

石油化学工业手册

上册

总論・烃类資源・烃类的裂化与轉化

安東新午 雨宮登三 川瀬義和 編纂

化学工业出版社

石油化学工业手册

中 册

石油化学工业的第二性加工产品

安東新午 雨宮登三 川瀬義和 編纂

化学工业出版社



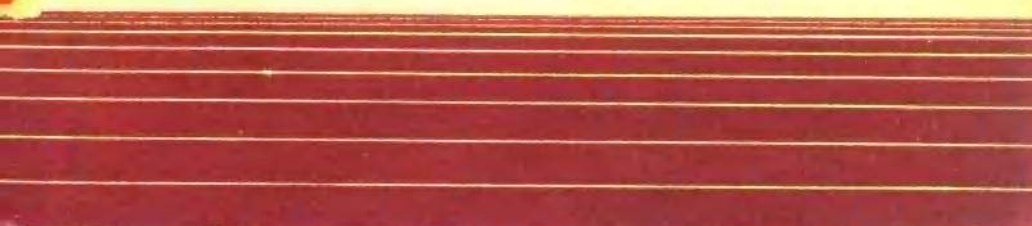
石油化学工业手册

下 册

石油化学合成的最终产品

安東新午 雨宮登三 川瀬義和 編纂

化学工业出版社



本书系日本石油化学工业各部门的专业技术人员安東新午等61人分别执笔写成，翻譯时，对原文中不切合需要的內容做了某些删节。

这是一本綜合性的小型手册，大別可分三个部分：第一部分第Ⅰ至Ⅲ篇介紹烴类资源与获得最基本有机原料（炔烴、单烯烴、二烯烴、芳烴、合成气）的各种方法；第二部分（第Ⅳ篇）介紹由上述烴类加工生产第二性有机原料（即上述烴类的衍生物，如合成材料用单体、醇类、醛类、酸类、酮类等）；第三部分（包括第Ⅴ篇及全书索引）介紹石油化学合成的最終产品，其中包括合成树脂、合成纖維、合成橡胶、合成洗滌剂及表面活性剂、化学肥料、溶剂、有机农药、医用药品、石油添加剂、炸药、糊剂。书中除闡述理論、制法、流程、設備外，还有一些技术經濟資料（但原作所搜集的技术經濟資料不全，反映日美两国的情况較多，請讀者使用时注意）。

中譯本平装按上述三个部分分三册出版。可供从事本专业的生产、教学、科研的有关工作者查閱。

本书是文化大革命前印就，一直未发，近来为供从事石油化工的同志們参考，改为内部发行，与讀者見面；但已經印裝成书，內容未作改动，請讀者批判的閱讀。

安東新午 雨宮登三 川瀬義和 編纂

石油化学工業ハンドブック

朝倉書店

*

石油化学工業手册

上 册

（只限国内发行）

* * *

化学工业出版社出版（北京安寧門外和平里七区八号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第120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·各地新华书店内部发行

开本：850×1168毫米 ^{1/32}	1966年5月北京第1版
印张：10 ^{5/16} 插頁：1	1966年5月北京第1版第1次印刷
字数：382,000	印数：1—3,250
定价：1.10元	书号：15063·1035

本书系日本石油化学工业各部门的专业技术人员安東新午等61人分别执笔写成。翻譯时，对原文中不切合需要的內容做了某些删节。

这是一本綜合性的小型手册，共分三个部分：第一部分（第Ⅰ至Ⅲ篇）介紹烴类资源与获得最基本有机原料（炔烴、单烯烴、二烯烴、芳烴、合成气）的各种方法；第二部分（第Ⅳ篇）介紹由上述烴类加工生产第二性有机原料（即上述烴类的衍生物，如某些合成材料用单体、醇类、醛类、酸类、酮类等）；第三部分（包括第Ⅴ篇及全书索引）介紹石油化学合成的最終产品，其中包括合成树脂、合成纖維、合成橡胶、合成洗滌剂及表面活性剂、化学肥料、溶剂、有机农药、医用藥品、石油添加剂、炸药、糊剂。书中除闡述理論、制法、流程、設備外，还有一些技术經濟資料 反映日美两国的情况較多，請讀者使用时注意。

中譯本平裝按上述三个部分分三册出版。本手册可供从事本专业的生产、教学、科研的有关工作者查閱。

本书于66年发稿后在运动中停顿下来。近来审查出版，以供有关工作的同志們参考。因系早发译稿，改动不多，请读者批评的閱讀。

安東新午、雨宮登三、川瀬義和 編纂

石油化学工業ハンドブック

朝倉書店，1962

*

石油化学工业手册

中 册

（只限国内发行）

*

化学工业出版社出版（北京安定門外和平里）

北京市书刊出版业营业許可証出字第120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·各地新华书店經售

开本：850×1168毫米 $1/32$ 1970年3月北京第1版

印张：10 $5/16$

1970年3月北京第1版第1次印刷

字数：240,000

印数：1—4,400

定价：1.05 元

书号：15063·1077

本书系日本石油化学工业各部门的专业技术人员安东新午等61人分别执笔写成。翻译时，对原文内容做了某些删节。

这是一本综合性的小型手册，共分三大部分：第一部分（I至III篇）介绍烃类资源与获得最基本有机原料（炔烃、单烯烃、二烯烃、芳烃、合成气）的各种方法；第二部分（IV篇）介绍由上述烃类加工生产第二性有机原料（即上述烃类的衍生物，如合成材料用单体、醇类、醛类、酸类、酮类等）；第三部分（V篇）介绍石油化学合成的最终产品，其中包括合成树脂、合成纤维、合成橡胶、合成洗涤剂及表面活性剂、化学肥料、溶剂、有机农药、医用药品、石油添加剂、炸药、糊剂。书中除阐述理论、制法、流程、设备外，还有一些技术经济资料。

原作所搜集的技术经济资料反映日美两国的情况较多，请读者使用时注意。

中译本平装按上述三大部分分三册出版。

本书可供从事本专业的生产、教学、科研的广大工作者查阅。

本书于66年发稿后在运动中停顿下来。近来审查出版，以供有关工作的同志们参考。因系早发译稿，改动不多，请读者批判的阅读。

〔日〕安东新午、雨宫登三、川瀬義和 編纂

石油化学工業ハンドブック

朝倉書店

*

石油化学工业手册

下 册

（只限国内发行）

*

化学工业出版社出版（北京安泰门外和平门）

北京市书刊出版业营业许可证出字第120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：850×1168毫米 $1/32$ 1970年3月北京第1版

印张：9 $1/8$ 1970年3月北京第1版第1次印刷

字数：225,000 印数：1—4,400

定价：0.95 元 书号：15063·1093

毛主席語錄

无产階級专政的基本任务之一，就是努力发展社会主义經濟。必須在以农业为基础、工业为主导的发展国民經济总方針的指导下，逐步实现工业、农业、科学技术和国防的現代化。

自力更生为主，爭取外援为輔，破除迷信，独立自主地干工业、干农业、干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，認真学习外国的好經驗，也一定研究外国的坏經驗，引以为戒，这就是我們的路綫。

我們一定要有无产階級的雄心壮志，敢于走前人沒有走过的道路，敢于攀登前人沒有攀登过的高峯。

外国有的，我們要有，外国沒有的，我們也要有。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。



前 言

在史无前例的无产阶级文化大革命伟大胜利的推动下，我国工农业正进一步掀起新的跃进形势，化工战线也和全国其他战线一样，形势一片大好，这是毛泽东思想的伟大胜利。

为了适应新的跃进形势，为了满足化工生产、科研、设计、教学各部门对化工科技图书的迫切需要，除了依靠化工战线各级革命委员会，组织工人和革命的技术人员，总结国内先进经验，大力出版编著稿外，同时根据目前的需要，也适当出版一些有参考价值的翻译书籍。

这本“石油化学工业手册”是日本从事石油化工的技术人员61人分工写的，内容包括石油化学工业领域中，各项原料、产品的生产，反应机理、制法、流程、设备和技术经济，是一本综合性小型手册。1966年译成中文本，没有印发，1970年重新整理，分上、中、下三册出版。上册内容是烃类资源和生产基本有机原料的各种方法；中册是介绍由烃类加工生产第二性有机原料；下册介绍石油化学工业的最终产品，其中包括合成树脂、合成纤维、合成橡胶、合成洗涤剂、表面活性剂、化学肥料、溶剂、有机农药及医药、炸药等；资料比较全面，技术上有一定参考价值，可供从事石油化工生产的工人、科研、设计技术人员参考查阅，也可供有关院校的师生参考。

由于本书系文化大革命前由日文翻译，技术资料和经济观点，都是资本主义国家的东西，反映日本、美国的情况较多。因此，我们必须本着毛主席教导的“古为今用，洋为中用”的原则，结合我国的实际情况，取其精华，去其糟粕，批判地吸收对我们有益的东西。

化学工业出版社

1970年4月

上册 目 录

第 I 篇 总 論

1. 石油化学工业概述·····	[馬替 泰]··· 1
1.1 石油化学工业的概念·····	1
1.2 石油化学工业的粗原料·····	1
1.3 石油化学工业的产品·····	3
1.3.1 乙烯系产品·····	3
1.3.2 丙烯系产品·····	6
1.3.3 丁烯系产品·····	8
1.3.4 芳香族产品·····	9
2. 石油化学工业的发展沿革·····	[馬替 泰]··· 11
2.1 概論·····	11
2.2 建立石油化学工业的必要性·····	11
2.3 日本石油化学工业建立的经过·····	12
2.4 日本第一期石油化学工业的扩充·····	14
2.5 目前的情况与重点問題·····	14

第 II 篇 烴类的資源

3. 天然气与石油資源·····	[川瀬 義和]··· 19
3.1 天然气、液化石油气及原油的貯藏量与产量·····	19
3.1.1 日本的天然气、液化石油气及原油的貯藏量与产量·····	19
3.1.2 各国天然气、液化石油气及原油的貯藏量与产量·····	39
3.2 天然气、液化石油气及原油的組成·····	39
3.2.1 日本天然气的組成·····	39
3.2.2 日本液化石油气的組成·····	42
3.2.3 日本原油的組成·····	46
3.2.4 各国原油的組成·····	46
4. 石油炼厂气·····	[伊東 輝夫]··· 55
4.1 拔頂气·····	55
4.1.1 拔頂过程概述·····	55
4.1.2 拔頂气·····	55
4.2 重整气·····	62
4.2.1 重整法概述·····	62

4.2.2 重整氣的組成與產量	67
4.3 裂化氣	68
4.3.1 裂化法概述	68
4.3.2 裂化氣的組成和產量	70

第Ⅱ篇 烴類的裂化與轉化

5. 乙炔的制法	[山本 為親]	83
5.1 概論		83
5.1.1 乙炔的性質與用途		83
5.1.2 乙炔生成反應的特性		91
5.1.3 反應工藝學因素		95
5.2 分論		96
5.2.1 放電法制乙炔		96
5.2.2 蓄熱式爐法制乙炔		106
5.2.3 部分燃燒法制乙炔	[十川 透]	111
5.2.4 乙炔的精制法		123
5.2.5 結語		134
6. 乙烯與丙烯的制法	[石黑 正]	136
6.1 乙烯概論		136
6.1.1 乙烯的性質與用途		136
6.1.2 乙烯的制法		136
6.1.3 乙烯的分离与精制		144
6.2 丙烯概論		152
6.2.1 丙烯的性質與用途		152
6.2.2 丙烯的制法		153
6.3 分論		155
6.3.1 管式爐裂化法		155
6.3.2 水蒸汽裂化法	[河本 正之]	160
6.3.3 移動床法		164
6.3.4 部分燃燒法		176
6.3.5 催化法		186
6.3.6 熔融鉛法		190
7. 丁烯及丁二烯的制法	[川崎 京市, 星合 和夫]	194
7.1 丁烯概論		194
7.1.1 性質		195
7.1.2 制法概論		197

7.1.3 分离精制法	200
7.1.4 用途	208
7.2 丁二烯概論	210
7.2.1 性质	211
7.2.2 制法概論	214
7.2.3 分离与精制法	220
7.2.4 用途	224
7.3 分論	226
7.3.1 丁烷脱氢制丁二烯法	226
7.3.2 丁烯脱氢制丁二烯法	234
7.3.3 其他	243
8. 合成气的制法	[三原 重俊] 247
8.1 概論	247
8.1.1 制造方法的沿革	247
8.1.2 气化反应的考察	247
8.1.3 合成气的工业制法	249
8.1.4 合成气的精制	251
8.2 分論	252
8.2.1 不用催化剂的热裂化法	252
8.2.2 外热式催化裂化法	253
8.2.3 部分氧化法	258
8.2.4 合成气的精制	268
9. 石油芳烴族	[雨宮 登三] 278
9.1 概論	278
9.1.1 性质	278
9.1.2 制法	278
9.1.3 分离与精制	284
9.1.4 生产与利用	286
9.2 分論	288
9.2.1 催化重整法, 特别是铂重整法	288
9.2.2 萃取法, 特别是尤狄克斯法	294
9.2.3 异构化法, 特别是二甲苯的异构化法	306
9.2.4 脱烷基法, 特别是海地尔法	308
9.2.5 烷基化法	310
9.2.6 烷基化轉移	311
9.2.7 热裂化副产芳烴及其他	[鍋木 貞一郎, 田中 力] 314

中 册 目 录

第Ⅳ篇 石油化学工业的第二性加工产品

10. 甲烷及合成气系統的产品	325
10.1 概述	[山本 爲親] 325
10.2 硝基甲烷	326
10.2.1 制法	326
10.2.2 性质	327
10.2.3 用途	328
10.3 卤代甲烷	328
10.3.1 氯代甲烷类	[福田 昌雄・中村 威夫] 328
10.3.2 氟代甲烷类	[久保内 良彦] 337
10.4 甲醇及甲醛	[山本 爲親] 342
10.4.1 甲醇	342
10.4.2 甲醛	346
10.4.3 烃类氧化制造甲醇及甲醛	349
10.5 氨	350
10.5.1 制法	350
10.5.2 性质	352
10.5.3 用途和生产	353
10.6 氢氰酸(氰化氢)	355
10.6.1 制法	355
10.6.2 性质	356
10.6.3 用途	357
10.6.4 氢氰酸制造概况	357
10.7 羰基合成醇类	358
10.7.1 制法	358
10.7.2 性质及用途	359
10.7.3 羰基合成醇类的工业生产	359
10.8 二硫化碳	361
10.8.1 制法	361
10.8.2 性质	362
10.8.3 用途	362

10.9 炭黑	[鈴木 昭司]	363
10.9.1 制法		363
10.9.2 性質		365
10.9.3 用途		369
10.10 季戊四醇	[山本 爲親]	371
10.10.1 制法		371
10.10.2 性質		373
10.10.3 用途		374
10.10.4 統計		374
10.11 四甲基鉛	[篠崎 平馬]	375
10.11.1 制法		375
10.11.2 性質		375
10.11.3 用途		376
11. 乙炔系統的產品		377
11.1 概述	[森 元芳]	377
11.1.1 發展史與現狀		377
11.1.2 存在問題		377
11.2 丙烯腈		381
11.2.1 制法		381
11.2.2 性質		384
11.2.3 用途		385
11.2.4 統計		386
11.3 氯乙烯及偏氯乙烯	[岡野 一郎]	387
11.3.1 氯乙烯單體		387
11.3.2 偏氯乙烯單體		390
11.4 醋酸乙烯	[吉岡 節夫]	392
11.4.1 概述		392
11.4.2 制法		392
11.4.3 性質		394
11.4.4 用途		394
11.4.5 統計		395
11.5 乙醛、醋酸、醋酐及丙酮	[和田野 基]	396
11.5.1 乙醛		396
11.5.2 醋酸		399
11.5.3 醋酐		400
11.5.4 丙酮		403

11.6 氯丁二烯	403
11.6.1 制法	403
11.6.2 性质	404
11.6.3 用途	404
11.7 雷珀反应产品	404
11.7.1 丙烯酸酯	405
11.7.2 乙烯基醚	406
11.8 四氯乙烷	407
11.8.1 制法	407
11.8.2 性质	408
11.8.3 用途	408
12. 乙烷及乙烯系统的产品	409
12.1 概述	[村田 義夫] 409
12.2 酒精(乙醇)	[渡辺 博] 413
12.2.1 制法	413
12.2.2 性质	415
12.2.3 用途	415
12.2.4 日本酒精的生产量统计	416
12.3 高压聚乙烯	[船田 敏夫] 416
12.3.1 制法	416
12.3.2 性质	416
12.3.3 用途	420
12.3.4 统计	422
12.4 中压聚乙烯	[深尾 浩] 423
12.4.1 概况	423
12.4.2 制法	423
12.4.3 性质及用途	425
12.5 低压聚乙烯	[泉 深人、西田 昌義] 426
12.5.1 聚合催化剂	426
12.5.2 聚合	427
12.5.3 后处理	427
12.5.4 造粒	428
12.5.5 物性与用途	428
12.5.6 工业概况	430
12.6 环氧乙烷及乙二醇	[佐久山 滋] 431
12.6.1 环氧乙烷的制法	431

12.6.2 环氧乙烷的性质	433
12.6.3 环氧乙烷的用途	433
12.6.4 乙二醇的制法	435
12.6.5 乙二醇的性质	435
12.6.6 乙二醇的用途	435
12.7 氯乙烯.....[村田 義夫]	436
12.7.1 二氯乙烷的制法	436
12.7.2 二氯乙烷經碱脫氯化氢法	438
12.7.3 二氯乙烷的热解法	438
12.7.4 氯乙烯的其他制法	438
12.8 乙醛及醋酸	439
12.8.1 乙醛	439
12.8.2 醋酸	441
12.9 苯乙烯	444
12.9.1 制法	444
12.9.2 性质	452
12.9.3 用途及产量	454
12.10 卤乙烷与卤乙烯类.....	457
12.10.1 氯乙烷.....	459
12.10.2 1,2-二氯乙烷.....	460
12.10.3 1,1-二氯乙烷(乙叉二氯).....	461
12.10.4 1,1,1-三氯乙烷.....	461
12.10.5 1,1,2-三氯乙烷.....	461
12.10.6 1,1,1,2-四氯乙烷.....	461
12.10.7 1,1,2,2-四氯乙烷.....	462
12.10.8 五氯及六氯乙烷.....	462
12.10.9 氯乙烯.....	462
12.10.10 偏氯乙烯	462
12.10.11 1,2-二氯乙烯	463
12.10.12 三氯乙烯	463
12.10.13 四氯乙烯(全氯乙烯)	464
12.10.14 氯乙醇	466
12.10.15 溴乙烷	466
12.10.16 1,2-二溴乙烷	466
12.10.17 氟乙烷类及氟乙烯类.....[久保内 真彦]	467
12.11 正丁醇	470

12.11.1 制法	470
12.11.2 性质	473
12.11.3 用途	473
12.11.4 日本丁醇的产量及统计数字	473
12.12 四乙基铅	[篠崎 平馬] 474
12.12.1 制法	474
12.12.2 性质	475
12.12.3 用途	476
12.13 乙基液	476
12.13.1 制法	477
12.13.2 性质及用途	477
12.13.3 统计	477
12.14 其他产品	[村田 義夫] 478
12.14.1 乙醇胺	478
12.14.2 乙二胺	481
12.14.3 聚乙二醇	482
12.14.4 乙-丙 (C ₂₃) 共聚体	484
12.14.5 高碳数醇类 (高級醇类)	486
13. 丙烷及丙烯系統的产品	488
13.1 概述	[乃村 精一] 488
13.2 异丙醇及丙酮	[平川 芳彦] 491
13.2.1 异丙醇	491
13.2.2 丙酮	493
13.3 苯酚与丙酮同时合成法	[乃村 精一] 496
13.3.1 制法	496
13.3.2 苯酚的性质	497
13.3.3 苯酚的用途	497
13.3.4 统计	498
13.4 聚丙烯	498
13.4.1 制法	498
13.4.2 性质	499
13.4.3 用途	501
13.4.4 统计	502
13.5 环氧丙烷及丙二醇	503
13.5.1 环氧丙烷	503
13.5.2 丙二醇	505

13.6 烯丙基氯、甘油、环氧氯丙烷及丙烯醛	507
13.6.1 氯丙烯	507
13.6.2 甘油	508
13.6.3 环氧氯丙烷	512
13.6.4 丙烯醛	513
13.7 丙烯腈	515
13.7.1 制法	515
13.7.2 性质及用途	517
13.7.3 统计	517
13.8 丙烯三聚体及四聚体	[平川 芳彦] 518
13.8.1 制法	518
13.8.2 用途	518
〔附〕 丙烯二聚体	519
13.9 硝基烷烃	[乃村 精一] 519
13.9.1 制法	520
13.9.2 性质	520
13.9.3 用途	520
13.10 α -甲基苯乙烯	523
13.10.1 制法	523
13.10.2 性质	524
13.10.3 用途	525
13.11 辛醇	525
13.11.1 制法	525
13.11.2 性质	527
13.11.3 用途	527
13.11.4 统计	527
13.12 D-D 混合剂 (滴滴混合剂)	528
13.12.1 制法	528
13.12.2 性质	529
13.12.3 统计	531
13.13 其他的丙烯系统产品	531
13.13.1 丁醇	531
13.13.2 甲基·异丁基甲酮 (MIBK) 及其有关化合物	532
13.13.3 甲基丙烯酸及其衍生物	533
13.13.4 聚丙二醇	534
14. 丁烷、丁烯及丁二烯系统的产品	535

14.1 概述	[川崎 京市、笹田 照夫]	535
14.2 仲丁醇及甲基・乙基甲酮(丁酮)	[金崎 健児]	541
14.2.1 制法		541
14.2.2 此二产品的性质、用途及最近的统计数字		542
14.3 聚丁烯类		544
14.3.1 聚异丁烯	[福士 三郎]	544
14.3.2 聚丁烯-1	[藤田 正雄]	547
14.4 丁苯橡胶(详见第Ⅴ編,19.2.1)		549
14.5 丁腈橡胶(详见第Ⅴ編,19.2.2)		549
14.6 聚丁二烯橡胶(详见第Ⅴ編,19.2.6)		549
14.7 丁基橡胶(详见第Ⅴ編,19.2.4)		549
14.8 己二腈	[野一色 巖三郎]	549
14.8.1 制法, 流程图		549
14.8.2 性质		551
14.8.3 统计, 用途		551
14.9 甲基丙烯酸酯	[福士 三郎]	552
14.9.1 制法		552
14.9.2 性质		553
14.9.3 用途		553
14.10 丁烷、丁烯的直接氧化产品	[金崎 健児、入内島 眞]	555
14.10.1 制法		555
14.11 布通(Buton)树脂		556
14.11.1 制法		556
14.11.2 性质		558
14.11.3 用途		560
14.12 丁基苯酚及丁基甲酚		561
14.12.1 制法		561
14.12.2 性质		562
14.12.3 用途		562
15. 芳烃系统的石油化工产品		564
15.1 概述	[长谷川 浩、重康 繁夫]	564
15.2 环己烷		564
15.2.1 性质		564
15.2.2 制法		565
15.2.3 用途及统计		568
15.3 卤代苯		569

15.3.1 氯苯类的物理性质	569
15.3.2 一氯苯及二氯苯的制法	570
15.3.3 用途及统计	572
15.4 苯酚	574
15.4.1 苯磺酸盐法	574
15.4.2 氯苯(苛性钠)法	575
15.4.3 拉希法	576
15.4.4 道法	577
15.5 顺丁烯二酸酐	578
15.5.1 苯氧化法制顺丁烯二酸酐	578
15.5.2 顺丁烯二酸酐的其他制法	579
15.6 苯甲醛及苯甲酸	579
15.6.1 苯甲醛	579
15.6.2 苯甲酸	581
15.7 十二烷基苯及壬醇	583
15.7.1 十二烷基苯	583
15.7.2 壬醇	585
15.8 硝基甲苯	586
15.9 甲苯二异氰酸酯	587
15.9.1 性质	588
15.9.2 工业制法	588
15.9.3 用途及统计	590
15.10 对苯二甲酸及对苯二甲酸二甲酯	591
15.10.1 对苯二甲酸	591
15.10.2 对苯二甲酸二甲酯	598
15.11 邻苯二甲酸酐	599
15.11.1 苯氧化法制造邻苯二甲酸酐	599
15.11.2 邻二甲苯氧化法制造邻苯二甲酸酐	600
15.12 其他	601
15.12.1 乙烯基甲苯	601
15.12.2 二甲苯树脂	603
15.12.3 杜烯(1,2,4,5-四甲基苯)及其氧化产品	604
15.12.4 辛基苯酚	606
15.12.5 己内酰胺	607
15.12.6 双酚类(bisphenols)	610
16. 其他的二性加工产品	612

16.1 戊醇·····	[黒川 広三]	612
16.1.1 性质·····		612
16.1.2 制法·····		612
16.1.3 用途·····		614
16.2 环戊二烯·····	[南郷 昌生]	615
16.2.1 制法·····		615
16.2.2 性质·····		615
16.2.3 用途·····		616
16.3 异戊二烯·····	[雨宮 登三]	617
16.3.1 性质·····		618
16.3.2 制法·····		618
16.3.3 用途·····		622
16.4 石油树脂·····	[鈴木 英夫]	622
16.4.1 緒言·····		622
16.4.2 原料·····		623
16.4.3 制法·····		623
16.4.4 制品·····		624
16.4.5 用途·····		626
16.5 环烷酸·····	[野口 静夫]	627
16.5.1 环烷酸的种类与結構·····		627
16.5.2 环烷酸的精制法·····		629
16.5.3 环烷酸的性质与用途·····		629
16.6 过氧化氢·····	[和田 益雄、松村 司郎]	630
16.6.1 蒽醌法·····		630
16.6.2 醇氧化法·····		632
16.6.3 过氧化氢的性质·····		632
16.6.4 过氧化氢的用途·····		933
16.7 硫黄及硫酸·····	[北脇 金治]	633
16.7.1 制法·····		634
16.8 杂酚·····	[与口 清]	637
16.8.1 杂酚的回收法·····		637
16.8.2 性质及用途·····		641

下 册 目 录

第 V 篇 石油化学工业的最后产品

17. 合成树脂	645
17.1 序言	645
17.1.1 日本合成树脂的生产和消费量	645
17.1.2 合成树脂的种类	647
17.1.3 合成树脂的加工	647
17.2 分論	648
17.2.1 聚烯烴系合成树脂	648
17.2.2 聚氯乙炔系合成树脂	648
17.2.3 苯酚系合成树脂	660
17.2.4 氨基树脂	664
17.2.5 聚酯树脂	670
17.2.6 醇酸系合成树脂	675
17.2.7 硅氧烷系合成树脂	678
17.2.8 氟树脂	681
17.2.9 环氧树脂	683
17.2.10 聚碳酸酯类树脂	690
17.2.11 聚醚系合成树脂	692
17.2.12 聚苯乙烯系合成树脂	697
17.2.13 甲基丙烯酸系合成树脂	700
17.2.14 其他合成树脂	702
18. 合成纤维	710
18.1 概論	710
18.1.1 何謂合成纤维	710
18.1.2 合成纤维的种类	710
18.1.3 合成纤维的制造原理	712
18.1.4 合成纤维在纤维界所处的地位	717
18.2 分論	724
18.2.1 聚酰胺系合成纤维 (尼龙或耐綸)	724
18.2.2 聚丙烯腈系合成纤维	727
18.2.3 聚酯类合成纤维	729
18.2.4 聚氯乙炔系合成纤维	730

18.2.5 聚偏氯乙烯系合成纖維·····	732
18.2.6 聚乙烯醇系合成纖維(維尼綸)·····	732
18.2.7 聚烯烴系合成纖維·····	734
18.2.8 其他合成纖維·····	735
18.3 結語·····	735
19. 合成橡膠 ·····	737
19.1 通論·····	737
19.1.1 合成橡膠的概念·····	737
19.1.2 合成橡膠的历史·····	742
19.1.3 合成橡膠的种类·····	744
19.2 分論·····	747
19.2.1 丁苯橡膠·····	747
19.2.2 丙烯腈-丁二烯橡膠(丁腈橡膠)·····	758
19.2.3 氯丁橡膠·····	763
19.2.4 丁基橡膠·····	769
19.2.5 聚异戊二烯橡膠·····	773
19.2.6 聚丁二烯橡膠·····	780
19.2.7 聚亚氨基甲酸酯橡膠·····	794
19.2.8 乙-丙橡膠·····	799
19.2.9 聚硫橡膠·····	804
20. 合成洗滌劑及合成表面活性劑 ·····	809
20.1 概述·····	809
20.1.1 概要·····	809
20.1.2 基本性質·····	810
20.1.3 統計·····	816
20.2 分論·····	817
20.2.1 阴离子型表面活性劑·····	817
20.2.2 阳离子型表面活性劑·····	822
20.2.3 非离子型表面活性劑·····	828
20.2.4 两性表面活性劑·····	831
21. 肥料 ·····	834
21.1 通論·····	834
21.2 分論·····	835
21.2.1 硫銨及銨态化学肥料·····	835
21.2.2 尿素·····	840
22. 溶劑 ·····	844

22.1 通論	844
22.1.1 溶解力	844
22.1.2 溶剂的混合	844
22.1.3 蒸气压与挥发度	845
22.1.4 粘度	846
22.1.5 表面张力	846
22.1.6 极性	847
22.1.7 爆炸界限	847
22.1.8 毒性及允許限度	848
22.2 分論	849
23. 农药	852
23.1 总論	852
23.1.1 什么是农药	852
23.1.2 分类	852
23.1.3 农药的生产与使用情况	854
23.2 分論	855
23.2.1 杀土壤线虫剂	855
23.2.2 环式双烯杀虫剂	857
23.2.3 滴滴涕 (DDT; 4,4'-二氯二苯基三氯乙烷)	860
23.2.4 六六六 (六氯化苯, 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷)	860
23.2.5 对硫磷 (一六〇五; Parathion; O,O-二乙基-O-对 硝基苯基硫代磷酸酯)	861
23.2.6 伊皮恩 (O-乙基-O-对硝基苯基硫代苯基磷酸酯; EPN)	862
23.2.7 馬拉硫磷 [S-(1,2-二羧乙基)- O,O-二甲基二硫代磷酸酯]	862
24. 医药	864
24.1 总論	864
24.1.1 概述	864
24.1.2 医药品的概括	864
24.2 分論	867
24.2.1 氯仿	867
24.2.2 乙醚	867
24.2.3 四氯化碳	879
24.2.4 苯甲酸 (安息香酸)	889
24.2.5 对羟基苯甲酸乙酯 (或丁酯)	889

24.2.6 醋酸	889
24.2.7 三氯醋酸	891
24.2.8 氯乙烷	892
24.2.9 尿素	892
24.2.10 甲醛	892
24.2.11 水杨酸	892
24.2.12 非那西丁	892
24.2.13 亚硝基戊酯	893
25. 石油添加剂	894
25.1 燃料油添加剂	894
25.2 润滑油添加剂	894
25.2.1 清净分散剂	894
25.2.2 粘度指数增加剂	895
25.2.3 抗氧化剂	895
25.2.4 油剂	895
25.2.5 极压剂	898
25.2.6 倾点下降剂	899
25.2.7 防锈剂	900
25.2.8 消泡剂	900
26. 炸药	901
26.1 通论	901
26.2 分论	901
26.2.1 三硝基甲苯(梯恩梯; TNT) $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$	901
26.2.2 硝化甘油 $C_3H_5(ONO_2)_3$	902
26.2.3 硝化乙二醇 $C_2H_4(ONO_2)_2$	903
26.2.4 二硝化二乙二醇 $C_4H_8O(ONO_2)_2$	903
26.2.5 其他	904
27. 增塑剂	905
27.1 制法	905
27.1.1 苯二甲酸酯类	905
27.1.2 磷酸酯类	906
27.1.3 二元酸酯类	906
27.2 性状及用途	907
27.2.1 苯二甲酸酯类	907
27.2.2 磷酸酯类	907
27.2.3 脂肪族二元酸酯	907

27.3 生产統計	907
28. 糊剂	910
28.1 通論	910
28.2 分論	910
28.2.1 羧甲基纖維素 (CMC)	910
28.2.2 聚乙烯醇	912
28.2.3 聚丁烯	913
索引	915

第 I 篇 总 論

1. 石油化学工业概述

1.1 石油化学工业的概念

石油化学工业产品，通常是指由石油制出的化工产品。这一术语，給人的又一概念是：从石油出发，经过化工过程制成种种实用、美观的物质，如塑料、合成纤维、合成洗涤剂等等日常生活必需品和基本有机化工原料。

生产此等产品的石油化学工业，一般认为是以石油或天然气为原料以生产化工产品的工业。但在事实上所谓石油化工产品，并不是說非由石油或天然气来制造不可。向来用煤炭、动植物油脂、糖蜜、农副产品为原料制得的东西，目前大都可以由石油类原料制造，而成为石油化学工业生产的主要任务了。例如，酒精过去都用糖蜜或甘薯经过发酵制得，但在石油化学工业上则由石油裂化（裂解）所得的乙烯来合成；苯，从来都从煤炭干馏副产的煤气中取得，但现在已可从石油出发，在汽油重整或在轻质油品裂化制取石油化工原料气的同时产生，用溶剂萃取而得。这些化工产品之所以称为石油化工产品而特受重视的理由，是因为从来用别种原料所制得的东西，改用石油或天然气为原料后，产量可望更大、价格可望更加低廉而稳定。如用发酵法所制的酒精，常受原料糖蜜、甘薯等的收成以及价格的限制；又如，作为炼焦副产品的苯，产量上也随炼铁、焦炭的需要而左右，价格也难稳定。可是从国际范围說，石油是价格比较平稳、产量比较充裕的原料，且因为它是流体，貯运、处理均较简便。凭此种种优点，所以石油成为化工原料而受重视。

[注：石油化学工业与石油炼制工业，因为二者都以石油为原料，所以其间的区别难于划分。譬如作为航空燃料而由苯与丙烯制备异丙苯时，异丙苯可說是石油工业产品；而由异丙苯法制备苯酚及丙酮时，则异丙苯可說是石油化工产品。这两工业的界限是不易分清的。应强调說，从来的石油加工工业产品，实质上也是化工产品，所以把它称做石油化工产品亦未为不可。]

1.2 石油化学工业的粗原料

石油化学工业的基本原料主要为乙烯、丙烯、丁烯等烯烃。这些烯烃在美国是由大规模炼油厂排出的炼厂气及油田气中所含乙烷、丙烷、丁烷等飽

和烃脱氢而得；美国的一部分，以及主要是在欧洲、日本等地，则多由炼油厂的石脑油或轻煤油馏份借热裂化（热裂解）而得。在日本尚无大规模炼油厂生产足够的烯烃，而局部地区所产的天然气的成分是甲烷，不适于获得烯烃之用〔注：象秋田县八幡油田确有适用的天然气，但产量极少〕，所以专借石脑油的热裂化以制备此等原料。

芳香族烃中的苯、甲苯、二甲苯都是石油化工产品与原料，又都可由石油制得。此等都是从铂重整装置（通常是汽油重整装置）所得的重整油中，以及从石脑油裂化生产烯烃之际所副产的裂化油中，萃取出来。

乙炔可借石脑油高温裂化，与乙烯一併生成或借天然气（甲烷）热裂化而制得。

在石油化学工业中最重要的是石油馏份的裂化以制造烯烃。此项裂化方式，工业上所用的大致有三种类型：（1）用吹入水蒸汽以防止结炭的管式炉来裂化石脑油即所谓蒸汽裂化法；（2）用热载体，将其过热后喷油以行热裂化的蓄热式法以及（3）使石脑油起部分燃烧，俾在高温气氛中使其余部分裂解而联产乙烯及乙炔的部分燃烧法。

蒸汽裂化法的装置有 SW（斯通-韦伯斯特，Stone & Webster）式、Kellogg（凯洛格）式、Lummus（卢谟斯）式、ERE（埃索研究设计公司，Esso Research & Engineering）式、UOP（环球油品，Universal Oil Products）式等。这些方法的特征是除了生成乙烯外，还多副产丙烯、丁烯、丁二烯等烯烃，此外，富含芳烃油分的裂化油也不少。因而适于石油化学工厂进行综合利用。

在蓄热式炉方面，有叫做“鲁奇-鲁尔气体（Lurgi-Ruhrgas）”法的砂

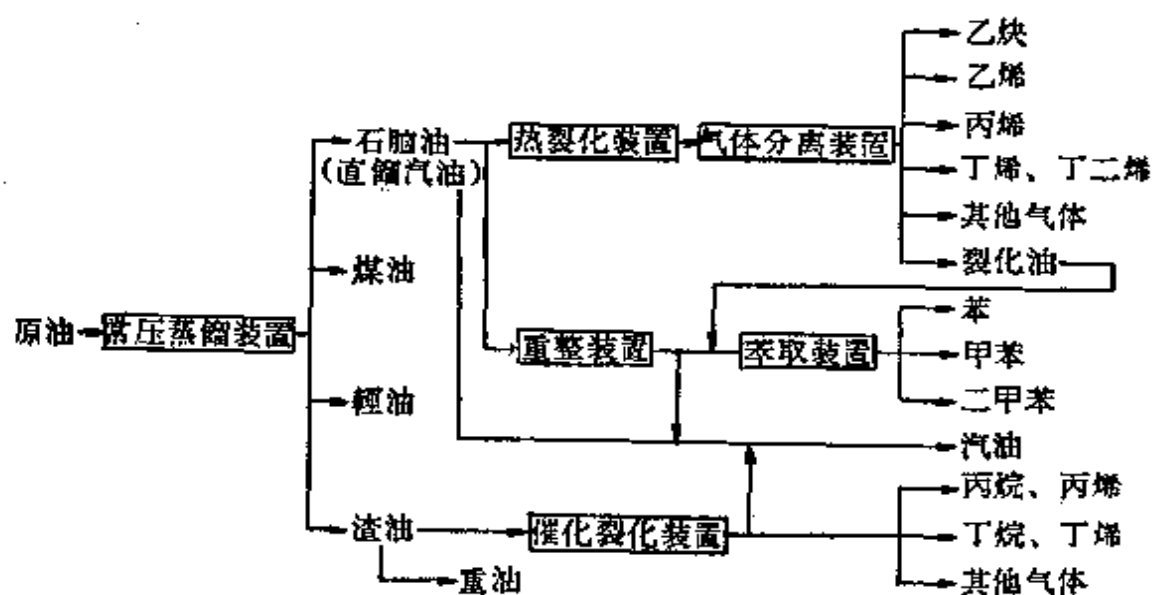


图 1.1 石油炼制与石油化工原料

子裂化法，及借过热水蒸气裂化原料油的柯珀斯 (Koppers) 法等。它的特征是以生产乙烯为主的裂化，而液状油的副产，以及 P-P (丙烷-丙烯) 馏份、B-B (丁烷-丁烯) 馏份的副产亦少，可利用范围较广的石油馏份作为原料。乙烯乙炔联产的方式有 SBA 法 (Société Belge de l'Azote, 比利时氮素公司)，西德 Höchst 公司的 HTP 法，都是用氧使燃料燃烧，在此高温的燃烧气中注入石脑油以行裂化的方式。工业上乙烯与乙炔之比以 2:1 为最适。因为没有 P-P、B-B 裂化油等生成，废气的生成量多，所以除乙炔外，尾气的有效利用亦须加以考虑。

石油炼制与石油化工基本原料的关系有如图 1.1 所示。就日本炼油厂的规模来说，还没有能力单独供应石油化工所需的原料气已如前述。因此，各个石油化学工业中心都是以石脑油为原料，借裂化而制造烯烃。石脑油能否由炼油厂圆满供应，实为石油化学工业的大前提。

1.3 石油化学工业的产品

如上所得的烯烃与芳烃是石油化学工业的基本原料。利用这些原料可以生产出比过去更多、更便宜的化工产品。兹就基本原料及其各系产品概述如下。

1.3.1 乙烯系产品

乙烯是烯烃中结构最简单的一种，从石油化学工业的初期起，多种重要石油化工产品即由此开始而发展。日本的石油化学工业，也是把乙烯当作中心原料。很多国家都把制造烯烃的裂化 (裂解) 与精制装置称做乙烯装置，认为乙烯在石油化学工业中起着核心作用。

在以前，乙烯是由发酵法所制的酒精脱水而得，但自从乙烯的消费量增大以来，即转而由炼厂气或石油经裂化法制造。现在日本生产中的各个石油化学工业中心如日本“石油化学” (川崎)、“三菱油化” (四日市)、“三井石油化学” (岩国)、“住友化学” (新居浜) 等厂都照 SW (斯通-韦伯斯特) 法将石脑油裂化以制取乙烯。其中只有“住友化学”厂设有 SBA 式裂化炉。新建中的中心，如“丸善石油化学” (五井) 用“鲁奇-鲁尔气体”法，“东燃石油化学” (川崎) 用 ERE 法，“大昭和石油化学” (四日市) 则用 SW 法。

如上所得的乙烯，其加工制得的主要衍生物如图 1.2 所示，其中为量最高的是聚乙烯。在日本，乙烯消费量的 50% 以上是用于生产聚乙烯。其次是用于环氧乙烷的制造。环氧乙烷的半量左右是用于乙二醇的生产，其它用作聚酯纤维帝特纶 (テトロン) 的原料，及防冻液等。环氧乙烷本身又可用作非离子型界面活性剂的原料。在美国，乙烯的消费量中，除聚乙烯、环氧乙烷外，大多为合成乙醇。日本国内尚无合成乙醇的生产，将来也必走石油化学方式合成乙醇的道路。

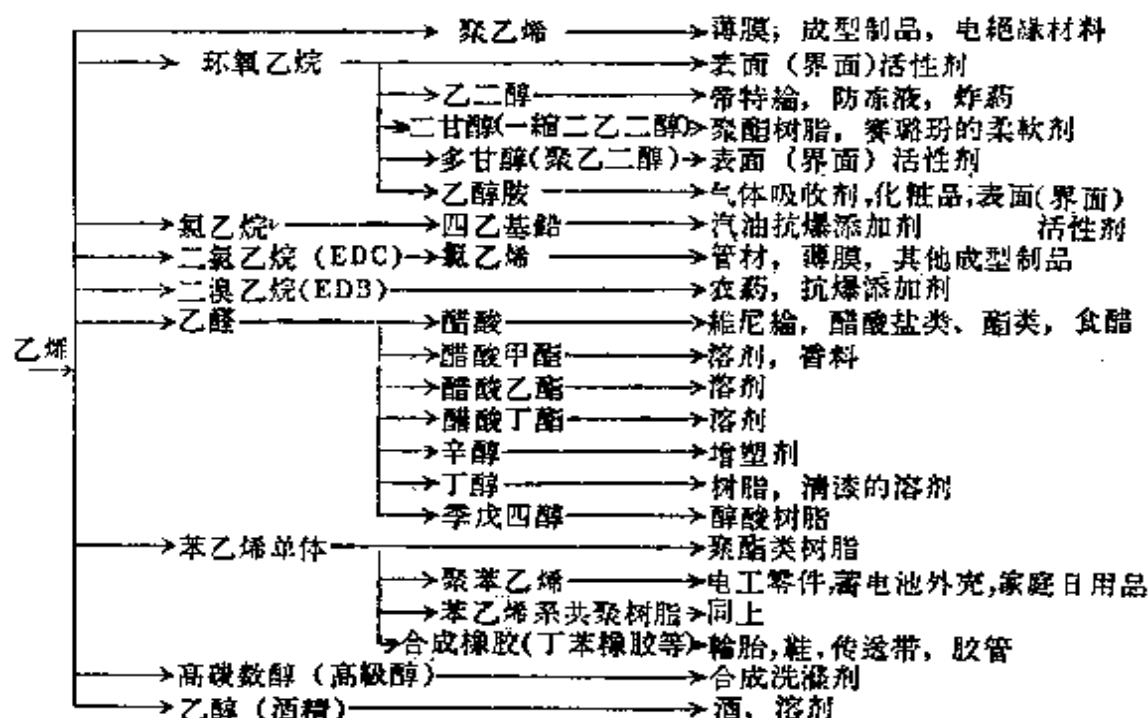


图 1.2 乙烯的衍生物

甲、聚乙烯 聚乙烯是在超高压下将乙烯压缩, 并用微量的氧为催化剂经聚合而得。最初是由英国 ICI 公司(帝国化学工业公司)投入生产的。在第二次世界大战期间, 这种生产方法传到美国杜邦及 UCC (联合电石产品) 等公司, 用于电讯兵工材料与部件。在 1953 年, 西德的齐格勒 (Ziegler) 以三乙基铝为催化剂的常压聚合法成功, 为聚丙烯、聚丁烯等聚烯烃的催化聚合法创造了条件。其后, 美国又用金属氧化物系的催化剂完成中压生产聚乙烯的技术, 于是从超高压而中压, 以至常压的各种工业的技术都已具备了。

日本初期的石油化学工业是以聚乙烯为中心的。各公司都竞相输入国外的生产技术。如“住友化学”与 ICI 公司, “三菱油化”与 BASF 公司 (西德) 均在协作进行; “三井石油化学”与杜邦公司合办“三井ポリケミカル”, “日东化学”与 UCC 公司合办“日東ユニカー”, 均正在建设高压聚乙烯工厂。中压法方面, 受“昭和电工”领导的“昭和油化”采用飞利浦 (Phillips) 法, “古河化学”采用美孚 (Standard Oil Ind.) 法。“三井石油化学”采用低压的齐格勒 (Ziegler) 法。中低压法聚乙烯由于它具有耐热性良好、机械强度高优点, 其成型制品最近可能有更大的发展。另外, 在高压法方面也注意于中等密度的制品。同时为了取得兼有低压法特长的、机械强度高的制品, 正在发展以有机过氧化物为催化剂的聚合新技术。

乙、环氧乙烷 环氧乙烷是制备乙二醇、乙醇胺等的中间体, 在美国也是次于聚乙烯的大批乙烯的消费者。而最近乙烯的大批消费, 继聚乙烯之后

出现了氯乙烯。在日本，由于最近“帝特綸”聚酯与界面活性剂的发展，环氧乙烷产量可能增加。另一方面，乙烯法生产氯乙烯时不能不在石脑油裂化获得乙烯的工厂制出二氯乙烷（EDC）。这样就产生了电解烧碱的平衡问题，以及与旧有乙炔氯乙烯厂的竞争问题，由于这些复杂的情况，所以尚难预料乙烯法很快就能取代乙炔法。因此，环氧乙烷所消费的乙烯量目前恐仍然次于聚乙烯。关于乙烯借直接氧化以制环氧乙烷的方法，现在三菱油化公司与三井石油化学公司均采用SD法（Scientific Design，科学设计公司）、日本触媒公司则凭着自创的技术进行。

以上无论是各种类型的聚乙烯或是环氧乙烷，在日本主要是通过技术进口而进行生产与建设的，从而也看出了日本在发展石油化学方面所采取的政策，同时也了解到其他资本主义国家，尤其是美国资本向日本的渗透。

丙、苯乙烯 苯乙烯的聚合体聚苯乙烯为日本最早的一种石油化工产品，“旭-道（Dow）”公司与“三菱-孟山都（Monsanto）”公司都在产制。原料苯乙烯原赖进口，近已改由“旭-道”及“三菱油化”自行生产。此外，钢管化学公司正在建厂中。聚苯乙烯，最近除一般用途外，又在向耐冲击性树脂、共聚特种树脂、泡沫聚苯乙烯等方面发展。又苯乙烯为制丁苯合成橡胶（SBR）的原料，这一方面的需要也将和合成橡胶一道增长，是可预计的。

丁、乙醛 乙醛，从来都用电石法乙炔为原料。经过水合而制出的。近来赫希斯特（Höchst）及瓦克（Wacker）公司发明了白乙烯直接氧化的制法，使得生产成本大大降低。日本的乙醛生产也在全面转向这一方法，今后新建工厂也均会采用乙烯的直接氧化法。“大日本化成”、“昭和电工”、“新日本窒素”以及“大昭和石油化学”等公司都在进行建厂。乙醛为醋酸酯、醋酸乙烯酯、维尼纶、丁醇、辛醇等重要有机合成品的的基本中间物。采取这条石油化学的路綫比旧法价廉。

又就衍生物中的醋酸来讲，最近正在发展着石脑油的直接氧化法，其甲酸、丙酸等副产物很少，“铁兴社”正在用自创的技术进行工业化试验，大日本化成公司正在由英国酿酒公司（Distillers）进口技术。

戊、二氯乙烷 由二氯乙烷（EDC）制造氯乙烯的情况已如前述。日本有几家工厂打算这样做，是借石脑油裂化而得的稀乙烯、乙炔为原料的。

己、高碳数醇（Alfol法） 以齐格勒（Ziegler）催化剂由乙烯制造链型一价醇的方法，是由西德先灵（Schering）公司，和美国大陆油公司（Continental Oil）发展的。丸善石油化学公司与三井石油化学公司均购入技术。一向靠抹香鲸油的蒸馏或椰子油的还原等，以天然动植物油脂为原料生产高碳数醇（高级醇）的方式，将为石油化学方式所取代。此项高碳数醇主要用于高碳数醇系洗涤剂、界面活性剂、特种增塑剂等的制造。

庚、四乙基铅 四乙基铅是由氯乙烯与铅制得的。加入二氯乙烷（EDC）、

二溴乙烷 (EDB) 以及其他助剂制成乙基液用于汽油作抗震剂。

1.3.2 丙烯系产品

丙烯的来源多取之于乙烯或称烯烃发生装置, 或由炼油厂催化裂化装置的废气中取得。在美国以及其他一些国家又有用天然气脱氢制取的。在日本, 丙烯的大量来源可說多靠石脑油裂解装置。因为用 SW (斯通-韦伯斯特) 式的裂化装置获得的丙烯約占乙烯量的 80%。所以在烯烃的综合利用的意义上, 把丙烯转变为加工价值較高的化工产品是极重要的。丙烯系产品有如图 1.3 所示。

甲、聚丙烯 聚丙烯与聚乙烯同是聚烯烃, 在石油化学工业中都是重要产品。由于它具有比重小、软化点高、做成薄膜的透明度良好等优点, 所以在薄膜、成形品方面会有相当大的需要与发展前途。它在合成纤维方面曾有“幻想纤维”之称, 从它的价格来說是低廉的, 但在染色技术上尚存在有問題, 用作衣料方面, 有待加以研究, 因而如何突破这一技术关键, 使成为通用商品, 尚有待进一步的努力。

日本的“三井化学”、“三菱油化”、“住友化学”等公司都采用意大利蒙特卡蒂尼 (Montecatini) 公司的技术建厂, “新日本窒素”公司則采用阿維森 (Avisun) 公司的技术建厂。

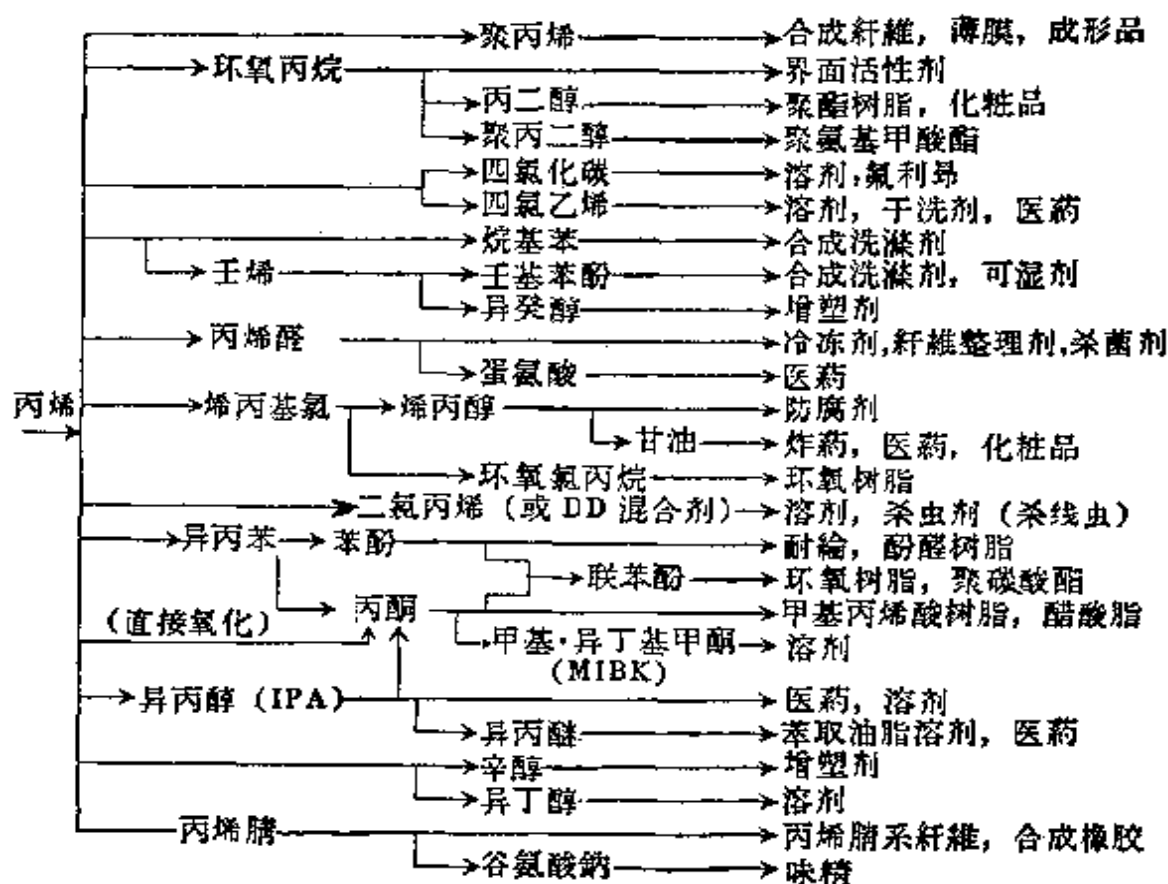


图 1.3 丙烯衍生品

乙、异丙醇 异丙醇 (IPA) 是丙烯衍生物中最早工业化的一种, 用于涂料、溶剂及医药。

丙、丙酮 用石油化学方式制造丙酮的方法, 有异丙醇 (IPA) 脱氢法、异丙苯法、丙烯的直接氧化法三种。其中的异丙醇脱氢法与异丙苯法在日本已用于生产, 而丙烯直接氧化法则系由西德 (Aldehyd 公司) 技术进口, 正在进行建设, 准备代替旧日的发酵法。丙酮可用作醋酸纤维的溶剂、甲基丙烯酸树脂的原料、乙炔的溶剂等, 用途广大而重要。它的消费量将随着生产价格的降低而增长。又以丙酮为原料的溶剂中有 MIBK (甲基异丁基甲酮), 现在日本全赖进口。

丁、辛醇、异丁醇 辛醇为软质氯乙烯的增塑剂 DOP (邻苯二甲酸二辛酯) 的重要原料。日本常用的增塑剂如 DOP、DOA (己二酸二辛酯) 等, 其所用的高碳数醇 (高级醇) 绝大多数为辛醇 (在辛醇的异构体中多用 2-乙基己醇)。辛醇在从前是由发酵法丁醇或电石法乙炔来制造的, 自从用乙烯可制乙醛后, 方改用乙醛为原料以代替旧法。另一方面, 有由丙烯经过羰基合成法以制成丁醛, 再使它的两个分子缩合而合成辛醇之法, 亦正由三菱化成公司生产中。此外“东燃石油化学”依据埃索公司 (Esso) 的技术, 正在把羰基合成法辛醇企业化, 建设工厂中。异丁醇可由羰基合成丁醛时副产的异丁醛还原而得。从发酵法与乙烯法所得的正丁醇, 及从丁烯所得仲丁醇均大部分用于溶剂 (由异丁烯制叔丁醇尚未工业化)。又与醋酸所成的酯 (醋酸丁酯) 可用为溶剂, 与邻苯二甲酸所成的酯 (DBP) 则为增塑剂。

戊、烷基苯 合成洗涤剂之中有称为矿物油系洗涤剂的, 是以烷基苯为原料而生成的磺酸钠盐。其制法是先将丙烯聚合为四聚体低聚物, 再用它把苯烷基化。随着用途的不同, 聚合物的聚合度的分布也各异。从它的需要量估计将大为增加这点来看, 它和聚丙烯都将是丙烯的大量消费者。它对烯烃的总平衡也起着很大的作用。日本在这方面从美国进口技术, 正在建厂中。

己、环氧丙烷与丙二醇 环氧丙烷的衍生物主要用于界面 (表面) 活性剂。丙二醇为防冻剂以及聚酯树脂的原料, 其用途与环氧乙烷、乙二醇相似。其制法是使丙烯起氯代醇化, 然后脱去氯化氢以得环氧丙烷。日本有工业化生产。丙二醇的缩聚体, 即聚丙二醇, 作为醚型聚脲酯的原料已为人们所注目。

庚、丙烯腈 丙烯腈可供制造丙烯腈系合成纤维、丁腈橡胶 (NBR) 以及苯乙炔的共聚物等, 用途甚广。现在虽仍由乙炔与氢氰酸来生产, 但从由丙烯与氨及空气 (或氧) 三者一步合成的索亥俄 (Sohio) 法出现后, 已渐有取代旧法的趋势。用旧法生产的有“东洋高压”等四家, 利用索亥俄法建设新厂的有“旭化成”等三家。此外尚有丙烯醛法、使用环氧乙烷或乙醛的方法等。

辛、合成甘油 甘油一向都是水解天然油脂以制肥皂之际的副产品。在

日本自从合成洗涤剂兴起之后,肥皂的生产有下降的趋势,因而甘油的副产也随着减少,用合成法生产甘油的计划也就到达具体化。目前从事这方面生产的有“昭和电工-日本油脂”各厂。日本是依据法国索尔维 (Solvay) 公司的技术,以丙烯氯化,经氯丙烯、环氧氯丙烷而合成甘油。上述中间体除一部分供合成甘油外,另一部分用于环氧树脂的制造。

壬、其他 此外,用丙烯为原料的合成化学方面尚有调节聚合及过氯乙烯的制造。后者是将丙烯氯化后使起分解,同时可得四氯化碳与过氯乙烯。

另如乙丙橡胶的制造为有待发展的一个品种。它和新型的合成橡胶如聚丁二烯、聚异戊二烯同为世人所注意。

1.3.3 丁烯系产品

用 SW 式或与此类似型式的装置进行石脑油裂化时,可以得到相当于乙烯 50% 左右的 B-B (丁烷-丁烯) 馏份 (亦称丁-丁馏份), 此中约含有 30% 的丁二烯。因为这些组份的有效利用对于乙烯的成本影响颇大,故在今后的石油化学上 B-B 的利用正成为一重大课题。目前日本对于 B-B 的利用计有制丁苯橡胶、丁腈橡胶、特种丁苯(胶乳)、高苯乙烯橡胶、仲丁醇、甲基·乙基甲酮等若干种,这一领域的开发在石油化学之中是最落后的。今后 B-B 利用的方向是要把它分离为丁二烯、异丁烯及丁烯而由此再分别制成新的产品。图 1.4 所示为从 B-B 所得的各种衍生物。

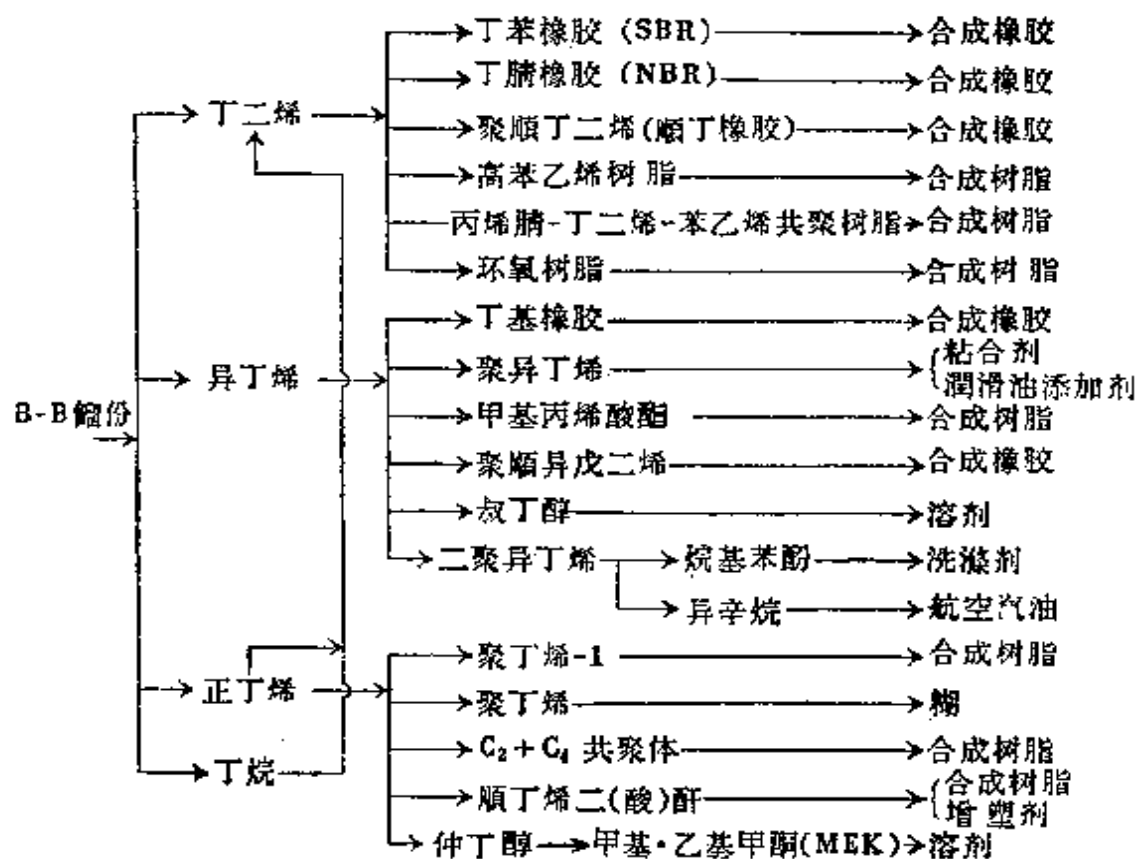


图 1.4 丁烷-丁烯衍生物

甲、丁二烯系产品 在丁二烯系内，除丁苯与丁腈两种橡胶外，作为新的合成橡胶而为人所注目的，有聚丁二烯，与作为立体异构橡胶的聚异戊二烯（又名合成天然橡胶），均有待于今后的开发，日本有的工厂准备工业生产。

作为合成树脂，借与丙烯腈共聚及与苯乙烯共聚，可得耐冲击性能优良的树脂。此外 UCC 公司（联合碳及碳化物公司）单体型（monomer type）的环氧树脂，己二腈，异癸二酸等都可由丁二烯来合成。

乙、异丁烯系产品 关于异丁烯的衍生物产品只有丸善石油公司生产少量的烷基苯酚。

具有良好气密性特征的丁基橡胶，除用于制管以外，也可用于电綫等。如果异丁烯能大量而价廉地取得，则将来它有成为通用橡胶的可能。其次如聚异丁烯，随其聚合度的不同，可成为液态物、树脂、橡胶弹性体等，范围甚广。“古河化学”与“新日本窒素”等公司正在预定生产分子量較低的物质。此外，关于异丁烯的利用，尚有甲基丙烯酸树脂、异辛烷、作为立体异构橡胶的原料的异戊二烯（由异丁烯与甲醛合成）等重要衍生物。

丙、正丁烯系产品 关于正丁烯的利用，有丸善石油公司生产的仲丁醇、及甲基·乙基甲酮。今后可能发展的品种有聚丁烯-1，此物与聚乙烯、聚丙烯同属于聚烯烃，也可能是今后可望发展的这方面的第三个品种。这种聚烯烃作为顺式立构聚合物是与聚丙烯类似的，因为耐化学药品性强，扯裂强度高，所以适于制造薄膜、薄片以及化学反应装置的衬里等，其应用范围很广。

此外尚有把用羰基合成法的戊醇、异辛醇、丁烯-2进行气相氧化以制苯二甲酸酐等的方法，今后都有企业化的可能性。

1.3.4 芳香族产品

所谓石油系芳烃的BTX（苯、甲苯、二甲苯）可由炼油厂的催化重整装置所得重整油，及进行石脑油裂化之际所得裂化汽油中萃取而得。“三菱石油”、“丸善石油”采用前法，“三井石油化学”、“三菱油化”、“日本石油化学”、“住友化学”等厂则采用后法。

BTX可逕用作涂料的溶剂等，又作为化工原料，以制备各种化学产品，颇受重视。近年来，尤其以用为合成树脂、合成纤维的原料有大量需要而更受重视。苯为苯酚、苯乙烯、烷基苯的原料，甲苯可经由内酰胺，以意大利的SNIA Viscosa法合成耐纶纤维；经由甲基二异氰酸酯的形式应用于氨基甲酸酯树脂的制造，又可通过第二亨克尔（Henkel II）法合成对苯二甲酸；经由道（Dow）法制造苯酚等，这些都是有机合成的新技术。二甲苯作为对苯二甲酸及邻苯二甲酸酐的原料都很重要。一般在化工原料方面因苯的需要量最大，所以在石油化工生产方面，甲苯恐有过剩的倾向，为了甲苯的平衡，

就有利用甲苯为原料以制一向由苯衍生的产品，或者采用海德尔 (Hydeal) 法 (UOP) 把甲苯转变为苯等。

以上简单叙述了石油化学工业的概略情况。另如开首所述，天然气化学工业，在广义上也是石油化学工业的一部分。日本的天然气除秋田县八幡地方的外，现在化学工业上所利用的，都是以甲烷为主要成分的所谓干气，大多用作合成氨与甲醇用的原料气。最近有将天然气经过特殊裂化办法以制取乙炔，并将其尾气用于氨或甲醇的合成的打算。日本的自然条件，因电石乙炔要仰仗于电力供应，不能大量增产，所以天然气作为乙炔的资源来说是一个重要的途径。

在这一意义上讲，天然气可说是重要的化工原料；在另一方面，在烯烃的资源中，炼厂气乙烯、焦炉气乙烯、城市煤气乙烯等作为石油化工产品的原料，究应如何来利用，将成为今后的课题。

〔馬替 泰〕

从以上的概况来看，日本的石油化学工业，不论是从深度上还是宽度上都尚处于初始开发的阶段，技术上也多系进口或与国外合营，只有少数是自己发展的。每一品种常采用着种种不同的生产路线。它的石油化学工业的建立是在1955年或更晚些时候开始的，目前尚处在一种初具规模的阶段。

〔譯者〕

2. 石油化学工业的发展沿革

2.1 概 論

欧美石油化学的萌芽时期是在很久以前开始的。据文献記載，1914年德国就曾利用北加里曼丹产的石油馏份生产硝基甲苯，但要說石油化学的真正萌芽，应說是从1918年由丙烯合成异丙醇开始。在第一次世界大战期間，曾由异丙醇合成了丙酮。以后使天然气中的乙烷裂化(裂解)制成了乙烯，并且由后者进一步合成了二氯乙烷、氯乙醇、环氧乙烷等产品。1925年左右，杜邦公司曾合成乙基鉛，1936年埃索美孚石油公司由乙烯合成氯乙烷。第二次世界大战期間，石油化学有了飞跃的发展。硝鉍炸藥，合成橡胶原料用的丁二烯、苯乙烯等都通过石油化学的方式得以大量生产。战争结束后的一段时期里，石油化学工业仍然呈現着增长的趋势。世界各国一旦开始建立了石油化学工业后大多采取快速的发展步伐。如美国現在石油化工产品的生产金額为整个化学工业的60%，可知石油化学工业在其化学工业中所占比重之大。英国的石油化学工业在化学工业中所占比重为30%，日本所占比重1960年約为5.8%，尚处在发展的初期。

2.2 建立石油化学工业的必要性

在日本的化学工业中要引进石油化学工业的成分，大約是在10年前才感到必要的。其主要原因是：烯烴化合物的取得，如果不借助于石油化学工业就不能得到价廉而大量的产品。最早考虑要通过石油化学方式制造的产品是环氧乙烷的原料——乙烯，按旧法这种原料是由乙醇脫水而得。但这样的方法是不能与以石油馏份裂化的烯烴为原料相抗衡的。又如很多的烯烴衍生物(环氧乙烷、乙二醇、聚乙烯、聚苯乙烯、烷基苯等)是重要的化学工业产品，随着需要量的增加，輸入量也必須增大；另一方面，如果不采取石油化学的生产方式，在生产成本上也难以与进口貨相对抗，这样就迫使石油化学工业必須发展。另外，随着合成树脂与合成纖維的大量发展，苯与丙酮的需要量也有大为增长的趋势，这些都受到旧日生产方法的限制。例如用醱酵法生产丙酮，除受农产品原料的限制外，还必須为其副产丁醇寻找出路；而苯的生产則为鋼鉄工业和城市煤气工业(焦炭与煤气的需要)所左右。由于受到产品間的平衡的羈絆在規模上就难以独立任意发展。又由于城市煤气成分的調整，焦油苯的增产亦較为困难，为了大量地、单独地提高苯的产量，只有从石

油化学生产謀求出路。

由于以上的理由，为了使得日本的有机合成工业能得到圓滿的发展，就迫切要求建立以石油为出发点的石油化学工业的体系。

2.3 日本石油化学工业建立的经过

如上所述，由于建立石油化学工业的必然性，各企业就相继进入到筹划阶段，在1951~1952年間，“日本曹達”公司首先拟利用卢謨斯(Lummus)法建立了由輕煤油裂化以制乙烯、丙烯、丁烯的各种衍生物，其計劃是每日处理2000仟升輕煤油，但由于种种原因未能实现。另外东京瓦斯公司为了調整城市煤气組成，曾經建成了油的气化炉，并准备利用其油气中的乙烯与丙烯，此計劃亦未能实现。

随着石油化学計劃现实性的增加，为了满足需要，石油精制設備也就迅速扩大，石油拔頂能力亦行增加，生产石油化学工业所用的原料气以及流动床催化裂化与催化重整装置（鉑重整装置）陆续建立，除生产汽油外，尚副产原料油，因而迅速地建立了石油化学工业的原料基础。

之后，在日本相继提出了“合成纖維育成对策”、“醋酸纖維工业育成对策”，“关于有机合成工业振兴的決議”和“合成树脂工业育成对策”等办法，使有机合成工业，尤其是合成树脂与合成纖維的原料建立在石油化学的基础上。嗣后又通过“石油化学技术恳談会”的研究，对于石油化学工业化的技术政策得出以下的結論，其内容包括：（1）确定了对于石油化学工业企业化所必須进口的外国技术种类；（2）确定了重要石油化工产品設備的最适与最低規模；（3）确定了由石油餾份的裂化以至气体的分离一系列产品的种类与范围；（4）研究了烯烴的綜合利用与个别烯烴单独企业化的利害与得失；（5）对于基本原料乙烯的各种制造方式进行了比較。通过研討，对于烯烴的取得方式得出如下意見：日本目前沒有大量天然气和石油炼厂气，因而不拥有足够的烯烴資源，尤其是乙烯資源，所以應該采取欧洲那种石油餾份裂化方式，必須考虑烯烴的綜合利用，又在目前阶段，采用流化床催化裂化法（FCC）制备烯烴时则丙烯、丁烯也可以进行单独利用，等等。

如是各个企业的計劃既已逐漸明确和具体化，于是就确定了在当前最簡而易行的生产品种，并由日本石油化学公司进口利用流化床催化裂化制备烯烴和由丙烯制造异丙醇和丙酮的技术，丸善石油公司进口由丁烯制仲丁醇及丁酮的技术，三菱石油公司进口鉑重整制取芳烴的技术，并分別于1955~1956年开始建設。

其次是石油化学工业中心的建立問題。一个中心是由三井化学、三池合成、三井矿山、三井金属、東洋高压、興亞石油諸公司合营，成立了三井石油化学工业公司，并于岩国地方旧燃料厂址处建立新厂。第一期計劃是年产

20000 吨乙烯，由之用齐格勒 (Ziegler) 法制造聚乙烯 12000 吨/年，SD (美孚) 法环氧乙烷 10000 吨/年及相应数量的乙二醇。另有丙烯经 SD 法制异丙苯，并以之用英国酿酒公司 (Distillers) 法生产丙酮 7000 吨/年，苯酚 10000 吨/年。又有芳烃 40000 吨/年的产量是由铂重整产品萃取而得。

另一石油化学工业中心也是旧燃料厂改建的，建立在四日市。这一中心是由昭和石油炼制厂与三菱-壳牌 (shell) 二财团 (group) 所组成。这一计划是由原拟以石油炼厂气为中心转变为液体油裂化以制烯烃的，其内容为 SW (斯通-韦伯斯特) 法乙烯 22000 吨/年，BASF (巴登苯胺碱公司) 法高压聚乙烯 10000 吨/年，SD 法环氧乙烷 5000 吨/年以及乙二醇的生产，其他尚有 BPM 法乙烯单体 22000 吨/年，丙烯腈基合成辛醇则系三菱化成公司自己的技术。

住友化学公司的石油化学工业发展计划与其他石油化学中心在步骤上是有所不同的。该公司很早就开始了高压聚乙烯的研究，战后进行了中间试验。这时帝国化学公司 (ICI) 的高压聚乙烯技术业已肯定，故经过谈判终于把技术提供给住友化学，使得这家的石油化学工业计划得以具体化。住友除将石脑油裂化所得乙烯制成聚乙烯外，其他的裂化气都用作合成氨的原料气，这是改变原料气来源而使硫酸铵生产合理化的计划之一。第一期计划为乙烯 12000 吨/年，聚乙烯 11000 吨/年。

最后是日本石油化学公司的川崎地区的基地。该公司首先以催化裂化法所得丙烯建设了异丙醇与丙酮的生产装备，然后又把旭一道 (Dow) 公司的苯乙烯，日本触媒公司的环氧乙烷、乙二醇，日本吉洪 (日本ゼオン) 公司的特种合成橡胶，古河化学公司以及昭和油化公司的聚乙烯等生产技术集中于川崎市一地，以日本石油化学公司为乙烯的供应中心，成立了石油化学联合企业。第一期计划是日本石油化学公司的乙烯为 25000 吨/年，昭和油化及古河化学公司的中压聚乙烯各为 4800 吨/年与 2400 吨/年，旭一道公司的苯乙烯单体为 18000 吨/年，另外丙烯系统则有日本石油化学公司的异丙醇 10000 吨/年、丙酮 4500 吨/年，旭电化公司等的环氧丙烷 3000 吨/年与 3600 吨/年各一部。又有昭和电工公司的丁二烯约 6000 吨/年，以供日本吉洪公司生产合成橡胶之用。

应该特别提到的是日本合成橡胶工业的建设。最初的计划是由三菱化成、协和醃酵、Bridgestone 等公司分别提出了各为 15000 吨/年的通用丁苯橡胶，嗣后由于欧美生产丁苯橡胶的规模多为 50000 吨/年，又由日本政府部分投资设立了日本合成橡胶 (日本合成ゴム) 公司。该公司的产品为丁二烯 33500 吨/年、丁苯橡胶 45000 吨/年 (包括胶乳 5000 吨/年)，厂址设于四日市。丁二烯的制造是采用胡得利 (Houdry) 法，丁苯橡胶的制造则系固特异 (Goodyear) 公司的技术。原料丁烷-丁烯 (B-B) 馏份，主要由三菱

油化公司供应，而三井石油化学与住友化学两公司也提供一部分。

这样，以日本合成橡胶公司的工厂的建成（1959年5月）为转机，在全部第一期计划中就形成了四个中心，共有13个公司的14家工厂全部开动。这一期的石油化学工业投资总计820亿日元。

2.4 日本第一期石油化学工业的扩充

随着第一期计划的进展，石油化学工业的技术革新以及各种产品消费量的增加，就产生了以下的问题：（1）为了适应需要量的增加如何使现有产品的产量增加；（2）如何建立起第一期计划中未能利用的石脑油裂化馏份（尤其是丙烯系统）的生产建设计划；（3）如何把旧有的化学肥料工业转变为以石油化学为中心的轨道上来，以改善生产体制；（4）如何使石油炼制业向石油化学工业的方向发展；（5）通过石油化学以转变化学工业的原料路线，使得企业合理化。根据第一期的成果，为了进一步推进石油化学工业的发展，为了使全化学工业近代化与合理化，于1959年12月15日制定了“关于石油化学工业企业化计划的处理方针”，其重点为：（1）在第一期计划中已经企业化的品种，嗣后需要量有显著增加者，应考虑增强生产设备，以便完全杜绝输入；（2）通过石油化学产品生产的工业化，在第一期阶段未曾利用的石脑油裂化气应考虑其有效利用；并且为了使乙烯的生产规模扩大为能与国际上进行竞争的程度，须争取完成第一期综合性石油联合企业的计划；（3）通过原料路线的转变，亦即将现有的生产方式转变为石油化学的生产方式之后，应预计基本化学产品生产成本将降低若干，供应力将增加若干。

自1960年以后，根据前述各企业的进展情况，另外根据1952年~1963年的需要以及各石脑油中心更好的利用和平衡烯烃，又追建了丸善石油化学公司等三个中心，并在现有中心增加了新品种其措施大要如下：

（1）由于需要量的增加，使之增设了高压聚乙烯。计有日东化学公司（与美国UCC合营）及三井石油化学（与杜邦公司的合营）两家。

（2）由于聚丙烯、烷基苯、丙烯腈等丙烯衍生物的工业化，各石脑油中心的烯烃平衡得以改善。

（3）把原来由醪酵法制造的丙酮、丁醇、以及由电石乙炔制造的乙醛、辛醇、丙烯腈等的原料路线都转变为石油化学方式的生产。

（4）除了把现有的四个石脑油中心的规模扩大为国际水平外，另外为了满足1962~1963年度的石油化学产品的需要，又新增三个石脑油中心，即东燃石油化学、丸善石油化学和大协和石油化学三公司。

2.5 目前的情况与重点问题

生产情况有如表2.1所示，自从开始以来每年都有显著的增长。1960年

表 2.1 日本石油化工产品生产量及产值 (单位: 吨; 1000日元)

品 种	1957 年		1958 年		1959 年		1960 年	
	产 量	产 值	产 量	产 值	产 量	产 值	产 量	产 值
环氧乙烷	—	—	2416	671648	7138	1091638	16228	3067092
乙醇	—	—	2100	441000	7490	1483020	13993	2406796
苯乙烯单体	—	—	—	—	7708	1378536	33480	5088960
苯乙烯	4597	1231996	10151	2720468	13753	3685804	21903	6789930
聚苯乙烯	—	—	10226	3221190	21280	6809600	41184	12972960
聚乙二醇	—	—	—	—	—	—	900	225000
环氧丙烷	—	—	—	—	—	—	2382	469254
丙二醇	—	—	—	—	343	55909	3221	611990
异丙醇	821	98520	1957	234840	3441	412920	5068	598024
丁醇	1159	190076	3370	492020	5917	822463	8843	1157538
辛醇	—	—	—	—	—	—	3918	1018680
丙酮	1204	152908	3131	394506	8238	815067	11743	1162557
甲基·乙基甲酮	143	22880	1841	292719	3117	483135	4425	663750
苯	—	—	4913	319345	10906	665266	14835	815925
二甲苯	—	—	8975	493625	27779	1472287	34563	1624461
对二甲苯	—	—	7128	427680	16338	898590	26136	1306800
邻二甲苯	—	—	1726	535060	11489	3561590	25156	7521644
苯酚	—	—	—	—	182	43862	1392	337375
合成橡胶	—	—	—	—	1246	311250	23417	5020160
石油化学合剂(A)	—	1696380	—	10244101	—	23990937	—	52858896
全化学工业产量(B)	—	632291000	—	621624000	—	746204000	—	913484000
(A)/(B)(%)	—	0.3	—	1.6	—	3.2	—	5.8

表 2.2 日本石油化工产品的输入量与产值(单位:吨,1000日元)

品 种	1957 年		1958 年		1959 年		1960 年	
	输入量	产 值	输入量	产 值	输入量	产 值	输入量	产 值
环氧乙烷	860	216913	374	83266	—	—	—	—
乙二醇	3637	544267	3791	551304	7190	857571	5847	602504
苯乙烯单体	8003	1214123	14278	1661766	7850	849268	3028	335883
聚苯乙烯	6149	1591626	2904	770502	5354	1168751	6640	1567720
聚乙烯	17926	5254926	19923	5627579	33254	9259503	23384	5979200
聚乙二醇	724	172108	796	182253	1099	256166	929	216742
丙二醇	1609	253438	2619	398719	3838	553625	3253	443929
异丙醇	1418	143629	26	2606	16	1446	—	—
丙酮	2794	307788	—	—	—	—	—	—
甲基·乙基甲酮	2056	249687	175	18845	214	18312	141	13653
甲基·异丁基甲酮	3182	449342	4526	570484	4369	528739	6908	812809
烷基苯	2640	291552	3674	391593	7368	726699	14468	1407404
合成橡胶	14999	4050783	17272	4984988	41861	10143483	51542	12088489
苯	1131	65615	5587	239056	4793	189889	11432	515395
甲苯	2310	126723	1731	80327	801	25284	12326	363233
二甲苯	6111	414016	2137	133807	101	9411	30480	1933547
合计	—	15346536	—	15697095	—	24588147	—	26281112

石油化学的生产金额为 528 亿日元，为前一年的 2.2 倍，而同一时期的矿业生产仅为 1.26 倍，这足以说明其增长率是极为显著的。石油化学工业在化学工业内部所占的比重也有所提高，由 1959 年的 3.2% 上升为 1960 年的 5.8%，这标志着今后化学工业的组成正在向着以石油化学为中心的方向变化。

从输出的情况来看，随着生产量的增加，日本本国产品逐渐代替了输入品，表 2.2 为主要石油化工产品的输入情况。从表可看出输入量在逐年降低。减少了输入量，也就节约了外汇。试以自行生产的产值计算，则由 1957 年到 1960 年输入约为 2.5 亿美元，如将第一期计划所需的技术进口费、机械与原油输入费等 0.57 亿美元扣除，则可节约外汇 2 亿美元。输出方面则因目前尚处于创始阶段仅有若干聚乙烯出口。

在价格方面有如表 2.3 所示，从第一期计划制定当时以迄生产开始以后，其价格的差别是很显著的。由于本国自产的关系，对于降低价格起了显著的效果，但是为了与今后“贸易自由化”相抗衡，对于有关产品的成本仍有进一步降低的必要。

表 2.3 石油化学产品价格的变化(单位：日元/公斤)

品 种	1956年5月的 日本价格(A)	最近的日本价 格(B) (1961年3月)	B/A × 100	最近美国的 价 格
苯	75	55~60	73	35
甲苯	74	30	41	25
二甲苯	76	40~45	53	25
合成苯酚	225	180	80	130
聚乙烯	440	280	64	218
环氧乙烷	365	170	47	124
苯乙烯单体	220	140	64	100
聚苯乙烯	320	230~240	74	167
异丙醇	130	120	92	87
丙酮	140	100	71	68
甲基·乙基甲酮	166	155	93	97
仲丁醇	175	140	80	96
丁苯橡胶	230	190	83	190

由上可知，日本的石油化学工业从第一期计划开始以迄最近，其进展是较为顺利的，虽然大体上可以说达到了预期的目的，但如与欧美相比，无论是在生产规模上，还是在各种馏份的综合利用上虽然有了相当的改进，仍有进一步改进的必要。此外，因原料消耗定额较高、资金利息较重以及较多的债务关系，致使成本增高，又如在技术方面依赖于国外的程度尚大，在国际

竞争上尚存在着不少的弱点。

面临着“贸易自由化”的情况和“收入倍增”计划的要求下，做为重化学工业的一员并维持其较高的成长率，必须能够把基础化工产品按照国际价格水平供给有关产业部门，这样就强烈地要求通过石油化学工业来变革化学工业的组成，并使之近代化。

目前日本的石油化学工业虽然正在增长，但其在整个化学工业中所占的比重，与美国的60%，英国的30%相比，则仅有6%，尚远为低下，所以进一步发展石油化学工业乃是当务之急。

〔馬替 泰〕

由上可知，日本的石油化学工业是在美国垄断资本的压力下，在国外技术，主要是美国技术进口的情况下挣扎而建立的。国内资本家在一面竞争一面走向托拉斯的联合组织，但仍由旧日财阀三井、三菱、住友等所垄断，一面被美国资本所侵袭形成合营组织，这就充分表现出战后日本资本主义的挣扎与竞争情况，它们对于美帝的“贸易自由化”是存有戒心的。

日本石油化学工业所走的方向是主要依靠技术进口来建设，大有把各个资本主义国家的技术集中之感。一面是建立基础，一面改造旧的企业，旧的生产方法，旧的原料资源，逐渐走向以石油为基本有机化工原料的轨道上去。

日本所进口的技术除多数为美国技术外，尚有英国及西德技术。同一品种有的是由几个国家进口的技术，如聚乙烯的高、中、低压法就是分别由英国、西德和美国进口的。

〔譯者〕

第II篇 烃类的资源

3. 天然气与石油资源

天然气与原油的所有馏份都可以作为石油化学工业的原料。

如图 3.1 所示, 作为石油化学工业的原料用的烃类资源可分为气体、液体与固体三类, 其中重要的烃类如下述。

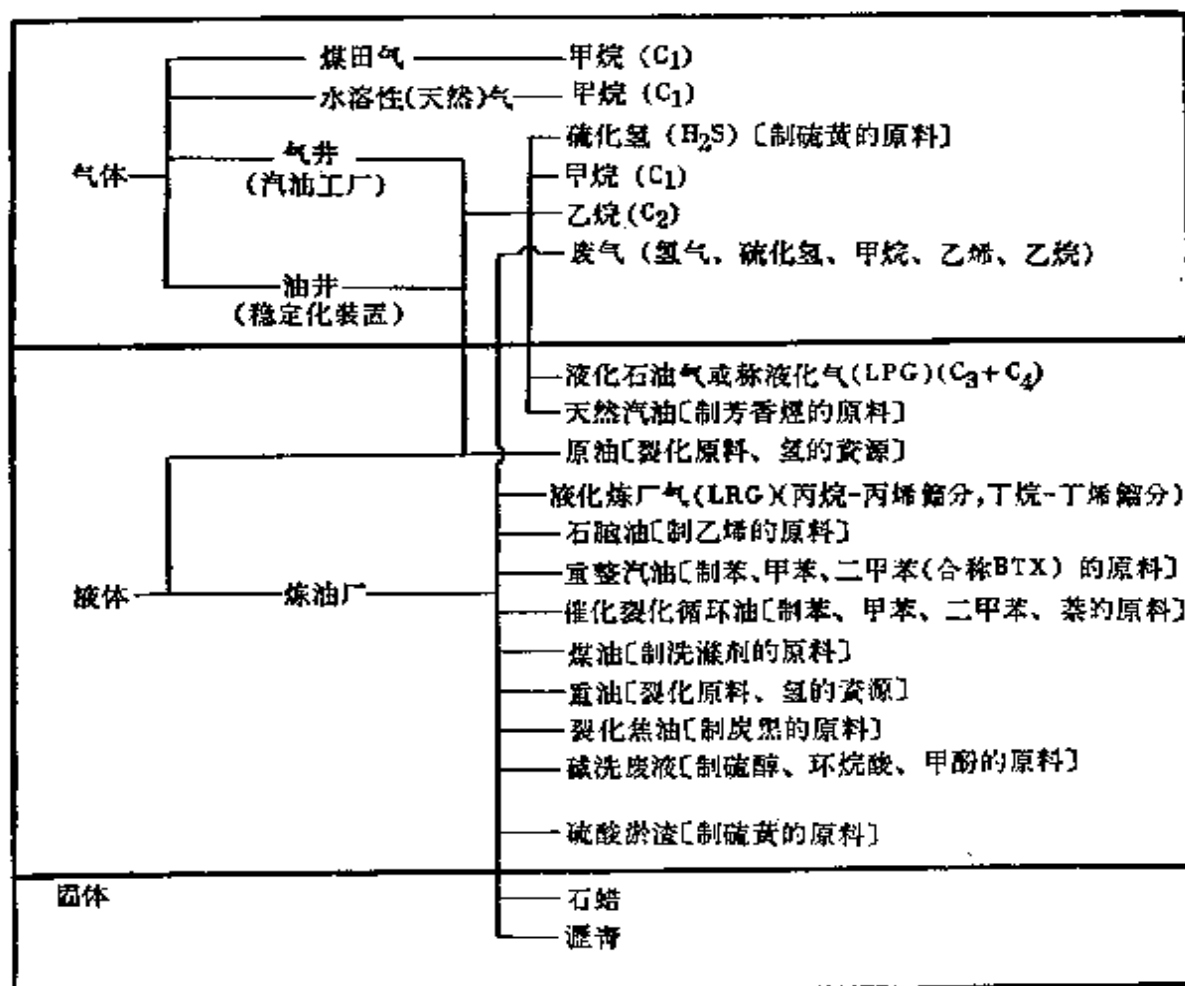


图 3.1 石油化学工业原料中的烃的资源

3.1 天然气、液化石油气及原油的贮藏量与产量

3.1.1 日本的天然气、液化石油气及原油的贮藏量与产量

甲、日本的天然气 天然气是天然出产的二氧化碳、氮、二氧化硫、硫

化氢、烴类等气体的总称，但一般指的是以烴类为主要成分的气体。以下所說的天然气，就是指后者而言。

(1) 天然气的分类 天然气的分类虽有种种方式，通常有如表 3.1 所示，是按其組成、产状、矿床的划分而分类的。

与上述分类方法不同的是由伊田²¹所提出的新的矿床划分方法。

茲根据上述分类方法就各种天然气叙述如下：

表 3.1 天然气的分类

	分 类	成 分	举 例
組 成 ¹⁾	干 气	甲烷为主要成分	煤田气 新潟燃气田(水溶性气) 明治天然气田(不伴生原油的构造性天然气)
	湿 气	除甲烷外尚含有乙烷、丙烷、丁烷以上的物质	八幡油田(油田气)
产 状 ¹⁾	沼 气	含有烴类气体以外的杂质	发生于沼泽地带
	煤 田 气	甲烷为主要成分	存在于煤层中
	油 田 气	湿 气	在油田与原油一併噴出
		干 气	由背斜构造的地层产出，不与原油一併噴出
	水溶性气	干 气	与水一併噴出
矿 床 ¹⁾	水溶性气矿床	干 气	新潟天然气田，南關東天然气田
	非水溶性气矿床	干 气	明治天然气田、七日町天然气田、豊富天然气田等构造性天然气，但不伴生原油
	湿气矿床	湿 气	为典型的天然气田，意大利的主要天然气田即属于此，日本的油田气属于此

(ii) 干气与湿气 干气的主要成分是甲烷，在常温下加压亦不液化。煤田气，水溶性气以及不与原油伴生的构造性天然气都是以甲烷为主要成分，均为干气。

湿气中除了甲烷以外，尚含有乙烷、丙烷以及丁烷以上的成分，在常温加压则可部分液化。油田气与炼厂气为湿气。但如将油田气与炼厂气中 C_3 以上的馏份除去，则可成为干气。

(iii) 日本的煤田气(炭坑气)³⁾ 系在煤炭生成的过程中所产生的甲烷。由于地下压力较大，甲烷被煤炭所吸收或吸附而存在，二次又渗透到煤层的上下岩石层中。

西欧的煤炭为古生代石炭纪生成的，而日本的煤炭为新生代第三纪生成的，其年代较青，仍在进行着炭化作用。又在地层变动方面，由于日本的断层折曲多，因而日本的煤炭较西欧所产煤炭的甲烷含量为多。而在日本国内则北海道煤炭的甲烷含量又较九州煤炭多得多。

表3.2所示为西欧与日本煤田气的甲烷气发生量与推导量。

煤田气在日本的石狩、筑豊、常磐等地的煤矿中有相当量的利用。煤田气利用最多的是瓦斯分离气(通过气井而采集者只有常磐地区一处)，因而甲烷纯度低，根据1958年所发表的数字，在22个炭坑中(常磐地区除外)甲烷含量在60%以上者只有六处。

表 3.2 各国(西欧及日本)煤矿
的甲烷发生量与推导量³⁾(1955年)

国(或地区) 别	每年采煤量 百万吨	甲 烷 发 生 量 CH ₄ 100%		推 导 量 CH ₄ 100%		B/A%
		米 ³ /吨*	每年(A) 百万米 ³	米 ³ /分钟	每年(B) 百万米 ³	
西 德	120	18.7	2240	230	120	5
萨 尔	16.5	21.2	350	200	105	30
比 利 时	30	24.0	720	124	65	9
法 国	50	14.4	720	67	35	5
英 国	225	16.2	3650	86	45	1
共 计	441.5	17.4**	7690	707	370	5**
日 本	46	22.3	1020	235	123	15

* 每采煤一吨的甲烷发生量。

** 平均。

(iv) 日本的油田气 油田气是由油田地带具有背斜构造的地层中，与原油伴生或不伴生而产生的天然气。

因为一向都是由油田生产的，所以叫作油田气，但又因为是产于背斜构造的地层中，所以又称之为构造性（天然）气。

又因为一般是与石油伴生，故又有油田伴生气、石油伴生气或石油系伴生气之称，也由于是由油井产出的，故又名油井气。

又即便是水溶性气，而在地下已与水分分离积存于背斜构造者，亦称为构造性气。构造性气一般压力高，每眼气井的出气量大，又不似水溶性气需要排水，所以是最廉价的天然气。

油田气是在矿床中全部或大部呈游离状态而存在的气体，有以甲烷为主要成分者，也有含乙烷、丙烷或其他更多碳原子的气体烃者。

日本油田气的历史，和油田的历史相等，是九十年光景。开始时除在油田供给取暖、点灯、动力使用外，还当作邻近小城市的城市煤气之用，又曾供给工厂做为燃料。在第二次世界大战开始后不久，由于汽油供应不足，曾用作汽车燃料。战后方才大量作为化学工业的原料应用。

最近，由于新的构造性气田的发现，产气量有飞跃的增长，正在计划用管路输送到东京使用。也在计划用以发展天然气化学工业。

具有代表性的构造性天然气田如下^{4,5)}。

丰富气田 位于北海道天塩郡丰富村，曾于1926（大正15年）试采，现在每日产气量约为1.8万米³。1948年帝国石油公司曾试图开采以制造炭黑，后因故中止。北海道电力公司利用瓦斯透平发电，这是日本唯一的一家，现每日用气1.6万米³、发电2000瓩。

八幡油田 位于秋田县秋田市西约2公里，是日本最大的油田。于1933年建立的新油田。产气量与产油量尚成比例，自从1949年在高野地区Ⅷ层以下开采后，有了飞跃的增加，天然气的开发与利用逐渐上了轨道。“高野LPG厂”除将天然气与液化石油气回收外，残余气体供应秋田石油化学公司与东北肥料公司以及其他工厂做为生产的原料与燃料，此外尚用为秋田市城市煤气，最后残气用于气升装置循环使用。

1960年高野（24万米³）、八幡（6.7万米³）、雄物川（9.4万米³）三处日产气量达40万米³，残存可采气量估计为10亿米³。

串川油田 本油田位于秋田县八潮潟迤西的日本海沿岸，系最近开采的。现在确认的可采气量为1.4亿米³，预计将来的可采量较此为大。

三条-见附地区 位于新潟县新潟平原东侧山地起以迄三条，东三条以及见附附近，系背斜构造。

东三条的背斜构造有SK1、SK2两井，SK1日产气量为3~10万米³。在三条市附近的背斜构造发现有油及气的征象。

见附油田 是日本很少见的在厚层中积存着原油与气体的油田，颇为引人注意。气体的可采储量估计为15亿米³。自从1958年以后开采的矿井每日产

气量约为20万米³，如果銷路进一步扩大，尚可望增产。

长岡市附近 位于新潟县。

长岡市北面大口地方的背斜构造，虽曾因1905年（明治38年）及1936年两次試钻猛噴而闻名，且估計气量有10万米³/日，但因流沙障碍，仅曾在浅层开采少量水溶性气。但其南的西长岡背斜現已开采。后者南端三郷地区4井約共产气7万米³/日以及若干原油。西长岡背斜西南約6公里的关原背斜，目前帝国石油公司已采出丰富的天然气。

上述天然气現均以管道供应日产化学公司的長岡市工厂和新潟市。

与西长岡背斜想做是同一系統的真入背斜，其北端經過石油资源开发公司的試探，曾发现有良好的气层，另在長岡市东方鉢伏附近估計有潛伏矿床，正在計劃試挖中。

頸城平原北部 在新潟县。这一地区在第二次世界大战前即由日本矿业公司試采，并推测該地有气藏，但真正开采則是在战后。1954年由明治气田开始开采，嗣后又曾开采黑井，潟町二处，具有同样构造的旭地方則尚未开发。

明治构造地带是在1954年开采的，两井日产气量4万米³。黑井，潟町系1958年发现的，黑井共有十一井，日产天然气量5万米³；潟町有15井，日产天然气量30万米³。这些气体經過四十公里的管路（8吋+10吋）送至直江津、高田、新井、二本木等地，供給日本不銹鋼厂，信越化学公司，日本曹達公司，大日本赛璐珞公司（大日本セルロイド）等的工厂做为燃料，信越化学公司則用以生产氯甲烷。另外还用于城市煤气，家庭燃料。随着銷路的扩大，有望继续增产。

总的矿藏量三个地区据称共有120亿米³。

其他 除上述以外，尚有豊川（秋田县）、院內（秋田县）、新津（新潟县）、大面（新潟县）、東山（新潟县）等地的油田气井。

（v）日本的水溶性气 在日本的天然气中水溶性气所占比重大，这在其他国家是很少見的。

水溶性气矿床的产状是經過了詳細調查研究的。它的开采技术虽然是比较容易，但由于气在水中的溶解度低，所以有多量的水伴生。因而在开采时，排水与地基的下沉就成为問題。

但在另一方面，由于赋存的面积宽广，所以开井的成功率高，而且有比一般构造性气井的衰退率低的优点，这在天然资源比較貧乏的国家來說，将来應該是努力开发并加以利用的。

关于天然气的生成，虽然可以认为是由有机物生成的，但究竟經過什么样的过程才成为以烴类为主成分的气体，則不明了。在还原的条件下通过細菌或氧的作用使有机物分解而形成气体是可以想象的。理想的气体矿床，是

能把生成的气体在地层中保存,并具备易于开采的条件,换言之也就是要有流体在其中易于移动的地层。

水溶性气伴随着多量的水。喷出地面以后的水的单位容积和由此所产生的气在标准状态下的容积之比,称为表面气/水比或气/水比。一般在水溶性气田里的气/水比,和其深度有相应的数学关系。

表 3.3 日本水性气田的气/水比¹⁾

气层中央深度, 米	气/水比
250	0.7
500	1.3 弱
1000	2.1 上下
1500	2.7 上下

表3.3的气/水比,如由气层的压力、温度以及含盐量求取 CH_4 的溶解度,则与其本身的溶解度略相一致。由此可知天然气在气层中几乎是呈溶解状态的。

水溶性气在开采时有二个問題,即地基下沉与排水。

表 3.4 日本水溶性气田

		掘进深度 (米)	气层 (地层)	pH	游离 CO_2 (毫克/升)	HCO_3^- (毫克/升)	Cl^- (克/升)	I^- (毫克/升)
新潟 气田	内野R47	261	Ⅱ 魚沼	7.1	41.5	923	1.11	—
	R48	525	Ⅳ 沼	7.5	21.3	1040	2.00	—
	R17	702	Ⅴ 层	7.5	19.7	1300	8.38	17.9
	R16	836	Ⅵ 群	7.5	15.0	1070	15.74	29.4
	西内野R-1	1800	西山层	7.7	10.4	533	19.21	65.6
	中条N26-2	1206	椎谷层	7.3	41.0	529	20.85	64.8
东京 气田	ER7		江東砂层	7.7	9.0	792	15.53	37.5
	ER2B	1656	深 层	7.7	25.0	789	17.82	36.4
大多 喜·横 芝地区	上沼-315	461	黄和田层	RPH 8.0	—	1257	18.78	141.1
	横芝 R-1	852.7	与上成对比	7.5	57.2	1397	19.00	90.5

注: 1. 新潟气田是由东京大学河井奥三氏取样, 其他是由原作者取样。

2. 除新潟地区的F₀外, 都是由地质调查所技术部化学科分析的。

关于地基下沉問題是在新潟市內港湾地带发现的，該地由于不断下沉而遭受浸水，最严重的是新潟市的周围。

港湾碼頭在20年的时间里下沉了1.8米，最近两年即下沉了0.6米。市內在6年內下沉0.13米。东面的防波堤已下沉到水位以下。新潟鐵工公司的“山之下工厂”在10年間已下沉达1米。

关于地基下沉的原因曾有种种說法，如天然气的开采，港湾疏浚、地壳变动等。其中对于天然气有較大的影响是天然气的开采說。这一說法认为当天然气开采时，一旦气、水采出后，地下水是否可能很好地填充則不明了，即便是能够填充，据說地基也会发生变化。

又据資源調查会的报告，认为“作为下沉的主要原因必須重視大量地下水的急剧外揚”又称“现阶段对于下沉原因尚不完全明了，需要进一步进行調查”。又据帝国石油公司的技术顧問牧山鶴彦称，地基下沉与天然气的开采无关（詳見原文獻¹⁾）。

如上所述，地基下沉与天然气的开采到底有何关系，尚不明确，这是今后需要研究的課題。

其次是排水的問題。排除水中的盐分对于农业以及水产有影响，目前均排入海中。排水的費用每开采1米³的天然气平均为0.6~1.0日元，气井愈在內地則費用愈高。

开采时伴随水的分析数据如表 3.4 所示。

伴生水的分析举例²⁾

Br ⁻ (毫克/ 升)	NH ₄ ⁺ (毫克/ 升)	Na ⁺ (毫克/ 升)	K ⁺ (毫克/ 升)	Ca ⁺⁺ (毫克/ 升)	Mg ⁺⁺ (毫克/ 升)	Fe ⁺⁺ (毫克/ 升)	Fe ⁺⁺⁺ (毫克/ 升)	HBO ₂ (毫克/ 升)	KMnO ₄ 耗氧量 (毫克/ 升)
—	51.2	50	43.2	168	126	11.7	1.36	19.5	137
—	59.4	1200	68.0	157	152	10.3	0.39	16.2	171
95	85.7	4220	255	353	600	9.67	0.48	32.4	305
121	161	8650	390	283	584	6.29	0.83	55.1	363
104	147	10600	206	704	438	11.09	0.37	88.1	275
93.0	93.9	12740	293	420	103	12.30	0.09	295	327
93.5	167	—	—	250	346	—	—	79.6	100
71.5	153	11000	370	279	328	—	—	—	344
81.5	49.3	—	—	140	395	—	—	—	289
68.2	34.2	10600	340	194	550	1.8		—	216

对于排水的处理問題有如下几个方案¹⁾：

(1) 化学处理 在脫盐的同时要进一步考虑盐的回收。另如 I、Br、Ca 等如能予以回收，則脫盐当更为經濟。

(2) 物理处理 这是把应排的水压入地下的方法，与油井的水处理方法相似。这一方法有使矿床荒废的危险。如在排水中混入以天然气为原料所制得的肥料，則水的肥效与所含盐分的有害程度孰輕孰重，当予以权衡。

(3) 筹建排水道。

由上可知，排水問題，尚有待进一步加以研究的必要。

茲将水溶性气田記述于次^{1,4)}。

〔新潟气田〕 新潟平原全区，虽然在程度上有所不同，但到处都有天然气的矿藏，現正进行开采者有中条海岸、松浜、新潟～内野、黑崎、大口～西長岡五个地区。但狭义的系指以新潟市为中心，由内野、曾根、白根、新津、水原、新發田以至日本海沿岸一綫所围成的地区，面积約有1000平方公里。

新潟气田在 1959 年12月共有气井298眼，平均产气量为88万米³/天。本矿区目前存在的問題就是地基下沉問題，已如前述。

〔南關東气田〕 这一气田，北为千葉县飯岡町-茨城县竜ヶ崎市-千葉县野田市一綫，南为千葉县太東町-大貫町-神奈川县川崎市一綫。埋藏量据称为1000亿米³。

这一地区的气/水比大，揚水量小。此地产气地层較之新潟为老，固化程度較大，故尚无地基下沉情况发现。

〔宫崎气田¹⁾〕 这一地区是北起日向市的富高，南至日南市的都井岬，南北100公里、东西四公里，相当广闊。天然气中甲烷含量为90%以上，发热量为9000大卡以上。从矿床的規模来看，气的純度与自噴量是次于新潟县和千葉县的。

乙、日本天然气的貯量与生产量

(i) 日本天然气的貯量 1958年确定和推定的貯量有如表3.5所示。这些数值因調查机构的不同而有所不同。每年的需要量在不断增加，如假定为40亿米³，則可供100年使用。

日本天然气貯量的地区分布如图3.2所示。

(ii) 日本天然气的产量 日本天然气按品种和按地区的产量有如表3.6所示。湿气較之干气为少，占全量的28.63%。如按地区而言，則干气产量以新潟县为最多，占全体的46.58%。如果将湿气与干气合計，則地区产量亦以新潟县最多，占全体的57.36%。

(iii) 日本天然气的用途与消費量 日本的天然气被利用者为干气。大部被用作燃料，一部分压縮后用于发动机燃料或普通燃料（参照表3.7）。

表 3.5 日本天然气的貯量^{*)}

地 区	确定量 (亿米 ³)	推定量 (亿米 ³)	預 想	合 計 (亿米 ³)	备 考
北海道	10	517	多为煤田气	527	北海道庁 (調查中)
東北地方	70	—	多为油田气	70 + 多量	石油技術協會
新潟平原	268	340	600	1208	同 上
新潟内地	20	80	—	100	(貯量为估計)
新潟县高田 平原	7	10	—	17	帝国石油公司
長野县	2	30	多量	32 + 多量	东京通产局 (估計)
關東平原	30	} 1170	—	} 2200	东京通产局
千葉县	1000		—		千葉县
靜岡县	5	—	多量	5 + 多量	石油技術協會
濃尾平原	—	—	有多量的希望	—	調查中
石川县	2	—	—	2	地質調查所
富山县	5	10	—	15	調查中 (貯量为估計)
大阪平原	—	37	—	37	地質調查所
北九州	—	—	煤田气多量	多量	地質調查所
宮崎县	—	36	—	36	調查中 (貯量为估計)
鹿兒島县	—	—	—	—	調查中
共 計	1419	2230	600 + 多量	4249 + 多量	

自从1952年日本瓦斯化学工业公司在新潟县建立合成甲醇厂后,天然气的化学工业即呈現勃兴状态,最近天然气的70%已用于化学工业原料(参照表3.7)。

天然气在化学工业原料方面的利用情况如表3.8所示,化学肥料約占57.7%以上。又天然气化学工业产品在逐年增加,同时各种产品在天然气化学工业产品中所占的比例也在增加(参照表3.9)。

丙、液化石油气的制法 严格的講,从天然气液化而制得的产品應該叫做液化石油气(LPG),从炼厂气液化而得的产品則應該叫液化炼厂气(LRG),但一般将二者通称为液化石油气。在組成上前者为飽和烴类,少含

图 3.2 日本天然气貯藏地区分布图^{*)}

表 3.6 日本天然气的种类别、县别产量⁹⁾ (单位: 仟立米)

年 份 种类及县别	1959年			1960年		
	产 量 (仟米 ³)	所占%	与上年之比 (%)	产 量 (仟米 ³)	所 占 (%)	与上年之 比 (%)
湿气:						
北海道	773	0.15	160.9	1160	0.16	150.1
秋田	92171	18.19	163.4	127203	17.39	138.0
山形	2949	0.58	—	2202	0.30	—
新潟	25483	5.03	191.3	78830	10.78	309.3
小 计	121376	23.95	137.8	209395	28.63	172.5
干气:						
北海道	4199	0.83	152.9	5518	0.75	131.4
秋田	487	0.10	84.4	678	0.09	139.2
山形	873	0.17	92.9	672	0.09	—
福岛	1260	0.25	104.5	8137	1.11	645.8
新潟	267166	52.72	121.9	340712	46.58	113.8
长野	1180	0.23	110.6	1320	0.18	111.9
千葉	100793	19.89	163.1	153591	21.00	152.4
东京	6105	1.20	100.1	8590	1.18	140.7
神奈川	439	0.08	81.7	271	0.04	—
静岡	1141	0.23	82.0	990	0.14	—
富山	1753	0.35	88.6	1548	0.21	—
小 计	385392	76.05	129.5	522027	71.37	135.5
合 计	506768	100.00	137.8	731422	100.00	144.4
湿气+干气:						
北海道	4972	0.98	154.1	6678	0.91	134.3
秋田	92658	18.29	162.9	127881	17.48	138.0
山形	3822	0.75	—	2874	0.37	—
新潟	292649	57.75	125.8	419542	57.36	143.4

异构体,而后者则含有多量不饱和烃,异构体也多,必须予以分离。又前后二者在常温常压下均为气体,只是在常温加压下方呈液态。液化石油气与液化炼厂气为丙烷-丙烯(P-P)馏份或丁烷-丁烯(B-B)馏份,或二者的混合物。

甲烷液化者称为液化甲烷气(LMG),此物必须在加压与冷却的情况下方能液化。有的气井大量生产甲烷,例如委内瑞拉,将甲烷液化后输送。日

表 3.7 日本天然气的利用情况⁽¹⁰⁾ (单位: 仟立米)

用途 年份	作为原料用			作为燃料用				合 计
	气体汽油厂用	化学工业用	小 计	城市煤气	工厂燃料	矿区自用	其 他	
1952	17902	1332	19234	13116	42586	10476	3081	88493
1953	17505	7321	24826	15844	52761	8736	3201	105368
1954	19714	17739	37453	18547	60296	9535	3521	129352
1955	20435	25323	45758	22771	62430	8274	4520	144753
1956	22442	34409	56851	25458	71786	9328	4451	167874
1957	23508	71767	95275	36893	81210	10945	5881	230204
1958	24123	159960	184083	48516	103214	13820	6616	356249
1959	25270	322522	347792	57777	64619	13213	5503	488904
1960	26443	493647	520090	75860	90357	14061	5172	705540
为1960年的%	3.7	70.0	73.7	10.8	12.8	2.0	0.7	100.0

表 3.8 日本天然气化工利用方面的用途 (1960年)^(*) (单位: 仟立米)

	化 学 肥 料	有机化工产品	其 他	计
1960年	284902	178131	30614	493647
%	57.7	36.1	6.2	100

表 3.9 日本天然气化学工业生产实绩⁽¹⁾ (单位: 吨)

	1959年		1960年	
	产 量	占全产量%	产 量	占全产量%
精制甲烷	105675	69.3	160235	78.1
氯甲烷	200	21.0	463	30.2
二氯甲烷	322	13.0	955	26.1
氯仿	203	24.0	669	53.9
四氯化碳	22	0.6	144	2.0
合成氨	174400	14.1	211434	16.4
炭黑	5913	30.8	7896	31.6
丙烯腈	4917	39.2	13132	54.5

本目前不生产液化甲烷气。

液化石油气的制法有以下两种。

(i) 稳定装置 当原油由油井喷出时, 原油与气体虽可分离, 但在原油中仍溶有气体。如果在原油里面溶有多量气体, 则輸送时損失較大, 并且危险, 因而就有使之稳定化的必要。这时液化石油气可由稳定塔的頂部回收。日本的原油則不經過这一手续, 故液化石油气也不在矿井回收。輸入到日本的原油也有未經稳定化者, 而且在已經稳定化的輸入原油中也仍含有若干 C_2 、 C_3 成分。故一般在炼油厂多設有稳定装置以回收液化炼厂气。此刻系先将原油加以蒸餾, 分离出輕质石脑油, 然后經過稳定化以制取液化炼厂气。

(ii) 汽体汽油装置 油田气, 即使是不伴生原油的, 有的也属于湿气, 除含甲烷外尚含乙烷、丙烷、丁烷, 甚至高碳数烴类的天然汽油馏分。伴随原油的, 虽經分离器使之与原油分离, 仍然是湿气。

以上的气体, 經汽体汽油装置 (gasoline plant) 处理, 可使天然汽油、液化石油气和干气三者分离。

汽油装置的处理方法有压縮法、吸收法及吸附法三种 (也有时将这些方法联合应用)。日本北海道的石狩地区采用压縮法, 八橋及西山地区采用吸收法。吸附法的生产能力虽高, 但仍在試驗阶段。茲将吸收法举例如下。

丁、日本液化石油气的产量 压縮气系将甲烷 (天然气) 經過压縮, 装入鋼瓶, 作为发动机燃料或一般燃料之用。这样的压縮气虽非液化石油气, 但为参考計, 亦将其产量列于表3.10。

由天然气制造液化气的設備如表3.11所示。液化石油气 (天然气) 的产量如表3.12所示。产地为出产原油的秋田县与新潟县。

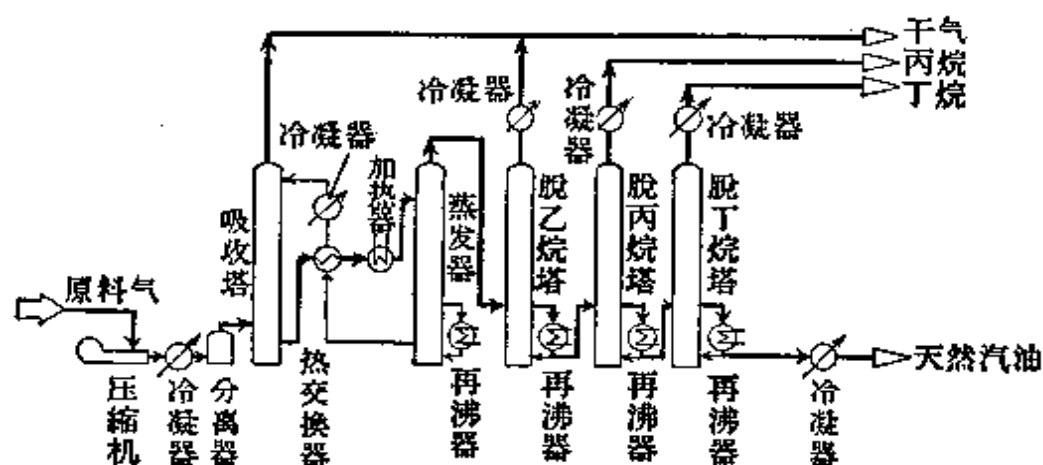


图 3.3 气体汽油装置系统图

表 3.10 日本压缩气（天然气）各地区产量¹²⁾
(单位: 仟立米)

年 份		1955年	1956年	1957年	1958年	1959年
湿 气	秋 田	886	957	968	1010	1012
	新 潟	702	621	702	649	537
	小 計	1588	1578	1670	1659	1549
干 气	山 形	136	140	121	89	49
	福 島	228	612	954	1105	1200
	新 潟	11003	11569	12179	12495	12335
	千 葉	3047	2902	3661	4112	5174
	神奈川	—	65	175	210	162
	靜 岡	81	24	7	4	5
	富 山	—	866	1106	529	—
小 計		14495	16178	18203	18544	18925
共 計		16083	17756	19873	20203	20474

日本液化石油气的供应情况如表3.13所估计。从油田气所得液化石油气的产量一向为8万吨/年,但如表3.12所示,油田气所得液化石油气的产量每年均有所增加,将来的年产量当不止停留于8万吨的数字。但如与石油炼制副产气体和石油化工副产气体的液化石油气产量加以比较,则在数量上是较少的,所以在供应方面所产生的影响不大。

由日本科学技术厅资源调查会所发表的有关将来液化石油气的需要量如表3.14所示。石油化学原料所占比重虽为全部的14%,但由天然气所产液化

表 3.11 日本油田气处理设施一览表⁵⁾

地 名	建設年份	能 力 (米 ³)	最大处理量 (米 ³)	停 止 年 月	制 造 厂 家
雄 物 川	1937	85000	10000	1945年 3 月	新潟鉄工厂
八 橋	1937	85000	40000	1948年 5 月	
高 野	1950	80000	—		
高 野	1951	120000	—		
高 野 共 計		200000	170000	1957年 1 月	
高野液化石油气	1957	120000	—		日本挥发油
高野液化石油气	1958 (改建)	180000	250000		
西 山(长嶺)	1914 (大正 3 年)	85000	—		美国
同 上	1935	85000	—		1957年 3 月 1957年 4 月
別 山	—	85000	—		
刈 羽	1936	28000	—		
大 面	1929	85000	4900		
錦 水	1930	85000	—		
錦 水	1931	85000	—		美国 新潟鉄工厂
錦 水 共 計		170000	—		
竹 束	1935	85000	50000		

表 3.12 日本液化石油气(天然气)各地区的产量¹²⁾
(单位: 吨)

年	地 区	秋 田	新 潟	合 計
1953		1748	934	2682
1954		2983	1114	4097
1955		3246	1111	4357
1956		3149	949	4098
1957		4048	834	4882
1958		5701	901	6602
1959		7638	655	8294
1960		8236	636	8872

石油气并不是需要的主要对象, 而炼厂气中的不飽和烃类才是石油化学的主要原料。

表 3.13 日本液化石油气供应估计表 (单位: 仟吨)

项 目 \ 年		1950	1951	1952	1953	1954	1955
需 要 量	家庭用	239	296	361	434	527	635
	城市燃料气	20	74	100	125	193	258
	工业用	35	50	68	92	130	179
	石油化学用	50	66	81	96	111	126
	其他	3	4	5	5	5	5
	合 计	347	490	615	752	966	1202
供 应 量	日本国内供应						
	石油炼制副产气	302	376	424	476	529	589
	石油化学副产气	25	25	25	25	25	25
	油田气	8	8	8	8	8	8
	小 计	335	409	457	509	562	622
输 入 量		12	81	158	243	402	581
合 计		347	490	615	752	966	1203

表 3.14 日本将来液化石油气的需要量
及增加率 (预测)¹⁴⁾

年	家 庭 用 及 公 务 用						工 业 用	
	家 庭 用		公 务 用		小 计		需要量 (万吨)	对上年的 增加率 (%)
	需要量 (万吨)	对上年的 增加率 (%)	需要量 (万吨)	对上年的 增加率 (%)	需要量 (万吨)	对上年的 增加率 (%)		
1960~ 1961	26.7		8.6		35.3		5.3	
1962	40.0	(50.0)	12.5	(46.0)	52.5	(49.0)	12.1	(129.0)
1963	48.3	(21.0)	15.1	(21.0)	63.4	(21.0)	17.1	(41.0)
1964	57.2	(18.0)	16.8	(11.0)	74.0	(16.8)	21.5	(26.0)
1965	65.1	(14.0)	19.0	(13.0)	84.1	(13.5)	25.2	(17.0)
1966	71.2	(9.0)	20.5	(8.0)	91.7	(9.0)	28.4	(13.0)
1967	76.3	(7.0)	21.9	(7.0)	98.2	(7.0)	31.5	(11.0)
1968	80.5	(5.5)	22.9	(4.5)	103.4	(5.2)	34.1	(8.0)
1969	84.0	(4.2)	23.8	(4.0)	107.8	(4.0)	36.6	(7.5)
1970	86.5	(3.0)	24.6	(3.0)	111.1	(3.0)	38.9	(6.5)
1970	(45.5%)		(12.9%)		(58.4%)		(20.5%)	

续表 3.14

年	城市煤气		小 计		石油化学用		合 计	
	需要量 (万吨)	对上年 的增加率 (%)	需要量 (万吨)	对上年 的增加率 (%)	需要量 (吨)	对上年 的增加率 (%)	需要量 (万吨)	对上年 的增加率 (%)
1960~ 1961	3.0		43.6		6.7		50.3	
1962	4.8	(60.0)	69.4	(59.0)	9.3	(39.0)	78.7	(56.0)
1963	6.6	(37.0)	87.1	(25.2)	11.2	(21.0)	98.3	(25.0)
1964	8.1	(23.0)	103.6	(18.8)	13.1	(17.0)	116.7	(18.7)
1965	9.6	(19.0)	118.9	(15.0)	15.0	(14.5)	133.9	(14.8)
1966	10.6	(10.8)	130.7	(10.0)	16.8	(12.0)	147.5	(10.3)
1967	11.4	(7.8)	141.1	(8.2)	18.8	(12.0)	159.9	(8.2)
1968	12.1	(6.3)	149.6	(6.5)	21.0	(12.0)	170.6	(6.8)
1969	12.8	(6.0)	157.2	(5.0)	23.6	(12.0)	180.8	(6.0)
1970	13.4	(5.0)	163.4	(4.0)	26.6	(12.0)	190.0	(5.0)
1970	(7.1%)		(86.0%)		(14%)		(100%)	

戊、日本原油的貯藏量，生产量

(i) 日本原油的貯藏量 日本原油的貯藏量如表 3.15 所示。1950年3月确定的可采貯量为 2901000 仟升，预测可采量为 1289000 仟升，合計为 4190000 仟升。以上只是属于帝国石油公司所属厂的貯量。如与该公司 1959 年度原油产量 405000 仟升相比，則可供 10.4 年开采。

表 3.15 日本各地原油貯藏量 (单位：百万升)

地 区	1955年 3 月	1956年 3 月	1948年① 3 月	1958年 3 月	1959年 3 月	1960年 3 月
北 海 道	32	29	18	0	37	37
秋 田	2539	2530	2840	2973	3027	2713
山 形	121	254	120	136	172	185
新 潟	953	911	1103	1134	1125	1255
静 岡	—	—	—	—	—	—
合 計	3645	3724	4081	4213	4361	4190

注：仅为帝国石油公司所属矿的貯量。

① 原文如此——譯者注。

此外,石油资源开发公司在茨戸,中川,吹浦,田麦山以及見附等地也有油田,开采情况尚属良好。又曾发现土崎冲及余目两油田,故上述貯藏量預計会有很大程度的增加(以上系“石油連盟”提供的資料)。

表 3.16 日本的原油,石油产品的产量、輸入量
与銷售量^{12,15)}(单位:仟升)

年 度	原 油 产 量	原油輸入量	石油产品产量	石 油 产 品 輸 入 量	石 油 产 品 銷 售 量
1930	316560	570120	720020	1515271	2225802
1931	305766	616020	791383	1601972	2372705
1932	253497	852517	913354	1847444	2646290
1933	225566	1018350	1074440	1854777	2790385
1934	283863	1200327	1297136	2298764	3308323
1935	350957	1332052	1516345	2911056	3954080
1936	390700	1676098	1730837	2677049	3762056
1937	392643	1921990	2091071	3281129	5003435
1938	391260	2574974	2005162	3401337	4292309
1939	357213	1744663	1939795	1706763	3492532
1940	331002	2291508	1652384	1921636	3371319
1941	287195	693812	1743235	662891	2333223
1942	262871	559732	1466949	58260	1706188
1943	271248	980481	1659036	143600	1525953
1944	267054	208728	959286	—	837199
1945	243062	—	258843	24959	255843
1946	213400	—	216908	408696	750462
1947	203036	—	165355	1178265	1168011
1948	178702	—	177276	1600284	1670523
1949	218295	24008	194567	2009763	1696158
1950	328467	1541098	1665322	843699	2009000
1951	371588	2844092	3020318	1172362	3314049
1952	339212	4432296	4706630	1022150	5381723
1953	334074	5747527	6068427	2967079	8315188
1954	337619	7440417	7400257	2959381	9400041
1955	354259	8553241	8613898	2385984	10002916
1956	349872	11437928	11808775	1899961	11954531
1957	360869	14832880	14550663	3427093	15065419
1958	409902	16311340	15919487	1985567	15879226
1959	454104	21376941	21538129	1858842	19781365
1960	592588	30610719	30310823	3243681	27274480

表 3.17 日本的原油与天然汽油的各县产量⁽¹⁰⁾ (单位: 仟升)

地 区 年	原 油						天然汽油	合 计
	北 海 道	秋 田	出 山	山 形	新 潟	长 野	静 冈	小 计
1950	4024	239075	21394	60992	16	38	325539	328467
1951	3773	287538	15361	60013	14	34	366733	371588
1952	3827	259530	14072	56377	13	24	333843	339212
1953	3755	259995	13187	52215	11	10	329173	334074
1954	3626	260192	16961	52002	11	6	332798	337619
1955	3468	275872	18676	51069	11	6	349102	354259
1956	3313	277877	13926	49695	11	6	344828	349872
1957	2835	286686	11929	55119	24	12	356506	360869
1958	2863	330139	12486	61995	24	12	407519	409902
1959	6355	343972	24322	76607	24	12	451292	454101
1960	12487	318726	20698	182241	24	12	584288	592587

表 3.18 1960年日本原油輸入种类及数量 (单位: 仟升)

A. 炼制用

地区	原油名	1960 年		1959 年		前后两年 对比(%)
		数 量	构成比	数 量	构成比	
中 东 地 区	科威特	10451923	34.1	6723726	31.5	155.4
	伊拉克	4233574	13.8	2957206	13.8	143.2
	瓦夫腊 ^①	1594323	5.2	007008	4.7	158.3
	伊朗	1103081	3.6	1224698	5.7	90.1
	加希薩兰 ^②	155449	0.5	—	—	—
	阿拉伯 ^③	189396	0.6	4319785	20.2	4.4
	薩法尼亚 ^④	830451	2.7	480896	2.2	172.7
	卡塔尔 ^⑤	86035	0.3	58602	0.3	146.8
	薩法尼亚, 特号 ^⑥	2324302	7.6	—	—	—
	阿拉伯薩法尼亚	1946861	6.4	1035790	4.9	188.0
	特級薩法尼亚	256992	0.8	—	—	—
	阿拉伯拔頂油 ^⑦	51790	0.2	—	—	—
	科威特重原油 ^⑧	918567	3.0	—	—	—
	科威特拔頂油 ^⑨	20308	0.1	—	—	—
	科威特, 特号 ^⑩	21149	0.1	—	—	—
	科威特-阿拉伯	80130	0.3	—	—	—
	科威特-加希薩兰	104338	3.4	—	—	—
	科威特-伊朗	105490	0.3	—	—	—
	小 計	24474209	80.0	17807711	83.3	137.4
南 亚 地 区	丟黎 ^⑪	1775320	5.8	612549	2.9	289.8
	米納斯 ^⑫	771304	2.5	584581	2.7	131.9
	北苏門答腊	545738	1.8	415382	1.9	131.4
	利利克 ^⑬	222596	0.8	204385	1.0	108.9
	苏門答腊粗油	63734	0.2	58179	0.3	109.5
	米納斯-丟黎	—	—	229766	1.1	—
	詩里亞 ^⑭	802726	2.6	887668	4.2	90.4
	加工油 ^⑮	489355	1.6	137366	0.6	356.2
	克拉莫諾 ^⑯	92774	0.3	92551	0.4	100.2
	小 計	5753547	15.6	3222427	15.1	147.8

① Wafra ② Gash-Saran ③ Arabia ④ Safaniya ⑤ Safaniya Special
 ⑥ Special Safaniya ⑦ Arabia Topped ⑧ Kuwait Heavy ⑨ Kuwait
 Topped ⑩ Kuwait Special ⑪ Doeri ⑫ Minas ⑬ Lirik ⑭ Seria
 ⑮ Processing Oil ⑯ Klamono

续表 3.18

地区	原油名	1960 年		1959 年		前后两年 对比(%)
		数 量	构成比	数 量	构成比	
美国	圣华金 ^⑪	89948	0.3	196422	0.9	45.8
	科林加 ^⑫	45688	0.1	37078	0.2	123.2
	加利福尼亚	1482	—	—	—	—
	小 計	137118	0.4	233500	1.1	58.7
苏联	第二巴庫	987025	3.2	58607	0.3	1699.8
	北庫頁島	248820	0.8	38616	0.1	644.3
	小 計	1235845	4.0	97223	0.4	1371.1
南美	提阿胡安那 ^⑬	—	—	16080	0.1	—
	合 計	30610719	100.0	21376941	100.0	143.2

B. 特殊用

中东地区	瓦夫腊	221900	43.9	152714	62.6	145.3
	科威特	125918	24.9	16522	6.8	762.1
	伊拉克	2185	0.4	6299	2.6	34.7
	薩法尼亚	51	—	1704	0.7	—
	阿拉伯	—	—	42749	17.5	—
	“中立区”混合原油 ^⑭	42715	8.5	—	—	—
	阿拉伯-薩法尼亚	8674	1.7	—	—	—
	科威特重原油	603	0.1	—	—	—
	小 計	402046	79.5	219988	90.2	182.8
南亚	孟加	99952	19.8	12518	5.1	798.5
苏联	巴庫	2820	} 0.7	—	—	—
	厄哈比 ^⑮	611		—	—	—
美国	圣华金	—	—	11365	4.7	—
合計		505429	100.0	243871	100.0	207.3
总輸入量		31116148		21620812		143.9

⑪ San Joaquin ⑫ Coalinga ⑬ Tin Juana ⑭ Neutral Zone Mixture

⑮ Бразил

(ii) **日本原油的产量** 日本原油产量很少, 如表3.16所示, 是不能满足全部供应量的。因此在原油方面必须考虑进口。表3.16除表示原油的产量与输入量外, 另对于石油产品的产量, 输入量以及销售量亦列入表中。

日本原油及天然汽油在各县的产量如表3.17所示。其中以秋田县产原油最多, 但在新潟县由于新油田的开采, 产油量亦在增长。

石油化工原料的输入是以原油为主。关于输入原油的种类与输入数量如表3.18所示。在此表中的特殊用途为原油用于发电厂锅炉燃料、城市煤气以及合成氨的氢的资源。

3.1.2 各国天然气、液化石油气及原油的贮藏量与产量

甲、各国天然气的贮藏量与产量 各国所产天然气不能输入日本做为石油化学工业的直接原料。

表3.19 为产天然气的某些国家(或地区)的贮藏量。表3.20 为若干国家(或地区)天然气的生产量。由表3.20 可知, 天然气的出产并不是普遍的, 所以在利用方面也受到地理的限制。

天然气可以在原有气体状态或压缩为液体状态用管路输送到各地, 美国与加拿大均在进行。阿尔及利亚撒哈拉为天然气埋藏量极为丰富的地区, 法国占领时期曾经计划将天然气液化后用槽车或槽船或管路运至欧洲, 但未能实现。

乙、各国液化石油气的产量 各国的液化石油气产量不明。表3.21 系就几个国家液化石油气的消耗量而加以罗列者, 由天然气取得的液化石油气与由炼厂气取得的液化炼厂气的内情则不明。

表3.22 为美国液化石油气的销售量。各国的液化石油气都用做燃料。以美国为例, 如表3.22所示, 化学用为27%, 橡胶用为6%, 其用于石油化学工业原料者为33%, 其他则为燃料。

丙、各国原油的贮藏量与生产量 某些国家(或地区)原油的贮藏量与生产量有如表3.23所示。原油与天然气相同, 某产地亦并不普遍。中东、南亚、南美诸国以及苏联等有输出, 美国有少量的输入, 其他一些国家则有大量的输入。

石油化学原料中, 炼厂气是重要资源之一, 所以在表3.23中把发生炼厂气的裂化以及重整装置的设备能力亦行列入。

3.2 天然气、液化石油气及原油的组成

3.2.1 日本天然气的组成

日本天然气的组成如表3.24~3.26所示, 以甲烷为主要成分, 但在石油系统的气体里则又含有乙烷、丙烷、丁烷以及戊烷以上的馏份, 又除烃类以外, 尚含有二氧化碳、氧、氮、氩以及水分。

表 3.19 某些国家的天然气贮藏量¹⁷⁾

国 别	天 然 气 贮 量		摘 要	资 料
	百 万 呎 ³	亿 米 ³		
加 拿 大	30674052	8689.53	确定储量 (1960年末)	O.G.J. 1961. 3. 27
美 国	263702220	74703.18	确定储量 (1960年末)	O.G.J. 1961. 3. 27
墨 西 哥	8058731	2282.93	确定储量 (1959年末)	W.O. 1960. 8. 15
委 内 瑞 拉	33399726	9461.68	(1959年末)	W.O. 1960. 8. 15
西 德	400000~500000	113.31~141.64	只限于拉庫 (Lacq) 地区的确定储量 (1960年)	W.O. 1960. 8. 15
法 国		2000.00		P.P.S. 1960. 7
意 大 利		1435.00		W.O. 1960. 8. 15
奥 地 利	882700	250.05	(1958年末)	W.O. 1960. 8. 15
苏 联	35300000	10000.00		W.O. 1960. 8. 15
巴 基 斯 坦	11180000	3167.14	测储量 (1960年 4 月 1 日)	W.O. 1960. 8. 15
阿尔及利亚撒哈拉	26000000~35000000	7365.00~10000.00		P.M.
日 本		1400.00	确定储量 (1958年 3 月末)	地质 = 地质 No. 43

表 3.20 某些国家(或地区)天然气产量¹⁸⁾(单位: 百万米³)

国名* 或地区名	1954年	1955年	1956年	1957年	1958年**	(1958年%)
阿根廷	984	1059	1148	1414	1654	0.4
奥地利	625	766	745	758	823	0.2
巴巴突斯岛	3	3	2	1	2	—
波利维亚	—	6	7	8	6	—
巴西 ^①	63	62	84	158	303	0.1
文莱	68	77	82	76	**75	—
加拿大	3419	4269	4790	6230	9571	2.5
哥伦比亚 ^①	545	539	621	633	794	0.2
捷克斯洛伐克	172	173	274	772	1246	0.3
法国	259	266	319	551	1054	0.3
西德	87	240	367	357	344	0.1
萨尔 ^②	126	156	174	175	177	—
匈牙利 ^③	558	545	452	411	375	0.1
印度尼西亚 ^{①④}	1582	1908	2045	2168	2084	0.5
意大利	2967	3627	4465	4987	5182	1.3
日本	141	156	177	244	367	0.1
墨西哥 ^①	2759	3482	3544	4643	5999	1.6
摩洛哥	8	**7	7	3	2	—
荷兰	100	145	169	166	208	0.1
巴基斯坦	—	⑤39	296	435	547	6.1
波兰	358	393	436	419	384	0.1
罗马尼亚 ^①	5826	6169	6756	7297	8313	2.2
特里尼达-多巴哥	515	498	547	601	663	0.2
苏联	7511	8981	12067	18583	28084	7.3
美国	247563	266331	285490	302433	312344	81.2
委内瑞拉	2448	2748	2894	3624	3931	1.0
南斯拉夫	28	34	38	42	46	—
合 计	270716	302679	328096	357199	384567	100.0

注: * 此外尚有智利于1954年生产96百万米³,
突尼斯1958年生产600百万米³。

** 为暂定数字。

① 包括再压缩与消费的气体。

② 为煤矿里的甲烷气。

③ 包括再压缩的气体。

④ 由原来的重量数字换算而来。

⑤ 7月以后的产量。

表 3.21 若干国家的液化石油气(LPG与LRG)消费量¹⁰⁾
(单位: 1000吨)

国 别	1950	1953	1957
美 国	7150	10100	14100
加 拿 大	60	250	330
法 国	115	260	550
意 大 利	35	175	475
西 德	35	120	195
比利时, 卢森堡	20	70	130
荷 兰	20	55	115
英 国	35	55	80
斯堪的纳维亚各国	15	55	100
其他欧洲各国	5	10	30
巴 西	不詳	不詳	180
阿 根 廷	不詳	42	15
哥 伦 比 亚	5	10	25
委 内 瑞 拉	3	10	30
其他西半球各国	不詳	15	60
中东及远东各国	不詳	15	75
非 洲 各 国	不詳	30	60
合 計	7498	11272	16600

注: 资料来源, Petroleum Press Service, Oct. 1958。

3.2.2 日本液化石油气的組成

此处所列液化石油气的組成, 系由日本規格而确定者。

表 3.27 系以日本天然气經液化而成的液化石油气的組成。

表 3.22 美国液化石油气销售量¹⁰⁾

(单位: 百万加仑) (%: 每年增加率)

年 份	合 计	家庭用商业用	发动机燃料	工业用及其他	煤 气 用	化 学 用	橡 胶 用
1925	0.4 7.2%	— —%	— —%	— —%	— —%	— —%	— —%
1930	18 81.4	12 100	— —	2 46.7	4.0 60.0	— —	— —
1935	77 36.2	21 20.9	— —	48 47.6	8.5 20.4	— —	— —
1940	313 40.2	134 53.1	— —	124 32.8	20 31.4	35 29.0	— —
1945	1277 20.4	533 19.7	— —	257 0.8	54 17.4	224 47.5	209 28.8
1950	3483 22.8	2022 24.3	130 —	226 33.4	252 5.2	624 14.6	228 28.5
1951	4227 21.4	2167 7.1	290 123.4	269 19.4	282 11.9	845 35.2	375 64.1
1952	4477 5.9	2266 4.6	371 27.8	339 25.8	260 — 7.8	871 3.1	371 — 1.0
1953	4932 10.2	2479 9.4	498 34.5	374 10.4	222 — 14.4	967 11.1	391 5.3
1954	5126 3.9	2627 6.0	547 9.8	402 7.3	192 — 13.7	1050 8.6	308 — 21.2
1955	6123 19.5	2801 6.6	652 19.1	556 38.5	214 11.4	1493 42.2	406 32.0
1956	6636 8.4	3001 7.1	773 18.7	630 13.3	212 — 0.7	1601 7.2	418 2.9
1957	6939 4.6	3067 2.2	805 4.1	685 8.7	231 8.9	1732 8.2	418 0.0
1958	7462 7.5	3294 7.4	852 5.9	806 17.7	239 3.4	1899 9.6	372 — 11.1
1959	8693 16.5	3604 9.4	937 10.0	1020 26.5	245 2.0	2396 26.2	491 32.0
1959	100%	41%	11%	12%	3%	27%	6%

表 3.23 某些国家（或地区）原油贮藏量、生产
量以及设备能力²¹⁾

国 别	贮藏量 (百万桶)	1960年 产量 (1000桶/ 日)	炼厂数	迄1961年1月1日为止的实 际生产情况(仟桶/工作日)		
				原 油	裂 化	重 整
奥 地 利	275	46.4	7	46.6	11.3	3.6
比 利 时	—	—	6	161.5	26.5	31.5
芬 兰	—	—	1	25.0	12.0	3.4
法 国	225	39.0	14	842.7	145.7	139.6
西 德	500	106.0	28	846.2	112.2	126.7
希 腊	—	—	1	30.0	—	8.2
爱 尔 兰	—	—	1	40.0	—	9.0
意 大 利 (包括西西里岛)	320	37.0	34	818.6	65.5	130.5
荷 兰	250	36.0	3	459.0	106.0	54.2
挪 威	—	—	1	2.2	—	—
葡 萄 牙	—	—	1	22.9	10.6	—
瑞 典	—	—	4	60.9	—	17.8
西 班 牙	—	—	2	146.0	—	25.0
英 国	5	1.7	14	949.3	127.8	129.5
南 斯 拉 夫	147	22.0	3	25.2	5.2	—
阿 尔 及 利 亚 (包括撒哈拉)	5200	174.0	—	—	—	—
安 哥 拉	30	1.3	1	2.2	—	—
埃 及	550	62.0	3	93.2	2.7	6.9
加 拿 大	150	15.6	—	—	—	—
利 比 亚	2000	—	—	—	—	—
摩 洛 哥	9.5	2.0	1	2.1	1.8	—
刚 果 (布)	10	1.0	—	—	—	—
尼 日 利 亚	150	20.0	—	—	—	—
南 非	—	—	1	25.0	13.0	4.1
阿 根 廷	2200	160	14	237.5	118.1	3.3
巴 巴 突 斯	—	—	1	1.0	—	—
玻 利 维 亚	95	8.3	3	11.2	—	—
巴 西	300	77.0	8	208.1	69.5	12.0
智 利	110	19.8	1	48.0	21.5	6.0
哥 伦 比 亚	750	151.0	5	78.2	60.9	—
厄 瓜 多 尔	30	7.6	2	13.2	6.0	—
墨 西 哥	2250	275.0	7	393.0	96.0	—
荷 属 西 印 度 诸 岛	—	—	2	680.0	478.0	20.0

续表 3.23

国 别	贮藏量 (百万桶)	1960年 产量 (1000桶/ 日)	炼厂数	迄1961年1月1日为止的实 际生产情况(仟桶/工作日)		
				原 油	裂 化	重 整
秘 鲁	375	52.0	3	48.6	7.8	—
波 多 黎 各	—	—	2	95.2	82.4	7.5
特 里 尼 达	450	116.0	3	295.0	53.0	24.0
乌 拉 圭	—	—	1	28.0	2.0	—
委 内 瑞 拉	18500	2835.0	15	961.8	131.2	37.5
美 国	33535	7019.0	293	10400.0	6945.8	1970.0
加 拿 大	5000	531.9	44	1002.3	494.7	169.7
澳 大 利 亚	1	—	6	241.0	78.5	37.2
北加里曼丹	500	96	1	46.0	—	—
緬 甸	45	10.9	2	11.1	1.7	—
印 度	750	8.4	4	116.1	30.4	10.5
印 度 尼 西 亚	9500	425.0	5	273.7	57.0	15.0
日 本	60	9.5	25	683.7	49.5	41.5
东 伊 里 安	25	4.5	—	—	—	—
巴 基 斯 坦	25	7.6	1	6.0	—	—
菲 律 宾	—	—	1	26.0	7.5	—
巴 林	250	45.1	1	186.5	43.3	30.4
伊 朗	35000	1050.0	3	495.0	35.0	81.0
伊 拉 克	27000	975.0	6	76.3	21.0	5.0
以 色 列	35	2.7	1	87.0	—	20.0
约 旦	—	—	1	6.4	—	—
利 威 特	62000	1625.0	2	220.0	—	4.0
黎 巴 嫩	—	—	2	24.0	—	1.4
中 立 区	6000	132.0	1	50.0	—	—
卡 塔 尔	2500	172.7	1	0.6	—	—
沙 特 阿 拉 伯*	50000	1240.0	1	189.0	15.5	26.6
南 阿 拉 伯	250	—	1	120.0	—	12.0
叙 利 亚	50	—	1	20.0	—	—
土 耳 其	75	7.4	1	7.0	3.0	—
合 计	267482.5	17628.4	601	21985.2	9549.6	3225.5

* 包括离开海岸的地区。

表 3.24 日本煤田气分析举例
(体积%)²²⁾

		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	O ₂	N ₂	Ar
第三紀煤田气 矿床								
北海道赤平	第一矿井第10号煤层	96.80	2.02	0.1	0.49	0.10	0.48	0.01
福冈县赤池	“ホヤ”层	87.60	—	—	0.48	3.33	8.40	0.19
长崎县崎戸	北斜井15尺以下	95.71	—	—	2.08	0.13	2.06	0.02
福岛县常磐	中盐试站	87.98	—	—	0.01	0.14	11.69	0.18
福岛县常磐	田部试站	94.62	0.09	痕跡	0.02	0.02	5.18	0.07
北海道鹿路	№27试站	93.54	—	—	0.00	0.08	6.37	0.01

3.2.3 日本原油的組成

甲、日本天然汽油的組成 天然汽油可于气体汽油装置 (gasoline plant) 生产。其产量包括在原油产量之内。

日本的天然汽油，可以或者与车用汽油混用或者作为制造工业用汽油的原料。在美国，尚由含有环烷烃，芳烃的天然汽油中以回收芳烃。

日本天然汽油的組成如表 3.28 所示。

乙、日本原油的性质 日本的原油，决定价格的标准，有如表 3.29 所示，系由比重而予以分类的。

根据比重而分类的、具有代表性的日本原油，有如表 3.30 所示。

原油根据其組成可分为三类：含有脂肪烃多的称为脂肪基原油，含环烷烃多的称为环烷基原油，介于二者之间的为中间基原油。这是依照下示美国矿业局 (U. S. Bureau of Mines) 法而分类的。即以該局亨佩尔 (Hempel) 标准蒸馏法，在常压 482~527°F 温度下提取第一馏份 (Key Fraction No.1)，40 毫米汞柱、527~572°F 温度下提取第二馏份，然后依照 API (美国石油学会) 的比重法而予以确定 (参照表 3.31)。如果第二馏份的露点在 5°F 以下时，可认为原油中无蜡存在。

表 3.32 为日本所产原油的性质。

3.2.4 各国原油的組成

关于各国原油的性质可参看 The Oil & Gas Journal, March 24, 1958 (1958) 的 Crude-Evaluation Charts 以及 The Science of Petroleum, vol. V, Part I “Crude Oil” 部分，兹不赘言。

关于日本的輸入原油的性质见表 3.33 所示。

表 3.25 日本水溶性气分析举例^{a)}

	气层(地层)	成 分 (体积%)						
		N ₂	A	O ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈ +
新 泻 气 田	内 野R47	32.55(2.91)	0.36(0.53)	8.26(0.00)	2.83(4.63)	56.00(91.93)	0.00(0.00)	0.00(0.00)
	R48	1.06	0.03	0.00	4.57	94.34	0.00	0.00
	R17	0.42	0.01	0.00	3.08	96.49	0.00	0.00
	R16	34.86(1.91)	0.36(0.56)	9.06(0.00)	1.55(2.70)	54.17(94.83)	0.00(0.00)	0.00(0.00)
	R14	0.80	(痕迹)	0.04	2.36	96.80	0.00	0.00
	R40	0.13	(痕迹)	(痕迹)	1.20	98.64	0.02	(痕迹)
	西内野R-1	0.50	0.01	0.02	0.35	99.08	0.03	(痕迹)
東京气田	中条N26-1	0.11	0.01	0.00	0.04	99.68	0.16	(痕迹)
	ER 3	0.72	0.02	0.18	1.11	97.94	0.03	0.00
茂原气田	ER 2B	0.40	0.01	(痕迹)	1.45	98.09	0.04	(痕迹)
	D-24	0.28	0.01	0.05	0.37	99.28	0.01	0.00

注 1. () 内系空气补偿数值。

2. 采样与分析系由東大工学部河井、戸谷进行, 曾用 CEC21-103A型质谱仪 (1958.12~1959.3)。

表 3.26 日本油气田分析举例⁵⁾

矿 名	气 层 及 油 层 名	比重	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	异- C ₄ H ₁₀	正- C ₄ H ₁₀	异- C ₅ H ₁₂ 以上	CO ₂	O ₂
豊 富		0.590	98.6	—	—	—	—	—	1.2	0.2
黒 川	深 层	0.723	81.1	0.7	0.3	0.3	—	—	16.0	0.2
八 橋	Ⅰ 层	0.769	76.0	1.0	0.2	0.7	—	—	20.8	0.1
八 橋	Ⅴ _{2~4} 层	0.985	52.6	15.4	15.6	2.5	4.9	5.7	0.6	0.2
八 橋	Ⅴ _{1,2} 层	1.028	48.0	15.8	19.4	3.4	5.1	4.7	0.6	0.5
院 内	桂坂Ⅰ层	0.764	80.9	6.5	3.0	1.4	1.4	1.7	2.8	0.1
小 滝	小滝Ⅴ层	0.624	93.1	3.0	1.3	0.6	—	1.5	0.5	—
小 滝	上 浜	0.769	71.7	—	—	—	—	—	20.0	1.1
新 津	Ⅰ 层	0.715	82.0	1.2	0.4	—	—	—	15.5	0.2
東 山	B 层	0.640	78.3	—	6.9	—	—	—	1.9	0.3
西 山	B 层	0.855	73.8	7.9	6.4	2.8	2.9	4.9	1.4	—
頸 城	潟町Ⅰ层	0.559	99.1	0.9	—	—	—	—	—	—
頸 城	潟町Ⅳ层	0.577	96.6	2.3	0.7	—	—	—	0.4	—
頸 城	黒井Ⅰ层	0.564	98.4	1.6	—	—	—	—	—	—
頸 城	黒井Ⅱ层	0.602	93.5	4.2	1.4	0.5	0.4	—	—	—
頸 城	明治Ⅲ层	0.583	96.5	2.2	0.5	0.5	0.2	—	—	—
頸 城	郷 津	0.598	95.3	2.2	1.0	0.3	0.3	0.3	—	—

表 3.27 日本液化石油气(天然气)
的分析举例(体积%)

回 收 方 法	八 橋	八 橋	西 山
	压 縮 法	蒸 餾 法	压 縮 法
甲 烷	2.63	痕跡	3.4
乙 烷	7.51	11.8	18.7
丙 烷	41.98	51.5	43.2
异丁烷	20.76	15.3	14.3
正丁烷	16.38	21.4	15.2
异戊烷	} 6.22	—	3.9
正戊烷		—	1.3
正己烷	} 4.52	—	痕跡
异己烷		—	痕跡
比 重	0.529	0.519	0.503
发热量 仟卡/公斤		11730	12016
发热量 仟卡/公斤		26184	

注：本表数据系根据帝国石油公司田边嘉幸的报告。

表 3.28 日本天然汽油(GP)的組成²³⁾ (液体体积%)

	長嶺天然汽油	刈羽天然汽油	高野天然汽油	雄物川天然汽油	八橋天然汽油
甲 烷	—	0.34	3.79	13.42	2.67
乙 烷	—	0.16	4.37	8.27	3.36
丙 烷	—	0.23	11.14	13.23	3.63
异丁烷	—	0.43	3.43	3.55	8.72
正丁烷	0.49	0.63	40.98	1.81	7.99
异戊烷	14.17	5.08	16.12	—	—
正戊烷	—	3.29	13.04	—	—
异己烷	23.28	—	—	—	—
正己烷	—	—	—	—	—
重质物	62.06	89.84	7.13	59.72	73.63

表 3.29 日本原油的分类

	比 重	API 比 重
天然气油	0.8017以下	45
輕 质 油	0.830 以下	39
中 质 油	0.904 以下	25
重 质 油	0.966 以下	15
特重质油	0.966 以上	15

表 3.30 根据比重而分类的代表性的日本原油的性质

	天然汽油		輕 质 油		中 质 油		重 质 油		特重质油
	西山	明治	田麦山	吹浦	八橋	兄附	頸城 (低)	院内	響
比 重	0.7624	0.7735	0.7873	0.8009	0.8511	0.8307	0.9248	0.9350	0.9941
引火点 (°C)	—	—	20以下	10以下	10以下	10以下	+60	+100	+106
粘度 (RW50°C)	—	—	28	30	34	32	50.8	147.7	493 (80°)
流点 (°C)	—	—	-10 以下	-30 以下	-10 以下	-15 以下	-35 以下	-20 以下	-2.5
石蜡份 (%)	—	—	1.7	0.8	2.8	2.4	0.5	—	0.03
硫份 (%)	—	—	0.14	0.25	0.50	0.22	0.23	0.86	2.48
灰份 (%)	—	—	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡	—
残炭量 (%)	—	—	0.17	0.60	3.00	1.67	1.66	6.03	11.31
泥水份 (%)	—	—	0.40	0.20	0.30	0.10	1.00	1.90	34.3
初餾份	42	54	22	45	51	30	101	180	180
10%	60	84	75	94	120	101	210	244	280
20	—	—	99	111	150	135	248	277	300 (16%)
30	—	—	119	124	186	168	298	300	—
40	—	—	145	139	228	222	293	—	—
50	90	113	180	159	270	256	300 (45%)	—	—
60	—	—	240	186	300 (59%)	286	—	—	—
70	102	129	267	218	—	300 (63%)	—	—	—
80	170 (干点)	247 (干点)	300 (77.5%)	259	—	—	—	—	—
收率 (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200°C (汽油)	—	—	55.0	64.0	32.8	38.2	9	2.8	—
250°C (煤油)	—	—	14.0	13.5	11.1	11.7	12	13.0	6.0

续表 3.30

	天然汽油		輕 质 油		中 质 油		重 质 油		特重质油
	西山	明治	田麦山	吹浦	八橋	見附	頸城(低)	院内	善
300°C (輕油)	—	—	8.5	9.5	12.0	13.4	26	16.2	10.0
300°C以上 (残渣油)	—	—	22.5	13.0	44.1	36.7	53	68.0	84.0
含汽油 (%)	—	—	—	—	—	—	含潤滑油40%	(同左) 37%	(同左) 38%
	—	—	—	—	—	—	含瀝青13%	(同左) 31%	(同左) 46%
辛烷值 (馬达法)									
单独	75	70	59	59	58.0	61.7	—	—	—
加鉛(3毫升/加仑)	—	—	79	77	78.0	76.7	—	—	—
輕油十六烷值	—	—	—	45	46	45	—	—	—
残渣油(常压蒸餾)									
粘度(RW50°C)	—	—	74	169	40.6	129	—	—	—
流点 (°C)	—	—	+27.5	+17.5	+24.0	+30.0	—	—	—
硫份 (%)	—	—	0.50	0.59	0.85	0.41	—	—	—

注：本資料来源：石油連盟。

表 3.31 确定原油基別的标准

原油的基別		API比重(在60°F)		原油的基別		API比重(在60°F)	
輕质餾份	重质餾份	第一餾份 (Key Fract, №1)	第二餾份 (Key Fract, №2)	中 間		33~40	20~30
石 蜡		40或以上	30或以上	中 間	环 烷	33~40	20或以下
石 蜡	中 間	40或以上	20~30	环 烷		33或以下	20或以下
石 蜡	环 烷	40或以上	20或以上	环 烷	中 間	33或以下	20~30
中 間	石 蜡	33~40	30或以上	环 烷	石 蜡	33或以下	30或以上

表 3.32 日 本 原

县别	油 田	泥水分 %	比 重 d_4^{25}	凝固点 ℃	引火点 ℃	粘 度 R1, 30℃	粘 度 R1, 50℃
北海道	石 狩	痕跡	0.8199	<-30	<0	29.5	27.5
	振 老	痕跡	0.8937	<-30	3.5	37.1	36.3
秋 田	八 森	1.4	0.9436	-25	85	362	131
	馨						
	⊗黑 川	2.0	0.9223	<-15	—	—	63.2
	浦 山						
	豊 川	1.8	0.9580	-10	78	—	490
	⊗道 川	6.0	0.9682	-15	87	—	—
	旭 川	3.2	0.9295	<-30	45	260	103
	八 橋	痕跡	0.8544	-15	<0	39.8	34.6
	院 内	10.25	0.9323	<-30	53	313	118
	小 国	痕跡	0.8925	<-30	41	61.5	43.6
	桂 坂	1.1	0.9141	<-30	47	104	57.2
	小 滝	8.5	0.9201	-25	37	290	113
	上 浜	3.5	0.9216	-10	110	—	566
山 形	⊗鳥 海 山	55	1.012	+15	—	—	在100℃
	橋 橋						310
	石 名 坂						
新 潟	⊗最 上	1.5	0.9515	<-20	85	680	220
	越後黒川	1.2	0.9202	<-30	84	127	64.1
	新 津	3.2	0.9473	-22.5	102	481	159
	大 面	痕跡	0.8947	<-30	41	56.2	40.9
	東 山	0.3	0.9021	<-30	20	71.8	48.0
	別 山	痕跡	0.8260	-5	<0	31.5	29.5
	西 山	痕跡	0.8471	<-30	8	34.1	30.8
	⊗高 町	0.1	0.8682	<-15	—	35	30

注：有⊗号者系根据资源技术試驗所报告第11号以外的資料。

油 的 性 质 ²⁴⁾							
硫 份 %	残 炭 %	灰 份 %	0~200℃ %	220~ 275℃ %	275~ 300℃ %	基 别	蜡 份 %
0.073	0.60	0.01	53.4	20.4	4.2	环烷	—
0.204	0.56	痕迹	27.7	27.3	8.0	环烷	—
0.740	3.81	0.01	2.7	16.0	9.2	环烷	—
—	—	—	—	14.0	22.0	—	—
0.692	9.18	0.03	3.3	13.9	6.5	环烷	—
0.790	—	—	—	12.5	8.0	—	0.24
0.462	5.01	0.02	6.3	16.2	4.8	环烷	—
0.298	2.61	痕迹	29.8	19.1	4.8	中间	—
0.683	5.99	0.04	6.6	17.3	6.9	环烷	无
0.471	3.24	痕迹	14.6	18.1	9.5	环烷	—
0.407	3.63	0.01	9.1	20.0	8.3	环烷	—
0.444	7.57	0.03	10.9	16.2	6.2	环烷	—
0.448	8.07	0.08	0.8	12.0	7.5	环烷	—
3.35	—	0.50	—	—	10	—	—
0.630	—	—	—	—	—	—	0.23
0.491	2.55	痕迹	3.7	19.2	11.0	环烷	—
0.334	5.36	0.02	1.7	11.1	7.1	环烷	—
0.304	3.13	0.01	17	22.7	6.8	环烷	—
0.705	4.37	0.01	15.9	20.6	6.1	环烷	—
0.089	0.10	0.01	42.4	27.5	6.9	中间	—
0.116	0.61	痕迹	35.9	25.2	7.5	环烷~	—
0.122	0.52	—	42.5	19.5	8.8	中间	2.0%

〔川瀬 謙和〕

参 考 文 献

- 1) 帝国石油株式会社, “わが国の天然ガス資源とその利用状況”.
- 2) 伊田一善, 燃料協会誌, 37, 568(1958).
- 3) 佐野孝一, 燃料協会誌, 36, 501 (1957).
- 4) 金原均二, 石油学会誌, 4, 2 (1961).
- 5) 武井友也, 石油学会誌, 3, 179 (1960).
- 6) 石和田靖章, 石油学会誌, 3, 174 (1960).
- 7) 紡方雅彦, 石油学会誌, 3, 182 (1960).
- 8) 地質ニュース, No. 43 (1958).
- 9) 通商産業大臣官房調査統計部, 石油統計月報, 昭和35年 1月~12月.
- 10) 石油学会誌, 4, 337 (1961).
- 11) 通商産業大臣官房調査統計部, 化学工業統計年報, 昭和36年.
- 12) 通商産業大臣官房調査統計部, 石油統計年報, 昭和30~34年.
- 13) LPG Chronicle, 9, June (1960).
- 14) 科学技術庁資源調査会, “液化石油ガス利用に関する動向”, p. 41.
- 15) 通商産業大臣官房調査統計部, 石油統計月報, 昭和36年 1月~5月.
- 16) 石油学会誌, 4, 338 (1961).
- 17) 帝国石油(株), 内外石油情報, No. 113, 4 (1961).
- 18) Statistical Yearbook, “世界統計年鑑”, 1959, p. 131.
- 19) 河内輝男, 石油, 7, 29 (1960).
- 20) World Petroleum, Feb., 22 (1960).
- 21) Oil & Gas Journal, Dec. 26, 98 (1960).
- 22) 本島公司, 石油学会誌, 3, 170 (1960).
- 23) 田辺嘉幸, 石油技術協会誌, 18, 4, 190 (1953).
- 24) 資源技術試験所報告, 第11号.
- 25) 石油連盟, “輸入原油の性状”, p. 74.

4. 石油炼厂气

4.1 拔顶气

4.1.1 拔顶过程概述

在炼油厂里，把原油加工处理成各种石油产品的过程叫做石油炼制或炼油。关于炼油的基本操作有如图4.1所示，通常系将原油放入貯罐，经过脱盐、脱水装置并进行常压蒸馏（即所谓拔顶）。根据沸点的不同将其分成汽油、煤油、粗柴油（瓦斯油）以及残渣油馏份。残渣油尚可根据需要而进行真空蒸馏以制取润滑油、蜡、瀝青产品，也可以作为裂化的原料，或者做为重油出售。分馏后的各种油品，虽然已可当产品，但大都再经硫酸、碱等化学药品以及氢、活性白土、溶剂等处理，除去杂质，使产品质量提量；亦可与其他的油、添加剂配合为制品。

在这些石油炼制的过程中，通过拔顶和稳定化，除可使原油中溶解的气体分离和加以回收外，又经过重整或裂化等二次加工，还可回收所生成的气体。尤其是最近由于液化石油气（LPG）的需要量增加，石油化学工业原料的扩大，气体的回收就更为人们所注意。日本主要的石油炼制后备能力约如表4.1所示。按照装置的种类和组成，其气体的发生量有如表4.2及4.3所示。炼油厂的气体回收与使用情况，则如表4.4所示，其中以用于炼油厂的燃料者为最多，主要是乙烷以下的轻质气体，其次才是丙烷、丁烷等，后二者更主要的用途是作为液化石油气，供给家庭和工业当燃料用。在石油化学方面所用的气体有丙烯、丁烯、丁烷等，丁烯与异丁烷则用于烷基化。

液化石油气的日本工业标准规格（JIS）如表4.5所示。

关于拔顶蒸馏的装备，以前曾使用卧式单釜，目前则专用连续操作的列管式蒸馏釜和精馏塔，每天的处理能力，规模大的有超过10万桶/天（1.6亿升）的。

4.1.2 拔顶气

原油蒸馏时的副产气体称之为拔顶气。

原油的组成与质量，因油田的不同而有显著的差别。由油田开采的原油，或多或少都有气态烃溶于其中。这些气态烃在原油贮存期中从油内逸出而造成损失，并有着火的危险。根据需要，可于油田地带在原油水分除去后令其通过稳定塔，使其中溶解状态的气态烃脱出而予以回收。这种办法称原油的“稳定化”。表4.6为原油中轻质烃类的组成，表4.7为输入到日本的原油的轻

表 4.1 日本石油炼制能力的变化⁽¹⁾

	1958年12月末			1959年12月末			1960年12月末			1961年6月末			1965年預計			1970年預計		
	座	桶/日		座	桶/日		座	桶/日		座	桶/日		桶/日			桶/日		
原油連續蒸餾	常 压	35	472000	37	475893		38	561753		42	748323		...		...	...		
	常压减压併用	10	73500	11	97650		11	95238		11	98388		...		...	...		
	常压裂化併用	1	7400	—	—		—	—		—	—		—		—	—		
	小 計	46	552900	48	573543		49	656991		53	846711		1550000		2315000			
催 化 重 整	铂 重 整	11	23000	11	23000		12	29150		12	36650		...		...	...		
	流化床临氢重整	1	4700	1	4700		1	4700		1	4700		...		...	...		
	胡得利(Houdry)重整	1	3000	1	3000		1	3000		2	9000		...		...	...		
	液威尔(Power)重整	—	—	—	—		1	4600		1	4600		...		...	...		
裂 化	小 計	13	30700	13	30700		15	41450		16	54950		184100		242900			
	热 裂 化	2	4000	1	1000		—	—		—	—		—		—	—		
	催化裂化	6	41300	6	42000		7	48800		7	48800		...		...	...		
	小 計	8	45300	7	43000		7	48800		7	48800		127400		220500			

表 4.2 日本炼厂气发生量 (依照设备种类计)^{1,2)}

	1958年		1959年		1960年		1965年 (估计)		1970年 (估计)	
	处理油量, 1000千升	气量, 吨	处理油量, 1000千升	气量, 吨	处理油量, 1000千升	气量, 吨	处理油量, 1000千升	气量, 吨	处理油量, 1000千升	气量, 吨
常压蒸馏	16614	117948	23569	136265	29834	216767	54339	479536	83137	737437
催化裂化	1596	258356	2180	329013	2458	392828	5395	902819	8681	1671721
催化重整	1330	106800	1491	146708	2093	211182	6921	755311	10107	1114064
加氢精制	368	3856	729	6479	1159	10504	7440	-9850	11359	-26147
减粘裂化	—	—	157	3843	204	4996	813	13733	1083	20083
焦 化	—	—	—	—	111	—	1299	109890	2485	276178
润滑油脱硫	—	—	—	—	—	8330	26	879	36	1228
合 计	—	486960	—	622308	—	844609	—	2251818	—	3794564

注: 以上不包括日本国产原油的处理量。

表 4.3 日本炼厂气发生量 (按照组成划分)²⁾

	1958年		1959年		1960年		1965年(估计)		1970年(估计)	
	1000吨	%	1000吨	%	1000吨	%	1000吨	%	1000吨	%
不燃性气体	25	5.1	27	4.3	27	3.2	37	1.7	65	1.7
氢	10	2.1	15	2.4	20	2.4	34	1.5	52	1.4
甲 烷	21	4.2	28	4.6	42	5.0	131	5.8	248	6.5
乙 烯	7	1.4	9	1.4	11	1.4	37	1.6	67	1.8
乙 烷	35	7.2	51	8.3	72	8.6	192	8.5	323	8.5
丙 烯	52	10.7	68	11.0	75	8.9	166	7.4	308	8.1
丙 烷	99	20.3	133	21.5	188	22.2	515	22.9	843	22.2
(C ₃ , C ₄ 合计)	(151)	(31.0)	(201)	(32.5)	(263)	(31.1)	(681)	(30.3)	(1151)	(30.3)
正 丁 烯	35	7.2	43	6.9	54	6.4	150	6.7	271	7.2
异 丁 烯	20	4.1	30	4.8	36	4.3	77	3.4	145	3.8
正 丁 烷	81	16.6	86	13.8	143	16.9	412	18.3	655	17.3
异 丁 烷	75	15.4	97	15.6	134	15.9	344	15.3	558	14.7
(C ₄ 合计)	(211)	(43.3)	(256)	(41.1)	(367)	(43.5)	(983)	(43.7)	1629	(43.0)
(C ₃ , C ₄ 合计)	(362)	(74.3)	(457)	(73.6)	(630)	(74.6)	(1664)	(74.0)	2780	(73.3)
戊烷以上	17	3.5	18	2.9	22	2.5	55	2.4	96	2.5
硫化氢	10	2.1	16	2.5	20	2.3	101	4.5	164	4.3
合 计	487	100.0	621	100.0	844	100.0	2251	100.0	3795	100.0

表 4.4 日本炼厂气的回收与使用情况(%)²⁾

用 途	年 度	1958年	1959年
厂内自用燃料		48.1	42.9
液化石油气		30.2	35.4
石油化学原料		5.3	6.2
烷基化原料		4.4	9.2
汽油调整		3.3	1.9
其 他		0.3	0.2
损 失		8.4	5.1
合 计		100.0	100.0

表 4.5 液化石油气的日本标准规格(JIS)

种类	一般名称	性 状 (JIS K2240)						
		主要组份	残余物 体积, %	95%蒸发 温度 °C	不飽和 气体体 积, %	蒸气压 (37.8°C) 公斤/厘米 ²	硫 分 重量, %	水 分
1 号	1号丙烷	丙烷为主	2以下	—	2以下	14以下	0.02以下	少至不能 检出
2 号	2号丙烷	丙烷, 丙烯为主	2以下	—	—	15以下	0.02以下	少至不能 检出
3 号	3号丙烷	丙烷, 丙烯含量較 丁烷, 丁烯为多	—	2以下*	—	9以上 15以下	0.02以下	—
4 号	4号丙烷	丙烷, 丙烯含量較 丁烷, 丁烯为少	—	2以下	—	5以上 9以下	0.02以下	—
5 号	—	以丁烷, 丁烯为主	—	2以下	—	5以下	0.02以下	—

* 3 号中耐寒用者, 其95%蒸发的温度为 -2°C 以下。

质烴类的含量。

原油通常虽都是在油田地区经过稳定化之后再运到炼油厂的, 但也有不经稳定化处理者, 甚至象美国墨西哥湾沿岸 (Gulf Coast) 或大湖区 (Great Lakes) 地方, 由于石油化学和液化石油气所用轻质烴需要量增加的关系, 反而把由天然气所得的液化气混合溶解于原油中, 再由中部地区 (Mid Continent) 輸送到前述两个地区者亦有之。

原油中的轻质烴经过拔顶而得到分离, 其中一部分 (主要是乙烷以下) 呈气体状态分出, 另一部分则与轻质汽油共同呈液态而被提出。为了调整轻质汽油的蒸气压, 可经稳定装置除去轻质烴, 这时所除去的烴类中, 通常乙烷以下为气体, 丙烷、丁烷则呈液化石油气状而被分离。

在原油的拔顶蒸馏和轻质汽油的稳定化以回收轻质烴类的方法中, 当液化石油气或石油化学原料所需轻质烴类少的时期, 拔顶操作中所用回流液貯罐仅有 0.5 公斤/厘米² 的操作压力, 这时在轻质汽油中溶解的轻质烴 (乙烷以下的气体) 即由貯罐分离出来, 供炼油厂燃料之用; 最近期内, 各炼油厂将拔顶操作中的回流液貯罐的压力提高, 使由此罐分出的气体量减少, 尽量使气体在稳定塔内回收。今将稳定塔和液化石油气的回收装置举例如图 4.2 所示。

表 4.6 原油中轻质烃的组成^{a)}

原 油	名 称	美国中部石油		Pegasus (美国得 克萨斯)	Healdton (美国俄克 拉何马) (风蚀的)	Jusepin (委内瑞拉) 250磅/时 ^{2*}	Kirkuk (伊拉克) 50磅/ 时 ^{3*}	Rastanura (沙特阿拉伯)		Quatif (沙特阿拉伯)	
		210公斤/ 厘米 ^{2*}	0.85公斤/ 厘米 ^{2*}					炼油厂	海上运输	稳定过的	未稳定 过的
	°API(美国石油学会标 准比重)	—	—	52.3	32.1	—	—	36.6	36.2	27.2	35.5
	蒸汽压(雷特,磅/时 ²)	—	—	8.0	—	—	—	6.7	3.5	2.3	11.5
	硫化氢ppm	—	—	—	—	—	—	243	—	—	641
	甲烷(重量%)	7.0	0.003	0.00	0.00	6.25	0.07	痕迹	—	0.03	痕迹
	乙烷(重量%)	2.4	0.03	0.05	0.02	3.64	0.17	0.05	—	0.04	0.06
	丙烷(重量%)	3.0	0.26	0.66	0.21	6.29	0.22	0.34	0.05	0.06	0.62
	异丁烷(重量%)	2.8	0.90	0.44	0.14	3.16	0.21	0.15	0.12	0.19	0.27
	正丁烷(重量%)			1.96	0.78	4.07	0.49	0.89	0.84	0.33	1.27
	异戊烷(重量%)	—	—	1.62	0.62	—	—	0.76	0.75	0.49	0.62
	正戊烷(重量%)	—	—	3.02	1.08	—	—	1.45	1.25	0.99	1.52
	戊 烷 以 上	84.8	98.80	—	—	76.59	98.84	—	—	—	—
	己 烷 以 上	—	—	92.25	97.15	—	—	96.33	97.19	97.87	95.57

^{a)} 系原油开采当时的压力。

表 4.7 日本輸入原油中輕質烴含量 (液体体积%)

原油名称 成分	Arabia (阿拉伯)	Iran (伊朗)	Kha- fji	Khurs- aniyah	Kuwait (科威特)	Safa- niya	Zu- bair	Seria	Ran- tau
乙 烷	—	—	0.31	0.07	—	0.09	1.13	0.11	—
丙 烷	0.07	0.36	1.22	0.61	0.58	0.65	1.13	0.58	0.02
异丁烷	0.12	0.23	0.38	0.29	0.34	0.31	0.42	0.44	0.23
正丁烷	1.07	1.08	1.70	1.66	1.33	1.69	1.57	0.92	0.57

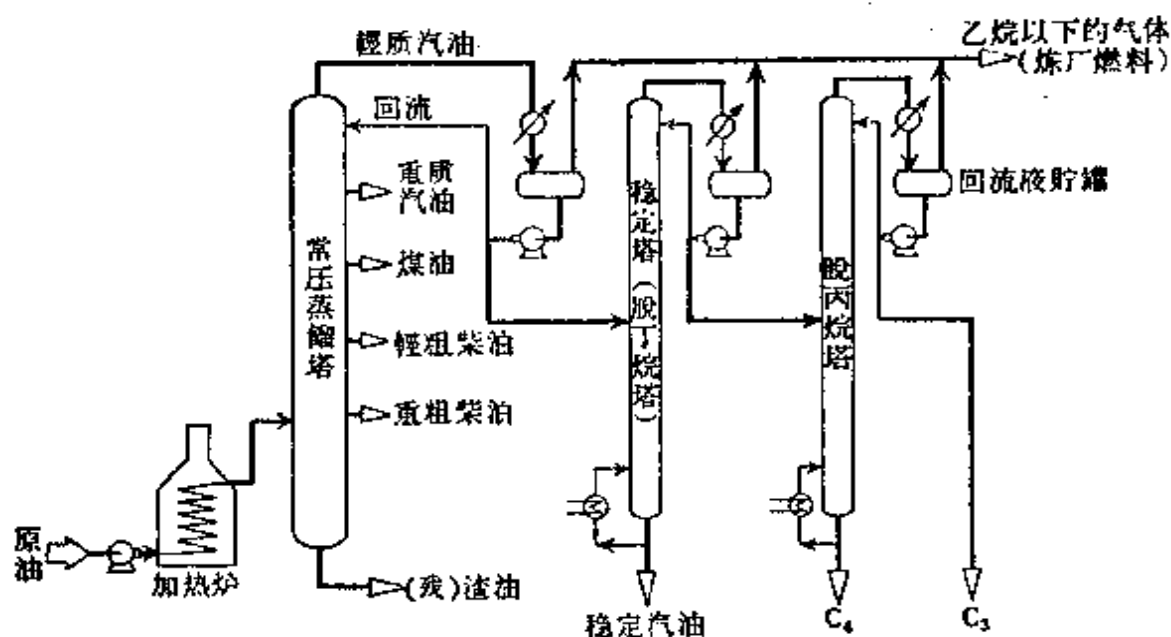


图 4.2 拔顶气体回收系统

如表4.6、表4.7所示，拔顶气的成分系以脂肪族烃为主，丁烷的含量最多，通常均不含烯烃。此种拔顶气，普通经碱洗后即以做为液化石油气出厂。但有时根据需要，亦有将异丁烷与正丁烷分出者。

4.2 重整气

4.2.1 重整法概述

为了满足高辛烷值汽油的需要，曾经进行过使低辛烷值的石脑油馏份重整为高辛烷值馏份的研究。在 20~70 公斤/厘米²的高压和450~550℃的高温下进行重整的方法，是在本世纪三十年代工业化的，之后，在1940年，最早的催化重整法，即固定床临氢重整装置得以工业化，催化重整装置也开始实际应用了。

表 4.8 各种重整方法

	热重整	催化重整									
		铂重整				铂重整		铂重整		其他催化剂	
		超重整 (Hyperforming)		超重整 (Hyperforming)		超重整 (Hyperforming)		超重整 (Hyperforming)		超重整 (Hyperforming)	
		固定床	流化床	移动床	固定床	移动床	固定床	移动床	固定床	移动床	固定床
催化剂组成	—	10%MoO ₃ 载于Al ₂ O ₃ 上	10%MoO ₃ 载于Al ₂ O ₃ 上	CoO, MoO ₃ 载于Al ₂ O ₃ 上	CoO, MoO ₃ 载于Al ₂ O ₃ 上	Pt + 卤素载于Al ₂ O ₃ 上	0.5Pt% 载于Al ₂ O ₃ 上(3)	Pt 载于Al ₂ O ₃ 上	Cr ₂ O ₃ 载于Al ₂ O ₃ 上	—	—
寿命	—	9~12月	0.1磅/桶	...	...	60~250 桶/磅	20~100 桶/磅	40~200 桶/磅	5桶/磅	...	...
价格(美元/磅)(1956年)	—	0.9	0.6	0.9~1.5	0.9~1.5	(新催化剂9~14, 再生催化剂4)	...	...	...	0.08~0.11	...
反应条件	—	510~550	480~500	465	465	450~520	470~510	450~520	516~540	510~540	...
温度(°C)	520~570	10~14	7~21	28	28	50~960	14~42	14~28	7~14	3~4	...
压力(公斤/厘米 ²)	20~70	0.5~0.6	0.3~1.0	1.0	1.0	14~50	1~5	1~5	0.7	1~2	...
空间速度(体积/小时/体积)	—	15	...	...	...	1~4	...	...	...	...	...
接触时间(秒)	10~20	—	0.5~1.0	0.05	0.05	...	—	—	—	—	—
催化剂与原料油比	—	—	0.5~1.0	0.05	0.05	...	—	—	—	—	—

续表 4.8

	热重整	催化重整							
		铂重整剂		铂重整剂		铂重整剂		其他催化剂	
		铂重整剂		铂重整剂		铂重整剂		其他催化剂	
		临氢重整	超重整 (Hyperforming)	铂重整	铂重整	铂重整	铂重整	蓄热式	硫土催化
氢循环量(呎 ³ /桶) 催化剂再生 再生方法 温度(°C) 压力(公斤/厘米 ²) 再生周期	—	固定床	移动床	固定床	固定床	固定床	固定床	移动床	固定床
	—	Kellogg	Esso	Union Oil	UOP	(1)	(2)	Socony	Phillips
	—	2000~4000	4000~6000	3600	—	—	—	—	—
	—	循环	附属塔	附属塔	不再生	间断	循环	附属塔	循环
	—	560~590 12 4~16小时	590 14 连续	520 29 连续	— — 一年	560 18~21 2~5月	— — 7.5桶/磅	430~540 — 连续	— — 18~36小时

注: (1) Catforming法(Atlantic公司), Houdry法(Houdry公司), Powerforming法(ERE公司), Super forming法(Socony-Mobile公司).

(2) Ultra forming (Std. Oil Ind.公司), Sindair-Baker-Kellogg法.

(3) 仅Catforming法为Pt, SiO₂, Al₂O₃.

甲、热重整 热重整法不用催化剂，是在高压气相下使低辛烷值汽油变为高辛烷值汽油。此法除使辛烷值得以提高外，由于生成的轻质烯烃多，故此法又能应用于烷基化和聚合等方面。

热重整反应包括脂肪烃与环烷烃的裂化和脱氢过程，生成物有：高沸点的环烯烃、小量的芳香烃、低沸点脂肪烃、低沸点烯烃等。其适宜的操作条件为：温度 $525\sim 575^{\circ}\text{C}$ ，压力 $20\sim 70$ 公斤/厘米²，裂化时间 $10\sim 20$ 秒。

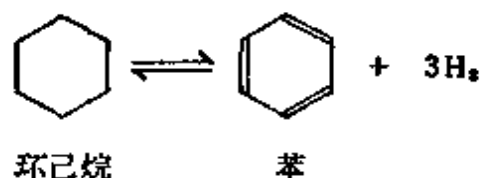
由于热重整法生成的轻质烯烃多，从气体利用方面来讲是值得注意的，但如与催化重整相比，前法的汽油收率低、重整后的汽油的辛烷值低、稳定性差，所以在催化重整发展的现阶段，除了特殊情况外，热重整并无多大价值。

乙、催化重整 催化重整有种种不同的方法，不仅催化剂不同，尚有固定床与流动床之分；在操作条件方面，温度为 $427\sim 538^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $3.5\sim 70$ 公斤/厘米²，其变化幅度较大。各种重整方法的条件有如表 4.8 所示。

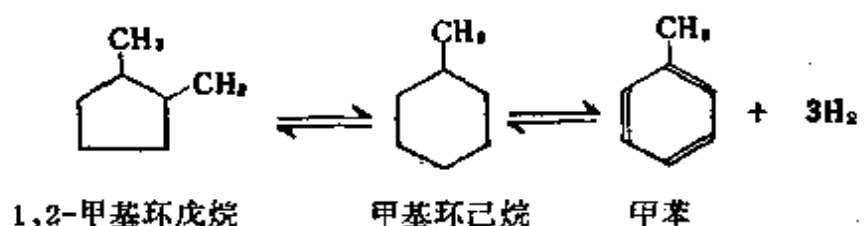
催化重整所用催化剂的寿命较长，以铂重整而论，每一再生周期每磅催化剂可得 250 桶汽油，并且可能长期连续运转，汽油的收率既高，而生成的汽油不但辛烷值大，而且脱硫也十分完善；由于烯烃含量少，其稳定性好也是特长，故各国多广泛应用。日本的设备运转情况已如前表 4.1 所示。为了生产汽油、提高辛烷值，催化重整已成为不可缺少的主要装置，其生产能力正逐渐增加。

〔催化重整反应的机理〕 热重整法的主要反应，是高分子烃类经过裂化（裂解）而生成低分子烃类。在生成的汽油中，烯烃较多，随着大量气体的发生，烯烃聚合形成高沸点聚合物的反应也是难以避免的。催化重整的主要反应有以下七种，目前所用各种方法的气体生成量均少，并能成功地控制高沸点化合物的生成。催化重整反应如下：

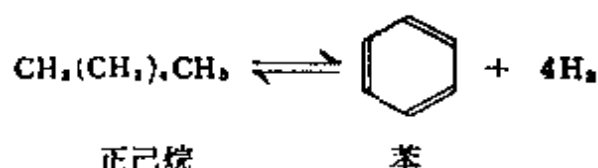
(1) 环烷烃的脱氢：



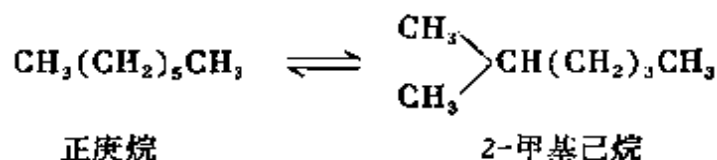
(2) 环烷烃异构化脱氢：



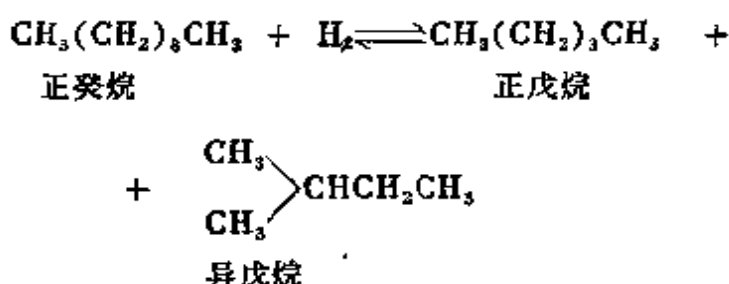
(3) 脂肪烴的脱氢环化:



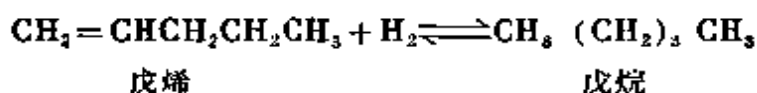
(4) 脂肪烴的异构化:



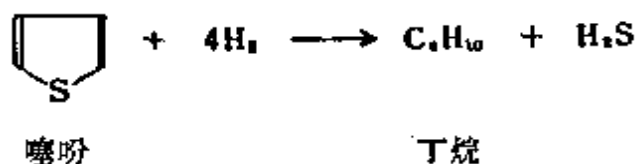
(5) 烷烴加氢裂化 (氢化裂解):



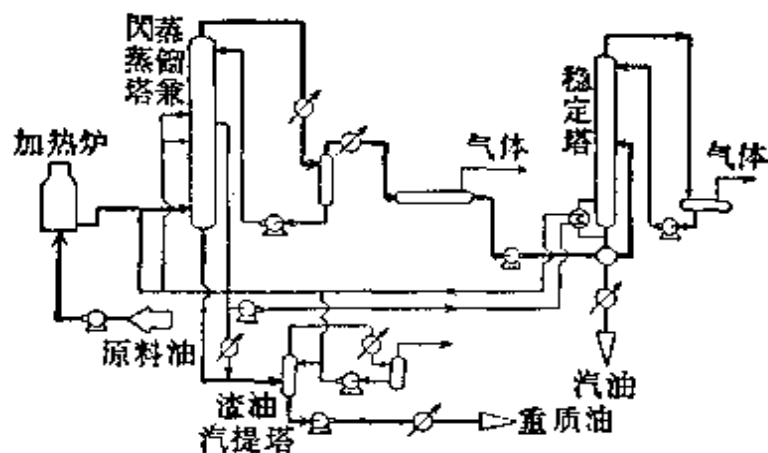
(6) 烯烴加氢:



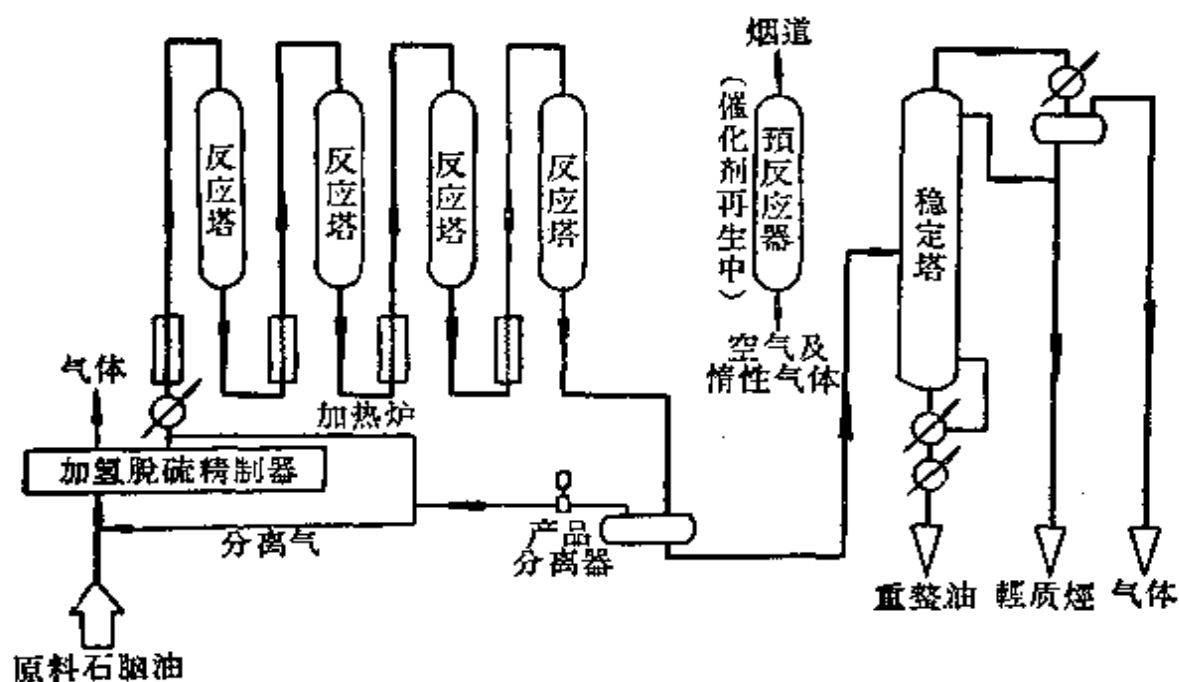
(7) 加氢脱硫:



在这些反应里, 环烷烴脱氢最快, 烷烴与环烷烴异构化次之。环化与加氢裂化的空间速度很小, 在高温高压的苛刻条件下才能发生。一旦开始加氢裂化, 则于催化剂上的积炭量增加, 氢的生成量和液体的收率下降, 这虽然是不希望的现象, 但对于烷烴系统的原料油来说, 为使其辛烷值提高, 也是必要的反应。如将压力降低, 则脱氢与环化反应即行进展, 而加氢裂化反应却被抑制。在低的压力下, 氢的发生量虽多, 但由于分压较低, 易于生成焦炭。因此, 虽然可以通过降低压力、提高温度、减小空速、加大氢的循环量等措施而得到较好的结果, 但在另一方面, 由于焦炭的生成, 使催化剂活性降低, 因而必定需要频繁的再生, 为其不利之处。催化剂的再生会使成本增高, 乃不得已而提高压力。



丙、重整装置 重整装置有如下述。图4.3为UOP式，图4.4为波威尔式(power forming)。



4.2.2 重整气的组成与产量

甲、**热重整气** 热重整气的发生量，根据操作条件的不同有相当大的差别。当汽油收率低时，则气体的生成量显著增多，并且气体中烯烃含量亦大。表 4.9 为美国中部 (Mid Continent) 产的直馏汽油热重整时的气体生成量和气体中的烯烃含量。

表 4.9 热重整的气体生成量与烯烃含量

原 料 油 名 称	美 国 中 部 直 馏 汽 油		
操作温度(°C)	600	600	600
操作压力(公斤/厘米 ²)	7	7	7
空间速度的相对比例	1.5	1.5	0.78
汽油收率(体积%)	79.3	65.4	50.9
汽油辛烷值(F-2)	64.8	70.6	76.0
气体发生量(米 ³ /公升原料油)	119	192	266
以液体原料油计的 烯 烃 含 量 (体 积 %):			
乙 烯	6.1	9.7	11.5
丙 烯	7.2	11.7	13.6
丁 烯	2.2	4.0	5.5

乙、催化重整气 催化重整装置有种种不同的型式，已如前述。这些装置发生的气体的特性，决定于下列图表。

(1) 反应温度、反应压力、空间速度等操作条件。

(2) 原料油中链烷烃、烯烃、环烷烃、芳烃(合称 PONA) 以及硫化物的含量不同所引起的性质上的差异。

(3) 催化剂的种类。

因此，催化重整气的组成以及生成量，因各炼油厂的情况不同而有所差别。一般讲，其特征是氢含量高且不含不饱和烯烃。从重整装置出来的气体有两类，一为产品分离器所分出的所谓“分离气”；另一是在产品分离器所分出的液体油经稳定化而生成的，即以轻质烃为主的所谓“稳定气”。分离气中氢的含量高，可用于加氢脱硫中氢的原料来源；而由稳定气则可以回收丙烷、丁烷等液化气 (LPG)，图 4.4 表示分离气用于加氢脱硫的装置系统。表 4.10 表示波威尔重整 (power forming) 法的气体生成量。

4.3 裂化气

4.3.1 裂化法概述

把高沸点的大分子量烃类转变为低沸点的小分子量轻质烃类称之为裂化(或裂解)。在石油炼制方面，这主要是用于粗柴油(瓦斯油)或残渣油以制高辛烷值汽油。方法可大别为二：一是在高温加压下将原料油裂化的热裂化法；一是利用催化剂进行反应的催化裂化法。热裂化反应在19世纪的初期即已由实验证明，但工业化则系于1912年根据Burton的研究在美孚石油公司才建成热裂化装置。嗣后经过 Jenkins, Holmes, Manley, Dubbs, Gyro

表 4.10 波威尔重整系统的气体生成量⁸⁾

	阿拉伯油 (Arabia)	阿拉伯油 (Arabia)	路易斯安纳 混合油 (Mixed La.)	西得克薩 斯油 (W. Texas)
原料油				
°API(美国石油学会 比重)	61.6	49.6	55.0	53.0
辛烷值(F-1, 无铅)	42	26	58	56
蒸馏性状, ASTM(美国 材料试验学会)法(°F),				
5%	190	310	223	235
50%	236	342	253	260
95%	294	380	304	291
特性系数 (Watson, K)	12.1	11.9	11.8	11.7
收率				
H ₂ (重量%)	1.3	1.3	2.1	2.0
C ₁ (")	2.3	1.3	1.7	1.5
C ₂ (")	5.9	2.8	2.9	2.5
C ₃ (")	10.0	5.7	5.1	4.4
C ₄ (体积%)	15.0	8.4	8.8	7.8
C ₅₊ (")	64.3	78.3	77.5	81.0
C ₅₊ 重整油特性				
蒸气压(磅/吋 ²)	6.7	4.2	4.0	3.1
辛烷值				
F-1, 无铅	100.0	100.0	100.0	100.0
F-1, 3毫升四乙基铅	104.3	103.5	103.9	103.9
F-2, 无铅	89.9	89.9	89.6	89.5
F-2, 3毫升四乙基铅	95.5	94.4	94.8	94.6

(气相), Cross, Tube and Tank 等法以迄今日。但本法由于产品的辛烷值不足、稳定性差、有恶臭等缺点,已被催化裂化法所代替。催化裂化法,由于应用了催化剂,使裂化的操作条件缓和,所得产品的辛烷值高、无大臭味、汽油收率高。催化裂化法在工业化以前,曾经遇到过催化剂寿命短的问题,以后通过催化剂的再生、循环使用等措施,终于使这个疑难得解。另有在氢气流中催化裂化以制备烯烃含量少而汽油收率高的方法,即工业上所谓“加氢裂化法”。

尚有不以生产汽油为主要目的的“减粘裂化”法,此法可使重质残渣油的粘度和流动点下降;又有“焦化法”,可使残渣油尽数转变为轻于粗柴油

的輕质油，同时副产焦炭，这都属于热裂化的范畴。此外尚有高温裂化法，系专为石油化学工业提供原料气态烯烴为目的的方法。

其他如最近工业化的“加氢裂化”法，系将中质餾份轉变为汽油或重质餾份轉变为中质餾份或汽油以及不含烯烴及其他不飽和烴的高辛烷值汽油或中质餾份产率高的产品。

4.3.2 裂化气的組成和产量

甲、热裂化法 “热裂化（或热裂解，thermal cracking）”是在 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，常压或若干压力（ $3\sim 10$ 公斤/厘米²）下于气相中进行短時間裂化的方法。尚有在 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ ， 10 公斤/厘米² 以下进行加压液相裂化的，这时虽然是液相裂化，但由于温度高，亦有若干气相存在，故常将后者称为“混相裂化”。

热裂化反应，主要是把含碳原子数多的高分子量烴类裂化为含碳原子数少的低分子量的烴类，同时也有脫氢、环化、聚合、縮合等反应发生。对于这些反应有重大影响的条件为（1）原料油的类型，（2）温度，（3）压力，（4）時間。在 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 的温度下，同一分子量的烴类，其热稳定性按照烷烴、烯烴、六节环烷烴、五节环烷烴、芳香烴的顺序而增加，又同一类型的烴，其分子量愈低則愈稳定。

常压裂化是在 $360\sim 370^{\circ}\text{C}$ 开始发生，随着温度的升高而急速进展。如仅就压力而言，它虽然对于裂化的影响极小，但可促使裂化产物发生聚合，且会抑制脫氢反应的进行，而使芳烴的生成减少。反应時間的延长与温度的升高，同样可以促进裂化，但如時間过长，則不飽和物质增多，且又使这些物质聚合，生成重质烴。

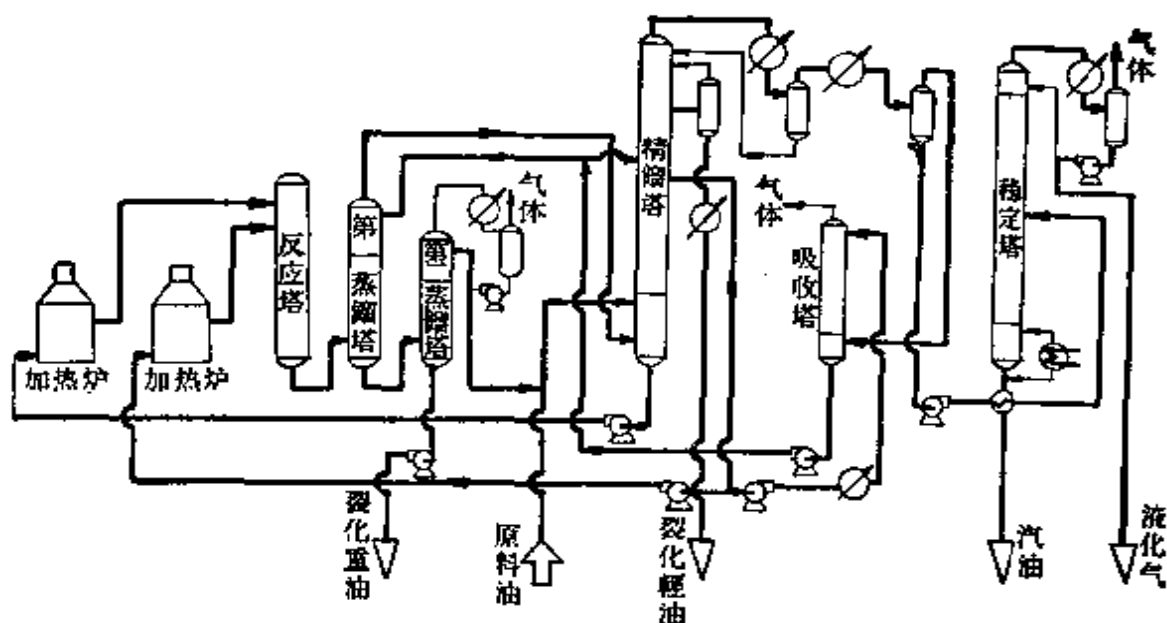


图 4.5 UOP 式热裂化装置

通常在温度一定时，压力降低则气体生成量增多；而所得汽油如果收率不变，则辛烷值增高。在一定的温度下，反应时间延长，则汽油的收率上升，但过长则汽油的收率反而下降。

图4.5所示，为环球石油产品公司 (Universal Oil Products) 的热裂化装置的一例，称为UOP式装置。

〔热裂化气〕 热裂化气的产量，以每千升原料油计，在混相裂化时为18~80米³，气相裂化时则更多，可达170米³以上。其组成举例如表 4.11 所示。表4.12则为其与催化裂化的比较。

表 4.11 热裂化气的组成¹⁾

原 料 油	名 称	东得克萨斯 粗 柴 油	加利福尼亚 粗 柴 油	宾夕法尼亚 粗 柴 油	墨西哥湾沿岸 (Coastal) 残 渣 油
	操作温度(°C)	510	510	565~620	565~620
	操作压力 (公斤/厘米 ²)	246	246	35	35
气体组成(%):					
	氢	39.2	44.8	35.0	38.8
	乙 烯	3.9	4.0	24.6	20.3
	乙 烷	21.0	16.2	11.9	13.2
	丙 烯	7.4	14.2	18.0	13.1
	丙 烷	16.2	7.4	2.5	5.7
	C ₄ 馏 份	9.1	10.0	4.7	2.5
	C ₅ 馏 份	3.2	3.4	3.3	6.4
	合 计	100.0	100.0	100.0	100.0

乙、减粘裂化 减粘裂化 (Visbreaking) 为热裂法的一种。本法以重质油为原料，较之以生产汽油为目的的裂化的操作条件，稍为平和。这一方法是从原料油制造低粘度的重油为目的，通常反应是在400~500℃，4~5公斤/厘米²压力下进行的。

图4.6为UOP式减粘裂化装置系统流程图，表4.13为其气体生成量。

丙、焦化 焦化 (coking) 与减粘裂化同样为热裂法的一种，以真空蒸馏的残渣油、瀝青、热裂化渣油等重质油为原料，以制造轻油为目的。反应是在450~500℃、5公斤/厘米²以下的压力及比较长的时间下进行的。

工业装置备有能堆积24小时所生成焦炭的大焦炭鼓两座，用以交替地堆集和卸除焦炭。称此为“延迟焦化 (delayed coking)”方式。又有流化床催化裂化 (FCC) 焦化器，系以红热的焦球 (coker) 作为“种焦炭”，使之循环流动以代替催化剂，于焦球的表面生成新的焦炭，称为流化床方式。另

表 4.12 热裂化与催化裂化收率的比较⁹⁾

原料油	名称	美国中部 (Mid Continent) 粗柴油			
	裂化方法	热裂化		催化裂化	
	总进料/新进料	3.0		2.0	
产物		体 积 %	重 量 %	体 积 %	重 量 %
丙烷以下		—	12.5	—	14.3
丁 烯		3.4	2.3	8.7	6.0
异丁烷		1.4	0.9	13.2	8.4
正丁烷		4.2	2.8	3.8	2.5
脱丁烷汽油		56.1	48.1	58.8	49.9
轻 油		—	—	5.0	5.3
重 油 (焦油)		29.1	33.4	5.0	5.9
焦 炭		—	—	—	7.7
汽油的性质:					
蒸气压(雷德)(公斤/厘米 ²)		0.39		0.46	
F-2辛烷值(无铅)		63.0		80.5	
同上 (加铅3毫升/加仑)		64.5		86.0	

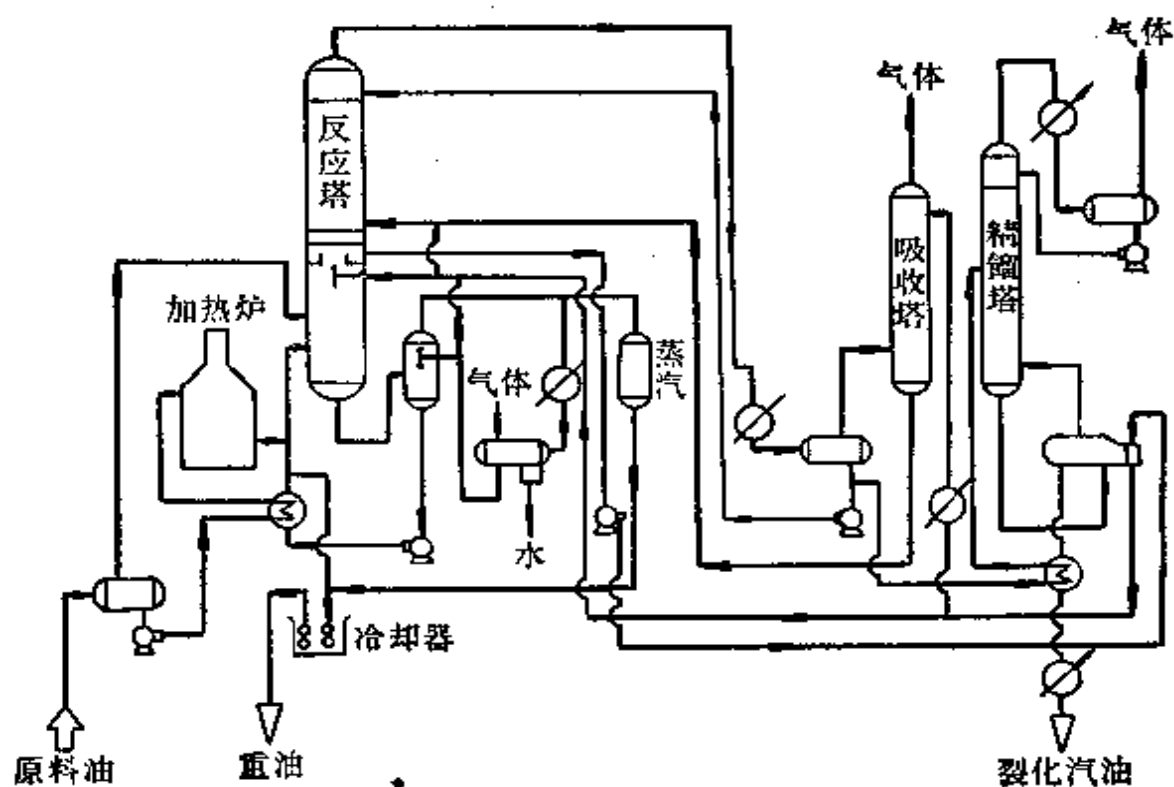


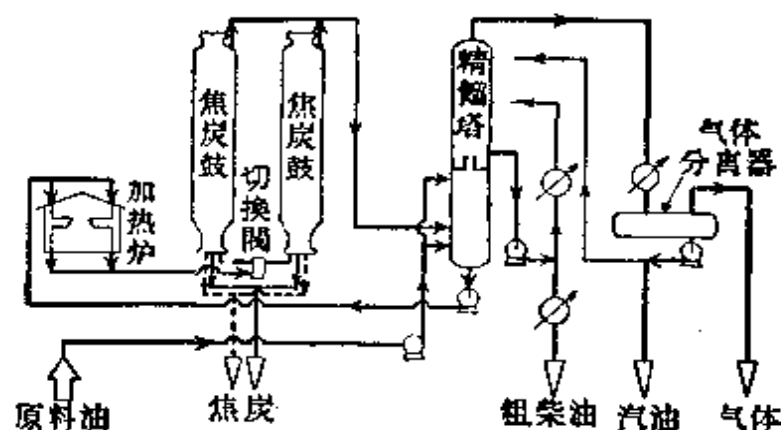
图 4.6 UOP式减粘裂化装置系统图

表 4.13 减粘裂化气体生成量

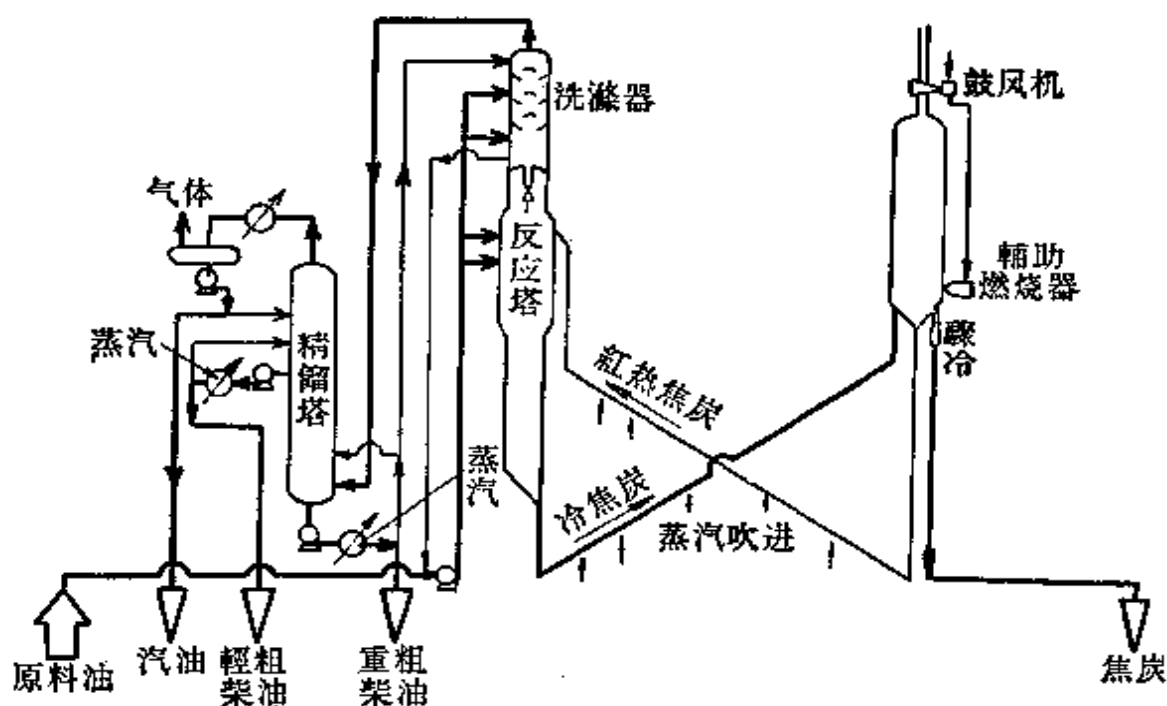
原料油	名 称	得 克 薩 斯 真 空 渣 油
	操 作 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	290~560
	操 作 压 力 (公斤/厘米 ²)	115~122
气体生成量(对原料油的重量%),		
氢		0.08
甲 烷		0.49
乙 烯		0.25
乙 烷		0.50
丙 烯		0.51
丙 烷		0.64
异丁烯		0.17
正丁烯		0.44
异丁烷		0.15
正丁烷		0.64
合 计		3.77

有移动床催化裂化(TCC)的焦化器,称为连续接触焦化方式。

连续接触焦化器并未到达实用地步,只是试验过用以由重质油制造烯烃。延迟焦化器为最广泛应用的一种。图4.7为延迟焦化装置流程图,图4.8为流化床焦化装置流程图。

图 4.7 延迟焦化装置流程图⁶⁾

焦化气 焦化气 (coking gas) 的生成量因原料油的种类和操作条件而有很大的差别。一般, 不饱和成分多, C_2 馏份中含40%、 C_3 馏份中含60%、 C_4 馏份中含75%的烯烃。对于以制取烯烃为目的的赫希斯特 (Höchst) 装

图 4.8 流化床焦化装置流程图⁶⁾

置， C_4 以下的气体收率达40~60%（重量），而气体中的烯烃含量则有达50%（重量）以上者。表4.14为延迟焦化收率之一例，气体组成亦列入表中。

表 4.14 延迟焦化收率及气体组成之一例⁶⁾

原 料 油	委内瑞拉 Tia Juana 真空残渣油
收率(重量%):	
湿 气	7.9
汽 油	20.1
粗柴油(瓦斯油)	36.4
焦 炭	35.6
湿气组成(克分子%):	
乙烷以下	69.2
丙烷、丙烯	16.2
丁烷、丁烯	7.6
戊烷以上	6.0
湿气分子量	30.7

丁、催化裂化 煤油及粗柴油（瓦斯油）以上的高沸点石油馏份，于催化剂存在下进行高温裂化以生产高产率的高辛烷值的汽油的方法为催化裂化法。工业上最初完成者为胡得利（Houdry）固定床法。固定床式装置设有反

应塔3~4座，每座反应塔經数十分钟通油后，由于积炭而使催化剂的活性下降，必须切换他塔。这时須将前塔的积炭烧去，使催化剂再生，手续繁复，效率不佳。又当催化剂再生时，为了移除所发生的热量，需要有复杂的设备，此亦为其缺点。直到1942年，发现了原料油的裂化与催化剂的再生在不同容器内进行的移动床（TCC）法，进一步又发明了流化床装置，催化裂化才有了很大的发展。

最近有所謂胡得利片状催化剂法(Houdresid process)者，系以残渣油直接裂化。催化裂化不象热裂化那样直接利用残留碳含量高的常压渣油，主要是利用常压蒸馏的粗柴油馏份、真空蒸馏的馏出油、溶剂脱沥青油馏份、脱蜡装置所得軟蜡（slack wax）、焦化所得粗柴油等物质。

应用最广的催化剂为氧化硅-氧化铝系统的催化剂，有用自然界所产白土經活性化者，亦有使用硅酸钠与硫酸铝而合成的催化剂。此外如氧化硅-氧化镁系催化剂亦有一部可以应用的。由于各种催化剂都有几种含水的金属氧化物存在，所以估計这一类型的催化剂，水的存在会有重要的作用。对于催化剂的污染，通常是重质油愈多愈为严重，几与原料油中的残留碳分量成正比。镍、铬、钒、铁等金属对于汽油的收率有不良影响。

关于催化裂化的机理虽尚不十分清楚，对于烷烃、环烷烃与芳烃的研究结果有如下述。

（1）烷烃类的裂化而生成 $C_3 \sim C_4$ 烃是有选择性的。正构烷烃易于在分子中部附近破裂，不易形成 $C_1 \sim C_2$ 的烃，关于长的直链化合物有同时在几个地方断裂的倾向。

（2）环烷烃类裂化时趋向于生成 $C_3 \sim C_4$ 的烃，并且在环上与侧链上（尤其是在 C_3 以上时）都可裂化。

（3）带有侧链的芳烃，其侧链的断裂是有选择性的。主要是易于生成没有侧链的芳烃，尤其是侧链在 C_3 以上者更为显著。

（4）烯烃的反应虽与烷烃相同，但其反应速度快，且易发生附带的二次反应。

催化裂化的反应速度特别快，以环烷烃为例在 500°C 下处理时，其催化裂化的时间仅为热裂化的1/1000。总的说来，催化裂化的反应机理是：受热而分解、催化剂表面上的第一次催化反应、第一次催化反应生成物间的第二次催化反应，其次是易聚物质在催化剂表面上焦化而被吸附除去。可以考虑有这四种反应，并且第四种反应由于聚合性物质的被吸附除去，对于裂化反应有很大的促进作用。因此，在热裂化过程中普遍采用的再循环操作，在催化裂化法中则不需要。

足以影响裂化反应的条件为：催化剂的活性与成分、反应温度、反应压力、空间速度、接触时间、催化剂与原料油的比率、原料油的性质等，相当

复杂。如将反应温度提高，则转化率亦上升， $C_1 \sim C_4$ 气体发生量增加，尤其是在高温下，丙烯丁烯的生成量增加，同时焦炭生成量亦加多。如将压力减低，则所得汽油的辛烷值亦下降，此时一方面气体的发生量增加，另一方面则气体中所含不饱和烃的含量与焦炭生成量亦增。空间速度增加时，则通过催化剂层的油量亦增加，故裂化不足。接触时间太长，汽油的辛烷值下降，循环油的质量显著变劣。催化剂与原料油的比率在反应条件中为最重要的一项，如果其他条件不变，催化剂与原料油的比率增大时，焦炭生成量及焦炭的含氢量均有所增加，汽油中芳烃含量亦增加。这些条件的影响有如表 4.15 所示。

催化裂化与热裂化的比较有如表 4.12 所示，其特点如下。

- (1) C_1 、 C_2 烃生成量少， C_3 、 C_4 烃的生成量多。
- (2) 异构烯烃、异构烷烃及芳烃的生成量多。
- (3) 双烯烃的生成量少。

(i) 催化裂化装置 催化裂化装置有固定床、移动床、流化床三种，目前实际应用者为后两种。催化裂化装置有 TCC 法、胡得利气升法 (Houdriflow)、胡得利片状催化剂法 (Houdresid) 等。关于胡得利气升法的流程如图 4.9 所示。

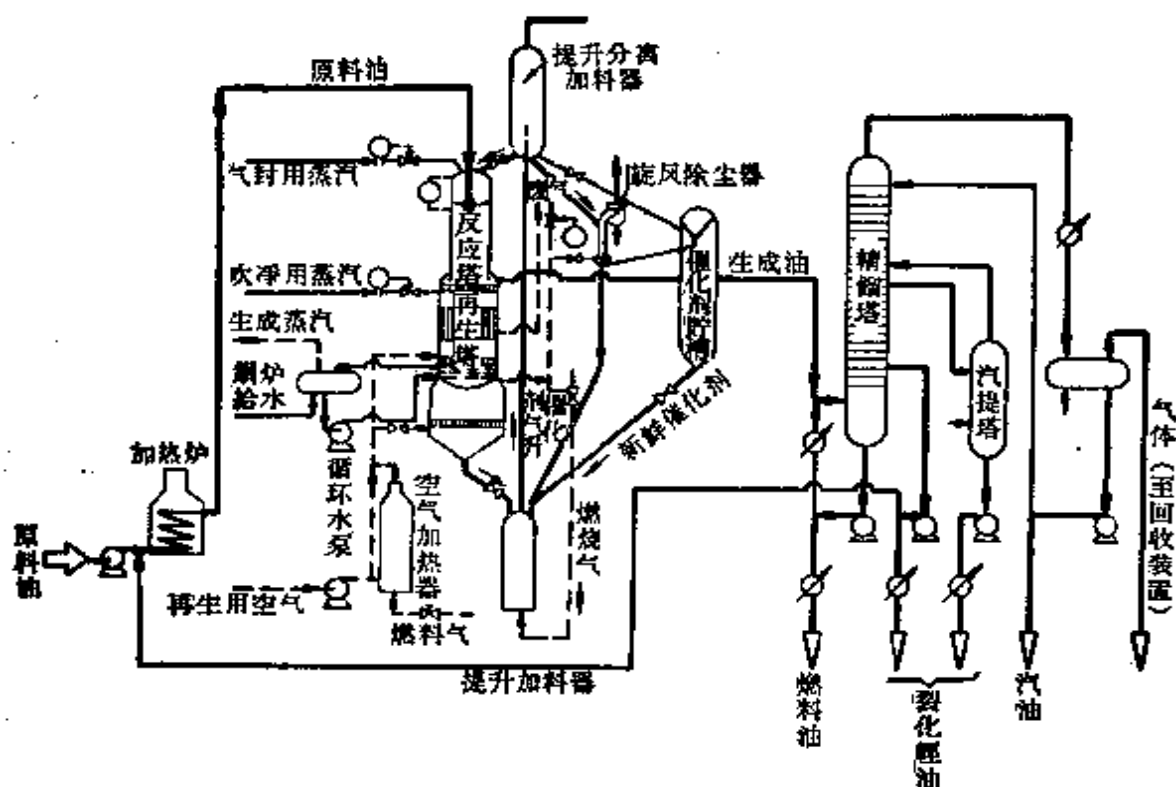


图 4.9 胡得利气升式流化床催化裂化装置流程图

催化剂为含有微量铬-铝物质，粒状成型物的直径为 3.8 毫米左右，称之为“微球 (beads)”催化剂。操作条件为 460~520℃、压力为 0.6~0.7

表 4.15(a) 催化裂化各种条件的影响^{*)} (其 1)

不同条件		催化剂活性		催化剂性质		反应温度	
原料油	油	东得克萨斯重粗柴油		东得克萨斯重粗柴油		东得克萨斯重粗柴油	
催化剂	剂	合成	SiO ₂ 87.5重量% Al ₂ O ₃ 12.5重量%	天然活性 白土	合成 Si-Al	合成 Si-Mg	
催化剂/油	油	—	—	—	—	—	
空速 (LHSV)		1.5	1.5	—	—	—	1.5
反应温度 (°C)		427	427	482	482	482	1.0
反应压力 (公斤/厘米 ²)		—	—	—	—	—	1.0
催化剂活性 (A.I.)		20	26	28	32	46	33
转化率 (重量%)*		19.0	27.3	44.4	(55)	(55)	(40.8)
生成物 (重量%)	氢	0.01	0.03	0.04	0.03	0.05	0.01
	甲	0.04	0.07	0.14	0.8	0.7	0.2
	乙	0.08	0.17	0.34	0.6	0.2	0.2
	丙	0.04	0.06	0.13	0.6	0.6	0.2
	丁	0.39	0.86	1.41	2.8	1.7	0.9
	戊	0.04	0.34	0.78	1.2	1.0	0.8
	己	0.36	0.54	0.86	5.9	3.8	1.0
	庚	0.40	1.24	2.64	4.8	3.1	3.1
	辛	0.05	0.14	0.32	1.4	1.2	0.9
	壬	16.8	22.3	34.8	41.4	48.0	(35.0)
	癸	81.0	72.7	55.6	(45.0)	(45.0)	(59.2)
	粗	0.7	1.2	2.2	4.8	2.2	3.2
	焦						
	炭						
	Si-Al	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Si-Mg	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	452	416	452	482	482	482	416
	—	—	—	—	—	—	—
	33	33	33	33	33	33	33
	(40.8)	(47.4)	(54.9)	(70.2)	(70.2)	(70.2)	(70.2)

* 括号内数字系体积%。

续表 4.15(a)

不同条件		反应压力	空 间 速 度				催 化 剂 与 油 的 比			
原料	油	东得克萨斯重粗柴油	东得克萨斯重粗柴油				东得克萨斯重粗柴油			
催化剂	剂	Si-Al	Si-Al 微 球				Si-Al 微 球			
催化剂/油		—	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	2.5	5.0	10.0
空间速度(LHSV)		1.0	0.1	0.5	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
反应温度(°C)		482	452	452	452	452	452	452	452	452
反应压力(公斤/厘米 ²)		100 毫米汞柱	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
催化剂活性(A.I.)		—	33	33	33	33	33	33	33	33
转化率(重量%)*		46.6	(78.4)	(54.3)	(45.4)	(36.0)	(45.4)	(50.2)	(61.8)	(66.1)
生成物 (重量%)	氢	0.08	0.16	0.08	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05
	甲烷	0.57	2.5	1.1	0.5	0.3	0.54	0.50	0.78	0.56
	乙烷	0.38	0.6	0.4	0.3	0.2	0.30	0.36	0.58	0.53
	丙烷	0.22	2.0	1.0	0.5	0.3	0.45	0.45	0.87	0.53
	丁烷	4.87	4.4	2.4	2.1	1.9	2.11	2.62	2.68	3.40
	戊烷	0.69	1.5	2.1	1.5	0.9	1.46	1.47	2.20	2.28
	己烷	3.07	1.8	2.6	2.7	2.0	2.68	2.95	2.98	3.75
	庚烷	2.86	7.9	4.2	3.5	2.5	3.53	4.66	5.82	6.96
	辛烷	0.44	2.0	1.8	0.8	0.8	0.82	1.40	1.50	1.52
	汽油	32.1	43.2	33.7	30.4	25.0	30.37	31.55	37.55	38.22
	柴油	53.4	23.0	46.7	55.2	64.3	53.20	50.50	39.40	34.90
	焦炭	1.3	11.0	3.9	2.5	1.8	2.50	3.50	5.60	7.30

* 括号内数字系体积%。

表 4.15 (b) 催化裂化各种条件的影响 (其 2)

原 料 油 的 性 质							
操作条件: 合成“微球”催化剂、温度, 482°C、转化率55, 体积%							
名 称		西爱多 蒙①粗 柴 油	东德克 萨斯粗 柴 油	孔罗① 粗柴油	列非及 欧①重 柴 油	阿布块 克②粗 柴 油	洛杉磯 粗柴油
原 料 油	对原油的%	54.5~ 90.5	56.0~ 77.0	56.7~ 91.8	31.6~ 83.6	57.7~ 89.9	—
	UOP, K	12.2	12.1	11.9	11.3	12.0	11.5
	沸点范围 (°C)	280~541	282~498	251~465	219~462	245~570	218~470
	烷烃 (体积%)	60	54	49	24	—	—
	芳香族烯烃 (体积%)	14	18	28	40	—	—
	环烷烃 (体积%)	26	28	23	36	—	—
	硫 (重量%)	0.17	0.38	—	—	2.14	0.70
	氮 (重量%)	—	0.05	—	—	0.07	0.25
生 成 油 (重量%)	硫 化 氢	—	—	—	—	0.9	0.3
	氢	0.05	0.03	0.02	0.03	0.05	0.1
	甲 烷	0.7	0.8	0.7	0.6	0.8	1.2
	乙 烯	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4	0.5
	乙 烷	0.6	0.6	0.6	0.5	0.8	1.0
	丙 烯	3.8	3.5	3.7	3.0	2.6	1.9
	丙 烷	1.6	2.0	1.9	1.3	2.4	1.8
	丁 烯	(6.9)	(6.0)	(5.7)	(5.0)	(3.6)	(3.6)
	异 丁 烷	(7.2)	(7.6)	(8.5)	(7.7)	(7.1)	(5.3)
	正 丁 烷	(1.7)	(1.5)	(1.9)	(1.1)	(1.8)	(1.7)
	C ₆₊ 汽 油	(39.3)	(38.2)	(36.7)	(41.4)	(39.3)	(38.7)
	粗 柴 油	(45.0)	(45.0)	(45.0)	(45.0)	(45.0)	(45.0)
	焦 炭	3.1	3.8	4.3	3.8	6.5	8.0

* 括号内系体积%。

① 这几个粗柴油名称是由日文重译的, 其日文是 (自左至右): 西エドモンド^{*}, コンロー, レフェージュオ。

② Abqaiq。

公斤/厘米³、空間速度为 1.4~1.5 体积/小时/体积、催化剂与原料油比率为 3~7 左右。

〔流化床催化裂化装置〕 流化床催化裂化簡称为 FCC 法,为世界上应用最广的一种方法。有埃索研究設計公司 (Esso Research & Engineering Co.)

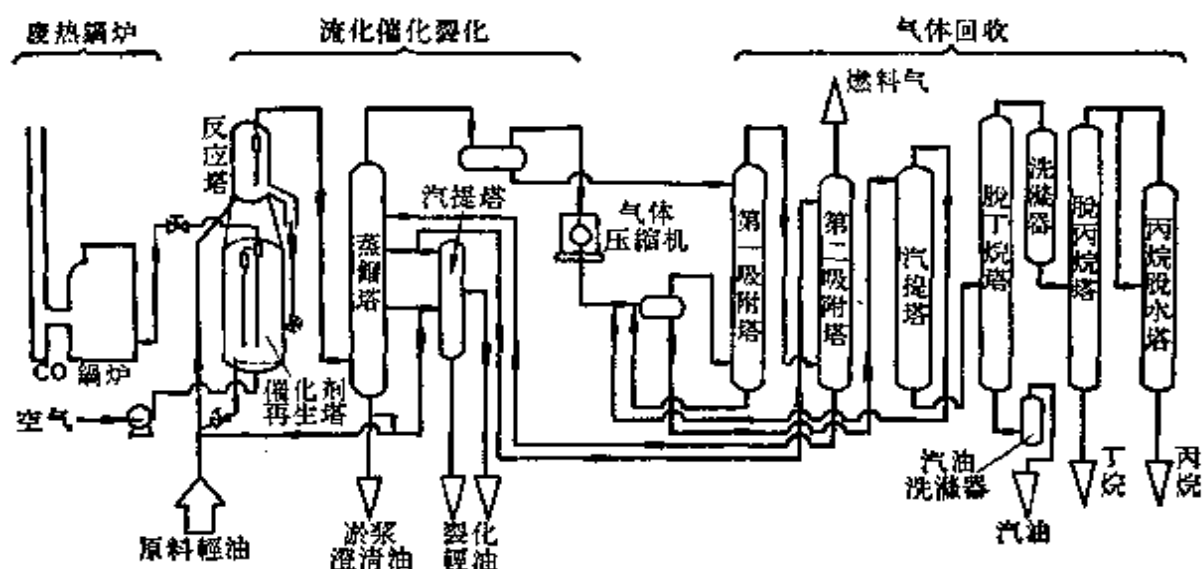


图 4.10 UOP式流化床催化裂化装置流程图

表 4.16 催化裂化法各項操作条件⁴⁾

方 法 名 称 項 目	胡得利 (固定床)	T.C.C. (移动床催 化裂化)	胡得利 (流 化床, 催化 裂化)	F.C.C. (流化床催 化裂化)	固定床矾土 催化裂化 (Cyclopurg)
反应塔温度(°F)	840~900	780~950	850~925	885~975	980~1050
反应塔塔頂压力 (磅/吋 ²)	7~30	10~15	5~10	9~18	35~100
催化剂/油	—	2~5	3~7	8~20	—
空間速度 (体积/小时/体积)	0.75~1.5	1~3.5	1.5~4	1~3	2~4
循环比(1955年平均)	—	0.25	—	0.18	—
再生塔温度(°F)	850~900	960~1080	700~1100	1050~1150	1200
压力 (磅/吋 ²)	20~50	大气压~1	大气压	5~10	—
空气温度(°F)	700~800	常温~1000	—	—	800~850
操作方法	每10分钟 切换一次	连续	连续	连续	每3~10小时 切换一次
催化剂型狀	微球型	微球型	微球型	粉狀 (300篩目)	微球型
焦炭氢含量(%)	2~7	2.5~8	2.5~8	7~15	—
催化剂消耗量(磅/桶)	0.3~0.5	0.15~0.5	0.2~0.5	0.2~0.6	微量

的 ERE 式、环球油品公司的 UOP 式、壳牌 (Shell) 石油公司的壳牌式、凯洛格 (Kellogg) 公司的凯洛格式等。UOP 式的流程有如图 4.10 所示。表 4.16 为各种装置的操作条件。

(ii) 催化裂化气 如表 4.15 所示, 由于原料油、操作条件以及其他因素的变化, 催化裂化气在生成量、组成上有很大的不同。通常是裂化气的发生量大, 富含烯烃, 作为烷基化的原料或石油化学的原料其利用价值甚高。表 4.17 为流化床催化裂化法 (FCC) 气体生成量, 表 4.18 为催化裂化气中 C_3 、 C_4 馏份的组成。

表 4.17 流化床催化裂化法 (FCC) 的气体生成量¹⁾

方 式		非循环式	循 环 式
原 料 油		°API(美国石油学会比重)27°, 俄克拉何马粗柴油	
轉 化 率 (%)		60	75
生 成 物	乙烷以下 (重量%)	2.5	3.1
	丙 烯 (体积%)	5.2	6.4
	丙 烷 (体积%)	2.4	3.3
	丁 烯 (体积%)	5.8	7.1
	丁 烷 (体积%)	8.7	9.4
	脱丁烷汽油 (体积%)	45.0	53.0
	循 环 油 (体积%)	40.0	25.0

表 4.18 催化裂化气的组成¹⁾

成 分	装置名称	平 均	范 围
丙烷、丙烯部分: 干气中的 C_3 馏份 (重量%)	FCC	68	61~85
	TCC	66	62~76
	胡得利气升式 流化床催化法	68	65~78
	FCC	71	60~76
	TCC	62	54~65
丁烷、丁烯部分: C_4 馏份中的丁烯 (体积%)	FCC	40	21~49
	TCC	35	17~42
C_4 馏份中异丁烷 (体积%)	FCC	52	42~68
	TCC	51	—

戊、加氢裂化（氢化裂解） 这是裂化法中最新的一种。此法系将欲行裂化的物质与氢在催化剂存在下进行裂化，操作条件为：压力35~110公斤/厘米²、温度200~370℃、氢的消耗量 160~280 米³/公斤。可以得到不含烯烃的高品位的产品，液体收率可高达 100% 以上。原料油可用城市燃料气厂的冷凝液、重整后的提余液（raffinate）、由重质石脑油所得的粗柴油、催化裂化的重质循环油等，其使用范围较广。如将此法结合催化裂化进行加工，又可进一步扩大催化裂化的生产能力，以便由轻质油取得液化气，由中质油取得汽油，由重质油取得汽油、喷气燃料及柴油机燃料等，另外本法尚具有流动点的下降与十六烷值提高的共通性的特征。又所得汽油的辛烷值较普通催化裂化所制取者为低，须经重整以提高其辛烷值。图4.11为加氢裂化之一例，即所谓的异裂化（isocracking）。

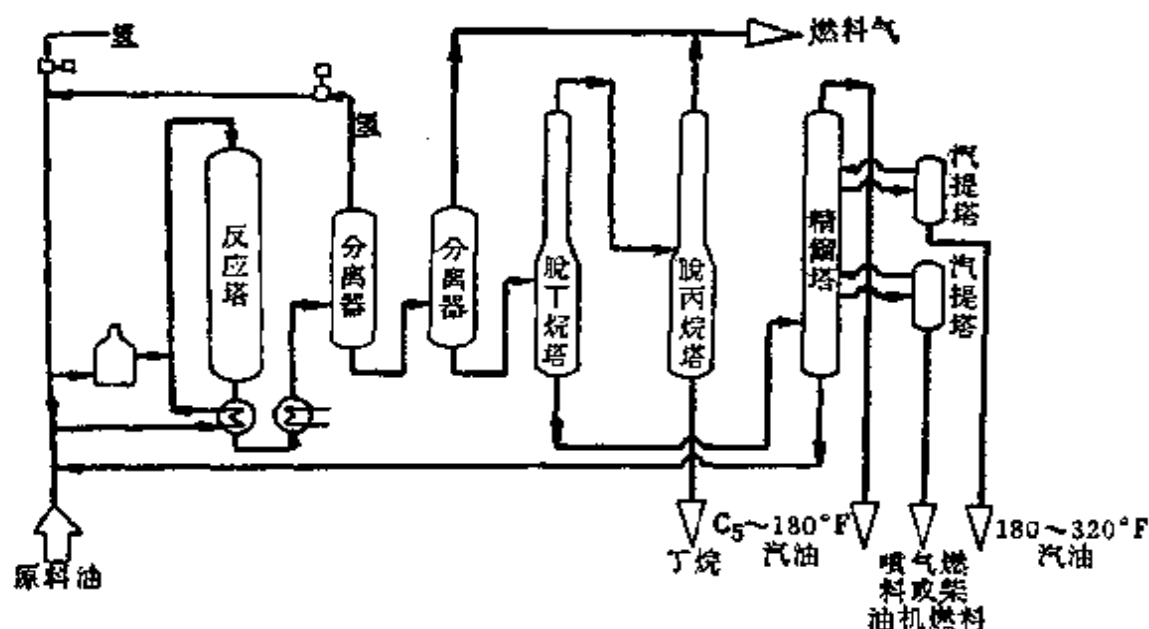


图 4.11 异裂化装置流程图

所得气体的特征是含乙烷以下成分极少，且不含烯烃，但异丁烷的生成量多（8~14体积%）。

〔伊東 輝夫〕

参 考 文 献

- 1) 石油連盟, “石油資料月報”, 6, No. 1, No. 6, No. 1 (1961).
- 2) 科学技術庁資源調査会報告第10号, “液化石油ガス利用合理化に関する報告”, 昭和36年7月26日.
- 3) 石油連盟, “石油資料月報”, 6, No. 2.
- 4) Nelson, “Petroleum Refinery Engineering”, 4th Edition (1958).
- 5) “別冊化学工業プロセスフローシート”, 2, No. 2, 化学工業社 (昭和33年).
- 6) Oil & Gas Journal, 59, No. 14 (1961).
- 7) Bell, “American Petroleum Refining”, 4th Edition (1959).
- 8) Curran, Stevens, “Chemical Technology of Petroleum”, (1942).
- 9) Brookes, Others, “The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons”, vol. 2 (1955).
- 10) 岩井一夫, “石油と石油化学”, 3, vol. 4, 章書房 (1959).
- 11) Petroleum Refiner, 30, No. 7 (1951).

第III篇 炔类的裂化与轉化

5. 乙 炔 的 制 法

5.1 概 論

5.1.1 乙炔的性质与用途

純粹的乙炔为无臭的气体。它的压力、体积、溫度間的相互关系有如表 5.1 所示。由表可知，在常压下液体乙炔是不存在的，此时固体即行升华。它的蒸汽压可用下式表示：

$$\log_{10} P_{\text{mm}} = \frac{-0.05223 A}{T} + B$$

在 $-140^{\circ}\text{C} \sim -82^{\circ}\text{C}$ 时， $A=21$ ， $B=8.933$

表 5.1

溫 度($^{\circ}\text{C}$)	压力(大气压)	液体比重(d_l)	气体比重(d_g)
-84.0	1.00	—	—
-81.5*	1.20	0.618	0.0021
-70	2.20	0.601	0.0036
-60	3.48	0.585	0.0056
-50	5.3	0.568	0.0085
-40	7.7	0.551	0.012
-30	10.9	0.532	0.017
-20	14.9	0.512	0.024
0	26.3	0.464	0.045
+10	33.9	0.435	0.060
+20	43.1	0.400	0.082
+30	54.1	0.346	0.122
+36.5	61.7	0.230**	

* 气、液、固三相共存的三重点。

** 临界点。

乙炔对于水的溶解度如表5.2所示,对于一些有代表性的有机溶剂的溶解度如表5.3所示。一般情况下,温度下降时,乙炔的溶解度显著增大。在有

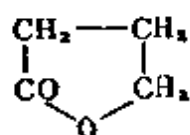
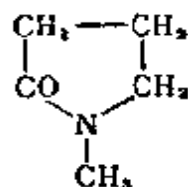
机溶剂中具有 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{C}- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ 结构者,对于乙炔有特别大的溶解度,但其理

由尚不明了。此外如 γ -丁内酰胺、N-吡咯烷酮、二甲基亚砷等对于乙炔有特殊的溶解能力。在这些溶剂中,有的可用以由混合气中分离出乙炔。

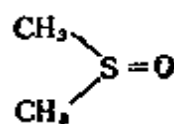
表 5.2

温 度 (°C)	$K \times 10^{-6}$	温 度 (°C)	$K \times 10^{-6}$
0	0.54 ₇	16	0.84 ₁
1	0.56 ₄	17	0.85 ₉
2	0.58 ₁	18	0.87 ₈
3	0.59 ₉	19	0.89 ₇
4	0.61 ₉	20	0.91 ₇
5	0.63 ₅	21	0.93 ₅
6	0.65 ₂	22	0.95 ₅
7	0.67 ₁	23	0.97 ₃
8	0.69 ₀	24	0.99 ₃
9	0.70 ₈	25	1.01
10	0.72 ₇	26	1.03
11	0.74 ₆	27	1.05
12	0.76 ₆	28	1.08
13	0.78 ₃	29	1.09
14	0.80 ₃	30	1.11
15	0.82 ₂		

注: K (亨利常数) = p/x ; p , 溶解乙炔的分压(mm); x , 溶解乙炔的克分子分数。

 γ -丁内酰胺

N-吡咯烷酮



二甲基亚砷

乙炔与空气的混合气体着火时,乙炔的爆炸浓度范围较之其他可燃气体大,必须注意危险事故的发生。实验例证有如表5.4所示。当这一混合气体的温度升高时,主要是爆炸范围的上限升高。

表 5.3

溶 剂	温 度 (°C)	C_2H_2 (毫升/溶剂毫升)	C_2H_2 (克/溶剂100克)	总 压
丙 酮	-80	2000		1 大气压
丙 酮	15	25		1 大气压
丙 酮	18	18.1		1 大气压
丙 酮	25	13.1		1 大气压
丙 酮	15	300		12大气压
乙 醛	-10	59.9		745毫米
甲缩醛(甲醛缩二 甲醇)	-10	54.3		735毫米
乙缩醛(乙醛缩二 乙醇)	-10	28.8		742毫米
甲酸甲酯	-10	48.4		742毫米
甲酸乙酯	-10	42.2		738毫米
醋酸甲酯	-10	52.3		736.5毫米
醋酸乙酯	-10	44.5		742毫米
二甲基(替)甲酰胺	20	33~37		1 大气压
二乙基(替)甲酰胺	20	20.6		1 大气压
二甲基(替)乙酰胺	20	27.8		1 大气压
四甲基(替)脲	20	29.2		1 大气压
乙 醇	18	6		1 大气压
戊 醇	18	3.5		1 大气压
醋 酸	18	6		1 大气压
石蜡油	0	1.03		755毫米
三氯甲烷	18	4		1 大气压
二硫化碳	18	1		1 大气压
四氯化碳	0	0.25		—
苯	4		0.741	755毫米
水	19.5	0.97		755毫米
水	12	1.06		755毫米

乙炔在加压下加热时，有时单独的乙炔亦可能发生爆炸。这是由于：当乙炔分解时，发生大量的热，其量足以使乙炔发生連鎖分解反应。



压缩乙炔时，普通的压缩机几乎是在絕热状态下运转，由于压缩气体的温度上升，有引起爆炸分解的可能。为了防止这一危险，須把乙炔的压缩比减小，中間妥为冷却，并增多压缩段数。高压乙炔的配管的直径要尽量避免过大，防止大的空間，于粗的管中加入填料以增加表面积，这些都是必要的。又应

表 5.4

混 合 气		C ₂ H ₂ 浓 度, (%)	实 验 条 件
空	气	7.7~10	水平火焰, 管径 0.05厘米
空	气	5~15	水平火焰, 管径 0.2 厘米
空	气	4.5~25	水平火焰, 管径 0.4 厘米
空	气	4~40	水平火焰, 管径 0.6 厘米
空	气	3.5~55	水平火焰, 管径 2.0 厘米
空	气	3.1~62	水平火焰, 管径 3.0 厘米
空	气	2.9~64	水平火焰, 管径 4.0 厘米
空	气	3~82	下部火焰, 管径 7.5 厘米
空	气	1.5~58.7	下部火焰, 管径 1.4 厘米
空	气	2.8~51.7	下部火焰, 容器 100 毫升
空	气	~73.0	上部火焰, 容器 2800 毫升
空	气	3.4~52.5	—— 容器 200 毫升
氧	气	3.4~90	—— 容器 200 毫升

尽量避免长的直线部分。这些措施的目的是为了避免和抑制高速連鎖反应所产生的压力波的影响。在压力波曲线的峰值条件下, 乙炔被絕热压缩, 因而会引起分解。

輸送乙炔时, 須使用所謂溶解乙炔的容器, 器中常充填木炭粉和石棉, 并加入丙酮溶剂。当将乙炔压入时, 則乙炔溶于丙酮中, 即不致形成气相空间, 也就可以防止在空间内易于引起爆炸波波及的危险。

在化学工业中使用高压乙炔为原料时例如 进行雷珀 (Reppé) 反应时, 是用惰性气体将乙炔稀释 后再行 使用。这样可 避免乙炔 发生連鎖分解。图 5.1及图5.2为乙炔在惰性气体中的浓度和引起爆炸的最低压力之间的关系。

处理乙炔的装运必須避免使用銅器。被氧化了的銅的表面与乙炔接触时会生成黑色的乙炔銅, 此物与任何固体物接触, 即行发火。它的本身虽不甚危险, 但它有引起爆炸性混合气着火的危险。如果表面是完全磨光的, 不存在氧化物, 虽可认为不生成乙炔銅, 但是 我們必須知道, 銅一旦与空气接触, 就一定会在表面上形成一层氧化銅的薄膜, 这是应该注意的。普通使用的青銅、黃銅等的銅合金, 虽不生成乙炔銅, 但在标准规范中, 对于与乙炔接触的銅合金里的銅含量仍規定了一定的限度。

在加热的管中徐徐通入乙炔时, 則多少总会有些炭黑析出, 同时有液体炔的混合物生成。反应由450℃左右开始, 到650℃左右时聚合最为激烈。如流速加快, 温度即自动上升, 走向分解反应, 随即产生大量的碳与氢。鉄、鋳等金属虽能促使乙炔分解为碳与氢, 但瓷器、硬质玻璃、石英玻璃、鋁等

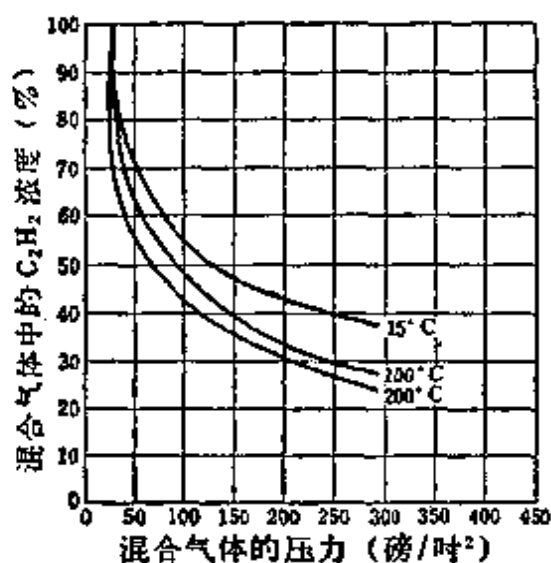


图 5.1 乙炔与氢气的混合气体在不同温度下的爆炸极限压力

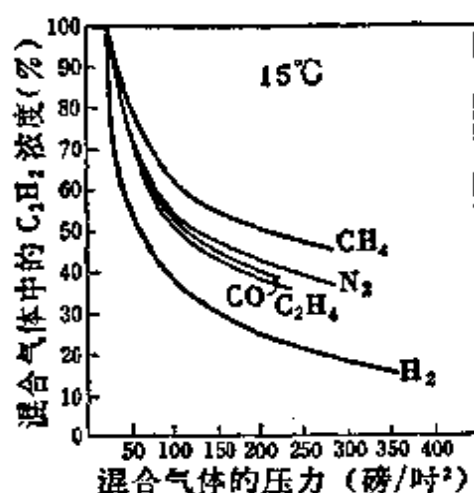
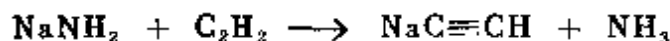


图 5.2 乙炔与各种气体混合气的爆炸极限压力

则没有催化分解反应的作用，主要是促使聚合反应的进行。聚合反应的生成物主要有苯、甲苯、二甲苯、萘、甲基萘、蒽、蒎、菲等芳香族烃类，也有苯乙烯、茚、芴等不饱和芳烃以及氢化茚、氢化萘等氢化芳烃，还有丁二烯、己二烯、乙烯基乙炔、丁二炔等不饱和链式烃以及乙烷、乙烯、甲烷、氢等气体副产物。铜并没有促进乙炔分解的作用，而是有催化聚合的作用。前述通乙炔加热的反应，如在铜管中进行时，则在 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时有棕黄色的轻质多孔固体物生成。此物称为聚炔 (cuprene)，并非简单物质，推测其结构，是一种具有缩合芳环的高分子化合物。此物含铜，对铜管有严重的腐蚀作用。

温度在 800°C 以上时，乙炔主要分解为碳与氢两种元素。此刻如前所述，有大量的热生成，可用来制备乙炔炭黑。当将乙炔通过用耐火材料筑成的炉中并加热时，乙炔即行分解。此时即使将热源除却，亦可利用分解热以维持高温，而使反应继续进行。这时所得到的碳为炭黑的一种，主要可用于印刷油墨或充填于电池等方面。

乙炔可以生成种种金属化合物。如于液态氨中与金属钠或氨基钠反应，可得乙炔钠：



乙炔与格林尼亚 (Grignard) 试剂反应可得卤镁基乙炔。这些都是实验室用以合成含有乙炔结构的物质的方法。



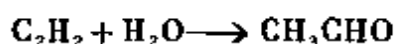
亚铜盐与氨所成的络盐溶液中通以乙炔时，则有红色的乙炔铜沉淀生

成。这一反应系为用 Illosvay 试剂检定微量乙炔的方法。这种试剂是氯化亚铜与氯化铵共同溶于水中，以盐酸羟胺处理使之几呈无色时所得。形成红色沉淀虽有 $\text{HC}\equiv\text{CCu}\cdot\text{CuOH}$ 结构，但实际上它不是一种组成固定的物质，所以要用它来定乙炔的量是不可能的。但如在此试剂中加入明胶之类的分散剂时，则可根据溶液的显色程度而通过比色法测定微量乙炔。将此红色沉淀用无机酸、氰化钾或硫化氢的水溶液处理时，则乙炔可以再生。该沉淀经过干燥即由紫色变为黑色，接近于 Cu_2C_2 的组成。此物与固体物接触即行着火。

硝酸银的水溶液或其氨水溶液中通入乙炔，即生成白色沉淀，其结构为 $\text{HC}\equiv\text{CAg}_2\text{OH}$ 。干燥后即成为 Ag_2C_2 。此物与固体物接触亦能爆炸。硝酸银水溶液与乙炔反应后，过量的银可用食盐沉淀，再滴定残余的硝酸，即能正确定出乙炔的量。

由汞盐的水溶液亦可以得到乙炔汞化合物的沉淀。氰化汞与苛性钾的水溶液可由混合气中将乙炔吸收出来。故可应用于分析。硫酸汞的稀硫酸溶液与乙炔作用而生成的白色汞化合物沉淀，其结构虽尚不明，但知其在稀硫酸中即能水解而生成乙醛。这一反应在工业上用以由乙炔生产乙醛。工业上一般系于15~25%的稀硫酸中溶入1~2%的硫酸汞。又为防止汞盐经亚汞盐还原为金属汞，可加入5~7%的硫酸铁，并加热至50~70℃，然后使之吸收乙炔。被吸收的乙炔，在溶液中迅速变为乙醛，与未曾反应的过量乙炔一同变成气体，用冷水将其洗涤捕集，再将所得乙醛水溶液经过精馏即得纯乙醛。未曾反应的乙炔经水洗塔回收，与原料乙炔共同循环使用。催化液中的汞盐在使用中逐渐被还原为泥状的金属汞，硫酸铁还原为硫酸亚铁，于此中加入硝酸并加热氧化，可使之再生。

汞盐在反应过程中有催化的作用，其反应式如下：

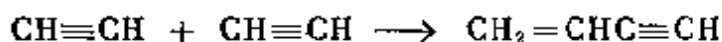


乙醛大量用于醋酸、正丁醇、2-乙基己醇等的合成。

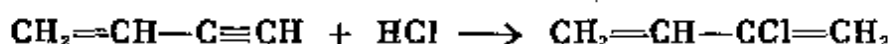
此外，借助于乙炔的反应，可从多种重金属盐的水溶液制出相应的金属化合物沉淀，但尚未得到实际应用。

乙炔中的氢被有机基团取代，能生成带有三键的物质，得到工业应用的有如乙烯基乙炔、炔丙基醇以及丁炔二醇等的合成。

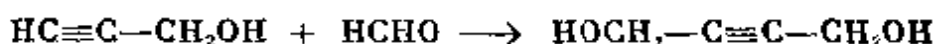
乙烯基乙炔的合成，是在氯化亚铜与氯化铵的络盐水溶液中加入盐酸，使呈酸性——即得所谓纽兰(Nieuland)催化剂——并加热，于此中通入乙炔。



这时在溶液中所生成的乙烯基乙炔与未曾反应的乙炔气体一同引出，通过冷却或用溶剂吸收，经过精馏把副产的二乙烯基乙炔或乙醛除去以进行精制。未曾反应的乙炔可以循环使用。乙烯基乙炔可进一步在加入浓盐酸的 Nieuland 催化剂中通氯化氢使成氯丁二烯，再经聚合成为氯丁橡胶。



茲以炔丙醇及丁炔二醇的合成例，說明雷珀 (Repe) 的所謂炔化反应 (ethynylation) 如下：于氯化亚铜与氯化铵的絡盐水溶中通入乙炔得到乙炔銅，将其載附于多孔的惰性固体柱状物上，然后填充于加压操作的反应塔中，于塔的上部通入 5~10 气压的乙炔和 加热約至 100℃ 的甲醛水溶液。由是所得反应液中含有炔丙醇和丁炔二醇：

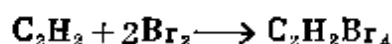
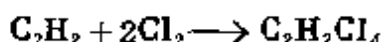


以上两反应生成物的比例决定于乙炔的压力、溶液的 pH 值、反应温度、乙炔与甲醛的克分子比。反应液經過减压蒸馏提出炔丙醇，而丁炔二醇則多以水溶液状态轉送至下一工序使用。炔丙醇与甲醛反应可以形成丁炔二醇。炔丙醇、丁炔二醇两者都是合成很多衍生物的原料。

乙炔和无机物或有机基团加成的实例很多，今只就在工业上比較重要者加以叙述。至于它与水加成以合成乙醛則已如前述。

乙炔与氢的混合气体在 150~250℃ 的温度下通过鈀催化剂，可以得到高收率的乙烯。催化剂制法是：多孔性惰性固体物浸以氯化鈀水溶液，然后还原为鈀黑，其中鈀的含量以 0.1~0.01 % 为宜。如鈀的含量更多，則反应易于进行至乙烷阶段。乙炔部分加氢成为乙烯，或者完全加氢成为乙烷，二者的选择性和乙炔与氢的克分子比及反应温度的关系較小，主要决定于催化剂的性质。鎳系統的催化剂，如果不用适当方法以减低其活性，則易于氢化至乙烷阶段，且易于生成液态烴。

氯与溴易和乙炔反应生成四氯乙烷及四溴乙烷：



四氯乙烷在气相下于鎳、鉄、銅等的氯化物上加热，易于脫掉一分子的氯化氢，成为三氯乙烯。当与碱的水溶液或石灰水加热时亦可得到同样的产物：

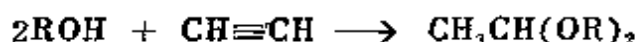
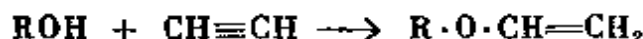


三氯乙烯是一种不燃性的溶剂(特別可用在干洗方面)。乙炔与氯发生加成反应时剧烈发热，易于发展到爆炸性分解阶段，故需在充有硅胶层的或以五氯化銻为氯传递物质的容器中进行，而且还应設法除去反应热。

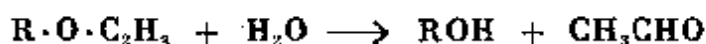
乙炔与氯化氢反应生成氯乙烯。現在工业上采用浸有氯化汞的活性炭为催化剂，使乙炔与氯化氢的混合气体在 100~200℃ 下发生反应；也可将氯化铵与氯化亚铜的浓盐酸溶液加热，通入乙炔而制取氯乙烯。氯乙烯为合成树脂工业的原料，是乙炔的最重要的衍生物之一。

乙醇与乙炔在碱性催化剂存在下生成乙烯基醚，在酸性催化剂存在下則

生成乙缩醛。



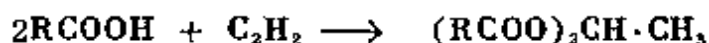
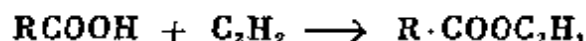
以苛性钾溶于甲醇，加热至 120~150℃，于加压下使乙炔被吸收，即生成甲基·乙烯基醚。其他低碳数醇类也有同样的反应。乙烯基醚虽然可以聚合，但所得聚合体的用途不大。此物与稀硫酸加热或与水蒸汽共同通过固体酸上，则易于水解为乙醛和醇：



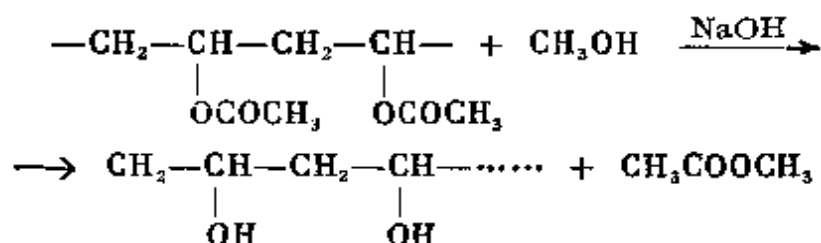
这一反应有可能用以由乙炔制造乙醛。关于以乙烯基醚进一步合成其他有用物质，亦有过不少研究。

将浓硫酸与硫酸汞加入甲醇中，然后吸收乙炔即得乙醛缩二甲醇。

有机酸与乙炔反应可得乙烯酯或亚乙酯：



醋酸蒸气与乙炔的混合物，在浸有醋酸锌的活性炭催化剂上于 200~250℃ 反应，可以得到良好收率的醋酸乙烯。醋酸乙烯在工业上用途很广，所以这一方法大规模应用于工业生产。反应生成物中含有未反应醋酸、乙醛等杂质，经过精馏即得纯醋酸乙烯。醋酸乙烯的聚合体用于胶粘剂、涂料等的制造，但其最大的用途是将聚合体在甲醇中用氢氧化钠处理变为聚乙烯醇：



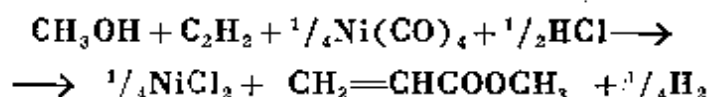
将聚乙烯醇用水溶液纺丝，即可得到合成纤维，如维尼纶即其一种。聚乙烯醇除用于合成纤维外，尚用于糊剂、土壤改良剂、聚乙烯醇缩醛树脂等的制造。

于冰醋酸中加入少量的浓硫酸和硫酸汞，然后通入乙炔，可得亚乙基二醋酸酯及醋酸乙烯。亚乙基二醋酸酯加热分解可得乙醛及醋酸酐；又如上述分解在醋酸酐中于甲基苯磺酸存在下进行，可得醋酸乙烯和醋酸。醋酸乙烯以外的乙烯酯也易于由乙炔制备，但在工业上并无多大用途。

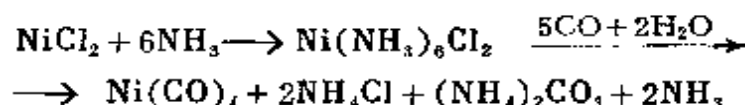
乙炔与氰化氢在固体催化剂存在下进行气相反应，可得丙烯腈，但由于收率不佳，故未工业化。现在采用的方法是在氯化亚铜与氯化铵的络盐水溶液（紐兰催化剂）中通入乙炔及氰化氢。这时乙炔须比氰化氢过量很多，液体中生成的丙烯腈与未曾反应的乙炔共同通过水洗工序加以捕集，未反应的乙

炔经过精制后循环使用。捕集所得丙烯腈中含有种种副产品，须予以分离和精制。精制工程较费手续，费用较多，为其缺点。近年来有不用乙炔的生产方法出现。丙烯腈为合成纤维与合成橡胶的原料，使用量很大。

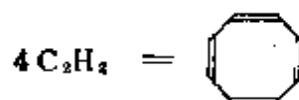
关于乙炔合成丙烯酸酯的方法有雷珀 (Reppe) 的羰基化 (Carbonyl化) 反应。丙烯酸甲酯的制法是：加热甲醇与氯化氢的混合物，于此溶液中一面通入乙炔，一面添加羰基镍。其反应有如下式：



此刻副产的氯化镍，可于该物的水溶液中加氨使之成为络盐的水溶液，然后在高压下与一氧化碳反应以使羰基镍再生。



丙烯酸甲酯在分子工业上有多种用途。上述方法已在工业上实现。四分子的乙炔聚合环化为辛四烯的过程，现尚未到达工业化阶段：



此物系在耐压的反应器中加入四氢呋喃或苯为溶剂，再加入无水氯化镍，并压入乙炔，加热使之反应而得。这一反应是由雷珀发现的环化聚合法。这一物质从结构上讲是比较奇特的。从雷珀发现的这一合成反应本身来看，它也是难以进行的。虽然此法甚为有趣而为多数人所研究，但其大规模的工业化尚有困难，且尚未发现其在工业上是否有用途。

5.1.2 乙炔生成反应的特性

图 5.3 为甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、乙炔等的形成自由能与温度的变化关系。由图可知，甲烷、乙烷、丙烷及高碳数烷烃的生成自由能，随温度的上升而增加，但乙烯没有多大增加，而乙炔则相反，随着温度的上升，生成自由能反而下降，生成自由能大，意味着该物质分解为构成它们的低碳烃的倾向大。另一方面，象乙炔则表现为随着温度上升而趋于稳定。如把这些烃的性质加以推测，当将甲烷、乙烷或丙烷进行高温加热时，最容易发生的反应是烷烃分解为碳与氢，并同时又有生成乙炔的可能性。

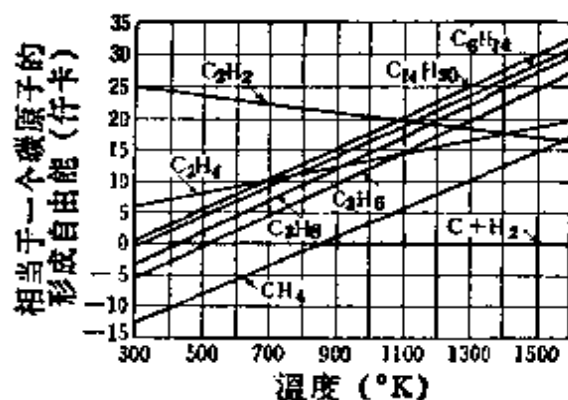


图 5.3

表 5.5

T	反 应 (1)		反 应 (2)		反 应 (3)		反 应 (4)	
	$\log_{10} K_p$	K_p	$\log_{10} K_p$	K_p	$\log_{10} K_p$	K_p	$\log_{10} K_p$	K_p
900	-5.27	5.3×10^{-6}	-3.57	2.6×10^{-4}	-4.92	1.2×10^{-5}	+0.98	9.5
1100	-3.00	1.0×10^{-3}	-2.34	4.5×10^{-3}	-4.28	5.2×10^{-5}	+1.96	9.1×10
1300	-1.41	3.8×10^{-2}	-1.48	3.3×10^{-2}	-3.84	1.4×10^{-4}	+2.65	4.6×10^2
1500	-0.22	6.0×10^{-1}	-0.84	1.4×10^{-1}	-3.51	3.0×10^{-4}	+3.21	1.6×10^3
2000	+1.74	5.5×10	+0.23	1.7	-2.98	1.0×10^{-3}	+4.11	1.2×10^4
2500	+2.96	9.1×10^2	+0.88	7.5	-2.67	2.1×10^{-3}	+4.70	5.0×10^4
3000	+3.80	6.3×10^3	+1.33	2.1×10	-2.46	3.4×10^{-3}	+5.11	1.2×10^5

又碳与氢虽有可能生成乙炔，但如由图 5.3 加以推测，须在几千度的高温方能实现。图 5.4 系由计算而求得的碳、氢、乙炔间的平衡，由图可知，要生成数量能够察觉出来的乙炔，最少要在 2000℃。因此，在 1500℃ 附近制造乙炔时，可以认为是不可逆的反应。

为了把这些关系用数值来表示，可利用能斯特 (Nernst) 的近似式，对于甲烷所取得的数值，如表 5.5 所示。

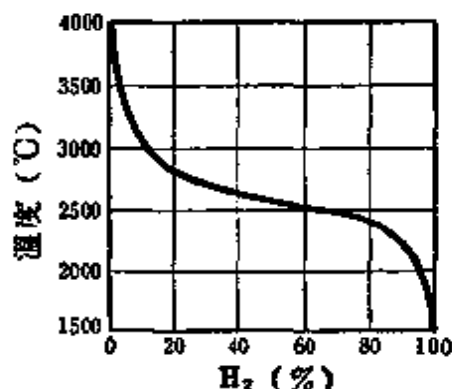


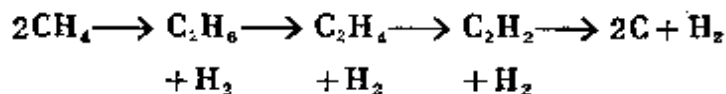
图 5.4 $2C + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2$ 的平衡

甲烷加热时可能引起的反应如下，



从这些反应的平衡常数来看，生成乙炔的反应 (1)，在 1500℃ 以上是相当易于发生的。生成乙烯的反应 (2)，在 1000℃ 附近虽然与 (1) 式的平衡数值相同，但在较高温度下，估计则比较难于发生。生成乙烷的反应 (3)，在所有的温度都难以发生。生成碳的反应 (4)，在所有的温度下都是相当容易发生的，例如在 1000℃ 时，即已有相当数量的碳析出。简言之，由甲烷制造乙炔时须在 1500℃ 以上的温度，这时分解为碳与氢的反应也还有相当程度的进展；但如在更高温度下，估计乙炔的生成反应较之碳的生成反应更占优势。

当将甲烷通过高温加热的管子，并将生成物骤冷时，则所得生成物的组成关系与上述完全一致。这时的反应机理想是经过乙烷及乙烯而到达乙炔的，可由以下实验加以证明：将电灯泡浸于液体氮中，将电灯丝通电使成白热，然后将甲烷送入泡内使之分解，这时可使反应生成物不受二次热的作用而直接在玻璃壁上凝固之后，再经气化，予以分析，则知其 95% 为乙烷；如将以上实验用液体氧代替液体氮时，则主要生成物为乙烯及乙炔；又如用干冰与酒精的混合物代替液体氮时，则得到碳与氢。因此可以认为由甲烷生成乙炔的途径如下式所示，并证实了在反应的中途有游离基存在。

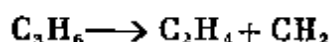
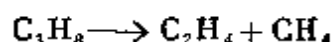


当在甲烷中放电时，其中甲基、甲撑基、甲川基的存在，可由分光光谱确认。

但当在乙炔能充分生成的 1500℃ 高温或更高的温度下发生反应时，则生成物中所含乙烷的量是极少的。这虽然可由前述的平衡计算而予以推测，但

如进一步由甲烷的转化为乙烷的反应速度较之乙烷转化为乙烯及乙烯转化为乙炔的反应速度慢得多这一点来加以考察，亦可找出其原因。因此，在前述实验中，通过甲烷的加热分解而在主要生成物中得到乙烷一点，可以认为，无论是从平衡论方面，还是从动力学方面看都居不利地位的中間产物，在到达平衡前是已被排除了的。

乙烷以上的高碳烃，在高温下短时加热也能生成乙炔。也同样是由于原料烃被热裂化（热解）为乙烷及乙烯，后二者再进一步依照上述机理而变为乙炔。以乙烷及丙烷为例，其反应机理为：



当用乙烷以上的烷烃为原料时，其情况与甲烷略有不同。即当加热时间短暂时，乙烯比较易于生成，如图 5.5 所示。由乙烷至乙烯以及由乙烯至乙炔的平衡常数如图 5.6 所示。在 1500℃ 附近时前者比后者大得多，且前一反应的进行比较迅速，乙烯与乙炔达到最高浓度的加热时间不同，当短时间加热时，产物中悉系以乙烯为主。当以 C_3 以上的烷烃为原料时，亦略有相似的情况。

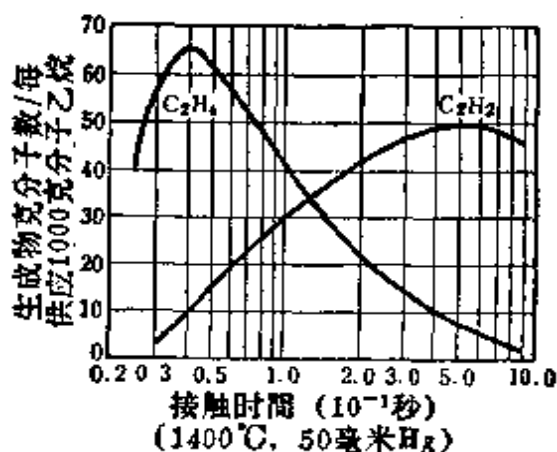


图 5.5

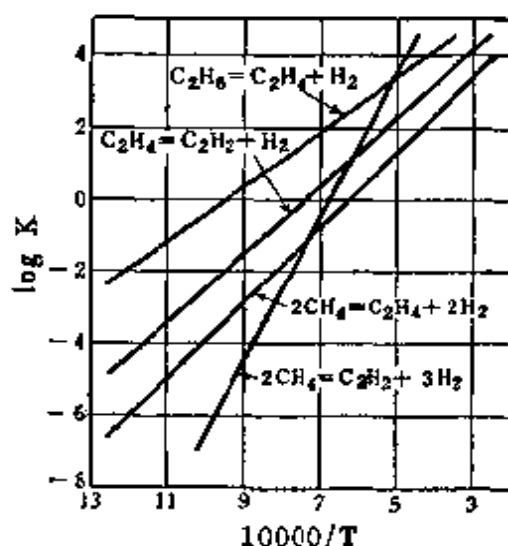


图 5.6

甲烷的受热分解可看做一次反应。如以原来系统中甲烷的浓度为 C_1 ，生成物系统中甲烷的浓度为 C_2 ，接触时间为 $t_2 - t_1$ ，则速度公式为：

$$\ln C_1/C_2 = k_1(t_2 - t_1)$$

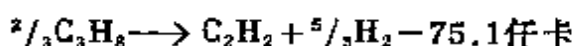
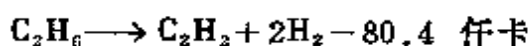
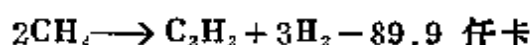
速度常数 k_1 在 1500℃ 以前可由下式求出（式中 R 为气体常数， T 为绝

对温度)：

$$k_1 = 1.0 \times 10^{-12} e^{-79.835/RT} (\text{秒}^{-1})$$

由是可知，在 1500℃ 或更高的温度下，甲烷的分解速度极快，百分之一秒或更短的接触时间就已足够。这是仅就甲烷的消失情况而考虑的，如果接触时间长了，则以碳与氢的生成为主要反应。总之，乙炔的生成，已如前述，从反应机理的说明已经清楚表明，把它想做是烷烃分解为碳与氢的中间过程是未为不可的。

由烷烃热解制造乙炔时，在考虑原料消耗与乙炔产率关系的同时，也必须考虑所需的能量问题。因为用甲烷、乙烷、丙烷制造乙炔时，要吸收大量的热。如下所示，每克分子的乙炔生成时所需热量，随烃类原料分子量的增加而减少：



因此，如仅就制造乙炔时所需能量一点考虑，则甲烷应认为是最不利的原料。

至于压力对乙炔生成反应的影响，由于分子数随反应的前进而增加，当然减压对平衡有利，但从反应速度即动力学方面考虑，则减压反为不利。如果接触时间极短，并且为了在这短时间内，把所需要的能量给予原料烃，就要求线速度很高，并减低质量速度，因此就有减压的必要。在另一方面，如果在工业上是减压反应，则在其后各工序中反应气体必须再行压缩，这就必须考虑动力的消耗。这不仅要从反应方面考虑，而且还要从工程学上考虑。

5.1.3 反应工艺学因素

就反应特性考虑，由烃类制造乙炔时，以下两点必须予以重视。

(i) 原料烃要尽量加热到高温，最低要在 1500℃ 以上。温度愈高，则已被分解的烃类消耗于碳与氢的生成上的比例愈小，而用于乙炔及氢的生成者愈多。

(ii) 因反应温度的不同而要求与之相适应的接触时间。这虽然根据原料烃的不同而有所不同，但一般说，对于甲烷在 1500℃ 附近要求 $1/100 \sim 1/1000$ 秒，对于乙烷以及其他碳数更高的烃类，要求有较长时间的加热，如时间过短，则其主要产物即为乙烯。

如前所述，乙炔的生成要吸收极大的能量。在极短时间内生成一克分子乙炔，要供给将近 100 仟卡的热量，如用普通的加热方法，不论在时间上或设备上都几乎是不可能的。如以 $1/100$ 秒的速度而言，则较之普通工业上常用的气体处理方法已超过了极大倍数的线速度 (10^6 米/秒)，但同时还必须在 1 米长的间隔内给予所需热量，这样的高速加热，通过固体器壁传热无论如

何是不可能的。为了克服这一困难，实际可用方法只有三种：在气体中放电法、高温固体表面辐射法和原料炔的部分燃烧法。

采用这样一些加热方法，反应后的气体必须骤冷。乙炔在 $600\sim 650^{\circ}\text{C}$ 主要是聚合为芳炔，在 800°C 以上则剧烈分解为碳与氢，已如前述。由于反应生成气体中乙炔的浓度低，它虽然不像纯乙炔那样迅速聚合或分解，但如果加热时间超过一定限度以后，则原料炔最后仍将分解为碳与氢，因而招致原料和能量的损失。骤冷法中最有效者为向高温反应气中喷射冷水。此刻分散得很细的水滴具有极大的表面积，瞬间即行蒸发，故可使气体的温度降低。骤冷后的温度，最低限度须在 500°C 以下。以后再进行显热回收或其他冷却方法。但是乙炔生成的同时必定有炭黑析出，故反应气体中有炭黑浮游。因此，当用固体表面冷却方法时，要有炭黑附着其上，对此必须力图避免。代替这一方法的是冷却水直接接触法。

回收反应气的显热，依前述理由，不能用热交换器使原料气进行热交换。有用高温耐火材料所筑蓄热式炉的，这时是把反应气的显热传给蓄热炉，用以预热原料气或燃烧所需空气。

在利用反应气的显热方面，为了骤冷，有喷射液态炔（多为石脑油）进行气体骤冷的。这时液态炔即被热裂化（热解）而生成乙烯。当然，这样进行操作，在反应气中就混有乙烯。

5.2 分 論

5.2.1 放电法制乙炔

甲、在炔类气体中放电 当于气体中插入电极并施加高电压时，这时电极间所存在的气体分子，通过电极的电子的授受而离子化，因而气体原来的绝缘性遭到破坏而有了电导性，并由于电子的流动而放电。这时电子的通路受到强热，进一步发生气体分子的离子化，电阻急剧下降。此刻如果回路的电阻很高，而电压下降大，则放电停止，由是就有电极的充电、电极间气体分子的离子化、绝缘的破坏等现象反复发生。这种现象称为电火花放电。反之如回路的电阻小，电流容量大，则由于电极间的电阻激减，而在大电流流通的同时，电极间电压下降，以迄低落至回路电阻与由于气体特性而形成的某种电流值。这是电弧放电。如果是利用放电做为炔类制造乙炔的热源时，因为能量的消耗极大，所以不应是火花放电而必须是强大电流的电弧放电。

如果是在氧、氮、氢等气体中放电，其所发生的能，被气体分子的离子化或单原子的生成所吸收；但是，在炔类中放电时，由于有游离基的生成，会有更大量的能被吸收。为了使电弧得以持续，必须较氧、氮时有更大的电流。换言之，在炔类气体中电弧的持续较之在空气中为困难。我们通常在电开关器上使用矿物油，就是利用这个特点。

如前所述，炔类制造乙炔时，加热时间必须极短。因此，在炔的高速气流中放电，加热反应后的气体必须骤冷。正如同在高速气流中的电弧吹入空气即行消弧一样，一旦点弧后，由于在电极间常有某种导电性气体高速流过，如果不是经常补充新的能量使得气体分子离子化或持续游离基的生成，则电弧亦行消灭。因此，乙炔制造用的电源希望使用高压直流。如用交流电，虽可采用某种方法使之点弧，而在每半波的电压在零点时电弧即行消灭，即便是再有电压波的出现，由于电导性气体的流去，也必须用其他方法点弧方可。此外虽有使用高周波交流的方案，但关于大功率高周波电流的发生，从种种方面来看是不经济的。

在炔类气体中放电时，弧心的温度估计可达数千度。这可认为是乙炔生成的理想热源。但当其在大的容器中放电时即发生激烈的对流，原料气与生成的气系相混，或由于辐射的关系使得电弧周围的气体被加热，发生不必要的副反应，常常引起炭黑的生成。为了防止发生这种现象，虽可将气体以高速度通入管内，沿着管的中心轴使之发生电弧，而这时的困难又发生在管材问题上。如果利用金属管，由于它有导电性，电弧通过管壁易于引起短路。又电弧在高速的气流中，类似风吹火焰一样，很不稳定，常常动摇。这是由于高速气流在管内形成激烈的混流的关系。

为了防止短路，如将管径增大，则为了满足短时间加热所必需的流速，要有大量的原料气流，这样就会感到反应时能量的不足，乙炔分解率小，也就是反应气中乙炔浓度低落，难以实用。而且，在到达生成乙炔所必要的温度以前即行流去的气体量大，致使分解为炭黑的比例增大。此外又由于管材遭受电弧的辐射，金属可能被熔解或被蒸发。

又为了防止电弧的短路，虽可使用非金属如耐火材料的管子，但由于炭黑的析出，表面变为电导性而终于不能防止短路。又耐火材料在电弧的高温下亦有被熔解之虞，也不能完全防止蒸发。

另在电极方面亦不无困难。金属电极逐渐被蒸发而消耗。为了尽量减少损失，必须于电极内部用水冷却。又在气体出口电极上附有炭黑，形状变为不规则，致使管壁短路，或炭黑成长很长，发生尖端放电，使得电压、电流降低，而导致反应率减少。

关于发生电弧的电源特性，其问题亦殊复杂。当将电弧点弧以前其电极间的电阻虽系无限大，而点弧后则电阻激减，此时如在回路中缺乏足够的电阻，则有近于短路的大电流流过。为了抑制此种情况，如果预先在回路中给予电阻，则又会招致大量的热损失。因此，不论是通过发生直流电的直流发电机，或以变压器与水银整流器将交流加以整流，倘非采用某种控制电流的方法以适应电弧的电阻变化大这一情况，则能量的损失是难以补救的。又在高速流动或激烈混流状态的气体中的电弧，是极不稳定的，宛似风中之烛。

因而电弧的电压与电流也不断地发生激变。如果降低到能以維持电弧的最小电流以下时，則电弧消灭；又如超过回路所能允許的最大电流，則又影响装置的安全，此时必須把电流遮断。因此为了保持电流值的恒定，必須設置自动控制装置。而且这里的自动控制，不論是机械运动的或是电动的方法，包括高阻抗的电磁回路方法在內，由于時間过于迟緩，都不能达到要求。

乙、制造过程

(i) 放电法制造乙炔的装置 甲烷、乙烷等低碳烷烴，由于是燃料工业的副产物（如焦炉气），或来自天然气，故可以廉价供应。由是用以試制乙炔是在本世紀廿年代就开始的。在热源方面最初采用的是放电法，这一方面曾有多数专利与文献发表。其中唯一在工业上被应用者为許尔斯基化学工厂（Chemische Werke Huls）法。其他方法則由于經濟上的原因，或由于上述技术上的困难而不得过关。另一重大困难問題則尚不仅存在于放电一法，即烴类热裂化（热解）以制乙炔时总是有炭黑析出。炭黑逐渐蓄积而堵塞反应装置，以至操作成为不可能。如何使炭黑不在反应装置內沉积，并使之浮游于气体中以迄排除于装置之外，为乙炔生产上的关键問題。这一問題可由簡化装置形状，使得气体成为流綫型而流动的办法来解决。但是炭黑的沉积是不能完全防止的，運轉到一定程度后必須加以清扫。在設備結構上也必須使得这一清扫工作操作容易。

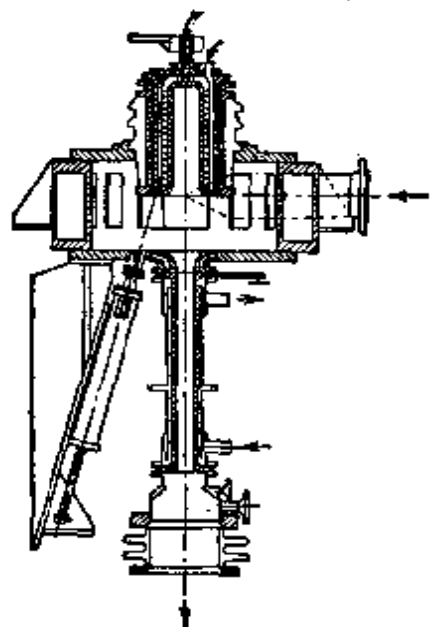


图 5.7

图5.7系PB（美国出版总署）报告中所載西德許尔斯基化学工厂的电弧装置。烴类原料气（主要是甲烷）从装置上部的圓筒形侧面进入外围的空間，由是經由上部电极周围切綫方向的空隙吹入到装置內部。气体在旋轉运动状态下进入电弧管內并穿过电弧管。上部电极为銅制，附冷却装置，其寿命約为4000小时。点弧系由装置侧面的气泵送入压缩空气，开动柱塞，将与塞連接着的点弧电极与上部电极接触，点燃后再行离开。点弧电极与上部电极間所发生的电弧，通过气流吹入到电弧管內，流动于电弧管下部里面与上部电极之間。

电弧管的內径約10厘米，長約1米，为銅制，外部为冷水夹套，用以冷却。电弧管的寿命約为150小时，由于其里面挥发而被消耗。对电弧管的结构設計要求是易于更换。高温反应气体出了电弧管之后，被装置底部喷射的水驟冷至120℃，然后放出装置之外。

上部电极为負极，电弧管为正极并同时接地。点弧前的极間电压約为

11000伏特，点弧后如系以850安培的电弧电流流通，即成为7800伏特。于此中通入保有1.4气压的甲烷，其速度为2800米³/小时。结果每3500米³的反应气中约含有13%的乙炔。上项装置每两台为一组，当更换电弧管时可以交替使用。

(ii) 电源装置 如前所述，这一反应装置必须有适合于电弧特性的电源。图 5.8 所表示的是这一装置的电源与电弧的电压-电流特性关系。曲线a为电弧的特性，电弧的电阻与普通的固体电阻全不相同，有着相反的电压电流关系。其原因已如前述。使用于这一电源的变压器与水银整流器的组成特性有如曲线c所示。如果是普通电力所用，本应如曲线b所示，随着电流的增加，接头电压仅有小量的下降，但是此处则因经过前述控制装置的作用，故如曲线c所示，少量电流的增加而有大量的接头电压的下降。即当点弧前电流尚未流动状态时的接头电压为11000伏特，而在短路电压成为0时的电流则限制在1150安培，正如在回路上插入串联电阻时所具有的特性。在点弧的瞬间状态虽可用A点表示，但当电弧随着其通路的气体导电性的增加，即刻沿着曲线而增加电流，同时极间电压下降。另一方面，如果电源特性为b线所示，随着电流的增加而电压不下降，则成为短路而有大量电流流过，而如果电源特性为c线所示，则电弧在B点上即稳定化。由于电弧的动摇而电流有所增减时，虽在A点不稳定，电弧不克持续，但达B点即可以自动地稳定化。

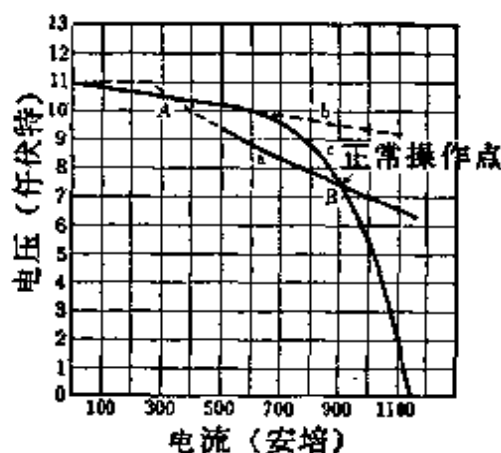


图 5.8

图 5.9 为电弧裂化（电弧裂解）装置的变压器、水银整流器与控制机构。系以两台串联的水银整流器将交流电加以整流，将直流电供给两台交替工作的电弧裂化器用。这些水银整流器的交流侧的电流，系由变流器通过小型控制用水银整流器，反馈至主整流器的栅极上，以控制直流侧主电流的变化。这一控制装置的性能有如图 5.10 所示。当在此图（1）的A点运转中的水银整流器的负荷电阻逐渐减少而到达短路状态B时，其接头电压是沿着a线而变化的，但如果是急剧短路，则有如b线那样稍稍发生滞后，暂时电流虽有所增加，但即行稳定于B。这一滞后如图（2）所示，当其在电流 I_p 、电压 U_p 状态运转时，如果短路，则电压瞬间虽即降低到 U_{pk} ，但如电流是一时的剧增，则在 $8/1000$ 秒后稳定在 I_{pk} 。这样只有使用高速控制机构才能使得激烈动摇的电弧电流保持一定。才能稳定地持续下去。换言之，有了这样的控制机构才能使乙炔的制造获得成功。

(iii) 电弧法的操作成绩 图 5.11 为以焦油类加氢裂化制造汽油时的副

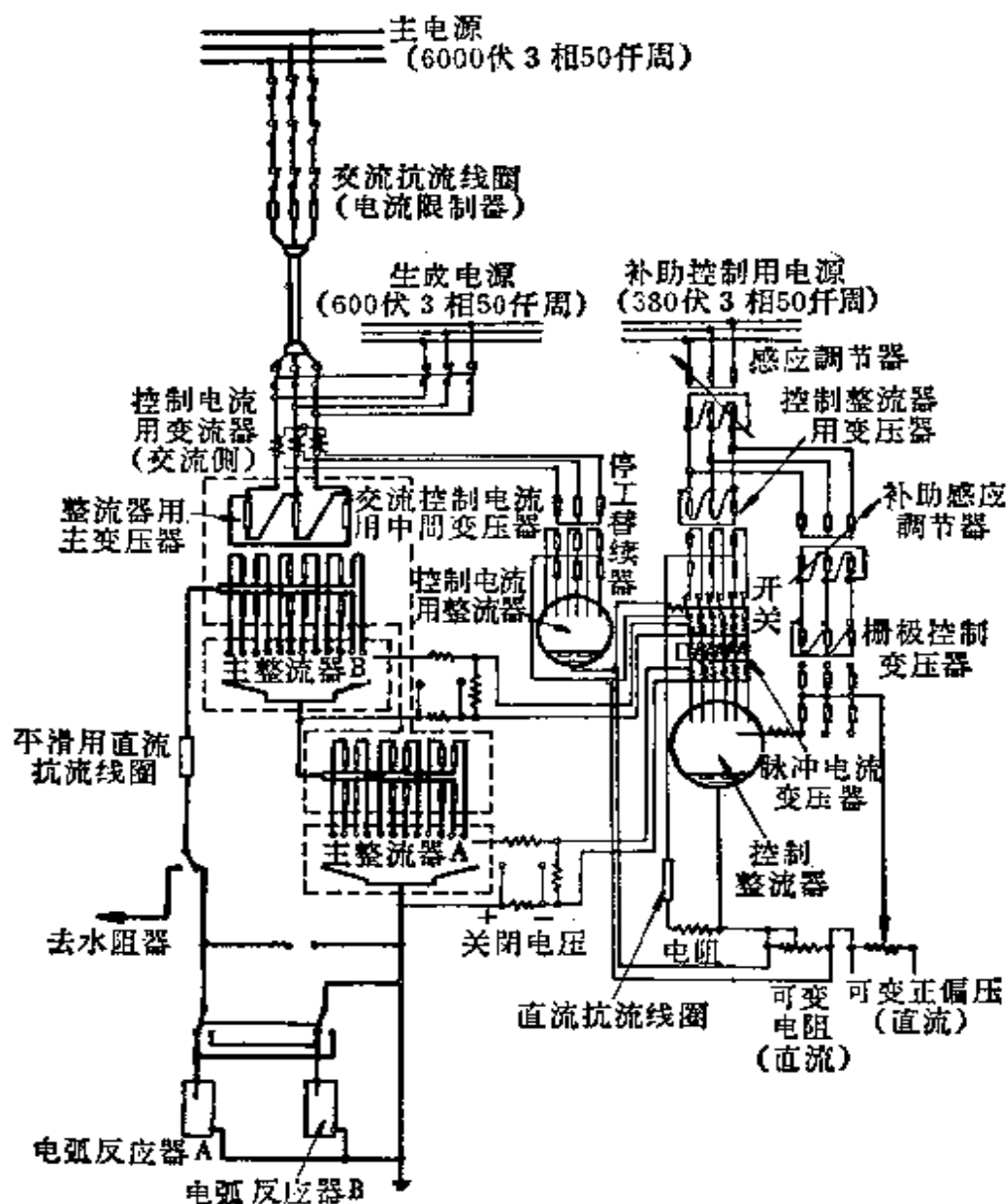


图 5.9

产气（以甲烷为主）以及以含有93%甲烷的天然气为原料，用电弧法制造乙炔的操作成绩。反应气经过上述的水洗法将乙炔分离，进一步用深冷法回收乙烯与氢气，以后的残气（主要是甲烷）则再做为原料气循环使用。图中左边的数字为使用加氢裂化副产气的数字，右边为使用天然气的数字。由是可知使用多少含有乙烷、丙烷的加氢裂化副产气其装置处理能力可较大，乙炔、乙烯、氢、碳的收率高。这是由于乙烷、丙烷较之甲烷在生成乙炔时所需能量低，反应易于进行的关系。

以6600仟瓦的电弧每小时处理 2800 米³的气体时，则有约50%的甲烷反应，得到含有乙炔 12~16% 的反应气3000~4000米³。氢的生成量约为乙炔的 4 倍。

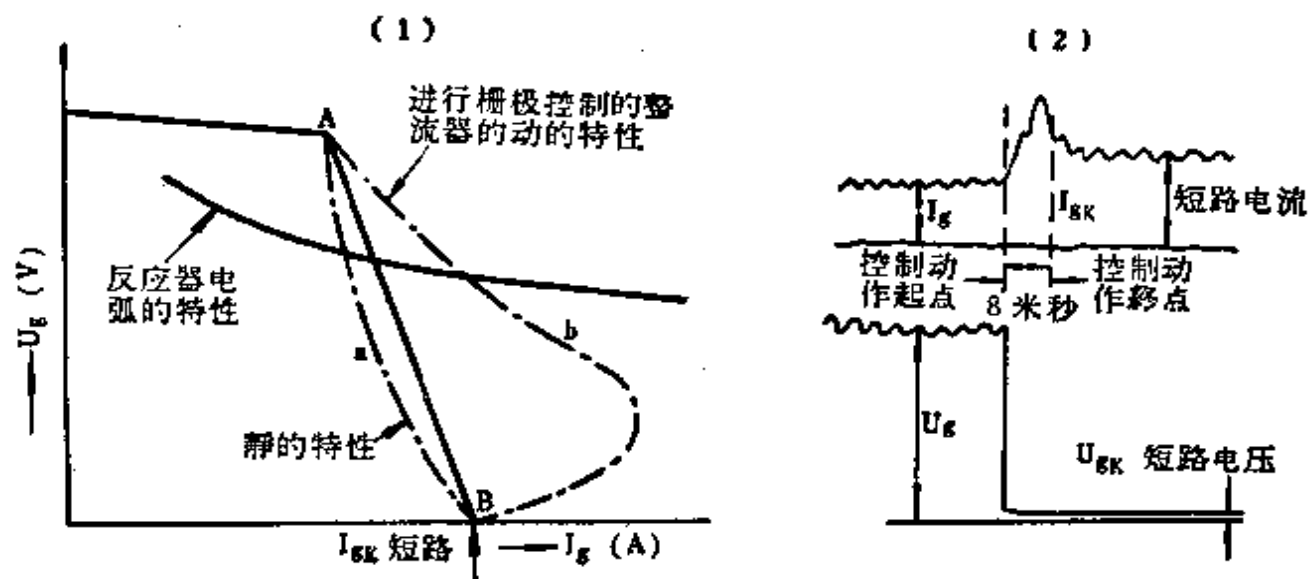


图 5.10

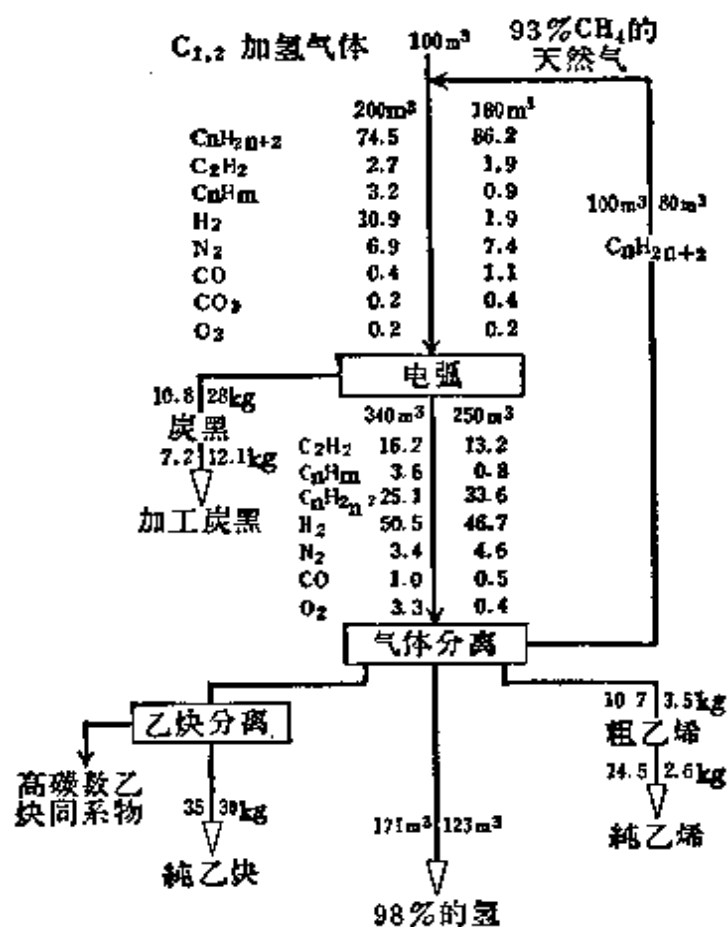


图 5.11



裂化用的原料如完全按甲烷考虑，而产品又完全按乙炔计算，则有如上式，氢的生成量为乙炔的倍量。但实际生成的氢约为乙炔的4倍，故知尚有以下反应发生，生成相当量的氢，



反应气中每生产1米³的乙炔所需电量，使用加氢裂化副产气时，为9.9仟瓦小时；使用天然气时为11.8仟瓦小时。这一数值约等于在化学反应所需理论热量的一倍。采用后述分离装置精制时，加上分离所需动力，则各为13仟瓦小时和16.2仟瓦小时。

(iv) 乙炔的分离与精制 从电弧裂化装置出来的反应气，通过旋风除尘器和袋滤器以除却炭黑。又将喷淋的水经过集中过滤除碳，此碳与除尘器分离出来的碳一同经过热处理以去水，再经风选，粗粒者可作为橡胶工业用的炭黑。

除碳后的气体用矿物油洗涤，除却焦油成分和萘，必要时再除去硫化氢与氰化氢。硫化氢自然是由原料中的硫化物而来。又如原料中含有氮时，则尚有下列反应而生成氰化氢：



经过以上预处理以后的反应气体，用图5.12所示装置可将乙炔分离。将

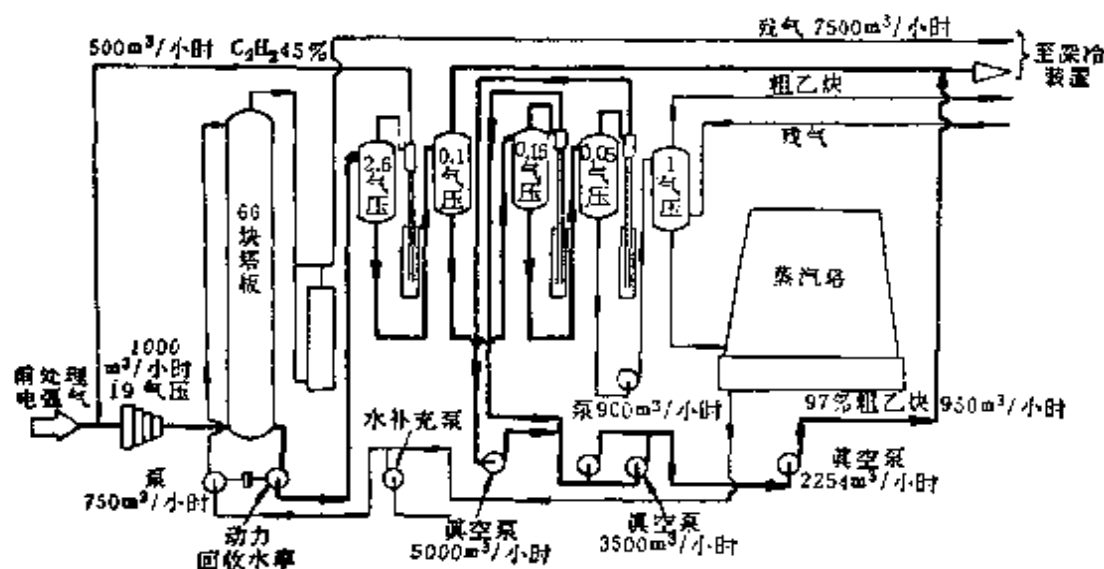


图 5.12

气体压缩至19大气压，经水洗塔使乙炔被水吸收。凡已完全除却乙炔的残余气体，经深冷装置可使乙烯及氢分离，而甲烷可再做为电弧裂化用的原料而循环使用。吸收乙炔后的水经由2.6、1、0.15、0.05大气压四段减压。第一段所放出的气体虽大部为乙炔，但由于含有在水中溶解的甲烷，故返回到

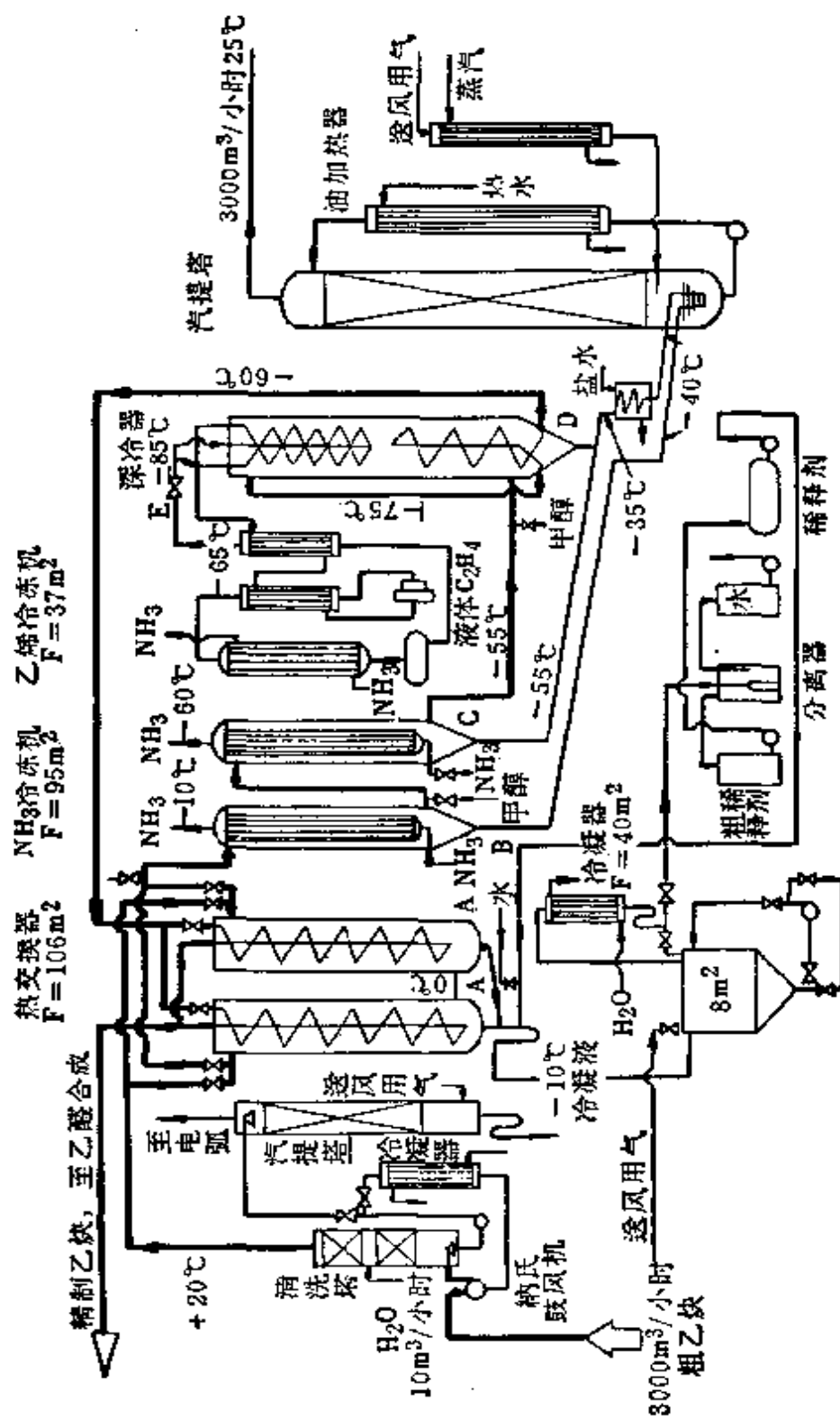


图 5.13

最初的压缩机的吸入口。第二、三及四段所分离的气体虽为相当高純度的乙炔，但由于仍然含有种种杂质，故送至精制装置进行精制。吸收的水完全脱气后再送回吸收塔循环使用。乙炔則送至图5.13所示装置。在此精制系統，乙炔經热交换器、氨冷冻机、乙烯冷冻机依次冷却至 0°C 、 -10°C 、 -60°C 。在各个阶段經過液化可将杂质分离，最后与进入此装置的粗乙炔进行热交换，使之达到近于常温，然后离开装置。所得乙炔有97%的純度，只含有少量的二氧化碳气，可用为种种化合物的合成原料。图5.13中A、B、C及D各处所分离（用甲醇为稀释剂——譯者）的杂质其分析結果有如表5.6所示。这些杂质中，在A与B处所分离者（用苯为稀释剂——譯者），由于含有联乙炔或高度的不饱和炔系烴，可能发生爆炸性的自动分解，甚为危险，須予注

表 5.6

冷 凝 器	A	B	C	D
冷 媒	乙炔	氨	氨	乙烯
溫度($^{\circ}\text{C}$)	$-12\sim 0$	-36	-55	-76
用1000米 ³ 乙炔(公斤)	2~4	80	130	
苯(重量%)	60			
甲苯	10			
苯基乙炔, 苯乙烯	5			
高碳数乙炔同系物	25			
乙炔(重量%)		50	3	
甲基乙炔		1.5	26	
乙烯基乙炔		8.0	20.5	
联乙炔		18.0	43.0	
甲醇(添加的)		20.0	—	
苯及乙炔同系物		47.5	7.5	
	精 制 前		精 制 后	
乙炔	90		97	
联乙炔	3		—	
乙烯基乙炔	1.5		—	
甲基乙炔	1.5		—	
$\text{C}_3\sim\text{C}_6$ 高碳乙炔	1.0		—	
氮及其他烴类	2.0		2.0	
二氧化碳*	1.0			

* 二氧化碳用氢氧化鈉除去之。

意。因此，須或經冷却或用溶剂稀释后，經聚合或燃烧而处理之。

丙、經濟考察 以上是第二次大战时德国法本公司 (I. G. Farbenindustrie) 許尔斯 (Huls) 工厂的实际情况經由战后美国 PB 报告所介紹，又由作者根据个人的經驗而加以解說。这一装置的建設經過虽不詳，但可以想象是在战时的环境下根据經濟情况和軍事上的需要而进行的。如果从目前的世界价格水准加以考察，則該法在經濟上无论如何是难以成立的。但这一方法現在据說仍然在許尔斯化学工厂继续生产，其中想必已經过了若干改进。

本来这一方法的热效率如从每生产乙炔 1 米³需要的热量与实际所要电力之比而求取时可达50%，其热损失量的大部分为反应气的显热，經過反应气的驟冷而損失者。因此要使所需电力降低，几乎是不可能的。唯一的可能是使用較高碳数的烴类。如以乙烷、丙烷或丁烷为原料則每生产 1 米³乙炔所需电力，估計至少可从甲烷的11仟瓦小时降低到 8 仟瓦小时。以輕质石脑油为原料亦同。一般由甲烷为主要成分的天然气則不能得到如此价廉的可以液化的气体烴类。又如果以电石乙炔与之相比，則完全有可能实现10~11仟瓦小时的价格。象在日本这样容易得到优质石灰的地区，則电弧法的經濟价值可以說是不大的。

从电力的价格来看，这样大量耗电的方法在工业实施上是不利的。而且本法必須使用直流电源，設置整流装置也要不少的投資。此外設備折旧在乙炔制造費中所占比重也不少。

在制造技术方面，尤其是乙炔的濃縮与精制尚有需改良之处。如前所述，在乙炔分离时，以水为溶剂的方法，所要动力的一半虽可在减压时用水車回收，而水的循环所需动力，每米³乙炔仍为 2~3 仟瓦小时。如用二甲基替甲酰胺或类似的溶解度大而对于乙炔选择性高的溶剂，則循环动力可以降低到用水时的几分之一。又分离后的乙炔不經精制，在分离操作的同时即将杂质除去，如后所述，已經实现。因此，这一方法的被采用自亦有其前途。

这一方法可得乙炔的 4 倍量的氢。这在乙炔的成本方面占据着很大的比重，但这一精制则需要深冷分离装置。在分离操作上使用比較昂貴的設備，这从氢的生产以降低乙炔成本來說也是不能有过多的估算的。

这一方法的經濟价值尚无具体数字发表，今后即便是在技术上有改善的余地，但对于日本的經濟状况來說，其实现的可能性估計是不大的。

丁、其他以电力为热源的方法 低碳数烴类經過放电热裂化（热解）以制造乙炔，除許尔斯法外，尚有很多的方法，茲举一例如下。

图5.14为紹赫 (Schoch) 法的放电裂化装置。在轉筒中使一方的电极迴轉，而将他方的电极由周围插入，原料气由轉筒的一方送进，裂化气則由另一方取出。迴轉电极的突起部分与固定电极的金属片接近时，則有短时间的輝光放电发生。电源以使用5000伏 3 相交流为其特长。如以甲烷为原料，每

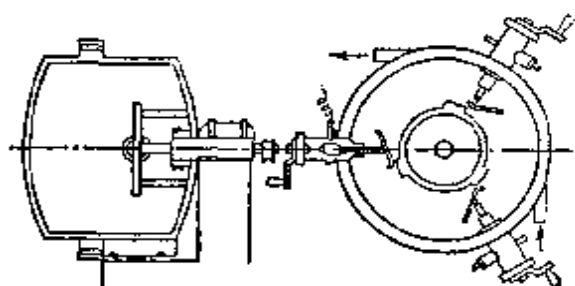


图 5.14

生产 1 米³ 乙炔 消耗 11 仟瓦 小时电力。这一装置可以预想到的困难是炭黑的沉积。转筒内的反应气要与原料气发生混合，由于反应气中混入未反应的甲烷，故不能得到高浓度的乙炔。根据作者的經驗，这一方法可以想到的困难是由气体的混合而发生的，即于电极絕緣的衬套表面上经过

炭黑的沉积而有破坏絕緣之虞。关于这一问题虽无任何文献記事发表，但由于衬套的表面需要清扫而不可能长时间操作则是可以想象得到的。又关于放电的間隔，由于积炭而逐渐縮小，因而放电电力低落，乙炔的生产能力也会逐渐低落。这是作者根据自己的經驗而加以推测的。

乙炔生成所用热量有不經放电而以类似 塔曼管 (Tammann tube) 样的碳精电阻体用电流发热的方案。在适当的条件下，如在 1500℃ 以上的温度，每秒 100 米左右的流速、1/100 秒左右的加热时间，則可能得到与电弧法相近似的操作成績，但对于积炭这一困难必須妥善处理。此法虽有能以使用交流电源的优点，但从經濟方面看，仍有根本上难以迴避的不利之处。

另有在液态炔中发生无数的火花放电的专利。碳精棒平行 併列为格子状，浸入液态炔中，格子的上面放置碳精球，每隔一碳精棒交替地与电源的两极相连接。电流是由一棒经过一球而传到另一棒的，这时棒与球的接触点被强热。当炔类被气化时，球即脱离棒浮起而放电，炔即被裂化。放电即象油开关那样而被遮断，这时碳精球又落回到格子之上。如是同样的动作反复不已。裂化所生气体被周围的液体所驟冷而离开液面。液态炔通过冷凝器虽可循环，但須于中途过滤以除去炭黑。本法原料終归由于残渣的形成致使粘度增加，故常将其一部取出而补充新的原料。被取出的油据称可以用为燃料油，这可能是专利的关键所在。这一方法的最大困难是碳精棒和球的消耗。专利中曾談到分离后的炭黑可以成型为电极。这一方法在經濟上判断是否可行尚属困难，但在技术上估計是可以实行的。

5.2.2 蓄热式炉法制乙炔

甲、炉的装置与操作法 炉中衬以耐火砖，燃烧加热，一俟温度充分升高后，于炉内短时通以水蒸汽或使之成为真空，然后送入原料炔进行裂化（裂解）的方法，称为蓄热式炉法。此刻分解所需的热是由耐火砖的显热所供給。关于传热的机理，虽則不能忽视气体与耐火砖表面的接触，但大部想系由耐火砖表面輻射的关系。所有炔类气体都善于吸收紅外綫。当温度超过 1000℃ 时，則耐火砖表面的輻射即可很好地被炔类所吸收，故高速流动的气体在比較小的面积上也能接受大量的热。为了这一目的所用的耐火砖，必須

考虑到它对于周围环境在短時間內氧化与还原的交替作用。由于耐火砖内部渗入的烴类裂化所残留的碳素进一步再行燃烧，易于引起砖的崩坏；短時間內溫度的急变、膨胀与收缩的反复，也会导致龟裂现象等。又耐火砖的热传导必須良好，热容量必須大。为了适应这些条件的要求，可选用融熔铝（矾土）质耐火砖。

耐火砖要有一定的型状。当其填充到炉內时要能使气体分为細的气流，并在結構上要使其不形成滞留部分。但由于装置上的关系，是难以象电弧法那样高溫高速加热的。因此，在采用甲烷为原料气时，此法不能得到很好的成績。一般常用者为乙烷、丙烷、丁烷等为主要成分的重质气体原料。至于輕质液态烴如石脑油，想系可以使用的，但迄未有文献发表。这一方法的反应条件已經脱离了乙炔生成的理想条件，当溫度到达某种程度以上时，炭黑的析出虽多，但可由以下所述方式而大部用之于热源。即以两个蓄热炉为一組，将一个炉內反应所生高溫气体通过另一个炉，把前者的显热给予后者。然后于反应过的前一炉內通入空气，利用其保有的热量以将空气預热，再加入燃料燃烧，并将燃烧气通入后一炉，进行加热。經過这一程序后，再将原料送入后一炉，并与前者相反的方向輸送裂化气。当将空气通入炉內时可使耐火砖上沉积的炭黑燃烧，用于耐火砖的加热。

为了使碳的析出尽量减少，又有在原料烴混入水蒸汽者。这时經過水蒸汽的稀释有使反应迟滞的缺点，但可抑制生成的乙炔发生二次分解作用。这时虽然不能避免象下式那样生成水煤气，但这一反应的进行并不快，所以反应气中混进的一氧化碳的量并不多。



如前所述，燃烧气、空气、水蒸汽、原料烴的气体、反应气以及燃烧气等的气流必須保持时断时续，故切换閥門的动作必須十分精确。也可以說，这一方法的成敗是取决于閥門的操作如何的。如果閥門的关闭不完全，則由于反应气与空气的混合，可能酿成大事故。反应气中含有炭黑微尘，易使出口閥門发生故障，特需注意。又有在閥門部位上使用迴轉考克者。另外，閥門的开閉要循着一定的順序，并且需要有一定的時間間隔。又由于动作頻繁，自动定时仪（timer）与时針的联动利用空气压、油压或电动以进行远距离操作都属需要。而且，如关闭不完全时，要有能以确保下一动作不能发生的装置，这些都是必要的。

乙、生产方法 烏尔夫（Wulff）装置的操作成績有如下述。

利用蓄热炉以制造乙炔的实际操作是利用洛杉矾附近的烏尔夫装置进行的。这是一个半工业規模以生产溶解乙炔的装置。根据发表的文献，是由1949年起，經過屢次的改良，到1951年始行完成，1952年始連續運轉的。炉的結構如图 5.15 所示，在长方型臥式的炉体中設有 $18'' \times 20''$ 的气道，兩端



图 5.15 乌尔夫蓄热炉

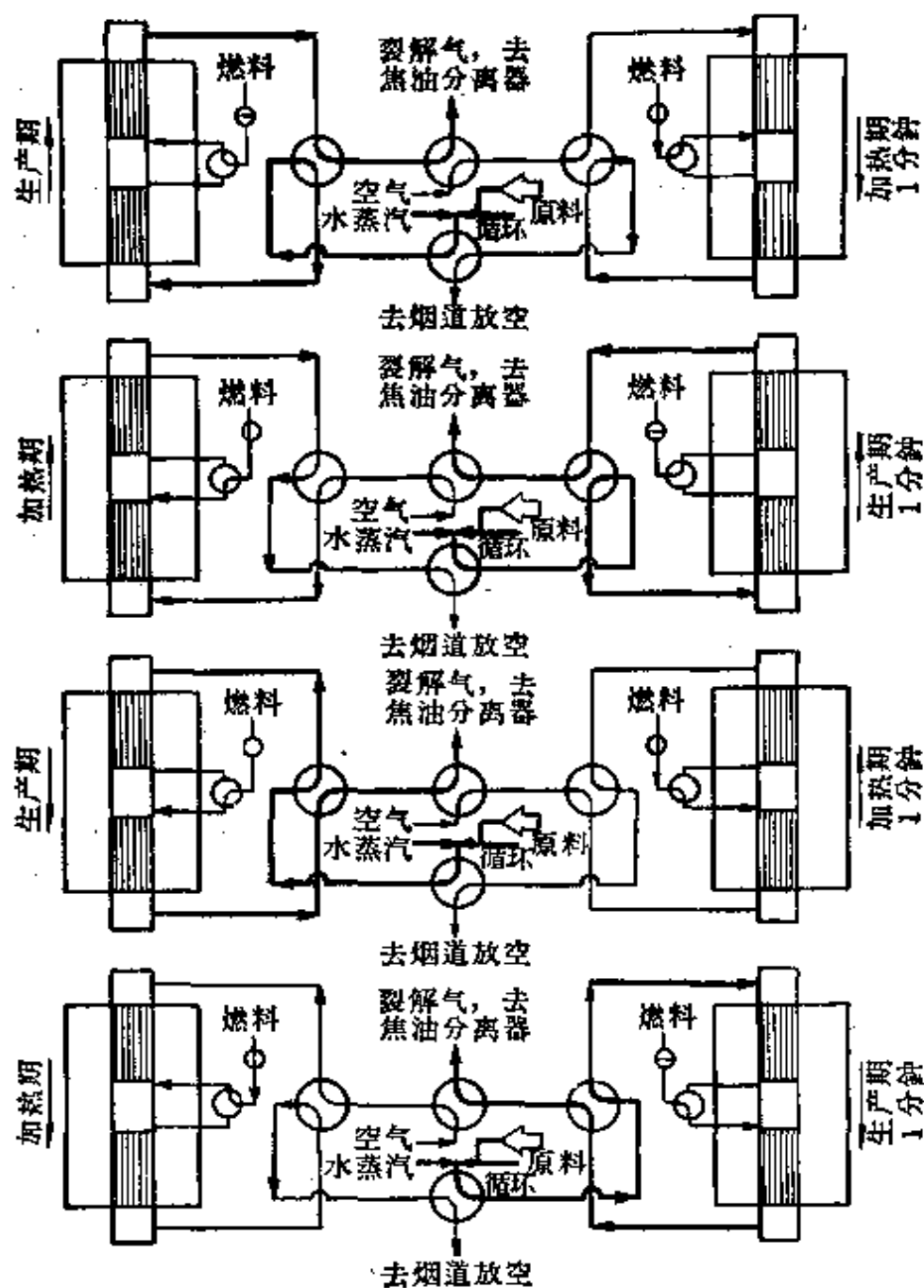


图 5.16

有气体出入口。炉的中央有燃料气（裂化气中已去掉乙炔的残气）的喷出口，其左右的某一方交替地为空气预热炉，而另一方则被加热。由左向右每加热一分钟，向同一方向送入原料反应一分钟。然后再由右向左加热一分钟，反应一分钟，合计每四分钟为一循环。这样的炉每两台为一组，炉的阀门的动作与气体的流动有如图 5.16 所示。一旦燃烧加热終了，则关闭空气与烟筒的阀门，开动真空泵使炉内成为 400 毫米汞柱的压力，然后开始进料，并在裂化反应进行中保持上述压力。裂化期间气体的平均流速为 55 米/秒。炉内最高温度据报为 1200℃，这一温度考虑似乎偏低。当用丙烷为原料时，其丙烷、循环气（乙炔分离系统中由反应气分离出乙炔后的含烃气体）与水蒸汽的比为 1:1.99:6.0（重量）。

这一装置中最重要者为构成气体通道的耐火材料，要用熔融高铝质的板状耐火砖，两面有沟形，此沟即为气体的通道。切换阀门是采用能由转动而开闭的考克。

以丙烷为原料时其裂化气的组成（%）有如下式。裂化气是在 300℃ 的温度出炉的。

CO	6.9	C ₃ H ₈	0.2
N ₂	5.2	C ₄ H ₂ (联乙炔)	0.04
H ₂	55.7	C ₄ H ₄ (乙烯基乙炔)	0.16
CH ₄	15.0	C ₄ H ₆ (乙基乙炔)	0.00
C ₂ H ₂	10.0	C ₅ H ₁₀	—
C ₂ H ₄	3.8	C ₆ H ₆	0.4
C ₂ H ₆	0.1	O ₂	0.7
C ₃ H ₄ (甲基乙炔)	0.20	CO ₂	1.6
C ₃ H ₆	痕迹		

由上述气体分离纯乙炔和循环用残余 100% 烃的装置系统有如 5.17 图所示。由图即可清楚地看出其内容，故说明从略。反应气系注加清水以冷却，除去焦油，通过真空泵，进一步用电除尘器完全将焦油分离，然后压缩。其次是用少量二甲基替甲酰胺洗涤，以除去联乙炔及其他重质乙炔系烃类，然后用多量的二甲基替甲酰胺将大部乙炔吸收分离。为了使乙炔的吸收完全，可以利用原料丙烷蒸发时吸潜热而冷却的二甲基替甲酰胺，将残余的乙炔吸收。溶剂吸收了乙炔之后，可由加热而使乙炔解吸。由吸收塔出来的尾气中所伴随的溶剂以及由解吸塔与乙炔伴随出来的溶剂蒸汽，分别由水洗而回收。此溶剂水溶液与吸收了联乙炔的溶剂，均用由图 5.18 所示溶剂回收装置加以精制。联乙炔在溶剂中聚合，而且裂化气中含有类似苯的固体挥发性物质，故不论对哪种乙炔制造法来说，这一溶剂回收精制操作都是必要的。

丙、乌尔夫法的经济分析 美国利用乌尔夫法生产乙炔的成本已经发

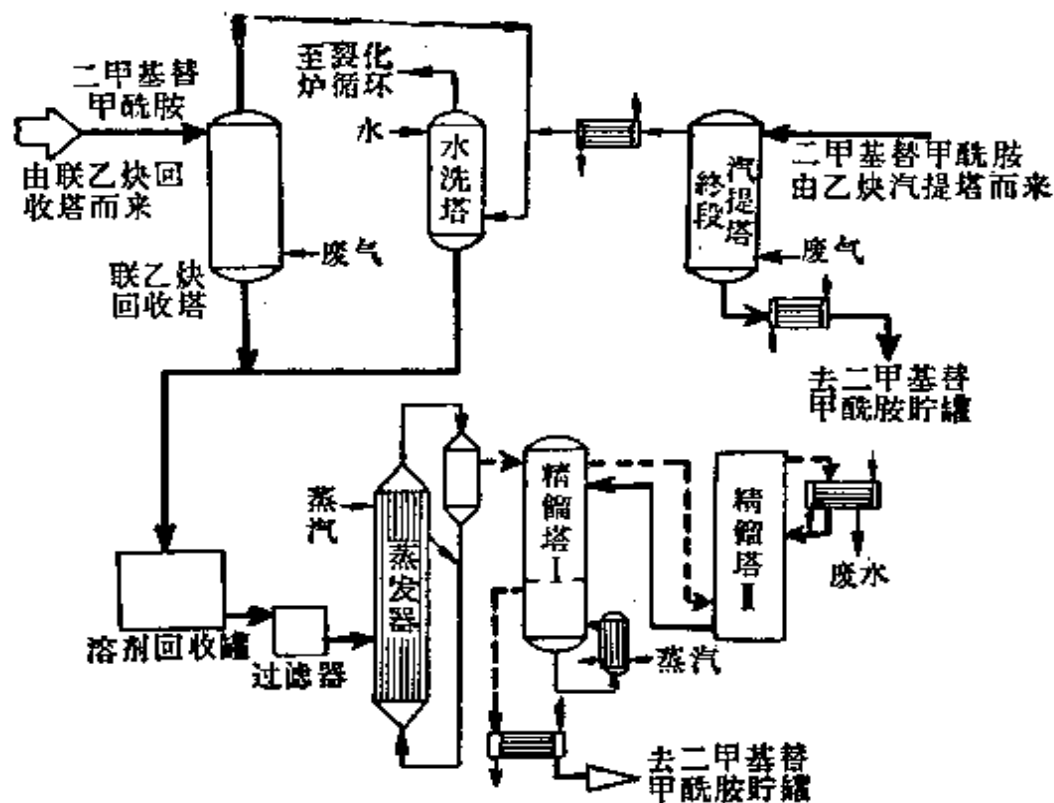


图 5.18

美国利用乌尔夫法所使用的原料，可能是以丙烷价格最低，而日本则是以石脑油的取得较为容易。关于石脑油方面的资料数据尚无所发表。这一方法，乙炔的收率对于原料烃来说是不很高的。主要原因想系由于反应温度较低的关系。但如增加温度以提高产率时，则又有碳的析出，这方面困难的发生是可想见的。为了避免这一情况，有必要降低反应时的压力。但这究竟是否有利尚属疑问。

丁、其他的蓄热式炉法 除乌尔夫法以外，尚有很多使用蓄热炉以裂化烃类而生产乙炔的方法发表。如珂柏斯—哈舍 (Koppers-Hasche) 炉原系以液态烃类的气体或液体石油馏份与水蒸汽经热裂化（热裂解）以制造燃料气者，如将操作方法加以改变，则可以制造含有乙炔的气体。其结构与操作方法与乌尔夫法大同小异。又有将粒状耐火材料、硅石等以燃料气加热，将之连续落入反应室中，一面使原料烃向流接触而予以裂化，试图制造含有乙炔的气体者。显热被反应所夺去而冷却了的耐火材料，又循环回加热室，在加热的同时并将附着的炭黑烧掉。上述几种蓄热炉法之中，在工业上实际应用的除乌尔夫法外似尚无其他方法。

〔山本 為親〕

5.2.3. 部分燃烧法制乙炔

甲、原理 甲烷在 1200°C 以上的高温进行热裂化（热解）以生成乙炔，

表 5.7 烏尔夫法乙炔的制造成本

每生产乙炔100磅(45.36公斤)										每生产乙炔1吨					
根据G.H.Bixler, C.W.Coberly, I.E.C., vol.45, 2596, 1953										美国			日本		
	数 量		单 价	金 额		数 量	单 价	金 额	单 价	金 额					
	呎·磅	公升-公斤		美分/呎·磅	日元/公升-公斤						美元	日元	日元/公升-公斤	日元	
丙烷	66.5加仑	251.7公升	4美分/加仑	3.80日元/公升	2.66	957.60	5.55仟升	3800/仟卡	21110	(10000日元/吨)5150.00/仟升	28580				
蒸汽 (600磅/时 ²)	2725磅	1.23吨	40美分/1000磅	317.50日元/吨	1.09	392.40	27.2吨	315.50/吨	8650	800.00/吨	21760				
水	10000加仑	37.85米 ³	1.5美分/1000加仑	1.40日元/千升	0.15	54.00	835米 ³	1.40/米 ³	1190	0.50/米 ³	420				
电	7.14仟瓦小时	7.14仟瓦小时	0.7美分/仟瓦小时	2.50日元/仟瓦小时	0.05	18.00	157仟瓦小时	2.50/仟瓦小时	400	2.50/仟瓦小时	400				
溶剂	0.938磅	0.426公斤	32美分/磅	254日元/公斤	0.30	108.00	9.4公斤	254.00/公斤	2380	300/公斤	2880				
维护费			2652000 × 0.04 × 100/20000000	对于建设费的4%/年	0.53	190.80			4210		4210				

劳力与管理费	12人	12人	5.5美分/人	19.80日元/人	0.66	237.60	12人	436.00/人	5240	30000日元/日 39.20/人	480
专利权使用费 (Royalty)			2652000 × 0.115 × 100/ 20000000		0.12	43.20			950		950
固定费用 (Fixed charge)				折旧, 建设费 的6.7% 税, 保险1.3% 利息 3.5% 计 11.5%	1.53	550.80			12150		24200
小 计					7.09	2552.40			56280		63880
尾气支付 (Less Credit for off gas)	2467 × 10 ⁶ Btu	0.6217 × 10 ⁶ 仔卡	15美分/ 1000000Btu	0.214日元/ 1000仔卡	0.37	133.20	13.7 × 10 ³ 仔卡	0.214/ 1000仔卡	2940	0.70/ 1000仔卡	9590
净生产费					6.72	2419.20			53340		74290

能力, 20000000磅/年 (330日) = 9072吨/年 = 27.5吨/日

乙炔装置 2652000美元 9亿5472万日元

用 具 32000美元 1152万日元

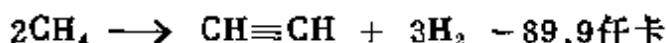
不动产 3000美元 108日元

生产资金 300000美元 1亿0800日元

共 计 2987000美元 10亿7532日元

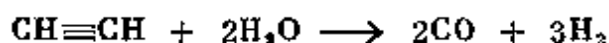
注: 表中Btu = 英国热量单位——译者注。

在很久以前就知道。其反应有如下式：



由式可知，这一反应是很显著的吸热反应，为了使得反应向右进行，必须采取某种方法以給予热量。

又所生成的乙炔与水蒸汽共同加热，在 600°C 以上的高温则发生以下反应，分解为一氧化碳及氢：



随着碳原子的增加，如以乙烷、丙烷以及石脑油等为原料，其反应温度则降低，亦可想做与甲烷发生同样的反应。其反应机理亦相当复杂，有相当量的乙烯、丙烯、微量的高碳数炔烴、丙二烯等双烯烴等等副产物生成。随着原料所含碳原子数的增加，除了低分子的气体外，尚有聚合焦油状物质的生成和游离碳的增加，这就增加了操作上的困难。

关于石油系乙炔的制造虽有种种方案，但原理则完全相同。問題是如何把原料石油烴在几千分之一秒的时间內加热到 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 的高温并使之热裂化，另将裂化气驟冷至 300°C 以下以防其过度分解，这是在方法与装置方面需要考虑与解决的問題。在瞬間加热并驟冷方面难于采用制造乙烯时用的列管式間接加热法。部分燃烧法是将原料烴的一部分用氧或空气燃烧，使得裂化所需热能足以在系統內部供应。

石脑油一类的各种烴的混合物，由于原料組成的不同其燃烧状况亦各异。当将原料的一部分燃烧时，其所生火焰难于稳定，因而裂化条件的控制亦发生困难，所以部分燃烧法（狭义的）是不合适的。通常是先使其他的燃料如废气等在近于完全燃烧的条件下燃烧，产生将近 2000°C 的高温；同时将石脑油在 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 左右預热气化；然后将此二气体在瞬間混合。这一方式姑称之为完全燃烧方式。但是根据裂化炉（裂解炉）的结构，尤其是原料石脑油吹进位置的不同，其分类是未必明确的。赫希斯特（Höchst）法、伊斯特曼（Eastman）法等其燃烧室是完全隔开的，它們是近于完全燃烧方式的；以甲烷为原料的薩克塞（Sachsse）法、S.B.A.（Société Belge de l'Azote，比利时氮气公司）I型炉为部分燃烧方式；又 S.B.A. II型炉、飞利浦（Phillips）法及高分子技术研究协会（以下簡称为高研法）III型炉则属于中間方式。

乙、生产方法：裂化（裂解）部分

（i）薩克塞法或B.A.S.F.法 以甲烷为原料的部分燃烧方式系于1940年左右在德国工业化的。第二次世界大战后在美国经过改良而普及。从来源来说，称之为薩克塞（Sachsse）法或称 B.A.S.F.（Badische Anilin & Soda Fabrik，巴登苯胺碱公司）法是一有名的方法。其流程有如图5.19所示。

原料甲烷与氧分別在預热炉加热至 600°C 左右，在裂化炉（裂解炉）上

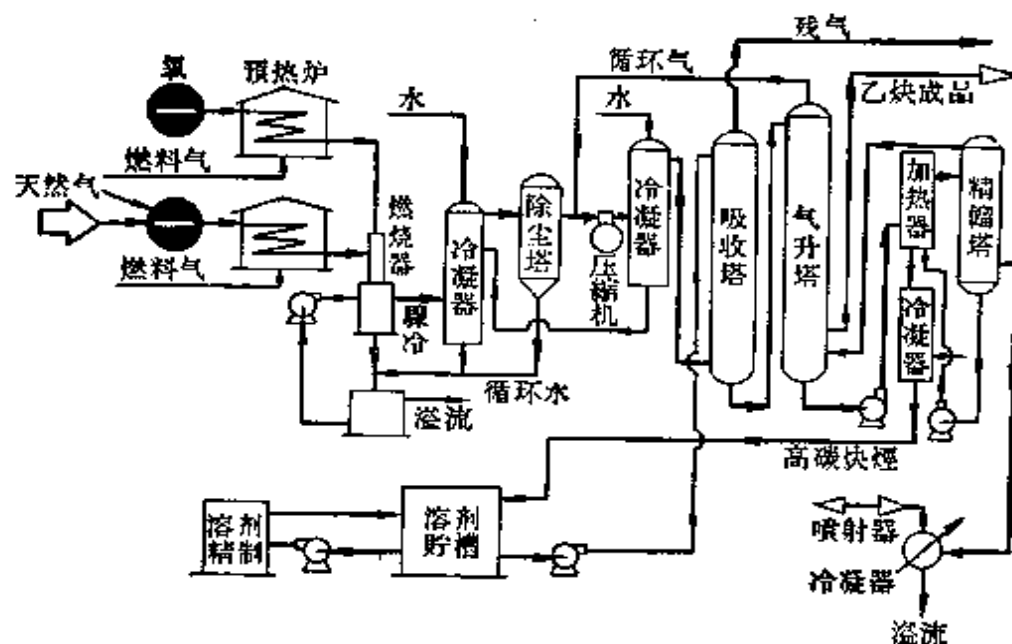


图 5.19 薩克塞法流程示意图

部的混合器內預先混合均勻，从开有多数小孔火嘴的耐火瓦 (burner tile) 噴射出来，于出口处点火，将約 $\frac{1}{3}$ 的甲烷燃烧，利用它的燃烧热使其他部分分解，在火焰的尖端附近噴水驟冷。反应时间为0.001~0.003秒左右。

图5.20为这一方法的最关键部分，即裂化炉的简单断面图。在600℃預热的氧由上部中央进入，甲烷则由侧面进入，于混合室內进行均一預混合，然后由火嘴耐火瓦的小孔噴至燃烧室，成为多数的短的火焰而完成反应。燃烧部分的气体速度为10米/秒，火嘴耐火瓦的小孔綫速度較之吹出的界限速度 (30米/秒) 为快，可以防止混合室发生逆火現象。从燃烧室的頂端左近噴水，使气驟冷至80℃左右，以防过度分解。因此，初期的火嘴耐火瓦为长方形(20厘米×56厘米)，这样就易于进行驟冷。

关于甲烷的部分燃烧法，除了这一型式外，尚有比利时氮气公司的SBA-I型(金属炉)，意大利的蒙特卡蒂尼 (Montecatini) 法，其炉型大致相同，裂化气的組成也很相似 (表5.8)。

这一方式由于是把高溫預热的氧与甲烷預先混合，易于发生逆火。故在火嘴的設計上是充分考虑到这一点的。由于在混合部分的溫度、压力与流量

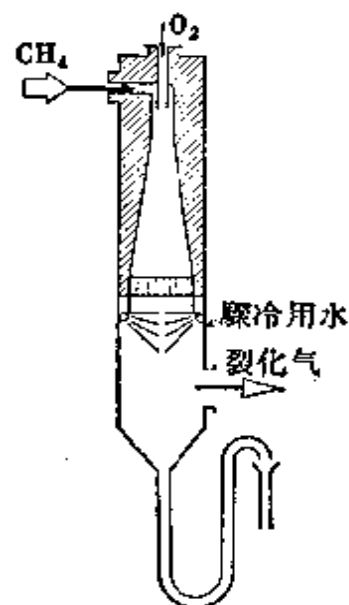


图 5.20 薩克塞炉

表 5.8 部分燃燒法裂化气的組成

方 式	B.A.S.F.	S.B.A.	蒙特卡 蒂 尼	赫希斯特	摘 要
气 体 的 組 份	C_2H_2	8.5	8.1	8.6	6.5
	C_2H_4	—	0.3	0.6	0.4
	CH_4	4.0	4.8	6.5	13.1
	H_2	57.0	57.1	54.2	50.7
	CO_2	3.7	3.6	3.8	6.0
	CO	25.3	25.3	25.2	21.9
	H.A.	0.5	0.3	0.2	0.4
	$N_2 + O_2$	1.0	0.5	0.9	1.0
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	

注：赫希斯特(Höchst)法为完全燃燒方式，列入此表中，为的是便于比較。

等有精密調整的必要，比之下述完全燃燒方式，其裂化条件就較為缺乏彈性，这也是难以避免的缺点。但是本方式从西德开始，以迄美国、意大利等都在工业上付諸实施。美国的化学建設公司(C.C.C., Chem. Const. Corp.)在工程方面已有成熟技术。日本正有几家公司进行着以天然气为原料的热裂化法的技术进行計劃。

(ii) 部分燃燒裂化(裂解)石腦油法 关于石腦油的裂化，从各国的情况来看，无例外地都是采用由其他燃料完全燃燒的热裂化(热解)方式，亦即完全燃燒方式。这是由于部分燃燒方式在反应条件方面缺乏彈性，使得由复杂的烴类的混合物所构成的石腦油难以在稳定的条件下进行部分燃燒的关系。

大阪大学堤(繁氏)研究室³⁾采用特别的裂化炉，在200毫米汞柱的减压下，用部分燃燒法以輕质石腦油、正己烷、尤狄克斯(Udex)法的残液等为原料进行了热裂化，据称所得乙炔与乙烯的合計收率(对石腦油)約为40%(重量)，成果很好。其中乙炔：乙烯約为1:1。乙炔与乙烯二者的总收率按照己烷>残液>輕质石腦油順序而递降，含有10%以上芳香烴的原料，燃燒时生成多量的碳，不适于充做裂化原料。

(iii) 完全燃燒方式 完全燃燒式之具有代表性者为前述赫希斯特(Höchst)法、伊斯特曼(Eastman)法，燃燒室与反应室画分不明显者为S.B.A-Ⅰ型，菲利浦(Phillips)法、高研法Ⅱ型。茲按上列順序就主要裂化炉予以說明。

(1) 赫希斯特法³⁾(裂化炉，反应温度与收率) 图5.21为赫希斯特法的系統流程图。关于裂化部分的流程无需另行說明。裂化炉的结构則有如

图5.22所示⁴⁾。

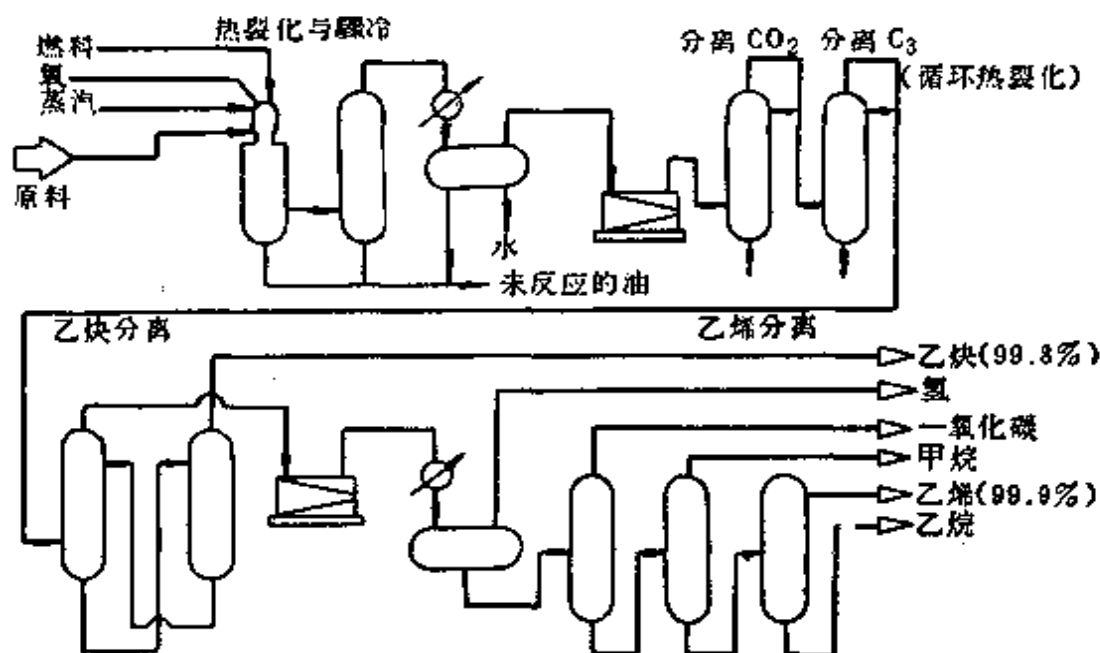


图 5.21 赫希斯特法

〔裂化(裂解)炉〕 燃烧室(1)为金属制，附有夹套，可用水冷却。燃料吹进口(2)与氧气吹进口(3)有如断面图A所示，系按切线方向交互配置，这样可以妥善混合，在一个很小的燃烧室内能够充分燃烧。在燃烧室的末端附近，即在最高温区域附近，由喷嘴(4)吹入蒸汽，以保护最易被腐蚀的窄孔部分，同时也使得反应温度易于调节。原料石脑油由窄孔的出口附近(5)沿切线方向吹入，使燃烧气与石脑油得以混合均匀。反应室用陶器衬里(9)。此法中燃烧室与反应室看来有不相协调的感觉，实际是为了防止反应室基于某种原因过分冷却，因而有坚固的结炭沉积，另外，还为了尽量减少热损失而采取的措施。在反应室的出口用水喷射，将裂化气骤冷，则与其他方法相同。

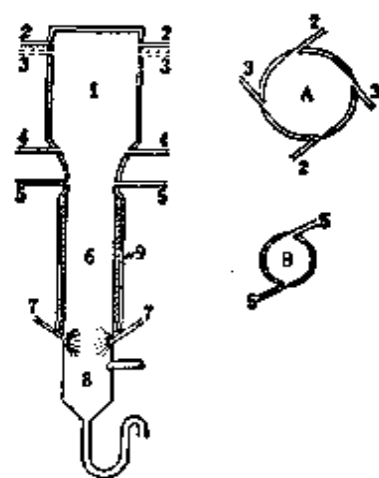


图 5.22

〔反应温度与收率〕 图5.23所示为裂化炉的温度分布⁵⁾。为了使得结果易于解析，系以氢为燃料。图5.24为反应室温度 T_r 与收率的关系。乙炔的最高收率系在1350℃，可达39%；乙烯的最高收率在1000℃左右，约可达37%。

乙炔与乙烯的总收率在1100℃左右时，略微超过50%。如果裂化温度较低，则未经裂化的油(C_{5+} ，焦油)增多而收率减少。又如裂化温度升高时

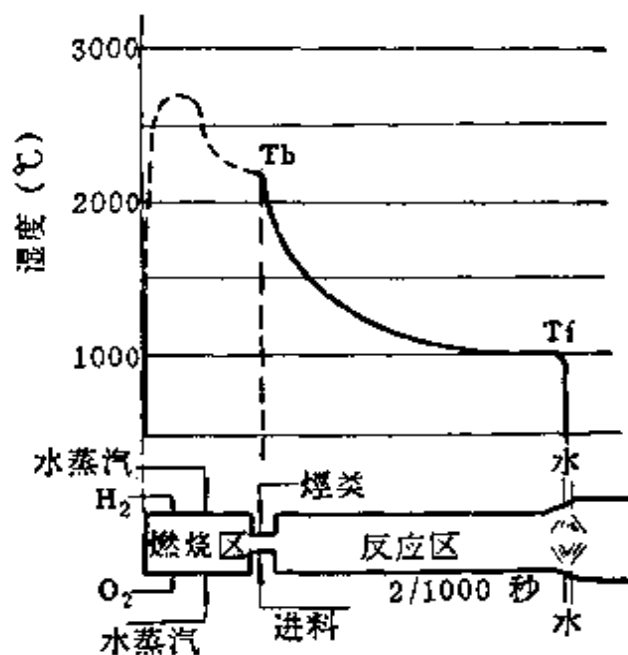


图 5.23

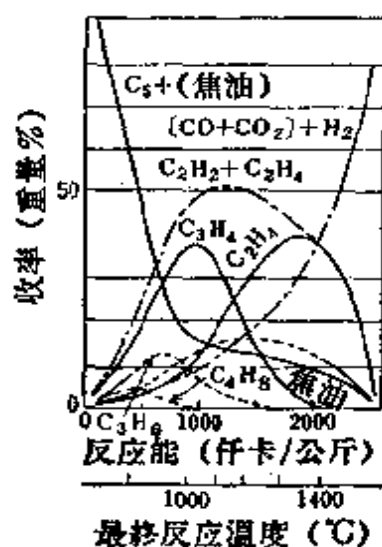


图 5.24

则甲烷增多，再增高温度到1400℃左右时，则发生过度裂化，因而乙炔的产率减少。结果表明，乙炔与乙烯的总收率到乙烯:乙炔=2/1~1/1左右时，可得略高于50%的收率。本法已在西德赫希斯特公司工业化，1959年末已达乙炔与乙烯共45000吨/年的生产量。

(2) 伊斯特曼法 图5.25为伊斯特曼法裂解炉的示意图⁶⁾，其原理与赫希斯特法虽并无差异，而燃烧室则采用了很厚的耐火材料衬里。据称采用能耐达2000℃的氧化锆。但氧化锆在1000℃附近有转化点，不耐热冲击⁷⁾，如果温度不能充分稳定，则对于热冲击的耐久性恐成问题。最少的限度，在日本此法尚未能实际应用。

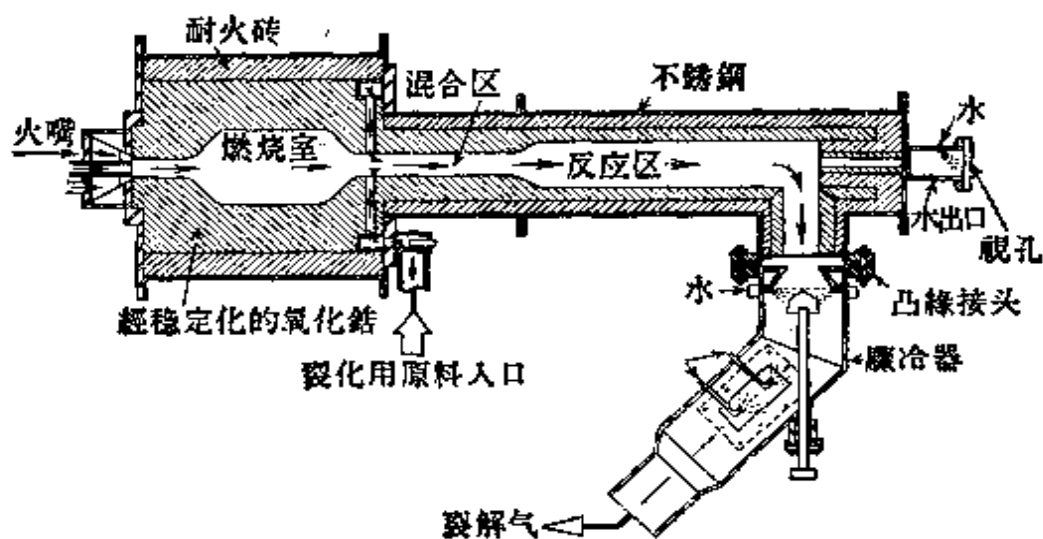


图 5.25

这一方法系由美国斯通-韦伯斯特 (Stone & Webster) 公司所研究, 西德许耳斯 (Huls)⁸⁾ 公司正在进行生产。

(3) S.B.A.法⁹⁾ 以石脑油为原料的S.B.A. 裂化炉称为Ⅰ型炉, 其流程图如图5.26所示。图5.27为裂化炉的示意图。

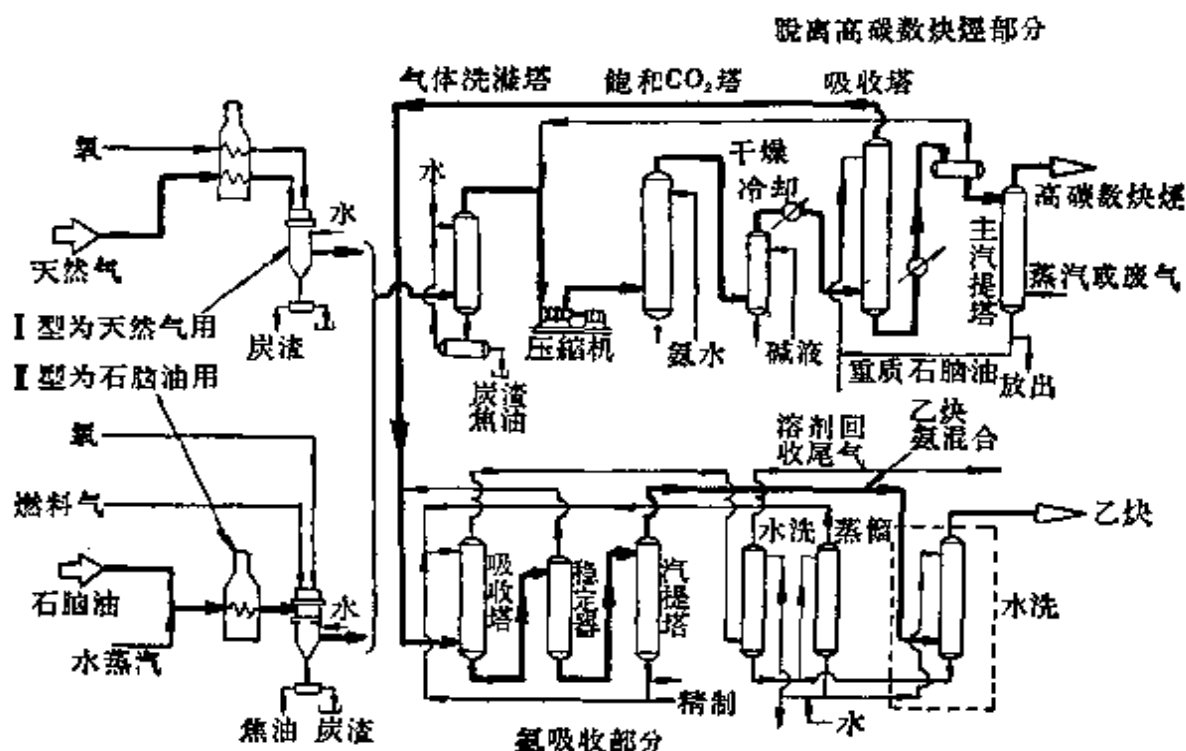


图 5.26 S.B.A.法(虚线内部分设于使用场所)

氧及燃料气不经预热即由火嘴的顶部进入燃烧部。石脑油与蒸汽预先经过混合, 在预热炉内于 500°C 附近预热, 完全气化后, 由燃烧室的下端附近四周向裂化炉的中央喷射以与燃烧气均匀混合。这一裂化炉, 除燃烧室外都是金属制成, 接触高温气体部分则使用不锈钢。燃烧室的内部采用金刚砂衬里加以保护, 火焰的外侧采用水蒸汽包围。本来金刚砂在 1000°C 左右要被蒸汽所脆化, 此处恐系采用了某种保护膜的办法。反应室的上部周围有多数的加水口不断加水, 使金属制反应室的壁周为薄的水膜所遮蔽, 这样既可对于 1000°C 以上的裂化气表层予以保护, 又可将石脑油等烃类经过热裂化所析出的炭黑洗掉, 而从炉的下部排出于系统之外。从常识上判断, 如果把火焰的外部用水幕予以遮断, 会想到热量损失将是很大的, 但是在燃烧的部分, 每一小时每一米³ 燃烧室的体积要有 10^8 仟卡左右的高速燃烧量, 其燃烧量负荷约为普通工业用加热炉的 $100\sim 1000$ 倍之多。而在另一方面, 炉的周壁面积则极为有限 (数平方米), 这样由于水的蒸发要经由这一狭小面积进行, 因而在周壁与火焰之间出现蒸汽的遮断层 (这与最近在建筑方面的空气屏的想法相同)。据称由水幕所受到的热损失仅在 1% 以下。反应室的出口可由中央

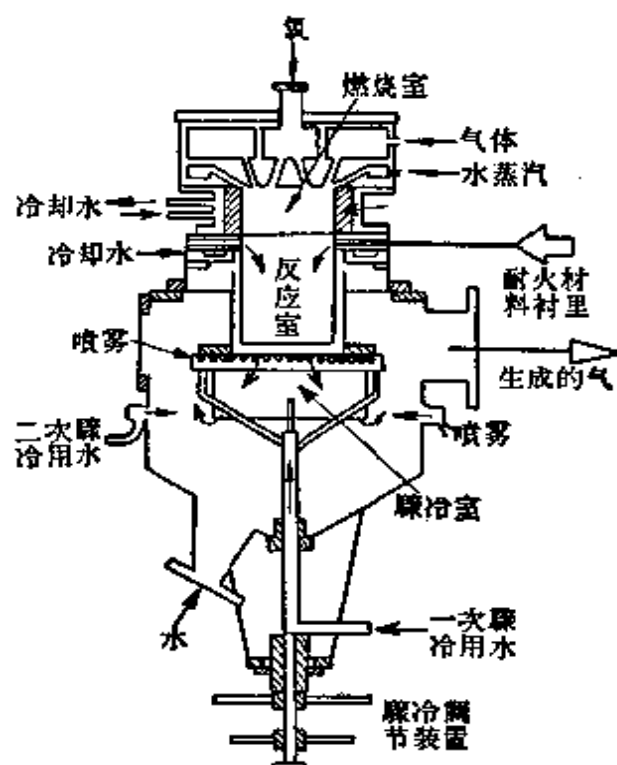


图 5.27 S.B.A法裂化炉示意图

以及周边的水来喷射，将裂化气骤冷，以防止过度分解。骤冷喷嘴可由炉下部所设的把手来上下自由调节，根据裂化所用原料和裂化的目的，可将反应时间广泛加以调整。

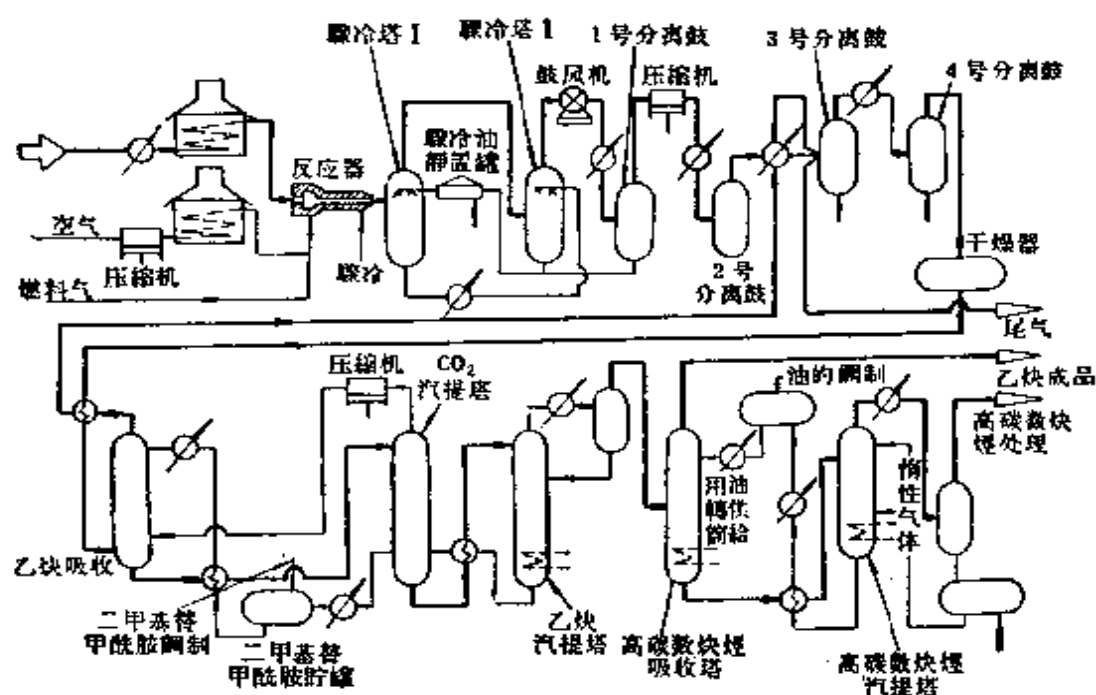


图 5.28 菲利浦法

S.B.A. 法石脑油裂化装置，其一号设备已先在日本进口，住友化学公司新居浜工厂业已开始生产。

(4) 菲利浦法 图 5.28 为其流程图。裂化炉与其他方式有所不同。燃料及氧系由周围沿切线方向进入炉内，从而张开火焰之幕。原料石脑油则与此相反，系沿轴的方向引入到炉的中心附近，在燃烧室内均匀混合。这样，燃烧室与反应室的划分并不明确。

(5) 高研法 由旭化成公司与其他 22 个公司所组成的高分子技术研究协会正在研究中的乙炔中间试验流程有如图 5.29 所示。与以前所述其他国家的方法虽大体相似，但从试验的目的考虑，为了要在 -500 毫米汞柱的减压下运转，所以安装了较大容量的纳氏泵。

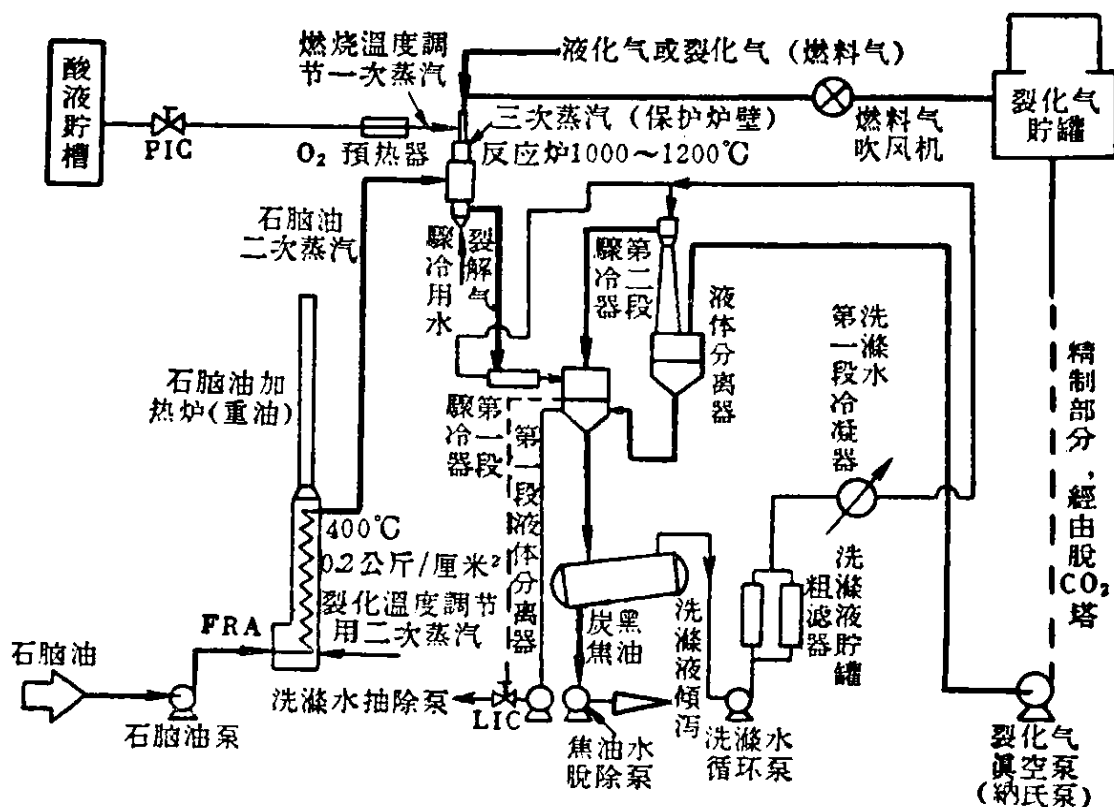


图 5.29 石脑油裂化部分中间试验流程图

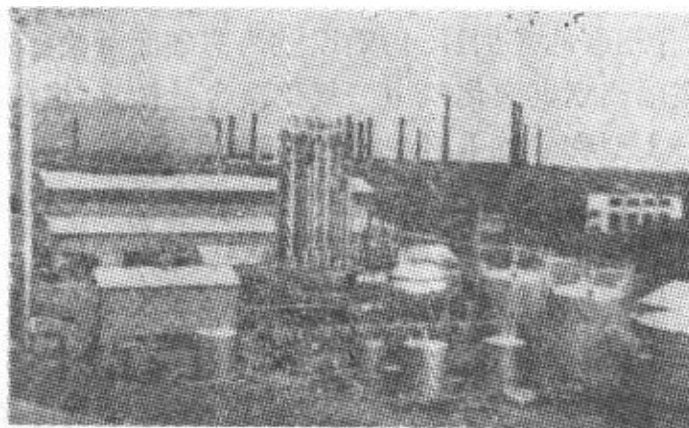


图 5.30 石脑油裂化实验工厂外貌

炉型方面，正在进行着部分燃烧、完全燃烧与半部分燃烧等三种方式的研究，后两者的研究结果据说与其他国家相比并无逊色（参照表5.9）。

表 5.9 完全燃烧方式裂化气的组成比较表

方 式		赫希斯 特法	伊斯特 曼法	高研法	S.B.A. -Ⅱ型	菲利浦法	蒙特卡 蒂尼法	摘 要
乙烯/乙炔		1/1	1.2/1	1.05/1	1.4/1	0.25/1	1.04/1	
裂化原料		丁烷	石脑油	石脑油	石脑油	丁 烷	石脑油	
气 体 组 成	C_2H_2	11.8	11.0	7.6	8.9	12.3	8.1	甲基乙炔，高碳 数炔烃，联乙炔等
	C_2H_4	10.9	12.2	7.4	11.4	2.8	7.5	
	C_3H_8	0.4	0.5	0.4	—	—	0.3	
	CH_4	11.8	16.0	6.8	9.7	10.6	4.6	
	H_2	39.8	37.0	27.8	36.4	38.5	48.5	
	CO_2	10.0	15.9	25.8	5.8	17.2	7.0	
	CO	13.1	6.4	15.0	23.9	14.0	21.7	
	$N_2 + O_2$	1.0	1.0	2.0	2.0	2.8	0.2	
	其 他	1.2	—	1.4	2.0	1.8	2.1	
	合 计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
$C_2H_2 + C_2H_4$		22.7	23.2	15.0	20.3	15.1	15.6	
$C_2H_2 + C_2H_4$ 收率，重量%		58.8	54.9	55.3	49.5	47.5*	51.6	

* 根据另外的资料，如乙烯/乙炔=1时，则 C_2H_2 为26.5%， C_2H_4 为28.5%，合计为55%。这是在以脱丁烷的天然汽油为原料，以空气为氧化剂的情况下所得结果。见Pet.Ref., 38, 11, 204 (1959)。

（6）观察 表5.9系将上述各种方法所得裂化气的组成进行了比较。这些数据由于裂化原料的不同，裂化条件的各异（虽然是尽量采用了乙烯：乙炔近乎1者，但仍有相当的差别），尚难以做为基础而评论哪一方法的好坏。但由表可知，燃烧室隔离者其裂化气中二氧化碳含量较多，燃烧段与反应段界限不清者如S.B.A.-Ⅱ型和蒙特卡蒂尼法，其二氧化碳含量比前者为少，而一氧化碳的比例反而增多，与部分燃烧法的气体组成接近，这是一种有趣的事。

兹将这些方式的共通特长列举如下。

（i）乙炔与乙烯相加的总收率，当其与原料对比为50重量%附近时为最好，这时副产的气体较少（萨克塞法乙炔对于甲烷的量为25~27%）。

（ii）以石脑油为原料时，可兼产乙炔与乙烯，通过反应条件的不同，可以大幅度地变更其比例。

(iii) 凡燃烧段的燃料与裂化原料有所不同者, 均可将废气循环利用(仅就这一点而言, 较之萨克塞法收率为佳)。

(iv) 乙炔与乙烯相加的最高总收率可在乙烯与乙炔的比为 $2/1 \sim 1.5/1$ 左右时找到。

在另一方面, 其缺点为 (i) 裂化气中二氧化碳含量较多, 需经过脱除手续; (ii) 废气中的甲烷含量为 10~15%, 如用为合成气则需经过分离精制; (iii) 燃烧段的温度可达 2000℃ 以上, 需要特殊的耐火材料, 或在结构的設計上采取特殊措施。

5.2.4 乙炔的精制法

裂化气中乙炔的浓缩精制法 石油系的烃类经热裂化所得裂化气中乙炔的浓度通常为10%左右, 如以此做为有机合成的原料, 因其目的之不同而必须适于精制, 精制方法是否合适, 将影响乙炔的最后价格。兹就最近各国文献所介绍者说明如下。

甲、原理

(i) **裂化气的组成** 以石油系烃类为原料经高温裂化所得气体的组成, 因裂化方法之不同虽多少有所差别, 而主要目的物的乙炔浓度大体为10%左右, 其比率较低。

表 5.10 为 S. B. A. 法所得裂化气的组成。这一结果系以甲烷为原料经 SBA-I 型燃烧器通过部分燃烧而得; 以石脑油为原料者, 系经同法 II 型燃烧器通过完全燃烧而得。当以甲烷为原料时, 其主要成分除乙炔外尚有氢和一氧化碳, 另有少量二氧化碳及未反应的甲烷和微量乙烯与高碳炔烃, 精制浓缩都比较简单。以石脑油为原料时, 除氢、一氧化碳、甲烷及二氧化碳以外, 尚含有多量乙烯、微量高碳炔烃、双烯烃等, 含有多种多样的不稳定化合物, 精制与浓缩时有妥善安排之必要。又副产乙烯与乙炔同为贵重的有机合成原料, 应考虑在高纯度、高收率情况下予以回收。

由这些裂化气分离精制乙炔时, 常用选择性的溶剂吸收法。乙烯的精制通常广泛采用深冷法, 但此处由于乙炔与乙烯二者的沸点与凝固点互相接近, 故难以使用。又以活性炭为吸附剂的超吸附法, 由于裂化气中含有相当量的双烯烃和高碳数炔烃等不稳定物质, 这些物质在吸附剂的表面聚合, 因而短时间内吸附剂即失却吸附能力, 故亦非适当的方法。

工业上所用者只有选择性溶剂吸收法, 如二甲基替甲酰胺法¹⁰⁾, 利用液氮的 S. B. A. 法⁹⁾ 以及使用甲醇的蒙特卡蒂尼法。

(ii) **选择性的溶剂** 对于乙炔具有选择性的溶剂, 其必要条件为: 对于乙炔的溶解度高, 对于乙烯及其他烃类的溶解度低, 而选择性强为第一要义。另如溶剂的物理性状, 尤其是沸点、蒸气压、粘度等必须适当, 而回收操作亦应容易。此外如化学性稳定, 对工业用金属材料腐蚀性小, 价格低廉

表 5.10 裂化气体的容量百分比组成

	分子式	分 子 结 构 式	原 料	
			甲烷	石脑油
乙 炔	C_2H_2	$HC\equiv CH$	8.1	8.5
乙 烯	C_2H_4	$H_2C=CH_2$	0.3	16.2
氢	H_2	H_2	57.1	30.6
一氧化碳	CO	CO	25.3	13.6
二氧化碳	CO_2	CO_2	3.6	9.0
氮	N_2	N_2	0.5	2.8
氧	O_2	O_2	0.05	0.05
甲 烷	CH_4	CH_4	4.8	14.1
乙 烷	C_2H_6	CH_3-CH_3	—	0.50
甲基乙炔	C_3H_4	$CH_3-C\equiv CH$	0.13	} 0.8
丙 二 烯	C_3H_4	$CH_2=C=CH_2$	0.04	
丙 烯	C_3H_6	$CH_3-CH=CH_2$	—	1.30
丙 烷	C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	—	痕跡
联 乙 炔	C_4H_2	$HC\equiv C-C\equiv CH$	0.1	0.05
乙烯基乙炔	C_4H_4	$HC\equiv C-CH=CH_2$	0.03	0.45
丁 二 烯	C_4H_6	$CH_2=CH-CH=CH_2$	—	0.60
丁 烯	C_4H_8	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	—	0.20
丁 烷	C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	—	痕跡
环戊二烯	C_5H_6	$\underline{CH=CH-CH=CH-CH_2}$	—	0.35
正戊二烯	C_5H_8	$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$	—	} 0.05
异戊二烯	C_5H_8	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	—	
苯	C_6H_6	$\underline{CH=CH-CH=CH-CH=CH}$	—	0.50
甲基环戊二烯	C_6H_8	$\underline{CH=CH-CH=CH-CH-CH_3}$	—	痕跡
甲 苯	C_7H_8	$\underline{CH=CH-CH=CH-CH=C-CH_3}$	—	0.10

续表 5.10

	分子式	分 子 结 构 式	原 料	
			甲烷	石脑油
苯基乙炔	C_8H_6	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$		0.10
苯 乙 烯	C_8H_6	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$		0.05
环辛四烯	C_8H_8	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$		痕跡
二 甲 苯	C_8H_{10}	$\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$		痕跡
乙 基 苯	C_8H_{10}	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		0.05
蒎	C_9H_8	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$		痕跡
蒎 滿	C_9H_{10}	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$		痕跡
萘	$C_{10}H_8$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$		痕跡
萘	$C_{10}H_8$	$\text{C}_7\text{H}_5=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$		痕跡
甲 基 蒎	$C_{11}H_{10}$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$		痕跡
甲基蒎滿	$C_{10}H_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$		痕跡
焦油与炭黑			不多于 甲烷的 1 %	不多于 石脑油 的 2 %

等亦为必要条件。

表5.11列举了对于乙炔溶解度较高的各种溶剂。如表所示，溶剂分子内具有的 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ ， $\text{HCO}-$ ， $\text{CH}_3\text{CO}-$ 等活性基团对于乙炔的溶解度有很大影响。A.G. 麦克金尼斯 (McKinnis)¹¹⁾曾根据有机电子论的观点，对于这些活性基团与乙炔的溶解度的关系提出了计算式。关于二甲基替甲酰胺为优良溶剂一点，在1939年代即已有所知晓¹²⁾。

(iii) 脱二氧化碳 石脑油經完全燃烧的方式裂化而生成的气体中，含有10~15%的二氧化碳。前述对于乙炔具有高溶解度的溶剂都是无例外地对于二氧化碳也有高溶解度。因此，象二甲基替甲酰胺一类的溶剂就难以分离乙炔与二氧化碳。在精制过程中通常是第一段先脱二氧化碳。众所周知的如乙醇胺法虽可使用，但一乙醇胺的水溶液对于乙炔亦有相当的溶解度，为了防止这一损失，在操作方法的設計上就有充分考虑之必要。

(iv) 高碳数炔烃的除去法 高碳数炔烃如甲基乙炔、一乙烯基乙炔、联乙炔等在二甲基(替)甲酰胺等选择性溶剂中也易于溶解，为了剔除这些物

表 5.11 乙炔在各种有机溶剂中的溶解度

溶 剂	沸点, °C	测定溶解度 时的温度, °C	在全压一个大 气压下, 一体 积溶剂所溶解 的乙炔体积 (在标准状况 下)
二甲基替甲酰胺	150	20 25	33~37 28~32
二乙基替甲酰胺	147~176	21	20.6
二甲基替乙酰胺	166	25	27.8
四甲基脒	137 175~177	20	29.2
二甲基·丙酮基胺	123~125	23	14.3
三甲胺基甲酸酯	129~130	23	18.5
三甲胺基醋酸	135	23	15.5
N,N,N',N'-四甲 胺基-氨基乙酰胺	98~99 (30毫米)	23	16.4
二甲基噁甲烷 (dimethyloxamethane)	235~237	24	14
二甲基替甲酰胺 + 四甲基替草酰胺 (4.5克二甲基甲酰胺 + 6克二甲基替草 酰胺, 全容量为10毫升的溶液)		26	20.2
丙 酮	64.5	13 25	18.1 13.1
甲 醇	56.5	25 0	10.3 23.3
乙 醇	78	25	5.8
苯	80.5	25	5.6
环氧乙烷	12.5		14.2

质, 必须采用其他方法。高碳数炔烃的除去, 可以即在脱二氧化碳之后(乙炔吸收之前)或在乙炔浓缩(乙炔汽提塔之后)之后进行。乌尔夫法¹⁰⁾, S.B.A.法属于前者; 菲利浦法属于后者。前者不稳定, 带有危险性的物质可以较早地排除于系统之外, 又可与乙炔较清楚地分离, 为其有利的方面, 但

处理物料量较多，则为不利之点。

所用溶剂一般为石油馏份，例如煤油、正庚烷等虽可使用，但乌尔夫法则与乙炔同样，以使用少量二甲基替甲酰胺为其特长。图5.31所示为煤油对于高碳数炔烃、乙炔、乙烯等溶解度之差。由图可知，丙烯与甲基乙炔具有相似的性质，如果操作条件选择适当，则可同时除去丙烯。

乙、生产方法 今试就各种方法的流程概述如下。

(i) 二甲基替甲酰胺法 二甲基替甲酰胺 $\text{HCO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 又简称为 D.M.F.

此物在工业上是由二甲基胺合成的。其主要的物理性状有如下示：

沸点	153℃	比重 d_4^{25}	0.944
凝固点	-61℃	分子量	73.09

粘度与水略同。具有胺类所特有的臭味，侵蚀皮肤。在水中可任意溶解。因为二甲基替甲酰胺对于合成树脂、橡胶等易于溶解，故所用的泵、阀门、配管等的填料须使用聚四氟乙烯类制品。

采用二甲基替甲酰胺精制法的有乌尔夫法、菲利浦法等。乌尔夫精制法为美国专利⁹⁾，前已述及，兹不赘。菲利浦¹³⁾有如图5.32所示，其第一段工序是在常压低温（-50℃）下用二甲基替甲酰胺处理裂化气，其溶解部分经过下述工序逐渐精制。装置十分紧凑，动力消耗量少，为其特征。

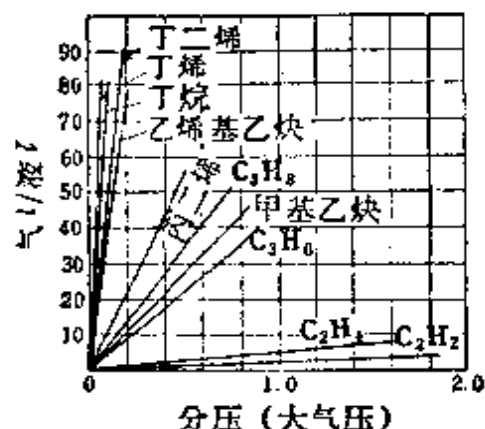


图 5.31 乙炔等对于煤油的溶解度（-30℃，7大气压）

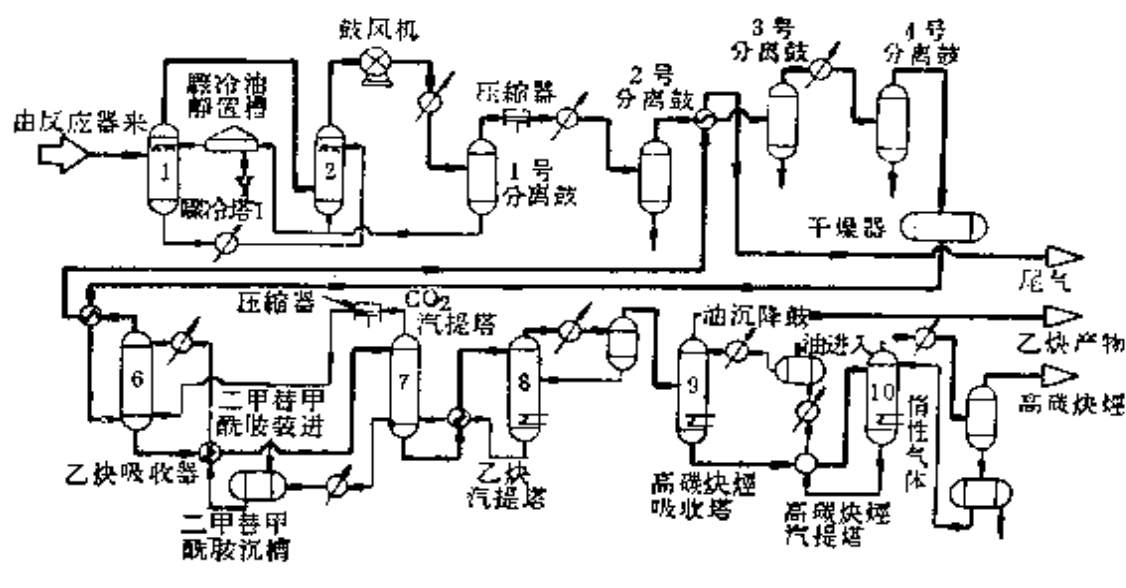


图 5.32 菲利浦乙炔精制法

在反应炉的出口被水冷却的裂化气，通过塔(1)及塔(2)用油洗滌、冷却以除去焦油、重质烴、萘、苯等。由油洗塔出来的气体经过轻度加压，由一系列的热交换器与分离鼓除去凝缩成分，再由干燥器完全脱水，又由热交换冷却至 0°C 以下而进入乙炔吸收塔(6)。此塔可在大气压于 -50°C 左右操作，以使乙炔、高碳炔烴、 CO_2 被溶剂吸收，而含有乙烯、甲烷、氢、 CO 的尾气则由塔顶排出于系统之外。因此，在塔(7)以后所处理的气量已减少到生成气量的 $1/10$ 左右，装置可以大大缩小。溶有乙炔等的溶剂于二氧化碳汽提塔先将二氧化碳除去。在二氧化碳气体中当然含有乙炔，故须再返回塔(6)。塔(7)塔底的溶剂送入乙炔汽提塔(8)，将塔底加热，以使乙炔由塔顶脱吸。这一塔顶气中含有高碳数炔烴，于高碳数炔烴吸收塔(9)以庚烷等轻质烴类洗滌，由是可以除去高碳数炔烴，而精制乙炔可由塔顶取得，其纯度为 99%。塔(9)的塔底油中含有不稳定的高碳数炔烴，于塔(10)脱吸。高碳炔烴浓缩时十分危险，可用惰性气体稀释后于废气燃烧烟道内烧掉。

(ii) 液氮法 液氮为乙炔的良好吸收剂，很早就为人们所知道。在第一次世界大战期间曾于氮中溶解乙炔用于汽车代用燃料。第二次世界大战后，比利时的 S.B.A. 公司为了由石脑油裂化气浓缩乙炔，曾对液氮法进行了研究，并强调有以下的优点：

(1) 液氮在低温下 (-30°C 以下) 对于乙炔的溶解度以及对于乙烯的选择性较之 0°C 的二甲基替甲酰胺良好 (参照图 5.33)。

(2) 精制浓缩操作系在低温进行，此时高碳炔烴或双烯烴无聚合之虞。

(3) 乙炔与氮气共存时稳定，加压亦少有爆炸的危险，故安全。

(4) 液氮较之二甲基替甲酰胺价廉，并易于得到。

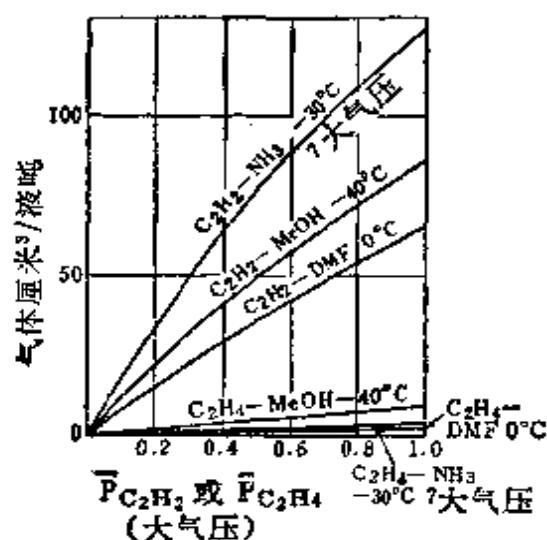


图 5.33 乙烯的溶解度

S.B.A. 法精制浓缩流程有如图 5.26 所示，以水及油洗后的裂化气在裂化部分压缩至 7~10 大气压，经氨水及氢氧化钠脱二氧化碳并脱水。氨水可经再生塔再生，循环使用。脱除了二氧化碳的裂化气冷至 -30°C ~ -50°C ，用特殊的煤油洗滌以除去高碳炔烴。煤油可再生循环使用自勿庸赘述。但由于乙炔在煤油中略为溶解，故须选择适当的操作条件以使损失减到最低限度。

由高碳数炔烴吸收塔出来的裂化气，在乙炔吸收塔用液氮洗滌以除去乙炔。塔底的溶剂含有少量乙烯，经由下一步的稳定塔而除去。稳定塔的操作

压力較之吸收塔的操作压力高，其塔頂气（以乙烯、乙炔、氨为主）可回至乙炔吸收塔循环。稳定塔操作条件选定的如何，对于乙炔的純度影响很大。經過稳定化之后，仅含有乙炔的液氨經由下一步的乙炔汽提塔将乙炔解吸。塔頂上的乙炔中含有相当量的氨气，經由水洗塔除氨，可得 99.6% 以上的高純度乙炔。乙炔汽提塔底的一部分液氨經過蒸餾精制，大部可循环再用。各水洗塔回收的氨水，可于氨再生塔加压蒸餾。在此回收过程中所用高压蒸汽的量則不能忽視。每 1 吨乙炔需要 25 大气压的蒸汽 7~8 吨。裂化气中乙炔的回收率据称可达 97%。效率是良好的。

(iii) 甲醇法 甲醇作为乙炔的选择性的溶剂虽并不十分适当，但当其在 -40°C 以下的低温时，乙炔的溶解度有显著增加，而乙烯的溶解度則相反地并无多少增加，結果其选择性就变得很好。意大利的蒙特卡蒂尼公司就是利用此法以精制和浓缩由甲烷裂化制得的乙炔¹⁴⁾。像石脑油裂化气，其中含乙烯、丙烯、双烯烴、高碳数炔烴等較多时，如想用此法制得高純度乙炔，在操作上是相当困难的。图 5.34 为概略流程图。

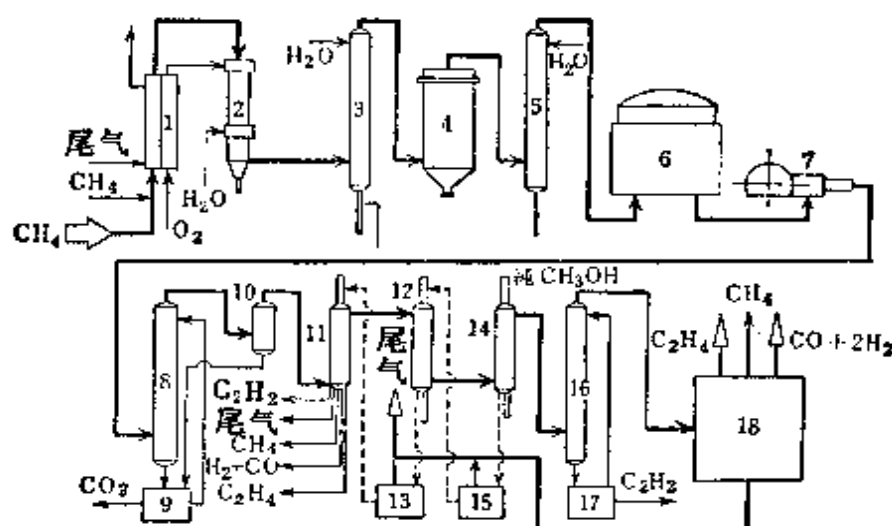


图 5.34 甲烷裂化制造乙炔的流程图

从裂化部分出来的气体經压缩机（7）压缩为 13 大气压，再經塔（8）及塔（9）以氨水溶液脱二氧化碳，进一步經一系列的热交换器（11）、（12）、（13）而冷却。这一冷却可用由气体分离装置出来的甲烷、乙烯与合成原料气为冷剂。热交换时可以吹进少量甲醇以使高碳数炔烴、双烯烴的压缩与吸收巧为配合而除却。脱湿想亦系由甲醇进行的。乙炔的吸收亦在塔（16）于 -70°C 进行。在蒸馏器（17）中乙炔被解吸。从甲醇的选择性来看，仅用塔（16）及（17）两个设备将乙炔与乙烯完全分离是困难的。如果希望得到高純度乙炔，則在（18）逃逸而損失的乙炔量必然增多，收率降低；而如果希望有較高的收率，則恐乙炔的純度非要降到 95% 左右以下不可。

(iv) 各种精制法的比較 以上曾試就各种精制方法給予簡單的介紹。各种方法各有其利弊，自不易得出結論。如果單純从应用上加以比較，也許可以有助于經濟性的认识，但在最關鍵性的工程上，其实际数据尚多不明之点，因而实际上是在暗中摸索。主要是如何适应下述乙炔的用途而求取充分的实验条件，除此之外，别无途径。尤其是下述的各催化反应，有不少要求乙炔中杂质在百万分之几以下，这就有謀求特殊精制方法的必要。为了适应这些方面的需要，自非探索微量成分的除去方法不可。

茲將上述各法的特点加以概括如表 5.12。

丙、經濟数据

(i) 概述 关于石油制造乙炔的技术經濟性探討，各国曾有不少的文献发表。尤其是关于和电石乙炔利弊得失的比較方面的資料很多，几乎不胜枚举¹⁶⁾。根据日本目前的經濟情况，每吨电石为 25000 日元，据說这是石油乙炔竞争的分界点。現在日本的有机合成工厂，凡是由其他工厂购进电石为原料者，买价均較上述价格为高，这些厂家在最近的将来有轉入石油乙炔的趋势。

关于石油乙炔的单价計算，根据外国資料，从原材料、公用費以及日本本身的經濟情况試行核算时，約为每公斤 70~80 日元。对每公斤乙炔的生产來說，两种方法有 10 日元左右的差价。因各厂的經營情况不同、工厂建設的条件、副产品的处理办法不同而有所取舍，故尚不能简单地判断孰优孰劣。以下拟簡要加以說明。

(ii) 基建費 图 5.35 及 5.36 为薩克塞法乙炔装置及氧气制造設備的基本建設費与生产能力的相互关系¹⁷⁾。这是以美国墨西哥湾沿岸 (Gulf Coast) 地区的劳动情况为基础，不包括动力与上、下水設備，但包括这些厂区內的配电与配管。曲綫 A 为精制乙炔 (99.8%)，B 为未經精制的 8% 乙炔的曲綫。由于所据資料稍旧，在費用的計算上虽可考虑略为提高，但又因为日本的建設費用大概可以降低 15~20%，故仍可认为大致不差。作者根据这一資料以石脑油为原料，对于乙炔与乙烯各为 20 吨/天的基建費用估算如下。

乙炔-乙烯 20 吨/日的基建費

	金額 (亿日元)	所占比例 (%)
裂化部分	2.5~3	14.6
濃縮部分	4.0~5	24.4
土建及附帶設備	2.5~3	14.6
制氧設備	3~4	19.5
乙烯深冷設備	4~5.5	26.9
合 計	16~20.5	100.0

表 5.12 石油乙炔的各种浓缩精制法比较

企 业 名 称		菲利浦石油公司	比利时氮气公司	蒙特卡蒂尼公司
采用的方法		菲利浦法	S.B.A.法	Montecatini-Fausser 法
浓 缩 精 制 法 要 点	精制系统压力	大气压附近	7~10气压	13气压
	CO ₂ 的脱除	乙醇胺水溶液	由氨水及碱水溶液吸收	氨水溶液
	高碳炔烃的脱除	用正庚烷吸收 (由浓缩乙炔中除去)	由煤油吸收, -30℃	冷甲醇, 不经吸收塔, 而是向热交换器加入, 以除去高碳炔烃、水 分等
	乙炔选择分离	由二甲基替甲酰胺吸收分离, -50℃	由液氨吸收分离, -30~-50℃	冷甲醇(-70℃)的吸收分离
	副产乙烯的回收或利用	不回收(C ₂ H ₄ 的 1/3量) 裂化炉用燃料 裂化用的原料气	深冷分离, 纯度 99.9%, 精制收 率95%以上	深冷分离
	尾气利用	各放出塔用填充 气裂化炉用燃料	裂化炉用燃料及 其他燃料用	CH ₄ : 裂化炉用燃料 CO、H ₂ : 甲醇合成用
在 技 术 上 的 重 点 问 题	乙炔在各段工程 中的分压	0.1 大气压以下	普通在 1.4 大气 压以下, 如与 NH ₃ 共存时在17 大气压	1.4大气压以下
	精制乙炔的纯度	98.5~99.3%	99.6%以下	不 明
	乙炔精制收率	91~95% (低收 率的重要原因之 一为在除高碳炔 烃过程中不回收 乙炔)	97%	不 明
	其 他			高碳炔烃除去过程中, 甲醇的回收损失存在 问题

表 5.13 乙炔成本计算表 (吨/日元标准价格)

生产方式		电石法		薩克塞法		$C_2H_4/C_2H_2 = 2/1$	
建設費(百万日元)		密閉炉 1000		乙炔制造 1000		乙炔及乙烯制造 1700	
		乙炔发生 50		氧气制造 400		氧气制造 300	
		合 計 1050		合 計 1400		合 計 2000	
原单位或金額		单 耗	日元/吨	原单位	日元/吨	单 耗 ^①	日元/吨
原 材 料	石灰石	6.4吨	3520	—	—	—	—
	煤炭	2.3吨	25300	—	—	—	—
	炉用电量	9600仟瓦小时	19200	—	—	—	—
	天然气	—	—	5700米 ³	45600	—	—
	石油	—	—	—	—	18吨	27000
	氧气	—	—	3350 ^② 米 ³	20100	830米 ³	5810
	炉用燃料气	—	—	—	—	3900000仟卡	3120
	其他	—	2500	—	3000	—	1000
	小 計		50520		63700		36930
	电 汽			1500仟瓦小时	4500	600仟瓦小时	1800
料	蒸 水			4 吨	4000	3 吨	3000
	燃料(預热用)			1000米 ³	2000	400米 ³	800
				3200000仟卡	2560	1070000仟卡	850
	小 計		800		13060		6450
操 作 人 員		100名	2200	15名	980	25名	550
檢 修 人 員			1620		4550		6450
副 产 气		1150米 ³ (2700仟卡/米 ³)	-2480	9800米 ³ (2900仟卡/米 ³)	-22740	2130米 ³ (3500仟卡/米 ³)	-5970
折 旧 費			4040 ^③		15150		8590
建設資金利息			5380		15150		8590
其他經營費			1080		3030		1720
制 造 成 本			63180		97880		59440
备 考		电石制造成本相当于18000日元/吨, 同样条件, 如用敞炉时, 电石制造成本約为22000日元/吨 (相当于乙炔75000日元/吨)		乙炔60吨/日时为81500日元/吨。		{ 乙炔 72770 ^④ { 乙烯 52770 乙炔60吨/日 (及乙烯120吨/日)时平均制造成本 54500 { 乙炔 67800 { 乙烯 47800	

[摘自“硫酸技术”, 12, №1 p.18, 19(1959)].

(乙炔生产量6600吨/年, 但电石法为19500吨/年)

S. B. A. 法				摘 要
$C_2H_4/C_2H_2=1/1$		$C_2H_4/C_2H_2=0.1/1$		
乙炔及乙烯制造	1300	乙炔制造	900	
氧气制造	300	氧气制造	300	
合 计	1600	合 计	1200	
单 耗 ^①	日元/吨 ^①	单 耗	日元/吨	①乙炔-乙烯 1 吨的价格
—	—			550日元/吨
—	—			标准11000日元/吨
—	—			标准 2 日元/仟瓦小时
—	—			标准 8 日元/米 ³
2.0吨	30000	2.7吨	40500	标准15000日元/吨
1200米 ³	8400	3000米 ³	21000	② 6 日元/米 ³ , 其他 7 日元/米 ³
5500000仟卡	4400	13500000仟卡	10800	标准0.8日元/1000仟卡
	1500		3000	
	44300		75300	
800仟瓦小时	2400	1400仟瓦小时	4200	3 日元/仟瓦小时
4 吨	4000	10吨	10000	1000日元/吨
100米 ³	1200	1200米 ³	2400	2 日元/米 ³
1200000仟卡	960	1600000仟卡	1280	0.8日元/1000仟卡
	8560		17880	
25名	820	20名	1310	1200日元/名·日 (360日/年)
	2950		4090	建设费的 3 % (年额)
2600馬力 (3600仟卡/ 米 ³)	-7490	4300米 ³ (4080仟卡/ 米 ³)	-14040	标准为 0.8 日元/1000仟卡
	9850		13630	③ 建设费的7.5%, 其他10%(年额)
	9850		13630	建设费的10% (年额)
	1970		2730	建设费的 2 % (年额)
	70810		114530	
乙炔 80810 ^④ 乙烯 60810 乙炔 60 吨/日 (及乙烯 60吨/日) 时 平均制造成本 64000 { 乙炔 74000 { 乙烯 54000		乙炔 60吨/日时 102000日元/吨		④ 乙烯的价格较乙炔制造成本低 20日元/公斤 (评价)

由上示建设费的比率可知，乙炔、乙烯各自浓缩精制部分的比例占全部建设费的50%，这是出乎意外之大的。如果能研究出以直接使用稀乙炔、乙烯以制造氯乙烯以及其他产品的方法时，则石油乙炔无疑是十分合算的。

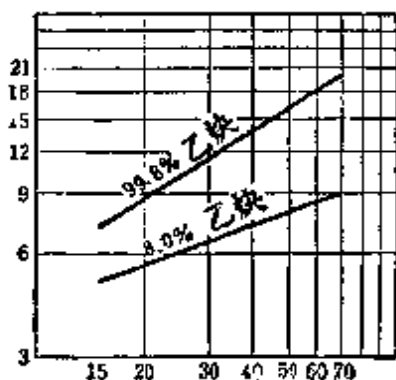


图 5.35 乙炔生产量 (吨/日)

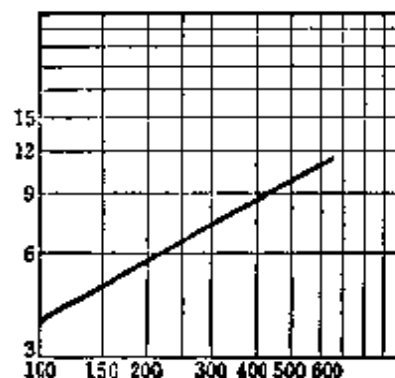


图 5.36 95%氧的生产量 (吨/日)

(iii) 生产费 表5.13¹⁶⁾为萨克塞法及 S.B.A. 法 (乙烯/乙炔=2:1、1/1、0.1/1) 的生产费用。曾就每吨乙炔的成本进行了估算，并与电石乙炔法进行了比较。至于石油乙炔的其他生产方法，可认为与 S.B.A. 法无大差别。根据本表所示，如电石制造成本每吨为22000日元 (相当于乙炔每吨75000日元) 左右，则与石油乙炔正成为竞争的焦点。在石油乙炔生产方法中，以乙烯/乙炔=2:1时为有利。又萨克塞法的副产气体，每吨乙炔为9800米³，其量较多，故有兼产合成氨与甲醇的必要。但其他石油乙炔法的副产气体，每吨乙炔为2100~2600米³时，其中1/2用于裂化部分的加热，其余则可用为锅炉或其他燃料，这样的有效利用，在日本的化学工厂，由于规模较小，也是较为合适的。

5.2.5 結語

简单地介绍了制造石油乙炔的部分燃烧法与完全燃烧法。各种方法各有其特色，各企业可根据其自身欲产主要产品的不同和副产品得以完全利用的情况而加以选用。

从本文来看，乙炔的制造，在资源方面，正在以天然气、石油烃逐步取代电石乙炔；在制造方法方面，电弧法、蓄热炉法、部分燃烧法也在互争短长，逐渐占领电石乙炔的阵地。日本目前的情况，由于过去电石乙炔为唯一生产方法，现在仅仅是转变的初期，资本家一面想维持电石乙炔的地盘，一面又不得不进口新技术，研究新方法。也就是处于一面维持电石乙炔，一面开展石油乙炔的阶段。这一阶段可能还会延续一个时期。另从西德来看，它是一个不产石油，而过去电石乙炔又较为发达的国家，也在以较快的速度转向石油乙炔。美国石油出产较多，所以在石油乙炔的生产方面也占有优势，总的情况可能是，因着资源、技术情况与旧有的工业基础的不同，其发展速

度各异，但总是朝着石油乙炔的方向发展。电石乙炔也还会在技术上有所改进。

〔十川 透〕

参 考 文 献

- 1) T. P. Forbath, B. J. Gaffney, *Pet. Ref.*, 33, No. 12, 160 (1954)
- 2) 堤, 金山, 長尾, *工化*, 63, No. 2, 195 (1960).
- 3) *Pet. Ref.*, 38, No. 11, 205 (1959).
- 4) 日本特許出願公告, 昭 36-7173.
- 5) 第 5 回世界石油会議報告.
- 6) *Chem. Eng. Progress*, 54, No. 1, 45 (1958).
- 7) Roy W. Brown, *Chem. Eng.*, April 21, 143 (1953).
- 8) *Pet. Ref.*, 38, No. 11, 206 (1959).
- 9) James, L. Patton, G. C. Grubb, *Pet. Ref.*, 37, No. 11, 180 (1958).
- 10) U.S.P. 2,830,677.
- 11) A. G. Kinnis, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 850 (1958).
- 12) U.S.P. 2,146,448.
- 13) 日本特許出願公告, 昭 36-5268
- 14) Dr. G. Fauser, Milano. Engineers Association 講演, Nov. 19 (1959)
- 15) *Chem. Ind. Week*, April, p. 17 (1951).
- 16) *Pet. Processing*, July, 1023 (1955).
- 17) *Pet. Ref.*, 33, No. 12, 163 (1954).
- 18) 硫安技術, 12, No. 1, 18 (1959) 工業経済研究所, “わが国におけるアセチレン化学工業の当面の問題” (昭31).
- 19) 服部達也, 硫安技術, 12, No. 1, 18 (1959)

6. 乙烯与丙烯的制法

6.1 乙 烯 概 論

6.1.1 乙烯的性质与用途

乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ，在常温常压下为无色可燃性的气体，略具烃类特有的臭味。表6.1为其物理性状。

表 6.1 乙烯的物理性状^{1,2)}

分子量	28.05	临界温度 (°C)	9.90
熔 点 (°C)	-169.4	临界压力 (气压)	50.50
沸 点 (°C)	-103.8	临界密度 (公斤/升)	0.227
比 重		膨胀系数(在-17.8°C)	0.006894
气体 (空气=1)	0.9852	爆炸范围 (体积%, 在空气中)	
液体 ($d_4^{-103.8}$)	0.5699	下限	3~3.5
粘 度 (在0°C, 泊)	0.000093	上限	16~29
蒸发潜热 (在沸点时, 卡/克)	118.5	蒸气压	
总发热量 (气体, 1气压, 仟卡/公斤, 25°C)	12022	$\log P_{\text{atm}} = -646.275/T + 1.880472$	
其发热量 (气体, 1气压, 仟卡/公斤, 25°C)	11272	$\log T = 0.00224072T$	
		$T = K$	

乙烯富于反应性。乙烯的反应能力是基于它的双键。在工业上的重要反应有聚合，与苯的烷基化以及与水、氧、卤素的加成反应。通过这些加成反应生成饱和烃或其衍生物。乙烯的主要衍生物有如图6.1所示。

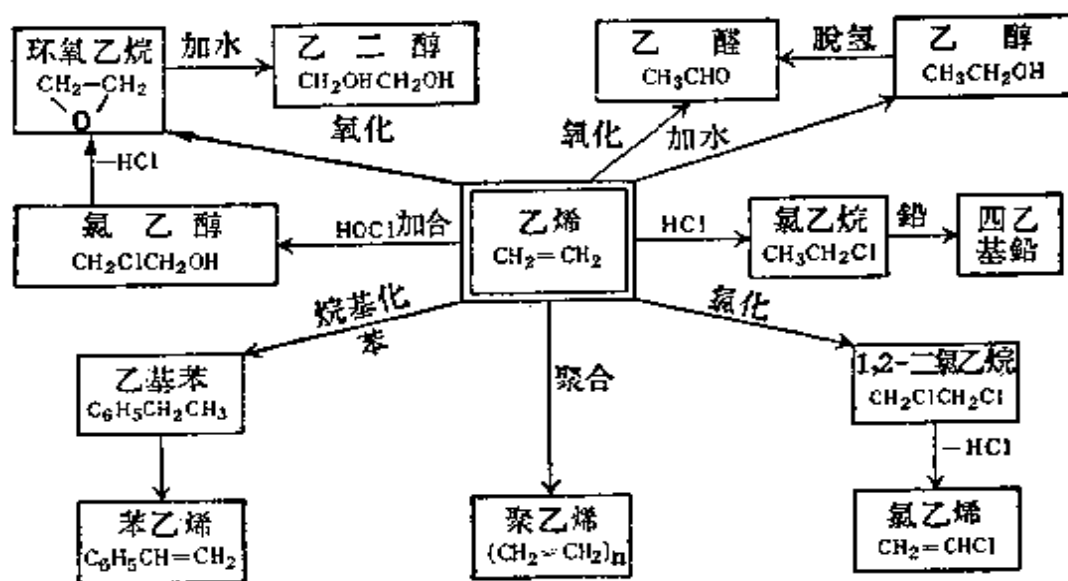
乙烯为工业上可以廉价得到的烯烃之一，做为制造乙烯衍生物的原料，其消耗量在逐年增加，目前已达年数百万吨。

从一些国家的统计资料看出³⁾，目前乙烯的90%以上用于生产环氧乙烷、乙二醇、氯乙烷、二氯乙烷、乙基苯、苯乙烯等几种衍生物。

6.1.2 乙烯的制法

甲、制造乙烯的原料 乙烯的工业生产方法，依据企业的建设条件和石油化学工业规模的不同而有不同的路线。这些方法如果从原料加以分类时则如下述：

(1)由石油系统的原料出发来制造 有(a)由天然气制造，(b)由石油炼厂气制造，(c)由天然汽油，石油轻馏份裂化，(d)由原油制造。

图 6.1 乙烯的主要衍生物³⁾

(2) 由焦炉气中回收。

(3) 由乙醇脱水制造。

对于天然气较为丰富，并且有大規模的炼油厂的国家来说，以天然气或炼厂气为原料是有利的，故在这样的国家里该路线也采用得最多。表 6.2 为美国炼厂气组成的一例。

表 6.2 炼厂气组成之一例⁴⁾
(酸性气体及惰性气体已除去)

成 分	容 量 (%)	成 分	容 量 (%)
H_2	12.5	C_3H_6	1.8
CH_4	44.8	C_3H_8	6.2
C_2H_4	9.5	C_4+	2.4
C_2H_6	22.8		
		合 計	100.0

以炼厂气为原料时(参照图6.3),在气体中含有的 6~10% 的乙烯以及約 30~40% 的乙烷及丙烷将前者同后二者分离后,与热裂化(或称热裂解或热解)所得乙烯同时回收利用。

又在湿性天然气中含有 5~10% 左右的乙烷、丙烷。这些烷烃用之于乙烯的原料也是合适的。由乙烷及丙烷热裂化所得乙烯的收率,如系将未經轉

化的物质循环裂化，則各为75及45重量%。采用丁烷时約为40重量%。

另在日本、英国以及欧洲一些国家由于炼油厂的規模較小，而湿性天然气产量又少，則由汽油、煤油或各种輕油等石油餾份的热裂化以制造乙烯、丙烯等烴。最近更有用原油直接热裂化者。由石油輕餾份热裂化所得乙烯收率，随原料的种类以及裂化的深度而有所不同，单程裂化时为18~22重量%，如将未轉化的乙烷部分循环裂化則为22~30重量%。副产的汽油含有多量芳烴类物质，为有用的芳烴类资源。

表 6.3 为乙烷、丙烷以及石油輕餾份热裂化（单程）之一例。实际上在工业生产时，多将未轉化的乙烷、丙烷循环裂化以提高收率。

表 6.3 烴类以及石油餾份的代表的熱裂化（单程）数据⁵¹

原 料	乙 烷	丙 烷	正丁烷	直 餾 汽 油 (32~102°C)	直餾石脑油 (102~221°C)
盘管出口温度 (°C)	825	780	770	765	762
盘管出口压力 (公斤/厘米 ² 表压)	0.72	0.53	0.48	1.07	1.05
蒸汽/原料	1.1	0.35	0.28	7.5	8.2
轉化率 (%)	59.6	83	74.8	—	—
产品的組成 (重量%)					
H ₂	3.7	1.0	0.7	0.9	0.7
CH ₄	3.8	20.8	15.8	14.1	11.1
C ₂ H ₂	0.3	0.1	0.1	0.5	0.4
C ₂ H ₄	48.4	28.9	17.3	27.3	22.2
C ₂ H ₆	41.0	9.5	5.1	5.1	2.5
C ₃ H ₆	} 1.8	14.7	19.8	13.3	12.0
C ₃ H ₈		17.2	4.3	0.9	0.4
C ₄ H ₆	} 0.6	} 2.1	2.5	4.0	4.2
C ₄ H ₈			3.7	7.3	5.1
C ₄ H ₁₀			24.9	0.4	0.5
裂化汽油 (干点19°C)	0.4	5.7	5.8	17.8	30.5
燃料油及碳素	—	—	—	8.4	10.5
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

以原油为乙烯制造原料时，如用普通的管式炉則裂化程度仅能达到粗柴油（瓦斯油），故有将原油分离为輕餾份与重餾份的必要。但根据最近发表的流化床裂化法，則由原油直接裂化亦属可能。这是最近正在发展着的一个方向。

炼厂气以外的气体亦可回收乙烯，这在某些特殊地区正在实行。表 6.4 所示为炼厂气以外的各种气体组成的一例。

表 6.4 炼厂气以外的各种气体的组成 (容量%)⁶⁾

成分 \ 原料	煤 矿 气	焦 炉 气	油 气 (oil gas)	发 生 炉 气
CH ₄	34.0	28.5	27.0	2.6
C ₂ H ₄	6.6	2.9	2.7	0.4
CO	9.0	5.1	10.6	22.0
CO ₂	1.1	1.4	2.8	5.7
H ₂	47.0	57.4	53.5	10.5
O ₂	—	0.5	—	—
N ₂	2.3	4.2	3.4	53.8
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0

由焦炉气回收乙烯，在西德等国虽在进行，这与其说是以取得乙烯为目的，勿宁说是以分离焦炉气中主成分的氢与甲烷，使之有效利用的同时，兼而分离副产的乙烯为宜。

关于乙醇脱水制造乙烯⁷⁾，只是在乙醇价廉而其他原料又不易得到的特殊情况下行之，由于这一方法的投资较少，在需要少量乙烯时较为适用。

包括英国在内的西欧国家的乙烯生产能力，以1959年为例，按原料区分有如下示。

石脑油·····	61~63%	乙炔·····	2~3%
炼厂气·····	20~21%	乙醇·····	0.5%
焦炉气·····	9~10%	天然气·····	—

反之，在美国则有将及90%的乙烯是由炼厂气及天然气中的乙烷或丙烷热裂化而得。因此，它和西欧国家是有显著的不同。

乙、乙烯的一般生产过程 如前所述，乙烯可由种种原料制得，因所用原料的不同而生产过程各异。以下仅就以石油系统原料制乙烯的二三基本生产过程概述如下。

(1) **由天然气生产乙烯的过程** 以天然气为原料制造乙烯的过程有如图 6.2 所示。由天然气制造烯烃时必须将天然气中的乙烷、丙烷等加以分离，用以作为裂化制乙烯等的原料。天然气的分离可用油吸收法，深冷分离法或超吸附法。

分离回收的乙烷、丙烷、正丁烷等为制造烯烃的裂化原料。也有根据需要而将液化气、异丁烷等予以分离者。如果天然气是用管道输送的，则这些重质烃类分离出去，又可防止由于凝缩而产生的困难，可谓一举两得。

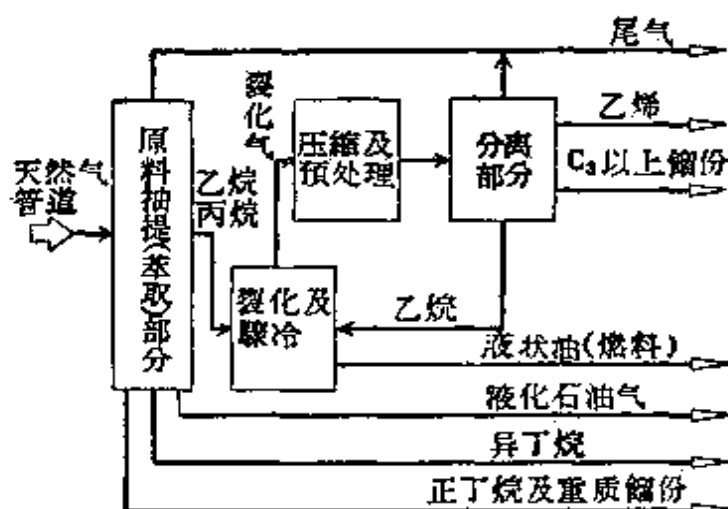


图 6.2 由天然气制造乙烯的过程说明图

分离方法的选择，可根据重质成分的回收范围，裂化原料的需要量，副产品的利用方法，设备建设费与运转费等方面来考虑而予以决定。

(ii) 以炼厂气为原料生产乙烯的过程 普通炼油厂的副产气体含有相当量的乙烯。但并不单是把所含有的乙烯分离，通常是把乙烷馏份或丙烷馏份分离而进行热裂化。这一步骤是把原料气送入轻质烃分离装置内进行的。图 6.3 所示是一般的操作过程。通常由炼油厂出来的副产气体多具有相当大的压力，为了经济上合算，常送至相应的压力机段而加以利用。又在多数情况下，副产气体中含有硫化氢、二氧化碳、硫化羰 (COS) 等酸性成分，在送至乙烯回收装置前要通过苛性钠洗涤以除去之。

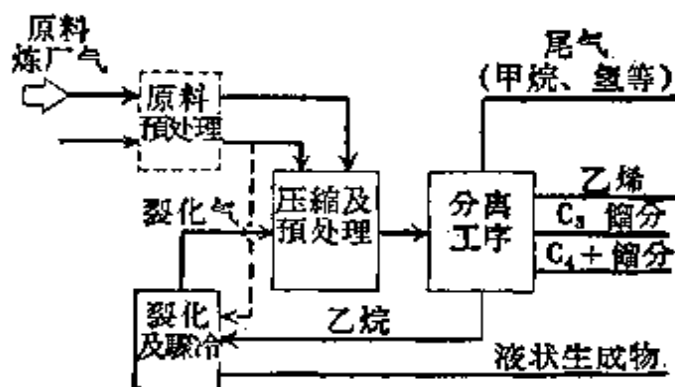


图 6.3 由炼厂气生产乙烯的过程

当以乙烷、丙烷为主要成分的副产气体中不含酸性成分，乙烯的含量较少，而甲烷及氢的含量约在40%左右时，可先不经各个馏份的分离而直接送入裂化炉（裂解炉），将所生成的裂化气（裂解气）再行分离，较为有利。这时原料气中的甲烷起着稀释剂的作用，可以节省在裂化过程（裂解过程）中蒸汽的用量，因而也就可以节约若干装置的建设费及运转费。

(iii) 由石油馏份生产乙烯的过程 连同前述以天然气或炼厂气为原料在内,通过烃类的热裂化制造乙烯的装置由(a)裂化以及裂化产物的冷却,(b)裂化气的压缩及预备精制,(c)裂化气的分离等三个基本部分所组成。这三部分又为各不相同的多数过程所组成。当然,三部分在运转时是互相联系着的。在实际的设计与运转时,于相当广泛的范围内可以各自选择其适当的方法。这些过程如何组合起来,是要先将原料的种类、设备容量、副产品的利用、建设费、运转费等加以综合考虑才能够确定的。

丙、烃类热裂化的方式 乙烯的制造主要是靠烃类的热裂化。热裂化有种种方式,并各有其特长。各种热裂化的主要不同之点为,(1)热的利用方式不同,(b)支配裂化的温度水准,(c)连续运转过程中单程运转的损失率。关于热裂化方式的选择,不单是要从建设费考虑,而原料、副产品利用方式以及过程的特性也必须妥善考虑。以下试就工业上能够应用的各种热裂化法的加热方式予以分类概述。

(i) **管式炉裂化法** 这是目前烃类热裂化方法中采用最多的一种方法。此法系将气相的烃类通入加热的管式炉中而进行裂化。原料加热至反应温度所需热量,以及裂化所需热量的供应方式,有通过外热供应与利用过热水蒸汽的显热两种方式。这两种方式,由于热裂管的耐热温度的界限而裂化温度受到一定限制。

(1) **外热式管式炉裂化法** 最普通者为斯通-韦伯斯特(Stone & Webster)、环球油品(U.O.P.)、卢谟斯(Lummus)、凯洛格(Kellogg)、福斯特-惠勒(Foster-Wheeler)等公司所采用而实行于工业生产的方法。图6.4为最普通的管式炉热裂化系统及温度分布图。工业上最广泛应用的乙烯制造用的管式炉为西拉(Selas)公司的西拉式炉。但这一型式要用气体为燃料,以液体为燃料时则各公司常各有其自己特有的炉型。

无论是任何型式的裂化炉,都是对于燃烧效率、热分布等特予考虑者。又裂化管的长度、直径、排列等,是从反应热力学,流动状态,热传递性以及防止结炭等的设计条件而考虑的。

利用油为原料进行裂化时要喷入若干水蒸汽,这是以降低油蒸汽的分压防止结炭为目的而采取的措施。

(2) **过热水蒸汽裂化法** 以过热水蒸汽为热载体进行乙烷热裂化,根据卡本特尔(Carpenter)与福勒(Fowler)⁸⁾的试验结果,与外热式热裂化法相比有以下几项优点,(a)将乙烷升至反应温度所需的时间较短,(b)由于裂化时吸热而产生的温度下降较少,(c)裂化管中的积炭较少。这种利用过热水蒸汽的显热的裂化方式已在凯洛格公司¹⁵⁾工业化,现已在石脑油、粗柴油(瓦斯油, Gas Oil)裂化制造乙烯的若干装置上予以利用。图6.5为这一方法的示意图与温度分布图。作热载体用的水蒸汽系在管式炉中于950℃的高温加热

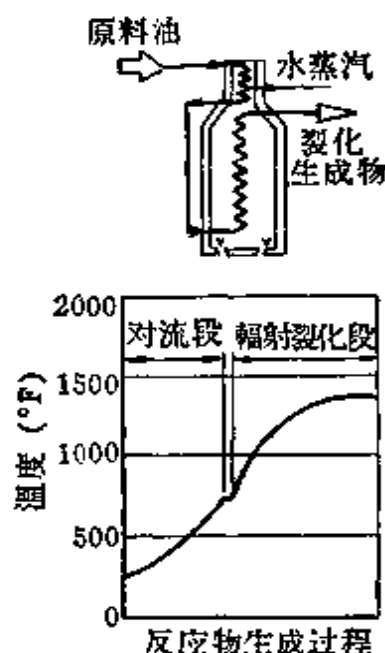


图 6.4 管式炉热裂化（馏出物系统）及温度分布图

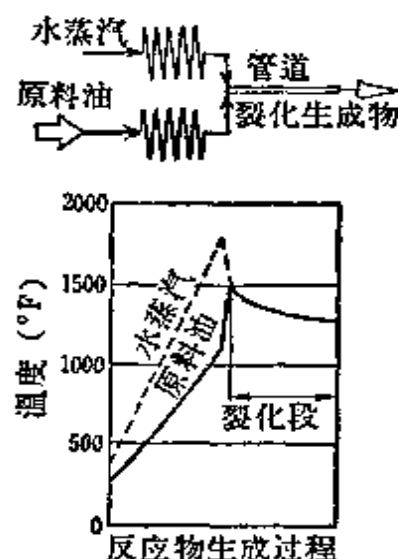


图 6.5 过热水蒸汽的裂化系统及温度分布图（石油馏份热裂化）

而得。原料油经单独预热至略低于热裂化的温度后再与过热水蒸汽混合。原料油与水蒸汽的混合物导入反应器或导管（transfer line）而进行裂化。由是所得转化率以及裂化产物的分布与普通的裂化炉所得结果无大差别。

(ii) **移动床与流化床法** 本法系以加热的固态热载体在由加热部分（或再生部分）与反应部分所构成的装置内连续循环，通过热载体上所蓄积的热量而将与之接触的烃类裂化。这一方法，裂化时在热载体上所析出的碳通常是于再生部分烧掉，做为热载体的热源的一部分而加以利用。

图 6.6 为本法的示意图和温度分布图。

属于这一方法的工业装置有 T.P.C. 法 (Thermofor Pyrolytic Cracking) 即蓄热式热裂化法、卵石加热 (Pebble Heater) 法⁹⁾，F.T.C. 法¹⁰⁾，Sand Cracker¹¹⁾ 即砂子裂化法等，这些方法都有文献发表。这些方法较之管式炉一般其构造复杂、操作麻烦，但在另一方面又有：(a) 接触时间短，(b) 裂化温度可较高，(c) 热传导的效率好，可使原料迅速加热，(d) 原料的范围广泛，(e) 在裂化过程中所生成的碳可以连续除去等特点。

(iii) **部分燃烧法** 本法系将原料烃与氧或空气混合，使烃类的一部分燃烧，以其燃烧热做为裂化所需的热量而供其进行反应者。

属于这一方法的，有在第一次世界大战中法本公司 (I.G. Farbenindustrie) 路易那 (Leuna) 工厂的 13000 吨/年乙烯生产装置的报告¹²⁾。

U.O.P. 公司的自热裂化法 (Autothermic Process) 亦属于这一范畴。本法最初系为城市煤气用而进行研究的¹³⁾，后来也用于制造乙烯¹⁴⁾。

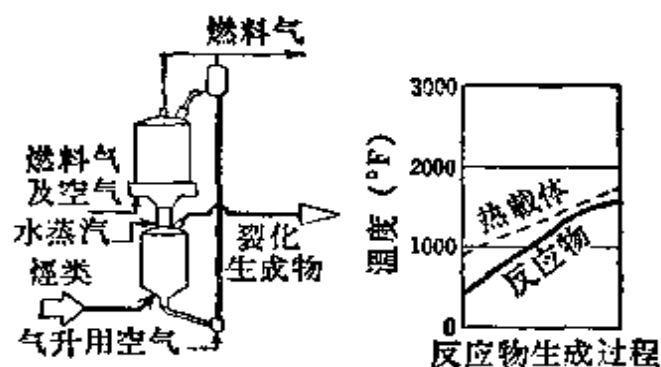


图 6.6 移动床法示意图及温度分布

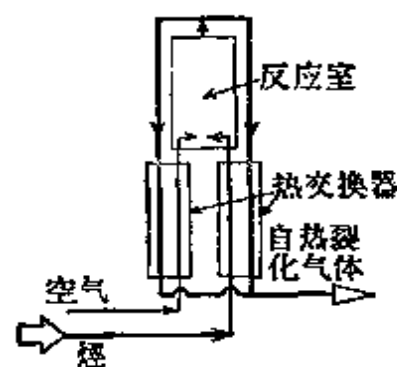


图 6.7 U.O.P.式自热裂化法示意图

图 6.7 为本法的示意图。当利用管式炉以乙烷为原料时，其单程转化率约为50~60%，而自热裂化法据称可以达到90%左右。在另一方面，即当使用空气进行部分燃烧时，则有裂化气被其中的氮气所稀释，而裂化气中又含有较多的乙炔的缺点。本法如以氧代替空气为原料，则在经济上未必有利，故迄今尚未达到工业化地步。

又伊斯特曼 (Eastman) 法及比利时 S.B.A. 公司的火焰裂化法 (Flame Cracking Process) 亦属于本法的范畴。这类方法是将燃料气用氧化燃烧，在生成的高温（约2000°C）燃烧气中喷射水蒸汽与烃类原料以制造乙烯及乙炔。这是较新的方法。

本法所产乙烯与乙炔之和在50%重量以上，其收率较高，并两者兼产。两者的生成比例可以广范围地加以调节（参照第5章“乙炔的制法”）。

(iv) 催化法 本法是烃类于管式炉内利用催化剂进行裂化。工业上所用者为卡塔洛尔 (Catarole) 法¹⁵⁾。

卡塔洛尔法在英国的石油化学公司 (Petrochemical) 的帕丁顿 (Partington) 工厂已经生产。本法系以100~300°C的石油馏份为原料，利用外热式合金钢制反应管，内装铜制填充物进行气相催化裂化，可得烯烃及芳香族的油状物质。

(v) 熔融铅法 本法系于设置在具多数火嘴的炉上的容器中将铅熔融，于此中吹入泡沫状乙烷、丙烷或丁烷，使之分解而制成乙烯。孟山都化学公司 (Monsanto Chemical) 曾发表这一方法中间试验的报告¹⁷⁾。

这一报告认为，(a) 熔融铅在高温时为适当的热载体；(b) 铅与烃类间的热传递良好；(c) 根据丙烷裂化的实验结果，与管式炉所得的产物的成分分布相同。

(vi) 蓄热式炉法 图 6.8 为一般的原理示意图和温度分布图。本法系使用固定的热载体，在一定周期内加热与裂化反复进行。固定热载体常用者为

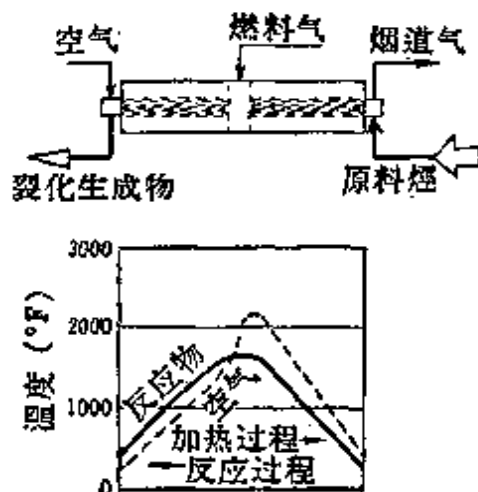


图 6.8 蓄热式炉的示意图
与温度分布

耐火砖。这一方法目前虽尚未专用于乙烯的制造，但在城市煤气制造方面则广为应用。属于此范畴的乌尔夫 (Wulf) 法生产乙炔及乙烯则已工业化 (参照第 5 章“乙炔的制法”)。

此法与管式炉裂化法相比，其接触时间较短，转化温度较高。

丁、乙烯制造中的副产品 乙烯的制造装置随原料的种类、裂化方法、主要的目的产品的不同其种类与性状虽有所差异，通常总是有几种乙烯以外的副产品。这些副产品的利用情况如何，对于乙烯的成本大有影响。

关于石脑油热裂化制造乙烯时的副产品，其种类和用途有如下述。

(1) 副产气体 由脱甲烷塔的塔顶所得气体主为氢与甲烷。或用于燃料，或经过重整而以之作为氨或甲醇的合成原料。

(2) 乙烷 此物或不经过加工直接用于燃料，或做为乙烯的原料，通过裂化炉循环使用。

(3) 丙烷-丙烯馏份 其中丙烯的纯度为 90~95%。可以直接用于制造环氧丙烷 (氧化丙烯) 与丙烯腈的原料。如需用高纯度丙烯以生产聚丙烯，则须再度蒸馏以达 99.9%。又可做为液化石油气而出售。

(4) C_4 馏份 这一馏份包括丁烷、丁烯、丁二烯等物质，由是可以回收丁二烯及异丁烯。又可用于燃料。

(5) C_5 馏份 含有相当量的环戊二烯类的双烯烃类。可用为燃料。

(6) 裂化汽油 含有苯、甲苯、二甲苯等芳烃约 30~70% 左右。做为芳烃的资源占有重要地位。

(7) 重质馏份 与重油相混用于燃料。又可做为制造石油树脂的原料或为制造萘的原料。

6.1.3 乙烯的分离与精制

甲、概论 热裂化气或炼厂气为种种气态烃的混合物。表 6.5 为可以用于乙烯制造的原料气，其代表性的组成有如下示。

由于这些烃类的性质相类似，所以完全分离是困难的。很久以前就已研究了許多分离方法，这些分离法中现在工业上可以应用的有：(a) 深冷分离法、(b) 油吸收法、(c) 吸附分离法、(d) 化学吸收法。其中应用最多的是深冷分离法，其次是油吸收法。

以乙烯为原料制造聚乙烯、环氧乙烷时，多利用催化剂。原料气中含有

表 6.5 代表性的乙烯原料气组成举例^{a)} (克分子%)

成 分	炼 厂 气	乙烷裂化	丙烷裂化	石脑油裂化	焦 炉 气	石脑油裂化
H ₂	13.8	33.8	13.3	11.0	16.5	48.5
N ₂ , CO	14.9	—	—	—	0.7	12.8
CH ₄	23.8	3.4	32.5	28.0	18.8	34.0
C ₂ H ₂	—	0.1	0.1	—	1.4	0.1
C ₂ H ₄	5.5	31.5	24.0	25.8	37.1	2.5
C ₂ H ₆	16.6	29.8	7.5	8.6	3.2	1.4
C ₃ H ₆	9.6	0.7	8.1	15.4	9.9	0.3
C ₃ H ₈	14.8		11.6	1.6	0.6	0.1
C ₄ 馏份	1.0	0.5	0.9	6.9	7.3	0.2
C ₅ 馏份	—	0.2	2.0	2.7	4.5	0.1
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

硫化物时对于催化机能有害，且加速了装置的腐蚀。又乙炔与二氧化碳的存在亦常使催化剂中毒。裂化气中的水分在低温分离过程中形成冰状或气体水合物，造成閥門、配管的堵塞。因此，为了使得气体分离顺利并有效地利用乙烯，必须经过脱水、脱乙炔、脱硫等气体精制过程。这些分离与精制过程，须根据原料气的性状、方法本身的特性、操作方法的經濟合理性、乙烯产品的用途之不同而适于考虑，以便善为組織而用于生产。

乙、乙烯分离时的压缩与預精制 由裂化炉出来的生成物，为了防止其发生二次反应，可以直接注油或由热交换而使之驟冷。之后，在进入分离过程以前要先在压缩工序造成接近于分离压力（15~40 公斤/厘米²）。脱水、脱硫及脱乙炔等預精制过程常在驟冷与分离过程之間适于安排。图 6.9 为热裂化产物的压缩与預精制的一般过程。本流程图是压缩到普通深冷时的分离压力（約35公斤/厘米²）者。茲就本流程概括叙述如下。

(i) **裂化气的压缩** 裂化气的压缩一般分为数段进行。裂化气中的重质成分在气液分离操作时虽可有若干除却，但大部的气状C₄、C₅及C₆馏份是由各段压缩、冷却而凝縮后被除去的。在压缩的时候，特須注意聚合物的沉积而引起的障碍。

压缩机根据裂化气的种类和装置的容量而有往复式与离心式之分。

(ii) **水分的除去** 脱水过程，当采用深冷法以分离气体时，是特别重要的一项操作。

脱水法有：(a) 冷却法，(b) 冷却与压缩并用法，(c) 吸附法，(d) 吸收法等。当然，这些方法适于组合并用也是可能的。这些方法中在工业上采

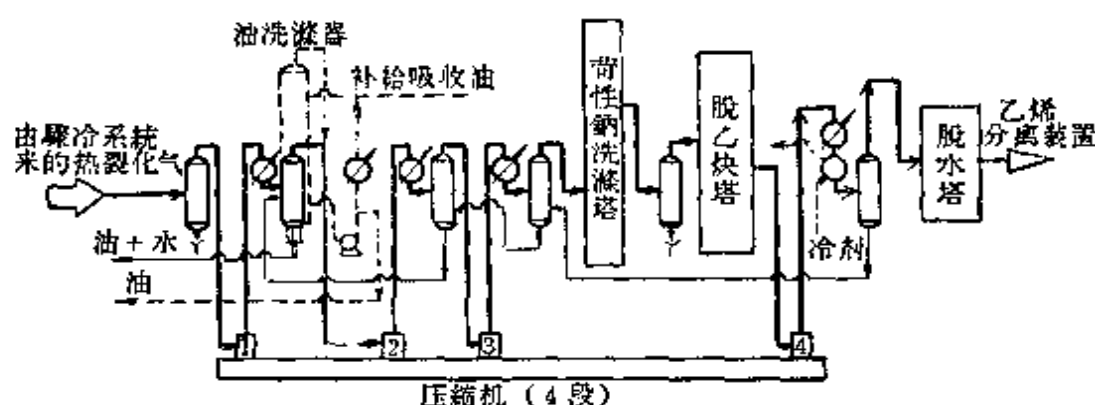


图 6.9 热裂化生成物的压缩与预精制示意图

用最多的是使用固体干燥剂的吸附法^{(18), (19)}。

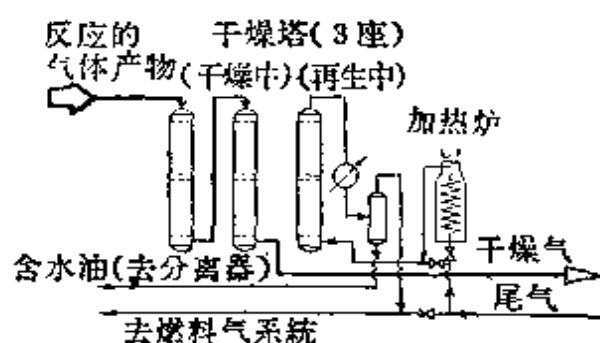


图 6.10 脱水过程示意图

图6.10为使用固体干燥剂的脱水过程示意图。常用的固体干燥剂有活性氧化铝、以氧化铝为基本组份的物质、硅胶、以氧化硅为基本组份的物质、金属硫酸盐等。

脱水设备通常是由充填了脱水剂的三个塔所组成，其中两个塔串联脱水，其余一塔用于再生。

裂化气的干燥程度通过露点测定而确定。深冷分离时，温度为 $-70\sim-80^{\circ}\text{C}$ 。

(iii) **酸性气体的除去** 裂化气中所含硫化物以硫化氢为多。又由于在裂化过程中，碳与水蒸汽反应生成二氧化碳，故在裂化气中常含有少量的酸性气体。通常这些酸性气体是通过苛性钠溶液（20%）洗涤来脱除的。也可以兼用一乙醇胺吸收法。普通经过这些方法可使硫化氢含量达2ppm以下，二氧化碳达100ppm以下。

关于酸性气体的脱除曾发表过许多文献⁽²⁰⁾。

(iv) **乙炔的除去** 裂化气中通常含有2000~5000ppm的乙炔⁽²¹⁾（因裂化的方式不同而有所差别），一般裂化温度愈高则乙炔含量愈大。

以乙烯用于合成原料为目的时，为了保持合成时所用催化剂的寿命，乙炔的含量多要求在10ppm以下。但是烯烃中的乙炔用普通的物理方法是难以除去的。为了取得高纯度的乙烯，乙炔的脱除方法有：(a) 催化加氢法，

(b) 溶剂萃取（抽提）法，(c) 部分氧化法等。此中工业上广泛采用的是

催化剂选择加氢法。图6.11为这一过程的示意图。关于脱除乙烯中乙炔用的加氢催化剂，曾发表过许多文献²³⁾。工业上应用较广的有葛德勒 (Girdler) 公司或催化剂化学工业公司 (Catalyst & Chemical Industry) 的催化剂²⁴⁾。

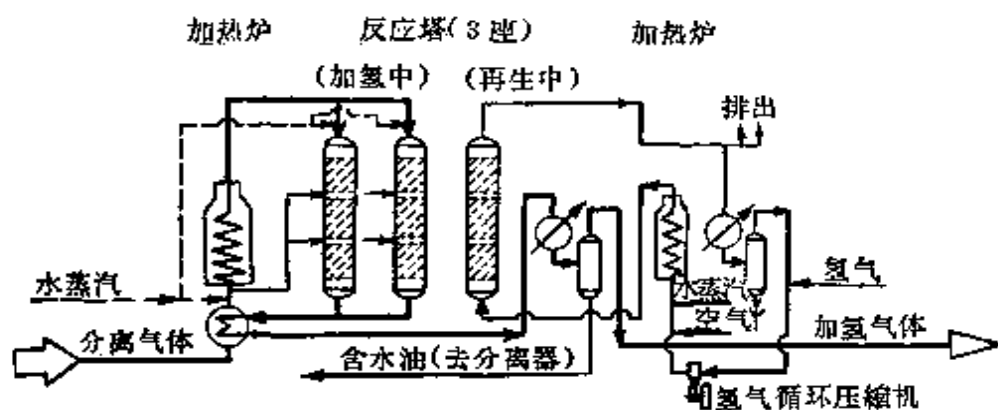


图 6.11 乙炔脱除过程示意图

加氢反应所采用的压力，因催化剂种类之不同可在 3~25 公斤/厘米² 的范围内选择，但是为了避免加氢催化剂被酸性气体所毒害，多在酸性气体脱除操作之后进行加氢。又加氢所用气体组成的范围，为了避免丁二烯等有效成分也被加氢而损失，通常使用丙烷以下的轻质气体。

加氢设备通常是由 2~3 座催化剂填充塔所组成，其中 1 台每隔一定时间进行催化剂再生。再生的方法因催化剂的种类不同而各异，有用水蒸汽、热空气及氢气者，也有单独使用水蒸汽者。

丙、乙烯的分离法 兹将含乙烯气体的分离方法在工业上可用者概述如下。

(i) **深冷分离法** 本法是将烃类混合物经冷冻、压缩、液化，通过蒸馏而使各成分分离。在各种分离法中，此法特别适用于大量物料的处理。又对于裂化气中乙烯浓度高的气体分离亦较有利，所以是目前工业上应用最广的方法。这一方法是斯通-韦伯斯特工程公司 (Stone & Webster Engineering) 所设计与建设的²⁵⁾。

此法在本质上是和石油炼制的基本操作即蒸馏相同。只是它的对象为 C₁~C₄ 气态烃。为了使得在液体状态进行处理，故须有适当的压缩和冷却。因此，本法除具有通常蒸馏时的复杂性以外，尚须特别考虑 (a) 气体的压缩，(b) 水分的完全脱除，(c) 冷却效果，(d) 低温材料的选择等问题。

图6.12所示为深冷分离法的操作流程。其深冷分离部分是由脱甲烷塔、脱乙烷塔及乙烯-乙烷蒸馏塔所组成。又由于裂化气的组成或者对于乙烯所要求的纯度的关系，有的须追加第二套脱甲烷塔及其他设备。关于装置的设计、运转条件等，由于原料的组成及其他情况的不同也会多少有所变更。

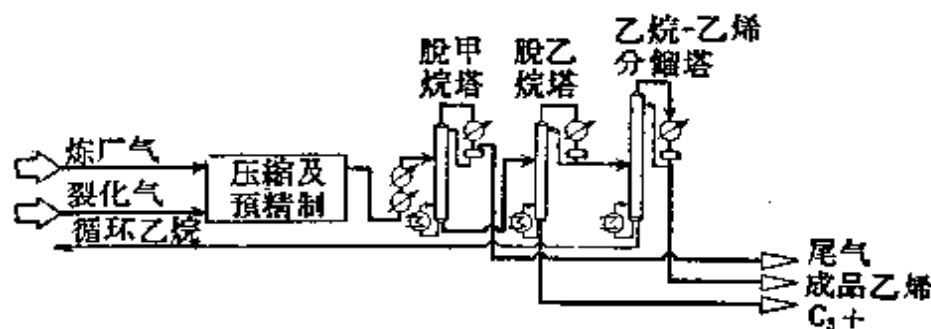


图 6.12 深冷分离器操作流程圖

脱甲烷塔在分离部分中占据主位，可称为该部的核心。要在最低的溫度使得惰性气体，氢以及甲烷与乙烯以上的重质馏份于此处进行分离。脱甲烷塔的塔底物可送至脱乙烷塔。此处乙烷与乙烯的混合物由塔頂放出，而 C_3 馏份则由塔底取得。乙烷-乙烯馏份则送入乙烷-乙烯分离塔，由是可在塔頂得到乙烯成品。

本法的冷冻系統部分占据設備建設費的大部，它的運轉情况的好坏影响到全体的操作。由于需要大量的冷冻剂，所以不能用高价的氟利昂。通常就是用乙烯、丙烯等为冷冻剂經過冷冻循环适当予以組織，使达到裝置的各种溫度指标的。又有利用反应气体自身的压缩与膨胀的热平衡，經热力泵系統而加以配合者。无论如何，必須将种种热交换器善为配置，充分考虑其热的利用，要把压缩机的动力限制到最小程度，并要不損害其圓滿運轉。这些都是設計上应该注意解决的問題。

在低温部分所用設備材料，因溫度指标的不同，可选用鋁鎳靜鋼，3.5%鎳鋼以及不銹鋼管等。

(ii) 油吸收法 本法是使吸收油与被吸收的气体对流，一旦气体中的有效成分被吸收到所要求的范围后即行解吸，經過分餾以取得各种馏份。

油吸收法是当气体中乙烯浓度稀薄时，为了节约压缩及冷冻所需动力，提高乙烯浓度的一种前处理的有效方法。又在深冷分离过程中，为了防止因气体中所含不饱和烴聚合給分离造成障碍，在分离之前欲先将 C_4 及重质烴分离除去，亦可利用此法。单独采用油吸收法难以得到純的乙烯，故此法主要是与深冷法互相配合应用。此法 卢謨斯 (Lummus) 公司²⁶⁾ 等已在設計实施。

图6.13为有代表性的低温油吸收法操作流程，油吸收法的主要部分是吸收-脱甲烷塔 (absorber-demethanizer)，这是由吸收塔与解吸器 (stripper) 所組成的。通过吸收油对于含有乙烯的重质馏份进行吸收，并在塔頂放出輕质馏份。

初期的工厂装置²⁷⁾，系以比較不揮发性的芳香族輕馏份为吸收油，使用

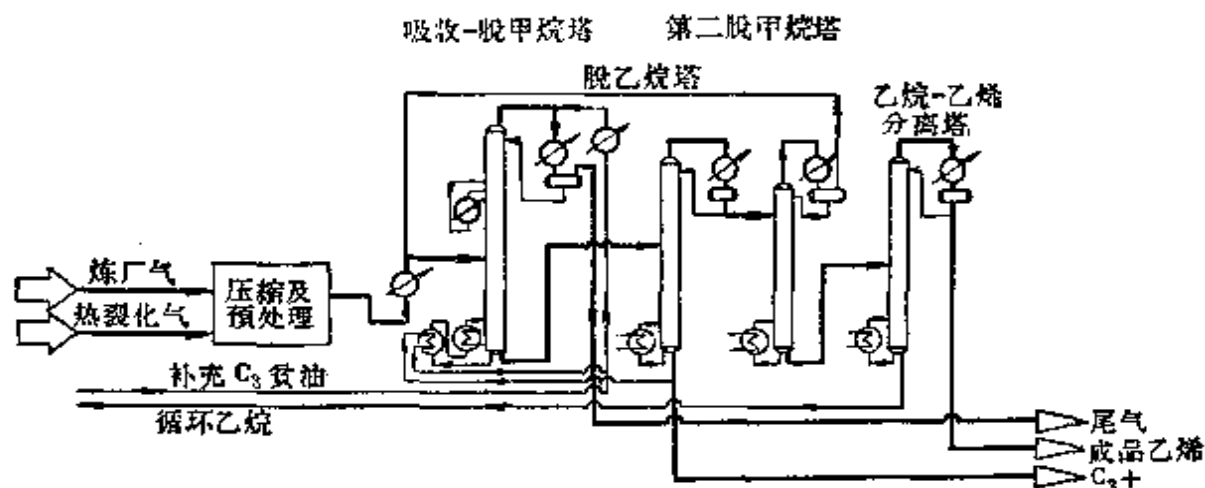


图 6.13 低温油吸收分离法操作流程示意图

温度为 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。最近的装置有改用丙烷、丁烷等轻质烃为吸收油的趋势。根据吸收油的分子量的不同可选用 $-20\sim -40^{\circ}\text{C}$ 的操作温度和 $30\sim 35$ 公斤/厘米²的压力。吸收热系由内部冷却器除去，这样可以防止吸收油循环量的变化与损失。吸收塔底的油则送入脱乙烷塔，在此塔中将 C_2 馏份及 C_3 以上馏份分开。为了调整吸收油，要将脱乙烷塔的塔底物的一部分取出，残余部分与补充的吸收油混合，这样的吸收油再返回吸收-脱甲烷塔。至于脱乙烷塔以后的分离，则基本上与深冷分离法相同。

(iii) 吸附分离法 本法系以活性炭、硅胶之类的不挥发性固体为吸附剂，利用其选择的吸附性与脱吸性以分离低碳数烯烃。这是二次大战后发展的方法，工业上已经利用者有超吸附法或F.C.A.法，曾有所发表。

本法当所用原料气稀薄时，想系在经济上为有利。但须在原料气中不含高沸点成分或容易聚合的物质，因为这些物质要招致吸附剂长期的活性下降。

超吸附法 (Hypersorption Process)^{28,29)} 是联合油公司 (Union Oil) 所研究的方法。图 6.14 是由稀薄气体回收乙烯的超吸附法的示意图。这一装置中原料气与内部移动循环的活性炭相向流动，吸附与脱吸连续进行。超吸附装置的结构与蒸馏塔很相似，其分离操作也和普通的多组份混合物的分离相似。

原料气系由塔的中段送入。不活性以至难吸附性组份成为塔顶生成物，易吸附性组份则成为塔底生成物而获得。当含有两种以上的吸附性组份时，则根据吸附力的大小可以分取中间馏份。

在工业上利用超吸附法从低乙烯浓度的气体中分离出乙烯，或者用于天然气中各组份的分离。

F.C.A. 法 (Fluid Char Adsorption Process) 为埃索研究设计公司

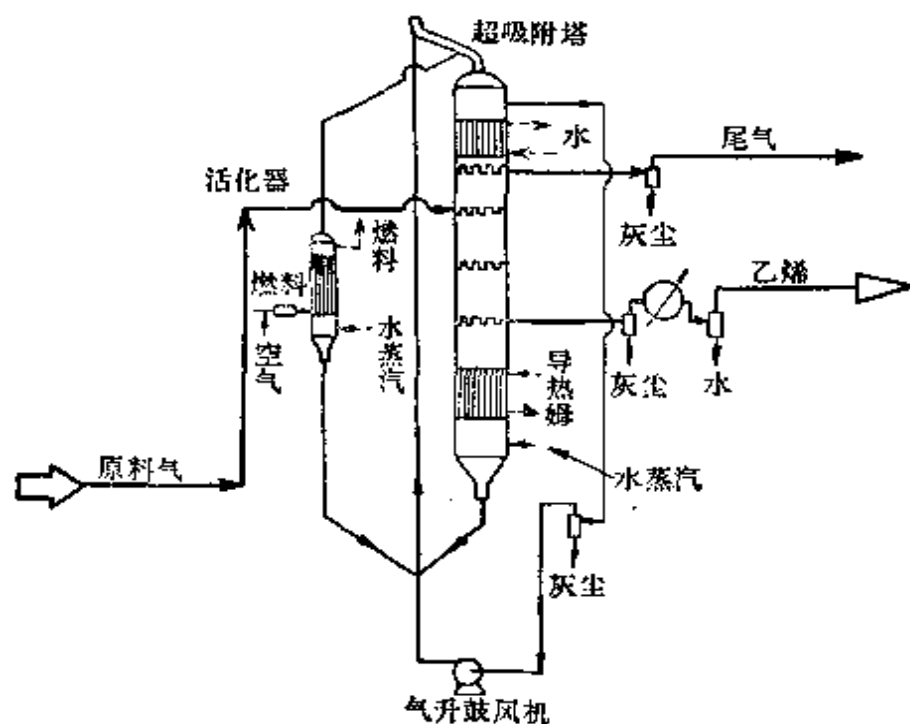


图 6.14 超吸附法从贫原料气中回收乙烯示意图

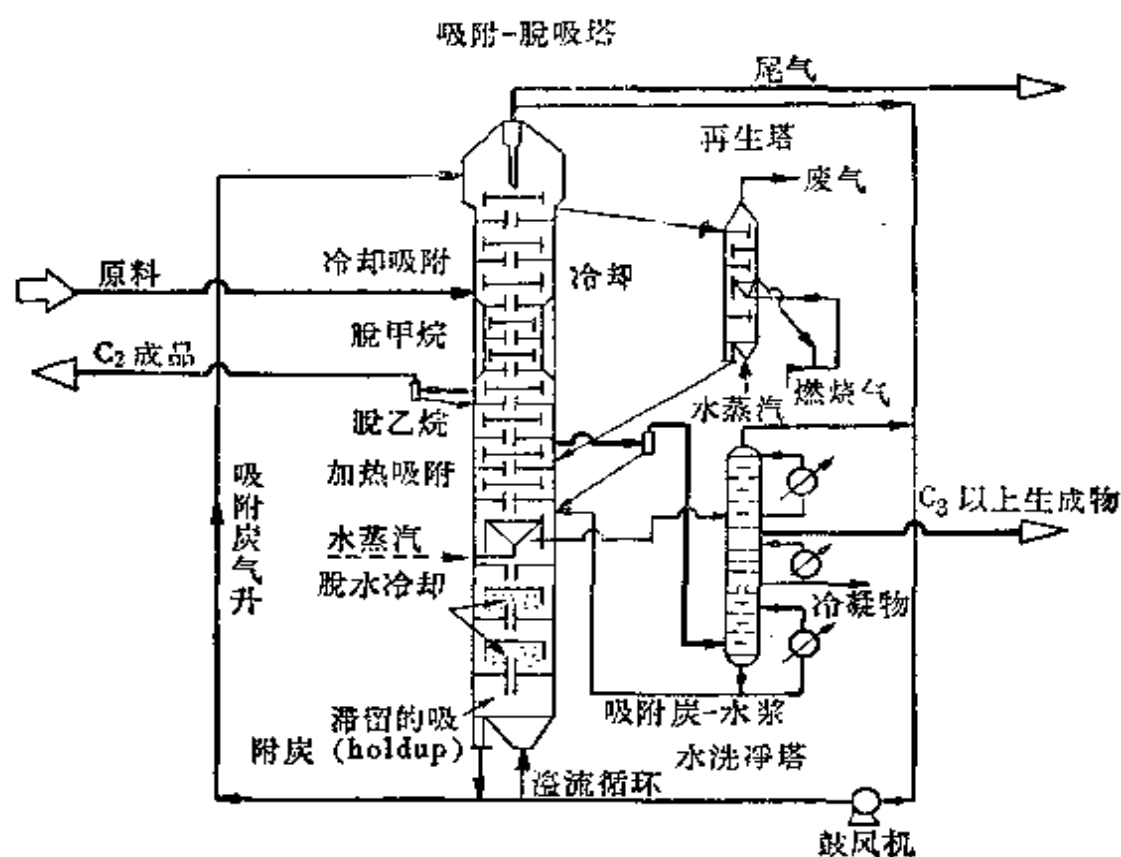


图 6.15 乙烯回收的 F.C. A 法装置示意图

(Esso Research & Engineering)³⁰⁾ 所研究的吸附分离法。此法的吸附剂系采用比较价廉的木炭。图6.15为本法的示意图。流动状态的木炭与普通的液体相似，由塔顶降下。塔盘系与泡罩式蒸馏塔的动作相同，木炭则借下导管之助降至各段，与气体的流向相逆而行。根据木炭对于气体的吸附能力而分取各个成分。木炭经蒸汽脱吸后借气升的办法回至塔顶，如此循环不已。

本法的特点是木炭初期添加量较小，通过高温燃烧气的直接加热可使木炭再活化。

(iv) 化学吸收法 本法系利用各种溶媒对烯烃的选择吸收性和再生性而进行分离。属于这一方法的有利用铜盐溶液在加压下与乙烯形成等分子加成物 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ ，利用这一物质在一定条件下又复离解的性质以回收乙烯。在二次大战前德国的法本公司在欧普 (Oppau) 及洛易那 (Leuna) 曾利用此法进行了回收乙烯的中间试验并曾提出报告³¹⁾。结果认为由乙烷裂化气中回收乙烯可以充分利用本法。虽曾计划了设备的安装建设，但由于战争的进展而未能实现。

参 考 文 献

- 1) *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5, p. 880.
- 2) LPG 研究会, “プロパンブタン便覧”, p. 16, 石油化学新聞社.
- 3) Lewis F. Hatch, *Petr. Refiner*, 37, No. 11, 214 (1958).
- 4) H.C. Schutt, S.B. Zdonik, *Oil & Gas J.*, 54, May 14, 149 (1956).
- 5) H.C. Schutt, S.B. Zdonik, *Oil & Gas J.*, 54, Feb. 13, 98 (1956).
- 6) Peter W. Sherwood, *Petr. Refiner*, 31, No. 9, 220 (1951).
- 7) 池辺 博, 化学工業, May, p. 520, 化学工業社 (1954).
- 8) R. A. Carpenter, F.C. Fowler, *Petr. Refiner*, 31, No. 4, 148 (1952).
- 9) M.O. Kilpatrick, et al., *Petr. Refiner*, 33, No. 4, 171 (1954).
- 10) 日本煉油(株)技術部, 石油と石油化学, 2, No. 6, 21 (1958).
- 11) 宮原, 小沢, 石油学会誌, 3, No. 4, 39 (1960).
- 12) *C.I.O.S. report*, XXXII, 107; item., 30 (PB 6650).
- 13) R. M. Deanoly, C.H. Watkins, *Gas Age*, Aug. 31, 29 (1950).
- 14) R. M. Deanoly, C.H. Watkins, *Chem. Eng. Process*, 47, No. 3, 134 (1951).
- 15) C. C. King, J. Warburton, *Petr. Processing*, 7, 1644 (1952).
- 16) Editor, *Petr. Refiner*, 31, No. 7, 154 (1952).
- 17) J.R. Fair, J.W. Mayers, W.H. Lane, *Chem. Eng. Progr.*, 53, No. 9, 433 (1957).
- 18) E.G. Hammerschmidt, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 851 (1934).
- 19) R.B. Derv, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 384 (1938).
- 20) A.L. Kohl, E.C. Riesenfeld, *Petr. Refiner*, 34, No. 11, 209 (1955).
- 21) H.C. Schutt, S.B. Zdonik, *Oil & Gas J.*, 54, June 25, 92 (1956).
- 22) H.C. Schutt, *Chem. Eng. Progress*, 56, No. 1, 53 (1960).
- 23) H.W. Fleming, et al., *Petr. Refiner*, 32, 138 (1953).
- 24) 小島, 石油学会誌, 32, No. 7, 42 (1960).
- 25) A.W. Pratt, N.L. Foskett, *A.I. Ch. E.*, 42, 149 (1946).
- 26) Ludwig Kniel, *Petr. Refiner*, 21, No. 11 (1948).
- 27) L. Kniel, W. H. Slager, *Chem. Eng. Progress*, 43, 335 (1947).
- 28) G.J. Walters, *Ind. Eng. Chem.*, 47, No. 12 (1955).
- 29) C. Berg, *Petr. Refiner*, 30, No. 9, 241 (1951).
- 30) Editor, *Petr. Processing*, 3, 229 (1955).
- 31) E.J. Sergeys, *FIAT Final Report* 1294 (1947).

6.2 丙 烯 概 論

6.2.1 丙烯的性质与用途

表 6.6 丙烯的物理性状¹⁻⁴⁾

分子量	42.078	生成热 (卡/克分子, 25°C)	4879
熔 点 (1 絕压, °C)	-185.25	临界温度 (°C)	91.9
沸 点 (1 絕压, °C)	-47.7	临界压力 (絕压)	45.4
比 重		临界密度 (公斤/升)	0.233
气 体 (空气=1)	1.476	膨胀系数 (-21~21°C)	0.00339
液 体 d_4^{-47}	0.6095	引 火 点 (°C)	-108
d_4^{20}	0.5139	发 火 点 (°C)	497
d_4^{25}	0.5053	爆炸界线 (体积%, 在空气中)	
粘 度 (厘泊, -185°C)	15	下 限	2.0
(厘泊, -110°C)	0.44	上 限	11.10
蒸发潜热 (在沸点, 仟卡/公斤)	104.6	蒸 气 压 (公斤/厘米 ² , 絕压)	
总发热量 (气体 1 絕气压, 仟卡/公斤, 25°C)		-73.3°C	0.271
11692			
蒸发潜热 (气体 1 絕压, 仟卡/公斤, 25°C)		-17.7°C	3.37
10942			
熔 融 热 (卡/克)	16.7	21°C	10.65
		60°C	25.80

丙烯 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 在常温常压下为无色可燃的气体, 微具烴类特有的臭味。通常貯存搬运时是在常温下加压使成液态。

丙烯的物理性状有如表 6.6 所示。在高浓度时对人体有麻醉性, 排除空气之后, 可导致窒息死亡。普通在可以劳动工作的空气中, 最大容許量为 4000ppm。

丙烯很久以前即用作混合汽油的制造原料, 曾大量消費于燃料。但最近由于石油化学工业的发展, 用于合成原料的数量逐渐增加。

美国在 1958 年的丙烯消費量⁵⁾, 用于燃料者約 880 万吨 (全部的 90%), 用于化学工业者为 95 万吨 (全部的 10%), 其中 43 万吨用于制异丙醇, 25.4 万吨用于制二聚体、三聚体及四聚体, 其余大部分用于制环氧丙烷、合成甘油、异丙苯、羧基合成。也有一部分用于制聚丙烯、烯丙基氯、烯丙醇、环氧氯丙烷、丙烯腈等。

丙烯在化学上的用途与乙烯同, 也是利用其双鍵的化学反应活性。其在工业上重要的反应为: 加成反应、羧基化、氧化、卤化、烷基化以及聚合等

几个重要方面。图6.16⁶⁾为现在工业上重要的丙烯衍生物系统图。当然，以这些一次衍生物为原料进一步还可以制造出重要的二次产品。

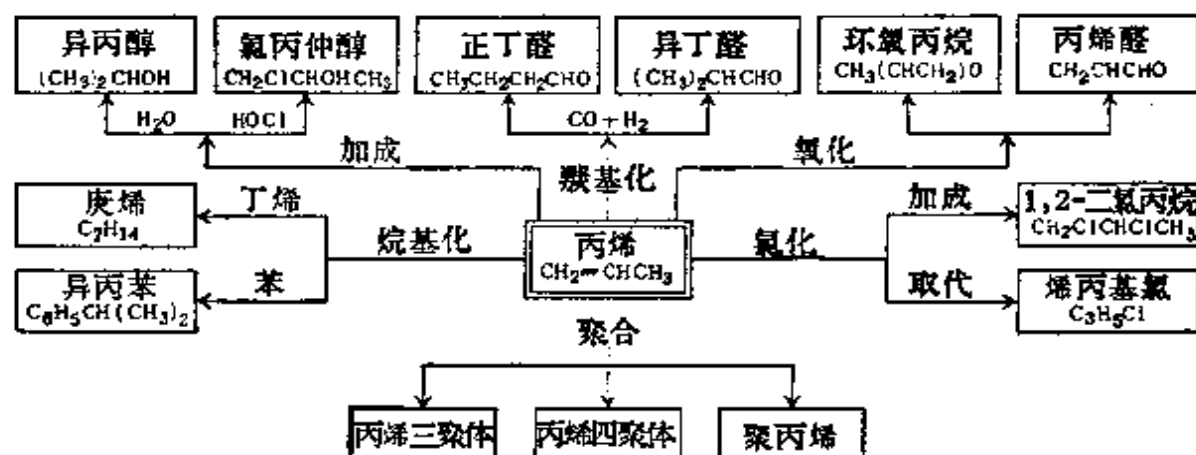


图 6.16 丙烯的主要衍生物

在历史上丙烯的消费量中最重要的一项是异丙醇。经过三聚、四聚合成的洗涤剂、羰基合成的醇、丙烯腈以及聚丙烯等是丙烯的用途中较新发展起来的，这些方面在丙烯的用途中是有前途的。

6.2.2 丙烯的制法

甲、丙烯的来源 现在丙烯的主要来源有二，一为由热裂化或催化裂化装置的炼油副产气中回收，另一为在石油馏份的裂化生产乙烯的同时，于其他副产烯烃中亦可分离回收丙烯。

1958年美国丙烯的来源中，由炼厂气取得者为99万5千吨（占91%），由乙烯制造装置分离者为9万吨（占9%）⁶⁾。

从炼厂气中回收丙烯，其经济上合适与否，取决于炼油的经济性（根据设备容量考虑）与回收费用的平衡。以石油馏份裂化制造乙烯的回收丙烯，则是为了降低乙烯成本的必由之路。

丙烷脱氢制造丙烯，除U.O.P.公司的流化床法据报导可以得到75%的收率外，尚未见其他更高收率的报告⁶⁾。因此，在目前阶段，从经济合理性而言，丙烯的取得以副产品或与乙烯共制为主，应该是合适的。

乙、丙烯的分离与精制 在炼油厂或石油化工厂回收丙烯时，通常是借分割馏份的办法取得。丙烷-丙烯馏份（P-P馏份）的分割常用蒸馏法。实际上如采用17~20公斤/厘米²左右的操作压力时，可以用冷却水回流冷凝，以30~40块塔板的蒸馏塔，可以得到含有C₂及C₄2%以下的丙烷-丙烯馏份。

关于选择吸附法或吸收法以分离丙烷-丙烯馏份亦在研究中，目前在工业上的重要性似不大。

在迭合汽油的制造过程以及石油化工初期阶段的生产过程（异丙醇、异丙苯、丙烯四聚体的制造）所用丙烯原料仅需40~60%的纯度即足。但是在羰基合成、丙烯醛以及聚丙烯生产已发展的今天，由于催化剂使用，要求丙烯的纯度在99%以上。

在另一方面，由炼油厂回收的丙烷-丙烯馏份，其丙烯含量仅为35~60%左右，由乙烯制造装置所取得的丙烯则为90%左右，因而就产生了丙烯的分离与精制问题。

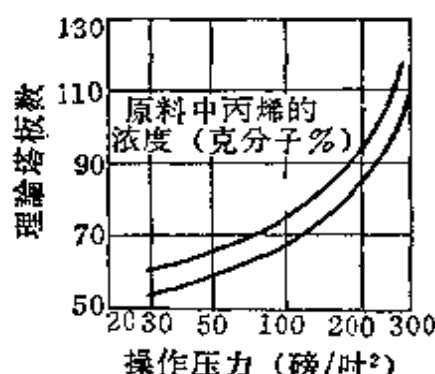


图 6.17 丙烷-丙烯分离时的操作压力与理论塔板数的关系

回流比, 1.2毫米

丙烯回收率, 90%

回收丙烯纯度, 99%

丙烯中酸性物质的脱除以及脱乙炔等过程，与乙烯制造时相同。由乙烯生产装置取得的丙烷-丙烯馏份，常与乙烯一同进行预处理。

以下试就丙烷-丙烯的分离问题概括加以叙述。

图 6.17为含有40及60%的丙烯馏份精制为99%纯度时的操作压力与理论塔板数的关系。如图中所明确指出的，丙烷与丙烯的分离，与原料气中丙烯的浓度，与操作压力都有很大的关系。

(1) 含40~60%丙烯的馏份的分离

(1) 高压法 本法所用操作压力为20公斤/厘米²左右。其操作示意图如图 6.18 所示。此刻的回流可用冷却水冷凝。通过两座具有55~65块塔板的串联蒸馏塔，可以回收99%的丙烯，回收率为90%。

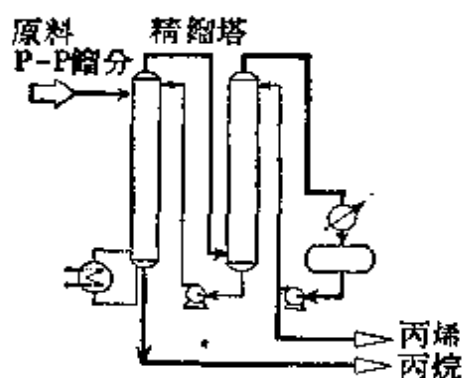


图 6.18 丙烯高压精馏示意图

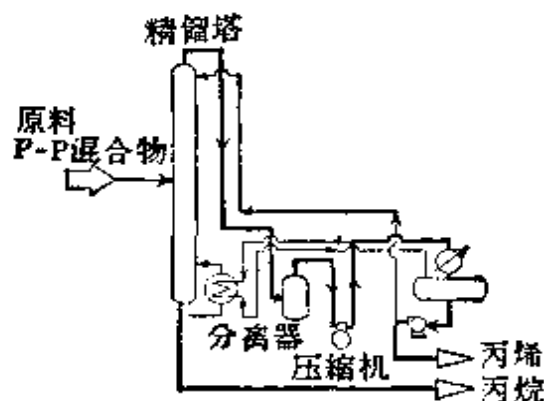


图 6.19 丙烯低压精馏示意图

(2) 低压法 本法所用操作压力7~14公斤/厘米²。图 6.19 为其示意图。此刻为了回流冷凝，在操作系统内有加入丙烯蒸气，而后再行压缩的必要。由塔顶出来的丙烯经过压缩，将其用作再沸器的热源，丙烯经凝缩后再行回流返还。因此，可用一蒸馏塔以代替必要的压缩机。

关于高压与低压法的优缺点，根据设备容量、冷冻设备以及与其他装置相关的利用程度而有不同的情况，故难以一概而论。

(ii) 含90%丙烯的馏份的分离 由含有90%丙烯的丙烷-丙烯馏份以回收丙烯时，通常是采用图6.18所示高压法。以此种装置蒸馏时仅用一塔即足。

以上是就回收99%纯度的丙烯时的精馏加以叙述的。如果因需要关系要求99.9%以上纯度的丙烯，可由增加塔板数而获得解决。

参 考 文 献

- | | |
|--|---|
| 1) A Gulf Publish Co. Publication, <i>Petr. Refiner</i> , 19, No. 5, 117 (1950). | 化学新闻社. |
| 2) <i>Encyclopedia of Chemical Technology</i> , 11, p. 193. | 5) Chemical Week Report, <i>Chem. Week</i> , Nov. 14, 53 (1959) |
| 3) Properties and Essential Information, <i>Chemical Safety Data Sheet SD-39</i> . | 6) L.F. Hatch, <i>Petr. Refiner</i> , 38, No. 8, 107 (1959). |
| (Manufacturing Chemists' Association, Inc.) (1956). | 7) Thomas, C. Ponder, <i>Petr. Refiner</i> 40, No. 3, 125 (1961). |
| 4) LPG 研究会, "プロパンブタン便覧", p. 16, 石油 | 8) J.A. Sherred, J.R. Fair, <i>American Chem. Society Meeting</i> , April 13-18 (1958). |

6.3 分 论

6.3.1 管式炉裂化法

甲、概論 利用管式炉进行裂化(裂解)的方法是现在工业上最广泛采用的方法。斯通-韦伯斯特、通用油品、卢谟斯及福斯特(Foster)等公司均已进行工业化设计。所用原料有乙烷、液化石油气(LPG)以及轻质石油馏份等。因所用原料的不同，裂化条件与生产过程也有若干差异。即便是同一原料，各公司生产方法上也有若干具体过程不一样。但在基本操作上则并无大的差别。基本上是由(a)烃类的热裂化(包括热回收及骤冷)，(b)气体的压缩及预精制，(c)气体分离等部分所组成。

热裂化用的管式炉，各公司的设计各有其不同的型式。具有代表性的有直焰(updraft)炉、下抽(underdraft)炉、斜顶(sloping roof)炉、西拉(Selas)或gradient式炉。在加热方式与管子的排列方面各有其特征。

关于烃类的裂化(裂解)机理，只有对于低分子量的烃在低转化率的情况下裂化时有所说明，而对于高分子量的烃，由于情况复杂，尚不能以简单公式概括。

热裂化的条件，因原料的种类与性质之不同而有若干差别。裂化条件中的主要因素是温度，接触时间与压力。这些因素在裂化时有综合的行动。其影响因原料种类而有所不同，尚不能一概而论。但一般的讲，如温度一定，接触时间愈长则氢、甲烷、乙炔及炭黑的生成愈多；乙炔的收率达到某一点时

为最高，由是复又下降。裂化的最适温度为 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。接触时间与温度之間在某种程度上可以互相补偿。压力对于反应速度虽几无影响，但可促进一次分解产物的总量或者促进聚合。工业上多采用 2 公斤/厘米^2 （表压）左右的压力。如果裂化条件苛刻，一般是烯烃及双烯烃的生成量增加。又副产汽油的量虽然减少，但其中芳烴的含量却增多。

在裂化时，通常为了降低烴的分压而添加水蒸汽为稀释剂。这样就有抑制由于裂化吸热所引起的温度下降和碳的生成的效果。

裂化产物驟冷部分的流程虽因原料的性质与各公司的生产方式而有所不同，但一般所采用者大致为（a）水冷却，（b）由导热姆（Dowtherm）液間接冷却，（c）油冷却。这些方法或者单独使用或者适当联合使用。在冷却部分通常都安装了热交换器以回收热量。

气体压缩一般分数段进行，可用往复运动压缩机或离心型压缩机。压缩机的选择，与其說是根据各企业的型式，則不如說是由原料的种类和设备容量所决定。

脫硫、脫水与脫乙炔等預精制过程，各公司基本上相同。只是在脫水剂、加氢催化剂的种类与脫硫方式上有若干区别。

裂化气的分离方法因原料的种类不同，自亦有所不同，斯通-韦伯斯特，环球油品（U.O.P.），福斯特-惠勒（Foster-Wheeler）等公司主要是采用深冷法。但在分离系統所采用的温度指标及压力等，則各公司的設計之間有若干区别。因此，在同一深冷方法中，其冷冻系統以及方法的組織形式各有其特征。卢謨斯公司很久以前对于油吸收法的使用就已聞名，但最近文献⁵¹发表也已采用深冷分离法。

乙、制造过程（斯通-韦伯斯特法） 茲就斯通-韦伯斯特（Stone & Webster）公司以石脑油为原料，裂化制造乙烯的管式炉装置概述如下。該公司在这方面据称是有一定成就的。

（i）特征 主要特征有如下述。

热裂化炉及裂化方式，以气体为燃料时，是用西拉（Selas）式裂化炉以蒸汽裂化。如以油或油与气体混烧，則系用該公司自己的炉型。

废热回收：通过与导热姆液的热交换以回收废热，并用此废热以导热姆鍋炉发生蒸汽。

乙炔的除去：催化加氢法。

脫硫：苛性鈉洗滌法。

气体干燥：氧化鋁系的固体干燥剂。

分离方式：加压深冷分离法。

冷冻方式：利用产品乙烯-丙烯二元冷冻法。

（ii）工艺操作 图6.20为工艺流程示意图。

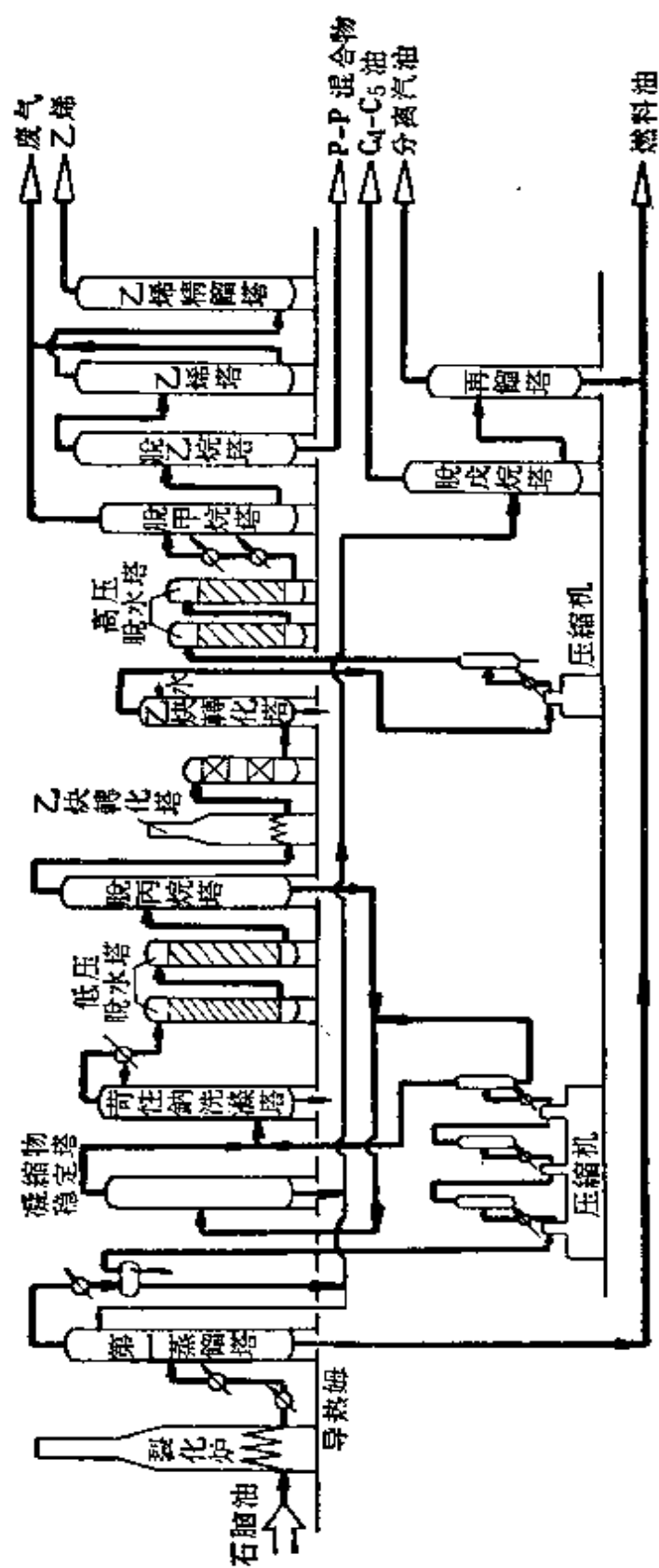


图 6.20 斯通-韦伯斯特式乙烯制造装置示意图

裂化过程：原料石脑油通过热交换預热后，于裂化炉与蒸汽混合，在預定的温度进行裂化。裂化炉多用西拉式的气体燃烧型。图6.21为此裂化炉的示意图与温度分布图。为了防止局部过热以及管的表面温度上升，在炉的两边均匀配置着多数火嘴（burner），裂化管系在炉的中央由上向下排列。所用火嘴有特殊构造，使得燃烧炉的火焰非常之短，并不与管子直接接触。

由裂化炉出来的裂化气为导热姆热交换液所驟冷后，进一步用油直接冷却，然后送入第一蒸馏塔。由塔頂馏出含有汽油馏份的裂化气，塔底分出重油。由塔侧面所馏出的油可以循环用于裂化气的冷却。

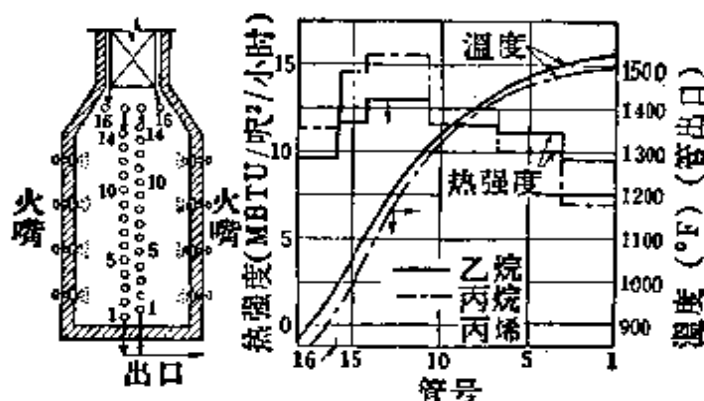


图 6.21 西拉式炉（乙烷及丙烷裂化用）

塔頂气体被水冷却后，所含汽油即行液化分离。分离而得的裂化汽油，与由脱丙烷塔塔底馏出物及压缩机中間凝縮物共同送入冷凝物稳定塔。由是除去輕质气体。其次經过脱丁烷塔（或脱戊烷塔）以分离 C_4 馏份（或 C_4-C_5 馏份），然后进一步由再蒸馏塔分离重质物质。

裂化气精制过程：裂化气进入压缩机压缩至約15大气压后，与稳定塔塔頂气共同进入苛性鈉洗滌器。由是除去硫化氢、二氧化碳。其次是在低压脫水塔中除去气体中的饱和水分。这一脫水是为了防止以下的脱丙烷塔在低于 0°C 的操作温度下水分結冰以及烴类水合物的生成。脫水后的裂化气送入脱丙烷塔，丙烷以下的輕质馏份由塔頂馏出， C_4 以上的重质物則由塔底分离。此重质馏份，如前所述，与出气液分离器所分离的裂化汽油共同蒸馏处理之。

脱丙烷塔塔頂气体送入乙炔轉化塔，于此将裂化器中的乙炔經加氢处理轉变为乙烯及乙烷。除去乙炔后的裂化气体經水洗，再以約30气压的压力送入高压脫水塔。在此塔中除去由于水洗而含于气体中的饱和水分。脫水后的裂化气送去进行深冷分离。

深冷分离过程：經过高压脫水后的裂化气先进入脱甲烷塔。于是在塔頂部分分出氢及甲烷，在塔底部分取出 C_2 及 C_3 混合物。此脱甲烷塔为本操作过

程中之最高压、最低温部分，其最低温度可达 -100°C 。脱甲烷塔的塔底物送入下一步的脱乙烷塔。由是可在塔顶获得乙烯及乙烷混合物，塔底取得丙烷-丙烯（P-P）混合物。此丙烷-丙烯馏份中含有丙烯90~95%。如果要求更高纯度的丙烯，则需增加蒸馏塔以分离丙烯与丙烷。

脱乙烷塔的塔顶气体送至其后的乙烯塔及乙烯精馏塔以分离乙烯及乙烷。这一分离需要100块塔板以上的蒸馏塔，因此通常是由二塔组成的。由乙烯精馏塔塔顶可以得到98%以上的乙烯。如果要求99.9%以上的纯度，需增加第二脱甲烷塔，以分离乙烯中少量的甲烷。

这一过程中的低温部分可用乙烯及丙烯冷冻机循环冷冻。作为冷剂就是利用反应装置所生成的乙烯和丙烯。两个冷冻系统的各个冷冻阶段是以多数的热交换而分布于过程中的。这样就可以巧妙而完善地进行热的管理。

(iii) 操作条件 本法主要设备的操作条件如下：

	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	压力 (kg/cm^2 表压)
裂化炉出口	750~800	1~2
脱乙炔塔	230~350	12~15
脱丙烷塔 (塔顶)	-20~0	13~18
脱甲烷塔 (塔顶)	-60~-90	25~35
脱乙烷塔 (塔顶)	-20~0	20~30
乙烯精馏塔 (塔顶)	-40~-20	17~22

丙、物料平衡及经济指数

(i) 物料平衡 以石脑油为原料，年产50000吨乙烯装置（包括乙烷裂化炉）的物料平衡有如表6.7所举之例。

表 6.7 乙烯制造装置物料平衡举例（设备能力：乙烯50000吨）

原料	石脑油	225000吨	原料	石脑油	225000吨
产物			C ₄ 馏份		27300
尾 气		25200	裂化汽油		80200
乙 烯		50000	燃 料 油		5500
丙烷-丙烯馏份		36800			225000

(ii) 公用事业费及化学药品需要量 表6.8为年产50000吨乙烯的制造装置，其概括的公用事业费及化学药品需要量。

(iii) 概括的装置建设费 年产50000吨乙烯的制造装置建设费为八百万美元（1960年美国标准）⁹⁾。

表 6.8 概括的公用事业費及化学药品需要量

名 称	需 要 量	名 称	需 要 量
水蒸汽(吨/运转日)		电力(仟瓦)	10000
消费量	720	苛性鈉(公斤/运转日)	2500
发生量	350	干燥剂(同上)	30
相 差	370	催化剂(同上)	60
冷却水(仟升/运转日)	107000	导热姆液(同上)	30
燃料气(仟卡/运转日)	110×10^7		

丁、关于乙炔的制造成本 以石脑油为原料时，乙炔的收率(对原料)为20%左右。因此，乙炔的制造成本与其原料費及副产品价格的評價，亦即副产品的利用情况有很大的关系。又設備能力的增加与基本建設費增加的比例表明其指数为0.5~0.7。因此，設備能力大时，可以降低制造成本。又公用事业費对于制造成本的影响亦不能无視。

因此，根据每套裝置的建立情况及特点，可以算出其制造成本。一般美国大宗乙炔的市場价格为40000日元/吨，而日本的则为60000日元/吨左右。

〔石黑 正〕

参 考 文 献

- 1) 中島利幸, 燃料協会誌, 39, No. 399, 502(1960)
- 2) 小島昇藏, 石油学会誌, 3, No. 7, 42 (1960).
- 3) H.C. Schutt, S.B. Zdonik, *Oil & Gas J.*, 54, July 30, 171 (1956).
- 4) H.C. Schutt, S.B. Zdonik, *Oil & Gas J.*, 54, Sep. 10, 133 (1956).
- 5) *Petrochemical Hand Book, Petr. Refiner*, 38, No. 11, 241 (1959).
- 6) J.M. Berk, J.E. Haselbarth, *Chem. Engineering*, Dec. 12, 172 (1960).

6.3.2 水蒸汽裂化法^{1~4)}

甲、原理 水蒸汽裂化(裂解)法是以过热水蒸汽为热载体使烴类进行热裂化的方法，是由凱洛格公司(M.W. Kellogg Co.)发展起来的。本法是以大量的水蒸汽，一面供給裂化热，一面降低分压，以使烯烴的收率提高。裂化反应在直径750毫米以上的管内进行，停留時間可短些，因而較在一般管式裂化炉(裂解炉)所发生的积炭的現象为少，能长期連續运转。

水蒸汽裂化法最初主要是用在液态烴类的裂化方面，后来才应用于气态烴的裂化，最近又由凱洛格公司提出了与管式炉裂化法相近的若干裂化方式。

乙、生产过程 图6.22系以石脑油、粗柴油等为原料裂化生产烯烴的水蒸汽裂化流程图。

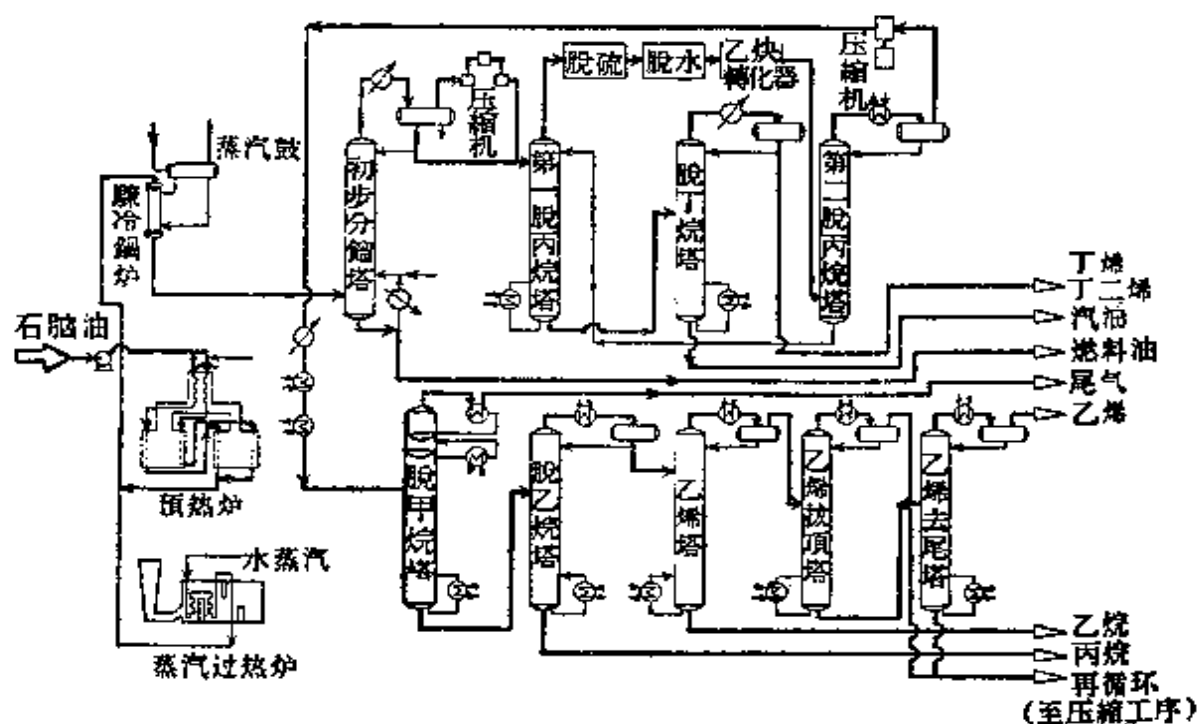


图 6.22 凱洛格水蒸汽裂化法流程图 (其一)

原料油在預熱爐中于 $590\sim 680^{\circ}\text{C}$ 預熱，使之氣化。另將水蒸汽于 930°C 過熱。二者通入叫做“*Soaker*”（裂化反應室）的大口徑的管中，在此發生裂化反應。停留時間約 1 秒鐘。由于使用了多量水蒸汽，可使烴類的分壓降低，結炭現象可大為減少。關於水蒸汽的控制可以通过蒸汽与油的比的變換來進行。

“*Soaker*”与管式廢熱鍋爐相連，裂化氣被驟冷至 $200\sim 260^{\circ}\text{C}$ ，以防止發生二次反應。由此驟冷鍋爐發生的高壓水蒸汽，其發生量可以足夠供應熱裂化所必需的蒸汽。

冷卻后的烴與水蒸汽的混合氣體進入初步分餾塔，乙烯、丙烯、干點在 200°C 以下的裂化汽油以及氣烴走向塔頂，重質油由塔底取出作為燃料油之用。塔頂出來的氣體經壓縮與裂化汽油共同送入第一脫丙烷塔。熱裂化反應所使用的水蒸汽雖然可以在冷凝器中凝縮，但由于它是低壓水蒸汽，故于脫吸之后即行排除。

第一脫丙烷塔塔底餾份為 C_4 以上的重質烴，但可送入脫丁烷塔，分為 C_4 餾份與汽油。在 C_4 餾份中丁烷為 5%，丁二烯由于裂化程度之不同而異，約在 20~50% 之間。裂化汽油中含芳香烴多，尤其是苯、甲苯和二甲苯（合稱 BTX）較豐富，不飽和化合物亦多。其性質亦因裂化程度而有所不同。辛烷值雖在 70~80 (F-2 法) 間，但由于膠狀物質多，為了混用于汽油，

必須进一步精制。含有少量 C_4 的第一脫丙烷塔塔頂气以二乙醇胺或苛性鈉脫硫，进一步于固定床干燥器脫水后进入轉化器，通过选择加氢将乙炔轉变为烯烴，气体則供給第二脫丙烷塔。此二脫丙烷塔本为一个精餾塔系統，第二塔的塔底液可以回流到第一塔的塔頂。操作压力因裂化气的組成而有所不同，仅在使用丙烯冷冻时，是在 $10 \sim 17$ 公斤/厘米² 范围之内。

C_4 以上的重质餾份切割出去之后的气体即进入以后的脫甲烷塔。凱洛格公司的初期設計系以甲烷为冷媒，脫甲烷塔的操作压力为 $7 \sim 10$ 公斤/厘米²，但最近的設計則是將裂化气再行压縮为 35 公斤/厘米² 左右，并似已改用乙烯为冷媒。在脫甲烷塔的塔頂为氢、甲烷等輕质气体，这部分气体可通过由高压向低压利用焦耳-湯姆遜 (Joule-Thomson) 膨胀效应而供脫甲烷塔冷冻之用。

脫甲烷塔塔底餾份送入到以 $24 \sim 28$ 公斤/厘米² 压力運轉着的脫乙烷塔，分为 C_2 与 C_3 餾份。塔底的 C_3 餾份含有丙烯 $93 \sim 97\%$ 。这是由于在水蒸汽裂化法中烴类分压非常之低，烷烴与烯烴間的平衡显然是側重于烯烴方面的。

从脫乙烷塔塔頂而来的 C_2 餾份，供送到在 $18 \sim 20$ 公斤/厘米² 压力下運轉着的乙烯分离塔，于塔底分出乙烷，塔頂可得 98.5% 的乙烯。若要取得 99.5% 以上的乙烯，必須再度經過切割甲烷、乙烷的拔頂 (topping) 塔及去尾 (tailing) 塔。实际操作成績据称可得回收率为 95% 的 99.94% 的純乙烯。

上述方法最近被采用者有英国 I.C.I. 公司 (帝国化学公司) 的第三烯烴工厂⁵⁾ (1960年开始運轉)。1955 年以后凱洛格公司所发表的方法^{3,4)}，如图 6.23 所示，热裂化反应是在炉的輻射段进行。即在裂化炉的对流段預热后的原料油与过热的水蒸汽經混合后进入閃蒸鼓。水蒸汽有使原料油分压下降的功能，并使得热裂化区出口的烴类分压下降，以抑制其发生副反应，而且具有使平衡向有利于生成烯烴方面移动的作用。在閃蒸鼓內不蒸发的重油可提出用为燃料，以减少輻射段盘管內的結焦現象。其次是原料油与水蒸汽的混合物通过裂化炉的輻射段高温盘管而进行热裂化的問題。在这种情况下，如原料油的預热温度固定在 $590 \sim 680^\circ\text{C}$ 之間而不变，水蒸汽的过热温度約在 650°C 左右且此項水蒸汽不是以供給裂化所需热为目的，那么，通过变更輻射段盘管的温度与水蒸汽对原料油之比，就可以控制烯烴的生成量。

热裂化部分以外的流程图有如图 6.22 生产过程所示。

表 6.9 及表 6.10 系以水蒸汽裂化法加工种种原料所得的最終产品。

丙、技术經濟数据 凱洛格公司以东得克薩斯产的重质石脑油为原料，曾于 1955 年发表过收支平衡。虽然发表時間已久，但仍予以介紹如表 6.11 及表 6.12 所示 (C.G.S. 制单位，1 美元以折合 360 日元計)。

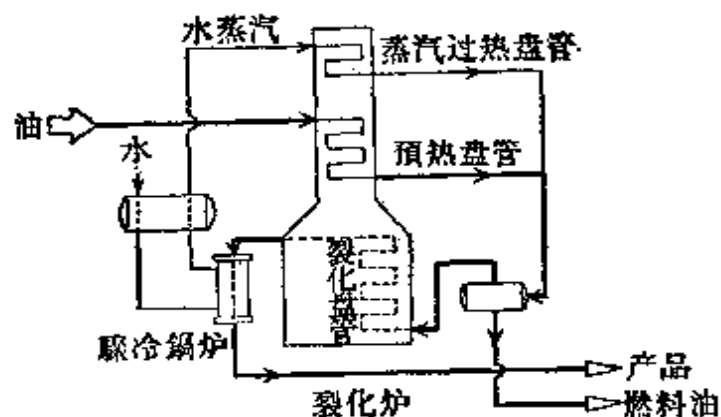


图 6.23 凱洛格水蒸汽裂化法流程图 (其二)

表 6.9 以石脑油为原料通过水蒸汽裂化法
所得产品的收率 (重量%)

原 料	东得克薩斯重质石脑油	科威特石脑油 (170~285°C)
乙 烯	26.3	21.5
丙 烯	13.7	12.4
丁烷-丁烯	5.9	7.5
裂化汽油	32.3	25.1
燃 料 油	6.6	14.3
燃 料 气	15.2	18.8

表 6.10 輕质烃类水蒸汽裂化生成物的組成 (重量%)

原 料	乙 烷	原 料	丙 烷
轉 化 率	50%	轉 化 率	80%
CO + CO ₂	1.6	CO + CO ₂	0.8
H ₂	6.3	H ₂	2.1
CH ₄	7.2	CH ₄	21.7
C ₂ H ₂	0.6	C ₂ H ₂	0.3
C ₂ H ₄	75.7	C ₂ H ₄	36.1
C ₃₊	8.6	C ₂ H ₆	7.8
		C ₃ H ₆	19.7
		C ₄₊	11.5

表 6.11 直接运转费细目 (原料为东得克萨斯重质石脑油,
乙烯产量34000吨/年)

	单 价	使 用 量	日元/会计日 (CD)
公用			
水蒸汽	556日元/吨	36.3吨/小时	435600
电 力	3.78日元/仟瓦小时	300仟瓦	24480
冷却水	1.33日元/吨	250吨/小时	72000
燃 料	536日元/10 ⁶ 仟卡	27.0×10 ⁶ 仟卡/小时	312120
计			844200
催化剂类			
苛性钠	31.7日元/公斤	590公斤/运转日(SD)	16920
脱水剂	111日元/公斤	160公斤/运转日	15840
计			32760
人工费			
操作人员	19800日元/人/日	8人/方面	158400
管理人员	操作人员的10%		15840
计			174240
维持费	建设费的4%		210960
总 计			1262160

6.3.3 移动床法

甲、原理 由于合金钢盘管在高温下所能经受的强度的关系,从来的管式裂化炉法,其裂化温度的实用界限均为800~850℃;如果温度再升高,则由于积炭的关系,尤其是以重质烃为原料时,是难以长期连续运转的。又为了提高传热系数,必须加大管内的流速,才能使管壁温度不升高,因此管内的压力降就大,如再考虑到收率、建设费以及维持费等因素,则内径的最大限度为11厘米左右。因此每座炉的处理能力是低的,在大厂内有设置几座裂化炉的必要。为了解决这些问题,就提出了移动床的方案,并进行了研究。

移动床法系于预热器内将耐火材料的小球加热,然后送入反应器,以此为热载体来裂化烃类。由于热载体的耐火材料小球与原料直接接触,故传热良好,又因为反应室有耐火砖衬里,所以高温热裂化(热解)是可能的。又由于压力低,可以使接触时间短暂,对于烯烃的生成是有利的。本法的处理能力大,每座炉子每年可以制造几万吨的乙烯。在预热器内耐火材料小球表面所附着的炭可以燃烧,故不致由于裂化时的积炭而引起故障。因而在管式

炉所不能处理的原油、残渣油等重质油的裂化亦属可能。

移动床法有紐約美孚真空油公司(Socony-Vacuum Oil Co.)的T.P.C.法即蓄热式热裂化法(Thermofor Pyrolytic Cracking), 菲利浦石油公司(Phillips Petroleum Co.)的卵石加热器法(Pebble Heater), 鲁奇-鲁尔化学

表 6.12 乙烯制造收支计算 (原料为东得克萨斯重质石脑油,
乙烯产量34000吨/年)

	单 价	生 产 量	日元/会计日(CD)
收入		102.7吨/会计日	
乙烯	47.6日元/公斤	89.8仟升/会计日	4436640
丙烯	8.6日元/升	3.3仟升/会计日	768960
C ₃ 液化气	6.9日元/升	16.0吨/会计日	23040
粗丁二烯	39.7日元/公斤	10.5仟升/会计日	576000
C ₄ 液化气	8.6日元/升	138.6仟升/会计日	72360
粗汽油	11.4日元/升	21.9仟升/会计日	1582200
燃料油	5.1日元/升	21.9仟升/会计日	111600
燃料气	5.1日元/升	69.0仟升/会计日	351720
总收入			7922520
支出			
原料费	9.5日元/升	460.2仟升/会计日	4375800
直接运转费			1262160
税金与保险	建设费的3%		158400
利息	建设费的4%		210960
总支出			6007320
纯 利	日元/会计日 百万日元/年		1915200 699
基建费概算	百万日元		1926
折旧期限	年		2.75
乙烯制造成本	日元/公斤		
原料费			46.98
副产品扣除			-37.38
直接运转费			13.57
折旧费			5.63
税款与保险费			1.67
利息			2.22
总计			32.70

公司 (Lurgi-Ruhrgas) 的砂子裂化 (裂解) 法 (Sanderacking) 等。

乙、生产过程

(i) T.P.C.法^{8~d)} T.P.C.法, 即蓄热式热裂化法, 是应用了 T.C.C.法 (Thermoform Catalytic Cracking, 蓄热式催化裂化法) 的技术而建立起来的。

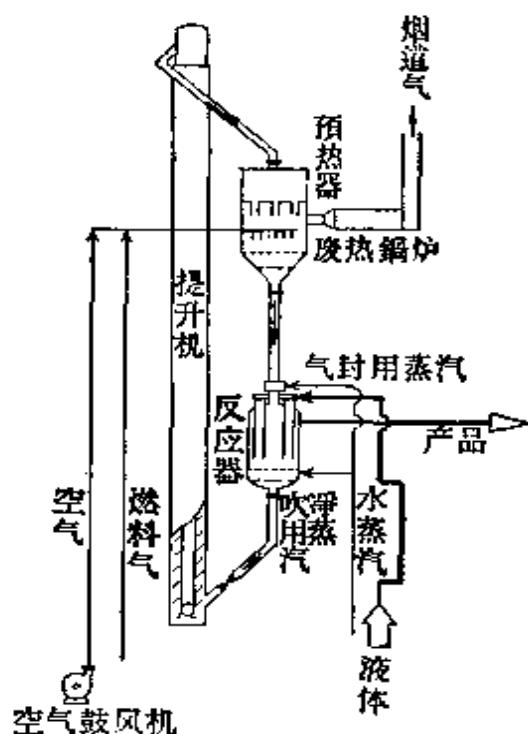


图 6.24 T.P.C.法流程图

其流程有如图6.24所示。主要是由预热器与反应器以及斗式提升机所组成, 其間有耐火材料构成的卵石循环。卵石是由斗式提升机提升至预热器的顶部, 在预热器内用燃料气燃烧加热, 同时在裂化反应所生成而附着于卵石上的积炭亦在预热器内燃烧而消失, 且用其所生成的热加热了卵石。被加热后的卵石由于重力而下降到反应器内, 当原料与之逆流接触时而被预热至高温, 因而发生裂解。给出了反应热而降温的卵石, 通过调节阀进入提升机, 由是反复循环。斗式提升机方式对于卵石的损坏较多, 而卵石加热器或砂子裂化法则是以空气提升的方式, 想系较为良好。事实上 T.C.C.法也在向这一方式转变中。

为了使得反应器及预热器内的卵石流动均匀, 有用特为设计的障板者。这一方法所用卵石为无催化作用的耐火材料制小球, 其直径为 5~10 毫米。球材要选择紧压而具有高密度的物质, 又为了减少循环量, 以比热大者为宜。当然, 为了耐磨损与破碎而又不损坏机械, 必须是硬度不大而软化点高的物质。

卵石的加热可向预热器内送入燃料气及空气燃烧来进行。根据中间试验规模的研究结果, 如能保持 0~5% 的过量空气, 则可将卵石上附着的炭完全烧却。

原料可以在预热之后送入, 也可以在冷的状态下送入, 于反应器的底部经过卵石立即被加热。这种反应器的热导率为 240000 仟卡/小时·℃·米³卵石, 非常之高, 因而可使原料急速预热至高温。裂化温度可由进入反应器的卵石的温度以及卵石循环量与原料加入量之比而得以调节。接触时间可利用反应器中的蒸汽流量与移动层的深度而予以调节。裂化产物立即进行骤冷, 以防由于裂化与聚合而招致乙烯的损失。此骤冷部分的设计方案, 当然可以不问裂化方式如何而与他法相同。

T.P.C.法已如上述，对于积炭是不成问题的。该法可以处理轻质烃类以迄原油与重质油。由于原料的不同，其运转条件虽亦有所不同，但大致的条件则如下。

卵石/烃类原料	重量比	10~20
卵石预热温度	℃	760~980
烃类的接触时间	秒	0.1~2.5
压力	公斤/厘米 ²	0~0.35
水蒸汽添加量	对原料重量%	0~50

轻质烃的热裂化数据有如表 6.13 所示，重质油的数据则如 6.14 所示。

表 6.13 T.P.C.法轻质烃热裂化数据

原 料	单 程 通 过		再 循 环	
	乙 烷	丙 烷	轻质烃混合物	
組成 (重量%)			新原料	再循环
H ₂ + CH ₄	—	—	0.8	—
C ₂ H ₆	99.9	—	40.8	63.4
C ₃ H ₈	—	99.9	40.0	14.4
C ₄ H ₁₀	—	—	16.0	22.2
C ₄ 馏份	—	—	2.4	—
計			100.0	100.0
卵石预热温度 (℃)	830	965	820	815
停留时间 (秒)	2.3	0.12	0.12	1.7
再循环/新原料, 重量比	—	—	—	1.0
收率 (对原料重量%)				
H ₂	5.7	5.7	2.0	3.2
CH ₄	12.8	10.2	26.2	23.2
C ₂ H ₂	0.7	3.8	0	0
C ₂ H ₄	49.2	56.2	37.5	62.0
C ₂ H ₆	18.2	11.6	3.5	—
C ₃ H ₆	0.7	1.0	12.2	—
C ₃ H ₈	1.1	0.7	7.9	—
C ₄ H ₈	1.6	3.2	2.3	0
C ₄ H ₁₀	1.8	0.4	1.1	3.0
C ₄ H ₁₂	1.0	0.3	0	2.0
C ₅ 以上	6.7	6.1	6.8	5.0
焦炭	0.5	0.8	0.5	1.6
計	100.0	100.0	100.0	100.0

表 6.14 T.P.C. 法重质油热裂化数据

原 料	密 执 安 原 油	东 得 克 薩 斯 原 油	Slaughter- Duggan 原 油	Mirando 原 油	催化輕 循环油 ^①
原料性质					
比 重	0.80	0.79	0.82	0.87	0.84
苯胺点 (°C)	71	78	62	55	46
硫 (重量%)	0.39	0.33	2.30	0.24	0.28
蒸馏試驗 (°C)					
初溜点 (IBP)	106	64	66	116	212
10%	154	143	122	231	237
50%	300	313	307	326	266
90%	534	80% 526	75% 433	490	315
卵石預热温度 (°C)	845	825	815	815	845
收率对原料(重量%)					
H ₂	0.9	0.7	0.7	0.7	0.6
CH ₄	14.8	14.1	15.3	13.0	10.8
C ₂ H ₄	28.8	22.3	17.9	12.5	11.7
C ₂ H ₆	3.5	4.3	4.5	3.0	2.3
C ₃ H ₆	6.4	12.2	8.0	6.8	6.5
C ₃ H ₈	0.7	0.7	0.6	0.6	1.0
C ₄ H ₆	2.5	3.1	1.0	1.6	1.0
C ₄ H ₈	1.4	3.0	1.7	2.9	3.0
C ₄ H ₁₀	0.9	0.6	1.2	0.2	2.7
C ₂ 以上	1.0	0.7	1.4	1.8	3.6
C ₆ ~260°C	} 36.4	} 36.5	} 44.1	29.6	24.7
260°C以上				25.6	30.5
焦 炭	2.7	1.8	3.6	1.7	1.6
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

① Catalytic Light Cycle Stock——譯者注。

当液态烃热裂化时，在70~260°C 沸点范围内的生成物中，可以得到含有40~75%的芳烃馏份的副产。它的浓度随着在裂化反应中接触时间的增长可以增加到90~95%，并且乙烯收率的下降并不大。但是在C₂以下的轻质气体中的乙烯浓度则减少，这如果是乙烯与芳烃族都是必需的话，则并不构成重大的困难。表6.15所示是以种种重质油为原料时所得芳烃的收率。

(ii) 卵石加热器法^{9~12)} 卵石加热器 (Pebble heater) 是由耐火材料衬里的两座反应器而成。这些反应器是由衬以耐火材料的导管上下連結起来的。上部为预热器，耐热性卵石在此预热器内与高温燃烧气直接接触加热，

表 6.15 T.P.C.法重质油热裂化所得芳烃族化合物的收率

原 料 油	Mirando 原 油	东得克薩斯 原 油	含环烷較 多的催化 輕循环油	含石蜡較 多的催化 輕循环油	海 岸 (墨西哥① 湾)石脑油
芳烃收率 (重量%)					
苯	7.7	7.8	5.9	5.9	12.4
甲苯	5.8	3.5	3.7	3.2	8.2
二甲苯	1.9	1.2	0.9	0.9	2.3
苯乙烯	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3
其他C ₈ 芳烃	0.6	0.5	0.5	0.3	0.3
C ₉ , C ₁₀ 芳烃	1.2	1.0	0.8	0.5	1.4
萘	3.9	2.2	3.4	4.3	3.2
1-甲基萘	2.1	1.0	2.6	3.7	1.1
2-甲基萘	1.5	0.8	1.2	1.5	0.7
計	24.8	18.3	19.2	20.4	29.9
2-甲基萘以上	28.4	20.0	31.8	33.5	15.9
由C ₈ 到2-甲基萘馏份中 的芳烃 (体积%)	94.0	90.5	93.0	95.8	90.2
单环与多环芳烃族之比	2.30	3.57	1.67	1.14	4.98
乙烯收率 (重量%)	12.5	21.6	15.7	16.6	15.0
乙烯+芳烃收率 (重量 %)	37.3	39.9	34.9	37.0	44.9
C ₂ 以下气体中的乙烯 (克分子%)	21.7	31.9	24.4	29.0	21.7

① Coastal Naphtha——譯者注。

然后沿导管落下，进入下部反应器以与热裂化原料相对交流接触。

卵石为10毫米左右的小球状耐火材料，是为了上述目的特予制造的。卵石层系由预热器顶部经导管、反应器到空气提升器下的游离室而充填者，由游离室前的控制装置使之缓缓移动。卵石在游离室进入加热的空气中，由气升运至沉积室。卵石在沉积室中与空气分离，靠自重落入预热器，在预热器内一面向下方移动，一面与由围绕预热器的燃烧室所发生的燃烧气的上升气流相接触而被加热。在反应器内，高温卵石与气态原料的上升气流相接触，以使原料发生热裂化。

卵石虽然是尽量选择能耐反复冷热和机械磨擦者，但即便是这样，在运转过程中也仍不免逐渐变为细粉。为了不使粉末蓄积，必须添设连续筛分装置。这是于烟道设置气闸，以便由预热器而来的一部废气通过沉积室与预热器间的导管的直管部分，将细粒向上吹，送入一台小旋风分离器，以使之分离。

最初关于卵石的搬运曾使用斗式提升机，这样维持费既高而卵石的损失

又大。后来改用空气提升，上述問題即获解决。

发生加热卵石所用的燃烧气的燃烧室，保有 0.35 公斤/厘米² 的压力，于此中送入燃料气与空气，使之燃烧，燃烧气是按能够供应預热器的全周期需要而設計的。通入反应器下部的原料要通过分布器而使之均匀分布。在預热器下部与反应頂部之間存有些微的压力差，以防燃烧气与裂化气的混合。此外，又于两装置間的导管通入蒸汽，使之向两方流动，起气封作用。蒸汽气封也用于反应器与游离室間的导管，这在保持上較为容易，操作上亦无問題。

裂化深度的控制系依据反应器出口气体的温度或比重而确定的。裂化气由反应器頂部出来，最初的驟冷器是用水直接喷射使之冷却至 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，然后用垂直型驟冷器使之到达 50°C 。裂化气再由油洗涤器以及除雾器将驟冷系統所不能除去的少量焦油质与油份脫除。

卵石加热器流程图有如图 6.25 所示。菲利浦石油公司将卵石法加以发展，进行了 7600000 仟卡/小时的工业装置的建设(以正丁烷为原料进行热裂化，可以生产 34 吨/日的乙烯)，并正在进行着运转。但在初期由于积炭問題，曾經时时更換卵石。其法由于是采用燃烧气以預热卵石的方式，預热室內积炭的除去較之 T.P.C. 法想系不够完善的。因此，

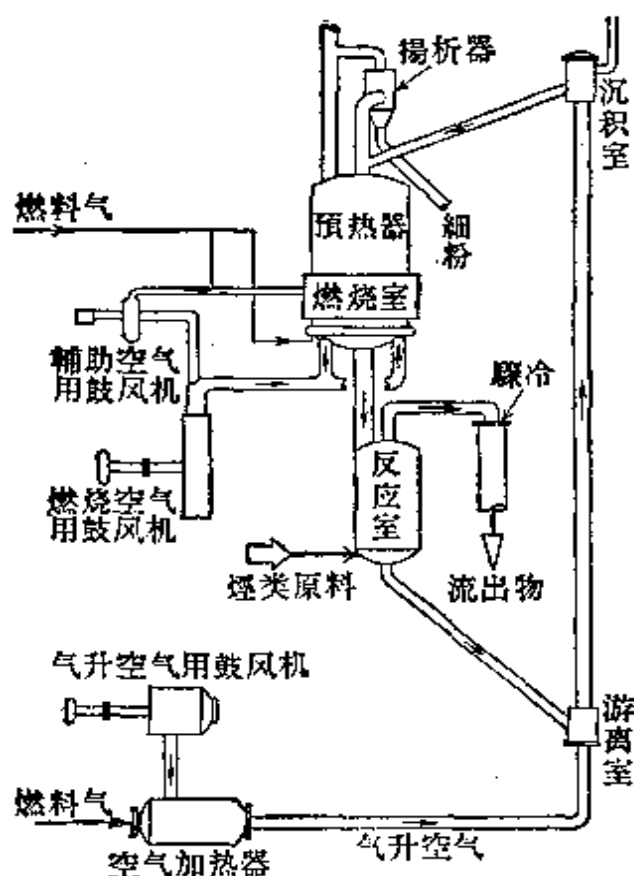


图 6.25 卵石加热器法

通常是以丁烷以下的輕质烴类为原料，如果用液态烴，此点恐需加以改良。

上述工业装置的操作实绩，据悉其机械維修費低廉，耐火材料的寿命长，經過一年連續运转后，耐火材料仍然良好。鼓风机、輪机 (turbine) 等几不需人工操作，若干装置可由一人掌握。卵石损失亦小，据称上述装置每天损失为 70 公斤左右。

卵石加热法可以达到 1400°C 的高温領域。如表 6.16 所示，操作压力既低，而接触時間亦可短暫。以下数字表明乙烯与乙炔的收率是高的。

利用表 6.16 所示操作条件进行正丁烷的热裂化，所取得的数据如表 6.17。在这些条件下，以 7600000 仟卡/小时的工业装置，可以生产 34 吨/日

表 6.16 操作条件 (正丁烷的裂解)

压力, 公斤/厘米 ²	燃烧室	0.21
	反应器入口	0.36
	反应器出口	0.23
温度, °C	燃烧室	1260
	反应生成物	885
	进入反应器的卵石	940
	出反应器的卵石	510
	气升用空气	510

表 6.17 卵石加热器法热裂化数据 (正丁烷裂化, 转化率91.0%)

组 成	原料 (克分子%)	产物 (克分子%)
H ₂		16.6
CH ₄		30.5
C ₂ H ₂		1.2
C ₂ H ₄		37.3
C ₂ H ₆		2.0
C ₃ H ₆		6.7
C ₃ H ₈	0.3	0.1
C ₄ H ₆		0.6
C ₄ H ₈		0.5
异-C ₄ H ₁₀	4.7	0.3
正-C ₄ H ₁₀	94.6	3.5
其 他	0.4	0.7
收率 (重量%)	单 程	最 终
乙 烯	44.1	48.4
丙 烯	12.5	13.3

的乙烯和10吨/日的丙烯。

表6.18所示系乙烷、丙烷的混合物在热裂化时由于转化率之差所引起的产品组成上的变化。在这一范围内如果转化率向上则乙烯减少, 乙炔增多, 但乙烯与乙炔的合计仍表现着若干的减少。图 6.26, 6.27 各为正丁烷, 乙烷-丙烷混合物通过管式裂化炉法与卵石加热器法的比较。

(iii) 砂子裂化法¹³⁻¹⁶⁾ 砂子裂化 (裂解) 法 (Sandcracking) 是鲁奇耐热工程公司 (Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik) 在与鲁尔气体公司 (Ruhrgas A.G.) 及拜耳染料公司 (Farben-fabriken Bayer A.G.) 协

表 6.18 卵石加热器法热裂化数据 (乙烷-丙烷混合物裂化)

組 成	乙烯最大的收率时		乙烯、乙炔兼产时	
	原料(克分子%)	产物(克分子%)	原料(克分子%)	产物(克分子%)
H ₂		34.9		43.8
CO		1.0		1.2
CO ₂	0.1	0.3	0.1	0.3
CH ₄	34.9	29.8	32.2	25.8
C ₂ H ₂		2.3		5.4
C ₂ H ₄		25.3		20.1
C ₂ H ₆	55.2	3.9	63.1	1.1
C ₃ H ₆		0.5		0.3
C ₃ H ₈	9.8	0.1	4.6	0.1
C ₄ H ₆		0.5		0.4
苯		0.7		0.8
甲 苯		0.2		0.2
环戊二烯		0.1		0.1
高 碳 炔 烃		0.4		0.4
轉 化 率				
乙 烷	88.3		96.8	
乙烷+丙烷	90.0		96.8	
单程收率				
乙 烯	64.3		53.4	
乙 炔	5.8		14.5	
最終收率				
乙 烯	71.6		55.2	
乙 炔	6.5		15.0	

作下以液化石油气、石脑油、石油原油、残渣油为原料經热裂化以制取烯烴所采取并完成的高温細砂循环的方法。

这一方法的流程有如图6.28所示。原料先在预热炉加热至300~400℃，与过热的水蒸汽共同通过分配器吹入反应器的底部。由反应器上部的加料斗流入已加热至700~850℃的砂子，此物与原料油相接触，即使之裂化。反应器内部由于水蒸汽与原料的吹进而呈流动状态，原料烴的停留时间为0.3~0.6秒。裂化气由反应器的上部出来，进入旋风器以除却伴随的砂子，然后經过废热鍋炉利用其热以发生水蒸汽。裂化气經噴雾冷却器用水冷却至150℃左右，使高沸点裂化油凝縮，以电沉降器除去。此重质油用于砂子加

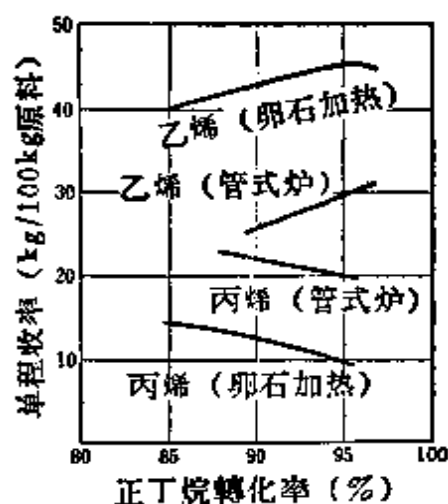


图 6.26 卵石加热器与管式裂化炉的比较 (正丁烷的热裂化)

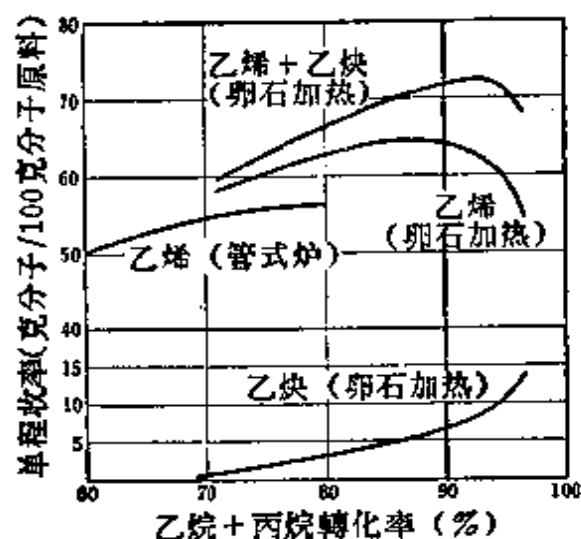


图 6.27 卵石加热与管式炉加热的比较 (乙烷-丙烷的热裂化)

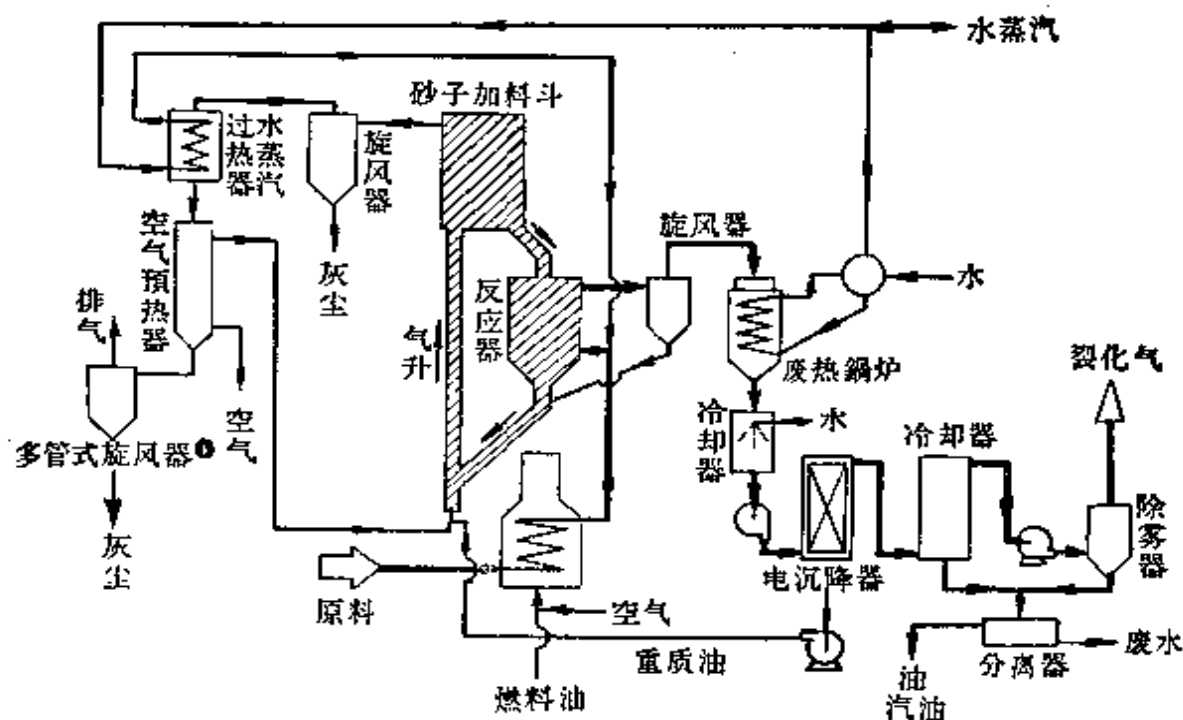


图 6.28 砂子裂化法流程图

热。裂化气的低沸点组份进一步冷至30℃左右，再送入分离装置。

另由反应器底部出来的砂子，较之进入反应器的砂子其温度低110~160℃，此物通过下降管流至空气提升器的下部，在此被预热至450℃的空气吹至反应器上部加料斗。此时通过吹入上述的重质油或其他燃料，可使裂化时生成的、并附着于砂子表面上的积炭在提升器内燃烧，从而将砂子加热。

① Multiclone——译者注。

被加热的砂子在加料斗内聚集，由其自重通过四支下降管落到反应器的流动层。在加料斗内与砂子分开后的燃烧气中含有破碎细砂，后者经旋风器除去。高温气体则可用于下一阶段的水蒸汽过热以及燃烧用空气的预热（亦即热的回收与利用）。

砂子的循环量经由控制阀而加以控制。反应器与送料斗中的砂子的水平要尽量使之保持一定。反应器与送料斗，反应器与空气提升器之间的下降管

表 6.19 砂子裂化法的裂化产物实绩

原 料	乙烷	丙烷	汽油(40~160℃)				伊拉克原油		
裂化温度(℃)	850	825	730	750	780	800	730	760	790
气体量 (标米 ³ /吨原料)	1255	980	575	660	700	725	505	555	585
气体比重 (公斤/标米 ³)	0.79	1.00	1.38	1.26	1.17	1.12	1.21	1.15	1.09
产物(重量%)									
C ₂ H ₄	56.6	39.2	21.3	25.9	30.0	31.6	19.6	23.1	23.3
C ₃ H ₆	2.0	12.0	15.9	15.6	12.8	12.5	12.6	12.8	10.2
C ₄ H ₈	—	2.2	3.4	3.8	3.7	3.7	3.4	3.7	3.6
正-C ₄ H ₁₀	} 1.4	—	4.2	3.4	2.0	1.3	2.4	0.8	0.9
异-C ₄ H ₁₀		1.6	3.5	3.0	2.0	1.3	2.3	1.2	1.1
烯烃小计	60.0	55.0	48.3	51.7	50.5	50.4	40.3	41.6	39.6
CH ₄	11.9	24.0	11.6	14.1	15.5	15.7	9.6	10.8	12.0
C ₂ H ₆	16.0	2.5	3.4	3.0	2.8	2.9	3.1	3.1	2.5
C ₃ H ₈	0.2	6.0	0.5	0.4	0.4	0.4	0.6	0.3	0.5
C ₄ H ₁₀	—	0.5	0.7	0.5	0.6	0.4	0.5	0.2	0.3
烷烃小计	28.1	33.0	16.2	18.0	19.3	19.4	13.8	14.4	15.3
CO ₂ + H ₂ S	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.9	0.4	0.6
H ₂	4.3	1.7	0.6	0.8	0.9	1.0	0.6	0.8	0.9
CO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.3	0.4
C ₂ H ₂	} 1.7	} 0.8	0.0	0.15	0.3	0.4	} 1.3	0.2	0.3
高碳炔烃			0.1	0.25	0.4	0.5		0.5	0.7
尾气小计	6.4	2.9	1.2	1.7	2.0	2.4	3.2	2.2	2.9
气体总计	94.5	90.9	65.7	71.4	71.8	72.2	57.3	58.2	57.8
汽油(200℃以下)	5.0	8.5	26.9	20.7	19.3	17.8	17.2	16.7	15.2
裂化油 (200℃以上)	—	—	6.4	6.9	7.9	9.0	20.5	22.1	22.0
C + 损失	0.5	0.6	1.0	1.0	1.0	1.0	5.0	3.0	5.0

表 6.20 砂子裂化法所制乙烯成本 (乙烯60000吨/年)

原 料		輕质石脑油		直馏石脑油		原 油	
原料比重		0.658		0.740		0.865	
建設費		3510百万日元		3510百万日元		3810百万日元	
	单价日元	单 耗	金 額	单 耗	金 額	单 耗	金 額
原料費							
石脑油	10.8/公斤	2.60公斤*	28.08	2.88公斤	31.10	4.31公斤	30.17
其 他			0.69		0.69		0.66
計			28.77		31.79		30.83
公用費							
燃 料	8/公斤	0.60公斤	4.80	0.60公斤	4.80	0.82公斤	6.56
电 力	3/仟瓦 小时	1.32 仟瓦/小时	3.96	1.32 仟瓦/小时	3.96	1.41 仟瓦/小时	4.23
蒸 汽	1/公斤	0.51公斤	0.51	0.51公斤	0.51	1.60公斤	1.60
水	3/吨	0.34吨	1.02	0.34吨	1.02	0.40吨	1.20
計			10.29		10.29		13.59
副产品备用							
废 气	10/公斤	0.820公斤	-8.20	0.732公斤	-7.32	0.733公斤	-7.33
丙烷-丙烯餾份	20/公斤	0.496公斤	-9.92	0.455公斤	-9.10	0.539公斤	-10.78
丁烷-丁烯餾份	15/公斤	0.065公斤	-0.83	0.127公斤	-1.91	0.258公斤	-3.87
C ₅ 餾份	8/公斤	0.151公斤	-1.21	0.291公斤	-2.33	0.216公斤	-1.73
汽 油	12/公斤	0.016公斤	-0.19	0.066公斤	-0.79	0.470公斤	-5.64
裂化油	8/公斤	0.021公斤	-0.17	0.173公斤	-1.38	1.000公斤	-8.00
計			-20.52		-22.83		-37.35
人工費			0.34		0.34		0.35
經 費							
維持費	建設費的 4%		2.34		2.34		2.54
普通管理費	3%		1.76		1.76		1.91
稅款、保險費	2%		1.17		1.17		1.27
折旧費	10%		5.85		5.85		6.35
利 息	10%		5.85		5.85		6.35
計			16.97		16.97		18.42
乙烯成本			35.85		36.85		25.84

* 单独原油为7/公斤。

內集有砂子。要注意不使裂化气与加热空气或燃烧气发生混合，这是通过砂子的分配而解决的。因此，砂的粒径較之T.P.C.法及卵石加热法的卵石为小，最适的粒径为0.4~1.2毫米。循环的砂子逐渐被磨損，要将細粒用旋风器除却，并补充新砂。砂子应尽量注意选择无稜角、耐磨損性强者。

与卵石法所不同的是，砂子在空气提升器的空气流中被加热，此与燃烧气加热法相比，积炭的燃烧除去較为完全。

砂子裂化法除用种种液体原料外，气态烴也可以使用。如以較之石脑油为輕的原料进行裂化，則上述装置中可以不要电沉降器，且噴雾冷却器可改为洗滌器。

此处所述的工业装置，西德石油化学公司(Erdölchemie G.m.b.H.)目前正用以生产，規模为20000吨/年，于1958年开始运轉。該厂利用各种原料所得实际结果有如表6.19所示。由是可知，裂化度有大幅度的变化。当以石脑油裂化时，丙烯/乙烯之比可以在0.3~0.8范围内变化，并且C₂~C₄烴的总收率几可保持一定。

丙、技术經濟数据 利用砂子裂化法，年产乙烯 60000 吨工厂的成本計算結果有如表6.20所示。原料为科威特輕质石脑油、直餾石脑油以及原油，并对这些原料进行了比較。乙烯年产量为20000、40000及 60000 吨时工厂規模的大小与成本的关系如表6.21所示。

表 6.21 砂子裂解炉的大小与乙烯成本的关系 (日元/公斤乙烯)

生产量(乙烯/年)	輕质石脑油	直餾石脑油	原 油
20000	47.85	48.56	40.30
40000	39.79	40.50	30.15
60000	35.85	36.56	25.84

6.3.4 部分燃烧法

甲、原理 部分燃烧法是将空气或氧气吹入原料烴中，使一部分原料燃烧，由其所生热量使其余部分烴类分解。此法与移动床法相同，是为了克服管式炉法高温障碍而考虑的。此法系由原料本身部分燃烧所发生的热量以維持热裂化反应，不由其他方面供給热量，故称为自热裂化法(Autothermic Process)。本法的热效率是由燃烧热与裂化热的平衡而确定的。

$$\text{热效率}^* = \frac{\text{裂化反应中被吸收的热量}}{\text{燃烧反应中放出的热量}}$$

* 是“Thermochemical efficiency”的譯名，与炉的“热效率”不同，希注意——原注。

这一热效率如果太低,那么,当用空气燃烧以提高温度时,则裂化气中氮及二氧化碳的量也会增加;而用氧气燃烧以提高温度时,则氧的消费量增多,二氧化碳的生成量也会增加,因此都成为问题。此外,原料烃较多地用作燃料,则最终的产率必然下降。因此,必须设法使进入反应器的原料与由反应器出来的产物充分进行热交换以提高热效率。

从反应系的性质而言,单纯靠控制温度解决不了控制这种反应的问题。当将原料与空气或氧气之比规定了之后,即可通过原料的供应与混合而首先发生燃烧反应,随即因温度上升而发生热裂化反应。嗣后由于这一反应的吸热而使温度下降,此时,或则热裂化反应停止,或则在反应物质被排出前温度即行降低。此最终温度,由于进行热回收而需与原料进行热交换,从而也就决定着原料的预热温度。由是可知全系统的温度分布,是由空气或氧气与烃类之比而定的。因此,转化率可由上述比例的调节而得以控制。丙烷与空气反应时的温度分布有如图6.29所示。在一定的转化率下,反应器本身的温度分布,即使是把原料-裂化气的热交换面积多少有所增减,也几乎没有变化。如果有单独变换温度的必要,则必须加入第三成分,例如水蒸汽,方可。

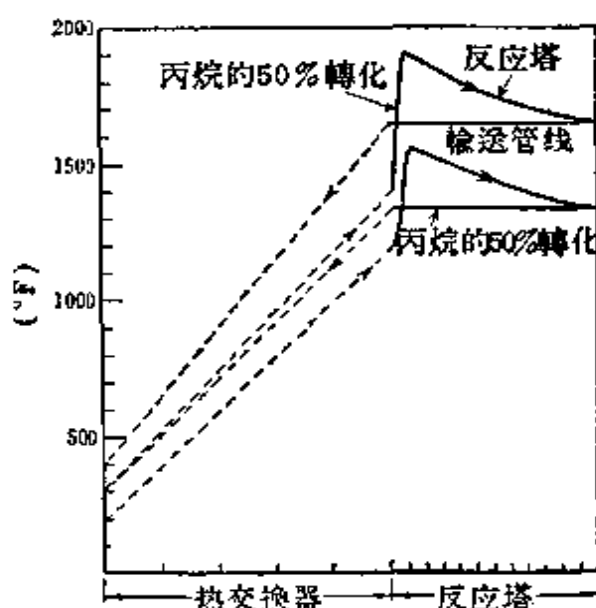


图 6.29 自热裂化法反应器的温度分布

部分燃烧法的反应产物大略有以下两类。

(a) 裂化产物与未反应的原料 其中碳与氢的比与原料烃中的碳与氢的比相等。

(b) 一氧化碳、二氧化碳以及这一类物质,其碳与氢的比,与原料烃中不同,含氢较少。

此外,虽尚生成少量的醛类与有机酸,这些暂可忽略不计。这里的裂化产物,与在同样分压、同样温度与同样停留时间所得的外热式裂化产物,本质上并无区别。

自热裂化法是在二次大战期间由德国以减压法裂化乙烷开始的。后来由美国环球油品公司(U.O.P.)发展为轻质烃的常压裂化,接着又在西德从轻质油到原油进行了种种不同原料的研究,流化床的工厂已投入生产。但是,当用重质烃为原料时,象上述的裂化产物与原料的热交换实际上是不可能的,

因此，热效率低，空气及氧气的消耗量大。

乙、生产过程

(i) 法本公司减压乙烷裂化法^{17,18)}

在第二次世界大战中，前法本公司路易那(Leuna)工厂建立了年产13000吨的乙烯生产車間，采用了乙烷部分燃烧法。这一方法系以乙烷与氧气按3:1的比例，分别使乙烷在590~650℃，氧在400℃預热，然后通入反应器底部的混合器。反应室内充以32毫米的耐火材料制小球，原料在填充层中上升时燃烧。此燃烧热用于发生裂化反应。反应室的最高温度为880℃，压力保持300~400毫米汞柱的减压状态。

裂化气在热交换器内冷至300~400℃，进一步噴水冷至室温。代表性的裂化产物組成如表6.22所示，其中特須注意者为一氧化碳的生成量之大。

表 6.22 自热裂化法(减压)乙烷裂化产物的組成

成 分	含有率(克分子%)	成 分	含有率(克分子%)
H ₂	27.0	C ₃₊	2.5
CH ₄	8.0	CO	11.0
C ₂ H ₂	0.5	CO ₂	1.4
C ₂ H ₄	31.0	O ₂	0.6
C ₂ H ₆	17.0	N ₂	1.0

(ii) U.O.P. 自热裂化法^{19~21)}

U.O.P. (环球油品公司)的輕质烴部分燃烧制造乙烯的方法有如图6.30所示。原料气与再循环气共为反应生成的气体所預热，空气也另外单独加以預热，二者在700℃左右的温度、1.8~2.1公斤/厘米²的压力下运转的、耐火砖衬里的反应器入口处混合，温度迅即升至930~980℃，然后开始裂化，嗣后温度逐渐降至820℃左右。反应器出口的气体分为二部，分别将原料和空气加以預热，最后合而为一被水冷却，随即注加少量的碱以中和气体中的甲酸。将中和生成物与凝縮的醛类等除却之后，将气体加热，使乙炔氢化，然后压縮并送入分离装置。

当原料与空气混合时，其本身能起反应的最低温度虽为570℃左右，但为了使得操作稳定，实际上是在平均約比上述温度高110℃的較高温分布下进行的。但即便是这样，而迄今的轉化率也只有30%左右，故并非是有利的。如将空气对烴的比例增大，則如图6.29所示，温度分布上升，轉化率提高。轉化率与空气对烴的比例关系如图6.31所示，当氧或空气的比例增加則

轉化率上升。自热裂化法同样受压力的影响也很显著，压力愈高而乙烯的收率愈低。乙烷裂化时，如将压力由1气压上升至3气压时，乙烯的收率約降低5%。但在0.5与1气压間其区别几乎仅限于分析誤差范围之内。据U.O.P.公司报告称，該法并没有减压的必要。

生成的气体与原料气的焓的差，即生成气体所持去的热量与由燃烧而发生的热量之間的差，約为20%。由輻射及对流的损失在中間試驗規模虽为20%，但在工业規模时則可在3%以下，故热效率可达80%左右。

表6.23为具有代表性的生成物的組成示例。

除表6.23所載成分以外，尚生成甲醛、乙醛及少量的有机酸，但总的量尚不及原料的0.1~0.2%，与其說是副产，則不如說是杂质之为宜。这些杂质在轉化率

低下时則增加。酸的量約为醛的 $\frac{1}{2}$ 左右。当以乙烷为原料进行裂化时，醛的一半为甲醛。甲醛与酸經過水冷而凝結，乙醛可由水洗滌而几乎全部除去。

乙炔的生成，在50%以下的轉化率时可以忽略不計，但在75%轉化率时約为乙烯的1%左右，95%轉化率时則增至4~6%。

乙烯的收率根据計算基础的不同而有所差别。图6.32所示曲綫群中，A是以已被分解的乙烷为基础的收率，B为以全部乙烷原料为基础的收率。A与B之差相当于乙烷的一部分用于热源因而收率降低的量。B系热效率約为60%的中間試驗数据，而热效率为80%的工业生产数据則如曲綫C所示。B与C之差相当于热效率上升而引起的收率增加。D为使用稀薄乙烷原料时的收率，由于含有相当量的甲烷，而甲烷有助于燃烧热，故收率可能提高。

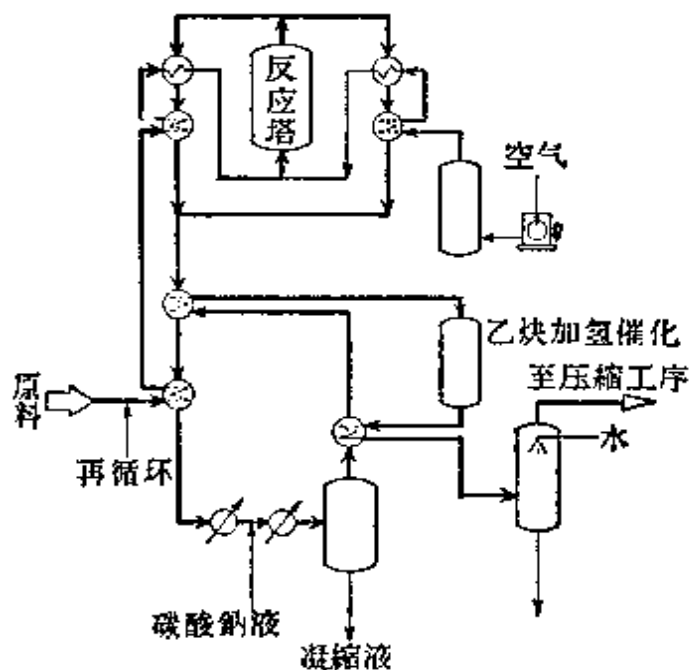


图 6.30 U.O.P.自热裂化法流程图

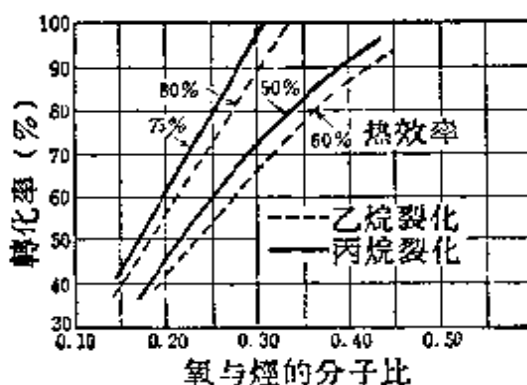


图 6.31 自热裂化法的轉化率与氧对烃比例的关系

表 6.23 自热裂化法(常压)裂化产物分布(反应器压力0公斤/厘米²)

原 料	乙 烷		丙 烷		37/63 甲烷+乙烷
热 效 率	80	80	75	75	60
轉 化 率	52.6	81.9	48.1	79.5	78
H ₂ (克分子%)	15.8	19.8	8.8	9.6	18.3
CH ₄	2.7	5.9	11.6	17.3	19.0
C ₂ H ₂	0.05	0.3	0	0.3	—
C ₂ H ₄	19.6	21.3	12.5	18.0	16.7
C ₂ H ₆	22.1	6.6	0.8	1.1	5.3
C ₃ H ₆	0.7	0.6	6.6	5.1	0.3
C ₃ H ₈			24.3	7.2	0.1
C ₄	0.05	0.4	0.8	1.1	0.2
C ₆	0	0	0	0.10	0
CO	2.1	4.5	4.2	4.9	5.5
CO ₂	2.8	2.3	2.1	2.5	2.1
N ₂	34.1	38.3	28.3	32.8	32.5

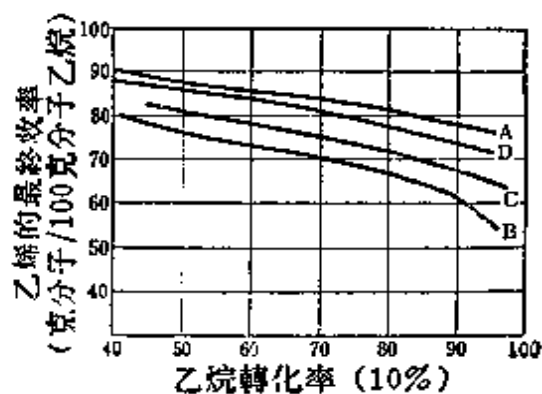
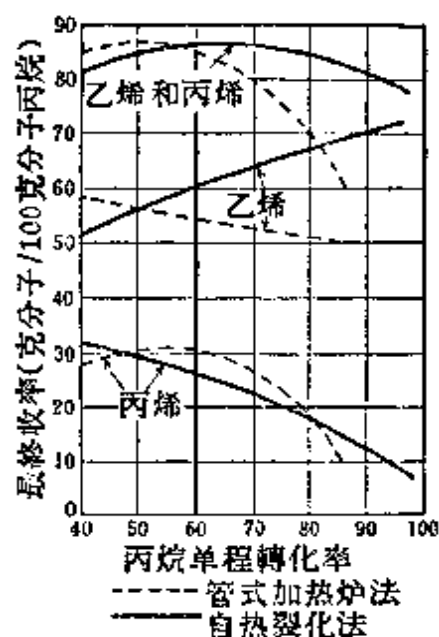
图 6.32 U.O.P.自热裂化法
乙烷裂化所得乙烯收率图 6.33 管式炉裂化法与
自热裂化法的比較

图 6.33 所示是用丙烷裂化表表示的管式裂化炉与自热裂化法之差别。自热裂化法乙烯收率之高是由于高温、低压、短时间停留与乙烷生成量少的关系；丙烯收率之低则系由于压力-温度条件与时间-温度条件不同的结果。无论哪种情况，由于乙烷及丙烷之再循环，产品收率会有所变化，故此图不

能对两种方法进行完全的比較。但是当轉化率很高而再循环量又少时，乙烯及全烯烴的收率，自热裂化法較之管式热裂法为高，这是頗堪注目之事。

用氧气代替空气进行燃烧时，由于不发生氮的稀释作用，故回收系統的負荷可以减少。反应生成物与用空气时并无区别。所以究竟是否要用氧气，則决定于氧气裝置的設置和回收裝置的設置何者經濟为准。大的工厂則得失参半。但是如果热效率愈提高，則使用氧气的經濟性愈下降，而愈趋向于使用空气。

这一U.O.P.自热裂化法似尚无工业生产。但关于乙烯回收过程，有通过超吸附法先将C₂馏份分离，再以18公斤/厘米²左右压力的低温精餾塔将再循环乙烷与乙烯分离的方案。普通的油吸收法想亦可使用。

以上为輕质烴热裂化示例。关于液态烴亦有数据发表，茲举例如下²²⁾。表6.24为原料油的性状，表6.25为反应生成物的組成、收率，表6.26为裂化汽油的性状。

表 6.24 自热裂化法所用原料油性状

原 料 油	I *	II *	III *
比 重	0.667	0.741	0.737
PONA 分析 (%) ^①			
P	65.10	70.10	84.35
O	0.55	0.35	0.33
N	28.90	20.90	8.65
A	5.45	8.65	6.67
蒸 餾 性 状 (°C)			
初 餾 点 (IBP)	26	96	97
15%	44.5	110	106
45%	63	120	113
75%	79	130	121
95%	110	140	133
終 餾 点 (EP)	116	158	145
氢 含 量 (%)	16.4	14.7	15.0
碳 含 量 (%)	83.6	85.3	85.0

* I 为輕质石脑油；II 为重质石脑油；III 为 I 經硫酸处理后再蒸餾所得产物（下表同）。

① PONA 指烷烴（石蜡烴）、烯烴、环烷烴、芳烴（下表同）——譯者注。

(iii) B.A.S.F.流化床自热裂化法²³⁾

这一自热裂化法是西德B.A.S.F.公司（巴登苯胺碱公司）从流化床焦化

表 6.25 液态烃由自热裂化法所取得的数据

原 料 油	I	II	III	原 料 油	I	II	III
反应温度(°C)	960	930	930	异-C ₄ H ₁₀	1.1	0.1	0.1
气体分析(分子%)				异-C ₄ H ₈	6.1	7.7	7.5
CO ₂	7.7	12.3	10.9	正-C ₄ H ₁₀	5.1	0.3	0.1
O ₂	1.2	1.3	2.1	正-C ₄ H ₈	1.4	0.9	0.8
H ₂	4.8	5.1	6.2	C ₅	11.9	2.5	3.3
CO	9.2	13.4	14.1	气体(重量%)	72.5	42.3	43.0
CH ₄	14.1	13.5	14.1	液体(重量%)	27.5	57.7	57.0
C ₂ H ₄	17.4	23.1	22.9	收率(重量%)			
C ₂ H ₆	3.1	4.7	4.2	乙 烯	9.28	8.33	8.47
C ₃ H ₆	13.6	14.1	13.7	丙 烯	11.02	7.75	7.65
C ₂ H ₈	3.3	1.0	0.9	計	20.30	16.08	16.12

表 6.26 自热裂化法所得裂化汽油的性状

原 料 油	I	II	III	原 料 油	I	II	III
裂化油分析数值				N	18.9	11.0	14.0
比 重	0.700	0.754	0.749	A	8.2	6.4	8.4
PONA 分析(%)				氢含量(%)	14.8	13.8	13.9
P	51.0	46.0	47.0	碳含量(%)	85.2	86.2	86.1
O	21.8	36.6	30.6	F-1 法辛烷值	73	65	66

过程发展起来的一种流化床法。流化床焦化其温度低,除焦炭及液体产品外,只有少量的气体。此法如再提高温度而使裂化程度加深,则可使烯烃收率提高。流化床是用焦炭作为载体,载体中吹入氧气以使焦炭及重质再循环油燃烧,利用其燃烧热使原料油热裂化。

该法生产过程的概况有如图 6.34 所示。(a)为焦炭的小球层,由于高压水蒸汽的喷入而使之保持流动状态。在此水蒸汽中混以氧气。原料油是由火格子的上方通过多数喷嘴加入的。裂化时所生成的过剩量的焦炭可由流化层提出。通过燃烧反应虽可使反应器的温度上升至720°C,但另一方面由于氧气所引起的燃烧只限于流化层的下部,而原料油的加入则在此之上,所以裂化反应与燃烧反应是在不同地带发生的。因此,吸热地带的冷的粒子与发热地带的热的粒子应善为混合,以便反应器内保持均匀的温度。

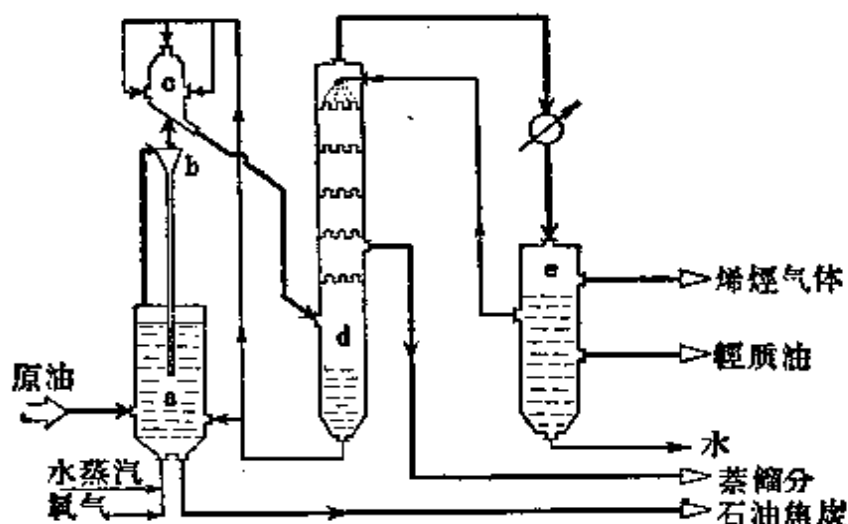


图 6.34 B.A.S.F.法原油自热裂化流程图

反应产物在旋风分离器(b)处将伴随的焦炭粒子除去后返回流化床层。所生成气体于驟冷器(c)通过循环塔底油的注加而被冷至 300°C ，同时将残渣或瀝青质由气体中除去。在驟冷器处会合的气体与油共同进入到塔頂温度为 100°C 而操作着的蒸馏塔，塔底的高沸点馏份一部分循环用于驟冷，另一部分送还反应器。从塔的中部可以提取富含苯的馏份。低沸点的油与气体共同在冷凝器內冷却，与水蒸汽同被冷凝。在分离器(e)可使水、油、气体分离，輕质油的一部分用于塔的回流，其他即为产品。不冷凝的气体可送至低温分离装置。

裂化气在流化层內停留的时间是由流速而定的。流速则由焦炭粒子的大小而限制着它的上限。各种烃的热裂化虽然存在着最适当的裂化温度与停留时间的配合关系，但由于原油是种种烃的混合物，故发生了輕质成分热裂化不足，而重质成分则热裂化过度，以及双烯烃的生成、聚合、环化等二次反应。但此流化床可以经过下述的处理方法将炭渣、瀝青等巧妙地予以除去。亦即此等炭渣及縮聚产物进入到蒸馏塔的塔底油中，而此塔底油中含有不能被旋风器所捕集的炭渣达 $20\sim 30\%$ ，不流动的重质成分则附着于炭渣的表面。如将此塔底油的一部通过前述的燃烧地带使之再循环而烧却，则这样就能将二次反应产物也同时予以消除。此再循环塔底油的生成量，因原料油的性状而不同，含瀝青质多的科威特原油，每一吨原油可多达750公斤；而含石蜡多的原油则为250公斤左右。和微細的焦炭粒子以及含有炭渣的再循环油相接触的装置部件、泵、計量仪表等必須特予考虑。关于量的控制是由气封空气的吹进而进行的。泵的基础或計量仪表的导管也都要采取能使油连续流通或其他措施。总的來說，这些規格业經确定，据称用于驟冷的泵经过一年连续运转并无腐蝕痕跡。

流动粒子的大小决定着裂化气的最大可能流速，并决定反应器的能力，故粒径的分布是重要的。由于平均粒径与粒子数的立方根成反比例，故为了不使粒径发生变化，可以控制粒子数。粒子经过流动部分被破坏，因而粒子数增多，这时虽可取出一部分焦炭以分离出太細的粒子，但本法是通过再循环油中細粒的燃烧而控制粒子数的。利用焦炭为流化床载体，是由于焦炭不易磨損，并难以腐蝕，同时因其具有充足的反应性，可以防止氧气侵入裂化地带。这些都是焦炭的优点。

在反应器的内部，除了热裂化所必需的热量以外，将原料油、再循环油、水蒸汽及氧气預热至反应器所要求的温度，以使之蒸发，也是需要热量的。又如烴类或焦炭与水蒸汽反应发生一氧化碳也需要热，所以总共需要多量的热。因而就要消耗大量的氧，大約每吨原油需 500 标立米。

原料油中的硫黃大部轉化为硫化氢，一部轉化为二氧化硫及三氧化硫。但是硫化氢在此操作条件下并无腐蝕性，即便是在含硫多的拔頂塔底油亦可充分处理。硫的氧化物在流化床內经过碱金属盐催化剂虽可还原为硫化氢，但由于裂化气的精制过程中经过中和可以除去，故似无必要。

B.A.S.F.流化床法的工业装备已有 50000 吨/年的工业生产，并有 18 个月的连续运转实绩。表 6.27 为各种不同产地的原油所得乙烯、乙烷、丙烯等的收率。由此表可知，除撒哈拉原油为例外，以正构石蜡含量丰富的石蜡基的原油其含氢量大，烯烴收率亦高。

表 6.27 流化床自热裂化法原油裂化烯烴收率

原 油	科 威 特	阿美油公司 (Aramco)	Landau (西德 Rhein- pfalz)	Hassi Messaoud (阿尔及利 亚撒哈拉)
氢含量(重量%)	12.6	12.85	13.1	13.7
硫含量(重量%)	2.6	1.6	0.3	0.14
康拉逊(Conrad- son)残渣(重量 %)	5.4	3.7	3.4	0.87
正构石蜡含量 (重量%)	2.9	3.3	10.3	1.8
原油基底	混合	混合	石蜡	混合
乙烯收率(公斤/ 吨原油)	153	165	180	200
乙烷收率(公斤/ 吨原油)	31	38	35	28
丙烯收率(公斤/ 吨原油)	122	127	120	110

表 6.28 系以 Minas 原油在 720℃ 的裂化温度长时间连续运转时的收率与

表 6.28 Minas 原油热裂化生成物的收率及各种产品的性状
(流化床自热裂化法, 氧的消耗量400公斤=280标立米/吨原油)

a) 物料收支						
		克分子 %	公斤/ 吨原油			公斤/ 吨原油
乙	烯	32.3	230	二	氧	化
丙	烯	11.7	125	一	氧	化
C ₄	馏份	4.3	60	轻	质	油
氢		15.8	8	苯	馏	份
甲	烷	29.3	120	焦		炭
乙	烷	5.9	45	水		
丙	烷	0.6	7	损		失
乙	炔	0.1	1			
		100.0	596			1400

b) C ₄ 馏份		c) 轻质馏份		d) 苯馏份	
	克分子 %		重 量 %		重 量 %
正-C ₄ H ₁₀	3	苯	45	苯	42
异-C ₄ H ₁₀	2	甲 苯	12	1-甲基苯	12
C ₄ H ₈ -1	15	二 甲 苯	6	2-甲基苯	14
异-C ₃ H ₈	26	石 蜡	1.2	其 他	30
顺-C ₄ H ₈ -2	4	烯 烃	5.9	e) 石油焦炭	
叔-C ₄ H ₈ -2	5	双 烯 烃	8.0		
1,3-C ₄ H ₆	45	环 化 物	10.7		重 量 %
	100	其 他	11.2		
			100.0	碳	96
				氢	1.0
				硫	0.45
				灰 分	0.3
				挥 发 物	0.7

分析结果。Minas原油系含有16.9%正构石蜡的石蜡系原油。表6.28(a)为主要产品的收率, 如将原油热裂化时所消耗的热源亦计算在内, 则烯烃收率是非常之好的。(b)、(c)、(d)、(e)为各馏份的组成。C₄馏份多含丁烯及丁二烯。轻质油在量的方面虽少, 但在百分数上则有近一半的苯。苯馏份中的70%为苯与甲基苯。石油焦炭所含灰分、硫及挥发性物质少, 表面活性亦小, 内表面积约为10米²/克。

6.3.5 催化法

甲、原理 催化法与其他方法相同，也是高温气相裂化，但是由于采用催化剂的关系，除气态产品烯烃收率高而外，同时并能获得含芳香族多且易于分离出純成分的液态产品，这是和其他方法有所不同的。属于这一方法的，已工业化的有卡塔洛尔(Catarole)法，在中間試驗阶段的有堤法。

在裂化形式方面，卡塔洛尔法为管式，堤法则有管式固定床与移动床两种。所用原料为液体，有石脑油，輕油等。

乙、生产过程

(i) 卡塔洛尔法^{24,25)} 本法最初是以原料油在气相热裂化，裂化生成物通过充有金属铜催化剂的反应器使之发生芳构化。原料油在炉的对流层被燃烧气所預热而完全蒸发，然后进入輻射部分于垂直排列的合金鋼管内热裂化。裂化温度为700℃，压力为1.4~3.5公斤/厘米²。热裂化的生成物再进入反应器以完成芳构化。反应器是通过燃烧气的再循环而保持630~650℃温度的。中东地区的石脑油（沸点范围120~240℃）其代表性的分析数值有如表6.29及6.30所示。

表 6.29 卡塔洛尔法气态生成物的組成

成 分	对原料 (重量%)	成 分	对原料 (重量%)	成 分	对原料 (重量%)
氢	0.4	乙 烷	9.6	C ₄ 馏 份	2.8
甲 烷	15.7	丙 烯	10.2	計	52.0
乙 烯	11.6	丙 烷	1.7		

表 6.30 卡塔洛尔法液态生成物的組成

成 分	对原料 (重量%)	成 分	对原料 (重量%)
苯 以 下	1.8	萘 以 下	1.2
苯	5.3	萘	1.0
苯馏份中的非芳族物质	0.4	烷基萘	5.2
甲 苯	6.0	蒽 馏 份	3.4
甲苯馏份中的非芳族物质	0.3	茈、蒾馏份	3.4
間位及对位二甲苯	3.0	瀝 青	4.8
邻位二甲苯，苯乙烯	2.5	合 計	45.5
烷基苯	7.1		

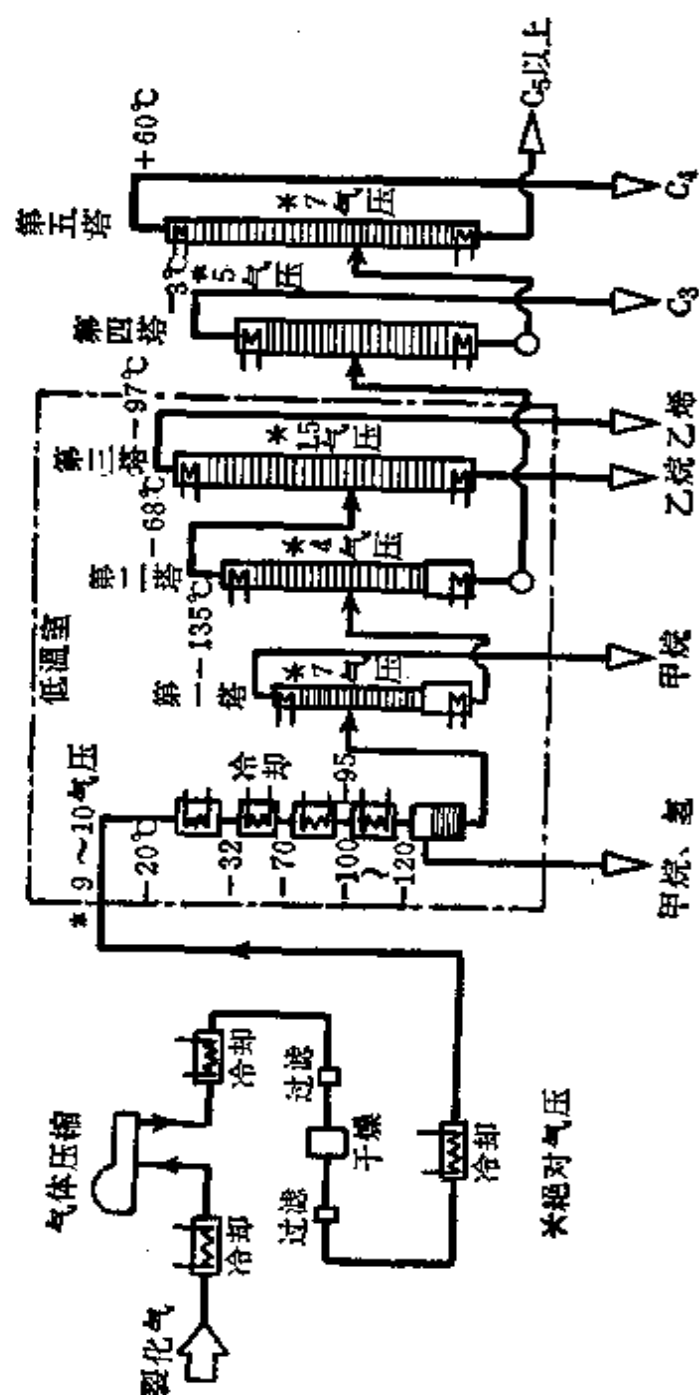


图 6.30 卡特洛尔法气体分离装置流程图

有1070000仟卡/小时的冷冻效果。在此温度乙烯可以14.4公斤/厘米²的压力液化。乙烯是在低压与中压两段进行蒸发，进行冷冻的。在0.16公斤/厘米²压力下而蒸发的乙烯，可使保有34公斤/厘米²压力的甲烷液化，此甲烷几可对全部裂化气与以足够的冷冻效果而使之冷凝。丙烯则在两段的压力下做为冷媒以夺取热量，再于塔的再沸器中凝缩以供热量。

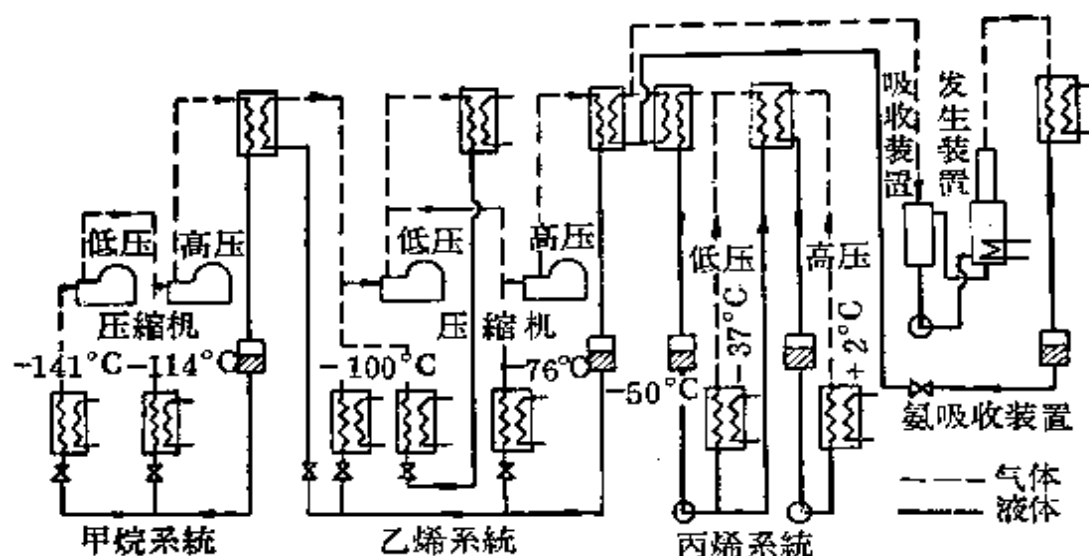


图 6.37 卡塔洛尔法冷冻系统图

液态产物的重质油及轻质油在贮罐内混合，送入常压蒸馏装置，由是而将粗苯、粗甲苯、间二甲苯、邻二甲苯及苯乙烯等分离。在粗苯及粗甲苯沸点范围内的非芳香族物质可通过与甲醇的共沸蒸馏而除去。其他的馏份各由蒸馏、精制、结晶化等步骤而将纯的组份分离。一般在热裂化过程中所发生的一个麻烦问题是双烯烃在芳构化的过程中聚合，这时也可将所生成的有用的树脂及其他聚合物予以回收。

(ii) 提法^{26~28)} 提法（提繁氏法）的日的是以干点为290°C的煤油或干点为350°C的轻油经气相催化裂化制取富于烯烃的裂化气。裂化是在870°C、200~300毫米汞柱的减压下进行的。在管式固定床进行中间试验的结果，由1升原料油可得0.7~0.8标米³的气体，其组成为：

丙烯+丁烯	15~20%
乙烯	30~35%
氢	20~25%
甲烷及少量乙烷	30~35%

烯烃的总含量为50~55%。

所得裂化气经过在750°C、2公斤/厘米²压力的条件下催化芳构化，可得苯50~60%、甲苯10%、二甲苯7~8%等芳烃类。结果，从2850升原料

油可得以下芳香族化合物一吨，

苯	600公斤
甲苯	200公斤
二甲苯	150公斤
干点200℃物质	50公斤

另有与卵石热裂化法相似的堤氏移动床法中間試驗亦在運轉中。此法是将催化剂在1100~1200℃預热后送入反应器者。反应器与固定床所用相同，保持减压状态。

如以155~265℃ 沸点范围的煤油为原料，其产物的收率有如表6.31所示。由表6.31可知烯烴的收率可达57.6%之高，液态产物中不飽和物少，芳香族多。本法較之卡塔洛尔法温度为高，故烯烴收率好，并能得到相当量的苯、甲苯及二甲苯。

表 6.31 堤法移动床中間試驗煤油催化裂化数据

产 物	对原料 (重量%)	产 物	对原料 (重量%)
气 体		油	
乙 烯	34.2	苯	5.8
丙 烯	23.4	甲 苯	2.9
氢	1.1	二甲苯	2.9
C _{1.5} H ₆	11.4	150~200℃芳烴	7.0
		萘	3.8
		重质油	6.8
	70.1		29.2

丙、技术經濟数据 下面是稍微老一些的面規模也較小的生产数据，是根据1955年当时的目录，由卡塔洛尔法所制得的产品和所用原料品种与单耗。

6.3.6 熔融鉛法²⁹⁾

甲、原理 此法系外热式，以熔融的鉛为热载体而使烴类热裂化。由于热载体与原料直接接触，故与移动床法相同，热传导可以充分并迅速进行，又可在一定的高温下縮短停留時間。此为孟山都化学品公司 (Monsanto Chemicals) 所研究的方法，自从1944年以来即进行中間試驗，据报导是以丙烷为原料。

乙、生产过程 将原料預热至蒸发温度，然后进入反应器。反应器为垂直圓筒状，为不銹鋼制。将此筒吊入同为圓筒状的炉內，从炉的側壁加热。反应器的內部加鉛，为了防止其跃起，設置了挡板，并附有热电偶。

表 6.32 卡塔洛尔法的产品与原料单耗

原料粗柴油 (瓦斯油)	100 吨	原料粗柴油 (瓦斯油)	100 吨	原料粗柴油 (瓦斯油)	100 吨
产 品		化工原料		公 用	
尾 气	23吨	脱水剂	16公斤	水蒸汽	391吨
液化气	12吨	冷 媒	7公斤	电 力	3114 仟瓦/小时
乙 烯	11吨	甲 醇	56公斤	冷却水	7751吨
汽 油	13.5吨 (18.5仟升)	氢氧化钠	440公斤	补给水	74吨
芳 烴	19.5吨 (20仟升)	氮	2公斤	空 气	2米 ³
残 渣	19.0吨	氮	29米 ³		
损 失	2 吨				

原料系由反应器上部以迄底部通过管路而向下流动,一面与熔融铅接触,一面上升,經热裂化后由反应器顶部出来。加热是用测定熔融铅的温度而自动控制的。从反应器出来的裂化气直接注入冷水驟冷,以停止其反应的继续发生。

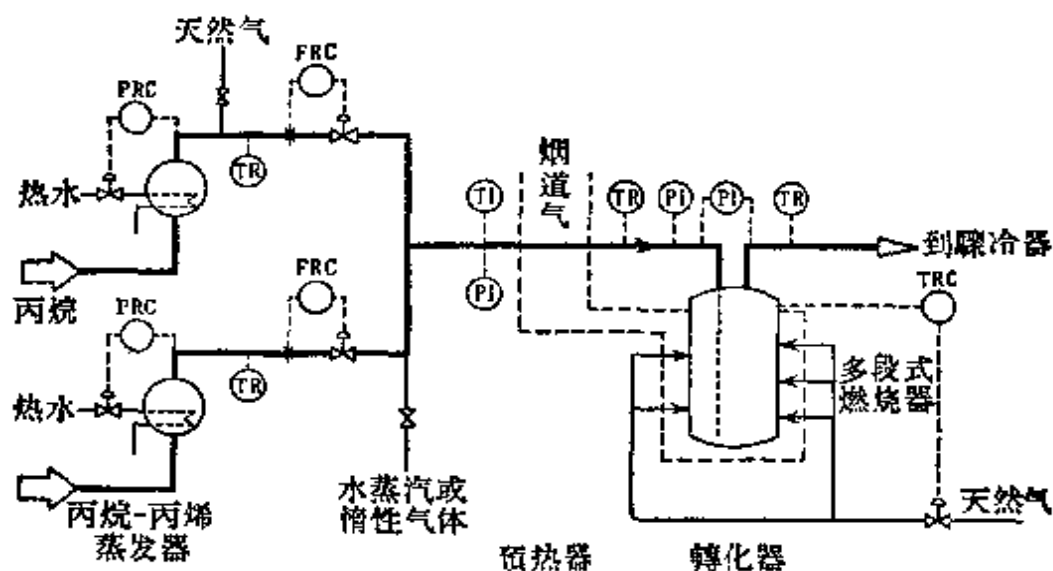


图 6.38 熔融铅法中间试验流程图

中间试验的流程有如图 6.38 所示。反应器内部的剖面图有如 6.39 所示。根据中间试验的结果,熔融铅的温度对于收率与转化率的大小虽为主要的控制参数,但在实际上,与其测定熔融铅,则不如测定气体温度之为宜。经过热力学的计算结果,反应器内几全为逆流混合状,有效反应温度与铅的

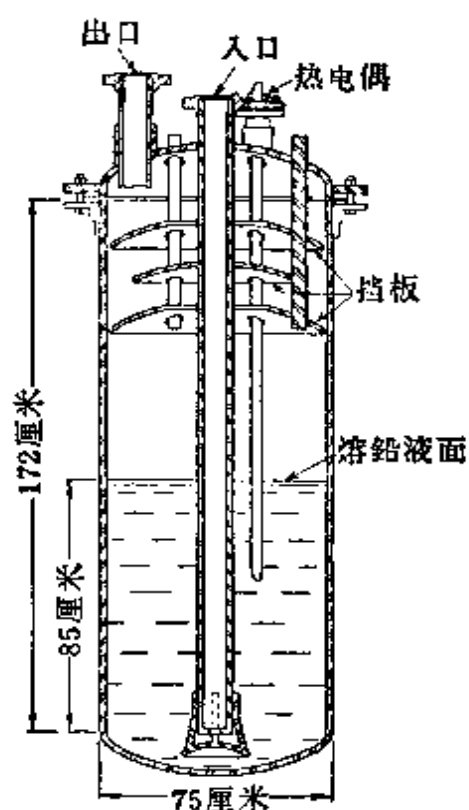


图 6.39 熔融铅法反应器剖面图

温度之差仅在 15°C 以内，由铅向原料的传热甚佳。又虽将原料的预热温度稍稍变换，而其结果亦无大变化。反应器内的传热系数为 $730\sim 1220$ 仟卡/小时·米²· $^{\circ}\text{C}$ ，与流化床法的最好条件下的数值相同。

以丙烷为原料时，在 $0.25\sim 0.28$ 公斤

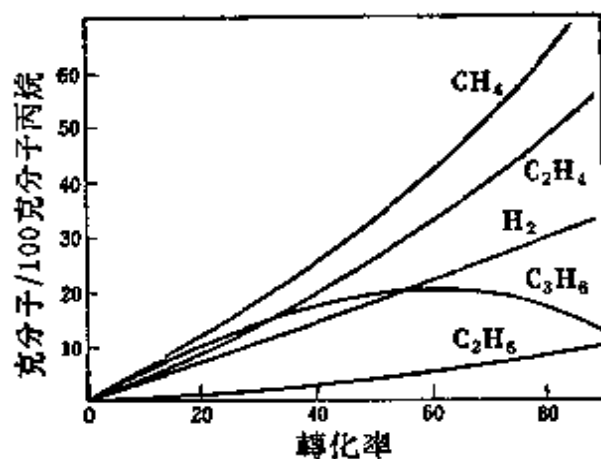


图 6.40 熔融铅法生成物的收率

/厘米²的压力下，铅的温度为 $780\sim 900^{\circ}\text{C}$ 时得到实际上是最高的数值。单程收率和转化率的关系有如图6.40所示。

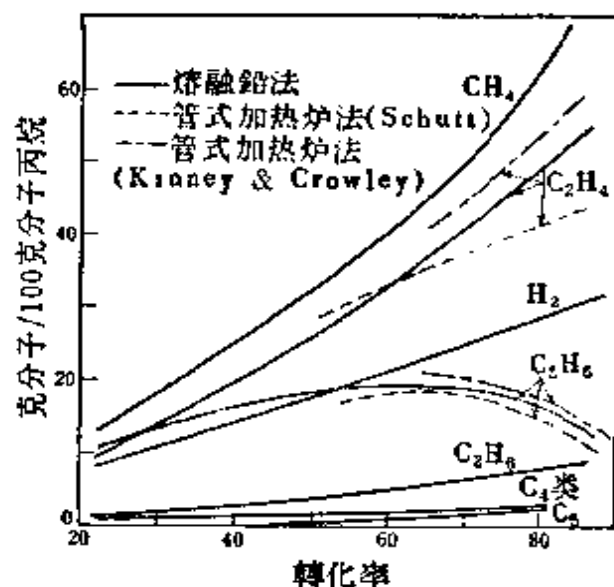


图 6.41 熔融铅法与管式炉法的比较

数据有如图6.41所示，其收率大体一致。由是可知熔融铅浴并无催化效果。

在骤冷系统内有泥渣出现，其中含有环烷烃油、焦炭、铅等，经过长时间试验结果，其生成率非常之低，仅当于使用原料的1.0%以下。

从单位体积加热面较少的铅浴而言，对防止积炭也是有利的。经一个半月的连续运转，反应器顶部的盖上只有一薄层的积炭可以认出，壁上全无附着的炭。积炭据称以沿着骤冷器的管綫为多。

在工业装置所采用的转化率范围内，与管式裂化炉法的比较

〔河本 正之〕

参 考 文 献

- 1) C C King, J Warburton, *Oil & Gas J.*, 51, 92 (1952).
- 2) C C King, J Warburton, *Petroleum Processing*, 7, 1644 (1952).
- 3) The M W Kellogg Co, "Better Yields, Higher Purity from Ethylene Plants by M.W. Kellogg" (1955).
- 4) Anon., *Petroleum Processing*, 11, 87 (1956).
- 5) Anon., *Chem. Eng. News*, 37, 48 (1959).
- 6) S.C. Eastwood, A.E. Potas, *Petroleum Engineer*, 19, No. 8, 43 (1948).
- 7) S.C. Eastwood, A.E. Potas, *Oil & Gas J.*, 47, 104 (1948).
- 8) S.C. Eastwood, E.A. Potas, *Petroleum Refiner*, 27, No. 9, 468 (1948).
- 9) M.O. Kilpatrick et al., *Oil & Gas J.*, 53, 162 (5/13/1954).
- 10) M.O. Kilpatrick et al., *Petroleum Refiner*, 33, No. 4, 171 (1954).
- 11) M.O. Kilpatrick et al., *Petroleum Processing*, 8, 903 (1954).
- 12) J.G. Seay, F.C. Fowler, *Petroleum Refiner*, 33, No. 12 (1954).
- 13) Anon., *World Petroleum*, 30, No. 6, 62 (1959).
- 14) Anon., *Chem. Eng.*, 88, 37 (6/29/1959).
- 15) Anon., *Chem. Eng.*, 88, 66 (8/24/1959).
- 16) 藤永田造船, "Lurgi-Fujinagata Sand Cracker" (1961).
- 17) N. Dennis, A.W.C. Taylor, *German Acetylene Chemical Industry. BIOS Final Report*, 1058 (1947).
- 18) P.W. Sherwood, *Petroleum Refiner*, 30, No. 11, 160 (1951).
- 19) R.M. Deanesly, *Petroleum Refiner*, 29, No. 6, 217 (1950).
- 20) R.M. Deanesly, C.H. Watkins, *Chem. Eng. Progress*, 27, No. 3, 134 (1951).
- 21) P.H. Calderbank et al., *J. Appl. Chem. (London)*, 7, 425 (1957).
- 22) H. Pietsch, *Erdöl und Kohle*, 10, No. 12, 837 (1957).
- 23) A. Steinhöfer, O. Frey, *Chemie-Ing.-Techn.*, 32, No. 12 782 (1960).
- 24) H.H. Charlton, *Oil & Gas J.*, 50, 201 (1951).
- 25) Anon., *Petroleum Refiner*, 31, No. 7, 154 (1952).
- 26) S. Tsutsumi, *Petroleum Refiner*, 35, No. 9 (1957).
- 27) 提案, 燃料協会誌, 34, 356 (1955).
- 28) 提案, 燃料協会誌, 35, 60 (1956).
- 29) J.R. Fair et al., *Chem. Eng. Prog.*, 53, No. 9, 5433 (1957).

7. 丁烯及丁二烯的制法

7.1 丁烯概論

烯烴在化学工业上的利用,随着石油化学工业的发展,逐渐由低碳数烯烴向高碳数烯烴扩展。日本目前也正在从乙烯的利用向丙烯利用的重点轉移,而一部分丁烯的利用也在进行。

例如美国,其 C_4 烴资源的趋势有如图 7.1 所示,大部依赖于石油炼制工业,一部分仰給于天然气所得正丁烷^{1~2)}。

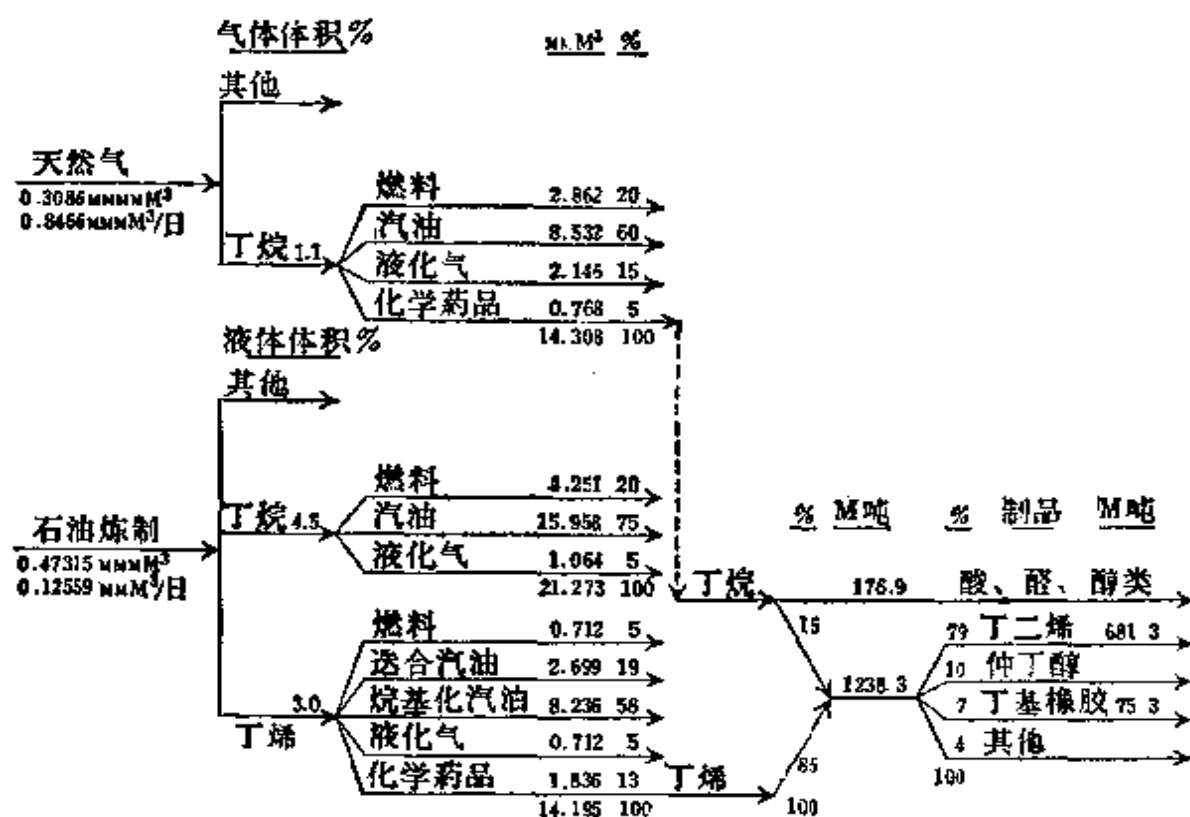


图 7.1 美国 C_4 烴的资源 (1956年間)

M=1000, M^3 =米³, 原文中M吨可能是千吨——譯者注。

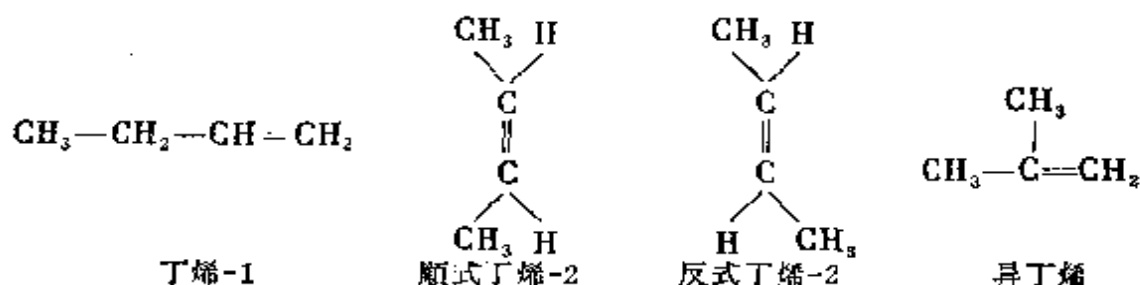
日本由于石油炼制工业規模之不同和沒有石油资源的关系,是以石脑油裂化气为石油化学工业原料的。因此, C_4 烴的原料亦較多地趋向于石脑油裂化气。1960年 C_4 资源有如表 7.1 所示。

表 7.1 1960年日本 C₄ 资源情况 (吨/年)

	C ₄ 馏份 以外	正丁烷	异丁烷	丁烯-1	丁烯-2	异丁烯	丁二烯	C ₄ 合计
石油炼制工业	常压蒸馏	101000	102000	43000	—	—	—	145000
	催化重整	136000	23000	26000	—	—	—	49000
	催化裂化	219000	33000	59000	15000	35000	42000	185000
石油化学工业-石脑油裂化		264000	4000	1000	9000	5000	12000	16000
合 计		720000	152000	129000	25000	40000	54000	160000
								246000

7.1.1 性质

丁烯有四种异构体, 即丁烯-1, 顺式丁烯-2, 反式丁烯-2及异丁烯。其结构式如下:



四种丁烯的物理性质有如表 7.2 所示³⁾。

如表 7.2 所示, 四种丁烯在常温均为气体, 通常在加压下可做为液化气处理。温度与蒸气压的关系有如图 7.2 所示⁴⁾。

丁烯可燃, 与空气可以形成爆炸性的混合物。当液化气在气化时可以形成200~300倍于原来的体积。这些气体较空气为重, 须特予注意。表 7.3 为丁烯的可燃性⁵⁾。

丁烯对于生理上的影响因人而异。如果在皮肤上使液化气蒸发时即引起冻伤, 1%浓度的气体呼吸5分钟, 对于血压与呼吸器官虽无多大影响, 但有使人感到口腔或鼻孔发痛或发干的感觉。

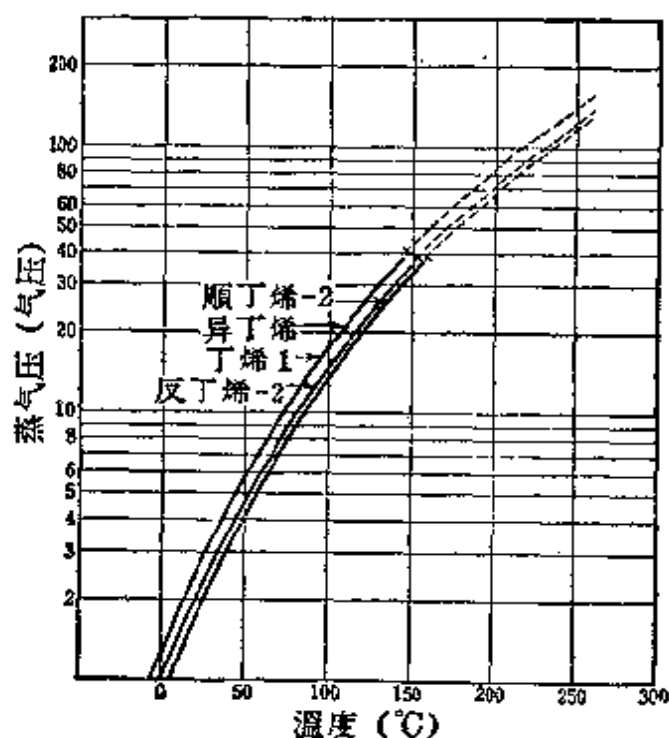


图 7.2 丁烯的温度与蒸气压线图

表 7.2 丁烯的物理性质

	化 合 物			
	丁 烯-1	顺 式 丁烯-2	反 式 丁烯-2	异 丁 烯
分子量	56.104	56.104	56.104	56.104
熔点(1 绝对气压, °C)	-185.35	-138.91	-105.55	-140.35
沸点(1 绝对气压, °C)	- 6.26	+ 3.72	+ 0.88	- 6.80
液体密度(15.6°C, 1 绝对气压)				
比重 (15.6/15.6°C)(饱和压)	0.6011	0.6272	0.6100	0.6002
°API(美国石油学会)	103.9	94.1	100.5	103.9
克/厘米 ³ (15.6°C)(饱和压)	0.5991	0.6243	0.6080	0.5983
气体密度(15.6°C, 1 绝对气压)				
比重(空气1.00, 理想气体)	1.9368	1.9368	1.9368	1.9368
比重(实在气体)	1.9988	2.0063	2.0061	1.9988
气体升/公斤(理想气体)	422.236	422.236	422.236	422.236
气体升/公斤(实在气体)	409.127	407.629	407.691	409.127
气体升/液升(理想气体)	253.589	264.585	257.254	249.830
气体升/液升(实在气体)	242.449	252.044	245.043	242.081
临界状态				
临界温度(°C)	146.4	155.0	155.0	144.7
临界压力(1 绝对气压)	41.0	42.2	42.2	40.8
燃烧热(15.6°C)				
卡/克 液体	11514	11474	11462	11453
卡/毫升气体(1 绝对气压)	27.43	27.35	27.31	27.35
卡/毫升液体	6901	7166	6971	6855
1米 ³ 气体燃烧时必需的空气量(米 ³)	0.809	0.809	0.809	6.809
蒸发热(1公斤/厘米 ² 绝压, 沸点 卡/克)	93.28	99.38	97.86	94.15
比热(15.6°C, 1 绝对气压)				
C _p 气体(卡/克)	0.2057	0.1816	0.2029	0.2056
C _v 气体(卡/克)	0.1861	0.1619	0.1833	0.1823
C _p /C _v	1.1051	1.1214	1.1073	1.1058
C _p 液体(卡/克)	0.2944	0.2944	0.2999	0.3055
蒸汽压(37.8°C, 1 绝对气压)	4.43	3.20	3.50	4.46
辛烷值(F-2马达法)	81.7	—	—	88.1
RT/PV偏差系数(15.6°C, 1 绝对 气压)	1.0320	1.0359	1.0358	1.0320

表 7.3 丁烯的可燃性

	閃 点 (°C)	燃 点 (°C)	爆炸界限 (体积%)	
			下 限	上 限
丁 烯-1	-112	384	1.6	9.3
丁 烯-2		324	1.8	9.7
异 丁 烯		465	1.8	8.8

7.1.2 制法概論

甲、丁烯的资源 丁烯类的原料资源可大别为 (a) 石油炼厂气中的 C_4 馏份, (b) 天然气中丁烷的脱氢生成物及 (c) 石脑油热裂化产物中的 C_4 馏份。如图 7.1 所示, 象美国等, 石油和天然气生产均较多, 故以 (a) 及 (b) 为其主要原料资源。日本则是以 (a) 及 (c) 为资源, 尤其是最近, 由于以石脑油为原料生产乙烯、丙烯工业的发展, 有着大量的 C_4 馏份副产。以上由表 7.1 可以充分了解。

(i) **石油炼厂气中的 C_4 气体** 石油炼制工业排除的气体中的 C_4 资源主要是 (a) 常压蒸馏气, (b) 催化重整气及 (c) 催化裂化气。1960 年日本的 C_4 馏份推测其供应量有如表 7.1 所示。其中丁烯类即可经过分离精制而应用于丁烯化学工业, 正丁烷之转变为丁烯尚需进行脱氢。

(ii) **石脑油裂化的 C_4 气体** 如表 7.1 所示, 石脑油裂化所生 C_4 气体中除丁烯外, 尚含有约 30% 的丁二烯, 通常是在丁烯类分离精制之前, 先进行丁二烯的分离与精制。关于丁二烯的分离与精制将于 7.2 节详加叙述, 脱除了丁二烯以后的气体做为了烯的资源可以有利地予以应用。关于丁烯类的分离精制法与 (i) 所述石油炼制排除的 C_4 不饱和气体相同。

乙、由正丁烷脱氢制正丁烯法 正丁烷脱氢制正丁烯是由于满足 C_4 系统工业中需要量最多的丁二烯而发展起来的。因此, 脱氢的目的不仅是为了正丁烯, 事实是即便把正丁烯分离精制后, 亦常将其一部分经丁二烯制造工序而转为其他方面的用途。另在英国 I.C.I. 公司 (帝国化学公司) 于第二次世界大战中曾以煤炭及杂酚油氢化裂化副产的含有正丁烷 20%、异丁烷 70% 的原料经过脱氢而制得丁烯混合物, 由是而制成异辛烷; 此法现则改为制造丁基化的焦油酸及二聚异丁烯⁶⁾。

又法本公司 (I.G. Farbenindustrie) 于第二次世界大战中曾以含有氧化铬及钾的矾土催化剂在气体加热管中移动以使丁烷转化为丁烯, 其转化率为 20~25%, 选择率 85%, 用做制取烷基化物的原料⁶⁾。

丁二烯的制法, 如 7.3 节所详述的, 可由正丁烷一步脱氢制造丁二烯,

或者丁烷先脫氢为丁烯，而将后者分离精制到一定程度后，再轉为丁二烯（二步脫氢法）。由于后法是經過正丁烯的步骤加以分离与濃縮，故此正丁烯兼可供其他用途使用。又一步脫氢法所副产的丁烯也可一部予以分离^{9,10}。

又单以石油炼厂气的丁烯为原料制造丁二烯，即所謂丁烯脫氢法，虽可实行，但将丁烯脫氢与丁烷一步脫氢相結合，即在生产过程中分离丁烯，自亦属可能¹⁰。

如上所述，由正丁烷开始并不一定单独进行丁烯脫氢。以上各种情况均将于7.3节丁二烯的分論中予以詳述。过去只有胡得利（Houdry）公司以制造正丁烯为目的的脫氢法曾有文献概略发表，这一方法目前似并未在工业上施行¹⁰。茲将此法略述于下。

脫氢反应装置是由三个固定床反应器为一組构成的，器中以含有18~20%氧化銘的矾土催化剂填充。脫氢反应进行了一定時間之后，催化剂上所析出的焦炭要用热空气烧去，使催化剂再生。反应器是在反应与再生交互循环下利用的。反应生成物經驟冷，仅将C₄馏份分出后，用为丁烯精制原料。正丁烷的脫氢反应条件是：反应温度平均为570℃，反应压力为0.7公斤/厘米²（表压），液体空間速度为1.5~2.0，反应時間8~10分钟。由正丁烷所得丁烯类的收率为68.2重量%。由正丁烷至正丁烯的代表性的反应物料平衡如表7.4所示。

表 7.4 胡得利法正丁烷脫氢制丁烯的反应物料平衡

	原料气 (重量%)	生 成 气 体 (重量%)	收率 (重量%)
H ₂	—	1.6	3.4
C ₁	—	2.4	5.1
C ₂	—	2.7	5.8
C ₃	—	3.4	7.2
异-C ₄	0.5	0.3	痕跡
异-C ₄ ^m	—	0.2	痕跡
正-C ₄ ^m	—	32.0	68.2
正-C ₄	99.5	52.6	—
C ₄ ⁿ	—	2.0	4.3
C ₅ ⁺	—	0.6	1.3
生成焦炭	—	2.2	4.7

丙、丁烯的脫氢平衡与异构化 烯烴-1易于轉化为稳定的烯烴-2。又在脫氢反应中存在着脫氢平衡，即以正丁烷脫氢时，其变为丁烯-1、丁烯-2与异丁烯三者的脫氢率受到脫氢条件的影响。通常脫氢率随着温度上升或压力下降而增大，但如果温度过高則发生裂化，而压力过低則发生由丁烯脫氢为

丁二烯的第二脱氢反应，故目的物的丁烯收率有下降的倾向。因此，就有选择适当催化温度、压力和接触时间的必要。前项乙所载胡得利法丁烷-丁烯脱氢条件可视为在历史上经过研究的氧化铬-氧化铝系统催化剂的代表范例。另有关于菲利浦（Phillips）公司已工业化的丁烷两步脱氢法，其第一步所用氧化铬-氧化铝催化剂的丁烷-丁烯脱氢条件以及丁烯收率请参考 7.3.1。

脱氢反应为吸热反应。其反应热如表 7.5 所示。在反应时必须供给相当的热量。

表 7.5 脱氢反应热¹²⁾

	$\Delta H_{800^\circ K}$ (卡/克分子)
正丁烷→丁烯-1	31400 (吸热)
正丁烷→顺式丁烯-2	28200 (吸热)
正丁烷→反式丁烯-2	27700 (吸热)
顺式丁烯-2→丁二烯	30200 (吸热)

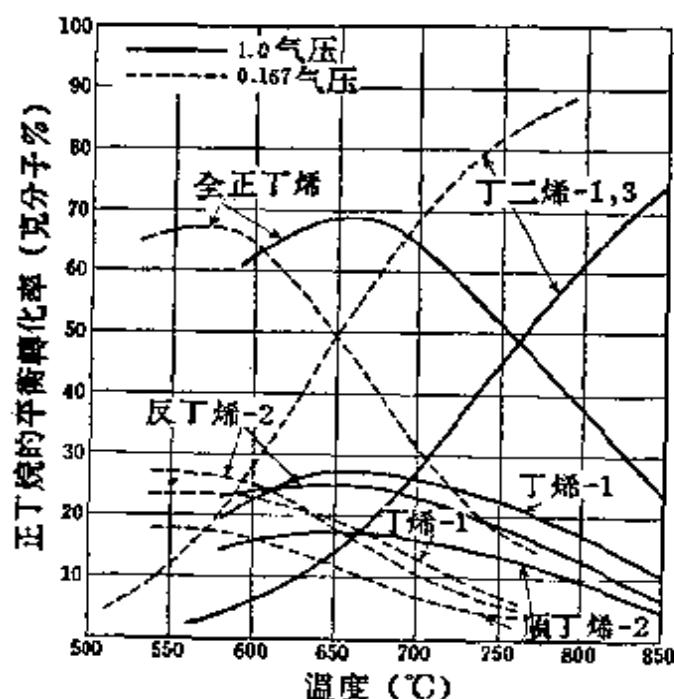


图 7.3 正丁烷脱氢反应的平衡

丁烯-1及丁烯-2间的异构化，即不经过象脱氢条件那样的高温，可由硅胶系、活性氧化铝系或含有硫酸的硅胶于200~300℃或以下的温度，据称亦可急速异构化。又关于正丁烯与异丁烯的异构化，经过催化作用而进行，亦有文章发表。

由脱氢反应所生成的丁烯及丁二烯的平衡转化率如图 7.3 所示¹³⁾。由图可知，在 600℃ 以上的温度，反应是向丁二烯方向进展的。

通过脱氢反应生成的丁烯类的热平衡成分比，因操作条件的不同自然有所差异，但并不象脱氢收率那样有显著的影响，而是略为一定。即在通常的脱氢条件下，丁烯-1与丁烯-2之比为 1:2，丁烯-2中顺式丁烯-2与反式丁烯-2 之比为 1:1.3。此时异丁烯的生成较少。

以上是对于脱氢反应平衡与异构化的简述。其他有关详细的物理与化学的记述，请参照其他书籍^{13~16)}。

7.1.3 分离精制法

如7.1.2所述，含有丁烯类的C₄馏份，是丁烯-1、丁烯-2及异丁烯的分离与精制的原料。通常用于这一分离与精制的方法大致有 (a) 硫酸吸收法 (b) 萃取蒸馏法。

硫酸对于丁烯类的吸收性，因硫酸浓度与丁烯的种类而有所不同，其间的关系如图7.4所示¹⁷⁾。

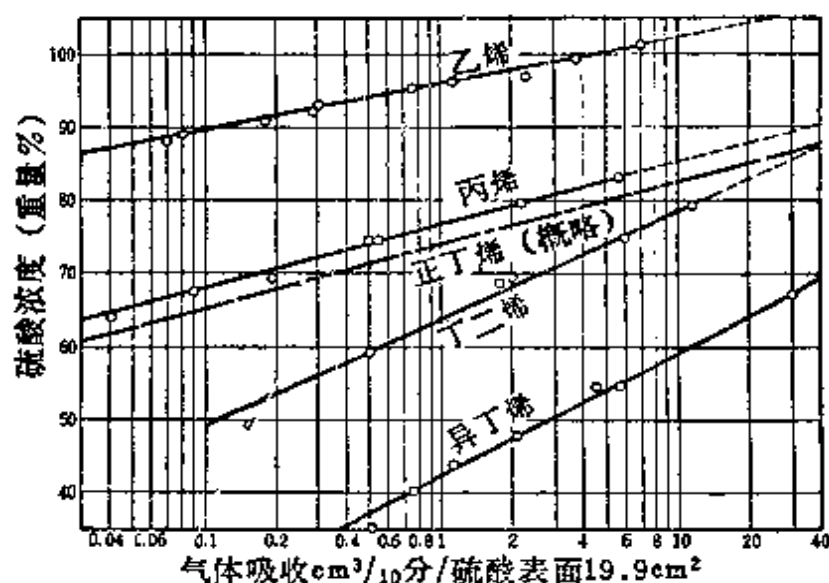


图 7.4 硫酸对于丁烯的吸收性

由图7.5可知，当用65%硫酸时吸收异丁烯的速度比正丁烯约大200~400倍。丁烯-1、丁烯-2及异丁烯的吸收速度常数如表7.6所示，吸收丁烯-2的速度约比丁烯-1大1倍¹⁸⁾。

表 7.6 硫酸吸收丁烯类的速度常数

	硫酸浓度(%)	温度 (°C)	吸收速度常数 k^*
纯异丁烯	58.6	21~22	47×10^{-3}
纯异丁烯	58.6	28~29	105×10^{-3}
57.5%异丁烯	58.6	21~22	46×10^{-3}
51.8%异丁烯	58.6	28~29	75×10^{-3}
纯丁烯-2	58.6	28~29	0.54×10^{-3}
纯丁烯-2	76	29~30	10.0×10^{-3}
纯丁烯-1	76	29~30	5.0×10^{-3}

* 系按常压下的纯气体计算的。

因此，当用硫酸萃取时，通常是先以65%左右的低浓度硫酸吸收，除去异丁烯，然后用高浓度硫酸以吸收正丁烯。

被硫酸所吸收的丁烯类，是与相应的醇在平衡状态下存在着的。所以要进行加热蒸馏以分离丁烯。

65%硫酸对于丁二烯的吸收性虽仅相当于异丁烯的1/20，但仍有较之正丁烯为大的吸收性，故常用醋酸铜-氨溶液等效率较好的溶液先行除去丁二烯。

丁烯类的萃取蒸馏是用丙酮、糠醛、乙腈等为溶剂进行的。一般的讲，这些溶剂的选择是采用极性较强的。由于各C₄成分间挥发性的不同可以有效地加以转换，故可用较普通精密精馏较少塔板的塔进行分离。

通过溶剂的萃取蒸馏而将两种烃分离时，其分离性可用比挥发度表示，

$$\alpha_{1,2} = \frac{y_1}{x_1} \times \frac{x_2}{y_2} = \frac{\gamma_1 P_1}{\gamma_2 P_2}$$

式中 $\alpha_{1,2}$ 为被分离的成分1及2的比挥发度， x 为液相中的克分子分数， y 为气相中的克分子分数， γ 为活度系数， P 为绝对温度 T 时的蒸气压。

表7.7为C₄烃类的比挥发度。

表 7.7 C₄烃类的沸点与比挥发度

	沸 点 (°C, 常压)	比 挥 发 度			
		$\alpha^{(1)}$	α -糠醛 ⁽¹⁹⁾	α -丙酮 ⁽²⁰⁾	α -乙腈 ⁽²¹⁾
异丁烷	-11.73	1.269	2.600	1.52	
异丁烯	-6.90	1.070	1.606	1.10	
丁 烯-1	-6.23	1.046	1.718	1.00	1.00
丁 二 烯	-4.41	1.000	1.000	—	
正丁烷	-0.50	0.871	2.020	1.21	1.50
反式丁烯-2	+0.88	0.843	1.190	} 0.835	
顺式丁烯-2	+3.72	0.776	1.065		

* 从文献数值算出。

表7.7明显地指出，萃取蒸馏可使饱和C₄成分与不饱和C₄成分分别在塔顶与塔底馏出。此处由于异丁烯与丁烯-1的性质非常接近，是难以有效地经过萃取蒸馏而分离的。因此，对于异丁烯的分离采用前述硫酸吸收法为宜。

由上述硫酸吸收法与萃取蒸馏法相结合的丁烯类的分离精制法，其流程有如图7.5 (A) 及7.5 (B) 所示。

如图7.5所示，为了有效地进行萃取蒸馏，在图7.5 (A) 于萃取蒸馏前，或如图7.5 (B) 在萃取蒸馏后，常与普通精馏塔并用。又在图7.5 (A) 尚可考虑于C₄原料精馏时，将塔顶馏分通入硫酸吸收装置。至于精馏塔放在

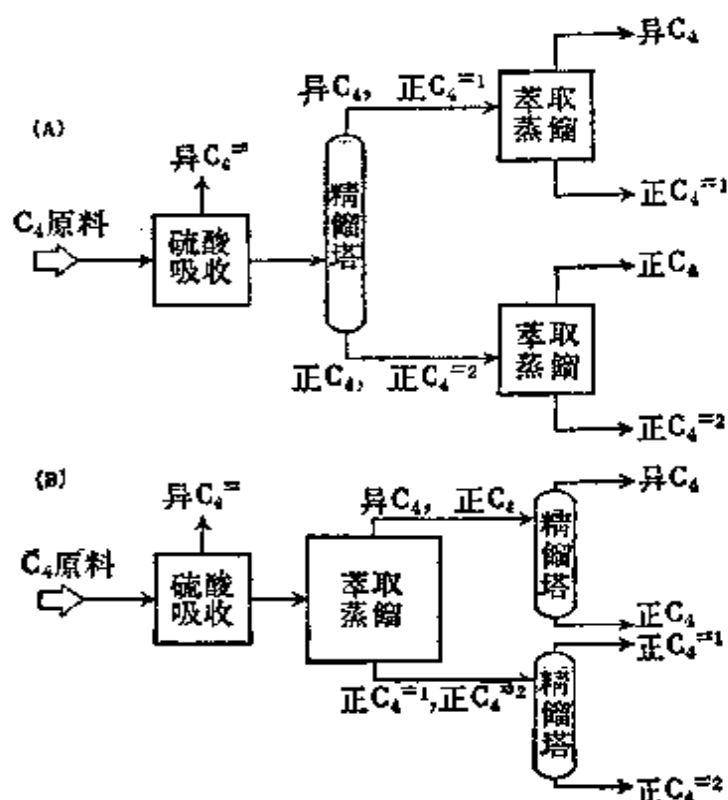


图 7.5 丁烯分离流程图

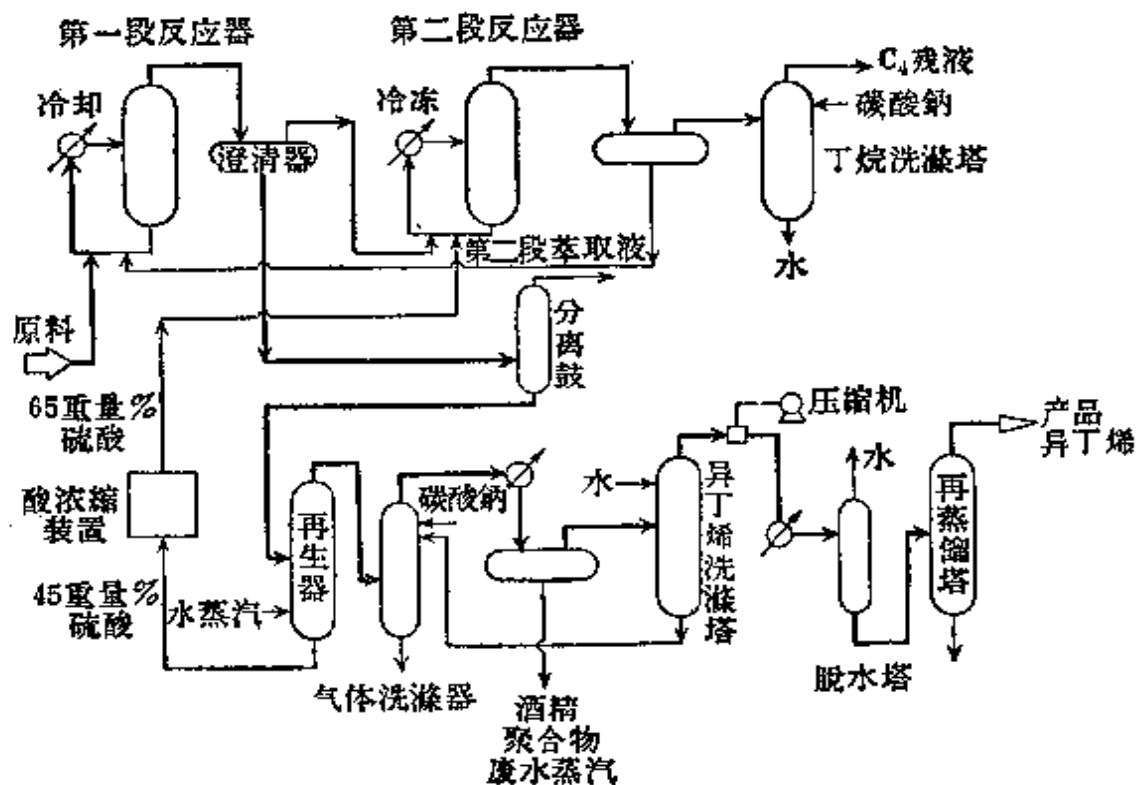


图 7.6 异丁烯硫酸萃取装置

前面或后面，则取决于所用溶剂的性能、丁烯原料中各成分的含量、分离丁烯所要求的纯度等技术经济指标而定。

甲、硫酸吸收法 做为石油化学工业的一个分支，以硫酸萃取异丁烯和由萃取物中再分离异丁烯是在1942年由美孚油开发公司 (Standard Oil Development Co.) 工业化的。在此之前，曾以低温酸聚合法制成异丁烯的二聚体，此物再经氢化以制高辛烷值汽油，这是在1930年开始的。第二次世界大战开始后，异丁烯的需要量急剧增加，采用以制造丁基橡胶和异丁烯萃取残油用于丁二烯的原料。

现在世界上异丁烯的生产工厂数目正在增多。其生产量估计在1960年为35~40万吨/年。

异丁烯的硫酸萃取装置是由 (a) 萃取、(b) 分离与再生、(c) 清洗精馏、(d) 硫酸浓缩等几部分组成。代表性的设备流程有如图 7.6 所示²²⁾。

以液化气为原料与65%硫酸分为二段于加压下向流相遇，使酸萃取物于第一段流出，而残油于第二段流出。这一吸收为放热反应，故需冷却。酸萃取物稀释为45%的硫酸浓度，并加热使异丁烯成为气态再行分离。45%的硫酸再浓缩为65%，以供循环使用。异丁烯经苛性钾、水依次洗涤，将酸、醇、聚合物除去后，经压缩液化、精馏，以得高纯度的异丁烯。

图 7.7 为异丁烯与硫酸的吸收平衡²³⁾。在萃取部分使第一段的温度在30℃以上，第二段则冷却至20℃以下。异丁烯对于硫酸的吸收克分子比为1.5及0.5时的代表性物料平衡如表 7.8 所示²²⁾。如按所供应原料计算，异丁烯的收率约为85%。

图 7.6 及表 7.8 系表示纯度99%以上的所谓聚合级的异丁烯的分离精制法。为了适应普通的用途，精馏部分可以简化，供应纯度为96%左右的产品。美孚油开发公司日产72.5吨异丁烯的生产工厂，其技术指标如表 7.9 所示²³⁾。

关于正丁烯的硫酸吸收法，一般系将异丁烯以65%硫酸吸收除去后的残液为原料，再以80~85%浓度的硫酸进行吸收。其所用的吸收装置等，与异丁烯所用的在原理上相同。

日本丸善石油公司自1957年始即用催化裂化法所得气态C₄馏份为原料，开动了硫酸吸收异丁烯及正丁烯的装置，但该厂并不将丁烯类加以分离，而

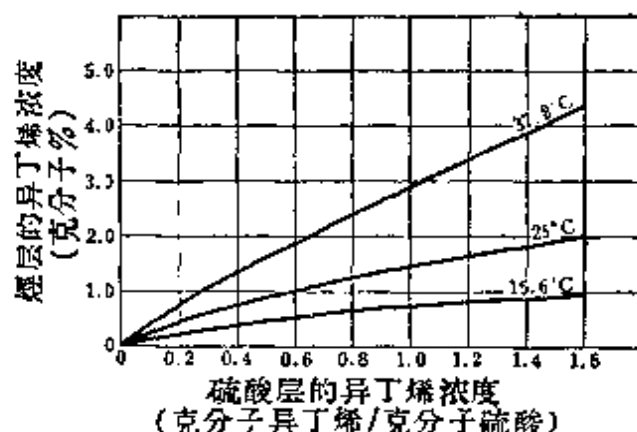


图 7.7 异丁烯-65%硫酸吸收平衡

表 7.8 异丁烯硫酸吸收法收支平衡

	供应原料 (液态, 体积%)	残 液 (液态, 体积%)	产品异丁烯 (液态, 体积%)
C_3	2.0	2.3	—
正- C_4 ^m	28.0	31.9	0.4
异- C_4 ^m	14.0	1.2	99.4
正- C_4	23.0	26.1	0.1
异- C_4	31.0	35.3	—
C_5^+	2.0	3.2	0.1

表 7.9 异丁烯生产上的技术经济数据

生产能力:		硫酸(浓度100%)(公斤)	0.7136
产品异丁烯(吨/日)	72.5	苛性钠(浓度100%)(公斤)	0.4281
原料(米 ³ /日)	1001.6	丙烷(升)	1.19
C_4 残液(米 ³ /日)	874.4	公用费(每米 ³ 原料):	
工厂投资(日元)	720000000	蒸汽(100°C)(公斤)	256.77
工厂开工率(%)	90	电力(仟瓦小时)	25.16
轮班职工(人)	3	冷却水(30°C)(升)	16666.0
药品消耗量(每米 ³ 原料):		水(升)	833.2

是由硫酸吸收液直接制造异丁烯的二聚体、三聚体以及仲丁醇²⁴⁾。另关于异丁烯的种种反应的研究, 请参照列举的参考书²⁵⁾。

以硫酸吸收而分离精制异丁烯的方法主要是由埃索研究设计公司 (Esso Research and Engineering Co.) 及壳牌化学公司 (Shell Chemical Corp.) 所发展并应用了的。最近又有法国提余液公司 (Compagnie Française de Raffinage) 与巴杰尔制造公司 (Badger Manufacturing Co.) 所研究的 CFR-巴杰尔 (CFR-Badger) 法发表²⁶⁾。此法是用 50~55% 硫酸以萃取异丁烯, 据称可不需硫酸浓缩工序。产品异丁烯的收率为 86%, 纯度为 99.4%, 残液中异丁烯含量据称为 2.5%。

乙、萃取蒸馏法 C_4 馏份通过萃取蒸馏以分离精制丁烯类是随着丁二烯的需要增加而发展起来的。现在已经工业化的萃取法有 (1) 丙酮法、(2) 糠醛法、(3) 乙腈法。其中糠醛法是菲利浦石油公司 (Phillips Petroleum Co.) 研究的, 丙酮及乙腈法是由壳牌化学公司研究的。

采用丙酮萃取蒸馏法的有罕柏石油精炼 (Humble Oil and Refining) 公司, 石油化学公司 (Petroleum Chemicals Inc.) 及壳牌化学公司。采用糠醛萃取蒸馏法的有菲利浦化学公司 (Phillips Chemical Co.), 石油-得克

斯化学公司 (Petro-Tex Chemical Corp.) 及内契斯丁烷产品公司 (Neches Butane Products) 等。都是为了提供丁二烯的原料而分离丁烯的。又知壳牌化学公司现已改用乙腈萃取蒸馏法^{21, 27)}。

丙酮萃取蒸馏装置有如图 7.8 所示。

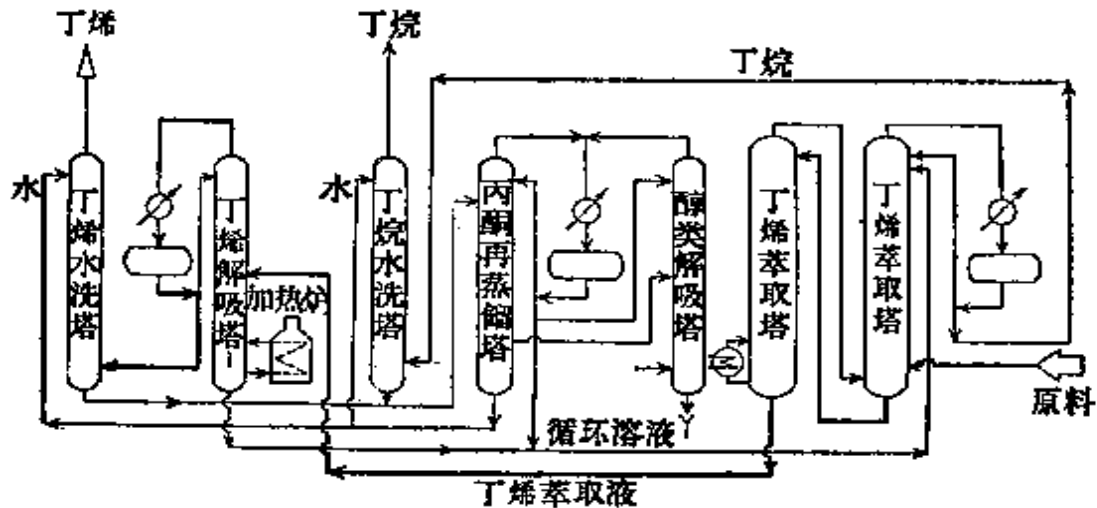


图 7.8 丙酮萃取蒸馏装置

丙酮溶剂是加入15%（重量）的水而使用的。通常将经过硫酸萃取法已除去异丁烯的原料，先进入脱硫酸酯塔，再到约有100块塔板的丙酮萃取塔。萃取塔板数与 C_4 成分比的关系有如图 7.9 所示²⁰⁾。

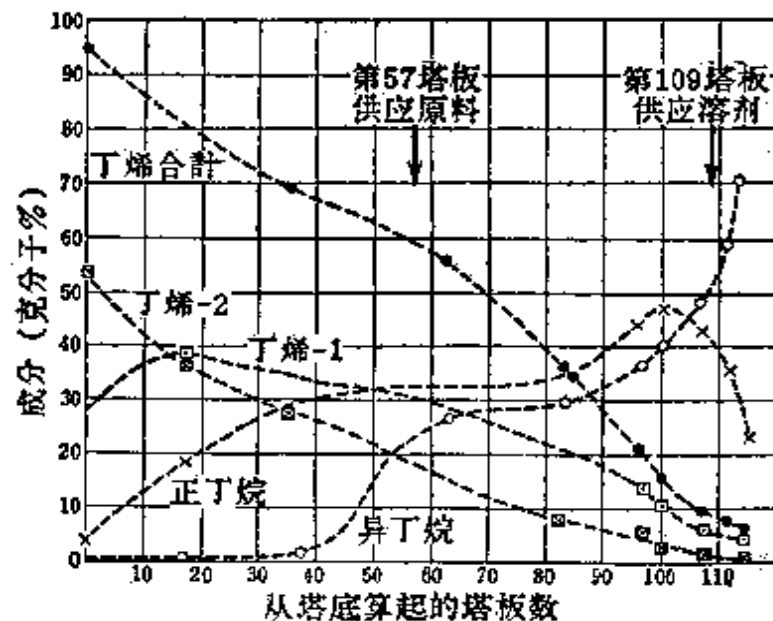


图 7.9 丙酮萃取塔塔板数与 C_4 分离效果的关系

当丙酮萃取塔的塔板数多时，可分为两个塔。萃取塔的塔顶丁烷中含有丙酮，可以通向水洗塔，以洗涤回收。塔底萃取液通入脱吸塔，在此塔中使

塔頂丁烯与塔底丙酮分开。丁烯用水洗滌，必要时再行蒸餾，即得成品。丙酮則可回至萃取塔再循环使用。由水洗塔回收的丙酮可于丙酮回收塔回收。

丙酮萃取蒸餾法所得丁烯的收率約为95%，其純度为90%以上（因萃取前原料中异丁烯含量的不同而有所差別）。

糠醛萃取精餾装置如图7.10所示²³⁾。

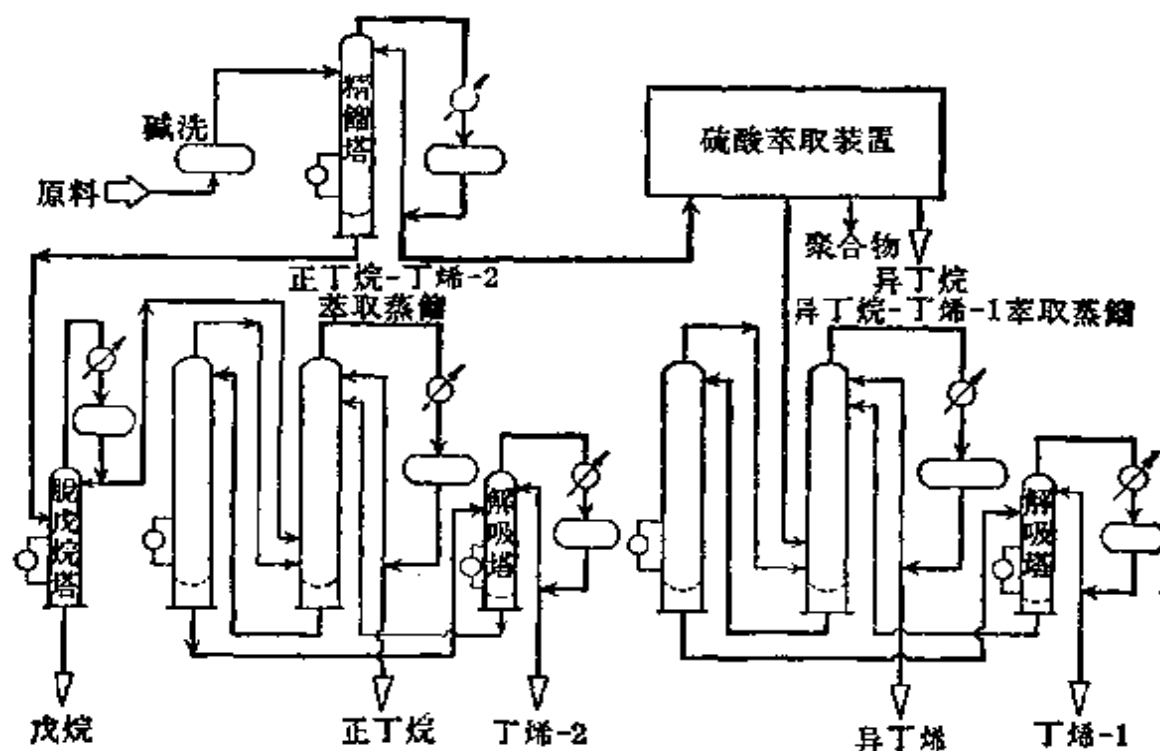


图 7.10 糠醛萃取蒸餾装置

糠醛溶剂中加入4~6%（重量）的水以供应用。图7.10属于图7.5(A)的丁烯分离系统。分为异丁烷及丁烯-1萃取蒸餾与正丁烷及丁烯-2萃取蒸餾两部分。二者的萃取蒸餾均为約100块塔板的萃取塔和解吸塔所构成。回收溶剂可循环使用。萃取塔可以划分为两个。表7.10为萃取蒸餾的实绩²⁸⁾。

又丁烯的收率为92~97%。

表 7.10 糠醛萃取蒸餾实绩

	异丁烷及丁烯-1塔	正丁烷及丁烯-2塔
原料丁烯(克分子%)	38.1	50.7
塔頂丁烯(克分子%)	5.3	3.0
塔底丁烯(克分子%)	93.7	94.8

图 7.11 为正丁烷及丁烯-2 萃取蒸馏塔的萃取塔板数与被分离成分之比的关系¹⁹⁾。

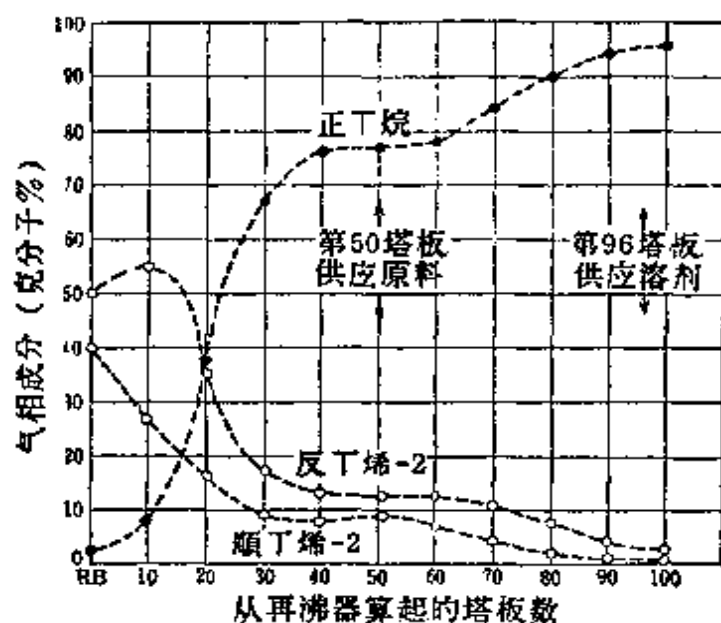


图 7.11 糠醛萃取塔塔板数与正烷—丁烯-2 分离效果的关系

自从 1956 年以来壳牌化学公司所用的乙腈萃取蒸馏装置有如图 7.12 所示²¹⁾。

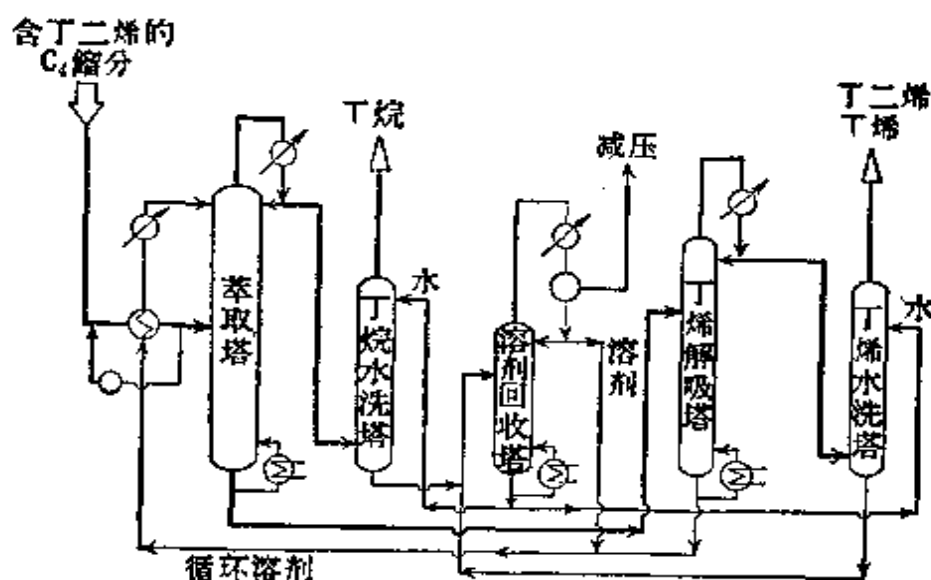


图 7.12 乙腈萃取蒸馏塔

如图7.12所示，乙腈萃取装置其原理与糠醛同。壳牌化学公司从含有丁二烯的原料分离丁烯类及丁二烯，用以代替丙酮萃取蒸馏装置。据称經此变换之后，以71块塔板的蒸馏塔，其能力較之丙酮增加了58%。

关于萃取蒸馏所用的三种溶剂：丙酮、糠醛、乙腈的經济效果的比較，其利弊是相反的，其概要有如下述。

〔丙酮〕由于沸点与粘度較低，故蒸馏耗热量少，塔板效率高60%。又由于丙酮水洗液对烴类溶解度高，溶剂循环少量即足，但由于与烴类共沸的关系，溶剂的损失較多。

〔糠醛〕由于粘度高，如用普通的泡罩塔，其塔板效率低25%。但由于正丁烷与丁烯-2間的比挥发度大，可以有效地分离。又可用于丁二烯的萃取蒸馏。由于生成若干高沸点物质的关系，溶剂有所損失。据称最近已有高塔板效率的方式出現。

〔乙腈〕由于其沸点比丙酮高，虽有需要再沸器的必要，但其比挥发度在正丁烷与丁烯-1間为最大。由于此溶剂价格为丙酮的五倍，故需特别注意溶剂的回收。

关于萃取蒸馏的理論，一般总論均有所叙述，請参考²⁹⁾。

7.1.4 用途

四种丁烯虽由于 其保有的基团 CH_3-CH_2- 、 CH_3- 、 $\text{CH}_3-\overset{\textstyle |}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 的不同而化学性质有若干差别，但除异丁烯外，丁烯-1、順式-及反式-丁烯-2三者之間差异并不大。工业上常以这些混合物直接应用。

丁烯类在常压下由于是气态的关系，故以加压液化气的形状装入鋼瓶、油槽汽車、油槽火車、油槽駁船、油槽船或高压管道輸送，又可用大的圓型貯罐儲存。

商品丁烯的純度，当然因分离精制法与用途之不同而各异。一般异丁烯純度为95%或99%以上，丁烯-1，丁烯-2均为95%以上，丁烯-2中所含順式与反式异构体大致各为50%。

关于丁烯系的制品在第IV篇第14章將詳加叙述，此处仅簡略論及。

正丁烯的主要用途为制造丁二烯。其次为制造甲基·乙基甲酮、仲丁醇、戊醇、环氧丁烷（氧化丁烯）、順丁烯二酸酐等。最近关于丁烯 聚合物 或共聚物的制造均已开始工业化。

异丁烯的主要用途是制造丁基橡胶及二聚异丁烯。此外也用于制造甲基丙烯酸酯、醇类、聚丁烯、烷基化原料等。最近关于异丁烯原料愈益引人注意。

图 7.13 为正丁烯的工业用途，图 7.14 为异丁烯的工业用途¹⁰⁾。

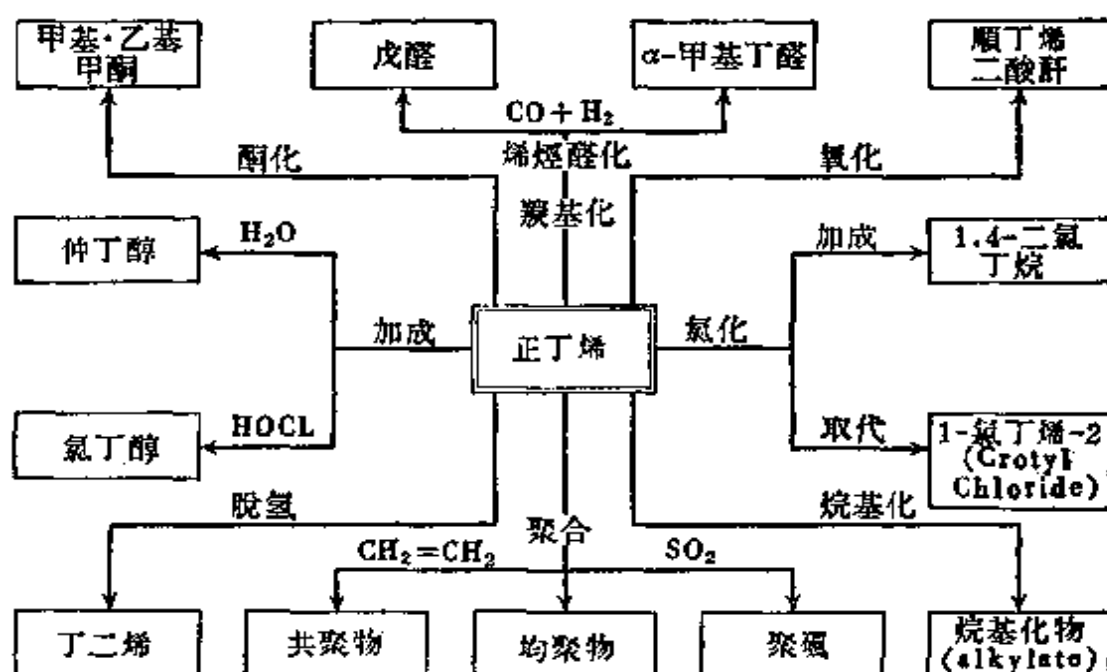


图 7.13 正丁烯的主要用途

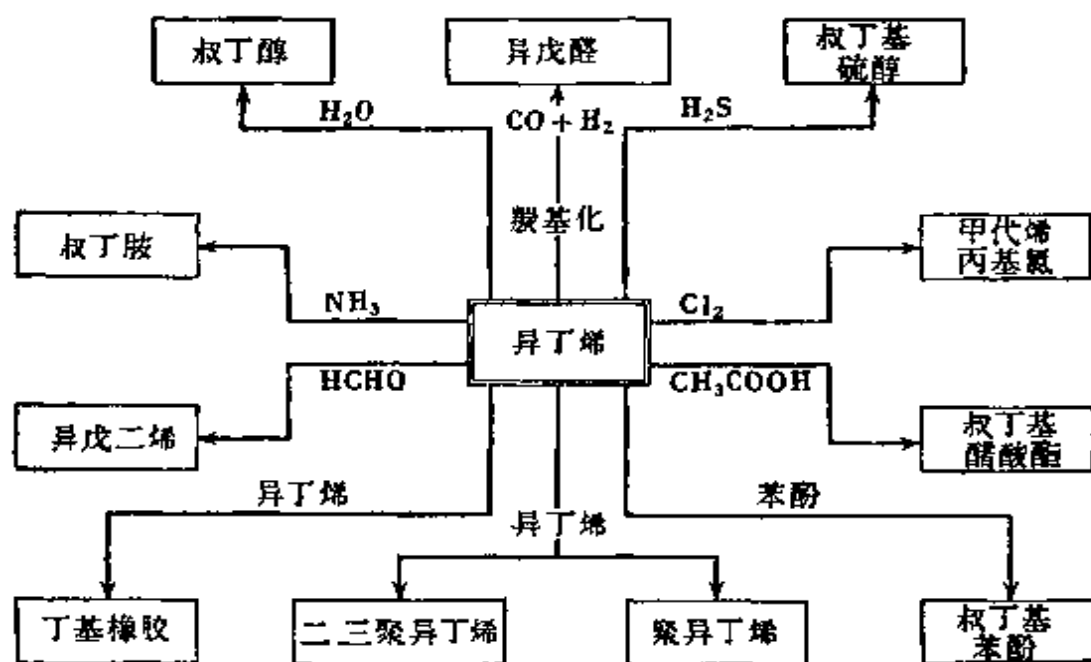


图 7.14 异丁烯的主要用途

参 考 文 献

- 1) W. F. Bland, "Petroleum Products Handbook, V. B. Guthrie, Editor", p. 12~15, Mc Graw-Hill (1960)
- 2) Anon., *Chemical Week*, May 28, 62 (1960).
- 3) G. R. Benz, "Petroleum Products Handbook, V. B. Guthrie, Editor", p. 3-4, Mc Graw-Hill (1960). ASTM Spec., Publ. 109.
- 4) J. B. Maxwell, "Data Book on Hydrocarbons", p. 30, D. Van Nostrand Co. (1957).
- 5) C. F. Forster, "N. F. P. A. Handbook of Fire Protection" p. 288, 308, National Fire Protection Association (1954).
- 6) E. Beesley, B. Whipp, *Chemistry & Industry*, Aug., S-50 (1953).
- 7) K. K. Kearby, "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons" Vol. II, p. 232 Reinhold (1955).
- 8) T. P. Forbath, *Chem. Eng.*, 64, No. 10, 234 (1957).
- 9) W. J. Brack, M. R. Beychok, *Petr. Refiner*, 38, No. 6, 143 (1957).
- 10) J. C. Reidel, *Oil & Gas J.*, 55, No. 49, 114 (1957).
- 11) G. F. Hornaday, *Petr. Engr.*, 26, No. 12, C-7 (1954).
- 12) E. R. Gilliland, "Science of Petroleum", Vol. V, Part 2, p. 32, Oxford Univ. Press (1953).
- 13) K. K. Kearby, "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", Vol. II, p. 225 Reinhold (1955).
- 14) *Ibid.*, Vol. III, p. 116 (1955).
- 15) 川崎京市, 大塚資之助, "合成ゴムハンドブック" (神原, 川崎, 北島, 古谷編), p. 55~54, 朝倉書店 (1960).
- 16) R. F. Goldstein, "The Petroleum Chemicals Industry", p. 115, E & F. N. Spon (1958).
- 17) M. P. Matuszak, *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.*, 10, 354 (1938).
- 18) H. S. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2780 (1928).
- 19) C. K. Buell, R. G. Boatright, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 695 (1947).
- 20) G. T. Atkins, C. M. Boyer, *Chem. Eng. Prog.*, 45, 553 (1949).
- 21) C. H. Chilton, *Chem. Eng.*, 64, No. 2, 146 (1957).
- 22) Anon., *Petr. Refiner*, 34, No. 12, 201 (1955).
- 23) G. P. Baumann, M. R. Smith, *Petr. Refiner*, 33, No. 6, 156 (1954).
- 24) 林, 化学工業, 3, No. 8, 772 (1957); 燃料協会誌, 56, No. 8, 635 (1957); 石油と石油化学, 2, No. 1, 38 (1958).
- 25) P. Spitrik, "Monomar", Interscience Press (1951).
- 26) Anon., *Petr. Refiner*, 40, No. 7, 37 (1961).
- 27) J. C. Reidel, *Oil & Gas J.*, 55, No. 45, 166 (1957).
- 28) J. Happel et al., *Trans. A. I. Ch. E.*, 42, 139 (1946).
- 29) J. Happel, "Science of Petroleum", Vol. V, Part 2, p. 119, Oxford Univ. Press (1953).
- 30) L. F. Hatch, *Petr. Refiner*, 39, No. 5, 229; No. 6, 207 (1960).

7.2 丁二烯概論

丁二烯工业的发展经过,是和合成橡胶工业的发展相关联的。本世纪二十年代丁二烯已在德国做为合成橡胶工业的原料应用。二次大战期间,各国由于合成橡胶的需要而进行了丁二烯的制造。当时的主要制法有苏、美等国采用的酒精法和德国采用的乙炔法。石油系统丁二烯的制造,当时在美国亦开始广泛推行,战争结束的前后,即1944年及1945年,其全部丁二烯产量的510000吨和550000吨中相继有36%及61%,即约185000吨和330000吨的产量是以石油为原料的。亦即在1944年后,石油系丁二烯即已超过酒精丁二烯的产量。

战后,由乙炔及酒精生产丁二烯的方法即行停止。1955年美国将丁二烯工厂移归民营,现则全部转变为石油系丁二烯(苏联虽仍在延续酒精法丁二烯,但也在转向石油系方法)。

在美国全部丁二烯的产量中, 由裂化乙烯副产C₄馏份所得者在1955年为10.9%, 1958年为9.2%, 1960年为10.7%。

表 7.11 一些国家的丁二烯工厂及生产能力 (吨/年) (1960年)

原 料	公 司 名	能 力 (吨/年)	原 料	公 司 名	能 力 (吨/年)
丁 烯	Goodrich-Gulf and Tex.*	272000	丁 烷	日本合成ゴム(株)	25500
	Petro-Tex	81500		Azienda Nazionale Idrogenazione Combustibili(ANIC) (意大利)(1961)	15000
	Shell Chemicals (美国)	63500	乙 烯 及 其 他	Esso Standard (美国)	50000
	Humble Oil (美国)	59000		Union Carbide (美国)	40500
	Copolymer Rubber (美国)	36000		" " (1961)	5500
	" " (1961)	18000		Dow Chemical	29000
	Esso Petroleum Co. (英国)	41000		" " (1961)	3500
	Polymer Corp.(加拿大)	80000		Socony Mobil (1961)	18000
Royal Dutch-Shell	37000 (?)		British Hydrocarbon Chemical Inc.	8000	
丁 烷	Phillips (美国)	102000	其 他	Esso A.G. (西德)	7500
	Petro-Tex	100000		Esso Standard S.A.F. (法国)	8000
	Texas Butadiene	90500		Imperial Oil (加拿大)	16500
	Firestone Tire	54500		ANIC (意大利)	26000
	Odessa Butadiene (美国)	45500		日本石油化学(株)	6500
	Standard Oil (Calif.)	14500		日本合成ゴム(株)	9500
	Chemische Werke Huls	36000	合 計	(1960)	1412500
				(1961)	60000

注: 1961年增建部分在表中系分列。

* 与Neches Butane Products Co. 同。

关于丁二烯工业发展的总括, 已在总论中有所述及¹⁾。

7.2.1 性质

一般所说的丁二烯是指丁二烯-1,3而言 (沸点 4.7°C, 760 毫米汞柱)。此外尚有丁二烯-1,2 (沸点 10.3°C, 760 毫米汞柱), 是由丁烷、丁烯脱氢反应而产生的少量的副产品, 但由于此物对于聚合反应影响不好, 故常利用其沸点差以除去。以下的丁二烯都是指丁二烯-1,3而言。

丁二烯的结构如图 7.15 所示²⁾。

丁二烯是具有其轭双键的最简单的烯烃。通过电子折射法测知丁二烯分

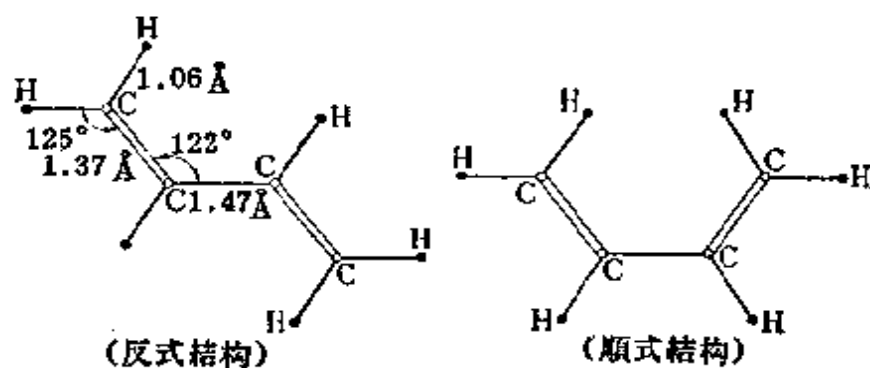


图 7.15 丁二烯的结构

子中 C—C 鍵的間隔为 1.47 Å，C=C 鍵的間隔为 1.37 Å，此数值 較之丁烷的 C—C 鍵間隔 1.54 Å 为短，較之乙烯 C=C 鍵間隔为长，这一事实也是对于丁二烯共振状态的一个論据。

根据丁二烯分子內的 C—C 单鍵的分子內旋轉而考虑其順式与反式结构时，后者是稳定的，經過計算其差为 4.0 仟卡/克分子³⁾。

表 7.12 丁二烯的物理性质

外觀	无 色
臭味	芳 香 性
分子 量	54.088
凝 固 点 (°C)	-108.9
沸 点 (°C)	- 4.41
閃 点 (液体发火温度) (°C)	< - 17.8
燃 点 (°C)	450
爆炸界限 (空气中的体积) (%) 下 限	2.0
上 限	11.5
密 度 ($d_{15.56}^{15.56}$)	0.6274 ± 0.00015
气体密度 (0°C, 760 毫米汞柱)	0.00248
°API (美国石油学会密度)	94.2
折 光 率 ($n_D^{25°C}$)	1.4293
分极与偶极矩 $T^{\circ}K$	299.4 380.2 461.2
P_{av}	21.98 21.76 27.70
$\times 10^{18}$	0 0 0
共 沸 物	丁二烯(重量%) 沸点 (°C)
1. 氮	45 -37
2. 甲基胺	— -10.4
3. 乙醛	5.2 - 5.0
4. 丁烯-2	77 - 5.53

续表7.12

在有机及其他溶剂的溶解度(丁二烯体积%)	[0℃]	[20℃]
1.丙酮	85.0	65
2.苯	—	66.3
3.二氯乙烷	138.0	91.4
4.醋酸戊酯	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℃~71℃)	完全相溶	
8.醋酸铜氨液(0℃,丁二烯分压0.05气压)	0.70克分子/升	

热力学数据		
1.临界压力(大气压)	42.6	
2.临界温度(℃)	163.1	
3.液体0℃的熵	3.48	
4.0℃,1气压易逸性状态时的生成自由能	130.62 卡/克分子	
5.0℃,1气压易逸性状态时的气体生成热	27.044 卡/克分子	
6.0℃理想状态的定压比热	1.35 焦耳/克/°K	
7.还原热(气相)	$\Delta H_{298.16^\circ} = -56.580 \pm 0.150$ 仟卡/克分子	
8.燃烧性(气相)	$\Delta H_{298.16^\circ} = -607.9 \pm 0.225$ 仟卡/克分子	
9.溶解热(卡/克)	35.28	
10.蒸发热(卡/克)	99.8	
11.比热(1气压, 卡/℃)	[液]	[气]
(-4.44℃)	0.2878	0.1716
(15.56℃)	0.3061	0.1838
(21.11℃)	0.3111	—
(37.78℃)	0.3266	0.1978
12.膨胀系数(-15℃~20℃)	0.00184/℃	

丁二烯的物理性状有如表7.12所示⁴⁾。

丁二烯在加压下常可做为液体处理。温度与蒸气压的关系如图 7.16 所示。水对于丁二烯的溶解度如图 7.17 所示。温度与比重的关系如图 6.18 所示^{4,5)}。

关于丁二烯在空气中的爆炸范围如表7.12所示,其下限为2.0体积%,上限为11.5体积%,较之丁烯类的界限为广。

丁二烯的生理的影响与7.11节所述丁烯相同。

丁二烯在放置时生成二聚体(乙烯基环己烯)及聚合物,故须在低温下保存。又与空气接触时生成爆炸性的过氧化物,故有添加如对位叔丁基邻苯二酚(*p-tert-butylcatechol*)之类的抑制剂的必要。又过氧化物有助长其

生成丁二烯的高碳数聚合物即所谓端聚物 (popcorn polymer) 的作用。

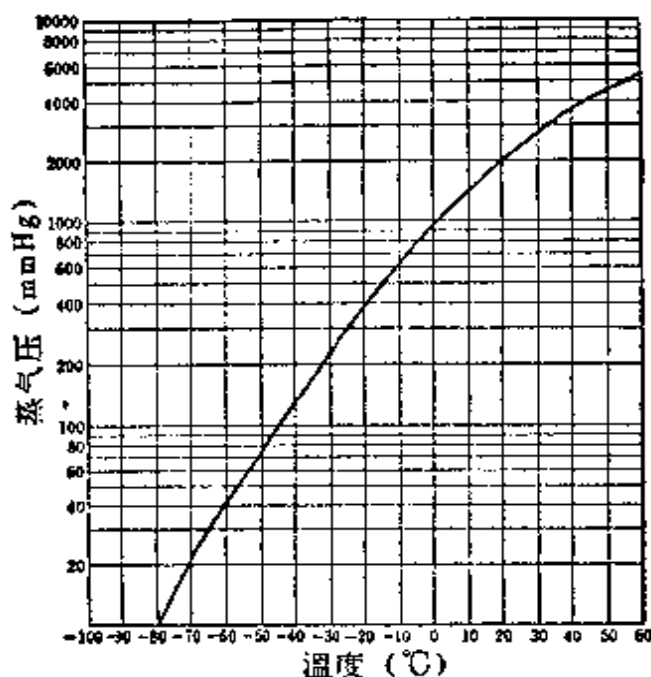


图 7.16 丁二烯温度-蒸气压力曲线图

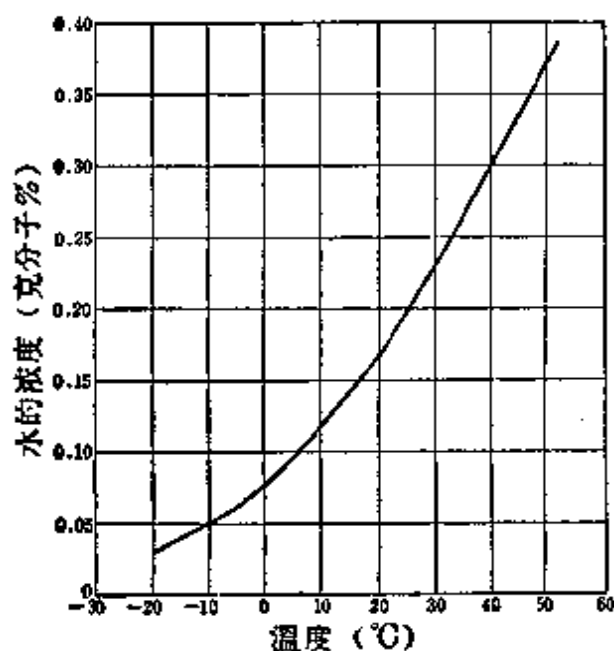


图 7.17 水对于丁二烯的溶解度

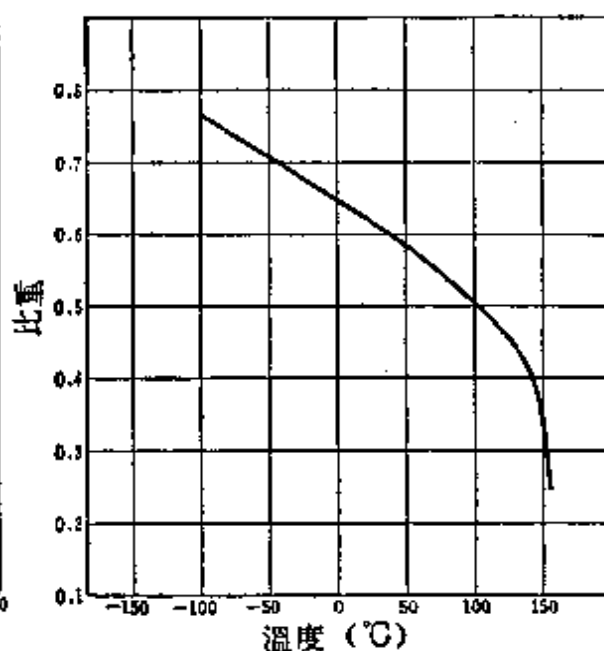


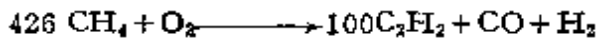
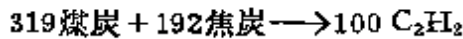
图 7.18 丁二烯的比重

7.2.2 制法概論

甲、制法的沿革 关于丁二烯的各种制法的历史沿革茲不詳述。今仅就过去和現在所实行的生产方法以及原料单位消耗量表示如下(表7.13)⁽¹⁾。

表 7.13 丁二烯的工业制法 (数字系表示单耗量)

由 乙 炔 制 造			由酒精制造	由 石 油 制 造		
乙炔	乙炔 + 甲醛	乙炔	酒精	正丁烯	正丁烷	液化气 或石油
156	56 126	151	247	145	197	720
↓	↓ ↓	↓	↓	↓	↓	↓
乙醛	丁烯二醇	乙醛				乙烯
↓	↓	↓				↓
丁间醇醛	丁二醇	乙醇			(正丁烯)	酒精
↓	↓	↓			↓	↓
丁间二醇	四氢呋喃		丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯
↓	↓	↓	100	100	100	100
丁二烯	丁二烯	丁二烯				375 副产石 油产品
100	100	100				2200



目前所施行的方法, 以石油系丁烷及丁烯为原料脱氢以制丁二烯者占优势。由丁烷以制丁二烯有一步脱氢的胡得利 (Houdry) 法, 又有由丁烷经丁烯以制丁二烯的二步法, 即飞利浦 (Phillips) 法, 和以丁烯为原料的壳牌 (Shell) 法及道 (Dow) 法。

所谓壳牌法与道法是用壳牌公司或道公司以其自己的催化剂而进行生产的方法。关于方法的本身则仍是沿袭以前新泽西美孚油公司 (Standard Oil Co. of N. J.) 的方式。今将丁烷及丁烯脱氢制造丁二烯的工业发展过程图示如图 7.19。

丁烷、丁烯脱氢法的详细内容见 7.3 节分论。由表 7.11 以及图 7.20 可知丁烷脱氢与丁烯脱氢历年发展的情况。亦即从原料供应情况以及方法的发展过程来看, 是先由丁烯脱氢法, 然后由丁烷脱氢发展起来的。近年来美国丁二烯的生产逐渐减退, 而其他国家的丁二烯工业则有发展之势。现在各国所用脱氢法有以丁烷为原料者, 也有以丁烯为原料者, 因本国情况之不同而有所差别。又如 7.2.3 所示, 以石脑油裂化产物的 C_4 馏份而分离精制的丁二烯亦有相当的进展。

乙、脱氢反应与催化剂 由丁烷脱氢为丁烯, 又由丁烯脱氢为丁二烯的催化机理, 巴兰金 (Балландин) 曾用铬系统催化剂, 反应温度 635°C , 接触时间 $0.77 \sim 3.22$ 秒的条件下进行了研究, 结果有如图 7.20 所示位差曲线⁷⁾。

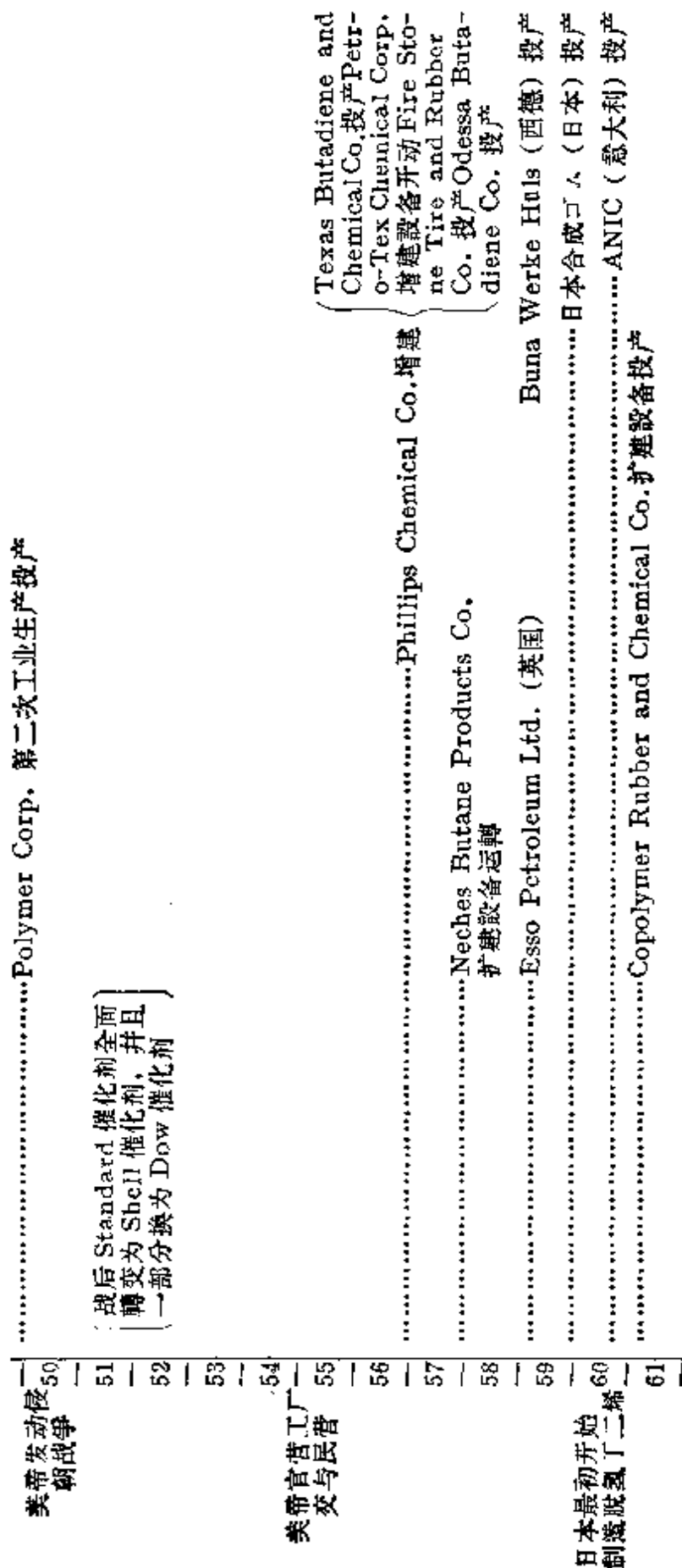


图 7.19 石油系丁二烯工业发展年谱

此曲綫是經由 $C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 \rightarrow C_4H_6$ 的反应阶段进行的。由丁烷脫 H_2 至丁烯，解吸后又重新吸附、脫氢而为丁二烯。巴兰金曾对这一脫氢反应速度式用催化剂表面脫氢吸附模型予以說明。

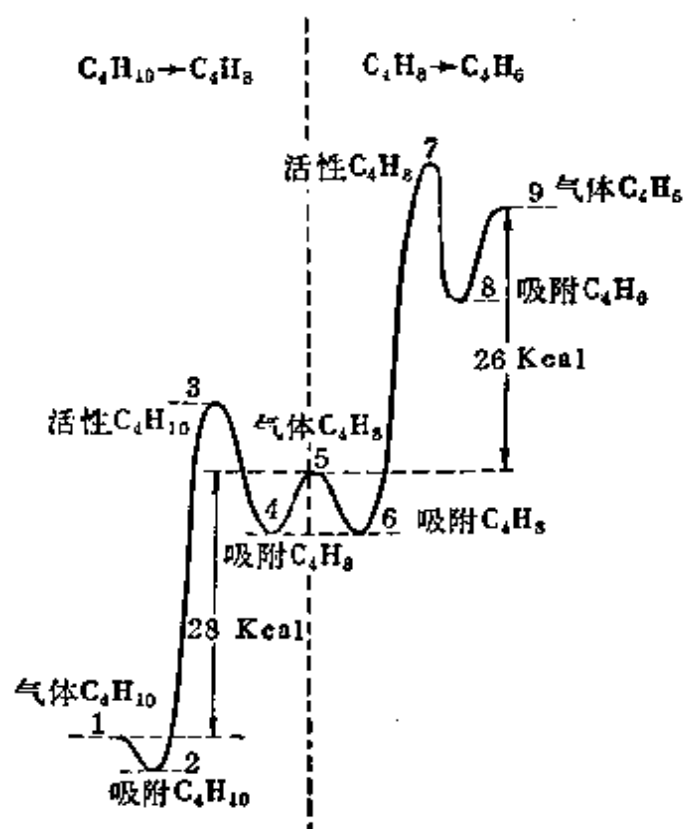


图 7.20 丁烷及丁烯-1脫氢的位差曲綫图

氧化铁的脫氢性能与氧化钾的由于水煤气反应在催化剂上附着的碳素的脫除性能，是由氧化銅与氧化鎂而加以促进和稳定化的。在战争期間，这一催化剂与其說是以选择率 (selectivity) 則不如說是以轉化率 (conversion) 为主要目的而制备的。关于1707催化剂的性能及組成，以及成分变更对于性能的影响等曾有詳細报告发表¹⁰⁾。

(ii) 壳牌催化剂 这一催化剂是代美孚1707 催化剂而发展的一种丁烯脫氢催化剂。有壳牌 (Shell) 105及205两种。壳牌205虽与105非常相似，但如果丁二烯选择率方面牺牲若干，則据称是較壳牌 105 可在較少的添加蒸汽量下予以利用的。壳牌催化剂与道催化剂是今日丁烯脫氢所用工业催化剂的两种。

壳牌105催化剂是由93% Fe_2O_3 、5% Cr_2O_3 的粉末与含有2% 氢氧化钾的碳酸钾熔融剂烧成的。以 K_2O 計其含量在5%以下¹¹⁾。壳牌 205 含碳酸钾的比例較大。

(iii) 道催化剂 最新的催化剂有道B型 (Dow Type B)。此一催化剂

另对于脫氢反应速度，曾由沃森 (Watson) 等对于菲利浦氧化鉻-氧化铝催化剂的丁烷脫氢和美孚油公司的美孚1707 (Standard 1707) 催化剂的丁烯脫氢进行了詳細的研究^{8,9)}。

丁烷、丁烯脫氢制造丁二烯的催化剂虽然曾有許多专利与研究工作发表，但做为工业用的催化剂，各公司所用者則仅限于以下几种。

(i) 美孚催化剂 是在第二次世界大战期間研究出来的。本催化剂对于由丁烯脫氢制造丁二烯起了一定的作用。其美孚1707 (Standard 1707) 催化剂是由72.4% MgO 、18.4% Fe_2O_3 、4.6% CuO 、4.6% K_2O 所組成。这一催化剂可在水蒸汽存在下使用，而

是由道化学公司与高聚物公司 (Polymer Corp.) 协同研究而工业化的。嗣后即以高聚物公司开始, 相继为多数丁二烯工厂所采用。其组成为 96% 的 $\text{Ca}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$, 2% 的 Cr_2O_3 , 2% 的石墨。石墨在使用时即被烧失。这一催化剂有详细的报告发表¹²⁾。

(iv) 菲利浦催化剂 菲利浦化学公司所用的丁烷二步脱氢法, 是由丁烷脱氢催化剂与丁烯脱氢催化剂所组成。丁烷脱氢用催化剂为氧化铬-氧化铝系, 对于浸渍美孚催化剂 (Impregnated Standard Catalyst) (20% Cr_2O_3 -80% Al_2O_3) 而言, 硝酸铵浸提 (ammonium nitrate digestion) (40% Cr_2O_3 -60% Al_2O_3) 及硝酸浸提 (nitric acid digestion) (40% Cr_2O_3 -10% BeO -50% Al_2O_3) 者据称其丁烯选择率较好¹³⁾。

丁烯脱氢所用催化剂尚有菲利浦 1490 (Phillips 1490)。菲利浦化学公司对于丁烯脱氢用催化剂曾经取得多数专利, 其中之一为 70~97% Fe_2O_3 , 2~29% Cr_2O_3 , 1~15% K_2O 三组份催化剂, 其代表性的组成为 93% Fe_2O_3 , 5% Cr_2O_3 , 2% K_2O ¹⁴⁾。

(v) 胡得利催化剂 丁烷一步脱氢制造丁二烯所用胡得利催化剂为 18~20% Cr_2O_3 , 82~80% Al_2O_3 所组成¹⁵⁾。此一催化剂为了填充于绝热形式的反应器, 是与不活性 Al_2O_3 相混应用的。前述丁烯脱氢用催化剂虽可在水蒸汽存在下使用, 但胡得利催化剂则是在减压下使用。

兹将 (i)~(v) 所介绍的各种催化剂代表性的脱氢性能列表如下 (表 7.14)。但此表数值是因反应条件而改变的。

表 7.14 丁烷及丁烯脱氢催化剂性能一覽

催 化 剂	脱 氢 反 应	选 择 性* (重量%)	轉 化 率** (重量%)
胡得利 (Houdry)	丁烷→丁烯	73***	47
"	丁烷→丁二烯	56	28
菲利浦 (Phillips)	丁烷→丁烯	80***	30
菲利浦 (Phillips) 1490	丁烯→丁二烯	70	24
美孚 (Standard) 1707	丁烯→丁二烯	80~65	18~36
壳牌 (Shell) 105 及 205	丁烯→丁二烯	70	24
道 B 型 (Dow Type B)	丁烯→丁二烯	90	38

* 选择性 = 生成的丁烯或丁二烯 / 消耗的丁烷或丁烯。

** 转化率 = 消耗的丁烷或丁烯 / 原料丁烷或丁烯。

*** 含有若干副产丁二烯。

表 7.14 是丁烷脱氢法以胡得利催化剂及菲利浦催化剂两步合计者, 其选择率约等于 56%。在丁烯脱氢法方面, 除道催化剂的选择率为 90% 外, 其他

如美孚催化剂、壳牌催化剂以及非利浦催化剂均略等于70%，其性能可以推定是相近似的。

7.2.3 分离与精制法

現在实际应用的丁二烯分离精制方法有(1)糠醛萃取蒸馏法，(2)醋酸铜-氨溶液萃取法以及(3)氨共沸蒸馏法。

以上的方法中，糠醛可兼为丁烯分离之用。乙腈的萃取蒸馏虽也可用于丁二烯的分离与精制，但其詳細情况則尚不明。

甲、糠醛萃取蒸馏法 本法用以分离与精制丁二烯有如表7.7所示。它所利用的原理是添加糠醛則除丁烯-2以外的各 C_4 餾份对于丁二烯的比挥发度均行增大。这是由非利浦石油公司在二次大战中研究发展的方法。現在利用这一方法的有内契斯丁烷产品公司(Neches Butane Products Co.)、石油-得克斯化学公司(Petro-Tex Chemical Corp.)、非利浦化学公司(Phillips Chemical Co.)、得克薩斯丁二烯化学公司(Texas Butadiene & Chemical Co.)以及意大利国家碳化氢燃料公司(ANIC)等。

糠醛萃取蒸馏装置有如图7.21所示¹⁶⁾。

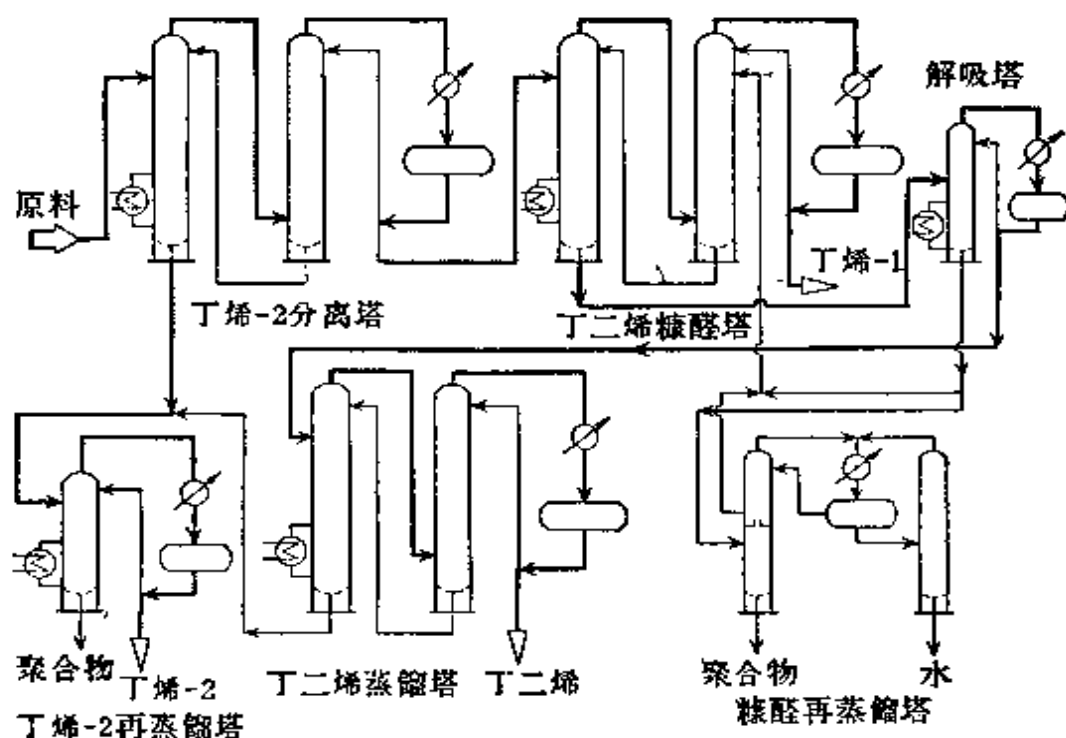


图 7.21 丁二烯糠醛萃取蒸馏装置

以含有丁二烯的原料先在約有100块塔板的蒸馏塔中使丁烯-2于塔底分离。塔頂丁二烯—丁烯-1餾份則于約有100块塔板的丁二烯萃取塔中以含有4~6%水分的糠醛萃取，获得含丁烯-1在1%以下的丁二烯溶液。此丁二烯糠醛溶液再于解吸塔分离丁二烯，糠醛可循环使用。丁二烯可再于約有120

块塔板的精馏塔中精制，以使丁二烯成为乙炔含量在0.1%以下，纯度98%以上的塔顶馏份。

表 7.15 为萃取蒸馏的实际结果¹⁶⁾。丁二烯的收率约为 96.5%。

表 7.15 糠醛萃取蒸馏结果

	丁二烯—丁烯-1 塔
原料丁二烯 (克分子%)	27.6
塔底丁二烯 (克分子%)	84.9
塔顶丁二烯 (克分子%)	1.4

图7.22为丁二烯—丁烯-1萃取蒸馏塔的萃取塔板数与被分离成分比的关系¹⁷⁾。

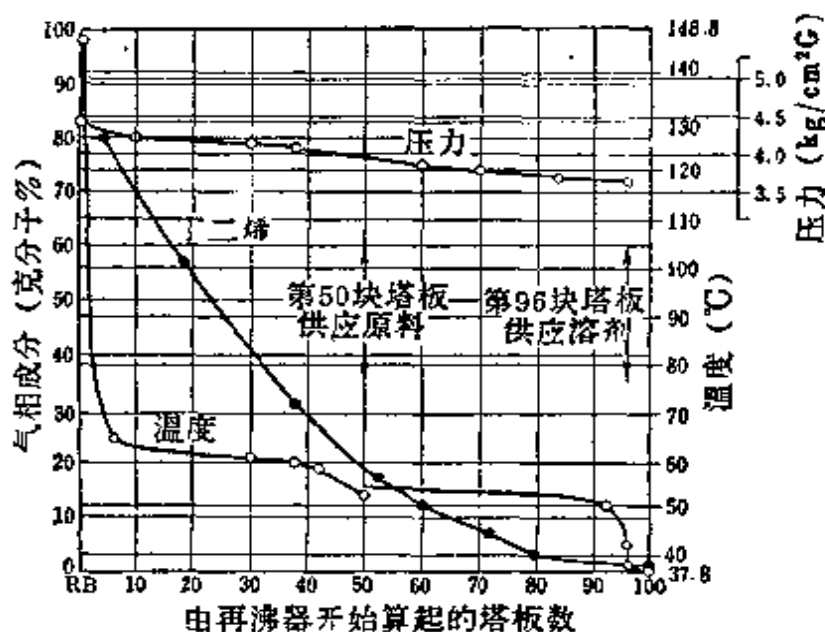


图 7.22 糠醛萃取塔板数与丁二烯—丁烯-1的分离效果

乙、醋酸铜-氨溶液萃取法 (CAA 溶液萃取法) 这个用醋酸铜-氨水溶液以分离精制丁二烯的方法，系在二次大战期间由美孚油开发公司研究发展的。表7.16所列系1960年一些国家的采用本法的工厂及其生产能力。

醋酸铜-氨溶液中的 Cu_2^{++} 与烯烃类及双烯烃类生成化合物，此物在铜液中溶解。

表7.17所示是不饱和烃在上述液中的溶解度¹⁸⁾。

又由于乙炔类较之烯烃及双烯烃的溶解度大，可以利用这一性质，采用醋酸铜-氨溶液以脱除乙炔。

表 7.16 一些国家的采用醋酸铜-氨溶液萃取丁二烯的工厂
及其生产能力(1960年)

公 司 名	所 在 地	生产能力 (吨/年)
Copolymer Rubber and Chemical Corp.	Baton Rouge, La.	36000
Esso Standard Oil Co.	Baton Rouge, La.	50000
Humble Oil and Refining Co.	Baytown, Tex	59000
Shell Chemical Co.	Lake Charles, La.	72500
Petroleum Chemicals, Inc.	Torrance, Calif.	78000
Polymer Corp.	Sarnia, Ontario	80000
Dow Chemical Co.	Midland, Mich.	4500
Dow Chemical Co.	Freeport, Tex.	7500
British Hydrocarbon Chemical, Inc.	Grangemouth	8000
Firestone Tire and Rubber Co.	Orange, Tex.	54500
Odessa Butadiene Co.	Odessa, Tex.	45500
Chemische Werke Huls	Rechlinghausen(西德)	36000
Esso petroleum Co., Ltd.	Fawley, England	41000
Imperial Oil, Ltd.	Sarnia, Ontario	16500
Esso A.G.	Cologne (西德)	7500
Esso Standard S.A.F.	Port Jerome (法)	8000
日本石油化学(株)	川 崎	6500
日本合成ゴム(株)	四日市	95000
合 計		646000

表 7.17 醋酸铜-氨溶液(3克分子/升 Cu_2^{++})
对于烯炔及双烯炔的溶解度(0℃, 炔分压0.5大气压)

炔	类	溶 解 度 (克分子/升)	炔	类	溶 解 度 (克分子/升)
丙	烯、	0.06	丁 二 烯-1,3		0.70
丙	二 烯	1.35	反 式 丁 烯-2		0.013
异 丁	烯	0.02	顺 式 丁 烯-2		0.028
丁	烯-1	0.068	丁 二 烯-1,2		1.15

表7.18为不饱和烃类气体对于醋酸铜-氨溶液的 吸收热¹⁶⁾。

表 7.18 对于醋酸铜-氨溶液的吸收热

不 饱 和 烃	吸收热(气体的) (卡/克分子)	不 饱 和 烃	吸收热(气体的) (卡/克分子)
丁 二 烯	14200	反 式 丁 烯-2	12600
丁 烯-1	9000	异 丁 烯	8100
顺 式 丁 烯-2	13700		

醋酸铜-氨溶液对于丁二烯的溶解度，其温度愈低愈大。故希望萃取温度保持在 -5°C 以下。如图7.23a所示，由于吸收热较大，过去虽曾用气-液萃取法，现则毋宁以冷冻机液-液萃取为宜。

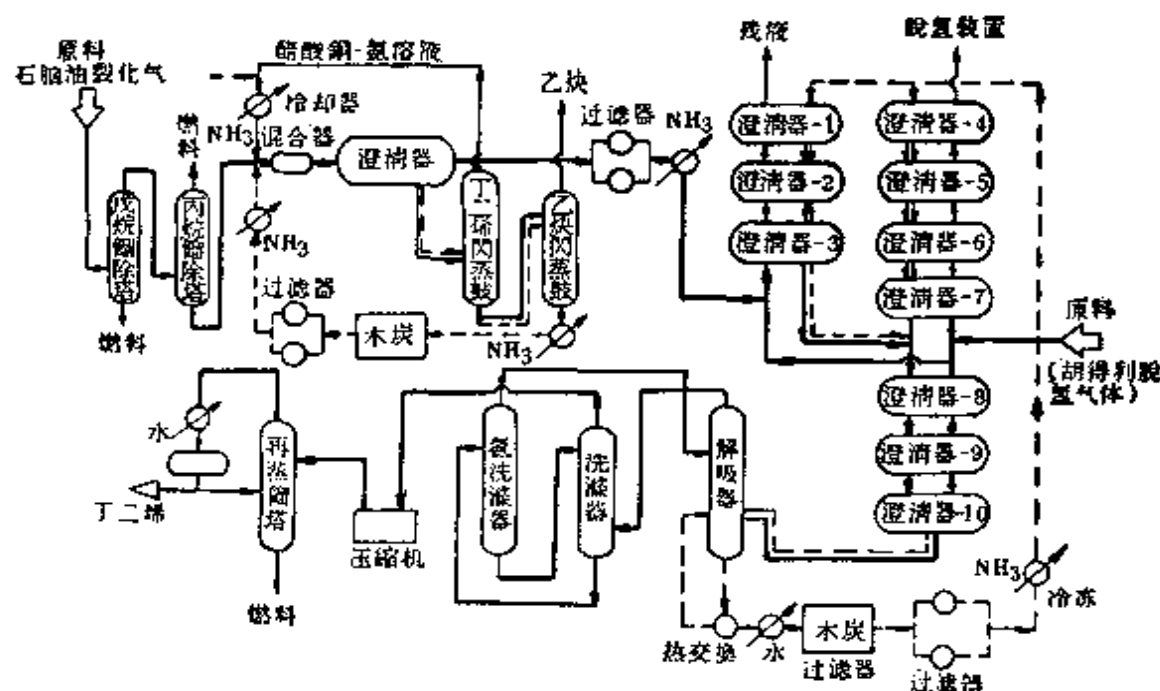


图 7.23a 醋酸铜-氨溶液萃取装置

本装置可用以萃取石脑油裂化 C_4 馏份中的丁二烯（含有30~35%）以及胡得利脱氢装置中发生的丁烯（约有13%）。石脑油裂化气是先分离 C_4 馏份，然后除去乙炔。于加压下以醋酸铜-氨溶液（铜离子浓度为3.2克分子/升）与液化烃呈向流通过多段澄清塔，再经脱吸塔、氨洗涤塔及再蒸馏塔以精制，最后得到98.5%以上的丁二烯。再生的醋酸铜-氨溶液可以循环使用。烃类残液可再用于脱氢装置方面。澄清器的入口温度约为 -10°C ，出口温度为 40°C 。

表 7.19 醋酸銅-氨液萃取結果

			原 料	成 品 丁 二 烯	残 液
C ₃	餾	份	0.2	0.8	0.3
丁	二	烯	16.7	98.5	0.9
异	丁	烯	4.9	0.2	5.7
丁		烯	62.8	1.0	75.1
丁		烷	15.3	—	17.9
C ₅	餾	份	0.1	—	0.1

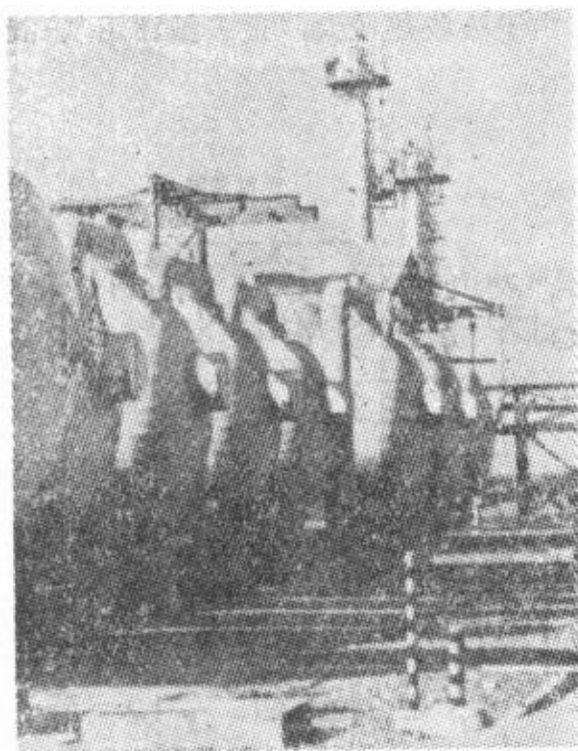
图 7.23b 醋酸銅-氨溶液
丁二烯萃取装置外貌

表7.19为醋酸銅-氨液丁二烯萃取的实际成果²⁰⁾。丁二烯的收率为95~98%。

丙、氨共沸蒸馏法及其他 道化学公司是用无水氨以分离丁二烯的²¹⁾。这一方法只对于含有50%丁二烯的高浓度原料是可能的，对于低浓度丁二烯，据称对于具有很大潜热的氨的加热成为问题。此法除道化学公司以外，尚无他处应用。

另有利用乙腈萃取蒸馏以分离丁二烯者，这一方法的具体内容尚不詳。

7.2.4 用途

丁二烯由于其本身所存在的共轭双键，可以发生(a) 1,2-及1,4-加成反应，(b) 与重金属盐生成络合物，(c) 取代反应，(d) 杂环化反

应，(e) 与双烯类形成二聚体及缩合反应，(f) 加热聚合及催化聚合等化学反应。

丁二烯与7.14节所述丁烯一样，可以液化輸送及貯存。

丁二烯的聚合純級的商品規格如表7.20所示⁴⁾。

关于由丁二烯制造的产品将于14章詳細討論，此处仅简单叙述。表7.21为1960年美国按照不同用途所需丁二烯的数量²²⁾。

由表7.21可知該国丁二烯的用途以橡胶制品为大宗。其他只有10%以下。后者之中又以制耐綸66原料的己二胺的用途为最大。最近关于火箭燃

表 7.20 丁二烯产品规格(聚合级)

	聚 合 级	試 驗 方 法 [美国材料試驗学会 (ASTM)]
外 观	清晰(无异状物)	
共轭双键含量(重量%)	>98	D 973-50
过氧化物(以过氧化氢計)(ppm)	<10	D1022-49T
乙炔(以乙烯基乙炔計)(重量%)	<0.10	D1020-52
羰基(以乙醛計)(ppm)	<100	D1089-53
硫(以硫化氢計)(ppm)	<100	D1266-53T
丁二烯二聚体(重量%)	<0.2	D1024-53
不挥发成分(重量%)	<0.1	D1025-52
阻聚剂 <i>p</i> -TBC(对位叔丁基邻苯二酚)		
槽車輸送时(ppm)	<100	D1157-54
槽車上层气体中氧含量(体积%)	<0.3	D1021-53T
殘留份2.0~0.5毫升的沸点上升 [科特爾(コントロール)裝置]	<0.4	D1088-53

表 7.21 美国1960年丁二烯的用途与用量

用 途	用 量 (吨)
丁苯橡胶(SBR)	771800
丁腈橡胶(NBR)	36300
己 二 胺	27200
丁苯树脂(涂料, 胶乳)	27200
輸 出 品	18100
其他(火箭燃料, 聚丁二烯树脂)	22700
合 計	903300

料、聚丁二烯树脂以及“塔高聚物”(tar polymer)的用途方面逐漸增加。丁二烯又可用于农药、染料中间体、增塑剂, 以及制成薄膜。纤维原料亦有其前途。

参 考 文 献

- 1) G.S. Whitby, "Synthetic Rubber", John Wiley & Sons (1954).
- 2) C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", p. 145, Cornell Univ. Press (1953).
- 3) H.O. Pritchard, F.H. Sumner, *Proc. Roy. Soc.*, 235A, 136 (1956).
- 4) Pamphlet, "Butadiene", Petro-Tex Chemical Corp. (1958).
- 5) J.B. Maxwell, "Data Book on Hydrocarbons", p. 141, D. Van Nostrand (1957).
- 6) P. Baumann, *Chimica*, 12, 233 (1958).
- 7) A.A. Balandin, "Advances Catalysis", vol. 10, p. 96, Academic Press (1958).
- 8) R.H. Dodd, K.M. Watson, *Trans. A.I. Ch. E.*, 42, 263 (1946).
- 9) C.H. Beckberger, K.M. Watson, *Chem. Eng. Progress*, 44, 229 (1948).
- 10) K.K. Kearby, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 295 (1950).
- 11) F.T. Eggertsen, H.H. Voge, U.S.P. 2,414,585 (1947).
- 12) E.C. Britton, A.J. Dietzler, C.R. Noddings, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 2871 (1951).
- 13) E.W. Pitzer, J.R. Owen, A. Clark, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1541 (1954).
- 14) E.W. Pitzer, U.S.P. 2,666,086 (1954).
- 15) G.F. Hornaday, *Petroleum Engr.*, 26, No. 11, C-7 (1954).
- 16) J. Happel et al., *Trans. A.I. Ch. E.*, 42, 189 (1946).
- 17) C.K. Buell, R.G. Boatright, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 696 (1947).
- 18) C.E. Morrell et al., *Trans. A.I. Ch. E.*, 42, 473 (1946).
- 19) 川崎重工业, 合成ゴム, No. 1, p. 13 (1959).
- 20) J.C. Reidel, *Oil & Gas J.*, 55, No. 51, 74 (1957).
- 21) N. Poffenberger et al., *Trans. A.I. Ch. E.*, 42, 815 (1946).
- 22) Anon., *Chem. Week*, May 28, 63 (1960).

7.3 分 論

7.3.1 丁烷脱氢制丁二烯法

由丁烷制丁二烯有胡得利 (Houdry) 法, 即丁烷一步脱氢制丁二烯法, 和菲利浦丁烷二步脱氢, 即丁烷经丁烯再转变为丁二烯法。后法的第二步虽与 7.3.2 节的丁烯脱氢相当, 但由于原料是从丁烷出发, 又由于第二步并无独立的生产工厂, 并且这一装置可以与丁烯、丁二烯各个分离精制的糠醛萃取蒸馏法相结合使用, 故于本节丁烷脱氢处加以叙述。

表 7.22 一些国家的胡得利法丁二烯生产工厂

公 司 名	所 在 地	生产能力 (吨/年)
Standard Oil Co. of Calif.	El Segundo, Calif.	14500
Petro-Tex Chem. Corp.	Houston, Tex.	81500
Texas Butadiene & Chem. Corp.	Channelview, Tex.	90500
Odessa Butadiene & Chem. Co.	Odessa, Tex.	45500
Firestone Tire & Rubber Co.	Orange, Tex.	54500
Chemische Werke Huls	Kreis Recklinghausen, (西德)	36000
日本合成ゴム	四日市	25000
ANIC	Ravenna, (意)	15000

甲、丁烷一步脱氢法 现正进行生产者为胡得利法公司 (Houdry Process Corp.) 所研究发展的胡得利法。此法所采用的工厂和生产能力有如表 7.22 所示。

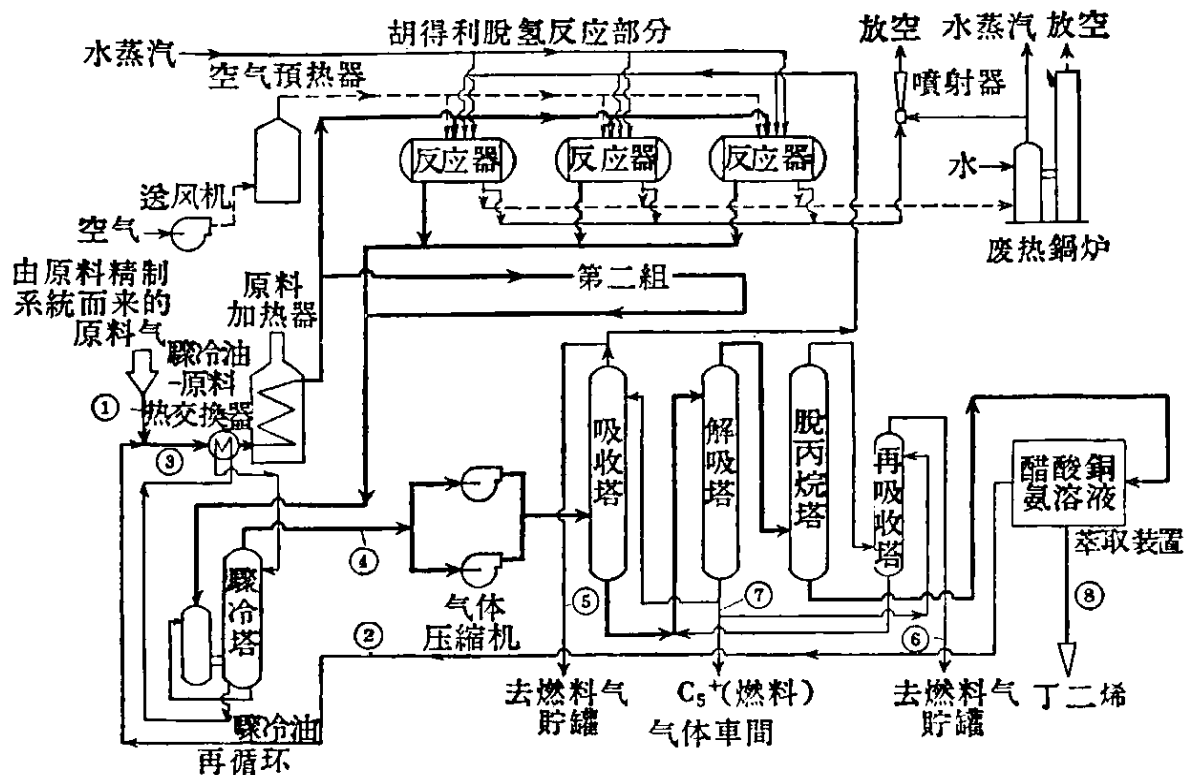


图 7.24a 胡得利法丁二烯生产装置

(i) 制造过程及物料平衡 图 7.24a 为日本合成橡胶公司所利用的胡得利丁二烯制造流程¹⁾，图 7.24b 为胡得利脱氢装置图。

如图 7.24 所示，脱氢反应器每 3 座为一组，由两个系列所组成。胡得利法除 3 座反应器为一组者外，尚有 5 座、7 座或 8 座为一组者。脱氢反应器为耐火砖衬里的卧式圆筒。催化剂是由含有 18~20% 氧化铬的丸状活性氧化铝与不活性粒状氧化铝混合的催化床层，在减压绝热状态下进行反应。

此种脱氢反应一般为吸热反应，随着温度的上升而反应前进，但这时

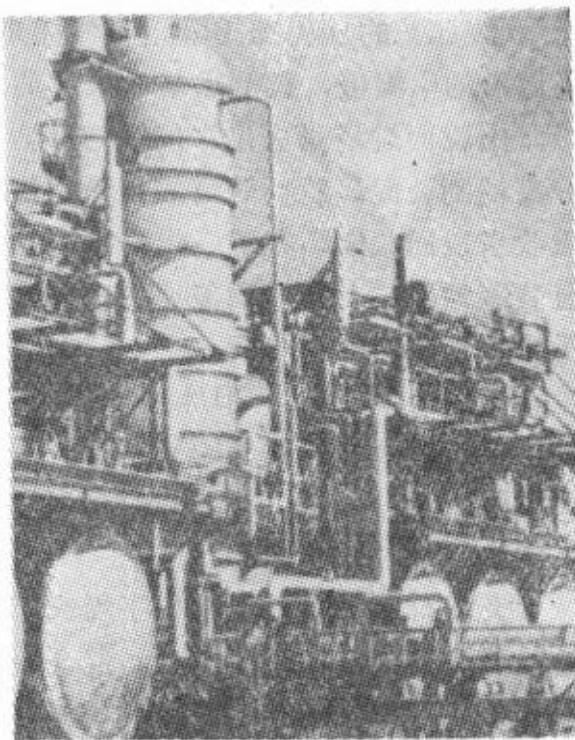


图 7.24b 胡得利法脱氢装置外貌

分解現象增多,丁二烯的选择率恶化。一旦減压度变坏时,即从丁二烯的选择率轉向于丁烯轉化率的增加。又当反应空間速度增加时,丁二烯与丁烯的轉化率降低。又催化剂随着使用时间的增多而活性减少,为了丁二烯的产量保持一定,須使反应溫度逐漸上升²⁾。根据以上情况,所选择的代表性操作条件为:反应溫度600℃,反应压力127毫米汞柱(絕压),空間速度为1.5。

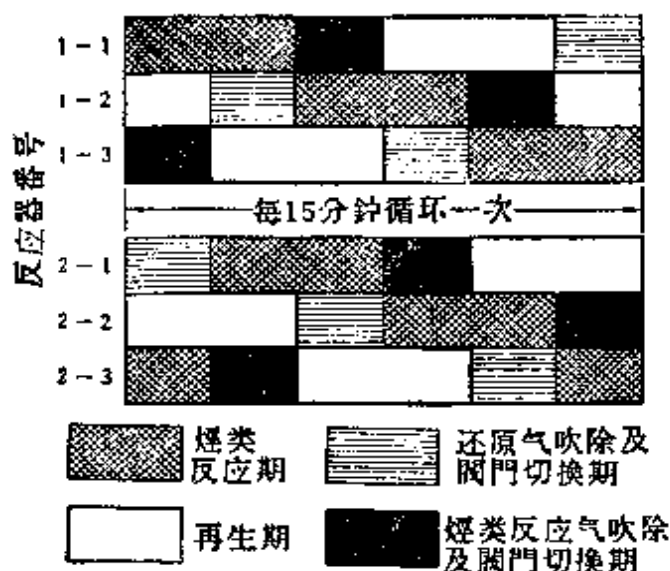


图 7.25 胡得利法反应器循环操作图

反应器以每反应5分钟、再生5分钟的方式循环操作。即反应器內脫氢反应进行了一段时间之后,須将催化剂上所析出的炭黑烧掉,同时为了維持反应溫度,通入約600℃的热空气。又每次烴类气流与再生空气流交互通入之前,須先用水蒸气将烴类反应气或再生空气的还原气吹洗清除。这一操作是由电动循环替续器(cycle-timer)所操縱的閥門切换而进行的。各反应器的循环順序有如图7.25所示¹⁾。通常循环一次需时15分钟,但循环時間是可以变更的。

由脫氢反应器来的反应生成物,以驟冷油加以驟冷,然后用11公斤/厘米²(表压)的压力压縮,送至气体車間。压縮气先进入吸收塔,含有一部分C₃餾份的C₄餾份,經解吸塔从吸收油分离出来,然后經脫丙烷塔以除去C₃餾份。由脫丙烷塔塔底出来的C₄餾份含有12~14重量%的丁二烯,送入丁二烯分离精制装置。脫丙烷塔的塔頂C₃餾份中因为含有一部分C₄餾份,故通过再吸收塔以回收C₄。在丁二烯分离精制装置內脫除了丁二烯的C₄餾份,再經脫氢装置循环,与新的脫氢原料一併进入反应器。表7.23系图7.24中数碼所示的各气流的物料平衡。

如表7.23所示,日本合成橡胶公司是用正丁烷及正丁烯为脫氢原料的。单以正丁烷为原料脫氢的物料平衡有如表7.24所示³⁾。此刻的反应条件为:反应溫度607℃,反应压力127毫米汞柱(絕对压力),液体空間速度1~1.5,反应物通过時間8~10分钟。

又胡得利法并不限于以丁烯或丁二烯单一品种为生产对象,而是根据用途与需要量,亦可生产二者的混合物。丁二烯-丁烯制造时,其脫氢物料平衡有如表7.25所示³⁾。

(ii) 技术經濟数据 由丁烷制造丁二烯的經濟上的探討,以胡得利公

表 7.23 胡得利法脱氢的物料平衡 (由正丁烷, 正丁烯开始)

气流线路编号	1	2	3	4	5	6	7	8
气流成分 (克分子/小时)	原料气	由丁二烯 分离精制 装置而来 的再循环 气	全原料气	生成气	吸收塔 塔顶气	再吸收 塔塔顶 气	C ₃ + (燃料 气)	丁二烯 成 品
H ₂				127.00	126.19	0.82		
C ₁				33.20	33.20	2.36		
C ₂ =				5.26	3.58	1.68		
C ₂				3.95	2.40	1.54		
C ₃ =	—	0.36	0.36	9.80	1.99	7.39		0.04
C ₃	—	0.36	0.36	2.77	0.41	1.99		—
异-C ₄	0.32	17.96	18.28	18.28	0.09	0.23		—
异-C ₄ =	0.36	34.79	35.15	35.15	0.09	0.18		0.04
正-C ₄ =-1	0.18	49.80	49.98	50.44	0.09	0.27		0.26
C ₄ =	0.05	1.22	1.27	61.46	0.09	0.27		58.04
正-C ₄	73.84	210.87	284.72	211.51	0.18	0.45		—
正-C ₄ =-2	18.19	101.74	119.93	102.42	0.05	0.09		0.53
C ₅	0.32	0.91	1.22	2.40	1.36	—	0.14	
惰性气体				6.03	4.94	1.09		
阀门气封气				53.84	52.44	1.41		
H ₂ O				183.57	8.90	—		
合计 (克分子/小时)	93.26	418.01	511.27	907.09	236.00	19.77	0.14	58.91
(公斤/小时)	5389.56	23912.36	29301.91	34243.32	3061.73	624.60	9.98	3186.37

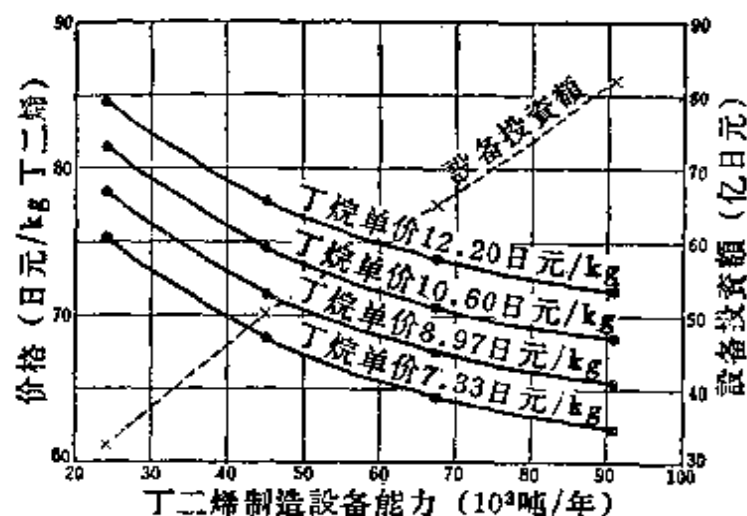


图 7.26 丁二烯生产的设备能力对丁二烯出厂成本及设备投资类的影响情况

司年产 24040 吨~90700 吨的脱氢设备为例，其丁二烯成本如图 7.26 所示⁴⁾。如以正丁烷 8.97 日元/公斤計，24040 吨/年的设备規模，其设备投資約为 32 亿日元。丁二烯的成本为 78.39 日元/公斤。如以丁烷价格为 12.2 日元/公斤計，則丁二烯为 84.7 日元/公斤。这一成本試算的内容有如表 7.26 所示¹⁾。

表 7.24 胡得利法丁二烯制造的物料平衡（由正丁烷开始）

成分(重量%)	原料气	再循环气	全原料气	生成气	收 率
H ₂				1.9	10.1
C ₁				1.0	5.3
C ₂				1.1	5.9
C ₃				1.1	5.9
异-C ₄	0.5	(1)	(1)	(1)	—
异-C ₄ [≡]		(1)	(1)	(1)	—
正-C ₄ [≡]		41.4	33.6	33.6	—
正-C ₄	99.5	57.9	65.8	47.0	—
C ₄ [≡]		0.7	0.6	11.1	55.8
C ₅				0.5	2.7
焦炭				2.7	14.3
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

注：表中（1）表示存在于正-C₄馏份中。

表 7.25 胡得利法丁烯-丁二烯制造的物料平衡（由正丁烷开始）

成分(重量%)	原料气	再循环气	全原料气	生成气	收 率
H ₂				2.1	7.4
C ₁				1.4	4.9
C ₂				1.5	5.3
C ₃				1.6	5.6
异-C ₄	0.5	(1)	(1)	(1)	
异-C ₄ [≡]		(1)	(1)	(1)	
正-C ₄ [≡]		35.6	25.5	34.9	33.1
C ₄ [≡]		0.7	0.5	9.8	32.7
正C ₄	99.5	63.7	74.0	45.6	
C ₅				0.5	1.8
焦炭				2.6	9.2
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

注：表中（1）表示存在于正-C₄馏份中。

表 7.26 胡得利法丁烷脱氢的成本估算

		美元/日	美分/磅 丁二烯	日元/公斤 丁二烯
固定費用 (投資額 9 百萬美元)				
折舊費	10% × 9000000 美元	2466	1.70	13.49
保險費, 稅款	3% × 9000000 美元	740	0.51	4.05
檢修費	6% × 9000000 美元	1479	1.02	8.09
一般維護費	1/3 維修費 + 100% 人工費	1235	0.85	6.75
小 計		5920	4.08	32.38
	累計標準	單 價		
直接操作人工費				
工 人	7 人/班	2.25 美元/小時	396	0.27
管理人員	工人的 25%		99	0.07
經常費	人工費的 20%		99	0.07
小 計			596	0.41
公用事業費				
電 力	203580 仟瓦小時/日	0.01 美元/仟瓦 小時	2036	1.40
冷卻水	19168 M 加侖/日 ^①	0.02 美元/M 加侖 ^①	383	0.26
蒸汽 8.8 公斤/厘米 ²	100M 磅/日	0.25 美元/M 磅	25	0.02
1.05 公斤/厘米 ²	585M 磅/日	0.25 美元/M 磅	146	0.10
發生蒸汽	1482M 磅/日	0.25 美元/M 磅	-370	-0.25
燃 料	2297MBTU	0.15 美元/MBTU	345	0.24
鍋爐給水	199M 加侖/日	0.10 美元/M 加侖	20	0.01
廢冷用油	760 加侖/日	0.10 美元/加侖	76	0.05
小 計			2661	1.83
正丁烷原料氣	56923 加侖/日	0.055 美元/加侖	3131	2.16
化學藥品			280	0.19
催化劑				
活性催化劑	1800 磅/日	0.45 美元/磅	810	0.56
不活性催化劑	448 磅/日	0.093 美元/磅	42	0.03
小 計			852	0.59
專利權使用費				
胡得利	145200 磅/日	3/8 美分/磅丁二烯	542	0.37
丁二烯分離精制	145200 磅/日	1/4 美分/磅丁二烯	363	0.25
小 計			908	0.62
合 計			14346	9.88
				78.39

① 表中 M 姑按百萬計——譯者注。

这一試算是按醋酸銅-氨法来分离精制丁二烯为依据的。

胡得利法丁二烯制造装置以及醋酸銅-氨液萃取装置所需公用事业費有如表 7.27 所示。

表 7.27 胡得利法丁烷脫氢公用事业費 (丁二烯
产量24040吨/年, 作业率87%)

	脫 氢	分离精制	合 計
冷却水 (升/分钟)	22700	35200	57900
电 力 (仟瓦)	7150	2600	9750
蒸 汽 (公斤/小时)			
8.8公斤/厘米 ² 蒸汽			
最高	8850		8850
平均	2180		2180
8.8公斤/厘米 ² 发生蒸汽	32200		32200
1.05公斤/厘米 ² 蒸汽		12700	12700
燃料 (百万 ^① 卡/小时)			
使用量	59220		59220
生产量	31500		31500
扣除后的需要量	27720		27720
鍋炉给水 (公斤/小时)	25400		25400
化学葯品 (公斤/日)			
銅		113.4	113.4
氨		680.4	680.4
醋酸		131.5	131.5
阻聚剂		30.4	30.4
催化剂 (公斤/日)			
活性催化剂	817		817
不活性添加剂	1016		1016

① 原文为Mcal/hr——譯者注。

乙、丁烷二步脫氢法 菲利浦化学公司自己研究的丁烷二步脫氢法制造丁二烯的工厂已在得克薩斯的Borger地方开始生产, 其能力为102000 吨/年。

图 7.27 为菲利浦丁烷二步脫氢法的装置^{5~7)}。图中并附記了各种操作条件。

純度98%的正丁烷干燥后, 于 565℃ 预热, 然后通入外部加热的高鉻銅多管式催化剂箱, 在 1.4 公斤/厘米² (表压) 的压力下等温反应脫氢。催化剂箱是一半进行反应, 一半除去反应生成的炭以使其再生。这一循环是反应一小时, 再生一小时。生成的气体經驟冷, 用压缩机在14公斤/厘米² (表压)

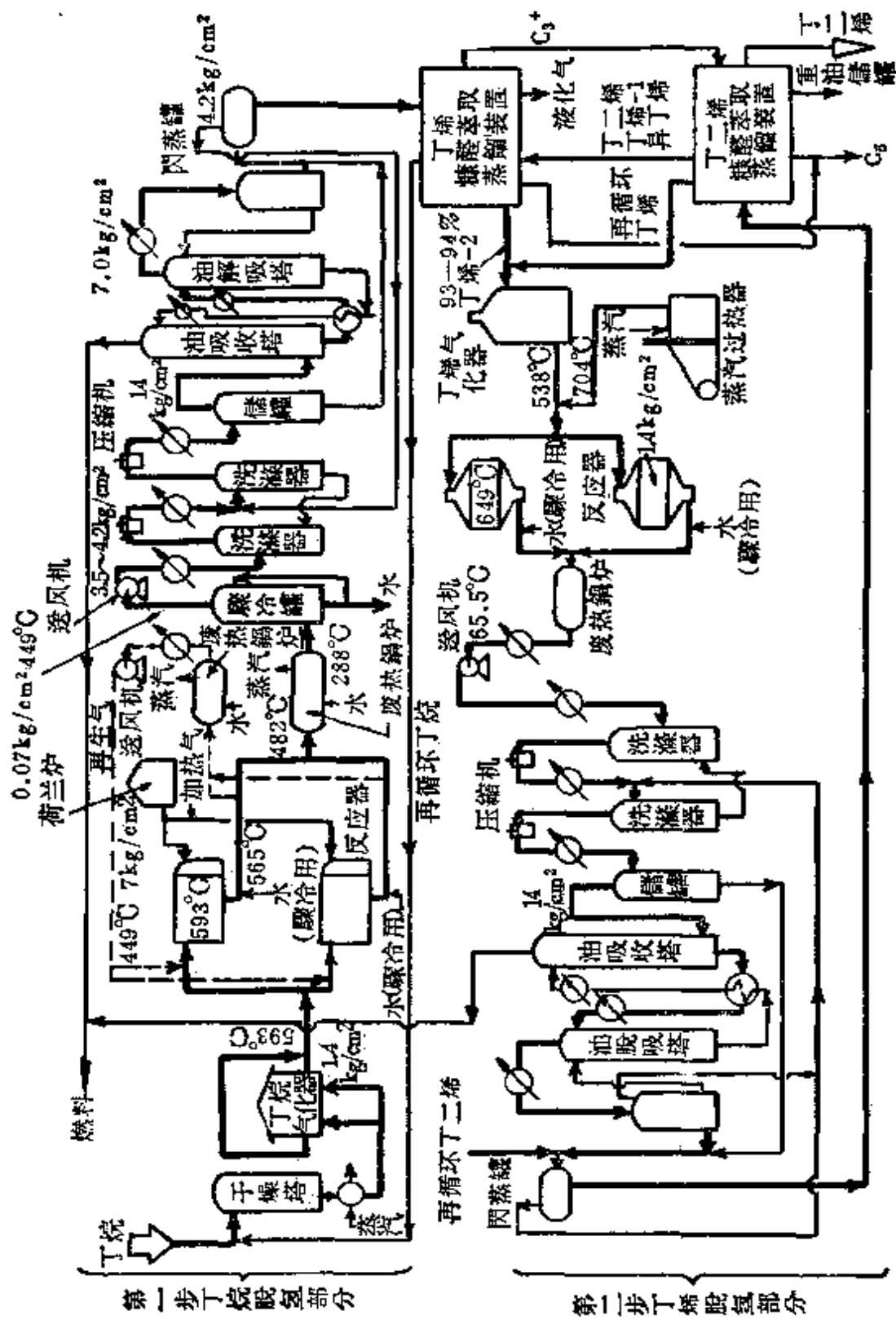


图 7.27 非热法丁烷二步脱氢装置

压力下压缩液化，于吸收塔将大部 C_3 分离，經解吸塔使 C_4 馏份与吸收油分离，再利用图 7.10 所示糠醛萃取蒸馏装置使丁烯与丁烷分开。丁烷經過循环用于第二步脱氢。丁烯做为第二步脱氢原料須于 535°C 預热，然后与 700°C 的过热水蒸汽混合，約于 1.4 公斤/厘米²（表压）压力、 650°C 温度下利用菲利浦 1490 催化剂于固定床反应器脱氢。生成的气体經驟冷，以 14 公斤/厘米²（表压）的压力压缩后，經吸收塔，解吸塔将 C_4 馏份分离。图 7.21 为分离精制丁二烯用的糠醛萃取蒸馏装置。回收的丁烯，做为第二步脱氢原料循环使用。由上述菲利浦丁烷二步脱氢法所得丁二烯的总收率，根据种种資料加以推算，为 $56\sim 60$ 重量%，但詳情則不明。

以下是胡得利一步法与菲利浦二步法的比較，其結果有如表 7.28 所示⁶⁾。

表 7.28 工业用丁烷脱氢法的比較

胡 得 利 一 步 法	菲 利 浦 二 步 法
(固定床絕热反应器，氧化鉻-氧化鋁 催化剂) 液体空間速度：1~1.5 温度： 607°C 压力：127毫米汞柱（絕压） （丁二烯制造时） 再生：經過預热空气周期地再生，再 生后，一般为8~10分钟的反应間隔 1. 丁二烯制造 1回单程收率：約11重量% 选择率：約56重量% 2. 丁二烯及丁烯的制造 1回单程收率：丁烯約10重量% 丁二烯約10重量% 选择率：丁烯約33重量% 丁二烯約33重量% 現在工业規模的丁二烯分离精制法 采用醋酸銅-氨溶液萃取 或糠醛萃取蒸馏法	1. 第一步丁烷脱氢法 （多管式等温反应器，氧化鉻-氧化鋁 催化剂） 轉化率：約30体积% 选择率：約83~87体积% （丁烯及丁二烯的制造时） 温度： 593°C 再生：反应炉加热气与添加氧气的混合 气，周期地再生 2. 丁烯分离精制 糠醛萃取蒸馏 3. 第二步丁烯脱氢 （固定床絕热反应器-水蒸汽添加， Phillips 1490催化剂） 轉化率：約27体积% 选择率：約76体积% 温度： 649°C 4. 丁二烯分离精制 糠醛萃取蒸馏

7.3.2 丁烯脱氢制丁二烯法

由丁烯脱氢制造丁二烯的方法有如图 7.19 所示，此图是从“发展年鑑”了解到的。最初是由新泽西美孚油开发公司所研究的所謂泽西（Jersey）法

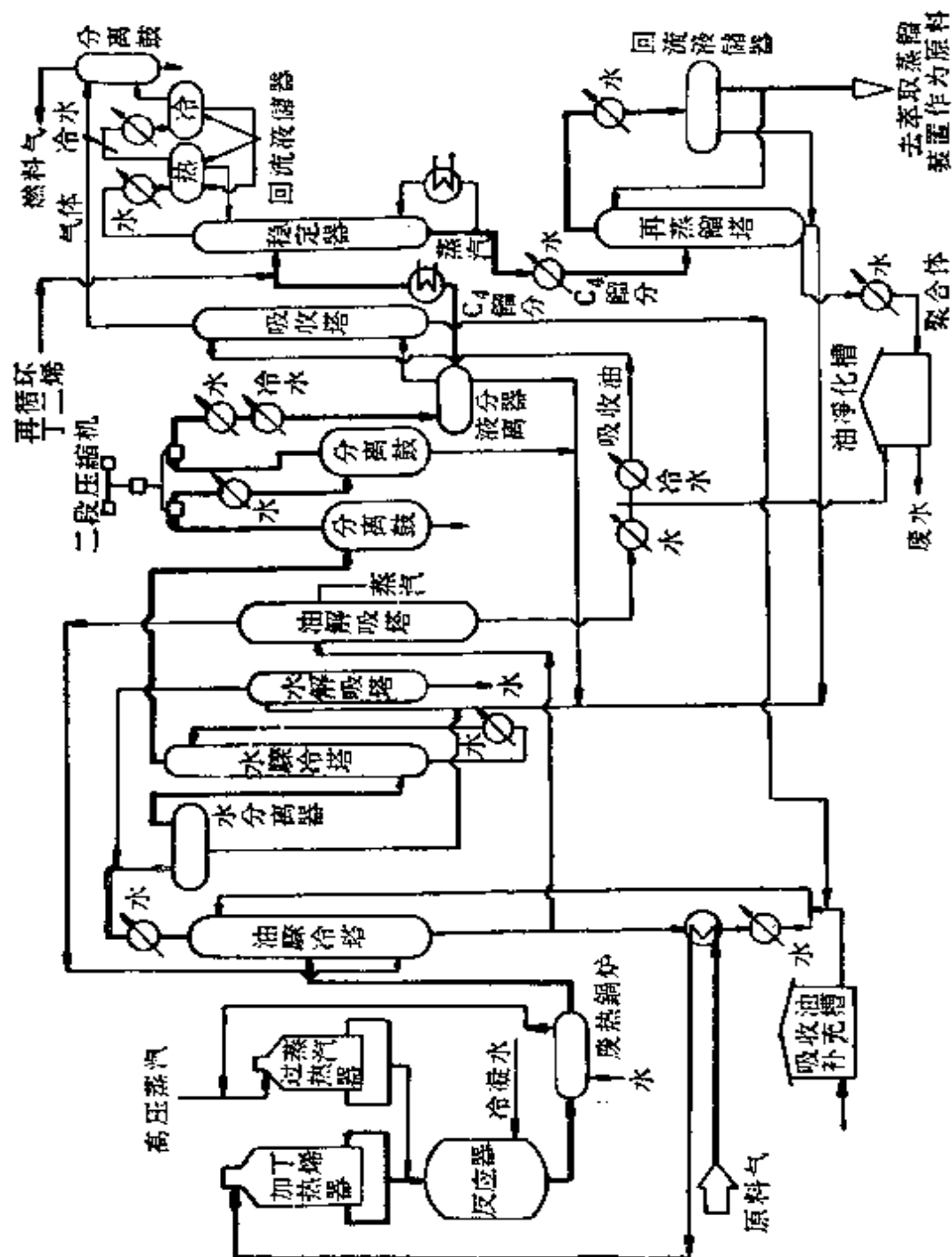


图 7.28 泽西法丁烷脱氢装置

装置。嗣后經由美孚催化剂轉为壳牌催化剂以迄道催化剂，也就是轉为壳牌法，道法直到現在。这些方法的原理都是于丁烯原料中混入大量的水蒸汽以使烴的分压降低，在有利的脫氢平衡条件下使丁二烯选择率提高。因此，曾經研究了耐水蒸汽性的催化剂并加以应用。另外，虽也曾試用热裂化法及其他方法，但迄今凡是已工业化的都还没有脫出以上所述范畴。茲仅就上述各法加以叙述。

甲、泽西法丁烯脫氢 自1943年以来，即如图7.19所示，曾有7家工厂利用泽西法脫氢进行了生产。当时的生产能力为13500吨/年。但实际上超过了这一生产能力，而以原来能力的120~130%进行生产。

图7.28为新泽西美孚油公司在阿拉巴馬州 Baton Rouge 市于1943年5月以石油为原料进行脫氢的第一套装置，其能力为13500吨/年⁸⁾。这一装置現已不进行生产。

丁烯与15~20克分子比的水蒸汽各在600℃及700℃預热，經混合后于620~675℃通过催化剂床层。反应器系以耐火砖衬里，于特殊鋼的床上放置催化剂。为了除去在反应过程中所产生的炭黑，須通以水蒸汽。反应器每两台为一組，一小时反应，一小时再生，循环操作。反应生成的气体用驟冷油及水将添加的水蒸汽冷凝分离，然后經压缩液化，由稳定器将C₃馏份以下的物质分离，再送入丁二烯的分离精制装置。在压缩当时未曾冷凝的气体，于吸收塔內用吸收油回收C₃馏份，此油可充做驟冷之用。在操作初期，这一装置所用原料丁烯的純度約为70%，丁二烯的选择率約为60重量%，轉化率約为30重量%。

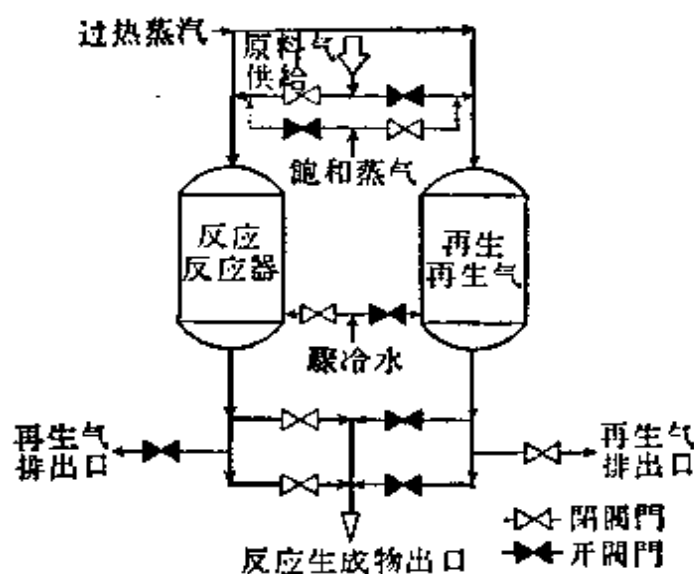


图 7.29 泽西法反应器的反应再生操作

两组反应器在出口及入口处所装阀门设有周期替续器，依次将反应期与再生期予以切换，其操作有如图7.29所示⁹⁾。

关于美孚催化剂，嗣后据称其转化率曾有所改进，并已发表。

美孚 1707(Standard 1707) 催化剂的代表性的操作条件以及脱氢的物料平衡有如表7.29所示¹⁰⁾。这些数据是以97.2%纯度的丁烯为原料而取得的。表中丁二烯的克分子选择率及克分子转化率，如以低纯度丁烯为原料时则结果更差。

表 7.29 泽西法丁烯脱氢物料平衡

催化剂.....1707 催化剂				
温度..... 649°C				
丁烯(克分子%).....97.2%丁烯, 0.2%丙烷, 0.3%丙烯, 2.2%丁烷, 0.1%戊烷				
气体空间速度.....800体积/体积/小时(标准状况)				
蒸汽/原料气17体积/ 1 体积(标准状况)				
压力.....常压				
生成的气体 (克分子%)	A 催 化 剂 ^(a)		B 催 化 剂	
	转化率 (%)	选择率 (%)	转化率 (%)	选择率 (%)
C ₄ H ₆	22.0	76.0	29.0	74.2
焦 炭	0.03	0.1	0.12	0.3
CO	0.04	1.4	0.08	0.2
CO ₂	2.1	7.3	2.50	6.4
C ₁	0.8	2.8	1.3	3.3
C ₂ ⁻	0.3	1.0	0.24	0.5
C ₂			0.08	0.2
C ₃ ⁻	3.1	10.7	3.3	8.4
C ₃			1.3	3.3
C ₆ ⁺	0.2	0.7	1.2	3.1
合 計	29.0	100.0	39.0	100.0

(a) A催化剂是将B催化剂于加热前予以处理而减低其活性者。

新泽西美孚油公司的Baton Rouge工厂的投资额，据称较之441美元/吨丁二烯/年略低，总数约需20亿日元⁸⁾。这一装置由于是在二次大战中建设的，故较昂贵。战后约为276美元/吨丁二烯/年。即总投资约为13.5亿日元。又泽西法的丁烯价格为8.1~24.5日元/公斤(5~15美分/加仑)，每生产1公斤丁二烯，其原料丁烯费用为11.9~39.7日元(1.5~5美分)，另加折旧费，其全运转费为35.7~59.5日元(4.5~7.5美分)，丁二烯的成本为47.6

~99.2日元/磅 (6~12.5美分/磅)。

乙、壳牌法丁烯脱氢 从美孚 1707 催化剂添加水蒸汽的丁烯脱氢装置开始, 之后由于壳牌105(Shell 105)及205 催化剂的发展而被取代。壳牌催化剂的最大优点为将美孚催化剂一小时反应、一小时再生的循环反应方式改变为24小时反应、一小时再生。美孚催化剂系于战争期间以提高丁二烯产量为目的而发展起来的, 壳牌催化剂则系适应平时经济操作条件的。可以说, 反应条件虽有所不同, 但原来采用泽西法1707装置的工厂多已改用本法生产。

应用壳牌 205 催化剂的代表性的工厂为壳牌化学公司的加利福尼亚州 Torrance 工厂。图7.31为其概略¹⁴⁾。

图7.30所示装置为1954年时所设置。其生产能力为55000吨/年。嗣后增加到63500吨/年。本脱氢装置丁烯对丁二烯的原单位消耗量为1.38 (选择率72.5重量%), 催化剂的原单位消耗量为0.001。

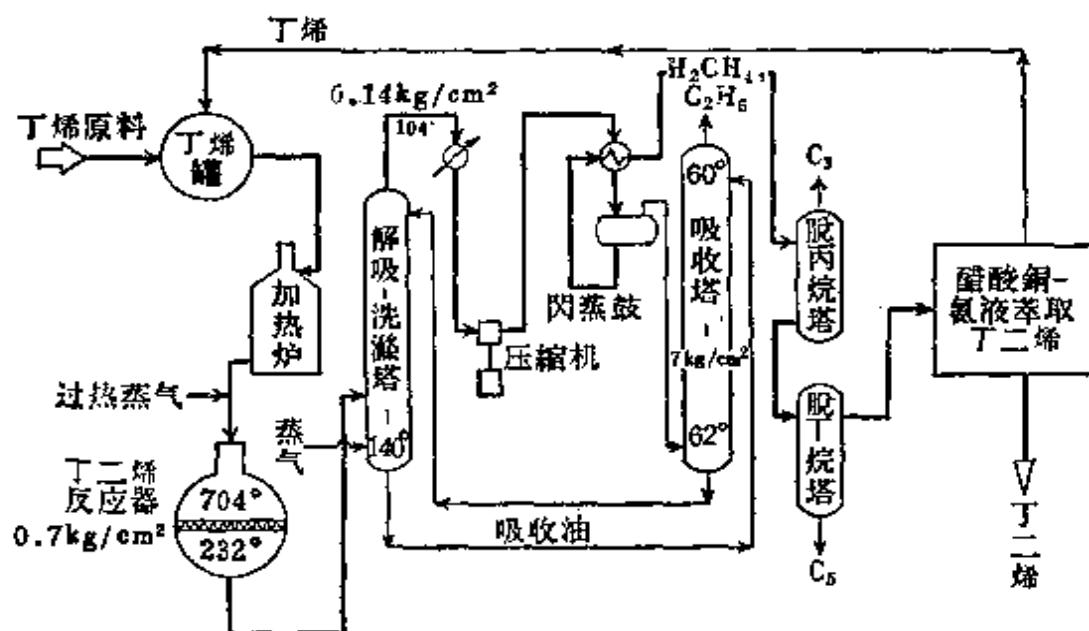


图 7.30 壳牌法脱氢装置 (图中温度均指摄氏)

又最近发表的壳牌法丁烯脱氢的反应条件及反应物料平衡有如表7.30所示。表7.30的丁二烯选择率为72重量%, 转化率为25重量%。

丙、道法丁烯脱氢 道B型 (Dow Type B) 催化剂与壳牌催化剂相同, 是在美孚催化剂以后发展的。这一装置也是继泽西型式之后, 而加以改进的。道B型催化剂是由道化学公司与加拿大的高聚物公司 (Polymer Corp.) 共同研究并工业化的¹⁵⁾。目前应用道法进行丁烯脱氢的工厂有如表7.31所示。

(i) 生产过程及物料平衡 图7.31为道法丁二烯制造装置的概要^{14, 15)}。正如图7.31所示, 操作条件虽有所不同, 而装置的内容则与泽西法相同。

表 7.30 壳牌法丁烯脱氢的物料平衡

操作条件:		
气体空间速度 (标准状况)	125~225 体积/体积/小时	
压力 上层床	0.5~0.8 公斤/厘米 ² (绝压)	
下层床	0.14~0.28 公斤/厘米 ² (绝压)	
分压 (反应器入口)	60~80 毫米汞柱	
蒸汽/丁烷, 气体体积比	14~18	
温度	621~677°C	
	原料气 (重量%)	生成气体 (重量%)
正 丁 烯	80	60.0
丁 二 烯	2.0	16.4
其他 C ₄ 馏份	18.0	16.0
聚 合 物	—	1.0
燃烧气, 焦炭	—	6.6
合 計	100.0	100.0

表 7.31 道法丁烯脱氢工厂

公 司 名	所 在 地	生 产 能 力 (吨/年)
Neches Butane Products Co.	Neches, Tex.	240000
Polymer Corp.	Sarnia, Ontario	80000
Esso Petroleum Co.	Fawley, England	40000
Copolymer Rubber & Chem. Co.	Baton Rouge, La.	54000

表7.32^{14,15)}为道B型催化剂脱氢操作条件。由该表可以看出,水蒸汽的添加比虽较大,而丁二烯的选择率与转化率较之前述壳牌及菲利浦催化剂为佳。

高聚物公司现用的泽西型脱氢反应器有如图7.32所示¹³⁾。这一反应器每两座为一组,反应与再生循环使用。反应气系通过喷射混合器与添加的水蒸汽共同导入催化床。由反应器上部进入的蒸汽可用于反应气体的气封。

表7.33为利用道B型催化剂的代表性的丁烯脱氢收支平衡^{14,15)}。关于丁

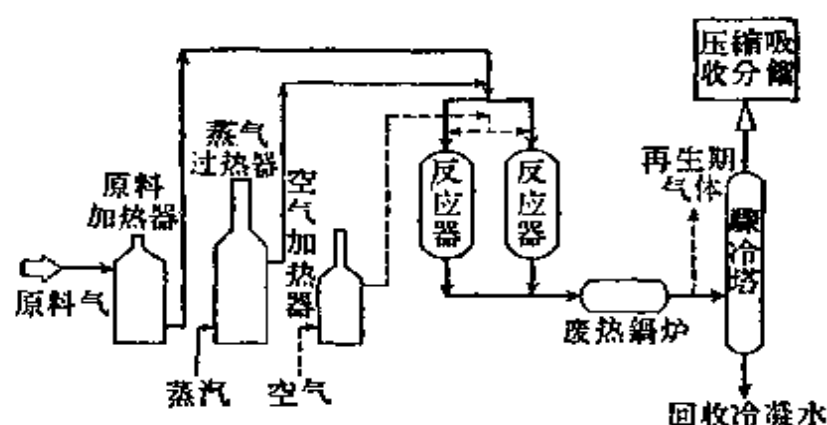


图 7.31 道法丁烯脱氢装置

表 7.32 道法丁烯脱氢条件

反应压力 (上层床) (公斤/厘米 ² 表压)	0.7~1.05
反应温度 (°C)	593~677
正丁烯气体空间速度 体积/体积/小时 (标准状况)	125~175
蒸汽/正丁烯 (克分子/克分子)	20/1
转化率 (重量%)	45~55
选择率 (重量%)	90~94
生产能力 (平均) (公斤丁二烯/公斤催化剂/日)	1.96

表 7.33 道法丁烯脱氢的收支平衡 (反应期=15分钟)

成 分 (体积%)	原 料 气	生 成 气 体 (克分子%, 以C ₄ 为基础)	成 分 (体积%)	原 料 气	生 成 气 体 (克分子%, 以C ₄ 为基础)
CO ₂		0.6	正-C ₄	4.9	3.3
CO		0.1	正-C ₄ [≡]	82.6	51.2
C ₁		0.4	1,3-C ₄ [≡]	2.6	33.5
C ₂ +C ₂ [≡]		0.5		100.0	100.0
C ₃ +C ₃ [≡]	0.4	1.3			
异-C ₄	1.5	3.1	丁烯转化率	38.0克分子%	
异-C ₄ [≡]	8.0	6.0	选 择 率	98.6克分子%	
C ₅ ⁺	—	—			

二烯的选择率与转化率可用克分子%表示, 如以之换算为重量%, 则相当于选择率为90%, 转化率为38%。

图7.33为丁二烯的选择率、转化率与原料气中丁烯浓度的关系。转化率随着丁烯的浓度而增加, 当转化率达到40%以上时, 推察其选择率急剧下降。

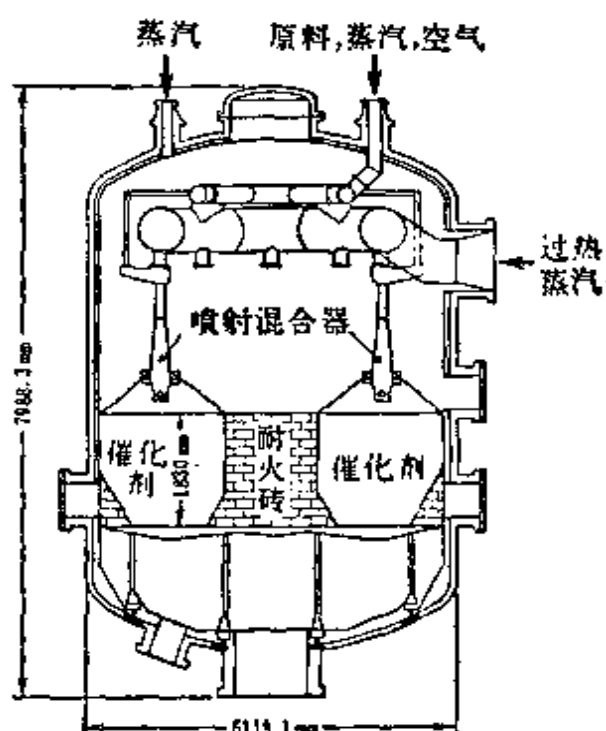


图 7.32 高聚物联合公司所用泽西型反应器

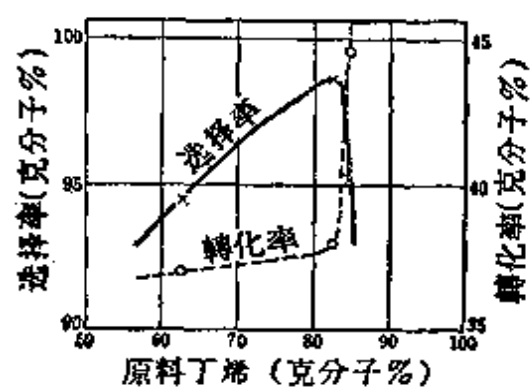


图 7.33 道法丁烯脱氢的选择率与转化率的关系

表 7.34 道法丁二烯成本試算表

	例 1	例 2		日元/公斤 98 % 丁 二 烯 成 品	
				例 1	例 2
选择率 (克分子%)	90	90			
回收率 (重量%)	95	95	正丁烯	39.13	39.13
正丁烯价格 (日元/ 公斤100%丁二烯)	31.74*	31.74*	反应用过热蒸汽	13.49	11.75
蒸汽/正丁烯 (克分 子%)	21.2	18	2 台一組的生产(98% 丁二烯吨/日)	51.7	65.7
收率 (克分子%)	30.6	30	再生用过热蒸汽	4.13	3.24
过热蒸汽价格(日元/ 公斤)	0.56*	0.56*	催化剂	4.36	3.49
催化剂体积 (米 ³ /反 应器)	27.46	27.46	固 定 費 用	32.30	31.35
气体空間速度体积/ 体积/小时(15.6°C, 1气压)	118	153	合 計	93.41	88.96
两台反应器的反应时 間 (小时)	24	24			
再生蒸汽(公斤/小时)	16100	16100			
两台反应器的再生时 間 (小时)	24	24			
两台反应器的催化剂 重量 (公斤)	53300	53300			
催化剂价格 (日元/ 公斤)	1190	1190			
全年开动時間 (月)	9.45	9.45			
开动系数	0.966	0.966			

* 蒸汽价格、丁烯价格，由于是构成此成本計算的关系，故特予假定。

又道法脫氢副产酮及乙炔类化合物較多。为了除去这些物质，有特予考虑的必要^{13, 16)}。

(ii) 技术經濟数据 道化学公司所发表的道法丁烯脫氢，其丁二烯成本試算有如表7.35所示¹⁷⁾。即以100%純的丁烯价格为 31.74 日元/公斤时，則丁二烯的工厂成本为 93.41~88.96 日元/公斤。这一成本試算是就 1955 年以前的道法进行的，如按表7.34所得良好操作成績計，則丁二烯的成本恐有相当的不同。

表7.35是对于目前工业上丁烯脫氢制造丁二烯时，利用 Shell 205 催化剂的壳牌法和利用道B型催化剂的道法的比較¹⁸⁾。

表 7.35 工业上水蒸汽添加丁烯脱氢法的比较.

原料精制	1. 脱异丁烯………低温硫酸聚合—65%硫酸		
	2. 丁烯分离………a. 丙酮 b. 乙醇 c. 糠醛*		
(固定床绝热反应器, 水蒸汽添加)	转化率(克分子%)	205催化剂 26~28	道Dow TypeB催化剂 45~55
	选择率(%)	73~75	90以上
	气体空间速度(体积/体积/小时)(15.6°C, 760毫米汞柱)	500	100~200
	温度(°C)	621~677	593~677
	压力(公斤/厘米 ² 绝压)	床层上部0.49~0.77 床层下部0.14~0.28	(反应器入口温度) 床层上部0.7~1.05
	分压(毫米汞柱)	反应器入口60~80	
	蒸汽/丁烯体积比	8~12:1	18~20:1
	再生	每反应24小时使用1小时水蒸汽	每10~60分钟使用一次空气及水蒸汽
气体回收	使用吸收油		
丁二烯分离精制	醋酸铜-氮或糠醛萃取蒸馏		

* 糠醛是供丁烯及丁二烯分离精制使用的。

表 7.28 曾就非利浦 1490 (Phillips 1490) 催化剂的非利浦第二段丁烯脱氢有所表述。这时究竟是用壳牌 205 (Shell 205) 催化剂, 道 B 型 (Dow Type B) 催化剂, 还是用非利浦 1490 催化剂, 恐系由于装置的特定条件或由是而产生的经济问题而确定的。即道催化剂虽较壳牌催化剂具有较高选择性和转化率, 但水蒸汽的消耗量则多。另如道催化剂所副产的乙炔或酮类化合物较之其他催化剂为多。壳牌催化剂虽比较容易处理, 但并不十分敏锐。道催化剂是一个敏锐的催化剂, 其使用方法最近已经十分理解。壳牌催化剂再生时间较为短促, 而道催化剂则必须用空气及水蒸汽周期性地再生。非利浦催化剂与壳牌催化剂相比, 不需进一步再生, 可以长时间用于反应。道催化剂所具有的高选择性与高转化率可能减少投资。这一问题尤其对于新建工厂是有意义的, 亦即对于工厂建设条件和生产经营费用有充分加以判断的必要。

7.3.3 其他

甲、丁烷-丁烯共同脱氢法 丁烷及丁烯制造丁二烯的工业方法已于 7.3.1 及 7.3.2 两节详加叙述。丁烷与丁烯二者可以共同脱氢。这一方法也可想做是丁二烯制造上随着历史发展与原料取得所必然要产生的。以下是丁二烯工厂的生产能力。(i) 壳牌化学公司(加利福尼亚州 Torrance 市)的壳牌

法脫氢制丁二烯，其年产量为 63500 吨，采用着乙腈分离精制丁烯法、醋酸铜-氨溶液萃取丁二烯法。它和加利福尼亚州 El Segundo 市的加利福尼亚美孚油公司有所联系，后一厂是利用胡得利法进行丁烷脫氢的，丁二烯的产量为 14500 吨/年。这两家公司有着协作关系。(ii) 得克萨斯州 Houston 市的石油-得克斯化学公司 (Petro-Tex Chemical Corp.)，采用壳牌法丁烯脫氢制造丁二烯，其产量为 81500 吨/年，另有胡得利法丁烷脫氢制丁二烯为 100000 吨/年，該厂的丁烯与丁二烯的分离精制是用糠醛萃取蒸馏法。图 7.34 为石油-得克斯化学公司的流程图。这一套生产方法，可以使胡得利法所生成的丁烯經過分离后，有效地应用于丁烯脫氢装置。

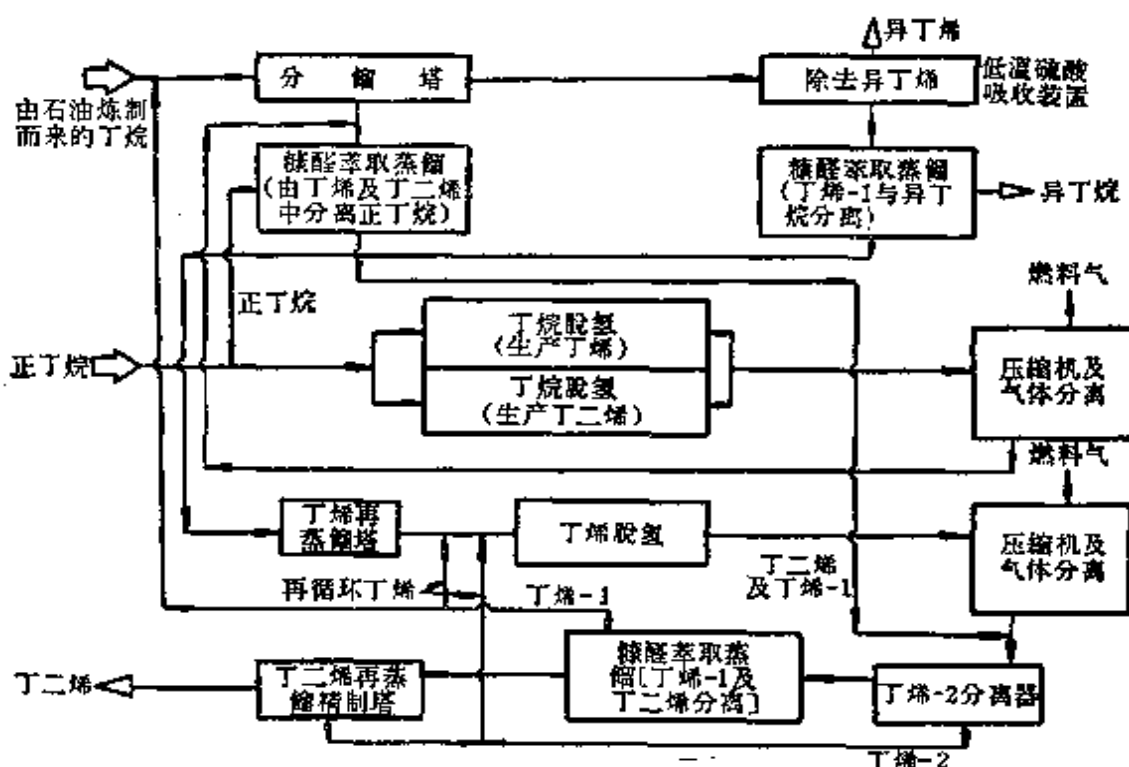


图 7.34 石油-得克斯化学公司的丁烷-丁烯脫氢流程图

乙、热裂化法、法本公司法与 ANIC 法 热裂化（热裂解）法是二次大战期間在美国为了增产丁二烯而采用的方法，現已不再应用。这一方法是以轉化气发生炉或管式炉用重质石脑油等石油餾份加热裂化的，丁二烯收率为 3.5 重量%左右，其他各种不飽和化合物占有一大部分¹⁰⁾。

前德国法本公司 (I.G. Farbenindustrie) 采用的是水蒸汽添加丁烯脫氢法。該法采用含有鉻酸鈣与氧化鋁的氧化鋅为催化剂，反应温度为 580℃，水蒸汽添加比为 1:6。据称轉化率为 20%，选择率为 70%²⁰⁾。

意大利的 ANIC（国家碳化氢燃料公司）法是以天然气为原料制成乙炔，再以之生产乙醛并由此而制成乙醇，复由后二者生产丁二烯。最近此法在意大利又增設胡得利丁烷脫氢装置，并已用于生产。

丙、丁二烯及丁烯的价格 前述 7.3.1, 甲, (ii) 所述 胡得 利法年产 24040 吨工厂的丁二烯成本, 如正丁烷以 9.0~12.2 日元/公斤 計, 則为 78.4~84.7 日元/公斤; 7.3.2, 甲, 所述 泽西法 年产 13500 吨工厂, 其丁二烯成本, 如正丁烯按 8.1~24.5 日元/公斤 計, 則为 47.6~99.2 日元/公斤; 7.3.2, 丙, (ii) 所述 道法 16800~21350 吨/年工厂的丁二烯成本, 如按正丁烯为 31.7 日元/公斤 計, 則为 93.4~89.0 日元/公斤。依照这样的 試算方法, 在一年产 27200 吨丁苯橡胶的工厂, 如果每公斤橡胶产品为 151.9 日元, 則原料丁二烯的价格要在 99.2 日元/公斤, 苯乙烯要在 95.2 日元/公斤²¹⁾。

为了生产价格为 99.2 日元/公斤的丁二烯, 在一年产 54400 吨的丁烯脱氢制造丁二烯的工厂内, 其原料丁烯的价格必須在 21.7 日元/公斤。这一内容有如表 7.36 所示。

表 7.36 丁烯脱氢制丁二烯的价格試算

最大能力 54400 吨/年……………开工率 80% 时			
投資額/生产能力吨……………61500 日元			
運轉資金/生产能力吨……………6750 日元			
	日元/公斤 丁二烯		日元/公斤 丁二烯
原料費 21.7 日元/公斤正 丁烯, 收率 70%	30.1	運轉費合計	30.6
運轉費		原料費, 運轉費合計	60.7
化学藥品	1.6	折旧費, 投資額的 12%	9.2
公用事业	11.3	其他費用, 为卖价的 5%	5.0
工資 810 日元/小时, 5.8 人·小时/吨	4.8	專利使用費	2.9
修繕費, 投資額的 7 ³ / ₄ %	6.0	賣价合計	77.8
保險費, 稅款	0.8	利潤	21.4
經常費	5.5	丁二烯价格	99.2

表 7.36 又表示了丁二烯生产能力为 54400 吨/年的工厂設備建設費, 共計为 33.5 亿日元。

以上的試算 是就开工率为 80% 計算的。开工率对于丁二烯价格的影响有如图 7.35 所示。

以上是 1950 年代美国合成橡胶工业方面所发表的資料, 当时丁烯的价格一般要求在 19.3~24.1 日元/公斤左右。而在由正丁烷脱氢制造丁烯的方法中, 丁烷价格为 8.0 日元/公斤, 丁烯价格則为 19.3 日元/公斤²²⁾。

丁、将来的展望 丁二烯的制造方法和催化剂的制备与应用有着非常多的專利。如 Phillips Petroleum Co., Polymer Corp., Universal Oil prod-

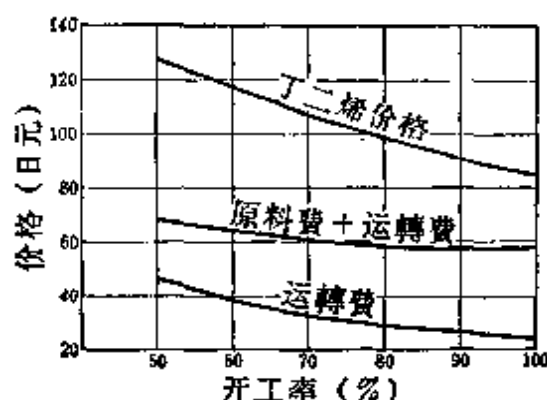


图 7.35 丁二烯价格与开工率的关系

些公司都对目前生产中的装置保有自己的技术。关于丁烯脱氢，已有象道催化剂，其丁二烯转化率到达 40 重量%，选择率到达 90 重量%者。至于丁烷脱氢制丁二烯的催化剂，其转化率到达 20 重量%，选择率到达 70 重量%者则尚未发现。人们正在对于丁烷脱氢催化剂的发展寄予十分殷切的期待。又在丁二烯的制造方法上，对现有技术的改进和经济上的合理性正在进行着研究，而新的方法，如流化床反应器等的发展或装置的高度自动控制，也是今后所期待的。

(川崎 京市, 星合 和夫)

参 考 文 献

- 1) 川崎京市, H.D. Noll, A.K. Logwinuk, 石油学会誌, 1, No. 2, 59 (1958).
- 2) R.C. Lassiat, F. D. Parker, *Oil & Gas J.*, 42, No. 47, 229 (1944).
- 3) G.F. Hornaday, *Petroleum Engr.*, 26, No. 11, C-7 (1954).
- 4) G.F. Hornaday, *Petr. Refiner*, 33, No. 12, 173 (1954).
- 5) J.C. Reidel, *Oil & Gas J.*, 51, No. 2, 82 (1953).
- 6) J.C. Reidel, *Oil & Gas J.*, 55, No. 49, 114 (1957).
- 7) G.H. Hanson, H. L. Hays, *Chem. Eng. Progress*, 44, 431 (1948).
- 8) R.P. Russel, E. V. Murphree, W. C. Asbury, *Trans. A.I. Ch. E.*, 42, 1 (1946).
- 9) E.W. Nicholson, J.F. Moise, M.A. Segra, C.E. Kleiber, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 646 (1949).
- 10) K.K. Kearby, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 295 (1950).
- 11) Anon., *Chem. Eng.*, 81, No. 11, 306 (1954).
- 12) Anon., *Petr. Refiner*, 38, No. 11, 228 (1959).
- 13) P.K. Reilly, *Chemistry in Can.*, 41, No. 3, 25 (1953).
- 14) R.J. Harbour, *Petroleum*, 23, No. 10, 348 (1959).
- 15) R.J. Harbour, *Petrochemical Ind.*, 3, No. 11, 37 (1959).
- 16) C.M. Finigan, H.V. Fullerton, G.W. Tayler, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1356 (1953).
- 17) C.R. Nodding, S.B. Heath, J.W. Corey, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1373 (1955).
- 18) J.C. Reidel, *Oil & Gas J.*, 55, No. 48, 87 (1957).
- 19) G.S. Whitby, "Synthetic Rubber", p. 61, John Wiley & Sons (1954).
- 20) G.W. Johnson, *Brit. P.* 524, 918 (1940).
- 21) J.F. Bolmfolk, *Chem. Eng. News*, 28, 2504 (1950).
- 22) W.L. Faith, D. B. Keyes, R.L. Clark, "Industrial Chemicals", p. 171, John Wiley & Sons (1957).

8. 合成气的制法

8.1 概 論

8.1.1 制造方法的沿革

一氧化碳与氢气除了直接用于費歇尔 (Fischer) 法、羰基合成法、甲醇合成法的合成原料外, 又由于一氧化碳容易进行氢的变换, 故广泛用于合成氨或氢化等工业部門。这些工业是化学工业的基干, 所以如何在工业上能够制造价廉的合成气, 是一项經常研究探索的問題。它的成果在二次大战后已經如实地表現在技术革新方面。

合成气的工业制法, 从原料方面加以考察, 可大别如下,

- (1) 水的电解法;
- (2) 煤或焦炭的气化法;
- (3) 以富于氢气的 气体, 如焦炉气, 炼厂重整 气等所含的氢用深冷法分离;

(4) 焦炉气、天然气、石油裂化气等气体燃料的裂化(裂解)法;

(5) 原油或重油, 石脑油等液体燃料的气化法。

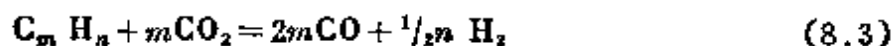
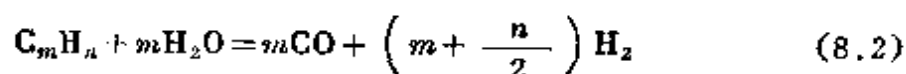
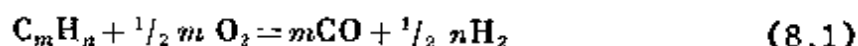
在这些方法中,(1)及(2)法由于目前电力和煤炭尚为其一般的能源, 故价格較貴, 除了特殊地区以外, 有逐漸为其他方法所取代之势。(3)法为很早以前就被利用的方法, 这一方法最近已进展到高压氢气分离等深冷分离技术阶段, 又已扩展到与乙烯等同时利用方面。(4)与(5)法占目前合成气制法的一大部分, 这不单是以利用一氧化碳与氢为唯一目的, 而又同时兼产乙炔、乙烯等原料气体, 所以是资源的有效利用, 也是生产上的多面化与综合利用、合理化的趋势。

8.1.2 气化反应的考察

关于液体燃料裂化(裂解)以制合成气的方法很多, 可以分类如下,

- (1) 不用催化剂的热裂化(热解)法;
- (2) 外热式催化裂化(催化裂解)法;
- (3) 部分氧化法。

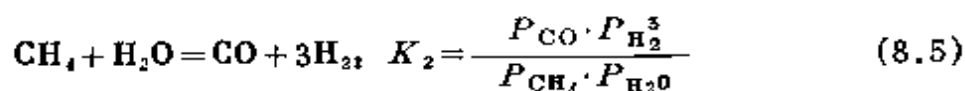
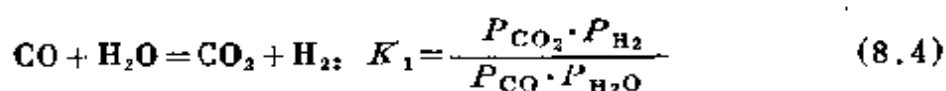
这些气化反应可用以下的反应形式加以概括,



在这些反应中,(8.1)为放热反应,而(8.2)与(8.3)则为显著的吸热反应。在催化反应时,(8.2)与(8.3)为主要反应,在部分氧化反应时则是(8.1)、(8.2)与(8.3)以适当的比例进行的。

从反应速度言,(8.1)反应极快,約在1/100秒的时间內几已完成。(8.2)与(8.3)反应速度較慢,当以催化形式进行时则用催化作用加以補助,非催化形式时则提高温度以加速其反应速度。

如上所述,在炉的内部是(8.1)、(8.2)和(8.3)三种反应以各种不同比例进行的。現代的工业用炉,炉的出口气体組成几已达到炉的出口温度的平衡值,故对于气化炉的出口可以考虑是按以下(8.4)及(8.5)式的反应平衡而集中起来的。



因此,关于炉的出口气体組成, O_2 /燃料及 $\text{CO} + \text{H}_2$ /燃料的单耗可按以下順序求得其概略数值^{1,2,3)}。

計算的基础是按照燃料单位量由以下方程式而建立的。

未知数:

(a) 出口气体中 CO_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 及 H_2O 的含量;

(b) 入口氧气量;

联立的方程式:

(a) 碳的收支平衡;

(b) 氢的收支平衡;

(c) 氧的收支平衡;

(d) 热平衡;

(e) 水煤气反应平衡式(K_1);

(f) 甲烷分解反应平衡式(K_2)。

如果能解以上联立方程式,并决定了炉的出入口温度,則可求得前述各項未知数。但在(f)中的 K_2 式由于含有 P_{H_2} 的三次方的关系故計算困难。近似的算法是确定炉的出口气中的甲烷量,而省略(f)中的 K_2 式,这样的計算是比較简单的。

此时須注意以下的事項和假設:

(1) 現在的工业用炉,通常炉的出口甲烷气是設計在0.2%~1.0%以內的。

(2) 炉的出口温度大約在催化形式时为750~850℃,非催化形式时为

1300~1400℃。在加压下一般有若干的提高。

(3) 碳效率[出口气内 CO_2 、 CO 及 CH_4 中的碳(公斤)/燃料中的碳(公斤)], 如果是气体燃料, 则为100%即可, 液体燃料则为95~98%。关于(2)及(3)的数值要有反应动力学的根据。

(4) 在热平衡中, 生热部分的放热量因装置规模及压力而有所不同, 须十分注意。大体上为总热量的1~3%。

(5) 如果使用含硫多的原料, 则在热平衡中的生热部分, 须以硫化氢的形态计入燃烧热。

(6) 原料的预热温度因方法之不同而有所差异, 各法也各有其特长, 故有充分加以调查的必要。如用现在的耐热合金, 大体可到达500℃。

(7) 水蒸汽的送入量, 各种方法各有其特征, 有善为调查的必要。催化形式 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 为1以上, 非催化形式为1以下。

(8) 关于热平衡计算上所用的原料以及出口可燃物的热量, 按低值燃烧热计算较为便利。此刻各个反应的反应热可以不加考虑。

如将以上条件一併考虑以解方程式, 则对于在运转过程中变换某些因素时的气体量、气体组成以及各项单耗的变化就可有较为明确的了解。

8.1.3 合成气的工业制法

甲、由气体燃料制合成气⁴⁾ 关于焦炉气、天然气或石油炼厂气等气体燃料经过裂化(裂解)以制合成气的方法正如8.1.2所述, 一般分为热裂化法(热裂解法或热解法)、催化裂化法(催化裂解法)及部分氧化法三类。

不用催化剂的热裂化法是将原料气与水蒸汽相混, 在衬有耐火砖的炉内, 约于1500℃以内的裂化温度非连续地进行反应。这一方法对于含有某种程度的硫化物是不甚成问题的。

催化裂化法对于天然气以及含烯烃多的原料气等气体燃料的变换是适宜的。通常是于瓷制载体上附以镍催化剂在特殊钢制管内进行裂化。此管放置于用气或用油加热的炉中, 由外部供热。气体的裂解是在加入充分水蒸汽, 通常是在700~850℃连续进行的。如果附加一座能供给空气或氧气的二次裂化炉, 则温度可约上升至1000℃, 可以得到甲烷含量在0.3%或以下的合成气。这一方法亦可适用于常压。镍催化剂一般对于硫黄是敏感的, 原料气的脱硫是在入炉之前进行的。通常有将全硫含量脱除到10毫克/米³以下的必要。最近这一方面由于催化剂的适当变更, 即便是非常容易生成炭黑的含有多量烯烃的炼厂气也能够裂化。本装置所需蒸汽通常是由废热锅炉自给的。

部分氧化法有使用催化剂和不用催化剂的两种, 可以连续操作。天然气、焦炉气、石油炼厂气等原料气都可使用。这一方法最初是在德国用以裂化焦炉气的, 是在添加氧气或氧气-空气混合气的情况下以镍催化剂进行的。嗣后出现了德士古(Texaco)法, 从而确立了合成气的制法。德士古法是将甲

烷以及其他烴类的混合物，于10~35公斤/厘米²加压下，通常不加蒸汽而进行反应。此刻原料气的純度不甚成为問題。

天然气、石油重整气等是能在高压下作为原料使用的，这样可以大大节约压缩所需能量，故加压气化法在经济上是有利的。这一方法可以在小型的装置和配管下进行，故有简化装置的优点。另一方面，由于气化反应是体积增加的反应，加压在一定温度下对甲烷的变换率会产生不良影响。随着压力的增加，变换气中甲烷残留量有增大的倾向，故有提高气化温度而加以补偿的必要。这一点在构造复杂的外热式催化裂化法是不利的。但在新建工厂多采用加压重整，这在最近的设计上是有所改进的。

乙、由液体燃料制合成气法⁵⁾ 液态烴在气化上的困难是析碳問題，随着碳原子数的增多其倾向愈大，尤其是不饱和烴更甚。

因此，首先是利用中油，輕油等比較輕的馏份为原料而发展的各种方法，如赫尔克里士火药公司（Hercules Powder）法，欧尼亚（ONIA）法即是。

表 8.1 气化法一覽

气化法的 分 类	燃料种类	压 力	催 化 剂	炉 温	方 法 名 称
不用催化剂 的热裂化法	气体燃料	常 压	无	1100~ 1400℃	Cowper法
外热式催化 裂化法	气体燃料	1.7~2.0 公斤/厘米 ²	主为镍催 化剂	700~ 900℃	Hercules 法, Kellogg 法, C.C.C 法, Girdler 法, Otto Combination 法
	液体燃料	常 压	主为镍催 化剂	700~ 1000℃	Hercules Powder 法, ONIA法
部分氧化法	液体燃料	1~35 公斤/厘米 ²	无	1000℃ 以上	Texaco 法, Shell 法
		1~15 公斤/厘米 ²	镍系統催 化剂	700~ 900℃	IG-Oppau 法, Fauser 法, Otto 法, Grand Paroisse 法
	液体燃料	1~40 公斤/厘米 ²	无	1300~ 1400℃	Texaco 法, Fauser 法, Shell 法, 住友法*
		常 压	有	800~ 1500℃	Standard Oil 法

* 这是由微粉煤燃烧炉发展而成的方法。

嗣后，克服了使用重质油的困难，而发展了佛瑟（Fauser）法、德士古（Texaco）法、壳牌（Shell）法，今日已广为使用。

例如以德士古炉处理矿物油时，是在 $10\sim 35$ 公斤/厘米² 的加压下进行的。本法与气体裂化不同，是在送入大量蒸汽的情况下进行操作的，而油则必须充分预热后方能加入。灰分与炭黑是在加压下用热水清洗而由气体中除去的。

表8.1为气化法的一覽表。

8.1.4 合成气的精制

由烃类分解为一氧化碳及氢虽已如上述，但实际上单是这样来制造合成气是不充分的。做为合成气所不需要的成分如二氧化碳的脱除，妨碍生产过程的杂质，如硫化物、副产炭黑等的除去，以及制造合成氨原料气时的一氧化碳变换和残余一氧化碳的脱除等，也都是必要的。这些精制法多是和气化法分别发展起来的，要根据各自的原料、气化方法、合成方法等适于配合而应用。

甲、原料精制 催化方式的烃类裂化，一般因为是使用镍系统的催化剂，而原料气中的硫化物对催化剂是有毒的，故希望在送入裂化炉之前进行脱硫。如果硫的含量在某种程度以下，则也可以变更裂化炉的反应条件而使催化剂不致受到影响，有时可以不經脱硫工序。含硫的允许限度各法不同，对比较低溫下进行的水蒸汽-甲烷法而言須較低；而部分氧化法则由于高温的关系，可以相当的高。

硫化物主要是硫化氢，但也含有少量的有机硫。因此，除硫化氢外，有时还需要脱除有机硫。关于脱硫法将于 8.2 节詳述。

乙、裂化气的精制 催化式各法所得裂化气其含硫量低，副产的炭黑亦少，故問題不多。

非催化式热裂化法以及部分氧化法常副产炭黑，并且由于原料不經脱硫，故多于裂化炉的紧后面即行除炭和脱硫。除炭的方法有水洗，电除尘等方法，这些方法可以看做是裂化法的一部分，是和裂化炉直接连接起来的。另不論是催化式还是非催化式，裂化气中的二氧化碳气对于合成反应都是不需要的，故必須除去。如以制合成氨为目的，則裂化气中一氧化碳的处理是成为問題的。

应用水蒸汽的轉化反应进行氢的变换时，通常是在二氧化碳除去之前进行。此刻一氧化碳的变换需要多量的水蒸汽，而在脱硫时又須使裂化气冷却，因而就須补充多量的蒸汽，故在热的利用上是不經濟的。所以有的方法是采用耐毒性催化剂，在含硫的状态下提高反应温度而进行氢的变换后再行脱硫。德士古氮合成气的制造法即其一例。

采用催化式裂化炉时，不需除炭和脱硫，故一氧化碳的变换当可与热裂

化炉直接連結下进行。通常使用鉄系催化剂，加压气化与一氧化碳变换反应有共同在加压下进行的发展趋势。又对于反应温度的控制，有的采用在转化炉的中段直接注水以进行中间冷却。这对反应温度为 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，约有90%的一氧化碳用于变换。同时气体中的有机硫亦几乎全部变为硫化氢。这一工序所残余的少量一氧化碳（通常为2~4%），可在除去二氧化碳后，經銅液洗滌，液体氮洗滌等方式以除去之。氮与氢的比例要在調整之后，方能用于合成氨原料气。

参 考 文 献

- 4) 西松裕一，炭研，6，No. 10，289 (1957).
- 2) 矢木栄，国井大蔵，化工，22，16 (1958).
- 3) H.R. Butchelde, J.C. Stenberg, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 877 (1950).
- 4) F. Köhlen, 硫安技術，13，No. 6，33 (1960).
- 5) 常谷章雄，高橋忠雄，“石油化学（雨宮編）”，p. 645，産業図書 (1959).

8.2 分 論

8.2.1 不用催化剂的热裂化法

这类方法也叫热裂化法(或热解法)，不用催化剂，在高温下使甲烷与水蒸汽（此外尚有加入二氧化碳的）进行反应。

甲、庫珀法^{1,2)} 庫珀 (Cowper) 法是 1938 年德国科珀斯 (Koppers) 公司研究发展并进入工业建設的方法。日本是为了配合費歇尔 (Fischer) 法合成人造石油而輸入的，战后轉用于焦炉气制合成氨原料气、天然气制合成甲醇原料气方面。現在仍有继续使用者。

(i) 生产过程 如图8.1所示，系由裂化炉、燃烧室、蓄热室所組成，內衬耐火砖，一部分砌成格子形。另外附有生成气体的除尘器、洗滌塔、泰生洗滌机 (Theisen desintegrator) 等。

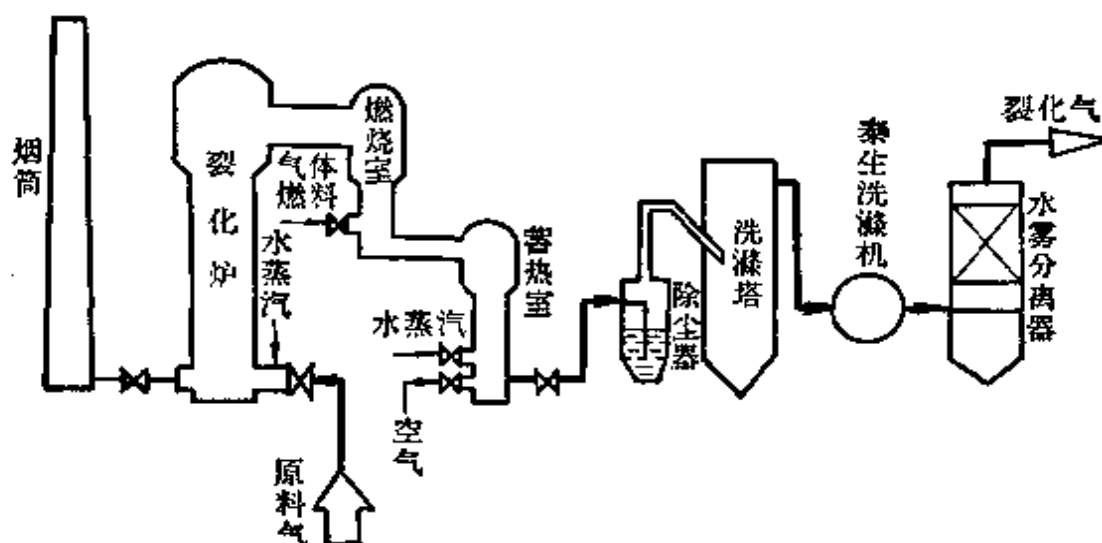


图 8.1 庫珀法示意图

操作是加热与裂化交互进行的，所以是間歇地生成合成气。通常由以下的循环方式运转：

(1) 加热 在蓄热室内預热后的空气进入燃烧室，于此处使燃烧气燃烧，保有約 1400°C 温度的燃烧气由裂化炉的上部向下行进，以加热炉内的格子砖，最后由烟筒排出。

(2) 除尘 停止燃料气的輸送，只送入少量空气以除去火嘴附近的炭黑。

(3) 蓄热室吹淨 停止送入空气，由蓄热室送入水蒸汽以排除系統內的废气。

(4) 裂化 由裂化炉下部送入原料气，水蒸汽（或另加入二氧化碳气）使之发生变换反应。变换气通过燃烧室进入蓄热室，然后进入除尘、洗滌設備。

(5) 裂化炉吹淨 最后于裂化炉的下部单独进入水蒸汽以排除裂化炉、燃烧炉、燃烧室以及蓄热室內的变换气。

以上的循环約为20分钟。每二炉为一組，以便連續取得变换气，庫珀炉因为是蓄热式，其設備远比催化式炉庞大，并且操作較為复杂，也是缺点。最近似已不再有新建的这种設備出現。

(ii) 操作实績 可参看表8.2。

8.2.2 外热式催化裂化法

本法是将烃类与水蒸汽在催化剂存在下于約 800°C 的較低温度进行反应的。属于以天然气等气体燃料为原料的催化裂化法的有：不用氧气或空气而仅用蒸汽重整的赫尔克里士(Hercules)法；第一段用蒸汽重整、第二段用氧气或空气裂化法相結合的两段重整的C.C.C.法，凱洛格(Kellogg)法等。这些是广泛应用的方法。以液体燃料为原料的催化法有欧尼亚(ONIA)法、美孚(Standard Oil)法，但在工业上广泛应用的是非催化式的部分氧化法。

甲、赫尔克里士法^{3,4)} 本法是赫尔克里士火药公司(Hercules Powder)的生产方法，在工程設計上是几个公司共同进行的。其概要有如图8.2所示。原料气与水蒸汽是通过直立的鎳催化剂管而进行裂化的。催化剂管是用一部分原料气燃烧經由外热式而加热的。如果是以制造合成氨原料气为目的，有时可将加热用过的废燃烧气的一部分加以冷却，做为氮的资源而与原料气混合。裂化气通常約于 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 离开裂化炉。这一方法因为是使用鎳催化剂的关系，須充分脫硫以使全硫含量到达10毫克/米³以下。又催化剂管由于加热温度較高，需要特殊材料制造。这是一个相当广泛利用的而且又是稳定的一种方法。

乙、两段重整法(C.C.C.法、凱洛格法等)^{3,5~7)} 两段重整法的特征是一次裂化炉与二次裂化炉串联使用。一次裂化炉的结构与普通的赫尔克

表 8.2 庫珀法操作实績

〔操作条件〕					
設 备			台 数	外 径 (米)	高 度 (米)
裂	化	炉	2	6	31
蓄	热	炉	2	6	14
燃	烧	炉	2	3.5	19

附属设备：水洗塔 1 座，泰生洗滌机 2 台

外 部 温 度	裂化炉頂部	燃 烧 炉	蓄热炉頂部
第 一 炉	1380	1480	1015
第 二 炉	1380	1480	990

〔操作实績〕

气体送入量

原料天然气(94%CH₄).....59404米³/日
 CO74% + CO₂25%混合气.....9486米³/日 } 計73834米³/日
 CO₂4944米³/日
 燃料天然气 (94%CH₄)23557米³/日

变换气

发生量 184,500米³/日
 組成 CO₂ O₂ CO H₂ CH₄ N₂
 (%) 2.3 0.1 26.2 64.7 5.1 1.6

耗电量 6270仟瓦小时/日

副产炭黑量 1260 公斤/日

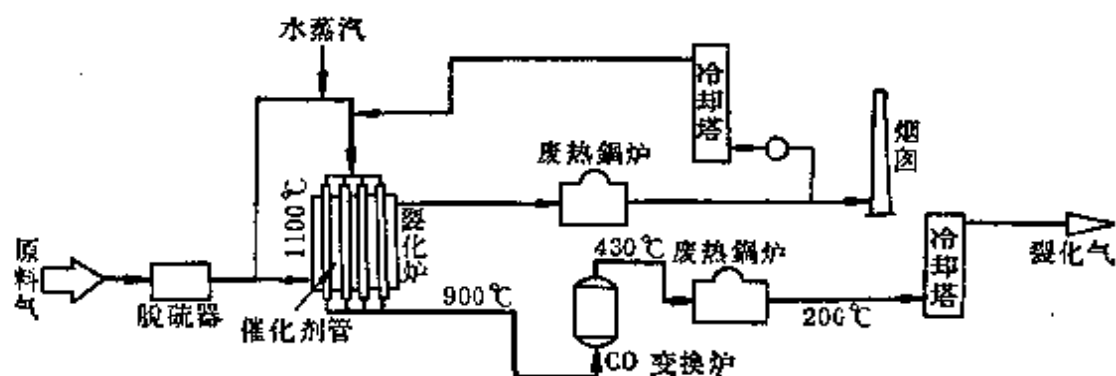


图 8.2 赫尔克里士法示意图

里士法虽几乎相同，但由于有二次裂化炉的关系，故残余甲烷即达6~7%亦无关系。一次裂化炉为由内径15~20厘米，长6米以上的耐热合金制多数垂直列管所组成。以氧化镍为催化剂。催化剂管温度及变换气出口温度较之一段重整者低得多。二次裂化炉与一次裂化炉用同样的催化剂填充，于催化剂上通入氧或空气以使甲烷与氧进行部分氧化。一俟残存的甲烷完全裂化，并同时添加了必要量的氮气之后，即可供合成氨之用。二次裂化炉的最高温度可到达1000℃以上。如果是制造合成氨，则就在此处所出来的气体中添加水蒸汽，使之发生水煤气反应，以使氢与氮的比调整为3:1。

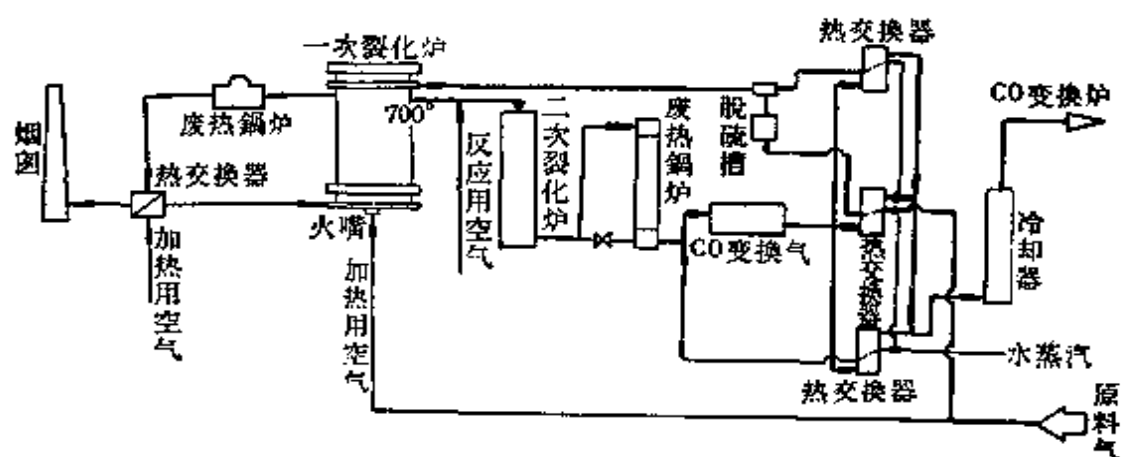


图 8.3 C. C. C. 法示意图

本法最近已在采用加压方式。法国建设的工厂是在20公斤/厘米²左右的压力下进行重整的。表8.3所示气体组成是在9公斤/厘米²下加压操作的一个例子。

丙、葛德勒法³⁾ 葛德勒 (Girdler) 法与C. C. C. 法虽几相同，但在二次裂化炉方面，C. C. C. 法是把一次裂化炉气直接与氧或空气混合通过催化剂层的，而葛德勒法则系将一部分精制的原料气与氧或空气燃烧，生成的高温气体再与一次裂化炉气混合，通过催化剂层使之发生水蒸汽-甲烷及甲烷-

表 8.3 C.C.C.法气体组成 (%)

气体的种类 组 成	天 然 气	一次裂化炉 出口气体	二次裂化炉 出口气体	变 换 气 体
CO ₂	3.9	14.4	12.8	17.0
O ₂	0.2	0	0	0
CO	0	6.4	6.0	2.0
H ₂	0	72.5	58.9	59.9
CH ₄	94.0	5.9	0.4	0.8
N ₂	1.9	0.8	21.6	20.0

二氧化碳反应。

丁、奥托联合法⁹⁾ 奥托联合 (Otto Combination) 法是将原料气与空气混合，在催化剂层进行部分氧化，同时又用外热方式使之发生甲烷-水蒸汽反应。在同一个变换炉内既有甲烷-水蒸汽反应又有部分燃烧反应，是本法的特点。另将裂化生成气的一部分用蒸汽喷射器循环，使之与原料气混合，将烃类含量调节在30~35%之间，以防碳的析出。

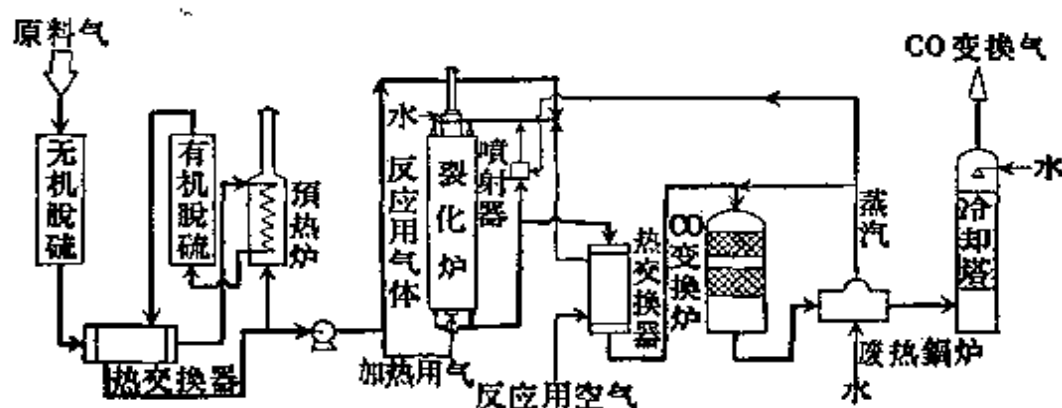


图 8.4 奥托联合法示意图

戊、赫尔克里士火药法^{9,10)} 赫尔克里士火药 (公司) (Hercules powder) 法是以液体燃料气化为目的。为了避免碳的析出，先将液体燃料喷射至过热水蒸汽流中适当预热，然后将此混合物送入催化剂层，约于780℃进行变换。所需热量是由油的燃烧气将管的侧部加热而间接供给的。概略流程有如图8.5所示。

将原料油约于82℃预热后送入混合器，于此与加热到150℃的一次水蒸汽相混使之雾化。在喷出管的出口业已到达210℃的混合气，使之喷射至温度为650℃的二次水蒸汽中，油即气化，与过热的水蒸汽共同到达650~

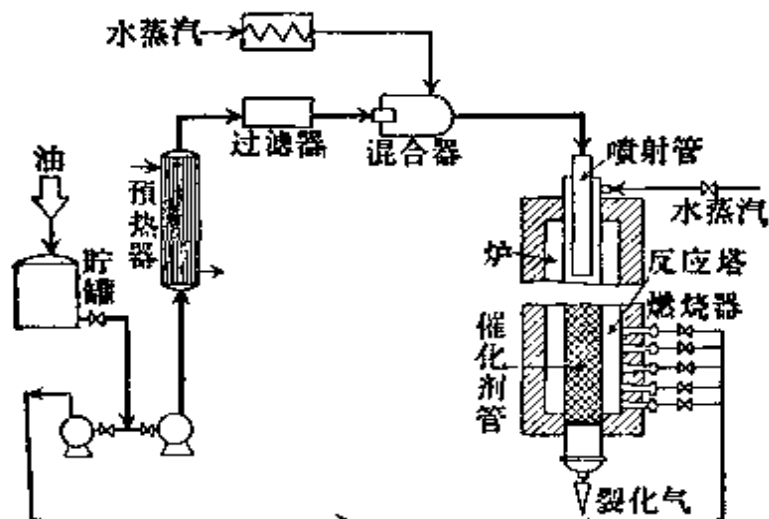


图 8.5 赫尔克里士火药 (Hercules Powder) 法示意图

1100℃的催化剂层，从而发生变换。催化剂可用含有镍，氧化镁与硅酸铝的压缩粒子的块。

以此炉应用于重质油为原料者，似尚未有所发表。

己、欧尼亚 (ONIA) 法¹¹⁾ 此法系以液体燃料为原料，分为两段进行变换的方法。第一段使用镍系催化剂，约在 900℃ 使液态烃与水蒸汽反应。生成气中约含 5% 的残余甲烷，其他 90% 为一氧化碳及氢。在第二段，于上述气体中添加空气或氧气，使之发生部分燃烧，如是气体温度可达 1000℃ 的高温，甲烷含量可降至 0.5% 以下。

表 8.4 为此法所生成气体组成的一例。此中第一段变换是在 825℃ 进行的。原料油：水蒸汽（重量比）=1:1.6。第二段变换是混入 20% 的空气，在 1050℃ 进行的。

表 8.4 欧尼亚法的气体组成举例 (%)

	一次裂化炉 出口气	二次裂化炉 出口气		一次裂化炉 出口气	二次裂化炉 出口气
CO ₂	5	5.8	H ₂	56.8	50.6
C ₂ H ₄	3.8	—	CH ₄	9.8	0.5
CO	24.6	23.4	N ₂	—	19.7

一次裂化炉气中尚含有相当数量的焦油质。

运转一定时间之后，催化剂表面吸附了一层烃类分子，而催化剂性能劣化，生成的气体中乙烯、甲烷增加，而催化剂的表面生成沉积物，致使催化剂管堵塞。本法所用催化剂的再生法是在催化剂的活性尚不甚消失以前即停止供油，而吹入水蒸汽。再生中生成的气体其组成有如表 8.5 所示，氢与一

表 8.5 再生中生成气体的组成

成分	含有率 (%)	成分	含有率 (%)
CO ₂	5	H ₂	66.5
C ₂ H ₄	—	CH ₄	1.5
CO	27		

氧化碳的含量较之正常气体为多，但即使将它与正常气体相混合亦无碍于操作的进行。油中的硫化物，由于操作温度高而转变为硫化氢，故对于催化剂的活性全无影响。

以下是为了使得重质油亦能适用于这一方法而提出的改良办法。于变换装置之前设一分离器 5，于此通过蒸汽加热而将比重轻的馏份蒸发，重的残留

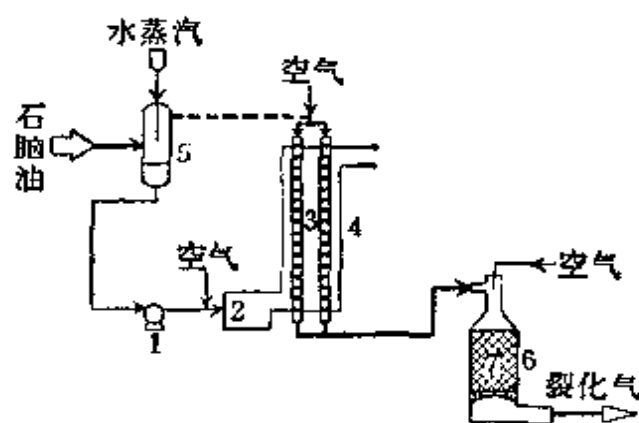


图 8.6 欧尼亚法示意图

物則用泵 1 送入燃烧室 4 的灯头 2 处，与预热空气共同供給加热之用。由分离器出来的蒸发馏份与水蒸汽的混合物通入填充催化剂的耐热鋼管 3 进行一次裂化后，再于燃烧炉 6 与空气或氧气混合，提高温度以使残余烴分解。为了使这一方法在工业上能够站得住脚，必須将原料油的組成加以調整。使得原料油的馏份

恰能与蒸发残渣保持平衡。

8.2.3 部分氧化法

这类方法是将原料烴与氧气及水蒸汽同时送入炉内以使烴类先与氧反应，此时发生的热量进一步再使烴类与水蒸汽发生吸热裂化反应。属于此类的有佛瑟（Fauser）法、大帕罗瓦斯（Grand paroisie）法、法本-欧波（I.G.-Oppau）法。这些都是利用催化剂的方法。另有不用催化剂的部分燃烧法，如德士古（Texaco）法、佛瑟（Fauser）法、科珀斯（Koppers）法等即属于此类。催化式主要适用于气体烴原料，而液体烴原料則主要适用于燃烧式，但积炭化的情况是难以避免的。为了能使反应圓滿进行，烴与氧的混合比例有自动調节的必要，尤其是对于混合器与燃烧火嘴是各以其独特的方法特予加工制造的。

甲、法本-欧波法^{12~14} 法本-欧波（I.G.-Oppau）法虽然是利用甲烷部分氧化的一法，但現在已經是仅有历史意义的方法了。

将湿润的甲烷与氧气分別预热，导入燃烧室，使一部甲烷燃烧。高温的燃烧气在镍催化剂存在下发生变换。此法由于是气体受到了必要以上的过热，故有催化剂损失和游离碳多的缺点。

(i) 生产过程 原料气与氧化分別被水蒸汽饱和、预热、引入混合室。为了防止逆火，混合室与燃烧室之間是用多数細管而隔开的。由裂化炉出来的气体中混有析出的炭黑，可由过滤或水洗以除去之，然后再送到下一工序。镍催化剂每年約有20%变为羰基镍而散失，因而活性漸减，須加入硝酸镍溶液以补充其损失。

(ii) 操作实绩 請參照表8.6。

乙、大帕罗瓦斯法^{15,16} 大帕罗瓦斯（Grand paroisie）法是以天然气或其他烴类，气体与氧气及水蒸汽分別预热后送入裂化炉入口的混合器，經均匀混合后，于出口噴嘴以高速度噴射至催化剂（镍系統的）层。反应层的上部是利用氧气以使天然气燃烧，提供用以发生甲烷重整所需的热量，并且随

表 8.6 法本-欧波法操作实绩(甲烷1000米³)

氧 气 消 耗 量		505米 ³
水 蒸 汽 消 耗 量		96~160公斤
生 成 气 体 量		3200米 ³
生成气体组成%	CO ₂	7
	CO	23.8
	H ₂	69.0
	CH ₄	0.2

着通过催化剂层而进行分解。这一方法又有常压法和6~9公斤/厘米²的加压法等两种方式。

(i) 生产过程

(1) 加压式 将原料气与氧气分别于6~9公斤/厘米²下加压，通过预热器送至混合器。一方面将水蒸汽与裂化炉出口的高温裂化气进行热交换以迄过热，再于特别设计的混合器中使水蒸汽与原料气及氧气均匀混合，送入裂化炉。裂化炉的出口温度为800~900℃，在此操作压力和温度下，裂化气中并无炭黑析出。裂化炉的出口约有一氧化碳20%，如果是用于合成氨原料气，则通过了废热锅炉和原料预热器将热回收之后，再加入水蒸汽进行变换反应；如果是用于合成甲醇原料气，则其H₂/CO比以2.2~2.4为宜；为了将

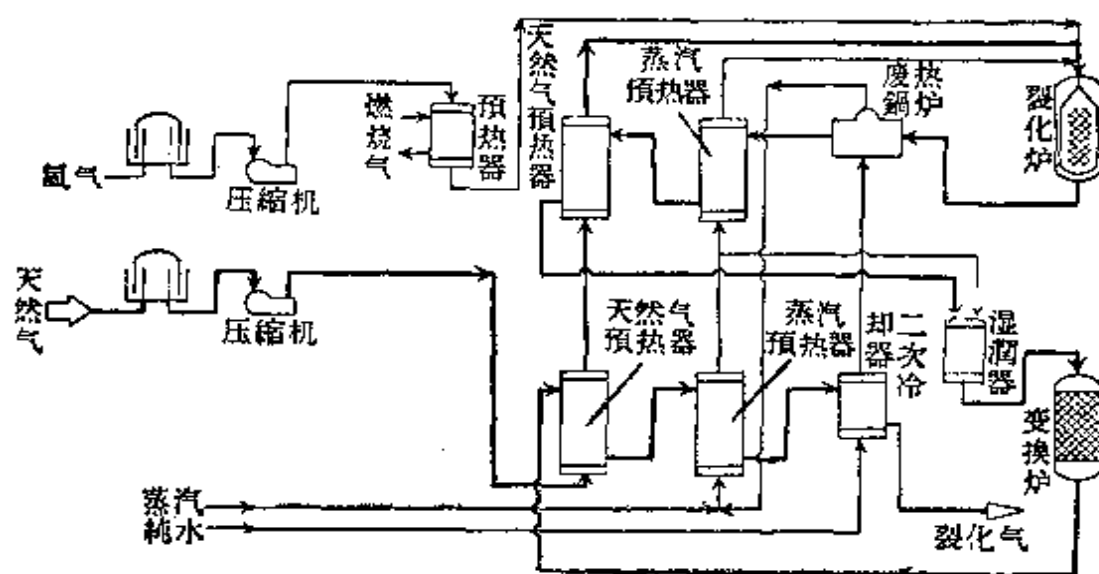
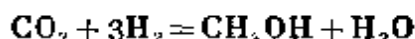


图 8.7 大帕罗瓦斯（加压）法氨合成气制造流程图

气体调整到这样的组成，可将原料烃、氧气、水蒸汽与二氧化碳共同送入裂化炉。裂化气可利用水洗以除去二氧化碳，将后者回收再送入混合器。此刻即便在甲醇合成气中残存若干二氧化碳气，下示



反应亦可以进行，故在水洗塔中并无完全除去二氧化碳的必要。

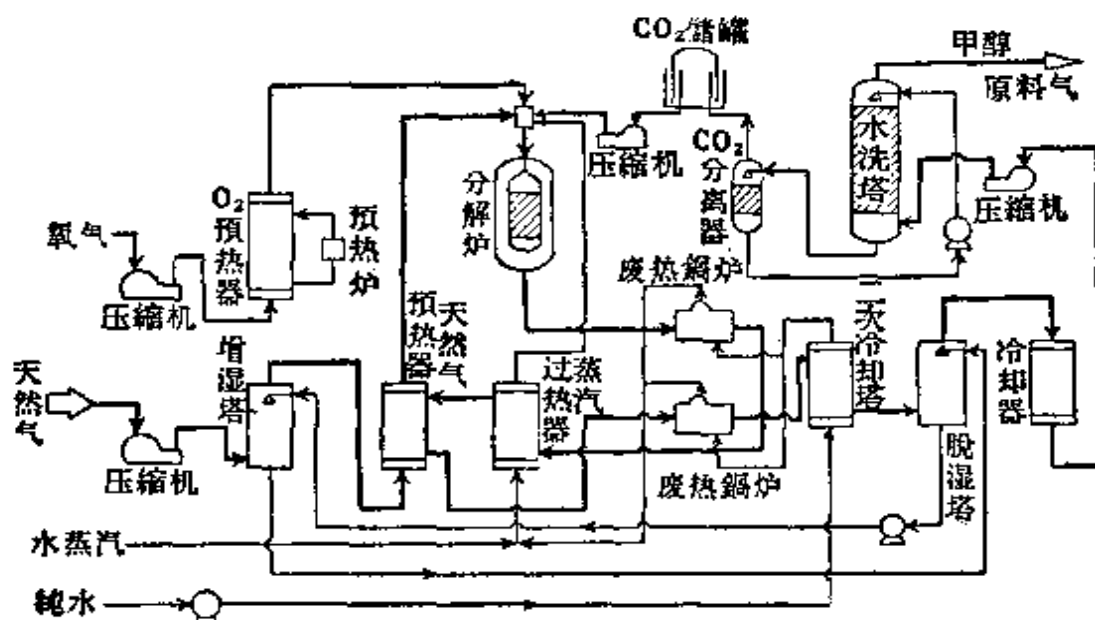


图 8.8 大帕罗瓦斯（加压）法甲醇合成气制造流程图

(2) 常压法 本法比加压法的操作温度为低。原料气与氧气分别用压缩机压缩至 2 公斤/厘米²，再与水蒸汽共同送入裂解炉。将裂化炉入口的混合器内的压力调整为 1.2 公斤/厘米²，温度调节到 500~550℃，然后裂化炉内上部发生燃烧，温度到达 1100℃。随后通过催化剂层而气体的温度下降，迄出口处成为压力 0.2~0.4 公斤/厘米²，温度约为 750℃。

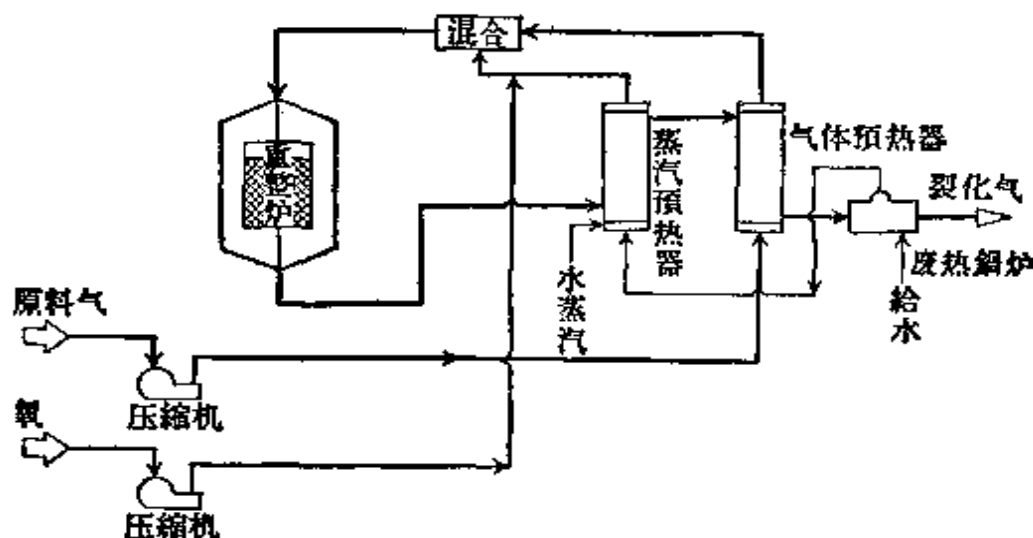


图 8.9 大帕罗瓦斯（常压）法示意图

(ii) 操作成績 加压式合成氨原料气的制造以及甲醇合成原料气的制造実績有如表8.7所示。

表 8.7 大帕罗瓦斯法操作実績

〔操 作 条 件〕	合 成 氨 原 料 气		合 成 甲 醇 原 料 气	
裂 化 压 力	6~9公斤/厘米 ²		6~9公斤/厘米 ²	
裂 化 温 度	800~850		800~850	
〔单 耗〕	合 成 氨 原 料 气 (每吨氨)		合 成 甲 醇 原 料 气 (每吨粗90%甲醇)	
天 然 气	800米 ³		879米 ³	
氧 气	450米 ³		442米 ³	
二氧化碳	—		190米 ³	
电 力	250仟瓦		280仟瓦	
蒸 汽	1.0吨		0.71吨	
回 收 蒸 汽	2.5吨		1.36吨	
气体組成(%)	合 成 氨 原 料 气		合 成 甲 醇 原 料 气	
	天 然 气	裂化炉出口气	变 换 气	裂化炉出口气
CO ₂	0.5	12.1	23.1	10.7
O ₂	0.1	—	—	—
CO	—	18.4	3.5	27.0
H ₂	—	68.0	72.1	60.7
CH ₄	98.3	0.5	0.4	0.5
N ₂	1.1	1.1	0.9	1.1

丙、佛露法 佛露 (Fauser) 法又有以气体烃为原料利用催化剂以进行合成气的方法和以液体烃为原料不用催化剂的方法两种。这两种方法又各有常压与加压两种方式。其中常压法广为采用。催化加压法是在日本日产化学公司 (長岡) 最初建厂的, 已在1960年开始生产。

(i) 气体燃料方式 (催化式) ^{4, 17, 18)} 将天然气、煤炭坑道气、焦炉气等以甲烷为主成分的原料气, 在反应炉下部的混合器内与氧、空气、水蒸汽等相混吹入炉内。反应炉内壁衬以耐火砖, 为立式圆筒形, 充以镍系催化剂, 以促进部分氧化及裂化反应。

加压式是在約15公斤/厘米²的操作压力下, 以两个裂化炉为一列而进行反应的。本法是在第二炉的入口处补充氧气。其特征为采用大型裂化炉 (每炉生产100吨/日合成氨) 較之常压式可以节约建設費約10%。每生产一吨合

成氮，据称可以节约天然气单耗量10~20%，电力单耗量30%。

(1) 生产过程 将原料气加压至所要求的压力后，于充以瓷环的饱和塔内用温水使水蒸汽成为饱和状态。再于此气体中进一步添加所要量的水蒸汽后，经热交换器加热，约于400℃的温度导入混合器，在此处与氧气充分混合，吹入甲烷裂化炉。变换气经废热锅炉及热交换器以回收热量后，进入一氧化碳变换炉。

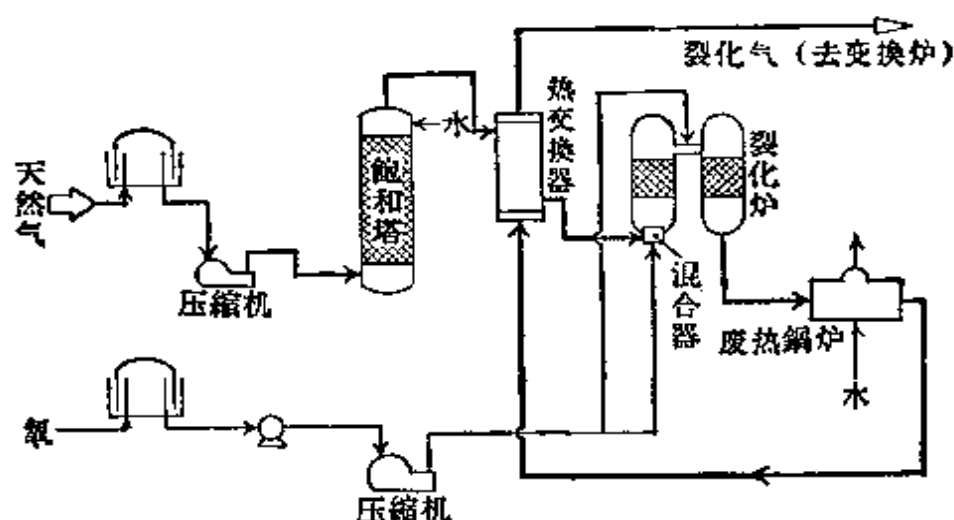


图 8.10 佛瑟法（加压）甲烷裂化示意图

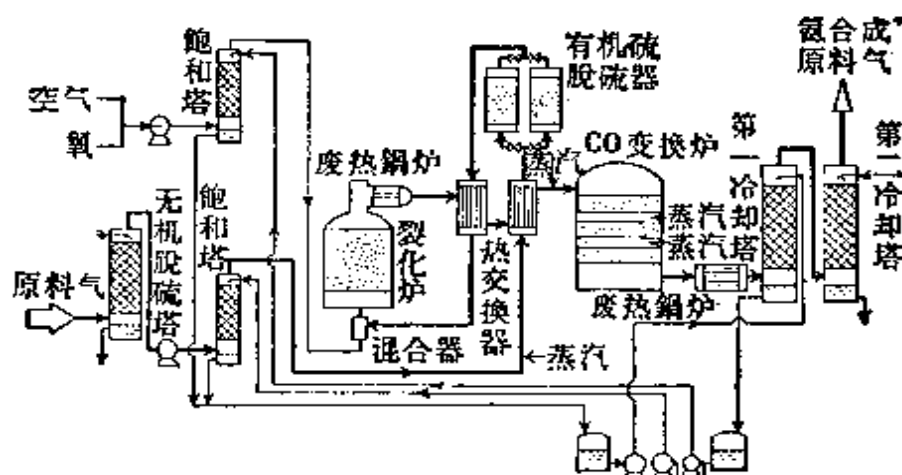


图 8.11 佛瑟法（常压）甲烷裂化示意图

(2) 操作成绩 参照表8.8。

(ii) 液体燃料方式（非催化式）(9,10~24)

(1) 常压式 以原料油、氧气及过热水蒸汽同时吹入炉内用火嘴燃烧气化。火嘴是特制的，它能使原料油完全雾化并能与水蒸汽及氧气均匀混合。本法为了减少和防止重质油气化时不可避免的碳的析出，原料油中须酌加少

表 8.8 佛瑟法(气体燃料方式)操作成绩实例

〔操作条件〕				
加 压 式		常 压 式		
原料气压力 15~16公斤/厘米 ²		压力损失 500~600毫米汞柱		
裂化炉入口气体温度约 400℃		催化剂层最高温度 1000~1100℃		
第一裂化炉出口温度 800℃		裂化炉出口气体温度 750~850℃		
第二裂化炉出口温度 1000℃		残余甲烷 0.2~0.3%		
出口气体的CO ₂ +H ₂ 约 90%				
残余甲烷0.6%				
CO变换炉入口温度 500℃				
〔操作成绩(焦炉气的实例)〕				
	常 压 式	气体种类 气体组成(%)	原 料 气	CO变换气
焦 炉 气	5630米 ³ /小时	O ₂	0.5	—
空 气	2685米 ³ /小时	H ₂	51.2	60.3
氧气(97%)	800米 ³ /小时	CO	7.0	2.8
使用蒸汽	3256公斤/小时	CO ₂	3.0	17.2
CO 变换气	12870米 ³ /小时	N ₂	6.1	19.4
发生蒸汽	5700公斤/小时	CH ₄	28.7	0.3
		C _n H _m	3.5	—

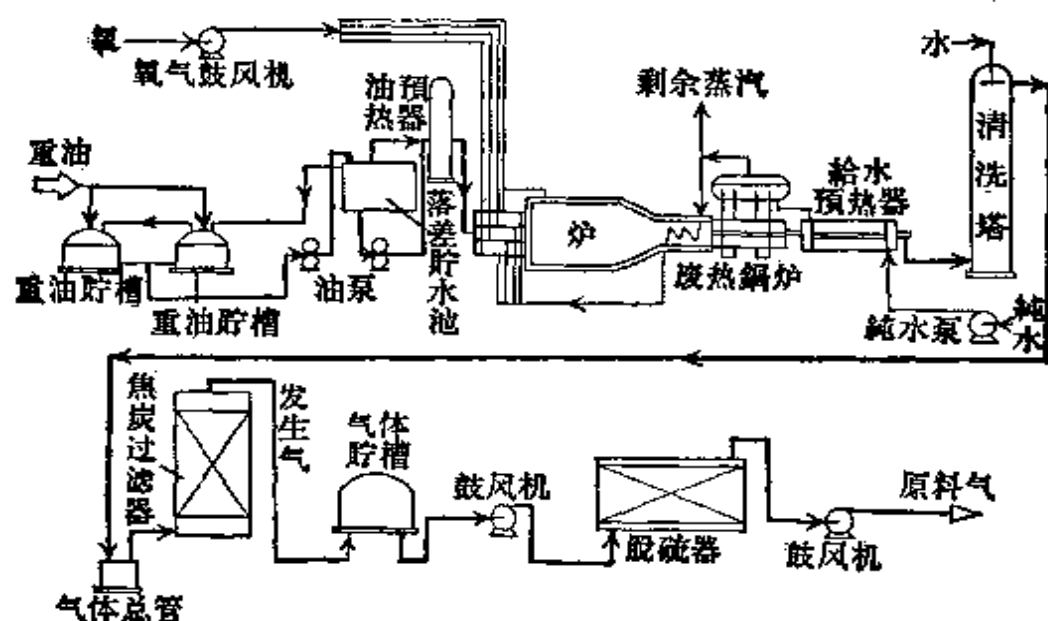


图 8.12 佛瑟法油的(常压)气化示意图

量的碱土类金属盐。据称碱土金属的氧化物当在高温加热时,即有电子辐射,这些电子能使碳粒子反复弹回,可以大为促进气化反应的进行。盐是溶解在适当的溶剂中,将此溶液与油共同送入燃烧器的。添加量为每公斤原料油约为1克硝酸钙。热的回收则利用废热锅炉。反应气在变换前冷至常温以进行炭尘的脱除和脱硫。原料油的好坏对此法质量关系不大,天然气亦可使用。

(2) 加压式 加压式虽然可以在10~30公斤/厘米²的压力范围内酌量选择。如果是制造氨的合成气,而假设气体精制过程采用液体氮洗涤法(操作压力为13公斤/厘米²),则常采用15公斤/厘米²的压力。

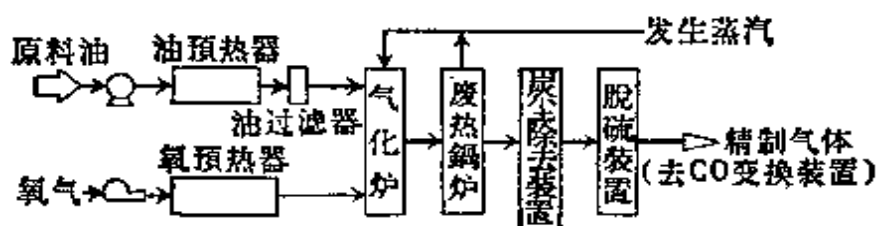


图 8.13 佛瑟法油（加压）气化的示意图

气体发生炉是由完全中空的反应室与填充层所构成,炉壁是硅-铝系耐火材料衬里。当反应气体通过耐火砖填充层时,此填充层可使气体中的炭尘含量减少,能够除去焦油质,还能改善游离碳的质量,这样可使以后各工序减少困难。废热锅炉是由锅炉本体、节热器与蒸汽过热器所组成,设计时是考虑到防止炭尘障碍的。炭尘除去装置采用液体洗涤法脱尘。脱尘后的气体,再经常温脱硫后送入变换装置。

(3) 操作成绩 参照表8.9。

丁、美孚法¹⁹⁾ 美孚(Standard Oil)法是以瀝青样的重质液体燃料以及委内瑞拉产褐煤的气化为目的而研究出来的。于流态催化剂中以氧及水蒸汽共同进行重质燃料的处理,气化所必需的热量是由油的部分燃烧来供应的。

反应装置如图8.14所示,系阶段地分为上下两层,下层以氧气与水蒸汽的气流使粉末状耐火材料(0.4~0.14毫米的氧化硅、氧化铝、氧化镁等的压缩颗粒)保持流化状态。重油先于100~200℃预热,与过热水蒸汽共同通过导管①,由反应器中所配备的喷雾器②使之雾化。水蒸汽与氧气之比为0.5~5克分子H₂O/克分子O₂之间,这是由生成的气体中氢与一氧化碳的比例而决定的。反应器下部的温度为800~1100℃。在反应器的上部,通过管③,每一公斤油加入0.1~0.5公斤的二次氧气,以使在下层生成的气体中所残存的挥发性烃类发生部分氧化。上层的反应温度为1100~1500℃。生成的气体经由废热锅炉⑤约冷却至200℃,又经过旋风分离器分离气体中央带的催化剂颗粒后,通过管⑦送还反应器下部。反应器的上部较之下部庞大,可以抑制由于温度上升和气体体积增大而发生催化剂的飞散。又为了补充因高温

表 8.9 佛瑟法(液体燃料方式)操作实例

〔操作条件〕									
加 压 式			常 压 式						
气化温度 1300~1400℃			炉内温度 1350℃						
气化压力 15公斤/厘米 ²			气体速度1.8米/秒						
			炉内压力 2500毫米水柱						
			原料油装入量						
			气体停留时间 3.5秒						
			400公斤/小时·燃烧器						
〔性能数据 (CO+H ₂ 1000 米 ³)〕									
			加 压 式		常 压 式				
原料油消耗量			350~360公斤		355~365公斤				
氧气(100%)消耗量			260~270米 ³		275~300米 ³				
实际水蒸汽发生量			670~730公斤		450~500公斤				
气体发生量			2780~2860米 ³ /吨原料油		2740~2810米 ³ /吨原料油				
〔气体组成(%)〕									
	加 压 式		常 压 式			加 压 式		常 压 式	
CO ₂	4~5		8~10		CO	45~47		41~43	
H ₂ S	0.3~0.7		0.3~0.7		CH ₄	0.2~0.4		0.2~0.3	
H ₂	47~49		47~49		N ₂	1~2		1~2	

而造成的催化剂的损失,由管①与原料油同时导入钒、钙、铁等氧化物或金属有机化合物。这些催化物质是在耐火材料的表面均匀分布着的。催化剂由于上面有碳沉积,其活性逐渐下降,这时可由管⑩取出,通空气使碳燃烧,即可再生。再生后的催化剂,与新催化剂一同由容器⑨经管⑧送入反应器。

本法所生成的变换气的组成与实际操作情况尚不明了。

戊、德士古法 本法是由德士古开发公司(Texaco Development Corp.)研究发展的。该公司取得专利后,于1952年开始建设工业用炉。最初系以天然气为原料。嗣后又曾用其他气态烃以迄液态烃,以及煤炭为原料。日本已经建立了几套此种装置并已用之于合成氨原料气的制造。在日本所使用的原料几全为原油,也有的用炼厂气。

炉为立式圆筒型,内壁衬以特殊耐火材料。炉的顶部中央有燃烧器,炉内无填充物。原料、氧及水蒸汽(必要时)由燃烧器向炉内喷射,经过部分氧化反应而生成合成气。发生气由炉的下部导出。操作压力虽因合成气制造

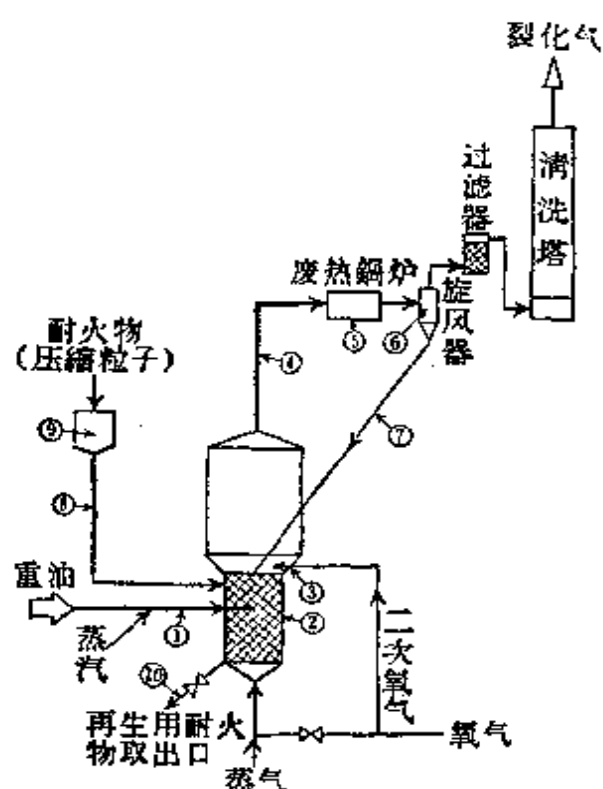


图 8.14 美孚法示意图

装置整体的结构条件而有所变更，通常是由15公斤/厘米²至35公斤/厘米²之间。炉的外壳是耐压容器制作的，这是为了适应由于温度上升而发生的危险和流量的变化的。外壳上附有精密测定装置和控制装置。

(i) 制造过程 兹将由原料的预热以迄发生气的洗涤，用简单的流程图8.15表示如下。

(1) 原料的供给 图8.15是以油为原料的。如果用天然气为原料则不需供给水蒸汽。油用泵加压，与冷凝水预热器所发生的水蒸汽相混后，用直火加热的预热器热至所需温度，通过燃烧器而进入发生炉。

(2) 发生气的冷却 发生气通常虽系与水直接接触而进行冷却，但也有的是将合成装置的配置全盘考虑，将废热锅炉设于炉的出口，以水蒸汽的形态而回收热量。

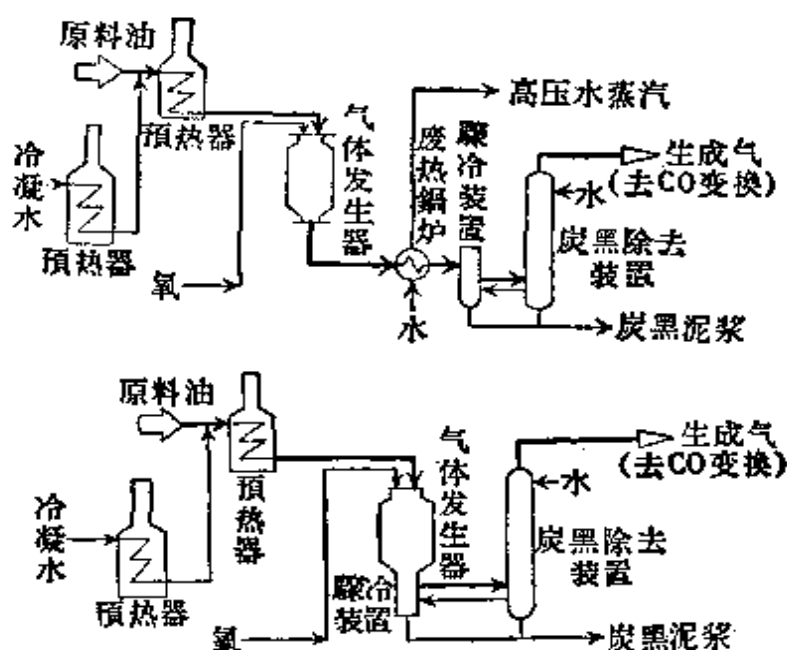


图 8.15 德士古式气化法示意图

(上) 附废热锅炉；(下) 无废热锅炉

(3) 除炭黑 如以天然气为原料, 在发生气中虽几乎完全不含炭黑, 但如用油或煤炭为原料, 则发生气中含有炭黑。此种炭黑由于是在高温生成, 故系干燥状态的, 较不含油分的微细颗粒。通常是先用水充分湿润, 然后用多量的温水或冷水完全洗去。

(4) 发生炉的能力 德士古炉的尺寸, 如以外径为基准, 有 5 呎、6 呎、7 呎三种。生产能力因原料的种类、操作压力之不同, 虽不能一概而论, 如以合成氨换算, 5 呎者略等于 50 吨/日, 6 呎者略等于 100 吨/日, 7 呎者略等于 150 吨/日 (关于发生炉以外的装置并不是德士古开发公司的专利, 因各设计公司的不同而有若干差异)。

(ii) 操作成绩 参照表 8.10。

表 8.10 德士古法操作实例

		天然气	重油	焦油	原油
流量条件	天然气 米 ³ /小时	860	—	—	—
	油 公斤/小时	—	195	189	3250
	水蒸汽 公斤/小时	—	73.9	99.0	1610
	氧气 米 ³ /小时	710	134	118	2400
	干发生气 米 ³ /小时	2680	579	502	9800
操作条件	压力 公斤/厘米 ²	15.4	24.0	24.4	29.9
	氧气预热 ℃	98	20.5	18	—
	原料烃预热 ℃	434	378	398	—
发生炉气组成	CO %	38.02	49.97	54.36	46.35
	CO ₂ %	2.19	3.65	5.69	4.43
	H ₂ %	59.54	47.45	38.87	47.09
	N ₂ %	0.15	0.22	0.82	1.34
	CH ₄ %	0.10	0.26	0.07	0.24
	H ₂ S %	—	0.44	0.18	0.50
	COS %	—	0.02	0.01	0.05
	合 计	100.00	100.00	100.00	100.00
性能数据	氧气量米 ³ /100米 ³ (CO + H ₂)	271.7	252.3	259.0	272
	烃类量米 ³ /100米 ³ (CO + H ₂)	320米 ³	352公斤	376公斤	330公斤
	水蒸汽量米 ³ /100米 ³ (CO + H ₂)	—	127	196	164
	(H ₂ + CO)发热量/原料发热量	81.86%	83.89%	86.41%	—

己、壳牌法²⁶⁾ 壳牌 (Shell) 法最初是以石油炼制副产的利用, 即以将重质渣油的规格更加经济地予以提高为目的而发展的。将原料烃、氧气及水

蒸汽于加压下送入燃烧器，在无催化剂的情况下制造合成气。天然气、石脑油、重油等均可应用作原料，故此法适用范围较广。

(1) 生产过程

(1) 预热 原料烃与氧气经废热锅炉而被所发生的高压蒸汽加热，然后导入反应炉。

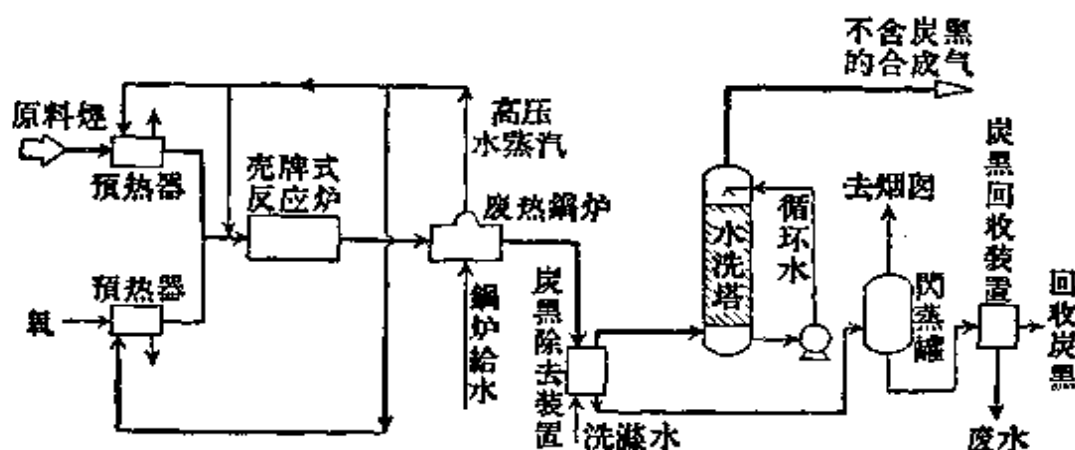


图 8.16 壳牌式气化法示意图

(2) 气化 于金属制的燃烧器内使烃、氧及水蒸汽充分混合，吹入气化炉，炉虽可在 $5 \sim 40$ 公斤/厘米² 的压力下操作，但通常所采用压力多为 30 公斤/厘米² 左右，操作是自动控制的。气化炉的能力单位有 50 吨/日和 100 吨/日（指原油处理量）两种。

(3) 废热回收 在反应炉所生成的高温气体流经废热锅炉以回收热量。这部分热量可以发生最高可达 37 公斤/厘米² 压力的高压水蒸汽。此处要考虑：使废热锅炉加速气体的流速，锅炉管内壁须不生锅垢。

除炭黑 反应气经废热锅炉以回收热量后，于除炭黑装置注水以除去气体中的炭黑。其次是经气体洗涤塔进一步与循环洗涤水向流接触，以除去残碳，使得气体中炭黑的含量到达 1 毫克/米³ 以下。

(4) 炭黑回收 在除炭黑装置中与气体分离以后的炭黑呈泥浆状，在闪蒸罐脱压后，再于炭黑回收装置成型回收。分离炭黑以后的水，其炭黑含量为 1 克/米³ 以下，几为澄清的状态。

(ii) 操作成绩 参照表 8.11。

8.2.4 合成气的精制

关于气体的精制，曾于前章略有述及。兹再就硫、二氧化碳、一氧化碳的除去方法略予以补充。

甲、硫的脱除法 硫杂质可能呈各种形态如硫化氢、有机硫等等而存在，视各自具体情况，也要利用不同脱硫剂来脱除。其概略有如表 8.12 所示。根据入口气体中的含硫量与精制气体中的含硫量，可以单独选用一种方

表 8.11 壳牌法操作成绩

	项 目	单 位	重 油	石脑油	天然气
操作条件	裂化压力	公斤/厘米 ²	31.5	31.5	31.5
	使用率				
	氧气/原料	标米 ³ /公斤	0.75	0.88	0.98
	水蒸汽/原料	公斤/公斤	0.40	0.35	0.05
	预热温度				
	原 料	℃	236	25	236
	氧 气	℃	236	236	236
	水蒸汽	℃	246	246	246
性能数据	干合成气/原料	米 ³ /公斤	2.95	3.21	3.73
	(CO + H ₂)/原料	米 ³ /公斤	2.74	3.00	3.55
	(CO + H ₂)/氧气	米 ³ /米 ³	3.66	3.41	3.61
生成气体的组成	CO ₂	%	4.3	4.8	2.8
	H ₂ S + COS	%	0.9	—	—
	CO	%	46.9	41.8	34.5
	H ₂	%	46.1	51.6	60.9
	CH ₄	%	0.4	0.4	0.4
	N ₂ + Ar	%	1.4	1.4	1.4

法，也可以几种方法结合起来使用。

(i) 少量硫化氢的脱除 少量硫化氢一般在脱除二氧化碳时虽可除却，如系以单独脱硫为目的，则可采用氢氧化铁的干箱法。此法系将填充脱硫剂的塔式箱几座并联，其中能率低下者可以更换再生使用，如果气体中含硫过多，则所需设备体积过大，因而不适用。本法所得精制气体中硫化氢降至1毫克/米³左右是可能的。

(ii) 多量硫化氢的脱除 多量硫化氢的脱除以使用脱硫剂连续再生的湿式脱硫法为宜。即：(1) 利用乙醇胺水溶液的吉博托耳 (Girbotol) 法、氨基酸盐法 (Alkacid process)、磷酸钾水溶液法等，吸收液均经水蒸汽加热以脱去硫化氢而再生；(2) 如同西博 (Seaboard) 法之类的，以空气驱除硫化氢而再生的方法；(3) 费洛克斯 (Ferrox) 法、三菱化成法、泰洛克斯 (Thylox) 法、G.V. (Giammarco-Vetrocoke) 法等以空气氧化使硫黄游离而再生的方法。(1), (2), (3) 各法吸收液的温度均较低，其操作温度约为30~40℃。在这些方法的选择时必须对所采用裂化过程的方式、因之而产生的操作压力以及共存的二氧化碳浓度加以考虑。

(1), (2) 两项都是利用碱性溶液所起的吸收平衡作用的，而 (3)

表 8.12 脫硫法一覽表

方法名称	脫硫机理	再生法	硫的形态	特 长
干箱法 ²⁷⁾	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{S}$	无机	最普通的干式法，加压操作亦可用
碱法	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	—	无机	可与除去二氧化碳和最后处理加工結合进行
吉博托耳 (Girbotol) 法 ²⁸⁾	$2\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons (\text{RNH}_3)_2\text{S}$	吹入水蒸汽	无机	于27~38℃吸收，116℃再生，在低温时 H_2S 較之 CO_2 的亲合力强，加压操作亦可用，使用一及二乙醇胺的水溶液
磷酸盐法 ²⁹⁾	$\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{KHS} + \text{K}_2\text{HPO}_4$	吹入水蒸汽	无机	使用35~50%水溶液，在38℃吸收，120℃再生，特别适于烴类气体的脫硫
氨基酸盐法 ³⁰⁾	$\text{RCHNH}_2\text{COOK} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{RCHNH}_2\text{COOH} + \text{KHS}$	吹入水蒸汽	无机	使用N-二甲基氨基醋酸鉀或N-甲基氨基丙酸鉀
西博法 ³¹⁾	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaHS}$	吹入空气	无机	使用3~3.5% Na_2CO_3 水溶液，脫除率为85~95%
真空碳酸盐法 ³²⁾	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaHS}$	吹入减压水蒸汽	无机	为西博法的改良法，在减压下吹入水蒸汽，因而蒸汽消耗量小
泰洛克斯 (Thylox) 法 ³³⁾	$\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	空气氧化 $\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_6\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_5\text{O}_2 + \text{S} \downarrow$	无机	使用亚砷酸的氮或碱的稀溶液，回收的硫为固体状
G. V. 法 ³⁴⁾	$\text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsS}_3 + \text{H}_2\text{O}$	空气氧化 $\text{Na}_3\text{AsS}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{S} \downarrow$	无机	吸收液为 Na_2CO_3 水溶液中加入亚砷酸酐，脫硫率良好，关于再生問題請參閱詳細文獻，可在74大气压，130℃以内进行

续表 8.12

方法名称	脱硫机理	再生法	硫的形态	特 长
费洛克斯 (Ferrox) 法 ³⁶⁾	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{S}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{S} \downarrow$	无机	吸收液为含有0.5% $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 Na_2CO_3 3% 的水溶液, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 混入游离的硫中会有所损失, 同时使得硫不纯
三菱化成法 ¹⁷⁾	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHS} + \text{NaHCO}_3$	空气氧化, $\text{FeO} + \text{NaHS} \rightarrow \text{FeS} + \text{NaOH}$ $\text{FeS} + \text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{S} \downarrow$ $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	无机	吸收液是用 Na_2CO_3 7% 溶液, 再生是以氧化铁为催化剂, 吹入空气以使 S 游离, 脱硫率据称可达 99%
酯类法 (Fluor法) ³⁶⁾	物理的溶解	减 压	有机, 无机	用甘油醋酸酯吸收。加压下将 CO_2 、硫化物吸收, 减压再生, 再生时不需要蒸汽
油洗涤法 ³⁷⁾	物理的溶解	吸入空气	无机	使用煤油, 于常温, 25 公斤/厘米 ² 加压下吸收, 尤其对于有机硫可善为吸收
催化脱硫法 ¹⁴⁾			有机	于 350~500°C, 由催化剂将有机硫转变为无机硫
碱铁法 ¹⁴⁾		—	有机	活性黄土加重达灰制成的脱硫剂, 有机硫分解为无机硫, 于脱硫剂中成为 Na_2SO_4 形态被固定而脱除, 温度为 160~260°C
活性炭法 ^{14), 38), 39)}	吸 附	吸入水蒸汽		对于噻吩特别有效

项则进一步加入活性剂以降低吸收液的硫化氢分压, 同时由于空气的氧化而使硫黄游离并将液体再生。即如费洛克斯法、三菱化成法是由于碳酸钠水溶液中加入氢氧化铁, 泰洛克斯法及 G.V. 法则加入亚砷酸。

兹就过去应用最广的泰洛克斯法，以及最近为人所注目的，能够从二氧化碳分压高的气体中选择性地除去硫化氢的方法，即G.V.法加以若干说明。

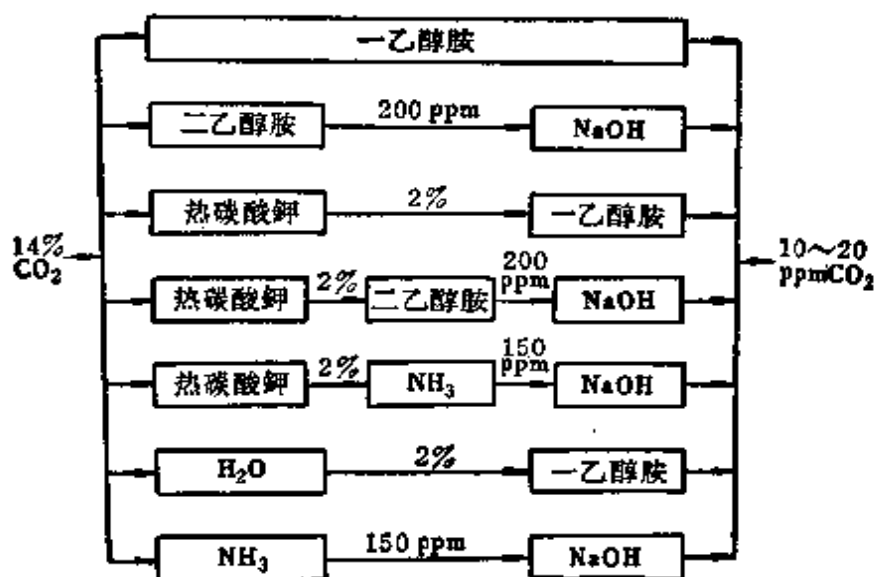
上述两法在都以砷为活性剂一点上是相似的，但在泰洛克斯法中砷为五价化合物，而G.V.法则为三价化合物。从对硫化氢的活性来看，以G.V.法为大。泰洛克斯法用于含二氧化碳浓度高的气体是不适当的，而G.V.法则因对再生过程作过特别考虑，因而当二氧化碳浓度高时，或由于加压的关系而二氧化碳的分压高时，仍可以通过提高吸收液的pH而进行操作。也就是说，G.V.法是为了在二氧化碳分压高的条件下能够圆满操作的目的，将泰洛克斯法加以改进而形成的。其要点是使用碱浓度高的吸收液，而是在氧化塔前设置成熟槽及酸性化槽供溶液再生之用，由吸收塔而来的pH高的液体先与二氧化碳气中和，使pH下降，然后进行再生。所以此法既少副反应，而硫的回收率亦较好，如果条件适宜，可以脱硫到几个ppm。

(iii) 有机硫的脱除 以上的脱硫剂对于二硫化碳、噻吩等有机硫几无效果，因此，这些硫化物的脱除要采用以下的方法。

- (1) 通过加热的催化剂使有机硫变为无机硫后，再利用上述方法脱硫；
- (2) 类似碱铁法，在变为无机硫的同时，于催化剂上予以固定而除去之；
- (3) 由活性炭吸附法脱除；
- (4) 利用煤油及其他吸附剂进行加压洗涤，以物理方法吸收脱除。

乙、脱二氧化碳 二氧化碳的脱除有利用加压水洗的物理溶解法，和乙醇胺、碳酸钠、氨水等的化学吸收法。这些方法都总括于表8.13中。

这些方法各有其优缺点，因着目的的不同，可以单独或合并使用。图8.17为二氧化碳浓度为14%的气体，为了用于合成氨的制造而精制的若干组

图 8.17 脱二氧化碳方法的组合实例¹⁰⁾

以循环时，则二氧化碳的残余浓度尚可下降。操作压力通常以高一些较为有利，实际上有用 50~60 公斤/厘米²压力者。

(iii) 热碳酸钾法 以碳酸钾的水溶液吸收二氧化碳气虽是很久以前就已知道的方法，但是由于在常温时生成的酸式碳酸盐溶解度小，而不能将溶液的浓度提高；以及吸收速度小，有使用多量溶液循环的必要，并且再生时需要多量的水蒸汽等缺点，故采用者不多。近年来由于克服了这些缺点，发展成了热碳酸钾法，因此已得到广泛应用。

本法是将粗气体于加压下通过高浓度的热碳酸钾水溶液以吸收二氧化碳气，然后降低压力，并在与吸收过程几乎相同的温度下由吸收液将二氧化碳逐出以使吸收液再生。由于吸收温度高，故吸收速度快；溶液浓度高，故溶液的循环量可减少；并且由于吸收过程与再生过程之间无温度差，可以节约蒸汽消费量与冷却水用量，因而热的利用经济，为其特征。精制气体中的二氧化碳含量通常虽在 2~3%，但最近有达 0.1% 以下者。

(iv) G.V.法 与 G.V. (Giammarco-Vetrocoke) 脱硫法相同，是近年来发展的方法。本法的特征是碳酸钾的水溶液中添加无机或有机活性剂。由于活性剂的催化作用，可使二氧化碳的吸收速度与放出速度均加大，吸收与再生的操作温度较之通常的 100~110℃ 为低，可在 60~65℃ 的低温下进行。其结果是吸收液的二氧化碳分压极小，精制气体中的二氧化碳残留浓度可降低至 0.06~0.15%。操作压力亦可在较低的情况下完成。

添加的活性剂有某些氨基酸、硒酸、亚砷酸酐等，通常所用者为无水亚砷酸酐。这一方法虽然也可用于二氧化碳浓度为 2~3% 的气体而使其残留浓度达 0.05% 左右，但较之乙醇胺法、氨水法成本稍贵。

(v) **吉博托耳法** 此法是根据脂肪族的醇胺水溶液在常温附近对于酸性气体有较强的亲和力, 当提高温度时亲和力即行减低并将吸收的气体放出的原理而进行的。一般常用者为一或二乙醇胺的水溶液。吸收操作是在常压乃至 30 公斤/厘米² 的压力、40~70℃ 的温度下进行的。再生是在常压, 100~140℃ 下进行的。本法于再生时所用蒸汽量稍大, 为其缺点, 但由于它尚可适用于低浓度的二氧化碳气, 可使入口二氧化碳浓度为 2% 的气体到达出口含二氧化碳仅余 100ppm 以下, 此又为其优点。

(vi) **氨基酸盐法** 本法是以 N,N-二甲基氨基醋酸钾或甲基丙氨酸钾等氨基酸盐的浓厚溶液为吸收剂, 当气体中有硫化氢与二氧化碳共存时可予选择性地吸收、分离或同时脱除。吸收可在常压或加压下进行。本法的蒸汽消耗量大。

(vii) **碱洗涤法** 本法虽可用氢氧化钠的 3~4% 水溶液, 但由于反应为不可逆的, 不能用于高浓度二氧化碳的脱除。本法多用于其他方法不能除去的脱微量二氧化碳为目的, 以在液体氮洗涤前应用者为多。

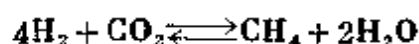
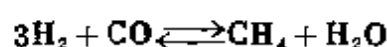
表 8.13 二 氧 化 碳

	吸 收		
	吸 收 机 理	温 度 (°C)	压 力 (公斤/厘米 ²)
加压水洗法	加压水的物理吸收	常温	10~30
酯类法(Fluor法) ³⁰⁾	有机溶剂的物理吸收	常温	加压
热碳酸钾法 ^{40~42)}	$K_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2KHCO_3$	107→115	加压
G.V.法 ³⁴⁾	$K_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2KHCO_3$ $K_3AsO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons$ $K_2HAsO_3 + KHCO_3$	60~65	6以上
氨基酸盐 (Alkacid) 法 ^{43,44)}	$CH_3CHNHCH_3COOK + H_2O +$ $CO_2 \rightleftharpoons CH_3CHNHCH_3COOH +$ $KHCO_3$	50→60	常压, 加压
吉博托耳法 ⁴⁵⁾ (一乙醇胺法, M.E.A.法)	$2RNH_2 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons$ $(RNH_3)_2CO_3$	40→70	常压, 加压
氨水洗涤法 ⁴⁶⁾	$2NH_4OH + CO_2 \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3$	常温	常压, 加压
碱洗涤法	$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$	常温	常压, 加压

丙、脱一氧化碳 为了除去氨合成用原料气中的一氧化碳，可用(1)甲烷化法，(2)铜氨液洗涤法，(3)液体氮洗涤法三种。

(1)法要消耗氢气，并且由于合成气体中甲烷的蓄积，而降低有效气体的分压的关系，须于用本法处理之前先将粗气体中一氧化碳的浓度降低。这只有在高压合成时才是可能的。(2)法由于使用铜氨液，微量二氧化碳亦可同时得以被吸收除去的关系，可以省略脱二氧化碳的碱洗工序。另如(3)法，即液体氮洗涤法，在进入低温装置以前虽必须用碱液洗涤以除去微量二氧化碳气，但本法有同时脱除一氧化碳以外所有无用成分的优点，尤其是当粗气体中甲烷含量在1.5%以上时可以采用这一方法。

(i) **甲烷化法** 气体中的一氧化碳与氢经催化反应而生成甲烷及水，其反应式如下：



甲烷化所用催化剂，镍系虽较为优越，但通常多采用铁系合成氨催化剂。

脱 除 法 一 覽

再 生			备 考
温 度 (°C)	压 力 (公斤/ 厘米 ²)	所需蒸汽 (公斤/ CO ₂ 米 ³)	
—	常压	—	洗涤用水量需理论量的1.3倍，可使残留的CO ₂ 达到0.5%以下
常温	常压	—	据称溶液的吸收能力为水的4~5倍，如在常压再生则残留CO ₂ 约为2%，减压再生时可更加下降
115	常压	1~2	使用K ₂ CO ₃ 30~40%水溶液，液体的吸收能力为30~40%CO ₂ 米 ³ /液米 ³ ，残留CO ₂ 约为1%左右(也可达到0.1%以下)
加温	常压	1.9	残留CO ₂ 达0.05~0.15%
107	常压	3.0	使用Alkacid“M”20%水溶液，液体吸收能力为CO ₂ 23米 ³ /米 ³ 液，残留CO ₂ 1%以下
100~140	常压	3.5~4.0	一乙醇胺15~20%水溶液，液体吸收能力为CO ₂ 30~40米 ³ /米 ³ 液，残留CO ₂ 为0.2%，对于低浓度的气体可达100ppm以下
加温	常压	3	用2~5%氨水，残留CO ₂ 为0.015%
—	—	—	用5%苛性钠水溶液，此法多用于最后处理

本法是在400~450℃及与合成氨压力相同的压力条件下进行的。反应后经过冷却以除去水分。残留的一氧化碳可达几个ppm。当氢气的制造不是供合成氨原料气用时，也有在几个气压下利用镍催化剂进行操作的。

(ii) 銅氨液洗滌法^{47,49)} 本法是利用氨性碳酸銅或氨性甲酸銅洗滌以吸收除去气体中的一氧化碳。操作条件虽因銅氨液的种类而有所不同，但多在压力为200~300公斤/厘米²、温度为25℃的条件下进行。碳酸銅-氨溶液可调整为Cu⁺1.2~1.4克分子/升，Cu⁺⁺0.2~0.3克分子/升，NH₃为5~6克分子/升，CO₂为2.0~2.8克分子/升左右。洗滌液于常压放出气体后，进一步加热，减压再生。銅液的吸收能力约为CO10米³/銅液米³，洗滌后的气体中的一氧化碳为100ppm以下。

(iii) 液体氮洗滌法^{48,49)} 将二氧化碳脱除至10ppm以下的气体加以冷却，在低温下用液体氮洗滌。气体中的甲烷及其他烴类被冷凝除去，一氧化碳则溶于液体氮中而被脱除。洗滌后的气体中所残留的一氧化碳和甲烷均可降低到几个ppm的程度。

〔三原 重俊〕

参 考 文 献

- 1) 二階堂行徳，沢田和太郎，燃協，21，759 (1942).
- 2) 下村明，高压瓦斯，20，163 (1956).
- 3) 岩崎郁夫，硫安技術，9，No. 3，33 (1955).
- 4) 杉山徳三，燃協，35，449 (1956).
- 5) H. A. Juttie, *Chem. Eng. Prog.*, 41, 272 (1952).
- 6) 江口孝，硫安技術，11，No. 5，22 (1958).
- 7) N. P. Chohey, *Chem. Eng.*, 68, No. 9, 158 (1961).
- 8) R. J. Williams, *Petr. Engrs.*, 27, No. 9, C-6 (1955).
- 9) 木下利貞，燃協，34，124 (1955).
- 10) 加藤宏，燃協，35，435 (1956).
- 11) Patrie et Dol, *Chimie et Industrie*, 67, 627 (1952).
- 12) P. W. Sherwood, *Petr. Processing*, 5, No. 10, 1308 (1950).
- 13) 雨宮登三，“ペトロケミカル”，p. 250，産業図書 (1953).
- 14) 常谷章雄，高橋忠雄，“石油化学” (雨宮編)，p. 645，産業図書 (1959).
- 15) 岡田高三郎，硫安技術，11，No. 5，28 (1958).
- 16) 通産省軽工業局プロセスフローシート研究会編，“別冊化学工業プロセスフローシート，No. 2”，無機化学工業 1，p. 34，化学工業社 (1959).
- 17) 岩崎郁夫，硫安技術，11，No. 2，16 (1958).
- 18) 通産省軽工業局プロセスフローシート研究会編，“別冊化学工業プロセスフローシート，No. 2”，無機化学工業 1，p. 37，化学工業社 (1959).
- 19) J. Fausser, 硫安技術，7，No. 1，17 (1954).
- 20) 七井永寿，高压瓦斯，23，436 (1959).
- 21) 通産省軽工業局プロセスフローシート研究会編，“別冊化学工業プロセスフローシート，No. 2”，無機化学工業 1，p. 28，化学工業社 (1959).
- 22) 日高毅，硫安技術，10，No. 2，29 (1957).
- 23) 日高毅，硫安技術，11，No. 2，1 (1958).
- 24) 加頭宏，燃料及燃焼，22，No. 11，64 (1955).
- 25) 西田勇雄，硫安技術，11，No. 2，23 (1958).
- 26) 三菱造船技術部，ケミカルエンジニアリング，6，491 (1961).
- 27) 日本ガス協会，“ガス工業”，上巻，p. 449，丸善 (1949).
- 28) A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld, “Gas Purification”, p. 63, McGraw-Hill (1960).
- 29) A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld, “Gas Purification”, p. 130, McGraw-Hill (1960).
- 30) 津田信英，硫安技術，12，No. 5，28 (1959).
- 31) A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld, “Gas Purification”, p. 120, McGraw-Hill (1960).
- 32) A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld, “Gas Purification”, p. 122, McGraw-Hill (1960).
- 33) A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld, “Gas Purification”, p. 296, McGraw-Hill (1960).
- 34) 加藤盛，硫安技術，12，No. 6，58 (1959).
- 35) A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld, “Gas Purification”, p. 281, McGraw-Hill (1960).
- 36) A. L. Kohl, P. A. Buckingham, *Petr. Refiner*, 39, No. 5, 193 (1960).
- 37) 東洋高圧，日本特許 237,084.
- 38) A. E. Sands, *Bur. of Mines Rept. of*

- Investigation*, 4699 (1956).
- 39) H.W. Wainwright, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1123 (1956).
- 40) H.E. Benson, *Chem. Eng. Prog.*, 50, 356 (1954).
- 41) 山本為親, 高橋資人, 高圧瓦斯, 20, 82 (1956).
- 42) 大竹伸光, 吉田司郎, 高圧瓦斯, 25, 177 (1961).
- 43) Bähr, *Proc. Am. Petr. Inst. (Sect. III)* 19M., 37 (May, 1938).
- 44) A.E. Sands, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 607 (1948).
- 45) A.L. Kohl, F.C. Riesenfeld, "Gas Purification", p. 18, McGraw-Hill (1960).
- 46) A.L. Kohl, F.C. Riesenfeld, "Gas Purification", p. 112, McGraw-Hill (1960).
- 47) 桑田時一郎, "炭酸ガス及一酸化炭素の除去法" 化学肥料叢書 (1950).
- 48) 中村健次郎, "瓦斯分離精製法", p. 43, 化学肥料叢書 (1950).
- 49) A.L. Kohl, F.C. Riesenfeld, "Gas Purification", p. 485, McGraw-Hill (1960).
- 50) J.F. Mullooney, *Petr Ref.*, 36, No. 12, 149 (1957).

9. 石油芳烴族

9.1 概 論

芳烴类化合物，自从 1860 年左右煤炭干餾工业发展开始以迄最近，約 100 年的期間，专由煤炭干餾产物分离而取得。現今由石油餾份所制造的石油芳烴 (Petroleum aromatics) 已与煤炭干餾产品同为化学工业的重要原料，它已占居同等重要地位。本章将以石油芳烴为中心就其制法加以叙述。

9.1.1 性质

石油芳烴类一向主要是指苯、甲苯、二甲苯 (合称 BTX) 而言。自 1961 年 2 月开始又有了石油萘 (Petronaphthalene) 的生产。另如 $C_9 \sim 10$ 左右的多烷基苯的分离与利用亦在議論之中。今后这些物质也有一併考虑的必要。茲就这些芳烴族的性质概括表示如表 9.2。

表 9.1 日本芳烴生产情况

品 名	1959年				1960年			
	石 油 系		煤 炭 系		石 油 系		煤 炭 系	
	产 量 (吨)	比率 (%)	产 量 (吨)	比率 (%)	产 量 (吨)	比率 (%)	产 量 (吨)	比率 (%)
苯	10906	11.8	81483	88.2	14835	11.1	118721	88.9
甲 苯	27779	61.8	17162	38.2	34563	56.6	26494	43.4
二 甲 苯	16388	82.0	3575	18.0	26236	81.6	5915	18.4
溶 剂	19440	43.9	24888	56.1	22534	53.3	19717	46.7
合 計	74463	36.9	127108	63.1	98168	39.4	151130	60.6
萘	—	—	41028	100.0	—	—	59167	100.0

9.1.2 制法

甲、石油芳烴类的一般制法 由前項物理性状表可知，石油芳烴类的主要成分几全存于汽油餾份中。直餾汽油中常含有少許芳烴业已明了。現虽有由加里曼丹原油取得的汽油餾份分离和利用甲苯的記錄，但一般直餾汽油餾份的芳烴含量只有 10~15% 左右。另一方面，例如通过脫氢易于变为芳烴的成分，如环烷烴等尚較前者含量为多。因此，为了更有利于石油芳烴的生产，将这些易于变为芳烴成分的轉變工序和由是所得油品的全芳烴的分离工序二者一併組成生产系統，已成为一般通則。

表 9.2 主要芳烴类的物理性质

品 名	化 学 式	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	比 重 (d_4^{20})	折 光 率 (n_D^{20})
苯	C_6H_6	5.49	80.100	0.87901	1.50102
甲 苯	$C_6H_5CH_3$	-94.991	110.625	0.86692	1.49693
邻二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	-25.187	144.411	0.88020	1.50521
间二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	-47.872	139.103	0.86414	1.49697
对二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	13.263	138.351	0.86103	1.49570
乙 基 苯	$C_6H_5CH_2CH_3$	-94.950	136.186	0.86705	1.49604
正 丙 苯	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	-99.500	159.217	0.86202	1.49159
异 丙 苯	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	-96.028	152.392	0.86175	1.49130
1,2,3-三甲基苯	$C_6H_3(CH_3)_3$	-25.450	176.084	0.89440	1.5139
1,2,4-三甲基苯	$C_6H_3(CH_3)_3$	-43.80	169.351	0.87580	1.5048
1,3,5-三甲基苯	$C_6H_3(CH_3)_3$	-44.720	164.715	0.86516	1.4991
1-甲基-2-乙基苯	$CH_3C_6H_4CH_2CH_3$	-80.83	165.15	0.88520*	1.50451
1-甲基-3-乙基苯	$CH_3C_6H_4CH_2CH_3$	-95.55	161.30	0.86901*	1.49661
1-甲基-4-乙基苯	$CH_3C_6H_4CH_2CH_3$	-62.35	161.98	0.86571*	1.49497
1-甲基-2-异丙苯	$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	-76.1	178.3	0.8811*	1.5006
1-甲基-3-异丙苯	$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	-63.8	175.2	0.8655*	1.4930
1-甲基-4-异丙苯	$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	-68.07	177.20	0.8573	1.4909
正丁基苯	$C_6H_5(CH_2)_3CH_3$	-87.972	183.270	0.86457*	1.48977
异丁基苯	$C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2$	-51.48	172.76	0.85771*	1.48645
仲丁基苯	$C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_3$	-75.47	173.30	0.86654*	1.49019
叔丁基苯	$C_6H_5C(CH_3)_3$	-57.85	169.11	0.87098*	1.49264
1,3-二乙基苯	$C_6H_4(CH_2CH_3)_2$	-83.920	181.101	0.8641	1.4953
1,4-二乙基苯	$C_6H_4(CH_2CH_3)_2$	-43.0	183.752	0.8621	1.4949
1,2,3,4-四甲基苯	$C_6H_2(CH_3)_4$	-6.25	205.04	0.9053	1.5201
1,2,3,5-四甲基苯	$C_6H_2(CH_3)_4$	-23.85	197.94	0.8899	1.5125
1,2,4,5-四甲基苯	$C_6H_2(CH_3)_4$	79.3	196.0	0.889	1.512
六甲基苯	$C_6(CH_3)_6$	165.3	263.8	—	—
正十二烷基苯	$C_6H_5CH_2(CH_2)_{10}CH_3$	-2	330	0.8558	1.4828

* 为 60/60°F 所取得的数值。

芳烴类的生成反应称之为芳烴化或芳构化。根据各种烴类的不同, 其生产形式虽略有不同, 但在石油炼制所利用的热裂化(热裂解或热解)、催化裂化(催化裂解)、催化重整等反应工程均可以适于组合进行。因此, 裂化汽油及重整汽油(reformate)虽都可作为分离石油芳烴的原料。而实际上

由于后者不含烯烃类，并且组成简单、处理方便、芳烃浓度高等理由，故多用后者为石油芳烃的制造原料。但在热裂化汽油中，如以取得石油气、烯烃为目的的高温裂化法副产汽油，也可充分被利用为制取芳烃的原料（参照 9.2.5）。

催化重整是在 10~50 大气压力下、450~550℃ 的温度（多为 480~510℃）、氢/油克分子比为 3~10 等条件下，以活性氧化铝为载体，以铂、氧化铬、氧化钼、钼酸钴等为催化剂将汽油气相催化而进行的。如表 9.3 所示，有各种不同的方法。其中除临氢重整（1939 年）外，其他都是在 1950 年前后研究出来的（参照第 I 篇第 4.2 节）。

表 9.3 主要的催化重整法¹⁾

催 化 剂 型	方 式 名 称
Pt	铂重整 [*] ，大西洋公司催化重整(Catforming)，胡得利催化重整(Houdryforming) [*] ，辛克莱-贝克 RD-150 型重整(Sinclair-Baker RD-150)，超级重整(Ultraforming)，索伐重整(Sovafforming)，列克斯重整(Rexforming)，依索普拉斯-胡得利重整(Isoplus-Houdryforming)，波威尔重整(Powerforming) [*] ，TCR 法
MoO ₂ , MoO ₃	临氢重整，流化床临氢重整(Fluid Hydroforming) [*] ，正流重整(Orthoforming)
钼 酸 钴	超重整(Hyperforming)

* 为日本所采用者。

催化重整法本来是为了制造高辛烷值汽油而提出的方法，可以兼顾以下各方面：

- (1) 六节环烷烃的脱氢而生成芳烃；
- (2) 五节环烷烃的异构化与脱氢而生成芳烃；
- (3) 烷烃及烯烃脱氢-环化而生成芳烃；
- (4) 烷基苯的氢化裂化（加氢裂解），从而脱除烷基；
- (5) 烷烃及烯烃的异构化、氢化裂化（加氢裂解）等；
- (6) 含有 S、N、O 的有机物的氢化裂化（加氢裂解）。

这些反应中，重要者如（1）、（2）及（6）三个反应，其他反应如果不是在苛刻的操作条件下是不易进行的。在以生产汽油为目的时，虽然比较适合于缓和的条件，而当以生产芳烃为目的时，则要求条件较为苛刻（提高温度，或降低氢的分压）。此时反应（3）等亦可经过调节而多少能以发生。但是，选用含有多量环烷烃与芳烃的油作为原料乃是有利于石油芳烃生产的一项最有效的措施。

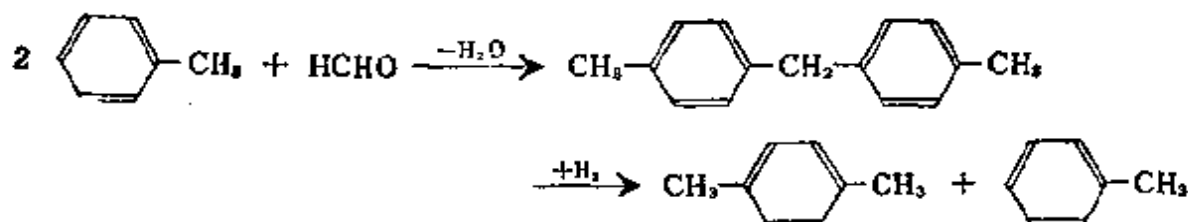
又石油芳烴类，与煤炭干餾所得芳烴一样，常多少含有硫化物（但后者多为噻吩型，而前者則多呈硫醇、硫醚、二硫化物而存在），这些硫化物不但影响产品的品质，而且有害于催化剂的活性，并且以适用于石油芳烴分离精制的物理操作方法不易将其除去。因此，这些物质的脫硫，必須将前述两个过程合併应用。現在主要是利用催化氢化裂化反应以脫硫，即氢处理精制法（hydrogen treating）或氢化脫硫法（hydrodesulfurization）。这一过程可以接续在催化重整过程之前。在热裂化汽油时，这一氢处理精制法不单是为了脫硫，而对于双烯类及其他容易聚合如树脂状物质，从而对于芳烴萃取操作有妨害的不飽和化合物的稳定化，也是一項必要而有效的操作。

乙、特殊芳烴的制法 作为石油化工原料以至中間体的重要的芳烴，除了存在于重整汽油中而为后者的成分以外，也可由其他的方面取得。又即或存在于重整汽油中，或者由于分离困难，或因量少而不能滿足需要。这样，就必须从其他易于取得的同系物加工制造，或者利用独特的方法来制造。

(i) **乙基苯** 制造合成橡胶、合成树脂用的重要原料之一的苯乙烯（参照 IV.12.9），是由中間体乙基苯制成的。后者存在于混合二甲苯* 中，其含量为10~20%，虽可由精密蒸餾而予以分离，但一般都是由苯与乙烯通过烷基化而合成的。

(ii) **对二甲苯** 制造对苯二甲酸（参照 IV.15.10）用的重要原料对二甲苯，与乙基苯同样含于混合二甲苯中，其含量虽达15~20%，但通过單純的結晶法只能提出60%，也就是原料的12~13%。如果把結晶法与母液的催化异构化两过程与輔助的蒸餾过程相结合而加以循环处理²⁾，則对二甲苯的收率可以提高到60~80%（因原料中乙基苯浓度的不同而异）。这样的循环处理方式对于小規模二甲苯的生产是一种有效的方法。日本也已在工业上应用。

随着聚酯纖維（及树脂）生产的发展，其原料对苯二甲酸需要量亦行增多。从而通过二甲苯以外的原料来取得对苯二甲酸就愈有必要。其中有由甲苯經過以下路綫以制备对二甲苯的方法³⁾。



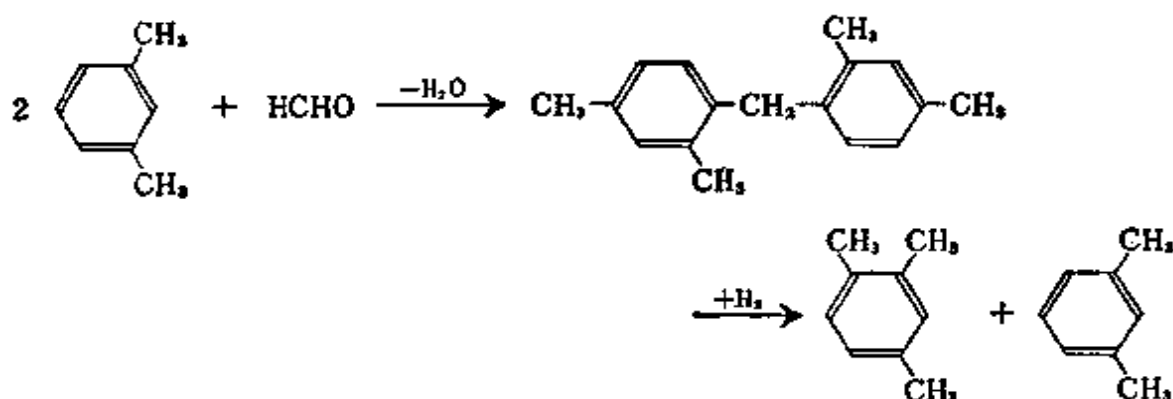
(iii) **异丙苯（枯烯）** 异丙苯曾用于100辛烷值航空汽油的配合成分。現則专用于异丙苯法制苯酚、丙酮的原料（参照 IV.13.3）。异丙苯虽在

* 市場上的所謂混合二甲苯（mixed xylene或Xylene mixture）是邻位、間位、对位三种二甲苯与乙基苯四种物质的混合物——原注。

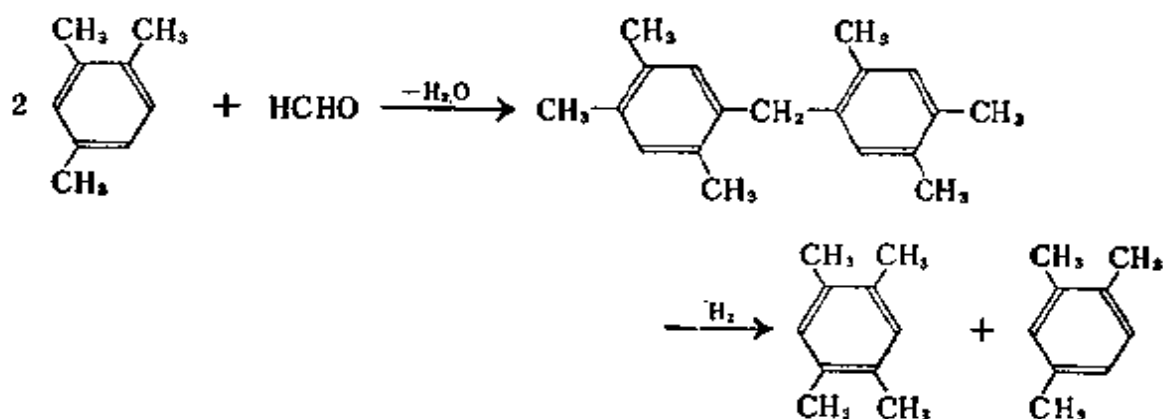
石油芳烴 C₉ 餾份中含有少量，但一般都是由苯与丙烯經烷基化而制造的。这时虽有少量的二聚及三聚异丙苯副产，但这些物质通过和苯的烷基化轉移反应 (transalkylation, 参照 9.2.6) 是可以轉变为异丙苯的。

(iv) 1,2,4-三甲基苯(假枯烯) 氧化时变为相应的三羧酸，表面活性剂的合成将来很可能利用此物为原料。又可由此合成 1,2,4,5-四甲基苯⁴¹ (参見次項)。

此物在石油芳烴 C₉ 餾份中含有40%左右。虽可通过蒸餾予以分离，但亦可采用由甲苯制备对二甲苯同样的方法，由間二甲苯經由下述路綫而合成。



(v) 1,2,4,5-四甲基苯(杜烯) 由杜烯氧化所得的苯均四酸(1,2,4,5-苯四羧酸)做为合成树脂的原料虽已为人們注意，但对于杜烯本身的工业制法，与其說是由 C₁₀ 芳烴 餾份中所含 8% 左右的此物质經結晶化而取得，毋宁以假枯烯(1,2,4-三甲苯)甲基化或由間二甲苯用制杜烯的同样办法，經由烷基二苯甲烷而合成較為有望。



(vi) 十二烷基苯 最初是由煤油 C₁₂~C₁₃ 餾份先行氯化，所得氯化物与苯經弗瑞迪-克腊夫茨 (Friedel-Craft) 反应而合成的。此物当时是用于制造烷基苯磺酸鈉盐型洗滌剂的。現在工业上生产十二烷基苯的方法是由丙烯的四聚体十二碳烯与苯进行烷基化 (参照 IV.15.7)。

(vii) 苯 由于增塑剂、合成树脂原料所用苯二甲酸酐 (IV.15.11)

的需要日增，萘的供应日感不足，因之石油系邻二甲苯氧化法也就应用于工业生产。另外萘的本身也在开始从石油系原料制造。这是由烷基萘脱烷基而制得的。以前虽以焦油系统的甲基萘馏份为对象而进行了研究，嗣后根据石油供应充足而价格又较低廉，故转向以石油系为原料的生产路线。

石油系原料中经热裂化或催化裂化所得轻质油，催化重整生成油中的重质油均可以利用。日本所用者为催化裂化的循环油轻馏份（沸点200~300℃左右）。脱烷基反应虽可用热法，而催化氢化裂化法更可有选择地进行。催化剂可用Cr、Mo、Fe、Co、Ni等的氧化物4~20%附着于氧化铝、氧化硅的载体上，并添加少量碱金属、碱土金属助催化剂而实际应用⁵⁾。反应条件大致有如下范围：

温度 400~800℃

液体空间速度 0.5~5.0

压力 5~70公斤/厘米²

接触时间10~200秒

油/氢克分子比1~20

例如辛克莱研究所的弗里德曼 (Friedman⁶⁾)等，以较低温度、加大空

表 9.4 两段处理的萘制造法⁶⁾

	第一段处理	第二段处理	总收率
原料油	流化床催化裂化 (FCC)轻质循环油	第一段处理的循环油	
沸点(℃)	217~298	204~316	
芳烃(%)	51.2	81.3	
催化剂	12%Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (2%MgO)	81.3	
氢气压力(大气压)	27.2	81.3	
温度(℃)	566	593	
LHSV(液体每小时空间速度)	2	0.5	
汽油/重量%(C ₄ ~204.4°)	33.5	21.0	46.9
芳烃(重量%)	58.1	100.0	—
循环油(重量%)	49.8	50.5	—
萘(重量%)	—	25.9	19.2
甲基萘(重量%)	—	17.0	—
焦油(重量%)	1.8	6.3	5.4
炭渣(重量%)	1.7	4.3	4.4
气体(重量%)	13.6	19.3	25.6
氢气消耗(重量%) (对原料的)	1.23	2.1	2.5

間速度的条件下进行輕度氢化裂化的第一段处理，和提高溫度、减少空間速度下进行脫甲烷基的第二段处理。經過两段处理，曾由催化裂化輕质循环油取得了萘19.2%、芳烴汽油46.9%的成績（参照表9.4）。

此外，美国的美孚油公司，埃索研究設計公司（Esso Res. Engg. Co.）、环球油品公司（U.O.P.）、胡得利法公司（Houdry Process Co.）以及其他公司都提出了各自的萘制造法。尤其是环球油品公司的海地尔（Hydeal）法，最初由阿什兰炼油公司（Ashland oil & Refining Co.）建立了工厂（34000吨/年）。

日本的三池合成工业公司最初是以煤炭系为原料进行合成萘的研究的，嗣后轉变为石油系原料，現正建設工厂，这可能是日本石油萘的第一家。

9.1.3 分离与精制

由重整汽油所分离的石油芳烴，一般几乎不含煤炭干餾芳香族中所存在的硫、氮、氧的化合物。这是由于催化重整原料油既已于加氢脫硫阶段予以精制，而上述物质已被氢化裂化的关系。另在催化重整时也有同样的反应。因此，可不必考虑这些杂质的另行除去問題，仅就共存的飽和烴类予以分离即足。在另一方面，由热裂化所生成的芳烴是与烯烴、双烯烴、乙炔衍生物等不稳定的烴类共存的，并含有硫化物，这些物质可由部分氢化、聚合、白土处理等而脫除，或于稳定化处理后再将芳烴分离。

当将芳烴与其他烴类分离时，可单独采用蒸餾、萃取（抽提）、吸附等物理操作方法，或結合併用。其中以蒸餾法与其他方法併用者为多。又对于高熔点的特殊芳烴则常以結晶化法分离为有效。

甲、蒸餾法 各种芳烴以及芳烴与其他烴类混存时，单由蒸餾而将各个芳烴予以純制常是困难的。即便是一向单独采用蒸餾的苯、甲苯、二甲苯等的煤焦油工业，現在也兼用着萃取、特殊蒸餾等方法。

单一蒸餾如果能与其他分离方法併用以發揮其效果，仍不失为基本的操作方法。另如芳烴混合物的工业蒸餾法，近年来已逐漸走向高度精密化，如由二甲苯的混合物中分离邻二甲苯，进一步对于乙基苯的分离亦已实现。

特殊蒸餾法中有共沸蒸餾法和萃取蒸餾法。

共沸蒸餾，是在烴类混合物中加入易揮发性的第三成分而进行蒸餾的。第三成分（共沸剂）可使芳烴或非芳烴与之共沸，分为塔頂与塔底餾份，分別处理以使各成分分离。作为这样的物质可用丙酮（它可与烷烴、环烷烴共沸，但不与苯共沸）、甲醇（它可与苯及烷烴共沸，但不与甲苯及二甲苯共沸）、甲基·乙基甲酮-水（9:1，可与非芳烴共沸）。日本只有东京瓦斯公司的横浜工厂采用着魯奇（Lurgi）公司的方法。

萃取蒸餾法是利用难以揮发的第三成分（萃取剂）經萃取后由塔頂降下而进行蒸餾，仅使非芳烴类由塔頂蒸出，溶有芳烴的萃取液則由塔底而得。

萃取剂可用苯胺、苯酚。工业上已经成熟者据知有壳牌开发公司所提出的苯酚萃取蒸馏法⁷⁾。

乙、萃取法 本法是应用对于芳烴及非芳烴的任何一方可以溶解而对于另一方不能溶解的一种溶剂，或互不相溶的两种溶剂，各将一方的烴类予以溶解，以便由烴混合物中萃取分离芳烴的方法。但实际上完全符合于上述要求的理想溶剂是难以找到的，平常适用的方法是利用液-液平衡的向流萃取法。迄今提出的萃取法虽有多种，但在工业上已经成熟者只有二、三种，兹列举如下。

(i) 爱迪莱阿努法⁸⁾ 这是由罗马尼亚的 L. 爱迪莱阿努 (Edeleanu) 所提出的、1911年工业化的最老的方法，是以液体亚硫酸为萃取剂。1935年经过其他人的研究与改良，把萃取温度降低至 -60°C 附近，并且增加了萃取物的汽提装置（提高萃取物浓度的操作），以期制取100%苯或甲苯。

(ii) 尤狄克斯法 尤狄克斯 (udex) 法系以含水甘醇类为溶剂的向流萃取法。是由环球油品公司与道化学公司于1950年左右共同完成的。所用甘醇类可为普通的二甘醇（一缩二乙二醇），也可与三甘醇（二缩三乙二醇）、丙二醇相混使用。又可添加3%的水以调节溶解力，同时也有提高选择性的作用。与其他方法相比，其基建费、运转费均较低廉，为最经济而普及的方法。

丙、吸附法 利用活性多孔固体物质进行选择性的吸附以分离芳烴的方法，有太阳油公司 (Sun Oil Co.) 于1950年所完成的吸附分离芳烴过程 (Arosorb法)⁹⁾。

吸附法的吸附剂可用表面积为 $800\text{米}^2/\text{克}$ 、孔隙为 $20\text{\AA}$ 、粒度为 $28\sim 200$ 目左右的硅胶〔据戴维逊 (Davison) 化学公司规格〕，吸附塔是几台并列，充以硅胶，吸附与脱吸循环操作。脱吸剂通常所用者有非芳烴类置换用的轻质烷烴（液化丁烷等）和芳烴类置换用的芳烴（如对于苯及甲苯时可用二甲苯）两种。

吸附法从原理上讲虽然比较单纯，但在实际操作上则相当复杂。又由于吸附剂的费用大，建设费与运转费也就多少有所提高。

丁、结晶化法 具有较高熔点而在其他烴中的溶解度又有所局限的成分，将混合物加以冷却即可分离而析出。这样的结晶化分离法很早就已应用于石油工业的脱蜡，后来并有所发展。另对于减少溶解度的溶剂（这时是反溶剂）也有所发现。

芳烴类的某些物质，与上述同样的结晶化法是可以适用的。例如苯的再结晶法很久以前就用于实验室的精制，最近英国煤焦油研究协会 (Brit. Coal Tar Research Assoc.) 提出了工业上的操作方法。又如煤焦油工业方面萘的精制，也是在很久以前就利用了结晶化法的。

关于制造对苯二甲酸(参照Ⅳ.15.10)用的原料,即对二甲苯之由混合二甲苯中分离,現在除結晶法外,尙无其他更有效的方法。虽然有人提出了反溶剂的利用問題,但尙未臻实用。由 C_{10} 芳烴分离杜烯(1,2,4,5-四甲基苯)虽可用結晶化法,但由于含量較少,能否实用尙成問題。

結晶化法的操作条件在某种程度上虽可从經驗加以选定,但为了正确的制定,則必須对于与所含目的物有关系統的固-液平衡关系予以明确。对于同系物,尤其是在一定限度以內的成分,这样做是可能的。例如由混合二甲苯分离对二甲苯时,曾对于二甲苯的三个异构体以及乙基苯所形成的四成分系的固-液平衡关系予以确定¹⁾。

9.1.4 生产与利用

甲、苯 苯的化学利用的特点虽然在很长的時間是以染料、医药品等所謂精細化学制品为主,但最近的趋势則有显著的变化。即在产品方面,由多数高价而需要量較少的衍生物走向品种較少但价格低廉而消費量极多的衍生物方面急剧地发展。这些物品大多数都是工业原料或与吃、穿、用有关的大量消費品,如合成橡胶、合成树脂或合成纖維制造用的中間体。

这一傾向从世界的角度来看,今后要进一步增强是可以預期的。苯的用途中,最为突出的是苯乙烯的衍生物,这在今后成为苯消費的最大用戶,其次是苯酚的合成依然是被重視的。这些都是合成橡胶、树脂、合成纖維的原料自勿庸贅述。

苯与其他芳烴(甲苯、二甲苯、萘等)从前是专由煤炭干餾工业取得的。只是从1950年左右才开始由石油化学工业供給,所謂石油芳烴才逐漸增加其重要性。

乙、甲苯 甲苯在日本近年来大部用于溶剂,此外用于染料中間体及甘料(糖精)合成者約占10%强,火药(制造TNT)的消耗仅是微量。今后用于合成甲基二异氰酸酯的量会有所增长。又如制苯酚、对苯二甲酸等衍生物以及脫烷基制苯等也是有望的方向。美国的消費量中約有生产量的2/3用于高辛烷值汽油,其他用于溶剂者亦多。另如苯甲酸、苯甲醛、苯酰氯、苯酚等的合成亦有多量的消費,再如由甲苯轉变为苯的方面也有迅速的进展。

甲苯的生产在石油系統所占比重,較之苯正在有大幅度的增加。日本在全生产量61057吨(1960年度)中已有34563吨,即56.6%为石油系产品。美国則石油系的比率約达89%(1960年度)之譜。

丙、二甲苯 所謂二甲苯是邻位、間位、及对位二甲苯与乙基苯的混合物。市販商品“混合二甲苯(mixed xylene 或 xylene mixture)”毋宁說是与其名称本身不相符合的。这四种成分的工业上的利用,由于近年来分离技能的进步和石油系統二甲苯产量的增多,正在迅速发展,在石油芳烴中已成为技术上特別有趣的目标。

日本迄今为止，二甲苯的几乎全部是用之于溶剂的。但自从石油系统二甲苯登場，首先即开始了对二甲苯的分离并用之于对苯二甲酸的制造。尤其是自从与由其他成分转变为对二甲苯的异构化过程相结合的循环处理法（参照9.2.3）被采用以来，正收到显著的成果。

以邻二甲苯为原料，經氧化而制造邻苯二甲酸，已于1960年在日本用輸入原料开始进行。1961年末开始进行了日本自产的邻二甲苯和其他成分如乙基苯的分离。其中含量最多的間二甲苯的决定性的用途虽难以发现，但如一旦由是所生成的間苯二甲酸和 苯撐二甲基二胺（Xylenediamine）用之于合成纖維能够过关时，則在分离与利用上将会列入統計范围之内。

这些成分在美国的分离与利用較之日本虽有进一步的发展，但在大量生产中仍有60%左右是与汽油混用加以消費的。这一点是和甲苯相同的。但是能否如后者那样轉化为苯，目前尚不能設想。

二甲苯的生产在石油系统所占比率較之甲苯更大，1960年度日本为82%，美国为96%。

丁、萘 萘在过去主要是用于染料中間体 β -萘酚的合成以及防虫剂方面。现在这些方面的用途已减到全体需要量的1/10，而大部分萘則用于氧化制造苯二甲酸酐，以供醇酸树脂、聚酯树脂、增塑剂等生产之用（参照表9.5）。又如利用邻二甲苯为制造邻苯二甲酸酐的原料，虽已在世界范围内有所进展，但在日本則是以邻苯二甲酸酐經亨克尔（Henkel）法异构化，使轉化为对苯二甲酸。大宗邻苯二甲酸酐消耗在这方面是日本的特色。

表 9.5 日本萘的消費量(单位：吨)

品 名	生 产 量	
	1959年	1960年
邻苯二甲酸酐（1960年的消耗量包括邻二甲苯者在內）	38375	52589
β -萘酚	3420	4132
防虫剂	3200	3000

美国于1960年在全部年产量是22.7万吨的萘中，約有80%用于苯二甲酸酐的制造。

萘的生产直到近期虽然完全仰給于煤炭干餾，但由石油系统原料利用氢化裂解而制造石油系萘，正在迅速进展。

9.2 分 論

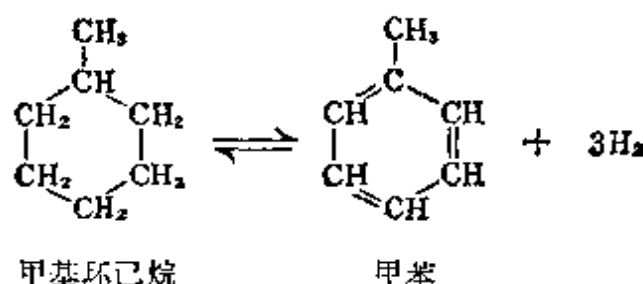
9.2.1 催化重整法，特別是鉑重整法

石油芳烴的制造，迄今利用最多者为催化重整法。这一方法实际上是以1939年提出的临氢重整法为开端。如表9.3所示，曾有多数方法发表，但在原理上則几乎多有共同之处。日本所利用以生产石油芳烴者只有鉑重整一法。以下仅就該法加以叙述。

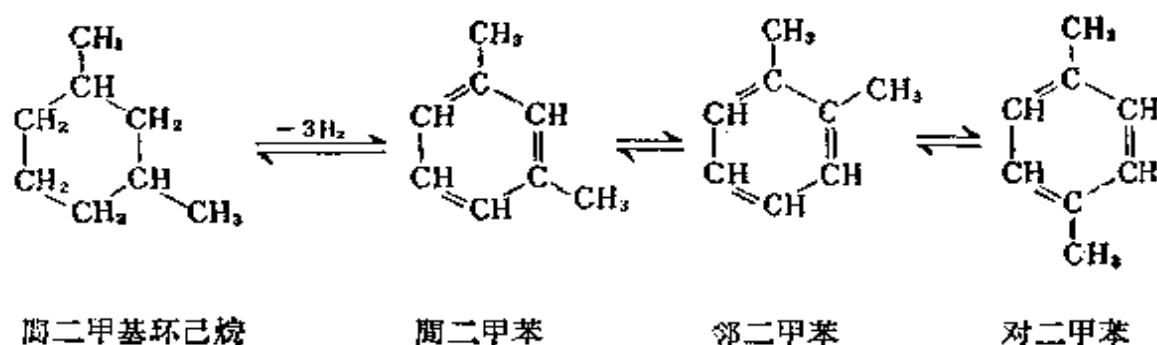
甲、原理 鉑重整法主要是以正己烷以上的直馏汽油馏份（即石脑油）与氢的混合蒸气，在氢/油克分子比为3~10、压力10~50气压、温度450~550℃（多为480~510℃）的条件下通过鉑-氧化铝催化剂上，从而生成含有多量芳烴和异链烷烴而不含硫化物的高辛烷值汽油，即重整汽油（reformate）。以制造芳烴为目的时，可以降低氢/油克分子比，因此要加以调节，使操作压力略为降低，而使反应温度略高。鉑-氧化铝催化剂是于活性氧化铝上附以0.01~1%的鉑（对催化剂全量而言）和0.1~8%的卤离子（对三氧化铝而言，主要是氯及氟）的三元催化剂，称此催化剂为R5⁽¹⁰⁾。每磅催化剂可以处理60~90桶（条件严格时为30~50桶）汽油。最近又提出寿命更长的R7催化剂以及含鉑量多的R8催化剂。这些都成型为微球状。R5的直径为1/8吋，R7、R8的直径为1/16吋。

在上述操作条件下，汽油各成分的反应如下：

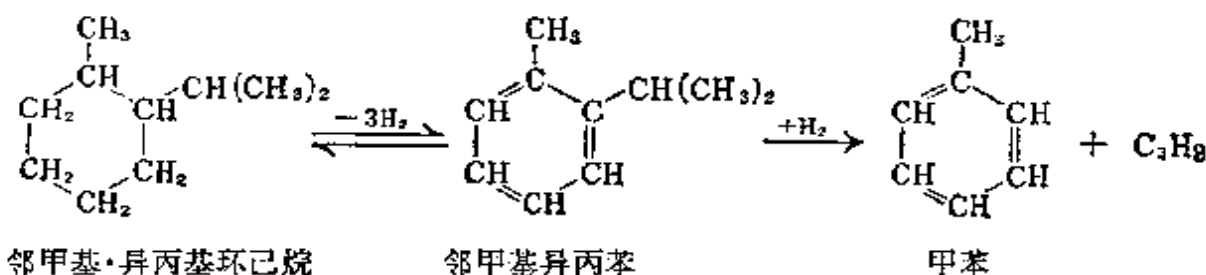
（i）环烷烴脱氢生成芳烴 由六节环烷烴放出三分子的氢而生成相应的芳烴。例如：



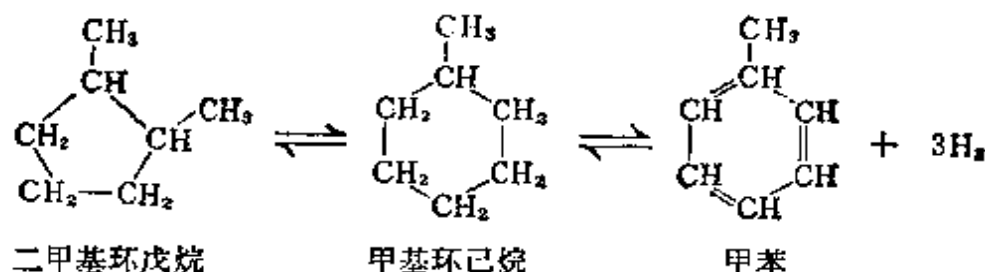
此刻如用二烷基环烷烴，則于侧链上发生异构化，例如：



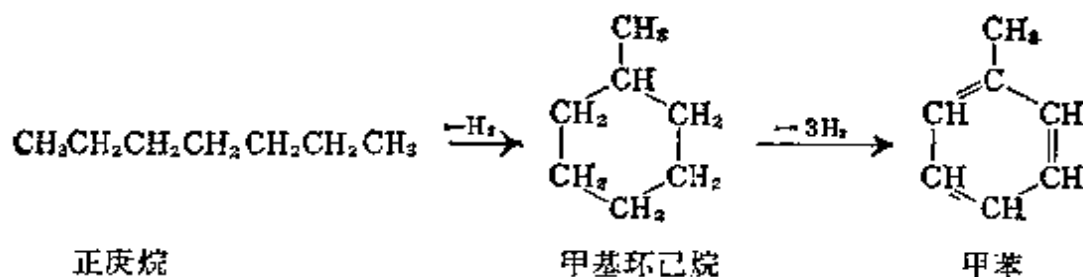
又在較長的側鏈，則尚可發生脫烷基化而生成芳烴，例如：



如果是五节环烷烴（甲基环戊烷），則先异构化为六节环烷烴，再轉变为芳烴。例如：

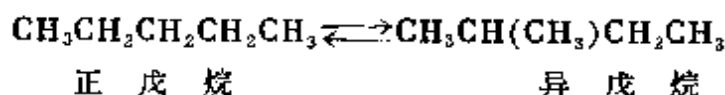


(ii) 烷烴的芳构化 在比較严酷的条件下，烷烴亦可发生芳构化。这时先形成环烷核，再行脫氢而生成芳烴。例如：



但这一反应与环烷烴的芳构化相比，則并不如后者重要。

(iii) 烷烴的异构化，氢化裂化 較低分子量的烷烴可以异鏈烷烴化。例如：



当正己烷用鉑重整法处理时，其生成物中包括如下列各种异构物：

成分	結構	含有率（除掉正己烷以后的%）
3-甲基己烷	$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} $	46.2

2-甲基己烷	$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} $	30.5
2, 3-二甲基戊烷	$ \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} $	10.9
2, 2-二甲基戊烷	$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	4.7
3, 3-二甲基戊烷	$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	4.6
2, 2, 3-三甲基丁烷	$ \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	3.1

分子量較大的烷烴，当其氢化裂化时虽可生成低分量的烷烴，但同时又发生烷烴的异构化。例如正十烷可以生成正戊烷及异戊烷。

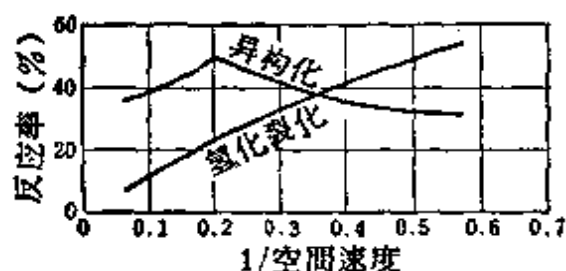
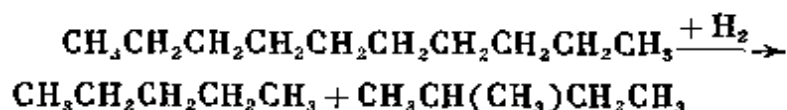
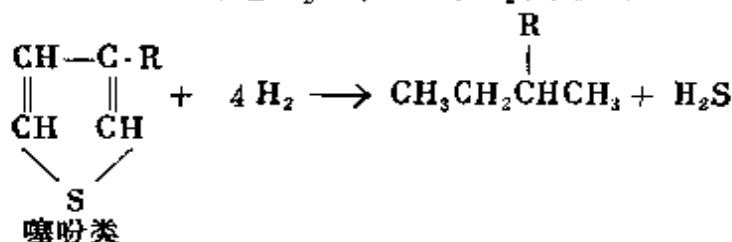
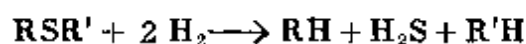
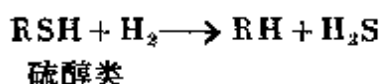


图 9.1 庚烷的铂重整处理

这些反应所发生的比例，如果其他条件相同时，则与接触时间有密切的关系。氢化裂化反应其接触时间愈长则愈多，但异构化到达一定程度时即为极限。这一关系如以正戊烷为例，其实验结果有如图 9.1 所示¹¹⁾。

(iv) 硫化物及其他的氢化裂化 各种硫化物被氢化裂化时，生成烴与

硫化氢。例如，



含氧、氮的化合物与上述一样也可以被氢化裂化。这些反应对于汽油重整，进一步以提高石油芳烴的純度，乃是重要而有效的反应。但在实际上，由于硫化物对于重整催化剂有着不良的影响，如从这一观点出发，应尽量使用不含上述杂质的原料油。因此，在利用氢化裂化反应精制烴类油的同时，先以氢化脫硫法（如加氢精制法）进行原料油的預精制，乃是最近一般常采用的方式。

乙、操作法 鉑重整的操作系統有如图9.2所示。原料石脑油先行蒸餾，将难以芳构化的（辛烷值相当高的） C_5 、 C_6 等异鏈烷烴輕质成分和易于炭化的高沸点成分除去之后，进入加热炉。将原料油热至 $482\sim 510^{\circ}\text{C}$ 左右，与另行加热的氢气合并进入第一反应炉，于此炉中发生前述反应。由于主体反应即脫氢反应是显著的吸热反应，故石脑油-氢气混合物的温度下降。

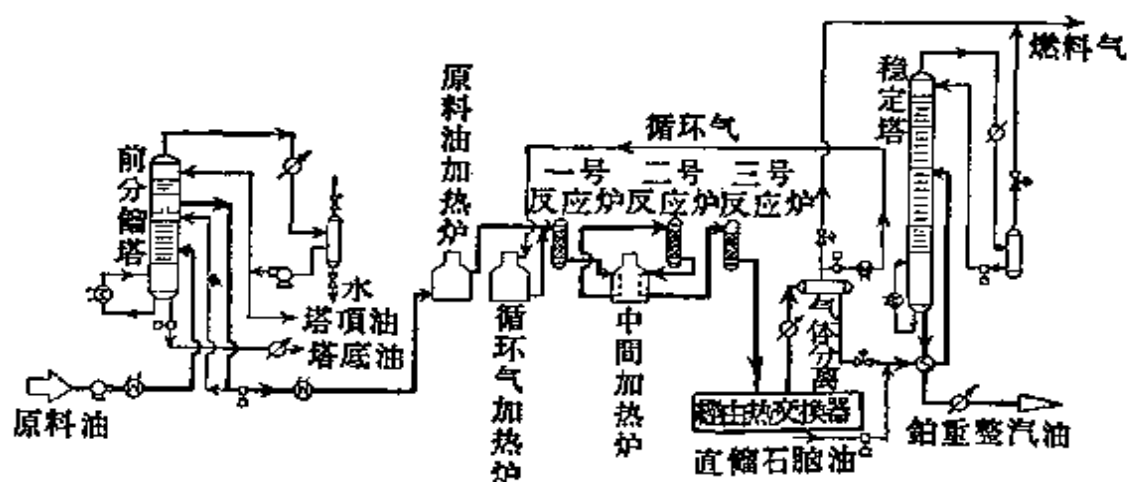


图 9.2 鉑重整法流程图

由第一反应炉出来的混合气体，于下一中间加热炉补充热量，再于第二反应炉中受到进一步重整。由是反复进行同样的加热与重整以使反应完結，各反应炉内温度的下降度几与重整反应所发生的比例成正比。通常第一反应炉为 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，第二反应炉为 $15\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，第三反应炉为 $5\sim 15^{\circ}\text{C}$ 。

經受3~4段重整处理后的生成油，于热交换后与以氢气为主成分的气体分离，再于稳定塔中除去戊烷以下餾份，即为鉑重整汽油（platformate）。此外，气体成分的大部系循环使用，一部分做为废气排出。

丙、操作因素 鉑重整法在操作上的主要因素为温度、压力、空間速度、氢气/油比及氢气分压。

(i) **操作温度** 一般操作温度高时芳构化反应亦随之增大，芳烴的收率以及氢的发生量增加，但鉑重整产物生成油的总产率则降低。另在氢化裂化反应时，亦因温度的升高而反应加强。由于氢的消耗虽可使生成油的收率增加，但由于主反应是芳构化，所以最終的結果是温度上升，芳烴收率及氢的发生量增加，鉑重整产物的收率降低，辛烷值提高。但由于所用装置的材料、

加热炉的能力、催化剂寿命的延续等关系，操作温度是有其一定限度的。

采用美国中部(Mid-Continent)产的石脑油为原料，在实际实验中所 得操作温度的影响有如表 9.6 所示¹²⁾。

(ii) 操作压力 如将操作压力提高，正如热力学上所预期的那样，一方面可以抑制芳烴化反应，而又可使氢化裂化反应旺盛。因此，芳烴的收率以及氢的发生量减少，生成油中低沸点成分则增多。这些倾向可由表 9.7 的实

表 9.6 操作温度的影响

实 验 序 号	原料油*	1	2	3	4
催化剂平均温度(°C)	—	434	451	466	478
生成油 (C ₄ 以上):					
收率 (体积%)	100	98.0	96.8	95.0	91.6
蒸汽压 (雷特試驗)	5.5	6.0	6.7	8.3	11.4
辛烷值 (F-1, 不加乙基液)	60.8	67.5	74	80.5	89
(F-1, +3毫升/加仑)	80.2	85	88	92.5	98.5
(F-2, 不加乙基液)	60.7	65	70	75.5	82
(F-2, +3毫升/加仑)	80.0	82	85	88	91.5
芳烴成分 (%)	9	19	27	35	45
100°C以下馏出量损失 (%)	31	34	36	41	46
氢发生量 (呎 ³ /桶)	—	166	318	420	466

* 美国中部(Mid-Continent)产的混合基石脑油 (~176.7°C)。

表 9.7 操作压力的影响

实 验 序 号	原料油**	1	2	3
操作压力 (公斤/厘米 ²)	—	35.2	49.2	63.3
生成油收率 (体积%):				
铂重整产物(C ₄ ~)	—	92.6	92.9	93.2
铂重整产物(C ₅ ~)	—	86.5	86.1	83.5
铂重整产物 (雷特試驗10磅)*	—	97.3	96.4	92.4
辛烷值 (雷特試驗10磅)*				
F-1, 不加乙基液	30.6	85.1	84.1	84.8
F-1, +3毫升/加仑	52.8	95.2	94.3	94.9
芳烴成分 (%)	7.1	53.9	47.9	45.4
100°C以下馏出量 + 损失 (%)	0	12.7	18.9	22.7
氢发生量 (呎 ³ /桶)	—	685	488	287

* 实验 序号 1 是以 4.7%，实验序号2是以 23.5%的丁烷分别加以补充而調制的。

** 美国中部产的石脑油 (119.4~206.7°C)。

驗結果而加以証明。

这样，操作压力低一些虽可看做有利，但如压力过低，則氢化裂化反应衰退，催化剂上炭的生成量增多，催化剂的寿命縮短。因此，实际上为了重視催化剂的寿命，在許可的範圍內常采用高压。

(iii)空間速度 关于空間速度的影响已如前述（参照图9.1）。对于芳烴生成具有深刻关系的脫氢反应來說，由于其反应速度本身是大的，因而空間速度以至于接触時間都不会发生很大的影响。在另一方面，如氢化裂化反应，其反应速度小，影响就很显著。如表9.8¹²⁾所示，如果空間速度小，因而接触時間长时，生成油的輕质成分增多，蒸汽压加大，而辛烷值亦上升。但芳烴收率的增加則很小。

表 9.8 空間速度的影响

实 驗 序 号	原料油 ^①	1	2	3	4
LHSV (液体小时空間速度)	—	4.9	3.9	3.0	1.9
生成油					
C ₆ 以上的收率 (体积%)	—	95.6	95.4	95.1	94.1
蒸汽压 (雷特試驗)	—	4.5	5.2	6.4	6.9
辛烷值 (F-1, 无乙基液)	35	70	74	76.5	82
(F-1, +3毫升/加仑)	59.5	86	89	90.5	93
芳烴成分 (%)	7	37	38	39.5	41
100°C以下馏出量 + 損失 (%)	—	8.3	15.4	16	24
氢发生量 (呎 ³ /桶)	—	495	759	470	430

① 見表9.7注——譯者注。

(iv) 氢的分压 从热力学的观点来看，芳烴的生成虽以高的反应溫度、低的氢分压为有利，但在利用高价的非再生型的催化剂即鉑重整法时，为了保持催化剂的寿命，其最适条件是使氢分压稍高，操作溫度稍低，方为經濟适用。

关于氢分压的影响的研究結果，有如表9.9¹³⁾所示。如使氢分压增高，即便增加通油量，而芳烴收率亦不降低；但如氢的分压低，則随着通油量的增加而芳烴收率显著减少。这就表明了催化剂的活性下降。

以上是就鉑重整法在操作上对于芳烴收率有影响的因素加以敘述的。除此之外，对于芳烴制造在經濟上所不能忽視的因素还有原料油的組成。

如前所述，催化重整，由烷烴类出发虽亦略有芳烴的生成，但其主反应仍然是由环烷烴生成芳烴。又原有的芳烴仅有少許的脫烷基变化，絕大部分仍保留原状而含于生成油中。因此，生成油中芳烴的含有率受原料油中环烷烴及芳烴总含量的影响极大。

生成油中芳烴含有率的增大，在具有一定处理能力的催化重整装置來說，

表 9.9 氢分压的影响

氢分压 (公斤/厘米 ²)	16.2	16.2	12.7	12.7
通油量 (桶/磅)	4.0	16.6	4.0	16.6
操作条件:				
第一反应塔				
压力 (公斤/厘米 ²)	23.9	23.9	20.4	20.4
入口温度(°C)	471	477	475	479
出口温度(°C)	456	465	462	471
第二反应塔				
压力 (公斤/厘米 ²)	20.4	20.4	16.9	16.9
入口温度(°C)	479	480	479	479
出口温度(°C)	477	476	477	475
空间速度(LHSV)	2.0	2.0	2.0	3.2
氢/油克分子比	4.4	4.2	2.8	2.0
芳烴收率 (体积%)	34.3	33.5	36.0	22.9
苯	8.1	7.6	9.1	5.6
甲苯	23.1	22.7	23.7	15.1
C ₈	2.9	3.0	2.4	1.7
C ₉	0.2	0.2	0.8	0.5

它就意味着芳烴收量的增加和芳烴萃取装置效率的提高, 从而使石油芳烴的生产更为有利, 是显而易见的。

上述制造石油芳烴所用原料油是由中东地区石蜡基原油而得的。除此环烷烴+芳烴的含有率只不过30%左右的石脑油馏份为原料外, 如以詩里亚(Seria, 在北加里曼丹)、美国中部、美国西得克薩斯等地的环烷烴基原油为原料則可得环烷烴含有率达55~60%左右的石脑油馏份, 这样当更为有望。

9.2.2 萃取法, 特别是尤狄克斯法

石油芳烴在生成的当时, 一般是与其他烴类(烷烴、环烷烴、有时尚有烯烴)成为混合状态。因此, 如用于化工原料, 需要很高的純度时, 必須进行分离与精制。如果异构化、脫烷基、烷基化等是以近于純粹的芳烴为原料, 以轉变为其他芳烴为目的, 則仅用精密精餾法即可分离純制。

石油芳烴的分离法如与基本操作或預处理蒸餾加以区别, 則有共沸蒸餾、萃取蒸餾、吸附法、萃取法等多种多样的方式, 已如前述。其中目前在工业上实际使用者, 如以苯酚等为萃取剂的壳牌萃取蒸餾法⁷⁹, 以硅胶为吸附剂的 arosorb 吸附法⁸¹, 以液体 SO₂ 为溶剂的爱迪萊阿努(Edeleanu)法⁸¹, 以含水甘醇为溶剂的尤狄克斯(Udex)法等, 为数不多。其中的萃取

法，尤其是尤狄克斯法是最为普及的，美国应用此法者占全部生产能力的70%（参照表9.10）。

表 9.10 芳烴各种分离法在工业上实际应用的比率举例

方 法	比 率 (%)
尤狄克斯法	69
爱迪萊阿努法	10
萃取蒸馏法及其它	21

日本现在所采用的石油芳烴制法仅限于尤狄克斯法。但东京瓦斯公司则已利用西德魯奇 (Lurgi) 公司所提出的以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂的萃取法，即Arosolvan法。此外关于萃取法尚有以甲基替甲酰胺为溶剂的莫菲克斯 (Mofex) 法等新的方法不断出现。现仅就具有代表性的尤狄克斯法叙述于下。

甲、尤狄克斯法的原理 本法系以甘醇类如二甘醇（一缩二乙二醇）对于芳烴的溶解力较之对于烷烴及环烷烴等飽和烴类为大的特性而巧为利用的一种萃取法。这时必须在二甘醇中加入少量的水以调节其溶解力和选择性的敏感程度，此点不容忽视。

这些基础事实已由約翰遜 (Johnson) 及 弗 郎 西 斯 (Francis)¹⁴⁾ 的研究而业已明确。即取代表性的芳烴——苯，和代表性的飽和烷烴——正己烷，使两者与二甘醇成为三组分系，通过关于溶解平衡及其对于水的影响的研究结果，首先取得了在25℃与125℃的溶解平衡图9.3及9.4。在低温时双结点曲线跨过两边，而在高温时由于苯与溶剂間相互溶解度的增加，双结点曲线只在一边延伸而成为抛物线形。在不同温度下的选择曲线有如图9.5所示。由此图可知，愈是在溶解度小而低温时其选择性愈好。

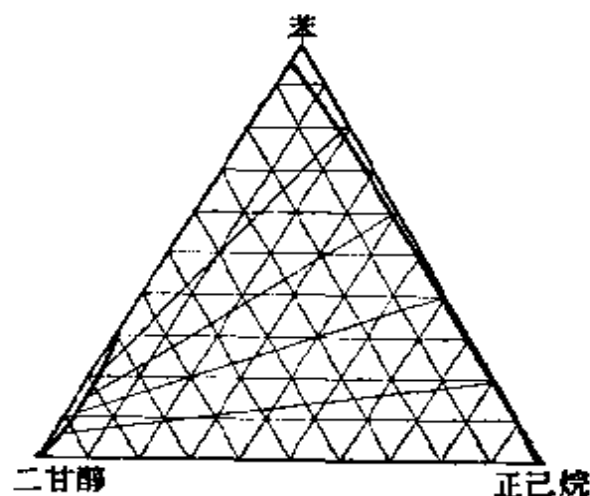


图 9.3 苯-正己烷-二甘醇系
溶解平衡 (25℃)

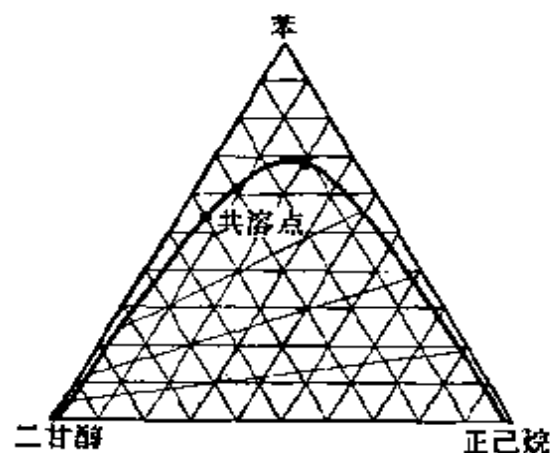


图 9.4 苯-正己烷-二甘醇系
溶解平衡 (125℃)

关于水在不同温度下的影响亦曾加以探討。如果含有 8% 的水，則在 125°C 的溶解平衡有如图 9.6 所示。以此与图 9.4 相比，可以明显看出苯对于溶剂的溶解度有所减少。但由于添加了水，其选择性是有所改善的，这可由图 9.7 看出。

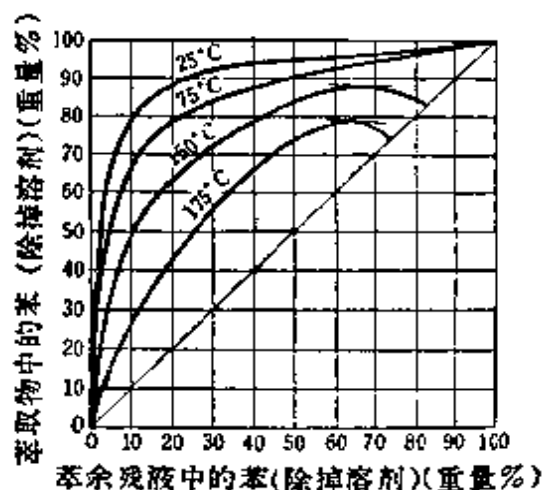


图 9.5 苯-正己烷-二甘醇系的选择性曲线

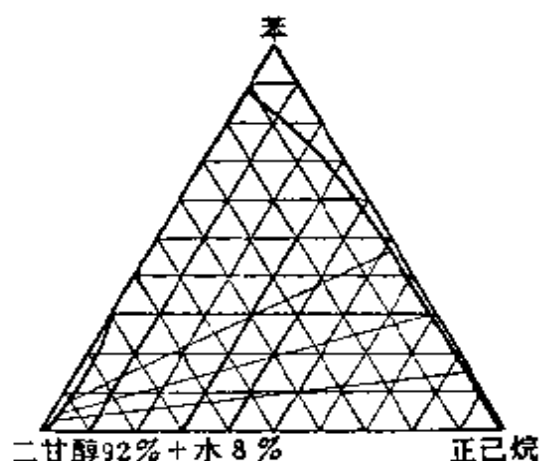


图 9.6 苯-正己烷-二甘醇(+8% 水)系溶解平衡 (125°C)

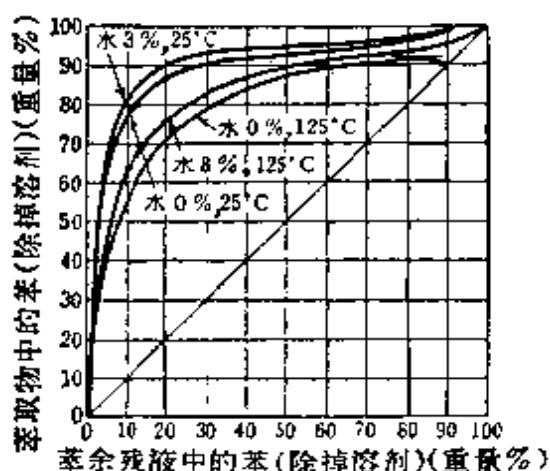


图 9.7 苯-正己烷-二甘醇系的选择性及水的影响

乙、操作法 尤狄克斯法的操作流程有如图 9.8 所示。将原料油，例如除去 C_6 馏份的铂重整油，于萃取塔的中段附近引进，溶剂则由塔顶附近，或由解吸塔而来的轻质循环油做为迴流液由塔的底部送入。在塔的内部，下降的溶剂与上升的原料油相向接触，芳烴即被萃取。芳烴几被全被萃出后的原料油，做为残液由塔顶逸出。所含少量的溶剂经水洗塔用水除却而脱出系统之外。溶有芳烴的溶剂层，做为萃取物由塔底流出，于解吸

塔上部急剧蒸发，轻质芳烴即被逐出，按照上述程序回流至萃取塔。溶剂层于解吸塔下降的期间将其中芳烴剔除后，经由底部，大部返还萃取塔，一部送至再生装置。芳烴的大部做为解吸塔的侧馏份与水共同流出，将水分开，经水洗后排出于系统之外。

经过水洗回收的溶剂水溶液，与解吸塔底部的一部分溶剂共同送至溶剂再生装置，经过脱水，除却残渣等步骤而再生，然后与由解吸塔底部来的溶剂主流合并，经补加新鲜溶剂以调节其浓度后，再送至萃取塔应用。

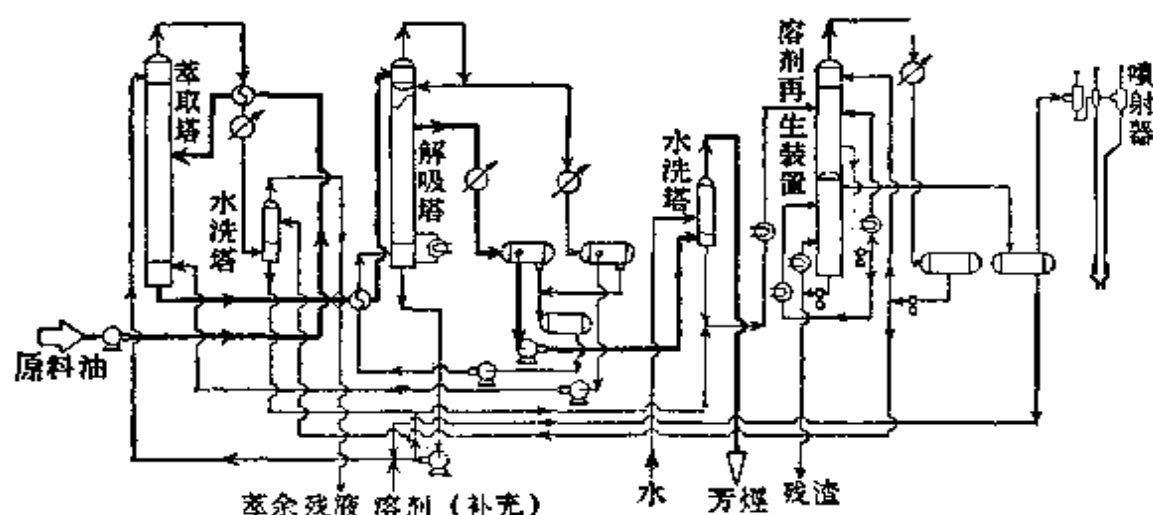


图 9.8 尤狄克斯法流程图

由是回收的芳烴，先用白土处理，使其中所含微量双烯等成分聚合，經碱洗滌后，再行精密分餾。这样可以得到硝化級的苯、甲苯及二甲苯。

具有代表性的溶剂組成为二甘醇92%+水8%。有时使用較上述溶解能力約大30%的一縮二丙(撑)二醇 (dipropylene glycol) 25%+二甘醇68%+水7%的混合溶剂。其操作条件为：萃取塔的理论塔板数3~4、溶剂比10~12、溫度125℃、压力10大气压。

操作成績有如表9.11所举实例。芳烴成分的回收率，其沸点愈高而愈有若干的下降。

表 9.11 尤狄克斯法的物料平衡 (举例)

	原料油	残 液	萃 取 物 (芳烴)			
			苯	甲 苯	二甲苯	C ₉
装入量 (桶/日)	1650	—	—	—	—	—
回收量 (桶/日)	—	830	125	348	330	15
組成 (体积%)						
苯	7.6	(0.1)				
甲苯	21.5	0.9				
二甲苯	21.0	2.0				
C ₉ 芳烴	1.2	0.5				
非芳烴	43.7	96.6				
回收率 (%)	—	—	99.5	98.0	95.0	80.0

尤狄克斯法在日本是1958年开始采用的。除适用于鉑重整物以分离芳烴外 (三菱石油、三菱油化、三井石油化学 等公司)，乙烯制 造副产汽油 (三

井石油化学、三菱油化、日本石油化学、住友化学等公司)，煤炭干餾系芳烴（鋼管化学公司）的精制等方面亦已利用。

丙、石油芳烴制造的經濟問題 石油芳烴的制造成本，因原料、制造方法等之不同而有显著的差异。例如由鉑重整产物（Platformate）經尤狄克斯萃取法，以及以乙烯生产中的副产裂化汽油为原料，以加氢精制法（Unifining）（脫硫）和尤狄克斯法結合加工的方法，是在日本較为重視的两种方法。茲将二者的經濟試算結果举例說明于下（根据日本揮发油公司的資料）。

（i）**鉑重整-尤狄克斯法制造芳烴的收支計算** 从北加里曼丹的詩里亞（Seria）原油所得石脑油餾份（65~134.4℃）經鉑重整所生成的油，再經尤狄克斯法萃取芳烴时，其收支計算如下。

（1）原料

詩里亞（Seria）石脑油2000桶/操作日（由詩里亞原油100000桶/操作日而得）。

〔性状〕

°API（美国石油协会比重，度） 55.0

沸点范围 65~134.4℃

〔成分〕 量（桶/操作日）

C₆烷烴 169

C₇烷烴 319

C₈烷烴 173

C₆环烷烴 228

C₇环烷烴 493

C₈环烷烴 319

苯 13

甲苯 109

二甲苯 178

2000

（2）推测的物料平衡（330操作日/年）

鉑重整装置

〔原料〕2000桶/操作日詩里亞石脑油（65~134.4℃）

〔生成物〕 量（桶/操作日）

燃料气（C₅） (27MMft³/操作日) ①

脫戊烷塔塔頂物 120

① 原文中 MMft³ 姑按1000×1000呎³計——譯者注。

C ₆ ~C ₈ 烷烴类	522
C ₆ ~C ₈ 环烷烴类	134
苯	140
甲苯	472
二甲苯	432
	1820

尤狄克斯装置

[原料]

1700桶/操作日脱戊烷铂重整物桶/操作日

C ₆ ~C ₈ 烷烴类及环烷烴类	656
苯	140
甲苯	472
二甲苯	432
	1700

[生成物]

收率(%)

苯	139	99
甲苯	448	95
二甲苯	389	90
残液	724	
	1700	

(3) 公用工程及化学药品预计需要量

	铂重整	尤狄克斯	合計
水蒸汽 (150磅/吋 ² 表压) (磅/小时)	—	26500	26500
冷却水 (30°F上升) (加仑/钟分)	500	2300	2800
燃料气 (MMBtu/小时) ^①			
消費	23	10	
发生	-30	—	
合計	-7	10	3
电力 (仟瓦)	420	220	660
铂重整催化剂 (磅/日)	40	—	40
二甘醇 (磅/日)	—	400	400
白土 (磅/日)	—	500	500

① 原文中MMBtu姑按 1000 × 1000英热单位計——譯者注。

(4) 預計投資額

建設費 (美国标准)	鉑重整	尤狄克斯	合計
机械制造及安裝費	680000	1300000	1980000
設計費及交納合同費	170000	300000	470000
合計	850000	1600000	2450000美元

專利費 (一次支付)

鉑重整裝置	196440美元
尤狄克斯裝置	220200美元
合計	416640美元

初期鉑重整催化劑填充費	7600磅 × 7.13美元/磅	54200美元
初期尤狄克斯二甘醇填充費	48000磅 × 0.25美元/磅	12000美元
环球油品公司 (U.O.P.) 運轉監督費		40000美元
合計全部投資額		2972640美元

(5) 預計運轉費

(a) 操作人員及管理人員 美元/會計日

1 操作人員/班	4.4美元/人班(45000日元/人月)12
2 助手/班	3.4美元/人班(35000日元/人月)20
管理人員	10

(b) 試驗費

1 化驗員/班	4.4美元/班(45000日元/人月)12
化学藥品及其它費用	20

(c) 公用工程費

电力	1.4美分/仟瓦小时(5日元/仟瓦小时)200
冷却水	1.4美分/仟瓦小时(1.3日元/米 ³)51
水蒸汽(150磅/吋 ² 表压)	1.26美元/Mlb ^① (1000日元/吨)740
燃料气	0.70美元/MMBtu ^① (1日元/M仟卡 ^①)50

(d) 催化劑及化学藥品

鉑重整催化劑R-5	7.13美元/磅	260
乙二醇	0.25美元/磅	90
白土	3.8美元/磅	20

(e) 專利費

① 原文中Mlb, 按1000磅計;
MMBtu 按1000×1000英热单位計;
M仟卡按1000仟卡計——譯者注。

包括于折旧費中		—
(f) 維持費		
建設費的3%/年		200
(g) 稅款与保險費		
投資額的3%/年		244
(h) 折旧費		
投資額的10%/年		814
(i) 利息		
投資額的5%/年		407
運轉費合計		3150
(6) 利潤	美元/會計日	
原料費	10.5美分/加侖 (10日元/升)	7950
副產品收入		
脫戊烷塔塔頂物	12.6美分/加侖 (12日元/升)	570
苯余液 (raffinate)	12.6美分/加侖 (12日元/升)	3450
小計		4020
產品收入		
苯	6.55美分/磅 (52日元/公斤) *	2370
甲苯	3.8美分/磅 (30日元/公斤) *	4650
二甲苯	4.2美分/磅 (33日元/公斤) *	4440
小計		11460
支出		
全製造費 (原料 + 運轉費 - 副產品扣除)		7080
管理費 (產品收入的5%)		573
小計		7653
每天 (會計日) 的總利潤	3807美元/日	
每年總利潤	1390000美元/年	
稅款 (總利潤的60%)	834000美元/年	
折旧	297000美元/年	

* 1961年9月发行的“化学工业統計日报”所載該年7月份的統計價格。原料及副產品为推測價格——原注。

純利潤 + 折旧

853000美元/年

全部投資償還年限

3.48年

(ii) 由裂化汽油經加氢精制-尤狄克斯法制造芳烃的收支核算 以乙烯制造为目的进行石脑油热裂所副产的裂化汽油，通常为了脫硫及稳定化而采用加氢精制(Unifining)处理后，尤狄克斯法以萃取芳烃。这时的收支核算如下。

(1) 原料 由石脑油热裂所得裂化汽油

1855桶/操作日

組成(体积%)

C₅以下

14.1

C₆芳烃

21.9

C₇芳烃

15.6

C₈芳烃

7.9

非芳烃类

8.5

C₉以上

32.0

氢(H₂90体积%，CH₄10体积%)，常压，15℃

(2) 推測的物料平衡(330工作日/年)

預蒸餾裝置

〔原料〕

桶/工作日

吨/年

裂化汽油

1855

72400

〔生成物〕

脫戊烷塔塔頂物

261

7500

再蒸餾塔塔底物

594

20300

加氢精制原料

1000

44600

(再蒸餾塔塔頂物)

1855

72400

加氢精制裝置

〔原料〕

再蒸餾塔塔頂物

1000

44600

补充氢(90%)

(0.969)

1380

〔生成物〕

燃料气

(0.634)

1080

尤狄克斯原料

1003

44900

(氢化脫硫油)

尤狄克斯裝置

〔原料〕

氢化脫硫油

1003

44900

〔生成物〕

苯	403	18700
甲苯	275	12600
C ₈ 以上芳烴	131	6000
萃余液 (raffinate)	194	7600

(3) 估計公用工程及化学藥品需要量

	預蒸餾	加氢精制	尤狄克斯	合計
水蒸汽 (150磅/吋 ² 表 压)(磅/小时)	3600	18500	—	22100
冷却水 (30°F上升) (加仑/分钟)	240	620	1160	2020
燃料气 (MMBtu/小时) ^①				
消費	—	12	2	14
发生	—	8	—	8
合計	—	4	2	6
电力, 仟瓦	25	130	105	260
Hydrobon 催化劑 (美元/日)	—	50	—	50
二甘醇 (磅/日)	—	—	250	250
白土 (美元/日)	—	—	10	10

(4) 估計建設費 (美国标准)

預蒸餾裝置

包括脫戊烷塔及再蒸餾塔在內的机械制造

費及安裝費 190000美元

加氢精制裝置

补充气体压縮机、反应部分解吸塔及氢气循环

鼓风机等的机械制造及安裝費 410000美元

尤狄克斯裝置

萃取部分、乙二醇再生裝置、白土处理、苯塔及

甲苯塔等机械制造及安裝費 980000美元

基本 (工艺) 設計費, 詳細設計 (施工图) 費及

应支付合同費用 300000美元

小計——裝置一整套全建設費 1880000美元

一次支付加氢精制專利費 34650美元

① 原文中MMBtu姑按1000×1000英热单位計——譯者注。

一次支付尤狄克斯專利費	250000美元
初期填充加氫精制催化劑費	18500美元
尤狄克斯乙二醇費	12000美元
估計環球油品公司 (U.O.P.) 操作指導費	26400美元
小計	341550美元
全部投資額合計	2221550美元
(5) 估計制造成本	
〔運轉費〕	美元/會計日
(a) 運轉費及管理費	
1 操作人員/班, 4.4美元/人班 (45000日元/人月)	12
2 助手/班, 3.4美元/人班 (35000日元/人月)	19
管理人員 (估計)	10
(b) 化驗費	
1 化驗員/班 4.4美元/人班 (45000日元/人月)	12
化學藥品及其它費用	20
(c) 公用工程費	
電力 1.4美分/仟瓦小時 (5 日元/仟瓦小時)	79
冷却水 1.4美分/加仑 (1.3日元/米 ³)	37
水蒸汽 (150磅/吋 ² 表壓) 1.26美元/M磅 (1000日元/吨) ①	604
燃料氣 0.70美元/MMBtu (1日元/M仟卡) ①	91
(d) 催化劑及化學藥品	
Hydrobon 催化劑 1.08美元/磅 (運輸保險等費在內) (800日元/公斤)	50
乙二醇 0.25美元/磅 (200日元/公斤)	57
白土 3.8美分/磅 (30日元/公斤)	
化學藥品	10
(e) 專利費	
包括于折舊費中	—
(f) 維持費	
建設費的 3%	155
(g) 稅款及保險費	
投資額的 3%	183

① 原文中的M可能是按1000計——譯者注。

(h) 利息		
投資額的 5%		305
(i) 折舊費		
投資額的 10%		609
——		
運轉費合計		2253
[原料]	美元/會計日	
裂化汽油 6.63 美元/桶 (15 日元/升)		11120
氫氣 (90% H ₂ , 10% CH ₄) 43.9 美分/MSCF ^①		
(5.9 日元/標米 ³)		385
——		
計		11505
[副產品扣除]		
脫戊烷塔塔頂物 12.6 美分/加侖 (12 日元/升)		1249
再蒸餾塔塔底物 12.6 美分/加侖 (12 日元/升)		2842
甲苯 3.8 美分/磅 (30 日元/公斤)		2893
C ₆ 以上芳烴類 4.2 美分/磅 (33 日元/公斤)		1503
苯余液 12.6 美分/加侖 (12 日元/升)		928
——		
計		9415
全製造費		4343
估計苯製造成本 (美分/加侖)		28.4
(日元/公斤)		(30.5)
(6) 估計收支平衡		
收入	美元/會計日	
苯 6.55 美分/磅 (52 日元/公斤) *		7400
支出		
全製造費		4343
管理費 收入的 5%		370
——		
計		4713
每一會計日的總利潤 (美元/會計日)		2687

① 原文中 MSCF 可能是 1000 標準呎³——譯者注。

* 根據昭和 36 年 (1961) 6 月發行的“化學工業統計日報”昭和 36 年 7 月份統計的單價。原料及其他副產品是估計價格——原注。

每年总利潤	(美元/年)	980800
稅款(总利潤的60%)	(美元/年)	588480
每年純利潤	(美元/年)	392320
折旧費	(美元/年)	222155
純利+折旧	(美元/年)	614475
全部投資償清年限	(年)	3.62

9.2.3 异构化法，特别是二甲苯的异构化法

甲、二甲苯的异构化 通常关于烴类异构体之得以相互变换，从热力学上亦可証明。这样的变换多系在催化剂存在下实现的。分子量較低的烴，其异构化在工业上已可以利用，例如为了取得异辛烷而进行的正丁烷轉变为异丁烷。又对于組成汽油的低沸点成分而又是低辛烷值的 C_5 、 C_6 正构烴，可經种种异构化法而变为高辛烷值的异构烴。

芳香烴的类似上述的异构化，是在最近才見諸应用的。其代表性的实例为二甲苯的异构化。

普通的二甲苯馏份，不論其原料如何，都是邻位、間位、对位二甲苯和乙基苯四个成分的混合物。各个成分的含有率如下：

(成分)	邻二甲苯	間二甲苯	对二甲苯	乙基苯
(%)	15~25	40~50	15~25	10~20

上述比率，除乙基苯外，与泰勒 (Taylor)¹⁶⁾ 从热力学算出的平衡組成数值 (图9.9) 是頗为一致的。

由是可以推知二甲苯异构体相互間的变换是比較容易发生的。实际上許多人曾經研究过这些异构化反应。异构化是在常压下以硅-鋁催化剂或在加压氢气中以鉑-氧化鋁催化剂，于450~500℃的温度下进行的。

常压异构化的实验数值已如表9.12所示。这是以下述循环处理法异构化过程为对象而进行的实验，并选择了相当于对二甲苯結晶分离后的母液混合二甲苯为原料。这样的异构化如利用各个純粹試样，亦能圓滿进行¹⁶⁾。

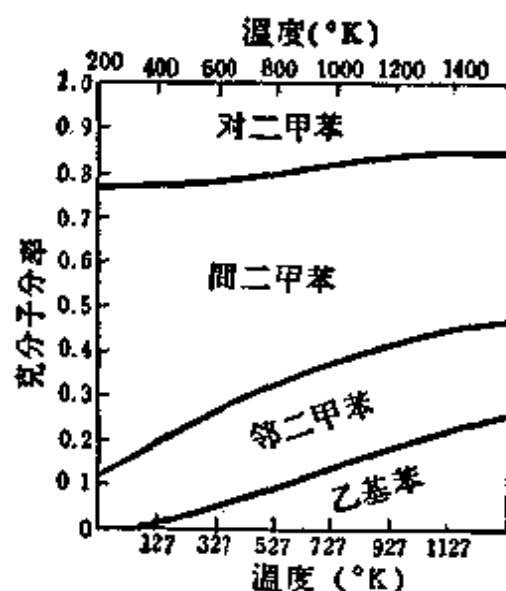


图 9.9 C_6 芳烴类热力学平衡

表 9.12 二甲苯异构化实验

催化剂	硅-鋁催化剂 (Davison M5)									
LSV(液体空間速度)	2.4									
水加入量	0.2体积%									
通油量	500毫升									
	液体收率(重量%)	C ₆	C ₇	对二甲苯	間二甲苯	邻二甲苯	乙基苯	C ₈ (合計)	C ₉	高沸点馏份
原料二甲苯組成(克分子%)				8.4	65.4	10.3	15.9			
生成二甲苯組成(克分子%)										
500°C	99.9	1.0	1.1	19.0	44.4	19.0	14.7	97.1	0.8	≒0
515°C	99.2	1.6	1.7	18.5	44.4	18.3	14.1	95.2	1.1	0.4
530°C	99.0	1.9	1.7	19.3	42.9	19.1	13.7	95.0	1.3	0.1
原料中二甲苯异构体之比				10.0	77.8	12.2				
生成二甲苯中三异构体之比										
(500°C)				23.1	53.8	23.1				
(515°C)				22.8	54.7	22.5				
(530°C)				23.5	53.0	23.5				

乙、制造对二甲苯的循环处理法 构成混合二甲苯的四个成分中，邻位二甲苯为制造邻苯二甲酸酐的原料，对位二甲苯为制造对苯二甲酸的原料，乙基苯为制造苯乙烯的原料，各有其一定的用途，但其中含量最多的間位二甲苯所衍生的間苯二甲酸尚未发展到有效的用途(最近 MXD-6 纖維的原料是其衍生物間二甲苯基二胺，正为人們所注意)。因此，当将前述三成分通过精密蒸餾和結晶化而分离时，如果对于含有間二甲苯的残液无正当利用途径，則对于混合二甲苯来说尚难称为綜合利用。在另一方面，以对二甲苯用于对苯二甲酸的原料时，单由結晶化法所能够分离的量，由于被固-液平衡关系所支配，对原料来说，不过12~13%，因而以工业规模分离对二甲苯时则需要大量的二甲苯原料。为了克服这一障碍，挑出了下列方法：先行結晶化以分离对二甲苯，然后进行异构化以恢复二甲苯母液中的对二甲苯的浓度，然后再以蒸餾作为輔助过程以除去异构化副产物。将这三个过程結合进行，就是循环处理法²⁾。

这样的循环处理法，尤其是在日本这样的二甲苯供应量小的国家，早已

另如催化加氢脱甲基的方法曾由貝塔 (Betha)²²⁾、多馬尼 (Doumani)²³⁾、森川等进行了研究。报导在 400~600℃ 的温度, 以 Ni、Co、Mo、Pt 等为催化剂附着于氧化铝或硅-铝载体上使用时有效。

关于苯的制造, 在日本曾由坂部 (资源技术试验所)、松田等²⁴⁾ (三池合成工业公司) 主要是对煤焦油系的原料油催化加氢裂化进行了研究。美国则以石油系原料油, 如粗柴油 (瓦斯油) 的催化裂化循环油为对象, 曾由辛克莱研究室 (Sinclare Res. Lab.)⁶⁾ 及其他方面进行了研究。

乙、海地尔法 海地尔 (Hydeal) 法为催化加氢裂化以脱烷基的一种方法。是由环球油品公司 (U.O.P.) 和阿什兰 (Ashland) 石油炼制公司协同于 1959 年研究并发表的²⁵⁾。可以应用于由甲苯、二甲苯以制造苯, 也可以用于由含甲基萘等的重质油以制造苯。

操作流程有如图 9.11 所示。本法的氢源是利用铂重整设备的副产品气体。先将该气体中 C_3 以上物质经油吸收法除去, 以纯化氢气。同时为了使原料油 (如甲苯) 在反应时的发热得以调节, 则与循环油相混, 与含氢气体共同进入加热炉热至反应温度后, 再进入填有催化剂的反应塔。反应塔保持 550~800℃ 的温度和 30~55 公斤/厘米² 的压力。生成物经热交换器及冷却器而冷凝, 然后在分离器中将气与油分开。气体做为氢源可循环使用, 一部分则排出系统之外。油的一部分虽亦可循环, 但大部分则于解吸塔除却溶解气体, 再行蒸馏以除去未反应的成分和重质物而成为产品。为了改进产品的颜色, 有用白土加以处理者。未反应的成分加以循环处理。

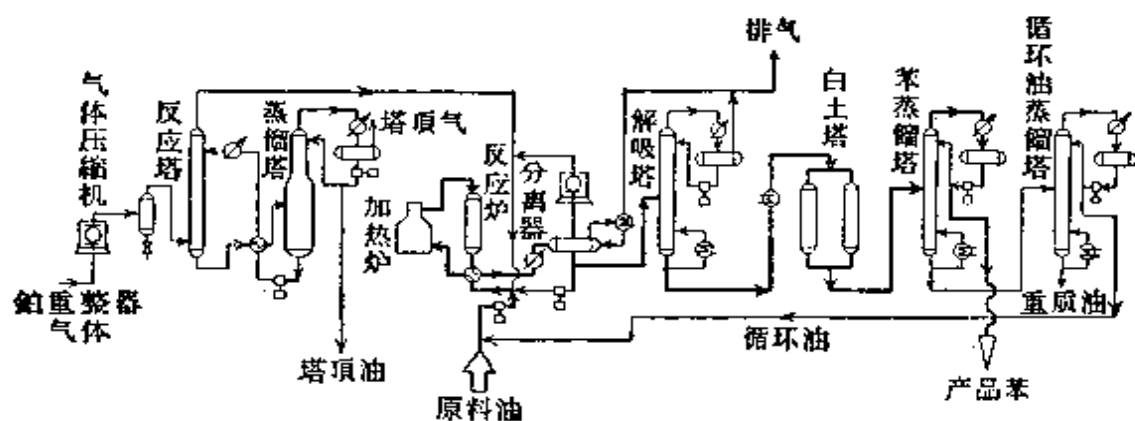


图 9.11 海地尔法流程图

氢的纯度要求在 60% 以上, 如果补充的来源不充足时, 则可由排除的气体中回收利用。

关于催化剂的组成未曾发表。在催化剂的使用过程中由于碳的沉积, 每隔 2~3 个月须再生一次。这和加氢精制时几乎相同。

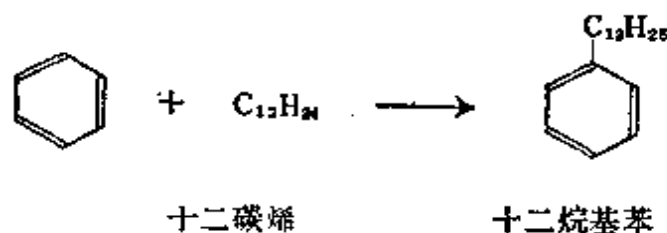
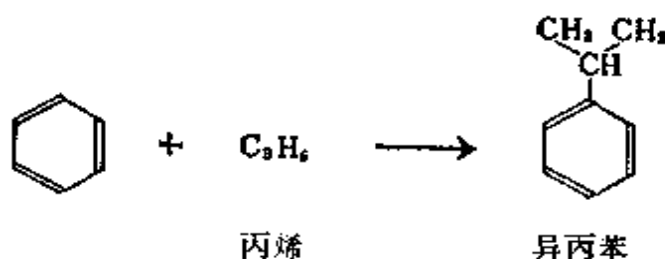
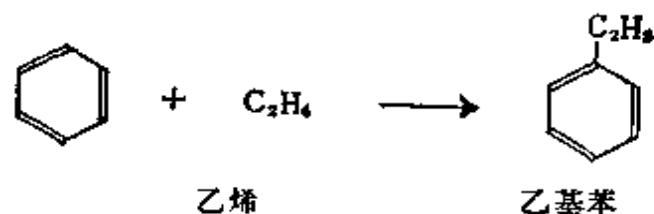
据发表, 收率方面, 以甲苯制苯时为93克分子%, 以二甲苯制苯时为90克分子%, 由甲基萘制萘时为90克分子%。但在工业上实际应用时則約低10%左右。

本法的物料平衡和技术經濟問題曾由大木²⁵⁾进行了詳細的調查。在1000桶/日左右的規模, 甲苯的价格为30日元/公斤时, 則苯的制造成本可以預計为43日元/公斤左右(包括扣除副产品費在內)。

如利用本法以制造苯时, 由辛克萊研究室⁶⁾的实例可知[参閱9.1.2, 乙、(vii)], 同时要副产苯、甲苯和二甲苯。这一方面虽可有同时得到苯等副产品的利点, 但在另一方面則在分离装置上不免要略为复杂。

9.2.5 烷基化法

甲、烷基化反应及其所用催化剂 于苯核上导入烷基, 这于間二甲基进行异丁基化以合成二甲苯麝香(xylene musk)即其一例。在石油化学工业上較普遍适用者为苯的烷基化。以下三例具有代表性。



这些都是苯乙烯(Ⅳ.12.9), 异丙苯法苯酚、丙酮(Ⅳ.13.3), 以及合成洗滌剂(Ⅴ.20)等制造时的中間体, 都很重要。

由举例可知, 苯的烷基化常用烯烴进行, 有时也可用烷基卤、酒精、醚等。催化剂虽有种种, 但可大致分以下两类。

(i) 金属卤化物 AlBr_3 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZrCl_4 、 TaCl_5 、 BF_3 、 UCl_4 、 TiCl_3 、 WCl_6 、 NbCl_5 、 ZnCl_2 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 BeCl_2 、 SbCl_5 、 HgCl_2 、 CuCl_2 、

BiCl_3 、 AsF_5 。

这些金属卤化物的活性大小，大致是依照上列顺序变化的。但这一顺序并不是不变的。例如以 BF_3 为催化剂，应用酒精、烯烃及烷基氟为烷基化剂时虽显示最高的活性，但如用烷基氯、烷基溴时则活性甚低。实际上应用较多的金属卤化物为 AlCl_3 、 AlBr_3 、 BF_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 SnCl_4 等。普通尚加入少量相当的卤化氢或水为促进剂。

(ii) 强酸 硫酸、磷酸、氢氟酸、烷基磺酸等。

这些酸中以硫酸的活性为大，而价格又较低廉，故虽有氧化、磺化等副反应发生，而仍常被采用。磷酸用于气相下的烷基化。氢氟酸价格虽高，但回收容易，亦屡用于工业。

烷基化的反应条件，因着所用催化剂的种类的不同，其变化范围较广。概括的说，强酸型者其使用温度较低，金属卤化物采用中等程度的温度，硅-铝催化剂等则需相当高的温度。在强酸中，磷酸是在高温下使用的。

乙、烷基化法在工业上的应用 石油化学工业上芳烴的烷基化，主要的应用方面有如表9.13所示。

表 9.13 芳烴烷基化的工业应用

生成物	用途	催化剂	反应条件(温度, 压力)	提出或采用的公司
乙基苯	苯乙烯	$\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ 磷酸-硅藻土 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ BF_3 + 铁族氟化物 + HF	90°C , 0.4 公斤/厘米 ² 275°C , 63.3 公斤/厘米 ² 275°C , 63.3 公斤/厘米 ² $150 \sim 250^\circ\text{C}$, 20~35 公斤/厘米 ²	Dow Chem. Co. U.O.P. Koppers U.O.P. (Alkar法)
异丙苯 (枯烯)	苯酚 + 丙酮	磷酸-硅藻土 85~90% 硫酸	255°C , 27 公斤/厘米 ² $35 \sim 40^\circ\text{C}$, 11.6 公斤/厘米 ²	U.O.P. Shell Oil Co. (Curacao)
十二烷基苯	合成洗涤剂	HF 100% 硫酸	10°C , 常压 $10 \sim 20^\circ\text{C}$, 常压	Standard Oil Co. (Calif.) Shell Oil Co.

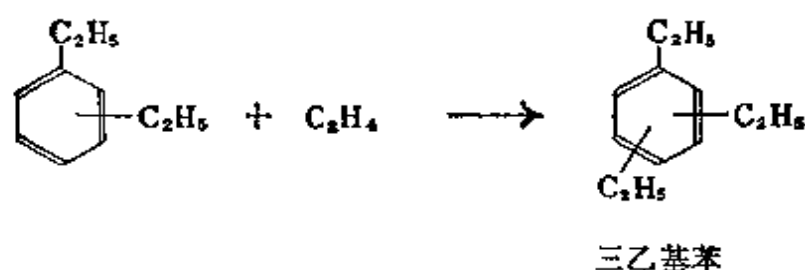
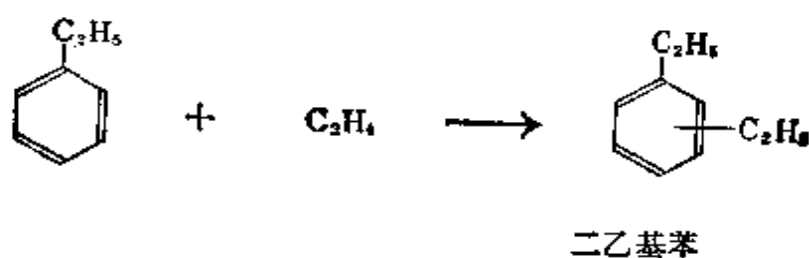
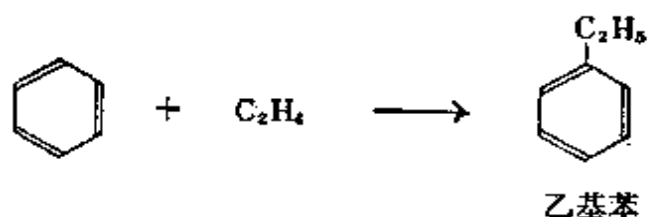
除上表所示以外，在石油化学工业上，尚有利用烷基化以制造合成润滑油者。又烴类以外的芳香族化合物的烷基化方面，尚有烷基苯酚的合成，此物用于润滑油的添加剂。

9.2.6 烷基化转移

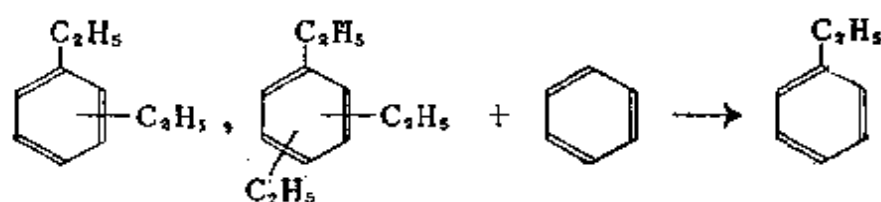
芳香族环上的烷基相互移动，称为烷基化转移 (trans-alkylation)。

如前所述，合成烷基苯的时候，一般除一烷基苯是目的物以外，尚多少

有二-或三烷基苯副产。这是由于一烷基苯的烷基化反应活性未必一定較原料苯为低的关系。例如乙基苯的合成时，有以下反应发生：



为了使得原料苯及烷基化剂有效地利用，可使这样生成的二或三烷基苯再度与苯反应，轉变为一烷基苯。这就是所謂烷基化轉移。

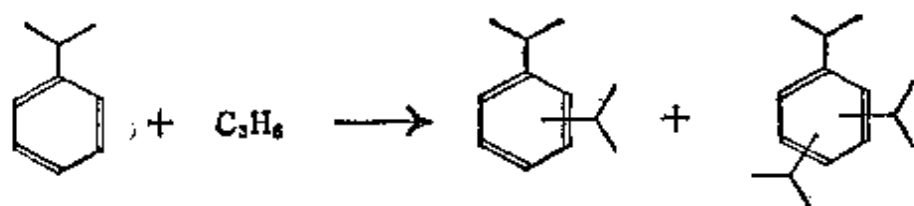


这一反应，利用与烷基化相同的催化剂就很容易进行。在反应溫度方面，則应較后者为高。

当异丙苯生成时，亦有二异丙苯（DIPB）副产物生成，此物由于具有高辛烷值，可用于汽油的配合剂。另有利用烷基化轉移反应以单独提取制备对苯二甲酸的原料——对位取代物者，这是一項有趣的方法，其过程有如下示。

对位二异丙苯合成法

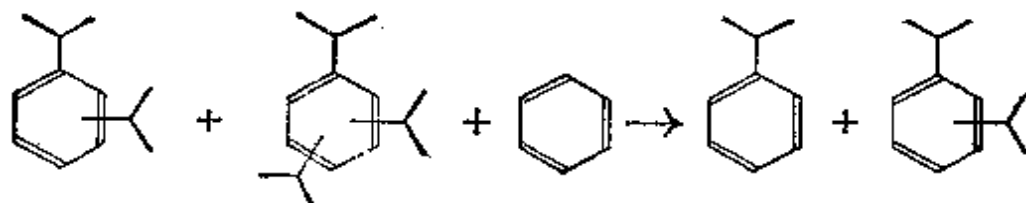
第一工序（烷基化）：催化剂为氧化硅-氧化鋁，溫度 150~250℃，液相。



邻, 間, 对-二异丙苯

三异丙苯

生成物中的对位二异丙苯可由蒸馏而分离, 残余部分则送至第二工序。
第二工序(烷基化转移): 温度为 240~320℃, 其他条件不明。



邻, 間-二异丙苯

三异丙苯

邻, 間, 对-二异丙苯

生成物中的异丙苯与对位二异丙苯可以分别取得, 前者返还第一工序, 后者排出于系统之外。残余部分则于第二工序内循环处理。结果所得对位二异丙苯的纯度为 99.5%, 收率为 92.5%。进一步经过液相空气氧化, 可得对位苯二甲酸。

〔雨宮 登三〕

参 考 文 献

- 1) “石油化学”, II. 6 章, p. 305 (土屋, 芳香族化), 産業図書 (1959).
- 2) 雨宮登三, *Bull. Japan Petr. Inst.*, 1, 78 (1959). 中村三郎, 雨宮登三, *化学工場*, 5, No. 1, 35 (1961).
- 3) *Brit. P.* 766,498 (Jan. 23, 1957). 780,338 (July 31, 1957). *Can. P.* 537,880 (Mar. 5, 1957).
- 4) H. W. Earhart et al., *The 5th World Petr. Congress* (New York), Section IV, No. 1 (1959).
- 5) 田杉, *化学工場*, 5, No. 1, 51 (1961).
- 6) B. S. Friedman, S. M. Kovach, *The 5th World Petr. Congress* (New York), Section IV, No. 2 (1959).
- 7) *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*, 41, 631 (1945); *Petr. Refiner*, 30, No. 9, 233 (1951); 31, No. 5, 104 (1952).
- 8) “石油化学”, III. 3 章, p. 525, 産業図書 (1959).
- 9) 雨宮登三, “ペトロケミカル”, p. 140 (1953).
- 10) 日本特許 No. 191331, U.S.P. 2,479,109.
- 11) 日本揮発油(株)資料, “プラットフォームニングについて” (1959).
- 12) V. Haensel, Vladimir, *Petr. Refiner*, No. 4, 131 (1950).
- 13) W. K. Meerbott et al., *Ind. Eng. Chem.*, 46, No. 10, 2026 (1954).
- 14) G. C. Johnson, A. W. Francis, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1662 (1954).
- 15) *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 51, 95 (1946).
- 16) 雨宮登三, *石油学会誌*, 3, No. 10, 813, No. 12, 988 (1960). その他.
- 17) *Brenn.-Chem.*, 10, 203 (1929).
- 18) *J. Applied Chem.*, 6, 347 (1956); 7, 497 (1957).
- 19) コールタール, 11, No. 1, 3, No. 20 (1959).
- 20) コールタール, 11, No. 9, 23 (1959); *Bull. Japan Petr. Inst.*, 2, 85 (1950).
- 21) *Bull. Japan Petr. Inst.*, 1, 67 (1959).
- 22) *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1245 (1958).
- 23) *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1677 (1958).
- 24) *工化*, 61, 1260 (1958).
- 25) *化学工場*, 5, No. 3, 49 (1961).
- 26) J. R. Fortuin et al., *The 5th World Petr. Congress* (New York), Section IV, No. 18 (1959).

9.2.7 热裂化副产芳烴及其他

甲、在油气制造的情况下 由于城市燃料气的需要量近数年来有着剧烈的上升¹⁾，所以，为了满足这一需要，又为了降低制造价格，以石油系的原料油裂化而制造的燃料气——油气 (oil gas)——以供城市燃料之用，就占据了重要的地位。油气的制法大致可分为热裂化法、催化裂化法及部分燃烧法。属于热裂化法的曾經提出过霍尔 (Hall) 式高热量油气法^{2~4)}，联合气体兴业公司 (United Gas Improvement Corp.) 的 U.G.I. 三筒式油气法⁵⁾，太平洋滨海公司 (Pacific-Coast) 的油气法^{6,7)} 等等。U.G.I. 法已在日本大规模生产。属于催化裂化法的主要有东南气体局 (South Eastern Gas Board) 的 S.E.Gas 法⁸⁾，ONIA-GEGI 法^{9,10)}，霍尔式改良催化油气法 (T.G. 法)¹¹⁾ 等。ONIA-GEGI 与 T.G. (东京瓦斯公司) 两法为日本所采用的主要催化裂化法。属于部分燃烧法的有合成气制造用的佛瑟蒙特卡蒂尼 (Fausser-Montecatini) 法及戴顿-費伯尔 (Dayton-Faber) 等法。现在日本各生产厂主要是以重油或原油为原料。无论任何情况，都有所谓油气焦油，油气輕油副产物生成。这些与煤焦油、煤气輕油相类似，以芳烴类为主要成分。油气焦油与油气輕油的产量每年均有增加的趋势。现以油气輕油与煤炭輕油相混，通过氢化精制 (加氢精制)¹²⁾ 以回收苯、甲苯、二甲苯者有之，但由油气焦油以回收芳烴者则几未之见。如后所述，油气焦油中含有相当量的萘系烴，将来对于这方面的回收可能是有望的。关于各种气化方式的过程、物料平衡、技术經濟問題等不多贅述。茲以霍尔式高热量油气法，东京瓦斯公司的 T.G. 式催化裂化油气法为例，而就热裂化法及催化裂化法的原理、过程、生成物的性状等，仅从芳烴制造方面加以阐述于下。

(i) **霍尔式高热量油气法** 本法是以重油或原油为原料，吹入于水蒸汽流中加热至 900℃ 的金刚砂格子，使烴类分解以制造含有多量烯烴的气体。此刻，同时要发生异构化、脱氢、环化、聚合等反应，副产含有多量芳烴的輕油及焦油成分。每日处理 150 公斤重油的装置大致如图 9.12。运转过程分为加热期与发生期，每 8 分钟为一周期，有如图 9.13 所示。①为 I 系統的加热期，系由 I 号加热器的頂部吹入空气，由 I 号发生器吹入加热的油。由是而将 I 号发生器及加热器加热，废气由烟道排出。②为 I 系統的发生期，由 I 号过热器頂部吹入蒸汽使之成为过热蒸汽，另由 I 号发生器頂部送入原料油，并将油裂化。由是再将以上的操作按完全相反的方向进行，即以 II 系統为加热期，周期地进行运转。表 9.14 为每天处理 150 公斤原料油的实际操作結果。气体中所含乙烯、丙烯等烯烴类并不为少。氢的含有率低，用于城市燃料气有問題。霍尔法油气輕油的性状及組成有如表 9.14 所示，溴值高，非芳烴与芳烴的比率較之煤气輕油为大。由于溴值高，故用之于化工原料时必须进行精制。如以 $\text{CoMoO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系催化剂加压氢化

精制后，經与丙酮及甲醇共沸蒸餾或以萃取及蒸餾法精制，可得高純度的芳烴。这是目前所实行的一种方法。

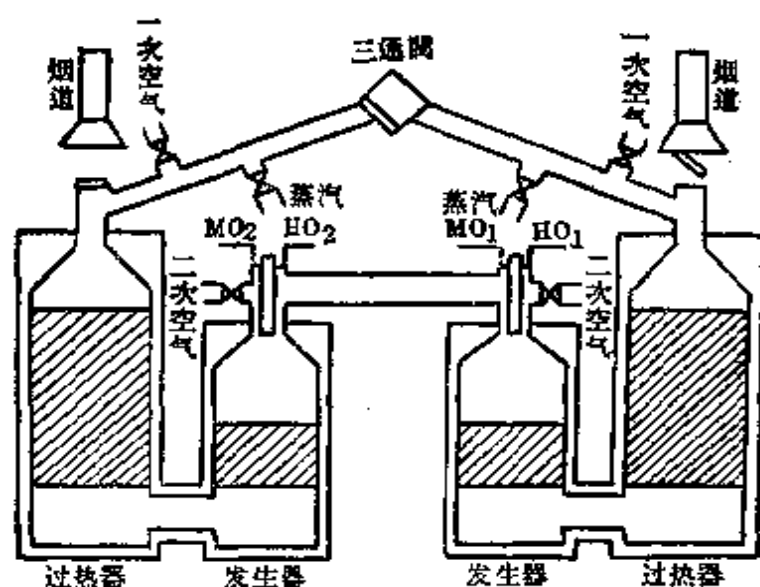


图 9.12 霍尔式油气装置略图 (150 公斤/日)

HO为加热油；MO为原料油；斜线部为耐火材料格子

外径(毫米) 内径(毫米) 高度(毫米)

发生器(2座) 3350 2750 7440

加热器(2座) 3350 2750 9450

原油处理能力(公斤/日) 150

耐火材料格子体积:

发生器五段 填充高度3500毫米

金刚砂(70×70×300毫米) 750块

过热器35段 填充高度3500毫米

耐火粘土砖排列体积(114×65×230毫米) 4500块

表 9.14 霍尔式高热量油气装置操作成绩举例

(比重0.9、残碳6%的重油)

全重油处理量		C_2H_4 24	发热量(仟卡/标米 ³)	10000
(仟升/小时)	6.2	O_2 2	气体发生量(米 ³ /仟升.T.O.)*	530
水蒸汽使用量(吨/小时)	2.7	CO 1	得热(J.H.U./仟升.T.O.)	530
加热油/原料油(%)	10.0	H_2 19	焦油收率(对T.O.重量%)	25~30
生成气体组成(%):		CH_4 32	轻油收率(克/标米 ³)	205
CO_2	3	C_2H_6 7		
C_3H_8	7	N_2 7		

注: 表中 T.O. = 全油量 (加热油 + 原料油)。

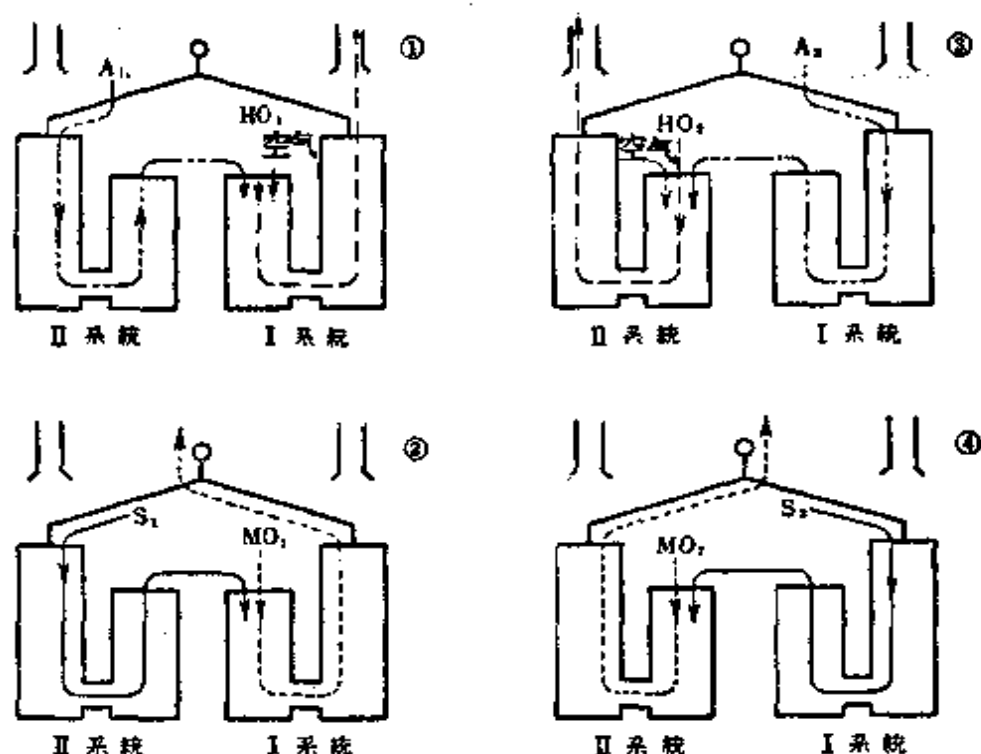


图 9.13 霍尔式油气装置运转说明图

表 9.15 T.G.式催化裂化油气装置操作成绩举例

(比重0.9、残碳7~8%的瓦夫腊原油)

全原油处理量(仟升/小时)	4.8	C_2H_4	5.2	发热量(仟卡/标米 ³)	5118
水蒸汽使用量(吨/小时)	7.3	O_2	0.3	气体发生量(米 ³ /仟升, T.O.)	1448
加热油/原料油(%)	11.6	CO	11.0	得热(J.H.U./仟升, T.O.)	742
生成气体组成(%):		H_2	45.7	焦油收率(对T.O.重量%)	10
CO_2	14.3	C_2H_6	—	轻油收率(克/标米 ³)	55
C_3H_8	0.7	CH_4	22.1		
		N_2	0.5		

注:表中 T.O.=全油量(加热油+原料油)

(ii) T.G.催化裂化油气法 本法是以重油或原油为原料,在水蒸汽气流中与加热至 $950^{\circ}C$ 的白云石-氧化铝-镍系统催化剂相接触使烃类裂化以制造含有多量氢的气体。这时尚发生异构化、环化、聚合等反应,并副产含有多量芳烃的轻油及焦油成分。其操作与霍尔法相似,亦为周期地进行。表9.15为每日100公斤规模的操作成绩。气体中含氢多,含烯烃则较之热裂化法为少。T.G.式油气轻油的性状及组成有如表9.16所示,非芳烃与芳烃之比则较之霍尔法为小,现在是与霍尔法油气轻油混合后加以精制的。由于催化裂化的油气焦油脱氢较为严重,而发生环化缩合、聚合,游离碳既多而粘度亦高。关于油气焦油的性状尚无详细报告发表,而表9.17是T.G.式油气焦油

表 9.16 霍尔法油气輕油、T.G.法油气輕油、煤
气輕油的比較举例

成 分	霍尔法 油 气 輕 油 (重量 %)	T.G. 法 油 气 輕 油 (重量 %)	煤 气 輕 油 (重 量%)	成 分	霍尔法 油 气 輕 油 (重量 %)	T.G. 法 油 气 輕 油 (重量 %)	煤 气 輕 油 (重 量%)
不詳成分	11.3	1.4	0.4	乙基苯	0.4	0.3	痕跡
环戊二烯	5.9	2.5	0.7	間二甲苯	2.8	2.3	6.5
甲基环戊二烯	1.8	0.4	0.4	对二甲苯			
正庚烷	0.2	—	0.1	邻二甲苯	3.1	3.0	3.8
环己烷	1.6	—		苯乙烯			
				苯乙烯以上	3.1	12.2	9.3
环己烯			0.1	蒸餾損失	2.0	1.6	2.0
甲基环己烷	2.6	0.1	0.3	比重(15°/4°)	0.847	0.886	0.889
不詳成分	0.1	0.3	0.1	溴价(克/100克)	45.4	24.9	14.4
苯	51.4	63.8	58.0	烷烴及环烷烴(%)	3.5	0.5	0.8
噻吩	0.4	0.8	痕跡	全硫分(%)	0.37	0.67	0.16
甲苯	11.9	10.7	18.1				
正辛烷	0.4	—	痕跡				
乙基环己烷	0.9	0.2	0.1				
正壬烷	0.1	0.1	0.1				

表 9.17 霍尔法油气焦油、T.G.法油气焦油、煤
焦油的性狀比較举例

	霍尔法 油 气 焦 油	T.G. 法 油 气 焦 油	煤 焦 油		霍尔法 油 气 焦 油	T.G. 法 油 气 焦 油	煤 焦 油
含水比重(d_4^{15})	1.170	1.198	1.191	餾出油量(%)	29.11	19.26	19.97
水分 (%)	3.6	29.3	3.2	焦油酸分(%)	0.22	0.21	1.56
粘度(80°C, 厘泊)	70	290	70	碱 分(%)	0.06	0.08	1.08
脫水比重(d_4^{15})	1.198	1.311	1.198	純 苯 分(%)	4.35	8.95	2.41
分餾試驗(%)				粗 萘 分(%)	痕跡	0.60	0.86
0~200°C	3.28	0.04	0.05	苯不溶分(%)	14.42	32.15	6.44
200~230°C	4.72	5.29	0.25	固定碳分(%)	40.59	49.11	29.25
230~270°C	9.38	5.94	6.27	瀝 青 分(%)	70.89	80.74	80.03
270~300°C	6.81	3.68	5.77	全 硫 分(%)	3.00	3.34	0.33
300~330°C	4.92	4.31	7.63				

与霍尔法油气焦油性状的举例。又表 9.18 为某公司的油气焦油轻质成分的分析数据。由是可知油气焦油含有非芳烃亦多，蒸馏曲线有同样的上升曲线，纯粹成分的分离困难。又硫的含量大，并检出有相当量的烷基苯、萘、烷基萘存在。

表 9.18 油气焦油轻质馏份的组成 (某公司油气焦油试样在 360°C 以下馏份的组成)

成分名称	轻油馏份 初馏~200°C		中油馏份 200~260°C		重油馏份 260~300°C		蒽油馏份 300~360°C		合计
	对焦油的重量 %	对馏份的重量 %	对焦油的重量 %	对馏份的重量 %	对焦油的重量 %	对馏份的重量 %	对焦油的重量 %	对馏份的重量 %	对焦油的重量 %
全馏份	4.41	100	11.93	100	8.10	100	10.07	100	34.31
苯	0.30	6.80							0.30
甲苯	0.56	12.70							0.56
二甲苯类	0.83	18.85							0.83
三甲苯类	1.31	29.90	0.03	0.28					1.34
香豆酮、茚	0.47	10.68							0.47
甲基茚			0.10	0.84					0.10
萘			5.33	45.54	0.02	0.25			5.35
α -甲基萘			1.33	11.78					1.38
β -甲基萘			2.11	17.90					2.11
二甲基萘类			1.91	16.30	1.01	12.45			2.92
蒽					1.75	21.60	0.56	5.56	2.31
吡啶					0.55	6.79	0.44	4.37	0.99
未详成分	0.94	21.27	0.93	7.36	4.47	58.91	9.07	90.07	15.41

[鈴木 貞一郎]

参 考 文 献

- 1) 鈴木, 燃料協会誌, 40, 281 (1960).
- 2) 関東信越瓦斯労働懇談会, “ガス技術読本”, p. 193 (1959).
- 3) 東京瓦斯調査室, “油ガス”, p. 35, ダイオキソ社 (1954).
- 4) Gas Production Research Committee Research Bulletin, Project HB-1; American Gas Association.
- 5) 関東信越瓦斯労働懇談会, “ガス技術読本”, p. 198 (1959).
- 6) 東京瓦斯調査室, “油ガス”, p. 27 (1954).
- 7) W.Q. Hall, W.A. Kohlhoft, *Ind. & Eng. Chem.*, 44, 936 (1952).
- 8) 東京瓦斯調査室, “油ガス”, p. 81 (1964).
- 9) Olikenshaq, *Gas World*, 150, 876 (1959).
- 10) 藤原, 日本瓦斯協会誌, 13, No. 7, 29 (1960).
- 11) 丸島, 日本瓦斯協会誌, 11, No. 8, 8 (1958).
- 12) コールター, 11, 12, 13, 各 No. 4.
- 13) 菅我郎ら, コールター, 11, 669 (1959).

乙、乙烯制造时的情况

(i) 石脑油热裂化副产芳烴 乙烯的制造, 除在产天然气、炼厂气較多的国家以此为资源外, 在日本則专以石脑油的气相热裂化为乙烯的来源。

石油热裂化除生产乙烯、丙烯外, 尚有氢、甲烷以及高碳数芳烴等广泛而多量的副产物。这些副产物的有效而經濟的利用, 为石油化学工业上的一个重要問題。

在上述产物外, 芳烴所占的比例因所用石脑油的性质和裂化条件而有所不同。以重石脑油經斯通-韦伯斯特 (Stone & Webster) 法热裂化时, 除对原料石脑油有 20% 左右的乙烯外, 尚有約 30~35% 液态餾份副产。图 9.14 所示系其生产流程。餾份中芳烴汽油約为 14~16%, 再蒸餾塔塔底物約有 8~10%, 芳烴燃料油約为 6~8%, 当然, 因着石脑油的性质而有所不同, 如以輕石脑油为原料, 液态餾份的生成約有 20%。

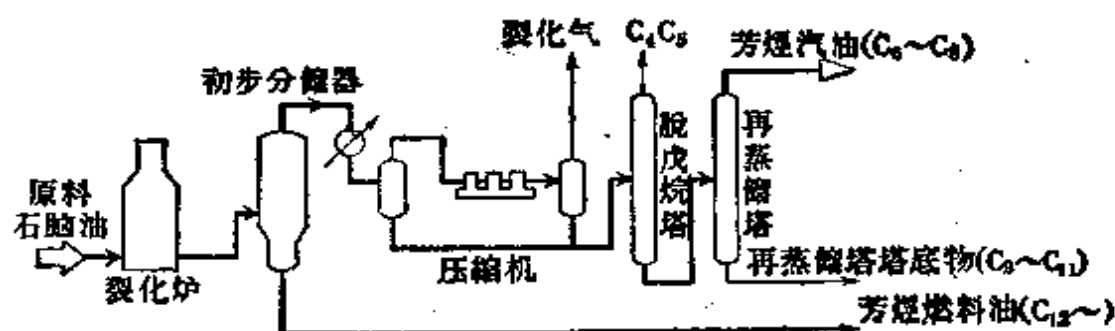


图 9.14 石脑油裂化副产芳烴

无論如何, 与乙烯的收率相比, 这些芳烴的生成量是較大的。如对今后乙烯工业的发展加以考虑时, 則这一大量的餾份的有效利用是一大問題。

如果对芳烴汽油加以考虑, 其中虽含有多量苯等重要的芳烴类; 而另一方面又由于热裂化时尙含有多量不飽和化合物, 故其有效利用是比較难解决的。为了要从該餾份中提取苯、甲苯、二甲苯, 先行除去这些不飽和物就成为第一个重要問題。

(ii) 芳烴汽油餾份的性状 当将 $C_6 \sim C_9$ 間的物质經過蒸餾而分离时, 此中的苯、甲苯、二甲苯等相互間的比例, 因原料石脑油的性状以及裂化条件而有所不同。其含量大致按照苯 > 甲苯 > 二甲苯的順序递减, 合計約为 60~80%。

这一餾份的第一个特征有如表 9.19 所示, 烯烴和双烯烴的含量甚多。

如以习用的硫酸洗滌法处理, 則損失大而不經濟。所以應該考虑高压催化加氢法。

表 9.19⁽¹⁾ 两段加氢精制法所用原料及氢化油的性状举例

		裂 化 汽 油	氢 化 油			裂 化 汽 油	氢 化 油
蒸馏性状 (°C)	比 重	0.840	0.836	胶 质 物(玻璃皿) (毫克/100毫升)		144	174
	初馏点 (I.B.P.)	78	76	气 体 色 谱 (%)	苯	30.7	29.6
	5%	88	88		甲 苯	25.8	24.0
	10%	91	91		乙 基 苯	3.5	7.8
	50%	109	108		间二甲苯	13.2	12.1
	90%	138	135		对二甲苯		
	95%	140	148		邻二甲苯	5.6	5.4
	终 点 (E.P.)	166	165		苯 乙 烯	2.7	0
					芳 烃 合 计	81.5	78.9
溴 价		48.7	0.4				
双 烯 价		14.3	0.2				

这一方法可大别为二。一为旧日煤炭干馏副产物粗苯中烯烃的氢化，以及以脱硫为目的而发展的B.A.S.F.-Scholven法；另一为以汽油脱硫为目的，在石油炼制工业上广泛应用的加氢精制法(unifining)。前者主要用之于煤炭工业，而在石油工业上则尚不多见；后者则为与石油炼制在形式上多少加以变换的两段加氢精制法。这一方法在日本已经用于裂化汽油的加氢，经过克服了若干困难，已收到满意的结果。

(iii) 两段加氢精制法 加氢精制法最初是以石油馏份的加氢精制为目的而发展的。对于直馏馏份的氢化脱硫，或重整原料油的前处理，曾经广为应用，但对于烯烃的氢化则是经过精细考察，以热裂化副产芳烃的氢化精制为目的而登场的，这就是两段加氢精制法。

进行氢化的反应塔设有两座，反应分两个阶段进行。其理由是这样的高度不饱和的油，如果仅是一段氢化，则在预热器及加热炉或催化剂床层将析出多量的碳，为了防止这一现象，使之能长期连续运转，所以设置了预氢化塔。主要是在第一段反应塔进行双烯类的氢化，第二段反应塔进行单烯烃的氢化为目的。

又在原料热裂化副产油中存有异议二烯、环戊二烯、茚等，这些物质会在氢化以前发生热聚合，由于析出碳的关系而将反应塔堵塞，故在进入加氢精制器以前，先由脱戊烷塔使C₅以下馏份做为塔顶物而除去，又通过再蒸馏塔使C₆以上物质做为塔底油而除去。作为加氢精制的原料，这些调整是必要的。在可能范围内，将必要的苯~二甲苯馏份最大限度地予以切割，尽量将

不飽和物予以切除，是所期望的。

这些蒸餾操作或者放在乙烯工段，或者放在加氢精制工段进行。各塔应该分离截取什么样的餾份，可按各自的用途（用作合成橡胶或者用作合成树脂的原料）与要求而进行切割，由各該工段安排。

上述所取得的餾份尚含有多量不飽和物质，稳定性不佳，长期儲存即行聚合而变为胶质物，成为进入加氢精制装置后析出碳的最大原因，故应尽量避免长期貯存。

又在貯存时，須用惰性气体予以保护，以防与空气中的氧气接触，这样几乎可以完全防止胶质物的生成。

所用催化剂，是以氧化铝为担体（载体）的钴-鉬系統催化剂（即Hydrobon催化剂）。其组成为CoO約3%，MoO₂約9%。在使用前的形态可为氧化物，但由于硫化物形态较为稳定，且活性亦大，故在使用过程中要求轉化为硫化物。以这种催化剂进行直餾汽油脫硫处理时，它可以被原料中含的硫所硫化，但用于热裂化副产油时，則常由于原料中硫的含量甚少，故以在通油前先通入硫化氢等进行硫化較妥。

氢化所用氢气，几可全部用鉑重整器气体（表9.20）。也有用乙烯装置系統的脫甲烷气者。

表 9.20 两段加氢精制时气体的性状举例

氢 气	88.4 体积%	丙 烷	3.5 体积%
甲 烷	2.4 "	丁 烷	1.5 "
乙 烷	3.9 "	戊 烷	0.3 "

操作条件为：压力50~60公斤/厘米²，温度在第一反应塔为200~250℃、第二反应塔为300~350℃。氢气可在系統内循环使用，而在反应中消耗的部分或机械損失部分則连续补充。第二段反应塔內的氢气与油的克分子比为1.5~2。

氢化以后的油，由分离器送至稳定塔，除去輕质烴之后，由塔底可以得到氢化油。

在正常的运转下，各反应塔內油的蒸餾性状几无变化。芳烴的氢化脫烷基不过0.6%。精制油的液体收率在稳定塔后常为100%左右。由此精制油以取得苯、甲苯、二甲苯等时，由于含有相当多量烷烴的关系，单依靠蒸餾是不能得到高质量产品的，故用尤狄克斯（Udex）法等萃取操作而加以分离。

由是所得芳烴，其二甲苯有关的四种异构体中，乙基苯較多，这是加氢精制法的特征。

(iv) 高沸点芳烃族的成分与其利用 热裂化副产芳烃中, $C_6 \sim C_8$ 的苯、甲苯、二甲苯的回收和利用虽已实行, 但 C_9 以上的馏份几乎尚乏有效利用途径。

此中如图9.15所示, 再蒸馏塔塔底物的沸点范围为 $140 \sim 230^\circ\text{C}$, 含有85~95%的芳烃; 芳香族燃料油的沸点为 200°C 以上, 大部为芳烃。

上述馏份的利用, 或则做为流化床催化裂化(F.C.C.)原料以转化为汽油, 或则直接用于锅炉燃料而与重油混烧。但由于这一馏份含有多量不饱和化合物, 对于它们的利用方法尚存在问题。这一主要由芳烃所构成的馏份能否有效地加以利用, 将成为石油化学今后的一个课题。

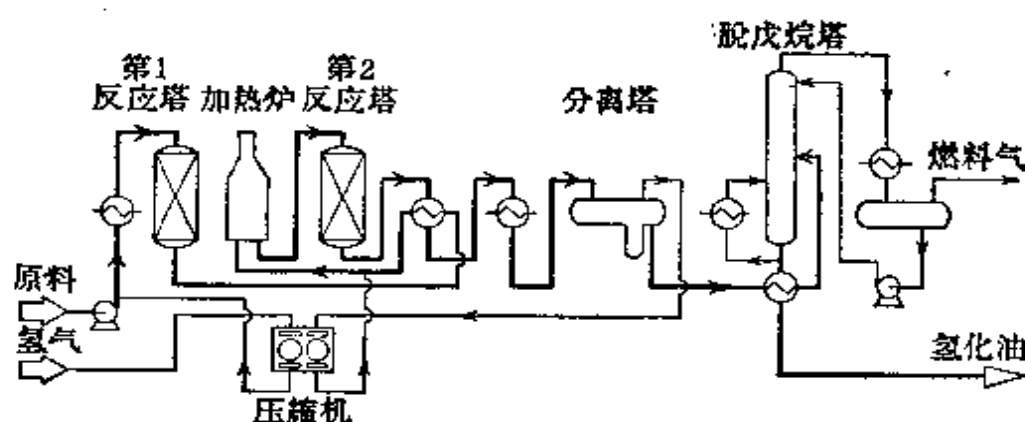


图 9.15 两段加氢精制装置

在这一方面, 最近曾试行将沸点范围为 $140 \sim 230^\circ\text{C}$ 的再蒸馏塔塔底馏份中的不饱和物加以聚合, 制成石油树脂, 从而应用于造纸填料、涂料、印刷油墨、板材、合成橡胶添加剂等, 对于这一馏份的利用始初具端倪。

由于这一馏份的组成非常复杂, 在利用时, 对于其组成成分, 只有

表 9.21 再蒸餾塔塔底物成分

(A) 原料石腦油	(B) 再蒸餾塔塔底物的性狀

续表 9.21

	沸 点 (°C)	熔 点 (°C)		沸 点 (°C)	熔 点 (°C)
1-甲基-3,5-二乙基苯	200.7	-74.1	蒈	182.2	-2
1-甲基-2,4-二乙基苯	205.0	—	3-甲基蒈*	198.5	—
对二异丙基苯	210.4	-17.1	间乙基苯乙烯*	190.1	101.3
间二异丙基苯*	203.2	-63.1	对乙基苯乙烯*	192.8	-49.7
邻二异丙基苯	203.8	-56.7	1-乙烯基蒈**	124~5 (15毫米)	—
蒈	218	80.6	2-乙烯基蒈**	135~7 (18毫米)	66 (熔点)

* 符号者虽尚未經証实，但想系确实存在。

** 符号者虽尚未經証实，但认为有存在的可能性。

其他都已经証实。

沸点在200°C以上者，知其含量虽少，但尚有不明的成分存在。

〔田中 力〕

参 考 文 献

- 1) 谷水、折香，コールタール，13，80 (1961).
- 2) C. Weizmann et al., Ind. Eng. Chem., 43, 2312 (1951).
- 3) 未発表

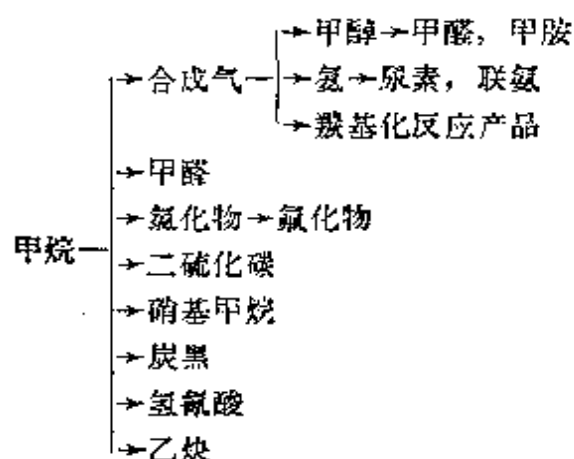
第Ⅳ篇 石油化学工业的第二性加工产品

10. 甲烷及合成气系统的产品

10.1 概 述

甲烷及合成气系统的产品，在工业上被利用和发展的品种有如表 10.1 所示。

表 10.1 甲烷及合成气系统的产品



日本甲烷及合成气系统的化学工业，是于 1952 年由日本瓦斯化学公司以天然气为原料合成甲醇开始的。嗣后即如下表所示，有了进一步的发展。最近，在日本除以天然气为原料外，也逐渐采用焦炉气等钢铁工业副产气体为原料。

表 10.2 日本甲烷及合成气系统的化学工业

公 司 名 称	所 在 地	产 品 (产量吨/年)
秋田石油化学	秋 田	甲醇 (66000)
東北肥料	秋 山	氨 (34000)、硫酸
日本瓦斯化学	新 潟	氨 (66000)、硫酸、尿素
		甲醇 (66000)、氢氰酸
東洋瓦斯化学	新 潟	氨 (34000)、尿素

续表 10.2

公 司 名 称	所 在 地	产 品 (产量吨/年)
協和瓦斯化学	中条(新潟)	氢氰酸
日 产 化 学	長 岡	氮 (34000)、尿素
信 越 化 学	直 江 津	甲烷氯化物
日 本 曹 達	二本木(新潟)	甲烷氯化物
東 洋 水 素	小 名 浜	甲醇 (15000)
東 洋 高 压	茂原(千葉)	氮 (15000)、尿素
		甲醇 (66000)、氢氰酸
旭 硝 子	五井(千葉)	氮 (34000)、氯化铵

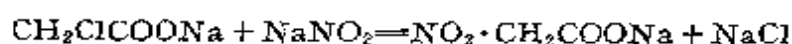
日本尚无利用甲烷以生产乙炔和炭黑者，据悉信越化学和協和瓦斯两公司正在进行着乙炔的生产计划。

10.2 硝基甲烷

10.2.1 制 法

甲、实验室的方法

(i) ω -硝基羧酸的脱羧基法 将一氯醋酸钠先变为 ω -硝基羧酸，然后脱羧基即得。其收率约为40%。



(ii) 硫酸酯或磺酸酯与亚硝酸反应法 以二甲基硫酸酯与亚硝酸盐或以对甲基苯磺酸甲酯与亚硝酸钠相反应可得硝基甲烷和硝基乙烷的混合物。

乙、工业制法 工业上的制法，主要是以甲烷与硝酸或二氧化氮直接硝化而得硝基甲烷。这是由商务溶剂公司 (Commercial Solvent Corp.) 所工业化的。

当将甲烷硝化时，所需注意者是由于发热反应和反应的最适条件较为狭隘，故对于温度必须严加控制。又反应管需用耐腐蚀的特殊合金制作。

关于甲烷的硝化，哈斯 (Hass) 等曾有详细文章发表。其最适条件为：原料组成 (克分子比) 甲烷/硝酸 = 9/1、温度 430~440℃、常压、接触时间 0.18秒。硝基甲烷的收率，如以硝酸计约为13%。对于反应具有显著影响的因素为原料的组成、温度、反应时间与压力。原料气的克分子比，当系采用绝热反应器时，为了维持足够的温度，最少应为10/1。如较此再高，收率亦不上升。低的克分子比对于温度控制较为困难，因而发生燃烧爆炸。提高压力虽对于收率无多影响，但最适合的接触时间与温度则有所下降。

反应温度有最适点，低于此则硝化不完全，高于此则有氧化与分解反应

发生。在時間上也有最适点。又如果在过高的压力下进行反应，也会引起燃烧爆炸。

硝化反应时的副产品有三聚乙醛、氢氰酸、羟胺(NH_2OH)、 NH_2NO_2 、氮、 NO 、 NO_2 等。 NO 可使硝基甲烷的轉化率大为降低，而使酸度增加。因此，当将出口气体循环时，需将 NO 除去。如能妥善回收，則对于硝酸的收率可相当的增加。

如以 NO_2 代替硝酸进行硝化时，其收率虽低，但連續操作容易，反应条件便于控制，故此法为人們所注意。

如在原料中混有空气（或氧气）、氯气等，則硝化物增加。又由于併发氧化反应，原料的处理量和收量增大。当将甲烷以67% HNO_3 （克分子比10/1）硝化时，这时为了取得热量平衡，需要4.2%的空气。其实驗結果有如下示：

CH_4/HNO_3 (克分子比)	15.3	13.1	16.0	14.7
O_2/HNO_3 (克分子比)	0	1.1	1.3	2.6
收率 (%)	17.6	19.9	23.4	24.2

工业制造上的装置流程有如图10.1所示。

10.2.2 性质

硝基甲烷为难溶于水的无色油状液体，具有微弱的芳香气味。有毒，其毒性較甲醇为低。以下为其物理性质。

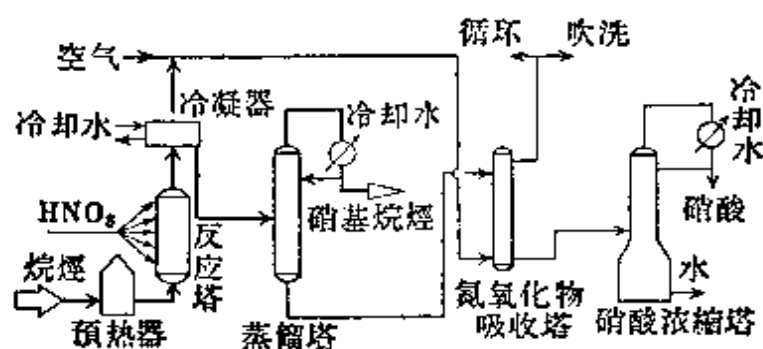


图 10.1 硝基烷烴制造流程图

分子量 61.042

沸点 (760毫米) 101.2℃

熔点 -29℃

比重 (d_4^{20}) 1.1382

蒸发热 143.3卡/克 (30℃)

燃点 418.3℃

闪点 44.4℃

溶解度 (对于水) 9.5体积-% (20℃)

蒸气压 27.8毫米汞柱 (20℃)

折光率 n_D^{20} 1.3817

和水的共沸点 83.6℃

膨胀系数 0.00115/℃

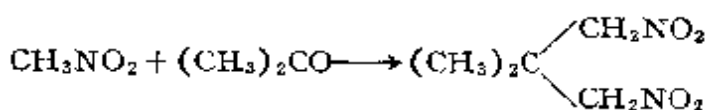
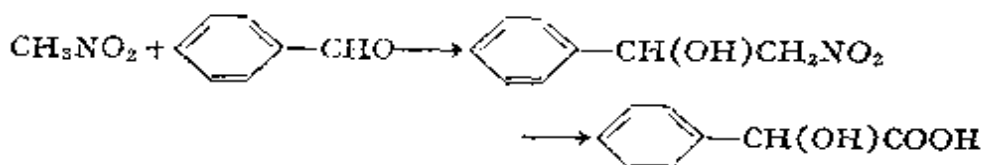
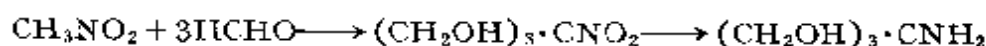
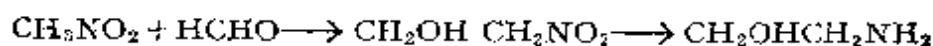
pH 6.4 (0.01克分子浓度水溶液, 25℃)

10.2.3 用途

甲、溶剂 为乙烯基树脂、硝酸纤维素、醋酸纤维素、丙烯腈聚合物、聚酯等的溶剂。挥发性小, 毒性弱为其特征。

乙、合成原料

反应举例:



[山本 爲親]

参 考 文 献

- | | |
|---|---|
| 1) H. B. Hass, L. G. Alexander, <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 41, 2266 (1949). | bons & Other Organic Compound", Pergamon Press (1959) |
| 2) H. B. Hass, H. Shchter, <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 39, 817 (1947). | 5) Kirk, Othmer, "Encyclopedia of Chem. Technology", Vol. 5 (1952). |
| 3) O. von Schiekh, <i>Angew. Chem.</i> , 62, 12 (1950). | 6) 化学工业, 7, No. 11 (1956) |
| 4) A. V. Topchiev, "Nitration of Hydrocar- | 7) 龟谷哲治, "有机药品製造化学" (上卷), 广川書店 (昭和 35.12, 第一改訂) |

10.3 卤代甲烷

10.3.1 氯代甲烷类

甲、序言 关于甲烷的氯化, 虽然在1900年代初期就已有许多的研究发表, 但由于是强的发热反应, 并且其最适反应温度范围比较狭隘, 在化学工程上的处理困难, 而产物的分析技术也较落后, 所以它的工业化乃是近年的事。

最初进行工业生产的是在 1923 年德国赫希斯特染料厂 (Farbwerken Hoechst), 美国则于 1935 年由道化学公司 (Dow Chemical) 开始生产, 日本是在 1953 年才由铁兴社公司生产的。

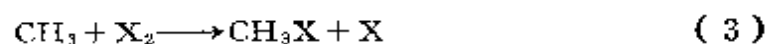
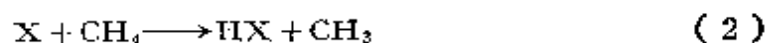
氯甲烷有四种产品, 即一、二及三氯甲烷以及四氯化碳。有关日本和美国的生统计有如表 10.3 所示。

表 10.3 日本及美国氯甲烷生产量 (吨/年)

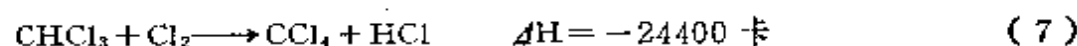
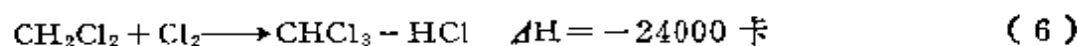
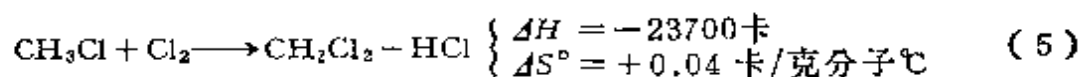
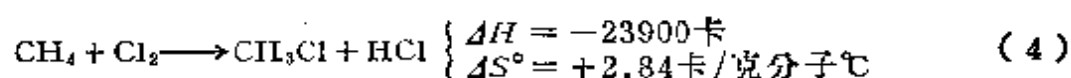
产 品	日 本 (1960)	美 国 (1959)	产 品	日 本 (1960)	美 国 (1959)
一氯甲烷	1600	25000	四氯化碳	6000	180000
二氯甲烷	3700	47500	总 计	12600	282500
三氯甲烷	1300	30000			

以上统计数字包括其他制法的产量在内。各种制法的大致比例, 日本方面甲烷氯化法占 12%, 美国则占 77%。

乙、氯化反应 甲烷的氯化反应与 H_2 和 Cl_2 的反应相同, 是以 O_2 为抑制剂的典型的连锁反应²⁾。其反应机理如从活化能加以考虑时, 可想做有以下各步骤:



即氯的分子先行解离, 由是所得氯离子进行连锁反应, 先生成 CH_3Cl , 然后再依次氯化而生成四种氯化物。四项反应在 25℃ 的热力学数值有如下示。

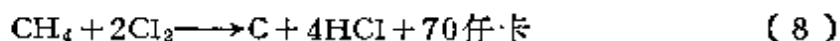


通过化合能而计算的反应热 $\Delta H = -24000$ 卡。通常计算时, 每一克分子的氯可按照 24 大卡计。

上述四反应的反应速度与温度的关系, 根据阿列纽斯标绘法 (Arrhenius Plot)³⁾, 有如图 10.2 所示。由是所求得的对于甲烷的活化能为 18700 卡。

本反应是由于氯的活化而发生的。活化的方法有热法及光化学法。如以热法进行, 当反应气体热至 250℃ 以上时, 即到达相当程度的反应速度, 温度

在 500℃ 以上时即发生以下反应:



故当上项反应发生时, 由于反应热的关系, CH_4 即全部被分解。因此, 必须严格防止氯与甲烷的混合气体预热至 250℃ 以上。

上项反应温度常调节在 400~450℃ 范围之内。一般方法有如下述。

- (1) 使用过量的烷烃。
- (2) 利用氮气等以及生成的盐酸气予以稀释。
- (3) 氯化反应可分为若干阶段进行。

总之, 要能使生成的反应热与反应气体的热容量和反应器的热平衡间善为保持均衡。

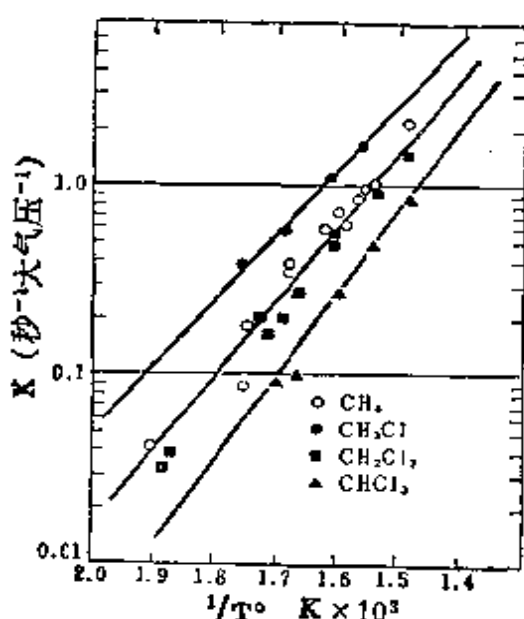


图 10.2 氯甲烷反应的阿列纽斯标绘图

光化学的方法以光波长在 3000~5000 Å 间为有效。因此以使用水银灯光源为宜。400 瓦左右的水银灯可使 5~15 公斤氯/小时发生反应。气相与液相虽均可反应, 但以液相反应为

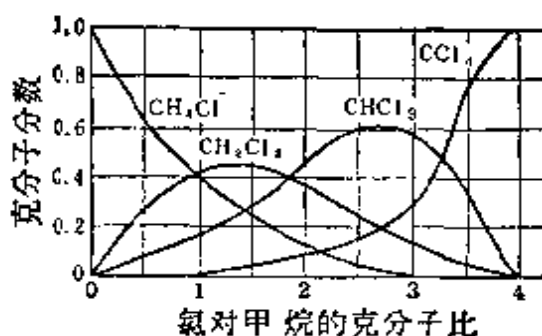


图 10.3 Cl_2 与 CH_4 克分子比对于产品分布的影响

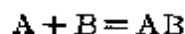
有效。本法可用于 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 以及 CHCl_3 的二次氯化反应⁴⁾。

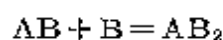
本反应既如前述, 是由四个反应依次进行的, 故常生成四种产品。关于产品的分布曾由麦克比 (McBee)、哈斯 (Hass)⁵⁾ 等详加研究, 分布的主要因素为 Cl_2 对 CH_4 的克分子比。其结果有如图 10.3 所示。

工业上主要使用低克分子比者有道化学公司⁶⁾, 其发表的资料如图 10.4 所示。两者的结果甚为一致。

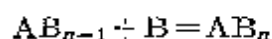
随着反应的依次进行, 有关产品分布的理论计算, 自从富奥斯 (Fuoss)⁷⁾ 发表以来, 曾有多数的研究发表。其中 G. 纳塔 (Natta) 与 E. 曼狄加 (Mantica)⁸⁾ 的计算与实验甚为一致。

通常所考虑者有如以下的反应式:





.....



今以 A 的初浓度为 N_{A0} , B 的浓度为 N_B , 生成物 AB_n 的浓度为 x_n , 第 n 次的反应速度常数为 K_n 时, 则以下的二次不可逆反应式得以成立。

$$dx_n/dt = K_n(x_{n-1} - x_n)N_B \quad (1)$$

当 $n=1$ 时

$$dx_1/dt = K_1(x_0 - x_1)N_B \quad (2)$$

(1) 被 (2) 除

$$dx_n/dx_1 = \frac{K_n}{K_1} \cdot \frac{x_{n-1} - x_n}{x_0 - x_1} = k_n \cdot \frac{x_{n-1} - x_n}{N_{A0} - x_1} \quad (3)$$

$k_n = \frac{K_n}{K_1}$ 为第 n 次反应的分布常数。

(3) 经过积分, 对于 x_n 可得下式。

$$x_n = N_{A0} \left[1 + (\alpha_1)_n \left(\frac{N_{A0} - x_1}{N_{A0}} \right) + (\alpha_2)_n \left(\frac{N_{A0} - x_1}{N_{A0}} \right)^{k_2} + \dots + (\alpha_n)_n \left(\frac{N_{A0} - x_1}{N_{A0}} \right)^{k_n} \right] \quad (4)$$

$$\text{但} \quad (\alpha_i)_n = \frac{k_1 k_2 \dots k_n}{k_i (k_i - 1) (k_i - k_2) \dots (k_i - k_n)} (-1)^n \quad (5)$$

故产品分布可由下式算出。

$$\begin{aligned} N_A &= N_{A0} - x_1 \\ N_{AB} &= x_1 - x_2 \end{aligned} \quad (6)$$

.....

$$N_{AB_n} = x_n$$

工业上重要的低的 Cl_2 对 CH_4 的克分子比的分布常数, 根据道化学公司的资料予以计算时有如表 10.4 所示。

表 10.4 产品分布常数计算表

Cl_2/CH_4 (克分子比)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
k_2	2.95	2.75	2.28	2.30	2.30	2.23	2.23	2.23
k_3	2.0	2.0	2.05	1.90	1.60	1.45	1.35	1.40
k_4	...	...	...	0.42	0.42	0.45	0.44	0.46

由以上结果可知, 当其分布常数的数值各为 $k_2=2.3$ 、 $k_3=1.4$ 、 $k_4=0.4$ 时, 则由 (4)、(5)、(6) 式所计算的数值与实验数值加以对比, 有如图 10.5 所示。

丙、制法^{9~13)} 如前所述, 氯化法有热法及光化学法两种。今就各法的

优缺点叙述如下。

(i) 热法:

- (1) 不受氧一类的抑制剂的影響;
- (2) 設備費用低廉, 适合于大的生产能力;
- (3) 可使氯气全部发生反应;
- (4) 生成全氯乙炔或氯丙烷等副产杂质;
- (5) 易于生成焦油质或炭。

(ii) 光化学法:

- (1) 易受氧等抑制剂的影响;
- (2) 設備費用高;
- (3) 不易使氯完全发生反应;
- (4) 产品中无不饱和副产杂质混入;
- (5) 不生成焦油质及炭。

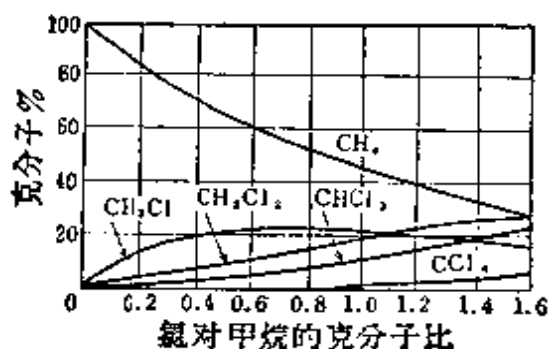


图 10.4 甲烷热氯化时的产品分布

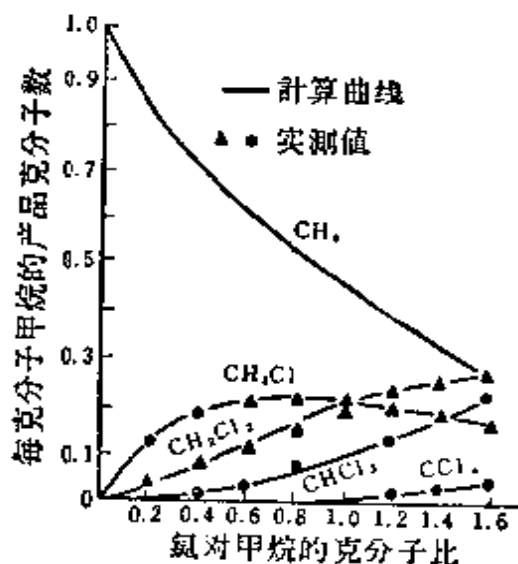


图 10.5 热氯化时有关产品分布的计算数值与实测数值

现在工业上一次氯化反应主要是应用热氯化法, 二次氯化反应则使用液相光化学法。目前具有代表性的方法有如下述两种。

(1) 赫希斯特染料厂的生产法 本法系于氯化反应后, 經水洗将反应气体中的盐酸溶解除去, 然后用碱液中和, 經過深冷以使氯甲烷由未曾反应的气体中分离, 再經精餾以分离各种产品。

(2) 道化学公司生产法 本法是将反应气体中的氯甲烷先以 CHCl_3 及 CCl_4 混合液吸收分离, 然后脫除盐酸, 再行精餾分离即为产品。分离氯甲烷后的未反应气体中, 其所含 HCl 气可成为盐酸溶液状而收集之。

茲将各种方法的工程概要予以說明如下。

(1) 赫希斯特染料厂法 图10.6为其流程图。循环甲烷气与氯气以 5 ~

4 对 1 的容量比进入气体混合器(a)，經均匀混合后引至反应器(b)。反应器为內衬耐酸材料的圓筒型容器，并于內部設有耐酸內管。反应温度可由外热与反应热的平衡而保持在 $400 \sim 410^{\circ}\text{C}$ 。反应原料气体是由內管的上部噴出，通过噴嘴的作用以吸引生成的气体。这样一面被加热至反应温度，另方面也通过其稀释以防由于反应热的关系使得温度过份升高。生成的气体經由空气冷凝器(c)冷至 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，再經汽提塔，进入 HCl 吸收塔(d)。吸收塔有四个成为一組，可使生成的盐酸成为 30% 溶液，予以分离。然后經 NaOH 洗滌塔以除去生成物中痕量的 HCl 及 CO_2 。洗滌塔有两个成为一組，是以 10% NaOH 液連續加入，成为 1% 的 NaOH 液后而排出。生成的气体經鼓风机(f)压縮至 1 公斤/厘米² (表压)。于吸入部分加入所要量的甲烷原料气。氯甲烷先于水冷凝器(g)中冷却至 $15 \sim 25^{\circ}\text{C}$ ，其次在預冷器(h)中預冷至 5°C ，經中間冷凝器(i)以 CH_2Cl_2 盐水冷至 -40°C ，再于深冷器(k)經由氮的直接膨脹而冷至 -50°C 而凝縮分离。由于中間冷凝器和深冷器結冰的关系，須每隔一定時間后切换使用。未反应的气体則循环使用。

在受槽(1)凝縮的粗氯甲烷，在 CH_2Cl_2 精餾塔(m)于 8~9 大气压力下将一氯甲烷精制分离。然后于二氯甲烷精餾塔(n)中在 4 大气压下将二氯甲烷精制分离。三氯甲烷則在分餾塔于常压下精制分离。精餾釜內的残余物，根据需要或将四氯化碳精餾分离，或直接做为溶剂供漚青制造等等之用。

赫希斯特法的操作数据如下：

原料甲烷	99.5%	CH_4
原料氯气	96%	Cl_2 、1.0% O_2 、0.8% H_2
循环气的組成	CH_3Cl 5%、 CH_4 70%、 N_2 25%	
氯气 甲烷 (体积)	1:4~5	

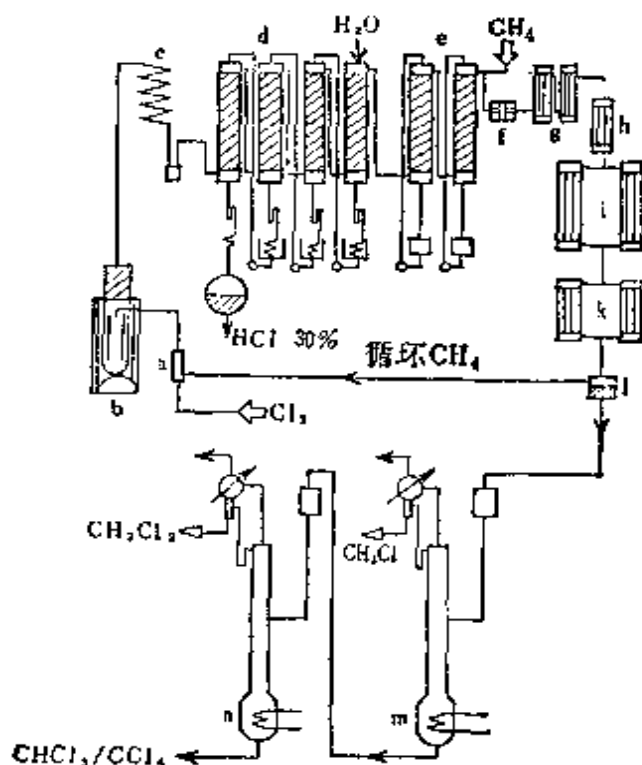


图 10.6 赫希斯特染料公司法流程图

a—气体混合气；b—反应器；c—空气冷凝器；d—HCl 吸收塔；e—碱洗滌塔；f—鼓风机；g—气体冷凝器；h—預冷器；i—中間冷凝器；k—深冷器；l—粗氯甲烷冷凝槽；m— CH_2Cl_2 精餾塔；n— CH_2Cl_2 精餾塔

生成氯甲烷的組成 CH_3Cl 48%、 CH_2Cl_2 35%、 CHCl_3 14%、 CCl_4 3%

每生产一吨氯甲烷所需原材料:

CH_4 (99.5%) 320米³、 Cl_2 2030公斤、 NaOH 124公斤

(2) 道化学公司法 图 10.7 为该法的流程图。本法是一次氯化采用热法, 二次氯化则采用液相光化学法。以克分子比为0.6:1.0的氯与甲烷预热,

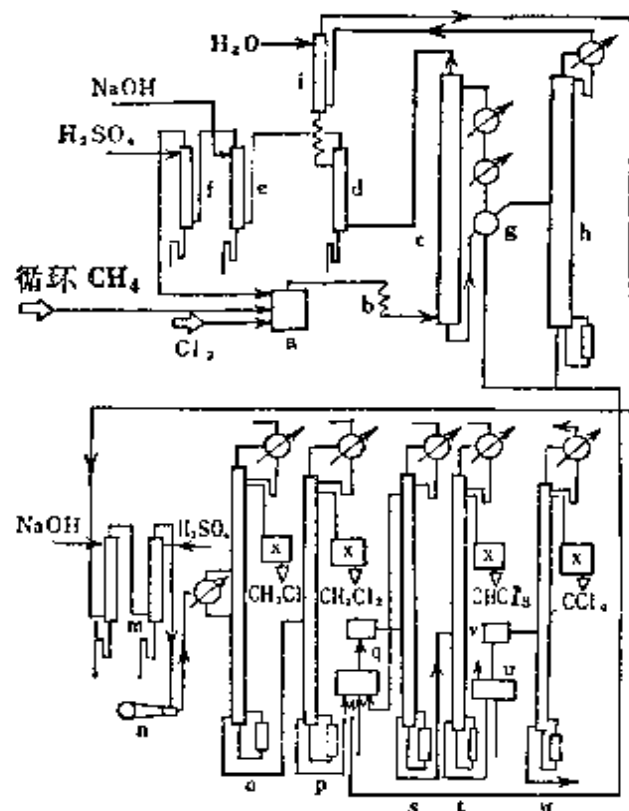


图 10.7 道化学公司法流程图

a—一次氯化反应器; b—冷却器; c—氯甲烷吸收塔; d—第2盐酸气吸收塔; e—碱洗塔; f—硫酸干燥塔; g—热交换器; h—解吸塔; i—第1盐酸气吸收塔; l—碱洗塔; m—硫酸干燥塔; n—压缩机; o— CH_3Cl 精馏塔; p— CH_2Cl_2 精馏塔; q—二次反应器; s— CHCl_3 中间蒸馏塔; t— CHCl_3 精馏塔; u—二次反应器; v—受槽; w— CCl_4 精馏塔; x—馏出物中和器

精馏分离。然后于 CH_2Cl_2 精馏塔(p)使 CH_2Cl_2 精馏分离。

CH_2Cl_2 精馏塔塔底液与解吸塔(h)的塔底液于二次反应器(q)合并, 经光化学法进行二次氯化。

通过中间蒸馏塔(s)将 CHCl_3 前馏分精馏分离后, 使之再次循环反应。解吸塔(h)的塔底液的一部经热交换、冷盐水冷却后, 于氯甲烷吸收塔(c)

进入一次反应器(a), 在350~370℃的温度下, 为了防止燃烧, 在一狭小的槽内进行高速反应。生成的气体于冷却器(b)冷却后, 再于(c)处以深冷的 CHCl_3 及 CCl_4 混合物吸收各种氯甲烷。氯甲烷的混合物经热交换器(g)预热后, 于解吸塔(h)将残存的氯气、盐酸以及大部分的低级氯甲烷解吸。塔顶气进入第一盐酸吸收塔(i)经温水使 HCl 成为10~15%盐酸溶液而除去。此稀盐酸溶液经冷却后, 于第二盐酸吸收塔将由氯甲烷吸收塔(c)而来的塔顶气中的 HCl 吸收提浓至30%盐酸溶液。残余的 CH_4 经碱洗塔(e)及硫酸干燥塔(f)中和干燥, 循环使用

第一盐酸吸收塔(i)的塔顶气中含有0.3~0.5% HCl , 此塔顶气系被水蒸汽所饱和者, 经由碱洗塔(l)及硫酸干燥塔(m)中和干燥后, 由压缩机(n)压缩至8~9大气压, 冷却凝缩后, 进入 CH_3Cl 精馏塔(o), 以使 CH_3Cl

作为吸收液而循环使用。

中间蒸馏塔(s)的塔釜液经由下一步的 CHCl_3 精馏塔(t)使 CHCl_3 精馏分离。 CHCl_3 精馏塔釜液于二次反应器(u)使残余的 CHCl_3 氯化, 生成物再于 CCl_4 精馏塔(w)使 CCl_4 精馏分离。

本法的操作数据如下:

原料甲烷 99% CH_4

原料氯气 99% Cl_2

氯气:甲烷=0.6:1.0

生成的氯甲烷组成:

CH_3Cl 58.5%, CH_2Cl_2 29%, CHCl_3 10%, CCl_4 2.5%

一次反应转化率: 氯气 100%, 甲烷约 65%

氯甲烷总收量 88~90%

丁、性质及用途

氯甲烷的主要性质有如表 10.5 所示。

表 10.5 氯代甲烷类的主要性状表

化合物名称	一氯甲烷	二氯甲烷	三氯甲烷	四氯化碳
分子式	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
分子量	50.49	84.94	119.39	153.84
沸点(°C, 760毫米)	-23.7	40.1	61.2	76.7
水共沸混合物		98.5% CH_2Cl_2 + 1.5% H_2O	97.2% CHCl_3 + 2.8% H_2O	95.9% CCl_4 + 4.1% H_2O
沸点 (760 毫米)		38.1	56.1	66
熔点 (°C)	-97.6	-96.7	-63.5	-23
水合物	$\text{CH}_3\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$		
熔点 (°C)	7.5	1.7		
比重:				
液体(20/4°C, 公斤/升)	0.921	1.325	1.488	1.592
蒸气(公斤/米 ³ , 沸点)	2.558	3.406	4.372	5.508
液体, 体膨胀系数 (温度范围)	0.0022/°C (0~40°C)	0.00137/°C (0~40°C)	0.00129/°C (0~40°C)	0.00124/°C (0~76°C)
折光率(n_D^{20})	1.3712($n_D^{23.7}$)	1.4244	1.4455	1.4603
表面张力(达因/ 厘米, 空气中20 °C)	16.2	28.12	27.3	26.8
粘度(厘泊, 液体 20°C)	0.24	0.43	0.57	0.97

续表

化合物名称	一氯甲烷	二氯甲烷	三氯甲烷	四氯化碳
动粘度 (公斤·毫/米 ² , 蒸气沸点)	0.935×10^{-6}	1.087×10^{-6}	1.138×10^{-6}	1.175×10^{-6}
比热:				
液体(千卡/公斤·°C, 20°C)	0.382	0.284	0.234	0.201
蒸气(千卡/公斤·°C, 沸点)	0.187	0.153	0.145	0.144
蒸发潜热 (千卡/公斤)	102.3	78.7	59.3	46.6
临界温度 (°C)	143.1	245	262.9	283.2
临界压力(大气压)	65.9	60.9	53.8	45
热导率				
液体 (千卡/米·小时·°C, 20°C)	0.136	0.139	0.126	0.102
蒸气 (千卡/米·小时·°C, 沸点)	0.008	0.0073	0.0071	0.0069
溶解度				
(化合物克/H ₂ O 公斤, 25°C)	4.52	16.7	9.3	1.16
(H ₂ O克/化合物公斤, 20°C)	0.725	1.656	0.565	0.08
闪点	0°C	无	无	无
爆炸范围 (体积-%, 空气中)	8.25~18.7	无	无	无
空气中许可限度 (ppm)	100	500	100	25

CH₃Cl 为硅树脂制造的主要原料。其他尚可用之于丁基橡胶等低温聚合时催化剂的载体, 甲基纤维素的制造原料, 高压气雾剂的喷射剂, 低温萃取剂, 各种甲基化剂等。

CH₂Cl₂ 是唯一的不燃性低沸点溶剂。其溶解力强, 广泛用作不燃性油漆剥离剂的主成份, 电影胶片的不燃性溶剂, 涂料溶剂, 热不稳定性物质的萃取剂, 低温载热体, 矿油的闪点升高剂, 以及制造灭火剂 C.B. 的原料等等。

CHCl₃ 为氟利昂及聚四氟乙烯的制造原料, 又为青霉素等抗菌素、甾醇、香精油、生物碱等的萃取剂, 也可作为维生素、医药品、香料等的溶剂。

CCl₄ 为氟利昂的制造原料, 又用于灭火剂、干洗、金属表面的脱脂、废物的煅蒸、氯化溶剂等方面。

[福田 昌雄·中村 威夫]

参 考 文 献

- 1) G. Egloff, R.E. Schaad, C.D. Lowry, *Chem. Rev.*, **8**, 6~25 (1931).
- 2) Robert N. Pease, George F. Walz, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3723~3737 (1931).
- 3) Paul R. Johnson, James L. Parsons, John B. Roberts, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 499~506 (1959).
- 4) D.R.P. 657,978, "Verfahren zur Herstellung von höher Chlorierten Methan"(1938).
- 5) E.T. McBee, H. B. Hass, C.M. Neher, H. Strickland, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 295~300 (1942).
- 6) W. Hirschkind, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2749~2752 (1949).
- 7) R.M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2406~2408 (1943).
- 8) G. Natta, E. Mantica, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3152~3556 (1952).
- 9) BIOS-Final Report No. 851, "Chlorinated Methane Derivatives"
- 10) FIAS-Final Report, No. 1299, "Manufacture of Methane Chlorination Product".
- 11) Lewis F. Hatch, *Petroleum Refiner.*, **33**, 136~139 (1954).
- 12) 堀田昌雄, 化学工業, 7 臨時増刊第1号 (石油化学工業), p. 184~187 (1956).
- 13) 堀田昌雄, 中村威夫, ケミカルエンジニアリング, **2**, 18~24 (1957)

10.3.2 氟代甲烷类

氟代甲烷类现已实际应用者有冷冻机所用制冷剂, 气雾剂用的喷射剂。另有通称为氟利昂气的氯氟甲烷和无毒强力灭火剂溴氟甲烷, 后者最近颇引起人们的注意。

氟利昂气是于1930年由T.密奇莱 (Midgley) 及 A.L. 亨 (Henne) 所发现的具有理想的制冷剂特性的物质¹⁾, 一向通称为氟利昂气 (Freon gas)。这原是Kinetic Chemical 公司 (后为杜邦公司所合併) 工业化以后的商品名称。最近日本决定叫做氟隆 (Flon) 气。一般氟利昂气因种类的不同, 习惯上有R-11, R-12 (或F-11, F-12) 等系统性的略称。R是“refrigerant”即“冷冻剂”之略 (F为“Freon”即氟利昂之略); 个位的数字表示分子中的氟原子数, 十位数字相当于氢原子数加1, 而百位数字则为碳原子数减1, 这样写在一起 (个位表示氟, 十位表示氢, 百位表示碳) 就是略称中的数码部分。例如氟利昂12或R-12, 系指 CCl_2F_2 , 即个位为2F, 十位为0-1=1 (分子中无氢)。乙烷、丙烷系统的氟利昂一般包括三位数字, 如R-124 ($\text{C}_2\text{HF}_4\text{Cl}$)。

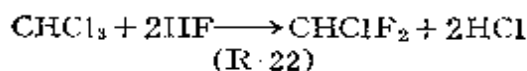
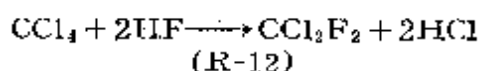
现在较为实用的氟甲烷系气体有如表10.6所示。

表 10.6 氟甲烷系统的氟利昂气

R	分 子 式	化 合 物 的 名 称
R-11	CCl_3F	三氯一氟甲烷
R-12	CCl_2F_2	二氯二氟甲烷
R-13	CClF_3	一氯三氟甲烷
R-21	CHCl_2F	二氯一氟甲烷
R-22	CHClF_2	一氯二氟甲烷

灭火器有泡沫式、二氧化碳式等种种型式。液体蒸发式灭火器一般是用一溴一氟甲烷为灭火剂。关于灭火剂的要求自以具有大的灭火能力为首要条件，其他如毒性小，对容器无腐蚀作用，在使用时须不使阀门堵塞等亦属必要。四氯化碳、一溴一氟甲烷等虽不十分具备上述条件，但如在分子中引进氟原子时，则可增加其稳定性。又由于溴原子具有灭火能力，故最近含溴的氟甲烷已引人注目。现在实际应用的灭火剂有一溴三氟甲烷、二溴二氟甲烷及一溴一氟二氟甲烷等数种。

甲、氟甲烷系的氟利昂制法 这一系统的氟利昂气的工业制法，可用五氯化锑等金属氯化物为催化剂，以使氟甲烷类与无水氟化氢反应。这时原料氟甲烷中的氟即被氟所取代而生成氟甲烷：



此刻由于氟化条件的不同，而生成氟化程度不同的混合物。即在制备 R-12 时有 R-11 副产，制备 R-22 时有 R-21 副产。上述反应，其氟化机理，与其说是无水氟化氢直接氟化，勿宁说是经由 SbF_3Cl_2 或 SbF_2Cl_3 进行氟化较为适宜。

最近关于氟利昂的制法曾有不少的研究发表。例如联合化学公司 (Allied Chemical Corp.) 以粒径为 $200 \text{ \AA}$ 以下的结晶氟化铝为催化剂已有专利发表²⁾。道化学公司则提倡使用以碱性氟化铬为主体的高度活性催化剂³⁾。又有试行氟化与氟化同时进行者。下式为使用光气以合成 R-12 的倡议：

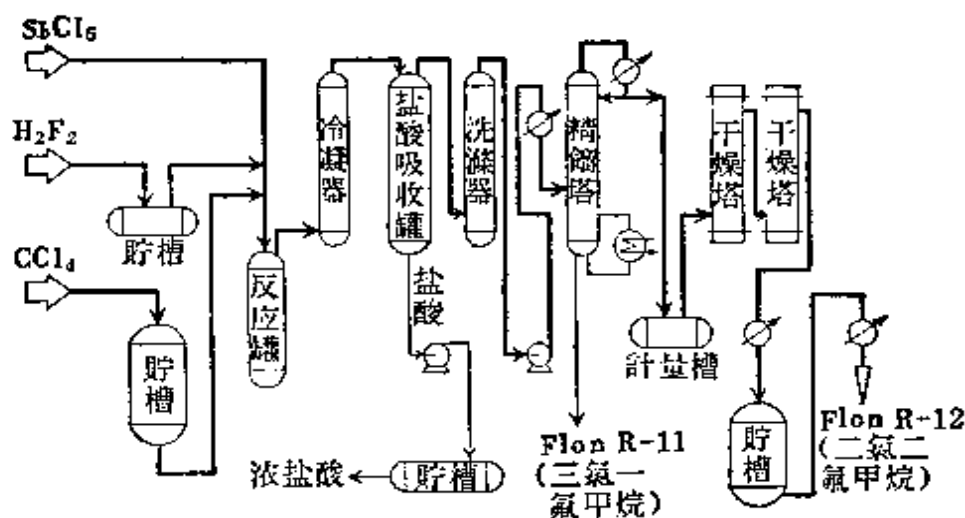


图 10.8 氟利昂(Flon)气制造流程图

上述方法，尚未发现其较现行生产方法更有实用的价值。

乙、氟利昂气制造流程 R-11、R-12的制造流程有如图10.8所示。其他如R-21、R-22的制备亦大体与此相同。

丙、氟利昂气的特性 氟利昂气的特性有如表10.7所示。

表 10.7 氟甲烷系的氟利昂气特性

	R-11	R-12	R-13	R-21	R-22
化学式	CCl_3F	CCl_2F_2	CClF_3	CHCl_2F	CHClF_2
沸点 (1大气压) ($^{\circ}\text{C}$)	23.77	-29.80	-81.4	8.92	-40.80
凝固点 ($^{\circ}\text{C}$)	-111	-158	-181	-135	-160
临界温度 ($^{\circ}\text{C}$)	198.0	112.0	28.9	178.5	96.0
临界压力 (公斤/厘米 ²)	44.6	42.2	39.5	52.7	50.3
密度, 液体 (30 $^{\circ}\text{C}$) (克/毫升)	1.464	1.293	1.298	1.354	1.175
密度, 饱和蒸气(沸点)(克/升)	5.85	6.26	7.01	4.57	4.82
蒸发潜热 (沸点)(卡/克)	43.51	39.86	35.4	57.86	55.9
折光率, 液体, $n_D^{25.5}$	1.384	1.285	—	1.361	1.252
绝缘电阻 (23 $^{\circ}\text{C}$, 1气压)($\Omega = 1$)	3.1	2.4	1.4	1.3	1.3
可燃性	无	无	无	无	无
毒性*	5A	6	略等于6	4~5	5A

* 根据Underwriter's Laboratories Group № (1为有剧毒, 6为无毒)

氨... 2, 氟甲烷... 4, 二氟甲烷... 4A, 二氧化碳... 5

通常氟利昂气的特征是无毒性, 无腐蚀性, 不燃性, 无臭, 化学稳定。

丁、氟利昂气的用途 氟利昂气除前述特性外, 做为冷冻机用的冷剂, 尚具有优良的热力学的性质。当前可算做最理想的冷冻机用冷剂, 广为应用。各种氟利昂气体在冷剂方面的用途有如下示。

(i) R-11 用于叶輪式冷冻机的冷剂, 可为百貨商店、大建筑、电影院等冷气设备之用。

(ii) R-12 用于活塞式冷冻机的冷剂, 也是最常用的冷剂。可为电气冷藏庫、空气调节、冷风、汽車冷气设备、火車冷气设备、溫湿度调节、食品冷藏等方面的应用。其用途甚广。

(iii) R-13 可用作活塞式冷冻机的冷剂, 又可与R-22混配成二元冷剂, 用于-80~-120 $^{\circ}\text{C}$ 的超低温装置。

(iv) R-21 此物由于蒸气压较低, 作为活塞式冷冻机的冷剂, 可用于需要凝缩溫度較高的冷剂的处所。

(v) R-22 做为活塞式冷冻机用的冷剂, 为了滿足于小型化的压缩机的要求, 可用于空气调节、冷风等紧凑的房屋供冷装置或低温装置。又如前

述，此物与 R-13 所成的二元冷冻剂可用于超低温装置，其冷冻能力较之 R-12 约高 60%。

氟利昂气安全性很大。又由于是液化气，故除用于冷剂之外，尚可用于农药杀虫剂、髮光漆 (hair lacquer) 等的气雾剂的喷射剂。适于这方面用途的有 R-11 与 R-12 的混合物。根据二者混合比的变更，可以调整压力。美国氟利昂生产量的 50~58% 用于气雾喷射剂，其他的大部分用于冷冻机的冷剂。在日本是以廉价的丙烷类为原料制造气雾喷射剂，而氟利昂则大部用于冷冻机的冷剂。

又 R-11 可用于聚氨基甲酸酯泡沫塑料的发泡剂。泡沫体中的独立气泡为 R-11 气体，其绝热性较之普通的二氧化碳可增加 1.5~2 倍，此为其特征。最近 R-11 在这方面的用量已相当增多⁹⁾。

于加热的白金电极上施加电压，并通以含有卤素的气体时，随着气体浓度的比例，两极间产生不同强度电流流通的现象 (莱斯效应)。利用这一现象的有电气式气体探漏仪，由是可以检查微量的漏气现象。而在含有卤素的气体之中，因 R-12 有无毒、不燃，安全等特点，故用于这一用途最为适当。这种仪器可用于电话架空电缆线、真空装置、耐压装置等检漏之用。

戊、氟利昂生产量 现在世界某些国家所产氟利昂的商品名称和公司名称有如表 10.8 所示。

表 10.8 氟利昂商品名称与制造厂商名称

商品名称	制 造 厂 商 名 称	国 名
Genetron	Allied Chem. Corp.	美 国
Freon	du Pont	美 国
Isotron	Pennsalt Chem. Corp.	美 国
Ucon	Union Carbide Corp.	美 国
Arcton	I.C.I	英 国
Isceon	Imperial Smelting	英 国
Flugene	Pechiney	法 国
Friegen	Farbwerke Höchst A.G.	西 德
Daiflon	大阪金属	日 本
Col-flon	日東化学	日 本
Algofrene	Montecatini	意大利
Eskimon	不 詳	苏 联

关于日本氟利昂的生产能力与生产量有如表 10.9 所示，又日本与美国氟利昂气的生产与使用的比较有如表 10.10 所示。

如以 1954 年为基准，对于日本的生产指数和价格指数的变动情况予以

表 10.9 日本氟利昂的生产能力与生产量
(包括乙烷系统在内)

年 度	生 产 量 (吨/年)	生 产 能 力 (吨/月)		
		大阪金属公司	日东化学公司	合 计
1954年	275	150		150
1955	492	150		150
1956	916	300		300
1957	1831	300	50	350
1958	1908	300	150	450
1959	2276	300	150	450
1960	3464	450	150	600
1961	4500	450	150	600

表 10.10 日本与美国氟利昂生产与使用的比较

	生产能力 (吨/年)	1961年度 生产量 (吨/年)	喷雾剂用	冷冻用	其 他
日 本	7200	4500	16%	80%	4%
美 国	217700	120000	50%	44%	6%

统计时,有如图 10.9 所示。由表可知,日美两国对氟利昂的需要有所不同,其主要原因是日本将此物用于气雾剂者较少。如前所述,日本的气雾剂厂商主要是由于价格的关系而使用石油气。但从图 10.9 可知,今后随着需要量的增加,氟利昂的价格可能低落;又最近从安全的观点来看亦有逐渐使用氟利昂的趋势。

己、含氟灭火剂的制法 含氟灭火剂的制法有以下两种。

(i) 氟甲烷的热溴化法 法系以氟甲烷于 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 进行溴化。如以 R-23 为原料,经过热溴化反应可得一溴三氟甲烷⁷⁾。反应温度为 600°C ,收率为90%。

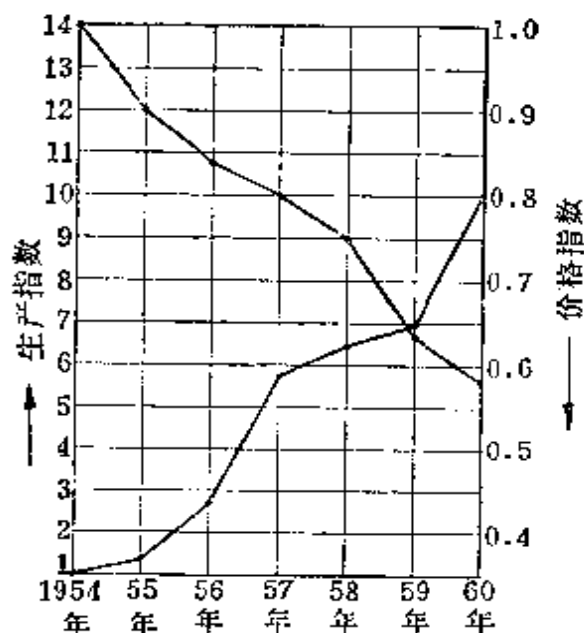
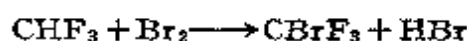
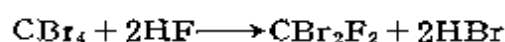


图 10.9 氟利昂气生产
指数与价格指数



(ii) 四溴化碳的氟化 将四溴化碳于 300℃ 左右的温度与无水氟化氢反应, 可以合成氟溴甲烷。此刻常用氟化铝为催化剂³⁾。



庚、含氟灭火剂的特性与用途 含氟灭火剂的特性是化学性稳定、灭火力强、毒性小、对于容器的腐蚀性小。当前常用含氟灭火剂的略号或名称, 以及它们与一般灭火剂的比较有如表 10.11 所示。

表 10.11 含氟灭火剂与其他灭火剂的比较

略号或名称	分子式	沸点(℃)	灭火效力比 (对重量)	毒性比 (对重量)
R-13B1	CF_3Br	-57.8	101	0.5
R-12B1	CF_2ClBr	-4	60	1
R-12B2	CF_2Br_2	24.5	107	5
CTC	CCl_4	76	52	13
CB	CH_2ClBr	67.8	94	7
溴甲烷	CH_3Br	4.5	100	100
二氧化碳	CO_2	升 华	71	2

由表可知, 含氟灭火剂是目前最为理想的灭火剂, 现可代替四氯化碳, C.B. 灭火剂等而应用于各个方面。新式的飞机几乎全装有本项设备。但日本当前由于价格较高等关系, 仍停留在用于飞机、潜水艇、坦克、矿山设备等方面的关键部位。

[久保内 良彦]

参 考 文 献

- 1) T. Midgley, A.L. Henne, *Ind. Eng. Chem.*, 22, 542 (1930).
- 2) U.S.P. 2,673,139(1954); U.S.P. 2,681,267 (1954); U.S.P. 2,748,177 (1956); U.S.P. 2,767,227 (1956).
- 3) U.S.P. 2,745,886 (1956).
- 4) R.N. Haszeldine, H. Iserson, *Nature*, 179, 1351 (1957).
- 5) E. Klespar, *Rubber Age*, 5, 30 (1960).
- 6) 堀田公男, 冷凍, 35, 212 (1960).
- 7) T.J. Brice, W.H. Person, J.H. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 968 (1946).

10.4 甲 醇 与 甲 醚

10.4.1 甲醇

甲、制法 普通甲醇是以一氧化碳与氢气在高温、高压并有催化剂存在的条件下合成的。



$$\log K_{eq} = (3921/T) - 7.917 \log T + 0.002499T - 2.953 \times 10^{-7}T^2 + 10.20^{2)}$$

由上式算出的平衡常数有如表 10.12 所示。

表 10.12 甲醇合成反应的平衡常数(K_{eq})

温度(°C)	0	100	200	300	400	500
K_{eq}	6.773×10^5	1.291×10^1	1.909×10^{-2}	2.42×10^{-4}	1.079×10^{-5}	1.015×10^{-6}

又在 350°C 的温度下, 压力与甲醇生成率的关系有如表 10.13³⁾ 所示。

表 10.13 温度 350°C 时, 压力对于 $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ 反应所起的效果 ($K_{eq} = 4.46 \times 10^{-5}$)

压力 (大气压)	25	50	100	200	300	1000
$\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 转化率 (单程)	1.35	5.6	21.6	51.8	69.4	90.5

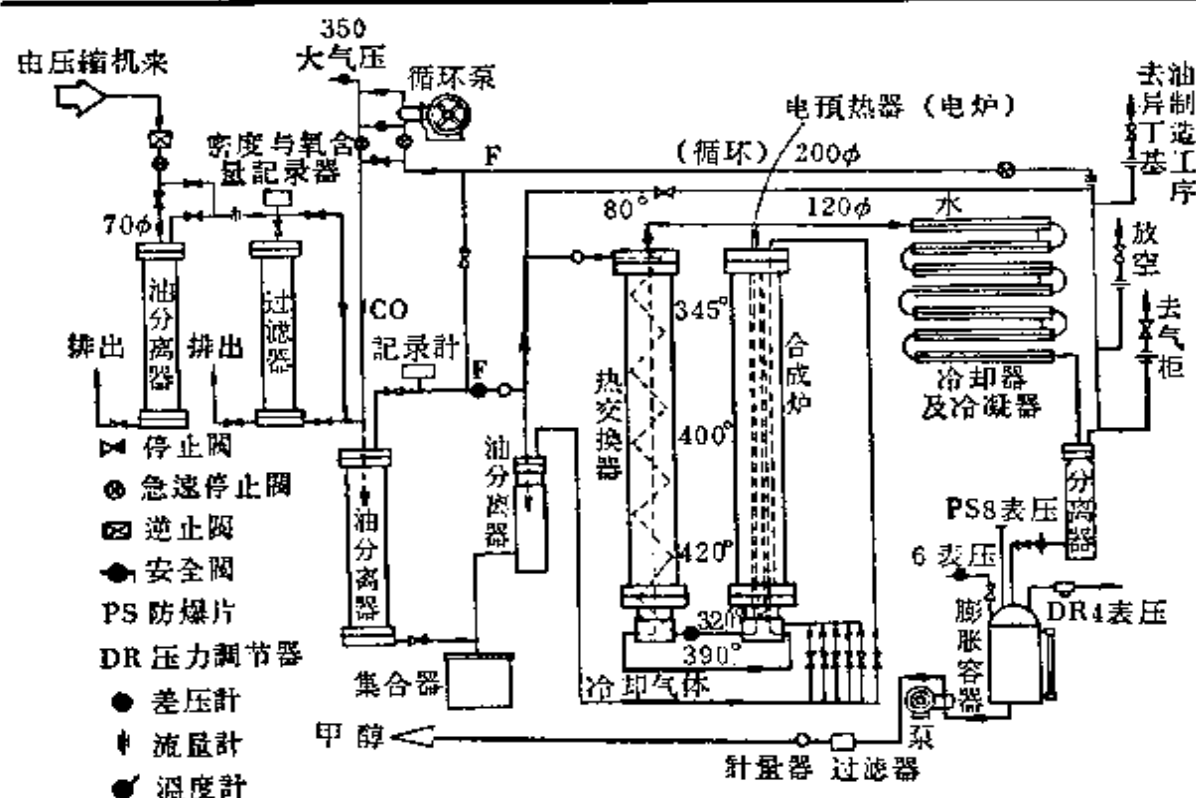


图 10.10 甲醇合成流程图 (图中温度: °C)

上述反应所用催化剂普通是氧化锌-氧化铬的二元系统和氧化锌-氧化铬-氧化铜三元系统。三元系统的催化剂活性较强, 但缺乏耐热性与耐毒性, 故在工业上多用耐热性、耐毒性、选择性强为其特征的二元系统。法本公司 (I.G.)⁴⁾ 的催化剂, 其所含铬/锌的克分子比为 $1/2$, 蒙特卡蒂尼 (Montecatini) 公司¹⁾ 的催化剂其氧化铬 (Cr_2O_3) 含量为 11 重量-%。这些催化剂是

以氧化鋅与氧化鉻經過捏和、混合調制后，适于成型，并于合成炉外或炉內还原后以供使用的。合成裝置有如图 10.10⁵⁾ 所示。除此之外，尚有于合成炉內設有热交換器者⁶⁾，又有为了善于除热而于合成炉內設有水冷却管者，也有用联苯液以冷却催化剂管者⁷⁾。

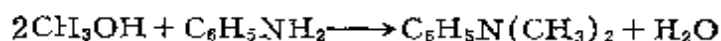
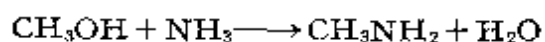
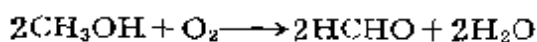
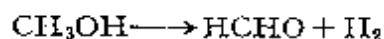
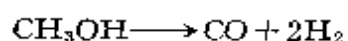
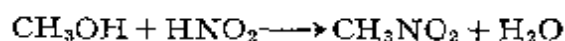
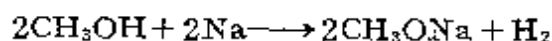
将压缩至 250~300 大气压的新鲜原料气(CO 25~30%，H₂/CO=2.1~2.3)与循环气(CO 10~15%)混合成为所谓进炉气，經适当預热后进入催化剂层。进炉气的空間速度为 15000~30000，反应气經冷却后引入高压分离器，将甲醇分离，未曾反应的气体不經减压而直接与原料气混合循环使用。另須将循环气的一部放出以維持反应压力。生成物中含有 85~90% 的甲醇，其他大部为水。水是和由一氧化碳生成甲醇以及生成乙醚、甲烷、高碳数醇类等的生成反应相伴而生的。于高压分离器中分离出来的粗甲醇經過精餾，先从甲醇中将低沸点成分(二甲醚、輕质烴类)除去，再将釜液于下一精餾塔进行精餾，以使精甲醇蒸出。

乙、性质 甲醇的性质大略如表 10.14^{8),9)} 所示。

表 10.14 甲醇的性质

项 目		项 目	
凝固点 (°C)	-97.0~-97.8	液体	57.036
沸点 (°C)	64.5~64.7	蒸气	48.100
密度(克/毫升, 15°C)	0.79609	临界温度(°C)	240.0
蒸气密度(以空气为 1)	1.11	临界压力(大气压)	78.5
折光率(n _D , 16°C)	1.3306	膨胀系数	0.00119
粘度(厘泊, 20°C)	0.5945	空气中的爆炸范围	6.0—36.5
表面张力(达因/厘米 ² , 20°C)	22.55	(体积-%)	
溶解度(水、酒精、乙醚)	均可以任何比率混合	自然发火温度(°C):	
颜色	无色透明	在空气中	473
液体的比热(卡/克, 20~25°C)	0.595~0.605	在氧气中	461
蒸气的比热(卡/克分子, 25°C)	10.76	闪点(开放式) °C	16
蒸发潜热(千卡/克分子, 64.7°C)	8.43	(密闭式) °C	12
燃烧热(液体千卡/克分子, 25°C)	173.650	腐蚀性	在常温无腐蚀性, 但对于鉛、鋁例外
生成热(千卡/克分子, 25°C)		危险的反应性	无
		自然发热的可能性	无
		吸湿性	无
		对于光的敏感性	无
		嗅 味	純品略具酒精臭味

甲醇能够参与种种反应，其主要者有：



丙、用途与生产情况 关于日本甲醇的各项用途的估计消费量和若干需要量有如表 10.15^{10,11} 所示。又关于日本甲醇生产量有如表 10.16^{10,12,13} 所示。

表 10.15 日本甲醇的各项用途估计消费量与
需要量 (单位：吨)

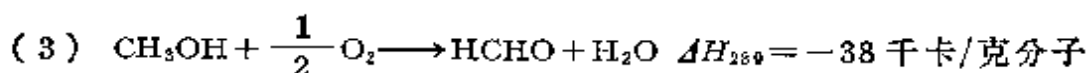
用 途	1950年度	1956年度	1960年度	1961年度 (估计)	1962年度 (估计)
甲 醛	10926	52137	124000	151100	175000
一氯甲烷	181	221	520	570	620
二氯甲烷	—	749	2500	3400	4500
甲基丙烯酸酯单体	182	1010	3300	4000	5100
聚乙烯醇	994	3724	6300	9700	12400
合成树脂	1400	4724	10500	13200	15700
照相胶片	191	572	780	940	1080
涂 料	1665	8563	16400	19700	22600
合 成 品	1275	4597	10000	14000	18000
医 药 品	1460	4417	7600	8450	9300
聚脂纤维	—	—	8430	12800	15200
其 他	5186	9902	20470	24500	29500
输 出	—	—	4500	10000	20000
合 计	23460	90616	215300	272260	329000

表 10.16 日本甲醇估计生产量

年 度	甲醇生产量 (吨)
1955	73254
1956	108241
1957	116898
1958	122981
1959	167296
1960	216164

10.4.2 甲醛

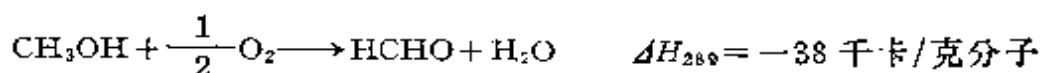
甲、制法 由甲醇制造甲醛，一般是将甲醇与空气的混合气体在常压下通过加热的催化剂，然后将所得气体经过水洗以捕集甲醛。所用混合气的甲醇含量有两种，即在甲醇空气混合气的爆炸界限（甲醇 37%）以上的甲醇过量法，和爆炸界限以下（甲醇 7%）的空气过量法。前者的反应机理是先行脱氢反应（1），其次是生成的氢被氧化（2）或者是与反应（3）同时并行。



氧化反应一面既可供给脱氢反应所需的热量，又可维持催化剂的活性，并将脱氢反应推向右方进展。牛顿（Newton）及道奇（Dodge）¹⁴⁾对于甲醇脱氢生成甲醛的平衡提出下式：

$$K_p = p_{\text{HCHO}} p_{\text{H}_2} / p_{\text{CH}_3\text{OH}} = \log_{10}^{-1} \left[-\frac{4600}{T} + 6.470 \right]$$

如果是在爆炸界限以下的甲醇含量进行反应时，则排气中几乎不含氢气，此时想系完全根据下式进行的：



以脱氢为基础的甲醇过量制造甲醛法，其所用催化剂为铜、银等单体金属；完全以氧化为主体的空气过量制造甲醛法，则用钒、钼、铁等金属氧化物为催化剂。反应温度前者为 630~700℃，后者为 250~400℃。后者所用温度较低。

目前在日本以及其他国家的工业装置多为金属催化剂甲醇过量法。

图 10.11 为斯宾塞化学公司 (Spencer Chemical) 的甲醇 过量法制造甲醛的流程图¹⁵⁾

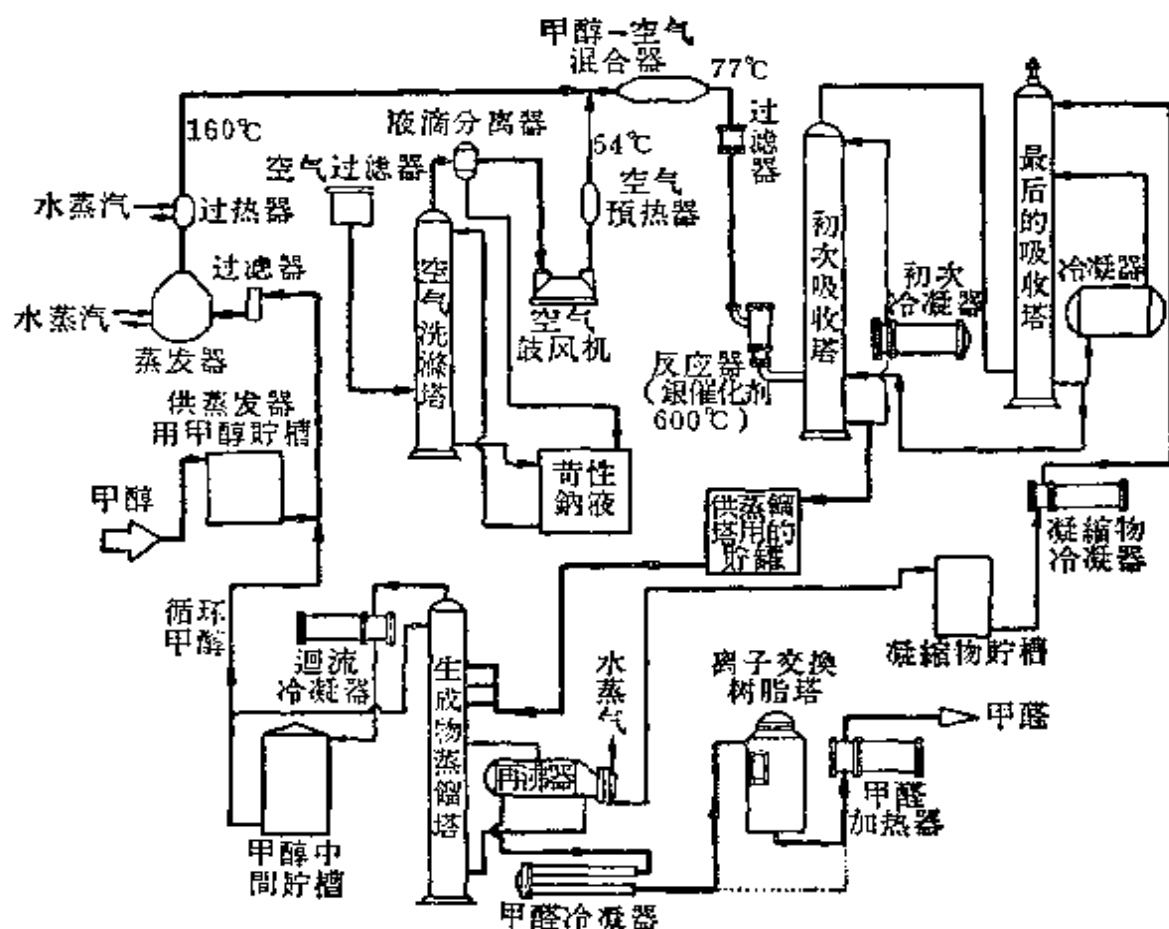
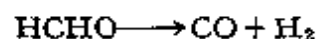
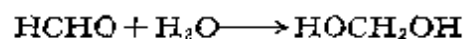
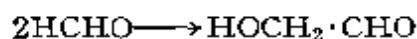
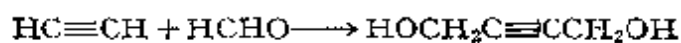
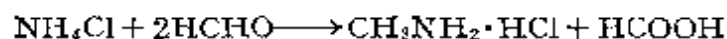
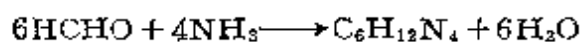
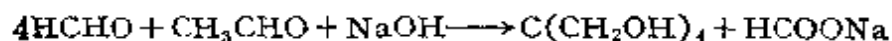
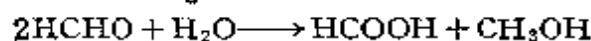
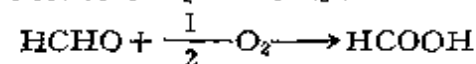
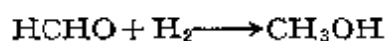


图 10.11 甲醛制造流程图

生成的甲醛通常为 37 重量-%的浓度，加入若干甲醇 (6~12 重量-%) 作为稳定剂。必要时经过离子交换树脂处理方为成品。

乙、性质 甲醛的性质有如表 10.17^{16,17)}所示。甲醛的反应性极强，实际上除了脂肪烃外可与所有的有机物相结合。其中代表的事例有如下示。



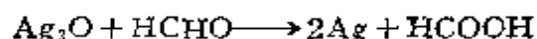


表 10.17 甲醛的性质

项 目		项 目	
凝固点(℃)	-118	甲醛的气体密度(空气=1)	1.067
沸 点(℃)	-19.2	空气中的爆炸界限(HCHO 体积-%)	7~73
气体的恒压比热(卡/克分子, 100℃, 1大气压)	10.49	自然发火温度(℃)	300
液体的密度(克/毫升, -80℃)	0.9151	燃烧热(千卡/克分子)	134.1
(克/毫升, -20℃)	0.8153	生成热(千卡/克分子, 18℃)	28.3
液体甲醛的膨胀系数	0.00283	在水中的溶解热(千卡/克分 子, 23℃)	14.8
蒸发潜热(千卡/克分子, -19.2℃)	5.570	在甲醇中的溶解热(千卡/克 分子, 23℃)	15.0
液体甲醛蒸气压(毫米汞柱)		HCHO CH ₃ OH	
-109.4℃	0.95	37.2重量-% 0.5重量-%	85
-89.1℃	8.68	" 37.1 " 8.0	67
-49.3℃	163.1	" 37.2 " 10.1	64
-22.3℃	664.3	" 37.1 " 11.9	56
甲醛水溶液的闪点(℃) (密闭式)		颜 色	无 色
		嗅 味	有窒息性 的刺激嗅

丙、用途与生产 甲醛的用途与消费量以及若干需要的估计有如表 10.18^{10,11)} 所示。关于生产量的演变情况有如表 10.19^{10,12,13)} 所示。

表 10.18 日本甲醛各项用途的消费量与估计需要量
(单位吨)

用 途	1950年	1956年	1960年	1961年	1962年
酚醛树脂			20500	25600	30600
尿醛树脂	10500	69070	122000	137000	155000
三聚氰胺甲醛树脂			11800	14800	17800
维尼纶纤维	678	3964	8200	12800	15800
乌洛托品	1460	6549	18000	22500	26800
季戊四醇	—	2345	7900	11900	15500
其 他	3342	8501	19600	23500	27000
输 出	—	—	4500	4000	5000
合 计	15980	90429	212500	252100	291500

10.4.3 烃类氧化制造甲醇及甲醛

关于甲醇及甲醛的制造方法除上述外，尚有由烃类直接氧化的制造法。烃类资源可用甲烷^{18,19)}，但实际工业上所采用者为丙烷、丁烷等。将此类烷烃氧化时，除得甲醛、甲醇外，尚有其他高碳数含氧化合物生成。图 10.12 为这一方法的流程图²⁰⁾。

查日本尚无利用上述方式进行工业生产者。

表 10.19 日本甲醛生产量的变迁情况

(附生产厂及生产能力)

年 度	甲醛生产量 (吨)
1956	92265
1957	104359
1958	126865
1959	170366
1960	212903

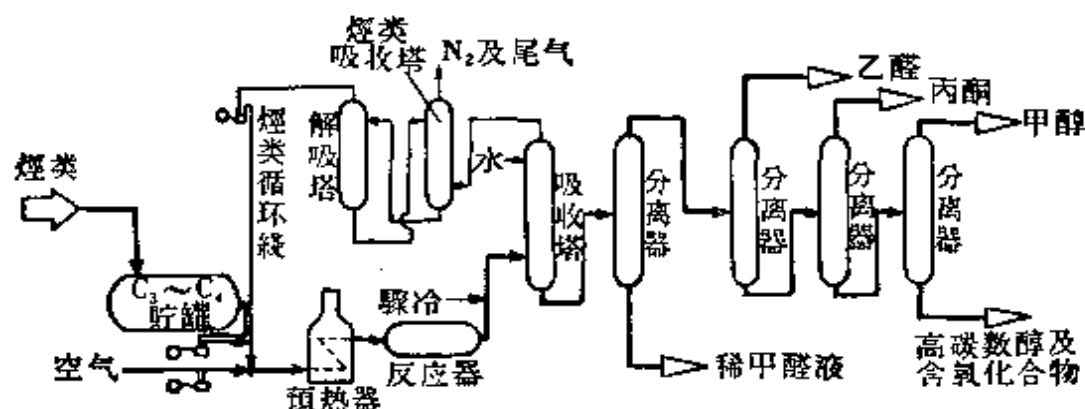


图 10.12 烃类氧化制造甲醛、甲醇流程图

〔山本 爲親〕

参 考 文 献

- 1) G. Natta, "Catalysis", III, p. 349, Reinhold (1955).
- 2) W. J. Thomas, S. Portalski, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 967 (1958).
- 3) 柴田勝太郎, 工化 47, 278 (1944).
- 4) R. Holroyd, "Reports on the investigation by fuels and lubricants teams at the I. G. Farbenindustrie A.G. Leuna Works", I.C. 7370, July, (1946).
- 5) B. A. Korndorf, "Hochdrucktechnik in der Chemie", p. 23, VEB Verlag Technik (1956).
- 6) M. L. Kastens, J. F. Dudley, J. Troeltzsch, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 2230 (1948).
- 7) G. Wirth, *Chem. Tech.*, 5, 253 (1953).
- 8) W. W. Yoandle, B. H. Sanders, H. C. Zeisig, "Kirk-Othmer-Encyclopedia of Chemical Technology", 9, p. 31, Interscience (1952).
- 9) 林, 石川, 久保田, 鈴木, "工業薬品安全取扱要覧" (有機合成化学協会編), p. 523, 丸善 (1954).
- 10) メタノールホルマリン協会, 有機合成, 10, 425 (1958).
- 11) 化学産業新聞 (昭和36年3月9日)
- 12) メタノールホルマリン協会資料 (昭和36年)
- 13) 化学工業日報社, "化学工業年鑑" (1961).
- 14) R. H. Newton, B. F. Dodge, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 4747 (1933).
- 15) R. D. Wallace, R. W. McKinney, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1503 (1952).
- 16) J. F. Walker, "Kirk-Othmer-Encyclopedia of chemical technology 6", p. 857, Interscience (1951).
- 17) H. Hausdörfer, "Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie", 3. Aufl. Bd. 7, p. 656 (1956).
- 18) PB 77674.
- 19) P. E. Oberdorffer, R. F. Winch, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 41 (1961).
- 20) G. Kiddoo, *Chem. Eng.*, Sep., 149 (1952).

10.5 氨

10.5.1 制法

氨普通是由氮与氢经过以下反应式合成的。



$$\Delta H_{659^\circ\text{C}} = -26.60 \text{ 千卡/克分子}$$

每一克分子氨的标准自由能的变化 ΔF° ，可由以下计算式¹而求得：

$$\Delta F^\circ = -9500 + 4.96T \ln T + 0.000575T^2 - 0.00000085T^3 - 9.16T$$

由是可依以下关系式而计算平衡常数 K_{eq} 。

$$-\Delta F = RT \ln K_{eq}$$

关于 $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3/1$ 的混合气体中氨的平衡浓度有如表 10.20 所示。由是可知，不论在何种温度下其加压效果都是非常之大的。

表 10.20 氨的平衡浓度 (%)

(在 $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3/1$ 的情况下)

压力(大气压) 温度(°C)	10	30	50	100	300	600	1000
200	50.66	67.56	74.38	81.54	89.94	95.37	98.29
250	28.34	47.22	56.33	67.24	81.38	90.66	96.17
300	14.73	30.22	39.41	52.04	70.96	84.21	92.55
350	7.41	17.78	25.23	37.35	59.12	75.62	87.46
400	3.85	10.15	15.27	25.12	47.00	65.20	79.82
450	2.11	5.86	9.15	16.43	35.82	53.71	69.69
500	1.21	3.49	5.56	10.61	26.44	42.15	57.47
550	0.76	2.18	3.45	6.82	19.13	31.63	41.16
600	0.49	1.39	2.26	4.52	13.77	23.10	31.43
650	0.33	0.96	1.53	3.11	9.92	16.02	20.70
700	0.23	0.68	1.05	2.18	7.28	12.60	12.87

由表可知，氨的合成，为了提高其反应速度，可在450~550℃的高温进行；又由于平衡的关系，可以使用100~1000大气压力。普通所用催化剂为熔融的氧化铁并以氧化铝、氧化钾等为助催化剂。此物在氨合成筒内与氢或合成气反应成为活化金属的状态。关于合成装置有如图10.13所示。这是C.C.C公司的凯米科(Chemico)法流程图²⁾之一例。

该法是以甲烷、水蒸汽及空气为原料，通过一次及二次裂化(裂解)炉，最后使之成为 $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3/1$ 的氢、一氧化碳、二氧化碳及氮的混合气，经转化炉使一氧化碳转变为二氧化碳及氢，然后将上述氢、二氧化碳及氮的混合气体

通过热的碳酸钾塔吸收二氧化碳，经铜液洗涤塔以除去微量的一氧化碳及二氧化碳，在完全精制的状态（二氧化碳在5p.p.m.以下，一氧化碳在10p.p.m.以下），于300~360大气压引入合成炉。引进合成炉内的气体，通过热交换器和催化剂层的气体冷却管而到达催化剂层，于是在470~500℃的温度进行反应，成为氨的含量略等于16%的状态而离开催化剂层。由是与原料气进行

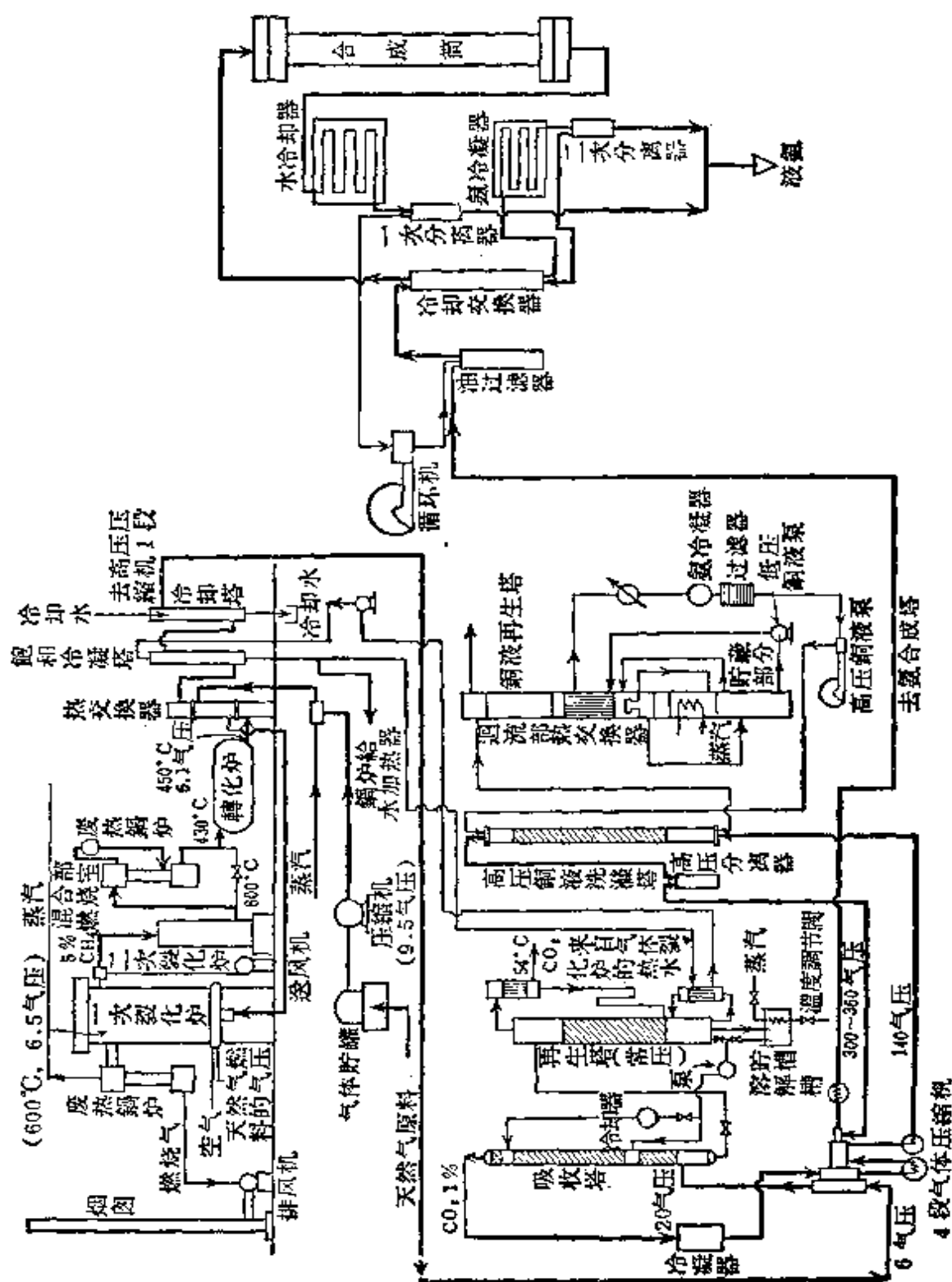


图 10.13 凯米科法由天然气合成氨流程图

热交换后,通过水冷却器进行第一次液氮分离。然后經气体循环器、通过冷却交换器、由氮冷凝器进行第二次液氮分离。循环气中約含有甲烷10%、氫5~6%。为了維持一定压力,須将气体适予放出。这样的循环气再添加新的原料气后,重新引入反应炉。进炉气中的氮含量約为3.5%。

为了使得催化剂最有效地活用,在合成炉設計上所須考虑的基本問題是氮合成时由于发热的关系而催化剂的温度有所上升,以及反应层的适当的温度分布。新的福瑟(Fausser)式氮合成炉⁴⁾就是为了滿足上項要求而提出的,如图10.14所示。这种炉的催化剂层間設置了冷却蛇管,可引入加压水,使反应气冷却,以便获得合成炉內适合的温度分布。同时还包括利用反应热以发生蒸汽的設計。

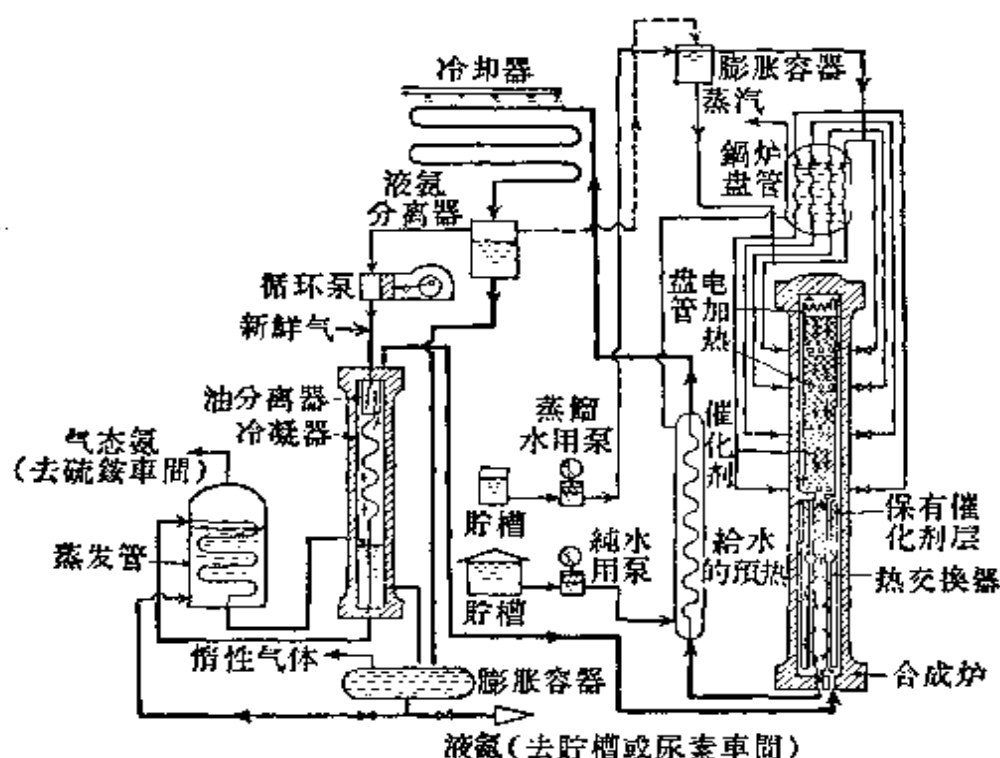
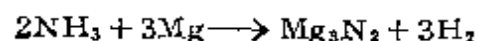
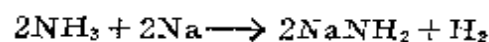
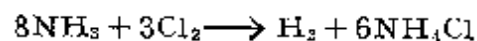
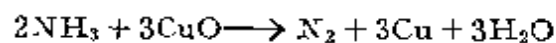
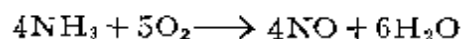
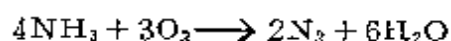


图 10.14 新福瑟式氮合成法流程图

10.5.2 性质

氮的性质大致有如表10.21^{1),5-7)}所示。

氮的各种反应中,具有代表性者有如下示:



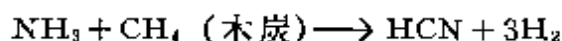
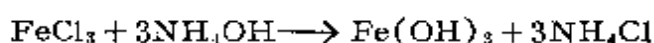
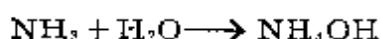
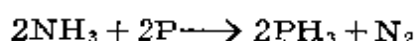
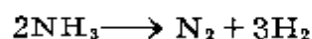


表 10.21 氨的性质

项 目		项 目	
凝固点 (°C)	-77.7	自然发火温度 (°C)	651
沸点 (°C)	-33.35	色	无色
密度 (克/毫升, 15°C)	0.6175	嗅 味	有窒息性嗅
临界温度 (°C)	132.4	对于光的敏感性	无
临界压力 (大气压)	111.5	对于水的溶解度	
临界密度 (克/毫升)	0.235	(溶液中氨的重量-%)	
液体的比热 (卡/克, 15°C)	1.118	10°C	40.0
气体的恒压比热 (卡/克, 15°C, 大气压)	0.5232	30°C	28.5
蒸发潜热 (卡/克, 15°C)	288.3	50°C	18.5
液氨的膨胀系数 (常温)	0.002~0.003	氨的蒸气压(大气压) 15°C	7.188
蒸气密度 (空气=1)	0.597	35°C	13.321
氨的真发热量 (千卡/公斤)	4400	腐 蚀 性	对于铜、铜合金、铝合金
在空气中的爆炸范围 (NH ₃ 体积-%)	15.7~27.0		电镀的表面上显示腐蚀性

10.5.3 用途和生产

氨的用途中最大者为硫酸铵、尿素、硝酸铵、氯化铵等肥料的制造, 达氨的全部生产量的80%以上。其他如炸药 (各种硝基化合物)、纤维 (人造丝、耐纶)、合成树脂 (乌洛托品、pH 调节剂、三聚腈胺、尿素)、医药品 (磺胺系统)、石油 (流化床催化裂化)、橡胶 (防止胶乳凝固)、冷冻 (冷剂)、有机化学 (各种胺、酰胺、腈)、冶金 (铜的回收、氮化铁的制造、光亮退火)、酸的制造 (硫酸)、发酵 (氮的补充, pH 调节)、碱 (苏尔维法、烧碱的精制)、水的净化 (消毒)、纸浆、造纸工业等, 其使用范围很广。

关于氨和氨系肥料的长期需要预测可参见文献⁹⁾。

表 10.22 日本各公司氮的生产变迁情况 (单位: 吨)

公司 (所在地)	1955	1956	1957	1958	1959	1960
東洋高压 (北海道)	73349	84212	89087	103906	108256	112003
(千葉)				21445	35744	54800
(彦島)	5710	10328	10589	16956	12314	—
(大牟田)	100114	111119	116137	112474	97973	108765
日東化学 (横浜)	35728	37217	41272	44774	43519	34558
(八戸)	35079	38981	37222	40847	40575	41869
東北肥料	26207	27856	29344	34623	35131	36412
日本水素	28024	33564	39659	39472	41316	44577
日本瓦斯化学			25624	38095	62711	70894
東洋瓦斯化学				24845	33413	35348
昭和電工	85006	92199	96427	97204	97573	104281
日産化学 (長岡)						2459
(富山)	50276	53662	60406	50482	66365	63684
東亞合成	27759	36500	41958	43365	36799	42099
東海硫酸	12595	24934	26567	31551	29247	29429
別府化学	36328	40360	37287	50454	59604	66774
宇部興産	78610	97121	100532	104067	104062	119105
住友化学	99088	114524	134309	134165	139275	139296
三菱化成	45333	54973	77124	106252	103575	105575
新日本窒素	22554	22047	27959	31139	27504	24239
旭 化 成	10999	13312	13310	13585	13359	17658
協和醗酵		19331	35324	42600	23545	39884
合 計	772579	901742	1030206	1182279	1211662	1291989

〔山本 爲親〕

参 考 文 献

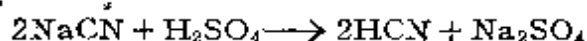
- 1) R. M. Jones, R. L. Eaber, "Kirk-Othmer-Encyclopedia of Chemical Technology", 1, p. 771, Interscience (1947).
- 2) A. T. Larson, R. L. Dodge, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 2918 (1923).
- 3) 江口亨, 硫酸技術, 11, No. 5, p. 22 (1958).
- 4) フルド・ロジナ, 硫酸技術, 7, No. 3, p. 16 (1954).
- 5) H. Rötger, "Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie", 3. Aufl. Bd. 3, p. 523 (1953).
- 6) 数森敏郎, "高压ガス工学", p. 70, 日刊工業新聞社 (1955).
- 7) 林, 飯島, 久保田, 石津, "工業薬品安全取扱要覧" (有機合成化学協会編), p. 44, 丸善 (1954).
- 8) 化学工業日報社, "化学工業年鑑" (1961).
- 9) 硫酸協会資料 (昭和36年).

10.6 氢氰酸 (氰化氢)

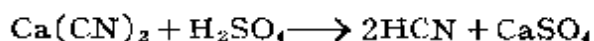
10.6.1 制法

甲、概述

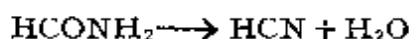
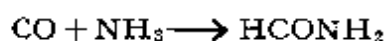
(i) 氰化钠法 本法系以氰化钠与硫酸反应而制得。



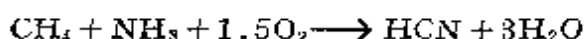
(ii) 氰化钙法 本法系以氰胺化钙 (石灰氮) 与炭为主要原料先制成氰化钙, 由是再与硫酸反应而制得。



(iii) 甲酰胺法 先以一氧化碳与氨反应生成甲酰胺, 然后热解而得氰化氢。



(iv) 安德卢梭 (Andrussow) 法 以甲烷、氨及空气为原料, 以白金为催化剂而合成氰化氢。



(v) 氧气法 以甲烷、氨及氧为原料, 不用催化剂, 直接通过火焰反应而合成氰化氢。

(vi) 热解法 (或吸热法) 以甲烷及氨为原料, 以白金或氧化铝为催化剂, 加热而合成氰化氢。

(vii) 电弧法 甲烷与氮气通过电弧而生成氰化氢。

乙、安德卢梭法 工业上大量生产氢氰酸的方法, 是以用天然气为原料最为有利。这一方式除安德卢梭法外, 尚有其他种种方法, 但目前以安德卢梭法最为广泛应用。该法想系大量生产氢氰酸的最适当的方法。

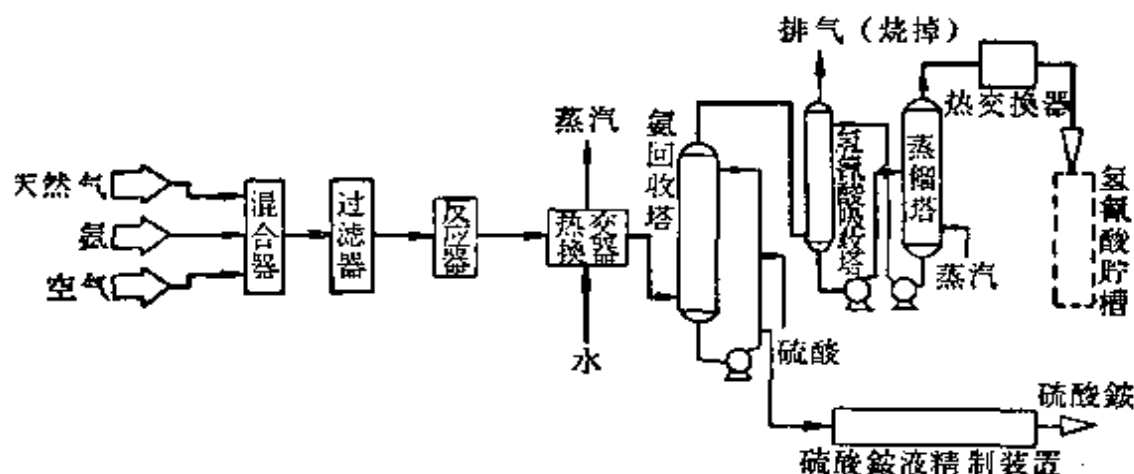


图 10.15 安德卢梭法流程图

安德卢梭法是在1930年左近由德国人安德卢梭 (Andrussow) 发明的。

1948年罗姆-哈斯 (Rohm & Hass) 公司利用本法开始制造氢氟酸。此后在美、意、法等国相继实施, 日本的三菱化成、东洋高压、日本瓦斯化学、协和瓦斯化学亦在利用该法进行生产。其制造流程有如图 10.15 所示。详细的工艺内容虽各厂有所不同, 其原理则一。

制造工艺大别为合成与精制两部分。

(i) 合成工艺 将原料天然气、氨及空气混合后进入反应器。所用天然气以甲烷为主的水溶性天然气为宜。氨可用气态, 但多数是将液氨蒸发使用。反应器内装有约含10%的铑的白金网催化剂。当原料通过催化剂时则大量发热, 随即发生合成反应, 生成含有氟化氢的气体, 温度到达1000℃以上。安德卢梭法反应的特点是大量发热, 反应一旦开始后, 即赖自行发热以维持反应的进行。这在化学反应装置方面是十分期待的事, 因这样可使反应器的能力加大。这一特点为其他方法所不及。但在另一方面, 能够耐这样高温的反应器的设计和催化剂的使用方法, 在设计上和技术上也是煞费苦心的。所以在安德卢梭法发明以来, 关于反应器的结构和催化剂的使用方法曾有很多专利不断出现。

关于原料气的组成, 其一例为: 氨11%、甲烷12%、其余为空气。

原料氨的约60%转变为氟化氢, 30%未曾反应, 其余即行分解。因此, 生成气体中氟化氢的浓度, 除水蒸汽外约为8%弱, 其余为未曾反应的氨、一氧化碳、氢、氮及微量的氧、二氧化碳与甲烷。原料甲烷的50~60%变为氟化氢。

(ii) 精制工艺 为了取得近于100%的液体氟化氢, 先将合成工程中所得生成气内未反应的氨分离, 然后用水吸收使之成为氢氟酸(水溶液), 再经蒸馏塔浓缩。生成气中氟氢酸的浓度仅达7~8%, 较低, 故须将精制装置加大, 此为本法的缺点。

10.6.2 性质

氢氟酸(氟化氢)有剧毒, 使用与处置时须特加注意。表 10.23 为其物理性质。

表 10.23 氢氟酸的物理性质

分子量	27.3	熔点	-13.4℃
外观	无色透明的液体	闪点	-17.8℃
气味	具有特有的微弱气味	燃点	538℃
比重	0.6874(20℃)	对于水的溶解度	无限大
蒸汽密度	0.93(空气=1)	爆炸界限	上限40体积-%(空气中) 下限5.6体积-%(“)
沸点	26℃		

纯粹的氢氟酸在低温时稳定, 但当混入少量的水分, 尤其是有碱存在

时，则不稳定。此时要发生聚合反应，并发热。由于自催化的关系，有时发生爆炸。

为了使之稳定则混入少许无机酸。其他如铜网、氯化钙、磷酸、五氧化磷、草酸、二氧化硫等亦有稳定作用。

氢氰酸在水中易于溶解，水溶液呈弱酸性。与卤素反应生成卤化氰，与醛及酮反应生成氰醇，又与烯烃及乙炔反应生成腈类。

10.6.3 用途

需要大量氢氰酸者为丙烯腈及丙烯酸甲酯。氰化钠一向为发生氰化氢的原料。但现已转向于由氢氰酸与苛性钠为原料加以制备氰化钠的途径。其他如染料、香料、医药等方面亦有所利用。表 10.24 为氢氰酸的主要利用途径。

表 10.24 氢氰酸的利用途径

原	料	制	品
氢 氰 酸	乙 炔	丙 烯 腈	
	丙 酮	丙酮合氰化氢(丙酮氰醇)	丙烯酸甲酯
	乙 醛	乳 腈	乳酸, 丙烯腈
	苛 性 钠	氰 化 钠	
	苛 性 钾	氰 化 钾	
	氯 钙	三聚氰氨(CN) ₃ Cl ₃	荧光染料, 农药
		煨蒸剂, 农药	

10.6.4 氢氰酸制造概况

氢氰酸是大量用于制造下列物质的原料：丙烯腈、丙烯酸树脂及氰化钠等。

甲、日本 主要用氢氰酸以生产丙烯腈、丙烯酸、氰化钠、丙酮合氰化氢、乳酸及三聚氰氨。

乙、一些其他国家 迄 1948 年为止，氢氰酸的制造是采用氰化物的热分解、甲酰胺法、焦炉气回收等方法的。但自从罗姆-哈斯(Rhom & Hass)公司创立天然气法以来，逐渐转变，目前除科珀斯(Koppers)公司焦炉气法外，均已转而改用天然气法。生产能力估计为 10 万吨/年。生产厂家据作者了解有 American Cyanamid Co.、du Pont、Rhom and Hass、Monsanto、Carbide & Carbon、Goodrich (美国)，Montecatini (意大利)，Ugilor (法国)，Degussa (西德) 等公司。

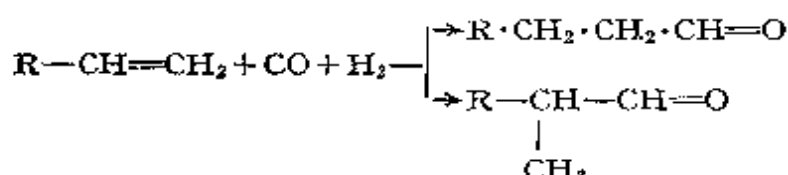
[山本 爲親]

10.7 羰基合成醇类

10.7.1 制法

羰基合成 (Oxo-synthesis) 反应是以一氧化碳与氢在钴催化剂上反应而合成烃类, 即费-托 (Fischer-Tropsch) 合成的研究而发展起来的。1930年曾由史密斯 (Smith)、霍克 (Hawk¹⁾) 等发现了这一基本原理, 但并未深入探讨, 直到1938年才由德国鲁尔化学公司 (Ruhrchemie) 的 O. 鲁仑 (Rölen) 提出的专利为基础而大为发展。在第二次世界大战中间本法的应用仅限于德国与意大利, 其发展过程迄1945年止是经过了实验室、中间试验以至半工业的生产阶段。1945年关于这方面的详细情报才由美国出版总署以 PB 报告的形式予以发表, 从而各国才进行了研究与工业化。日本是在1960年3月由三菱化成 (四日市) 以500吨/月的规模开始生产辛醇的。

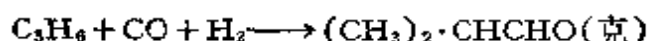
羰基化反应的主要过程有如次式所示, 是于烯烃结构上添加一氧化碳及氢〔爱德金斯 (Adkins³⁾) 等曾称此为临氢重整反应], 生成两种醛的异构体。



这一反应所发生的热量约为30千卡/克分子。因各种烯烃的结构不同而产生的变化不大。但由于是发热反应的关系, 在反应器的设计时必须充分注意其去热问题。另如温纳 (Wenner) 曾对于乙烯、丙烯的羰基化反应, 求得下列的自由能的变化式。



$$\Delta H = -34787 \text{ 卡} \quad \Delta F = -34787 + 58.1T$$



$$\Delta H = -31140 \text{ 卡} \quad \Delta F = -31140 + 61.4T$$

关于乙烯羰基化反应的平衡常数⁵⁾, 在25℃时为 6.17×10^{12} , 100℃时为 3.8×10^7 , 150℃时为 1.41×10^5 。由是从热力学的观点可知, 反应能够在低温、常压下充分进行。

但这一反应在利用最普通的钴催化剂时, 其在反应状态下的活性基体为四羰基氢钴 $\text{HCo}(\text{CO})_4$, 为了防止它的分解, 要保持必要的一氧化碳分压, 故常在加压下进行反应。必要的一氧化碳分压因着溶液中钴的浓度和当时的温度而异。在认为具有实用性的催化剂浓度为0.25克分子-%时, 为了维持这一羰基钴浓度, 在温度100℃、150℃、200℃时, 一氧化碳的分压各为5、35及180大气压⁶⁾。通常如用 $\text{H}_2/\text{CO}=1/1$ 的原料气时, 其反应可在100~180℃, 200~300大气压力下进行。催化剂可用还原钴、油溶性钴盐 (环烷

酸钴、油酸钴)或八羰基二钴的形式。其使用方式有:在适当的溶剂或液体烯烃中使催化剂溶解分散,与合成气并流送入反应器的底部,即所谓与原料混合的方式;另有附着于担体之上而使用者,即固定床的方式。图 10.16⁷⁾ 为前法本公司路易那工厂 (I. G. Leuna) 催化剂与原料混合方式的羰基醇生产流程图。第一步是经由羰基钴催化剂合成醛,此生成物一旦转换为常压将羰基钴分解后,再以铜或镍系催化剂加氢还原成为醇。此外尚有由烯烃直接转变为相应的羰基合成醇的研究,但尚未到达工业化阶段。

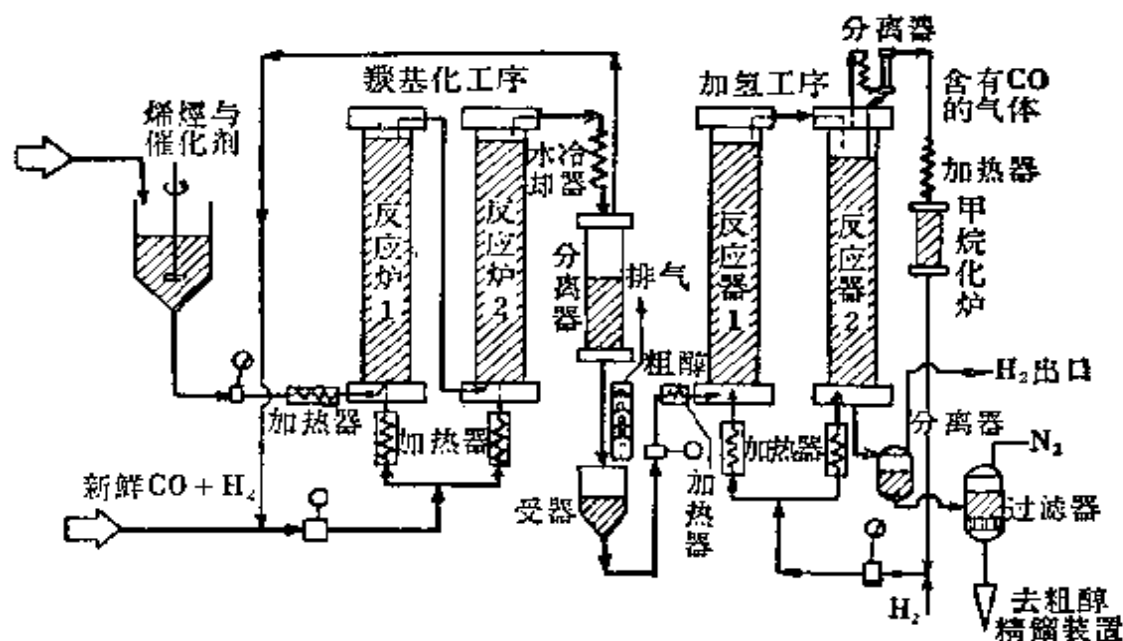


图 10.16 连续式羰基化反应装置 (路易那厂)

10.7.2 性质及用途

羰基化的生成物主要是醛类。它们是极富于反应性的物质。表 10.25⁸⁾ 为其反应举例。

以上预示了羰基化反应对于醛类合成的发展前途。由是可知醇类是羰基化生成物醛的利用的一方面。现在羰基化法的最大工业意义是为洗涤剂 and 增塑剂制原料,也就是为高沸点脂肪醇提供新的来源。例如 $C_{10} \sim C_{15}$ 的烯烃变为醇时用于洗涤剂的原料即其一例。丙烯可变为丁醇及辛醇,庚烯可变为辛醇,均用为增塑剂的原料。又当以丙烯为原料时可生成 2-乙基己醇及异辛醇,以此为原料制造苯二甲酸二辛酯时,其性能较之由正辛醇所制得者,在耐寒、耐热性、耐光性方面虽稍劣,其他则无大差别。这些方面的优劣,与其说是从性能方面,勿宁说是从价格方面来左右的⁹⁾。

10.7.3 羰基合成醇类的工业生产

目前日本关于辛醇及其他高级醇的生产公司及生产方法有如表 10.26^{9~12)} 所示。其中羰基合成法虽然未必占有多数,但由石油化学方式以制造高级醇占有重要地位则已趋明显。

表 10.25 烯炔醛的衍生物

原 料	中 間 体 (羰基化生成物)	反 应 物 质	最 終 产 物
烯 炔 $C_n H_{2n}$	醛 $C_n H_{2n+1} CHO$	H_2 H_2S O_2 醛 烯 酮 醇 乙 炔 烯 炔 醇 烯 酮 硝基化物 $NH_3 + H_2$ NH_3 叔 胺 $NH_3 + H_2O$ $NH_3 + S$ HCN	醇 硫 醇 酸 酯 不飽和酯 醛縮醇 炔 醇 酮 双 烯 炔 β -内酯 硝 基 醛 胺 腈 醛 亚 胺 肟 胺 硫 酰 胺 腈 醇

表 10.26 日本各种高碳数醇的生产公司与方法情况

(系1960年8月1日为止的实际情况及计划中的情况)

产 品 名 称	公 司 名	制 造 方 法
辛 醇	新日本窒素(水俣) 花王石碱(和歌山) 酸水素油脂(京都) 三菱化成(四日市) 三菱化成(水島) 協和醱酵 新日本窒素 東亞燃料	以乙炔为原料, 乙醛法 油 脂 还 原 油 脂 还 原 丙烯羰基化法 丙烯羰基化法(计划中) 乙烯为原料, 乙醛法(计划中) 乙烯为原料, 乙醛法(计划中) 丙烯为原料, 羰基化法(计划中)
各种高碳数醇	昭 和 電 工 丸 喜 石 油 三井石油化学	羰基合成法(计划中) 齐格勒法(alfol法)(计划中) 齐格勒法(alfol法)(计划中)

〔山本 篤親〕

参 考 文 献

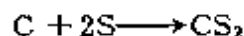
- 1) D.F. Smith, C.O. Hawk, P.L. Golden, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3221 (1930).
- 2) O. Rölen, U.S.P. 2,327,066 (1943).
- 3) H. Adkins, G. Kresk, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 383 (1948).
- 4) R.R. Wenner, *Chem. Eng. Prog.*, **45**, 194 (1949).
- 5) S.K. Bhattacharyya, B. C. SubbaRao, *Petroleum*, April, 119 (1956).
- 6) P.W. Sherwood, *The Refining Engineer*, March, C-26 (1958).
- 7) R. Holroyd, "Reports on the investigation by fuels and lubricants teams at the I.G. Farben Industrie A.G. Lenna Works", I.C. 7370, July, 1946.
- 8) 二陆堂行徳, 有機合成化学, **13**, 341 (1955).
- 9) 村井孝一, 赤染登一, 有機合成化学, **19**, 481 (1961).
- 10) 化学工業日報社, "化学工業年鑑" (1961).
- 11) 日本經濟新聞 (昭和36年3月24日)
- 12) 化学工業社, "別冊化学工業プロセスフローシート", No. 5, p.24 (1959).

10.8 二 硫 化 碳

10.8.1 制法

二硫化碳的制造, 迄今都是以木炭与硫磺为原料, 但近来逐渐走向以天然气甲烷与硫磺为原料的制备方法。

甲、木炭法 这一方法在工业上有甞法及电热法两种。



乙、天然气法^{1~3)} 本法系以甲烷与硫磺为原料。除甲烷外, 其他低碳数烃类亦可用。

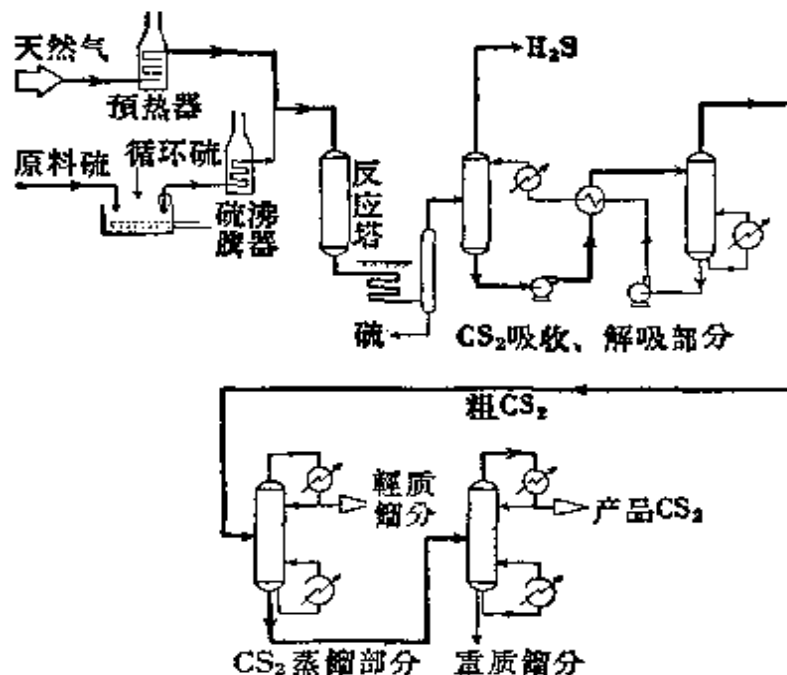
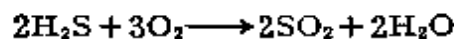
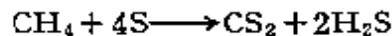


图 10.17 天然气法流程图



反应条件：反应温度 500~700℃；

催化剂 硅胶；

原料加入比 理论量之比；

空间速度（蒸气）400~600

在上述反应条件下，其转化率（单程）可达90%，副反应少。生成的硫化氢利用克劳斯（Claus）法使之变为硫磺，可循环使用。这一方法的生产流程有如图10.17所示。

天然气法与其他如籐法相比，其优点为可能连续生产，反应温度低，对于材料的使用上较为便利。

丙、电气瓦斯併用法 本法在日本四国化成工厂采用中。

10.8.2 性质

二硫化碳为无色或微黄色液体，精制品几乎无臭。有毒。其性质有如下示。

凝固点 111.6℃，熔点 -108.6℃，沸点（760毫米）46.25℃，

比重 d_4^{20} 1.2931, d_4^{20} 1.263, d_4^{46-25} 1.225,

蒸气密度 2.67 在标准温度压力下（空气 = 1），

折光率 n_D^{20} 1.62950，临界常数 温度273℃，压力75大气压，蒸气压（参照表10.27）。

表 10.27

温度(℃)	蒸 气 压 (毫米汞柱)	温度(℃)	蒸 气 压 (毫米汞柱)	温度(℃)	蒸 气 压 (毫米汞柱)
-60	3.5	20	297.5	150	12.4
-40	14.0	40	616.7	200	28.3
-20	46.5	46.25	760	250	56.5
-10	78.8	60	1.54大气压	273	75
0	127.3	80	2.69大气压		
10	198.1	100	4.42大气压		

爆炸范围（空气中）为1~5体积-%，闪点 -25℃，溶解度（对水）0.22克/100毫升22℃（在苯、酒精、醚中溶解）。蒸气的比热 $C_p = 13.75 + 0.49 \times 10^{-3}T - 3.38 \times 10^{-5}T^{-2}$ (298~1800°K), $C_p = 9.76 + 0.6102 \times 10^{-3}T + 1.894 \times 10^{-6}T^2$ (400~2000°K)。蒸发潜热（298°K）6680卡/克分子。生成热（298°K）（气体）27580卡/克分子，（液）20900卡/克分子。

10.8.3 用 途

二硫化碳的用途有如下述。

为种种物质的溶剂（油脂、瀝青、橡胶、蜡等）。用于粘胶絲、人造纖維、賽璐珞（玻璃紙）的制造，四氯化碳的制造原料，橡胶的冷硫化，与胺的縮合以制造树脂状物质，防腐，防虫剂等各个方面。

〔山本 篤親〕

参 考 文 献

- 1) *Petroleum Refiner*, 38, Nov. 227 (1959).
- 2) Hillis O. Folkins, Elmer Miller, Harvey Hennig, *Ind. Eng. Chem.*, 42, No. 11, 2202 (1950).
- 3) R. C. Forney, J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 43, No. 8, 1841 (1951).
- 4) P. C. Cross, *J. Chem. Phys.*, 3, 825 (1935).
- 5) Bryant, *Ind. Eng. Chem.*, 25, 609 (1933).

10.9 炭 黑

10.9.1 制法

炭黑是由烃类经过种种方法热裂化(热解)而制得。其制法可大别为四。即：甲、槽法；乙、炉法；丙、热裂法；丁、乙炔裂化法。兹分述于后。

甲、槽法 槽法主要是以天然气为原料，于燃烧室内经过多数的灯头尖端发生小的不完全燃烧的火焰，将此火焰与位于适当高度的槽钢相接触，以使所生成的炭黑附着其上。将此炭黑剥落至输料斗，经螺旋运输机运至室外。除去夹杂物后，因用途的不同，或者提高它的松密度，或者经过选粒而为成品。槽法炭黑的质量因灯头尖端的面积、尖端与钢板的距离、尖端附近的气体量、气体组成等各项条件的平衡而异。一般说，火焰长、温度低则产生较大的颗粒，反之较小的颗粒则是由短的火焰、高的温度得到的。槽法的收率虽不甚好，但产品质量较其他方法具有活性强、吸油量小、颗粒小等许多特征。日本也在以焦炉气或杂酚油为原料进行着生产。其大部用于颜料方面。

近来因美国天然气原料价格的上涨和合成橡胶中炭黑使用率的增高，槽法炭黑的产量减少，转为以使用石油系原料的炉法为主。

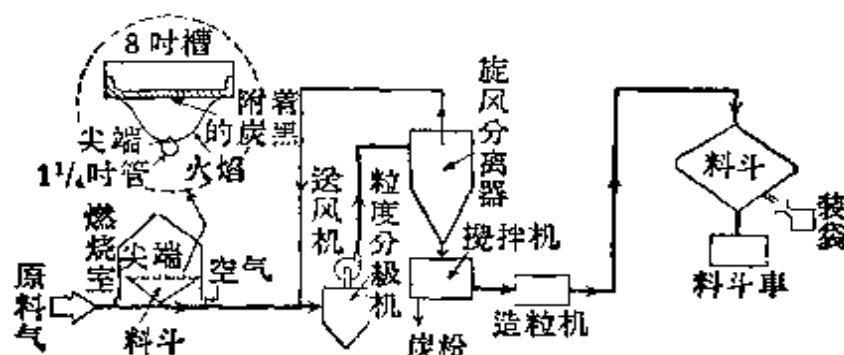


图 10.18 槽法生产流程

乙、炉法 炉法系将原料于内衬耐火砖的炉内，在氧气不足的状态下进行热裂化(热解)。即将一部分原料燃烧，以其燃烧热将其余部分的原料予以热

裂化。以菲利浦化学公司(Phillips Chemical)的流程为例¹⁾，系于圆型发生炉的一端沿炉轴的方向喷射原料油入炉，而燃料与空气则由炉侧面沿切线方向引入，使达炉壁而形成旋转气流，在炉的轴心进行热裂化。生成的炭黑直接用水喷淋。降温后，经过几个旋风分离器和袋滤器而加以捕集，经粉碎后送至造粒工段。造粒方式有加入与炭黑等量的水于转筒内激烈搅拌的湿法，和加入预先造粒的“种子”，在转筒内长时间迴转造粒的干法二种。造粒后的炭黑装入袋或容器内加封保存。

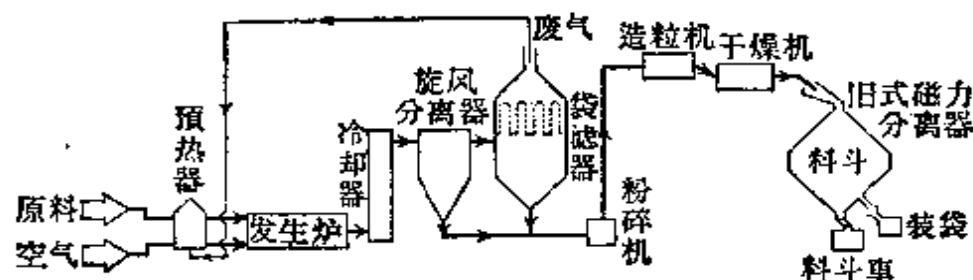


图 10.19 炉法生产流程

此法与槽法相比，原料可不受限制。又由于密闭装置的关系，无飞散现象，设备费低、收率好，具有适合于合成橡胶用的性质。现在大部分橡胶用炭黑是由本法制造的。

丙、热裂法 热裂法系于填充了格子形耐火砖的炉内送入天然气及空气，强热，使炉内温度到达 1400°C 。然后单独送入天然气，通过炉的热度使之裂化（裂解）为氢及炭黑。

由于天然气的裂化为吸热反应，随着反应的进行而温度降低，以迄停止，要使反应进行须再加热。裂化与加热反复而行。一般采用两台炉子为一组，使之交替操作。

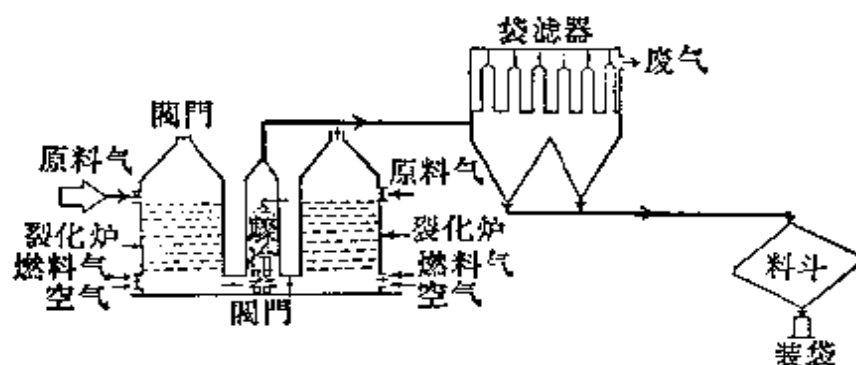


图 10.20 热裂法

斯皮尔(Spear)及穆尔(Moore)²⁾曾将天然气用氢稀释，在高温预热后送入裂化炉，得到粒径较小的炭黑。氢的稀释可使炉内热传导良好，炭的浓度既小，故有防止颗粒集合的效果。预热可使炉的效率提高。日本由Copper炉副产的炭黑具有与上述相似的性能，一般粒径较大，橡胶硫化后发

軟，故可以多量配合，从而使橡胶制品成本降低。

丁、乙炔裂化法³⁾ 乙炔气約在800℃时即发热而裂化（裂解）。最初先将裂化炉加热至裂化温度，将炉內残存的氧气放出后，即行通入乙炔气，这时可以连续地裂化为氢及炭黑。为了改进产品的质量和收率，有将乙炔气与氮气混合使用的想法。产品的质量，因炉温和气体在炉內滞留的时间而有显著的不同。利用生成的氢气經燃烧使呈紅热而改进炭黑质量者有之。一般乙炔炭黑的电阻小，为高度发展的鏈状結構，用它做干电池的配合剂，因能够多量吸附所发生的气体及氯化铵溶液，具有相当的伸縮余地，故可以代替一向慣用的石墨。以制备瞬間放电的干电池。

除上述外，重油热裂化制造合成气时所副产的炭黑，近年来在量的方面逐渐增加。关于这一用途的开发进行着很多的研究工作。

10.9.2 性质

炭黑的性质中最重要、最基本者想做有四項，即甲、粒径、比表面积，乙、二次結構；丙、初次結構；丁、表面的化学性质。茲分述于后。

甲、粒径、比表面积 炭黑的粒径和比表面积在上述性质中为最重要的性质。一般粒径愈小、比表面积愈大，而对橡胶的补强性、吸附力与着色力愈增加。炭黑的粒度特性，可由平均粒径与粒度分布来表示。其测定方法有X射线小角散射⁵⁾等法，但以电子显微鏡法最为可靠。表10.28即系由后法测定的結果，由是可知热法炭黑最大，炉法炭黑和槽法炭黑次之，而各有种种不同的粒径。另有出乎本表以外的更細的，在150 Å以至电子显微鏡分辨程度的（約40 Å）炭黑可由槽法而制得。粒度的分布，一般是粒径愈大其分布愈广，愈小而分布愈为狹隘。比表面积可由电子显微鏡法所得dvs（面积平均径）算出，另可由低温氮吸附法（B. E. T. 法）⁶⁾或与此大致可以得到相似数值的簡便的C. W. 斯諾（Snow）⁷⁾的碘吸附法而求得。热法炭黑及炉法炭黑，其由电子显微鏡所测得比表面积（AEM）与用吸附法所测得比表面积（AN₂）大致相等。槽法炭黑或热处理的炭黑，則AN₂ > AEM。这想做是由于电子显微鏡下不能观察的粒子表面細孔的关系，AN₂/AEM之比称为孔隙因数（porosity factor）或糙度因数（roughness factor）。

乙、二次結構 电子显微鏡下所取得的炭黑鏈状結構有如图10.21所示。为在液体或弹性体中的分散系，可进一步聚集。此种鏈状結構通称为炭黑的二次結構（Structure）。为对于未硫化橡胶的加工性能、硫化橡胶的模量，油墨的稠度具有关键性影响的因素。

炭黑二次結構的发达程度，可由电子显微鏡、吸油量、压縮比重等予以测定。

电子显微鏡法可以摄取放大几万倍的照相，从而观察判断鏈的长短与分枝的結合情况。此法虽然可以了解結合的状态，但难以数值化，因而具有个

表 10.28 橡胶用炭黑的分析数值¹⁸⁾

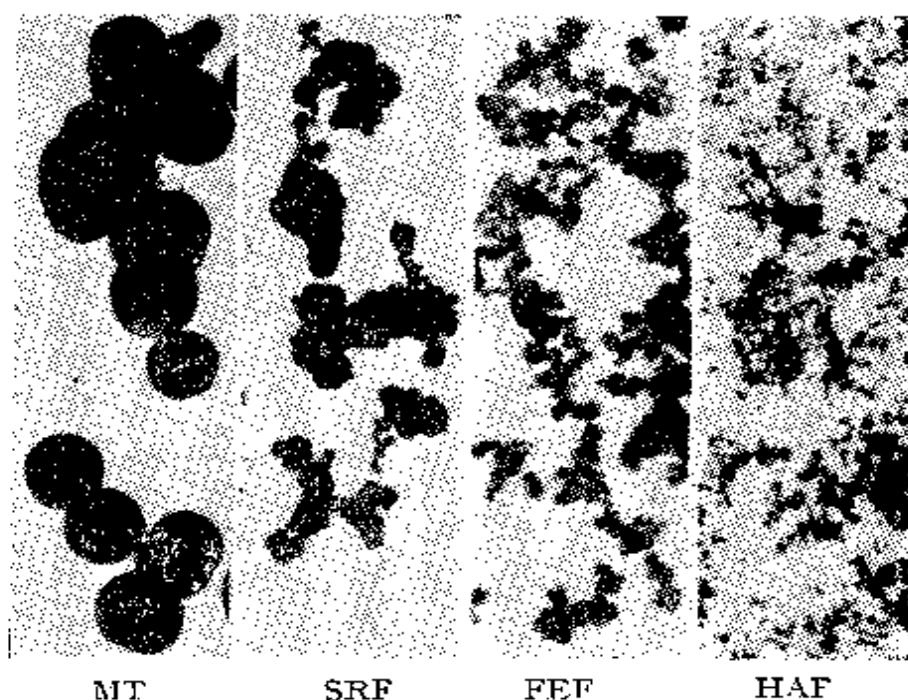
品 种	平均粒径 (Å) (电子 显微镜法)	比表面积 (BET法) 米 ² /克)	氢(%)	氧(%)	吸 油 量 (油), (毫 升/克)	压缩比容 积每 734 磅/吋 ³ (毫升/克)
MT	2700~5000	6.5~9.1	0.27~0.34	0.00~0.10	0.25~0.45	0.75~0.87
FT	1200~1900	13~22	0.40~0.50	0.00~0.25	0.40~0.60	0.90~1.05
SRF	590~860	20~35	0.30~0.45	0.15~0.55	0.75~0.90	1.20~1.35
GPF	500~650	25~30	0.35~0.45	0.15~0.40	0.95~1.05	1.30~1.40
HMF	460~660	30~45	0.30~0.41	0.20~0.35	0.85~1.10	1.20~1.46
FF	400~560	45~75	0.34~0.39	0.40~0.60	0.75~0.95	1.20~1.35
FEF	310~580	36~48	0.30~0.39	0.15~0.65	1.15~1.45	1.40~1.70
HAF	260~350	62~88	0.27~0.34	0.50~1.00	1.20~1.40	1.45~1.60
ISAF	175~275	95~135	0.20~0.32	0.75~1.45	1.25~1.45	1.45~1.75
SAF	140~270	120~145	0.28~0.34	1.00~2.00	1.30~1.70	1.55~1.75
SCF	160~250	175~225	0.17~0.22	0.90~1.20	1.30~1.55	1.60~1.80
EPC	290~350	95~125	0.60~0.75	2.90~3.50	1.04~1.20	1.49~1.64
MPC	240~300	100~135	0.50~0.60	2.70~3.60	1.04~1.25	1.49~1.60
HPC	230~260	130~160	0.40~0.52	2.70~3.60	1.03~1.20	1.50~1.65
CC	175~275	175~420	0.33~0.45	2.60~4.00	1.15~1.65	1.50~1.75
ACET	350~450	55~70	0.06~0.09	0.07~0.26	2.50~3.50	1.80~2.20

注: MT——Medium Thermal 中粒热裂法炭黑; FT——Fine Thermal 細粒热裂法炭黑; SRF——Semi Reinforcing Furnace 半补强炉法炭黑; GPF——General Purpose Furnace 通用炉法炭黑; HMF——High Modulus Furnace 高定伸炉法炭黑; FF——Fine Furnace 細粒炉法炭黑; FEF——Fast Extrusion Furnace 快押出炉法炭黑; HAF——High Abrasion Furnace 高耐磨炉法炭黑; ISAF——Intermediate Super Abrasion Furnace 中超耐磨炉法炭黑; SAF——Super Abrasion Furnace 超耐磨炉法炭黑; SCF——Super Conducting Furnace 超导电炉法炭黑; EPC——Easy Processing Channel 易混槽法炭黑; MPC——Medium Processing Channel 可混槽法炭黑; HPC——Hard Processing Channel 难混槽法炭黑; CC——Conducting Channel 导电槽法炭黑; ACET——Acetylene 乙炔炭黑。

人的差异。

关于吸油量究何所指, 則有种种不同的爭論。所可考虑者有 (1) 由于顆粒的連結所产生的間隙的填充而必需的油量, (2) 被顆粒表面所吸附的油量等两个方面。前者为二次結構的指标, 而后者勿宁說是表面积与表面亲油性的起因。斯怀策尔(Sweitzer)⁸⁾为了却除粒徑所产生的影响, 曾试图将二次結構用“二次結構指数(structure index)”加以表示。

压缩比重 (有时用压缩比容表示) 是炭黑在一定压力下的比重之謂。

图 10.21 电子显微镜照相 ($\times 15000$)

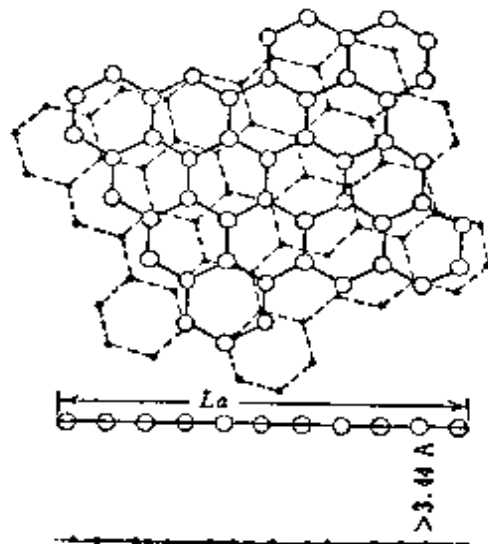
二次结构愈发达者其比重愈小。此测定数值与吸油量的关系较深，而个人的差异少，为其优点。

试取各种不同制法所得的炭黑，比较其二次结构的发达程度则如表10.29所示。其中以热裂法最坏。一般是按槽法、炉法、乙炔裂化法的顺序发展的。

如就原料组成对于结构发展所给予的影响加以考虑时，在炉法的情况下，以高碳数的芳香系原料常易获得吸油量大的炭黑，而脂肪系原料则易得到吸油量少的炭黑。

吸油量的调节可由原料组成的适当变换而进行。另外的想法是于原料中添加镍、钨亦可得到吸油量多的炭黑⁹⁾，如加入少量碱金属化合物时则可以得到吸油量少的产品¹⁰⁾。格斯勒(Gessler)¹¹⁾曾认为，通过后处理所收集的炭黑，如机械地用球磨机或转数不同的滚轧机切断其二次结构间的连结，则可使吸油量减少，同时通过颗粒表面的磨碎与氧化，可将其质量予以改进。

丙、初次结构 炭黑的X射线折射象虽显示具有类似石墨的结构，但折射射线是扩散的，基于(001)的折射甚强，基于(hko)的折射则无所表现。因此可想做其构造单位小，各个平面分子层是平行重迭的，而各层的平面分子

图 10.22 无定形碳的初次结构(赤松)¹²⁾

間，其排列并无規則性。炭黑通过过热处理， L_a ， L_c 因次有所成长，各层分子間排列的規則性有所提高，逐漸石墨化¹⁴⁾。

另一方面，曾經得到过若干种分子大小不同而結構相类似的多环芳香族化合物的混晶，与炭黑的X线折射象相一致¹⁵⁾，因而想到炭黑在生成的过程中由于經受热的关系，具有多环芳香族化合物的混晶与石墨之間的結構。根据这一結構所表現的物理性质，尤其是在电、磁方面的性质亦介于其間，但常更接近于前者。

表 10.29 炭黑单晶的大小¹³⁾

商品名称	制 法	$L_a(\text{\AA})$		$L_c(\text{\AA})$
		(10)	(11)	(002)
Thermax	热裂法	30	20	17.3
Shawinigan	乙炔法	30	27	24.6
Philblack o	炉 法	18	18	12.7
Vulcan S C*	炉 法	19	15	13.0
Spheron 9	槽 法	18	14	13.4

* 电导性炭。

丁、表面的化学性质 炭黑的元素分析結果，除含碳外，尚有氢、氧、硫及其他若干无机物质。此中尤其是氢与氧对于炭黑的性质具有重要的影响。氢是在溫度較低的加热过程中生成的，例如在槽法炭黑中的含量較多，炉法炭黑及乙炔炭黑則少。由是可設想原料中的氢由于不完全热裂化的关系，在层平面分子的末端碳原子上仍有所残留。关于残氢之具有活性，根据下列事实很容易推测出来：随着苯环数的增加，环上甲基的反应性亦随之增加。最近有人以炭黑与过氧化苯甲酰反应生成苯甲酸，以便将参与游离基反应的氢予以定量¹⁷⁾。

氢在顆粒的内部亦有所分布。但在顆粒表面上的一部分氢則在空气中被氧化，与氧結成氢氧基、羧基等。斯特恩斯 (Stearns)¹⁸⁾ 曾以炭黑与溴溶液反应，通过反应热的測定和追踪的結果，可設想有 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 型基存在。

氧虽然非常容易被炭黑所吸收，但被吸收的部分氧在减压下則难以解吸，加热时即成为二氧化碳或一氧化碳而脱离。这种氧想系經過化学吸附而固定于顆粒表面的¹⁹⁾。炉法炭黑的大部分氧，是在生成的碳与还原性的炉气分离后与大气接触时，通过自动氧化而結合者。槽法炭黑中的氧則是在槽鋼上析出的碳于高溫下在空气中曝露被氧化而来的，故槽法炭黑通常較之炉法炭黑含氧量多。含氧的基可由格利雅試剂²⁰⁾或与重氮甲烷²¹⁾反应，或經紅外吸收光譜^{22,23)}、极譜²³⁾进行定性或定量分析。如将結果加以綜合，則可設想

有羟基、羧基、醌基、半醌基²⁴⁾、醛基²⁵⁾、酮基等存在的可能。此外如过氧化物的存在亦在推想之中。一个颗粒虽不一定含有全部上述各官能团，但如图 10.23 的结构是可在预料之中的。

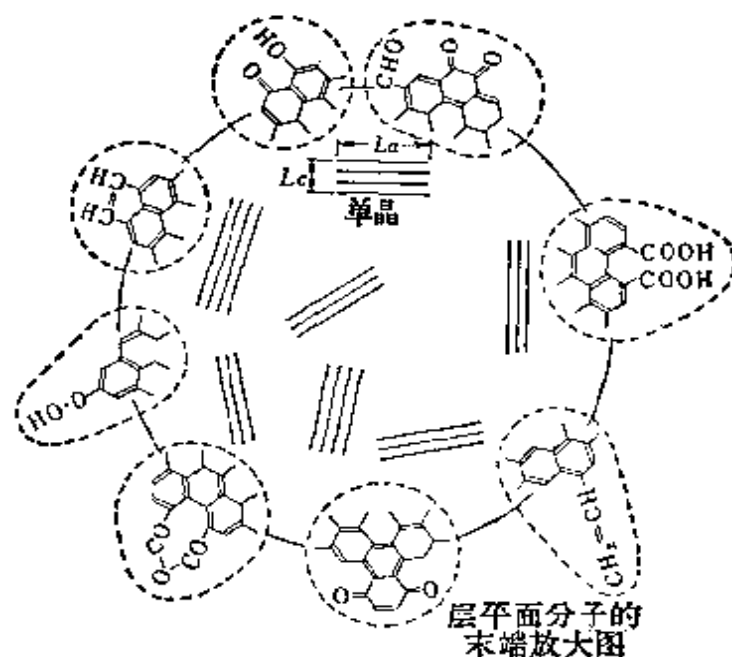


图 10.23 炭黑的颗粒模型

如将炭黑混加到未曾硫化的橡胶中，或于树脂聚合时混加，可以察知其具有游离基接受体的性质²⁶⁾。R.L.柯林斯(Collins)²⁷⁾则通过电子自旋(Spin)共振吸收法确认橡胶用的炭黑有 $10^{19} \sim 10^{20}$ 自旋/克的不成对电子存在。

除上述外，关于炭黑的吸附作用，催化作用、pH 等多种性质，通过上述基本性质的考察是难以充分说明的，故尚处于不明状态。

10.9.3 用途

炭黑的主要用途是橡胶和颜料。其他一部分用于电极、炭刷、干电池等的制造原料。在量的方面则橡胶占压倒的优势。

炭黑做为橡胶的补强填充剂表现着最优良的性质，尤其是在高强度与耐磨损的轮胎、运输带方面是不可缺少的。因橡胶制品的使用条件之不同而所要求的性质亦各异。除补强外，还有例如改善导电性等作用。因此，工业上生产种种不同品种的炭黑，以适应不同的要求。为了补充合成橡胶强度的不足，常在其中配合以较天然橡胶更多量的炭黑。又有时使炭黑分散于合成胶乳中以制造炭黑母炼胶。

炭黑的使用方法和品种尚在逐渐变换中。

在颜料方面的用途可分为墨与涂料两类。墨是将炭黑分散于松脂、清漆、矿油等基本物质中而制得的。其色调、底色、流动性等关键性质由于所用炭

黑不同可大有差别。在墨中以报纸印刷用油墨数量最大，这方面可选用适于

表 10.30 日本炭黑生产
的品种与1960年度生产量²⁸⁾

主要用途	品 种	生产量(吨)
橡 胶 用	ISAF	—
	HAF	6003
	低定伸	—
	FEF GPF	3003
	SRF	1775
	FT 乙炔	5240 1608
着 色 用	一般用品 高 级 品	1748

高速印刷的短炭黑(Short carbon)。涂料用者则选用着色力与遮盖力大，并经表面氧化处理以提高其黑色度者。又在使用量上虽不大，为了改进聚乙烯对于紫外线耐力弱的缺点，亦可加入细颗粒的炭黑。

关于炭黑的主要文献有如下示，请参考。

(1) “便覧カーボンブラック”，カーボンブラック懇話会(1950)。

(2) 仙石正，“カーボンブラックの研究”，大阪工業試験所報告，第308号(1960)。

(3) ゴム協会誌，31，655～794(1953)[补强性充填剂特集号]。

(4) Merton L. Studebaker, *Rubber Chem, Tech.*, 30, 1400 (1957)。

(5) “Carbon Black Abstract”，Cabot Corporation。

〔鈴木 昭司〕

表 10.31 日本炭黑在各行业的消费量(单位吨)²⁸⁾

行 业		1956年	1957年	1958年	1959年	1960年
橡 胶 用	六个轮胎公司	12968	18257	17216	22397	33397
	一般橡胶	5938	6304	6210	7789	8954
	电线工业	585	935	881	971	1376
	报纸印刷油墨	1130	1122	1093	1274	1412
顔 料 用	印刷油墨	985	1065	1264	1398	1409
	涂料墨汁及其他	640	623	605	616	722
干 电 池 用		549	506	687	760	1295
合 計		22796	28823	27959	35210	48765

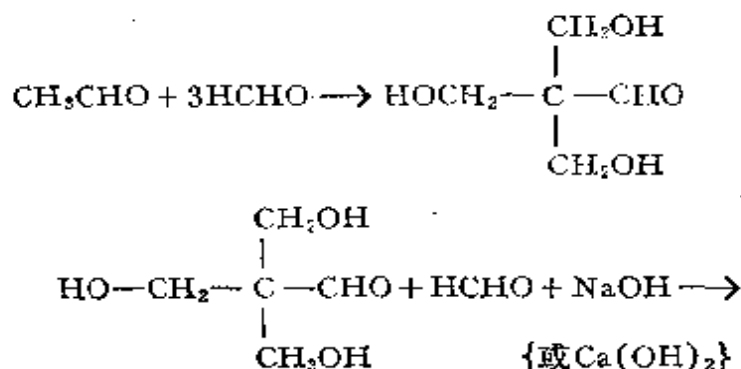
参 考 文 献

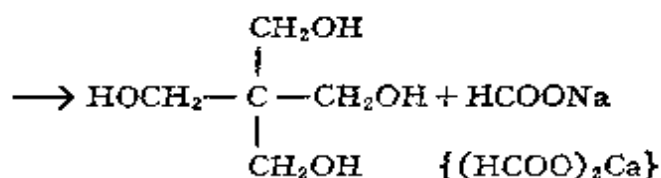
- 1) Anon., *Oil Gas J.*, 55, 122 (1957).
- 2) Spear, Moore, U.S.P. 1,911,033 (1933).
- 3) C. Kaufman, R.H. Hall, U.S.P. 2,453,440 (1945).
- 4) 河岡, 小田, ゴム協会誌, 32, 763 (1959); 高橋, 成田, 古川, 山本, 山下, ゴム協会誌, 33, 947 (1960); 34, 5 (1961). 高島, Texaco 法副生カーボンブラックの性状, 日本化学会 14 年会.
- 5) 野田, 炭素, 2, 2, 36 (1951).
- 6) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
- 7) C.W. Snow, *Rubber Chem. and Tech.*, 30, 1414 (1957).
- 8) C.W. Sweitzer, W.C. Goodrich, *Rubber Age*, 55, 469 (1944).
- 9) D.B. Eastman, U.S.P. 2,914,418 (1959).
- 10) G.F. Friauf, 日特公, 昭 36-3168.
- 11) A.M. Gessler, *Rubber Age*, 86, 64, 1017 (1960); 87, 658 (1961). A.M. Gessler, 日特公, 昭 36-6165.
- 12) 赤松, 化学と工業, 11, 607 (1958).
- 13) M.L. Studebaker, *Rubber Chem. Tech.*, 30, 1424 (1957).
- 14) W.D. Schaeffer, W.R. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1286 (1955).
- 14) W.D. Schaeffer, W.R. Smith, H.M. Polley, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1721 (1953); H. Akamatu, H. Kuroda, *Proceeding of the Conference on Carbon*, (1958).
- 15) H. Akamatu, K. Nagamatsu, *J. Colloid Science.*, 2, 593 (1947).
- 16) M. Szwarc, *Polymer Sci.*, 10, 367 (1955).
- 17) 大北, カーボンブラック粒子表面における反応, 日本化学会14年会.
- 18) Stearns, Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 146 (1951).
- 19) H. Sato, H. Akamatu, *Fuel.*, 33, 196 (1954).
- 20) D.S. Villars, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3655 (1948).
- 21) M.L. Studebaker, E.W.D. Hoffmann, A.C. Wolfe, L.G. Nabors, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 162 (1956).
- 22) J.V. Hallum, "The Org. Nature of Carbon Black Surface", A.C.S. meeting (Sept. 1956).
- 23) H.M. Cole, E.M. Dannenberg, "Infrared Studies on the Chem. Constitution of Carbon Black Surface", Joint meeting of A.C.S. and C.I.C. (May 1957).
- 24) V.A. Garten, D.E. Weiss, *Australian J. Chem.*, 8, 68 (1955).
- 25) W.R. Smith, W.D. Schaeffer, *Rubber Chem. and Tech.*, 23, 625 (1950).
- 26) W.F. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1281 (1955). V.A. Garten, G.K. Sutherland, *Proc. 3rd. Rubber Tech. Conf.*, p. 536 (1954).
- 27) Gerard Kraus, R.L. Collins, *Rubber World*, 139, 219 (1958).
- 28) カーボンブラック懇話会編, カーボンブラック年鑑, 36年度版.

10.10 季 戊 四 醇

10.10.1 制 法

季戊四醇 (pentaerythritol) は乙醛和甲醛在碱性縮合剂存在下进行縮合而得:





上述反应虽可用醇醛缩合与坎尼扎罗反应两个阶段表示，但在同一反应系内是同时并行的。本反应除季戊四醇外，尚有二季戊四醇等多缩季戊四醇类或季戊四醇的甲醛缩合物或季戊四醇的甲醚类副生成。图 10.24 为制造流程。

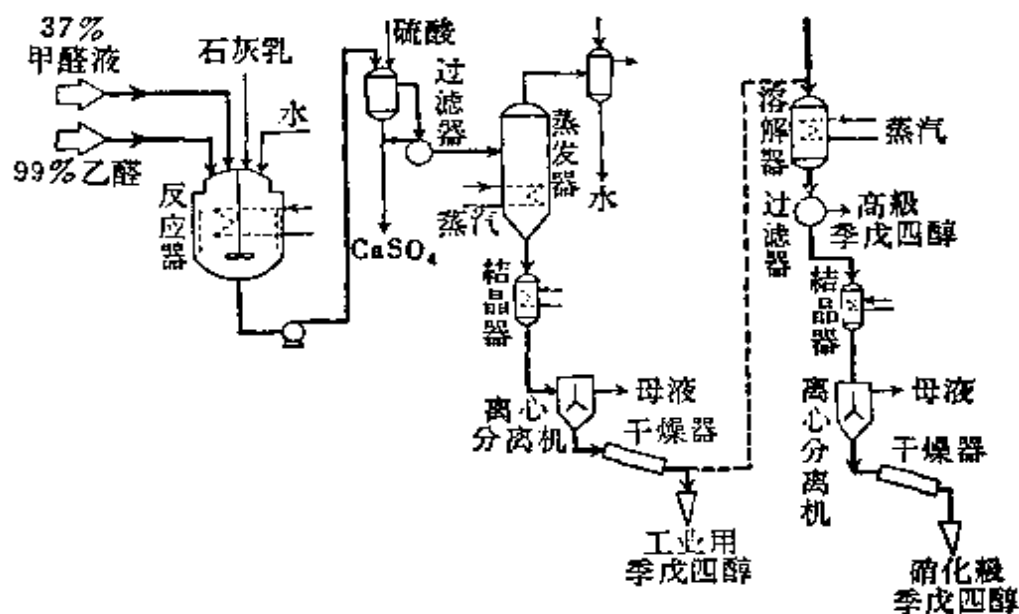


图 10.24 季戊四醇制造流程图

原料：甲醛液约37%溶液（甲醇含量在0.5%以下）

乙醛 99%

苛性钠溶液（50重量%）或氢氧化钙浆状物（50~80%溶液）

中和用酸（硫酸、盐酸、草酸或甲酸）

原料克分子比：

甲醛/乙醛	4.5~10.0/1 (主要是5.0~5.5)
羟基化合物/乙醛	1.0~1.8/1 (主要是1.2~1.5)

反应温度：15~16℃

反应压力：常压

单耗量（每生产1吨季戊四醇）：

甲醛（37%）	2880公斤
乙醛	350公斤

碱 (50%)

950公斤

酸 (以甲酸計)

540公斤

于冷却至10~20℃的甲醛溶液中,一面攪拌,在低温下加入苛性鈉或石灰乳,再于此液面下,保持15~20℃的温度,慢慢加入乙醛。一俟全部加完即速升温使之保持30~35℃。大約反应4小时后,温度升至60℃,以迄游离醛的含量降至0.1%以下。

反应完了后,如系使用氢氧化鈣,即以硫酸或草酸中和至pH=7.0,使之成为鈣盐的沉淀,或加碳酸鈉使碳酸鈣沉淀出来,过滤分离。如系使用苛性鈉,又当有副产物多縮季戊四醇存在时,則中和后过滤分离即可。如所用甲醛过剩,則使反应温度保持30~35℃后,中和,在常压或加压下以回收甲醛。

滤液于减压下浓缩至原液的約 $\frac{1}{3}$ 容量(此时液的比重約达1.27)。然后于結晶槽中冷却,使結晶析出,用离心分离机分离,水洗,干燥。含有甲酸钠的母液进一步浓缩,在热时析出的結晶經热过滤以回收甲酸钠。滤液經過冷却,析出結晶,再过滤。如是所得粗季戊四醇溶解于水后,用活性炭脫色,然后与反应后的浓缩用溶液在母液槽中相混合。

工业用季戊四醇,含有10~15%左右的二季戊四醇,如系供硝化使用时,須經重結晶以提高純度。

甲醛对于乙醛的克分子比愈大,縮聚体的生成愈少,收率可以提高。

碱的克分子比愈大則收率愈可增多,但如超过适当的克分子比以上时,則縮聚体的生成量增多。

10.10.2 性 质

季戊四醇的性质,按照日本工业标准規格(JIS),有如表10.32所示。

表 10.32 日本工业标准 JIS K 1510 (1959)

(日本工业标准調查会化学部决定)

	1 号	2 号		1 号	2 号
熔点 (初熔) (°C)	180以下	170以上	苯二甲酸树脂着色度 (比色标准液序号)	4 以下	10以下
羟基 (%)	47以下	45以上			
单体季戊四醇 (%)	87以上	82以上	水溶液的性质	中性, 透明或几乎透明	中性, 透明或微混浊
水分 (%)	0.5以下	0.5以下			
灰分 (%)	0.1以下	0.5以下			

为白色粉末状結晶,吸湿性小,中性,略有甜味,无臭。分子量为136.15。在高度减压下,約于130℃一面分解,一面緩緩升华。熔点260℃,沸点276℃(30毫米汞柱)(升华),燃烧热660.8千卡/克分子(恒容)、661.4千卡/

克分子(恒压), 溶解度, 7.23 克/水 100 克、0.76 克/甲醇 100 克、0.33 克/乙醇 100 克、0.08 克/正丁醇 100 克、68 克/1N 盐酸 100 克、77 克/0.5N 苛性钠溶液 100 克。

10.10.3 用 途

在日本约有生产量的 90% 用于涂料的原料。其中大部用于油改性醇酸树脂。可使涂料膜的硬度、光泽、耐久性, 颜色的稳定度、耐火性等予以改善。

又用作涂料工业(清漆、色漆等)、印刷油墨等所需的松香酯或改性松香酯的原料。其他尚用于干性油、油氈、粘結剂、潤滑油等方面。

除涂料有关方面之外, 尚有炸药、表面活性剂、乙烯类树脂稳定剂、增塑剂等方面的用途。新的用途为耐热性电线的被复、高温潤滑剂、防火涂料、Penton 树脂①等方面。

10.10.4 統 計

請参照表 10.33 及 10.34。

表 10.33 日本季戊四醇生产量(吨)

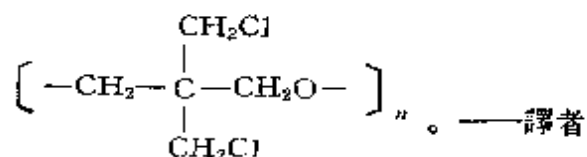
年 度	1955	1956	1957	1958	1959	1960
数量(吨)	368.35	611.615	813.128	927.216	1378	2123

表 10.34 日本涂料的生产量(吨)

年 度	1955	1956	1957	1958	1959	1960
醇 酸 系	6066	10556	14758	16878	22464	30195
乳 胶 系	—	1661	4605	5698	8897	11551
环 氧 系	143	334	3495	601	1010	1524
其他合成树脂系	22282	35319	35853	49994	68198	90408
稀 释 剂	21836	30912	36128	40428	50160	63041
涂 料 总 計	145014	187099	211299	220554	269945	329470

日本及美国季戊四醇的主要生产公司如下。

① 即聚 3,3'-两个氯甲基环氧丁烷, 结构式为:



美国有: Hercules Powder Co., 44×10^6 磅/年; Heyden Chem., Co., 51×10^6 磅/年; Trojan Powder Co., 15×10^6 磅/年; Delaware Chem., Co., 6×10^6 磅/年; Reichhold Chem. Co., 12×10^6 磅/年; Commercial Solvent Corp., 1×10^6 磅/年。

日本有: 広栄化学 200吨/月; 江戸川化学 130吨/月; 日本瓦斯化学 30吨/月。

[山本 爲親]

参 考 文 献

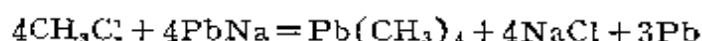
Petroleum Refiner, 35, No. 11, 171~179 (1956).
Ind. Eng. Chem., 50, 1106~1114 (1958).

E. Berlow, *The Pentaerythritols* (1953).
W.L. Faith, *Industrial Chemicals*.

10.11 四 甲 基 鉛

10.11.1 制 法

关于四甲基鉛的制法与 12.12 节 (474 頁) 所詳述的四乙基鉛, 可用同样反应式加以表示。



上述反应, 較之四乙基鉛的制法, 其压力高 (約30大气压), 溫度亦要在 100°C 。如无催化剂存在, 反应是十分困难的。当反应发生时, PbNa 中的 Na 几全部变为 NaCl, CH_3 —則不能有效地与 Pb 結合, 因而就形成 C_2H_6 等烴类。催化剂除可用 AlCl_3 溶于 CH_3Cl 中的溶液外, 另添加一种鋁合金亦属有效。

現在关于四甲基鉛的制造目的, 与其說是它本身的单独使用, 則不如說是加入到四乙基鉛中以提高其抗震剂的性能較为合适。也就是与其說是单纯制造四甲基鉛, 勿宁說是以制造四乙基鉛为目的为宜。

例如以 CH_3Cl 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 的混合物与 Pb Na 相作用时, 則有 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{Pb}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{Pb}$, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ 等生成。

10.11.2 性质⁶⁾

甲、物理性质 分子量 267.2, 熔点 -30.3°C , 沸点 110°C (760 毫米汞柱), 比重 (d_4^{20}) 1.995, 折光率 (n_D^{20}) 1.5128。蒸气压請参照表 10.35。

表 10.35

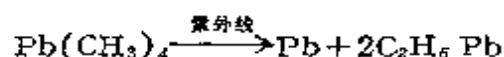
溫 度 ($^\circ\text{C}$)	-7.1	16.5	39.2	50.8	68.8	89	110
压力(毫米汞柱)	5	10	20	60	200	400	760

乙、化学性质

(1) 为无色的液体，在醚、苯、鏈状烴、三氯甲烷等有机溶剂中为可溶性。

(2) 四甲基鉛与强酸溶液可以适当的起反应。但 C—Pb 鍵的结构对于无水的酸反应鈍敏，例如溶于有机溶剂中的 HCl 容易使此种鍵分解。

(3) 通过紫外线的吸收即发生光分解，生成鉛与烴的混合物。



(4) 遇热易于分解，生成鉛及种种烴类。高温时发生爆炸性的分解。但較四乙基鉛略为稳定。在常压状态可能沸騰。

(5) 对于碱类則完全稳定。

10.11.3 用 途

用于添加汽油，尤其是含芳烴的汽油，以提高其辛烷值为目的。其用途与乙基液相同，或者将乙基液中四乙基鉛的一部分用四甲基鉛或甲乙基鉛所代替而使用。后者为其主要用途。这项研究虽然在很久以前就已开始，但实用化則是最近由于汽油品质提高的要求而实现的。国外如乙基公司 (Ethyl Corporation) 及杜邦公司等已有商品生产，而日本只是在 1960 年才有試卖品在市場上出現。

[篠崎 平馬]

参 考 文 献

- | | |
|--|---|
| 1) Ethyl Gasolin Corp., "Manufacture of Methyl and Ethyl Lead Comps.", U.S.P. 2,270, 109 (1942). | 3) <i>Oil & Gas Journal</i> , May 2 (1960). |
| 2) Ethyl Corp., "Method of Making Lead Alkyls", U.S.P. 2,414,048 (1947). | 4) <i>Oil & Gas Journal</i> , Jan. 11 (1960). |
| | 5) <i>Petroleum Refiner</i> , Feb. (1960). |
| | 6) du Pont, "Properties and Performance of TML". |

11. 乙炔系統的产品

11.1 概 述

11.1.1 发展史与现状

乙炔在发明的当初曾用为光源及热源。1910年左右才开始进行化工原料利用的研究。首先在德国实现工业化的是四氯乙烷及三氯乙烯的制造。其次工业化的是乙醛，后来又有醋酸、醋酸酐、丙酮等生产。

二次大战前在德国，由于资源问题和战时经济等特殊情况，曾经大力发展乙炔化学。甚至如丁二烯、氯乙烯、醋酸乙烯以及乙烯等各种产品均曾由乙炔加以制造。又法本公司(I.G.)的雷珀(Reppe)于1930年进行了乙炔加压反应的研究，由是而合成了一些新的有机产品。此外在美国1934年通过J. A. 紐兰德(Nieuwland)的研究完成了氯丁二烯的制造。

日本的乙炔系化学工业是由1928年开始的。日本合成公司大垣工厂首先合成了醋酸，嗣后如醋酸酐、醋酸纤维、丙酮、苯、氯乙烯、异辛烷等曾经进行了研究与生产，当时多是日本帝国主义从军工要求出发的，规模亦小。之后，乙炔化学的研究以乙烯系（聚乙烯醇、氯乙烯）为主体呈显了一时的盛况。战后与合成树脂及合成纤维的发展相结合，成为今日乙炔化学工业的现状。又关于乙炔系制品一向是由电石原料制造的，今后则由天然气及石油系统出发亦将陆续生产。日本1960年的乙炔系产品，换算成电石系统其需要量为80万吨。

乙炔系统的化工产品大别为：

乙醛及其衍生物

醋酸乙烯

氯乙烯

丙烯腈

氯丁二烯

雷珀(Reppe)反应产品

其他

根据上述分类，各年度的生产成绩和预测换算为电石的量有如表11.1所示。由是可知日本的乙炔化学工业是以氯乙烯为主体而发展的。兹为参考计，将美国的情况列入表11.2及表11.3中。

11.1.2 存在问题

日本过去乙炔化学工业之所以能够得到发展和它的技术与原料价格低廉

表 11.1 日本乙炔系统产品生产 and 預計量按电石計算的需要量 (单位 吨)

	1957年		1958年		1959年		1960年		1961年		1962年		1963年	
	实产	消费电石	实产	消费电石	生产預計	消费电石	生产預計	需要电石	生产預計	需要电石	生产預計	需要电石	生产預計	需要电石
①乙 醛	55472		64699		91000		115100		181000		203800		224000	
醋 酸	41810	71520	53263	78139	62340	98600	77300	121000	90700	141000	101300	157000	111400	172000
醋酸乙酯	9396	22200	9366	21827	16000	37500	18000	42100	20000	46800	22000	51400	24000	56100
丁 醇	1117	3800	1385	4760	1700	5800	3000	10200	30300	103000	32500	111000	36100	123000
辛 醇	5998	24800	7758	32000	13300	50500	21000	80000	28000	106000	33600	127500	36700	139000
②醋酸乙酯	39410	47800	42545	48027	56510	63800	71400	83000	110200	125000	122000	138000	140000	158000
③氯乙烯	106612	170500	105704	169070	202061	320000	260000	415000	320000	513000	360000	576000	400000	640000
④丙烯腈	425	900	2562	6661	15400	33900	22400	49300	33700	74100	42000	92400	49700	109000
⑤三氯乙烯	10869	9000	12579	10227	15000	12400	18000	14600	19000	15400	21000	17000	23000	18600
⑥氯丁橡胶	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9000	22500	10000	25000
⑦其 他	—	9300	—	10366	—	10200	—	13300	—	15300	—	16700	—	19000
合 計	—	359820	—	381086	—	632700	—	828500	—	1139600	—	1309500	—	1459700

表 11.2 美国乙炔系統产品的产量与預計量
(单位: 1000吨)

产 品	1955	1956	1957	1958	1960	1965
氯 乙 烯	240	271	285	314	420	500
氯丁橡胶	95	101	113	100	114	125
三氯(代)乙烯	143	157	153	134	168	204
丙 烯 腈	59	69	79	82	114	182
醋酸乙烯	61	75	78	86	104	136
四氯(代)乙烯	81	85	90	85	102	129

表 11.3 美国乙炔的各种用途的变迁与預計量
(单位: 1000吨)

产 品	1955	1956	1957	1958	1960	1965
氯 乙 烯	59	68	75	84	115	145
氯丁橡胶	68	71	80	71	80	88
三氯(代)乙烯, 四氯(代)乙烯	36	39	38	34	41	50
丙 烯 腈	17	23	31	34	54	80
醋酸乙烯	18	18	19	20	25	36
其 他	6	9	12	18	29	52
合 計	204	228	255	261	344	451

有关。但是近年来由于电力费的高涨, 随之而来的是电石的价格提高; 另由于石油化学的发展, 这样就对于电石乙炔化学发生了种种影响和問題。也就是說, 乙炔系統的产品从原料方面产生了巨大的变化。

如前表11.1所示, 日本对于乙炔系統的产品虽然期待其有较大发展, 但問題是存在的。約言之, 可有以下几个方面。

甲、原料的轉变 关于乙炔的来源, 由过去的电石向天然气、焦炉气以及石油系統方面在轉換。另一方面, 则过渡到不用乙炔, 而改用乙烯、丙烯为原料(例如由乙炔制丙烯腈轉为以丙烯制丙烯腈等)。这些轉換的优缺点正在由各方面加以认真的探討, 虽尚未臻定論, 但大致已經明确。

总之, 要通过工厂的建設条件和与其他有关产业的关系, 各自决定其优缺点。日本現阶段的情况是, 增加电石电炉, 由于电力单价的提高正处于困难的地步; 反之, 代替电石乙炔的石油化学計劃却有如表11.4所示, 尤其是以乙烯及丙烯代替乙炔的計劃, 較为突出, 这一点是值得注意的。

乙、新产品的竞争 氯乙烯与聚乙烯两种产品的关系完全是不同系统产品间的关系，主要是用途上的竞争，这在今后要由各种制品的成本和性能而决定其出路，现尚处于初期发展阶段，今后的展望尚难以判断。

表 11.4 日本电石乙炔的代替、补充计划

	公 司 名	产 品 名	换算为 乙 炔	原料需 要 量	备 考
1. 天然气 焦炉气	協和瓦斯 化学	乙炔	9570 吨/年	天然气 20万 米 ³ /天	甲醇 16500吨
	信越化学	乙炔	15000	天然气 30万 米 ³ /天	已批准兼产
2. 石脑油裂 化乙炔	住友化学	乙炔	8250		乙烯 16500吨 聚乙烯用，已批准兼产
3. 由乙烯代 替	新日本窒素	乙醛 32000吨		乙烯 21000吨	为制造： 醋酸 10000 吨，醋酸乙烯 6000吨 辛醇10000吨用（已批准）
	三井石油化学	乙醛 24000		乙烯 16000	醋酸9600吨，丁醇9600吨， 甲氧基丁醇1800吨用（已批 准）
	昭和電工	乙醛 15000		乙烯 10000	醋酸8300吨，醋酸乙酯8300 吨用（已批准）
	協和醱酵	乙醛 61500		乙烯 41300	辛醇6000吨，丁醇25000吨 用
	日本合成 電気化学 (乙醛合計)	132500	83000		换算值 0.63
	東亞燃料	二氯乙烷 40300	10000	乙烯 12000	换算值0.82
4. 由丙烯代 替	三菱化成	辛醇 12000 异丁醇 3300		14000	本公司技术
	東亞燃料	辛醇 6000 异丁醇 3800		8000	(已批准)
	(辛醇計)	18000	20000		换算值 1.1
	(异丁醇計)	7100	6300		换算值 0.9
	旭 化 成	丙烯腈 5000		8000	已批准

续表 11.4

	公 司 名	产 品 名	换算为 乙 炔	原料需 要 量	备 考
4. 由丙烯代 替	三菱化成	丙烯腈 7200		12000	已批准
	日东化学	丙烯腈 7200		12000	
	(丙烯腈計)	19400	12800		换算值 0.66
5. 由丁烯代 替	丸善石油	仲丁醇 17800	4000	丁烯 17800	换算值, 除甲基乙基甲酮外 4530吨 × 0.9。本公司技术
总计 已批准及申請中者合計			94220 吨/年		

1. “已批准”系指12月15日当时批准者

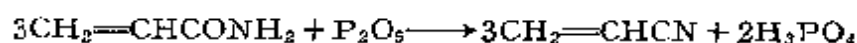
2. “(已批准)”系指最近即可批准者

[森 元芳]

11.2 丙 烯 腈

11.2.1 制 法

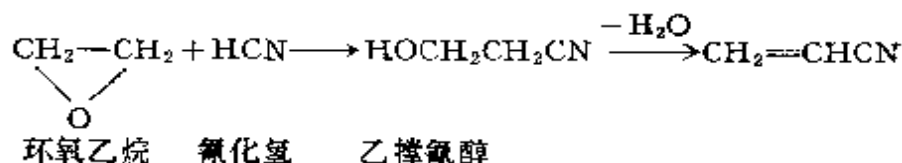
甲、沿革 丙烯腈是于1893年由法人穆勒(Moureu)开始合成的。該氏所用方法是由丙烯酰胺及乙撑氰醇脱水。



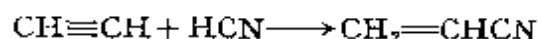
嗣后虽未发展到工业化的程度,但迄1935年法本公司的合成橡胶“布納 N”即丁腈橡胶完成后,研究工作即趋活跃,从而达到工业生产。

1948年,杜邦公司制成丙烯腈系合成纖維“奥綸(Orlon)”,丙烯腈有了进一步的发展。

工业上的制法,最初采用的是乙撑氰醇法。



嗣后又由于經濟上的理由而轉到氮化氢-乙炔法。此法在目前世界丙烯腈生产中尚占据相当地位。

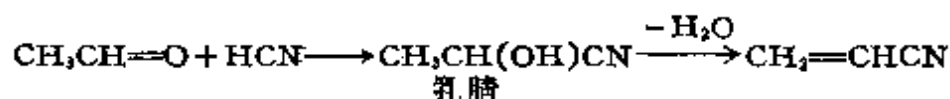


但最近由于索亥俄(Sohio)法即丙烯-氮氧化法及克納普薩克(Knap-sack)的乳腈脱水等新法不断出現,从技术角度來說,有已达再轉換期之感。

索亥俄法:



克納普薩克法:



新方法的經濟性虽有待于根据今后的实际成果来确认,但从已有结果来看,丙烯腈将成为乙炔系統以外的制品是可以預想得到的。

乙、氰化氢-乙炔法 这一方法又分为液相与气相两种。气相法在收率和催化剂的維持上有問題,尚未到达工业生产地步。現在工业上重要的生产方法为使用紐兰德(Niewland)型液相催化剂的液相法。有关該法的法本公司(I. G.)工业实施內容,曾有PB(美国出版总署)报告詳細介紹。目前日本的工业生产亦系根据該方法进行。茲概述于下。

(i) **氰化氢与乙炔的制造** 这两項主要原料的制备流程,因着各生产厂具体情况之不同而异,各厂均选取对自己經濟有效的方法(参照IV, 10.6及III, 5)。

(ii) **紐兰德型催化剂合成丙烯腈** 法本公司曾經使用的催化剂有氯化亚銅-氯化鉍系与氯化亚銅-氯化鉀-食盐系两种。二者均系以氯化亚銅为主要成分則是一致的。

前者的組成举例如下:

CuCl 37~43%, NH_4Cl 19~22%, H_2O 32~44%

(以 HCl 使其 pH 保持在 1~2)

催化剂在使用了 1~2 个月后活性下降,需要取出再生。将上述催化剂的盐酸酸性水溶液置于耐酸水泥衬里或橡胶衬里的反应器內,引入氰化氢及乙炔,使之发生反应。

反应温度为 80~90℃,乙炔对氰化氢的克分子比为 6~10 对 1。收率因催化剂的組成、反应条件的差別而有所不同,其变动似較大,約为 15~30 克/升/小时左右。又由于乙炔是过量使用的,未曾反应的部分要經過分离、精制,返还反应器內循环使用。

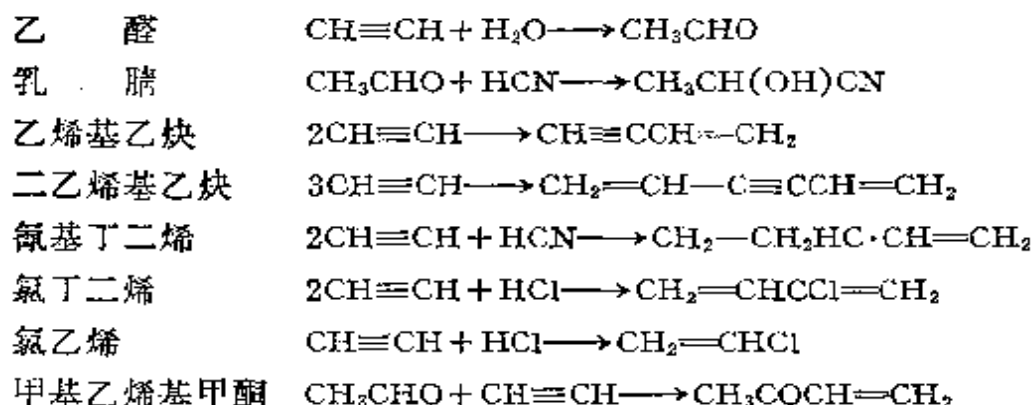
(iii) **反应气中丙烯腈的捕集** 由反应器所生成的气体經冷却后,于吸收塔使之成为 1~2% 丙烯腈的溶液而加以捕集。吸收的浓度須保持低于饱和浓度,这是由于抑制杂质使不被吸收的关系。

(iv) **反应气的循环** 由丙烯腈捕集塔出来的气体中,除未曾反应的乙炔外,尚含有乙烯基乙炔等杂质,此废气如直接再度使用时对于催化剂有不良影响,故于除却杂质后再回反应器。

(v) **粗丙烯腈的精制** 将 2% 丙烯腈的水溶液送至解吸塔,濃縮至約

80%左右而得粗丙烯腈。

由于反应过程中发生以下各副反应，故在粗制品中含有各种杂质。



因此，在实际生产上，这些杂质的除却方法很重要，有关的专利也有不少发表。

由上所得粗丙烯腈经过三次蒸馏即得精制丙烯腈。

第一次蒸馏：将粗的丙烯腈于蒸馏塔的中段加入，常压蒸馏，由塔顶除去乙醛、氰化氢、乙烯基乙炔等低沸点馏分。

第二次蒸馏：第一塔的塔底液于100~200毫米汞柱绝对压力下减压蒸馏，高沸点馏分由塔底除去，塔顶可得精制丙烯腈。

第三次蒸馏：第2塔的塔底液除高沸点的乳腈等物质外，尚含有相当量的丙烯腈。将此于100~200毫米汞柱绝对压力下减压蒸馏，馏出的丙烯腈送入第1塔以回收利用。

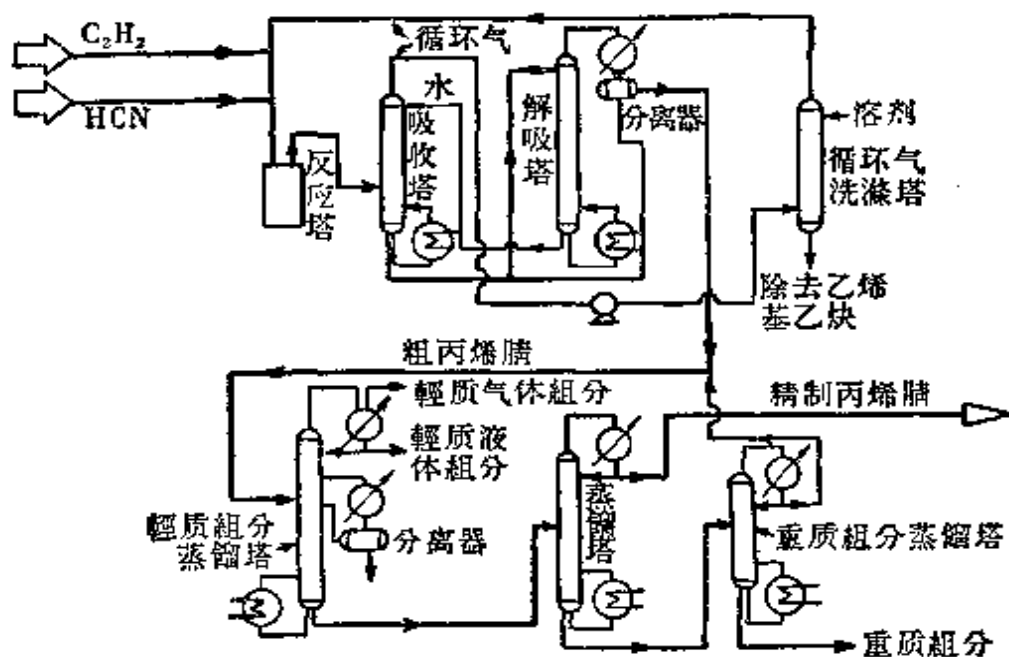


图 11.1 丙烯腈生产流程图

但仅仅是通过以上的蒸馏操作，上述各种杂质，由于与丙烯腈的共沸和
其他的
关系，不克完全除去。另一方面，做为合成纤维原料用的丙烯腈要求

有高纯度，故在实际精制操作上除了以上的物理方法外，尚有实施化学处理者。在化学处理方面，有用无机酸、卤素、氢及其他物质者。但详细情况均涉及到各公司的专利，故无从了解其详。

通过以上的生产过程所得精丙烯腈的收率，对氰化氢计为85%，对乙炔计为75%左右。

图11.1为丙烯腈的生产流程。

11.2.2 性 质

丙烯腈 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (分子量 53.07)

甲、物理性质

(i) 主要性质

外 观	无色液体
气 味	微刺激性
比 重	0.8060(20℃)
	0.8004(25℃)
沸 点	78.5℃
凝 固 点	-82℃
蒸气密度	1.83 (空气=1.0)
临界温度	246℃
临界压力	34.9大气压
燃 点	481℃
闪 点	0℃
折 光 率	1.3888(25℃)
粘 度	0.34厘泊(25℃)
爆炸界限(在空气中)	上限17体积-% 下限 3 体积-%
生成热(液)	36.20千卡/克分子(25℃)
燃烧热(液)	420.8千卡/克分子(25℃)
蒸 发 热	7.8千卡/克分子(0~77℃)
聚 合 热	17.3±5千卡/克分子

(ii) 蒸气压 如表11.5所示。

表 11.5

温 度 (℃)	8.7	23.6	45.5	64.7	77.3
蒸气压 (毫米汞柱)	50	100	250	500	760

(iii) 丙烯腈的双组分共沸物 如表 11.6 所示。

表 11.6

成 分	共 沸 点 (℃)	丙 烯 腈 (重量-%)	成 分	共 沸 点 (℃)	丙 烯 腈 (重量-%)
水	71	88	甲 醇	61.4	39
苯	73.3	47	异丙醇	71.7	56
四氯化碳	66.2	21	四氯化硅	51.2	89
三甲基一氯硅烷	57	7			

丙烯腈与苯乙烯及水可以形成三元共沸物。

(iv) 溶解度 (对水) 如表 11.7 所示。

表 11.7

温度 (℃)	水在丙烯腈中 (重量-%)	丙烯腈在水中 (重量-%)
0	2.1	7.2
20	3.1	7.35
40	4.8	7.9

乙、化学性质 丙烯腈的化学性质可大别为以下四类。

(i) 腈基的反应 包括水合反应、水解反应、醇解反应 以及与烯烃或甲醛的反应。

(ii) 双键的反应 计有狄尔斯-阿德耳(Diels-Alder)反应、还原反应、卤化反应等。

(iii) 氰乙化反应 与—OH 化合物、—SH 化合物、胺、酰胺、醛、酮的反应。

(iv) 聚合反应 有丙烯腈自己的聚合，也有与醋酸乙烯、氯乙烯、丙烯酸酰胺、苯乙烯等的共聚反应。

11.2.3 用 途

丙烯腈的自聚或与其他化合物的共聚体为合成橡胶、合成纤维的原料。此外尚可生成种种化合物。目前工业上丙烯腈主要用于下列各种制品的原料。

丙烯腈系合成纤维

丙烯腈系合成橡胶

丙烯酸酯

丙烯酰胺

谷氨酸

11.2.4 统计

甲、实际生产(吨/年) 日本和美国的生产情况有如表11.8所示。

表 11.8 (单位:吨)

日 本		美 国			
1958年	670	1955年	53500	1958年	81500
1959	12534	1956	63800	1959	113000
1960	22267	1957	79800	1960	

乙、生产能力及计划(吨/年) 日本方面有如表11.9所示。表11.10为美国的数字。

表 11.9 日本的生产能力及计划 (单位:吨)

公 司 名	能力	生 产 方 式	公 司 名	能力	生 产 方 式
三菱化成	10300	氰化氢乙炔法	日東化学	7200	索亥俄法 (计划)
三菱化成	7200	苏海欧 (Sohio) 法 (计划)	東洋高压	1800	氰化氢-乙炔法
住友化学	9000	氰化氢乙炔法	旭化成	5400	索亥俄法 (计划)
日東化学	2160	氰化氢乙炔法			

表 11.10 美国的生产能力及计划 (单位:吨)

公 司 名	生 产 能 力	生 产 方 式
A C C	45400	氰化氢-乙炔法
Monsanto	45400	氰化氢-乙炔法
U C C	31800	乙撑氰醇法
Goodrich	18200	氰化氢-乙炔法
du Pont	13600	氰化氢-乙炔法
"	11300	丙烯-氧化氮法 (计划)
Sohio	18200	丙烯-氮法
Dow	13600	氰化氢-乙炔法 (计划)

丙、需要的分布 日本及美国各项需要分布的情况有如表 11.11, 11.12 所示。

表 11.11 日本的需要分布情况 (吨/年)

	1960	1961	1962	1963	1964
苯乙烯共聚树脂用	840	1200	1440	1800	2400
丙烯酸酯用	200	600	1000	1200	1200
丁腈橡胶用	720	720	1020	1200	1200
有机合成用		1500	2100	2600	4200
其 他	100	200	300	400	500
丙烯腈纤维用	23600	28900	35900	42900	53900
合 計	25460	33120	41760	50100	63400

表 11.12 美国的需要分布情况 (%)

	1954	1958	1960	1965		1954	1958	1960	1965
合成纤维用	50	70	69	73	其 他	10	8	7	7
合成橡胶用	20	16	17	12	合 計	100	100	100	100
合成树脂用	20	6	7	8					

〔森 元芳〕

参 考 文 献

山岸真一, 日化協月報, Vol. 14, No. 2, (1961).
 Chem. Week, March 26 (1960).
 Chem. Week, June 27 (1959).
 Chem. Week, July 20 (1957).
 大田暢人, ヲイツ有機合成技術, I.

神原周, アクリロニトリルの化学.
 ACC, "The Chemistry of Acrylonitrile".
 Petroleum Refiner, Nov (1957).
 杉山徳三, 化学経済第 18 回講演会.

11.3 氯乙烯及偏氯乙烯¹⁾

11.3.1 氯乙烯单体

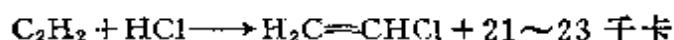
氯乙烯 (VC) 是于 1835 年由 V. 雷諾 (Rognault) 发现, 1925 年由 I. 奥斯特罗梅斯基 (Ostromuiskensky) 进行了聚合的研究。做为高分子的基本研究, 则是自从 1930 年以来经过 H. 施涛丁格 (Staudinger) 等人发展起来的。在二次大战期间德国的法本公司 (I.G.) 开始工业化生产, 之后在美国等地也有所发展。日本在 1940 年虽然已开始少量工业生产, 而在战争中间几呈中断, 战后 1949 年始又正式生产。日本的氯乙烯几全为聚氯乙烯原料而生产的。现有生产厂 14 家, 总生产量在若干开工不足的情况下, 每

月約为 2 万吨以上。氯乙炔的产量中除少量用于偏氯乙炔的制造外，全用于聚氯乙炔的制造。

表 11.13 氯乙炔的制法

原 料	合 成 方 法
乙 炔 与 氯 化 氢	气相催化反应法
乙 炔 与 盐 酸	液相催化反应法
1,2-二 氯 乙 烷	热解法，碱分解法
1,1-二 氯 乙 烷	同上， 同上
三 氯 乙 烷	催化高温水解法

氯乙炔的工业制造有如表 11.13 所示，有种种不同的方法。美国在 1959 年聚氯乙炔系总产量的 40 万吨中，約有 45%，即 18 万吨系由乙炔經二氯乙烷而制造的²⁾。日本的氯乙炔生产几全为电石乙炔与合成盐酸的氯化氢气在氯化汞催化剂上进行气相合成而得。



通常是于粒状活性炭担体上吸附 10% 氯化汞水溶液，充分干燥后用于催化反应³⁾。将此物填充于无缝鋼管制反应器中，保持 170~200℃ 的反应温度，于常压下使等克分子体积比的两种气体組成的混合物通过，就很容易生成氯乙炔，收率为 95% 以上。此时最重要的是两种原料气的純度，其中尤以不含空气及水分为要。吸入空气则有爆炸危险；有水分存在时则生成乙醛，酿成反应管的腐蚀。又乙炔中的杂质可使催化剂的寿命縮短，或生成并不期望的副产品；又如在氯化氢中含有多量氯气时，则后者迅速与乙炔反应，甚至有爆炸性的危险，必須予以注意。

上述氯乙炔的生成反应为放热反应，只在反应开始时适于加温即可。而在此之后，为了保持最适的反应温度，則有除去反应热的必要。普通采用多管式反应器，于管中充以催化剂以使混合气体通过，管外則用温水循环适于冷却。又乙炔較之氯化氢价昂，兼以乙炔过量可能使氯化汞还原，故常将氯化氢稍为过量。因此，在反应生成的气体中当然要含有未反应的氯化氢、少量的乙炔以及其他副产品。故生成的气体先通过水洗塔，再导至碱洗塔充分洗滌，然后将氯乙炔气体經深冷或压缩使之液化。或則采用連續式加压精餾塔精制，仅将純氯乙炔組分分餾液化；也可以气体状态直接应用于下一工序。关于氯乙炔的合成反应操作，一向均用連續自动方式，其簡單流程有如图 11.2 所示。氯乙炔生产的单位消耗定额常如表 11.14 所示。

氯乙炔通常为无色气体，具有特有的微弱芳香气味，易于着火，在空气中燃烧，但如經充分精制則可比較稳定。对于鉄、鉛、鋁等金属不腐蚀。由于

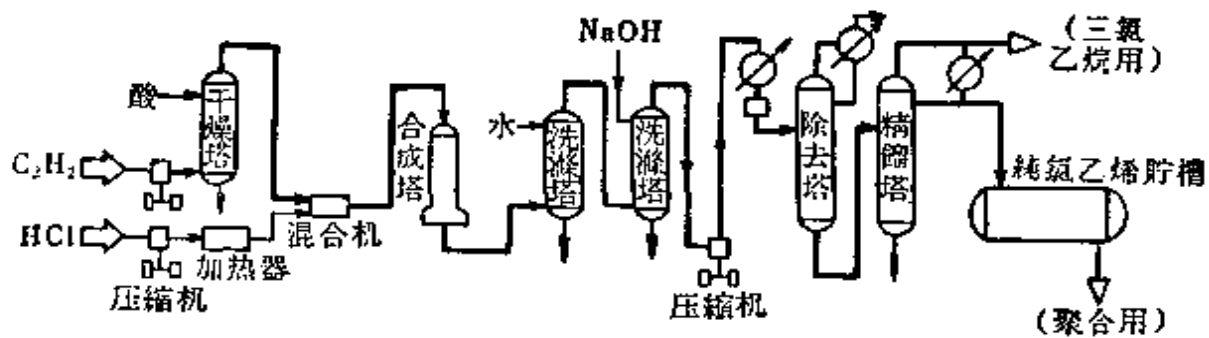


图 11.2 氯乙烯合成流程图

非常易于聚合,故在长期保存或輸送时常加入阻聚剂。主要性质有如表11.15所示*。

表 11.14 氯乙烯生产的消耗定额

原 材 料	单 位	每一吨氯乙烯
电 石	公 斤	1300
氯 化 氢	米 ³	400
活 性 炭	公 斤	100
氯 化 汞	公 斤	10
清 淨 剂	公 斤	80
苛 性 鈉	公 斤	30

表 11.15 氯乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$, 分子量62.5) 的主要性质

液 体 比 重	0.974(-14.5℃), 0.984(-20℃), 1.003(-32℃)
气 体 比 重	199毫升/克(0℃), 143.3毫升/克(10℃), 105.4毫升/克(20℃)
熔 点	-159.7℃, 沸点-13.9℃
粘 度	2.81毫泊(-20℃)
折 光 率 n_D	1.38(15℃)
溶 解 度	水中, 10~20℃几可同体积溶解, 在多数有机溶剂中可溶
闪 点	< -17.8℃
爆 炸 范 围	下限 4%, 上限 22%

氯乙烯具有較之四氯化碳或三氯甲烷为弱的麻醉作用。其允許限度**为 500ppm。又氯乙烯的气体較之空气重 2.15 倍,故容易停留于低洼处所,因而处理这一气体的場所須有良好的通风,这样对于防止引火爆炸也是重要的。

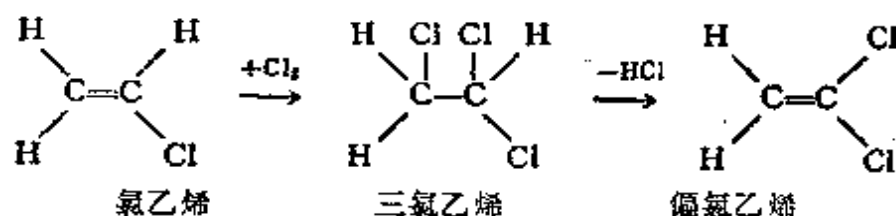
* 按照高压气体管理办法属于第一級的可燃气体。

** 允許限度是指健康的成年男子于每日八小时进行中等程度劳动的場所, 不发生任何症状的最大浓度。

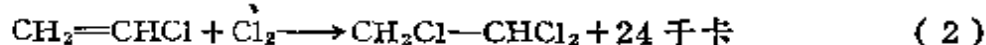
11.3.2 偏氯乙烯单体

偏氯乙烯 (VD) 单体是 1838 年由 V. 雷諾 (Regnault) 发现的。是由三氯乙烯与苛性碱的酒精溶液反应而分离出来的。关于这一物质的聚合的研究则较聚氯乙烯晚得多。1940 年道 (Dow) 化学公司才发表了偏氯乙烯系合成纤维“沙兰 (Saran)”。这是由偏氯乙烯 85~90%、氯乙烯 15~10% 共聚的树脂为原料制成的。日本于 1950 年生产了商品库列哈隆 (クレハロン)*, 接着也有沙兰**产品问世, 主要用于合成纤维或包装用薄膜。日本偏氯乙烯的生产量较之聚氯乙烯则少得多, 月产量只有 500~600 吨, 其中 60% 用于合成纤维, 40% 用于薄膜及其他的制造。

偏氯乙烯如下式所示, 是相当于氯乙烯的一个氢原子被氯原子所取代的氯乙烯系化合物, 但如以氯乙烯与氯直接反应即变成三氯乙烯 (TCE), 故通常是将此三氯乙烯用苛性碱或消石灰等作用, 脱除盐酸而合成之。



因此, 普通都是先由氯乙烯与氯气经加成反应合成三氯乙烯, 然后再使之转变为偏氯乙烯。氯乙烯分子具有化学反应性很强的不饱和结构, 易于与氯形成加成物, 当依下式加成时即易生成三氯乙烯。



此刻所用溶剂以三氯乙烯本身较好。反应为放热反应, 生产过程是先于附有冷却夹套的反应罐内装入三氯乙烯, 一面搅拌, 一面于 20~25℃ 以氯乙烯:氯气=1:1.2 (克分子比) 的比例同时吹进二种气体, 生成的三氯乙烯连续溢流而出。经过水洗, 将重的油状液体分离, 可直接用作偏氯乙烯的制造原料。

偏氯乙烯是由三氯乙烯于消石灰溶液中脱盐酸而合成的。



这时, 由于是吸热反应, 故将消石灰溶液装入附有夹套的反应罐, 一面搅拌, 一面于 70~90℃ 由上部滴加三氯乙烯, 生成的偏氯乙烯呈气体状态放出。经过上部的回流冷凝器将未反应的三氯乙烯及水冷凝而回至反应罐中, 偏氯乙烯则单独挥发, 经深冷而液化。将此粗制品经连续式常压蒸馏即可得纯偏氯乙烯。偏氯乙烯较之氯乙烯更易于聚合, 故关于阻聚方法进行着种种的研究⁴⁾。

* 奥羽化学公司的商品名。

** 旭-道公司的商品名。

有关上述三氯乙烷和偏氯乙烯的简单流程有如图 11.3 所示。其单位消耗量定额则大致如表 11.16 所示。

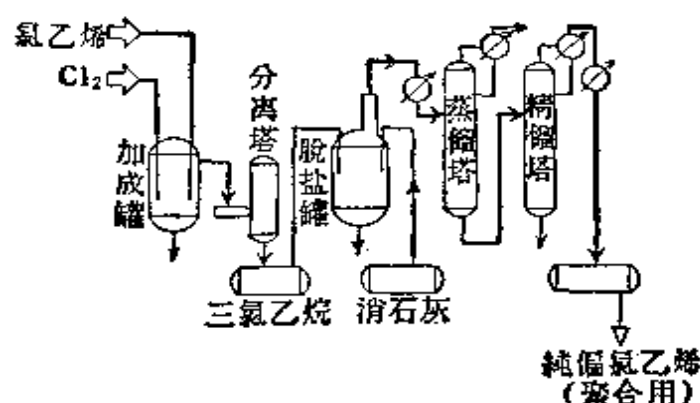


图 11.3 三氯乙烷及偏氯乙烯的制造流程图

表 11.16 偏氯乙烯生产的消耗定额

原 材 料	单 位	每吨偏氯乙烯
电 石	公 斤	1000
氯 化 氢	米 ³	300
氯 气	公 斤	850
消 石 灰	公 斤	500

三氯乙烷为无色透明重的液体，具有类似三氯甲烷样的气味。虽系不燃性，但在高温时则分解而产生盐酸气。主要的性质有如表 11.17 所示。三氯乙烷与四氯化碳或三氯甲烷同样具有麻醉性，能引起肝脏障碍，允许限度为 200ppm。

表 11.17 三氯乙烷 ($\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$, 分子量 133.5) 的主要性质

液 体 比 重	1.441~1.443 (20°C)
熔 点	-35.5°C (沸点 113.5°C)
粘 度	1.2 厘泊 (20°C)
折 光 率 n_D	1.471 (20°C)
溶 解 度	在水中仅溶解微量，但水在其中则几不溶
共 沸 物	与含有 30% 三氯乙烷的酒精形成共沸物 (沸点 77.8°C)

偏氯乙烯为无色、极易挥发，放出具有特有臭味的液体，具有引火爆炸性，尤其在空气中吸收氧气时易于生成爆炸性的过氧化物，故在处置时须特别注意⁵⁾。其主要性质有如表 11.18 所示。

表 11.18 偏氯乙烯 (CH_2Cl_2 , 分子量98.0)的主要性质

液 体 比 重	1.250(0°C), 1.218(20°C), 1.178(40°C)
熔 点	-122°C(沸点31.7°C)
粘 度	0.358厘泊(20°C)
折 光 率 n_D	1.425(20°C)
溶 解 度	在水中几不溶, 在多数有机溶剂中可溶
共 沸 物	偏氯乙烯94%、甲醇 6 %形成共沸混合物 (沸点28°C)
因 点	-10°C
爆 炸 范 围	下限 7 %, 上限16%

偏氯乙烯的毒性与氯乙烯相似, 刺激皮肤, 使脏器官能发生障碍, 其允许限度为 100~200ppm。

[岡野 一郎]

参 考 文 献

- 1) 岡野一郎, 化学工業, 12, 601~605 (1961).
- 2) 瀬藤進一, プラスチック材料, 2, No. 4, p. 57~60 (1961).
- 3) *Chem. Week*, March, 18, p. 41 (1961)参照
- 4) *Chem. Abst.*, 37, 889 (1943), U. S. P. 2,293,317 (1943), 日特 192,203 (1951), 日特 198,608 (1953) など
- 5) R. C. Reinhardt, *Chem. Eng. News*, 25, 2136 (1947), 真弓莞爾, 日化, 78, 280 (1957).

11.4 醋 酸 乙 烯

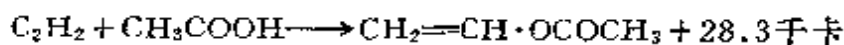
11.4.1 概述

近年来醋酸乙烯的合成以及其聚合体的制造工业有着非常大的进展。这是由于醋酸乙烯的聚合体除用之于涂料、特种粘結剂外, 而聚乙烯醇縮醛又为合成纖維維尼綸的原料, 另如糊料, 紙的上胶剂等消費亦多。此外, 其縮醛产物亦用于涂料与粘結剂等方面。用途是很广的。

醋酸乙烯的制造, 自从 20 世紀初年由乙炔經液相法合成以来¹⁾, 又經過固定床催化气相法进而发展至流化床催化气相法。在日本随着需要量的增多, 技术上亦有显著的进步。今日从醋酸乙烯的合成以迄聚乙烯醇縮醛、維尼綸纖維的制造都具有相当的技术水平。

11.4.2 制法

甲、乙炔法 醋酸乙烯目前在工业上是由乙炔和醋酸通过以下反应式而合成的 (参照图 11.4)。



生产上曾采用的有以汞盐为催化剂、于常温左右、在醋酸中吹进乙炔使之反应的液相法, 和醋酸气化后与乙炔共同在 200°C 前后通入以活性炭为担体的醋酸鋅催化剂上进行反应的气相法两种。前者由于須用价值昂貴的汞,

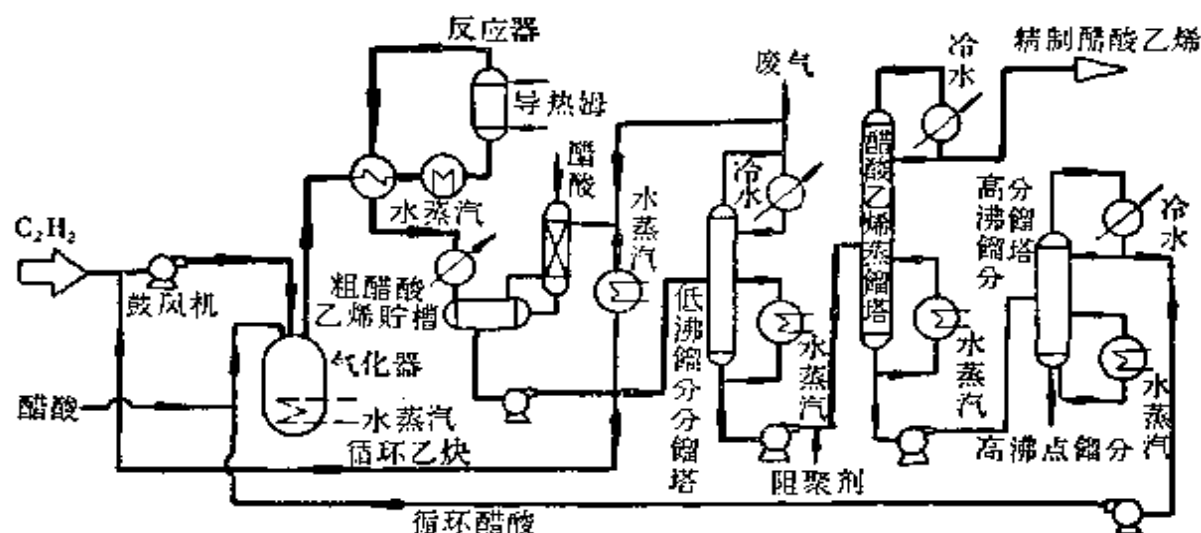


图 11.4 醋酸乙烯制造流程图

兼以副反应的关系，收率不佳，故已不用。第二次世界大战后专以气相法进行生产。因此，本文也专就气相法加以叙述。

气相法在二次大战中和战后十年里常采用两种方式，一是固定床催化方式，一为最近几年相继工业化的，因而在技术上也已巩固的流化床催化法。

(i) 固定床催化气相合成法 气相法的历史较久，自从1922年由德国瓦克化学公司 (Wacker-Chemie) 创始以来，各国相继进行了研究。1938年赫希斯特染料厂 (Farbwerke Hoechst) 开始工业生产³⁾。日本在战争期间也曾有小规模的工业生产^{4,5)}。

催化剂是以粒状活性炭为担体，使醋酸锌吸附后而应用。将此固体催化剂填充于反应器内，再以醋酸蒸气与乙炔以1克分子：4~6克分子之比相混，于约200℃的温度，以每小时相当于催化剂体积的200~500倍的流速通过。粗的生成气经水冷管、醋酸扩散器 (bubbler) 及盐水冷却器而凝缩，未反应的乙炔经湿气分离器后，再返回反应器循环使用。

经过凝缩收集的粗合成液含有40~50%醋酸乙烯、60~50%的醋酸及微量的副产乙醛、二醋酸乙叉酯 (ethylidene acetate)、丙酮、巴豆醛等，精馏后得纯醋酸乙烯。回收的醋酸返回反应系统。

一般的生产水平大致如下^{3,6)}。

空时收率	60~140 克醋酸乙烯/升催化剂·小时
醋酸转化率	40~60%
醋酸乙烯收率 (对乙炔)	92~98%
(对醋酸)	95~99%

反应器的形式是从力求除去多量的反应热和使催化剂层的温度均匀考虑的。赫希斯特染料厂的反应器，是催化剂层内设有水冷管型式的³⁾，瓦克化学公司用的是催化剂填充的多管式反应器³⁾，此外还有床层内设有金属翅片

冷却管的箱型反应器^{4,7)}、锥形 (taper) 箱型反应器⁸⁾、立式多段催化反应器⁹⁾等形式。

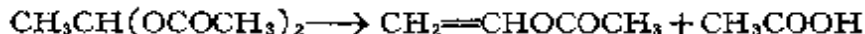
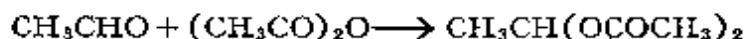
(ii) 流化床催化式气相合成法 固定床催化层法的缺点是由于固定床催化剂层有局部过热现象，也有若干副反应，而且废催化剂的卸除、装置的结构都较为复杂，且设备型式较大。为了解决这些困难，曾经考虑过催化剂层的混合问题，并试行过机械混合法¹⁰⁾，结果发展成为利用反应气体的流动能而加以搅动混合的流化床催化式。

最初是由大日本赛璐珞厂¹¹⁾与京都大学古川研究室¹²⁾分别进行了研究，1950年发展为小型中间试验¹³⁾。嗣后各公司通过中间试验进行了一系列的改进，终于在1951年由日本合成化学公司创立了日本的头一个流化床催化式的全套装置，并投入生产⁴⁾。

之后，各公司的新建与扩建都是采用了流化床催化式。其他国家的醋酸乙烯生产亦有同样的倾向。

如是，今日有关乙炔制造醋酸乙烯，采用流化床催化式的合成方法是几已完成了。

乙、乙醛-醋酸酐法 本法是以乙叉二醋酸 (ethyldiene acetate; ED) 为中间体，经过脱醋酸反应，由一步¹⁴⁾或两步法¹⁵⁾合成醋酸乙烯的。



一步法未达工业化。二步法似已为人造丝公司 (Celanese Corp.) 的潘帕 (Pampa) 工厂所工业化¹⁶⁾。

这一制法是以氯化铁为催化剂，使醋酸酐与乙醛在室温反应，所得乙叉二醋酸再以苯磺酸为催化剂在醋酸酐溶解中加热，进行脱醋酸反应，经精馏而得醋酸乙烯。收率对乙醛计可达65~80%。

在日本来说，这一方法较之乙炔法其成本核算是有所不及的；但人造丝公司由于丙烷、丁烷直接氧化工业组成了综合企业的一环，故在经济上的成立是有其特殊原因的。

11.4.3 性 质

甲、产品质量 精制醋酸乙烯有99.5%以上的纯度。

作为稳定剂，可加入0.03%的二苯胺或20 p.p.m. 的氢醌。

乙、醋酸乙烯的性质 参看表11.19

11.4.4 用 途

醋酸乙烯单体几无其他用处，而专用于聚合方面。聚醋酸乙烯的软化点低，不能供成型之用。但由于在多数溶剂中易溶，又由于具有优秀的粘合力，故广泛用于树脂加工方面。此外与其他单体的共聚方面需要亦多。

甲、聚醋酸乙烯溶液 (溶液聚合物) 用于粘剂，纸、布的上胶剂，口

表 11.19

分子量	86.05	粘度	0.432厘泊(20°C)
比重(d_{20}^{20})	0.9342	閃点	-5~-8°C
凝固点(°C)	-84.0	在水中的溶解度	2.5%.....20°C
沸点	73		2.1%.....50°C
蒸发潜热千卡/克分子	7.8	水在其中的溶解度	0.1%.....20°C
			1.7%.....66°C

香糖底料, 墨水, 油漆, 保护涂装等方面。

乙、醋酸乙烯乳液(乳化聚合物) 用于粘結剂, 纖維織物加工, 涂料, 皮革加工等方面。

丙、聚乙烯醇(聚醋酸乙烯酯皂化物) 用于維尼綸纖維的原料, 纖維加工用糊料, 紙加工用上胶剂, 乳化剂, 增粘剂, 土壤改良剂, 水溶性膜等的制造。

丁、聚乙烯醇縮醛(聚乙烯醇的縮醛化合物) 用于甲醛树脂(涂料, 銅綫的絕緣磁漆), 醇酸树脂(安全玻璃的中間膜, 涂料)等方面。

11.4.5 統計

某些国家醋酸乙烯的产量如表11.20。

表 11.20 某些国家醋酸乙烯单体生产情况
(吨/年)(1959年)

美 国	128000	捷克斯洛伐克	5000
西 德	90500	荷 兰	2260
日 本	68000	瑞 典	1360
英 国	14900	挪 威	450
法 国	13600	南 斯 拉 夫	450
意 大 利	10400		
瑞 士	9050		
德意志民主共和国	5440	合 計	349410

〔吉岡 節夫〕

参 考 文 献

- 1) Ger. P., 271,381 (1912); Brit., P. 14,246 (1913).
- 2) Baum, Herrmann (Wacker-Chemie), Brit. P. 182,112 (1922); Ger. P. 403,784 (1924).
- 3) PB 80, 403, BIOS Final Rep. No. 1412; BIOS, No. 1291, Item No. 22; FIAT Final Rep., No. 860
- 4) 日本合成化学工業株式会社 30年史 (1958).
- 5) 杉田, “梳ビニール樹脂”, p. 56, 高分子化学協会刊 (1949)
- 6) *Petr. Ref.*, vol. 32, No. 11, 304 (1959); *Petr. Hand Book* p. 304.
- 7) 古岡 (日本合成化学), 日本特許 195,521; 205,934.
- 8) 櫻田, 古川, 大前, 日本特許 194,130 (高分子化学協会)
- 9) 中尾, 外 (日本カーバイド), 日本特許 198,447.
- 10) 古川, 小笹, 大前, 高分子化学 7, 422, 428 (1950). 古川, 小笹, 大前, 日本特許 199,796, 食飲レーヨン, 日本特許 257,105; 257,106.
- 11) 大日本セルロイド, 日本特許 212,725.
- 12) 古川, 大前, 植木, 高分子化学, 8, 111 (1951)
- 13) 古川, 永田, 大前ら, 高分子化学, 8, 118 (1951)
- 14) Carbide & Carbon Chem. Corp., Brit. P. 418,843 (1933). 岡村, 野間ら, 工化, 45, 1179 (1942).
- 15) British Celanese, U. S. P. 2,425,389.
- 16) *Petr. Ref.*, Vol. 38, No. 11, 235, 305 (1959)

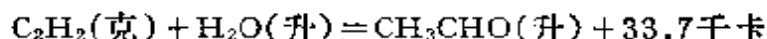
11.5 乙醛、醋酸、醋酐及丙酮

11.5.1 乙 醛

甲、制法 以乙炔和水加成来制造乙醛的方法, 在工业上可大别为气相法与液相法两种, 而目前各国所采用者则只有液相法。这一方法在日本是唯一的乙醛合成法, 并广泛应用, 但今后将要与乙烯水合法及烃类氧化法 (参照 IV12.8 及 IV14.10) 互相竞争是可以想到的。催化剂的主要成分为硫酸汞的硫酸溶液, 但由于在系统内通过还原反应生成金属汞的关系, 为了防止其失却活性, 故常加入铁离子。代表性的组成有如下示。

催化液的组成, ¹⁾	硫酸浓度	200~250克/升
	铁浓度	50克/升
	Fe ⁺⁺ /Fe ⁺⁺⁺	7:1
	汞浓度	1~2克/升

乙醛的水合反应为放热反应, 可用下式表示:



这一反应热如何予以除去, 在工业装置上是一大问题。最普通的方法是使大过量的乙炔气在反应系内循环, 通过水的蒸发而除去。但对于反应热的积极利用来说, 则另有在减压下将生成的乙醛由反应系排出, 然后经过压缩加压蒸馏以利用反应热的方式²⁾。这时可不需特用低温冷却水, 为其优点。一般的方法是将生成的乙醛通过循环气的水洗过程使之成为10%左右的水溶液, 再将此溶液蒸馏而予以浓缩。又前述过量气体的循环可使生成的乙醛从速由催化剂溶液排出, 这样对于防止乙醛的树脂化是有好处的。

反应温度一般为50~100℃, 但多数使用较高的温度。乙炔的单程转化率为30~50%左右。如前所述, 催化剂中的硫酸汞可能被还原成为汞泥失却

活性，为了防止这一现象，常添加硫酸铁。此刻如能保持充分高的硫酸铁浓度，则系统内的汞可被氧化而再生。因此，连续地将一部催化剂取出，用硝酸氧化后再回至反应系统是较为简便的方法，并已广为应用³⁾。用硝酸氧化时所生成的氧化氮气，可用空气进行催化氧化，以硝酸的形式回收。如此，仍有一部分汞与生成物相伴而逸出反应系统，这部分损失可以不断补充金属汞的办法来补偿。

硫酸汞以外的液相法也有种种的研究，例如以氯化锌的浓厚水溶液为催化剂，于常压或加压下反应，据报导可得到相当高的收率⁴⁾。此法与汞法相比其反应速度低，而反应温度则需更高一些。又此法易于副产巴豆醛，并且在装置材料的选用上也有问题，似尚未到达工业应用的地步。最近苏联进行着利用紐兰德催化剂的研究⁵⁾，其收率为93%左右，此时恐也会有副产物问题的发生。

在液相法中特殊的是较为有名的雷珀（Reppe）两步法。此法是乙炔与甲醇以苛性碱水溶液为催化剂于加压下反应以合成甲基乙烯基醚，然后将后者进行水解而生成乙醛和甲醇。据雷珀宣称可与汞法相抗衡。⁶⁾

具有代表性的汞法流程有如图11.5所示。

乙、性质 乙醛为无色液体，具有刺激性气味。与水及几乎所有的有机液体可以自由混合。沸点 20.8°C ，熔点 -124.6°C ， d_4^{20} 0.783， n_D^{20} 1.33157，闪点 -35°C ，燃点（空气中） $380\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，（氧气中） $140\sim 143^{\circ}\text{C}$ ，爆炸界限

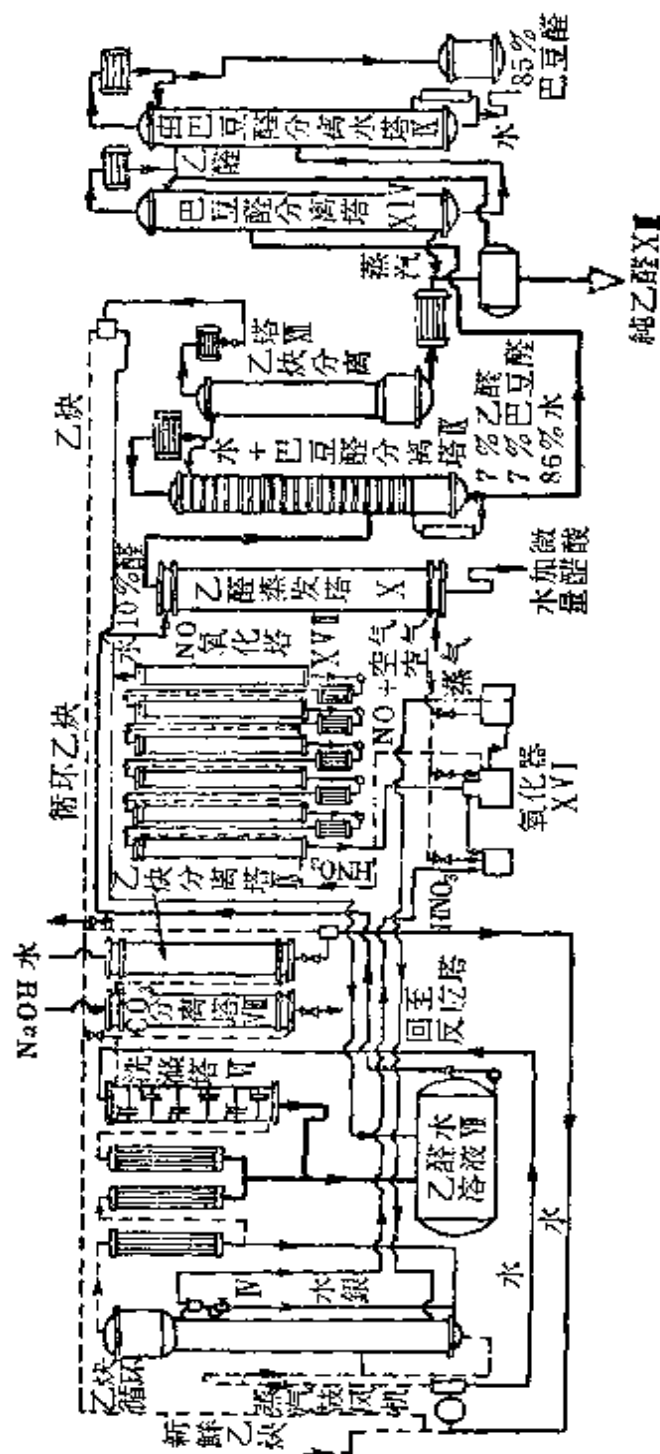


图 11.5 乙醛制造流程图

(空气中) 3.97~57%。

在化学性质方面, 反应性极强, 应用于种种有机合成。主要的反应有加成、聚合、缩合、氧化、还原等。在处置时应注意, 如由配管漏出而与保温器材接触时, 曾有自然发火的事例。

丙、用途 如图11.6所示, 乙醛可用为合成种种物质的中间体, 其中重要者为醋酸、醋酸乙酯、醛醇缩合物、巴豆醛、季戊四醇、三聚乙醛、三氯乙醛等。最近由乙醛直接缩合生成缩醛型高缩合物的研究很多, 在最近的将来将成为高分子原料是可以想象到的。

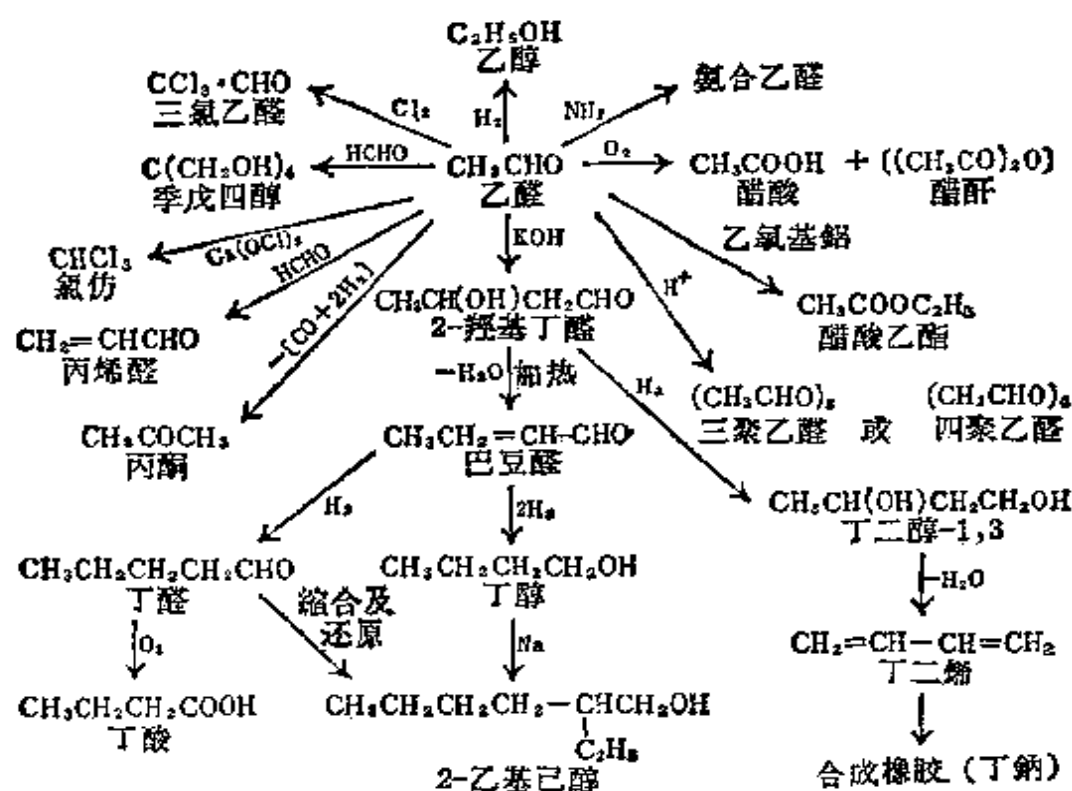


图 11.6 乙醛衍生的化合物

表 11.21 乙醛制造单耗量举例⁷⁾ (每吨)

	西德方法	日本新日 窒公司法		西德方法	日本新日 窒公司法
乙 炔	500米 ³	560米 ³	硫酸亚铁	5~7公斤	
汞	0.7公斤	0.6~1公斤	电 力	100	245
硫酸 (100%)	5~6公斤	25公斤	水 蒸 汽	3000公斤	200公斤
硝 酸	6~7公斤				

参 考 文 献

本項有关参考文献有如下示:

村上義平, “アセチレン工業”, p. 120~145, 共立出版 (1955).

有機合成化学協会, “ドイツ有機合成技術”, I, p. 23~37, 丸善 (1954).

BIOS Surveys Report No. 30, The Acetylene Industry and Acetylene Chemistry in Germany during the period 1939-1945, p. 74~5, 69~71, His Majesty's Stationary Office (1951).

1) P. B. 189, p. 32~6; P. B. 44941 (FIAT 855).

2) Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1258~62

(1956).

3) P. B. 189, p. 32~6; P. B. 44941 (FIAT 855).

4) 山本, 伴, 竹中, 森脇, 工化, 64, 945~54 (1961).

5) S. A. Vartanyan et al., *Izvest. Akad. Nauk Armyan. S.S.R., Khim Nauk*, 12, 345~9 (1959) [*C. A.*, 54, 10841¹].

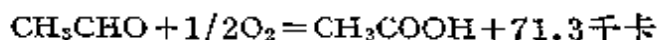
6) Walter Reppe, “Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktion”, p. 39 (1951), P. B. 40121 (BIOS 370).

7) Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1258~62 (1956).

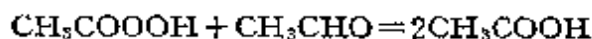
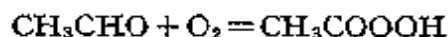
11.5.2 醋 酸

醋酸是乙醛的最重要的衍生物, 工业上大量生产。日本目前尚专由电石乙炔所得乙醛为原料, 而以天然气乙炔和乙烯系統的乙醛为原料的制造也有所计划。又直接利用石油系統原料的氧化法 (参照IV 12.8) 也在为人们所注意。

甲、制法 乙醛在常压或加压下与氧气經液相氧化可以制得。这一反应为发热反应, 有大量的热产生, 如下示:



这一反应实际上是經過中間体过醋酸 (Peracetic acid) 分两步进行的。



过醋酸有爆炸性, 如在系統內的浓度升高則有危险。为了防止这种现象的发生, 要将反应温度较为提高, 另加醋酸錳催化剂以促进过氧化醋酸的分解。

反应装置有攪拌式与塔式, 加压式与常压式, 連續式与間断式等之不同。其中效率最好并安全而可大量生产的方式, 是在若干压力下的塔式連續反应装置, 这是较为广泛采用的。

代表性的反应条件是原

料乙醛純度为99%以上, 在70℃用氧气氧化, 以0.1~1克/升 (乙醛) 的醋酸錳为催化剂, 塔頂压力为1.2大气压。

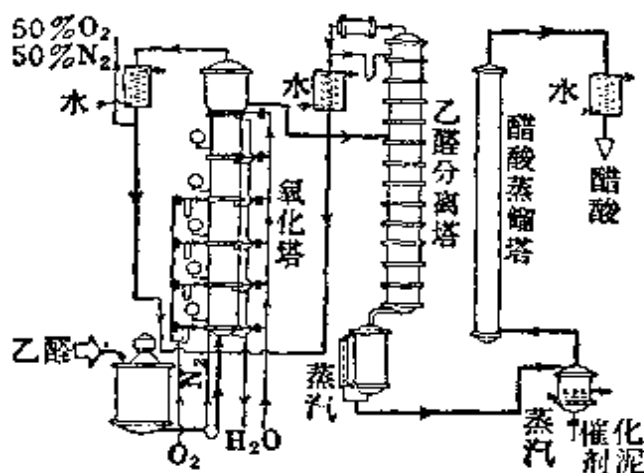


图 11.7 由乙醛制醋酸的流程图

乙、性质 醋酸为无色、具有特殊刺激性气味的液体。高纯度者冷却时即呈冰状的结晶，故有“冰醋酸”之称。熔点 16.6°C ，沸点 118.1°C ，比重 (d_4^{20}) 1.0492，折光率 (n_D^{20}) 1.37182，溶解热 44.7 卡/克。

醋酸可与水及普通的溶剂以任意的比例混合，为各种树脂及香料的良好溶剂。它在醚、酯等水不溶性溶剂和水之间的分配，是较多的分配于溶剂层中。可以利用这一性质从稀薄水溶液中回收醋酸。

丙、用途 醋酸在有机酸中为最重要的一种，其产量亦大。主要用途为醋酸乙烯和醋酐的制造，而醋酐又为醋酸纤维制造所需。此外，各种醋酸酯类可用为溶剂；各种醋酸金属盐类，如碱性醋酸铅用于颜料，醋酸铜用于杀虫剂。醋酸又为乙酰胺、阿斯匹林等医药原料，也用于食品。

利用醋酸的酸性，可作为天然橡胶制造工业中的胶乳凝胶剂，照相的显象停止剂，以及纤维加工（染色）之用。

在有机合成方面如一氯醋酸、醋酸乙烯、酯类的制造用量较多。

丁、统计

表 11.22 日本醋酸需要量 (1959年)

(单位：吨)

项 目	实际需要量	项 目	实际需要量
醋 酸 酯	3519	醋 酸 纤 维	13962
醋 酸 乙 烯	19277	对 苯 二 甲 酸	1344
照 相 药 品	866	合 成 橡 胶	322
染 料	6470	合 成 纤 维	389
食 用	7394	输 出	1730
医 药	1650	其 他	5379
一 氯 醋 酸	3740		
市售商品醋酸	—	合 计	66042

(资料来源) *Japan Chemical Week*, Jul. 21 (1960).

参 考 文 献

村上恭平，“アセチレン工業”，p. 169~178，共立出版 (1955)。

有機合成化学協会，“Fイソ有機合成技術”，II, p. 38~43，丸善 (1954)。

BIOS Surveys Report No. 30, p. 25~26, 72~73, His Majesty's Stationery Office (1951)。

11.5.3 醋 酐

甲、制法 醋酐（醋酸酐）的制法在工业上所利用者为瓦克 (Wacker) 的醋酸热解法，以及以氧气液相氧化乙醛，即与制取醋酸同样的直接氧化法。

瓦克法因用于将醋酸纤维制造时所回收醋酸再制成醋酐的关系，故特别重要，也是广泛采用的方法。此法由于是将醋酸热解为乙烯酮气，再被醋酸所吸收，所以又称为乙烯酮法。

醋酸的热解是以磷酸三乙酯为催化剂，通过内部保持 $700\sim 720^{\circ}\text{C}$ （外部 900°C ）的耐热钢制热解盘管进行热解。热解后即行加氨以抑制其逆反应。分解压力在热解管的入口处为150毫米汞柱（绝对）。热解气在外部温度为 $-20\sim -30^{\circ}\text{C}$ 的冷却管中善为冷却，以使水及未反应的醋酸（使用量的10%）分离。由是所得不含醋酸的乙烯酮经过中串联的两台吸收塔被醋酸吸收，可得约85%左右的醋酐。此粗制醋酐经过精馏可得95%以上纯度的制品。

原料使用率，为100公斤醋酐需124~128公斤的醋酸，收率为醋酸的94%。同时有40公斤的30%稀醋酸副产。

由乙醛氧化直接生产醋酐的方法，均系以醋酸铜与醋酸钴的混合物为催化剂，催化剂的浓度较之醋酸制造时为高，氧化的速度为大。但在反应温度方面则相反的要低，以防既得的醋酐加水分解；如温度过低则反应速度下降并有有危险性的过醋酸蓄积于系统之内，故普通使用温度为 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 左右。为了使得生成的醋酐不被水解，有以醋酸乙酯为溶剂进行反应，反应后将所生成的水通过共沸而除去者。但这一方法在蒸馏时所需热量较大，为其缺点。根据英国酿酒（Distiller）公司的专利¹⁾则不用溶剂，以管状反应器进行高效率的氧化，因以提高醋酐的收率。本法所得醋酐的生成率，其醋酐/醋酸的比率，反应后最高可达80/20，但迄分取醋酐之后则常为50/50左右。

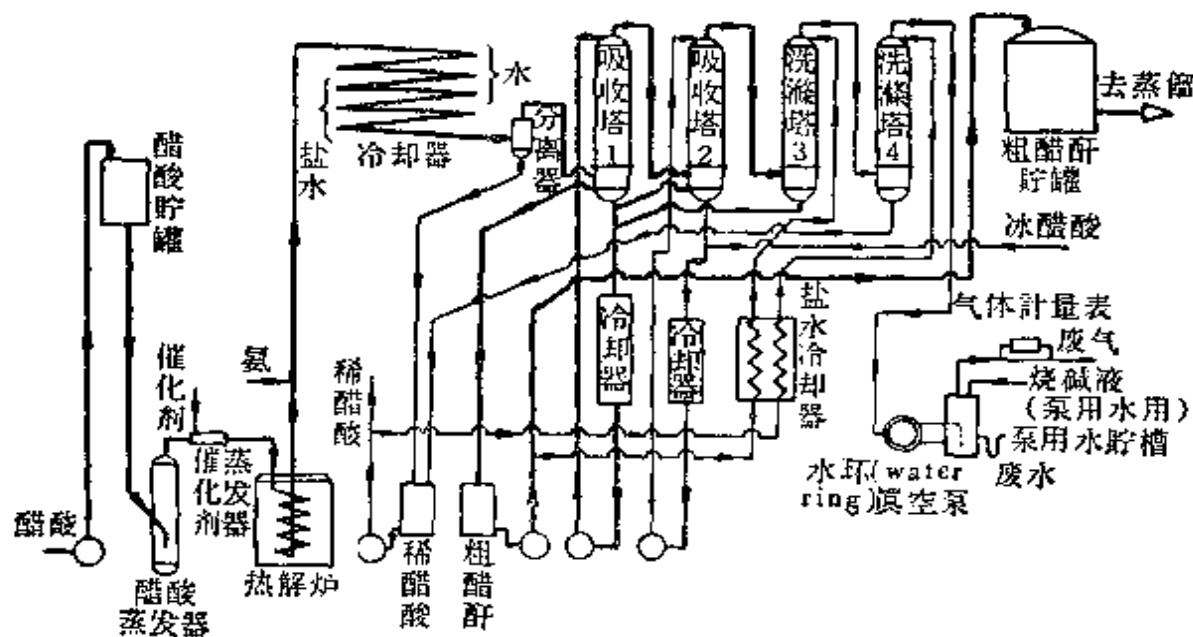


图 11.8 瓦克法流程图

乙、性质 醋酐为无色流动性较大的液体，有刺激鼻孔的气味，并有相当强的催泪性。沸点 139.5°C ，熔点 -73.1°C ，比重(d_{4}^{20}) 1.0838，折光率

(n_D^{20}) 1.3904。对于水的溶解度在20℃为12%，醋酐100克中可溶水2.7克。醋酸酐在大部分的有机溶剂中可以完全混合。

醋酸酐与具有活性氢的化合物比较易于反应，生成乙酰化的化合物及醋酸。

其中与羟基的反应重要，如与醇反应生成醋酸酯类。与多羟基化物反应生成多乙酰基化物。在有机合成上有利用其与水的反应而做为脱水剂者。与脂肪系和芳香系的胺类反应均可生成相应的乙酰胺。

与芳香系的醛在醋酸盐的存在下通过佩金(Perkin)反应可生成 α -、 β -不饱和酸或香豆素。

与其他有机酸通过交换反应生成混合酸酐。而混合酸酐加热可得其相应的有机酸酐。

醋酐与乙醛气相反应可得醋酸乙烯及醋酸，这一方法已有工业化。

丙、用途 醋酐在有机合成上做为乙酰化剂广为使用；如醋酸纤维的生产，阿斯匹林、非那西汀等医药品的制造，染料、香料的合成等均需利用醋酐。做为有机反应的溶剂，在需要脱水作用时亦可采用醋酐，炸药黑索金(cyclonite, hexogen, RDX, 三甲撑三硝基胺)的制造即其一例。

以上各项中最重要者为醋酸纤维的制造，后者用于衣料、烟草过滤嘴、电影胶片的片基和塑料等方面。

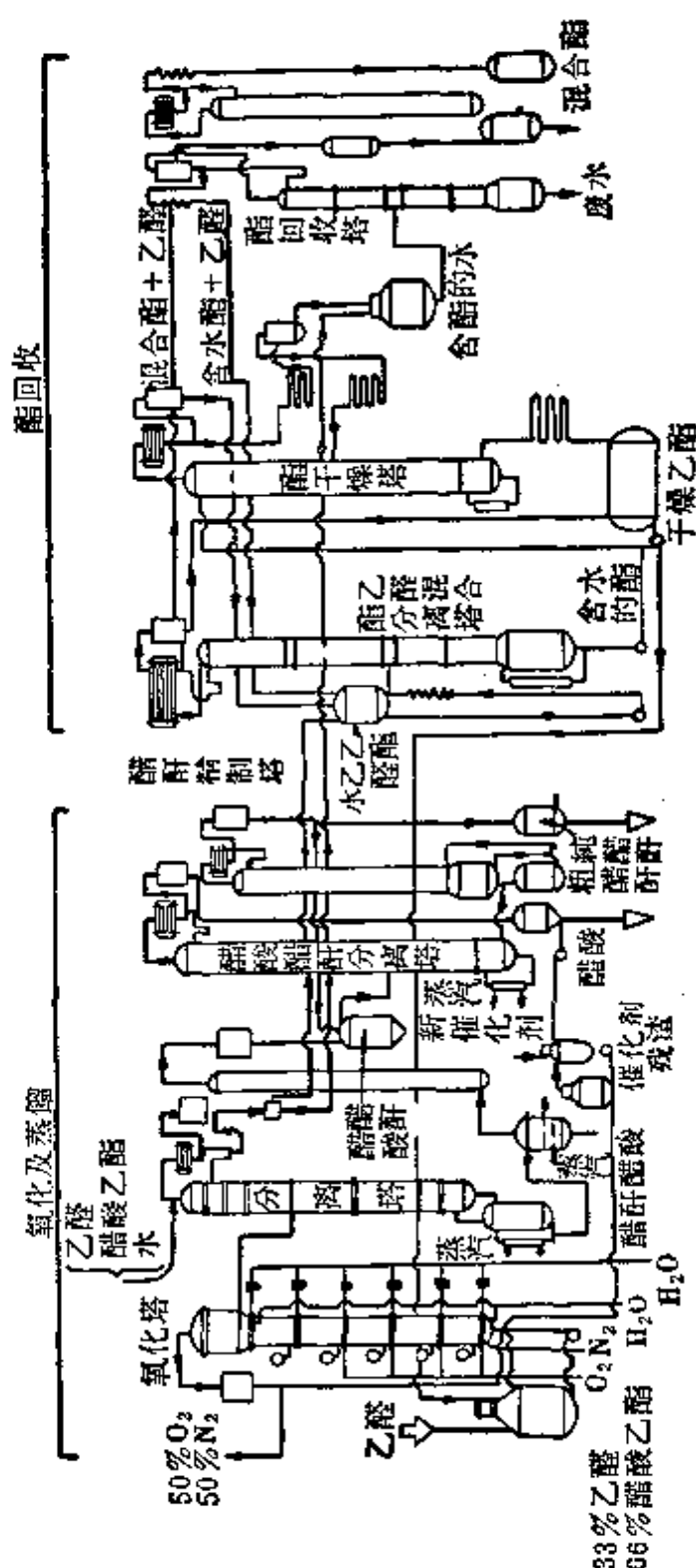


图 11.9 直接氧化法流程图

丁、統計

表 11.23 日本醋酐及醋酸纖維生产情况 (单位: 吨)

年 份	1955	1956	1957	1958	1959
醋 酸 酐	10256	14415	15771	17698	23466
醋 酸 纤 維	5569	7511	9633	7963	12668

資料: 化学工業統計年報

参 考 文 献

村上恭平, “アセチレン工業”, p. 178~90, 共立出版 (1955).
 有機合成化学協会, “ドイツ有機合成技術”, 11, p. 43~53, 丸善 (1954).

BIOS Surveys Report No. 30, p. 26, 73, His Majesty's Stationery Office (1951).

1) 日本特許公告 昭27—1914 (昭 27.5.20).

11.5.4 丙 酮

丙酮在日本的生产方法有以丙烯为原料的合成法和醱酵法, 以乙炔为原料的合成法则全然无有。其他国家亦大致相同。乙炔合成法已失却其工业的意义。兹就其历史经过简述于下。

丙酮在工业上的制造最初是由醋酸鈣的干餾取得。在醱酵法成立以前是专由此法供应的。合成方法的出現, 是以醋酸蒸气与水蒸汽于气相状态在400℃的温度通过氧化鈰催化剂, 而制得丙酮的收率可达95%。此法曾在德国工业化。后来此法经过改良, 轉为以乙醛为原料, 是后又以乙炔直接合成成功。日本在第二次世界大战中曾利用此法有过相当量的生产, 但战后产量急速下降。

丙酮的性质和用途, 于本书13.2.2节有所記載, 兹不贅。

〔和田野 基〕

11.6 氯 丁 二 烯

11.6.1 制 法

氯丁二烯为合成氯丁橡胶的主要原料。是由一乙烯基乙炔(MVA)与氯化氢加合而得。此外尚可由二氯丁烯脫去氯化氢而合成。

将乙炔用重鉻酸鈉-硫酸混合液及硫代硫酸鈉水溶液洗滌(去氧)后送入充有氯化亚銅-氯化銨的水溶液〔紐兰德(Nieuwland)催化剂〕的用丁鈉橡胶或酚醛树脂衬里的軟鋼制反应塔(60~70℃)。生成气体的組成(重量-%)为: 乙炔76.5, 一乙烯基乙炔6.3, 二乙烯基乙炔十四聚体0.8, 乙醛0.2,

水蒸汽16.2。

生成的气体依次经过水冷凝器、盐水冷凝器(5℃)、液氮冷凝器(-30℃)冷却以除去水分。干燥后的生成气体通过乙烯的液化装置使之成为-70℃的液体。然后将此液升温至-10℃以脱除乙炔,进一步于塔底温度保持-12~-15℃的蒸馏塔中再度脱乙炔,并将该塔底液体移至塔底温度为65℃的第2塔,使乙醛及一乙炔基乙炔蒸出。塔底液体具有爆炸性,须立即加以燃烧处理。馏出的含有乙醛的一乙炔基乙炔,在衬橡胶或衬铅的软钢制塔内与20%亚硫酸氢钠水溶液逆流相遇以除去乙醛,再与20%的氢氧化钠水溶液逆流相遇,即得一乙炔基乙炔的精制品,收率为80%¹⁾。

关于一乙炔基乙炔与氯化氢的加成反应,工业上尚无详细资料发表。实验室的合成²⁾则为一乙炔基乙炔50克,浓盐酸175毫升,氯化亚铜25克,氯化铵10克加入反应器,于20℃的浴中经过四小时平稳振荡后,在0℃的温度放置12小时。由是所得反应物每40批合为一组,于真空下进行水蒸汽蒸馏。在约150毫米汞柱压力下将未曾反应的一乙炔基乙炔排出后,再将压力逐渐下降至10毫米汞柱,以使生成的氯丁二烯充入冷至-80℃的受器内。综合结果为未反应的一乙炔基乙炔115克,氯丁二烯2862克,二氯乙烯117克。氯丁二烯的收率如按中间馏分的分配计算时,是对于已起变化的一乙炔基乙炔的97%。副产物二氯丁烯为3%。

11.6.2 性质

氯丁二烯为无色液体,沸点59.4℃,比重(d_4^{20})0.9585。与一分子的氯化氢结合生成1,4-二氯丁烯-2。受光及催化剂的作用易于聚合,又与其他不饱和物发生共聚。

11.6.3 用途

氯丁二烯专用作氯丁橡胶系的原料。

[和田野 基]

参考文献

有機合成化学協会,“ドイツ有機合成技術”, II, p. 164, 丸善(1954).
化学機械協会年報, 8, 109 (1945).
神原ら, “合成ゴムハンドブック”, p. 208~14, 朝倉書

店(1960).

1) PB 49198 および 79306.

2) “Collected Papers of Wallace Hummer Carothers”, p. 307~8 (1940).

11.7 雷珀反应产品

雷珀(Reppe)反应的产品主要有丙烯酸及其酯类;低碳数的乙烯基醚及其聚合物;由丁烯二醇-1,4衍生的产品如丁二醇-1,4,四氢呋喃,γ-丁内酯,吡咯烷酮,乙烯基吡咯烷酮,多乙烯基吡咯烷酮等。上述物质目前进行大量工业生产的只有丙烯酸系产品。

日本除丙烯酸酯、乙烯基醚类以外,目前尚无大量工业产品。此处单就

該二品种叙述于下。

11.7.1 丙烯酸酯

丙烯酸酯过去在工业上是將乙炔变为氰乙醇而合成的。自从雷珀法出現后，即被广泛采用。以醋酸与甲醛为出发物质，經由 β -丙内酯中間体而制造的方法虽在美国有生产，但此法仅以使用石油系原料为有利。

甲、制法 工业上所施行的雷珀法現可分为三个系統。第一是乙醇与一氧化碳及乙炔于高压下进行催化反应，此法是由西德巴登苯胺碱公司(BASF)发展的。第二是乙醇与化学計算量的羰基镍(做为—氧化碳的添加来源)及乙炔在較低温度下反应，而羰基镍的再生則在高温进行；美国的罗姆-哈斯(Rohm & Haas)公司即以此法为基础进行研究，目前是經過改良，部分利用催化剂进行反应，即所謂改良雷珀法。第三是水与一氧化碳及乙炔于高温下进行催化反应，合成游离的丙烯酸，再以相应的醇进行酯化而获得目的产物。此法亦系 BASF 公司研究的，后由該公司与美国道公司合办的道-巴地斯(Dow-Badische)公司(在美国)进行工业化生产，为較新的方法。

(i) 以醇为原料的催化法(直接法) 此法在路易港(Ludwigshaven)的前法本公司研究的丙烯酸丁酯的连续法中有所說明¹⁾。

以丁醇 91.5%、溴丁烷 2%、水 5%、溴化镍 1.5% 的溶液經配合泵(Proportional pump)，以 400 毫升/小时的量于 170~180℃ 預热后送至反应塔(停留時間相当于 20 小时)。反应塔为內径 60 毫米、容积 8 升的空塔，夹套中通入 22 公斤/厘米² 的蒸汽以保持反应温度。液面保持溢流状态，溢流液通过冷却器进入分离器。由貯气罐將原料气按 $\text{CO}:\text{C}_2\text{H}_2=1:1$ 的比例用三段压缩机以 900 升/小时的量供应。液态生成物中含有 15~20% 丙烯酸丁酯。生成物用間断式蒸馏塔分馏，第一馏分为丁醇与水的共沸混合物(含有溴丁烷)，第二馏分为 20% 丙烯酸丁酯与 80% 丁醇，第三馏分为主馏分(135~136℃) 丙烯酸丁酯。后者再加入 0.2% 的邻苯二酚进行重蒸馏。催化剂的使用率以丙烯酸丁酯 70 克分子計，溴化镍为 1 克分子。

丙烯酸乙酯的制造是将原料乙醇 91.5%，水 5%，溴乙烷 2% 及溴化镍 1.5% 送入反应塔进行反应，而乙醇与产品的分离則通过水洗而行。

反应压力，以丁醇为原料时为 22~25 大气压，乙醇时则为 30 大气压，反应温度为 150~200℃。

(ii) 改良雷珀法²⁾ 由 W. 雷珀(Reppe) 所研究的方法系全以羰基镍的形式添加—氧化碳的，而改良法則羰基镍的用量少，并且—氧化碳是采用吹进的方式加入。这时四羰基镍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 等想系形成复杂的絡合物状而呈显催化作用的。因此，羰基的消耗量既可减少，而氢的生成亦少，因此副产丙酸酯的量降低。据文献发表，由羰基镍所提供的一氧化碳与由外部吹进的一氧化碳的比为 60/40~80/20 左右。反应温度为 30~50℃，于常压进行。

(iii) 道-巴地斯 (Dow-Badische) 法³⁾ 此法与直接法(i)相同, 是在催化剂存在下, 以乙炔与一氧化碳直接与水反应以合成游离丙烯酸。反应速度既快, 而生产能率亦可提高, 为其特点。本法一向认为由于设备材料的关系, 工业上是不能实际应用的。本法的详情不明, 据称中间所得丙烯酸的纯度为94%左右, 直接可做为游离酸之用。

乙、性质及用途

(i) 丙烯酸 为无色具有腐蚀性及刺激性的液体, 冷却时于12.1℃(熔点)即行结晶, 成为冰状者称之为冰丙烯酸。沸点 140.9℃, 比重(d_4^{20}) 1.052, 折光率(n_D^{20}) 1.4224。

可与水及多数的有机溶剂自由混合, 聚合性很强。

可用为共聚合的单体。可对于聚合物给与水溶性及粘結性。又单独聚合体的碱金属盐易溶于水, 显示高分子电解质的性质。又可利用其双键结构的反应性, 用于有机合成的原料。

(ii) 丙烯酸甲酯 为无色、流动性的液体, 挥发性大, 沸点 80.5℃, 熔点-76.5℃, 比重(d_4^{20}) 0.9574, 折光率(n_D^{20}) 1.401, 在水中溶解微量。

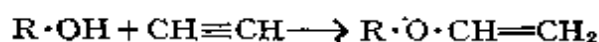
聚合性强, 用于各种共聚。做为丙烯酸树脂则多用于涂料等方面。也用于有机合成原料。

(iii) 丙烯酸乙酯 为无色液体, 沸点99.4℃, 熔点-72.0℃, 比重(d_4^{20}) 0.9230, 折光率(n_D^{20}) 1.404, 在水中几不溶, 易于聚合, 其用途与丙烯酸甲酯同。

除上述外, 以同样方法尚可制成丙烯酸丁酯、2-乙基己基酯, 用于塑料、涂料等方面。

11.7.2 乙烯基醚

乙烯基醚类在较久以前就知道。只是在R.W.雷珀通过乙炔加压反应的发现后, 才开始工业生产。反应式如下。



甲、制法

(i) 低碳数烷基·乙烯基醚⁴⁾ 可用碱性催化剂。当以制造甲基乙烯基醚为目的时, 则用甲醇以氢氧化钾(20% KOH 水溶液)为催化剂, 在反应压力20~22大气压, 160~165℃的反应温度条件下进行连续反应。循环气中的乙炔为55%。收率为95%。

乙基、丁基及异丁基·乙烯基醚的合成与甲基·乙烯基醚几相同。但随着烃基的增大, 反应压力可降低, 如丁基及异丁基·乙烯基醚可在4~5大气压下进行反应。

(ii) 高碳数烷基·乙烯基醚⁵⁾ 如以18碳醇为原料时, 反应是间歇式的, 反应条件为醇1200公斤, 催化剂1.8~2.2% (氢氧化钾), 反应温度

180~200℃, 乙炔压入速度10~40米³/小时。乙炔的吸收率为理论值的90~95%, 反应时间为12~16小时。反应物通过真空蒸馏即得产品。收率以所用醇计为理论量的80~85%。

芳香族醇、酚、萜烯醇、多元醇等亦可与乙烯基形成醚。

乙、性质及用途 低碳数烷基·乙烯基醚均系无色液体, 主要性质有如表11.24所示。

表 11.24 烷基乙烯基醚的性质

乙烯基醚类	熔 点(℃)	沸 点(℃)	比 重(d_{4}^{10})	折光率(n_D^{20})
甲 基	—	6.0	0.7500	—
乙 基	—	35.5	0.7540	1.3734
正 丁 基	-92	94.1	0.7803	1.3997
异 丁 基	-112	83.3	0.7706	1.3938

在用途方面均系用作共聚合的原料。这类共聚物可用于涂料, 油漆, 苯乙烯树脂、醇酸树脂的改性剂(modifier), 硝酸纤维的增塑剂, 粘剂, 矿油的添加剂等方面。甲基·乙烯基醚在酸性介质中水解时可以达理论量地分解为乙醛及甲醇, 可认为是乙醛制法(雷珀法)的中间体(参照IV, 11.5.1, 甲)。又这类聚合体可溶于冰水, 故可做为印染合成浆料之用。

[和田野 基]

参 考 文 献

- | | |
|---|---|
| Copenhaver and Bigelow, "Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry", Reinhold (1949). | 1) FIAT 933 |
| W. Reppe, "Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds", Springer (1949). | 2) Merton Salkind, <i>I. E. C.</i> , 51, 1332~33, 1329~34 (1959). |
| W. Reppe, "Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen", Verlag Chemie (1951). | 3) <i>Chem. & Eng. News</i> , p. 25 (July 20, 1959). |
| | 4) PB 87913 (BIOS 1602) p. 1~21. |
| | 5) <i>ibid.</i> , p. 22~28; PB 58441 (FIAT 936). |

11.8 四氯乙烷

由乙炔氯化所得化合物中有四氯乙烷和二氯乙烯。由是可得三氯乙烯、六氯乙烷、五氯乙烷、四氯乙烯等种种衍生物。今特将出发物质中重要的四氯乙烷叙述如下。

11.8.1 制 法

有气相及液相法, 后者使用似较多。液相法是先將五氯化銻溶解于四氯

乙烷中，然后加入于互相连通但分为两部分的搅拌釜中，一面搅拌，一面分别通入氯气及乙炔。在釜的一部分生成乙炔的分子化合物，而在另一部分则被氯所分解而生成四氯乙烷。粗制品用消石灰处理，经水蒸汽蒸馏精制。收率为使用乙炔的约95%。

較新的連續法是以含有0.01%氯化鉄的四氯乙烷溶液，在80~90℃的溫度下連續通入干燥乙炔及氯气，为了除去反应热，使系統內保持120~130毫米汞柱的减压状态，以使四氯乙烷迴流。本法的流程有如图11.10所示。本法的收率以乙炔計或以氯气計均为97%。

11.8.2 性 质

为不燃性极为有毒的液体。沸点146.5℃，熔点-43.8℃，比重(d_{4}^{25}) 1.593，折光率(n_D^{25}) 1.4918。对于脂肪、油脂、天然树脂，石蜡、醋酸纖維等易于溶解。不純品易于分解为氯化氢及三氯乙烯，純品則稳定。对酸稳定，在碱的存在下易于分解为三氯乙烯。

11.8.3 用 途

在溶剂方面，除用于金属的洗淨剂，萃取溶剂，涂料等的除去剂外，尚可用于酒精变性，杀虫剂，除草剂。最重要的用途是作为合成三氯乙烯的中间体。

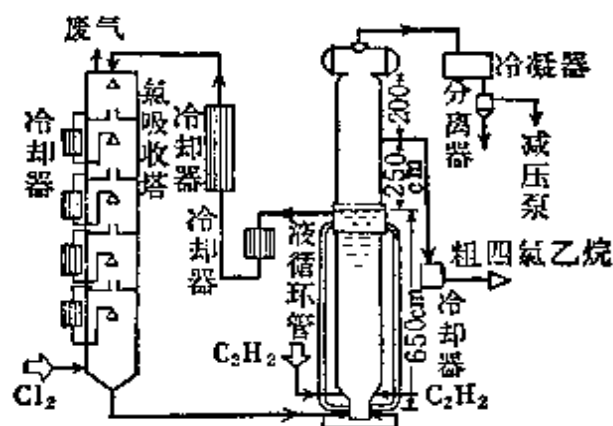


图 11.10 四氯乙烷制造流程图

〔和田野 基〕

参 考 文 献

村上恭平，“アセチレン工業”，p. 278~81，共立出版（1955）。
有機合成化学協会，“ドイツ有機合成技術”，II, p.

31~3，丸善（1954）。
1) PB 7931Z (BIOS 1056)。

12. 乙烷及乙烯系統的产品

12.1 概 述

乙烷及乙烯是由炼厂气、天然气、石脑油与重质油的高温热裂化，乙炔加氢，焦炉气的分离等方法大量生产的气体。又乙烷經热裂化可以轉化为乙烯，其收率亦佳*。

乙烯为最简单的烯烃，由于具有双键结构，故富于反应性，做为有机合成化学工业的基本原料是十分有用的。乙烯系統产品的制造构成了石油化学工业的基础¹⁾。表 12.2 为乙烯利用的主要反应及其产品与用途。目前工业上制造的乙烯系統产品有聚乙烯，苯乙烯单体，环氧乙烷及乙二醇类，乙醇，乙醛及醋酸，氯乙烯、二氯乙烷、二溴乙烷等卤素衍生物，高碳数醇类，乙烯、丙烯的共聚体等。又由二氯乙烷可以制备氯乙烯、四乙基铅、乙二胺等，乙醛又为醋酸、醋酸乙烯、丁醇、辛醇、丙烯腈、合成树脂及其他种种有机产品的原料。用途甚广。这些乙烯系統的产品产量随着需要量的增加和新用途的开辟，在世界范疇內每年都在激增。

表 12.1 及表 12.3 为美国各項用途的消费量以及主要乙烯衍生物的生产量²⁾。美国的乙烯产量1959年为 225 万吨，1960年为 247 万吨(由天然气取得

表 12.1 美国各項产品的乙烯消费量
(单位：100万磅)

产 品	1950年	1955年	1957年	1958年	1960年	1965年 (估計)
环氧乙烷	433(29%)	910(30%)	1290(33%)	1280(31%)	1510(30%)	1950(30%)
乙 醇	497(34)	792(26)	871(22)	990(24)	1050(21)	1200(18)
聚 乙 烯	55(4)	440(14)	742(19)	907(22)	1230(25)	1785(27)
苯 乙 烯	173(12)	320(10)	385(10)	405(10)	452(9)	570(9)
氯 乙 烷	148(10)	240(8)	294(7)	317(7)	365(7)	438(7)
二氯乙烷+	160(11)	180(6)	250(6)	250(3)	280(6)	322(5)
二溴乙烷 }		136(6)	115(3)	...(…)	113(2)	235(4)
其 他						
合 計	1466 (100%)	3048 (100%)	3947 (100%)	4149 (100%)	5000 (100%)	6500 (100%)

* 参照Ⅲ，6。

表 12.2 乙烯利用的反应及产品与用途

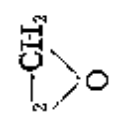
反	应	产 品 名 称	用 途
加 成	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	酒 精	饮料, 溶剂, 医药用, 燃料, 丁二烯, 乙醛 (酯酸), 氯乙烷, 乙醚类, 乙胺类等
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	氯 乙 烷	四乙基铅, 乙基纤维素
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	二 氯 乙 烷	乙基液, 氯乙烷 (聚氯乙烷), 溶剂, 乙二胺, 农药等
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	二 溴 乙 烷	乙基液等
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HOCl} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{Cl}$	氯 乙 醇	环氧乙烷, 乙二醇, 溶剂等
取 代	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}$	氯 乙 烯	聚氯乙稀树脂
烷 基 化	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right.$	乙 基 苯 2,3-二甲基丁烷 新己烷	苯乙烯 (合成橡胶, 聚苯乙烯等) 航空燃料
聚 合	$n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow (\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$	聚 乙 烯 (高、中、低压)	薄膜, 挤压成型品, 管材, 电线电缆, 瓶类, 加工纸用
氧 化	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}_2$ 	环 氧 乙 烷	乙二醇 (聚酯纤维, 防冻液, 炸药, 聚酯树脂, 赛璐玢, 化粧品等), 非离子型表面活性剂 (合成洗涤剂, 染色助剂), 乙醇胺 (气体吸收剂, 乳化剂), 聚醚, 聚乙二醇 (溶剂, 增塑剂, 合成树脂, 软质底剂, 溶剂, 增塑剂, 涂料), 丙烯酸 (酯酸, 酞酐 (合成纤维, 溶剂) 酯酸, 丁醇, 辛醇 (增塑剂, 溶剂, 调味剂, 醋酸纤维等
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	乙 醛	
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	醋 酸	
聚 合 氧 化	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{C}_2\text{H}_5$	高 碳 数 醇	洗涤剂, 增塑剂, 化粧品, 润滑油添加剂, 紡織助剂, 乳化剂等
共 聚 合	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_{70}$	乙 烯-丙 烯 共 聚 体	轮胎, 运输带, 鞋底, 电线电缆等

表 12.3 美国乙烯系统石油化学产品的产量

(单位: 1000吨)

制 品	产 量		制 品	产 量	
	1959	1960		1959	1960
乙 烯	2247	2471	醋 酸	294	336
聚 乙 烯	542	696	醋 酐	498	497
乙 基 苯	645	753	氯 乙 烷	250	247
苯 乙 烯	713	792	二 氯 乙 烷	517	574
乙 醇	767	889	三 氯 乙 烯	163	160
乙 醛	431	440	过 氯 乙 烯	92	95
环 氧 乙 烷	633	639	氯 乙 烯	444	470
乙 二 醇	551	538	酯 酸 乙 烯	111	114

者50%，炼厂气者为45%，由石脑油等而制得者为5%），乙烯系统产品占全石油化工产品产值的47~50%。在乙烯系统产品中，其产量较多者为环氧乙烷、聚乙烯、乙醇、苯乙烯、卤化乙烷等，其中尤以聚乙烯与氯乙烯的发展最为人们所注意。英国的乙烯生产能力为20~30万吨/年，大部为石脑油裂化所得，其主要产品为聚乙烯、乙醇、环氧乙烷及苯乙烯等³⁾。

法国乙烯的生产能力为13.82万吨/年，其中84%为由石脑油裂化制得，主要产品有聚乙烯、环氧乙烷及苯乙烯³⁾。

日本的乙烯生产情况，按照其第一期石油化学工业计划，系以石脑油与水蒸汽裂化法制造，其生产能力迄1960年末为四个公司，合计为7.9万吨/年，嗣后各公司均在增产与新建，计划到1962年达到39.23万吨/年*。日本的石油化学工业第一期计划系以乙烯的制造与利用为中心，已经企业化的有聚乙烯、苯乙烯单体、环氧乙烷、乙二醇等。在总投资额（820亿日元）及产品制造金额（1959年为250亿日元）中各有60%属于乙烯系统产品。从1960年开始的第2期计划，其重要的生产目标为乙烯及乙烯系统产品向国际生产规模扩大与强化以及乙醛、高碳数醇、四乙基铅、二氯乙烷等新产品的制备。另关于丙烯及丁烯系统产品的制造亦为重要的对象。表12.4及表12.5

* 日本石油化学公司 25000→50000 吨/年 [S & W(斯通-韦伯斯特)法];
 三井石油化学公司 20000→80000 吨/年 (S & W法);
 三菱油化公司 22000→82000 吨/年 (S & W法);
 住友化学公司 12000→55000 吨/年 (S & W法及SBA法);
 東燃石油公司, 新建 40000吨/年 [Esso(埃索)法];
 丸善石油化学公司, 新建 44000吨/年 [Lurgi(鲁奇)法];
 大協和石油化学公司, 新建 41300吨/年 (S & W法)。

系表示日本乙烯系统产品的生产量及乙烯需要的估计量。乙烯的产量1960年为7.8万吨, 1962年为10.7万吨, 其中用于聚乙烯者为55~57%, 用于环氧乙烷者为22~23%, 用于苯乙烯者为15~16%。估计到1965年乙烯的消费量为72万吨, 1970年为192万吨。

表 12.4 日本乙烯系统产品的产量 (单位吨)

产 品	1957年	1958年	1959年	1960年	1961年	1962年
乙 烯	—	—	43659	78040	107167	
环氧乙烷	—	2416	7138	16228	22668	25200
乙 二 醇	—	2100	7490	13981	20395	22000
苯乙烯单体	—	—	9708	33880	46781	65600
聚苯乙烯	4597	10151	13753	21903	28995	44400
聚 乙 烯	—	10226	21280	41179	58098	125000

石油化学工业的发展最为人们所注意者是希望通过生产规模的扩大和设备开动率的提高以及副产品的完全有效利用以降低成本。这和新技术的发展相结合就能使现有的旧化学工业转向新产品的生产。在乙烯系统的重要产品中, 聚乙烯估计在今后是向降低价格, 改良品质, 开辟新用途的方向发展, 尤其是高压聚乙烯低密度的产品, 需要量预计会逐渐增加。环氧乙烷用之于防冻液或合成纤维用的乙二醇, 非离子型表面活性剂, 乙醇胺, 聚乙二醇, 丙烯酸, 乙二醇酯等的原料。苯乙烯用之于高分子材料的制造, 其需要量在急剧增加。又一向由乙炔制造的乙醛及氯乙烯, 由发酵法生产的丁醇及乙醇等均可由乙烯廉价制造。另如四乙基铅及高碳数醇的制造, 乙烯与 α -烯烃类、乙烯基单体类及其他共聚的新树脂与合成橡胶类的技术在不断发展。总之, 乙烯在石油化学工业中与丙烯、丁烯、芳烃类的共同有效利用将成为其大发展的关键。

表 12.5 日本乙烯需要量的估计 (单位: 万吨)

年 度	乙 烯 需要量	乙烯在各项用途方面的消费量								
		聚乙烯 用	环氧乙 烷 用	苯乙烯 用	二氯乙 烷 用	乙醛用	四乙基 铅 用	高碳数 醇 用	乙醇用	新产品 用
1965	72.2	30.3	3.8	5.0	4.5	9.6	0.5	5.5	1.4	6.6
1970	192.0	79.2	15.0	8.8	17.5	24.0	1.0	11.0	3.5	32.0

本章仅就以乙烷及乙烯为原料的主要产品予以概述。

〔村田 義夫〕

参 考 文 献

- 1) F. Messing, J.W. Bradley, *Chem. Eng.*, 67, (17), 66 (1963). C.H. Davenport, *Petr. Ref.*, 39, (3), 125 (1960). A.F. Millidge, *J. Inst. Petr.*, 46, (443), 353 (1960). E. Richter, *Chem. Tech.*, 12, (2), 49 (1960). R.A. Labine, *Chem. Eng.*, 68, (18), 113 (1961).
- 2) *Chem. Week*, 84, (9), 83; (17), 35; (19), 83 (1959); 85, (20), 54 (1959); 86, (13), 46; (22), 62 (1960); *Chem. Eng. News*, 37, (48), 26 (1959). C.H. Davenport, *Petr. Ref.*, 39, (3), 126 (1960). F. Messing J.W. Bradley, *Chem. Eng.*, 67, (17), 66 (1963). R. Katzen, *Petr. Ref.*, 39, (1), 167 (1960); *Petr. Ref.*, 40, (1), 162 (1961); 41, (1), 158 (1962).
- 3) *Chem. Age*, Jan. 9, 71 (1960). H. P. Hodge, *Chem. Eng. Prog.*, 57, (2), 37 (1961); *Oil & Gas Inst.*, March, 32 (1961)

12.2 酒精 (乙醇)

12.2.1 制法

日本的酒精(乙醇)都是由发酵法制得。工业用酒精其成分在90体积-%以上者概由政府专营。生产工厂計有公私营共計18家,其生产能力为6万9千公吨,生产量約为5万公吨。美国在1959年的产量为98万公吨,其中发酵法仅占12%,其他完全由乙烯制得。制法大致如下。

甲、发酵法¹⁾ 以淀粉、糖蜜为原料,利用淀粉酶使之糖化,再經酵母繁殖发酵,生成的酒精經连续蒸馏即获得酒精产品。每生产酒精1公吨,原料单耗量以糖蜜計約为3吨,以甘薯計約为2.2吨。

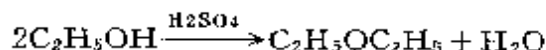
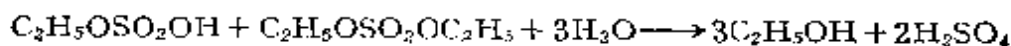
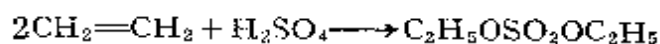
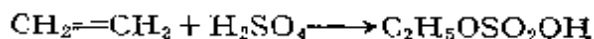
乙、乙烯法 以乙烯为原料合成酒精时有以下两法。

(i) 以乙烯用硫酸吸收再行水解法。

(ii) 以乙烯在磷酸催化剂存在下直接水合法。

利用乙烯的方法在日本尚未工业化。美国則占全生产的90%,其中利用(i)法者占85%,采用(ii)法者占15%。估計日本由于酒精需要量的增加,当乙烯供应能以保証并且价格低廉时,即在数年后是可以工业化的。

(i) **硫酸吸收法²⁾** 其反应有如下示。



乙烯与98%硫酸共同进入吸收塔,在55~75℃变为硫酸一乙酯及硫酸二乙酯。如果乙烯的浓度低时則需在几个大气压力下進行反应。吸收塔的溢流物引至中和塔的底部,加水使之水解,即生成酒精及硫酸。

如以生产乙醚为目的,則延长反应時間,以使酒精再循环反应。水解生成物經解吸塔将醚、酒精、水提出,废稀硫酸則送至浓缩工段。塔頂物用苛

性钠中和后，經蒸馏塔分餾，由塔頂所得乙醚用水及高錳酸鉀溶液清洗后，再經蒸馏即得乙醚产品。塔底的酒精經精餾即为产品。以乙烯計，酒精的收率为90%（参照图12.1）。

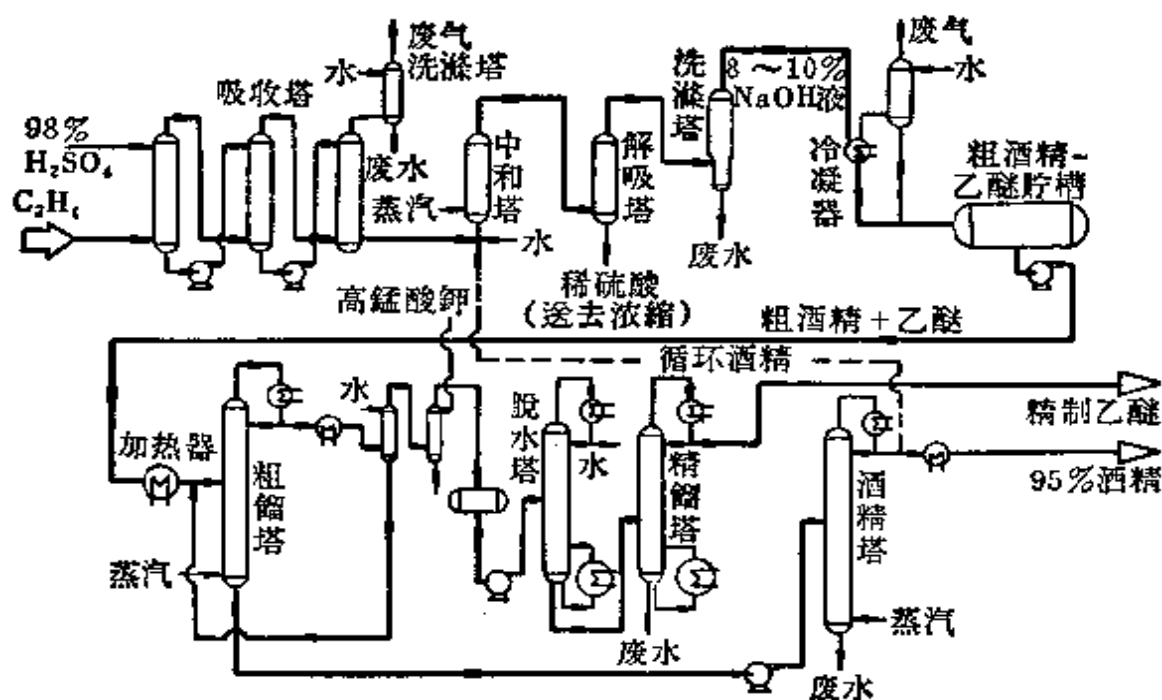


图 12.1 硫酸吸收法

(ii) 直接水合法（壳牌法）^{3,4)}

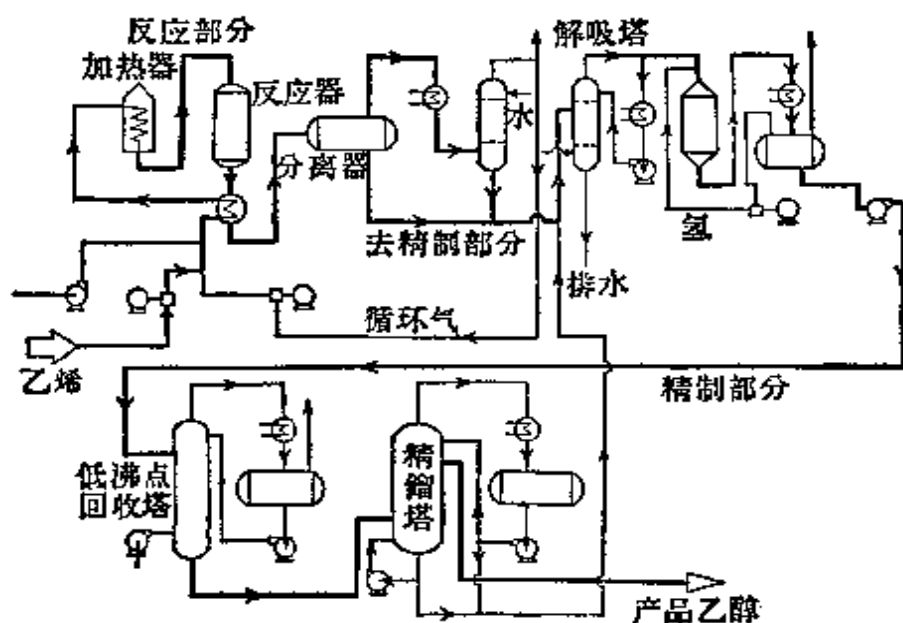
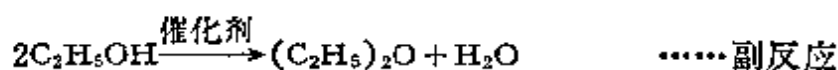
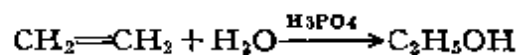


图 12.2 直接水合法

这一方式是在1948年以后在壳牌 (Shell) 公司工业化的。美国、英国、西德新建的合成酒精厂多采用此法。

以純度为97%的乙烯經 70 公斤/厘米²的压力压入反应器, 与再循环的乙烯相混, 使乙炔的浓度达85%。以此种乙烯每一克分子对 0.6 克分子的水相混, 在 300℃ 的温度, 70 公斤/厘米²的压力, 以磷酸 (85~90%) 吸附于硅藻土上作为催化剂使之进行反应。乙烯的单程轉化率相当的低, 約为 4.2%。由乙烯制得酒精的收率为97%。副产乙醚較之硫酸法大为减少 (參照图12.2)。

除醱酵法与乙烯法外, 尚有乙醛加氢法, 但这一方法尚未有企业化的例子。通常乙醛在加氢的条件下容易变为酒精, 故以乙醛为原料予以利用, 将来也許是可以考虑的一个方向。

12.2.2 性质

酒精的主要性质如下。

表 12.6

	无水酒精	95%酒精		无水酒精	95%酒精
沸 点 (°C)	78.4	78.2	折光率(15°C)	1.3633	1.3651
电导度 (倒欧姆 25°C)	1.35×10^{-9}		比重(20/20°C)	0.7904	0.8089~ 0.8128
凝固点 (°C)	-114.4		比热 (卡/克)	0.581	0.618 (23°C)
燃烧热 (公斤 卡/克分子)	328		表面张力 (达 因/厘米, 20°C)	22.3	22.8
熔解热 (卡/克)	24.9		粘度 (泊, 20°)	0.0122	0.0141
在沸点时的蒸发 热 (卡/克)	204		蒸气压, (毫米, 20°)	43.6	43.0
熔 点 (°C)	-116				

12.2.3 用途

日本的酒精需要情况, 在1958年以前每年为27000千升左右, 1959年为30000千升, 1960年为34000千升。1961年原計劃为40000千升, 到1965年約可达58300千升, 1970年为100000千升。

酒精的用途很多, 其制品可达300种以上。日本在1960年度应用情况为化学工业占61%、食品飲料工业为21%, 卫生用品工业为11%, 其他工业为7%。

在化学工业方面主要为酯类、硝化棉及化粧品等的制造, 此外还有许多新的用途如用于液体洗滌剂、羧甲基纖維素 (CMC) 等。

在食品飲料工业方面, 酒类的需要几乎是固定的, 其他如食用醋的需要有逐漸增加之势。这方面新的用途为酱油的添加剂。

卫生用品工业方面, 酒精主要用于医药品的制造, 其他工业方面有用于

烟草的香料等。

美国1960年的消费量约为110万千升。其中以50%系用于乙醛的制造。其他用途中最主要的是溶剂，约占25%。

12.2.4 日本酒精的生产量统计

表 12.7 酒精的生产量

年 度	生产量 (千升)	年 度	生产量 (千升)
1955	26676	1958	25527
1956	27831	1959	28922
1957	28602	1960	33773

(化学工业统计年报) 无水、含水酒精合计数，换算为95%。

[渡边 博]

参 考 文 献

- 1) 勝目英, "アルコール", 発酵協会 (1957). *Progr.*, 50, No. 10, 526 (1954).
- 2) *Petr. Refiner.*, 34, No. 12, 146 (1955).
- 3) *Petr. Refiner.*, 34, No. 12, 145 (1955).
- 4) C. R. Nelson, M. L. Courter, *Chem. Eng.*
- 5) Mellan, "Industrial Solvents", p. 462, Reinhold (1950).

12.3 高 压 聚 乙 烯

12.3.1 制法

由乙烯車間所取得的高純度乙烯，經過一次壓縮機使之成为200~300大气压，再經二次壓縮機使之到达1000~2000大气压，再与适当的催化剂如氧、有机过氧化物、偶氮化合物等共同引入反应器，于150~300℃的温度进行反应。单程聚合率为10~25%。未曾反应的气体减压至200~300大气压，与聚乙烯分离（在高压分离器），然后在低压分离器使之恢复为常压，乙烯可循环使用。聚乙烯系在熔融状态取出，冷却后經切断机切断即为成品。

12.3.2 性质

聚乙烯除高压法外，尚有中压法及低压法产品。高压法聚乙烯与其他方法的产品相比较，有如图12.4所示。

高压聚乙烯的性质变化主要是受分子量与分子结构的影响（表12.8）。英国 I. C. I.（帝国化学公司）法聚乙烯的紅外分析結果有如表12.9所示。由是得知除 CH_3 、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ 直鏈分子外，尚有其他种种的分子鏈結構存在。

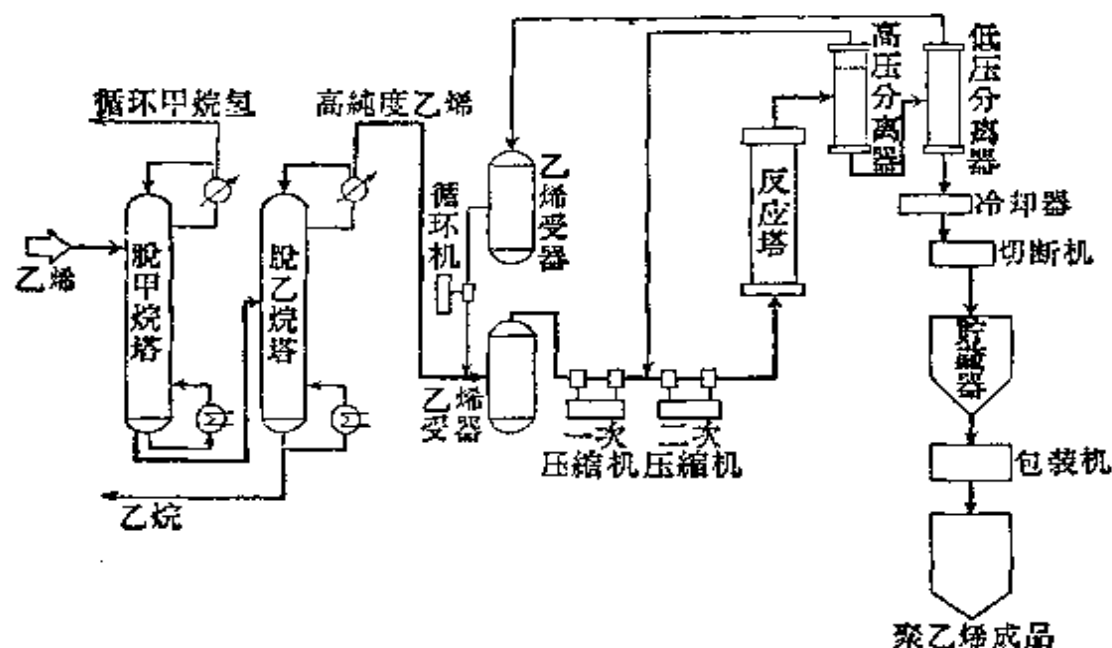


图 12.3 高压法聚乙烯制造流程图

	0.91	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96	0.97
	高压法 LD	LD	高压法 HD	高压法 HD	低压法	中压法	
结晶%	65		75		85		95
硬度 (相对值)	1		2		3		4
软化点 (°C)	100		110		120		130
抗张强度 kg/mm ²	140		180		253		400
伸长%	500		300		100		20
抗冲击值	16		8		4		3

图 12.4 各种聚乙烯的性质

LD—低密度；ID—中密度；HD—高密度

甲、机械性能 聚乙烯的机械性能除与平均分子量有关外，其差别除低温弯曲性外一般不大。即如抗张强度以及抗冲击性因着级别(熔融粘度指数)的不同而无大变化，只有低温弯曲性随着分子量的增大而迅速增大。I. C. I. 公司的聚乙烯平均分子量与机械性能的关系有如表 12.11 所示。

乙、电性能 聚乙烯由于是烃的长链聚合体，电性能极为良好(表 12.10)，即便是在高周波领域其数值几无变化，尤其是对于高周波电缆的绝缘体具有优良的性格。

丙、热性能 I. C. I. 法聚乙烯的热性能有如表 12.10 所示。

聚乙烯的软化温度因着分子量的不同而异。维卡 (Vicat) 试验法所测软化点有如表 12.12 所示。

表 12.8 分子量、分子结构与性能的关系

主要因素	所 受 影 响
分 支	熔点, 杨氏模数, 弯曲系数, 屈服点, 耐化学药品性, 混浊点 (Cloud Point), 比重
分 子 量	抗张强度, 脆化点, 抗扯裂强度, 熔融伸长
分子量与分支	硬度, 伸长, 维卡 (Vicat) 软化点, 熔融粘度
双 键	化学的性质
羰 基	电性能
短 支	比重, 结晶度, 透湿度, 刚性, 屈服点, 硬度, 熔点, 化学药品的吸收, 断裂伸长, 混浊点, 维卡软化点
长 支	断裂抗张强度, 熔融伸长

表 12.9 高压聚乙烯的红外分析

试样	比 重	甲基/100 碳原子	羰基/ 2000碳原子	双键/2000碳原子		
				反式构型	乙烯基型 构 型	乙烯叉基型 构 型
A	0.9189	3.84	0.027	0.175	0.222	1.22
B	0.9201	3.63	0.032	0.147	0.217	1.06
C	0.9211	3.40	0.109	0.160	0.226	0.94
D	0.9250	2.62	0.054	0.065	0.118	0.54

丁、耐化学药品性 聚乙烯对于水的抵抗性极强, 并且由于水蒸汽的透过率小, 故为良好的防湿材料。

对于无机盐类的水溶液几乎不被侵蚀, 但在高温则有极缓慢的氧化反应发生。

对于酸、碱方面, 除浓硝酸、发烟硫酸等强酸外几不被其他酸侵蚀。低温的液体及气体卤素可缓慢侵蚀聚乙烯, 高温则能发生反应以致变色或改变性质。对于过氧化氢以及高锰酸钾之类的氧化剂亦同。

对于有机溶剂, 在60℃以下的温度无论任何种类的溶剂都不溶解, 但在此温度以上时, 对于烃类以及卤代烃类的溶解度则随温度上升而迅速上升。

对于矿物性、植物性以及动物性油, 随着温度的增高而吸收量亦增, 发生膨胀与变色现象, 但愈是高分子量的聚乙烯其耐油性愈强。I. C. I. 法的聚乙烯其耐油性有如表 12.13 所示。

表 12.10 高压聚乙烯的一般性质

项 目	試驗法	单 位	低 密 度				中密度
			級 別				級 別
			20	7	2	1.6	4
熔 融 指 数	ASTM D1238-52T	克/10分钟	20	7	2	1.6	4
比 重	ASTM 792-50		0.921	0.921	0.921	0.921	0.926
平均分子量	渗透压法		22000~ 24000	25000~ 28000	29000~ 31000	31000~ 34000	29000
熔 融 粘 度	I.C.I.	泊	3000	10000	30000		
熔 点		℃	108~111	109~112	110~113	110~113	112~115
維卡軟化点	I.C.I.	℃	83	86	92	92	97
脆化温度	ASTM D746-55T	℃	-43	-80以下	-80以下	-80以下	-80以下
抗张强度	*	公斤/厘米 ²	110	130	140	160	140
伸 长	*	%	340	570	580	600	540
表面硬度	ASTM D676-49T	邵 氏 (Shore)	50	55	57	57	62
介电损失 (tan δ)	20℃	1.6×10^7 p.c.s	0.0001~0.0002				
介电常数	20℃	$50 \sim 10^{10}$ c.p.s	2.3				
体积电阻率	20℃	欧姆厘米	$10^{13} \sim 10^{20}$				
表面电阻率	20℃	欧 姆	$> 4 \times 10^{14}$				
介电强度	20℃	伏/0.001吋 (400千伏/ 厘米)	1000				
导 热 度	20℃	焦耳·厘 米/厘米· 秒·℃	0.0034				
比热(固体)	20℃		0.55				
比热(液体)	20℃		0.70				
线热膨胀系数		%℃	0.028				
折 光 率	ASTM D 542-50		1.151				

* 試样为JIS 3号哑鈴型試片，拉伸速度为20毫米/分钟

高压聚乙烯当其在受到应力的状态，或者是在残留歪曲的情况下，与有机极性液体或其蒸气相接触时则发生表面龟裂 (environmental cracking)。对于表面龟裂的抵抗性，其級別愈低者愈大，但在实际使用时应针对药品及条件加以試驗。

表 12.11 I.C.I. 法高压聚乙烯的机械性能

平均分子量	48000	37000	32000	28000	24000
熔融指数	0.2	0.7	2	7	20
屈服点 公斤/厘米 ²	120	110	105	100	100
断裂点 公斤/厘米 ²	175	160	155	130	110
伸长 %	>600	>600	550	500	450
脆化点	-100	-80	-70	-40	-30

表 12.12 I.C.I. 法聚乙烯的软化点

熔 融 指 数	0.2	0.7	2	7	20
软 化 点(°C)	98	96	91	87	83

表 12.13 I.C.I. 法聚乙烯的耐油性

油	重量增加 (%)			油	重量增加 (%)		
	20°C	40°C	80°C		20°C	40°C	80°C
动物脂	0.3	0.8	7.4	鲸 油	0.1	0.5	5.0
花生油	0.1	0.4	5.5	沙丁鱼油	0.1	0.4	3.5

表12.14为I. C. I. 法聚乙烯的表面龟裂与级别的关系。

12.3.3 用途

甲、薄膜 高压聚乙烯的薄膜具有良好的透明性,较强的抗张性和伸长、扯裂等优良性能,并且易于加工,广泛应用于一般包装、农业、土木建筑等方面。因着用途的不同,须各自选择适用的聚乙烯。如对于纤维制品的包装则需用粘性大而透明性好者,食品、肥料等较重物品的包装则使用耐冲击性好的。

乙、管件 聚乙烯由于具有质量轻、低温特性、耐化学药品性、耐电蚀性等特性,故可用作小口径水管的药液输送管,农业灌溉用及药液用配管,碱水用管,船舶以及车辆用配管,土木工程上的给水、排水管,电线被覆管等。

丙、电线、电缆 聚乙烯由于具有特别优良的电性能,故着重用于电工部件的绝缘材料。

作为通信用电缆材料,由于其介电常数与介电损失小,而几乎没有周波数特性,故正在大量用于代替纸绝缘铅包皮的电缆。又运输用电线为了进一步降低其介电常数,有利用泡沫聚乙烯绝缘者。

表 12.14 低密度聚乙烯对各种化学試剂的
应力破裂与分子量的影响⁵⁾

試 剂	耐破裂性 熔融指数	在 50℃ 破坏达 50% 所需時間 (小时)				
		0.2	0.7	2	7	20
丙 酮		7300	7300	22	F	F
苯 胺		"	"	48	0.5	0.5
丁 醇		"	"	96	F	F
杂 酚 油		"	"	300	"	"
乙 醚		"	"	18	"	"
Lissapol-N		"	12	3.25	1.25	0.25
牛 乳		"	7300	7300	120	9
佛手柑油 (bergamot oil)		"	"	72	F	F
松 节 油		"	43	8	0.5	0.5
橄 榄 油		"	7300	7300	1	
液 体 硅 油		"	"	"	72	0.25
B 511		"	20	5	0.5	F

F系整个試片立即发生破裂者。

表 12.15 各种高压聚乙烯及其用途

比重	熔融指数	用 途	比重	熔融指数	用 途
0.921	7	薄 膜	0.921	2	各种成型及层压制品, 管材
0.921	7	薄 膜	0.921	20	各种成型制品
0.921	7	层压制品	0.921	1.6	电线, 电缆包皮
0.921	7	各种成型、层压制品	0.926	4	薄 膜
0.921	7	各种成型制品(着色原料)	0.926	4	各种成型制品

作为动力用电纜, 除了介电强度特性良好外, 而介电損失亦小, 故聚乙烯只用于20千瓦以下的, 亦即比較低的电压之用。

对于海底电纜方面, 其可靠性愈来愈高, 故計劃使用聚乙烯者愈来愈多。

丁、成型品 聚乙烯具有良好的物理与化学性质, 較之其他热塑性树脂其加工性并无遜色, 另由于容易着色, 故有着广泛的用途。如在注模成型品方面用于一般家庭用品、冷藏库部件、电气部件、人造花卉。中空成型品则用于食品容器、藥品容器、玩具、杂品等方面。

其他如夹紙、布、赛璐玢、鋁箔的层压成型品都在利用用于包装材料, 并发挥了各自的特点; 又制成板状而用之于建筑材料, 化学藥品貯槽的衬里

表 12.16 日本聚乙烯的用途与用量
(单位:吨)

用 途	1958年	1959年	1960年	1961年(估计)
薄 膜	19740	28750	42000	49000
电线被覆	1200	4000	4500	6000
注模成型品	5000	7000	11000	3000
管 件	2700	2800	3300	3500
瓶 类	2800	4000	6500	7000
加 工 纸	1500	3000	6000	7000
其 他	800	2000	2700	3000
輸 出	260	450	1200	2500
合 計	34000	52000	77200	91000

1958~1960年系根据日本聚乙烯商品工业会的资料。1961年据日本通商产业部的估计为122000吨。

或以之熔接成型而制成轻质的搬运箱。可以说聚乙烯正在向着所有的用途方面发展和利用。此外粉末聚乙烯和辐照聚乙烯等等的研究则正在发展中。

又如最近关于乙烯的共聚体可由高压游离基聚合而得,据已经发表的二三报告称,已具有相当为人所注目的性质。通过这方面的科技进步与发展,有可能把聚乙烯的性质展开到一个更新的领域,从而扩大其使用范围。

12.3.4 统计

表 12.17 美国聚乙烯在各种用途方面的需要量

最 终 用 途	年 度					1962年 (估计)		
	1953	1954	1955	1956	1960	低密度	高密度	合 計
成 型 品	21	34	60	75	105	99	120	219
电 工 材 料	82	29	45	60	190	78	44	122
薄 膜	45	70	115	150	330	246	101	347
管 件	18	22	26	30	110	106	31	137
纸 被 覆 用	15	20	30	35	90	56	35	91
瓶、管	6	7	9	12	45	78	26	104
纤 维 品					5		26	26
杂 品				5	50	42	57	99
合 計 (10 ⁶ 磅)	137	182	285	367	925	705	440	1145
輸 出		12	65	140	?			

[船田 敏夫]

参 考 文 献

- 1) Alkathen brand of Polythene, I.C.I.
- 2) “ポリエチレン”, 高分子化学会, p. 22.
- 3) 児玉, 谷口, 清水, 日本化学会13年会発表.
- 4) H.W. Thompson, *Trans. Farad. Soc.*, 41, 246 (1945).
- 5) 八代, プラスチック, 10, No. 11 13 (1959).
- 6) *Mod. Plast.*, 43, vol 38 (1961).
- 7) 宮原, プラスチック, 11, 758 (1960).
- 8) *Petroleum Refiner*, 39, No. 11, 162 (1960).

12.4 中 压 聚 乙 烯

12.4.1 概況

中压聚乙烯有菲利浦 (Phillips) 石油公司所发展的菲利浦法和印第安納美孚油公司 (Standard Oil Co. of Indiana) 的美孚法。

菲利浦法自从該公司1956年在得克薩斯州的休斯敦工厂工业化以来, 世界各国据知已有 9 家工厂用此法进行生产。

美孚法只有日本古河化学工业公司(川崎)一家进行着工业規模的生产, 据称在工业化的过程中是經過了相当周折的。

中压法聚乙烯在某些国家的实施情况有如表 12.18 所示。

表 12.18

公 司 名 称	国 名	生产能力 (吨/年)
菲利浦法:		
Celanese	美 国	28000
Grace	“	23000
Phillips	“	40000
U.C.C.	“	11000
British Hydrocarbon	英 国	11000
B.A.S.F.	西 德	5000
Manolene	法 国	6000
Solvay	意 大 利	10000
昭和油化	日 本	10000
美孚法:		
古河化学	日 本	9000

12.4.2 制法

菲利浦法和美孚法都是使用固体无机催化剂, 于溶剂中使之呈悬浮状而进行聚合, 然后将未反应的乙烯分离, 最后再分离催化剂和溶剂以获得聚合物。在生产过程上多有类似之点。

在聚合方面, 菲利浦法是在20~40大气压, 于100~150℃的条件下連續进行, 美孚法的反应条件是在70大气压, 200~250℃的温度下聚合。

菲利浦法除聚乙烯外，尚可生产乙烯与丙烯或丁烯的共聚体。通过分子分支度的调节，可以制得比重为0.935~0.960的聚乙烯。美孚法可以制得乙烯与丙烯的共聚体，其比重为0.93~0.96。

以下试就各法的流程与其概要分述之。

甲、菲利浦法 本法可使用固体催化剂，也可将催化剂制成浆状连续加入系统之内。

原料乙烯中对于催化剂具有毒性的物质如 H_2O 、 O_2 、 CO 、 C_2H_2 等须充分精制除去，使其纯度到达95%以上，然后送入反应器。

聚合反应是在约30公斤/厘米²压力、100~150℃ 的温度条件下进行的。催化剂系于硅-铝担体上浸以约3%氧化铬，用热空气予以活化者。

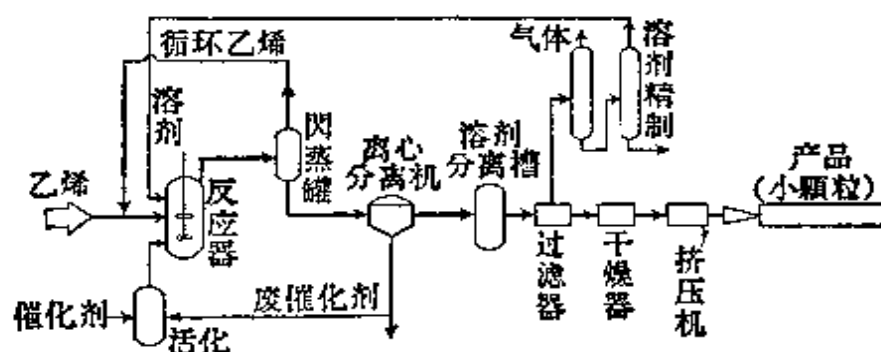


图 12.5 菲利浦法制造流程图

共聚体的制造，尚须供给一定比例的丙烯或丁烯，由是可得低密度的聚合体。聚合体的分子量可由催化剂的活化温度以及聚合温度加以调节；密度则由共聚的丙烯或丁烯的量而加以调节。本法所制聚乙烯商品在市场上出售者，其密度为0.935~0.960，熔融指数为0.2~6.5。

为了获得均一的聚合体，必须对于原料中的能使催化剂中毒的杂质、聚合温度、溶液浓度以及催化剂活化度严加控制。

反应器内所得聚合体，呈溶液状送至闪蒸罐，使未反应的乙烯分离。后者可经循环压缩机而循环使用。聚乙烯的收率由于乙烯原料纯度的差别而有所不同，大致为95~99%。

聚合液再度经过温度与浓度的调节，由高压离心分离机除却催化剂。又有用过滤器以代替离心分离机者。

澄清后的溶液送至溶剂分离器，经过降低温度以析出聚合体，用过滤器分离溶剂，然后送至干燥工序。当干燥至挥发分含量1~5%，最后经挤压机，将挥发分完全除去即为成品。

溶剂回收部分所回收的溶剂，通过精馏以除去低沸点与高沸点物质（低聚合体），然后送至反应器循环使用。

經過离心分离机或过滤器所分离的废催化剂,将聚合体洗净后再行活化,可与新的催化剂共同使用;但由于方法的改进,催化剂的用量减少,每吨聚合体所用催化剂量极微,并且由于催化剂本身价廉,故常废弃不用。

乙、美孚法 本法系用固体催化剂,由于催化剂系浆状使用,故基本上与菲利浦法的方式相类似。

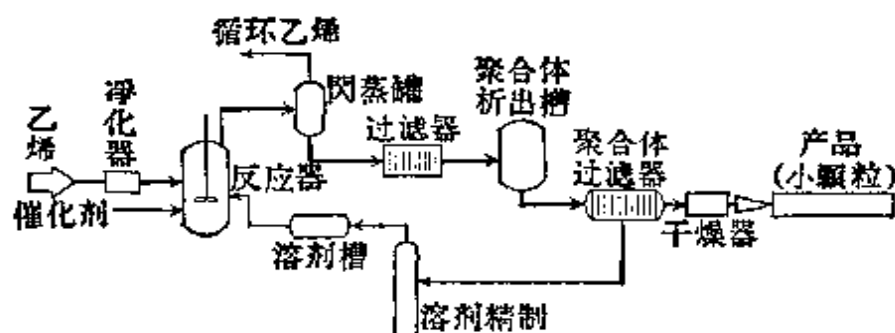


图 12.6 美孚法制造流程图

所用催化剂系以 γ -氧化铝以約3%氧化鉬吸附于其上者。在聚合前先以干燥氢气于加热下将氧化鉬部分地还原、活化。可以添加少量的碱金属或其氢化物为助催化剂。

聚合时连续操作与間歇操作均有人采用。反应条件較之菲利浦法其压力与溫度略高,以200~250℃、約70公斤/厘米²为合适。

溶剂可用白节油 (mineral spirit) 之类,由于高温与高压的关系,聚合物的浓度有时可达20%。由反应器所得聚合体液体經閃蒸罐将未反应的乙烯回收后,經过滤器除却催化剂,于攪拌釜內在严格的溫度控制下冷却使聚合体析出,过滤,将餅狀的聚合体与溶剂分离,干燥,經挤压机使之成型为小颗粒 (pellet)。

本法可以制造与丙烯的共聚体,所得商品其密度为0.930~0.960,熔融指数为0.2~7.0。

12.4.3 性质及用途

中压聚乙烯与高压聚乙烯相比在性质上相当不同。其区别起因于制法不同而产生的分子结构,尤其是分支数、分支的种类与位置的不同。

高压法聚乙烯的分支结构多,在类别上則保有乙基碳数更多的分支,故称之为分支的聚乙烯 (branched polyethylene)。

中压聚乙烯其分支較上述为少,缺少长的分支,故称为线型聚乙烯 (linear polyethylene)。

由于以上的原因,故中压聚乙烯的結晶度高,故在性质上有許多改变,如(1)密度增加,(2)刚性增加,(3)抗张强度增加,(4)对于液体、气体的耐透过性增加,(5)軟化溫度增高,(6)耐药品性增加,(7)表面硬度增强。

中压聚乙烯正在应用于各个方面，以发挥其上述优良性质。

由于具有刚性、机械强度好和耐药品性的关系，故适于注模成型、中空成型、真空成型等使之成为各种形状的容器。产品坚固，对液体、气体具有优良的耐透过性，较之高压聚乙烯可得较薄的即树脂用量少的制品。

又由于软化温度在 100°C 以上，可用于消毒煮沸，故可为食品用具与医疗用具。

所制薄膜较之高压聚乙烯其透明性劣，但强度好、平滑、耐透湿性优良。

挤压法用 T 形模 (T-die) 并经过骤冷可制得透明的薄膜，其开封性能好，适于自动包装之用。中压聚乙烯由于结晶度较高，多用于抽拉细丝；比水轻，具有与耐纶相比拟的强度，无吸水性，广泛用于绳索、渔网、滤布等方面。

又由于有优良的刚性、耐药品性、耐热耐寒性等，所以，除可用于一般水道配管外，高温化学药品与温泉的配管等方面用量也很多。

为了适应这些不同的用途与目的，供应市场的产品也有种种类型，它们之间有的是流动特性以及物性不同，或分子量各异；有的是按照熔融指数分成不同的级。

〔深尾 浩〕

12.5 低 压 聚 乙 烯

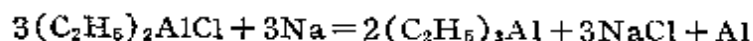
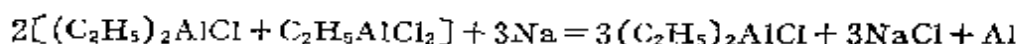
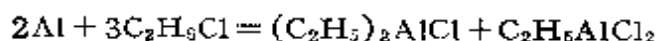
聚乙烯的制法，通称 I.C.I. 法为高压法，菲利浦法与美孚法为中压法，而齐格勒法则称为低压法。齐格勒法是用齐格勒型催化剂在低温低压使乙烯聚合，工程容易，收率和产品品质具优。兹就其制造方法说明如下。

12.5.1 聚合催化剂

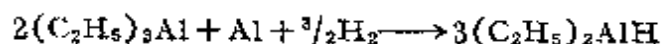
所谓齐格勒类型的催化剂其构形是多种多样的。各国取得了齐格勒专利进行低压聚乙烯制造的各个公司都有自己特有的生产技术，其详情不明。在齐格勒催化剂中具有代表性者为三乙基铝和四氯化钛所组成的物质。三乙基铝为一新产品，无市售品，需自行制备。

三乙基铝的制法可有种种，现在工业上所应用者有 (1) 氯乙烷与铝反应生成倍半氯化物，然后进行还原；(2) 由乙烯及氢与铝直接合成法。其反应各如下示。

甲、倍半氯化物法



乙、直接法



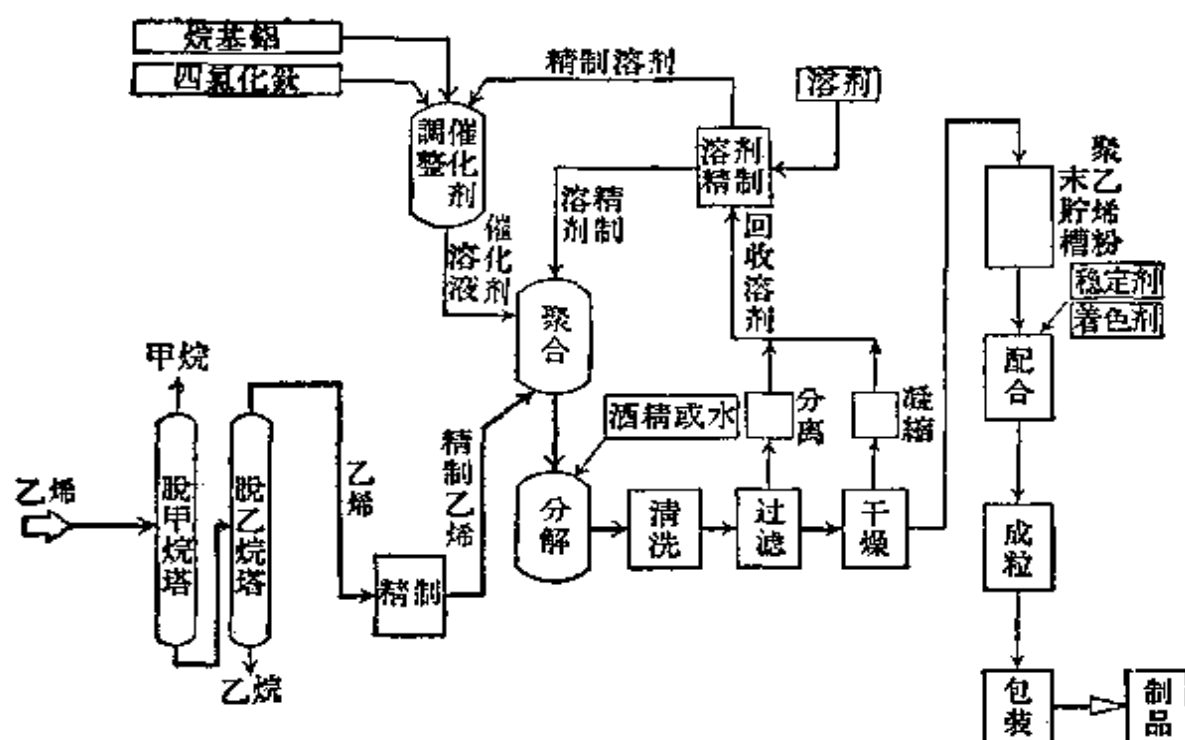
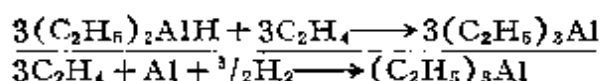


图 12.7 齐格勒法聚乙烯制造流程图



12.5.2 聚合

聚合是在惰性溶剂如脂肪族及芳香族烃类与氢化芳香族烃类中使催化剂悬浮而进行的。另如预先将催化剂加以调制再使催化液加入聚合器者有之。于悬浮的催化液中通入乙烯，即发生激烈的吸收作用而进行聚合。由于乙烯在聚合时发热，故在反应进行中须适当冷却，保持一定的温度。当乙烯的吸收終了时，即加酒精或水，将催化剂分解，消除其活性。

齐格勒法聚乙烯的特征是分子量的范围广阔，可使产品密度或分支结构在某种范围内加以选择。这些调节可以通过催化剂的种类及其组成，各催化剂的使用比，以及浓度、温度等而进行，可以根据产品用途的要求，制得适合于该种用途的不同质量的产品。

所用乙烯的质量都能保持一定，对于催化剂具有毒性的物质如氧、水分、一氧化碳，以及对于聚合具有不良影响的二氧化碳、乙炔、其他烯烃类须不存在。

一般溶剂须不含烯烃、硫化物、氧或水分，因为这些物质影响聚合反应，故须进行精制使之保持一定的质量与规格。

12.5.3 后处理

将经过消除活化的含有催化剂的聚乙烯浆状物用纯水洗涤以除去催化剂残渣。此刻由于消除活化的催化剂为可溶性，故易于除去。其次将溶剂过滤

分离，经过干燥即得聚乙烯粉，比粉状聚乙烯送至貯槽。

经过过滤工序与干燥工序分离后的溶剂，可以回收、精制，以便循环使用。

12.5.4 造粒

聚乙烯为白色粉末，粒径通常为 100~500 微米，表观比重约为 0.4 克/厘米³，除特殊用途外，全部造粒，使之成为小颗粒(pellet)状。

造粒成型操作系将一定量的聚乙烯粉末与一定量的稳定剂，必要时加入着色剂均匀混合后投入挤压机。挤压机的挤压条件为膛温 160~190℃，膛的内压为 80~200 公斤/厘米²左右，熔融的聚乙烯经过出口水冷、切断即成小颗粒形。关于粉末与小颗粒的输送系采用空气输送法。将小颗粒送入成品貯槽，经自动装袋机包装于防湿牛皮纸的多层纸袋中。

12.5.5 物性与用途

甲、物性 能够影响聚乙烯性质的因素，首应考虑者为分子结构。因着制法的不同，产品分子结构不同，亦即分子量、分子量分布、分支、双键的位置与数目等方面各自有其特征，因而所得聚乙烯的性质自然也有差异。

表 12.19 系各种聚乙烯的分子结构的比较。齐格勒法聚乙烯一般分支较少，由于线型结构的关系，其结晶度高、密度大。这可由与分支多的高压聚乙烯相比，其软化点高而证实。成型加工的温度虽高，但在另一方面，其制品的耐热使用温度亦高。中压法如系单独乙烯聚合时则由于结晶度更高，故有加入丙烯、丁烯使之共聚以降低其密度者。齐格勒法则已如前述，在某一范围内是可以调节其密度的。

表 12.19

品 种	CH ₃ 基与双键之比 (对于每 C ₁₀₀₀)	不饱和部分的分布 (%)			结晶检测 (%)		结晶大小 (Å)	比重 (%)
		反式	乙烯基	乙叉基	X射线	核磁共振		
高压法 DYNH	21.5 0.6	17	15	68	64	65	190	0.91~0.92
齐格勒法 Super Dylan	3 0.7	25	43	32	87	84	360	0.93~0.95
Hizex	#2000	1 0.83	17	64	19			0.961
	#3000	1 0.79	25	43	32			0.958
	#5000	<1 0.56	27	48	25			0.958
	#5100	4~5 0.92	29	32	39			0.945
菲利浦法 Marlex 50	<1.5 1.5	5	94	1	93	93	390	0.96

又关于齐格勒法聚乙烯的特征是它可以得到的分子量范围非常之广，有的甚至在生产 100 万以上分子量的产品。这些经过压缩加工的成型品应用于

机械强度要求較高的閘門、齒輪、攪拌器、假腿等等。

低压聚乙烯与高压聚乙烯在电性能与机械性能方面的比較有如表 12.20 及 12.21 所示。

表 12.20 齐格勒法及高压法聚乙烯的电性能

	齐格勒法	高 压 法	ASTM試驗法
体积电阻率 (欧姆·厘米)	$>10^{16}$	$>10^{17}$	D257-54 T
介电损失 ($\tan\delta/1MC$)	$<3 \times 10^{-4}$	$<3 \times 10^{-4}$	D150-54 T
电容率 (ϵ)(1MC)	2.3	2.3	D150-54 T
絕緣电阻 (千伏/毫米)	48	40	D149-55 T

表 12.21 齐格勒法及高压法聚乙烯的机械性能

	齐格勒法	高 压 法	备 考
弹性率 (公斤/厘米 ²)	5500~11000	約 2500	
硬度 (邵氏-D)	62~72	45~55	
屈伏点应力 (公斤/厘米 ²)	250~300	80~100	厚度 1 毫米
断裂点应力 (公斤/厘米 ²)	200~400	100~200	拉 伸 速 度
断裂点伸长 (%)	800~1500	400~600	25毫米/分
耐压缩强度(公斤/厘米 ²)	700	360	高度50%变形时
冲击强度(公斤厘米/厘米 ²)	10~40	>40	Charpy 式, 試片帶凹口

乙、用途 齐格勒法聚乙烯的主要用途如次。

(i) 注模成型 分子量愈大其冲击强度虽亦愈大,但在另一方面,其流动特性变坏,故加工性能降低。又分子量愈低其結晶性愈大,密度及硬度有愈大的倾向。即便是同一分子量,由于成型条件的不同性能也有差别,如經過徐冷可以变更其結晶性。通过这些条件的考虑,近来已将制品用于洋娃娃(moppet)、輕便摩托車(scooter)部件以及其他工业用品与杂品等的成型。

(ii) 挤压成型 可以成型为細絲、薄片、管、薄膜、中空品、电线被覆等用品。由于成型的細絲具有优越的耐自然老化性,在漁网、繩索等方面广为应用,其使用价值是看得出来的。薄片經過真空成型可以得到适当的成型品,可用于微型公共汽車(baby bus)、冲洗台(流し台)等。薄膜可用气吹法、T-形模法等方法成型,关于其强度、破裂性、乳白色半透明的外觀等方面已有所认识,最近其需用量在增加。管件的冲击性、耐寒性优良,可应用于特殊用途。中空品的冲击强度与耐应力破裂性优良,超出其他材料之上,可

用以代替金属瓶与玻璃瓶而用于洗涤剂与漂白剂等 的包装。在电线被覆方面，由于具有大的体积电阻及破坏电压而介电常数小，又有良好的疏水性与耐化学药品性等有利条件，故用于各种电缆线的被覆。

(iii) 其他用途 以聚乙烯粉末应用于各种表面涂层，最近颇为引人注目。齐格勒法聚乙烯与其他聚乙烯不同，其生成物为粉末状，以之用于表面涂装，或以“恩格尔”法将之制成型材，其价格低廉，堪称经济合算。又有用流动被覆法以为金属的防腐者，其需要量有增加之势。

12.5.6 工业概况

甲、生产能力 自从1953年齐格勒获得聚乙烯制造用催化剂的专利以来，各国均已开始了研究制造，目前某些国家的齐格勒法聚乙烯制造公司和生产能力如下（吨/年）。¹⁾

表 12.22

公 司 名	生产能力	公 司 名	生产能力
赫克里斯 (Hercules)	36000	柯珀斯(Koppers)(美国)	6800
赫希斯特(Höchst) (西德)	24000	许尔斯(Hüls) (西德)	6000
三井石油化学	21600	鲁尔化学 (Luhr Chemie)	6880
联合碳化物(Union Carbide) (美国)	13500	古得利奇 (Goodrich-Gulf)	5900
道(Dow)	13500	那夫他化学(Naphthachimie) (法国)	2500

表 12.23 日本高密度聚乙烯的需要量（单位：吨）

用 途	1958年	1959年	1960年	1961年 (估计)	1965年 (估计)	1970年 (估计)
薄 膜	100	350	2000	3500	10500	27000
电线被覆	—	—	—	—	1000	7000
注模成型	2000	4000	8000	11000	33000	119000
管 件	1000	800	1000	1500	4500	25000
瓶 类	1000	1500	4000	5000	11500	46000
加 工 纸	—	—	—	300	1200	3500
其 他	500	1300	2300	4700	13500	45000
輸 出	260	450	1200	2000	5500	14000
合 計	4860	8400	18500	28000	85700	286500

(根据日本ポリエチレン製品工業会資料)

乙、生产状况 齐格勒法聚乙烯因用途的不同,其需要量各国各有其特征。美国用于瓶类方面較多,西德则注模成型占压倒优势。日本的各項需要实际情况与估計量以高密度聚乙烯为例有如表12.23所示。

[泉 潔人、西田 昌義]

参 考 文 献

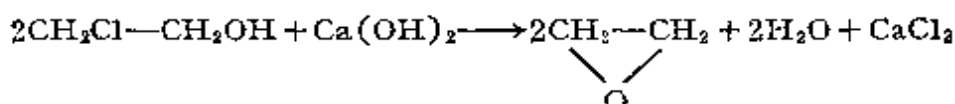
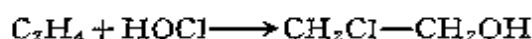
1) *Oil & Gas J.*, Sept. 4 (1961); *Petr. Refiner*, 39, 11 (1960).

12.6 环氧乙烷及乙二醇

12.6.1 环氧乙烷的制法

环氧乙烷的制法有两种,一为氯乙醇法,一为直接氧化法。

甲、氯乙醇法 本法的反应是分两步进行的:



第一步反应生成氯乙醇,第二步反应经过加碱水解即环化而生成环氧乙烷。这一流程有如图 12.8 所示。最近无论在质量上还是在价格上氯乙醇法都在逐渐被直接氧化法所代替。

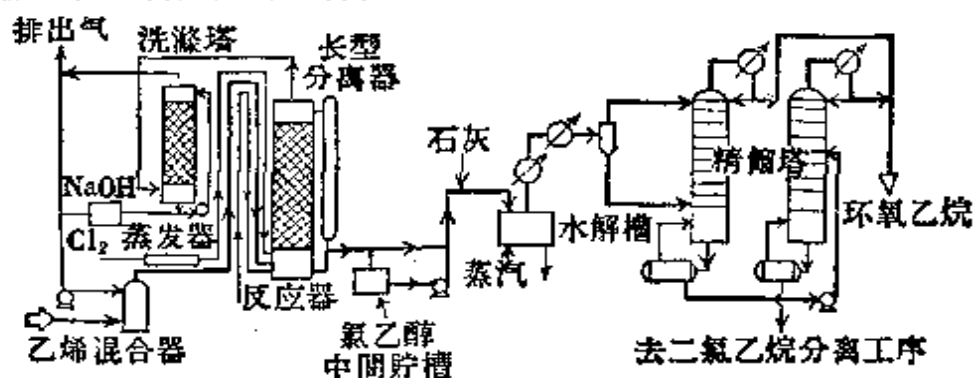


图 12.8 氯乙醇法流程图

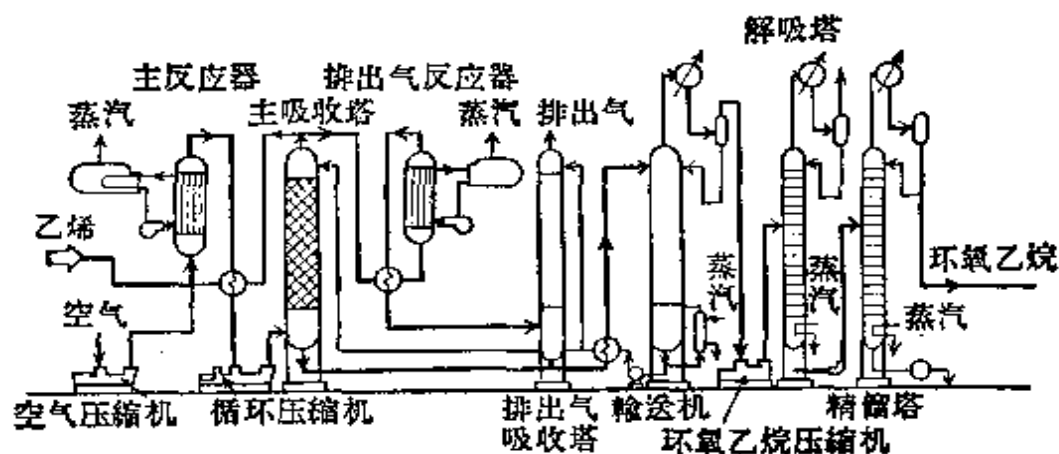


图 12.9 SD 法流程图

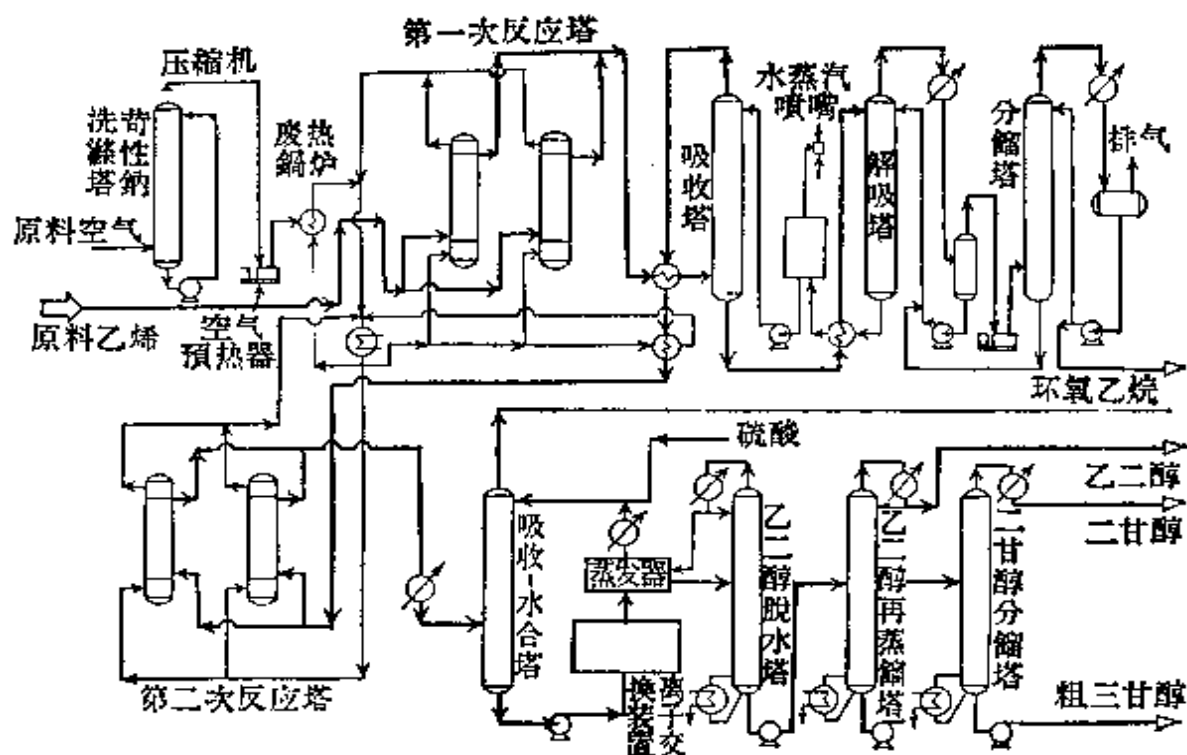


图 12.10 斯通-韦伯斯特法流程图

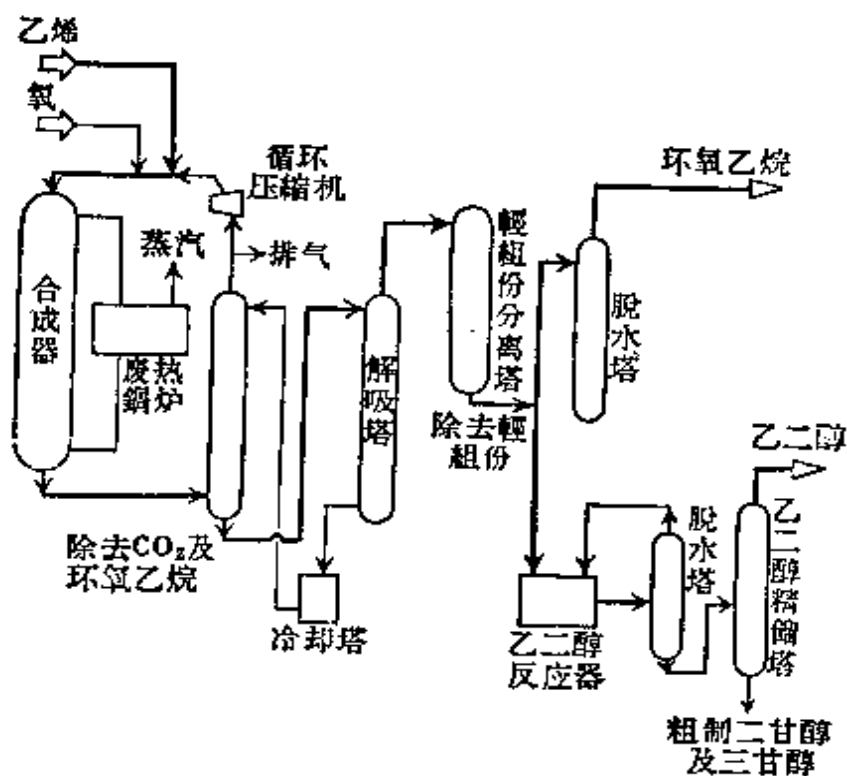


图 12.11 壳牌法流程图

乙、直接氧化法 直接氧化法均系以銀的化合物为催化剂經气相催化反应而进行的, 又有: (1) 利用空气氧化者有科学設計公司 (Scientific Design) 法 (图 12.9) 及斯通-韦伯斯特 (Stone & Webster) 法 (图12.10); (2) 利用氧气氧化者有壳牌 (Shell) 公司法 (图12.11); (3) 利用流态化法者有大西洋炼油公司 (Atlantic Refining) 法 (图 12.12)。

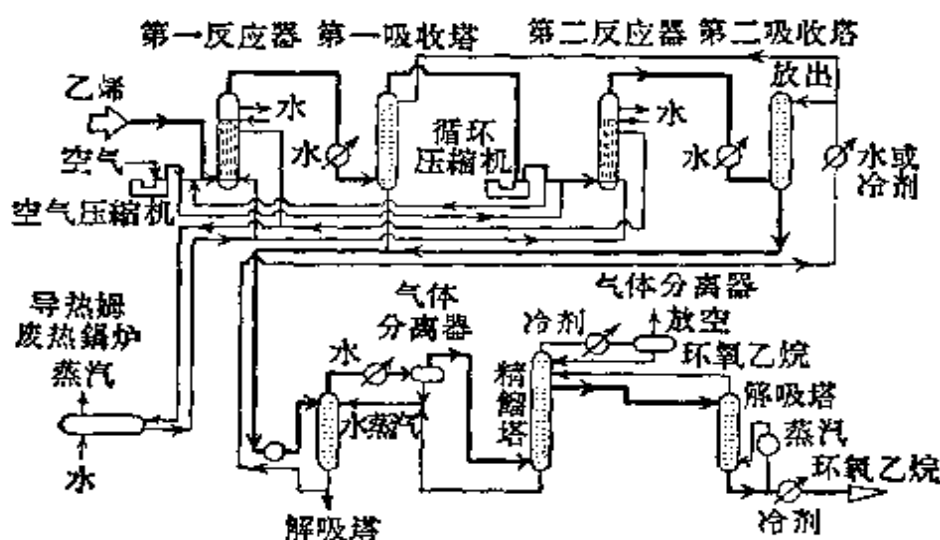


图 12.12 大西洋炼油公司法流程图

在世界上目前应用最广者为科学設計公司法 (SD 法), 茲将其概要叙述于下。压缩空气与乙烯气体經過循环、混合后进入多管式反应器。反应器的外部有热载体循环以調节其反应热, 过剩的发生热量以水蒸汽的形式回收。生成的气体送至吸收塔, 通过水洗以使环氧乙烷分离。此刻大部分未曾反应的气体經過热交换器而循环回反应器, 此时为了避免蓄积惰性气体, 将一部分气体排出, 这部分气体送入第 2 段的反应及吸收工序。被吸收的环氧乙烷水溶液在解吸塔中与水分离。回收的环氧乙烷送至精制系統。反应温度为 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$, 反应压力为 $10 \sim 20$ 公斤/厘米²。催化剂为銀化合物。收量以重量計約与乙烯相等。

12.6.2 环氧乙烷的性质

环氧乙烷的主要性质如表 12.24 所示。

12.6.3 环氧乙烷的用途

环氧乙烷为反应性非常活泼的物质, 其用途亦多。环氧乙烷与烷基苯酚反应可制得非离子型表面活性剂, 与水反应生成乙二醇, 与酒精反应生成各种甘醇类、醚类, 与氨反应生成乙醇胺。环氧乙烷經聚合可得各种 (縮) 聚乙二醇 (多甘醇类)。另在各种有机合成方面, 为一利用度很高的物质。环氧乙烷在日本是生产不久的一种产品。为参考計, 茲将1961年以后的五年間的估計需要数字列表12.25。

表 12.24 环氧乙烷的物性

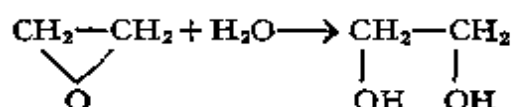
项 目	单 位	液 体	气 体
颜 色		无色, 有醚味	无 色
嗅 味		高浓度时有刺激嗅	同 左
比 重	d_4^{20}	0.8969	
蒸 气 密 度	40℃, 空气=1		1.49
沸 点	℃ 760毫米汞柱	10.73	
熔 点	℃	-111.3	
粘 界 温 度	℃		195.8
粘 界 压 力	大气压, 绝对		70.95
粘 度	厘 泊, 绝对, 0℃	0.32	
膨 胀 系 数	20℃	0.00161	
膨 胀 系 数	55℃	0.00170	
比 热	卡/克/1℃	0.44	
蒸 发 热	卡/克·1大气压	136.1	0.258
分 解 热	千卡/克分子		
燃 烧 热	千卡/克分子		20.0
聚 合 热	千卡/克分子	23	308.7
溶于水的溶解热	千卡/克分子	1.5	
爆 炸 界 限	重量-%, 上限		100
爆 炸 界 限	重量-%, 下限		3
闪 点	℃, 开放式	<-18	
燃 点	℃, 空气中, 1大气压		429
燃 点	℃, 分解爆炸, 1大气压		571

表 12.25 日本环氧乙烷的估计需要量 (单位: 吨)

用 途	1961	1962	1963	1965
乙 二 醇	15000	18000	22000	30000
表面活性剂	8500	11000	13000	20000
聚乙二醇	1200	2000	2500	3000
乙 醇 胺	800	2500	3500	5000
其 他	500	1000	2000	5000
合 计	26000	34500	43000	63000

12.6.4 乙二醇的制法

乙二醇的制备是环氧乙烷的最大用途之一。



以上反应是一个简单的水合反应。在常温或其附近的温度反应速度迟缓，需要硫酸等为催化剂；如将温度上升至 150℃ 左右即无催化剂存在反应亦相当迅速，工业上反应一般都是在无催化剂下进行的。流程有如图 12.13 所示。

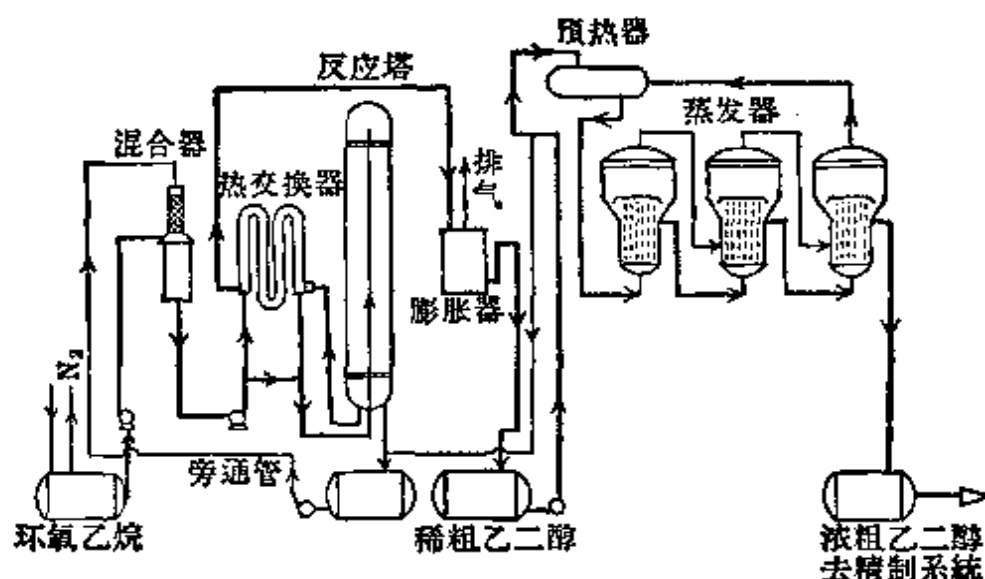
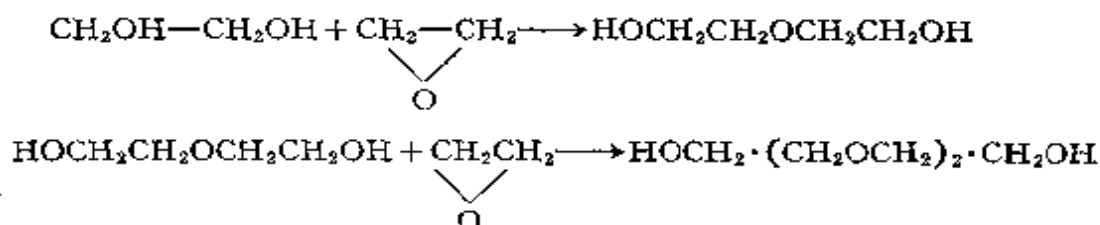


图 12.13 乙二醇制造流程图

如图 12.13 所示，环氧乙烷与水的混合比为 1:6~7 的水溶液，经热交换器送至反应塔，在 20 大气压力、180~200℃ 的温度下进行水合。反应生成物通过浓缩、精馏而为成品。副反应有二甘醇及三甘醇生成。其比率因着环氧乙烷和水的混合比而有所不同。



12.6.5 乙二醇的性质

乙二醇的主要性质有如表 12.26 所示。

12.6.6 乙二醇的用途

乙二醇的用途在大的方面为聚酯纤维的制造，其他如达纳炸药、赛璐珞、聚酯树脂、防冻液等。

表 12.26 乙二醇的物理性质

项 目	单 位	数 值	项 目	单 位	数 值
比 重	20/20℃	1.1155	折光率	$n_D, 20^\circ\text{C}$	1.4316
沸 点	℃, 760毫米	197.6	比热	卡/克/℃, 20℃	0.561
凝固点	℃, 760毫米	-13.0	蒸发热	卡/克, 760毫米	191
闪 点	℃	116	燃烧热	千卡/克分子, 恒压 20℃	-283.3
粘 度	厘泊, 20℃	20.93	生成热	千卡/克分子, 20℃	-108.1
表面张力	达因/厘米, 20℃	48.4	溶解热	卡/克	44.7
热导率	卡厘米/秒/厘米 ² / ℃, 20℃	0.000690			

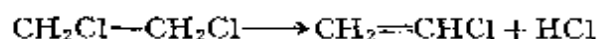
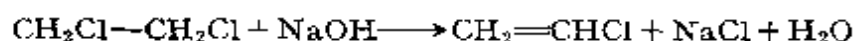
〔佐久山 滋〕

12.7 氯 乙 烯*

氯乙烯的工业制法除乙炔与氯化氢在气相催化反应和乙炔与盐酸在液相催化反应**外,最近又有将乙烯与氯气加成,使之生成二氯乙烷,再经碱解或热解以脱除氯化氢的方法。



$$\Delta H_{298} = -48 \text{ 千卡}$$



二氯乙烷法较之乙炔法其设备费与公用系统费虽大,但可使用稀乙烯,随着石油化学工业的发展,乙烯原料可以廉价取得,所以该法是有利的。但副产盐酸的利用是一必须考虑的问题。通常所实施者是与乙炔法一併生产或用于四乙基铅的制造。

美国氯乙烯的生产量,1960年为47万吨/年,其中约45%系由二氯乙烷法(热解)等以乙烯为原料制造的。1962年的估计产量为52万吨。日本的氯乙烯需要量1961年估计约为30万吨,全部由乙炔制造,由于需要的增加,正有几家公司计划采用二氯乙烷法生产。

图12.14及图12.15为二氯乙烷法的一般方式与高纯度产品制造流程图²⁾。

12.7.1 二氯乙烷的制法

二氯乙烷是由乙烯与氯在气相或液相反应而得,一般多采用液相法。此

* 参照IV, 12.10.9。

** 参照IV, 11.3。

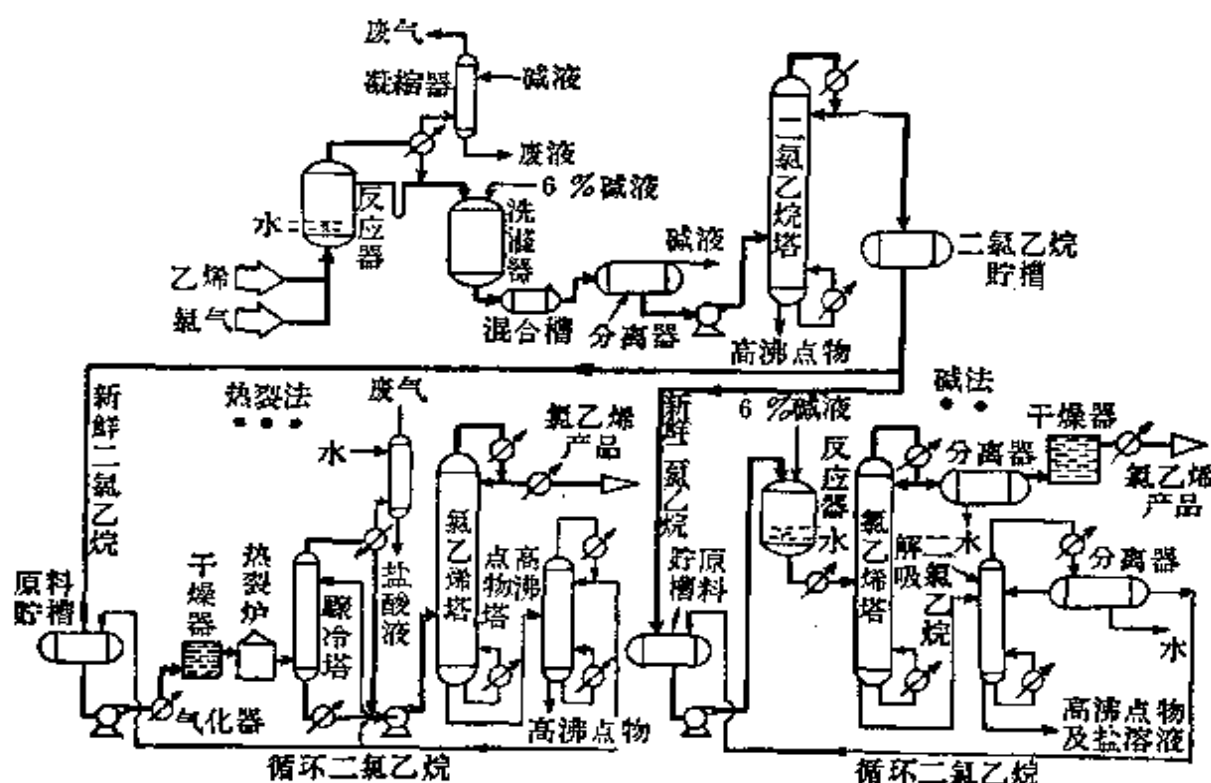


图 12.14 二氯乙烷法氯乙烯制造流程图

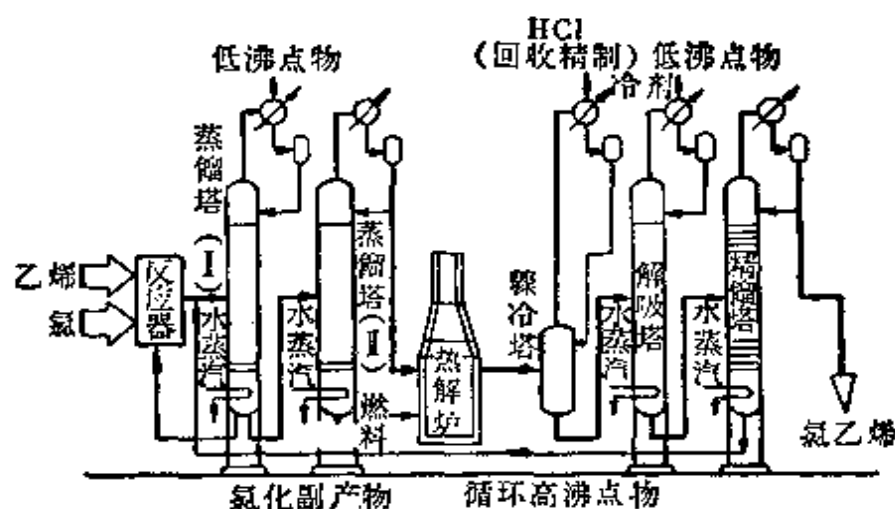
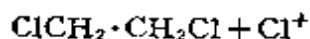
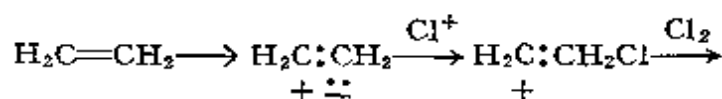


图 12.15 由乙烯制造氯乙烯的流程图 (SD法)

法系于钢制立式反应器，以二氯乙烷为溶剂，以0.1~0.5%的氯化铁为催化剂，将纯度为99%（或90~95%）的乙烯与氯以1.05~1.10:1.0的克分子比通入反应器使之反应。反应热可由冷却盘管、双重器壁的冷却或者是反应液的循环而除去。为了防止取代反应的发生，将反应温度保持在40~50℃，反应压力为0.7~1.4公斤/厘米²。生成物用6~8%的苛性钠液洗涤后，经常压蒸馏塔精馏，可得纯度为99%以上的产品。副产物为盐酸、二氯丙烯及多氯乙烷类。二氯乙烷的收率以乙烯及氯计为90~95%。以氯化铁为催化剂的

液相反应其反应机理想系如下:



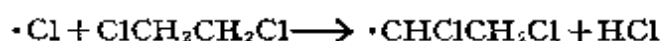
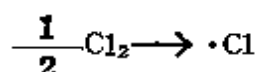
12.7.2 二氯乙烷經碱脫氯化氫法

二氯乙烷碱法脫氯化氫其基建費用低,很久以前即已工业实施。法系以鋼制反应器等將二氯乙烷与氢氧化鈉以1:2的克分子比用6%的氢氧化鈉液混合,約于10公斤/厘米²的压力、140~145℃的溫度下加热反应。停留時間为2~3分,轉化率为90%。氯乙炔的收率几乎是理論量的,只有少量的乙二醇、乙炔、乙醛副产。

12.7.3 二氯乙烷的热解法

本法系以干燥的二氯乙烷于不銹鋼制裂解炉(裂化炉),約于3.5大气压力下通入,为了抑制二次反应的发生,系于480~510℃进行热解(热裂化),单程收率停留在50%左右的程度。反应气体經驟冷以防其发生副反应。所得氯乙炔或用二氯乙烷吸收,或經過冷却收集。經過精餾后可得99.5%以上純度的氯乙炔产品。收率为95~98%。

如在系統內有少量的氯存在时,則由下示的氯根发生連鎖反应,二氯乙烷的轉化率有显著的增加。例如当氯不存在时,于400℃的溫度其轉化率不过2%,而有0.5%氯存在时,在300℃的溫度为30%,370℃即达70%的轉化率。



裂解炉所用填料以活性炭、浮石、非孔隙性小石为有效。

12.7.4 氯乙炔的其他制法

除上所述外,氯乙炔的制造方法,尚有以乙烯在250℃以上的高温直接氯化取代的方法。



另有以乙炔与二氯乙烷的混合气体在4大气压以下的加压下,于93~230℃,在氯化汞-氯化鉀(85:15)的催化剂上以20~50秒的接触時間通过的方法⁽⁴⁾。又有以第V族金属的盐或氧化物为催化剂將多氯化乙烷热解(热裂化)的方法⁽⁵⁾,但工业上并未采用。

[村田 義夫]

参 考 文 献

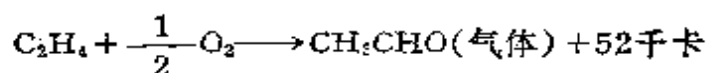
- 1) V. Regnault, *Ann.*, 14, 28, 34 (1835). H. Biltz, *Ber.*, 35, 3524 (1902). J. Senderens, *Compt. rend.*, 146, 1213 (1908); *Petr. Ref.*, 36, (11), 290 (1957). Shell Dev. Co., *Petr. Process.*, Dec. 1809 (1952). K. J. Kosterhon, *Erdöl u. Kohle*, 11, 312, 390 (1958); *Chem. Eng.*, 67, (17), 70 (1960). 渡部進, 化学経済, 8, (9), 32 (1961). 小田切元, 石油, 17, (10), 16 (1961). K. Winacker, *Chem.-Ing.-Tech.*, 33, (9), 585 (1961).
- 2) *Petr. Ref.*, 36, (11), 239, 290 (1957); 38, (11), 306 (1959). 岡野一郎, 化学工業, 12, (7), 17 (1961).
- 3) H. P. A. Groll & G. Hearne, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 1530 (1939); *Brit. P.* 670, 523.
- 4) L. Rosenstein, U. S. P. 2, 730, 555 (1956); *C. A.*, 50, 13079 (1956).
- 5) *Brit. P.* 363, 009 (1930). F. Konrad, U. S. P. 2, 765, 349 (1956); *C. A.*, 51, 7399 (1957).

12.8 乙 醛 及 醋 酸*

12.8.1 乙 醛

乙醛 (CH_3CHO) 是有机合成化学上的重要中间体¹⁾, 一向是由乙炔在硫酸汞催化剂存在下液相水合, 或者是由乙烯水合所得乙醇进行催化气相脱氢 (在 260~290℃ 以铜-锌或铜-铬为催化剂) 或氧化 (于 300~500℃ 以铜或银为催化剂), 或以丙烷或丁烷气相氧化而制得的²⁾。最近的乙烯直接氧化法为一新的有利的方法, 本法是由西德瓦克 (Wacker) 化学公司的子公司 “Consortium 电化学工业公司” 的史密特 (Schmidt) 所发明, 由瓦克和赫希斯特 (Höchst) 两公司共同完成的³⁾。这一方法称为瓦克-赫希斯特法或 Consortium 法或史密特法。专利权是属于前述两公司所组成的乙醛公司。在意大利与墨西哥亦已工业化, 另有几家公司正在欧美等地建厂⁴⁾。日本全部乙醛是由电石乙炔制造的, 但由于电石供给紧张或乙烯制造规模的扩大以及与之相关联的价格降低等原因, 也有几家公司进行着瓦克法的建设, 这对于乙醛基本原料的变更和有关衍生体的发展上是大为注目的事情⁵⁾。

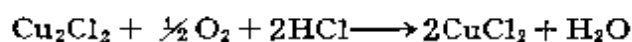
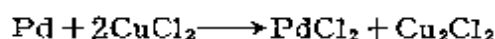
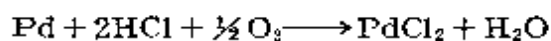
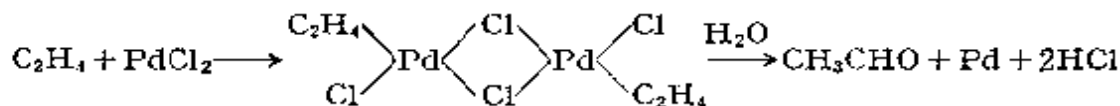
赫希斯特-瓦克法系以氯化钯与氯化铜 (或氯化铁) 的盐酸溶液 (pH1~3) 为催化剂, 由乙烯经氧气一步或空气二步直接氧化, 即所谓选择的乙醛制造法。



在催化剂方面以氯化钯或二价或四价的钯化合物为有效, Cu/Cl 的比以 1/1.4~1.8 为佳, Cu/Pd 以 50~500/升为适当。催化剂溶液组成的一例为: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100 克, PdCl_2 1 克, 浓 HCl 5 毫升, H_2O 1000 毫升。这一方法虽可适用于多数的烯烃, 但以用于低碳数的 α -烯烃为有利。乙烯在常压或略微的加压下, 于 100℃ 左右直接制备乙醛, 其收率良好。如果使用丙烯时即

* 参照 IV, 11.5, IV, 14.10。

得丙酮，丁烯时即得甲基·乙基甲酮(丁酮)，其收率亦佳，其反应有如下示。先由钯与烯烃生成络合物，再于水的存在下经氧化钯的氧化分解成为羰基化合物，氯化钯则被还原为金属钯。钯再由助催化剂氯化铜氧化而再生，又复成为氯化钯。



古川曾就乙烯先行水合，然后用钯脱氢进行了解说⁶⁾。

图 12.16 为一步法(赫希斯特法)及二步法(瓦克法)的示意图。

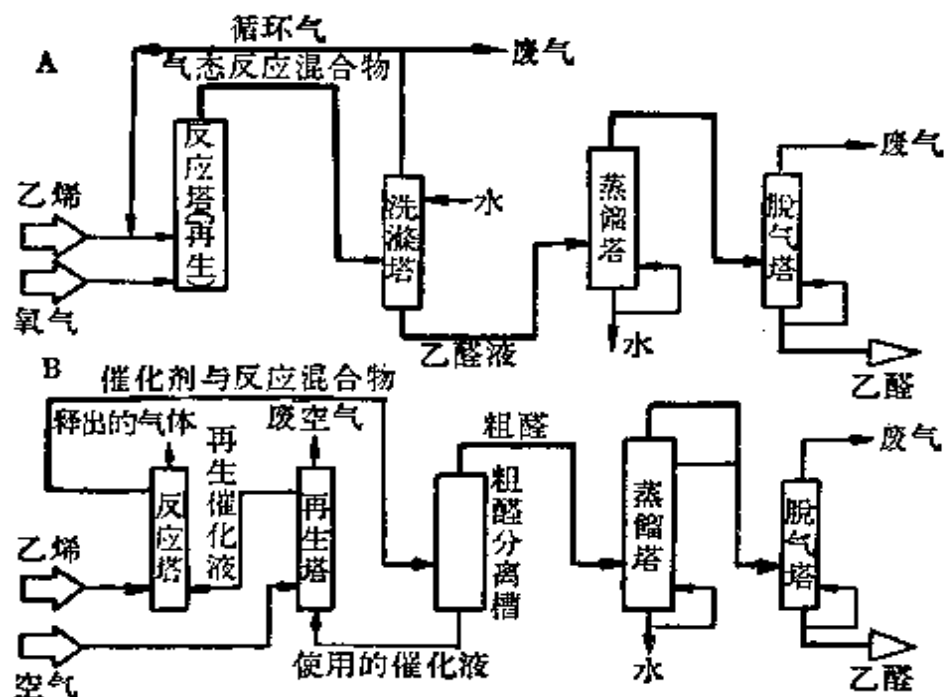


图 12.16 乙烯氧化制造乙醛法

A—赫希斯特法，即一步氧气法；B—瓦克法，即二步空气法

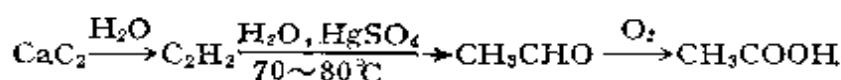
一步法系于催化溶液中使乙烯与氧气循环，生成的乙醛经过蒸发取出，用水吸收、精馏精制。反应热可由水的蒸发潜热而除去。另补充水以保持催化剂浓度恒定。二步法系将乙烯吹入活化的催化剂溶液中，生成的乙醛与溶液连续取出，粗乙醛经过分离、精馏精制。催化剂于再生塔用空气再生，向反应塔循环。二步法因为没有循环气的关系，纯乙烯或含乙烯量多的气体原料均可使用。

赫希斯特-瓦克法目前制造反应管的材料尚存在问题,一般所推荐者为钛或钛合金。在另一方面,由于该法流程简单,基建费少,公用设施量少,原料价格低廉,处理、贮运安全,又由于氧不直接参与乙烯的氧化,故反应的选择性良好,副产的醋酸、草酸、高碳数醛及酮类,氯化烃类等的生成量较少,而乙醛的收率高(90~95%),故一般认为是经济而有利的方法³⁾。

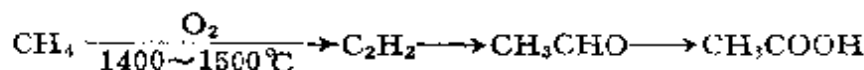
12.8.2 醋 酸

醋酸又称乙酸(CH_3COOH),其制法有以下各种:

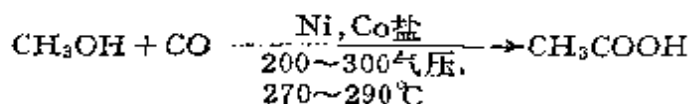
(1) 电石法



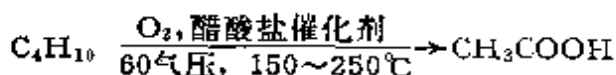
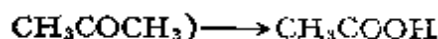
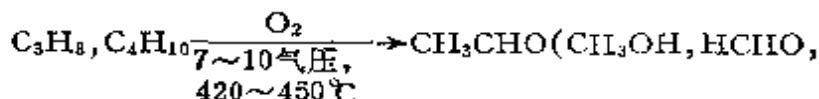
(2) 天然气裂化氧化法



(3) 以甲醇和一氧化碳为原料的雷珀(Rippe)法

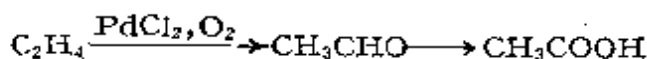


(4) 丙烷、丁烷类的氧化法[人造丝公司(Celanese)法]

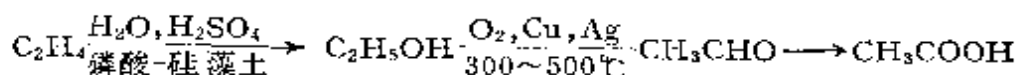


(5) 以乙烯为原料的方法

直接氧化法:

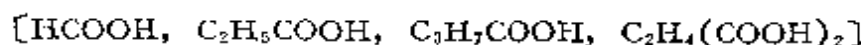
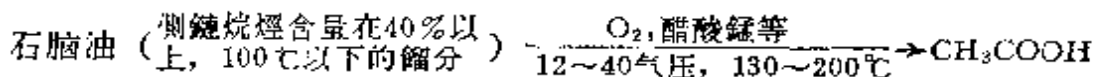


水合法:

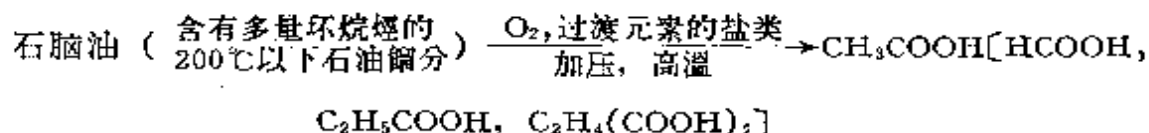


(6) 以石脑油类为原料直接液相氧化法

英国酿酒公司(Distillers)法:



東京工業^{*}-鉄興社法:



在工业上用乙炔、乙烯、乙醇等为原料制造乙醛时，一般应用最广者为氧化法。日本在很久以前就是以电石乙炔法开始生产的，由于这一原料需要多量的电力和煤炭，在发展上，从量的方面与经济方面都存在着问题，故已有几家公司在计划着以乙烯为原料的生产^{**}。

乙烯直接氧化法，系以石脑油裂化所得乙烯，利用前述方法直接催化氧化而合成乙醛，再经一般方法以醋酸锰液，醋酸钴-醋酸铜 (Co:Cu=1:2) 混合液等为催化剂，于常压单程或连续氧化以制造醋酸。图 12.17 为赫希斯特公司自从 1952 年以来所实施的乙醛-氧气-空气混合物的循环连续液相氧化法流程图¹⁾。此法的反应温度为 55~65℃，可得纯度为 99.6~99.8% 的醋酸。反应时有爆炸性的中间体过醋酸生成，须注意。催化剂系对于它的分解有促进作用的。

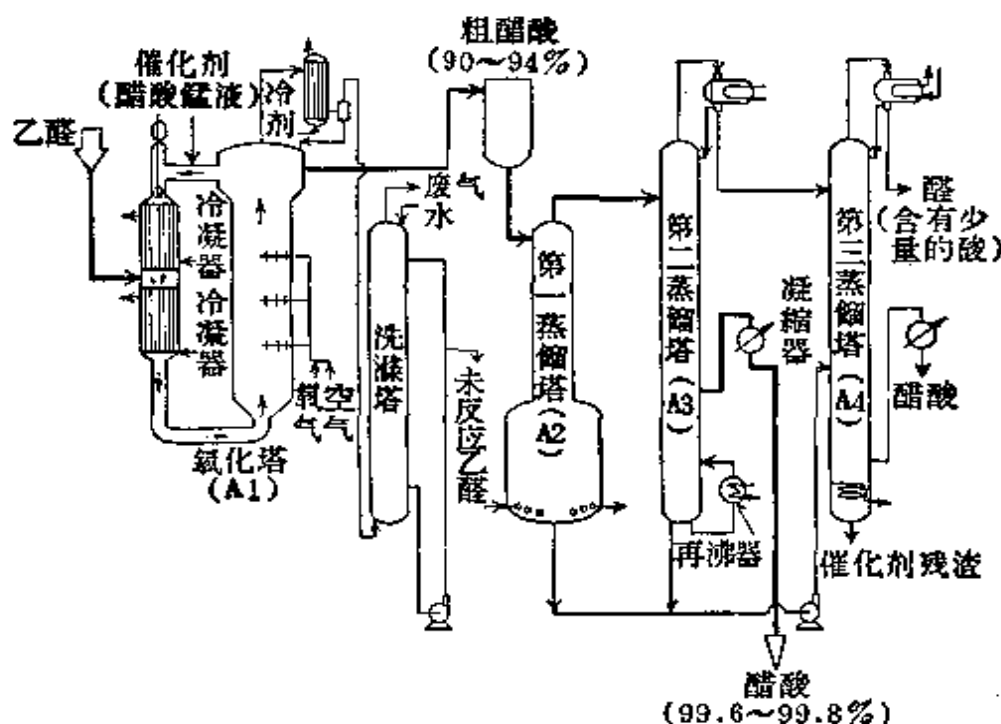
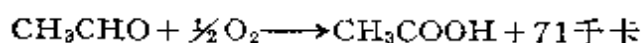
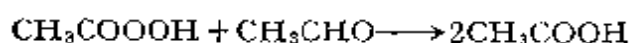
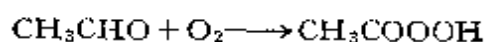


图 12.17 乙醛氧化制造醋酸的流程图 (赫希斯特法)

* “東京工業試驗所”的简称。

** 1960年日本的醋酸生产量为 8 万吨/年。估计需要量 1961 年为 9.6 万吨，1963 年为 12.6 万吨，1965 年为 15.9 万吨。

图 12.18 系以乙醇先行氧化制取乙醛，将此利用醋酸锰或醋酸钴溶解于醋酸中作为催化剂，在70~90℃，以約4.0~4.3倍克分子的空气连续氧化制造醋酸的流程图²⁾。醋酸的收率以醛計为 95~98%。如以醋酸钴为催化剂时則生成醋酸与醋酐的混合物，醋酐的生成比为70:30左右。

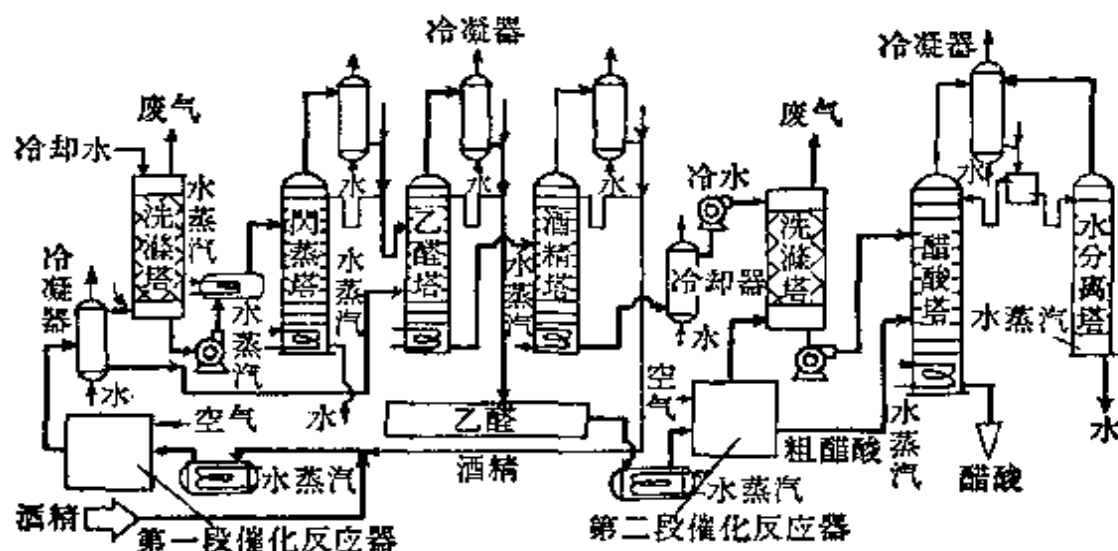
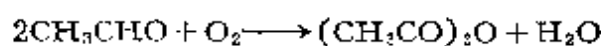


图 12.18 由酒精制造醋酸的流程图



〔村田 義夫〕

参 考 文 献

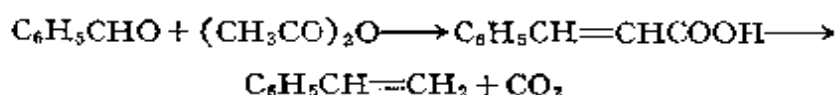
- 1) O. Horn, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 656 (1959). A. S. Hester, K. Himmler, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1424 (1959).
- 2) R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1 (1947). P. W. Sherwood, *Petr. Ref.*, 34, (1), 147; (2), 129 (1955).
- 3) J. Smidt, W. Hapner, R. Jira, J. Sedlmeiser, R. Sieber, R. Sieber, R. Rüttiger, H. Kojer, *Angew. Chem.*, 71, 176 (1959). Belg. P. 500,036. *Chem. Eng. News*, 37, (34), 39 (1959); *Chem. Eng.*, 66, (11), 33 (1959). 石油と石油化学, 4, (12), 52 (1960). 太田鶴人, 化学工業, 11, (6), 5 (1960). 泉深人, 藤原城, 金井徹士, 植田公雄, 化学工業, 12, (1), 15 (1961). 富久正三郎, 石油と石油化学, 5, (1), 49 (1961). 服部達也, 石油と石油化学, 5, (2), 31 (1961). 大原誠作, 井戸恒隆義, 化学工業, 13(1), 49 (1962). *Chem. Eng. News*, 39, (16), 52 (1961). *Chem. Eng.*, 68, (10), 66 (1961). W. G. Toland, S. J. Lapporte, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 841 (1961). F. Broich, *Chem.-Ing.-Tech.*, 34, (1), 45 (1962).
- 4) *Chem. Eng. News*, 39, (16), 52 (1961). *Chem. Week*, 88, (5), 43 (1961). *Chem. Eng.*, 68, (10), 66 (1961). K. Winnacke, *Chem.-Ing.-Tech.*, 33, (9), 585 (1961).
- 5) 馬替泰, 化学, 16, (4), 271 (1961). 大原誠作, 化学経済, 8, (9), 39 (1961). 松浦亮, 化学工場, 5, (12), 29 (1961). 九川晃, 石油と石油化学, 5, (1), 7 (1962) など.
- 6) 古川洋二, 化学, 16, (4), 317 (1961).

12.9 苯 乙 烯*

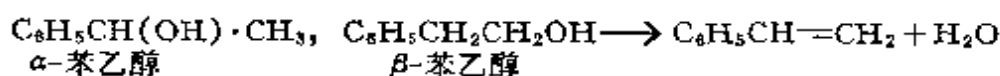
12.9.1 制 法

苯乙烯是由以下各种方法制备的²⁾。

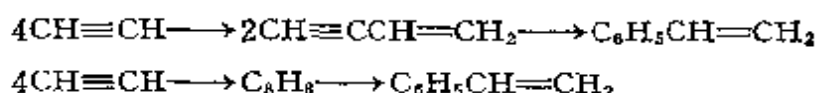
(1) 由苯甲醛与醋酐合成的2-苯基丙烯酸及其盐类加入石灰, 加热脱去 CO_2 而得。



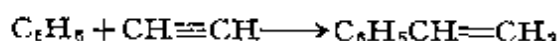
(2) 由 α -苯乙醇(苯基·甲基甲醇)或 β -苯乙醇(苯基甲醇)用酸性或碱性脱水剂脱水。



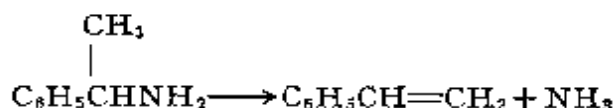
(3) 乙炔热裂化环化聚合法。



(4) 由苯与乙炔直接合成。

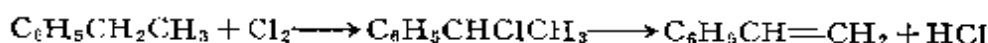


(5) 由 α -苯乙胺在催化剂存在下加热脱氮而得。

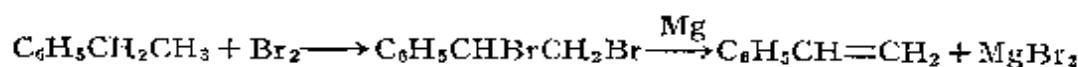


(6) 由石油或烟类热裂化法(副产)。

(7) 将乙基苯氯化为 α -氯乙基苯, 然后脱氯化氢。



(8) 将乙基苯经溴化后再与镁反应使溴成为二溴化镁而除去的方法。



(9) 乙基苯的氧化、还原脱水法。

(10) 乙基苯的直接脱氢法。

(11) 聚苯乙烯的解聚法。

(12) 其他合成法。

工业上所用制法为(6), (9)及(10)法, 其中以(10)法最为广泛应用。

乙苯脱氢制造苯乙烯系法由道化学公司和前法本(I.G.)公司发展的。二次大战期间曾于1941年开始大规模生产³⁾。脱氢法计分为乙基苯的制造

* 苯乙烯(styrene)又有 vinylbenzene, phenylethylene, styrene, styrolene, styrol, cinnamene 等名称, 分子式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

(烷基化)、乙基苯轉化为苯乙烯(脫氢)和純苯乙烯单体的分离(分餾)三步工序。

甲、乙基苯的制造^{1,4)} 乙基苯*虽然是在石油工业的热裂化或重整工业中生成的,但一般均系以苯与乙烯直接催化烷基化而制造。原料苯可由煤炭干餾或石油油品裂化重整而得,乙烯可由石油油品或乙烷、丙烷热裂化而得。

烷基化反应为約有27千卡/克分子的发热反应,乙基苯生成的自由能变化有如次示。

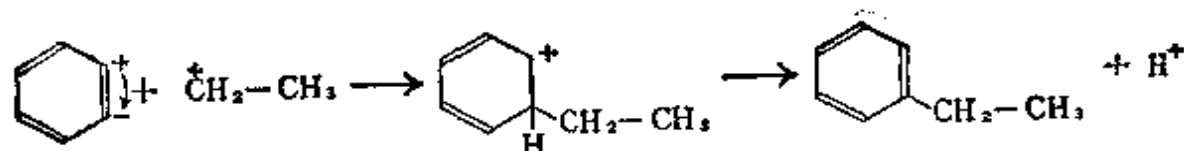
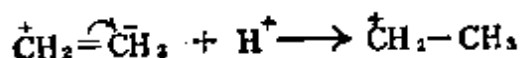
$$\Delta F^\circ = -25560 + 32.3T \quad \text{卡/克分子}$$

平衡常数可由下列近似式表示:

$$\log K = 5460/T - 6.56 \quad (\text{气相})$$

$$K = 1.91 \times 10^{10} (77^\circ\text{C})$$

平衡是对于乙基苯的生成非常有利的。在普通的操作条件下乙烯可以完全反应。高温易于发生逆反应,故以利用催化剂在低温反应为宜。工业上所用催化剂有无水三氯化铝的液相法以及加压下以磷酸或硅-铝催化剂的气相法。反应机理可由以下的质子机理予以说明。副产物有二乙基苯及多乙基苯,实际上或者是减少高乙基苯的生成,或者是一旦生成后再使之轉化为目的产物—乙基苯,这一步骤是必要的。



(i) **液相烷基化法** 这一方法曾經有过多数的基本研究⁵⁾。工业上在欧美与日本均在广为应用⁶⁾。所用乙烯普通純度在95~98%左右即可。乙炔、丙烯、硫黄及水分可使催化剂的消耗增加,所以是有害杂质,但氢、輕质烷烴等則无影响,又浓度在38%左右的乙烯亦可能使用。苯的純度为99%以上(全硫量为0.10%以下,沸点范围1℃,最低凝固点为4.85℃),并进行干燥以使水分到达30~50ppm以下再行使用。三氯化铝的最低純度为97.5%,促进剂可用氯乙烷。

烷基化是在附有攪拌器的反应器或于填充塔内进行的。反应热可由塔頂所設冷却器作为苯的蒸发潜热而吸收除去。普通是在90~100℃的温度,2~5磅/吋²的压力,停留時間3~5小时的条件下連續操作的。反应塔同时进行着烷基化与多乙基苯的脫烷基化反应。其平衡組成有如表12.27所示,根据乙基对于苯基的克分子比而有所变化,以0.55~0.65左右的克分子比較

* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, 凝固点 -94.4°C , 沸点 136.15°C , $n_D^{20} 1.4959$, $d_4^{20} 0.8672$ 。

的半量左右。

本法的特点是：(1)进行脱烷基化；(2)苯与乙烯的比小；(3)不需加压力容器。其缺点是：(1)需考虑腐蚀问题；(2)催化剂耗量多；(3)中和时易于生成乳浊液；(4)水分的影响较大。

(ii) 气相烷基化法⁷⁾ 这是珂珀斯 (Koppers) 公司正在实施的一种方法。最初是由环球油品公司 (U. O. P.) 利用烯烃聚合用磷酸-硅藻土 (3~4.1) 为催化剂进行的，之后，改用硅-铝或白土系催化剂。使用固体磷酸为催化剂 (SPA 法) 的方法在奥德萨苯乙烯公司 (Odessa styrene) 实行中，日本的钢管化学公司亦在采用。这种催化剂较之三氯化铝其活性低，需要较为苛刻的反应条件 (温度 230~325℃，压力 40~65 大气压)。此法不进行脱烷基，又由于一旦高沸点物生成时，催化剂的活性即行降低，故须使用大过量的苯 (乙烯对于苯的分子比约为 0.2~0.25)，尽可能防止高碳数烷基苯副产物的生成。因此，乙基苯对于乙烯的收率虽可高达 99%，但未反应的苯量则增加。本法的催化剂容易处理，价格低廉，又无腐蚀性，不需特殊材料制造的设备，维修费低，又生成物在精制时不需碱洗装置，故基建费亦低，并有操作简单等优点。

(iii) 阿卡 (Alker) 法⁸⁾ 本法是由环球油品公司发展的，其特征是能以使用低浓度的烯烃 (2~5%) 原料。催化剂可用氟化硼与铁族金属氟化物的络盐同氟化氢的混合物，反应条件为 150~250℃，20~35 公斤/厘米²。此法所用催化剂价廉，无腐蚀性，稳定而易于处理，烯烃可 100% 地反应，得到高纯度制品 (99.9% 以上)，此为其优点。气体中的乙炔成为二苯乙炔状，故无害，但硫黄化合物与水分则需除却。

(iv) 由混合二甲苯的分馏法 在石油类的裂化重整所得 C₈ 二甲苯馏分中含有 10~30% 的乙基苯。表 12.28 为 C₈ 芳烃组成之一例⁹⁾。C₈ 馏分中的邻位二甲苯及对位二甲苯虽可由蒸馏及结晶化而得以分离，但间位二甲苯与乙基苯由于沸点差小，很难分离。科斯頓 (Cosden) 石油公司系由芳烃精制工段所得混合二甲苯馏分用三个 200 呎高的蒸馏塔，以高的回流比进行精馏者，

表 12.28 C₈ 芳烃的分布

	沸 点 (℃)	热力学的 平衡组成 (450℃)	石油原料	催化裂化 (450℃)	铂 重 整	铂钨重整 (480~530℃)
邻二甲苯	144.4	23	20	20	23	20
间二甲苯	139.1	47	50	50	40	43
对二甲苯	138.3	21	20	20	21	17
乙 基 苯	136.2	9	10	10	16	20

可得純度为 99.2% 的乙基苯¹⁰⁾。本法在美国有几家公司已予采用, 日本亦在工业化的阶段。又科森 (Corson)¹⁰⁾ 等曾提倡将 C_8 馏分中的邻位二甲苯蒸馏除却后进行脱氢, 然后再将生成物中的苯乙烯与间位及对位二甲苯予以分离。

乙、乙基苯的脱氢 苯乙烯虽可由乙基苯在 500~800℃ 的高温热裂化而得, 但由于反应热的关系, 有苯、乙烯、甲苯、萘等副产, 故苯乙烯的收率低 (最高收率也不过 45~60%)¹¹⁾。工业上系利用催化剂在水蒸汽存在下进行选择脱氢。

(i) 脱氢反应的平衡¹²⁾ 乙基苯脱氢生成苯乙烯的反应为吸热反应, 温度愈高愈为有利。表 12.29 系表示温度与反应热、自由能的变化以及与平衡常数的关系。图 12.20 为温度与平衡浓度的关系。



压力的影响有如图 12.21 所示, 当压力为 0.1 大气压时较之常压其反应温度约低 100℃。苯乙烯易于聚合, 故脱氢反应以在减压下低温进行为宜。工业上所采用的方法是利用过热水蒸汽使反应系统的分压约降低至 0.1 大气压左右时进行反应。

水蒸汽的利用除了使得反应区的局部分压降低外, 又可防止乙基苯的直接加热, 以抑制副反应的进行, 同时又与催化剂上所生成的炭发生反应, 以防止其集結, 且兼可防止催化剂的活性成分还原为金属, 用以增加其持久性¹³⁾。此外, 使用过热蒸汽也有供給反应热的热媒体的作用。

表 12.29 乙基苯的脱氢反应平衡常数計算值

温 度 (°C)	ΔH° (千卡/克分子)	ΔF° (千卡/克分子)	K_p (大气压)
25	28.100	19.989	2.61×10^{-15}
27	28.107	19.843	3.53×10^{-15}
127	28.612	16.999	5.14×10^{-10}
227	29.021	14.066	7.12×10^{-7}
327	29.322	11.024	9.65×10^{-5}
427	29.551	7.949	3.30×10^{-3}
527	29.712	4.858	4.71×10^{-2}
627	29.824	1.751	3.75×10^{-1}
727	29.891	-1.383	2.00×10^0
827	29.920	-4.510	7.87×10^0
927	29.910	-7.620	2.44×10^1
1027	29.870	-10.750	6.44×10^1
1127	29.810	-13.880	1.46×10^2
1227	29.730	-16.990	2.99×10^2

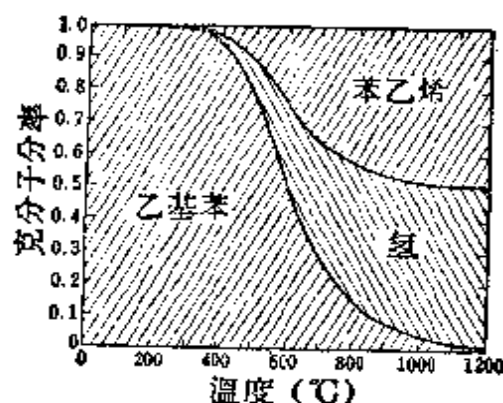


图 12.20 乙基苯 $\rightarrow$ 苯乙烯
+ 氢反应平衡 (一气压)

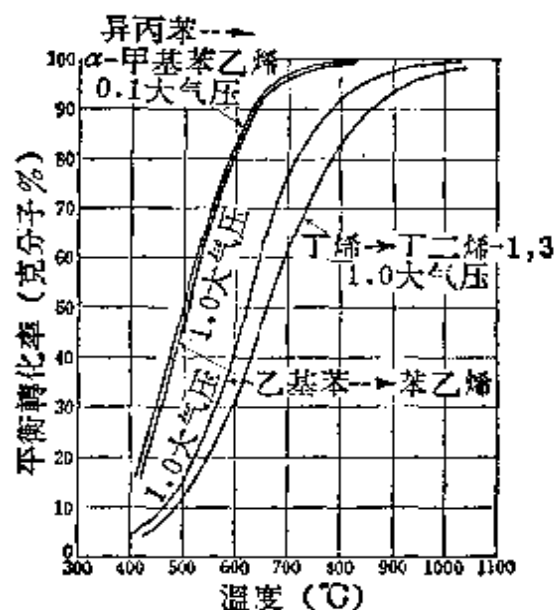


图 12.21 脱氢平衡 (苯乙
烯与丁二烯的比较)

(ii) 催化剂 烃类的脱氢反应一般是在540~600℃的高温下进行的。所用催化剂的条件除了脱氢活性之外，特别是要具有选择性，以及对于热或水蒸汽的稳定性要大，寿命要长，这些都是很重要的。脱氢催化剂常于主要的活性成分 (Fe、Ni、Co、Mn、Cr、Zn、Mg、Be、Cu等的氧化物) 中加入助催化剂 (碱或碱土金属的化合物)，稳定剂 (难还原性的金属氧化物)，第二助催化剂 (Cu、Cr、Ag等) 以及稀释剂 (Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 ZrO_2 、 BeO 、石棉等)，使之成为三元或多元组分较为有效。

乙基苯的脱氢催化剂与丁烯脱氢可以使用大体相同的物质，除铝-铬系催化剂¹⁴⁾外，尚有铜、铁、镍等易还原性金属氧化物以及钙、镁、锌、铝、钒等难还原性的金属氧化物为主体¹⁵⁾的多数建议。但由于稀释剂系使用水蒸汽，故以用氧化镁，氧化锌及氧化铁系催化剂更为适当。法本公司所用者是通过混合、捏合、挤压成型制成的50ZnO-40 Al_2O_3 -10CaO催化剂，由1942年左右改进为77.4ZnO-7.6 Al_2O_3 -9.4CaO-2.8 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -2.8 K_2SO_4 (或将CaO的半量用MgO代替) 催化剂。此外关于同类型的催化剂已发表者尚有 ZnO- Al_2O_3 -CaO-KOH- Cr_2O_3 (80-10-5~7-2~3-0.5~0.7) 以及 ZnO- Al_2O_3 -CaO- K_2SO_4 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -KOH (85-3-5-2-3-2)，Zn- Al_2O_3 -CaO-MgO (82-8-5-5)-3% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -3% K_2SO_4 (Lu 144G) 等。美国在战前曾由菲利浦公司进行研究并使用含铁矾土矿系催化剂¹⁶⁾，但需要周期的再生，在战争期间曾由美孚油开发公司开始使用以 MgO 为主体的1707系催化剂¹⁷⁾ [MgO - Fe_2O_3 -CuO- K_2O (72.4-18.4-4.6-4.6)]，最近则改用壳牌开发公司 (Shell Dev.) 的以氧化铁为主体的 105 型催化剂¹⁸⁾ [93% Fe_2O_3 -5% Cr_2O_3 -2% KOH (或-

7% 的 K_2CO_3), $Fe_2O_3-Cr_2O_3-K_2CO_3$ (90:4:6), 以及进一步使用着含有多量碳酸钾的改良型 (Shell 205) 催化剂]。Shell 催化剂是经过混合、捏

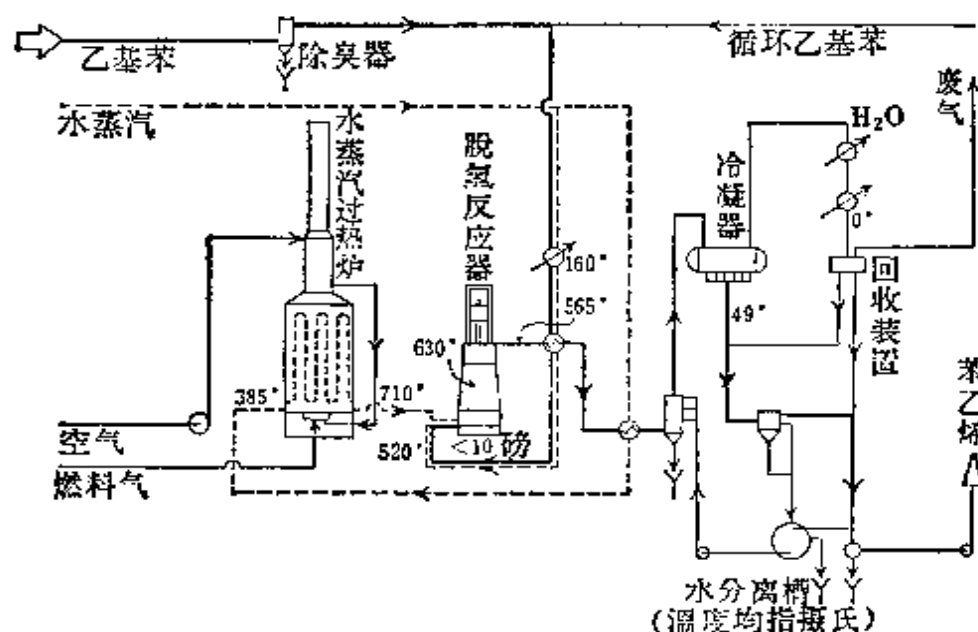


图 12.22 脱氢流程图 (道法)
(图中温度均指摄氏)

合、造粒为3/16吋大小后經700~950℃煅烧而制得的，自动再生特性良好，可以长期使用，寿命较长，故广为应用。另如道化学公司的磷酸钙镍 $[Ca_5Ni(PO_4)_6]-2\%$ 氧化铬催化剂¹⁹⁾亦为有效，但此催化剂价昂，需要水蒸汽的量多，并需空气再生处理。

(iii) 工业的方法 图 12.22 系工业上脱氢操作的一个实例。水蒸汽全用量的約 90% (对于乙基苯重量的 2.6 倍) 經热交换器过热至 710℃，另以 10% 与乙基苯混合預热至 520℃，进入反应炉。图 12.23 为反应炉的内部结构。接触時間約 0.5 秒。入口溫度，当使用新鮮催化剂时为 600℃，如催化剂已經經過一年以上时則須上升至約 660℃。反应生成物經热交换器及冷却器 导至凝縮器，与水分离即得粗制苯乙烯。粗制品的組成 (重量-%) 为苯乙烯 37.0，甲苯 1.1，焦油 0.2，乙基苯 61.1，苯 0.6。未反应的乙基

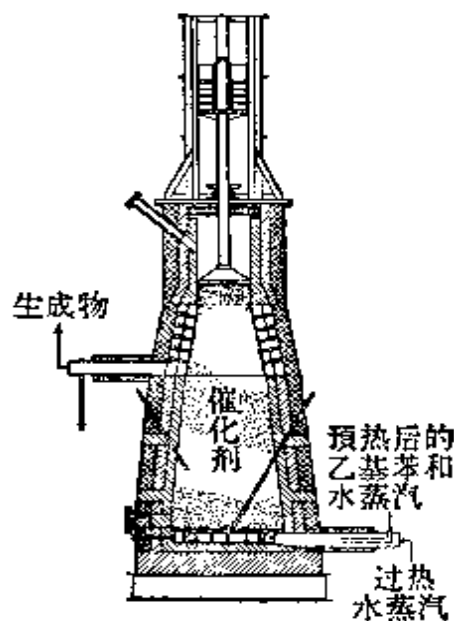


图 12.23 乙基苯脱氢
反应器 (道法)

苯可循环使用，选择率*为85~90%左右。

西德是将催化剂填充于直径100~185毫米、长3米内衬铜锰的不锈钢制立式并列反应管(由92~96根组成)内，管的外周系用垂直及水平方向直接煤气加热的立式反应器炉。水蒸汽的用量以乙基苯计为1.2~1.5倍量。反应温度在新鲜催化剂时为580℃，约经过一年后即须上升至615℃。液体生成物的组成为苯乙烯40.0%，乙基苯58.2%，苯0.5%，甲苯1.0%，焦油分0.3%。苯乙烯的最终收率约为90%。美国的福斯特·格兰特(Foster Grant)公司在使用着与西德相似的多管式小规模装置，并采用着壳牌(Shell)105催化剂(Fe_2O_3 83%- Cr_2O_3 2~2.5%-KOH 12%-NaOH 1%)。

丙、苯乙烯的分离与精制 含有35~40%苯乙烯的粗制品经过精制精馏即得苯乙烯产品。苯乙烯与乙基苯的沸点差小，又易于聚合**，故在工业上都在使用特为设计的蒸馏釜，并且加入在高温时有效的阻聚剂硫黄(约为0.01%)，于35毫米汞柱的减压下进行精馏²¹⁾。图12.24为苯乙烯精制加工的一个实例。在最终的精馏阶段加入阻聚剂对位叔丁基邻苯二酚(*p*-TBC)***液。馏出物的苯乙烯纯度为99%以上，对位叔丁基邻苯二酚的浓度调整至约10ppm。冷却至20℃以下的温度即行出料。蒸馏系统的效率约为95%以上，苯乙烯的损失(聚合体及苯乙烯的硫化物)约为0.6%。

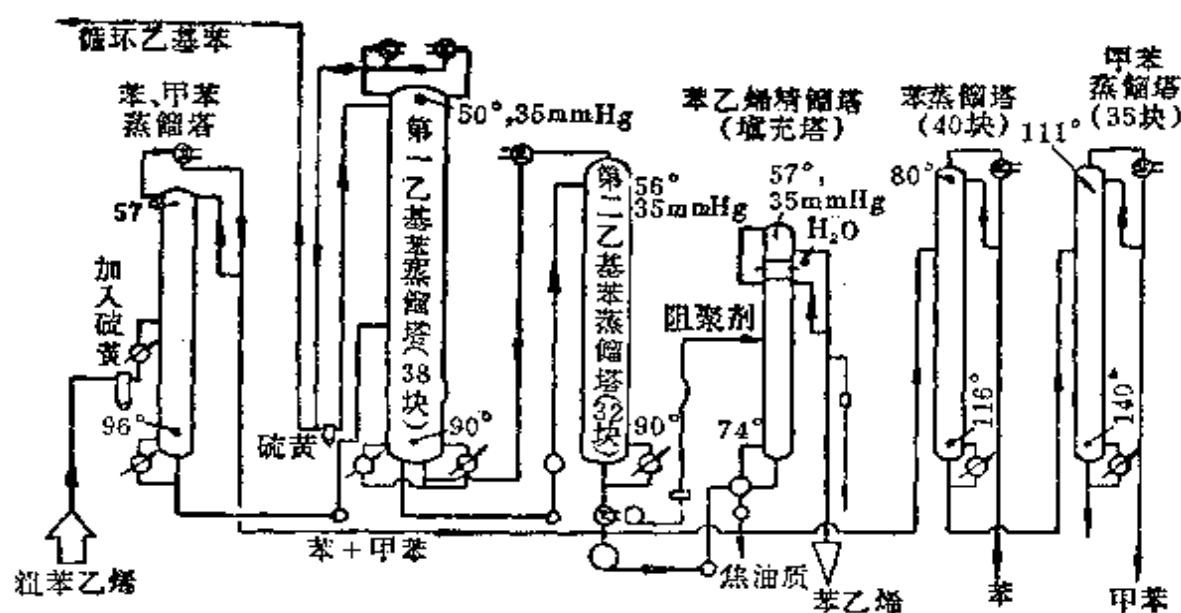


图 12.24 苯乙烯精制流程图(道法)(图中温度均指摄氏)

* 选择率 (Selectivity): 以消费的乙基苯为100重量计，苯乙烯的收量，其理论值为98.12%。如条件苛刻时，苯乙烯的单程收率虽可增加，但选择率降低。例如单程收率在30、40及50%时，选择率各为91.5、87.5及82.5%。

** 高浓度苯乙烯在工业上能够安全加热的最高温度约为90℃。

*** 此物为白色结晶，熔点54.3~55.6℃，沸点149℃(5毫米汞柱)。

表 12.30 西德法苯乙烯蒸馏系统的详情

蒸馏釜 序号	塔板数	直径板距 (吋)(吋)		压 力 (毫米汞柱)		温 度(°C)		回流比	装入至 第几塔 板	馏出物组成
				塔顶	塔底	塔顶	塔底			
1	45	72	15	25~30	175	40~45	100	4:1	15~21	苯, 甲苯乙基苯
2	24~28	60	15	15~20	70~75	35~40	80~85	8~10:1	15~20	40%苯乙烯 60%乙基苯
3	20	48	12	10	40~50	35	80~85	5:1	10	99%以上苯乙烯
4	填充环20吋×12呎									

在西德尚有低压、低温操作法。又有用对苯二酚为阻聚剂者。蒸馏系统的详细情况有如表 12.30 所示。又在科斯頓公司是从粗苯乙烯将苯及甲苯分离后, 所余乙基苯及苯乙烯加入阻聚剂于低压在一台 185 呎的蒸馏塔进行分离的¹⁹⁾。孟山都公司的得克薩斯城工厂所采用的方式是在最初的塔内分出苯、甲苯及乙基苯, 于第二连续蒸馏塔内分离苯乙烯及残渣²²⁾。

丁、由乙基苯氧化、还原、脱水制造苯乙烯法 碳化物及碳素化学公司 (Carbide and Carbon Chem.) 的烷基化法制造的乙基苯, 由下述氧化、还原、脱水法而制造苯乙烯²³⁾。本法的反应过程较为复杂, 苯乙烯的最终收率为 78~80%, 较脱氢法为低。但本法所得苯乙烯蒸馏精制容易, 中间体亦为有用的副产, 为其特点。

工序	反应及反应条件	轉化率 (%)	最終收 率(%)
氧化:	$C_6H_5CH_2CH_3 + O_2 \xrightarrow[115 \sim 145^\circ C, 50 \text{ 磅/吋}^2 \text{ 以下}]{Mn(C_2H_5O_2)_2} C_6H_5COCH_3 + H_2O$	25	90
还原:	$C_6H_5COCH_3 + H_2 \xrightarrow[150^\circ C, 150 \text{ 磅/吋}^2 \text{ 以下}]{Cu-Cr-Fe \text{ 催化剂}} C_6H_5CHOHCH_3$	80	98
脱水:	$C_6H_5CHOHCH_3 \xrightarrow[250^\circ C, \text{ 大气压}]{TiO_2} C_6H_5CH=CH_2$	80	91

戊、副产苯乙烯 如前所述, 苯乙烯可由乙基苯热裂化而生成; 另在石油类的裂化产物中亦有乙烯苯, 二甲苯产生^{10, 24)}。在特产的裂化油的 135~150°C 馏份经过有效的分馏, 可使苯乙烯含量浓缩至 60%, 但此刻有邻二甲苯混入, 通过蒸馏法是难以分离的。

12.9.2 性质

苯乙烯为含有不飽和侧链的一种简单芳烃, 純品为无色透明具有强香气的可燃性液体。物理性质有如表 12.31 所示^{1, 25)}, 在水中的溶解度在 0.1% 以

下, 但与一般的有机溶剂易于混合, 并能将多数有机材料善为溶解。在工业上由脱氢法所得苯乙烯单体的代表性的分析结果有如表 12.32 所示, 其纯度极高, 一般在99.5~99.8%。

表 12.31 純苯乙烯的物理性质

沸 点	760毫米汞柱(°C)	145.2	聚合时的体积收缩 (%)	17
凝固点	(°C)	-30.628	燃 烧 热 25°C(千卡/克)	10.086
密 度	25°C(克/毫升)	0.9019	临界温度	(°C) 373.0
折 光 率	n_D^{25}	1.5439	临界压力	(大气压) 40.0
比 热	25°C(卡/克/°C)	0.416	临界密度	(克/毫升) 0.30
粘 度	25°C(厘泊)	0.730	临界体积	(毫升/克) 3.33
表面张力	25°C(达因/厘米)	31.7	闪 点	(°C) 31
膨胀系数	25°C(毫升/°C)	0.0009719	燃 点	(°C) 34
蒸 发 热	25°C(卡/克)	102.65	自然发火温度(ASTM法, °C)	
熔 解 热	(卡/克)	25.4	空气中	490
聚 合 热	(卡/克)	160.2	氧气中	450
			爆炸范围(空气中, 体积-%)	1.1~6.1

表 12.32 苯乙烯产品的分析数值

	例 1	例 2		例 1	例 2
顏色(Saybolt 法)	25	25	醛	0.0094	0.0094
比重 (d_{20}^{25})	0.9044	0.9044	(以苯甲醛計%)		
密度 (克/毫升)	—	0.9062	过氧化物 (以二	0.0008	0.0010
折光率 (n_D^{25})	1.5437	1.5437	乙基过氧化物計		
凝固点 (°C)	-30.64	-30.73	%)		
粘度 (厘泊)	—	0.721	硫黄 (%)	0.0015	0.0021
水分 (%)	—	0.015	氯化物 (%)	0.0059	0.0049
苯乙烯純度(%),			聚合物 (%)	0	0
折光率法	99.65	99.70	苯乙炔 (%)	0.0002	0.0005
凝固点法	99.98	99.75	对二乙烯基苯(%)	0.001	—
醛 (以乙醛計, %)	0.0039	0.0039	乙基苯及异丙苯	0.35	—
			(%)		
			对叔丁基邻苯二	10	11
			酚(ppm)		

苯乙烯具有乙烯基烯烴的性质, 反应性极强, 尤其是易于聚合与共聚。曝露于空气中时易被氧化而成为醛及酮类, 故在处置时須特予注意²⁶⁾。关于苯乙烯的阻聚剂有很多专利文献²⁷⁾, 用于貯藏方面者以道化学公司的对位叔丁基邻苯二酚(*p*-TBC)使用最为广泛。此物即在10ppm以下的微量亦能在室温状态于一个月內防止聚合。图 12.25 系几种阻聚剂在80°C的阻聚效

果, 对位叔丁基邻苯二酚在低温低浓度时特为有效。

12.9.3 用途及产量

苯乙烯由于具有反应性强的乙烯基, 易于聚合, 自从二次世界大战以

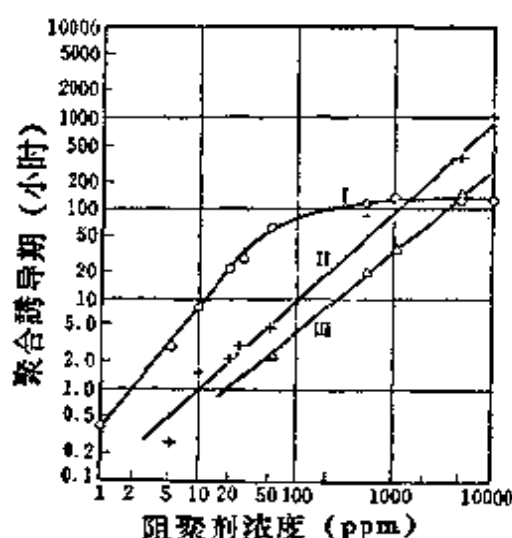


图 12.25 在80℃时各种阻聚剂的浓度与苯乙烯聚合诱导期的关系

又同年10月由旭-道公司(川崎, 道法, 生产能力为18000吨/年)相继开始生产。产量1959年为9708吨, 1960年为33880吨, 1962年为46781吨。目前钢管化学公司亦在建厂(川崎地方, UOP法, 生产能力为13000吨/年, 1962年完工)。除了上述三公司有扩建计划外, 其他公司亦有建设计划, 到1963年末总生产能力可达12.4余万吨*。表12.34为日本苯乙烯各项用途的需要量统计。

来, 用于丁苯合成橡胶、聚苯乙烯树脂、增塑剂等高分子合成材料的制造原料, 在工业上有着显著的增加。美国在第二次世界大战初期或稍前(1937年)用于合成橡胶原料的生产, 现在年产量为90余万吨, 表12.33, 为美国苯乙烯的用途分配²⁸⁾。德国在战前亦有工业生产, 现在西德的产量为20万吨。英、法、意、加拿大、荷兰各有几个公司和几万吨的生产, 墨西哥、澳大利亚、阿根廷及其他等国均在陆续计划建厂中。

日本是通过外国技术输入, 从1959年5月开始由三菱油化公司〔四日市; 壳牌(B.P.M.)法, 生产能力为18000吨/年],

表 12.33 美国苯乙烯的各项用途 (100万磅)

用 途	1960年需要量	1961	1965
聚苯乙烯 (一般用)	350	370	530
聚苯乙烯 (其他成型品与剂压品)	480	540	750
合成丁苯橡胶	510	495	583
衬里、涂层	96	100	125
聚 酯	56	65	100
输 出	120	120	70
其 他	138	210	340
合 计	1750	1900	2500

* 三菱油化4.8万吨/年, 旭-道4.5万吨/年, 钢管化学3.1万吨/年。

表 12.34 日本苯乙烯单体各項用途的实际需要量 (吨)

年 度	1960年	1961年	1962年	1963年	1964年	1965年
聚苯乙烯	26200	34650	44900	55000	64900	74600
合成橡胶	7400	13100	22400	26600	31000	35900
聚酯	4200	5500	6800	8000	9200	10500
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 树脂 (ABS)	—	—	—	1000	3200	4800
其他	1000	1200	1400	1600	1800	2000
合計	38800	55250	75500	92200	110100	127800

〔村田 義夫〕

参 考 文 献

- 1) A. L. Ward, W. J. Roberts, "Styrene", Interscience (1951). H. Boundy, R. F. Boyler, "Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives", Reinhold (1952). R. E. Kirk, D. F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" Vol. 13, p. 119, Interscience (1954). 矢野, 村田, "合成ゴムハンドブック" (神原・川崎・北島・古谷編), p. 87, 朝倉書店(1960).
- 2) D. A. Edwards, C. F. Bonilla, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 1038 (1944). W. S. Emerson, *Chem. Rev.*, 45, 347 (1949) など参照.
- 3) W. H. Dow, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 1267 (1942). V. Haensel, M. J. Serba, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1660 (1948).
- 4) *Chem. Rev.*, 43, 261 (1948). F. R. Garner, R. L. Iverson, *Oil & Gas J.*, 53, (25), 86 (1954). G. C. Whitaker, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 38A (1956). 大木武人, 化学工業, 11, 953 (1960).
- 5) M. Balsohn, *Bull. soc. chim.*, (2), 31, 539 (1879). C. Radziewanowski, *Ber.*, 27, 3235 (1894). E. Boedtker, D. M. Halse, *Bull. soc. chim.*, (4), 19, 446 (1916). T. M. Berry, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3141 (1927). S. Natelson, *Ind. Eng. Chem.*, 25, 1391 (1933). W. A. Pardee, B. F. Dodge, *Ind. Eng. Chem.*, 35, 273 (1943). W. M. Kutz, B. B. Corson, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 751 (1946). A. W. Francis, E. E. Reid, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 1194 (1946) など.
- 6) *Chem. Met. Eng.* 51, 160 (1944). J. E. Mitchell, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, 42, 293 (1946). *Petr. Ref.*, 32, (11), 160 (1953). *Petr. Process.*, 8, 724, 902, 1048 (1953), 9, (3), (4) (1954). *Oil & Gas J.*, 52, (6), 142 (1953). *Ind. Chem. Jan.* (1954). F. R. Garner, R. L. Iverson, *Oil & Gas J.*, 53, (25), 86 (1954).
- 7) W. J. Mattox, *Trans. Am. Inst. Chem. Engr.*, 41, 463 (1945). V. N. Ipatieff, L. Schermerling, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 400 (1946). A. A. O'Kelly, J. Kellett, J. Plucker, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 154 (1947). *Ind. Chem. Jan.* (1954). *Petr. Ref.*, 33, (7), 155 (1954). 堤, 吉島, 小山, 燃協誌, 34, 145 (1955); 石油, 15, (7), 12 (1959). E. K. Jones, *Oil & Gas J.*, 50, (9), 80 (1950).
- 8) *Petr. Week*, 6, (13), 38 (1958). *Chem. Eng. News*, 36, (14), 54 (1958). H. W. Grote, *Oil & Gas J.*, 56, (13), 65, 73 (1958). *Petr. Ref.*, 18, (11), 210 (1959). C. G. Gerald, G. L. Hervet, C. B. Linn, *Petr. Eng.*, 31, (4), C-6 (1959). H. W. Grote, C. F. Ferald, *Chem. Eng. Prog.*, 56, (1), 60 (1960). 石油学会誌, 3, (12), 1004 (1960). 大木武人, 化学工場, 4, (12), 21 (1960).
- 9) W. Taylor Jr., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 37, 95 (1946). V. Haensel, M. J. Sterba, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 2021 (1951).

- 10) A.L. Foster, *Petr. Eng.*, 25, C-3 (1953). F.L. Resen, *Oil & Gas J.*, 52, (6), 142(1953). P.W. Sherwood, *Ind. Chemist*, 30, (25), 71. Anon, *Petr. Ref.*, 31, (7), 154 (1952). V.S. Swaminathan, *Petr. Eng.*, 26, (6), C-7 (1954). *Chem. Eng. News*, 35, (14), 19 (1957). R. Cannon, *Petr. Process.*, 12, (5), 226 (1957). F. Leithe, *Erdöl und Kohle*, 8, 546 (1958). *Petr. Ref.*, 38, (11), 292 (1959). B.B. Corson, W.J. Heintzelman, F.J. Pavlik, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 821 (1958). *Chem. Eng. Prog.*, 56, (3), 92(1960). *Petr. Ref.*, 39, (3), 27 (1960). *Chem. Eng. News*, 38, (6), 23(1960). 化学装置, 3, (3), 83(1961). H. C. Bozema, *Oil & Gas J.*, 80, (1), 85(1962).
- 11) J.E. Mitchell, Jr., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 42, 293 (1946). A.A. O'Kelly, J. Kellett, J. Plucker, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 154 (1947). G.A. Webb, B.B. Corson, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1153 (1947). H.F. Rase, R.S. Kirk, *Chem. Eng. Progr.*, 50, 35 (1954). E.H. Lee, G.D. Oliver, *Ind. Eng. Chem.*, 51, (11), 1351 (1959).
- 12) L. Guttman, E.F. Westrum, K.S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1246 (1943). J.C. Ghosh, S.D.R. Guha, A.N. Roy, *Current Sci.*, 14, 269 (1945). C.W. Beckett, K.S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2213 (1946). K.S. Pitzer, L. Guttman, E.F. Westrum, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2209 (1946). J.E. Mitchell, *Am. Inst. Chem. Eng.*, 42, 293 (1946). G.A. Webb, B.B. Corson, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1153 (1947). K.K. Kearby, "Catalysis", vol. 3, p. 484. Reinhold (1955).
- 13) O.H. Smith, U.S.P. 1,870,876 (1932). C. Wulff, E. Roell, U.S.P. 1,986,241(1935). R.R. Dreishach, U.S.P. 2,110,829(1938). H. Mark, C. Wulf, U.S.P. 2,110,833 (1938). V.N. Ipatieff, L. Schmerling, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 400 (1946). J.M. Mavity, E.E. Zetterholm, G. Hervert, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 829 (1946). A.A. Balandin, A.A. Tolstopyatova, *Zh. Ob. Khim.*, 17, 2182 (1947). R.R. Werner, E.C. Dybdal, *Chem. Eng. Prog.*, 44, 275 (1948). J. Váhala, J. Jakubicer, *Chem. Listy*, 50, 11 (1956).
- 14) A.G. Oblad, R.F. Marschner, L. Heard, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2066 (1940). J.M. Mavity, E.C. Zetterholm, G.L. Hervert, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 41, 519 (1945). *Ind. Eng. Chem.*, 38, 829 (1946). J.C. Ghosh, S.R.D. Guha, A.N. Roy, *Petroleum*, 10, 127, 180, 236 (1947). 15, (2), 33, (1952). R.R. Wenner, E.C. Dybdal, *Chem. Eng. Prog.*, 44, 275 (1948). J.E. Nickels, G.A. Webb, W. Heintzelman, B.B. Corson, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 563 (1949).
- 15) H. Suida, Aust. P. 132,642 (1933). U.S. P. 1,985,844 (1934). G.D. Graves, U.S.P. 2,035,410 (1936). C. Wulff, E. Roell, U.S.P. 1,986,241 (1935). H.M. Stanley, F. E. Salt, U.S.P. 2,342,980 (1939). J.E. Nickel et al., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 563 (1949).
- 16) W.A. Schulze, J.C. Hillyer, H.E. Drennan, U.S.P. 2,35,720; 2,371,850; 2,380,876; 2,391,646 (1945); 2,395,016 (1946); 2,431,427 (1947); 2,485,927 (1949). W.H. Wood, R.G. Capell, *Ind. Eng. Chem.*, 37, 1148(1945). G.A. Webb, B.B. Corson, U.S. P. 2,444,035 (1948). J.E. Nickels, U.S.P. 2,495,278 (1950).
- 17) K.K. Kearby, U.S.P. 2,370,797; 2,370,798 (1945); 2,395,875; 2,395,876; 2,407,373; 2,408,146 (1946); 2,418,888; 2,418,889; 2,426,829 (1947); 2,442,131 (1948). E.V. Murphree, U.S.P. 2,399,560(1946). 日本特許 190,443; 192,381 (昭26). R.P. Russell, E.V. Murphree, W.C. Asbury, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 42, 1 (1946). Kleiber, U.S.P. 2,414,816 (1947). S.D. Sumerford, U.S.P. 2,436,616 (1948).
- 18) H.E. Drennan, U.S.P. 2,371,809 (1945). K.A. Wright, U.S.P. 2,385,484 (1945). C. L. Gutzeit, U.S.P. 2,408,139; 2,408,140 (1946); 2,449,295 (1948). F.T. Eggertsen, H.H. Voge, U.S.P. 2,414,585 (1947). R.R. Pine, E.C. Ray, U.S.P. 2,457,719 (1948). F.T. Eggertsen, E.P. Davis, U.S.P. 2,461,147 (1949).
- 19) E.C. Britton, A.J. Dietzler, U.S.P. 2,442,319; 2,442,320 (1948); 2,456,367; 2,456,368 (1948). S.B. Heath, U.S.P. 2,542,813 (1951). E.C. Britton, A.J. Dietzler, C.R. Noddings, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 2871 (1951). P.M. Reilly, *Chem. Canada*, 41 (1953). C.R. Noddings, S.B. Heath, J.W. Corey, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1373 (1955). R.J. Harbour, 石油と石油化学, 3, (12), 86 (1959).
- 20) *Chem. Week*, 74, 28 (1954). *Chem. Eng. News*, 32, 1870 (1954).

- 21) R.R. Dreisbach, J.E. Pierce, U.S.P. 2,188,772 (1938); 2,240,764 (1941). J. W. Britton, R.F. Prescott, R.C. Dossar, U.S.P. 2,166,125 (1939).
- 22) *Chem. Met. Eng.*, 50, 133 (1943).
- 23) J.A. Lee, *Chem. Met. Eng.* 50, 98 (June, 1943). D.M. Young, F.G. Young, H.R. Guest, B.P. 587,181 (1947). W.A. Sanders, H.F. Keag, H.S. McCollough, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2 (1953).
- 24) N.K. Chaney, E.L. Hall, J.R. Skeen, E.H. Smoker, *Chem. Eng. Prog.*, 45, 71 (1949).
- 25) J.E. Kilpatrick, C.W. Beckett, *Research Natl. Bur. Standards*, 42, 225 (1949).
- 26) A.A. O'Kelly, J. Kellett, J. Plucker, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 154 (1947).
- 27) C. Moureu, C. Dufraisse, *Compt. rend.*, 174, 259 (1922); 180, 993 (1922). J.W. Breitenbach, A. Springer, K. Horeischy, Wolfgang, *Ber.*, 71B, 1438 (1938). S.M. Stoesser, W.C. Stoesser, U.S.P. 2,181,102 (1939). J.W. Britton, R.F. Prescott, R.C. Dossar, U.S.P. 2,166,125 (1939). Internat. Stand. Elect. Corp., U.S.P. 2,225,471 (1940). R.R. Dreisbach, S.M. Stoesser, A.W. Hanson, U.S.P. 2,241,770 (1941). R.F. Boyer, L.C. Rubens, U.S.P. 2,304,728 (1942). A.J. Warner, *Elect. Communications*, 21, (3), (1943). S.G. Foord, *J. Chem. Soc.*, 48 (1940). H. Mark, *J. Phys. Chem.*, 47, 578 (1943). R.L. Frank, C.E. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 908 (1946). G.V. Schulz, H. Kammerer, I. Lorentz, *Chem. Ber.*, 80, 327 (1947). S.G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 17 (1945); 69, 1057 (1947). F.R. Mayo, R.A. Gregg, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1284 (1948). H.W. Melville, W.F. Watson, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 886 (1948).
- 28) *Chem. Eng.*, 67, (17), 76 (1960). *Chem. Week*, 66, (7), 23 (1960). *Chem. Eng. News*, 37, (48), 26 (1959); 38, (8), 30 (1930). *Chem. Week*, 66, (8), 21 (1961). *Chem. Eng. News*, Feb. 6, 36 (1961). 39, (8), 24 (1961); 39, (12), 116 (1961). *Chem. Age*, Jan. 14, 35 (1961). R. Katzen, *Patr. Ref.*, 40, (1), 161 (1961).

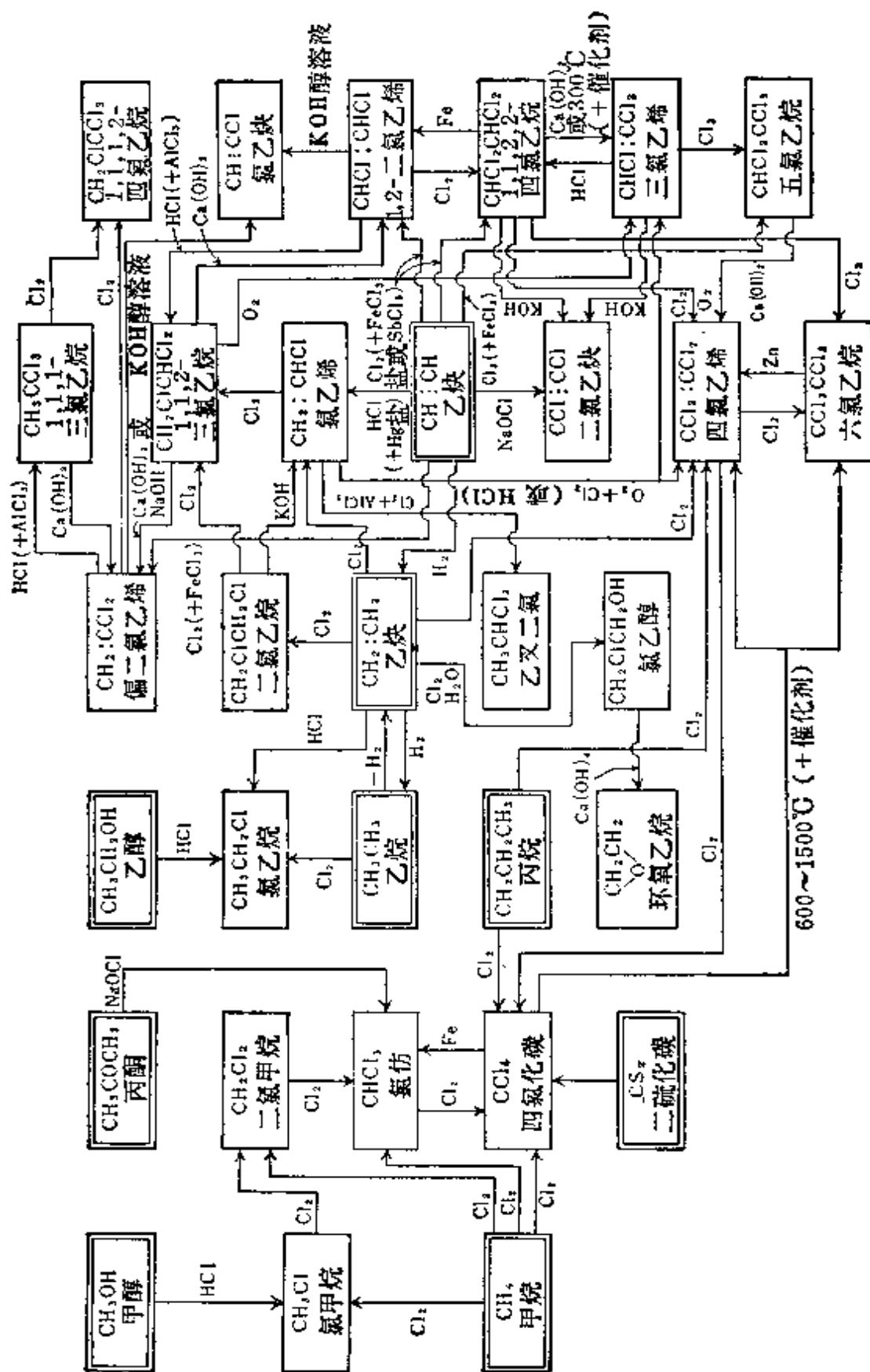
12.10 卤乙烷与卤乙烯类

卤代烃用之于溶剂、萃取剂、干燥剂、冷剂、防疫药剂、农药、染料中间体等方面，以及医药、合成树脂、合成纤维、表面活性剂等制造原料均极为有用。脂肪族的卤代烃类的主要原料在若干年前是以乙炔为主的，自从石油和石油化学工业发展以来，在欧美各国乙炔均已逐渐为甲烷、乙烯所代替，尤其是乙烯氯化物的制造有着大的发展。美国的乙烯约有12~14%用于卤代乙烯的制造（参照表12.2），尤以用于氯乙烷及二氯乙烷（包括氯乙烯）的生产为量较多^{1)*}。

日本的乙烯氯化工业较为落后，最近由于石油化学工业的发展，已有几家公司正在计划氯乙烷、二氯乙烷以及由是而衍生的氯乙烯、乙二胺、乙基液的制造。

烃类的氯化，可用热、光或射线法（基团連鎖型）以及催化剂法（主要是离子型）。烃类中的乙烯与乙炔等不饱和物是极易与氯气反应的²⁾。乙烯的氯化可由氯气直接进行，也可由氯化氢加成或者由氯与水加成（氯醇化法）。由于温度、催化剂以及其他氯化条件之不同，可以生成种种不同的氯化物³⁾。图12.26为C₁及C₂系统的氯代烃类制造路线。

* 1960年全部氯代烃类产量约为3000百万磅，其中约有（以百万磅计）：氯乙烯900、氯乙烷500、三氯乙烯400、四氯化碳300、四氯乙烯200、二氯甲烷80、氯仿60、氯甲烷50。

图 12.26 C_1 及 C_2 氯代烃类制造途径一览

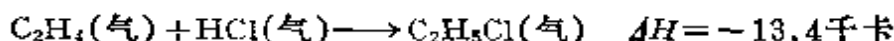
本节仅就乙烷、乙烯的主要氯化衍生物叙述于下。

12.10.1 氯乙烷*

氯乙烷为毒性小而可燃性的气体，主要用于四乙基铅的制造。其他又用于冷剂、麻醉剂、杀虫剂、乙基化剂、溶剂、乙基纤维素的制造。美国的产量1956年为29.5万吨，目前约为27~30万吨/年。其中85~90%用于四乙基铅的制造。日本的年需要量为6000~8000吨，全部进口。

工业上是由乙烯在气相或液相的状态与无水氯化氢加成，乙烷的氯化，乙醇与氯化氢反应制得。美国有90%是由乙烯、10%是由乙醇与盐酸（在氯化锌催化剂上，于2大气压、145℃反应 $C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2O$ ）制造的。

乙烯与无水氯化氢的反应是可逆的，平衡常数如下式所示。气相法是在130~250℃或更高的温度，以三氯化铝、氯化铋、硅胶等为催化剂制备的。本法较为发达者是以低浓度乙烯含量的乙烷乙烯混合气进行氯化，英国的壳牌开发公司（在Stanlow地方），联合乙基公司（Associated Ethyl）等均在利用此法⁽¹⁾。



$$\log K_p = -\frac{2925}{T} - 4.96$$

图12.27为本法的流程。将乙烷于400℃或更高的温度直接氯化，副产的盐酸气进一步于高压填有催化剂的反应器，在气相下与乙烯反应以制造氯乙烷。收率以乙烷及乙烯含量计为90%，以氯气计为95%。

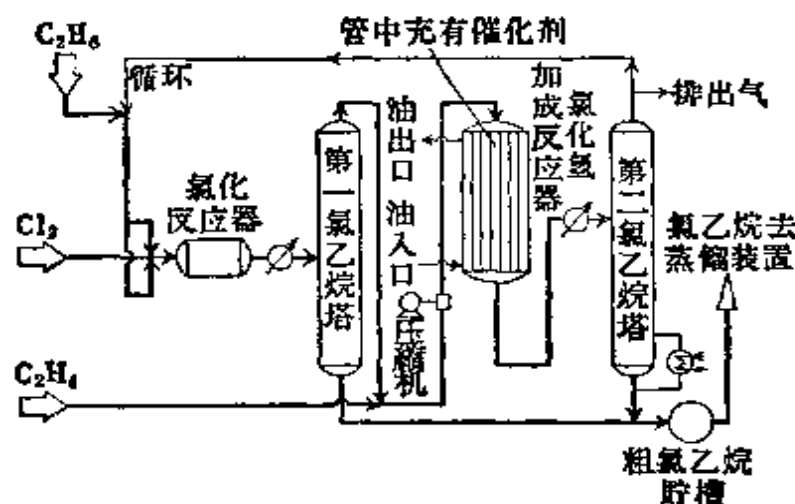
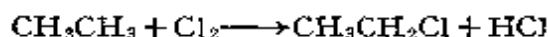


图 12.27 氯乙烷制造流程图（壳牌法）

* 氯乙烷 (ethyl chloride, chloroethane) 又有 hydrochloric ether、muriatic ether、kelene、chelene、incisin、chloroethyl 等别名， C_2H_5Cl ，沸点12.3°，熔点-138.3°， d_4^{20} 0.921， n_D^{20} 1.3790。



一般高浓度的乙烯在三氯化铝及其他催化剂存在下于氯乙烷或三氯乙烷溶剂中的反应常采用连续液相法。反应机理有如下示，想系离子型反应。

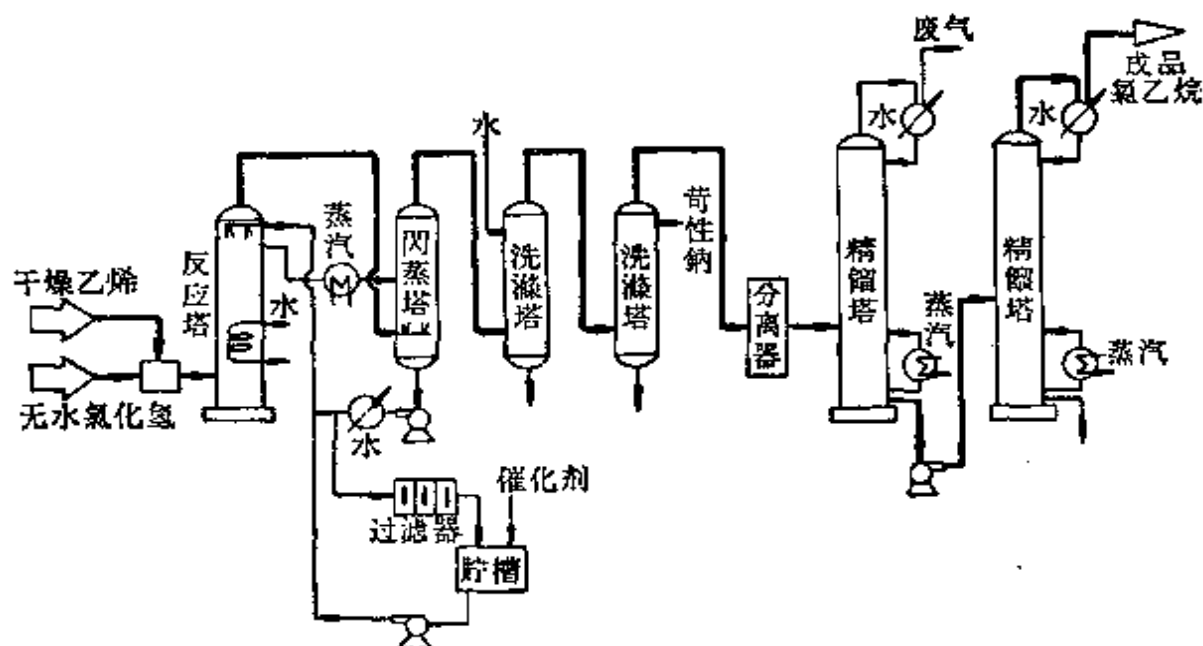
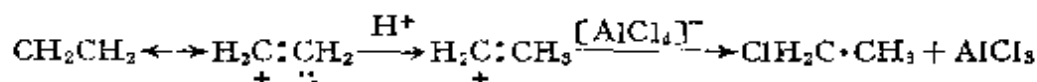
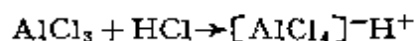


图 12.28 由乙烯制造氯乙烷流程图

图12.28为液相法的流程。系将无水氯化氢与纯度为90~95%的干燥乙烯以等克分子比混合，送入设有冷却盘管的反应器内，此中装有氯乙烷-三氯化铝的液体（条件为30~40℃，2.5~3公斤/厘米²压力），将溢流液经加热器导入闪蒸塔，以使反应塔的气体放出。由闪蒸塔而来的气体经水及苛性碱液洗涤，再经分离器分为两段蒸馏，可得纯度为99%的制品，以乙烯计，其收率约为90%。

12.10.2 1,2-二氯乙烷*

1,2-二氯乙烷有氯仿样的气味，为无色而稳定的油状液体，溶解力大，为油脂、树脂、橡胶类的有效溶剂。工业上最广泛的用途者是制造氯乙烯，此外又用于脱脂、脱油腻的溶剂，咖啡因、除虫菊素、维生素、激素等的萃取，纺织及成衣工业的洗涤剂、湿润剂及浸透剂，石油的脱蜡，农药杀虫杀菌剂，乙二胺的制造，四乙基铅液的配制等方面。美国1959年的产量约为50万吨，其中的77%用于氯乙烯单体的制造，14%用于四乙基铅的生产。最近的

* 1,2-二氯乙烷(ethylene dichloride, ethylene chloride, 1,2-dichloroethane)又有sym-dichloroethane, dutch liquid等别名， $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ，沸点 83.5℃，冰点 -35℃， d_4^{25} 1.2600， n_D^{20} 1.4447。

生产量約为60万吨/年。

1,2-二氯乙烷又为氯乙醇制造时的副产品,但工业上主要是由乙烯与氯气經加成反应制造的(参照IV,12.7.1)。

12.10.3 1,1-二氯乙烷(乙叉二氯)*

为1,2-二氯乙烷的异构体,它是具有氯仿气味的液体。用于溶剂。可由氯乙烯与氯化氢制得,工业上不甚重要。

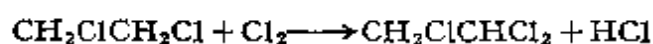
12.10.4 1,1,1-三氯乙烷**

为无色的液体,可由偏氯乙烯与氯化氢經催化加成而得。工业上虽不重要;但其某种衍生物为有效的杀虫剂。

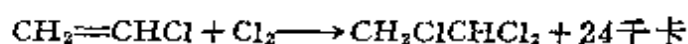
12.10.5 1,1,2-三氯乙烷***

为具有氯仿样气味的无色不燃性的麻醉性液体,可用于油脂,蜡、橡胶类、醋酸纖維等的溶剂,染料、香料的萃取剂,又为偏氯乙烯的制造原料。

1,2-二氯乙烷在三氯化铝或其他金属氯化物的存在下,約于60℃氯化可得。



但通常都是由氯乙烯与氯經加成反应制造的。



工业上是在附有冷却夹套并具有攪拌器的鋼制反应容器内,于20~25℃,将氯乙烯与氯气在1:1.2克分子比于常压下連續通入于悬浮0.5%氯化鉄的三氯乙烷液中,生成的四氯乙烷溢流取出,經水或稀碱洗滌,将油状物分离,即为成品。此反应很容易得到理論收率,但如反应温度或氯的浓度高时则发生更深度的氯化反应。原料的純度有大的影响,尤其是乙炔含量多时,則与氯有发生爆炸性反应并有着火的危险。

12.10.6 1,1,1,2-四氯乙烷****

可由1,1,1-三氯乙烷、氯乙烷、二氯乙烷或偏氯乙烯氯化而得,工业上

* 1,1-二氯乙烷或乙叉二氯(ethyldene chloride; ethyldene dichloride; 1,1-dichloroethane)的分子式是 CH_3CHCl_2 沸点 57.3℃, 冰点 -96.7℃, d_4^{20} 1.174, n_D^{20} 1.4166。

** 1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-trichloroethane)别名 methylchloroform, ethyldyne chloride; 分子式 CH_3CCl_3 ; 沸点 74.1℃, 冰点 -32.9℃, d_4^{20} 1.3492, n_D^{20} 1.43838。

*** 1,1,2-三氯乙烷(1,1,2-trichloroethane; β -trichloroethane; vinyl trichloride) 分子式为 $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$; 沸点 113.7℃, 熔点 -35.5℃, d_{20}^{20} 1.4432, n_D^{20} 1.4710。

**** 1,1,1,2-四氯乙烷(1,1,1,2-tetrachloroethane, *as*-tetrachloroethane), $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$; 沸点 130.5℃, 熔点 -68.1℃, d_4^{20} 1.5532, n_D^{20} 1.4821。

重要性不大。

12.10.7 1,1,2,2-四氯乙烷*

为无色重的不燃性液体，虽可用于油脂、蜡的溶剂，但由于易被水解，毒性又强，故用途有一定的限制。为三氯乙烯或四氯乙烯或其他氯代烃类的制造原料。工业上是利用铁催化剂在四氯乙烷中通入乙炔及氯气制造的。

12.10.8 五氯及六氯乙烷

五氯乙烷**($\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$)为麻醉性液体，工业上主要是由三氯乙烯氯化而得，大部用于四氯乙烯的制造。

六氯乙烷***($\text{CCl}_3\cdot\text{CCl}_3$)具有樟脑样气味，为白色针状斜方晶，工业上一般是由四氯乙烯氯化而制造的。用于杀虫剂、驱虫剂、火花或烟幕等的成分，并为有机合成的中间体。

12.10.9 氯乙烯****

为无色的气体，可由乙炔与氯化氢反应，亦可由二氯乙烷脱氯化氢而大量制造。用于聚氯乙烯的生产。(详见IV, 11.3及IV, 12.7)

12.10.10 偏氯乙烯*****5)

偏氯乙烯在醚及酒精中可溶，易于挥发，为具有麻醉性、不快气味而有引火爆炸性的液体，易于聚合、氧化、分解，在处理与保存上应特别注意。用于合成纤维“莎纶(Saran)”及包装用薄膜的制造。日本的产量为400吨/月，其中60%用于合成纤维，40%用于薄膜。

乙炔的氯气处理，三氯乙烷的气相热裂化或用碱在液相脱除盐酸均可制得偏氯乙烯，但在工业上一般都是用氯乙烯氯化所得三氯乙烷用附有加热夹套的钢制反应器在70~90℃加热，然后在搅拌下滴加于90%浓度的消石灰水溶液中，在液相脱除盐酸，生成的气体经分离器深冷液化，连续法常压蒸馏，

* 1,1,2,2-四氯乙烷 (1,1,2,2-tetrachloroethane, tetrachloroethane) 又有 *sym*-tetrachloroethane、acetylenetetrachloride、cellon、westrone、quittnerlack、bonoform、alanol、novania 等别名； $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ ，沸点146.3℃，熔点-42.5℃， d_4^{20} 1.596， n_D^{20} 1.4938。

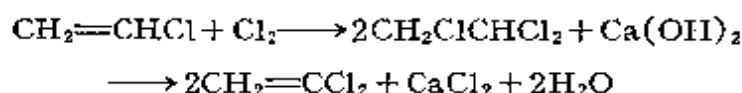
** 五氯乙烷(pentachloroethane)别名 pentalin, $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ ，沸点160.5℃，熔点-29℃， d_4^{20} 1.681， n_D^{20} 1.5024。

*** 六氯乙烷(hexachloroethane)又有 perchlorethane、carbon trichloride、carbon hexachloride、tetrachloroethylene dichloride、hexoram 等别名， CCl_3CCl_3 ，186℃升华，熔点186.9~187.4℃， d_4^{20} 2.091。

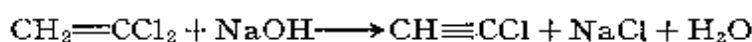
**** 氯乙烯(vinyl chloride) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ，沸点-13.9℃，冰点-159.7℃， d_4^{15} 0.9730。

***** 偏氯乙烯(vinylidene chloride) 又称偏二氯乙烯或乙烯叉二氯、亚乙烯基二氯，还有 1,1-dichloroethylene、*as*-dichloroethylene 等名称；沸点31.5~31.7℃，冰点-122.1℃， d_4^{20} 1.2129， n_D^{20} 1.4249，参照IV, 11.3。

即得成品。收率相当于三氯乙烷的約 90%，有少量的 1, 2-二氯乙烯生成。



以上反应如使用苛性碱时，則生成的偏氯乙烯进一步脫除盐酸，形成在空气中能够自然发火的一氯乙炔，这是十分危险的。



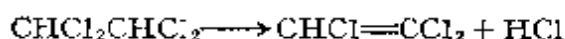
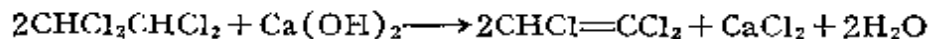
12.10.11 1,2-二氯乙烯*

有顺式与反式异构体，普通的工业品为两者的混合物。以四氯乙烷用鉄粉或鋅粉进行部分脫氯即可制备。用于溶剂、干洗、农业杀虫杀菌剂、麻醉剂等。

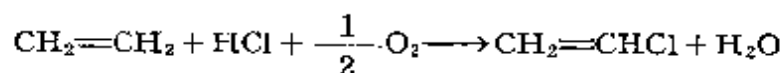
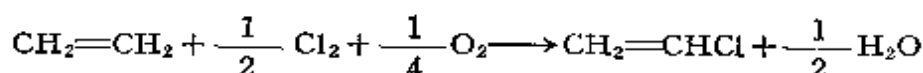
12.10.12 三氯乙烯**

为具有氯仿样气味的无色、不燃性、稳定的挥发性液体，与后述四氯乙烯均为重要的油脂类不燃性溶剂，又用于干洗、金属脫脂清洗剂、鍍金溶剂、紡織品洗涤剂、油脂的萃取、农业杀虫剂，其用途甚广。又用于一氯醋酸合成的中间體。美国的生产量为 17~18 万吨/年，日本的产量为 1.2 万吨/年。

三氯乙烯虽可由种种方法取得，但一般的制法是以四氯乙烷在 70~100℃ 与石灰乳逆流反应以脫除盐酸，或用以氯化鋇飽和的活性炭等为催化剂于气相分解，經精餾而制得。

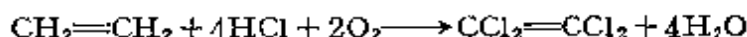
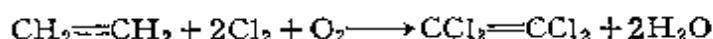
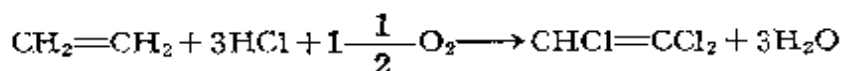
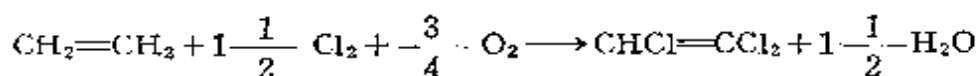
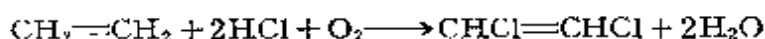
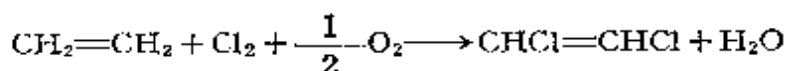


以乙烯在 400~500℃ 的温度，于耐火砖用氧化銅飽和的催化剂进行氧化氯化，可得四氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯等的混合物。将低級氯化物循环反应可得富含三氯乙烯及四氯乙烯的混合物。



* 1,2-二氯乙烯 (1,2-dichloroethylene) 又有 *sym*-dichloroethylene、acetylene dichloride、dioform、dielene 等別名， $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ ，沸点顺式为 60℃，反式为 48℃；熔点顺式为 -80℃，反式为 -50℃； d_4^{15} 顺式为 1.2913，反式为 1.2651； n_D^{15} 顺式为 1.4519，反式为 1.4490。

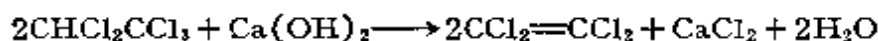
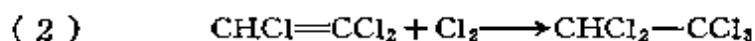
** 三氯乙烯 (trichloroethylene) 又有 chlorylene、triclone、trielene、westrosol、benzinol、circosolv、fleck-flip、blacosolv、cecolene、perm-a-chlor 等別名， $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ ，沸点 86.9℃，凝固点 -86.4℃， d_4^{20} 1.464， n_D^{20} 1.4782。



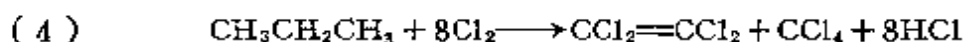
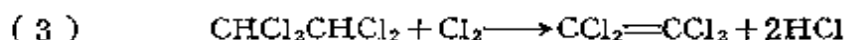
12.10.13 四氯乙烯(全氯乙烯)*

为无色透明具有乙醚样气味的液体, 溶解力强, 不燃性, 蒸气压低, 损失率小, 与三氯乙烯一样, 多量用于溶剂方面。美国年产量约10万吨, 其中76%用于干洗, 16%用于金属脱脂; 衣服干洗用量有增加之势。日本的生产能力为300吨/月, 另有新建计划。四氯乙烯在光、水、氧气的存在下分解为酸性物质, 对金属有腐蚀性, 故添加10~500ppm的胺类或苯酚衍生物为抗分解剂。

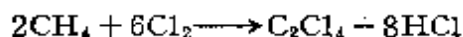
四氯乙烯的制法有: (1) 四氯化碳在800~900℃进行热裂化; (2) 将乙炔氯化为四氯乙烷后脱除盐酸变为三氯乙烯, 再使之氯化转变为五氯乙烷, 最后再脱盐酸而得。此法较为复杂。



最近又有以下述方法进行生产者即四氯乙烷于气相氯化的同时脱除盐酸(3); 另有如(4)甲烷、乙烷、丙烷、丙烯等于250~500℃氯化热裂化法。



法国佩希奈(Pechiney)公司根据S. D. (科学设计公司)法所得甲烷、乙烷、丙烷混合气在近于大气的压力下于480~650℃氯化, 所制四氯乙烯的收率近于理论值的100%。图12.29为S. D. 法的流程图⁷⁾。



* 四氯乙烯(tetrachloroethylene)或称全氯乙烯(perchloroethylene), 又有 carbon bichloride、carbon dichloride、blacosolv №2、deesolv、midsolv、perclene、percosolv、per-ex、perm-a-kleen、phil-solv、tetravac等别名, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, 沸点121.2℃, 冰点-22.35℃, d_4^{20} 1.623, n_D^{20} 1.5044。

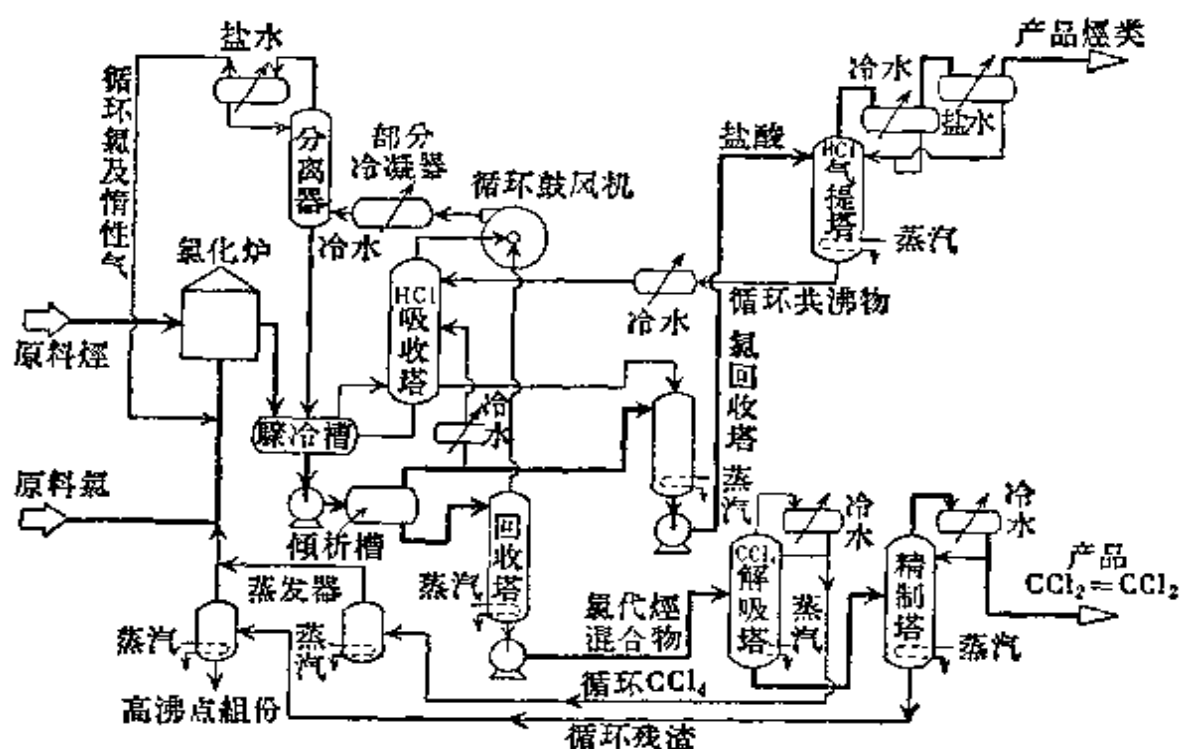
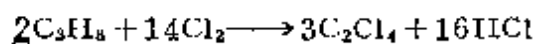


图 12.29 四氯乙烷制造流程图 (S. D. 法)

另有西德許爾斯 (Huels) 化学公司所用的生产方法¹¹⁾, 是以乙烯与氯气的混合物吹入冷却至 30℃ 的小型铅制反应器, 加入少量氢气于 600~650℃ 使之燃烧, 生成的气体于耐火砖制反应塔加入新的乙烯于 480℃ 使之发生反应而得四氯乙烷产品。氯的转化率为 100%, 收率是四氯乙烷 70%, 四氯化碳 20%, 其他如氯仿、三氯乙烯、乙烷、丁二烯等为 10%。图 12.30 为本法的示意图。

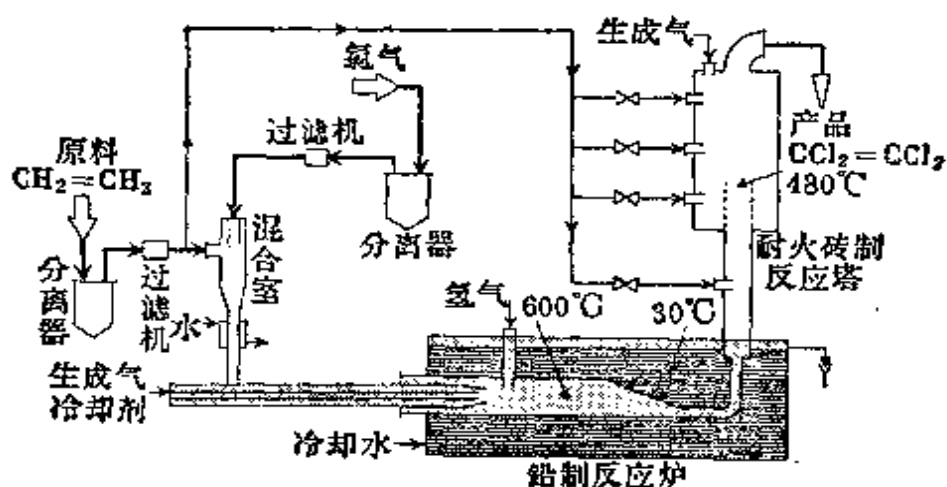
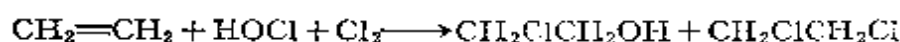
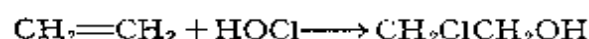
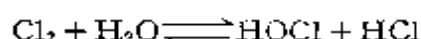


图 12.30 四氯乙烷制造流程图 (許爾斯法)

12.10.14 氯乙醇*

为具有醚类气味的无色液体。先以乙烯于50℃以下的温度于水中与氯气反应，最初所生成的次氯酸与乙烯加成，变为氯乙醇。



副产物为二氯乙烷， β, β' -二氯乙醚等，如使用过量乙烯，可以抑制这些物质的生成。氯乙醇目前尚有一部分用于环氧乙烷的制造（参照IV, 12.6）。

12.10.15 溴乙烷**

为无色可燃性液体，以红磷为催化剂，在无水酒精中使之与溴素作用，或于酒精中使溴化钾与硫酸反应而得。用之于医药、冷剂、溶剂、有机合成等方面。

12.10.16 1,2-二溴乙烷***

为具有氯仿样的甜臭的挥发性不燃性有毒液体，用于四乙基铅液、溶剂、医药、有机合成、熏蒸消毒、灭火剂等方面。工业上制法是在衬玻璃的反应器内装入溴素，然后通入乙烯于40℃左右的温度使之反应，生成物经过中和，洗涤，水蒸汽蒸馏而得成品。



美国的年产量约为12.7万吨，据称溴素产量的90%用于这方面的生产。

日本的东洋曹达公司正在计划大规模制造。

〔村田 義夫〕

参 考 文 献

- 1) P.W. Sherwood, *Petr. Eng.*, 21, (12), C-41 (1955). 井沢正一, 平井敦馬, 石油と石油化学, 4, (4), 26 (1960). F. Messing, J. W. Bradley, *Chem. Eng.*, 57, (17), 66 (1960); R.K. Treichler, *Petr. Ref.*, 40, (3), 155 (1961). *Oil & Gas J.*, 59, (19), 112 (1961). *Petr. Ref.*, 40, (1), 162 (1961). *Petr. Week*, March, 32 (1961).
- 2) L.F. Hatch, *Petr. Ref.*, 33, (3), 175 (1954). 堤繁, 石油と石油化学, 3, (8), 74 (1959); 4, (2), 75 (1960). 沢芳郎, 石油と石油化学, 4, (6), 31 (1960); 太田暢人, 化学工学, 5, (4), 85, (5), 87 (1961).
- 3) R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 3 (1949). L.F. Hatch, *The Chemistry of Petrochemical Reactions* (1955). R.F. Goldstein, *The Petroleum Chemical Industry* (1958).

* 氯乙醇 (ethylene chlorohydrin) 又有 glycol chlorhydrin, mono-chloroethyl alcohol, 2-chloroethanol, β -chloroethyl alcohol 等别名, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$, 沸点128.7℃, 熔点-62.6℃, d_4^{20} 1.2045, n_D^{20} 1.4417.

** 溴乙烷 (ethyl bromide, monobromoethane), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 沸点38.3℃, 熔点-119℃, d_4^{20} 1.4586, n_D^{20} 1.4241.

*** 1,2-二溴乙烷 (ethylene dibromide) 又有 1,2-dibromoethane, ethylene bromide, sym-dibromoethane, glycol dibromide 等名称, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$, 沸点131~132℃, 熔点9.1℃, d_4^{20} 2.17~2.18, n_D^{20} 1.5380.

- V.B. Guthrie, *Petroleum Process Handbook* (1960).
- 4) A.W. Fleer, A.J. Johnson, C.R. Nelson, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 982 (1955). *Petr. Ref.*, 34, (12), 149 (1955); 36, (11), 237 (1957).
- 5) 岡野一郎, “プラスチックハンドブック”, p.348(1961); 化学工業, 12, (7), 601 (1961).
- 6) J.J. Lukes, *Chem. Eng. Prog.*, 54, (3), 75 (1958). P.D. Shuwall, F.D. Johnson, *Oil & Gas J.*, 57, (27), 85 (1959). W.U. Seiler, *Chem. Eng. News*, 38, (22), 124 (1960). 化学と工業, 14, 430 (1961). *Chem. Eng.*, 88, (22), 66 (1961).
- 7) *Petr. Ref.*, 33, (10), 131 (1954); 38, (11), 271 (1957); 38, (11), 183 (1959).
- 8) *Chem. Eng.*, 88, (1), 52 (1961).

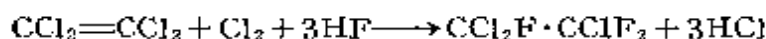
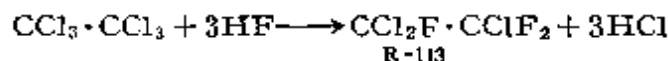
12.10.17 氟乙烷类及氟乙烯类

氟乙烷类目前的实际应用多作为冷冻机用冷剂或气雾喷射剂, 这是属于乙烷系*的氟利昂气。最近帝国化学公司 (I. C. I.) 正在研究用为麻醉剂者有 1-溴-1-氯-2,2,2-三氟乙烷 $\text{CHBrCl}\cdot\text{CF}_3$ 。

乙烷系的氟利昂气有 1,1,2,2-四氯-1,2-二氟乙烷 (R-112)、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 (R-113)、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷 (R-114) 及 1,1-二氟乙烷 (R-152) 等。

氟乙烯类有四氟乙烯 ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、三氟一氯乙烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCl}$)、偏氟乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CHF}_2$)、氟乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CHF}$) 等, 这些都是供作聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯等树脂单体用的, 别无其他单独的用途。

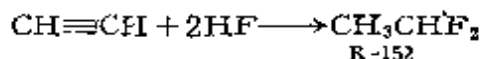
甲、氟利昂气的制造 乙烷系的氟利昂气中如 R-112~R-114, 与甲烷系氟利昂气同样, 是由氯乙烷类与无水氢氟酸反应或由四氟乙烯与氯气及无水氢氟酸反应制造的。



因着氟化条件之不同, 可得到种种不同程度的氟化物, 这与甲烷系氟利昂气也是相同的。

这些物质的生产流程与甲烷系氟利昂时相同, 故从略。

R-152 是以磺酰氟为催化剂, 由乙炔与无水氢氟酸反应而制得的。



乙、氟利昂气的特性与用途 乙烷系氟利昂的特性有如表 12.35 所示。与甲烷系者相同, 用于冷冻机的冷剂具有特别适合的特性。此外尚应用于气雾喷射剂或特殊溶剂。以下试就各种产品的用途简述如下。

(i) R-113 可作为冷剂, 用于比较低容量 (60~100 冷冻吨) 的叶輪式冷冻机。

* 甲烷系統的氟利昂气参照 10.3.2。

表 10.35 氟乙烷系氟利昂气的特性

	R-112	R-113	R-114
化 学 式	$\text{CCl}_2\text{F} \cdot \text{CCl}_2\text{F}$	$\text{CCl}_2\text{F} \cdot \text{CClF}_2$	$\text{CClF}_2 \cdot \text{CClF}_2$
沸点 (1 大气压) ($^{\circ}\text{C}$)	92.8	47.57	3.55
凝固点 ($^{\circ}\text{C}$)	26	-35	-94
临界温度 ($^{\circ}\text{C}$)	278	214.1	145.7
临界压力 (公斤/厘米 ²)	35	34.8	33.2
密度 (液, 30 $^{\circ}\text{C}$) (克/毫升)	1.637	1.553	1.440
密度 (饱和蒸气, 沸点) (克/升)	7.02	7.38	7.82
蒸发潜热 (沸点) (卡/克)	—	35.07	32.78
折光率 (液) ($n_D^{25.5}$)	1.413 (25 $^{\circ}\text{C}$)	1.355	1.290
绝缘电阻 (23 $^{\circ}\text{C}$, 1 大气压) (兆 Ω)	—	2.6 (0.4 大气压)	2.8
可燃性	无	无	无
毒性*	4~5	4~5	6

* 参照 Underwriter's Laboratories Group No. 10.3.2。

R-113 对于金属无腐蚀性, 对于高分子化合物的作用很少, 对于油脂类的溶解性良好, 用于精密机器或电视用胶片的清洗剂。亦即对于胶片的乳胶膜或聚酯薄膜的片基无伤害, 对于有色胶片的发色剂全无化学的与物理的影响, 胶片的使用寿命较之使用四氯化碳尚为长久, 此外, 其干燥速度快, 可能回收溶剂, 故用于胶片的清洗剂是十分恰当的。

又如后所述, 此物质尚可作为聚三氟一氯乙烯树脂单体——三氟一氯乙烯的制造原料。

(ii) R-114 与 R(F)-21 相同, 可作为凝缩温度较高情况下的往复式冷冻机用的冷剂, 又可作为较大容量 (500~1000 冷冻吨左右) 的叶轮机用冷剂。有人将其用作旋转式冷冻机用冷剂, 供电气冷藏库之用。

又 R-114 在氟利昂类气体之中, 其毒性最小, 又稳定无臭, 故特别适用于食品、香料、医药等的气雾喷射剂。

(iii) R-112 如在“R-113”项下所述, 可用于精密机器或电视用有色胶片等的清洗剂。在这一用途方面除 R-113 及 R-112 之外, 甲烷系氟利昂气 R(F)-11 亦略有使用。R-112 用于牛的肝蛭驱虫剂亦为有效。最近关于这方面的研究有所进展。

(iv) R-152 R-152 与 R(F)-12 的共沸混合物可以应用。即以 R-152 与 R-12 配成重量比为 26.2:73.8 的共沸混合物, 在热力学性能方面, 它比 R-12 多 18% 的冷冻能力, 国外用此共沸混合物为冷剂者甚多。因 Carrier 公司曾有此专利, 故亦称 Carrene-7 (略号 R-500), 日本亦认为是有发展前途的一种

冷剂。

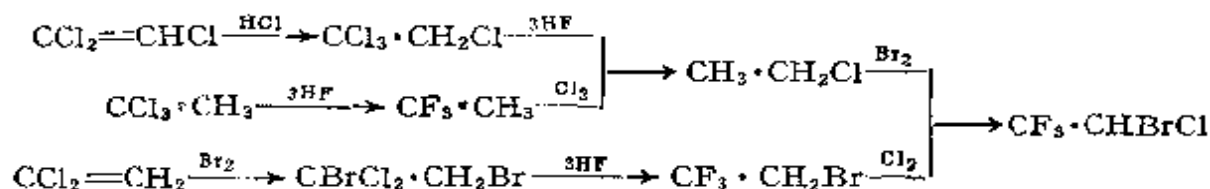
R-500 的特性有如表 12.36 所示, 它在化学性质方面与 R-12 极为相似, 毒性与腐蚀性均几无问题。只是受 R-152 的影响对于水分的溶解度较大。

表 12.36 R-500 的特性

化 学 式	$\begin{cases} \text{CH}_3\text{CHF}_2 (26.2\%) \\ \text{CCl}_2\text{F}_2 (73.8\%) \end{cases}$	密度, 液, 30°C(克/毫升)	1.141
沸 点 (°C)	-33.3	密度, 气, 沸点(克/升)	5.222
凝固点 (°C)	-158.8	比热, 液, 30°C(卡/公斤°C)	1.9051
临界温度(°C)	105.1	粘度, 液, 30°C(厘泊)	0.220
临界压力 (公斤/厘米 ²)	44.4	毒 性	5A

丙、含氟麻醉剂 帝国化学公司 (I. C. I.) 正在研究中的一种商品麻醉剂“Fluothane”据称其麻醉性较好, 没有象醚那样的引火与爆炸性。沸点 50°C, 比重 1.86, 为具有甜的气味的液体, 麻醉力强, 约为氯仿的二倍、醚的四倍。

合成方法可能如下式。但 I. C. I. 的具体方法则不明, 产量亦不详。日本曾对这一产品进行了临床试验认为有效, 今后亦拟有所发展。

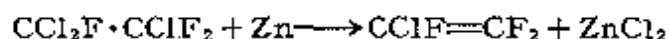


丁、氟乙烯类的制法 如前所述, 氟乙烯类为各种氟树脂的单体, 无单独使用者。兹将各种制法简述于下。

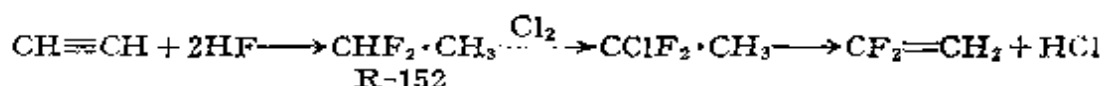
(i) 四氟乙烯 由 R(F)-22 的热解可以制备, 又将此聚合即得聚四氟乙烯树脂 (杜邦公司名 Teflon, 大阪金属公司称为 Polyflon)。



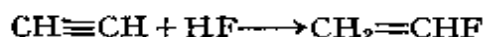
(ii) 三氟一氯乙烯 可由 R-113 经过锌的脱氯反应而得。将此物聚合即为聚三氟氯乙烯树脂 [3M 公司 (明尼苏达矿业用品制造公司) 称为 Kel-F, 大阪金属公司称为 Daiflon]。



(iii) 偏氟乙烯 由 R-152 氯化所得 $\text{CH}_3 \cdot \text{CClF}_2$ 在 650~750°C 加热而得。此物经聚合即得聚偏氟乙烯树脂 [如宾夕法尼亚盐类化学公司 (Pennsalt Chemicals) 的 RC-2525]。又偏氟乙烯与其他单体共聚可得种种共聚体。其中特别有用的是含氟弹性体 (如 3M 公司的 Kel-F 弹性体, 杜邦公司的 Viton A)。



(iv) 氟乙烯 由乙炔与无水氟化氢反应而得，此物經聚合后成为聚氟乙烯树脂（杜邦公司的Tedlar）。



〔久保内 夏彦〕

12.11 正 丁 醇

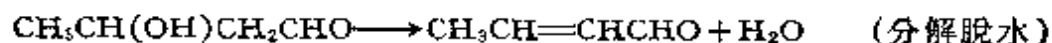
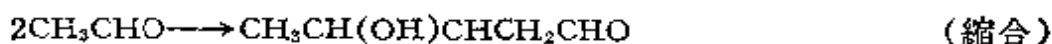
12.11.1 制法

正丁醇可由（1）醱酵法，（2）乙醛法，（3）羰基合成法，（4）雷珀（Reppe）法而合成。目前日本大半是由醱酵法制得的。（2）法是采用电石乙炔經由乙醛制备的，但由于石油化学的发展，在新的工业化的計劃中都是以乙烯氧化的乙醛为原料，估計将来日本大部丁醇是由此法生产。日本在1960年总产量中有85%为（1）法，目前正在走向以乙烯氧化的乙醛为原料的生产方法。

甲、醱酵法 生产丙酮、丁醇的菌种是在1911年¹⁾发现的，1913年开始由 Strange-Graham 公司以軍用溶剂（丙酮-丁醇）为目的开始制造。嗣后1914年有所謂魏茲曼（Weizmann）²⁾型菌种分离，以后在工业上即全改为魏茲曼型菌种。原料除糖蜜外，尚有用玉蜀黍、甘薯等。日本各生产厂则专用糖蜜。

将原料糖蜜与硫酸銨及碳酸鈣等輔助原料相混合，蒸煮后冷至 $\sim 40^\circ\text{C}$ 左右送至醱酵槽。菌种經热振盪（heat shock）处理培养，逐渐增加其量比，以原液的5~10%量为麴母，移至醱酵槽，經過50小时醱酵后进行蒸餾，以使各成分分离。原液中丙酮、丁醇及乙醇（也含有异丙醇）的比約为30:60:10。由糖蜜7吨³⁾，可得丙酮、丁醇及乙醇共計1吨。

乙、由乙醛出发的制法^{4,5)} 将乙醛加于稀的苛性鈉溶液中，在溫度不超过 20°C 的情况下（須有冷却措施），使之在短時間（0.5~2小时）内发生反应，生成2-羟基丁醛。当反应到达50%程度时即行終止，将碱中和，回收未反应的乙醛，并由精餾塔塔底提出2-羟基丁醛，再以硫酸、醋酸等酸性催化剂以及醋酸鈉，磷酸鈉等使之分解，生成巴豆醛。此物与水共沸可由精餾塔顶部餾出。由是所得巴豆醛以鎳为催化剂（0.5~2%）在过量氢气存在下于 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 进行氢化反应。氢化反应可根据催化剂的不同以及其他条件而决定采用加压与否。所得粗丁醇可經蒸餾而精制。这些过程可有間断式或連續式。



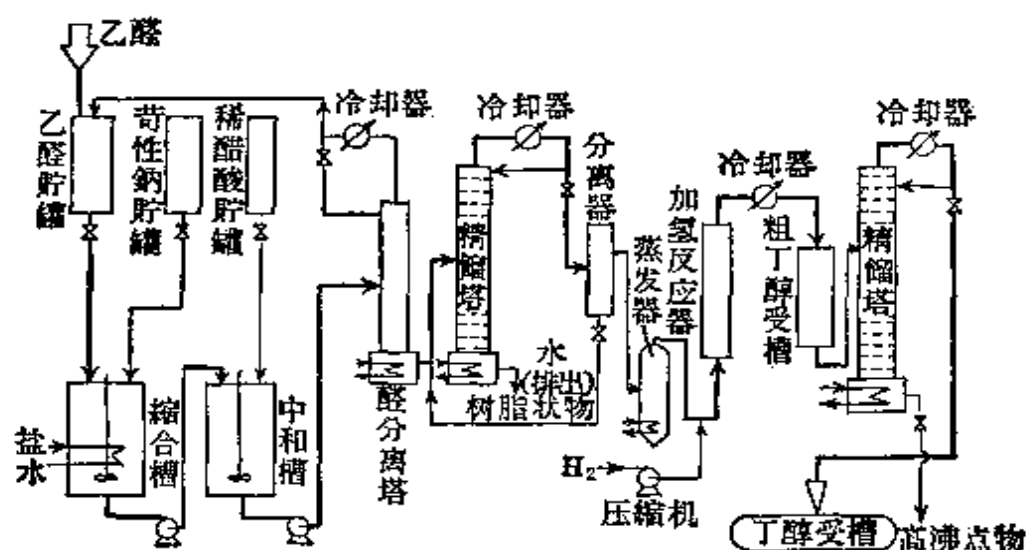
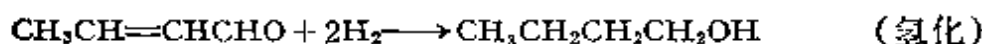
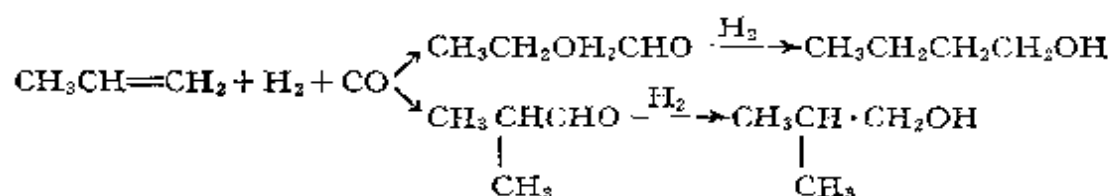


图 12.31 由乙醛制丁醇制造流程图

丙、羰基合成法⁶⁻⁸⁾ 羰基合成 (Oxo-synthesis) 法又名烯炔醛化法 (hydroformylation), 系于高压及有钴系催化剂存在下以烯炔 (丙烯)、一氧化碳及氢气加成, 由是可得較原料烯炔多一个碳原子的醛类。碳原子上的加成位置系在双键的两边, 故生成两种异构体。当以丙烯为原料时则得60~80%的正丁醛和40~20%的异丁醛。这一反应的收率, 正、异丁醛合計約为丙烯理論量的80%左右。



羰基合成法是由魯尔化学公司 (Ruhrchemie) 的 O. 魯伦 (Rölen) 于1938年发表的, 1940年以来进行了研究工作, 以迄第二次世界大战末期才工业化 (此时是用C₁₁~C₁₇烯炔的)。战后美、英等国亦进行了研究, 柯达公司 (Eastman Kodack) 在1952年后于得克萨斯州的Longview地方以丙烯为原料生产丁醛, 联合碳化物公司 (Union Carbide) 亦根据該法生产丁醇。日本于1960年由三菱化成公司开始工业生产丁醛, 用为辛醇的制造原料。

这一反应的一个实例⁷⁾为: 在浮石吸附钴盐的催化剂床层上使液化丙烯与一氧化碳及氢气逆流反应。反应温度为130~160℃, 反应压力为100~200大气压。这一反应由于发生大量的热, 故反应温度必須妥善控制。反应生成物为正构及异构物两种, 經過精餾予以分离。

由是所得正丁醛可經氢化而制备正丁醇。这一反应是在常压以迄50大气压左右的加压下的氢气, 在100~200℃的反应温度, 于镍系催化剂存在下連續进行的。氢化收率为95~99%。

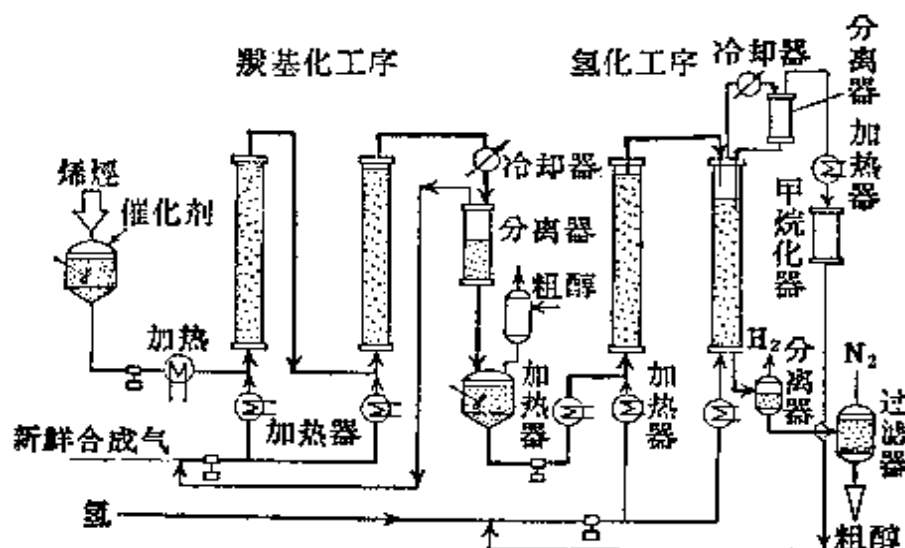
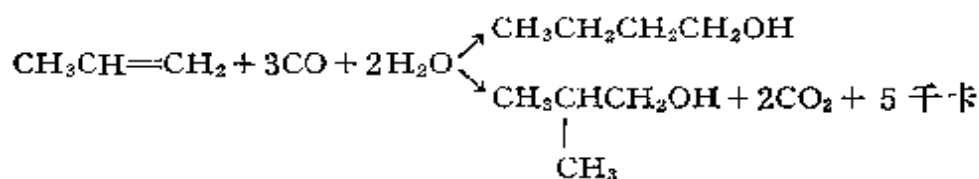


图 12.32 羰基化法流程图

〔路易那 (Leuna) 厂〕

丁、雷珀法 1952年雷珀¹⁰⁾ (Reppe) 曾以烯烃与水及一氧化碳在羰基铁存在下于三甲胺溶液中进行反应，此刻如以乙烯为原料即生成丙醇，以丙烯为原料则生成丁醇，以丁烯为原料则生成戊醇。这一方法进一步发展后，烯烃原料即采用丙烯，以正丁基吡咯烷 (*n*-butylpyrrolidine) 为溶剂，可以简单而经济地得到丁醇¹¹⁾。



所用丙烯的纯度为90%，一氧化碳的纯度为95~98%。二者于羰基铁的

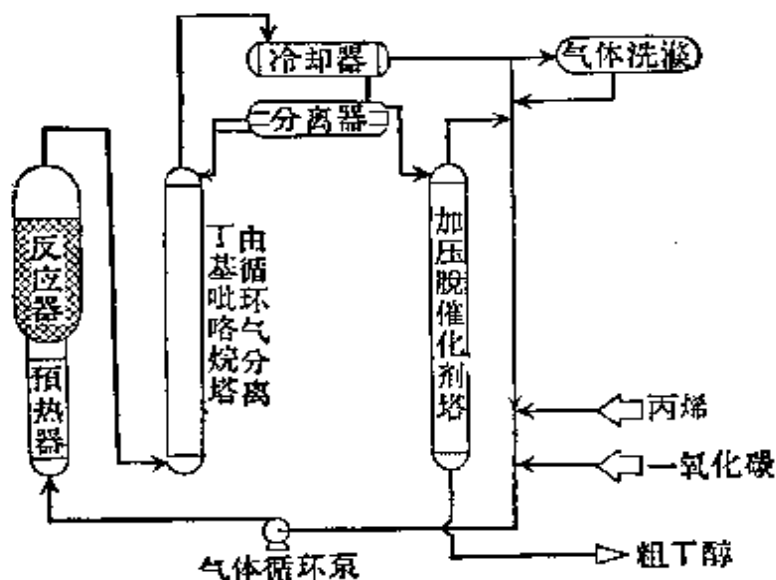


图 12.33 雷珀法制造流程图

正丁基吡咯烷溶液中进行反应, 反应温度为 $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$, 产品的正异构之比为 85:15。从原料方面来看, 可以使用 90% 左右纯度的丙烯及一氧化碳, 这虽与普通的羰基合成法无甚差别, 但所用压力可在羰基合成法的 $\frac{1}{10}$ 以下进行, 而反应温度亦低, 故在基建与经营费用上是有利的。西德 BASF (巴登苯胺碱) 公司自 1958 年起已有 200 吨/月的中间试验, 据云其操作尚属顺利。

12.11.2 性质¹²⁾

正丁醇的性质有如表 12.37 所示。

表 12.37 正丁醇的性质

外观	无色透明液体	熔化热 (卡/克)	29.9
冰点 ($^{\circ}\text{C}$)	-90.2	蒸发潜热 (卡/克, 116.78°C)	141.31
沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	117.7	临界温度 ($^{\circ}\text{C}$)	287
蒸气压 (毫米汞柱, 20°C)	4.71	临界压力 (大气压)	48.4
比重 (d_4^{15})	0.81337	燃烧热 (千卡/克分子)	639
折光率 (n_D^{20})	1.39711	闪点 ($^{\circ}\text{C}$)	35~35.5
粘度 (泊/ 15°C)	0.03379	溶解度 (重量-%, 30°C)	
		(在水中的)	7.08
比热 (20.9°C)	0.565	(水在其中的)	20.62

12.11.3 用途

正丁醇为具有中等程度沸点的无色液体, 可用于溶剂、增塑剂、涂料工业。日本在 1960 年的使用情况如下:

醋酸丁酯	3000 吨	涂料	6000 吨
苯二甲酸二丁酯	10500 吨	其他	2500 吨
其他增塑剂	2500 吨		

12.11.4 日本丁醇的产量及统计数字

日本丁醇生产量及统计数字有如表 12.38 所示。

表 12.38

年份	生产量 (吨)			年份	生产量 (吨)		
	发酵法	合成法	合 计		发酵法	合成法	合 计
1955	9305	925	10230	1958	11635	1284	12919
1956	9877	1302	11179	1959	16334	1719	18053
1957	10370	1179	11549	1960	20837	3571	24408

[渡边 博]

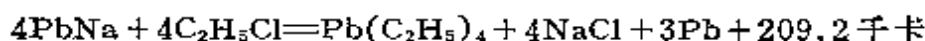
参 考 文 献

- 1) A. Fernbach, E.H. Strange, Brit. P. 15,203; 15,204 (1911), U.S.P. 1,044,363; 1,044,446; 1,044,447 (1912).
- 2) C. Weizmann, Brit. P. 4,845 (1915); U.S.P. 1,315,585 (1919); 日本特許 33,502 (1918).
- 3) "別冊化学工業", プロセスフローシート, 3, No. 3, p. 14, 化学工業社 (1956).
- 4) "ドイツ有機合成技術", I, p. 43, 丸善 (1955).
- 5) 村上恭平, "アセチレン工業", p. 243, 共立出版 (1956).
- 6) K.A. Kobe et al., "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", 1, p. 487, Interscience (1958).
- 7) W.L. Faith et al., "Industrial Chemicals", p. 190, Wiley (1957, 2nd Edition).
- 8) オットー, レーレン, 日本特許 154,089 (1942).
- 9) Chem. Eng., 52, 126 (Aug., 1955).
- 10) W. Reppe, H. Vetter, Ann. Chem., 582, 133 (1953).
- 11) N. Kutepow, H. Kindler, Angew. Chem., 72, 802 (1960).
- 12) D.F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology," vol. 2, p. 675, Interscience (1948).

12.12 四乙基鉛

12.12.1 制法

甲、合金法^{1~4)} 現在工業上所用四乙基鉛的制法是採用鉛與鈉等的合金，即所謂合金法。



這一反應放熱量很大，最初由於使用固體合金的關係，只在約40℃以下的溫度由外部加熱，一旦反應開始，由於反應熱的關係，溫度與壓力急劇上升，反應亦呈激烈。這時最重要的是要保持適當的溫度。關於合金反應性的強弱是因制法的不同而有所差別的。即使是相同成分的合金，如果是由熔融狀態驟冷所得者其反應性強，可以防止副反應的發生，收率亦高。如系徐冷而得者，則反應性弱，反應緩慢，此時可或者加入丙酮類的催化劑，或於合金中加入少量的鎂以提高其反應性。

驟冷合金的制法曾於1936年由篠崎⁵⁾提出。法系於高沸點的油中一面攪拌一面流入熔融合金，於固化的同時使之粉碎。在戰爭期間由於高沸點油難以得到，曾改為向內部冷卻的轉鼓中滴入熔融合金，使之成為片狀。這一方法曾於1944被採用，也是成功的方法。

合金法的反應可在80~90℃的溫度於約60分鐘完成。反應完了後，過剩的氯乙烷經蒸餾回收。回收之後，將反應生成物移至蒸餾釜，加水使未反應的合金分解，用水蒸汽蒸餾以使四乙基鉛餾出分離。當用水蒸汽蒸餾時，廢鉛凝固結塊，附着於反應釜的壁上，招致操作上的困難。有關防止結塊的方法曾經進行過多數研究，例如在最初是以一部分反應生成物的NaCl加入到系統中，或者加入硫化染料或金屬多硫化物，或者使用表面活性劑等。以上無論哪種方法都不能使反應進行到完全，由於部分副反應而產生C₂H₆、C₂H₄、C₄H₁₀等物質。以合金中的鈉計，有80~85%的四乙基鉛生成，另有一部分

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ 或 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 产生。

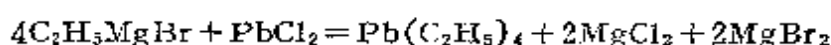
水蒸汽蒸馏后的残渣通称为废铅，經水洗除去 NaCl 后，再經干燥、熔融使之成为金属铅而回收，可以循环使用。

乙、其他制法 关于四乙基铅的制法迄今曾經进行研究者有以下各种，但是都还不能实用。

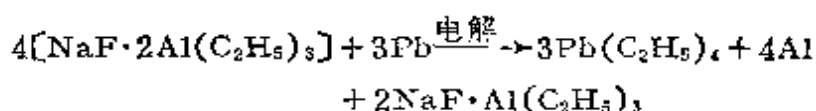
(i) **溴乙烷法** 反应可在常压下按照下式进行。可供回收的铅的量少为其特长，但溴的回收是一需要注意的問題。



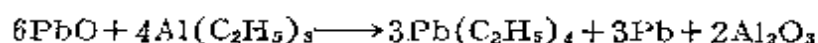
(ii) **格利雅 (Grignard) 法** 此法曾在日本某公司进行过中間試驗，但未工业化。



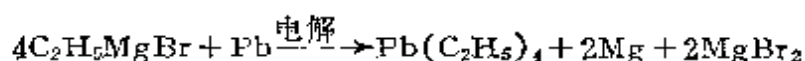
(iii) **齐格勒 (Ziegler) 法⁹⁾** 三乙基铅与氟化钠的加合物为液态，具有良好的导电性，如用铅的电极将此物电解，則在阳极有四乙基铅生成，收率可达理論量，阴极則有高純度的铝析出。



(iv) **新乙基公司 (Ethyl Corp.)⁷⁾** 以铅的无机化合物 (氧化铅、硫化铅) 与铅以外的金属有机化合物在惰性气体或惰性溶剂中反应。



(v) **納尔柯 (Nalco) 法⁸⁾**



法系以格利雅試剂溶解于惰性的介电性有机溶剂中，以铅为阳极，另以铅或其合金为阴极，进行电解，这时游离出来的烷基即与阳极的铅相结合，生成相应的有机铅化合物。

合金法四乙基铅的制造流程有如12.34图所示。

12.12.2 性质⁹⁾

甲、物理性质 分子量 323.4；熔点約 -135°C ；沸点約 195°C (激烈分解)、 108°C (50 毫米)、 82°C (13 毫米)；比重 (d_4^{20}) 1.6524；折光率 (n_D^{20}) 1.5194；粘度 0.87 厘泊/ 20°C ；蒸发潜热 37.5 卡/克， 100°C ；溶解度：在石油、乙醚中为无限，在水中为 0.0045 重量-% (37.8°C)，水在四乙基铅中的溶解度为 0.035 重量-%。

乙、化学性质

(1) 在常温、暗处为稳定的液体，但遇直射日光或紫外线可以分解。

(2) 在高温下与氯反应可以生成二取代物，然后变为氯化铅。低温則

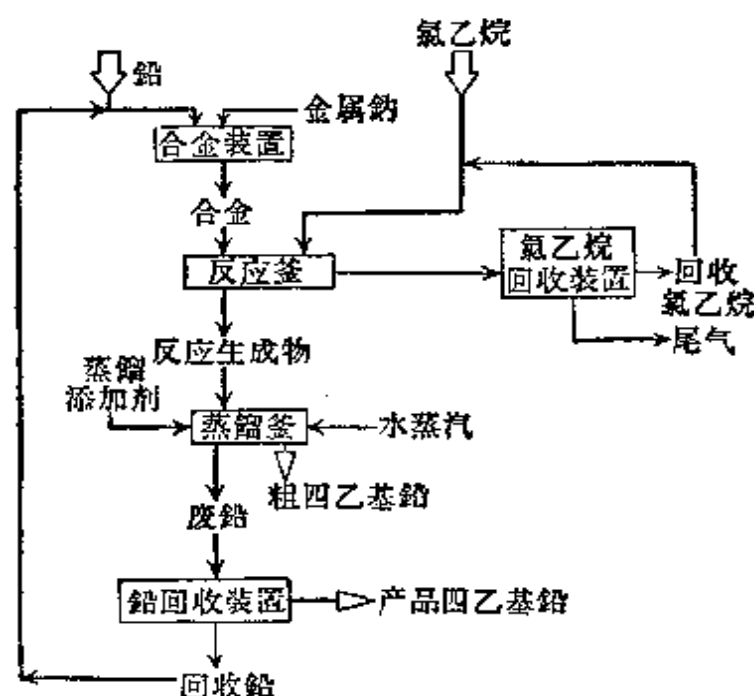
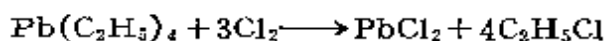
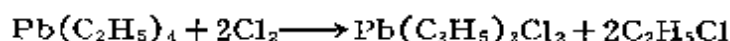


图 12.34 四乙基铅制造流程图（合金法）

生成一取代物¹⁰⁾。

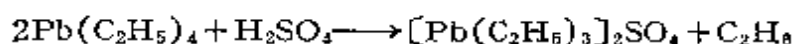


又与干燥的漂白粉作用，如多量时则发火。

(3) 与高锰酸钾或磺酰氯 (SO_2Cl_2) 作用易于氧化分解。

(4) 与浓硝酸反应生成定量的硝酸铅。

(5) 与水及等体积的硫酸相混共同加热，则缓慢分解。



(6) 与浓盐酸作用成为 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 。

(7) 与亚硫酸气体作用生成 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ 及 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2$ 。

(8) 与碱难以起作用。

(9) 具有能使烃类在燃烧时所生成中间氧化物的连锁反应中断的性质，故用于抗爆剂。

丙、生理的性质 对于人体有显著的中毒作用。如果饮入或吸入或由皮肤渗入相当量的四乙基铅，1至半日即郁抑致死。如少量连续吸入时，则发生食欲不振、失眠症以迄陷于精神恐怖，最后成为发狂。治疗方法是离开发生四乙基铅的现场，改进营养、服用维生素制剂以促进循环系统。

12.12.3 用途

工业上专用于抗爆剂方面。即于汽油中加入0.1~0.2%四乙基铅以提高其辛烷值。

四乙基鉛用于汽油，尤其是航空燃料方面是始于1933年左右。最初是单独使用，由于燃烧生成的 PbO 使得点火栓熔結而产生不能点火的障碍，为了防止这一现象，随即采用添加 $C_2H_4Br_2$ 或 $C_2H_4Cl_2$ 使之成为挥发性的 $PbBr_2$ 或 $PbCl_2$ 的办法予以解决。嗣后世界各地均延用此法。

[篠崎 平馬]

参 考 文 献

- 1) Ethyl Corp., 日本特許公告 昭 34-523 (有機鉛化合物の製法).
- 2) Ethyl Corp., 日本特許公告 昭 34-3362 (エチル化反応により四エチル鉛の製造方法).
- 3) Du Pont, U.S.P. 2,891,977 (1958) (Process for producing Tetraethyl lead).
- 4) Ethyl Corp., U.S.P. 2,819,281 (1958) (Ethylation Process).
- 5) 篠崎平馬, 日本特許 160,244 (昭 18) (四アルキル鉛の製造法).
- 6) Ziegler, 日本特許公告 昭 34-2572 (金属アルキルの製法).
- 7) Ethyl Corp., 日本特許公告 昭 34-523 (有機鉛化合物の製法).
- 8) Nalco Chem. Co., 日本特許公告 昭 36-8431 (有機鉛化合物の製法).
- 9) Kirk-Othmer, *Ency. of Chem. Tech.*, 8, 275.
- 10) Schulze, *Chemiker. Ztg.*, 47 (1940).

12.13 乙 基 液

12.13.1 制法^{1,2)}

如12.12节所述，由合金与 C_2H_5Cl 的反应生成物通过水蒸汽蒸馏所得粗制四乙基鉛，由于其中存在不稳定的 $Pb(C_2H_5)_3OH$ ，或由于原料鉛不純而含有銻化合物，則这些杂质須由水洗、通入空气(aeration)而除去以精制四乙基鉛。

此精制四乙基鉛調以二溴乙烷、二氯乙烷、煤油、染料、稳定剂即成为乙基液，即市售的抗爆剂。

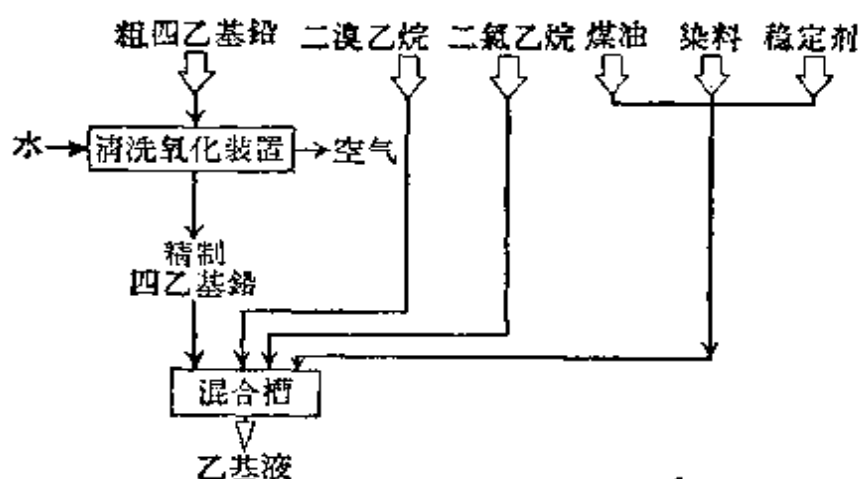


图 12.35 乙基液的制造流程图

12.13.2 性质及用途

乙基液已如前述，是以四乙基鉛为主体的混合物，其组成与常数有如表12.39所示。

二溴乙烷与二氯乙烷与在机器中的四乙基鉛被氧化所生成的氧化鉛相化

表 12.39

組 成 \ 用 途	汽車用重量, %	航空用重量, %
四 乙 基 鉛	61.48	61.40
二 氯 乙 烷	18.81	—
二 溴 乙 烷	17.86	35.68
染 料	0.05	0.05
灯 油 稳 定 剂	1.80	2.87
合 計	100.00	100.00
密 度 (d_4^{20})	1.587	1.755
閃 点	118.3°C	

合, 成为挥发性的 $PbBr_2$ 及 $PbCl_2$, 随排出气而放出, 亦即挥发所谓清除剂 (scavenger) 的作用。

染料除了用于防止四乙基鉛的光不稳定性外, 尚有表示为毒物的标记意义。

乙基液的生理毒性与四乙基鉛相同, 因此关于处理方法的规定亦相同。

用途仅限于提高汽油辛烷值。

12.13.3 統計

日本在第二次世界大战前乙基液是用于航空汽油的, 到1941年为止全系美国进口, 1941~1945年由保土谷与日本曹達两公司制造, 产量不明。第二次大战后所輸入者为加有乙基液的汽油, 1951年开始輸入石油原油进行炼制的同时也輸入乙基液, 1960年消費供車用及航空汽油的乙基液共約7690吨。美国同年使用196,000吨³⁾。

〔篠崎 平馬〕

参 考 文 献

- 1) du Pont, U.S.P. 2,400,383 (Tetra ethyl lead),
- 2) U.S.P. 2,407,261.

- 3) Chem. Eng. News, May, 22 (1961).

12.14 其他产品

12.14.1 乙醇胺*

甲、制法 乙醇胺是由环氧乙烷与氨反应而合成的。为放热反应, 如使

* 包括一乙醇胺 (monoethanolamine, 2-aminoethanol) $NH_2CH_2CH_2OH$; 二乙醇胺 (diethanolamine, 2,2'-iminodiethanol) $NH(CH_2CH_2OH)_2$; 以及三乙醇胺 (triethanolamine, 1,2',2"-nitrilotriethanol) $N(CH_2CH_2OH)_3$ 。参照V, 22.2。

用純粹的氨时其速度虽慢，但如有少量的水存在时則爆发性地进行，生成一、二及三乙醇胺的混合物。

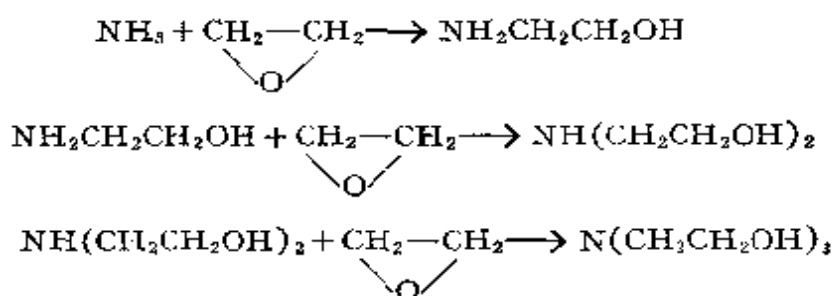


图 12.36 为一般的制造流程图。于装有填料并具有輔助冷却管的立式鋼制反应器中于过剩的循环反应生成物存在下分別加入液态环氧乙烷及20~30重量-%的氨水。此混合物通过外部冷却器循环冷却，約在0.7~1.4大气压、30~50℃发生反应。将生成物于常压蒸馏塔除去氨及水，再将粗乙醇胺减压蒸馏，可得純度为98~99%的产品。三种乙醇胺的生成比率有如表 12.40 所示，因着环氧乙烷与氨的比例不同而各异。环氧乙烷較之氨更易于和一及二乙醇胺反应，故易于生成三乙醇胺。如果要制取一乙醇胺就有多加氨的必要。环氧乙烷对氨的克分子比因着产品中三种醇胺所希望的比率，可以在0.1~2.0之間調节，一般都选用0.3~0.6左右操作。环氧乙烷几可完全反应，乙醇胺的收率約为95%，另有少量三乙醇胺的高分子量环氧乙烷醚副产。如加入少量的二氧化碳气則可以抑制高分子量环氧乙烷醚类的生成。

乙、性质 乙醇胺类为具有氨样气味的无色吸湿性粘稠液体，易于溶解在水及酒精中。有醇及胺的两种性质，可以生成許多种工业上有用的衍生物。表12.41为純产品的物理性质及产品規格举例。

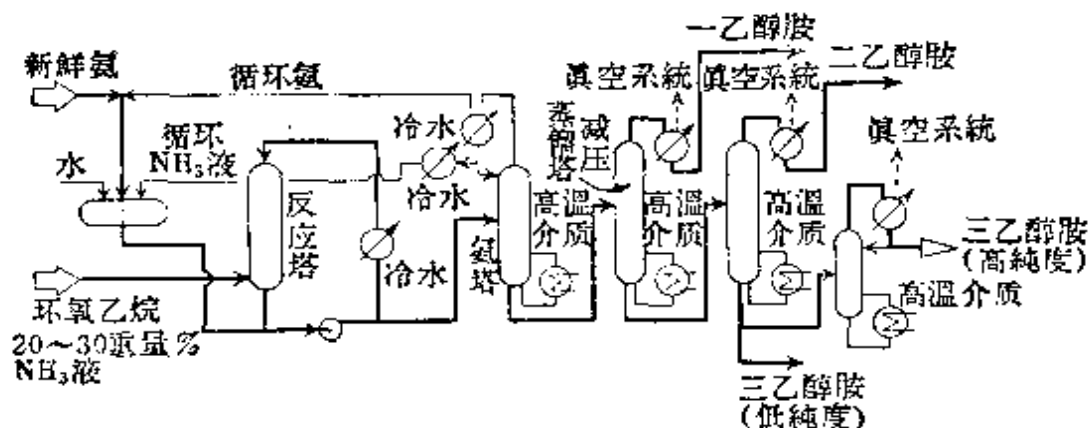


图 12.36 乙醇胺制造流程

丙、用途 乙醇胺，尤其是一及二乙醇胺，具有在常温下易与二氧化碳、硫化氢等酸性气体结合，并在加热时又易于分解的性质，故用于油类及各种气体的精制[葛德勒 (Girdler) 法]。又为合成洗涤剂、織物加工后处理

表 12.40 反应生成物中乙醇胺的重量比

环氧乙烷/氨 (克分子比)	0.1	0.5	1.0
一 乙 醇 胺	75~61	25~31	12~15
二 乙 醇 胺	21~27	38~52	23~26
三 乙 醇 胺	4~12	37	65~59

表 12.41 乙醇胺类的各种性质

		一乙醇胺	二 乙 醇 胺	三乙醇胺
純 产 品	沸 点 (°C)	170.5	269.1	360.0
	熔 点 (°C)	10.5	28.0	21.2
	比 重 (d_{20}^{20})	1.0179	1.0919(30°C)	1.1258
	折光率(n_D^{20})	1.4539	1.4476	1.4852
	粘度(厘泊, 20°C)	24.1	196.4(30°C)	613.5(25°C)
	闪 点 (°C)	93	146	193
	蒸气压(毫米汞柱)	0.4	<0.01	<0.01
	溶解度 { 水 (%) { 苯	全 溶 稍 溶	95.4 不 溶	全 溶 —
产 品 规 格 (例)	沸点范围(°C)	160~176	—	—
	比 重 (d_{20}^{20})	1.0170~1.0270	1.0880~1.0950(30°C)	1.1220~1.1300
	純度(重量-%)	>98	>95	>80
	色 (美国石油产品标准A.P.H.A.)	<20	<40	<450
	容量 { 1加仑瓶 (磅) { 1加仑桶 { 55加仑桶	8.5	9	9
		40	45	45
		460	500	510

剂、浸潤剂、乳化剂、洗发剂、化粧品类、磨光剂、潤滑剂、防銹剂、增塑剂、农葯、医葯、有机葯品类的原料等，用途很广。尤其是一乙醇胺用于气体淨化，二氧化碳濃縮，液体洗滌，有机中間体等方面；二乙醇胺用于合成洗滌剂、織物加工后处理剂、气体吸收、有机中間体等方面；三乙醇胺用于化粧品类、紡織品后处理剂、磨光剂、橡胶添加剂等方面，其用途都是较为广泛的。

丁、生产 美国乙醇胺的生产能力为8.6~10万吨/年，該国环氧乙烷的7~10%是用于乙醇胺的制造的²⁾。乙醇胺的需要量有如表 12.42 所示，1960

年約为5.9万吨。日本現在每月需要量为200吨，东洋高压公司在进行生产。估計1964年需要量为3400吨。

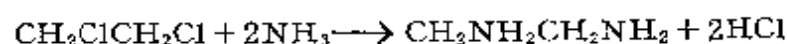
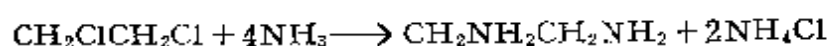
表 12.42 美国乙醇胺的需要量 (1955年)

(单位: 百万磅)

用 途	1950	1955	1960 (估計)	1965 (估計)
洗 滌 剂	15	27	48	70
气体石油的精制	5	21	28	38
纖維处理剂	6	11	20	24
化 妆 品	6	9	13	16
磨 光 乳 液	9	10	11	12
其 他	5	8	12	14
合 計	46	86	130	174

12.14.2 乙二胺⁽¹⁾

甲、制法 乙二胺 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 虽可由其相应的二腈还原而得，但一般却是由二氯乙烷在約 10 大气压力下，以油酸鈉为乳化剂，于 110~150℃ 使之与約 5 倍克分子量的氨反应，生成物用苛性鈉溶液加热处理，精餾精制而制得的。氯化亚銅可以促进这一反应的进行³⁾。



乙二胺的收率为60~80%左右，并有二乙撑三胺、三乙撑四胺以及高分子的聚胺类副产。一般脂肪族的卤化物虽易与氨或胺类反应而进行胺基取代，但由于縮聚反应易于生成高分子量聚胺类 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{H}; n \cdots > 2]$ ，故有使用过量浓氨的必要。当以 1 克分子的二氯乙烷与 27 克分子的氨反应时，除了生成 80% 乙二胺外，尚有 20% 的二乙撑三胺及三乙撑四胺生成。高分子量聚胺类经过热解可以回收乙二胺⁴⁾。

此外在BASF (巴登苯胺碱公司) 公司系在 20~300℃，50~500 气压，并有镍及钴系氢化催化剂存在下，以过量的氢及氨与羟基乙腈作用制造乙二胺的。

乙、性质，用途 乙二胺为与水或酒精可以完全混合，在醚中稍能溶解的具有强氨气味的无色粘稠液体，可用于医药、农药、橡胶硫化促进剂、纖維加工后处理剂、溶剂、胶乳稳定剂、防腐蝕剂、造紙上胶、螯合剂等方面。聚乙二胺类可用于表面活性剂，离子交换树脂，环氧树脂硬化剂、橡胶

助剂、聚合催化剂等方面。表12.43所示系乙二胺类的各项物理性质⁵⁾。

表 12.43 乙二胺类的物理性质

	乙 二 胺 (純品)	二 乙 撑 三 胺	三 乙 撑 四 胺	四 乙 撑 五 胺
分 子 式*	(1)	(2)	(3)	(4)
分 子 量	60.10	103.13	146.24	189.31
凝固点(℃)	10.8	-39	-35	-30
沸点(℃)760毫米	117.2	206.7	277.5	—
10毫米	18	86	143	194
比 重 (d_{20}^{20})	0.8995	0.9542	0.9818	0.9980
折 光 率 (n_D^{20})	1.4565	1.4859	1.4986	1.5076
蒸气压(毫米汞柱, 20℃)	11.0	0.22	<0.01	<0.01
粘度(厘泊, 绝对, 20℃)	1.60	7.14	26.7	96.2
闪 点(℃)	66	102	142	185
pH(25%液, 25℃)	12.8	12.5	12.4	—

- * 分子式 (1) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 (2) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 (3) $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 (4) $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{U}))_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

12.14.3 聚乙二醇^{*2,6)}

甲、制法 聚乙二醇为由环氧乙烷聚合所得物质。一般是用氢氧化钠为催化剂, 于120℃, 3大气压, 在聚乙二醇液中通入环氧乙烷使之缩聚而制得。工业上生产者其平均分子量为200~20000。

乙、性质 一般为水溶性, 可与多数有机溶剂混合, 为不挥发性, 闪点高, 粘度范围广, 热稳定性大。化学性质与乙二醇相似, 易于酯化、醚化。工业产品由其平均分子量而分类, 分子量为200~700者为粘稠的透明液体, 分子量为1000以上者在室温为脂膏状或蜡状, 市贩品名为“Carbowax (卡波蜡)”。

表12.44为市售聚乙二醇类的一般性质。

丙、用途, 生产情况 聚乙二醇单独或混合状态, 或与脂肪酸所构成的酯类(表面活性剂)用于增塑剂、润滑剂、乳化剂、分散剂、洗涤剂、粘合剂、赛璐玢(玻璃纸)、湿润剂、化妆品、柔软剂、膏药、纺织品加工助剂、纺纱助剂、有机合成中间体等方面, 具有多方面的用途。

- * polyethylene glycols (polyglycols), $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 或称多甘醇、聚甘醇, 实际是缩聚的乙二醇, “聚乙二醇”是习惯名称。

表 12.44 市售聚乙二醇的一般性质

	平均分子量	凝固范围 (°C)	比重 (d_{20}^{20})	閃 点 (°F)	粘 度 210°F (S.U.S.)*	水 中 溶 解 度 (重量-% 20°C)	吸湿性 (甘油为 100)	5%水溶 液 的 pH(25°C)	顏 色 Pt-Co (級)**	灰 分 (重量-%)
液体聚乙二醇	200	190~210	1.12	340	38~42	全溶	70	4.0~7.0	25	<0.1
液体聚乙二醇	300	285~315	1.13	385	42~48	全溶	60	4.0~7.0	25	<0.1
液体聚乙二醇	400	380~420	1.13	435	45~55	全溶	55	4.0~7.0	25	<0.1
液体聚乙二醇	600	570~630	1.13	475	56~66	全溶	40	4.0~7.0	25	<0.1
固体聚乙二醇 (Carbowax)	1000	950~1050	—	530	85~100	約70	35	4.0~7.0	100 ^d	<0.1
"	1500 ^a	500~1600	1.151 ^c	430	70~90	73	35	4.0~7.0	100 ^d	<0.1
"	1540	1300~1600	1.15	460	120~150	70	30	4.0~7.0	100 ^d	<0.1
"	4000	3000~3700	1.204 ^c	535	350~400	62	—	4.5~7.5	250 ^d	<0.25
"	6000	6000~7500	—	480	3200~4200	約50	—	4.5~7.5	250 ^d	<0.25

a: 聚乙二醇300与Carbowax 1540的同重量混合物, b: 熔点范围, c: 密度 克/毫升, d: 25%水溶液

* S.U.S. = 赛波特 (Saybolt) 通用粘度。

** Scale.

美国的生产量1960年为1.3万吨。1965年估计为1.6万吨。日本1960年输入与自产各为1000吨，用于表面活性剂（约50%），制药（约20%），赛路玢（约10%），化妆品（约5%）等各个方面；1961年生产量为1600吨，1962年估计为2400吨。

又联合碳化物化学公司曾以碱土金属的碳酸盐为催化剂，经过一种阴离子聚合而使环氧乙烷成为10000~100000的链状高分子聚环氧乙烷“Poly-ox”。此物为水溶性，应用于棉及其他纤维的上浆剂，纸的涂料，水溶性包装薄膜，农药的展着剂，化妆品的粘性剂，沉降促进剂，粘剂等方面。

12.14.4 乙-丙(C_{23})共聚体⁷⁾

乙烯与 α -烯烃尤其是丙烯经由纳塔(Natta)等的过渡金属化合物-有机金属化合物系统的立体有择性非均相阴离子催化剂，于特定条件下共聚合，可以得到聚乙烯的氢原子被非极性基所取代的高分子量非晶性无规共聚体，此共聚体称为乙丙橡胶(C_{23} , EPR或ethylene-propylene rubber)。比重为0.85~0.87，质量较轻。如图12.37及12.38所示，与天然橡胶有相类似的弹性，二级转变点介于 C_2 、 C_3 两种单体单独聚合物的中间，具有良好的机械性能与动的性质。经过特殊方法硫化后的硫化胶有耐氧及耐臭氧性、耐热性、耐自然老化性、耐磨损性、耐龟裂性、耐化学药品性、优良的电性能，适用于汽车轮胎、运输带、鞋底、电线被覆等方面。

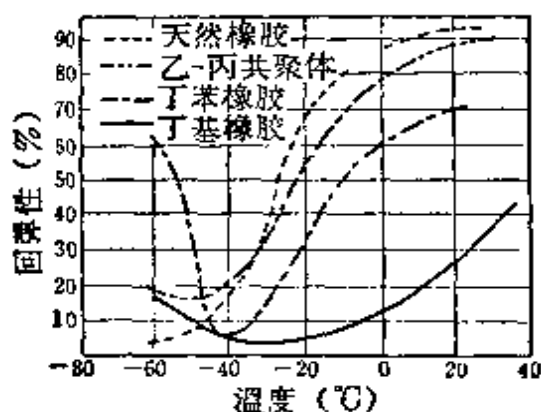


图 12.37 各种弹性体及乙-丙共聚体 [$C_2=63$ 克分子%, $n=5$] 的回弹性与温度的关系

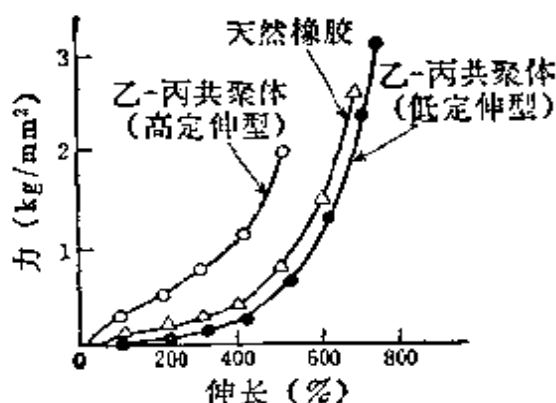


图 12.38 乙-丙共聚体的定负荷伸长曲线

作为聚合催化剂可使用钒、钛等的氯化物与烷基铝类的混合物。图12.39系表示几种催化剂系统对于原料混合气的组成与共聚体组成的关系。表12.45系各催化剂系统对于乙烯与丙烯的反应性比的关系。可见单体的反应性比，乙烯较之丙烯甚大，故须妥善选择催化剂系统或反应条件，以便减少共聚体的组成变化。

产品中丙烯的含量以30~40%为宜，过多则硫化困难。硫化时可兼用硫

黄、有机过氧化物、多价金属氧化物、不饱和化合物等。

乙-丙橡胶为廉价的合成弹性体，为人们所注意。意大利的蒙特卡蒂尼 (Montecatini) 公司进行着工业生产 (商品名称为 Dutral 橡胶)。美国也有几家公司进行着研究工作。日本也有几家公司在企业化方面有所计划。苏联进行着乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯四种成分共聚的弹性体制造的研究。

另在欧美各国对于乙烯共聚体制造的研究颇为重视而广泛的研究⁹⁾，已有十几种共聚体做为商品出售。例如菲利浦化学公司曾以乙烯与少量的丁烯-1 (5%以下) 共聚，所得聚合体较之一向的乙烯单独聚合物有更大的强韧性、耐应力破裂性和耐负荷性，适合于制液态洗涤剂的容器或电线被覆材料。这种乙烯-丁烯共聚树脂商品名为

“Marlex-5000”⁹⁾。杜邦公司建设着乙烯与醋酸乙烯共聚物的工厂，该共聚

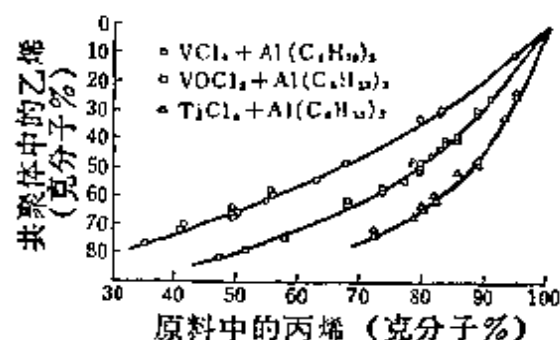


图 12.39 乙-丙共聚体中原料组成与共聚体组成的关系

表 12.45 乙-丙共聚反应的单体反应性比
(聚合温度25℃，溶剂正庚烷)

催 化 剂 系 统	$\gamma\text{C}_2\text{H}_4$	$\gamma\text{C}_3\text{H}_6$	$\gamma\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \gamma\text{C}_3\text{H}_6$
$\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	33.36 ± 1.31	0.032 ± 0.001	1.07
$\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	17.95 ± 0.27	0.065 ± 0.002	1.17
$\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	7.08 ± 0.20	0.088 ± 0.003	0.63
$\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	15.72	0.110	1.73
$\text{TiCl}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	15.72	0.110	1.73
$\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	5.61	0.145	0.81

物“Elvax”用于胶粘剂的主成分、蜡的添加剂。西德的石油化学公司(Erdöl Chemie)亦在进行着研究工作¹⁰⁾。当醋酸乙烯的量少时所得共聚体为树脂，在30~50%时所得者为橡胶状物质。孟山都公司制造着乙烯与顺丁烯二酸酐的水溶性共聚体，商品名为“DX-840”，用于粘合剂与粘着剂¹¹⁾。“DX-840”特别适合于铸造物的芯型粘剂、厚漆的溶化剂、头发疏散用树脂。道化学公司与联合碳化物塑料公司(U.C.P.)进行着乙烯与丙烯环酯共聚树脂的生产 (道公司称为 Zetafin; U.C.P. 公司称为 Bakelite DPDB-6169)。此种树脂与塑化聚氯乙烯树脂具有相类似的性质，热稳定性良好¹²⁾。

12.14.5 高碳数醇类 (高級醇类)

高碳数醇类 (俗称高級醇类) 广泛应用于合成洗涤剂、增塑剂、医药品等的原料。除了一向利用椰子油經高压还原法以及利用鯨油經皂化蒸馏法制取外, 以 $C_2 \sim 4$ 的不饱和烴为原料通过合成法, 即經水合、氧化、聚合、醛醇縮合、脫水、加氢、羰基合成等工序亦可制造。在合成法所得的醇多为多側鏈結構的醇类或者仲醇类, 而碳原子数亦較天然醇为少。最近美国的大陆

(Continental) 油品公司及西德的仙灵 (Schelling) 公司以齐格勒催化剂三乙基鋁使乙烯进行低分子聚合, 經氧化而得 $C_4 \sim C_{18}$ 的各种直鏈高碳数醇类, 这一新的方法即Alfol法, 尚在研究之中¹³⁾。

Alfol 法系在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $50 \sim 100$ 大气压力下使三乙基鋁与乙烯进行阶段的加成而得高碳数烷基鋁, 将所得物分餾后在常温用空气或于 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 用氧气氧化为醇化物, 再用己烷稀释, 以稀盐酸或稀硫酸水解, 即得粗的高碳数醇, 經洗滌后再經精餾, 即为純品。如果催化剂中无 TiCl_4 共存时, 則有如下式所示, n 到达 $3 \sim 4$ 为止, 得到偶数碳原子的伯醇。

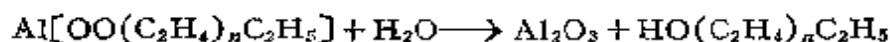
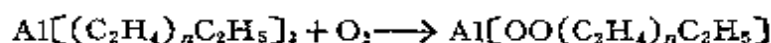
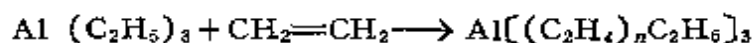


图12.40及表12.46表示醇类的分布。一般需要量較多的 $C_{10} \sim C_{18}$ 醇虽仅占全部醇生成量的50%左右, 但通过催化剂系統以及温度、压力、時間等反应条件的选择, 可以在某种程度上对所期望的高碳数醇选择地加以制

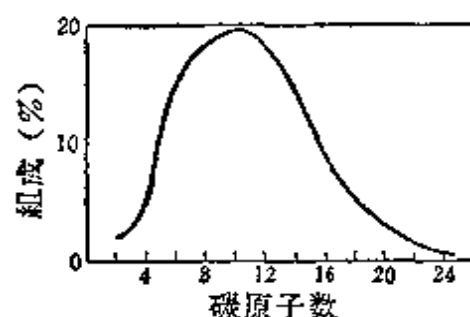


图 12.40 Alfol 法所得醇类的組成举例

表 12.46 Alfol 法生成醇类的分布

碳原子数	名 称	物 理 性 质		組成(重量-%)		
		熔点($^\circ\text{C}$)	沸点($^\circ\text{C}$)	A	B	C
C_4	正丁醇	—	—	8	3.6	1.7
C_6	正己醇	-44.6	157.8	13	10	5.5
C_8	正辛醇	-14.9	194.8	23	16	11
C_{10}	正癸醇	6.9	232.9	21	20	17
C_{12}	十二烷醇	23.95	263	15	19	20
C_{14}	十四烷醇	37.9	292	8	16	19
C_{16}	十六烷醇	49.3	320	4	10	14
C_{18}	十八烷醇	58.0	345	2	5	11

備¹⁴⁾。本法在日本丸善石油、三井石油化学以及其他公司均在进行着企业化的計劃。又本法最近由乙烯制造长鏈狀的烯烴，亦为人们所注意¹⁵⁾。

此外，布朗(Brown)¹⁶⁾以烯烴与氢化硼加成所得烷基硼 $[B(CH_2CH_2R)_3]$ 再以过氧化氢加以氧化，亦得到高碳数醇。

又如联合化学公司(Allied Chem.)以乙烯为原料通过調节聚合(telomerization)进行着直鏈高碳数醇制造的研究。

〔村田 義夫〕

参 考 文 献

- 1) R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 5 (1954). L.F. Hatch, *Petr. Ref.*, 35, (12), 145 (1953). D.G. Weaver, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 394 (1959). *Petr. Ref.*, 38, (11), 236 (1959).
- 2) P.W. Sherwood, *Oil & Gas J.*, 57, (35), 85 (1959). F. Messing, J.W. Bradley, *Chem. Eng.*, 67, (17), 66 (1960). 坂口晃一, 石油と石油化学, 3, (10), 16 (1959). *Ind. Eng. Chem.*, 53, (8), 23 A (1961). J. Gordon, *Petr. Ref.*, 40, (10), 159 (1961).
- 3) W.M. Lavter, U.S.P. 2,020,690 (1933).
- 4) W.M. Hutchinson, A.R. Collet, C.L. Lazzell, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1966 (1945).
- 5) G.S. Whitby, N. Wellman, N.W. Floutz, H.L. Stephens, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 445 (1950).
- 6) P.F. McClellan, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 2405 (1950). G.O. Curme, F. Johnston, *Glycols* (1953). *Chem. Week*, 84, (17), 35 (1959); 85, (13), 48 (1959). *Chem. Eng. News*, 37, (39), 62, (49), 50 (1959); 39, (18), 8 (1961). R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chem. Tech.*, vol. 7 (1951).
- 7) G. Natta, *Chimica e Industria* (Milan), 39, 733, 743, 825 (1957); 40, 717, 896 (1958); 41, 123, 764 (1959); 42, 125 (1960). *Rubber & Plastics Age*, 38, 495 (1957). *Makromol. Chem.*, 16, 213 (1956). *Chem. & Ind.*, 1957, 296. *J. Poly. Sci.*, 34, 21, 531 (1959). *Rubber Age*, 67, 459 (1960). *Chem. Week*, 82, (17), 55 (1958); 83, (21), 18 (1958); 84, (20), 50 (1959); 88, (23), 51 (1961). *Petr. Week*, Dec. 5 (1958); Sept. 23, 96 (1960); *Chem. Eng. News*, 37, (20), 29 (1959); (35), 38, 87 (1959). *Chem. Eng. Prog.*, 55, (6), 16 (1959). *Chem. Eng.*, 67, (21), 81 (1960). *Chem. Age*, Oct. 15, 627 (1960). *Rubber Plast. Week*, Apr. 22, 604 (1961). L.O. Amberg, A.E. Robinson, *Ind. Eng. Chem.*, 53, (5), 368 (1961). G. Weyermuller, *Chem. Process.*, 24, (5), 23 (1961). 大庭隆男, 化学技術, 3, 8 (1959). “合成ゴムハンドブック”, 323 (1960). 堀林建司, 小山朝彦, 石油と石油化学, 4, (11), 39, (12), 97 (1960). G. Bier, *Angew. Chem.*, 73, (6), 186 (1961). R.J. Ceresa, *Rubber & Plastics Age*, 42, (10), 1210 (1961). L.O. Amberg, *ibid.*, 42, (10), 1211 (1961). P.E. Wei, J. Rehner, *Rubber Chem. & Tech.*, 35, (1), 133 (1962). *Chem. Eng. News*, 40, (2), 25 (1962). P.E. Wei, *Anal. Chem.*, 33, 215 (1961). P.J. Corish, *ibid.*, 33, 1798 (1961). J. van Schooten et al., *Polymer*, 2, (3), 357 (1961).
- 8) *Chem. Week*, 88, (23), 51 (1961). *Chem. Eng. News*, 39, (33), 52 (1961). G. Natta et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3344 (1961). *Kolloid Zeit.*, 182, (1-2), 50 (1962). *Chem. Week*, 90, (2), 65; (13), 62 (1962).
- 9) J.E. Pritchard; R.M. McGlamery, P.J. Boeke, *Brit. Plastics*, 33, (2), 58 (1960).
- 10) *Chem. Week*, 88, (18), 81 (1961). 樹脂加工, 11, (2) 52 (1962).
- 11) *Chem. Eng. News*, 37, (48), 54 (1959).
- 12) *Modern Plastics*, 38, (9), 41 (1961). *Chem. Week* 90, (5), 58 (1962).
- 13) G.F. Hines, *Oil & Gas J.*, 57, (16), 95 (1959). Belg. P. 553,721; U.S.P. 2,863,895. *Chem. Eng. News*, 37, (35), 21 (1959). 38, (12), 37, (21), 28 (1961). *Petr. Week*, Nov. 13 (1959). *Chem. Tr. J.*, 144, 899 (1959). 今井建夫, 石油と石油化学, 3, (8), 22 (1959). B.W. Terry, W.L. Groves, *Petr. Ref.*, 40, (4), 150 (1961). *Chem. Eng.*, 63, (23), 198 (1961). 坪田良雄, 化学工業, 12 (10), 21 (1961). 竹本恒次, 石油と石油化学, 5, (11), 43 (1961). 化学工業, 13, (1), 73 (1962).
- 14) Esso Research & Eng., Brit. P. 808,055; Gordrich-Gulf. 日本特許公告 36-7358 など.
- 15) *Chem. Eng. News*, 39, (32), 56 (1961); (38), 81 (1961).
- 16) H.C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 6423 (1959).

13. 丙烷及丙烯系統的产品

13.1 概 述

日本石油化学工业的第一期计划是以乙烯利用为主，所以丙烯的利用就稍为拖后。从第二期的计划来看，则丙烯、丙烯腈、羰基合成醇、丙酮、烷基苯均已陆续出现，这样关于丙烯的利用似已逐渐上了轨道。

表 13.1 日本第二期石油化学工业计划中的丙烯衍生物¹⁾

	公 司 名	生 产 计 划	丙烯供应单位
聚丙烯	三井化学 三菱油化 住友化学 新日窒	10000吨/年 10000吨/年 10000吨/年 13000吨/年	三井石油化学(岩国) 自行供应(四日市) 自行供应(新居浜) 丸善石油(五井)
丙烯腈	旭化成 三菱化成 日本化学 三井石油化学	15吨/日 20吨/日 20吨/日 30吨/日	日石化学(川崎) 三菱油化(四日市) 东燃石油化学(川崎) 自行供应(岩国)
羰基合成醇	三菱化成(增建) 东燃石油化学 住友化学	7700吨/年 7700吨/年 不 详	三菱油化(四日市) 自行供应(川崎) 自行供应(新居浜)
异丙醇	日本石油化学	第一期4000吨/年	自行供应(川崎)
丙 酮	三井石油化学(增建) 三井石油化学(增建) 日本石油化学(增建) 日本石油化学(增建) 协和醃酵 三菱化学	14000吨/年 第一期7000吨/年 6000吨/年 第一期4000吨/年 25600吨/年 8000吨/年	自行供应(岩国) 自行供应(岩国) 自行供应(川崎) 自行供应(川崎) 自行供应(宇部) 自行供应(新居浜)
烷基苯	日本石油洗剂 三菱油化 日东化学 住友化学 其它各公司	15000吨/年 15000吨/年 } 不 详	日石化学(川崎) 自行供应(四日市) 东燃石油化学(川崎) 自行供应(新居浜)

表中兼将第一期计划列出以资比较。

如表13.2所示, 从日本各生产中心的丙烯平衡来观察其消费情况, 可知其主要用途是聚丙烯、异丙醇-丙酮, 其次是丙烯腈及烷基苯。美国方面有如表13.3所示, 其情况与日本略有出入。另在美国除表13.3所揭示者外, 尚有二氯丙烷、异丙醇胺、丙烯醛、丙烯醇、十三烷醇、丙烯五聚体等的工业生产, 但为量不多, 将来迅速发展的可能性亦小。与此相比, 今后可能增加较速者乃是丙烯腈与乙-丙共聚体。

表 13.2 日本各石油化学中心的丙烯平衡
(单位: 吨)

生产中心	各 项 用 途 所 需 丙 烯 量							丙烯发 生 量
	聚丙烯	丙烯腈	聚基合 成 醇	异丙醇 丙 酮	烷基苯	其 他	合 計	
川崎地区 (日石)	(11000)	8000	—	18000	16000	3400	45400	45000
川崎地区 (东燃)	(11000)	12000	8000	—	—	4000	24000	32000
五井地区 (丸善)	15000	—	—	—	—	—	15000	22000
四日市地区 (三菱)	11000	12000	14000	(18000)	16000	—	53000	65000
新居浜地区 (住友)	11000	—	(12000)	—	(16000)	6000	17000	31000
岩国地区 (三井)	11000	(16000)	—	7000 (14000)	—	1200	19200	53000
宇部地区 (协和)	—	—	—	20600	—	—	20600	20600
計 %	48000 24.6	32000 16.5	22000 11.4	45600 23.5	32000 16.5	14600 7.5	194200 100.0	268600

以上所示日本丙烯的平衡中尚須经过计划实施加以考验的要素较多, 故尚不能充分比较, 但可知日本在丙烯的计划上所列比重是相当大的。

表 13.3 美国丙烯各项用途的消费量²⁾
(1959)(单位: 千吨)

异 丙 苯	39.6	壬 烯	67.1
十 二 烯	321.3	聚基合成化合物	36.5
环氧树脂	5.4	聚丙烯	9.5
甘 油	36.5	环氧丙烷	116.6
异 丙 醇	471.6	計	1103.9 *

资料来源: 美国关税委员会报告。

* 约占全丙烯生产量的12%。

丙烯的来源可大别为二，一为石脑油或液化汽油热裂化，另一为制造裂化汽油时副产气中的丙烯。日本的丙烯来源主要是前者，美国主要是后者。

以气体为主的热裂化，因着目的物的气体种类不同，丙烯的收率多少有所差别。情况有如表13.4所示。在本表中斯通-韦伯斯特(Stone & Webster; S.D.)法的丙烷-丙烯馏分(P-P)中的丙烯约为90%，故本法所生成的丙烯可以认为是相当于乙烯的80%。

表 13.4 各种裂化方式所产丙烷-丙烯馏分的收量¹⁾

		乙烯、丙烯、丁烯兼产方式			以乙烯为中心的方式		兼产乙炔的方式
方式		S.D.法	凯洛格(Kellogg)法	卢谟斯(Lummus)法	鲁奇-鲁尔气体(Lurgi-Ruhrgas)法	柯珀斯(Koppers)法	SA法, 赫希斯特-HTP(Floerchst-HTP)法
原料		直馏汽油 100000	直馏汽油 100000	中沸点油 100000	直馏汽油 100000	轻质汽油 100000	
生成物	拔顶气	10500	13900	9100	18700	48×10 ³ 米 ³	无丙烷-丙烯馏分 无丁烷-丁烯馏分
	乙 烷	5300	7000	循环	3100	(6000 千卡/米 ³)	
	乙 烯	17600	17400	18200	31200	35700	
	丙烷-丙烯馏分	15800	17400	15500	14000	8900	
	丁烷-丁烯馏分	11400	10400	9100	7800	5400	
	裂化油	34200	29500	38200	18700	14200	
燃料油		2600	870	13000	6300		

表 13.5 日本石油炼厂气的平均组成³⁾
(重量-%)

	原油蒸馏		热裂化	催化裂化	重 整		油 气
	科威特油	诗里亚油			稳定塔	分离器	
氢	—	—	—	3.5	0.8	27.4	1.7
甲烷	1.2	2.4	17.0	3.5	0.6	25.2	30.0
乙烯	—	—	3.3	3.0	—	—	22.4
乙烷	4.8	5.1	25.0	6.0	30.8	24.9	1.1
丙烯	—	—	18.5	18.0	—	—	13.1
丙烷	34.6	25.2	32.4	11.0	61.3	18.6	—
丁烷以上	59.4	67.3	—	55.0	1.1	3.9	7.5
其他	—	—	4.0	—	—	—	24.2
对原料油的气体收率	0.52	0.3	5.0~7.0	15~25	2.5~4.8	1.0~2.5	70~80

如以高辛烷值裂化汽油为目的时，則如表13.5所示，在催化裂化法的丙烷-丙烯餾分中丙烯含量約占60%，相当于气体量的18%。日本的丙烷-丙烯工业尚处于刚刚开始阶段，有相当的一部分做为燃料烧掉，故关于丙烷-丙烯的生产量尚无确实統計。

丙烷与丙烯随着石油工业的发展与乙烯的增产也将愈益丰富，并且这一組分在物性上具有易于搬运的特惠优点，故与石油炼制业关系較少的其他企业亦可应用为化工原料，因而今后如何更加有效地予以利用，是一件应该善为探討的事项。

关于丙烷、丙烯的主要用途将在以下各节分別介紹。

諸如丙烷氯化制备四氯化碳、过氯乙烯以及其他氯化烴类¹⁾，丙烷氧化制造乙醛、甲醇、丙酮及其他溶剂²⁾，热裂化以及催化裂化制造烯烴，水合生产异丙醇、二聚以及与乙烯縮合后脫甲烷乃至脫氢以合成异戊二烯³⁾等，丙烷、丙烯的用途是十分广泛的。

〔乃村 精一〕

参 考 文 献

- | | |
|--|--|
| 1) “石油化学工業年鑑”，石油化学調查所，石油化学新聞社編 (1961)。 | (1956); 2, 034, 292 (1936). E. T. McBee et al., <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 41, (4)803 (1949). |
| 2) T. C. Ponder, <i>Petro. Refiner</i> , 40, (3), 125 ~8 (1961). <i>I. C. C. Bulletin</i> , 9, No. T-4 (31) (1961-5-25). | 5) R. E. Meyer, <i>Petro. Refiner</i> , 35, (12) 172-8 (1956). |
| 3) 梶繁, “石油化学とその工業”, 南江堂 (1956). | 6) Goodyear 社, B. P. 832, 457 (1958). Scientific Design 社, B. P. 840, 028 (1958). 資源技術試驗所, 日本特許公告 昭 34-2662. |
| 4) Scientific Design 社, U. S. P. 2, 746, 998 | |

13.2 异丙醇及丙酮

13.2.1 异丙醇

异丙醇(IPA)是世界最初的石油化工产品，是利用石油化学方式最初工业生产的化学物质。1920年新泽西美孚油公司根据艾利斯(Ellis)的专利以石油热裂化气的丙烷-丙烯餾分用硫酸水合开始了工业生产。在此以前异丙醇是由醯醇丙酮加氢而得，其量无多。

目前异丙醇的制造有硫酸水合法和气相催化水合法。前者有用85~93%浓度硫酸的壳牌(Shell)法和用70~75%硫酸的 Distillers (英国酿酒公司)法以及埃索(Esso)研究公司法和萊因普魯士公司(Rheinpreussen)法¹⁾。关于气相催化水合法有用氧化鎢为催化剂的 I. C. I. (帝国化学工业公司)法和以磷酸-硅藻土为催化剂的 U. O. P. (环球油品公司)法。

硫酸水合法的反应有如下示。

异丙醇及异丙醚的性质有如表 13.6 所示。

表 13.6 异丙醇及异丙醚的性质

	异 丙 醇	异 丙 醚
外观	无色透明	无色透明
气味	酒精气味	乙醚气味
分子量	60.09	102.11
凝固点 (°C)	-89.5	-86.2
沸点 (°C)	82.4	68.47
比重 (d_{20}^{20})	0.7863	0.7244
闪点 (密闭式, °C)	15	-9
蒸气压 (毫米), 10°C	17.0	74.5
20°C	—	120.2
30°C	59.1	186.8
临界温度 (°C)	234.9	—
临界压力 (大气压)	53	—

异丙醇的最大用途是制造丙酮(13.2.2), 此外则主要用于溶剂。异丙醇较之工业用酒精表面张力为小, 而对于油脂或合成树脂的溶解度大, 故用于硝化棉涂料或合成树脂涂料的溶剂, 又用于氯霉素合成的溶剂以及异丙醇铝催化剂的制备; 又异丙醇的杀菌力与酒精同, 故用于注射消毒。此外又用于制动器油、防冻剂。除丙酮外, 以异丙醇为原料的产品尚有醋酸异丙酯, 用于涂料溶剂及化妆品的配制。

异丙醚虽可用于天然树脂、合成树脂、烃类的溶剂, 但由于与空气接触时不稳定, 生成过氧化物有爆炸的危险。上述这些性质是与乙醚相类似的, 故也与乙醚有同样的用途。

日本异丙醇的制造是由斯通-韦伯斯特公司技术进口, 为 Distiller 式硫酸水合法。日本石油化学公司于1957年开始生产, 其生产情况如下。

表 13.7 日本异丙醇的生产情况
(单位: 吨)

年 度	1957	1958	1959	1960	1961
生 产 量	821	1957	3441	5068	5475

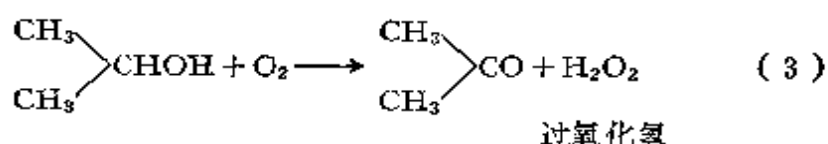
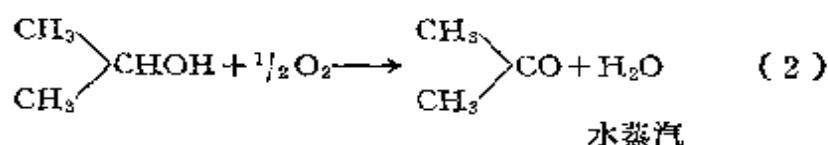
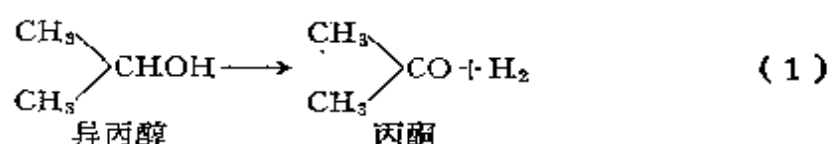
13.2.2 丙 酮

迄第一次大战为止, 丙酮是由木材干馏所得木醋液以石灰中和使之成为醋酸钙后进行干馏而制造的。在第一次大战中间, 德国以乙炔经由乙醛、醋

酸、醋酸鈣轉变为丙酮的方法开始工业化。另一方面 英国以丙酮-丁醇菌的发酵法也开始工业化，之后在世界各地普遍推广。今日石油化学以外的制法几乎全为醱酵法。

异丙醇脱氢法是最早工业化的石油化工生产方法，这一方法是在第一次世界大战中为了解决飞机涂料的溶剂，以增产丙酮为目的而由艾利斯进行研究的。1929年由碳及碳化公司开始工业化生产。嗣后经过英国酿酒公司、美国赫克里斯火药(Hercules Powder)公司分别进行了研究，并在1953年由加拿大的沙威尼干公司(B. A. Shawinigan Ltd.)工业化。即所谓异丙苯(枯烯)法。另在美国人造丝公司(Celanese Corp.)以丁烷及丙烷的混合物直接利用空气氧化而制备。此外美国壳牌化学公司又将异丙醇法加以改良，成为兼产过氧化氢的方法。最近西德瓦克(Wacker)化学公司与赫希斯特(Höchst)公司又完成了乙烯直接氧化制乙醛的方法，并正在利用这一反应以由丙烯制造丙酮的研究。

由异丙醇合成丙酮，其方法大别有三种。



(1)的方式是脱氢，(2)的方式是氧化，(3)的方式是兼产过氧化氢。脱氢法是以氯化锌或铜、黄铜为催化剂，系吸热反应。氧化法系以铜或银为催化剂，为发热反应。因此，前者需要燃料，后者则否；但后者在温度的调节上是困难的。今日大部以异丙醇为原料的丙酮制造方法均系采用脱氢法，日本石油化学公司亦用此法。又自从兼产过氧化氢方法完成后，壳牌化学公司又完成了不用氯气的甘油合成法(参照Ⅲ，6.2)。

以丙烯与苯进行烷基化所得异丙苯转变为氧化物后分解，同时可以制备丙酮与苯酚，这一方法将在下节加以叙述。另如瓦克-霍希斯特(Wacker-Höchst)的最新丙酮合成法是以氯化钼为主催化剂，以氯化亚铜为助催化剂一步由丙烯合成的。以异丙醇脱氢合成丙酮的流程有如图13.2所示。

丙酮为无色透明易挥发的液体，分子量58.079，凝固点 -94.6°C ，沸点 56.5°C ，比重0.7898，闪点(密闭) -20°C ，蒸气压(20°C)180.3毫米。

丙酮的用途在日本是以醋酸纤维溶剂为主。又在聚氯乙烯纤维的制造时

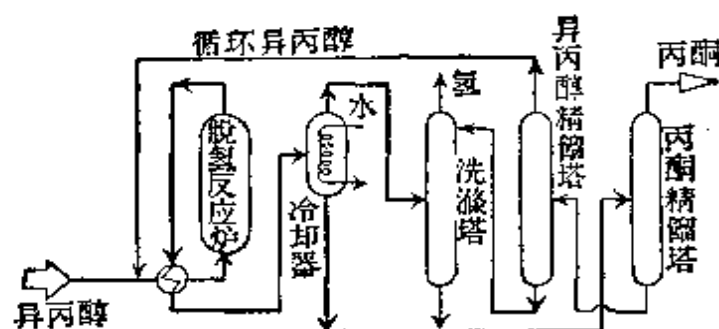


图 13.2 合成丙酮流程图

亦使用丙酮与苯的混合溶剂。除作为化学纤维溶剂之外，丙酮的较大用途是乙炔装入钢瓶的溶剂，但在最近的将来丙酮用于甲基丙烯酸树脂的合成原料是会有所发展的（参照13.13）。另在医药、农药方面，除为维生素丙的合成原料外，又用作各种维生素与激素的萃取剂，以及与除虫菊的有效成分除虫菊酯相似结构并有同样效果的丙烯拟除虫菊酯的合成原料，另又为麻醉剂索佛那(sulfonal)的合成原料。

丙酮又用于照相感光材料、涂料、石油炼制的溶剂、脱蜡溶剂。用于涂料溶剂时，其溶解能力虽大，但由于挥发性亦大，涂膜表面在干燥过程中有将空气中湿气冷凝缩于其上的现象，易生白油。在溶剂脱蜡时则目前多用比丙酮多一个碳原子的甲基乙基甲酮(丁酮)。在欧美各国丙酮的较大用途为制造其衍生物双丙酮醇、己撑二醇、甲基异丁基甲酮、甲基异丁基甲醇、佛尔酮(phoron)、异佛尔酮等等。这些衍生物多用于涂料，制动闸油等的溶剂成分。（参照13.13）

日本以石油化学方式制造丙酮是从 1957 年后开始的，生产情况有如表 13.8所示。

表 13.8 日本丙酮的生产情况

(单位：吨)

	石油化学方式	醇 酵 法	乙 炔 法	合 计
1957年	1204	5061	19	6284
1958年	3131	4964	—	8095
1959年	8233	6057	—	14290
1960年	11743	8415	—	20163
1961年	13813	8733	—	22546

〔平川 芳彦〕

参 考 文 献

- 1) M. Neuhans, N.B. Sommer, *Petroleum Processing*, 1, 641 (1952).
- 2) R.W. Schrage, E.H. Amick, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 2550 (1950).
- 3) P.W. Sherwood, *Petroleum Refiner*, 33, No. 12, 144 (1954).
- 4) Stone & Webster Engineering Corp., *Petroleum Refiner*, 38, No. 11, 264 (1959).
- 5) R.F. Goldstein, "The Petroleum Chemical Industry" (1949).
- 6) 井本稔, 川崎元一, "空氣酸化による有機薬品の製造", 化学の領域, 臨時増刊第5号(1950).
- 7) E.J. Cardarelli (to Standard Alcohol Co.), U.S. P. 1,938,481.
- 8) J.W. Woolcock (to I.C.I.), U.S. P. 2,015,094.
- 9) 菅沢重彦, 化学の領域, 3, 589 (1949).
- 10) T.H. Durrans, "Solvents", 6th ed. (1950).
- 11) "National Formulary", 9th ed. (1950).
- 12) L. Scheffan, M. Jacobs, "The Handbook of Solvents" (1953).

13.3 苯酚与丙酮同时合成法

13.3.1 制法^{1~4,8,9)}

茲将最近提出的所謂异丙苯法制造苯酚与丙酮叙述于下。

异丙苯法制造苯酚与丙酮是在工业化的各种方法中最新的一种, 1953年开始由赫克里斯火药公司发展的。现在世界上已有十几家公司采用, 日本的三井石油化学(岩国地方)亦用該法生产。

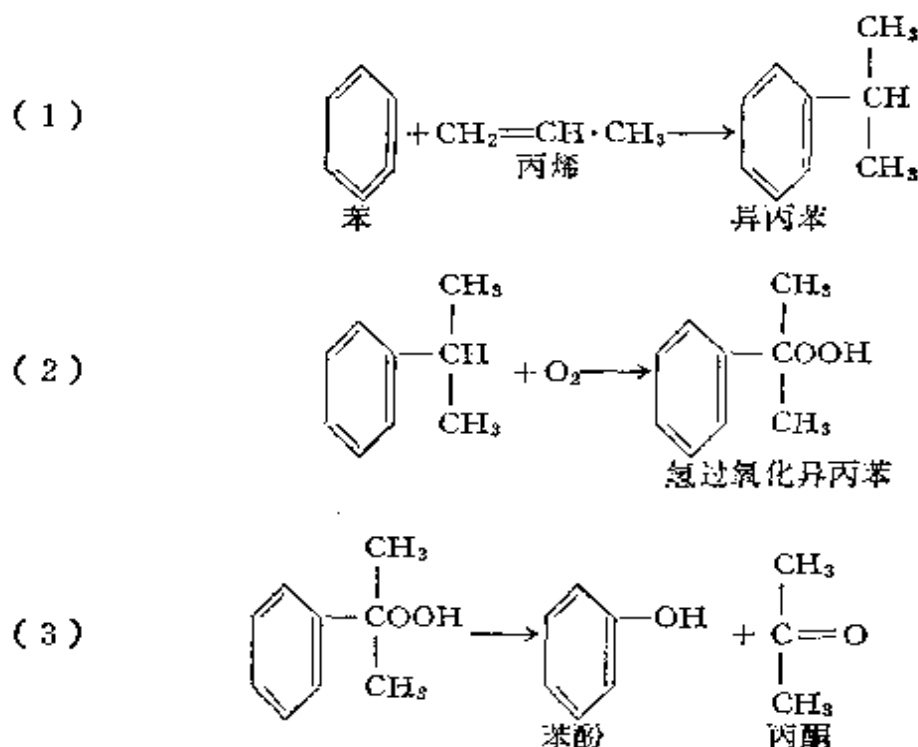
此法与过去其他方法所不同者为不以硫酸、烧碱与氯气, 而以苯与丙烯为原料连续操作即易于生成苯酚, 同时副产丙酮。反应分三个步骤: (1) 苯与丙烯生成异丙苯; (2) 异丙苯經空气氧化生成过氧化氢异丙苯; (3) 此生成物再經分解而制得苯酚与丙酮。茲将各个步骤分述如下。

反应(1)是以前石油工业用以制造航空燃料异丙苯的方法, 是在第二次世界大战中发展起来的。此方法通常又可分两种, 一为以磷系催化剂的气相法, 另一为以三氯化铝、硫酸等为催化剂的液相法。现在工业上所采用的估計以采用后法者为多。法系以純度90%以上的丙烯与苯在几个气压、70~100℃反应, 将未曾反应的苯以及副产二异丙苯等分离出去, 即得异丙苯。收率以苯計为95%以上。

反应(2)普通是在碳酸鈉溶液中加入磷酸鈉之类的分散剂, 使得异丙苯成为分散状态而吹入空气, 在几个气压, 100℃附近进行氧化, 一旦有氢过氧化异丙苯生成时, 后者本身就具有催化作用, 可使轉化率增大, 这时如另外加入重金属盐类則更为有效。但如果轉化率过大, 則收量低下, 故常控制在20~40%。

反应(3)系于濃縮的异丙苯中加入稀硫酸于45~75℃, 在常压攪拌下使之反应。如果发生激烈的分解反应时, 則过氧化物有爆炸的危险^{5~7)}, 故須注意調节溫度与攪拌。在反应生成物中除苯酚外, 尚有丙酮、 α -甲基苯乙烯、乙酰苯(苯乙酮)以及未反应的异丙苯存在, 故需利用其沸点之差予

以分离。产品苯酚因着用途之不同有时須經严格的精制，或經种种方法加以处理。丙酮也需經過反复蒸馏精制。



一般异丙苯法每生成 1 份苯酚，需要苯 1 份、丙烯 0.6 份，同时有 0.6 份的副产丙酮。因此，本法在經濟上为了与其他方法相抗衡，必須充分考虑原料丙烯的廉价供应和副产丙酮的充分利用。

13.3.2 苯酚的性质

苯酚为熔点 42 ~ 43℃，沸点 181.4℃，常溫时为白色具特臭的結晶；但通常由于含有杂质的关系，被光和空气变为黄、棕、紅色。有腐蝕性。

13.3.3 苯酚的用途

苯酚的用途甚广，很久以前就用于医药（水楊酸、阿斯匹林）、农药（五氯酚、2,4-D）、染料、炸药（苦味酸）、溶剂等方面。此外，現在用量最大者为己内酰胺与酚醛树脂。在日本，前者所占需要量为第一位。在美国則后一用途最大。

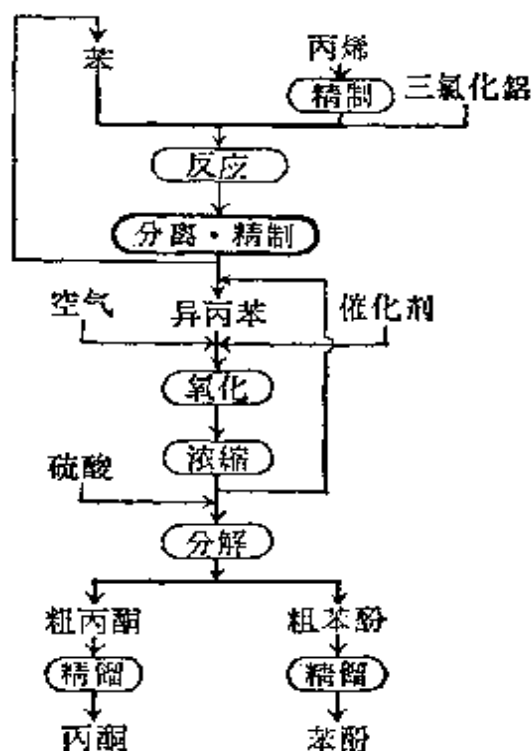


图 13.3 流程图

13.3.4 統計

根据日本通商产业部的資料，日本苯酚的生产量如表13.9所示，但这些数字不仅限于异丙苯法，也包括生产量較大的硫酸法在內。又在金額与单价方面也略微有所出入。

表 13.9 日本苯酚的产量

年 度	生 产 量 (吨)
1956	23060
1957	27738
1958	24015
1959	34950
1960	49777

美国苯酚的生产采用着各种方法，并且应用着各种不同原料、副产品和技术。这些方法目前尚处在共存状态，乃一有趣的事实。1962年估計約生产47.3万吨，其中异丙苯法的产量約占全部产量的30%弱。磺化法产量11.3万吨，氯化法产量10.5万吨，拉希法产量9.9万吨，甲苯氧化法产量1.6万吨。

〔乃村 精一〕

参 考 文 献

- 1) P.W. Sherwood, *Petr. Proc.*, 1348, 1543, 1722 (1953).
- 2) W.H. Tonn, Jr., *Chem. Eng.*, Nov., 157 (1954).
- 3) P.W. Sherwood, *Ref. Eng.*, C-9 Oct. (1958).
- 4) H. Hock, *Angew. Chem.*, 69, 313 (1957).
- 5) Distiller's Co. Ltd., Brit. P. 610,293 (Oct. 13, 1948).
- 6) Distillers' Co. Ltd., Brit. P. 626,095 (July 8, 1949).
- 7) Distillers' Co. Ltd., Brit. P. 649,286 (Jan 24, 1951).
- 8) Anon., *Chem Week*, Mar., 26, 109 (1960).
- 9) 藤原・斌, 化学工業, 7, 49, (1961).
- 10) Joseph Gordon, *Hydrocarbon Processing & Petroleum REFINARY*, 40, 193 (1961).

13.4 聚丙烯

13.4.1 制法

聚丙烯的工业制法有种种，在方法上无大差异，而所用聚合催化剂则各有不同。在催化剂方面計有齐格勒 (Ziegler) 型〔如 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 + \text{TiCl}_4$ 〕，有改良的納塔 (Natta) 型〔 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 + \text{TiCl}_3$ 〕，美孚油公司的金属氧化物催化剂 (Al_2O_3 - MoO_3 系)，进一步又有非利浦公司的 SiO_2 - Al_2O_3 - CrO_2 系催化剂，太阳 (Sun) 油公司的类似齐格勒型催化剂。其中以納塔催化剂在工业生产上应用最广。

丙烯的聚合法有間斷式與連續式兩種。前法於反應塔內加入溶劑，而催化劑則常以泥漿狀加入，然後將丙烯以適當的速度通入使之聚合。反應熱是通過冷卻夾套以除去的。聚合物的濃度達到20~40%時即行停止加入丙烯。生成物中的催化劑經鈍化之後用溶劑除去。經過離心分離、洗滌、干燥、擠壓、切斷、包裝等工序即得成品。

反應壓力為1~40大氣壓，是在低壓下進行反應的。反應速度與壓力成比例。但聚丙烯的分子量則與壓力無關。

反應溫度通常為50~100℃，聚合體在溶劑中不溶。反應溫度對聚合體的組成有影響，溫度效果因催化劑而異。

反應時間為0.5~1.0小時，但因丙烯的濃度、 TiCl_3 濃度、溫度與 TiCl_3 製造方法等的影響而有所不同。

溶劑可用正庚烷之類的燃油。攪拌有使聚合率提高的效果。

TiCl_3 催化劑，以使用紫色的 α 、 γ 及 δ 體較之 β 體可得規整性良好的聚合體。聚丙烯的製造流程如13.4所示。

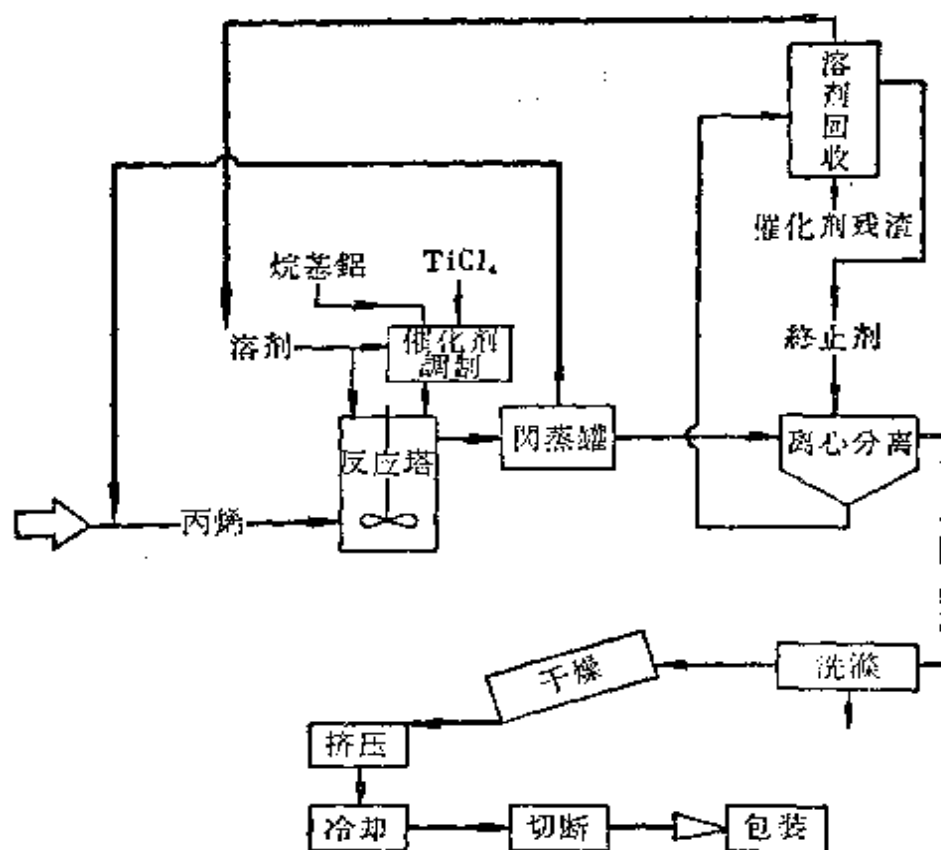


圖 13.4 聚丙烯製造流程圖

13.4.2 性質

聚丙烯因着所用催化劑和生產方法之不同其分子結構和結晶性各異。等規(isotactic)聚丙烯的特性如下。

(1) 比重輕，比重0.90~0.91，在塑料中是最輕的，因而單位重量所

得制品数量多、制品质轻的意义即在于此。

(2) 机械性能良好: 抗张强度与压缩强度大, 尤其是对于压缩应力具有高弹性率, 不易发生永久变形。又其表面硬度较大, 而弹性亦高, 故有良好的耐磨损性。

(3) 耐热性良好: 耐热性良好, 具有160℃以上的熔点和140℃以上的软化点, 即便是在沸腾水中亦不失其结晶性; 当无外力时, 加热至150℃其成品亦不变形。

(4) 电气特性良好: 由于是非极性的关系, 对于高周波具有优良的介电特性。

(5) 耐药品性良好: 从分子结构来看, 对于酸、碱可在较高的温度具有抗腐蚀性。

(6) 其他: 聚丙烯薄膜的拉裂强度良好, 透明性好, 而对于气体、蒸气以及液体的透过率低为其特征。通过挤压纺丝所得聚丙烯纤维的强度较之其他纤维良好。

如上所述, 等规聚丙烯在比重、机械强度、耐热性、电气特性、耐化学药品性等方面是优越的, 但在另一方面, 它的耐冲击强度小, 耐自然老化与耐寒性差, 为其缺点。

聚丙烯的一般性质有如表13.10所示。

表 13.10 聚乙烯的性质

性 质	数 值	单 位	测 定 方 法
〔物理及机械性质〕			
比 重	0.90~0.91	公斤/升	ASTM* D792-50
视 比 重	0.40	"	" D392-38
屈服应力	300~350	公斤/厘米 ²	" D638-52T
抗张强度 (2吋/分)	300~400	"	" "
屈服点伸长	10~20	%	" "
破裂点伸长	500~700	"	" "
压缩强度	600~700	公斤/厘米 ²	" D695-54
刚 性	8000~12000	"	" D747-50
硬度, 罗氏(Rockwell)	85~95	R	" D785-51
冲击强度, 悬臂梁(Izod)	80	公斤/厘米/厘米 ²	" D256-54T
式, 试片无凹缺			
〔电性质〕			
介电常数 (百万周波/秒)	2.0~2.1	—	" D150-54T
功率因数 (百万周波/秒)	$2\sim 3 \times 10^{-4}$	—	" "

续表 13.10

性 质	数 值	单 位	测 定 方 法
絕緣电阻	30~32	千伏/毫米	ASTM D149 55T
电 阻	10^{16}	欧姆×厘米	" D257 54
〔热性能〕			
熔融指数 (10公斤/负荷)	20~6	克/10分	" D1238-52T
热 导 率	3.3×10^{-4}	千卡/厘米/ 厘米 ² /秒/°C	—
比 热	0.46	千卡/克/°C	—
热膨胀系数	110×10^{-6}	厘米/厘米 ² /°C	" D696-44
脆化温度	< -10	°C	" D746-55T
軟化点, 維卡(Vicat)(1公斤)	> 140	"	DIN 57302**
同上(5公斤)	> 85	"	" "
一次轉变点	164~170	"	—
二次轉变点	-35	"	—
耐热度 (无胁迫)	150	"	—

* ASTM——美国材料試驗学会标准;

** DIN——德国工业标准。

13.4.3 用途

聚丙烯的用途系根据前述各种特性而制成成型品如薄膜、片、管或纖維等, 其使用范围甚广。

(1) 薄膜与薄板 塑料薄膜的90%目前是依靠賽璐玢(玻璃紙)和聚乙烯薄膜制成的, 但由于聚丙烯的透明、有光泽、强度大等特征, 今后聚丙烯制品将多量涌現于市場, 是可以預料的。

(2) 挤压成型品 利用聚丙烯高温时的特性以及其高弹性率、成型精度大等特点所制的成型品, 其主要用途是汽車部件、家庭用具等。

(3) 电线、电纜 基于其耐热性与耐磨损性的优点, 应力破裂較少, 今后这一方面的发展亦在期待之中。

(4) 吹塑成型 可应用于瓶类的制造, 但比聚乙烯为少。

(5) 纖維 比重輕、拉伸回弹性良好, 耐永久变形性佳, 并且价廉, 故用于合成纖維有其发展前途。

13.4.4 統計

表 13.11 美国聚丙烯不同用途的消費量

(单位: 1000吨/年)

	1960年	1963年	1965年
薄膜, 薄板	0.9	20	36
挤压成型品	7.7	23	36
电线, 电纜絕緣	—	2.3	6.8
被覆, 涂装	—	23	6.8
吹塑成型品	—	4.5	9
管 材	0.5	2.3	4.5
其他 (包括纖維)	4.5	16	27
輸 出	—	2.3	4.5
合 計	13.5	72	130.1

表 13.12 美国各厂聚丙烯产量

(单位: 1000吨/年)

公 司 名	1960年末	1962年末
Hercules	22.5	67.5
Avis Sun	11.3	56.2
Dow	4.5	18
Humble	18	45
Shell	0	36
Novamont	9	11.3
Eastman	0	9
Firestone	0	4.5
合 計	65.3	236.5

表 13.13 日本聚丙烯的企业化状况

公 司 名	生 产 能 力 (吨/年)	工厂所在地	其 他
三井化学	10000	大 竹	5000吨纖維(東洋人造絲)
三菱油化	10000	四 日 市	〃 (三菱人造絲)
住友化学	10000	新 居 浜	〃 (東洋紡)
新日本窒素	13000	五 井	〃 (本公司)

〔乃村 精一〕

参 考 文 献

- 1) "Modern Plastics Encyclopedia", 1961, (Sept. 1960).
 2) *Petro. Refiner*, 40, (3), 125~154 (1961).
 3) "プラスチック材料講座, ポリプロピレン", 日刊工業新聞社 (1961).

13.5 环氧丙烷及丙二醇

13.5.1 环氧丙烷

甲、制法 由丙烯制造环氧丙烷有两种方法，一为氯代醇法，此法是使用氯气做为引进氧元素的手段，但产品本身则非氯化物，这样就有浪费氯气之嫌；但目前几乎所有环氧丙烷都是利用本法制造的。另一方法是丙烯氧化直接合成法，有不使用氯气的优点，故为人们所注意。

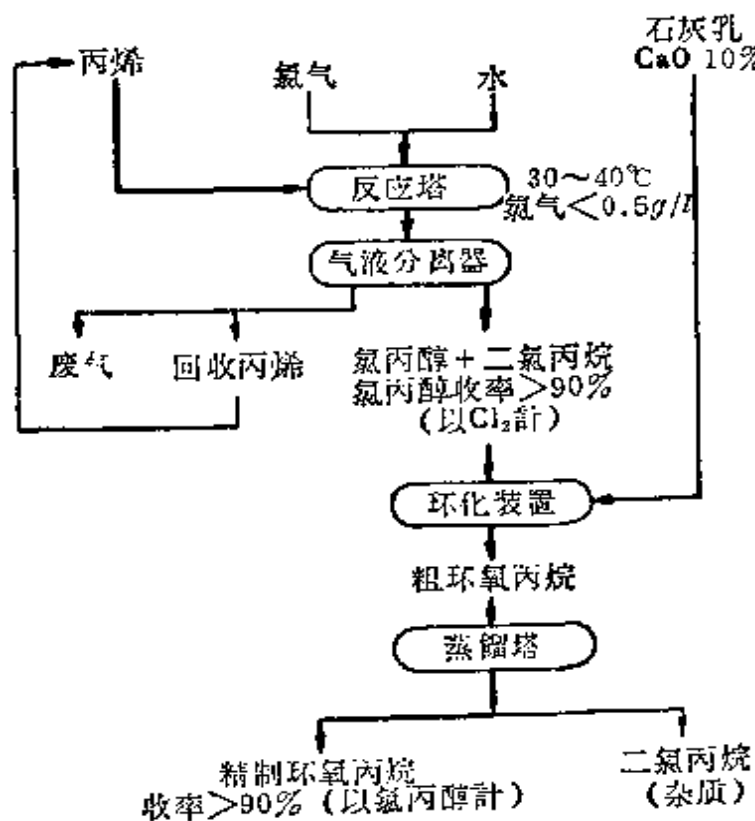
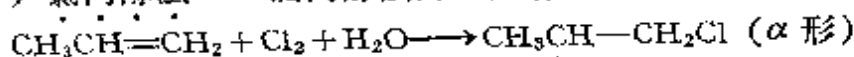
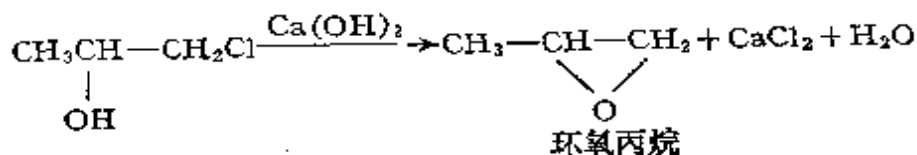


图 13.5 环氧丙烷制造流程图

(i) 氯丙醇法¹⁾ 氯丙醇法的反应有如下式。制造流程如图13.5所示。



OH
氯丙醇



丙烯的氯丙醇化（或称次氯化）是在水溶液液相使丙烯与含氯的水反应而进行的。在水中使氯与次氯酸（ HOCl ）和盐酸保持平衡的混合状态。此刻必须充分注意者是丙烯与氯不可直接接触，否则就形成二氯丙烷。又与丙烯接触的系统中，氯含量的浓度亦为一重要因素，不得超过 0.5 克/升以上。生成的氯丙醇浓度亦极重要，如能保持在 0.5 克/升以下时，则可获得 97% 收率的成绩。

所得氯丙醇除 α 型外，尚有 10% 的 β 型异构体，但通过下一步的环化反应，二者均变为环氧丙烷。

由氯丙醇转变为环氧丙烷的反应是借助于石灰乳进行的。所用石灰其氧化镁含量要在 1% 以下，氯化化合物亦应几不存在。因为这些杂质可以促进丙醛的生成或聚合物的形成，故有不良影响。

石灰是以所含 CaO 计，作为 10% 的石灰乳状供应的。反应是在 $\text{pH}8\sim9$ ，常压于沸点进行的。环氧丙烷的沸点为 35°C ，在生成的同时应尽量分离出来。然后经过分凝器予以凝缩，蒸馏精制。另由反应器不断取出少量的内容物，可以避免二醇及其他有机杂质的蓄积。

(ii) 直接氧化法 直接氧化法²⁾是不用氯气的一种有趣的方法，现只有人造丝公司（Celanese）³⁾一家进行工业生产，其内容不详。其他事例为埃斯康比亚（Escambia）公司利用锰系催化剂的液相法，法系于加压下将丙烯用空气氧化，生成环氧丙烷及丙二醇各为 40% 及 20% 的收率（以消费的丙烯计）。又新宫等曾以银系催化剂同样经液相反应，得到以原料丙烯 100 克计，87 克的环氧丙烷及 11 克的丙烯醛。又有神谷也曾发表了气相法丙烯直接氧化的研究。这些方法有有机酸、二氧化碳等副产物生成，但其今后发展则为人所注意。

乙、性质 环氧丙烷在常温为无色的液体，具有醚样气味，有引火性，并有毒。物理性质如表 13.14 所示。

表 13.14 环氧丙烷的物理性质^{3,4)}

分子量	58.05	蒸发热（千卡/公斤）1 气压	121
沸点（ $^\circ\text{C}$ ），760 毫米汞柱	33.9	比热（卡/克 $^\circ\text{C}$ ）20 $^\circ\text{C}$	0.51
19 毫米汞柱	-52.0	溶解度（%），（在水中的）	40.5
蒸气压（毫米汞柱）20 $^\circ\text{C}$	449	（水在其中的）	12.8
凝固点（ $^\circ\text{C}$ ）	-112	闪点（ $^\circ\text{C}$ ）	-37.2
折光率（ n_D^{25} ）	1.363	爆炸界限（体积-%）（在空气中）	
比重（ d_{25}^{25} ）	0.826	上 限	38.5
粘度（厘泊），25 $^\circ\text{C}$	0.28	下 限	2.5

环氧丙烷在丙酮、苯、四氯化碳、乙醚、甲醇等几乎所有的溶剂中完全

混合。与水在常压下虽不形成共沸物，但在加压下据称可以形成。

丙、用途 环氧丙烷溶解力特强，用于硝酸纤维素、氯乙烯、醋酸乙烯、氯丁二烯等的合成以及天然树脂和各种有机物质的低沸点溶剂，与熇蒸剂、杀菌剂、氯乙烯漆等的稳定剂。又可为丙二醇，聚丙二醇的合成原料。又由于其化学活性极大，与胺类、醇类、二氧化碳等反应可制取表面活性剂，合成树脂、溶剂等，具有广泛的用途。

丁、統計

表 13.15 日本环氧丙烷的生产情况⁵⁾

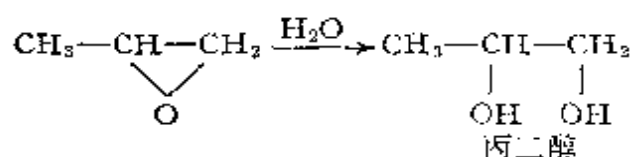
公司名称	生产能力(吨/年)	丙烯供应来源	投产日期	企业地址
三井化学	950	三井石油化学	1959年12月	大牟田
旭電化	1200	日本石油化学	1959年 5月	東京
昭和電工	3600	日本石油化学	1960年 5月	川崎
住友化学	3000	自 給	未 定	新居浜
日本曹達	350	日本石油化学	不 詳	二本木

13.5.2 丙 二 醇

甲、制法 丙二醇的合成有环氧丙烷水解法和丙烯的过氧化氢处理法。

(i) 环氧丙烷水解法¹⁾ 由环氧丙烷水解为丙二醇可在液相进行，工业上有催化法和无催化法。

催化法是在0.5~1%的硫酸存在下于50~70℃进行水解。无催化法是在高温加压(150~300℃，10~30 公斤/厘米²)下进行的。其反应式如下。



先使环氧丙烷成为10~15%水溶液。如系采用催化法，则于该水溶液中先加入硫酸再送至水解槽。水解可在几分钟的停留时间内完结，然后中和，在真空中浓缩。

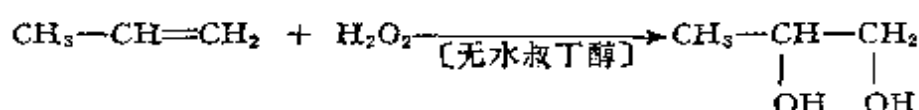
在水解过程中，每100份丙二醇有15份缩聚的聚丙二醇副产。此缩聚体主要是二聚，另含少量三聚体，这些可以另行回收。

无催化法需要高压设备，但催化法则必须考虑设备的腐蚀以及由产品中除却硫酸的问题。

收率以环氧丙烷计为85%以上。

(ii) 过氧化氢法⁷⁾ 丙烯以过氧化氢处理可以得到丙二醇。反应式有如下示。催化剂可用OsO₄、V₂O₅等。反应可在常温常压下进行。收率约为消

費丙烯的68%，尚称良好。問題是如何取得价廉的过氧化氢。



(iii) 副产丙二醇²⁾ 如前所述，当以丙烯直接氧化合成环氧丙烷时，約有丙烯消費量的20%的副产丙二醇。

乙、性质 丙二醇在常温下为无色、无臭的粘稠液体，吸湿性强，有甜味。

表 13.16 丙二醇的物理性质⁴⁾

分子量	76.09	粘 度 (厘泊), 20°C	56.0
沸点(°C), 760毫米汞柱	187.4	蒸发潜热(千卡/公斤), 常压187°C	170
10 " " " "	85	比 热(卡/克°C), 20°C	0.593
蒸气压(毫米汞柱), 20°C	0.08	闪 点 (°C)	102
折光率(n_D^{20})	1.4326	凝 固 点	純品在过冷状态变为玻璃质, 无一定的熔点
比 重(d_4^{25})	1.0381		

丙、用途³⁾ 丙二醇毒性极小，具有优良的杀菌性、湿润性、溶剂性，用于食品、香料、化粧品、医药品等的溶剂、湿润剂、保存剂，軟膏及乳剂的制造。又与水可以自由混合，凝固点低，无毒无臭，对于橡胶类无侵蚀作用，可用于不冻液、致冷剂、油压机及制动器的油剂，其用途广泛。又为制造不饱和聚酯和脂肪酸酯的原料。

丁、統計

表 13.17 日本丙二醇的产量⁶⁾

	生产量 (吨)
1959年	343
1960年	3217

[乃村 精一]

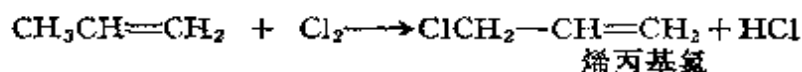
参 考 文 献

- 1) P. W. Sherwood, *Ind. Chemist*, 36, (11) 542~6 (1960).
- 2) 神谷, 工化, 84, 1513 (1961); 新宮啓男ほか, 日本特許 232,114 (昭32); Escambia 社 U.S.P. 2,780,634 (1957); U.S.P. 2,784,202 (1957).
- 3) 得能沢, 石油と石油化学, 5, (9), 57~62 (1961).
- 4) Othmer, "Encyclo. Chem. Tech.", 5 (1950).
- 5) "石油化学工業年鑑", 石油化学新聞社, 石油化学調査所編 (1961).
- 6) "化学工業統計年報", 通産大臣官房調査統計部編 (昭和36年版).
- 7) N. A. Milas et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2345~7 (1937).
- 8) 得能沢, 石油と石油化学, 5 (8) 75~82 (1961).
- 9) *Chem. Age*, 86, 93 (July 15, 1961); *Chem. & Eng. News*, 38, 19 (Oct. 10, 1960).

13.6 烯丙基氯、甘油、环氧氯丙烷及丙烯醛

13.6.1 氯丙烯

甲、制法 烯丙基氯(allyl chloride, 3-氯丙烯-1)工业上是由丙烯高温氯化而得。常温下丙烯与氯反应生成1,2-二氯丙烷,但在高温时则双键起作用,而甲基氯化变为氯丙烯,此刻副反应很少。



烯丙基氯化的流程有如图13.6所示。

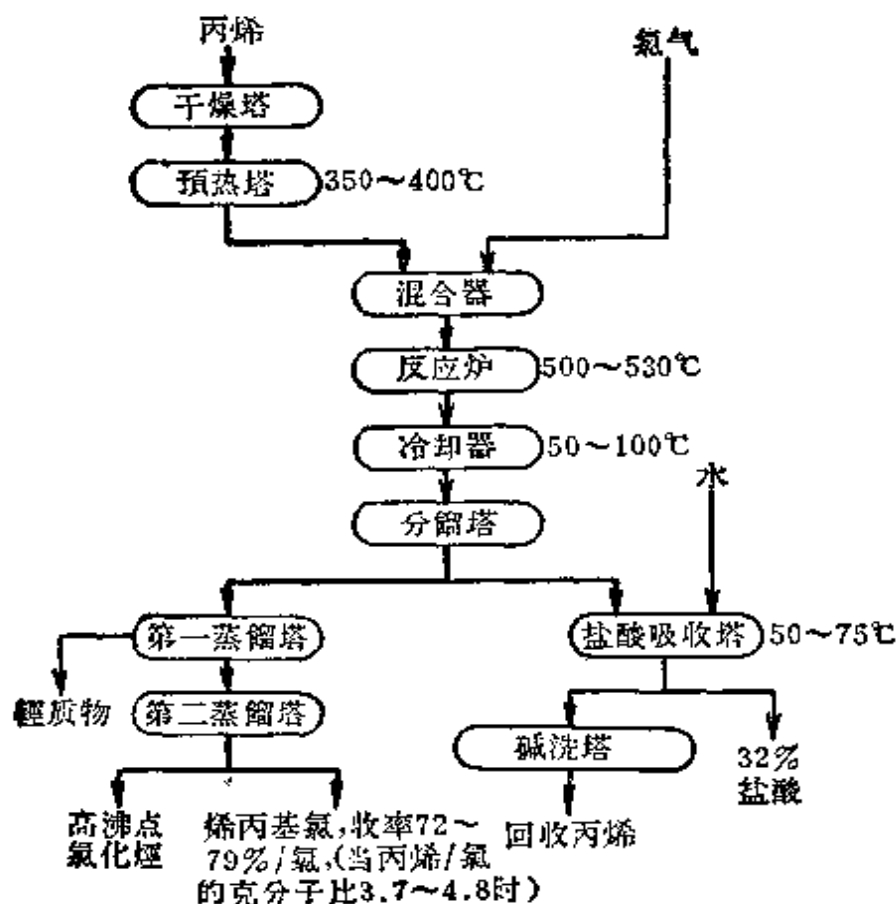


图 13.6 氯丙烯制造流程图

根据壳牌公司¹⁾的方法是将干燥的丙烯经350~400℃预热后,混以氯气。在反应塔的入口处两种气体互相混合,这是一个关键的部位,反应速度虽很高,但如氯气部分的浓度高时则产生不良结果,故需经特殊的喷嘴进行。炉内的温度为500~530℃,为了避免在高温时氯丙烯的分解,接触时间应尽量缩短。炉内停留时间约为1.5秒,在些微的加压下进行反应。在反应期间析出的光辉的炭具有催进氯化的作用。反应生成物除烯丙基氯外,尚有未反应的丙烯、其他氯丙烯异构体以及少量的重质物与盐酸。

气体组成有如表13.18所示。

表 13.18 反应生成气体的
的组成举例²⁾

成 分	浓 度 (重量-%)
烯丙基氯	24.8
2-氯丙烯-1	0.7
二氯丙烷	4.0
丙烯	70.5

反应生成物骤冷至 50~100℃ 以除去盐酸气及丙烯，再经分馏以取得烯丙基氯。烯丙基氯的收率按丙烯/氯之比虽然愈高愈好，但如该比大时则又招致转化率降低的不利影响，一般上限采取 5.0~5.5%。当将克分子比控制在 3.7~4.8 时的收率据称以氯计为 72~79%。

乙、性质²⁾ 烯丙基氯为无色具有腐蚀性的刺激性液体，在水中稍微溶

解。物理性质有如表 13.19 所示。

表 13.19 烯丙基氯的物理性质

分子量	76.53	蒸发潜热(千卡/公斤), 760 毫米汞柱	90683
沸 点(℃), 760 毫米汞柱	45.1	比 热 30℃	0.390
凝固点(℃)	-136.4	燃 烧 热(千卡/克分子)	440.8
比 重 (d_4^{20})	0.9379	闪 点(℃)	-26.7
折光率 (n_D^{25})	1.4154	蒸 气 压(毫米汞柱),	
粘 度(泊) 20℃	0.00336	20℃	295.5
溶解度, 20℃(烯丙基氯/100 份水)	0.36	50℃	901.1
(水/100 份烯丙基氯)	0.08		

丙、用途 具有活泼的反应性，用于种种合成的中间体，农药合成原料，涂料以及合成树脂、粘剂、润滑剂等的原料。

13.6.2 甘 油

甲、制法^{1,2)} 由丙烯出发以制造甘油的流程有如图 13.7 所示，可大别为烯丙基氯法与丙烯醛法。目前大部合成甘油均采用烯丙基氯法。将烯丙基氯水解生成烯丙醇 (allyl alcohol) 后再以过氧化氢使之羟基化，可不经氯醇化步骤而获得甘油。

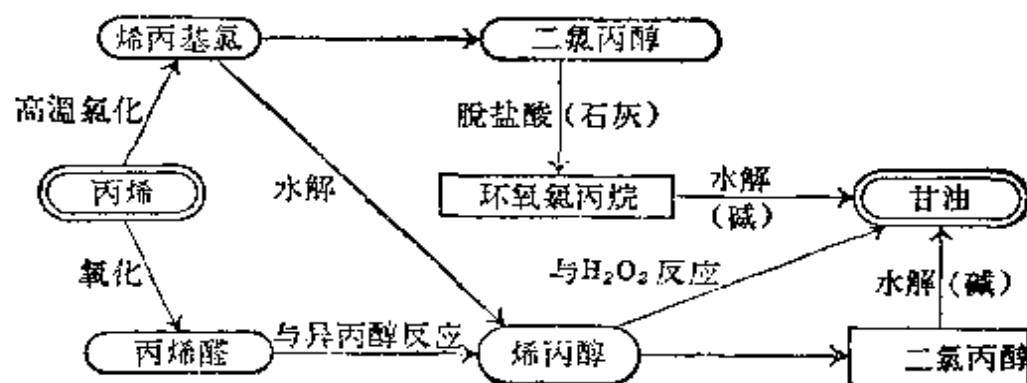
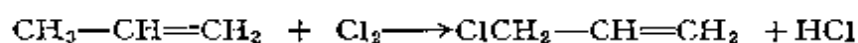


图 13.7 由丙烯合成甘油的中間体关系图

烯丙基氯法是壳牌 (Shell) 化学公司于1948年工业化的, 现另有道化学公司、奥林-馬其遜 (Olin-Mathieson) 公司、荷兰壳牌 (Shell) 公司、索尔維公司 (Solvay et Cie) 均在用此法生产。而丙烯醛法則只有美国壳牌公司一家工业应用。日本尙未有合成甘油的工业生产。

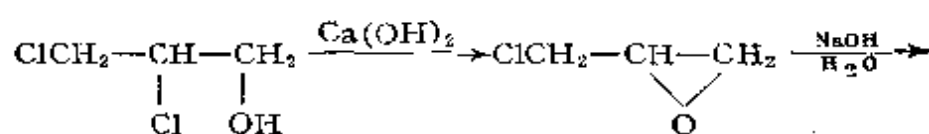
(i) 烯丙基氯-环氧氯丙烷法 經由烯丙基氯与环氧氯丙烷以合成甘油的流程有如图13.8所示。其反应有如下示。



烯丙基氯



二氯丙醇



环氧氯丙烷

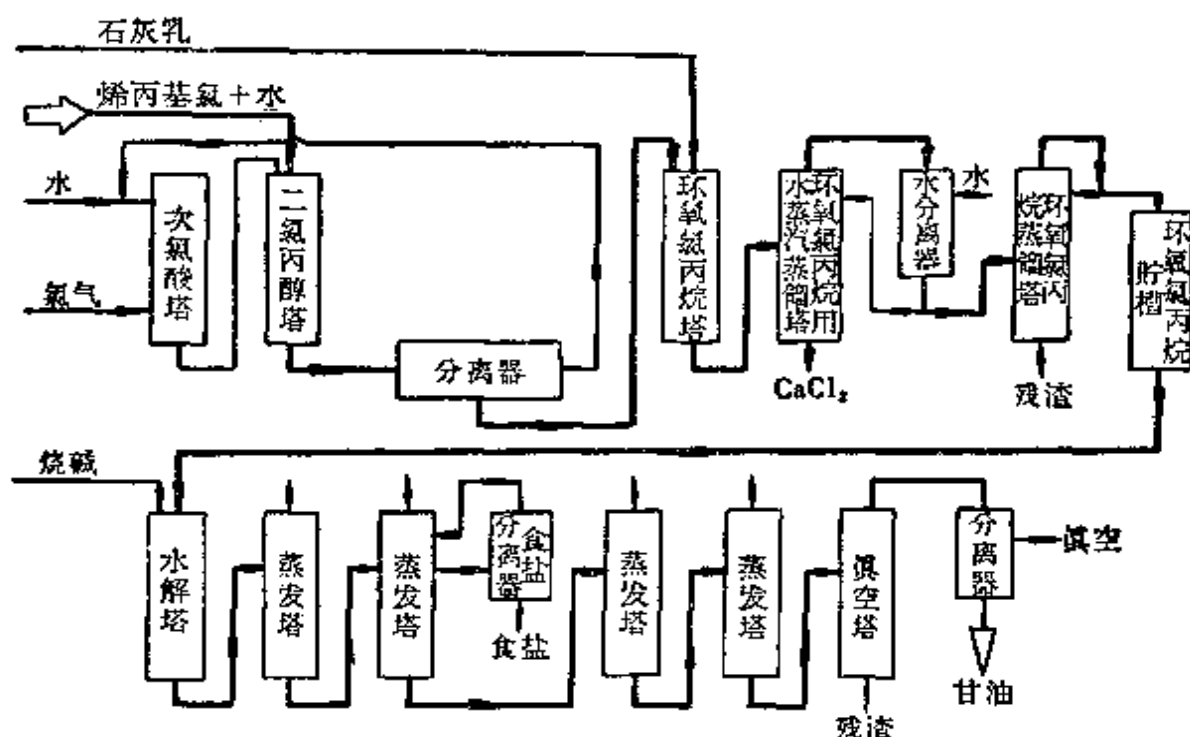
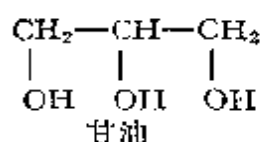


图 13.8 經由烯丙基氯-环氧氯丙烷合成甘油的流程图 (壳牌法)

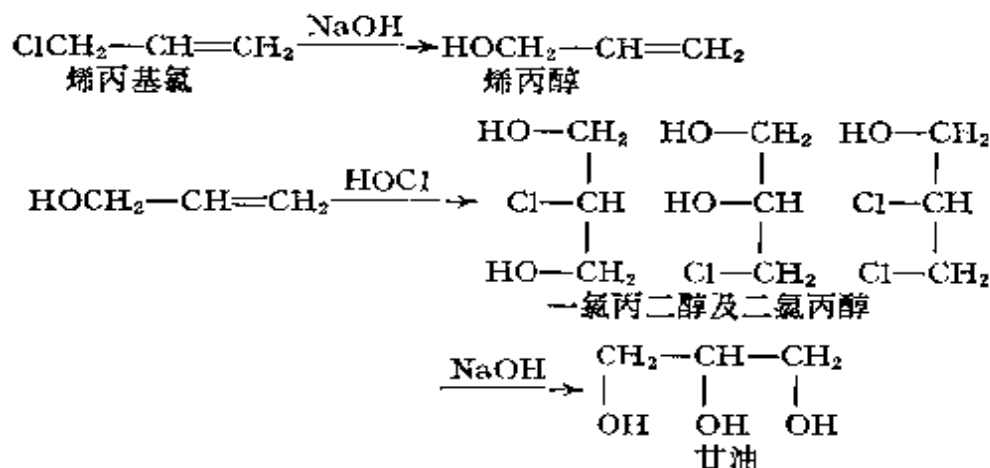
关于环氧氯丙烷以前的各步工序已如前項所述。

以98%的环氧氯丙烷为原料, 加入約10%的氢氧化鈉水溶液进行水解, 可得浓度約为5%的甘油水溶液。将此經蒸发塔濃縮至20%的浓度以分离食

盐。此刻利用离子交换树脂以除去电解质、色及臭味，然后再經蒸餾塔濃縮至90%，最后由真空蒸餾塔获得純度为99%的产品。以烯丙基氯計約为理論收率的90%。

产品中所含着色成分，可利用与甘油不相混合的溶剂如己烷、庚烷、异辛烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯等，处理已脫水的甘油，然后进行蒸餾即可除去¹⁾。

(ii) 烯丙基氯-烯丙醇-氯丙醇法 本法的流程有如图13.9所示。其反应如下：



以烯丙基氯經碱或酸水解所得烯丙醇，用氯水即次氯酸处理即发生氯醇化而得1-氯丙二醇，2-氯丙二醇及1,2-二氯丙醇的混合物。此等用碱水解即得甘油的稀薄水溶液。进一步依照前述方法即获得99%的甘油。以烯丙醇計約为理論收率的90%。

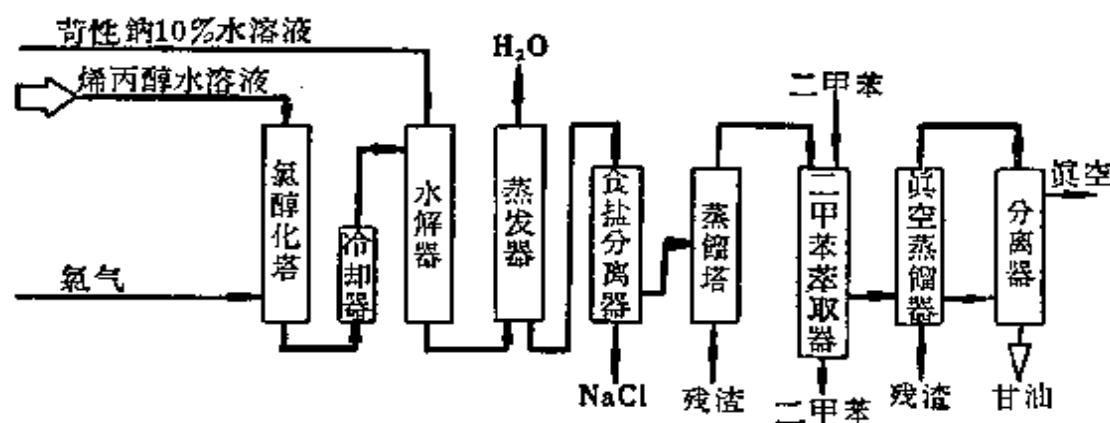


图 13.9 烯丙基氯-烯丙醇-氯丙醇法合成甘油的流程图

(iii) 丙烯醛-烯丙醇法 本法是由壳牌公司于1959年末在路易斯安納州諾尔科(Norco)工业化的。計分四步工序。

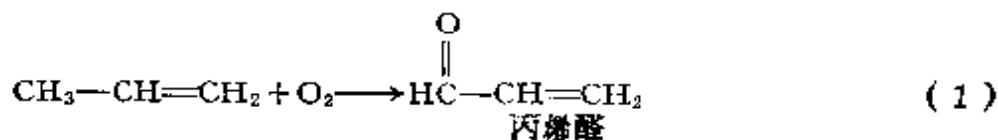
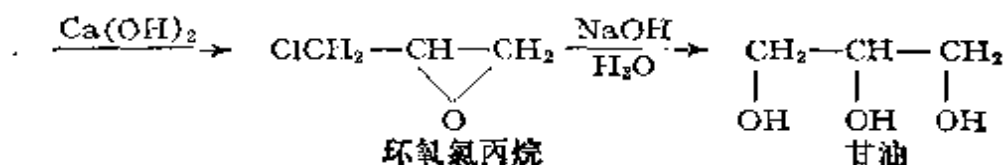
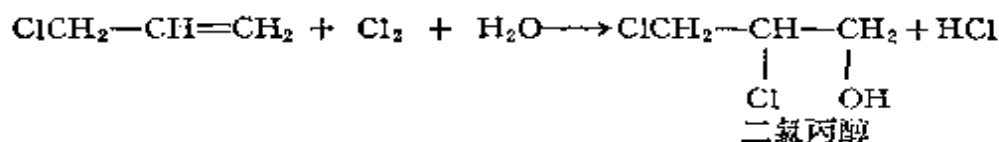


表 13.20 甘油的物理性质

分子量	92.09	蒸气压 (毫米)	50°C	0.0025
沸点 (°C) 760毫米	290		100°C	0.195
100毫米	222.41		200°C	46.0
5毫米	152.03	蒸发热(千卡/克分子)55°C		21.1
水溶液, 760毫米			165°C	18.74
甘油 10%	100.9	比热 (液体) 0 °C		0.540
50%	106.0		50°C	0.600
70%	113.6		100°C	0.669
折光率 (n_D^{20})		燃烧热(千卡/克分子)(恒容)		396.8
甘油 10%	1.34481	闪点 (°C) (密闭式)		177
50%	1.39809	燃点 (°C) { 空气		520
100%	1.47399	{ 氧气		412
比重 (d_4^{20})		表面张力 (达因/厘米)		
甘油 10%	1.02395	(对空气)		
50%	1.12845		0°C	88.0
100%	1.26362		20°C	63.4
粘度 (厘泊)			150°C	51.9
-20°C	$1.34 \cdot 10^5$	熔点 (°C)		17.9
0°C	$12.11 \cdot 10^3$	溶解度		
20°C	$1.499 \cdot 10^3$	(克/100克甘油)15.5°C		
100°C	14.60	尿素		50
甘油 20°C		NaCl		20
水溶液 10%	1.311	Na ₂ CO ₃		93
50%	6.050	NH ₄ Cl		20
100%	1499			

13.6.3 环氧氯丙烷

甲、制法 环氧氯丙烷可由前述烯丙基氯经过以下反应式进行次氯酸化、环化，然后再用苛性钠水解而成甘油。这一系列的方法一般称做壳牌公司合成甘油法¹⁾。



由烯丙基氯合成环氧氯丙烷的流程有如图 13.10 所示。

烯丙基氯与氯水即次氯酸的反应，是在水溶液液相下进行的。由于烯丙基氯对于水的溶解度极小，故用水量较多。又反应液系采用循环方式，故所用烯丙基氯的量较理论量为过量，以防副反应的发生。反应温度为 $25\sim 35^{\circ}\text{C}$ ， pH 为 $0.5\sim 2.0$ 。此一反应的生成物 $2/3$ 为 $2,3\text{-二氯丙醇-1}$ ，其余为 $1,3\text{-二氯丙醇-2}$ ，合计的收率为 92% 。两异构体不经分离，在水溶液状态即移至环化工序。

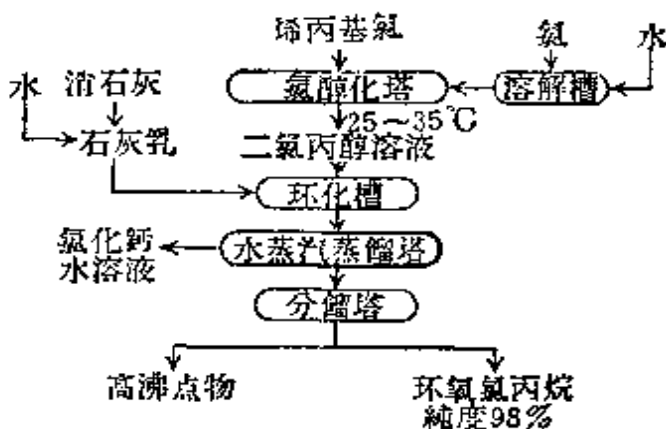


图 13.10 环氧氯丙烷合成流程图

环化是加入石灰乳在 60°C 以下的温度于搅拌下进行的，这时易于生成环氧氯丙烷。此物经水蒸汽蒸馏，环氧氯丙烷-水的共沸物即行分离，其沸点为 88°C ，含有 72% 的环氧氯丙烷。最后脱水精制，收率相当之高。

乙、性质 环氧氯丙烷具有类似氯仿的气味，有毒，常温于水中略溶，在低碳数醇、酯类、醚类、酮类、芳烃类中可溶。其物理性质有如表 13.21 所示。

表 13.21 环氧氯丙烷的物理性质^{3,5)}

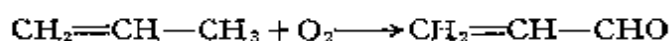
分子量	92.53	对于水的溶解度(重量-%)	上层98.53
沸点($^{\circ}\text{C}$) 760毫米汞柱	116.56	20 $^{\circ}\text{C}$	下层 6.58
比重(d_4^{20})	1.180	闪点(开放式) ($^{\circ}\text{C}$)	40.5
折光率(n_D^{20})	1.4382	蒸发潜热(计算)	9060
粘度(厘泊) $^{\circ}\text{C}$	1.56	(卡/克分子, 116.11°C)	
和水的共沸物 沸点($^{\circ}\text{C}$),		燃烧热(卡/克)	4524.4
760 毫米汞柱	88	蒸气压(毫米汞柱) 50 $^{\circ}\text{C}$	63.0
环氧氯丙烷(%)	72	100 $^{\circ}\text{C}$	456.3

丙、用途⁵⁾ 为合成甘油及其他物质的中间体，用于树脂的制造以及溶剂、增塑剂、稳定剂、表面活性剂、医药制造等方面。

环氧氯丙烷除用于氯化橡胶之外，又为含氯高聚物的稳定剂。为醋酸纤维、松香、酚树脂等的良好溶剂，但由于毒性，故在使用范围上受到一定限制。

13.6.4 丙烯醛

甲、制法 可由丙烯直接氧化，通过下列反应式而得丙烯醛。



这一反应的关键是如何选择有效催化剂与反应条件, 和如何由反应气体提取純的丙烯醛。

直接氧化多数是在气相进行。壳牌法¹⁴⁾所用催化剂为氧化亚铜, 将其吸附在硅胶、矾土、硅藻土等担体上应用。催化剂的再生是通入氧气。

反应的一例为将丙烯27.6%、氧7.8%、氮29.3%、水蒸汽35.3%的过量丙烯的混合气体通过上述催化剂。此刻所用压力約为2.6大气压, 温度約为350℃, 接触时间为0.8秒。氧的轉化率为24%, 丙烯醛的收率以消費的丙烯計为86%。

英国酿酒公司(Distillers)¹⁵⁾亦采用壳牌气相法。該公司所用催化剂为氧化铜, 以活性氧化铝为担体。以含有2%丙烯的空气和含有少量硒的过量氧气作为原料气体, 于300~360℃通过催化剂层进行氧化。丙烯醛的收率以原料丙烯計据称可达80%。

丙烯醛的回收法之一有采用水洗法¹⁶⁾者。水洗是在10~18大气压、10~30℃进行, 洗水經過解吸塔, 将水、甲醛以及高沸点物分开。解吸塔的馏出物含有90%的丙烯醛, 后者用水在低温下进行萃取蒸餾, 可得提純至99.5%左右的丙烯醛。回收率約为96%。

水洗法有須使用多量水的缺点。也有以液化丙烯代水为洗剂的方法发表¹⁷⁾, 此时的回收率据称約为97%左右。

乙、性质 丙烯醛为无色、有毒、易于变质的液体。具有非常强的刺激臭, 其蒸气对人体粘膜有强烈刺激性。

丙烯醛的物理性质有如表13.22所示。

表 13.22 丙烯醛的物理性质

分子量	56.06	比 热	0.5111
沸 点 (°C) 763毫米汞柱	52.8	溶解度 (重量-%)	在多数溶剂中可溶
凝固点 (°C)	-87		約 18
比 重 (d_4^{20})	0.8390	室温, 在水中	約 9
折光率 (n_D^{20})	1.4017	水在丙烯醛中	

共 沸 物	丙烯醛 (%)	水 (%)	甲醇 (%)	沸点 (°C) 毫米汞柱
丙烯醛-水	97.0	3.0		52.2
丙烯醛-甲醇	84.5		15.5	51.4
丙烯醛-水-甲醇	85.7	0.9	13.4	51.2

丙、用途 可作为冷冻剂用的报警剂, 催泪剂, 酒精变性剂, 消毒剂,

有机合成中間体，医药原料，树脂原料及其他。

[乃村 精一]

参 考 文 献

- 1) P.W. Sherwood, *Ind. Chemist*, 36, (11), 542-6 (1960).
- 2) Ullmann, 3 Band (1953).
- 3) Ullmann, 8 Band (1957).
- 4) “石油化学工業年鑑”, 石油化学新聞社, 石油化学調查所編 (1961).
- 5) Othmer, “Encyclo. Chem. Tech.”, vol. 3 (1949).
- 6) Shell Develop. Co. U.S.P. 2,608,585 (1952).
- 7) Distillers Co. Brit P. 706,552 (1954).
- 8) Shell Develop. Co. U.S.P. 2,514,966 (1950).
- 9) Shell Develop. Co. U.S.P. 2,606,932 (1952).

13.7 丙 烯 腈

13.7.1 制法

丙烯腈的制法工业上一向都是采用以乙炔为原料的，但是一旦丙烯法，即美孚油公司的所謂索亥俄 (Sohio) 一步法出現后，即刻引起了人們的注意。日本还有几家公司计划技术进口。

甲、丙烯氨一步法

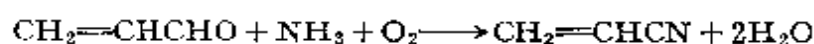
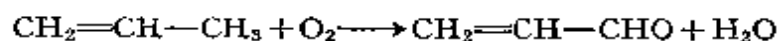
(i) 索亥俄法¹⁾ 以丙烯10%、氨10%、水蒸汽10%与空气70%的混合气体在400~500℃的溫度于二磷酸鉬盐(bi-phospho-molibdate) (以硅胶为担体) 的流态化催化剂上一步反应，丙烯腈收率約为50%。

(ii) 英国酿酒公司 (Distillers) 法 最近英国酿酒公司亦发表了一步法的专利²⁾。催化剂为鉬酸钴系 (以硅胶为担体)，据称此中如果添加氧化碲时可以提高产率。反应是在400℃前后进行的，丙烯的浓度为2~10%，氧气浓度为2~15%，氨过量。丙烯腈的收率以丙烯計为54.8%。

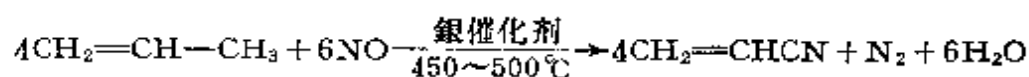
乙、丙烯醛与氨法

本法为上述两法的前身，为二步法。

英国酿酒公司法³⁾ 的流程有如图13.11所示。法系先将丙烯氧化为丙烯醛后再与氨反应。反应式如下：



丙、丙烯与氧化氮法⁴⁾ 此系杜邦公司所发展的方法，其反应如下示。1962年于得克薩斯州的 Beaumont 工厂开始生产。



丁、烯丙胺的氧化法 本法系根据壳牌公司的专利⁵⁾，以丙烯合成的烯

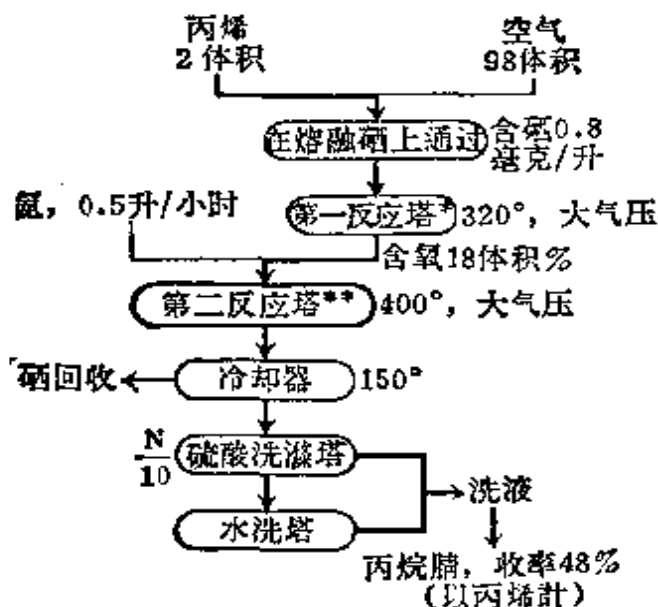
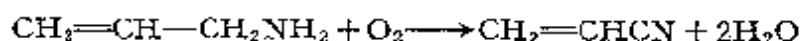


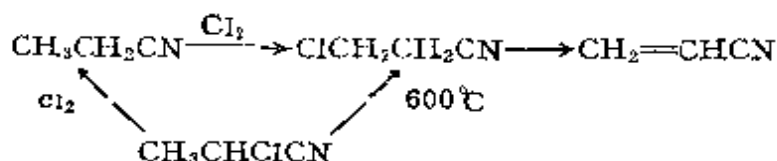
图 13.11 丙烯醛-氮法制丙烯腈流程图
(日本专利205,527)

- * 催化剂：以硝酸铜 5 份溶解在 2 份的水中用活性氧化铝浸渍后于 850℃ 加热 1 小时；
- ** 催化剂：以磷钼酸 23 体积-%浸渍硅胶
(图中所示温度均指摄氏)

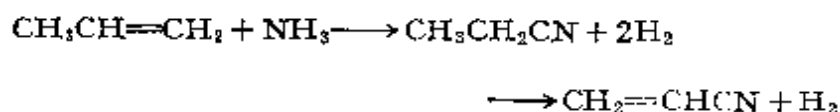
丙胺(3-氨基丙烯-1)为原料。烯丙胺蒸气与氧气混合后于银催化剂上进行氧化即得丙烯腈，收率据称可达86.5~88.8%。



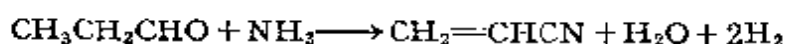
戊、丙腈氯化物的热解法 丙腈经下述方法氯化后热解为丙烯腈。此为罗姆-哈斯 (Röhm & Haas) 公司的专利⁶⁾。丙烯腈的收率以原料计为52.8%。



己、丙腈的脱氢法 此法为辛克莱炼油公司 (Sinclair Refining) 的专利⁷⁾。依照下式使丙烯与氨反应所生丙腈经脱氢而得丙烯腈。



庚、丙醛与氨法 此系飞利浦 (Phillips) 公司的专利⁸⁾，以丙醛与氨气通过铬系的催化剂层，其反应如下：



13.7.2 性质及用途

丙烯腈为微具刺激臭的无色液体，物理性质有如表 13.23 所示。

表 13.23 丙烯腈的物理性质⁹⁾

沸 点 (°C), 760毫米汞柱	77.3	閃 点 (°C)	0
熔 点 (°C)	-88.55 ± 0.05	比 热 (卡/克)	0.50 ± 0.03
比 重 (d_4^{20})	0.8060	燃烧热 (千卡/克分子)	420.5
蒸气的比重 (空气=1.0)	1.83	蒸发热 (千卡/克)	0.1361
折光率(n_D^{25})	1.3888	聚合热 (千卡/克分子)	17.3 ± 0.5
粘 度 (厘泊), 25°C	0.34		

为制备合成纤维、合成橡胶、苯乙烯共聚物及其他中间体的原料，其用途极广。

13.7.3 統計

表 13.24 日本丙烯腈的企业化情况¹⁰⁾

公司名称	設備能力 (吨/日)	丙烯供应来源	丙烯腈纤维制造厂	备 考
旭化成	15	日本石油化学	本公司*	} 索亥俄法 技术进口
三菱化成	20	三菱油化	三菱ボンネル**, 旭化成, 東洋化纤	
日東化学	20	東燃石油化学	鐘化***	
三井石油化学	30	本公司	未定	

* 产品商名开司米綸(カシミロン); ** 产品商名鞭乃尔(ボンネル); *** 产品商名卡内卡綸(カネカロン)。

表 13.25 日本丙烯腈的生产情况¹¹⁾

年 度	生产量 (吨)
1958	670
1959	12534
1960	22267

[乃村 精一]

参 考 文 献

- 1) Sohio 社, 日本特許公告 昭 36-3563. U.S.P. 2,904,580(1959).
- 2) Distillers 社, Australia P. 56,564 (1960).
- 3) Distillers 社, 日本特許 205,527 (昭 29); 200,067 (昭 28).
- 4) Du Pont 社, U.S.P. 2,736,739 (1952).
- 5) Shell Develop. Co., U.S.P. 2,375,016 (1945).
- 6) Rohm & Haas Co., U.S.P. 2,385,549 (1945).
- 7) Sinclair Ref. Co., U.S.P. 2,452,505 (1948).
- 8) Phillips Petr. Co., U.S.P. 2,412,437 (1946).
- 9) 神原博, "アクリロニトリル", 技報社 (1959).
- 10) "石油化学工業年鑑", 石油化学新聞社, 石油化学調査所編 (1961).
- 11) "化学工業統計年報", 通産大臣官房調査統計部 (昭36年版).

13.8 丙烯三聚体及四聚体

丙烯的低分子量聚合体在1930年代是作为迭合汽油而加以利用的。在初期的时候曾經实行过热聚合(热迭合), 不久即轉向以磷酸、焦磷酸銅、硫酸等为催化剂的方法, 并走向工业化。这种迭合汽油由于烷基化法的发展曾逐漸被淘汰, 但最近由于石油系合成洗滌剂的发展, 三聚体与四聚体又被人們所重視。此外最近以二聚体充做异戊二烯的合成原料也为人們所注意。

13.8.1 制法

現在工业上重要的丙烯低聚体的聚合法有以下三种:

甲、环球油品公司的 U.O.P. 式固定型磷酸催化劑法;

乙、加利福尼亚研究公司的 C.R.C. 式薄膜磷酸催化劑法;

丙、C.R.C. 式液体磷酸催化劑法。

环球油品公司 (Universal Oil Products Co.) 的固定床型磷酸催化劑法, 是将磷酸吸附于硅藻土上, 然后成型为錠剂在固定床上使用。在使用时注加少量水分以調节其 pH, 用以維持催化劑的活性。

加利福尼亚研究公司 (California Research Corp.) 的薄膜磷酸法系于固定床层充以粒狀石英, 然后注加磷酸使石英表面形成磷酸的薄膜, 用于催化反应。一旦活性降低, 可經水洗、干燥再用磷酸吸附, 循环使用。

C.R.C. 液体磷酸法系以含有正磷酸計为 117~122% 的各种多磷酸的混合物于 80℃ 以上的温度、15 大气压的条件下使与原料丙烯相接触。本法与前二法所不同者, 为了防止磷酸的腐蝕需用特殊的鎳-鈾鋼, 但可用小型反应塔, 而全收率高(其中三聚体收率低, 五聚体的收率有所增加)。

以上各法主要是以解决烷基苯系合成洗滌剂的原料四聚体为目的。前两方法所副产的二聚体以下的輕质餾分可于原料系統內再行循环以提高其分子量; 而 C.R.C. 式液体磷酸法, 輕质餾分即不經循环亦可一次得到以四聚体为主的产品, 其中略含五聚体。

13.8.2 用途

丙烯三聚体是以 C_9 的烯烴为主成分的混合烴, 主要用途为苯酚的烷烴化所得壬基苯酚与 2~30 克分子的环氧乙烷縮合使之生成非离子型表面活性

剂。后者可用于紡織、脫脂、染色、上漿等的乳化剂，清洗剂，分散剂；最近又有用于家庭用液体洗剂的倾向。丙烯三聚体为烯烴，經羰基合成增加一碳原子使之变为十碳醇，进一步成为相当的苯二甲酸酯（苯二甲酸二癸酯，DDP），可用于聚氯乙炔的增塑剂。

丙烯的四聚体为 C_{12} 的烯烴，即以十二碳烯为主的混合烴，另在聚合过程中尚有低分子量及高分子量的副产烴生成。它的主要用途是苯的烷基化，生成十二烷基苯（通称为“烷基苯”），再經硫酸磺化、碱中和而获得烷基苯磺酸鈉(ABS)。后者再加入各种組分子以調合即成为家庭用粉状或液体合成洗滌剂。一般的講，在烷基苯中的烷基愈小，其合成洗滌剂的水溶性愈好，但对于起泡与洗滌力方面有降低的趋势。因此，最近对于以 C. R. C. 式液体磷酸法所得四聚体（內略含五聚体）用于合成洗滌剂的原料，頗为人們所重視。四聚体与三聚体同样可与苯酚經过烷基化做为非离子型表面活性剂的原料，又可經羰基合成法制成十三烷醇，用于增塑剂的原料。又由四聚体所衍生的十二烷基硫醇可用于丁苯橡胶类的乳液聚合合成橡胶的調整剂。

日本尚未生产三聚体及四聚体，全由其他国家輸入。日本石油洗剂公司、三菱油化公司、住友化学公司与日東化学公司均拟于1962年开始生产合成洗滌剂的原料。

〔附〕 丙烯二聚体

丙烯的二聚体虽可由磷酸系催化剂使丙烯聚合而得，但此法难以有选择地获得二聚体。最近由于二聚体可供异戊二烯与合成纖維原料的說法提出后，又引起了人們的注意，因而有选择地合成二聚体又重新做为問題提出。可用的催化剂除齐格勒（Ziegler）型的三乙基鋁外，尚有金属鈉或鋁-氧化鋁系物质。丙烯二聚体以2-甲基戊烯-1为主要成分，将此异构化为2-甲基戊烯-2后經热裂化脫甲烷而得异戊二烯（參照异戊二烯一項）。

〔平川 芳彦〕

参 考 文 献

- 1) E. K. Jones, *Petroleum Refiner*, 33, No. 12, 186 (1954).
- 2) P. W. Sherwood, *Petroleum Refiner*, 32, No. 1, 97 (1953).
- 3) W. K. Griesinger, J. A. Nevison, "Progress in Petroleum Technology", American Chemical Society (1951).
- 4) 寺井芳男, 化学工場, 4, No. 13, 26 (1960).
- 5) G. E. Langlois, J. E. Wolkey, *Petroleum Refiner*, 31, No. 8, 79 (1952).
- 6) E. D. Kane, G. E. Langlois, *Petroleum Refiner*, 37, No. 5, 173 (1958).
- 7) 日本揮発油, 化学工業, 8, 950 (1957).
- 8) G. Egloff, P. C. Wehnert, *Proc. World Petroleum Congress*, Sect. IV, 201 (1950).
- 9) 藁谷年彦, 化学工業, 12, 890 (1961).
- 10) K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 84, 323 (1952).

13.9 硝基烷烴

由商务溶剂（Commercial Solvents）公司所发展的硝基烷烴类有硝基甲

烷、硝基乙烷、1-硝基丙烷、2-硝基丙烷四种。兹以硝基丙烷为主，对于硝基烷类概述如下。

13.9.1 制法

现在工业上常用的是烷烃气和硝化直接合成法。

将丙烷气先在预热器内于 $430\sim 450^{\circ}\text{C}$ 进行预热，然后引至内面衬有玻璃或用二氧化硅(Silica)的反应塔，反应塔可由几处向内部的丙烷气喷注75%硝酸。反应温度调节到 $390\sim 440^{\circ}\text{C}$ ，丙烷与硝酸的克分子比为5:1。

硝化剂可用硝酸、无水硝酸、硝酸+硫酸、二氧化氮、四氧化二氮等。硝酸与二氧化氮虽可得到同种产品，但前者收率较高，并且可以制得硝化程度较高的化合物。

由反应塔出来的气体经冷凝器冷却，硝基烷与稀硝酸即行凝缩，丙烷与气态氧化物由回收塔回收，丙烷可循环使用。生成物的平均组成(%)为：硝基甲烷25，硝基乙烷10，1-硝基丙烷25，2-硝基丙烷40。

图13.12为硝基烷烃制造流程图。

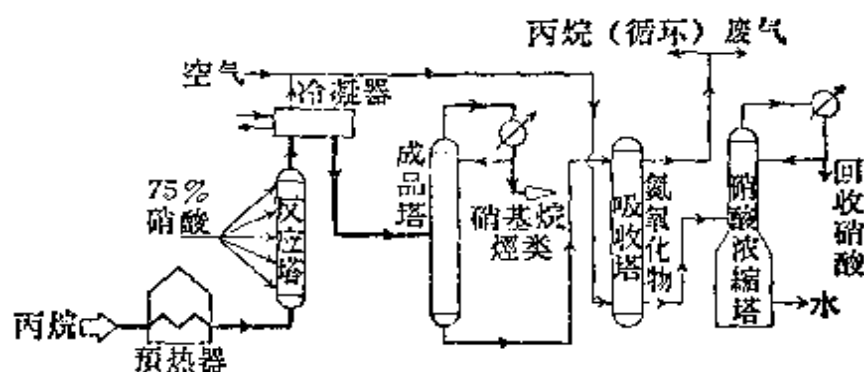


图 13.12 硝基烷烃制造流程图

此外硝基烷烃尚可由不饱和烃经气相或液相硝化，饱和烃经液相硝化而制得。

13.9.2 性质

硝基烷烃均为无色液体，有类似氯仿的气味。硝基丙烷的物理性质及商品标准规格CSC有如表13.26所示。

硝基烷烃的吸入毒性与其他有机溶剂相似。2-硝基丙烷蒸气在空气中的允许量美国规定为50ppm。致死量口腔内服为0.25~1.00克/公斤体重。

13.9.3 用途

硝基烷烃自从工业生产以来，新的用途逐渐发现。主要是溶剂、中间体、喷气式发动机燃料、喷雾剂等最有前途。

甲、溶剂 硝基烷烃用于溶剂具有优良的性能。几乎对所有的有机化合物如有机芳香族化合物，醇、酮、醚、酯等，以及染料、油脂、蜡、树脂、合成橡胶等均具有颇强的溶解力。在溶剂方面主要有以下用途。

(i) 醋酸纖維 硝基丙烷与酒精併用可为强力的溶剂。

(ii) 三醋酸纖維 以硝基丙烷和酒精及芳烃的混合物为溶剂可以代替一向应用的较有毒性的氯化烃类。

表 13.26 硝基丙烷的物理性质及规格

物 理 性 质	1-硝基丙烷	2-硝基丙烷
分子量	89.09	89.09
沸 点 (°C), 760毫米汞柱	131.6	120.03
与水的共沸混合物的沸点 (°C)	91.2	88.4
共沸混合物中的硝基烷烃 (重量-%)	64.5	73.1
蒸气压 (毫米), 20°C	7.5	12.9
蒸发速度	88	110
凝固点 (°C)	-108	-93
比 重 (d_{20}^{20})	1.003	0.992
蒸气密度 (空气=1.0)	3.06	3.06
每 (美国) 加仑的重量 (磅), 75°C	8.35	8.24
膨胀系数 (每° F)	0.00056	0.00058
折光率 (n_D^{20})	1.4015	1.3941
表面张力 (达因/厘米), 20°C	30.0	30.0
粘 度 (厘泊), 20°C	0.811	0.746
燃烧热 (千卡/克分子)	481.2	475.5
蒸发潜热 (卡/克), 30°C, 计算值	107.3	104.4
热容量 (卡/克) 25°C	0.471	—
介电常数30°C	23.24	25.52
燃 点 (°C)	420	428
闪 点 (°C)	49	40
0.61克分子浓度水溶液的pH, 25°C	6.0	6.2
在水中的溶解度 (体积-%), 20°C	1.4	1.7
水在其中的溶解度 (体积-%), 20°C	0.5	0.6
規 格 [CSC (商业标准)]	1-硝基烷 (1-nitropropane)	2-硝基烷
純 度 (重量-%, 最少)	94	94
硝基烷烃总量 (重量-%, 最少)	99	99
比 重 (d_{25}^{25})	0.997~0.996	0.986~0.990
酸 度, 以醋酸計 (重量-%, 最高)	0.2	0.1
水 分 (重量-%, 最高)	0.2	0.2
顏 色 (美国APHA, 最高)	20	20
蒸餾范围 (760毫米, 90%, 最少, °C)	129~133	119~122

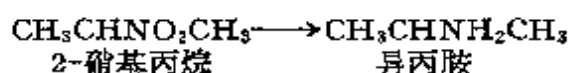
(iii) **乙烯基树脂** 硝基丙烷为氯乙烯-醋酸乙烯共聚物的最强的溶剂。与常用的酮类溶剂相比, 它可以形成温度低得多的溶液。

(iv) **硝酸纤维** 对于这类适于造漆用硝酸纤维, 它具有良好的溶解力, 适于涂料或粘剂剂的配制。

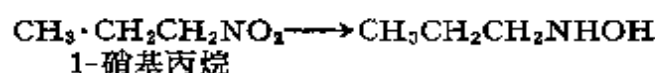
乙、根据反应性出发的用途

硝基烷烃在其他方面的较大用途是利用其反应性而衍生的化合物。因此, 硝基烷烃具有任何其他有机药品所不具备的广泛用途。

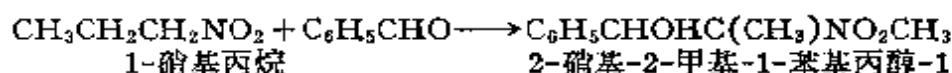
(i) 硝基烷烃还原时生成伯胺。



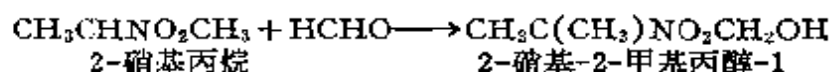
(ii) 硝基烷烃在锌粉与水的存在下缓慢还原可得正烷基羟胺(还原剂)。



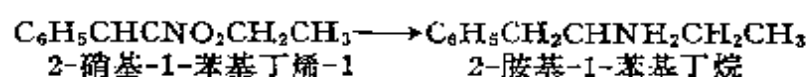
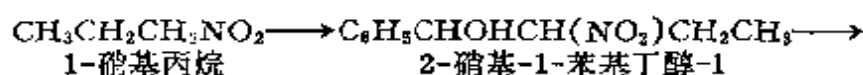
(iii) 硝基烷烃与芳香族醛缩合可得芳香族硝基羟基化合物。



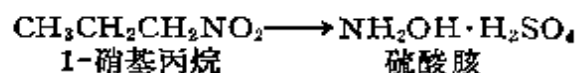
(iv) 硝基烷烃与脂肪族醛缩合时生成脂肪族硝基羟基化合物。



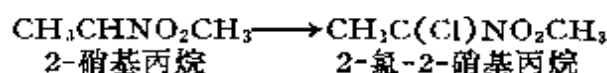
(v) 由芳香族硝基羟基化合物制备芳香族胺类(医药品原料)。



(vi) 硝基烷烃与无机酸作用制备羟胺(强反应性)。



(vii) 硝基烷烃的钠盐氯化可得氯化硝基烷烃。此可用于硫化促进橡胶与杀虫剂的制造。



〔乃村 精一〕

参 考 文 献

Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 9, 428~455 (1952).

Petroleum Refiner: Petrochemical Handbook, Nov. 1959.

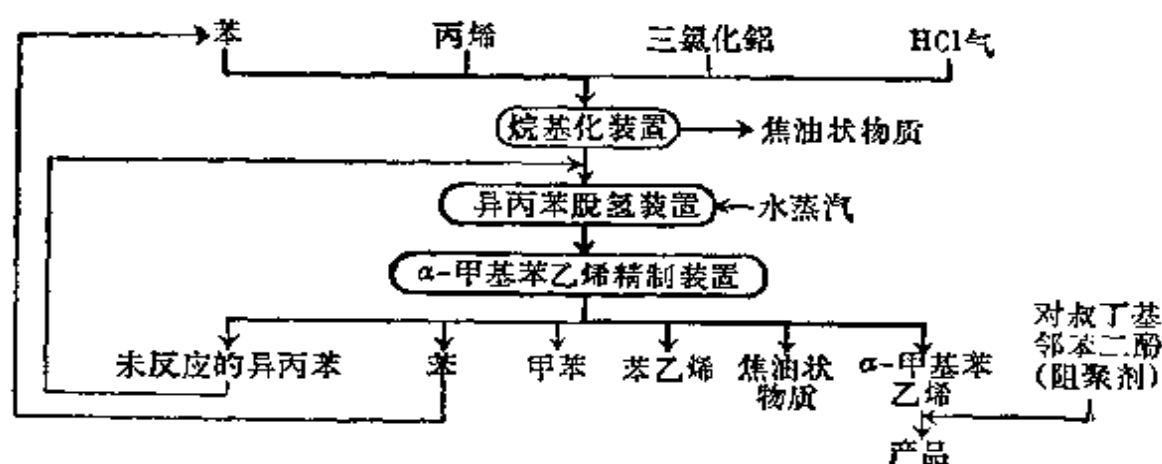
13.10 α -甲基苯乙烯

13.10.1 制法

α -甲基苯乙烯普通在异丙苯法制造苯酚时约有 10% (对苯酚而言) 的副产。在学术上较有趣味的 α -甲基苯乙烯合成法, 是将二甲基苯基甲醇在 300℃ 于氧化铝上热裂化, 其收率较高。

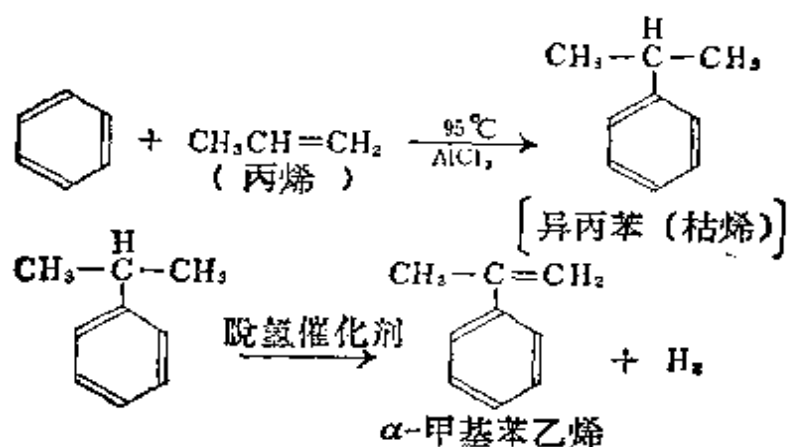
α -甲基苯乙烯大部是由异丙苯脱氢而制造的。这一反应可用种种催化剂进行。

道 (Dow) 化学公司所采用的 α -甲基苯乙烯合成法有如图 13.13 所示。

图 13.13 α -甲基苯乙烯合成流程图

这一方法分三步进行。第一步是苯和丙烯合成异丙苯（枯烯）（参照IV, 14.3）。

苯与丙烯在无水三氯化铝与盐酸存在下于无水状态送入烷基化装置，苯即被烷基化，生成异丙苯和烷基化程度更高的烷基苯。



烷基化时需要高純度的丙烯、无水三氯化鋁及苯。盐酸起着助催化劑的作用，以增大催化劑的效果。盐酸或者是在烷基化裝置內與其他氣體混合裝入，或者是以2-氯丙烷（異丙基氯）的形式應用均可。

丙烯气体可向苯-无水三氯化铝的混合物中吹入。

粗的烷基化物由反应器溢流而出，引至貯槽，用苛性鈉洗滌，然后精餾即为成品。关于多异丙基苯可通过与苯及无水三氯化铝的反应而脱烷基。

第二步工序是异丙苯脱氢。脱氢反应可通过催化剂层连续进行。

过热水蒸汽約 3 份与异丙苯約 1 份混合后通过催化剂层。借水蒸汽的热以使催化剂温度保持600~675℃。水蒸汽具有抑制副反应的稀释剂作用，又可对催化剂上所沉积的炭通过水煤气反应而除却，由是可使催化剂连续使用。催化剂的寿命在1年或以上，在此期間可连续使用。

脱氢后的粗制品主要是 α -甲基苯乙烯和异丙苯，其他尚有苯、甲苯、苯乙烯、焦油状物质以及痕量的杂质，冷却后送入粗制品貯槽。

表 13.27 沸点近似的成分

	沸点差(℃)
乙基苯—苯乙烯	9
苯乙烯—异丙苯	7
异丙苯— α -甲基苯乙烯	13

第3步工序是粗制脱氢产品的精餾。这一精餾可在35毫米汞柱（绝对压力）乃至常压的种种减压状态下进行的。此分餾須精密。除 α -甲基苯乙烯外，其他循环使用的苯、苯乙烯、甲苯也都需要以高纯度取出，尤其是在表13.27中的成分的区分必須充分注意。

其他应注意事項是 α -甲基苯乙烯对于热虽不易发生聚合，但如有少量某种杂质存在时即起催化聚合作用，又少量空气在高温下会使它迅速氧化而生成乙酰苯（苯乙酮）或其他氧化产物。聚合物为在常压下具有200℃以上沸点的泥浆状液体。

从蒸餾取得的 α -甲基苯乙烯的分析数值如下。

表 13.28 蒸餾精制后的 α -甲基苯乙烯分析数值(%)

α -甲基苯乙烯（凝固点法）	99.5	硫	0.0018
醛类（以苯甲醛計）	0.023	聚合物	无
酮类（以乙酰苯計）	0.031	异丙苯	<0.5
氯化物	0.0027	苯乙炔	0.0013

13.10.2 性质

純的 α -甲基苯乙烯（凝固点法100%）为无色液体，其物理性质有如表13.29所示。

阻聚剂与抗氧化剂 α -甲基苯乙烯虽不易聚合，但如长時間不加阻聚剂貯存时，則仍有部分聚合。又在空气中曝露时則逐漸氧化，生成乙酰苯、醛类及过氧化物类。为了防止低温聚合与氧化則加入阻聚剂与抗氧化剂。氢

表 13.29 純 α -甲基苯乙烯的物理性质

沸点(°C), 760毫米汞柱	165.38	粘度(厘泊) 20°C	0.940
凝固点(°C)	-23.31	蒸发潜热(卡/克), 20°C	
比重(d_4^{20})	0.9100	760毫米汞柱, 165.4°C	81.8
" (d_{25}^{25})	0.9062	闪点(°C)	57.8
折光率 (n_D^{25})	1.53586	线膨胀系数 (厘米/厘米/°C)	0.0011
比热(卡/克) 50°C	0.495	蒸气压(毫米汞柱), 20°C	1.9
比热(卡/克) 100°C	0.520	溶解度(%), 在水中	0.056
		水在其中	0.010

醌、水杨醛、硫等均可使用, 但以加20ppm叔丁基邻苯二酚 (*p-tert-butylcatechol*) 最为有效。在多数情况下利用 α -甲基苯乙烯时其所加阻聚剂不需除去。加有50ppm的叔丁基邻苯二酚的 α -甲基苯乙烯(38°C, 暗处)在与软钢、镁、铝、镀锌的铁、锡等共同贮存时亦不着色。与铜同贮则迅速着色。铜与锈可以促使抑制剂与抗氧化剂被消耗。

13.10.3 用途

α -甲基苯乙烯的用途正处于发展途中, 计有高聚物的制备、合成橡胶原料、与其他树脂的共聚体、增塑剂等方面。

[乃村 精一]

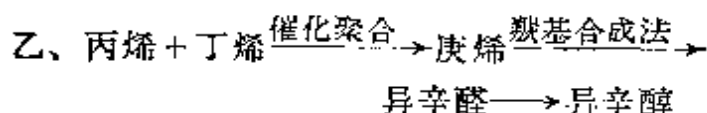
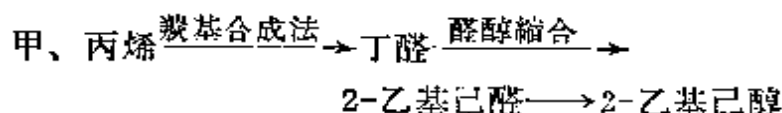
参 考 文 献

- 1) Boundy-Boyer, "Styrene", Reinhold (1962).

13.11 辛 醇

13.11.1 制法

以烯烃中的丙烯为原料所制得的辛醇有2-乙基己醇和异辛醇。这两种辛醇的制造过程有如下示。



美国的2-乙基己醇约有半量是由上述“甲”法经由丁醛而生产的。日本三菱化成公司也采用着这一方法。

最近有将羰基合成与醛醇缩合两步工序連結在一起的一方法, 即所谓羰醇 (Aldox) 法¹⁾出现。日本东亚燃料公司亦正在计划用此法生产。

羧醇法的流程有如图 13.14 所示。

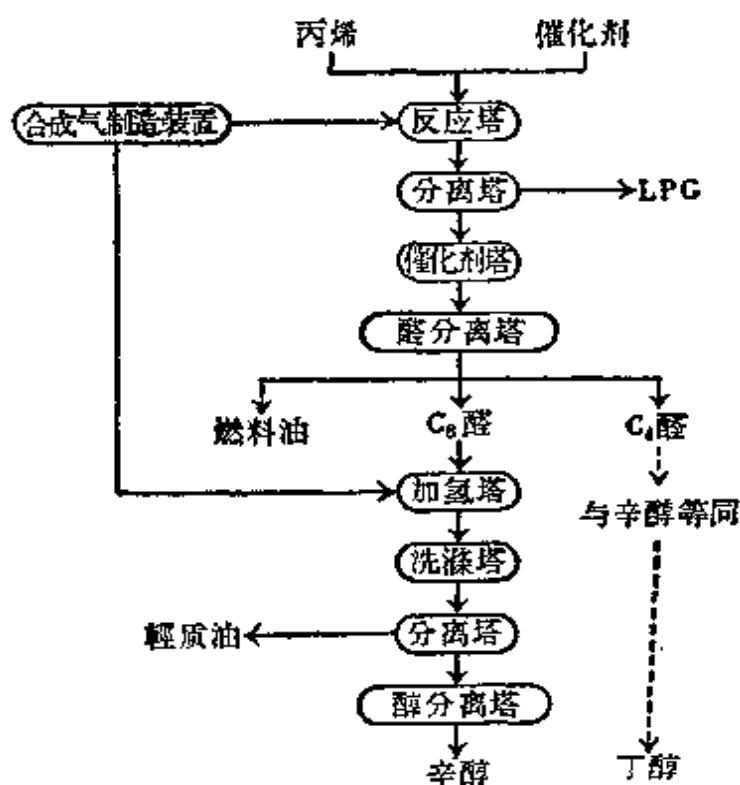


图 13.14 羧醇 (Aldox) 法2-乙基己醇制造流程图

表 13.30 异辛醇制备反应条件³⁾ (代表性的)

生产过程和产品	反 应 条 件 和 结 果		
羧基合成反应	催化剂: 环烷酸钴	(重量-%)	2.5
	反应温度,	(℃)	176
	反应压力	(大气压)	200
	H ₂ /CO比		1.1/1
	烯烃转化率	(%)	81
脱钴处理	反应温度	(℃)	153
	反应压力	(大气压)	6
	溶解钴 脱钴前	(重量-%)	0.081
	脱钴后	(")	0.001
氢 化	反应温度	(℃)	200
	反应压力	(大气压)	193
产 品	以烯烃计的收率	(重量-%)	
	异辛醇		74.6
	残 油		26.8

本法是由埃索設計研究 (Esso Research & Engineering) 公司发展的。将原料丙烯、合成气与催化剂送至反应塔，于高压下使羰基化反应与縮合反应同时进行。此刻所用者为特殊催化剂。将反应生成物送至分离塔，将液化石油气 (LPG) 由塔頂除却后，再于脫催化剂塔完全除去催化剂。此后再将生成物送至下一步的醛分离塔。将 C_4 及 C_5 醛分离后，經氢化、洗滌，最后使丁醇及辛醇精制即为产品。本法过程較少，基建費用可以降低，并且2-乙基己醇的收率高，成本可以显著降低，据称約为电石法及醱酵法的 $\frac{2}{3}$ 强。关于工艺条件与催化剂的組成等詳細情况尚不明。

上述的“乙”法所用庚烯是由丙烯与丁烯的混合物經過催化聚合（即催化迭合）所得迭合汽油精餾而得。如以丙烯与丁烯几相等量的混合气体于 135°C 、38大气压下催化聚合即得含有40~50%庚烯的迭合汽油。因此，由是所得的辛醇乃是种种异构体的混合物。

羰基合成法所制备的醇，其生成的酯类产品必須是无色的，因此在原料烯烴的精制²⁾时如何除去双烯烴以及硫黃，是需要解决的問題。

羰基合成法制造异辛醇，其代表性的反应条件有如表13.30所示。

13.11.2 性质

表 13.31 辛醇的物理性质

項	目	2-乙基己醇	异辛醇 ¹⁾
沸 点	($^{\circ}\text{C}$)	181~183 (743毫米)	185~190
折光率	(n_D^{20})	1.4328	1.4308
比 重		0.8328	0.8315
傾 点	($^{\circ}\text{C}$)		< -70.6
粘度 (厘泊)	20°C		21
閃 点	($^{\circ}\text{C}$)		> 82
膨胀系数	(每 1°C)		0.000814
表面张力 (达因/厘米), 20°C			29.5
比 热 (卡/克/ $^{\circ}\text{C}$), $50\sim 150^{\circ}\text{C}$			0.79
对于水的溶解度 (克/100克), 25°C			0.06
蒸气压 (毫米汞柱), 50°C			1.95

13.11.3 用途

辛醇的主要用途为制造增塑剂的中間体。

13.11.4 統計

現在日本市售的 C_8 醇为2-乙基己醇和辛醇。表 13.32 为两种醇类的生产量与价格的变迁。由表可知2-乙基己醇的生产增长較速，但在价格方面則較之辛醇（还原法）略高。如前所述，庚烯羰基合成法是以庚烯为原料的，此

法較其他方法生产过程为少，生产成本有降低的可能性。

表 13.32 日本辛醇的产量与价格的变迁⁵⁾

年 度	2-乙基己醇			辛醇 (还原法)		
	生产量(吨)	出厂产值 (千日元)	出厂单价 (日元/公斤)	生产量(吨)	出厂产值 (千日元)	出厂单价 (日元/公斤)
1956	6660	734033	260	475	8620	233
1957	7291	595775	281	650	2940	227
1958	7952	1010515	265	746	11632	215
1959	11373	1684187	258	1261	19898	214
1960	17348	2160846	248	1425	21193	210

〔乃村 精一〕

参 考 文 献

- 1) 道隆, 化学经济, (3), 40 (1960).
- 2) H. Heinemann, H. Shalit, *World Petroleum*, 30, (10), 84 (1959).
- 3) V. N. Hurd, B. H. Gwynn, *Oil & Gas J.*, June, 8, 200 (1959).
- 4) L. F. Hatch, J. P. Thorn, E. J. Wickson, *Petrol. Refiner*, 30, (8), 143 (1957).
- 5) 通産大臣官房調査統計部編, “化学工業統計年報”(昭和35年版)

13.12.D-D混合剂 (滴滴混合剂)

13.12.1 制法

D-D混合剂是壳牌公司在1930~1940年代发展的土壤燻蒸剂。为氯丙烯制造时所副产的两种主要成分1,3-二氯丙烯和1,2-二氯丙烷的混合物，具有强力的杀线虫效果，因而农业上开始用为土壤燻蒸剂。丙烯热氯化制造烯丙基氯时的副产品除上述两种氯化物外，尚含有多数的丙烯与丙烷的氯化物，但是对于杀线虫有效者，根据文献^{1,2)}所载乃是顺式与反式 1,3-二氯丙烯。

D-D混合剂的合成方法如下：

甲、丙烯热氯化制造烯丙基氯时的副产品³⁾ (壳牌公司)；

乙、丙烯与烯丙基氯的混合气体热氯化³⁾ (壳牌公司)；

丙、丙烷的催化热氯化⁴⁾ [通用苯胺公司 (General Aniline)]；

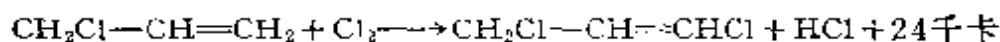
丁、丙烷与丙烯的混合气体催化热氯化⁴⁾ (通用苯胺公司)；

戊、1,2-二氯丙烷的热氯化⁵⁾ (壳牌公司)；

己、丙烯与水的混合气体在高克分子比的氯气存在下进行热氯化⁶⁾ (道化学公司)；

甲), 乙), 丁) 及 己) 几种情况均系想做在反应过程中生成烯丙基氯的，所以在本质上也就是烯丙基氯的氯化。其反应如下：





在日本由于缺少以烯丙基氯为中间体的合成工业，所以必须把烯丙基氯再行氯化才能满足制备 D-D 混合剂的需要。

兹就以未反应的丙烯和副产烯丙基氯回收循环使用的制造流程图示如下。

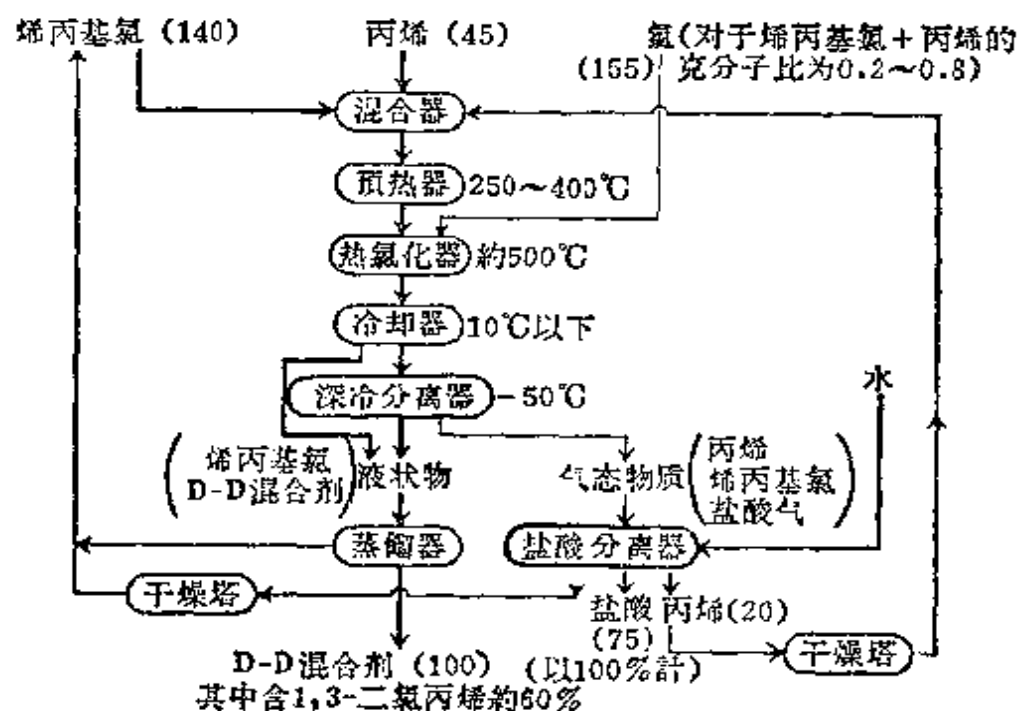


图 13.15 D-D 混合剂制造流程图

这一方法如流程图所示，氯气/丙烯 + 烯丙基氯的克分子比为 0.2~0.8。将丙烯与副产烯丙基氯的混合气体约于 500°C 热氯化后，冷却，回收盐酸及未反应的丙烯，另由冷却时所获液态物质中分离副产的烯丙基氯，以供循环再热氯化之用。其余液态物质经过蒸馏即为产品 D-D 混合剂。

13.12.2 性质

D-D 混合剂为种种丙烷与丙烯的二氯化物的混合体已如前述，其中有效成分为 1,3-二氯丙烯的顺式与反式异构体。产品分析举例有如表 13.33 所示。

表 13.33 分析举例

成 分	含 量 (重量-%)	成 分	含 量 (重量-%)
烯丙基氯	2.86	1,3-二氯丙烷	—
3,3-二氯丙烯	4.70	1,3,3-三氯丙烯 (顺式 + 反式)	4.20
1,2-二氯丙烷	32.93	1,2,3-三氯丙烷	0.84
1,3-二氯丙烯 (顺式)	27.89	未知物质	0.50
1,3-二氯丙烯 (反式)	25.87	合 计	99.79

表 13.34 主要杀线虫剂¹⁾

	1,3-二氯丙烯	氯化苯	溴甲烷	二溴乙烷 (1,2-DB)	二溴氯丙烷 (DBCP)	甲胺基苯磺酸钠
化 学 式	$\text{CHCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	CCl_3NO_2	CH_3Br	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CS}-\text{S}-\text{Na}$
沸 点 (°C)	顺式 104.2 反式 112	112.4	3.5	131.5	195~200	196
比 重	顺式 1.224 反式 1.217	1.692	1.732(0°C)	2.172	2.08	
性 质	纯品为无色有甜味的挥发性液体	催泪性、刺激性很强的液体	无色无臭的气体，对人的毒性大	微具甜味的无色液体	无色有甜味的液体	催泪性、水溶性液体
杀线虫的有效性*	45	40	23	100(标准)	300	80
商 品 名	D.D.		サンヒューム(散浪姆)，メチプロン(灭其布龙)	Nemafume 30	Nemagon, ネマゴン(内馬賽得)，サンネマ(散内馬)	Vapam(維巴姆)
形 状	含1,3-二氯丙烯50~60%，1,2-二氯丙烷25%，其他氯化物15~25%，为具有刺激性有臭的，黄褐色油状液体，腐蚀性大，易引水	无色液体，纯度99%，腐蚀性大。	为了防止其危险性，加入2%的氯化苦压入钢罐式耐压液体，纯度98.5%	用石油系稀释剂稀释为30%。另有乳剂	用石油系稀释剂稀释为20%及40%。另有乳剂及颗粒剂	稀释为30%
开始使用年份	1943	1919	1940	1945~7	1956	1955
标 准 药 量 (每10公亩)	20升 約有5个月的残效性，如一次使用，二年有效。	13~14升	26公斤	Nemafume 30 为20升	20%油剂 6~10升	30%油剂 20~30升

* 以纯品为依据的大约比较数。

** 商品有含90%二氯丙烯的“テロン(泰龙)”，二氯丙烯与二溴乙烷的混合制剂“ドローン(多龙)”等等。

13.12 3 統計

表 13.35 日本杀綫虫药剂的出厂情况 (千升)⁸⁾

	1959年	1960年	备 考
D-D 混合剂	331	1006	
氯化苦	585	837	烟草用2600公頃
溴甲烷	235(吨)	542(吨)	大部用于穀仓燻蒸
二溴乙烷 (EDB)	674	1466	换算为30%油剂
二溴氯丙烷(DBCP)	20(吨)	9(吨)	40%乳剂
甲胺基肼酸鈉	11	1	30%油剂

表 13.36 杀綫虫剂在美国的使用情况 (1958年)

	防治面积 (公頃)	数 量 (吨)	最少使用量 (每10公亩)(公斤)	备 考
D-D混合剂	80000	18000	22	
二溴乙烷(EDB)	160000	9800	6	100%
二溴氯丙烷(DBCP)	20000	400	2	100%

〔乃村 精一〕

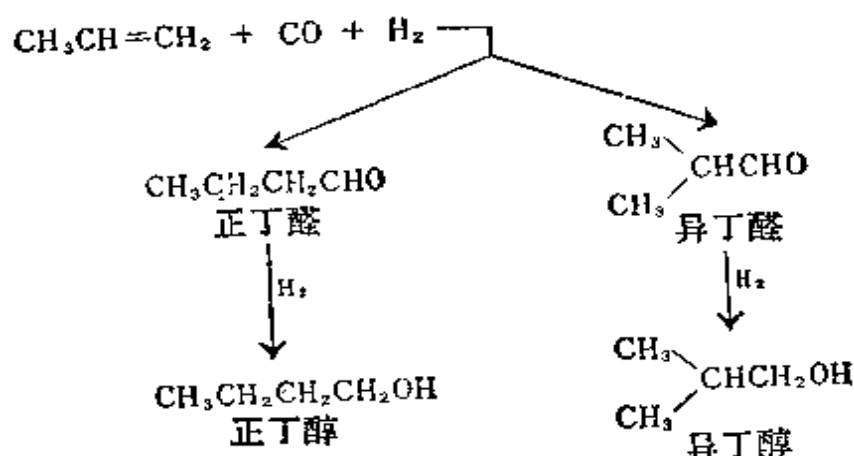
参 考 文 献

- 1) Bataafsche Petr.Co. 日本特許 198,629 (1952).
- 2) W. Moje, et al., *Agr. & Food Chem.*, 5, 32 (1957).
- 3) Shell Develop. Co. U.S.P. 2,430,326 (1947).
- 4) General Aniline, U.S.P. 2,410,647(1946).
- 5) Shell Develop. Co., U.S.P. 2,449,286 (1948).
- 6) Dow Chem. Co. U.S.P. 2,683,642 (1954).
- 7) 井本、松岡, 化学工業, 12 (1), 72~9 (1961).
- 8) “農業生産販売表”, 農林省振興局植物防疫課.

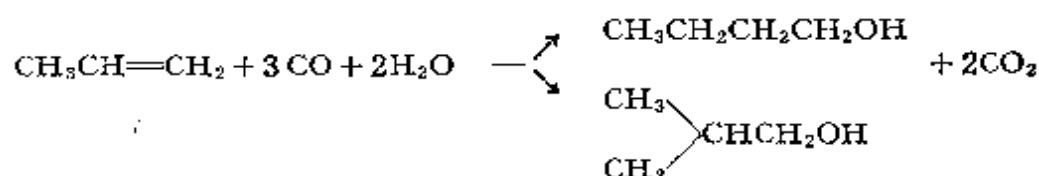
13.13 其他的丙烯系統产品

13.13.1 丁醇

以丙烯为原料合成丁醇的方法, 除羰基合成法已在欧美各国工业化外, 最近又有雷珀 (Reppe) 法发表。羰基合成法是以羰基钴为催化剂以使丙烯与合成气反应, 亦即以一氧化碳与氢的混合物于110~140℃、200~300大气压下反应生成丁醛, 然后氢化为丁醇。其反应如下, 通常生成正丁醇与异丁醇各半:



然而雷珀法是在約 15 大气压、90~110℃ 的稳定条件下进行的。如下所示，可一步即获得丁醇，并且生成物的比例与上法不同，正丁醇为85%，异丁醇为15%。

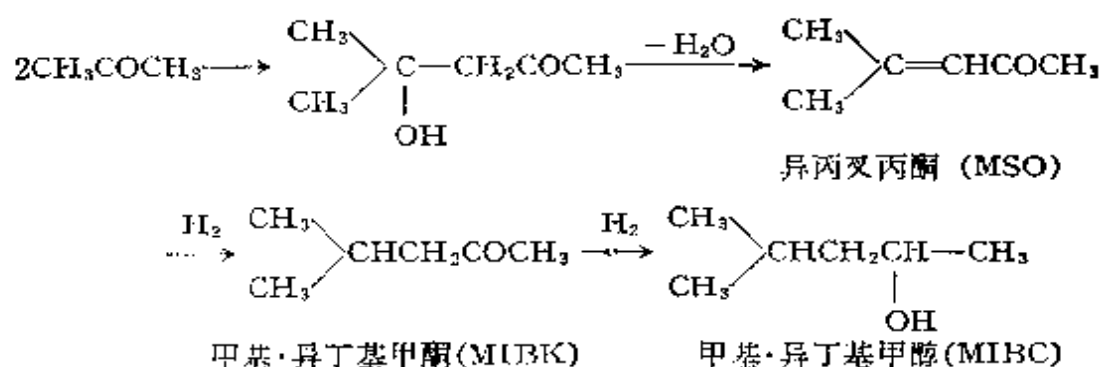


催化剂的组成为五羰基铁与正丁基吡咯烷 (*n*-butylpyrrolidine) 及水反应而得²⁾。此法正在西德 B.A.S.F 公司(巴登苯胺碱公司)进行中間試驗，无腐蚀作用，可能为最近将来廉价生产正丁醇的一种合成方法。

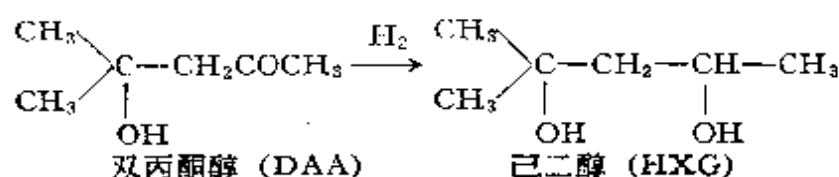
日本尚无以丙烯为原料生产丁醇的单位。但已有几家公司在计划利用雷珀法进行生产。

13.13.2 甲基·异丁基甲酮 (MIBK) 及其有关化合物

甲基·异丁基甲酮 (MIBK) 是由丙酮经过以下步骤合成的：



即以丙酮在碱存在下进行醇醛缩合所得双丙酮醇 (DAA) 加氢，可由下式而获得己二醇 (HXG)。



又以双丙酮醇与碘-硫酸等加热进行脱水反应, 生成异丙叉丙酮(MSO), 再用阮奈镍(Raney-Ni)氢化而得甲基·异丁基甲酮。此物再经氢化, 或以异丙叉丙酮深度氢化, 可得甲基·异丁基甲醇(MIBC)。

此等丙酮衍生物的性质有如表 13.37 所示。

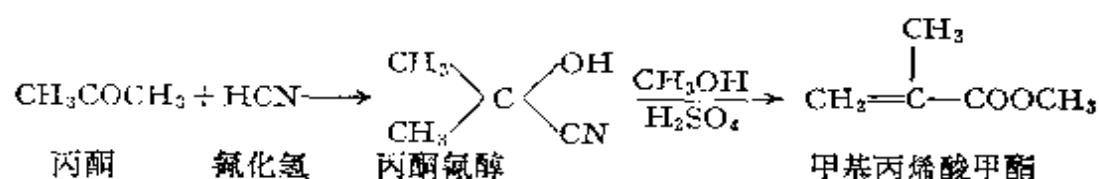
表 13.37 丙酮衍生物的性质

	双丙酮醇 (DAA)	己二醇 (HXG)	异丙叉丙酮 (MSO)	甲基·异丁 基甲酮 (MIBK)	甲基·异丁 基甲醇 (MIBC)
分子量	116.16	118.17	98.14	100.16	102.17
比重	0.9382	0.9217	0.8580	0.8004	0.8065
熔点(℃)	-44	—	-59	-80.26	-90
沸点(℃)	166.0	198.3	129.86	115.9	131.6

以上各物作为溶剂均各有多项用途, 其中己二醇为汽车制动器油的主要成分。甲基·异丁基甲酮为中沸点涂料用溶剂, 较之醋酸丁酯具有 1.6 倍的溶解力。甲基·异丁基甲醇除了直接用于涂料溶剂外, 其醋酸酯(沸点 146.3℃)亦用于涂料溶剂。这些丙酮衍生物在日本尚处于试制阶段, 最近已有几家公司计划生产甲基异丁基甲酮。

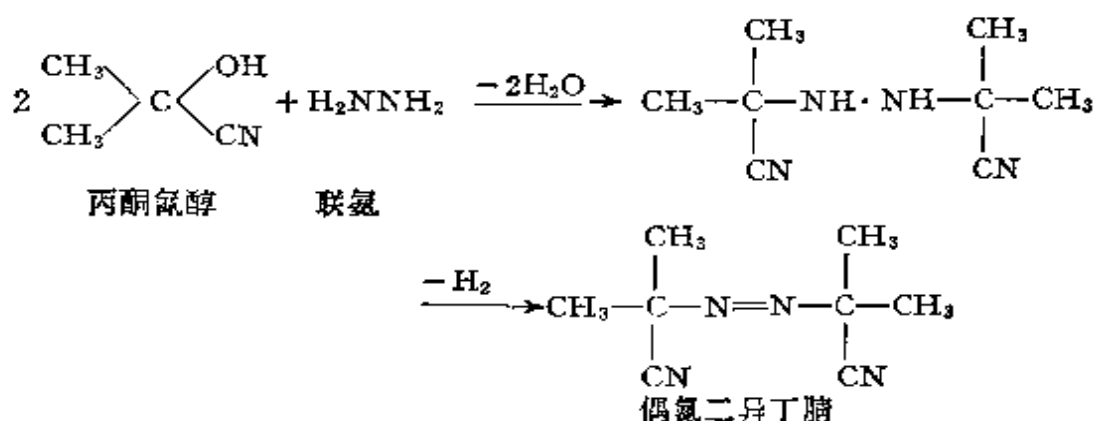
13.13.3 甲基丙烯酸及其衍生物

甲基丙烯酸通常是以其酯的形式进行生产的。即以丙酮与氰化氢反应所得丙酮氰醇, 在硫酸存在下与甲醇反应即得甲基丙烯酸甲酯产品。



甲基丙烯酸甲酯为易于聚合的液体, 分子量为 100.13, 比重 0.940, 沸点 100.6~101.1℃, 凝固点 -48.2℃³⁾。在贮存和运输中加入的阻聚剂常用对苯二酚或其甲醚。工业上在聚合时先将阻聚剂用烧碱水溶液洗去或经蒸馏除去后, 再以有机过氧化物或偶氮化合物为催化剂进行聚合, 而得聚甲基丙烯酸酯的树脂。又可将该甲酯用 C_{8~18} 的高碳数醇进行酯交换而得到聚合体, 可用于润滑油的粘度指数增加剂或倾点下降剂。

制造甲基丙烯酸甲酯时的中间体丙酮氰醇, 也可以通过下述反应制成偶氮二异丁腈(azoisobutyronitrile), 为泡沫塑料或泡沫橡胶的发泡剂。



13.13.4 聚丙二醇^①

当以环氧丙烷水合制造丙二醇时有二丙二醇（缩二丙二醇）或三丙二醇（二缩三丙二醇）副产。又以环氧丙烷与丙二醇在无催化剂或于酸性催化剂存在下相反应，亦可得到同样产品。这些物质由于具有醚的结构，故做为溶剂较之丙二醇本身尚富于溶解力，又由于含有甲基侧链的关系，较之相应的丙二醇或丙三醇对于有机溶剂的相溶性为大。又由环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物为非烃系统的润滑油，用于汽车的机件。

环氧丙烷在烧碱的存在下聚合可得分子量为 400~5000 的聚醚。此刻如加入少量的丙二醇时可得二醇系聚醚，如用甘油时则得三醇系聚醚。这些聚醚是生产聚氨基甲酸酯（Polyurethane）的重要原料〔以之与二异氰酸甲苯酯（TDI）相反应即得聚氨基甲酸酯〕。日本的三洋油脂公司及其他公司多已开始生产。

另如环氧丙烷在铝、锌、镁、铁等金属醇化物的催化剂存在下发生连锁聚合，可以得到分子量 1~100 万的高分子量的立体定向聚合物⁽¹⁾。这些聚合物从橡胶状到结晶状均有，聚合度高者虽难溶于有机溶剂，但今后在合成树脂与合成纤维方面的用途是有希望的。

〔平川 芳彦〕

参 考 文 献

- 1) P. W. Sherwood, *Petrol. Refiner*, 33, No. 12, 144 (1954).
- 2) N. von Kutepow, H. Kindler, *Angew. Chem., International ed.*, 1 Sample Issue, May, 41 (1961).
- 3) E. H. Riddle, "Monomeric Acrylic Esters", p. 8, Reinhold (1954).
- 4) 神原周, 筑野昌弘, "高分子合成原料" (工业化学全书), p. 358, 日刊工业新闻社 (1960).

^① 实际上是缩聚丙二醇。——译者

14. 丁烷、丁烯及丁二烯系統的产品

14.1 概 述

丁烷、丁烯等C₄烃类的资源一般是由天然气以及石油炼厂气——即常压蒸馏气、催化裂化气及催化重整气——而取得。日本一向大都是依赖于石油炼制厂副产气的。但是近年来由于合成纤维与合成树脂的发展，以聚乙烯为中心的乙烯原料需要量增加较多，因而制取乙烯的主要方法石脑油裂化法也就随着发展起来，这样也就同时获得了副产物C₄馏分。日本到1957年为止只有石油炼制厂副产的C₄烃，到1960年石脑油裂化的C₄馏分已占据了全部C₄烃的11%，且有逐渐增加的趋势。日本C₄烃的发生量如表14.1所示。

表 14.1 日本 C₄ 烃的发生量 (吨/年)

年份		正丁烷	异丁烷	正丁烯	异丁烯	丁二烯	C ₄ 合 計
1958年	石油炼制工业	81000	75000	35000	20000	—	211000
	石油化学工业	(少量)	(少量)	3000	2000	4000	9000
	合 計	82000	75000	38000	22000	4000	220000
1960	石油炼制工业	159000	128000	51000	47000	—	385000
	石油化学工业	4000	1000	14000	15000	21000	55000
	合 計	163000	129000	65000	62000	21000	440000
1961	石油炼制工业	196000	160000	55000	47000	—	458000
	石油化学工业	5000	2000	17000	15000	21000	60000
	合 計	201000	162000	72000	62000	21000	518000
1962	石油炼制工业	251000	201000	68000	70000	—	590000
	石油化学工业	8000	4000	35000	27000	41000	115000
	合 計	259000	205000	103000	97000	41000	705000

(通产省矿山局石油課調查)

美国C₄馏分的供应情况是和日本有所不同的。据知最近由于大量需要乙烯，虽亦已有部分采用石脑油裂化法，可得副产C₄馏分，但大部C₄馏分仍然是由天然汽油及石油炼厂气供应的^{1,20)}。

另从C₄馏分在化学工业上的利用情况加以考察，日本丸善石油公司自1957年开始方由正丁烯生产仲丁醇，迄今为止除丁二烯的制造外仅有烷基苯酚等两三个品种。以美国而言，其石油化学工业发展可谓已有若干年的历史

了，而其可供化工原料用的丁烯类也仍是78%用于制造丁二烯。由此可知， C_4 馏分的利用，较之 C_2 、 C_3 烯烃是有所不及的，这也是今后的一个重要问题。以丰富的 C_4 烃类资源而论，如仅是制成液化石油气（LPG）供做燃料之用，而不更多更积极地用于化工产品的制造，那是很不够的。

最近关于 C_4 馏分的利用方面，出现了以之制造聚丁烯-1和对二甲苯的方法，又有甲基丙烯酸和顺丁烯二酸酐的制造业已工业化，正在扩大应用范围。日本与美国的主要产品的产量有如表14.2及14.3所示。以下仅就 C_4 馏分的利用简单加以叙述。

表 14.2 日本 C_4 馏分石油化工产品生产量（吨/年）

	1957年	1958年	1959年	1960年
丁二烯	—	—	1237	16327
丁基橡胶	—	—	771	20595
丁腈橡胶	—	—	475	2822
仲丁醇	1159	3370	5917	8488
甲基乙基甲酮	143	1840	3117	4425
烷基苯酚	—	—	182	1393

（通产省 化学工业统计年报）

表 14.3 美国丁烯衍生物的生产量^{1,2)}（单位：千吨/年）

	1955	1956	1957	1958	1960
丁二烯	640	682	785	645	903
仲丁醇	102	118	113	118	120
丁基橡胶	56.7	74.8	68.0	54.3	95.2
聚丁烯	22.7	25.0	25.0	29.5	40.8
羰基合成醇	20.4	25.0	22.7	27.2	29.5
烷基芳香族化合物*	11.3	14.5	15.0	13.6	15.9
叔丁醇	11.3	13.6	12.7	12.7	13.6
聚异丁烯**	9.1	10.4	11.3	10.4	11.7
二聚异丁烯类	9.1	11.3	11.3	15.9	18.3
甲基乙基甲酮					106.0

* 为叔丁基苯酚、叔丁基甲酚、二叔丁基苯酚等。

** 辛基苯酚、壬基苯酚等，纯粹以制造异丁烯为目的者不包括在内。

C_4 烃虽包括正丁烷、异丁烷、正丁烯（丁烯-1，顺式及反式丁烯-2三种异构体）、异丁烯及丁二烯，但其中用于化工基本原料者主要为正丁烯，异丁烯及丁二烯。正丁烷作为液化石油气（LPG）燃料应用，化学工业上将

其脱氢制造丁二烯，氧化制造醋酸、醋酐及甲基·乙基甲酮（丁酮）。异丁烷¹⁹⁾经过烷基化后主要用于航空燃料及汽车用高级汽油。

丁二烯或者是由正丁烯与正丁烷脱氢而得，或者为乙烯制造时的副产品。丁二烯大部用作合成橡胶的原料，在其他化工产品的制造方面也为人们所重视⁶⁾。丁二烯的主要衍生物有如图14.1所示^{5, 12, 17)}。合成橡胶中的丁苯橡胶（SBR）为通用橡胶，长期以来在橡胶工业中保持优势地位，近来将其制成加油橡胶炭黑母体混炼胶等新型特制产品，制造成本随之下降。美国合成丁苯橡胶的生产现已发生“生产过剩”危机，又最近出现了顺式聚丁二烯通用橡胶，具有种种良好性能，大量生产后价格可能降低，可用于汽车轮胎等方面。其他如丁腈橡胶（NBR）及高苯乙烯（high styrene）等，均在特殊应用范围内有其发展前途。

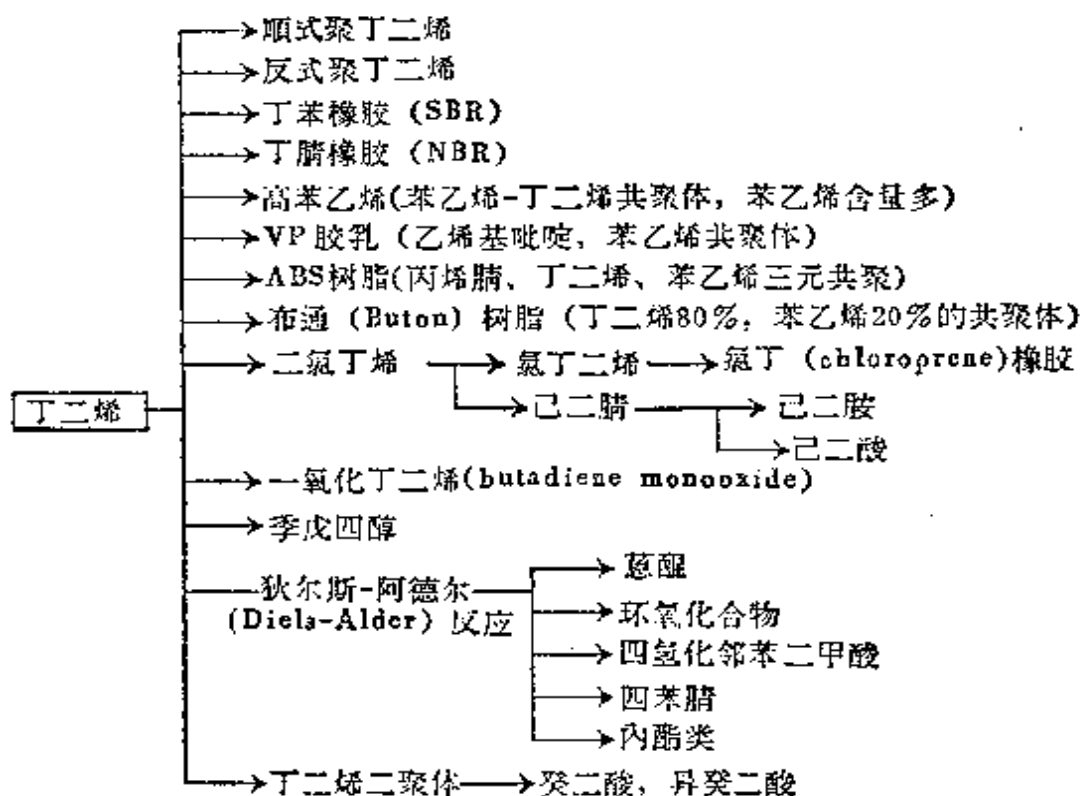


图 14.1 丁二烯系统的产品

在合成树脂领域内，有丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三元共聚树脂（即ABS树脂）与布通（Buton）树脂，为今后具有大发展前景的树脂。前者是具有良好的机械特性，而价格亦较低廉，今后无疑将进入以高冲击性聚苯乙烯为首的机械材料用塑料范畴⁴⁾。布通树脂为丁二烯与部分苯乙烯的共聚体，有种种不同牌号的产品，性质各异，在涂料、注塑制品以及增强塑料等方面，其使用范围很广。日本正在计划技术进口。

丁二烯除制造上述聚合材料以外，其他用途具有代表性者为己二腈的制造。例如杜邦公司用丁二烯生产尼龙66（耐纶66），这一方法每年消费丁二

烯約27000吨¹⁾。尼龙66的原料尚有苯、糠醛等，故丁二烯方法的前途如何，首先决定于它本身的价格問題。根本問題也是尼龙66与尼龙6(耐綸6)的競争問題。在美国的趋势是逐漸走向尼龙6，而日本則全无尼龙66的生产。

制造潤滑油与聚氯乙炔增塑剂所用的原料异癸二酸与癸二酸，也有的公司用丁二烯来制取。又有的公司应用狄尔斯-阿德尔(Diels-Alder)反应計劃着生产若干产品。如“美国氰胺公司”(American Cyanamide)的萘醌，联合化学品公司(U.C.C.)最近发展的单体型(monomer type)的环氧树脂以及施陶弗(Stauffer)公司、石油-德士古(Petro-Tex)公司的四氢化邻苯二甲酸酐(THPA)²⁾。四氢化邻苯二甲酸酐除用作醇酸树脂原料外，又是增塑剂、农药杀虫剂等的中間体。

表14.4为美国1960年丁二烯的不同用途消費情况。

表 14.4 美国丁二烯不同用途消費量
(单位1000吨)

	1960年消費量 **	比 例 (%)
丁苯橡胶	771	85.5
丁腈橡胶	36	4.0
己二腈	27	3.0
苯乙烯-丁二烯类树脂*	27	3.0
其他(火箭燃料, 布通树脂等)	23	2.5
輸出	18	2.0
合 計	902	100.0

* 包括胶乳涂料及其他胶乳、三元共聚体。

** 估計量

正丁烯的最大用途为丁二烯的生产,其他用途有如图14.2所示^{7,10,11,15)}。

糊状聚丁烯(无規聚丁烯)在工业上虽无更多用途,但最近蒙特卡蒂尼

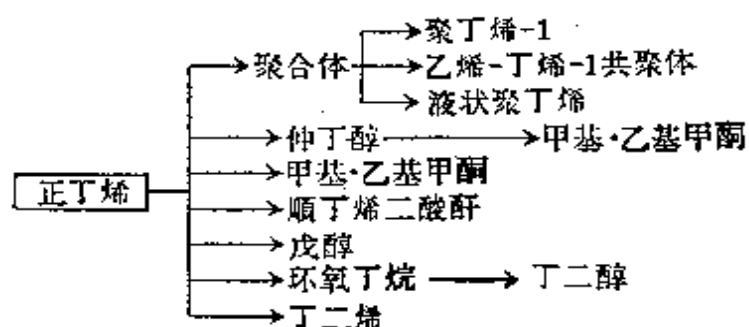


图 14.2 正丁烯的衍生物

(Montecatini) 公司与石油-德士古(Petro-Tex)公司正在研究中的聚丁烯(等規聚丁烯-1)为仅次于聚丙烯的为人所注目的品种¹³⁾。此物抗拉裂强度大,对化学药品稳定性强,将能用于薄膜,較之聚丙烯尚富于弯曲

性,适于較厚物件的制备。

仲丁醇是石油化学发展初期的产品。日本也在由炼油厂的C₄馏分丁烯为原料进行制备。仲丁醇进一步脱氢可以制造甲基·乙基甲酮(丁酮,MEK)。仲丁醇除用于涂料溶剂外,其醋酸酯亦用于溶剂与增塑剂。甲基·乙基甲酮除为涂料溶剂外,在石油炼制溶剂方面亦有利用的价值。顺丁烯二酸酐目前以由苯合成者占优势,石油-德士古公司以天然气中的丁烷为原料,经丁烯再制成顺丁烯二酸酐已有13000吨/年的生产计划。此外与环氧丙烷具有相似用途的物质尚有环氧丁烷即氧化丁烯。此外丁烯经羰基合成可制造戊醇亦已实行。

异丁烯可由C₄馏分中在15℃温度以65%硫酸吸收而分离,经水蒸汽蒸馏而回收。以异丁烯为原料而生产的产品以丁基橡胶为主,尚有种种其他物质,其主要者如图14.3所示¹⁸⁾。

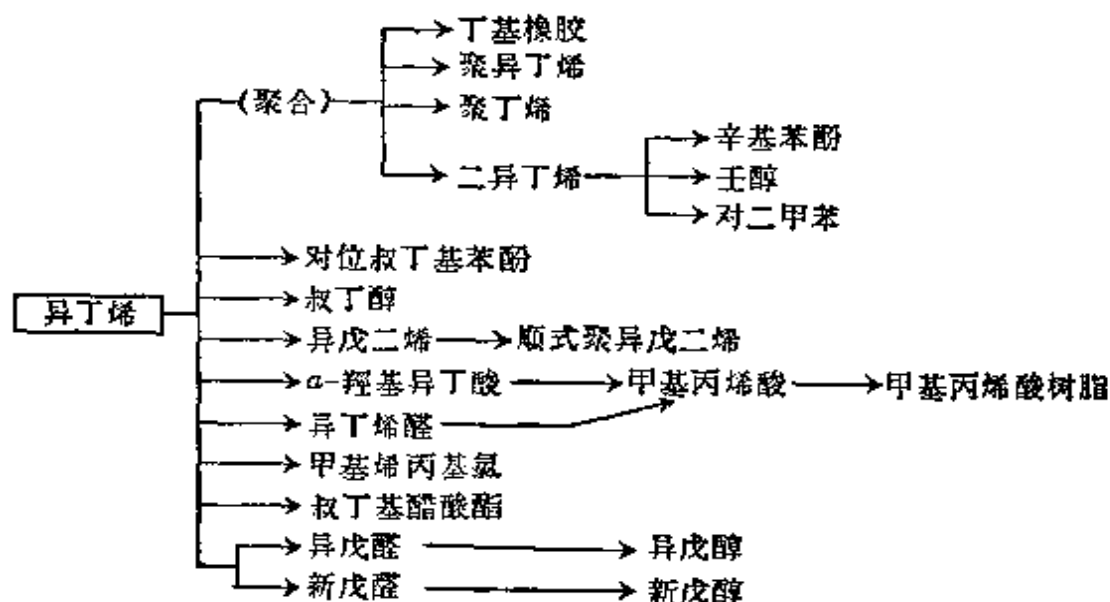


图 14.3 异丁烯的衍生物

丁基橡胶是由异丁烯约98%与异戊二烯约2%的共聚体,耐热性良好,气密性优良为其特征,用于轮胎的外胎或内胎以及电线被覆材料。最近又研究出它的氯衍生物,此物与其他橡胶的相容性良好,而硫化速度与机械性能亦有所改善,在运输带方面开辟了新的用途。日本目前尚系进口,据称最近即可生产。异丁烯的聚合体尚有聚异丁烯或称聚丁烯³⁾,这类物质因分子量的差别而有各种不同形态,自液态以至橡胶状物质(在美国液态者称为聚丁烯,橡胶状者称为聚异丁烯)。这类物质可作为润滑油的添加剂或橡胶混炼之用,又用于纸张的涂层(coating)。日本聚丁烯的生产有二三厂家在建设计划中。

异丁烯可直接或在硫酸存在下成为二聚体,再与苯酚或甲基苯酚进行后二者的烷基化,可以制成烷基苯酚或烷基甲酚。这些烷基苯酚类中的对位叔

丁基苯酚，对位辛基苯酚，二叔丁基对甲酚都是重要的石油化工产品。对位叔丁基苯酚直接用于橡胶的抗龟裂剂；它和甲醛的缩聚物为油溶性酚醛树脂用于涂料，而不象普通的酚醛树脂那样须先予以变性方能成为油溶性的。对位辛基苯酚为非离子型表面活性剂的原料，在这一领域内将与其他烯烃所制得的烷基苯酚类（壬基苯酚、十二烷基苯酚等）展开竞争。以上两种烷基苯酚类在日本有生产。又叔丁基甲酚大量用于抗氧化剂。

异丁烯与甲醛的缩合反应称为普林斯（Prins）反应，法国石油研究所（IFP）曾利用此一反应发展了合成异戊二烯的技术¹⁴⁾。异戊二烯用于顺式聚异戊二烯的原料。顺式聚异戊二烯被称为“合成天然橡胶”，与天然胶有完全相同的结构。壳牌公司和固特异（Goodyear）公司已开始生产。正由于它和天然橡胶有相同的结构，今后二者的比较也将由生产价格上加以划分。也就是它的发展前途将为异戊二烯这一原料的价格所左右。现在关于异戊二烯的制法除上述方法外，尚有丙烯二聚化法、乙烯丙烯共二聚法以及石油炼制C₆馏分的脱氢等，IFP法与这些方法相比尚存有若干问题，多有待今后的发展。

又最近为人们所注意者是埃斯康比亚（Escambia）公司所发展的由异丁烯制造甲基丙烯酸法。这和一向用以生产的丙酮腈醇法相比是否合算，也将为异丁烯的价格所左右。

异丁烯的其他用途有：制造对二甲苯，用以生产对苯二甲酸¹⁵⁾。

以上是丁烷、丁烯、丁二烯系统的主要产品的概述。日本在C₄馏分的利用方面尚差。

〔川崎 京市，笹田 照夫夫〕

参 考 文 献

- 1) *Chemical Week*, May 28, p. 61~72 (1960).
- 2) *Chemical Week*, Jan. 14, p. 23~24 (1960).
- 3) *Chemical Week*, April 3, p. 73~74 (1960).
- 4) *Chem. Eng. News*, Dec. 19, p. 23~24 (1960).
- 5) *Chimia & Industrie*, No. 3, 341~355 (1958).
- 6) C. A. Stokes et al., *Petr. Ref.*, 37, No. 11, 166~170 (1958).
- 7) Lewis F. Hatch, *Petr. Ref.*, 39, No. 5, 229~232 (1960).
- 8) Lewis F. Hatch, *Petr. Ref.*, 39, No. 6, 207~210 (1960).
- 9) R. Katzen, *Petro. Ref.*, 40, No. 1, 161 (1961).
- 10) 石油, 6, No. 6, 1~6; No. 7, 3~7 (1959).
- 11) 周智泰, 化学工业, No. 3, p. 1~5 (1961).
- 12) 北岛, 菊池, 化学工业, No. 3, p. 6~11 (1961).
- 13) 建林, 神谷, 化学工业, No. 3, p. 13~19 (1961).
- 14) 雨宫登三, 石油と石油化学, No. 1, p. 55~58 (1961).
- 15) 功刀梨碩, 化学工場, 5, No. 2, 49~52 (1961).
- 16) 高藤一, 化学工場, 5, No. 2, 53~56 (1961).
- 17) 山田肇吉, 化学工場, 5, No. 2, 57~60 (1961).
- 18) 生部勇次, 化学工場, 5, No. 2, 61~64 (1961).
- 19) 八神秀雄, 化学工場, 5, No. 2, 65~69 (1961).
- 20) *Chem. Eng.*, Mar. 9, p. 90~94 (1959).

14.2 仲丁醇及甲基·乙基甲酮（丁酮）

14.2.1 制法

关于仲丁醇（SBA）及甲基·乙基甲酮（丁酮，MEK）的制造曾有种种报告发表，工业上所广泛采用者为正丁烯先以硫酸水合法制成仲丁醇，然后使后者再脱氢而为甲基·乙基甲酮。其流程有如图14.4所示。由炼油厂的丁

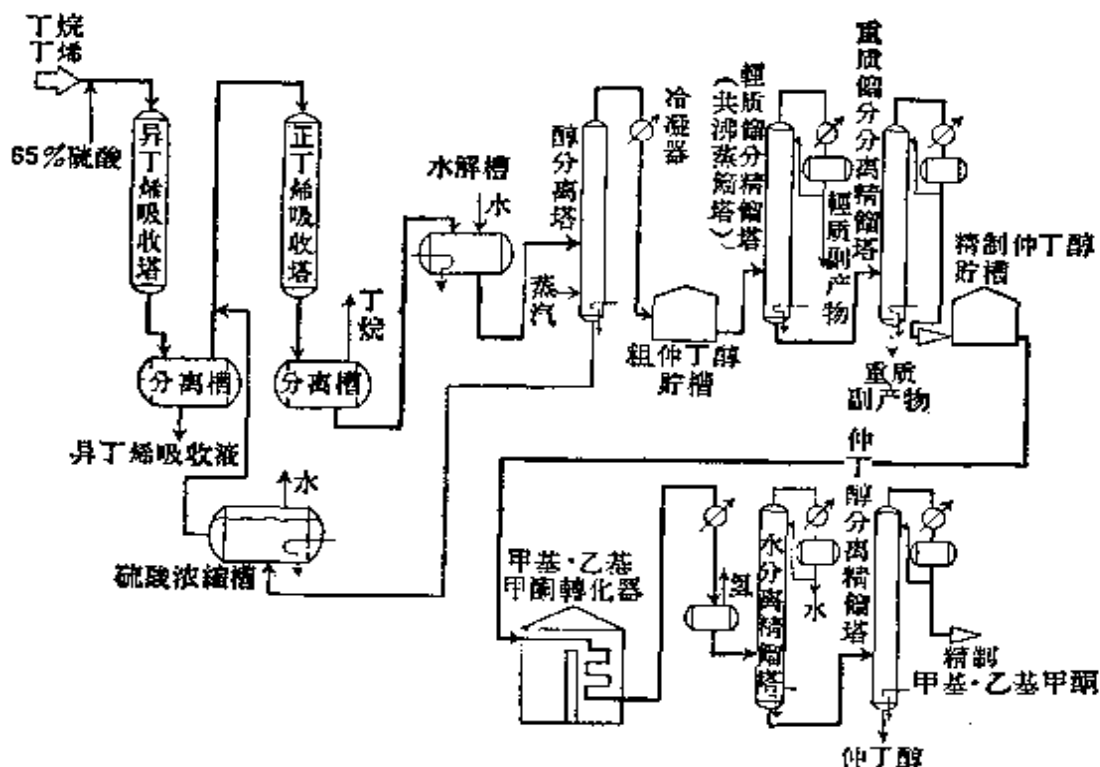
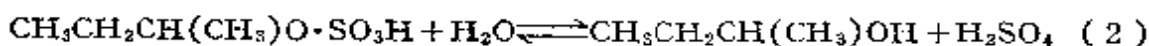


图 14.4 仲丁醇及甲基·乙基甲酮制造流程图

烷-丁烯馏分，先以65%硫酸单独把异丁烯吸收分离后的正丁烯-丁烷混合物为原料。将后者进一步在液体状态与85%硫酸混合使正丁烯被硫酸吸收，此刻在吸收液中的正丁烯（为正丁烯-1、顺式丁烯-2、反式丁烯-2的混合物）主要经过以下反应生成硫酸氢丁酯。



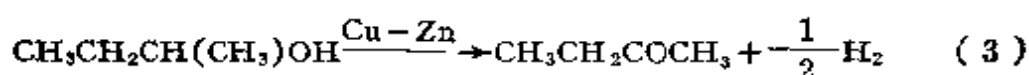
此吸收液于水解槽中用水稀释，则硫酸氢丁酯经过下式水解为仲丁醇。



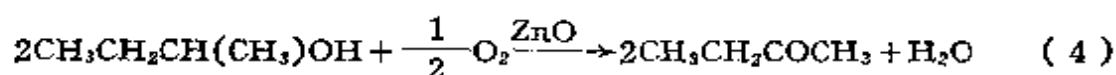
生成的仲丁醇在醇分离塔中用蒸汽提取，做为粗仲丁醇由塔顶馏出。塔底物为约40%浓度的硫酸。此硫酸再经浓缩为85%后复用于正丁烯的吸收。导致仲丁醇收率低下的原因，是由于副产聚合烯烃类、仲丁醚（SBE）和不被汽提的有机硫酸化合物、以及汽提时生成正丁烯等的关系。粗制仲丁醇中

含有水及少量的正丁烯聚合体、仲丁醚等，可经过包括共沸蒸馏在内的精馏工序而得以精制。在共沸蒸馏塔中使轻质烯烃类、仲丁醚及水的全部与少量的仲丁醇共沸馏出，可以和留于塔底的大部仲丁醇与全部重质烯烃分离。再于重质馏分分离精馏塔中由塔底分离出重质烯烃，塔顶获得精制仲丁醇。以上是硫酸水合法制取仲丁醇的程序。其他尚有利用固体或液体催化剂的正丁烯催化水合法^{3,4)}。

甲基·乙基甲酮是由仲丁醇脱氢而制造的。关于脱氢催化剂方面曾有帕多瓦尼 (Padovani) 的研究⁵⁾。有关利用铜-锌合金为催化剂的情况有如流程图所示。此刻系先将仲丁醇在转化器内的预热部分加热至 380℃，然后在充有催化剂的部分脱氢。催化剂中锌的含量以 30~60% 为宜。单程转化率约为 80%。



上述反应为吸热反应。生成物与氢分离后，于水分离精馏塔中将反应生成的少量水份除掉。塔底馏出的甲基·乙基甲酮与仲丁醇的混合物于仲丁醇分离精馏塔中使精制甲基·乙基甲酮与未反应的仲丁醇分离。未反应的仲丁醇可循环使用。脱氢催化剂除上述以外，尚有使用氧化锌者⁶⁾，这时是由下式的发热反应，在 400~540℃ 与氧发生作用：



关于仲丁醇的脱氢催化剂尚有各种金属与金属氧化物的研究，也有以阮奈镍 (Raney-Ni) 于液相使仲丁醇脱氢方法³⁾的研究。除仲丁醇脱氢之外，又有以正丁烷氧化同时制造甲基-乙基甲酸与醋酸及其他物质的方法⁹⁾。此外尚知有用硫化镍为催化剂的正丁烯酮化法¹⁰⁾。此外还有以氯化钨为催化剂，与由乙烯制造乙醛瓦克 (Wacker) 法相类似的丁烯直接氧化法¹¹⁾；以及与异丙苯 (枯烯) 法制苯酚-丙酮相类似的，以苯与正丁烯制造苯酚-甲基-乙基甲酮的方法¹²⁾。

14.2.2 此二产品的性质、用途及最近的统计数字

仲丁醇与甲基·乙基甲酮 (丁酮) 均系无色透明液体，仲丁醇略有薄荷样的气味，甲基·乙基甲酮有类似丙酮的气味，物理性状如表 14.5 所示。

一般工业上生产的仲丁醇大部转化制成甲基·乙基甲酮，小部分用作溶剂或作为制增塑剂的原料。甲基·乙基甲酮的主要用途为溶剂，用于硝酸纤维素、乙烯基树脂、丙烯酸树脂、醇酸树脂、酚醛树脂及其他合成树脂的溶剂，涂料溶剂，润滑油的脱蜡溶剂，涂料剥离剂，粘剂，印刷油墨溶剂等方面。日本仲丁醇与甲基·乙基甲酮的产量如表 14.6 所示。

表 14.5 仲丁醇与甲基·乙基甲酮(丁酮)的性质

	仲 丁 醇	甲基·乙基甲酮
分 子 式	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$
分 子 量	74.12	72.10
沸 点(760毫米汞柱)($^{\circ}\text{C}$)	99.5	79.57
比 重(d_4^{20})	0.8065	0.8051
折 光 率 (n_D^{20})	1.3971	1.3788
凝 固 点 ($^{\circ}\text{C}$)	-114.17	-85.9
蒸 气 压 (毫米汞柱)	12.1 (20 $^{\circ}\text{C}$)	100 (25 $^{\circ}\text{C}$)
粘 度 (厘泊)	23.47 (20 $^{\circ}\text{C}$)	0.417 (21.3 $^{\circ}\text{C}$)
比 热 (20 $^{\circ}\text{C}$)(卡/克· $^{\circ}\text{C}$)	0.67	0.498
蒸 发 热 (卡/克)	134.4	106
临 界 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	265	260
临 界 压 力 (大气压)	48	43.3
闪 点 (开放) ($^{\circ}\text{C}$)	—	-5.6
(闭式) ($^{\circ}\text{C}$)	24	-7
爆炸界限: 上限 (体积-%)	—	11.5
下限 (体积-%)	—	1.81
表 面 张 力 (20 $^{\circ}\text{C}$)(达因/厘米)	23.5	24.6
与水的相互溶解度(重量-%)		
在 水 中 (20 $^{\circ}\text{C}$)	12.5	27.0
水在其中 (20 $^{\circ}\text{C}$)	44.1	12.5
与水的共沸温度 ($^{\circ}\text{C}$)	88.5	73.45
与水的共沸组成 (重量-%)	32.0	11.0

表 14.6 日本仲丁醇与甲基·乙基甲酮的生产量¹³⁾

(单位: 吨)

	仲 丁 醇	甲基·乙基甲酮
1957年	1159	143
1958	3370	1841
1959	5917	3117
1960	8488	4425

[金崎 健児]

参 考 文 献

- 1) 林 喜世茂, 化学工業, 8, 722 (1957).
- 2) L.F. Hatch, *Petroleum-Refiner*, 39, 229 (1960).
- 3) N. Levy, R.K. Greenhalgh, U.S.P. 2,531,284 (1950).
- 4) P.H. Carnell, U.S.P. 2,583,413 (1952).
- 5) C. Padovani, *Riv. Combustibili*, 5, 81 (1951).
- 6) F. Ottensooser, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1386 (1928).
- 7) C. Ellis, *The Chemistry of Petroleum Derivatives*, vol. 2, p. 419 (1937).
- 8) Institut Français du Pétrole, Brit. P. 767,093 (1957).
- 9) Celanese Corp. of America, Brit. P. 709,674 (1954).
- 10) H.D. Finch, K.E. Furman, U.S.P. 2,635,119 (1953).
- 11) J. Smidt, *Angew. Chem.*, 71, 176 (1959).
- 12) 東海電極, 日本特許公告 昭37-7508.
- 13) 石油化学工業年鑑, p. 646 (1961).

14.3 聚 丁 烯 类

14.3.1 聚异丁烯

甲、制法^{1, 2)} 通常所謂聚丁烯为异丁烯的聚合体。为种种不同分子量的制品。聚合所用原料为由石油裂化气中的丁烷-丁烯馏分提出的98%以上的异丁烯。聚丁烯一般有两种制品, 一为固体橡胶状的高聚物, 另一为粘稠液态的低聚物。这些聚合体都是用阳离子型催化剂进行聚合的, 二者的制法在本质上虽无差别, 但在原料、聚合温度以及聚合物的后处理等方面则有若干不同。

高聚物的制备是先将异丁烯原料干燥, 冷却至 -150°F , 然后与液态乙烯以1:1的比例混合, 加入反应器。此刻須于液态乙烯中加入聚合用催化剂三氟化硼約0.1%。当在反应器内剧烈攪拌时, 則聚合反应急速进行并发热, 由于乙烯的蒸发可将反应热除去。反应条件为温度約 -140°F , 常压。反应完毕, 即将反应生成物导入温度保持 $+150^{\circ}\text{F}$ 的閃蒸鼓, 使未反应的异丁烯与催化剂除去。然后于残留物中加水使呈浆状, 經過篩滤以除去大部水分, 然后通过隧道式干燥器于 $150\sim 220^{\circ}\text{F}$ 干燥, 最后經挤压机压出。經過上述液态聚合所得的物质, 其分子量約为20万。

低分子量异丁烯聚合物的制备是以异丁烷为溶剂在約 15°F 下进行聚合的, 同样是用三氟化硼为催化剂, 制造方法与前述高分子量聚合体时大致相同。但最終的聚合体是由閃蒸鼓直接取得的。

其他尚有以三氯化鋁为催化剂的制法。这一方法是以石油裂化气中的C₄馏分(丁烷、丁烯)用氯化氢活化的无水三氯化鋁为催化剂进行聚合, 生成分子量为500~1500的透明粘稠液态聚合体。制造方法基本上与前述三氟化硼法无差别。

乙、性质³⁾ 聚丁烯由于是末端具有双鍵的烴类, 故非常之稳定, 在普通的条件下不能解聚, 在常温常压下不发生氧化、硬化等变化, 又对于氧、臭氧、酸类、碱类、紫外线具有高度的抵抗性。

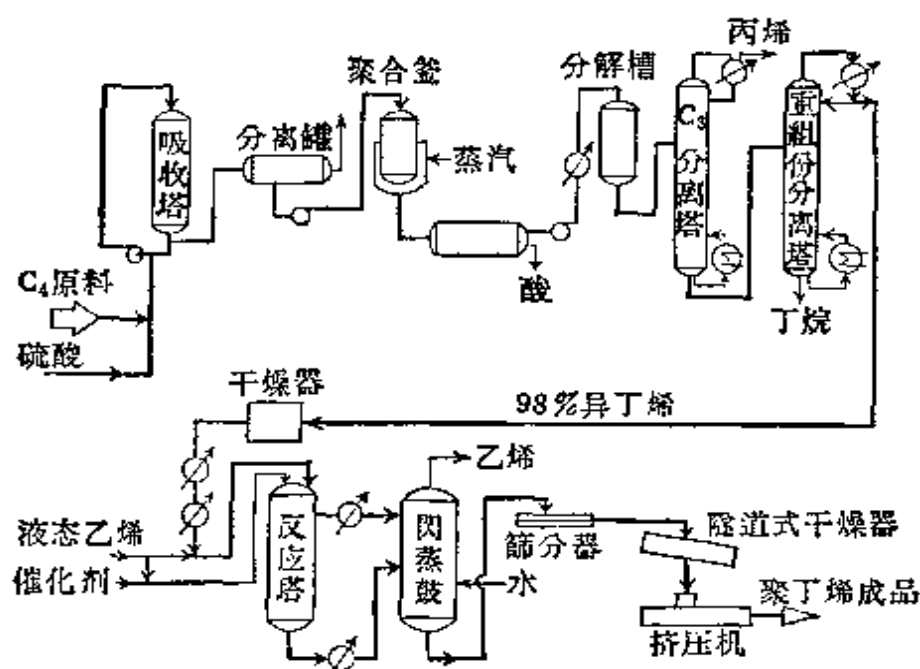


图 14.5 以三氯化磷为催化剂的聚丁烯制造流程

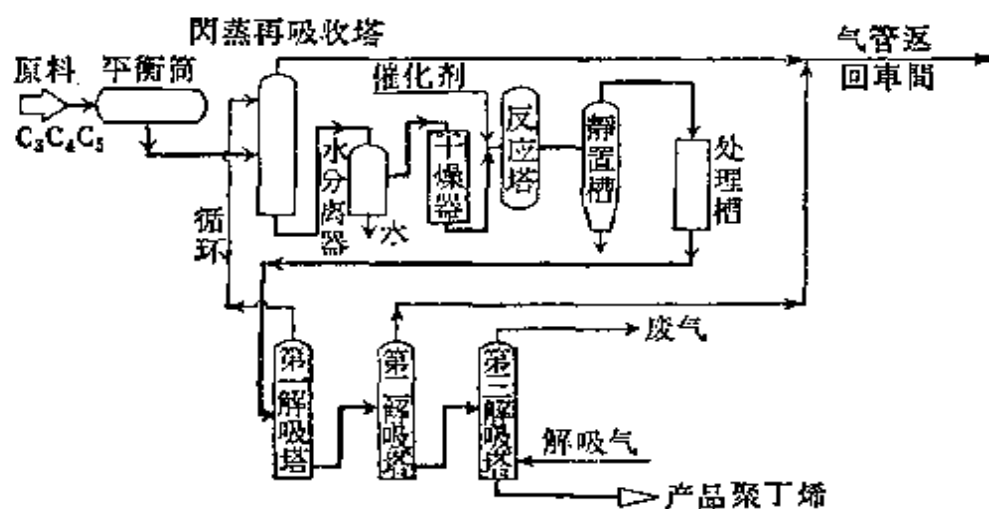


图 14.6 以三氯化铝为催化剂聚丁烯制造流程图

(i) **一般性质** 为末端具有双键的链状聚合体，各种产品的分子量自 500 至 200000 不等，均系无色透明或半透明，几乎是无嗅、无味、无毒的物质，比重约为 0.91。

(ii) **耐化学药品性** 对于氨水、硫酸水溶液、30% 盐酸、60% 氟氢酸、醋酸铅水溶液、85% 磷酸、40% 氢氧化钠、饱和食盐水、80% 硫酸、38% 硫酸 + 14% 硝酸等均不被侵蚀，但对于加热的弱氧化剂、一般的强氧化剂、卤素、热的浓有机酸（如 100℃ 的醋酸）则被侵蚀。

(iii) **溶解性** 对于一般的动植物油不溶，但对于矿物油则溶解或膨胀。

(iv) 电性能 具有非常良好的电性能, 适于配制电绝缘物。

(v) 耐热性 在通常的温度下完全稳定, 但如在高温加热时则开始解聚。据称加入含硫物质时可使耐热性能提高。无耐火性, 可燃。

(vi) 耐自然老化性 在常温下对于氧与臭氧完全稳定, 如果无氧存在时, 对于直射日光或紫外线几乎无影响。

丙、用途^{3~5)} 因分子量大小的不同而有种种不同的用途。

填隙用腻子 (caulking compound) 以植物油, 脂肪酸, 填充剂等与之混合使用时, 较之过去常用的腻子具有更良好的可挠性、高粘结性、延伸性、耐剥离性。可以当作寿命较长的粘结-填充材料, 用于建筑物, 车玻璃等方面。

电绝缘剂 可用于变压器, 与电绝缘油相混用于电缆的绝缘纸浸渍剂, 又用于电容器、电绝缘包皮等方面。

改性剂 由于相溶性大, 故可与各种蜡质、瀝青、焦油、橡胶、松脂相混以增加这些物质的柔软性。

润滑剂 在高温下无热分解现象即行解聚, 故无残炭形成, 适于高温用润滑剂。

粘结剂 这方面的使用范围甚广。高分子量者其粘结强度大, 低分子量者也有一定粘结性。聚丁烯中加入烷基苯酚、萘烯、氢化的甘油三松香酸酯 (ester gum) 等溶解性树脂时, 可以提高其粘结性, 另在压力下的流动性亦可减少。在增塑剂方面除矿物油、焦油萃取物等外, 尚可作为一般天然橡胶或丁苯橡胶的增塑剂之用。这些聚丁烯粘结剂特别对于以下的粘结良好: 聚乙烯、赛璐玢、醋酸纤维、乙基纤维、金属箔、纸、氯化橡胶、聚氯乙烯薄膜 (vinylfilm)、聚氯乙烯树脂、木材、玻璃等。

涂层剂 聚丁烯与蜡或树脂相混合可作为纸、塑料薄膜的涂层材料, 尤其是在冷冻食品工业特别受重视。

与橡胶类混用 与天然橡胶或丁苯橡胶相混可以改进其耐热性、抗弯曲性、抗老化性、抗湿性、电绝缘性、抗臭氧性、耐光性、耐气体浸透性。

口香糖 可用作口香糖的胶基 (base) 以代替天然产品。分子量 5 万以上者适于制泡泡糖之用, 5 万以下者可为软口香糖的胶基, 其优点为无毒、卫生、品质均匀、稳定、价廉。

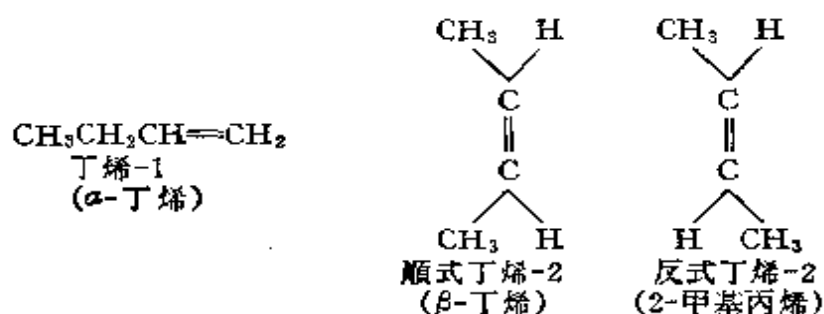
〔福士 三郎〕

参 考 文 献

- 1) *Petr. Refiner*, 34, No. 12, 178 (1955).
- 2) *Petr. Refiner*, 38, No. 11, 288 (1959).
- 3) 通山, 大屋, 石油と石油化学, 2, No. 8, 50 (1958).
- 4) 生郎, 化学工場, 5, No. 2, 61 (1961).
- 5) 福士, 化学工業, 12, No. 5, 38 (1961).

14.3.2 聚丁烯-1

正丁烯有以下的异构体，在这些聚合物中研究最深入者为聚丁烯。



現在美國的 Petro Tex Chemical, Goodrich-Gulf, Spencer, Hercules, G. L. Cabot 等公司，意大利的 Montecatini 公司，加拿大的 Ontario Research Foundation 等均在進行中間試驗或模型試驗，尚未達正式生產階段。

甲、制法 具體的制法雖尚不明，但知均系齊格勒 (Ziegler) 型的絡合催化劑，其中以三異丁基鋁 [$\text{Al}(\text{異}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$] 與三氯化鈦 (TiCl_3) 所組成者較之三乙基鋁或三己基鋁與四氯化鈦者良好¹⁾，又隨着氯化鈦濃度增大其收量有增加之勢。產品的分子量愈是低溫則愈大²⁾。聚合操作的一例³⁾ 與聚丙烯的製造方法相同，即在高压釜中加入三氯化鈦 3 克、食鹽 30 克、三乙基鋁 3.2 克的戊烷溶液 150 毫升，用氮氣混合後，在 50℃ 加熱以除去戊烷，通入 45 克的丁烯-1 使反應壓力保持在 3 大氣壓。聚合完結後，將生成的聚合物用醇、醚、鹽酸-甲醇等加以精制，可得 30 克的產物，再依次用丙酮、醚、己烷萃取可得特性粘度為 1.07 的高結晶性聚丁烯-1，其收率為 81%。

特別有趣的是無溶劑法較之使用溶劑者更容易制得高分子量、高結晶性的聚合物。由是所得聚丁烯-1 為等規型，具有 3~4 回螺旋結構，密度為 0.91，一級轉變點為 126~128℃，二級轉變點為 -45℃。又可得無規聚丁烯-1，其密度為 0.87，二次轉變點為 -42℃，為粘稠的液體⁴⁾。

又粗制聚丁烯-1 可利用選擇性的溶劑處理使等規物與無規物任意排列而形成兼具有彈性體和結晶塑料兩者的性能的立體塊規 (stereo-block) 聚合物。

亦即，如將粗聚丁烯-1 的乙醚萃取殘渣再用二氯甲烷萃取時所得的聚合物具有彈性。而二氯乙烷萃取後的殘渣為結晶性聚合物⁵⁾。

乙、性質⁶⁾ 迄今尚無商品出售，故最終產品的性質不明。以等規聚丁烯-1 為例，其抗張強度為 200~220 公斤/厘米²，斷裂伸長為 350~450%，軟化點為 128℃，脆化點為 -45℃，抗彎曲強度為 280 公斤/厘米²，此與聚丙烯相比，其物理性質略低，可以說與中壓聚乙烯相似。

但在斷裂強度與拉裂強度、沖擊強度等方面則較聚乙烯為優。又耐應力破裂性、低溫流動性、表面狀態等方面亦均良好，有成為一種性能獨特的塑

料的可能。

丙、用途 如前所述，无規聚丁烯-1由于其性能所限不能期待有多少用途，但等規聚丁烯-1則将与和它相类似的塑料有着同样的使用范围。例如由于抗拉裂强度大，在强韧的薄膜制备方面为人們所注意。其性质有如表14.7所示。另在冲击强度方面据称达聚乙烯的两倍。

与鋁箔、紙、纖維可制成层压制件；通过挤压可制成电线絕緣包皮；又由于其化学性质稳定，可能应用于涂层与衬里等方面。

用于抽絲，可以得到抗张强度为150~200公斤/毫米²，伸长率40~50%，收縮率（100℃）15%，15%变形后的回弹性为100%的細絲。

用于制造管件，因其脆裂强度大，故可能制造較长的管件。此外，添加了炭黑、滑石粉等填充剂的薄板，其抗张强度、可挠性、变形可能性較之屋頂柏油紙、油毛毡等为优，并且坚固、能够焊接，故可以作为建筑用防水薄板。

此外正在研究做为聚丙烯的改性材料。聚丙烯的缺点是低温脆性，混加聚丁烯-1后性能可以改善，而且对聚丁烯-1本身的耐热性、机械性能亦得以改进。在輥筒上于160~180℃混炼10分钟后，混合物的性能有如表14.8所示。

表 14.7 等規聚丁烯-1薄膜的性质

抗张强度 (公斤/厘米 ²)	縱的方向	400~450
	橫的方向	300~350
断裂伸长 (%)	縱的方向	200~230
	橫的方向	300~320
拉裂强度 (公斤/厘米 ²)	縱的方向	100~110
	橫的方向	100~110

表 14.8 聚丙烯-聚丁烯-1混合物的性能

聚丙烯	80	60	20
聚丁烯-1	20	40	80
抗张强度(公斤/厘米 ²)	311	237	194
伸长率(%)	550	374	278
維卡軟化点(℃)	>146	-	125
脆化点(℃)	+3	-6	-11
抗弯曲强度	5000	4000	1240

由此混合物所制得的薄膜其拉裂强度可望比聚丙烯薄膜高。

又前述立体块規聚丁烯-1与等規聚丁烯-1相混时，可以增加后者的弹性，得到可挠性的成型品。

丁、衍生物 聚丁烯通过种种化学反应可以制得各种弹性体。例如通过氯化可以生成弹性如橡胶的物质，其氯含量为11.3%，伸长率为730%。通过氯磺化亦可生成弹性体，硫化后較之氯磺化聚乙烯（商品名 Hypalon）其密度低而弹性良好，据称其制造方法亦較簡便。

又以齐格勒（Ziegler）催化剂使丁烯-1与丁二烯共聚所得聚合体以氧化鋅、硫磺、二硫化苯并噻唑等进行硫化，可以得到不永久变形的弹性体⁷⁾。

最后, 丁烯-1与乙烯共聚(例如飞利浦公司制造的“Marlex 5000”), 可对聚乙烯的抗应力弯曲与抗蠕变性予以改善。

戊、价格 由于原料丁烯-1的純度要求在99%以上, 而丁烯-1和其他异构体的分离是比较困难的问题, 故目前其价格较昂。因此, 也影响了聚丁烯的价格(一般为丁烯-1的6~7倍)⁸⁾。

(藤田 正雄)

参 考 文 献

- 1) *Chem. & Eng. News*, 40, Nov. 16(1959).
- 2) A. I. Medalia, A. Orzechowski, *J. Polymer Sci.*, 12, 241 (1959).
- 3) 日特公 昭34-9892.
- 4) G. Natta, *Mod. Plast.*, 169, Dec. (1956).
- 5) 日特公 昭35-4334.
- 6) 藤田, 高分子, 10, 832 (1961).
- 7) 日特公 昭35-13242.
- 8) *Chem. & Eng. News*, 24, Jan. 11(1960).

14.4 丁苯橡胶

詳見第V篇, 19.2.1。

14.5 丁腈橡胶

詳見第V篇, 19.2.2。

14.6 聚丁二烯橡胶

詳見第V篇, 19.2.6。

14.7 丁基橡胶

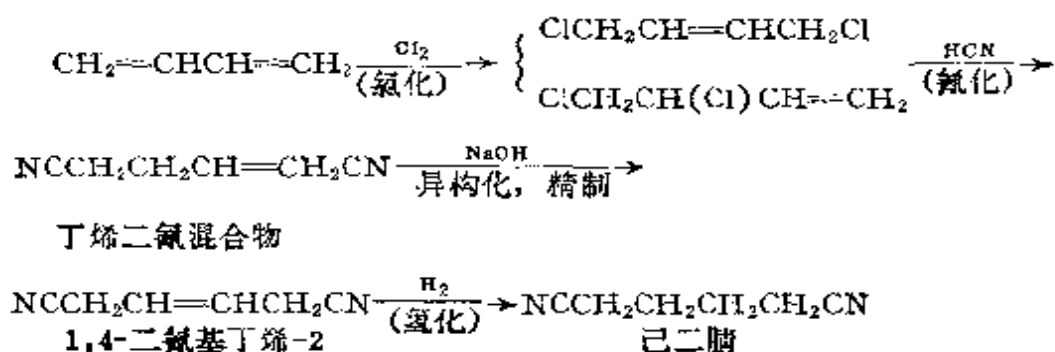
詳見第V篇, 19.2.4。

14.8 己 二 腈

14.8.1 制法, 流程图

己二腈在工业上的制法除了本項所叙述的丁二烯合成法外, 另有己二酸与糠醛合成法, 其不少专利为杜邦公司所申請。

由丁二烯合成己二腈的方法其流程有如图14.7所示。



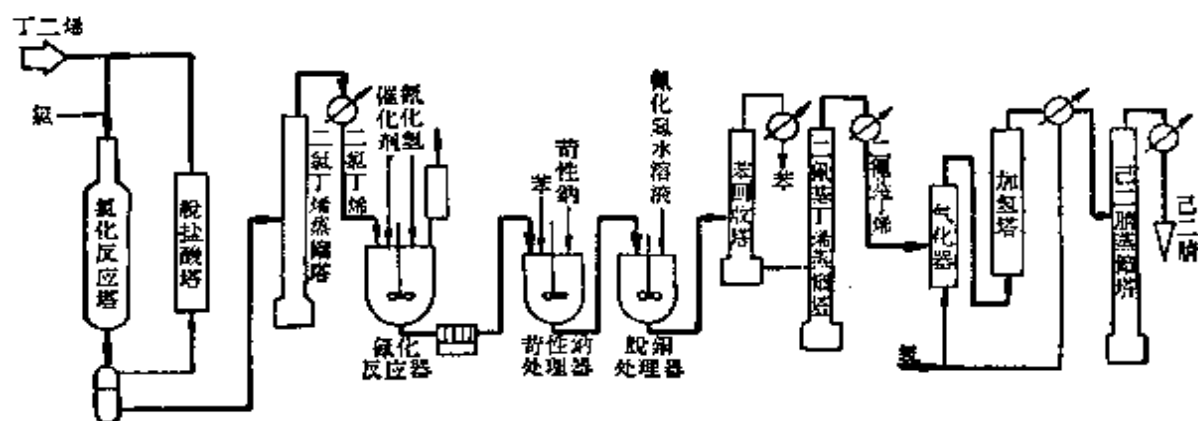


图 14.7 己二腈制造流程图

甲、丁二烯的氯化 本法是在气相、不用催化剂、将反应区分为两部进行的²⁾。第一反应区相当于第二反应区容积的 $1/150$ 。先以丁二烯:氯为4:1(克分子)的比例在充分混合后加入第一反应区,反应温度为 $160\sim 190^{\circ}\text{C}$ 。然后进入第二反应区,温度提高到 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 以迄反应完结。空间速度为150标准状态气体体积/第二反应塔容积 $\cdot^{\circ}\text{C}\cdot\text{小时}$,在常压或加压下进行。反应生成物为1,4-二氯丁烯-2与3,4-二氯丁烯-1的混合物,经下述过程进行氟化。由于两种氯化物均可生成1,4-二氟基丁烯-2,故不需予以分离,只要经过蒸馏以除去杂质即可。过量的丁二烯用苛性钠洗涤,除去副产盐酸后即可回到反应系统循环使用。

以这一反应进行工业生产时,其关键在于尽量抑制氯取代反应,以及抑制焦炭化物质与聚合物的生成,因而要使反应热尽速除去。如能圆满进行反应,则收率以丁二烯和氯计可达95%左右。

乙、二氯丁烯的氟化 本法系以亚铜盐为催化剂,用氢氟酸或氟化钠进行反应。可直接使用丁二烯氯化时所得1,4-二氯丁烯-1与其他物质的混合物为原料。反应是在水溶液中进行的,此刻要经常注意在反应进程中务使溶液中的pH保持酸性,一旦变为碱性时即有聚合物生成,致使收率显著降低³⁾。工业上以使用氢氟酸较为经济,兹举例⁴⁾如下。

于反应器中加入原料二氯丁烯、铜盐催化剂、碳酸钙与水。铜盐催化剂中含有氯化亚铜、金属铜、氯化钾及盐酸。以二氯丁烯计,铜的添加量为2~5%。然后附以冷凝器,缓缓加入氢氟酸、氢氟酸的用量要较理论量过量30%。在冷凝器中使之充分回流,并将在反应中所消费的部分予以补充。在反应过程中所生成的盐酸,与碳酸钙反应发生二氧化碳。为了保持碳酸钙经常存在,应使液体的pH保持4~6。反应中的温度保持 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

由是所得粗二氟基丁烯大部为1,4-二氟基丁烯-2,并含有微量的氯化物。此种杂质会增加粗二氟基丁烯对设备的腐蚀性,又对于下一步氢化为己

二腈时所用的催化剂具有毒性，故需除去。又在工业上往往需将在常温下为固体状态的1,4-二氰基丁烯-2部分地加以异构化，使之转变为1,4-二氰基丁烯-1，这样的混合物在常温可为液体状态，便于处理。为了达到这些目的須預先用苛性鈉处理⁵⁾。这一处理是将粗二氰基丁烯用苯等有机溶剂溶解后，分两步进行的。第一步是用10%的苛性鈉水溶液于60℃进行，第二步用3~5%苛性鈉水溶液于50~70℃在激烈攪拌下混合处理。

又在合成二氰基丁烯时，由于所用催化剂銅盐的存在，在蒸餾时要发生热分解，故須用0.5~5%左右的稀氢氰酸水溶液将銅盐除去⁶⁾。

經過上述处理的粗二氰基丁烯，在含有微量环氧乙烷或环氧丙烷的存在下进行精餾⁷⁾以获得精制二氰基丁烯（为异构体的混合物）。以二氰丁烯計，其收率为90%。

丙、氢化 由是所得1,4-二氰基丁烯經過氢化即得己二腈⁸⁾。将液态或熔化的二氰基丁烯与50倍克分子的氢共同通过保持在250~300℃的气化器完全气化，并进入到保持在250~300℃的催化剂室。催化剂用钯，担体为活性炭。钯的吸附量約为0.2~2.0克/升担体。催化剂的用量为0.00001克Pd/克二氰基丁烯/小时。催化剂再生的方法是：在350~650℃使氢气气流通过10~20小时。收率近于理論值。所得己二腈中的杂质很少。

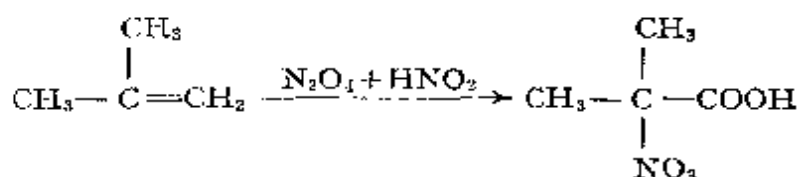
14.9 甲基丙烯酸酯

14.9.1 制法

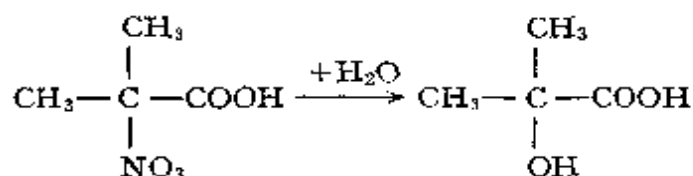
甲基丙烯酸酯的合成法现在工业上所实行者为丙酮与氰化氢法。此外尚有埃斯康比亚(Iscambia)化学公司发表的将异丁烯氧化为 α -羟基异丁酸,然后脱水、酯化为甲基丙烯酸酯的方法,颇引人注意。

上述后一方法的工业流程详情尚不明,根据专利推测是由下示反应合成的。

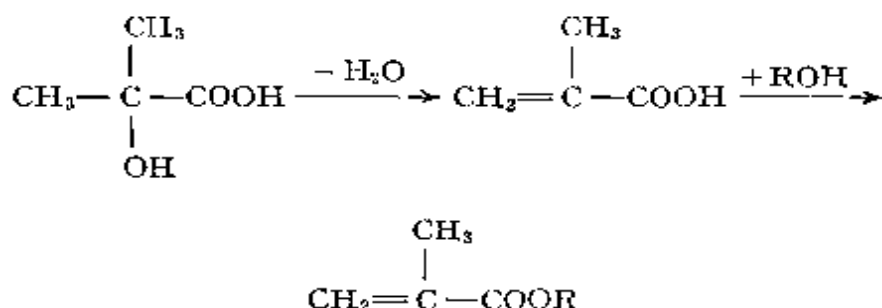
(1) 异丁烯被二氧化氮与硝酸氧化为 α -羧基异丁基硝酸酯



(2) α -羧基异丁基硝酸酯水解为 α -羟基异丁酸。



(3) α -羟基异丁酸脱水为甲基丙烯酸,然后酯化为甲基丙烯酸酯。



又在上述方法发表之前,该公司所发表的专利^{2,3)}是以异丁烷合成异丁烯二醇,再由此而合成 α -羟基异丁酸及甲基丙烯酸酯的方法。根据上述专利说明书所载,此法是由以下工序组成的。

将原料异丁烯二醇与二氧化氮和适当量的碱性催化剂(如碳酸钾)共同加入反应器。经过氧化反应完全变为 α -羟基异丁酸后再将反应混合物引入解吸塔,通入干燥空气将氧化氮由塔顶排出,排出的氧化氮经过氧化,由冷凝器返回二氧化氮贮槽。由塔底排出的反应混合物用尿素的饱和水溶液处理,将残品的氮化合物破坏。于是将水溶液送至连续萃取塔用二氯乙烷溶剂萃取。将萃取出来的 α -羟基异丁酸送至酯化及脱水反应器。酯化与脱水是利用硫酸与醇同时进行的。此刻如加入少量的亚甲蓝(碱性湖蓝BB)或适当的阻聚剂可以防止其聚合。由是所得酸性甲基丙烯酸酯,加入碳酸钙进行中

和, 过滤, 除去硫酸钙。滤液引进蒸馏塔以回收溶剂二氯乙烷及未反应的醇。由蒸馏塔底可得甲基丙烯酸甲酯产品。

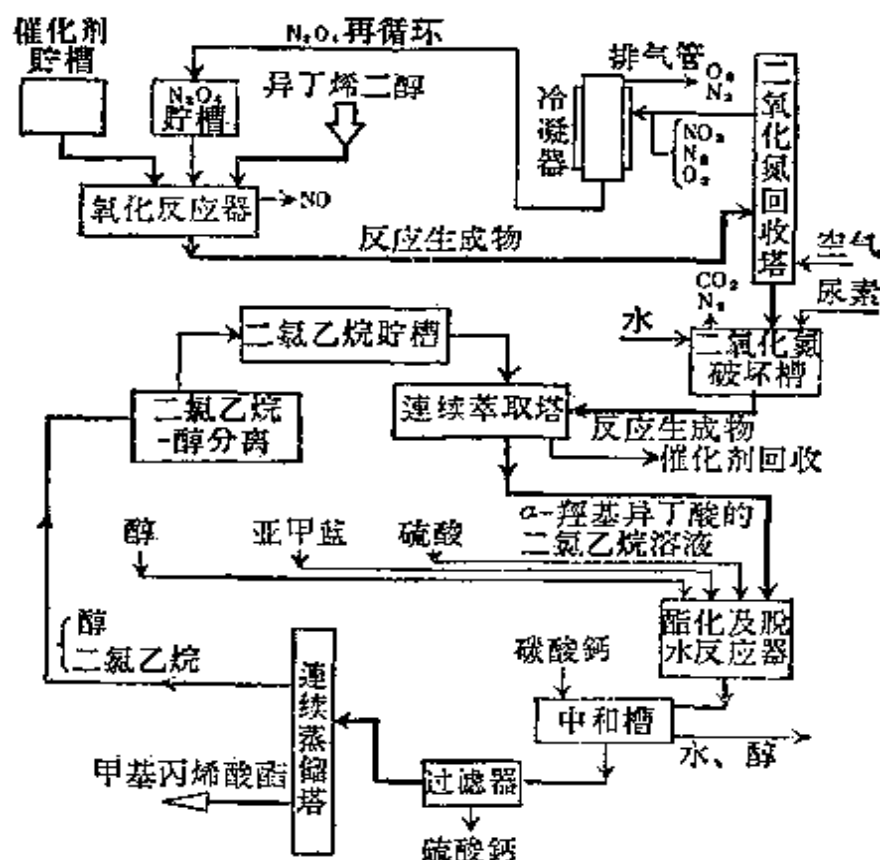


图 14.8 由异丁烯二醇制造甲基丙烯酸酯的制造流程图

14.9.2 性质^{4,5)}

甲基丙烯酸酯中具有代表性者为甲基丙烯酸甲酯, 为带有芳香气味比较无毒的液体。在数多的有机溶剂中溶解。与碱类共同加热容易皂化为甲基丙烯酸盐。又由于容易理论量地与卤素加合, 故可应用于单体的分析。

14.9.3 用途

甲基丙烯酸酯单体在过氧化物催化剂的存在下易于聚合为树脂状物质。聚合方法如系要求制成板状或棒状制品时则采用本体聚合法, 制造成型用粉末时则采用悬浮聚合法, 制造被覆材料时则采用乳液聚合法或溶液聚合法, 这些都在工业上有所实施。

聚合体因聚合方法之不同而呈不同状态, 由粘性的油状材料以迄强韧而坚硬的板材均有, 其变化范围广泛。甲基丙烯酸甲酯的聚合体为玻璃样的塑料, 具有良好的透明性、硬度、加工性、耐冲击性、着色性, 用于防风玻璃、机械器具的罩、建筑材料、装饰品、照明用具等, 其用途很广。

丙烯酸及甲基丙烯酸的高碳数酯类经溶液聚合后可用作润滑油添加剂, 使后者的粘度指数提高及倾点下降。又用于溶液型的被覆材料。

表 14.9 甲基丙烯酸酯的物理性质

甲基丙烯酸酯	甲 基	乙 基	丁 基	正己基	正辛基	十二烷基
分子量	100	114	142	170	198	—
比 重(25/25℃)	0.940	0.911	0.895	0.885	0.878	0.863
沸 点(℃)	100.6~101.1	118.2~118.9	163~164	88~92 (16毫米)	138~146 (30毫米)	193~243 (50毫米)
折光率(n_D^{25})	1.412	1.412	1.421	1.429	—	1.444
闪 点(COC,℃)	29.4	35.0	54.4	54.4	96.1	—
粘度(厘泊,25℃)	0.569	0.647	—	—	—	—
蒸气压(毫米汞柱)						
10℃	16.0	14	1			
20℃	29.0	20	2			
30℃	50.0	29	4			
40℃	81	45	7			
50℃	124	68	12			
60℃	189	103	19			
70℃	279	155	29			
80℃	397	222	45			
90℃	547	310	67			
95℃	—	322	—			
在水中的溶解度 (30℃, 重量-%)	1.50	—	—			
聚合热 (千卡/克分子)	13.0	14.1	13.5			
比热(卡/克/℃)	0.45	—	—			
蒸发热 (千卡/克分子)	8.6	—	—			
升华热 (千卡/克分子)	14.5	—	—			

甲基丙烯酸酯的聚合体溶解于芳香烃、酯、酮等极性溶剂，可用于耐热性搪瓷，耐化学药品及耐水蒸汽搪瓷，发光涂料，印刷油墨用底材。又最近利用其能够长期保持光泽的性质，使用于汽车漆方面。

这些涂料经过自然干燥或烘烤，其干燥均非常之快，具有良好的流动性、平滑性、耐光性、耐久性以及耐化学药品性。

[福士 三郎]

参 考 文 献

- 1) U.S.P. 2,847,453 (1958).
- 2) U.S.P. 2,811,545 (1957).
- 3) U.S.P. 2,811,546 (1957).
- 4) 谷山, "高分子実験学講座". 单體合成法, 共立出版(1957).
- 5) 本多, "アクリル樹脂", 日刊工業新聞社.

14.10 丁烷、丁烯的直接氧化产品

14.10.1 制法¹⁾

烃类于气相或液相经空气氧化而直接合成酸、醇、醛、酮等含氧化合物，最近引起人们的注意。兹将已于人造丝公司 (Celanese) 潘帕 (Pampa) 工厂 (得克萨斯州) 1952 年开始生产的以丁烷、丁烯为原料在工业上的氧化方法概述如下。

原料丁烷与压缩空气共同进入反应器进行氧化。反应混合物通过冷凝器及热交换器进入分离器，将氮及其他气体放出，此处的氮尚保有相当的压力，可用于本工程系统内叶轮机的起动。放出气体中所含未反应的烃则返回反应器。由分离器出来的反应生成物中将主产品醋酸分离，经脱水过程以制造醋酸酐。其他尚有乙醛、丙酮、甲醇、丙酸、丁酸等副产品，可以进行醋酸乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等的生产。图14.9为潘帕工厂的流程图¹⁾。

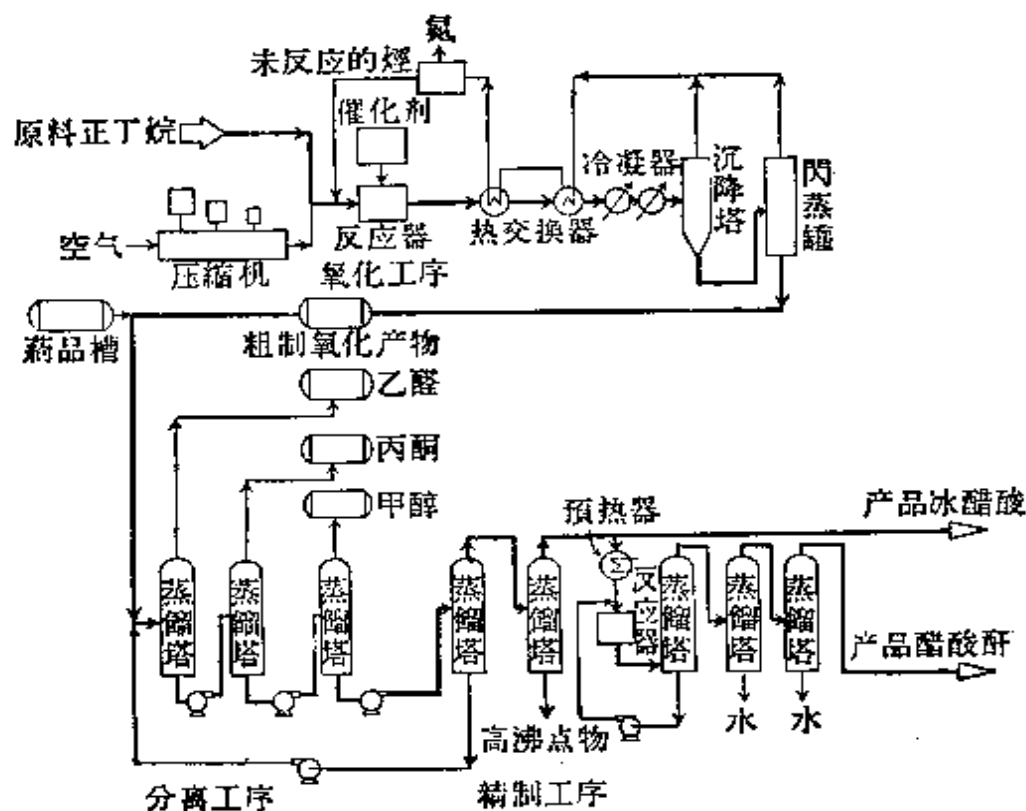


图 14.9 潘帕工厂生产流程图

最近各处正在进行着以丁烯用空气氧化制造顺式丁烯二酸的研究。此酸的酐大量用作聚酯树脂的原料。现在是作为苯的部分空气氧化或萘的氧化制造苯二甲酸酐时的副产品而取得。根据 T. K. 罗伊 (Roy)²⁾ 的研究，以 99 克分子-% 的丁烯-2 为原料，以磷钼酸或磷钨酸与磷钒酸的混合物为催化剂进行空气氧化时，可得以原料丁烯计为 55 重量-% 的顺丁烯二酸。催化剂比为

Mo:V=9:3。茲举以硅胶为担体的实验例如下。

表 14.10

实验序号	流 量 (毫升/分)		接触时间 (秒)	催化剂床层温度 (℃)	以原料丁烯计的 顺丁烯二酸 收率 (重量-%)
	丁烯-2	空 气			
31-1	20	2000	1.5	304~309	19.6
31-2	"	"	"	340~348	40.0
32-1*	"	"	"	371~381	31.6
32-2*	"	"	"	334~358	55.0
36-1*	"	"	"	311~333	50.0
36-2*	"	"	"	335~351	58.5
37-1*	"	"	"	333~347	53.1
33-1	40	4000	0.75	414~427	32.3
33-2*	"	"	"	418~424	43.7

* 由反应器出来的生成气体曾用水骤冷者。

其他尚有不用纯粹丁烯，而以石油高温热裂化所得丁烷-丁烯馏分为原料，用空气氧化的研究³⁾。当以五氧化钒-氧化钼系混合催化剂，于370℃，空间速度为8500毫升/小时/毫升进行空气氧化时，可得30~35克分子-%的顺丁烯二酸酐。据称如果原料气中丁二烯含量少时，则顺丁烯二酸酐的收量亦低。

又最近有两件关于以异丁烯氧化制造三聚丙烯醛(metacrolein)的专利^{4,5)}发表，三聚丙烯醛的收率为50%以下。英国酿酒公司(Distillers)是以硅酸铜-硒系催化剂⁶⁾，其三聚丙烯醛收率为33%。总之，现阶段尚难以称之为完善的制造方法。

[福士 三郎]

参 考 文 献

- 1) *Petr. Refiner*, 38, No. 11, 234 (1959).
- 2) T. K. Roy, *Ind. Eng. Chem.*, 53, No. 7, 559 (1961).
- 3) 松本, 伊香輪, 香西, 永廻, 土屋, 石油, 3, No. 5, 394 (1960).
- 4) 日本特許公告 昭36—3563.
- 5) 日本特許公告 昭36—10962.
- 6) U.S. P. 2,688,603; 2,486,842; 2,716,665.

14.11 布通 (Buton) 树脂

14.11.1 制法¹⁾

布通 (Buton) 树脂是由埃索研究工程公司所研究发展的热固性树脂。由1930年开始研究，1955年试用，1960年工业规模生产。这种树脂是由80%丁二烯、20%苯乙烯以分散的钠为催化剂聚合而得，为分子量8000~10000

的粘稠液态聚合物。

其制造工艺如图 14.10 所示。将上述原料由混合槽送入反应器的途中,加入 0.1~10% 的在溶剂中分散的泥浆状催化剂,并加入适量的脂肪族醚类或脂环族醚类做为反应的促进剂。所用溶剂主要是沸点 90~120℃ 的矿油精 (mineral spirit) 或芳香烃类溶剂。反应温度为 20~100℃, 反应終了后以醇、水、酸等将催化剂破坏, 如有过量的酸存在, 则用氨中和之, 并加入白土、硅藻土等过滤助剂。用压滤机或真空过滤机将聚合物过滤, 在蒸馏塔将溶剂回收, 即得聚合物。此聚合物为无色、干性、不挥发性、粘稠的物质, 称为布通 100 (C-油)。

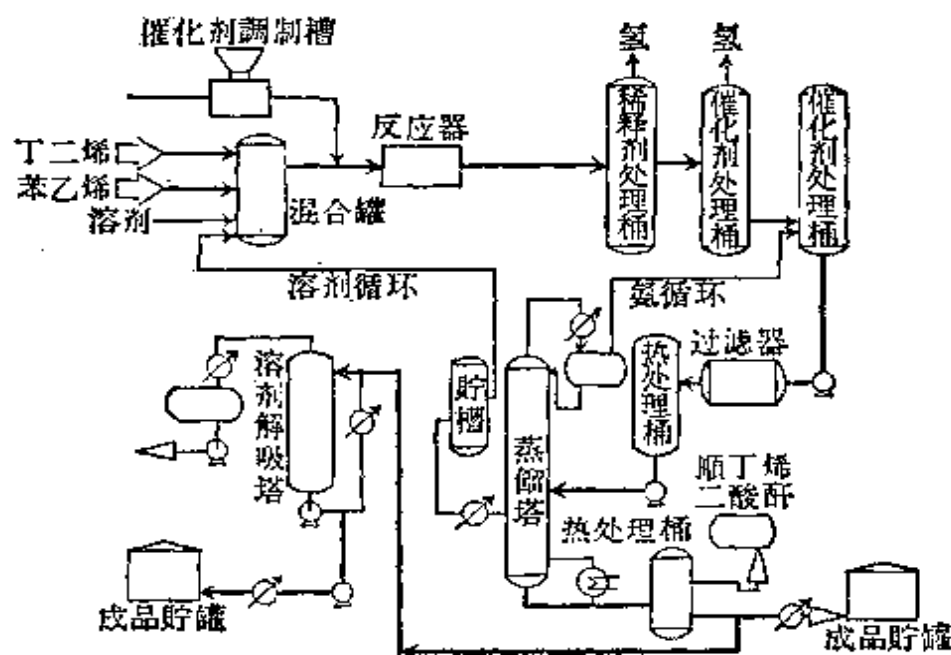
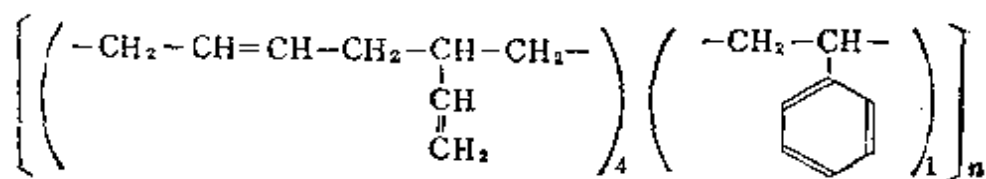
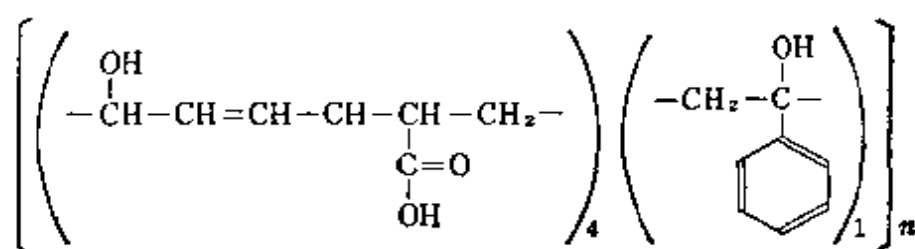


图 14.10 布通树脂的制造流程图

为了使得布通树脂²⁾能够应用于特殊涂层, 有改善其对于其他树脂的相容性及对颜料润湿性的必要。为了这一目的所发展的是布通 200 及 300, 这些是布通 100 经过适当氧化而在其分子中引进羧基、仲醇基或叔醇基所成的物质。例如以布通 100 使之成为 50% 溶液后进入管状或立式貯罐, 引入空气或氧气进行氧化, 根据氧化程度的不同而得布通 200 或布通 300 树脂。此刻如用钴、铅、铁、锰等的环烷酸盐或乙基己酸盐为催化剂, 可在 20~150℃ 的反应温度进行氧化。下图为布通 100 及氧化后的布通 200, 300 的分子结构。



布通 100 (C-油) 的分子结构 (为无规的共聚体)



布通200及300的分子结构

14.11.2 性质

表14.11系布通树脂的物理性质。布通100为100%的聚合体，布通200及300为用溶剂稀释者。表中所列布通100的低加得纳（Gadner）粘度乃系溶解于50%矿油精（mineral spirit）而测定的数值，在未经稀释时约有3000~3600泊的高粘度。

表 14.11 布通树脂的物理性质

	布通 100	布 通 200	布 通 300
非挥发分	100%	50%	45%
溶 剂	—	芳烃类溶剂37.5% 异 丙 醇12.5%	芳烃类溶剂33% 异 丙 醇22%
比 重 (d_4^{20})	0.915	0.925	0.913
粘 度 (加得纳)	C-E	G-J	J-N
(泊)	0.9~1.2	1.6~2.5	2.5~3.5
色 调 (加得纳)	1	7	10
酸 值	约等于 0	20	30
折 光 率	1.53	1.51	1.50
碘 价	330	270	210
羟 值	0	100	150

布通树脂与其他多数树脂具有相溶的性质(表14.12)。如布通200及300与硝酸纤维、醇酸树脂、酚醛树脂有着良好的相溶性。与环氧树脂不易相溶，但液态的环氧树脂与布通200则有某种程度的相溶性。布通100缺乏相溶性，但与植物干性油有一定程度的相溶性。

布通100可在脂肪系与芳香系溶剂内完全溶解。布通200及300与各种溶剂的相互溶解性如表14.13所示。

表 14.12 布通树脂与其他树脂的相溶性

	布通200 (%)					布通300 (%)				
	10	25	50	75	90	10	25	50	75	90
亚麻油	—	—	—	C	C	—	—	—	C	C
大豆油	—	—	—	C	C	—	—	—	C	C
桐 油	—	—	—	C	C	—	—	—	C	C
酚醛树脂	—	C	C	C	C	—	—	—	—	—
环氧酯类	C	C	C	C	C	—	—	—	C	C
硝化棉 (10'200°F)	SI	I	I	I	I	I	SI	C	C	C
乙烯系树脂	C	SI	I	I	I	C	C	C	—	—
环氧树脂	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
脲甲醛树脂	C	C	C	—	—	C	C	C	—	—
三聚氰胺甲醛树脂	—	—	C	C	C	—	—	C	C	C
丙烯酸树脂	—	—	I	I	I	—	—	I	I	I
短油醇酸树脂	C	C	C	C	C	—	—	C	—	—
中油醇酸树脂	C	C	C	C	C	—	—	C	—	—
长油醇酸树脂	—	—	SI	—	—	—	—	SI	—	—

C = 相溶性良好; SI = 相溶性稍差; I = 相溶性不佳

表 14.13 布通树脂对于溶剂的溶解性

树脂对溶剂比	布通 200			布通 300		
	4/1	1/1	1/4	4/1	1/1	1/4
乙醇	C	I	I	C	I	I
<i>d</i> l- 苧烯 (dipentene)	C	C	C	C	C	C
醋酸溶纤剂	C	C	C	C	C	C
甲基·异丁基甲酮	C	C	C	C	C	C
二甲苯	C	C	C	C	C	C
矿油精 (mineral spirit)	C	C	I	C	SH	I
甲基·乙基甲酮	C	C	C	C	C	C
异丙醇	C	SH	I	C	I	I
丁 醇	C	C	SH	C	I	I
醋酸乙酯	C	C	C	C	C	C
环己烷	C	C	C	C	C	C

C = 完全溶解; SH = 稍呈混浊; I = 不溶解

14.11.3 用途⁴⁾

布通树脂与环氧树脂有相类似的性质。在涂料方面其用途相同，但在与其他树脂的相溶性方面，与一般溶剂的溶解性、涂刷时的操作性能较之环氧树脂为优，而且烘烤较简便，价格亦较低廉。布通树脂具有以下特点，如能对于这些特点加以活用，则用途应很广。

- (1) 与其他树脂及变性剂的相溶性好；
- (2) 耐化学药品性极佳；
- (3) 粘結性好；
- (4) 涂膜坚固，不易受伤害；
- (5) 对于颜料的潤湿性良好；
- (6) 涂膜的光泽良好；
- (7) 一般价廉，对于溶剂的溶解度大；
- (8) 电性能特别优越；
- (9) 涂刷时的操作性能良好，可能用直接火焰烘烤；
- (10) 由于密度低，故体积较大；
- (11) 较其他高质量的树脂价廉。

除涂料外，又有所謂布通A-500树脂，用于成型材料与粘結剂等方面，正在研究与发展中，預計能够在多方面应用。

表 14.14 布通树脂的用途

	布 通 100	布 通 200	布 通 300
各种机械用加工涂料		×	×
工业装备用加工涂料		×	×
汽車用底漆		×	×
食品罐头内部涂料	×	×	
汽泊桶用瓷漆		×	×
管件内部涂料		×	×
电线被覆用涂料		×	×
耐药品器具用磁漆		×	×
平钢板用底漆	×	×	×
木材、纤维板用漆			×

×号表示各种产品的主要用途。

〔福士 三郎〕

参 考 文 献

- | | | | | |
|---|--|---|----------------------------------|---|
| 1) 日本特許 | 224,348;
238,833;
245,309;
253,948; | 228,403;
243,009;
247,812;
260,814 | 236,258;
244,336;
248,342; | 4) "Lacquers with Buton resins", Enjay Co.
"Quality metal primers at lower cost with Buton resins", Enjay Co.
"Buton resins blend", Enjay Co.
スタンダード・ヴァキューム石油, 特殊製品課,
石油と石油化学, 4, No. 7, 61; No. 9, 50;
No. 12, 46; No. 4, 54 (1961). 遠山, 樹脂
加工, No. 6, 28; No. 7, 14 (1961). 青木,
化学装置, 2, No. 6, 57 (1960). |
| 2) 日本特許 | 245,923. その他ブトン樹脂に関する
日本特許として195,847; 226,740;
260,795; 273,448 がある. | | | |
| 3) "Buton resins for surface coatings", Enjay Co. | | | | |

14.12 丁基苯酚及丁基甲酚

丁基苯酚及丁基甲酚由于丁基的种类、数量与位置的不同而有各种不同的异构体。其中在工业上特别重要的是对位叔丁基苯酚 (*p*-TBP) 及 2,6-二叔丁基对甲酚 (DBPC 或 BHT)。

14.12.1 制法

丁基苯酚及丁基甲酚为苯酚或甲酚类经过烷基化而得。烷基化主要是用烯烃或醇类作为烷基化剂进行的。可用的催化剂有酸催化剂 (硫酸、磷酸), 卤化物催化剂 (三氯化铝、氯化锌、氯化铁、三氯化硼等) 或氧化物催化剂 (氧化铝、硅-铝、氧化硅、氧化钪-氧化硅, 活性白土)。以叔烷基的烷基化最易, 仲、伯烷基逐渐困难。兹举叔丁基化为例如下。

以硫酸为催化剂将苯酚叔丁基化, 通常是生成对位叔丁基苯酚, 2,4-二叔丁基苯酚, 2,4,6-三叔丁基苯酚等多数化合物。因此若以制造对位叔丁基苯酚为目的, 尚须将生成的混合物最后转化为对位叔丁基苯酚¹⁾。法系先将苯酚在浓硫酸催化剂存在下于 30~70℃ 的温度与等克分子量的异丁烯反应, 进行第一次烷基化, 然后将各种叔丁基苯酚与未反应的酚的混合物于 150℃ 加热两小时进行第二次烷基化。生成物经冷却后即有固体对叔丁基苯酚析出, 用离心机分离。液相再回到第一次烷基化装置, 添加苯酚及硫酸再行烷基化。如是反复十三次。对位叔丁基苯酚收率以所用苯酚及异丁烯量计为 92%。对位叔丁基苯酚的工业生产流程如图 14.11 所示。

由图可知, 由第二次烷基化生成物中分离对位叔丁基苯酚是采用蒸馏法, 其他均如前述。第二次烷基化有用活性白土为催化剂者²⁾。前述烷基化反应几无邻位叔丁基苯酚 (*o*-TBP) 及 2,6-二叔丁基苯酚生成。当以苯酚与异丁烯反应时, 如以苯酚铝为催化剂, 在加压与 100℃ 的条件下进行, 则 2,6-二叔丁基苯酚的收率为 74%³⁾ (以苯酚计)。邻位叔丁基苯酚的制备, 如由苯酚直接叔丁基化则不易得到良好结果, 故常系先于苯酚的对位上用卤素取代, 例如生成对溴苯酚, 再行叔丁基化, 然后脱卤化以制得⁴⁾。

关于二叔丁基对甲酚 (DBPC) 的制造有温里克 (Weinrich) 的研究报

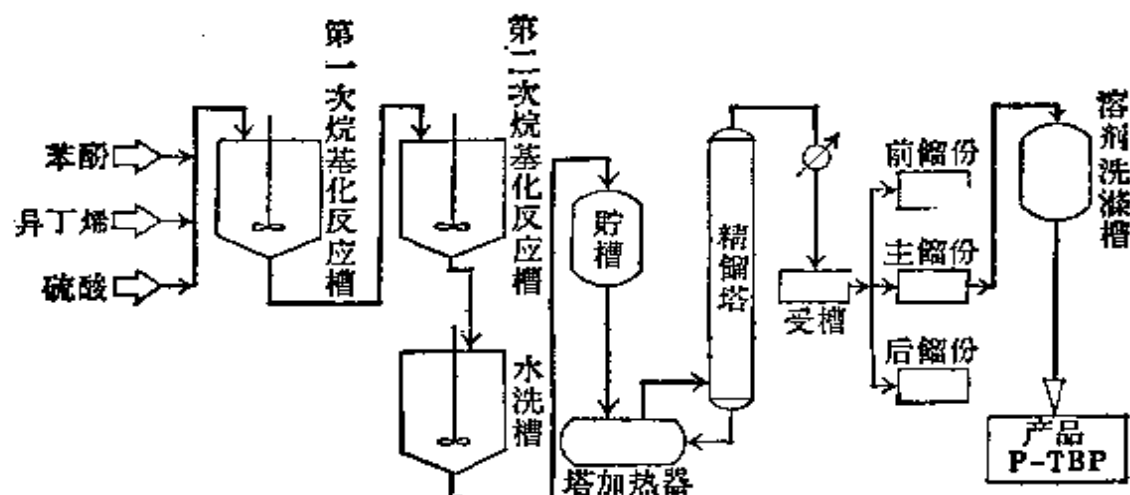


图 14.11 对位叔丁基苯酚 (*p*-TBP) 制造流程图

(前馏分与后馏分返回第一次烷基化装置)

告⁵⁾。法系以对甲酚与异丁烯以浓硫酸为催化剂于60~70℃烷基化10分钟，二叔丁基对甲酚的收率可达90%以上(以对甲酚计)。另有半工业装置系以间位与对位甲酚混合物与丁烷-丁烯馏分以浓硫酸为催化剂进行烷基化，经过蒸馏分离而得二叔丁基对甲酚。

14.12.2 性质

对位叔丁基苯酚为白色结晶，具有类似苯酚的气味，可以溶解于各种有机溶剂。在固体状态对于皮肤的刺激虽小，但如系高浓度的酒精溶液，长时间接触即生炎症。在酒精以外的油状溶剂中其刺激作用小。

二叔丁基甲酚为白色结晶，几乎无臭、无味，在数多的有机溶剂中溶解，在0.01%以下的浓度可用于食品的抗氧化剂，无害⁶⁾。

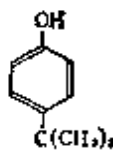
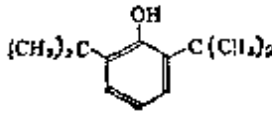
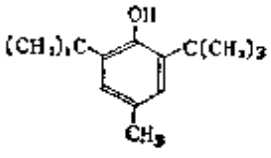
对位叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚及二叔丁基对甲酚的物理性质有如表14.15所示。

14.12.3 用途

对位叔丁基苯酚几乎全用于与甲醛缩合为涂料之用。对位叔丁基苯酚-甲醛树脂在制造清漆时并无以天然树脂或脂肪酸进行酯化改性的必要，本身为油溶性，称为100%酚树脂。耐水性及耐化学药品性良好，用于电绝缘材料，食品罐头内部涂料，又可与船底涂料及防锈的底层涂料混合使用。此外对位叔丁基苯酚又用于制造对位叔丁基儿茶酚、橡胶龟裂防止剂、肥皂的抗氧化剂等方面。

二叔丁基对甲酚具有良好的抗氧化性能，广泛用于石油制品、橡胶、树脂、溶剂、染料、动植物油脂、食品等在较低温度下的氧化、老化退色的防止剂。据称这是由于苯酚的邻位上的异丁基所引起的位阻的关系⁷⁾。邻位叔丁基苯酚 (*o*-TBP)，2,4-二叔丁基苯酚 (2,4-di-TBP)，2,6-二叔丁基苯

表 14.75 对位叔丁基苯酚(*p*-TBP), 2,6-二叔丁基苯酚及二叔丁基对甲酚(DBPC)的物理性质

名 称	对-叔丁基苯酚	2,6-二叔丁基苯酚	二叔丁基对甲酚
结 构			
分子量	150.2	206.3	220.3
外 观	白色结晶	白色结晶	白色结晶
比 重	0.908(114/4℃)	0.914(20/20℃)	0.899(20/20℃)
熔 点(℃)	100	37	70
粘 度(厘泊)	1.58(125℃)	—	1.54(120℃)
比热(-17.8°)(卡/克·℃)	0.481	—	0.491
沸点(℃), 760毫米汞柱	237	253	265
100毫米汞柱	170	178	191
20毫米汞柱	130.5	—	147
溶解度	(对于溶剂100克的克数, 25℃)	(重量-%, 20℃)	(重量-%, 20℃)
甲 醇	254	—	—
乙 醇	—	48	20以上
苯	35	78	40以上
水	0.1	不溶	不溶
10%苛性钠	溶解	不溶	不溶

酚(2,6-di-TBP)及2,4,6-三叔丁基苯酚(2,4,6-tri-TBP)同样具有抗氧化作用,用于车用汽油、航空汽油以及火箭燃料等方面,是以混合物的状态使用的。其他尚有多数的丁基苯酚及甲酚类也是有效的抗氧化剂^{10,11)}。

[金崎 健児, 入内 島 真]

参 考 文 献

- 1) H. A. Basterfield, Brit. P. 616,829 (1949)
- 2) J. F. Olin, G. He, J. L. Tetley, U.S.P. 2,337,123 (1943).
- 3) A. J. Kolka, J. P. Napolitano, A. H. Filbey, G. Ecke, J. Org. Chem., 22, 645 (1957).
- 4) H. Hart, J. Am. Chem. Soc., 71, 1966 (1951).
- 5) W. Weinrich, Ind. Eng. Chem., 35, 264 (1943).
- 6) Deichmann, Clemmer, Rakoczy, Bianchine, Archives of Industrial Health, Feb., p. 93 (1955).
- 7) 林喜世茂, 石油と石油化学, 1月, p. 7(1959).
- 8) W. A. Pardee, W. Weinrich, Ind. Eng. Chem., 36, 595 (1944).
- 9) K. U. Ingold, I. E. Puddington, Ind. Eng. Chem., 51, 1319 (1959).
- 10) G. J. Miller, F. W. Quackenbush, J. Am. Oil Chemists' Soc., 34, May, 249 (1957). W. O. Lundberg, "Fats. Oil. Detergents Handbook", p. 1001 (1957).
- 11) R. H. Rosenwald, J. R. Hoatson, J. A. Chenicek, Ind. Eng. Chem., 42, 162 (1950).

15. 芳烃系统的石油化工产品

15.1 概 述

在19世纪的中叶，以苯为原料开始了苯胺染料制造的芳烃化学工业。20世纪初年由于硝基苯的发明，通过第一次世界大战就更增加了它的重要性。这时的原料是专门依靠于煤焦油工业的。石油工业开始注意芳烃，是基于它在汽油成分中的抗震性，最初所混用的苯与甲苯也是取之于煤焦油工业的。由石油制取芳烃乃是比較最近期內才有的事，是第二次世界大战以后的事。目前不但苯、甲苯、二甲苯等各种异构体，而且， C_9 、 C_{10} 芳烃以及萘等均已能由石油制造。在产量方面以石油为原料者业已超过煤焦油系统，并有逐年增加之势。这一方面是由于石油制品的质量良好，因而就更增加了芳香族化工产品原料的重要性。

这样石油化学工业所供应的芳烃就投入了既存的煤焦油化学工业。随着石油化学工业技术的高度发展，它的应用面不仅限于芳烃，通过石油裂化所产生的各种脂肪系烃类亦广用于化工原料，新的廉价的产品在不断产生。这就是现代合成纤维、合成树脂时代的出现。第二性产品，如环己烷及苯酚用于耐纶的制造，对苯二甲酸及对苯二甲酸二甲酯（DMT）用于聚酯纤维，苯二甲酸酐用于聚氯乙烯工业，甲苯二异氰酸酯用于聚氨酯橡胶等，其例甚多。

石油化学工业的技术正在高度地发展，今后将有更多的更廉价的产品出现。

15.2 环 己 烷

15.2.1 性 质

环己烷的分子量为84.156，无色，在水中不溶，为具有刺激臭的液体。物理性质有如表15.1所示。

表 15.1 环己烷的物理性质

熔 点 ($^{\circ}\text{C}$)	6.54	绝对粘度 (厘泊, 25°C)	0.980
沸 点 ($^{\circ}\text{C}$)	80.738	溶解热 (卡/克)	7.41
比 重 (d_4^{20})	0.7785	蒸发热 (卡/克, 25°C)	9.381
折 光 率 (n_D^{20})	1.42623	闪 点 ($^{\circ}\text{C}$, 密闭式)	-16.7
动力粘度 (厘泊, 20°C)	1.259		

环己烷的蒸气压与苯几相等。在种种温度下的蒸气压²⁾有如表 15.2 所示。该蒸气可做为理想气体处理³⁾。

表 15.2 环己烷的蒸气压

温 度 (°C)	30	40	50	60	70	80
蒸气压 (毫米汞柱)	121.60	184.61	271.80	389.29	543.95	743.27

环己烷又为良好的溶剂,对于乙醇乃至高碳数醇类、醚、烃类、氯化烃、高分子量的脂肪酸及胺类均完全溶解。毒性较苯为小。

环己烷可以和种种物质构成二组分的共沸混合物。如表15.3所示。

表 15.3 环己烷的二组分系共沸物

组 分	环 己 烷 (重量-%)	共沸温度 (°C)	组 分	环 己 烷 (重量-%)	共沸温度 (°C)
水	91.6	69.0	乙 醇	70	64.9
苯	45	77.5	正 丙 醇	80	74.3
甲 醇	39	54.2	正 丁 醇	86	78.1

15.2.2 制 法

环己烷在工业上是由苯的氢化以及原油蒸馏而得。利用前法的有杜邦公司,利用后法的有壳牌(Shell)、孚柏(Humble)、菲利浦(Phillips)等石油公司。

表 15.4 美国各油田所得汽油中环己烷的含量

沸 点 范 围			
49~180°C		36~117°C	
油 田	环己烷 (体积-%)	油 田	环己烷 (体积-%)
Conroe, Texas	4.34	Hastings, Texas	13.66
East Texas	2.64	Saxet, Texas	15.07
Winkler, Texas	0.64	Wade City, Texas	13.89
Midway, Calif.	2.69	Tom O'Connor, Texas	10.44
Ponca, Okla.	2.36	Conroe, Texas	10.40
Greendale, Mich.	2.14	Segno, Texas	9.64
Bradford, Pa.	1.95	Old Ocean, Texas	7.30
		Yetes, Texas	4.00
		Coalinga, Calif.	7.63
		Jennings, La.	7.13

甲、由石油制造环己烷法^(1~10, 18) 环己烷在原油中一般含有0.5~1.0%。尤其是以环烷基原油为基础的苏联高加索原油以及美国中部大陆(Mid-Continent)原油含有环己烷较多。美国种种原油所得汽油中的环己烷含量⁽¹¹⁾有如表15.4所示。

由石油制取环己烷是先将原油蒸馏取得石脑油馏分, 将后者中的甲基环戊烷异构化, 变为环己烷, 进一步将热解形成的脂肪烃除去后, 经过硫酸处理而分离芳烃。代表的一例为壳牌开发公司(Shell Dev. Co.)的方法⁽¹⁾, 其流程有如图15.1所示。

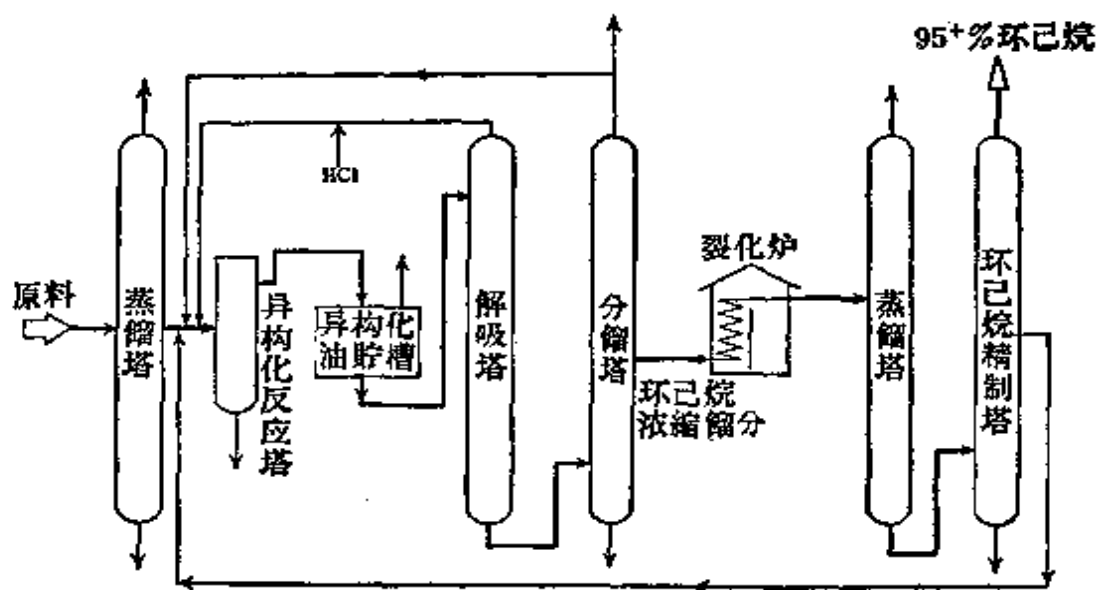


图 15.1 由石油制造环己烷流程图

以环烷烃为基本组分的汽油, 经蒸馏分取65.6~85.3℃馏分。这一馏分主含环己烷及甲基环戊烷, 将此通过异构化塔进行异构化。异构化是以三氯化铝为催化剂, 在80℃、20~30分钟进行接触。经过这一工序大部的甲基环戊烷转变为环己烷, 此刻如混有1%的盐酸气, 可使催化剂的活性大为提高。异构化油经除去氯化氢后, 再将环己烷进行蒸馏, 收集沸点75.6~85.6℃的部分。在此以下的轻质馏分主要是甲基环戊烷, 可使之在异构化系统循环使用。

原料与环己烷浓缩馏分的组成有如表15.5所示。

由是所得浓缩环己烷馏分, 再于550~650℃, 于裂化炉内以10~20秒间的速度通过, 进行热裂化。裂化油送至蒸馏塔, 环己烷由塔底取出, 再行精馏, 即与少量的烯烃由塔顶取得。环己烷的纯度为95%。将此环己烷用浓硫酸或其他适当的溶剂处理以除去芳烃、烯烃等杂质, 可得纯度在95%以上的产品。

乙、苯加氢制造环己烷法^(12~15, 19, 20) 如前所述, 由石油分离法不易得到

表 15.5 原料及环己烷濃縮馏分的組成

組 成	原 料 (体積-%)	环己烷馏分 (体積-%)
甲基戊烷	2.5	—
正己烷	30.0	—
二甲基戊烷	3.0	7
甲基环戊烷	37.0	—
环己烷	20.5	88
苯	7.0	5
其他高沸点烴类	2.0	—

高純度的环己烷，如以苯加氢，可以几乎得到理論产率的高純度环己烷。因此，随着石油化学工业的发展，环己烷的制造几乎完全采用本法。

(i) 杜邦公司法⁴⁾ 以液态苯与氢在鎳-鋁合金 催 化 剂 上，于 150~250℃、10乃至数百大气压下通过，使之連續进行反应。如图 15.2 所示，苯由圓筒形加压反应器的上部加入，氢由底部吹进，在催化剂层上相向对流进行反应。生成的环己烷可由反应塔的下部取出。反应塔的内部是由冷却盘管隔为三段而成，使溫度的分布保持恒定。反应塔的上部經過冷凝器分离的氢气以及被冷凝的液体与原料苯可由塔底返还反应器。鎳-鋁催化剂的組成为60%鎳、40%鋁，为1~4篩孔大小。催化剂的制备是先将合金粉碎为上述大小，以稀苛性碱处理，将15~20%的鋁除去后，用冷水或甲醇洗滌，最后用环己烷洗滌即可。催化剂的再生以稀苛性碱經上述同样方法处理即可。

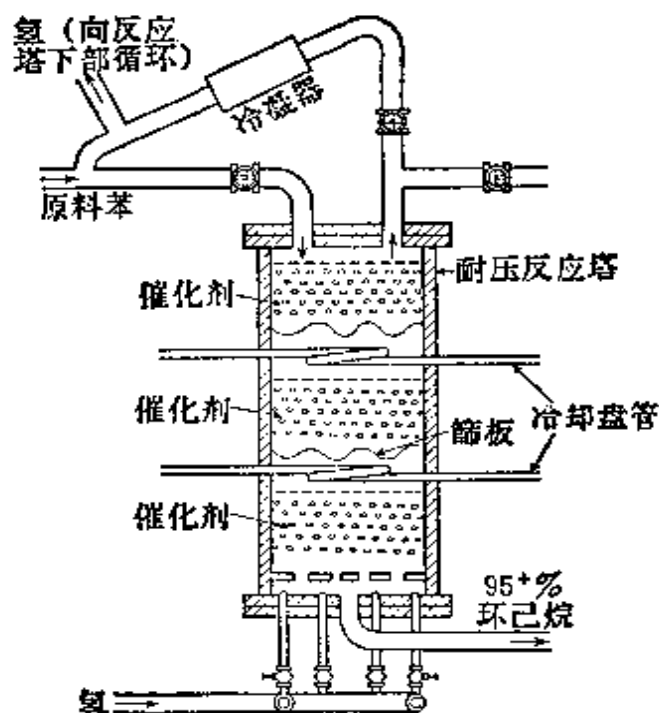


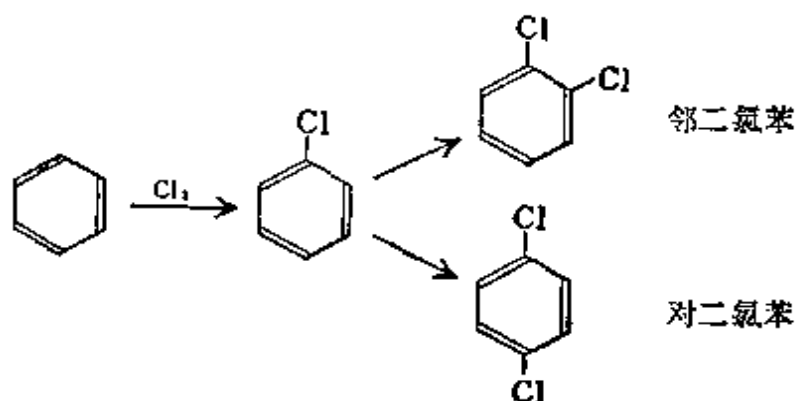
图 15.2 苯的加氢制造
环己烷法 (杜邦公司)

氢与苯的克分子比为 3.5:1 或更大 (計有 17% 氢气过量)，压力保持在 25 大气压。收率在 99% 以上。产品中实际上并无副产品存在。

(ii) 海德拉尔 (Hydrar) 法¹⁶⁾ 如图 15.3 所示。系 环球 油品 公司 (U.O.P.) 最近发表的苯催化氢化制造环己烷法。本法的反应条件虽尚不明，但据称是在比較溫和的条件下可以获得高純度产品。例如以烏狄克斯

15.3 卤代苯

卤代苯有氯苯、溴苯、氟苯等，在工业最重要者为氯苯。苯經氯化时生成一氯、二氯及高氯苯，以迄六氯苯。本章仅就一氯及二氯苯叙述如下。二氯苯有以下的异构体：

15.3.1 氯苯类的物理性质¹⁾

一氯苯^①及二氯苯的物理性质有如表15.7所示。

表 15.7 一氯苯及二氯苯的物理性质

性 质	一 氯 苯	邻 二 氯 苯	对 二 氯 苯
外 观	无色，有杏仁香的液体	无色油状液体	有芳香族气味的白色结晶
分子量	112.56	147.01	147.01
沸 点 (°C)	132.0	179.9~180.6	174
熔 点 (°C)	—	-14	53
比 重 (d_4^{20})	1.1066	1.3058	—
折光率(n_D^{20})	1.5251	1.5513	—
粘度(20°C, 泊)	0.00768	—	—
蒸发热(卡/克)	75.5	64.5	63
溶解性	水中不溶，酒精、乙醚、苯、氯仿、二硫化碳中可溶	水中不溶，与一氯苯略具同样的倾向	几乎在所有的有机溶剂中可溶
共沸混合物	水28.4%，一氯苯71.6% (90.2°C)		

一氯苯毒性强，侵袭中枢神经，引起麻醉作用。二氯苯毒性虽不及一氯苯，但如与皮肤接触则引起刺激作用。

① 一氯苯（或称氯苯）俗常称为“氯化苯”，是一种误称。——译者

15.3.2 一氯苯及二氯苯的制法

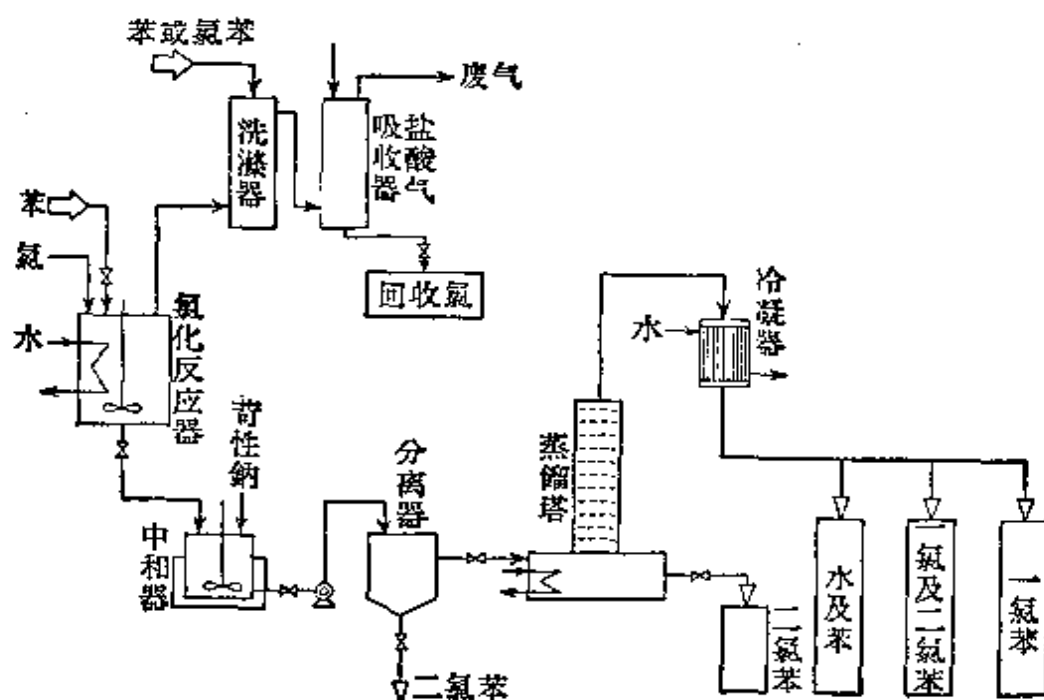


图 15.4 间断式氯化法氯苯制造流程图

一氯苯自第一次世界大战以来即大量用于苦味酸的生产。制法有以苯与气态氯直接液相氯化法与由盐酸和空气的氧化氯化法两种。直接氯化法间断式与连续式均有施行。二氯苯为一氯苯制造时的副产，由此分离可得。

甲、氯的液相氯化法 苯的氯化比较简单，1920年曾由布利翁 (Bou-rion)²⁾ 进行研究，进一步由麦克马林 (MacMullin)³⁾ 提出了详细的连续氯化的报告。

(i) 间断式氯化法^{4~7)} 代表性的事例有如图15.4所示。先于氯化器内装入干燥苯及氯化铁催化剂，在保持40~60℃的温度下引进氯气。反应温度与反应时间根据所需一及二氯苯的生成比例可以适予调节。反应的进程可以通过比重的测定而加以控制，例如在20℃，比重为1.030时反应即行中止，可得组成为苯30、一氯苯67、二氯苯为3重量-%的混合物。如继续进行氯化时，则二氯苯的含量即增加。然后将反应生成物送至中和槽，用苛性钠溶液一面加热一面中和，冷后，送至分离器静置、分离。粗的氯苯送至蒸馏塔将未反应的苯及二氯苯分离，即得精制一氯苯。产品的比重(d_4^{15})为1.111~1.114，收率约为80%。原料苯的干燥是利用氯化钙、硅胶、共沸蒸馏等方法进行的。在氯化法中重要的事项是：(1)设备的腐蚀问题；(2)二氯苯生成量的调节问题；(3)反应热的除去问题；(4)由反应过程生成的盐酸气中回收苯的问题。催化剂常用者为氯化铁，但在工业上也有用三氯化铝、氯化锡、氯化锑、氯化钼者。

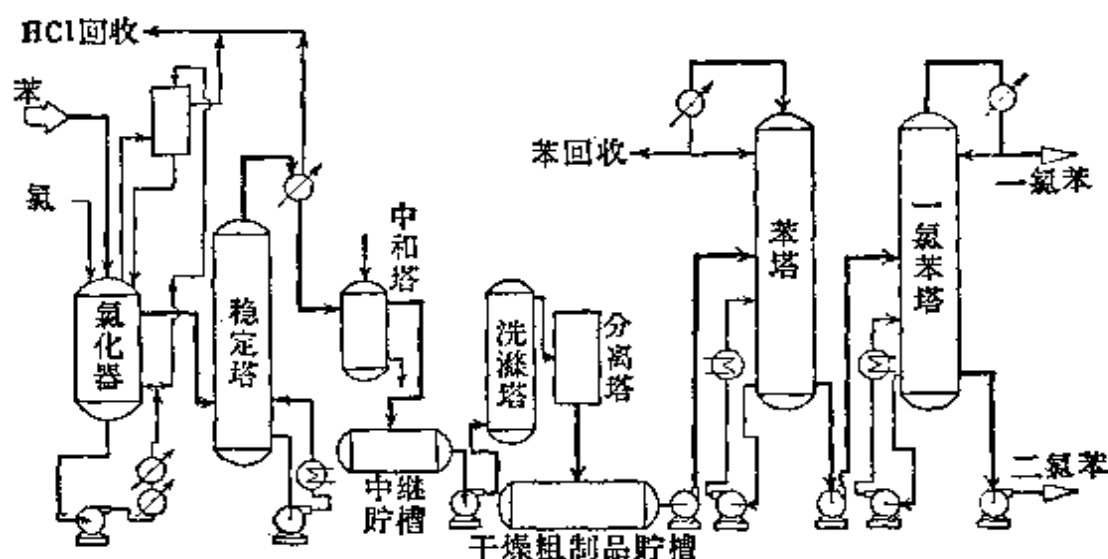
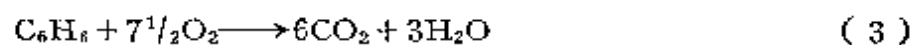
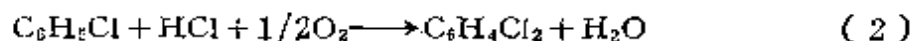


图 15.5 连续氯化法制造氯苯的流程图

(ii) 连续氯化法^{3~6, 8~10} 本法的流程有如图15.5所示。连续氯化法是以氯化反应器2~6个串联而成。各个反应器均通入氯气，通氯量要尽量的少，以防发热。干燥苯与催化剂（铁片或氯化铁）共同加入反应器内进行连续氯化。通过苯与氯气量的调节以控制生成物的组成，例如可使之生成一氯与二氯苯的比例为14:1的生成物。粗产品连续以10%苛性钠溶液中和，过滤，干燥而进入蒸馏工段。在苯塔除去未反应的苯，塔底所得粗制品于一氯苯塔内使二氯苯做为塔底物予以分离。收率以原料苯计为75%，副产二氯苯约为10%。

乙、氧化氯化法^{1~2, 4, 11} 本法主要是在苯酚工厂中实行的方法，其反应如次。



反应(1)为主反应，是在300℃、常压下气相进行的。催化剂可用 Al_2O_3 — CuO — CoO 系或 Al_2O_3 — CuO — Fe_2O_3 系物质。反应(2)在上述条件下生成量少，消耗的苯量约为10%。如将反应温度升高则易于发生反应(3)，故温度调节十分重要。一般要将反应(3)调节到2%以下²⁾。盐酸的转化率良好，在95%以上。

实际操作是先将苯蒸发，并预热至300~350℃，与空气混合，再加入盐酸气与水蒸汽，然后通过催化剂层。生成物经过连续蒸馏以分离各个组分。反应装置为铁制，注意使蒸气保持在露点以上即可防止腐蚀。

丙、二氯苯的制法^{1, 12} 本法的制造流程有如图15.6所示。在制造一氯苯时，由于有副产二氯苯的邻位异构体30~35%，对位异构体65~70%存

在，故先經冷却以使邻位异构体分离后，再各自精餾以得純品。但市售的工业品邻二氯苯，多为邻二氯苯与对二氯苯的共沸混合物（含邻位84%，对位15~16%）。結晶化法的分离过程是将粗二氯苯装入結晶器，用盐水冷却至-15℃使之結晶后，以离心机或水压机将母液分离，再經水蒸汽蒸餾即得精制对位二氯苯。所余母液再經真空蒸餾精制而得邻位二氯苯。在二氯苯中几无間位二氯苯存在。

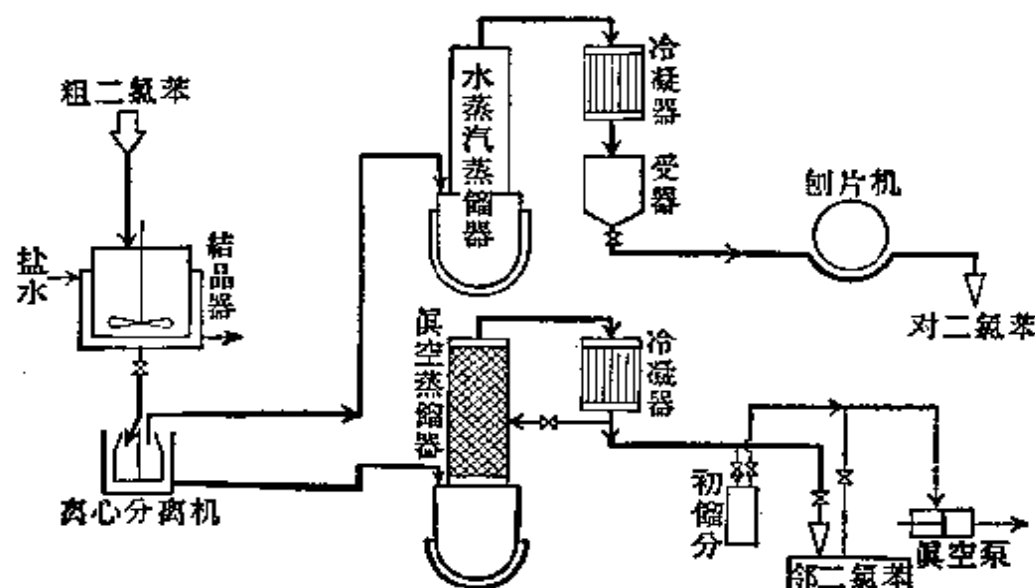


图 15.6 邻位及对位二氯苯的分离精制装置流程图

15.3.3 用途^{1,4~5)}及統計

一氯苯与三氯乙醛及硫酸、发烟硫酸、氯磺酸等縮合用以制造滴滴涕 (DDT)。又除用于苯酚、苯胺的制造作为原料外，又用于多数染料中間体；此外又广泛用于硅树脂、乙基纤维素、树脂溶剂、香料等方面。

邻二氯苯为油脂、树脂的良好溶剂，特別适用于脫脂、去污点、金属的洗滌剂。作为热载体¹³⁾ 方面的用途亦在开展中，农药方面可用于配制杀虫、杀菌乳剂。

表 15.8 日本氯苯的生产量

	生产量 (吨)	自厂消費量 (吨)	运出量 (吨)	出厂产值 (千日元)	单 价 (日元/公斤)
1954	5415	2731	3425	316136	92
1955	5719	3581	3291	303536	92
1956	7124	3674	3414	313912	92
1957	6319	3106	3350	306304	92
1958	6063	2489	3488	317367	91
1959	6777	3200	3735	336406	90
1960	8202	3844	4240	373890	88

对二氯苯在战前多量用于羊毛的杀虫剂¹⁴⁾ 现在需要量已相当减少。除用于防虫、防臭剂外,又用于染料方面。

氯苯在日本进行生产者有三井化学、住友化学等公司。最近七年間的生产量与价格¹⁵⁾的演变有如表 15.8 所示。

美国的生产情况¹⁶⁾有如表 15.9 所示。由表可知最近几年关于一氯及二氯苯的产量几无变化。

表 15.9 美国氯苯的生产情况

产 品 名 称	年 份	工 厂 数	生 产 量 (吨)
一 氯 苯	1956	10	205220
	1957	10	170882
	1958	11	175992
	1959	—	254949
邻 二 氯 苯	1956	10	11464
	1957	10	11987
	1958	10	10509
	1959	—	12451
邻位及对位二氯苯	1958	6	3356
	1959	—	9300
对 二 氯 苯	1956	9	26111
	1957	9	30144
	1958	10	25472
	1959	—	26374

参 考 文 献

- 1) R. E. Kirk, D. F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3, p. 812, Interscience Encyclopedia (1949).
- 2) F. Bourion, *Ann. Chim.*, (9), 14, 215 (1920).
- 3) R. B. MacMullin, *Chem. Eng. Progress*, 44, 183 (1948).
- 4) W. Foerst, "Ullmans Encyclopedia der Technischen Chemie", 3 Aufl., Bd. 5, s. 461, Urban & Schwarzenberg (1954).
- 5) W. L. Faith, O. B. Keyes, R. L. Clark, "Industrial Chemicals", 5th Ed., p. 265, John Wiley (1950).
- 6) P. H. Groggins, "Unit Process in Organic Synthesis", 5th Ed., p. 284, McGraw-Hill (1958).
- 7) "別冊化学工業プロセスフローシート", 4, p. 114, 化学工業社(1960).
- 8) "別冊化学工業プロセスフローシート", 1, p. 254, 化学工業社 (1958).
- 9) J. A. Lee, *Chem. Engineering*, 54, 118 (1947).
- 10) *Petr. Refiner*, 32, No. 11, 182 (1953).
- 11) U. S. P. 1,963,761 (1934).
- 12) "別冊化学工業プロセスフローシート", 4, p. 116, 化学工業社 (1960).
- 13) U. S. P. 2,314,636 (1943).
- 14) A. Mallis, "Handbook of Pest Control", p. 223, 497, MacNair-Dorland (1945).
- 15) 通商産業大臣官房調査局, "化学製品統計年報" (1953~1960).
- 16) U. S. Tariff Commission, "Synthetic Organic Chemicals" (1954~1959).

15.4 苯 酚

苯酚（石炭酸）曾用作染料、医药、火药等的中间体，近年来又开辟了合成纤维、合成树脂、合成洗涤剂等新用途。苯酚的主要制法如下。

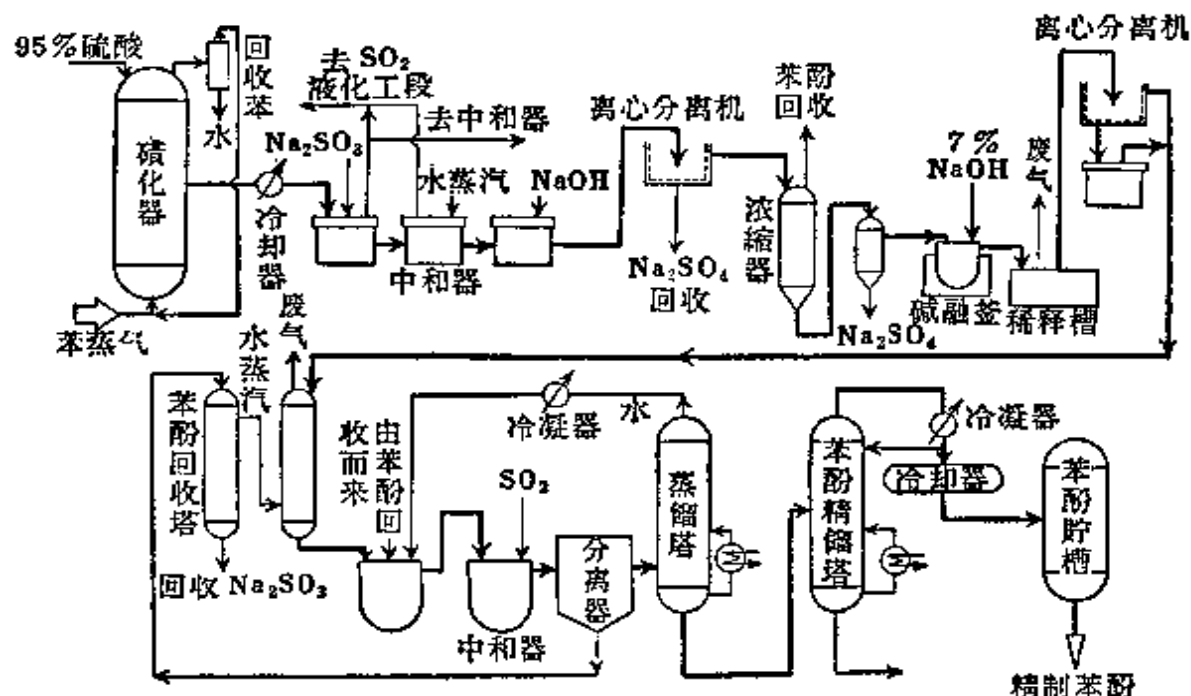
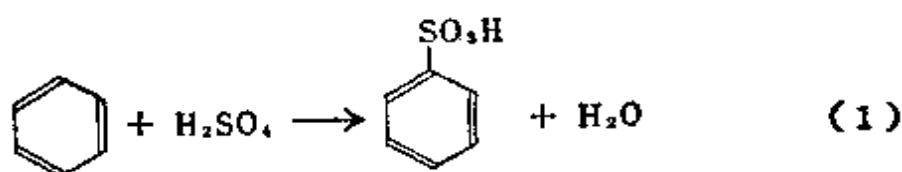


图 15.7 苯磺酸盐法制造苯酚的流程图

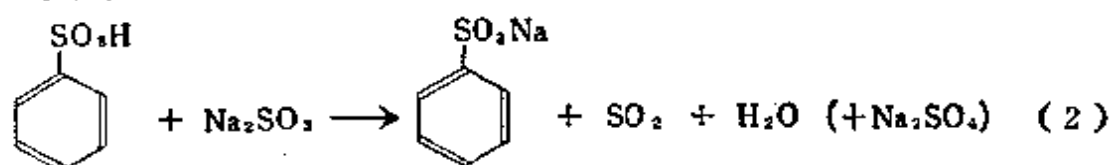
15.4.1 苯磺酸盐法

本法（参照图15.7）为最老的工业制造方法，现在仍然占据重要的地位。反应分下列四阶段进行。

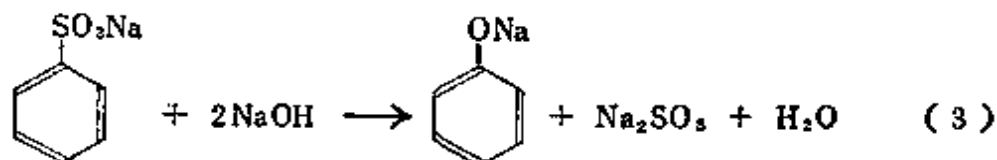
磺化：



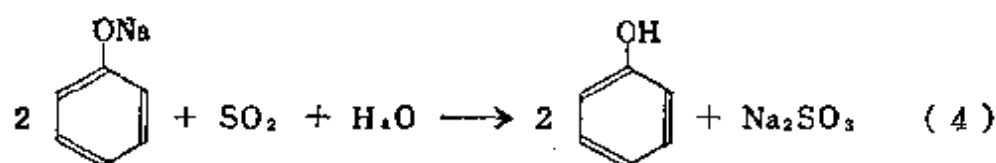
中和：



碱熔：



中和:



在密闭的反应器内加入硫酸(90~95%),加热至100℃,通入苯的蒸气。未反应的苯与反应生成的水共同由反应釜的上部排出,经凝缩后与水分离,再于系统内循环使用。随着反应的进行,将温度提高至140~180℃以使硫酸总量的97%能够参与反应。反应生成物送至中和器,用亚硫酸钠中和后,将芒硝分离,浓缩,即送至碱融釜。按苯磺酸1克分子与3克分子烧碱的比例加入70%的烧碱溶液,最初在320℃,继将温度上升至335~340℃以迄反应完结。生成物导入水中骤冷使之成为苯酚钠液。以二氧化硫气体中和,并将生成的苯酚与亚硫酸钠水溶液分离。将此亚硫酸钠水溶液引至苯酚回收塔,经水蒸汽蒸馏可将苯酚提出,并用苯酚钠溶液吸收。苯酚经过蒸馏予以精制。本法在孟山都、赖克霍德(Reichhold)、三井化学等公司均行采用。

15.4.2 氯苯(苛性钠)法

如图15.8所示。本法是为道化学公司所工业化的,与前述碳酸盐法相类似,但较经济。反应如下示:

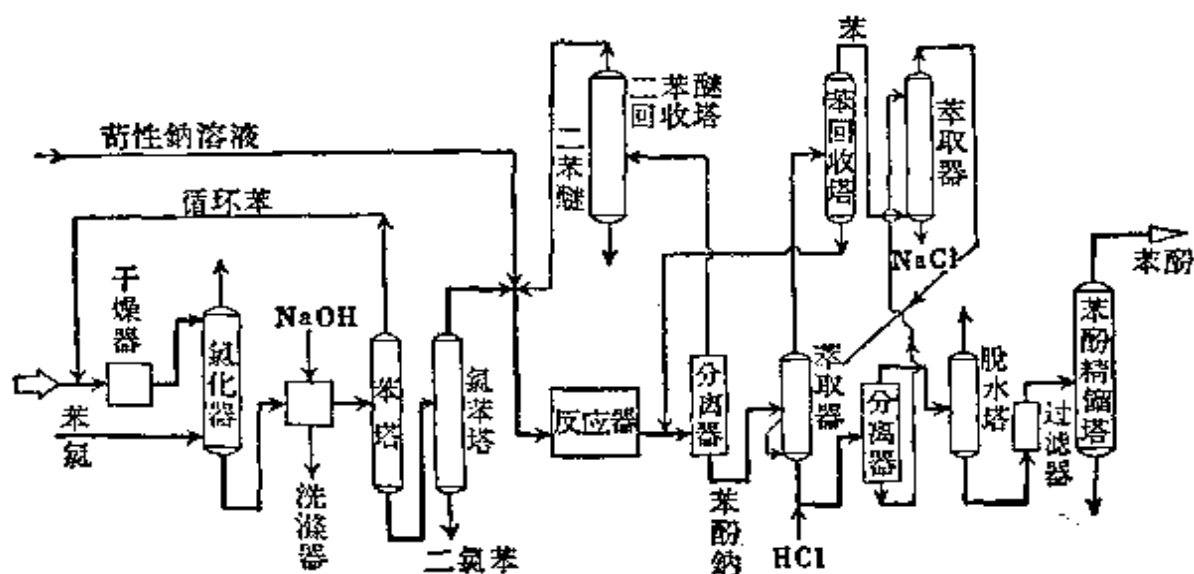
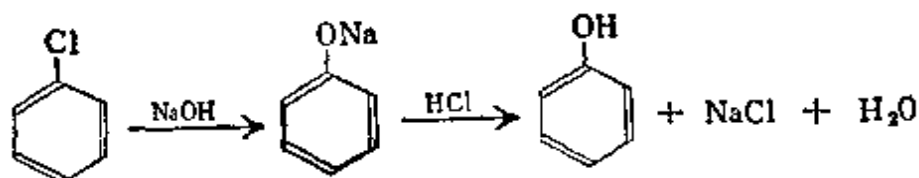


图 15.8 苛性钠法苯酚制造流程图

将氯苯与苛性钠水溶液（10%）按 1:1.25 的克分子比混合，加入二苯醚。将此混合液通入 400℃，352 公斤/厘米² 压力的钢管反应器内使之发生水解。反应生成物用盐酸（可以利用苯氯化时的副产）使之成为酸性，将生成的氯化钠分离后，即行蒸馏以便获得精制苯酚。焦油状物质以及其他副产物约当于原料苯用量的 2% 左右。

15.4.3 拉希法

如图 15.9 所示。拉希法是由拉希公司（Dr. F. Raschig G.m.b.H.）最初工业化的方法。现在联合碳化物公司，虎克（Hooker）化学公司均在采用。主要过程是：（1）苯经盐酸与空气氯化生成一氯苯；（2）一氯苯气相水解生成苯酚。其反应如次。

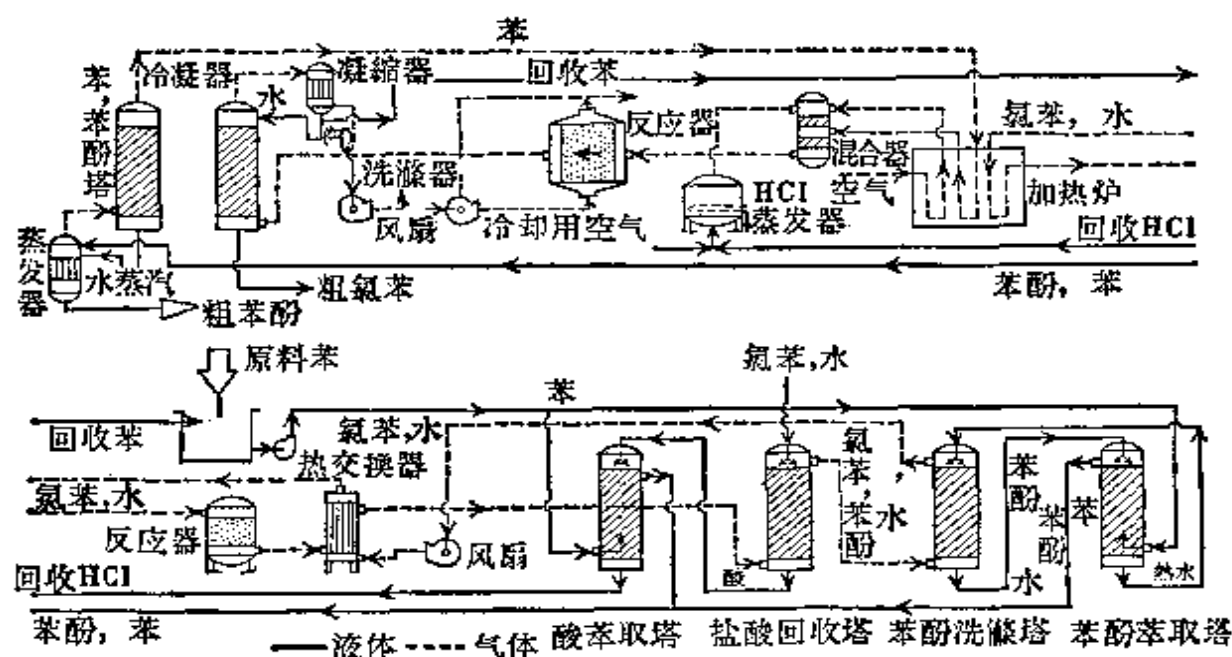
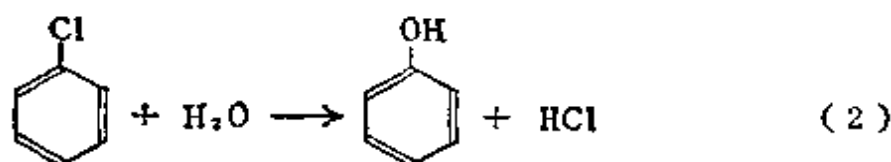
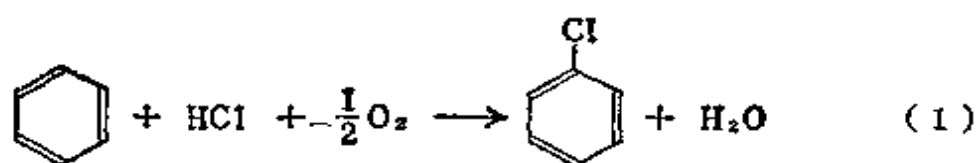


图 15.9 拉希法苯酚制造流程图

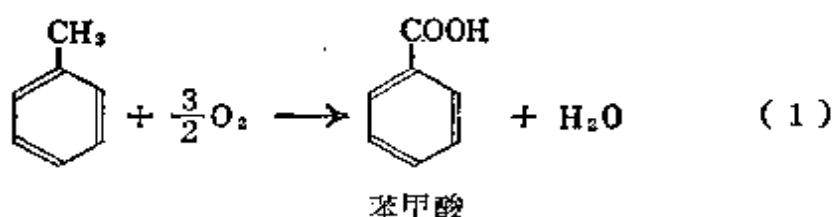
图 15.9 为虎克（Hooker）化学公司所实施的方法。反应（1）是在氯化铁与氯化铜为催化剂在 200~230℃ 进行的。单程转化率以 10~12% 为最适。以转化的苯计，一氯苯生成率为 90% 以上。将氯化过程中所生成的多氯苯除去后，使一氯苯用苯酚吸收、水洗送入第二催化段。此处以二氧化硅（silica）

或磷酸钙为催化剂于 350℃ 进行水解。氯苯的转化率为 10%，其中约 90% 为苯酚，其余为苯。生成的盐酸可再循环使用。由水解槽出来的苯酚用水及苯洗涤，蒸馏精制。这一方式每吨产品的成本较高，但在大规模连续生产时，经济上是可能维持的。

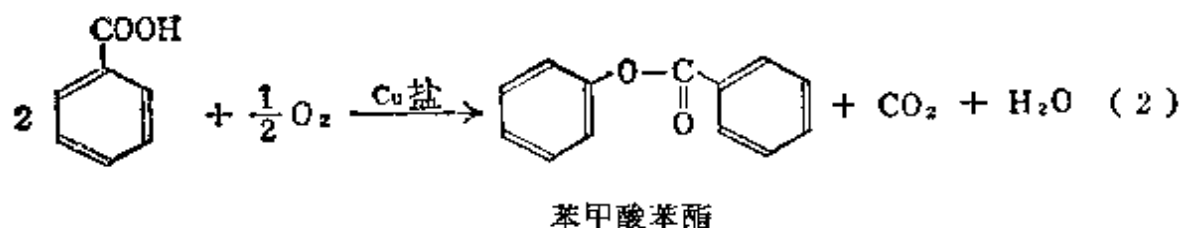
15.4.4 道法

本法是最近白道 (Dow) 化学公司与加利福尼亚研究公司 (Calif. Research Corp.) 共同研究的苯酚合成新法，在道化学公司正在实施中。本法的特征不是以苯为原料而是由甲苯出发。主要的过程如下：

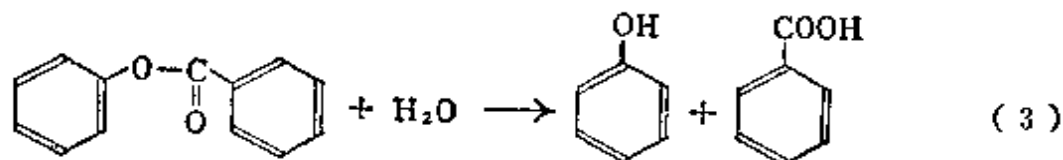
氧化反应：



氧化缩合反应：



水解反应：



反应 (1) 是以甲苯经液相空气氧化为苯甲酸，这想系工业上最为经济的方法。收率以甲苯计为 85%。本法的特征为 (2) 及 (3) 两个主要反应。反应 (2) 所用苯甲酸为在反应 (1) 与 (3) 中与苯酚等分子共同形成的。所用催化剂以在反应系内可溶的二价铜化合物 (如苯甲酸铜或氧化铜) 为有效。根据专利记载，所用催化剂相当于苯甲酸的 1~5% 左右。又如加入 0.1~0.2 克分子-% 的镁、钠等的氧化物为助催化剂，可使反应易于进行。反应是脱二氧化碳与液相空气氧化相伴进行的。苯甲酸可在熔融状态加入，于常压 200~250℃ 下进行反应。亦有采用其他适当溶剂如对二甲苯者。反应为发热反应，发热量为 32 千卡/克分子。反应 (2) 与 (3) 不是分别进行，而是同时完成的。即于反应 (1) 系统中通以水蒸汽时，生成的苯甲

酸苯酯立即被水解而变为苯酚及苯甲酸。此时苯酚与二氧化碳气、水蒸汽一同成为气体状态，由系统中取出。除上述生成物外，尚有2~3%焦油状物质生成，此中混有多量的催化剂及苯甲酸。苯甲酸可与热水对流而萃取分离。据专利记载，本法的收率为86%，副产物少。但由于高温液相处理苯甲酸的关系，因而有腐蚀问题存在。另如由反应后的气态生成物中如何经济有效地回收苯酚以及焦油状物质的处理等均不无问题。

除上述方法外，尚有氯苯法（碳酸盐法）及苯的氧化法。前者是以氯苯与10%碳酸盐溶液相混，于320℃通过反应管而得苯酚。过程简单，但原材料价格较贵。后者是以苯与空气以1:1相混，于加压下、200~800℃以氟化氢或氧化硼为催化剂使之进行反应。另在最近有以苯与水直接用放射线氧化以合成苯酚的研究（关于枯烯法请参照13.3）。

15.5 顺丁烯二酸酐

顺丁烯二酸酐（马来酸酐）为合成树脂，尤其是聚酯树脂与醇酸树脂的重要原料。工业上或由苯的气相氧化法制造，或由萘的氧化制造苯二甲酸酐的副产物取得。

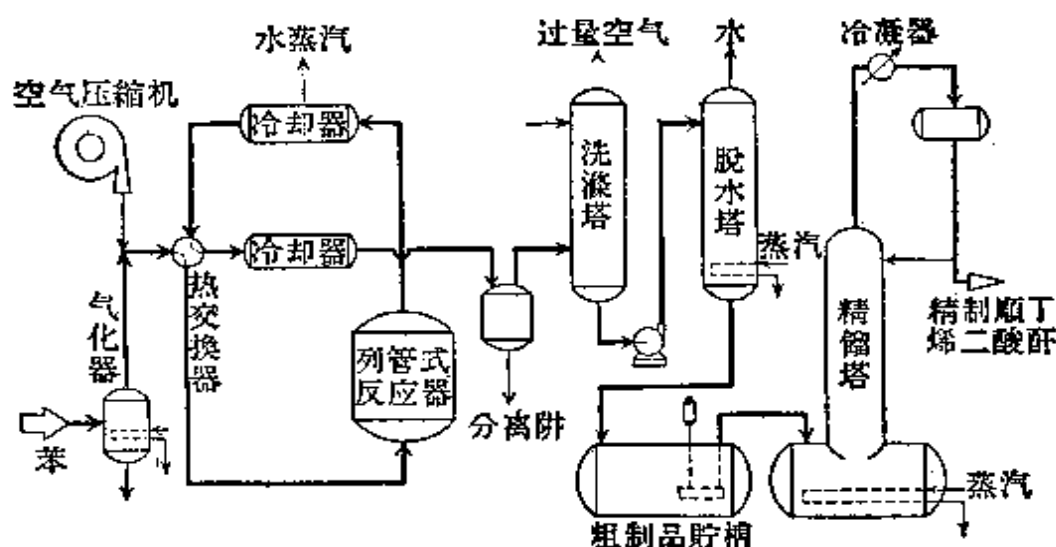
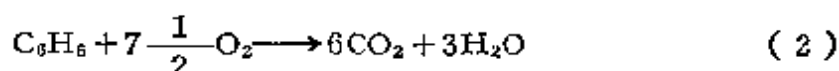
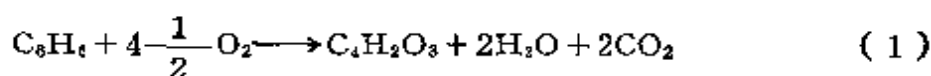


图 15.10 顺丁烯二酸酐制造流程图

15.5.1 苯氧化法制顺丁烯二酸酐

代表性事例为科学设计公司（Scientific Design）的顺丁烯二酸酐制造法。本法有如图 15.10 所示。原料苯先于气化器中气化，再于混合室与预热空气（2~3 大气压）相混合。所用空气有理论量的 2~5 倍过量。所用反应器为列管式，内充以海绵状铝或活性白土上吸附五氧化二钒的催化剂。反应温度 400~450℃，接触时间 0.1~2.0 秒，空间速度 5000~10000，在常压下进行反应。反应过程中须考虑到每 1 公斤要有 2646~3402 千卡发热量的除去问题。

題。這或由水銀或熔鹽通過反應管的外側以控制反應溫度，或用聯苯熱載體加以解決。反應生成物通過三個冷卻器進行冷卻。第一冷卻器使之發生水蒸汽，第二冷卻器與原料氣進行熱交換，第三個是用冷卻水冷卻。冷卻後的焦油狀物質用阱分離，反應生成的氣體再送至洗滌塔。順丁烯二酸酐被水吸收成為順丁烯二酸的水溶液。這一酸的溶液用泵打至脫水塔以使酸酐再生。脫水塔的操作條件是嚴加控制的，可以控制反丁烯二酸異構體盡少生成。粗制順丁烯二酸酐可通過精餾進行精制。由於反應生成物的最終冷凝器有析出固體順丁烯二酸酐而被堵塞的可能，故使用溫的冷卻水。副反應產物有少量的苯酚、鄰苯二酚、對苯二酚、苯醌、聯苯、順丁烯二酸等。另由下列反應(2)主要生成二氧化碳。



在操作條件中最重要者為反應器入口氣體中苯的濃度、反應溫度及接觸時間。產品的純度為99%以上，收率為70%以上。利用本法進行工業生產者有美國氰胺化物公司(Amer. Cyanamid Co.)，孟山都化學公司等。又在聯合(Allied)化學公司及賴克霍德(Reichhold)公司是用固定床法，除五氧化二鉬催化劑外尚與三種助催化劑併用。以原料苯計順丁烯二酸酐的收率為85%。又據報告于五氧化二鉬中加入氧化鋁時可以提高收率。另關於流化床生產方法亦有種種研究，但似尚未工業化。

15.5.2 順丁烯二酸酐的其他制法*

如前所述，在苯二甲酸酐的製造時有副產順丁二烯二酸酐生成。詳情可參照15.11節。又在甲苯催化氧化製造苯甲酸時也有相當量的順丁烯二酸酐生成。

15.6 苯甲醛及苯甲酸

15.6.1 苯甲醛

苯甲醛除廣用于染料中間體及香料的原料外，另用于合成草寧的製造，又用于合成樹脂、纖維方面。苯甲醛的工業生產是于1870年由Wilhelmi以甲苯氯化開始的。今日尚有甲苯直接氧化的製造法。據稱甲苯直接氧化所得產品香氣良好，為香料製造者所喜用。又在三氯化鋁的存在下通過伽特曼-柯赫(Gattermann-Koch)反應直接于苯環上引進CO基的方法亦在研究之中，

* 以脂肪族化合物如巴豆醛、丁烯等為原料氣相氧化法已經工業化。前者曾由法本公司(I.G., Ludwigshafen)公司進行生產，後者在Petro-Tex公司建設中，詳情參照14.10節。

但在工业化方面并不见得有利。

甲、甲苯氯化法 如图 15.11 所示。甲苯氯化生成二氯甲基苯（苄叉二氯），再行水解而得苯甲醛。

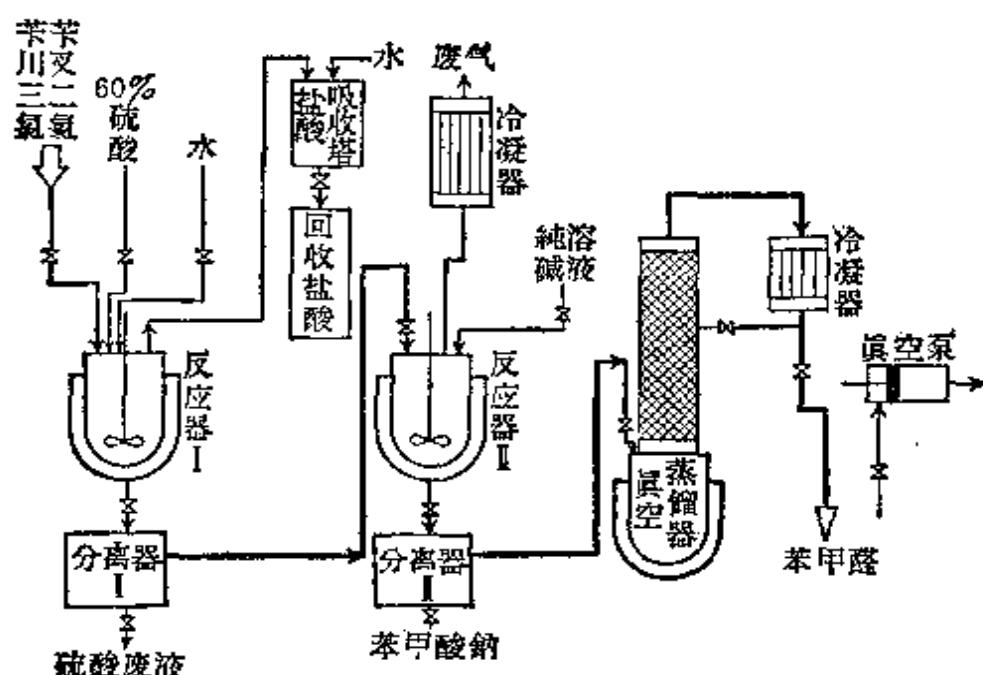
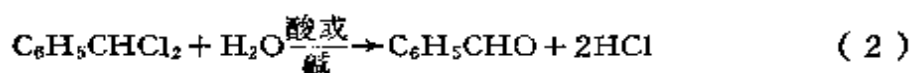


图 15.11 甲苯氯化法制造苯甲醛流程图



甲苯氯化是于沸腾状态的甲苯中通入干燥氯气使之反应，以迄比重到达 1.283 为止。在这一比重时二氯甲基苯的生成量为最多。另在生成物中含有少量的一氯甲基苯（氯化苄）和三氯甲基苯（苄川三氯），并含微量的苯核上氯取代物。如有铁及其他杂质存在时，则由于这些物质的催化作用而使核上氯取代物的含量增加。因此，上述杂质必须设法除去。反应器要内衬玻璃或铅。侧链氯化所用催化剂为五氯化磷或三氯化磷，用量以甲苯计为 2%。另有用日光以促使其反应进行者。又即使无催化剂亦可进行反应。除在反应开始时外，并无特为加热的必要。所生氯化氢经冷却器用水吸收。反应生成物引至水解工序，以 70% 硫酸与氯化物共同加入反应器进行水解，反应温度约为 65℃，时间为 15 小时。生成的液体经分离器将油份分离后，再以约 50% 的纯碱溶液于 100℃ 水解 3 小时，生成的油层部分送至真空蒸馏塔，将苯甲醛精馏。收率为 80~85%，产品的纯度为 97.0% 以上。以上是路易港（Ludwigshafen）法本公司（I. G.）的方法。日本的保土谷化学公司、三和化学公司亦采用此法。田纳西化学产品公司（Tennessee Product Chemical Corp.）系以 15% 纯碱溶液于 130℃ 进行水解的。

乙、甲苯直接氧化法（参照图 15.12）又有气相与液相氧化法之分，一般所采用的为前者。先以甲苯蒸气与空气的混合物以1:14的重量比在常压、约 500℃ 通过催化剂层。本法为发热反应，可用周期表 V 或 VI 族的金属氧化物为催化剂。其中以氧化铈与氧化钼以 93:7 相混合者，其苯甲醛的收率最高。又据称如加入少量氧化铜时可以防止副反应的发生。生成的气体经过冷却并使不凝缩的气体循环。主要的副产物为顺丁烯二酸酐、苯甲酸、蒽醌、二氧化碳气及水。粗制苯甲醛经过蒸馏精制，纯度可达98%以上。全部过程的收率以甲苯计为30~50%。液相氧化通常系用弱氧化剂（如二氧化锰及硫酸等）进行部分氧化。

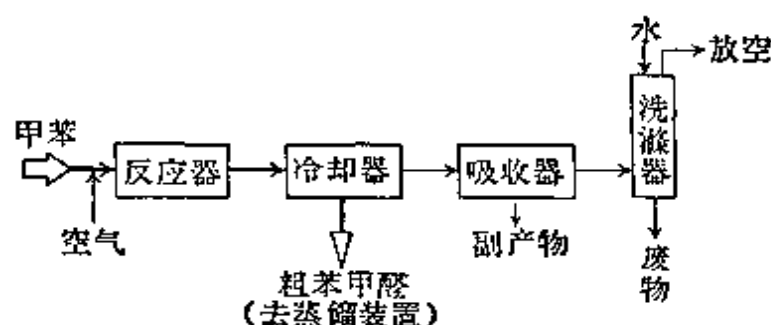


图 15.12 甲苯空气氧化法制造苯甲醛的流程图

15.6.2 苯甲酸

苯甲酸（安息香酸）用于染料中间体、防腐剂、防虫剂、医药、增塑剂及树脂的原料，用途较多。苯甲酸的制造，除三氯甲基苯（苧川三氯）外，尚有甲苯直接氧化法。到了1930年左右，大部的苯甲酸是由苯二甲酸或苯二甲酸酐脱却二氧化碳而得。近年来随着石油化学工业的发展和廉价甲苯的生产，逐渐转向甲苯直接氧化法。

甲、由三氯甲基苯的制造法（参照图15.13） 甲苯在光的存在下于100

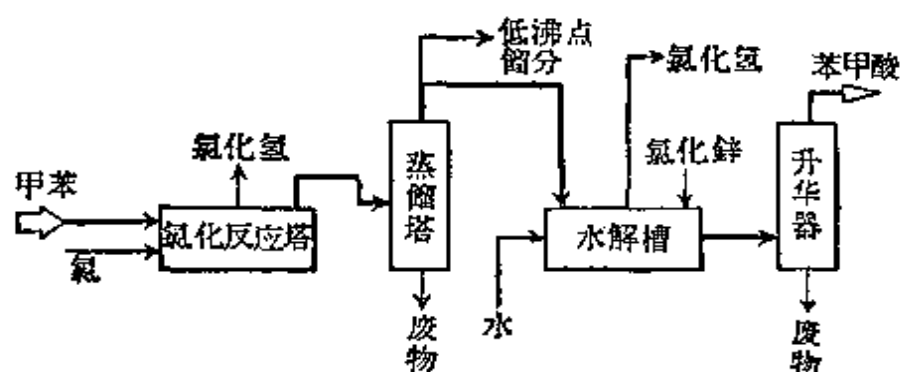
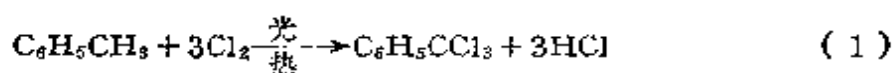


图 15.13 甲苯氯化制造苯甲酸法流程图

~150℃ 进行氯化。氯化反应是在20℃的温度下直至反应液的比重到达1.375~1.385时，即得三氯甲基苯（苧川三氯）。于反应生成物中加入少量的碱以中和残余的盐酸，将粗制三氯甲基苯蒸馏后，引入内衬玻璃、带有搅拌的反

反应器，加热至100℃，約加入0.7%（以原料三氯甲基苯計）的氯化鋅催化剂及水，使之进行反应。一旦反应开始即有氯化氢发生，可用水溶解回收。在反应进行中为了防止固化，要使反应温度逐渐提高以迄110~115℃。反应后加水使温度保持90~100℃，加热并加水将催化剂及残留的氯化氢溶解除去。水层經冷却后，即有苯甲酸沉淀，过滤后用冷水洗滌，精制。收率以三氯甲基苯計約为90%。



乙、苯二甲酸酐脫 CO₂ 法（参照图 15.14）

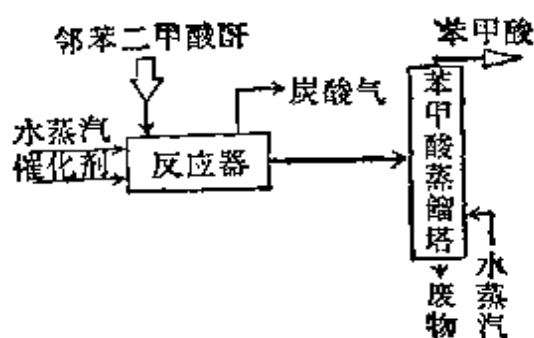
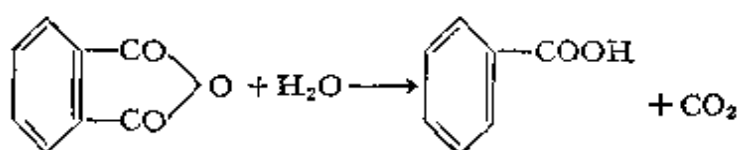


图 15.14 由苯二甲酸酐
脫 CO₂（碳酸气）制造苯甲酸法

将原料苯二甲酸酐装入附有搅拌器的反应器内，加入 2~6 重量-%的苯二甲酸鉻与苯二甲酸鈉的等量混合物为催化剂。催化剂或者另外配制，或者于反应器内直接加入氢氧化鉻与苛性鈉均可。将反应混合物加热至200℃，每一小时由反应器上部引进2~20份（对每100份的苯二甲酸酐而言）的水蒸汽。反应完結后或直接蒸餾或用水蒸汽蒸餾以分离苯甲酸。为了完全除去苯二甲酸，在

蒸餾前要添加对该苯二甲酸有足够量的苛性鈉。催化剂尚可用鉻与銅、鎳、鈷或鋁的混合物。关于粗苯甲酸的精制可于加热脱水后进行升华。收率約为85%。这一生产苯甲酸的方法正由苯产品公司（Benzol Products）、海登-紐波特（Heyden Newport）化学公司等采用实施中。

丙、苯二甲酸水溶液脫 CO₂ 的制法 本法与“乙”法相类似，系以苯二甲酸或其鈉盐的水溶液經過脫 CO₂ 以制备苯甲酸或其鈉盐。一个专利的实例有如下述：以8.4%的苛性鈉水溶液 227公斤加入衬銅的高压釜，再加 100% 苯二甲酸酐 134 公斤与硫化銅 1.4 公斤，于 200~220℃ 加热 5 小时。反应物經冷却后，加入略为过量的苛性鈉水溶液使之溶解，并分离不溶物。于母液中滴加硫酸即有苯甲酸的沉淀生成。

丁、苯二甲酸酐气相脫 CO₂ 的制法 本法系于 200℃ 将苯二甲酸酐的蒸汽与10倍（重量）以上的水蒸汽混合，加热至450℃并通过催化剂层脫 CO₂。

催化劑為吸附于粒狀担體的氧化鋅。生成的苯甲酸與未反應的苯二甲酸酐或苯二甲酸及水蒸汽共同凝縮為液態。另在反應中所生成的 CO_2 以碳酸鈉溶液洗滌，用以回收少量的苯甲酸。在第二次大戰期間德國曾經採用本法生產。

戊、甲苯硝酸氧化法 根據專利，本法系于耐酸耐壓容器中加入67%硝酸386公斤、水363公斤、甲苯227公斤以及二氧化錳2.3公斤，在兩小時內加熱至80~90℃，壓力達到2.5~2.8公斤/厘米²。經過六小時的連續反應，收率可達70~80%。

己、甲苯空氣氧化法 甲苯直接氧化法中為人們所重視者為液相空氣氧化法。本法在第一次世界大戰時就為當時的德國大規模生產。所用催化劑為一般烴類液相氧化所採用的油溶性鈷及錳。另有種種反應引發劑的研究。根據專利的一例，以甲苯276克及等量的冰醋酸，0.28克醋酸鈷，0.23克醋酸錳，4.3克甲基乙基甲酮共同加入于鈦制反應器內，將此混合物保持在190℃、50大氣壓。另以每小時200升的比例吹入空氣3小時，在此期間保持壓力在50大氣壓、溫度185~200℃。收率為85%。甲苯空氣氧化法方面尚有科學設計(Scient. Design)公司所發展的溴化物一步氧化法等等，廣泛適用於一般烷基苯的空氣氧化。

15.7 十二烷基苯及壬醇

15.7.1 十二烷基苯

此物用于表面活性劑的原料。很久以前是由煤油氯化，然後與苯進行烷基化而製備的。現在苯的烷基化是用丙烯的四聚體。

甲、氟化氫法 (參照圖 15.15) 本法是由環球油品公司(U. O. P.)發展的方法。將原料丙烯四聚體與苯及循環苯和再生氟化氫共同加入反應器。

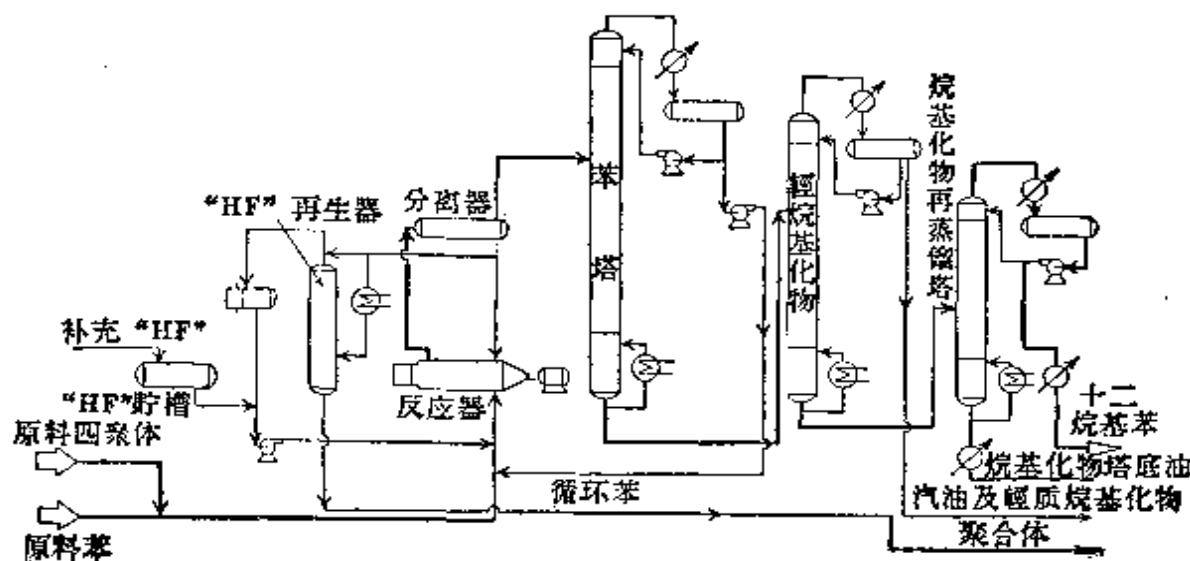


圖 15.15 氟化氫法十二烷基苯製造流程圖

反应器是附有搅拌装置的热交换式。由于是发热反应的关系，反应热是由于反应器内所设置的冷却管而除去的。将反应混合物送至分离器，氟化氢于底层分离，可循环使用。催化剂的一部分经再生塔循环使用。粗制产品由分离器的上层进入苯塔，未反应的苯由上部除去，塔底物经矾土塔或其他适当的脱氟化氢塔送至轻烷基化物（light alkylate）塔。此处将轻质馏份分离，塔底物再送至烷基化物再蒸馏塔，经精馏而得精制十二烷基苯。所用催化剂氟化氢必须为99%以上的无水物。又原料与催化剂的重量比约为四聚体：苯：氟化氢 = 1:0.5:0.002。如果是无水的氟化氢，则在操作处理上较为容易，除一部分氟化氢再生装置的材料利用莫涅尔合金（Monel metal）外，其他采用碳素钢即可。

乙、硫酸法（参照图 15.16） 本法是以硫酸为催化剂，也是联合油品公司所发展的。本法在过程上大体与氟化氢法相同。但氟化氢法的反应是在冷水程度的温度下进行，而本法则必须在低温下方可，故需冷冻设备。四聚体：苯：硫酸之重量比约为 2:1:1。硫酸的用量极大，基建费及其他费用较高为其缺点。又在回收方面，由于含有多量烃类的关系，故不简单。另由于使用硫酸，以致装置设备的腐蚀问题必须予以考虑。所用硫酸浓度为98%。

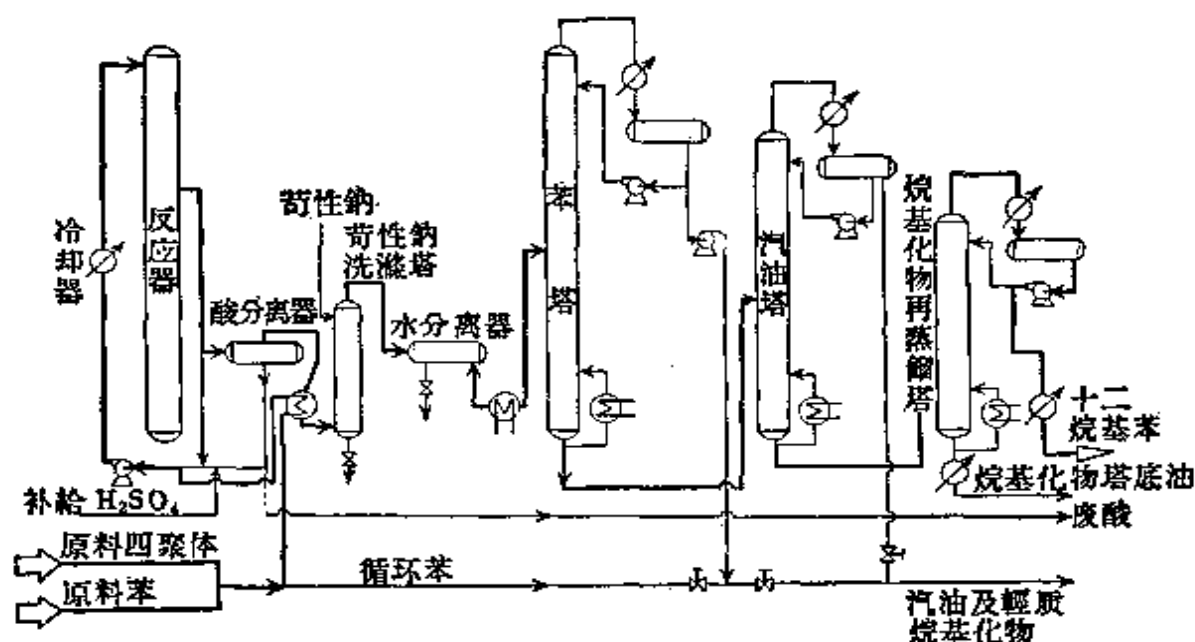


图 15.16 硫酸法十二烷基苯制造流程图

丙、三氯化铝法（参照图 15.17） 本法是大陆（Continental）石油公司发展的。于装有弗瑞迪-克萊福特（Friedel-Crafts）催化剂三氯化铝与苯的反应塔中加入十二碳烯，一面搅拌，一面使之反应。反应温度是由反应器外部所附冷却器予以调节，使之保持在35~46℃。温度的精密调节是基于提高收率、改进品质的需要。又如使用过量的苯可以抑制副反应的发生。所用三氯化铝为十二碳烯重量的5~10%。由反应生成物除去三氯化铝残渣后，

通过三台蒸馏塔以使过量的苯（馏出的苯再进入反应塔循环使用）、轻质烷化芳烃馏分、十二烷基苯、重质烷化芳烃等分离。十二烷基苯为无色液体，沸点 $260\sim 316^{\circ}\text{C}$ ，其收率为75%。本法为大陆石油公司，大西洋炼油公司（Atlantic Refining Co.）及其他公司所采用。三氯化铝的腐蚀是一问题。

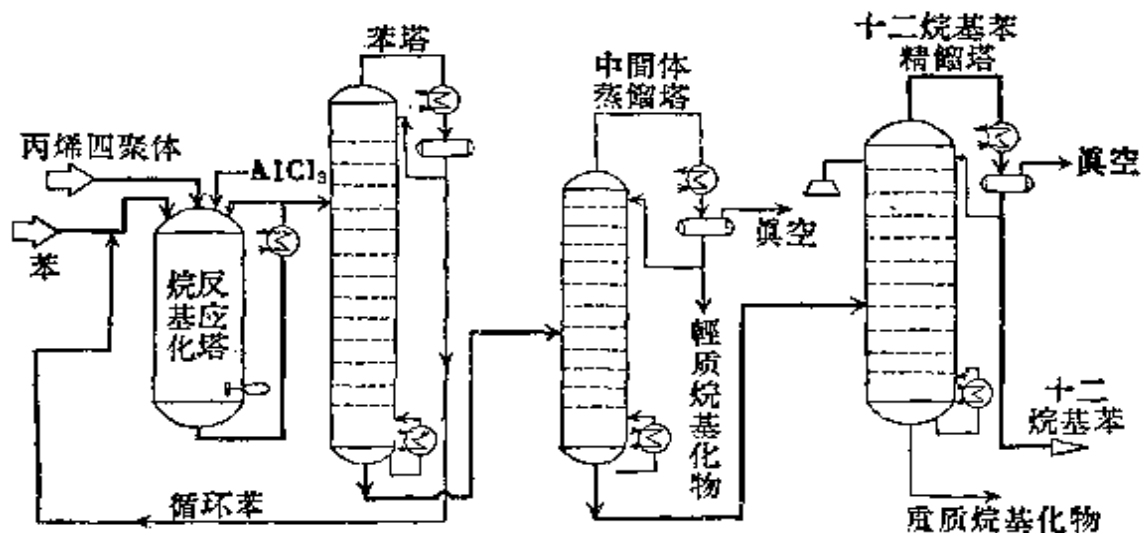


图 15.17 三氯化铝法十二烷基苯制造流程图

以上所述各种工业生产十二烷基苯法，以所用原料计，其收率以氟化氢法最高，三氯化铝法次之，硫酸法更次之。产品的质量，各法均合乎规格。

15.7.2 壬醇

壬醇为沸点 $290\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，略具苯酚气味的粘稠液体，在水及碱的水溶液中略溶，在丙酮、四氯化碳、酒精中溶解。除了主要用之于非离子型表面活性剂、合成洗涤剂及润滑油添加剂之外，另有防腐蚀剂、抗氧化剂、农业杀虫剂、橡胶用药品等用途。壬醇通常是将苯酚用丙烯三聚体（壬烯）烷基化而得。丙烯三聚体是由丙烯在磷酸或氟化硼存在下聚合，尤其是可在丙烯四聚体制造时的副产中取得。烷基化反应一般是在硫酸、磷酸、有机酸、三氯化铝、氟化氢及三氟化硼催化剂存在下进行的。以氟化氢为催化剂的德士古公司（Texas Co.）的制法有如下述。将苯酚与丙烯三聚体按重量约为1:0.8的比例混合，加热使全部呈液态后，充入于不锈钢制烷基化反应塔，然后加入苯酚量的30%的氟化氢催化剂。在 66°C 并搅拌下使之反应一小时。反应结束后，将所用氟化氢分离；为了进一步中和，则以25%碳酸钠水溶液或10%苛性钠水溶液洗涤。反应物由水层分离，再用热水洗涤以除去未反应的苯酚。粗产品经干燥后，引入真空蒸馏塔，于减压下蒸馏精制。本法的流程有如图15.18所示。

又埃索研究设计（Esso Res. and Engng.）公司以三氟化硼为催化剂的连续烷基化法，是以含有丙烯三聚体的聚合物，在温度 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，以苯酚计

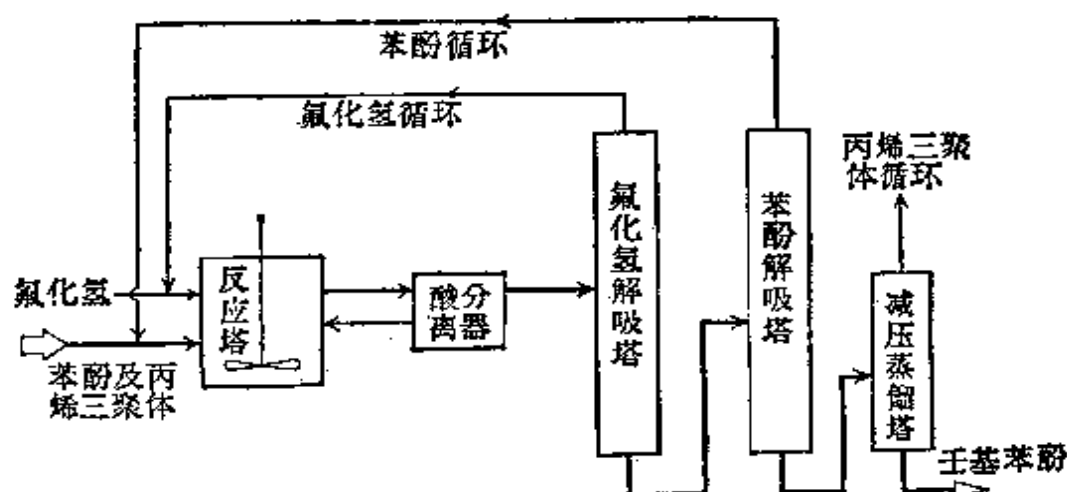


图 15.18 氟化氢法烷基苯酚制造流程图

为 3 ~ 4 % 的三氟化硼，烯烃与苯酚的克分子比为 1.15:1 的条件下进行反应的。其烷基苯酚的收率较为良好。其他尚有以对甲苯磺酸为催化剂的孟山都化学公司法。以苯酚 94 份，丙烯三聚体 126 份相混于 100℃ 加热，在最初 3.5 小时内加入 19 份对甲苯磺酸。催化剂加完后，使温度保持在 100 ~ 105℃ 于二小时内使反应完结。粗产品用固体碳酸钠处理后，经真空蒸馏精制之。壬基苯酚的收率以丙烯三聚体计约为 82%。又据称如果催化剂量增加，收率可以提高。

15.8 硝基甲苯

硝基甲苯为重要的染料中间体。工业制法与硝基苯类似，是由甲苯硝化而制得的。其流程有如图 15.19 所示。甲苯的硝化，由于甲基的存在易受氧化，故生成物中混有氧化物杂质。和苯的硝化相比其反应温度与硝酸浓度一般均较低。硝化剂常用混酸，即 25 ~ 30% 硝酸、55 ~ 58% 硫酸及 20 ~ 12% 水的混合物。将甲苯引入硝化器，冷却至 25℃ 以下，加入混酸以迄温度开始上升，并调节温度不得超过 50℃ 以上。1 ~ 2 小时内连续搅拌以使反应完结。然后静置 6 小时。将生成的一硝基甲苯分离，水洗，再用稀碱液洗涤，复用水洗后，以水蒸汽蒸馏除去未反应的甲苯及脂肪族化合物。粗制硝基甲苯与水分离后，于 40 毫米汞柱减压下干燥。粗产品的组成为邻位硝基甲苯 55 ~ 60%，间位者 2 ~ 5%，对位者 35 ~ 40%。收率为 90 ~ 95%。粗硝基甲苯中各异构体的分离，是利用各物间的沸点与熔点差进行精馏与晶析相结合的办法。

先将粗制硝基甲苯装入真空蒸馏塔进行精馏，以分离大部的邻硝基甲苯。残余的含有较多对硝基甲苯的馏分，再经减压蒸馏以分离出更富于对硝基甲

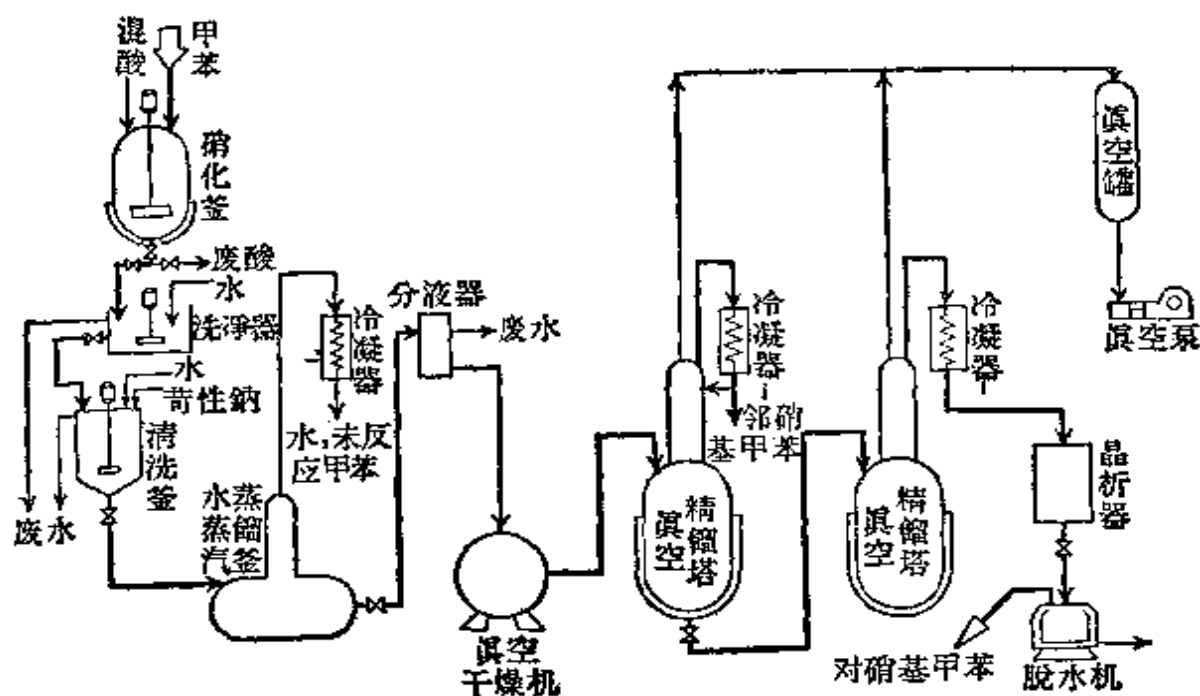


图 15.19 硝基甲苯制造流程图

苯的馏分，高沸点的焦油状物质则残存釜中，除去。富含对位异构体的馏分经冷却以使对硝基甲苯结晶析出，用离心分离机由母液分离以得纯对硝基甲苯。母液中含有邻位、间位及对位硝基甲苯三组分，可以进一步精馏、晶析反复分离。间位硝基甲苯于离心分离的母液中多量蓄积后可经精密蒸馏而取得。邻位及对位硝基甲苯的纯度各为98%及99%。

日本住友化学公司及三井化学公司有生产。另外也发表过以二氧化氮或硝酸乙酯为硝化剂或在三氟化硼存在下以硝酸钾进行硝化的方法。

甲苯或硝基甲苯以更高一些的温度（60~70℃）进行硝化时，可得二硝基或三硝基异构体，为制造染料、炸药的原料。二硝基甲苯又为制造甲苯二胺的重要原料。

15.9 甲苯二异氰酸酯

甲苯二异氰酸酯(TDI)为制造聚氨酯类泡沫塑料的原料，大量应用。此物在工业上做为上述重要原料而大量生产，迄今已近20年了。最初是由德国拜耳(Bayer)公司工业化的，商品名称为“Desmodur”。之后美国的莫贝(Mobey)公司(“Mondur”)杜邦公司(“Hylene”)，国家苯胺(National Aniline)公司(“Nacconate”)等均有生产。日本以前为进口，最近已有几家公司准备生产³¹⁾。现在市售商品甲苯二异氰酸酯多为2,4-及2,6-异构体的混合物，其中2,4-异构体含量有65%、80%（其他为2,6-异构体）两种；也有100%含量纯2,4-异构体商品。

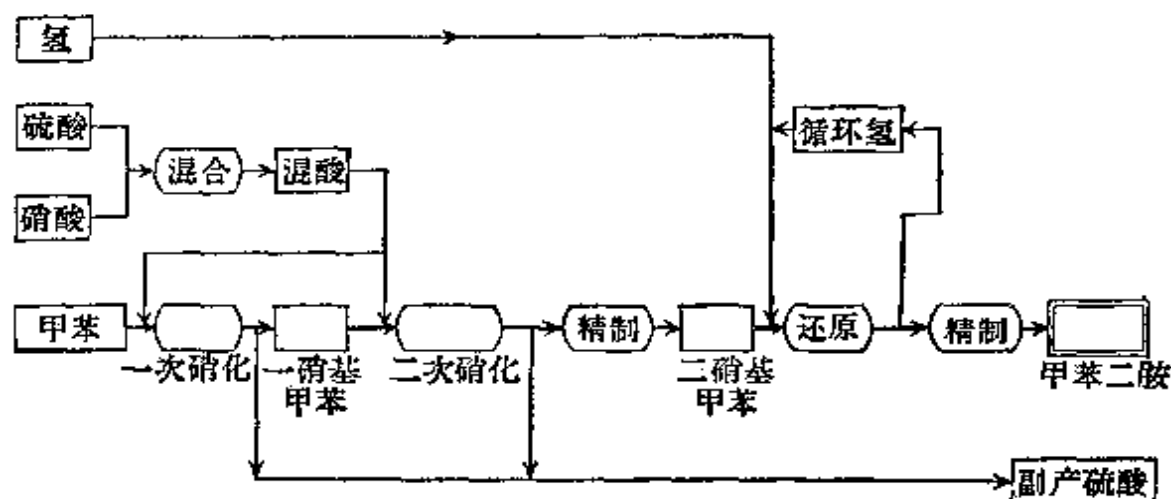


图 15.20 甲苯二胺生产流程图
(甲苯二异氰酸酯生产流程之一)

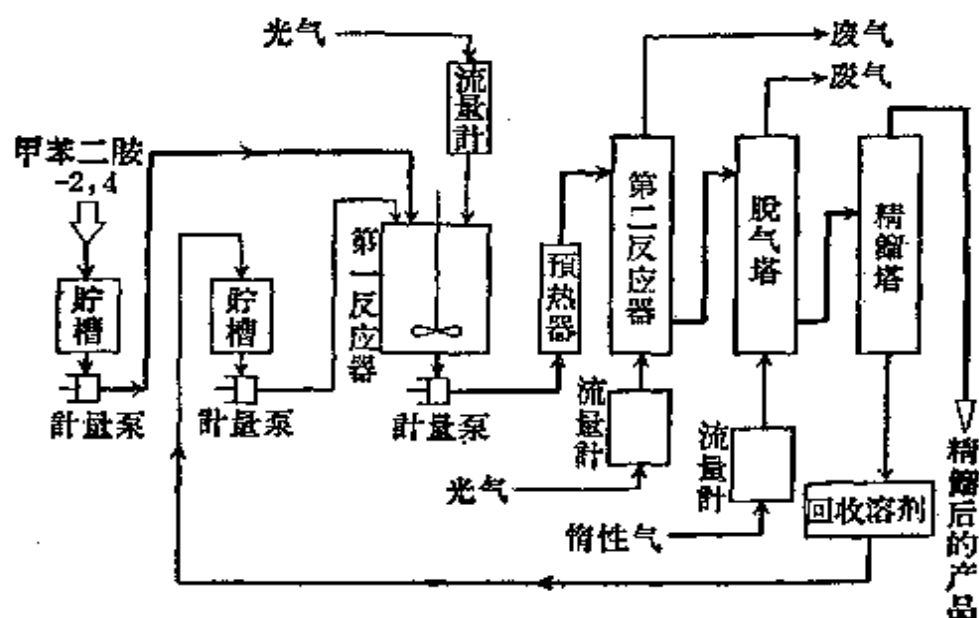


图 15.21 2,4-甲苯二异氰酸酯的制造
(甲苯二异氰酸酯生产流程之二)

15.9.1 性质^{1~3,32)}

甲苯二异氰酸酯为无色或淡黄色透明而具有刺激气味的液体。其物理性质有如表 15.10 所示。

15.9.2 工业制法^{2,31~34)}(参照图 15.20 及图 15.21)

关于甲苯二异氰酸酯的合成法，从桑德斯 (Saunders)，新洛克姆 (Slocombe)⁴⁾ 的总论起始曾有多数的文献^{5~8)} 和专利^{9~39)} 发表，主要者有如表 15.10 所述。

- (1) 胺的光气化法^{4,14,17,24~27,30)};
- (2) 酰基迭氮分解法²⁰⁾;

表 15 10 甲苯二异氰酸酯的物理性质

性 质 \ 甲苯二异氰酸酯的种类	65	80	100
比 重 (25℃)	1.22	1.22	1.22
凝固点 (℃)	3.5~5.5	11.5~13.5	19.5~21.5
沸 点 (℃/760毫米汞柱)	251	251	251
(℃/10毫米汞柱)	118~120	118~120	118~120
闪 点 (开放式℃)	132	—	—
蒸发热 (千卡/公斤, 120~180℃)	80.5	—	—
比 热 (千卡/公斤, ℃)	0.375	—	—
粘 度 (厘沲, 50℃)	1.45	—	—
折光率 (n_D^{20})	1.569	—	—
纯 度 (最低%)	99.5	99.3	99.5
反应速度	先大后小	—	—
有害限度 (ppm)	0.1	—	—

(3) 氰酸盐与无机酸酐的复分解法^{6,29)}。

工业上是由(1)法制造的。主要的过程有硝化、还原及光气化。

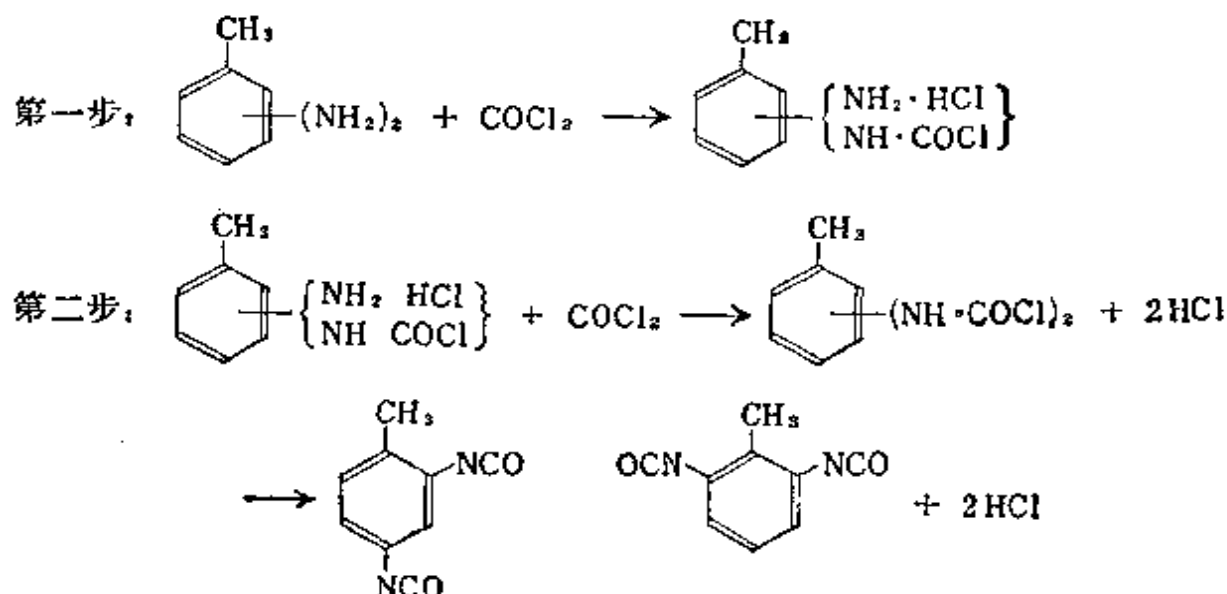
甲、硝化 甲苯与硝酸-硫酸的混酸反应，使之生成二硝基甲苯。本法有一步及二步法。

二步法是在最初于35~45℃以甲苯硝化所生一硝基甲苯进一步在较为苛酷的条件下硝化生成二硝基甲苯的。二步法中第一步所生成的邻位60~65%，间位3~5%，对位30~35%的一硝基甲苯混合异构体不经分离即进行第二步硝化。再以之还原并进行光气化反应即得含2,4-二异氰酸酯80%的所谓“80/20”甲苯二异氰酸酯；如果使用经过分离的邻位异构体时，则得“65/35”的甲苯二异氰酸酯；如仅用对位异构体时，则得“100”的甲苯二异氰酸酯³⁷⁾。

乙、还原 由二硝基甲苯制造甲苯二胺以前是用铁粉与盐酸作用所发生的氢气进行还原的，但由于此法所得产品的质量与收率不佳，不适于大量生产，故最近采用了氢气直接还原法。即一般将二硝基甲苯溶解于甲醇等溶剂中，在100℃，于高压下与氢气连续反应。催化剂可用阮奈镍 (Raney-Ni)、铂-钨等。

丙、光气化 本工程也有一步法和二步法两种。一步法系将光气溶解于邻位二氯苯等惰性溶剂中，另以甲苯二胺溶于同种溶剂的溶液于涡流状态在高压下加入，进行反应以制备甲苯二异氰酸酯。但由于收率低，故现在采用下述二步法。二步法系中间经由氨基甲酸酯。第一步以甲苯二胺用与一步法相同的溶剂按1:9的比例使之悬浊，在20~50℃的温度与相当于二胺1.5

~3.5 倍量的光气相作用，生成氨基甲酰氯。第二步用过量的光气于 185℃ 反应，生成甲苯二异氰酸酯。以上两法均系在近于常压下进行，均有间歇操作与连续操作。未反应的光气及副产氯化氢由塔顶排出，反应生成物引入脱气塔，于 110~115℃ 通以氮气之类的惰性气体以使气体分离。所得粗制品于减压蒸馏塔在 2~5 毫米汞柱蒸馏精制。上述反应之所以须在惰性气体中处理是由于甲苯二异氰酸酯反应性极强而不稳定的关系。两步法制甲苯二异氰酸酯的收率为 80%，纯度为 99% 以上。大量生产以两步连续法较为适当。



15.9.3 用途及统计^{2,32,33,35,36}

甲苯二异氰酸酯的用途如下。

甲、聚氨酯泡沫塑料 甲苯二异氰酸酯与各种聚酯或聚醚相反应，生成耐压、耐热性，软的或硬的聚氨酯泡沫塑料。甲苯二异氰酸酯的大部需要量是用在这一方面。

乙、聚氨酯橡胶 以具有游离羟基的聚酯与二异氰酸酯反应则生成聚酯异氰酸酯 (polyester isocyanate)，再由乙二醇、二胺等交联，则成为三元共聚的大分子，即聚氨酯橡胶。以甲苯二异氰酸酯或其二聚体合成的橡胶正在研究发展中。

丙、粘剂、涂料 以聚酯与甲苯二异氰酸酯溶液相混合，必要时加入适量的二胺类促进剂，可用于粘剂或漆。

丁、聚氨酯电线电缆用漆 尤其是电线用烘漆的制造。商品名称有“A. P. Stable”，“C. T. Stable”等等。

戊、其他用途 可用于乙烯基聚合物的薄膜、天然橡胶的表面加工、涂料的耐药品性添加剂、纺织加工以及聚氨酯纤维等方面，其用途很广。将来尚可考虑开辟做为聚氨酯系的火箭燃料等新的用途。

美国甲苯二异氰酸酯在 1959 年有 3 厂, 生产量为 13941 吨^{38,39)}。

日本甲苯二异氰酸酯的需要量, 估计 1965 年为 12300 吨。

参 考 文 献

- 1) U.S.P. 2,713,591 (1955).
- 2) Ullmans, "Encyclopädie der Technischen Chemie", 3 Aufl., Bd. 9, s. 2, Urban & Schwarzenberg (1957).
- 3) "Chemical Safety Data Sheet SD-73", The Manufacturing Chemists Association.
- 4) J.H. Saunders, R.J. Slocumbe, *J. Chem. Revs.*, 43, 203 (1948).
- 5) W.B. Bannet, J.H. Saunders, E.E. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2101 (1953).
- 6) T.I. Bieber, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4700 (1952).
- 7) H.J. Collman, H.W. Thompson, F.A. Andersen, B. Bak, *J. Chem. Soc.*, 3709 (1953).
- 8) A.C. Haven, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 842 (1956).
- 9) U.S.P. 2,713,591 (1955).
- 10) U.S.P. 2,718,516 (1955).
- 11) U.S.P. 2,738,254 (1956).
- 12) U.S.P. 2,640,846 (1953).
- 13) U.S.P. 2,728,787 (1955).
- 14) French P. 1,088,275 (1955).
- 15) U.S.P. 2,666,787 (1954).
- 16) U.S.P. 2,727,020 (1955).
- 17) Brit. P. 737,487 (1955).
- 18) U.S.P. 2,642,449.
- 19) French. P. 1,103,329 (1955).
- 20) U.S.P. 2,706,733 (1955).
- 21) U.S.P. 2,683,730 (1954).
- 22) U.S.P. 2,723,255 (1955).
- 23) U.S.P. 2,729,666 (1956).
- 24) French P. 1,093,303 (1955).
- 25) French P. 1,098,492 (1955).
- 26) U.S.P. 2,683,160 (1955).
- 27) French P. 1,102,430 (1955).
- 28) P.A.S. Smith, "Organic Reactions", vol. IV, p. 337, John Wiley (1946).
- 29) A. Wurz, *Ann.*, 71, 326 (1849).
- 30) W. Siefken, *Ann.*, 562, 75 (1949).
- 31) 堀田, 化学工業, 12, No. 7, 43 (1961).
- 32) R.E. Kirk, D.E. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 10, p. 398, Interscience Encyclopedia (1953).
- 33) W.L. Faith, D.B. Keyes, R.L. Clark, "Industrial Chemicals" 5th Ed., p. 759, John Wiley (1957).
- 34) "別冊化学工業プロセスフローシート", 5, p. 172, 化学工業社 (1960).
- 35) 堀田, 寺崎, 有機合成化学協会誌, 14, No. 537, 1 (1956).
- 36) ブリヂストンタイヤ(株), 日本トレーディング(株)編, "ポリウレタン", p. 1, 視書店(1960).
- 37) *Ind. Eng. Chem.*, 48, No. 9, 1383 (1956).
- 38) U. S. Tariff Commission, "Synthetic Organic Chemicals" (1957~1959).
- 39) *Chemical and Engineering News*, Mar. 27, 130 (1961).

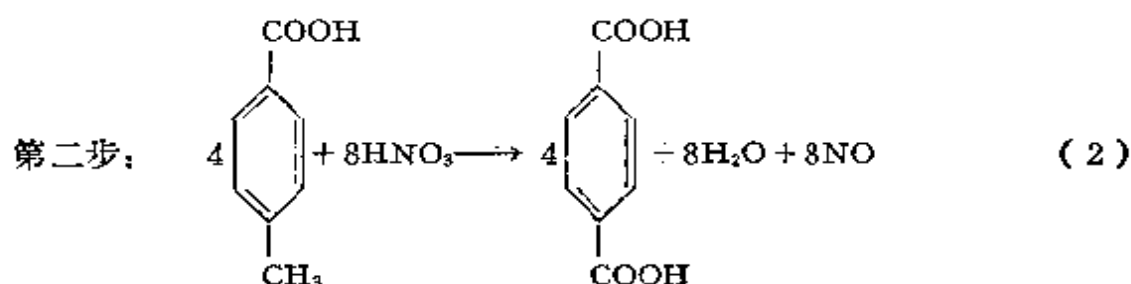
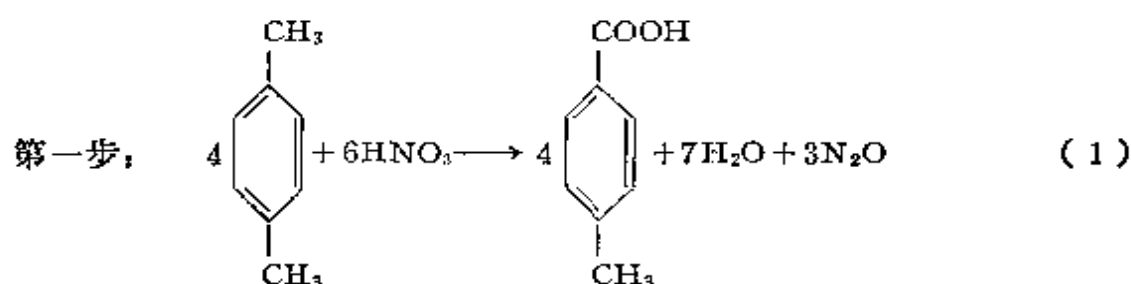
15.10 对苯二甲酸及对苯二甲酸二甲酯

15.10.1 对苯二甲酸

对苯二甲酸用于聚酯系合成纤维涤纶(特丽纶)的原料, 工业上自 1951 年即开始生产。是后由于聚酯系合成纤维及树脂的产量增加, 其产量亦不断上升。大部分生产是采用对二甲苯或对二烷基苯氧化的方法, 此外还有亨克尔(Henkel)法, 葛罗斯金斯基法等其他方法的研究。据称前者业已工业化, 后者亦在走向工业化的阶段。关于对二烷基苯的氧化, 开始时第一个烷基的氧化虽易于进行, 但第二个烷基则很难氧化, 因此, 关于第二个烷基如何经济而有效地予以氧化就有种种的研究与改进。

甲、硝酸氧化法 这一工业化的方法, 在杜邦公司是采用对二甲苯加压

一步氧化法，帝国化学工业公司 (I. C. I.) 同样以二甲苯为原料，第一步为空气氧化，第二步为硝酸氧化法。以对二甲苯进行硝酸氧化时，第二步的氧化较之第一步其条件苛刻，须在加压下并必须将温度升高至150~200℃以上。



(i) 一步直接氧化法 以二甲苯用硝酸一步氧化的方法，根据专利记载，是以13.6公斤的对二甲苯与30%的硝酸13.6公斤加入反应器，再以30%硝酸81.6公斤每隔20分钟加入一次，以使硝酸与对二甲苯之比保持2/1。反应温度为221℃，最高压力为35公斤/厘米²。经过30分钟的反应过程可得对苯二甲酸18.9公斤。收率为89%。对甲基苯甲酸含量在1%以下。其他尚有种种专利与文献发表，硝酸的浓度在25~40%之间可不受限制。本法硝酸与对二甲苯的比颇为重要，对二甲苯与100%硝酸之比以1/2.4较为适当。当将对二甲苯用硝酸一步氧化时，硝酸的用量较大，故不经济。反应温度通常为150~250℃，反应压力为15~25大气压。以对二甲苯计，其收率为80~85%。

(ii) 二步氧化法 由对二甲苯氧化为对甲基苯甲酸较为容易，故可用空气氧化。进一步氧化为对苯二甲酸时则用硝酸氧化法。里奇菲尔德 (Richfield) 石油公司的中间试验结果，第一步的收率为89%，第二步的收率为98%。如第一步能够圆满进行，则全程收率可达95%。二步法较之一步法一般可以节约40%的硝酸。以英国帝国化学工业公司为例，于1600份的对二甲苯中加入1.6份环烷酸钴，在125~140℃，空气的空间速度为100的条件下进行反应15小时，可得产品1789份。再于后者中加入60%硝酸600份，调节压力使之保持在14公斤/厘米²以下，可得反应生成物278份。此中对苯二甲酸的含量为90%，其余为对甲基苯甲酸。

乙、空气氧化 对二烷基苯的空气氧化一般都在液相进行。一般气相法的收率低。最近曾有气相氧化以制取较好收率的对苯二甲酸的专利发表，但

似尚非工业的方法。

(i) 四步法 (参照图 15.22) 属于这一方法的又有伊姆豪森工厂 (Imhausen Werke) 法, 加利福尼亚研究公司 (California Research Corp.)

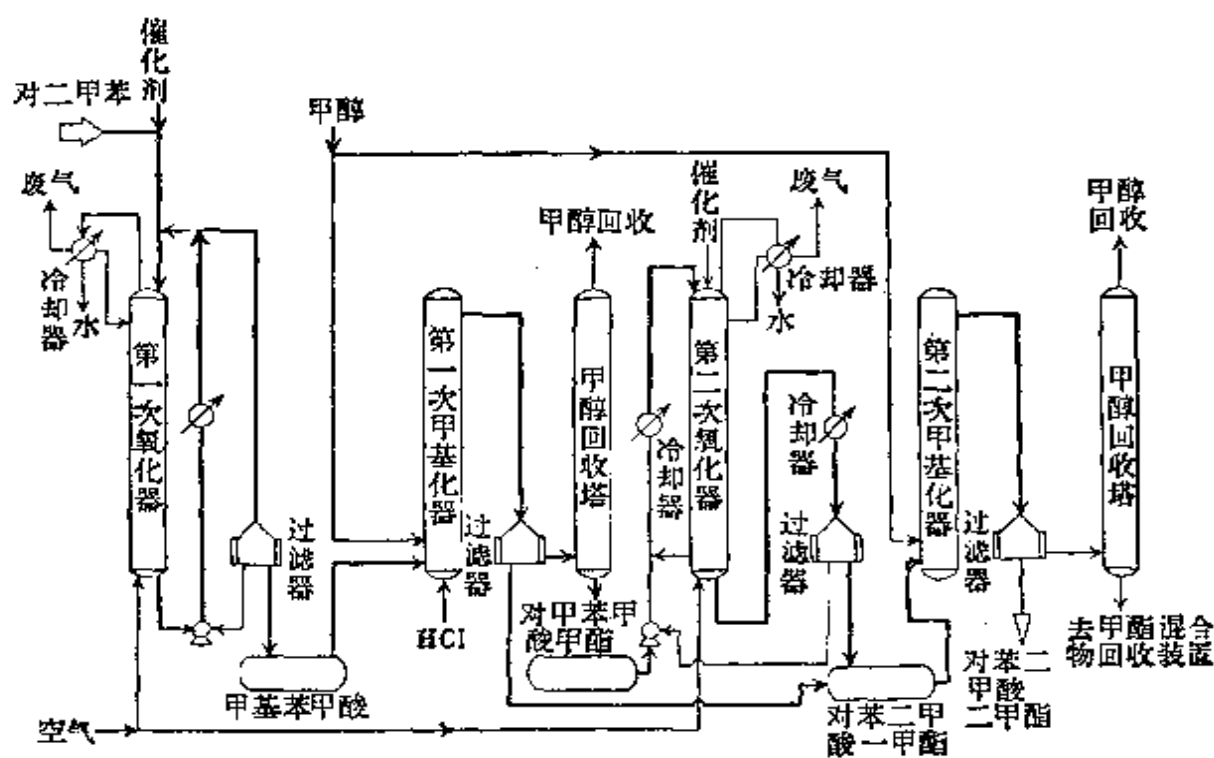
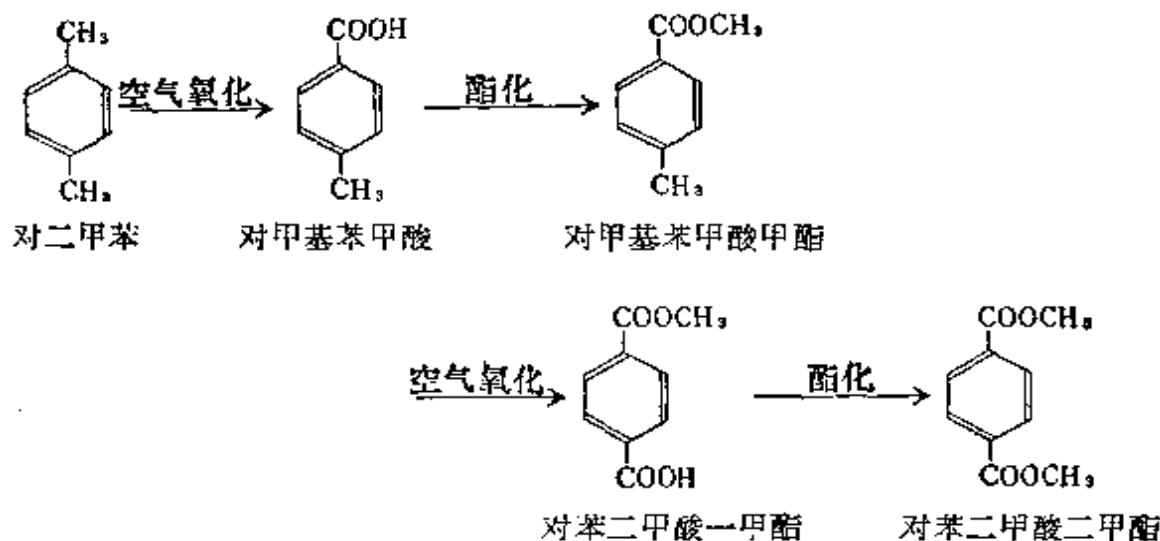


图 15.22 四步法对苯二甲酸二甲酯制造流程图

法及赫克里斯火药公司 (Hercules Powder Co.) 法。是按照下示空气氧化与酯化各反复两次，最终生成对苯二甲酸二甲酯的。



氧化反应一般都是以环烷酸钴为催化剂，反应温度为120~130℃，压力为1~15大气压。第一步氧化的转化率约为45%，第二步为25%。又由于游离的羧酸对于反应液的溶解度低，经过冷却即可分离。未反应的物质可各回

其相应的反应器循环使用。酯化反应加入少量氯化氢为催化剂。全程收率为85%。为了缩短氧化诱导期，加利福尼亚研究公司是在氧化生成物的存在下，赫克里斯法是在酸酐的存在下进行的。

(ii) 一步氧化法 (有如图 15.23 所示) 本法是由科学设计 (Scientific Design) 公司所发明，并由印第安纳美孚油公司的子公司阿莫科 (Amoco) 化学公司进行工业生产的。日本的三井石油化学公司及丸善石油公司均采用此法。本法是以醋酸锰与醋酸钴以及溴化物为催化剂，反应温度为180~240℃，吹入空气进行。所用反应压力以能保持这些反应混合物在反应温度下为液态即足。反应溶剂可用低碳数脂肪酸。又科学设计公司法不仅限于对位二甲苯，应用于其他烷基苯的空气氧化亦为有效。

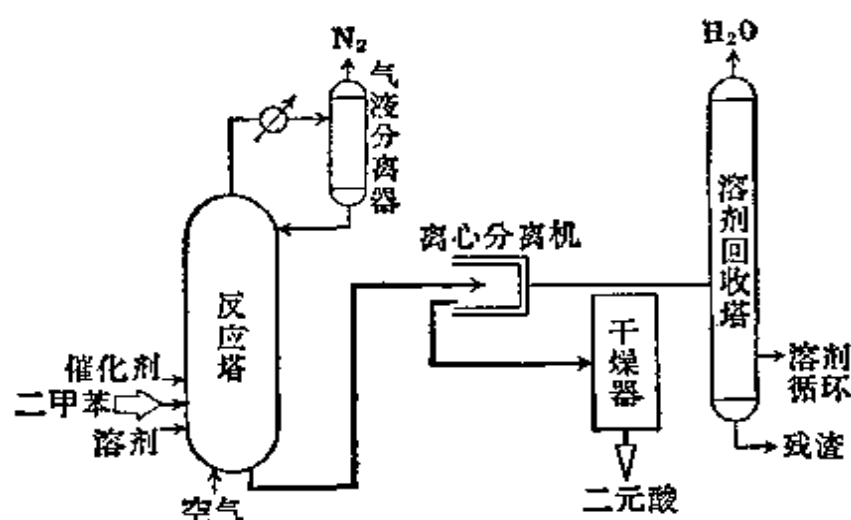
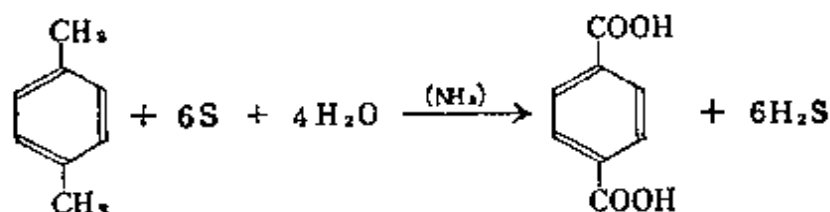


图 15.23 一步空气氧化法（科学设计公司法）
对苯二甲酸制造流程图

丙、硫化物氧化法 这是加利福尼亚研究公司所完成的方法，是在过量的氨存在下以硫或硫化物为氧化剂以使二甲苯氧化者。由俄洛尼特 (Oronite) 化学公司工业化后，主要用于间二甲苯制造间苯二甲酸，另由对二甲苯或间位及对位二甲苯的混合物亦可制造对苯二甲酸及间苯二甲酸。

(i) 硫磺法 对二甲苯在氨的存在下与硫磺及过量的水反应生成对苯二甲酸及硫化铵。其反应如下。



反应是在液相无催化剂下进行的。反应温度为315~360℃，压力为176~423 公斤/厘米²的高压。又全反应系统最少要保持在 28 公斤/厘米²以上。根

据阿罗揚 (Aroyan) 的研究結果, 以 1 克分子的二甲苯与 6 ~ 9 克原子的硫磺和 2 ~ 4 克分子的氨的比例最为合适。根据专利的一例, 收率可达理論量的 96%。质量良好, 可以連續操作。一般反应条件较为苛刻为其缺点。

(ii) 硫化銨法 (参照图 15.24) 此法是以水合硫酸盐与硫化物为氧化剂以使二甲苯氧化的。

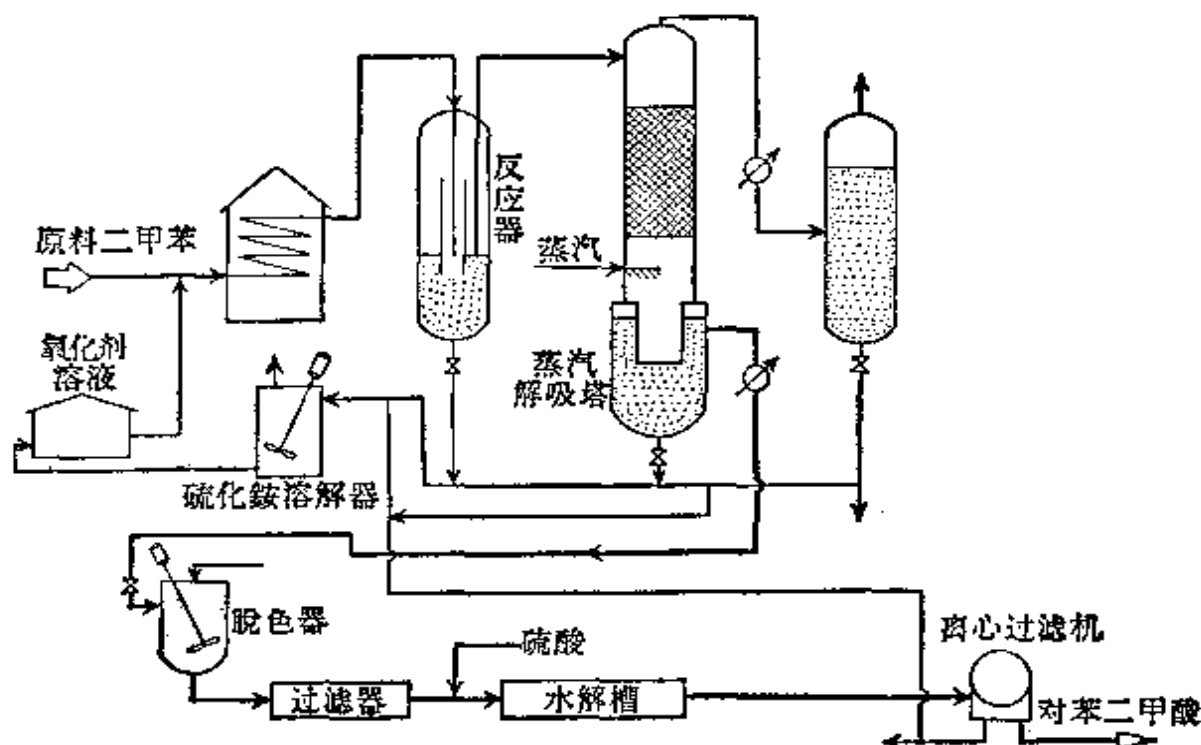
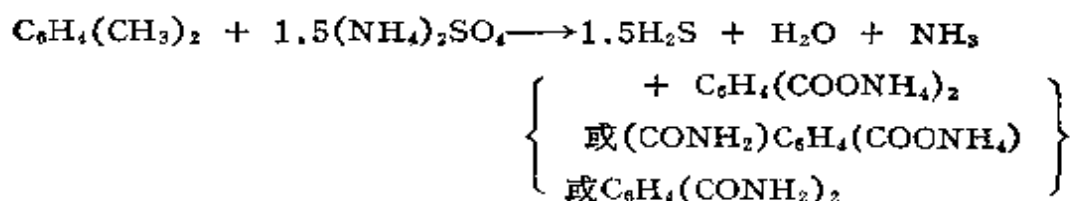


图 15.24 硫化銨法对苯二甲酸制造流程图



反应条件与 (i) 相类似。根据托兰 (Toland) 的間歇式操作的实验报告, 以 106 克对二甲苯、218 克硫酸銨、200 克硫化氢以及 800 毫升的水在 1.5 小时内于 315℃ 加热 (压力到达 169 ~ 197 公斤/厘米²)。反应终止后的液体进行蒸馏, 过滤以除去硫磺。粗制对苯二甲酸的收率为 95%。这时是成为銨盐或酰胺状存在的, 經活性炭脱色后再用盐酸水解。又据称在进入脱色器之前如将粗制对苯二甲酸盐在 245 ~ 275℃ 用水浸漬 12 ~ 15 分钟, 可以减少精制过程中的损失。

丁、亨克尔法 (参照图 15.25 及图 15.26) 本法系西德亨克尔公司 (Henkel & Cie G.m.b.H.) 于 1952 年以邻苯二甲酸盐高温加热进行对苯二甲酸盐轉位反应而提出的专利, 嗣后又有間苯二甲酸制对苯二甲酸, 芳香族羧

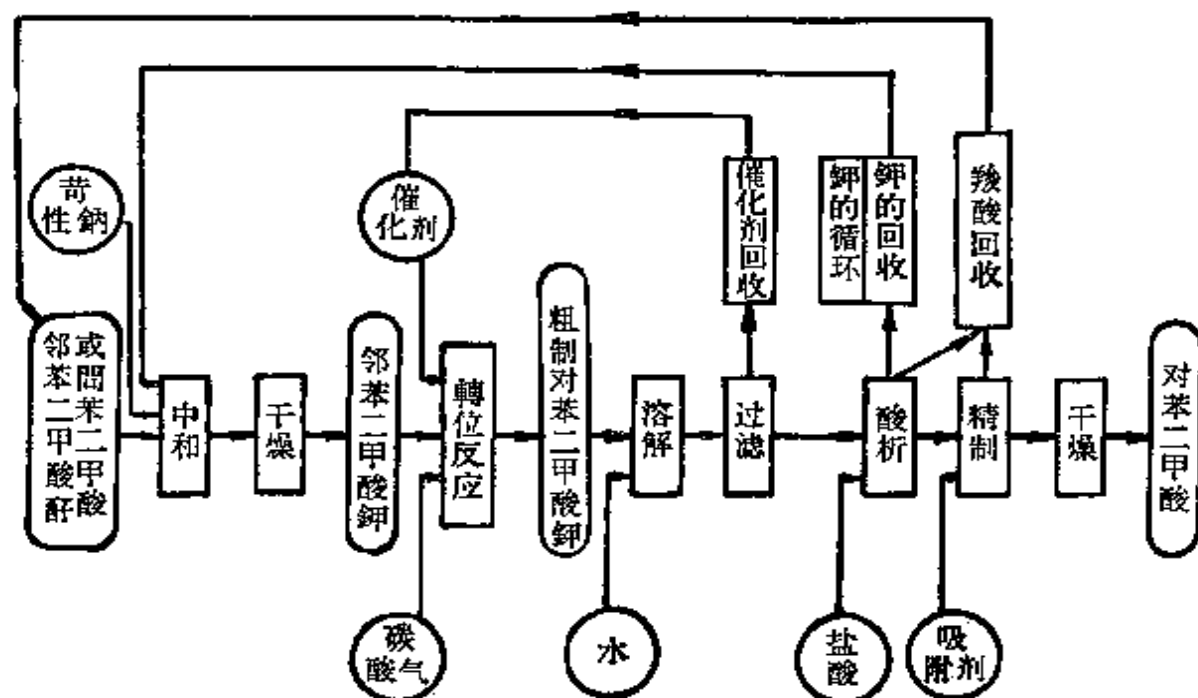


图 15.25 以苯二甲酸酐为原料的亨克尔法流程图

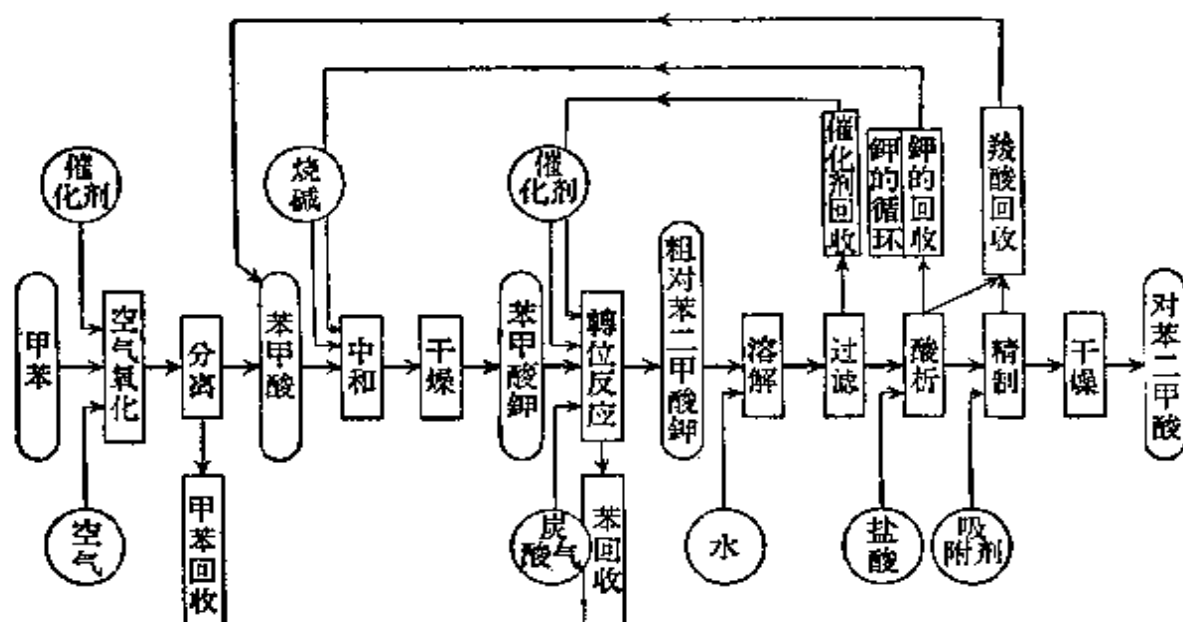
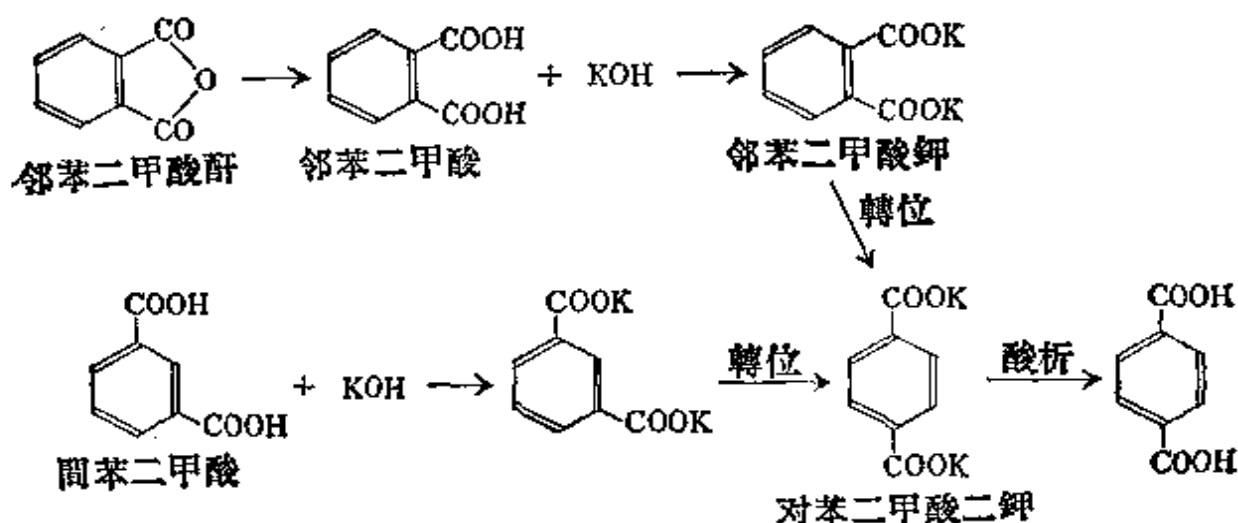


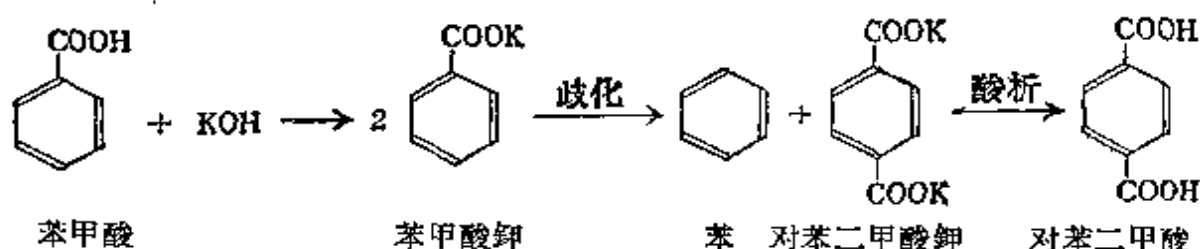
图 15.26 以苯甲酸为原料的亨克尔法流程图

酸制对苯二酸的专利相继发表。这些是英国帝国化学工业公司，西德巴登苯胺碱公司 (B.A.S.F.)，美国赫克里斯 (Hercules) 火药公司等所取得的专利权。日本的川崎化成公司，帝国人絹公司亦已工业化。一般是以邻苯二甲酸、苯甲酸等的钾盐在以镉、锌、铅、汞等的氧化物、氢氧化物为催化剂，于 $400\sim 475^{\circ}\text{C}$ ， $50\sim 200$ 大气压，并在惰性气体存在下进行转位的。使用原料的范围较广和产品质量良好为其特征。反应有如下示。

(i) 以邻苯二甲酸酐(或间苯二甲酸)为原料(亨克尔第一法)



(ii) 以苯甲酸为原料(亨克尔第二法)



以鈉盐代替鉀盐进行轉位亦可。經過中和所生成的对苯二甲酸鉀盐必須完全干燥。在实际工业生产上由于原料的輸送、添加、产品的卸除都需要時間和劳力的关系，因而就成了成本高的原因。又关于鉀的回收也有較多的問題。鉀的回收有将对苯二甲酸過濾后将氯化鉀水溶液濃縮再經电解以回收苛性鉀者，又有利用 CO_2 回收鉀，利用有机酸或无机酸的 pH 与对苯二甲酸的 pH 不同而回收鉀的方法。

近年来由于甲苯的供应情况和鉀的回收方法的改进，上述的(ii)法引起了人們的注意。又本法所得对苯二甲酸不經過二甲酯化的步骤而直接用于聚酯的合成，似亦属可能。

戊、甲苯氯甲基化的制造法(参照图15.27)

这是由西德 Essen-Kray 地方的采矿研究所(Bergbau-Forschung)所发表的方法。法系将甲苯氯甲基化后再用硝酸氧化。于甲苯中加入 1/4 量的三聚甲醛，在第一反应槽內，于 70°C 的温度，以33%盐酸进行氯甲基化反应。然后于第一分离槽除去水溶液，再于第二反应槽用盐酸处理。所得产物为98%的氯甲基甲苯(对位57%、邻位43%)。然后送至氧化工序，于第一氧化槽以44%硝酸在 $90\sim 95^\circ\text{C}$ 反应1小时；再送至第二氧化槽，于 160°C 、20大气压下再行氧化約1小时。生成的对苯二甲酸結晶后，即用离心分离机分离。产品的純度良好，以杂质計仅有約0.1%的氯和0.1%的氮。本法在采矿

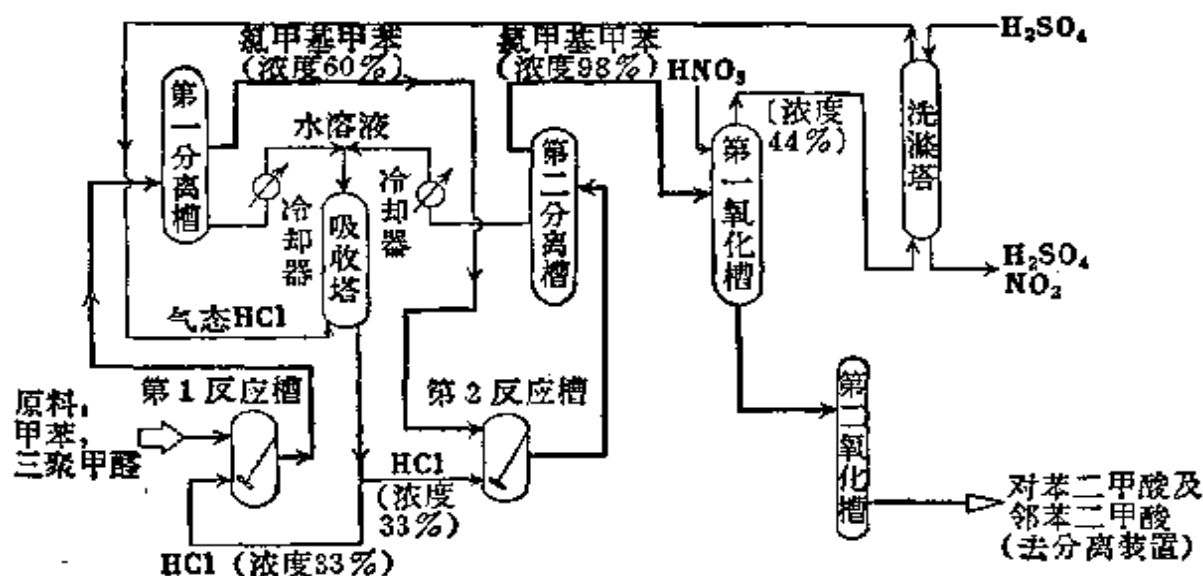


图 15.27 甲苯氮甲基化制造对苯二甲酸流程图

研究所內已有200公斤/日的中間試驗車間正在運轉，結果良好。本法以甲苯为原料是值得注意之点。

15.10.2 对苯二甲酸二甲酯

以对苯二甲酸二甲酯(D.M.T.)与过量的乙二醇进行縮聚即得聚酯。因此，对苯二甲酸二甲酯主要是用于聚酯系合成纖維的原料。对苯二甲酸二甲酯是由对苯二甲酸甲酯化而得。

对苯二甲酸二甲酯的工业制法有如前述赫克里斯公司的四段氧化法。根据这一方法，可由对二甲苯直接制造对苯二甲酸二甲酯。但一般的制法乃是以对苯二甲酸用盐酸或硫酸为催化剂，于过量的甲醇存在下，在200℃左右加压进行的。反应装置有如图15.28所示，于附有攪拌裝置的容器內加入对苯二甲酸、甲醇及催化剂使混合呈浆状，然后移至酯化反应槽，加热使之反应一定時間后，将生成物送至过滤器，經過濾、洗滌后，于精餾塔进行精制。

又有不同硫酸及盐酸催化剂而用磷酸及硼磷酸催化剂于150~310℃进行反应的方法。以上所用酸催化剂法，甲醇的损失大，而后处理步骤的分离与精制亦较为复杂，故又有用氧化鋅、鋅、氧化鉛等金属氧化物为催化剂于225~350℃的高温加压下酯化的方法。壳牌(Shell)石油公司有在反应温度150~300℃，甲醇用量与对苯二甲酸的克分子比为25~50的条件下，无催化剂进行甲酯化的提案。

对苯二甲酸二甲酯由于是用于合成纖維的原料，故精制特为重要。精制法中有通入氦气之类的惰性气体于240~260℃熔融升华法，用对二甲苯重結晶的精制法，以及将对苯二甲酸二甲酯的氯仿溶液用0.5~5%碱水溶液处理以去除着色物质等方法，均有文献发表。

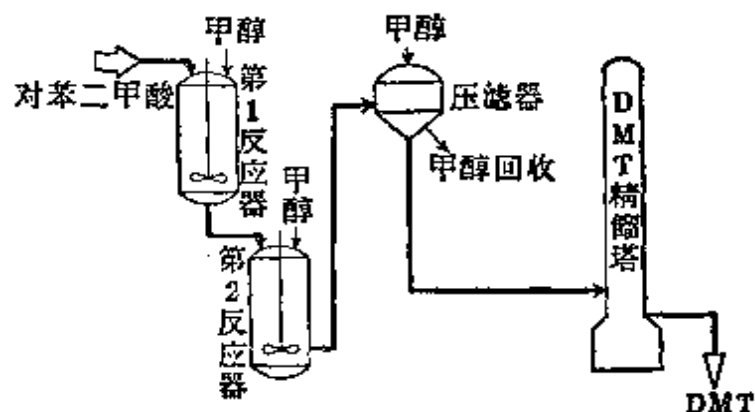


图 15.28 对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 的制造流程图

15.11 邻苯二甲酸酐

邻苯二甲酸酐的主要用途为制造醇酸树脂、增塑剂及聚酯树脂的原料。邻苯二甲酸酐的制造最初是以萘用空气氧化进行的，嗣后大部原料即取之于萘，最近由于需要量大，不克满足，因而原料就逐渐由萘转向二甲苯。

15.11.1 萘氧化法制造邻苯二甲酸酐

有气相法及液相法，后者为巴登苯胺碱公司 (B.A.S.F.) 的专利，系以硫酸汞为催化剂用发烟硫酸进行氧化。但现在工业上所用的方法主要是前者，此法又有固定床与流化床两种方式。

甲、固定床制造法(参照图15.29) 美国联合化学品与染料公司 (Allied Chemical & Dye Corp.)、孟山都 (Monsanto) 化学公司，英国的帝国化学工业公司 (I.C.I.)，日本的日本触媒公司，川崎化成公司均采用此法。

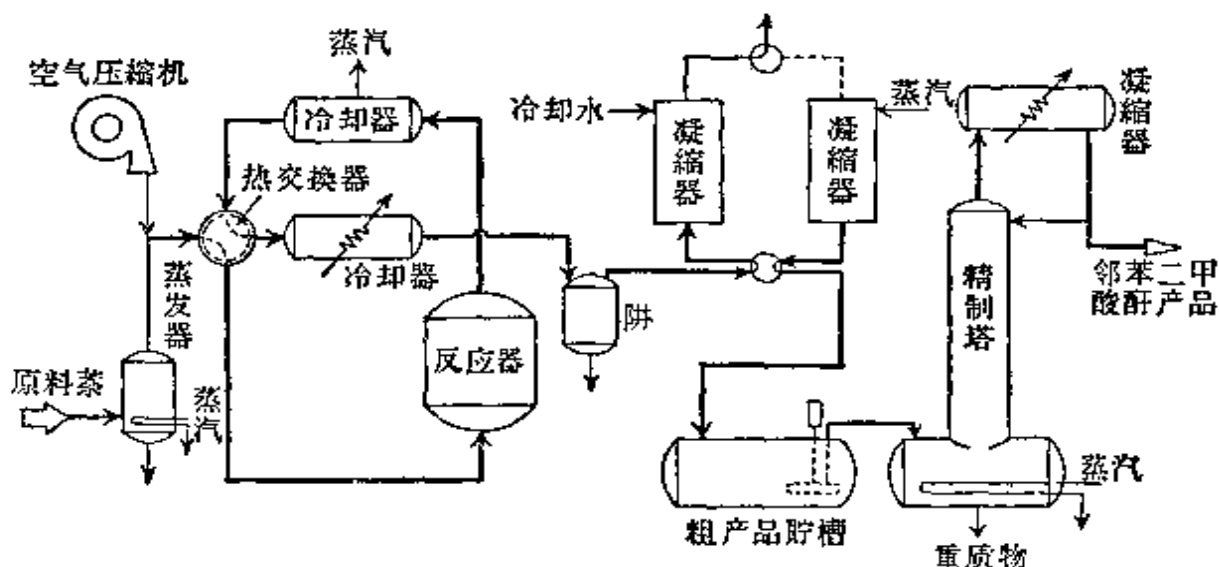


图 15.29 固定床邻苯二甲酸酐制造流程图

将原料萘熔融送至蒸发器进行气化。然后与热空气混合，调整至所需温度与浓度，送至反应器。反应器为充有催化剂的列管式，周围用热载体循环。

这一反应为大量的放热反应，故反应热的除去甚为重要。反应是在 $350 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 进行的。由反应器出来的生成物与流出的气体经热交换器送至空气冷却式的凝缩器，此处苯二甲酸酐即被升华为针状结晶附着于器壁。随着结晶的成长即由自重而落下，堆积于下部的加料斗，每隔一定时间取出送至精制工序。粗制邻苯二甲酸酐经过精馏而予以精制。催化剂可用钒或氧化钼。收率一般为 $60 \sim 85$ 分子-%。产品的纯度为 99.5% 。

副产品主要是 CO_2 气，另有顺丁烯二酸酐生成。这也可视为顺丁烯二酸酐的一个来源。

乙、流化床制造法（参照图15.30）

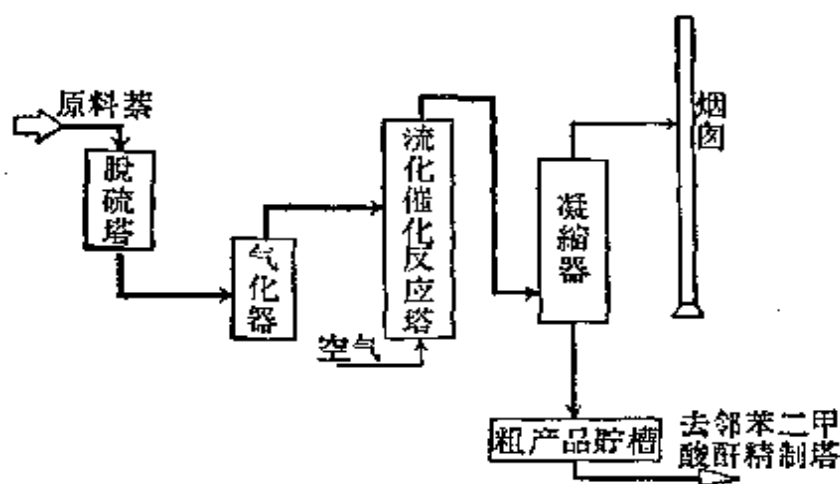


图 15.30 流化床邻苯二甲酸酐制造流程图

流化床型反应塔高21.2米，直径3.9米。由反应区与冷却区所组成。其中设有热交换管，用热载体循环，以便加热与冷却。反应区设在反应塔的下部。上部的冷却区具有使反应气体冷却的作用。两区相互之间用隔板隔开。被加热的空气由反应区的下部，萘的蒸气则由该部的上方引进。空气与萘的入口之间为再生区。经过冷却区的气体导入不锈钢制过滤机，进一步经过冷却最后进入热交换器型式的凝缩器，于此成为熔融状态用泵送至精制工序。催化剂为以五氧化二钒为主体的 $50 \sim 60$ 微米的颗粒，装入到塔中的数量为数十公斤。流化床型最大的优点是反应温度可以调节在 $1 \sim 2^{\circ}\text{C}$ 范围以内，以及有效催化面积大，以全部装入的催化剂计可达 10^3 米²。又装置的规模可较固定床小，产品的纯度亦佳。采用流化床法生产的有美国氰氨公司（Amer. Cyanamid）等。

15.11.2 邻二甲苯氧化法制造邻苯二甲酸酐（参照图15.31）

邻二甲苯与萘相比，由于在常温为液体，故容易处理，又理论上的空气需要量可较少，经济上较有利。邻二甲苯以空气氧化制造邻苯二甲酸酐，目前在美孚油公司正采用生产中，该公司所用者为加利福尼亚研究公司的方法。

法系以邻二甲苯用泵在一定压力下送至气化器，气化后的蒸气与由混合室经过滤器、预热器出来的空气相混。为了使得反应气的组成居于爆炸界限之外，空气用量要超过理论量。空气/二甲苯的比为 25~30。反应器为内充五氧化二钽的列管式，反应管的外部用熔盐热载体高速流通以除去反应热。反应温度为 400~530℃，接触时间为 0.6 秒。反应生成物经列管式热交换器冷却后再进入空气冷却式凝缩器。生成物经过升华而精制，其方法与 15.11.1 节同。

粗制邻苯二甲酸酐的精制系由两座间歇式减压蒸馏塔进行。第一塔用以除去水分及化合水，分取邻苯二甲酸酐及顺丁烯二酸酐的主要馏分。第二塔为用 31.7 公斤/厘米²的水蒸汽加热的泡罩式减压蒸馏塔，切取中馏分，以获得邻苯二甲酸酐。据称收率约为 75%，纯度为 99.7%。

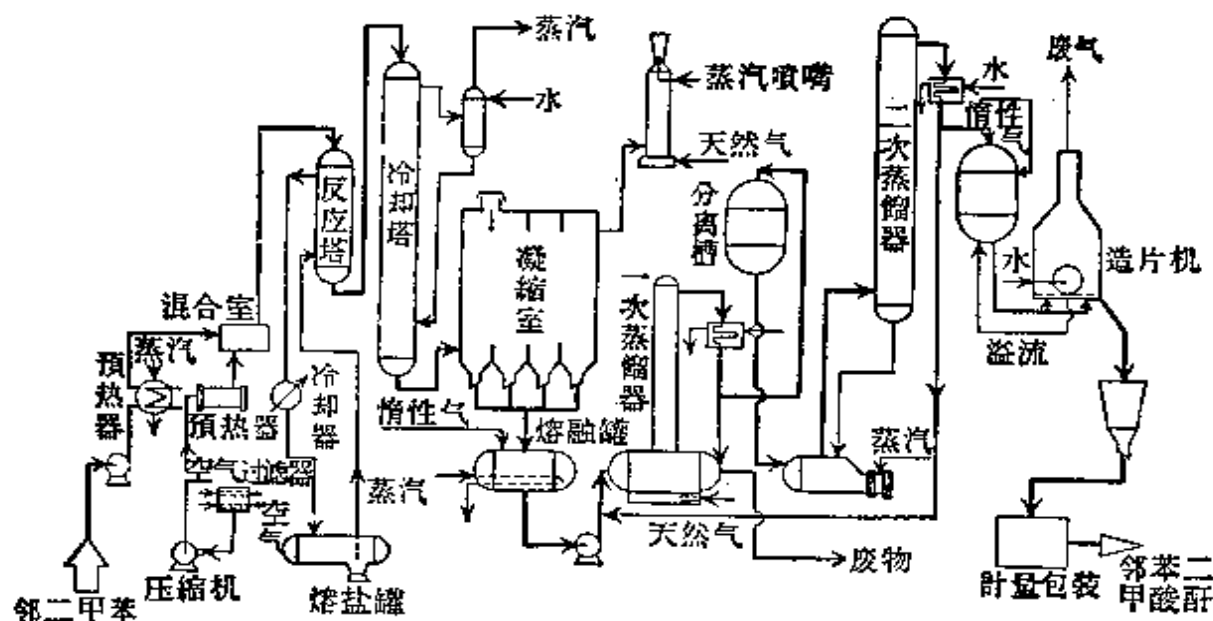


图 15.31 邻二甲苯制邻苯二甲酸酐流程图

15.12 其 他

15.12.1 乙烯基甲苯

乙烯基甲苯用于树脂、表面涂层、合成橡胶等方面。道化学公司与美国氰氨化物公司各用不同方法进行着生产。

甲、道化学公司法（参照图15.32）本法的主要流程是甲苯的烷基化（乙基化）及乙基·甲基苯的脱氢。甲苯的烷基化是以 AlCl_3 与 HCl 或氯乙烷为催化剂，用高纯度乙烯进行的。先于装有甲苯及催化剂的反应器中吹入乙烯，由反应器出来的生成物移至受槽，与苛性钠溶液接触使之中和而得烷基化物。粗制的生成物经过连续蒸馏分为：（1）苯、甲苯、乙苯、二甲苯，（2）邻位、间位及对位乙基·甲基苯，（3）多乙基·甲基苯等三个馏分。由乙基·

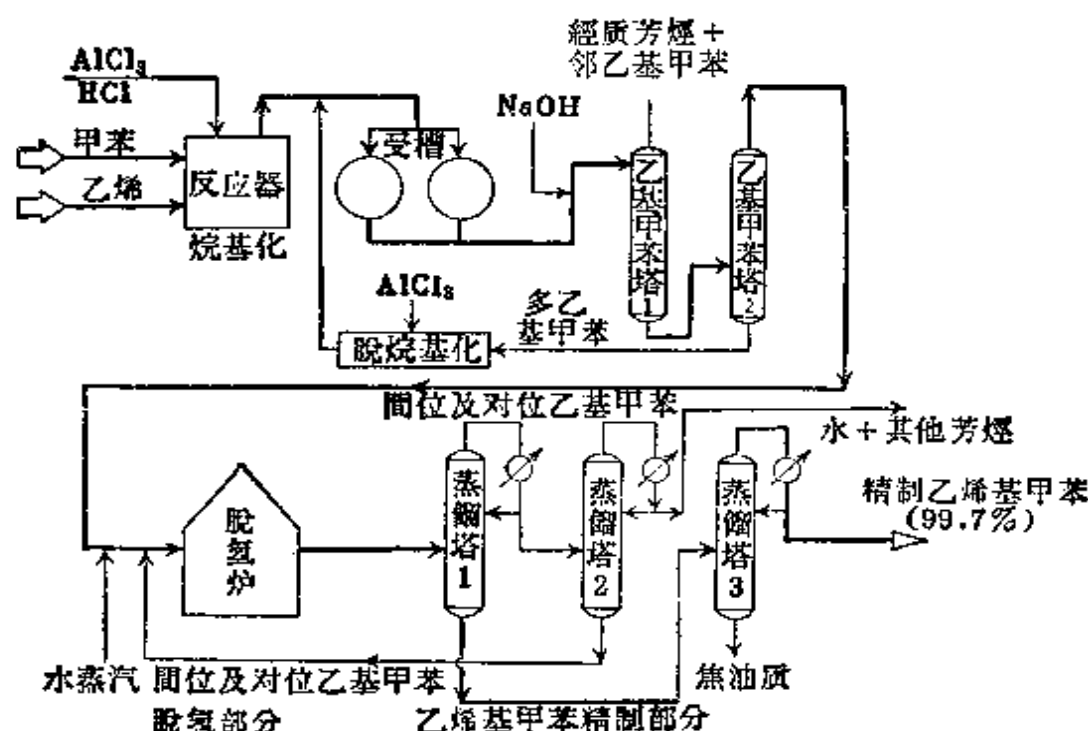
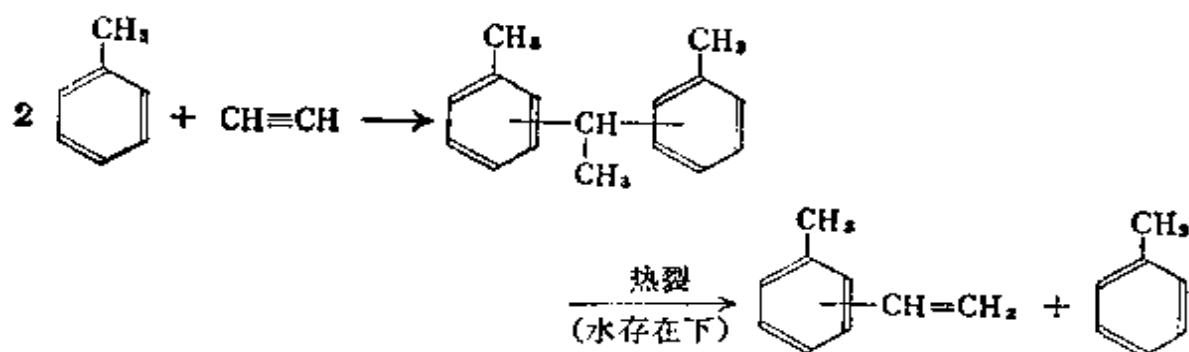


图 15.32 道化学公司法乙烯基甲苯制造流程图

甲基苯异构体中通过精密精馏（沸点差 3.1°C ）分离邻位乙基·甲基苯。间位及対位乙基·甲基苯混合物以 3:1 的比例用水蒸汽稀释，于 $580\sim 620^\circ\text{C}$ 通过脱氢催化剂层，以得到乙烯基甲苯。水蒸汽的添加一面可以抑制副反应的发生，另一面由于水煤气反应，可有使催化剂再生的效果。脱氢生成物可由三段的连续蒸馏而获得各个馏分。产品的纯度为 99.7%。

乙、氟氯化物公司法（参照图 15.33）本法是将甲苯以乙炔进行炔化，经过双甲苯基乙烷（ditolylethane）阶段进一步分解为甲基苯乙烯，同时将半量的甲苯再生，送回烷基化工段循环使用。它是由两个工序所构成的。



催化剂是使用硫酸汞在 95% 硫酸中的溶液。先将乙炔依次送至并联的炔化反应塔，以与甲苯、酸及催化剂相接触。生成物用碱洗涤后送至蒸馏塔，将双甲苯基乙烷分馏。然后送至裂化工序，在气相与过热水蒸汽混合后通过充有粘土催化剂的反应塔。反应是在 500°C 进行的，此刻有微量的乙基甲苯

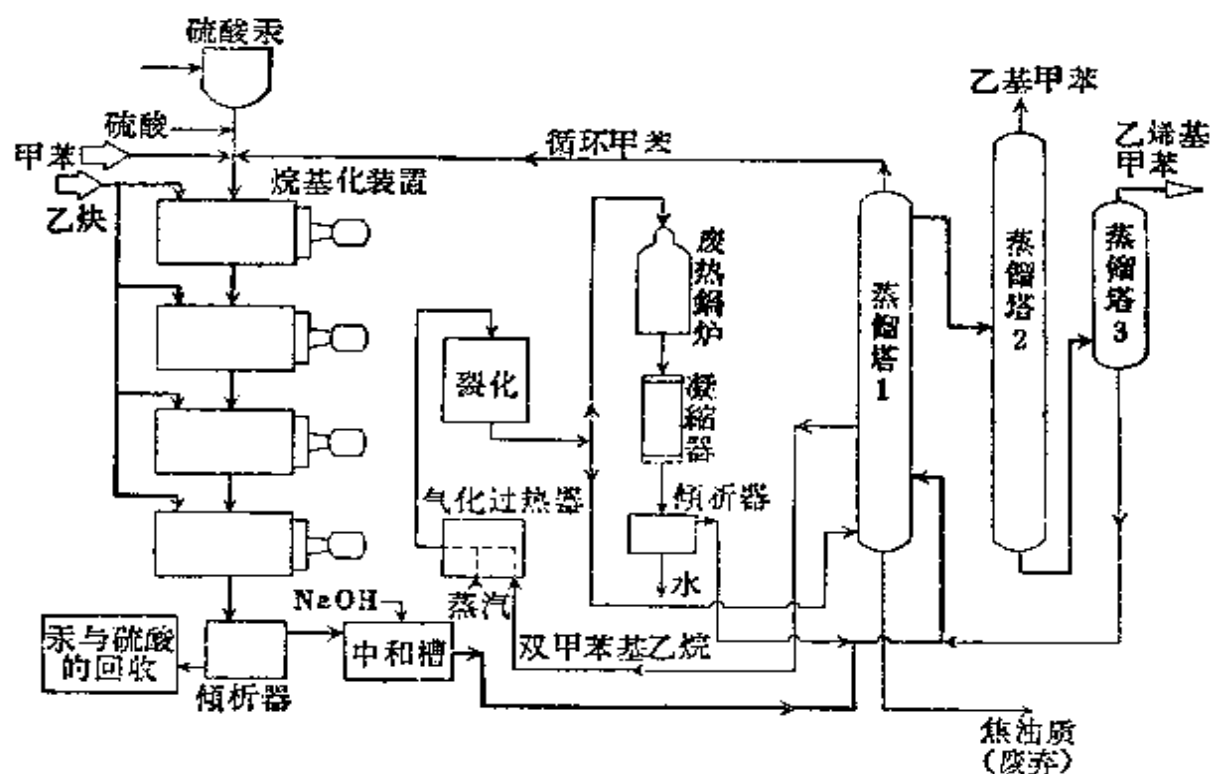
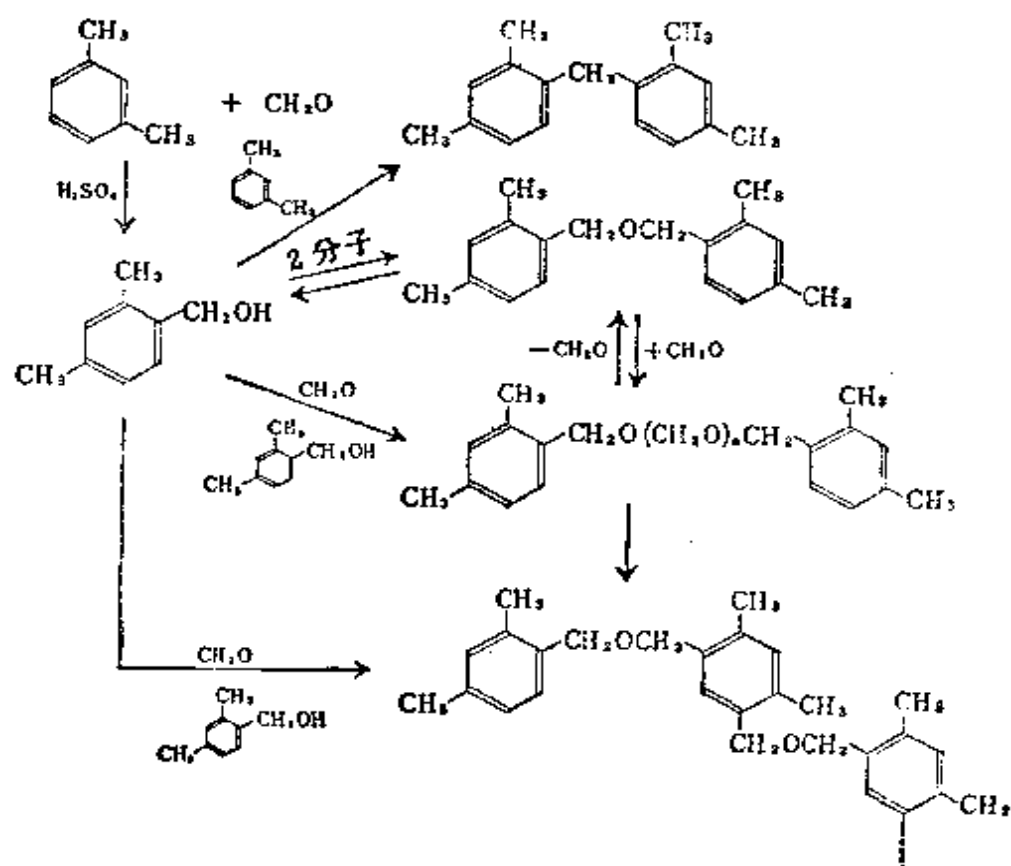


图 15.33 氰氨化物公司乙烯基甲苯制造流程图

生成。粗制的生成物经过三座蒸馏塔予以精制。产品的组成为邻位32%、间位3%、对位65%三种异构体的混合物。

15.12.2 二甲苯树脂



二甲苯树脂自从德国人韦格勒 (Wegler) 发表以间二甲苯与甲醛反应所得树脂应用于涂料以来, 日本的井本、黄等对于反应方面也有详细的研究发表并开辟了层压板方面的用途。二甲苯树脂的生成有如下示, 催化剂主要是用硫酸。

生成的树脂其分子量为250~600, 氧含量约为5~15%左右。由于间二甲苯与甲醛的反应性较其他异构体为强, 所以二甲苯树脂也可以利用混合二甲苯来制备。日本已开始利用二甲苯树脂于层压板工业。其生产流程如图15.34所示。二甲苯树脂在制备过程中可以通过苯酚的添加, 于0.1%的有机酸存在下容易硬化。

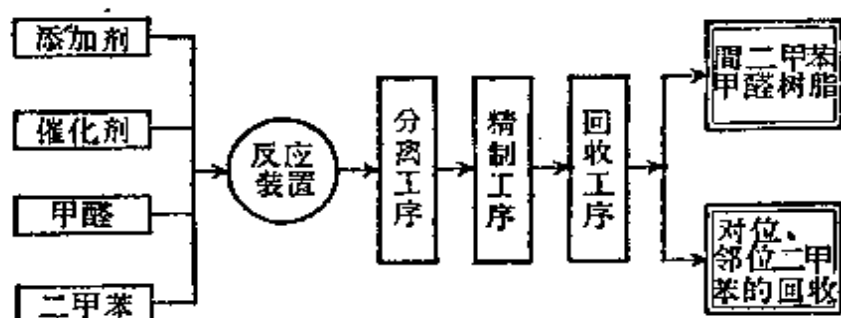


图 15.34 二甲苯树脂制造流程图

二甲苯树脂正在开辟向涂料、印刷油墨方面的用途。这对于用途较少的间二甲苯的发展是有所期待的 (关于二甲苯树脂的最终产品参照V.17.2.14)。

15.12.3 杜烯 (1,2,4,5-四甲基苯) 及其氧化产品

甲、杜烯 杜烯 (Durene), 即1,2,4,5-四甲基苯, 具有类似樟脑的气味, 为白色结晶, 最近做为树脂、染料、合成纤维、增塑剂、表面活性剂、农药等的中间体而引起人们的注意。杜烯的主要制法如下。

(i) 气相烷基化法 (参照图15.35) 这是壳牌石油公司的方法。利用甲醇与假枯烯 (1,2,4-三甲苯) 进行烷基化而制得。将烷基化油送至蒸馏塔, 切取 C_{10} 馏分, 此 C_{10} 馏分中的杜烯经过结晶化即可分离。母液经蒸馏塔将重质油份分离后与原料共同送至异构化器, 经过甲基转移及异构化可以增加杜烯的收量。

(ii) 液相烷基化法 为罕柏 (Humble) 石油公司的方法。以氯甲烷为烷基化剂, 三氯化铝为催化剂。反应是在常压进行的。氯甲烷的90%可以转化, 无副产品生成。循环油可以全部返还反应塔, 以使其进行甲基转移与异构化。本法用反应塔一座即足。三氯化铝的消费量少。又据称本法可以应用于其他甲基苯的制造。关于杜烯的分离与前述(i)法相同。

(iii) 氟化氢-三氟化硼催化剂法 印第安纳美孚油公司利用氟化氢与三氟化硼为催化剂提出了以1,3,5-三甲基苯为原料进行烷基化的方法。本

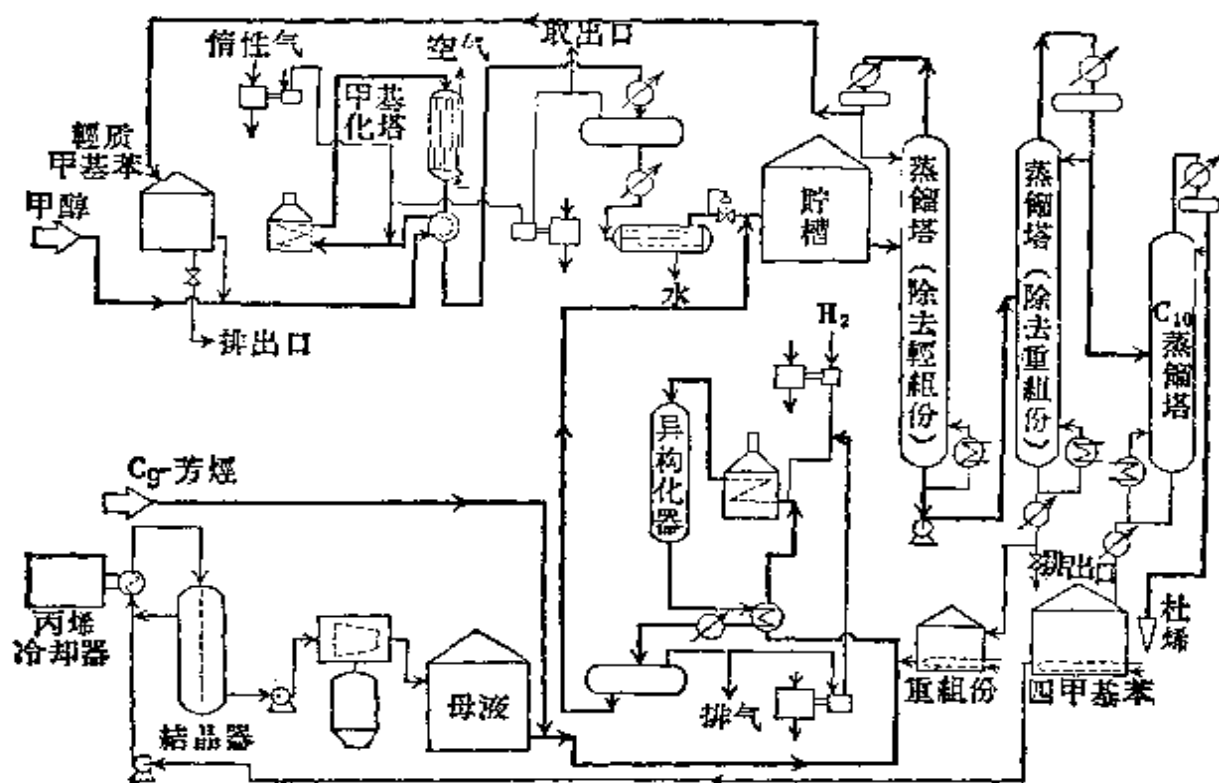


图 15.35 烷基化与结晶化分离工序相结合的杜烯生产流程

法的特征是根据三氟化硼/氟化氢的比例的变更而可使异构体的组成加以变化，故可根据目的的不同而适当地选择催化剂的配比。

(iv) **缩合及氢化裂化法** 本法是为了抑制目的物以外的产品生成而由壳牌开发 (Shell Dev.) 公司及加利福尼亚美孚油公司共同研究发展的。第一步是以 2 克分子的假枯烯与甲醛在催化剂存在下缩合，使之生成双三甲基苯甲烷与等克分子的水；第二步是将双三甲基苯甲烷在氢的存在下加热进行氢化裂化，使之成为 1 克分子的假枯烯与 1 克分子的杜烯。杜烯的收率为 91.5%。本法又可应用于对二甲苯及假枯烯的制造。如以甲苯为原料可得 75% 收率的对二甲苯，由间二甲苯可得 90% 的假枯烯。

乙、杜烯的氧化产品 杜烯由于氧化条件的不同，可以生成种种有趣的氧化物。氧化可在液相或气相进行。

液相氧化如用稀硝酸及高锰酸钾，可以有选择地生成杜基酸 (durylic acid, 即 2,4,5-三甲基苯甲酸或苯均四酸)。又用空气氧化时可以生成杜基醛 (duryl aldehyde, 2,4,5-三甲基苯甲醛) 及杜基酸，但如系气相催化氧化则得苯均四 (甲) 酸 (pyromellitic acid) 或其酸酐。又如用过氧化物如过氧化氢进行氧化时则得杜烯醌 (duroquinone, 2,3,5,6-四甲基对苯二醌)。杜烯的氧化方式及其生成物总括如图 15.36 所示。

又以稀硝酸反复氧化时可得 2,4-二甲基对苯二甲酸及 2,5-二甲基对苯二甲酸。

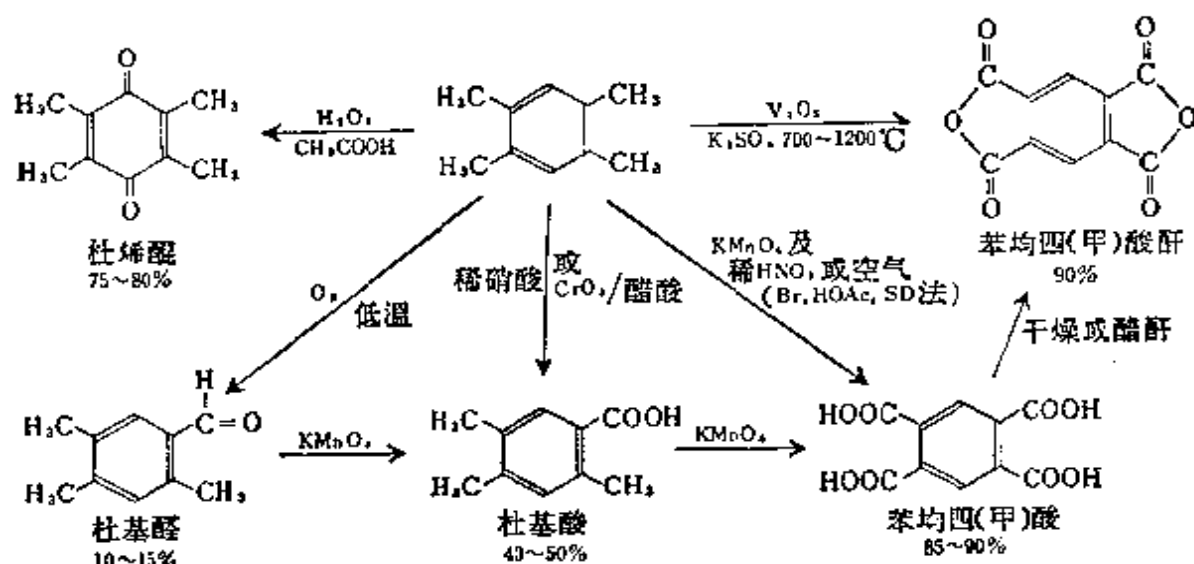


图 15.36 杜烯的氧化生成物

在这些氧化物中最重要者为苯均四(甲)酸及其酸酐。埃索(Esso)公司及加利福尼亚研究公司曾研究出了杜烯的气相氧化的方法,但似尚未到达工业化地步。

15.12.4 辛基苯酚

在辛基苯酚类中重要者为对叔辛基苯酚(或称对特辛基苯酚),该物的沸点279℃、熔点84℃,为白色结晶,在水中几不溶,在苛性钾的甲醇液中完全溶解。除用于抗氧化剂外,又为非离子型表面活性剂、油溶性树脂的原料。辛基苯酚一般在工业上为由异丁烯聚合所得二(聚)异丁烯进行烷基化而得。反应器内部衬以耐硫酸材料如搪玻璃、搪铅,并附有搅拌装置。于此反应器中加入等克分子比的苯酚及二(聚)异丁烯,例如苯酚426公斤、二(聚)异丁烯508公斤,冷却,俟混合物到达15~18℃时,激烈搅拌并进一步冷却,将96%的硫酸18.1公斤在一定速度下缓缓加入。当加入硫酸时温度一时要上升至30~35℃而混合物完全成为液状。这时要迅速将混合物降温至20~25℃,再加入96%硫酸50公斤,同时要保持20~25℃的温度。全部68公斤硫酸的加入时间约需20~30分钟。继续搅拌,在1~2小时内开始生成辛基苯酚的结晶,混合物的粘度逐渐上升,最后全体固化而成为白色块状物。生成物经粉碎取出,过量的硫酸与微量的磺酸以及未反应的苯酚经水洗除去。所得粗辛基苯酚经蒸馏精制即得产品,为无色针状结晶,具有樟脑样的气味。收率为理论量的90~95%,几无二异丁基苯酚生成。以上是以硫酸为催化剂的方法。此外还有用盐酸、磷酸、有机酸、金属(锌等)氧化物以及三氯化硼的方法。例如以三氯化硼为催化剂连续烷基化的方法,是以苯酚与二(聚)异丁烯按等克分子比连续加入反应器,于此中加入1%的催化剂,在75℃、停留时间为45分钟的条件之下使之发生反应,辛基苯酚的收率

为 75~80%。产品中未反应的苯酚在 1% 以下。埃索研究设计公司以三氟化硼为催化剂进行烷基化的装置有如图 15.37 所示。

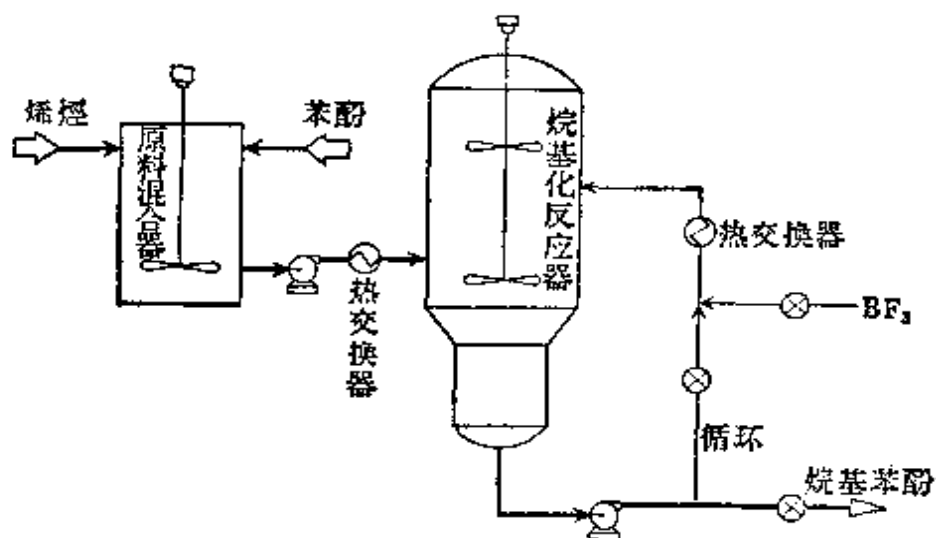


图 15.37 以 BF_3 为催化剂苯酚烷基化的装置流程图

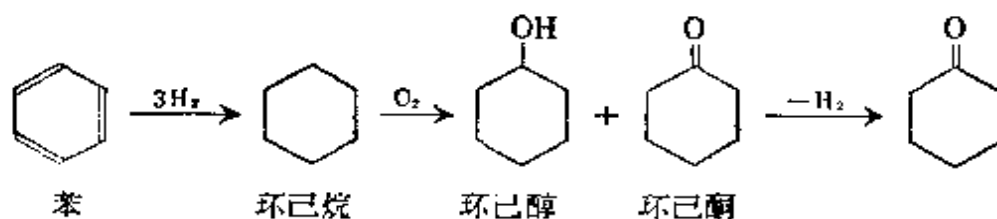
15.12.5 己内酰胺

己内酰胺为合成纤维耐纶 6 (尼龙 6) 的单体。其制法有由苯或酚出发经肟法, 硝基环己烷法, 雷珀 (Reppe) 法, 糠醛法, 己二酸法, 丁二烯法等, 又有最近所发表而为人所注意的斯尼亚·维斯科萨 (Snia Viscosa) 法。当前工业上实际采用的是肟法, 其他如雷珀法、糠醛法、己二酸法均由于在工程上较为复杂, 几乎都还未能工业化。

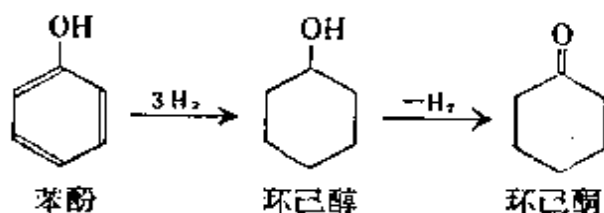
甲、肟法 本法系由以下三步工序所组成, 即,

(i) 环己酮的制造

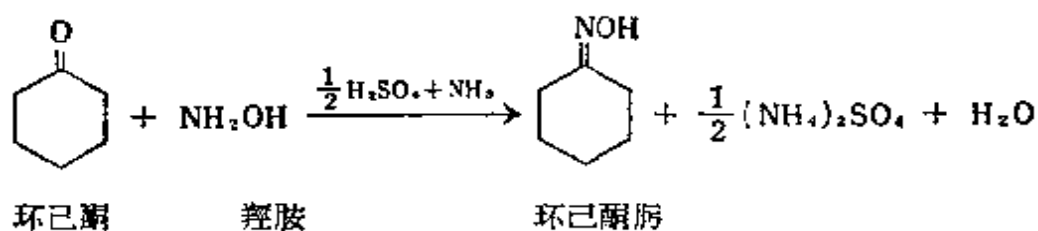
(1) 苯法:



(2) 苯酚法:



(ii) 环己酮肟的制造



(iii) ϵ -己内酰胺的制造 (参照图15.38)

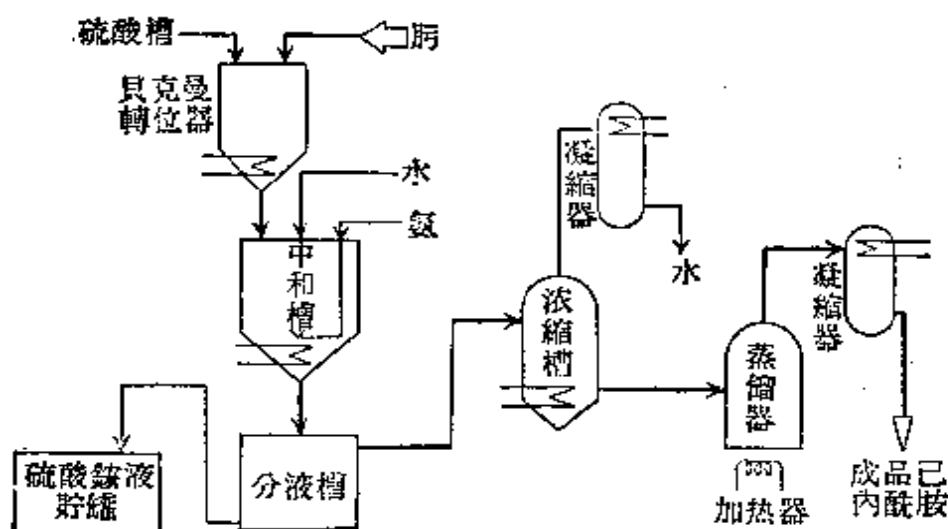
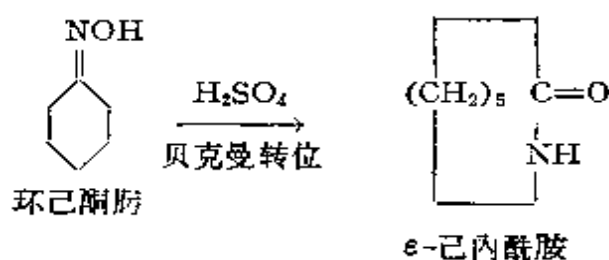


图 15.38 己内酰胺制造流程图

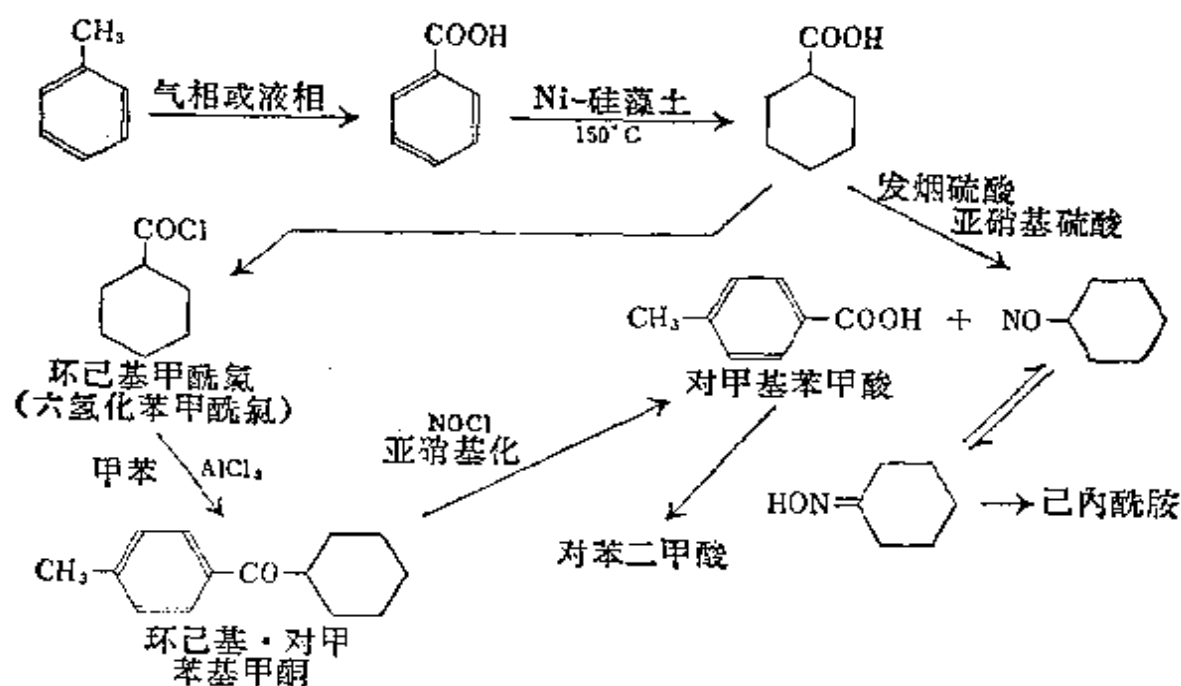
环己酮的制造有苯法与酚法两个方法。苯法以苯为原料，在气相、175℃、以镍为催化剂进行氢化，即得环己烷，其收率为98%。进一步将环己烷于液相加压下，于150~170℃，以环烷酸钴为催化剂用空气氧化，可得等量的环己醇与环己酮。此混合物以铜锌合金为催化剂于400~420℃脱氢，环己醇即转变为环己酮，收率以环己烷计约为60%。苯酚法是将苯酚于气相、130℃以阮奈镍(Raney-Ni)为催化剂加氢即得环己醇，其收率为97%。然后与苯法同样经过脱氢而得90%环己酮。

环己酮与硫酸羟胺作用，以95%的收率获得环己酮肟。此刻有硫酸铵副产，须由母液回收。其次将环己酮肟于浓硫酸中在100~120℃处理，即发生贝克曼转位而成为 ϵ -己内酰胺。生成物经过冷却、中和，即由硫酸铵溶液中分离。所得粗制己内酰胺经过精馏精制而得纯品。

乙、硝基环己烷法 本法是将环己烷硝化制成硝基环己烷，由是经过肟

而轉變為己內酰胺。硝化是在4~5大氣壓、120℃，以35%硝酸于液相進行的。肟的製造是將硝基環己烷溶解于甲醇類溶劑中，在100~150大氣壓、70~100℃，以銀-鋅-鉻催化劑還原而得。這一方法對於硝化物爆炸的危險性以及副產己二酸的处理尚成問題。但由於原料環己烷價格較低，不用羧胺，所用硝化與還原劑價廉等經濟上的優點，故在工業上有其實現的前景。

丙、斯尼亞·維斯科薩法 這是意大利的斯尼亞·維斯科薩(Snia Viscosa)公司所發展的己內酰胺製造方法。詳情雖尚不明，根據專利記載，是由下述三工序組成的。



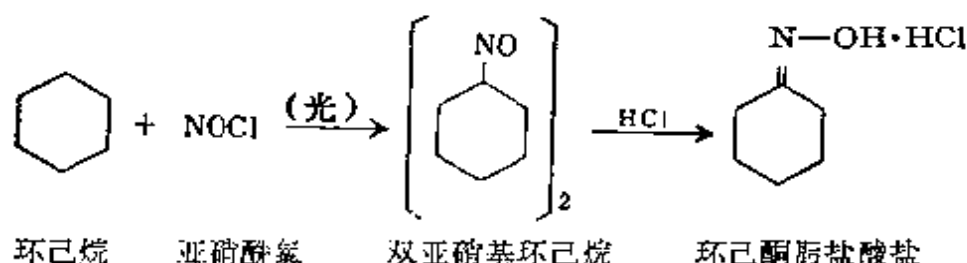
(i) 由甲苯製造苯甲酸 這一氧化過程可考慮者有空氣、硝酸及重鉻酸鈉法，但最有希望的是空氣液相氧化。

(ii) 由苯甲酸加氫制六氫化苯甲酸 以阮奈鎳或鎳-硅藻土為催化劑，于氣相150℃可以達理論產量地由苯甲酸加氫而變為六氫化苯甲酸。

(iii) 六氫化苯甲酸亞硝基化制己內酰胺 將六氫化苯甲酸在硫酸存在下與亞硝基硫酸反應，可在同一反應器內進行亞硝基化與貝克曼轉位(Beckmann rearrangement)。但由於亞硝基化以在低溫為宜而貝克曼轉位在高溫有利，均想象在操作條件上要多少複雜化。即在低溫時收率雖高，但反應速度慢，高溫收率低而速度快。無論在任何情況下，都是在50℃以下的溫度將氧化氮吸收後，使溫度上升至140℃左右，在2~4小時內進行反應，己內酰胺的收率可達80~90%。全部過程的收率可達70%。又在流程本身上雖較複雜，也可經由環己基·對甲基苯基甲酯變為對甲基苯甲酸與硝基環己烷，再由對甲基苯甲酸而得對苯二甲酸(反應如前示)。亦即耐綸與滌綸的原料可以同時

取得,但本法的缺点是收率低。斯尼亚法中对于硫酸铵的有效利用是一问题。但据称较之肟法生产费用是相当低廉的。又由于是利用石油化学工业用途较少的甲苯为原料,故为人們所注意。

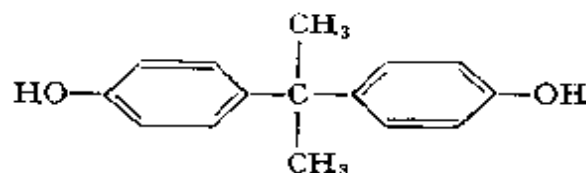
丁、亚硝酰肼法 此法是利用光化学反应使环己烷与亚硝酰肼(或氮与氧化氮)的混合气体反应,生成肟的盐酸盐:



本法由于利用廉价的环己烷及亚硝酰肼为原料,而工序又少,故据闻日本亦在准备企业化。

15.12.6 双酚类

双酚类(bisphenols)是最近登场的一种重要的聚碳酸酯类合成树脂的原料。双酚在广义上讲就是以脂肪族或芳香族酮,或醛1分子与酚类2分子缩合所得对称的二元酚的总称。如单称“双酚(bisphenol)”时则系指“双酚A”而言,它是4,4'-二羟基二苯基-2,2-二甲基甲烷:



关于双酚的合成以前是以浓硫酸为缩合剂,使苯酚与丙酮加热而得。嗣后又采用了65~75%的硫酸在45~60℃进行反应,另有用盐酸代替硫酸的方案,也有用盐酸-氯化钙另加少量硫有机酸如β-巯基丙酸为缩合促进剂者。最近又发表了利用酚钠的脱水作用而进行缩合的方法。双酚的精制可用真空蒸馏或溶剂重结晶法。溶剂可用醋酸、丙酮、酒精、苯、氯苯等。目前由道化学公司、孟山都化学公司及壳牌化学公司所工业化的双酚A制造流程有如图15.39所示。苯酚与丙酮的克分子比为3:1或4:1,将此引入玻璃衬里的耐酸反应器,加入含硫缩合促进剂,一面搅拌一面通入干燥的盐酸气,使之反应8~12小时。此间温度要保持在30~40℃,反应生成的混合物经结晶成为泥浆状。此粗制产品经水洗,投入石灰以中和游离酸,然后将反应器抽真空,加热以使水及未反应的苯酚蒸馏而去。继在熔融状态的生成物中通入蒸汽,于150℃脱除促进剂中的硫磺臭味。生成物用大量的水冷却,过滤,干燥,最后重结晶即得精制品。缩合促进剂可用巯基羧酸、硫醇、硫化氢等离子型有机化合物。

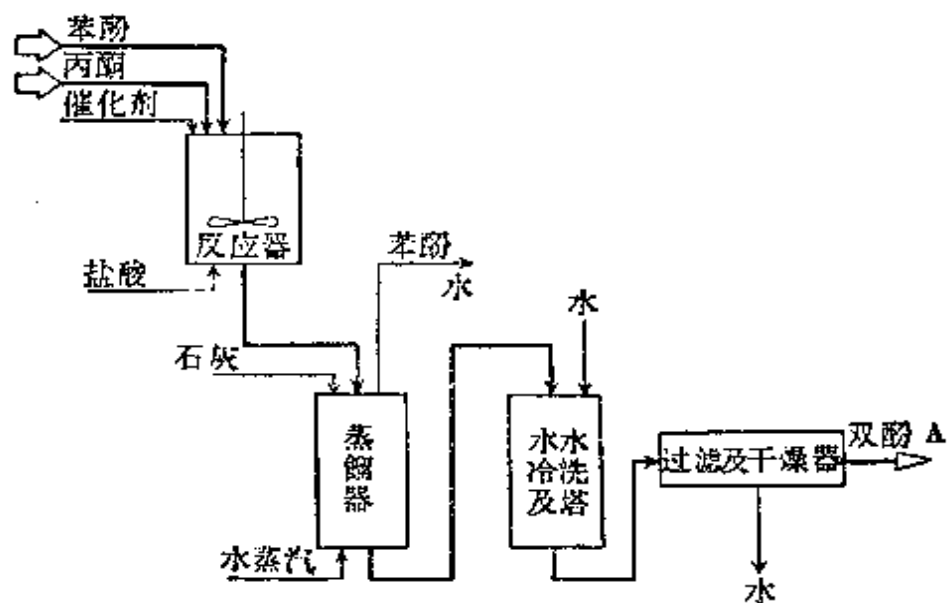


图 15.39 双酚 A 制造流程图

〔长谷川 浩、重康 素夫〕

16. 其他的第二性加工产品

16.1 戊 醇

16.1.1 性质

分子式 $C_5H_{11}OH$ ，分子量 88.15，包括光学异构体在内共有八种异构体。其中只有 2,2-二甲基丙醇-1 为固体，其他均系无色，透明具有柔和嗅味的液体，可同动植物油、酒精、醚、酯、酮以及芳烃等随意混合，在水中略微溶解。这些异构体的化学式与性质^{1,2,3)}如表 16.1 所示。

表 16.1 戊醇异构体的性质

名 称	化 学 式	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	闪点 (°C)	比重 (d_4^{20})	折光率 (n_D^{20})
戊醇-1	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	-78.85	137.8	136	0.8144	1.4099
戊醇-2	$CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	-86	119~119.5	108	0.8303	1.4037
戊醇-3	$CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$	< -75	114.8~115.7	102	0.8218	1.4104
2-甲基丁醇-1	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$	< -70	127.5~127.8	122	0.8193	1.4107
3-甲基丁醇-1	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	-117.2	130.6~131.6	132	0.812	1.4053
2-甲基丁醇-2	$CH_3CH_2COH(CH_3)_2$	-11.9	101.8	70	0.809	1.4052
3-甲基丁醇-2	$(CH_3)_2CHCH(OH)CH_3$	—	112.9~113.9	—	0.819	1.4095
2,2-甲基丙醇-1	$(CH_3)_3CCH_2OH$	53	113~114	—	—	—

16.1.2 制法

戊醇是由淀粉、糖的酒精发酵副产杂醇油经化学处理及精馏而得。由是所得戊醇几全为 85% 3-甲基丁醇-1 与 15% 2-甲基丁醇-2 所组成。由于杂醇油的产量受到一定限制，故多由下法大量生产。

戊醇的工业制法大别有三种。现在美国等国所采用的是利用天然汽油中的戊烷馏分的方法^{4,5)}。即将天然汽油中的戊烷馏分经无水氯化氢脱水后，与氯气相混，于 120~300°C 在无催化剂或无光的情况下氯化。反应生成物用喷水骤冷，经四座精馏塔精馏以使氯戊烷分离。其次是用油酸钠为催化剂以氢氧化钠水溶液使氯戊烷水解。生成的粗戊醇与水分离后，蒸馏精制（参照图 16.1）。本法所得戊醇含有所有的异构体，为伯醇 59%、仲醇 36%、叔醇 5% 所组成。美国戊醇的生产大部采用本法。此外仲醇与叔醇尚可由戊烯用 50% 硫酸水解而得。由戊烯-1 所得者主要是戊醇-2，由戊烯-2 所得者则为 65% 戊醇-2 与 35% 戊醇-3 所组成的混合物。

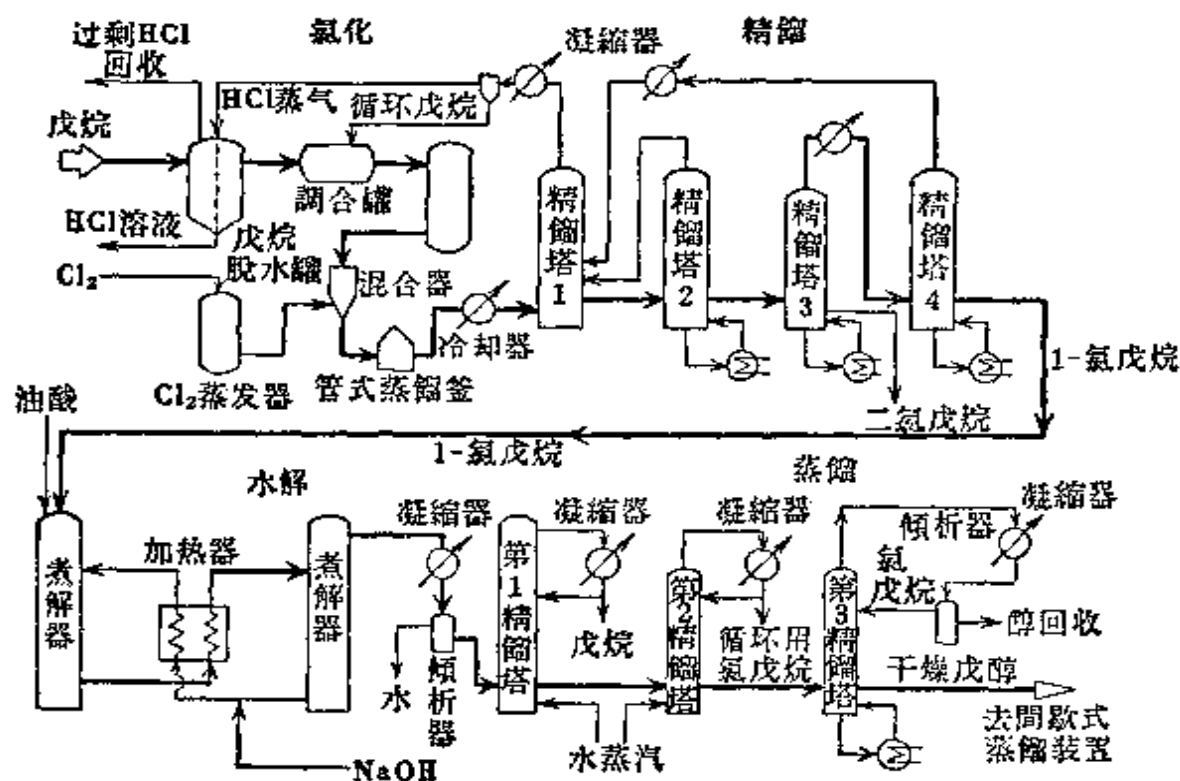
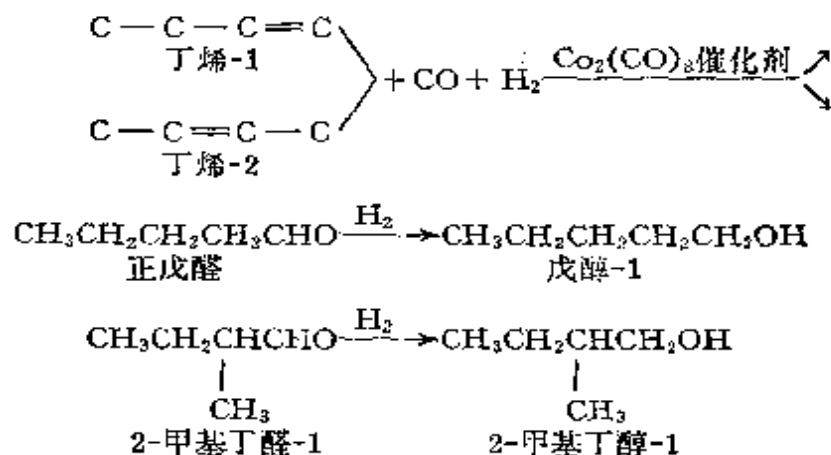


图 16.1 戊醇制造流程图

第二个工业制法是由 C_4 烯烃的羰基合成法⁹⁾。 C_4 烯烃先以 65% 硫酸处理，以便正丁烯与异丁烯分开，各自予以利用。羰基合成法分为羰基化、脱钴及氢化三道工序。羰基化工序如系以气体烯烃为原料，则使用溶剂在液相进行反应。以钴盐为催化剂。原料水煤气的压力为 150~200 大气压。反应温度为 140~175℃。在这一工序中烯烃转变为醛，钴盐则成为羰基钴。羰基化反应生成物或在氢气压 50~100 大气压、80~100℃ 的温度处理，或以稀硫酸处理以使羰基钴分解为金属钴。经过脱钴处理的醛送至氢化工序，利用普通的氢化催化剂，在氢气压 180~200 大气压力下，于 180~200℃ 使之还原为醇。



由正丁烯所得戊醇-1 与 2-甲基丁醇-1 的比例通常为 50:50，但因反应条

参 考 文 献

- 1) "Encyclopedia of Chemical Technology", vol 1, 844.
- 2) J. Timmermans, "Physico-Chemical Constants of pure organic Compounds".
- 3) Goldstein, "The Petroleum Chemicals Industry".
- 4) *Petroleum Refiner*, 38, Nov., 223 (1959);
- 5) *Ind. Eng. Chem.*, 42, 2388 (1950).
- 6) Peter W. Sherwood, *Refining Engineer*, Feb., C-17 (1958).
- 7) K. Ziegler, F. Krupp, *Ann.*, 628, 241~250 (1960).

16.2 环 戊 二 烯

16.2.1 制法

19世纪末叶曾由焦油轻油的苯前馏分中发现环戊二烯¹⁾，1933年开始工业生产，但由于汽油等高温热裂化副产油的C₅馏分中亦含有环戊二烯，故亦由此而进行分离²⁾。

例如以石油热裂化副产的C₅馏分在100℃前后加热，这时环戊二烯即几乎达理论产量地成为二聚体，将后者分离后于170~450℃解聚即可得到高纯度的环戊二烯^{2,3,4)}。这一制造流程大略如图16.2所示。

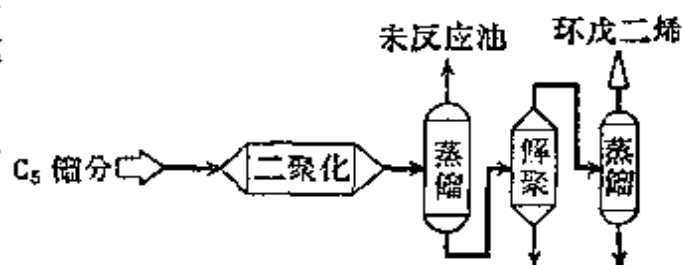


图 16.2 环戊二烯的分离精制流程

关于环戊二烯的合成法尚有戊间二烯 (piperylene) 的催化脱氢环化法或环戊烯的脱氢法⁵⁾等。

16.2.2 性质

关于环戊二烯及其二聚体即二聚环戊二烯的物理性质有如表16.2所示。

表 16.2 环戊二烯及二聚环戊二烯的物理常数^{2,6)}

项 目 \ 品 种	环 戊 二 烯	二聚环戊二烯*
形 状	无色液体	无色结晶
气 味	类似蒎烯	类似樟脑
比 重	0.798~0.805 (d_4^{20})	0.976~0.977 (d_4^{35})
沸点 (760毫米汞柱), °C	40~42.5	166.6~170 (解聚)
熔 点, °C	-85	32~33.6
折 光 率	1.4429 (n_D^{20})	1.5050~1.5061 (n_D^{35})
蒸发热 (千卡/克分子)	7.0	9.2
燃点 (空气中), °C	640	680
介电常数 (40°C)	2.43	—

* 所示系普通桥型立体结构的二聚体。

环戊二烯含有共轭双键和活性甲撑基亚甲基，并有几个千卡/克分子的共振能⁷⁾，故反应性很活泼。二聚环戊二烯由于含有二环庚烯环，故反应性亦强，其主要的化学性质²⁾如下：

甲、热聚合 环戊二烯容易二聚化而成为二聚环戊二烯（通常为桥型立体结构）^{4),8)}。如在密封管中加热至 150~200℃ 时则成为 3~5 聚体^{2),9)}。环戊二烯即使在一15℃ 两小时内亦有 0.5%¹⁰⁾，或在 20℃ 六小时内约有 85% 左右¹⁰⁾的二聚体生成，故贮藏甚为困难，通常的市售商品为二聚环戊二烯。

乙、狄尔斯-阿德尔 (Diels-Alder) 反应 环戊二烯与亲双烯物 (dienophil) 可以加合而成为二环庚烯环^{8),9),11)}。上述的热聚合而形成环戊二烯的 2~5 聚体也是属于狄尔斯-阿德尔反应的。

丙、其他反应 除以上外，环戊二烯尚易于自动氧化生成过氧化物¹²⁾；此外，碱金属易于取代其氢，与过酸反应而成环氧化合物，与金属有机化合物生成 π 络合体（鼓型化合物），与羰基化合物的缩合反应等，都是人们所熟悉的²⁾。

丁、分析法 关于环戊二烯的分析方法有比色定量法^{3),13)}、气体色层分析法¹⁴⁾、红外或紫外吸收光谱法¹⁵⁾、顺丁烯二酸酐加成法¹⁶⁾等。二聚环戊二烯有解聚法^{3),13)}、苯基迭氮加成法¹⁷⁾、气体色层分析法¹⁸⁾等，均可适用。环戊二烯及二聚环戊二烯的溴价，由于在操作中与空气接触有显著的过氧化物效应的关系，故必须注意¹⁹⁾。环戊二烯又具有银镜反应或与硝普酸钠 (Na-nitroprusside, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的呈色反应²⁾。

16.2.3 用途

属于环戊二烯的氯化衍生物的，有氯丹 (chlordan)、(aldrin)、狄氏剂 (dieldrin) 等高效杀虫剂²⁾。此外环戊二烯可与亚麻仁油共聚以改良干性油的质量²⁾，又作为合成谷氨酸²⁰⁾、二茂铁²¹⁾ (ferrocene, 即二聚环戊二烯铁，抗爆剂)、醇酸树脂、表面活性剂、香料、染料、医药、顺丁烯二酸酐、润滑油添加剂等的原料²⁾。此外，环戊二烯与丁二烯或苯乙烯的共聚树脂²⁾、环戊二烯的热聚合树脂（为链式八聚体结构）的制造²²⁾、辐射聚合以制干性油²³⁾、热聚合后氢化制蜡²⁴⁾等，均有文献发表。又以三氯醋酸为催化剂还可以合成电导性的环戊二烯聚合体²⁵⁾。

环戊二烯的每年消费量约为 2000~3000 万磅，其半量以上用于制造农药杀虫剂²⁶⁾。

〔南部 昌生〕

参 考 文 献

- 1) H.E. Roscoe, *Liebigs Ann. Chem.*, 232, 348 (1866).
G. Kraemer, A. Spilker, *Chem. Ber.*, 29, 552 (1896).
- 2) M. Prillieux, *Rev. inst. franç. pétrole et Ann. combustibles liquides*, 14, 93 (1959).
Enjay Co., Inc., "Technical Bulletin: High Purity Dicyclopentadiene", Enjay Lab. P.J. Wilson, J.H. Wells, *Chem. Rev.*, 34, 1 (1944).
M.M. Wirth, *Chemical Products*, 1956, Sept., 352, Oct., 400.
- 3) K. Uhrig, E. Lynch, H.C. Becker, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 550 (1946).
- 4) U.S.P. 2,211,038(1940). U.S.P. 2,636,055 (1953). U.S.P. 2,733,279 (1956). U.S.P. 2,508,922 (1950). U.S.P. 2,349,047(1944). U.S.P. 2,913,504(1959). U.S.P. 2,773,106 (1956). 日本特許公告 昭33-1875.
南部昌生, 与口 清, 野口静夫, 日本化学会第14年会講演, 2A26 (1961); 石油学会誌, 4, 697(1961).
- 5) N.I. Shuikin and T. I. Naryshkine, *Erdöl u. Kohle*, 11, 153 (1958).
- 6) "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie", V. p. 112, p. 495, Julius Springer (1922).
G. Egloff, "Physical Constants of Hydrocarbons", 11, p. 403, 518, Reinhold (1922).
- 7) L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", p. 21, McGraw-Hill (1940).
- 8) C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", p. 710, Cornell Univ. (1953).
J.B. Harkness, G.B. Kistiakowsky, W.H. Mears, *J. Chem. Phys.*, 5, 682 (1937).
W. Schröder, *Angew. Chem.*, 73, 865 (1960).
- 9) 小田良平, "新有機化学反応", p. 396, 共立出版 (1959).
K. Alder, G. Stein, *Liebigs Ann. Chem.*, 504, 216 (1933).
- 10) H. Stobbe, F. Reuss, *Liebigs Ann. Chem.*, 391, 151 (1912).
- 11) M.W. Günzl, *Angew. Chem.*, 73, 219 (1960).
P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4435 (1960).
S. J. Cristol, W. K. Seifert, S. B. Soloway, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2351 (1960).
A. Rodgman, G.F. Wright, *J. Org. Chem.*, 18, 465 (1953).
- 12) H. Hock, F. Depke, *Chem. Ber.*, 84, 349 (1951).
- 13) J.S. Powell, K.C. Edson, E.L. Fisher, *Anal. Chem.*, 20, 213 (1948).
- 14) G. Scharfe, *Erdöl u. Kohle*, 12, 723 (1959).
- 15) 武内次夫, 田中誠之, コールタール, 7, 314, 356 (1955).
J.S. Powell, *Anal. Chem.*, 20, 510(1948).
- 16) 地福重人, 鈴木 基, コールタール, 8, 316 (1956).
- 17) H. Ritter, F. Gude, *Brennstoff-Chem.*, 30, 17 (1957).
船久保英一, 守谷一郎, 山本泰造, 日本化学会第14年会講演, 2I31 (1961).
- 18) 青柳正也, 水岡 哲, ガスクロマトグラフィ (化学の領域増刊 44 号), p. 158 (1961).
- 19) H. Staudinger, H.A. Bruson, *Liebigs Ann. Chem.*, 447, 97 (1926).
D.L. Hammick, D. Langrish, *J. Chem. Soc.*, 1937, 797. G.R. Schultze, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1552 (1934).
- 20) U.S.P. 2,833,786 (1958).
- 21) Brit. P. 786,626 (1957).
A. Treibs, R. Zimmer-Galler, *Chem. Ber.*, 93, 2539 (1960).
山田祥一郎, 熊田誠, 萩原信衛, 山崎博史, 化学, 14, 358 (1959).
- 22) W.H. Carmody, W. Sheehan, H. Kelly, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 245 (1938).
- 23) 日本特許公告 昭 35-3541.
- 24) Ger. P. 946,836 (1956). U.S.P. 2,898,316 (1959).
- 25) *Chem. Eng. News.*, 38, Dec., 19, 46 (1960). U.S.P. 2985635 (1961).
- 26) *Chem. Eng. News*, 37, Sept., 28, 75(1959).

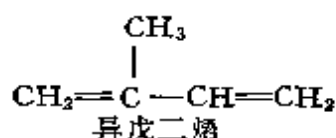
16.3 异戊二烯

异戊二烯 C_5H_8 是属于萜烯系的烃类, 尤其是做为天然橡胶分子的构成单位, 在很久以前就为人们知道。它作为制造丁基橡胶 (参照 V.19.2.4) 的共聚原料, 已于1943年开始利用。1954年末发明了立体定向聚合并获得“合

成天然橡胶”（参照 19.2.5），在石油化学工业上引起了人们的巨大关心，因而工业合成的研究也就繁盛起来。

16.3.1 性质

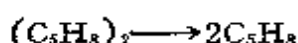
$C_5H_8 = 68.1$ 为稍有刺激性臭的无色挥发性液体，沸点 34.08°C ，凝固点 -146°C ，比重 d_4^{20} 0.6808，折光率 n_D^{20} 1.4216，在各种溶剂中可溶。由于是共轭双烯烃的关系（参照 III, 7.2）其各种反应与丁二烯完全相同。



16.3.2 制法

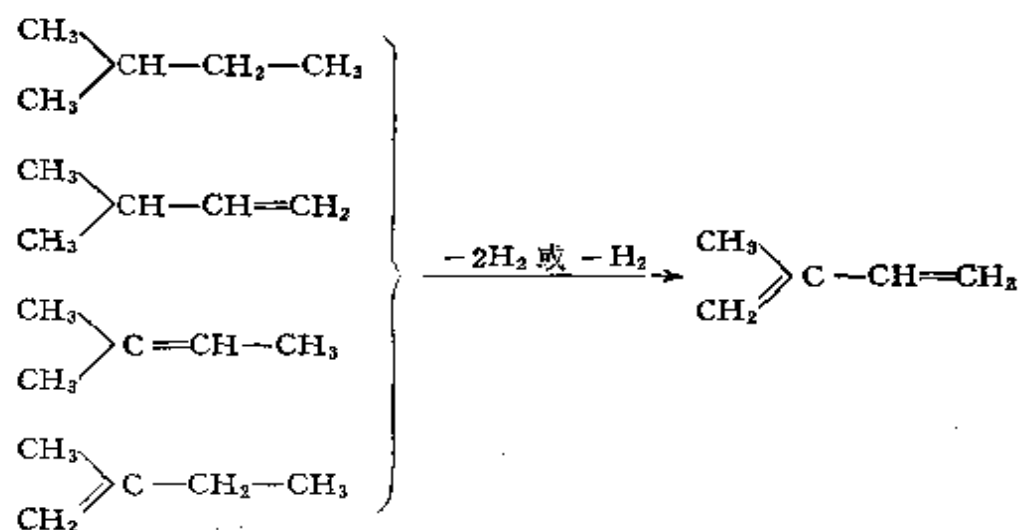
异戊二烯做为石油化学工业的一个烃类中间体或单体，虽然可以想做与丁二烯是相似的，但是它的工业制法则尚未建立，这是由于它的最适当资源 C_5 馏分，并不象丁二烯的资源 C_4 馏分那样丰富。另外，“合成天然橡胶”的制造成本也必须能够与天然橡胶的价格相抗衡才有发展前途等，都是重要的理由。目前所知道的主要制法如下。

甲、萜烯的热裂化 萜烯油通过红热铁管进行裂化，可由下式生成异戊二烯，这虽然是很久以前就已知道的事，但收率不佳。



上述方法无论是从资源上还是从价格上考虑，都不能成为工业上实施的对象。另如天然橡胶的热裂解，自然也没有实际的意义。

乙、 C_5 烃的脱氢 天然气及原油中所含异戊烷，或石油馏分热裂化或催化裂化生成的异戊烷以及各种戊烯，可以与丁烷、丁烯脱氢制造丁二烯（参照 III, 7）的办法完全相同，经催化脱氢而得到异戊二烯。

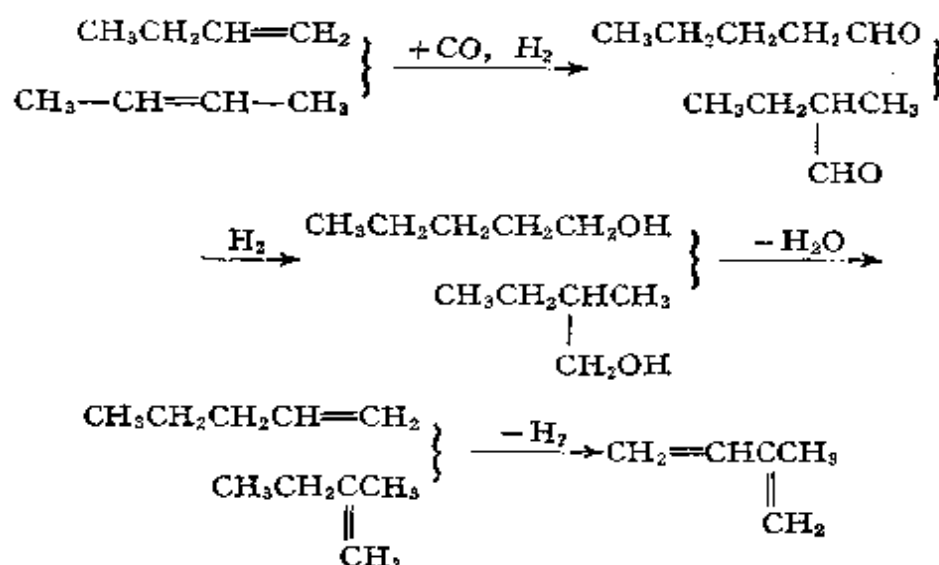


这样利用 C_5 烃为原料的制备方式在湿性天然气生产量大或石油裂化制造汽油量大的情况下是可能的。壳牌化学公司由 1960 年开始即是根据上法生产

聚异戊二烯橡胶（生产能力 18000 吨/年）。又上述方式应用于将正戊烷与正戊烯异构化，使之转化为相应的异构物，则即便是在 C_5 馏分生产量少的情況下，此法也許是能以采用的方法。

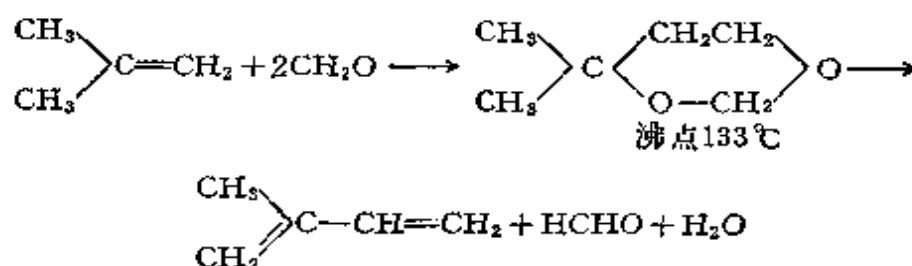
丙、 C_4 烴的利用 由 C_4 烯烴轉变为异戊二烯可有以下两法。

(i) 丁烯羰基化 本法是利用“羰基合成”的方法（參照 IV, 10.7）。这是日本“資源技術試驗所”所研究过的方法，但不似乙烯、丙烯之具有实际利用价值。法系使丁烯-1 及丁烯-2 先变为 C_5 醛，然后轉变为醇，再脫氢为异戊二烯。



本法所用原料丁烯要与由同一原料制造丁二烯相竞争，又由于反应步骤較多，且消耗氢气，故制造費用方面有可能較高。又正戊烯的异构化也难以按理論量地进行，这些都是难题。此外还有一个問題是在原料中共存的异丁烯，其羰基化速度极小。

(ii) I.F.P. 法 本法为法国石油研究所 (Institut Français du Pétrole) 的 M. 埃林 (Hellin)¹⁾ 等于 1958 年所提出的方法。法系以异丁烯与甲醛在酸的催化剂如 25% H_2SO_4 存在下縮合 [普林斯 (Prins) 反应] 使之生成 4,4-二甲基-1,3-二噁烷，后者在磷酸鋁等存在下热裂化即得异戊二烯，收率約为 90%。



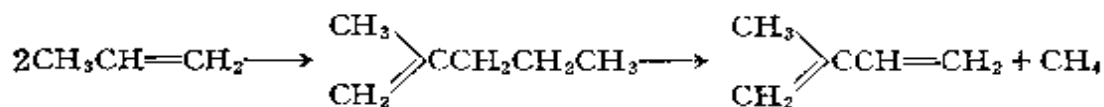
上述普林斯反应，由于其对于异丁烯具有选择性，故可以直接使用粗 C_4 馏分。又据称由生成物中易于分离异戊二烯。全部流程的物料平衡如下，

原料	第一步工序的生成物	第二步工序的生成物
异丁烯 136克分子	二甲基二噁烷 111克分子	异戊二烯 100克分子
甲醛 238克分子	叔丁醇 10.3克分子	甲醛 106克分子
	残余 14.7克分子	异丁烯 15.9克分子
		残余 4.5克分子
		炭 1克分子

关于上述方法的生产成本, 据 I.F.P. 研究所于前述文献所发表, 以年产 40000 吨规模的工厂计为 120 日元/公斤。嗣后又有另一文献发表, 以在美国墨西哥湾岸(Gulf Coast)地方建设年产 44000 吨规模工厂计, 约为 74 日元/公斤²⁾或 101 日元/公斤³⁾。

但这一方法如在日本建厂, 须考虑如果厂的规模不超过 10000~15000 吨/年, 则成本就要增加(石油裂化规模以乙烯 100000 吨/年计, 副产异丁烯亦不过 10000 吨/年)。此外在合成橡胶方面又要和已具实际生产成就的丁基橡胶竞争原料, 而聚异戊二烯的工艺步骤实际上又是较丁基橡胶复杂的。这些都是需要考虑的问题。

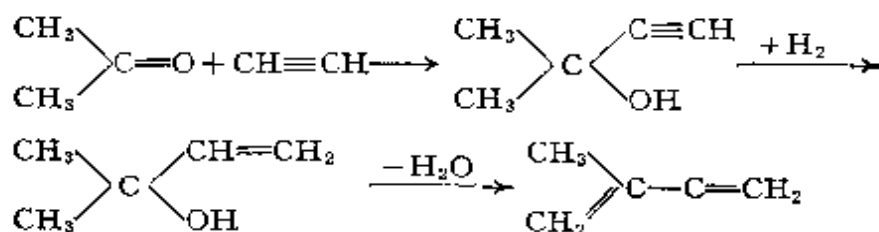
丁、丙烯二聚体的热裂化法 丙烯的聚合虽可用硫酸、磷酸等为催化剂, 但如用三烷基铝如 $(C_3H_7)_3Al$, $(C_4H_9)_3Al$, 在 170~190℃ 的温度进行反应, 则可有选择地生成二聚体, 主要得到 2-甲基戊烯-1 (收率 90% 以下)。后者在 600~800℃ 热裂化即得异戊二烯, 计每 1 公斤丙烯可得异戊二烯 190~250 克。



反应看起来似乎简单, 但实际上多有其他烯烃副产, 异戊二烯的收率有显著的降低, 为其缺点。法国的 Pechney 化学公司⁴⁾, 美国的科学设计公司(S.D.) 似均在进行研究。

戊、C₃ 及 C₂ 化合物的缩聚法 关于这一方式日本正在发展中者有下述两法。

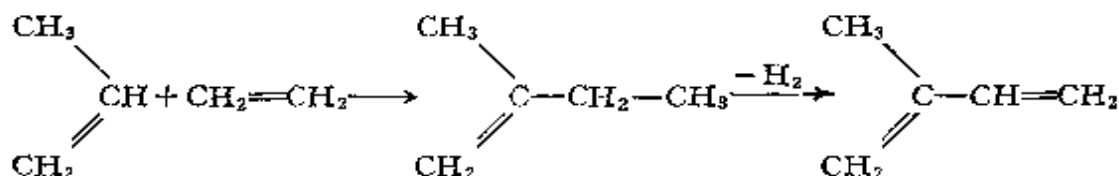
(i) **丙酮-乙炔法** 这是东京工业大学神原⁵⁾等所提出的方案。以丙酮与乙炔在碱催化剂存在下缩合生成甲基丁炔醇, 后者再进行部分氢化变为甲基丁烯醇, 然后进行脱水而得异戊二烯。各步收率均好。



本法所存在的困难是丙酮与乙炔的成本较高, 用以作为合成橡胶的原

料，恐在价格上不能十分合算。

(ii) RRR-异戊二烯法 本法是日本“资源技术试验所”提出的方案⁶⁾。是以乙烯与丙烯的共二聚体脱氢生成异戊二烯。共聚是以 $(C_2H_5)_3Al$ 为催化剂在液相进行的。收率以丙烯计，第一步为 90~95%。此刻所得产品为 2-甲基丁烯。催化溶液可以循环使用。关于第二步的脱氢则与丁二烯制造时相同，收率为 90%。



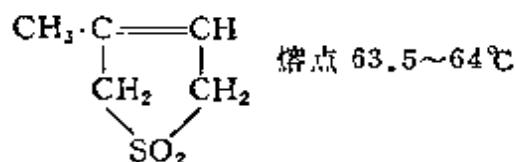
本法所用丙烯及乙烯不需很高的纯度，并且它们的供应量可不受限制，故适于大量生产。但如从经济观点加以考虑，则如何使得 $(C_2H_5)_3Al$ 催化剂更有效地循环利用以及如何抑制丁烯与己烯的生成都是重要事项。

己、石油裂化气的回收 以乙烯、丙烯为目的的石油馏分裂化所得 C_5 馏分中含有少量异戊二烯，由其中可以分离出足够满足少量需要的异戊二烯。目前美国用以制造丁基橡胶的异戊二烯就是这样供给的。

庚、分离精制法 如上所述，异戊二烯的工业制造方法多系由热裂化、脱氢等反应而取得。为了满足顺式 1,4-聚异戊二烯的制造原料所需高纯度（99.5% 以上）异戊二烯的要求，需要特予分离与精制。现在工业上可能实施的方法有如下述。

(i) 萃取蒸馏法⁷⁾ 这是利用丙酮-水进行萃取蒸馏以使之与其他烃类分离的精制法。实际上是由共沸蒸馏的浓缩过程与精密蒸馏的精制过程结合起来进行的方法。异戊二烯的回收率为 80%，纯度为 92~95%。据知巴吞鲁日 (Baton Rouge) 地方的埃索美孚油公司自 1943 年以来用于丁基橡胶的异戊二烯就是由本法分离的。

(ii) 磺法⁸⁾ 以异戊二烯与亚硫酸进行加成反应生成磺，然后利用甲醇等使之重结晶，再于 120~140℃ 热解。收率约为 80%，纯度在 99.8% 以上。在工业上实施时须注意防腐问题。



(iii) 氯化亚铜法⁹⁾ 本法是利用异戊二烯与 Cu_2Cl_2 的加成物较之单烯烃的加成物可在较高温度（46℃）热解的特点而进行分离的方法。本法可在液相或固相进行。回收异戊二烯的纯度预期可达到 99.9%¹⁰⁾。

16.3.3 用途

为合成天然橡胶即顺式1,4-聚异戊二烯的制造原料, 又为丁基橡胶的共聚原料(配合量为1.5~4.5%)。

〔雨宮 登三〕

参 考 文 献

- 1) M. Hellin, H. Guerpillon, F. Gousse-mant, *The 5th World Petr. Congress*, Sect. IV, No. 11 (June, 1958, New York); *Chem. Engg.*, 88, No. 11, 35 (1959).
- 2) *Chem. Engg.*, May 29, 43 (1961).
- 3) *Chem. Engg. Progress*, 57, No. 9, 66 (1961).
- 4) 日本特許出願公告 昭35-12223.
- 5) 神原, 田島, 佐藤, 工化, 62, 295 (1959). 神原, 田島, 高分子化学実験講座, No. 9, p. 111 (1957).
- 6) 雨宮ら, 日本特許出願公告 昭34-2662 (1958. 11. 24); 日本特許 281, 619
- 7) “合成ゴムハンドブック”, p. 197. 朝倉書店, (1961).
- 8) C. F. Frying, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 882 (1947).
- 9) E. R. Atkinson et al., *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1953 (1958).
- 10) 西方ら, 日化第 15 年会講演 (京都 1962).

16.4 石油树脂

16.4.1 緒言

关于石油树脂的一般定义是不够正确的。此处所谈的, 如图16.3所示, 是由石脑油裂化所得重质馏分[除去干气、乙烯、丙烯或丁烷-丁烯馏分即所谓气体成分以后的残渣, 通称为“乙烯底 (ethylene bottom)”], 经过适当处理再由适当方法加以聚合而得的树脂。

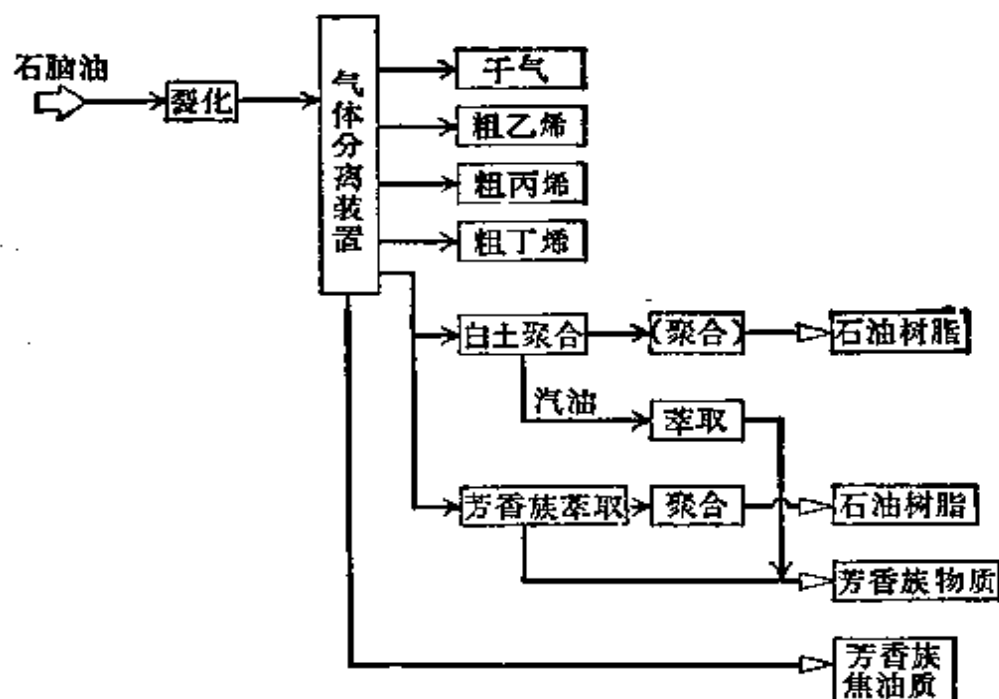


图 16.3 石油树脂制造流程图

一般石脑油裂化物质经将气体成分除去后的重质馏分为 C_5 以上的芳香族与脂肪族饱和与不饱和化合物的混合物。在某些情况下, 芳香族可经蒸馏

及其他适当方法[如用白土处理或芳香族萃取处理, 例如烏狄克斯 (Udex) 法]将汽油、苯、甲苯、二甲苯分取用于各个方面。另一方面, 不饱和的芳香族或脂肪族化合物, 做为石油树脂的原料可以有效地予以利用。所谓石油树脂就是利用上述重质油的不饱和成分而制得的。

石油树脂在日本很久以前由美国输入。几年前根据该树脂的特性逐渐走向自行生产, 目前正在发展途中。

石油树脂的种类很多, 根据它们可能有的多种特性, 估计会有庞大的利用途径。现在的市售商品一般为具有软化点的琥珀色松脂状树脂, 可用于涂料、填料、印刷油墨、橡胶制品等, 其用途广泛。

16.4.2 原料

甲、原料油(重质油) 石油树脂的主要原料为重质油, 此油因着裂化原料石脑油的种类、裂化条件、萃取操作条件以及其他条件的不同而有非常不同的性质。因此, 一般都是对于不饱和成分以及芳香族化合物的含量、沸点范围等性质加以测视的。兹举二三事例如下。

日本所使用者为 $300\sim 400^{\circ}\text{F}$ 左右的沸点范围, 碳原子数为 $8\sim 10$ 左右。美国所用者为轻馏分的烯烃及双烯烃类。

表 16.3 原料油的物理性质举例

	1 例	2 例	3 例
蒸馏范围(ASTM, 标准, $^{\circ}\text{F}$)	100~380	170~450	300~380
溴值(厘克 Br_2 /克)	104.1	96	70~100
顺丁烯二酸酐, 毫克顺酐/克	79	49	—
颜色[加德纳(Gardner)]	—	5	黄色~褐色

注: 第1、2例为美国专利2836581, 第3例为日本代表性的一例。

乙、其他原料 在某种情况下有时添加苯乙烯或顺丁烯二酸等不饱和单体, 使之共聚。这是因着树脂用途的不同, 为了适当改进树脂的颜色、硬度或反应性而添加的。

16.4.3 制法

石油树脂制造的原理是利用原料重质油的不饱和基团, 于催化剂存在下使该不饱和基团聚合或共聚。聚合催化剂可用硫酸、三氯化铝、氟化硼。最好的催化剂是氟化硼, 但由于此物价昂, 故通常使用无水三氯化铝。

制造流程有如图16.4所示。全部操作包括原料油的蒸馏切割、聚合、中和洗涤、过滤、蒸馏等步骤。以上操作无论使用任何一种催化剂结果几全相同, 但催化剂的回收与聚合条件则有若干差别。

反应的进行情况可通过溴价的减少而了解。随着聚合的进行, 液呈暗

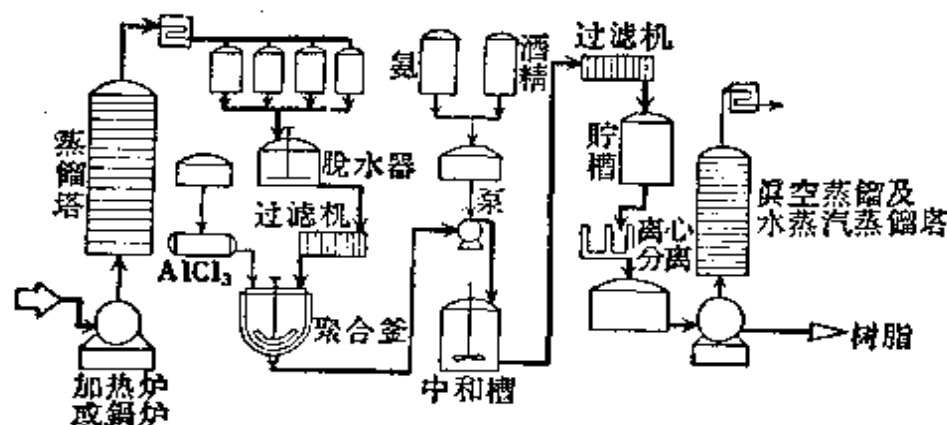


图 16.4 以三氯化铝为催化剂的制造流程图

色，比重增加。其聚合度因着催化剂的用量而有所不同，而且亦因反应温度（一般为0~100℃）及反应时间而有差异。

16.4.4 制品

石油树脂的性质，如上所述，同着原料油的性质或聚合条件而有所不同。由粘稠状以至固体，酸值与溴值的高低、颜色的浓淡亦各有不同。

表16.4为各种石油树脂的性质。

又如表16.5所示，可以制成种种不同软化点的树脂，用以满足各项用途的要求。将来可能出现将反应程度控制在某阶段上的半成品，也就是溴值尚较大（50左右）的聚合物。

表 16.4 美国市售石油树脂的各种性质

甲、石油-固体 (petroleum-solid)

商品名称	制造厂商	软化温度 (℃球环 测定器)	颜色 〔煤焦油标度 (Coal Tar Scale)〕	比重	备 考
Panarez 6-290	Pan American	137~149	3 最大	1.110	氧化树脂 (oxidizing resin)
Panarez 7-290	"	137~149	9 最大	1.049	氧化树脂
Panarez 16-21	"	93~104	2 最大	1.086	非氧化树脂 (non-oxidi- zing resin)
Piccovar C-100	Picco	98~102	2 最大	1.05~1.15	芳香-茚型 (aromatic- indene type)
Piccovar C-120	"	117~122	2 最大	1.05~1.15	芳香-茚型
Piccopale 70	"	67~73	2½最大	0.960~0.980	
Piccopale 85	"	82~88	2½最大	0.960~0.980	
Piccopale 100	"	97~103	2½最大	0.960~0.980	

续表 15.4

商品名称	制造厂商	软化温度 (℃球环 测定器)	颜色 [煤焦油标度 (Coal Tar Scale)]	比 重	备 考
AB 11-4	Velsicol	104~110	3 $\frac{1}{2}$ ~4 $\frac{1}{2}$	1.09~1.12	热塑性, 芳香 族物质配合性 (aromatics compatible)
AB 11-4 特級	"	110~116	3 $\frac{1}{2}$ ~4 $\frac{1}{2}$	1.09~1.12	热塑性, 芳香 族物质配合性
AC-64	"	104~110	3~4	1.07~1.09	氧化性 (oxidizing)
AD-4	"	94~104	7~9	1.07~1.09	烘烤型 (bak- ing type)
AD 6-3	"	94~104	2 $\frac{1}{2}$ ~3	1.09~1.11	反应性 (reactive)
AD 6-3 H	"	114~121	3~3 $\frac{1}{2}$	1.09~1.11	反应性
AD-21	"	94~104	3~4	1.07~1.09	氧化性
AE-9	"	104~110	20~23	1.13~1.15	热塑性, 不溶 于脂肪族物质
AF-3	"	66~74	6~8	1.07~1.08	烘烤型
X-30	"	9~104	1 $\frac{1}{2}$ ~2	1.09~1.12	热塑性, 配合 性宽 (broad compatibi- lity range)

乙、石油-乳剂 (petroleum-emulsions)

商品名称	制造 厂商	非挥发分 (%)	粘 度 (KU) (pH)	每一加仑 的重量 (磅)	粒径 (μ)	备 考
Piccopale A-1	Picco	50	60 8.8	8.12	0.5	阴离子型, 与丁苯、丙烯酸及 氯丁胶乳可以配合
Piccopale A-20	"	50	55 10.1	8.12	0.5	阴离子型, 与丁苯、丙烯酸及 氯丁胶乳可以配合
Piccopale A-22	"	50	55 3.7	8.13	0.5	阴离子型, 与丁苯、氯丁、丙烯酸 及聚醋酸乙烯胶乳可以配合
Piccopale N-2	"	50	55 9.1	8.12	1.0	非离子型, 与丁苯胶乳可以配 合
Piccopale N-3	"	50	55 8.8	8.19	1.0	非离子型, 与丁苯、丙烯酸、氯丁 及聚醋酸乙烯胶乳可以配合

表 16.5 日本产代表性的石油树脂的性质

	M ₁ 公 司	M ₂ 公 司	M ₃ 公 司
比 重	1.05~1.07	1.05	1.04~1.07
软 化 点 (℃)	40~125℃	60~70℃	60~100℃
颜 色 ("柏列特"法)	1~2	C' 以下 (加德纳)	—

表 16.6 日本M₁公司树脂的组成(%)

苯乙烯	52	双烯烃	5
蒽	27	香豆酮	2
丙烯基苯	13		

16.4.5 用途

石油树脂的用途非常之广。一般的用途可根据软化点而予以分类。软化点在30~60℃者为合成橡胶或天然橡胶的增量剂(extender)或增粘剂(tackifier)及粘合剂(adhesive), 60~130℃者供瓦楞板、印刷油墨、涂料、纸张的胶料等之用。这里包括了可能开拓的领域在内。

甲、涂料用 石油树脂用于增加涂料的硬度、耐水性、附着力以及作为涂料增量剂(extender)等方面。一般可与醇酸树脂、酚树脂、三聚氰胺甲醛树脂或丙烯酸树脂等合成树脂, 或者与硝酸纤维-天然树脂等并用。又有时可作为松脂、硬树脂(hard resin)、香豆酮-蒽树脂(coumarone-indene resin)等的代用品。

可以制成漆型(lacquer type)涂料、乳化涂料、船底漆或道路标志用特殊涂料等。

有时又用于印刷油墨, 如新闻油墨、活版印刷、照象凹版油墨等方面。这时, 主要是作为增量剂之用。

乙、纸张的胶料 石油树脂在这方面的用量也非常之大。纸张的胶料一向是松脂以苛性碱皂化所得的, 所谓松香胶料(resin size)也有使用以顺丁烯二酸、蛋白质等制成的合成胶料。但天然松脂在质量上、价格上以及供应量方面变动较大, 供应常不能稳定, 因而出现了石油树脂胶料。一般常用者为添加了适量活性剂的乳化液。最近出现了在水中溶解度较大而又稳定的品种, 这是有发展前途的。也有时不用石油树脂而直接以制该树脂的原料油加工聚合成为胶料。

表 16.7 石油树脂胶料之一例

外观.....	淡黄褐色, 粘稠液
有效成分.....	40±2%
pH	10±0.5
粘度.....	中等粘度
固形成分的熔点.....	56±4℃
水溶性.....	可用水自由稀释

丙、橡胶添加剂 现在天然橡胶与合成橡胶的增量剂(extender)及增粘剂(tackifier), 广泛应用的是香豆酮-蒽树脂。但是对于橡胶的可塑性、粘

結性、各种填充剂的分散性的改进以及硫化后颜色的变化等方面尚不能滿足要求。石油树脂在这些方面則有某种程度的效果，故最近逐漸使用。不仅能用于干橡胶，而且胶乳方面亦可应用，为今后预期有所发展的一个領域。

丁、瓦楞板用 多用于聚氯乙炔树脂、橡胶或瀝青瓦楞板，可以改进其硬度、加工性能、防水性。

戊、防水剂 石油树脂具有强力的防水性与耐水性，耐化学藥品性亦佳，因此可在矿物油、瀝青、干性油或其他溶剂中溶解后作为各种防水剂之用。又有时与蜡类、天然或合成树脂并用。可用于防水布、防水紙、皮革、木材、胶合板、石膏等方面。

己、其他 除上述用途外，又可在混凝土、农葯杀虫剂、绘画用蜡色、齒井等方面应用。由于它的价格低廉，与其他物质具有良好的相溶性，颜色浅，其用途正在扩展中。

〔鈴木 英夫〕

参 考 文 献

- | | |
|------------------------|------------------------------|
| 1) U. S. P. 2,734,046. | 8) U. S. P. 2,836,581. |
| 2) U. S. P. 2,753,326. | 9) U. S. P. 2,835,650. |
| 3) Brit. P. 793,225. | 10) U. S. P. 2,775,575. |
| 4) U. S. P. 2,758,988. | 11) 紙パ技協誌, 13 (99), 362~366. |
| 5) U. S. P. 2,750,359. | 12) PICCO 社カタログ. |
| 6) U. S. P. 2,754,288. | 13) 各社石油樹脂カタログ. |
| 7) U. S. P. 2,750,360. | 14) 日本特許公告 昭30-790. |

16.5 环 烷 酸

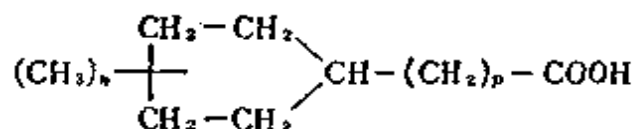
16.5.1 环烷酸的种类与結構

环烷酸 (naphthenic acids) 是石油系統非烴成分的代表性物质，在石油炼制与工业的利用方面是为人們所熟悉的。墨西哥湾岸 (Gulf coast) 原油、巴庫原油等环烷基原油中其含量一般为0.2~0.6%。宾夕法尼亚原油、阿拉伯原油等石蜡基石油中几不存在。在分餾的餾分中以煤油、輕油中最多，餾子油餾分中次之，汽油中不含。

1874年由埃希勒 (Eichler)¹⁾ 首先发现，把它做为酸性物质；C. 亥耳 (Hell) 与E. 梅丁格 (Medinger)²⁾ 指出其分子示性式为单环系的 $C_nH_{2n-2}O_2$ 系一元酸。环烷酸是由W. 馬尔科夫尼考夫 (Markownikoff) 与W. 奥格罗宾 (Oglobin)³⁾ 推定其为具有环烷的羧酸而取名的。如从文献上加以总括时，則环烷酸給予 $C_nH_{2n-2m}O_2$ 通式是較為恰当的。式中 m 为0~5，但如果 $m=0$ ，則相当于飽和的脂肪酸而非环烷酸。关于环烷酸的种类与結構迄今所了解者大致如下。

甲、 $m=0$, $C_nH_{2n}O_2$ 系 ($C_nH_{2n+1}COOH$) 饱和高碳数脂肪酸存在于天然石油中这件事曾由田中、桑田⁴⁾所发现。他们由石狩产轻油的酸性物质中发现了约7%的蔻酸(十四烷酸)、软脂酸、硬脂酸、花生酸(廿烷酸)等。嗣后, E. 霍尔茨曼(Holzman)与 S. 皮拉(Pilat)⁵⁾又由波兰的波里斯拉夫(Boryslaw)原油的旋子油馏分中确认出与上述同类的物质。又有的文献曾经指出过有低碳数脂肪酸存在^{3,6)}, 但油酸之类的不饱和酸则未曾发现。

乙、 $m=1$, $C_nH_{2n-2}O_2$ 系 ($C_nH_{2n-1}COOH$) 这是为人们所熟悉的具有代表性的环烷酸, 其分子量最低者为 $C_7H_{12}O_2$, 即庚烷酸(heptanaphenic acid)。曾经确认的酸有 $n=7\sim22$ 的各种类酸。其共同结构式如下:



经过 O. 阿尚(Aschan)⁷⁾、桑田⁸⁾、J. 冯·布劳恩(von Braun)⁹⁾等的研究, 确定了它的结构不是六氢化苯甲酸型而是五节环的饱和一元酸。

丙、 $m=2$, $C_nH_{2n-4}O_2$ 系 一般较 $C_nH_{2n-2}O_2$ 系具有高沸点的双环系一元酸是由 J. 冯·布劳恩¹⁰⁾于罗马尼亚原油中分离的 $n=13, 16, 18, 20, 22$ 的各种组分。这一系列的环状结构据 J. 冯·布劳恩¹¹⁾推测不是茚满、萘烷样的缩合环, 而是两个 5~6 节环分开结合而成。

丁、 $m=3\sim5$ 关于这一个系列的研究极少。R. W. 哈克奈斯(Harkness)与 J. H. 布鲁恩(Bruun)¹²⁾曾由墨西哥湾岸润滑油馏分的环烷酸中发现了 $m=3$ 即 $C_{19}H_{32}O_2$ 以及 $m=3\sim4$ 的 $C_{21}H_{35}O_2$, $m=4\sim5$ 的 $C_{23}H_{40}O_2$ 等组分。v. J. 穆勒(Muller)与 S. v. 皮拉(Pilat)¹³⁾亦曾从波兰的克拉斯诺(Krasno)矿油中得到 $m=3$ 即 $C_{25}H_{44}O_2$, $m=4$ 即 $C_{27}H_{48}O_2$ 组成的环烷酸, 但其结构不明。

戊、日本原油中的环烷酸 日本原油中的环烷酸自从 1922 年以来就由田中等¹⁴⁾进行了详细的研究, 并得出以下的结论。

由秋田黑川地区的轻油系环烷酸中曾分离出十三环烷酸 $C_{13}H_{24}O_2$ 、十四环烷酸 $C_{14}H_{26}O_2$ 和十五环烷酸 $C_{15}H_{28}O_2$; 又由越后西山地区的煤油系环烷酸中除了分离出以上各酸外, 尚有十二环烷酸。由是可知两处均系单环系的 $C_nH_{2n-2}O_2$ 系统, 但二者的性状则有所不同。例如秋田黑川以及新津地方的环烷酸属于高比重($d_4^{15}0.99$)、高折光率($n_D^{15}1.48$)系统; 而西山、頸城、桂根地方的环烷酸则属于低比重($d_4^{15}0.97$)、低折光率($n_D^{15}1.47$)系统。故知日本的环烷酸有两种不同种类的异构体群存在。

秋田黑川以及新津的环烷酸与西山系相比, 其粘度温特性不佳, 它是属于所谓环烃系的环烷酸¹⁵⁾, 并推想其中尚含有相当量的双环系环烷酸。这些

性质上的差异对于今后环烷酸的利用来说是必须予以注意的。

16.5.2 环烷酸的精制法

关于环烷酸的工业资源多以环烷基原油的煤油、石脑油及轻质润滑油等馏分为对象。这是由于这一部分含有多量高酸值的环烷酸，并且工业上精制分离操作比较容易的关系。一般的制法是经过烧碱直接洗涤以使原料油中的环烷酸成为碱金属盐，予以萃取分离后，再用酸分解。如果将原料油用硫酸进行预处理，则一部分环烷酸在硫酸内溶解，故非良法。

由是所得粗制环烷酸，其主要杂质为中性油类、酚类、硫化物、以及铁盐等无机化合物。精制方法¹⁶⁾很多，在工业所采用者为用1~5%的硫酸(浓度为92~95%)进行接触处理以及减压蒸馏法。

实验室的精制法最常用者为斯皮兹与洪尼希(Spitz-Honig)¹⁷⁾法。即先使粗制环烷酸成为钠盐水溶液，加入酒精，以石油醚将中性油萃取分离后再用稀盐酸分解。所得环烷酸转变为甲酯以使未反应的酚类除去，然后水解，再依常法获得精制环烷酸。

16.5.3 环烷酸的性质与用途

一般低分子量的环烷酸为具有特殊刺激臭的液体，高分子量的环烷酸为有温和气味的半固体。两者均不能提取结晶体。碳原子在15以内者为无色，高分子量者有微带黄色的趋势。环烷酸在水中几不溶解，但能溶于多数有机溶剂中。在同一系列中，随着分子量的增加其折光率下降，粘度增加。

环烷酸虽然是饱和的有机酸，但基本上并不显现在键高碳数饱和脂肪酸的化学性质。其化学动向反而与高碳数不饱和脂肪酸相接近，这是极堪注意的事项。例如环烷酸铜盐溶于石油醚能呈显绿色的查理奇科夫(Charitschkow)反应¹⁸⁾，而油酸系统的酸也有同样的反应。

在用途方面，将粗制环烷酸单独通过减压蒸馏与酸值的调节而得的混合物就可以直接应用。利用其羧基制成的各种金属盐类也有很多用途。钠盐由于具有恶臭，只限于作为廉价乳化剂，供应特殊用途，环烷酸的铅、钴、锰、铁等各种金属盐类是著名的印刷油墨及涂料的干燥剂。美国每年环烷酸的产量自从1948年以来即在1.5万吨之间，其中半量以上用于上述盐类的制造。

此外为人们所熟悉者为铜盐、汞盐，用于木材防腐剂与农药；铝盐用于润滑脂及凝汽油剂。除了各种金属盐外，环烷酸的高碳数脂肪族酯类²⁰⁾其性能适于作优良的电话机用油、钟表用油、计器油等各种精密机械油之用，并已工业生产。

〔野口 静夫〕

参 考 文 献

- 1) Eichler, *Bull. Soc. Natur., de Moscow*, 48, 274 (1874).
- 2) C. Hell, E. Medinger, *Ber.*, 7, 1216 (1874).
- 3) W. Markownikoff, W. Oglobin, *J. Soc. Russe de Physicochimie*, 13, 34 (1883).
- 4) 田中芳雄, 桑田 勉, *工化*, 30, 48 (1927); *Chem. Abs.*, 23, 405 (1929).
- 5) E. Holzman, S. Pilat, *Brenn. Chem.*, 14, 263 (1933).
- 6) N. Shidkoff, *J. Soc. Chem. Ind.*, 360 (1899).
- 7) O. Aschan, *Ber.*, 23, 867 (1890); 24, 1864, 2710 (1891); 25, 3661 (1892); 31, 1803 (1898); 32, 1769 (1899).
- 8) 桑田 勉, *工化*, 31, 837, 842 (1928).
- 9) H.L. Lochte, E.R. Littmann, "The Petroleum Acids and Bases", p. 144, 155, 166 (1955).
- 10) J.V. Braun, *Ann.*, 490, 100 (1931).
- 11) J.V. Braun, *Oel u. Kohle*, 13, 799 (1937).
- 12) R.W. Harkness, J. H. Bruun, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 499 (1940).
- 13) von J. Muller, S.v. Pilat, *Brenn. Chem.*, 17, 461 (1936).
- 14) 田中芳雄ら, 石油ナフテン酸に関する研究 (第1~第15報), *工化*, 25~31 (1922~1928)参照.
- 15) 野口静夫, 安藤博康, *工化*, 55, 676 (1952).
- 16) E.R. Littmann, J. Klotz, *Chem. Revs.*, 30, 97 (1942).
- 17) M. Naphthall, "Chemie, Technologie und Analyse der Naphthensäure", p. 21 (1927).
- 18) K.W. Charitschkow, *Seifensieder Ztg.*, No. 22, 509 (1907).
- 19) K.J. Mysels, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1437 (1949).
- 20) 桑田勉, 野口静夫, 安藤博康, 日本特許 196, 480 (昭27年); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 24, 157 (1951).

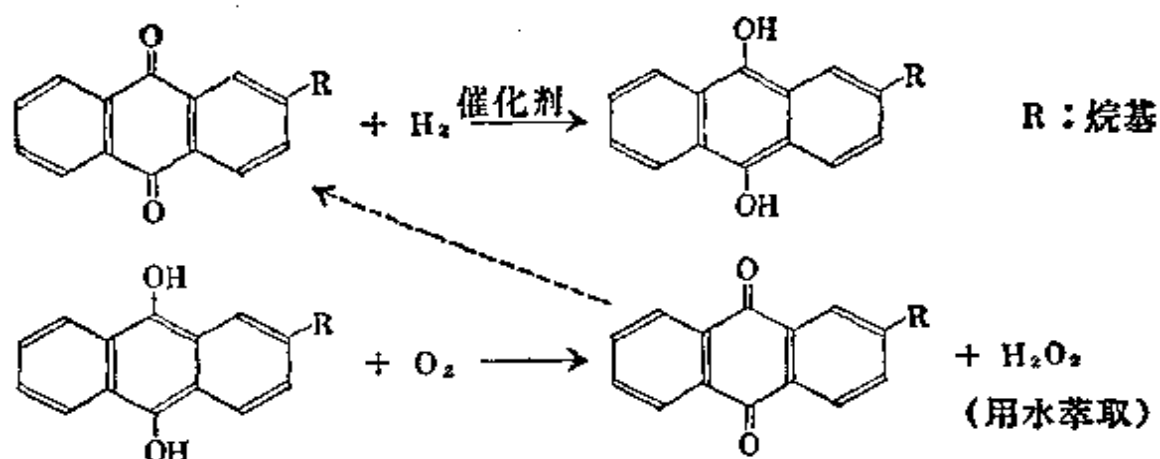
16.6 过氧化氢

过氧化氢一向是由过硫酸铵或过硫酸钾制造的,即所谓“电解”制造法。近年来又相继出现了两种有机法,即蒽醌法(自动氧化法)与醇氧化法(异丙醇法),因而逐渐代替了电解法。过氧化氢在今天已经成为一种石油化学产品。

16.6.1 蒽醌法

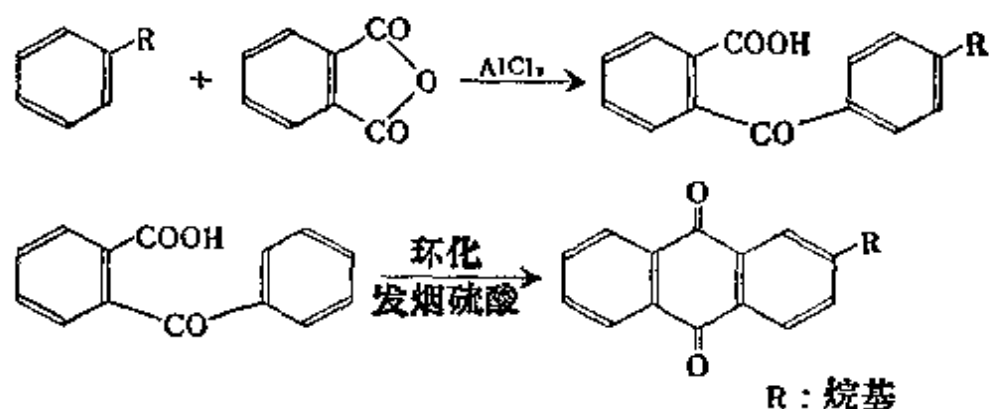
蒽醌法是于1932年由华尔顿(Walton)、菲耳森(Filson)¹⁾等开始研究的。嗣后进一步经过法本公司(I. G.)的普夫莱德勒(Pfleiderer)²⁾的研究而成为今日的过氧化氢的制法。曾于第二次世界大战期间普夫莱德勒在路易港(Ludwigshafen)地方以2-乙基蒽醌为原料建立了日产五吨的20%浓度的过氧化氢中间工厂,进行了工业化的研究。其成果引起各国所注意³⁾。战后美国的杜邦公司、联合化学品(Allied Chemical)公司以及英国的拉波特(Laporte)公司又结合着自己的研究而建立了蒽醌法,迄今仍用此法生产。

蒽醌法的原理是将烷基蒽醌溶解于溶剂中做为原始溶液,以此在液相进行催化加氢,变为烷基蒽氢醌(alkyl anthrahydroquinone),然后将催化剂滤除,烷基蒽氢醌则用空气或氧气氧化以使原来的烷基蒽醌再生,同时生成过氧化氢。此过氧化氢用水萃取后,原始溶液再回到氢化工序循环操作。本法的反应均在液相、常温、常压左右进行,为其特点。



本法所用氢气亦系利用石油系统的气体，蒽醌与溶剂等原料亦系取之于石油化工产品，故与石油化学工业产生了联系。

烷基蒽醌类的烷基有2-甲基、2-乙基、2-异丙基、2-叔丁基以及戊基等种种，这些都是经过以下反应合成的。



所用溶剂必须是对蒽醌与蒽氢醌双方都能溶解者，通常是用混合溶剂。用于蒽醌的溶剂有苯、甲苯、二甲苯、混合烷基苯等以及甲基萘、戊基萘等烷基萘；用于蒽氢醌的溶剂有异丁醇、仲辛醇、二异丁基甲醇¹⁾、3,5,5-三

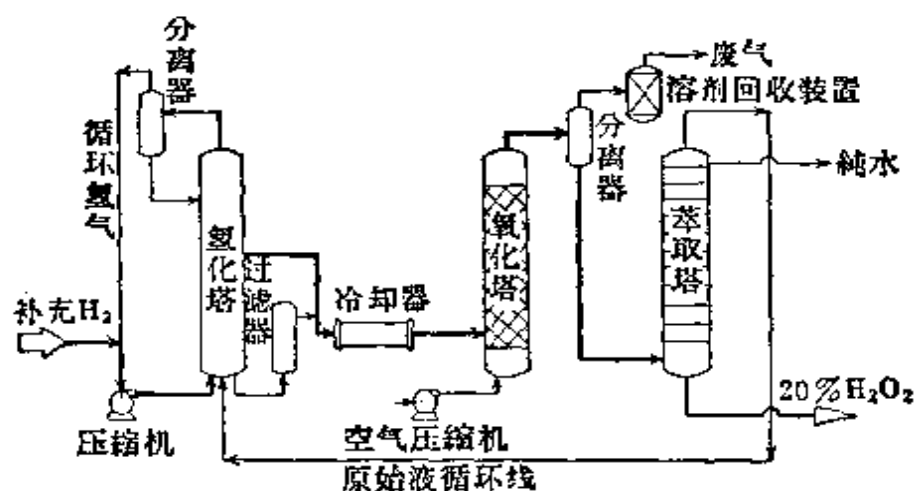


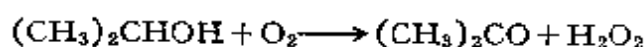
图 16.5 蒽醌法流程图

甲基己醇等脂肪系高碳数伯醇、仲醇以及苄醇、苯乙基醇⁶⁾等芳香族醇，又可用亚磷酸三乙酯、己酯等磷酸酯类。

16.6.2 醇氧化法

本法几乎是与蒽醌法同时由壳牌 (Shell) 研究小组发展的。做为丙烯的第二性加工产品与异丙醇-丙酮相关联而更加深了与石油化学工业的关系。其内容无多发表，仅能从少数专利上窥知一二以供参考⁷⁾。

原理是伯醇或仲醇经过空气或氧气部分氧化，可以在得到高收率的醛或酮的同时而产生过氧化氢。氧化可在气相或液相进行。气相时是以空气与异丙醇按当量比混合，使之在 485℃ 反应，当约有 46% 的氧参与反应后即将混合气体引至冰冷水中。反应生成物为丙酮、过氧化氢及未反应的异丙醇的混合物，经过分馏以分离各个组分。

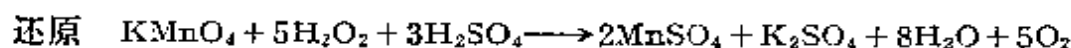
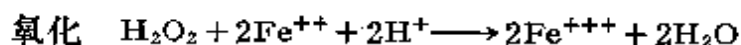


收率以氧的用量计，过氧化氢为 81%，丙酮为 96%。液相法是在 70~160℃ 进行反应。如果不是用异丙醇而使用伯醇时，则另一生成物为醛。工业上据称是以异丙醇或仲丁醇等仲醇为佳。

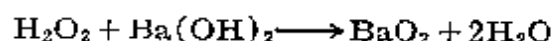
16.6.3 过氧化氢的性质⁸⁾

过氧化氢如所周知，由于具有活性氧，故用于氧化剂，其反应可分为以下三类。

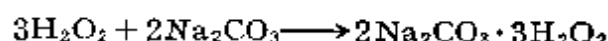
氧化还原反应，



过氧化物的交换，



加成物的生成，



上述反应中以氧化还原反应特别重要，此反应利用于漂白等方面。此外尚有生成过醋酸类型物质的反应，可用于不饱和脂肪酸双键的环氧化⁹⁾。而且过氧化氢还可以直接用于这类有机物双键的羟基化¹⁰⁾。

表 16.8 过氧化氢的物理性质*

比重 (克/毫升), 25℃	1.44
沸点 (°C), 1 大气压	150.2
熔点 (°C)	-0.43
粘度 (厘泊), 20℃	1.246
蒸发潜热 (卡/克), 26.9℃	362.0
热容量 (卡/克℃)	0.628

表 16.9 日本过氧化氢的生产量 (单位: 吨)

年 度	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959
生 产 量	1604	1889	2523	3229	4279	5456	6201	6820	9503

* 一般过氧化氢的市售商品为 35%、50% 的水溶液, 当与上述数值不同。

表 16.10 日本过氧化氢的各项用途需要量 (单位: 吨)

用 途	年 度	1957	1958	1959	1960
纤 维 用		3210	3265	4000	4350
纸 浆 用				60	1000
工业药品用		1300	1500	2827	3900
食 品 用		959	1082	1200	1300
医 药 用		194	208	250	300
其 他		475	482	500	500
输 出		63	260	456	550
酸 洗 用				300	500
库 存 量					
		6201	6820	9593	12400

16.6.4 过氧化氢的用途

过氧化氢的用途有纤维、纸浆的漂白, 有机、无机过氧化物的原料, 医药用、发泡用、火箭燃料等方面, 其需要量在逐渐增长。

[和田 益雄、松村 司郎]

参 考 文 献

- 1) J. H. Walton & G. W. Filson, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3228 (1932).
- 2) H. J. Riedl & G. Pfeleiderer, U. S. P. 2,158,525.
- 3) P. B. 4336.
- 4) C. Harris, U. S. P. 2,668,753.
- 5) Food Machinery & Chem. Corp., U. S. P. 2,975,033.
- 6) 同上, U. S. P. 2,537,655.
- 7) C. R. Harris, U. S. P. 2,479,111.
- 8) W. C. Schumb, "Hydrogen Peroxide", Reinhold Pub. Corp. ().
- 9) *Ind. Eng. Chem.*, 47, 147-8; *J. Am. Chem. Soc.*, 1504 (1946).
- 10) 工化誌, 600, 603 (昭15); 507 (昭16).

16.7 硫 黄 及 硫 酸

石油原油中含有各种硫化物, 其总量以硫计约为 0.05~5.0%。日本所用原油为中东地区所产, 硫份为 1.5~4.0%。这些硫化物除特殊情况外, 几乎都是对于石油炼制工艺与石油化工产品的质量有不良影响的。因此, 硫化

物的回收勿論是从石油的本身，或是从资源的有效利用以及防止大气的污染方面來說都是十分重要的。硫的回收，一般在流化床催化裂化装置所发生的裂化气中是以硫化氢为对象而加以处理的。裂化气中硫化氢的分离有泰洛克斯 (Thylox) 法、西博 (Seaboard) 法、費洛克斯 (Ferrox) 法、氧化鉄法、酚盐 (Phenolate) 法、吉博托耳 (Girbotol) 法、磷酸盐法、硷性 (Alkazid) 法¹⁾ 等。是在煤炭工业系統的气体淨制方面于很久以前就发展了的方法。

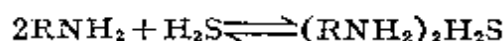
16.7.1 制法

甲、泰洛克斯 (Thylox) 法 本法原属于科珀斯 (Koppers) 公司的专利²⁾。气体中的硫化氢在硫代砷酸钠 ($\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_5\text{O}_2$) 中被选择地吸收后，于再生工序用空气氧化以使吸收剂再生，同时并使元素硫游离。

硫化氢吸收: $\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

空气氧化: $\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_6\text{O} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_5\text{O}_2 + \text{S}$

乙、吉博托耳 (Girbotol) 法³⁾ 本法是硫化氢的分离与硫黄的回收结合进行的，方法较为便利，又名葛得勒 (Girdler) 法。法系以脂肪系胺类的水溶液为吸收剂，使之与硫化氢等酸性气体之間发生下列可逆的吸收反应：



可用的胺类有二乙醇胺 $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ 等。本法的流程⁴⁾ 有如图 16.6 所示。

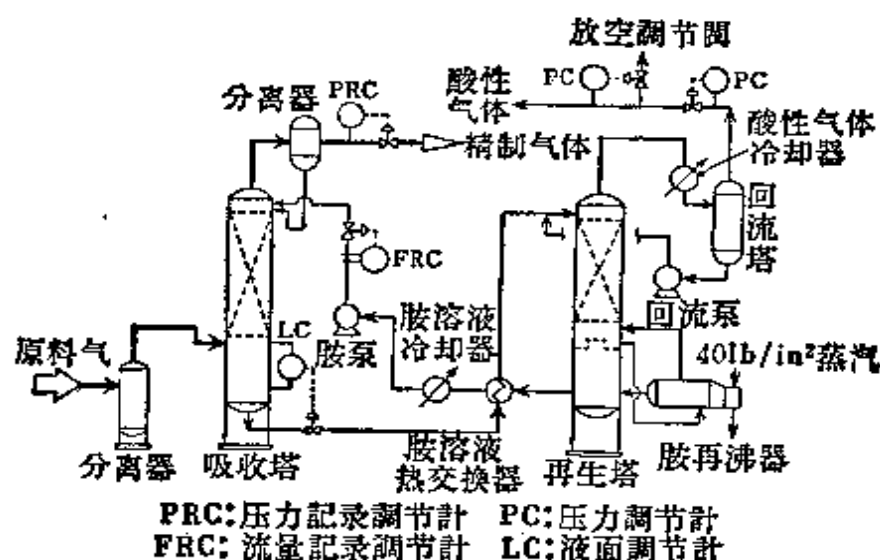
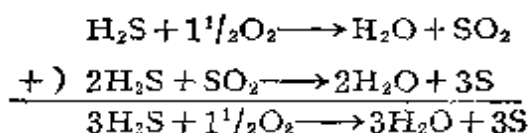


图 16.6 吉博托耳法流程图

丙、改良克劳斯 (Claus) 法 上述分离浓缩 (约为 50%) 的硫化氢通过下述的不完全燃烧使之转变为硫黄。这是葛特勒 (Girdler) 公司发展克劳斯法的改良法，现在的硫磺回收多采用此法。其原理如下。



本法包含燃烧过程与转化过程两步(催化剂可用氧化铝、矾土等), 流程有如图16.7所示。

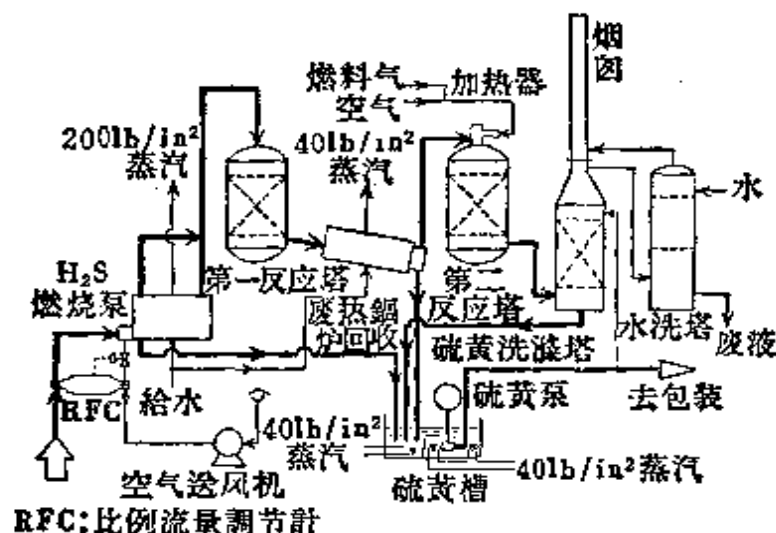


图 16.7 改良克劳斯法流程图

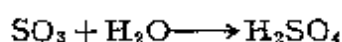
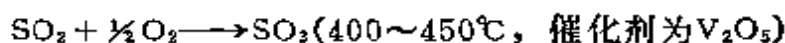
硫磺转化率为 90% 以上, 硫磺的纯度为 99.9% 以上。此种装备的能力有 10~300 吨/日各种⁵⁾, 其中采用最多者为 20~80 吨/日。

此外, 属于克劳斯改良型者尚有格罗伯 (Globe)⁶⁾ 法, 本法所用催化剂为含铁量高的矾土。另有汎美 (Pan American) 石油公司⁷⁾ 进一步将克劳斯的装置予以改良的方法, 其规模为 3 吨/日, 有专利发表。据知提尔斯 (Tears) 工程公司又进行了改进并获得成功。

丁、其他方法 最近又在克劳斯法的基础上发展了一步回收法⁸⁾, 此法可将极低浓度的硫化氢直接转变为硫磺, 此点引起人们的注意。

(i) G-V 法 G-V 法, 即吉阿馬科-維特罗科克 (Giammarco-Vetrocoke)⁹⁾ 法。此法是在意大利发展的。吸收液是用苛性钠水溶液加入少量的有机或无机物质 (如三氧化砷等), 根据混合比或 pH 的选择单独吸收硫化氢, 或同时吸收硫化氢与二氧化碳两种气体。液体的再生可通过吹入空气来进行。由硫化氢经过氧化所得硫磺为悬浮状, 过滤后即可分离。

(ii) 斯特雷特福德 (Streatford) 法^{8, 10)} 这是由英国的克莱顿 (Clayton) 苯胺公司和曼彻斯特西北瓦斯局 (North Western Gas Board of Manchester) 发展的。吸收液为蒽醌二磺酸钠水溶液, 此液与欲行处理的气体向流接触, 可使精制后气体中的硫化氢到达 1ppm 以下。硫化氢在吸收液中被氧化为硫磺, 而蒽醌则被还原。然后在氧化塔内利用空气使蒽醌再生之后, 于沉降槽内将硫磺分离, 用真空旋转过滤器或离心分离机过滤、洗涤即得硫磺产品。



亚硫酸气以普通方法氧化为三氧化硫，再以稀硫酸吸收可得 60°Bé 的硫酸。本法的流程有如下示。

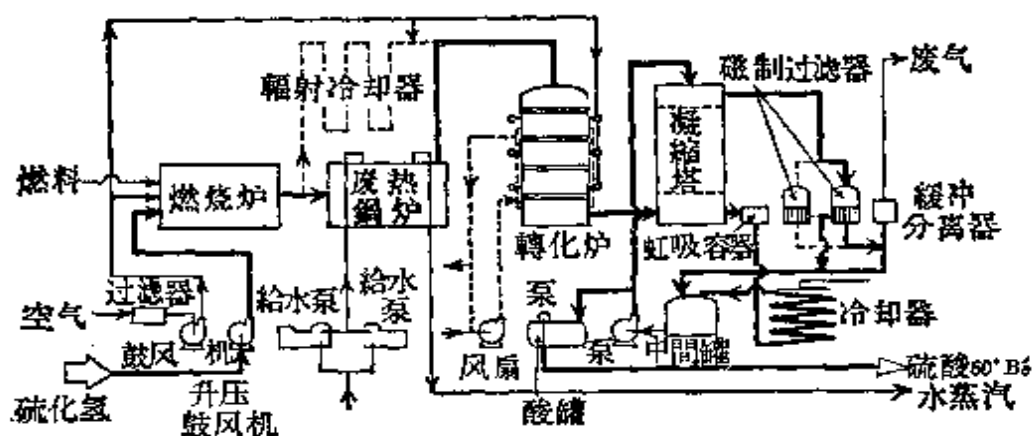


图 16.9 鲁奇法流程图

〔北藤 金治〕

参 考 文 献

- 1) H.H. Lowry, "Chemistry of Coal Utilization", vol. II, 947. 勝間田透, 日石技報, 5, 163 (1953).
- 2) U.S.P. 1,719,177; 1,719,180; 1,719,762 (1929).
- 3) U.S.P. 1,783,901 (1930).
- 4) 大和, 庄子, 石油誌, 2, No. 5, 508 (1959).
- 5) D.S. Schwartz, *Petr. Refiner*, 32, No.2, 95(1953). D. Thornton, *Petr. Processing*, 8, No. 3, 389 (1953).
- 6) J.G. Vlcek, R.A. Graff, *Oil & Gas J.*, July 6, 64 (1953).
- 7) *Chem. Eng.*, May 19, 78 (1958).
- 8) *Chem. Week*, Jan. 7, 33 (1961).
- 9) A.G. Eickmeyer, *Oil & Gas J.*, Sept. 22, 106 (1958). F.C. Riesenfeld, J.F. Mallowney, *Oil & Gas J.*, May, 11, 86 (1959).
- 10) *Chem. Age*, Oct. 22, 664 (1960).
- 11) *Oil & Gas J.*, Dec. 26, 165 (1960).
- 12) R.W. Rive et al., *Fifth World Petroleum Congress*, IV-29 (1959).
- 13) L.S. Reid, F.M. Townsend, *Oil & Gas J.*, Oct. 13, 120 (1958).
- 14) Brit. P. 867,853 (1961); U.S.P. 2,984,543 (1961); 2,987,379 (1961).
- 15) ルルギ社, "Wet Contact Process" (カタログ).

16.8 杂 酚^①

16.8.1 杂酚的回收法

市售品的杂酚 (cresylic acids) 为以甲酚与二甲酚为主要成分的混合

① 本节所讲的“杂酚 (cresylic acids)”名称是我国化学工业中的习惯叫法，与另一种杂酚油 (creosote, 亦称木杂酚油) 不是同一物质，勿混淆。——译者注

物。石油系杂酚与煤焦油系杂酚在品质上没有多大差别。本节系就石油系杂酚加以叙述。

一般在石脑油中所含的酚类为量极少，热裂化与催化裂化所得石脑油中的杂酚含量不过0.01~0.05%。此物一向是与硫化物共同于石油碱洗精制时被当作杂质除去的。后来在第二次世界大战期间开始由于催化裂化法的逐渐采用，在工业上实行了用碱液回收杂酚。例如1948年间美国全部杂酚生产量中石油系统的约占1/3。

石油碱洗过程的“废碱液”的成分有如表 16.11 所示¹⁾，以由催化裂化石脑油中回收在工业上较为有利。热裂化及催化裂化石脑油中回收杂酚所用苛性钠的溶液浓度为10~40%。苛性钠溶液浓度与烷基苯酚极限溶解度之间的关系，因着烷基苯酚的结构型式而有所不同，有如表 16.12²⁾所示。关于“废碱液”的酸化，其反应性的顺序有如表 16.13 所示。中和曲线的趋势有如图 16.10³⁾所示。

表 16.11 “废碱液”的成分

	催化裂化汽油 (%)	直馏汽油，天然汽油， 液化石油气 (%)	热裂化汽油 (%)
NaOH	3~7	3~7	3~7
酚类的钠盐	15~30	—	5~15
硫酚类的钠盐	1~5	—	0.5~3
硫醇类的钠盐	0.5~2	5~15	0.5~2
Na ₂ S	0.3~1.5	5~15	0.3~1.5
环烷酸类的钠盐	—	—	1~3
脂肪酸类的钠盐	—	—	0.5~2
中性油类	0.2~3	0~1	0.2~3
含氮有机碱类	0~2.5	0~1	0~2.5
H ₂ O	65~90	70~90	65~90
沉积物 (sediments)	0.1	0.1	0.1

表 16.12 烷基苯酚的极限溶解度

NaOH 浓度 (%)	极限溶解度 (重量-%/溶液)
35	37
40	42
45	45
50	47

表 16.13 “废碱液”的酸化反应顺序

- (1) $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
- (3) $2\text{RSNa} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{RSH}$
- (4) $2\text{RC}_6\text{H}_4\text{ONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{RC}_6\text{H}_4\text{OH}$
- (5) $2\text{RC}_6\text{H}_4\text{SNa} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{RC}_6\text{H}_4\text{SH}$
- (6) $2\text{Na-环烷酸盐} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{环烷酸}$
- (7) $2\text{RCOONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{RCOOH}$

一般由“废碱液”回收杂酚时，其必要的操作如下。先将“废碱液”中与杂酚钠盐共存的中性油、硫化物等经过水蒸汽蒸馏或空气氧化而除去，或者使转化成为被除去的形态。然后将

“废碱液”用燃烧废气中的二氧化碳或用硫酸之类的无机酸使之酸化而分离出粗杂酚。然后将少量残存的硫化物等则经过蒸馏而进一步分离除去，即得精制产品。

石油系杂酚的回收工艺中特别重要的问题为烷基硫醇或硫酚等具有使人不快臭味的硫化物的除去问题。将

“废碱液”的 pH 保持在 11~12，在反应温度 50~80℃ 下用 Ni、Co、Pb、Cu 等金属氧化物或硫化物为催化剂，或于单宁酸或氢醌对苯二酚存在下用空气氧化，使烷基硫醇变为二硫化物及醚，然后将此“废碱液”用少量的石脑油洗涤，可使二硫化物与石脑油共同由“废碱液”分离。上述氧化反应如果是采取有机催化剂则极易进行。其反应如表 16.14³⁾所举的例。

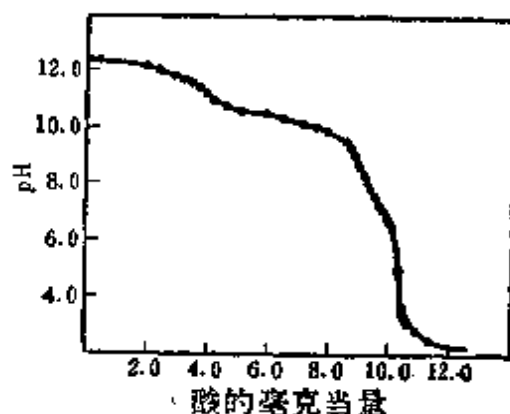


图 16.10 “废碱液”的中和曲线

表 16.14 “废碱液”的空气氧化（在无催化剂的情况下）

試 样	空气吸入时间 (小时)	杂酚溶液中的 S* (重量-%)
0	0	5.78
1	24	5.08
2	48	0.89
3	72	0.86
4	96	0.19
5	120	0.23

見下頁注。

(在催化剂的存在下)

实 驗 序 号	催化剂 (0.2重量-%)	空气吸入6小时后的 S* 含量 (重量-%)
1 (控制下)	无催化剂, 无吹气	6.32原始数值
2 (控制下)	无催化剂, 有吹气	5.07
3	对-羟基偶氮苯	5.28
4	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.98
5	辛酸钴	4.82
6	苯酚	2.30
7	单宁酸(EK)	0.65

* 帕尔过氧化物-泵 (Parr peroxide-pump) 法。

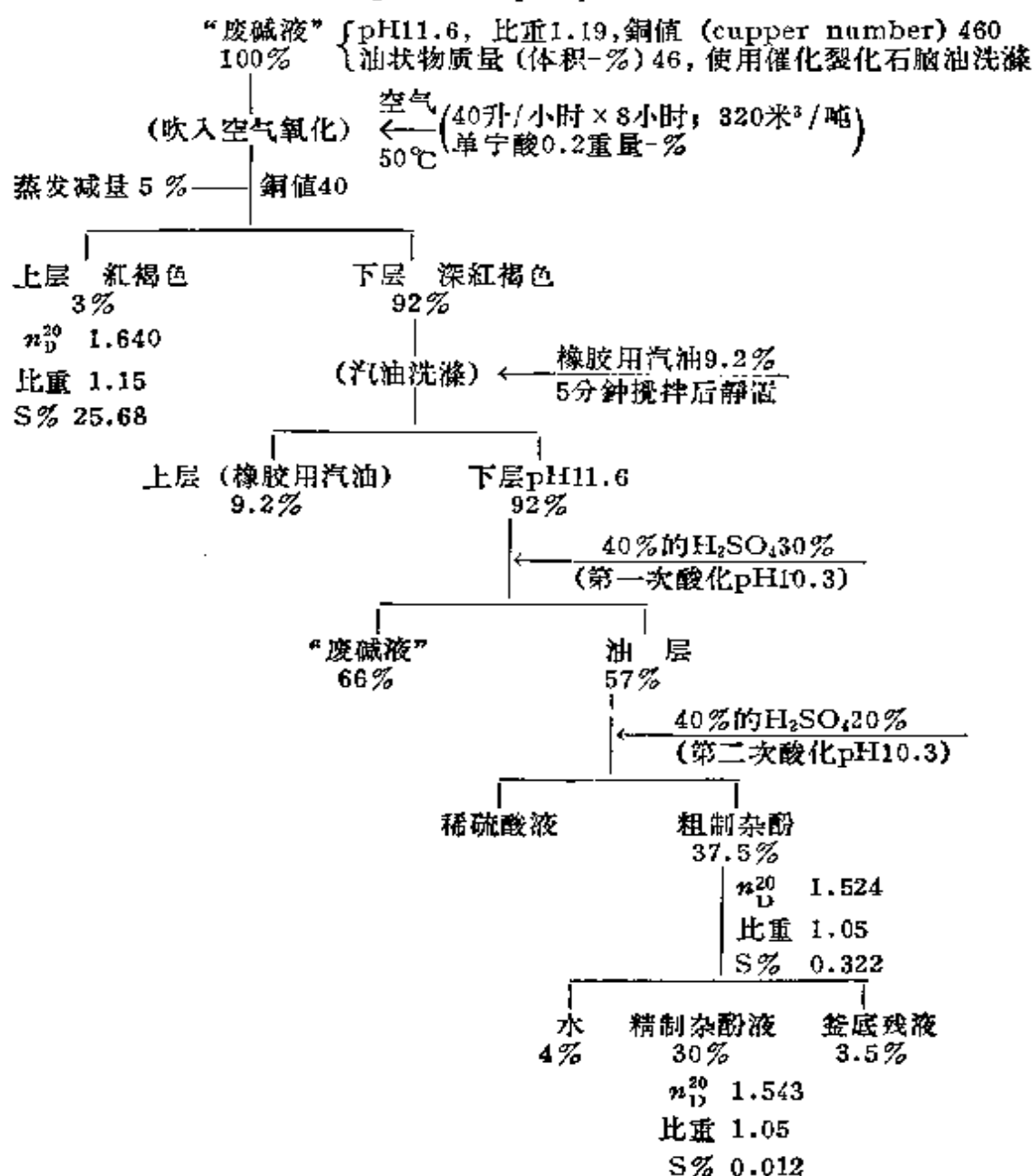


图 16.11 石油系杂酚实验室回收举例

“废碱液”的酸化通常是分两步进行的。第一次酸化在 pH10 前后进行分离后的上层油状物质需再进行第二次酸化 (pH3)。本法用以回收含硫量少的粗制杂酚⁽¹⁾。关于实验室的杂酚回收举例有如图 16.11⁽⁵⁾ 所示。

16.8.2 性质及用途

表 16.15 美国市售石油系杂酚的性质

	D 級	F 級	G 級	煤焦油酸 ^①
顏色	紅棕	紅棕	紅棕	紅棕
比重(60/60°F)	10.29	1.017	1.004	1.027
閃点 (克利夫兰 ^② 法), °F	185	210	220	205
全硫(氧弹法), %	0.55	0.78	0.44	0.05
水分, %	1.3	0.8	0.7	0.3
含氮碱(吡啶之类), %	0.48	0.26	0.36	0.39
分子量	117	128	139	117
中性油 ^③ , %	1.0	1.1	1.5	0.1
焦油酸(析出法 ^④), %	97.6	98.0	97.7	99.5
酚系数(FDA法)	6.3	11.8	19.4	9.9
餾程 (USP ^⑤ 法), °C				
初餾点	196	215	228	206
餾出10%	201	218	231	209
餾出50%	203	221	234	414
餾出90%	209	228	244	227
干点	222	235	258	245
苯酚, %	2	痕量	几乎无	2
混甲酚, %			1	
邻甲酚, %	29	2		13
間甲酚, %	8	1		17
对甲酚, %	5	1	5	9
1,4,2-二甲酚, %	34	31	2	11
1,3,4-二甲酚, %	16	15	3	13
1,3,5-二甲酚, %		8	1	12
1,2,3-二甲酚, %		5	1	
1,2,4-二甲酚, %		4		8
3-甲基-5-乙基苯酚, %			26	6
异假枯茗酚 ^⑥ , %		10	26	
高沸点酚类, %	6	23	61	8
	100%	100%	100%	100%

① Coal Tar Acids; ② cleveland; ③ neutral oils; ④ liberation method;
⑤ 美国药典; ⑥ isopseudocuminol

关于石油系杂酚的性质与分析方法已有详细的文献发表⁵⁾。美国将石油系的杂酚类根据馏分分为D、F、G三级，其性质有如表16.15⁵⁾所示。测定杂酚组成的方法，除了一向所用化学分析法外，还有紫外、红外⁷⁾吸收光谱以及色层分析法，都是为人们所熟悉的。

兹就杂酚的用途⁶⁾加以叙述：杂酚树脂较之纯苯酚树脂具有较好的色稳定性。原料杂酚以沸点范围狭窄，以间位组分多而邻位组分少者为宜。三甲酚磷酸酯(T.C.P)是广泛使用的廉价增塑剂。又对于清漆以及涂装用的甲酚树脂来说，以邻位者其油溶性较好，对位者其色稳定性较佳。作为金属丝(电线等涂覆用)磁漆的稀释剂、需要用含硫少的杂酚。此外，浮游选矿剂、消毒剂、杀虫剂，金属清洗、石油炼制用的溶剂，防止树胶状物质的生成等方面也需要杂酚，其使用范围甚广。

美国杂酚类的生产量，其演变情况有如表16.16所示。表16.17~16.18为美国及日本杂酚类各项用途的消耗量⁸⁾。

日本由于石油催化裂化装置的规模小，故石油系杂酚的工业回收尚未到达单独核算的地步。但这一方法估计是有前途的。

表 16.16 美国石油系杂酚的生产量 (吨/年)

年 度	1955	1956	1957	1958
石 油 系				
粗 杂 酚	11099	13504		
杂 酚	14892	19028	16203	
全 部 杂 酚				
生 产 量	45810	54880	49440	44900
输 入 量	11216	12077	8980	6260

表 16.17 美国杂酚各项用途的消耗量

年 度	1955年		1957年		1960~1961年 (估计)	
	数 量 (吨)	%	数 量 (吨)	%	数 量 (吨)	%
酚醛树脂	20600	45.0	16783	27.0	24947	29.5
三甲酚磷酸酯 (增塑剂)	12820	28.0	15876	25.5	21319	25.8
电线用磁漆	3440	7.5	4082	6.4	5847	6.7
浮游选矿剂	(3440)	(7.5)	4082	6.4	4989	5.9
金属清洗用	3440	7.5	4082	6.4	5443	6.5
溶剂精制用	1675	3.5	2268	3.6	3175	3.8
消毒剂	2520	5.5	4536	7.3	4989	5.9
其 他	1375	3.0	9825	15.3	13608	15.3
合 计	45810	100.0	61234	100.0	84367	100.0

表 16.18 日本杂酚各项用途消耗量

	1957年		1958年		1959年	
	数量 (吨)	(%)	数量 (吨)	(%)	数量 (吨)	(%)
〔染料及中间体〕	68	1.7	69	1.5	32	0.5
医 药	546	13.5	481	20.7	739	10.9
农 药	38	1.0	52	1.1	63	0.9
香 料	39	1.0	63	1.3	68	0.9
合成树脂	2735	57.6	3377	70.1	5054	74.4
增 塑 剂	284	7.0	292	6.1	387	5.7
石油炼制	4	0.1	34	0.7	22	0.3
浮选选矿剂	2	0.1	6	0.1	28	0.4
电 线	35	0.9	33	0.7	46	0.7
〔一般溶剂〕						
电 极 用	7	0.2	1	0.4	13	0.2
防 腐 剂	4	0.1	19	0.3	15	0.2
防 锈 剂	4	0.1	16	0.3	23	0.3
涂 料 溶 剂	—		—		—	
清 洗 剂	5	0.1	—		—	
除 炭 剂	—		—		—	
焦油精制原料用	5	0.1	21	0.5	46	0.7
其 他	268	6.5	306	6.3	309	4.5
合 计	4048	100.0	4775	100.0	6794	100.0

〔与口 清〕

参 考 文 献

- 1) F.J. Hendel, H.C. Day, *Petr. Refiner*, 33, No. 7, 165 (1954).
- 2) U.S.P. 2,203,217 (1940).
- 3) S.G. Gallo et al., *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2610 (1952).
- 4) 与口清, 山田省二, “接触分解ナフサのカセイソーダ洗浄液よりクレゾール回収法”, 日本特許申請中 (昭和35年).
- 5) 与口清, 山田省二, 石油誌, 3, 797 (1960).
- 6) E. Field, F.H. Dempster, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 489 (1940). R.S. Aries, S.A. Savitt, *Chem. Eng. News*, 28, 316 (1950).
- 7) D.H. Whiffen, H.W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1945, 268.
- 8) タール協会資料, 昭和35年3月.

第V編 石油化学工业的最后产品

17. 合成树脂

17.1 序 言

合成树脂是在战争期间做为代用品工业成长起来的，战后有了迅速的发展，从而成为化学工业的一个庞大领域。合成树脂的发展初期具有代表性的品种为酚醛树脂，这是以煤焦油工业为背景而形成的。其次是聚氯乙烯树脂的急剧发展，这是电石工业的主要产品。到了1955年由于石油化学工业的集中发展，因而在合成树脂方面也就发生了巨大的变化，在日本聚乙烯、聚苯乙烯即通过石油化学路线开始生产，进一步如聚丙烯、聚亚氨基甲酸酯等新的树脂也将陆续出现。另从原料方面考察，原来由煤焦油工业取得的苯酚已逐渐改由石油苯与甲苯合成，生产氯乙烯所需乙炔也由石油系统开始取得，进一步又将由二氯乙烷直接合成，这些都是以石油化学工业为中心正在大规模地转变中。

17.1.1 日本合成树脂的生产和消费量

1958~1960年日本各种合成树脂的生产量有如表17.1¹⁾所示。1960年为55万吨，如将合成纤维用树脂一併计算则为72万吨。

表 17.1 日本各种树脂的生产量
(单位：吨)

树脂的种类	1958年	1959年	1960年
酚醛树脂	18387	29504	42803
尿素树脂	82114	107300	127904
三聚氰胺甲醛树脂	6795	8679	11526
不饱和聚酯树脂	4895	9263	14429
苯二甲酸树脂	9794	13075	18917
硅树脂	453	958	1417
甲基丙烯酸树脂	1098	1791	2822
氯乙烯树脂	91609	18091	258081

續表 17.1

树 脂 的 种 类	1958年	1959年	1960年
聚乙烯醇缩甲醛	127	275	330
聚乙烯醇缩丁醛	137	189	273
聚 酞 胺	133	379	658
氟 树 脂	11	38	79
赛 璐 珞	5867	5762	5838
醋酸纤维素	1174	1569	2138
聚苯乙烯树脂	10151	13753	21903
聚 乙 烯	10226	21280	41179
合 計	242971	393906	550397

〔注〕 合成纤维用树脂除外。

表 17.2 1959 年一部份国家合成树脂的消费量

(单位: 1000吨)

国 别	国 产 量	輸 入 量	輸 出 量	实 际 消 费 量	每一人的 消 费 量 (公斤)
比利时、卢森堡	33.5	44.5	12.9	65.1	7.4
西 德	778.8	88.0	221.0	645.8	13.2
法 国	270.8	41.0	43.7	268.1	6.3
意大利	220.1	43.0	60.3	202.9	4.6
荷 兰	65.8	56.7	41.7	80.8	7.7
丹 麦	2.2	39.7	3.9	38.0	8.8
英 国	507.1	56.6	170.6	393.1	8.5
挪 威	22.6	15.3	12.7	25.2	7.6
奥地利	11.0	29.3	8.4	31.9	4.6
葡萄牙	0	12.6	0.4	12.2	1.4
瑞 典	56.1	45.3	27.9	73.5	10.1
瑞 士	25.4	16.2	8.2	33.4	6.8
美 国	2294.8	12.2	327.7	1979.3	12.2
日 本	437.3*	48.0	42.1	443.2	4.7
加拿大	120.8	45.2	36.2	129.8	8.7
西班牙	12.0**	3.0	0	15.0	0.5
捷克斯洛伐克	53.5**	—	—	53.5	4.3
巴 西	48.7**	—	—	48.7	0.9

* 合成纤维用除外。

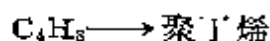
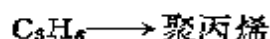
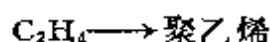
** 生产量。

17.2 分 論

17.2.1 聚烯烃系合成树脂

聚烯烃系统的合成树脂，是石油化学工业的直接产物，是最近特为突出的合成树脂。烯烃类的聚合体最初发展的是帝国化学工业公司 (I.C.I) 制的高压聚乙烯。嗣后又由 K. 齐格勒 (Ziegler) 发现了以 TiCl_4 及 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 即齐格勒催化剂的乙烯聚合法，即所谓低压聚乙烯。后来由 G. 纳塔 (Natta) 应用上述类型的催化剂制成了聚丙烯，成为世界注目之的。又最近关于聚丁烯的工业化亦在酝酿中。

这样，逐渐由低分子量烯烃向高分子量烯烃的聚合发展，这一方面是由于石油化学的发展提供了原料，另一方面则有赖于前述新型催化剂的发展者至大且鉅。通过这些新催化剂的发展，不但是使得各种 α -烯烃的聚合成为可能，而所得聚合体的分子量既大而分支亦少，故为有用的聚合体。聚烯烃类合成树脂中已在工业上生产者有：



三种，这三种聚烯烃将在 IV, 12.3~12.5, IV, 13.4 及 IV, 14.3 详加叙述，此处从略。

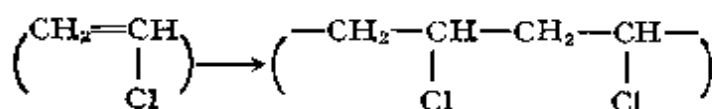
关于丁烯以上的高分子量 α -烯烃，曾由 G. 纳塔以 TiCl_3 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为催化剂于苯中在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 使之反应，曾经获得了 C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} 以至 C_{16} 的聚 α -烯烃并求得其转换温度。另如 A.H. 威尔伯恩 (Willbourn)⁵⁾ 以齐格勒-纳塔催化剂得到结晶度为 20% 的聚丁烯-1，而 E.G. 沃耳颇瓦 (Volpova) 等⁵⁾ 以磷酸催化剂同样得到聚丁烯-1。但这些高分子量 α -烯烃的聚合体都尚未到达工业化阶段，其性质亦尚多不明，看来随着烯烃分子量的增高，其作为弹性体的性质也更加明显。

另尚知有乙烯与丁烯和乙烯与丙烯的共聚体，且今后尚会出现各种烯烃所组成的共聚体。

17.2.2 聚氯乙烯系合成树脂

甲、种类 聚氯乙烯在日本是合成树脂中消费最多的一种。按照聚氯乙烯的组成分类时有单一聚合体和共聚体两类。

(i) 单一聚合体 即所谓净聚合体，通常其平均聚合度为 800~1400。



由于单独的聚氯乙烯无柔软性，故常加增塑剂以使之软化。普通根据增

塑剂的添加量而表示其硬度如下:

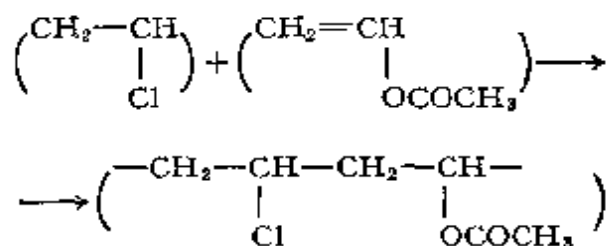
硬聚氯乙烯: 增塑剂添加量 0~10 份 (对树脂 100 份言)

半硬聚氯乙烯: 增塑剂添加量 15~30 份

软聚氯乙烯 增塑剂添加量 40~100 份

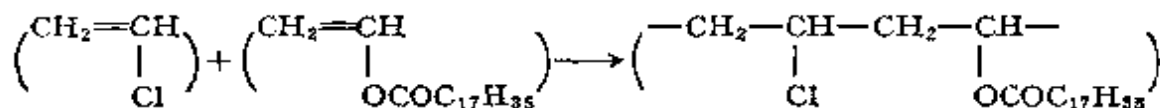
(ii) 共聚体 为了改进聚氯乙烯的性质 如流动性、耐热性等, 常将氯乙烯与其他单体共聚合, 属于这一类型者有如下述。

(1) 与醋酸乙烯的共聚体 这是氯乙烯共聚体中具有代表性的一种, 较之单一聚合体其流动性增加, 溶解性亦得以改进。

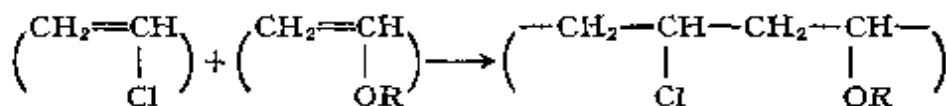


一般常用者为 5% 及 15% 醋酸乙烯的共聚体, 用于唱片、真空成型用板、涂料等方面。

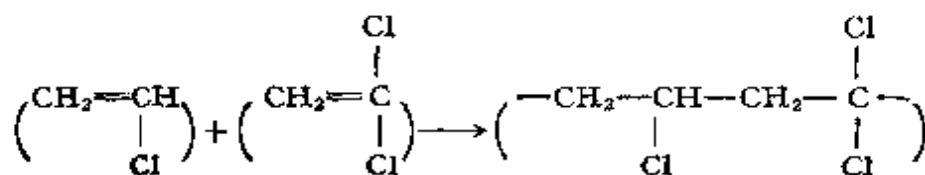
(2) 与乙烯基高碳数脂肪酸酯的共聚体 氯乙烯与硬脂酸乙烯酯, 月桂酸 (十二烷酸) 乙烯酯等高碳数脂肪酸的酯类共聚, 可使其内部塑化, 在耐热性等不过份降低的情况下, 可以和添加增塑剂有同样的效果。属于此类者曾有与硬脂酸乙烯酯的共聚体发表。



(3) 与乙烯基醚类的共聚体 在乙烯基醚类中, 例如与乙烯基甲醚或乙烯基异丁醚的共聚体, 曾有所发表²⁾, 最近又有为了使之能与乙烯基高碳数脂肪酸酯有同样的内部塑化效果, 而与高碳数烷基醚如十八烷基乙烯醚、十二烷基乙烯醚等共聚的尝试。



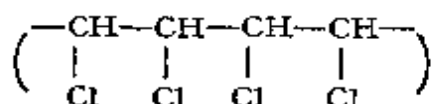
(4) 与偏氯乙烯的共聚体 偏氯乙烯的单一聚合体在热稳定性方面不佳, 故常与氯乙烯共聚。其中氯乙烯含量在 10~20% 者为合成纤维“莎纶 (Caran)”, 15~25% 者用于薄膜, 25~50% 者用于胶乳。



(5) 其他 其他的共聚体曾经发表¹¹⁾的有与丙烯酸酯或与顺丁烯二酸衍生物的共聚体。又氯乙烯与丙烯腈的共聚体可用于合成纤维〔如“卡内卡纶 (カネカロン)”〕。

此外, 尚有以聚氯乙烯为骨干与其他聚合体如醋酸乙烯、苯乙烯等接枝而进行接枝共聚的尝试¹²⁾。另有为了提高其耐热性而与三氯乙烯或四氯乙烯的共聚法发表¹³⁾。

(iii) 氯化氯乙烯聚合体 为了使得聚氯乙烯能大大地提高耐热性, 有将聚氯乙烯加以氯化而使之成为1,2-二氯乙烯型聚合体的文章发表¹⁴⁾。



此在日本的日本吉昂 (日本ゼオン) 公司已有商品出售, 名为“高温吉昂 (ハイテンブゼオン)”。较之普通聚氯乙烯其软化点约高20~30℃, 据称具有非常良好的性质。

乙、制法

(i) 聚合法 聚合方法有本体聚合, 悬浮聚合、溶液聚合、乳液聚合等种种不同形式, 聚氯乙烯生产方面所用者主要是悬浮与乳液聚合二法。

(1) 乳液聚合 在聚氯乙烯制造的初期, 乳液聚合曾广为应用, 但由于乳化剂的混进和颗粒过细的关系, 今日仅限于聚氯乙烯糊的制备。乳化剂可用阴离子型表面活性剂, 于水中将氯乙烯乳化, 以过氧化氢或过硫酸铵为催化剂进行聚合, 经盐析法使之凝固, 水洗, 干燥, 即得聚氯乙烯。

(2) 悬浮聚合 将氯乙烯在水中一面激烈搅拌, 一面加入过氧化苯甲酰或过氧化月桂酰催化剂, 即有小粒状聚合体沉降, 干燥后即得聚氯乙烯。此法产品的纯度较好, 粒度适中, 故为常用的方法。又如以聚乙烯醇为悬浮稳定剂时, 可使生成的颗粒均匀。

(3) 本体聚合 在通常的情况下氯乙烯的本体聚合虽然是不可能的, 但如应用特殊方法则仍有可能。例如法国的圣戈班 (Saint-Gobain) 法¹⁵⁾即其一例。据称该法可以得到热稳定性良好的聚氯乙烯。

(4) 其他聚合法 其他属于特殊的聚合方法者尚有低温光聚合法, 辐射聚合法等, 亦有所研究。

(ii) 共聚合 以醋酸乙烯、乙烯基高碳数脂肪酸酯等与氯乙烯共聚, 都是在过氧化苯甲酰或过氧化月桂酰为催化剂、聚乙烯醇为悬浮稳定剂经悬浮聚合而进行的。另有特殊情况是以顺丁烯二酸类不饱和二元酸与氯乙烯在15℃以下的低温共聚法¹²⁾。又关于将聚氯乙烯加以氯化以提高其耐热性的办法可利用光化学反应而进行。

(iii) 聚氯乙烯的配合 单独的聚氯乙烯容易发生热分解, 不能进行热

加工，故須添加稳定剂。又为了赋予柔软性可加入增塑剂。又可根据需要而加入滑剂、填充剂。

(1) 稳定剂 关于聚氯乙烯中加入稳定剂的机理十分复杂，简言之是捕集盐酸以阻止其分解。普通常用的稳定剂有如表17.3⁽¹³⁾所示。

一般常用的稳定剂可大别为铅系统（三碱式硫酸铅）及锡系统（二丁基锡的顺丁烯二酸盐）化合物，前者的配合为不透明产品，后者为透明产品时所需。配合量为每100份树脂加入3~15份。通常都是加入几种稳定剂互相配合。

(2) 增塑剂 聚氯乙烯本身非常之硬，缺乏柔软性，除了需要硬质材料之外，均添加增塑剂。添加量既如前述，如果制备硬质的物品约为10份，最软者约加入100份。主要的增塑剂品种如表17.4所示。增塑剂又分为以塑化为第一义的一次增塑剂和赋予耐寒性、耐老化性为目的的二次增塑剂，将此等妥善配合可以制得种种产品。

表 17.3 主要的稳定剂⁽¹³⁾

类	别	举 例
无 机 盐 类	磷酸盐，亚磷酸盐，过 氧化酸盐，硅酸盐，硫酸 盐，亚硫酸盐	二碱式亚磷酸铅 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 碱式硅酸铅三 碱式硫酸铅 ($3\text{PbO} \cdot \text{Pb}_2\text{SO}_4$)
金 属 皂	Li, Na系 Mg, Ca, Sr, Ba系 Zn, Cd系 Sn, Pb系	蓖麻醇酸锂 硬脂酸钙 月桂酸铜 碱式碳酸铅 二碱式硬脂酸铅
有 机 酸 盐	乙酰醋酸盐 (1) 梨糖酸盐 (Sorbate) 糖基丙烯酸盐顺丁烯二酸 酸盐 水杨酸盐·邻苯二甲酸盐	乙基乙酰醋酸盐钙盐 山梨糖酸钙 糖基、丙烯酸铜盐三碱式 顺丁烯二酸盐 二碱式邻苯二甲酸盐
金属有机化合物	锡化合物 铅化合物	二月桂酸二丁基锡顺丁烯 二酸二丁基锡 三甲基硅烷醇铅 (Pb-tri- methylsilanotate)
胺 基 化 合 物	尿素衍生物 胺·亚胺类	苯基硫脲 α -苯基吡啶
环 氧 化 合 物		缩水甘油醚类 (glycerin glycidyl ether)
其 他	有机磷酸化合物 硫衍生物	

表 17.4 主要的增塑剂

类 别	品种简称	化 学 名 称	特 长
一次增塑剂	磷酸酯类	TCP TOP 三甲酚磷酸酯 三辛基磷酸酯	耐寒性絕 緣性滑性
	邻苯二甲酸酯类	DOP DBP BBP DDP 邻苯二甲酸二辛酯 邻苯二甲酸二丁酯 丁基苄基邻苯二甲酸酯 邻苯二甲酸二癸酯	标准品
	癸二酸等的酯类	DOS DOA DOZ 癸二酸二辛酯 己二酸二辛酯 壬二酸二辛酯	耐寒性 耐寒性 耐寒性
	羧酸酯类	MAR 甲基乙酐基蓖麻醇酸酯	
	环氧系	如アデカサイザー（阿的加）—O-120, O-130, O-140（旭电化公司）， サンソサイザー（三稜）—E-1000等	抗老化性
	聚酯系	如アデカサイザー（阿的加）—P-200, P-300（旭电化公司）	抗基化性
	氯化烃类	氯化石蜡	

（3）滑剂 加入滑剂是为了给予聚氯乙烯以滑性。所用滑剂有硬脂酸、棕榈酸等高级脂肪酸酯、金属皂（兼用于前述稳定剂），添加量普通为一成左右，如过量时将有褶皱呈现。

（4）填充剂 聚氯乙烯所用填充剂与其说是增强，毋宁说是以降低价格为目的。通常所用者为碳酸钙、白土、二氧化硅等。

（5）混炼加工 聚氯乙烯在混合上述稳定剂，增塑剂时要进行下列混炼加工：

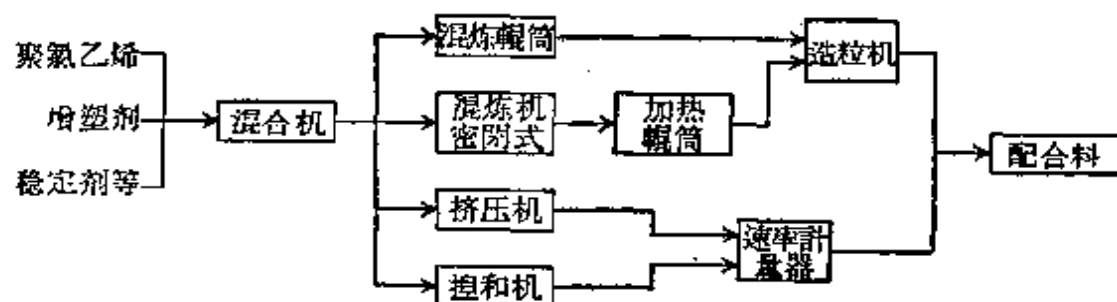


图 17.2 聚氯乙烯的混炼加工

如图17.2所示，其方法虽有种种，但均系经过预混合，正式混合以及造粒等工序而进行的。

(iv) 聚氯乙烯的加工 配合后的聚氯乙烯配合料经过注模成型或挤压模成型等种种加工，其加工方法有如下述。

(1) 注模成型 软聚氯乙烯的注模成型与聚乙烯，聚苯乙烯无多大差别。最近为人们所关注的硬聚氯乙烯的成型，由于流动性与热稳定性不够好，故曾遇到一定的困难，但自从螺旋型注模成型机出现，业已相当被人们所采用。

(2) 挤压成型 软聚氯乙烯用于软管、薄膜及电线被覆等方面。硬聚氯乙烯可用于水道管件的制造，但此刻所用挤压机为了使之具有良好的混炼功能，希望其直径与长度相比要较长一些并且要是二轴螺旋型。

(3) 研光机加工 研光机用于薄板、薄膜、地板材料的成型。研光机有L-型、反L-型，Z型等种种形状。

(4) 薄板的加工 硬聚氯乙烯薄板可利用其在100℃附近具有良好的变形性能而以下列各法将其进一步再加工：真空成型、挤出成型、吹塑成型等方法。

(5) 聚氯乙烯糊的成型 聚氯乙烯与增塑剂、稀释剂、稳定剂、着色剂于混炼机中混合，使之成为所谓塑料溶胶 (Plastisol)。如系制造聚氯乙烯人造革时则施行研光或涂层（辊压涂层，浸渍涂层），如系制造成型品时则用涂凝模塑法或铸型法。

丙、性质 硬聚氯乙烯具有以下特性：

- ①机械强度优良；
- ②耐化学药品性良好；
- ③有耐燃性；

软聚氯乙烯则具有下列特长：

- ④质轻；
- ⑤耐自然老化性好；
- ⑥电绝缘性良好；
- ⑦可得外观美丽、自由染色、透明的物质；
- ⑧价格极廉。

因此，为极有用的树脂。其一般性能有如表17.5²³⁾所示。

硬聚氯乙烯的耐热性，常用者为50~60℃。软聚氯乙烯因所用增塑剂的种类和用量而有所不同。如用低沸点的增塑剂时，当然其耐热性亦较低。

丁、用途 聚氯乙烯由于具有上述各项性能，故有广泛的用途。根据加工的类别其用途大致有如表17.6¹⁾所示。

戊、统计 如前所述，聚氯乙烯在日本是各种塑料中产量与消费量最大

表 17.5 氯乙烯树脂的一般性能(23)

性 能	A.S.T.M. 試 驗 法	氯乙烯与氯化醋酸乙烯形成的配合体及薄板、棒、管		
		硬 质	軟质无填充	軟 质 填 充
成型性能	—	可~良	良	良
压缩成型温度 (°C)	—	141~204	141~177	141~177
压缩成型压力 (公斤/厘米 ²)	—	103~141	35~141	35~141
注模成型温度 (°C)	—	149~204	160~196	160~196
注模成型压力 (公斤/厘米 ²)	—	1053~2812	562~1758	562~1758
压 缩 比	—	20~24	20~26	20~26
成型收缩率 (毫米/毫米)	—	0.001~0.004	0.010~0.050	0.010~0.035
	—	(0.005~0.022)	(0.055~0.233)	(0.055~0.191)
	—		(加增塑剂时发生变化)	
比 重	D 792	1.35~1.45	1.16~1.35	1.3~1.7
比容 (厘米 ³ /公斤)	—	742~691	862~742	771~591
折光率(nd)	D 542	1.52~1.55	—	—
抗张强度	D 638, D 651	352~633	105~246	70~246
伸 长	D 638	20~40	200~450	200~400
抗张弹性模量 (公斤/厘米 ²)	D 747	24605~42180	—	—
抗压强度 (公斤/厘米 ²)	D 695	562~914	63~120	70~126
抗弯曲强度 (公斤/厘米 ²)	D 790	703~1125	—	—
抗冲击强度 (呎-磅/时四口)	D 256	0.4~20	因增塑剂的形状和用量而有不同	

悬臂梁式(Izod)试验(公斤/厘米/厘米) 硬度(Rockwell)	D 785	70~90 (邵氏)	—	—
导热度(10^{-4} 卡/秒/厘米 ² /°C/厘米) 比热(卡/°C/克) 热膨胀系数(10^{-5} /°C) 耐热(°C)(连续) 热变形温度(°C)	C 177 — D 696 — D 648	3.0~7.0 0.2~0.28 5~185 49~71 54~74	3.0~4.0 0.3~0.5 7~25 — —	3.0~4.0 0.3~0.5 — — —
体积电阻(欧姆-厘米)(相对湿度50%, 23°C) 绝缘电阻(短时间)3.18毫米厚千伏/毫米) 绝缘电阻(阶段上升)3.18毫米厚千伏/毫米) 介电常数(50周波) 介电常数(10^3 周波) 介电常数(10^6 周波) 功率因数(50周波) 功率因数(10^3 周波) 功率因数(10^6 周波) 耐电弧性(秒)	D 257 D 149 D 149 D 150 D 150 D 150 D 150 D 150 D 150 D 150 D 495	$>10^{16}$ 16.7~51.1 14.7~29.5 3.2~3.6 3.0~3.3 2.8~3.1 0.007~0.02 0.009~0.017 0.006~0.019 60~80	$10^{11} \sim 10^{14}$ 11.8~39.3 10.8~35.4 5.0~9.0 4.0~8.0 3.3~4.5 0.08~0.15 0.07~0.13 0.04~0.14 —	$10^{11} \sim 10^{14}$ 9.8~31.5 8.8~29.5 5.0~6.0 4.0~5.0 3.5~4.5 0.10~0.15 0.09~0.16 0.09~0.10 —
吸水率(24小时3.18毫米厚%) 燃烧速度 太阳光线的影响 弱酸的影响 强酸的影响 弱碱的影响 强碱的影响 有机溶剂的影响	D 570 D 635 — D 543 D 543 D 543 D 543 D 543	0.07~0.4 白 炮 无 无 无 无 无	长 期 曝 露 变 为 暗 色 0.15~0.75 慢~自熄 无~微 无 无 在酒精、烷烃与油中无影响, 在酮、酯中溶解 在芳烃中膨润	0.50~1.0 慢~自熄 无 无~微 无 无 — 半透明~不透明
机械加工性能 透明度	— —	优 透明~不透明	— 透明~不透明	— 半透明~不透明

表 17.6 聚氯乙烯的用途

加 工 方 法	种 类	各 项 用 途
挤压成型	软 质 硬 质	电线被覆, 软管, 包装用, 农业用, 其他薄膜 管, 雨水管, 棒, 薄板
注模成型	软 质 硬 质	插头, 紐, 盖 电话机, 电除尘器部件
用研光机, 压机等 成型薄板(或片)	软 质 硬 质	带, 包装用, 装饰用薄片 电气部件, 化学工厂装置, 地板, 人造花
聚氯乙烯糊的成型	—	玩具, 窗帘, 桌布, 提包, 其他 聚氯乙烯人造革, 粘結剂, 涂料

表 17.7 日本聚氯乙烯制品的实际生产量

制 品			1958年	1959年	1960年	1960年所 占比率%
软 质 制 品	薄 膜	一般用品	10944	20551	27171	13.2
		包装用品	1697	2525	2660	1.2
		农业用品	5068	9030	10848	5.4
		盐田用品	10	90	4	—
	合 計		17718	32196	40683	19.8
硬 质 制 品	薄 片		11420	14835	18629	9.0
	人 造 革	車輛、家具用		4830	6685	3.2
		鞋 类		8012	8577	4.3
		其 他		8506	13057	6.3
	合 計		13879	21348	28319	13.8
其 他 制 品	紙加工品		226	493	989	—
	挤压制品		2356	3891	5559	2.7
	模 制 品		627	485	614	—
	泡沫制品		118	230	376	—
	其 他		1505	1450	1640	0.8
	软 质 品 合 計		47848	74928	96809	47.0

續表 17.7

制 品		1958年	1959年	1960年	1960年所 占比率%
硬 质 制 品	板 状 品	8477	16521	29678	14.3
	挤 压 品	24867 1917	39666 5321	51606 7297	25.0 —
	其 他				
	計	26785	44987	58853	28.5
	模 制 品	792 193	1106 303	1595 834	— —
	其 他				
	計	987	1409	2429	1.2
泡沫制品 其 他		115 840	240 1568	433 2163	— 1.1
硬质品合計		37203	64725	93556	45.0
地 板 类 材 料		1721	2783	10099	5.0
纤 維		2057	3638	5799	3.0
合 計		88289	146074	206263	100.0

表 17.8 各种酚类的特性(8)

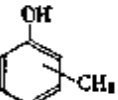
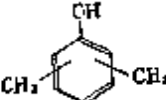
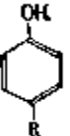
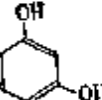
酚 类	分 子 式	特 长	缺 点	主要用途
苯 酚		适合于速硬化性、淡色、质量均匀、无臭的制品	树脂的电絕緣性較之甲酚为劣，油溶性亦差	成型材料，醇溶性树脂，注模用树脂，壳模，磨刀石用树脂
甲 酚		电絕緣性与油溶性較苯酚好	树脂颜色較深，不均匀，硬化性慢，容易残存臭气	成型材料，层压品，油溶性树脂
二 甲 酚		电絕緣性与油溶性大	同 上	成型材料，层压品，油溶性树脂
对烷基苯酚		树脂为100%油溶性，色淡，耐自然老化	价 昂	100% 油溶性树脂，合成橡胶的配合剂
間 苯 二 酚		与甲醛的反应性强，成为常温硬化性树脂	价昂，树脂易变为深色	常温硬化性粘結剂

表 17.9 酚 醛 树

性 质	ASTM 试 验 法	酚
		非 填 充
成 型 性	—	可
压缩成型温度 (°C)	—	132~160
压缩成型压力 (公斤/厘米 ²)	—	141~352
注模成型温度 (°C)	—	—
注模成型压力 (公斤/厘米 ²)	—	—
压 缩 比	—	2.0~2.5
成型收缩率 (毫米/毫米)	—	0.010~0.012
比 重	D 792	1.25~1.30
比容 (厘米 ³ /公斤)	—	80~771
折光率 (nd)	D 542	1.5~1.7
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	D 638, D 651	492~562
伸 长 (%)	D 638	1.0~1.5
抗张弹性模量 (公斤/厘米 ²)	D 747	52725~70300
抗压强度 (公斤/厘米 ²)	D 695	703~2109
抗弯曲强度 (公斤/厘米 ²)	D 790	844~1055
抗冲击强度 (呎-磅/吋凹口)	D 256	0.20~0.36
悬臂梁式 (Izod) 试验 (公斤/厘米/厘米)		(1.09~1.96)
硬 度 (Rockwell)	D 785	M124~M128
热导率 (10 ⁻⁴ 卡/秒/厘米 ² /°C/厘米)	C 177	3~6
比热 (卡/°C/克)	—	0.38~0.42
热膨胀系数 (10 ⁻⁵ /°C)	D 696	2.5~6.0
耐热 (°C) (连续)	—	121
热变形温度 (°C)	D 648	116~127
体积电阻 (欧姆-厘米) (相对湿度 50%, 23°C)	D 257	10 ¹¹ ~10 ¹²
绝缘破坏强度 (短时间3.18毫米厚 千伏/毫米)	D 149	11.8~157
绝缘破坏强度 (阶段上升3.18毫米厚 千伏/毫米)	D 149	9.8~13.8
介电常数 (60周波)	D 150	5~6.5
介电常数 (10 ³ 周波)	D 150	4.5~6.0
介电常数 (10 ⁶ 周波)	D 150	4.5~5.0

脂 的 性 能²³⁾

醛 树 脂			
木粉与棉短纤维 填充剂	玻璃纤维填充剂	丁腈共聚体配合 木粉与棉短纤维填 充 剂	铸 型 用 矿物质填充剂
优	良	可~良	—
143~193	138~177	149~182	—
105~352	70~352	141~422	—
—	—	—	—
—	—	—	—
2.1~4.4	6.1	2~4	—
0.004~0.009	0.0001~0.001	0.006~0.010	—
1.32~1.45	1.75~1.95	1.24~1.35	1.68~1.70
757~644	572~510	807~742	597~590
—	—	—	—
457~633	352~703	316~633	531~633
0.4~0.8	0.2	0.75~22.5	—
56240~84360	231990	28120~42180	—
1547~2531	1195~1828	773~1406	2039~2390
598~844	703~4218	492~844	633~844
0.24~0.60	10~50	0.35~1.0	0.35~0.50
(1.31~3.27)	(54.5~272.5)	(1.91~5.45)	(1.91~2.73)
M100~M120	M95~M100	M37~M85	M85~M120
4~7	—	5	—
0.35~0.40	—	0.33	—
3.0~4.5	1.6	1.5~4.0	7.5
149~177	177~232	100	71
127~171	>316	110~27	66~79
$10^9 \sim 10^{13}$	7×10^{12}	$10^{10} \sim 10^{11}$	$10^9 \sim 10^{12}$
7.9~167	5.5~14.6	11.8~12.8	3.9~9.8
3.9~147	4.7~10.6	8.8~11.8	2.9~7.9
5.0~9.0	7.1	9~15	—
4.4~9.3	6.9	—	14~30
4.0~7.0	4.6~6.6	5	9~15

性 质	ASTM 试 验 法	酚
		非 填 充
功率因数(60周波)	D 150	0.06~0.10
功率因数(10°周波)	D 150	0.03~0.08
功率因数(10°周波)	D 150	0.015~0.03
耐电弧性(秒)	D 495	径迹①
吸水率(24小时3.18厘米厚%)	D 570	0.1~0.2
燃烧速度	D 653	非 常 慢
太阳光线的影响	—	表面略变为深色
弱酸的影响	D 543	
强酸的影响	D 543	
弱碱的影响	D 543	无~微
强碱的影响	D 543	分解
有机溶剂的影响	D 543	无
机械加工性	—	可~良
透 明 性	—	透明、半透明

① track.

的一种。各种聚氯乙烯的实际生产量如表17.7所示。

17.2.3 苯酚系合成树脂

甲、种类 苯酚系合成树脂是由苯酚类和甲醛加成缩合而得。所用酚类如表17.8⁽¹⁾所示可以有多种,其中最常用者为苯酚、甲酚及二甲酚。这些原料一向多是依靠钢铁或煤气工业,但是随着石油化学工业的发展,酚醛树脂工业的原料主要转向了以合成苯酚为主。

乙、制法

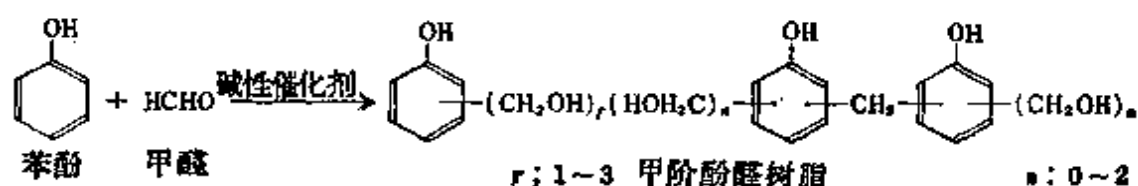
(1) **甲阶酚醛树脂, 酚醛清漆树脂** 酚类与甲醛反应所得树脂按照其基本构造可大别为两种类型。在酚类与甲醛的配制中如果甲醛是过量并在碱性催化剂存在下进行反应,则甲醛在酚的苯环上加成,发生羟甲基化,通称为甲阶酚醛树脂(resol)或可溶性酚醛树脂。如在原料配合时酚为过量并以酸为催化剂,则缩合反应先行发生,生成物系在酚。醇类的基础上酚类进一步缩合,成为二羟苯基甲烷系的种种衍生物,通称为酚醛清漆树脂(novolak)。

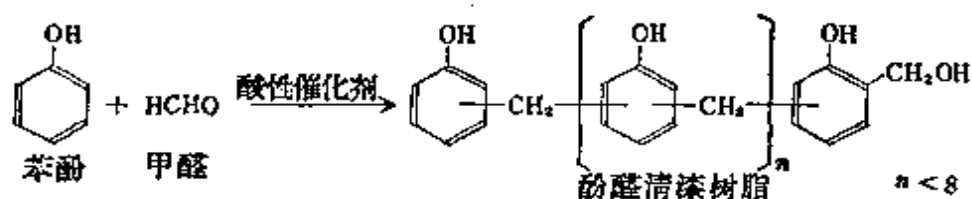
續表 17.9

醛 树 脂			
木粉与棉短纤维 填充剂	玻璃纤维填充剂	丁腈共聚体配合 木粉与棉短纤维填 充剂	鑄 型 用 矿物质填充剂
0.05~0.30	0.05	0.14~0.50	—
0.04~0.20	0.02	—	0.1~0.30
0.03~0.07	0.02	0.08~0.10	0.07~0.20
径 跡	4~150	20	—
0.3~1.0	0.1~1.2	1~2	0.12~0.36
极 慢	不 燃	慢	几乎不燃
通常变为深色		通常变为深色	变 深 色
对酸无变化~微变化		对酸无变化~微变化	无~微
被氧化性酸所分解, 对于还原性酸及有 机酸无变化至微变化		被氧化性酸所分解, 对还原性酸及有机酸	被氧化性酸所侵蚀
因碱度的不同由微至显著变化		无变化~微变化	或无变化
若非采用特殊耐碱性树脂, 对于强碱则 被侵蚀		因碱度之不同微至 显著变化	分 解
		若非采用特殊耐碱 性树脂, 对于强碱则 被侵蚀	被溶剂侵蚀
不 佳	可	良	良~可
不透明	不透明	不透明	不透明

甲阶酚醛树脂在酒精, 丙酮等有机溶剂中可溶, 在加热或于常温下加酸均可进行反应, 从而凝胶化, 成为不溶不熔的固体。

酚醛清漆树脂一般在加热时虽为永久可溶可燃, 但如加入三聚甲醛或六甲撑四胺(烏洛托品)等甲醛基源并加热时即行固化。以铅、铝或镁等的氧化物或氢氧化物为催化剂, 调节其 pH 为 4~7 以使之反应, 则可在苯核的羟基为邻位处进行选择性的结合, 得到速行固化的树脂^{20,21)}。利用这些性质在工业上由甲阶酚醛树脂, 生产涂料、粘結剂 (adhesive)、鑄型品、层压品用漆, 而酚醛清漆树脂则主要用于成型材料或填充粘結剂 (cement)。





(i i) **成型材料** 系由甲阶酚醛树脂或酚醛清漆树脂加入纤维素木粉、石棉等填充剂、滑剂、染料、颜料以及六甲撑四胺（乌洛托品）类固化剂而形成的粒状或粉状物质。与丁苯腈橡胶（NBS）等合成橡胶捏合可成为耐冲击性材料。

(iii) 层压品 先将清漆溶解于水或酒精中，再以纸、布等底材浸渍，然后加压成为板、棒、管等形状。这时所用的清漆常为甲酚、二甲酚或苯酚在氨催化剂存在下反应所得甲阶酚醛树脂型的树脂。

(iv) **涂料** 有醇溶性及油溶性两类。前者是用碱性催化剂反应后，脱水，在醇溶剂中溶解者。后者是用松脂等天然树脂或烷基苯酚树脂改性者。

(v) 粘結劑 粘結劑(adhesive)有水溶性及醇溶性兩類,均系甲酚酚醛樹脂型。本類粘結劑經熱或苯磺酸、甲苯磺酸等酸性催化劑的作用可以固化。

(vi) 填充粘結劑 填充粘結劑 (cement) 又分壳模用及磨石用等种类。一般是由酚醛清漆型树脂加入六甲撐四胺 (烏洛托品) 硬化剂而成的粉末树脂及甲阶酚醛树脂型液态树脂。

丙、性质 关于酚醛树脂的可用性¹⁹⁾，正如过去历史如实所反映的，由于它的稳定特性等关系，和最近出现的各种塑料相比，它是有着一定可取之处的。一般的性质有如下示。

①电絕緣性能优良。对于电性能具有特殊要求的层压板是采用比苯酚含有較多甲基的甲酚类为原料制成的。

②机械强度及耐久性大。故用于要求耐磨损的机械部件，这类物质等填充剂或增强剂等因素的影响极大。

⑨耐热性大。

④耐水性大。对于各种溶剂较为稳定。

⑤耐酸性好，但易被碱所侵蝕。

⑥由于树脂本来就有颜色，故对于着色受到限制。又由于树脂结构的变化而有变色现象，这是难以避免的。

酚醛树脂的特性数值如表17.9²³⁾所示。

丁、用途 酚醛树脂由表 17.10 的统计资料可以清楚地看出，其主要用途为成型材料，层压制品及壳模等方面。成型材料与层压制品中相当的部分是用于电气工业与电子工业，这些方面的需要是已经稳定了的。主要用途有如表 17.10 所示。

表 17.10 酚醛树脂的用途

种 类	用 途	
成型材料	航空工业	天线竿, 轴承, 配电盘, 点火器部件, 导弹 (missile) 部件
	电器工业 电子工业	电工部件, 电话机, 电子部件, 收音机盒, 印刷电路用底板
	铁路, 造船, 汽车工业	照明装置, 配电盘、接头板、信号装置部件、车辆部件、把手类。
	建筑行业	门柄, 框子
	家庭用具及其他	纽扣, 各种容器, 玩具及文娱用品, 体育用品
层 压 品	航空工业	轴承, 齿轮, 点火器部件
	电器工业	配电盘, 电动机绝缘材料, 继电器部件, 各种穿孔部件, 电绝缘部件
	机械工业	皮带轮, 齿轮
	铁道, 造船 汽车工业	继电器部件, 仪表板类, 装饰板
	建筑行业	桌面, 板壁, 装饰板
	化学工业 纤维工业	酸液输送管, 弯管, 三通, 凸缘接头, 人造丝, 化学装置用齿轮
	家庭用品及其他	计算机部件, 剪发刀部件, 洗衣机及熨斗部件
涂 料	船舶, 车辆用	防锈底漆, 加工涂料, 高级物品涂装, 铜、铝的表面涂装, 木工涂装, 电绝缘性涂料
	建筑行业	水闸及坝等的保护, 防锈, 貯罐、镁及铝的防锈涂料, 木制天花板、砖、石材的底涂
粘 结 剂		木结构、胶合板、强化木材用, 层压品用。
结 合 剂		磨石用, 制动器衬里用
漆 型		装饰用, 工具用
其 他		橡胶配合剂, 纤维板用

戊、統計 日本最近有关酚醛树脂的产量按照各项用途计算有如表17.11所示。

表 17.11 日本酚醛树脂的产量¹⁾

(单位: 吨)

种 类	1959	1960	1962 (估計)
成型材料	15513	19424	22000
层压制品	10319	14271	16000
壳模用树脂	1934	3395	4000
其 他	5673	8824	9000
合 計	33439	45911	51000

17.2.4 氨基树脂

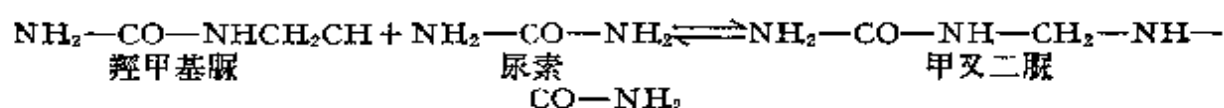
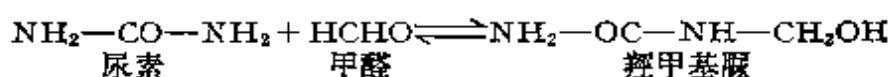
甲、种类 氨基树脂是含有 $-NH_2$ 基的热固性树脂, 其中产量最大的是脲醛树脂及三聚氰胺甲醛树脂。其他尚有硫脲、苯胺、乙烯脲、胍基脲类树脂。这些树脂都是胺基化合物与甲醛加成缩合而得。主要的氨基树脂有如表17.12所示。

表 17.12 氨基树脂

树脂的种类	分子式
脲醛树脂	$H_2N-CO-NH_2 + HCHO \rightarrow \begin{array}{c} -N-CH- \\ \quad \\ O=C \quad NH \end{array}$ 尿素 甲醛
三聚氰胺甲醛树脂	$\begin{array}{c} H_2N-C \quad N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad C-NH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C-NH_2 \end{array} + HCHO \rightarrow \begin{array}{c} -H-C \quad N \quad H \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ N \quad C \quad N \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ C \quad NH-CH_2- \end{array}$ 三聚氰胺
苯胺甲醛树脂	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + HCHO \rightarrow \begin{array}{c} -N-CH_2-N- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 苯胺 甲醛 $-NH-C_6H_4-CH_2-NH-C_6H_4-CH_2-$
甲醛树脂二氨基三嗪 ^①	$\begin{array}{c} H_2N-C \quad N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad C-NH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C-R \end{array} + HCHO \rightarrow \begin{array}{c} -CH_2-N-C \quad N \quad H-CH_2- \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ N \quad C \quad N \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ C \quad R \end{array}$ 二氨基三嗪

① Guanamine。

乙、制法 尿素，三聚氰胺以及它们的衍生物与甲醛反应，则氨基的氮原子与甲醛发生加成，然后进行缩合反应。原料的克分子比、氨基数、取代基的种类、反应中的 pH 值等因素对这一反应有所影响。与酚醛系树脂的情况相同，在碱性催化剂存在下主要是进行羟甲基化加成反应，在酸性催化剂存在下则缩合反应速度较之加成反应为快，而成为亚甲基化物。与酚醛系树脂生成时所不同的是逆反应较强，pH 值的影响亦较敏锐。



(i) **成型材料** 以纤维素、木粉、石棉等为填充剂浸渍羟甲基化合物，然后与溶剂、催化剂、染料、颜料相混即为制品。

(ii) **粘剂** (adhesive) 主要用于木材的粘结，几乎都是羟甲基化合物的水溶性浆状物，直接使用或经缩合后使用。其硬化剂主要是用氯化铵。又如将浓缩后的物质经喷雾干燥器将残余的水分除去，可制成粉末形式的粘剂，为具有长期稳定性的产品。

(iii) **加工用树脂** 羟甲基化合物可用于润湿之后强度大的纸张的加工剂，如加入少量浓盐酸可成为具有正电荷的胶体溶液。羟甲基化合物或其改性物质（它的醚）可用于纤维的防皱防缩。

(iv) **涂料** 尿素三聚氰胺树脂如直接用于涂料，其龟裂与老化性极为显著，故不实用。通常所用的是羟甲基化合物以丁醇等高碳数醇类醚化改性者²⁹⁾。醚化合物单独使用时发脆，故常与其他成膜能力较大的醇酸树脂混合使用。

(v) **装饰板** 主要使用三聚氰胺甲醛树脂，但常使之先成为醚化改性树脂，然后用花纹纸浸渍层压而为成品。

丙、性质 氨基树脂的一般性质有如下述。

- ① 由于分子中含有氮原子，故不易燃烧。
- ② 对于油、醇、弱碱的抵抗力较强，但被强酸及强碱所侵蚀。
- ③ 耐热性优良。
- ④ 电性能良好，为良好的电绝缘材料。又耐电弧性良好为其特征。
- ⑤ 与其它热固性树脂相同，当用作成型材料时，除了树脂本身性质外，受填充剂的影响亦大。

⑥ 三聚氰胺树脂较之脲醛树脂耐水性、耐药品性为优，如有要求较脲醛树脂有更高的上述性能时则使用三聚氰胺树脂。

又关于氨基树脂的一般性质有如表12、13所示。

表 17.13 氨基树脂的一般性能(23)

性 质	A.S.T.M. 试 验 法	脲 素 树 脂		三 聚 氰 胺 树 脂		
		α -纤维素填充		非 填 充	α -纤维素填充	纤维素填充
成 型 性	—	优	良	优	良	—
压缩成型温度 ($^{\circ}\text{C}$)	—	135~177	149~166	138~188	143~182	—
压缩成型压力 (公斤/厘米 ²)	—	141~562	141~351	105~562	105~422	—
注模成型温度 ($^{\circ}\text{C}$)	—	—	—	—	—	—
注模成型压力 (公斤/厘米 ²)	—	—	—	—	—	—
压 缩 比	—	2.2~3.0	2.0	2.1~3.1	2.2~2.5	—
成型收缩率 (毫米/毫米)	—	0.006~0.014	0.011~0.012	0.005~0.015	0.006~0.008	—
比 重	D792	1.47~1.52	1.43	1.47~1.52	1.45	—
比 容 (厘米 ³ /公斤)	—	681~659	677	681~659	691	—
折光率(nd)	D542	1.54~1.56	—	—	—	—
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	D638, D651	422~914	—	492~914	352~633	—
伸 长 (%)	D638	0.5~1.0	—	0.6~0.9	0.6	—
抗张弹性模量 (公斤/厘米 ²)	D747	70300~105450	—	84360~98420	77330	—
抗压强度 (公斤/厘米 ²)	D695	1758~2812	2812~3164	1758~3023	2355	—
抗弯曲强度 (公斤/厘米 ²)	D790	703~1125	773~984	703~1125	633~808	—
抗冲击强度 (呎-磅/吋凹口)	D256	0.25~0.40	—	0.24~0.35	0.27~0.36	—
悬臂梁式(Izod)试验(公斤-厘米/厘米)	—	(1.36~2.18)	—	(1.31~1.91)	(1.47~1.96)	—
硬度(Rockwell)	D785	M110~M120	—	M110~M125	M115~M125	—

导热度 (10^{-4} 卡/秒/厘米 ² /°C/厘米)	C177	7~10	—	7~10	66.5~85
比热 (卡/°C/克)	—	0.4	—	0~4	—
热膨胀系数 (10^{-5} /°C)	D696	2.7	—	40	4.5
耐热 (°C) (连续)	—	77	99	99	121
热变形温度 (°C)	D648	127~143	148	204	130
体积电阻(欧姆-厘米)(相对湿度50%, 23°C)	D257	$10^{12} \sim 10^{13}$	—	$10^{12} \sim 10^{14}$	—
绝缘破坏强度 (短时间 3.18 毫米厚千伏/毫米)	D149	11.8~15.7	—	11.8~15.7	13.8~15.7
绝缘破坏强度 (阶段上升, 3.18毫米厚千伏/毫米)	D149	9.8~11.8	—	9.8~11.8	9.8~13.8
介电常数(60周波)	D150	7.0~9.5	—	7.9~9.5	6.2~7.6
介电常数(10^3 周波)	D150	7.0~7.5	—	7.8~9.2	6.0~7.5
介电常数(10^6 周波)	D150	6~8	—	7.2~8.4	4.7~7.0
功率因数(60周波)	D150	0.035~0.040	—	0.030~0.080	0.019~0.033
功率因数(10^3 周波)	D150	0.025~0.035	—	0.015~0.036	0.013~0.034
功率因数(10^6 周波)	D150	0.25~0.35	—	0.027~0.045	0.032~0.060
耐电弧性 (秒)	D493	100~150	100~145	110~180	95~135
吸水率(24小时, 3.18毫米厚, %)	D570	0.4~0.8	0.3~0.5	0.1~0.6	0.34~0.80
燃烧速度	D635	非常慢	自退色	不燃	不燃
太阳光线的影响	—	无	无	略微变色	略微变色
弱酸的影响	D543	无~微	—	无	无~微
强酸的影响	D543	分解或表面被侵蚀	—	分解	分解
弱碱的影响	D543	微~显著	—	无	无
强碱的影响	D543	分解	—	被侵蚀	分解
有机溶剂的影响	D 54	无~微	无	无	无
机械加工性能	—	可	—	可	良
透明度	—	透明~不透明	乳光	半透明	不透明

丁、用途 氨基树脂用于成型材料、涂料、粘結剂、紙、纖維的加工剂以及裝飾板等方面。美国的三聚氰胺树脂的一半以上用于成型材料，为食用器皿制造之用；日本則在这一方面是使用脲醛树脂。脲醛树脂、三聚氰胺甲脞树脂可以进行种种改性，成为水溶性、醇溶性的涂料。尤其是三聚氰胺树脂与醇酸树脂混用可以得到高硬度而具有美丽颜色、耐自然老化的优良涂料。最近，与有机溶剂具有較大亲和性的苯并二氨基三嗪类 (Benzoquanamine) 为原料所制得的涂料頗为人們所注意²⁰⁾。

用于制造粘結剂，为脲甲脞树脂的最大用途。为了有效利用木材资源，胶合板以及木工的粘結剂在建筑材料方面广为应用。如与三聚氰胺共聚时可以大大提高其耐水性。

脲醛树脂与三聚氰胺树脂用为紙张及紡織纖維的加工剂。乙烯脞为这一領域的新的加工剂。裝飾板或层压板主要是用三聚氰胺树脂，由于其具有耐电弧性，亦可用于絕緣板；但其发展最快的用途乃是家具与所用裝飾板。脲醛树脂經过发泡可得脲醛泡沫塑料，在絕热，吸着等方面用途日广。

戊、統計 最近日本的脲醛树脂及三聚 氰 胺树脂生产量有如表 17.15 所示。

表 17.14 日本脲醛树脂重量¹⁾ (单位: 吨)

品 种	1959	1960(估计)	1962 (估计)
成型材料	33224	40086	45000
粘結剂	62174	65736	72000
紡織纖維加工剂	16395	20326	22000
紙张加工剂	3411	3696	4000
其 他	1197	1635	2000
合 計	116401	131479	145000

表 17.15 日本三聚氰胺树脂产量¹⁾ (单位: 吨)

品 种	1959	1960(估计)	1962 (估计)
成型材料	361	538	1000
涂 料	3320	3504	4500
紡織纖維加工剂	1346	1351	1500
紙张加工剂	845	864	900
裝飾板	1867	3503	5000
其 他	2142	2947	3000
合 計	9331	12757	15900

表 17.16 聚酯树脂的主要原料(30)

二元酸类	二元醇类	交联单体
顺丁烯二酸 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 反丁烯二酸 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 反丁烯二酸 $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ 反甲基丁烯二酸 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOH}$ 亚甲基丁烯二酸 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 邻苯二甲酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ 间苯二甲酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ 己二酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 四氯化邻苯二甲酸酐 3,6-二氯桥甲基四氯化邻苯二甲酸	乙二醇 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 一缩二乙二醇 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 丙二醇-1,2 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ 一缩二丙二醇 $(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2)_2\text{O}$ 丁二醇-1,3 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 丁二醇-2,3 $\text{CH}_3\text{CHOHCHOHCH}_3$ 双酚 A 的双羟乙基醚 双酚 A 的双羟异丙基醚 新戊二醇 $\text{HOCH}_2\text{CC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 丁烯二醇 $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	苯乙烯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ 甲基乙烯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ 二乙烯基苯 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 邻苯二甲酸二烯丙酯 醋酸乙烯 $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ 甲基丙烯酸甲酯 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ 一缩二乙二醇双丙烯酸酯 2,5-二氯苯乙烯 丙烯酸缩水甘油酯 2,5-二乙烯基基醚 烯丙基丙烯酸酯

17.2.5 聚酯树脂

甲、种类 聚酯树脂是以酯的结构为主链的高分子化合物的总称，可由含羧基 ($-\text{COOH}$) 的物质与含羟基 ($-\text{OH}$) 的物质相结合而得。因上述两类物质种类的不同，硬化时所选用交联物质的不同，可以制得很多不同品种的树脂，这些树脂大别可分为：芳香族饱和聚酯、脂肪族饱和聚酯、多官能基饱和聚酯以及不饱和聚酯四类。在塑料方面所说的聚酯是指不饱和聚酯而言，通常是以分子内具有双键结构的二元酸与二元醇经酯化缩聚，使之成为含有双键结构的链状分子。此刻可用饱和物质取代不饱和物质的一部分以调节聚酯的双键结构而进行种种的改性处理。

硬化时必须使用交联物质（主要是乙烯基单体）以使双键结构相互间交联，成为网状结构的坚固状态。

不饱和聚酯中具有代表性的是脂肪族二元酸-二元醇系树脂。如表 17.16³⁰⁾ 所示，因原料之不同，可以有种种的组合方式。最近 FMC 公司所工业化的邻苯二甲酸二烯丙基酯类不饱和聚酯有所谓“Dapon”^{31,32)} 者颇堪注意。

乙、制法 聚酯树脂所用代表性的原料顺丁烯二酸、反丁烯二酸、邻苯二甲酸、乙二醇等以及交联用单体苯乙烯等，几乎都可由石油制得。关于乙二醇的顺丁烯二酸酯以及邻苯二甲酸二烯丙基酯的制造路线有如图 17.3 所示。聚酯树脂的生成反应可大别为酯化反应与硬化反应。

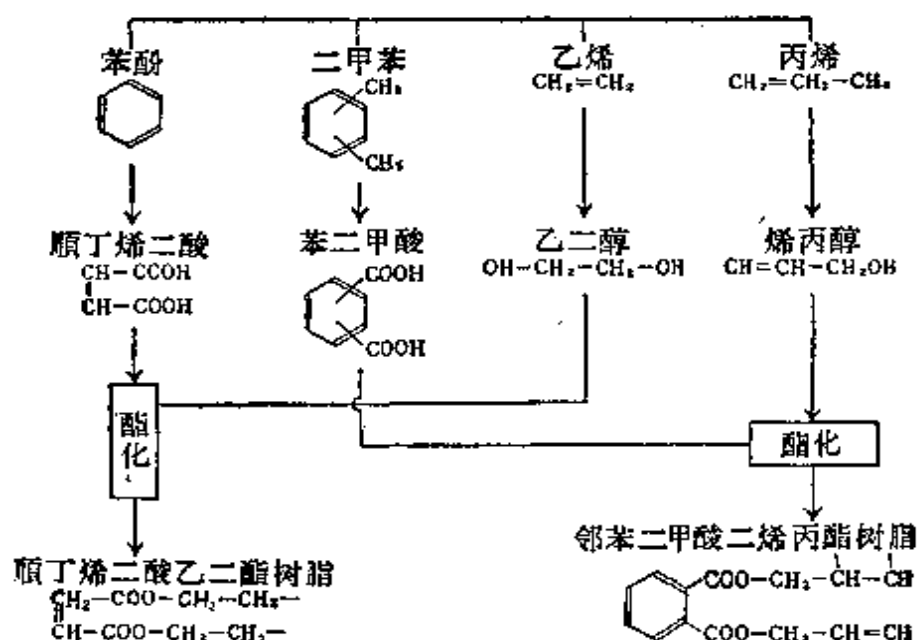


图 17.3 聚酯树脂的制造工程举例

酯化反应是羧基与羟基的缩聚反应，由于是可逆反应，故必须将生成的水排出于系统之外。



经过酯化所生成的聚酯树脂由于含有多量的双键结构，故加入苯乙烯、甲苯乙烯等交联用单体并加热，或者加入过氧化苯甲酰、过氧化甲基、乙基甲酮等聚合用催化剂，即于双键结构间发生交联而硬化。这一反应由于是聚合反应，故无任何副产物生成。因此可在极低的压力下成型，形成良好的收缩率小的硬化物。

丙、性质 聚酯树脂各品种因构成组份的差异而有相当不同的性质。例如由于二元醇的种类的不同而有显著不同的耐热性及耐化学药品性。为了保持树脂的耐热性，其羟基的间距要长。为了提高其耐水性，碳原子数愈多愈好。分子内具有芳香核者其耐水性能好。为了增加其耐燃性要使分子中含有氯。为了保持可挠性要少含不饱和酸，而饱和酸则愈多愈好。所以可将前述各种组份根据需要加以组合，以使之成为具有种种所需性能的树脂。

聚酯树脂的一般性质如下。

①电性能良好，在高温高湿的情况下其特性亦降低很少。

②耐化学药品性及耐溶剂性良好。

③耐热性良好。

④对于酸及碱的抵抗力大。

⑤可在低压下成型。

⑥收缩率小，具有良好的尺寸稳定性。

⑦与玻璃纤维结合可以大大提高其机械强度，因此可用于制造玻璃纤维增强塑料（FRP^①）。

⑧可以自由染色，可以与各种填充剂及增强剂相配合。

聚酯树脂及邻苯二甲酸二烯丙酯树脂的一般性能有如表 17.17^{23,24)} 所示。

丁、用途 聚酯树脂由于具有各种优良的性能，故用途颇广。其主要者有：纽扣、波纹板、平板及涂料，此等占消费量的75%。二烯丙基邻苯二甲酸酯系统者用于装饰板及成型材料，今后有发展前途。

戊、统计 聚酯树脂在日本的生产量，1960年度为14543吨，1962年的估计产量为17000吨。日本在1960年各项用途的需要量有如表 17.19¹⁾ 所示。

① Fiberglass Reinforced Plastic.

表 17.17 聚酯树脂及邻苯二甲酸

性 质	A.S.T.M. 試 驗 法	聚 玻
		預成型粗短絲
成型性	—	优
压缩成型温度(°C)	—	77~160
压缩成型压力(公斤/厘米 ²)	—	4~141
注模成型温度(°C)	—	—
注模成型压力(公斤/厘米 ²)	—	—
压缩比	—	—
成型收缩率(毫米/毫米)	—	0.002
比重	D792	1.35~2.0
比容(厘米 ³ /公斤)	—	742~500
折光率(n_d)	D542	—
抗张强度(公斤/厘米 ²)	D638, D651	703~1758
伸长(%)	D638	0.5~5.0
张力弹性模量(公斤/厘米 ²)	D747	56240~140600
压缩强度(公斤/厘米 ²)	D695	1055~2109
抗弯曲强度(公斤/厘米 ²)	D790	703~2812
抗冲击强度(呎-厘米/吋凹口)	D256	5~30
悬臂梁式(Izod)試驗(公斤-厘米/厘米)	—	(27.3~163.5)
硬 度(Rockwell)	D785	M70~M120
导热率(10^{-4} 卡/秒/厘米 ² /°C/厘米)	C177	—
比热(卡/°C/克)	—	—
热膨胀系数(10^{-5} /°C)	D696	2~5
耐热(°C)(连续)	—	149~177
热变形温度(°C)	D648	—
体积电阻(欧姆-厘米,相对湿度50%,23°C)	D257	10^{14}
绝缘破坏强度(短时间3.18毫米厚千伏/毫米)	D149	1.38~19.7
绝缘破坏强度(阶段上升,3.18毫米厚千伏/毫米)	D149	—
介电常数(60周波)	D150	3.8~6.0
介电常数(10^3 周波)	D150	4.0~6.0
介电常数(10^5 周波)	D150	3.5~5.5
功率因数(60周波)	D150	0.01~0.04
功率因数(10^3 周波)	D150	0.01~0.05
功率因数(10^5 周波)	D150	0.01~0.03
耐电弧性(秒)	D495	60~120
吸水率(24小时3.18厘米厚%)	D570	0.01~1.0
燃烧速度	D635	慢~自熄
太阳光线的影响	—	微
弱酸的影响	D543	微
强酸的影响	D543	被侵蚀
弱碱的影响	D543	“
强碱的影响	D543	“
有机溶剂的影响	D543	微
机械加工性	—	良
透明度	—	不透明

二烯丙酯树脂的一般性质²³⁾

酯 树 脂			苯二甲酸二烯丙基酯	
玻 璃 增 强		粒状及油灰型	玻 璃 填 充 剂	矿 物 填 充 剂
預混合 (Pre-mix) 玻璃·短纤维 (スフ系)	織 布	矿物填充剂		
优 138~177 35~141 — — — 0.002~0.006	用手組成 室溫121 0~21 — — — 0~0.002	优 138~188 7~281 — — 2.05~2.3 0.004~0.010	优 132~160 35~141 — — 1.9~4.8 0~0.005	优 132~160 35~211 — — 1.2~2.3 0.005~0.007
1.8~2.3 556~436 —	1.50~2.1 670~478 —	1.60~225 445~195 —	1.55~1.68 644~626 不能測視	1.65~1.88 619~597 不能測視
281~703 — 112480~140600 1406~1828 914~146 1.5~16.0 (8.2~87.2) 60~70(Barcol)	2109~3515 0.5~2.0 105450~316450 1758~3515 2812~5624 5~30 (27.3~163.5) M80~M120	211~387 — 35150~175750 1265~1758 527~703 0.30~0.35 (1.64~1.91)	457~492 — 105450~14600 1758~2039 668~1265 0.5~15.0 (27.3~81.75) M108~M110	281~387 — 84360 1476~1758 562~633 0.3~0.45 (1.64~2.45) M100~M103
10~16 0.25 2.5~3.3 149~177 >204	— — 1.5~3 149~177 —	— — 3.5~5 149~177 177~218	— — 3.6 204~232 163~260	— — 4.2 204~232 149~177
10 ¹² ~10 ¹⁵ 136~155 10.8~15.3 5.3~7.3 468 5.2~6.4 0.011~0.041 — 0.008~0.022 140~180	10 ¹⁴ 13.8~19.7 — 4.1~5.5 4.2~6.0 4.0~5.5 0.01~0.04 0.01~0.06 0.01~0.03 60~120	10 ¹⁴ 13.8~17.7 11.8~13.8 5.1~7.5 5.0~6.2 4.6~5.5 0.009~0.06 0.01~0.03 0.015~0.04 75~190	1×10 ⁵ ~3×10 ¹¹ 13.8~15.7 11.8~17.7 4.3 4.1~4.5 3.8~4.5 0.01 0.004~0.008 0.009~0.018 105~125	4.7×10 ¹² ~1×10 ¹⁴ 14.7~17.77 10.8~17.3 5.2 4.8~6.2 4.2~6.0 0.006 0.04~0.08 0.012~0.06 130~140
0.06~0.28 自熄 无 微 被侵蝕 微~被侵蝕 微 被侵蝕~无 可 不透明	0.05~0.5 慢~自熄 微 微 被侵蝕 // // 微 良 不透明	0.15~0.8 慢~自熄 无 无 被侵蝕 被侵蝕 分解 无 可 不透明	0.12~0.35 自熄 无 无 微 无 微 无 良 不透明 1.35	0.2~0.5 自熄 无 无 微 无 微 无 良 不透明 0.93

表 17.18 聚酯树脂的用途

玻璃增强成型品 (FRP)	平板、波紋板、裝飾板、高級胶合板的表层, 各种建筑材料, 高級絕緣用层压板、成型品、飞机部件, 导弹部件, 劳动保护用安全帽, 椅子, 船, 車輛
涂 料	木材涂装, 金属涂装, 衬里, 不含揮发性溶剂的涂料
模 鑄 品	紐扣, 电器
成 型 材 料	电接头絕緣体, 计算机部件, 食具, 容器材料部件, 汽車部件
粘 結 剂	玻璃纖維, 合成纖維的胶合剂

表 17.19 聚酯树脂各項用途的需要量¹⁾

用 途	需要量 (吨)	比 率 (%)	用 途	需要量 (吨)	比 率 (%)
波紋板、平板用	3490	25.6	成型品用	1344	9.9
裝飾板用	538	4.0	鑄型品用	458	3.4
紐扣用	3632	26.6	其 他	426	3.3
涂料用	3701	27.2	合 計	13589	100.0

〔中尾 忠雄〕

参 考 文 献

- 1) 日本プラスチック協会, プラスチック, 12, No. 7, 2~10, 40~43 (1961).
- 2) 原田珍重, "プラスチック", p. 38, 有斐閣 (1960).
- 3) 水谷久一監修, "プラスチック加工技術便覧", 日刊工業新聞社 (1960).
- 4) W.S. Port, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 47 (1955).
- 5) 木村, 吉田, 科学と工業, 30, 206 (1956).
- 6) 近畿化学工業会, "ポリ塩化ビニル", p. 151, 明倉書店 (1961).
- 7) W.M. Smith, "Vinyl Resins", p. 93, Reinhold (1958).
- 8) 日本特許公告 昭 35-12943.
- 9) 日本特許公告 昭 36-888.
- 10) Brit. P. 606, 116 (1948).
- 11) 渡辺, 工化, 81, 888 (1958).
- 12) 日本特許公告 昭 36-835.
- 13) 水谷久一, 島田吉英, "塩化ビニル樹脂用安定剤", p. 17, 高分子化学刊行会 (1960).
- 14) Robert W. Martin, "The Chemistry of Phenolic Resin" (1956).
- 15) Megson, "Phenolic Resin Chemistry" (1958).
- 16) 津津俊直, 藤松昇, "合成樹脂接着剤", 高分子文庫.
- 17) 田中俊彦, 谷奥利夫, "フェノール樹脂工業", 合成樹脂工業叢書.
- 18) 合成樹脂工業技術研究会編, "合成樹脂便覧".
- 19) 中尾忠雄, プラスチック, 12, No. 1, 4 (1961).
- 20) H.L. Bender, *Mod. Plast.*, 30, Feb., 136 (1953).
- 21) H.L. Bender, *Mod. Plast.*, 31, Mar., 115 (1954).
- 22) 村山新一, "フェノール樹脂", 日刊工業新聞.
- 23) "Modern Plastics Encyclopedia" (1958).
- 24) John. F. Blais, "Amino Resins", Reinhold (1959).
- 25) 垣内弘, "尿素樹脂", 高分子文庫.
- 26) 倉田昌治, 工業材料, 9, No. 6, 43 (1961).
- 27) Detch, P. 1043628.
- 28) 日本特許公告 昭 34-9000.
- 29) T.S. Hodgins et al., *Ind. Eng. Chem.*, 33, 763 (1941).
- 30) 嶋田吉英, 仁木正夫, "ポリエステル樹脂", p. 8~11, 日刊工業新聞社.
- 31) 日本特許公告 昭 35-943.
- 32) 日本特許公告 昭 35-16035.
- 32) 日本特許公告 昭 34-77.

17.2.6 醇酸系合成树脂

醇酸树脂 (alkyd resin) 是由多元醇与多元酸经过缩聚而成的聚合物, 广义地讲它是聚酯的一种, 但通常所谓聚酯树脂是指在分子内具有不饱和结构的线型醇酸树脂与乙烯基单体共聚, 用于低压成型的不饱和聚酯树脂而言。对于专门用于涂料的饱和聚酯树脂则特称为醇酸树脂。

甲、种类 如后所述, 醇酸树脂根据它的组成, 亦即所用原料多元酸与多元醇以及改性用油脂的结合如何, 其性质有显著的不同, 而种类亦极繁多。大别之有如表17.20所示。

表 17.20 醇酸树脂的分类

	种 类	主 要 原 料	用 途
1	纯粹醇酸树脂(甘酞树脂)	甘油 邻苯二甲酸酐	粘结剂, 涂料, 氯乙烯增塑剂
2	干性油改性醇酸树脂	亚麻仁油、桐油 甘油 邻苯二甲酸酐	常温干燥涂料或烤漆
3	不干性油改性醇酸树脂	蓖麻油 甘油 邻苯二甲酸酐	烤漆
4	松香改性醇酸树脂	松香 季戊四醇 邻苯二甲酸酐	主要用于底漆
5	苯乙烯化醇酸树脂	干性油的脂肪酸 甘油 邻苯二甲酸酐 苯乙烯	常温干燥涂料

这五种树脂可以单独或与其他合成树脂混合用于涂料。主要的混合树脂涂料的种类与特长如下。

(i) **酚醛树脂改性涂料** 如表17.20分类中所示(1)型者, 如己二酸与三羟甲基丙烷所成的醇酸树脂与酚醛树脂混用, 其耐水性、耐酸性、速干性、致密性优良。

(ii) **脲醛、三聚氰胺树脂改性涂料** 将醚化后的脲醛树脂或三聚氰胺树脂与如表17.20所示(3)型的醇酸树脂相混合, 可以形成淡色、可挠性、致密性、耐自然老化性优良的硬质涂料, 主要用于金属的烤漆。

(iii) **硅树脂改性涂料** 利用硅树脂以使醇酸树脂改性, 可得耐热性、憎水性、电绝缘性、耐化学药品性、致密性优良的涂料, 应用于最高级的H级绝缘清漆。

(iv) **硝酸纤维改性涂料** 硝酸纤维与醇酸树脂配合可以形成所谓“高固态漆 (high solid lacquer)”, 用于高级涂料。如进一步与尿素树脂或三聚氰胺树脂相配合可以改进其涂膜强度及耐自然老化性。

(v) **苯乙烯化醇酸树脂** 醇酸树脂中的干性油脂脂肪酸或顺丁烯二酸酐与苯乙烯共聚所得苯乙烯化醇酸树脂, 可得耐酸性、耐碱性以及电绝缘性优良的涂料。这一品种在今后工业上预期其会有大的发展。

乙、制法 醇酸树脂的制法较为简单, 将含有羧基与羟基的原料按当量配合, 于反应釜中加热即可。通常采用铜或不锈钢制的反应釜, 附有搅拌器, 一面通入惰性气体, 于170~230℃反应数小时即可。由于树脂化的反应只是酯化反应一种, 故伴生的水分应尽量快速除去。因此, 或加入惰性溶剂以共沸脱水, 或于反应系统保持减压状态均可。此刻尚有同时配合油脂或脂肪酸而制成油改性醇酸树脂者。

醇酸树脂的主要原料为邻苯二甲酸酐及甘油, 此外尚可用其他酸类与醇类。主要原料如下。

(i) **酸类** 计有: 邻苯二甲酸酐、己二酸、癸二酸、松香、脂肪酸 (或油脂)、Petrex (顺丁烯二酸酐与环戊二烯的加成物) 等。

(ii) **醇类** 甘油、季戊四醇、乙二醇, 一缩乙二醇, 三羟甲基丙烷、山梨糖醇等。

丙、性质 醇酸树脂为具有可挠性、致密性及耐自然老化性的优良涂料用树脂。关于这一树脂的性质常用含油度表示。含油度则以全部树脂重量中所含油脂 (脂肪酸) 重量的百分率表示: 油脂含量多的为长油度, 其次是中油度, 再其次是短油度。

油脂在65%以上者	超长油度
55~65%	长油度
45~55%	中油度
35~45%	短油度
35%以下	超短油度

含油度如何, 对于树脂的性质具有颇大的影响, 尤其是它左右着相溶性。例如长油度以至中油度树脂与氯化橡胶富于相溶性, 而中油度以至短油度树脂与硝酸纤维以及脲醛、三聚氰胺树脂的相溶性大。表 17.21 为油溶性与树脂或涂膜的性质的相互关系。

又因改性时所用油的种类的不同, 树脂性质自亦有所不同。如采用桐油, 亚麻仁油时则干燥快, 涂膜的硬度大, 但易于着色。又对于用三聚氰胺

表 17.21 含油度与树脂或涂膜性质的关系
(←記号的方向系表示性质的提高)

性质	含油度	30	40	50	60	70
		芳香族溶剂 (例如二甲苯)		脂肪族溶剂 ① (例如矿质松节油)		
①溶解性						
粘度		←	←	←	←	←
加厚						
干燥时间						
可挠性						
硬度		←	←	←	←	←
操作性						
流展性						
滴垂						
颜料混合性						
最初的光泽		←	←	←	←	←
色稳定性		←	←	←	←	←
耐气候性						
貯藏性						
水分不透过性						

①mineral terpene.

表 17.22 含油度与用途的关系

用途	含油度	70	60	50	40	30
家庭用油漆						
乳化油漆						
铝油漆						
构筑物用底漆						
船舶用底漆						
铁道用底漆						
飞机用底漆						
马口铁印刷用底漆						
烘漆						
农具用底漆						
家具用底漆						
一般瓷漆						
工业用金属瓷漆						
绳索用底漆						
汽车底漆						
清漆用底漆						
冷藏库用底漆						
清漆用底漆						
洗漆器用底漆						
汽车底盘用底漆						

树脂制成的烤漆则利用蓖麻油以使之不着色。

丁、用途 如前所述，醇酸树脂的用途仅限于涂料。但因各品性能的不同，可供制成各种不同用途的涂料。为参考计，兹将含油度与用途的关系，列表如17.20所示。

戊、统计 日本在1959、1960年的醇酸树脂产量各为13000吨及19000吨。1962年估计为40000吨。

17.2.7 硅氧烷系合成树脂

硅氧烷 (silicone) 是以聚硅氧烷链 (—Si—O—Si—) 为其分子结构的骨架，以种种有机基团与之结合而形成的聚合体的总称。因分子结构、分子量、有机基团的种类的不同而有种种不同的形态和性能。现在工业上生产的硅氧烷大部为甲基、苯基基团。

甲、种类 硅氧烷有油状、脂膏状、橡胶状、树脂状等各类。各有其广泛的用途。

乙、制法 硅氧烷的制造均系经由取代的氯硅烷 (chlorosilane) 作为中间体。现在工业上所实施的方法可大别为二。

(i) **格利雅 (Grignard) 法** 以有机卤化物与金属镁在醚的溶媒中反应使之生成格利雅试剂，另以元素硅与氯合成的四氯化硅与之反应即得有机氯硅烷。

(ii) **直接法** 以少量的铜或银为催化剂，在加热的元素硅粉中通以有机卤化物的蒸气，使之连续发生反应。

由上反应生成的取代氯硅烷类为液态而沸点之差又小的混合物，可用高分离效能的分馏塔进行精馏以分离各个组分。进一步进行水解缩聚而成为高分子材料。此刻因取代氯硅烷的种类以及混合比、处理方法之不同，可得种种不同性能的硅氧烷衍生物。例如二取代氯硅烷经水解可得油状物即硅油，可有不同的粘度及分子量。聚合度极大的线型硅氧烷为橡胶状，由三氯硅烷可得三维结构的树脂。图17.5为各种制法的概要。此外又可由酚醛树脂、醇酸树脂以及其他合成树脂等的掺合 (blending cooking) 而制成改性硅氧烷树脂。

丙、性质 硅氧烷可由其分子的骨骼结构、聚合度、有机基团与硅原子的比、有机基团的种类之不同，而具有显著不同的性能。此类树脂的一般特性如下。

(i) **耐热性** 一般可在250℃的温度连续使用。

(ii) **粘度变化** 硅油的粘温系数非常之小，与相应分子量的碳氢油相比约为后者的2%左右。又从凝固点起到沸点止的可用温度范围较广。

(iii) **憎水性** 有机硅具有极大的疏水性，强力斥水，与水滴的接触角为90~100度。

(iv) 电性能 在广泛的周波范围内具有甚低的介电常数与功率因数, 故可为有用的耐热性绝缘材料。

(v) 消泡能力 硅油对于油性及水性的泡沫均有强力的消除作用。

有机硅树脂的机械强度不够高, 通常多以它浸渍玻璃纤维、石棉等而用于层压品的制造。以玻璃纤维为底材时的性能有如表 17.23 所示。

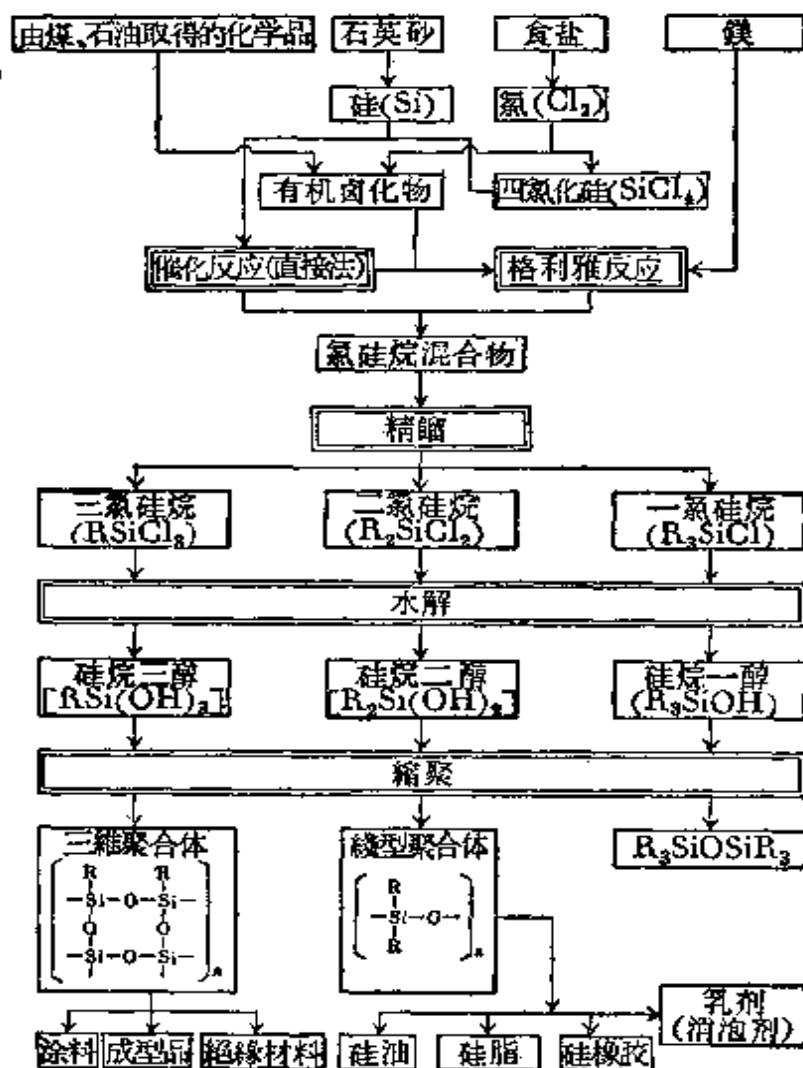


图 17.4 有机硅的制造工程

丁、用途 因产品的形态不同而有种种不同的用途。

(i) 硅油 因聚合度的不同, 可以制成粘度在 0.65~1000000 厘泊范围内的各种制品。主要的用途为橡胶或塑料等粘性物质的脱模剂, 变压器油, 精密机器的润滑油, 油压机油, 纤维处理剂, 家具的擦光剂等, 以及涂料、蜡等的添加剂。又于硅油中加入二氧化硅的气凝胶 (silica aerogel) 等填充剂使成糊状物质, 称为硅氧烷润滑脂 (silicone grese) 可用于脱模剂、消泡剂、润滑剂等方面。

(ii) 硅橡胶 高聚合度线型二甲基二氯硅烷以过氧化苯甲酰进行硫化,

表 17.23 以玻璃纤维为基底的硅氧烷树脂的一般性质

成型性	可	功率因数(60周波/秒)	0.0055
比重	1.70	功率因数(10 ⁶ 周波/秒)	0.0017
抗张强度(公斤/厘米 ²)	200~230	耐电弧性(秒)	250
压缩强度(公斤/厘米 ²)	810	吸水率(%) (24小时)	0.07
抗弯曲强度(公斤/厘米 ²)	710	燃烧速度	不燃
抗冲击强度[凹口, 悬臂梁式 Izod](呎-磅/吋)	4.0~4.5	日光的影响	略呈深色
硬度(Rockwell)	M45	弱酸的影响	无~微
耐热温度(℃)	250	强酸的影响	微
体积电阻(欧姆厘米)	10 ⁵	弱碱的影响	无~微
介电强度(伏/密耳)(短时间法)	185	强碱的影响	分解
介电强度(伏/密耳, 阶段上升法)	150	有机溶剂的影响	无~有
介电常数(60周波/秒)	4.0	机械加工性能	可
介电常数(10 ⁶ 周波/秒)	3.7	透明性	不透明

可在宽广的温度范围内保持良好的弹性,其耐热性、耐氧化性、耐化学药品性、耐水性均优良,可用于电绝缘材料、机械器具的缓冲剂,各种盘根(垫圈)。

(iii) 硅树脂 有单纯硅氧烷树脂与改性硅氧烷树脂,均可经过成型或后处理而热固化。主要用途为以含浸用清漆、玻璃布底材层压板、成型材料、涂料等形式而用为耐热绝缘材料。

硅树脂价格较贵,但由于用量不多即可发挥作用,故用途亦广。其利用的方面是多种多样的。

表 17.24 日本有机硅的生产量(单位:吨)

品 种	年 度		1955	1956	1957	1958	1959	1960 (估計)
憎 水 剂	8	25	30	20	35	60		
消 泡 剂	9	10	15	25	25	30		
脫 模 剂	1	5	10	15	20	30		
硅 油	10	20	30	50	85	130		
硅 漆	15	25	50	55	90	150		
硅 橡 胶	5	8	15	15	25	80		
其 他	2	2	5	5	10	20		
合 計	50	95	155	185	290	500		

戊、統計 日本自十年前就已計劃进行生产。1962年的产量約为700吨/年。另进口量估計为60吨/年。表17.24为1955年以后各項品种生产量的进展情况。

17.2.8 氟树脂

氟树脂虽然是从1930年代就已經开始研究，但真正从事工业生产則起始于第二次世界大战期間。在战争时期专用于軍工需要，战后凱洛格 (kellogg) 公司以“Kel-F”商品出售的聚三氟氯乙烯，嗣后，又有杜邦公司以“Teflon”商品出售的聚四氟乙烯。含氟树脂的应用自此日漸广泛。日本的“大阪金属工业”公司亦已生产上述两个品种。

甲、种类 在含氟树脂中主要者为前述聚三氟氯乙烯与聚四氟乙烯。最近又有偏氟乙烯与全氟丙烯的共聚体“維通 (Viton) A”，四氟乙烯与全氟丙烯的共聚体“Teflon FEP”，聚氟乙烯“Tesler”等相继生产，此类树脂領域日漸充实。

乙、制法

(i) **聚四氟乙烯树脂** $(-CF_2-CF_2-)_n$ 四氟乙烯单体是由氟利昂-22 ($CHClF_2$) 脫氯化氢而合成的。此四氟乙烯以过氧化苯甲酰、过氧化氢、过硫酸盐为催化剂，經悬浮聚合或乳液聚合可制得聚合体。又四氟乙烯单体尙可由聚四氟乙烯树脂成型加工所余下脚料經热解而取得。

(ii) **聚三氟氯乙烯树脂** $(-CClF-CF_2-)_n$ 三氟氯乙烯单体可由氟利昂-113 ($CCl_2F-CClF_2$) 与鋅粉及酒精脫氯而合成，又可由成型加工时的下脚料热解而得。聚合催化剂可用有机过氧化物及氧化还原系催化剂，聚合方法可采用本体聚合、悬浮聚合、溶液聚合等方式。根据聚合条件的調节可得油状或橡胶状聚合体，各有其独立的用途。

(iii) **其他含氟树脂** 氟乙烯单体是由乙炔与氟化氢在氯化汞-鋅系催化剂上通过而合成的；偏氟乙烯是由甲烷与二氟二氯甲烷等量相混在热至 $480 \sim 1000^\circ\text{C}$ 的銅-鉑金属催化剂上通过而获得的。

丙、性质 含氟树脂具有特別良好的耐热性及耐寒性，电性能及耐化学药品性能亦頗优秀。尤其是聚四氟乙烯树脂具有良好的高周波特牲，全无吸水性及透湿性，几不被化学药品所侵蝕，为不燃性，可在 250°C 的溫度安全使用。由于具有这些优良性质，故有“万能树脂”之称。其缺点是成型加工困难而价格昂貴。

聚四氟乙烯树脂即使是在軟化点以上的溫度亦无流动性，故不适于采用普通的成型方法，一般采用与金属粉末冶金同样的原理进行成型。即将粉末状成型材料放入金属模型于常温压缩成型后，再于加热炉內烧成而使之凝胶 (gel) 化。本法效率不佳，不能制成复杂的形状。在多数情况下，由是所得成型品要进一步机械加工始得制品。

聚三氟氯乙烯树脂在耐热性及耐化学药品性方面较聚四氟乙烯略差，但成型加工性能则相当良好，适于采用注模成型或挤压成型等一般成型方法。聚氟乙烯或共聚含氟树脂其成型加工性则更为良好，可成为薄膜或管状，而加工能率亦高。

四氟树脂与三氟树脂的一般性状有如表 17.25 所示。

含氟树脂其机械性能虽并不特别良好，但使用温度范围广，尤其是在低温与高温时较之其他合成树脂性能优良。例如聚四氟乙烯树脂于 300℃ 使用一月后其抗张强度，仅减少 10~20%，在 270~250℃ 经过一年后几无变化。在 -100℃ 将薄膜褶迭亦不断裂。三氟化树脂亦可在 -80℃ 至 200℃ 安全使用。

含氟树脂的最大特征是有卓越的耐化学药品性。例如四氟树脂对于熔融的碱金属以及在高温高压下对于氟气仅仅是渐被侵蚀，其他的氟树脂对于酸、碱及溶剂等抵抗力亦强。

表 17.25 氟树脂的一般性质

性 质	三氟树脂	四 氟 树 脂	性 质	三氟树脂	四 氟 树 脂
成 型 性	良	—	体 积 电 阻 (欧姆厘米)	1.2×10^{18}	10^{15}
比 重	2.1	2.1~2.3	介电强度 (短时间法) (伏/密耳)	2500	480
拉张强度 (公斤/厘米 ²)	410	130	介电强度 (阶段上升法) (伏/密耳)	420	430
伸长 (%)	28~30	110	介电常数 (60周波/秒)	2.3	2.0
抗压缩强度 (公斤/厘米 ²)	2300~5760	122	介电常数 (10 ⁶ 周波/秒)	2.5	2.0
抗弯曲强度 (公斤/厘米 ²)	594	115	功率因数 (60周波/秒)	0.015	<0.002
抗冲击强度 (呎-磅/吋 ² 口, 悬臂梁式)	3.6	2.5~4.5	功率因数 (10 ⁶ 周波/秒)	0.010	<0.002
硬度 (Rockwell)	R110~R110	邵氏 D55	耐电弧性 (秒)	<360	<200
热膨胀率 (10 ⁻⁵ /℃)	4.5~7.0	10	燃烧速度	不燃	不燃
耐热温度 (连续) (℃)	200	260	日光的影响	无	无
热变形温度 (℃)	—	132 66磅/吋 ²	强酸的影响	无	无
			强碱的影响	无	无
			有机溶剂的影响	在卤化物中略溶	无
			机械加工性	优秀	优秀
			透明性	半透明~不透明	不透明

丁、用途 氟树脂由于具有优秀的耐化学药品性、耐热性、电性能，故在工业上做为垫圈、盘根（垫圈）、管件、挠性接头、阀门、衬里材料等颇为适用，但由于价格高昂，故不能做为一般材料。又经常受热部分的电绝缘材料，在水中运转的电动机亦可应用本项绝缘材料。

氟树脂对于紫外线、臭氧亦有较强的抵抗力，故无人灯塔，微波无人中继转播站多用氟树脂被覆电线。聚氟乙烯薄膜可用于温室及畜圈的房顶与窗。

戊、统计 日本氟树脂的生产为量尚少，1958、1959、1960年度的产量各为11吨、38吨及78吨。另在1960年尚有约100吨的输入。

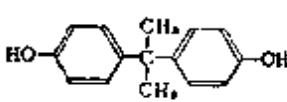
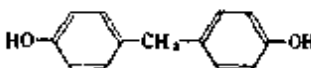
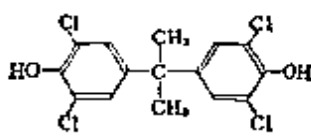
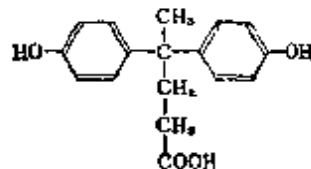
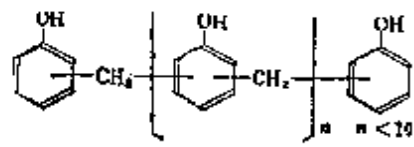
〔大岛 敬治，堀内 光〕

17.2.9 环氧树脂

甲、种类 环氧树脂为每一分子中最少有环氧基 $\begin{pmatrix} \text{—CH—CH—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{pmatrix}$ 两个以

上的热固性树脂。一般是由酸类与环氧氯丙烷缩合而得。酚类全系使用双酚A(bisphenol A)，其他所用酸类、醇类总括如表17.26¹⁾所示。

表 17.26 制取环氧树脂所用的多元酚（或醇）类¹⁾

多元酚（或醇）	结 构 式	所得树脂的特点
4,4'-二羟基二苯丙烷（双酚A）		
4,4'-二羟基二苯甲烷（双酚F）		与由双酚A所得树脂相比虽较有可挠性，但软化点较低
四氯双酚A		难燃性，在高温下强度良好
双酚A基醋酸（4,4'-二羟基二苯丙基醋酸）		因具有羧基，故能与醇类生成酯，与胺类生成酰胺
酚醛清漆树脂（novalak）		因环氧基含量较大，故粘度高，操作时难于控制，有耐热性

化而得。

环氧树脂可以硬化剂使之硬化。硬化时分子中的环氧基及羟基均参与反应，在室温以及中、高温下即行固化。主要的机理是催化聚合、偶联(coupling)、酯化以及与其他树脂反应。前二者主要适合于低分子量环氧树脂(分子量350~600)的生成，其他反应则适于高分子量的环氧树脂，应用于涂料与清漆。硬化剂按其化学成份可大别为胺类与酸酐类，按硬化温度则可分为常温硬化剂、中温硬化剂(95~120℃)及高温硬化剂(150~250℃)三种。一般常温硬化剂为伯胺及仲胺、聚酰胺，中温硬化剂为叔胺类，高温硬化剂为芳香族胺类、酸酐等。

丙、性质 环氧树脂因所用多元醇的种类、环氧氯丙烷与多元醇的克分子比、硬化剂的种类、硬化条件等之不同，可以得到具有性质极为不同的产品。环氧树脂在硬化时与其他多数热固性树脂不同，它在固化中无副产物生成，为三维结构，因而收缩率小。又交联后的结构坚固，具有约当酚醛树脂7倍的强韧性。由于羟基与C—O—C基为极性基团，故对金属乃至玻璃陶瓷类都有显著的粘合力。此外，硬化环氧树脂在化学上非常稳定，具有良好的耐酸及耐碱性。其缺点是普通的环氧树脂缺乏可挠性，液态树脂初期粘度稍高，在浸渍时较为困难。又在价格上较为昂贵。

主要特长如下。

- ① 硬化时的收缩极少。
- ② 因有羟基及环氧基的关系，故易于与金属、玻璃、木材、橡胶等相粘结。
- ③ 耐水性及耐化学药品性优良。
- ④ 具有各种优良的电性能(绝缘电阻、介电强度、介电常数)。
- ⑤ 机械强度、强韧性及耐磨损性大。
- ⑥ 可以制得机械加工性良好的制品。
- ⑦ 可以添加种种填充剂(金属等)。
- ⑧ 不加硬化剂时可长期保存。

环氧树脂的特性有如表17.27所示。

丁、用途 环氧树脂由于具有多种优良的性能，故其应用面很广。其中最大的用途是涂料，其他尚有粘剂、层压品、鑄型材料等。主要用途有如表17.28所示。

戊、统计 日本的环氧树脂需要量，1960年为1200吨，1962年可达2000吨。随着石油化学工业的发展，将有所增加。为参考计，兹将美国环氧树脂的各项用途的消费量以及估计产量列表17.29³⁾于下。

表 17.27 环氧树脂的特性

性 质	A.S.T.M. 试 验 法	环 氧 树 脂		注 型 用 环 氧 树 脂		
		非 填 充	矿 物 质 填 充 剂	非 填 充	二氧化硅填充剂	可挠性环氧树脂 例如环氧多 硫化物
成型性	—	优	优	—	—	—
压缩成型温度 (°C)	—	135~191	138~154	—	—	—
压缩成型压力 (公斤/厘米 ²)	—	14~70	7~141	—	—	—
注模成型温度 (°C)	—	—	—	—	—	—
注模成型压力 (公斤/厘米 ²)	—	—	—	—	—	—
压缩比	—	—	2~3	—	—	—
成形收缩率 (毫米/毫米)	—	0.002~0.004	0.004~0.008	0.001~0.004	0.005~0.002	0.003~0.0144
比 重	D792	1.88	1.6~1.9	1.11~1.4	1.61~2.0	1.15~1.25
比容 (厘米 ³ /公斤)	—	554	624~527	901~724	503~626	898~804
折光率(n_D)	D542	—	—	1.61	—	—
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	D638, D156	703	352~492	281~914	352~562	141~703
伸长 (%)	D638	22	—	3~6	1~3	0~100

抗张弹性模量 (公斤/厘米 ²)	D747	94905	—	24605	—	70~24605
抗压强度 (公斤/厘米 ²)	D695	914~1406	1265	1055~1511	1195~1968	70~934
抗弯曲强度 (公斤/厘米 ²)	D790	1195	703~844	935~1476	562~984	70~1265
抗冲击强度 (呎-厘米/吋)	D256	—	0.25~0.35	0.2~1.0	0.3~0.45	2~10
悬臂梁(Izod)法(凹口·公斤/厘米/厘米)			(1.36~1.91)	(1.09~5.45)	(1.64~2.45)	(10.9~54.5)
硬度 (Socwell)	D785	—	—	M80~M110	M80~M120	—
导热度(10^{-4} 卡/秒/厘米 ² /°C/厘米)	C177	—	11~18	4~5	10~20	—
比热 (卡/°C/克)	—	—	—	0.25	0.20~0.27	—
热膨胀系数(10^{-5} /°C)	D696	—	2.5~5.0	4.5~6.5	2.0~4.0	2~10
耐热(°C) (连续)	—	149	149~204	121~316	121~316	121~149
热变形温度 (°C)	D648	143	121~177	46~288	71~283	66~121
体积电阻 (欧姆-厘米) (相对湿度 50%, 23°C)	D257	1.50~ 10^{13}	9×10^{15}	$10^{12} \sim 10^{17}$	$10^{13} \sim 10^{16}$	$13 \sim 15 \times 10^{14}$
绝缘破坏强度 (短时间, 3.18毫米厚, 千伏/毫米)	D149	15.7~17.0	13.6	157~197	15.7~21.6	9.2~15.7
绝缘破坏强度 (阶段上升, 3.18毫米厚 千伏/毫米)	D149	15.1	15.7	14.9	—	9.2~15.7
介电常数(60周波)	D150	3.43~5.0	4.4	3.5~5.0	3.2~4.5	3~6
介电常数(10^3 周波)	D150	4.36~5.0	4.2	3.5~4.5	3.2~4.0	3~5

續表 17.27

性 质	A.S.T.M. 試 驗 法	环 氧 树 脂		注 型 用 环 氧 树 脂		
		非 炭 充	矿物质填充剂	非 炭 充	二氧化硅填充剂	可挠性环氧树脂 例如环氧多 硫化钠
介电常数 (10^6 周波)	D150	4.37~4.8	4.1	3.3~4.0	3.0~3.8	3~6
功率因数 (60周波)	D150	0.38	0.011	0.002~0.010	0.003~0.03	0.010~0.040
功率因数 (10^5 周波)	D150	0.020~0.24	0.019	0.002~0.02	0.008~0.03	0.012~0.050
功率因数 (10^6 周波)	D150	0.022~0.0265	0.013	0.030~0.050	0.02~0.04	0.018~0.090
耐电弧性 (秒)	D495	154~180	150~180	45~120	150~300	50~180
吸水性(24小时3.18毫米厚%)	D570	0.05~0.10	0.1	0.08~0.15	0.04~0.10	0.27~0.5
燃烧速度	D635	中等~自熄	自熄	慢	自熄	慢
太阳光线的影响	—	微有退色	微	无	无	无
弱酸的影响	D543	无	—	无	无	无
强酸的影响	D543	被侵蚀	—	被酸侵蚀	被酸侵蚀	被氧化性酸 所侵蚀
弱碱的影响	D543	无	无	无	无	无
强碱的影响	D543	无	微	微	微	微
有机溶剂的影响	D543	无	一般可耐	普通能耐	普通能耐	普通能耐
机械加工性能	—	良	良	良	不佳	良
透明度	—	不透明	不透明	透明	不透明	透明

表 17.28 环氧树脂的用途

种 类	用 途
涂料 (高温烘漆)	罐、桶的涂里, 金属底漆, 电线瓷漆, 挤压管的涂里, 家庭、办公室用机器类的涂料,
(烘酯漆)	家庭、办公室、医院内机器类涂料, 罐、桶、管件的外部涂料, 汽车的打底漆
(自然干燥酯漆)	建筑物的防腐蚀涂料, 车辆、飞机的底漆加工涂料, 地板涂料, 油桶等的外壁涂料印刷油墨
(自然干燥胺硬化涂料)	桶的内壁涂料, 家具类、地板、油槽船的隔室、公路铁道用槽车的涂里, 钢筋混凝土或水泥石棉制品的涂料, 耐化学药品性用具的加工涂料
粘 结 剂	窗框、门的涂装, 罐类、汽车车身、飞机等的金属以及橡胶、瓷器的粘结, 塑料加工, 金属本身或与其他物质的粘结
层压品	板, 管, 杆, 接头板, 隔板、櫛、印刷电路用底板, 模动盘, 齿輪, 油具, 劳保用盔形帽, 釣竿, 小船, 建筑材料
成型材料	连接器, 搬运部件, 电阻器, 塞子, 接头板, x-光机电纜装置
鑄型材料 (鑄型)	蓄電池箱, 联軸器, 垫圈、閥門套、絕緣玻璃, 鑄造用模型, 塑料工具, 鑄, 齿輪, 接头部件,
(挤压)	計器用具, 小型变压器, 电动机的定子和轉子, 阻流线圈, 电容器, 电子机械部件
填充材料	鑄型物表面加工, 汽车车身修理, 泊灰

表 17.29 环氧树脂各項用途的消費量

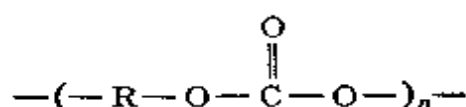
	1958年	1959年(估計)	1963年(估計)
涂料	9620	11700	21950
鑄型材料	1130	16300	2810
电工器材	1090	1500	4040
层压材料	590	820	1770
粘 结 剂	540	770	1680
聚氯乙 烯稳定剂	180	540	—
*建筑材料			5440
*小船			900
*管件			1360
合 計	13150	16960	39960

* 1958、1959年包括在其他項目中。

1959年的数学系以第一季度为基础而推测者。

17.2.10 聚碳酸酯类树脂

聚碳酸酯是具有芳香族聚碳酸酯结构的热塑性树脂。一般可用下式表示。



亦即由多数的碳酸 R (R 指芳香族基团) 单元连结合而成。

这一树脂是1956年由拜耳 (Bayer) 公司发表, 随后又有通用电气 (General Electric) 公司及柯达 (Eastman Kodak) 公司发表的新型合成树脂。日本从1958年计划工业生产, 有几个公司进行制造, 1962年估计生产量为每月 330 吨。

甲、种类 目前市售聚碳酸酯只限于以双酚 A (2,2-二酚基丙烷, Bisphenol A) 这种二元酚为原料而制造者, 故仅就本品叙述如下。

乙、制法 市售聚碳酸酯的制造流程有如图 17.6 所示, 其合成法计有酯交换法及光气化法两种¹⁾。

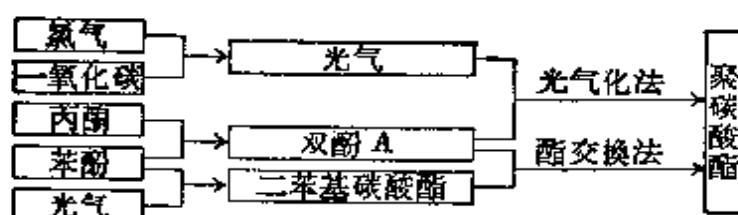
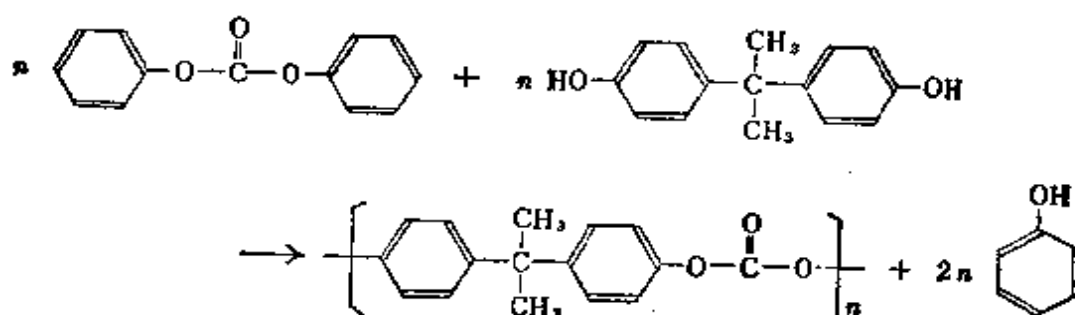


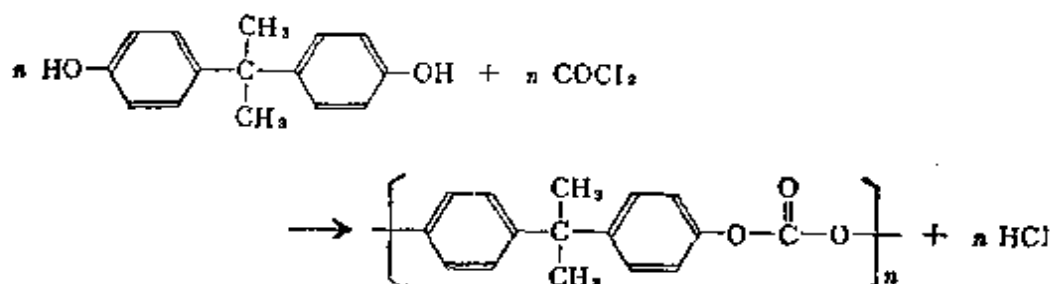
图 17.6 聚碳酸酯制造流程

(i) **酯交换法(熔融法)** 以适当的配比将双酚 A 与碳酸二苯酯相混合, 可不另外使用溶剂, 于高温减压下进行酯交换、缩聚即得聚合物。



本法与下述光气化法相比, 可不用溶剂, 故不需溶剂回收设备, 为其优点; 但需高温、高真空的反应装置, 又难以获得高分子量的聚合物, 则又为其缺点。

(ii) **光气化法** 将双酚 A 溶于适当的溶剂中, 吹入光气, 经脱除盐酸气而进行缩聚反应:



所用溶剂以能对盐酸有捕集作用的吡啶较为有利，但又由于吡啶价昂，故又有用一部分芳烃代替吡啶或在碱的水溶液中进行反应者。

一般光气化法易于获得高分子量聚合体，但须对生成的树脂进行精制或高密度化，需要较多的工序，且须进行溶剂回收。

丙、性质 聚碳酸酯为具有优良的耐冲击性、尺寸稳定性、耐热性的热塑性树脂，一般呈透明的淡琥珀色。在耐冲击性方面为塑料材料中最突出的品种之一。热变形温度亦高，此方面仅次于氟树脂。脆化温度极低。其应力-形变曲线的图形与金属材料的图形相似，由于温度而引起的强度变化，在塑料中属于最小的品种之一。

电性能与其他塑料相比虽并不特别优秀，但能够在广阔的温度范围内发挥其稳定性，故为良好的电绝缘材料。

聚碳酸酯对于有机酸、稀的无机酸脂肪烃及醇稳定，易溶于卤化烃、二氧己环中，在芳烃、酯类及酮类中部分溶解。被碱的水溶液、胺类、氨等所侵蚀，尤其在加温下酯的结构被破坏。

耐气候性优点，据云在室外曝露一年并无任何变化。

对于注模成型、挤压成型、吹塑成型等热塑性塑料的成型方法均可适用，机械加工性能亦优良。

市售代表性的聚碳酸酯品种的一般性质如表17.30所示。

表 17.30 聚碳酸酯的一般性质

性 质	单 位	Ilexan (美国)	Makrolon (西德)	パンライト (潘来特) K (日本)
抗张强度	公斤/厘米 ²	560~630	620~670	645
伸长率	%	60~100		11.1
抗张弹性模量	公斤/厘米 ²	22400	22000~25000	19100
抗弯曲强度	公斤/厘米 ²	770~910	1100~1200	960
抗弯曲弹性模量	公斤/厘米 ²	26250		21800
压缩强度	公斤/厘米 ²	770	790~840	780
压缩弹性模量	公斤/厘米 ²	16800		16800
抗冲击强度 (凹口，悬臂梁(Izod)式)	呎-磅/吋	14	12	12~14
硬 度	Rockwell	R118	R118	M63

續表 17.30

性 质	单 位	Lexan (美国)	Makrolon (西德)	パンライト (潘来特) K (日本)
热变形温度	℃	136~144 (264磅/吋)	115~127 (Marten法)	137~142
软化温度	℃	216~227	222~230	220~230
导热度	卡/秒/厘米 ² / ℃/厘米	4.6×10^{-4}	4.7×10^{-4}	$4.6 \sim 10^{-4}$
脆化温度	℃	-135	< -100	< -100
介电常数(60周波/秒)		3.17	3.0	2.95
(10 ⁶ 周波/秒)		2.96	2.7	2.93
功率因数(60周波/秒)		0.0009	0.0007	0.0005
(10 ⁶ 周波/秒)		0.010	0.011	0.009
体积电阻	欧姆·厘米	2.1×10^{16}	$> 1 \times 10^{16}$	1.2×10^{17}
介电强度	千伏/毫米	400(伏/密耳)	26~27	31~33
耐电弧性	秒	10~11		10~11

丁、用途 聚碳酸酯自从工业化以来距今日期尚短，在日用品及工业用方面均尚有待今后的开展，但由于其兼备耐冲击性、刚性、电绝缘性、耐热性等性质，在代替轻金属用于各种机械部件、电绝缘材料已博得好评。此外又可期待其在薄膜、建筑材料、家庭用品方面有所发展。

〔大島 敬治，堀内 光〕

17.2.11 聚醚系合成树脂

甲、种类 聚醚树脂是指主链上为醚型结构而成的树脂的总称。代表性的品种为甲醛的聚合体，杜邦公司的商品名称为迭尔林 (Delrin)，另有如乙醛聚合所得聚乙醛树脂以及赫克里斯公司的季戊四醇衍生物，商品名称为本通 (Penton) 者。这些都是最近正在进行大量研究的热塑性树脂，它们具有以前树脂所不具备的许多特征，是今后在工业上有发展余地的一类树脂。

聚甲醛树脂 (如Delrin)，聚乙醛树脂及聚双氯甲基环氧杂丁烷 (如Penton) 其出发原料均系甲醛及乙醛，图17.8为其制造程序。

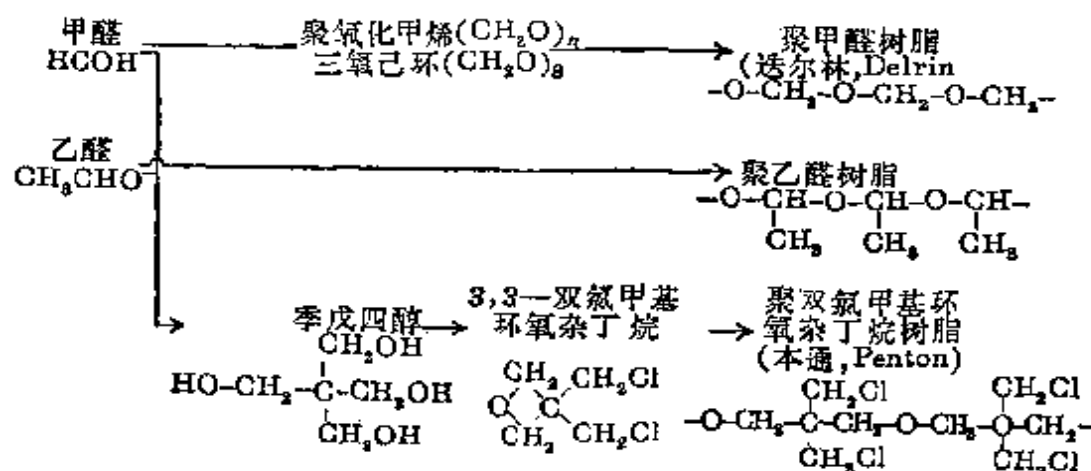


图 17.8 聚醚树脂制造程序

乙、制法

(i) **聚甲醛树脂** 聚甲醛树脂迭尔林 (Delrin) 是 1949 年制成的热塑性树脂, 不但具有优秀的机械性能, 且具有良好的耐化学药品性及热稳定性, 可做为金属代用品, 为人们所注意。

关于甲醛的聚合很久以前就有人进行研究, 尤其是史涛丁格⁹⁾ (Staudinger) 的研究较为有名。在迭尔林发表以前, 甲醛本身的聚合体由于热稳定性不佳, 发脆, 并未认出其在高分子材料方面有实用价值。

迭尔林的原料——甲醛单体——其纯度要非常之高, 在 $-50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 在己烷、甲苯等非极性溶剂中以胺类, 环状氮化物或 AsH_3 、 PH_3 、 SbH_3 衍生物等为催化剂进行反应, 可得分子量为 2 万以上的、特性粘度为 1~10 的聚合体。

迭尔林的聚合法有吹入聚合法^{10, 11, 12)}和预备聚合法¹³⁾两种。前者系于含有催化剂的溶媒中吹入精制的甲醛气, 后者系低温时在溶媒中将单体浓缩捕集, 使部分 (10% 以下) 单体先行聚合, 聚合体经过滤, 于滤液中加入催化剂溶液再使其余的单聚合。此外尚有三氧己环烷 (trioxane) 的开环聚合法¹⁴⁾。

人造丝公司 (Celanese) 曾经发表过称为 “Celcon” 的聚甲醛树脂, 据称是聚甲醛的共聚体。该公司所发表的方法¹⁵⁾是以三氧己环为出发原料。

由是所得聚合体经将端基酯化¹⁶⁾, 醚化¹⁷⁾或氨基甲酸酯化¹⁸⁾, 可以提高其热稳定性, 再加入抗氧化剂即得成品。又甲醛的聚合尚可采用射线辐照, 将甲醛保持在 -60°C 以下的温度, 仅以 1000~10000 伦琴单位的 γ -射线照射即可得高分子量的聚甲醛, 这是由冈村¹⁹⁾发表的。又有同样的制造专利为法国加来公司 (Nord V. De Calais) 所公布²⁰⁾。

(ii) **聚乙醛树脂** 乙醛经冻结聚合法^{21, 22)}、高压聚合法^{23, 24)}、吸附聚合法^{25, 26)}、立规性聚合法, 可以获得聚合体。前三法所合成的都是非粘性的弹性体, 为无规聚合体。立规性聚合法是为了获得像迭尔林那样机械性能优越的、结晶性高的树脂, 是于 1960 年由杜邦公司²⁷⁾、纳塔²⁸⁾、古川²⁹⁾不约而同地分别发表的方法。这是以三乙基铝、二丁基锌等为催化剂, 于惰性的溶剂中, 在常压、 $-30 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 的温度范围进行聚合而得的树脂。所得结晶性聚乙醛在室温一般不溶于普通有机溶剂 (氯仿除外), 可用丙酮或乙醇等有机溶剂萃取精制。乙醛的聚合体为结晶性非常高的物质。

(iii) **聚双氯甲基环氧杂丁烷树脂** 赫克里斯 (Hercules) 公司的产品 “本通 (Penton)” 是以乙醛与甲醛在苛性钠或石灰石存在下反应生成的季戊四醇为原料, 先与醋酸反应, 然后氯化, 再与氧化合, 成为环状 3,3-双氯甲基环氧杂丁烷, 以此为单体经聚合即得化学上极为稳定的树脂。

丙、性质

(I) 聚甲醛树脂 迭尔林由于具有优秀的机械强度、硬度、尺寸稳定性等，据称为第一个可以代替金属的塑料。其主要的性能如下。

I、机械强度 迭尔林为塑料中强度最大的热塑性树脂。尤其是压缩强度与抗张强度与其他热塑性塑料相比高得多。其机械强度在120℃或甚至更高的温度下几无任何变化。

(II) 塑性变形 在塑性变形方面，迭尔林亦较耐纶（尼龙）、聚乙烯、苯乙烯共聚体、醋酸丁基纤维等其抵抗性更为优越。即在75℃，相对湿度80%，负荷140公斤/厘米²的条件下几无变形现象。

(III) 抗疲劳及抗冲击强度 迭尔林的疲劳抵抗特别良好，适于制造反复承受外力的齿轮材料。在65℃，相对湿度为100%的情况下其抗疲劳强度几无变化。又在200公斤/厘米²的条件下进行反复负荷试验，几可具有无限制的抗疲劳强度。

(IV) 抗磨损 迭尔林的表面既硬又滑，与钢板具有同样小的磨擦系数。

(V) 耐化学药品性 在常温下无有能以溶解迭尔林的化学药品。因此，可以完全适用于茶水、食醋、黄油、柠檬汁及其他食品与油脂，印刷油墨等工业用品的容器，亦适用于包装等方面的用途。

(VI) 耐热性 迭尔林的物理性质，可在80℃或120℃连续放置而几无变化。

VII、透过性 迭尔林的透过性极小，做为不透过性材料，其透过率仅相当于优秀聚乙烯的数分之一。

表 17.31 迭尔林的性质³⁰⁾(A.S.T.M试验法)

伸长(23℃)(%)	75	熔点(结晶)(℃)	175
悬臂梁式(Izod)耐冲击试验 (23℃)(米公斤/厘米)	0.077	倾点(℃)	184
抗张强度(23℃)(公斤/厘米 ²)	700	导热率(卡/小时/厘米 ² /℃/厘米)	0.192
抗弯曲强度(23℃) (公斤/厘米 ²)	28700	介电常数(23℃, 10 ² ~10 ⁵ 周波)	3.7
在18.5公斤/厘米 ² 的外力下之 变形温度(℃)	100	介电损失率(同上)	0.004
24小时浸渍的吸水率(%)	0.12	绝缘电阻(急速试验) (伏/毫米)	20000
密度	1.425	体积电阻(欧姆/厘米)	6×10 ¹⁶
Rockwell硬度	M94, R120	电阻率(欧姆)	2×10 ¹³

(VII) 成型加工 迭尔林可以应用注模成型、压缩成形、吹塑成型，成型品的加工较为容易，但有粘结的困难。为了消减成型品内部的歪斜，须在油浴中于150~160℃加热。

(ii) 聚乙醛 关于聚乙醛的性质不明之点尚多。主要的性能如次。

(I) 外观 无定形聚合体为白色非粘結性弹性体，結晶性聚合体为白色固体。

(II) 溶解性 无定形聚合体在丙酮、乙醚、醋酸丁酯、四氯化碳、乙醇、苯等多数有机溶剂中可溶，水、石油醚以及二硫化碳中不溶。結晶性聚合体仅在氯仿中可溶，其他有机溶剂中不溶。

(III) 耐化学药品性 无定形与結晶性二者对于碱的抵抗均弱，而对于酸則极弱。

(IV) 耐热性 无定形与結晶性二者均不佳。100℃的热分解常数，无定形者为0.3~0.8重量-%/分钟，結晶性者为1~3重量-%/分钟。

(iii) 聚双氯甲基环氧杂丁烷树脂 (本通)

本通的分子量約为30万，氯含量为45重量-%，在化学結構上是非常稳定的化合物，因而在物理-机械性能及耐化学药品性等方面有为其他合成树脂所不具备的优越性，正向其他树脂所不能应用的领域发展。

主要的性能有如下示。

表 17.32 本通的物理特性

性 质	A.S.T.M.方法	单 位	测 值
成型温度		°F	440~465
注模成型压力		磅/吋 ²	10000~20000
比 重		吋 ³ /磅	1.4
比 容			19.8
抗张强度		吋/吋	0.004~0.006
抗张强度(73°F)	D638-52 T	磅/吋 ²	6000
抗张强度(212°F)	D638-52 T	磅/吋 ²	3500

續表 17.32

性 质	A.S.T.M.方法	单 位	测 值
悬臂梁式Izod冲击值(无凹口, -40°C)	D256-47 T	呎磅/吋	1.5
Rockwell硬度(73°F)	D785-48 T		R100
形变(122°F , 2000磅/吋 ²)		%	1.4
压缩形变(1%补偿)	D695-52 T	磅/吋	8800
压缩模量	D695-44 T	磅/吋	130000
热老化	D648-45 T		
$5 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ " 棒 264磅/吋 ²		$^{\circ}\text{F}$	185
$5 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ " 棒 66磅/吋 ²		$^{\circ}\text{F}$	300
燃烧性($\frac{1}{8} \times \frac{1}{2} \times 6$ " 棒)	D635-44		无
热膨胀系数	D696-44		8.0×10^{-6}

(I) 外观 棕黄色半透明物质, 比重1.4, 熔点 185°C , 软化点 150°C 。

(II) 耐化学药品性 耐化学药品性为本通的最大特点。在目前所知道的合成树脂中, 是仅次于含氟树脂的优秀品种。如与金属相比, 是相当于镍的耐化学药品性的。

(III) 机械性能 为耐磨损性最大的树脂之一。较之普通的热塑性树脂其热老化温度高, 在高温的条件下其抗张强度以及其他机械性质的老化较少。

(IV) 物理性质 吸水率在0.01%以下, 比其他树脂低得多, 为聚氯乙烯的 $\frac{1}{10}$ 。在尺寸稳定性方面, 具有较聚酰胺或含氟树脂为优的稳定性, 成型收缩率仅为0.004~0.006%, 故可能用于精密成型。

(V) 加工性能 注模、挤压成型以及作衬里用等均属可能, 其加工性能良好。本通的特性总括见表17.31。

丁、用途 具有代表性的聚甲醛树脂迭尔林其机械强度大, 对于水或有机溶剂的抵抗力大, 尺寸稳定性优良, 故有很大可能用以代替轻合金及轻金属的用途。例如黄铜或青铜制涡轮、手动钻机箱、冷藏库用风扇等, 用此种树脂亦可制造。其他如运输带装置的不锈钢材亦可以之代用。又由于耐磨损性特强, 可用于齿轮、凸轮等。主要用途有如表17.33所示。

表 17.33 迭尔林的用途

机 械 方 面	箱、储油器、喷嘴、机械罩、气化器部件、泵的涡轮、齿轮、轴承、曲轴、钟表部件、照相机部件、计算机部件
汽 车 方 面	备品箱、齿轮、轴承、挡板
配 置 方 面	栓、器、水喷头、垫圈、合叶、把手
家 庭 用 品	刀柄、梳子
服 装 用 品	拉链、曲别针
其 他	气雾剂容器、各种瓶类

聚甲醛树脂目前尚处于研究阶段, 其性质不明之处亦多。非结晶性者是向合成橡胶用途方面发展, 结晶性者如能得到热稳定性良好的产品, 估计可以成为熔点相当高的树脂。本通经过注模成型及挤压成型可以制成齿轮、阀门、承窝、管件、棒、薄板等, 又由于具有优秀的物理化学性质或机械性质, 可能制成精密部件。现在本通的最大用途为耐腐蚀材料, 例如用于衬里、涂装, 以及容器、反应槽、貯罐、电解装置、管件、辊筒、搅拌器、泵等的表面防腐蚀加工等。

聚甲醛树脂在日本尚处于研究阶段, 在美国1960年迭尔林的生产量亦不大³¹⁾, 为500~600万磅。“本通”现在为发展阶段, 美国目前的年生产能力据称为250万磅。

[中尾 忠雄]

参 考 文 献

- 1) Irving Skeist, "Epoxy Resins", p. 16, Reinhold (1958).
- 2) "Modern Plastics Encyclopedia" (1955).
- 3) 日本プラスチック協会, プラスチック, 12, No. 7, 2-10, 40-43 (1961).
- 4) 大石直四郎, 能川裕, "エポキシ樹脂", 日刊工業新聞社.
- 5) 垣内弘, プラスチック, 11, No. 1, 10 (1960).
- 6) 入目信一, プラスチック, 11, No. 11, 36 (1960).
- 7) 林寿雄, プラスチック, 11, No. 11, 28 (1960).
- 8) 松井秀夫, 化学工場, 6, No. 7, 65 (1961).
- 9) P. J. Flory, "高分子化学" (岡, 金丸訳), p. 19 (1958).
- 10) U. S. P. 2,841,570 (1958). Brit. P. 742,097 (1955).
- 11) U. S. P. 2,768,994 (1956). Brit. P. 748,836 (1956). Brit. P. 753,299 (1956). 日本特許公告 昭 32-9794.
- 12) 日本特許公告 昭34-4287. Brit. P. 793,673 (1958).
- 13) U. S. P. 2,828,286 (1958). Brit. P. 742,135 (1955).
- 14) U. S. P. 2,795,571 (1957).
- 15) U. S. P. 2,989,505. U. S. P. 2,989,506. U. S. P. 2,989,507. U. S. P. 2,989,508. U. S. P. 2,989,510. 日本特許公告 昭 36-14640.
- 16) 日本特許公告 昭 33-609. Brit. P. 770,717.
- 17) 日本特許公告 昭 36-3492.
- 18) 日本特許公告 昭 36-1791.
- 19) 岡村誠三, 林寿一郎, 第4回放射線化学討論会要旨 (大阪) (1960).
- 20) 日本特許公告 昭 36-2593.
- 21) M. S. Travers, *Trans. Farad. Soc.*, 32, 249 (1936).
- 22) M. Letort, J. Perry, *J. Chem. Phys.*, 40, 594 (1951).
- 23) E. B. Degering, *J. Polymer Sci.*, 14, 113 (1954).
- 24) 井本, 化学技術, 3, No. 1, 42 (1959).
- 25) 古川, 三枝, 福田ら, 工化, 82, 1925 (1952).
- 26) 古川, 三枝, 福田ら, *J. Polymer Sci.*, 35, 546 (1959).
- 27) 日本特許公告 昭 36-438.
- 28) G. Natta, G. Mazzanti, *Makromol. Chem.*, 37, 157 (1960).
- 29) 古川, 三枝, 藤井ら, *Makromol. Chem.*, 37, 149 (1960).
- 30) *I.C.C. Bulletin*, 9, No. 5, 30 (1961).
- 31) Watter S. Fedor, *Chem. & Eng. News*, 39, No. 22, 90 (1961).

17.2.12 聚苯乙烯系合成树脂

聚苯乙烯树脂是1930年就已经在德国工业化了的品种, 在第二次世界大战中, 美国做为合成橡胶的单体曾经大量生产苯乙烯, 大战结束后, 其中一部转用于塑料的生产。随着注模成型机的改进, 此种树脂曾成为最廉价的成型材料而得到发展。

日本是在1957年以输入单体为原料生产聚苯乙烯的, 1959年随着石油化

学工业的发展，开始了由单体到聚合体的联合生产。

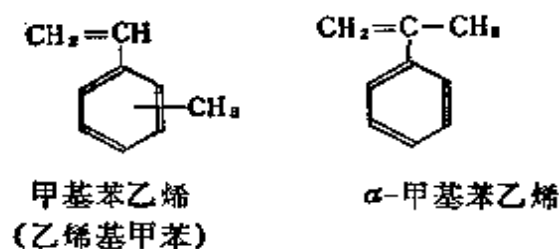
甲、种类

(i) **通用聚苯乙烯** 是单纯的苯乙烯聚合体。为聚苯乙烯最基本的形态，专由注模成型而加工为各种制品。

(ii) **耐冲击性聚苯乙烯** 为了改进聚苯乙烯的最大缺点脆性而配以橡胶所成的制品。所用橡胶主要是丁二烯与苯乙烯的共聚体——丁苯橡胶 (GR-S)，配合量通常为 5~20%。可以将聚苯乙烯与橡胶通过机械掺合，也可以将橡胶溶解于苯乙烯单体中进行聚合。前者用于耐中等冲击树脂、后者用于耐高冲击树脂。这一类型的品种较之普通用的品种其耐热性低。在加工方面，除了注模成型外，尚有先成型为薄板，然后再进行真空成型，予以二次加工者。

(iii) **耐热性聚苯乙烯** 高聚合度的聚苯乙烯，或者是将未反应的单体除净了的聚苯乙烯，虽然是做为耐热品种在市場出售，但其耐热性并不算很高。在另一方面，如以甲基苯乙烯进行聚合时，则所得聚合体因甲基位置的不同而有不同的耐热性：其中邻甲基苯乙烯的单纯聚合体，其热变形温度最高可达 115℃。工业上制造的聚甲基苯乙烯为各种异构体的混合物，其热变形温度约为 108℃。

苯乙烯的 α -位置的氢被甲基取代的 α -甲基苯乙烯的聚合体其软化点高达 150~155℃，但在成型性及热稳定性方面则存在问题。市售品为与苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯的共聚体。



(iv) **泡沫聚苯乙烯** 一般用聚苯乙烯中加入低沸点烃类发泡剂，加热，可得原体积 20~80 倍的泡沫制品，用于绝热材料、漂浮材料、隔音材料、包装材料等方面。普通是先在 100℃ 进行预发泡，再填充于一定模型内加热成型。

(v) **苯乙烯共聚体** 为了改进单纯苯乙烯聚合体的种种缺点，可将其与其他乙烯系单体共聚，现在工业上所生产者为苯乙烯-丙烯腈共聚体及苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚体。前者耐自然老化及耐油性较强，后者的光线透过率、耐自然老化、耐冲击性良好（关于 ABS 树脂可参照 V.17.2.14.）

乙、制法 关于苯乙烯单体的制法可参照 IV.12.9。

甲基苯乙烯可采用与合成苯乙烯同样的方法以甲苯与乙烯而合成；亦可

以乙炔代替乙烯，經由二甲苯基乙烷而合成。这时間位异构体的生成量較少，为耐热性較高的聚合体，工业上勿宁是采用此法为佳。 α -甲基苯乙烯可由丙烯与苯采用与合成苯乙烯同样的操作方法而合成。

这些单体均可利用有机及无机过氧化物为催化剂以种种方法进行聚合，現在工业上应用最广者为悬浮聚合法。

丙、性质 聚苯乙烯为无色透明，可以自由着色，易于注模成型的物质。电性能，尤其是高周波特性良好，不被酸、碱所侵蚀。但在耐热性、耐冲击性、耐气候性、光稳定性等方面并不够良好。为了针对这些缺点加以改进而生产的品种已如前述。

表17.34所示为各种聚苯乙烯系合成树脂的性质。

表 17.34 各种聚苯乙烯合成树脂的物理性质

性 质	种 类	通 用 聚 苯 乙 烯	橡胶配合用聚苯乙烯		苯乙烯丙烯 腈共聚体
			中等冲击用	高冲击用	
冲击强度[悬臂梁式 (Izod)凹口] (公斤/厘米/厘米, 23℃)		1.4	3.8	8.7	1.9
抗张强度(公斤/厘米 ²)		530	350	210	700
伸长(%)		2	17	35	3
抗张弹性模量(公斤/厘米 ²)		35000	28000	21000	35000
软化点(℃)		95	85	80	100
比重		1.05	1.05	1.05	1.06
硬度(Rockwell)		M80		M30	M80
色调		无色透明	乳白色不 透明	乳白色不 透明	微黄色透 明

丁、用途 聚苯乙烯的注模成型品如种种日用品，厨房用品，玩具，收音机、电视机的标度盘等，其用途很多。耐冲击性品种可做成薄板再加工真空成型品，大量用于冷藏庫的衬里。其他成型品如电池箱、各种容器等，用途亦广。泡沫聚苯乙烯的利用正在激增。特殊用途方面如作为离子交换树脂的母体等也很重要。

戊、统计 日本通商产业省輕工业局所发表的1959年度聚苯乙烯各项用途的消费量与1952年估计需要量有如表17.35所示。

由表可知工业用途方面估计增长較多乃一有趣的事情。亦即通用树脂需要量仅仅增加三成，而耐冲击用树脂則約为 2.2 倍。1952年度通用品种估计約占聚苯乙烯树脂全体的約1/3。

表 17.35 日本聚苯乙烯各项用途的消费量
(单位: 吨)

用 途	1959年度消费量 (A)	1962年度估计 需要量 (B)	B/A
收音机	1650	1900	1.15
电视机	2400	6600	2.75
其他电机用具	2300	3700	1.61
通讯机、一般机器	3700	6000	1.62
冷藏库	950	3900	4.11
车辆	1000	1800	1.80
绝热材料	1100	4000	3.64
杂品类	8000	11000	1.38
合 計	21100	38900	1.84

17.2.13 甲基丙烯酸系合成树脂

甲基丙烯酸之能以聚合是在1879年左右就已经发现的, 嗣后即着眼于甲基丙烯酸甲酯应用于有机玻璃, 到了1936年左右, 英、美、德等国进行工业生产。日本是在1940年开始正式生产的, 当时专用于飞机的防风玻璃, 第二次世界大战后, 由于它有良好的透明性、强韧性、耐气候性, 即逐渐转为和平生产的用途。

甲、种类 甲基丙烯酸酯具有以下列结构:

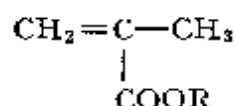
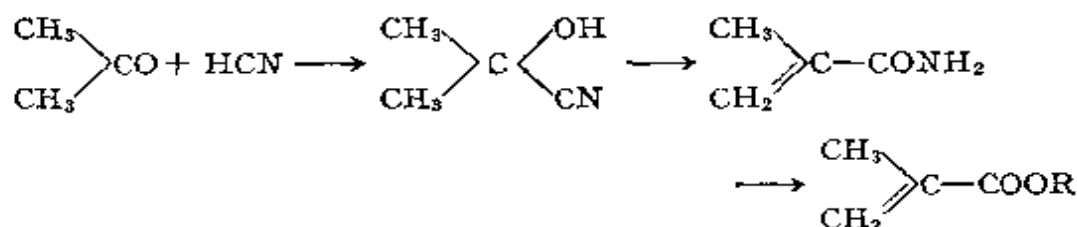


表 17.36 甲基丙烯酸酯及其聚合体的性质

甲基丙烯酸 及其酯类	单 体	聚 合 体
	沸 点 (°C)	比 重 软化点 (°C) 比重 性 质
甲基丙烯酸	162~3(760毫米)	1.015 — — 白色, 类似瓷器模样
甲酯	100.3(760毫米)	0.945 125 1.19 透明, 坚固, 强韧
乙酯	117(760毫米)	— 65 1.11 透明, 硬
正丙酯	141(760毫米)	0.921 38 1.06 透明, 硬, 略具可挠性
异丙酯	125(760毫米)	0.888 95 — 透明, 强韧
正丁酯	51(11毫米)	0.894 33 1.05 透明, 强韧, 可挠性
仲丁酯	47(13毫米)	0.884 70 1.02 透明, 略脆
叔丁酯	53(18毫米)	0.890 62 — 透明, 略脆

R可以是种种不同的基团，因而可以获得种种制品。在合成树脂方面所专用的是甲酯，本章亦专就这一品种加以叙述。表 17.36 是各种酯类的性质以及这些聚合体的软化点。

乙、制法 关于单体甲基丙烯酸酯的制法，在工业上所实施者为丙酮氰醇法。



即于液体氰氢酸中加入含有少量碱质的丙酮使之成为丙酮氰醇，将此在冷却状态下滴入浓硫酸中使之变为酰胺，再加入甲醇、加热即得甲酯。又由成型时的下脚料经过热解亦可制得。

由是所得单体也和其他乙烯基化合物一样，以过氧化物为催化剂经过本体聚合、溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合等方式可得聚合体。做为有机玻璃所用板状制品是由本体聚合经铸型法而得的，即以单体经过部分聚合的液状初聚体流入由两块强化玻璃构成的铸型中，进一步加热使聚合完结，成为制品。又可由离心成型法以制造装饰用珍珠状物质。

涂料、粘结剂的制备系采用溶液聚合法，牙科用材料则用乳液聚合法，成型材料则用悬浮聚合法。甲基丙烯酸酯类还有乙酯、丁酯等高碳酸酯类，以及丙烯酸酯、苯乙烯及其他乙烯基单体的共聚体，各有其不同的用途。

丙、性质 聚甲基丙烯酸甲酯的特长是它具有优良的透明性、强韧性、耐气候性、光稳定性，一般的性质有如表 17.37 所示，普通愈是高碳数的酯

表 17.37 聚甲基丙烯酸甲酯的一般性质

比 重	1.18~1.19	体积电阻 (欧姆厘米)	$10^{15} \sim 10^{17}$
折光率 (n_D^{20})	1.4938	介电强度 (千伏/毫米)	50
光线透过率 (3850~7670 Å) (%)	90~99	介电常数 (60周波/秒)	3.5~4.0
紫外线透过限度 (Å)	2.912	功率因数 (60周波/秒)	0.04~0.07
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	600~750	吸水率 (%)	0.3
抗弯曲强度 (公斤/厘米 ²)	1200~1400	弱酸的影响	不被侵蚀
硬度 (布里内尔)	25~28	强酸的影响	略被侵蚀
软化点 (°C)	80~125	弱碱的影响	不被侵蚀
加工温度 (°C)	120~130	强碱的影响	略被侵蚀
比热 (卡/°C/克)	0.3~0.4	耐溶剂性, 可溶	酮、酯、芳烃、 气化溶剂、动植物 油
线膨胀系数	$80 \sim 83 \times 10^{-6}$	耐溶剂性, 不溶	醇、脂肪烃

其软化点愈低。

聚甲基丙烯酸甲酯即使在其软化点以上的高温亦具有相当的强韧性。对于注模成型、挤压成型等加工性能虽不佳,但在另一方面,可利用上述性质将板状或棒状制品加热使之自由弯曲、膨胀、捏合,从而易于加工。另外其机械加工性能亦称良好。

这一树脂的独特的成型法是湿式成型法。这是将粉状聚合体与单体相混合,使之成为饼状物质,经过加压加热而成型的方法。用以制造假牙床、假牙以及封存装饰品或标本。

丁、用途 甲基丙烯酸甲酯的比重为无机玻璃的1/4,耐破坏强度则相当于无机玻璃的5~14倍,可以简单地进行锯断、钻孔、弯曲加工,故适于有机玻璃之用。主要的用途为飞机或轻型汽车的窗玻璃,信号灯罩,透明无框架的门,室内的间壁板和护壁板、照明器具等,以及能产生 edgelighting 照明效果的广告牌与指示牌,又可用于光学稜镜,透镜等方面。

又由于具有良好的耐油性、耐药品性、电绝缘性,故可用于种种机械部件、电机部件。经过共聚改进其成型性者,可与聚苯乙烯具有同样的用途。又与丙烯酸酯共聚的漆,为汽车用高级漆,最近惹起人们的注意。

戊、统计 日本最近几年关于甲基丙烯酸系树脂的生产变迁情况有如表17.38所示。又在1960年度总产量中,53.5%为板状物,43.5%用于成型材料。

表 17.38 日本甲基丙烯酸系树脂的生产量变迁情况

年 度	生 产 量 (吨)	年 度	生 产 量 (吨)
1956	1025	1958	1098
1957	1583	1959	1791
		1960	2822

17.2.14 其他合成树脂

甲、聚酰胺系合成树脂 (关于聚酰胺类合成纤维参照V.18.2.1)自从1938年合成纤维尼龙问世以来,聚酰胺系合成树脂曾经有过迅速的发展,乃为众所周知的事。此物亦为有用的塑料制品,现在已有种种类型的聚酰胺类成型材料问世,总称之为尼龙。

(i) 种类 现在工业上所制造的聚酰胺树脂大别有如以下四种。

(I) 二胺与二羧酸的缩聚物,例如尼龙66,尼龙610等。

(II) 己内酰胺的开环聚合物,例如尼龙6,耐纶6。

(Ⅲ) 氨基酸的自己結合产物, 例如尼龙11, 耐綸11。

(Ⅳ) 經由植物油脂肪酸与二胺的聚合而制造, 例如維尔酰胺 (Versamid)。

除上述外, 尚有 (I)、(II)、(III) 型的共聚体以及改性尼龙 (改性耐綸)。現采某些国家主要聚酰胺树脂的种类以及生产公司与用途见表17.39。

表 17.39 某些国家主要商品聚酰胺树脂一覽表

品 种	商 品 名 称	制 造 公 司	用 途
尼 龙 66 (耐綸 66)①	Zytel 101	du Pont (美国)	一般成型用
	Ultramid A	B.A.S.F. (西德)	一般成型用
	Nylon Grade AF	I.C.I. (英国)	一般成型用
尼 龙 6	Zytel 212	du Pont (美国)	一般成型用
	アミラン (阿米兰) CM1001 A	东洋人造絲 (日本)	一般成型用
	グリロン (古力隆)	日本人造絲 (日本)	一般成型用
	UBEナイロン(尼龙)	宇部兴产 (日本)	一般成型用
尼 龙 610	Zytel 31	du Pont (美国)	电线被覆、剛毛
	アミラン (阿米兰) CM 2001	东洋人造絲 (日本)	电线被覆、剛毛
尼 龙 11	Rilsan	Organico (法国)	一般成型用、薄膜
共 聚 尼 龙 { 己内酰胺 尼龙6盐 尼龙66盐 }	Zytel 61	du Pont (美国)	薄板、薄膜
	アミラン (阿米兰) CM 4001	东洋人造絲 (日本)	薄板、薄膜
	Ultramid 5A	B.A.S.F. (西德)	薄板、薄膜
	Igamid 85B	I.G. (西德)	薄板、薄膜
改 性 尼 龙 羥甲基化尼龙66	BCI Nylon # 818	Belding Corticelli Ind. (美国)	涂料
脂 肪 酸 与 多 胺 类 聚 合 作	Versamid	General Mills Inc. (美国)	涂料、粘結剂
	トーマイド(多米德)	富士化成 (日本)	
	ベツカマイド(貝加 米德)	日本ライヒホールド (日本)	

① 表中的这些“尼龙”又称“耐綸”，下同。

(ii) 制 法 关于聚酰胺的制法在合成纖維紡絲工程以前是完全相同的, 故从略。

(iii) 性质 表17.40为各种尼龙成型品的物理性质。一般尼龙较之其他热塑性塑料其耐热性大, 在熔点附近的高温下其强度降低较小, 为其特征。

聚酰胺树脂的耐油性虽佳, 但能溶解于酚类或甲酸中。又有优良的耐磨损性, 对钢的磨擦系数小, 亦为其优点, 适于机械部件制造之用。

表 17.40 各种聚酰胺树脂的一般性质

性 质	尼 龙 66	尼龙 610	尼 龙 6
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	735	500	785
伸长 (%)	90	90	40
弹性系数 (公斤/厘米 ²)	28000	18000	27000
剪断强度 (公斤/厘米 ²)	675	590	450
悬臂梁式 (Izod) 抗冲击强度 (呎·磅/吋)	1.0	1.0	1.0
刚性率 (公斤/厘米 ²)	14000	10500	7500
抗弯曲强度 (公斤/厘米 ²)	970	560	1040
压缩强度 (公斤/厘米 ²)	—	—	800
硬度 (Rockwell)	R118	R111	R126
流动温度 (°C)	250	203	205
热变形温度 (°C)	65.6	57.2	61.5
体积电阻 (欧姆·厘米)	4.5×10^{13}	4×10^{14}	7×10^{14}
介电强度 (千伏/毫米)	15.2	18.5	39.6
介电常数 (10 ⁶ 周/秒)	3.4	3.5	3.3
功率因数 (10 ⁶ 周/秒)	0.04	0.03	0.065
比重	1.14	1.09	1.14
吸水率 (%)	1.5	0.4	1.5

表 17.41 尼龙的磨损量与磨擦系数

组 成	潤 滑 剂	負 荷 (磅/吋 ²)	磨擦速度 (呎/分)	磨 損 量 (吋/0.5小时)	平 均 磨擦系数
尼龙对钢材	水	1050	156	0.0092	0.404
尼龙对钢材	SAE① No. 11	1550	156	0.005	0.140
尼龙对尼龙	无	1050	156	0.0016	0.039~0.099

① 汽车工程技术家协会。

(iv) 用途 如表17.42所示。

乙、聚亚氨基甲酸酯系合成树脂 (关于聚亚氨基甲酸酯类合成纤维参照V, 18.2.7; 关于该系统的橡胶参照V, 19.2.7)

表 17.42 聚酰胺系合成树脂的用途举例

工业用品	轴承、齿轮、凸轮、衬片、盘根、薄膜、窄带、刷子
电气用品	开关箱、蓄电池箱、电线被覆等
家庭用品	纽扣、拉链、带、梳子、厨房用具(杯、叉、盘)工艺品、户外月家具等
医疗用品	注射器、缝合丝、医院用各种器具

(i) 种类 聚酯类(或聚醚类)与二异氰酸酯类反应所生成的聚合物,一般称为聚亚氨基甲酸酯(polyurethanes)。制造时变换其原料的组成、配比等,可得到种种性能不同的产品——从橡胶状的软质产品乃至硬质产品。广泛用作合成橡胶、涂料、粘结剂、合成纤维、泡沫塑料等。

(ii) 制法 聚合体的制法本章从略。其异氰酸基与水反应可发生二氧化碳。这一性质可利用来制取泡沫塑料。

(iii) 性质与用途

(I) 泡沫塑料 由聚亚氨基甲酸酯制得的泡沫塑料,其耐油、耐溶剂、耐老化性能均优良,且具有自动灭火性,又可以在使用的现场临时进行发泡。故与它种泡沫塑料相比,具有许多优点。这类泡沫塑料有软质的和硬质的。它们的一般性质见表17.43。

表 17.43 聚亚氨基甲酸酯泡沫塑料的一般性质

性 质 \ 种 类	软 质	硬 质		
视比重	0.024~0.063	0.024~0.08	0.096~0.24	0.24~0.4
压缩强度(磅/吋 ²)	0.5~2.0	5~25	100~300	450~1000
抗张强度(磅/吋 ²)	15~40	25~50	150~300	450~1000
切断强度(磅/吋 ²)		2~50	50~250	>250
导热率(BTU/呎 ² /小时/°F/吋)	0.2~0.3	0.2~0.25	0.2~0.25	0.2~0.25
最高使用温度(℃)	135	120	120	150
介电常数	1.0~1.3	1.05	1.20	1.40
介电正切	$1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$	0.5×10^{-3}	1×10^{-3}	3×10^{-3}

(i) 种类 由聚酯或聚醚类与二异氰酸酯类反应所生成的聚合物通称为聚亚氨基甲酸酯类(polyurethanes)。因原料的组成以及配比的不同,可以制得从软质橡胶状物质直到硬质物质,其性能范围很广。用于合成橡胶、涂料、粘结剂、合成纤维、海绵状泡沫塑料等方面。

(ii) 制法 关于聚合体的制造本章从略。异氰酸基与水反应能发生二氧化碳,海绵状泡沫塑料就是利用这一性质制成的。

(iii) 性质与用途

(I) 海绵状泡沫塑料 普通聚异氰酸酯的泡沫塑料具有优良的耐油性、耐溶剂性、耐老化性，燃时自熄，又有现场发泡的可能性，较之其他泡沫塑料优点较多。此种塑料有软质与硬质之分，其一般性能如表 17.43 所示。

软质泡沫塑料具有适当的回弹性和弯曲疲劳特性，故广泛用于弹性座垫、床垫、衣料、玩具等。硬质泡沫塑料具有优良的压缩、抗张、拉裂、耐冲击等机械强度，适用于绝热、结构材料、装饰、隔音材料等方面。

(II) 粘結剂 聚亚氨基甲酸酯树脂化学性质活泼，可与天然纤维、金属、玻璃、木材、各种塑料进行化学的结合，以发挥其强大的粘結力。并且一般由于粘度较低，极性较大，对于粘結面润湿性较强，故在被粘体上容易涂布。又根据不同配方，可使之在常温硬化或加热硬化。但此种粘結剂适用期 (pot life) 短为其缺点。

(III) 涂料 聚亚氨基甲酸酯树脂用于涂料亦具有许多特长。有常温硬化型与烘漆型两种。二者在涂膜的密結性、耐磨损性、耐溶剂性、耐气候性、耐老化性、光泽等方面均为优秀。常温硬化型主要用于木工，橡胶、塑料等的涂料，烘漆型者主要为金属的保护涂膜、电线用绝缘瓷漆、浸涂用清漆等方面。

丙、聚乙烯醇系合成树脂 关于聚乙烯醇(PVA)的制法参照V, 18.2.5。

聚乙烯醇单独成型者只能得到脆的角状物质，一向均未予以利用。如加入适当的增塑剂则得到耐油性、耐冲击性、抗张性强的成型品。增塑剂以乙二醇、聚乙二醇、甘油、1,4-丁二醇为适当。利用挤压机可得板状，管状物，如适当延伸，可达抗张强度为4500公斤/厘米²的制品，用于输油管、机械用带、机械部件。又经涂胶流散法成型的薄膜可作为食品、油脂、衣料等的包装材料，又利用其水溶性，可用于农药、洗涤剂等的包装材料，或用于极薄的米纸 (oblate) 的制造。

在特殊用途方面，可利用其通过延伸的双重折射性可以制造偏光过滤器，又加入水溶性染料可以制造照相用滤光器。

聚乙烯醇的水溶液可用于纺织品的上浆剂，又在造纸时添加可以增加纸的强度。此外，如作为水性涂料的基底，木材、纸张的粘結剂，油脂、蜡的乳化分散剂，化粧品、医药品的增粘剂等均为其重要用途。

聚乙烯醇的水溶性是被原料聚醋酸乙烯的水解率所左右的。因用途之不同，必须选择适当的品种。一般水解率在95%以上者在冷水中膨润，温水中可溶；85%者在冷水中可溶，温水中不溶；50%以下者，冷温水中不溶，有机溶剂中可溶。又聚乙烯醇刚刚水解后在冷水中虽可溶，长时放置后即渐不易溶解，将其加热至180~200℃则即使在热水中亦不溶解。

丁、聚乙烯醇缩丁醛 聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 系以聚乙烯醇用丁醛缩

醛化而得，在多數的溶剂或增塑剂中可溶，又与多數的天然树脂或合成树脂有相溶性，为重要的其他合成树脂、粘結剂的改性剂及添加剂。又聚乙烯醇縮丁醛本身亦有重要的用途，茲分述如下。

(i) 涂料 将四羟基銻鉻黃^①分散于聚乙烯醇縮丁醛液中，于此分散液中加入稀薄的醇性磷酸，即成为对种种金属表面具有强粘結力的物质，有强力的防銹效果。为常用的打底涂料，因目的之不同，可有种种不同配方。又关于机械部件的可以脫除的涂料，亦可利用聚乙烯醇縮丁醛。

(ii) 安全玻璃 高聚合度的聚乙烯醇縮丁醛与良好的耐寒性增塑剂相配合成为膜状后，用清洁的玻璃板相挟，加热加压即为制品。用聚乙烯醇縮丁醛膜所制安全玻璃其透明性良好，冷热的影响小，日晒不变颜色，又与玻璃的粘結力优良，故用于汽車、飞机等的安全玻璃与防弹玻璃的中間薄膜。

(iii) 树脂加工 聚乙烯醇縮丁醛与增塑剂及油酸相混合，在碱性水中分散成为乳液，适于纖維的上浆和織物的涂胶之用。

(iv) 粘結剂 聚乙烯醇縮丁醛对于很多种材料，無論是粗面或是平面，其粘結力均十分良好，但单独作为粘結剂，除安全玻璃外，其他方面应用者甚少。一般都是与酚醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂等相混合，用作紙、布、酚醛树脂制品、橡胶、皮革等的粘結剂与挟带用粘結剂。

戊、石油树脂 参照IV，16.4。

己、布通 (buton) 树脂 参照IV，14.11。

庚、二甲苯树脂 关于二甲苯树脂的沿革和制法可参照IV，15.12.2。

二甲苯树脂与一元酸、多元酸、酸类易于反应，因各项用途的要求而制成种种改性树脂。

(i) 在涂料方面的应用 100%二甲苯树脂单独虽不硬化，但如利用纖維素类的树脂作为增塑剂时，則可使其涂膜的光泽、耐水性、流展性有所提高，又以松脂或烷基苯酚等改性的二甲苯树脂添加于干性油中应用时，可較酚醛树脂更富于耐气候性、耐碱性，适用于金属打底涂料 (“wash primer”)，烘漆、涂漆等方面的用途。

(ii) 在合成橡胶方面的应用 当将合成橡胶应用于輪胎、胶带、胶鞋类的制造时，由于缺乏粘結性而有与衬布材料层脫落的傾向。为了改进这一缺点，可以掺入二甲苯改性树脂使之有粘結性，并在硫化后的性能亦有所改善，故为人們所喜用。

(iii) 在成型物及层压品方面的应用 当将二甲苯树脂与苯酚或酚醛树脂反应时可得耐水性及电性能良好的热固性树脂，与酚醛树脂同样用于成型

① 其組成大致是 $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCrO}_4$ 或 $5\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，为各种銻鉻黃顏料中防銹力最佳的一种。——譯者

材料。又将二甲苯树脂溶于适当的溶剂中，以溶液浸渍纸或布，然后将溶剂经干燥除去，再加压、加热成型，可得层压板。

兹将酚醛树脂与二甲苯树脂的电绝缘用层压板的性能列表比较如下。

表 17.44 二甲苯树脂与酚醛树脂层压板的性能比较

性 质	二甲苯树脂层压板	酚醛树脂层压板	种 类	二甲苯树脂层压板	酚醛树脂层压板
种 类	性 质	性 质	性 质	性 质	性 质
底材	纸	纸	抗击穿电压(伏/密耳)	500~600	500
硬度(普林内尔)	48	35~45	介电常数(10^6 周/秒)	4.5~4.6	5.1~5.2
吸水性(毫克/100厘米 ²)	23	80~100	介电正切(10^6 周/秒)	0.040	0.044
绝缘电阻(m Ω)常态	$10^6 \sim 10^7$	$10^4 \sim 10^6$	弯曲强度(公斤/毫米 ²)	18~20	17~20
绝缘电阻(m Ω)煮沸后	$10^4 \sim 10^5$	$10^2 \sim 10^3$	抗张强度(公斤/厘米 ²)	8~10	7~13

辛、ABS树脂 本树脂是由丙烯腈、丁二烯及苯乙烯三组份而成的聚合体，为价格比较高的树脂，也是最近引人重视的树脂。ABS树脂的性质有如表17.45所示，由表可知其具有良好的抗冲击性，尤其是在低温时具有无比的冲击强度，而热变形温度之高亦为其特征。此外尚有耐气候性、耐化学药品性、耐油性等优点，而加工性能良好，适用于注塑成型，挤压成型、磨光、真空成型，吹塑成型等方法。

表 17.45 ABS树脂的物理性质

种 类	A 型	B 型	种 类	A 型	B 型
性 质	性 质	性 质	性 质	性 质	性 质
抗冲击强度(公斤/厘米/厘米)	49	27	软化点(℃)	100	100
23℃(悬臂梁式，四口) —30℃	3.3	19	比重	1.05	1.01
抗张强度(公斤/厘米 ²)	350	320	硬度(Rockwell)	R100	R85
伸长(%)	20~50	20~40	颜色	淡黄色	不透明
弹性系数(拉伸)(公斤/厘米 ²)	18000	18000			

ABS树脂的有趣的应用领域中特别引人注目的是与其他树脂的掺合。其中尤其是和聚氯乙烯的捏合特别重要。于聚氯乙烯中加入ABS树脂20~30%予以捏合，则其耐冲击性有显著的提高，而抗张强度与硬度无大变化，热变形温度提高，加工性能良好。这样的情况在和普通的增塑剂或氨基橡胶相捏合是不可能达到的。但这样的聚氯乙烯树脂不能制成透明制品，且价格高昂，是其缺点。

ABS树脂分为A型与B型两类。

(i) **A型ABS树脂** 这一类型的树脂是由苯乙烯与丙烯腈的共聚体与丁腈橡胶（丁二烯与丙烯腈的共聚体）所形成的共聚掺合物（polymer blend）。丁腈橡胶由于与苯乙烯和丙烯腈的共聚体有相溶性，通过掺合致使苯乙烯-丙烯腈共聚体可塑化，掺合物的软化点下降。但如将丁腈橡胶加以某种程度的硫化时，即可成为热变形温度高的材料。

A型的ABS树脂，根据苯乙烯-丙烯腈与橡胶的混合比之不同或橡胶组成的变化，可以得到种种不同性质的制品。属于A型的代表性品种为“克拉拉斯蒂克（Kralastic）”。

(ii) **B型ABS树脂** 这种树脂是在聚丁二烯胶乳的共存下由苯乙烯与丙烯腈共聚而得。因此，它乃是由聚丁二烯和苯乙烯-丙烯腈共聚体再行接枝共聚而成的三组份共聚掺合物（polymer blend）。聚丁二烯与苯乙烯-丙烯腈共聚体的单纯混合物其质脆弱，但如此二组份互相化合，则形成强韧的接枝共聚体ABS树脂。因此，苯乙烯与丙烯腈接枝橡胶与未接枝橡胶含量的平衡非常重要，其比例因聚合条件而定。

B型树脂中聚丁二烯含量大致为10~40%，随着橡胶含量的增加而耐冲击性加大。又聚丁二烯的脆化温度非常之低，故B型树脂即使在低温亦能维持其耐冲击性。属于这一类型者有“赛可拉克（Cycolac）”。

两类型ABS树脂都是用在使用聚苯乙烯不十分适当的场合如真空成型的冷藏库衬垫，机械、仪表的罩或套以及各种家庭用品，其用途很广。

〔大島 敬治，堀内 光〕

18. 合成纖維

18.1 概 論

18.1.1 何謂合成纖維

棉、毛、絲、麻等天然纖維；人造絲等再生纖維，它們的一個共同點是由線型(鏈狀)高分子物質所形成。例如棉纖維是由葡萄糖脫水物($C_6H_{10}O_5$)的分子經由鏈狀結合而得的纖維素分子(高分子)所構成。

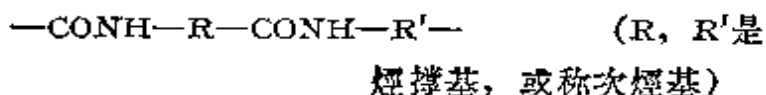
天然纖維，其構成物質是植物或動物在生理過程中形成的線型高分子物質。再生纖維是由天然形成的高分子物質經過化學反應，在成型為纖維的同時又恢復為原來天然高分子形狀的物質。因此，無論是天然纖維或是再生纖維，實質上都是天然的高分子物質。

合成纖維也是由線型高分子物質所構成，這與前者並無二致。合成纖維之所以稱之為“合成”，它與天然纖維或再生纖維所不同之處，是形成纖維的高分子物質乃是人工合成的高聚物。

18.1.2 合成纖維的種類

根據構成纖維高分子的化學結構的特徵，合成纖維可分為許多系統。

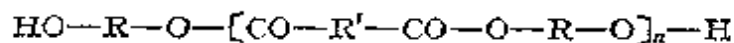
甲、聚酰胺系合成纖維 是由酰亞胺基($CONH$)與烴基(或取代了的烴基)結合而得的結構單元頭尾相連結而形成的線型高分子物質，也就是由線型聚酰胺所成的合成纖維。通稱為尼龍其分子結構為：



許多這樣的單元線型地連結起來。做為纖維而具有實用價值者，其分子長度要在 $1000 \text{ \AA}$ 以上。

由上示分子結構可知，聚酰胺類纖維，因式中R及R'之不同，尚有種種不同類型。此點有待分論中詳述。具有代表性的聚酰胺系合成纖維為尼龍6(耐綸6) $[\text{—(CH}_2)_5\text{CONH—}]_n$ 及尼龍66(耐綸66) $[\text{—(CH}_2)_4\text{—NHCO—(CH}_2)_4\text{—CONH—}]_n$ 。

乙、聚酯系合成纖維 為酯基(—O—CO—)與多數烴撐基(次烴基)或苯撐基(或者是它們的取代基)結合而形成的線型高分子的纖維。一般的分子結構如下：

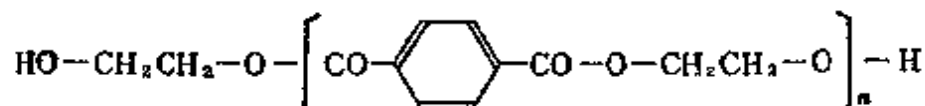


R及R'為烴撐基 $\text{—(CH}_2)_m\text{—}$ 一類的脂肪族基團或苯撐基類

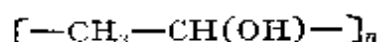


的芳香族基团。

具有代表性的品种为日本的帝特纶（ラトロン），英国的特丽纶（Terylene）、美国的达克纶（Dacron）。这些都是聚对苯二甲酸乙二醇酯。其结构如下：



丙、聚乙烯醇类合成纤维（维尼纶） 维尼纶系合成纤维是由聚乙烯醇或其衍生物而制成的，是以聚乙烯醇为主体的合成纤维。聚乙烯醇有下列的结构：



这一系统的合成纤维已经工业化者只有日本发明的维尼纶一种。从维尼纶的构成组分的种类言，可有若干品种，此点容当后述。

丁、聚丙烯腈系合成纤维 包括以丙烯腈（ $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ）单独聚合的聚丙烯腈纤维，或者与其他成份共聚体而得的各种纤维。一般丙烯腈的含量在85%以上，但也有的仅40~60%。这一系的代表性品种有美国的奥纶（Orlon）、西德的维（PAN），日本已经工业化者有爱克斯兰（エケステン），卡希米纶（カシミロン）、卡内卡纶（カネカロン）、崩内尔（ボンネル）等。

戊、聚氯乙烯系合成纤维 这是由聚氯乙烯（ $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$ ）_n所形成的合成纤维。属于这一系统的有日本的特维纶（テビロン）及法国的罗维尔（Rhovyl）。

己、聚偏氯乙烯系合成纤维 此系氯乙烯与偏氯乙烯的共聚体纤维。其一般化学结构如下：



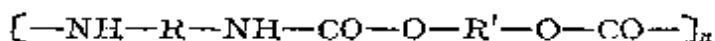
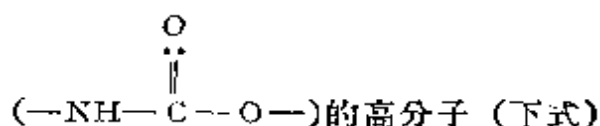
庚、聚烯烃类合成纤维 是由聚烯烃所形成的纤维，有聚乙烯纤维及聚丙烯纤维。

（i）聚乙烯纤维 系由聚乙烯（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）_n所形成的合成纤维。聚乙烯有高压、中压及低压三类，每类又由于聚合方法的不同而有种种不同品种，其中高压聚乙烯不适于合成纤维之用。

（i i）聚丙烯纤维 系由等规聚丙烯所形成的合成纤维，以意大利蒙特卡蒂尼公司开始，目前世界上有很多地方进行着工业化的研究。

辛、聚脲系合成纤维 系线型聚尿素所形成的合成纤维。所谓聚尿素系于分子链中以 $-\text{NHCONH}-$ 基团周期地结合而形成的高分子物质，一般用 $\left[(\text{CH}_2)_m\text{NH}\cdot\text{CONH}-\right]_n$ 表示。属于这一系统者，在日本正在进行工业试

壬、聚亚氨基甲酸酯系合成纤维 为具有亚氨基甲酸酯结构



所形成的纤维。属于这一系统者有西德的贝纶 U (Perlon U)，其结构式如上列通式，其中 R 为 $(\text{CH}_2)_6$ ，R' 为 $(\text{CH}_2)_4$ 。

18.1.3 合成纤维的制造原理

合成纤维的一般制法有如图 18.1 所示。

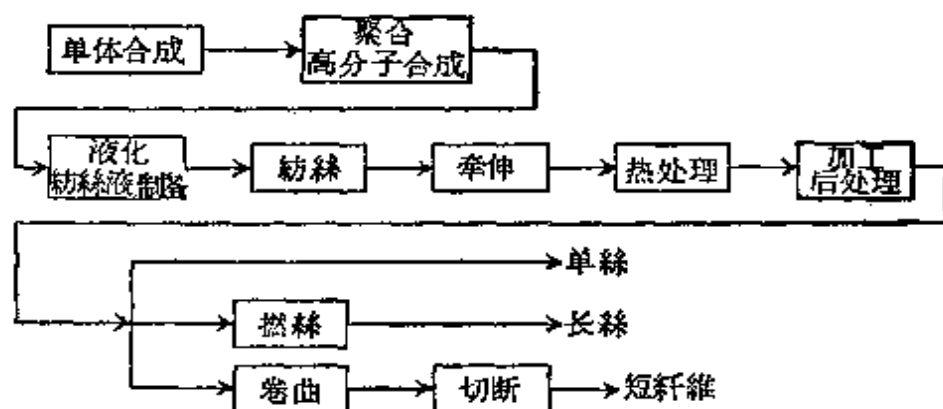
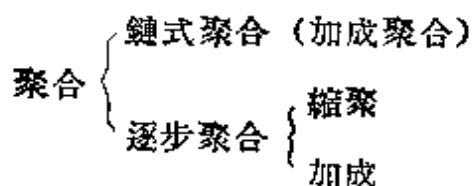


图 18.1 合成纤维的一般制法

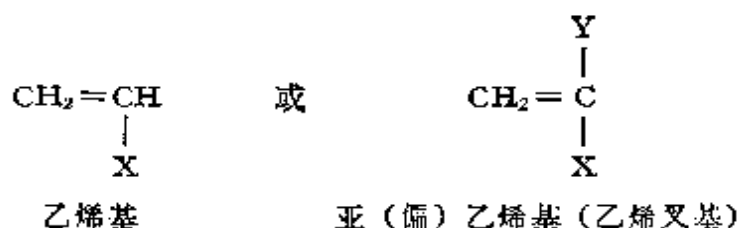
合成纤维的制造工艺，大致分为高分子合成（纤维本质的形成），纤维的成型（纺丝）及后处理三个阶段。

甲、高分子合成 如前所述，为了生成纤维就必须合成链状或线型高分子。这一高聚体其分子量如不达到某种程度以上，就不会具有形成纤维的能力。例如尼龙（耐纶）的生成，为了形成纤维的形态，就要求分子量在10000以上（分子长度在1000 Å 以上）。一般做为纤维，还要求其具有一定的必要的强韧性，这虽因聚合体的种类与结构而有所不同，但一般缩聚体的平均分子量要在10000以上，加聚体约在30000以上。

高分子的合成反应称为聚合反应，其分类如下：



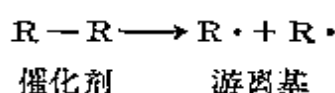
(i) 链式聚合所需合成纤维原料 能够通过链式聚合而生成 高分子物质的化合物；要具有以下形式：



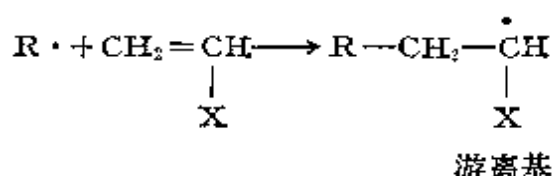
X、Y为氢、烷基、羧基，有时也可以是 $\text{CH}_2=\text{C}-$ 基，在鏈式聚合反应中，

这些双键被打开而許多单体分子即互相結合。此刻的聚合形式可以是游离基型聚合，也可以是离子型聚合，而在合成纖維工业中主要是后者。游离基型的聚合反应，其第一阶段为游离基的生成，工业上一般是通过催化剂的分解而进行的，但有时通过热和光的作用也可以进行。以下系就催化剂的分解而产生的鏈式反应加以說明。

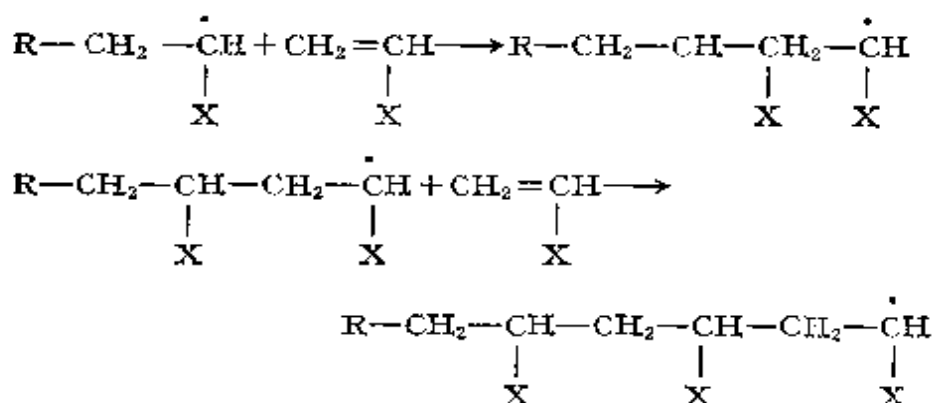
催化剂的分解



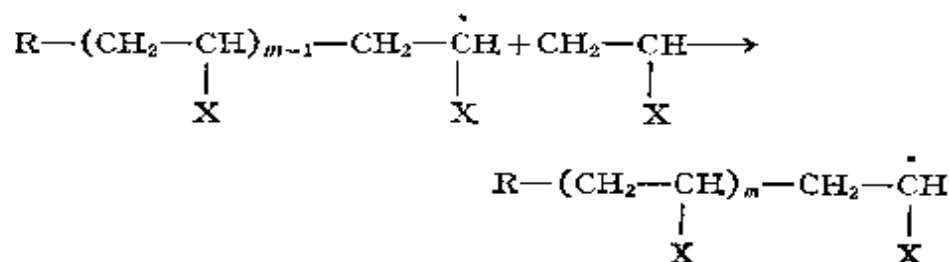
初反应



当游离基与不活泼的分子相冲突时，則与該分子化合而将其双键打开，在游离基与不活泼分子相化合的同时，所生成化合物本身亦呈活化。这些活化的分子进一步与不活泼分子相冲突、相接触，逐步发生鏈式反应（連鎖反应）。



以上反应的形成一般可用下式表示：



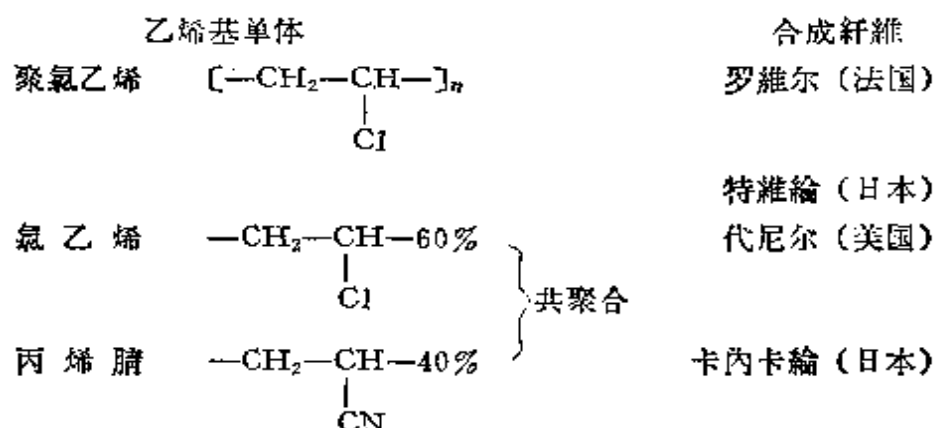
鏈式反应的終止可由游离基的相互反应或鏈轉移作用而达成。

鏈式聚合与逐步聚合时不同，其反应中間体不容易穩定地提取出来。較之逐步聚合易于得到大分子量的聚合体。

可做为合成纖維利用的，不仅是一种单体单独聚合成具有 $(\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$



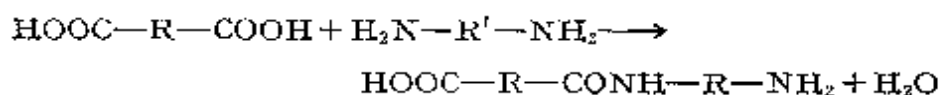
結構的高聚物，而且也可以是两种以上不同的乙烯系統单体所形成的共聚合体，茲举例如下：



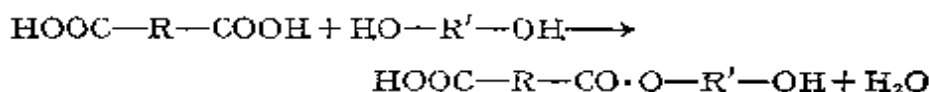
(ii) 逐步反应合成纖維的原料 逐步反应是每一反应形成一种稳定的化合物，这一化合物进一步与其他分子反应，使得分子量增加，而成为另一种稳定的化合物，就这样逐步地增加分子量，成长为分子量很大的化合物。这样的反应就是逐步反应，它和鏈式反应所不同之点，是每一反应均生成一种稳定的化合物，因此，聚合度随時間而增加，并可將稳定形态中間体取出。

逐步反应，視每一反应之分离出简单分子与否，而可分为縮聚反应与加聚反应。縮聚反应时每一反应均分离出简单的分子。例如以下两类反应属于縮聚反应。

二元酸 $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ 与二胺 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'-\text{NH}_2$ 之生成聚酰胺：

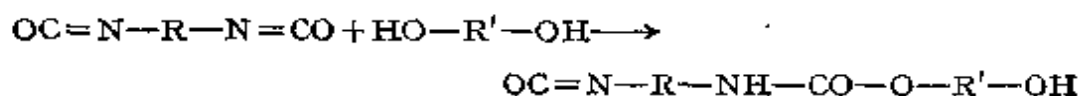


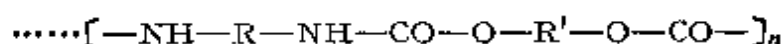
二元酸 $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ 与二元醇 $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$ 之生成聚酯：



根据上述反应所制造的物质有尼龙 (耐綸)，帝特綸 (テトロン) 等。

加聚反应如二异氰酸酯 $\text{OC}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{CO}$ 与二元醇 $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$ 反应生成聚亚氨基甲酸酯类。





这一系统的合成纤维有西德的贝纶 U (Perlon U)。

乙、紡絲

(i) 紡絲原液的制备 通过高聚合反应所得高分子物质在制成纤维时，必须先使之成为液态或者最低限度亦须成为充分可塑的状态。这样状态的物质称为紡絲液或原液。紡絲液的最重要的性质是它的可紡性，与这一性质具有重大关系的是紡絲液的粘度。

紡絲液有种种配制方法，其中重要者有二，一为熔融法，另一为溶解法。熔融法是将原料高聚物，加热熔融或软化使之成为可塑状态，它在原理上虽最简单，但如果是在熔融前即行分解的原料，例如聚丙烯腈等，即不适用。对于尼龙（耐纶）类熔点较为清楚的物质采用此法是较为恰当的。此外聚酯纤维如特丽纶、达克纶，帝特隆等亦可利用此法。偏氯乙烯系（莎纶、吴羽纶等）物质在加热时可以软化成为可塑状态，但软化温度与热分解温度之间距离非常之短，利用此法则常须加入必要量的增塑剂及稳定剂。

溶解法系将原料高聚物用溶剂溶解以制成紡絲液者。有机溶剂与无机溶剂均可使用。例如帝维纶（テビロン；聚氯乙烯系，帝人公司）系用苯与丙酮的混合物；奥纶（Orlon，聚丙烯腈系，杜邦公司）系用二甲基（替）甲酰胺等有机溶剂；维尼纶（聚乙烯醇类，日本）系以水为溶剂，库别斯兰（聚丙烯腈系，美国 A C C 公司）则采用硫氰酸盐等无机溶剂。

(ii) 紡絲 不论是熔融法还是溶解法，都是把配制好了的紡絲液由紡絲头的紡絲孔内压出或引出，在成为纤维形状的同时，必须先使之凝固。凝固可有两种方式，一是将紡絲液由紡絲孔压入或引入空气中，通过空气被冷却或使溶剂蒸发，从而使纤维凝固，称为干式紡絲法；其他一种是将紡絲液通过紡絲孔后立即压入或引入一种液体中（主要是水或无机物的水溶液），通过冷却或化学变化而被凝固，称为湿式紡絲法。这些进行凝固用的浴称为凝固浴。

根据前述紡絲液的制备和凝固方式，总括起来从原理上讲可有以下四种紡絲方式。

(例)

- | | |
|-------------------|---|
| (1) 干式熔融紡絲 (熔融紡絲) | 尼龙，帝特纶 |
| (2) 干式溶解紡絲 (干式紡絲) | 奥纶，帝维纶 |
| (3) 湿式熔融紡絲 | |
| (4) 湿式溶解紡絲 (湿式紡絲) | 维尼纶，爱克斯兰 (エクスラン)，
卡希米纶 (カシミロン)，崩内尔
(ボンネル) |

迄目前为止，工业上所实施的方法是 (1)、(2)、(4) 三法，各

按括弧内的名称加以称呼。

丙、后处理 在紡絲后的后处理工程中，尤其是对于纖維的特征具有重要性的处理为拉伸和热处理。

(i) **拉伸** 最終制得的合成纖維，其纖維的本质是构成纖維的各个线型高分子大体是沿着纖維伸长的方向排列的。线型高分子的排列状态是由整齐規則而致密排列的部分与不是这样的部分所組成。前者形成結晶区，后者形成非結晶区。各个线型高分子都是一长串結晶区与非結晶区所組成的。

在結晶区内，气体及液体不易浸透，又可抵抗分子的位移。在纖維中如果結晶区过多时，沿纖維长軸的方向虽非常之强，但要发硬发脆，伸长度小，缺少作为纖維的实用价值；又如結晶区过少时，則伸长度以及柔軟性过大，也沒有实用价值。因此，为了获得实用的纖維，必須把結晶区与非結晶区加以适当的組合。

刚刚从紡絲浴出来的纖維几乎都是既无一定分子排列亦无結晶化的物质，其强度极弱，伸长度过大。例如尼龙在刚刚紡絲后，即略施力量亦可以延伸，具有400%以上的伸长度，即去掉张力亦不恢复原状。因此，把紡絲后的纖維通过拉伸（牵伸）以后卷曲的线型高分子得以延伸，并加大其向拉伸方向（纖維长軸的方向）的排列程度，使之由无定形向結晶形轉移。这样可使尼龙成为具有伸长度20~30%，强度为5克/縲以上的纖維。

拉伸的倍数普通为3~5倍，拉伸的溫度以及其他条件因纖維的种类而有所不同。例如以溫度而言，因为拉伸是在二級轉变点以上的溫度方为有效，故对于二級轉变点高的纖維常是一面加热一面拉伸。如帝特綸虽在70℃以上进行，而尼龙則由于拉伸时发热，故在常温拉伸即可到达其适当的溫度要求。

拉伸的效果，因高分子的种类以及聚合度的大小而有不同，有的即使是大粘度的紡絲液，而紡絲头的孔径也不能小的情况下，亦能引出較細的絲米。

(ii) **热处理** 合成纖維通过热处理而有显著效果者很多。热处理一般可使纖維的耐溶剂性、耐水性、热軟化性、伸长度、形态的稳定性等有显著的提高。例如維尼綸，热处理前即使浸漬于40℃以下的水中已大为膨胀，但經過充分热处理后甚至可以耐95~100℃的热水。

热处理时，由于线型高分子的热运动，卷曲的分子被拉伸或分子相互間所作用的斥力与引力的大小发生改变，因而使线型高分子物的分子向着最小势能的方向轉位。故在紡絲以及拉伸时所产生的形变可被消除，分子的排列趋于整齐，結晶性增进，尤其是在含有一CO—NH—、OH、CN等易于与氢結合的基团的合成纖維，同样地在拉伸时可以形成較为坚固的氢鍵。

关于热处理的溫度、处理時間以及其他条件，根据纖維的种类自有所不同；而加热的介质，如热空气、热水、蒸气、熔融金属、熔融无机盐类、石蜡等，应依照处理的目的而适預选择。

18.1.4 合成纤维在纤维界所处的地位

甲、分类上的地位 各种纺织纤维的分类，在细节上虽有所不同，但在本质上则有共同的标准。也就是在纤维形成时人为的程度。例如棉、毛、麻、丝等虽然也要通过人的栽培、畜牧、养蚕等过程，然而纤维的形成则是依靠植物或动物的本身，人力只是起间接的作用。这类纤维总称天然纤维。

在另一方面，通过人工方法而使之形成纤维形态的纤维总称人造纤维。人造纤维多由化学方法制造，故又称为化学纤维。人造纤维所用原料有无机与有机两类，故又有无机纤维与有机纤维之分。有机纤维由于形成纤维过程中人工介入程度的不同，又有再生纤维、半合成纤维与合成纤维之别。再生纤维虽然是属于天然形成的线型高分子物质，但它原来并不是纤维状态，而是通过人工方法才成为纤维状态的。半合成纤维，在通过人工方法成为纤维形态这点上虽与再生纤维并无二致，但其纤维原料并非是自然界原来的线型高分子，而是人为的将天然高分子与其他化合物相结合而得的纤维状物质。

合成纤维如前所述，不但是纤维的成型，而且其成型所用的原料也都是用人工方法所制成的线型高分子物质，此乃其特征。也就是从人为的程度来说，合成纤维是最高程度的人造纤维。

表18.1所示系日本纤维学会的分类法。

乙、历史上的地位 迄今为止，关于纤维在技术史上的发展有三个革命阶段。第一阶段是18世纪中叶，以产业革命为先导而发明和发展了一系列的纺织机、力织机。

第二阶段是19世纪末关于硝酸纤维、铜氨纤维和粘胶纤维等再生纤维的发明。

第三阶段是1930年以后各种合成纤维的发明和工业化。

第一阶段的革命系机械革命，第二阶段再生纤维的发明已达到化学革命阶段，但此处化学还只意味着人工从半途中插手。合成纤维的发明即第三革命阶段才是真正通过化学方法合成线型高分子的革命阶段。科学的发展方向之一，是由力学开始直到原子核物理学的过程，亦即逐渐向物质内部发展，而合成纤维的发明过程，乃是科学与技术相结合的必然成果。

丙、合成纤维的产量 自从1900年以后世界各主要纤维产量的变迁情况，有如表18.4所示。

在全部纤维中合成纤维所占比率虽尚不过几个%，但其产量的增长速度较其他纤维为快，而比率则是逐渐上升。这一点如与棉花、羊毛等在长期其产量比率逐渐下降相比，是一个很好的对照。又仅就各类化学纤维本身的增长情况来说，是合成纤维在发展，而再生纤维则有停滞之感。也可以说，当前化学纤维也是逐渐走向合成纤维的时代。

一些国家主要几类合成纤维在1959年的产量如表18.5所示。在各类品种

表 18.1 纤维的分类

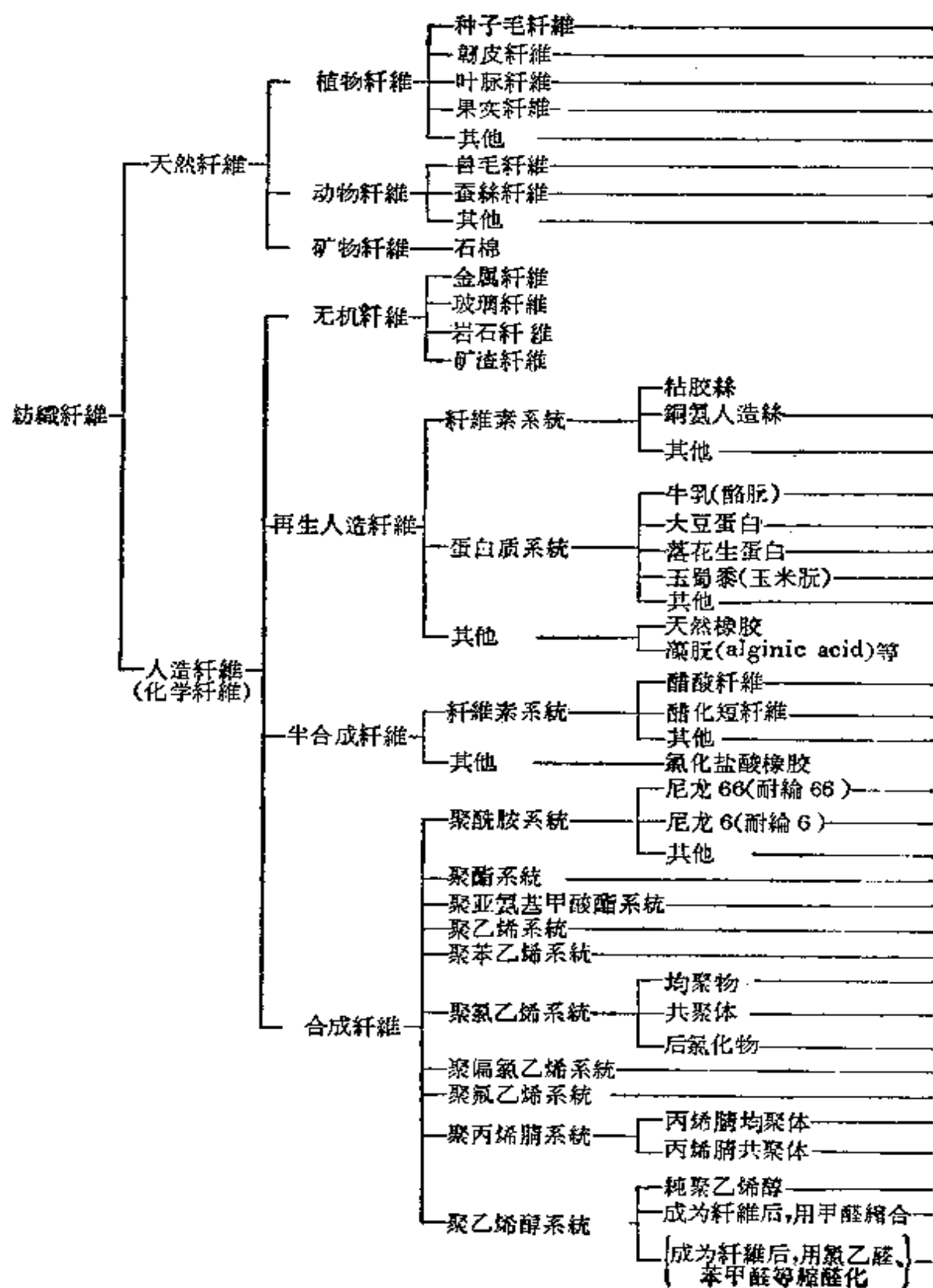


表 (日 本 纤 维 学 会)

- 棉,木棉,
- 亚麻,大麻,苧麻,苘麻(青麻),(槿麻)
- 蕉麻(馬尼拉麻),剑麻(*Agave sisalana*),新西兰麻
- 椰子
- 灯心草(蔴)
- 羊毛,山羊毛,安哥拉山羊毛,开司米羊毛,骆驼毛,羊驼毛(alpaca),
- 家蚕丝,野蚕丝(柞蚕丝,天然蚕丝)
- 蛛丝

(注) 人造纤维最右栏为商标名称。
但在有些国家代尼尔(Dynel)
系指丙烯腈与氯乙烯共聚体,
莎纶(Caran)系指聚偏氯乙烯
纤维的通称。

- 彭帛(Bemberg)
- 硝化纤维
- 皂化醋酸纤维等—福弟纤(Fortisan)
- 兰尼伯尔(Lanital),阿拉腊克(Aralac),卡丝纶(Caslen),
- 菲帛罗纶(Fibrolene),卡苏兰那(Casolana),美林奴之(Merinova)
- 棉纶(Soylon)
- 阿雷尔(Ardil)
- 维卡拉(Vicara)
- 再生蚕丝
- 埃斯特纶(Estron),采拉尼丝(Celanese),色列斯特纶,埃斯托拉
- 米那莱奴米那立滋西尔可斯(Celcos, 部分皂化了的醋酸短纤维)
- 阿嘉托维丝特儿兰
- 乙基纤维素
- 尼龙 —杜邦尼龙(DuPont Nylon),貝纶 T(Perlon T),尼龙 Nailon(意大利)
- (耐纶) —阿米纶,貝纶 L (Perlon L), 格丽纶(Grilon),
- 丽利絮(Lilt-on), 恩卡纶(Enkalon)
- 丽纶(Rilsan)
- 特丽纶(Terylene),达克纶(Dacron),赫纶,的确凉
- 貝纶U(PerlonU),博尔兰
- 维耐恩(Wynen),丽汶(Reevon)
- 波利菲帛(Polyfiber),阿尔凡尔(Algil)
- PCU,罗维尔(Rhovyl),莫维尔(Movyl),杜母维尔(Thermovyl)
- 维絮(Vinyon, + 醋酸乙烯),维絮N(VinyonN, + 丙烯腈),
- 佩采(Pe Ce) 代尼尔(Dynel, + 丙烯腈)
- 莎纶(Caran),维纶(Velon),全敷哈纶(クレハロン)
- 泰芙纶(Teflon)
- 奥纶(Orlon),粒(Pan)
- 维絮N(VinyonN),代尼尔(Dynel),X-51(+ 甲基丙烯酸甲酯),
- 在日本尚未工业化,森索菲尔(Synthofil) 阿克丽纶(Acrilan, + 醋酸乙烯)
- 维尼纶 —庫拉纶庫列莫那卡內維延繆纶吳纶
- 維尼纶 —維尼纶 C,AN,S

表 18.2 一些重要合成纤维的发明年份

发明年代	名 称	系 統	发明国别	組 成
1931	Pe Ce U	聚氯乙烯	德	聚氯乙烯
31	Synthofil	聚乙烯醇	德	聚乙烯醇(水溶性)
34	Pe Ce 纤维	聚氯乙烯	德	后氯化聚氯乙烯
36	Nylon	聚酰胺	美	己二胺与己二酸的缩聚体
36	Vinyon	聚氯乙烯	美	氯乙烯与醋酸乙烯共聚体
37	Caran	聚偏氯乙烯	美	偏氯乙烯-氯乙烯共聚体
39	ビニロン (維尼綸)	聚乙烯醇	日	聚乙烯醇(耐水, 耐热)
40	Perlon I	聚酰胺	德	ϵ -己内酰胺开环聚合体
40	Perlon T	聚酰胺	德	己二胺与己二酸缩聚体
40	Perlon U	聚亚氨基甲酸酯	德	聚亚氨基甲酸酯
40	ポルラン	聚亚氨基甲酸酯	日	聚亚氨基甲酸酯
41	Terylene	聚 酯	英	乙二醇与对苯二甲酸缩聚体
41	Rhovyl	聚氯乙烯	法	聚氯乙烯
41	アミラソ	聚酰胺	日	ϵ -己内酰胺开环聚合体
41	シソセン	聚丙烯腈	日	聚丙烯腈
42	Orlon	聚丙烯腈	美	聚丙烯腈
44	Polyfiber	聚苯乙烯	美	聚苯乙烯
46	Dynel	聚丙烯腈	美	丙烯腈-氯乙烯共聚体
49	Acrilan	聚丙烯腈	美	丙烯腈-醋酸乙烯共聚体①
50	Rilsan	聚酰胺	法	ω -氨基 + ϵ -酸缩聚物
50	クレハロン	聚偏氯乙烯	日	偏氯乙烯-氯乙烯共聚体
51	Creslan	聚丙烯腈	美	丙烯腈与其它物质的共聚体
52	Courlene	聚乙烯	英	聚 乙 烯
53	Darvan	二 腈	美	乙撑二腈-醋酸乙烯共聚体②
53	Tefelon	聚四氟乙烯	美	聚四氟乙烯
54	Pat纤维	聚氨基三唑	英	由癸二酸与联氨所得聚氨基三唑
55	Moplen	聚烯烃	意	聚丙烯(等规)

注: ①发表当时的组成

②估计为50:50的更迭共聚体(alternating polymer)、出处: “合成纤维ハンドブック”, P.34, 朝仓书店(1959)

表 18.3 主要合成纤维的生产开始年份*

合成纤维系统	纤维名称 与国别	一九三九	四〇	四一	四二	四三	四四	四五	四六	四七	四八	四九	一九五〇	五一	五二	五三	五四	五五	五六	五七
聚酰胺系	Nylon (美)	◎	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Perlon (德)	—	◎	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Amilan (日)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	◎	—	—	—	—	—	—	—
聚氯乙烯系	PeCe (德)	◎	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Vinyon (美)	◎	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Rhovyl (法)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	◎	—	—	—	—	—	—	—
聚偏氯乙烯系	Saran (美)	—	◎	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
聚乙烯醇系	Vinyon (日)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	◎	—	—	—	—	—	—	—
聚丙烯腈系	Orlon (美)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	◎	—	—	—	—	—	—	—
	Dynel (美)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	◎	—	—	—	—	—	—	—
聚酯系	Terylene (英)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	◎	—	—	—	—	—	—	—
	Dacron (美)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	◎	—	—	—	—	—	—	—

〔备考〕 ◎是正式开始生产的时间。

国别系指该纤维最初工业化的国名

*根据日本科学技术厅资源局的资料“日本の化学纤维”所载。

表 18.4 世界各主要纤维的生产量

(单位: 1000吨)

年份	化 学 纤 维			棉花	羊毛	蚕丝	合计	构 成 比 (%)				
	粘胶丝, 醋酸纤维	(1) 合成纤维	小计					(2) 化学纤维	棉	羊毛	蚕丝	合计
1930	0.1	—	0.1	316	74	2	392.1	—	81	19	—	100
1935	49	—	49	572	98	6	725	7	79	13	1	100
1940	113	0.5	113.5	623	113	6	855.5	13	73	13	1	100
1945	60	2	62	431	103	1	597	11	72	17	—	100
1950	161	7	168	626	106	2	902	19	69	12	—	100
1955	228	26	254	876	126	3	1259	20	70	10	—	100
1956	239	31	270	870	133	3	1276	21(1.1)	68	11	—	100
1957	248	41	289	868	131	3	1291	23(3.1)	67	10	—	100
1958	228	42	270	928	137	3	1338	20(3.1)	70	10	—	100
1959	252	58	310	974	142	4	1430	22(4.0)	68	10	—	100
1960	260	83	343	1016	147	4	1504	23(5.5)	67	10	—	100

出处: テキスタイルオルガノン, 31, (6), 89(昭35—6)。

注: (1)合成纤维包括蛋白纤维, 不包括玻璃纤维。

(2)括弧内系合成纤维所占百分率。

表 18.5 1959年一些国家的主要几类合成纤维产量
(单位: 1000吨)

	聚酰胺	聚丙烯腈	聚酯	聚偏氯乙烯	聚乙烯醇	聚氯乙烯	聚烯烃	合 计
美 国	175.5	67.1	34.8	10.9	—	1.4	3.0	292.7
日 本	31.0	12.5	13.9	2.9	16.6	3.6	0.3	80.8
英 国	21.3	3.2	12.0	0.2	—	*	0.2	38.7
西 德	22.2	10.0	5.4	0.2	—	0.5	0.2	38.6
法 国	22.2	2.3	5.0	0.2	—	3.0	—	32.7
意大利	19.1	*	1.9	—	—	1.5	*	22.7
加拿大	8.6	1.8	2.7	0.2	—	—	—	13.8
苏 联	10.4	2.3	0.9	—	—	—	—	13.6
德意志民主共和国	5.9	0.5	*	—	—	0.9	—	7.3
荷 兰	4.1	0.5	2.0	0.2	—	—	—	6.8
瑞 士	4.8	—	—	—	—	—	—	4.8
波 兰	2.1	0.5	—	—	—	—	—	3.0
巴 西	2.8	—	—	*	—	—	—	2.8
比利时	1.8	0.2	—	—	—	—	—	2.5
西班牙	1.9	—	—	—	—	—	—	1.9
澳大利亚	1.8	—	—	*	—	—	—	1.8
捷克斯洛伐克	1.1	—	0.7	—	—	—	—	1.8
阿根廷	0.8	—	—	*	—	—	—	0.8
墨西哥	0.7	—	—	*	—	—	—	0.7
匈牙利	0.4	—	—	—	—	—	—	0.4
阿 联	0.2	—	—	—	—	—	—	0.2
烏拉圭	0.2	—	—	*	—	—	—	0.2
瑞 典	—	0.1	—	—	—	—	—	0.1
罗马尼亚	0.1	—	—	—	—	—	—	0.1
委内瑞拉	0.1	—	—	—	—	—	—	0.1
其 他	0.2	—	—	0.1	0.2	—	—	0.5
合 计	339.3	101.2	79.4	15.7	16.8	10.9	3.7	567.0

出处: 日本化学纤维协会, 合成纤维综合研究所及其他资料, 由东洋人造丝公司调查科估计。

注: * 记号系表示有若干产量。

表 18.6 日本合成纤维的生产量
(单位: 吨)

年 度	合 成 纤 维							
	维尼纶	尼 龙	偏氯乙烯	聚丙烯腈	聚氯乙烯	聚 酯	聚乙烯	合 计
1940	—	—	—	—	—	—	—	—
45	0	—	—	—	—	—	—	0
50	352	99	—	—	—	—	—	451
55	6157	8076	1524	—	—	—	—	15757
56	10721	15334	2353	44	333	—	—	28785
57	14730	22136	2984	582	1958	—	—	42390
58	12853	23148	2614	2754	1993	3012	—	46374
59	16567	31045	2913	12481	3515	13918	333	80772
60	22587	40301	3225	22004	6484	22427	1183	118211

出处: 日本化学纤维协会。

表 18.7 日本合成纤维设备状况
(1961年1月) (单位: 公斤/日)

纤维种类	长 絲 与 短 纤 維	(1960年12月) 登記設備	临时登記設備	合 计
尼 龙	长 絲 短纖維 計	98654	17345	115999
		21408	0	21408
		120062	17345	137407
维 尼 纶	长 絲 短纖維 計	301	14986	15787
		75456	60326	135782
		76257	75302	151569
偏氯乙烯	长 絲	14643	0	14643
氯 乙 烯	长 絲 短纖維 計	19624	3414	23038
		6998	0	6998
		26622	3414	30036
丙 烯 腈	短纖維	64606	15398	80004
聚 酯	长 絲 短纖維 計	12844	23810	36654
		48680	35360	84040
		61524	59170	120694
聚 乙 烯	长 絲	5513	10165	15678
合成纤维合計	长 絲 短纖維 計	152079	69720	221799
		217148	111084	238232
		369227	180804	550031

(日本通商产业省統計)

的产量中，以往一直是以聚酰胺为中心，而聚丙烯腈与聚酯系纤维则居其次。

18.2 分 論

18.2.1 聚酰胺系合成纤维（尼龙或耐纶）

甲、种类 尼龙（耐纶）合成纤维所用聚合原料有一种和两种之分。

(i) 一种聚合原料 属于这一类型的结构单元一般用 $-(CH_2)_{n-1}CONH-$ (n 为氨基酸的碳原子数) 表示。系由 ω -氨基酸或其内酰胺而构成，常于名称之后附以 n 数学字尾，用以表示氨基酸的碳原子数，例如尼龙 6（耐纶 6）系每一结构单元内含有六个碳原子之意。

(ii) 两种聚合原料 表示结构单元的通式常如下式。系用二元胺与二元酸两类原料形成的。 $-(CH_2)_m-NHCO-(CH_2)_{n-2}-CONH-$ ，其中 m 为二元胺， n 为二元酸的碳原子数。常于名称之后附以 m, n 的数学字尾，例如尼龙 66（耐纶 66）即系胺与酸两组分各由六个碳原子所构成。

目前世界上已经工业化的品种有如表 18.8 所示。

表 18.8 商品尼龙（耐纶）纤维

名 称	熔点 (°C)	单 体	商 品
尼龙 66	250	己二胺，己二酸	美、英、加拿大、意大利的“Nailon”
尼龙 6	215	己内酰胺	日本 西德 (Perlon)
尼龙 610	215	己二胺与癸二酸	美国 (刚毛)
尼龙 11	185	11-氨基十一酸	法国 (Rilsan)

此外尚在研究中者有尼龙 9、尼龙 3、尼龙 4、尼龙 7、尼龙 69 等。

乙、尼龙 6（耐纶 6）的制法 日本已经工业生产的品种仅限于尼龙 6（耐纶 6）一种。是由己内酰胺 $[(CH_2)_5-C=O]$ 的开环聚合物经熔融纺丝



而得。己内酰胺的制法如图 18.1 所示。过去最常用的方法是经由苯酚而制备，但现则普遍应用环己烷直接合成法。

最近计划工业化的新方法有意大利的斯尼亚 (Snia) 法及亚硝酰氯法。

斯尼亚法是意大利的斯尼亚·维斯科萨 (Snia Viscosa) 公司所发展的。

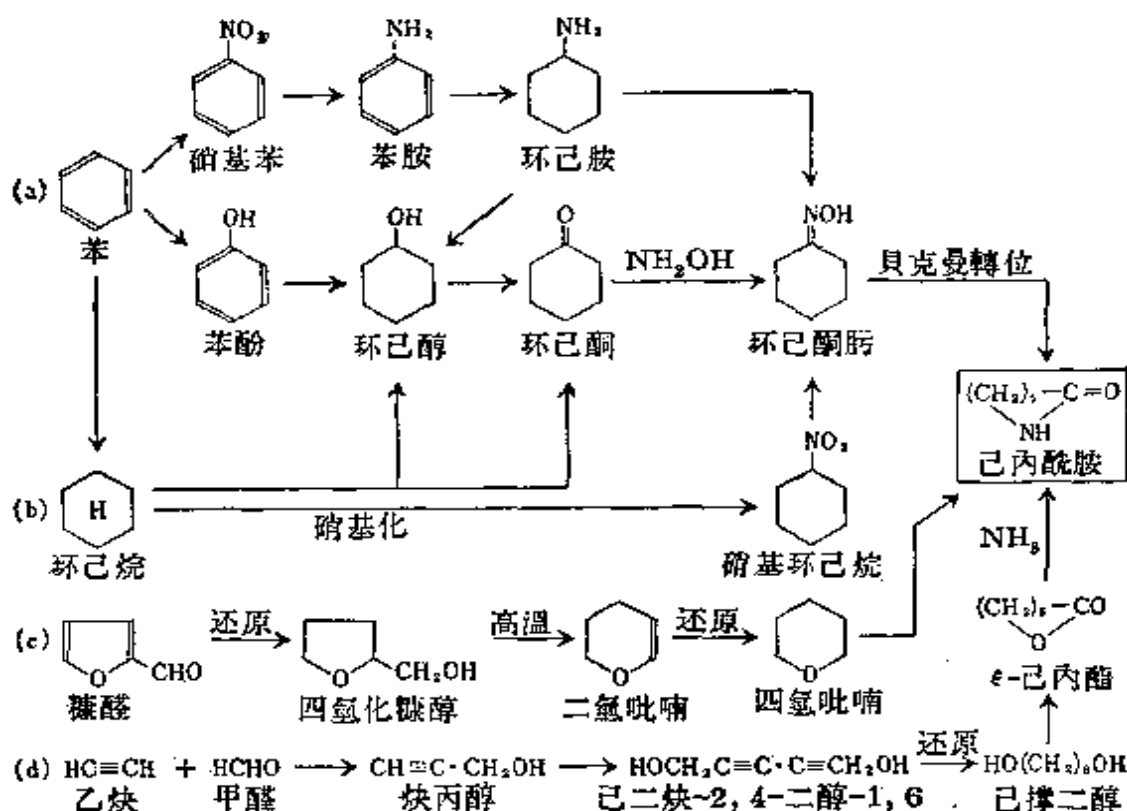
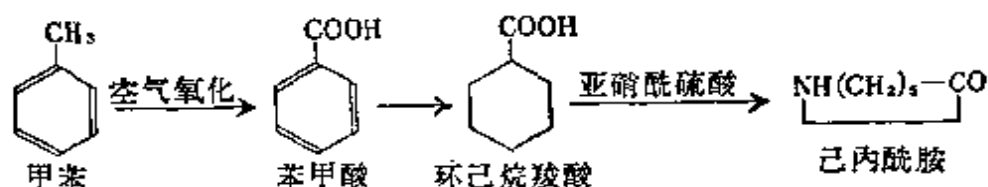
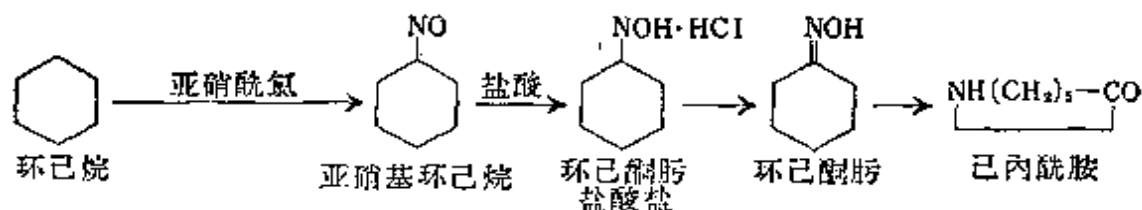


图 18.2 过去所实行的己内酰胺的制法

以甲苯为出发原料，硝化与贝克曼转位合为一步进行，为其特征。



亚硝酰氯法系东洋人造丝公司所发展的方法，以环己烷与亚硝酰氯进行光化学反应使之成为环己酮肟。这一方法的特点是不经过环己酮。



丙、尼龙66(耐纶66)的制法 尼龙66(耐纶66)是由己二胺与己二酸的缩聚物经熔融纺丝而得。关于己二胺与己二酸的工业制法有如图18.3所示。

比如尼龙66的生产公司杜邦，就可能是以第三法生产己二酸，而己二胺的生产则采用第二与第四法。

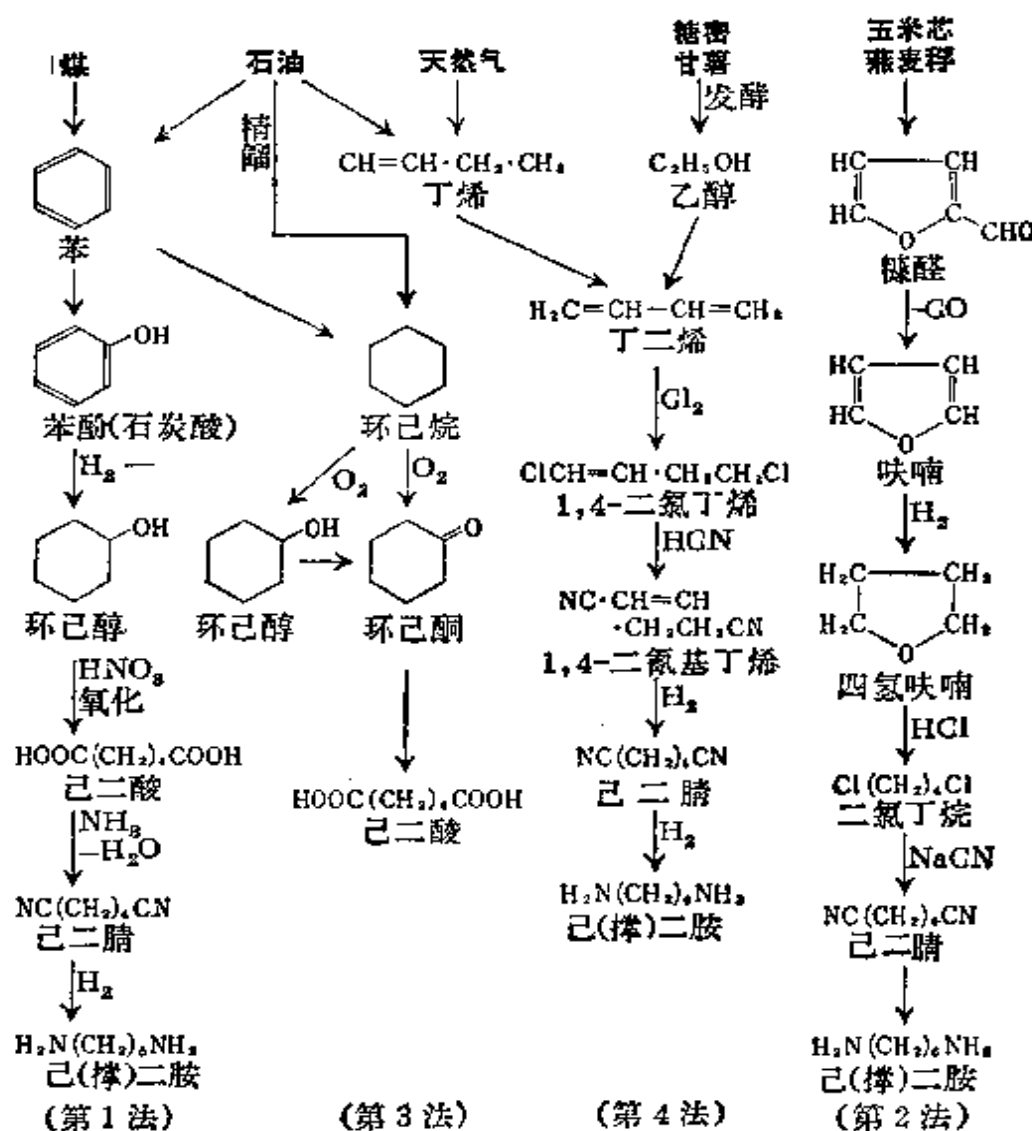


图 18.3 尼龙66 (耐綸66) 中间体的制造路线

丁、其他尼龙 (耐綸) 纤维的制法

(i) 尼龙610 本品可由己二胺与癸二酸 $HOOC(CH_2)_8COOH$ 缩聚而成。癸二酸可由蓖麻油进行工业生产。

(ii) 尼龙11 法国的丽綸(Rilsan)系以蓖麻油为原料的氨基十一酸 $[N-H_2(CH_2)_{10}COOH]$ 的缩聚体。

(iii) 尼龙3 系由丙烯酰胺 $[CH_2=CHCONH_2]$ 聚合而得。熔点高 (340℃)，熔融纺丝困难，恐须进行干式或湿式纺丝。丙烯酰胺是由乙炔与氨合成的。

(iv) 尼龙4 系以吡咯烷酮 $\left[\begin{array}{c} CH_2-CO \\ | >NH \\ CH_2-CH_2 \end{array} \right]$ 的聚合体经熔融纺丝而制得。吡咯烷酮可由乙炔经雷珀 (Reppé) 法而获得。

(v) 尼龙7 本品正在苏联进行工业化研究。以乙烯与四氯化碳为出发

原料，系 ω -氨基庚酸 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}]$ 的聚合物。

(vi) 尼龙69 本品为己二胺与壬二酸缩聚而得。壬二酸可由鲸油或糠油的油酸经臭氧化而得。

戊、特性 尼龙的特点第一是极端强韧，其抗张强度在实际使用的纤维中为最大，抗磨损性为羊毛的20倍以上，为丝或棉的10倍以上。第二点特性为质轻，为大规模工业化生产的纤维中比重最小者(1.14)。第三是富于弹性，其回弹率可与羊毛相比拟。第四个特点是美观，表面平滑，柔软，可以成为极细而无不均的丝。

己、用途 长丝与短纤维的用途有如下述。

(i) 长丝 多单独使用，也可与其它纤维交织；又经过弹力加工(Woolie)、彭纶卷曲(Ban-Lon process)等加工过程后可作为织物、针织品的制造原料。

衣料用：男、女袜，妇女、儿童服装，雨衣等。

家庭用：伞料、手提包等。

工农业生产用：渔网，绳索，滤布，帘子线，刷子等。

(ii) 短纤维 与长丝相比其使用量较少。主要是和其他纤维混用。可用于学生服装，地毯、滤布、氈等。

18.2.2 聚丙烯腈系合成纤维

甲、种类与制法 这一系统的合成纤维有很多种类。它们不似尼龙、帝特纶那样有很多基本专利。单独由聚丙烯腈所成的纤维易于原纤(Fibril)化，而且染色困难，故一般作为纤维原料的是各种丙烯腈的各种共聚体。各个公司的产品其共聚体组成，纺丝方法与所用溶剂多各不相同。

共聚体的组成，如以共聚体中丙烯腈所占的比率为基准，有如表18.9所示，可大别为五类。

丙烯腈的聚合，如果是用于纤维原料时，可用乳液聚合或淤浆聚合法。淤浆聚合法特别适合于丙烯腈含量多的共聚体的制备。

聚丙烯腈纤维如前所述，加热时不经熔融即行分解，故在纺丝原液的配制时必须使用溶剂。所用的溶剂如上表所示，为二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMA)、二甲基亚砷(DMSO)，此外尚有用硝酸或硫氰酸盐者。

纺丝可用于干式与湿式法。奥纶(Orlon)、德拉纶(Dralon)采用干式法，但以用湿法者为多。湿法的凝固浴多用水。

乙、特性 聚丙烯腈系统纤维的性质虽因种类不同而有所不同，但大致有以下的共通特性。

(1) 质轻，比重仅次于尼龙，为1.16~1.28(含丙烯腈愈多者愈轻)。

(2) 对日光的强度大，为合成纤维中最能耐光者。

(3) 体积大，保温性强。

表 18.9 聚丙烯纤维的分类

分 类	共 聚 体	溶 剂	紡絲法		凝 固 浴	纤 维 名 称	公 司 名 称
			干法	湿法			
I	聚丙烯腈或 单体丙烯腈在 95%以上的共 聚体	DMF	○		空气	Orlon Dralon Radon Crylor	du Pont (美) Bayer (西德) Phrix (西德) Rhodiaceta (法)
		DMF		○	水	Acrybel	Fabelfa (比利时)
				○	水	Dolan	Süddeutsche Zellwolle (西德)
				○	煤油	Tacryl	Superfoslat (瑞典)
		硝酸系統		○	水	カシミロン (卡希米綸)	旭化成 (日)
		DMSO		○	水	トレロン (特列綸)	东洋レーヨン (日)
II	丙烯腈85% 的共聚体	DMF		○	水	Acrilan ボンネル	Chemstrand (美) 三菱ボンネル
		硫氰酸盐		○	水	Creslan エクスラン (爱克斯兰)	ACC公司 (美) 日本エクスラン (日)
III	丙烯腈 60%, 氯乙烯 40% 共聚体	乙腈		○	水	カーカ隆N	钟渊化学 (日)
IV	丙烯腈 40% 氯乙烯共 聚体 偏氯乙烯 共聚体	丙酮		○	水	Dynel カネカロン (卡内卡綸) K	UCC公司 (美) 钟渊化学 (日)
		丙酮		○	水	Verel	Tennessee Eastman (美)
V	乙烯又二腈 50%, 醋酸乙 烯50% 共聚体			○	水	Daran	Goodrich (美)
	丙烯腈与乙 烯基吡咯烷酮 接枝共聚体			○	水	Zefran	Dow Chemical (美)

(4) 可以永久定形，此点虽不及帝特綸，但洗即穿性 (wash and wear) 較好。

丙、用途 工业上所生产的聚丙烯腈系合成纖維都是短纖維，尤其是由于它的体积大，在单独使用方面主要是用于毛衣。美国的毛衣类有70~80%是用聚丙烯腈系合成纖維制成的。与羊毛、棉、粘胶短纖維等的混紡品可用于男子服装、学生服装、針織品、又可用于毛毯、被絮、氈类，在工业上可制滤布、掘布之类。

18.2.3 聚酯类合成纖維

甲、种类 可以形成合成纖維的聚酯类很多，但根据其性能和經濟价值，能够大規模生产者，主要是由乙二醇与对苯二甲酸的縮聚物，即对苯二甲酸乙二醇酯所紡出的纖維。美国的达克綸 (Dacron)、英国的特丽綸 (Terylene)、日本的帝特綸 (テトロン) 即属于此。

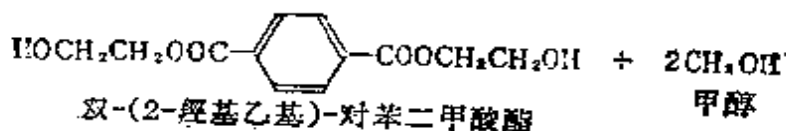
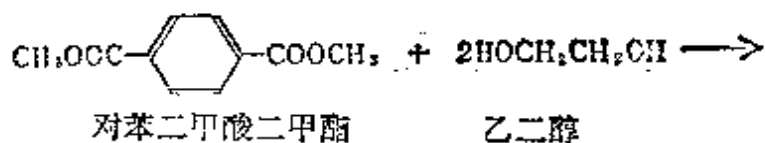
其他的聚酯系纖維尚有由納西·伊斯特曼 (Tennessee Eastman) 公司所发展的“寇迭尔 (Koder)”，据称是由对苯二甲酸与1,4-二羟基环己烷所形成的聚酯，另有 Beaunit Mills 公司的“維克隆 (Vicron)”，是用对苯二甲酸与間苯二甲酸制成的聚酯。

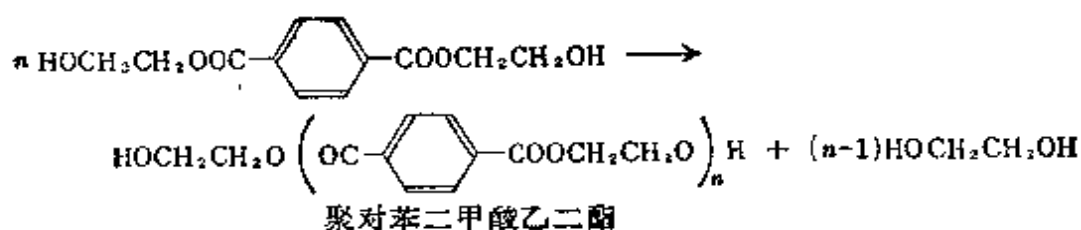
此外已在进行研究的有由紙浆废液中的木质素所得香草醛与氯乙醇形成的聚酯纖維，此物在其分子鏈中尚含有醚的结构，又可称为聚酯—聚醚。属于这一类的有瑞士 Inventa 的“古立林” (グリレン)，为对苯二甲酸二甲酯与乙二醇及羟基苯甲酸的聚合体。

乙、聚对苯二甲酸乙二(醇)酯的制法 主要原料是对苯二甲酸 (参照IV, 15.10) 与乙二醇 (参照IV, 12.6)。

(i) **对苯二甲酸的酯化** 对苯二甲酸的熔点高，几不溶于溶剂中，纖維制造上所用的应先予以适当的精制，但这是較困难的事。因此，为了要使之轉变为易于聚合的二甲酯，就先行甲酯化，将其二甲酯加以精制后再行聚合。又由于目前已逐渐有办法提高对苯二甲酸的純度，故又有将对苯二甲酸与乙二醇直接聚合法的研究。

(ii) **聚合** 对苯二甲酸二甲酯与乙二醇所成的二酯或低聚合体于高真空下加热，以除去未反应的乙二醇，并使之进行縮合反应以到达规定的聚合度。





(iii) 紡絲 上述聚合体經冷却后，切为小片 (Chips)，进行熔融紡絲。

(iv) 单耗量 每一单位的短纖維，其原料单位耗量大致为 对苯二甲酸 0.92，乙二醇 0.40，甲醇 0.35。

丙、对苯二甲酸乙二(醇)酯纖維的特点 各项强度較大，仅次于尼龙。几无吸潮性，故在湿润状态其强度亦不降低。

皺紋的恢复性极好，即使在湿润或高温状态亦不降低。干燥时的皺紋恢复性較羊毛为劣，而湿润与高温时則較优，这种性质是所有纖維中最好的一种。

耐热性优良、耐日光性，尤其是对于玻璃透过光的抵抗性良好。皺紋恢复性为本纖維的特点，一旦加热定形后即不再变形。由于它有皺紋恢复性、无吸潮性、形状的稳定性等优点，故其制品可不需更多的修整，特別适于作“洗即穿”性 (wash and wear) 衣料之用。

其缺点是織物表面容易起球，染色困难，需要高温高压染色。又前述“科德尔 (Koder)”在强度方面，“維克隆 (Vicron)”在熔点方面虽較对苯二甲酸乙二醇酯为劣，但在染色性与起毛球性則較优。

丁、用途 这一系統主要是用于短纖維。短纖維的用途为：

衣料：主要是和其他纖維如棉、毛、麻，粘胶絲等混紡，用于男女服装、学生装、衬衣、女罩衫、雨衣等。

家庭用：被絮、被单。

工业用：滤布、氈、帆布、焦油帆布等。

长絲可以单独使用或用于混紡以及制造弹力 (woolie) 加工絲、塔斯綸加工 (Taslan process) 絲等方面。

衣料用：妇女及儿童衣料、衬衣、女用亮罩衫，日本服。

家庭用：窗帘、伞料。

工业用：漁网、繩索、滤布、水龙带，电絕緣材料。

18.2.4 聚氯乙烯系合成纖維

甲、种类与制法 以聚氯乙烯树脂为原料所生产的纖維品种較多，其中按照聚氯乙烯纖維而分类者如表 18.10 所示，可大別为聚氯乙烯单独使用，后氯化聚氯乙烯，以氯乙烯为主的共聚体三类。

聚合体的紡絲有干式、湿式及溶解紡絲等法。

表 18.10 聚氯乙烯纤维的种类和制法

聚 合 体	纺 丝 法		溶 剂		(长) (短) 纤维名称	生产国	生 产 公 司
	熔融	干式	湿式	凝 固 溶			
聚氯乙烯		○		丙酮、二硫化碳、空气	(长)Rhovyl	法	Société Rhovyl
"		○		"	(短)Thermovyl	"	"
"		○		"	(短)Fibravyl	"	"
"		○		"	(短)Isovyl	"	"
"		○		丙酮、苯	(短)(长)テビロン(帝维纶)	日	帝人
"	○			丙酮、四氯化碳	(长)印维隆	日	东洋化学
"					(长)(短)Movil	意	"Polymer" Industrie Chemie
"					(长)(短)Rhovyl	西德	Deutsche Rhodiace- ta ACT
"				四氢呋喃	(长)(短)PCV	"	BASF
后氯化聚氯乙烯			○	水	(长)(短)PeCe	民主德国	Veb Film fabrik Ag- fa Wolfen
氯 乙 烯 ^{93~70} } 共聚 醋酸乙烯 ^{7~30} }		○		水	(长)(短)Vinyon	美	American Viscose Corp.
氯 乙 烯 ⁸⁶ } 共聚 醋酸乙烯 ¹⁴ }		○		"	(短)Vinyon HH	美	"

表中:长=长丝;短=短纤维

乙、特性与用途 这一纤维的比重为 1.39 左右，较之粘胶丝或棉约轻 10%，较之醋酸纤维或羊毛为重。由于完全没有吸湿性，故较之吸湿性纤维在实用上有质轻的感觉。在干燥时其强度在合成纤维中虽不是特别高的，但由于在水中的强度亦不降低，故适用于洗涤次数频繁而在湿润状态使用的情況，例如渔网等。由于吸湿性低，故在实际应用时能增加保温感，又因其洗后易于干燥，故常将此点利用于混纺纤维。又由于其保温性好，故用于被絮及冬天内衣。又本纤维的特点之一为不燃性，故可用于家具装饰之类。

缺点是耐热性低（60~100℃开始收缩），故在实用以及染色加工和应用等方面都受到一定的限制。

18.2.5 聚偏氯乙烯系合成纤维

甲、种类 这是以偏氯乙烯为主要成分的合成纤维。偏氯乙烯单体易与乙烯系单体聚合，生成种种共聚体。现在工业上所生产的纤维只有偏氯乙烯（80%以上）与氯乙烯（20%以下）的共聚体一种。这是由于氯乙烯价廉，以乙炔为出发原料时，它又是制取偏氯乙烯单体时的中间产物。

乙、制法

(i) 聚偏氯乙烯的制法 一般采用乳液聚合或悬浮聚合法。乳化剂可用阴离子型或非离子型表面活性剂。聚合用催化剂可用过氧化氢、过硫酸盐、过硼酸盐等的水溶性过氧化钠。悬浮聚合时所用催化剂为单体可溶的有机过氧化物，偶氮双化合物（azobis-compound）等。悬浮助剂可用明胶、聚乙烯醇等。

(ii) 纺丝 通常是于原树脂中加入 5~10% 增塑剂及热与光的稳定剂用挤压机进行熔融纺丝。又由于偏氯乙烯聚合体化学上十分稳定，成丝后难于染色，除部分短纤维外，常与颜料混合进行熔融纺丝。

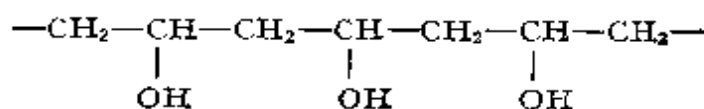
丙、特性与用途 由喷丝头被挤出的聚合体于凝固浴中骤冷，延伸。强度及耐热性不大，耐气候性及耐化学药品性大。比重为 1.7，为纤维中最大者。又如前述，染色困难。因此，做为衣料是不适当的。

主要用途是制造渔网。尤其是具有比重大、化学稳定性大、表面平滑等性质，可用其单丝制造定置网等。此外尚可用于滤布、耐气候性户外电器、防虫网、家具，车辆罩布，地毯等。

18.2.6 聚乙烯醇系合成纤维（维尼纶）

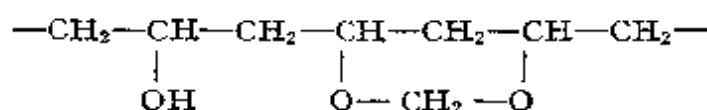
甲、种类 根据形成纤维的聚乙烯醇（PVA）衍生物的种类，可有許多不同的纤维品种。例如：

(i) 聚乙烯醇完全皂化者



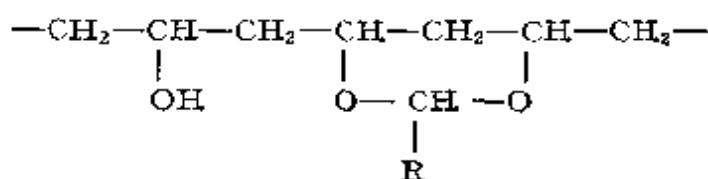
由是所形成的纤维为水溶性，用于外科手术缝丝等特殊用途。将此进一步加以热处理者则具有耐水性。

(ii) 聚乙烯醇缩甲醛化者



目前广泛用于衣料及工农业生产方面者皆属于此，通称为维尼纶。

(iii) 聚乙烯醇用高级醛缩醛化者

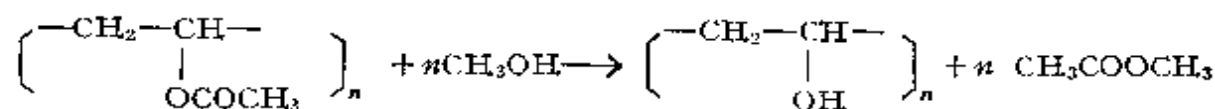


例如以苯甲醛 (R为C₆H₅) 进行缩醛化者可用为学生服。

乙、制法 现在所常用的制法是先经由聚醋酸乙烯生成聚乙烯醇，此物于纺丝后，施以拉伸与热处理；为了赋予耐水性、耐热性、弹性，以及提高其染色性，所以进行缩醛化。

(i) 聚乙烯醇的制造 可由聚醋酸乙烯皂化而得。一般所用方法有碱皂化法 (苛性钠法，甲醇钠法等) 和酸皂化法。日本是采用苛性钠皂化法。

这一方法是将聚醋酸乙烯溶解于约20%左右浓度的甲醇中，于此加入苛性钠的甲醇溶液进行皂化。其反应有如下示：



此刻有醋酸甲酯、醋酸钠等副产。醋酸甲酯可经过催化剂水解为醋酸与甲醇；醋酸钠可用硫酸分解为醋酸及芒硝。醋酸与甲醇可回收再用。

(ii) 纺丝 现在工业上所用的方法是将聚乙烯醇水溶液用湿式纺丝，纺丝浴为芒硝液。除此方式外，尚有以液氨或甲醇为溶剂的聚乙烯醇干式纺丝法，这是为了制备单丝或长丝的所采取的方法，已在进行工业化的试验。

(iii) 热处理与加工 纺出来的丝为水溶性，而耐热性亦差，故这种纤维就特别需要热处理与加工。

热处理是在220~230℃的空气浴中进行的。在热处理前，将纤维浸于40℃的水中虽有显著的膨润与收缩，但经热处理后则可耐95~100℃的热水。对于沸騰水则耐力不甚强，前述利用种种醛类进行缩醛化其目的即在此。缩醛化程度普通为30%以上。

丙、特性 现在大量生产者短纤维。与其他纤维相比，尼龙具有优秀的耐磨擦力，聚偏氯乙烯纤维有杰出的耐化学药品性，聚酯系统的纤维有良

好的耐皺性等，各有其突出的特性，而維尼綸的性質可說是較為平凡的。但在強度、質輕、耐化學藥品性、耐霉性保溫性以及其它合成纖維所具備的共同性質在某種程度上可謂兼而有之，這也是它的總和的特點。又其吸濕性可達5%，此點在合成纖維方面是最接近於天然纖維的性質的。

這些性質是就目前大量工業生產的維尼綸短纖維而言。既如前述，這一纖維的發展，尚有待於加工處理方法的改進。又由於干法紡絲的長纖維的出現，也許可以使人們對這一被視為平凡的纖維的想法加以改觀。

丁、用途 維尼綸短纖維的用途佔據着生產用途的60~70%，其中漁網即達30~40%。除此之外，尚用於濾布、帆布、餐巾、自行車輪胎帘子線、肥料包裝袋等。

在衣料和家庭用品方面有學生制服、操作服、襯里、內衣、軍用手套、餐巾等，這些都是利用維尼綸與粘膠絲，棉、毛等的混紡品。

18.2.7 聚烯烴系合成纖維

甲、聚乙烯纖維

(i) **制法** 所用原料樹脂主要是低壓聚乙烯。高壓聚乙烯做為纖維原料在強度、耐熱性、耐磨擦性等方面均劣，故纖維方面不採用。

紡絲方法是採用熔融紡絲。但與尼龍、帝特綸等有所不同，而是採用擠壓法以擠壓機進行紡絲的。這時所用溫度為200~250℃。由於聚乙烯的熔融粘度非常之高，利用齒輪泵熔融紡絲時，必須在300℃以上的高溫方可。

紡絲後的拉伸，有在空氣中的低溫拉伸和在加熱介質中的高溫拉伸兩種。低溫拉伸適於粗織物的纖維。拉伸後要進行熱處理。

(ii) **特性與用途** 這一纖維的特性與聚丙烯同，都是質量輕。其他方面做為合成纖維尚無顯著的特點。染色性並不甚佳。做為合成纖維，原料樹脂價廉為其優點。在用途方面，主要想可用於繩索，濾布等方面。日本在工業化試驗中者幾全為單絲。特殊用途方面，可利用其熱收縮性，供汽車、家具方面的需要。在電線被覆方面也有可能應用。

乙、聚丙烯纖維 據稱是有希望的一種纖維，日前在各國均處於工業化的途中，其制法、性質、用途方面尚不能稱為已經確定。

(i) **制法** 與尼龍紡絲相同，可以採用熔融紡絲法。但似乎是濕法與干法均在試行中。紡絲後的拉伸與熱處理與其他纖維同。

(ii) **特性與用途** 此一纖維的特性，由於原料聚丙烯的比重僅為0.9，故其質輕。又能夠形成超過尼龍的高強度纖維，亦其特性之一。具有做為纖維所必需的耐熱性、耐化學藥品性、彈性等。根據這些性質，從技術角度來看，將來可能成為一種相當廉價的、有發展希望的纖維。

但染色性能不佳，耐氣候性差，低溫時發脆，為其缺點。這些缺點人們正在努力加以改良。

可能想到的用途，在生产方面为滤布、绳索类，填充物，操作服等。在衣料方面，由于质轻、疏水性、耐皱性等有利条件的利用，想可供与棉、粘胶丝等各种混纺制品之用。尤其在衣料方面，要看今后对染色性能的改进如何，这点对其将来的发展有相当大的影响。

18.2.8 其他合成纤维

甲、聚脲系合成纤维 这一系统的纤维堪予注目者为东洋高压公司工业化试验中的优利纶（ユリロン）。原料为脲素与壬二胺 $[H_2N(CH_2)_9NH_2]$ 。后者可由米糠油、妥尔油（tall oil）中的油酸而制得，但有 $1/2$ 重量的副产品，其用途尚有待开发。如果油酸能够从石油化学的乙烯经过合成取得，则做为纤维的原料尚为有望。

其性质凡与尼龙（耐纶）相同，染色性似较尼龙为劣，但较帝特纶为好。尤其是在卷缩的保持性方面良好，比重较尼龙为小（1.06）。因此，在用途上想亦略与尼龙相同。

乙、聚亚氨基甲酸酯系合成纤维 西德的贝纶 U（Perlon U）即属于这一系统的纤维。是由己撑二异氰酸酯与丁二醇化合而成的聚亚氨基甲酸酯，用于刚毛的制备。日本东京工业大学研究了一种叫作ボルデン（Poluran）的纤维，是由丁撑二异氰酸酯和丁二醇合成的聚亚氨基甲酸酯，尚未到达工业化地步。

经过适当的纺丝和拉伸处理的纤维，具有 4.0~6 克/策的熔融强度。其密度根据分子的排列如何而有所不同，为 1.18~1.21 左右。聚亚氨基系纤维一般其耐气候性良好，吸湿性小（相对湿度 65% 时的吸湿性为 1.0~1.5%），硬度较大。染色性一般较尼龙为劣。因此适于制造刚毛等及其他特殊用途。

最近杜邦公司制成了一种叫做“Lycra” pandex fiber 的纤维，为橡胶丝状纤维，与聚亚氨基甲酸酯橡胶可用同样方法制得。做为无老化性的橡胶丝予以应用。

18.3 结 语

1959 年每人的纤维消费量，全世界平均为 4.85 公斤。

天然纤维由于自然条件和与食粮争地的关系，尚不能过分要求其急剧增产。而化学纤维，尤其是合成纤维将要担负今后世界必要的纤维需要量的重责，恐系势所必然。合成纤维的中心资源取给于石油化学工业也是最为人们所期望的。

〔今村 阳次郎〕

参 考 文 献

- 藤井光雄, “高分子化学通論”, 共立出版 (1956).
神原剛, 饒野昌弘, “高分子合成原料”, 日刊工業新聞社 (1960).
赤羽信久, 小久保盛, “高分子化学”, 経済往来 (1960).
桜田, 黒野, 荒井, 神原, 友成, “合成繊維ハンドブック”, 朝倉書店 (1959).
荒井, 白樫, 渡辺, “繊維, 高分子材料”, 共立出版 (1957).
“高分子化学工業 (2), 合成繊維篇”, 化学工業 (1957).
辻和一郎, “合成繊維解説”, 高分子化学刊行会 (1955).
“日本の化学繊維”, 科学技術庁資源局 (1957).
“ナイロン・ビニロン工業についての報告”, 科学技術庁資源調査会 (1959).
“ポリエステル系合成繊維について”, 科学技術庁資源調査会 (1960).
“ポリ塩化ビニリテン系合成繊維およびポリ塩化ビニル系合成繊維について”, 科学技術庁資源調査会 (1960).
渡辺市郎, “酢酸ビニル樹脂”, 日刊工業新聞社 (1961). 井上辰雄, 川上茂, “ポリプロピレン”, 日刊工業新聞社 (1961).

19. 合成橡胶

19.1 通 論

19.1.1 合成橡胶的概念

高分子化合物可大別为纖維状，树脂状和橡胶状物质三类。当然在这三个領域之間尚有其共通的部分，难以給予更为明确的定义。但它們的一級轉变点（熔点，以下用 T_m 表示）及二級轉变点（玻璃化温度点，以下用 T_g 表示）的出現溫度是各有不同的，因此，由于其結晶性、其分子間力所产生的聚集能、其主鏈的挠曲性的不同^{1,2,3)}（参照表 19.1），而在物性上又各有其特征。

橡胶状物质的最大特征是其高弹性。亦即善于可逆的伸长，以及楊氏模数較其他物质小得多。表 19.2 为各种固体的楊氏模数⁴⁾，图 19.1 为鉄、人造絲及橡胶的变形情况⁵⁾。

楊氏模数之所以如此之低，是由于橡胶内部结构本质的关系。橡胶状弹性体结构上的特征，是在于不規則卷曲着的长鏈分子通过二次結合力而聚集的关系。其结果是分子內的鏈节經過部分的热运动，即由鏈段（segment）回轉而产生的挠曲运动（微观布朗运动）呈現活泼状态。它和具有强結合力的金属結合或离子結合而規整排列的金属或离子結晶在本质上有所不同。

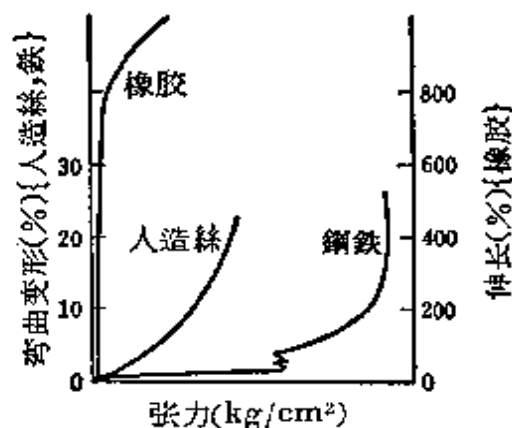


图 19.1 伸长与张力的关系

表 19.1 高分子的分子結構与分类^{1,2,3)}

	橡 胶	塑 料	纤 維
1) 由分子間力而产生的聚集能 千卡/克分子	小 1~2	中 2~5	大 5~10
2) 結晶性	小	中	大
3) 微觀布朗运动	活泼	中等活泼	不活泼
4) 伸长度	大	中	小
极限伸长率 (%)	約1000	約100~200	約10~20
5) 初期弹性模数 (达因/厘米 ²)	小 $10^6 \sim 10^7$	中 $10^8 \sim 10^9$	大 $10^{10} \sim 10^{11}$
6) 显示特性的温度区域	小	中	大
7) 永久变形	无	可以认出	可以认出

表 19.2 各种物质的弹性模数⁴⁾

物 质	备 考	楊氏模数 (达因/厘米 ²)
鎢	拔 絲	36.2×10^{11}
鉄	电 解 鉄	20.6×10^{11}
銅	压 延	$(12.1 \sim 12.8) \times 10^{11}$
派萊克斯玻璃		6.2×10^{11}
鉀		約 4×10^{10}
木材		$(1 \sim 10) \times 10^{10}$
蚕絲		1×10^{11}
纖維素		5×10^{11}
尼龙(耐綸) 66		3.55×10^{10}
聚乙烯		7.6×10^9
橡胶	常 温	10^7 左右
琼脂凝胶(1)	5%	

表 19.3 高分子物质的聚集能^{2,6)}

物 质	主 鏈	具有强烈吸引力的 原子团	聚 集 能* (卡/克分子)
聚乙烯	—C—C—	(CH ₂)	1000
聚异丁烯	—C—C—	(CH ₂)(CH ₃)	1200
聚丁二烯	—C—C—, —C=C—	(CH ₂)(CH=CH)	1100
天然橡胶	—C—C—, —C=C—	(CH ₂)(CH=CHCH ₃)	1300
聚苯乙烯	—C—C—	(CH ₂)(C ₆ H ₅)	4000
聚氯丁二烯	—C—C—, —C=C—	(CH ₂)(CH=CHCl)	1600
聚氯乙烯	—C—C—	(CH ₂)(CHCl)	2600
聚醋酸乙烯	—C—C—	(CH ₂)(COOCH ₃)	3200
聚乙烯醇	—C—C—	(CH ₂)(CHOH)	4200
纖維素	—C—C—, —C—O—	(OH)(—O—)	6200
醋酸纖維素	—C—C—, —C—O—	(CH ₃)(—O—)	4800
聚酰胺	—C—C—, —C—N—	(CH ₂)(CONH)H	5800
絲纤瓦	—C—C—, —C—N—	(CHR)(CONH)H	9800

* 系以排列数为 4，鏈长为 5 Å 而計算的聚集能。

显示橡胶弹性的鏈状高分子，其主鏈有一定的原子間距和原子价角（其值因构成高分子的原子种类而异），在此范围内略能自由回轉。另由于分子間的聚集能較小，在自由状态下，甚长的鏈由于自由的热运动而挠曲，可有无数的不規則的排列方式。因此，其熵較大。表19.3所示系鏈状高分子物质由

于分子間力所产生的聚集能。^{2,6)} 由表可知, 橡胶状物质的聚集能最小, 树脂状物质稍强, 纤维状物质则具有最大的聚集能。

橡胶由于是自由挠曲振动着的鏈的聚合体, 如前所述, 虽可有无数的排列方式, 但在伸长的状态下, 由于鏈有向伸长的方向排列的倾向, 故分子的可能排列方式减少, 熵亦降低。因此, 如果将橡胶等温可逆地伸长时则发热, 收缩时则吸热。这样的橡胶的热弹性性质, 和气体的温度与压力的关系非常相似。

以橡胶伸长时的变形为 l , 应力为 f , 单位体积的自由能、内能以及熵分别为 F, H 及 S , 在等温可逆的变形时, 应力 f 可用下式表示:

$$f = (\partial F / \partial l)_T \quad (1)$$

但根据热力学的法则

$$F = H - TS \quad (2)$$

的关系, (1) 式成为:

$$f = (\partial F / \partial l)_T = (\partial H / \partial l)_T - T(\partial S / \partial l)_T \quad (3)$$

如果假定由于变形而内能无变化时, (3) 式即成为:

$$(\partial H / \partial l)_T = 0$$

故

$$f = -T(\partial S / \partial l)_T \quad (4)$$

得以成立。

(3) 式中的 $(\partial H / \partial l)_T$ 系表示由于伸长而发生的内能的变化, 与結晶的应变, 分子間力的变化, 結合分子的长度、角度的变化有关, 称为結晶弹性或能的弹性项。 $-T(\partial S / \partial l)_T$ 系由于伸长而发生的分子的变形的关系, 称为熵弹性项。如果橡胶弹性用 (4) 式表示, 单独起因于微观布朗运动即熵的关系时, 对于一定伸长的应力, 即模数与绝对温度成比例, 通过始点而为直线。在另一方面結晶弹性体 (能弹性体) 的应力, 近似的講, 不发生由于温度的变化 (严格的講在 $F = H - TS$ 式中, 一旦在高温状态, TS 项变大, 而应力降低)。这样, 橡胶弹性, 在某种变形的范围内为熵弹性一点是为多数人所确认的。

又在 (4) 式中, 如果分子的鏈长都是相等而并无由于伸长发生的体积变化时, 則鏈的分布函数与高斯分布相近似, 进而在試样的伸长如能成立比例原理时, 則熵的变化可用下式表示⁶⁾。

$$\Delta S = -(\nu/2)k(\alpha^2 + 2/\alpha - 3) \quad (5)$$

此刻 ν 为 1 毫升中所存在的有效网目的鏈浓度, α 为伸长比, 原长为 l_0 , 伸长后的长度, 为 l , 則 $\alpha = l/l_0$ 得以成立。因此, 在截面积 A 的应力 f 可用下式表示:

$$f/A = \nu kT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (6)$$

由(6)式可知,橡胶弹性体在一定伸长时的应力与有效交联键的浓度 ν 成比例而增大。

以上的关系是在无视分子间力的影响时而成立的。如果形变(伸长)大*时,或在结晶的橡胶状物质时,由于分子间力而产生的聚集能发生作用,则 $(\partial H/\partial l)_T=0$ 不能成立,即对(3)式的能弹性项起到影响。

迄今所述,橡胶状弹性是由分子内键的成員的热运动所造成的,在使用温度下自然地进行着活泼的微观布朗运动,亦即无定形态为其根本条件。在另一方面,树脂与纤维在使用温度下,已成为结晶态。

如是高分子的非结晶性与结晶性,可由一级转变点(或熔点) T_m 而加以判断。亦即 T_m 是在使用温度以下时,在自然状态下为无定形态,在使用温度以上时为结晶态。

熔点 T_m 可用下式表示⁷⁾:

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m \quad (7)$$

式中 T_m 为熔点, ΔH_m 为熔解热(焓的变化),为结晶态形与无定形态的内能的差,亦即主要是表示由于分子间力而产生的聚集能;又 ΔS_m 为熵的变化,为结晶形与无定形分子形态之差,亦即主要是表示分子排列之差者。

为了使得 T_m 降低,将 ΔH_m 减少, ΔS_m 加大即可。由表19.3可知,如果橡胶状物质的聚集能小,或者仅就 ΔH_m 的数值论述 T_m 时,会产生不适当的结果。例如低压聚乙烯的情况就是这样。其原因通过熵的变化的分析是可以理解的。

(7)式所示熔融熵 ΔS_m 可用下式表示:

$$\Delta S_m = k \ln(W'/W) \quad (8)$$

其中 k 为博尔兹曼(Boltzmann)常数, W 及 W' 为高分子的结晶与熔融状态时的排列数。 ΔS_m 为不规则卷曲的分子链使之成为棒状时的熵变化,棒状分子使之平行排列时的熵变化,以及为了显示结晶周期在排列上的熵变化的总和。

最近进行着普遍研究的立规性橡胶(聚异戊二烯、聚丁二烯等)的顺式、反式及1,2-型的物性之差亦可用此加以分析与解释⁸⁾。

如以1,4-聚丁二烯为例,顺式-1,4-聚丁二烯的等同周期为反式-1,4-聚丁二烯的二倍⁹⁾,即顺式-1,4-型的等同周期为8.60 Å,反式-1,4-型为4.9 Å(图19.2)。如此,为了使其呈现结晶周期排列,反式1,4-型的排列数少,亦即 ΔS_m 小。反式-1,4-聚丁二烯的 T_m 高,常温时即已结晶化,为树脂状。顺式-1,4-聚丁二烯的 T_m 低,为无定形,具有高弹性物质即橡胶的特征。1,2-结

* 当将链状高分子拉伸时,其伸长愈大,则分子愈沿伸长的方向排列,从而结晶化。

构的聚丁二烯如图19.3所示，有等规1,2-聚丁二烯，间规1,2-聚丁二烯两种形态⁹⁾。另外也还有其单基体呈不规则排列的无规1,2-聚丁二烯。等规与间规，其单基体是规整排列的，由于恒等周期短而 ΔS_m 小，因而 T_m 高，为结晶性。前述低压聚乙烯可说是与此相同的。无规者为无定形态。

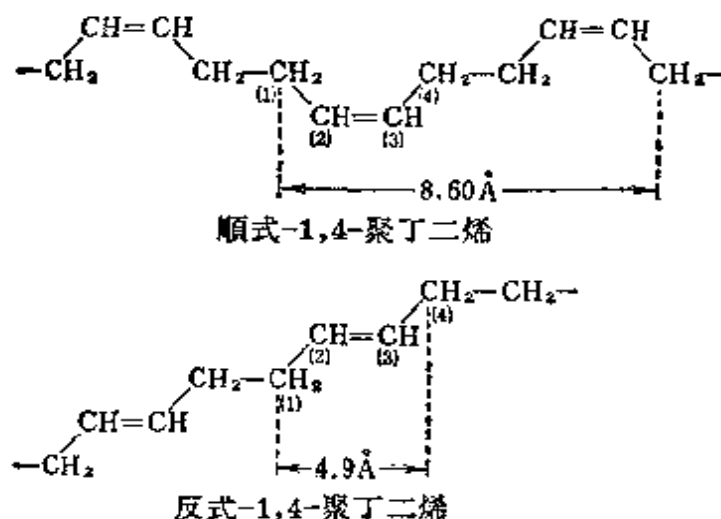


图 19.2 聚丁二烯的丁单位周期

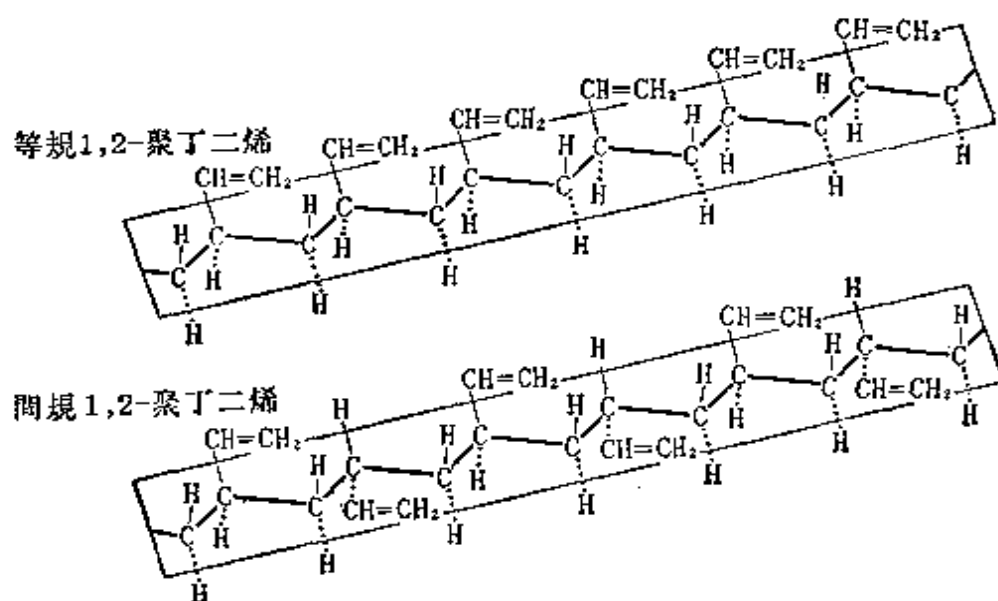
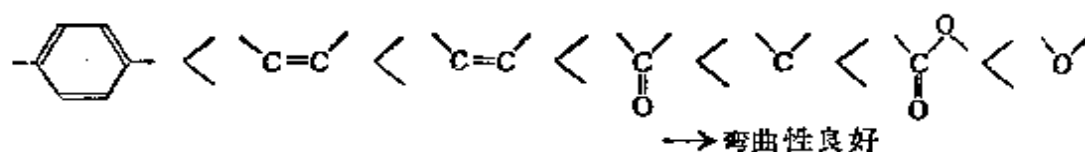


图 19.3 聚丁二烯的立体异构体⁹⁾

高分子主链的原子价角愈小其分子愈为卷曲，为了使得分子舒展成为棒状，其熵的变化则愈大， T_m 愈低，做为橡胶状弹性体愈为合适。最近有关于醚型结构的聚合体具有良好弹性的说法，这种结构的原子价角为 $105 \sim 110$ 度，较小，又与 $-\text{CH}_2-$ 链相比，由于没有氢原子存在，故主链的自由转动容

易，因而主链富于挠曲性， T_m 低。硅橡胶 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ ，酯橡胶 $[-\text{RCOO}-]_n$

以及聚醚橡胶 $[-RO-]_n$ 等即属于此。主鏈的挠曲性的順序如下¹¹⁾，



苯以及双鏈結構其挠曲性不佳，三鏈結構即不能挠曲。

或于結晶性聚合体中导入側鏈，或于主鏈上导入不同种类的結合基团以使其排列混乱，可以防止結晶化，本法可用于橡胶弹性体。

属于前一种的例子，有于結晶性聚乙烯中导入氯或氯磺酰基的方法。随着氯化或氯磺酰化的进行，虽然呈現橡胶弹性，但如其量超过某种限度时，相反地由于极性基团聚集能的关系，鏈段的热运动受到限制，树脂化后即不显示橡胶弹性。

后一种的例子是乙烯与其他烯烴，例如丙烯、丁烯等的立規性共聚体，苯乙烯-丁二烯的共聚体、丙烯腈-丁二烯的共聚体等。又如最近正在研究中的立体嵌段聚合体，例如順式-1,4-結構与反式-1,4-結構的立体嵌段聚丁二烯属于此。

如是通过共聚合，使得結晶性破坏而变为无定形性，成为橡胶状弹性体时，根据单体的共聚比率，也可由橡胶弹性体轉变为树脂状物。

这样的共聚体的 T_m 可用下式表示¹⁰⁾。

$$1/T_m - 1/T_{m0} = -(R/\Delta H_{m0}) \ln X_A \quad (9)$$

此中 T_{m0} 为結晶性聚合体 A 的熔点， ΔH_{m0} 为 100% 結晶化后的每单位克分子的熔解热， X_A 为結晶性成分 A 的克分子份数。由式可知，通过 X_A 的变更可得不同 T_m 的共聚体。

如上所述，橡胶状物质的根本問題虽可定性的以 ΔH_m 与 ΔS_m 大致予以說明，但迄今不明之点尚多，尤其是定量的予以解析时，不明与待探索的領域更多。

目前以立規性聚合体为首的新的合成橡胶的研究十分活跃，将会不断有新型合成橡胶出現，其合成橡胶的条件为：(1) 要为长的鏈状高分子，(2) 分子鏈各鏈节的运动（微觀布朗运动）要活泼，(3) 对于分子鏈各鏈节的轉动，卷曲要容易，其鏈节分子相互間的位阻要小，(4) 分子間的相互作用要小，(5) 分子間交联可能性等条件要能予以滿足¹¹⁾。另在使用温度方面，最好是在无負荷状态下为无定形，伸长即結晶化，解除张力时，結晶即消失而恢复为原来的无定形状态較為理想。通过拉伸而結晶化时，其結晶化的部分，也能起一种分子間的交联作用。由 (6) 式可以想象，其强度可以增加。

19.1.2 合成橡胶的历史

合成橡胶的研究是以合成与天然橡胶相同的物质为目的，而开始的（十

表 19.4 合成橡胶的发表年代

1)	1826年	法拉第(Michael Faraday)等通过天然橡胶的分析结果, 知其成分相当于 C_5H_8
2)	1860年	G.威廉斯(Williams)将天然橡胶的成分予以分离, 命名为异戊二烯
3)	1882年	蒂尔登(Tilden)给予异戊二烯的结构式为 $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2=C-CH=CH_2 \end{array}$
4)	1887年	尤勒(Euler)由 β -甲基吡咯烷酮合成异戊二烯成功
5)	1900年	Kondakov(以2,3-二甲基-1,3-丁二烯用苛性钾酒精溶液聚合成功(甲基橡胶))。
6)	1910~1913年	列别捷夫(Лебедев), 哈里斯(Harries)等以1,3-丁二烯聚合得到橡胶状物质(聚丁二烯)。
7)	1925年	法本公司研究了乙烯基化合物的聚合, 以之与丁二烯共聚获得优良的合成橡胶
8)	1925年	(Notre Dame)大学 Nicuwlant 教授合成氯丁二烯橡胶成功
9)	1931年	杜邦公司把氯丁二烯橡胶命名为“Duprene”, 1932年生产了250吨。嗣后改名为“Neoprene”
10)	1932年	Patrick取得聚硫橡胶制造的专利权。这一专利由Thiokol公司开始生产, 命名为“Thiokol”(聚硫橡胶)
11)	1933年	法本公司取得丁二烯-苯乙烯的共聚体和丁二烯-丙烯腈的共聚体专利, 1934年命名为“Buna S”(丁苯橡胶)及“Buna N”(丁腈橡胶), 建设了中间试验厂
12)	1934年	聚丁二烯(以金属钾为催化剂) Buna32, Buna85, 及 Buna115投入工业生产
13)	1939年	美孚油公司建设Buna N的生产厂
14)	1940年	美孚油公司发表了丁基橡胶(butyl rubber)
15)	1940~1941年	美国开始生产Buna S (GR-S)及Buna N (GR-N)。
16)	1942年	B.S.Biggs 发表聚亚氨基甲酸酯橡胶
17)	1944年	M.C.Agens 申请硅橡胶的专利, 1948年获得专利权
18)	1944年	发表丙烯酸酯橡胶(丙烯酸酯的聚合物) “Lactoprene” (这一橡胶的研究是从1901年由Röhn开始的)
19)	1945年	第二次世界大战終了
20)	1954年	B.F Goodrich 公司顺式-1,4 聚异戊二烯合成成功并发表 R.S.Aries及Phillips Petroleum公司合成顺式-1,4-聚丁二烯成功并发表
21)	1955~1956年	G纳塔(Natta)合成乙烯-丙烯共聚体成功并发表
22)	1957年	此时对于聚异戊二烯、聚丁二烯的各种立体异构体已可以任意合成

九世紀二十年代), 这也是迄最近为止在一个較长的期間内为全世界化学家所追求的一个目的, 而这一目的终于在1955年由于順式-1,4-聚异戊二烯聚合的成功得以实现, 前后經過了約130年。此期間曾經发现了許多种合成橡胶, 它們与天然橡胶相比虽有弹性不够好的缺点, 但各有其特征, 現今应用于各个方面。1960年在全部橡胶的消費量中, 合成橡胶所占比率, 美国为67%, 加拿大为57%, 欧洲各国为40%, 日本为30%。今后合成橡胶的比率想象逐漸增大。

嗣后, 乙烯与丙烯以外的其他 α -烯烃, 如丁烯-1, 醋酸乙烯等的共聚体, 做为合成橡胶而陆续出現; 同时人們也研究了三組分聚合体作为新型橡胶, 主鏈上除—C—O—結構外尚有—C—O—C—結構的聚合体, 以及主鏈上为—Al—O—, —B—N—或—P—N—結構的非烃系合成橡胶; 最近又通过橡胶改性得到了新品种合成橡胶等等, 关于合成橡胶的发展是十分显著的。

19.1.3 合成橡胶的种类

各种合成橡胶, 由于其化学組成和主体結構的不同而性质各异, 种类繁多, 因而分类也較复杂。現在主要如表19.5^{16,17)}所示, 是由化学組成而予以分类的, 但由于立規性聚合体的发展非常之快, 故合成橡胶的分类将愈加复杂。

表19.6所示为具有代表性的合成橡胶品种。

表 19.5 合成橡胶的分类

A: 可能硫化者 { ①双烯橡胶 ②双烯以外的橡胶	
B: 不能硫化者及其他	
根据主鏈的化学結構可以分类如下:	
M: 具有聚甲烯型飽和鏈的橡胶	R: 具有不飽和碳鏈結構的橡胶
N: 聚合体鏈上含有N的橡胶	T: 聚合体鏈上含有S的橡胶
O: 聚合体鏈上含有O的橡胶	U: 聚合体鏈上含有C, O, N的橡胶
P: 聚合体鏈上含有P的橡胶	
属于R类的橡胶进一步分类为:	
BR: 丁二烯橡胶	NBR: 丙烯腈-丁二烯橡胶
IR: 异戊二烯橡胶(合成)	NCR: 丙烯腈-氯丁二烯橡胶
CR: 氯丁二烯橡胶	PBR: 吡啶-丁二烯橡胶
NR: 天然橡胶	SBR: 苯乙烯-丁二烯橡胶
ABR: 丙烯酸酯-丁二烯橡胶	SCR: 苯乙烯-氯丁二烯橡胶
IIR: 异丁烯-异戊二烯橡胶	SIR: 苯乙烯-异戊二烯橡胶。

表 19.6 合成橡胶的种类

橡胶名称	外文简称	组 成	商品名举例
天然橡胶	NR	异戊二烯聚合体 $\left[-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	Pale Crepe Smoked Sheet
异戊二烯橡胶 (合成天然橡胶)	IR	异戊二烯聚合体 $\left[-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	Cariflex PI Ameripol SN
丁二烯橡胶	BR	丁二烯聚合体 $\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	Ameripol CB cis-S
丁二烯-苯乙烯 橡胶	SBR	丁二烯-苯乙烯共聚体 $\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_x$ $\left[-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}- \right]_y$	Plioflex FR-S
丁二烯-丙烯腈 橡胶	NBR	丁二烯-丙烯腈共聚体 $\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_x$ $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]_y$	Hycar Chemigum N 5
氯丁橡胶	CR	氯丁二烯聚合体 $\left[-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	
丁基橡胶	IIR	异丁烯-异戊二烯共聚体 $\left[-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2- \right]_x$ $\left[-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2- \right]_y$	Enjay Butyl Polysar Butyl
聚硫橡胶		多硫化物橡胶 $\left[-\text{R}-\text{S}-\text{S}- \right]_n$ $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$ (R为乙烯或其衍生物)	Thiokol Peruduren
聚亚氨基甲酸酯 橡胶		聚酯(聚醚)与异氰酸酯加聚反应 生成物	Chemigum SL (Vulcollan)

續表 19.6

橡 胶 名 称	外文简称	組 成	商 品 名 举 例
硅橡胶		二甲基硅氧烷缩聚物 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{O}-\text{Si}-]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Silastic
氟橡胶		三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚体 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \quad \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \quad \quad \quad \\ [-\text{C}-\text{C}-]_x - [-\text{C}-\text{C}-]_y \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \quad \quad \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	Kel-F Elastomer
异丁烯		异丁烯聚合体 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{C}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Vistanex Opanol
海波隆 (Hypalon)		氯磺酰化聚乙烯 $\begin{array}{c} \{(\text{CH}_2)_3-\text{CHCl}-(\text{CH}_2)_3\}_x-\text{C}-\} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{SO}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	Hypalon
乙-丙橡胶	E.P.R.	乙烯-丙烯共聚体 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_x - [\text{CH}_2-\text{CH}-]_y \end{array}$	C-23 Dutral

参 考 文 献

- 1) H. Mark, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 449, 1343 (1942).
- 2) H. Mark, A.V. Tobolsky, "Physical Chem. of High Polym. Systems", p. 150, Interscience (1955).
- 3) 藤井光雄, "高分子化学通論", p. 12, 共立出版 (1954).
- 4) 中川越太郎, "レオロジー", p. 38, 岩波書店 (1960).
- 5) 久保亮五, "ゴム弹性", p. 9, 河出書房 (1952).
- 6) 古川淳二, "合成ゴムハンドブック" (神原, 川崎, 北島, 古谷編), p. 19, 朝倉書店 (1960).
- 7) A.V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", p. 35, John Wiley (1959).
- 8) 古川淳二, 日本ゴム協会誌, 31, No. 6, p. 478 (1958).
- 9) G. Natta, P. Corradini, *Rubber Chem. and Tech.*, 23, 722 (1960).
- 10) P.J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", Interscience (1953).
- 11) 箕浦有二, プラスチックスエージ, 8, No. 8, p. 16 (1960).
- 12) G. Whitby, "Synthetic Rubber", John Wiley (1954).
- 13) H.L. Fisher, "Chemistry of Natural and Synthetic Rubbers", Reinhold (1957).
- 14) C.C. Winding et al., "Polymeric Material", McGraw-Hill (1961).
- 15) 下光太郎, "合成ゴム", 丸善 (1940).
- 16) B.S. Garvey, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1593 (1957), ASTM, D1418-56T, D1419-56T, D1420-56T.
- 17) 神原岡, "合成ゴムハンドブック", 朝倉書店 (1960).

19.2 分 論

19.2.1 丁苯橡胶

苯乙烯-丁二烯橡胶，即通称的丁苯橡胶（SBR），是现在合成橡胶中能够取代天然橡胶的一种通用合成橡胶，也是世界上产量最多的合成橡胶。

丁苯橡胶是1933年由法本公司(I.G.)开始制成的¹⁾，当时曾称为 Buna S。1937年投入工业生产，迄1943年其产量为11万吨/年，在第二次世界大战中曾做为重要的资源，保持了通用合成橡胶的地位。美国于1937年左右开始研究Buna S，1940年Standard Oil, Firestone Tire and Rubber及U.S.Rubber公司取得了德国的BunaS专利，1945年到达年产量67万吨，此间通过原料丁二烯由酒精转变为石油系统供应以及催化剂的研究与改进，生产了较之Buna S性能更好的丁苯橡胶。1945年后，通过聚合的研究，建立了氧化还原催化剂系统的低温聚合法，1955年解除了政府的管制，转入私人经营。此后设备能力有所增加，技能亦有所改进。

除了德国、美国、加拿大以外，其他各国丁苯橡胶的生产较晚。1957年意大利的A.N.I.C.公司，1958年西德的许耳斯丁腈橡胶公司(Buna Werke Hüls)，英国的国际合成橡胶公司(International Synth. Rub.)相继开始生产。日本是在1959年才由日本吉昂公司[日本ゼオン(株)]，然后由日本合成橡胶公司[日本合成ゴム(株)]开始生产的。

世界合成丁苯橡胶的设备生产能力有如表19.7²⁾所示。

表 19.7 世界某些合成丁苯橡胶生产单位的设备生产能力

公 司 名 称	现在的生 产 能 力 (1960年) (长吨)	最后生产能力 (长吨)	所 在 地
北 美			
American Synthetic- Rubber	69000	75000 (1961年)	Louisville, Ky.
Copolymer Rubber and Chem	96000	110000 (1961年)	Baton Rouge, La.
Firestone Tire and Rubber	234000	252000 (1961年)	{ Akron, Ohio { Lake Charles, La
Goodrich-Gulf Chem	41000		Odessa, Texas.
Goodyear Tire and Rubber	256000		{ Port Neches, Tex., { Institute, W. Va.
Phillips Chem	257000		{ Houston, Tex. { Akron, Ohio.
Shell Chem	115000		Borger, Tex.
Texas-U.S.Chem.	125000		Torrance, Calif.

续表 19.7

公 司 名 称	现在的生 产 能 力 (1960年) (长吨)	最后生产能力 (长吨)	所 在 地
United State Rubber	127000	136000 (1961年)	Port Neches, Tex.
United Rubber and Chem.	32000		Naugatuck, Conn.
Dewey and Almy Chem.,	44000	59000 (1961年)	Baytown, Tex.
Div. of W. R. Grace and International Latex.	17000		Dover, Delaware
Polymer	100000		Sarnia, Ont
南 美			
Petrobras with Goodyear Firestone		40000 (1961年 10月)	Caxias
Texas Butadiene and Chem. International		40000 (1962年)	Puerto Deseado, Santa Cruz
欧 洲			
International Synthetic Rubber	70000	90000	Hythe (Fawley), S'thampton附近
Shell Nederlands Chem.	1960, 6月投产	60000 (1961年)	Pernis, Rotterdam
Ste. Des Elastomers De Synthese		50000 (1961年)	Berre, 馬賽附近
Buna Werke Hüls	45000	180000 (1962年)	Marl CKr. Re.
ANIC	35000	60000~80000 (1961年)	Ravenna
亚 洲			
Firestone and Kilac-hand Devchand		20000~30000 (1962年)	北方邦 Bareilly in
Dayton Rubber		30000 (1963~4年)	克拉拉邦
Australian Synthetic Rubber with Goodyear		35000 (1961年)	Altona Nr. Melbourne 附近
日本セオン (株)		19600 (1963年)	川 崎
日本合成ゴム (株)	45000	117500 (1963年)	四日市

甲、丁苯橡胶的种类 丁苯橡胶根据聚合温度、乳化剂、聚合终止剂、防老剂、凝固剂、苯乙烯的结合量以及門尼 (Mooney) 粘度而予以分类。此外还有加油橡胶，加入炭黑及其他补强剂的母炼胶，其种类甚多。由于是

通用合成橡胶，故用途亦多，可根据使用目的的不同而选择品种。此外，还有丁苯水分散胶乳。

1953 年在美国曾对丁苯橡胶附以种种序号而加以统一（如表 19.8 所示）³⁾，目前除美国外，其他国家有的也采用这一分类法。表 19.9 为丁苯橡胶的种类。

表 19.8 丁苯橡胶的分类标准

热聚无填充橡胶 (hot non-pigmented)	1000号
热聚填充橡胶 (hot pigmented)	1100号
热聚填油橡胶 (hot oil)	1200号
热聚填油炭黑橡胶 (hot oil black)	1300号
冷聚无填充橡胶 (cold non-pigmented)	1500号
冷聚填充橡胶 (cold pigmented)	1600号
冷聚填油橡胶 (cold oil)	1700号
冷聚填油炭黑橡胶 (cold oil black)	1800号
热聚胶乳 (hot latex)	2000号
冷聚胶乳 (cold latex)	2100号

乙、丁苯橡胶的制法 丁苯橡胶是以苯乙烯与丁二烯以水为分散剂，用肥皂乳化，经乳液聚合法共聚而制得。即于水中加入乳化剂，充分搅拌使之成为乳液，然后加入稳定剂（乳液的保护剂），再将苯乙烯与丁二烯加入，均匀分散，添加催化剂及调节剂以开始聚合。一旦到达规定的转化率时，即加入聚合终止剂以使聚合停止，未曾反应的单体回收除却后，加入防老剂使之凝固。

作为原料用的新鲜丁二烯单体，质量应符合“橡胶用”规格，纯度在98%以上，但因其中一般添加了对叔丁基邻苯二酚之类的阻聚剂，故不能直接使用，应先经碱洗之后再用。丁二烯中的杂质其影响甚大，尤其是1,4-戊二烯与丁二烯二聚体，为强力的连锁移动剂，可使聚合反应大为推迟。其它如烯炔、醛、丙二烯、异戊二烯、乙基乙炔、乙烯基乙炔等对于聚合速度的影响虽较小，但乙烯基乙炔为有力的交联剂，可使聚合体发生交联，如有1%的此物存在就可能生成50%的苯不溶物，而有2%的存在则可使橡胶硫化后的抗张强度降低75%^{4,5)}。

作原料用的新鲜苯乙烯单体，其纯度要求在99%以上，所含阻聚剂也和丁二烯中的一样，需先经碱洗除掉。苯乙烯中存在的乙基苯、邻二甲苯、乙醌苯、甲基·苯基甲醇、对二乙烯基苯等对于聚合反应几无影响。苯乙炔可促进聚合；而二乙烯基苯对于聚合速度无影响。但后者也和乙烯基乙炔一样，为强力的交联剂，使橡胶凝胶化⁴⁾。现在有的聚苯乙烯品种中加入此物做为交联剂。

表 19.9(1) 丁 苯 橡 胶 的 种 类

类型	型号	聚合温度 (°C)	引发剂	乳化剂	终止剂	转化率 (%)	防老剂 类型	凝固剂	门尼 粘度 ML-1 (%)	结合率 乙 烯 (%)	主 要 用 途	摘 要
热 聚 丁 苯	1000	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	68	污染性	盐—酸	48	23.5	挤压制品, 罐型外胎鞋, 其他一般用品	二乙烯基苯交联
	1001	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	68	微污染性	盐—酸	48	23.5	制鞋用品, 外胎, 一般工业用品	
	1004	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	72	污染性	明矾	50	23.5	轮胎, 电线, 电缆	
	1006	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	非变色性	72	非污染性	盐—酸	50	23.5	汽车轮胎白侧壁, 体育用品	
	1007	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	72	污染性	骨胶—酸	50	23.5	电线, 硬橡胶, 垫圈	
	1009a	53	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	77	非污染性	盐—酸	125b	23.5a	硅, 电线, 硬橡胶	
	1010	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	72	非污染性	明矾	30	23.5	海绵状物, 玩具, 球	
	1011		过硫酸钾	脂肪酸皂					23.5			
	1012	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	72	非污染性	盐—酸	105	23.5	制鞋衬带, 有色物品用	
	1013	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	77	非污染性	明矾	45	43.0	密封用	
二 乙 烯 基 苯 交 联	1014	166	过硫酸钾	松香皂		80+	微污染性	盐—明矾	70	43.0	粘剂, 密封用	二乙烯基苯交联
	1015	52	过硫酸钾	松香皂		72	污染性	盐—酸	55	23.5	低温用	
	1016	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	72	污染性	骨胶—酸	50	23.5	电线, 电器	
	1018	53	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	77	非污染性	骨胶—酸	125b	23.5a	鞋, 电线, 压延机	
	1019	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	72	非污染性	骨胶—酸	50	23.5	电线, 电器电缆鞋	
	1020	53	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	77	非污染性	骨胶—酸	80b	23.5a		
	1021	52	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	86	污染性	酸—明矾	85	45.0	顶棚用	
	1022	52	过硫酸钾	松香皂	变色性	72	非污染性	骨胶—酸	80	23.5	输送带	
	1023	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	72	污染性	骨胶—酸	50	13.0	低温用	

加聚 炭丁 黑苯 的胶 热	1061	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	非变色性	68	非污染性	盐—酸	50	23.5	輪胎, 汽車輪胎側壁、鋸 型制品 擠壓、鑄型制品	EPC 50份
	1100	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	68	污染性	盐—酸	50b	23.5		MAF 60份
	1103	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	72	污染性	盐—酸	48b	23.5		MAF 50份
	1104	50	过硫酸钾	脂肪酸皂	变色性	72	微污染性	盐—酸	48b	23.5		
冷 聚 丁 苯 胶	1500	5	有机过氧化物	松香皂	非变色性	60	染色性	盐—酸	52	23.5	輪胎胎面, 運輸帶通用挂 背胶(camelback) 有色物品, 白側壁, 鞋底, 透明底 电线, 電纜, 垫圈, 便橡胶 电线, 電纜, 低溫用 电线, 低溫用	
	1501	5	有机过氧化物	松香皂	非变色性	60	微污染性	盐—酸	52	23.5		
	1502	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	非污染性	盐—酸	52	23.5		
	1503	5	有机过氧化物	脂肪酸皂	非变色性	60	非污染性	骨胶—酸	52	23.5		
	1504	5	有机过氧化物	脂肪酸皂	非变色性	60	非污染性	骨胶—酸	52	9.0		
	1505	5	有机过氧化物	松香皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	40	23.5		
	1506	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	非污染性	明矾	25	23.5		
	1507	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	非污染性	盐—酸	40.556	23.5		
加聚 炭丁 黑苯 的胶 冷	1551	5	有机过氧化物	脂肪酸皂	非变色性	60	非污染性	盐—酸	50	23.5		
	1600	5	有机过氧化物	松香皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	72b	23.5	輪胎胎面 輪胎胎面 擠壓成型品, 工业用品	HAF 50份
	1601	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	68b	23.5		HAF 50份
	1602	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	85b	23.5		HAF 50份
	1605	5	有机过氧化物	脂肪酸皂	非变色性	60	非污染性	骨胶—酸	62b	23.5		MAF 50份

续表 19.9(1)

类型	型号	聚合温度 (°C)	引发剂	乳化剂	终止剂	转化率 (%)	防老剂 类型	凝固剂	門尼 粘度 ML-10	结合苯 乙炔 (%)	主 要 用 途	摘 要
冷聚丁基橡胶 (加油)	1703	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	非污染性	盐—酸	60	23.5	环烷系	25份
	1704	5	有机过氧化物	松香皂	非变色性	60	非污染性	盐—酸	60	23.5	芳香族系	25份
	1705	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	60	23.5	芳香族系	25份
	1706	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	60	23.5	高芳香族系	24份
	1707	5	有机过氧化物	松香皂	非变色性	60	非污染性	盐—酸	55	23.5	环烷系	37.5份
	1708	5	有机过氧化物	松香皂	非变色性	60	非污染性	胍—酸	60	23.5	"	"
	1709	5	有机过氧化物	松香皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	55	23.5	芳香族系	37.5份
	1710	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	55	23.5	"	"
	1711	5	有机过氧化物	松香皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	55	23.5	高芳香族系	37.5份
	1712	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	55	23.5	高芳香族系	37.5份
	1713	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	非污染性	盐—酸	52	23.5	高芳香族系	37.5份
	1714	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	52	23.5	高芳香族系	50份
	1773	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	非污染性	盐—酸	60	23.5	环烷系	25份
	1778	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	非污染性	盐—酸	55	23.5	环烷系	37.5份
加油 入冷聚丁基 炭黑的聚 的聚 加收	1801	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	65b	23.5	挤压成型品, 工业用	
	1803	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	65b	23.5		
	1804	5	有机过氧化物	松香皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	62b	23.5		
	1805	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	非污染性	盐—酸	58	23.5		
	1812	5	有机过氧化物	混合皂	非变色性	60	污染性	盐—酸	57b	23.5		

表 19.9(2) 丁苯胶乳的种类

名 称	单 体 比 (丁二烯/ 苯乙烯)	固 形 物	结 合 苯 乙 烯 (%)	門 尼 粘 度	主 要 用 途
2000	50/50	39~42	46	75	飾物衬里上胶, 粘結剂
2001	50/50	37~39	46	30	上胶, 浸涂
2002	50/50	47~50	46	65	紙的涂层, 紡織品衬里, 粘結剂
2003	70/30	58~60	29	140	地毯, 布的衬里, 纖維的接合
2004	100/0	55以上	—		泡沫橡胶
2005	54/45	60~63	43	60	粘結剂, 涂层
2006	71/29	26~28	23.5	50	口香糖的胶基
2076	71/29	26~28	23.5	50	
2101	71/29	23~25	23.5	79	帘子线的浸渍
2102	84/16	60以上	14	81	泡沫橡胶
2103	70/30	58以上	25	150	
2104	100/0	58以上	—	80	紡織品的衬里, 泡沫橡胶
2105	70/30	60~63	25	140	粘結剂, 泡沫橡胶, 紡織品衬里
2106		47~50	25	140	
2107		61	44	140	
2108	71/29	38~41	23.5		帘子线浸渍
2109		39.5	40		
2110					
2111			23.5	50	木质素母炼胶用, 瀝青的补强
2112				50	木质素母胶用

乳化剂常用者为脂肪酸皂及松香皂, 其质量对聚合的开始速度有很大的影响。脂肪酸皂其脂肪酸碳原子在10~18者在单独使用时, 其含碳愈多, 聚合速度愈大⁹⁾。混合皂較之单一皂其結果均匀⁷⁾。亚油酸等具有非共轭双鍵的皂則聚合速度低得多^{8,9)}。现在多用牛脂脂肪酸的部分氢化物。

松香皂有聚合調节的作用¹⁰⁾, 具有松香亭酸 (abietinic acid) 那样共轭双鍵结构的松香酸的皂可使聚合速度大大降低或全不聚合, 故須經過歧化使之成为非共轭型或飽和型。苯酚系的杂质也有阻聚作用。

使用松香酸皂时, 其聚合速度較之脂肪酸皂虽稍慢¹¹⁾, 但对聚合体的加工性能及物理性质能产生良好結果¹²⁾, 在硫化速度方面以使用脂肪酸皂者为快¹⁰⁾。

聚合催化剂如系制备热聚丁苯橡胶 (hot rubber, 聚合温度在50℃), 則主要用氧化还原系統的 (氧化剂与还原剂併用)。氧化还原系催化剂中的氧化剂可用过氧化氢类, 主要是氢过氧化异丙苯, 氢过氧化二异丙苯, 氢过氧化盖烷 (menthane hydroperoxide)。还原剂可用二价鉄 (硫酸鉄) 及四

乙撑五胺以及其他多胺类。如用二价鉄时，宜控制离子的浓度以使反应圓滿进行。如加入少量乙撑二胺匹醋酸四鈉盐 (E.D.T.A- Na_4) 时可使反应順利进行，并縮短聚合时间。鉄的配方較之多胺类配方其活性大，另在皂的使用方面則多用較之脂肪酸皂反应速度为慢的松香酸皂，多脂类配方在聚合时受氧的影响小，因而聚合速度的重复性良好。

調剂在配方中亦属重要，主要是起到聚合反应連鎖移动剂的作用，决定着鏈式反应的方向。亦即調剂其分子量并防止分子鏈的分枝与凝胶化。当不用調剂时分子鏈的分枝多，生成凝胶化的交联丁苯橡胶，加工性能不佳，其他性质显著劣化。

調剂多用硫醇类。热聚丁苯橡胶常用正十二烷基硫醇，冷聚丁苯橡胶 (cold rubber) 則用叔十二烷基硫醇或混合叔硫醇 (C_{14} 、 C_{16} 及 C_{18} 的混合物)。

常用的聚合終止剂，在热聚丁苯橡胶时为 氢醌 (对苯二酚)，冷聚丁苯橡胶时为二硫代氨基甲酸盐。

此外还必须添加如苛性鉀、磷酸鈉、硫酸鉀之类的电解质。这些物质可有降低聚合中生成的胶乳的粘度，防止凝胶化，pH調剂的緩冲剂等作用，又有能促进聚合速度的說法¹³⁾，其作用尙未詳細了解。丁苯橡胶的聚合配方有如表19.10所示。

表 19.10 聚合配方举例 (以重量計)

热聚丁苯橡胶 (50℃聚合)		冷 聚 丁 苯 橡 胶	
		无 糖 - 鉄 配 方	过氧化氢衍生物-多胺类配方
丁二烯	71	丁二烯	75
苯乙烯	29	苯乙烯	25
水	180	水	200
脂肪酸皂	4.3	树脂酸皂	4.7
十二烷基硫醇	0.5	磷酸三鈉(12水合盐)	0.5
过硫酸鉀	4.23	叔十二烷基硫醇	0.20
		氢过氧化二异丙苯	0.125
		硫酸亚鉄(7水合盐)	0.20
		焦磷酸鉀(无水)	0.253
		塔莫尔 N(Tamol N)	0.13

丁苯橡胶的制造流程是由 (1) 单体 儲罐 部分与配合 葯剂調制部分，(2) 聚合反应装置，(3) 回收装置，(4) 凝固及加工等四个部分所組成，其具体制造流程有如图19.4所示。

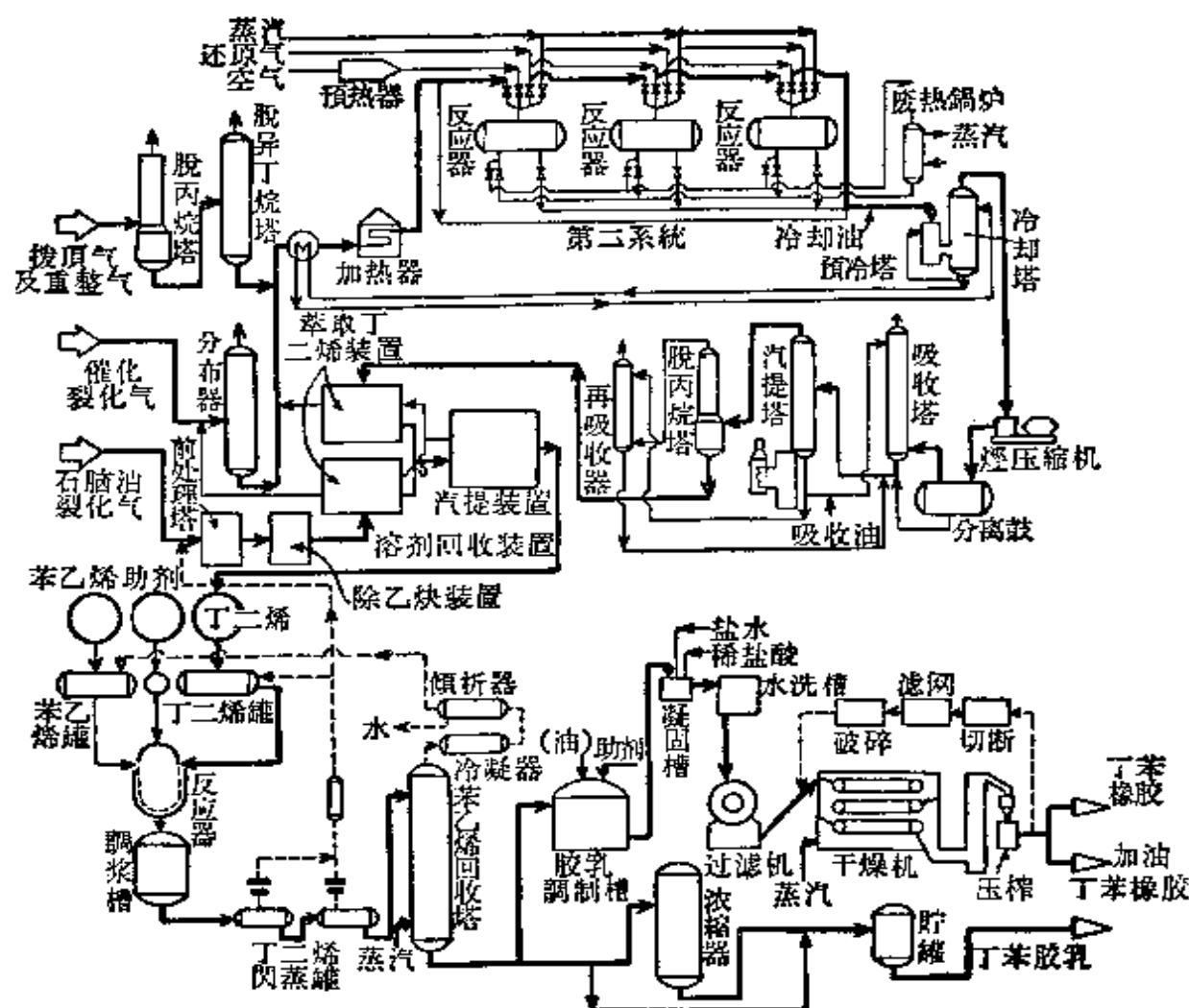


图 19.4 丁苯橡胶制造流程图

丙、特性 普通的丁苯橡胶是于丁二烯中加入 23.5% 的苯乙烯共聚而得，主鏈上的构成分子可以說大部为丁二烯。如前所述，二丁烯有順式-1,4-，反式-1,4-及1,2-結構三种型式，而构成丁苯橡胶的主分子鏈的丁二烯有如表19.11所示，也是三种結構型式俱有。由表可知其立体結構是不規則的，无定形的。因此聚丁二烯即使在伸长时亦不象天然橡胶那样結晶化，而它是非結晶性的，它的抗张强度及弹性模数低，須添加补强剂之后方具实用性。对于这样在伸长时为非結晶性的聚合体，补强剂的补强效果是非常显著的。表19.12是与天然橡胶在抗张性能方面的比較。

(i) 苯乙烯用量的影响 苯乙烯用量多时，由于苯核的关系，分子間力增强，分子間对于伸长的抵抗力增加，因而抗张强度及拉裂强度虽亦有所增加^{14,15)}，但由于分子鏈各鏈节的热运动受到限制，故弹性降低，随着苯乙烯量的增多，即成为树脂状。因此，其二級轉变点增高，易于低温脆化¹⁶⁾（参照表19.13）。

表 19.11 丁苯橡胶的组成和主体结构 (聚合温度5°C)

装入量 (丁二烯/ 苯乙烯)	乳 化 剂	催 化 剂	顺式-1,4- 结 构 (%)	反式-1,4- 结 构 (%)	1,2-结构 (%)	结合苯 乙 烯 (%)
75/25	松香皂	焦磷酸铁无糖	8.9	59.6	12.5	19.0
75/25	松香皂	焦磷酸铁75份葡萄糖	10.1	56.6	13.1	20.2
75/25	脂肪酸钾	NitrazoleCF*	8.5	57.3	11.7	22.5

* 对硝基苯重氮对氯苯磺酸盐 (p-nitrobenzene diazonium-p-chlorop-nzene sulfonate).

表 19.12 丁苯橡胶的机械性能

	硫化后的纯橡胶		炭黑补强橡胶	
	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸 长 (%)	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸 长 (%)
天然橡胶	170~245	750~850	245~310	550~650
丁苯橡胶	14~21	400~600	170~245	500~600
丁腈橡胶	40~60	500~700	280~310	500~650

表 19.13 丁二烯-苯乙烯橡胶的苯乙烯用量与强度及脆化点的关系

丁 二 烯 与 苯 乙 烯 之 比	配合炭黑量 (每橡胶100重 量份的份数)	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	93°C时的 抗张强度 (公斤/厘米 ²)	脆 化 点 (°C)
100:0	45	114	53.5	-73
100:0	50	126	49	-73
90:10	50	148	—	-68
85:15	45	163	71.5	-65
80:20	50	162	—	-60
75:25	45	182	66	-57
68:32	45	180	78.8	-57
65:35	45	185	70.8	-45
55:45	45	200	105	-35
50:50	45	—	87	-30
50:50	50	204	—	-30

(i) 聚合温度的影响 聚合反应温度愈低，与鏈生成反应相比，交联反应的速度慢，因而交联就少。在50℃的聚合温度其凝胶份虽約有22%，而在5℃时則几无凝胶。又当反式結構多，1,2-結構少时，則分枝减少^{17,18)}。分子量的分布，聚合温度愈低，則愈狹隘，不被硫化的低分子量部分（当于聚合体中加入交联剂进行交联反应时，聚合体本身要有某种程度的分子长度。其长度比交联点間的距离短分子，則不能交联）亦愈减少，可以均匀硫化，从而交联浓度亦高，故其硫化胶的物理性质优良。表 19.14 所示为聚合温度与立体結構的变化¹⁹⁾。

表 19.14 丁苯橡胶的聚合温度与立体結構的变化

聚合温度(℃)	順式-1,4-結構 (%)	反式-1,4-結構 (%)	1,2-結構 (%)
-33	5.4	80.4	12.7
5	12.3	71.4	15.8
50	18.3	65.3	16.3
70	20.3	63.0	17.3
100	22.5	60.1	17.3

(iii) 分子量分布与加油丁苯橡胶 平均分子量与分子量分布对于聚合体的加工性能与物理性质具有重要关系。分子量分布愈广，其质愈軟，而弹性（收縮）亦有愈大的傾向，从加工性能方面来看，以分子量分布狹隘者为有利。高分子量部分具有不湿润的状态，混合操作困难；低分子量部分发軟而粘結性好。如二者能适于混合，从加工性能来说是所期望的。另在物理性质方面，分子量愈高者愈好。由于普通的丁苯橡胶，尤其是高温聚合制品，含有較多的不參與交联反应的低分子量部分，为了克服这点，可使丁苯橡胶的分子量加大，而添加石油油品以代替不參與交联反应的低分子量部分，这样可以改进其加工性能；通过这一措施即得加油丁苯橡胶。由于其基础聚合体的分子量大了，其物理性质或与通常丁苯橡胶相等，或较之更为良好。

(iv) 炭黑母炼胶 炭黑是丁苯橡胶的最有效果、而也是使用最多的补强剂，但当与橡胶混合时需要密闭式混炼机或橡胶棍等强力操作设备。又由于炭黑非常易于飞散，故容易污染操作場所。炭黑母炼胶是当丁苯胶尚处于胶乳状态时混加炭黑而使之其沉降者，在加工时可不污染操作場所，縮短混合操作時間，减少动力，为其优点，故使用者日增。

(v) 丁苯橡胶的一般性质 丁苯橡胶为通用合成橡胶，为了取代天然橡胶，故常与天然胶加以比較。为了使得丁苯橡胶与天然橡胶加以比較計特

提出以下几点。

先就其长处而論。(1) 杂质混入較少, 品质一定, 尤其是价格变动少, 而价亦較廉, 故在經營上較为稳定。(2) 在耐老化性、耐热性、耐油性、耐磨损性等方面較天然橡胶为优。(3) 較天然橡胶的反应性为劣, 故在夏季操作时早期硫化的危险性較少。(4) 通过机械截断力而产生的塑性变化較小, 故在加工操作时可以妥善控制。(5) 即使多加填充剂或操作油(process oil) (或者軟化剂), 其物理性质的降低亦較之天然橡胶为少, 可以調节其加工性能。(6) 天然橡胶的分子量非常之大, 不能直接进行加工操作, 又难以混加配合剂, 分散亦差, 故須預先經過塑化〔塑炼(mastication)〕, 而丁苯橡胶的塑性在一定程度上可以通过聚合度, 而适予調节, 故可省略塑化操作。

除以上长处外, 丁苯橡胶尙有其缺点的一面, 大致为: (1) 从化学組成上看, 由于含有立体位阻較大的苯环, 又在立体結構上, 由于含有多的反式-1,4-結構, 其弹性較之天然橡胶为小, 因而滞后損失較大。动态变形时的发热大。(2) 机械性能, 尤其是拉裂强度弱。(3) 成型粘着性(building tackiness) 小, 收縮性大, 在加工操作上有困难。(4) 交联反应速度小。

丁、用途 与天然橡胶相同, 为通用合成橡胶, 可用于所有的橡胶制品方面。主要的用途有如表19.9所示。

参 考 文 献

- 1) E. Tschunker, W. Bock, U.S.P. 1,938, 731 (1933); Ger. P. 570,980 (1933).
- 2) *Rubber and Plastic Age*, 41, 1154 (1960).
- 3) *Rubber Age*, 70, 517 (1952).
- 4) R.L. Frank et al., *Ind. Eng. Chem.*, 39, 893 (1947).
- 5) R.L. Frank et al., *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1724 (1955).
- 6) I.M. Kolthoff et al., Private Communication to O.R.R., Aug. 16 (1944), Oct. 25 (1944), June 12 (1944), Apr. 14 (1945).
- 7) W.B. Reynolds, Private Communication to O.R.R., July 25 (1943).
- 8) R.F. Dunbrook, *India Rubber World*, 117, 203 (1947).
- 9) J.W. Nilson et al., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 530 (1948).
- 10) C.F. Fryling, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 928 (1948).
- 11) R.F. Dunbrook, *India Rubber World*, 117, 486 (1948).
- 12) G.R. Cuthbertson et al., *Ind. Eng. Chem.*, 38, 975 (1946).
- 13) C.F. Fryling, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 2164 (1950).
- 14) A.E. Juve, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1494 (1947).
- 15) E.B. Storey et al., *Rubber Age*, 62, 571 (1951).
- 16) S.D. Gehman, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 730 (1952).
- 17) J.E. Hart, A.W. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1980 (1949).
- 18) A.W. Meyer, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1570 (1949).
- 19) J.L. Binder, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1728 (1954).
- 20) 北島, “合成ゴムハンドブック” (神原, 川崎, 北島, 古谷編), p. 486, 朝倉書店 (1960).

19.2.2 丙烯腈-丁二烯橡胶 (丁腈橡胶)

丁腈橡胶 (NBR) 是由丙烯腈和丁二烯的共聚体, 这一合成橡胶的特征

是其优秀的耐油性及耐老化性。

丁腈橡胶是1930年在德国进行研究并以布纳N (Buna N) 或Perbunan的名称工业生产的。美国1937年开始有这个品种, 在第二次世界大战中间, 即置于美国政府的管辖下, 称为GR-N。大战后又转移到私营以迄今日。

日本是在1940年左右开始研究的, 但直到第二次世界大战終了都未进入到正规生产即行中止。1959年7月日本以年产3600吨的能力开始生产。表19.15为部分国家丁腈橡胶企业的主要生产单位及生产能力。

表 19.15 部分国家丁腈橡胶企业的生产能力

公 司 名 称	生产能力 (吨/年)	工厂所在地	商品名称
B.F. Goodrich Chem	32000	Louisville, Ky. Akron, Ohio	Hycar
Goodyear Fire and Rubber	15000	Akron, Ohio	Chemigum
Firestone Tire and Rubber	7000	Akron, Ohio	Butaprene
Unioid Stste Rubber (Naugatuck Chem)	12000	Naugatuck Conn.	Paracril
Polymer	30000	Sarnia, Ont	Polysar Krynac
British Geon	6000 (10000)	Barry Glamorg- on	Hycar
I.C.I.	6000	Billingham	Butakon
A.K.U. Goodrich	2000	—	Hycar
Bayer A.G.	15000	Leverkusen	Perbunan
Ugine S.A.	10000	Villers St. Sep- ulchre	
日本吉昂 (日本 Geon)	3000	川 崎	Hycar

〔注〕 () 内的数字系增产扩建能力。

甲、丁腈橡胶的种类 丁腈橡胶是根据所含腈基的关系而赋予特征的, 一般按所含结合丙烯腈量的多少而分类。结合丙烯腈量大致为15~50%。又可按聚合温度之不同而分为二全聚橡胶与热聚橡胶, 又有人按聚合度的不同而划分类别。此外还有改性橡胶 (如羧基化者) 以及胶乳。丁腈胶与丁苯胶不同, 其结合丙烯腈的含量、重量配方、聚合温度等不是统一的。表19.16为丁腈橡胶的种类。

乙、丁腈橡胶的制造 丁腈橡胶与丁苯橡胶同, 可由乳液聚合而制得。在制法上虽与丁苯橡胶几乎相同, 但由于单体的不同, 其共聚反应与生成的共聚体在组成上自亦不同。这种差别是由苯乙烯与丙烯腈之不同而来。丙烯腈具有相当的水溶性和不同的单体竞聚率。(monomer reactivity ratio)

表 19.16 丁腈橡胶的种类

商 品 名 称	结 合 丙 烯 腈 的 含 量				
	42~46% (极高丙烯腈)	36~41% (高丙烯腈)	31~35% (中高丙烯腈)	25~30% (中低丙烯腈)	12~24% (低丙烯腈)
Hycar	1000 × 88	1001, 1041 1411	1002, 1042 1432, 1052 1022, 1072	1043, 1053	1014
Butaprene		NXM	NAA	NL	NF
Chemigum		N3, N5	N1, N600 N6, N7 N6B, N8		
Pavacril	D		C, CLT, CV	B, BJ, BLT, BJLT	AJ 18-80
Polysar Krynac		801	800, 803	802	
Perbunan		3810, 3805	3310, 3310LV	2818, 2810	
Butakon		A 4051	A3051, BCA		
CKH(SKN)	60(60%)	40		26	18

表中数字与记号为商品序号及商品名称。

丁苯橡胶的共聚，丁二烯与苯乙烯的竞聚率（60℃时 $r_1=0.78\pm0.01$ ， $r_2=1.39\pm0.03$ ）的积几乎等于1¹⁾（精确的讲是1.08），为“理想的共聚合”，单体的混合比与共聚体的组成几乎相等，又由于苯乙烯单体的添加率亦略为一定（25~30%），在转化率到达72%之时，由于转化率之差而产生的共聚体的组成上的差异比较少。但当丙烯腈与丁二烯共聚时，单体的竞聚率则分别为 $r_1=0.00\pm0.04$ ， $r_2=0.35\pm0.08$ ，而 $r_1\cdot r_2=0.016$ ¹⁾（在50℃的温度），不是“理想的共聚合”，只有在某一单体的混合比时才成为恒比共聚合（azeotropic copolymerization；单体的混合比与共聚体的组成相同的聚合）。图 19.5^{2,3)} 所示系单体的添加量比与各种转化率时的共聚体的组成（丙烯腈结合量）的变动情况。由图可知，即使是在一定的添加量，由于转化率的变化而结合丙烯腈的量亦有所不同。只有在丁二烯与丙烯腈的添加量为 63:37 时才为恒比共聚合，此时不论转化率如何，均得到一定组成的共聚体。为了使得在此前后的单体添加与共聚体的组成一定，须将聚合条件，尤其是转化率保持一定。

又由于丙烯腈为水溶性，因乳化剂种类的不同，其转化率与聚合时间的关系，有时不能为直线关系。

所用反应剂与制法和丁苯橡胶几乎相同，所用装置亦相同，兹从略。世界范围的生产量为丁苯橡胶的4%弱，几均采用间歇操作方式¹⁾。聚合条件多采用：聚合温度为20~30℃，聚合时间为10~24小时，转化率为60~80%。表19.17为代表性的配方。

丙、丁腈橡胶的特性 丁腈橡胶的最大特征是它具有优良的耐油性，而这乃是天然橡胶所不具备的缺点。

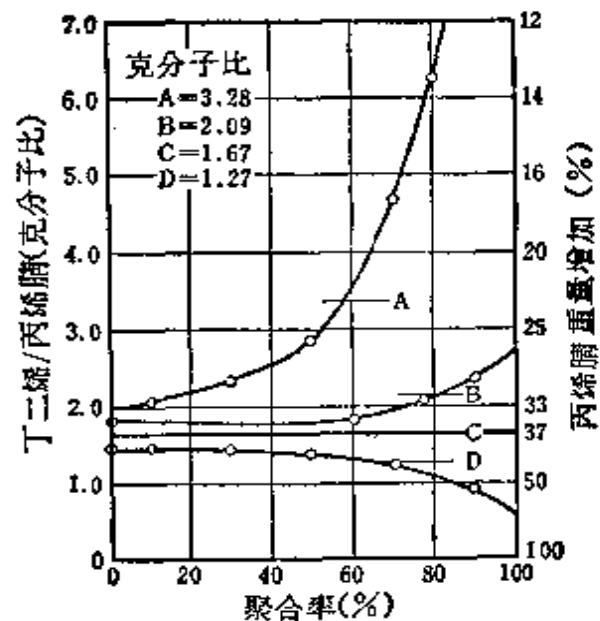


图 19.5 丁二烯-丙烯腈共聚体的组成与加入单体的克分子比的关系

表 19.17 丁腈橡胶的聚合配方

低丙烯腈含量的丁腈橡胶		高丙烯腈含量的丁腈橡胶	
丁二烯	75	丁二烯	55
丙烯腈	25	丙烯腈	45
水	180	水	250
皂片	4.5	皂片溶液	85
硬脂酸	0.6	十四烷酸钠	5
叔十二烷基硫醇	0.5	双异丙基黄原酸	0.30
过氧化氢(100%)	0.35	过氧化氢	0.35
硫酸亚铁	0.02	焦磷酸铁	0.10
焦磷酸钠	0.1	焦磷酸钠	0.10
氯化钾	0.3	聚合温度	30℃
聚合温度	30℃	聚合时间	23小时
反应时间	24小时	聚合率	99%
聚合率	约90%		

一般聚合体的耐油性是由油（或溶剂）与聚合体的极性差和聚合体的交联浓度而予以评价的。

聚合体与油相混而发生膨润。这是由于混合的自由能 ΔF_{mix} 增加的关系（mix为混合之意）。

$$\Delta F_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

当 $\Delta F_{mix}=0$ ，即在膨潤平衡的状态，下式得以成立^{5,9)}。

$$\nu = \{ \ln(1-v) + v + \mu v^2 \} / V\rho(v^{1/3} - v/2)(1 - 2Mc/M) \quad (2)$$

其中 ν 为聚合体的网目鏈数浓度， v 为膨潤前的体积除以膨潤后的体积之商， V 为油的克分子体积， ρ 为聚合体的比重， μ 为聚合体与油之间的相互作用系数， Mc 为交联間分子量， M 为交联前的聚合体的分子量。由式可知当交联鏈浓度 ν 变大时則膨潤变小。

聚合体与油之间的相互作用系数 μ 可用下式表示：

$$\mu = \mu_s + V_s(\delta_F + \delta_s)^2/RT \quad (3)$$

式中 μ_s 为聚合体的鏈段(segment)的周围所配位的溶剂分子数的倒数，通常以 $\mu_s=1/4$ 計算。 V_s 为油的克分子体积，聚合体及油的凝聚能密度的平方根(solubility parameter)为 δ_F 、 δ_s 。

聚合体与油之間， μ 愈小愈易混合，当 μ 最小时，膨潤度最大。因此，当(3)式 $\delta_F=\delta_s$ 时，則 μ 为最小，这是可以理解的。

因此，当 δ_F 与 δ_s 之差愈大，换言之，聚合体与油的凝聚能之差愈大，其膨潤度愈小，而耐油性愈良好。

丁腈橡胶的分子鏈中由于含有腈基(CN)的关系，极性非常之大，因此由于分子間力所引起的聚集能，其顺序为天然橡胶<丁苯橡胶<丁腈橡胶，耐油性以及耐溶剂性亦依此顺序变大，是可以理解的。

当丁腈橡胶中的結合丙烯腈含量多时，其极性基的数目多，聚集能变大，鏈状分子的热运动被制約，弹性减少， T_g 上升，当結合丙烯腈的含量到达50%以上时即成为树脂状。由于这样現象的关系其耐油性及耐溶剂性提高，拉张强度及弹性模数变大。

丁腈橡胶除耐油性及耐溶剂性外，另如耐磨损性，耐热性、耐臭氧性以及耐化学药品性均較天然橡胶为佳。表 19.18^{7~10)}系与其他橡胶在性质上的

表 19.18 丁腈橡胶与其他橡胶在各种性质上的比較

	純橡胶的配合		与 炭 黑 的 配 合			
	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸 长 (%)	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸 长 (%)	耐磨损性	回弹性*
天然橡胶	175~245	750~850	245~315	550~650	△	100
丁苯橡胶	14~21	400~600	175~245	500~600	△	85
丁腈橡胶	42~63	500~700	280~315	500~600	○	40
氯丁橡胶	210~280	800~900	210~245	500~600	○	95
丁基橡胶	175~210	750~950	175~210	650~850	○	30

* 以天然橡胶为100时的相对数值。

比較, 表 19.19 所示系因結合丙烯腈含量而引起的性质上的变化。¹¹⁾

丁、丁腈橡胶的用途 丁腈橡胶的主要用途是利用其耐油性而制备工业产品。此外尚可考虑利用其粘結性而找到适当用途, 其内容有如表 19.20 所估計与推測。¹¹⁾

表 19.19 結合丙烯腈含量与丁腈橡胶的物理性质的变化

結合丙烯腈量	高丙烯腈	中高丙烯腈	中低丙烯腈	低丙烯腈
比 重	1.00	0.98	0.97	0.95
抗张强度 (最大值) (公斤/厘米 ²)	316	246	246	211
伸 长 (%)	100~800	100~700	100~700	100~700
脆化温度 (°C)	-35~-45	-45~-57	-50~-60	-50~-65
回弹性 (回后 %)	20~50	30~60	35~65	40~70
耐油性	(+++)	(+++)	(++)	(+)

表 19.20 丁腈橡胶的用途

成型品 (盘根、环、油封、垫圈、隔膜、厚板等)	35~40%
工业用鞣类 (造纸、染色、印刷、化学工业用)	15~20%
紡織用品 (导紗輥、围裙等)	20~25%
挤压品 (耐油管、管件、薄板等)	5~10%
橡胶鞋等 (耐油鞋底等)	5~10%
其他 (粘結剂、与氯乙烯、酚醛树脂等的混用, 飞机储油箱)	約10%

参 考 文 献

- 1) G. M. Burnett, "Mechanism of Polymer Reaction", p. 245. Interscience (1954).
- 2) W. L. Semon, Chem. Eng. News, 24, 2900 (1946).
- 3) 古谷, "合成ゴムハンドブック" (神原, 川崎, 北島, 古谷編), p. 182, 朝倉書店 (1960).
- 4) C. C. Winding, "Polymeric Materials", p. 335, McGraw-Hill (1951).
- 5) P. J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", Interscience (1953).
- 6) 古川, "合成ゴムハンドブック" (神原, 川崎, 北島, 古谷編), p. 41, 朝倉書店 (1960).
- 7) Ball Maassen, ASTM Symposium on Application of Synthetic Rubber.
- 8) Wileman (田川訳), 日本ゴム協会誌, 30, 520 (1957).
- 9) 古川, "別冊化学工業 (高分子化学工業 3)", p. 135, 化学工業社 (1958).
- 10) Burton, "Engineering with Rubber", p. 20 (1949).
- 11) 古谷, プラスチックエージ, 6, No. 8 (1960).

19.2.3 氯丁橡胶

氯丁橡胶 (chloroprene) 为 2-氯-1,3-丁二烯的聚合体, 通称氯丁橡胶。具有良好的耐老化性, 耐气候性、耐油性, 并有高度的抗张强度, 为仅次于丁苯橡胶的大量使用的合成橡胶。

1925年紐兰 (Nieuwland)¹⁾ 将其多年从事乙炔反应研究工作中以二乙烯

基乙炔用氯化硫处理所得橡胶状弹性体予以发表，这就是氯丁橡胶的最初文献。嗣后紐兰又与杜邦公司继续共同进行研究，以迄1931年，又公布了由一乙烯基乙炔添加氯化氢使之成为氯丁二烯，进一步聚合为橡胶，并命名为 Duprene，1937年改名为 Neoprene。这一合成橡胶是在1931年就已经工业化了的。

日本于1918年开始研究这种合成橡胶，于1941年，建立了中間試驗工場，生产了60吨的产品，于1961~1962年开始正式生产，能力为8000吨/年。表19.21为世界部分国家的生产能力。

表 19.21 世界部分国家氯丁橡胶的生产能力 (1960年)

国 别	商 品 名 称	生产能力(1000吨/年)
美 国	Neoprene	125
苏 联	Souprene	20~30
英 国	Neoprene	22
西 德	Perbunan C	15
日 本	Neoprene	8(1962年)
合 計		183~193

甲、氯丁橡胶的种类 这一橡胶，各国市售品在十种以上，主要是根据所用稳定剂及聚合度而予以分类的。表19.22为各种氯丁橡胶的类别。

乙、氯丁橡胶的制法 氯丁二烯非常易于聚合，在常温放置数日后即聚合为粘稠的液体。关于氯丁二烯的聚合很久以前就进行了研究，如卡罗瑟斯 (Carothers)²⁾ 的基础研究是为人们所熟悉的。他们曾将以种种不同聚合方法所得聚合体分为 α 、 β 、 μ 、 ω 、巴拉塔胶 (balata) 状及胶乳状等类别。其生成条件及性质有如表19.23所示。表中 α -聚合体是有价值的合成橡胶，市售氯丁橡胶即属于此。

关于氯丁橡胶的聚合法过去虽曾试过本体与溶液聚合，但现则专用乳液聚合法。

乳液聚合法所用乳化剂除油酸钠、萘磺酸钠、松香皂等阴离子型活性剂外，也可用四烷基銨盐等阳离子活性剂。聚合用催化剂有过硫酸盐、过氧化物或偶氮化合物等。聚合速度快，在1~5小时内收率虽可达80%以上，但通常控制在70%。聚合温度一般为30~50℃。又有在10℃以下聚合者。表19.24为氯丁橡胶代表性的配方^{3,4)}。

这一配方是以单体硫黄为聚合调节剂于40℃进行聚合。聚合終了后，于反应液中加入四乙基秋兰姆二硫化物 (TET 或TETD) 的乳油液，放置一定时间后，通过四乙基秋兰姆二硫化物而将硫黄的结合切断，以提高聚合物的

表 19.22 氯丁橡胶的种类

Neoprene	Perbunan C (相当的品种)	组 成	比 重	門尼粘度 (100℃)	結晶型	用 途
WRT	110	不含硫黄或TET的氯丁二烯的聚集体	1.25	42~52	略小	汽车、飞机的部件, 电线等, 耐寒用
W	210	不含硫黄或TET的氯丁二烯的聚集体	1.23	42~52	中	鲜明颜色的电线被覆及一般用
WHV	230	不含硫黄或TET的氯丁二烯的聚集体	1.23	110~130	中	廉价制品, 一般用
WX	—	不含硫黄或TET的氯丁二烯的聚集体	1.23	42~52	小	鲜明颜色电线及其他一般用
WB	—	不含硫黄或TET的氯丁二烯的聚集体	1.23	42~45	小	加工性好, 一般用
AC	320	不含硫黄, 用TET稳定化	1.23	約80	大	粘結剂
AC	330	不含硫黄或TET	1.23	約110	大	粘結剂
CG	Najirit A	硫黄改性, 用TET稳定化	1.23	—	大	粘結剂
GN	Najirit	用二硫化秋兰姆稳定化, 硫黄改性	1.23	約50	小	輪胎軟管, 工业用品电线, 鞋
GN-A	—	GN用苯基- β -萘胺稳定化者	1.23	約50	小	同上, 倾向于黑色制品及一般用
GRT	Najirit B	含有少量非污染性稳定剂	1.23	約50	略小	一般用, 耐寒性
KNR	—	用TET稳定, 为粘稠的黑色液体	1.23	—	小	衬里, 填充隙及其他, Neoprene的軟 化剂
FB	—	不含硫黄	1.23	—	中	衬里, 填充隙及其他, Neoprene的軟 化剂
S	—	含有TET及非污染性稳定剂	1.20	—	小	鞋底, Neoprene的硬化剂

〔注〕TET: 四乙基秋兰姆二硫(亦称TETD)。

表 19.23 氯丁二烯聚合体的形态

聚合体	生成条件	性 状
α -聚合体	初期聚合反应生成物	为线型聚合体, 有塑性, 苯中可溶, 在室温放置2~3天变为 μ -聚合体
β -聚合体	或在无氧存在下, 或于连苯三酚或三硝基苯中加热 (约68℃)	为环状二聚体, 沸点为92~97℃/27毫米汞柱, 114~118℃/27毫米汞柱两种, 为稳定的液体
μ -聚合体	在避开直射E光下于25℃聚合, 或由 α -聚合体老化	α -聚合体的直链者为层压板用, 交联者属于交联橡胶, 在苯中不溶
ω -聚合体	系由自催化生成金属钼, 3130 Å 光线可有促进作用	为高度的接枝聚合体, 为具有粘性的粒状橡胶状物质, 不吸收溶剂
巴拉塔胶状	在碘、四烷基秋兰姆二硫化物存在下聚合	冷时硬化, 60℃呈柔软状, 有塑性, 据称为 α -聚合体的一种

表 19.24 氯丁二烯聚合配方举例⁴⁾

氯丁二烯	100
松 香	4
硫 黄	0.6
水	180
NaOH	0.8
苯磺酸-甲醛缩合物	0.7
K ₂ S ₂ O ₈	0.2~1.0
聚合温度	40℃

塑性。四乙基秋兰姆二硫化物具有稳定剂的作用。

氯丁橡胶的制造流程⁴⁾有如图19.6所示。

丙、氯丁二烯橡胶的特征 大部分的氯丁橡胶是氯丁二烯的单独聚合体。如表19.25所示, 反式-1,4结构含量在80%以上⁵⁾者已具有相当规整性的结构, 能够可逆的结晶, 在常温时即已结晶化。这样的乳液聚合体系, 如上述丁苯、丁腈橡胶所见到的, 因聚合温度其反式-1,4-结构的量有所变化(参照表19.25)。因此, 对氯丁橡胶结晶性有很大影响的因素乃为聚合温度。亦即随着聚合温度的升高, 反式-1,4结构的量减少而结晶性降低。³⁾ 粘结剂所用氯丁橡胶 (Neoprene CG, AC 及 AD型) 系在20℃以下的温度进行聚合的, 以便使结晶性提高。普通的通用聚氯丁二烯橡胶是在40℃左右的温度聚合的。

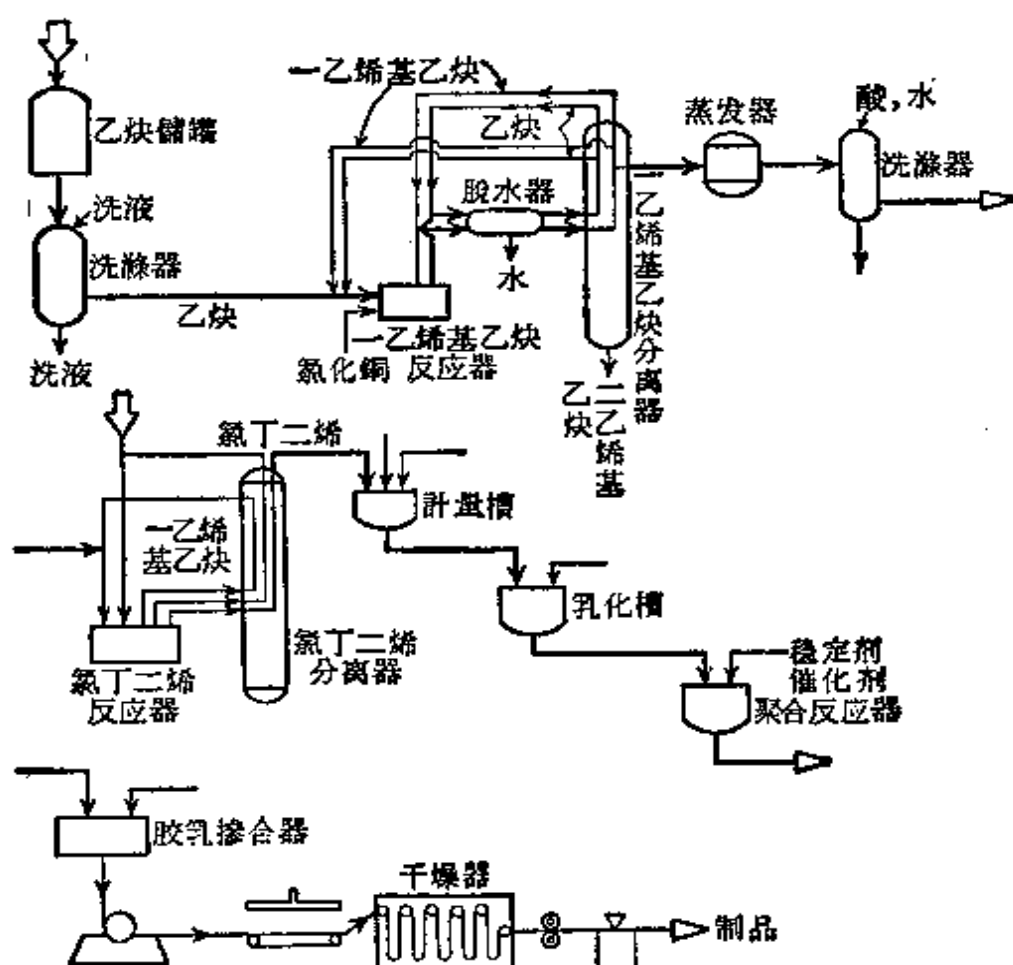
图 19.6 氯丁二烯橡胶制造流程图⁴⁾

表 19.25 聚合温度与氯丁橡胶的化学结构 (红外吸收光谱分析)

聚合温度 (℃)	1,4-结构 (%)			1,2-结构 (%)	3,4-结构 (%)	总 计
	顺式*	反 式	计			
-40	5	94	99	0.9	0.3	100
-10	7	—	—	—	—	—
+10	9	84	93	1.1	1.0	95
+40	10	86,81	96,91	1.6	1.0	93~97
+50	11	—	—	—	—	—
+80	—	—	87	2.0	2.1	91
+100	13	71	84	2.4	2.4	89

* 这一数值, 由于在6 μ 的反式特性吸收中所用聚合体与典型化合物相比其幅度较宽, 故在接近的位置上的顺式的特性吸收所取的读数略高, 约多2~3%。

氯丁橡胶由于其结晶性的关系, 虽有使其抗张强度与弹性模数增大的良好效果 (表 19.26)⁴⁾, 但在另一方面, 由于分子链各链节的热运动 (微观布朗运动) 被限制, 故较之天然橡胶其弹性为劣。这一低弹性, 与侧链上具有极性大的氯存在亦有关系。又结晶性意味着二级转变点 (或脆化温度) 高,

表 19.26 氯丁橡胶的机械性能⁶⁾

	純橡胶的配合 (室溫)		与炭黑的配合 (室溫)	
	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸 长 (%)	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸 长 (%)
天然橡胶	175~245	750~850	245~315	550~650
丁苯橡胶	14~21	400~600	175~245	500~600
氯丁橡胶	210~280	800~900	210~245	500~600

耐低温性劣。为了改进其耐低温性，故曾进行与其他单体，例如与异戊二烯共聚 (Neoprene FR型，现已不用)⁷⁾。

氯丁橡胶最大的特征为对于光、热及氧具有优越的耐久性，尤其是耐气候性特别良好。

一般聚合体的老化现象，据称系由于氧及臭氧在聚合体的分子内发生化学分解的关系。合成橡胶在结构上由于：(1) 具有双键结构，(2) 含有活性氢，为易于老化的主要因素。

天然橡胶具有超共轭，在双键的邻位上的亚甲基 (α -位置的亚甲基) 的氢较之丁苯橡胶更为活泼，易被氧及臭氧所袭击。又双键本身亦易被臭氧所切断。氯丁橡胶在结构上，由于在双键结构的碳原子上含有极性强的氯的关系，双键被保护，而成为不活泼性，故有较为良好的耐老化性的说法。⁸⁾

又由于氯丁橡胶含有极性大的氯：如19.2.2所述理由，具有耐油性及耐溶剂性。但这一性质较之丁腈橡胶 (Cl 与 CN 极性之差) 为劣。又与天然橡胶及丁苯橡胶相比，在化学上稳定，耐药品性优良，尤其是除了氧化性强的酸以外，几不被侵蚀。

丙、用途⁷⁾ 氯丁橡胶为世界上最老的合成橡胶品种之一，其使用范围相当的广。由于具有耐气候性，耐臭氧性、耐油性及耐化学药品性等特征，可在多方面使用，如电线电缆的被复、输油软管类、汽油内燃机垫圈等的基本材料。又由于缓冲性及耐火焰性，可广用于飞机工业。此外可用于耐油、耐热及耐磨损用的运输带，印刷用辊筒及粘剂。表19.22及表19.23曾对于这一橡胶的用途有所述及。

参 考 文 献

- 1) J. A. Nieuwland, *Science*, 58, 486 (1922).
- 2) H. Carothers et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 4203 (1931).
- 3) H. W. Walker, W. E. Mochel, "Proc. 2nd Rubber Technical Conference", p. 69 (1948).
- 4) C. C. Winding, G. D. Hiatt, "Polymeric Materials", p. 379, McGraw-Hill (1961).
- 5) J. T. Maynard, W. E. Mochel, *J. Polymer Sci.*, 13, 260 (1954).
- 6) Ball, Maassen, ASTM Symposium on Application of Synthetic Rubber.
- 7) 野依金城, "合成ゴムハンドブック", p. 206, 朝倉書店 (1960).
- 8) C. R. Noller, J. E. Carson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 24 (1936).

19.2.4 丁基橡胶

丁基橡胶(IIR)是异丁烯与异戊二烯的共聚体,为具有良好的耐老化性、电性能以及气密性的合成橡胶。

通过法本公司(I.G.)及美孚油开发公司[现在的埃索(Esso)研究设计公司]的研究发现了异丁烯的聚合体,1933年曾以Paratone, Vistanex及Opanol-B等商品名称出现,主要是做为润滑油的添加剂而出售。但聚异丁烯在结构上由于无双键存在,未曾发现交联方法,故未能开辟橡胶弹性体方面的用途。1937年美孚油开发公司经由异丁烯与异戊二烯的共聚发现了交联的可能性,从而制出了以异丁烯为主体的共聚体,做为橡胶弹性体。1940年投入工业生产。1955年让与埃索研究设计公司及其旁系的罕柏(Humble)石油炼制公司。现在该两公司合併,以后者之名制出商品“Enjay Butyl Rubber”丁基橡胶出售。

加拿大是在1944年由高聚物公司(Polymer Corp. Ltd.)投入生产的,其商品名称为“Polysar Butyl”。法国由丁基橡胶公司(Société du Caoutchouc Butyl Co.)生产,名为“Soca Butyl”。

表 19.27 为部分国家丁基橡胶的生产能力。

表 19.27 部分国家丁基橡胶的生产工厂及生产能力¹⁾ (1960)

国 别	制 造 公 司	工厂所在地	生产能力(1000吨/年)	
			現有	扩 建 后
美国	Humble Oil & Refining Co.	Baton Rouge, La.	60	78 (1961年)
	Humble Oil & Refining Co.	Baytown, Tex.	57.5	77 (1961年)
加拿大	Canadian Polymer Corp.	Sarnia Ont	30	30
法国	La Société du Caoutchouc Butyl	Port jéome	22	22
英国	Esso Petroleum Co.	英格兰南部	—	30(1962~1963)
日本	日本合成ゴム(株)	四日市	—	10 (1964)

甲、丁基橡胶的种类 市售丁基橡胶是根据不饱和度(结合异戊二烯的含量),聚合度[用孟尼(Mooney)粘度表示]及稳定剂的种类而分类的。表 19.28 为市售丁基橡胶的种类。

乙、丁基橡胶的制法 关于异丁烯与双烯类的共聚有多种专利。法本公司(I.G.)的专利³⁾和美孚油开发公司的专利⁴⁾是有代表性的。与聚异丁烯的聚合相同,系以三氯化铝为催化剂经由弗瑞迪-克来福特(Friedel-Crafts)反应溶液聚合而得。这一聚合反应为阳离子聚合,少量的水可有助催化剂的功能而放出质子,此质子与异丁烯反应生成碳(碳鎓)离子,即行开始聚合反应。

这一阳离子聚合的特征是在非常低的温度下急速进行，对于杂质的影响非常敏感。因此必须注意单体的纯度^{5,6)}。异丁烯中的正丁烯可以妨害异丁烯分子的连锁反应（链式反应）的生成。溶剂可用氯甲烷、氯乙烷、二硫化碳等。

表 19.28 丁基橡胶的种类²⁾

Polysar Butyl	Enjay Butyl	Soca Butyl	不饱和度 (克分子%)	門尼粘度 (ML-8100℃)	防老剂
100	035	S 40	0.6~1.0	41~49	污染型
101	—	—	0.6~1.0	—	无
—	065	—	0.6~1.0	41~49	非污染型
200	150	S 14	1.0~1.4	41~49	污染型
—	165	N 14	1.0~1.4	41~49	非污染型
300	215	S 24	1.5~2.0	41~49	污染型
—	265	—	1.5~2.0	41~49	非污染型
—	217	—	1.5~2.0	61~70	污染型
—	267	—	1.5~2.0	61~70	非污染型
—	218	S 27	1.5~2.0	71~80	污染型
301	268	N 27	1.5~2.0	71~80	非污染型
400	325	S 34	2.1~2.5	41~49	污染型
402	365	N 34	2.1~2.5	41~49	非污染型
500	—	—	2.8	41~49	污染型
600	—	—	3.3	41~49	污染型

关于丁基橡胶的制造工艺简述于下⁷⁾。

于纯度99.8%以上的异丁烯中混以1.5~4.5%量的异戊二烯，加入几倍量的充分精制干燥的高纯度氯甲烷，连续送入反应槽。此混合液约冷至-95~-98℃并充分搅拌。以无水三氯化铝为催化剂，使之成为稀的氯甲烷溶液在-95~-98℃冷却状态连续送入反应器。反应急速进行，由于发热的关系，反应器的夹套通以液化乙烯，经乙烯气化吸热而予以冷却。所用溶剂为对于所生成聚合体不活泼性的溶剂，聚合体悬浮性反应液中。此聚合体由反应器的上部取去，移于闪蒸鼓，除去未反应的单体，过滤、干燥即为成品。图19.7为其制造流程⁸⁾。

丙、丁基橡胶的特征 丁基橡胶为首-尾结合的线型高分子，异戊二烯大部为1,4-结构，在异丁烯的分子链中呈无规分布，在常温为无定形，伸长时即行结晶化。其不饱和度为0.3~2.5克分子%，最近的新产品有达3.3克分子%者，为天然橡胶的约1/50。丁基橡胶的性质受异丁烯的影响甚大。由于甲基侧链多，故弹性较天然橡胶为劣。其机械性能如表19.29所示⁹⁾。

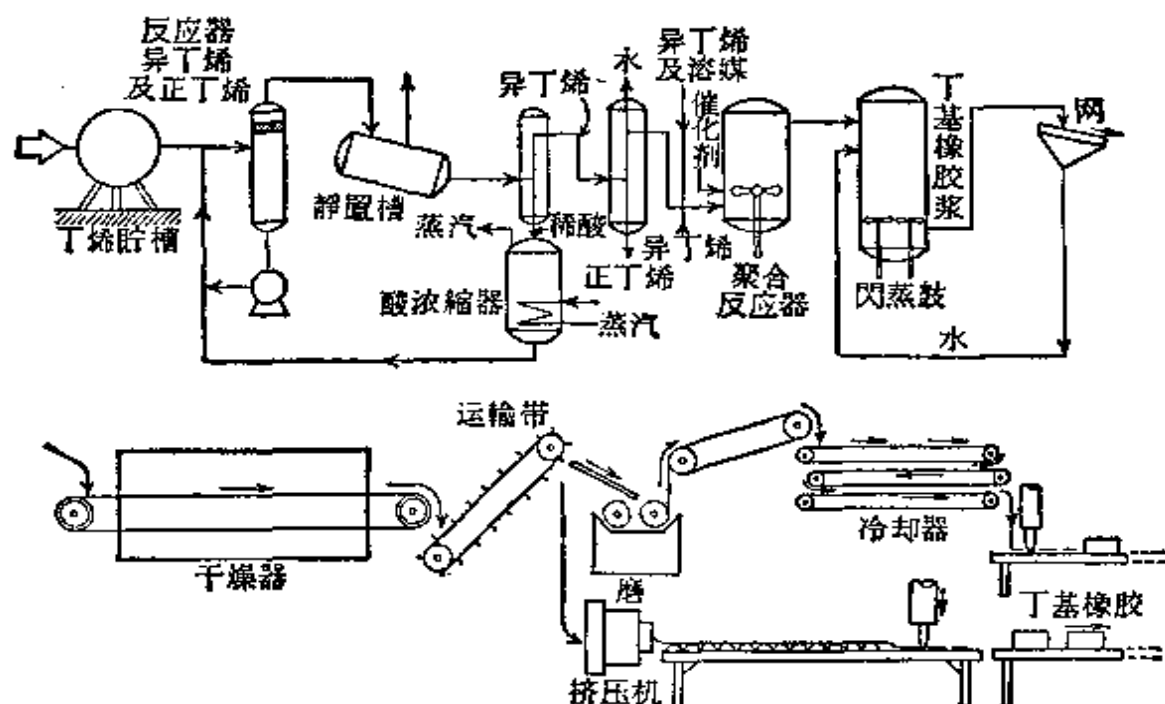


图 19.7 丁基橡胶制造流程

表 19.29 丁基橡胶的机械性能⁹⁾

	比 重 (25℃) (d_4^{25})	折光率 (25℃) (n_D^{25})	純橡胶的配合		与补强剂的配合		回弹性 (对天然橡胶的%)
			抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸 长 (%)	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸 长 (%)	
丁基橡胶	0.91~0.92	1.5080	175~250	750~1000	170~210	650~950	30
天然橡胶	0.911	1.5190	170~290	710~850	250~350	550~650	100
丁苯橡胶	0.94	1.5342	14~21	400~600	170~280	500~650	85

又由于构成分子的大部为异丁烯，丁基橡胶中的双键结构少，几全为饱和键，故不易受氧、热、光等的作用而老化，其耐化学药品性亦较丁苯橡胶、氯丁橡胶为大。电性能优良，尤其是绝缘电阻大。表 19.30 为与其他橡胶在电性能方面的比较¹⁰⁾。

表 19.30 丁基橡胶的电性能¹⁰⁾

	介电强度 (伏/密耳)*	体积电阻 (欧姆·厘米)	介电常数 (1000周/秒)	功率因数 (100周/秒)
丁基橡胶	400~600	10^{16}	2.3	0.002
丁苯橡胶	500~700	10^{15}	2.7	0.005
天然橡胶	400~600	10^{15}	2.5	0.005

* 密耳=1/1000吋

气密性大亦为丁基橡胶的显著特征之一¹¹⁾ (表 19.31)。

表 19.31 丁基橡胶的气密性¹¹⁾

	温度(°C)	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	He
丁基橡胶	25	5.5	1.0	0.23	3.9	6.4
	50	17	4.0	1.3	14	17
天然橡胶	25	37	18	6.1	100	24
	50	91	47	19	221	52
丁苯橡胶	25	31	13	4.8	94	17
	50	74	35	14	195	42

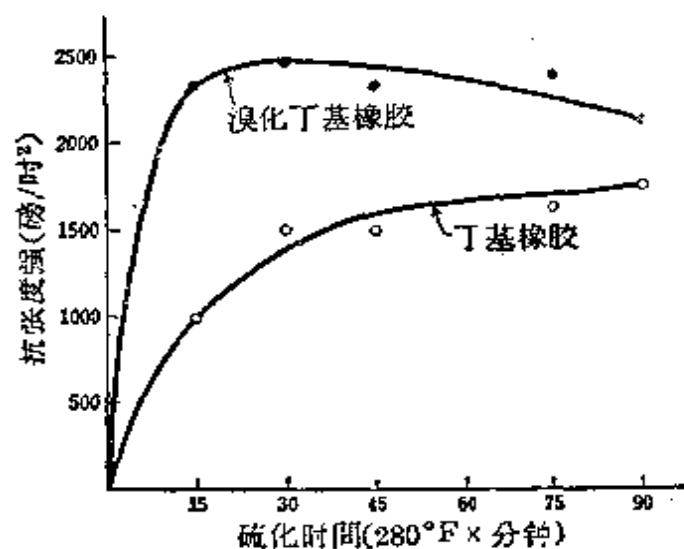


图 19.8 溴化丁基橡胶的硫化曲线¹³⁾

丁基橡胶的硫化速度慢，加工操作性能不佳，尤其是与其他橡胶的相溶性不好，不能混合使用，为其缺点。最近固特立 (Goodrich) 化学公司制出卤化丁基橡胶¹²⁾，对于上述缺点进行了改进。亦即硫化速度变快，不但增加了与其他橡胶的相溶性，而对于金属的粘结性亦有所提高，抗张强度及弹性模数亦较过去的丁基橡胶为大。图19.8为与过去的丁基橡胶在抗张性能上的比较。¹³⁾

卤化丁基橡胶现有者为溴化丁基橡胶及氯化丁基橡胶两种。

丁、丁基橡胶的用途 丁基橡胶对于空气的透过性小，主要用于汽车内胎，据称美国与加拿大的汽车内胎几全为丁基橡胶所制。最近又出现了丁基橡胶制汽车轮胎（外胎），正在进行考验中。丁基橡胶制轮胎的特征为：(1) 所制轮胎柔软，乘坐舒适，由于振动的吸收大，故行走中发生的噪音少；(2) 牵引及制动性良好，由开制动闸到停车之间的距离较之丁苯橡胶约短25%；(3) 外胎面及轮胎侧面胶 (Sidewall) 龟裂少。这些都是它的优点¹⁴⁾。

丁基橡胶在电性能、耐老化性、耐臭氧性等方面优良，非常适于电绝缘材料之用。以前多系使用天然橡胶，最近丁基橡胶广用于中压及高压电缆。又由于丁基橡胶的耐老化性以及对于冲击能的吸收大（由于低回弹性的关系），可用于防冲器 (fender) 等的缓冲材料。

此外尚有管、带、橡胶衬里、橡胶布、汽车部件、工业用品等用途。

参 考 文 献

- 1) “ゴム年鑑”, p.155, 商工春秋社 (1961).
- 2) Polymer 社カタログ (1960), Enjay Catalog. 福士三郎, “合成ゴムハンドブック”, p. 204, 朝倉書店 (1960).
- 3) B.P. 490, 366 (1938); 525, 542 (1940); U.S.P. 2,084,501 (1937); U.S.P. 2,130,507 (1939).
- 4) B.P. 513, 521 (1939); 523, 228; 537, 468; 537, 497 (1940); 504, 049 (1941).
- 5) A. G. Evans, M. Polanyi, *J. Chem. Soc.*, 250 (1947).
- 6) J. Rehner, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 46 (1944).
- 7) 福士三郎, “合成ゴムハンドブック”, p.199朝倉書店 (1960)
- 8) “Polymeric Materials”.
- 9) 川崎京市, 機械学会誌.
- 10) E. I. du Pont de Nemours, “The Neoprene” (1953).
- 11) G. J. Van Amerongen, *J. Polymer Sci.*, 5, 307 (1950).
- 12) U.S.P. 2,631,984 (1954).
- 13) Goodrich-Chemical, Service Bulletin, H-18 (1954).
- 14) 松原光一, “合成ゴムハンドブック”, p.561朝倉書店 (1960).

19.2.5 聚异戊二烯橡胶

聚异戊二烯如图19.9所示, 可有四种结构形式:

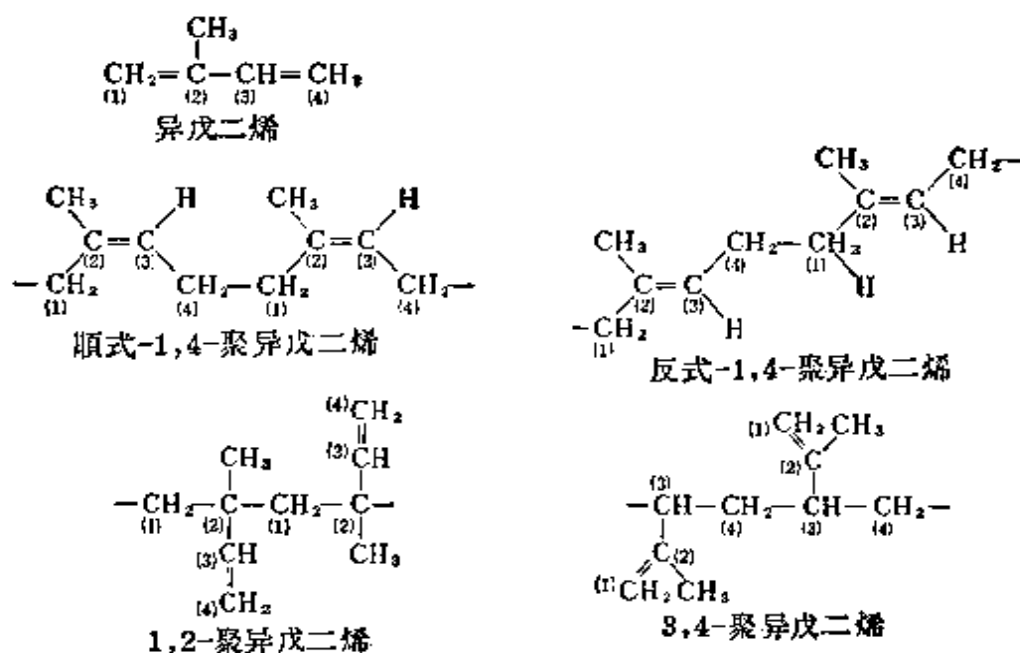


图 19.9 聚异戊二烯的结构型式

天然橡胶为顺式-1,4-聚异戊二烯 (*cis*-PI), 这是在1910~1920年代就确定了的, 但利用化学方法加以合成乃是长期以来化学家的幻想。最近通过立規性催化剂的发展, 使得顺式-1,4-聚异戊二烯的合成成为现实。即在1954年的12月固特立-海湾 (Goodrich-Gulf) 公司发表了合成天然橡胶的报导¹⁾。这一催化剂即齐格勒 (Ziegler) 型催化剂²⁾。1955年固特异 (Goodyear) 公司又发表了以齐格勒催化剂合成与天然橡胶几乎具有相同的红外吸收光谱的聚异戊二烯³⁾。另外费尔斯通 (Firestone) 公司也发表了利用鋰催化剂合成顺式-1,4-聚异戊二烯⁴⁾。苏联对 CKH 橡胶亦有所研究与生产⁵⁾。日

本有神原等以齐格勒催化剂的聚合⁶¹与古川等以錫催化剂⁶²聚合的研究发表。此期间又有反式-1,4-聚异戊二烯〔杜仲胶或称古塔波胶 (guttapercha)〕, 3,4-结构聚异戊二烯的合成成功, 从而对于立規性橡胶的合成已可自由控制。现在有多数专利发表, 但其所用催化剂无论是齐格勒型与鋰型大都是相当复杂的。

順式-1,4-聚异戊二烯目前虽只有壳牌 (Shell) 化学公司投入工业生产, 最近仍可有二三公司工业化。一些国家所发表的生产计划与生产能力有如表 19.32 所示。但究竟是生产順式-1,4-聚异戊二烯还是順式-1,4-聚丁二烯多尚未定, 确实的情况尚未詳。

表 19.32 一些国家的順式-1,4-聚异戊二烯的生产能力

公 司 名 称	种 类	生产能力 (吨/年)	生产开始年份
Shell Chemical	聚异戊二烯	18000	生 产 中
	聚异戊二烯	35000	1962~1963
Goodrich-Gulf	順丁/聚异戊二烯	25000	1962~
General Tire and Rubber	順丁/聚异戊二烯	25000	1962~
Goodyear Tire and Rubber	聚异戊二烯	20000	1962~
Texas-U. S. Chem.	順丁/聚异戊二烯	20000	1962~1965
Phillips Petroleum 与 Duncan Brothers 合营 (印度)	順丁/聚异戊二烯	計 划 中	
Texas Butadiene and Cabot (巴西)	順丁/聚异戊二烯	20000~25000	1962
Shell-ICI	順丁/聚异戊二烯	25000	1962
Shell Nederlands Chem.	順丁/聚异戊二烯	25000	1962
Fish International (阿根廷)	順丁/聚异戊二烯	10000~20000	1963~1965

〔注〕 “順丁/聚异戊二烯” 系表示生产哪一种尚未确定。

“順丁” (即順式聚丁二烯) 与“聚异戊二烯”均系指順式-1,4-异构体而言。

甲、順式-1,4-聚异戊二烯橡胶的制法 順式-1,4-聚异戊二烯 (cis-PI) 的制法除了专利以外, 几无任何公开资料发表。茲就具有代表性的专利叙述于下。

现在公布的順式-1,4-聚异戊二烯的专利, 具有代表性者有如表 19.33 所示。由表可知, 所用催化剂可大别为齐格勒型与鋰型两种。

(i) 利用齐格勒型催化剂的制造法⁶³ 于完全除去空气的庚烷 200 份

表 19.33 顺式-1,4-聚异戊二烯所用的聚合催化剂

催	化	剂	顺式含量	文	献
齐 格 勒 型		$\text{AlR}_3\text{—TiCl}_4$			Goodrich-Gulf
		"	○		日特許公告,昭和35—9439(昭30).
		"	○		Brit. P. 827,365(1955).
		"	○		Belg. P. 543,292(1955).
		"	○		Fr. P. 1,139,418(1955).
		"	○		U. S. P. 出愿 21,913,444(1954).
		"	91%以上		Goodyear Ger. P. 1,091,758(1959).
		"	96%以上		Phillips Petroleum Brit. P. 845,200(1955).
		$\text{AlR}_2\text{Cl—CoCl}_2$ (或 Ni—Cl_2 , 可溶性催化剂)	80%以上		Goodrich-Gulf Belg. P. 575,671(1958).
		$\text{AlR}_3\text{—CoCl}_2$ -醚或肪类	80%以上		Goodrich-Gulf Belg. P. 585,826 (1959).
碱 金 属 及 碱 土 金 属		"	80%以上		Belg. P. 585,827(1959).
		$\text{CdR}_2\text{—TiCl}_4$	○		Bridgl Sronl(株)—日本 化学纤维 研 日特許公告 出愿27,193(昭32)
		Li 或 LiR	94.3%		Firestone Brit. P. 826,918(1956).
		"	"		Ital. P. 559, 160.
		"	94.7%		Brit. P. 813,198(1956)
		"	93.4%		Brit. P. 814,676(1956).
		LiR			Shell International Research Brit. P. 852,404 (1959).
			96%		Brit. P. 852,627(1959).
		LiR 或 $\text{LiR} + \text{Li}$			B. F. Goodrich 日本特許公告 昭33-4746 (昭 32).
			90%以上		Brit. P. 557,826(1956).
			"		Goodrich-Gulf Belg. P. 554,039 (1955).
		Li 或 LiR—AlCl_3	94.4%		Firestone Brit. P. 826,990 (1956).
		$\text{LiOR} + \text{Li—鏈烯基}$	90%		B. F. Goodrich U. S. P. 2,856,391(1956).
		LiNR_2			Firestone U. S. P. 2,849,432(1956).

續表 19.33

催 化 剂	顺式含量	文 献
碱金属及碱土金属		
$\text{LiBH}_4\text{—TiCl}_4$	○	Distiller Brit. P. 822,742(1956).
Ca—Li 或 Ca—Al	○	du Pont. U. S.P. 2,908,672 (1957). U. S.P. 2,908,673 (1957).

〔注〕 ○ 記号系表示顺式含量的紅外吸收光譜与天然橡胶者相类似。

() 內的年份系申請年份。

(容积) 中加入三正辛基鋁4.03份 (11毫克分子) 及无水 TiCl_4 2.085 份 (11毫克分子), 在室溫下放置 30 分鐘后, 以脫除空气的庚烷稀释, 使全部成为 1000 份 (容积)。于此催化剂溶液中一面攪拌一面加入异戊二烯单体68份(容积104份), 添加时所需時間約为45分鐘。聚合溫度保持在40~50℃。在开始添加异戊二烯的两小时后, 一面攪拌, 一面使之反应。然后用加了盐酸而呈酸性的甲醇1000份 (容积) 两次萃取反应液, 使成透明的庚烷溶液, 此与含有 0.7 份的苯基- β -萘胺的丙酮相混, 以使橡胶状聚合物由庚烷中沉淀。充分洗滌、干燥。收率为81%。由是所得橡胶状聚异戊二烯由紅外吸收光譜或X线衍射譜所检查的結果, 得知与天然橡胶的检查結果完全相同。

齐格勒型催化剂虽有多种, 但以三烷基鋁与四氯化鈦或三氯化鈦所組成者为最佳^{6,9)}。这一催化系統由于 Al/Ti 的克分子比之不同而对于生成聚合体的立体結構有大的影响, 一般所推荐者为 $\text{Al/Ti}=1.0\sim1.2$ 。如在此比例以下则反式-1,4 結構增加, 在此以上时則收率减少⁹⁾。

(ii) 利用鋰催化剂的制法¹⁰⁾ 一般系于凡士林或石油膏(Petr. jelly) 中加入金属鋰 (平均粒徑为 20μ) 使成为35%的分散液用为催化剂。每 100 份异戊二烯加入相当于 0.1 份鋰含量的催化剂, 不用溶剂, 于惰性气体中在40~50℃进行聚合。反应完結后将內容物加入于含有防基剂及醋酸的异丙醇中以除去催化剂。

以下試就固特异輪胎与橡胶公司的中間試驗¹¹⁾ (齐格勒型催化剂) 加以叙述。这一中間試驗是在1957年建設的, 有 500 加仑及26加仑不銹鋼制反应器各两台, 异戊二烯单体及溶剂回收蒸餾塔, 溶剂精制用玻璃衬里容器, 以及包装机等附屬設備。

先将精制异戊二烯与精制正庚烷与硅胶或氧化鋁上通过进行干燥后再加入反应器, 并保持在50℃的溫度下添加催化剂, 此刻聚合即行开始。由于是发热反应, 故反应器的夹套需用水或盐水冷却。当聚合体的生成到达7%溶液时, 粘度即行上升, 难于冷却。一旦到达25%时即移于另外的容器, 加入

含有防老剂的催化剂破坏剂（酒精或丙酮）以停止其聚合。未反应的单体及溶剂予以回收。产品经过内部减压加热的挤压机处理后包装。

无论是齐格勒型还是锂型催化剂，对于氧、水都十分敏感，此二物必须于反应系统中充分除却。一般水分含量要干燥到 100ppm 以下，希望能达到 20ppm。齐格勒反应的特征是反应速度非常之快，尤其是反应初期更显著。又由于聚合是发热反应，其反应热相当的高，虽因顺式聚合与反式聚合而有所不同，一般聚异戊二烯大致为 17 千卡/克分子（气相→气相）。因此需要有效的冷却。尤其是由于溶液聚合的关系，随着聚合反应的进行即成为高粘度（当聚合体浓度在 20% 时为 25 万厘泊）⁽³⁾，故对于反应器的搅拌与冷却方法需充分注意并妥善处理。又在乳液聚合时，如单体的转化率过高时，即生成聚合体的凝胶致使聚合体的性能降低。无论是齐格勒型还是锂型催化剂，即使是将转化率提高到 100% 左右，聚合凝胶的生成量虽几无增加，但搅拌与平均分子量的调节则成问题。关于平均分子量的调节利用链传递剂是可能的。许耳斯化学公司（Chemische werke, Hüls）曾发表用氢为调节剂法。

另关于立规性橡胶（顺式-1,4-聚异戊二烯及顺式-1,4-聚丁二烯）的聚合近况，请参照本书顺式聚丁二烯一项（19.2.6）。

乙、顺式-1,4-聚异戊二烯的种类 现在所知道的顺式聚异戊二烯几全为顺式-1,4-含量在 95% 以上者，此外也可以获得较天然橡胶（顺式-1,4-含量在 97.8%）其立规性更高的，顺式-1,4-含量在 99% 的物质。表 19.34 为迄今所公布的顺式聚异戊二烯的种类，其中目前于市场上出售者为 Cariflex Polyisoprene（壳牌化学公司）一种。

表 19.34 顺式-1,4-聚异戊二烯商品名称及立体结构

商品名称	公司名称	立 体 结 构			
		顺式-1,4 (%)	反式-1,4 (%)	1,2结构 (%)	3,4结构 (%)
Coral Rubber	Firestone Tire and Rubber	94	○	○	6
Ameripol SN	Goodrich-Gulf	97	○	○	3
Natsyn	Goodyer Tire and Rubber	—	—	—	—
Cariflex PI	Shell Chemical	96~97	○	○	4~3
Phillips PI	Phillips Petroleum	96~96.5	○	○	4~3.5
CKH-3	苏联	92~99	○	○	1~8
天然橡胶		97.8	○	○	2.2

顺式聚异戊二烯，因其中顺式-1,4 结合量的不同，其物理性质的变化与顺式-1,4-聚丁二烯时想系相同（参照 19.2.5）。顺式-1,4-结合量愈多，做为弹性体的各种性质愈有提高。3,4-结构较之顺式-1,4 结构其恒等周期

小，形成侧链， T_m 高， T_g 亦上升，从而弹性的性能降低。因此，聚合体中3,4-结构含量愈多，聚合体的性能愈坏。表所示19.35为3,4-结构含量的影响¹⁵⁾。

表 19.35 顺式-1,4-聚异戊二烯的各项性能与
3,4-结构含量的影响¹⁹⁾

3,4-结构含量 (%)	3	5	10	30
稀溶液粘度	3.27	3.20	6.98	7.86
凝胶 (%)	0	37	0	32
二级转变点 T_g (°C)	-75	-75	-68	-51
600%模数 (公斤/厘米 ²)	81.6	93.5	44	9.8
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	248	182	97.5	28.8
伸长 (%)	730	690	700	850
固特立挠曲试验机 (Goodrich Flexometer), ΔT , °C	4	4	5	8

随着顺式-1,4结构含量的增加，各项性能并可有所提高，但如过于规整时，则从结晶性的观点来看，其弹性，尤其是低温性能反而变劣，故存有某种程度的不规则性还是必要的。并且这种立体的不纯物的均匀分布也是必要的。

当顺式-1,4结构含量高至某种程度以上时，与其说是立体纯度，勿宁说是立体结构上的不纯物的分布状态更为重要。以顺式-1,4-聚丁二烯为例，以 $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$ 为催化剂¹⁶⁾所生成的聚丁二烯，其顺式-1,4结构含量即便是在93%，而仍旧呈现有-8~-10°C的低熔点（普通顺式-1,4结构的含量在95%时 T_m 为-3°C，85%者为-11°C），这恐怕是由于立体结构不纯物的分布不均匀的关系¹⁷⁾。顺式-1,4-聚异戊二烯时亦同，其结晶化度，天然橡胶为40%、Coral Rubber为25%（均系1000%伸长时的结晶化度）¹⁸⁾，结晶化速度（在-25°C时结晶生长所需时间）天然橡胶为6小时，CKH-3为56小时，Ameripol SN为52小时⁵⁾。顺式-1,4结构含量在顺式-1,4-聚异戊二烯合成橡胶与天然橡胶几乎相等，而结晶性则前者较劣的时候，其原因想系归咎于顺式-聚异戊二烯的立体结构分布不均所致。

不仅是顺式-1,4结构含量。平均分子量以及分子量分布，而立体结构的分布状态想亦对于物性有很大的影响，这乃是今后所要解决的问题。

顺式-聚异戊二烯在本质上与天然橡胶完全相同，各种性质中除抗张强度稍劣外，其他几具有相同的倾向^{5, 9)}（表19.36）。只是天然橡胶含有蛋白质、树脂及其他非橡胶成分，而顺式-聚异戊二烯则为纯粹的烃（碳氢化物）的关系，故在稳定性与交联速度上有所不同，这可由添加稳定剂或相当于蛋

表 19.36 順式-1,4-聚异戊二烯純橡胶配合的
硫化胶的机械性能¹⁹⁾

	文 献 ⁵⁾				文 献 ¹⁹⁾		
	天然橡胶	CKH-3	Amer- ipol SN	Coral Rubber	天然 橡胶	Na- tsyn	丁苯 橡胶
300% 模数(公斤/厘米 ²)	15~20	15~20	—	—	23	20	—
抗张强度(公斤/厘米 ²)	250~350	250~300	266	268	281	265	25
20℃							
100℃	200	170~200	120~170	149			
伸长(%)	800~850	850	900	870	650	590	260
20℃							
100℃	1000	950~1000	855	960			
回弹性(%)	70~72	60~69	68	65	91.5	88.0	79.4
20℃							
100℃	78~81	75~78	76	71			
发热量(℃)(40%变形时)	50	49	—	—			

白质的氮化物而得以控制。又由于順式-聚异戊二烯为純品的关系,在电性能方面較天然橡胶为优²⁰⁾ (表19.37)。

表 19.37 順式-1,4-聚异戊二烯的电性能²⁰⁾

	吸 水 率 毫克/厘米 ² , 于158°F			介电强度 (伏/密耳)	介电常数 (IKC)		耗散系数 (IKC)	
	20小时	7天	14天		干	湿	干	湿
順式-1,4-聚异戊二烯	0.324	0.766	1.126	0.585	2.59	2.69	0.0002	0.0004
三叶胶№1, RSS	2.214	5.791	7.633	0.575	2.64	2.95	0.0011	0.0011

丁、順式-1,4-聚异戊二烯橡胶的用途 为通用合成橡胶,与天然橡胶同,可用于各种橡胶制品。

参 考 文 献

- 1) *Chem. Eng. News*, 32, 4913 (1954).
- 2) Belg. P. 543,292 (1955).
- 3) *Chem. Eng. News*, 33, 4518 (1955).
Rubber Age, 99, Oct. (1955).
- 4) F.W. Stavely, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 778 (1956).
- 5) V.N. Reikh, *Soviet Rubber Tech.*, No. 3, 2 (1960).
- 6) 神原, 山崎, 住江, 工化, 62, 299 (1959).
山崎, 工化, 62, 890 (1959).
- 7) 古川, 鶴田, 三枝, 大西, 工化, 61, 1353 (1958).
- 8) Brit. P. 827,365 (1955). Belg. P. 543,292

- (1955). 日特公 昭 35-9439 (昭30). U.S.P. 出願 21,913,444 (1954), Fr. P. 1,139,418 (1955).
- 9) G. Natta, L. Porri, "Gazzetta Chimica Italiana", 89, 761 (1959).
- 10) Brit. P. 826,990 (1956).
- 11) C.T. Winchester, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 19 (1959).
- 12) 山崎, "合成ゴムハンドブック", p. 315, 朝倉書店 (1950).
- 13) *Rubber and Plastic Age*, 41, 1168 (1960).
- 14) E.F. Engel, Second International Synt-

- thetic Rubber Symposium in London, Oct. 12th (1960).
- 15) C. F. Gibbs, S. E. Horne et al., *Rubber World*, p. 69 (April 1961).
- 16) G. Kraus et al., *Rubber and Plastic Age*, 38, 880 (1957).
- 17) G. Natta, *Makromol. Chem.*, 35, 94 (1960).
- 18) F. W. Stavely, *Ind. Eng. Chem.*, 48, No. 4, 778 (1956). S. E. Horne et al., *Ind. Eng. Chem.*, 48, No. 4, 784 (1956).
- 19) J. A. Loula, 1960年ドイツゴム協会大会, Oct. 1960, 西ベルリン.
- 20) F. W. Hannsgen, *Rubber Age*, p. 441, (June 1961).
- 21) R. P. Dinsmore, 45th Annual Meeting of Rubber Manufacturers Association Inc., Nov. 17, 1960, New York.

19.2.6 聚丁二烯橡胶

聚丁二烯为一种老品种合成橡胶，早在1932年就已在苏联生产。这一聚丁二烯是以金属催化剂（金属钠）进行聚合而制备的，称为CHA及SKB，直至第二次世界大战止，为苏联合成橡胶的主要产品¹⁾。德国亦由1934年左右以金属钾为催化剂而合成聚丁二烯，曾有Buna 32, Buna 85及Buna 115等产品生产，但不似苏联，它在合成橡胶中并未占据主要地位。自从丁苯橡胶的乳液聚合法建立以来，美国于1950年开始生产乳液聚合的聚丁二烯，同时

研究了醇钠烯催化剂（alfin catalyst）的丁二烯聚合法，但迄未能有商品生产。

以上各法所制聚丁二烯橡胶在立体结构上均不规则，加工性能及物理性质不佳，在贮存期间冷流性较大，具有多种缺点。

通过齐格勒催化剂的发展，聚合体的立体结构得以调节，1954年合成顺式-1,4-聚异戊二烯成功，后又于1955年合成了顺式-1,4-聚丁二烯（顺丁橡胶），立体结构规整排列的聚合体得以有选择地自由聚合。

聚丁二烯的结构型式如图19.10所示，想可有四种类型。

现在部分国家的企业所发

表的顺式-1,4-聚丁二烯（顺丁橡胶）的设备生产能力有如表19.38所示。但究系生产顺式-1,4-聚异戊二烯还是顺式-1,4-聚丁二烯多未确定，故确实的数字不明，其内容今后会有所变更。

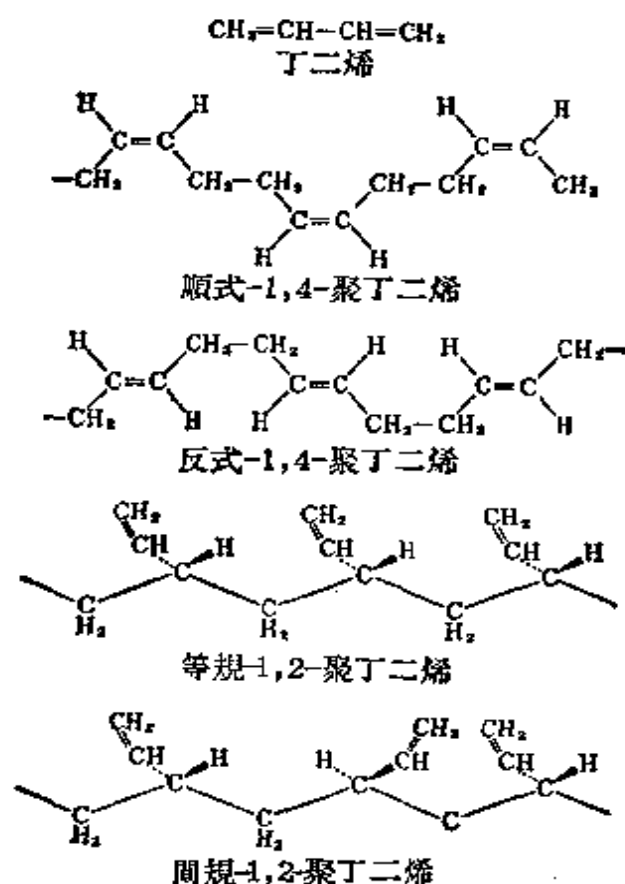


图 19.10 聚丁二烯的四种立体结构

甲、顺式-1,4-聚丁二烯 (顺丁橡胶)

表 19.38 部分国家顺式-1,4-聚丁二烯 (顺丁橡胶)
企业的生产能力

公 司 名 称	种 类	生产能力	生产开始年份
Firestone Tire and Rubber	顺丁	30000	运 转 中
Phillips Chemical	顺丁	25000	运 转 中
Shell Chemical	顺丁	18000	1963~1965
American Rubber and Chemical	顺丁	30000	1961
Goodrich-Gulf	顺丁	10000	1961
	顺丁/聚异戊二烯	25000	1962~
General Tire and Rubber	顺丁/聚异戊二烯	25000	1962
Goodyear Tire and Rubber	顺丁/聚异戊二烯	20000	1961
Texas-U.S.Chemical	顺丁/聚异戊二烯	20000	1962~1965
U.S.Rubber	反式聚丁二烯	中间工厂	
Polymer (加拿大)	顺丁二烯	20000	1962
Texas Butadiene and Cabot (巴西)	顺丁/聚异戊二烯	20000~25000	1962
Fish International (阿根廷)	顺丁/聚异戊二烯	10000~20000	1963~1965
Shell-Imperial Chemical Ind.	顺丁/聚异戊二烯	20000~25000	1963~1965
Shell Nederlands Chem.	顺丁/聚异戊二烯	25000	1962
Société des Elastomer de Synthese	顺丁	25000	1962
Chemische Werke Hüls	顺丁	20000	1962
Farbenfabriken Bayer AG.	顺丁		
Montecatini		20000~30000	不明
ANIC		15000	1963~1965
Phillips Petroleum 与 Duncan Bros. 与舍曼 (印度)	顺丁/聚异戊二烯	计 划 中	

(i) 制法 顺式-1,4-聚丁二烯 (cis-PB) 的制法虽有多数专利提出 (表19.40), 但有关工业制造上的装置与方法则资料甚少。以下仅就二三专利的要点叙叙如下。

(I) 固特立-海湾法²⁾ 固特立-海湾 (Goodrich-Gulf) 公司的方法系以有机金属化合物与钴或镍的化合物为混合催化剂。所用有机金属化合物为周期表 I ~ III 族金属, 尤其是铝的化合物; 在钴与镍的化合物中可用 2 ~ 3 价的卤化物、硫酸盐、卤氧化物, 乙酰基丙酮的化合物、醋酸盐等。用量为 CO:Al=1:1~50, 每100克丁二烯, CO 为 5×10^{-4} 克以上, 适宜的聚合温度为 -10~30℃。

表 19.39 顺式-1,4-聚丁二烯的催化剂

		催 化 剂	顺式含量	文 献
聚 丁 二 烯	齐 格 勒 型	$\text{AlR}_3\text{—TiI}_4$	92%以上	Phillips Petroleum Belg. P. 551,851(1956).
		$\text{AlR}_3\text{—TiBr}_4$	90%以上	Chemische werke Hüls Ger.P. 申請13784(1956). Brit.P. 824,201(1956).
		HgR_2 (或 ZnR_2)— TiI_4 紫外线	93.8%	Phillips Petroleum Brit.P. 852,313(1959).
		$\text{HgR}_2\text{—CoCl}_2(\text{NiCl}_2)$	91%	Shell Oil Co. U.S.P.
	勒 型	$\text{AlR}_2\text{Cl—CoCl}_2\text{—吡啶}$	95.2%	Montecatini Belg. P. 573,680(1957).
		"	97%	Belg.p. 575,507 (1959).
		$\text{AlR}_2\text{Cl—Co}(\text{NO})_2\text{Cl}$	95%	Austr.P. 46,175(1959).
		$\text{AlR}_2\text{Cl—Co乙醚丙酮}$	98%	Brit.P. 849,589(1959).
	其 他	$\text{AlR}_2\text{Cl—CoCl}_2$	95.2%	Belg.P. 573,689(1958).
		$\text{AlR}_2\text{Cl—CoCl}_2$ 或 NiCl_2	97%	Coodrich-Gulf Belg.P. 575,671(1958).
		"	○	Goodyear Belg. P. 585,176(1958).
		$\text{AlCl}_3\text{—CoCl}_2$	○	Shell International Res- search Belg.P. 579,689(1958).
	其 他	$\text{LiBH}_4\text{—TiCl}_4$	88%	Distiller 日特許公,昭35-5096(昭32) Can. P. 592,866() .
		$\text{AlR}_2\text{Cl—Co}_2\text{O}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$	81%	E. I. Tinyokova & B. A. D olgoplosk, <i>Proc. Akad. Sci.</i> U.S.S.R. 129, 1121(1959)

〔例〕 以 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 238 克于 $138 \sim 165^\circ\text{C}$ 加热, 然后与一升的二甲苯回流, 将残存的水分做为共沸混合物分出。当将不溶物于 200 毫升的二甲苯中分散时即成为浓度为 0.1090 克 CoCl_2 /克二甲苯的组分。将此悬浮液 34 克、苯 466 毫升, 三异丁基铝 0.915 毫升及丁二烯 40 克于高压釜中, 在 30°C 于氮气流中反应 21 小时。于生成物中加入酒精以分离催化剂并使聚合体沉淀。

沉淀的聚合体经过干燥即成为固体橡胶。转化率为 97% 以上, 为顺式

-1,4 异构体含量在90~99%的顺式聚丁二烯。所用铝化合物如系一氯二异丁基铝 $[\text{Al}(i\text{-butyl})_2\text{Cl}]$ 或二氯异丁基铝 $[\text{Al}(i\text{-butyl})\text{Cl}_2]$ 时则其活性较大。

(II) 菲利浦法³⁾ 菲利浦 (Phillips) 公司的方法系以铝、镓、铟等金属的有机化合物与钛、硅、锆等 3~4 价的卤化物的混合物为催化剂。其中以三烷基铝-四碘化钛 ($\text{AlR}_3\text{-TiI}_4$) 最为有效。 AlR_3 的用量对每克分子的 TiI_4 为 1.5~35 克分子, 如对丁二烯言, 以 0.05~5% 为适当。最适聚合温度为 10~80℃。

[例] 将 1.15 升的容器先用氮气置换后, 按照次序加入 440 毫升的苯、0.78 克的三异丁基铝及 1.48 克的 TiI_4 , 外部用冰浴冷却, 然后加入 100 克丁二烯, 在 30℃, 于两小时内一面搅拌一面使之反应。反应结束后, 于反应液中加入 1 升异丙醇将催化剂分解, 并使聚合体沉淀。转化率为 99%, $[\eta] = 3.17$, 无凝胶成分, 顺式-1,4 结构含量为 92~93%, 反式-1,4 结构含量为 5.0%, 1,2-结构含量为 4~5%。

(III) 布里奇斯通法⁴⁾ 布里奇斯通 (Bridgestone) 轮胎公司的方法是以还原镍在适当的担体如硅藻土、活性炭、氧化铝、氧化硅、氧化铝-氧化硅上吸附后做为催化剂, 使单独的丁二烯或与适当的溶剂共同加入进行反应。如于前述吸附于担体上的还原镍催化剂中混加少量的铜或铬时, 可以防止溶剂中所含噻吩等硫化物对于催化剂的毒性 (使活性下降)。担体上所吸附的还原镍催化剂中镍的含量须在 1% 以上, 以丁二烯为 100 克计, 还原镍须在 0.1 克左右。聚合温度在 0~80℃ 范围之内。

[例] 于硅藻土-还原镍 (Ni50%) 的氮气流中加入 60 毫升苯及 0.3 克分子的丁二烯, 在 30℃ 搅拌 20 小时使之反应。将催化剂分离, 用甲醇使聚合体沉淀, 干燥。聚合体中顺式-1,4 结构含量为 97.5%, 反式-1,4 结构含量为 1.5%, 1,2-结构含量为 1.0%。

(IV) 费尔斯通法 费尔斯通 (Firestone) 公司的方法是以金属锂或锂的烃化物, 尤其是烷基锂, 为催化剂, 于不存在氧或氧化物的情况下, 使丁二烯在惰性溶剂中进行聚合。

[例] 于丁二烯 100 份 (重量, 下同) 中加入锂 (35% 凡士林悬浮液) 1 份及环己烷 156 份, 于 70℃ 进行聚合。生成的聚合体其特性粘度为 4.48, 顺式-1,4 结构含量为 34%, 反式-1,4 结构含量为 52.2%, 1,2-结构含量为 13.1%。

(V) 其他方法 许耳斯化学公司 (Chemische werke Hüls) 以烷基铝与卤化钛催化系统制得顺式-1,4 结构含量为 90% 的聚丁二烯⁵⁾, 蒙特卡蒂尼 (Montecatini) 公司以一氯二烷基铝与氯化钛和吡啶的催化系统制得顺式-1,4 结构含量为 97% 的聚丁二烯⁶⁾, 固特异公司以一氯二烷基铝与氯化钛或镍为催化剂曾制得顺式聚丁二烯⁷⁾。

最近許耳斯公司以一氯二烷基鋁与重金属盐的催化系統，曾得到轉化率为100%，順式-1,4 結構含量为98%的聚丁二烯⁹⁾，蒙特卡蒂尼公司以烷基鋁与鈷盐的催化系統，曾于實驗室得到99%、實驗車間得到97%的順式-1,4 結構含量的聚丁二烯¹⁰⁾。

最近的傾向是齐格勒型催化剂由非均相向均相轉變，而在催化剂的用量方面則向極微量，而時間的收率又十分高的活性方向发展，如順式-1,4 結構含量在98%以上的高立規性催化剂，近来有显著的进展。

以上各法所用丁二烯原料虽然都要求在“橡胶用(rubber grade)”或其以上的純度，但也有人提出了以粗制丁二烯来制造順式聚丁二烯的有趣的方法。

据蒙特卡蒂尼公司发表¹⁰⁾，曾以石油裂解气的C₄馏分（其組成为丁二烯15.8%，乙炔0.2%，丙炔3.6%，异丁烷1.7%，丁烷4.2%，异丁烯34.7%，反式丁烯-2 27.8%，順式丁烯-2 23.7%，丁烯-1 28.3%）直接用一氯二烷基鋁-二氯化鈷-吡啶催化剂进行聚合，得到順式-1,4 結構含量为96.5%的聚丁二烯。又在荷兰的壳牌国际研究公司 (Shell International Research Maatschappij N.V.)¹¹⁾以C₄ 炔脫氢所得粗制丁二烯 混合物（其組成虽不詳，主要是丁二烯、丁烷、丁烯-1的混合物，另可能含有乙炔、戊烯类、辛烯-1等单烯炔，据称丁烷、丁烯-1及丁烯-2三組分占全体的50重量-%以上），以烷基鋁与鈷或鎳的卤化物为催化剂进行聚合，获得順式-1,4 結構含量在96%以上的聚丁二烯。是否生成了其他烯炔的均聚物或共聚物虽不詳，但这些催化系統对于双烯炔类的聚合具有相当的选择性是可以肯定的。

关于工业生产所用装置，发表的資料很少，詳情不明。現知在生产上都是用溶液聚合，故在反应装置、溶剂回收、精制、循环等方面都会是較大的問題。最近非利浦公司发表了有如图 19.11 的簡單流程¹²⁾。由于聚合液为高

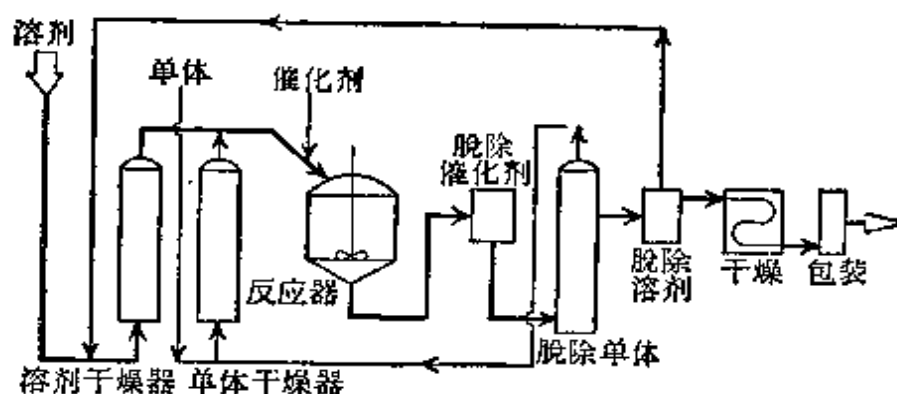


图 19.11 溶液聚合法流程图

粘度的关系，反应装置当系問題中的要点。这一方面許耳斯公司曾提出了如图19.12的挤出反应装置 (extruder reactor)¹³⁾。这一反应器其容量具有一定的限度，想能适合于反应速度快的齐格勒反应。又克劳福德-拉塞尔 (Cr-

awtord & Russel) 公司曾經发表了螺旋搅拌器与剝除聚合物的刮刀相结合的高粘度反应器, 以及由此出来的橡胶胶浆 (rubber cement) 潛入热水的脫溶剂装置, 由此所得疏松多孔的片状橡胶, 可由低廉的干燥装置而进行干燥¹⁰⁾。据称这一系列的装置价格十分低廉, 曾經強調其与丁苯橡胶的連續反应装置几完全相同。

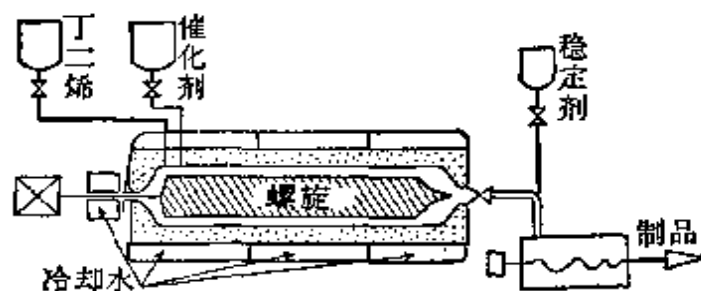


图 19.12 挤出反应装置

(ii) 种类 現在所知道的順式聚丁二烯多系順式-1,4 結構含量在90%以上的物质。只有費尔斯通 (Firestone) 輪胎与橡胶公司的双烯橡胶 (Diene rubber) 其順式-1,4 結構含量仅为 32~35%, 此虽不能称为完全的順式聚丁二烯, 但其他公司的聚丁二烯产品几都是高順式-1,4-含量为其特徵。表 19.40 为目前所知道的順式聚丁二烯 (順丁橡胶)。

表 19.40 順式-1,4-聚丁二烯 (順丁橡胶) 的商品名称和立体結構

商 品 名 称	公 司 名 称	立 体 結 构		
		順式-1,4 結構(%)	反式-1,4 結構(%)	1,2-結構 (%)
Cis-4	Phillips Petroleum	95	1.5	3.5
Hüls II	Chemische werke Hüls	68	1	1
Montecatini PB	Montecatini	97~98	1.4	1.4
Ameripol CB	Goodrich-Gulf	97~99	—	—
Budene	Goodyear Tire and Rubber	—	—	—
Dinc	Firestone Tire and Rubber	32~35	55~58	10
Cisdene	American Rubber and Chemical	96.5	—	—
Cariflex PB	Shell Chemical	97	—	—
Polysar PB	Polymer	96	—	—

(iii) 特性 立規性聚丁二烯的結構形式可有四种, 已如前述。其中1,2-結構間規聚丁二烯、等規聚丁二烯其熔解熵小 (恒等周期小), 故 极 易結晶化。因此, 1,2-結構的聚丁二烯并非理想的彈性体。1,4-結構可有順式聚丁二烯与反式聚丁二烯两种立体异构体。反式聚丁二烯較之順式聚丁二烯其恒等周期小, 因而熔解熵小, T_m 高。亦即 易于結晶化。聚丁二烯的各种立体

表 19.41 聚丁二烯的立体纯度与熔点(T_m)
($\Delta H_m=2000$ 卡/单基体)

聚丁二烯的立体结构		T_m (计算)
顺式-1,4-	100%	+1
	98.5%	0
	95.0%	-3
	90.0%	-7
	85.0%	-11
	80.0%	-15
	75.0%	-19
反式-1,4-	100%	148
等规-1,2-	100%	120
间规-1,2-	100%	154

异构体的 T_m 有如表 19.42 所示。由是可以想象在聚丁二烯的四种立体异构体中，顺式-1,4-聚丁二烯的 T_m 最低，又由于伸长时结晶化的关系，故做为弹性体是最适当的。

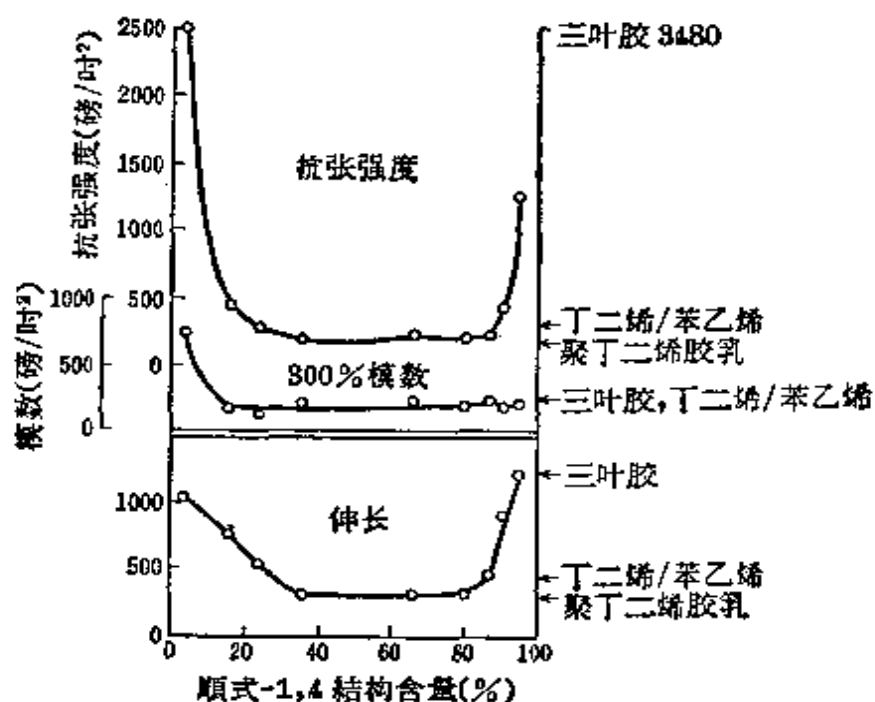


图 19.13 聚丁二烯纯橡胶的硫化胶的应力应变性质

顺式-1,4-聚丁二烯因着顺式-1,4-结构含量的不同而 T_m 有所变化，因此，在抗张强度、低温性质方面亦有所不同⁽¹⁵⁾。关于立体结构与机械性能的关系有如图19.13所示。由图可知，反式-1,4结构含量愈多，其模数及抗张强度虽大，但弹性降低，发热量大。顺式-1,4结构含量多时，强度及弹性提

高, 适合于橡胶弹性体的性质。这样分子结构的规整性愈高, 尤其是顺式-1,4结构含量愈多, 做为橡胶弹性体虽为适当, 但如过于极端规整时, 则 T_m 高, 低温弹性将会变坏, 故在某种程度上的不规整性因素的存在恐仍系必要的。由图 19.14 可知, 当顺式-1,4结构含量达到85%以上时, 低温的回弹性即急剧下降。

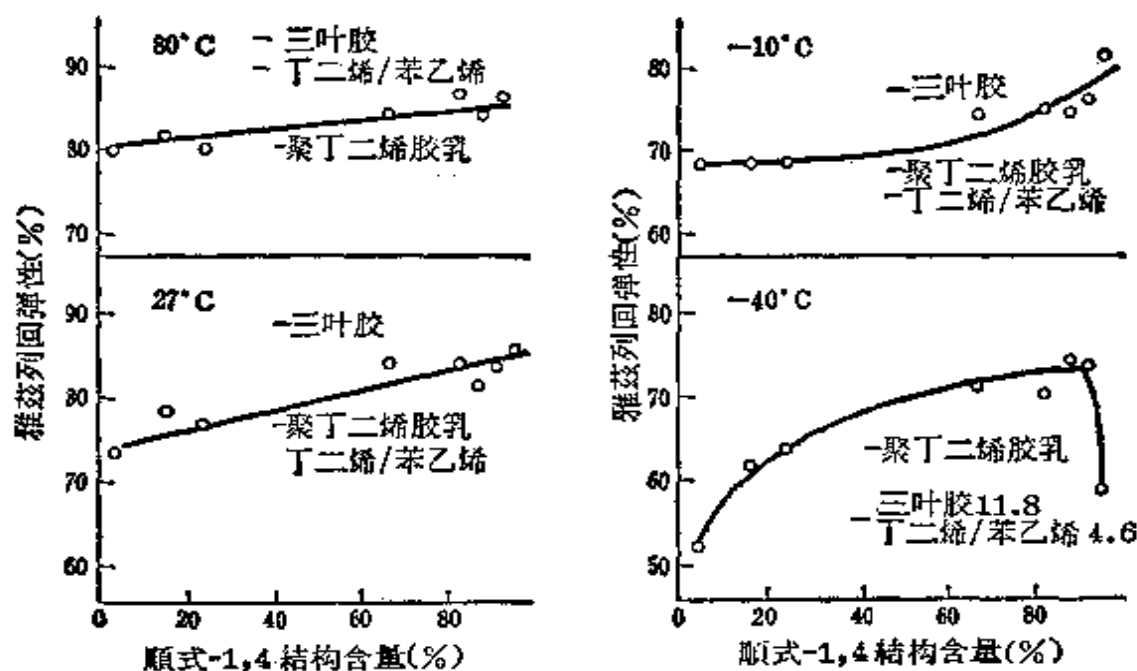


图 19.14 聚丁二烯的雅茲列回弹性³⁵⁾① (純橡胶的硫化胶)

① yeryzley resilience (参見ASTMD 945~48) ——譯者。

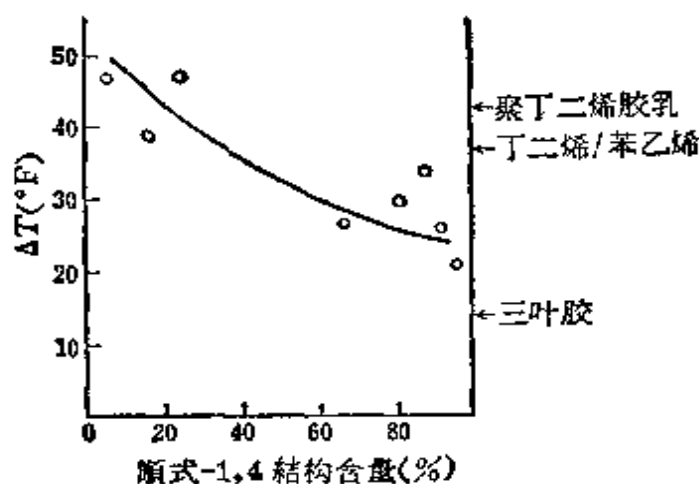


图 19.15 聚丁二烯純橡胶的硫化胶的发热性³⁵⁾

立規性聚合体的物性不单是受到分子结构的规整性的影响, 其他如聚合体的平均分子量及分子量分布当亦有所影响。又与聚合体是立体均聚物 (stereo homopolymer) 的混合物还是立体嵌段物 (stereo block polymer)

恐亦有关系，再如立体结构的分散度及分布状态，亦即某一结构样式均一分布（或分散）与否，想亦对于物性有所影响。此点目前正处在研究阶段，尚有待今后解决。

表 19.42 顺式-1,4-聚丁二烯的机械性能⁸⁾
(45PHR炭黑配合)

	天 然 橡 胶	丁 苯 橡 胶 (Buna Hüls 150)	聚 丁 二 烯 (Hüls II)
抗张强度(公斤/厘米 ²)	230	260	175
伸长(%)	570	540	570
300%模数(公斤/厘米 ²)	85	105	60
伸长残率(%)	20	12	10
邵氏(Shore)硬度	60	60	58
撕裂强度	40	18	17
弹性%			
20℃	43	38	48
75℃	55	50	52
磨损(%)	130	100	52
发热量挠曲计温度(℃)	125	150	135

顺式聚丁二烯硫化胶的性质有如表 19.43 所示⁹⁾。由表可知与天然橡胶或丁苯橡胶相比其耐磨损性为优，高回弹性（弹性大），受到动弯曲时的发热量小，呈现较高的动态模数¹⁰⁾（图 19.16）等，为迄今所有合成橡胶所不

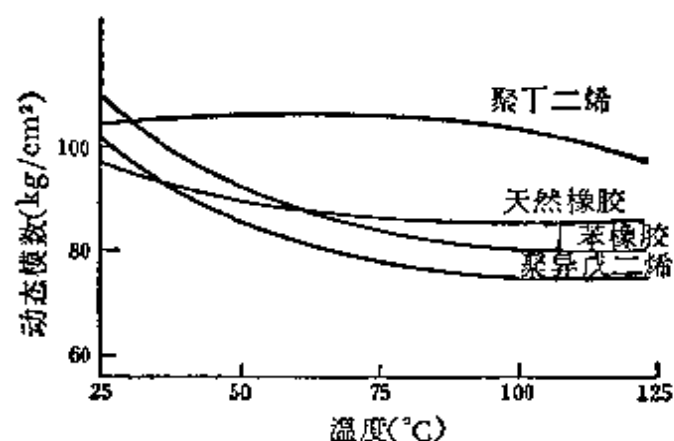


图 19.16 动态模数与温度的关系¹⁶⁾

常见的优良性质。又由低温以迄高温在广泛的温度范围内具有良好的弹性，尤其在低温时其弹性较之天然橡胶及丁苯橡胶尚为优良¹⁷⁾（图19.17）。耐老化性较之天然橡胶及丁苯橡胶亦为优越¹⁵⁾（表19.43）。

表 19.43 聚丁二烯硫化胶（配以炭黑）经过氧化其弯曲强度的变化

顺式-1,4结构含量(%)	f_2/f_0	f_{48}/f_0
95.2	0.83	0.80
91.2	0.81	0.79
81.8	0.84	0.75
67.0	0.76	0.76
丁苯橡胶	0.79	0.58
天然橡胶	0.72	$0 = f_{20}/f_0$

〔注〕测定条件是在100℃的氧气中进行的。 f_2, f_{48} 各为2.48小时后所表现的弯曲力。

由上可知这种聚丁二烯橡胶具有若干优良性质，但也有它的缺点，那就是加工性能，尤其是在可炼胶性不佳，抗张强度弱，撕裂强度差等等，这些缺点的补救方法是在原料高聚物 (raw polymer) 中添加操作助剂，或与天然橡胶、丁苯橡胶相混使用。当与天然橡胶

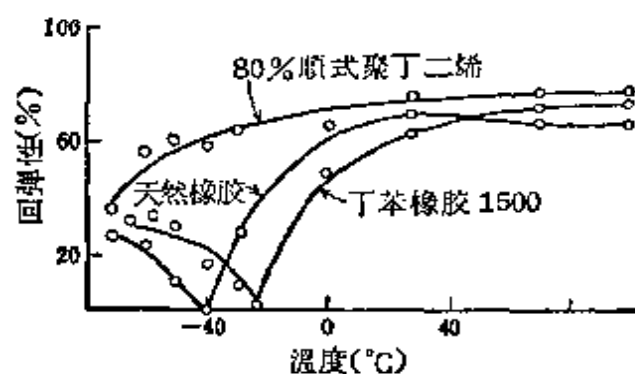


图 19.17 回弹性与温度的关系

以50/50的比例相混时，可对撕裂强度及抗张强度有大幅度的改进，并能保持其耐磨损性与弹性的特征⁸⁾，而加工性能亦得以改善，与单独的天然橡胶据称几无差别⁸⁾。

通过坐车用轮胎及卡车用轮胎的试制与走行试验的结果表明，其耐磨损性强，不易发生龟裂为其特征¹⁸⁾。由表 19.45 可知，随着走行距离的增加，

表 19.44 顺式-1,4聚丁二烯(顺丁橡胶)制卡车轮胎外胎面的性能

运行距离(哩)	顺丁橡胶制外胎面		天然橡胶制外胎面	
	磨损指数	龟裂	磨损指数	龟裂
3228	130	无	100	无
6436	158	无	100	略微生成
9563	161	无	100	略微生成
12810	167	无	100	略微生成
16118	171	无	100	略微生成

較天然橡膠的耐久力亦显示有所增大。

(iv) 用途 与天然橡膠相同，为通用橡膠，其使用范围很广。由于其弹性大，耐磨損性优良，发热性小，耐老化性强等优点，特别适于汽車輪胎之用。其他如利用其动态特性用于工业上的緩冲材料，利用其优良的低温特性用于寒冷地带的橡膠制品。

参 考 文 献

- 1) A. Talalay, M. Magat, "Synthetic Rubber from Alcohol", p. 187, Interscience (1945). C. Walling, K. B. Wolfstirn, J. Am. Chem. Soc., 69, 852 (1947). G. S. Whitby, "Synthetic Rubber", p. 735, John Wiley (1954).
- 2) Belg. P. 575,671 (1958).
- 3) Belg. P. 551,851 (1956).
- 4) 日特公 昭 36—14,945 (昭 34).
- 5) Ger. P. 出願 13,784 (1956). Brit. P. 824,201 (1956).
- 6) Belg. P. 575,507 (1959).
- 7) Belg. P. 585,176 (1958).
- 8) E. F. Engel, 1960 年度ドイツゴム協会大会 1960 年 10 月, 西ベルリン.
- 9) G. Natta, S. Laghissa, Second International Synthetic Rubber Symposium in London, Oct. 1960.
- 10) Belg. P. 575,507 (1958).
- 11) 日特公, 昭 36-10,498.
- 12) W. W. Crouch, G. R. Kahle, *Petr. Refiner*, 37, No. 11, 187 (1958). W. W. Crouch, 2nd International Synthetic Rubber Symposium, Oct. 1960.
- 13) E. F. Engel, 2nd International Synthetic Rubber Symposium, Oct. 1960.
- 14) *Rubber and Plastics Age*, 41, 1168 (1960).
- 15) G. Kraus, *Rubber and Plastics Age*, Oct. (1957).
- 16) A. D. Dingle, *Rubber World*, 83, Oct. (1960).
- 17) H. E. Railsback, *Rubber World*, 138, 75 (1958).
- 18) Goodrich-Gulf Chemicals Inc. Report (1960).
- 19) R. P. Dinsmore, 45th Annual Meeting of Rubber Manufacturers Association Inc., Nov. 17, 1960. New York.

乙、反式-1,4-聚丁二烯 反式-1,4-聚丁二烯 (trans-1,4-PB) 如前項順式-1,4-聚丁二烯所說明的，它是反式-1,4 結構型式的聚丁二烯，在常溫即已結晶化，成为樹脂狀，与天然产反式-1,4-聚异戊二烯，如杜仲胶 (gutta-percha)，巴拉塔胶 (balata)，其性质甚为相似。

(i) 制法

(1) 蒙特卡蒂尼法¹⁾ 蒙特卡蒂尼 (Montecatini) 公司的方法是：于三氯化钒 1.40 克与无水庚烷 70 毫升中溶解三乙基铝 5 克，放入球磨机中研磨振蕩 10 小时，使之成为极細粉狀催化剂并悬浮于溶剂之中。将此移于附有攪拌裝置的反应器內，于氮气流中加入 150 克丁二烯，在 20℃ 一面攪拌一面使之反应。反应完結后添加甲醇以使催化剂分解，經洗滌、干燥，获得聚丁二烯 40 克。此生成物为高度結晶化状态，經二氯甲烷萃取可得 98% 的反式-1,4-聚丁二烯。

(2) 固特立-海湾法²⁾ 固特立-海湾 (Goodrich-Gulf) 公司的方法是：以脫水、脫空气的苯 2000 份 (容积)，无水四氯化钛 72 份 (384 毫克分子) 及三异丁基铝 37 份 (192 毫克分子) 相混于室溫放置 30 分钟，再以脫水、脫空气的苯稀釋成为 1000 份。于氮气流中加入液态丁二烯单体 1083 份，一面

攪拌，于50℃反应17小时。反应完結后，用氮气压力将反应液移至洗滌槽，以含有10份防老剂的甲醇4000份(容积)使聚合体沉淀。干燥后的聚合体为558份，收率为51.5%。經紅外吸收光譜及X线衍射分析的結果，确认为是反式-1,4-聚丁二烯。

工业制法虽未有資料公布，但想系溶液聚合，与順式-1,4-聚异戊二烯及順式-1,4-聚丁二烯相同。

(ii) 性质 反式-1,4-聚丁二烯如前所述，其 T_m 高，为135℃~150℃⁴⁾之間，在室溫时即已結晶化，它和柔軟的橡胶状順式-1,4-聚丁二烯不同，为硬的結晶性塑料，与天然产反式-1,4-聚异戊二烯如杜仲胶、巴拉塔胶有相似的性质。

表 19.45 結晶性聚丁二烯的X线衍射^{5,6)}

聚 合 体	空 間 群	单 体 段	品 格 常 数		(纖維 軸)				X射 线密 度	X射 线熔 点
			a	b	c	α	β	γ		
反式-1,4-聚丁二烯	假六方晶	(1)	(4.54 Å)		4.9 Å				1.02	148°
順式-1,4-聚丁二烯	C ₂ /C(单斜晶)	4	460	952	8.60	90°	109°	90°	1.01	1°
間規-1,2-聚丁二烯	P6 ₃ cm(斜方)	4	1098	660	5.14	90°	90°	90°	0.96	155°
等規-1,2-聚丁二烯	R ₃ ² -C(六方晶)	18	17.3	17.3	6.50	90°	90°	120°	0.96	125°

結晶性聚丁二烯如表19.45所示，有順式-1,4-聚丁二烯、反式-1,4-聚丁二烯、間規-1,2-聚丁二烯与等規-1,2-聚丁二烯四种型态⁵⁾。另在反式-1,4-聚丁二烯的結晶型从X线衍射的检查又知其有两种型态，即一为在室溫下稳定者，另一为在60℃以上稳定者。低温稳定的結晶在分子鏈軸的方向保有4.9 Å的恒等周期，与此軸垂直的方向具有 α (品格常数)=4.54 Å恒等周期的六角型，但結晶的对称性低。高温稳定的分子鏈成为螺旋状⁷⁾。又在一負荷(25公斤/厘米²)下，溫度对反式-1,4-聚丁二烯的变形速度的影响有如图19.18所示微分曲线，具

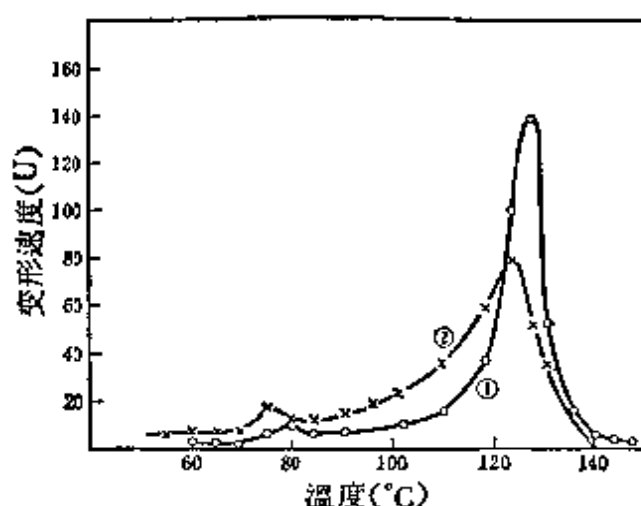


图 19.18 反式-1,4-聚丁二烯的变形速度与溫度关系的微分曲线⁸⁾

①② 为試驗次数，第一次測定完結后，将試样复至室溫，同样进行第二次測定

有两个极大值⁵⁾。在 75~80℃ 間所看到的小的极大值是由于低温稳定結晶的熔解，在 125~140℃ 所表現的极大值系表示其他另一結晶型的熔解，此点为反式-1,4-聚丁二烯的熔点 (T_m)。 T_m 以上的变形速度的急剧减小是由于分子鏈的部分交联的关系。反式-1,4-聚丁二烯的結晶性，随着反式-1,4 結構含量的减少而慢慢降低。反式-1,4 結構含量在 75%~65% 之間，其結晶性在常温虽較低，但在弹性小的时候則表現热塑性⁴⁾。加热时分子鏈的各鏈节具有活泼的热运动，弹性大。表 19.46 为反式-1,4-聚丁二烯的生聚合

表 19.46 反式-1,4-聚丁二烯原料高聚物的性质³⁾

	反式-1,4-聚丁二烯				巴拉塔胶
构型 反式 (%)	93	87	81	88	—
順式 (%)	5	10	16	10	—
乙烯基 (%)	2	3	3	2	—
凝胶 (%)	0	0	0	0	痕跡
比重	0.963	0.953	0.927	0.950	0.944
特性粘度	1.73	1.62	1.84	2.16	1.51
孟尼粘度 ML-4 于 100℃	96	25	26	131	21
121.1℃	21	20	23	44	16
137.8℃	18	19	19	38	10
軟化点范围* (℃)	99~104.4	87.9~93.4	71.1~76.7	90.7~96.2	51.8~57.3
抗张强度** (公斤/厘米 ²)	87	74	26	94	337
伸长 (%)	40	20	55	75	500
回弹性 (%) Lupke	74	75	78	76	74
回弹性 (%) Yeryley	80	80	65	80	84
邵氏 A (Shore A) 硬度	98	95	87	97	94
26.7℃					
54.5℃	85	91	59	93	75
82.3℃	66	73	38	77	9
100.0℃	63	58	13	70	—
121.1℃	23	15	3	19	—

* 用固特立塑度計 (Plastometer)，施以 ~10 磅/吋² 的負荷时橡胶所产生的歪斜温度范围。

** 抗张速度 50 厘米/分钟。

体的物理性质³⁾。随着反式-1,4 結構含量的增多，其抗张强度及硬度愈大；孟尼粘度愈大（分子量愈大）其抗张强度亦愈大。抗张强度远小于反式-1,4-聚异戊二烯（巴拉塔胶），这想系由于沒有側鏈甲基的关系。又其軟化

点較反式-1,4-聚异戊二烯为高。硫化后的 聚合体（每百份聚合物配以50份炭黑）的各种性质有如表 19.47 所示。如果配以补强剂时則各种性质有大幅度的提高，抗张强度及模数与天然橡胶几无差别，伸长率大，但弹性小，发热量大。这乃是反式-1,4-聚丁二烯 从立体结构而产生的本质。耐磨损性特别优良，耐老化性 据称与顺式-1,4-聚丁二烯几无差别^[9]，压缩弯曲小。化学反应活性較之顺式-1,4-聚丁二烯为小^[10]。

表 19.47 反式-1,4-聚丁二烯硫化胶的性质
(每100份橡胶配以50份炭黑)

	反式-1,4-聚丁二烯				丁苯胶 1500	天然橡胶
反式-1,4结构含量(%)	93	87	81	88	—	—
孟尼粘度ML-4于100℃	96	25	26	131	53	90
孟尼粘度于121.1℃	21	20	23	44	—	—
	152.8℃, 30 分钟 硫化					
压缩形变(%)	9	0	16	7	18	14
交联 $\times 10^4$ (克分子/c.c)	1.35	1.45	1.28	1.58	1.40	1.70
300%模数(公斤/厘米 ²)	130	128	87	178	107	142
抗张强度(公斤/厘米 ²)	225	249	194	259	246	296
伸长(%)	690	590	595	445	530	495
93.4℃的抗张强度(公斤/厘米 ²)	134	146	113	140	130	217
148.9℃的抗张强度 (公斤/厘米 ²)	63	88	66	77	61	88
撕裂强度(公斤/厘米)	125	95	87	90	56	139
发热(℃)	54.5	41.1	47.8	43.3	34.4	22.8
回弹性(%)	61	57	61	59	61	71
抗弯曲, M弯曲数	6	4	7	1	12	250
Lupke 回弹(%)	66	61	71	59	70	74
邵氏A硬度26.7℃	97	88	85	89	58.5	64
100℃	58	60	56.5	63	55.5	95
148.9℃	59	60	57.5	64	56	59
NBS 磨损(回/密耳)	197	200	576	774	11	12

反式-1,4结构含量愈多，在伸长时則愈表現有如塑料样的 弯曲 (necking)现象，尤其是不加补强剂时，此种现象更形显著。

(iii) 用途 反式-1,4-聚丁二烯一般并无市售品，其詳細的用途亦不明。由上述各种性质可以考虑其有以下的用途。根据其抗张强度大、模数大、硬，并且有优良的耐磨损性，可用于鞋底、地板、垫圈、高尔夫球，此外与杜仲胶，巴拉塔胶相同样可用于电器制品。

双烯类橡胶与丁基橡胶其相溶性不佳，混合使用时其性质恶劣；但据称反式-1,4-聚丁二烯与丁基橡胶相混則具有良好的混合物的性质^[9]。又压缩形变小亦为其突出的特征，对于重负荷的抵抗性大，加热可变为无定形，而且表現弹性較大。既有上述特征則将会找到相应用途。

参 考 文 献

- 1) 日特公 昭35-7838.
- 2) 日特公 昭35-9439.
- 3) G. Natta, *Angew. Chem.*, 68, 393 (1956); *Modern Plastics*, 33, 169 (1956).
- 4) J. N. Short, G. Kraus et al., *Rubber and Plastic Age*, 38, 880 (1957); *Rubber Chem. and Tech.*, 32, 614 (1959); *Soc. Plast. Eng. J.*, 15, 87 (1959).
- 5) G. Natta, *Gazz. Chim. Ital.*, 89, 52 (1959).
- 6) G. Natta, *Chimica e Ind.*, 39, 654 (1957).
- 7) G. Natta, P. Corradini, *Rubber Chem. and Tech.*, 29, 1458 (1956).
- 8) E. I. Tinyakova, *Proc. Acad. Sci., (USSR)*, 124, Nos 1-6 (1959).
- 9) H. E. Rallsback et al. *Rubber World*, 142, 67 (1960).
- 10) J. N. Short, V. Thornton, G. Kraus, *Rubber Chem. and Tech.*, 30, 118 (1957).

19.2.7 聚亚氨基甲酸酯橡胶

聚亚氨基甲酸酯橡胶 (polyurethane rubber), 是由亚氨基甲酸酯结构 $(R-O-C(=O)-N\langle)$ 反复组成的弹性体。

1942年B.S.比格斯 (Biggs)¹⁾由琥珀酸、癸二酸等二元酸与丙烯和乙烯的混合二元醇经过缩合而成的链状聚酯, 再以过氧化物交联成为纯粹具有 $-C-C-$ 结构的聚酯弹性体, 此乃最初的聚亚氨基甲酸酯型橡胶的尝试。在第二次世界大战中间曾由贝尔 (Bell) 电话公司^{2,3,4)}以“Paracon”及“Paralex”为商品名称进行试生产。在同一时期曾经进行了多数的研究, 其中以比格斯的研究具有代表性。

迄1950年, O.拜耳 (Bayer)⁵⁾等以己二酸及乙二醇所得聚酯经与二异氰酸酯的加聚反应所衍生的三元结构弹性体进行了基础的研究, 建立了今日聚亚氨基甲酸酯橡胶发展的基础。Vulcolian N (Bayer公司), Chemigam SL (Goodyear公司) 即属于这一类型的橡胶。1956年F.B.希尔 (Hill)⁶⁾等以聚醚为基本聚合体以代替聚酯, 经过与二异氰酸酯的加聚反应而得三元结构的橡胶状弹性体。属于这一类型的聚亚氨基甲酸酯橡胶有杜邦公司的 Adiprene L。杜邦公司另于1957年发表了能够用硫黄、过氧化物等交联的聚亚氨基甲酸酯橡胶 Adiprene C。1959年E.E.(Gruber)⁷⁾等以聚酯与二异氰硫酯结合所得聚亚氨基甲酸酯化的预聚体以过氧化物交联获得游离基交联型聚亚氨基甲酸酯橡胶。Gentane-S (General Tire and Rubber公司) 即属于这一类型。

甲、聚亚氨基甲酸酯橡胶的种类 这一橡胶因基本聚合体的种类及量的不同, 交联剂的种类与量的不同而有多种种类, 大别之有如表 19.48 所示。

乙、亚氨基甲酸酯橡胶的制法 亚氨基甲酸酯结构的形成有三种方法⁸⁾, 其中以使用二异氰酸酯者最为普遍。异氰酸酯基 $(-N=C=O)$ 在氮原子与羰基之间存有双键, 反应即由此进行。

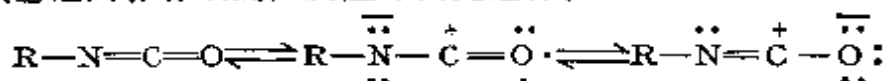
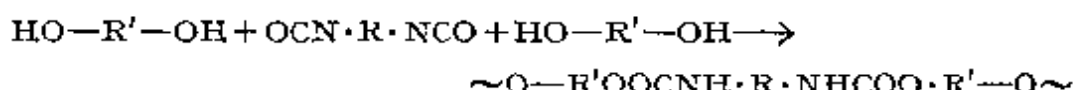


表 19.48 聚亚氨基甲酸酯橡胶的种类

聚亚氨基甲酸酯橡胶的 类 型	二 元 醇 的 组 成	代表性的商品名称
二异氰酸酯交联型	二元醇主要是乙烯、丙烯属，多系二者的共聚或混合物，其他尚有丁烯，1,6-己二醇等	Vulcollan N
聚酯型亚氨基甲酸酯橡胶	二元酸多用己二酸，此外有琥珀酸、癸二酸、庚二酸等	Chemigam SL
二异氰酸酯交联型聚醚型亚氨基甲酸酯橡胶	为聚亚烷基醚型二元醇，具有代表性者为聚丁烯醚二元醇。另有聚亚烷基羟基硫醚型二元醇	Adiprene L
游离基交联型亚氨基甲酸酯橡胶	以乙二醇/丙二醇=80/20的共缩聚聚酯，或各自单独的聚酯以80/20相混的混合聚酯最为适当	Gentane-S

如上所示，异氰酸酯存在着共振结构，具有活性氢的化合物（醇、酚、硫赶物、胺等），其活性氢先与氧反应，残余的基团附于碳原子上，其次是结合在氧上的氢进一步转移形成亚氨基甲酸酯的结构^{9,10)}。这一反应并无任何其他物质产出，故称为加聚反应。二元醇与二异氰酸酯的反应如下：



此刻如果是单一的聚二元醇时，由于亚氨基甲酸酯基为极化定向性强的原子团，并且在近距离的间隔是周期排列的关系，形成如图 19.19 样式的定向结构，成为高结晶性的纤维状。做为橡胶状弹性体必须把定向结构破坏，因此，如于二元醇的 R 链上采用定向性少的分子链如丙烯时，则定向性减少，分子链各链节间的聚集能（1），从而生成无定形部分。

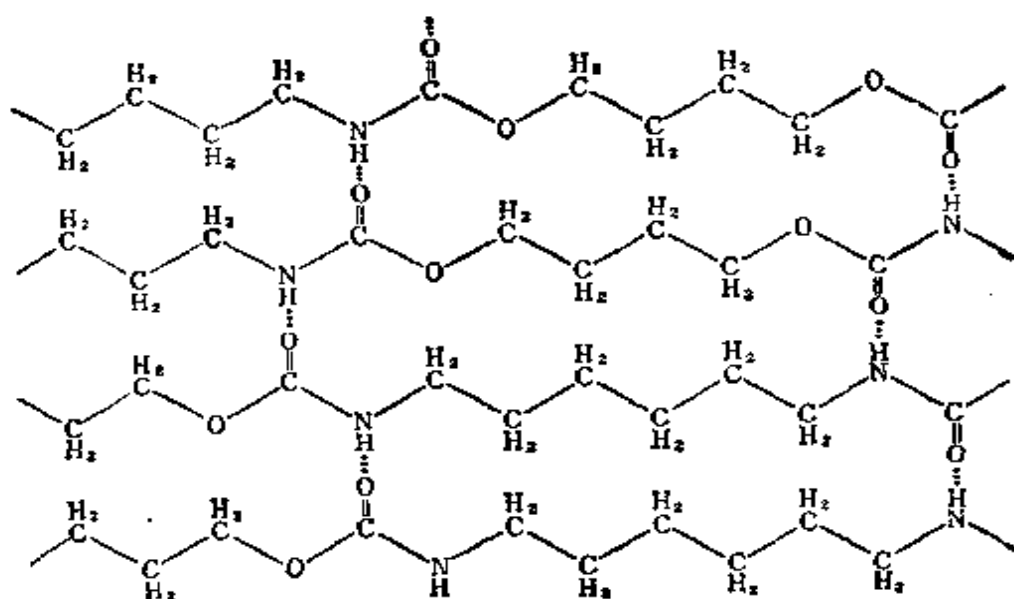


图 19.19 单一聚二元醇产生的聚亚氨基甲酸酯定向图

如表 19.49 所示, 亚氨基甲酸酯的长链, 以二元醇计可有四种型式。当此长链二元醇与二异氰酸酯反应时, 按照 $n/n+1$ 克分子比, 将二异氰酸酯过量添加时, 则长链二元醇一方面其链长可被延长, 另一方面在端基附以 NCO (图 19.20(a))。反之, 如按照 $n/n+1$ 的克分子比而将二元醇过量添加时, 其链长亦被延长, 而端基成为 OH (图 19.20(b))。其次是以 1:1 的克分子比反应时, 有如图 19.20(c) 所示, 理论上可以得到无限延长的最大分子量的物质^{11,12)}。

这样的三种类型各有其特征, 可以得到多种产品³⁾。例如分子链的端为 —NCO 者有 Vulcollan, —OH 者有 Chemigam SL 等品种。

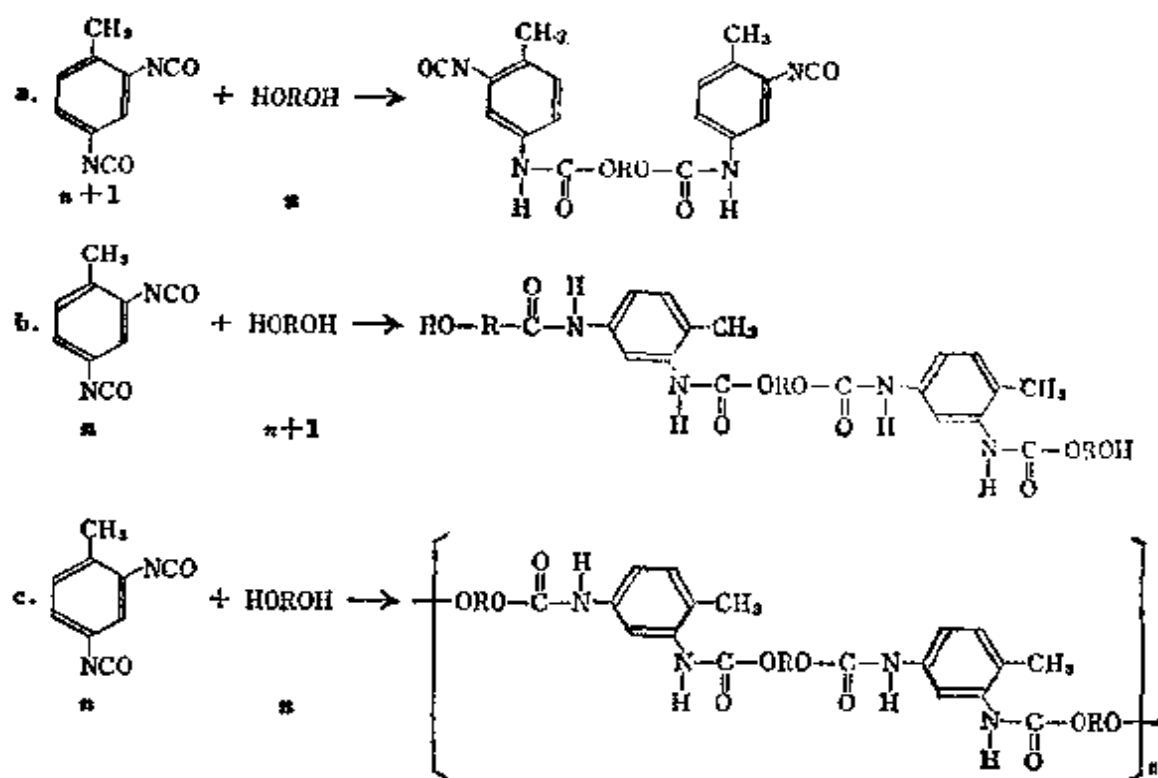


图 19.20 二异氰酸酯与二元醇的反应¹²⁾

由是被拉伸了的长链二元醇, 当以水、二元胺、二元醇或醇胺等具有活性氢原子的化合物 (端基为 —NCO 时), 或以异氰酸酯 (端基为 —OH 时) 进行交联时, 则成为弹性体。

(i) 聚酯的合成¹¹⁾ 通常所用者为乙二醇与丙二醇-1,2 的共缩聚聚酯或各单一聚酯的混合物。其克分子比可因使用目的之不同而适予选择。二元醇与己二酸的克分子比一旦决定后, 或一次混合加热, 或于熔融的己二酸中渐渐加入二元醇并加热。一面搅拌, 一面使温度由 160°C 缓缓上升, 以使生成的水份排除于系统之外, 经过 20~40 小时的反应, 最后将温度提高到 200°C , 搅拌, 使水完全馏出, 到达规定的羟基数、酸价以及含水量时, 其反应即告终止。

(ii) 聚酯的分子鏈的延长⁽¹⁾ 以聚酯与二异氰酸酯反应, 可使分子鏈进一步延长。如图19.20所示, 聚酯可因二异氰酸酯的克分子比的不同而有三种的延长方式。随着 $n/n+1$ 近于1时, 而到达高分子量。反应操作是在80~90℃加热的聚酯中一面激烈搅拌, 一面滴加二异氰酸酯进行的。在90~100℃的温度反应2~3小时后即告终止。生成的聚酯是在50~60℃为流动性的液体。

(iii) 交联反应⁽¹⁾ 将分子鏈延长后的聚酯因端基种类(NCO或OH)之不同而选择不同的交联剂。如端基系NCO时, 则采用含有2原子以上的活性氢的化合物如水、硫化氢、二硫醇、二元酸、二元醇、二元胺等予以交联。聚亚氨基甲酸酯橡胶的性能除了由于所用长鏈二元醇或二异氰酸酯的种类与量而有显著的影响外, 其交联剂的种类与用量亦有影响, 故应按照使用目的而有所选择。

如端基为OH时, 则用二异氰酸酯为交联剂。

聚醚系亚氨基甲酸酯橡胶与聚酯系者其制法与交联几完全相同, 故从略。只是聚醚系橡胶不含极性基团, 与聚酯者相比其聚集能较小, 抗张强度、模数及硬度等各种性能均较劣, 永久伸长较大, 故须使交联浓度有所提高。另如单独使用二元醇为交联剂时, 其质发软, 故须与三元醇混合使用以提高交联浓度。

表 19.49 聚亚氨基甲酸酯橡胶的各种性质⁶⁾

	天 然 橡 胶		丁 苯 橡 胶		聚亚氨基甲酸酯橡胶	
	与15% (体积) 炭黑配合	未予配合	与30% (体积) 炭黑配合	未予配合	与10% (体积) 炭黑配合	未予配合
抗张强度(公斤/厘米 ²)	250	170	230	60	380	350
伸长(%)	500	700	500	500	550	650
300%模数(公斤/厘米 ²)	70	35	70	30	150	90
硬度(邵氏A)	60	40	65	50	85	75
撕裂强度(公斤/厘米 ²)	165	105	80	30	270	158
弹性模数20℃	35	70	50	65	50	65
70℃	60	75	55	70	50	70
耐磨损性	100	>200	80	>200	20	15
比 重	1.13	0.95	1.30	0.96	1.30	1.25
抗老化性	(+)	(+)	(++)	(++)	(+++)	(+++)

聚羟硫醚亚氨基甲酸酯橡胶 (polyhydroxythioether urethane rubber) 是以硫二甘醇 (thioglycol) 122份, 丁二醇-1,4 90份中加入0.5%的对甲苯磺酸甲酯, 于100℃加热4小时, 然后在150~170℃继续加热进行缩合反应,

3~4小时后,再于减压下进行缩聚,约5小时反应即告终结。反应生成物为黄褐色的粘稠液体,在氯仿、苯、丙酮中可溶,在水中不溶。

以上所得聚羧硫醚二元醇500份与二异氰酸酯90份,于126℃加热进行交联。

聚亚氨基甲酸酯橡胶中,聚己二酸乙二醇酯70/聚己二酸丙二醇酯30的混合聚酯的亚氨基甲酸酯橡胶,其商品名称为Vulcollan N,所用交联剂为3,3'-二氯联苯胺。

游离基交联型聚亚氨基甲酸酯橡胶,如前所述,是以乙二醇与丙二醇和己二酸的共聚而合成的聚酯二元醇(Polyesterglycol)或两种单一的聚酯二元醇的混合物,通过二异氰酸酯进行分子链的延长反应,再将延长的聚酯用过氧化物交联而得者。分子链的延长反应,要使聚酯与二异氰酸酯的克分子比相等,且尽量使之生成高分子量的聚酯。

丙、特征 聚亚氨基甲酸酯橡胶因二元醇的种类与用量以及交联剂的种类与用量之不同,其性质各异。表19.50所示系聚酯型亚氨基甲酸酯橡胶的性质¹⁰⁾。该橡胶具有良好的抗张强度、模数、撕裂强度及耐磨损性,尤其是耐磨损性为其突出的特征。如从其聚集能之大,故耐油性优良乃在意料之中,实则与聚硫橡胶同样优良(表19.50)¹¹⁾。耐老化性亦好。

表 19.50 聚亚氨基甲酸酯橡胶的耐油性¹¹⁾
(膨胀率%)

	汽 油	煤 油	变压器油	苯	二硫化碳
亚氨基甲酸酯橡胶(聚酯型亚氨基甲酸酯橡胶)	0.0068	0.0089	0.000	0.70	0.15
丁腈橡胶(Perbunan)	0.06	0.05	0.003	0.99	0.55
氯丁橡胶	0.16	0.29	0.027	1.00	1.45
聚硫橡胶(Perdurene G)	0.002	0.000			

油浸条件:室温×8天,溶剂/橡胶=1。

耐酸与耐碱性差为其一大缺点。单独在水中长时间煮沸亦起水解而变坏。耐热性亦差(由于亚氨基甲酸酯原子团的热解离的关系)。

聚醚型的橡胶与聚酯型者几有相同的特征,其耐水性差。聚羧硫醚橡胶系于聚醚橡胶的分子链中,其氧原子的一部被硫原子所取代者。耐水性与耐溶剂性较之聚酯型者有所提高,这一性能乃随着硫原子的含量增多而提高着。

游离基交联型聚亚氨基甲酸酯橡胶,可以在普通的橡胶加工工厂的炼胶机上进行配合,也可以加压成型,与前述的聚亚氨基甲酸酯橡胶可以加热液

化而注模成型者有所不同。其性质与用二异氰酸酯交联的聚亚氨基甲酸酯橡胶相同。

丁、用途 聚亚氨基甲酸酯橡胶的特性是具有优良的耐磨损性、耐油性、耐氧化老化性，用于汽车轮胎类较为适合，但由于耐热性差，对于磨擦热蓄积量大的大型卡车则不能使用。在泡沫制品方面以最近家庭用床垫子的发展最快。其他如利用其耐磨损性而用于低速车辆用轮胎，耐磨损性电缆夹套以及耐油材料、电绝缘材料、机械部件、防震橡胶等工业用品与涂料等方面。

参 考 文 献

- 1) B. S. Biggs, C. S. Fuller, *Chem. Eng. News*, 21, 962 (1943).
- 2) J. C. Cowan, W. C. Ault et al., *Ind. Eng. Chem.*, 38, 1138 (1946).
- 3) W. H. Carothers et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 1557 (1932); W. H. Carothers *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 4717 (1933).
- 4) J. M. Buist, D. A. Harper, U. S. P. 2,424,885 (1947).
- 5) O. Bayer, E. Müller et al., *Angew. Chem.*, 62, 57 (1950); 54, 523 (1952).
- 6) F. B. Hill et al., *Ind. Eng. Chem.*, 48, 927 (1956).
- 7) E. E. Gruder, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 111 (1959).
- 8) 田中武英, ケミカルエンジニアリング, 3, 511 (1958).
- 9) J. W. Baker, *J. Chem. Soc.*, 719 (1947); 1835 (1960).
- 10) 横山哲夫ほか, 工化, 53, 1835 (1960).
- 11) 佐藤久之, “合成ゴムハンドブック” (神原, 川崎, 北島, 古谷編), p. 281, 朝倉書店 (1960).
- 12) 田中武英, 高分子, 10, No. 106, 56 (1960).

19.2.8 乙-丙橡胶

乙烯-丙烯共聚橡胶 (EPR) 为不含不饱和结构的完全新型的合成橡胶。以前的合成橡胶多为双烯的聚合体或双烯与 2-烯炔的共聚体。因此，乙-丙橡胶与过去的合成橡胶相比为耐老化性能高的高弹性体。

自从 K. 齐格勒 (Ziegler) 发现络合型催化剂以来，以烯炔为基础的立规性聚合物的获得即成为可能。

迄 1955 年，G. 纳塔 (Natta) 等以有机金属络合物为催化剂，发现 α -烯炔的立规性聚合体以来¹⁾，在合成橡胶领域内立规性聚合体有了迅速的进展。

1959 年蒙特卡蒂尼 (Montecatini) 公司与 G. 纳塔协作发表了乙烯-丙烯共聚体的有关弹性体的性质²⁾，嗣后于 1960 年纳塔又陆续发表了多数关于橡胶弹性体的研究³⁾至今仍继续有所发表^{4~9)}。

现在乙-丙橡胶虽尚未到达工业化生产，而中间试验则在进行中。

甲、制法 乙烯与丙烯经齐格勒型催化剂的共聚反应可以进行聚合，所用催化剂想系配位阴离子型，各单体的反应性之比 $r_{C_2H_4}$ 与 $r_{C_3H_6}$ 其积近于 1，由于乙烯单体的聚合反应活性较之丙烯的聚合反应活性大得多，在合成上困难之点会是很多的。蒙特卡蒂尼公司与纳塔所发现的三己基铝与氯化氧钒催化剂¹⁰⁾的共聚反应，丙烯不易进入，为结晶性高而近于热塑性树脂状物质。经过种种研究^{11~15)}，结果发现采用氯化钒时，丙烯是比较容易引进的。表 19.51 系表示由于催化剂系统组成的改变与单体反应活性的变化情况。

表 19.51 乙烯-丙烯共聚反应时单体的反应活性

金属氯化物	$r_{C_2H_4}$	$r_{C_3H_6}$	$r_{C_2H_4} \cdot r_{C_3H_6}$
$VOCl_3$	17.95	0.065	1.17
VCl_4	7.08	0.088	0.63
VCl_3	5.61	0.145	0.81
$TiCl_4$	33.36	0.032	1.07
$TiCl_3$	15.72	0.110	1.73
$TiCl_2$	15.72	0.110	1.73

催化剂系统为三己基铝 $[Al(C_6H_{13})_3]$ -金属氯化物。

以下就納塔的制备方法¹³⁾叙述如下。

以1.9克分子的 VCl_3 与3.8克分子的 AlR_3 (R =烷基)于氮气流中,在冷却和急速搅拌下,在干燥的己烷中混合,将催化剂调整为悬浮状。于附有加热及冷却装置的反应器内,一方面加入上述催化剂及己烷,又一方面将乙烯与丙烯(按1:1.6的克分子比加以调整)亦加入该反应器内。反应温度为70℃左右。反应生成物导至闪蒸鼓内,用甲醇将催化剂分解,加稀盐酸由聚合物中将催化剂除去后,水洗,干燥。生成物中乙烯-丙烯的克分子比为1:1。

G. 納塔催化剂系统的一大特征为在常温常压下进行反应,但乙烯与丙烯的反应活性之差又是一极大缺点。这一点虽然使用氯化钒后已有所改进,但所生成的均聚物(homopolymer)的组成仍有所变动,故对于原料气的供应、搅拌方法以及溶液中单体的浓度仍必须留意。又这一催化剂系统几不因催化剂浓度、聚合时间的变化而生成的共聚体的组成有所变化,是又一特色。又 $Al(C_6H_{13})_3$ 与金属氯化物的克分子比虽有所变化,而生成的共聚体的组成不变。只是由于单体混合气的组成的变化而生成的共聚体的组成大大的不同。催化剂的克分子比愈大,则分子量有显著的增加。

乙、特性 聚乙烯较之其他 α -烯烃的聚合物其聚集能甚小,因而其分子链虽非常高于卷曲性,但由于熔解熵小, T_m 高,故在常态下为结晶性。而作为橡胶状弹性体,必须在常态下为无定形状。二级转变点(玻璃化温度)必须十分低下。当于乙烯链上与丙烯共聚时(将丙烯统计地分布于乙烯链上),乙烯链的结晶化即被妨碍而成为无定形。伸长时乙烯链的部分容易取向,形成结晶区,有物理的交联作用,抗张强度增大。这一情况与丙烯的嵌段聚合物有着优良的弹性体功能¹⁷⁾的情况想系相同的。并且由于乙烯链的热运动大,二级转变点可以根据乙烯的量而充分降低。一般共聚体的 T_m 较之各该均聚体为低, T_g 则位于各该均聚体的中间数值¹⁸⁾。如表19.52所示,由于丙烯的 T_g 较高,故丙烯的用量,要符合能使聚乙烯链的结晶性消失为止的最小限度的低的

T_g ，因而弹性增大。由是可知乙烯-丙烯之比与共聚体的各种性质有关。如图 19.21 及图 19.22 所示，随着乙烯量的增多，不生成结晶区的情况下，聚合体的链的卷曲性增加，弹性提高。又据称耐磨性也可提高¹⁹⁾。聚合体的分子量与分子量分布自亦对于各项性质有所影响，又因对此种物质进行机械性的破料(breakdown)很不容易⁴⁾，故分子量的调节是必要的。

经过种种条件试验探讨的结果，得知关于乙烯-丙烯共聚时，乙烯与丙烯之比以 60~40 乃至 50~50 较为恰当³⁾。

乙烯-丙烯共聚体的比重小(0.80~0.86)；回弹性及滞后性良好，与天然橡胶几乎相同(图 19.23)；耐磨损性优良，胜过天然橡胶与丁苯橡胶。又由于是饱和烃的关系，化学上稳定，抗老化性较之丁腈、丁苯与天然橡胶尚佳，又据称有良好的电性能与热性能以及耐酸性。脆化温度之低亦为其一大特征。但在另一方面，原料高聚物(raw polymer)的胶面粘结性小，加工有困难，撕裂强度差(为丁苯橡胶的 70%)，对于汽油、矿物油等的耐油性劣。未加补强剂时的抗张强度小，炭黑等补强剂的补强效果大。表 19.54, 19.55 为乙-丙共聚体的各项性质，表 19.56 为电性能。

丙、用途 乙-丙共聚体目前尚处于研究发展阶段，其用途尚未确定。如

表 19.52 聚烯烃的玻璃化温度

	玻璃化温度(°C)	
	膨胀测定 (Dilatometric)	动态测定 (dynamic)
聚乙烯 ⁴⁾	-100	—
聚丙烯 ⁵⁾	-33	+4
聚丁烯 ³⁾	-43	-5

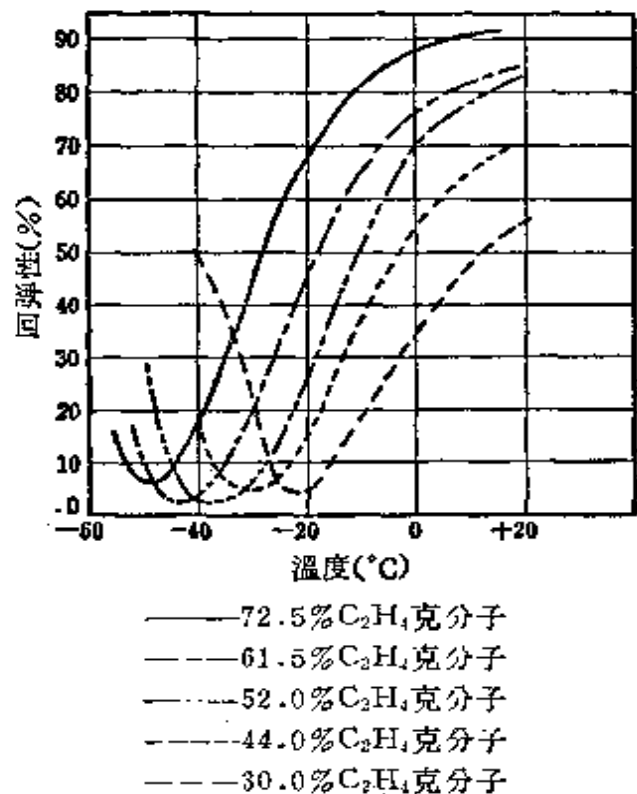


图 19.21 种种不同乙烯含量的乙-丙共聚体的回弹曲线(分子量为 20000~450000)

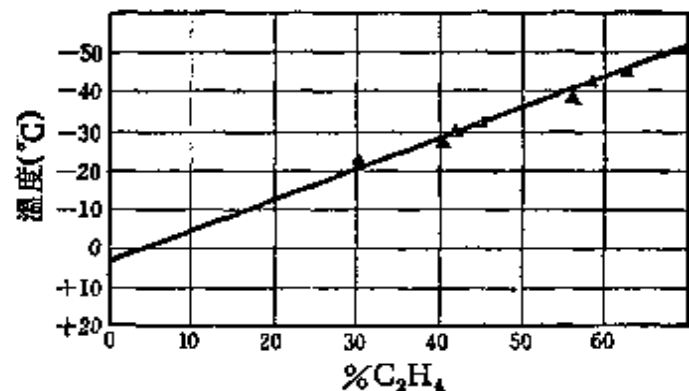


图 19.22 乙-丙共聚体中的乙烯含量与最小回弹性间的温度关系

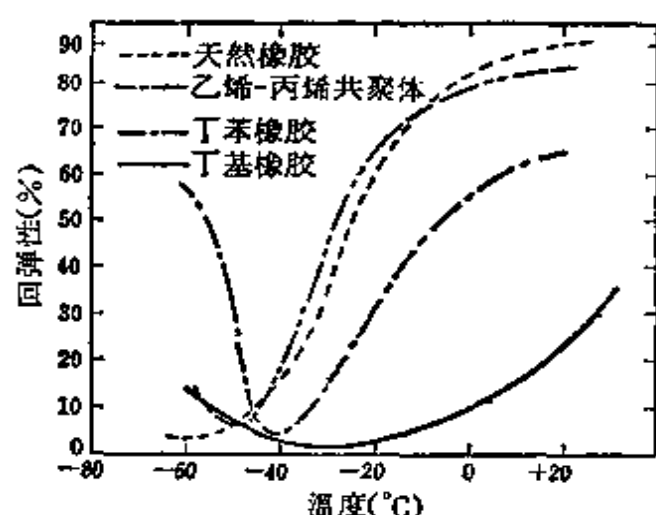


图 19.23 各种弹性体的回弹性及温度的关系乙-丙共聚体的乙烯含量约为 70 克分子-% (分子量360000)

果由它的优良的耐磨损性、滞后损失小等特征加以考虑,虽有利于汽车轮胎的可能,但在成型加工的困难以及撕裂强度小等方面尚存在不少缺点。又由于具有良好的电性能与抗老化性,正在研究用于电线电缆方面,又由于它是饱和烃的关系,在硫化方法上须用过氧化物交联或引进官能团等特别操作方法,在现阶段,作为橡胶弹性体尚存在着较多的问题。最近出现了乙烯-丙烯-丁烯-1的三组份聚合体²⁰⁾,据称在成型加工性能及抗张性能方面有所

改进。又在与不饱和烃的三组份聚合体中,有用目前的硫化方法得以硫化者,这一方面正在进行着各种类型乙烯-丙烯的共聚体的探索研究,情况颇为活跃。

表 19.53 乙烯-丙烯共聚橡胶的各性质
(各种橡胶均系每100份胶中配合炭黑50份者)

性 质	乙-丙橡胶 (C ₂₃)	天然橡胶 (RSS, N0.1)	丁苯橡胶 (*1500)	丁基橡胶 (Dolysar Butyl 300)
300%定伸强度(公斤/厘米 ²)	95	120	80	100
抗张强度(公斤/厘米 ²)	135	230	175	145
伸 长	390	470	550	400
硬度(IRHD)	59	65	64	63
回弹性 ^{a)} (%)	60	58	51	20
磨损量 ^{b)} (毫米 ³)	296	343	340	543
滞后损失 ^{c)} (焦耳/周-厘米 ³)	1.03	0.965	1.44	2.3
压缩永久形变 ^{d)} (%)	12.8	26.5	16.0	22.0
脆化温度 ^{e)} (°C)	< -65	-55	-37	-41
粘結性 ^{f)} (公斤/毫米)	4.9	7.8	6.7	5.9
空气透过性(m ⁴ /N-秒)	45 × 10 ⁻¹⁸	46.5 × 10 ⁻¹⁸	20.4 × 10 ⁻¹⁸	2.34 × 10 ⁻¹⁸

[注]a) Oberto S.—Proceedings International Rubber Conference—Washington-1959-s.162.

b) Grasselli-du Pont-Prüfung (ISO Empfehlung N.R.33).

c) Angioletti, A., Kautschuk u. Gummi 8, wt.219 (1955).

d) ASTM D-395-B-22 Std 170C. e) ASTM D746. f) ASTM D624-B 所用乙-丙橡胶系蒙特卡蒂尼公司出品(C₂₃)。

表 19.54 乙-丙橡胶的各种性质与耐老化性

性 质	苏联 乙-丙橡胶	天然橡胶	丁苯橡胶
20℃时的性质			
300%定伸强度 (公斤/厘米 ²)	90~120	50~70	75
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	280~300	290~320	300
伸长 (%)	550~650	650~700	680
永久伸长 (%)	20~24	35~40	28
回弹性 (%)	53~56	45	35
100℃时的性质			
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	130~160	190~200	90
伸长 (%)	350~500	800~850	450
永久伸长 (%)	4~10	50~54	16
回弹性 (%)	62~66	55	42
100℃72小时老化			
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	280~300	60~65	220
伸长 (%)	500~550	250~300	380
永久伸长 (%)	10~12	12~19	12
150℃, 72小时老化			
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	160~190		
伸长 (%)	450~500		
永久伸长 (%)	4~8		
硬度 (邵氏)	60~66	52	70
发热 (℃)	70~75	68	85
压缩形变 (%)	1.5~1.7	4.60	3.68
磨損量 (厘米 ³ /千瓦/小时)	160~190	300	260

〔注〕 乙-丙橡胶：与45份HAF炭黑相配合。

天然橡胶：与40份槽法炭黑相配合。

丁苯橡胶：与50份槽法炭黑相配合。

表 19.55 乙-丙橡胶的电性能

	比 重	介电常数 (IKC × 秒 ⁻¹)	功率因数 (IKC × 秒 ⁻¹)	体积电阻 欧姆· 厘米	绝缘电阻 (千伏/ 毫米)	热容量 (卡/克·℃)	热导度 (卡/厘米· 秒·℃)
乙-丙橡胶	0.80~0.86	2.2	1.5×10^{-3}	10^{16}	28	0.52	8.5×10^{-4}
天然橡胶	0.911	2.6	2.3×10^{-3}	10^{15}	20	0.45	4.5×10^{-4}
丁苯橡胶	0.94	2.9	3.2×10^{-3}	10^{15}	24	0.47	5.3×10^{-4}

参 考 文 献

- 1) K. Ziegler, H. Gellert, *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955); G. Natta, *J. Poly. Sci.*, **16**, 82, 147 (1955).
- 2) *Rubber J. and Intern'l Plastics*, **3**, 872 (1957); *Chem. Eng. Progress*, **55**, No. 6, 16 (1959).
- 3) G. Natta, G. Crespi, *Rubber Age*, **87**, No. 3, 459 (1960).
- 4) G. Natta, G. Crespi, M. Bruzzone, Der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft 1960, 4-8. Oktober in West-Berlin; *Kautschuk und Gummi*, **14**, Nr. 3, 54WT (1961).
- 5) E. DiGiulio, G. Ballini, Der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft 1960, 4-8. Oktober in West-Berlin.
- 6) C. Canevari, A. Morando, Der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft 1960, 4-8. Oktober in West-Berlin.
- 7) G. Natta, G. Crespi et al., Second International Synthetic Rubber Symposium, October 11th-13th 1960 in London.; *Rubber and Plastic Age*, Jan. p. 53 (1961).
- 8) L. O. Amberg, A. E. Robinson, *Rubber and Plastic Age*, July, p. 875 (1961); *Ind. Eng. Chem.*, **53**, No. 5, 368 (1961).
- 9) L. A. Livshits, V. N. Reikh et al., *Kau-chuk i Rezina*, **19**, No. 11, 1 (1960).
- 10) G. Natta et al., *Chemica e Ind.*, **39**, 732 (1957).
- 11) G. Natta et al., *Chemica e Ind.*, **39**, 743 (1957).
- 12) G. Natta et al., *Chemica e Ind.*, **39**, 825 (1957).
- 13) G. Natta et al., *Chemica e Ind.*, **40**, 717 (1958).
- 14) G. Natta et al., *Chemica e Ind.*, **40**, 896 (1958).
- 15) G. Natta et al., *Rubber and Plastic Age*, **38**, 495 (1957).
- 16) G. Natta et al., *Chemica e Ind.*, **41**, 764 (1959).
- 17) 大隈, 石油と石油化学, **3**, 3 (1959).
- 18) P. J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", 570, Cornell Univ. Press (1953).
- 19) Notes on the Elastomer Conference (July 17-21, 1961) by K. A. Burgess (Columbian Carbon Co.)
- 20) U. S. P. 2,975,159 (Mar. 14, 1961).

19.2.9 聚硫橡胶

聚硫橡胶是主链含有硫原子的合成橡胶, 具有优良的耐油性、耐老化性、耐臭氧性及耐电晕性等优良特性。

聚硫橡胶在19世纪即已有人研究, 1840年 (Lüwig)¹⁾ 曾经得到具有 $(C_2H_4S)_n$ 组成的化合物, 但未臻实用。

1927年 J.C. 帕特里克 (Patrick)²⁾ 开始提出与橡胶相类似的聚硫化物的制造专利。1931年 Thiokol 公司根据帕特里克的专利开始进行聚硫橡胶的工业生产, 其产品以 Thiokol A 的商品名称出售³⁾, 嗣后德国的法本公司 (I.G.) 亦进行生产, 商品名称为 Perduren。

在第二次世界大战中间, 英国的邓祿普 (Dunlop) 橡胶公司, 加拿大的瑙加图克 (Naugatuck) 化学公司以及苏联均有生产, 日本也曾有几家工厂生产, 但均限于自己使用, 战后即行停止。

现在已经工业化的一些聚硫橡胶有如表19.56所示。

甲、种类 聚硫橡胶有板状、液态及胶乳三种, 另又根据各种状态的聚硫橡胶的组成而予以分类。

现在日本的商品多系 Thiokol 公司出品。Thiokol 公司的聚硫橡胶的种类有如19.57、19.58、19.59所示。

表 19.56 聚硫橡胶的一些商品名称

商 品 名 称	组 成
Thiokol A (Thiokol Corp.) Resinit (苏联) Ethanac (比利时) ヒタコール(希塔科尔)(日立制作所) チオナイト(契沃耐特)(古河电工)	$[-CH_2CH_2S_4-]_n$
Thiokol B (Thiokol Corp.) Perduren G (法本公司) ゲリサイト(古力赛特)(住友电工)	$[-CH_2CH_2OCH_2CH_2S_2-]_n$
Perduren H (法本公司)	$[-CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S_4-]_n$
Thiokol F (Thiokol Corp.)	$[-CH_2CH_2S_xCH_2CH_2OCH_2CH_2S_x-]_n$
Vulcaplas (英国)	$[-CH_2\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}CH_2S_x-]_n$
Thiokol FA (Thiokol Corp.)	$[-CH_2CH_2S_2CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S_2-]_n$
Thiokol ST (Thiokol Corp.)	$[-CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S_2-]_n$
Thiokol PR-1 (Thiokol Corp.)	$[-CH_2CH_2S_2CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S_2-]_n$

表 19.57 板状聚硫橡胶的种类

	卤化物原料	多硫化碱中的硫黄数	聚合物中的硫含量(%)	端基	比重	稳定性	使用温度范围(°C)
Thiokol A	氯化乙烯(二氯乙烷)	4	85	不明	1.60	优	-29~80
Thiokol FA	{ 氯化乙烯 甲醛缩氯乙醚	1.8	47	不明	1.34	优	-38~150
Thiokol PR-1	同 上	2	55	-SH	—	—	-38~150
Thiokol ST	甲醛缩氯甲醚	2.25	40	-SH	1.25	良	-50~180

表 19.58 液态聚硫橡胶的种类

	粘度 (泊)	平均分子量	比 重	pH	折光率
Thiokol LP-31	800~1400	7500	1.31	6.0~8.0	1.57
Thiokol LP-2	350~450	4000	1.27	6.0~8.0	—
Thiokol LP-32	350~450	4000	1.27	6.0~8.0	1.5689
Thiokol LB-33	14~16.5	1000	1.27	6.0~8.0	1.5649
Thiokol LP-8	2.5~3.5	500~700	1.27	6.0~8.0	1.557
Thiokol LP-208	12~17	1200	1.13	6.0~8.0	—

表 19.59 胶乳状聚硫橡胶的种类

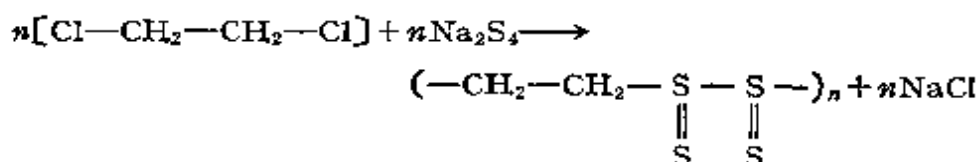
	固态成分 (%)	比 重	粒子径 (μ)	氯化物原料
Thiokol MX	50	1.4	2~6	氯化乙烯
Thiokol WD-6	50及75	1.4	2~6	氯化丙烯
Thiokol WD-2	50	1.3	8~15	甲醛缩氯乙醚 (Dichloroethyl formal) 三氯丙烷
Thiokol MF	—	1.3	4~8	氯化乙烯 甲醛缩氯乙醚

乙、制法 聚硫橡胶代表性的制法有如下述。

(i) 两端具有卤基的有机化合物与多硫化碱反应 多数的有机卤化物与多硫化碱可起反应。卤基多采用氯基，有时亦用溴基。多硫化碱常用者为钠盐，最多用者为四硫化钠，亦有用多硫化钾、多硫化钴、有时也用碱土金属的多硫化物。

因有机卤化物与多硫化碱的组成之不同，可以得到种种不同的聚硫橡胶。Thiokol A, Thiokol B, Thiokol ST即属于此。

以Thiokol A为例，其反应如下：

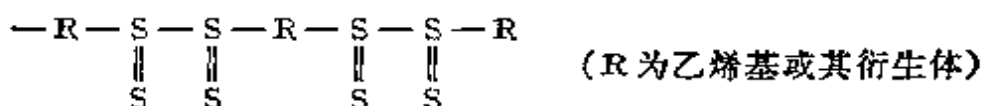


这一反应是先将四硫化钠溶解于水，添加氢氧化镁（用为分散剂以使反应物成为胶乳状），于50~90℃一面搅拌，一面滴加二氯乙烷使之反应，数小时后即得胶乳（粒径为3~15 μ ）。用酸凝固，清洗，制成板状，即为成品。

这一方法乃聚硫橡胶的工业制法，得到广泛采用。

(ii) 其它制法 除上法外, 制取聚硫橡胶的方法还有以氧化剂氧化二硫醇碱性溶液的方法⁴⁾; 利用硫醇与双键的加成反应, 将双烯烃与二硫醇在有机过氧化物催化剂的存在下加热使发生反应的方法⁵⁾; 以及含硫杂环化合物的开环聚合法^{6,7,8)}等等方法。

丙、特性 聚硫橡胶的分子结构如帕特里克等^{5,6,7)}所提出的, 有如下示:



各单元分子为反式结构, 端基为硫赶基的低聚合度物质, 通过硫化反应而成为高分子量。在直链分子中硫的一部被想做是三元的交联结构, 这样的分子结构不能期待其具有大的机械强度。

一般的讲, 聚硫橡胶的抗张强度、伸长及弹性不好⁹⁾(表 19.61), 耐化学药品性亦不佳。由于缺少双键结构, 故耐老化性良好, 对于臭氧及日光的抵抗性极大。耐溶剂及耐油性极好, 这是聚硫橡胶的一大特点(图 19.24)。

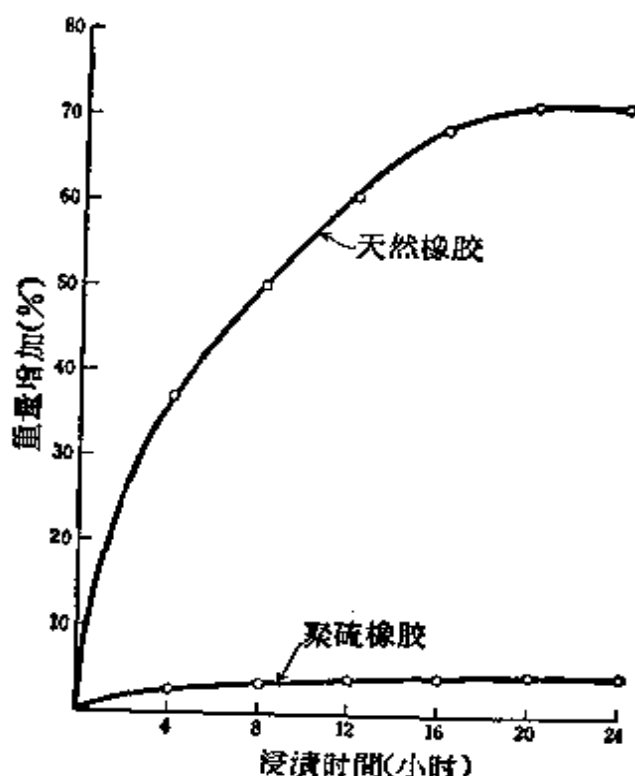


图 19.24 天然橡胶混炼胶与聚硫橡胶混炼胶在苯中的膨胀

吸水性小, 仅为天然橡胶的 $1/5^{10)}$, 气体透过率, 以氢气为例, 据称仅为天然橡胶的 $1/30^{10)}$ 。

加工时有放出臭气的缺点, 故以往其使用不多, 最近对于这一缺点业已改进。

一般随着含硫量的增多，耐油性虽可提高，但机械性能变劣；又随着碳原子的增多，其机械性能虽有所提高，但耐油性降低。

液态聚硫橡胶不需要如同固态聚硫橡胶那样的鞣炼操作，其加工操作较为简单，可以流入间隙或空穴内而进行硫化，并已广泛使用。但机械强度较之固态聚硫橡胶为小。

丁、用途 聚硫橡胶由于具有前述特性，故用于特殊需要。

主要用途为燃料软管、耐油软管、燃料储罐的衬里、印刷辊筒等耐油性橡胶制品，金属、木材、玻璃等的粘剂及涂料。与油灰混合可用于粘剂性良好的不被油或水所侵蚀的特殊油灰的制造。

液态聚硫橡胶的特殊用途是用氧化剂硬化后用于火箭固体燃料（Jupiter C）。又与环氧树脂、酚醛树脂并用可以制出优秀的树脂制品。聚硫橡胶胶乳可用于涂料，涂布、皮膜等的制造。

〔川崎 京市，笹田 照夫〕

参 考 文 献

- 1) Löwig et al., "The Chemistry of Synthetic Resins", II, p. 1169 (1935).
- 2) Brit. P. 302,270 (1927).
- 3) *India Rubber World*, 16, 44-5 (1938).
- 4) J. C. Patrick, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1145 (1936).
- 5) C. S. Marvel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 993 (1948); 73, 481-1100 (1951).
- 6) D. S. Tarbell et al., *Chem. Revs.*, 49, 18 (1951).
- 7) M. Delepim et al., *J. Chem. Soc.*, 120, 156 (1921).
- 8) A. V. Tobolsky et al., *J. Polymer Sci.*, 3, 604 (1948).
- 9) J. C. Patrick, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 41-45 (1936).
- 10) J. C. Patrick, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 347 (1936).
- 11) T. P. Sager, *India Rubber World*, 94, 31 (1936).
- 12) 箕浦, "合成ゴムハンドブック", p. 237, 朝倉書店 (1960).
- 13) Ball, Maassen, ASTM Symposium on Application of Synthetic Rubber.
- 14) Burton, Engineering with Rubber, p. 20 (1949).
- 15) G. Proske, *Angew. Chem.*, 52, 344 (1939).

20. 合成洗滌剂及合成表面活性剂

20.1 概 述

20.1.1 概要

在分子中具有亲水性原子基团和疏水性原子基团，并且由于有少量的这类化合物存在于物质的表面上（或者更确切地说，存在于两个相的界面上）而使物质表面（或两相之间界面）的性质起了显著变化者，总称之为表面活性剂或界面活性剂。表面活性剂通常多同时具有洗滌性、浸透性、起泡性、湿润性等若干性质。因着使用目的之不同，有时称为洗滌剂、浸透剂。

合成表面活性剂在日本是于1933年开始制造的，第二次世界大战后迅速发展，尤其是以苯磺酸盐的生产为多。据不完全统计，世界各国产量1959年为43.5 万吨¹⁾。

表 20.1 美国有关烷基苯的统计

(单位: 1000吨)

	1956	1957	1958	1959
四聚丙烯产量	179	154	193	—
烷基苯 {	220	206	224	215
	41	48	32	30
烷基苯磺酸盐产量	207	206	225	—

这类产品创始于德国，后传入美国，经与该国的石油化学工业相结合而进行生产。

分子中的疏水基与亲水基的组合方式极多，故表面活性剂的种类已发表者亦极繁²⁾。最近关于表面活性剂的概念与用途有所发展，有高分子性物质和疏水基的氢原子被氟所取代的品种出现。

肥皂一般与洗滌剂有所区别。但象肥皂那样的疏水基为直链的烃基，而亲水基附于烃链的末端者，在其他表面活性剂中亦多属重要品种。这样的物质现在是由天然脂肪为出发原料而制备的，将来可能会有所变化。即使是现在，在日本某些次要品种的原料已多取之于石油化学产品。又从使用上来看，则并不因原料不同而有什么区别。因此，以下的记载，即使不是以石油产品为主要原料者，亦同样包括在内。

疏水基最常用者为12~18个碳原子的烃基。因着亲水基的种类,对于表面活性剂的性质有极为显著的影响,故常以亲水基的电荷种类而对于表面活性剂予以分类。

20.1.2 基本性质

兹将表面活性剂的基本性质概述如下。

甲、表面张力 做为表面活性剂的各种磺酸盐溶液,其表面张力的实测情况有如表20.2所示。

表 20.2³⁾ 各种磺酸盐的表面张力
(浓度为 5×10^{-3} 克分子/升, 温度为75℃)

表 面 活 性 剂 的 成 分	表面张力 (达因/厘米)
正-十二烷基苯磺酸	36.2
正-十四烷基苯磺酸盐	36.0
四聚丙烯苯磺酸盐	29.8

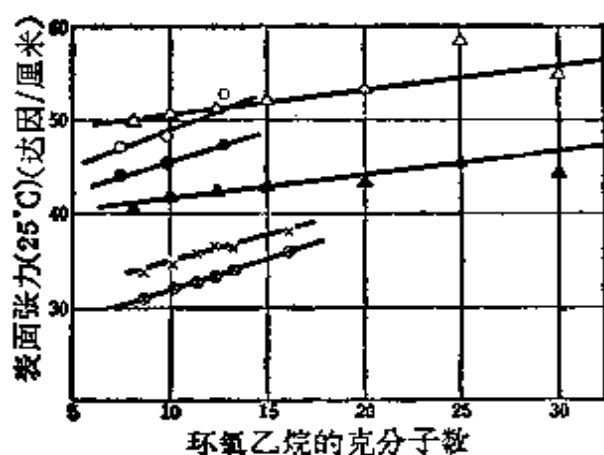


图 20.1 非离子型活性剂的环氧乙烷加成量与表面张力的关系
(数字系表示浓度(克/升))

C_{16} , C_{18} 醇混合物中的加成物 $\triangle$ 1 $\blacktriangle$ 10
苯基甲酚中的加成物 $\bigcirc$ 0.5 $\bullet$ 1
辛基甲酚中的加成物 $\times$ 0.5 $\otimes$ 1

乙、吸附 表面活性剂可被气液二相的界面⁵⁾, 纤维⁶⁾、金属⁷⁾等的表面所吸附。

丙、胶粒的形成 表面活性剂的溶液到达某种浓度时,其电导度、表面张力等发生剧变。这时的浓度称为临界胶粒浓度(c. m. c.)。此刻的表面活性

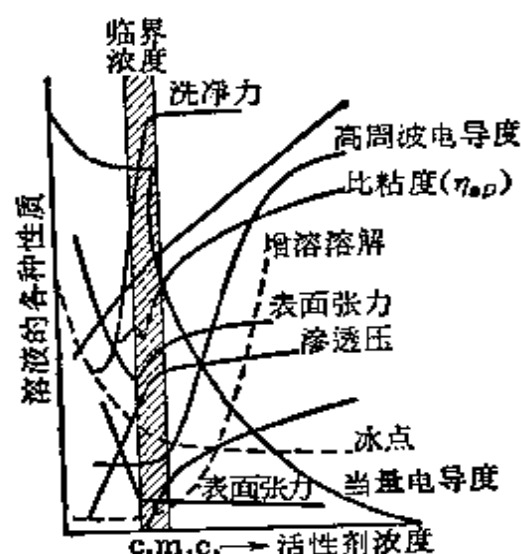


图 20.2 表面活性剂的临界胶粒(胶束)浓度与各种性质的关系

劑約為几十个分子汇合而成。其粒子称为胶粒。增溶溶解等现象是在临界胶粒浓度以上发生的⁹⁾。

丁、濁点 环氧乙烷系非离子型活性剂的溶液到达一定温度时发生混浊。此温度称为浊点。在表面活性剂的性质上为一特性数值¹⁰⁾。

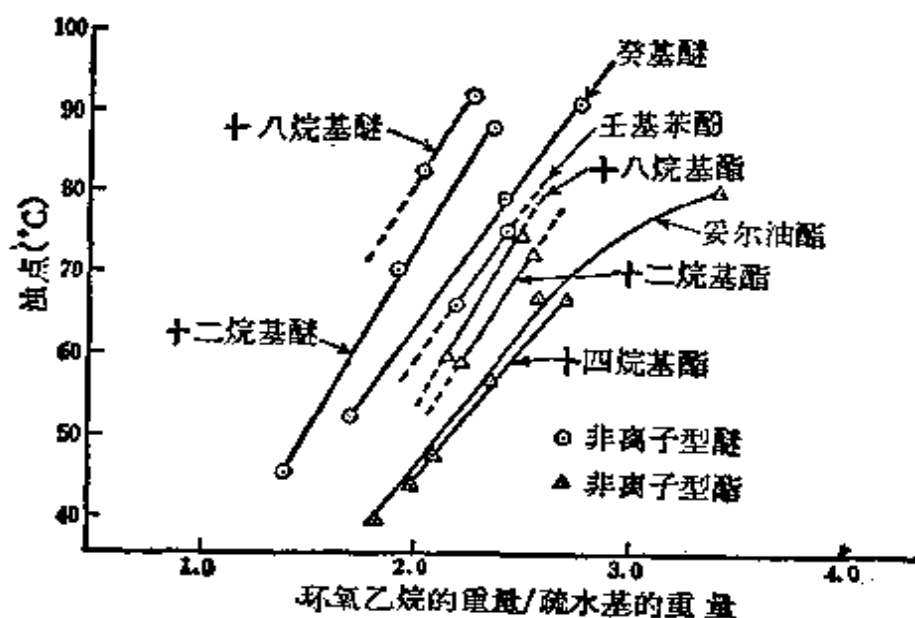


图 20.3 环氧乙烷加成量与浊点¹¹⁾

戊、结构与性质 在烷基的末端附有官能团者其洗滌性良好，在中間部分者或于烷基上附有侧鏈者其浸透性良好。另据称高分子量并有多官能基者其分散性好。

表面活性剂的乳化性能，与其亲油性与亲水性的比率关系特为重要。为了表示这种关系則用亲水性、亲油性的平衡值（以下简称HLB值）¹²⁾。其計算法按結構形式表示如下。

多元醇的脂肪酸酯：

$$HLB = 20(1 - S/A)$$

式中：S=酯的皂化价；

A=脂肪酸的中和价。

妥尔油 (tall oil)、松香脂、蜜蜡、羊毛脂等多元醇酯：

$$HLB = (E + P)/5$$

式中：E=环氧乙烷含量(%)；

P=多元醇含量(%)。

当亲水基只含环氧乙烷基时：

$$HLP = E/5$$

式中：E=环氧乙烷含量(%)。

表 20.3 日本各种表面活性剂
(单位

品 种 类 别			需 要 类 别		纤 维 工 业				紙浆工业
			布 匹	精 洗	練 染	染色后处 理其他	小 計		
阴 离 子 型 活 性 剂	(1)肥皂型 鈉盐 鉀盐		335	6490	551	7376	18		
	(2)硫酸 酯型	I. 高碳数醇系	214	7905	1037	9156	546		
		II. 土耳其紅油系 及其他	742	358	2084	3184	134		
	(3)磺酸 型	I. 矿油系	12	1930	535	2477	94		
		II. 烷基萘型			236	236			
		III. 縮合型及其他	11	300	960	1271	1		
	調合、配合剂及其他		10756	517	4605	15878	393		
小 計		12070	17500	10008	39578	1186			
阳 离 子 型 活 性 剂	(1)季銨盐		2		725	727	8		
	(2)吡啶系		21	2	305	328	1		
	(3)調合、配合剂及其他		31	9	1931	1971	1		
	小 計		54	11	2961	3026	10		
非 离 子 型 活 性 剂	(1)聚乙烯系		853	4890	1550	7293	880		
	(2)山梨糖醇酐系		139		53	192	2		
	(3)調合、配合剂及其他		3921	611	3283	7815	332		
	(4)小 計		4913	5501	4886	15300	1214		
两 活 性 离 子 剂	(1)两性离子表面活性剂		10	66	423	499	1		
	(2)調合、配合剂		13	12	129	154			
	(3)小 計		23	78	552	653	1		
其他油剂、双胍胺等			183	66	3851	4100	106		
合 計			17243	23156	22258	62657	2517		

资料来源：日本界面活性剂工业会。

性劑需要調查表 (1960年)

: 吨)

农林业	橡胶、塑料、皮革、化粧品、医药	洗染业	食品工业	染料、顏料、涂料、油墨	石油、化学工业	土木建筑、建筑材料	家庭用(肥皂除外)	合 計
41	403	1571	34	8	223	235		9909
160	380	91		32	43	157	17722	28287
117	133	90	14	167	44	52	1664	5599
256	125	690	355	11	227	4179	37458	45872
56				17		34		343
26	84		5	293	19	153	120	1972
267	1143	254	136	81	1101	120	1441	20814
923	2268	2696	544	609	1657	4930	58405	112796
	213			11	2	8		969
	8				4	2		343
19	79	1		23	200	82	252	2628
19	300	1		34	206	92	252	3940
269	296	106	95	275	434	220	172	10040
15	202	3	14	73	24	31		556
1270	82	281	202	25	399	119	20	10545
1554	580	390	311	373	857	370	192	21141
19	23			9		46		597
	11				6	9		180
19	34			9	6	55		777
118	122	4	7	9	709	110		5285
2633	3304	3091	862	1034	3435	5557	58849	143939

表 20.4 日本1957~1960年各项表面
(日本界面活性剂)

品 种 类 别 需 要 类 别		阴离子型表面活性剂				阳离子型表面活性剂				非离子型	
		1957	1958	1959	1960	1957	1958	1959	1960	1957	1958
纤 维 工 业	天然纤维纺织业	8.7	6.2	5.9	3.7	0.2		0.2		5.9	6.9
	化学纤维纺织业	6.0	4.2	4.3	3.9	5.6	7.0	2.0	1.2	8.1	8.0
	织布	6.3	4.7	4.0	3.1	0.7	3.4	0.3	0.1	10.2	5.5
	精练洗涤	22.8	28.4	23.4	15.5			0.2	0.3	22.3	27.3
	染色	11.6	5.5	5.7	4.0	11.4	5.6	3.7	21.8	8.7	9.4
	后处理	9.4	6.7	4.5	4.2	53.4	55.7	67.7	48.2	12.6	16.7
	其他	1.0	1.0	1.1	0.7	10.0	4.8	6.7	5.3	2.5	1.3
	小 计	65.8	56.7	48.9	35.1	81.3	76.5	80.8	76.8	70.3	75.0
纸、纯浆		3.3	2.5	1.7	1.0	0.2	0.1	0.5	0.2	5.3	3.2
农林业		1.0	1.2	1.0	0.8	1.1	0.2	0.8	0.5	9.0	8.9
橡胶、塑料		0.2	0.3	0.7	0.5	2.7	0.4	1.0	1.1	0.9	0.3
皮革工业（包括鞋油）		1.9	1.8	1.8	1.1	0.8	1.6	1.6	1.2	0.5	0.5
化粧品、医药（包括消毒剂）		0.9	0.7	0.5	0.4	2.4	2.2	4.0	5.2	2.0	2.3
食品工业		0.8	0.4	1.0	0.5					0.7	0.6
矿、冶工业		3.2	1.8	1.4	1.2	2.2	5.5	3.1	1.6	5.9	3.6
其他		1.4	2.9	3.9	5.2	9.3	13.5	7.4	6.9	3.9	4.2
家庭洗染（肥皂除外）		21.5	31.7	39.1	54.2	0.4	0.3	1.4	6.4	1.1	1.2
合 计（吨）		51638	53967	73123	112783	2045	1662	2271	3940	10201	10325

活性劑按照需要類別的出廠比率(%)

(工業會提供資料)

表面活性劑	兩 性 活 性 劑				其 他 助 劑				合 計			
1959 1960	1957	1958	1959	1960	1957	1958	1959	1960	1957	1958	1959	1960
4.7 5.2	2.0	0.8	0.5	1.4	2.8	2.4	5.2	2.7	7.7	5.9	5.5	3.8
9.9 11.6	2.1	4.7	1.3	1.1	0.1	0.1			6.0	4.6	5.0	4.8
7.4 6.0		0.8	0.1	0.4	2.1	1.6	1.4	0.8	6.4	4.6	5.0	4.8
23.0 26.0	10.1	23.6	17.1	10.0			0.6	1.2	21.0	25.7	21.5	16.1
12.5 9.3	11.4	13.5	9.2	26.9	37.5	42.6	39.9	43.0	12.3	8.5	8.6	6.8
14.1 12.8	47.2	40.7	51.2	37.0	10.6	31.0	21.7	24.9	7.5	11.0	8.9	7.6
1.3 1.1	21.0	9.3	8.6	7.2	1.8	0.4	9.6	5.0	1.7	1.1	1.8	1.1
72.9 72.4	93.8	93.4	88.0	84.0	54.8	78.0	78.5	77.6	66.6	61.4	55.6	43.6
5.3 5.7			0.5	0.1	1.0	0.5	0.4	2.0	3.2	2.4	2.2	1.8
8.7 7.3			1.6	2.5	0.4	0.3	0.3	2.2	2.2	2.3	2.2	1.9
0.7 0.7	0.1	0.8			2.5	1.7	1.3	1.9	0.5	0.4	0.7	0.6
0.3 0.3	0.8	1.2	4.1	1.7	0.5		0.1	0.1	1.5	1.5	1.4	1.0
1.8 1.8			0.6	2.7	5.1	7.2	0.2	0.2	1.3	1.3	0.8	0.8
0.4 1.5					1.4	0.3	0.2	0.1	0.8	0.4	0.9	0.6
3.8 3.6	0.5		1.7	0.5	10.0	7.8	9.8	13.1	3.9	2.5	2.3	2.0
4.1 4.0	4.8	4.6	3.2	8.5	24.0	4.2	8.8	2.7	3.2	3.5	4.5	4.9
1.4 2.7			0.1		0.3		0.5	0.1	16.9	24.3	29.4	42.8
17474 21157	339	258	631	771	3127	4638	5172	5285	67350	70850	98671	143936

参 考 文 献

堀口博, “合成界面活性剂”, 三共出版 (1957)。
 目黒謙次郎, “界面活性剂研究”, 第1卷, 幸書房 (1961)。
 三澤次郎, “石鹼及び合成洗滌剂”, 共立出版 (1953)。
 西一郎他編, “界面活性剂便覧”, 産業図書 (1960)。
 小田良平, 寺村一広, “界面活性剂の合成と其の応用”, 横書店 (1957)。
 山本 健一, “界面活性剂と其の応用”, 横書店 (1954)。
 全国繊維工業技術協会, “助剤便覧”, 繊維新聞社 (1957)。
 日本化学会編, “実験化学講座”, 第7卷 (界面化学), 丸善 (1956)。
 “Bibliographical abstracts of methods for analysis of synthetic detergents”, American Society for Testing Materials (1953)。
 Kurt. Lindner “Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe”, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft (1954)。

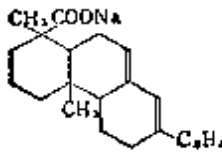
Geoffrey, Martin. “The modern soap and detergent industry”, vol. 1, 2, The Technical Press (1951)。
 John W. McCutcheon, “Synthetic detergents”, MacNair-Dorland (1950)。
 P. A. R. Pu Plett, “Synthetic detergents”, Sidgwick & Jackson (1957)。
 J. P. Sisley, “Encyclopedia of surface-active agents”, Chemical Pub. (1952)。
 Nikolaus Schönfeldt, “Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Äthylenoxyds”, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft (1959)。
 Anthony M. Schwartz, J. W. Perry, “Surface active agents: their chemistry and technology”, Interscience Pub. (1949)。
 Anthony M. Schwartz, J. W. Perry, “Surface active agents and detergents”, vol. 2, Interscience Pub. (1958)。

20.2 分 論

20.2.1 阴离子型表面活性剂

甲、种类 亲水基显示阴离子性的表面活性剂。这一类型的品种及产量在各种表面活性剂中占据着压倒的多数。阴离子型表面活性剂在结构上的分类有如表 20.6 所示。

表 20.6 阴离子型表面活性剂

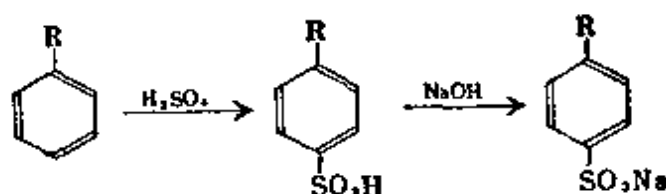
各类的名称	结 构 式	性 质 与 用 途	商品名称
羧酸盐	$\text{RCOOM} \quad \text{R: C}_7 \sim \text{C}_{21}$	洗滌剂, 乳化剂, 分散剂, 发泡剂, 潤滑剂	各种肥皂
		水溶性, 起泡力大, 氧化易变色。如紙的上漿剂、洗滌添加剂、氧化及聚合用催化剂、防水剂、防腐剂, 潤滑剂	松香皂
	$\text{RCHCOONa} \quad \text{R: C}_{11} \sim \text{C}_{21}$ $\begin{array}{c} \\ \text{X} \end{array}$ $\text{X: SO}_3\text{Na}, \text{COONa}$ 等	于烴中可溶, 水溶液凝胶化, 起泡力、乳化力及洗淨力大 較脂肪酸皂的洗淨力虽小, 但浸透力大	环烷酸皂

續表 20.6

各类的名称	结 构 式	性 质 与 用 途	商品名称
羧酸盐	$\text{RCON} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{cases}$	溶解性, 洗淨力及起泡力大, 为纤维洗涤剂, 柔软剂, 匀染剂	Medialan A
烷基硫酸酯盐类	$\text{ROSO}_3\text{Na} \quad \text{R: C}_8 \sim \text{C}_{18}$	为代表性的表面活性剂、洗涤剂、湿润剂、乳化剂、可被热酸水解, 对于硬水、酸、碱稳定	Duponol 各种埃馬尔 (エマール)
硫酸化油	$\text{R(OSO}_3\text{Na)COOR}'$	水溶性, 被酸水解, 为乳化剂, 染色助剂、湿润剂、纤维油剂	各种土耳其紅油
脂肪族胺及酰胺的硫酸盐	$\text{RCONHCH}_2\text{CHR}'\text{OSO}_3\text{Na}$	洗涤剂, 纤维油剂	Igepon B, G
脂肪醇磷酸酯盐类	ROP (ONa)_2	静电防止剂	
二元脂肪酸酯的磺酸盐类	$\begin{array}{c} \text{ROCOCH}_2 \\ \\ \text{ROCOCHSO}_3\text{Na} \\ \text{R: C}_4 \sim \text{C}_8 \end{array}$	$\text{R}_2\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 浸透性大 R_2 小时增溶 溶解性大, 普通 R 多为 C_8 , 在水、苯中可溶, 为浸透剂, 乳化破坏剂	Aerosol OT 培列克斯 (ベレックス)OTP
脂肪酰胺磺酸盐类	$\text{RCONR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	水溶性, 胶体保护性大, 为洗涤剂、助染剂、分散剂、润滑剂	Igepon T
烷基烯丙基苯磺酸盐类	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{R: C}_{12} \sim \text{C}_{18} \end{array}$	为代表性的表面活性剂, 水溶性, 对硬水、酸类稳定, 为洗涤剂, 湿润剂、乳化剂	Santomer-se#1 各种新培列克斯 (ネオベレックス)
甲醛缩合苯磺酸盐类	$\left(\text{SO}_3\text{Na} - \text{C}_{10}\text{H}_6 - \text{CH}_2 - \text{C}_{10}\text{H}_6 - \text{SO}_3\text{Na} \right)_n$	分散剂, 匀染剂	TamolN 迭摩尔(テモール)N
烷基聚乙二醇醚硫酸酯盐类	$\begin{array}{c} \text{RO(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{SO}_3\text{Na}_2 \\ \text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	水溶性, 对硬水、碱、酸的稳定性大, 为洗涤剂, 乳化剂, 湿润剂	埃馬尔 (エマール) 20C, NC

乙、主要阴离子表面活性剂的制法、性能与用途

(i) 烷基苯磺酸盐 所用原料烷基苯近年来主要是以丙烯四聚体与苯而合成的, 此外也可使用煤油与苯所合成的烷基苯化物。此等烷基苯经过磺化, 然后中和即得表面活性剂。



磺化反应⁴⁾是以烷基苯与约 4 倍于计算量的发烟硫酸 (20~25% SO_3) 于 30~40℃ 的温度下进行的。反应温度对产品的颜色、烷基苯的转化率等有显著的关系, 必须妥善控制。磺化終了时, 残余的硫酸浓度约为 98%。为了使得废酸充分分离, 加水使硫酸浓度稀释为 80% 左右, 这样, 过剩的废硫酸即可于下层分离。上层的烷基苯磺酸于 45℃ 以下的温度用苛性钠溶液慢慢中和, 可得烷基苯磺酸钠与芒硝比为 87:13 的产品。产品的颜色不但因磺化条件而有所不同, 且所用硫酸及苛性钠中的铁分亦有影响, 故原料以及装置中必须竭力避免铁分的混入。

1955 年左右, 烷基苯的磺化几全为间断式, 近来由于洗涤剂的产量增加, 已采用如图 20.5 所示连续磺化装置⁴⁾。

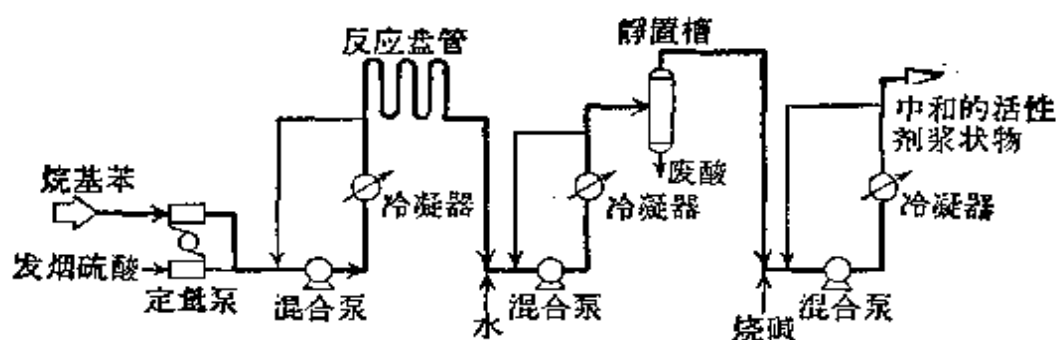


图 20.5 连续磺化流程图

烷基苯与发烟硫酸由定量泵经混合泵进入反应系统, 再经热交换系统循环。由循环系统出来的磺化物用水稀释, 分离废酸, 送至中和系统。由连续装置所得产品, 其氧化、脱烷基化等等副反应较少, 可得所期待的产品。

如以无水硫酸即三氧化硫为磺化剂, 即便是过量不大, 其反应生成率亦高, 故可得无机盐含量极少的产品, 可用于液体洗涤剂, 为其优点。最近又有将硫黄燃烧生成二氧化硫气, 然后氧化为三氧化硫而进行磺化的系列装置发表, 称为马里奥·巴列斯特拉法。

丙烯四聚体型的烷基苯有若干种, 其性质各不相同。例如欧罗耐特 (Oronite) 公司的烷基苯如表 20.7 所示, 亦有数种, 其侧链烷基各有不同

的长度。如阿耳肯 S (“alkene” S) 较之阿耳肯 56 (“Alkene” 56) 其侧链为短, 而较之阿耳肯 60 其侧链长。由阿耳肯 60 所制表面活性剂其起泡力与洗净力良好, 而阿耳肯 S 的磺化物对于水的溶解度大, 适于作液体洗涤剂之用。

表 20.7 欧罗耐特公司的各种烷基苯的比较

	阿 耳 肯 S	阿 耳 肯 56	阿 耳 肯 60
比重 (API ^① 60°F)	31.2	30.9	31.6
粘度 (SSU ^② , 100°F)	43.5	46.7	52.7
苯胺点 (°F)	45.3	50.7	65.5
折光率 (n_D^{20})		1.4884	1.4865
蒸馏试验 (°F) 5%	490	533	545
50%	541	545	564
95%	563	563	593
平均分子量	239	246	267

① 美国石油学会法。

② Universal Saybolt seconds.

表 20.8 烷基结构对起泡力的影响

烷基苯磺酸盐的烷基	盘子的洗净个数 (由起泡力加以判断)
丙烯四聚体	21个
$\begin{array}{c} \text{正-C}_5\text{H}_{11} \\ \text{正-C}_5\text{H}_{11} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	21
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{正-C}_7\text{H}_{15}-\text{C}- \\ \\ \text{正-C}_3\text{H}_7 \end{array}$	20
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{正-C}_9\text{H}_{19}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	9
正-C ₁₂ H ₂₅ -	7
试样的配合: 表面活性剂	25%
Na ₄ P ₂ O ₇	40%
Na ₂ SO ₄	35%
油污: 牛脂	

同一分子量的烷基苯磺酸盐, 由于其侧链的结构不同, 有如表 20.10 所示, 其性质各异⁹⁾; 又如将不同分子量的烷基苯磺酸盐适当混合, 可以获得最好的表面活性⁹⁾。

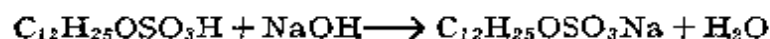
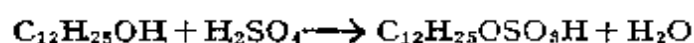
苯核上磺基的位置亦对于表面活性有影响, 邻位磺酸盐较之对位异构体其表面张力低, 浸透力与起泡力虽好, 但洗净力则不佳⁹⁾。

家庭用洗涤剂有如表 20.9 所示, 按用途的不同, 可分为“轻洗涤剂”与“重洗涤剂”, 其配合成份有所不同。轻洗涤剂用于厨房及各种合成纤维的洗涤。重洗涤剂常配以多量的缩聚磷酸盐作为组份 (builder), 以提高其洗净能力⁹⁾。

表 20.9 家庭用粉状合成洗涤剂配方

	轻洗涤剂 (%)	重洗涤剂 (%)		轻洗涤剂 (%)	重洗涤剂 (%)
表面活性剂	20~30	17~35	荧光增白剂	0~0.5	0.5~1.0
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0~10	0~30	羧甲基纤维素 (CMC)		1.0~4.0
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	0~10	25~50	芒硝	余量	余量
泡沫稳定剂	1~5	0~3			

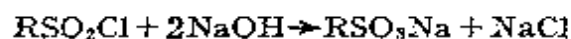
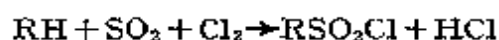
(ii) 烷基硫酸酯盐 烷基硫酸酯盐与烷基苯磺酸盐都是代表性的阴离子型活性剂, 以 $\text{C}_{11}\sim\text{C}_{18}$ 的饱和高碳数醇 (高级醇) 或由抹香鲸油所得高碳数醇为主要原料。洗涤剂的制造以使用无侧链的长链饱和醇或油醇 (oleyl alcohol) 为宜。以高碳数醇与过量的浓硫酸作用, 经过中和即为成品。



工业上所用硫酸酯化剂常用浓硫酸或发烟硫酸, 使用量为理论量的 1.5~2 倍。如用氯磺酸时, 其用量几近于化学当量。

(iii) 其他 石油精制时副产的石油磺酸盐可用于乳化剂、油的增溶溶剂、起泡剂、润湿剂、洗涤剂。

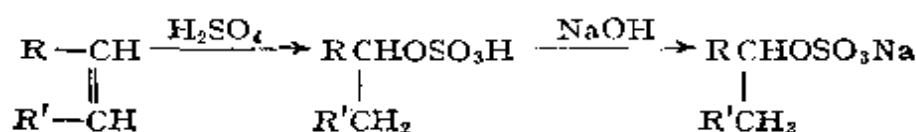
烷基磺酸盐可利用里德 (Reed) 反应合成。即于紫外光的照射下, 将二氧化硫与氯的混合气体通入饱和脂肪烃中于 65℃ 使之反应, 得烷基磺酰氯, 后者与苛性钠作用而得烷基磺酸钠。



烷基磺酸盐对于酸碱均为稳定。

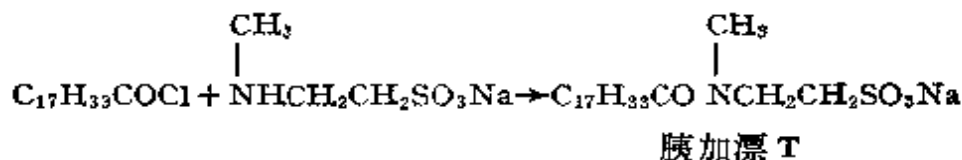
由石蜡热裂化所得烯烃进行硫酸化的工业在欧洲有生产。是由下列反应

获得硫酸仲烷基酯型表面活性剂的。

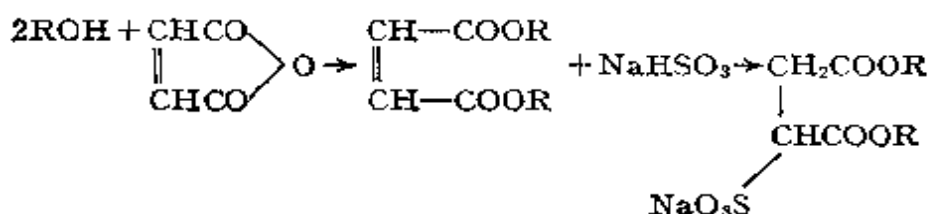


这一类型的产品所知者有商品滌波 (Teepol)。

胰加漂 T (Igepon T) 是由油酰氯与甲亚氨基乙磺酸钠缩合而得, 具有较大的洗净力与保护胶体性, 稳定性亦佳。



属于琥珀酸二烷基酯磺酸盐的, 有商品埃罗佐 (Aerosol OT), 它是琥珀酸二-(2-乙基己酯-磺酸钠)。此类物质可由顺丁烯二酸酐与醇作用酯化, 再以酸性亚硫酸钠作用而得,

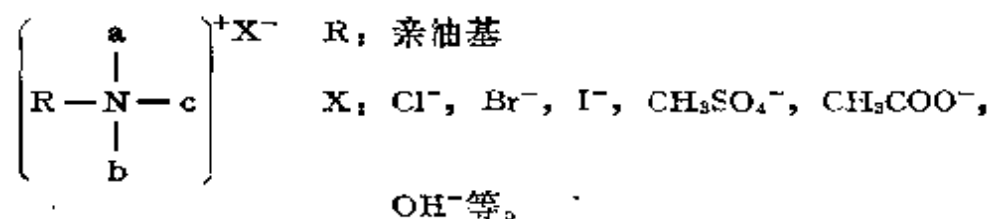


此类物质在中性及酸性状态有良好的浸透性, 在碳氢化物中易于溶解。

含磷阴离子型表面活性剂为合成纤维的静电防止剂, 是一类重要的表面活性剂¹¹⁾。又烷基萘磺酸盐有较大的浸透力, 多用于纺织染整工业。最近惹人注目的阴离子型表面活性剂有聚乙二醇醚的硫酸酯盐。这一类型的表面活性剂有良好的乳化力及洗净力, 其手感不粗糙为其特色¹²⁾。

20.2.2 阳离子型表面活性剂

甲、种类 鎗 (onium) 盐虽有种种, 但当前工业上所应用者几全为鎗盐, 具有以下通式:

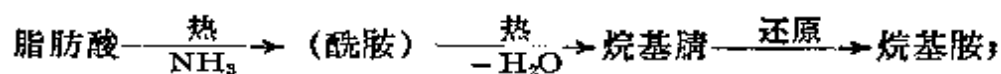


分类方法常根据 R 中的链结构, a、b、c 中是否含有氢元素以及 a、b、c 是否构成杂环而定¹³⁾。根据这一分类法, 具有代表性的阳离子型表面活性剂有如表 20.12 所示。

乙、合成法 阳离子型表面活性剂的合成, 根据其所引入的疏水基是胺型还是卤化物型, 可大别为二, 兹分述如下。

(i) 利用石油化学产品为疏水基者。

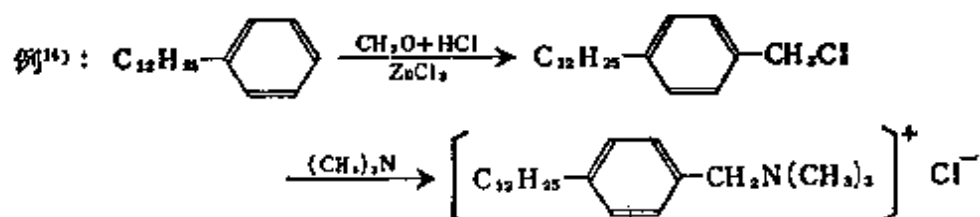
(1) 胺的制法 现在工业上所用胺的制法有以下四种:



由烯烃与氨制造;

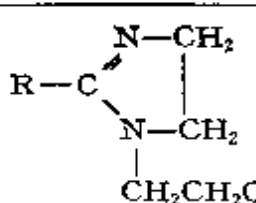
由醛或酮与氨制造。

(2) 利用烷基苯及烷基苯酚的方法



(3) 利用氯化煤油的方法 以煤油基氯化物或氯化石蜡油与含氮化合物反应。

表 20.10 市售阳离子型表面活性剂的种类

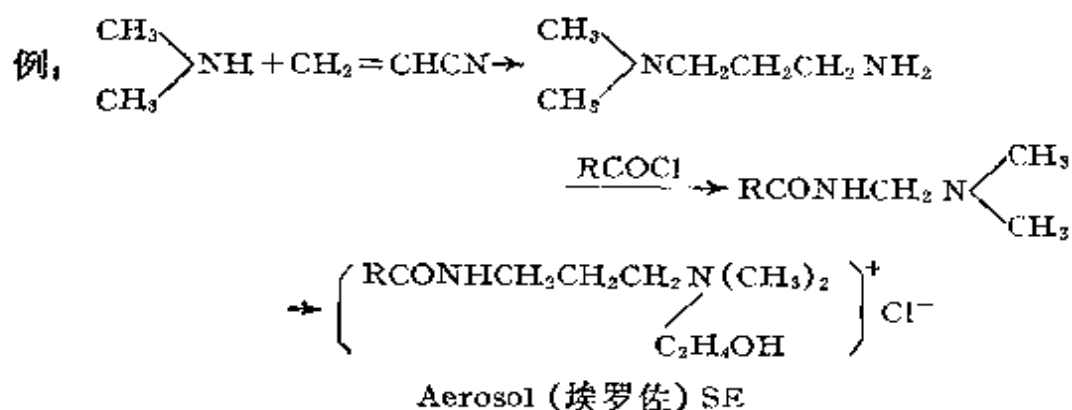
	分类名称	结构及化学名称	主要的商品名称
胺盐	烷基胺类	RNH_2 脂肪胺 (椰子、牛脂等) $\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$ 脂肪胺 盐酸盐 $\text{RNH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ 脂肪胺 醋酸盐 $\text{RNH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ 烷基丙撑二胺 $\text{RNH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ 烷基丙撑二胺 醋酸盐	Armeen, (ファーマン) Armac, (ファーマン)A Duomeen, 兹阿民 (ズアミン) Duomac, 几阿民 (ゾアミンA)
	酯结构的胺盐	$\text{RCOOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	Soromine
	酰胺结构的胺盐	$\text{RCONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$	Sapamine CH
	杂环胺盐	 羟乙基烷基咪唑啉	Amine 220
其他	其他	$\text{RNHC}(\text{NH})\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$ 烷基双胍	Soromin BS

續表 20.10

	分类名称	结构及化学名称	主要的商品名称
季 胺 盐	烷基第四級銨盐	$RN(CH_3)_3Cl$ 烷基三甲基銨盐 $RN(CH_3)_2CH_2C_6H_5Cl$ 烷基二甲基苄基銨盐	Arquad Cetah 高塔民 (ユータミン) Zephirol, 撒尼佐耳C (サニゾールC)
	醚结构的第四級胺盐	$ROCH_2-N^+(C_6H_5)_3 Cl^-$ $R-C_6H_4-OC_2H_4OC_2H_4N^+(CH_3)_3 Cl^-$ $RCONHCH_2-N^+(C_6H_5)_3 Cl^-$	Velan PF Hyamine Phemerol
	酰胺结构的第四級銨盐	$RCONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_3CH_3 \cdot CH_3SO_4$ $RCONHC_3H_7N(CH_3)_2CH_2C_6H_5Cl$	Zelan 索夫鉄克斯 (ソフテックス) KZ, KA Sapamine Aerosol M
	杂 环	$R-N^+(C_6H_5)_3 X^-$ 烷基吡啶盐	Fixanol Lissol amine 波其頓(ポデトン)
	其 他	$RN^+(CH_3)_2O^-$ 烷基二甲基胺氧化物	Ammonyx

(i i) 利用石油化学产品进行鏈的連結以及杂环的引进者

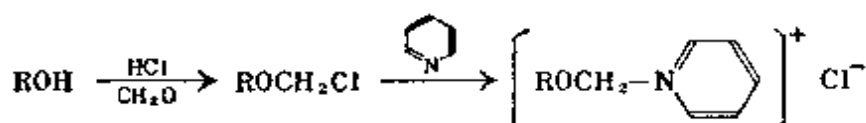
(1) 利用丙烯腈的方法



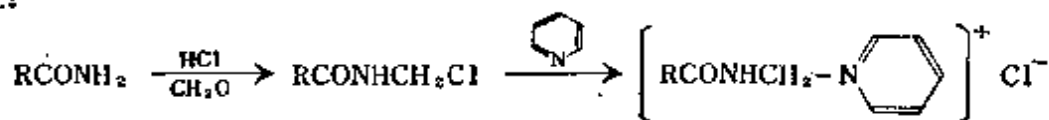
(2) 利用乙醇胺的方法 先以乙醇胺制成 $RCONHC_2H_4NHC_2H_4OH$, 再与尿素反应成为Abcovel型纖維柔軟剂。

(3) 利用甲醛的方法 帝国化学工业公司 (ICI) 的霏霖PF (VelanPF) 以及杜邦公司的載兰 (Zelan) 等防水柔軟剂即属于此类。

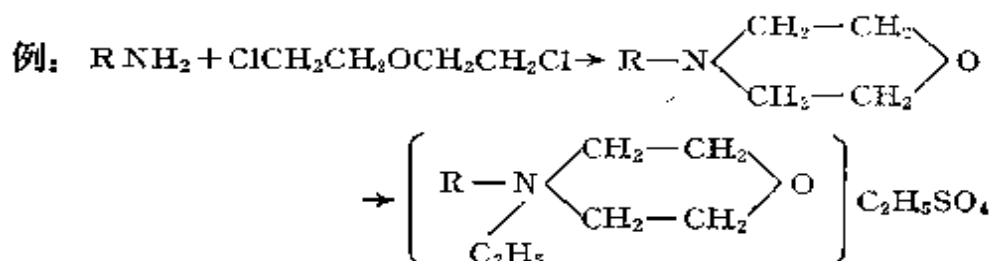
霏霖PF₂:



载兰:



(4) 利用二氯二乙基醚的方法



丙、特性与用途 阳离子型表面活性剂可被硅酸盐类、顏料顆粒、金属表面、纖維等具有阴电荷的固体表面强力吸附。一旦表面活性剂的碳鏈将物质表面包围后，即給予該表面以亲油性及防水性而使得固体表面的性质发生变化。

阳离子型表面活性剂的主要用途如下。

〔瀝青添加剂〕 添加了阳离子型表面活性剂的瀝青，可以不致因受水的浸漬而由石或砂上脫落。

〔浮选的捕集剂〕 可用于氧化物矿石及硅酸盐矿石的浮选剂。

〔金属的防腐蚀剂，防锈剂〕 可用作水溶性防锈剂、油溶性防锈剂以及酸洗抑制剂。

〔顏料添加剂〕 可用为閃光 (flashing) 剂。

〔纖維的柔軟剂，靜电防止剂〕 可以增加其柔軟性、平滑性，抑制靜电的发生。

〔染色助剂〕 为酸性染料、直接染料的固定剂，又可为还原染料的脫色助剂。

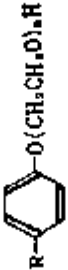
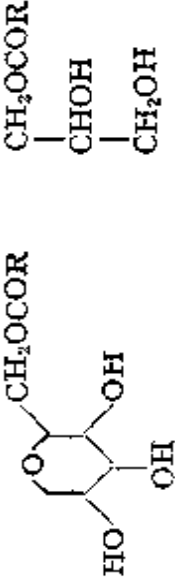
〔乳化破坏剂〕 烷基·正癸乙基咪唑啉据称对于焦油有良好的乳化破坏作用。

〔硫化促进剂〕 橡胶用炭黑如果以阳离子型表面活性剂处理，可以增加其抗张强度，并对于硫化有促进作用。

〔杀菌剂，杀藻剂〕 有苄烷鎓 (benzalkonium) 型、(benzethonium) 型及吡啶鎓 (Pyridinium) 型的化合物。

〔离子交换液〕 应用于鈾的粗煉，即所謂Amex法。

表 20.11 非离子型表面活性剂的分离

分类 序号	名 称	结 构	主 要 用 途	商 品 名 称
1	聚氧化乙烯烷基醚	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	洗涤剂, 浸透剂, 乳化剂, 分散剂	斯各罗尔400 耶馬尔金 (エマルゲン)100 TritonX-67
2	聚氧化乙烯烷基芳 基醚		洗涤剂, 乳化剂, 分散剂	耶馬尔金 (エマルゲン)909 斯各罗尔 800 Triton X-100
3	聚氧化乙烯烷基酯	$\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$	乳 化 剂 纤维加工剂	耶馬弄(エマノーン) Nonisol 100
4	聚氧化乙烯烷基胺	$\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	浸透剂	阿米德(アミート)
5	聚氧化乙烯烷基醚 胺	$\text{RCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$		Fthomid
6	多元醇烷基酯		乳化剂, 分散剂	耶馬佐尔(エマゾール) Promul 5730 Emcol H-35A

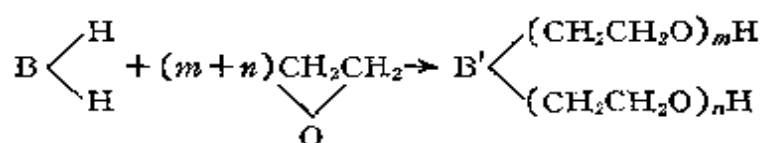
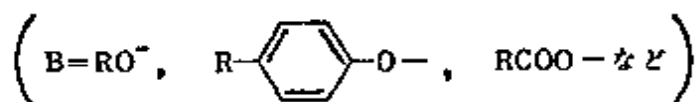
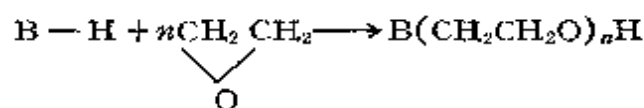
20.2.3 非离子型表面活性剂

甲、种类 非离子型表面活性剂不似阴离子及阳离子型活性剂具有在水溶液中能够离解的化学基，它在水溶液中不离解为离子。亲水性的部分多为含氧的原子团，通常为聚氧化乙烯链或羟基。非离子型表面活性剂的分类如表20.11。

乙、制法 兹就表 20.11 所示非离子型表面活性剂的制法简单分述如下。

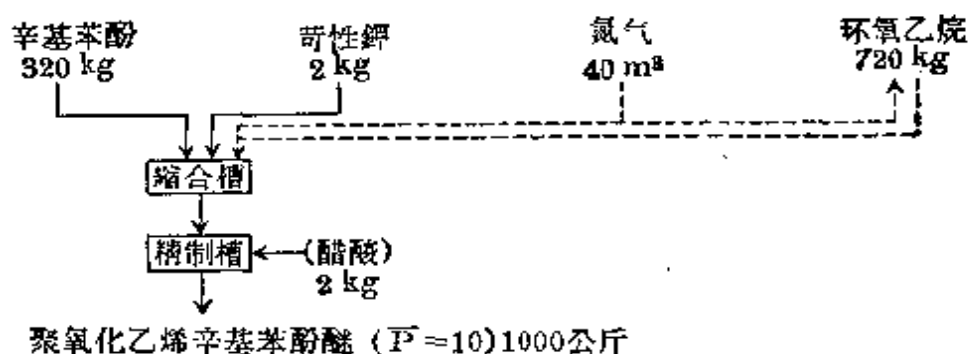
(i) 分类序号1~5 通常是在碱性（或酸性）催化剂存在下，以能够

形成疏水性部分的物质 $\left(\text{BH}, \text{B}' \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$ 与环氧乙烷加成而得。

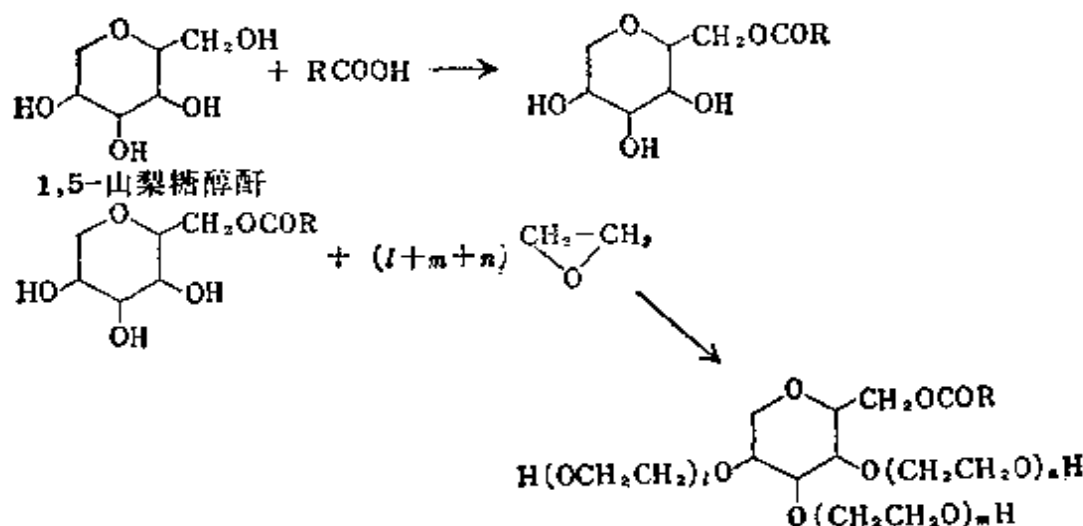


($\text{B}'=\text{RN}<, \text{RCON}<$ 等)

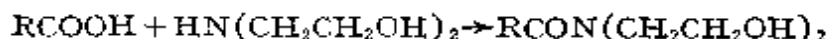
以聚氧化乙烯辛基苯酚醚为例¹⁵⁾有如下示。



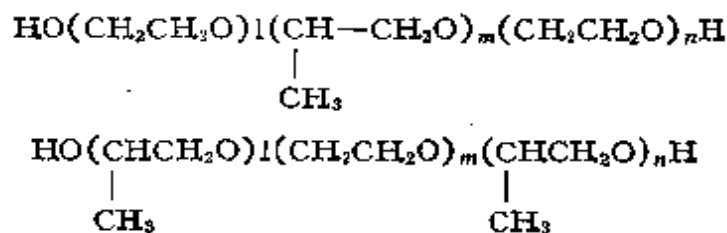
(ii) 分类序号6及7 序号6是由多元醇与脂肪酸进行酯化而得。序号7是进一步用环氧乙烷加成的物质。



(iii) 序号 8 是由脂肪酸与一(或二)乙醇胺加热反应而得。



(iv) 序号 9 是干聚丙撑二醇中以环氧乙烷加成, 或于聚乙二醇中使环氧丙烷加成而得, 其反应如下。



丙、性质 聚氧化乙烯(即聚环氧乙烷)系统的表面活性剂重要者较多。市售品多非单一化合物, 因环氧乙烷所加成的克分子数的不同而为具有相当广泛范围的混合物。聚氧化乙烯的分布近于泊松 (Poisson) 分布¹⁰⁾。通常于表面活性剂名称后面所附记的克分子数字是指平均克分子数而言。

最近和其与离子型表面活性剂同样存在着临界胶粒浓度 (c.m.c.), 在此浓度以上即形成胶粒^{17~19)}。下列表 20.12 为甲氧基聚氧化乙烯脂肪酸酯 $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ 型的临界胶粒浓度与缔合数。

丁、用途 普通非离子型表面活性剂也和其他活性剂一样, 几可用于所有工业领域。例如石油、纸浆、纤维、染料、皮革、塑料、金属、合成树脂、农药、医药、食品、化粧品、土木建筑等方面。此类表面活性剂的最大特性之一为其乳化作用, 可用为各种工业的乳化剂。此刻其亲水-亲油平衡值 (HLB) 常成为问题。又聚氧化乙烯与聚氧化丙烯的嵌段共聚物可做为聚亚胺基甲酸酯系合成树脂的中间原料, 也很重要。

非离子型表面活性剂对于硬水、金属盐、酸、碱水溶液的稳定性大致较

表 20.12 非离子型表面活性剂的临界胶粒浓度 (c.m.c.)
与缔合数

表 面 活 性 剂	氧化乙 烯环氧 乙烷基 数	平 均 分子重	浊点 (℃)	临界胶粒浓度 (毫克分子/升)				缔 合 数		
				实 驗 数 值			理 論 数 值	实 驗 数 值		理 論 数 值
				氯化 苄基 醇①变 色法	赤藓 红②变 色法	苏丹Ⅲ ③增溶 溶解法		扩 散 粘 度 法	光 散 射 法	
MPC*	7.0	492	44	0.80	0.95	1.00	1.00	86	84	79
	10.3	640	65	1.05	1.15	1.40	1.82	58	58	58
	11.9	708	74	1.40	1.45	1.80	2.22	48	48	52
MPL**	8.4	582	53	0.27	0.27	0.20	0.13	102	104	92
	11.2	709	74	0.32	0.31	0.25	0.20	67	75	71
	12.5	768	79	0.35	0.34	0.28	0.24	60	67	66

* MPC, 甲氧基聚氧化乙烯癸酸酯。

** MPL, 甲氧基聚氧化乙烯月桂酸酯。

① Pinacyanol. ② Erythrosin. ③ SudanⅢ.

阴性及阳性表面活性剂为大, 在较高浓度的酸及碱溶液中多表现较强的表面活性。

离子型表面活性剂能与蛋白质结合, 因而可以阻碍酶的作用。而分类序号 2 及 3 的非离子型表面活性剂据称对酶没有阻碍作用。

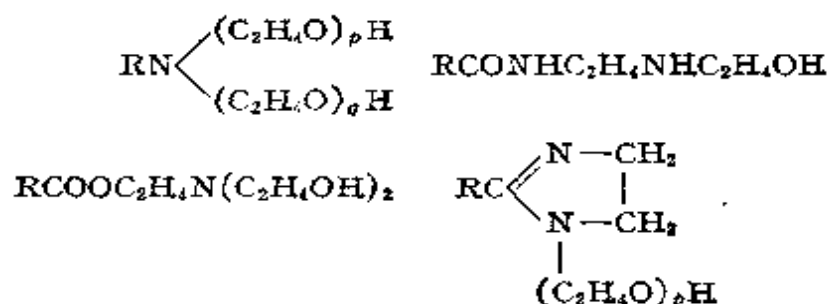
非离子型表面活性剂附于纤维表面上可使纤维的绝缘电阻显著降低。又具有适当亲水-亲油平衡值的活性剂在锭子油等中易于溶解, 故可与之混合用于纺丝油或纺锭油。

在纤维的染色上可用为缓染、均染剂。其机理据称是由于表面活性剂与染料相互作用的结果。与其他离子型表面活性剂相同, 可用为纤维的柔软加工剂以提高其柔软性。

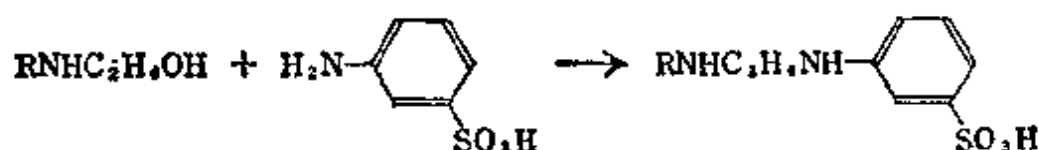
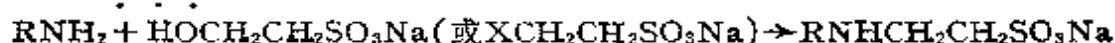
聚氧化乙烯系非离子型表面活性剂的聚氧化乙烯基可与羟基、胺基等极性基相互作用, 如与具有这样基团的化合物共存时, 则浊点显著降低, 或形成焦油状物质。在染色时须注意根据染料的种类对此类活性剂加以选择, 并应注意与单宁等併用。

甘油及糖醇—主要是山梨糖醇的脂肪酸酯可以添加于食品内。人造黄油 (margarine) 与厨用黄油 (shortening oil 或 cooking fat) 的制造时可添加于原料油中。又可用于口红与化粧品。

在洗涤时与阴离子型表面活性剂不同, 多无显著的无机盐促进效果。因此, 多不用无机盐为组分。非离子型表面活性剂对于油脂的洗涤具有极为良

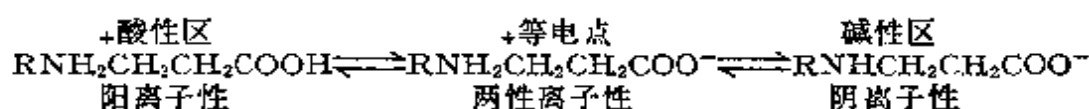


(iii) 磷酸型



丙、特性

(i) pH与离子性(等电点) 以β-氨基丙酸为例, 有以下的关系。



存有等电点。在此等电点时, 具有溶解度、起泡力、表面张力、浸润力等的极小值; 但具有季氮原子的甜菜碱衍生物则为例外。

(ii) 相溶性 与其他类型的表面活性剂有广泛的相溶性, 此为两性表面活性剂的特性之一。其大致的倾向有如表20.13所概括。

表 20.13

类 性	阴 离 子 性	非 离 子 性	阳 离 子 性
酸 盐	×	○	○
两性离子	○	○	○
碱金属盐	○	○	○

○ 及 × 系表示相溶性的有无。

× 仅以磷酸盐为例外, 无相溶性。

(iii) 特征 两性活性剂与其他表面活性剂相比, 其特征有如下述。

(1) 洗净力、起泡力: 相当的大, 可与阴离子型表面活性剂相似。

(2) 耐硬水性: 较肥皂为优越。

(3) 杀菌力: 虫有强弱之差, 但也有与阳离子型表面活性剂具有同样杀菌能力者。

(4) 物质表面上的吸附: 在酸性方面与阳离子型活性剂相类似。

(5) 刺激性：对于人体的皮肤或眼睛少刺激性。

丁、用途

(1) 洗发剂：可以利用其洗净力、起泡力、洗后的感触、刺激性、杀菌力、与阴离子型活性剂的相溶性等性质用于洗发剂。

(2) 杀菌洗滌剂：可以利用前项所述各种性质以及与阳离子型杀菌剂的相溶性用为杀菌洗滌剂。

(3) 纤维助剂：可以利用前项所述各种性质以及与阴离子性及阳离子性助剂的相溶性而应用于纤维的精練、洗净、匀染、润湿、柔软、防静电、羊毛缩絨等方面。

(4) 乳化剂（聚合反应、化粧品等）：对于乳液的冻结、熔解均甚稳定。

(5) 金属及其他工业洗滌剂。

(6) 用于固态合成洗滌剂、水溶性防腐蝕剂、颜料的分散剂、金属密封剂等等。

[丸田 芳郎]

参 考 文 献

- 1) 染織, 14, (6), 66 (1961).
- 2) J.W. McCutcheon, Inc., *Detergents & Emulsifiers-up to date* (1960).
- 3) W. Griess, *Fette-Seifen-Anstrich.*, 57, 24 (1955).
- 4) L. Raphael, *1st World Cong. Surface Active Agent.*, 1, 52 (1954).
- 5) R. Matsuura et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 404 (1959).
- 6) A.S. Weatherburn, C.H. Bayley, *Textile Res. J.*, 22, 797 (1952).
- 7) N. Hackerman, A.H. Roebuck, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1481 (1954).
- 8) M.E. McBain, E. Hutchinson, "Solubilization and Related Phenomena", p. 52, Academic Press Inc. (1955).
- 9) 小田, 寺村, "界面活性剤の合成と其の応用", p. 482, 横書店 (1957).
- 10) A.B. Sele et al., *Soap & Chemical Specialties*, 32, (2), 48 (1956).
- 11) J.V. Karabinos et al., *Soap & Chemical Specialties*, 31, (4), 49 (1955).
- 12) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemist*, 5, 249 (1954).
- 13) 西, 今井, 他編, "界面活性剤便覧", p. 321, 産業図書 (1960).
- 14) J.L. Darragh, R.D. Stayner, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 254, (1954).
- 15) 日本化学会編, "化学便覧", p. 1774 (1958).
- 16) 西, 今井他編, "界面活性剤便覧", p. 37, 産業図書 (1960).
- 17) J. Stauff et al., *Kolloid-Z.*, 151, 148 (1957).
- 18) K. Shinoda et al., *J. Phys. Chem.*, 63, 648 (1959).
- 19) 中川, 井上, 栗山, 日化, 78, 1568, 1573 (1957); 79, 345, 348 (1958).
- 20) H. Stupel, *Fette und Seifen*, 53, 627 (1951).
- 21) W.N. Naclay, *J. Colloid Sci.*, 11, 272 (1956).
- 22) B.P. 770,073.
- 23) H.L. Sanders, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, 35, 548 (1958).

21. 肥 料

21.1 通 論

現在所用的化学肥料，由其成分上来区别，除了有氮肥、磷肥、鉀肥三大系統（三大要素）外，还有硅酸、石灰、氧化鎂、錳、硼等微量元素肥料。以上由一种要素所組成者称为单一肥料，由两种以上要素所組成者称为复合肥料。现将世界各国以及日本所产肥料种类及数量列表如下。

表 21.1 世界各种肥料的种类与生产量
〔联合国食料与农业組織(FAO)調查, 158/159期〕

种 类	单 位	世 界 产 量	日 本
以含氮量計	N10 ³ 吨	8752	992
硝 銨	N10 ³ 吨	2532	9
硫 銨	N10 ³ 吨	2375	—
以 磷 酸 計	P ₂ O ₅ 10 ³ 吨	8272	323
以 鉀 計	H ₂ O10 ³ 吨	7278	0

日本在三大类肥料中，鉀与磷的主要原料仰給于进口，氮肥为生产的主流。

日本为了解决人口多，耕地少的问题，采用着大量施肥的办法，这是很突出的。但农产物的价格与其他国家相比则并不便宜，故其中尚存在问题。肥料界正在谋求降低成本的办法，也在设法将过量的生产能力从事輸出。考其原因，一是日本不似美国拥有价廉的天然氣資源，而企业規模小与工厂設立的不合理亦不无关系。

原来日本的肥料工业，尤其是硫銨（硫酸銨）工业是建立在廉价的电力和比較优惠的硫黃資源条件之下的，和其他的工业全无关联，而在化学工业内部也自成基本产品，与其他化工产品无关而独立存在。更极端的情况是在肥料工业内部，甚至硫銨工业与过磷酸工业亦无特殊关系。但在第二次世界大战后，由于降低生产成本的要求，与其他工业的关联乃日臻密切。关于氢的原料資源，最近的明显趋势是轉向于原油、炼厂气与鋼鐵工业副产气体。后者将于氨的制造項下加以叙述。除了硫銨以外的肥料，第一应提及者为氮

铵（氯化铵）。一向成为价值低廉的氯化钙中的成分而被处理的氯元素，被用来代替固定氮所用的硫酸，从而得以制造价格低廉的肥料。自从联合制碱法发明之后氮的合成装置一向为硫酸铵所独占的时代已经过去，纯碱工业与肥料工业已经联系起来。又在耐纶纤维制造时要用的大量硫酸，其反应后的废酸也可以做成硫酸铵的形式予以回收。又在聚丙烯腈纤维纺丝液所用硝酸，尚可用以分解磷石膏而制造氮磷二元化肥。此外，利用废酸以及回收氮的肥料工业将会得到发展。因此，今后的肥料工业不但与其他化工行业，而且与纤维工业、钢铁工业也会产生密切关系。另如磷酸制造时副产的石膏用于其他工业，又是一种新的联系。

近年来肥料工业的基础在逐渐变化，已如前述，最近建立在这一基础上的肥料亦正在转变。其中之一是高浓度化。这是从运输与施肥经济方便出发而考虑的，将于分论中加以叙述。其中具有代表性者为尿素磷酸铵的增加。其他为多成分的复合化肥，此亦系为了施肥简化而考虑的。各肥料公司均在开始生产高度的合成肥料，将来尚可考虑兼含农药、土壤改良剂等复合物质。另为使植物更多的吸收，尚有迟效肥料以及新的化学组成的肥料、液体肥料等的研究，这在国外已有一部分实现。

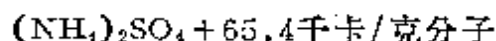
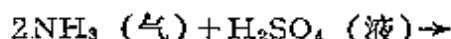
21.2 分 论

21.2.1 硫酸铵及铵态化学肥料

甲、硫酸铵

(1) 制法 硫酸铵（即硫酸铵）的制造有合成法、副产法、石膏法、亚硫酸法等等，在日本95%是由合成法生产的。

(1) 合成法 本法是由氨与硫酸反应而合成硫酸铵的。其化学反应为：



主要的装置为硫酸铵饱和槽。槽有各种的型式，如威尔顿（Wilton）型，锥型、斯塔兹米南型立式、圆锥体式等。代表性的制造流程以及单耗量有如图21.1所示。

所用硫酸为50~60°Bé，于酸中通以空气或蒸汽一面搅拌，一面吹进氮气进行中。槽内的游离硫酸浓度约达1%，槽内的温度约保持在108℃。硫酸中的水分成为水蒸汽而逸出。饱和槽中所生成的硫酸铵结晶通过喷射器或由槽的底部移出，将结晶经离心机充分分离母液后，再行干燥即为成品。母液仍返

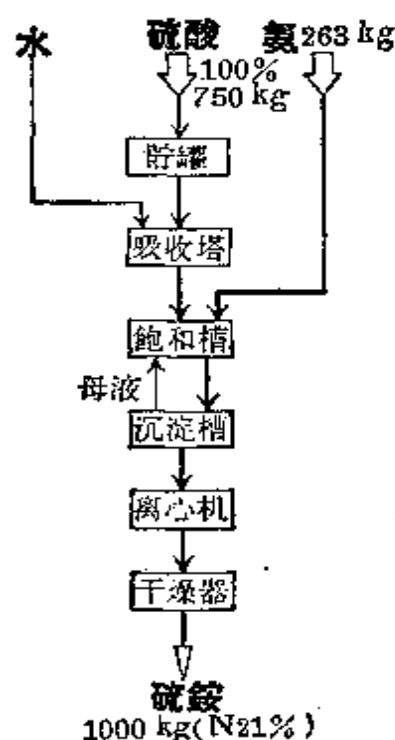


图 21.1 硫酸铵制造流程

回飽和槽。

此法所得硫銨，通常其含氮量为 20.8~21.0%，游离硫酸为 0.1%。离心机有夏普勒斯 (Sharples)，埃沙維斯 (エツシャーウイス)，罗伯特尔 (ロバーラル) 等型式。干燥器有攪拌型、轉筒式、急驟干燥机，臥式回轉型，逆流回轉型等。

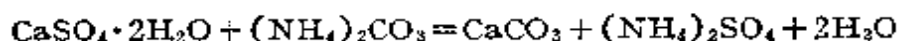
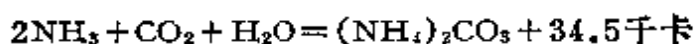
除上述飽和槽外，另有于圓筒形反应槽中充滿氨，由其上部噴射雾状硫酸，于 100℃ 反应，生成的硫銨由槽的底部經運輸帶取出者，即佛瑟 (Fauser) 干式法。

(2) 副产硫銨 本法是从鋼鉄以及煤气工业炼焦炉气体中所含的氨用硫酸吸收而制成的硫銨。

焦炉气中氨的吸收方法有三，一是先捕集，使成水溶液，由是将氨蒸餾出来，再与硫酸反应制成硫銨 (間接法)；二是不經氨的水溶液，将氨残存于气体中，在飽和器內与硫酸反应使成硫銨 (直接法)；此外尚有将氨水捕集后再与残余的气体进一步直接与稀硫酸反应而生成硫銨者 (半直接法)。三法中以半直接法应用最广。

一般焦炉气中所含的氨为 7~9 克/标准米³，几可全被回收。即每装煤炭一吨可发生焦炉气 350~370 米³，由是可回收硫銨約 9~12 公斤。硫酸的用量为每吨硫銨約 750 公斤。

(3) 石膏法 本法系利用石膏的硫酸根以代替直接使用硫酸。其反应如下，



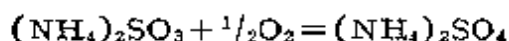
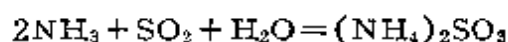
在工艺上分为碳酸銨的制造、石膏的粉碎、石膏的复分解以及硫酸銨液的蒸发結晶四个工序。反应中所生碳酸鈣为沉淀，硫銨残存于母液中，經過蒸发即得結晶。本法由于溶液不使成为酸性，而結晶亦較大，故无固結情况。

原材料单耗量如下：

氨 0.274 吨；石膏 1.420 吨；水蒸汽 0.200 吨；

电力 80 千瓦小时

(4) 亚硫酸法 用亚硫酸气以代替硫酸，可以节省硫酸的制造費，故可使硫銨成本降低。法系将亚硫酸气直接用氨水吸收使成亚硫酸銨溶液，然后用空气中的氧气氧化以获得硫銨，反应如下。



所得硫銨液体經過蒸发結晶即可分离为成品。原材料单耗量如下，

氨 0.275 吨；SO₂ 0.475 吨；SO₃ 0.064 吨；

电力 148 千瓦小时；水 39 吨

(ii) 特性 为含有硫酸根的氮肥, 做为直接肥料其使用范围很广。但经过统计调查, 最近的倾向, 硫酸铵的比率在日本逐年下降。尤其是做为单独肥料使用大有减少的趋势。这是起因于酸性肥料。在日本的土壤中, 酸性土壤约占总耕地的50%, 经过连续施用硫酸铵, 使其酸性增高, 以致对作物的生长产生不良影响。因此, 利用中性乃至碱性肥料施肥逐渐普及于日本农民。尤其是水稻秋收地带, 当作物将氮吸收后, 由于残存硫酸的关系发生有害的硫化氢, 酿成根部腐烂, 故正在转换与普及无硫酸根肥料的使用。

(iii) 用途 大部直接用做肥料, 一部做为合成复合肥料的原料。

乙、氯化铵

(i) 制法 氯化铵(氯化铵)为氯碱法制碱工业的副产。于食盐的饱和溶液中吹入氨及二氧化碳气, 在其生成纯碱的过程中可由残液回收氯化铵。回收方法有蒸发法与冷却法两种。

(1) 蒸发法 本法系以碳酸氢钠分离后的母液经过蒸发以使氯化铵与食盐交替析出结晶, 但由于母液中存在有游离氨的关系, 难以直接真空蒸发。为了除却此游离氨, 需要精馏或用氯化钙以使之转变为氯化铵。图21.2为其工艺过程。

(2) 冷却法 碳酸氢钠的分离母液用氨使之吸收后, 加入适量已洗净的食盐, 移至冷却反应槽, 充分搅拌溶解, 再于冷却器循环冷至15℃以下, 以使氯化铵结晶析出。析出后的氯化铵移至浓缩槽, 缓缓搅拌使之沉

降, 将浓缩液送至分离器, 分离后的结晶再行干燥, 这一工序通常是在回转干燥器内进行, 最后造粒即为成品。

(ii) 特性 氯化铵(氯化铵)也是氨态的氮肥, 其肥效与硫酸铵相似, 为速效性。由于不含硫酸根的关系, 对于秋收水田特别有效。含氮量为25%, 较硫酸铵为浓。一般与石灰併用以发挥其效果。特别是对于麻、棉等纤维作物据称较硫酸铵为佳。当与碱性肥料相配合时, 氮容易挥发, 故须注意。

(iii) 用途 除水稻外, 尚可用于麻、棉等纤维作物肥料, 与石灰併用可用于旱田作物, 又为复合肥料的原料。

丙、硝酸铵

(i) 制法 硝酸铵(硝酸铵)是由硝酸与氨反应而成。日本所用方法主要是常压中和反应的巴马格(Bamag)法。美国用的是以有效利用中和反应热

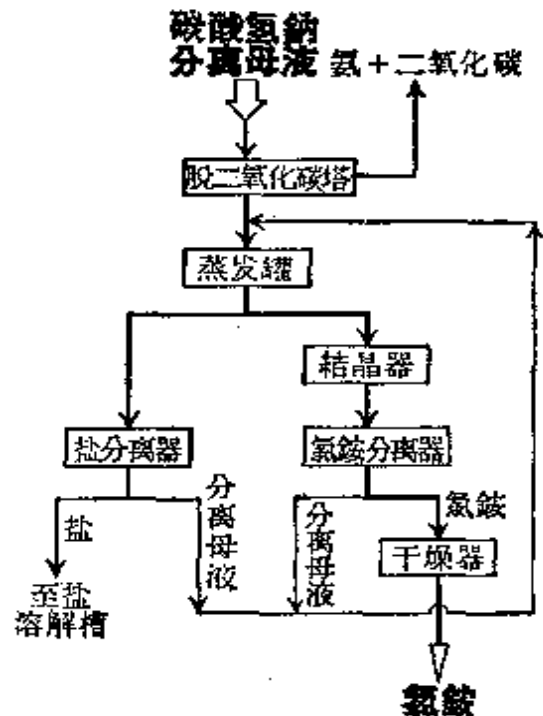


图 21.2 氯化铵的制造流程（蒸发法）

为特点的斯廷格尔法，以硝铵干燥为特征的普力林法和结晶法三种。另有佛瑟法，特尼欧罗法，两门子法，西蒙 (Simon) 法等。硝铵的吸潮性强是其缺点，为防止吸潮有种种涂层剂的研究与发展。斯廷格尔法的流程与原料消耗定额有如图 21.3 所示。

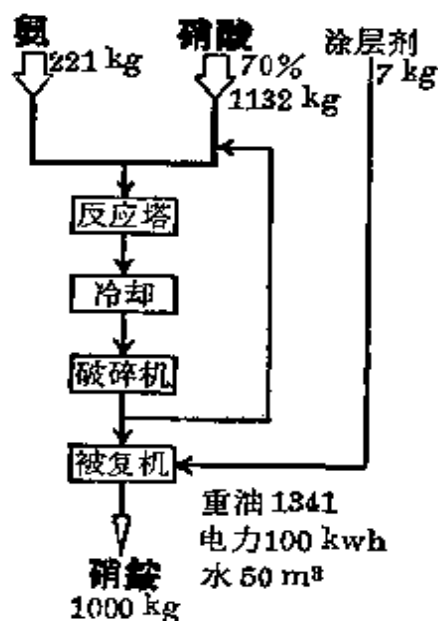


图 21.3 硝铵制造流程图

(ii) 特性 硝铵是富于肥效的肥料。由于吸潮性强，类似日本这样气候潮湿的国家，多不单独使用，而用为复合肥料的组成部份。但对于牧草施肥以及栽花等是有用的。尤其是甜菜的栽培，它是不可缺少的肥料。美国的硝铵多采取造粒后表面涂层的办法以防吸潮。

(iii) 用途 为甜菜栽培、烟草、果树等的肥料。

丁、氮钾磷铵

(i) 制法 磷酸中吹入氨气中和，于此溶液中加入氯化铵与氯化钾相混虽可制成复合肥料，但这样由于水份过多不便，故常将粉状固体相加并充份混合造粒。流程有如图 21.4 所示。

(ii) 特性 为无硫酸根的高度合成肥料，适于水稻施肥。为具有氯化铵与磷酸铵两特性的高度复合体，但稍具吸潮性。

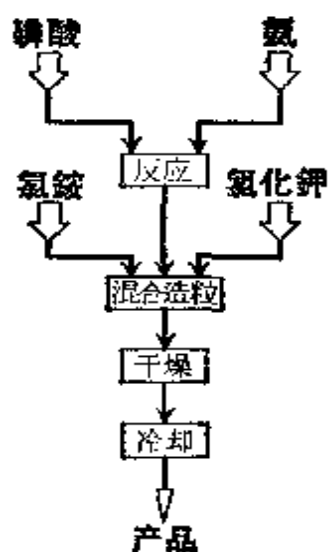


图 21.4 氮钾磷铵肥料制造流程

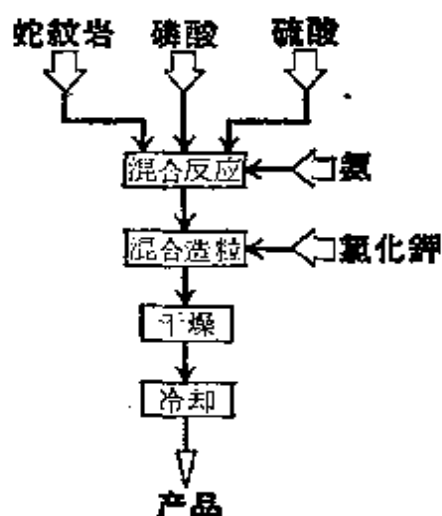


图 21.5 硫磷铵镁钾肥料制造流程

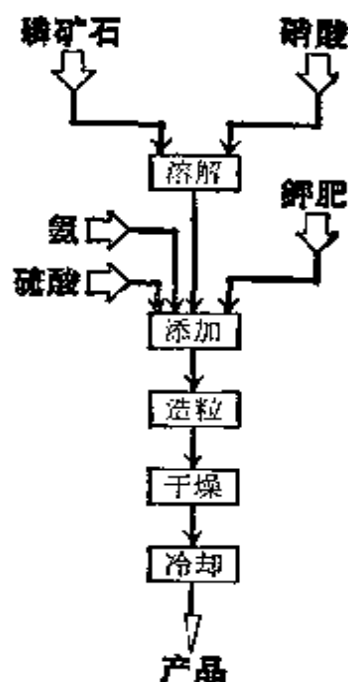


图 21.6 钾磷硝铵肥料制造流程

(iii) 用途 为水稻、旱田作物、果树等的肥料。

戊、硫磷铵钾肥料

(i) 制法 将蛇纹石粉碎，加硫酸及磷酸使之分解后，用氨中和，加氯化钾造粒，干燥。流程有如图21.5所示。

(ii) 特性 对于秋收大田、火山灰土壤、缺镁地带为良好的肥料。

己、钾磷硝酸

(i) 制法 如图21.6所示。

(ii) 特性 在化学上与生理上为中性，对于作物不起有害作用。对于酸性土壤与秋收大田其肥效大。

庚、硫钾磷铵，脲磷铵钾，氯钾热法磷肥

(i) 制法 其制造流程各如图21.7、图21.8及图21.9所示。

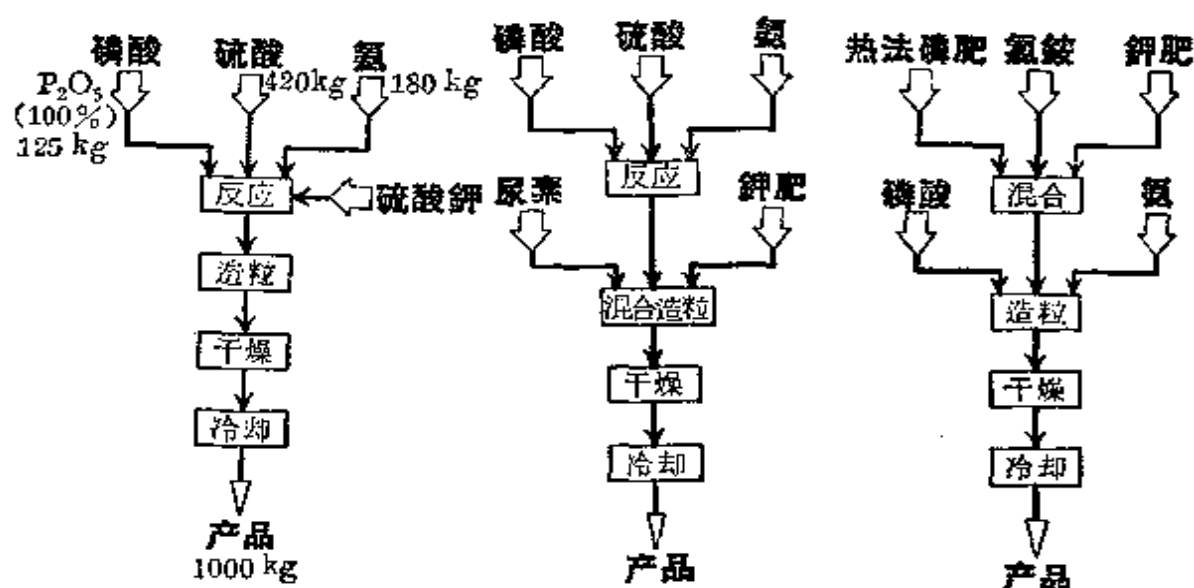


图 21.7 硫钾磷铵肥料制造流程

图 21.8 脲硫磷铵钾肥料制造流程

图 21.9 氯钾热法磷肥制造流程

庚、统计 日本铵态氮肥的生产统计有如表21.2所示。日本氯化铵生产能力1963年估计为61.1万吨，而其硝铵1960年则为6.3万吨。

表 21.2 日本铵态氮肥的生产情况
(换算为硫酸铵,1000 吨)

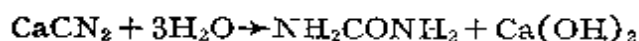
年 度	细 目	生 产	年 度	细 目	生 产
1956	铵态氮肥全部 (内)硫酸铵	3304 2384	1959	铵态氮肥全部 (内)硫酸铵	4067 2396
1958	铵态氮肥全部 (内)硫酸铵	3765 2564	1960	铵态氮肥全部 (内)硫酸铵	4696 2522
1959	铵态氮肥全部 (内)硫酸铵	4342 2744	1962(估计)	铵态氮肥全部	4953

参 考 文 献

- 1) “肥料年鉴”, 1961年版.
- 2) “化学工业年鉴”, 36 年版.
- 3) 碳安技术, 13, No. 6 (1960).
- 4) “Encyclopedia of chem. tech”, Vol. 1.
- 5) *Chem. Eng.*, July, 329 (1955).
- 6) *Ind. Eng. Chem.*, 48, 622 (1954).
- 7) U.S.P. 2,568,901.
- 8) 化学工业, 8, 73 (1957).
- 9) *Chem. Eng.*, 59, 242 (1952).

21.2.2 尿 素

尿素含于哺乳动物的尿中。1828年韦勒(Wöhler)由氰酸铵合成, 是不经动物体而获得的第一个有机化合物。嗣后也曾由碳酸铵或光气与氨试验合成。工业上是在第一次世界大战期间氰氨基化钙合成的。



之后, 随着合成氨工业的发展, 研究了由氨与二氧化碳气的直接合成法。1935年帝国化学公司(ICI)开始合成, 同年杜邦公司也开始了直接合成法。



日本是于1922年开始研究, 1937年工业化的。当时由于规模小, 成本高, 主要是用为工业原料。大规模而廉价提供于肥料的应用是在1948年东洋高压工业公司开始的。嗣后日本各公司相继进行生产, 此间关于制造方法与装置器材都进行了改进。

甲、制法 由二氧化碳与氨合成尿素的工业方法有多种, 现在日本所实施者有东洋高压法, 佛瑟(Fausser)法, 住友-C.C.C. (化学建设公司)法。尿素合成的工业条件通常是200~300大气压力, 50~200℃。第一段氨基甲酸铵的形成成为发热量较大的反应, 第二段的尿素生成反应为吸热反应。转化率因克分子比之不同而异。当 $\text{NH}_3:\text{CO}_2=2:1$ 时约为30%, NH_3 过量时则增至60~70%。生成的粗制品中除尿素外, 尚含有氨基甲酸铵、氨、二氧化碳、水等。将尿素分离后的未反应物质循环再用者称为循环式, 以之利用于硫酸的制造者称为非循环式。反应混合物对于金属材料具有非常大的腐蚀性, 尤其是在高温状态, 即使是耐腐蚀的合金也很快被侵蚀, 故装备制造须使用铅或钛。生成物在高温暴露时即发生副反应, 生成缩二脲 $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$, 此物对于植物有害。其生成必须控制在一定量以下。一般的合成尿素或者是浓缩析出成为粉状, 或者将浓厚溶液由高塔滴下, 使水分挥发成为粒状。兹仅就各种主要方法的特长略记如下。

(i) 热气体循环法 为法本公司(I.G.)所用方法。法系将尿素分离后的未反应循环混合气压缩至130大气压。此刻要注意不使固体氨基甲酸铵再发生而在水冷式第一反应塔内循环(图21.10)。

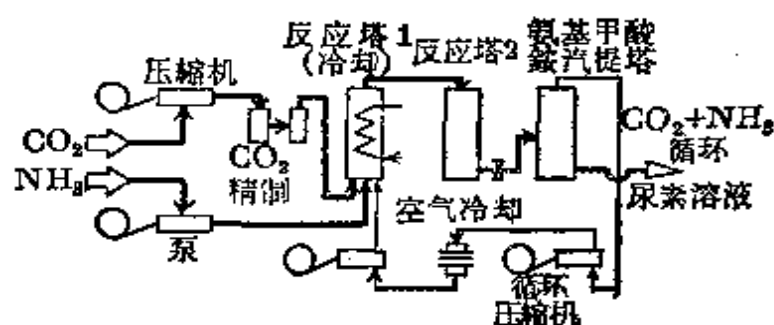


图 21.10 热气体循环法

(ii) 溶液循环法 此系杜邦公司所实行的方法，氨的用量为 3~5 倍过量。为了补偿由于原料中含水而发生的收率降低，在 $200\sim 210^\circ\text{C}$ 高温和 400 大气压的高压下进行反应。未反应的氨和二氧化碳使成氨基甲酸铵的氨性水溶液状在合成塔由循环（图21.11）。

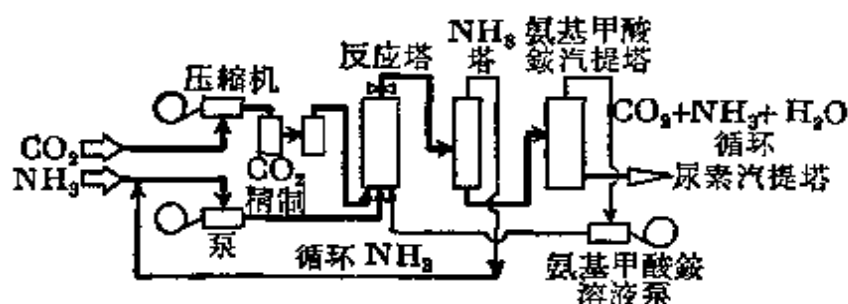


图 21.11 溶液循环法

(iii) 油浆循环法 本法是法国佩希奈 (Pechiney) 公司所发展的，以硫物油为介质，以防操作上的困难。生成物使之成为尿素水溶液以与氨基甲酸铵的矿物油浆分离，而油浆则循环使用（图21.12）。

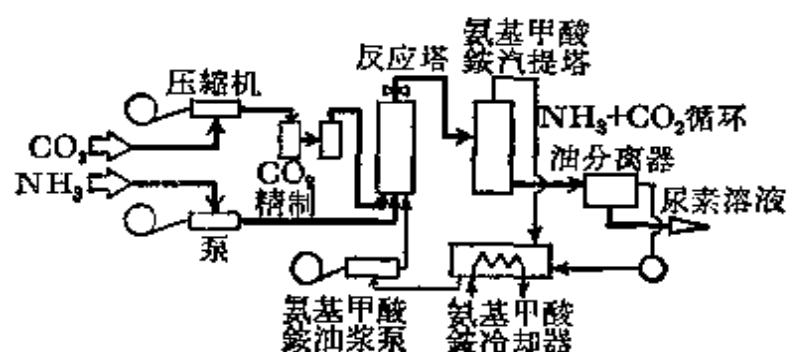


图 21.12 油浆循环法

(iv) 气体分离循环法 将未反应的氨或二氧化碳分离循环的方法有种种，应用氨吸收液者有英文塔 (Inventa) 法及佛瑟 (Fauser) 法，利用二氧化碳吸收液者有凯米科公司 (Chemico) 法及东洋高压法。英文塔法是以

硝酸铵液为回收氨用的吸收液佛瑟法是将一部分未反应物成为氨基甲酸铵水溶液，残余部分回收为氨。东洋高压法及住友-C.C.C.法是由反应生成物将过量的氨分离，然后由氨基甲酸铵分解器将分解气引至二氧化碳吸收塔，由塔顶出来的氨压缩液化返回合成塔（图21.13所示为英文塔法）。

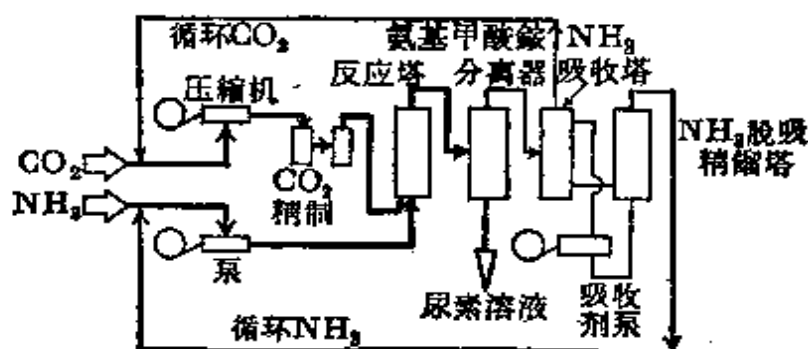


图 21.13 气体分离循环法

乙、特性 尿素做为肥料，其特性有如下述。

(1) 含氮量约为46%，为现在市售肥料中之最高者，相当于硫酸铵的两倍以上。在包装、运输与施肥上均较便利、经济。

(2) 氮的固定可不似硫酸铵需要大量的硫酸。气体原料制造合成氨时所生成二氧化碳可用做尿素原料，在工厂的建设上既方便亦经济。

(3) 尿素的化学性质呈中性，可以在任何土壤中施用，并无酸根残留于土壤中。

(4) 尿素与硫酸铵虽几有相同的水溶性，但不似硫酸铵那样具有离子型的离解，因此在土壤粒子上的吸附较少，但其流失亦并不大。

(5) 尿素在10~20℃几与硫酸铵有相同的吸潮性，但在30℃以上时其吸潮性剧增，尤其是在单独施肥时，将其做成颗粒状，使表面积减少，以防止吸潮固结。

(6) 尿素无论与任何肥料相配合虽亦不损其肥效成分，但因混合对象的不同，有时增加其吸潮性，以致在施用时感到不便。

(7) 尿素经水与尿素分解菌的作用而发生氨化作用，形成碳酸铵，进一步转变为硝酸态氮肥。由于尿素的硝化较快，故多两季节易于流失。

丙、用途 尿素的最大用途当系肥料。用于肥料的尿素大别有两种一种是作为单独肥料供农民所使用，另一种是生产厂用为复合肥料的制造原料。在美国又将尿素与发酵性的碳水化合物并用，作为反刍家畜的饲料，其用量相当的大，在日本则此种应用为量不大。尿素在工业上大部用作脲醛树脂的原料。脲醛树脂可用于成型、粘结剂、树脂加工剂，为产量最多的树脂之一。此外尿素尚可用作纤维、纸张、赛璐珞的软化剂，酪朊、明胶的粘度减低剂，石蜡类的脱蜡剂，巴比土酸、咖啡因等医药合成的原料。其用途比率

大致为单独肥料70~75%，复合肥料15~20%，肥料以外约为10%。近来的趋势是复合肥料用量增加，单独肥料用量减少。

日本1960年的脲素生产量为60万吨，计有13个厂家生产。

〔河村 重郎〕

参 考 文 献

- 1) U.S.P. 1,898,093 (du Pont).
- 2) U.S.P. 2,116,881 (du Pont).
- 3) Anon, *Chem. Eng.*, 59, 219~29 (1952).
- 4) L.H. Cook, *Chem. Eng. Prog.*, 50, 327~331 (1954).
- 5) A. Rooseboom, *Chem. Eng.*, 58, No. 1, 111~14 (1951).

22. 溶 剂

22.1 通 論

能够溶解气体、液体、固体的液体称为溶剂。溶剂自然要具有能够溶解物质的能力，但有时即使是本身没有溶解某一物质的能力，而做为稀释剂与其他溶剂混合使用者也可以称做溶剂。

溶剂的主要性质如下。

22.1.1 溶解力

一种溶剂的溶解力可表示为：“在一定温度下该溶剂能以溶解多量的某种溶质，始到达饱和状态而成为饱和溶液者，则该溶剂在该温度时对于该溶质的溶解力大”。又“将不同溶剂形成的一定浓度的溶液加以冷却，其溶质开始分离出来的温度愈低，则该溶剂对于该溶质的溶解力愈大”。

真溶液可以由溶解度而得出相当明确的溶剂的溶解力数值。亲液性胶体由于不能测定溶质的溶解度，故须由溶液的粘度来判断溶剂溶解力的大小。这是根据下列事实而考虑的：溶剂的溶解力愈大，则使得胶体的分散度愈形加大，从而生成的溶液其粘度愈低。涂料工业等广泛应用着这种想法。又在工业上为了判断溶剂的溶解力，常采用非溶剂的添加，以测定其稀释比（dilution ratio）或容许度（tolerance）的办法。例如于硝酸纤维素的溶液中添加甲苯类对于硝酸纤维素为非溶剂的物质，以使硝酸纤维素成为凝胶状或沉淀，当其开始析出时，非溶剂的添加量愈多，表示溶剂的溶解力愈大。

22.1.2 溶剂的混合

根据溶剂的使用目的，有时需要尽量采用纯粹物质，但利用两种以上的混合溶剂较为有利的场合亦颇不少。物质的萃取（抽提）、精制等等，虽常用纯净单一的溶剂，但在涂料的制备时则多用混合溶剂。

当用混合溶剂时，共存溶度常常发生问题。例如酒精与水虽可以自由混合成为均相的液体，而当以乙醚与水混用时，醚的一部分溶于水，其余部分则成为另一相，因而分为两层。这时水层被醚所饱和，同时醚层内也溶有水而成为饱和状态。当两种液体不能自由混合，相互各自被另一成分所饱和溶解而共存时，各层的溶度就称为在该温度下的共存溶度。共存溶度因温度而有所不同，一般在温度上升时，两溶度向等值的方向移动。达到两溶度相等时的温度称为临界共溶温度，其溶度为临界溶度。

22.1.3 蒸气压与挥发度

甲、蒸气压 液体在一定温度下在真空中蒸发时，液面的液体挥发而成蒸气，直至到达一定压力。形成平衡状态为止。这一压力即系在该温度时该液体的蒸气压。

液体的沸点 (b.p.)，是指该液体的蒸气压与外部施加的压力相等时的温度。当将压力减低，即在减压状态时，蒸汽压在未达到一大气压以前即行沸腾，此时发生沸点的下降。反之，在由外部加压，即在加压状态时，蒸气压如不到达一大气压以上即不能沸腾，此时发生沸点的上升。

液体的蒸气压，随着温度的上升而急剧增高，蒸气压曲线如图22.1所示。关于蒸汽压曲线有克劳修斯-克拉佩龙 (Clansius-Clapeyron) 公式：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{(V_g - V_l)}$$

式中 dp 为在微小的温度变化 dT 时所发生的蒸气压的变化。 T 为绝对温度， L 为分子蒸发热， V_g 为饱和蒸气的体积， V_l 为液体的体积。

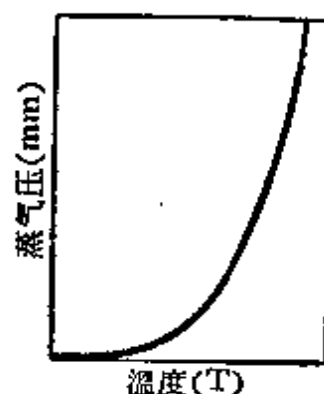


图 22.1

乙、挥发度

溶剂挥发的难易，即挥发度或蒸发速度 (rate of evaporation)。在实际应用上这是一重要因素。

关于纯溶剂的蒸发速度有布洛姆 (Blom) 提出的公式：

$$Y = \alpha t^n$$

式中 Y 为 t 时间所蒸发的溶剂量， α 及 n 为常数。

表 22.1 由于溶剂蒸发而产生的温度下降

溶剂的种类	室温27℃，相对湿度63%		室温10℃，相对湿度93%	
	温度计的读数 (℃)	与室温之差 (℃)	温度计的读数 (℃)	与室温之差 (℃)
乙 醚	-10	-37	-19.5	-29.5
丙 酮	+ 1	-26	- 9	-19
甲 醇	+ 5	-22	- 2	-12
苯	+ 9	-18	0	-10
醋酸乙酯	+ 9.5	-17.5	0	-10
甲 苯	+15	-12	+ 2.5	- 7.5
醋酸丁酯	+22	-15	+ 8.5	- 1.5
二 甲 苯	+22.5	- 4.5	+ 8.5	- 1.5
丁 醇	+23	- 4	+ 8.5	- 1.5
乙 二 醇	+ 29.5	+ 2.5	+13.5	+ 3.5

关于溶剂蒸发所产生的温度下降，达比希 (Dabisch) 曾于温度计的表面用溶剂湿润而进行测定。其数值更多地受到蒸气压与蒸发潜热的支配。表22.1为关于涂料溶剂如何配合好的资料。当涂抹涂料时，即有多量的溶剂蒸发，这时涂面及涂面的周围发生温度下降。如系配合溶剂时，涂面有水蒸汽凝缩，因而有使涂层发生白化现象的危险。

丙、共沸混合物 某种液体混合物较之任何一个纯粹组分的沸点为低或高，在一定温度有一定组分的混合物馏出，正如单一的化合物于一定温度馏出者然。这样的混合物通过分馏是不能将各成分完全分开的。这种性质的混合物称为共沸混合物。其沸点较之纯粹组分的沸点为低者称为最低共沸物，为高者称为最高共沸物。例如酒精与苯的最低共沸混合物的组成约为30:70，其沸点为68℃。水与醇类，醇与芳香族化合，醋酸与芳香族化合物等，有二组分系、三组分系、四组分系等。

22.1.4 粘度

液体的粘度因温度之不同而有显著的变化，温度上升则粘度降低。液体的粘度变化又因物质的种类而各异。溶剂的粘度，如果是类似的化合物，其分子量愈大者而粘度愈大。在分子量相差不多时，缔合度愈高者粘度愈大。表22.2为主要溶剂的粘度。

表 22.2 溶剂的粘度

溶 剂	温 度 (℃)	粘 度 (厘泊)	溶 剂	温 度 (℃)	粘 度 (厘泊)
水	20	1.005	甲基、乙基甲酮	15	0.423
甲 醇	25	0.545	醋酸乙酯	20	0.451
乙 醇	20	1.200	醋酸丁酯	25	0.671
异丙醇	20	2.430	四氯化碳	19.9	0.958
正—丁醇	15	3.379	二硫化碳	19.9	0.376
异—丁醇	15	4.703	二氯乙烷	15	0.887
异—戊醇	25	3.798	氯 苯	15	0.844
苯 醇	20	5.582	四氯化苯	25	2.003
乙 二 醇	25	17.330	苯	15	0.696
乙 醚	15	0.247	甲苯	15	0.623
丙 酮	15	0.423	环己烷	15	1.056

22.1.5 表面张力

所有的液体都有将其表面缩小的倾向。这种要把表面缩小的力称为表面张力。表面张力的单位用对于1厘米界线上所作用的力 (达因) 表示。主要溶剂的表面张力有如表22.3所示。

表 22.3 溶剂的表面张力

溶 剂	温 度 (℃)	表面张力 (达因/厘米)	溶 剂	温 度 (℃)	表面张力 (达因/厘米)
水	20	72.53	苯	20	28.8
甲 醇	20	23.02	醋酸乙酯	20	23.6
乙 醇	20	22.03	三氯甲烷	10.2	27.62
乙 醚	20	16.49	二硫化碳	20	33.58
丙 酮	16.8	23.35	醋 酸	20	23.5

22.1.6 极性

具有极性的溶剂称为极性溶剂。当原子内的各电子有一方被他方所强烈吸引时，分子内的电子排列即发生不均衡，从而产生 $\oplus\ominus$ 两极或称电的偶极。具有这样分子的溶剂称为极性溶剂。极性溶剂中含有缔合分子，其蒸发潜热大。极性溶剂为具有羟基、酯基等的溶剂。

表 22.4. 溶剂的偶极矩

[德拜(Debye), 单位= 10^{-18} 静电单位(E.S.U.)]

溶 剂	偶极矩	溶 剂	偶极矩	溶 剂	偶极矩
己 烷	0	对二甲苯	0	乙 醚	1.15
环己烷	0	甲 醇	1.664	二氧己环	0.45
苯	0	乙 醇	1.696	丙 酮	2.74
甲 苯	0.4	异丙醇	1.66	醋酸乙酯	1.81
邻-二甲苯	0.54	异丁醇	1.79	醋酸丁酯	1.84
间-二甲苯	0.34	异戊醇	1.82	醋酸异戊酯	1.82

22.1.7 爆炸界限

甲、闪点 溶剂的闪点是液体的蒸气与空气混合生成最小浓度的可燃混合物时的温度。主要溶剂的闪点有如表22.5所示。

乙、溶剂蒸气的爆炸界限 当可燃物的蒸气或可燃气体与空气相混合时，二者的组成须在一定的范围内，将其点火始能继续燃烧。这一范围因可燃物的种类而有所不同，称为爆炸界限。此界限内可燃物的最高%含量称为上限，最低%含量称为下限。

当涂料以及其他含有溶剂的物质于常温挥发时，如果空气流通良好，溶剂蒸气的浓度不易到达爆炸界限，则爆炸的危险性较少；但如系通风不良的场所，由于加热致使溶剂急剧蒸发，则易于到达爆炸界限，此时有爆炸的危险。

主要溶剂的爆炸范围有如表22.5所示。

表 22.5 溶剂的闪点与爆炸范围

溶 剂	闪 点 (℃)	上部闪点 (℃)	密闭器内的危 险温度范围 (℃)	爆炸范围 (体积%)		危险度的顺序			水 合 性
				下限	上限	美国 MC A①	日本 消防 法	综合	
溶剂	43.5	—	43.5~	2.3	—	3	2	4	有
溶剂的醋酸酯	49.4	—	49.4~	1.0	—	3	2	4	微小
丙酮	-17.7	11.7	-17.7~11.7	2.4	13.1	1	1	1	有
甲基·异丁基酮	-34.0	23.3	-34.0~23.3	1.7	11.7	1	1	1	有
石油苯	5.2	31.7	5.2~31.7	1.4	7.2	2	1	2	无
SBP②	-6.7	31.9	-6.7~31.9	0.6	5.0	1	1	1	无
矿油精	32.4	68.6	32.4~68.6	2.2	6.7	3	2	4	无
90%苯	-18.5	14.4	-18.5~14.4	1.0	6.1	1	1	1	无
甲苯	4.2	34.6	4.2~34.6	0.6	4.2	2	1	2	无
5度二甲苯	23.3	58.2	23.3~58.2	0.5	3.7	2	2	3	无
醋酸乙酯	-8.2	22.5	-8.2~22.5	1.8	9.5	1	1	1	微少
醋酸丁酯	23.6	54.7	25.6~54.7	1.1	5.8	2	2	3	微少
甲 醇	8.8	38.9	8.8~38.9	5.2	29.2	2	1	2	有
正-丁醇	34.7	62.2	34.7~62.2	1.7	7.5	3	2	4	有
甲基·乙基酮	-19.4	21.4	-19.4~21.4	1.2	10.6	1	1	1	有
漆用稀释剂-A ₁ *	3.5	30.9	3.5~30.9	1.4	5.1				微少
漆用稀释①剂-A ₂ **	-11.0	18.7	-11.0~18.7	1.2	7.1				微少

① 化学制造者协会。

② SBP：甲苯70%以上与烷烃类或环烷烃类溶剂30%以下的混合物。

* A₁：以甲苯为稀释剂者。

** A₂：以苯为稀释剂者。

本表系根据日本工业生产技术审议会涂料部于1958年7月31日涂料工业灾害预防答辞书制成。

22.1.8 毒性及允许限度

作为溶剂用的挥发性有机物大多数对卫生有害。溶剂的毒性虽然很少是积累性的，但经过长期作用则有害健康。毒性的作用计有刺激作用、麻醉作用、特殊毒性作用等，产生神经系统以及内脏障碍。在含有有机溶剂的空气中操作时，要根据溶剂的毒性而限制其在空气中的浓度。此浓度称为有机溶剂允许限度（参照表22.6）。

表 22.6 有机溶剂的允许限度*

允许限度 (ppm)	溶 剂					
1	硝基苯					
5	苯胺	烯丙醇	二甲(基)替苯胺	四氯乙烷	苯酚	
10	乙(撑)二胺	醋酸	吡啶			
20	溴甲烷	二硫化碳				
25	乙胺	二乙胺	四氯化碳	苯		
50	二甲醚					
75	氯苯					
100	异戊醇 环己烷	氯甲烷 环己醇	甲酸甲酯 甲基·丁基甲酮	三氯甲烷 硝基乙烷	醋酸溶纤剂 硝基甲烷	二氧己环 二氯乙烷
200	乙醛 溴乙烷 甲醇	乙基苯 二氯乙烷	二甲苯 溶纤剂	石脑油 甲苯	醋酸戊酯 三氯乙烯	醋酸丁酯 过氯乙烯
250	甲基·乙基 甲酮(MEK)					
400	异丙醇	乙醚	醋酸乙酯	环己烷		
500	二氯甲烷	汽油	己烷	庚烷	甲基氯己烷	
1000	丙酮	戊烷	乙醇	氯乙烷	氟利昂	甲缩醛

* Arch Ind. Health, 16, №3, (1957)

日本劳动基准法亦系根据此表面制定的。

22.2 分 论

表22.7所示系各种主要溶剂的性质。

表 22.7 溶剂的性质

溶剂名称	化 学 式	比 重 (20℃)	沸点, 蒸馏温度 (℃)	闪 点 (℃)	溶			挥发① 速 度
					水	酒 精	乙 醚	
甲醇	CH_3OH	0.7928	64.65, 64~66	10	∞	∞	∞	6.3
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.7892	78.3, 76~79	12	∞	∞	∞	8.3
异丙醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	0.7876	82	15	∞	∞	∞	11
正-丁醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	0.8098	117, 115~118	34	7.36	∞	∞	33
仲-丁醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CH}_3$	0.8109	99.5,	20	12.5	∞	∞	28
戊醇	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	0.812	正-138, 仲-119, 叔-102, 异-130, 128~132	46	难	∞	∞	63
丙酮	CH_3COCH_3	0.7960(15) 0.7885(25)	56.3, 55~58	-17	∞	∞	∞	2.1
甲基-乙基甲酮	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	0.8045	79.6, 76~81	-14	27.3	∞	∞	3
甲基-异丁基甲酮	$\text{CH}_3\text{CO CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0.8004	115.9	-34	2.4	∞	∞	6
苯	C_6H_6	0.8786	80.12, 77~85	-8	不	∞	∞	3
甲苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0.866	110.8, 109~111	6.5	不	∞	∞	6.1
二甲苯	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	0.8812~0.861	邻-141 间-139 130~140 对-136	23	不	∞	∞	13.1
SBP②		0.828	103~121	-6.7	不	∞	∞	8.0

HAWS③		0.832~0.816	146~183	23	不	∞	∞	17
硝基烷	$C_nH_{2n+1}NO_2$							
硝基甲烷	CH_3NO_2	1.136	101.2	44	9.5	∞	∞	16
硝基乙烷	$C_2H_5NO_2$	1.046	114	41	4.5	∞	∞	14
1-硝基丙烷	$CH_3CH_2CH_2NO_2$	0.998	131.6	49	1.4	∞	∞	10
2-硝基丙烷	$CH_3CH(NO_2)CH_3$	0.988	120.3	39	1.7	∞	∞	13
二氯甲烷	CH_2Cl_2	1.336	41.6		2	∞	∞	
三氯甲烷	$CHCl_3$	1.49845(15)	61.2		0.82	易	易	
四氯甲烷	CCl_4	1.595	76.8	不燃	0.08	∞	∞	
氯乙烷	C_2H_5Cl	0.9171(6)	13.1			溶	溶	
二氯乙烷	$C_2H_4Cl_2$	1.2576(17)	83.7	18	0.87	溶	溶	6.6
三氯乙烷	C_2HCl_3	1.466	86~88	不燃		溶	溶	
四氯乙烷	$C_2H_2Cl_4$	1.60	144~147	不燃		溶	溶	

① 挥发速度系以乙醚为2，同量物质蒸发时所需时间之比。

② SBP 见前表22.5注。

③ HAWS, 为二甲苯45%以上, 烷烃或环烷烃类溶剂55%以下的混合物。

〔丰田 三郎〕

23. 农 药

23.1 总 論

23.1.1 什么是农药

农药是保护农作物的药剂，最近广义的解释，包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂以及其他如杀鼠剂、引诱剂、忌避剂、植物生长调节剂和农药配制的辅助剂等农业上所用药剂。

如果回顾一下农药的发展过程，则第二次世界大战前，主要的农药只有除虫菊、鱼藤、尼古丁、砒(砷)酸盐等杀虫剂以及波尔多液(硫酸铜石灰乳液)，石灰硫黄合剂等杀菌剂。战后在农药方面有了很大的改进，日本也引进了一些新的农药用于农作物病虫害的防治，得到了增产的效果。

23.1.2 分类

现在日本所用农药的分类有如下示。

甲、杀虫剂

(i) 无机农药 砒(砷)酸铅、砒(砷)酸钙、机油乳剂等。

(ii) 有机(天然)农药 除虫菊、鱼藤、尼古丁。

(iii) 有机合成农药

有机磷剂……对硫磷(一六〇五)、伊皮恩(EPN)、马拉硫磷、敌百虫、敌敌畏(DDVP)、二嗪农、倍硫磷(Lebacid-Ba-ycid)、杀螟硫磷(Sumithion)、特普(TEPP; 焦磷酸四乙酯)及其他。

内吸性有机磷剂……八甲磷、甲基内吸磷(甲基一〇五九)、乐果(Dimethoate)及其他。

氨基甲酸酯剂……胺甲萘(西维因)。

有机氯剂……滴滴涕(DDT)、六六六(BHC)、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂(Endrin)。

杀 蟊 剂	{	硝基剂……二硝甲酚(DN)。
		氯酚剂……CCS(对氯苯基对氯苯磺酸)，二氯苯基乙醇酸乙酯(Chlorobenzilote)，开乐散(Kelthane)，三氯杀蟊虱。
		有机磷剂……三硫磷(Tritihion)，芬卡普屯(Phenkapton)，二噁磷(Delnav)。

熏蒸剂……氯化苦，溴甲烷，氢氰酸。

杀线虫剂……D-D混合剂，1,2-二溴乙烷(EDB)，二溴氯丙烷(DB-

CP), 氯化苣, 溴甲烷, 维巴姆 (Vapam; 甲氨基肼酸钠)。

忌避剂 (蚊、螨类)……N,N-二乙基甲苯酰胺, 苯二甲酸二甲酯等
引诱剂 (果蝇)……甲基丁香酚 (methyl eugenol), 10-乙酰氧基-1P-羟基-顺-十六碳烯, 6-甲基-3-环己烯-1-羧酸-异丁酯。

乙、杀菌剂

铜剂……波尔多液 (碱式硫酸铜), 王铜 (碱性氯化铜) 等。

汞剂……醋酸苯汞 (赛力散; PMA), 碘化苯汞 (PMI), 甲氧乙汞 (MMC), 磷酸乙基汞 (谷仁乐生, EMP), 乙基磺胺汞 (EMTS), 苯磺汞 (PMF, Phenylmercuric fixtan) 等。

硫剂……胶体硫, 二硫代氨基甲酸盐剂 (Zn, Fe, Mn等)。

砷剂……福美甲砷 (methylorsine-bisdithiocarbamate), 硫化甲砷 (methylarsine-sulfide)。

抗菌素类……杀稻瘟菌素 S (blasticidin-S), 抗霉素 A (antimycin-A), 灰黄霉素 (griseofulvin), 放线菌酮 (Cycloximide, actidion)。

酚类……五氯酚 (PCP), 五氯硝基苯 (OCNB), 三嗪 (三氮杂苯), 克菌丹 (orthocide, Captan), 二氯苯醌 (Dichlone), 开拉散 (DPC, Karathene)。

丙、杀鼠剂

(i) 无机物 黄磷, 磷化锌, 硫 (或硝) 酸铵。

(ii) 有机物 氟醋酸, 香豆素系杀鼠剂 [(杀鼠灵, 氟杀鼠灵, Tomorin) 等], 安妥 (Antu)

丁、除草剂

(i) 无机物 氯酸钠, 亚砷 (砷) 酸钠, 氰化钾。

(ii) 有机物

酚类……2,4-D, 2甲4氯 (MCP), 2,4-DB, 五氯酚 (PCP), 敌稗 (DCPA) 等。

氨基甲酸酯系……异丙兰 (IPC), 氯异丙兰 (Cl-IPC)。

脲素系……CMU, DCMU。

三嗪系……西玛嗪 (CaT)

其他……三氯丙酸 (DPA, Dalapon) 等

戊、植物生长调节剂

发芽抑制剂……萘乙酸 (α -萘醋酸), 顺丁烯二酰肼 (马来酰肼)

发芽剂……吲哚乙酸 (β -吲哚醋酸)。

发芽促进剂……氯乙醇（乙撑氯醇）

落果防止剂……24-D酯类，2,4,5-三氯苯氧基丙酸（2,4,5-TP）。

脱叶促进剂……内氧酞酸钠（恩度塔，Sodium 3,6-endoxyhexahydrophthalate）

干燥促进剂……乙基黄原酸钠

生长、发芽、开花促进剂，坐花、坐果的增加剂……赤霉素

23.1.3 农药的生产与使用情况

日本的农业以产米为主，故农药亦多以生产稻的病虫害防治和水稻除草药剂为大宗，其次是果树、蔬菜、杂粮等用。如表23.1所示，日本于1960年的农药产值为247.8亿日元。

日本的农药，用于稻田者约为60%，其余的40%用于果树及其他方面。另从各种农药来看，杀虫剂为60%，杀菌剂为30%，除草剂为8%。

在杀虫剂中，对于稻田的最大害虫螟虫的防治剂除对硫磷（一六〇五）、甲基对硫磷（甲基一六〇五）外，马拉硫磷（马拉松）以及六六六等用量较多。对于果树，蔬菜等的害虫则用对硫磷，马拉硫磷，伊皮恩，滴滴涕，敌百虫等，又杀螨剂的用量亦多。土壤用杀虫（昆虫）剂以艾氏剂及七氯，杀土壤线虫剂以D-D混合剂及二溴乙烷等为常用。

表 23.1 日本1956~1960年农药生产状况

年 次	1956	1957	1958	1959	1960
杀 虫 剂 (%)	9539286 (66.7)	10438534 (59.8)	11106424 (61.2)	12609963 (63.5)	14540791 (58.8)
杀 菌 剂 (%)	3628057 (25.4)	5536562 (31.7)	5763101 (31.8)	5541703 (27.9)	7415858 (30.0)
除 草 剂 (%)	568050 (4.0)	749658 (4.3)	577258 (3.2)	993298 (5.0)	1935142 (7.8)
其 他 (%)	564175 (3.9)	716850 (4.2)	696702 (3.8)	722097 (3.6)	849027 (3.4)
计	14297568	17441612	18143485	19367061	24740818
稻田农药生产额 (%)	9045415 (63.6)	9664755 (55.4)	10760538 (59.3)	12075802 (60.3)	14401253 (58.2)
果树等用农药生产额 (%)	5252153 (36.7)	7776857 (44.6)	7382947 (40.7)	7791259 (39.2)	10339565 (41.8)

（注）单位1000日元，表示各药剂各部农业的百分率。

杀菌剂中，对于稻的主要病害稻热病具有特效者为汞剂（赛力散），对于稻纹枯病的特效药为砷剂，对于果树蔬菜的病害则多以铜剂及硫剂为有效，其他尚有用酚类杀菌剂者。

除草剂中，对于水田及旱田的阔叶杂草多用24-D，但对于细叶禾本科杂草则无效。氯异丙兰（Cl-IPC），CMU，三嗪系除草剂亦已开始应用。日

本于1960年度使用结果得知五氯酚对于水田稗草类杂草有效，并知对于幼苗无药害，1961年其使用量增至5000吨（合水田约60万公顷）。从节约劳动力的观点来看，今后除草剂的需要会更为增加。

以上各种农药的应用，对于日本农作物的增产起了显著的作用。如以稻田作物产量计，通过水稻病虫害的防治，其减收率的下降，以1949年为100，1959年即减轻到28。另对于水果、蔬菜等亦有很大的影响，得到了增产的效果。目前通过适当的施用农药，可以说由于病虫害而造成的凶年是能避免的。

但新的农药，在药效较高的反面，对于人畜的毒性亦高，尤其是对硫磷（一六〇五）那样的毒剂决非理想的药剂。今后对于农药的要求必须是低毒的物质。另一方面既要有较高的药效，而同时还要价廉。日本现用农药几乎都是外国发明的，尚无自行创造的新农药。

23.2 分 论

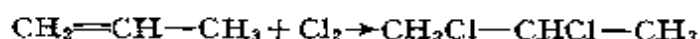
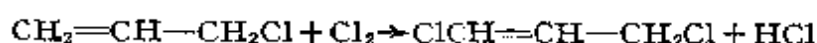
兹就各种农药中与石油化学工业特别有关者分述如下。

23.2.1 杀土壤线虫剂

土壤中的微生物极多，线虫类（*Nematoda*）即居其一。线虫在旱地中寄生于植物的根部，破坏其组织以吸取养分，致使作物的产量降低。常常与病菌联合为害作物。线虫是大小为0.2~1毫米的微生物。土壤线虫的种类很多，日本的土壤中受害最多者为根瘤线虫（*Meloidogyne* spp.）根腐线虫（*Pratylenchus pratensis* Filipjev）与希斯特线虫（シスト线虫），寄生于普通的蔬菜，甘薯、豆类、麦、茶、橘柑等很多作物的根部而为害。日本是在几年前就使用杀线虫剂以防治其被害的。支配杀线虫剂药效的重要因素是在土壤中的扩散性。因着土壤的性质虽有所不同，线虫的棲息位置，对于一年生作物是在地下50厘米处，对于多年生果树是在地下2米处，故所用药剂必须在这些位置予以扩散浸透。现在所用药剂为D-D混合剂，二溴乙烷，二溴氯丙烷，氯化苦，溴甲烷等。

甲、D-D 混合剂（1,3-二氯丙烯及1,2-二氯丙烷的混合物）D-D混合剂之做为有效的杀线虫剂是在1943年由卡特（Carter）发现的。1948年壳牌（shell）化学公司利用合成甘油的中間产物进行工业化生产，亦即由丙烯热氯化的副产物氯丙烯的蒸馏残渣中获得。

（i）制法¹⁾ 使在200℃预热的丙烯与氯气在500~510℃急速反应，生成的氯丙烯经过蒸馏，由残渣即可得到D-D混合剂，主要反应有如下示。



产品的组成为1,3-二氯丙烯54%，1,2-二氯丙烷33%，其他13%，在日

本并无专利权存在。

(ii) 应用 做为土壤燻蒸制，用以防治土壤中的线虫及昆虫，但无杀菌力。杀虫的主成分为1,3-二氯丙烯，1,2-二氯丙烯为杀虫的辅助剂。D-D混合剂的杀线虫力强，并有土壤浸透力，但对于植物有药害，故应先将土壤燻蒸，于两星期后播种或移植。

乙、二溴乙烷 (EDB)①

(i) 制法 乙烯与溴加成而得。



于反应槽中加入溴素，一面搅拌，一面导入乙烯。反应温度约为40℃。粗的二溴乙烷中，由于取代反应，有少量的HBr存在，可经苛性钠溶液及水中和，水洗，用水蒸汽蒸馏以除去。所用溴的纯度为98%农药二溴乙烷本体（纯度为83%）对溴素及对乙烯的收率均为95%左右。关于本剂的使用与组成物的专利²⁾（两件）属于道化学公司所有，日本东洋曹达公司与道化学公司有生产上的契约。

(ii) 应用 将二溴乙烷注入土壤进行燻蒸，其效果与D-D混合剂同。本药剂亦对植物具有药害，为其缺点。

表 23.2 主要的杀线虫剂

	氯化苦	二氯丙烯	溴甲烷	二溴乙烷 (EDB)	二溴氯丙烷 (DBCP)
化学式	CCl_3-NO_2 三氯硝基 甲烷	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 1,3-二氯丙烯	CH_3Br	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ 二溴化乙烯	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 二溴-氯丙烷
沸点	112.4℃	α -104.2℃; β -112℃	3.5℃	131.5℃	195~200℃
比重	1.692	α -1.224; β -1.217	1.732(0℃)	2.172	2.08
性质	为催泪性、刺激性强烈的液体	纯品为无色有甜味的挥发性液体	为无色无臭的气体，对人体的毒性大	为微具甜味的无色液体	为无色有甜味的液体
商品名称		D-D	サソヒューム, メチブロン	Nemafume 30	Nemagon ネマセツト, サンネマ

① 学名为1,2-二溴乙烷。——译者

續表 23.2

	氯化苦	二 氯 丙 烯	溴 甲 烷	二溴乙烷 (FDB)	二溴氯丙烷 (DBCP)
形 状	无色液体, 純度 99%, 腐蝕性强	1,3-二氯丙烯 50~60%, 1,2-二氯丙烷 25%, 其他氯化物 15~29%, 具有刺激氣臭的黃褐色油状液, 腐蝕性强, 引火性强	为了防止危险, 加入 2% 氯化苦, 压入鋼瓶或铝罐, 为液状。无色液体, 純度 98.5%	用石油系稀释剂稀释为 30%。另有乳剂	用石油系稀释剂稀释至 20% 及 40%。另有乳剂及顆粒剂
标准药量 (每10公亩)	13~14升	20升	26公斤	Nemafum 30 为 20 升	20% 油剂为 6~10 升
药价(概算) (每10公亩)	10000 日元	4000 日元	15000 日元	4000 日元	4000 日元

丙、(二溴氯丙烷) (DBCP) ①

(i) 制法 系由氯丙烯与溴加成而得, 与二溴乙烷完全相同。



如果氯丙烯的精制重分时, 可以定量地获得 97% 以上純度的产品。

(ii) 应用 本药剂与 D-D 混合剂, 二溴乙烷同样作为燻蒸剂, 对于一般线虫及土壤昆虫有效。药害小为其优点。可用适当物质吸附制成顆粒剂。对于深根果树、茶树等, 是既无药素而又具有杀线虫效果的药剂, 故較有前途。

丁、溴甲烷 多用于杀灭穀物仓貯害虫、树的害虫等。无药害, 也可用于土壤杀线虫剂。价昂, 故用途不广, 多用于温室土壤的消毒。

戊、氯化苦 可为土壤杀菌剂, 兼能杀线虫。本药剂是由苦味酸氯化而得, 故价昂, 如能由甲烷及其他石油气廉价生产, 其需要量将大为增加。

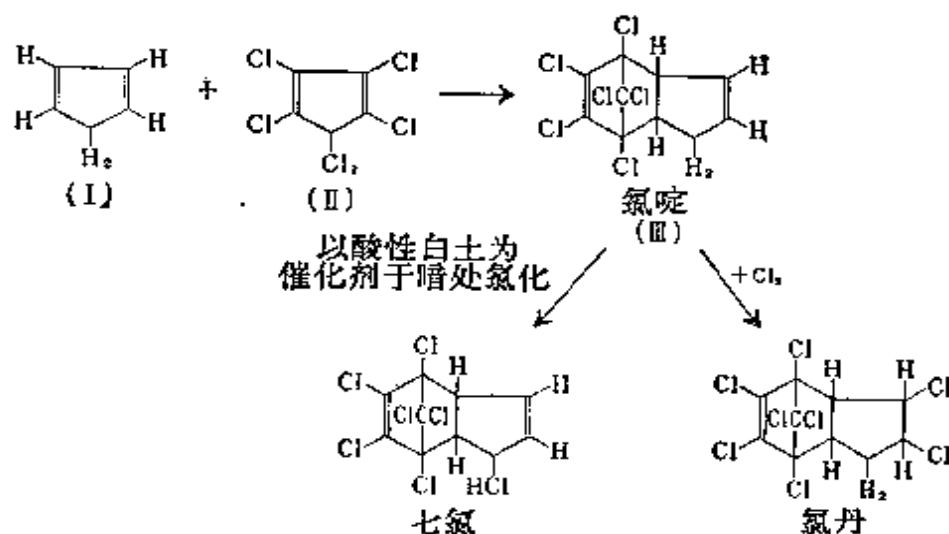
23.2.2 环式双烯杀虫剂

甲、氯丹 (Chlordane; 2,3,4,5,6,7,8,8-八氯-2,3,3a,4,7,7a-六氯化-4,7-桥甲撑茛)

(i) 制法 环戊二烯与次氯酸钠作用, 生成六氯环戊二烯 (II), 后者

① 学名 1, 2-二溴-3-氯丙烷。——譯者

与环戊二烯 (I) 縮合而得中間产物氯啞 (Chlordene) (III), 此物經氯化即得氯丹。



(ii) 性质 有 α -氯丹 (熔点 $105\sim 6^{\circ}\text{C}$) 及 β -氯丹 (熔点 $102\sim 3^{\circ}\text{C}$) 两异构体³⁾。工业产品为深褐色粘稠液体, 有异臭。沸点 175°C (2 毫米), $d_{25} = 1.61$ 。象在 1945 年由 Kearns 发见 (英国专利 615 432) 并用于农药的。可为触杀剂及熏蒸剂, 对于土壤昆虫有效。毒性小, 大白鼠口服致死中量 (LD_{50}) 为 500 毫克/公斤体重。本品日本几全未使用。

乙、七氯 (Heptachlor, 1,4,5,6,7,8,8-七氯-3a,4,7,7a 四氢化-4,7-桥甲撑茚)

(i) 制法 将氯丹于暗处以酸性白土为催化剂进行氯化而得 (美国专利 2 576 666)。熔点 $95\sim 96^{\circ}\text{C}$, 蒸气压 3×10^{-4} 毫米 (25°C)。工业品为蜡状浅褐色的固体, 含有 72% 的七氯, 其他为与之相近似的化合物。虽为稳定的物质, 但在土壤中或植物体上慢慢氧化而变为环氧型。

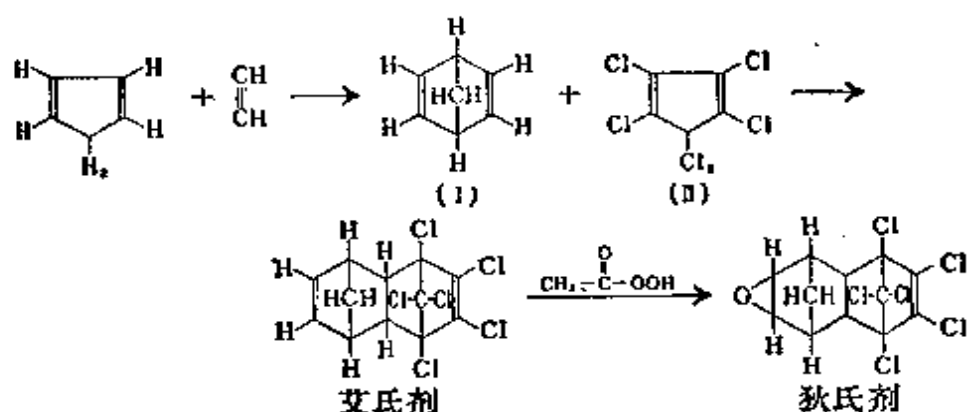
(ii) 应用 主要的用途为金针虫 (Wireworm)、稻大纹 (Tipula aino Alexand)、潜蝇类、蚜虫、蝻蛄、蚂蚁等以及土壤昆虫的防治, 多用粉剂 (2~3%)。也可与肥料混用。毒性小, 大白鼠口服致死中量 (LD_{50}) 为 135 毫克/公斤体重。

丙、艾氏剂 (Aldrin, 1,2,3,4,10,10-六氯-1,4,4a,5,8,8a-六氢化-1,4-桥甲撑-5,8-桥甲撑茚)。

以环戊二烯与乙炔縮合生成二环-[2,2,1]-庚二烯-2,5 (I), 此再与六氯环戊二烯 (II) 縮合而成 [美国专利 2 635 979 (1953)]。熔点 104°C , 为白色结晶, 蒸气压 6×10^{-6} 毫米 (25°C)。

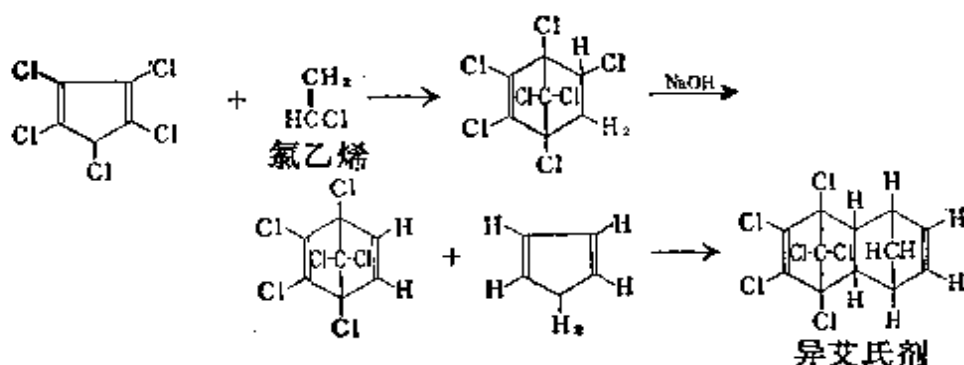
本品虽甚稳定, 但在土壤中以及在植物上慢慢氧化为桥氧 (endo-oxo) 型狄氏剂 (Dieldrin)。其反应与七氯相同, 对于土壤害虫有效。又对于为害茎叶的害虫亦为有一定毒效。日本近来多量用于旱田除虫, 也可与肥料混用,

毒性稍大, 大白鼠口服致死中量 (LD_{50}) 为 67 毫克/公斤体重。对于蔬菜, 饲料作用的撒布施用, 应注意其残留毒性。



丁、狄氏剂 (Dieldrin; 1,2,3,4,10,10-六氯-6,7-环氧-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢化-1,4-桥甲撑-5,8-桥甲撑萘) (1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8a-octahydro-1,4,5,8-endo-exo-dimethanonaphthalene) 系由艾氏剂与过醋酸作用而得 (英国专利 692 547)。熔点为 $176 \sim 177^\circ C$, 蒸气压 1.8×10^{-7} 毫米 ($25^\circ C$)。工业品为浅褐色鳞片状固体, 含为 85% 的狄氏剂及其他近似化合物, 为极端稳定的物质。应用面较艾氏剂广。对于稻黄潜蝇、*Chlorops oryzae* Mats、螟虫、食心虫 (水果、蔬菜类的) 等农作物主要害虫有效。此外对于土壤害虫亦有效, 但价格较艾氏剂为高。又本品对于蝇、蚊、蜚蠊等人体卫生害虫类具有持续的效果, 尤其是对于蜚蠊可做为毒饵, 具有良效。但本药剂对于淡水鱼有强毒性, 又与艾氏剂同, 对于哺乳动物有发生积累性中毒之虞。其毒性为大白鼠口服致死中量 (LD_{50}) 38 毫克/公斤体重。

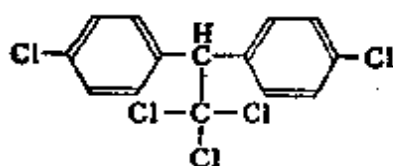
戊、异狄氏剂 (Endrin; 1,2,3,4,10,10-六氯-6,7-环氧-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢化-1,4-桥甲撑-5,8-桥甲撑萘) 为狄氏剂的主体异构体。制法系以艾氏剂的异构体异艾氏剂 (Isodrin) 用过醋酸环氧化而合成。异艾氏剂可由下式制得 (美国专利 2 676 132)。



异狄氏剂为在 200℃ 以上可以分解的白色结晶，工业品的纯度为 85% 以上。蒸气压 2×10^{-7} 毫米 (25℃)。为十分稳定的化合物，残效期长。应用面较狄氏剂尚广，而药力亦强。对于稻田螟虫与对硫磷（一六〇五）几具同样毒效，其他对于螟虫、夜盗蛾、瓜蝇、蚜虫、大豆潜蝇以及蔬菜、杂穀的害虫均为有效。本药剂的毒性强，大白鼠内服致死中量 (LD_{50}) 为 20~25 毫克/公斤体重。除了能以发生哺乳动物体内的积累中毒外，对于淡水鱼的毒性极强，为其特点。日本在养鱼的水田内禁止使用。

23.2.3 滴滴涕 (DDT; 4,4'-二氯二苯基三氯乙烷)

系于 1874 年由宰德勒 (Zeidler) 所合成。杀虫性是于 1938 年由 P. 穆勒 (Miiller) 所发现。



(i) 性质 纯品为熔点 108℃，比重 1.6 (20℃)，蒸气压 1.5×10^{-7} 毫米 (20℃) 的细小结晶，在水中不溶，酒精及甲醇中部分可溶，苯及丙酮中 60~80% 可溶。工业品为浅灰色，熔点约为 90℃，主成分为 *p,p'*-DDT 70~80%，其他尚含有 *o,p'*-及 *o,o'*-DDT 与 *p,p'*-和 *o,p'*-DDD (二氯二苯基二氯乙烷)。为稳定的化合物，但遇碱则由 >CH-CCl_3 基中脱除氯化氢而变为 DDE 而失却杀虫力。氯苯基为毒性基团，而氯乙叉基则为昆虫体内的类脂化合物的可溶基。

(ii) 制法 于 2 分子的氯苯与 1 分子的三氯甲醛中在 15~20℃ 滴加约为三氯甲醛八倍量的浓硫酸进行缩合。

(iii) 应用 杀虫力虽不甚强，但对于稻、麦、豆类、蔬菜、果树等的害虫广泛有效。又可用于防治蝇、蚊、蠓、蚤、蚋等环境卫生害虫。但蝇、蚊易对本品产生抗药性。本剂的毒性小，大白鼠的口服致死中量 (LD_{50}) 为 250 毫克/公斤体重。可按普通药物处理。对于淡水鱼苗，0.1 p.p.m. 即显示毒性。

23.2.4 六六六 (六氯化苯, 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷)

1825 年由迈克尔 (Michael) 及法拉第 (Faraday) 所合成，1942 年由法国的罗克 (Raucour) 及英国的斯累德 (Slade) 发现其 *r*-异构体具有杀虫效果。

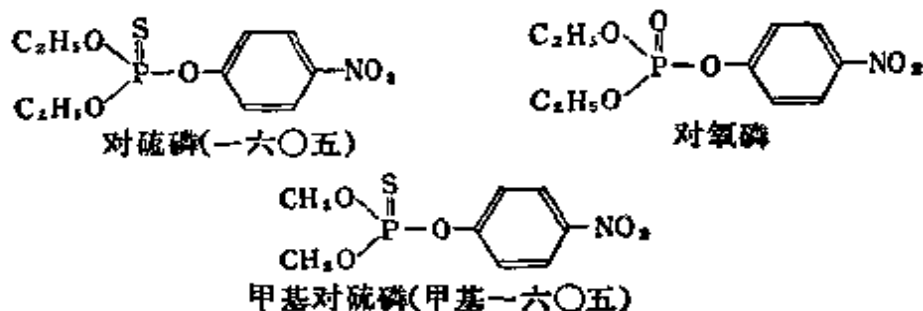
(i) 制法 系由苯与氯加成而得。于苯中通以氯气，在 10℃ 左右使之饱和，在 3000~5000 Å 波长的萤光灯下照射使之发生加成反应。又于苯中加入 1~2% 苛性钠水溶液，通入氯气而亦可加成。六六六有七种异构体，而

具有杀虫力者仅 γ -体(γ -六六六)一种。工业品中 γ -体的含量为12~13%。工业品经甲醇精制可得99%以上的纯品,称为林丹(Lindan),即高丙体六六六。

(ii) 性质 纯 γ 体(林丹)的熔点为112~113℃,白色结晶,具有特殊的刺激气味(由于加热)。比重1.85,蒸气压 9.4×10^{-6} 毫米。对于日光及酸稳定,但易被碱所分解。较之滴滴涕为不稳定,残效期亦较短。在水中仅有极微量溶解,在有机溶剂中溶解度大致与滴滴涕相似。

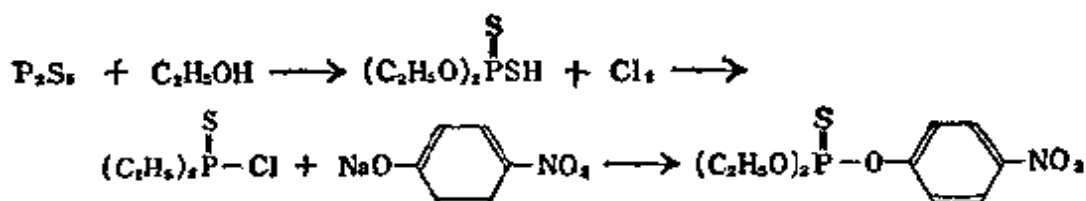
(iii) 应用 杀虫力较滴滴涕强,利用价值大。尤其是对于稻作物害虫即螟虫的效果大,对于浮尘子类亦有效,使用量较多。对于果树、蔬菜类的害虫虽亦有效,但将六六六的气味遗留于收获品中,会损害其原有的风味。对于人体卫生害虫其药效亦较滴滴涕为大,可用于室内熏蒸及森林害虫的防治。林丹的毒性为大白鼠口服致死中量(LD₅₀)125毫克/公斤体重。一般可当做普通药物处理。对于鱼毒为2ppm,2,对于鲤鱼鱼苗的毒性较小。

23.2.5 对硫磷(一六〇五; Parathion; O, O-二乙基-O-对硝基苯基硫代磷酸酯)



对硫磷是在1944年由拜耳公司G.希拉台尔(Schrader)所发现的有机磷杀虫剂,沸点157~162℃(0.6毫米),熔点6.1℃,比重(d_{25}^{25})1.265,蒸气压 6×10^{-5} 毫米(30℃)。几为无色无臭的液体。工业品的纯度约为97%,为浅褐黄色油状物,具有大蒜的气味,水中难溶,多数有机溶剂中可溶。

(i) 制法 先由五硫化磷与乙醇制得二乙基二硫代磷酸酯,于此中通入氯气使之成为O, O-二乙基硫代磷酸酰氯,然后与对硝基苯酸钠盐作用即得⁽¹⁾。



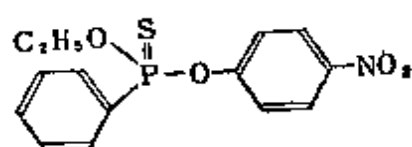
(ii) 性质 在碱性介质中容易水解,对于日光较不稳定,可被生物体内的磷酸酶所分解,成为O, O-二乙基磷酸及对硝基苯酚。对硫磷的杀虫力虽

强,但对于人畜的毒性亦极大(大白鼠的口服致死中量为5毫克/公斤体重)。这种毒性是由于对硫磷在生物体内迅速变为对氧磷,从而将神经细胞的胆碱酯酶严重抑制的关系。因而对于昆虫的杀伤力既大而同时对人畜也有毒。这一作用是有机磷杀虫剂的通性。

(iii) 应用 对硫磷在植物体内具有浸透性,为强力的杀虫剂,其效力与使用范围很广。除了稻田的大害虫螟虫外,另如果树蔬菜的食心虫、潜蝇、飞虱类。以及卷叶虫等重要害虫均为有效,也是日本目前多量使用的一种杀虫剂。但由于对人畜剧毒,故非理想的农药。

甲基对硫磷(甲基一六〇五),其毒性约为对硫磷的1/3,与伊皮恩(EPN)相同。较对硫磷不稳定,在苗圃中喷洒,残效期短,为其缺点。毒效与对硫磷大体相同,故近年有取代对硫磷之势。日本规定对硫磷与甲基对硫磷为“特定毒物”,禁止个人使用,仅能在指导者的监督下集体防治使用。

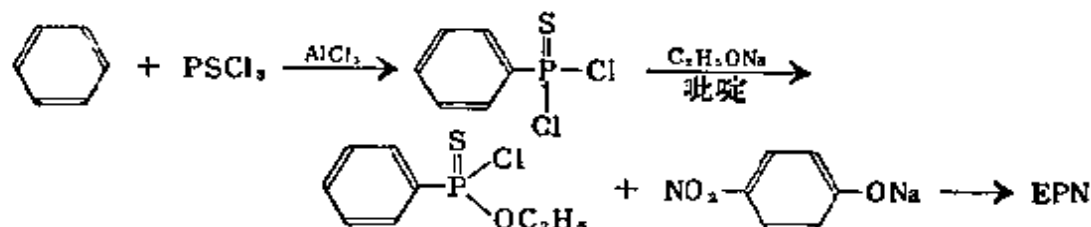
23.2.6 伊皮恩(O-乙基-O-对硝基苯基硫代苯基磷酸酯;EPN)



1949年开始制造(杜邦)。熔点为36℃,系白色结晶,比重(d_{25}^{25})1.268(工业品),蒸气压0.03毫米(100℃),在水中微溶,在多数有机溶剂中可溶。工业品为琥珀色的液体。在碱性介质

中易被水解。

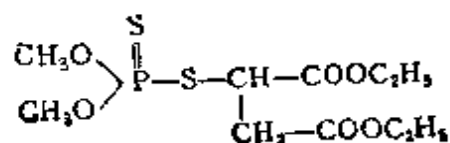
(i) 制法 先合成硫逐苯磷酰二氯,再于乙醇与吡啶中作用使成为O-2基硫逐苯磷酰氯,然后与对硝基苯酚反应〔美国专利2 503 390(1950)〕。



(ii) 性质 与对硫磷(一六〇五)相近似。大白鼠口服,致死中量(LD₅₀)为21毫克/公斤体重。应按照毒物规程处理。较对硫磷稍为稳定,当喷洒于苗圃时,对于螟虫的残效期为6天(对硫磷为4天)。对于植物的浸透性较对硫磷小。

(iii) 应用 对于稻田害虫螟虫的防治效果与对硫磷几相等。其他如对于稻黄潜蝇(*Chlorops oryzae* Matsumura)以及果树害虫类大体与对硫磷相同。

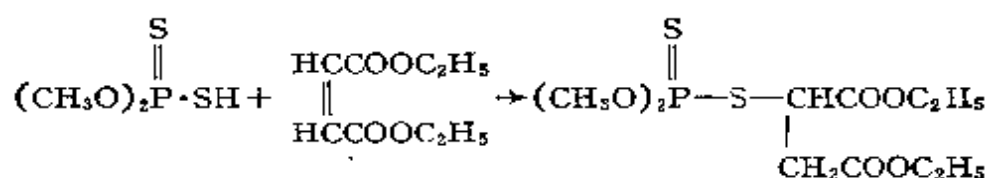
23.2.7 馬拉硫磷[S-(1,2-二羧乙基)-O,O-二甲基二硫代磷酸酯]



1950年联合化学公司(A.C.C.)开始制造。沸点156~157℃(7毫米),蒸气压 4×10^{-5} 毫米(30℃)。工业品的比重(d_{25}^{25})为

1.23, 純度約为95%。为黄褐色液体, 有强烈的蒜臭。在水中微溶, 在碱性介质中易水解。

(i) 制法 系由二甲基二硫代磷酸酯与順丁烯二酸乙酯縮合而得〔美国专利 2 578 652(1951)〕。



(ii) 性质 对于哺乳动物的毒性极小, 工业品的毒性为大白鼠口服致死中量 (LD₅₀) 800毫克/公斤体重。为現在市售农药中的低毒品, 可按普通药物处理。对于昆虫的杀虫力强并为速效性, 但在苗圃的植物体上易于分解, 残效期短。

(iii) 应用 对于蚜虫等吸液害虫的效果大, 多用于防治稻田的稻浮尘子, 飞虱类。其他如卫生害虫蝇、蚊、禽畜寄生螨类等的除治亦可应用, 是一种低毒药剂。

〔山本 亮〕

参 考 文 献

- 1) *Chem. Eng. Progress*, 43, No. 6, 286.
Ind. Eng. Chem., 31, No. 12, 1530.
- 2) 日本特許公告 昭27-3249, U. S. P. 2, 478, 265.
日本特許公告 昭29-995, U. S. P. 2, 473, 984.
- 3) *Vogelbach, Angew. Chem.*, 63, 378(1951).
O'collap, J. sci, Food & Agr., 3, 130 (1952).
- 4) *Topley, Chem. & Ind.*, 1950, 859. *William, Ind. Eng. Chem.*, 43, 950 (1951).
その他次の参考文献を参照されたい。
山本亮, “農薬学”, 南江堂 (1961).
Metcalf, “Organic Insecticide” (1955).
Martin, “Guide to the Chemicals used in Crop Protection”, 3rd Ed. (1957).

24. 医 药

24.1 总 论

24.1.1 概 述

最近由于石油化学工业飞跃发展的结果, 以前由其他化学工业所生产的多种产品, 由石油化学工业也能合成而且合成路线更加合理化, 其中过去以煤炭为主要原料的医药品, 最近依赖于石油资源者也在增多, 这是一件值得注意的事, 但石油产品直接用于医药者尚较少, 它们大多是医药工业的重要中间体。

24.1.2 医药品的概括

甲、以石油馏分为原料的医药品 根据日本药典所载, 有石油醚(沸点 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$, 比重 $0.66\sim 0.67$), 液体石蜡(比重 $0.886\sim 0.905$) 以及固体石蜡(熔点 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$), 这些都是由石油炼制工程中的特定馏分再经充分精制而得的产品。

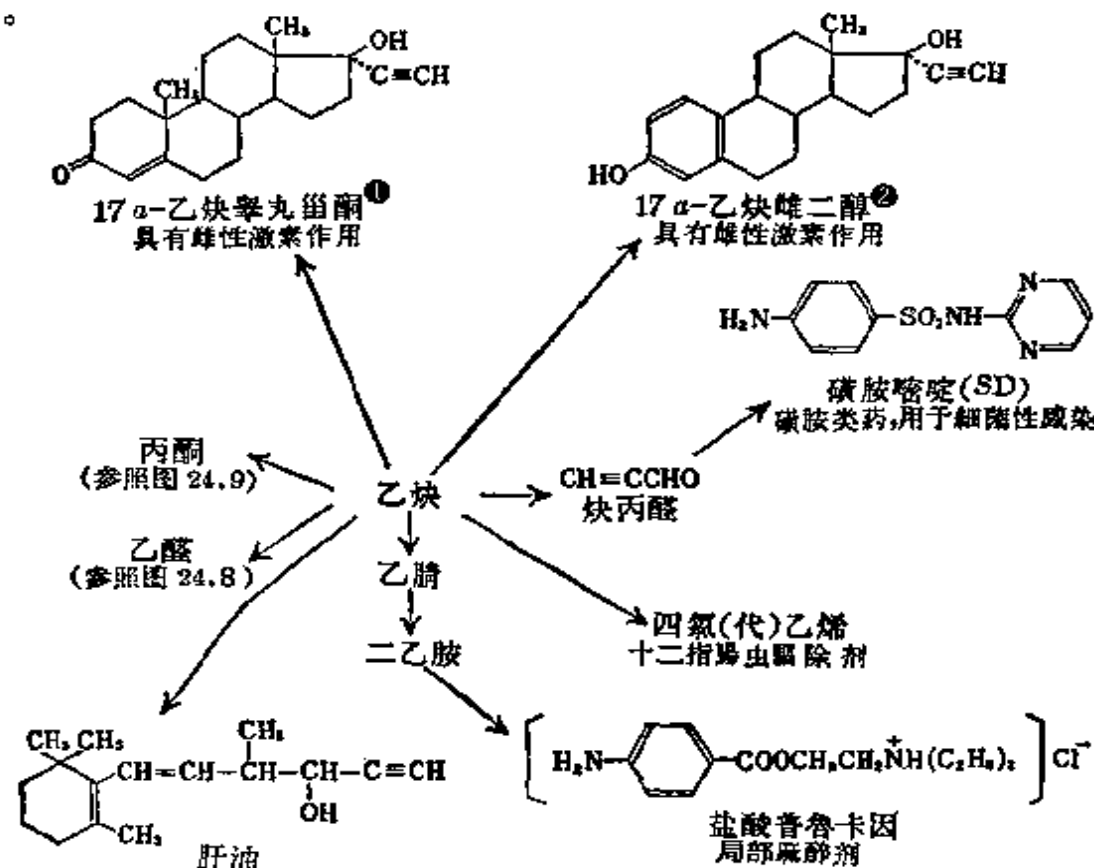
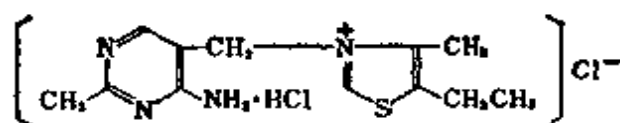


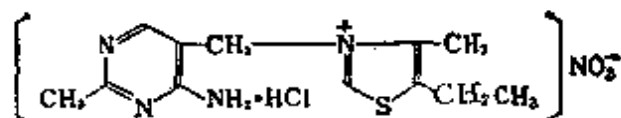
图 24.1 由乙炔及其衍生物合成的医药品

① ethisterone, 17 α -ethynyltestosterone.

② 17 α -ethynylestradiol.



維生素 B₁(盐酸硫胺)
脚气, 食欲不振, 胃腸障礙, 神經炎



硝酸硫胺
与盐酸硫胺同

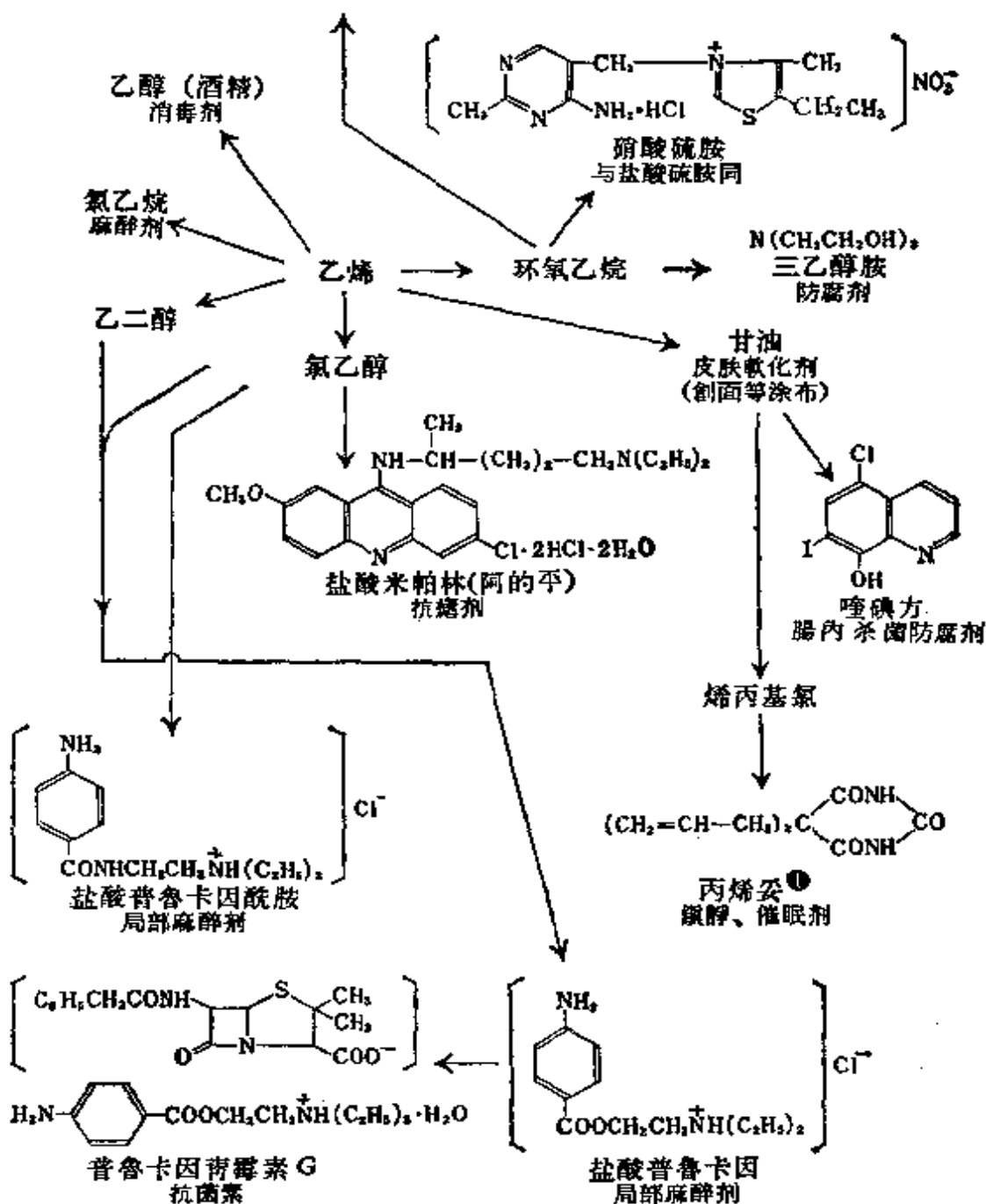


图 24.2 由乙烯及其衍生物合成的医药品

① **allobarbital.**

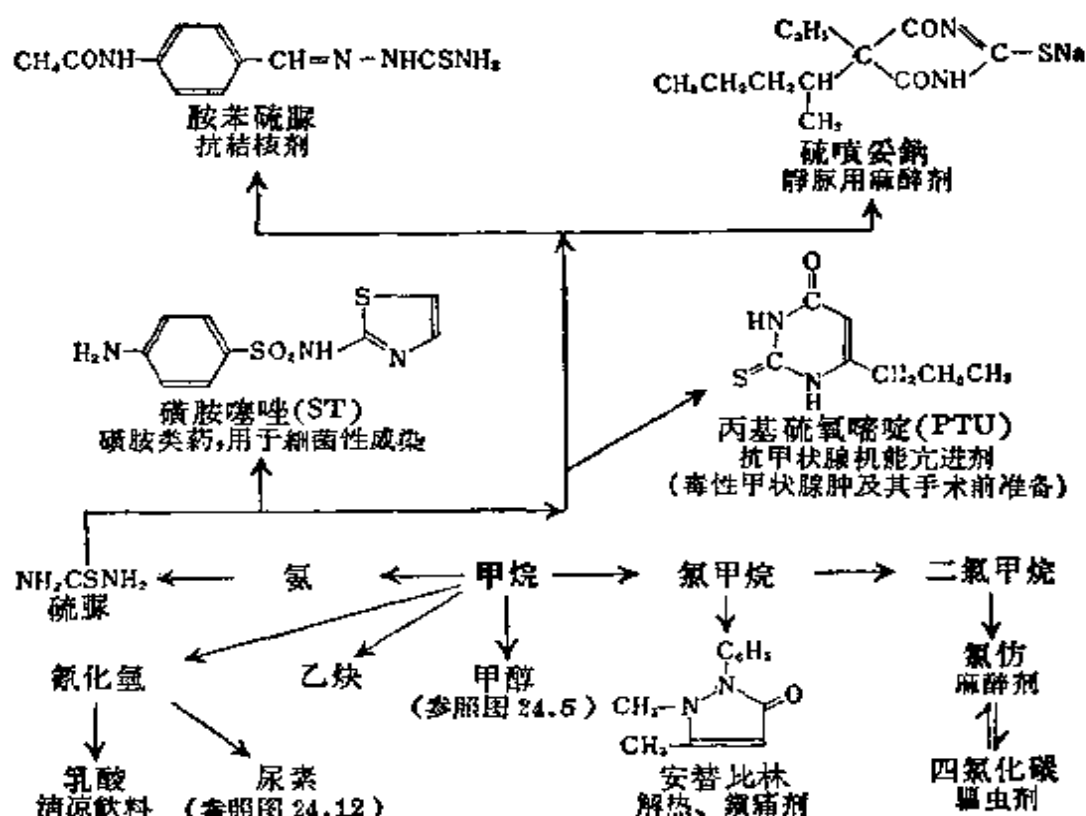


图 24.4 由甲烷及其衍生物合成的医药品

24.2 分 论

24.2.1 氯仿

甲、制法 参照IV, 10.3。

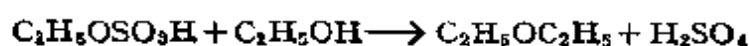
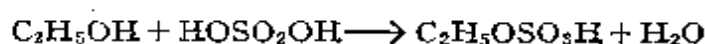
做为医药麻醉剂用的氯仿, 需要纯品。此时须将粗制品与水杨酸及磷酸氯 (或水杨酐) 作用, 生成结晶性的四水杨酸酯 $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO})_4 + 2\text{CHCl}_3]$ (熔点 $261\sim 262^\circ\text{C}$), 由是将母液分离出去, 精制后, 与水加热, 即得氯仿纸品。或将粗制氯仿在 -100°C 冷却使其一部结晶, 再由母液分离亦可。

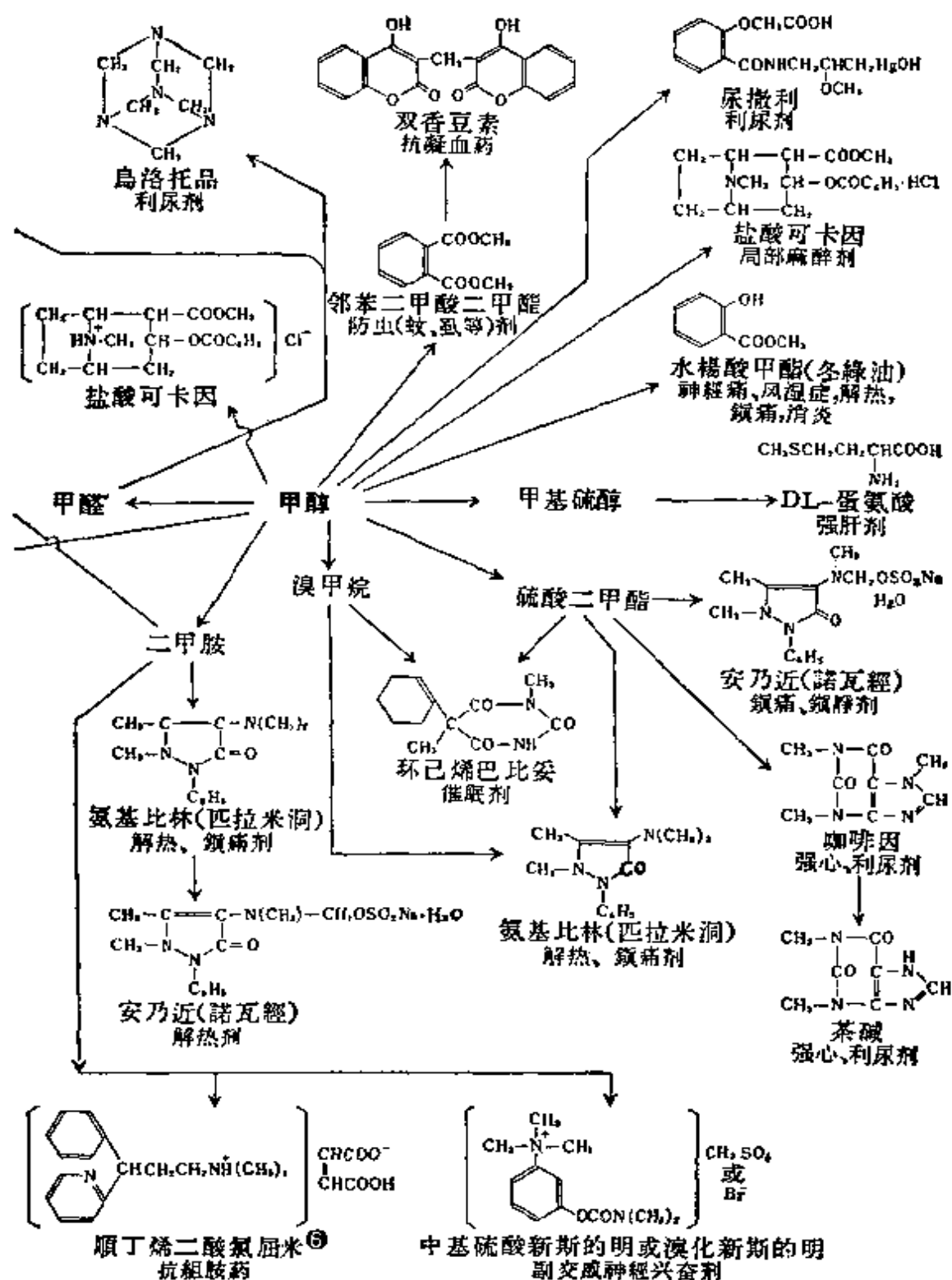
乙、应用 作为吸入麻醉剂、镇痛剂。

24.2.2 乙醚

甲、制法 乙醚主要是由酒精经浓硫酸脱水而制造的。工业上有大规模生产。

(1) 硫酸-乙醇法 乙醇与浓硫酸作用, 最初生成乙基硫酸, 此物再与乙醇继续反应, 经由下式而生成乙醚, 同时硫酸可再生。





衍生物合成的医药品

- ② 戊喹 (pentaquine) 又名五烷喹。——译者
 ④ Thonzylamine.
 ⑥ chlorpheniramine, chlor-trimetron.

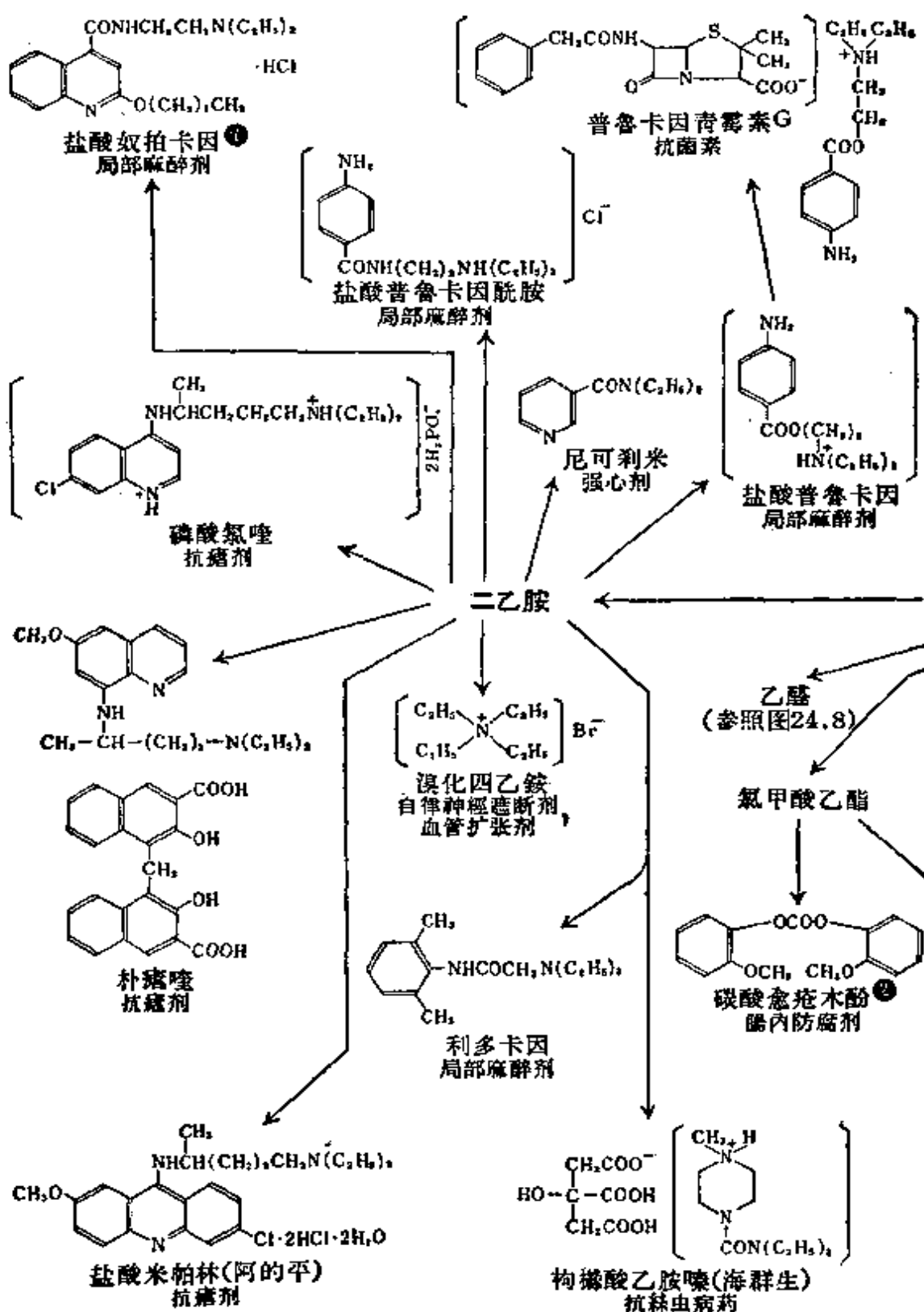
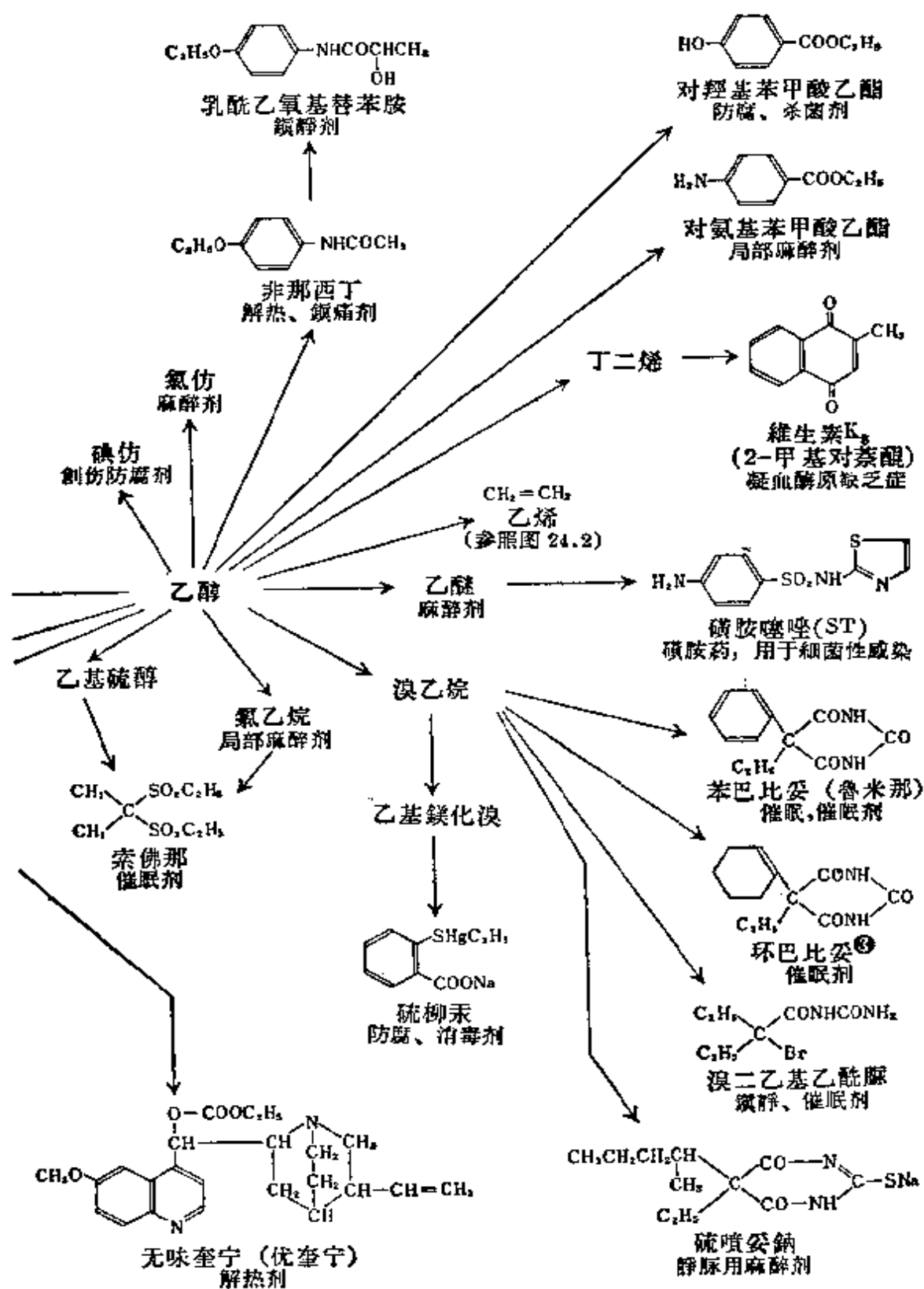


图 24.6 由乙醇及其

① nupercaine(dibucaine)hydrochloride.

② cyclobarbital, 或 etbylhexabital.



衍生物合成的医药品

② guajacol carbonate.

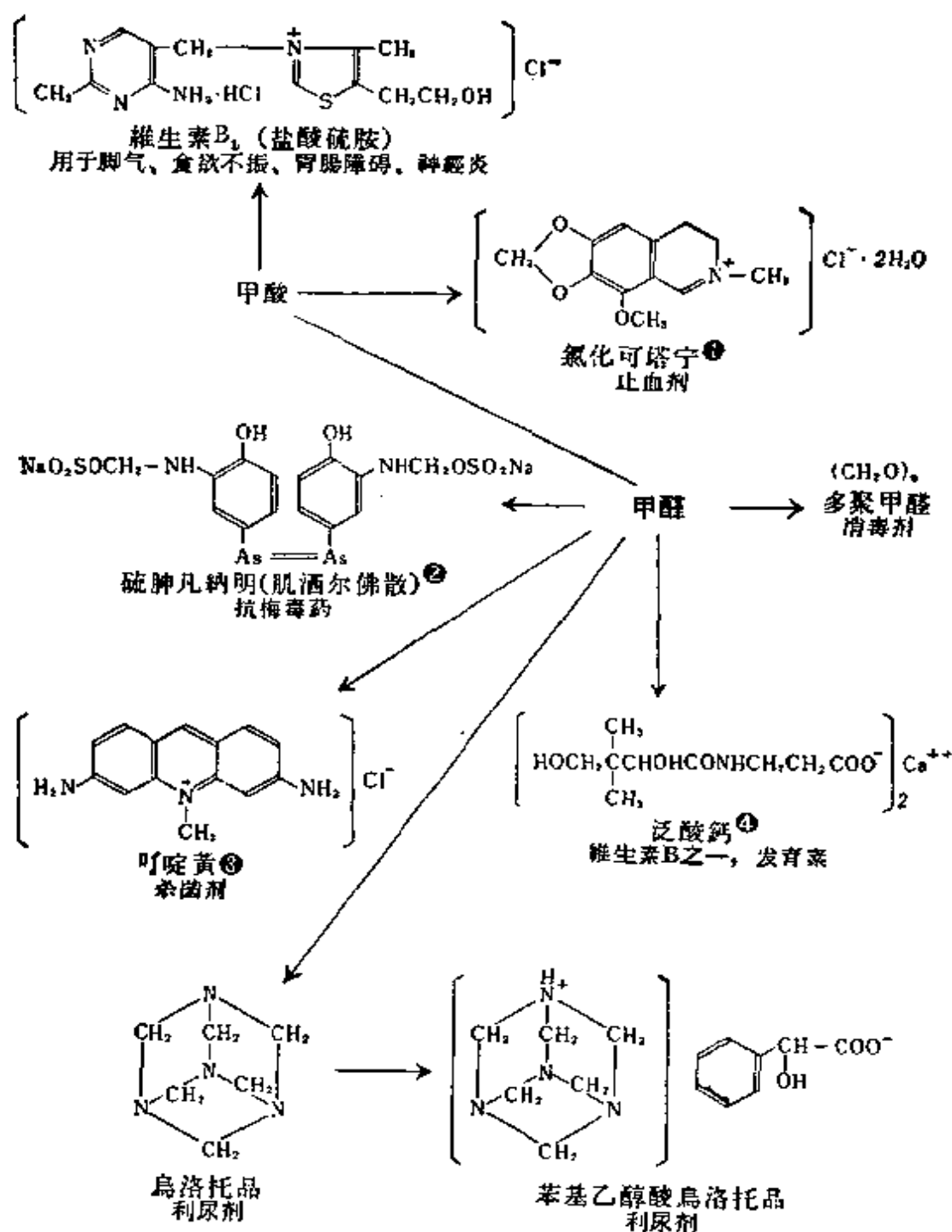


图 24.7 由甲醛及其衍生物合成的医药品

- ① cotarnine hydrochloride.
 ② sulfarsphenamine; myosalvarsan; myoarsenobenzole.
 ③ acriflavin; trypanflavin.
 ④ calcium pantothenate.

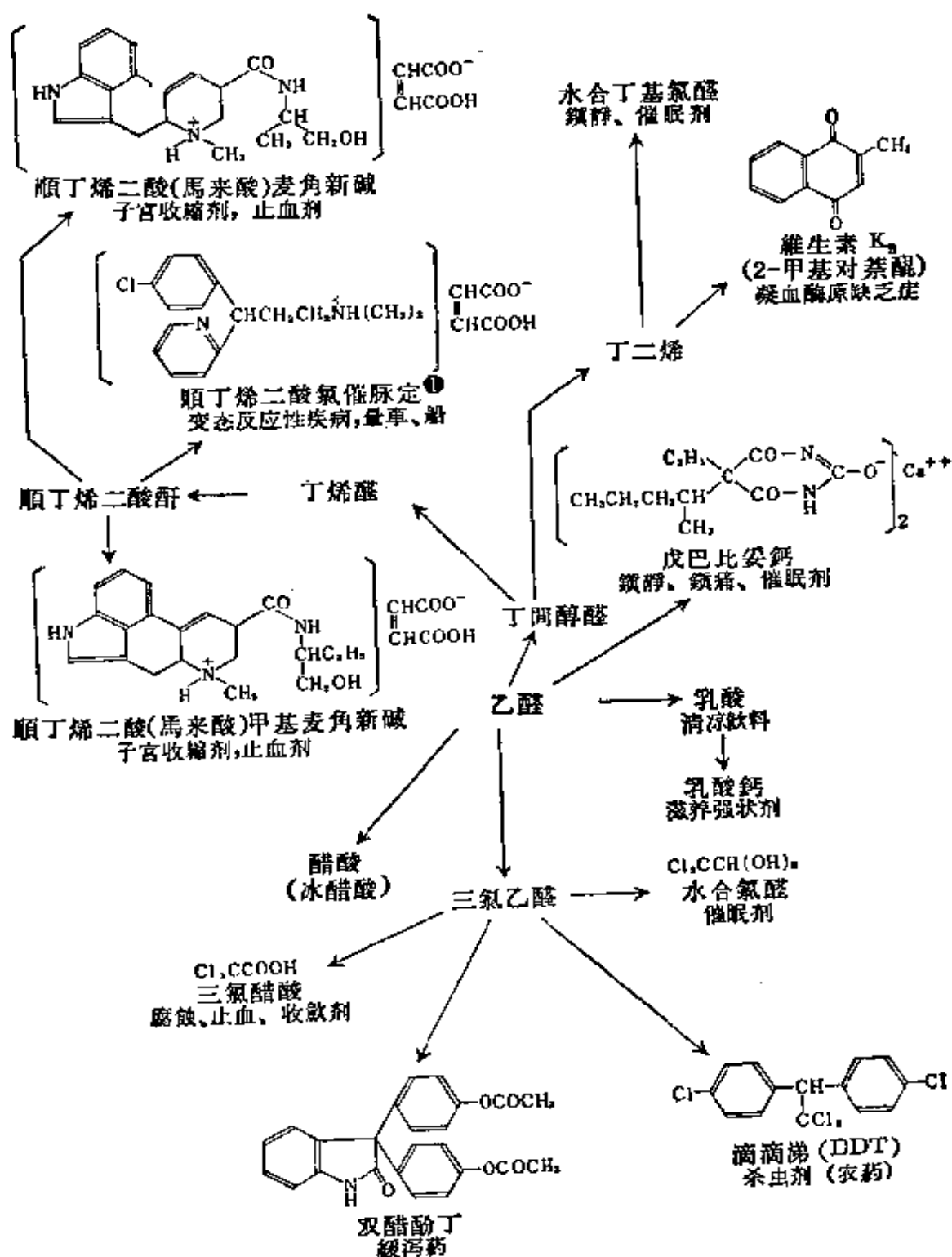
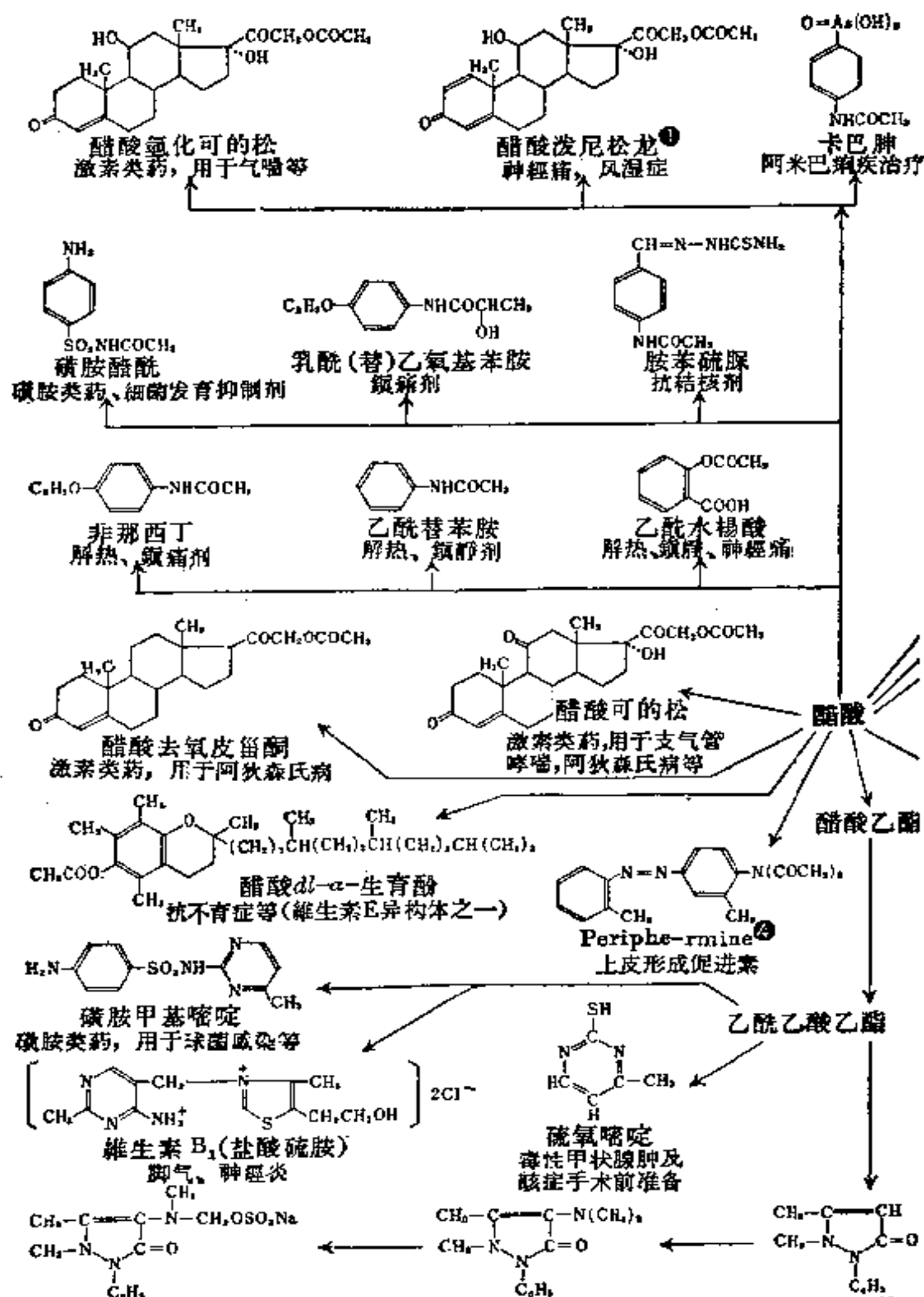
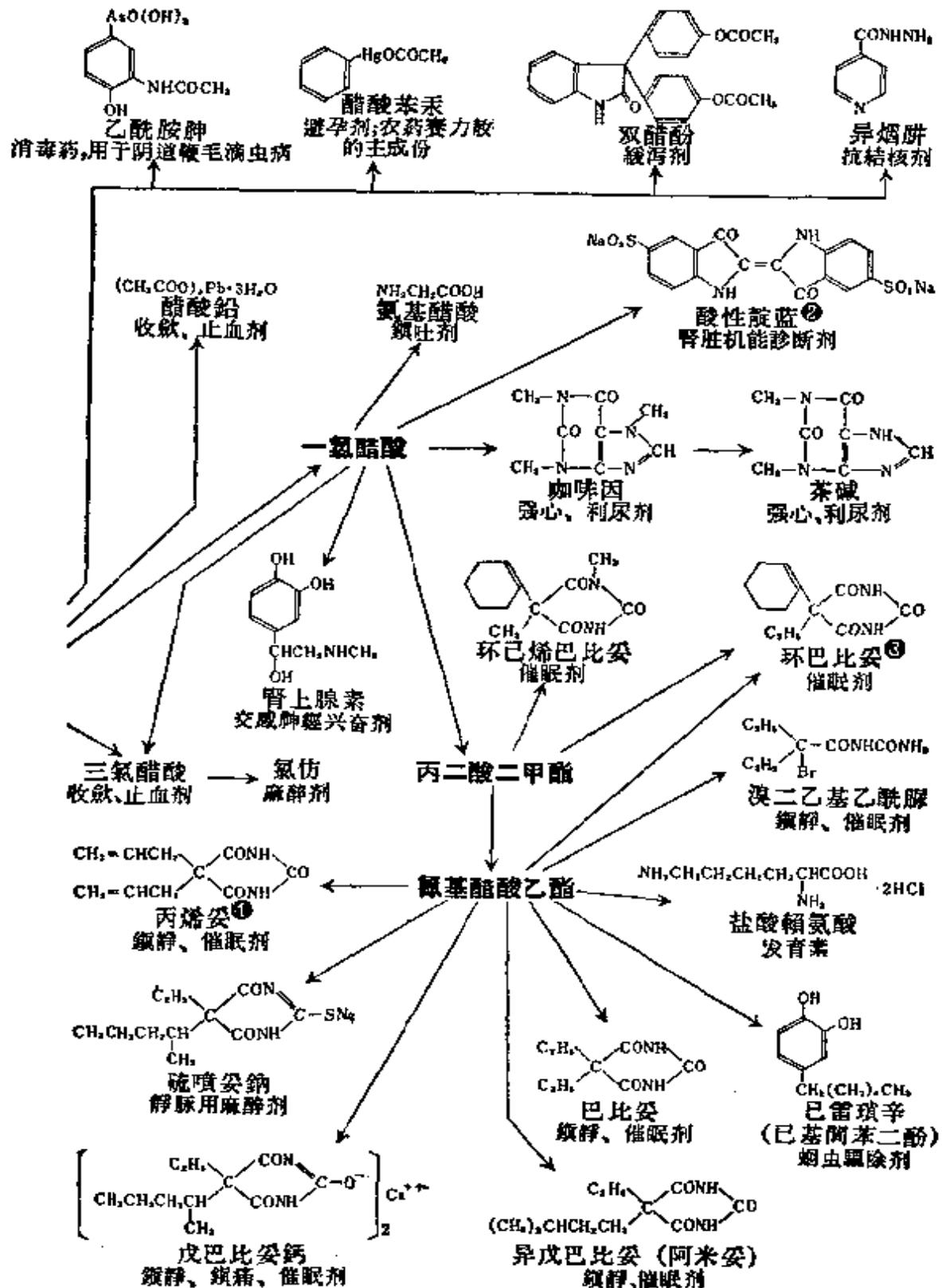


图 24.8 由乙醛及其衍生物合成的医药品

① chlorpheniramine (或 chlor-trimeton) maleate.





② indigocarmine.

④ 见图24.2注①。

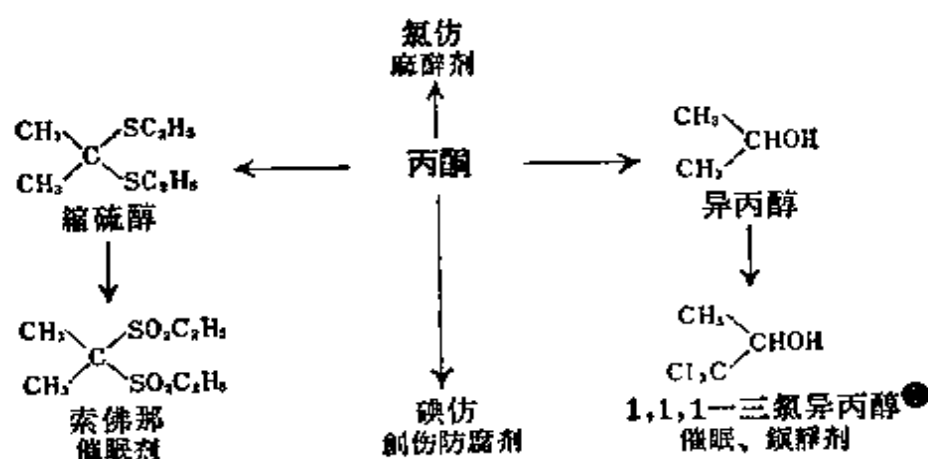


图 24.10 由丙酮及其衍生物合成的医药品

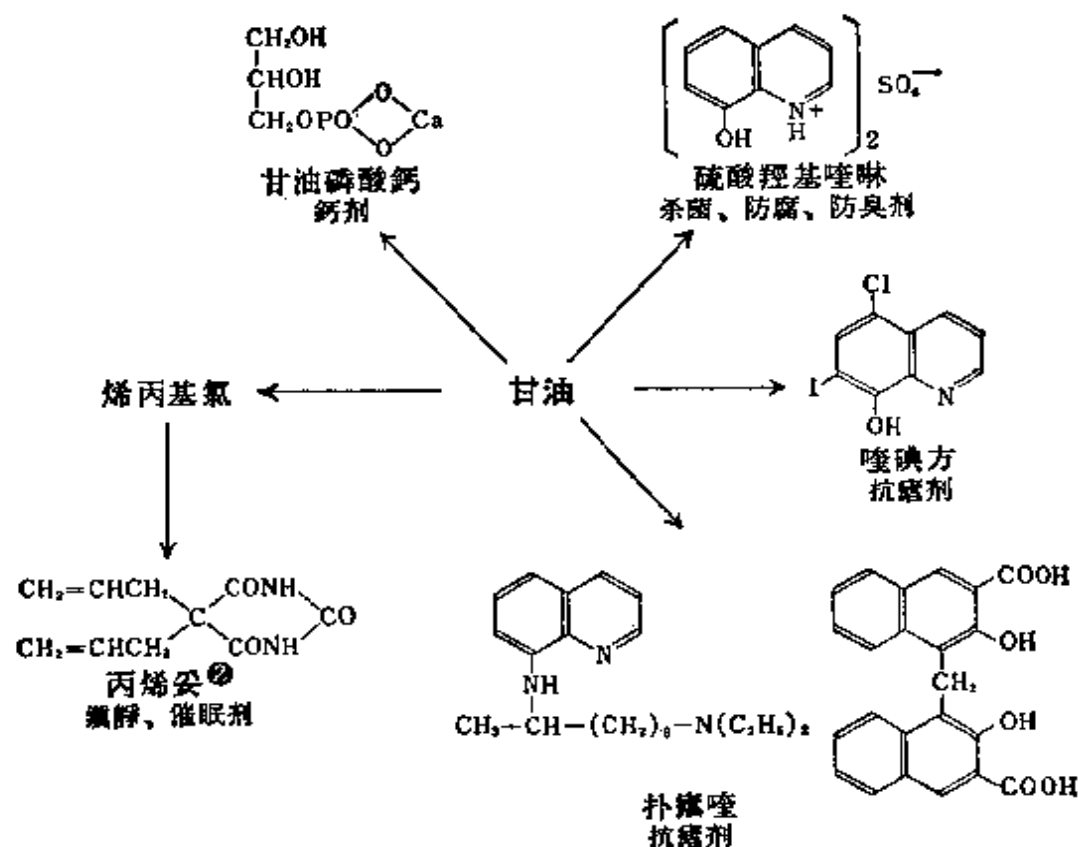


图 24.11 由甘油及其衍生物合成的医药品

① isopral.

② 见图24.2注①。

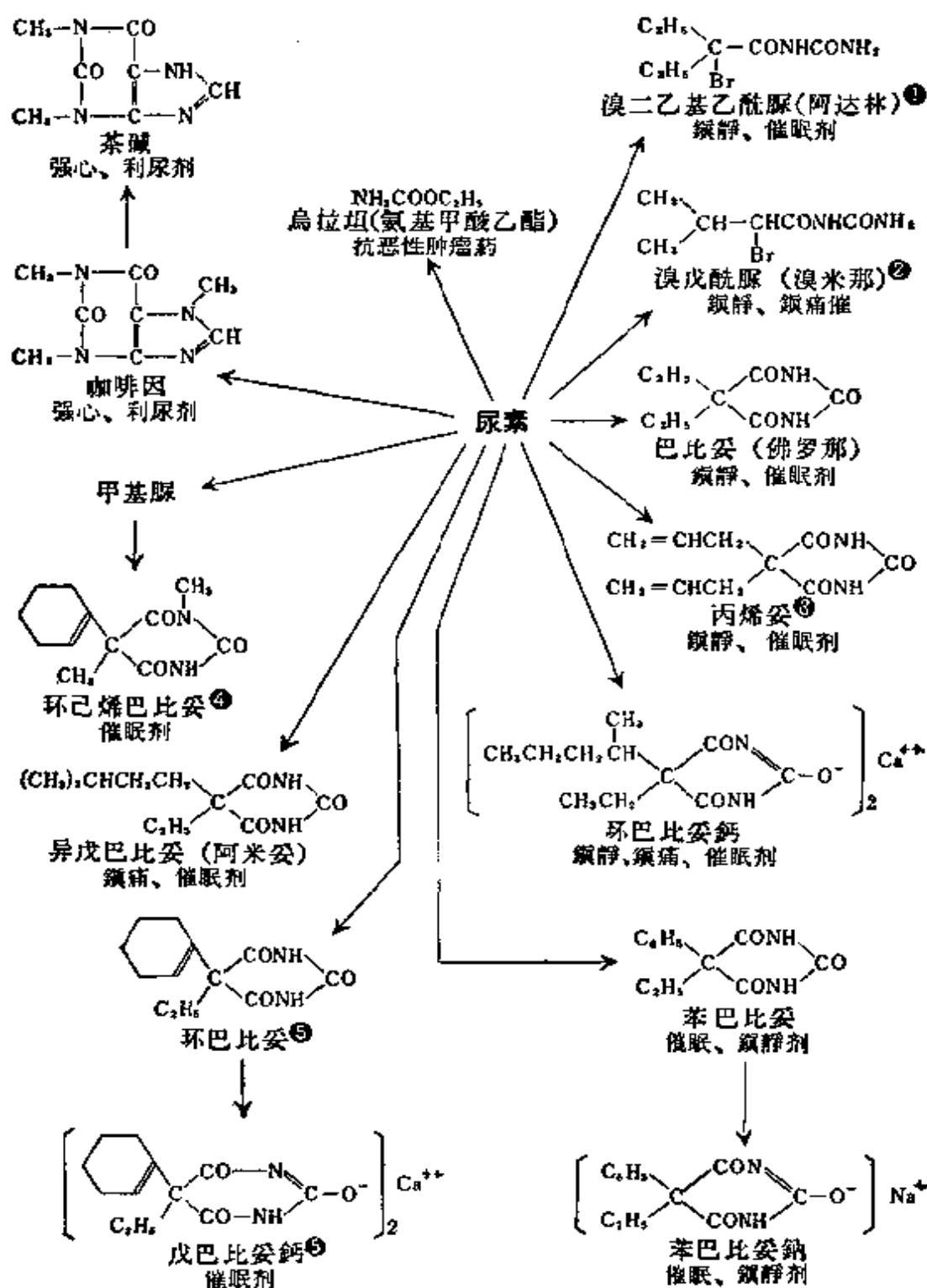


图 24.12 由尿素及其衍生物合成的医药品

- ① bromural.
- ② adalin, carbromal.
- ③ 见图24.2 注①。
- ④ hexobarbital, evipan, hexenal.
- ⑤ 见图 24.6 注④。

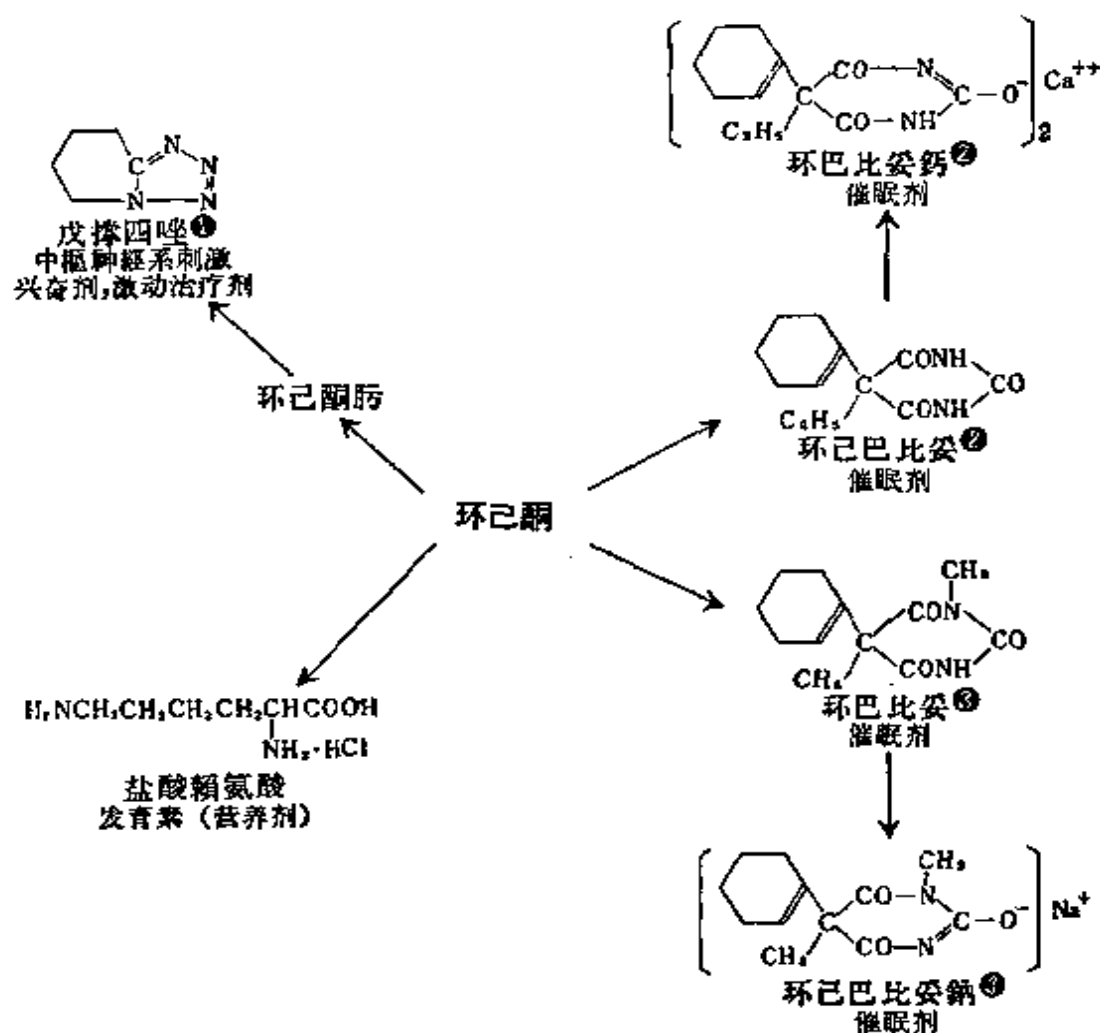


图 24.13 由环己酮及其衍生物合成的医药品

(ii) 其他制法 以乙醛加氢还原亦可制备乙醚²⁾。又以乙烯用浓硫酸吸收, 成为乙基硫酸, 加水加热亦可制造乙醚。

(iii) 麻醉用乙醚 1818 年法拉第 (Faraday)、奥尔菲拉 (Orfila) 以及杰克逊 (Jackson) 确认了乙醚的麻醉作用。1844 年由摩丁 (Morton) 用于吸入麻醉。1893 年经德国外科学会统计证实乙醚较氯仿的麻醉死亡率为少后, 很快成为常用的麻醉剂。用于麻醉的乙醚必须是纯净而全无其他杂质混入者。

含有水、酒精、乙醛的商品须先经水洗, 完全脱水后, 再行蒸馏以获得纯品。

此种乙醚, 为了防止其在贮藏中变质, 有种种方法^{3,4)}。

乙、应用 根据日本药典, 可用于火棉胶, 碘仿纱布及其他。外科手术上用于全身麻醉。对于血管运动神经有麻痺作用, 可使血管松弛, 但对于血

① pentetrazole, 即 1,5-戊撑-1,2,3,4-四唑。——译者

② 见图 24.6 注③。

③ 见图 24.12 注④。

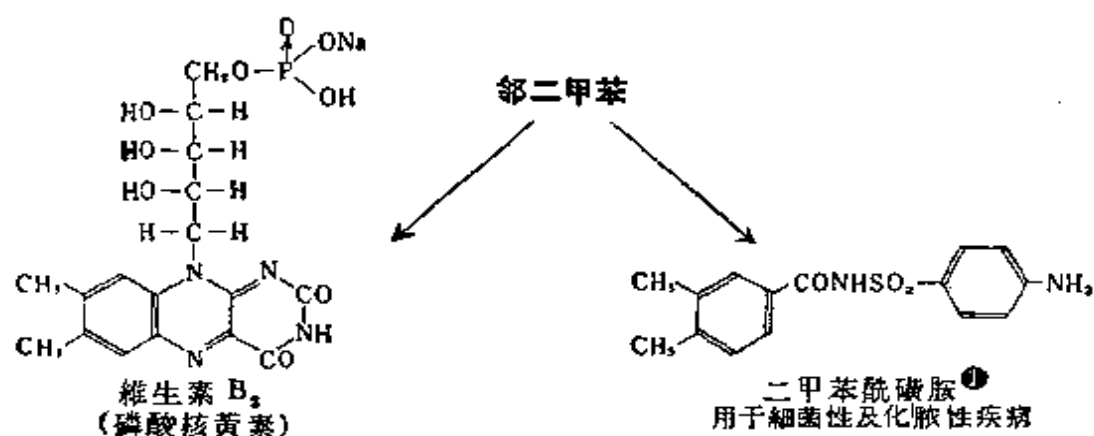


图 24.16 由二甲苯及其衍生物合成的医药品

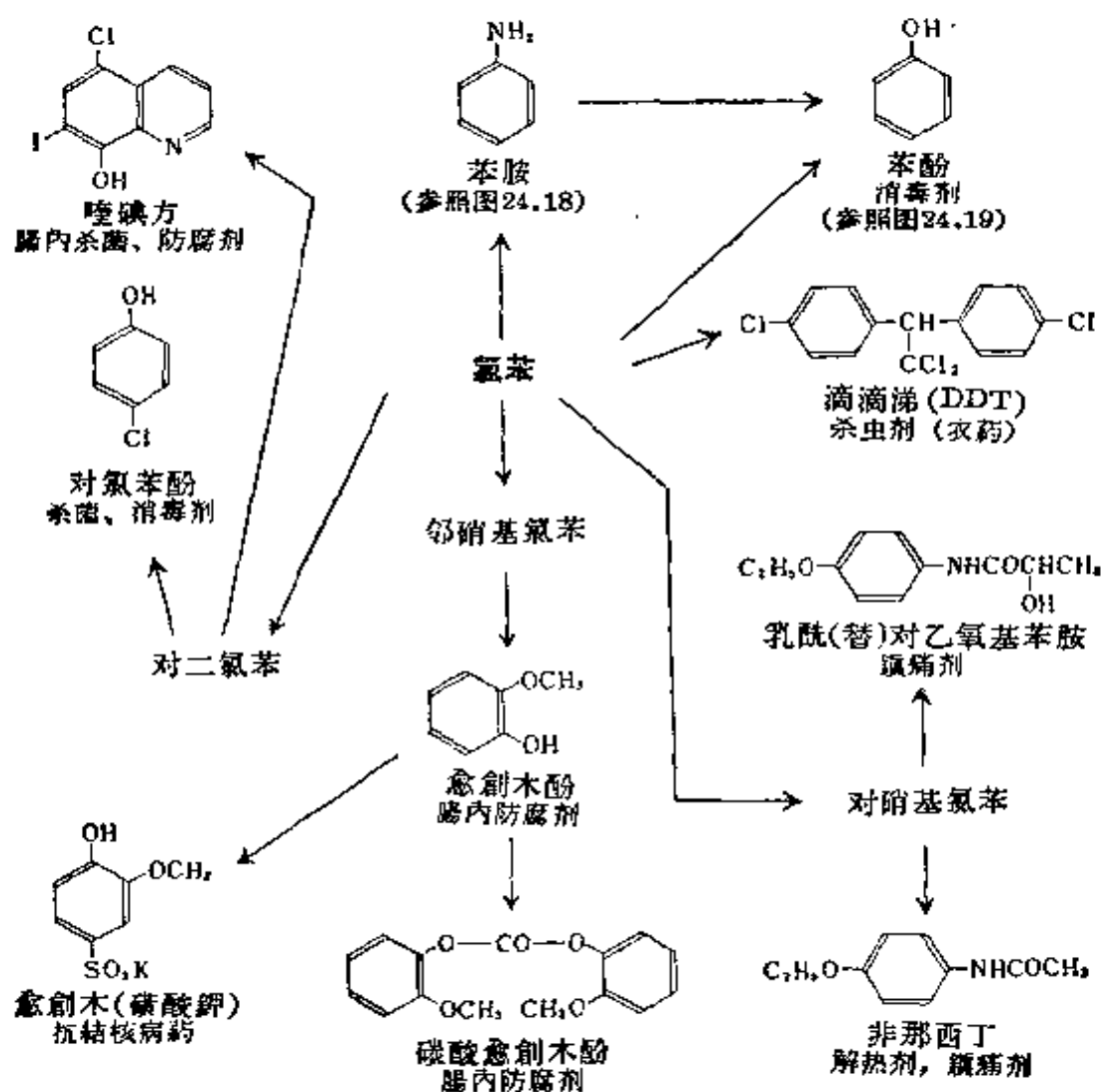
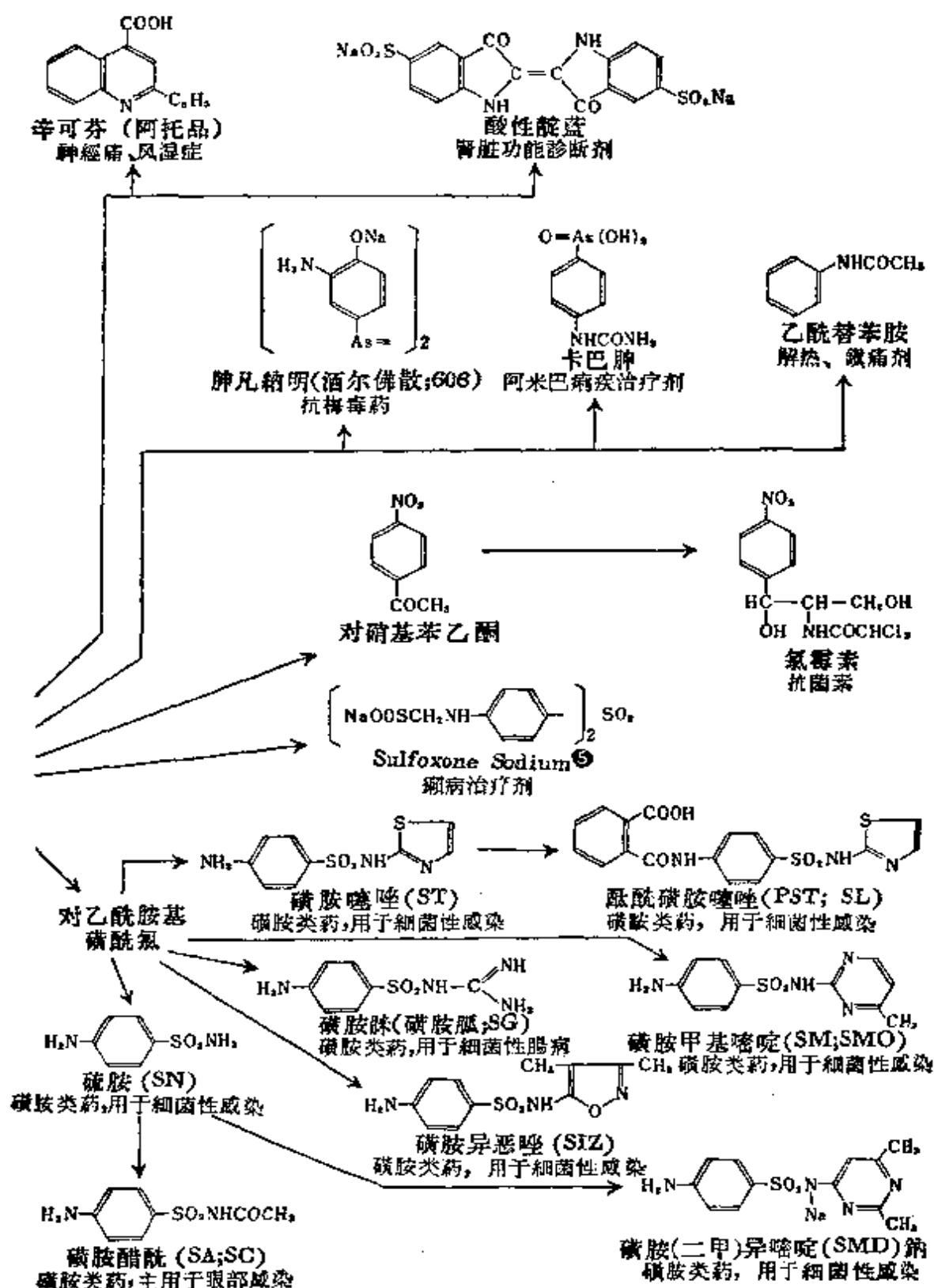


图 24.17 由氯苯及其衍生物合成的医药品

① xyloylsulfamine.



衍生物合成的医药品

① 见图24.10注②。

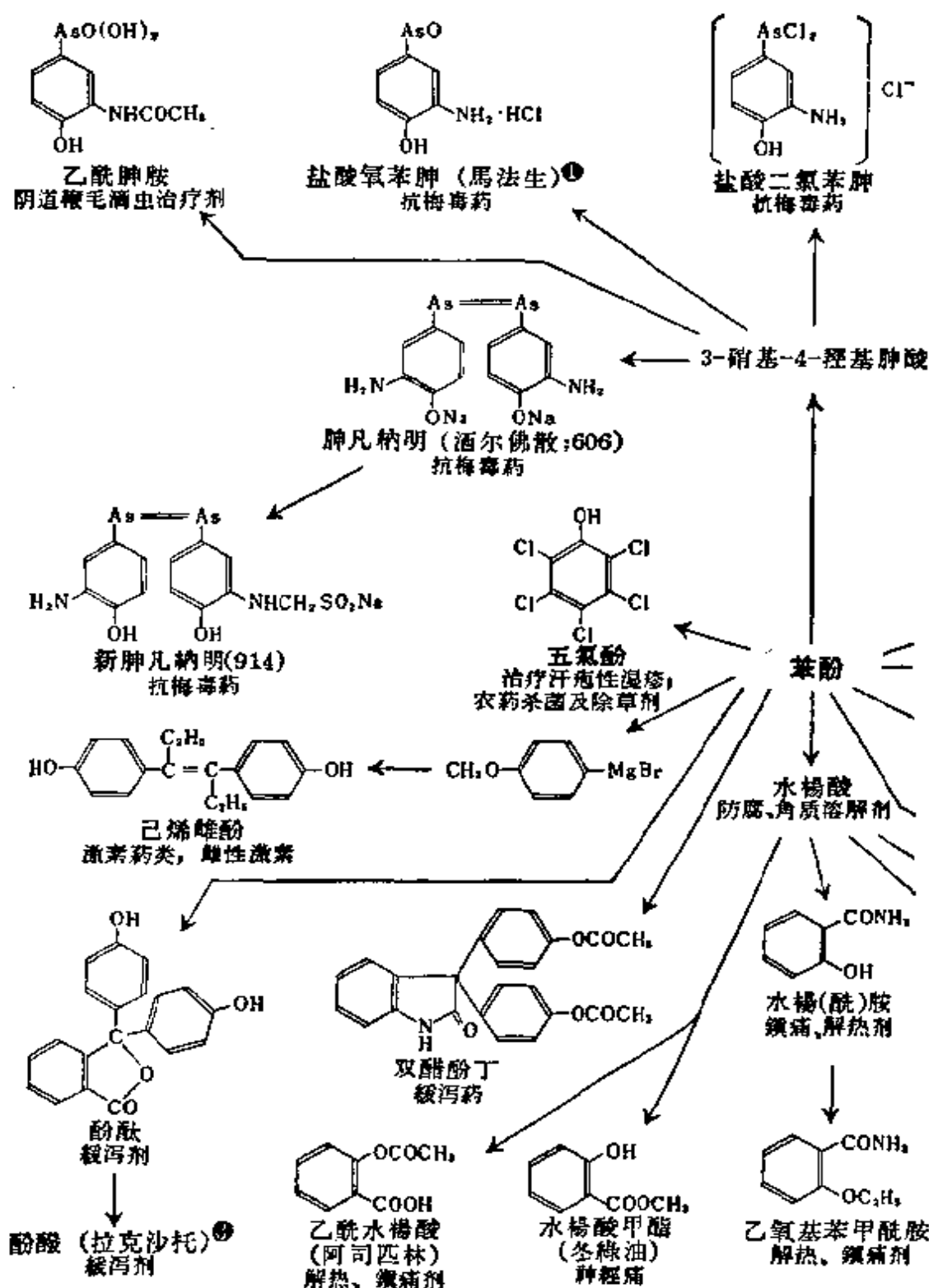


图 24.19 由苯酚及其

① oxophenarsine (marpharsen) hydrochloride.

② cinnapryne.

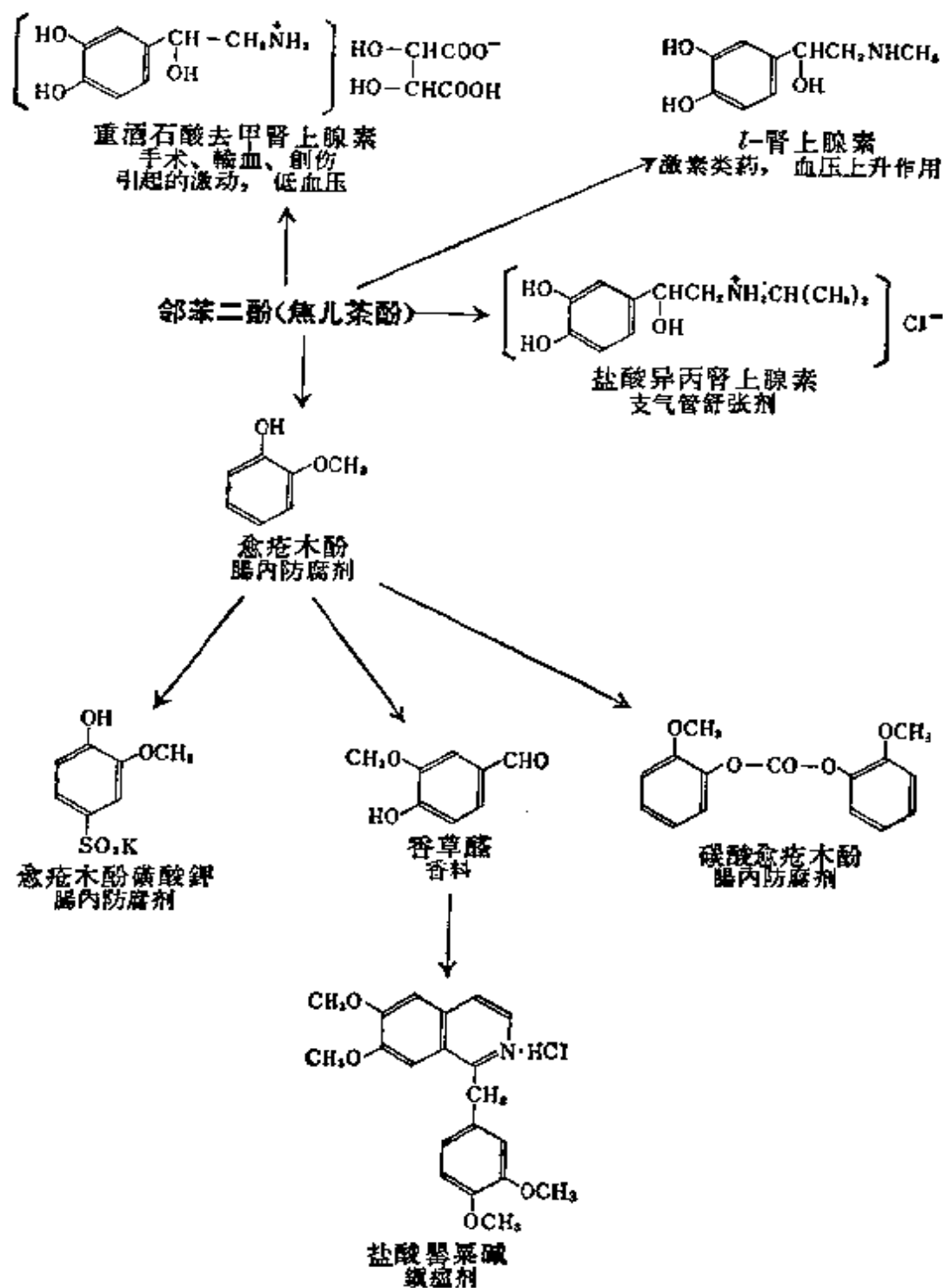


图 24.21 由邻苯二酚(焦儿茶酚)及其衍生物合成的医药品

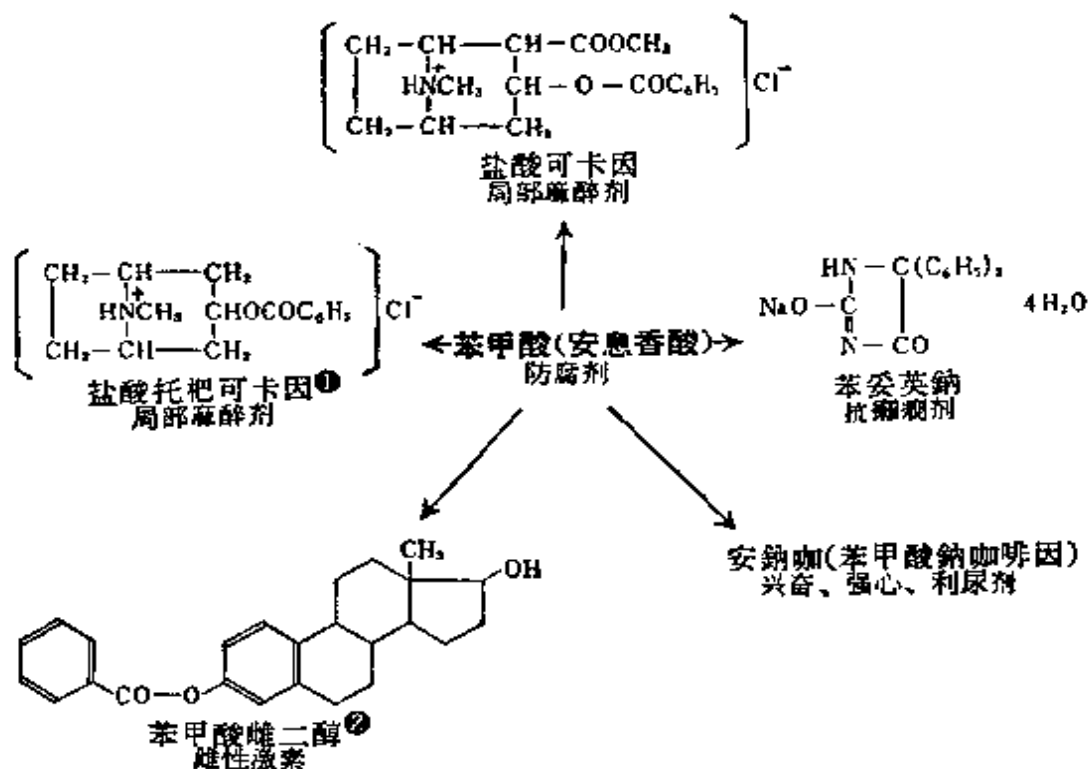


图 24.23 由苯甲酸(安息香酸)及其衍生物合成的医药品

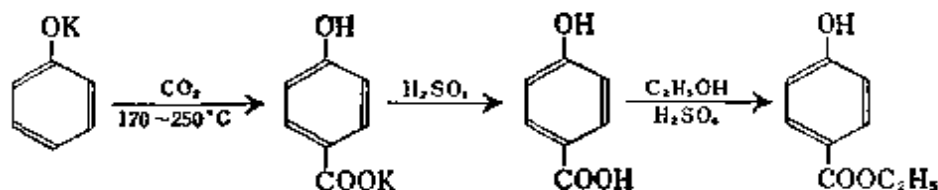
24.2.4 苯甲酸(安息香酸)

甲、制法 参照Ⅳ, 15.6

乙、应用 苯甲酸除用于医药外, 又为防腐剂, 也是合成医药的原料。

24.2.5 对羟基苯甲酸乙酯(或丁酯)

甲、制法 根据柯尔贝-史米特(Kolbe-Schmitt)反应, 以苯酚钾为原料, 在加压下通入二氧化碳加热进行反应后, 再以乙醇与硫酸进行酯化^①即得。



如果以丁醇与硫酸进行上述酯化反应, 则得对羟基苯甲酸丁酯。

乙、应用 两种酯类均可用作防腐与杀菌剂。此外丙酯亦可用为防腐剂。

24.2.6 醋酸

甲、制法 参照Ⅳ, 11.5。

乙、应用 在医药方面29~31%的醋酸水溶液为止渴药或利尿剂等。醋酸又为重要的医药合成原料。

① 见图24.5注④。 ② estradiol benzoate.

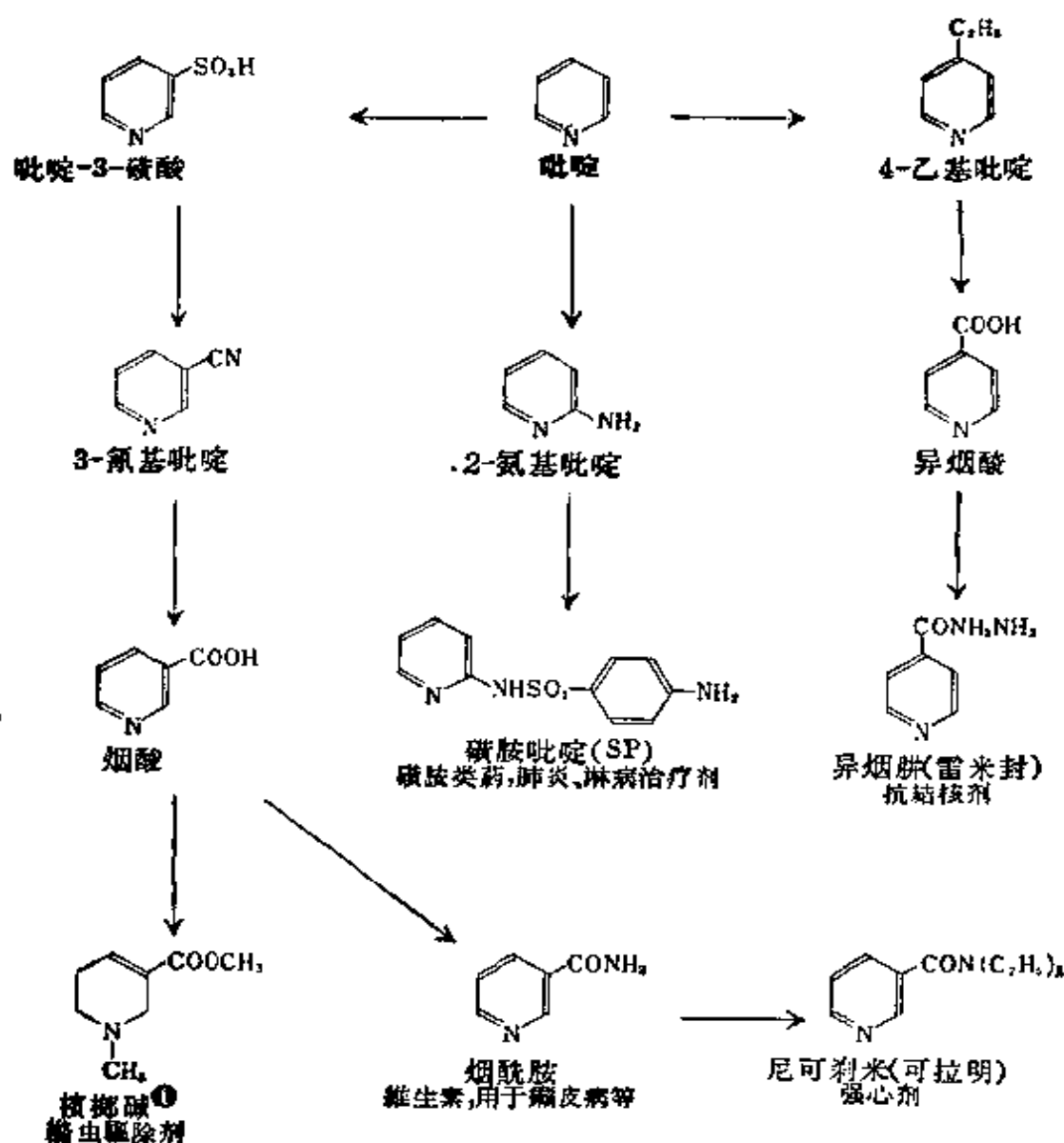
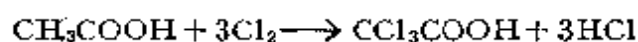


图 24.26 由吡啶衍生物合成的医药品

24.2.7 三氯醋酸

甲、制法

(i) 以醋酸为原料 冰醋酸以碘、硫黄、红磷等为催化剂, 于直射日光下加热进行氯化, 经一氯及二氯醋酸而生成三氯醋酸。



(ii) 由三氯乙醛或水合三氯乙醛为原料 以三氯乙醛或其水合物用发烟硝酸或高锰酸钾氧化即得⁹⁾。

乙、应用 用于腐蚀、收敛及止血剂。又可使蛋白沉淀, 故为血清等的除蛋白剂, 在生物化学上较为重要。

① arecoline

24.2.8 氯乙烷

甲、制法 参照IV, 12.10。

乙、应用 氯乙烷在医药上用为局部麻醉剂。

24.2.9 尿素

甲、制法 参照V, 21.2。

乙、应用 尿素可用为利尿剂, 又为镇静催眠药的合成原料。

24.2.10 甲醛

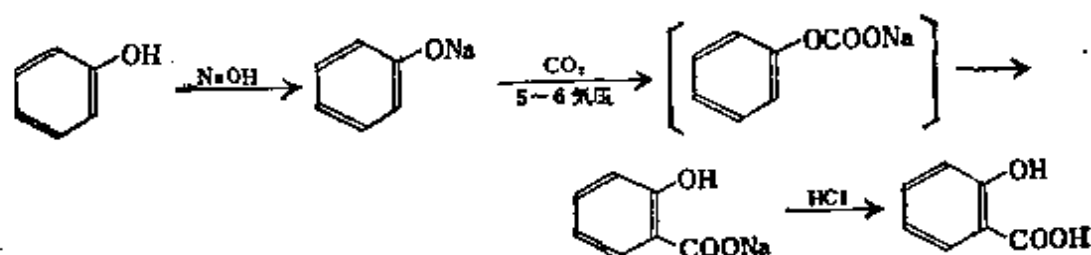
甲、制法 参照IV.10.4。

乙、应用 杀菌力强, 为重要的消毒剂。又为医药合成的原料。

24.2.11 水杨酸

甲、制法

(i) 以苯酚为原料的制法 工业上专以苯酚为原料经柯尔贝-史米特反应而制得。先以苯酚制成钠盐, 于加压下与二氧化碳作用生成水杨酸。



(ii) 以邻-甲苯胺为原料的制法 本法虽可制造, 但在工业上其意义不大。

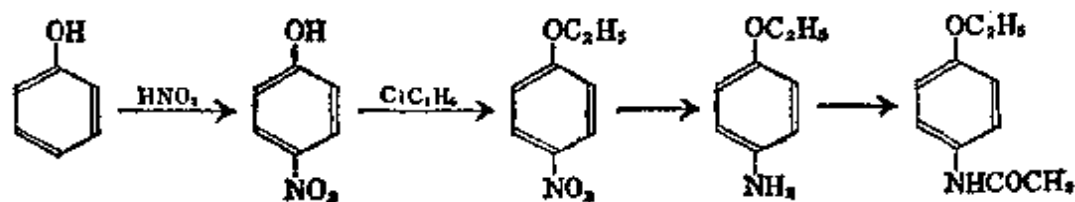
乙、应用 水杨酸在医药上用于解热、镇痛, 尤其是对于风湿症特别有效, 又可用于皮肤病。最大用途为防腐剂, 尤其用于日本酒的制造, 其量较多。又为医药的合成原料。

24.2.12 菲那西丁

甲、制法

(i) 以苯酚为原料的制法 菲那西丁、安替比林以及阿斯匹林都是大规模合成的产品。工业上的制法只有一种, 是以苯酚为原料由下法合成的。

先将苯酚硝化为对硝基苯酚, 再使之变为钠盐, 于氯乙烷及酒精溶液中, 在氢氧化钠存在下使之反应生成对硝基苯乙醚, 经铁与盐酸以贝尚 (Béchamp) 还原法变为对氨基苯乙醚, 再经乙酰化而得菲那西丁。

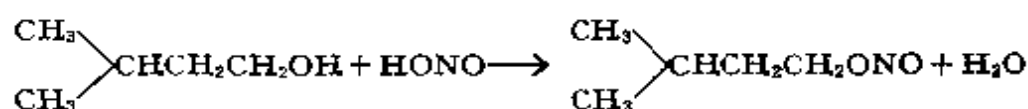


(ii) 其他制法 此外尚有由于氯硝基苯的制法以及由一克分子对氨基苯乙醚生成二克分子非那西丁的制造方法⁷⁾。

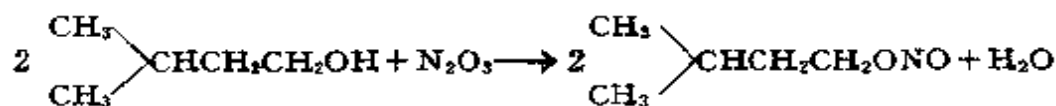
乙、应用 非那西丁为副作用较小的重要解热及镇痛剂。

24.2.13 亚硝基戊酯

甲、制法 以异戊醇与亚硝酸钠水溶液相混，于冷却搅拌下滴加硫酸进行制备^{8,9)}。



又可于淀粉中缓缓加入少量硝酸并加热，所生三氧化二氮引至 100℃ 的异戊醇中即得。



乙、应用 具有麻醉血管运动神经及扩张血管的作用，用作狭心症、心脏性哮喘、偏头痛、癫痫等的吸入剂。

[龟谷 哲治]

参 考 文 献

- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1) 参照“有机药品制造化学”，上，中，下 I, II (广川书店)。 | 5) Brunner, <i>Ann.</i> , 351, 313 (1907). |
| 2) Ger. P. 317,589. | 6) Judson, <i>Ber.</i> , 3, 782 (1870). |
| 3) 松岡, 薬誌, 448, 543 (1919). | 7) Ger. P. 48,543. |
| 4) 渡辺, 薬誌, 603, 478 (1932). | 8) Witt, <i>Ber.</i> , 10, 915 (1886). |
| | 9) "Org. Syntheses", 18, 7 (1938). |

25. 石油添加剂

25.1 燃料油添加剂

当前使用的燃料油添加剂品种相当的多，一一叙述势不可能。兹仅就添加剂的种类、机能、成分、主要市售商品概括列表于25.1。

一般燃料油的添加剂，不象润滑油添加剂那样起着重要的作用。尤其是四乙基铅几乎可以添加于所有的汽油，而抗氧化剂、脱气剂以及防腐蝕剂亦相当普遍地用于汽油以及喷气燃料。但市售重油中是不含添加剂的，这恐系从经济角度出管，在允许添加量的范围内，没有更为有效的添加剂的关系。今后随着添加剂生产上的改进和品质的改良，物美价廉的添加剂的发展是不难想象的。

〔伊集院 武雄〕

25.2 润滑油添加剂

一般的润滑油，由于是价廉而又易于大量获得的材料，故主要采用石油系润滑油。此外还有酯、醚、硅油，有机硅酸盐、有机磷酸盐等合成油亦用作特种用途的润滑油。为了补强这些润滑油原有的性能，或给与其原来所不具备的性能，以扩大润滑油的使用范围，并提高其安全度，所以有种种添加剂出现。

25.2.1 清净分散剂

为了提高柴油的性能，以防止活塞环的固结，二环烷酸铝(dinaphthenate)虽能收到显著效果，但由于它有促进氧化的副作用，故已渐为烷基苯酚衍生物的钙或钡盐所代替。酚盐的酸中和力亦佳，故现在广泛使用。此外，石油磺酸的钙或钡盐亦可併用，尤其是含有过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的磺酸盐为人们所喜用。对于船用柴油机的汽缸油方面亦广为使用。随着机器用润滑油净化程度的提高，润滑油本身的沉渣生成倾向有所减轻，而炭、醛、酸、水、铅化合物等燃烧生成物吹入曲轴箱内而造成机器内部的污秽，则有所增多。微细胶状分散的清净分散剂可对这些燃烧生成物发生作用从而抑制其凝集，如能分散为0.5微米以下时，可以防止上述物质的沉降。尤其是当曲轴箱的温度低时，水分易于凝缩，此时对于肥皂型的清净分散剂具有较强的分解倾向。在这种情况下，可以使用耐水性的磺酸盐系清净分散剂（于异丁烯液态聚合体中加以 P_2S_5 ，使之反应，水解后再使之成为钡盐）。另由于十二烷基甲基丙烯酸酯与二乙基氯基甲基丙烯酸乙酯共聚的无灰清净分散剂

的出現，對於丙烯腈、反丁烯二酸酯、順丁烯二酸酯等予以適當共聚以制高分子化合物的方法亦在進一步探討之中。

25.2.2 粘度指數增加劑

潤滑油的溫度與粘度變化關係的衡量尺度有粘度指數 (V.I.)，此點業已廣泛應用。粘度指數以近於 100 者為佳。隨著潤滑基油的精制，芳香族成分多被除去，因而粘度指數可以提高，但因原油之不同，這樣做在經濟上則有其一定限度。將 α -烯烴經過聚合所得粘稠的油少量加入於基油時，其粘度增大，可以提高粘度指數。近來多以異丁烯或烷基丙烯酸酯聚合所得橡膠狀高分子聚合體做為主要的粘度指數增加劑。這一類的稠性機械潤滑油除了低溫起動容易外，隨著滑速的變化具有表現粘度改變的特性，故在開停運轉較頻繁的都市地帶可以節省燃料，並可減少燃燒室內部的析出物。做為動力傳遞用的各種動力油的一個組成部分其重要性日益增大。

25.2.3 抗氧化劑

潤滑油在使用中被氧化時其粘度增加，形成腐蝕性的氧化物，進一步析出不溶性的淤漿，或者成為清漆狀，有時附着於機器的內部。關於這些劣化物質的形成，因着潤滑油的成分和使用條件而有所不同。在較低溫度使用的火力發電或船用蒸汽透平油，應盡量避免生成淤漿，一般須將基油充分精制，並可添加含有 OH 或 NH_2 基的烷基苯衍生物，據知有 4,4'-亞甲基雙-(2,6-二叔丁基酚) 等產品。用於高溫高速噴氣透平合成潤滑油的抗氧化劑有吩噻嗪及其烷基衍生物、2,6-二叔丁基- α -二甲胺基對甲酚、5-乙基-10,10-二苯基吩納雜西林 (5-エチル-10,10-ジフェニルフェメザシリン) 等品種。在高溫機器油方面，為了使得油中生成的過氧化物分解，曾用砷烯- P_2S_5 反應物以使銅-鉛軸承合金面上生成硫化膜，嗣後又改用酒精或烷基苯酚以代替砷烯，使與 P_2S_5 反應，或以 Zn 或 Ni 中和的二硫代磷酸鹽做為抗氧化劑，為人們所喜用。

25.2.4 油劑

油劑系能吸附於潤滑部的金屬表面而形成有機極性分子膜的物质，由是可以減少金屬間的直接接觸，借以減輕動力損失。其條件為：分子結構的一端具有極性基，為細長形，由於長鏈分子間的相互引力而可使吸附膜堅固者為佳。作為油劑的有油酸或硬脂酸之類的高碳數脂肪酸及其鈉鹽或鈣鹽類，十六烷基醇等高碳數醇類，抹香鯨、油、橄欖油、山梨糖醇酐 (Sorbitan) 油酸酯之類的酯類，高碳數胺類、酰胺類、酮類等。另因目的之不同，有以硫黃或 P_2S_5 與上述化合物反應後而應用者。其他如亞磷酸鹽或磷酸鹽類，雖具有不同的作用机理，但亦能發揮效果。當運轉條件苛酷時，金屬表面發熱量最大，吸附膜熔解或分解，機能即行消失。

表 25.1 燃料油添加剂的

添加剂的 种 类	适用的油品	添 加 剂 的 机 能	化学成份类别
抗氧化剂	汽油 喷气燃料	可以防止烃，尤其是烯烃的自动氧化，贮存中变色和胶状物质的生成	芳胺类
			苯酚
			氨基苯酚
铜活性降低 剂	汽油	与汽油中存在的铜形成络盐，以使对于烃的自动氧化具有促进作用的铜失去催化机能	羰基与胺的缩合物
抗震剂①	汽油	防止爆震的发生，提高辛烷值	烷基铅化合物
扫气剂	汽油	与烷基铅化合物反应形成低沸点及高沸点的铅化合物，以使铅易于与废气共同排出，防止氧化铅残存堆积于燃烧室内	烷基卤化物
			有机磷酸化合物
防腐蚀剂	汽油，喷气燃料，煤油，轻油，重油	防止燃料中存在的微量水分及酸性物质对于贮存系统和燃料系统的腐蚀。其中有能中和酸性物质者，也有通过极性基团形成在金属表面能被吸附的疏水性保护膜者	有机磷酸化合物
			胺类
			环烷酸酯，石油系磺酸盐，金属皂
十六烷值提 高剂	内燃机燃料	改进内燃机燃料的着火性，提高十六烷值	硝酸酯

种类、机能成份及主要商品

主 要 商 品		
商 品 名 称	添 加 量	主成份的化合物名称
Du Pont Antioxidant №22 Tenamine 2	0.001~0.005% 0.001~0.005%	{ N,N'-二仲丁基对苯二胺
DBPC Ionol	0.01~0.5% 0.01~0.5%	{ 二叔丁基对甲酚
Du pont Antioxidant №5 Tenamine 1	0.002~0.01% 0.002~0.01%	{ N-正丁基对-氨基苯酚
Du Pont Antioxidant №6	0.002~0.01%	N-异丁基对氨基苯酚
Du Pont Metal Deactivator Tenamine 60	0.0001~0.001% 0.0001~0.001%	{ N,N'-二水杨叉-1,2-二氨基丙烷
TEL Motor Mix Aviation Mix TML Motor Mix MLA 250,500 & 750 Motr Mix Tetra Mix Physical Mix	最 大 0.08% 最 大 0.12% 最 大 0.06% 最 大 0.06% 最 大 0.06% 最 大 0.06%	{ 四乙基铅 四甲基铅 甲基及乙基的各种烷基铅混合物 四乙基铅及四甲基铅的混合物
二溴乙烷 二氯乙烷	(混入于TEL Mix, Aviation Mix等抗震剂中, 添加量, 如系TEL Motor Mix 时为二溴乙烷0.5(理论量 ²), 二氯乙烷 1.0(理论量), Aviation Mix 时只用二溴乙烷1.0(理论量))	
ICA ICC №1	0.2~0.4%(理论 ²) 0.2~0.4%(理论 ²)	三甲酚磷酸酯 三氯异丙基磷酸盐
Santolene C	0.002~0.01%	详情不明
Kontrol 77	0.001~0.003%	详情不明
Ignition Improver DB-36	0.05~0.5%	硝酸, 戊酯

添加剂的种类	适用的油品	添加剂的机能	化学成分类别
倾点降低剂	内燃机燃料, 重油	降低燃料的倾点, 使之在低温亦能流动	硬脂酸铝
淤渣分散剂	重油	使贮存中沉淀的淤渣溶解以及通过表面活性剂使之溶解分散, 以使喷雾良好, 促进完全燃烧	石油磺酸盐环烷酸盐多元醇与高碳数脂肪酸的酯类
燃烧促进剂	重油	通过催化作用使重油完全燃烧, 防止燃烧室内炭的析出, 减少煤烟的生成	铜、锰、镍、铬、铁、钴等的油溶性有机化合物
水分分离剂	重油	添加剂由于于水分的混入而形成的乳状重油中, 以破坏其乳液并使水分沉降分离	表面活性剂及其他
燃烧腐蚀防止剂 (高温腐蚀)	重油	与重油中所含的钒形成加成物以使灰的熔点上升, 用以防止在透平、水管上的附着, 从而抑制钒的腐蚀作用	镁、硅、锌、钙、铝、磷等的有机或无机物
燃烧腐蚀防止剂 (低温腐蚀)	重油	与燃烧废气中的三氧化硫反应, 使之变为非腐蚀性物质, 以防三氧化硫的腐蚀作用	镁与锌的化合物, 氨③

〔注〕 ①四甲基铅及其它烷基铅的混合物, 系最近发展的品种, 尚未臻广泛应用, 其效果尚有疑问, 恐前途不大, 故从略。

②与抗震剂中的铅, 化学计量的反应的烷基卤化物及磷酸化合物的量称为加量ICA为0.017%, ICC_{Me} 1为0.015%。

③氨在600℃即行分解, 故不能直接加入于重油中, 系于600℃以下的燃烧

25.2.5 极压剂

极压剂为汽车差动齿轮常用的双曲线齿轮润滑油制造时所不可缺少的添加剂。初期使用者为铅皂与活性硫黄化合物所组成的物质, 嗣后则改用氯化石蜡, 氯萘黄元酸盐 (クロルナフサザンテート), 也可用 Zn-二烷基二硫化磷酸盐。又对于掌握阀的开关兼有润滑作用的曲轴箱油亦需有极压性, 另如船用透平油亦要求加入一部具有极性压的二正丁基三硫代二醋酸酯。当机械的擦动部分温度上升, 有机吸附膜在失却作用的条件下渐被热分解时, 热分解物即与金属表面反应, 形成耐磨损的无机膜。此类极压剂可用防止烧附

續表 25.1

主 要 商 品		
商 品 名 称	添 加 剂	主成分的化合物名称
Al Flow	1%	硬脂酸鋁
TYFO PD Gamlenol DP	0.025~0.05% 0.025%	詳細成分不明，想系左記化合物的一种或数种的混合物
ニットーDB (尼特ーDP) ニツサンナイコ PCC	0.025~0.05% 0.03~0.05% 0.04~0.05%	詳細成分不明，想系左記化合物的一种或数种的混合物
TYFO DM Gamlen EB ニットーM	0.05~0.1% 淤浆量的1/300 淤浆量的 1/400~1/500	成分完全不明

目前仅为試驗性质，尙无正式商品。試驗性物质有白云石、氢氧化鎂、氧化鎂等

目前仅为試驗性质，尙无正式商品。試驗性物质有白云石、鋅粉、氧化鎂、鋅及鎂的环烷酸盐和氮等

将来价格降低后，会有一定的使用前途。又最近有錳的化合物发表，其效果尙有疑理論量。例如于含有0.08%四乙基鉛的汽油中加入ICA或ICC、№10.2 理論量时，其添气中吹进，因此，氮或不应列入于重油添加剂的范畴。

的油溶性硫、氮、磷、鉛等的有机化合物。

25.2.6 傾点下降剂

制备潤滑基油时，虽常經脫蜡工序，实則即便是在常溫固化的石蜡酯分，只要能在基油內可以溶解，即对油的使用并无影响。但是当潤滑基油在低溫使用时，石蜡在油中溶解度降低，呈微粒状析出，然后結晶成长，形成三元网目结构，其間隙即吸收液态油，因而有时妨害油的流动。如果添加傾点下降剂时，則后者吸附于石蜡的表面，阻止結晶的成长和結晶間的联系，可使油在低溫易于流动。嗣后知道萘与氯化烷烴縮合而得的油状烴可以做为

这样的添加剂，另有聚甲基丙烯酸烷酯也有这样的作用，现为各方面所使用。其他如具有侧链烷基的苯磺酸银盐也有同样的作用。

25.2.7 防锈剂

蒸汽透平或造纸机械的润滑常易混入水分，又在潮湿大气中运转的纺织机械类的润滑，其防锈措施乃一重要因素。这方面常用的良好防锈剂有脂肪酸的衍生物或酸性磷酸酯，微量添加即可敷用。这些防锈剂的分子在金属的表面紧密吸附，甚为稠密，可防止水分透过而与金属表面接触。又石油磺酸的 Na、 NH_4 、Ca、Ba 盐在油中溶解后亦具有优良的防锈作用，但有时又有促进乳化的机能。又如防锈剂与极压剂併用时有时对极压剂有显著的妨害作用，故视润滑油的使用情况，须妥善为选择适当的防锈剂。目前又有以壬基萘磺酸银盐为防锈剂者。

汽车用机械油，为了防止其腐蚀磨损，适当添加防锈剂也是重要的。

25.2.8 消泡剂

当润滑油与空气接触而被其吹动时，常在油中形成微小的气泡而难于消失。这样对于轴承齿轮的供油，有时发生润滑不良和故障，体积增大，致使由贮油箱溢出。又运行中的油由于含有气泡可使动力的传递发生剧变。新鲜的油随着使用时间的增长亦常发泡，而水分和清净分散剂可以助长其发泡。如在油中加入 0.001~0.0001% 难溶性的二甲基聚硅氧烷有时可使发泡断然停止，故常推荐这一品种用于透平油、齿轮油等作为消泡剂。

〔若菜 章〕

26. 炸 药

26.1 通 論

火药类大致可以分为火药与炸药。火药是燃烧性的，燃烧速度每秒由数毫米至数百米，主要用于推进方面。炸药是爆炸性的，爆炸速度每秒可达2000~8000米，主要用于爆破方面。今就与石油化学工业有关的炸药数种叙述如下。

26.2 分 論

26.2.1 三硝基甲苯（梯恩梯；TNT） $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$

本品又有茶色炸药（trotyl、friton、tritol、tolitle）等名称。三硝基甲苯可由甲苯经一步、二步或三步硝化法制成，三种方法均在工业上有所应用。一步与二步法的产品中含有低硝基化合物与焦油状物质。三步硝化法其收率最高，产品纯度亦佳，酸的浓度及温度的调节非常容易，为其优点，故三步法为主要的制法。它的硝化条件举例如下。

（I）第一步硝化

硝化温度56℃，甲苯100份，混酸800份（其中硫酸60%，硝酸14%，水分19%，其他7%）。

（II）第二步硝化

硝化温度85℃，一硝基甲苯63份，混酸400份（其中硫酸63%，硝酸25%，水分10%，其他2%）。

（III）第三步硝化

硝化温度120℃，二硝基甲苯100份，混酸300份〔其中硫酸82%（使用发烟硫酸），硝酸20%〕。

α -型三硝基甲苯（2,4,6-TNT）在常温时稳定，为无色或淡黄色斜方六面体结晶，比重为1.654。造型TNT的比重为1.55~1.56，当将结晶TNT加压时，可以压缩至比重1.6。熔融时体积约有12%的膨胀，所成液体的比重为1.465。凝固点为80.75℃ $\pm$ 0.05℃，常温时为不挥发性，不分解，可以真空蒸馏。熔解热为21.41卡/克，燃烧热（恒压）为3589.5卡/克，在20℃时溶解度为0.013克/水100克。

燃点295~300℃，爆炸温度为2820℃，爆炸速度每秒约为6800米。

本品与日光或紫外线接触，尤其是在氧的存在下即分解，变色，凝固点下降，冲击敏感度增大。

表 26.1 TNT在各种溶剂中的溶解度
(20℃)

溶 剂	溶解度(克/100克溶剂)	溶 剂	溶解度(克/100克溶剂)
四氯化碳	0.65	氯 苯	33.9
95%酒精	1.23	甲 苯	55
乙 醚	3.29	苯	67
硫 酸	4	丙 酮	109
氯 仿	19		

TNT的熔点对于兵工方面实际操作是很适当的,它所具备的条件是在水中不溶,与金属不起作用,既极为钝感,又无毒性,广泛用作炮弹及炸弹的炸药,为額馬突(amatol)、三通納(tritonal)、特出陀尔(tetritol)、噴妥里特(pentolite)等二組份火药的成分。又作为发射药或炸药的组分,用途较广。

26.2.2 硝化甘油 $C_3H_5(ONO_2)_3$

由甘油制备硝化甘油的反应虽然是酯化,但通常均称做硝化反应,因此,这种应正当称为三硝酸甘油酯的物质,通称为硝化甘油。这一反应在有机反应中是比较容易进行的,反应速度快,轉化率几为理論量,反应生成物的分离与清洗容易。但由于它对机械冲击与磨擦的敏感性以及化学的不稳定性,由是而产生的爆炸威力大,故制造时的安全问题成为最大问题。

硝化操作間歇式与連續式均可。間歇式,广为应用者为內森(Nathan)法。此法所用硝化器,不单是进行硝化,同时兼备硝化器与分离器的作用。硝化完毕后,暂时靜置,然后将分离后的硝化甘油經由下部注加陈酸而上浮,溢流入預洗槽。这一方法的硝化条件举例如下,

甘油与乙二醇各50%相混,

以4.7倍(重量)的混酸与之作用。

混酸的成分为硝酸52%,硫酸(发烟硫酸)50%;硝化温度12.5℃。

連續式操作在安全上虽有問題,近年来由于装置类型以及控制系統的进步,实用上获得一定成就,因而在經濟与安全方面均认为优于間歇操作。現在采用的連續法有瑞典的NAB式注射法,美国的赫克里斯(Hercules)法,西德的史密特(Schmid)法,瑞士的毕亚齐(Biazzi)等法。

硝化甘油的特性有如表26.2所示。純的硝化甘油在常温为无色透明的油状液,有焦灼性的甜味。工业品为淡黄色。凝固时为稳定型态的斜方双錐晶系的結晶(熔点13.0℃)。在某一条件下可凝固为三斜晶系,此为不稳定的

型态（熔点 2.2°C ）。硝化甘油可与丙酮、乙醚、苯、氯仿，二氯乙烷以及甲醇以任何的比例混合，但在乙醇、丙醇以及戊醇中，其溶解度有限。硝化甘油可在浓硫酸中溶解，同时分解而将硝酸游离。苛性钠溶液与硝化甘油反应时，由于二者的混合性差，故非常之慢，但如加入乙醇则可迅速进行。又硫化钠的水溶液亦可将硝化甘油迅速分解。因此，这一反应可用于处理废硝化甘油。以少量的硝化甘油用火点燃仅限于燃烧，但多量时则成为爆轰。对于磨擦与冲击非常敏感，其感度随温度的上升而显著增大。凝固体比液体其敏感度甚小。但冻结达纳买特炸药（dynamite）在熔化的过程中如给予震动时则多发生事故，这是由于硝化甘油由不稳定型转向稳定型时特别敏感的关系，也是在固体状态下外力过于集中在某一局部时危险性增大所致。硝化甘油的猛度与硝化乙二醇几相同，较之特屈儿，TNT等固体炸药略大。可以每秒 $1500\sim 2000$ 米及每秒 7000 米两种爆速爆轰。硝化甘油易通过皮肤被人体的循环系统所吸收，吸入到肺部的蒸气同样可被血液所吸收。由是吸入的硝化甘油可引起剧烈的头痛。硝化甘油具有硝化纤维素的优秀胶化性，做为无烟火药，可用于枪炮的发射药或火箭的推进药。又与硝化乙二醇混合可做成代拿罗特炸药，用于矿山或土木工程上爆破作业。

26.2.3 硝化乙二醇 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2$

本应称做二硝酸乙二醇酯，但通称硝化乙二醇。无论在化学反应性以及火药的性质方面，均与硝化甘油相类似，因此可用与制造硝化甘油相同的装置和相同的混酸予以制造。乙二醇较之甘油其粘性为小，故硝化时可在较低的温度下进行。现在所制硝化乙二醇多系以乙二醇与甘油的混合物硝化而得，故产品也是与硝化甘油的混合物。

关于特性方面可参照表26.2。与硝化甘油相比，易溶于水，挥发性大，为硝化纤维素的良好胶化剂。人体吸收后血管膨胀，心悸亢进，引起剧烈头痛。在硝化乙二醇的蒸汽中长时间停留时，内脏器官可被侵害。空气中的允许浓度为 $0.5\sim 0.25\text{p.p.m.}$ 。对于冲击与磨擦的感度较之硝化甘油虽略小，但分离操作时仍须做为危险炸药处理。硝化乙二醇与硝化甘油同可在高速内低速，即在每秒 7300 米及 2000 米下得以爆轰。凝固点为 -22.3 ，与硝化甘油的混合物其凝固点可由于共熔而降低。利用此一性质于冬季不冻达纳买特炸药。硝化乙二醇为国防上不可缺少的物质。

26.2.4 二硝化二乙二醇 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}(\text{ONO}_2)_2$

虽通称为二硝化二乙二醇或二硝化二甘醇（DEGN）但实际亦为二硝酸酯。在硝化操作上，其硝化与分离与甘油的硝化无异，但清洗较为困难。由于对于废酸的溶解度大，故废酸极不稳定，稍为加热或放置数日即行发烟。

关于其特性可参照表26.2。常温时为油状无色透明无臭的液体。做为火药的威力，均较硝化甘油、硝化乙二醇为劣。对于起爆的爆轰性，单独使用时

常不能完全爆炸。当分别与50%的硝化甘油及硝化乙二醇混合时方可完全爆炸。其爆炸力较之单独的硝化甘油及硝化乙二醇略差。二硝化乙二醇亦可以每秒1800~2300米及每秒6800米两种速度爆轰。在硝化甘油、乙醚、丙酮及甲醇中易于溶解。不如硝化甘油敏感。与硝化纤维素的胶化性良好，较硝化乙二醇的挥发性小，不易冻结，为其优点，又有由于爆炸温度极低、对于炮膛烧蚀性小的特长。在战争时期，纳粹德国曾代用硝化甘油用于无烟火药。

26.2.5 其他

硝酸酯类中尚有丙二醇二硝酸酯 $C_3H_8(ONO_2)_2$ ，此物的落锤感度较之硝化乙二醇迟钝得多。另外尚有太恩 [T3H 或季戊四醇四硝酸酯， $C(CH_2ON O_2)_4$]，为强力炸药，用于雷管的添装药或枪弹的炸药。硝化物中有二硝基苯 $C_6H_4(NO_2)_2$ 、二硝基甲苯 $(C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2)$ 、二硝基萘 $C_{10}H_6(NO_2)_2$ 用做炸药成分。另如苦味酸 $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ 、特屈儿 [2,4,6-三硝基苯甲硝胺， $C_6H_2N(CH_3)(NO_2)_3$]、黑索今环三甲撑三硝胺或 RDX， $(CH_2)_3N_3-(NO_2)_3$ 等用于炸药或雷管。

表 26.2 代表的硝酸酯类的性质

各 项 性 质	二硝代乙二醇	硝化甘油	硝化乙二醇
分子量	196.12	227.09	152.07
含氮量 (理论值%)	14.29	18.15	18.42
比重 (d_{4}^{20})	1.385	1.596	1.489
冰点 (°C)	-11.3	13.0	-22.3
粘度 (厘泊, 20°C)	8.1	35.5	4.2
折光率 (20°C)	1.4536	1.4732	1.4472
燃烧热 (卡/克, 恒压)	2792	1622	1753
生成热 (卡/克, 恒容)	505.4	359.8	365.5
蒸气压 (毫米汞柱, 20°C)	0.0036	0.0015	0.05
挥发性 (毫克/厘米 ² /小时, 60°C)	0.19	0.11	2.20
对于水的溶解度 (克/100毫升, 20°C)	0.41	0.14	0.72
爆炸温度 (°C)	2810	4177	4209
发生气体的比容 (升/公斤) (760毫米汞柱爆炸温度)	11615	11663	12099
1 公斤在 1 升中爆炸时的压力 (公斤/厘米 ²)	11999	12048	12498
每 1 公斤所发生的能量 (10 ⁶ 公斤-米)	410.7	647.8	695.7
感度 (厘米, 落锤500克)	110吋不炸	70吋全炸	110吋全炸

[村田 勉]

27. 增 塑 剂

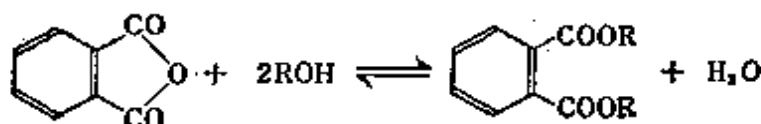
本章仅就目前认为最重要的三种增塑剂，即（邻）苯二甲酸^①酯、磷酸酯和二元酸酯类的制法、性质、用途等叙述如下。

27.1 制 法

27.1.1 苯二甲酸^①酯类

苯二甲酸酯类中消耗量最多者为聚氯乙烯的通用增塑剂，这一类型中以苯二甲酸二辛酯（DOP）用量最多，其次是苯二甲酸二丁酯（DBP），将来关于羰基合成碳数醇（高级醇， $C_7 \sim C_{12}$ ）的苯二甲酸酯类亦将广泛应用。

苯二甲酸的酯化有种种方法，通常是由苯二甲酸酐与醇类经过下示反应合成的。



R常为 $C_4 \sim C_{12}$ 基，醇中最多用者为2-乙基己醇及正丁醇，前者的酯为苯二甲酸二辛酯，后者为苯二甲酸二丁酯。

上示反应为可逆反应，生成的水须由反应系统除去。一般或者是过量地使用醇，或以苯，甲苯为溶剂与水生成共沸物而除却之。催化剂主要是用酸，也可用离子交换树脂。

甲、苯二甲酸二丁酯的实验室合成法¹⁾

以丁醇 111 克与98%硫酸11克加入烧瓶中，附以回流冷凝器，搅拌几分钟后，加入 74 克苯二甲酸酐，一面搅拌，在液温 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 使之反应 6 小时，分离油层，将未反应的丁醇馏去，残液用水洗，以 2 ~ 3 % 苛性钠水溶液中和，再进行减压精馏。分取 $200 \sim 216^\circ\text{C}$ (22毫米汞柱) 的馏分，可得酯 132 克 (95%)。苯二甲酸二辛酯亦可以同样方法合成。

乙、工业合成法 (间断式)²⁾ 苯二甲酸酯的工业合成法有连续式与间断式。设备结构材料有铜、不锈钢，珐琅衬里的铁容器。酯化时有分为第一步单酯化和第二步双酯化者。即在单酯生成时可在无催化剂存在下，只由加热进行反应，然后于此中加入过量的丁醇、硫酸及苯进行双酯化。苯二甲酸二丁酯较水为重，粘度高，于系统中加入苯时可使操作易于进行。又生成的水

① 本章从塑料工业习惯，单称“苯二甲酸”时概指邻苯二甲酸而言。——译者

分与苯共沸，通过回流冷凝器冷凝后，苯仍返回反应器。图27.1为容量2000升的反应器一例。

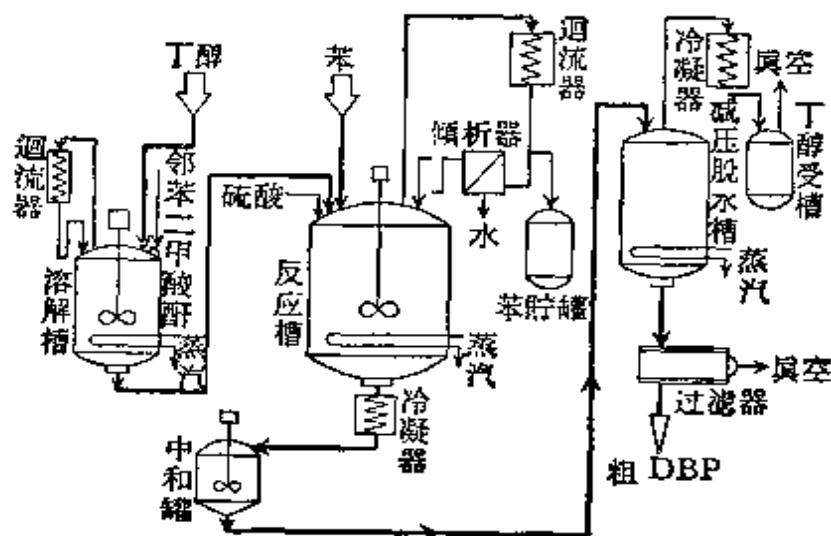


图 27.1 间断式苯二甲酸二丁酯制造流程图

反应后用苛性钠将酸中和，水洗除去，经减压蒸馏以回收苯及未反应的丁醇并脱水，所得粗酯移至下步蒸馏工序。

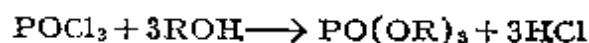
增塑剂的蒸馏有间断与连续式两种。苯二甲酸二辛酯及二丁酯等的蒸馏系在1毫米汞柱以下的高真空进行，特别要求分子蒸馏。

苯二甲酸二辛酯与二丁酯几可采用同样方法制备。

27.1.2 磷酸酯类

此类化合物以磷酸三甲苯酯（TCP）具有代表性，此外尚有磷酸三辛基酯（TOP）以及磷酸三个丁氧乙基酯（TBEP）等。

磷酸酯的合成是以磷酸氯与苯酚、甲酚、高碳数醇等反应而进行的。催化剂可用三氯化铝。



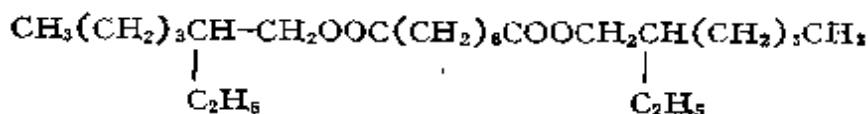
制备磷酸三甲苯酯时，其收率为90%。

27.1.3 二元酸酯类

属于这一类的物质有癸二酸二辛酯，己二酸二辛酯等，是由脂肪族二元酸制造的。

岩仓¹⁾曾通过共沸法合成各种二元酸酯，收率良好。兹举一二事例如下。

癸二酸二-(2-乙基己基)-酯



原料：（癸二酸101克；2-乙基己醇-1 143克；
甲 苯122克；浓硫酸 0.5毫升）

将上述原料加入于附有馏出水分分离装置的烧瓶中进行酯化，直至不能认出有水馏出为止，其收率为85%（对理论值）。

己二酸二-(2-乙基己基)-酯

原料：（己二酸 73 克；2-乙基己醇-1 143 克，
甲 苯 110 克；浓硫酸 0.5 毫升）

操作方法与前例同，收率87.5%（对理论值）。

27.2 性状及用途

27.2.1 苯二甲酸酯类

甲酯、乙酯以及甲氧乙基酯可用于醋酸纤维的增塑剂。丁酯可用于聚氯乙烯及硝酸纤维素的增塑剂。

苯二甲酸二丁酯（DBP）用于聚氯乙烯，其增塑效率与耐寒性虽佳，但由于挥发性过大，应用者已不多。

苯二甲酸二辛酯（DOP）占据苯二甲酸酯用量的一半，为最重要的增塑剂，在很多方面均无缺点，做为通用增塑剂，随着聚氯乙烯工业的发展其产量日益增加。但就其挥发性、移行性、耐寒性等各个性质方面而论则未必都是优秀的。本品与其他增塑剂保用者亦多。

此外，如羧基合成碳数醇（高级醇）以及由椰子油所得高碳数醇的苯二甲酸酯，混合酯等亦可用为增塑剂。

27.2.2 磷酸酯类

磷酸酯为重要的难燃性增塑剂。磷酸三甲苯酯（TCP）挥发性低，耐油性与加工性良好，广泛用于硝酸纤维素及聚氯乙烯的增塑剂，但耐寒性特差。由于电绝缘性良好，故用于电线的被覆。磷酸三苯酯专用于硝酸纤维素。辛基·二苯基磷酸酯其耐寒性佳，毒性小。三辛基磷酸酯耐寒性虽佳，但耐油性不好。

27.2.3 脂肪族二元酸酯

脂肪族二元酸酯虽价格昂贵，但有耐寒性增塑剂的特征。在性质方面以癸二酸酯为最佳，但由于价昂，故其用量不多。己二酸酯应用较广，一般多与其他增塑剂并用。

表 27.1 为主要增塑剂的性质。

27.3 生产统计

表 27.2 及表 27.3 在生产量上有若干差异，这是由于氯化烷烃及聚酯系及其他未全部统计在内以及其他理由的关系。

表 27.1 主要增塑剂的性质5)

略 号	品 名	分子量	比 重 (25℃)	折光率 (25℃)	沸 点 (℃/毫米 汞柱)	熔 点 (℃)
	〔苯二甲酸酯类〕					
DOP	苯二甲酸二-(2-乙基己基)-酯	390	0.9861	1.483	231/5	-46 (倾点)
DBP	苯二甲酸二丁酯	278	1.042	1.4926 (20℃)	339	-35
BBP	苯二甲酸丁基·苯基酯	312	1.111~ 1.119	1.5336~ 1.5376	370	—
	〔磷酸酯类〕					
TCP	磷酸三甲苯酯	368	1.145	1.553~ 1.556	265~ 285/10	<-35
TOP	磷酸三-(2-乙基己基)-酯	435	0.9260 (20℃)	1.4434 (20℃)	220/5	-74 (倾点)
TBEP	磷酸三丁氧乙基酯	398	1.020	1.434	215~ 228/4	<-70
	〔二元酸酯类〕					
DOS	癸二酸二-(2-乙基己基)-酯	427	0.911~ 0.913	1.449~ 1.451	248/4	-48~ -55
	己二酸二-(2-乙基己基)-酯	371	0.9268 (20℃)	1.447 (20℃)	214/5	<-60 (倾点)
	〔脂肪酸酯〕 硬脂酸正丁酯	341	0.855~ 0.862	1.4418	220~ 225/25	16

表 27.2 日本主要增塑剂的生产量及价格(单位吨)5)

		1955	1956	1957	1958	1959
		(日元/公斤)	(日元/公斤)	(日元/公斤)	(日元/公斤)	(日元/公斤)
苯二甲酸酯	DOP	5481(292)	9398(293)	13099(304)	12127(281)	18342(262)
	DBP	3420(217)	7487(233)	6347(248)	8750(219)	13709(218)
	其他	1317 —	1867 —	3526 —	4869 —	8796 —
	小計	10218 —	18752 —	22972 —	25746 —	40847 —
磷酸酯	TCP	717(328)	933(321)	1071(316)	982(303)	1201(291)
	其他	117 —	223 —	280 —	279 —	409 —
	小計	834 —	1156 —	1351 —	1261 —	1610 —
脂酸系		133 —	1184	1554	1869	5128 —
DOA		—	560(393)	685(394)	755(382)	1227(365)
总 計		11244 —	21650 —	26563 —	29631	46802 —

DOA, 己二酸二辛酯

表 27.3 日本各品种增塑剂生产量(1959)5,6)

	生产量 (吨)	比率 (%)	美国的比率 (%) (1958)
苯二甲酸系	41209	81.3	56.0
磷酸系	1600	3.2	12.5
二元酸二酯系	1587	3.1	7.0
蓖麻酸酯	401	0.8	
硬脂酸酯	1900	3.7	
环氧系 (包括一酯)	1900	3.7	6.0
聚酯系	240	0.5	6.5
氯化烷烃 (仅40%)	1860	3.7	其他12.0
計	50697	100.0	100.0

〔乃村 精一〕

参 考 文 献

- 1) 日本化学会編, “実験化学講座”, 18, 丸善 (1957).
- 2) 近畿化学工業会ビニル部会編, “ポリ塩化ビニル”, 朝倉書店 (1961).
- 3) 岩倉, 高分子化学, 2(10,11,12), 287 (1945).
- 4) 村瀬ら, “プラスチックハンドブック”, 朝倉書店 (1961).
- 5) “Modern Plastics Encyclopedia”, 30, No. 1A413~16 (1960).
- 6) “プラスチック年鑑”, 320~23, 工業調査会編 (1961).

28. 糊 剂

28.1 通 論

糊剂通常虽系指粘稠性水溶液而言，但从胶体化学上講，則无非是亲水性的胶体物质。如淀粉、海藻（ふのり）胶、阿拉伯树胶、黄蓍胶（龙胶，tragacanth gum）、藻朊酸钠（Sodium alginate）、明胶、牛乳酪素、小麦面筋等，种类极多，其应用亦广。此处仅就以石油化学产品为原料的羧甲基纤维素（CMC）、聚乙烯醇、聚丁烯等叙述如下。

28.2 分 論

28.2.1 羧甲基纤维素(CMC^①)

羧甲基纤维素（CMC）是纤维素与乙醇酸钠盐所成的醚。日本的商品有色洛金（セロゲソ）、CMC-日本（CMC=ホン）、鉄尔赛洛（テルセロ）、基克列特（キッコレート）、比斯空（ビスコン）、赛洛护膜（Cellogum）、赛比諾尔（サイビノール）等。

甲、制法 如图28.1所示，先于纤维素中喷洒苛性钠溶液，然后喷洒一氯醋酸水溶液使之发生反应。另有于纤维素中加入苛性钠溶液，再将过量的

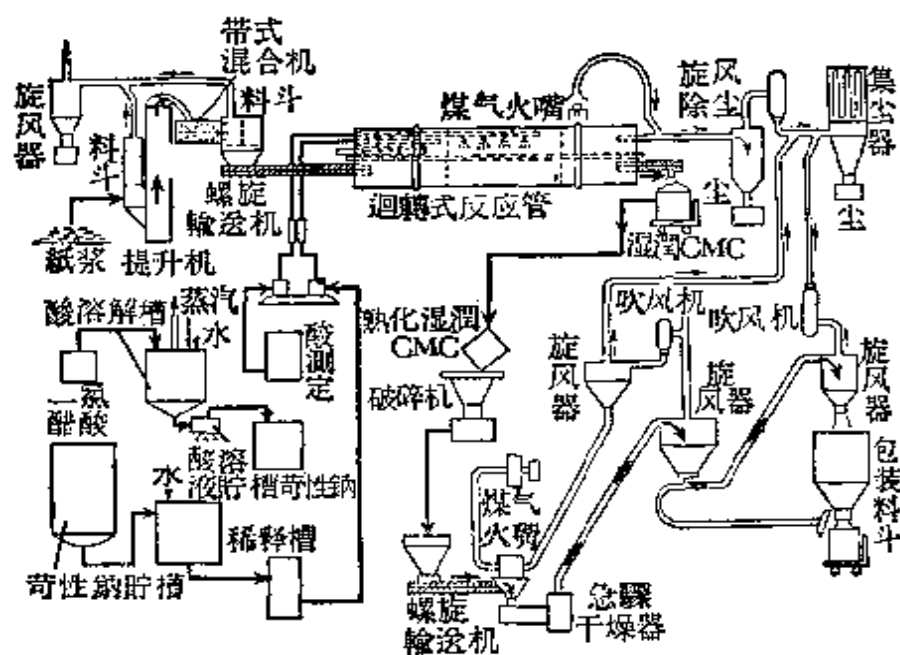


图 28.1 羧甲基纤维素（CMC）连续制造流程图

① Carboxy methyl cellulose.

碱液压搾除去后与一氯醋酸作用者。日本采用的方法大致如下：先配制一氯醋酸鈉溶液（一氯醋酸240公斤中加水262公斤使之溶解，然后将138公斤的純碱末，一面攪拌，一面加入，使之成为 $\text{pH}=6.8$ ）55公斤，然后将紙漿（制人造絲用的）25公斤加入其中浸潤后，加入捏和机内，一面破碎，一面加入苛性鈉溶液（42%）24公斤，然后使之熟化。由于反应热的关系，温度有显著的上升，捏和处理时的温度应保持 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，熟化时的温度最少要保持在 60°C 以下，最好在 35°C 左右，熟化时间以較长为佳。由是所得物质用20%硫酸溶液处理，使之成为不溶性的纖維素乙醇酸醚，再以水洗之。此刻要用离心分离在进行操作。在水分含量65~70%的状态下，加入純碱（通常是于170公斤中加純碱8.5公斤），使 pH 成为6~6.8。再加氨水3.5~4公斤使 pH 到达8.2左右，經過干燥，粉碎，旋风器分离即得成品。最近又有采用溶剂法者。

乙、性质 为无臭的白色粉末，用水可使之成为胶体液。一般在有机溶剂中难以溶解，遇酸可以变为水不溶性，又与硬水相遇亦变为不溶性。

丙、用途 用于菓醬、冰激淋的制造，以及粘結剂、紡織品加工等方面。

丁、生产量 日本羧甲基纖維素的生产量（换算为精制粉末）如表28.1所示。

表 28.1

年 度	生产公司数	生产量（吨）	出售量（吨）
1956	10	1065	946
1957	10	1078	995
1958	10	1785	1590
1959	8	2412	2449
1960	8	3550	3510
1961年4~9月	13(4)*	2625	2310

*（ ）内系以溶剂法进行生产的工厂

参 考 文 献

日本特許 171,275 (昭 21) [纖維素グリコール酸ソーダ製造法]。

日本特許 191,954 (昭 26) [纖維素グリコール酸ソーダ製造法]。

日本特許 232,348 (昭31) [粗製纖維素グリコール酸ソーダの精製方法]。

日本特許 239,111 (昭32) [水および有機溶媒二成分系媒体における纖維素グリコール酸ソーダの製造方法]。

日本特許 197,385 (昭 27) [纖維素グクール酸ソーダ製造法]。

日本特許 233,815 (昭 27) [纖維素グリコール酸ソーダ製造法]。

早川，小川，森田，東工試報，49，331,373 (1954)。

早川，森田，東工試報，53，37 (1958)；53，77 (1955)；55，177 (1960)。

R. N. Hader, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2803 (1952)。

28.2.2 聚乙烯醇

在国外有 Alvyol, Alvylol, Darex, Elvanol, Lemol, Polyvil, Resistoflex, Rhodovil, Sobva, Vinol 等聚乙烯醇商品出售。日本的商品有果賽諾尔 (ゴセノール), 比納扩尔 (ピナコール) 等。

甲、制法 以聚醋酸乙烯于碱或酸的存在下用甲醇、乙醇、水等皂化而得。即 (1) 于聚醋酸乙烯30公斤中加入水100公斤、95%硫酸1公斤, 在95℃一面搅拌, 一面加热6~8小时, 使溶液成为透明状态。然后通入蒸汽, 在驱逐醋酸的同时, 即完成水解。嗣后加入浓食盐水以使聚乙烯醇盐析分离。(2) 于聚醋酸乙烯的甲醇溶液中加入甲醇化钠, 反应可在室温下急剧进行, 即刻成为凝胶状。根据甲醇化钠的用量和温度来调节其水解度。凝胶生成物有时用醋酸溶液中和后过滤。(3) 聚醋酸乙烯的甲醇溶液中加入酸, 于57~59℃加热三小时, 即有聚乙烯醇沉淀, 暂时放置后, 将酸中和, 过滤, 用甲醇清洗, 干燥, 即为成品。

乙、性质 市售聚乙烯醇为白色乃至奶油色的粉末。分为聚醋酸乙烯完全皂化与不完全皂化两类。聚乙烯醇加热时, 到140℃为止虽不变色, 但至160~170℃长时加热即成为黑色。170℃以上发生醚化, 约于200℃软化, 200℃以上分解。10%的乙酰基聚乙烯醇膨润, 10~38%的乙酰基化合物在水中溶解, 38~75%者成为流动性的凝胶。乙酰基含量在此以上者在水中不溶。又乙酰基含量低的聚乙烯醇在醋酸甲酰胺、甘油、乙二醇、尿素、苯酚等中加热时虽可溶解, 但一旦冷却即成为凝胶状。如果是在含有少量水的苯酚中, 即使在冷却时亦为液态。常温下不溶于汽油、煤油、苯、二甲苯、三氯(代)乙烯、四氯化碳、一氯苯、甲醇、乙醇、丙酮、糠醛等。又如将乙酰基含量低的聚乙烯醇一面搅拌一面用冷水充分湿润后, 将温度提高至80~90℃即得粘稠液体。乙酰基含量高者(最少在38%以上), 如果不是在水中加入酒精或丙酮则不能成为溶液。聚乙烯醇的水溶液为无色透明的粘稠液体, 由是干燥而获得的皮膜强韧而耐挠曲, 气体透过度小, 有耐油性。而且在140℃以下加热不生变化; 有耐光性。由于原料聚醋酸乙烯的聚合度及皂化程度的不同而有不同的水溶解度。为了使得在处理成为不粘性, 可于铜氨复盐存在下加热处理, 在光线存在下用重铬酸处理或以对甲基氨基苯酚、间苯二酚等处理。

聚乙烯醇在催化剂存在下与醛反应生成聚乙烯醇缩醛。例如 (1) 以聚醋酸乙烯溶解于正丁醇及醋酸正丁酯的混合物中, 于此中加入水、三聚乙醛、硫酸, 并加热反应, 用醋酸钠中和后, 经蒸汽蒸馏以除去丁醇、醋酸丁酯, 水洗, 干燥即得。(2) 于40%聚醋酸乙烯的甲醇-醋酸甲酯(60:40)溶液中加入氢氧化钠的甲醇溶液, 于50~51℃加热3分钟。然后将溶剂蒸馏除去, 加水使成为聚乙烯醇的8%溶液, 过滤后, 与2%的盐酸及乙醛(理

論量的14%)的混合物于10~12℃反应,最后温度提升至40℃。将生成物冷却,加水过滤清洗即得。

丙、用途 除用于粘結剂外,又为維尼綸的原料,也可用于紡織品加工,乳化剂,涂料薄膜制造等方面。聚乙烯醇縮甲醛、聚乙烯醇縮丁醛可用于玻璃、木材、金属的粘結剂,其透明度良好,遇热、紫外线其变化少。又耐冲击性优良,尤其是对于玻璃的粘結力强,故多用于安全玻璃的中間膜。又聚乙烯醇縮乙醛与苯酚、脲素、三聚氰胺树脂等反应,可用于金属的粘結剂。例如以聚乙烯醇縮乙醛树脂70%、丁二烯系橡胶10%、酚醛树脂20%的組成物可用于金属与金属、金属与合成树脂、金属与木材等的粘結。又聚乙烯醇縮乙醛与丁二烯、丙烯腈的共聚物可成为耐冲击性良好的輕金属部件的粘結剂。

丁、生产量 日本聚乙烯醇的生产量(吨)如下:

单位: 吨

	1958年 16314
1957年 16956	1959年 21573

参 考 文 献

C. E. Schildknecht, "Polymer Processes" (1961). W. R. Sorenson, T. W. Cambell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", 化学工業日報社, 661 の化学商品, U. S. P.

2,424,110 (1947); U. S. P. 2,478,431 (1941). Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 14, p. 710 (1955).

28.2.3 聚丁烯

聚丁烯为丁烯的聚合体。丁烯的聚合体中有聚(正)丁烯及聚异丁烯。一般后者为高分子量的固体橡胶状物质。聚(正)丁烯则为粘稠的有粘結性的液体。分子量为500~1500之間。

甲、制法 石油裂化工程所得C₄馏份中含有多量的烯烴,将此先行干燥后装入原料罐,在此与反应系統中未曾反应的丁烯混合,然后通过冷冻机进入聚合反应罐。聚合反应是在以氯化氢活化的无水三氯化鋁为催化剂进行的。由于是最热反应,故用氨冷冻机进行冷却。因反应温度之不同可得不同分子量的生成物,因此須充分注意温度的調节。关于反应罐的设计有将温度控制在70°F~-20°F者。反应生成物引入沉降槽,以使催化剂成为泥浆状而沉降。此泥浆状物再返回反应罐。脫除泥浆状物的产品移至水洗槽,于此除去残存的氯化鋁与盐酸。經過脫色塔(装有鉄矾土),加热器,引入蒸馏塔以除去未反应的烯烴,此烯烴可以返复使用。然后送至多段减压蒸馏装置,除去低分子量物质。由是所得聚合体經過滤除去固态物质即为成品。

乙、用途 做为粘結剂广泛用于賽璐玢帶等的制备,又用于潤滑油的粘度改良剂,也用于增塑剂及涂料。

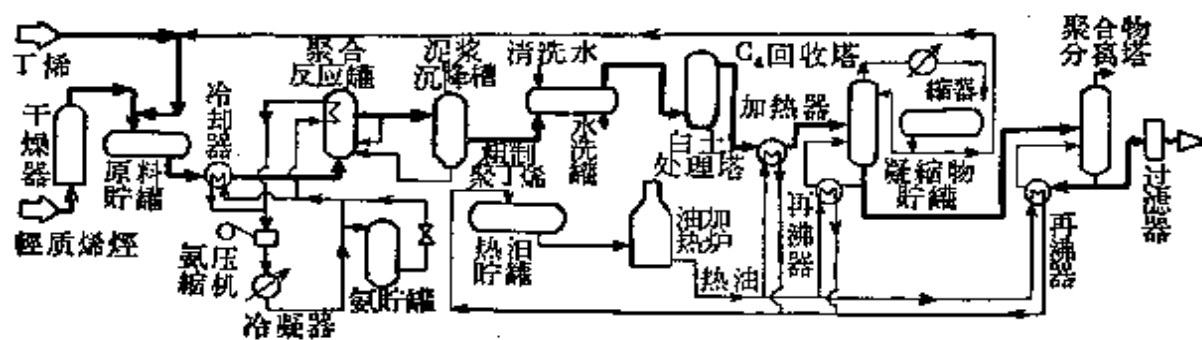


图 28.2 聚丁烯制造流程图

〔土屋 知太郎，大久保 修〕

参 考 文 献

Pet. Refiner., 40, 283 (1961); *Chem. Eng.*, Aug. 98 (1960).

索 引

一 画

一步脱氢法 190, 199
 一氧化碳变换 313
 一缩二乙二醇 见二甘醇
 一六〇五 见对硫磷
 一乙醇胺 112
 一氯醋酸 356, 785
 一氯苯 512
 乙炔 337~8, 774
 ——制造乙醛 79
 ——的压缩 77
 ——的聚合生成物 78
 ——提浓精制法 109
 ——爆炸范围 76
 ——的PVT关系 75
 ——的部分加氢 80
 ——分离精制 92
 ——在水中的溶解度 76
 液态—— 75
 乙烯中——的除去 131
 固态—— 75
 电弧法—— 93
 乙炔法炭黑 78
 乙炔生成 84~6
 乙炔裂解法(制造炭黑) 325
 乙炔法(醋酸乙烯的制法) 349
 乙醛 7, 332, 352~4, 392, 783
 ——, 由乙炔制造 79
 乙腈 774
 乙腈法 181
 乙酰苯 即苯基·乙基甲酯
 乙丙橡胶 434
 乙醇胺 429~431
 乙烷 365
 乙烷系氟利昂 418
 乙叉二醋酸酯 81, 350
 乙醇 368~370, 781
 ——的脱水 124
 乙基液 428
 乙醚 777
 乙基纤维素 515
 乙基甲苯的脱氢 543

乙基苯 244, 397~404
 ——的脱氢, 以制造苯乙烯 402~4
 乙烯 5, 121~2, 365, 369, 775
 ——中除乙炔、酸性气体、水分的
 脱除 130~1
 ——的共聚体 376
 ——的生产 367
 ——的性质 121
 ——的制造 122, 280
 ——的制造成本 143
 ——的分离精制法 129
 ——的分离过程 131
 ——的用途 366
 乙烯-丙烯酸酯共聚体 435
 乙二醇 385~9, 775
 乙烯-醋酸乙烯共聚体 434
 乙(撑)二胺 431~2
 乙烯-丁烯共聚树脂 434
 乙丙橡胶 720~7
 乙烯法(合成乙醇) 369
 乙烯叉二氯(1,1-二氯乙烯) 347~
 8, 413, 589
 乙醛缩二甲醇(dimethylacetal) 81
 乙炔铜 77
 乙烯基乙炔 79, 94
 乙烯基醚 81, 362~3
 乙烯基甲苯 543
 乙烯基吡啶喹啉 360
 乙烷系氟利昂 418
 乙炔溶解状态貯存的容器 77
 乙炔的溶解度(在水中及在有机溶剂
 中) 76

二 画

二溴乙烷 474, 766, 767
 二氯乙烷 8
 二氯乙烷法(EDC法)制造氯乙烯
 339
 1,1-二氯乙烷 见乙烯叉二氯
 1,1-二氯乙烷 412
 二甲基苯酚 577, 595
 二甲苯 251
 邻-二甲苯 791

- 硝酸氧化法制造对苯二甲酸 534
- 空气氧化法制造对苯二甲酸 535
- 二甲苯的异构化法 269
- 二甲苯树脂 544, 636~7
- 二氨基三嗪(guanamine) 树脂 601
- 二异丁基苯 548
- 二异丙醚 440~1
- 二异丙基苯 275
- 二乙胺 774, 780
- 二甘醇(一缩二乙二醇) 389
- 二甘醇二硝酸酯 813
- 二乙撑三胺 431
- 二氯苯 512, 514
- 1,2-二氯乙烯 414
- 二氯丁烯的氯化 493
- 1,4-二氯丁烯-2 493
- 3,4-二氯丁烯-1 493
- 1,2-二氯丙烷 472
- 1,3-二氯丙烷 472, 474
- 1,4-二氯基丁烯-1 494
- 1,4-二氯基丁烯-2 494
- 二烷基磺基琥珀酸盐 737
- 二硝基甲苯 529
- 二苯胺 792
- 二丙二醇 478
- 二甲基·苯基甲醇 467
- 二甲基酰胺(D.M.A) 111
- 二甲基硫酸 779
- 二异丙基苯(DIBP) 275
- 二甲基甲酰胺(DMF) 111
- 法 113
- 1,2-溴-3-氯丙烷(DBCP) 474, 767
- 二缩三丙二醇 见三丙二醇
- 二氯乙烷 412
- 二氯乙烯 391, 412
- 二元酸的酯 816, 817
- 1,2-二溴乙烷 417
- 二步脱氢法 190, 203
- 二硫化碳 322~3
- 二苯甲酮 789
- 二甲醚 305
- 二甲基亚砷(DMSO) 111
- 十六烷值提高剂 806
- 十二烷基苯 245, 525~7
- 十二烷基硫酸 464
- 十三烷醇 464
- 七氯 768
- 丁基橡胶 692
- 丁腈橡胶 481, 683~7
- 丁间醇醚 783
- 异-丁醇 9
- 异-丁烷 479
- 异-丁醛 422
- 异-丁烯 180~5, 479, 483, 485, 487, 492
- 异-丁二醇 495
- 异-丁烯提余液 178
- 异-丁烯硫酸萃取装置 178
- 丁烷一步脱氢 174
- 仲-丁醇 484~6
- 丁苯橡胶 481, 673~684
- 丁二炔(diacetylene) 94
- 丁烷二步脱氢 174
- 丁二烯 186~197, 205, 479, 493, 499, 678~685, 781
- 丁二醇-1,4 360
- 丁醇 475
- 正-丁醇 421~4
- 丁烷 310, 479
- 脱氢制丁二烯 198
- 的直接氧化产品 498
- 与丁烯组合脱氢法 211
- 丁烷脱氢法 190
- 正-丁烷 479
- 脱氢制正丁烯法 174
- 丁醛 475
- 正-丁醛 479
- 脱氢制丁二烯 174
- 仲-丁醛
- 对-叔-丁基邻苯二酚 469
- 丁基甲(苯)酚 503
- 丁基橡胶 12, 488, 692~5
- 丁基苯酚 503
- 丁烯 171~8, 212, 479
- 与丁二烯的竞聚率 684
- 的直接氧化产品 498
- 与丁烷的组合脱氢 211
- 丁烯的脱氢法 174, 190
- 制丁二烯 205
- 泽西(Jersey)法 205

——壳牌(Shell)法 206
——道(Dow)法 203
丁烯类 172
——的分离精制 178
正-丁烯 174, 180, 184, 479, 482
 γ -丁内酯 360
丁烯二醇 80, 360
丁烯的烷基化 553
正-丁烯 484, 485, 490
2-丁烯 499
反(式)-丁烯二酸 521
顺丁烯二酸 499
顺-丁烯二酸酐 520~1
八烷基格二站 320

三 画

三氯化铝法(十二烷基苯的制法)
527
三氯乙醛 见氯醛
三氯乙烷 347~8, 364
三氯树脂 615
三氯化硼 487
2,4,5-三甲基苯甲醛 547
2,4,5-三甲基苯甲酸 547
三甘醇(二缩三乙二醇) 389
三乙撑四胺 432
三氯乙烯 80, 414
1,1,1-三氯乙烷 412
1,1,2-三氯乙烷 412
三氯醋酸 802
三硝基甲苯(TNT) 529, 811~2
三个丁氧乙基磷酸酯(TBEP) 816
三丙二醇(二缩三丙二醇) 478
1,2,4-三甲(基)苯 245
1,2,4-三甲基苯(假枯烯)
三菱化成法 235
三聚丙烯醛 499
三聚氰胺树脂 601, 603
三氯一氯乙烷
己二酸二辛酯 816
己二腈 481, 492
己内酰胺 548~550, 652
己三醇 476
干气 26
干箱法 235
大帕罗瓦斯(Grand Paroisse)法

226

土壤杀线虫剂 765
馬拉硫磷 772
馬利奧·巴維斯特拉法 739

四 画

烏拉坦(urethane, 氨基甲酸乙酯)
787
气雾剂用喷雾剂 299
气升(airlift) 148
气化反应 215
气体分离循环法(尿素的制造) 754
气/水比 29
气体汽油厂(gasoline plant) 34
气相烷基化法(乙基苯的制造) 399
火箭推进剂 813
火药 811
五氯乙烷 364
五氯乙烷 413
水杨酸 794, 803
水溶性天然气 27
水溶性天然气矿床 29
水溶性天然气用的伴生水 30
水分分离剂 806
双酚(bisphenol) 551
双丙酮醇(DAA) 476
双环戊二烯 556
无机纤维 648
无烟火药 813
丹宁酸 578
中压法聚乙烯 377~8
中間基原油 47
长鏈状 α -烯烴 435
天然气 25, 31~3, 40, 365
天然气化学工业原料(日本) 32
天然气法(二硫化碳的制法) 322
天然汽油的組成(日本) 46
天然汽油 38
天然橡胶 558
壬基苯酚 527
壬烯-1 527
六六六 512, 770
六氯乙烷 413
六甲撑二胺 495
六氯化苯 见六六六
六氯乙烷 364

支鏈聚乙烯 (branched polyethylene) 380

木炭法 (二硫化碳的制法) 322

尤狄克斯 (Udex) 法 248, 259

五 画

丙烯酸 360, 362

丙烯酸酯 361~362

——的合成 82

丙烯酸乙酯 362

丙烯酸甲酯 362

丙烯腈 10, 318, 340~4, 459~467, 684~5

——与丁二烯的竞聚率 685

——的制造 82

丙烯醛 459~460, 776

——与氨制造丙烯腈 461

丙酮 9, 359, 442~4, 786

丙酮-乙炔法 (异戊二烯的制法) 561

丙酮合氰化氢 477

丙酮法 181

异-丙醇铝 441

丙烯除虫菊素 (allethrine) 的合成原料 443

异-丙醇 9

异-丙醇法 (过氧化氢的制法) 570

异-丙胺 466

异-丙醇 440~1

异-丙苯 244, 464

异-丙苯法 444

丙烷 310, 437

β -丙内酯 361

丙烯醛与氨制造丙烯腈 462

丙烯 135~7, 321, 437, 571, 776

——二聚体热裂化法 561

——与氧化氮制造丙烯腈 461

丙二醇 10, 451~2

丙烯共聚体 379

丙烯二聚体 464

丙烯三聚体 463

丙烯四聚体 463

丙烯五聚体 463

丙二酸二乙酯 785

戊醇 553

——的异构体 553

异-戊二烯 484, 558~562, 692

季-戊四醇 332~4

戊醇-1 554

戊醇-2 554

戊醇-3 554

艾氏剂 557, 768

异-艾氏剂 769

加压水洗法 (合成气中脱二氧化碳) 237

加氢裂解 见氢化裂化

本体聚合 589

本通 (Penton) 623, 626

卡他洛尔 (Catarole) 法 127, 164

卡波蜡 432

甲胺基荒酸鈉 474

甲酸 782

甲酚 577, 595

甲代苯撑二异氰酸酯 (tolylene diisocyanate) 529~532

对-甲基苯甲酸 534

甲苯 250, 790

——的烷基化 543

——的乙基化 543

——氯化法制造苯甲醛 522

——通过空气氧化制造苯甲酸 525

——通过氯甲基化制造对苯二甲酸 539

——直接氧化制造苯甲醛 523

对-甲苯磺酸 528

甲胺基荒酸鈉 (維巴姆; Vapam) 474

甲醛液 (福馬林) 307, 309, 332, 782, 802

甲醛 308~310, 505, 802

甲基丙烯酸 477, 630

甲基丙烯酸酯 495~7, 630~1

甲基丙烯酸甲酯 318, 496

甲醇 305~310, 779

甲醇过量法 307, 308

甲醇法 115

甲烷 85, 310, 777

——系統的产品 289

——的氯化反应 292

甲烷化法 (合成气的脱一氧化碳) 239

甲基乙炔 94

甲基·异丁基甲醇 475
 甲基环戊烷 509
 甲基苯乙烯 544
 α -甲基苯乙烯 445, 467~9
 甲脒 787
 甲基对硫磷(甲基一六〇五) 772
 2-甲基丁醇-1 555
 3-甲基丁醇-1 555
 甲硫醇 779
 甲阶酚醛树脂(resol) 598
 甘油 11, 454~8, 775, 786
 甘油-邻苯二甲酸酯(glyphtal) 610
 对氧磷(paraoxone) 771
 对硫磷(一六〇五) 771
 石油原油 见原油
 石油气 27
 石油树脂 283, 562~6
 石油炼制气 439
 石油炭 241
 石油芳烃 241~2, 247~9
 石秤法(硫铵的制造) 749
 石脑油(naphtha) 365
 石蜡基原油 46
 石脑油裂化重馏份(ethylene bottom) 562
 四氯乙烷 364, 799
 四氯乙烯(全氯乙烯) 364, 415
 四氯树脂 615
 1,2,4,5-四甲苯 见杜烯
 四甲基对酞 547
 四乙(基)铅 8, 425~9, 805
 1,1,2,2-四氯乙烷 413
 四氢呋喃 360
 四氯乙烯 420
 四甲基铅 335~6
 1,2,4,5-四甲苯 245
 立体均聚物(stereo homo polymer) 709
 立规性共聚体 670
 立规性聚合体 671
 史密特(Smidt)法 392
 电-气併用法(二硫化碳的制法)
 电流式气体检漏器 302
 电绝缘剂 489
 电弧法乙炔 87~94
 尼龙(耐纶)① 633, 652

尼龙4(耐纶4) 655
 尼龙6 633, 625
 尼龙66 633, 654
 尼龙69 655
 尼龙610 633, 654
 尼龙7 655
 尼龙11 633, 655
 发酵法(制造正丁醇) 421
 半合成纤维 648
 布通(Buton)树脂 481, 499~501
 闪光(fashing)剂 740
 卢谟斯(Lummus)法 4, 438

六 画

共沸共聚物(azotropic copolymer) 法 685
 共聚尼龙 633
 共聚耐纶 见共聚尼龙
 共沸蒸馏法 247
 压缩燃料气 35
 后处理 644
 阴离子型表面(界面)活性剂 734
 阳离子型表面活性剂 738~740
 亚硝酸戊酯 803
 亚硫酸法(制造硫铵)
 亚砷酰氯法(己内酰胺的制造) 551
 安息香酸 即苯甲酸
 安德卢梭(Andrussow)法 316
 伊皮恩 772
 伊斯特曼法 104, 105
 伍耳夫法 97~101, 112
 伍耳夫装置(乙炔的制造) 97
 重整装置 60
 考珀(Cowper)法 220
 过醋酸 355
 过氧化氢 570
 吉博托耳(Girbotol)法 235
 ——回收硫磺 573
 ——脱除合成气中的二氧化碳 238
 吸附分离法 133
 吸附法 248
 杂酚(Cresylic acid) 577~580
 杂醇油 553

① 尼龙又称耐纶, 下同

許耳斯化学公司 (Chemische Werke Huls) 的电弧装置 89
 原油 37~9, 46~52
 日本——中的环烷酸 568
 合成表面 (或界面) 活性剂 728
 合成气 215
 ——的脱一氧化碳 239
 ——的脱二氧化碳 237
 ——系統的产品 289
 ——的精制 218, 234
 ——的脱硫法 234
 ——的由液体燃料制造 218
 ——的由气体燃料制造 217
 合成甘油 見甘油
 合成橡胶 636, 665~672
 二甲苯树脂在——方面的应用 636
 合成树脂 585~7
 氨基—— 600
 醇酸—— 609
 环氧—— 617
 硅氧烷—— 612
 酚醛系—— 595
 氟—— 614
 聚酰胺系—— 632
 聚亚氨基甲酸酯系—— 634
 聚酯系 603
 聚醚系—— 623
 聚烯烃系—— 587
 聚氯乙烯系—— 588
 聚碳酸酯系 621
 聚苯乙烯系—— 628
 聚乙烯醇系—— 635
 聚甲基丙烯酸系—— 630
 合成纤维 639~650
 半—— 648
 聚丙烯腈系—— 640, 655
 聚酰胺系—— 639, 652
 聚亚氨基甲酸酯系—— 641, 663
 聚酯系—— 639, 657
 聚偏氯乙烯系—— 640, 659
 聚氯乙烯系—— 640, 658
 聚烯烃系—— 640, 662
 聚腈系—— 640, 663
 聚乙烯醇系—— 640, 660
 合成洗涤剂—— 728

杀菌剂 736
 杀鼠剂 764
 杀虫剂 763
 防锈剂 810
 防氧化剂 505, 806, 808
 防风玻璃 497
 防腐蝕剂 806
 再生纤维 639
 再蒸馏塔塔底馏份 (rerun tower bottom) 280, 284
 全氯乙烯 見四氯乙烯
 西博 (Saybolt) 法 235
 色拉斯 (Selas) 炉 126
 纤维的分类 646~7
 纤维处理剂 (加工用树脂) 601
 有机纤维 648
 有机纤维 648
 扫气剂 806
 湯森 (Townsend) 法 (硫磺回收) 575
 齐格勒催化剂 380, 447, 555
 齐格勒 (Ziegler) 法 380
 ——聚乙烯 380
 延迟焦化 66
 导电性环戊二烯聚合物 557
 农药 763~4
 冰丙烯酸 362
 光气法 (聚碳酸酯的制造) 621
 多乙基苯 398
 多氯 (代) 苯 519
 异狄氏剂 (endrin) 767
 异裂化 (isocracking) 72

七 画

阿耳卡尔法 (Alker process; 乙基苯的制法) 399
 芳烃汽油 280
 芳烃燃料油 280
 芳香烃 241
 抗震剂 806
 冷冻机用冷媒 299
 苯川三氯 522
 苯叉二氯 522
 苯基氯 (氯化苯) 790
 苯川三氯 (苯基三氯甲烷) 522
 由——制造苯甲酸 532

脞法(己内酰胺的制造) 548
辛醇 9,470
辛基苯酚 547
改良克劳斯(Claus)法(硫磺的回收) 574
改良雷珀(Reppe)法(丙烯酸酯的制法) 361
改性尼龙 633
极压剂 809
极性溶剂 759
克拉拉斯蒂克(Kralastic) 638
壳牌(Shell)法 190,223
壳牌(Shell)法丁烯脱氢 206
杜邦(dupont)法(环己烷的制造) 509
杜烯(1,2,4,5-四甲苯) 245,545~7
两性表面(界面)活性剂 744
两个甲基乙烷(ditolylethane) 543
低碳数(低级)烷基乙烯基醚 362
低压法聚乙烯 380~4
狄尔斯-阿德耳(Diels-Alder)反应 482
狄氏剂 557,767
纳塔(Natta)催化剂 447
尿素 753~5,787,802
尿素树脂 601,603
尿素硫磷铍钾 752
卤代乙烷 408
卤代乙烯 408
卤代氟 318
卤代丁基橡胶 695
卤代苯 511
吡啶啉酮 360
吡啶 801
佛瑟(Fausser)法 227
含氟合成树脂 见氟树脂
含氟麻醉剂 420
卵石裂化炉(pebble heater)法 127,147
亨克尔(Henkel)法(由苯甲酸或邻苯二甲酸酐制造对苯二甲酸) 538,539
纺丝 643
伴生气 见油田(伴生)气 87
连锁聚合 见链式聚合
吴羽哈翰 347

八 画

医药品 774
——,以石油馏份为原料的 774
苯基·乙基甲酮(乙酰苯) 445,469
苯胺 789,792
苯胺树脂 601
苯甲酸 523~5,799
——,通过亨克尔法制造对苯二甲酸 539
邻-苯二甲酸二辛酯(DOP) 815
邻-苯二甲酸二丁酯(DBP) 815
对-苯二甲酸二甲酯 540
苯乙烯 7,396~405,499,678
苯乙烯-丁二烯共聚橡胶 见丁苯橡胶
苯乙烯共聚体 629
苯硫酚 577
对-苯二甲酸 533~9
苯、甲苯、二甲苯 见 BTX
对-苯二酚(氢醌) 521,578
邻-苯二酚 797
1,2,4,5-苯四羧酸 见苯均四酸
苯均四酸(1,2,4,5-苯四羧酸) 547
苯肼 792
苯酚(石炭酸) 444~6,516~520,595,791,794
邻-苯二甲酸 800
——水溶液脱CO₂制造苯甲酸 524
邻-苯二甲酸酯类 815,817
邻-苯二甲酸二辛酯 321
苯甲醛 522~3,790,798
苯 249,789
——,氧化氯化法制造氯苯 514
——,氧化法制造顺丁烯二酸酐 521
——的氯化法 513
苯的氧化法(制造苯酚) 520
苯磺酸盐法(制造苯酚) 516
邻-苯二甲酸酐 540~2,800
——通过亨克尔法制造对苯二甲酸 537
——脱CO₂制造苯甲酸 524~5
间-苯二酚(雷琐辛) 595,796
邻-苯二酚(儿茶酚) 521
苯醌 521

环氧乙烷 7,385~7,494
 环氧树脂 502,617~620
 环状双烯杀虫剂 767
 环辛四烯 82
 环己酮 548,738
 环己酮肟 549
 环己烷 507~511
 环己基·对甲苯基甲酮 551
 环戊二烯 556~7
 环烷基原油
 环烷酸(及其高碳数烷基酯) 567~9
 环烷酸钴 534
 环氧丙烷 10,449~451,494
 油气(Oilgas) 276
 油气轻油 276
 油气焦油 276
 油气法 276
 油田(伴生)气 27
 油井气 27
 表面活性剂 728
 ——,阴离子型 734
 ——,阳离子型 738
 ——,合成的 728
 ——,非离子型 741
 ——,两性 744
 炔丙醇(丙炔-[1]-醇-[3]) 80
 炔丙醛 774
 空气过量法 307
 异-构化法 269
 构造性天然气 27
 构造性天然气田 27
 固体乙炔
 凯洛格(Kellogg)式 4,222,438
 泽西(Jersey)法丁烷脱氢 205
 绍赫(Schoch)法(乙炔的制造) 95
 肥皂 728
 肥料 747~752
 直接氧化法制造环氧乙烷 385
 直接氧化法制造环氧丙烷 450
 直接氧化法制造醋酐 357
 直接水合法(合成乙醇) 370
 直接法(硅树脂的制法) 612
 英国酿酒公司(Distillers)法(丙烯腈的制造) 460
 迭尔林(Derlin) 623,627
 转化率 193

拔顶 53,57
 拔顶气 56,57
 乳液聚合 589
 废碱液的成分 577
 波威尔重整(powerforming) 54,60
 非结晶性无规共聚体 434
 非那西丁 803
 非离子型表面(界面)活性剂 741
 组份(builder) 736
 炉法(炭黑制造) 324
 拉希(Raschig)法(苯酚的制造)
 518
 线型聚乙烯 380

九 画

砂子炉裂化法 127,147,153
 亲水-亲油平衡值 见HLB
 亲水基 728
 界面活性剂 见表面活性剂
 活性炭法(合成气的脱硫) 235
 炭黑 285,324~9
 炭黑母炼胶 330
 (含)氟消火剂 303
 氟乙烯 420
 氟树脂 614~7
 氟乙烷 418
 氟甲烷 299
 氟甲烷系氟利昂 299~300
 氟利昂 299~302,418
 蚁酸 见甲酸
 枯烯(Cumene) 见异丙苯
 浊点 729
 结晶化法 248
 炼焦配煤 489
 炼厂气 365
 ——发生量 54,55
 科珀斯(Koppers)法
 科珀斯-哈舍(Koppers-Hasche)
 炉(乙炔的制造) 101
 氢化羰基(络)钴 320
 氢化裂化 71
 氢源 38
 氢醌 见对-苯二酚
 氢氟酸 316~318
 氢过氧化异丙苯 445
 除草剂 764

美孚 (Standard) 法 377, 379
美孚油公司 (Standard Oil) 法
230

癸二酸二辛酯 816

癸醇 468

选择率 193

耐冲击性聚苯乙烯 628

耐热性聚苯乙烯 629

逐步聚合 641

——的合成纤维原料 643

烃类 (碳氢化合物) 气体中的放电
88

烃类资源 25

烃类热裂化的方式 125

C₄-烃的原料资源 171

C₄-烃的沸点和比挥发度 180

城市煤气 276

临氢重整 (hydroforming) 57, 59

临界胶粒 (胶束) 浓度 729

炸药 811

香豆素 797

费歇尔-托洛普史 (Fischer-Tropsch) 合成 319

费洛克斯 (Ferrox) 法 235

胡得利气升式流动床催化裂化 (Houdryflow) 装置 67

胡得利 (Houdry) 法 190, 199

胡得利重整 (Houdryforming) 54

胡得利片状催化剂法 (Hudresid) 67

十 画

氨基树脂 600~3

对-氨基苯酚 796

氨水洗滌法 (合成气中二氧化碳的脱除) 236

氨 311~5

氨的共沸蒸馏法 197

氨的合成炉, 新佛瑟 (Fanser) 式 313

氨基酸盐 (alkacid) 法 235

离子交换液 740

离子型聚合 640

通用聚苯乙烯 628

氧化乙烯 即环氧乙烷

流化床催化裂化 69, 71

流化床临氢重整 (fluidhydroforming) 54

流化床焦化 (fluid coking)

流化床催化裂化装置 69

流化床法 126

流化床自然裂化 (autothermic) 法
161

爱迪莱阿努法 248

钾磷酸盐 752

脂肪酸酯 817

格利雅 (Grignard) 法 (硅烷烷树脂的制法) 612

高压法聚乙烯 372

高碳数烷基乙烯基醚 363

高碳数炔烃的脱除 112

高碳数醇 (高级醇) 8, 305, 321, 435

高研法 108

高沸点芳烃 283

高分子化合物 (通性) 665

高分子原料技术研究组合 108

高分子物质的合成 (合成纤维制法的原理) 641

高苯乙烯丁苯胶 (high styrene) 481

热裂法 (炭黑的制造) 325

热重整 57, 59

热重整气 61

热气循环法 (尿素的制造) 754

热碳酸钾法 (合成气的脱硫) 238

热裂化 (热解) 54

烃类的——方式 125

热裂化气 64

热裂化法 63, 212, 220, 276

莎纶 (caran) 347

润滑油添加剂 805

消泡剂 810

戴兰 (Zelan) 740

铁碱法 (合成气脱硫) 235

索亥俄 (Sohio) 法 (丙烯腈制造) 341, 460

泰洛克斯 (Thylox) 法 235

——从原油中脱除硫化氢 573

滌波 (Teepol) 737

调聚反应 436

特殊芳香族化合物的制造法 244

涂料 497, 502, 532, 566, 636

二甲苯树脂在——中的应用 636

起球 658
 胶片去垢剂 (film cleaner)
 部分燃烧法 127, 156, 276
 铂重整气 (Platformer) 282
 铂重整 (Platforming) 54, 58,
 59
 铂重整法 252
 海恩斯 (Haines) 法 (硫磺的回收)
 575
 倾点降低剂 806, 809
 腈加漂 (Igepon) 737
 酒精 见乙醇
 真空碳酸盐法 (合成气的脱硫) 235

十 一 画

偶氮二异丁腈 477
 烯丙胺 461
 烯丙醇 (allyl alcohol) 776
 烯丙基氯 (3-氯丙烯-1) 453~4,
 776, 786
 α -烯烃 (长链状) 435
 烷基蒽醌 570
 烷基化法 272
 烷基磺酸盐的合成 737
 烷基苯酚 483
 ——的极限溶解度 577
 烷基体 10
 烷基苯磺酸盐 735
 烷基苯磺酸钠 464
 烷基甲磺醇 577
 烷基转位 274
 移动床法 126, 147
 移动床催化裂化装置 67
 移动床催化裂化 (TCC) 法 67
 移动床热裂化 (T. P. C) 法 127,
 147~8
 移动床 (Thermoform) 催化裂化过程
 127
 液氨法 114
 液化石油气 (LPG) 32~6, 42~
 6, 55
 液相烷基化法 (乙基苯的制法) 398
 液体乙炔 75
 液体氟化氢 317
 液氮洗涤法 (合成气脱一氧化碳)
 239

液化甲烷气 34
 液化炼厂气 34
 对-羟基苯甲酸乙酯 799
 α -羟基异丁酸 495
 硅油 614
 硅橡胶 614
 硅树脂 515, 612~4
 混合溶剂 757
 萨克塞 (Sachsse) 法 102
 深冷分离法 131
 粘结剂 489, 502, 532, 636
 粘结剂用氯丁橡胶 690
 粘度指数上升剂 497~808
 脱氢反应热 175
 脱氢率 175
 脱烷基法 271
 萃取蒸馏法 176, 181, 193, 247
 萃取法 247, 259
 萘属烟 550
 添加剂 (润滑油、燃料油的) 805
 铜氨液洗涤法 (合成气脱一氧化碳)
 239
 铜活性降低剂 806
 萘 245, 252, 800
 ——的氧化制邻苯二甲酸酐 540
 酚醛清漆树脂 (novolac) 598
 酚醛树脂 595~9
 ——与二甲苯树脂的比较 637
 维卡 (Vicat) 试验法 374
 维生素C 441
 维尼纶 (Vinyon) 640, 660
 维巴姆 见甲胺基荒酸钠
 减粘裂化 (visbreaking) 64
 菲利浦 (Phillips) 法 108, 190,
 377, 378
 副产苯乙烯 404
 副产芳烃 (石脑油热裂化时的) 280
 副产硫铵 749
 假枯烯 见1,2,4-三甲基苯 245
 偏氟乙烯 420
 清淨分散剂 805

十 二 画

硫磺 322
 硫酸 (硫酸铵) 748
 硫酸钾 752

- 硫酸法(十二烷基苯的制法) 526
硫酸吸收法(丁烯的分离精制) 176, 178
硫酸吸收法(合成乙醇) 369
硫磷铵钾肥 752
奥泡法 即 Oppau法
氯乙醇 415, 775
氯化丁基橡胶 695
3-氯-1,2-环氧丙烷 458~9, 619
氯铵(氯化铵)的生产能力 753
3-氯丙烯-1 见烯丙基氯
氯乙烯 81, 345, 389, 413
氯化钾 750
氯化氯乙烯聚合物 589
氯钾热法磷肥 752
氯钾磷铵 751
氯代烃类的制造 409
氯醛(三氯乙醛) 783
氯乙烷 802
氯丹 557, 767
氯化苦 474, 767
氯醇(chlorohydrin)法制环氧乙烷 385
氯醇法制环氧丙烷 450
氯苯 512~5, 789, 791
氯苯法(制造苯酚) 518, 520
氯甲烷 292~7
氯丁二烯(chloroprene) 359~360, 688
氯丁橡胶 688~692
氯仿 777
氯丙腈热裂化法制造丙烯腈 461
氯丙醇 450
氯化苯 见苯基氯
葛德勒(Girdler)法 223
——回收硫磺 573
氨基醋酸乙酯 785
氰醇 318
氰化氢 见氢氰酸
悬浮聚合 589
焦化(Coking) 65
焦炉气 66
焦耳-汤姆生(Joule-Thomson)膨胀 145
湿法脱硫 235
湿气 26
循环处理法 270
硝酸铵(硝酸铵) 750
硝酸酯类 814
对-硝基乙酰苯(对-硝基苯基乙基甲酮) 793
硝基乙烷 813
硝化乙二醇 812
硝化甘油(硝酸甘油) 812~3
——对刺激的感度 813
硝基环己烷(己内酰胺的制造) 550
硝基甲苯 528
邻-硝基甲苯 529
间-硝基甲苯 529
对-硝基甲苯 529
硝基石蜡烃 464
对-硝基苯酚 795
1-硝基丙烷 465
2-硝基丙烷 465
硝基苯 789
硝基甲烷 289~290
3-硝基-4-羟基肿酸 794
植物生长调节剂 764
嵌段聚合物 670, 709
斯通-韦伯斯特法 4, 140, 438
斯尼亚-维斯科萨(Snia Viscosa)法(己内酰胺的制造) 550
疏水基 728
堤法 165
道(Dow)法 190
——制造苯酚 519
道-巴地斯(Dow-Badische)法(丙烯酸酯的制法) 362
道化学公司(Dow Chemical)法 296
道法丁烷脱氢 208
超吸附剂 160
超吸附法 133
超重整(hyperforming) 59
游离基聚合 642
鲁奇(Lurgi)法(硫酸制造)
鲁奇-鲁尔气体(Lurgi-Ruhr gas)法 4, 438
链式聚合(连锁聚合) 641
- ### 十三画
- 葱醌法(过氧化氢的制造) 570
酯交换法(聚碳酸酯的制法) 621

酯类法 (フローラ法) 由合成气脱硫 235

酯类法由合成气脱二氧化碳 238

滑剂 591

羧甲基纤维素 (CMC) 819~820

愈创木酚 797

溴乙烷 417

溴甲烷 474, 767

溴化丁基橡胶 675

溴乙烷 781

填充剂 592

填油橡胶 675

蒸馏法 247

蒸汽裂化法 144

新佛瑟 (Fausser) 式氮合成炉 313

催化重整 59, 243

催化重整气 61

催化重整法 58, 252

催化脱硫法 (合成气的脱硫) 235

催化裂化 54, 66

催化裂化气 70

催化裂化装置 67

——, 移动床式 67

——, 流化床式 69

催化裂化法 221, 276

煤矿矿坑气 26

蓄热式炉法 128

——制造乙炔 96

福岛林 见甲醛液

蒙特卡蒂尼 (Montecatini) 法 103

溶液聚合

溶液循环法 (尿素的制造)

溶剂 757

——的燃点 760

——的表面张力 759

——的挥发度 758

——的混合 757

——蒸发的温度效应 758

——的性质 761

——的粘度 759

——的爆炸界限 760

——的溶解力 757

——, 极性 759

——的毒性及允许限度 761

碘甲烷 779

雷珀 (Reppe) 反应产品 360

雷珀 (Reppe) 法 (正丁醇的制造) 423

十 四 画

聚丙烯, 等规 447

1,2-聚丁二烯, 等规 669, 712

聚亚氨基甲酸酯橡胶 532

聚亚氨基甲酸乙酯泡沫塑料用发泡剂 302

聚亚氨基甲酸电线漆 (urethane wire enamel) 532

聚炔 (cuprene) 78

等规1,2-聚丁二烯 669, 712

聚苯乙烯泡沫塑料 629

聚乙烯泡沫塑料 376

聚丙烯腈系合成纤维 640, 655

聚乙醛树脂 624, 625, 627

聚酰胺系合成纤维 639, 652

聚酰胺系合成树脂 632~4

聚异丁烯 487~9, 692

聚异戊二烯 12, 668, 696

顺式-1,4-聚异戊二烯 696, 700

反式-1,4-聚异戊二烯 697

聚异戊二烯橡胶 696

顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶

696, 700, 702

聚亚氨基甲酸酯 (polyurethane) 634

聚亚氨基甲酸酯 634, 635

聚亚氨基甲酸酯系合成纤维 641, 663

聚亚氨基甲酸酯橡胶 715~9

聚亚氨基甲酸酯泡沫塑料 532

聚酯系合成树脂 603~8

聚乙烯 6, 372~380

聚乙二醇 (缩聚乙二醇) 432

聚乙烯纤维 642

聚酯系合成树脂 623~7

聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维 657

聚醚 478

聚偏氯乙烯系合成纤维 640, 659

聚氯乙烯 588

聚氯乙烯系合成树脂 588~594

聚氯乙烯系合成纤维 640, 658

聚氧化乙烯辛基苯酚醚 742

聚烯烃系合成树脂 587

聚烯烃系合成纤维 640, 662

聚碳酸酯 621~3
 聚醋酸乙烯 351
 聚三氟乙烯 614
 聚四氟乙烯 614
 聚苯乙烯 628~630
 聚硫橡胶 724
 聚脲系合成纤维 640, 663
 聚乙烯醇缩醛(类) 351, 821
 聚乙烯醇 351, 635, 820~1
 聚乙烯醇系合成纤维 640, 660
 聚乙烯基吡啶啉酮 360
 聚乙烯醇缩甲醛 821
 聚乙烯醇缩丁醛 636, 821
 聚丁二烯 12, 668~9, 703
 顺式-1,4-聚丁二烯(顺丁橡胶)
 703~711
 反式-1,4-聚丁二烯 711~714
 聚丁二烯橡胶 702
 聚丁烯 487, 822
 聚丁烯-1 12, 490~1
 聚丙烯 8, 447
 聚丙烯二醇(缩聚丙烯二醇) 452
 聚丙烯纤维 662
 聚甲醛树脂 623, 625, 627
 聚甲基丙烯酸甲酯 631, 632
 聚丙烯 448
 稳定剂 590
 稳定剂 34, 53, 57
 稳定化 56, 57
 管式炉 125
 赛可拉克(Cycolac) 638
 酸化ジフユニル 518
 碱洗法(合成气的脱二氧化碳) 239
 碱法(合成气脱硫) 234
 槽法(炭黑的制造) 324
 赫克里斯(Hercules)法
 赫克里斯火药公司法 223
 赫希斯特(Höchst)法 104, 295, 438
 赫希斯特-瓦克(Höchst-Wacker)
 法 392
 缩二脲 754
 端聚物(popcorn polymer) 190
 熔融铅 128

十五画

醇氧化法(过氧化氢的制法) 570, 571

醇醛缩合法(辛醇的制法) 470
 醇酸树脂 458
 ——的种类 509
 羧基合成(OXO-)醇类 319~321
 羧基化(OXO-)反应 319
 羧基合成法制造正丁醇 422
 羧基合成法制造辛醇 470
 羧基化(醛化) 422
 增强塑料 608
 增塑剂 590, 815~8
 醋酸 355~6, 394, 498, 784, 802
 醋酸异丙酯 441
 醋酸乙酯 784
 醋酸乙烯 81, 349~351, 356, 588
 醋酸纤维 359
 醋(酸)酐 357, 358
 糊剂 819
 德士古(Texaco)法

十六画

燃烧促进剂 806
 燃烧腐蚀促进剂 808
 燃料油添加剂 805
 醛化 见羧基化
 霏霖PF(Velan PF) 740

十七画

糠醛 801
 糠醛萃取蒸馏法 193
 糠醛法 181

十八画

磷酸三辛酯(TOP) 816
 磷酸三个甲苯酯 816
 磷酸酯类 816, 817
 磷酸盐法(合成气的脱硫) 234

西文

Adiprene C 715
 Adiprene P 715
 azeotropic copolymer 即共沸共聚物
 Alker process 即阿耳卡尔法
 Aldox 法(辛醇的制法) 470
 Alfol 法 8, 435
 Arosorb 法 248

aromatic gasoline 即芳烴汽油
 aromatic fuel 即芳烴燃料油
 Aerosol OT 737
 Aerosol SE 739
 ABS树脂 481, 637~8
 ——, A型 637
 ——, B型 638
 alkacid 法 見氨基酸盐法
 BASF 法 102
 BTX (苯、甲苯、二甲苯) 12, 241
 Bisphenol 見双酚
 Buton 树脂 見布通树脂
 Buna N 340, 683
 Buna S 673
 Buna 32 702
 Buna 85 702
 Buna 115 702
 C₄-烴的原料资源 171
 C₄-烴的沸点和比挥发度 180
 Cowper 法 見考珀法
 Catarole 法 見卡他洛尔法
 Carbo wax 見卡波蜡
 CMC 見羧甲基纤维素
 Cariflex 聚异戊二烯 700
 cuprene 見聚炔
 cresylic acid 見杂酚
 chemigan SL 715
 consortium 法 392
 Cycolac 見赛可拉克
 Caran 見莎倫
 C.C.C. 法 222
 cyclonite 359
 Colcon 624
 Duprene 688
 DIBP 見二异丙基苯
 DMF 見二甲(基)替甲酰胺 111
 DD-混合剂 472, 766~7
 DDT 515, 770
 DBCP 見1,2-二溴-3-氯丙烷
 Distillers 法 見英国酿酒公司法
 Diels-Alder 反应 見狄尔斯-阿德尔反应
 Desmodur 530
 Derlin 見迭尔林
 Dow 法 見道法
 Dow-Badische 法 見道-巴地斯法

EDB 即二溴乙烷
 EDC 即二氯乙烷
 EPN 即伊皮恩
 EPR 即乙-丙橡胶
 ERF 式(裂化法) 4
 Eastman 法 即伊斯特曼法
 Enjay 丁基橡胶 692
 Edeleanu 法 見爱迪莱阿努法
 F.C.A. 法 134
 FCC 即流化床催化裂化
 F.T.C. 法 127
 Fauser 法 見佛瑟法
 Fischer-Tropsch 合成 見費歇尔-托洛普史合成
 Ferroxiol 法 見費洛克斯法
 fluid coking 見流化床焦化 66
 fluid hydroforming 見流化床熔氢重整
 Girdler 法 見葛德勒法
 Guanamine 树脂 見二氨基三嗪树脂
 Grand Paroisse 法 見大帕罗瓦斯法
 Grignard 法 見格利雅法
 Gentan S 715
 GR-N 683
 G.V. (Giamarco-Vetrocok) 法 235~238
 G.V. (Giamarco-Vetrocok) 法 (硫磺的回收) 575
 HLB值 730
 HTP 法 4, 438
 Hydeal 法 13, 271
 Hydrar 法(环己烷制造) 510
 Hylene 530
 hydroformylation 見羰基化(醛化)
 Hercules 法 見赫克里斯法
 Hercules Powder 法 見赫克里斯火药公司法
 Houdryflow 裂化装置 見胡得利气升式流动床催化裂化装置
 Houdry 法 見胡得利法
 Houdryforming 見胡得利重整
 Hudresid 見胡得利片状催化剂法
 Höchst 法 見赫希斯特法
 Höchst-Wacker 法 見赫希斯特-

- 瓦克法
IIR 見丁基橡膠
I.F.P.法(昇戊二烯的制造) 560
isocracking 見昇裂化
Illosvay 試劑 78
Igepon 即膜加漂
Jersey 法 見澤西法
Kralasfic 見克拉拉斯蒂克
Kellogg 式 見凱洛格式
Koppers 法 見科珀斯法
Koder
IMG 見液化甲烷氣
LPG 見液化石油氣
JRG 見液化煉廠氣
Lummus 法 見盧謨斯法
Lurgi 法 見魯奇法
Lurgi-Ruhrgas 法 見魯奇-魯爾氣
體法
Mercaptocaptbonic acid 552
Moplen 見聚丙烯
Mondur
Montecatini 見蒙特卡蒂尼法
NBR 見丁腈橡膠
Nacconate 530
Natta 催化劑 見納塔催化劑
Neoprene 359~688
Novolac 見酚醛清漆樹脂
Oppau 法(法本公司) 225
OXO- 反應 見羰基化反應
Otto Combination 法 223
ONIA 法 224
Opanol-B 692
Polysar 692
Paratone 692
Paracon 715
Paraflex 715
Powerforming 見波威爾重整
Phillips 法 見菲利浦法
Platforming 見鉑重整
Penton 見本通
Polynrethane 見聚亞氨基甲酸酯
Polyox 433
Perduren 724
Perbunan 683
R-11 301,302
R-12 301,302
R-13 301
R-21 301
R-22 301
R-112 419
R-113 418
R-114 418, 419
R-152 418, 419
R-500 420
Reppe 產品 見雷珀合成產品
SBA 見仲丁醇
SBA-I 型 103
SBA 法 4,106,438
SBR 即丁基橡膠
SPA 法(乙基苯的制法) 399
Sachsse 法 見薩克塞法
sand cracker 法 見砂子爐裂化法
Shell 法 見壳牌法
Schoch 法 見紹赫法
S.W. (Stone & Webster) 法 見斯
通-韋伯斯特法
Smidt 法 見史密特法
Selas 爐 見色拉斯爐
Soaker 144
Soca Butyl 692
Sohio 見索亥俄法
CKA(SKA) 702
CKB(SKB) 702
Thylox 法 見泰洛克斯法
Townsend 法 見湯森法
Thiokol A 724
TCC 法 見移動床催化裂化
TCP 見磷酸三苯基酯
T.P.C. 法 見移動床熱裂化法
Teepol 見滌波
Texaco 法 見德士古法
Udex 法 見尤狄克斯法
Vulcollan N 715
Vicat 試驗法 見維卡試驗法
Vicron 657
Vistanex 692
Velan PF 見霏霖 PF
Wulff 法 即伍耳夫法
Zelon 見載蘭
Ziegler 法 見齊格勒法

目 文

オートサーミツク法 127, 156

クレハロン 見吳羽哈綸

ゲローブ 法 (硫磺的回收) 574

サンヒューム 474, 767

ストレートホード法 (硫磺的回收)
575

スラッジ分散剤 806

ヤレクト 445

ネマゴン 474, 767

ネマヤット 474, 767

ネマヒューム 30, 474, 767

メチブロン 474, 767

ナルカプトカルレボン酸(mercapt-
ocarbonic acid) 552