

第六届世界石油会议 报告论文集

第四卷

第二分册

中国工业出版社

第六届世界石油会议报告论文集

第四卷 石油化学

第二分册

*

石油工业部石油科学技术情报研究所图书编辑室编辑（北京北郊六铺炕）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ ·印张12·字数256,000

1965年7月北京第一版·1965年7月北京第一次印刷

印数0001—1,370·定价（科六）**1.50元**

*

统一书号：15165·3938（石油-343）

中譯本編輯說明

第六屆世界石油會議于 1963 年 6 月在西德法蘭克福市召開。有 35 個國家參加了專業報告會，共提供了 277 篇報告。

這個報告集的中譯本是根據第六屆世界石油會議 (Sixth World Petroleum Congress) 報告論文資料翻譯的。除個別報告論文未列入外，絕大部分均選入本報告集中。

為了便於廣大讀者閱讀，我們盡量將同一專業的報告論文併入同一分冊。

中譯本分 8 卷（計分 17 個分冊），將陸續編輯出版。

第一卷——地質、地球物理（分一、二、三、四分冊）；

第二卷——鑽井、采油（分一、二分冊）；

第三卷——油、氣加工（分一、二分冊）；

第四卷——石油化學（分一、二分冊）；

第五卷——石油產品組成及分析（分一、二分冊）；

第六卷——油品的應用（分一、二分冊）；

第七卷——儲運、工程和材料（分一、二分冊）；

第八卷——石油工業經濟。

*

*

*

本報告論文集是第四卷第二分冊，內容包括石油化學方面的報告論文 20 篇。

本報告集可供我國石油科學研究人員、工程技術人員及院校師生參考。

目 录

石油化学芳香烃组分高度选择性分离·····	彼得·戴·拉特席兹基 (1)
比利时氮素公司从汽油、氧和氯制造氯乙烯的 N.O.C.法·····	F.布腊科尼尔 (9)
細菌脱蜡制蛋白质——維他命浓缩物·····	A.尙帕尼亚等 (13)
从石油中制取用于核子反应堆的有机冷却剂·····	P.吉里尼等 (23)
石油化学中电离輻射的誘导反应·····	J.格罗斯曼金等 (33)
超聚酰胺合成中重要中间体的方法·····	P.巴卡脱等 (43)
高純度乙烯中痕量杂质的控制·····	J.L.捷姆斯等 (53)
匈牙利的天然气资源及其石油化学利用·····	米歇尔·弗罗伊特等 (63)
利用嗎啉抽提石油馏分中的芳香烃的过程·····	E.新納利等 (72)
氧化重整过程中催化剂的老化·····	A.菲馬腊等 (81)
碳氢化合物造气的新成就·····	G.馬露老等 (97)
烷基芳香烃的加氢裂解脱烃化·····	森 乔本等 (107)
日本对-苯二甲酸的工业生产 ·····	雨宮 登三等 (118)
同时生产苯和萘用的混合进料的加氢脱烃化·····	W.R.諾克斯等 (127)
薩菲諾—气体淨化的新方法·····	C.H.迪耳等 (137)
丙烯腈和烯烃的共聚合反应·····	C.S.Y.凱姆等 (147)
在包絡法分离有机混合物过程中汪勒尔絡合物 (Werner complexes) 的应用·····	W.D.卡发等 (157)
順-聚丁二烯·····	P. W. 康奈尔 (165)
高級烷烃的催化多环化·····	N.I.苏衣金等 (174)
丙酮和甲基基酮的新生产方法·····	居尔根· 斯密特等 (183)

石油化学芳香烃组分高度选择性分离

彼得·戴·拉特席兹基

【摘要】本文简短地叙述了芳香烃在石油化学中的地位，以及制备和分离这种产品的经典方法。无论通过石油芳香烃馏分的分馏，还是直接合成，在大多数情况下，都只能得到一些难以把它们的组分从中分离出来的异构体的混合物，因此，以混合物存在的数量可观的产品至今尚未能加以利用。

带有规则而定向的晶网的固体吸附剂，在逻辑上应当是用于在选择吸附法分离分子形式近似的组分的最好方法。几年前已认识的分子筛在某些情况下曾有很好的收效，但再生性常很差。

不久前，由芳香烃组分在维尔纳络合物晶网中吸附所形成的包含化合物（包络物）使之实现了值得注意的分离。特别是有 50 多种 $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ 型（伯位取代的苯胺）新维尔纳络合物，通过选择吸附（包络）使大量含有苯系和萘系的芳香烃异构体的混合物得到分离。

包络方法是很灵活的，不仅应用在碳氢化合物的分离方面，而且也可用在合成中间产品——溴甲苯、甲苯胺、氯化萘等的分离方面。仅由一次包络所得到的分离度，往往高于带有几百块理论板的蒸馏塔所得到的分离度。

包络过程是循环的，络合物的再生容易进行。设备操作简单，所用的相当高价的维尔纳络合物可以被它们所能达到的强大的吸附能力和空前的选择性而补偿。

一、引言

芳香烃的生产正在不断地增长，其中大部分是由石油工业来提供的，几种相当容易分离的芳香烃占了差不多产品的全部吨位量。对于芳香族化合物的一些新的高收益的利用已被提出，然而迄今为止还不能通过很经济的方法来合成或分离这些芳香族化合物。一种称为包络的新分离方法，由于它的选择性远远超过了经典方法，因而能够实现最困难的分离。

二、芳香烃新的利用

从一些很详细的统计可以看出，芳香烃基本产品产量的增加确实是引人注意的，例如：美国石油公司苯的生产，1960 年比 1950—1954 年间的平均年产量增加 563%。

基本芳香烃主要包括：苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、异丙苯和萘。对这些产品来说，获得价格低廉的纯制品一般是容易的，而且它们能适合于各种不同的用途。

然而其他一些可能利用的芳香烃，由于不能分离成纯态，都当做普通燃料烧掉了。异丙苯和乙基苯的合成提供出相当数量的二异丙苯和二乙基苯，这些产品由于缺乏适当的分离方法因而尚未能适当地加以利用。传统的分离方法是利用熔点和沸点的不同或异构体的极性不同而进行的，一旦遇到比二甲苯重的产品时，这些方法实际上就不能操作了，因

为，这些产品的异构物是不能再在它们的几何形状水平上加以区别的。

許多芳香烴衍生物正是由于它们的几何构型而具有最值得注意的特性；这些非常明确的立体构型的衍生物正逐渐被应用。我们举出几个实例：

(1) 聚酯型合成纖維的坚牢度是由于它们的高結晶度。为了得到这样的結晶度，构成纖維的二元醇和二元酸必須具有对称結構。迄今为止，只有乙二醇对苯二甲酸酯被用做合成纖維。正是为了这个用途，才通过各种不同方法将对二甲苯从它的异构物中分离出来。现在可以肯定，其他对称的二元酸，如 2,6 萘二羧酸将提供更好的纖維。我们可以以廉价得到二甲基萘，但通过氧化而生成 2,6 萘二羧酸的 2,6 二甲基萘至今仍很难从它的异构物中分离出来，从它衍生出来的纖維还没有发展成商品。

(2) 传热流体不仅在热和輻射的情况下应当是稳定的，而在溫度尽可能低的情况下也应保持液体状态。由于苯核的热稳定性和間位被取代的苯化合物的低熔点，可以設想聚間苯醚可能是很好的传热流体。其他具有相似結構的化合物也应值得注意，遺憾的是，芳香烴分子的間位异构物一般是很难用普通方法进行分离的。对于从芳香烴、二元醇和二元酸衍生出来的增塑剂来讲也是如此。

(3) 根据分子的几何形状来决定其性能的芳香烴产品的一种十分有趣的应用，是用做激素或实际上和它很相似的一些产品——杀虫剂和选择除莠剂。这些产品的作用通过一个典型的比喻給予很好的說明：激素比做保险钥匙来开复杂的鎖，杀虫剂和选择除莠剂比做假钥匙，插进鎖里把鎖完全鎖住了。二甲基硫代磷酸酚酯的杀虫性能和对哺乳类动物的毒害性由于在苯核各个位置上引进了取代基而大大改变，即苯核上取代基的位置决定了产品的性能。

2,4 二氯苯氧乙酸选择除莠剂和属于它的激素，它们的性能也是由苯核上取代基确定的位置所决定的。

芳香烴的这些应用正在发展中，同时要求特別純的制品，因此要除去异构物。

三、純芳香烴产品异构物的获得

当希望得到在核的确定的位置上至少有两个取代基的一种純芳香烴产品时，一般可采用三种方法：

(1) 从一种在核的特定位置上已經具有取代基的物质出发，通过較为艰巨的化学轉化而得到所需的产品，这就是单一的合成方法。比如，通过对邻-甲基苯胺的 Sandmeyer 反应得到邻-溴甲苯。总之这仅是使复杂的分离問題簡單化，可以理解，这种制备方法一般是非常昂貴的。

(2) 利用比上述情况簡單得多的合成法，往往可以得到和异构物混合在一起的所需产品，然而要求下一步所采用的分离方法不是太貴的，过去由于缺少这样的分离方法而在大多数情况下合成法被排除了。

(3) 如果一种所希望得到的产品以混合态存在于一种石油餾分或在一种化学反应的副产物中，它的价格实际上只取决于为分离它所需要的費用。因此过去已采用了或多或少經濟的方法从石油餾分中选择性地提取 1,2,4-三甲苯、1,2,4,5-四甲基苯、甲基萘和某些其他产品。

四、分 离 技 术

在若干适宜的条件下，习用的分离技术能够分离包含在混合物中的一种或若干种异构物。我们把各种不同形式的蒸馏（萃取蒸馏，共沸蒸馏等）、结晶和溶剂萃取等均归为习用技术。这些技术已得到了高度完善的发展，特别是二甲苯的分离。

在这些分离技术不能加以利用的情况下，人们就来研究这样一种方法，即不再有求于异构物不同的物理性能，而是直接地基于它们的几何形式。这样的方法目前已经存在，而且能够进行最精细的分离。

五、包 絡

不久前出版一本关于包絡的书，书中附有此法的新近成果，并重述了在这方面已经获得的认识。

包絡是一种分离方法，它包括一个把要分离的化合物以包絡物的形式分离出来的阶段。

包絡物是一种由第一个固体组分而构成的二元化合物，这种固体组分的晶网上带有空隙，在这些空隙中容纳了第二种化学组分的分子。

已研究得最好的包絡物大概是对苯二酚和氩所组成的，即在氩压下的结晶对苯二酚，它是一种在通常条件下非常稳定的包絡物，这种包絡物包含气体氩达其本身的体积的70倍。因此我们完全可以了解，包絡物的名词是完全确切的，它在希腊文中的含义为笼子，因为氩在化学上是惰性气体，它机械地被容纳在对苯二酚的结晶网中如同装在笼子里一样。

对于芳香烃组分分离的特殊问题，某些伟尔纳络合物显示出其杰出的选择性以进行包絡这些化合物中的某些组分。例如：苯用络合物 $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3$ 来包絡，可以得到特别纯态的苯^[1]。这种络合物所组成的笼的结构是完全已知的^[4]，它的严格性很大，只有几种大小和苯非常相近的化合物被包含住，容积较大的化合物在笼中找不到位置，而容积较小的组分则从笼中逸出。

络合物 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\gamma\text{-皮考啉})_4$ 对于对位取代苯的化合物，特别是对二甲苯有确切的选择性^[5]。

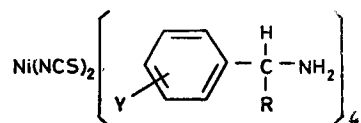
这种络合物所形成的笼子形状在一定程度上能够稍稍被改变（以某些其他的基代替吡啶核的4-甲基），然而笼子的总构型就整体来说保持不变，因为4个吡啶核和2个硫代氰酸盐基直接地而严格地固定在中心镍的原子上。因此，毫不奇怪由这些化合物所观察到的选择性一般是只对对位异构物有利。在这次会上提出来的另一篇报告更着重地研究了这类包絡物^[6]。

六、Labofina 的包絡法

一些作包絡化的化合物，其笼子形式可能是多种多样的，因而选择性也非常不同，寻求这种化合物的必要性，使我们研究其他可能配合在硫代氰酸镍上的含氮物基。

我们找到了一族胺，这种胺可以认为是从苯胺衍生出来的，它同硫代氰酸镍的伟尔纳

絡合物就是具有高度选择性的包絡剂。它們的一般化学式如下:



这里 R 或是表示氢或是表示一个伯烷基, Y 或是表示氢或是表示烷基, 或者还表示不同的极性基, 这种极性基的活动性和伟尔納絡合物的稳定性不相干扰。当 Y 基位于間位或对位时, 包絡的选择性一般是最好的。苯胺本身的絡合物不提供包絡物, 这就是当 R=H, Y 不可能是氢的条件下, 它才是有价值的。

所用的胺和由它而来的絡合物, 实际上是无味的, 也沒有一点毒性, 甚至在使用这些产品进行工作的四年当中沒有发现普通的不愉快的事情。在这些絡合物中, 籠子的形式(由它所决定的包絡的选择性)可以有效地加以改变, 或者用位于和镍邻近的胺的 R 取代基, 或用籠子另一端的 Y 取代基来改变。R 基作用的重要性通过表 1 的結果被充分地說明了。

表 1 二甲苯通过絡合物 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHNH}_2)_4$ 的包絡
 $\begin{array}{c} | \\ \text{R} \end{array}$

胺 的 R 基	克 分 子 組 成 %						Cp①	选 择 性
	最 初 的 混 合			被 包 含 混 合				
	o	m	p	o	m	p		
n-C ₃ H ₇	37	31	32	23	7	70	11.3	对 位
n-C ₄ H ₉	34	31	35	84	13	3	10.8	邻 位
n-C ₅ H ₁₁	34	32	34	5	71	24	8.9	間 位

① C_p(重量能力)=二甲苯在包絡物中的重量百分数。

如果胺核不被取代(Y=H), 并且如果 R 基是一个正丙基, 那么, 絡合物对于二甲苯的对位异构体显示出非常好的选择性。如果 R 基包含再多一个碳原子, 就是說如果是丁基, 絡合物对邻位二甲苯有很好的选择性。如果 R 基还再多一个碳原子, 就是說如果是戊基, 絡合物对間位二甲苯有很好的选择性。这就明确地指出: 为包絡任何一种异构物新的絡合物怎样才能构成。表 1 的結果是通过滴定法〔7〕获得的, 因而不是用这些絡合物所能得到的最好的結果。

应当弄清为什么在某种情况下一種包絡物形成了; 包絡物似乎相当于晶网的最佳充滿状态, 这种晶网由于范德瓦耳斯引力作用造成增强的稳定性。另一方面, 証明〔7〕在这里所讲的包絡物中, 在胺核和被包含的物质柱上之 π 电子的水平面上存在着电子的相互作用, 这也有利于包絡物的形成。

通过已知结构的类似产物, 可以认为包絡物具有一种层状结构(图 1 a); 这样形成的平面图通过硫代氰酸盐基和胺的 R、Y 取代基以一定的距离固定之, 胺的 R、Y 取代基确定籠子的边界(图 1 b)。这些取代基的几何位置将决定对一种异构物的包絡的吸附性。可以认为被包絡的分子之取代基的位置, 比它們的体积更为重要, 因为这些取代基总是从籠子的“檻柵”之間溢出, 这在实际中已經得到驗証。

当形成包絡物时，由镍原子所确定的平面就像一个箱子的盖子似地掀起来，以让芳香烴混合物的分子通过，然后籠子在具有适当形式的分子上重新关闭，这样就为其构架提供了最大的內聚力（图 1 c）。通过对密度的测定指出：在带有 4 个基的絡合物中預先沒有籠子存在，因此这种絡合物的平面应当紧密地互相穿透。这些“按尺寸定制的”新的絡合物和其他包絡剂相比，其弹性品位所提供的优越性是不难設想的。

表中所示的这些絡合物对大量的单环或二环芳香烴产品的异构物的选择性已經发表过了〔7〕、〔9〕、〔10〕、〔11〕。包絡法一般非常适合于从一种石油馏分中萃取一种产品。如制造聚酯纖維的基本原料——2,6 二甲基萘是通过十分选择性的方式从一种二甲基萘的馏分中萃取出来的。因此,在以后,我們將看到合成异丙苯的副产物——二异丙苯可以通过包絡法进行十分有效的分离。由极性基所取代的芳香烴也很容易分离。表 2 指出溴化苯的烷基同系物的异构体通过包絡很容易分离，这些产品可以通过烷基苯的直接溴化而混合制得。当人們知道出售溴甲苯异构物的价格要比溴化苯高 10 倍时，他們就将看到包絡法所能实现的經濟价值。表 2 所示是我們利用选择性差异很大的絡合物和几种普通包絡法所得到的最好的結果。带有間位异构体的

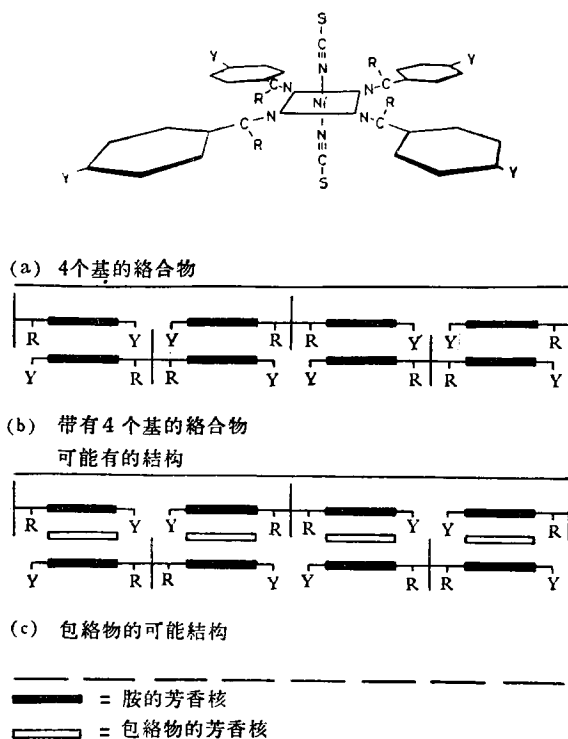


图 1 絡合物和包絡物可能的构型

表 2 溴烷基苯通过絡合物 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{R})-\text{NH}_2)_4$ 的包絡

絡 合 物 号	克 分 子 組 成, %						Cp①	选 择 性	
	最 初 的 混 合 物			被 包 絡 的 混 合 物					
	o	m	p	o	m	p			
1	溴 甲 苯		Eb (°C) :	181.8	184.0	184.6			
	50.3	—	49.7	3.7	—	96.3	12.4	对	位
	2	51.6	—	48.4	93.8	—	6.2	16.3	邻
3	44.5	40.3	15.2	5.7	91.7	2.6	18.8	間	位
4	溴乙基苯		Eb (°C) :	201.5		205.1			
	24.2	—	75.8	0.5	—	99.5	14.7	对	位
	5	26.6	—	73.4	99.0	—	1.0	13.2	邻
6	25.2	44.3	30.5	6.2	71.6	22.2	17.6	間	位
7	溴对异丙苯		Eb (°C) :	210.3		218.8			
	52.0	8.7	39.3	95.9	2.2	1.9	24.7	邻	位
	8	7.1	62.3	30.6	0.7	92.5	6.8	18.0	間

① Cp (重量能力) = 溴烷基苯在包絡物中的百分数。

混合物是由氯化鋁參加下的直接溴化而制得的。包絡能力和選擇性（着重看絡合物 5）一般是很好的。

七、Labofina 包絡法工艺流程

已有 70 多种伟尔納絡合物可以应用于各种非常不同的分离方面，因此不可能来叙述一种适用于一切情况下的一种包絡法，然而这种方法的各个不同阶段（包絡物的形成，包絡物的洗滌，被包絡物质的分离）总是相似的（图 2）。有关实验室规模的这些不同操作

已作了说明〔7〕、〔10〕、〔11〕，邻甲基异丙基苯从用丙烯进行甲苯的催化烷化所得到的混合物中分离出来已在小型中间厂试验成功。这里我们谈谈此法的几个经济情况。

1. 包絡操作的回收率

通过包絡操作能够被回收的分离物的百分数决定于两个因素：第一个因素是包絡物的能力（ C_p ），如对于甲基异丙基苯来说，完全标准的生产能力是：如果 $C_p = 16.7\%$ ，100 克的包絡物含有 16.7 克被包絡产品，或者是 100 克絡合物能进行包絡将近 20 克芳香烃产品。第二个因素取决于所用的絡合物和要进行包絡的产品相比较的数量，这一因素影响到包絡操作的回收率。当每公斤要进行包絡的混合物使用 200 克絡合物时，可

得到一些还能够自由流动的悬浮液。如果在进料中要进行包絡的产品的浓度是 20%，则在一次包絡操作中将回收 40 克产品，即 20% 为假设的最佳选择性。

2. 包絡物的洗滌

为了得到尽可能纯的被包絡产品，必须将包絡物在过滤和离心分离后从滋润它的最初混合物中解脱出来。这里通过絡合物—— $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\alpha\text{-苯乙基胺})_4]$ 进行邻甲基异丙基苯的包絡的例子可对要使用的洗滌溶剂的数量提供一个相当好的概念。在利用转速为 5,500 转/分的旋转机以 3260 克的加速度操作时，2.5 公斤的被分离的包絡物还润湿了大约 0.5 升进料。为了全部除去这些母液，最低必须用 0.5 升溶剂。选择这种溶剂的条件是要使通过粗餾就能容易地从进料中分离出来。

3. 包絡法的选择性

一种被包絡的产品的纯度取决于它在最初混合物中的浓度和所使用包絡物的分离因数。

可以划一条浓缩实验曲线，这条曲线横座标为最初混合物中被包絡产品的浓度，纵座标为同一产品实际存在于混合物内部包絡物中的浓度〔9, 11〕。

在包絡正常进行的整个浓度范围内，浓缩曲线一般是符合于在溶剂萃取中分离因数的方程式的，条件是要包絡的混合物只包含两种组分。对于较复杂的混合物如果当所有的组分，除了单独的一种之外，都大体以相同的方式被包絡物所抛弃时这个方程式才能被证

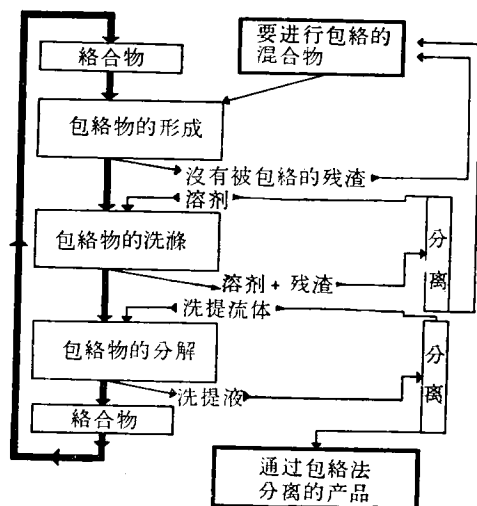


图 2 选择吸附法流程图

明。分离因数 α 确定如下:

$$\alpha = \frac{N_f}{N_i} \times \frac{100 - N_i}{100 - N_f}$$

N_i 是以最初混合物的百分数表示的可以包络的组分的浓度。 N_f 是实际含在混合物内部包络物中的同一组分的百分浓度。如果包络对最初混合物的组成不发生巨大的改变, 这种表示才是适合的, 变换这个方程式即可得:

$$N_f = \frac{N_i}{\frac{1}{\alpha} + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{N_i}{100}}$$

当通过最初的实验确定了 α 的条件后, 我们可以根据最初混合物中产品的浓度估计所达到的纯度。

图 3 划出邻二异丙基苯在合成异丙苯的残余物上通过包络的浓缩曲线, 即从一种含有 9.5% 邻二异丙基苯的混合物出发, 可达到一种含有 77% 邻二异丙基苯的被包络物。分离因数 α 是良好的, 高达 32.3。我们看到在这种浓缩产品上的一次包络就可能提供纯度达 99% 以上的邻二异丙基苯。

某些产品实际上在它们的全部浓度等级中都可被包络, 特别是在用 α -甲基苯胺络合物的许多二环碳氢化合物时。其他产品只有当它们的浓度达到一定值的时候才被包络。然而利用适宜的条件通常可以降低包络的极限, 也可以通过平行的处理, 以保持第一组分的浓度, 在能正常包络的范围内抽出第二组分^[11]。

4. 被包络产品之解析

用各种技术都是可能的, 例如用水蒸汽蒸馏法保持 4 个基的络合物或将两个胺分子从络合物^[11]中同时取出的水蒸汽蒸馏, 来回收被包络的产品。

然而, 最合适的方法是用惰性溶剂对被包络产品进行洗提。同我们所能相信的相反, 当采用良好的条件时, 在洗提液中可以得到浓度很高的被包络产品。在邻甲基异丙基苯包络物的洗提中, 在保存综合洗提的同时, 很容易在正庚烷洗提中得到浓度为 50% 的邻甲基异丙基苯, 因此可以看出, 要蒸馏的洗提溶剂的量是很少的。在容易结晶的产品中 (如二甲基萘或溴化萘), 我们可以冷却洗提溶剂, 这样便可得到非常纯的解附产品的结晶物。

在上述几点中还要加上络合物损失这一点。为减少损失到可以忽略的数值, 一般可以选择很不容易溶解于要包络的混合物中的络合物。此外通常要提出这样的问题, 即分离被加入的少量过剩的胺, 以避免 4 个基络合物的离解。一般通过蒸馏来分离这种胺是可能的, 在个别情况下可对没有被包络的混合物及洗提液进行酸洗。

八、结 语

由 Labofina 实验成功的包络法是一种非常灵活的方法, 此法能实现芳香烃产品的最复杂的分离。

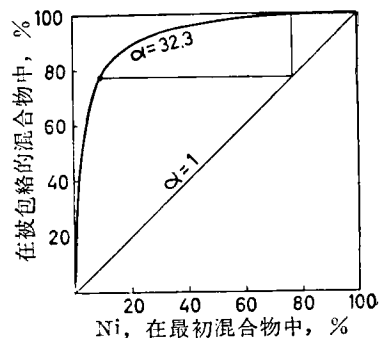


图 3 从异丙苯合成残余物中包络提出邻二异丙基苯的浓缩曲线

按照这种新方法的包絡工艺是简单的, 对許多問題是經濟上合算的。

得到的如此的包絡选择性, 已使在石油化学中过去因为缺乏經濟的提取方法而一直不能被利用的許多新产品, 在今天能够考虑加以利用。

参 考 文 献

- [1] Synthetic Organic Chemicals, United States Production and Sales, 1960, U.S. Tariff Commission Publication 34, Washington 25, D.C. (1961).
- [2] Sister Martinette Hagan, "Clathrate Inclusion Compounds", Reinhold Publishing Corporation, (New York 22, N.Y.) (1962).
- [3] Jones, A.L. et Fay, P.S. (Esso Research & Engineering Co), Brevet U.S. 2.732.413 (1956).
- [4] Rayner, J.H. et Powell, H.M., "Structure of Molecular Compounds. Crystal Structure of the Compound of Benzene with an Ammonia-Nickel Cyanide Complex". J. Chem. Soc. 1952, 319 (1952).
- [5] Schaeffer, W.D., Dorsey, W.S., Skinnen, D.A., et Christian, C.G., "Seperation of Xylenes, Cymenes, Methyl-naphthalenes and other Isomers by Clathration with Inorganic Complexes". J. Am. Chem. Soc. 79, 5870 (1957).
- [6] Mayes, W.W., Rea, H.E., Schaeffer, W.D. "Use of Werner complexes for the clathrationseparation of organic mixtures" 6ème Congrès Mondial du Pétrole — Section IV n° 34 (1963).
- [7] de Radzitzky, P. et Hanotier, J. "Reindarstellung von aromatischen Isomeren mittels eines vielseitigen Clathrationsverfahrens" à paraître fin 1962 dans Erdöl und Kohle (Communication présentée au congrès de la D.G.M.K. à Karlsruhe le 12 octobre 1962).
- [8] Poraj-Koshitz, M.A., & Antzichkina, A.S. "Etude de structure par R.X. des composés du Ni et du Co du type $Me Py_4X_2$."
- [9] de Radzitzky, P., Hanotier, J., Brändli, J. & Hanotier-Bridoux, M. "Séparation de mélanges complexes d'isomères aromatiques par un nouveau procédé de clathration." Rev. Inst. franç. du Pétrole. Ann. Combustibles Liquides 16, 886 (1961).
- [10] de Radzitzky, P. et Hanotier, J. "Clathration of hardto-separate aromatic mixtures with new Werner complexes." Ind. Engng. Chem. Process Design and Development 1, 10 (1962).
- [11] de Radzitzky, P. et Hanotier, J. "Un procédé nouveau pour la séparation des composés aromatiques isomères: la clathration." Ind. Chim. Belge 27, 125 (1962).

顏国华 譯 蔡惠林 校

比利时氮素公司从汽油、氧和 氯制造氯乙烯的N.O.C.法

F. 希羅科尼爾

【摘要】近年来，由于聚氯乙烯价格显著下降，迫使氯乙烯生产者千方百计设法降低成本。这一问题通过比利时氮素公司的工作得到了解决。

比利时氮素公司制造氯乙烯的新方法称为 N.O.C. 方法，此法是用稀的乙炔和（或）乙烯生产氯乙烯。

通过这条路线可以看出，目前有可能生产出价格显然低于各种普通方法的氯乙烯。

据统计，聚氯乙烯一直是世界上消费最多的塑料。从技术报刊上公布的指数来看，今后两年内氯乙烯的生产能力将比目前的生产能力平均增长40—50%，或者更多。

聚氯乙烯消费的增加，主要是由于近年来它的世界价格的显著下降引起的。

聚氯乙烯的基本原料——氯乙烯单体可以从乙炔和乙烯来制得。

从乙炔来制造是简便的，从乙烯出发则因为带有附加步骤而不够简便，优点是所用原料比较便宜，但麻烦的是有氯化氢生成，这些氯化氢必须加以利用，最好在从乙炔出发合成氯乙烯时综合利用它。

目前的三种方法，即单独利用乙炔，或单独利用乙烯，或者乙炔和乙烯同时并用，都已在工业上被应用，但都要用浓乙炔和浓乙烯。

聚氯乙烯的价格之所以下跌，是因为从天然气和粗汽油生产乙炔和乙烯的新技术出现之后，乙炔和乙烯的价格大大下降了。而特别是乙烯的价格，由于近年来从粗汽油制乙烯的副产品——丙烯得到了重要的化学利用而显著下降。另一方面，由于成本降低的有利影响必然促使氯乙烯生产设备能力愈来愈扩大。

但是，在聚氯乙烯市场价格降低的同时，氯乙烯生产者的利润大大的削减了。因此，寻找一些新的因素，使单体的成本进一步降低，显然是有益的。

然而，目前原料的价格，即工业上一般用作生产氯乙烯的纯的和浓的乙炔及乙烯的价格，实际上已经达到了它的最低标准。

对于新设计的生产车间来讲，如果安装比通常所采用的要大得多的合成反应器时，可以预计投资会减少，但无论如何，这一新的方向对氯乙烯成本的影响是有限的。

为了达到确定的目标必须彻底改变常用的方法。我们公司的研究者们曾经认为，有可能以一种比目前方式经济得多的方法来利用乙炔和乙烯。这就是将从粗汽油热解的同时所得到的乙炔和乙烯用在稀态下来合成稀氯乙烯。

比利时氮素公司（S.B.A.）生产氯乙烯的 N.O.C. 法主要是利用提纯的粗汽油热解气，即不再含有高级烯烃和高级炔烃。

为了达到确定的目标，首要问题是改变提纯法。

在这一问题上，有必要回忆一下 S.B.A. 在生产乙炔和乙烯的技术方面所进行的工作。

经过实验室研究，S.B.A. 发展了这些技术，首先在中間工厂相继研究并解决了甲烷和高于甲烷的碳氢化合物如丙烷、丁烷和汽油的高温热解。从重于甲烷的碳氢化合物出发可以同时生产乙炔和乙烯并且 S.B.A. 技术的灵活性，能够在很大的限度内变化乙烯和乙炔的生产比例。

甲烷的热解是在法国加林的洛林巴桑煤矿的协助下，于 1957 年实现工业化的。

另外，日本住友化学公司于 1960 年在新居滨建立了一套从粗汽油生产纯而浓的乙炔及乙烯的装置。

美国凯洛格公司在 S.B.A. 的协助下与田纳柯公司 (Tenneco) 协作，在休斯敦建立了一套装置。

另外两座工厂正在苏联和罗马尼亚安装中。

根据 S.B.A. 技术在世界上装置起来的全部生产能力，目前达到每年大约 250,000 吨纯和浓的乙烯。

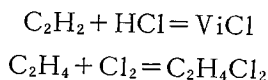
为制取非常纯的 (99.8%) 浓乙炔和浓乙烯，S.B.A. 方法的基本特点之一是用两种辅助溶剂 (即提纯溶剂和萃取溶剂) 以不同方式来处理热解气。

例如粗汽油热解气是一种含有 35 种成分以上的混合物。除了含量多的乙炔和乙烯外，其他成份即使是微量的，也都是对氯乙烯合成不利，它们或许使这种合成所用的催化剂中毒，或者使之发生不希望的无用反应。

除了氢、一氧化碳、二氧化碳、甲烷之外，所有其他组分实际上都是有害的。在我们确定的实验条件下，这些物质的特性如同惰性气体一样，在合成氯乙烯和二氯乙烷的相继反应过程中，仅对乙炔和乙烯起稀释剂的作用。

S.B.A. 所选择的用于指定条件下的提纯溶剂，可以廉价地消除对氯乙烯生产有害的一切成分。

因此，由 S.B.A. 技术制得的提纯热解气可直接利用，不必预先萃取乙炔和乙烯。两种相继反应如下：



这两种反应就是用这些气体，在新的条件下采用新的催化剂而实现的。在这方面有很多专利。

从粗汽油出发制氯乙烯所要进行的一系列操作如下：

- (1) 汽油的热解；
- (2) 清除热解气中的炭黑；
- (3) 热解气的压缩；
- (4) 除去热解气中的有害组分；
- (5) 热解气中的乙炔和循环的氯化氢在压力下反应；
- (6) 所生成的氯乙烯的分离；

- (7) 乙烯和氯在加压下反应;
- (8) 从尾气中分离出二氯乙烷;
- (9) 二氯乙烷的催化裂解;
- (10) 从氯乙烯中分离氯化氢;
- (11) 氯乙烯粗制品的精馏。

被精馏后的純氯乙烯的产率，以乙炔和乙烯計是很高的。

为了使由二氯乙烷裂解所生成的氯化氢的数量相当于同乙炔进行反应的需要量，必須操作燃烧器，使热解气中乙烯和乙炔的比例符合于用乙炔和乙烯相继合成氯乙烯时所必需的数量。

以下扼要概述一下我們在上面所归納的一系列操作过程。

然而要注意，如果乙烯除生产氯乙烯外还有别的用途，則可以确定燃烧器运轉的条件，使达到乙烯和乙炔的生产比例高于单純氯乙烯所必需的比例。乙烯只有一部分被氯化，然后另一部分任其不变或是从废气中分离出来，通过液化加以利用。

如果比較一下从純和浓的乙炔及乙烯出发生产氯乙烯的联合方法和 S.B.A. 的利用純的但是稀的乙炔和乙烯的 N.O.C. 新方法，可以感到，的确，我們是用萃取此同一热解气中的氯乙烯代替萃取热解气中的乙炔和乙烯。

然而，萃取乙炔和乙烯無論如何是一种昂贵的操作，所需投資很大。因为乙炔被萃取的同时在选择溶剂中发生溶解，所得溶液解吸和溶剂再生所需投資是高昂的。其次通过液化萃取乙烯要求复杂的設備，故生产費用也是不可忽略的。

因此，当必須用浓乙炔和浓乙烯来实现利用这些碳氢化合物的反应时，才应当考虑这种萃取操作。

为了使合成氯乙烯的成本最大限度地降低，必須利用稀乙炔和稀乙烯，因为在气体中萃取稀氯乙烯是一种简单的操作，而且比为生产它所必需的碳氢化合物的萃取操作便利得多。

但是，为了达到这一目的，一方面必須掌握一种廉价而有效的提純技术，另一方面，必須具有从稀乙炔和稀乙烯出发而完全避免任何副反应的合成方法。

我們公司发展了这些方法，它們在經濟上是很值得注意的。

当我們考查一下同时用乙炔和乙烯生产氯乙烯时，可以考虑四种生产这些碳氢化合物的来源：

- (1) 从碳化鈣和粗汽油出发，分別生产純而浓的乙炔和乙烯；
- (2) 从粗汽油制取稀乙炔和稀乙烯，并从热解气中萃取这两种純而浓的产品；
- (3) 从天然气和粗汽油分別制取純而浓的乙炔和乙烯。
- (4) S.B.A. 的 N.O.C. 方法，从粗汽油出发同时生产純而稀的乙炔及乙烯。

在这些方法中的每一种，我們都确定了乙炔和乙烯的生产比例，这些比例符合于所考虑的氯乙烯生成反应的平衡，就是說仅仅利用氯，沒有生成未予以利用的废物——氯化氢。

本报告比較了这四种方法的經濟情况。有关本文所采用的各种不同原料的价格，以及电力、蒸汽和热能的价格，是以欧洲一般所应用的价格的平均值为根据的。

在这些条件当中，S.B.A. 的 N.O.C. 方法对于 C_2 消耗中可能实现的节约为：

同第一种方法相比.....	42%
同第二种方法相比.....	33%
同第三种方法相比.....	20%

这种原料方面的节约，自然是不可忽视的。

另外，用氯化氢和稀乙炔合成氯乙烯以及由氯和稀乙烯反应合成二氯乙烷的装置，其所需投资并不比利用浓缩气体的习用方法投资多，这方面的节约为 6%。

最后，这些合成装置的生产费用，对于 N.O.C. 方法和习用方法来讲都是相同的。

肯定地说，S.B.A. 的 N.O.C. 方法氯乙烯的成本下降：

同第一种方法相比.....	25%
同第二种方法相比.....	18%
同第三种方法相比.....	10%

此外尚须看到，N.O.C. 方法还具有一些重要的工业优点：

(1) 完全可以自给自足而不受地区限制，唯一所必需的原料——汽油可能不在当地生产，但容易运输；

(2) 对于氯乙烯的新生产者来说，所需投资总额低于常用方法的投资总额；

(3) 对于现有的用浓乙炔和浓乙烯生产氯乙烯的工厂来说，改装或补充一些比较不太重要的设备以适应 N.O.C. 方法，就同样可用这种方法生产氯乙烯而比目前获得更大的收益。

有关 N.O.C. 法的专利着重说明了：

- (1) 汽油的热解；
- (2) 热解气的提纯；
- (3) 关于下列四种反应：
 - 1) 从乙炔出发的合成；
 - 2) 从乙烯出发的合成；
 - 3) 二氯乙烷的裂解；
 - 4) 和这些反应的联合。

有一种方法其成本可能和 N.O.C. 方法相接近，这种方法大概是利用从天然气所得到的稀乙炔，条件是：天然气的价格不能高于 0.30 比利时法郎/米³。

此法相当于 S.B.A. 所发展的 N.O.C. 方法的部分应用，氯乙烯仅从单独的稀乙炔出发来制得。

最后，看来值得指出，用稀气体生产氯乙烯的技术可以应用到其他合成方面。

这也就是說，S.B.A. 公司根据同一原则在其他方面发展了同样非常经济的制造乙醛和丁烯醛的方法。

细菌脱蜡制蛋白质——维他命浓缩物

A. 尚帕尼亚 Ch. 俾尔内 B. 累纳 J. 菲洛扎

【摘要】为了制造适于动物和人类食用的蛋白质维他命浓缩物，研究了在石油培养基上微生物的培植。由于这些微生物对石蜡烃作选择性的新陈代谢，因而所处理的馏出物被深度脱蜡。按重量计，用 10 份重柴油，平均生产 1 份蛋白质维他命浓缩物和 9 份流动点很低的柴油。这些浓缩物的蛋白质对于生命是必不可缺少的，而且只有在动物蛋白质中才能找到的氨基酸的含量特别丰富。将它们同粮食掺合在一起，得到一些相等营养价值的组合食物。这种组合食物由于有大量增添的维生素而提高了它们的营养价值。由于从细菌脱蜡所产生的石油馏分得到利用而增加了这种方法的收益性。有人指出，从石油出发生产蛋白质的潜力有可能补足现今世界对于为人类提供营养的动物蛋白质的缺乏。这将在不久的时期内以适当的价格来实现。

一、引言

1957 年，在 BP-法国石油公司的拉威腊实验室建立了一个微生物研究机构，目的是研究微生物对于碳氢化合物，特别是对于从原油蒸馏所得馏分的作用。这些研究，过去和现在一直是针对着至今尚未工业化的炼制和选择的新方法。然而通过这些研究工作很快地使作者掌握了下列一些基本情况：

(1) 许多微生物都以碳氢化合物作为它们生活和生长过程中碳和能量的唯一来源。某些种类的微生物在炼油厂的沉降槽中，在油罐底部的水中，在沾染油的场地，甚至在公路的沥青覆面之下都能大量繁殖。我们特别要提出假单胞菌和某些酵母菌。这些微生物主要是嗜氧菌，它们对于含有各种碳氢化合物及其杂质的原油培养基完全适应。

(2) 所研究过的嗜氧微生物对石蜡烃，主要是直链烃进行选择性的新陈代谢。

(3) 这些微生物是属于有生命的物质，因此它们都或多或少地富有蛋白质。这样一来，石油便可能成为人类和动物的营养中最不可缺少的，而又是最不足的成分——蛋白质的来源。

这些论证勾划出本文所要研究的范围，即从石油出发进行蛋白质的生物合成。

首先让我们来提醒一下，关于微生物依靠碳氢化合物而生长，这方面的科学文献是很多的。其中 J.C. 塞内和他的合作者们关于烷烃细菌氧化机理的文章是要特别提出的〔1〕。

但是，以前所发表的关于微生物依靠碳氢化合物而生长的文章，只具有基础的或学院式的性质，而现在这篇文章则具有肯定的工业意义，即为了在适宜的技术经济条件下，实现从未经炼制的石油馏分出发，大规模地生产蛋白质。这些馏分的脱蜡是发酵的一种结果，这种结果引起了石油工作者的注意，因此要探索一下石油发酵的可能性。