

环氧乙烷与乙二醇生产

周敬思 梁光兴 王起斌 编

化学工业出版社

环氧乙烷与乙二醇生产

周敬思 梁光兴 王起斌 编

化学工业出版社

本书叙述了以乙烯为原料采用直接氧化法生产环氧乙烷与乙二醇的生产过程。其中对于生产方法，生产过程的基本原理，工艺条件，工艺流程，催化剂，设备结构，操作，有关的基本计算，事故处理及安全技术等作了比较详细的介绍。书后还附有乙烯直接氧化制环氧乙烷的热力学分析及常用的数据图表。

本书可供从事环氧乙烷与乙二醇生产的技术人员阅读，也可供有一定生产经验的工人参考。

环氧乙烷与乙二醇生产

周敬思 梁光兴 王起斌 编

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

兰州新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092 1/32 印张12 1/2 字数264千字 印数1—4,250

1979年12月北京第1版 1979年12月甘肃第1次印刷

书号15063·3117 定价1.00元

限国内发行

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 环氧乙烷与乙二醇的物理和化学性质.....	(1)
一、环氧乙烷的物理和化学性质.....	(1)
二、乙二醇的物理和化学性质.....	(4)
第二节 环氧乙烷与乙二醇的用途及生产规模.....	(8)
一、环氧乙烷与乙二醇的用途.....	(8)
二、环氧乙烷与乙二醇的生产规模.....	(12)
第三节 环氧乙烷与乙二醇生产方法评述.....	(13)
一、环氧乙烷.....	(13)
二、乙二醇.....	(33)
第四节 环氧乙烷与乙二醇生产工艺.....	(40)
一、工艺流程简介.....	(40)
二、能量合理利用.....	(42)
第二章 环氧乙烷合成的基本原理	(45)
第一节 环氧乙烷合成的化学反应.....	(45)
一、主反应.....	(45)
二、副反应.....	(46)
第二节 反应机理与动力学方程	(47)
一、反应机理.....	(47)
二、在银催化剂上乙烯直接氧化反应动力学方程.....	(54)
第三节 环氧乙烷合成工艺条件的确定.....	(62)
一、反应温度.....	(62)
二、反应压力.....	(64)
三、空间速度与空管线速度.....	(65)

四、原料配比和循环比·····	(68)
五、原料纯度·····	(70)
六、抑制剂·····	(71)
第三章 催化剂 ·····	(74)
第一节 催化剂的基本知识·····	(74)
一、催化剂与催化作用·····	(74)
二、催化剂的组成·····	(75)
三、催化剂性能的主要指标·····	(75)
四、催化剂的物理性质·····	(78)
第二节 银催化剂的概况·····	(80)
一、活性组份·····	(80)
二、助催化剂·····	(81)
三、载体·····	(83)
第三节 银催化剂的制备·····	(92)
一、混合法·····	(92)
二、浸渍法·····	(93)
三、其它方法·····	(94)
第四节 银催化剂的活化、中毒与再生·····	(95)
一、活化·····	(96)
二、中毒·····	(97)
三、再生·····	(98)
第五节 新型银催化剂·····	(99)
一、银铝胶催化剂·····	(99)
二、低温高效银催化剂·····	(100)
三、烯酮银·····	(101)
四、经辐射的银催化剂·····	(102)
第四章 环氧乙烷合成工艺及主要设备 ·····	(108)
第一节 环氧乙烷合成的工艺流程·····	(108)

一、原料气净化、压缩及配制	(108)
二、主反应系统	(110)
三、副反应系统	(112)
第二节 传热过程及设备	(113)
一、传热过程的基本知识	(113)
二、热交换器(换热器)	(121)
三、换热器的基本计算	(126)
四、关于换热器的操作问题	(132)
第三节 环氧乙烷合成设备——氧化反应器	(134)
一、氧化反应器结构	(138)
二、氧化反应器的基本分析	(139)
三、氧化反应器的基本计算	(150)
第四节 环氧乙烷合成过程中生产操作指标的计算	(164)
一、转化率C和选择性S	(164)
二、平衡率B	(167)
三、单程收率 y 、总收率 Y 及消耗定额	(167)
四、循环比 α	(170)
五、主反应器空气补充量与乙烯补充量	(173)
六、鼓泡空气量 $q_{\text{鼓泡}}$	(175)
七、催化剂时空产率 $R_{\text{时}}$ 和反应器生产能力 $R_{\text{器}}$ 的计算	(176)
第五节 环氧乙烷合成岗位开、停车及不正常现象处理	(178)
一、开车操作	(178)
二、停车操作	(180)
三、不正常现象的原因及处理	(181)
第五章 环氧乙烷的提纯	(183)
第一节 环氧乙烷提纯的工艺流程	(183)
第二节 吸收与解吸操作的基本原理	(188)
第三节 吸收与解吸岗位的主要设备	(193)

一、吸收塔与解吸塔	(193)
二、回收塔	(194)
第四节 关于吸收和解吸的基本计算	(198)
一、浓度的表示方法	(198)
二、吸收操作的物料衡算和吸收剂用量	(199)
三、吸收塔塔板数的估算	(201)
四、解吸塔加热蒸汽消耗量的计算	(205)
第五节 吸收与解吸操作条件的讨论	(206)
一、吸收剂的选择与用量	(206)
二、吸收操作的温度和压力	(207)
三、解吸操作的温度和压力	(208)
四、气体负荷和液体负荷	(210)
第六节 吸收与解吸岗位的开停车	(212)
一、开车操作	(212)
二、停车操作	(213)
三、不正常现象的原因及处理	(213)
第六章 环氧乙烷加压水合制乙二醇	(215)
第一节 环氧乙烷加压水合的化学反应原理	(215)
一、主反应	(215)
二、副反应	(215)
第二节 环氧乙烷加压水合工艺条件的确定	(216)
一、原料配比	(216)
二、水合温度	(218)
三、水合压力	(219)
四、水合时间	(219)
第三节 环氧乙烷加压水合的工艺流程	(219)
第四节 水合反应器	(220)
一、水合反应器的结构	(220)

二、水合反应器的基本计算	(222)
第五节 环氧乙烷加压水合岗位的开、停车	(226)
一、开车操作	(226)
二、停车操作	(227)
三、不正常现象的原因及处理	(228)
第七章 乙二醇的浓缩	(230)
第一节 蒸发操作的基本知识	(230)
第二节 蒸发岗位的工艺流程及操作条件	(234)
第三节 蒸发岗位的主要设备	(236)
第四节 关于多效蒸发的基本计算	(241)
一、物料衡算和水份总蒸发量的计算	(242)
二、蒸发水份量和加热蒸汽量的计算	(242)
三、蒸发器加热面积的计算	(245)
第五节 影响蒸发生产能力的因素	(249)
第六节 蒸发岗位开、停车及事故处理	(252)
一、开车操作	(252)
二、停车操作	(253)
三、不正常现象的原因及处理	(253)
第七节 蒸发岗位的附属设备	(254)
一、蒸汽喷射真空泵	(254)
二、疏水器	(257)
第八章 乙二醇的精制	(260)
第一节 精馏工艺流程及操作条件	(261)
第二节 精馏的基本原理	(263)
一、液体的气化和相平衡	(263)
二、精馏的基本原理	(265)
第三节 精馏岗位的主要设备	(268)
第四节 有关精馏塔的基本计算	(274)

一、由物料衡算计算产量	(277)
二、塔高的确定	(279)
三、精馏产品收率的计算	(283)
第五节 影响精馏生产的因素	(284)
一、影响精馏的几个主要因素	(284)
二、精馏操作的几个控制条件	(287)
第六节 精馏岗位的开、停车及事故处理	(289)
一、开车前的准备工作	(289)
二、开车操作	(289)
三、停车操作	(290)
四、不正常现象的原因及处理	(290)
第九章 氯气氯化法生产环氧乙烷	(294)
第一节 工艺流程	(294)
第二节 工艺条件及氧化反应器	(297)
一、工艺条件	(297)
二、氧化反应器	(300)
第三节 热碳酸钾溶液吸收 CO_2 的原理和设备	(301)
一、操作原理	(301)
二、溶液浓度及操作温度和压力对吸收过程的影响	(302)
三、溶液的再生	(304)
四、碳酸钾溶液吸收 CO_2 的设备	(305)
第十章 安全技术	(312)
第一节 防火和防爆	(312)
一、常见的着火原因及火灾的防止	(313)
二、消防器材的选用	(314)
三、爆炸的原因	(315)
四、爆炸事故的防止	(317)
第二节 防毒和防灼伤	(321)

附录	(326)
I、乙烯直接氧化制环氧乙烷反应的热力学分析	(326)
一、化学热力学一些基本概念	(326)
二、乙烯直接氧化制环氧乙烷反应的热焓变化	(331)
三、乙烯直接氧化制环氧乙烷反应的熵变化	(338)
四、乙烯直接氧化制环氧乙烷反应的等压位变化	(343)
五、乙烯直接氧化制环氧乙烷反应的平衡常数 及平衡转化率	(346)
II、常用数据图表	(352)
一、环氧乙烷的物理性质	(352)
二、环氧乙烷的密度和比重	(353)
三、环氧乙烷的克分子热容	(354)
四、环氧乙烷的蒸气压	(354)
五、环氧乙烷水溶液在大气压力下的沸点	(356)
六、环氧乙烷水溶液的冰点	(356)
七、环氧乙烷在水中的溶解度	(357)
八、环氧乙烷的粘度(在760毫米汞柱下)	(358)
九、环氧乙烷的表面张力	(358)
十、环氧乙烷的热导率(导热系数)	(359)
十一、环氧乙烷水溶液的闪点	(359)
十二、环氧乙烷—水系统的气液相平衡	(360)
十三、乙二醇的物理性质	(361)
十四、乙二醇的密度	(362)
十五、乙二醇水溶液的比重	(363)
十六、乙二醇水溶液的冰点	(365)
十七、乙二醇水溶液的沸点	(367)
十八、乙二醇的蒸气压力	(368)
十九、乙二醇及其水溶液的蒸气压力	(369)

二十、乙二醇及其水溶液的比热	(370)
二十一、乙二醇的蒸发热	(370)
二十二、乙二醇及其水溶液的热导率	(371)
二十三、乙二醇水溶液在25℃时的表面张力图	(372)
二十四、乙二醇水溶液的介电常数	(372)
二十五、乙二醇及其水溶液的绝对粘度	(372)
二十六、乙二醇在水中的溶解热图	(374)
二十七、无机盐在乙二醇中的溶解度	(375)
二十八、有机溶剂在乙二醇中的溶解度	(376)
二十九、乙烯的物理性质	(377)
三十、空气的物理性质	(378)
三十一、1,2-二氯乙烷的物理性质	(380)
三十二、二甘醇及三甘醇的物理性质	(381)
三十三、导生油的物理性质	(382)
三十四、几种物质的物理性质	(384)
三十五、30%碳酸钾溶液面上的二氧化碳蒸气的 平衡分压及平衡常数	(385)
参考文献	(386)

第一章 绪 论

第一节 环氧乙烷与乙二醇的

物理和化学性质

一、环氧乙烷的物理和化学性质

(一)物理性质 环氧乙烷是由两个碳原子、四个氢原子和一个氧原子组成的。因为它可以由乙烯氧化而制得，所以

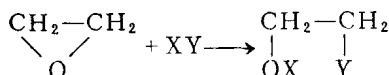
又叫做氧化乙烯。分子式为 C_2H_4O ，结构式为 $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \backslash \quad / \\ O \end{array}$ ，

分子量为44。

环氧乙烷是无色的液体。具有醚类的香味。与水和大部份有机溶剂可以任何比例互溶。比重0.8969 (0/4°)，熔点-111.3℃，沸点10.7℃，闪点<-18℃，燃点429℃，自燃点571℃。环氧乙烷易燃易爆，在空气中的爆炸范围为3~100%。在密闭容器中的纯环氧乙烷气体，用热铂丝点火时会发生爆炸。环氧乙烷有一定毒性，在空气中允许浓度为50ppm。环氧乙烷的重要物性常数见附录Ⅰ（一）。

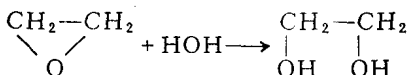
(二)化学性质 环氧乙烷可以看做是乙二醇分子内脱水而生成的环醚，但实际上它不能由乙二醇直接脱水而得到。它的化学性质非常活泼，其环易于破坏，而发生各种化学反应。

1.开环加成反应 这是环氧乙烷最重要的一类反应，其反应可用下面通式表示：



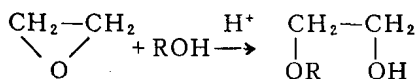
XY代表水、醇、氢卤酸、氨及格林尼亚试剂（烷基卤化镁）等一系列物质。

(1)与水反应（水合反应），环氧乙烷与水作用生成乙二醇，这是目前乙二醇的重要工业制法。



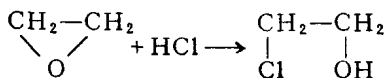
生成的乙二醇可与环氧乙烷继续作用生成二甘醇、三甘醇及多甘醇。

(2)与醇反应，环氧乙烷与醇在酸性介质中，发生醇解反应，生成乙二醇醚类

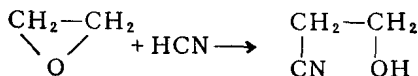


式中R代表烷基，如甲基—CH₃、乙基—C₂H₅等。工业上通常用甲醇、乙醇、丁醇等与环氧乙烷作用。其产物由于同时具有醇和醚的性质，所以是很好的溶剂，通常叫做溶纤剂，广泛应用于轻工业生产中。

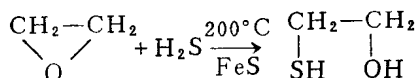
(3)与氢卤酸反应，环氧乙烷与氢卤酸反应生成卤醇：



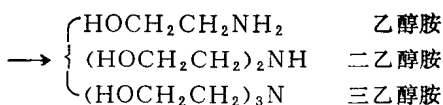
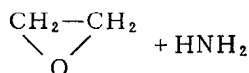
(4)与氢氰酸反应



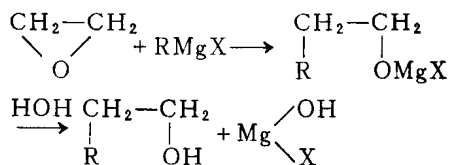
(5)与硫化氢反应



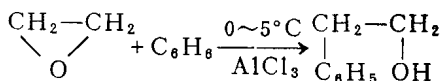
(6) 与氨反应, 环氧乙烷与氨反应生成氨基醇:



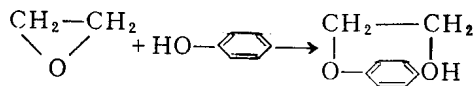
(7) 与格林尼亚试剂反应, 环氧乙烷与格林尼亚试剂反应得到加成产物, 再经水解能得到伯醇:



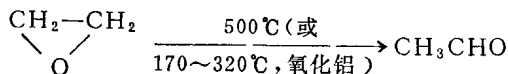
(8) 与苯反应



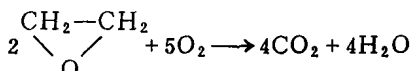
(9) 与苯酚反应



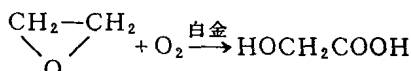
2. 异构化反应 环氧乙烷加热至 500°C , 或有氧化铝存在的情况下, 温度在 $170\sim 320^\circ\text{C}$ 时, 均能发生环氧乙烷分子内的重排, 而异构化为乙醛的反应:



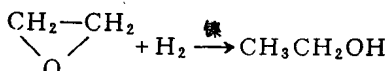
3. 氧化反应 环氧乙烷在高温下发生深度氧化反应:



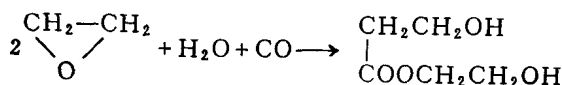
当有白金存在时, 将氧气通过环氧乙烷水溶液, 得到的氧化产物为羟基乙酸:



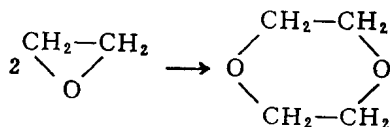
4. 还原反应 在有镍催化剂时, 环氧乙烷加氢生成乙醇:



5. 羰基化反应 当有钴催化剂时, 在70℃和100大气压条件下, 一氧化碳、水和环氧乙烷能发生羰基化反应, 生成羟基丙酸乙二醇酯:



6. 聚合反应 环氧乙烷能够发生自聚:



铁、酸、碱和醛类等杂质能加速反应, 此时如果温度较高, 将可能发生剧烈反应, 甚至引起爆炸事故。

二、乙二醇的物理和化学性质

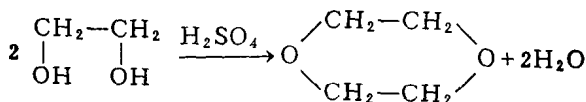
(一) 物理性质 乙二醇俗称甘醇。它是由两个碳原子、六个氢原子和两个氧原子所组成。分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$,

结构式为 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ ，分子量为62.07。

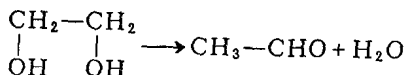
乙二醇在常温下是无色透明粘稠状液体，稍有甜味，有一定毒性。其挥发性小，闪点高。比重为1.1132 (20/4°)，熔点-12.6℃，沸点197.2℃。吸湿性超过甘油（丙三醇）。微溶于乙醚，它能以任意比例与水相混溶，能大大降低水的冰点。乙二醇溶液中，如果含有铁离子等就会呈现黄色或棕色，颜色的深度决定于杂质浓度的大小。

(二)化学性质 乙二醇不仅是最简单而且是最常用的二元醇，它具有一元醇的一般化学性质。它能与碱金属作用生成醇盐^①，与酸作用生成酯，醇羟基可被卤素取代等。由于乙二醇有两个羟基，反应自然要比一元醇复杂些。现将主要化学性质介绍如下：

1.脱水反应 乙二醇在硫酸的存在下，可以发生分子间脱水而生成乙二醇环二醚（1,4-二氧六环）。

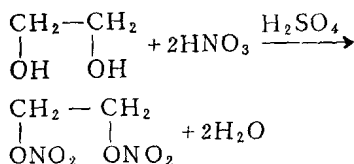


在一定条件下也可以发生分子内脱水生成乙醛。

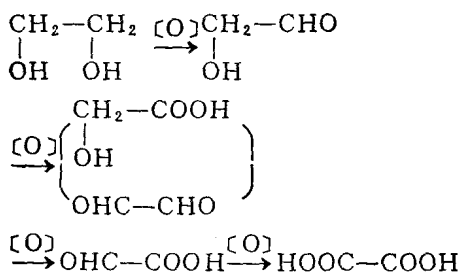


2.酯化反应 乙二醇与浓硝酸和浓硫酸的混合物作用时，可生成硝化乙二醇（乙二醇二硝酸酯）。

① 读干 (gan) 音



3. 氧化反应 乙二醇在不同的氧化条件下，可得到下列五种产物。



上式不表示实际的氧化过程，因为采用的氧化剂和反应条件不同，所得的反应产物也不一样。例如，当乙二醇被冷硝酸氧化时，能生成乙醇酸。被热硝酸氧化时，则生成草酸（乙二酸）。

4. 与有机二元酸作用 乙二醇与某些有机二元酸（对苯二甲酸、顺丁烯二酸和己二酸等）作用能生成线型结构的聚酯。工业上即利用乙二醇与对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯反应，制造重要的聚酯纤维——涤纶。

(1) 乙二醇与对苯二甲酸反应（TPA法）

