

基本有机合成译丛

第 八 輯

基本有机合成译丛編译組編

上海市科学技术編譯館

目 录

分离提纯

提取高纯度异丁烯的萃取法.....	(1)
脱除炔类混合物中乙炔、甲基乙炔和丙二烯的方法	(4)
用载汽蒸馏来精制对苯二甲酸二甲酯.....	(7)

合成利用

用烯烃氨氧化法合成丙烯腈.....	(9)
丁烯及丙烯在钨酸铋催化剂上的氧化作用.....	(13)
甲基丙烯酸酯类的新合成法.....	(17)
丙烯腈加氢二聚制己二腈.....	(23)
丙烯液相氧化——1,2-环氧丙烷的合成——.....	(30)
丁烷氧化法制造脂族酸类与溶剂.....	(37)
二氯乙烷热解制氯乙烯.....	(42)
挡板沸腾床丙烯氨氧化制丙烯腈.....	(51)

测试分析

利用气体色谱法分离丙烯醛中的杂质.....	(55)
-----------------------	------

81.12083
5-38
8:2

——分离提纯——

2/12/17/126

提取高纯度异丁烯的萃取法

E. H. Martel, A. Schreuders 等

自从 CFR 法发展以来,所获异丁烯已达到空前的纯度,而且产率高,成本低。

异丁烯目前是制造高分子量聚异丁烯特种橡胶的原料,它与异戊二烯共聚生产出丁基橡胶。其他用途是:制造抗氧化剂、粘度指数改进剂及洗涤剂的中间体。

异丁烯最早是用浓硫酸从石油裂解气中萃取的。萃取产物为混合的聚合物,再裂解而复得异丁烯。异丁烯和硫酸的损耗很大。后来改用 65% 硫酸进行萃取,稀释回收异丁烯,产率有了改进,操作费用有了降低。但酸耗仍然很高,产品纯度一般只有 96%。必须通过精馏或后处理才能进一步提高纯度。而且,含高浓度丁二烯的原料是不能用 65% 硫酸处理的。

CFR 法不需要任何附加的处理措施,便能符合聚合级异丁烯的严格规格。异丁烯产率很高,酸耗较以往的方法低得多。

用 50% 硫酸为萃取剂是 CFR 法的特点。此法在英、美、法等国获得了专利^[1]。以下是本法超越以往萃取方法的一些显著的优点。

(1) 省掉了再生前酸的稀释和再生后的再浓缩操作步序。

(2) 能处理组成范围宽的 C_4 烯烴馏份,包括丁二烯含量高达 35% 的蒸汽裂解原料。采用其他方法处理丁二烯含量高的原料,必然会发生形成聚合物的困难。

(3) 硫酸的工作寿命极长,硫酸的降解速度等于零。

1956 年以来,用组成范围宽的 C_4 原料进行了广泛的中間試驗与评价。原料的异丁烯含量从高至 40% 到低至 3% 不等。中間試驗结果表明,无论是以生产异丁烯为主要目的,或从高纯度丁烯-1 中除去少量异丁烯,或生产二异丁烯,采用本法都很适宜。已发表专文介绍此中間試驗设备及~~在~~文中提出几种典型的异丁烯提炼设备的估计~~和~~用水、电、蒸汽消耗定额。第一套工业设备~~所~~获得

的经验证明以上的估计稍为保守了一些。

中间规模的开发性工作由 CFR 和 Badger 公司合作进行。Badger 公司根据中間試驗結果研究进行经济的工业的设计。为了保证设计阶段中各方面的设计都能与最新的中間試驗結果相符,CFR 和 Badger 之间的密切配合是很必要的。

表 1 原料及产品组成的设计依据

组 份	原料(重量%)	产品(重量%)
C_3	0.5	0.05
异丁烷	2.0	0.14
正丁烷	9.5	0.14
丁烯-1	28.0	0.18
丁烯-2	19.7	0.37
异丁烯	38.5	98.92
丁二烯	1.5	0.07
戊烯	0.3	0.06
聚合物	—	100 p.p.m.(最大)
叔丁醇	—	30 p.p.m.(最大)
水	225 p.p.m.(最大)	0.07
氨	113 p.p.m.(最大)	

第一套工业装置

1963 年夏季,利用 CFR 稀酸法从混合 C_4 原料萃取异丁烯的第一套工业装置在苏格兰, Grangemouth 的英国烯类化学品公司(BHC)成功地投入生产。设备的设计生产能力为 100 吨/天的 99+ % 异丁烯,原料约含异丁烯 40%。

BHC 的异丁烯提炼设备用两套醋酸亚铜铵液萃取设备的萃余液为原料,其中的丁二烯大部分已被除去。设备按表 1 列出的原料及产品组成进行设计。

7 产品送往比利时安特卫普的聚合物公司制造一种新型的丁基橡胶。萃余液或称废丁烷,重行气化

表2 設計物料衡算*

基准: 1000 磅原料

	总 量 (磅/小时)	异丁烯的分布	
		磅/小时	%
原料	1000	385	
萃余液	621	10	2.6
聚合物	22	22	5.7
产品	357	353	91.7
			100.0

* 实际运转中,产品纯度和产率显著地超过以上规定。

表3 設計水、电、蒸汽和化学品的消耗量,
(每 1000 磅产品为基准)

水、电、蒸汽:	
蒸汽(中压)磅	270
(低压)磅	2110
电,千瓦-小时	66.5
冷却水,英制加侖	13000
过程用水,英制加侖	120
化学品:	
H ₂ SO ₄ (100%), 磅	4.4
NaOH(100%), 磅	3.5

后用作炼厂燃料气。廢丁烷中聚合物含量很低,因此气化很容易。

异丁烯回收率实际超过 90%, 见表 2。水、电、蒸汽消耗的估计值见表 3, 实际消耗应不超过估计值的 110%, 但实际消耗比估计值低很多。

硫酸消耗量极低,反映出硫酸的降解速度很低。整个设备是一闭路循环系统,不需要连续地或定期地排除廢酸。在长时期运转中,只需补充泵封接处泄漏的硫酸。

苛性钠的消耗量亦很低,它主要只用在中和。最终萃余液沉降器的相分离非常彻底,很少或简直不发生夹带的酸雾。粗异丁烯苛性钠洗涤器的负荷很轻,因为再生器带出的酸很少。

过程的描述

簡化的流程图示于附图。过程由三个主要部分构成,即反应段、再生段和净化段。

1. 反应段

反应段为三级的逆流反应器-沉降器组合。在足以防止烃类原料蒸发的高压下进行操作。反应器是竖塔设备,每个塔的大小分别按反应所需的停留

时间确定。用离心循环泵进行烃和酸的連續混和。各反应器内循环速度应足以维持烃和酸的乳油状态,从而提高接触面积,提高反应效率。和大多数化学反应一样,温度越高反应速度也越快。因此,第一个反应器在只稍低于 100°F 的温度下操作,使大部分异丁烯起反应。第二个反应器的操作温度可稍低些,使剩下的异丁烯尽量反应。第三个反应器则低于环境温度,其作用是清除萃余液中最后的百分之几的异丁烯。降低温度虽然使反应慢了一些,但硫酸与异丁烯的反应选择性却大大提高,反应的平衡也更有利于有效地清除异丁烯。

由于异丁烯和硫酸反应时放热,每个反应器都配备外部冷却器。第一级和第二级反应器用冷水冷却,第三级用小型致冷系统来维持較低的温度。

烃类原料进入第一级反应器与来自第二级反应器的部分飽和了异丁烯的 50% 硫酸溶液接触。产生的烃-酸乳油液流入第一级沉降器进行相分离。萃出液,或称富酸流入再生段。萃余液利用压力差流入第二级反应器,最后流入第三级反应器。第二级沉降器的萃出液用泵送入第一级反应器。第三级沉降器的萃出液用泵送入第二级反应器。新鲜硫酸从第三级反应器的循环泵吸入口引入。

第三级沉降器的萃余液几乎完全不含异丁烯。用稀碱液中和,水洗后,气化用作燃料。

2. 再生段

来自第一级沉降器的富酸中含有溶解的烃及异丁烯与硫酸的反应产物,部分水解成叔丁醇。在真空下閃蒸除去溶解的烃。廢气冷凝后与总的萃余液一起进行回收。

閃蒸后的富酸用泵送往再生器,再生器塔的作用相当于用 65% 硫酸进行的萃取法中三步独立的操作,即稀釋,再生,再濃縮。

再生器系泡罩蒸餾塔和热虹吸再沸器所构成。塔頂的两块洗涤塔板被用来阻止塔頂产物夹带酸雾。叔丁醇在硫酸中脱水,产生异丁烯单体和二聚体。硫酸濃度低,有利于产生单体,濃度越高,产生的二聚体越多。

塔内水的回流产生进料預热及脱水反应(吸热)所需之热量。回流的水使硫酸稀釋,有利于产生异丁烯单体。回流水是由再生塔再沸器所发生,它使硫酸濃度恢复到 50%。再生酸冷却后送回到貧酸貯槽待用。再生塔塔頂蒸汽为异丁烯、未分解的叔丁醇、聚合物和水。蒸汽在碱性塔内洗涤除去夹带的酸雾后,冷却到約 90°F,部分聚合物、叔丁醇和水一

起冷凝下来。用泵将凝液送往聚合物洗涤器,以待回收。粗异丁烯蒸汽经压缩、凝冷后,收集在粗异丁烯接受器中。

3. 净化段

接受器中的粗异丁烯用泵送往产品塔,从塔底除去残余的叔丁醇和聚合物。塔顶产物送往贮槽,塔底流出的醇-聚合物与来自粗异丁烯冷却器的醇-聚合物一起送往聚合物洗涤器。用水进行逆流萃取,将醇和聚合物分离。为了提高效率,采用填充塔。聚合物被送往贮槽,此聚合物适宜于作汽油掺合剂。稀的醇-水混合物进入脱醇塔,塔顶获得的恒沸物被再循环到反应器段,其中的叔丁醇进一步再生成异丁烯。脱醇塔塔底排出的基本上是清水,排入下水道。如属需要,也可生产副产品叔丁醇。

4. 结构材料

由于50%硫酸的腐蚀性很强,大部分设备采用特种结构材料。凡是接触硫酸的表面,一般都采用铅和蒙乃尔(monel)合金。铅是硫酸厂常用的材料,耐酸性能很好。其耐酸性能主要由于与硫酸接触时形成硫酸铅薄膜,此薄膜很软,容易磨损。因此,只能在流速很低的地方(2~4呎/秒)采用铅衬。而且铅的熔点低(375°F),操作温度较高时应采用第二层衬里如耐酸砖或碳砖。如果操作温度低于150°F并严格隔绝氧气的話,蒙乃尔合金在50%硫酸中的腐蚀速度很低的。

(1) 反应器 反应器用碳钢制成,内部搪铅。反应器内装有两个再循环喷雾器以产生连续的混和作用,使酸和烃紧密接触。

(2) 沉降器 沉降器与反应器相同,也用碳钢制成,内部搪铅。其大小应能提供足够的相分离时间,使酸雾的夹带最小。酸-烃乳浊液从位于二相交界面的内部喷头引入,以尽量减低湍动的形成。在交界液面处装有排放管,定期排除聚合物及其他容易累积在交界面上物质。

(3) 再生器 再生器也是衬铅碳钢制的塔,由于操作温度高,铅衬用碳砖和耐酸砖保护、泡罩塔板用不渗性石墨材料制造。

(4) 接触硫酸的列管 所有接触冷酸的部分用蒙乃尔合金制造,接触热酸的部分,如再生器的再沸器用不渗性石墨结构。

(5) 其他酸槽 硫酸中间缶和萃出液闪蒸器都是碳钢,内部衬铅。

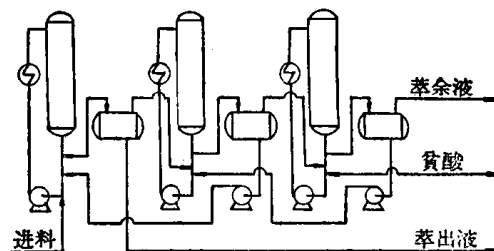
(6) 异丁烯洗涤器 底部衬不锈钢皮,以防万一有酸从再生塔带出。而且,第一塔板也用不锈钢

制成。

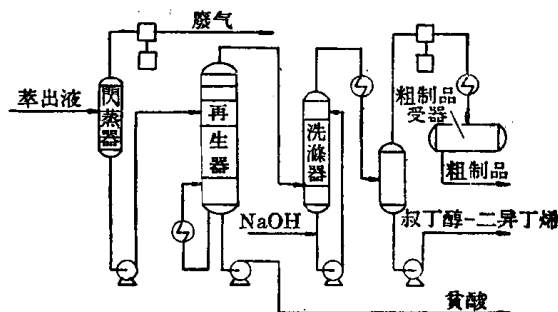
(7) 管道 输送冷酸的管道用蒙乃尔合金,对于热酸,如再生塔塔底排出管道用碳钢,内部衬铅,并用不渗性石墨套管保护。

(8) 泵 冷酸泵用蒙乃尔合金制,再生塔塔底流出液泵用不渗性石墨制。

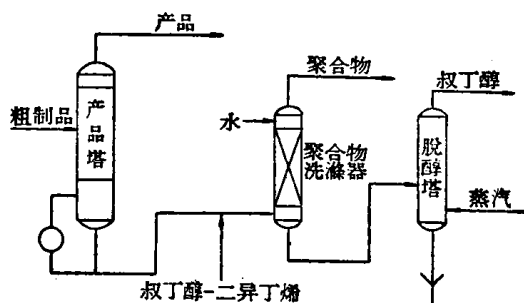
(9) 净化段 所有设备,包括醇回收系统在内,都用碳钢制成。



A. 反应段(三级反应器-沉降器)



B. 再生段



C. 净化段

附图 CFR 异丁烯提炼过程

5. 运转

这套样版设备的开始试车不可能不遭到一些困难。由于是样版设备,操作方法不得不根据试车人员的经验加以修订。但是,一旦克服了开始时遇到的一些困难以后,操作是很容易的。而且,一旦上了正规以后,需要进行分析的控制问题也很少。因为反应器容积大,很容易消除进料条件的轻微波动,使控制非常平稳。使净化段与反应器及再生器段隔离

脱除烃类混合物中乙炔、甲基乙炔和丙二烯的方法

专利内容是有关于在烃类混合物中脱除乙炔、甲基乙炔和丙二烯的方法。在矿质油,主要为原油及其馏份和残渣的裂解(热裂解)过程中,可以在联接于裂解装置之后的气体分离装置内取得含有大量二碳或三碳的烃类馏份。此外,除了气态烃,尚有其他烃类馏份,例如其中有四碳烃类。上述馏份主要是由乙烯、乙烷或丙烯、丙烷所组成的馏份,按反应条件不同,亦含有比较少量的乙炔或甲基乙炔及丙二烯。这种所谓 C_2 -馏份或 C_3 -馏份在某些用途方面,含有乙炔、甲基乙炔、以及经常含有丙二烯是不利的。因此,在使用这些馏份于上述用途之前,尽可能完全地脱除这类化合物是必需的或至少是适当的。一般脱除上述化合物的方法,是把 C_2 -或 C_3 -馏份以气相方式导入,并加入少量氢气,在加温下,例如在 $90\sim 175^\circ\text{C}$ 温度范围,通过一个选择性的氢化催化剂,使乙炔氢化为乙烯,甲基乙炔和丙二烯(C_3H_4)分别氢化为丙烯和丙烷。由于通常情况热解气体是在常温下输送到下一个加工装置,因此处理后的气相物料还要再度进行冷却。上述方法一般不可能完全避免热解气体中的一部分乙烯和丙烯相应氢化为乙烷和丙烷。通常采用这种方法,例如每克分子甲基乙炔和丙二烯受到氢化,就有两克分子丙炔转化为丙烷。该方法尚存在以下缺点:当热解气

体分离后,其烃类馏份为液态,而进一步加工时仍将为液态时,为了净化目的必须将其转化为气相,然后再液化。于是加氢处理前后必须提供相当的热能和冷冻能量,而气化潜热的需要量是这些能量的主要部分。再者,在上述净化操作的过程中,由于炔烃或双烯烃的均聚作用,或者由于它们相互之间或与烯烃之间的共聚作用,将生成聚合物。这些聚合物常常要干扰经过加氢处理的烃类产物的进一步加工使用,因此它们必须用例如精馏那样的操作加以分离。

在进行上述净化操作时,聚合作用有时能达到这样的程度,以致生成的聚合物不再与催化剂脱离而附在催化剂上面,这是上述净化方法所无法避免的。甚至只经过几星期后,催化剂即受到损伤而必须再生,一般在相当高温下通入空气进行再生。

现已发现,如将主要为 C_2 或 C_3 的烃类馏份以液相状态,在氢气气氛中,通过安置在反应室中的氢化催化剂,可以将乙炔、甲基乙炔和丙二烯从烃类馏份中除去而没有上述的缺点。按照专利提出的具体方法,烃类馏份以所谓喷淋相(trickling phase),即向下的液流中进行处理。

提供给新方法含有乙炔、甲基乙炔、丙二烯的烃类化合物,应主要由 C_2 或 C_3 所组成,这种烃类产物可以从例如裂解矿质油时在裂解产物的加工过

的粗异丁烯接受器,因为容积很大也有助于产生平稳的自动控制。此受器起着缓冲作用,使净化塔操作稳定,这对获得高纯度产品非常必要。再生器是这套设备中的关键性设备。前已述及,此塔起着稀释、再生和再浓缩的三重作用。BHC 的再生器长期运转结果满意,产生聚合物的量极少。间接的效果是硫酸寿命长,降解很少。投入生产时曾尝试只用一个反应器,产品纯度反而提高一些,产率则稍有降低,但仍足以表明使用单个反应器仍属合算。如果不要求萃取液有很高纯度,采用一个反应器可大大节约投资和运转费用。

6. 丁烯-1 的提纯

这一新型的异丁烯提纯法已在工业规模上证实为很成功。成本低,产品纯度高。BHC 设备的主要产品是异丁烯,但同样可用来净化丁烯。这时,设备

的主要任务是从萃取液中除去异丁烯。聚合级高纯丁烯-1 的需要量在不断增长,用 CFR 异丁烯萃取法从丁烯-1 中除去异丁烯很合算。

原载《OEP》第 61 卷(1965 年)第 3 期 77~80 页

(郑小陶译 张铭澄校)

参 考 文 献

- [1] Gislou, A., A. Valet, and J. Bellac, U. S. Patent No. 3, 005, 856; Fr. Patent No. 1, 157, 358; British Patent No. 824, 573.
- [2] Valet, A. M., J. P. Michaux, J. J. Bellac, and H. R. Sheely, "High Purity, Low Cost Isobutylene by the CFR Extraction Process," "Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner, 41, No. 5, (May, 1962).

程中取得。除了以上列举的烴类化合物外,在烴类混合物中,也可能含有少量的高级烴和低级烴,但不得含有使催化剂毒化的杂质,特别是不含有硫化物。

本专利提供的方法,最好在 $-40\sim+50^{\circ}\text{C}$ 温度范围内进行,当处理 C_2 -馏份的烴类混合物时,适宜的温度工作范围为 -40°C 和 $+5^{\circ}\text{C}$ 之间,而以 $-30\sim-10^{\circ}\text{C}$ 为最有利;当处理 C_3 -馏份时,适宜的操作温度则稍高一些,即在 0°C 和 50°C 之间,而最有利的温度为 $0\sim30^{\circ}\text{C}$ 。应在反应器进口端供应氢气借以控制系统压力,并应充分高出烴类化合物在选定温度下的饱和蒸汽压。例如,若用 C_2 -馏份在 -20°C 操作,约近 30 公斤/厘米²表压的操作压力是合宜的;若用 C_3 -馏份在 $+20^{\circ}\text{C}$ 工作,适当的工作压力为 12 和 30 公斤/厘米²表压。

氢气引入到氢化系统中的量可以加以控制,使不希望有的组份(乙炔、甲基乙炔、丙二烯)实际上完全地氢化为相应的乙烯、丙烯和丙烷,而在烴类混合物中的乙烯和丙烯至多只有极微的量受到氢化。

当反应温度和原料通过系统的量已经稳定时,系统中的压力可作为氢气加入量的标准,因为当有较多氢气供入时系统压力即上升。使用高百分比含量的氢气是有利的,在该情况下,当氢气为乙炔、甲基乙炔或丙二烯的氢化耗尽之后,其留存下来的杂质将溶解在反应产物中,从而自氢化系统中除去。在上述情况下,不需要从液相反应产物的收集容器中引出气体,即是说选择氢化反应实际上是在静置的气氛中进行的,而液态烴馏份于此加入和排出。若使用较为不纯的氢气,则其中未被溶解在反应产物中的杂质,必须从反应产品的收集容器中以气态形式放走。引进系统中的氢气必须除去对氢化催化剂有毒化的杂质,特别要脱除硫化物和一氧化碳。

十分重要的是:粗物料通过催化剂室的流量应该很高。在烴类馏份中如乙炔、甲基乙炔和丙二烯的含量以重量计分别低于 2%,而一般均低于 1% 时,则每小时每升催化剂反应空间体积可以通过 3~40 公斤的烴类馏份,最好采用 8~30 公斤的处理量;当原料中乙炔、甲基乙炔和丙二烯含量特别高时,为了降低上述杂质在系统进口的浓度,将若干反应产物重新引进氢化系统常常是有利的,这样可以阻止由于氢化热而引起的局部温度升高。在反应室中使用固定床催化剂是适宜的。催化剂中氢化组份

为元素周期系的第 VIII 族的贵金属,主要的是钯和铂,附载在载体上,其量约为 0.1~5%,较为有利的用量为 0.5~3%。载体可以是活性氧化铝凝胶、硅胶或活性炭;天然硅酸盐化合物如硅酸铝或硅酸镁,作为贵金属的载体当然也是适宜的,特别适宜的是那些具有内表面约小于 50 米²/克和水的吸附容量至少为 10% 的粗孔载体,而使用那些具有水的吸附容量为 20% 或多些,以及内表面面积为 20 米²/克或少些的载体,则特别有利。

粗孔载体在用催化剂溶液浸渍时,应具有良好的吸附容量,但具有相当低的内表面。

具有低的铁含量或者不含铁质的轻度煅烧的陶土,例如陶土器皿的碎片很适宜于作为载体,不含铁质的浮石和轻度熔融的氧化铝或者用不含铁质的磷镁矿经热处理所制得的氧化镁也是适宜的。催化组份可用普通的方法涂布于上述载体上,例如用催化组份的化合物的溶液处理这些载体,然后用还原方法把催化组份的金属按上述的数量沉积在载体上。

这些粗孔载体具有氢化活性特别稳定的特点,因此在实用上活性并不受到损伤,甚至在氢化过程暂时遭到中断时也影响不大。用本专利的工艺进行生产时,使用直立的列管作为反应器较为合适。管子宜细长,这样可使液态原料在整个反应室的纵长范围内,尽可能地均匀分布在管子的横截面上。若是需要使用大直径的管子,则要安装适当的中間隔板以保证液料均匀的分配。

产生出来的反应热量可以通过器壁,用水、液氮沸腾或盐水的冷却装置发散,因此整个反应层温度大体上能够保持完全恒定。本专利较好的具体装置,其反应空间分成为较大数目的小直径管子,用外部冷却介质保持其所需温度。

与已知方法比较,本工艺的主要优点在于:供氢化处理用的原料通常可用液态,无需加热和汽化,而氢化产物则无需要冷却和凝缩。结果节约了不少能量,而只需使反应热发散。

在液态喷淋相中进行氢化使反应能允许在单位时间及单位反应体积内处理更多的物料远远高出已知的相方法所达到的水平。其中最特殊的优点是由于工作温度低,实际上没有聚合物或共聚物生成,因此反应物的精馏精制就多余了;再者,可能生成极为小量的聚合物亦能经常地被液态物流从催化剂上洗除,所以生成的聚合物并不引起催化剂的任何损伤,也就不需要再生。

例 1

a) 具有下列组成的 C₃-馏份用作原料:

组成	C ₂ -烃类	丙烯	丙烷	甲基乙炔	丙二烯	C ₄ -烃类
重量	7.7	88.3	2.8	0.7	0.4	0.1

催化剂制备: 将直径约 4 毫米、长度约 7 毫米的小圆柱状氧化铝凝胶在氯化钡溶液中浸渍, 然后用水合肼将钡盐还原为金属, 使其含钡量为 2%。取上述催化剂 3.7 升放进内径为 40 毫米、长度为 4.5 米的直立装设的管子中, 管外装有水冷却夹套。

每小时 60 公斤的上述原料以液态形式, 温度为 15°C, 从上部引入反应管, 同时, 电解氢气在 15 公斤/厘米²表压下从反应管上部引入, 氢气的供入量以能恒定地维持反应层所要求的压力为准。此时氢气用量约为 500 升/小时。原料流过含有氢气气氛的反应空间。反应层的底部扩大为一收集容器, 液体反应产物自该容器底部排出, 实际上仅充满着一半的液体产物。气体并不放空。产物离开反应室时, 温度为 21°C。反应产物含有小于 0.002% 重量比的甲基乙炔及丙二烯, 而丙烷含量也提高至 3.4% 重量比。

b) 代替上面提及的催化剂, 下面的催化剂也能使用:

不含铁质, 大小约 2~5 毫米的碎瓷片用作氢化催化剂的载体。该物质每 100 毫升具有 36 毫升水的吸附容量, 内表面为 5 米²/克(BET 法)。载体用氯化钡溶液浸渍, 然后用水合肼还原使钡沉积在载体上。这样制得的催化剂含有 0.9% 钡金属。

c) 使用下列催化剂能获得相似的结果:

低铁含量的细粉状高岭土用水喷雾造粒成为 4~5 毫米直径的球形物。干燥后, 接着在 1100°C 煅烧, 此时高岭土大部分转化为富铝红柱石(mul-lite)和无定形硅土。球形物的吸附容量为每 100 克干燥物料吸水量 30 毫升水, 其内表面积 7 米²/克, 沉积在该载体上为钡, 其含量为 0.6%。

例 2

引进 C₃-馏份, 按例 1 所述作相同的试验, 但采用从裂解气精馏分离出来的含氢馏份来代替电解氢, 该馏份具有下列组成:

组 成	体 积 (%)
氢	49.0
甲烷	44.4
氮	6.1
一氧化碳	0.5
	100.0

该气体混合物在精馏装置的生产压力下, 即 28

公斤/厘米²表压, 并在温度达 350°C 时, 通过含有 90 份重量氧化镍和 10 份氧化钨的催化剂。催化剂为粒状, 并在使用之前在 400°C 用氢进行还原。此时气体中的一氧化碳几乎完全被还原为甲烷, 即可用作丙烯净化的氢化气体。在丙烯净化装置中的压力调整为 18 公斤/厘米²表压, 控制清净的含氢气体的供入量以调节压力。与例 1 操作方法不同之处在于要在收集反应产物的容器中把气相放空, 放空气中氢含量为 4~6% 体积。

为了减少损失, 放空气体要重新返回到气体精馏装置中加以回收, 放空气体具有下列组成:

气 体 组 成	体 积 (%)
氢	5.0
甲烷	16.0
C ₂ -烃类	10.0
C ₃ -烃类	64.0
氮	5.0
	100.0

反应产物含有小于 0.002% 重量的甲基乙炔和丙二烯, 以液体状态排出。丙烷含量以重量计为 3.6%, 而甲烷含量为 2%。如在 14 公斤/厘米²压力和 14°C 温度之下, 使用上述不含一氧化碳的氢化气体搅拌反应产物, 甲烷含量可降低到 0.4%。

如果用作氢化气体的含氢馏份未经预先脱除一氧化碳, 则只要操作几个小时后, 甲基乙炔和丙二烯的氢化反应就会几乎停止。

例 3

使用下列组成的 C₂-馏份作为原料:

组成: 重量%

乙 烯	乙 烷	乙 炔	甲 烷
99.7	0.03	0.26	0.01

催化剂是用直径约 4 毫米、长度约 7 毫米的小柱形氧化铝胶在氯化钡溶液中浸渍, 接着钡盐用水合肼还原为金属而制成的, 催化剂含有金属钡为 1%。1 升这样的催化剂放在直径为 20 毫米、长度为 3.2 米的装有水冷却夹套的直立管中。每小时 8 公斤的液态 C₂-馏份, 温度为 -15°C, 从管子上部引入。同样情况, 电解氢在 36 公斤/厘米²表压下, 也从管子上部引入系统, 引入量以能恒定维持反应层中所需要的压力为准, 约为每小时 55 升。C₂-馏份在氢气气氛中通过反应层, 反应层的底部扩大为收集容器, 从底部引出液态反应产物, 引出量按容器中

用載汽蒸餾來精制對苯二甲酸二甲酯

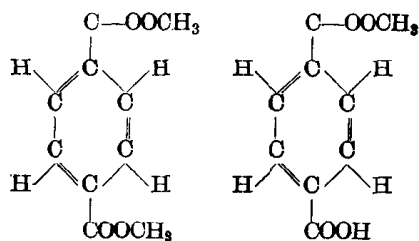
載汽蒸餾的一種特殊形式——水蒸汽蒸餾^[1]，久已為人熟知。如果不用水蒸汽而用其他物質的蒸汽來操作，就稱為載汽蒸餾。

載汽蒸餾在油脂工業中用來分離在普通真空蒸餾下易於分解的物料^[2]；在石油的水蒸汽蒸餾和提餾中也常採用^[3]。但是以載汽精餾來分離二元或多元混合物，在化學工業上還很少採用。本文簡要介紹用此法精制對苯二甲酸二甲酯的過程。因為篇幅關係，有關理論和計算部分，請參看原文。

對苯二甲酸二甲酯(DMT)是製造聚酯纖維時很重要的中間體。附表中列出對苯二甲酸二甲酯及對苯二甲酸一甲酯(MMT)的某些性質；MMT常常存在於酯中的副產物，所以也一併提出。

附表 DMT 和 MMT 的某些數據

	DMT	MMT
分子量	194	180
凝固點(°C)	141	225
沸點(°C)	280	—
熔點溫度下的蒸汽壓 (大氣壓)	8	40



兩種化合物在熔點溫度都顯出有較高蒸汽壓，因此用真空蒸餾來加以分離很為困難。由於在聚合時，只有用很純粹的 DMT 才能操作，所以通常用真空蒸餾，或者從甲醇中重新結晶來加以精制。

如果 DMT 是由對苯二甲酸與甲醇在高压、高溫下酯化制取時，在常壓下用甲醇作為載汽來進行載汽蒸餾就具有特別的優點。在泄壓以後，得到一約 80~100°C、主要由 DMT 和甲醇蒸汽組成的熱的

氣/液混合物；甲醇蒸汽即直接作為載汽。此外，混合物中也有少量水份、二甲醚、某些蒸汽壓較 DMT 高或低的副產物，以及固體的、分散得很細的酯化催化劑。

1. 設備的布置

圖 1 表示此種載汽蒸餾的過程。

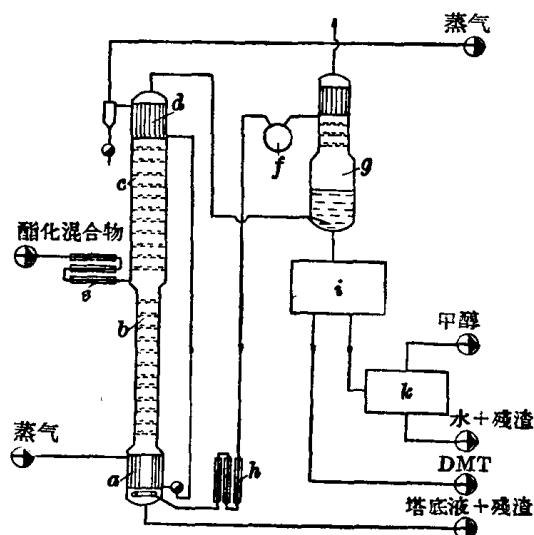


圖 1 DMT 的載汽蒸餾

a—塔底氣化器； b—提餾段； c—精餾段；
d—脫水器； e—混合物過熱器； f—鼓風
機； g—最後冷凝器； h—甲醇蒸汽過熱器；
i—結晶和分離； k—甲醇處理

混合物流經一過熱器，約在中部進入塔。從塔頂取出 DMT 及所有低沸點的組份，從塔底取出高沸點及不氣化的組份。與 DMT 一同出來的小量易氣化組份較 DMT 更易溶於甲醇中，所以可在下一步結晶中加以分離，而不再需要用另一只塔來進行蒸餾分離。

精餾段和提餾段依據蒸汽負荷而用不同大小的截面。在提餾段中，蒸汽負荷由回流液量而定，回流液在塔底還必須再行氣化。在精餾段中，這一回流液量還包括進料混合物中的蒸汽部分。加料混合物

的液態產物充滿至一半高度為度。引出的乙烯通過反應層周圍的冷卻夾套，並降低其壓力，使乙烯的蒸發潛熱相當於反應層中產生的反應熱，也就是說整個反應層能夠獲得實際上相同的溫度。氣體並不進

行放空。所得到的 C₂-餾份，乙炔含量小於 0.002% (重量)，而乙炔含量則提高到 0.6%。

原載《英國專利》835, 689 (1960 年)

(劉漢民譯 余益年校)

中的高沸点组份在釜底增多，它们主要由 MMT 组成。用来在塔底再行汽化回流液的甲醇蒸气，从冷凝装置中离开，由一鼓风机升压至塔底压强，并在一过热器中加热至塔底温度。在塔底的换热器中，只有回流液的汽化热被带去。

在塔顶脱水器中，混合气经冷却而得到回流液。冷凝出来的回流液主要由 DMT 组成。在冷凝管中 DMT 的熔点不低于 141°C 。在脱水器中传出的热量，重新用作加热蒸气，而得以回收。最后热至 180°C 的混合蒸气导入沸腾的液体甲醇中，以后 DMT 结晶析出，而且部分进入溶液中；低沸点的杂质在甲醇中完全溶解。载汽甲醇起初还不完全冷凝，冷凝器贮器中的蒸气量，由于新蒸发的甲醇，甚至有所增加；蒸发的甲醇量相当于由 DMT 导出的冷凝热及由载汽导出的过热热量。蒸气在进入冷凝器前先流经几个泡罩塔板，塔板可使 DMT 不与冷凝器的冷却面接近。在泡罩上面，取出部分蒸气，使回入塔底作为载汽。在冷凝器中凝结出的甲醇，经泡罩板流回 DMT 冷凝器的贮器中。

DMT、甲醇、及杂质的混合物，在结晶器中冷却。结晶出的 DMT 用离心机或过滤机分离；母液和溶解的杂质及酯化时生成的水份，用蒸馏来处理。

2. 热量分配

图 2 介绍热量衡算的概要。在混合物中热量的主要部分来自酯化阶段，所以要输入的热量只包括以下几方面：将混合物加热至蒸馏温度的热量，回流液的汽化热，以及将载汽送入塔底的过热热量。热量的大部分在到最后冷凝时再导出。在脱水器中回收的蒸气热量大约相当于蒸馏中用去的总热量的三分之一。

这种方法使得载汽精馏的优点充分发挥，因而其需热量大的主要缺点得以消除。因为是在大气压

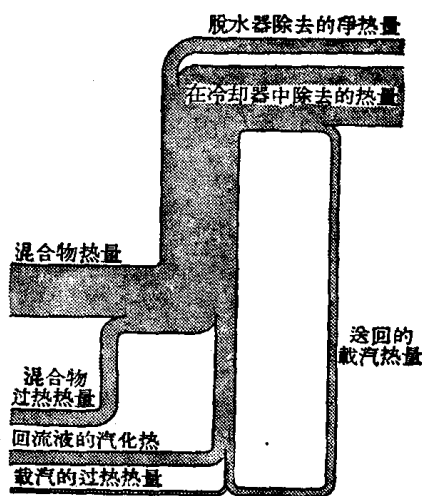


图 2 DMT 的载汽蒸馏热量图

或稍大的压强下操作，而不用真空，所以可使空气不致漏入设备，因而使对氧敏感的 DMT 免于受到损害。

由于塔的分离级数对压强降影响不大，所以几乎可以随意选用多少级。DMT 的分离也比用真空方法时简单。更由于 DMT 与甲醇一同分出，而 DMT 再行结晶出来，这一部分设备就同时完成两个精制步骤，并且制得高质量的 DMT。

原载《Chemie-Ing.-Techn.》第 36 卷(1964 年)

第 3 期 210~211 页

(顾彦和摘译 张式校)

参 考 文 献

- [1] K. Thormann, Die Chemische Fabrik 13, 3 (1940)
- [2] H. Stage, Fette und Seifen, 55, 217, 284, 375 (1953)
- [3] W. L. Nelson, Petroleum Refining Eng., (1958)

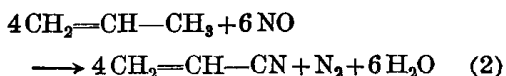
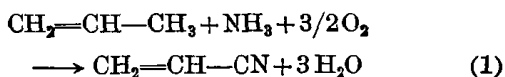
用烯炔氨氧化法合成丙烯腈

A. Ginnasi, M. Massi Mauri 等

摘要 本文記述用烯炔、氨及空气以氨氧化法制造丙烯腈的方法,在适当载体上使用 Mo-Bi-V 为基质的催化剂,反应在固定床内进行。用此法制造的丙烯腈轉化率高,且有良好的选择性,主要的副产物是乙腈和 HCN。为使反应条件达到最佳的程度,作者又研究了各种工作参数对反应过程的影响。此外又在加入水与高沸点羰基化合物的条件下,完成了用萃取蒸馏来分离丙烯腈的新方法。由中間試驗裝置得到实验数据,以寻求用于生产规模的设备和工艺。

由于丙烯腈纤维的巨大发展,丙烯腈单体的生产在最近十年来有了很大的增长;丙烯腈纤维在世界上的用量目前已与聚酯相等,且相当于聚酰胺的三分之一。实际上从 1950 年起,丙烯腈的生产即已摆脱了对树脂工业的极大依赖性而为纤维工业服务^[1]。目前,由于生产量的急剧增长,且在工业上应用新的石油化学生产方法,单体的价格在世界市場上大为降低。单体方面的一种最新的、可靠的发展与 Monsanto 最近从丙烯腈开始来合成己二腈及尼龙的方法有关^[2],因此这方面可以預見,在不久的将来将能建造生产能力每年約数万吨的丙烯腈制造厂,因而更有可能使单体价格降低。

近来,丙烯腈的石油化学合成法,正在替代乙炔与氢氰酸的合成方法。此法以丙烯的氨氧化为基础,依下式之一进行:



丙烯氨氧化法替代乙炔与氢氰酸法的原因很明显;由于原料成本降低,影响成品价格。在丙烯氨氧化法中,原料成本低于旧法(乙炔与氢氰酸)的三分之一^[3]。

最初研究上列(1)式氨氧化反应是由联合化学公司在二次大战后立即开始的^[4]。其后,由蒸馏(Distillers)公司及 Sohio 公司将此法加以工业化;后者在 1959 年开始建造一个由丙烯合成丙烯腈的工厂,于 1960 年投入生产^[5];以后在日本有 Asahi 化学公司相继完成一个相似的工厂。目前,在工业上 Du Pont 发展并实现了依照(2)式的合成方法^[6]。

目前世界上已有許多用丙烯法合成丙烯腈的工

厂在建造中^[7];特别是在欧洲,有 6 个依照反应式(1)的工厂将要开工^[8],其生产总能力每年約为 200000 吨单体。

一、氨氧化法的特点

用丙烯、氨及氧合成丙烯腈的方法系在 450~550°C 下进行,进料中的氨与丙烯的克分子比約为 1.0,氧与丙烯的克分子比約为 1.5,用过渡金属的氧化物或盐作为催化剂^[9];反应时强烈放热,要用蒸气冲淡进料来控制反应。蒸气有双重作用:一方面,由于蒸气具有較高的导热率,可以容易地帶走反应热,因而可較好地控制反应热量;另一方面,依照文献所載^[9],还有一种現在尚不很清楚的作用,即假如蒸气完全为惰性气体如 N₂, CO₂ 等所代替,就会引起轉化率降低及其他反常现象。

反应中正常的副产物是乙腈、氢氰酸及丙烯醛。要从反应中得到适合于纤维用的单体,就要有极高的純度,所以除了用傳統的精馏法以除去較輕和較重的两个副产物以外,还要用水来萃取蒸馏^[10],才可以使丙烯腈与乙腈分离。

最后一个操作用简单分馏事实上是困难而不經濟的,因为两种腈及其水共沸物的沸点很为接近。

单体的净化近来变得很复杂,因为进料丙烯中含有少量的高级烯炔,其本身可部分地进行氨氧化反应,因而生成較重的腈类,难于与丙烯腈分离。因此,在此法中通常用最純的丙烯,在它的 C₃ 馏份中没有 C₄ 烯炔。在操作条件下丙烷实际不发生反应,只作为冲淡剂。在作者的实验室中安装了一套装有载体催化剂的反应器,催化剂以钼、鉍、铋为主;使用丙烯、直鏈丁烯、及其混合物时已得到良好的丙烯腈收率。不論进料的組成是丙烯还是正丁烯,由这种

催化剂所得到的主要副产物,都是乙腈和氢氰酸,还有微量的丙酮、乙醛、丙腈及丙烯醛。很重要的一点是,最后一种化合物的生成必须限于很少的数量,因为这将简化丙烯腈以后的各个生产工序,特别是制造纤维。

除丙烯腈和以上所说的副产物外,从异丁烯开始,按照催化剂中钨的含量及操作条件,还多少会得到相当数量的甲基丙烯腈。

由于作者所用的催化剂具有这些特性,使投料反应中可得到转化率良好、而且容易精制的丙烯腈。

$C_3 \sim C_4$ 馏份中的异丁烯最好要少。要减少异丁烯的量,是很容易实现的,例如,可利用异丁烯在适当浓度硫酸中的溶解度较其他烯烃为大来进行分离^[11]。

除催化剂外,作者完成了丙烯腈与乙腈的分离方法,即加入水及含羰基的有机溶剂(例如,苯乙酮、苯醛、糠醛等)共同蒸馏。在合适的操作条件下,此法可以完全回收上述两种产物。

根据以上所述,建立了一个中间试验装置(图1),其生产能力每小时约为2公斤丙烯腈,设计应用自动操作,并能准确地控制操作条件(图2)。此一试验装置在1963年夏季运转,并且证实了有关催化剂特性的实验数据。此外,还用以对某些设备进行试验,以便使此法能用于工业规模上。

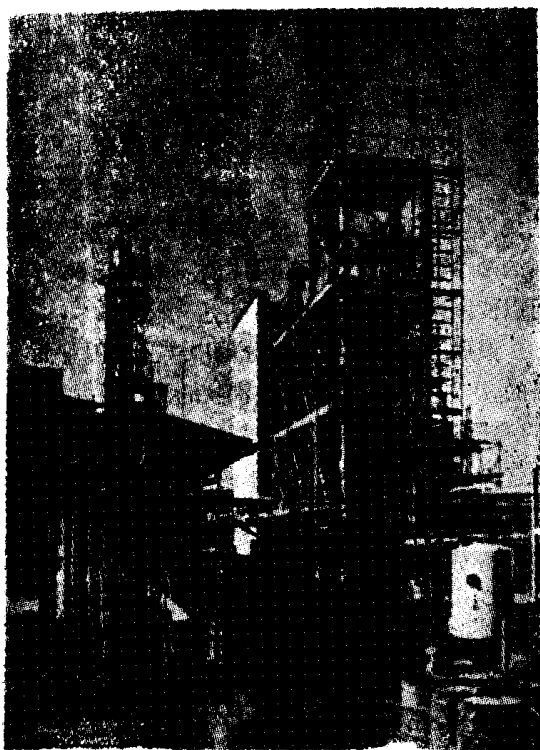


图1 丙烯腈的试验装置

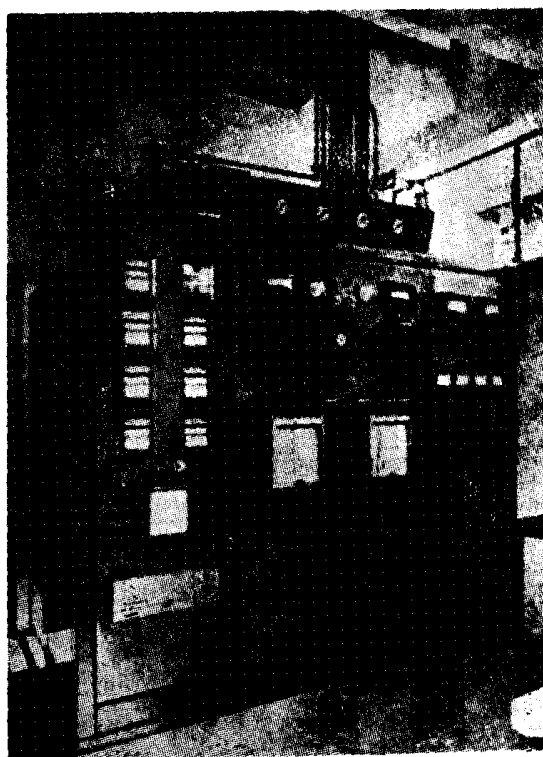


图2 丙烯腈中间试验装置中的仪表板

二、反应过程的研究

曾用实验室中的适当设备对影响催化剂活性的各操作参数进行研究。反应气体(丙烯、空气及氨)用适当转子流量计计量,并与蒸气混合;用泵象液体一样地计量后,在一个电热的金属容器内蒸发,再进入反应器中。反应器包括一预热盘管及一管式反应器,催化剂即装在管内。预热盘管和反应器用一处适当压强下的沸腾水银浴加热至所要求的温度,温度变化不超过 30°C 。

使离开反应器的产物冷却,并进入洗涤塔用稀硫酸洗涤。由塔顶逸出的气体在一捕集器中冷至 -20°C ,最后经一接触干燥器测定后放出。

丙烯腈和乙腈在吸收液中直接用气体色谱分析法测定。HCN 用银滴定法测定。放出的气体(CO_2 、 O_2 、 CO 、烯烃、氮)用奥氏气体分析仪及气体色谱法分析。

催化剂层的平均温度,进料中反应物的克分子比及烯烃的空间速度等,均可作为表示反应特性的参数;烯烃的空间速度,以烯烃标准状况下的体积/小时·单位催化剂体积来表示。

将所得结果表示为以下几个参数:

(1) 丙烯腈,乙腈和氢氰酸的分子转化率(产物克分子数/克分子烯烃进料);

(2) 烯烴轉化的百分率;

(3) 催化劑的生產能力(丙烯腈, 克/升催化劑·小時)。

a) 加料種類的影响

表1表明用不同烯烴加料所得的結果, 催化劑中鈳含量為1.0%, 操作條件都相同。

在用GPL烯烴時, 沖淡劑中帶入飽和烴和乙烴, 但不干擾反應。

表1 加料種類的影响

條件: 催化劑層的平均溫度, 520°C; 進料中的克分子比, 烯烴:NH₃:空氣:蒸汽為1:1.1:8:20; 烯烴的空間速度, 15升(標準狀況)/小時·升催化劑

進料烯烴	烯烴分子轉化率(%)			轉化的烯烴(%)
	丙烯腈	乙腈	HCN	
丙烯	76	5	11	94
丁烯-1	18	9	16	50
丁烯-2	16	11	15	50
GPL烯烴 由異丁烯精製而得*	45	8	13	75

* 組成如下(體積)

乙烷+乙烴	1.4%
丙烯	19.5%
丙烷	23.5%
正丁烯	18.6%
正丁烷+異丁烷	37.0%

b) 反應溫度的影响

溫度的影响是在以下條件下研究的: 丙烯空間速度18升(標準狀況)/升催化劑·小時; 進料中克分子比, 丙烯:氨:空氣:蒸汽為1:1.1:8:20; 反應溫度在300~550°C間變動(圖3), 以此溫度作為催化劑

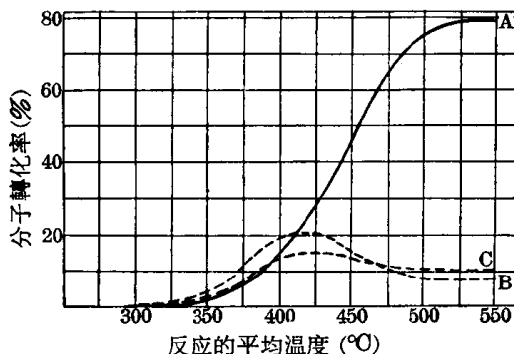


圖3 反應平均溫度對腈和HCN分子轉化率的影响

A—丙烯腈的分子轉化率;
B—乙腈的分子轉化率;
C—HCN的分子轉化率

層的平均溫度。

用同前所述的催化劑。

首先出現的微量丙烯腈大約在350°C生成, 以後隨着溫度的上升, 丙烯腈的轉化率也逐漸增高, 在500°C左右時達到最高點。

主要的副產物乙腈和氫氰酸, 大約在320°C左右開始形成, 在400~450°C達到最大轉化率, 然後趨於降低。在500°C時, 丙烯腈/乙腈和丙烯腈/氫氰酸的克分子比各為12及7。顯然, 在400~450°C之間特別有利於導致生成乙腈和氫氰酸的“裂化反應”, 而在更高溫度時, 生成丙烯腈的反應占主要地位。

c) 烯烴空間速度的影响

在510°C操作, 使用丙烯。丙烯:氨:空氣:蒸汽的克分子比為1:1.1:8:20, 並使丙烯的空間速度在10~200升(標準狀況)/升催化劑·小時之間變化。

變成丙烯腈的分子轉化率, 如圖4所示。從圖中可以看出, 在烯烴的空間流速增大時, 轉化率降低。在空間速度為10~15升(標準狀況)/升·小時下操作, 所得生成丙烯腈的轉化率為75~80%, 生成乙腈的轉化率為5~6%, 生成氫氰酸的轉化率則為10~12%; 轉化了的丙烯占90~95%。在圖4中也表明生產能力與丙烯空間速度的關係; 在空間速度大於120升(標準狀況)/升·小時條件下, 生產能力達到最大值, 約為100~110克/升·小時。

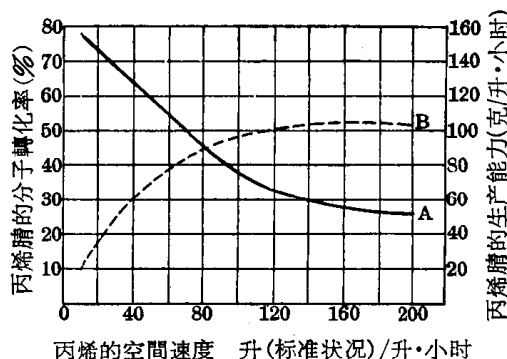


圖4 丙烯的空間速度對丙烯腈轉化率及丙烯腈生產能力的影響

A—丙烯腈的分子轉化率;
B—丙烯腈的生產能力

d) 進料中NH₃/烯烴之比的影响

在溫度為520°C烯烴的空間速度為15升(標準狀況)/升·小時, 進料中的克分子比為烯烴:空氣:蒸汽, 在1:8:20的條件下, 使NH₃/丙烯的克分子比從0.5變至1.5, 並研究其影响。

曾觀察到有一個最小臨界值, 小於此值時就生

成多量的丙烯醛；它会使腈的净制复杂化，并且在反应器出口处引起聚合。此临界值为 1.05 克分子 NH_3 /1 克分子烯炔。如果不是从回收未反应的氨的经济角度上来考虑，则这一数值并没有上限。

倘操作时从化学计量上看并不缺少氧，则只有当进料中 NH_3 /丙烯之比很低，低到就已有的氧来说已使氮不足以与可反应的烯炔发生作用的程度时，才有较多数量的丙烯醛生成。

e) 进料中氧/烯炔比的影响

在温度为 520°C ，用丙烯进行操作；加料为每 1 克分子烯炔用 20 克分子水蒸汽，1.1 克分子的 NH_3 。氧气采用空气送入。

在图 5 中表明丙烯腈分子转化率与进料中氧/丙烯比的关系。化学计算比值在 1.5 以上时，过量的氧对转化率无影响；如在此值以下，则转化率与氧/丙烯克分子比值成正比。在所试验烯炔的各个空间速度上都观察到此一事实。所有这些都与其他作者所证实的动力学结果相符合，即反应的级数对氧来说是零级^[12]。

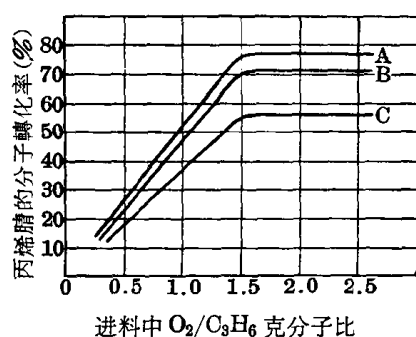


图 5 进料中 $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ 克分子比对丙烯腈分子转化率的影响

A—丙烯空间速度，11 升(标准状况)/升·小时；
B—丙烯空间速度，22 升(标准状况)/升·小时；
C—丙烯空间速度，46 升(标准状况)/升·小时

三、丙烯腈的精制

如前所述，由反应器出来的产物在稀硫酸中吸收，得到一约含 3% 有机化合物的酸性溶液；然后在一座筛板塔中连续脱吸。将用以循环的水相分去以后，由塔顶得到粗制丙烯腈，其组成大致如下：

丙烯腈	90.0%	丙酮	0.2%
乙腈	5.5%	丙烯醛	600 p.p.m.
氢氰酸(总量)	1.1%	乙醛	50 p.p.m.
水分	3.1%	丙腈	300 p.p.m.

部分的含羰基产物与氢氰酸结合成为氰醇。

为着得到合格的产品，随后待进行的精制步骤

包括除去氢氰酸和氰醇，丙烯腈与乙腈的分离，脱水，以及最后提纯。

所有这些操作都由作者在实验室中进行，使用玻璃制的 Oldershaw 型*塔及特种的 Luwa 型**装置。从实验中确定了各种二元及三元系的气-液平衡数据。

(1) 脱除氢氰酸

游离的氢氰酸若在粗制产物中未与羰基化合物结合成氰醇，则由于沸点相差很大，很易分开。因此可采用塔板数很少的塔设备，在常压下操作。塔顶产物主要是氢氰酸，内含少量其他轻组份及少量的乙腈。若要回收氢氰酸作为其他用途时，可再在另一塔中精馏，含有丙烯腈的塔底料液可以再循环。

(2) 脱除氰醇

氰醇的脱除系利用其高沸点来实现(例如丙烯醛-氰醇于 16~17 毫米汞柱下，在 $93\sim94^\circ\text{C}$ 沸腾)；特别是使用真空设备时，在设备中物料停留时间很短，可以防止或减少羰基化合物与 HCN 结合成的氰醇分解。经分离以后，就得到从氢氰酸总含量来说是合格的产物。

(3) 丙烯腈与乙腈的分离

已脱除氢氰酸的产物，于水及苯乙酮存在下再进行萃取蒸馏。苯乙酮大大降低了乙腈对丙烯腈的相对挥发度。操作在一 20 块理论塔板的塔内进行，氰化物在塔的中部进料，萃取剂在塔顶加入。

用 1/5 左右的回流比，由塔顶得到丙烯腈与水的共沸物；其水相再行循环，而将有机相收集，其主要组成大致如下：

丙烯腈	96.8%	丙腈	100 p.p.m.
水	3.1%	乙腈	120 p.p.m.
丙酮	200 p.p.m.	HCN	5 p.p.m.
丙烯醛	50 p.p.m.		

塔内进料的主要比例约为 1 份重的水，1 份重的苯乙酮及 3 份的粗制氰化物。塔底液是内中含有丙烯腈的水-苯乙酮混合物；再分为两层。水相中几乎含有所有的乙腈，可以再行分离。有机相经中间分馏以回收溶剂后，可以循环使用。

(4) 脱水及最后提纯

为了除去水份及最后残余的微量轻组份，由前一座塔出来的有机产物再经过另一座具有大约 25 块理论塔板的塔。回流比为 1/5 时，由塔顶取出丙烯腈-水共沸物，其中含有残余的轻组份，可以送回

* 系细孔筛板塔——编者注。

** 系薄膜蒸发器的一种——编者注。

丁烯及丙烯在鉬酸鉍催化劑上的氧化作用

C. R. Adams, H. H. Voge 等

將鉬酸鉍催化劑用于烯烴選擇氧化，例如將丁烯氧化為丁二烯，丙烯氧化為丙烯醛的反應，是近年來的事情，非常引人注意。

本文系企圖對這兩種反應的動力學及反應中有關物料的性能進行研究。

一、實驗部分

將鉬酸鉍溶液與酸化的硝酸鉍及氨混合，即可得到沉淀出的催化劑，其最終 pH=5.5，鉍-鉬原子比約為 1.0。催化劑以水洗，干燥，使用前先在 450°C 下煅燒。其比表面較低，每克催化劑僅為數平方米，但其活性則極為穩定，可使用若干小時。

實驗系統包括一內徑為 9 毫米的 Pyrex 或 Vycor 玻璃的固定床反應管，中間插一熱電偶套管，反應器內裝有 4 毫升催化劑，催化層高約為 3 吋，催

到前一步精制的共沸物中。由塔底可取出重的副產物（少量聚合物及重組份），而由加熱釜的氣相得到合乎聚合等級的丙烯腈，其特性見表 2。

表 2 聚合等級丙烯腈的性質

性狀	無色透明液體
顏色, APHA 級數	5
折光率, n_D^{20}	1.3889
比重 d_4^{20}	0.8065
沸點範圍, °C	74.5~77.8
不揮發物質, p.p.m.	128
水分, 重量 %	0.49
丙酮, p.p.m.	30
乙腈, p.p.m.	120
丙腈, p.p.m.	100
丙烯醛, p.p.m.	5
乙醛, p.p.m.	1
鐵, p.p.m.	0.05
銅	無
氫氰酸	無
乙炔化合物	無
阻聚劑(焦棗酚), p.p.m.	50
氨基丁二烯, 甲基乙烯基酮	無
酸度(以醋酸計), p.p.m.	13
過氧化物(以 H_2O_2 計)	無

化劑顆粒通常為 10~20 網目。往往是加入較少量的催化劑而以同樣顆粒的玻璃粉稀釋至總體積為 4 毫升。當溫度高于 400°C 時，反應器壁的性質顯得十分重要。當溫度為 480~500°C 而無催化劑存在時，18/8 不銹鋼反應管可使烯烴具有相當量的轉化，且大部分都變成 CO_2 。在 380°C 下，用不銹鋼反應器時在鉬酸鉍催化劑上生成丙烯醛的選擇性，比用玻璃反應器時約低 10%。在溫度較高時，這種效應尤為顯著。軟鋼在 400°C 或更高溫度時也有明顯的作用。用 Pyrex 或 Vycor 玻璃反應管時，溫度即使達到 690°C，也幾乎不发生熱反應。

所有數據均系在大氣壓下，于流動系統中取得。氧氣來自 20% 體積氧及 80% 體積氫的混合物。自反應器出來的氣體流經一保溫的毛細孔，由此將產物連續取樣進行質譜分析。異構物則用色譜法分析。

四、結 語

所得上述結果均已在試驗裝置加以証實。在工業設計完成以後，特別重要的是對反應器進行研究，尤其是從控制反應熱量的觀點來看，因為反應是強烈放熱的，而且反應溫度也很高。

在這方面，起初在試驗裝置設一管式反應器，用空氣并流冷卻；此反應器能在比實驗室中好得多的恆溫條件下得到動力學數據。也正在進行多層反應器試驗，此器在床層之間有反應氣體的中間冷卻器，并有預先確定的、恆定的溫升。特別是這種反應器能遏阻單層上的反應空氣，因此可得到完滿的反應熱控制；丙烯腈的產量也很高。

這種多層反應器除了操作簡單外，還有其他優點：能夠採用部分精制的 $C_3 \sim C_4$ 餾份為進料以及可使用對分離丙烯腈-乙腈有高度選擇性的胺基萃取溶劑等，因而本法從經濟觀點上看，很引人注意。

(參考文獻從略)

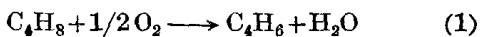
原載 «La Chimica e l'Industria» 第 46 卷
(1964 年) 第 11 期 1311~1316 頁

(顧彥和譯)

在本文中,轉化率的含义为烴类原料轉化为其他物质(不是异构物)的百分率。生成某种产物的选择性的含义为烴类原料轉化为該物质的百分率。气体空間时速(GHSV)系指每小时通过单位体积催化剂的气体总体积(STP)。烴类物质与氧气的配比系克分子比。

二、討 論

反应可以下式表示:



在 700°K 时,反应 (1) 为放热反应,热量約为 31 千卡/克分子;而反应 (2) 为放热反应,热量約为 70 千卡/克分子。在 700°K 时的平衡常数: (1) 約为 10^{13} (大气压) $^{0.5}$, (2) 約为 10^{21} (大气压) $^{0.5}$ 。因此,这些反应的进行不会受到平衡条件的限制。

图 1 为丁烯-1 的某些典型动力学实验。图中,将丁烯轉化的函数对空間速度按一级反应作图,所得数据以圆圈表示,说明这些結果不服从一级动力学反应。而是有一部分未反应的丁烯轉化为丁烯-2。当轉化率为 81% (3600 GHSV) 时,在未反应烴中仅有 48% 为丁烯-1,而有相等量的順丁烯-2 及反丁烯-2 生成。下面将要指出丁烯-2 的反应远較丁烯-1 者为慢,因此图 1 中反应速度显著下降的原因,可归之于异构化为活性較小的丁烯-2 之故。如果将丁烯-2 与丁烯-1 的反应速度之比忽略不計,并假定烴的氧化反应及异构化反应均为一级反应,則丁烯-1 异构化反应速度常数(k_i)及丁烯-1 氧化反应速

度常数(k_o)之比仅为生成的丁烯-2 与生成的总氧化产物之比。根据分析此值为 0.12。丁烯-1 消失的速度为一级,其速度常数为($k_i + k_o$)。故用以作图的相应函数应为 $\ln(1 - 1.12X)$ 而非 $\ln(1 - X)$, 式中 X 为部分氧化轉化率。在图 1 中以 Δ 形表示此校正函数。所得直线表明烴的反应为一级。

当反应所需的氧足够时,将原料气中的氧量借改变 $\text{C}_4\text{H}_8/(\text{O}_2 + \text{Ar})$ 配比的方式增加五倍,对丁烯-1 的反应速度并无影响。将氧量由恰为完全消耗时的总空間速度降低为 1/6,既不影响丁烯的轉化率,也不影响丁二烯的选择性。这表明氧气对于反应是重要的,烴类化合物在缺氧时既不发生降解作

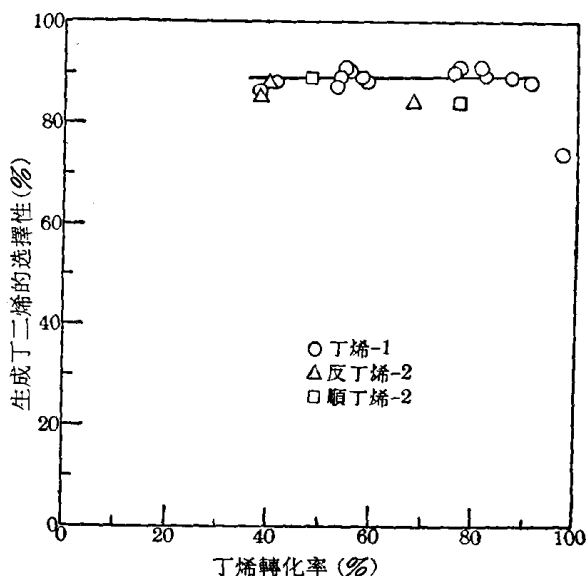


图 2 460°C 时丁烯异构体于鉬酸鉍上的氧化作用

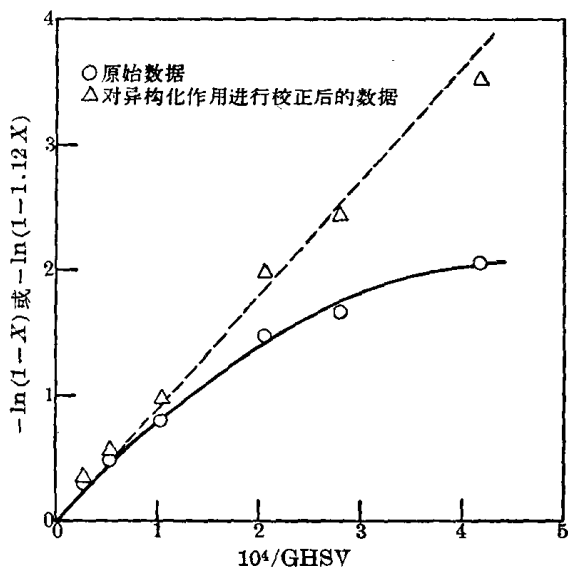


图 1 460°C 时丁烯-1 于鉬酸鉍上的氧化动力学($\text{C}_4\text{H}_8/\text{O}_2=1$)

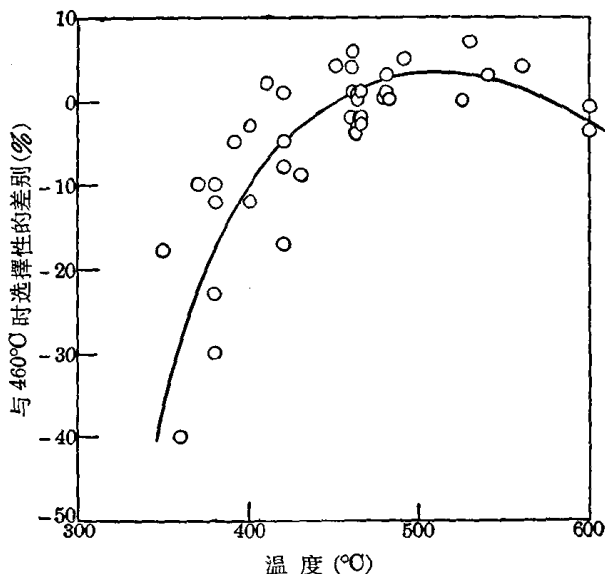


图 3 温度对于生成丁二烯选择性的影响