

高等学校試用教科書

基本有机合成工艺学

下 册

天津大学等校合編

高等学校試用教科書



基本有机合成工艺学

下 册

天津大学等校合編

中国工业出版社

本书内容选自天津大学、华东化工学院、成都工学院及大连工学院的基本有机合成工艺学讲义，并参考了苏联专家B·O·烈赫斯费尔特著“基本有机合成工艺学”。

本书分为上下两册，上册内容包括：基本有机合成的基本原料概论，以烷烃为基础的合成及以烯烃为基础的合成三篇；下册内容包括：以炔烃为基础的合成，以芳烃为基础的合成和以一氧化碳及氢为基础的合成三篇，全书共二十七章，四十几种产品单元。

本书可作为化工系基本有机合成专业的试用教科书。适用于五年制高等工业学校，四年制可以通用。也可作为基本有机合成和高分子方面的技术人员的参考书。

参加本书选编工作的有大连工学院、天津大学、天津化工学院、北京化工学院、北京石油学院、华东化工学院、河北工学院和吉林化工学院等校。

基本有机合成工艺学

下 册

天津大学等校合编

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）
（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

地质印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $13^{3/8}$ ·字数318,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001—4437·定价(10—6)1.60元

统一书号：15165·393（化工—36）

目 录

第四篇 以炔烃为基础的合成

第十三章 乙炔的生产	5
第一节 由碳化钙生产乙炔	9
第二节 由天然气制乙炔	13
一、部分氧化法	15
二、电弧法	21
三、再生法	23
第三节 稀乙炔提濃	26
一、吸收法	26
二、超吸附法	27
第十四章 乙醛、醋酸、醋酐及醋酸酯类的生产	30
第一节 乙醛的生产	30
一、乙炔液相水合制乙醛	32
二、乙炔气相水合制乙醛	33
三、稀乙炔水合制乙醛	40
四、乙炔间接水合制乙醛	40
五、乙醇氧化制乙醛	41
六、乙醇脱氢制乙醛	43
第二节 醋酸的生产	44
一、乙醛氧化制醋酸	45
二、乙醛间接氧化制醋酸	51
三、由乙醛氧化同时生产醋酸和醋酐	52
四、由丙酮经过烯酮生产醋酸	54
五、由一氧化碳和甲醇生产醋酸	55
第三节 醋酐的生产	56
一、以醋酸为原料生产醋酐	57
二、以丙酮和醋酸生产醋酐	59
三、由乙炔与醋酸通过二醋酸乙酯生产醋酐	

酐	64
第四节 醋酸乙酯的生产	66
一、用酯化法生产醋酸乙酯	67
二、由乙醛的成酯缩合生产醋酸乙酯	70
三、乙烯酮和乙醇互作用生产醋酸乙酯	72
四、乙醇催化变化生产醋酸乙酯	72
五、由乙烯、一氧化碳和甲醇生产醋酸乙酯	73

第十五章 醋酸乙烯及乙烯基醚的生产	74
第一节 醋酸乙烯的生产	74
一、液相法生产醋酸乙烯	75
二、气相法生产醋酸乙烯	76
第二节 乙烯基醚的生产	79

第十六章 氯乙烯的生产	84
-------------	----

第十七章 乙烯基乙炔及氯丁二烯的生产	91
第一节 乙烯基乙炔的合成	92
一、乙烯基乙炔的性质	92
二、反应机理	93
三、过程影响因素	94
四、乙烯基乙炔的生产工艺	95
第二节 氯丁二烯的合成	96

第十八章 丙烯腈的生产	97
第一节 由乙炔及氢氰酸生产丙烯腈	98
第二节 通过氰乙醇制丙烯腈	102
第三节 乳腈法生产丙烯腈	104

第五篇 以芳香烃为基础的合成

第十九章 乙苯、异丙苯和苯乙烯的生产	106
第一节 乙苯和异丙苯的生产	106
一、乙苯的生产	106
二、异丙苯的生产	110
第二节 苯乙烯的生产	112
一、乙苯脱氢	112
二、粗苯乙烯(炉油)的精制	117
三、 α -甲基苯乙烯的生产	118
第二十章 丙酮的生产	119

第一节 由异丙苯生产丙酮	121
第二节 其他方法生产丙酮	125
一、乙炔水合生产丙酮	125
二、由异丙醇生产丙酮	126
三、由乙醇生产丙酮	128
四、丙烷氧化生产丙酮	130
五、醋酸分解生产丙酮	130

第二十一章 邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸及邻苯二甲酸酯的生产	131
第一节 邻苯二甲酸酐的生产	131

第二节 对苯二甲酸的生产	135
一、概述	135
二、对苯二甲酸的生产	135
第三节 邻苯二甲酸二辛酯的生产	138
一、邻苯二甲酸二辛酯的一般性质	138
二、邻苯二甲酸二辛酯的生产	139
三、生产的工艺流程	140

第二十二章 顺丁烯二酸酐的生产	140
-----------------------	-----

第二十三章 己内酰胺的生产	145
---------------------	-----

第一节 环己醇的制备	146
第二节 由环己醇生产环己酮	149
第三节 脲化和重排	150
第四节 生产己内酰胺的其他方法	152

第六篇 以一氧化碳和氢为基础的合成

第二十四章 合成气的来源	154
--------------------	-----

第一节 用水蒸汽或二氧化碳转化甲烷	155
-------------------------	-----

第二节 不完全氧化法及其他方法转化甲烷	162
---------------------------	-----

第三节 各种方法的比较	163
-------------------	-----

第二十五章 甲醇、高级醇及甲醛的生产	165
--------------------------	-----

第一节 甲醇的生产	165
-----------------	-----

一、由一氧化碳及氢合成甲醇	165
---------------------	-----

二、其他方法生产甲醇	178
------------------	-----

第二节 高级醇的生产	180
------------------	-----

第三节 甲醛的生产	185
-----------------	-----

第二十六章 羰基合成	190
------------------	-----

第一节 羰基合成的化学过程	191
---------------------	-----

第二节 羰基合成反应的催化剂	195
----------------------	-----

第三节 反应机理与动力学	196
--------------------	-----

第四节 反应条件	199
----------------	-----

第五节 工艺流程	201
----------------	-----

第二十七章 尿素的生产	206
-------------------	-----

第四篇 以炔烃为基础的合成

第十三章 乙炔的生产

乙炔是炔烃中最简单的一个化合物。纯乙炔为无色、无臭的气体，冷凝点是 -83.6°C ，熔点是 -81.8°C ，因此，只有在加压的情况下才能得到液态的乙炔。乙炔的临界温度为 35.5°C ，临界压力是 61.7 大气压。

乙炔的生成热为 54 仟卡/克分子。在热力学上乙炔是不稳定的化合物，它很易分解，分解时放出大量的热；在分解时如无热量损失，温度会上升达 3000°C ，由于温度的上升，压力也突然增加，所以乙炔分解常会引起爆炸危险。压力对乙炔的分解具有特殊意义。当压力增加时，气态乙炔分子相密聚，因此在某处开始的乙炔分解就能迅速扩展到全部气体。如压力在 1.5 表压以上的工业气体，当温度超过 550°C 时，则能使全部乙炔发生爆炸分解。在容器或管道很大时，其爆炸反应的进行更为猛烈而迅速，这种反应的传播现象称为爆震。乙炔的爆震速度远远超过爆炸速度，其大小在 1800~3000 米/秒之间。爆震时所发生的局部压力能达到 600 表压左右。

当有金属氧化物等存在时，引起乙炔爆炸的温度就降低，这些物质对乙炔分解有催化作用，是由于它们将乙炔吸附在表面上，结果使乙炔的局部浓度增加，而加速了乙炔的分解。下表所列的是在 4 个表压下有该物质存在时，乙炔发生分解爆炸的最低温度。

物 质	最低温度 ($^{\circ}\text{C}$)	物 质	最低温度 ($^{\circ}\text{C}$)
电 石	500	铁锈(氢氧化铁)	280~300
氧 化 铝	490	氧 化 铁	280
铜 屑	460	氧 化 铜	240
活 性 炭	400		

由于乙炔在受压力的情况下很易引起爆炸，故一般其操作压力不允许高于 1.5 表压。曾研究了在点火的情况下乙炔爆炸极限压力与温度的关系，发现气体温度愈高，爆炸的极限压力愈低。但为水蒸汽饱和了的乙炔，其爆炸极限压力却比干燥的高 25%，而且气体温度愈高，爆炸极限压力也愈高，这是由于温度增高时，气体中水蒸汽量也随之增加的缘故。当水蒸汽与乙炔之体积比为 15:1 时，通常不会发生爆炸分解，这是由于乙炔分子被水蒸汽分子所分离的缘故。

除水蒸汽外，用其他惰性气体将乙炔稀释，也可降低乙炔的爆炸能力，例如 CH_4 、 N_2 、 CO_2 、 CO 、 H_2 等，都可用做稀释剂。据研究，效果最好的是甲烷，其次是氮气。例如，当氮与乙炔的体积比为 1:1 时，通常就不会引起爆炸分解。

乙炔不但可以用气体稀释，以提高其爆炸极限压力，也可用溶剂来稀释。乙炔溶于溶剂后，由于乙炔分子被溶剂分子所分离，其爆炸能力也大大降低，而爆炸极限压力却大大提高。例如溶于丙酮的乙炔在压力低于 10 表压时，虽引火也不致发生爆炸。因此，制取压缩乙炔

时,在乙炔鋼瓶內就以丙酮作溶剂。

乙炔和能与它起反应的气体相混时,其混合物就具有较高的爆炸能力,在常压下也会引起爆炸。例如乙炔与氯相混合,在日光下即可爆炸。与氧和空气相混,也易生成爆炸混合物。与氧相混时,其爆炸极限浓度是2.5~93%,而以乙炔含量30%左右时爆炸危险性最大。与空气相混时,其爆炸极限浓度是2.3~81%,而以7~13%的乙炔空气混合物的爆炸性最大。爆炸时,最大爆炸压力超过开始时绝对压力的10~12倍,温度就能达到2500~3000°C。

乙炔易溶于水,也易溶于有机溶剂,尤其是丙酮中。乙炔在水和丙酮中的溶解度与温度的关系见表13-1和表13-2。

表 13-1 乙炔在水中的溶解度与温度的关系

温 度(°C)	溶解度 (1体积水中 乙炔的体积)	温 度(°C)	溶解度 (1体积水中 乙炔的体积)
0	1.73	40	0.65
5	1.59	50	0.50
10	1.31	60	0.37
15	1.15	70	0.25
20	1.03	80	0.15
25	0.93	90	0.05
30	0.84		

表 13-2 乙炔在丙酮中的溶解度与温度的关系

温 度(°C)	溶解度 (1体积丙酮 中乙炔的体积)	温 度(°C)	溶解度 (1体积丙酮 中乙炔的体积)
-20	52	15	23
-15	47	20	20
-10	42	25	18
-5	37	30	16
0	33	35	14.5
5	29	40	13
10	26		

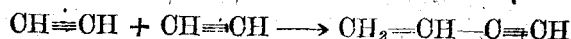
乙炔能与水生成由一分子乙炔与六分子水组成的水合晶体,形式似冰雪。水合晶体的平衡状态决定于温度与压力。乙炔水合晶体在平衡状态时的压力与温度的关系见表13-3所示。

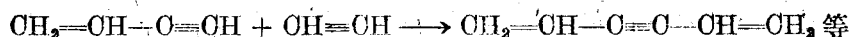
表 13-3 水合晶体的平衡关系

压力(表压)	6	8	10	12	15	20	25	30
极限温度(°C)	+2	+4	+6	+8	+10	+12	+13.5	+15

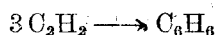
水合晶体的最高存在温度为16°C,高于此温度则晶体无论在任何压力下都不能存在。

乙炔的化学性质非常活泼,容易加成和聚合。乙炔在不同的条件下聚合,所得结果不同。在有 Cu_2Cl_2 和 NH_4Cl 催化剂存在下,乙炔聚合成线型多聚体,而主要是式聚体、三聚体、四聚体等。





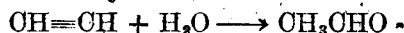
在有活性炭存在的情况下,将乙炔加热到 $600 \sim 650^\circ\text{C}$, 得到苯及其他芳香族化合物。



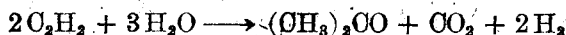
而在镍盐存在及压力下加热到 130°C 时,得到环辛四烯及其同系物,最后在有铜或铜盐存在的情况下,将乙炔加热到 250°C 时,生成所谓科滋隆的固体多聚体,其结构尚未确定。

乙炔的加成反应是非常多种多样的,其中最主要的反应有下列数种。

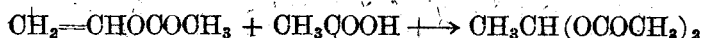
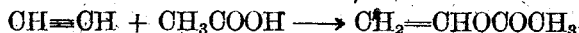
在有汞盐或磷酸盐存在的情况下,乙炔很容易加上水而得乙醛:



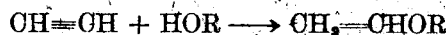
在另外的条件下,乙炔加水得丙酮:



在大致相同的条件下,乙炔与醋酸加成,可以得到醋酸酯——醋酸乙炔和二醋酸乙酯:



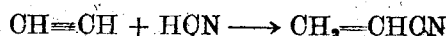
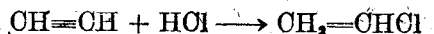
在压力下,在有碱存在时,乙炔与醇类加成得乙烯基醚:



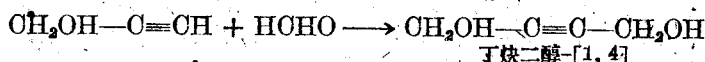
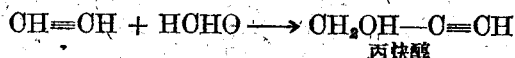
乙炔与卤素起激烈反应,尤其是与氯,此时生成四氯乙烷:



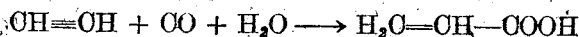
与卤化氢(尤其是氯化氢)和氰酸也能发生加成反应。这个反应可以在有液体催化剂存在的情况下进行,也可在固体催化剂存在的情况下进行,此时分别生成氯乙烯和丙烯腈:



乙炔和羰基化合物的反应特别有意义。正象我们上面提到的,与丙酮作用则发生法伏尔斯基反应。在乙炔铜催化剂存在下与醛类作用时,发生缩合反应,此时先得炔醇,而后是炔二醇,例如与甲醛作用发生下列反应:



这个过程的名称叫做炔醇合成。此外,在压力下,在有水或醇类和溴化镍存在的情况下,乙炔与一氧化碳和水或醇类作用得不饱和酸或其相应的酯:



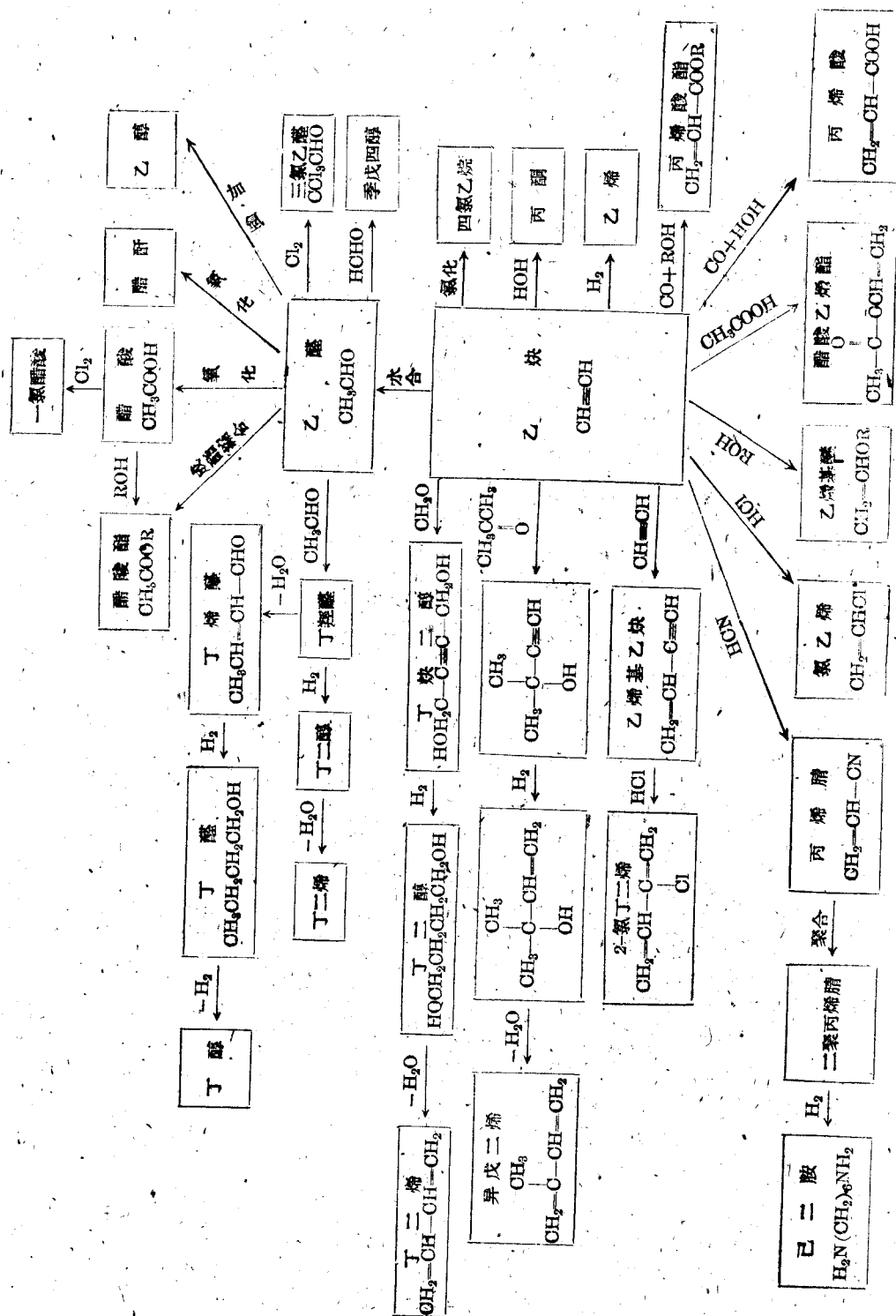
乙炔又可以和氢加成而得到乙烯。

乙炔的特点是具有酸性,这一性质表现在能用金属来取代氢而生成金属盐类——乙炔金属化合物。

还可继续列举很多乙炔能够参加的反应,但是从上面所提到的已可明显看出,乙炔是基本有机合成工业最重要的原料之一。乙炔在基本有机合成工业中的主要用途见表 13-4 所示。

从表 13-4 可以看出,乙炔的应用范围是很广的。从乙炔出发可合成塑料和树脂的重要单体——氯乙烯、乙烯基醚、醋酸乙烯酯、丙烯酸、丙烯酸酯等;合成橡胶的单体——2-氯丁二烯、丁二烯和异戊二烯等;合成纤维的单体——丙烯腈、己二胺等;有机合成的重要原料及

表 13-4 乙炔在基本有机合成工业中的应用



溶剂——乙醛、醋酸、醋酐、乙醇、丙酮、醋酸酯、四氯乙烷等。此外,从乙炔又可转变为另一种基本有机合成的重要原料——乙烯,从乙烯出发,又可合成一系列重要产品。所以从乙炔出发的一系列合成是基本有机合成工业的重要方向之一。在总路线的光辉照耀下,我国在这方面的的工作正在不断地向前发展。现在,我国已建立了自乙炔合成乙醛、醋酸、醋酐、氯乙烯、丙烯腈、醋酸乙烯酯、2-氯丁二烯等重要工业。

在自然界中没有乙炔存在,因此必须由人工来合成乙炔。合成乙炔的主要方法有二:一是电石水解;另一是烃类裂解。电石水解法的技术比较简单,但需要原料电石。电石是煤和石灰在 3000°C 高温的电炉中焙制得到,消耗电能甚大。

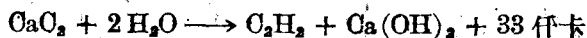
有了大量的廉价电力供应,电石生产就可大大的发展了。因此乙炔这一生产方法,还是很重要的。

乙炔另一生产方法是烃类高温裂解,主要是甲烷裂解,这一方法技术比较复杂,但可应用天然资源天然气作为原料,因此利用此方法生产乙炔还是很有实际意义的。我国有丰富的天然气资源,因此发展这方面的乙炔工业也是重要的方向。

现将这两种生产方法分别讨论如下。

第一节 由碳化钙生产乙炔⁽¹⁾⁽²⁾

碳化钙(即电石)在常温常压下,即易与水作用生成乙炔与氢氧化钙,并放出大量热量:



从理论上计算,1公斤纯碳化钙,可产生干乙炔气347立升,但由于工业用碳化钙不纯,所以乙炔实际发生量比理论量少。工业用碳化钙的纯度只有70%左右,其中主要杂质为生石灰,同时也含有少量的游离炭、硫化钙、磷化钙、硅铁,以及氧化铁、氧化硅等。

工业电石水解,其热效应是电石水解和生石灰水解热效应的总和,1公斤纯电石水解所放出的热量为477仟卡,而1公斤工业电石水解所发出的热量只有397仟卡。

由于碳化钙的分解反应是一强烈的放热反应,故分解速度不宜太快,而且必须有效地将热量放出。如分解速度太快而热量不能有效地排出,产生局部过热,就极易发生爆炸危险。

由于电石被水的分解反应是一固液间的反应,其分解反应速度与电石和水接触面的大小很有关系,也就是与电石块度的大小有关。电石颗粒愈小,与水接触面愈大,分解速度也就愈激烈,这样就很容易发生局部过热而引起爆炸。为了避免事故的发生,在湿式发生器中不宜采用2毫米以下的电石粉末,在干式发生器中则能应用。电石块度太大反应进行缓慢,过大时,电石不易分解完全,造成不必要的浪费,故一般湿式发生器采用块度为8~25毫米的电石。电石分解速度与块度关系见表13-5所示。

使碳化钙分解,必须进行搅拌。同时也很明显,碳化钙的颗粒愈小,分解进行得愈容易。

发生乙炔所用的反应器称为乙炔发生器,乙炔发生器的形式主要有三种:(1)将电石加至水中的乙炔发生器,(2)将水加至电石中的乙炔发生器,(3)干式乙炔发生器。在大规模生产中主要采用第一种,在生产规模较小的工厂,可采用第二种。第二种形式的发生器,结构比较简单,其主要组成部份是一只或数只铁制的具有手摇推进器的半圆柱形电石槽,电石槽放在一密闭器内,向电石槽中加水,即有乙炔气产生。电石槽中的电石逐渐用手摇推进器

向前輸送,使电石逐漸与水作用,作用后的电石渣从电石槽下部排出,乙炔气則自上部送出,經過水封进入气柜。乙炔气发生速度借加水速度及輸送电石的速度来控制。这类发生器結構簡單,操作也較易,但装电石是間歇式的,每次装电石都要用氮排掉空气。

表 13-5 电石分解速度与块度的关系

电石块度 (毫米)	1 仟克电石完全分 解所需時間(分)	电石块度 (毫米)	1 仟克电石完全分 解所需時間(分)
粉 末	瞬 时	粉 末	瞬 时
2/4	1.17	25/25	4.23
5/8	1.65	25/50	13.5
8/15	1.82	50/80	16.57

工业上广泛采用的是第一种类型的发生器。这类发生器的結構見图 13-1 所示,其主要組成部分是发生器本体以及电石貯斗 1,加料斗 2,自动加料器 3,搅拌器等。

电石是由輸送电石小車,加至电石貯斗中,再打开电石加料斗的活門,使电石自电石貯斗加至加料斗,然后将电石經加料器加入发生器中。貯斗、加料斗和加料器,都是普通鋼制的,为了避免在加电石时因摩擦而发生火花,引起爆炸,所以这些設備內部都包有橡胶或鋁。

电石自加料器沿导斗进入水中。电石的加入量由加料器来調节,变更加料器的轉数,就可以改变加电石的速度。加料器可以是螺旋加料器,也可以是滾筒式加料器。为了避免在电石貯斗中加电石时有空气进入,因此必須用氮冲洗。

导斗一端进入水中,导斗的下面有錐形分配器 5 将电石均匀地沿断面分散开。

水分解碳化鈣时,在电石的表面上生成石灰层,它阻碍了水与电石之間进一步接触。为了从块状碳化鈣上除掉石灰,在乙炔发生器中装有搅拌装置——旋轉的主軸 9 和軸上的硬橡胶耙。分为两层,每层有网状板,板上有橡胶耙,在上层网状板上,耙将电石向周圍推动而落至下层,下层是向中間傾斜。

电石被水分解后所生成的氢氧化鈣,沿虹吸管 11 以石灰乳的状态排掉。虹吸管同时又是发生器的液面調节器。重质殘渣則留在发生器下部漏斗中,这时由人工打开閘門将它除去。

发生器的温度一般不得超过 70°C 。为了引出反应热,須向发生器中不断引入冷水。一公斤电石約消耗水 10~20 升。发生器內压力不得低于或超过 600~1000 毫米水柱,絕不能产生負压,因为在負压下操作,易漏入空气而引起爆炸。为了保持发生器內的压力在一定的范围内,在乙炔发生器上部有一通道和正水封相通。压力过高时,乙炔就經過正水封排至大气。在乙炔发生器下部,也引出一根管子,經過逆水封与气柜相通。气柜中压力保持在 600~800 毫米水柱。当发生器中压力下降时,气柜內乙炔气就經由逆水封回至发生器中。

乙炔气自发生器上部引出,經過水封和冷却器而进入净化系統。

这种类型乙炔发生器的优点,是可以制得純度較高的乙炔,而且生产也比較安全。其缺点是:(1)所生成的石灰乳廢料很多,在工业上是一累贅。但在所得石灰廢料中通入氯气,則可得漂白粉。这种利用方法在有氯供应的条件下,才有意义。另一种利用方法是作为建筑材料原料使用,但因所得灰乳太稀,运输很不方便。(2)加水量多,乙炔在水中的溶解度又很大,因此乙炔溶于水的損失甚大。(3)設備尺寸很大。

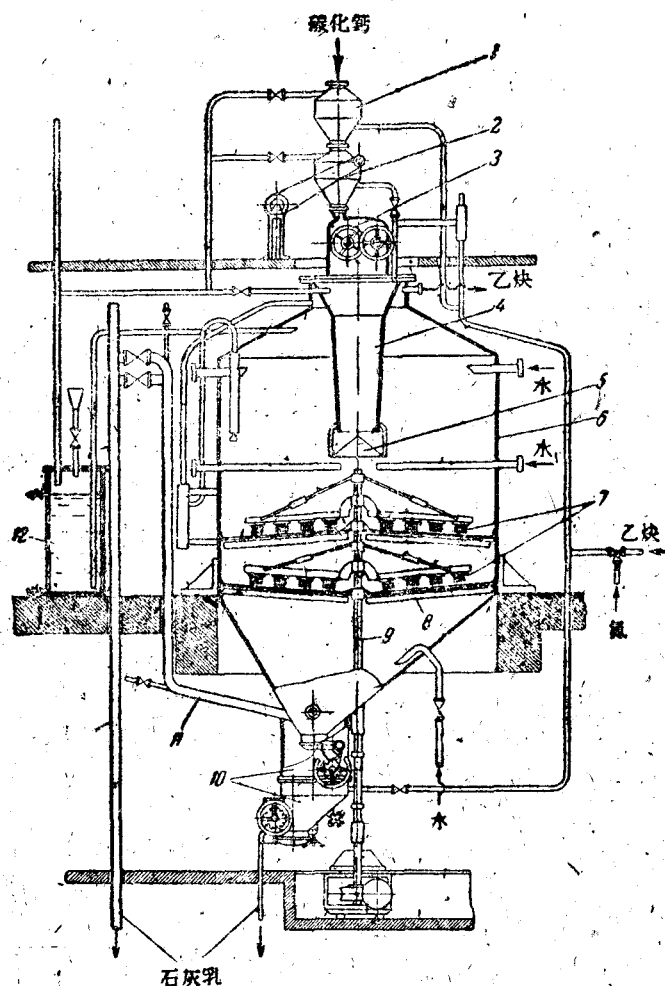


图 13-1 湿式乙炔发生器的构造

- 1—貯斗；2—加料斗；3—加料器；4—导斗；5—分配器；6—外壳；7—耙；
8—网状板；9—轴；10—閘門；11—虹吸管；12—水封

在这一方面,干式发生器比较合理。干式发生器的操作原理,是用计算好数量的水来分解碳化钙。此时,在得到乙炔的同时,还得到干的粉状石灰。在确定水的数量时,必须考虑到不仅要使碳化钙分解,而且要靠水的蒸发将反应热全部排出,保证发生器中的温度为 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 。如果向每一公斤碳化钙内通入 $1.2\sim 1.3$ 公斤水,即可达到此要求。此时,得到蒸汽-乙炔混合物,比例为 $3:1$ 。尽管发生器中温度很高,可是这种混合物是没有危险的。石灰自发生器中引出来时是干的,这对运输及用于建筑中均很方便。

干式发生器有两种:立式的和臥式的。立式发生器与湿式发生器相仿,在发生器中有一层炉篦,用耙使被水喷洒的碳化钙沿着这些炉篦移动。臥式发生器的简图如图 13-2 所示。

在干式发生器内分解所用的碳化钙是专门经过粉碎的,颗粒大小不超过 25 毫米。这种

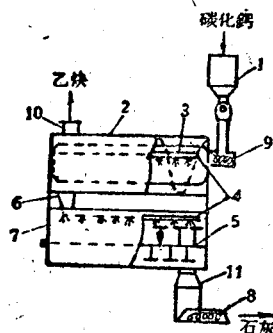


图 13-2 干式乙炔发生器简图

1—加料斗; 2—上部圆桶; 3—多孔圆筒; 4—喷水用的喷雾器;
5—耙; 6, 11—舱口; 7—下部圆桶; 8, 9—螺旋输送机; 10—引出乙炔的连接管

碳化钙用螺旋加料器 9 由加料斗 1 进入多孔圆筒 3 (位于发生器上部圆桶 2 内)。水经过喷雾器 4 加入多孔圆筒内。由于圆筒的转动, 部份分解的碳化钙小块以及生成的石灰均通过窟窿而落下, 并向舱口 6 移动, 经过舱口落入下部圆桶 7, 在该圆桶内也有水喷入。碳化钙以及石灰则用耙 5 (压在轴 11 上转动的) 使其搅拌并移动。乙炔自上部圆桶经过连接管 10 而引出。干的石灰则用螺旋输送机由下部圆桶取出。

干式发生器除了没有湿式发生器所有的那些缺点外, 其特点是尺寸不大而生产能力高。

在这两类发生器中碳化钙的分解率大致相同, 为 98~99%。

所得乙炔的浓度很高, 只须除掉其中杂质就可以了。

说明由碳化钙生产乙炔的经济问题的主要指标是生产碳化钙所消耗的电, 生产一公斤乙炔的电消耗为 10~11 千瓦小时。

乙炔的净化

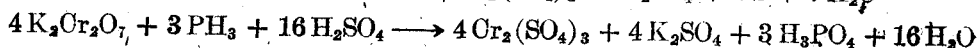
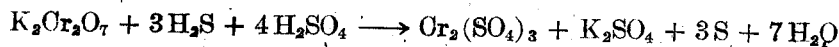
用碳化钙所制取的乙炔其浓度虽然高, 但因碳化钙不纯, 常含有硫、磷、砷、硅、氮等杂质, 故产生的乙炔气中常含有硫化氢, 磷化氢, 砷化氢, 甲硅烷和氨等杂质。这些杂质的存在是有害的, 在利用乙炔的合成反应中会使催化剂中毒; 在焊接金属时, 若硫和磷的化合物量多, 能使焊缝的机械性能恶化; 尤其是在磷化氢存在时更加危险, 它与空气接触能发生自燃而引起乙炔气的爆炸。因此在乙炔气中这些杂质, 必须除去。

净化乙炔的方法很多, 其原理是一样的, 就是利用氧化剂把乙炔中的杂质氧化除去。所用的清净剂必须符合下列条件:

1. 应不使乙炔分解或起火;
2. 不应与乙炔发生作用;
3. 在乙炔中不应生成有害的杂质。

清净剂可以是固体的, 也可以是液体的。常用的固体氧化清净剂是以硅藻土为载体的重铬酸盐、以硅藻土为载体的三氯化铁以及漂白粉。以漂白粉为清净剂时缺点甚多, 有时由于氧化作用过于剧烈, 会引起乙炔爆炸。其他两种清净剂简单介绍如下:

(1) 重铬酸盐清净剂 其反应为:



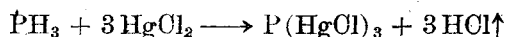
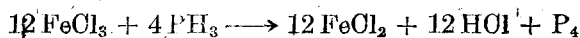
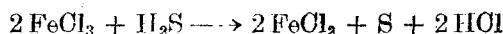
其配料比如下:

重铬酸钠(钾)	11 克
硫酸(98%)	9 克
硅藻土	50 克
水	10 克

此清净剂的效能很好, 每公斤重铬酸盐净化剂可净化乙炔气 20~25 立方米, 但价格昂

貴,失效后不易再生。

(2) 三氯化鐵清淨劑 此清淨劑主要是由硅藻土和三氯化鐵所組成,也含有少量的氯化高汞和醋酸銅。其反应式为:



三氯化鐵清淨劑虽然清淨能力較差,但价格比重铬酸盐低廉,同时失效的三氯化鐵清淨劑,可以放置在日光下,借空气的氧化能力使二氯化鐵再生。

固体净化剂的配制比較复杂,設備龐大,失效后調換也比較复杂,因此只宜于小量乙炔的淨化;大量乙炔的淨化,以采用液体清淨劑为宜。常用的液体清淨劑有重铬酸液、氯水和次氯酸鈉等。

重铬酸液清淨劑的配制方法为:45克重铬酸鈉、112公斤濃硫酸和1200公斤水。采用这种清淨劑,乙炔經過洗滌后,只剩下少量的杂质,此清淨劑可以用电解氧化法再生。

以氯水或次氯酸鈉做清淨劑,是因为它們也是強烈的氧化剂,能使 H_2S 、 PH_3 分別氧化为 H_2SO_4 和 H_3PO_4 而除去。以氯水做清淨劑时,有效含氯量不可太高,不然会引起爆炸,一般在 0.07~0.15% 范圍內就可以了。利用氯气淨化乙炔时,在淨制后的乙炔中,常含有氯化物。

次氯酸鈉溶液比氯水稳定,用作清淨劑比較安全,而且对設備的腐蝕作用也較弱,清淨后的乙炔中,氯化物的含量也較少。次氯酸鈉的有效含氯量愈高,清淨能力亦愈大,但爆炸危險程度却增加。淨制后的乙炔中,氯化物含量也增加,故其有效含氯量也不能太高,而以 0.07~0.08% 为宜。次氯酸鈉溶液之酸度对其清淨能力之影响很大,酸性愈大,則清淨能力愈高,但爆炸危險性也愈大。根据試驗結果,溶液之 pH 值以 7~8 为最佳。

以液体清淨劑淨化乙炔时,所用淨化設備为一直立式洗滌塔,內衬耐酸材料(例如橡胶)以防腐蝕。在塔的下部,有陶瓷多孔板,使气体能够均匀分布。塔中放有瓷环作为填料,使气体与清淨劑能充分接触。为了使乙炔能充分淨化,一般将几个清淨塔串联并用。

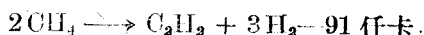
由于乙炔容易爆炸,故在处理乙炔的过程中,要絕對避免在发生乙炔的車間中有火花发生,不允許用金属錘来敲打設備,也要避免因摩擦而发生火花。为此,在发生器周圍的地上常鋪有橡皮。在車間內不可穿着有釘的鞋子,以防摩擦发生火花。靜电火花也要絕對避免。乙炔与銅能生成具有爆炸性的化合物(乙炔銅),故設備材料絕對不可用銅。

第二节 由天然气制乙炔^[31~112]

在我国有着极其丰富的天然气資源,从天然气制造乙炔,已經成为綜合利用一个重要方面。由于原料来源充足及乙炔用量的急增,使得由天然气制乙炔的过程显得更加重要。現对天然气制乙炔几种方法加以討論。

天然气制乙炔是在高温下进行的,然而产品組成并不只决定于温度。同时也决定于其他一系列条件,例如,加入催化剂及稀释剂等等。下面从热力学、动力学和机理上来分析反应的特点。

甲烷在高温下裂解是按下式进行的:



根据实验,由甲烷与乙炔的标准生成等压位与温度的关系(见图13-3)可以看出,只有在温度高于 1580°K 时,才能保证有足够的产率。因此生产上,温度必需在 1500°K 以上。但是,在这样的温度下,乙炔与甲烷的 ΔZ° 都为很大的正值,即乙炔与甲烷会分解为元素碳和氢。在平衡时,只能得到碳和氢,而不可能得到乙炔。因此,在高温下,从甲烷制乙炔的问题基本上就归结到动力学问题上了。下面我们先讨论高温裂解生成乙炔的机理,而后从动力学上来讨论实现生产的可能性。

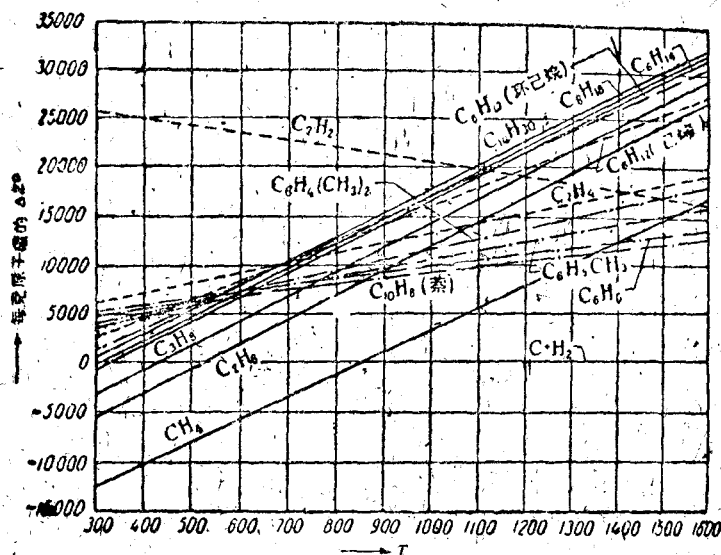
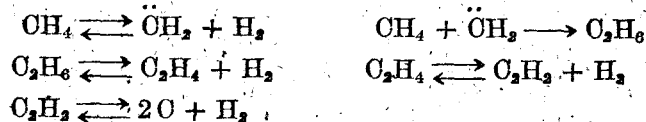


图 13-3 甲烷与乙炔的标准生成等压位与温度的关系

对于甲烷高温裂解反应的机理,研究得还很成熟。卡西里曾经提出了两种机理——甲基机理和亚甲基机理。甲基机理在实验室中进行校核时没有得到证实。亚甲基机理研究得比较成熟一些,认为甲烷裂解是经过亚甲基分解进行的。



进一步研究证明,当热解时间很短,乙炔未生成时有 C_2H_6 和 C_2H_4 存在,而经过生成亚甲基的阶段从动力学上研究也得到了解释,这些都与上述机理是符合的。至于器壁是否参加了反应,还是一个正在争论的问题,但多数学者指出,器壁是参加了反应的。

卡西里曾经确定了此机理的动力学方程式,并且证明了当分解不完全时,甲烷转变的速度近似地服从单分子反应规律。

速度常数可用下式来表示:

$$k = 10^{-12} e^{-\frac{76400}{RT}}$$

当温度范围在 975° 到 1800°C 时,上式与实验结果极为一致。

在这个机理的基础上,我们不难看出,乙炔的生成,先经过乙烷、乙烯而后得到的。并已证明高温下生成乙炔的速度,远大于乙炔分解的速度。那么,如能适当控制反应时间并将产品

驟冷,使反应時間大于乙炔生成的時間而小于乙炔分解成元素碳和氫的時間,生成乙炔就有可能;此外在高温下,甲烷也可以分解成元素碳和氫,但是研究証明,甲烷的这种分解速度小于甲烷裂解成乙炔的速度,因此控制反应的接触時間,也能实现乙炔的生产。必須指出,最适宜的反应時間应随反应的溫度而定,在反应溫度为 $1500 \sim 1600^{\circ}\text{K}$ 时,最适宜的反应時間为 $0.0065 \sim 0.004$ 秒。

在反应溫度下,除有乙炔生成之外,还有一系列的副反应发生,如生成苯和部分高級炔等。从反应方程式可以知道,生成乙炔的反应是体积增加的反应,但乙炔分解的反应則是体积不变的反应。因此降低压力或加入稀釋剂将有利于乙炔产率的提高。但必須指出,在减压条件下进行生产会給设备提出苛刻的条件,而稀釋剂的加入又会給分离带来困难,同时消耗更多的热量和冷量(稀釋剂的加热与冷却所需的热量)。故在生产乙炔时,一般都未采用减压或加稀釋剂。

从上面的分析,不难看出“高温”及“快速冷却”是实现乙炔生产的主要关键。由甲烷制乙炔的反应溫度既高(升温所需的热大),反应热也大,而又要求反应快速进行,因而需要迅速供热。这就决定了天然气制乙炔的加热方式的特殊性。工业上用下述三种方法来供給反应所必需的热量。引入氧,借甲烷部份氧化的反应热来供給甲烷裂化所需的热量,即部份氧化法;借电极产生电弧来供給甲烷裂化所需之热量即电弧法;靠直接与預先加热的表面相接触而使甲烷达到裂化所需的溫度,即再生法(热裂法)。这三种方法后面我們將分別进行討論。另一方面,炉型結構也是很重要的,必須保証气体順利的通过形成理想置换。否則部分气体将会因在反应区停留時間过长而分解出碳黑,以至使通道堵塞。

一、部份氧化法

部份氧化法制乙炔是目前世界各国由天然气制取乙炔的最主要方法。部份氧化法之所以能迅速发展,其主要原因在于它不仅生产乙炔,而且能得到大量的合成气体($\text{CO} + \text{H}_2$)为化工綜合利用天然气开辟了广泛的途徑。

从热力学和动力学的分析我們知道,由天然气制乙炔是一个高温快速的气相反应过程。为了防止乙炔的分解,必須将产品裂化气进行驟冷;同时部份氧化法是依靠部分甲烷、氧混合燃烧产生的巨大热量来达到所需高温的。这些特点就决定了乙炔炉具有特殊的結構形式,它是由混合区、燃烧区和快速冷却区三部份組成。

工业上采用的甲烷部份氧化法制乙炔的德国多管式炉結構見图 13-4 所示。炉的上部是甲烷和氧的混合器,中部是圓柱形的混合室,下部为反应室。紧接着反应室出口有两排喷射器。混合器和混合室須由耐热鋼材制成,反应室則必須用耐高温的耐火材料制成,炉子外壳用耐火磚保温。

为了使过程順利进行,甲烷和氧必須充分混和,所以最好混合器的形式是能使氧經過混合器发生旋轉运动。一般采用的方式是氧由中心管通入,甲烷由侧面按切綫方向通入,經過混合室口上部的栅板,与氧混合,然后通入混合室以达到充分混和。栅板的作用,是使甲烷沿设备的断面平均分布。甲烷与氧可預热后再混合,也可以混合后再預热。后者容易引起燃烧,所以現在均采用先預热而后混合的方式。預热溫度是 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

在混合室的下部有两个由耐高温硅酸盐材料制成的炉栅,两个之間的距离为 50 毫米。炉栅上开有許多孔道(孔徑 $8 \sim 10$ 毫米),上炉栅 4 (厚度为 25 毫米)是分配板,而下炉栅 5 起

阻火作用,厚 200~300 毫米。气体离开下炉栅后立即着火燃烧,形成火焰长 160~200 毫米的火焰室。在此由于部分甲烷的不完全氧化发生大量热,使气体混合物很快达到反应温度 (1500~1600°C), 因此就引起了其余部分甲烷的裂化而生成乙炔,这一区也就是所谓反应区。气体离开反应区后立即用两排喷射器 6 所产生的水雾迅速冷却至 80°C, 然后从下部离开燃烧炉而进入净化提浓系统。

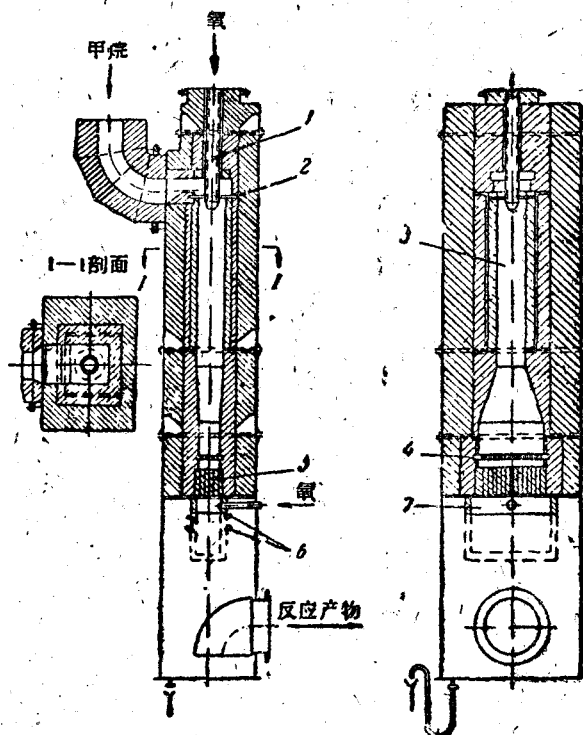


图 13-4 甲烷部分氧化法制乙炔的德式炉结构图

1—通氧管；2—分配板；3—混合室；4—上炉栅；5—下炉栅；6—喷射器；7—反应室

由于在反应过程中不可避免的会发生乙炔的分解作用而生成碳黑, 这些碳黑一部份沉积在燃烧炉下部, 一部分随着裂化气一同离开反应器。除掉碳黑后的裂化气组成如下(体积%):

乙炔	8~9	CO	24~26
CO ₂	3~4	H ₂	56
CH ₄	6~7	其他	

要使燃烧炉安全操作, 必须要避免气体在混合室中着火燃烧。气体混合物在混合室中着火燃烧的原因有二: (1) 气体混合物发生自燃; (2) 火焰自反应室返回至混合室。在混合室中着火燃烧是很危险的, 一方面会使反应室的火焰熄灭, 同时还会在混合室发生爆炸, 甚至破坏混合室。

由于进入混合室的气体已预热至 500~600°C, 很易发生自燃, 但气体在自燃过程中有一段诱导期。诱导期的长短与气体温度有关。温度愈高, 诱导期愈短。诱导期一般为数秒钟。要使气体混合物不在混合室自燃, 必须使在混合室中停留的时间小于诱导期。因此设