

有机合成工业 原料的主要来源及应用

化学工业部有机化学工业設計院技术經濟組 編

化学工业出版社

本書主要介紹以电石、天然氣、石油氣和煤焦油等原料發展有机合成工業的系統，同時介紹了世界各國有机合成工業發展情況、原料的主要來源及其應用等情況。

本書由化工部有机設計院技術經濟組編寫。

本書可供基本有机合成塑料、合成橡膠等工業部門的工程技術人員和管理幹部閱讀，同時也可供地方化學工業部門的參考。



有机合成工业原料的主要来源及应用

化工部有机化学工业設計院技術經濟組編
化学工业出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第092号

化学工业出版社印刷所印刷 新华書店发行

開本: 787×1032 $\frac{1}{32}$

印張: 1 $\frac{28}{32}$

字數: 43 千字

定價: (10) 0.28 元

1958年9月第1版

1958年9月第1次印刷

印數: 1—10,000

書号: 15063·0266

目 录

前 言	1
一、以电石为原料的有机合成工业	2
二、以天然气为原料的有机合成工业	21
三、以石油气为原料的有机合成工业	34
四、以煤焦油为原料的有机合成工业	52



化学工业在国民经济中的作用，随着科学技术的发展而日益显著，它是决定工业和农业技术水平提高的主要因素之一。化学工业，尤其是其中的有机合成工业，能供給質量很高的新产品，如塑料、合成纖維、合成橡膠等，这些新产品对国民经济各部门都是不可缺少的。

在目前阶段，要使有机合成工业得到蓬勃地发展，必須供給有机合成工业以大量的廉价原料和中間体。有机合成产品的种类虽然很多，但如按其基本原料来分，不外电石、天然气、石油气、煤焦油等四个系統。

为此目的，我們編輯了这本小冊子以供各方面的急需；但由于時間仓促，搜集的資料不全，整理工作做得比較粗糙，仅能供讀者参考，不妥之处尚希指正。

編 者

一、以电石为原料的有机合成工业

I. 电石之用途

电石主要用作有机合成工业原料，以电石为原料的有机合成工业有两个系统，即：乙炔系统及氰胺基钙系统。乙炔可以合成一系列的有机产品，如醋酸、丙酮、氯乙烯等；氰胺基钙除本身可以作肥料外，且可制成双氰胺、三聚氰胺等。此外，电石可用于金属切焊及照明之用。

II. 世界各国电石生产情况（见表1和表2）

世界电石产量（千吨）

表 1

国 别	年 度			
	1937	1943	1950	1953
西德	520	808	634	725
民主德国	430	528	600	775
美国	175	—	609	720
日本	329	—	467	596
其他八个资本主义国家	412	—	501	757
苏联	60	—	500	500
已知产量 合 计	1926		3311	4073

主要资本主义国家电石生产逐年的产量（千吨）如表2所示。

表 2

年 度 国 别		1936	1937	1938	1939	1940	1941	1950	1951	1952	1953	1954
日 西 美 意 法 英	本 德 国 利 国 国	329	—	—	—	—	360	467	546	596	596	573
		520	—	—	—	1300	—	634	654	739	725	732
		(全德)	175	—	—	—	—	609	703	638	720	647
		—	178	—	197	—	—	195	236	192	226	—
		—	—	156	—	—	—	176	210	226	311	243
		—	—	—	—	—	—	—	113	105	108	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

电石的生产条件是要求有廉价易得的电力、焦炭和石灰石。日本大力发展电石工业,是由于它的水力资源较充裕,日本全国总发电量中80%是水力电,电价便宜(每度电约合人民币1.5分),且石油资源缺乏,因而大力发展电石工业。美国由于石油气资源充裕,因而电石工业发展并不怎样迅速。

由于生产每吨电石需耗电量3000度,因此电石工业最好能建立在水力发电资源充裕之处。近来德国有不使用电炉,而使用高炉,通入氧气加热,但空气分离耗电量仍很大。

Ⅲ. 以电石为原料的有机合成工业有两个系统

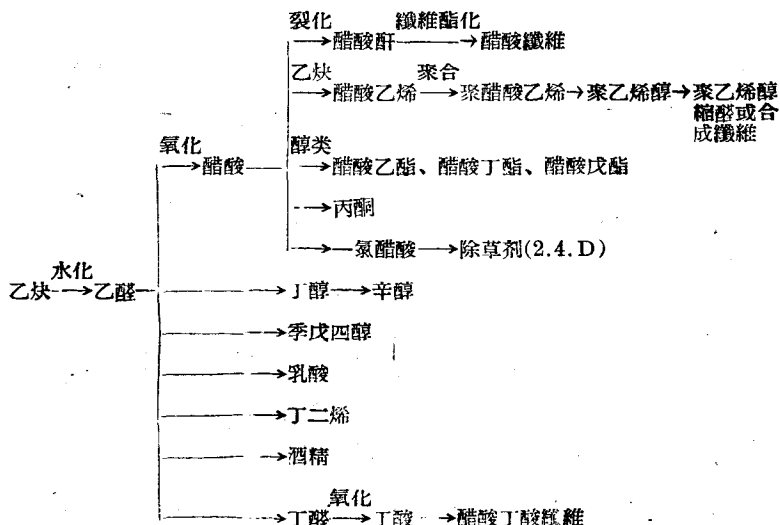
1. 由电石生产乙炔系统; 2. 由电石生产氰胺基钙系统。

一、由电石生产乙炔的系统

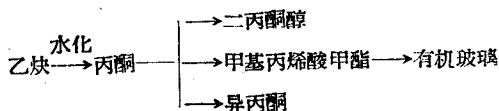
(一) 以乙炔为基础的有机合成工业,主要是通过水化、鹽酸化、氯化、加氢、醚化、酯化、甲醛化等反应而获得。

1. 水 化

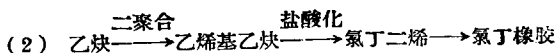
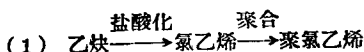
(1) 乙炔水化成乙醛系统:



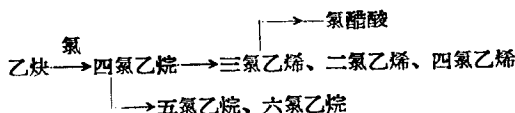
(2) 乙炔直接水化成丙酮系統



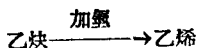
2. 乙炔鹽酸化



3. 乙炔氯化



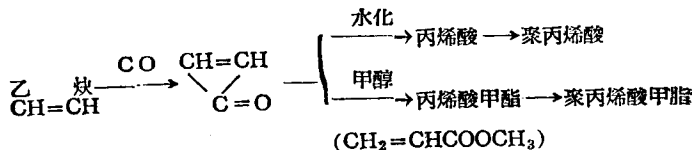
4. 乙炔加氢



5. 醚化

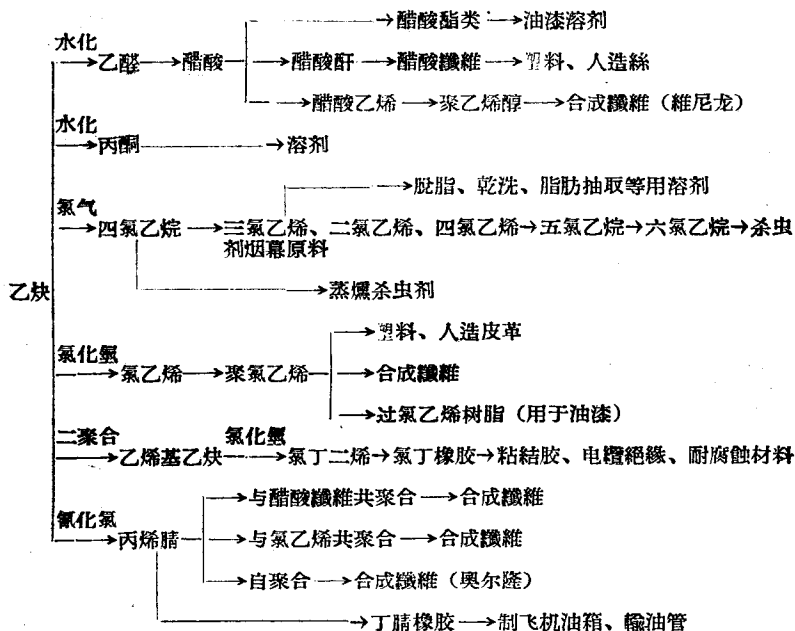


6. 酯化



7. 甲醛化 (詳見乙炔有机合成工业新的方向)

(二) 工业上由乙炔大规模生产的产品



(三) 世界各国乙炔产品生产情况, 见表 3、4 和表 5

1943年德国九个大电石厂主要产品产量(千吨) 表 3

产品名称	厂名	全德合计	克纳普沙赫	许可伯厂	胡尔士厂	姆肯堡厂	布格豪森
乙 醛		500	72	130	90	40	29
醋 酸		100	30	16	—	—	22
醋酸酐		37	20	5	—	—	8
环氧乙烷		95	—	9	22	—	—
二氯氯化物		107	—	10	6	14	28
正丁醇		40	—	7	6	—	4
丙 酮		13.5	8	2.5	—	—	3
醋酸酯类		100	—	6	—	14	16
丁二烯		118	—	60	32	—	—
苯乙烯		48	—	20	16	—	—
氯乙烯		39	—	36	—	—	—
四氯乙烯		35	—	4.5	—	—	—
醋酸乙烯		16	—	—	—	—	4
乙二醇类		72	—	8	20	—	—
季戊四醇		67	—	4.8	2	37	—

1954年日本电石合成产品产量(吨)

表 4

乙 醛	30391	季戊四醇	360
醋 酸	25168	苯 醇	1274
醋酸酐	7004	醋酸纖維素	3329
醋酸乙酯	6686	醋酸乙烯	12137
醋酸丁酯	2290	聚氯乙烯	23464
醋酸戊酯	54	偏二氯乙烯	1903
醋酸杂戊酯	66	醋酸盐	2847
丙 酮	159	维尼龙	3720
丁 醇	1018	赛璐珞	8436
乙酸乙酐乙酯	286	三聚氰胺树脂	905
一氯醋酸	1192	三氯乙烯	4467
三聚乙醛	342	聚乙烯醇缩丁醛	4497

美国历年乙炔产量(千立方米)

表 5

年 度	1937	1944	1946	1948	1950	1952
产 量	41985	169609	101385	166323	148084	166000
	战前最高	战时最高	战后最低	战时最高		其中石油乙炔佔10%

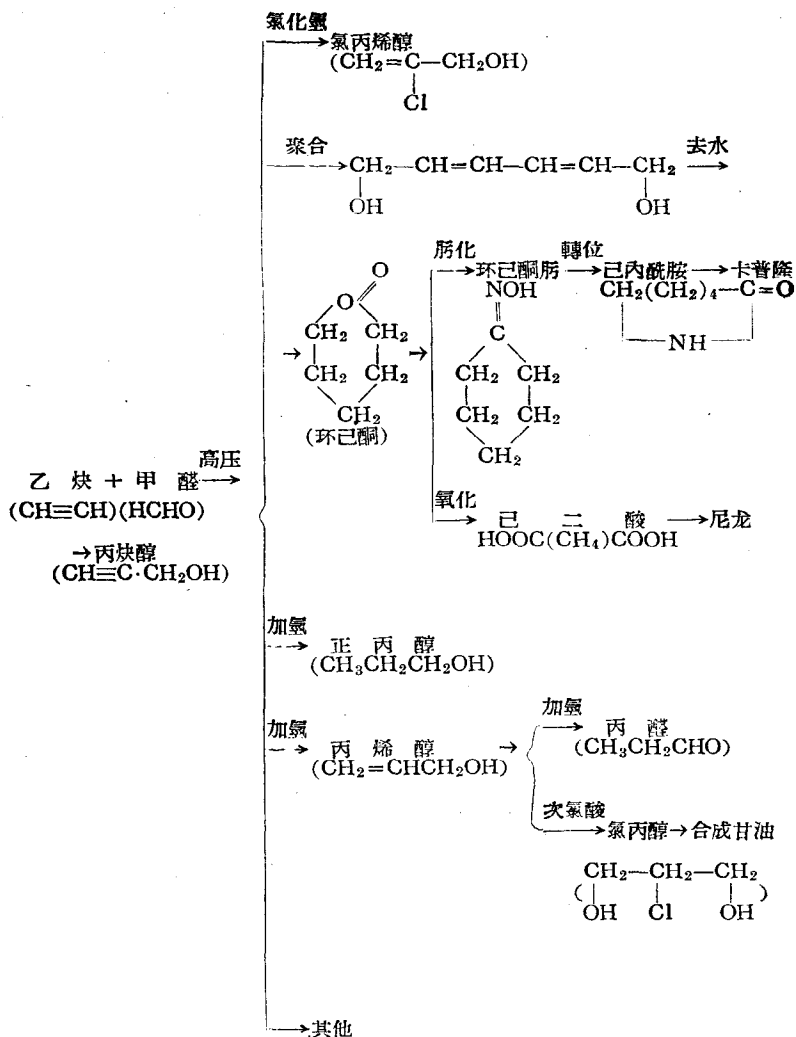
乙炔产量 $\frac{1}{3}$ 用于化学产品的生产, $\frac{1}{3}$ 用于焊接照明。茲將1954~1955年美国电石乙炔用量分配情况介绍于下。

表 6

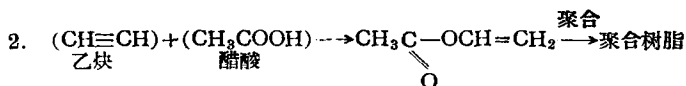
产 品 名 称	年 度	1954	1955
氯乙烯		15%(10.3万吨)	30%
溶 剂		13%(9.3万吨)	20%
氯丁二烯		—	28%
丙烯腈		—	10%
乙酸烯脂		—	8%
其 他		—	4%
焊 接		31%(22.4万吨)	—

(四) 近年来乙炔有机合成工业主要沿下述新方向发展。

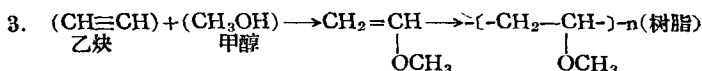
1. 乙炔与甲醛反应的产品



用此法制造合成纖維可以不需要煉焦副产品（苯），为扩大合成纖維原料提供发展远景，但反应需在高压下进行。



这种树脂可以不通过氰氢酸而制得。



这种树脂可用于油漆、粘結膠、增塑剂、人造皮革、人造絨物及潤滑油填充料等。

（五）几种工业生产規格的乙炔产品分述如下：

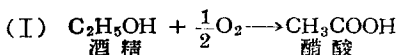
1 醋 酸

（1）主要国家产量（千吨）^① 見表 7。

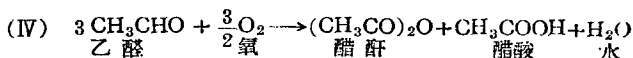
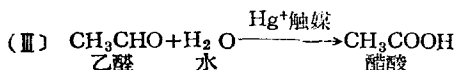
表 7

国 别 \ 年 度	1949	1950	1951	1952	1953	1954	1955
美 国	193.6	200.5	205.9	222.7	216.6	201.0	238.1
法 国	—	—	—	—	3.6	3.5	—
西 德	—	—	—	—	44	57	—
日 本	—	—	—	—	—	25	—

（2）生产方法



（II）木材干餾副产醋酸



① 見苏联“化学科学与工业”杂志，1957年。

此外，在醋酸纖維生产中有副产醋酸，最近有用丙烷、丁烷氧化成乙醛制醋酸者。

第一种方法需消耗酒精，在石油气资源富裕国家可以考虑生产。

第二种方法受木材产量影响。

第三种方法技术上无问题各国均将用此法，我国吉林电石厂采用此法生产。

第四种方法目前技术上尚未掌握。

2. 醋酸酐

(1) 主要国家产量 (吨)，^① 见表 8。

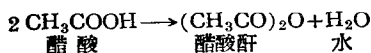
表 8

年 度 国 别	1950	1951	1952	1953	1954	1955
美 国	427000	454002	320000	374000	234000	—
日 本	1549	3059	4996	4601	6598	10256

(2) 用途 主要为醋酸纖維的原料，并为制藥原料，染料工业中亦用少量。

(3) 生产方法

① 醋酸裂化法



② 乙醛氧化法



^① 見“日文石油化学工业”第二卷杂志，1956。

第一种方法技术上較成熟，第二种方法我国正在进行中間試驗，在經濟上則第二法較第一法經濟，因生产醋酸酐同时又副产醋酸，不必象裂化法需經過二个步驟才得到醋酸酐。

3. 醋酸纖維

(1) 主要資本主义国家醋酸纖維产量。

① 德国第二次世界大战前年产量約15000吨。

② 英国产量 (吨) 見表 9。

表 9

产品名称 \ 年 度	1949	1950	1951	1952	1953
模 制 料	4918	6669	6594	3226	4994
板、片模、管	1866	1952	2504	2026	2703

③ 美国产量 (吨) 見表10。

表10

年 度	1938	1939	1940	1941	1942	1943	1944	1945	1946	1947	1948	1949
产 量	6000	10000	11500	16000	21000	25000	30000	34000	46000	35000	30000	34000

④ 日本产量 (吨) 見表11。

表11

年 度	1952	1953	1954 (上半年)
产 量	103	235	101

(2) 用途 主要为人造絲、电影膠片、日用品及文教用品的原料。

(3) 发展趋势：

① 塑料方面由于醋酸丁酸纖維質量較醋酸纖維优越，因此产量逐漸增加，以代替醋酸纖維；

② 在人造絲方面过去所用均为二醋酸纖維，最近已开始采用三醋酸纖維；

③ 在制电影或攝电影軟片及包裝陈列用薄膜、薄片方面，醋酸纖維应用將繼續发展，在过去均用二醋酸纖維，目前也趋向三醋酸纖維，現在乙基纖維也已开始用于制造軟片。

(4) 生产方法：可分兩大类。

① 非均相法：为生产三醋酸纖維用。

棉絨經醋酸处理后，用醋酸酐：醋酸以过氧酸为接触剂使纖維酯化，同时加入非溶剂苯，如此所得醋酸纖維仍保持原有纖維分之鏈，故制成軟片后机械强度較高。

② 均相法：为生产二醋酸纖維用。

棉絨經予处理后，用醋酸酐以硫酸为接触剂使纖維酯化，酯化时亦加入溶剂使生成之醋酸纖維溶解，再經水解使产品之醋酸基达一定程度，然后加入稀醋酸使醋酸纖維沉淀，以前多用醋酸作溶剂，現在則多用二氯甲烷为溶剂，其优点如下：

1) 以二氯甲烷为溶剂不仅回收容易，且可减少醋酸加入量及回收量（用醋酸为溶剂，醋酸回收量约为用二氯甲烷法之四倍）。

2) 二氯甲烷在酯化系統內之沸点，适合酯化溫度，可不用冷冻，而醋酸沸点过高，酯化时必须冷冻。

3) 由于无须冷冻則可采用較大体积之酯化器。

4) 易控制成品粘度。

5) 减少硫酸用量。

4. 聚乙烯醇縮甲醛（維尼龙）

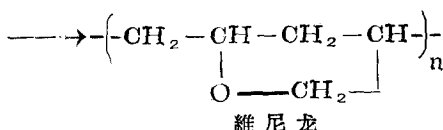
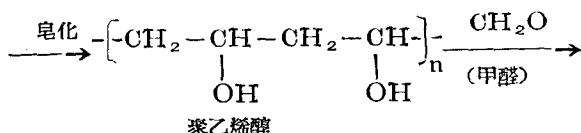
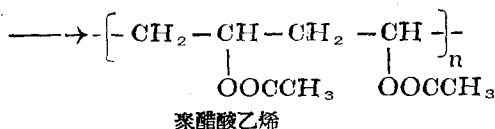
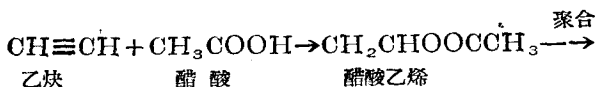
(1) 主要产地为日本，日本逐年生产情况（吨）見表12。

表12

年 度	1946	1950	1952	1953	1954	1955	1956	1957
产量, (吨)	0.4	335	2630	3940	3720	6200	10800	14600

(2) 用途 是一种价格低廉的合成纖維，但由于設備材料用不銹鋼較多，投資較貴。

(3) 生产方法：

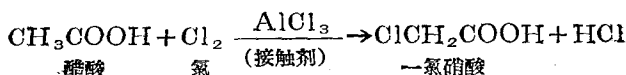


5. 一氯醋酸

(1) 用途 主要为除草剂(2、4 D)的原料亦少量供应制造硫脲染料。

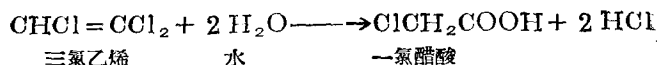
(2) 生产方法：

① 醋酸氯化



这种方法所用設備材料需要用銀的。

② 三氯乙烯水解



6. 聚氯乙烯

(1) 1955年聚氯乙烯各国产量(万吨)如表13所示。

表13

国 名	美 国	英 国	日 本	法 国	西 德
产 量	27	6	3.7	1.3	10

英国聚氯乙烯逐年产量及消耗量（吨）如表14所示。

表14

产品名称	1944	1945	1946	1947	1948	1949	1950	1951	1952	1953
产量 { 硬聚氯乙烯	3365	4122	5471	6467	9032	9776	16947	18610	—	—
{ 软聚氯乙烯	10082	8463	10774	11278	13393	12771	20835	24760	26626	29871
消耗量 { 硬聚氯乙烯	5892	5122	7932	7941	10248	11590	14799	16267	—	—
{ 软聚氯乙烯	10025	8736	10280	10890	13468	11280	17348	19692	23217	26687

1955年日、美、英三个国家聚氯乙烯制品按用途分类的消耗量（折算成树脂）如表15所示。

表15

产品用途	日 本		美 国		英 国	
	吨	百分比	吨	百分比	吨	百分比
1. 软聚氯乙烯及电线	17555	70.8	173200	80.9	42750	85.5
(1) 薄膜	5740	23.1	41600	19.4	11500	23
(2) 薄板	2910	11.7	26200	12.1		
(3) 人造革	4160	16.8	24900	11.6	8000	16
(4) 矿井运输送带	—	—	—	—	10500	21
(5) 地板材料	150	0.6	24900	11.9	2750	5.5
(6) 纸加工	50	0.2	3600	1.7	—	—
(7) 压出品	430	1.7	15800	7.3	10000	20
(2) 电线包复	4115	16.7	36200	16.9		

續上表

产品用途	国 别	日 本		美 国		英 国	
		吨	百分比	吨	百分比	吨	百分比
2. 硬聚氯乙烯		6535	26.5	5300	3.3	6000	12
(1) 管		4680	19.0	4000	1.8	—	—
(2) 板		1855	7.5	1300	0.5	—	—
3. 其 他		690	2.7	36200	16.8	1250	2.5
共 計		24670	100.0	214700	100.0	50000	100.0

在硬聚氯乙烯方面，日本佔27%，比英国的12%及美国的2.3%大得多。

日本硬聚氯乙烯27%、電綫17%、农用軟片8%、工业建築物、火車、電車、及公共汽車等運輸工具所用人造革10%，工业用粗管及其他5%。就广义的生产材料約佔60~65%。

美国軟片、薄板、人造革及地板材料等消費材料佔一半多。

英国佔21%的矿井不燃性輸送帶是为了井內的安全，在法律上規定使用。加上硬聚氯乙烯12%、電綫15%、生产材料約佔一半。

(2) 用途 聚氯乙烯是一种热塑性塑料可制造電纜料、薄膜、人造皮革、薄板及防腐蝕用管板等，因为成本低廉，所以成为近几年来发展較迅速的一种塑料，在多数国家內聚氯乙烯产量已超过酚醛塑料之产量，特別在石油气資源缺乏的国家中，如德国与日本則大量的发展聚氯乙烯。

近年来聚氯乙烯在合成纖維工业中也有很大的发展，如聚氯乙烯纖維，現在美、日、英、西德、加拿大、法、以色列、荷蘭等国家均在生产此种纖維，現在全世界产量約为17200吨。

过氯乙烯同样可以溶于丙酮中进行抽絲，商品名 Pece (德国)。此外，氯乙烯与醋酸乙烯、偏氯乙烯或丙烯腈进行共聚合制合成纖維用。

(3) 生产方法

① 單体制备：