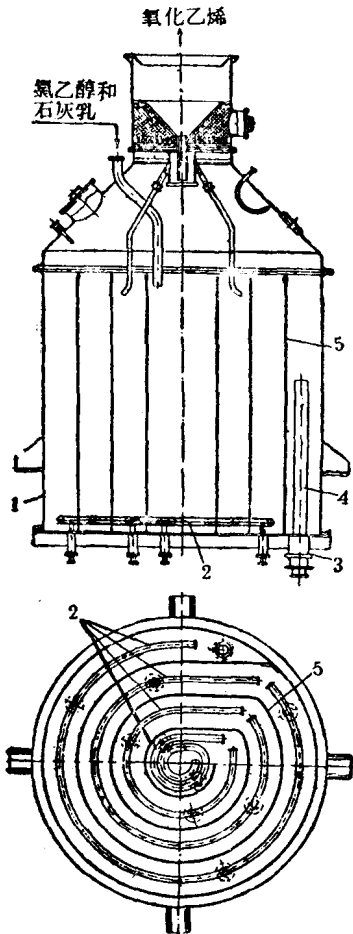


图 11-3 制取氧化乙烯的反应设备(皂化器)

1—设备外壳；2—蒸汽管(鼓泡器)；3—垫盖；4—溢流管；5—螺旋隔板

不断地将一部分气体引出，在活性炭吸附器（在流程中未示出）中除掉剩下的二氯乙烷蒸气，而后作为燃料应用。

塔(3)中生成的氯乙醇溶液(4~6%的)进入反应塔(4)，在此于100°C下用从塔顶淋下的碱(30%的石灰乳)进行处理。反应物用通入塔下部的直接蒸汽加热。氯乙醇皂化的结果，得到的氧化乙烯与副产物(二氯乙烷、乙醛)的蒸气经过分凝器(5)进入用水或盐水冷却的塔(7)。在有50块塔板的精馏塔中将凝液分开。该塔的蒸出物是氧化乙烯，它在冷凝器(8)中液化后送去进一步利用。

塔(9)的釜底液体含有水、乙醛、二氯乙烷和剩余的氧化乙烯。在填充蒸馏塔(11)中从液体中蒸出乙醛和氧化乙烯，而后将这些东西在塔(12)中分离。氧化乙烯与进入塔(9)的凝液加到一起，而乙醛则去精制。塔(11)的釜底液体(二氯乙烷+水)则送去分离。

除塔式设备(图11-2)外，氯乙醇水解(皂化)，还可以有效的采用图11-3所示的皂化器。皂化器是个立式钢制圆筒，其中装有钢制螺旋隔板(5)，高度约为

2.5 米。氯乙醇与石灰乳的混合物进入设备的中心，沿螺旋流动。液体层高由溢流管（4）的高来决定。反应物用通至安装在设备底部的四个鼓泡器（2）的直接蒸汽来加热。生成的氧化乙烯和水蒸气及副产物经过设备颈部，通过磁环填料（液滴捕集装置）出来。在设备外部冷凝的液体（水、二氯乙烷）经过设备颈部的漏斗状部分中的水封进入皂化器。

这种型式的皂化器的优点是氯乙醇皂化得比较完全。

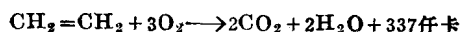
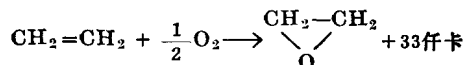
用氯乙醇法制氧化乙烯时，乙烯的总转化率为95%；氯乙醇的产率为理论量的80%（按乙烯计算）。每制得1吨氧化乙烯，约得200公斤二氯乙烷。

### 第三节 乙烯直接催化氧化生产氧化乙烯

#### 工艺原理

乙烯的直接氧化是制取氧化乙烯最简单而且最有意义的方法。但是，进行这个过程有很大的困难，只是在最近几年内这个过程才开始发展。

主要困难是乙烯容易按着两个平行的方向进行氧化：



为了使反应向生成氧化乙烯的方向进行，必须使用选择性的催化剂。此外，还必须考虑到能决定目的产物的最大产率和催化剂的最大活性的一系列因素的影响。属于这些因素的有乙烯在气体混合物中的浓度、过程的温度、压力、接触时间以及原料的纯度。反应器的结构以及从反应气体中收集氧化乙烯的方法等问题也有重要意义。

唯一适合于乙烯氧化的并在各处使用的催化剂是载于某些载体上的银。最常用的载体有氧化铝、氧化钨、氧化镁和氧化铝的混合物等。乙烯氧化过程中值得注意的特点是：除了金属银而外，任何其它物质均不起催化作用。这是由于银具有特殊的表面的化学特性所致。这个特性表现为对氢的吸附倾向小，而对氧的吸附倾向大。同时银的特性还在于：吸附氧的时候在银的表面上发生过氧化物团。过氧化物团存在的时间不长，但是为了进行化学反应，这段时间已经是足够了。其它具有吸附能力的物质或是生成稳固的氧化物形式，或是连生成过氧化性质的表面化合物也有很大困难（如金）。

在表面的过氧化物的影响下，乙烯会氧化变成过氧化物。但是并不是银的全部表面都被过氧化物所复盖。大部分表面是被比较稳固的氧化物形式（直到氧化银为止）所复盖的。在这一部分表面上发生的是一般氧化催化剂的典型过程，即乙烯深度氧化成为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的过程。甚至在最适宜的条件下，我们所不希望的这个副反应发生的程度也很大，有30~40%的乙烯被烧掉。因此，甚至银也不是选择性很高的催化剂。

在催化剂表面出现的过氧化物团以及这些过氧化物团的浓度都取决于温度。在比较低的温度下，过氧化物团就出现；随着温度的升高，其浓度下降而趋于零。在活性的银催化剂上进行乙烯的氧化时，在相当低的温度下——略高于 $100^\circ\text{C}$ ，即开始出现氧化乙烯。非常有意思的是在这样的条件下氧化是完全有选择地进行的，即只生成氧化乙烯。在反应产品中完全没有二氧化碳。但是，过程速度非常小，这一温度范围没有实际意义。

升高温度时，生成氧化乙烯的速度增加，但同时乙烯完全燃烧成为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的过程

也要发生和增长。最适宜的温度是220~280°C。超过300°C时，银便和普通的氧化催化剂一样，几乎不生成氧化乙烯。

由于过程最适宜的温度比较低，要保持所需温度就非常困难。正如上面所谈到的，有不少于30~40%的乙烯发生深度氧化。而此时所放出的热却占总热量的75~80%（或更多），因为深度氧化的热效应大约比生成氧化物的反应热效应多九倍。显然，必须很有效的将热量引出。否则过热就不可避免，这样就会导致氧化乙烯产率下降，而放出的热量会更进一步的增加，以致过程整个被破坏。

因此，在流动床的催化设备中进行乙烯氧化的建议有很大意义，还提出了这个过程所用的催化剂。例如，在粉碎的银中加入能阻止其结块与球化的添加物（石墨）或载在载体上的银再加入助催化剂（载体是 $Al_2O_3$ ，助化剂是 $BaO_2$ 、 $ZnO$ 以及 $CuO$ ）。

在反应的混合物中，乙烯与空气（或氧）的比例是很重要的。大家知道，乙烯与空气在3%到29%的浓度范围内形成爆炸混合物，而与氧气在从2.9%到79.9%这一浓度范围内形成爆炸混合物。

因此，在很多情况下，力求在爆炸极限以外的浓度下进行工作。最常采用的乙烯浓度是3%以下。由于所用的乙烯的浓度低，故产品中氧化乙烯的含量不高，收集它有困难。而当乙烯浓度高时，转化率便比较低。因此，现在正在研究采用在乙烯的爆炸极限内的浓度下来进行反应。研究中发现，当温度高于280°C，空间速度高于7200升/升催化剂·小时，反应混合物便爆炸。因此研究工作是在200~270°C这一温度范围以及空间速度为1200~3600升/升催化剂·小时的情况下进行的。

按反应掉的乙烯计算的氧化乙烯产率、乙烯的转化率以及催化剂的生产能力与乙烯和氧的比例、温度以及空间速度的基本关系列于图11-4、11-5及11-6中；

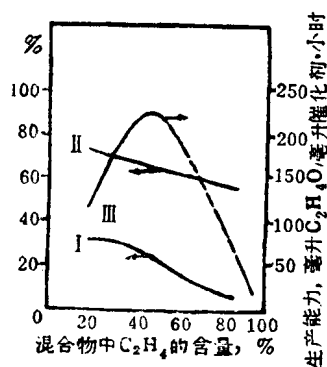


图 11-4 混合物中 $C_2H_4$ 和 $O_2$ 的含量对于转化率(I),氧化乙烯的产率(II)以及催化剂的生产能力(III)的关系(200°C,空间速度是3600升/升催化剂·小时)

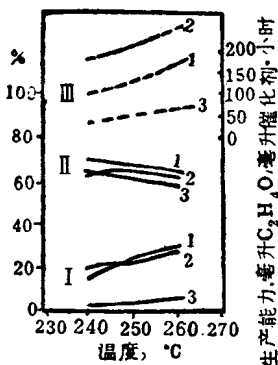


图 11-5 当空间速度为3600升/升催化剂·小时时，温度对于转化率(I),氧化乙烯的产率(II)以及催化剂的生产能力(III)的关系

比例: 1— $C_2H_4:O_2=3:7$   
2— $C_2H_4:O_2=5:5$   
3— $C_2H_4:O_2=9:1$

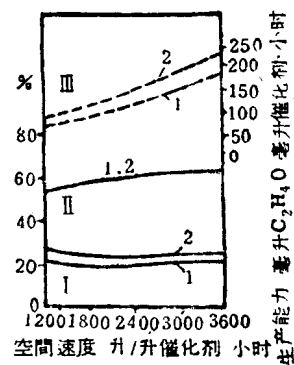


图 11-6 当 $C_2H_4:O_2=5:5$ 时，空间速度对于转化率(I),氧化乙烯的产率(II)以及催化剂的生产能力(III)的关系  
1—240°C时; 2—260°C时

由这些图上可以看出，随着混合物中氧含量的增加，氧化乙烯的产率略有升高；当氧的含量在60~70%以下时，转化率随氧含量的增加而显著升高，以后则几乎保持不变。当氧的含量在50%以下时，设备的生产能力是随氧含量的增加而迅速上升的，以后则是迅速下降。

升高温度及增大空间速度对过程指标是有利的。只有转化率略随空间速度的增大而下降，氧化乙烯的产率随温度上升而略有减少。

必须特别指出，在最适宜的条件下，特别是当乙烯浓度为40~50%时，产品中氧化乙烯的含量达18~25%。

也进行过在爆炸极限内，用空气来将乙烯氧化以制取氧化乙烯的试验。在275°C时所进行的这些试验的结果列于表11-1中。

表 11-1 在爆炸极限内用空气进行乙烯氧化的结果

过 程 的 指 标	空气/乙烯=12/1		空气/乙烯=14/1	
	空间速度, 升/升催化剂·小时			
	1800	3600	1800	3600
转化率, %	49.2	45.4	54.8	50.8
按反应的乙烯计算的产率, %	55.3	56.5	61.6	64.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 在反应产品中的浓度, %(体积)	4.15	3.77	3.89	3.57
催化剂的生产能力 (毫升C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O/毫升催化剂·时)	33.9	62.3	35.3	64.8

分析图11-4, 11-5, 11-6和表11-1的数据就很容易得出结论：用氧来进行乙烯的氧化反应可使催化剂的生产能力几乎达到用空气时的四倍，而产品中氧化乙烯的浓度可能增加五倍。因此，虽然使用氧气时有爆炸的危险，但是它却是很吸引人的。

在继续讨论别的因素对乙烯氧化过程的影响时，应该指出，当乙烯的浓度不高时，接触时间对过程结果的影响在原则上也和应用乙烯-氧的混合物时是一样的。接触时间通常为1.5~4秒。

压力对于氧化乙烯的生成没有很大影响，因此过程是在常压下进行的，但若欲在压力下用水吸收以分离出生成的氧化乙烯时，则反应也应在相应的压力约5~25大气压下进行。

原料的纯度，特别是乙烯的纯度有重大的意义。乙烯中不应该含有能使催化剂中毒的物质，例如：硫化物、砷化物以及卤素化合物。乙炔的存在特别有害，因为它能促进催化剂的渗碳作用和与银生成有爆炸危险的乙炔银，因此必须仔细地将其加以净制。空气（或氧气）也应该加以净制，以除去能毒化催化剂的杂质。在乙烯中不希望存在大量的其他烃类与高级不饱和烃，因为它们易于氧化成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O，因而放出大量的热量，增加排出热量的困难。烷烃的存在会降低乙烯氧化的选择性。因此，用来氧化的乙烯的纯度应该达到96~98%。有时为了抑制乙烯的深度氧化，也向原料乙烯-空气混合物中加入二氯乙烷、四乙基铅或其他可作为氧的受体的化合物的蒸气。

在反应器的结构上，应该特别注意反应热的顺利而均匀的导出，以保证维持反应在反应区的各个部分都在最适宜的温度范围内进行。反应器的材料应该是耐腐蚀的，如用镍铬奥司丁体钢或在管中镀银。因为铁锈的存在会对生成甲醛、甲酸和乙烯完全燃烧成CO<sub>2</sub>及

$H_2O$ 起催化作用。

### 工艺流程

工业上用乙烯氧化法来生产氧化乙烯的规模是很大的。但是目前来说主要都是用空气，而且乙烯的浓度也不高。

前面已经指出，乙烯氧化过程在工艺组织上的困难是：保证有效地引出热量和从反应气体中分出所制得的氧化乙烯。为了前一个目的，采用了传热条件很好的特殊构造的固定床反应器或流动床反应器。

在固定床反应器中，采用由大量的小口径管子（25~75毫米）所构成的接触设备可以保证热量的引出。管内装催化剂，在管间则循环载热体（例如油），以使催化反应的温度保持恒定。油又在另外的冷凝器中用水来冷却。用空气将乙烯进行高度稀释对于很好地排出热量是有利的。在这个意义上，用浓的混合物进行操作是有很大困难的。

按照所得氧化乙烯用途的不同，将氧化乙烯从反应气体内加以吸收的方法也是不同的。若生产目的是乙二醇，则用1%的硫酸溶液加以吸收很方便。在这种情况下，吸收的同时氧化乙烯进行水合，而生成了乙二醇。当乙二醇的浓度达到20%时，则将溶液加以中和并在真空蒸发器中加以浓缩。不应该用浓度大于1%的硫酸溶液来吸收氧化乙烯，因为此时会生成相当多的聚乙二醇。

近来，提出不用硫酸而采用草酸。这样，当溶液用石灰乳处理时，草酸很容易以草酸钙的形式再生。

若必须制得游离的氧化乙烯，则可在加压下用水吸收的方法或用吸附法来将它从反应气体中分离出来。应该指出，活性炭虽也在工业上应用，但是它并不是合适的吸附剂。因为氧化乙烯会在炭的表面上进行聚合，其损失可达50%。因此正在进行选择其它吸附剂（例如硅胶）的研究。工业上主要是应用加压下水吸收的方法，虽然这种方法消耗能量，但能很充分地将氧化乙烯从稀释的气体混合物中分离出来。用上述方法生产氧化乙烯的工艺流程相当简单，图11-7中列出了这个流程。

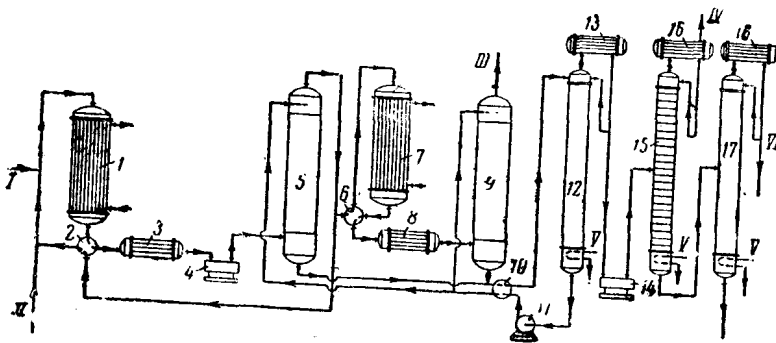


图 11-7 固定床乙烯直接氧化生产氧化乙烯工艺流程

- 1—接触器；2, 6, 10—热交换器；3, 8—水冷凝器；4—循环气体泵；5—主洗涤塔；  
7—废气接触器；9—第二阶段洗涤塔；11—泵；12—蒸出塔；13—部分冷凝器；  
14—氧化乙烯泵；15—粗氧化乙烯精馏塔；16, 18—冷凝器；17—精馏塔。  
管线：I—乙烯；II—空气；III—放空；IV— $CO_2$ ；V—蒸汽；VI—氧化乙烯

压缩的空气、乙烯和循环气体混合，并进入用二苯混合物冷却的接触器（1）。从接



触器出来的气体首先经过靠循环气体冷却的热交换器(2),然后经水冷却器(3),再用泵(4)送至主洗涤塔(5)以收集氧化乙烯。在这里用水在压力下从接触气体中抽出氧化乙烯,水的压力等于接触器中的压力。

从主洗涤塔(5)出来的气体含有未反应的乙烯,再返回到接触器(1)重复利用。为了避免氮和二氧化碳在循环气体中聚积,将此气体部分放空。被放空的气体中还含有相当多的乙烯,进入热交换器(6)靠热气体加热后进入第二个接触器(7),在其中进行乙烯的完全氧化。接触器(7)的接触气体经过热交换器(6)和水冷却器(8)到第二阶段洗涤塔(9)中从其中抽出氧化乙烯。

气体经抽出氧化乙烯之后,排入大气中。稀的氧化乙烯水溶液经热交换器(10)到蒸出塔(12)。溶液在进入蒸出塔之前进行减压。

在蒸出塔获得的含有大量水蒸汽的馏份,为了将它提浓在冷凝器(13)中进行部分冷凝。凝液作为回流返回蒸出塔(12),而氧化乙烯用泵(14)压缩后送至精馏塔(15),在这里氧化乙烯与二氧化碳完全分离。在塔(12)中分出了氧化乙烯的水用泵(11)经热交换器(10)去喷淋洗涤塔(5)和(9)。氧化乙烯(从水中析出的)最后送到安有冷凝器(18)的精馏塔(17)。获得的氧化乙烯的纯度达99.5%以上。

氧化乙烯是不能从水溶液中完全析出的,有部分的氧化乙烯转变为乙二醇。

虽然氧化乙烯实际上没有腐蚀性,可是由于压力,较高的温度以及氧和二氧化碳的存在综合在一起,在分离氧化乙烯阶段就要求使用不锈钢。

按照这个方法生产的氧化乙烯产率约达理论值的60%,而选择性约在60~70%的范围内。循环气体的组成为: $C_2H_4$ —3~5%(体积), $O_2$ —5~7%(体积), $CO_2$ —8~10%(体积),其余为氮。

近来,在研究于沸腾床中使乙烯催化氧化制环氧乙烷的过程。由于在催化剂沸腾床中传热系数很高(比固定床催化剂的设备中高很多),氧化时,热交换表面需要的较少,因而,反应设备的尺寸也就比较小。

在反应设备下部有用高沸点载热体冷却的管子,载热体于管间循环。在管子的上方有冷却装置,再上方有用多孔氧化铝制成的过滤设备。由于管中所充满的催化剂的水平高于管的高度(在管栅板上造成催化剂层),因而流态化的催化剂沿反应管可达到均匀分布。用专门的仪器来自动调节,使乙烯均匀的通入各个管中。

对此过程已研究出强度很好的催化剂,在长时间内它不必再生或活化,而且磨损的也不显著。

图11-8列举了于沸腾床催化剂中乙烯氧化的流程。过程是在压力下分两阶段进行。将乙烯与空气混合物压至接触反应器(1),在此有50%的乙烯变为氧化乙烯。从冷却器(2)中冷却的反应产物中,于吸收塔(3)用水吸收氧化乙烯;而一部分未反应的气体又回到反应器(1)。其余的气体进到第二段反应器(5)。乙烯在第二段氧化中的转化率为70%。在吸收塔(7)从第二段氧化的接触气体中,将氧化乙烯吸收出来。从吸收塔(3)和(7)出来的氧化乙烯水溶液经过换热器(8)进入蒸出塔(9)。由该塔蒸出的蒸汽气体混合物经过分凝器(10)到精馏塔(11)去分离。从氧化乙烯中最后除掉 $CO_2$ ,是在塔(14)中进行的。

按此法所得的产物是99.5%的氧化乙烯。

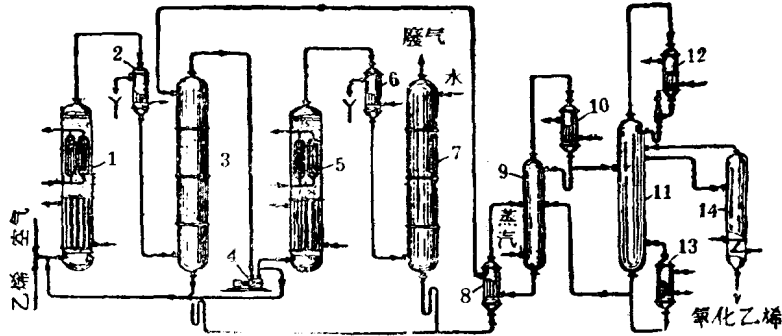


图 11—8 干沸騰床中乙烯直接氧化生产氧化乙烯流程

1—第一段的接触反应器；2，6—冷却器；3—第一段的吸收塔；4—压缩机；  
5—第二段的接触反应器；7—第二段的吸收塔；8—换热器；9—蒸发器；  
10，12—分凝器；11—精馏塔；13—蒸发器；14—分离塔

#### 第四节 氧化乙烯生产方法的比較

目前，生产氧化乙烯的氯乙醇法和直接氧化法在工业中均得到应用。从总的趋势看来，直接氧化法发展较为迅速，而氯乙醇法却仍然没有失去它的意义。因此，有必要来对它们的优缺点加以评比。

表11—2列举了这两种方法的技术经济指标：

表 11—2 氯乙醇法和直接氧化法生产氧化乙烯的技术经济指标

指标名称	生产方法		指标名称	生产方法	
	氯乙醇法	直接氧化法		氯乙醇法	直接氧化法
原料			蒸汽，吨	13	8
乙烯，吨	0.9	1.3 <sup>①</sup>	水，米 <sup>3</sup>	300	700
氯，吨	2.1	—	废料		
生石灰，吨	2.0	—	二氯乙烷，吨	0.2	—
能量消耗			二氯乙醚，公斤	30	—
电能，千瓦-小时	400	2800	乙醛，公斤	5	—

从表中所列的技术经济指标以及对于生产流程的讨论，我们可以对这两种生产氧化乙烯的方法进行比较。

氯乙醇方法的优点是：

1. 可以利用稀的乙烯，不必预先净制；
2. 工艺流程和设备简单；
3. 转化率高，乙烯消耗定额低；
4. 可以由C<sub>2</sub>和C<sub>3</sub>的烃类混合物同时制得氧化乙烯和氧化丙烯。

但氯乙醇法也有严重的缺点：

1. 消耗大量氯和石灰；
2. 得到大量的废料——氯化钙溶液；随着氯化钙溶液的排出，同时还要以乙二醇

① 对乙烯循环的流程来说，消耗系数为0.92~1.16公斤。

的形式損失相当数量的氧化乙烯。此外，这些废料的利用还没有很好的解决，放到下水中又是不允許的。因而对企业生产造成了相当大的困难；

3. 在生产氯乙醇阶段中，設備腐蝕得很厉害。

乙烯直接氧化法有两个非常重要的优点：

1. 只利用一种原料——乙烯，由乙烯經過一步即可得到氧化乙烯；

2. 沒有任何废料和副产品，这就不需要采用专门的操作来将主要产品加以淨制以及把副产品分离成为商品。

虽然这些优点是极其宝贵的，但是这个方法也有一定的缺点。

1. 乙烯的消耗定額高；

2. 必須使用相当純而且浓度很高的乙烯；

3. 由于反应混合物中乙烯浓度低，因此經營費用很高（主要是在大量气体輸送、压縮和冷却上消耗能量）；

4. 过程的进行与調节复杂，生产有爆炸危險。

根据以上所述，我們可以得出結論：这两种方法都可以而且應該得到应用。例如，在使用稀釋的乙烯和乙烯与丙烯的混合物时就应该用氯乙醇法。但是，当其它条件相等时，直接氧化法就比較便宜。尤其是在能提高混合物中乙烯的浓度，因而在反应混合物中能得到很高浓度的氧化乙烯时，就更便宜。應該考虑到，直接氧化法不論在提高催化剂的效率方面（其活性和选择性）或在工艺方面（流动床反应器的应用）都还在繼續改进中。因此能保証进一步提高經濟指标而使得这个方法更有前途。但不能指望氯乙醇法再有很大的改进。

所有这些都說明直接氧化法應該得到迅速的发展。

## 第五节 氧化丙烯

氧化丙烯  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ ，亦称环氧丙烷，在常温下是无色液体，有乙醚臭味；沸点



33.9°C，凝固点 -104.4°C。易燃；与空气能形成具有爆炸危險的混合物（爆炸浓度范围 2.1~21.5%）。于 20°C 时在水中的溶解度是 40.5%（重量），水在氧化丙烯中的溶解度是 12.8%（重量）。

氧化丙烯与某些液体形成共沸混合物，例如：

	沸点°C
99%的氧化丙烯+1%的水 .....	33.8
23%的氧化丙烯+77%的二氯甲烷 .....	40.6
57%的氧化丙烯+43%正戊烷 .....	27.5

氧化丙烯具有很高的热稳定性。只是在温度高于 500°C 时，它才热解成乙烯、乙烷、氢和一氧化碳。不用催化剂而加热到 500°C 时，氧化丙烯不发生任何变化。

原則上，氧化丙烯能进行氧化乙烯所能进行的那些反应，而得到相应的衍生物。它們与氧化乙烯衍生物的区别是多一个甲基。因此，氧化丙烯在許多合成中用以代替氧化乙烯，由氧化丙烯开始可以制得抗冻剂、降低潤滑油固化温度的添加剂、乳化剂和其他表面