

基本有机合成译丛

第一輯

基本有机合成译丛編译組編

上海市科学技术編輯館

前 言

近年来,基本有机合成工业在许多国家中得到了迅速的发展,无论在工业生产方面和科学研究方面都受到很大的重视。虽然,我国的基本有机合成工业尚处在发展初期,但它在国民经济中的地位已日益显得重要。为了更好的吸收国外先进经验和研究成就,翻译出版有关这方面的资料是很有必要的。

本译丛将连续分辑出版。鉴于目前各国在基本有机合成工业方面发展的重点以及我国的需要,第一、二两辑的内容着重介绍以石油气、石油加工产品和煤焦化产品为原料的基本有机合成方面的研究论文和综述,其中主要是分离、提纯和合成三方面资料的介绍。

本译丛是由华东化工学院基本有机合成教研组、上海化工研究院情报室、上海石油化学研究所、上海高桥化工厂、上海焦化厂中心试验室五个单位所组成的基本有机合成译丛编译组共同负担选题、翻译和审校工作。第一、二辑由华东化工学院吴指南同志担任主编。

第二辑正在编排过程中。从第三辑起将扩大协作单位,并根据各方面意见充实内容。

本译丛在质量方面一定还存在不少问题,欢迎有关单位及读者多多提供意见,以便改进。

基本有机合成译丛编译组

1962年12月

目 录

低級炔热解制乙炔和乙烯的 Eastman 方法.....	1
用石脑油制取乙炔和乙烯	9
高純度乙烯的制备	16
用溶剂吸收法制取高純度乙烯	19
催化加氢净化烯炔	26
亚铜-铜盐溶液脱除烯炔中的乙炔和甲基乙炔.....	31
高純度丙烯的制取	35
用于乙烯水合的硅硼鎢触媒	38
丙烯汽相催化水合制异丙醇	41
2-丁烯汽相水合制 2-丁醇	43
烯炔的直接水合——用阳离子交换树脂	48
环氧丙烷和丙二醇的生产	50
异丙苯法制造苯酚	54
以异丙苯制取苯酚与丙酮生产工艺中的若干問題	59
异丙苯法生产苯酚(丙酮)中(酚)焦油的加工	64
生物氧化法处理含酚污水	70

低級烴熱解制乙炔和乙烯的 Eastman 方法

G. A. Akin, T. F. Reid

从飽和烴制備乙炔，只在近年來才成為工業生產方法。雖然在美國約有 80% 乙炔仍由碳化鈣方法制得，但用飽和烴作為原料的生產方法，則日趨重要。

本文是討論在田納西依斯脫曼公司 (Tennessee Eastman Co.) 的研究室中所研究的從低級烴熱解制備乙炔和乙烯的方法。此方法獲得的產物中乙炔對乙烯的比率可具有較廣闊的變動範圍。

由低級烴類裂解制備乙炔的必要條件已在許多刊物中討論過 [1, 2, 3, 4, 5]。從飽和烴生產乙炔的關鍵問題在於迅速而均勻地供給反應所需的大量的熱量。已採用的方法有：電弧法、再生爐法和部分燃燒法。為了改進這些供給熱量的方法，研究計劃是要找到一種產率比上面這些方法更高的方法，而且能夠：(1) 免除電弧法所需的高電能；(2) 免除再生爐法中的循環操作；(3) 減少或免除部分燃燒法所需的大量的氧氣。在依斯脫曼方法中，成功地採用了將烴類與熱的燃燒產物迅速而充分地混合以供給烴類裂解所需能量的方法。

理論探討

關於烴類熱解的反應機理，在文獻中已有介紹 [6, 7, 8]，本文不再重複，而只是研究：低級烴在不同溫度裂解為乙炔的熱力學方面的推動力；這些反應所需能量的大小；以及實現這些反應所需的反應條件。

烴類熱解反應中，許多主要物質的生成自由能已有現成數據可查 [9]。從這些數據可看出它們之間的相對穩定性（見表 1）。

表 1 幾種烴類的生成自由能 (仟卡/克原子碳)

	1,100°K	1,300°K	1,500°K
甲烷	7.22	12.50	17.79
乙炔	19.67	18.43	17.21
乙烯	15.08	17.02	18.96
甲基乙炔	18.40	19.25	20.11
丙烷	17.78	22.89	28.03
苯	11.17	12.76	14.35

上述數據告訴我們，在 1,100°K 時乙炔是表中所列烴類中最不穩定的物質。雖然乙炔在熱力學上不穩定，但在較低的溫度和壓力下，其分解速度可以忽略。

丙烷分解為乙炔、乙烯、甲烷和氫的自由能的改變，可從計算中得到。圖 1 表示自由能的改變與溫度的關係。

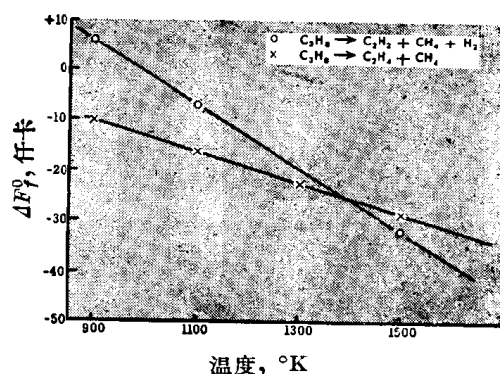


圖 1 溫度對丙烷熱解反應自由能改變的影響

雖然如圖所示，在溫度低於 1,100°K 時仍可能有乙炔生成，但在溫度低於 1,400°K 的條件下，乙烯顯然是熱力學上有利的產物。

從飽和烴生成乙炔的反應需要吸收大量的能量。圖 2 所示為丙烷熱解為乙炔、甲烷和氫時，所需吸收的能量。過程的起始溫度為 T_1 ，最終溫度為 T_2 。此圖只是真實裂解反應所需能量的估計，因為反應並不在與此完全相同的狀態下進行。

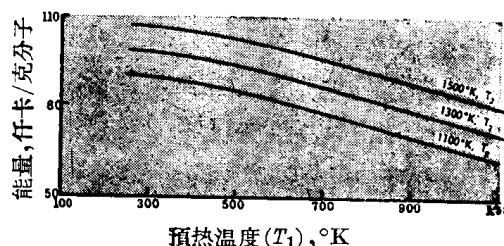
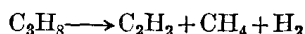


圖 2 在一定溫度下丙烷熱解為乙炔所需吸收的能量

從這些數據可計算出起始溫度為 T_2 的加熱用氣體的克分子數。這些數量的加熱用氣體與溫度為 T_1 的丙烷混合，能供給丙烷在溫度為 T_2 的條件下，

按照下列反应式



生产 1 克分子乙炔所需吸收的热量。

加热用气体克分子数与 T_1 的关系繪于图 3。

图 2 的数值表明,在热解过程中,希望把所需热解的炔类預热,并且使热解結束时的气体温度尽可能低。后一条件对乙炔和乙炔的生成都有利。图 3 也表明:加热用气体的温度应尽可能高。

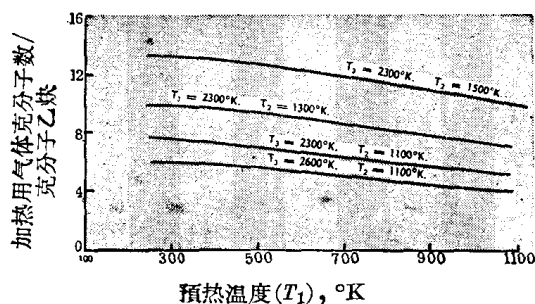


图 3 丙烷在一定温度下热解为乙炔所需加热用气体量

根据田納西依斯脫曼公司将炔类在金鋼砂反应管中高温裂解的實驗結果,得到如下的結論:

- (1) 即使反应時間甚短,在生产乙炔所需的温度条件下,甲烷以上的脂肪炔实质上已完全分解;
- (2) 热解的产物主要是乙炔、乙炔、甲烷和氫;
- (3) 热解温度强烈地影响产物中乙炔和乙炔的比率;
- (4) 反应产物应迅速冷却到 700°K 以下,以阻止所需产物的进一步分解;
- (5) 在高温温度条件下,水蒸汽和二氧化碳并不与炔类很快反应;
- (6) 接触時間过长或反应温度过高时,有过多的碳和焦油生成。

生产过程

为了便于說明依斯脫曼法的生产过程,現将此法的中間工厂流程用图 4 表示之。

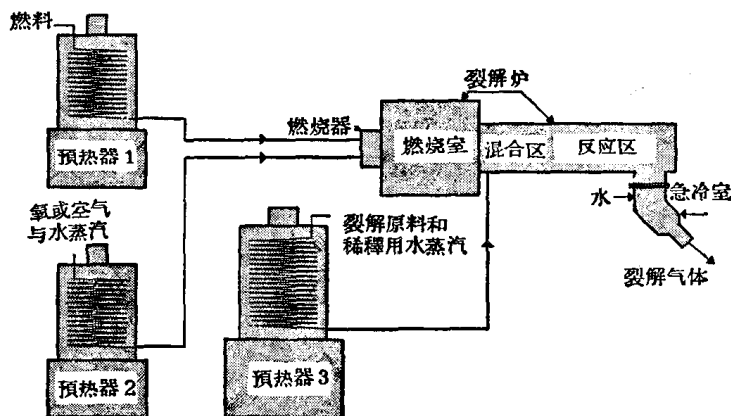


图 4 裂解中間工厂流程图

将适当的燃料,例如天然气,經預热器 1 預热后,送入安装在反应炉燃烧室前面的燃烧器。同时混有一定量水蒸汽的氧或空气經預热器 2 預热后,也送入燃烧器。氧或空气的量一般是少于使燃料燃烧所需的化学計算量,用化学計算量的 95% 已足够了。这两支气流在裂解炉的燃烧室中混合并燃烧。燃烧产物的預期温度是由这两支气流的預热温度、所加入的水蒸汽量和氧与燃料气的比例来控制的。

燃烧产物以相当快的速度經過一縮小的孔道离开燃烧室。同时混有一定量低压水蒸汽的原料炔經預热器預热后,在裂解炉的燃烧室出口孔道处引入裂解炉,并在此与高速度流动着的燃烧产物相会合。备裂解原料炔和燃烧产物在喉管部分混合,然后进入裂解炉的反应室,完成裂解反应而生成不饱和炔。

气体混合物离开反应室后,即以水急冷使反应产物稳定。这支气流約为 12 种气体所組成,其中主要組份是二氧化碳、乙炔、乙炔、一氧化碳、氫和甲烷。在用空气燃烧的情况下还有氮。然后,将此裂解气进行所需产物的回收。

在此生产过程中,重要的設備之一是裂解炉。該裂解炉的燃烧室内部要耐 2,500°C 以上的高温,并且在開車和停車的周期中不会损坏。

中間工厂所采用裂解炉的剖面图如图 5 所示。

炉子左端是一环形混合式的燃烧器,安装在燃烧室的前端。紧接燃烧室为一混合区,然后是反应完成区。燃烧室、混合区和反应区的内部是用稳定处理过的氧化鋁耐火材料制成。外部砌上耐火磚。裂解炉的外壁由不銹鋼制成。为了避免漏气,外壁

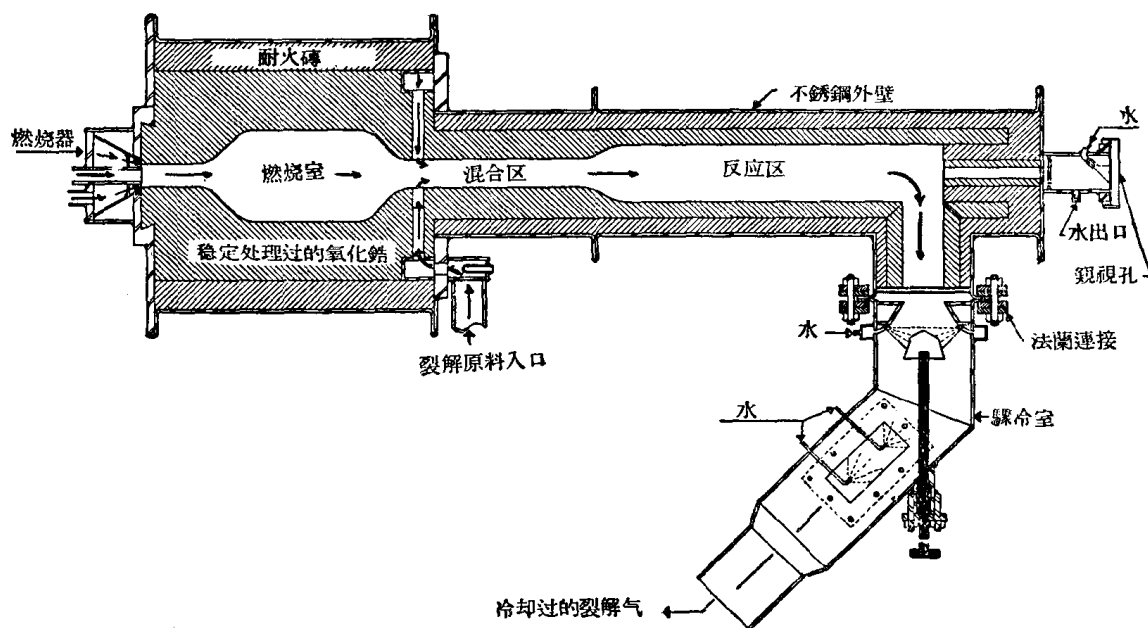


图5 中间工厂裂解炉剖面图

全是焊接结构。

实验用炉子是横卧装设的，并使气体离开反应区所经的孔道与炉子轴相垂直。这样的装置可在炉子的底部装设窥视孔。从窥视孔能观察反应区的内部。

炉子的出口部分连接一骤冷室。本文所介绍的设各，其气体用水喷淋到 100°C 以下。由于这种中间工厂炉子的结构和操作方法会使骤冷室和裂解炉相连接的冷表面上有碳沉积，所以要用刮刀作定期清除。

影响反应产物组成的变数是反应温度和反应时间。改变反应温度能使反应产物的组成有较大的变化。反应温度的控制是靠调节燃烧气和原料气的温度和用量。在一定限度内，反应时间的改变要依靠调节通入反应系统的气体的体积。对各种不同乙炔和乙烯组成比的产物，其适宜反应时间的幅度几乎相同。因此炉子的设计适用于生产不同组成比的产物，而在生产能力上仅稍有变化。

实验部分

上面所介绍的实验用炉子，已运行了近12个月。在研究阶段，分别采用了空气和氧气作为氧化剂，获得了丙烷以氧气燃烧，丙烷以空气燃烧，以及天然汽油以空气燃烧诸裂解反应的实验数据。

甲烷是热解的主要产物之一，因此研究裂解原

料中加入甲烷后对乙炔和乙烯产率的影响是有意义的。在这方面进行了实验，并获得了在丙烷原料中加入天然气后对反应结果影响的实验数据。

除了产物浓度、产率和原料需要量等基本数据外，其它数据也有意义。在这些数据中有所生成的高级不饱和烃和芳烃的性质与数量的数据。用质谱仪分析裂解气体得到上列这些数据。

此外，有关所生成的碳和焦油量的数据亦有意义。虽然在任何所给定的反应条件下，要以数字来表示这些量是有困难，然而定性的观察是可能的。研究了在炉子燃烧器中水蒸汽和稀释用水蒸汽的加入对出口气体中焦油含量的影响。

转化率计算基础

各种不同裂解原料转化为乙炔和乙烯的转化率是根据在反应持续时间内所测得各个变数的平均值计算得到的。这些变数由下列方法测得：炉子进料量用校正过的流量计测得；出炉子的气体速度由一只直接位移式流量计连续测得，并定期将气体收集在气柜中加以校验。当用空气为氧化剂时，出口气体速度也用以氮为基准的物料衡算来校验。出口气体的组成是用奥氏分析仪分析得到。在工作进行过程中，气体色谱分析法已可应用，因此乙炔和乙烯的浓度就用此法测得。这些数据列于表2和表3中。用奥氏分析仪和气体色谱分析法所测得的各数据都

表

	I		II				
裂解原料 燃料气 氧化剂	丙烷 丙烷 氧		丙烷 天然气 空气				
实验次序	2	3	4	9	11	33	39
反应持续时间, 小时	120	48	32	80	32	2	2
产物组成, 重量 %							
C ₂ H ₂	33.7	45.5	33.7	46.7	53.8	62.1	82.6
C ₂ H ₄	66.3	54.5	66.3	53.3	46.2	39.9	17.4
加料速度, 标准米 ³ /分							
O ₂	0.7	0.7					
空气			3.9	3.5	3.5	3.5	3.5
燃料(C ₃ H ₈)	0.2	0.2					
燃料(天然气)			0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
裂解原料(C ₃ H ₈)	0.8	0.7	0.8	0.5	0.4	0.4	0.3
裂解原料(天然气)							
裂解原料(天然汽油)(比重=0.638)							
燃烧用水蒸汽(加到氧中)	3.2	3.2					
(加到空气中)							
(加到丙烷中)			0.0	0.4	0.3	0.0	0.6
稀释用水蒸汽(加到裂解原料中)	0.0	0.0					
(加到空气中)			0.0	0.6	0.6	0.5	0.3
计算的火焰温度, °C	1,985	1,985	2,120	2,000	2,000	2,000	2,050
预热温度(对所有原料), °C	600	600	*600	*600	*600	*600	*600
裂解气流速(干燥的), 标准米 ³ /分	2.8	2.6	5.8	4.7	4.8	4.6	4.6
裂解气分析, 体积 %							
CO ₂	14.75	15.95	4.05	5.51	5.30	4.90	4.87
C ₂ H ₂	9.11	10.96	4.45	4.75	4.80	5.17†	4.47†
C ₂ H ₄	16.68	12.20	8.13	5.06	3.80	2.94†	0.87†
C ₃ H ₆	0.96	0.47	0.42	0.12	0.00	0.00	0.07
O ₂	0.17	0.25	0.10	0.19	0.20	0.10	0.07
H ₂	33.70	37.00	16.60	16.62	17.05	17.25	18.33
CO	5.99	6.40	5.08	4.54	5.80	5.80	8.00
CH ₄	18.14	15.96	8.60	6.82	6.05	4.00	4.33
C ₂ H ₆	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂	0.46	0.81	52.54	56.39	57.00	59.20	58.90
重量 % (裂解原料转化到),							
C ₂ H ₂	18.64	25.00	18.75	26.25	30.1	32.3	45.6
C ₂ H ₄	36.70	29.90	36.95	30.05	25.7	19.7	9.6
C ₃ H ₆	3.18	1.71	3.14	1.04	0.0	0.0	0.0
裂解气中焦油和炭, 从颗粒大小百万分之一米到十万 分之一米计算结果, 克/米 ³			2~4	4~6			8~10
			* 所示预热温度, 除实验 4 所有进料被预热外; 在其它实验中燃料不预热。				
			† 气体色谱分析得到的数值。				

III					IV	
天然汽油 天然气 空气					丙烷和天然气 天然气 空气	
13 和 14	15	19	17	22	53	55
132	72	2	2	2	1	1
31.7	45.8	58.3	60.3	80.3	68.2	54.4
68.3	54.2	41.7	39.7	19.7	31.8	45.6
3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
					0.3	0.3
					0.2	0.4
^Δ 1,910	^Δ 1,400	^Δ 1,100	^Δ 1,040	^Δ 880		
0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
0.9	0.9	0.9	0.9	0.9		
2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
*600	*600	*600	*600	*600	*600	*600
4.7	4.6	4.4	4.3	4.4	4.7	4.7
5.27	5.10	5.64	5.57	5.73	4.80	4.63
4.15	4.39	4.23†	4.0†	4.68†	5.10	4.37
8.30	4.80	2.70†	2.47†	1.06†	2.20	3.40
0.47	0.13	0.13	0.10	0.07	0.00	0.17
0.11	0.10	0.23	0.13	0.20	0.27	0.10
12.65	14.45	14.10	14.77	15.03	17.17	16.57
5.16	7.10	6.67	6.70	6.73	5.93	5.40
6.93	5.78	4.69	4.90	3.53	6.47	10.40
0.04	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
56.92	58.15	61.23	60.50	62.70	58.06	54.96
18.7	26.6	31.4	30.5	42.6	41.6†	34.6†
40.3	31.3	21.5	20.2	10.4	19.3†	28.9†
3.4	1.8	0.0	0.0	0.0		
* 所有原料馏份,除燃料外都預热。 † 气体色譜分析得到的数值。 ^Δ 加料速度,毫升/分。					* 所有原料馏份,除燃料外都預热。 † 根据丙烷和天然气中 5% (克分子)乙烷馏份为原料的重量。	

用质谱仪的多次分析来校驗。用奥氏分析仪所测得的乙炔和乙烯的濃度是包括高級炔烴的。轉化为乙炔的重量百分比的数值是根据奥氏分析仪所测得的濃度計算得到，因此实际上其中所含的高級炔烴也作为乙炔計算在內。在較长期連續裂解的情况下，从反应系統出来的气体經分离以回收純粹的乙烯和乙炔，所得到的这些产物的量肯定了本文中所报告的轉化率数据。

結果討論

上面所介紹的設備操作情况良好。有 56% (重量) 的丙烷能很快地轉化成乙炔和乙烯。在丙烷总的轉化率中，轉化为乙炔的就有 45% (重量)，損失很少。空气和氧两者都能作为良好的氧化剂。用氧作氧化剂时，每公斤产物氧的需要量，如以乙炔和乙烯为共同产物，則比其它所报导的方法要显著地减少，如仅以乙炔作为产物，則也比其它方法少。因为没有什么副产物，所以在产物的淨化和回收过程中困难并不大。

以氧为氧化剂和以空气为氧化剂的比較

在此方法中，無論以氧为氧化剂和以空气为氧化剂两者都有引人注意的特点。从表 2 的 I 和 II 的比較中可看出，以氧和以空气为氧化剂的两个方法所得到的裂解原料轉化为不飽和化合物的轉化率几乎是相同的。

从表 2 实验 2 的数据可看出，在以氧为氧化剂，产物乙炔和乙烯的組成比为 1:2 的条件下，轉化为乙炔的轉化率为 18.6% (重量)，轉化为乙烯的轉化率为 36.7% (重量)。表 2 实验 4 也表示出，在以空气为氧化剂得到同样产物的組成的条件下，轉化为乙炔的轉化率为 18.7% (重量)，轉化为乙烯的轉化率为 36.9% (重量)。从表中的实验 3 和 9 所列的数据的比較也可看出，产物中乙炔和乙烯的比率为 1:1.14 时，两种方法得到的轉化率几乎相同。

当然，在产物中主要的差別是裂解气中所需得到的組份的濃度不同。

从表 2 的 I、II 和表 3 中所列气体分析的结果可看出，当用空气作氧化剂时，因为产物为氮所稀釋，所以所得产物的濃度比用氧作氧化剂时略低一半不到些。

在数据中，裂解气中焦油的含量沒有充分表示出来。加到裂解炉中水蒸汽的量对碳的生成有明显

的影响，这一点将在后面討論。因为用氧作氧化剂裂解时，所用的水蒸汽量比用空气作氧化剂裂解时多，所以生成的焦油量是比較少，除非产物中乙炔和乙烯的比率高时，才有較多的焦油生成。

这两种方法之間的选择还必須从經濟方面考虑。以氧作氧化剂，要在氧气工厂上投資，以空气为氧化剂时，在气体压縮和分离方面要增加投資。这两个因素一般接近于平衡，两种方法的选择主要根据气体副产物的利用。

裂解原料的选择

在这篇报告中所介紹的裂解炉，主要是打算用来裂解比甲烷分子量高的烴类。大多数实验是用丙烷和天然汽油作为裂解原料。这种类型的其它烴类同样也可以用来裂解。之所以选择这些烴类，因为：(1) 它們对裂解实验是有效的烴类；(2) 它們的价格在工业生产中是合适的。表 2 中 II、III 是以空气为氧化剂，将丙烷和天然汽油分别进行裂解所得到的数据。根据所列数据，得出产物中乙炔与乙烯的比率范围。比較表中所列数据可以看出，在产物中乙炔和乙烯的比率較低时，用天然汽油为原料可得到略高的产率。乙炔与乙烯的比率較高时，用丙烷为原料可得到略高的产率。

在数据中不能充分表示出焦油生成量的特征。很明显，在同样的情况下天然汽油裂解結果所生成的焦油量比丙烷裂解时要多。焦油的生成可由在裂解原料中加入的水蒸汽的量来控制。

图 6 和图 7 分別表示裂解丙烷和天然汽油时对原料的需要量。比較这些图可以看出，用天然汽油时每公斤产物所需燃料和空气的量要大 10%。这是由于天然汽油裂解时，为了控制碳的生成要外加稀釋用水蒸汽之故。

表 2 的 IV 表示了裂解丙烷和天然气的結果，这是根据以丙烷和天然气中 5% (克分子) 的乙烷

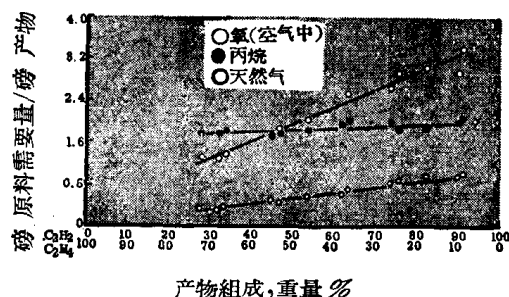


图 6 天然气以空气燃燒裂解丙烷原料的需要量

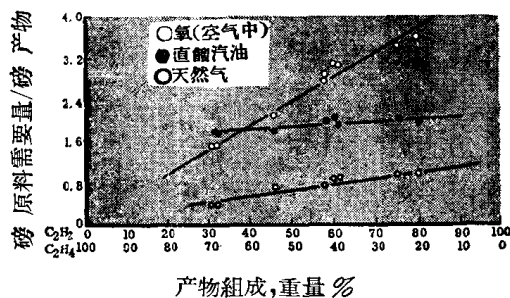


图7 天然气以空气燃烧裂解
天然汽油*原料的需要量

份为裂解原料计算得到的结果。这些结果难以与单独用丙烷为原料所得结果作正确的比较。然而，将实验 11 和实验 55 相比却显示了若干有意义之处。对于这两种实验，燃烧条件和产物的组成几乎相同。在实验 55，裂解原料的量减少了 25%，同时以天然气代替了稀释的水蒸汽。这些变化的结果，使转化为乙炔和乙烯的转化率从 55.8%（重量）增加到

63.5%（重量）。虽然这个方法是否能得到较低成本的产物将要由每一个过程的经济方面来判定，但在若干情况下，此方法确是使人感兴趣的。

副产物

这种类型热解反应的一个特点就是有不同量的高级炔烃、芳香族化合物和焦油生成。在裂解气中这些物质的性质和含量，对于选择气体分离和回收设备有重大影响。表 3 的数据指出，用氧作氧化剂时，生成的高级炔烃和芳香族化合物的量要比用空气作氧化剂时高。用氧作氧化剂时，裂解气中高级炔烃的总含量约为 1.5%，而用空气作氧化剂时约为 0.5%。

表 3 中的一些数据也显示出，当裂解气流中乙炔与乙烯的比率增加时，则高级炔烃的总量就稍有减少。在任何情况下，这些数量的副产物的存在并不是一个主要问题。

表 3 裂解气用质谱法典型分析

裂解原料 氧化剂	丙烷 O ₂	丙烷 空气	丙烷 空气	丙烷 空气	天然汽油 空气	天然汽油 空气	天然汽油 空气
裂解气组成, 克分子 %							
氢	—	0.6	0.6	0.7	0.5	0.7	0.6
CO ₂	15.2	5.1	6.2	5.1	5.5	5.7	5.6
N ₂	—	51.8	55.1	58.6	57.2	56.6	62.6
CO	5.4	5.2	5.3	8.0	5.2	8.0	7.4
H ₂	32.4	16.2	16.2	18.3	12.0	14.3	15.2
CH ₄	17.3	8.0	5.8	3.7	6.4	4.6	2.7
C ₂ H ₂	8.0	4.0	5.2	4.5	3.8	4.7	4.6
C ₂ H ₄	18.2	7.8	4.7	0.9	8.1	4.3	0.7
C ₂ H ₆	0.9	0.4	0.1	—	0.1	0.4	0.1
C ₃ H ₄ (甲基乙炔)	0.5	0.2	0.2	—	0.4	0.2	0.1
C ₃ H ₆ (丙烷)	0.5	0.2	—	—	0.4	0.1	微量
C ₄ H ₂ (二乙炔)	0.1	微量	0.1	0.1	微量	0.1	0.1
C ₄ H ₄ (乙烯基乙炔)	0.4	0.1	0.1	微量	0.1	0.1	微量
C ₄ H ₆ (丁炔+丁二烯)	0.4	0.1	—	—	0.1	—	—
C ₅ H ₆ (3-炔-1-戊烯)	0.2	0.1	0.1	—	0.1	—	—
苯	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
甲苯	微量	—	—	—	—	—	—
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

正如前面所提及，碳是沉积在骤冷室与裂解炉相接触的冷表面上。在裂解炉中这些碳的积聚量因操作条件不同而有很大的变化。这些沉积物的存在，在生产高比率乙炔和乙烯的条件下会造成操作上的困难。

在所有的操作条件下，在裂解气中都有一些焦油和碳。用显微镜研究证实这些物质的颗粒大小范围是百万分之一米到十万分之一米。定量测定这些物质的量是有困难的，因此大部份的观察是相对的。表 2 的 II 表示裂解炉三种不同操作条件下所生成

* 图中直馏汽油应改译为天然汽油——译者。

的这些物质的量的估计。这些数据说明, 这些物质的量是随着产物中乙炔与乙烯的比率的增加而增加。

图 8 为已经过滤了等量裂解气的几张滤纸。

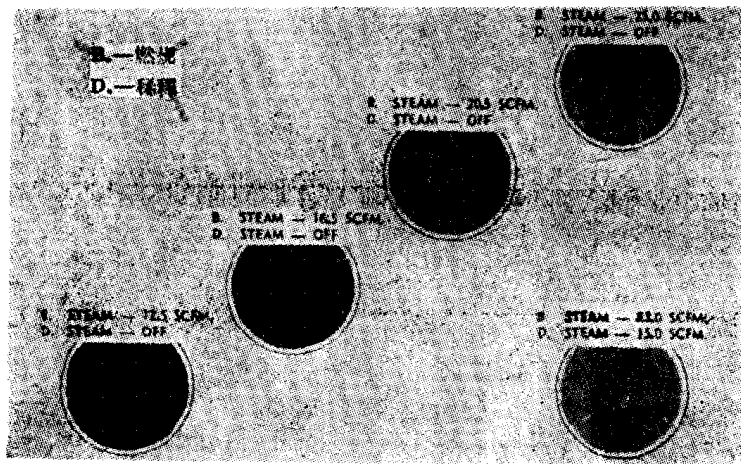


图 8 加到裂解炉中的水蒸汽对生成焦油的影响

STEAM—蒸汽; OFF—无; SCFM—标准呎³/分

这些裂解气是用加入不同量的水蒸汽来产生的。我们能看出, 当加到裂解炉中水蒸汽的量增加时, 所生成的焦油就显著地减少。关于这方面的其它实验的定性测定表示, 用天然汽油为裂解原料时, 所生成的焦油量比用丙烷时多。

表 3 的数据指出, 在裂解气中有苯存在。裂解气的后处理过程中(此处不讨论)证实了芳香族物质的存在。回收到的芳香油为裂解原料的 2~3% (重量)。这种芳香油含有约 65% (体积) 的苯、19% (体积) 的甲苯和 16% (体积) 的二甲苯及高级的芳香族化合物。用天然汽油代替丙烷作为裂解原料, 则回收到的芳香油约多 25%。

裂 解 炉

上面所谈到的裂解炉是令人满意的。在最初工作中所遭遇到的主要困难, 就是如何建造一个能适应进行冷和热循环实验的裂解炉。用耐高温的氧化锆制成的砖作为炉子的材料能得到令人满意的结果。裂解炉连续操作了 100 天后, 燃烧室情况是很良好的, 这一事实证明了炉子结构的稳定和合适。

这里所谈的炉子适合于研究用, 工业生产则采用直立式的, 火焰向下移动的炉子有着若干结构上的优点。

参 考 文 献

- [1] Hasche, R. L., Chem. Met. Eng., **52**, No. 10 116~19 (1945).
 - [2] Sachsse, Hans (to I. G. Farbenindustrie), U. S. Patent 2, 195, 227 (1940).
 - [3] Sachsse, Hans, Chem-Ingr-Tech., **26**, 245~300 (1954).
 - [4] "Acetylene from Hydrocarbons by the Schoch Electric Discharge Process", The University of Texas, No. 5011 (June 1, 1950).
 - [5] Baumann, Paul, Angew. Chem., Sect. B, **20**, No. 10, 257 (1938).
 - [6] Steacie, E. W. R., Chem. Revs., **22**, 311~402 (1938).
 - [7] Storch, H. H., Ind. Eng. Chem., **26**, 56 (1934).
 - [8] Lewis, B. and G. Von Elbe, "Combustion, Flames and Explosions of Gases," Academic Press, Inc., New York, N. Y., p. 42~202 (1951).
 - [9] "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties," Series III, Vol. 1, Nat. Bureau Standards (1947).
 - [10] Hottel, H. C., G. C. Williams and C. N. Satterfield, "Thermodynamic Charts for Combustion Processes," Vols. I and II, John Wiley & Son, Inc., New York, Vol. I, p. 43~65; Vol. II, p. 8~13 (1949).
- (《Chemical Engineering Progress》, Vol. 54, No. 1, 1958, 41~48.)

路同鑫等译, 吴指南校

用石脑油制取乙炔和乙烯

M. J. Barry, J. M. Fox

S. B. A.-凯洛格过程 (S. B. A.-Kellogg Process) 是采用热解的方法生产比率变化范围很大的产品乙烯和乙炔。乙炔和乙烯的总产率为热解石脑油重量的 52~70%，其余的石脑油则转化为合成气。进行热解与转化为合成气的石脑油的比率是可以变化的，特别设计的燃烧炉即具有这种灵活的操作性能。它们的生产能力已为几年来不断提高产量的中型试验所确定。最新设计的燃烧炉，其生产能力保守地估计为年产 6,820 吨乙炔和乙烯。突出的优点为能除去积碳，操作稳定可靠。

用新方法回收的乙炔纯度达 99% 以上，是采用廉价和有效的溶剂来提取。分离乙炔时，采用了对于乙炔有选择性的溶剂液氨后，即可在较低的温度下操作，这样就可避免聚合物的生成，并可用燃烧炉中被加热的急冷水作为载热体。这种回收操作是在一年产 910 吨乙炔和乙烯的中型气体热解装备中进行的。

多年来，炔类生产乙炔的过程引起研究者们很大的注意。以前曾发表过许多基本的工艺流程，其中包括：(1) Schoeh 电弧法；(2) Sachsse 部分氧化法；(3) Wulff 再生炉法；(4) Tennessee Eastman 法。本文介绍 S. B. A.-凯洛格方法（发展较完善的并准备用于工业生产的由石脑油制取乙炔和乙烯的方法）的数据。

燃 烧 炉

1928 年比利时化学协会 (Société Belge de L'Azote et des Produits Chimiques du Marly) 开始研究适用很大范围炔类物料制取乙炔的工业生产过程。两种设计不同的燃烧炉已被用于分子量不同的炔类物料。第一种燃烧炉用于天然气，称为 I 型；第二种燃烧炉用于液态炔，称为 II 型。这两种燃烧炉都有一特殊的水幕结构，可以避免内壁积碳。另一特点是能够很快地从 I 型转变为 II 型的操作。本文主要研究 II 型的燃烧炉，及其用石脑油制取乙炔和乙烯的过程，此外还对纯乙炔的回收方法作简单的讨论。

图 1 是 I 型燃烧炉。它的操作原理是将轻的炔类气体与氧气进行部分燃烧，主要产物为乙炔，只产生少量的乙烯和别种炔类。专门设计的喷嘴和混和装置使火焰稳定和避免回火。燃烧炉中不采用耐火材料，水冷的金属内表面是用不锈钢制成。燃烧室的内壁用水幕喷淋除去积碳，这样，可避免采用机械清理结构或氧气喷枪。

图 2 是 II 型燃烧炉。它可用于分子量介于丙烷和重石脑油之间的炔类。炔类蒸汽注入预先形成

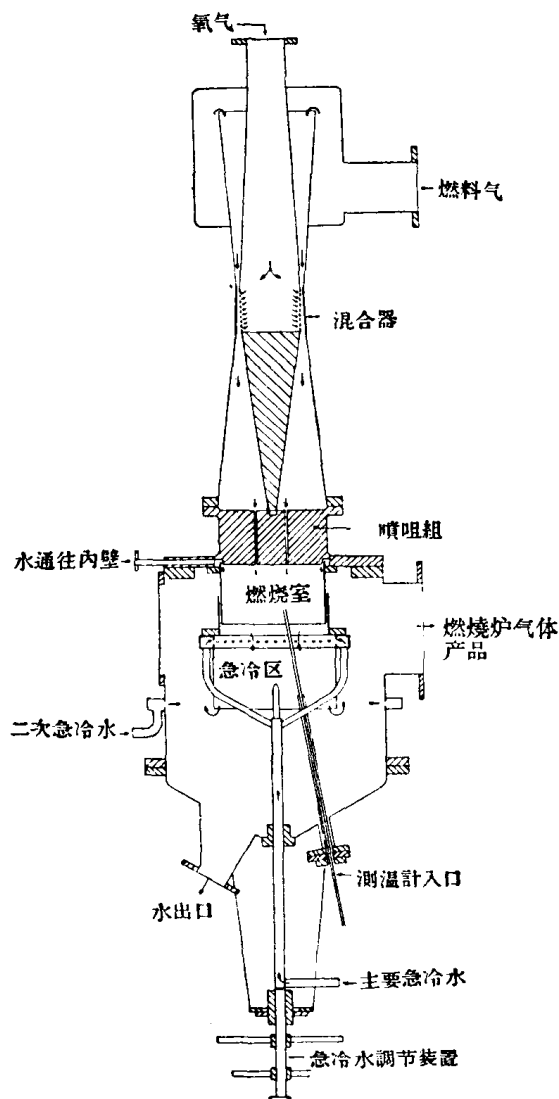


图 1 S. B. A. I 型燃烧炉 (天然气)

的高温火焰中,即发生裂解反应。經過短暫的而且是可以調节的反应時間后,立即噴水急冷。任何的燃料气体或者是提取了乙炔和乙烯后的尾气都能用来和氧气燃燒以获得高温的火焰。火焰是十分稳定和可靠的。有一水蒸汽保护层从燃燒区頂部引入,沿壁流下。調节此附加的蒸汽量,即可控制火焰温度。在这燃燒炉中可以有部分的石脑油燃燒以供給裂解所需的热量,或者当合成气有用时,可用来增加合成气。从图 2 中可以看到,氧气和燃料气分别从燃燒炉頂部通入。这两路流体或者其中之一是否先經預热,要根据經濟和方便而定。氧气和燃料气向下通过沿燃燒室頂部圓周排列的許多分配管后,即形成了火焰。

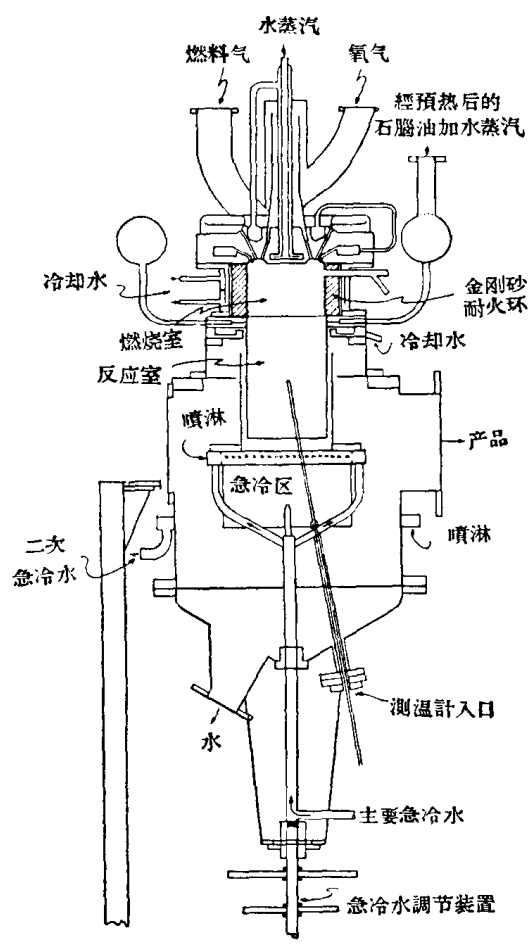


图 2 S. B. A. II 型燃燒炉(液态烃类)

燃燒炉的所有金属內表面均采用不銹鋼,其它金属部件則采用碳素鋼。只有燃燒炉頂部的燃燒室是采用耐火材料制成,它是一个小的易更換的金刚砂环。

裂解原料烃与水蒸汽混合后在預热器內汽化,

然后經环形管道分几个口通入,这样能使进入反应室的高速气流得到均匀分配。反应区壁上的流动水幕可以除去积碳。反应区的末端急冷水均匀噴入,布满整个截面。調节急冷区的位置可以改变反应区的长度。气体和急冷水由燃燒炉的底部排出,反应过程形成的少量焦油和三分之一左右的碳量被水帶走,排出的急冷水經澄清处理后可通入燃燒炉循环使用。根据一系列小型燃燒炉的操作經驗,可以預見建造生产能力更高的大型燃燒炉亦能很順利地进行操作。

燃燒炉試驗

这里所报导的石脑油热解試驗是采用 II 型燃燒炉間歇地運轉了十个月。每次試驗持續 2~6 小时,这些試驗主要是寻找一些关系,使我們能正确估計在所要求的某一乙烯和乙炔产品比率时整个产品分配和操作条件。此外还做了几次持續 2~3 星期的驗證性運轉。

所得数据是用几种輕石脑油作为原料,水蒸汽和氧的比率为 0.2~2.0,氧和石脑油的比率为 0.6~1.2(重量比)。表 1 列出几种石脑油的分析数据,所有運轉試驗中运用的氧气純度約为 92%。焦炉气、氫气和燃燒炉的循环产物用来作为燃料气,表 2 給出了它們的典型分析。改变裂解区的直徑和长度可以改变接触時間。还研究了燃燒区域大小的变化所发生的影响。

表 1 石脑油典型分析和檢驗

分 类	科威特輕石脑油			C ₇ 餾份
在 20°C 时的密度	0.700	0.701	0.703	0.729
初餾点, °C	32	35	37.5	82.9
5	46	51	56	94.05
10	49	59	61.7	94.5
20	55	69.5	71.5	94.5
30	60.5	79	79.5	95
40	66	86	88	95
50	71.5	94	96	96
60	76	102	104.5	96.55
70	82	111	112.5	96.55
80	88.5	119	122	96.55
90	96.5	129	133.5	97.22
95	100	136	143.5	97.22
干点	130	143	152	97.22
碳(重量%)	84.8		85.2	84.9
氢(重量%)	15.2		14.8	15.2
硫(重量%)	0.03		0.04	0.002
环烷(%)	10.6	10.8	5.1	37.9
芳香族(%)	6.8	8.4	4.2	6.3

表2 燃料气典型分析

来源 分析和克分子 %	循环产品 (洗去 CO ₂ 后)	焦炉气	氢 气
H ₂	34.5	59.9	99.66
N ₂	1.5	3.0	0.84
A	1.4		
O ₂	0.0	0.7	
CO	36.6	5.9	
CO ₂	0.9	1.5	
CH ₄	7.4	25.9	
C ₂ H ₂	7.8	0.1	
C ₂ H ₄	7.5	2.0	
C ₂ H ₆	0.27		
C ₃ H ₄	0.73		
C ₃ H ₆	0.60		
C ₄ H ₂	0.11		
C ₄ H ₄	0.17		
C ₄ H ₆	0.19		
C ₄ H ₈	0.06		
C ₅ H ₆	0.06		
C ₅ H ₈	0.01		
C ₆ H ₁₀	0.00		
C ₆ H ₁₂	0.04		
C ₆ H ₆	0.16		
C ₆ H ₁₄	0.00		
H ₂ S		0.2	
碳指数	0.840	0.375	0.00

氢气和燃料气经校准的流量计计量后,不经预热就进入燃烧炉的顶部。石脑油从贮槽中用泵打出,计量,汽化,并过热到 600°C 后再注入到裂解区的顶部。蒸汽在燃烧室和裂解室的一处或几处加入,每路蒸汽都先经过计量和过热。急冷后的气体产物经水洗和计量后,送到点火处烧掉。在几次 2~3 星期的试验性运转中,对热解气体产品进行了完全净化的处理。

气体分析采用质谱仪来进行,而控制分析则采用气体色谱、红外线光谱仪和奥氏分析仪。

燃 烧 反 应

冷却燃烧室壁面所需的水蒸汽,以及避免预热器积碳而必须加入石脑油中的水蒸汽,决定了此一过程的最少水蒸汽需要量。附加水蒸汽可以调节燃烧反应。表 3 所列的平衡数据指出,高水蒸汽比对产品组成的影响主要有两方面:

(1) 由于水蒸汽的热容量而使火焰温度降低,较低的温度便获得较完全的燃烧,生成 CO₂ 和 H₂O;

(2) 水蒸汽进入燃烧室参与反应。因质量作用

对反应平衡的影响,改变了 CO、CO₂ 和 H₂ 在气体产品中的相对比例。

最适宜的水蒸汽量是和水蒸汽、石脑油、燃料气、尾气中的 H₂ 和 CO₂ 的相对值有关的函数。当尾气用于燃烧或用作合成气有过量时,向燃烧炉中加入较多的水蒸汽是减少尾气量的很好办法。同时可

表3 表明水蒸汽加入影响的物料平衡数据

乙烯/乙炔, 克分子比	0.50	1.68	0.44	1.69	1.94
加料速率:					
石脑油, 公斤/小时	374	510	230	373	360
燃料气, 标准米 ³ /小时	272	250	199	203	245
氢 气, 标准米 ³ /小时	250	232	187	178	188
燃烧区的水蒸汽, 标准米 ³ /小时	60	60	462	542	545
石脑油中水蒸汽, 标准米 ³ /小时	270	112	185	133	127
燃料气来源					
碳指数, 碳原子数/克分子	0.387	0.400	0.392	0.390	0.392
石脑油预热温度,°C	600	500	580	580	580
计算火焰温度,°C	2,680	2,630	2,030	1,880	1,380
产品气体流速, 标准米 ³ /小时	962	979	584	640	650

产品气体分析:

H ₂	43.7	35.4	42.5	32.5	33.3
N ₂	2.8	1.8	4.3	3.3	3.6
CO	25.1	24.1	17.8	12.3	10.9
CO ₂	5.3	4.8	10.5	10.0	9.5
CH ₄	8.0	10.4	8.9	13.5	14.0
C ₂ H ₂	9.3	7.1	10.0	8.5	7.7
C ₂ H ₄	4.6	11.9	4.4	14.4	14.9
高级烯烃	0.3	2.5	0.5	2.8	3.1
高级炔烃	0.6	1.1	0.7	1.6	1.8
高级烷烃	0.1	0.8	0.2	0.7	0.4
芳香族烃	0.2	0.1	0.2	0.4	0.2

以热解石脑油为基准的产率(重量%)

C ₂ H ₂	41.0	20.4	39.8	19.5	17.3
C ₂ H ₄	22.0	37.0	19.0	35.8	35.8
C+焦油	2.5	0.5	3.0	1.3	0.8
N _c →CO+CO ₂	31.7	22.6	24.0	11.6	6.2

以总加料石脑油为基准的产率(重量%)

C ₂ H ₂	28.0	15.8	30.3	17.3	16.2
C ₂ H ₄	15.0	28.6	14.4	31.6	33.6
总计	43.0	44.4	44.7	48.9	49.8

得到較高的乙炔和乙烯产率,而且除去 CO_2 后的乙烯、乙炔濃度較高,在回收时就比較經濟。当需要合成气的量較大时,可适当减少水蒸汽量。表 3 最后一列指出,在燃燒区中燃料对氧的比例較高时,可稍微减低石脑油轉化成 CO_2 的量。

可以通过燃燒炉內表面温度及流出物中燃燒产物的相对比例来控制操作。平衡火焰的計算足以表明燃燒区各变数的影响,但为了作出精确的判断还須作进一步的安排。关于这方面不属于本文的范围。今后另有文章发表。

产品分配

每次運轉的气体产品比率調節到与 100% 的碳量相平衡,其誤差一般小于 5%。用水量可根据对氧的物料平衡来計算,同时通过总的热量衡算可以确定急冷前的出口温度。氫的平衡作为校核用,当它超出 97~102% 范围时这次運轉就取消。算出轉化成 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 的石脑油的量 ($\text{N}_c \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$),其余的石脑油則作为用于热解。烃类产品的分配直接由气体分析来确定。

近似地认为裂解反应与燃燒过程是分开的,只是在供給裂解反应所需的热量方面与燃燒过程有关。这样就能得到十分滿意的結果。过去的研究証实,热解产品的分配主要是出口温度的函数。

若已知产物的准确組成,就可确定热解所需的热量。通过总的热量衡算,即可求得在任何預热温度、水蒸汽流速、氧气純度和燃料气組成时燃料气和氧气的需要量。

用沸点范围在 $35 \sim 150^\circ\text{C}$ 的科威特輕石脑油进行热解試驗的結果,是用烃类产品的分配关系来表示的。这些具有少量变数的关系,对于用其它石脑油与其它操作情况下所发现的相互关系來說,是一个典型的例子。为了方便起见,用产品乙烯/乙炔的比率作为测定裂解深度的因素。因为乙烯/乙炔的比率随着裂解深度的增加而减小。乙烯/乙炔比率在 0.5~3.0 范围内的烃类热解产物的分配示于图 3 (对烯烃)、图 4 (对乙炔) 和图 5 (对烷烃和苯)。

当乙烯/乙炔的比率增加时(裂解深度减小):

(1) 随着乙烯的增加,較高級的烯烃和二烯烃增加(图 3)。

(2) 乙炔和二乙炔一起减少,但甲基乙炔、乙烯基乙炔、 C_5H_6 (或許是环戊烯) 和苯在乙烯/乙炔比率 0.5~2.0 时通过一最大值(图 4、图 5)。

此外,不断生成的碳和焦油(高分子量的可冷凝

的液体)必須从流出物中除去。提出的数据指出,碳和焦油的总产率約为热解石脑油重量的 0.5%。当

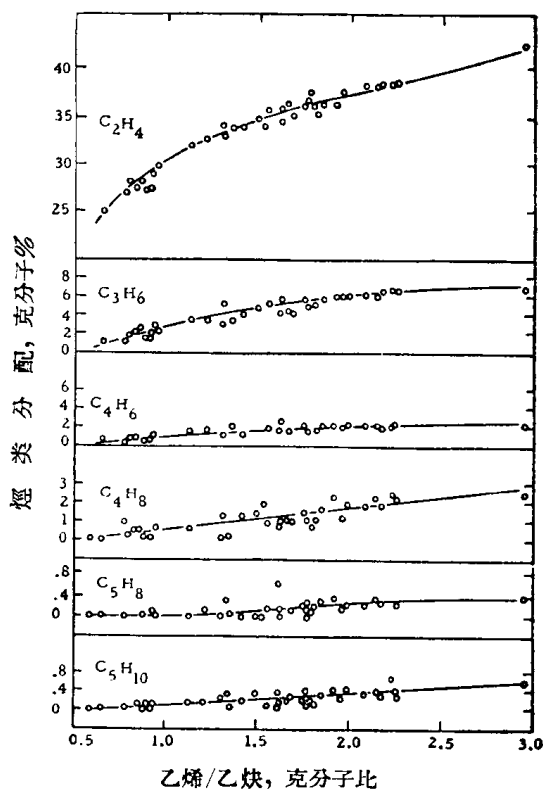


图 3 热解产品分配

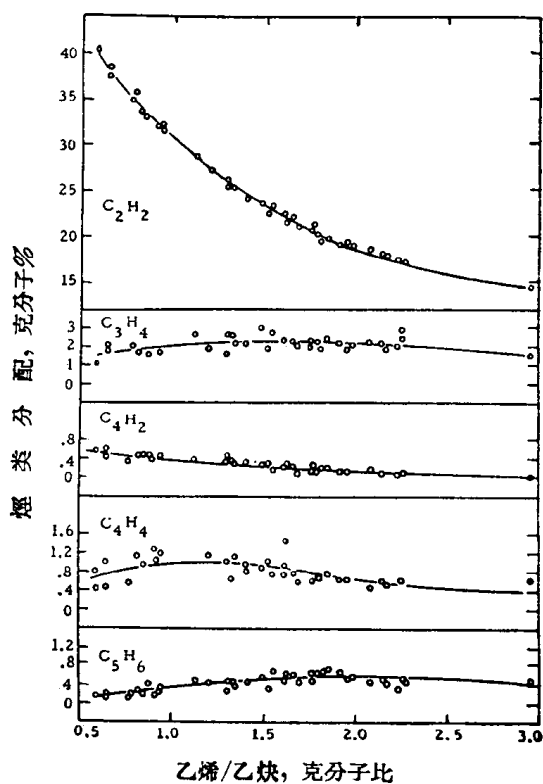


图 4 热解产品分配

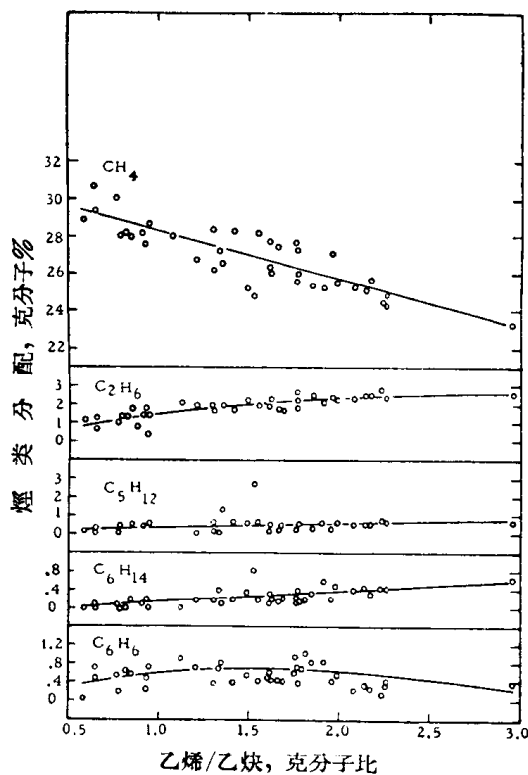


图5 热解产品分配

裂解深度增加时,碳与焦油的比率亦增加(乙烯/乙炔的比率降低)。

热解产品分配的检验结果指出,当乙烯浓度增高时,烟类副产品的百分率就相应地增加。这根据它们的重量可以看到。图6(根据图3、4、5作出的)表示了乙炔加乙烯的重量产率和乙烯/乙炔重量比率的关系。显然,由于副产物的生成,产率就很快地下降。实验证明,某些烟类副产品可以循环进行裂解,以得到较高产率的乙炔和乙烯。表4(根据小型燃烧炉试验)指出,丁二烯转化所得到的产品和加料混合物 C_3H_8 和 C_4H_{10} 转化所得的乙炔、乙烯比例是相同的。

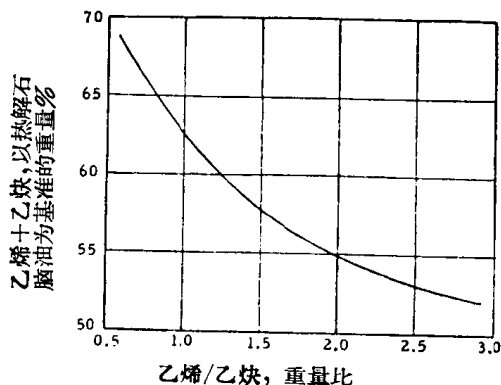


图6 乙烯+乙炔产率与乙烯/乙炔比率的函数关系

表4 C_3H_8 和 C_4H_{10} 混合气中有丁二烯存在时的小型燃烧炉试验

乙烯/乙炔, 克分子比	1.06	1.03	1.07	1.05
加料速率:				
C_3H_8 、 C_4H_{10} 混合气, 克/小时	1,905	1,742	1,714	1,905
丁二烯, 克/小时	0	166	189	0
燃料气, 标准米 ³ /小时	1.075	1.075	1.075	1.075
氧气, 标准米 ³ /小时	1.015	1.015	1.015	1.015
C_3-C_4 加料中总碳数, 碳原子数/小时	132.24	133.20	132.94	132.24
丁二烯加料中的碳数, 碳原子数/小时	0	12.26	13.99	0
出口丁二烯中的碳数, 碳原子数/小时	0.864	1.896	2.032	0.724
丁二烯转化率, %	0	91.6	91.7	0
以 C_3-C_4 加料中总碳原子数为基准的碳的产率				
C_2H_2 , %	18.6	19.0	18.8	18.8
C_2H_4 , %	19.6	20.0	20.1	19.7

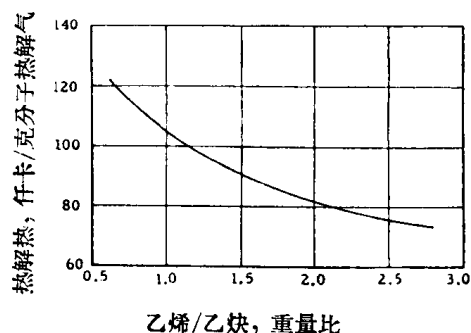


图7 热解热负荷与乙烯/乙炔比率的关系

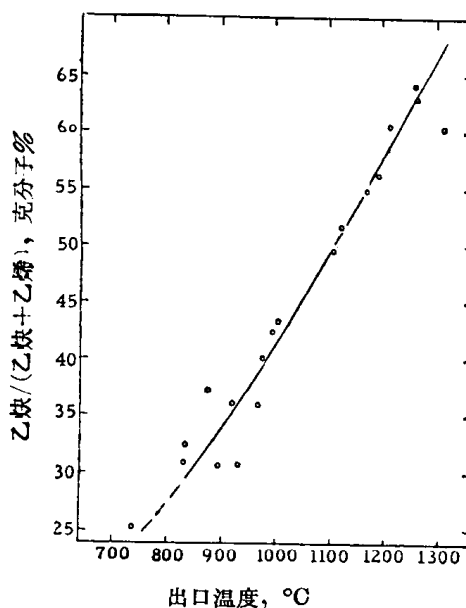


图8 出口温度与乙炔+乙烯生成物的关系

热 負 荷

按照图 3、4、5 的产品分配, 用 API 設計的生成热数据計算出热解热負荷和乙炔/乙炔比率的关系, 由图 7 表示, 当乙炔/乙炔的比率增加时, 裂解所吸的热量降低。同时所需的出口温度显著地降低。图 8 指出乙炔/(乙炔+乙炔)的百分数与由热量衡算計算得到的出口温度之間是一直线关系, 在这一范围内, 其它因素对这些关系沒有影响。因为石脑油的預热温度固定, 显然图 7、8 的关系确定了燃燒所供給的热量。当乙炔/乙炔比率增加时, 燃料需要量就显著减少。

表 5 科威特輕石脑油加料的物料衡算数据

乙炔/乙炔, 克分子比	0.77	0.82	0.93*	0.88
加料速率:				
石脑油, 公斤/小时	350	350	350	350
燃料气, 标准米 ³ /小时	234	250	210	376
氧气, 标准米 ³ /小时	233	232	293	203
水蒸汽: 对燃料区, 标准米 ³ /小时	47	52	50	46
水蒸汽: 在石脑油中, 标准米 ³ /小时	190	200	200	191
燃料气的来源	循环气	焦炉气	焦炉气	氢气
碳指数, 碳原子数/克分子	0.840	0.375	0.390	0.00
石脑油預热温度, °C	510	420	600	500
計算出口温度, °C	1,195	1,190	1,120	1,139
产品气体流速, 标准米 ³ /小时	910	834	770	793
产品气体分析:				
H ₂	32.9	38.4	40.3	50.0
N ₂	3.2	2.9	3.0	2.3
CO	34.0	30.2	23.2	17.6
CO ₂	7.4	6.7	5.2	2.8
CH ₄	6.8	6.2	8.7	9.4
C ₂ H ₂	7.9	7.3	8.7	8.5
C ₂ H ₄	6.1	6.0	8.0	7.5
高級烯烴	0.6	1.0	1.3	0.6
高級炔烴	0.8	0.8	0.9	0.9
高級烷烴	0.3	0.4	0.4	0.2
C ₆ H ₆	0.1	0.1	0.3	0.3

以热解石脑油为基准的产率(重量%)

C ₂ H ₂	35.3	30.8	29.8	31.3
C ₂ H ₄	29.4	27.3	30.0	29.5
碳+焦油	0.3	1.8	1.7	0.6

* 一系列运轉的平均值。

其它变数的影响

为了对不同的燃燒过程有所了解, 燃燒炉試驗中运用了不同組成的燃料气。表 5 即为采用按碳原子数递减来排列的三种不同組成的燃料气所获得的结果。除得到采用科威特輕石脑油为原料的数据外, 还获得 C₇ 馏份(为了檢驗可参看表 1)为原料的数据, 与典型的结果列于表 6 中。

表 6 C₇ 馏份加料时的物料平衡数据

乙炔/乙炔, 克分子比	0.86	0.56
加料速率:		
石脑油, 升/小时	350	280
燃料气, 标准米 ³ /小时	245	251
氧气, 标准米 ³ /小时	237	230
水蒸汽: 对燃燒区, 标准米 ³ /小时	75	52
在石脑油中, 标准米 ³ /小时	—	200
燃料气的来源	焦 炉 气	
碳指数, 碳原子数/克分子	0.400	0.368
石脑油預热温度, °C	420	560
計算出口温度, °C	1,065	1,256
产品气体流速, 标准米 ³ /小时	822	771
产品气体分析:		
H ₂	39.2	42.8
N ₂	3.2	3.3
CO	26.7	26.9
CO ₂	5.7	6.8
CH ₄	6.5	5.6
C ₂ H ₂	8.0	8.2
C ₂ H ₄	6.9	4.6
高級烯烴	2.0	0.6
高級炔烴	1.1	0.8
高級烷烴	0.6	0.3
C ₆ H ₆	0.1	0.1
以热解石脑油为基准的产率(重量%)		
C ₂ H ₂	29.6	39.6
C ₂ H ₄	27.3	23.8
碳+焦油	0.4	1.4

提 純

由燃燒炉的出口气体中提純乙炔的方法按下列步骤来说明:

- (1) 碳的去除;
- (2) 二氧化碳的去除;