

# 丙烯氯化法制甘油

北京市油漆厂编

燃料化学工业出版社



# 丙 烯 氯 化 法 制 甘 油

北京市油漆厂 编

燃 料 化 学 工 业 出 版 社

## 内 容 提 要

本书叙述以丙烯为原料采用氯化法制甘油的生产原理、工艺过程、主要设备、操作控制方法以及生产过程的控制分析等。对甘油的其它生产方法也做了简单介绍。书中还介绍了甘油及其原料的性质、用途、一些国家的甘油标准、甘油的一些数据换算等。

本书可供从事合成甘油生产的工人、技术人员阅读。

## 丙 烯 氯 化 法 制 甘 油

(只限国内发行)

北京市油漆厂 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路 16 号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

\* \* \*

开本  $787 \times 1092^{1/32}$

印张  $7^{5/8}$

字数 166 千字

印数 1—4,200

1974年10月第 1 版

1974年10月第 1 次印刷

\* \* \*

书号 15063·内 605(化-161) 定价 0.62 元

# 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。

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。

# 目 录

|                              |    |
|------------------------------|----|
| <b>第一章 概说</b> .....          | 1  |
| 第一节 甘油的性质 .....              | 1  |
| 一、甘油的主要物理性质 .....            | 1  |
| 二、甘油的主要化学性质 .....            | 8  |
| 第二节 甘油的用途 .....              | 11 |
| 第三节 甘油的生产方法 .....            | 12 |
| 一、以油脂为原料生产甘油的方法 .....        | 13 |
| 二、以糖类为原料生产甘油的方法 .....        | 16 |
| 三、以石油为原料生产甘油的方法 .....        | 16 |
| <b>第二章 合成甘油的原料</b> .....     | 25 |
| 第一节 丙烯 .....                 | 25 |
| 一、丙烯的性质和用途 .....             | 25 |
| 二、丙烯的来源 .....                | 28 |
| 三、丙烯的规格、保管和运输 .....          | 30 |
| 第二节 氯气 .....                 | 31 |
| 一、氯气和液氯的性质和用途 .....          | 31 |
| 二、氯气和液氯的来源 .....             | 34 |
| 三、液氯的规格、保管和运输 .....          | 34 |
| <b>第三章 丙烯氯化合成甘油水溶液</b> ..... | 37 |
| 第一节 氯丙烯的合成 .....             | 37 |
| 一、氯丙烯的性质 .....               | 37 |
| 二、氯丙烯的合成原理和条件 .....          | 41 |
| 三、工艺和主要设备 .....              | 50 |
| 四、操作和控制 .....                | 77 |
| 五、副产的盐酸和滴滴混剂 .....           | 86 |
| 第二节 二氯丙醇的合成 .....            | 88 |

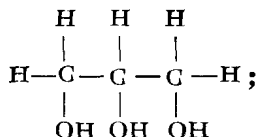
|                              |            |
|------------------------------|------------|
| 一、二氯丙醇的性质 .....              | 88         |
| 二、二氯丙醇的合成原理和条件 .....         | 90         |
| 三、工艺和主要设备 .....              | 97         |
| 四、操作和控制 .....                | 101        |
| 第三节 环氧氯丙烷的合成 .....           | 103        |
| 一、环氧氯丙烷的性质 .....             | 103        |
| 二、环氧氯丙烷合成原理和条件 .....         | 110        |
| 三、工艺和主要设备 .....              | 114        |
| 四、操作和控制 .....                | 120        |
| 第四节 甘油水溶液的合成 .....           | 123        |
| 一、反应原理和条件 .....              | 123        |
| 二、工艺和设备 .....                | 128        |
| 三、操作和控制 .....                | 131        |
| <b>第四章 甘油水溶液的浓缩和精制 .....</b> | <b>133</b> |
| 第一节 甘油水溶液的蒸发 .....           | 133        |
| 一、蒸发的一般原理 .....              | 133        |
| 二、工艺和设备 .....                | 137        |
| 三、操作和控制 .....                | 151        |
| 第二节 粗甘油的蒸馏 .....             | 154        |
| 一、粗甘油蒸馏的原理 .....             | 154        |
| 二、工艺和设备 .....                | 157        |
| 三、蒸馏操作和控制 .....              | 162        |
| 第三节 甘油的精制 .....              | 165        |
| 一、甘油精制的意义 .....              | 165        |
| 二、离子交换的一般原理 .....            | 166        |
| 三、工艺和设备 .....                | 167        |
| 四、操作和控制 .....                | 176        |
| <b>第五章 合成甘油生产分析 .....</b>    | <b>180</b> |
| 第一节 原料的分析 .....              | 180        |
| 一、原料的规格 .....                | 181        |
| 二、液氯含量的测定 .....              | 182        |

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| 三、液体烧碱中氢氧化钠含量的测定 .....          | 184        |
| 四、纯碱中碳酸钠含量的测定 .....             | 184        |
| 五、丙烯的气相色谱分析 .....               | 185        |
| 六、强酸型离子交换树脂交换当量的测定 .....        | 187        |
| 七、强碱型离子交换树脂交换当量的测定 .....        | 189        |
| 八、离子交换树脂水分的测定 .....             | 190        |
| 九、二氧化碳等气体的分析 .....              | 190        |
| <b>第二节 中间产品及生产过程的中间控制 .....</b> | <b>193</b> |
| 一、冷凝法测定露点 .....                 | 193        |
| 二、粗氯化物、氯丙烯和滴滴混剂的气相色谱分析 .....    | 197        |
| 三、次氯酸含量的测定 .....                | 198        |
| 四、盐酸含量的测定 .....                 | 200        |
| 五、二氯丙醇浓度的测定 .....               | 201        |
| 六、环氧氯丙烷含量的测定 .....              | 203        |
| 七、混合碱液中氢氧化钠和碳酸钠的测定 .....        | 204        |
| 八、水解液、粗甘油中甘油含量的分析 .....         | 206        |
| 九、水解液中氯化钠含量的测定 .....            | 208        |
| <b>第三节 成品甘油的规格和分析 .....</b>     | <b>209</b> |
| 一、成品甘油的规格 .....                 | 209        |
| 二、甘油的定性分析 .....                 | 211        |
| 三、甘油的定量分析 .....                 | 212        |
| <b>附 录 .....</b>                | <b>228</b> |
| 一、甘油水溶液的比重与含量换算表 .....          | 228        |
| 二、甘油水溶液的粘度与含量换算表 .....          | 230        |
| 三、甘油水溶液在 20℃ 时的折光率与含量的换算表 ..... | 233        |
| 四、一些国家的甘油标准 .....               | 235        |

# 第一章 概 说

## 第一节 甘油的性质

甘油是一种重要的有机化工产品，是含有三个羟基(—OH)的多元醇，它的化学名称是1,2,3-丙三醇，化学结构式为



分子量为92.09。

纯的甘油是无色、无臭、无毒、粘稠、有甜味的液体，溶于水。它的主要物理常数见表1-1。

### 一、甘油的主要物理性质

1. 比重 纯甘油的比重在25℃测定为1.26205，比水重。它随温度变化而变化，温度增高，比重降低。甘油水溶液的比重，随甘油含量不同而在水的比重1与纯甘油的比重之间变化，因此可以用比重来测定甘油的纯度，所得结果比用化学分析方法得到的更为可靠。所以这个方法被普遍采用。甘油水溶液纯度和比重换算表列于书后附录一。

2. 粘度 纯甘油和甘油水溶液的粘度随温度升高而降低；甘油水溶液的粘度，在同一温度下，随甘油的含量的高低而变化，含量增高粘度也增高。纯甘油和甘油水溶液的粘度与温度对照表列于书后附录二。



表 1-1 甘油的主要物理常数

| 项 目                                            | 数 据                   |
|------------------------------------------------|-----------------------|
| 比重 ( $d_{25}^{25}$ )                           | 1.26205               |
| 沸点 (°C) 760 毫米                                 | 290                   |
| 折光率 ( $n_D^{20}$ )                             | 1.47399               |
| 粘度 (厘泊) 25°C                                   | 945                   |
| 冰点 (°C)                                        | 17.9                  |
| 闪点 (°C) 开口杯                                    | 174                   |
| 燃点 (°C) 在空气中                                   | 523                   |
| 比热 (卡/克·°C) 25°C                               | 0.577                 |
| 溶解热 (卡/克分子)                                    | 1,981                 |
| 熔化热 (卡/克分子)                                    | 4,370                 |
| 蒸发热 (卡/克分子) $_{105}^{175}$ °C                  | 18,610<br>19,300      |
| 表面张力 (达因/厘米) 20°C                              | 63.3                  |
| 导电率 (欧姆 <sup>-1</sup> ·厘米 <sup>-1</sup> ) 20°C | $10.0 \times 10^{-8}$ |
| 介电常数 电流频率 $2 \times 10^6$ 周 25°C               | 40.1                  |

3. 折光率 纯甘油的折光率, 随测定时的温度不同而变化, 温度增高, 折光率降低。在同一温度下, 不同含量的甘油水溶液的折光率也不同, 含量高的折光率高, 因此也可以用测定折光率来得出甘油的含量, 但所得的结果较用比重法得出的为低。甘油水溶液的含量与折光率换算表列于书后附录三。

4. 沸点 甘油与甘油水溶液的沸点对甘油的生产是一项很重要的物理参数。纯甘油的沸点在大气压下是 290°C, 它随压力的降低而下降, 如表 1-2 所示。

纯甘油在常温下是不易挥发的, 它在 28.75°C 时的蒸气压力等于表面张力, 所以在此温度以下, 甘油根本不能有蒸气逸出。

表 1-2 甘油在不同压力下的沸点

| 压 力<br>(毫米汞柱) | 温 度 (°C) | 压 力<br>(毫米汞柱) | 温 度 (°C) |
|---------------|----------|---------------|----------|
| 800           | 292.01   | 60            | 208.40   |
| 760           | 290.00   | 50            | 203.62   |
| 700           | 286.79   | 40            | 197.96   |
| 600           | 280.91   | 30            | 190.87   |
| 500           | 274.23   | 20            | 181.31   |
| 400           | 266.20   | 15            | 174.86   |
| 300           | 256.32   | 10            | 166.11   |
| 200           | 243.16   | 8             | 161.49   |
| 100           | 222.41   | 6             | 155.69   |
| 90            | 219.44   | 5             | 152.03   |
| 80            | 216.17   | 4             | 147.87   |
| 70            | 212.52   |               |          |

纯甘油在常压下沸腾时并有一小部分分解，这个特性在生产中需要注意。

甘油水溶液的沸点随着甘油的含量的降低而降低，含量相同时，压力降低，沸点也随之降低。甘油水溶液在不同压力下的沸点见表 1-3。

含有食盐的甘油水溶液的沸点，在甘油含量和压力相同的条件下，比不含食盐的甘油水溶液的沸点有所升高。而且甘油中含有盐类，会使甘油在沸腾时的分解现象增大，并生成丙烯醛和聚合甘油，这是在甘油生产中需要注意的。饱和食盐的甘油水溶液的沸点见表 1-4。

5. 冰点 纯甘油的冰点为  $17.9^{\circ}\text{C}$ ，低于这个温度甘油会结晶成固体。但是如果甘油中含有水分，即使含量很少，也会使它的冰点有很大降低，含 66.7% 甘油的甘油水溶液的冰点最低，为  $-46.5^{\circ}\text{C}$ 。不同含量的甘油水溶液的冰点如

表 1-3 甘油水溶液在不同压力下的沸点 °C

| 溶液中<br>的甘油<br>(%) | 压 力 (毫米汞柱)            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                   | 40                    | 100   | 150   | 200   | 250   | 300   | 350   | 400   | 450   | 500   | 550   | 600   | 650   | 700   | 760   |
| 纯 水               | 34.0                  | 51.6  | 60.1  | 66.4  | 71.6  | 75.9  | 79.6  | 82.9  | 85.9  | 88.7  | 91.2  | 93.5  | 95.7  | 97.7  | 100   |
| 10                | 34.4                  | 52.1  | 60.7  | 67.0  | 72.3  | 76.6  | 80.3  | 83.7  | 86.7  | 89.5  | 92.0  | 94.3  | 96.6  | 98.6  | 100.9 |
| 20                | 34.9                  | 52.7  | 61.3  | 67.7  | 73.0  | 77.3  | 81.1  | 84.4  | 87.5  | 90.3  | 92.9  | 95.2  | 97.4  | 99.5  | 101.8 |
| 30                | 35.5                  | 53.4  | 62.1  | 68.6  | 73.8  | 78.2  | 82.0  | 85.3  | 88.4  | 91.3  | 93.8  | 96.2  | 98.4  | 100.4 | 102.8 |
| 40                | 36.4                  | 54.4  | 63.1  | 69.5  | 74.9  | 79.3  | 83.1  | 86.4  | 89.5  | 92.4  | 95.0  | 97.3  | 99.6  | 101.7 | 104.0 |
| 50                | 37.5                  | 55.7  | 64.5  | 71.1  | 76.4  | 80.9  | 84.8  | 88.2  | 91.3  | 94.2  | 96.8  | 99.2  | 101.5 | 103.6 | 106.0 |
| 60                | 39.5                  | 58.0  | 66.9  | 73.5  | 79.0  | 83.5  | 87.4  | 90.9  | 94.1  | 97.0  | 99.7  | 102.1 | 104.4 | 106.6 | 109.0 |
| 70                | 43.0                  | 61.7  | 70.8  | 77.6  | 83.1  | 87.7  | 91.7  | 95.2  | 98.4  | 101.4 | 104.1 | 106.6 | 109.0 | 111.1 | 113.6 |
| 80                | 49.1                  | 68.2  | 77.4  | 84.3  | 90.0  | 94.6  | 98.7  | 102.3 | 105.6 | 108.7 | 111.4 | 113.9 | 116.3 | 118.5 | 121.0 |
| 90                | 59.5                  | 80.2  | 90.3  | 97.7  | 103.9 | 109.1 | 113.5 | 117.4 | 121.0 | 124.4 | 127.4 | 130.2 | 132.8 | 135.2 | 138.0 |
| 化 学<br>纯甘油        | 210<br>(在50毫米汞柱<br>时) | 227.3 | 238.6 | 246.8 | 253.6 | 259.2 | 264.3 | 268.2 | 272.1 | 275.7 | 278.8 | 281.8 | 284.6 | 287.1 | 290.0 |

表 1-4 饱和食盐的甘油溶液的沸点 °C

| 压 力<br>(毫米汞柱) | 水 %     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               | 甘 油 (%) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|               | 100     | 90    | 80    | 70    | 60    | 50    | 40    | 30    | 20    | 10    | 4.36  |
| 760           | 108.7   | 109.1 | 109.8 | 111.1 | 112.5 | 114.2 | 116.8 | 120.9 | 129.0 | 149.8 | 179.3 |
| 525.8         | 98.2    | 98.5  | 99.2  | 100.5 | 101.8 | 103.5 | 106.0 | 109.8 | 117.6 | 137.1 | 164.7 |
| 355.1         | 87.7    | 87.9  | 88.7  | 89.9  | 91.2  | 92.8  | 95.0  | 98.7  | 106.0 | 124.4 | 149.9 |
| 233.63        | 77.3    | 77.3  | 78.1  | 79.3  | 80.6  | 82.0  | 84.2  | 87.7  | 94.5  | 111.6 | 135.2 |
| 149.19        | 66.8    | 66.6  | 67.6  | 68.8  | 70.0  | 71.3  | 73.4  | 76.7  | 83.1  | 93.9  | 120.5 |
| 92.30         | 56.5    | 56.1  | 57.0  | 58.2  | 59.4  | 60.6  | 62.6  | 65.6  | 71.7  | 87.2  | 105.8 |

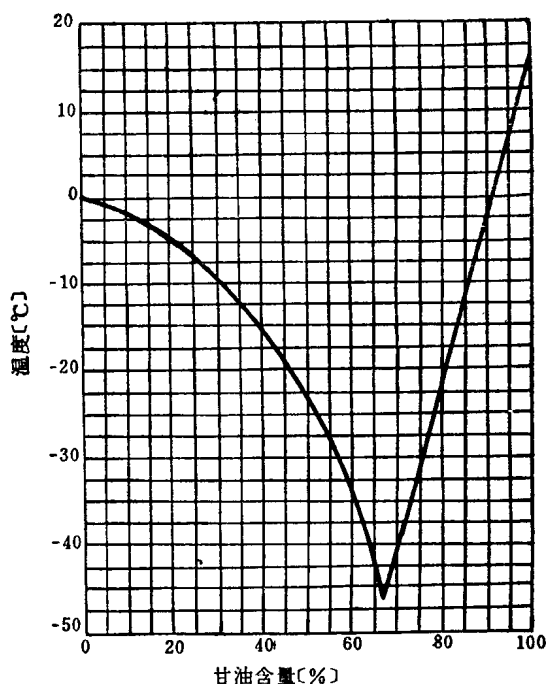


图 1-1 甘油水溶液的冰点

图 1-1 所示。由于甘油的这个特性，甘油水溶液被用为冷冻剂，如用于汽车散热器的冷却、食品的冷冻贮存等，也用为阻冻剂，如与乙醇等配制挥发性防冻液等。

6. 吸湿性 纯甘油有很大的吸湿性，它能吸收达 40% 的水分。所以纯甘油滴在皮肤上会使皮肤烧伤起泡。纯甘油在空气中暴露，开始吸湿很快，吸收水分到一定程度后，就变慢。空气中湿度越大，其吸收水分也越多。如图 1-2 所示。因此，精甘油要妥善贮存保管，否则会由于与潮湿空气接触，而使纯度降低。

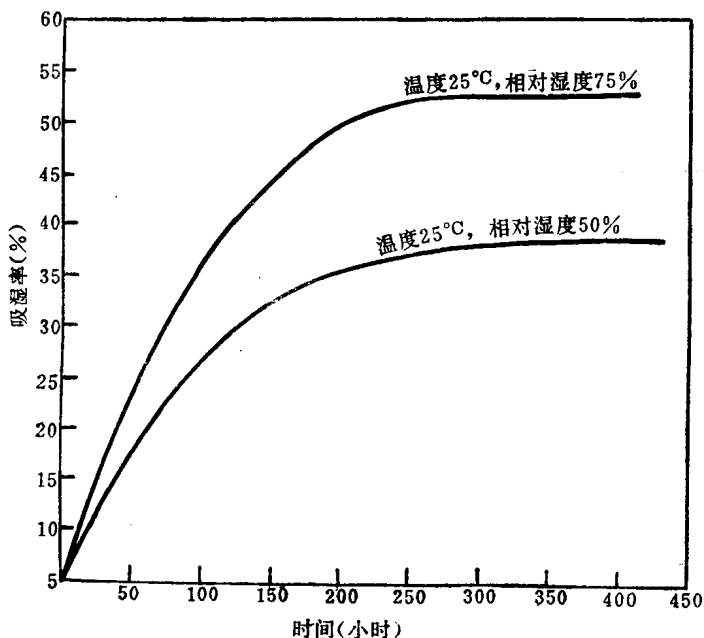


图 1-2 纯甘油的吸湿性

7. 溶解度和溶解能力 甘油可以与水、醇（甲醇、乙醇等）和苯胺相混溶，它也溶解在醇和醚的混合物及纯丙酮中。少量溶解在醚及醋酸乙酯中。它不能溶解于油脂和汽油、苯、三氯甲烷和二硫化碳等有机溶剂。

甘油可以溶解许多种类的无机、有机化合物，如它可以溶解碳酸钠、醋酸铅、硼砂、明矾等多种无机盐，也可以溶解苯酚、蔗糖和多种有机药物等，所以它是一种很好的溶剂，广泛应用在医药工业方面。甘油只在高温能溶解油脂和脂肪酸，但在冷却后，即从甘油中析出。

一些气体如硫化氢、二氧化硫也能溶解在甘油中。

不同浓度的甘油水溶液对食盐的溶解能力不同，如表 1-5 所示。

表 1-5 甘油水溶液中溶解食盐的数量

| 甘油水溶液中<br>甘油含量 % | 溶解食盐量 (25°C时)<br>(克/100 克溶液) |
|------------------|------------------------------|
| 10.45            | 24.5                         |
| 20.30            | 22.5                         |
| 30.45            | 20.5                         |
| 40.15            | 18.4                         |
| 50.82            | 16.2                         |
| 60.10            | 14.3                         |
| 69.90            | 12.2                         |
| 75.83            | 11.1                         |
| 86.22            | 9.4                          |
| 95.64            | 8.1                          |

## 二、甘油的主要化学性质

甘油是含有三个羟基的醇，它具有一般醇类的化学性质，但由于含有三个羟基，也具有与其它一元醇、二元醇不同的特性。

1. 甘油能和金属反应生成甘油酸盐，它在结构上存在三个相邻的羟基，因此反应性比一般一元醇、二元醇大，不但能和钠、钾等金属反应生成甘油酸钠、甘油酸钾等产物，而且能和氢氧化铜反应。

2. 甘油很容易被氧化剂氧化和分解。由于所用氧化剂的不同，甘油被氧化后可得到醛、酮或酸，有些氧化剂如重铬酸钾、高锰酸钾等能使甘油氧化分解为二氧化碳和水。

甘油也能由于日光、空气和细菌引起氧化分解的作用，尤其是在有盐类和杂质存在的时候，这种分解现象更加显著，所以在贮存甘油或甘油水溶液时应该予以注意。

3. 甘油的羟基能和无机酸反应生成酯类，它和硝酸作用，能生成甘油一硝酸酯、二硝酸酯和三硝酸酯。甘油三硝酸酯是无色至浅黄色的油状物，有特殊的气味，有毒，易燃，在高温下爆炸，是制造炸药的原料，就是通称的硝化甘油。一硝酸酯和二硝酸酯也有爆炸性，硝化甘油产品中常有这两种硝酸酯存在。

甘油和硫酸作用，能生成一硫酸酯；和氯磺酸作用，生成二硫酸酯和三硫酸酯。

甘油和磷酸作用，生成甘油磷酸酯，它和它的钙盐、钠盐可做为补药。

甘油与氯化氢反应，能生成一氯丙醇，二氯丙醇，三氯丙醇，这类氯醇是有机合成的重要原料。

4. 甘油和有机酸和酯所起的反应，是甘油的一个很重要的化学特性。天然油脂就是甘油和三个脂肪酸结合的酯，在动植物中普遍存在。

甘油能和多种有机酸反应，因此可以合成出多种甘油酯，它可以和一个、二个或三个有机酸反应，生成一酸甘油酯、二酸甘油酯、三酸甘油酯。

甘油有三个羟基，它和含有二个以上的羧基的有机酸，如邻苯二甲酸酐反应，能生成高分子量的合成树脂，这种树脂称为醇酸树脂，是油漆涂料工业中使用最广泛的一种合成树脂。

甘油和有机酯类在一定条件下也能产生反应，生成甘油酯和另一种有机醇，这种反应叫做醇解反应。最广泛应用的例子是油脂被甘油醇解，而生成甘油的一脂肪酸酯或二脂肪酸酯，它们有优良的表面活性，可做为表面活性剂和乳化剂使用。

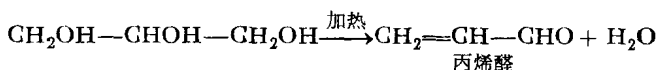


5. 甘油能发生聚合作用，生成聚合甘油。在有碱存在时加热甘油就能产生聚合甘油。例如甘油和0.1~0.3%的氢氧化钠或碳酸钠加热至230°C以上，甘油就开始脱去水分，在260~265°C保持一段时间可以得到二聚甘油及三聚甘油的混和物。由于甘油聚合程度的不同，可以有二聚甘油，三聚甘油，四聚甘油等。在甘油蒸馏时，如果蒸馏温度过高，会产生聚合甘油。一般在蒸馏下脚中含有大量的聚合甘油。所以在甘油生产时蒸馏条件要严格控制，以尽量减少聚合甘油的生成，提高甘油的产率。对蒸馏下脚也要进行提取，以降低损耗。

聚合甘油的粘度、比重和折光率都比甘油的为大。甘油聚合的程度愈大，粘度、比重和折光率就愈高，羟基值就愈小。聚合甘油的平均组成，可以从羟基值<sup>①</sup>和失去水分的多少来推算。

聚合甘油是胶粘的液体或半固体，可溶于水和酒精，吸湿性比甘油略小。它应用于纺织工业，做为乳化剂，也可应用作塑料的增塑剂。二聚甘油可用以制备在低温下不冻的炸药。

#### 6. 甘油能发生脱水作用而生成丙烯醛



这种脱水作用是在甘油加热后发生的，在过高的温度或有碱类和杂质存在时，这种反应更为迅速。甘油中含有丙烯醛，

---

① 羟基值的定义是指可以中和使一克甘油酯酰化的醋酸所需氢氧化钾的毫克数，这是表示甘油内含氢氧根多少的一种数值。甘油起聚合作用以后，分子内的氢氧根与氢结合成水分，被脱水剂吸去，所以聚合程度愈大，羟基值就愈小。所以从羟基值的大小，可以了解甘油聚合的程度，羟基就是氢氧根(—OH)