

单烯烃的化学与工艺学

上册

F·阿辛格尔 著 毕寿延 译

格尔 著

中国工业出版社

单烯烃的化学与工艺学

上 册

F·阿 辛 格 尔 著

毕 寿 延 译

中 国 工 业 出 版 社

本书内容涉及到近代石油加工、石油化学工业和有机合成化学工业发展的最重要问题，系统地汇总和整理了大量有关单烯烃方面所积累的世界文献资料。书中阐述了单烯烃的性质及其各种制造方法，包括烷烃的脱氢、气体混合物的分离、烯烃类的高温热解等。

围绕着烯烃的制取、分离和化学加工，书中叙述了烯烃的各种重要转化反应及其工艺过程，包括裂化、芳烃化、烯烃化、异构化以及迭合(聚合)等。因而有相当大的一部份篇幅涉及到制造高辛烷值汽化器式发动机燃料这一石油加工领域。书中也叙述了制取氮衍生物、羰基化合物、醇类、溶剂、橡胶、塑料、合成洗涤剂等重要化工原料与产品的单烯烃的化学加工。

原书共十二章，中译本分上、下册出版，计上册五章(I—V)，下册六章(VI—XII)。

这一著作的特点是内容充实，参考文献资料丰富，实际与理论并重，叙述简明扼要，可供我国石油化工、有机化工、石油炼制等行业的科学研究、设计及生产方面的技术人员以及有关高等院校师生阅读。

Chemie und Technologie

der Monoolefine

von

Professor Dr. Ing. habil. Friedrich Asinger

Akademie-Verlag, Berlin

1957

* * *

单烯烃的化学与工艺学

上册

毕寿延译

*

化学工业部图书编辑室编辑(北京安定门外和平北路四号楼)

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)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

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 $18\frac{3}{4}$ · 字数 417,000

1963年11月北京第一版·1963年11月北京第一次印刷

印数0001—1,690 · 定价(10-7)2.33元

*

统一书号: 15165·2406(化工-211)

譯 者 的 話

这本“单烯烃的化学与工艺学”的中譯本，是根据 F. 阿辛格尔的德文原著“Chemie und Technologie der Monoolefine” (Akademie Verlag-Berlin, 1957) 翻譯的。本书 I—VIII 章由毕寿延翻譯，IX—XII 章由葛培元翻譯。在翻譯过程中适值此书的俄文譯本出版，翻譯中多一版本参照，帮助当然是很大的。但俄譯本与德文原书之間有些地方稍有出入，我們在中譯時以德文原书为依据。在上册的翻譯过程中，我們遇到一些具体問題，不能不在此向讀者做几点說明。

1. 術語名詞和人名，我們虽力求全书統一，但由于部头大，就是几經复核，也未能作到滿意的程度。为了弥补这个缺陷，在人名之后一般都注有原文。

2. 原书中的“höhermolekularen Olefine”、“niedermolekularen Olefine”以及与此有关的說法，分別譯作“高碳数烯烃”，“低碳数烯烃”等等，而不譯作“高分子烯烃”、“低分子烯烃”，以免与真正高分子的聚合物 (Polymer) 之类的概念混淆。

3. Schwerbenzine 一律作“重汽油”，而未根据俄譯本譯作“里格罗因”，也不根据英美文献譯作“石脑油”，因后两种譯名，其本身涵意各国有所不同，不如“重汽油”含义明确，且可与已經习知的輕、重柴油相对应。但也有时在“重汽油”之后加注“里格罗因”等，以便讀者参照。

4. Gasöl 和 Naturgasbenzine 分別譯作“气体油”和“天然气汽油”。前者主要指得自費-托合成产品中的 C_3 、 C_4 烴类，其中含有烯烃；后者指油田伴生气中属于汽油餾程范围内的烷烴，其中不含烯烃，两者在組成上和碳数上是不同的。Gasöl 則譯作“瓦斯油”。

5. Polymerisation 一詞（以及从它衍生的詞）在我国石油工业中习惯譯作“迭合”，例如一般常說“迭合装置”“迭合汽油”“催化迭合”等等。但是在有机化学合成工业中和石油化学工业中則习惯譯作“聚合”。对于这个問題的处理办法是：当內容主要是討論石油加工时，一律采用“迭合”，而不用“聚合”；而当內容主要是討論石油化学工业和有关的有机合成时，則一律采用“聚合”，而不用“迭合”。这样一字两譯的做法是否妥当，希讀者多提宝贵意見，并請讀者注意及此。

我們主觀上想把譯文做到通順可讀，使初学者也能增加一点閱讀兴趣，在翻譯时虽亦曾小心翼翼，認真从事，但譯成后回头看看，总觉得距离要求还很远。限于水平，不妥之处，深望广大讀者提出批評和指正。

专业名詞和有机化合物名詞的翻譯，主要是依靠下列工具书：

(1) 德汉化学化工詞汇，张兆青、徐子驊等編，中国工业出版社，1962；

(2) 英汉化学化工詞汇，中国科学院編譯出版委员会名詞室編訂，科学出版社，1962 第二版；

(3) 俄汉化学化工詞汇，中国科学院編譯出版委员会名詞室編，化工出版社，1959；

(4) 英汉油料詞汇，中国科学院編譯出版委员会名詞室編，石油工业出版社，1959。

下册也將譯完，那时可能还有一些問題要向讀者說明。

毕寿延

1963年2月于北京

原 序

本书试图把范围广阔而正在急速发展着的单烯烃的化学与工艺学这一领域的最重要分支做一总括性叙述，以供同行们用作参考便览。但由于这方面文献资料丰富繁多，在汇总工作上恐难以做到详尽无遗。

在内容的安排上，作者首先致力于介绍那些必然有烯烃副产品生成的工业过程，然后说明晚近用以专门制造烯烃，首先是制造乙烯的可能方法。但因这些方法大抵是与芳构化有关的高温热解过程，因此对芳构化反应也做了必要的阐述。

接着是叙述了各种烯烃的提纯方法；至于单烯烃的化学加工，则主要是对那些实际上已经应用于工业上的工业方法做了比较详细的讨论。跟不久以前出版的作者所著的另一书“烷烃的化学与工艺学”(Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe)一样，本书也只能对那些目前应用最广的工业方法加以说明。为了引起进一步研究的兴趣，本书对烯烃的许多反应可能性也都做了简短的介绍。其所以在不少地方也谈到了烷烃，是因为考虑到把烷烃的一些反应（如裂化、高温热解、芳构化、烃化等）放在本书来讲似乎更觉适宜。

在读者对象上，本书所侧重的是化学研究工作者。但也特别希望使高年级大学生能借此获得现代脂肪系化学工业所属的这一部门的概念。

今天，作为石油化学最重要分支之一的单烯烃的化学与工艺学是不少从事于生产和研究工作的化学家们所关心的。因此，书中的大量文献摘要将有助于他们查阅原始文献。

在另辟的一章中，作者首次尝试了对低碳数的、特别是对高碳数的直链烯烃的双键异构化这一领域做一总括性叙述并说明它在工业上的实际意义。

书中几次提到的“见烷烃”一语，系指上述作者所著的另一书“烷烃的化学与工艺学”。

倘蒙指出本书的缺点，提出改进意见，作者仍当在这里表示衷心的感谢。

F. 阿辛格尔

于哈雷专区洛依那 (Leuna-Halle)

1956年秋

目 录

上 册

第 I 章

在各种加工过程中作为反应 副产物而必然生成的单烯烃

I. 导言	1	b. 费-托合成法在使用铁催化剂时所产的气态烯烃	26
II. 气态的或低沸点的烯烃	1	D. 从煤制得的气态烯烃	27
III. 气态单烯烃	5	a. 焦炉气	27
A. 石油炼制气	5	b. 低温干馏煤气	28
B. 裂化气	6	E. 乙炔制造过程的高温热解气中所含的乙烯	29
a. 热裂化过程的气体	9	IV. 高碳数烯烃	29
1. 气相裂化气	9	A. 概述	29
2. 石蜡裂化气	13	B. 副产的高碳数烯烃	30
b. 混合相裂化法的气体 (高压热裂化法)	13	a. 石油或石油馏份的裂化产品中所含的高碳数烯烃	30
c. 悬浮裂化法的气体	15	b. 一氧化碳的催化加氢反应产品中的高碳数烯烃	31
d. 催化裂化法的气体	16	1. 费-托合成法在使用钴催化剂时所产生的高碳数烯烃	32
e. 催化重整法	23	2. 费-托合成法在使用铁催化剂时所产生的高碳数烯烃	33
f. 稳定塔气体	23		
g. 丁烷-丁烯馏份 (B-B 馏份)	25		
C. 费歇-托洛普史合成法的气态烯烃	26		
a. 费-托合成法在使用钴催化剂时所产的气态烯烃	26		

第 II 章

烯烃的直接制造

I. 导言	37	(1) 使用移动床催化剂的脱氢法 50 (2) 反应气的加工 50
II. 气态烷烃的脱氢	38	2. 胡德利脱氢法
A. 催化脱氢	38	3. 新泽西美孚油公司的脱氢法
a. 概述	38	B. 热脱氢
b. 烷烃脱氢的热力学	40	a. 概述
c. 脱氢时的反应温度	41	1. 乙烷的自供热脱氢
d. 压力对脱氢过程的影响	41	(1) 概述 53 (2) 操作法的原理 53 (3) 裂解气的加工 55
e. 脱氢反应所需的热量	42	2. 由乙烷的纯热脱氢制造乙烯
f. 反应持续时间 (气体与催化剂的接触时间)	42	III. 由低碳数和高碳数脂肪族烃的高温热解直接制造气态烯烃
g. 脱氢反应的催化剂	44	A. 导言
h. 脱氢对化学工业的意义	46	B. 气态烷烃的高温热解 (气相裂化)
i. 催化脱氢的工业实施	47	
1. U.O.P. 脱氢法	47	

a. 概述	60	VI. 用乙炔的部分氢化法制造乙烯 ...	104
b. 气态烷烃热解时的体积增加	62	A. 概述	104
c. 气体高温热解的工业实施	70	B. 乙炔部分氢化概述	104
1. 由丙烷裂化制造乙烯的工业法	70	C. 乙炔的制造	104
2. 菲利浦石油公司的卵石加热炉法	72	a. 由碳化钙制造乙炔	104
3. 纽约美孚油公司的移动床热裂化法 (T.P.C.法)	73	b. 用高温热解法制造乙炔	105
4. 用再生炉法由乙烷或丙烷或两者混合物的高 温热解以制取乙烯 [科珀斯-哈舍-乌尔夫 (Koppers-Hasche-Wulff)法]	73	1. 电弧法乙炔	105
IV. 由高碳数烃的高温热解, 特别是由石 油及其馏份的高温热解直接制气 态烯烃, 但并不同时回收芳烃	75	2. 制造乙炔的其他高温热解法	106
A. 凯洛格蒸汽热解法	77	D. 用乙炔的部分氢化法制造乙烯的工 业实施	107
B. 用連續焦化过程热解石油及其渣 油以制造烯烃的方法(赫希斯特 焦球法).....	79	VII. 由醇类的催化脱水以制造低碳数烯烃	108
V. 由脂肪族烃的高温热解, 特别是石油 及其馏份的热解直接制造气态烯烃 (同时制取芳烃)	80	VIII. 特种用途的高碳数烯烃的制造 ...	109
A. 概述	80	A. 将常温常压下的气态烯烃聚合成二、 三和四聚体以制造高碳数烯烃	110
a. 用热解法使低碳数的、在常温常压下为 气态的脂肪族芳构化	82	B. 由丙烯制造四聚体的其他聚合法	112
b. 用热解法使高碳数脂肪族芳构化	88	C. 在载钴活性炭上将乙烯聚合成二聚 体和三聚体	113
c. 芳构化的反应机理	93	D. 在氧化镍-硅酸-氧化铝上聚合气态 烯烃.....	113
B. 用脂肪族烃的高温热解以制造烯烃和 芳烃的工业方法	95	E. 丙烯与异丁烯的混合聚合	114
a. 低碳数脂肪族芳构化的工业方法	95	F. 异己烯-异庚烯混合物的聚合 ...	115
1. 卡他洛尔过程	96	G. 用乙烯及其同系物进行定向聚合的 缪尔海梅(Mulheimer)烯烃合成法	115
(1) 卡他洛尔反应过程的气态产品 96		H. 由石蜡产生的裂化烯烃	117
(2) 卡他洛尔反应过程的液态产品 97		I. 双键在一定位置的純烯烃的实验室 制法	118
2. 移动床热裂化法(T.P.C.法)	99	a. 烯丙基溴法	118
3. 油热解的“鲁尔气体”法(Ruhrgas过程)	102	b. 用布尔德(Boord)溴醚法制造一定結 构的烯烃.....	119
4. 尤吉特过程	102	c. 用烷基乙炔的部分还原法制造一定結 构的烯烃	119

第 II 章

从含有烯烃的气体中提浓或分离烯烃

I. 概述	127	氢化使成乙烯的方法脱除乙炔	132
II. 液化气的分餾.....	129	B. 用低温加压分餾法分离高温热解气	
A. 从含有乙炔的气体混合物中用部分			

(压缩-冷凝法)	133	d. 从氢气、甲烷和高碳数烃类的混合物中 分离出氢气	154
a. 用1936年林德法分离热解气的工业实施	135	B. 丁烷-丁烯馏份各组份的分离	157
b. 用压缩-冷凝法分离裂化气(1940年林 德法)	138	a. 从稳定塔气的C ₄ 馏份(丁烷-丁烯馏份) 中分离出异丁烯	158
III. 脂肪族气态烃的提浓并用压缩-吸收 法(加压油洗法)按碳数将其分离	141	b. 用催化解聚法由二聚异丁烯制造纯异丁 烯	158
A. 用压缩-吸收法(加压油洗法)从洗 油中分离总吸收物,然后当吸收油 不存在时按碳数加以分离的方法 加工丙烷热解气以制取乙烯	143	c. 用再生法从丁烷-丁烯的硫酸抽出物中制 造纯异丁烯(美孚油公司的抽提-再生 法)	159
a. 吸收油(吸收剂)	144	1. 抽提过程(吸收阶段)	159
b. 吸收塔	144	2. 再生过程(解吸阶段)	160
c. 蒸脱塔	145	3. 抽提-再生过程的工业实施	161
d. 蒸脱塔的塔顶产品的分馏	145	d. 从脱除了异丁烯的丁烷-丁烯馏份中分离 出丁二烯	162
B. 石油炼制气和热解气的联合加工。 借压缩-吸收法在吸收油存在下按 碳数分离吸收物	146	C. 用抽提蒸馏法分离沸点相近的低碳 数烯烃-烷烃混合物	163
C. 用吸收法分离催化裂化气	148	a. 概述	163
D. 乙烯在铜盐溶液中的选择性吸收	149	b. 抽提蒸馏法所用的溶剂	165
IV. 用连续吸附法从贫烃气中析出烃类并 按碳数加以分离	151	c. 以丁二烯为基准的C ₄ 烃的相对挥发性	165
A. 移动床活性炭吸附分离过程(超吸 附过程)	151	d. 将不含丁二烯的C ₄ 馏份分离成各个组份	166
a. 概述	151	e. 用两段脱氢法由正丁烷制造丁二烯时所 得C ₄ 烃的分离	167
b. 超吸附法过程的原理	153	1. 第一脱氢阶段——正丁烷脱氢产品的分离	167
c. 超吸附过程的工业实施	153	2. 第二脱氢阶段——丁烯-[2]和丁烯-[1]两 种脱氢产品的分离	169

第 IV 章

高辛烷值汽化器式发动机燃料的制造

I. 导言	173	a. 导致结焦的缩合反应	192
A. 汽化器式发动机燃料的爆震性(辛 烷值)	174	b. 选择裂化(分别裂化)	194
B. 石油加工概论	181	c. 迭合(聚合)反应	196
a. 热裂化过程	186	d. 结论	197
b. 催化裂化过程	187	E. 热裂化的实施	198
c. 重整过程	187	a. 管式加热炉	199
II. 石油及其馏份的热裂化和催化裂化	188	b. 反应塔	200
A. 石油的组成	188	c. 蒸发塔	200
B. 制造汽油时的烃类裂化原理	189	d. 分馏塔	200
C. 热裂化过程的一次反应	190	F. 热裂化过程的原料及其加工条件	201
a. 烷烃的动态	190	a. 单程裂化时的转化率(裂化深度)	201
b. 环烷烃的动态	192	b. 石油及其馏份的热裂化装置	202
c. 芳烃的动态	192	1. 混合相热裂化装置	202
D. 热裂化过程的二次反应	192	(1) 裂化气 203 (2) 裂化汽油 206 (3) 裂化汽油的组成 206	
		2. 采用焦化作业法的高压热裂化	207

3. 悬浮裂化法	208	c. 各种催化裂化过程	218
4. 气相裂化过程	209	1. 胡德利固定床法	219
5. 热重整过程	209	2. 移动床催化裂化法 (T.C.C.法)	220
6. 气体返回过程与迭合重整过程	211	3. 使用流态化催化剂的裂化 (流态化催化裂化法)	221
G. 催化裂化	214	H. 催化重整过程	223
a. 催化剂	216		
b. 各种烃类在催化裂化时的动态	218		

第 V 章

将常温常压下呈气态的低碳数烷烃和单烯烃 加工成汽化器式发动机燃料

I. 导言	232	c. 烃化产品的结构	260
II. 将烯烃迭合成汽化器式发动机燃料	236	B. 烷烃的热烃化	261
A. 热迭合	236	a. 使用均相催化剂的热烃化	263
a. 概述	236	C. 用烯烃进行异构烷烃的催化烃化	264
b. 用热迭合法将烯烃加工成液体汽化器式发动机燃料的工业实施	240	a. 概述	264
1. 阿尔柯迭合法	240	b. 烃化过程的理论	266
B. 催化迭合	240	c. 烃化法的工业操作原理	266
a. 用硫酸作催化剂	242	d. 异构烷烃用烯烃进行催化烃化时的各种影响因素	267
1. 均相迭合	242	1. 烷烃-烯烃比例	268
2. 非均相迭合	243	2. 反应持续时间	268
b. 用磷酸作催化剂	243	3. 反应温度	268
1. 以活性炭为载体的磷酸迭合催化剂	243	4. 酸-烃比例	268
2. 以石棉为载体的磷酸迭合催化剂	244	5. 酸的用量	268
3. 各种烯烃在使用磷酸作催化剂时的反应	244	e. 用无水氢氟酸为催化剂使异构烷烃受烯烃的烃化	271
c. 使用硫酸的工业迭合法	246	f. 以氯化铝为催化剂使异构烷烃受烯烃的烃化	272
1. 冷酸法	246	IV. 热法与催化法迭合, 以及裂化、烃化和异构化诸过程的反应机理	275
(1) 吸收阶段 246 (2) 迭合阶段 247		A. 概述	275
2. 热酸法	248	B. 在自由基参与下的诸反应	277
d. 使用磷酸催化剂的工业迭合法	250	a. 热迭合的反应机理	277
1. 原料	250	b. 热烃化的反应机理	278
2. 迭合条件	251	c. 热裂化的反应机理	279
3. 有催化剂再生设施的低压室式炉的迭合法	252	C. 金属离子参与下的诸反应	279
4. 高压室式炉迭合法 ("蚊式"迭合装置)	255	a. 金属离子反应机理	279
5. 高压管式炉迭合法	255	D. 催化烃化反应过程中的金属离子学说	280
6. 用磷酸催化剂使丁烯类进行选择迭合以制造异辛烷类	255	a. 烃化时低碳数和高碳数烃类的形成	284
(1) 从水煤气制造异辛烷 258		b. 使用酸性催化剂时的迭合过程机理	285
e. 使用焦磷酸铜的迭合法	259	c. 正构烷烃变成异构烷烃的催化异构化	285
f. 使用活性白土的迭合法	259	d. 各种催化裂化过程	286
g. 使用液体磷酸的迭合法	259		
III. 用烯烃使烷烃进行烃化	259		
A. 概述	259		
a. 烷烃的反应能力	260		
b. 烯烃的反应能力	260		

第Ⅰ章 在各种加工过程中作为反应副产物而必然生成的单烯烃

I. 导 言

为了便于本章的讲解，可以把单烯烃分成下面的两大类：

1. 低碳数的，包括由乙烯到各种戊烯在内的那些在常温常压下为气态的烯烃，或者低沸点的液态烯烃；
2. 高碳数的，包括由己烯类到十九碳烯类在内的那些在常温常压下是液态的烯烃，以及其他分子量更高的烯烃。

在本书中，“烯烃的回收”一语应理解为把任一工业过程所必然生成的副产烯烃分离出来，至于“烯烃的制造”一语，则是指目的在于专门生产烯烃这一重要原料以供有机合成工业之需的那些工业方法。

II. 气态的或低沸点的烯烃

属于这一类的烯烃有乙烯、丙烯、丁烯类（丁烯-〔1〕顺式和反式丁烯-〔2〕）、异丁烯（2-甲基丙烯），其次是戊烯类如戊烯-〔1〕、顺式和反式戊烯-〔2〕，再其次是2-甲基丁烯-〔1〕、2-甲基丁烯-〔2〕与2-甲基丁烯-〔3〕。这些都是有机化学工业所需的重要原料，其中乙烯无疑最为重要。这类烯烃主要是从石油加工业在应用裂化法与重整法制造汽油的过程中所必然生成的巨量气体副产品中回收得到的。此外，在用钴与铁催化剂使一氧化碳进行催化氢化的费歇-托洛普史（Fischer-Tropsch）法工厂的气态反应产品中也含有这类烯烃，其中乙烯的含量仅在使用铁催化剂操作时才能达到具有工业价值的浓度。

煤在氢化时所生成的气态产品是不含烯烃的，因为这一工艺过程，就其性质而言，只能产生烷烃。在某些国家里，特别是在缺乏石油与天然气的国家里，低温干馏炉煤气与焦炉煤气就成为气态烯烃的一个重要来源。不过这些煤气中的烯烃含量很低，所以迄今只能与同时分离这些煤气中含量约可达50%体积的氢气结合起来，在经济上才值得进行回收。上述各种烯烃来源保证了生产最重要的乙烯衍生物所需的原料，这些衍生物是不易制造的，而在生产上是与一定的石油加工过程相联系的。

各种不同的工业过程所产的烯烃混合物在质和量的组成上都大不相同。

在以单烯烃为基础的脂肪系化学工业的发展过程中产生了这样一种需要，就是要使烯烃的生产，特别是乙烯的生产，不依赖于那些自然产生烯烃副产品的工艺过程，而用其他方法来进行额外的生产。

乙烯的需要量在不断增长，而石油炼制气中的乙烯含量，由于炼制法的改变，却在不断降低，于是乙烯的分离费用就日益增加。真正高浓度的烯烃只存在于气相裂化过程（催化裂化也属于这种过程），而在混合相热裂化过程中，烯烃的产量是很小的。

高辛烷值汽化器式发动机燃料的近代化制造和晚近以来丁二烯的制造，都引起了对不饱和 C_3 与 C_4 烃类的需要量，尤其是对 C_4 烯烃需要量的不断剧增。在缺乏价廉而易得的烯烃

情况下，终于不得不寻求其他方法来扩大这类烯烃的生产。

这个问题是从大量存在于石油炼制气与天然气中的气态烷烃出发，通过两个不同途径解决的：一个是通过裂化，另一个是通过这些气态烷烃的脱氢。

所谓气态烷烃的裂化——又叫做气体裂化——就是把常温常压下呈气态的烷烃与烯烃，例如丙烷与丁烷、丙烯与丁烯，在高温下热解成为分子量更低的烯烃。这种方法首先是为了从丙烷制造乙烯，或从丁烷制造乙烯与丙烯而采用的。丙烷在急速加热到700~800°C时（烃类加热至600°C以上，通常就称之为高温热解），主要分解成乙烯与甲烷。与此同时，也有生成丙烯的脱氢反应在进行。因此在最终产品中，大抵是一种含有乙烯、丙烯、甲烷与氢气的混合物。

在高温与短暂的受热下，只有乙烷能裂解为乙烯与氢气，亦即乙烷受到一种碳键不显著分裂的热脱氢作用。这个反应在工业用语上不恰当地被说成是裂化，而乙烷的这一反应过程也被称之为乙烷裂化。但在本书的叙述中，我们只把产生C—C键分裂的那些反应过程称之为裂化过程，而把C—H键断裂的过程称之为脱氢过程。在高温下，丁烷裂解为乙烯与乙烷，或裂解为丙烯与甲烷。丁烷的脱氢而成丁烯类跟丙烷的脱氢反应比较起来，在反应的进行程度上要小得多。烃的碳原子数越大，则裂化反应越容易发生，而脱氢反应则愈形减退。如果把戊烷以下的气态烷烃在适当的催化剂作用下快速加热至低于气相裂化时的温度，那么产生的主要反应是脱氢反应。这种使用催化剂的烷烃脱氢反应在最近15年内很快就获得了日益重要的地位，并使天然气、石油炼制气以及煤加氢过程的废气等这些属于脂肪系化学工业原料的气体中的C₃烷烃，尤其是C₄烷烃，都不难成为烯烃的可靠来源，从而扩大了这一化学工业部门所拥有的烷烃资源的加工途径。

在反应能力与加工可能性上，烯烃要比烷烃大得多，这一点在以后讲到一些最重要的烯烃加工方法时就能知道。单以乙烯的化学加工来说，从这个气态烯烃的最重要的代表物所制得的工业产品就在250种以上，其中有好几种已作为中间产品和制成品大量出现于市

表 1 美国1975年对气态单烯烃的
估计需要量（吨）〔1〕

烯 烃	1975年的估计需 要量，吨	1975年的估计可 利用量，吨
乙烯·····	4750 000	15 500 000
丙烯·····	1700 000	19 300 000
丁烯·····	2300 000	24 000 000

场，如乙醇及其转化产品、环氧乙烷及其衍生物（特别是乙二醇与聚乙二醇）、乙醇胺、羧乙基化产品、丙烯腈以及从乙基苯制得的苯乙烯、从二氯乙烷制得的氯乙炔，又如合成润滑油、塑料（特别是聚乙烯）以及高辛烷值汽化器式发动机燃料，等等。

对常温常压下为气态的低碳数烯烃的需要量，在最近20年内增长得特别迅速。如果考虑到美国1950年的乙烯需要量是68万吨，1953年是90万吨，而1955年已达120万吨，则今后20年内这一需要量将继续增长，是可以设想的。从美国方面的估计来看，预料1975年的乙烯需要量将是1950年的6倍。表1是美国1975年的乙烯、丙烯与丁烯需要量的估计。

就是在欧洲，以烯烃为基础的脂肪族化合物的生产也有特殊的增长。许多从事这种生产的公司，已不能从其附近的石油炼厂或天然气矿取得所需的化学原料。这些公司是用较易运入的原料——石油馏分，首先是重汽油（里格罗因，Schwerbenzin）与瓦斯油（粗柴油，Gasöl），在自己的工厂中生产该厂所需原料。后来用各种不同的工业方法如尤吉特（Ugite）

法，卡他罗尔(Catarole)法，移动床热裂化(T.P.C.)法，美国壳牌石油公司(Shell)法，赫希斯特焦球(Höchst Koker)法把石油及其馏份加工成烯烃，特别是加工成乙烯，已成为日益常见的事情了。这些加工法，一般是把重汽油(即里格罗因)或相当于煤油的石油馏分很快地加热至高温，这时生成比较大量的，乙烯含量很高的气态烯烃，而在热解过程的液体产品中则含有或多或少的芳烃，可不经过加工而直接用作汽化器式发动机燃料的高辛烷值组份。可惜从这种烃混合物中分离出芳烃的费用很大。因此，这些热解方法已经在制造烯烃的基础上有所改进，使液体反应产品中的芳烃成份可达90~95%。方法经此改进后，虽然由于氢和甲烷生成量的增加而使烯烃的产率有所降低，但芳烃却因此而容易被分离成纯化合物。于是15年来以煤焦油为唯一来源而在供应上发生问题的那些芳烃，现在也能用极其多样的重整过程进行大量生产而额外获得了。芳烃的这种额外来源，对于缺乏石油而又无催化重整设备的国家来说是非常渴望的，因为煤焦油的产量是受炼焦厂设备与煤气厂煤气发生设备容量的限制的，而这些工厂的生产量近几年来并未因化学工业的需要而增长。

与裂化不同，高温热解法乃专为近代脂肪烃化学工业制造原料而经营。由于这个原因，各种高温热解法都必须遵守能尽量提高烯烃产率的操作条件。高温热解法是在常压下，多数是在水蒸汽的存在下进行的；因而所采用的过程与气相裂化法相似，只不过热解法是在更高的温度和不同的反应持续时间下操作而已。此外，在设备的工艺形式上也有所差别。

下面将讨论天然的以及在制造汽化器式发动机燃料过程中作为副产品而必然生成的那些烯烃的来源，然后再研究那些专门生产烯烃的工业方法。这些方法能生产所希望的烯烃，且产率高，因此现在已没有必要再用那种在费用很大的情况下从偶然产生的、多半是组成十分复杂的脂肪族气态烃混合物中分离出烯烃的方法了。

低碳数的，在常温常压下是气态的或低沸点的液态烯烃可以用下列方法获得：

- | | |
|---|--|
| <p>A)从烃类加工过程中必然产生的混合物分离。</p> <p>这种混合物是由气态烷烃和烯烃组成的，并存在于以下的产品中：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.各种石油炼制气，如裂化气，热重整法和其他以制造汽化器式发动机燃料为目的而施行的热法过程或催化法过程所产生的气体 2.使用钴-和铁-催化剂的费歇-托洛普史合成法的气态反应产品 3.无烟煤与褐煤干馏工厂与炼焦工厂的气态产品 | <p>B)从专门为制造烯烃本身的工业方法获得。这些方法可以概括地分为：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.气态烷烃的脱氢 <ol style="list-style-type: none"> a)催化脱氢 b)热脱氢 2.低碳数与高碳数烃类的高温热解 <ol style="list-style-type: none"> a)气态烷烃的高温热解(气相裂化) b)高碳数烃的高温热解(特别是石油馏分的热解)，同时生成或多或少的芳烃(油气法、尤吉特法、卡他罗尔法、移动床热裂化法及其他) 3.乙醇、丙醇、丁醇或戊醇等低碳数醇的脱水 |
|---|--|

此外，还有专门用来制造几种烯烃，首先是乙烯的各种特殊工业方法。由于作为原料来源的烯烃在近代脂肪烃化学工业上的重要性，在这里必须附带把产生个别低碳数代表物——乙烯、丙烯、丁烯、戊烯——的那些最重要的来源加以概括如下：

I. 乙烯

a) 存在于下列必然副产品气体中的：

1. 石油炼制气；

2. 焦炉煤气;
3. 使用鉄催化剂的費歇-托洛普史合成法的气态反应产品;
4. 用烴类的热解以制造乙炔时的气体。
 - b) 用直接法制取的:
 1. 例如, 丙烷的热解;
 2. 天然气或石油炼制气或煤氢化气中的乙烷的脱氢, 包括自供热脱氢与热脱氢;
 3. 石油及其馏份的热解;
 4. 乙炔的部份氢化;
 5. 乙醇的脱水。

Ⅰ. 丙烯

- a) 存在于下列必然副产品气体中的:
 1. 石油炼制气;
 2. 使用钴与鉄催化剂的費歇-托洛普史合成法的气态反应产品;
 3. 由丙烷热解制造乙烯时所得的气体产品。
- b) 用直接法制造的:
 1. 丁烷的裂化;
 2. 将天然气、石油炼制气或煤氢化气中的丙烷催化脱氢;
 3. 石油及其馏份的热解;
 4. 正丙醇或异丙醇的脱水。

Ⅱ. 丁烯

- a) 存在于下列必然副产品气体中的:
 1. 石油炼制气;
 2. 費歇-托洛普史合成法使用鉄与钴-催化剂时的气态反应产品。
- b) 由直接法制造的:
 1. 将天然气、石油炼制气或煤氢化的气态产品中的正丁烷或异丁烷催化脱氢;
 2. 石油及其馏份的热解;
 3. 正丁醇或异丁醇的脱水。

Ⅲ. 戊烯

- a) 存在于下列必然副产品气体中的:
 1. 热裂化汽油或重整汽油的低沸点组份;
 2. 費歇-托洛普史合成法使用钴与鉄催化剂时的低沸点产品。
- b) 用直接法制造的:
 1. 将天然气汽油、直馏汽油或費歇-托洛普史法汽油中的戊烷脱氢;
 2. 己烷在一定条件下的裂化;
 3. 戊烷的氯化脱氢;
 4. 发酵法戊醇的脱水。

Ⅲ. 气 态 单 烯 烃

A. 石油 炼 制 气

现代石油炼厂在为了把原油炼制成可用产品而实施的加工过程中所产出的石油炼制气，是指含有全部气态烃的产物而言，它在脂肪烃化学工业中用作原料，正如煤焦油在芳香烃化学工业中用作原料一样，两者在这一点上具有差不多同等的重要性。至于石油炼制气中的烯烃成分，主要是由于在石油加工过程中采用了裂化法和重整法而产生的，而采用这些加工方法是为了制造出比石油用普通方法所能直接生产出来的更多更好的汽油。

石油炼制气的组成因炼制方法的不同而有很大的差别。过去，这种气体几乎完全是由溶解在原油中的气态烃所组成，在原油加工时因蒸馏而分离出来。这些气体的产出量变化很大，而且在很大程度上决定于原油从开采一直到蒸馏这一段处理过程的条件。这些不含烯烃的气体比天然气价值高，因其中所含高碳数的丙烷与丁烷等成份，由于比甲烷和乙烷更易溶于石油，要比天然气中所含的为多。石油炼制厂的蒸馏气产量从1912年以来就因裂化气的生产而不断增加，这些裂化气中除烷烃外，含有数量颇为可观的烯烃，并且在数量上逐渐超过了蒸馏气。

由于炼厂气体的巨量增长，即使从防火的角度来看，也不能不把它作为燃料加以利用。大约自1921年开始才将其用于有机合成工业。

表 2 石油炼制气的典型组成

组 成	克分子%
惰性气 (N_2, O_2, CO)	4.1
氢	6.1
甲烷	39.1
乙烯	7.3
乙烷	17.5
丙烯	8.9
丙烷	9.4
丁烷类	2.6
戊烷类	1.4
硫化氢	3.0
二氧化碳	0.6

表 3 两种石油炼制气的组成
(按重量%)

组 成	气 体 1	气 体 2
氢	0.7	1.5
甲烷	25.8	24.7
乙烯	7.3	9.1
乙烷	31.1	19.3
丙烯	12.0	16.7
丙烷	19.0	14.9
丁烯类	1.9	5.9
异丁烷	0.6	3.3
正丁烷	1.6	4.6

除裂化气以外，在改善直馏汽油抗爆性的过程中出现了重整气。产生这种气体的工业过程，将放在专门讨论高辛烷值汽化器式发动机燃料制造的一章中去叙述。这些过程所产的含有烯烃与烷烃的气体混合物也能相互进行转化反应(见第Ⅶ章)。在这里，只要可能办到，我们将提供出裂化气和重整气的典型分析结果。

但必须特别着重指出的是：这些分析结果会因裂化过程中所用原料的来源，特别是因加工条件或裂化气脱压的种类与方法等关系而出现异乎寻常的变动。表2是根据克蒂斯^[2]用克分子百分率表示的石油炼制气的典型组成。

表3所示的另外两个分析结果说明，在特殊情况下，石油炼制气的组成是决定于炼厂的个别操作过程的。气体总量一般可按入厂原油的4.5~5.5重量%计算。

B. 裂 化 气

下面把裂化过程中有关气体生成与加工方面所应注意的要点作一简短的概括。同时，为了理解以下所讲内容，请参阅本书第四章“高辛烷值汽化器式发动机燃料的制造”。

裂化气的生成量与组成是受裂化原料的性质、裂化温度、压力、裂化过程的持续时间等许多因素支配的，至于所用的裂化方法——热裂化或催化裂化——则更是主要支配因素。

在裂化产品的加工中，为了使裂化汽油达到规定的蒸汽压，须特别把 C_4 烃保留在裂化汽油中达一定的百分比。因此，在表示分析结果时，特别是关系到 C_4 馏份时，必须经常注意，这些分析结果是对完全脱除了丁烷的裂化汽油说的呢，还是对经过稳定后仅仅脱除了一定量 C_4 馏份而被调整到一定蒸汽压的汽油而说的。

裂化气的加工是由支配整个裂化过程的压力决定的。

为了详细说明起见，需要对裂化气的加工过程作比较精确的叙述如下：来自裂化装置的产品在分馏塔中被分离为气体、汽油和残油，其中残油返回裂化装置，气体与汽油则根据裂化装置的不同操作压力（是否是采用高压热裂化，抑或采用低压的气相裂化与催化裂化）再用特别方法进一步加工。高压热裂化时的主分馏塔是在 $3.5 \sim 7$ 大气压下操作的。采用这种操作法时，全部裂化汽油与气体都在塔顶取得。气体的一大部分，特别是高碳数的 C_5 与 C_4 馏份，在这种压力条件下仍然溶于汽油，但一部分裂化气体则通过调节阀从裂化装置逸出。

蒸馏塔内的压力越大，则溶于汽油的气体越多，反之则越少。在已给压力与温度条件下不溶于汽油的气体，则与来自主分馏塔侧线的吸收油（中间产品）在逆流中相遇而被洗涤。通过这一洗涤，可以从气体中脱除 C_5 与 C_4 形式的、对汽油来说是有价值的成份。如果吸收塔是在大约 4.5 大气压下操作，则从吸收塔出来的气体（即所谓吸收塔贫气）具有如表 4 所示的组成^[3]。

表 4 在高压热裂化作业下产生的一种吸收塔贫气的组成
(吸收塔的操作压力为 4.5 大气压)

组 成	容 量 %
氢气.....	3.3
甲烷.....	27.7
乙烯.....	5.2
乙烷.....	26.7
丙烯.....	7.6
丙烷.....	22.8
丁烯类.....	1.0
丁烷类.....	5.7
戊烷与戊烷以上的烃类.....	0.0
丙烯 + 丁烯的克分子 %	8.6

表 5 高压热裂化所产的一种稳定塔气的组成

组 成	容 量 %
甲烷.....	2.0
乙烯.....	1.0
乙烷.....	11.2
丙烯.....	13.3
丙烷.....	27.6
丁烯类.....	22.4
丁烷类.....	21.5
戊烷类和碳数更高的烃类.....	1.0
丙烯 + 丁烯，克分子 %	35.7

因为主塔是在压力下操作的，所以，前面已经讲过，高碳数的气体成份是被溶解的。这时汽油用泵送进稳定塔，在塔内，被溶解的气体通过蒸馏被分离出来，一直到残留在塔

內的汽油能在室溫下呈現所要求的蒸汽压为止。

稳定塔通常是在能使蒸餾出去的，常溫常压下呈气态的烴类在正常的冷却水温度下成为液体的那种压力下操作的。由稳定塔蒸出的气体具有表 5 所示的平均組成。

在生成的气体中，吸收塔贫气与稳定塔气生成量的比例为：吸收塔贫气占 $\frac{2}{3}$ ，稳定塔气占 $\frac{1}{3}$ 。不过裂化过程所形成的絕大部分丙烯与丁烯，都含于稳定塔气中。

倘裂化装置是在低压下操作，則用以从高沸点物质中分离出汽油与气体的主分餾塔只能在略高于大气压的压力下进行作业。其結果是，几乎所有裂化气都从用以使汽油冷凝的受器中逸出，而且逸出的裂化气中还含有不少的汽油蒸汽。因此必須把这种逸出的气体另行压缩，使其局部液化。气体和液体最后經間接冷却，并在一台气液分离器中分离。所得汽油即可用普通方法加以稳定。

裂化法現今可分为两大类，即热裂化与催化裂化。

采用热裂化法时，一般是用单纯加热方法，通过热的作用，使总称为瓦斯油（粗柴油，Gasöl）、其沸点范围約为 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的原油餾分进行裂解。

这种热裂化又能用两种不同的方法实现：其一是采取較高温度，短暫的裂化持續時間与低压，另一种是采用較低温度，长的接触時間和高压。我們把这些热裂化方法統称为混合相裂化法。

热重整法和迭合重整法也可算作热裂化法，其目的都是在低碳数烴存在或不存在的情况下借热的作用以改善直餾重汽油餾份的辛烷值。

气相热裂化法能生产多量富有烯烴的裂化气，混合相裂化法的裂化气則产量少，含烯量也低。

在低压下作业的催化裂化法日益代替了热裂化法，因为前者能生产抗爆汽油。在气体的生成量上虽然两者大致相等，但在气体的化学組成上却不一样。热裂化法是借自由基反应，而催化裂化法則靠离子反应进行。这一点是两者的裂化气所以有不同化学組成的基本原因。

属于催化法的还有用以改善直餾汽油餾份抗爆性的催化重整法，但此法所产气体的含烯量很低，在化学工业上用作原料的价值很小。

裂化法和重整法可以綜括地分类如下：

I. 热裂化法与热重整法

A) 气相裂化法

弗洛雷茲(Florez)法

吉罗(Gyro)法

眞汽相法(True Vapourphase)法

B) 混合相裂化法

管-槽法(Tube und Tank)法

克罗斯(Cross)法

霍姆斯-曼累(Holmes-Manley)法

达布斯(Dubbs)法

卡布罗尔(Carburol)法

溫克勒-柯赫(Winkler-Koch)法

C) 重整法

普通热重整

裂化改质法

迭合重整法

I. 催化裂化与催化重整法

A) 催化裂化法

胡德利(Houdry)法

移动床-催化裂化(Thermoform-Katalytisches-Cracken)及其变象

流化床催化裂化(Fluid Catalyst-Cracken)及其变象

B) 催化重整法

加氢重整

铂重整

各种变象方法(参阅第四章, 230~231页)

表6是最重要的裂化法与重整法在工业实施中的气体总产率(包括C₄馏份在内)的平均值。

表6 最重要的工业裂化
法的平均气体总产率

工业方法	占裂化原料重量%的气体产率
混合相裂化.....	10~12
气相裂化.....	20~25
热重整.....	15~20
催化裂化.....	8~12

混合相热裂化的气体产率平均约每米³进料能生成85米³气体, 采用气相操作法时则为170~250米³, 而用胡德利催化裂化法时约为35~50米³。流化床催化法的气体产量较高。在气相裂化过程中, 气体发生量随热解温度的上升而急速增加。例如在580°C时为200米³/米³, 650~700°C时增至350~420米³/米³, 而在750~850°C时达530米³/米³。

表7是各种不同工业方法所必然产出的气体的平均组成。

采用热裂化法时, 如其他条件相同, 则裂化原料的化学组成一般对裂化气的化学组成的影响并不太大, 但裂化条件, 首先是温度和压力, 则影响很大。高温有利于烯烃的生成, 高压则能使烯烃在二次反应中起迭合反应而减少。如果裂化是在催化剂的作用下进

表7 由各个典型裂化法所产裂化气的平均化学组成(容量%)

组 成	混合相裂化法	气相裂化法	热重整法	催化裂化法
氢气.....	3	7	7	7
甲烷.....	35	30	40	18
乙烯.....	3	24	4	5
乙烷.....	20	12	18	9
丙烯.....	7	14	6	16
丙烷.....	15	4	10	14
异丁烷.....	2	1	3	16
正丁烷.....	8	2	7	5
丁烯类.....	7	6	5	10