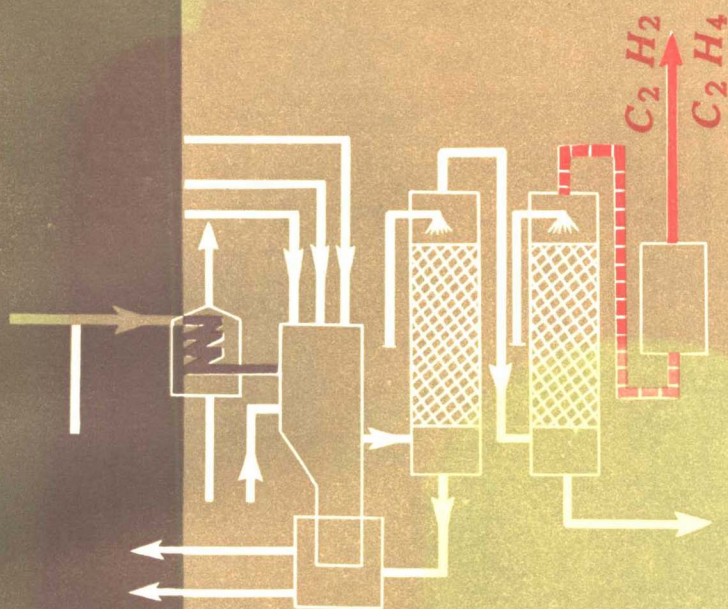




由石油和气态烃 制取乙炔的装置

燃料化学工业出版社

本书介绍了制取乙炔的各种反应器，探讨了计算和设计乙炔反应器的适宜参数。叙述了有关烃类原料（天然气、伴生气、石油以及石油加工产品）制取乙炔的各种主要方法。援引了计算吸收设备的主要公式，详细介绍了从气体混合物中分离和提浓乙炔的装置。

本书可供石油化工（包括天然气化学工业）领域中从事研究、设计、生产方面的广大工人、干部和工程技术人员参考，也可作为大专院校的石油化工、天然气化工或基本有机合成专业师生的参考读物。

В.М.Шлейников

УСТАНОВКИ ПО ПРОИЗВОДСТВУ АЦЕТИЛЕНА
ИЗ НЕФТИ И ГАЗА

Издательство «Машиностроение»

Москва 1965

由石油和气态烃制取乙炔的装置

刘炳华 王用钰 管精师 汪家驹 译

冷寅正校

燃料化学工业出版社 出版

（北京安定门外和平北路16号）

张家口地区印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本787×1092¹/₃₂

印张6¹/₂

字数135千字

印数1—5,700

1974年6月第1版

1974年6月第1次印刷

5063·2074(化-157)

定价0.53元

目 录

一、制取乙炔的主要方法

乙炔的物理-化学性质	1
由电石制取乙炔	5
由烃类制取乙炔	8
乙炔生成的动力学	10
烃类的氧化热解	14
甲烷的氧化热解	15
甲烷氧化热解过程和反应的叙述	15
甲烷氧化热解气体的组成以及原料气体混合物的组成对它的影响	19
甲烷氧化热解炉	22
工艺流程	32
氧化热解液态烃	34
氧化热解液态烃的气体组成	37
氧化热解液态烃的反应炉	46
工艺流程	50
烃类的热裂解	52
热裂解甲烷	54
其它烃类的热裂解	57
烃类热裂解炉	64
工艺流程	76
烃类的电裂解	83
甲烷的电裂解	85
甲烷电裂解炉	90

其它烃类的电裂解	93
烃类电裂解炉	97
工艺流程	101
液态烃的电裂解	103
制取乙炔诸方法的比较	105

二、分离气体混合物中的乙炔

分离气体混合物的基本方法	109
裂化气的物理化学性质和组成	110
气体的状态方程式	115
气体的溶解度	121
溶剂的重度	127
相平衡常数	129
计算分离气体混合物中乙炔的最小功	131
气体吸收的物理意义	137
气体吸收的基本方程式	138
吸收塔的材料平衡	140
图解法计算吸收塔的理论板数	142
吸收气体混合物中的乙炔	144
最小吸收剂量	146
难溶性气体的解吸	150
乙炔的解吸	153
用水吸收乙炔	155
用选择性溶剂吸收乙炔	160
常温下吸收乙炔	163
从甲烷氧化热解气中分离乙炔的工艺流程	164
从电裂解气中分离乙炔的工艺流程	168
从丙烷热裂解气中分离乙炔的工艺流程	171
从裂解气中分离乙炔的工艺流程	174

低温吸收乙炔	176
用甲醇从甲烷氧化热解气中分离乙炔的工艺流程	177
用氨从甲烷和石油氧化热解气中分离乙炔的工艺流程	182
乙炔作为副产物的分离	185
用丙酮从浓乙烯中分离乙炔的流程	192
用二甲基甲酰胺从浓乙烯中分离乙炔的流程	196
从气体混合物中分离和提浓乙炔诸方法之比较	198
参考文献	

一、制取乙炔的主要方法

乙炔是无色略带酯味的气体。戴维在1836年首先制得乙炔。然而，给它取名仅仅是在1860年由别尔捷洛提出用电弧法以碳和氢为原料制取乙炔之后。同一年，维列尔指出，电石同水相互作用后能得到一种轻的气体——乙炔。以后，用乙烯热裂化成功地得到了少量的乙炔，而用热解法，以甲烷、乙烷和乙烯为原料也制得乙炔。维利松于1892年获得用电炉生产电石的专利，从而开始用电石生产乙炔〔65〕。

乙炔的物理-化学性质

固体乙炔的升华点在760毫米汞柱下是 -84.1°C ，而熔点是 -80.8°C ，相应的三相点压力是962毫米汞柱〔9〕。如此高的压力，使得乙炔在一般条件下不经过液态就能从固态直接转变为气态。由于乙炔在很多液体中的可溶性都很好，故可以将它从气体混合物中分离出来。

乙炔液化的平衡条件：温度和压力以及它相应的液体重度($\gamma_{\text{液}}$)和饱和蒸气重度($\gamma_{\text{蒸气}}$)示于表1〔46〕。

表1 乙炔液化的平衡条件

指 标	温 度 (°C)													
	-81.7	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0	+10	+20	+30	+35.2	
p (公斤/厘米 ²)	1.2	2.20	3.48	5.3	7.7	10.9	14.9	20	26.3	33.9	43.1	54.1	61.6	
γ _ж (公斤/米 ³)	618	601	585	568	551	532	512	490	463	435	400	346	230	
γ _п (公斤/米 ³)	2.1	3.6	5.6	8.5	12	17	24	33	45	60	82	122	230	

乙炔的主要物理性质如下〔34〕：

重度 (公斤/米 ³)，在 0℃和760毫米汞柱下	1.171
分子量	26.02
气体常数 R [公斤·米/(公斤·度)]	32.59
热容 (千卡/公斤·℃)，在 20℃和 1 公斤/厘米 ² 压力下：	
C_p	0.402
C_v	0.323
C_p/C_v	1.25
粘度 η (微泊)，在 20℃和 1 公斤/厘米 ² 压力下	93.5
升华点 (℃)，在 760 毫米汞柱时	- 84.1
蒸发热 (千卡/公斤)，沸点时和 760 毫米汞柱下	198
熔点 (℃)	- 80.8
液体重度 (公斤/米 ³)	613 (- 80℃)
临界点：	

 温度 (℃) 35.7

 压力 (公斤/厘米²) 61.6

 密度 (公斤/米³) 231

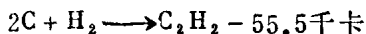
导热率 (千卡/米·时·度)，在 1 公斤/厘米² 和

 0℃下 0.0158

由元素形成乙炔的生成热 (千卡/千克分子) - 55.5

乙炔广泛用来加热、焊接和切割金属，这是由于乙炔同氧混合在特制的燃烧器中燃烧时能产生 3000℃ 的火焰温度之故。在 0℃ 和 760 毫米汞柱压力下，1 立方米乙炔的发热能力很高，约为 13800~14000 千卡/米³。

乙炔属于不饱和烃类，其结构式为 $H-C\equiv C-H$ ，它是吸热的化合物



乙炔和其它烃类相比较，前者的稳定性较差。由于形成分子时要吸收热量，乙炔较原始物质含有更高的位能，因此，乙炔有分解的趋势，同时要释放出大量的热量。在一定的条件下，分解易引起爆炸。

某些金属，如：铜、黄铜以及铜和铁或其它金属的氧化物对乙炔的爆炸分解有很强的催化作用；并且，氧化物的催化作用比纯金属剧烈得多。例如：当乙炔和金属铜（或它的氧化物）接触时就生成乙炔铜（ CuC_2 ），它（干燥状态下）在过热、摩擦或撞击下都易发生爆炸。因此，通常不允许用铜或铜合金来制造生产和加工乙炔的设备。即使是少量乙炔铜爆炸或爆燃也能引起大量的乙炔发生爆炸。上述物质能起催化作用的原因之一是它们能将乙炔吸附到自身的表面上，因而就增加了乙炔的局部浓度，从而加速乙炔的分解反应。另一方面，催化作用能降低极限温度，高于此温度就可能使乙炔爆炸分解。

当乙炔和与它能起反应的气体混合时能增加乙炔的爆炸危险性。例如：乙炔同氯的混合物，甚至在光的作用下也能发生爆炸。乙炔同空气的混合物，当温度为 $335\sim 440^\circ\text{C}$ ，浓度范围在 $1.95\sim 82\%$ （体积）时也能爆炸。乙炔同氧的混合物，在很宽的浓度范围 $[2.8\sim 93\%$ （体积）]内，在上述温度下加热混合物也发生爆炸。如果乙炔-空气混合物发生爆炸的话，那此时产生的压力将为起始压力的 $10\sim 13$ 倍以上，但是，压力的大小，在很大程度上与混合物中乙炔的含量有关。

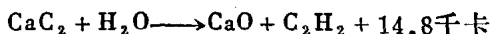
如果乙炔同不能与它起反应的气体（ CO_2 、 N_2 ）混合，

那末，乙炔的爆炸危险性就减少。乙炔的这种性质被应用到某些合成过程中（例如在生产单乙烯醚的过程中）。

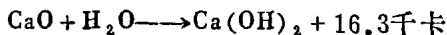
乙炔分子中，由于存在三键和不稳定的氢原子，因此，乙炔的反应能力很高〔44〕。如果三键断裂就可以加成不同的原子或原子团，而且氢原子也易被各种各样的原子团所置换。由于乙炔是不饱和烃，因此，它能起各种不同的加成反应和置换反应；换句话说，从乙炔出发能进行多种反应以制取很多重要的有机合成产物（见图1）。

由电石制取乙炔

用固体电石与水或水蒸汽相互作用便能制得乙炔；当水在电石的表面层发生作用时，最初是生成氧化钙和乙炔：



以后，氧化钙发生水合作用：



分解一公斤化学纯的电石需要消耗0.562公斤水；此时，能获得1.156公斤消石灰和0.406公斤乙炔，即理论产率是372.28升/公斤（ГОСТ1460-56）。工业电石中，由于含有杂质并被空气中的水份发生部份分解，所以其实际产率是在230~300升/公斤电石范围内波动。为了制得大量的乙炔，可以采用大型连续作用的、不同类型的乙炔发生器。

当制取化学加工用的乙炔时，在湿式发生器中（即将电石加到水中）能产生废渣——石灰乳，为了澄清和利用石灰乳需要用笨重的设备。

为了减少上述缺点，就采用了生产能力大（2000米³/时乙炔以下）的《水加入电石》干式乙炔发生器，它有卧式和

立式两种类型。卧式发生器是由两个或三个彼此连接成的，重迭装配的圆桶所组成，圆桶内都有一个卧式搅拌器。立式发生器是带有立式搅拌器和多层板架的设备。用立式《干式》发生器制取乙炔的示意图示于图2。

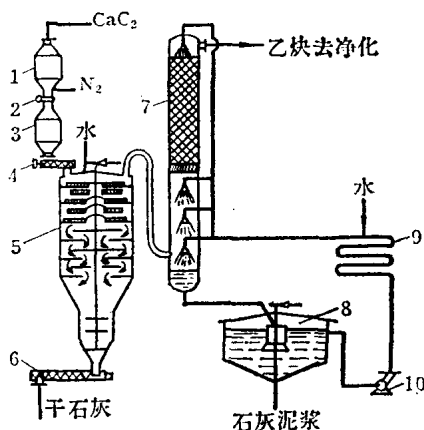


图2 制取乙炔的干式发生器流程

- 1—受料斗；2—自动阀；3—缓冲料斗；4—螺旋加料器；
5—《干式》乙炔发生器；6—排除干石灰的螺旋运输机；
7—冷却洗涤塔；8—沉淀池；9—冷却器；10—泵

电石捣碎成4~5毫米大小的颗粒，用磁力分离器除去硅铁杂质后，连续不断地用提升机和带式运输机送到受料斗1。周期性地打开自动阀2，使电石落入缓冲料斗3，由此再送入螺旋加料器4和发生器5。为了防止空气渗入到乙炔发生器和料斗中，要用氮气对它们进行不断地吹除。

干式乙炔发生器是一个高7.5米、直径为3~5米的钢制圆桶，内有10~12层板架和立式低速搅拌器。板架之架配

置的水平耙安装在搅拌器上。沿板架中心和板架周边设置有孔。进入上层板架的电石被从喷洒装置来的水充分地润湿。电石在一个板架上被耙从四周推向中心，而在另一个板架上则是从中心推向四周，电石便按螺旋状从上到下交替地运动。依次地从一个板架落至另一个板架上的电石，逐渐被水分解生成乙炔和副产物 CaO 和部份 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。电石和水反应时释放出的热用来蒸发过量的水，因此，便得到干的粉状石灰。发生器下部是收缩的圆筒，末端呈锥形。带有短的桨叶的搅拌器在下部圆筒中转动，以搅拌石灰和未分解的电石。锥体同螺旋运输机 6 相连接以除去干的石灰。

在发生器中生成的热乙炔同水蒸汽和石灰粉尘一起从发生器的上部出来，然后，进入水洗塔 7 中冷却。被水稀释后的热石灰乳在水洗塔下部沉降下来，并不断地流入沉淀池 8 中。沉淀池中的石灰泥浆，用泥浆泵来排出。澄清水用泵 10 通过喷淋式冷却器 9 送回水洗塔 7。

从水洗塔 7 上部出来的冷却的湿乙炔含有 99.5% C_2H_2 （换算为干气）、空气和下列气体杂质（毫克/米³）：500~1000 NH_3 、300~600 PH_3 和 200~400 H_2S 。这些杂质能使催化剂中毒，因此，在化学加工用的乙炔中，多数情况下不允许存在有这些杂质。

以前，乙炔是在洗涤塔中用含铬酸的水溶液来净化。此时，硫化氢和磷化氢分别被氧化为硫酸和磷酸，而氨生成铵盐。现在采用更经济的方法，即用氯水来净化乙炔。采用此法，要求对物料进行精确的计量，因为，当氯水过量时，就可能发生乙炔的次氯酸化和生成氯乙烯。

当进行乙炔加工时，在回收未反应气体的过程中，除会

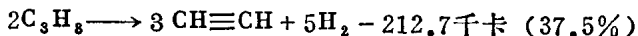
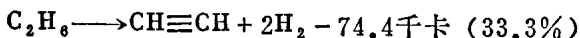
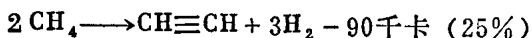
积聚惰性气体外，还会积聚空气中的氧。因此，为避免危险性要放空部份循环气体（此时要增加乙炔的消耗）或者除去氧。在后一种情况下，将气体通过用连二亚硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ）水溶液（吸收氧的能力极强）喷淋的填料洗涤塔。

由烃类制取乙炔

由于天然气烃类和石油烃类加工工艺过程的发展，使化学工业在生产合成橡胶、醇类、塑料、合成纤维、洗涤剂、肥料等产品方面获得了广泛易得和可靠的原料来源。

乙炔是属于制取上述产品的最重要的中间产品之列，不久之前，乙炔基本上是从电石制得。应当指出，用此法制得的乙炔，具有纯度高的优点。但是，其耗电量却很高。已进行的研究表明，能够建立以烃为原料制取乙炔的新方法，该法是根据同一原理，即向烃类原料供给能量，使其分子裂解成中间基团，后者彼此化合生成乙炔。

天然气、石油或是各种石油化学过程所得的单个烃或其混合物都可以作为生产乙炔的原料：



根据化学计量的反应式，以处理气体量计的重量产率（以百分数表示）是相当大的。实际上，由于原料烃的不完全分解和发生了副反应，所得到的乙炔浓度大约比理论产率少一半。

使原料烃在反应区停留极短时间的情况下，采用高温是获得乙炔最高产率的一般条件。为了防止乙炔分解为元素或

者乙炔同其它气体相互作用，必须将反应产物迅速冷却。

用烃类原料生产乙炔可以用下述方法来实现：

- 1) 烃类氧化热解法*[14, 18, 24~27, 38, 47, 48, 53, 57, 58, 61, 64, 67, 70, 78];
- 2) 烃类热裂解（直接加热或蓄热）法[57, 58];
- 3) 烃类电裂解法[63]。

新法制取乙炔，为很多国家广泛应用于工业中。

美国1959年生产了37.7万吨乙炔，其中，用新法（以烃类为原料）制得的乙炔占12%以上。1960年，美国整个工业装置的生产能力是59.1万吨，其中，有13.6万吨乙炔是以烃类为原料生产的，即占全部乙炔生产能力的23% [36, 37]。

近年来，美国生产乙炔的年增长速度一般是7.5% [77]。估计，到1975年美国将生产130~140万吨乙炔。

美国用乙炔来生产其它化学产品的消耗量示于表2。

表2 美国用于制取化工产品的乙炔消耗量

用乙炔加工的产品名称	消耗量(万吨)		
	1951年	1956年	1961年
氯乙炔	4.08	6.64	11.80
氯丁二炔	4.16	7.19	10.45
丙炔腈	0.00	1.59	5.55
三氯乙炔	2.90	3.45	4.00
醋酸乙烯酯	1.50	2.00	3.65
其它(丙烯酸酯和用雷珀法合成的产品等)	0.14	0.68	2.95
总计	12.78	21.55	38.40

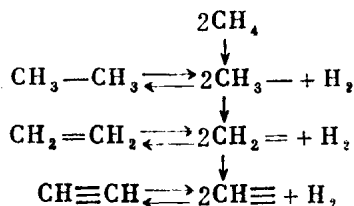
* 即通常所指的部分氧化法。——译者

乙炔生成的动力学

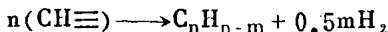
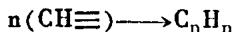
甲烷生成乙炔的动力学所具有的规律性可作为由烃类制乙炔的所有方法的特点。用甲烷氧化热解法、热裂解法和电裂解法制取乙炔的过程，在很多科学著作中已有广泛的论述〔18, 24~27, 38, 47, 67, 70〕。

大量研究工作证明，乙炔的生成是通过生成中间基—— $\text{CH}_3\cdot$ ， $\text{CH}_2=$ 和 $\text{CH}\equiv$ ，它们是反应起始和结束阶段之间的生成物。

按照菲歇尔和斯滕利的理论，甲烷氧化热解可归结为下列图式：

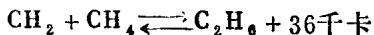
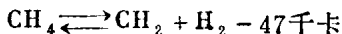


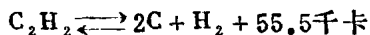
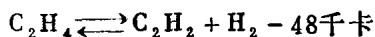
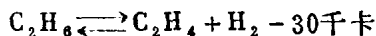
$\text{CH}\equiv$ 基可以按下述反应而聚合



上列图式说明乙烷、乙烯、乙炔、高级炔和液态烃的生成机理。

但是，最受公认并为大量研究工作所证实了的是卡西里理论，根据该理论，在乙炔生成的条件下，甲烷分解反应是按下述方式进行





从反应式可见，生成乙炔要同时吸收大量的热能。乙炔的产率决定于升高到足够高的温度所消耗的热量。

从图 3 可见，乙炔的稳定性和其它烃类相比较，是随温度的升高而增加。从温度 1100°K 开始，生成乙炔的自由能数

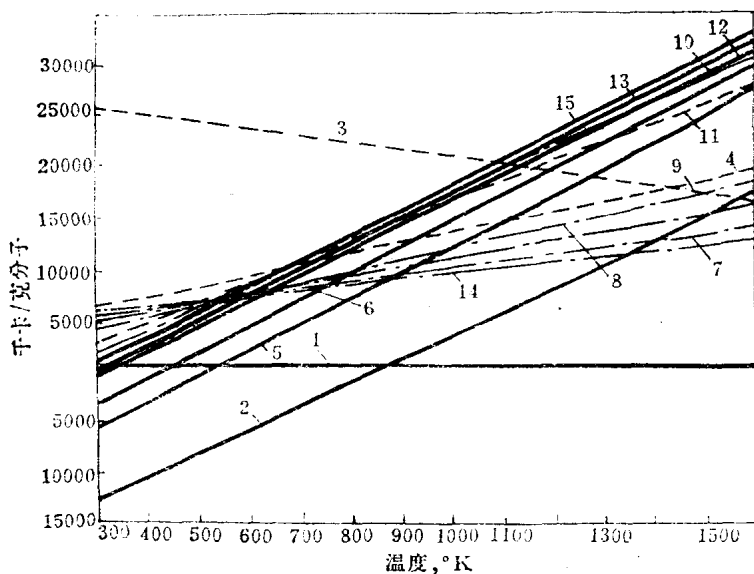
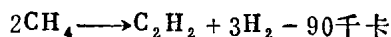


图 3 由元素生成烃类的自由能与温度的关系

- 1—C + H₂, 2—CH₄, 3—C₂H₂, 4—C₂H₄, 5—C₂H₆,
 6—C₃H₈, 7—C₆H₆, 8—C₆H₅CH₃, 9—C₆H₄(CH₃)₂,
 10—C₆H₁₂ (环己烷), 11—C₆H₁₂ (己烯), 12—C₆H₁₄,
 13—C₈H₁₈, 14—C₁₀H₈ (萘), 15—C₁₄H₃₀

值将会小于生成其它烃类的自由能数值，这就说明有可能直接由烃类制得乙炔。

例如：当温度高于1500°K时，由甲烷可以制得乙炔。根据生成乙炔的最终反应



每制得 1 立方米乙炔需要消耗 4060 千卡 或 4.72 瓩·时 的能量。乙炔的最高产率远远不符合每制得 1 立方米乙炔所消耗的最小能量。

表3 反应平衡常数与温度的关系

温度 (°K)	lg Kp		温度 (°K)	lg Kp	
	$2\text{C} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$	$2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$		$2\text{C} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$	$2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$
500	-20.999	-27.905	2400	-2.186	5.416
1000	-8.993	-7.030	2600	-1.824	—
1200	-7.025	-3.474	2800	-1.515	6.093
1400	-5.637	-0.888	3000	-1.260	7.181
1600	-4.594	0.981	3500	-0.741	—
1800	-3.763	2.504	4000	-0.368	—
2000	-3.142	3.645	4500	-0.087	—
2200	-2.613	4.620	5000	0.136	—

很多研究工作者曾致力于拟定使能量消耗接近于理论值的由烃类生产乙炔的新方法。但是，根据生成乙炔反应的热力学分析来看，这项任务是不简单的。