

1959

技术革新资料

化学工业

51.

上海科学技术出版社出版



气相合成醋酸乙烯自动控制操作台

振华造漆厂编

随着我国化学工业的大跃进，基本有机合成化学日益发达，醋酸乙烯在分子化学中日益重要。它是一项新的技术。我厂结合发展生产需要，在大跃进形势的推动下，解放了思想，着手试制醋酸乙烯产品。其制造系乙炔和醋酸通过醋酸锌用活性碳吸附的载体为触媒，在 $170\sim 220^{\circ}\text{C}$ 气相反应中合成而成。醋酸乙烯的用处极广，它不但是人造纤维“维尼隆”的基本原料，最近还发现了很多特别用处，比如以3%聚醋酸乙烯乳液与水泥混合使用，其效果比一般的水泥提高200~300%以上。又如它与氯乙烯共聚物可以制造人工皮肤，使烧伤者马上可以得到一层人造皮肤的保护。另一重要的用处如醋酸乙烯与甲醛共聚可以制造飞机的防弹油箱衬里；它与甲、乙醛缩合可制造高强度绝缘漆，这种绝缘漆在零下 -60°C 以及 130°C 时马达的转动都是平稳的。醋酸乙烯与丁醛的缩合物是制造不碎玻璃的原料。综上所述，已可以看出它在国民经济与国防工业上有着重要的意义。我厂试验的时间很短

促，經驗不足，尤其是理論与数据都很微薄和欠缺，希望各单位賜予协作与指教。

一、气相合成的一些基本概念

气相合成是一門較新的技术，在合成的过程中，如果被合成物与催化物为一种物态称为单相反应；如果被合成物与催化物为不同的物态，称为多相反应。在多相反应中，犹以气相合成最为特出，比如醋酸与乙炔在含醋酸鋅以活性碳为载体的催化之下合成醋酸乙烯，即为一例。气相合成比单相合成的好处多，而且范围广泛。在目前如以 $ZnO \cdot Cr_2O_3$ 为接触剂，把一氧化碳与氫合成甲醇，使用氫气在 V_2O_5 催化之下使苯氧化成順丁二烯二酸酐。又如把乙烯和氫的混合物，通过鉛的催化生成乙烷等。

气相合成在技术上要求比較严格，因此要使气相合成的过程正常进行，必須了解各种因素的影响。如不考虑到这些因素，就不能正确的进行反应，也不能适当的利用催化剂，更难以全面的掌握反应过程。下面就以几个基本因素討論一下：

1. 空間速度与接触時間：

在进行多相或气相反应时，反应物与催化剂数量的关系数值必須知道。为了使固态催化剂与气态的反应物之間有适当的接触，在进行循环系統操作时，要考虑到空間的速度 (O.C.)。所謂空間速度，就是每小时內流过催化剂的气体，在标准情况下的体积 (V_i) 与催化剂的体积 (V_k) 之比。在常压下， $O.C. = V_i/V_k$ (体积单位相同)。当进行气相合成反应时，压力 $P=1$ ，空間速度更为簡單，可用下式表示之：

$$\text{空間速度} = \text{O.C.} = \frac{22,400 V_r d}{M \cdot V_k} \dots\dots\dots (1)$$

式中 M = 分子量, d = 密度。

气相反应的进行决定于反应物被催化剂表面吸附的作用, 因此必须使气体与催化剂有一定时间的接触。接触的时间长短, 在气相合成中有很大的关系。为了反应调节与再生, 就必须计算接触的时间。

空间速度和接触时间是多相催化反应中决定方向速度和产率的主要因素, 气体在相同体积的催化剂上, 接触的时间 (以秒计) B_k , 又因接触时间是空间速度 O.C. 的倒数因此用下式表示:

$$\text{接触的时间}(B_k) = \frac{3600}{\text{O.C.}} \text{秒} \dots\dots\dots (2)$$

2. 温度的影响:

关于温度影响问题, 在化学动力学中是一主要的问题。由于温度的升高, 化学反应速度就加速, 如果是放热的反应, 势必影响到平衡常数 (K_p) 的增减 (如果是吸热反应, K_p 值增加), 温度对于 K_p 值的影响, 我们由热力学中可以知道。 K_p 值的改变, 决定于 $\frac{\Delta H}{T}$ 。 ΔH 是系统热含量的改变。 T 是绝对温度。除此以外决定温度的不仅是反应的速度和方向, 而且与催化剂的活性和有效时间长短也都有关系。每一个催化剂由于它的组成和具备的条件不同, 对于某一反应在某一严格规定的温度下显出最大的活性。催化剂的活性愈大, 则温度愈低, 并且界限也愈清楚。温度的升高超过了最适于操作的程度, 对于催化剂则是很有害的, 也引起催化剂的衰退作用。温

度的任何变动和过热都是不允许的,尤其是对于初热反应,必须更严密的操作,不然它将给整个反应带来失败和灾害。

3. 压力的影响:

有很多合成在常压下不能进行,如氨的合成必须加压而进行,这给我们增加了麻烦。因此增加了压力就促使体积减少的反应对于使体积增大的反应加压就显出反作用,而对于使体积减得最小的反应即为有利。平衡常数 K_p 和压力的热力学关系:

$$\frac{d \ln K_p}{d p} = - \frac{\Delta V}{RT} \dots\dots\dots (3)$$

$\ln K_p$ 是 K_p 的自然对数, R 是气体常数, T 是绝对温度, P 为压力, ΔV 是反应时系统体积的改变,它等于产物的总分子体积与作用物的总分子体积之差。

在醋酸乙烯的合成中它和丙烯腈、苯乙烯一样,都在常压进行。因此给反应的工序带来了方便,用不着再去考虑到加压后的现象。不过也有人认为加压可以使进行时体积不缩小,反应略为加速。这是由于反应分子的有效碰撞次数增加,而使单位容积反应物的浓度增加而已。

我们按照气相合成所要掌握的几个主要因素,进行醋酸乙烯合成的设计,下面就把醋酸乙烯反应试举一最简单的例子来说明:

[例] 已知反应器的外径为 1.2 米,内有长 3 米、外径 51 × 3 公厘的无缝钢管 127 根,并已知每小时乙炔的容量为 104 公斤,醋酸为 46 公斤,试求混合气体空间流速。

计算:

$$(一) \text{管内容积} = 127 \times 3 \times \frac{\pi}{4} \times (0.045)^2 = 0.6 \text{米}^3$$

$$(二) \text{列管内容积} = \frac{\pi}{4} \times 1.2^2 \times 3 - \frac{\pi}{4} \times (0.051)^2 \times 3 \\ \times 127 = 2.6 \text{米}^3$$

$$(三) \text{列管的传热面积} = 127 \times 3 \times \pi \times 0.051 = 61 \text{米}^2$$

如果假定触媒(催化剂)的真实高度为 2.5 米, 共計容积为 500 升。

(四)混合气体体积:

$$\text{乙炔} = \frac{104}{1.171} \times \frac{273+200}{273} = 154 \text{米}^3/\text{时}$$

式中 104 公斤/小时为乙炔重量,
1.171 公斤/米³ 为其比重。

$$\text{醋酸} = \frac{46}{60} \times 22.4 \times \frac{273+200}{273} = 30 \text{米}^3/\text{时}$$

60 为醋酸的分子量, 46 公斤/时为醋酸的重量,
共計混合气体 = 154 + 30 = 184 米³/时

(五)混合气体的直綫速度:

$$\text{每根反应管通过之气象} = \frac{184}{127} = 1.45 \text{米}^3/\text{时}$$

$$\text{直綫速度} = \frac{1.45}{\frac{\pi}{4} (0.045)^2} = \frac{1.45}{0.0016} = 900 \text{米/时}$$

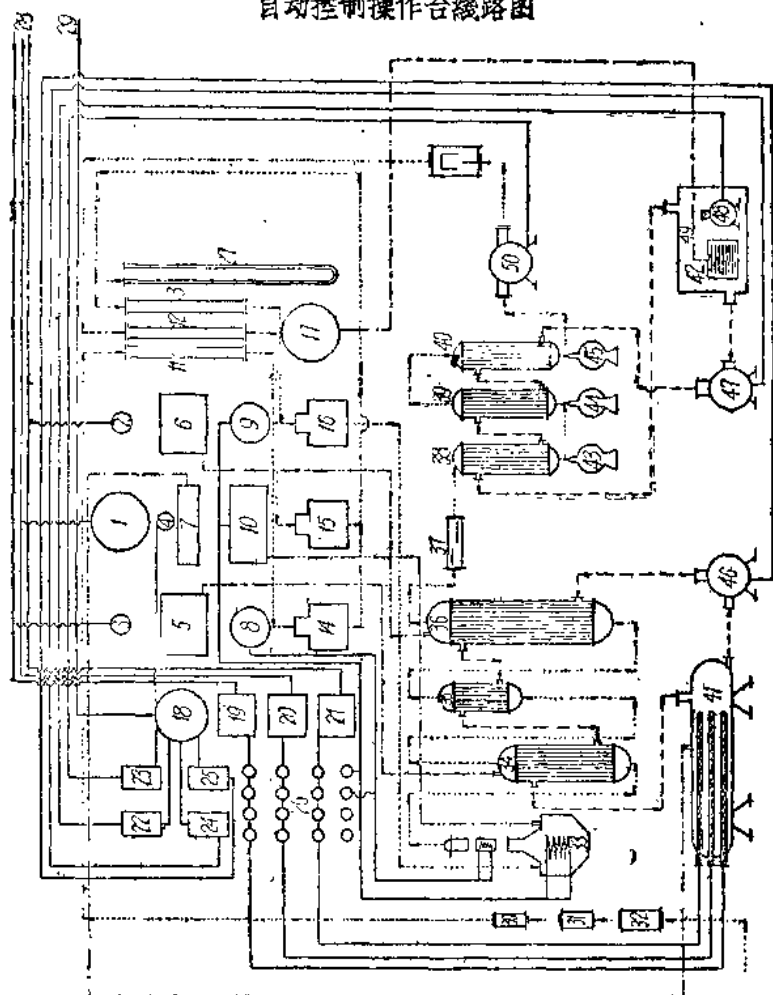
$$= 0.25 \text{米/秒}$$

(六)混合气体的空間流速:

$$\frac{184 \times 1000}{500} = 368 \text{升混合气体/升触媒小时。}$$

二、自动操作台的结构

自动控制操作台线路图



线路说明： ——— 示电热与动力电路 ——— 示加热循环油与冷冻循环甘油的线路
 ——— 示电热偶、温度自动调节的接线路 ····· 示气体反应循环的线路

操作台的圖解說明：

- (1) 電鐘：接在電熱三相電路的其中一相上
- (2)(3) 指示燈：接在電熱三相電路的其他二相上
- (4) 指示燈：接在動力電路線上
- (5)(6) 熱電偶：用來指示反應器與預熱器的溫度
- (7) 熱電偶：用來指示油循環加熱器的油溫
- (8)(9) 調壓變壓器：分二路來控制醋酸發生器的加熱溫度
- (10) 自動調溫計：連接醋酸發生器的熱源，自動調節溫度，以便控制醋酸的蒸發量
- (11)(12)(13) 轉子流速計：分別接(14)(15)(16)來指示新鮮的乙炔氣體，循環乙炔流量與參加反應總流量，並且表示出流量的數目
- (17) 冷凍機自動調溫計：連接冷凍機(49)(42)(48)，可以調節冷凍的溫度
- (18) 電壓表：用來指示動力電源的電壓
- (19)(20)(21) 電流表：分別連接在三相電熱源以表示所耗電流的多少
- (22)(23)(24)(25) 開關：連接(46)(47)(48)(50)，作為集中控制之用
- (26) 開關：連接(41)油循環加熱器，可以分部調節熱源的強弱
- (27) 壓力計：連接總流量表，可以視出反應的壓力差
- (28) 總開關：三相熱電源

- (29)总开关: 动力电源
- (30)干燥器
- (31)乙炔净化器
- (32)水封
- (33)醋酸发生器
- (34)预热器
- (35)预备反应器
- (36)反应器
- (37)雾沫分离器
- (38)(39)(40)冷却器
- (42)散热片
- (43)(44)(45)单体储集瓶
- (48)冷气机

醋酸乙烯生产设备复杂,管路多而分散,操作过程中要严密控制流速、反应温度,因此必须配备较多的劳动力。如把分散的管道、仪表集中控制和操作,则能节约很多的劳动力,上述气相合成醋酸乙烯自动控制操作台由乙炔到单体醋酸乙烯成品,只须一个人管理,这样大大的降低劳动强度。由于操作集中,控制方便,使整个反应过程更加平稳、安全。现把自动操作控制台的机件分析如下:

1. 温度控制:

(一)反应器温度以二只 50 毫伏 600°C 电热偶来指示。

(二)循环油夹套温度由一只 80 毫伏 400°C 电热偶来表示。

(三)醋酸蒸发器由一只 220 伏 5 安培电子管及自动调节

溫度表一只来控制。

2. 热源调节:

(一)循环油要求在 $170\sim 230^{\circ}\text{C}$, 全部电热是三相各 50 安培共 22 仟瓦由 12 只电鈕进行调节。

(二)醋酸蒸发器的开始预热, 热源是 1.5 仟瓦, 由一只 250 伏, $8\sim 12$ 安培的调压变压器来调整。

(三)混合气体(乙炔, 醋酸蒸气)进入预热器时由一只 0.5 仟瓦热源再行预热, 由一只 250 伏, $2\sim 4$ 安培调压变压器控制。

3. 流速部分:

(一)乙炔由乙炔发生器送来后, 通过 $2\sim 15$ 米³/小时的轉子流速計, 再由一只 3 米³/小时流量表来表示。

(二)放空的气体通过一只 10 升鼓式流量計放入大气。

(三)总流速是由 $4\sim 25$ 米³/小时轉子流速計, 通过一只 3 米³/小时流量表来表示。

(四)反应后的循环气体经过 $3\sim 20$ 米³/小时轉速計, 通过 3 米³/小时流量表来表示。

(五)总流速的压力差, 由 100 公分高汞柱盖以流动石蜡压力来表示。

4. 动力:

(一)冷冻机 5 匹馬力, 冷却度 $0\sim -40^{\circ}\text{C}$, 附有自动调温设备, 接 500 伏、15 安培开关, 由操作台控制。

(二)納氏抽气泵附有压力計, 由 500 伏、6 安培自动开关, 由本台操作。

(三)冷气循环用离心泵, 附有压力計, 由 500 伏、6 安培

自动开关,由本台操作。

(四)油加热器 170~240°C 用齿轮泵循环,附压力計接 500 伏、15 安培开关,由本台操作控制。

(五)全部动力負載电压由 250 伏电压計表示。

三、操作方法

1.开车前先用 CO_2 或 N_2 沿气体管道冲洗,并且全部放空。另一方面严密检查管道是否有漏气的现象。如果有漏气,馬上进行密封和塞补。

2.检查轉子流速計的轉子是否正常上下跳动,流量表是否轉动正常。

3.开动总开关(28)(29)此时指示灯亮,表示电路暢通。

4.开动电热开关(26)进行預热,預热的电量由(19)(20)(21)三只安培表分相开启以便平均負載。

5.起动油循环泵开关(25),把油一遍加热,一遍循环至所要求的溫度。

6.校好調节器(17)至要求的冷冻度,开动(48)冷冻机。

7.起动冷液循环泵开关(22),使冷液循环。

8.加完醋酸,先校准自动調溫計(10)至 70°C,把調压变压器(8)(9)开动,使醋酸发生器受热蒸发。

9.各項預备工作做妥善后,进行气体分析, O_2 的含量至 5% 以下,开始通入乙炔气体。

10.繼續全部放空,分析乙炔气体含量 90% 以上,进行循环反应。

11.循环反应开始,关門放空門,启动納氏泵开关(23),循

环开始。新鲜乙炔逐步减少，应该由流量表(14)指示格严和控制。

12. 注意压力计(27)，务须压力保持 0.3~0.5 大气压之間。如果压力过高，稍为开动放空門。放入大气，以免超压发生爆炸。如果压力太低，应尽量补足新鲜乙炔，以維持反应量与压力的正常。

13. 反应器、预热器的指温热偶应及时注意，至所要求的反应温度到达时，把开关(26)部分断路，存留几个繼續加热，藉以保温，維持反应的进行。

14. 及时观察水封的气泡，可以协助观察反应进行的速度如何。

15. 每半小时记录一次反应的溫度、压力差、流量表的流量、循环热油、冷冻甘油的溫度，如果由于反应溫度的增减，应斟酌給予輕微的調节。

16. 遇有部分管道发生閉塞現象，应立即停止乙炔的輸入，关去热源，通入 CO_2 或 N_2 ，并且全部放空，使气体跑出大气，檢查完善，再繼續开车。

四、效 果

1. 集中操作，首先是便利控制。可以节省人力，减少劳动强度。便于管理，增加工作效果。对生产安全有保障。

2. 操作台容易装配。如我厂工人同志对这方面虽不內行，但发挥了钻勁，自己設計，自己安装，只花了 48 小时，全部綫路交接管道安装完成。

3. 操作台的设备經濟，尽量利用現成原料和現成的旧表。

轉子流速計自行改裝,本來我們準備用自動調溫記錄儀,每架要4000元,而且買不到,自動流速記錄儀亦買不到。後來示溫計用熱偶,流速改用每只40元3米³/小時流量表,效率一樣,節省几十倍至百倍。

4. 操作台不但裝配容易,並且可以搬動,拆、裝方便,操作只需一個人管理。

5. 全部動力開關集中操作台,如果某段落發生障礙,可立即停車。

6. 全部流速集中,可以自由調整溫度,和掌握循環與反應的比例,進一步了解產品轉化率。

7. 示溫集中,可以了解反應溫度,以便進行調節。

8. 管道、線路的集中,便于定期檢查。

