

基本有机合成译丛

第七輯

基本有机合成译丛編譯委员会編

上海科学技术出版社

基本有机合成译丛

第七辑

基本有机合成译丛编译委员会编

*

上海市科学技术编译馆出版

(上海南昌路59号)

上海大众文化印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/16 印张 4 12'16 字数 150,000

1965年12月第1版 1965年12月第1次印刷

印数 1—2,200

编号 15·336 定价(科七) 0.70 元

目 录

烯烴制取

含烴量高的气体分餾过程——特別关于乙烯和丙烯的回收	(1)
丁二烯的分离	(10)
低級烷烴裂解反应器的最佳設計	(17)

烯烴利用

直接氧化生产醋酐	(22)
脂肪烴制造醋酸	(25)
飽和羧酸与乙烯在高压下的催化酯化	(27)
用混合气生产氯乙炔	(30)
用离子化物质噴射法生产氰化氢	(33)
SNAM 制异戊二烯的新方法	(35)
卤化过程所用設備材料	(38)
某一卤化工厂的設計特点	(42)
Shell 制氯法	(45)

芳烴利用

苯二甲酸酐生产中钒的催化作用	(51)
焦炉芳烴的加工	(53)
現代工业的苯酚合成(一)	(58)
現代工业的苯酚合成(二)	(67)

測試分析

气液色譜法在煤焦油工业中的应用	(71)
-----------------------	------

—— 烯烴制取 ——

2/2017/25

含烴量高的气体分餾过程

特別关于乙炔和丙炔的回收

H. Baldus, G. Linde

原料气常含有氫、一氧化碳、甲烷、乙炔、乙烷、丙炔、丙烷及 C_4 烴。但亦含有許多其他組份。在通常情况下，低温过程对表 1 所列一些組份必須加以考虑。

表 1

原料气主要組份	痕量組份
H_2	C_2H_2
N_2	高級炔烴
CO	CO_2
O_2	有机硫
CH_4	硫醇
C_2H_4	H_2S
C_2H_6	NO
C_3H_6	NH_3
C_3H_8	H_2O
C_4 烴	HCN
C_5 烴	—
C_6 烴	—
C_7 烴	—
C_8 烴	—

当然，上述主要組份的濃度可能很低(成为痕量組份)，而痕量組份的濃度却可能很高。 C_4 烴和 C_5 烴可能含有几种烴类(如烷烴、烯烴和双烯烴)，它們的物理性质和化学性质，在分离过程中必須加以考虑。

近年来，一些典型的“工厂类型”的发展，主要是根据处理特定原料气的需要；因此，宜首先将生产原料气的主要方法作簡要叙述。至于有关生产原料气的詳細情况，可参閱有关文献[1, 5~8]。

一、含乙炔原料气的生产方法

生产烯烴的原料，其中有液态烴、汽油、重油、油类、炼厂气和天然气。美国以炼厂气和天然气为主要原料，而欧洲則以液态烴为主。

1. 富 C_2 并含 C_3 的原料气的生产方法

乙炔的热裂解(不用催化剂) 乙炔裂解有許多方法，其主要区别在于所用加热系统的性质：

(1) 外加热的間接供热法：这些方法包括管式炉裂解法 (Stone & Webster, Lummus, Kellogg, Dow Chemical)。

(2) 移动热載体的間接供热法：包括将需要裂解的原料与移动的瓷球、砂子或焦炭細粒等热載体接触的一些过程(有 Phillips 的瓷球加热炉法、Lurgi-Ruhrgas 的砂子裂解法、TPC 法、Hoechst 焦化系统)。这些方法主要用于裂解液体烴类。

(3) 静态热載体的間接供热法：包括蓄热式加热器，具有交替的加热和裂解阶段(Koppers-Hasche 法)。这种裂解过程的温度一般在 $700 \sim 900^\circ C$ ($1300 \sim 1650^\circ F$) 范围内。

炼厂气 炼厂气往往有这样一些特征：除了 C_2 含量相当高以外， C_3 烴和較高沸点烴类的含量却相当低。如果炼厂气中乙炔的含量很高，則炼厂气的分餾，常与乙炔裂解結合进行，这样就能在同一过程中提取乙炔。

从焦炉气来的 C_2 餾份 焦炉气低温分餾回收用于合成氨的 H_2-N_2 混合物时，可以得到濃縮的 C_2 餾份；如数量很多，将其进一步加工成乙炔，是一种合理化建議。

表 2 是上述各种原料气来源的分析例子。

上述各种原料气的共同特点是乙炔和乙炔的含量很高，而沸点高于丙炔的組份存在的量不多。因此，当原料气体被压缩至操作压力时(最高約为 30 大气压)，不致在压缩机的中間冷却器中生成大量凝液。

2. 富 C_2 又含大量 C_3 烴的原料气的生产方法

以丙烷、丁烷、輕汽油、重汽油或其他油类等原料裂解时，能得到含大量 $C_3 \sim C_8$ 高沸点(从低温工艺观点来看)組份的原料气。前述的全部裂解过程均可在此应用。但亦可用以下方法：

表 2

組 份	乙烷裂解气 (%)	炼厂气 (%)	焦炉气分馏工厂来的 C ₂ 馏份 (%)
H ₂	33	12.5	3
N ₂ , CO	—		3
CH ₄	5	44.8	25
C ₂ H ₄	32	9.5	42
C ₂ H ₂	0.7	痕量	1
C ₂ H ₆	27	22.8	21
C ₃ H ₆	1	1.8	4.5
C ₃ H ₈	0.3	6.2	
C ₄ 烴	1	2.4	0.5

(1) 間接与直接供热相結合的过程：将水蒸汽与裂解的烴类混合，借以进行直接加热 (Shell, Kellogg)。

(2) 用水蒸汽直接供热：水蒸汽周期地在蓄热炉中加热，然后在反应室中与裂解的油料混合 (Koppers 的水蒸汽热解^[12,13])。由于裂解气組成很大程度上决定于所用的物料及过程，表 3 中的分析只能认为是广泛可能性中的几个例子。

表 3

組 份	油料裂解 气 (%)	輕汽油裂解 气 (%)	石腦油 (%)	乙烷-丙烷-丁烷 裂解 (%)
H ₂	21	10	8.6	20.3
N ₂ , CO	6	0.1	0.2	痕量
CH ₄	20	28	25.6	24.4
C ₂ H ₄	27	21	25.6	24.6
C ₂ H ₂	2	0.1	0.25	0.2
C ₂ H ₆	2	7	6.7	11.2
C ₃ H ₆	8	14	15.1	9.2
C ₃ H ₈	1	1	1.0	4.4
C ₄	5	7.5	9.3	3.0
C ₅	1	4.2	2.9	2.3
C ₆	4	4.2	4.6	
C ₇	1	3		
CO ₂	2	0.1	0.1	0.2
H ₂ S	0.5	0.1		0.03

(3) 直接供热的油料的裂解过程：即 BASF 发展的所謂流化技术。

3. 富 C₂ 而 C₃ 和較高烴含量低的原料气的生产方法

第三类原料气是在高温 (1300~1700°C = 2370~3100°F) 裂解烴类混合时得到的。由热源气体 (例如, H₂ 和 CH₄ 的混合物) 与氧气燃烧提供所需热量。热气体与裂解的烴类混合 (高温热解、Hoechst

HTP^[5]、Tennessee Eastman T. E.^[5]、SBA 法^[8]、Montecatini)。反应进程中，通常在产生乙烯的同时还生成大量乙炔。在預净化阶段和随后的洗滌过程中可以将乙炔提取，并同时除去伴生物质；其余气体則进入低温工厂生产乙烯。这种气体的特点是惰性气 (H₂, N₂, CO) 含量高，而乙烷、C₃ 烴和較高烴类的含量則很低。表 4 是分析的一例。

表 4

組 份	含 量 (%)
H ₂	38
N ₂ , CO	18
CH ₄	18
C ₂ H ₄	25
C ₂ H ₂	痕量
C ₂ H ₆	1
高級炔烴	—
C ₃	痕量
C ₄	—
CO ₂	—

二、分 餾 过 程

在本刊的前一期中^[4]曾刊载一文①，其中詳細討論了乙烯含量高的原料气低温分餾过程的物理原理，并用流程和图表数据說明一个林德工厂的设计与运轉。这种工厂的主要步骤是：

(1) 原料气压缩至适宜的过程压力。

(2) 气体混合物的逐步分段冷却，以及气体混合物的最后部分冷凝。

(3) 将气体中冷凝析出的重要組份用精餾方法提取純产品。

以下将詳細叙述适用于各种类型原料气的工厂类型，并将特別提到近年来在这方面的發展情况。原料气根据重质烴的中等含量、高含量和低含量进行分类，是叙述分餾类型的极粗分类法。这是由于烴类的沸点 (或液化温度) 随碳含量增加而上升，亦就是当烴类混合物被冷却时，在給定的过程压力下，則原料气达到露点 (冷凝刚开始) 較早。重质烴的比例愈高，亦即一部分分餾过程可轉入温度較高的范围内进行。为此，“重”气体的分餾过程不同于“輕”气体，特别是关于低温工厂之前所必需的旨在分离高沸点組份或将其生产为純副产品的设备 (以及有关的費用支出)，有非常显著的不同。

① 請參閱《基本有机合成譯丛》第四輯 26~36 頁——譯者注。

1. 富 C_2 及中等 C_3 含量的原料气的分馏过程

从石油产品大大超过焦炭产品的情况来看, 自然很少用焦炉气分馏工厂得到的乙烯馏份分离乙烯。然而, 另一方面, 这种气体常与组成相似的裂解气一并加工。例如, 当焦炉气可能由于某些其他理由需要将其加工时, 上述气体将在加工过程中以废产物的形式生产出来。

炼厂气中的乙烷含量很高, 常能利用分馏过程将其分离为纯产品或至少是高浓度产品。因而可以作为乙烷裂解过程的主要原料。如果采用炼厂气分馏和乙烷裂解相结合的双重过程, 即将乙烷馏份进行裂解, 再将所得乙烷裂解气在分馏过程之前, 加入原料气中, 在工业上已成为提高收率的实用措施。实际上, 这样就可使原投料气体中的乙烯含量提高 2.8 倍。将分馏过程中同时分离的丙烷在合适的裂解工厂中进行裂解, 并将其在分馏阶段中同时进行加工, 亦已经是经常采取的措施。

这类结合流程之一, 即炼厂气分馏加乙烷裂解和丙烷裂解, 能在分离工厂的精馏过程中将表 5 所列组成的混合气, 以 96% 的高收率获得高浓度的乙烷和丙烷。

气体混合物的实际量, 以标准立方米或标准立方呎表示之, 约为炼厂气的 1.7 倍。

由于 C_3 和较高烃类的含量相当低, 这种气体混合物的露点, 在林德公司所选择的过程压力下, 一般

表 5

组 份	含 量 (%)
H_2, N_2, CO	19.0
CH_4	31.2
C_2H_4	18.0
C_2H_2	0.2
C_2H_6	22.8
C_3H_6	2.2
C_3H_8	4.6
C_4	1.8
C_5	0.2

在 $0^\circ C$ ($32^\circ F$) 左右, 因此在压缩机的中间冷却器中不生成烃类冷凝液; 因而, 其加工条件与裂解气或裂解气与乙烷裂解气混合物的相似。

图 1 所示是适合于这种气体的分馏过程。压缩机 1 将原料气压缩至需要的过程压力 (通常在 24~30 大气压之间)。在最终压缩压力或中间压力时, 在洗涤塔 2 中用碱液洗涤, 除去二氧化碳和含硫化合物。

在预冷器 3① 中气体与分馏产品成逆流使残留的水含量降低至露点左右。在此过程中, 绝大部分水份冷凝或结冰析出, 而烃类则不致有显著损失。

原料气在进入第一冷凝段以前, 在干燥器 4a 中通过硅胶吸附残留水份。第一冷凝段是一只用氨或丙烯冷却的回流冷却器 5。从这只冷却器出口的气

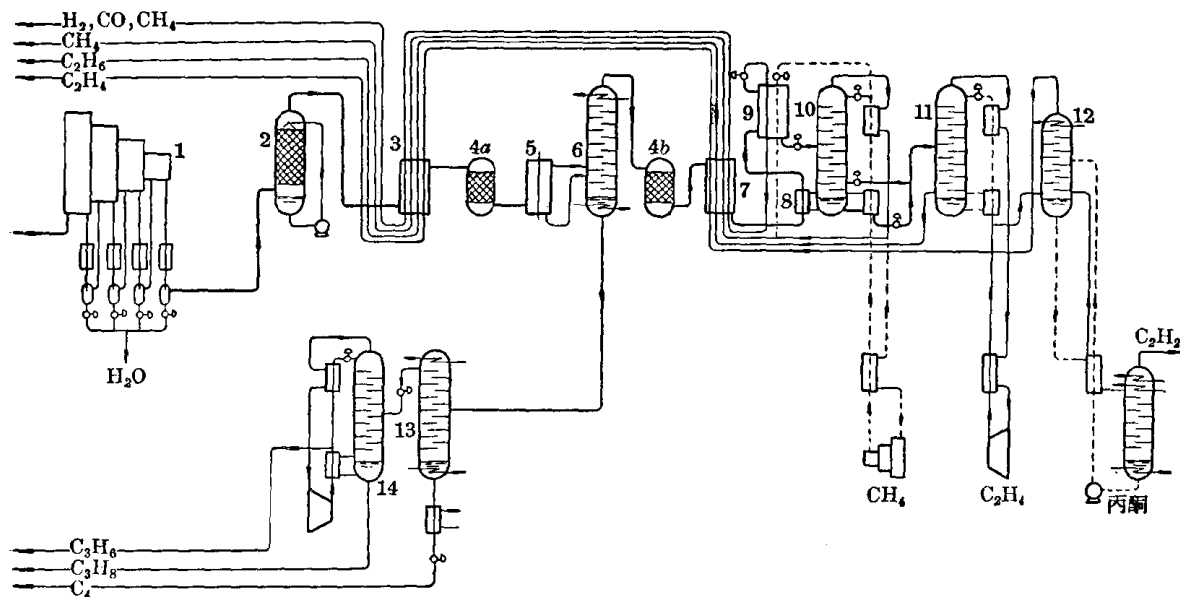


图 1 中等 C_3 含量气体的分馏过程

1—原料气压缩机; 2—碱液洗涤塔; 3—预冷装置; 4a、b—干燥器; 5— NH_3 或 C_3H_6 冷却器; 6— C_2-C_3 分离; 7、8、9—原料气低温冷却器; 10—甲烷塔; 11—乙烯塔; 12—丙酮洗涤塔; 13— C_3-C_4 塔; 14— $C_3H_6-C_3H_8$ 塔

① 原文为干燥器 4a, 疑有誤——校者注。

体和冷凝液送入 C_2-C_3 塔 6, 从 C_2-C_3 塔塔底分离出不含 C_2 的 C_3^+ 馏份, 而基本上不含 C_3 和较高烃类的原料气及所有的 C_2 烃在塔顶馏出。塔顶温度通常在 -40°C (-40°F) 左右, 冷却介质为氨和丙烯 (在合适压力下蒸发)。用水蒸汽借助于一种介质进行间接加热, 该介质在塔底温度下冷凝, 其熔点则低于塔顶温度。这样在加热系统发生事故时, 可防止水蒸汽或加热介质被塔的冷回流液所冻结。

至此, 原料气中已几乎不含 C_3 , 进入最后干燥器 4b, 以除去最后的痕量水份; 然后再进入工厂的真正低温部分。原料气与冷的分馏产品 (来自冷却器 7)、蒸发的 C_2 混合物 (来自冷却器 8), 进行热交换, 并最后在甲烷冷却的回流冷却器 9 中, 逐步分段冷却至 C_2 烃全部冷凝析出的温度。不含 C_2 的残余气体与原料逆流换热后被再加热, 可在略低于原料气的压力下排出系统。冷凝液中主要是 C_1-C_2 混合物, 惰性气的含量很低, 可在操作压力约为 2 大气压的甲烷塔 10 中分馏, 分成 C_2 混合物 (底部产品) 及高纯度不含 C_2 的甲烷馏份 (塔顶产品)。回流液由甲烷循环提供, 甲烷循环的同时亦对原料气的回流冷却器 9 提供冷量。此塔在这样低的压力下操作, 因而可用原料气加热。或反过来, 原料气的冷却及一并发生的 C_2 冷凝所需的大部分冷量, 由甲烷塔塔底获得的液体纯 C_2 混合物供应。这种冷凝与再蒸发的合理结合, 使过程能在热力学上很经济的范围内进行操作。

甲烷塔所得 $C_2H_4-C_2H_2-C_2H_6$ 混合物在乙烯塔 11 中进行分馏, 得 97~99% 的纯乙烷和不含乙烷的 $C_2H_4-C_2H_2$ 混合物, 后者在塔顶馏出。塔内必要的物料通过体积①由开放的乙烯循环供给。

现在只需要除去乙炔, 就能生产出聚合级乙烯。这可以在低温条件下在洗涤塔 12 中用丙酮洗涤去除; 操作压力可以基本上是常压, 或者是循环压缩后的通常压力, 因为纯乙烯几乎总是要求在高于大气压时引出的。生产的乙烯与循环乙烯一起被加热和压缩后, 冷却至露点左右, 然后送入丙酮洗涤塔。当丙酮被加热至 0°C (32°F) 左右时, 与乙炔同时溶解于溶液中的乙烯大部分重新被脱气释出, 送回塔中。原料气中所含乙烯的损失 (即与乙炔一并留存于溶液中的乙烯) 不超过 1%。这部分乙烯在随后再生时 (在不高于常压下加热至沸点), 与乙炔一并逸出。再生排出的气体冷却至极低温度 [至少 -40°C (-40°F)], 此时丙酮蒸汽压低于 10^{-2} 绝对大气压, 使损失于排出气体中的丙酮数量保持在最低水平。

所得纯丙酮用泵送回洗涤系统。在丙酮洗涤中放出的溶解热表示冷量的损失, 这种损失必须通过相应地在塔顶进行再冷却加以补偿。工厂的低温部分一般有过剩的冷量 (常为液体 C_2 混合物) 可以利用, 因此可借蒸发 C_2 或循环乙烯使塔冷却。在此过程中, 一部分热值相当于冷量损失的纯乙烯在塔顶冷凝, 同时可在丙酮进料点以上的相应塔板处作为回流液。这种回流液用以降低丙酮蒸汽残留量至可检出的水平以下。乙炔残留量亦常在能检出的水平以下 (或至少在 10 ppm 以下)。

在低温工厂中能获得下列产品:

- (1) $H_2-CO-CH_4$ 混合物;
- (2) 甲烷馏份;
- (3) 纯乙烷 (作裂解过程的原料);
- (4) 高浓度乙烯;
- (5) 富乙炔的馏份。

在 C_2-C_3 塔 6 塔底出现的第一种产品是 C_3^+ 馏份, 在塔 13 中分离成 C_3 和 C_4^+ 馏份。这个塔通常在能用水冷却的压力下操作 (如需要时, 亦可用空气冷却)。以低压蒸汽为加热介质。如用 0°C (32°F) 左右蒸发的冷却介质进行冷却, 则此塔也可在这样压力下操作, 即在此压力下塔釜温度处于使蒸发釜中没有聚合危险的范围内。在用水冷却的塔中, 两只可以切换操作的蒸发釜是标准设备; 在可能发生聚合的温度范围内操作的少数精馏塔板, 亦同时安装在蒸发釜室内, 当塔板上有沉积物积聚时, 有可能在切换使用备用蒸发釜后, 清除被聚合物沾污的蒸发室, 而不致中断生产。

在 C_3-C_4 塔 13 塔顶获得的 $C_3H_6-C_3H_8$ 混合物, 可在 $C_3H_6-C_3H_8$ 塔 14 中分离为纯丙烯和丙烷 (后者可作裂解原料)。丙烯-丙烷的平衡关系对此分离过程非常不利, 因此塔中必须有极大物料通过体积。然而, 如果采用 10~15 绝对大气压的过程压力和接近常温^[14]蒸发的丙烯或丙烷循环, 需要的费用支出亦不致过大。

2. 富乙烯并含大量重烃的原料气的分馏过程

汽油、重油或液体烃类在 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ ($1300\sim 1830^\circ\text{F}$) 温度热裂解时能生成这种原料气。气体的组成决定于处理的物料、所用裂解方法和裂解温度。根据需要的裂解气和裂解方法的不同, 生产的裂解气在组成上可以有很大不同, 在表 3 中可见一斑。组成上的不同不仅限于主要组份的浓度, 而且许多如二氧化碳、硫化氢及其他含硫的伴生物质 (一般是

① 意义与回流相似——校者注。

不需要的)的濃度亦有很大差异。如果这些物质在原料气中的濃度超过 0.2~0.3%, 必須在氫氧化鈉洗滌前用适当的化学方法除去这些物质的大部分。决定一种裂解气在压缩或重烃馏份的加工过程中是否会生成大量聚合物, 不能仅仅根据如丁二烯和高級双烯烃等易聚合物质的含量。某些痕量組份, 如有些硫化物以及氮的氧化物和过氧化物往往能加速聚合过程。

一种选定的裂解方法, 必須具有足够的适应性, 使其一方面能利用各种初始原料进行加工。以便在任何情况下都能适应原料供应的有利条件; 另一方面, 在裂解一种给定原料时, 能使工厂的主要生产力有可能在必要时从一种主要产品轉变为另一种主要产品, 借以适应生产需要的改变。中等程度的裂解(反应温度低), 高級烯烃和裂解汽油的收率高; 而深度裂解則生成較多的乙烯以及氢和甲烷。表 6 是用同一原料得到不同的裂解結果的一个例子。

除了上述問題以外, 这一类裂解气的分餾过程中还有许多問題必須加以考虑。

其中常遇到的問題之一, 是由于烃类含量高, 因而早在原料气压缩机の中間冷却器中便生成大量冷凝液。这在过程中必須予以考虑。

在选择預分餾过程和需要的压缩机类型时, 生成聚合物的可能性必須加以考虑, 并进行合适的設計改进以减少聚合的危險。

表 6

組 份	中等程度裂解收率 (%)	深度裂解收率 (%)
H ₂	7	12
CH ₄	24	31
C ₂ H ₄	22	26
C ₂ H ₆	9	6
C ₂ H ₂	0.2	0.3
C ₃ H ₆	15	12
C ₃ H ₈	0.8	0.7
C ₄	8	5
C ₅	5	2
C ₆ ⁺	9	5

过程对原料气的組成和数量必須有很大适应性。“重”气体分餾过程^①的流程如图 2 所示。

图 3 是为低过程压力而設計的大規模乙烯工厂的理論流程图。用渦輪压缩机 1 将原料气压缩至需要压力。重烃的預冷、分离及进一步加工可按图 2 所示的流程进行。C₂-C₃ 塔 6 的回流是借中等压力的液体乙烯在蒸发压力約为 7 大气压时蒸发致冷; 不含 C₃ 的原料气用以加热操作压力約为 5 大气压的甲烷塔 7, 再为最終产品进一步冷却后, 亦用以加热約在 1.4 绝对大气压的“上部”乙烯塔 9b; 使乙烷蒸发而致冷, 原料气所含絕大部分 C₂ 可冷凝析出。仍然留于气相的 C₂ 烃, 如图 2 所示, 可用甲烷循环使之液化。甲烷循环的同时亦供应甲烷塔 7 需

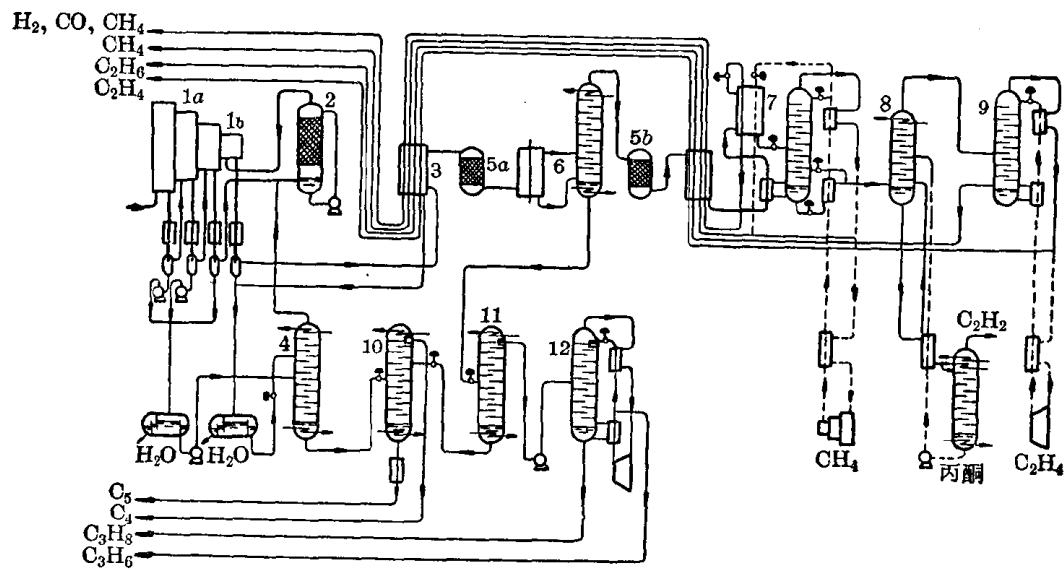


图 2 “重”气体的分餾过程

1a、b—原料气压缩机; 2—碱液洗滌塔; 3—預冷装置; 4—預分餾塔; 5a、b—干燥器;
6—C₂-C₃ 分离; 7—原料气低温冷却与 C₁-C₂ 分离; 8—丙酮洗滌塔; 9—乙烯塔;
10—C₄-C₅ 塔; 11—C₃-C₄ 塔; 12—C₃H₆-C₃H₈ 塔

① 分餾过程的主要步驟, 請參閱《基本有机合成譯丛》第六輯 1~3 頁——編者注。

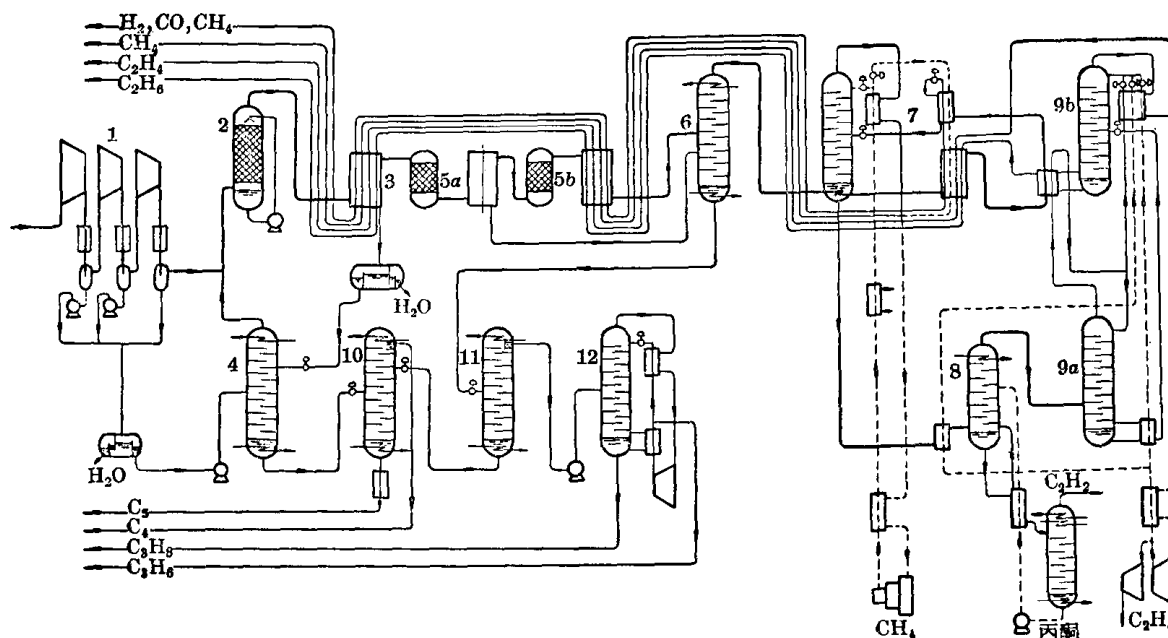


图3 “重”气体分离的低压过程

1—原料气压缩机；2—碱液洗涤塔；3—预冷装置；4—预分馏塔；5a、b—干燥器；6—C₂-C₃分离；7—原料气低温冷却与C₁-C₂分离；8—丙酮洗涤塔；9a—压力-乙烯塔；9b—“上部”乙烯塔；10—C₄-C₅塔；11—C₃-C₄塔；12—C₃H₆-C₃H₈塔

要的回流。离开甲烷塔塔底不含甲烷的C₂混合物大部分是液体，通过换热蒸发，使循环乙烯冷凝；C₂混合物然后在4.3大气压操作的丙酮洗涤塔8中除去乙炔。最后再在操作压力约为4大气压的压力-乙烯塔9a中初步分馏成纯乙烯和不纯的乙烷。塔顶馏出的纯乙烯蒸汽借“上部”乙烯塔9b塔底得到的纯乙烷的蒸发换热而将其全部液化。需要的回流液回流入塔，而其余部分(约乙烯产量的1/2)送入“上部”乙烯塔9b的顶部作为洗液。塔底的乙烯-乙烷混合物则送入塔9b的中段，将其分馏成纯乙烯和乙烷。这种分开的精馏系统的原理与空气分馏中分离氮和氧的双塔系统相似。这种系统能使流通所需的循环量降低50%左右，因为下部塔中生产的纯乙烯(约相当于总产量的50%)可作上部塔的回流液，而后者只需分离其中虽含全部乙烷但乙烯量却不到一半的混合物。

当然，为了能用下部乙烯塔的塔底产品使乙烯液化，乙烯循环必须加压至比单塔过程更高压力；但另一方面，由于数量减少，所获得的动力节约却超过了压缩比增加的动力消耗，从而使双塔系统的总动力需要比单塔分离为少。这两种情况的第一种，双塔需要相对小的塔径，而第二种情况，单塔的一段塔径要相当大。对C₂H₄-C₂H₆的分离，这两种情况的投资大致相同。当然，双塔系统亦可以在与原料气

加工压力基本上无关的情况下进行操作，即可按图2所示的中等压力过程进行操作。

原料气的压力愈低，需要分离的烃类的冷凝温度也愈低，所以在低压过程中，致冷循环的各个冷却段要比中压过程相应为低，这说明其产生的冷量，以单位资金支出计算时比较昂贵。

但另一方面，低压过程能增加对相似组份的选择性，即在分离过程中所需的流通量较少。在30大气压时，C₂-C₃塔塔顶温度约在-40°C(-40°F)左右；如在15大气压操作压力时，则塔顶温度约为-60°C(-76°F)。前一种情况，可用氨冷却或常压蒸发丙烯提供必须的回流；而后者必须用沸点较低的冷却介质致冷，例如，7大气压下蒸发的乙烯。另一方面，在第二种情况时，低压过程对平衡关系的改善，意味着只需要30大气压分离过程所需回流量的78%。乙烯冷却介质首先从低压乙烯环路中引出，压缩至15大气压，用蒸发氨或丙烯使之液化。蒸发后(同时塔被冷却)送回低压环路，再次在该环路中完成其任务。

即使在低的过程压力下，在甲烷致冷的温度范围内，几乎全部乙烯可从原料气中冷凝析出。

图4是总压力为30和15大气压时，乙烯平衡常数与温度的关系。两条曲线的形状很清楚地指出，为了将乙烯从含惰性气的混合物中冷凝析出，使

气相中的乙烯达到相等的残留量, 在 15 大气压时, 冷凝过程最终温度只比 30 大气压时略低几度。为了使乙烯与尾气(其中仍含大量甲烷)在回流冷却器中能几乎完全分离, 即使在 12~15 大气压过程压力时, 一般冷却到 140°K 或 145°K 即已足够。用 5 大气压左右蒸发甲烷致冷能达到 140°K 或 145°K。这约相当于如图 2 所示的甲烷塔的分馏压力。因此, 从工艺过程和控制两方面考虑, 都有理由将甲烷

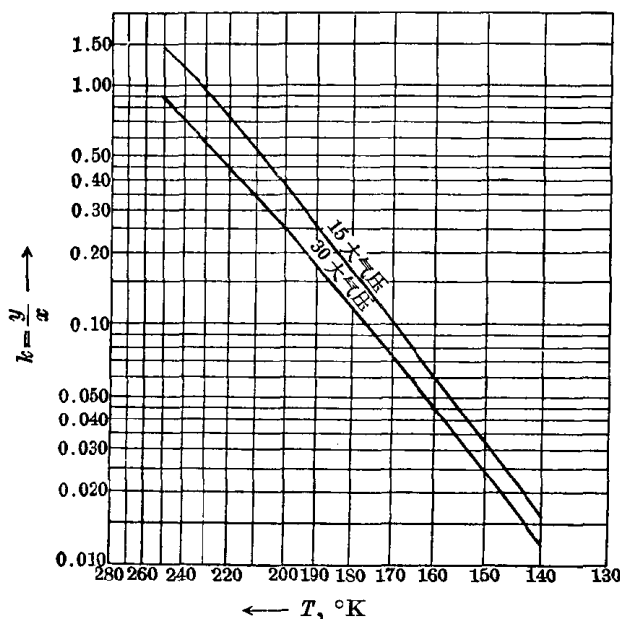


图 4 乙烯的平衡常数($k = \frac{y}{x}$)

y —气相中克分子浓度; x —液相中克分子浓度

塔循环系统接入(甲烷)塔顶形成开式环路, 其吸入压力约为 4 大气压。

将整个原料气或其中一部分(即已分离的纯分馏产品)进行膨胀, 在低压过程中, 当然略有 Joule-Thomson 效应, 即对低温部分的冷量损失略有补偿作用。事实上, 这种效应较高压过程为小。低压过程本身带来的这一缺点, 必须以相应增加甲烷和中压乙烯循环作为补充。因此从使用动力的观点考虑其总效果, 增加循环所需的动力, 大致与原料气压缩过程节约的动力相当。但在大规模工厂中, 较低的过程压力有很大优点。其理由在于: 除甲烷压缩机以外, 所有机械装置都可用涡轮压缩机, 因为在这种条件下, 它可以选择最好的工作范围。在给定的情况下, 这意味着可大大节省费用支出以及机械和传动装置所需的地位。

3. 富 C_2 和惰性气体而基本上不含 C_3 和较高烃类气体的分馏过程

表 4 列出这类气体的典型分析。除了没有较高烃类存在外, 这种气体的特点是含有相当高比例的惰性气体和甲烷。所以在生产纯乙烯的同时, 可生产纯的甲烷、氢或 $H_2 + CO$ 混合物(例如, 用以合成甲醇)。这种气体的分馏过程与已叙述的分馏过程的不同之处在于: 虽然不需要额外设备进行重烃类的分离和加工; 但另一方面, 则须支付较多的费用以生产纯低沸点物料。所以, 在这种情况下, 更与较低温度的过程有关。

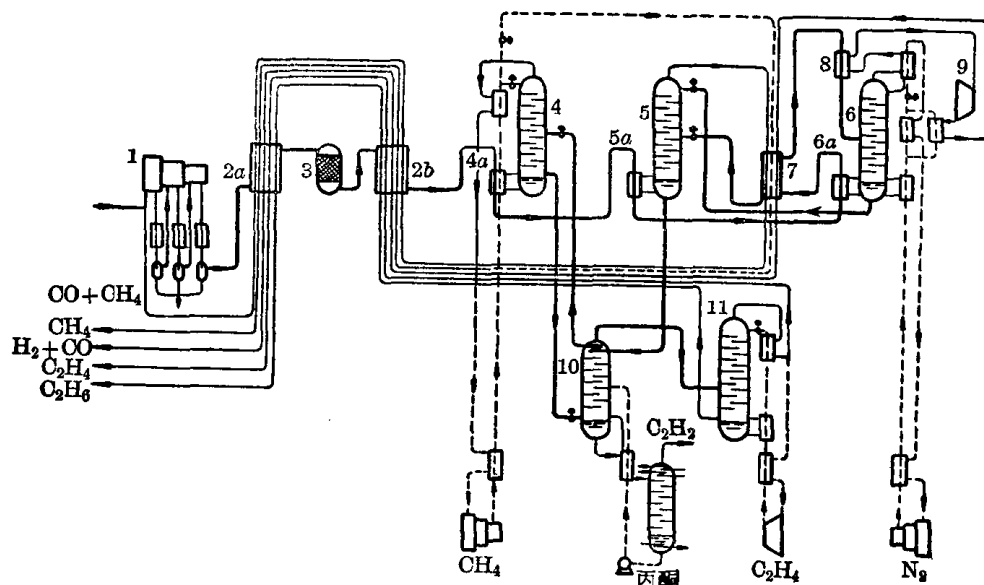


图 5 “轻”气体的分馏过程

1—原料气压缩机; 2a、b—预冷装置; 3—干燥器; 4—甲烷塔; 4a—上述 4 的蒸发器; 5—CO 塔; 5a—上述 5 的蒸发器; 6— $H_2 + CO$ 塔; 6a—上述 6 的蒸发器; 7、8—原料气低温冷却装置; 9—膨胀涡轮机; 10—丙酮洗涤塔; 11—乙烯塔

图5是以高温裂解气生产純乙烯、純甲烷及不含甲烷的 $H_2 + CO$ 混合物的分餾过程^①流程图。

4. 各种类型气体分餾的资金支出比較

从表7中的各种統計数字，可以看出分餾前述

各类气体的资金支出比較。在所有上述情况中，都假定年产3.5大气压的乙烯35000吨。这是中等規模工厂的典型数据。

由于所用各种原料气的加工的可能性及其副产

表 7

	炼厂气 +乙烷裂解气 +丙烷裂解气	汽 裂 解 油 气	重 裂 解 油 气	高 裂 解 温 气
分析				
H_2	19.0%	12.5%	20.4%	30.9%
N_2		0.5%	3.8%	1.0%
CO				19.0%
CH_4	31.2%	31.2%	20.9%	17.0%
C_2H_4	18.0%	28.0%	31.1%	22.5%
C_2H_2	0.2%	0.15%	1.9%	0.2%
C_2H_6	22.8%	5.0%	1.8%	1.0%
C_3H_6	2.2%	11.0%	8.1%	0.3%
高級炔烴		0.15%		
C_3H_8		0.5%		
C_4	1.8%	6.0%	3.9%	—
C_5	0.2%	5.0%	8.1%	—
原料气数量	約 20000 标准米 ³ /小时	約 13000 标准米 ³ /小时	約 11500 标准米 ³ /小时	約 16000 标准米 ³ /小时
产 品	23 大气压尾气約 6650 标准米 ³ /小时 1 絕對大气压的 CH_4 約 3400 标准米 ³ /小时 1 絕對大气压的 C_2H_6 約 4600 标准米 ³ /小时 98~99.5% 的 C_3H_6 液体 (約 12 大气压) 約 400 标准米 ³ /小时 約 12 大气压的 C_3H_8 約 900 标准米 ³ /小时 C_4 餾份液体約 400 标准米 ³ /小时	28 大气压尾气約 2100 标准米 ³ /小时 1 絕對大气压的 CH_4 約 3600 标准米 ³ /小时 1 絕對大气压的 C_2H_6 約 650 标准米 ³ /小时 C_3 餾份液体 (約 95% C_3H_6) 約 1450 标准米 ³ /小时 C_4 餾份液体約 800 标准米 ³ /小时 C_5 餾份液体約 650 标准米 ³ /小时	28 大气压尾气約 3500 标准米 ³ /小时 1 絕對大气压的 CH_4 約 1650 标准米 ³ /小时 1 絕對大气压的 C_2H_6 約 300 标准米 ³ /小时 C_3-C_4 餾份液体約 1200 标准米 ³ /小时 C_4 餾份液体約 900 标准米 ³ /小时	23 大气压 $H_2 + CO$ 混合物約 9400 标准米 ³ /小时 1 絕對大气压的 CH_4 約 2700 标准米 ³ /小时 1 絕對大气压的 C_2H_6 約 150 标准米 ³ /小时
傳动軸动力需要(瓩)	約 6000	約 4700	約 4900	約 6200
冷却水需要 (米 ³ /小时)	約 800	約 1000	約 900	約 600
水蒸汽需要 (吨/小时)	約 3	約 5.5	約 2.6	約 0.5
丙酮消耗量 (公斤/小时)	約 2	約 2	約 10	約 2

① 分餾过程的主要步驟，請參閱《基本有机合成譯丛》第六輯 3~4 頁——編者注。

品的提取有很大变化,从純粹的統計数字上所得的情况,甚为混乱。举例來說,前述第一类原料气的分餾,由于乙炔含量很低(对应大量的原料气)以及分离純丙炔有特殊困难,因而資金支出增加。汽油和重油裂解气的分餾所需原料气的数量相对地較少(乙炔含量較高),但进一步加工重炔时必然要增加費用支出。由高温裂解气生产乙炔不至于增加分离重炔的額外设备;而 $H_2 + CO$ 混合物和純甲烷的分离在低温工厂中必須有附加設備。

三、机械装置

乙炔工厂中的主要机械可以归結为原料气压縮机和循环压縮机。

1. 原料气压縮机

原料气被压縮至适合于分餾过程的压力时,不但为水所飽和,而且在零压条件下,亦完全被炔类所飽和。另一困难是某些裂解气在压縮机中肯定有生成聚合物的傾向。在这些情况中,必須尽一切努力使压縮机的最后温度(約 $80 \sim 90^\circ C = 176 \sim 194^\circ F$)和吸入温度尽可能低,以及加入阻聚剂或連續冲洗。对其中可能常有大量高沸点液态炔和水出現的后冷却器和分离器,亦必須給以特別注意,因这里将有生成水合物的傾向。此外,分段冷却器的热端常因聚合物积聚而发生危險。原料气的压縮可用油潤滑的多段压縮。

活塞型压縮机 用途:压縮小量和中等数量的原料气,特別适用于压縮到高的过程压力(最高約 35 大气压)。

設計:分立式或臥式两种。后者是目前常用的一种,所謂“往复式”^①布置。

布置:占地相当大(特別是臥式压縮机);由于水平往复的质量傳动关系,必須用較高质量的地基。

傳动:低活塞速度涉及低轉速的傳动装置。一般用有减速装置的电动机或相当昂貴和相当大的低轉速机組。亦可用蒸汽引擎或燃气引擎。

渦輪压縮机 用途:压縮大量原料气,特別适用于中等过程压力(約 $10 \sim 20$ 大气压)。

設計:軸向压縮机,安装在一个或一个以上的壳体内,为这种工厂的普通情况。

安装:占地相当小,只需要一般輕型地基。

傳动:用有降速傳动齿輪的高速电动机。亦可直接用蒸汽引擎或燃气渦輪傳动。

在某些情况下,需要将中等数量的原料气压縮

至中等压力,亦可用旋轉螺旋型压縮机。

2. 过程循环压縮机

如前所述,循环过程常用于工业上的分餾操作。在压縮任何循环介质时,应注意避免介质为潤滑油所污染。

如干式机組不能滿足上述要求,必須采取适当措施以阻止油的进入。需要压縮的介质常是丙炔、氨、乙炔、甲烷,在某些情况下还有氮。常采用下列各种压縮机:

活塞型压縮机 用途:压縮小量或中等循环量,最适宜于压縮到中压和高压。用于丙炔、氨、中压乙炔循环、甲烷循环和氮循环。

設計:必須保持循环介质絕對沒有油污,因此这种压縮机的設計常避免在压縮机的工作区域内用潤滑油。常用的压縮机为立式,用迷宫式密封环或者用由石墨或塑料制成的活塞环。

关于安装和占地需要与上述原料气压縮用的活塞型压縮机相同。

渦輪压縮机 用途:压縮大量循环介质至低压。例如,低压乙炔循环,丙炔和氨循环。

設計:渦輪压縮机可几乎不为潤滑油所污染,所以特別适用于作为循环介质的压縮机。

旋轉螺旋式压縮机 如果需要压縮的循环介质的数量太小,以致不能用渦輪压縮机压縮时,則用螺旋叶輪压縮机最为合适。压縮时可基本上沒有潤滑油污染。

原載《Linde Reports on Science and Technology》1964 年第 5 期 13~30 頁

(孙文温节譯 余益年校)

参考文献

- [1] O. H. Davenport: Petr. Ref. **39**, No. 3, 125 (1960).
- [2] J. A. Knaus, J. L. Patto: Chem. Eng. Progr. **57**, No. 8, (1961).
- [3] L. Lorenz: Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, **10**, 18, 40 (1958).
- [4] H. Linde: Linde Reports on Science and Technology, No. 3, 3 (1962).
- [5] L. Lorenz, H. Krekeler, H. Jokusch and M. Schönberg: Ullmanns Encyklopädie der techn, **10**, 126 (1958).

(以下参考文献从略)

^① 直譯,疑即所謂“平衡式”——校者注。

丁二烯的分离

山川 積

1863 年 E. Caventon 从杂醇油热分解生成物中发现丁二烯。其后, 1866 年 M. Berthelot 用乙炔和乙烯的加成反应合成丁二烯, 从此开拓了以往的各种制造方法。

丁二烯最大用途是作为各种合成橡胶的原料, 丁二烯工业的历史, 可以说就是合成橡胶工业发展的历史。以美国为例, 1962 年所生产的丁二烯, 90% 用作合成橡胶原料, 而余下 10% 则是用作制造聚丁二烯、生产耐纶 66 用的己二腈和 ABS 树脂①等的原料。

直到第二次世界大战结束时, 丁二烯的工业生产还是以酒精法或乙炔法为主, 但随着石油化学工业的发展, 转向采用石油作为原料。现在除了苏联以外, 许多国家几乎全都采用以石油为原料生产丁二烯。

用石油生产丁二烯的各种方法中, 目前多数采用石油精炼过程中(主要的是催化裂化)所取得 C_4 馏份中的丁烷、丁烯脱氢的方法, 以及从石脑油裂解生成物中分离回收的方法, 然而采用石油生产丁二烯的方法, 从它们采用的原料或反应生成物组成来看, 固然有所不同, 但是它们具有共同的特性, 即都是利用各种 C_4 成份为主体的混合物, 并在加工过程中, 没有例外的都必须进行丁二烯的分离精制。因此分离精制操作在丁二烯生产过程中是最重要的环节。本文就丁二烯的分离操作进行叙述。

一、丁二烯的特性

丁二烯的各种性质如下:

分子量	54.09
密度 d_{4}^{20}	0.6274 ± 0.00015
熔点	$-108.9^{\circ}\text{C}/760$ 毫米汞柱
沸点	$-4.41^{\circ}\text{C}/760$ 毫米汞柱
折光率 n_D^{20}	-1.4293
气体密度	$0.00248/0^{\circ}\text{C}, 760$ 毫米汞柱
着火点	-60°C
发火点	450°C
爆炸极限	2~11.5 体积% (在空气中)
极化和偶极矩能量	$T^{\circ}\text{K} \quad P_{av} \times 10^{18}$ 299.4 21.980

	380.2	21.760
	461.2	21.700
电离势	9070; 9325 电子伏	
临界压力	42.6 大气压	
临界温度	163.1°C	
液体熵(0°C)	3.48	
在 0°C 和 1 大气压的逸度生成自由能	130.62 卡/克分子	
在 0°C 和 1 大气压的生成热	27.044 卡/克分子	
理想状态的等压比热(0°C)	1.35 焦耳/克 $\cdot^{\circ}\text{K}$	
比热(1 大气压, 卡/ $^{\circ}\text{C}$)	$^{\circ}\text{C}$	液 气
	-4.44	0.2878 0.1716
	15.56	0.3061 0.1838
	21.11	0.3111 —
	37.78	0.3266 0.1978
氢化热(气相)	$\Delta H_{298.16^{\circ}\text{K}} = -56.580$ ± 0.15 千卡/克分子	
燃烧热(气相)	$\Delta H_{298.16^{\circ}\text{K}} = -607.9$ ± 0.225 千卡/克分子	
蒸发热	99.8 卡/克	
熔解热	35.28 卡/克	
膨胀系数($-15 \sim 20^{\circ}\text{C}$)	0.00184/ $^{\circ}\text{C}$	
共沸物	丁二烯(重量%) 沸点($^{\circ}\text{C}$)	
(1) 氢	45	-37
(2) 甲基胺	—	-10.4
(3) 甲醛	5.2	-5.0
(4) 丁烯-2	77	-5.53
对其他有机溶剂溶解度	丁二烯(体积%)	
	0°C	20°C
(1) 丙酮	85.0	65
(2) 苯	—	66.3
(3) 二氯乙烷	138.0	91.4
(4) 醋酸胺	162.1	115.3
(5) 10% 硝酸银溶液	—	2.1
(6) 10% 醋酸汞溶液	—	1.6
(7) 糠醛($0 \sim 71^{\circ}\text{C}$)	完全互溶	
(8) 醋酸铜氨溶液	在 0°C 和 0.05 大气压的丁二烯分压时为 0.70 克分子	

图 1 为丁二烯的比重和温度的关系。图 2 表示

① 一种丙烯腈、丁二烯和苯乙烯共聚物——译者注。

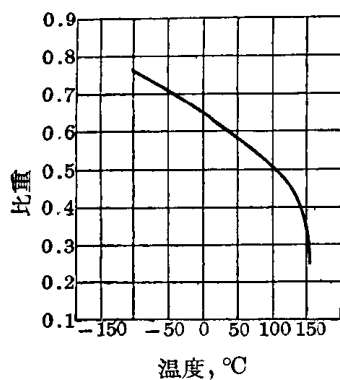


图1 丁二烯的比重

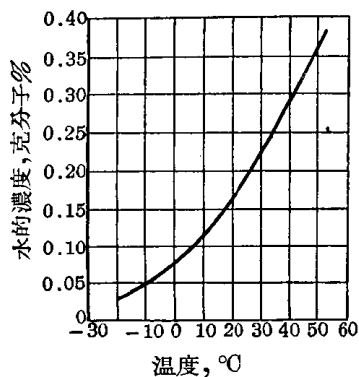


图2 丁二烯中水的溶解度

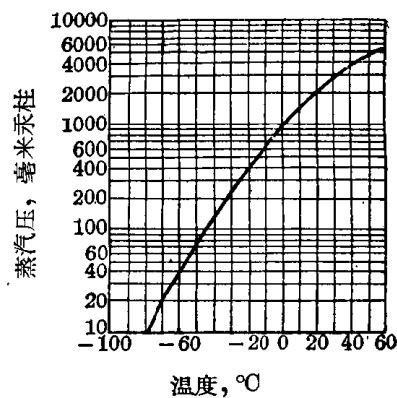


图3 丁二烯的蒸汽压

丁二烯中水的溶解度。图3表示丁二烯的蒸汽压与温度的关系。

到的粗产品往往是以各种 C_4 烃类为主的混合物,若要作为合成橡胶和其他产品的原料(表1),需要经过分离精制过程。

二、关于丁二烯的分离

如上所述,在用石油生产丁二烯的方法中,所得

表2表示从两种脱氢过程中所得到的粗制丁二烯,以及用石脑油裂解制造乙烯所取得丁烷-丁烯馏

表1 丁二烯的规格和测试方法

	纯品级规格	橡胶规格	测试法
纯度	>99.0%	>98.0%	
熔点(°C)	-109.2	-108.9*	ASTM D1015
沸点(°C)	-4.39	-4.17	ASTM D1088
液体比重	0.621(D_4^{20})	0.618*(D_{20}^{20})	
API 比重(15.55°)	94.2	94.9	
过氧化物(以 H_2O_2 计)(ppm)		<10	ASTM D1022
羰基化物(以 CH_3CHO 计)(ppm)		<100	ASTM D1089
硫(以 H_2S 计)(ppm)		<100	ASTM D1266
丁二烯二聚物(重量%)		<0.4	ASTM D1024
乙炔(以乙烯基乙炔计)(重量%)		<0.1	ASTM D1020
灰份(重量%)		<0.1	ASTM D1025
阻聚剂 TBC** (ppm)		100~200	ASTM D1157

* Goodyear 公司的规格;

** 对-叔丁基苯酚(p-tertiary butylcatechol)。

表2 各种分离精制过程的原料
(重量%)

成份	Houdry 法脱氢生成气体 (从 $n-C_4$ 和 $n-C_4=$)	Houdry 法脱氢生成气体 (从 $n-C_4$)	石脑油裂解的 C_4 馏份
H_2	0.9	1.9	—
C_1	1.8	1.0	—
C_2	0.9	1.1	—
C_3	1.8	1.1	1.5
$i-C_4$	3.7	*	1.4
$i-C_4=$	6.8	*	29.2
$n-C_4$	42.5	47.0	8.0
$n-C_4=$	29.5	33.6	30.0
$C_4=$	11.5	11.1	30.0
C_5	0.6	0.5	0.3
焦炭	—	2.7	—
合计	100.0	100.0	100.0

* 在 $n-C_4$ 馏份中含有的数量。

表3 C₄ 烴类的沸点和相对挥发度

C ₄ 烴 类	沸 点 (°C)	对于丁二烯的 相 对 挥 发 度	加入含水丙酮場 合的相对挥发度 ^a	加入糠醛場合的 相 对 挥 发 度 ^b	加入乙腈場合的 相 对 挥 发 度 ^c
异丁烷	-11.7	1.20	3.00	2.80	2.79
异丁烯	-6.6	1.08	1.65	1.55	1.67
丁烯-1	-6.5	1.03	1.55	1.50	1.67
丁二烯	-4.7	1.00	1.00	1.00	1.00
正丁烷	-0.5	0.86	2.10	2.00	2.25
反式-丁烯-2	+0.3	0.84	1.40	1.21	1.43
顺式-丁烯-2	+3.7	0.78	1.28	1.13	1.36
乙烯基乙炔	+5.0	0.74	—	—	—
乙基乙炔	+8.7	0.67	—	—	—

a. 97 重量% 丙酮 + 3% 水; b. 96 重量% 糠醛 + 4% 水; c. 80 重量% 乙腈 + 20% 水。

份的例子。由于其組成受原料的組份和各种運轉条件的影响,因此不能保持恒定的数值,上表可謂一种操作的实例。这些烴类,特别是各种 C₄ 烴类,如表 3 所示,它們的沸点是接近的。然而由于丁二烯和正丁烷能够形成共沸混合物,使用簡單的蒸餾操作分离和精制丁二烯就有困难了,因此要求使用抽提蒸餾、共沸蒸餾、溶剂抽提等方法。現在工业使用的方法在抽提蒸餾方面有糠醛抽提蒸餾法和乙腈抽提蒸餾法;共沸蒸餾方面有氨的共沸蒸餾法;溶剂抽提方面有醋酸銅氨溶剂抽提法(C. A. A. 法)等。其中采用最多者为糠醛抽提蒸餾法以及 C. A. A. 法。然而最近开始对乙腈抽提蒸餾法的經濟性引起重視,日本新增設的 4 个公司中就有 2 个是采用此法生产的。

除了以上所叙述的各种方法之外,最近 BASF 公司提出用 N-甲基吡咯烷酮的抽提方法,关于它的技术經濟資料报道尚缺少,还不能作完整的评价,但其今后的发展趋向是可以預料到的。

三、各种丁二烯的分离方法

1. 抽提蒸餾

抽提蒸餾是指加入第三种物质使沸点相互接近的混合物的相对挥发度差值增大而得以分离的方法。一般如果把第三种物质加到极性有所差异的混合物中,而第三种物质极性比混合物中任一組份极性为高的場合,則极性低的物质之間的相对挥发度就变得高一些;反之,第三种物质的极性比混合物組份极性为低的場合,則得相反的结果。若对丁二烯分离的情况而言,极性按:丁二烯 > 丁烯 > 丁烷顺序排列。加入比 C₄ 烴类极性低的第三种物质,例如糠醛、乙腈、含水丙酮等,則其相对挥发度按:丁二

烯 < 丁烯 < 丁烷顺序排列。选择工业上应用的第三种物质(即抽提剂),除了要使相对沸点差值增大之外,并要求在 C₄ 烴类中要有相当的溶解度、不发生化学反应、与 C₄ 烴类的分离简单以及稳定、价廉和易于取得、沒有腐蝕性和毒性、处理简单等。現在工业上多数采用糠醛、乙腈、含水丙酮。表 3 表示 C₄ 烴类对于丁二烯的相对挥发度和加入上述三种抽提溶剂之后,它們相对挥发度的变化。表 4 为这些抽提溶剂的性质。

糠醛法 糠醛法是 Phillips 石油公司在第二次世界大战期間所发展的方法,如表 3 所示,把糠醛加到 C₄ 混合烴中,除了丁烯-2 以外,其余 C₄ 烴类的相对挥发度增大,因此可以用蒸餾来分离。

图 4 为糠醛法流程簡图。首先把含有丁二烯的原料送进丁烯-2 塔。此丁烯-2 和丁二烯塔出来的塔底物共同送入丁烯-2 的重蒸塔中,脫去聚合物之后就是丁烯-2 餾份。

从丁烯-2 分离塔的塔頂出来的丁二烯-丁烯-1 餾份送入抽提蒸餾塔(約 100 块塔板),与塔上部噴下的含有 4~6% 水份的糠醛逆流接触。由于糠醛的添加,增大了丁二烯以外組份的相对挥发度(主要是丁烯-1),它們上升到塔頂成为蒸汽而排出,然后在冷凝器中凝縮作为丁烯-1 餾份分出。另外,从塔底出来的丁二烯-糠醛餾份在糠醛汽提塔中与糠醛分离,然后在丁二烯塔中(約 120 块塔板)精餾取得产品丁二烯。而从丁二烯分离出来的糠醛,就在重蒸餾塔中脫除剩余的水份和聚合物后,再于系統內循环使用。图 5 表示在抽提蒸餾塔中抽提塔板数和被分离組份的比例关系。被分离組份是丁二烯和丁烯-1。

表 4 各种抽提溶剂的性质

	乙 腈	糠 醛	丙 酮
结构式	CH_3CN	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CHO}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
分子量	41.05	96.03	58.05
熔点(°C)	-44.9	-36.5	-95.35
沸点(°C)	81.6	161.8	56.24
比重(20°C)	0.783	1.1614	0.7908
溶解度			
水	∞	9.1%(13°C) 8.1%(36°C)溶	∞
乙醇	∞	易	∞
乙醚	∞	易	∞
粘度		1.49 厘泊(25°C)	
蒸发潜热(千卡/公斤)	173.6(80.5°C)	107	122.1
比热(千卡/公斤)	0.541(21°C)	0.416(20°C)	0.5176(20°C)
蒸汽压(毫米汞柱)	10(-16.3°C), 200(43.7°C)	5	180.3(20°C)
着火点(°C)		56.8°C(敞口)	-20°C
表面张力(达因/厘米)		49(25°C)	
和水的共沸物			
沸点(°C)	76.0	97.85	<26.0
水份(%)	14.2	65.0	<20
沸点(°C)			
1 毫米汞柱	-47.0	18.5	-59.4
5 毫米汞柱	-26.6	42.6	-40.5
10 毫米汞柱	-16.3	54.8	-31.1
20 毫米汞柱	-5.0	67.8	-20.8
60 毫米汞柱	15.9	91.5	-2.0
200 毫米汞柱	43.7	121.8	22.7
400 毫米汞柱	62.5	141.8	39.5
760 毫米汞柱	81.8	161.8	56.5

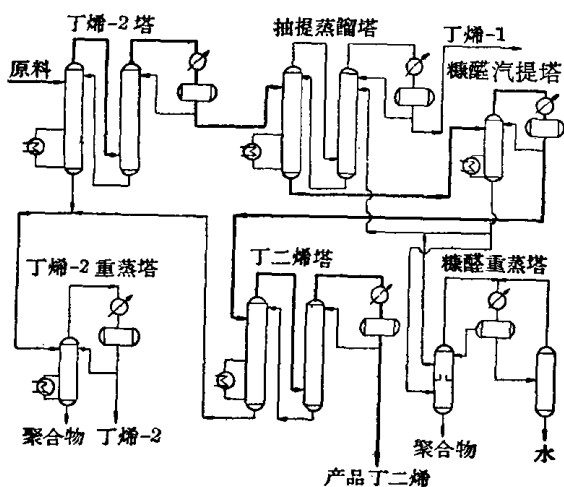


图 4 糠醛法丁二烯抽提蒸馏装置流程

乙腈法 乙腈抽提蒸馏法是 Shell 化学公司发展的方法, 原理和糠醛法完全相同。图 6 表示本法的概略流程。原料 C_4 烃类混合物首先在汽提塔底部和送来的溶剂进行热交换使之汽化, 然后在接近

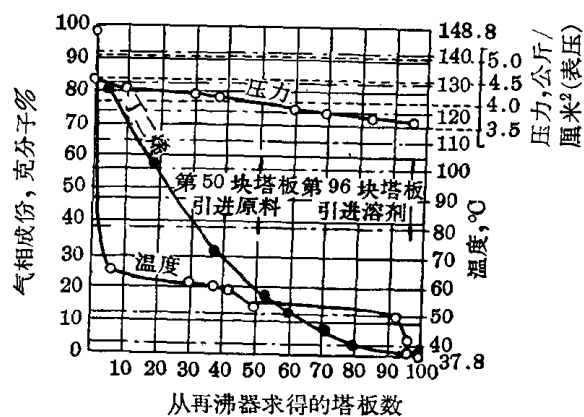


图 5 糠醛法塔板数与丁二烯-丁烯-1 分离效果的关系

抽提蒸馏塔的中間位置引入塔内。乙腈水溶液的抽提溶剂在距塔頂数块塔板处送入, 它在塔内淋降与烃类作逆流接触, 然后随丁二烯一起从塔底出来。接着在汽提塔中分离丁二烯和溶剂。溶剂循环使用, 而丁二烯則經丁二烯精餾塔精餾分出产品丁二烯。

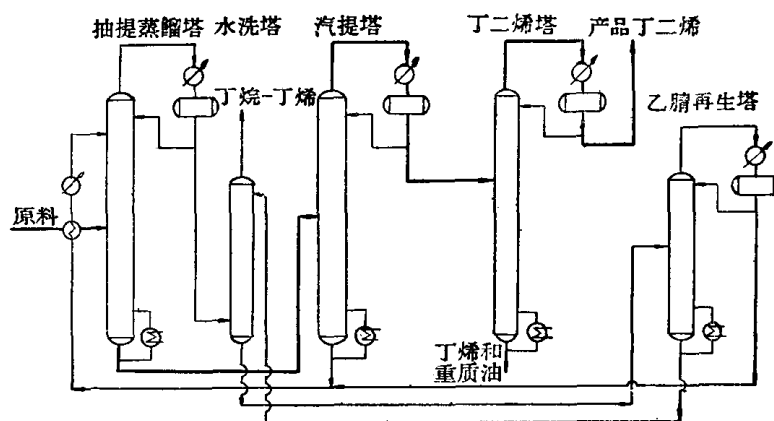


图6 乙腈法丁二烯抽提蒸馏装置流程

表5 抽提蒸馏和共沸蒸馏的比较

	添加剂挥发度	馏出物成份	釜出液成份	在連續操作时溶剂供給的位置	溶剂分离	溶剂需要量	回流操作	溶剂的选择	需要热量	精制操作
抽提蒸馏	比分离组份稍小	低沸点组份和极少量的溶剂	高沸点组份和溶剂	在塔頂下数块塔板处,同时从原料液供給板处供入	多数容易分离	多	不适宜	不受过多限制	少	不最适宜
共沸蒸馏	和分离组份相同	溶剂和组份的共沸物	純一組份	塔頂	多数难以分离	少	适宜	受到限制	多	适宜

从塔頂出来的丁烷和丁烯类化合物用水洗除去和回收夹带溶剂之后,就作为丁烯、丁烷馏份。从乙腈法的操作过程来看,它和其他的抽提蒸馏法没有多大的差异,但是乙腈具有下列一些独特的优点:

- (1) 乙腈使丁二烯以外的 C_4 烃类相对挥发度上升的效应比其他抽提剂显著(参阅表3);
- (2) 比糠醛的沸点低,蒸馏时要求热量少(参阅表4);
- (3) 化学稳定性好,容易貯藏及再生;
- (4) 腐蝕性小,设备不需要特殊的材料,建設費用和維修費用也較低;
- (5) 丁二烯的回收率高,并且产品純度高;
- (6) 由于乙腈比重小,从动力費用和建設費用方面来考虑也是有利的。

在要对 C_4 馏份进行一系列处理(包括脱氢操作)的場合,不仅要分离丁二烯,并且也要对分离出来的丁烷-丁烯加以使用,采用本法更显得必要。因此最近采用乙腈法的場合已逐步增多,如加拿大聚合物公司,在保留着 C. A. A. 法生产装置的同时,又增設乙腈法的生产装置。

2. 共沸蒸馏

共沸蒸馏是指把第三种物质加到难以分离或不能分离的混合物中,变更它們的相对挥发度,使混合

物容易分离。原理和抽提蒸馏相似,而共沸蒸馏是把要分离的混合物组份和第三种物质組成共沸混合物。抽提蒸馏和共沸蒸馏的比较列于表5。

丁二烯的分离是使用氨的共沸蒸馏法,然而氨的蒸发潜热很大,需要較多的热量。唯有在原料中丁二烯的濃度超过 50% 的情况下,才能具有經濟上的合理性。现在采用此法生产的单位只有 Dow 化学公司。

3. 溶剂抽提

溶剂抽提是使要分离的物质选择性地溶解在溶剂中而进行分离的方法。有关原理的說明在此省略。現叙述丁二烯分离广泛采用的 C. A. A. 法和新的 N-甲基吡咯烷酮法。

C. A. A. 法 此法是标准油发展公司(現在的 Esso 公司)在第二次世界大战期間所发展的方法,它利用丁二烯选择性地溶于醋酸亚铜氨溶液(C. A. A. 溶液)的溶解性质。在 C. A. A. 溶液中*碳氢化合物的溶解度**如下:

* $Cu^+ = 3$ 克分子/升, $Cu^{++} = 0.3$ 克分子/升, $CH_3COO^- = 4$ 克分子/升, $NH_3 = 11$ 克分子/升, $H_2O = 31.3$ 克分子/升;

** $0^\circ C$, 烃类化合物分压 0.5 大气压。