

Lū Se You Ji
Zhong Jian Ti

绿色

◆ 汪多仁 编著

有机中间体



 科学技术文献出版社

绿色有机中间体

汪多仁 编著

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北京

图书在版编目(CIP)数据

绿色有机中间体/汪多仁编著. -北京:科学技术文献出版社,2007. 4
ISBN 978-7-5023-5608-8

I. 绿… II. 汪… III. 有机化合物-中间体 IV. TQ612

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 024872 号

出 版 者 科学技术文献出版社
地 址 北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038
图书编辑部电话 (010)51501739
图书发行部电话 (010)51501720,(010)68514035(传真)
邮 购 部 电 话 (010)51501729
网 址 <http://www.stdph.com>
E-mail: stdph@istic.ac.cn
策 划 编 辑 孙江莉
责 任 编 辑 杨 光
责 任 校 对 唐 炜
责 任 出 版 王杰馨
发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销
印 刷 者 北京正豪彩色印刷有限责任公司
版 (印) 次 2007 年 4 月第 1 版第 1 次印刷
开 本 850×1168 32 开
字 数 239 千
印 张 9.75
印 数 1~5000 册
定 价 15.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

有机合成化学工业是 21 世纪我国化学工业的发展重点之一。有机合成化工产品的开发尤其是医药、农药、染料、有机颜料、感光材料等很大程度上依赖于高质量、低成本的有机化工中间体,因而加快发展有机合成化学工业必将推动我国有机中间体合成技术、产品品种及质量的提高,同时大大地促进其相关产业的快速发展。

本书介绍了丙烯酸类、苯环衍生物、醇、酯类、烷类、蒽醌类、酮类、农副产品等有机中间体的理化性质、工艺开发、操作过程、应用拓展。实例丰富翔实,实用性强,适合相关行业产品研发技术人员使用。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统唯一
一家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为
了使您增长知识和才干。

前 言

有机合成化学工业是 21 世纪我国化学工业的发展重点之一。有机合成化工产品的开发尤其是医药、农药、染料、有机颜料、感光材料等很大程度上依赖于高质量、低成本的有机化工中间体,因而加快发展有机合成化学工业必将推动我国有机中间体合成技术、产品品种及质量的提高,同时大大地促进其相关产业的快速发展。

绿色有机化工中间体是生产有机合成化学精细产品的重要原料。目前我国需用的精细化工中间体年需求量约 1 300 万吨,而生产能力仅为 750 万吨,供需缺口较大。

我国有机化学中间体目前已成为欧洲市场上的抢手货。我国众多产品可供欧洲客户选择,且价格比西方同类产品平均低三成,具有竞争力。

绿色有机化工原料中间体产品是我国化工生产领域较薄弱的环节,难以满足国内需求;国际贸易中长期而且大量处于逆差状态,将来受到的冲击将更大。

随着国民经济的快速增长和社会发展对有机化工中间体的需求十分强劲,我国的国内市场潜力很大。这是加快发展中间体的有利条件,应振兴其发展,使之成为国民经济新的增长点。

汪多仁

目 录

第一单元 丙烯酸类	(1)
一、丙烯酸	(1)
二、丙烯酸丁酯及其衍生物	(14)
三、丙烯酸酯与涂料	(26)
第二单元 苯环衍生物	(40)
一、苯乙烯	(40)
二、异丙苯	(60)
三、苯胺	(65)
四、偏苯三酸酐	(76)
五、偏苯三甲酸三辛酯	(89)
六、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯	(97)
第三单元 醇	(110)
一、1,4-丁二醇	(110)
二、三氟乙醇(醛、酸)	(129)
第四单元 酯类	(139)
一、多缩乙二醇脂肪酸酯	(139)
二、偏苯三酸三甘油酯	(147)
三、聚甘油脂肪酸酯	(149)
第五单元 烷类	(153)
一、环氧丙烷	(153)
二、环己烷	(166)
第六单元 蒽醌类	(179)
一、蒽醌	(179)
二、2-戊基蒽醌	(185)

第七单元 农副产品	(189)
一、糠醇	(189)
二、一缩二甘油	(199)
三、茶单宁	(203)
第八单元 酮类	(224)
一、异佛尔酮	(224)
二、3-甲基丁酮	(230)
第九单元 其他	(237)
一、聚醚	(237)
二、双氧水	(247)
三、氯化石蜡-70	(261)
四、2,6-二甲基萘	(276)
五、双酚 A	(288)
六、异丁烯	(296)

第一单元 丙烯酸类

一、丙烯酸

丙烯酸的用途很广,丙烯酸及酯类具有优良的物理和化学性质,尤其是它独具的混溶、共聚、酯化等多重功能,令世人刮目相看,从而使丙烯酸及酯的需求增长很快。

1 理化性质

丙烯酸又称败脂酸,分子式 $C_3H_4O_2$,是与乙酸相近的无色透明、略有刺激性的液体,相对密度 1.0511,熔点 $13\text{ }^\circ\text{C}$,沸点 $141.6\text{ }^\circ\text{C}$,溶于水、乙醇和乙醚,化学性质活泼,通常加甲氧基氢醌、对苯二酚等作为阻聚剂,高温容易聚合,成为透明白色粉末,还原时生成丙酸,与盐酸加成时,生成 2-氯丙酸。

毒性:丙烯酸有刺激性气味,酸性较强,有腐蚀性,特别是在有空气情况下。丙烯酸要在 $20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 的冷暗处储存,并注意防火。

2 工艺开发

1843 年 Joseph Redtenbach 首先发现丙烯醛氧化生成丙烯酸,由于当时对其性能不够了解,长期以来没有得到充分发展,直到 1873 年 Carpray 和 Tollen 发现丙烯酸酯的聚合作用后,才受到重视。1931 年,美国罗姆-哈斯公司开发以氰乙醇水解制丙烯

酸应用于工业生产,长时间该方法是工业上惟一的生产工艺。1939年,德国人发明了乙炔碳化法制丙烯酸,1954年在美国建立了工业装置。与此同时还成功地研究发展了丙烯腈水解制丙烯酸工艺。直到20世纪60年代末,丙烯酸是多种制备方法并存:即丙烯氧化法、改良 Reppe 法、丙烯腈水解法、氰乙醇水解法,都曾作为生产丙烯酸及酯的主要方法。氰乙醇法和烯酮法由于效率低、消耗大已被淘汰。

今天,丙烯二步氧化法已是一枝独秀。在复合金属氧化物催化剂存在下,丙烯经空气氧化成丙烯醛,进一步催化氧化成丙烯酸。该法的代表公司有美国索亥俄(Sohio)、巴斯夫(BASF)、日本触媒(NSKK)、三菱油化(MPCL)等公司。

2.1 操作过程

2.1.1 丙烯二步氧化法

丙烯氧化法分为一步法和两步法。但由于一步法工艺的固有缺点,尚无实现工业化的可能。两步法则使每步氧化反应都处于最佳状态,是最经济的工艺。

丙烯二步氧化法生产丙烯酸的生产水平,主要取决于催化剂。日本触媒化学及三菱油化公司的催化剂活性好,使用寿命长,机械强度高,因此在诸多丙烯氧化法生产丙烯酸的技术拥有公司中处于领先地位。目前在工业上所用的催化剂绝大多数是以钼(Mo)为主的多组分催化剂,其次用得较多的是钴、镍、铁、钒、铜、钨、镁等多价金属,助催化剂有铁、砷、铋等,酸性成分是铍和硼。

Sohio 技术特点是丙烯氧化采用两台反应器串联操作,吸收塔顶出来的废气不循环;废气中未反应的丙烯不回收;催化剂寿命为两年;甲、乙酯采用三台搅拌式酯化反应器连续生产;丁酯采用一条生产线,三台反应器串联连续操作,以 H_2SO_4 为催化剂。

BASF 公司是世界上最大的丙烯酸及酯类生产厂家之一,

BASF 视自己为技术上的主力军。它不转让技术,以便使竞争者不争夺其利益。除出光石油化学公司以外,所有其他生产厂商均采用两家日本公司的技术生产。日本的生产技术和 BASF 技术之间存在的主要区别包括原始技术的许多细节,其中涉及到采用不同温度和催化剂的工艺步骤而催化剂区别较小。一种采用单管直径仅为 20~30 mm 的管束反应器的丙烯酸技术灵活性最小,并且不产生商品化的偶联产品,而分离甲醛、醋酸、马来酸及丙酸少量副产物可能也没有经济性。

丙烯氧化成丙烯醛催化剂的研究中,日本三菱油化成果最为显著。它在传统的 Mo-V 型催化剂的基础上,在助剂、载体和制备工艺方面都进行了重大改进,使反应温度降低,提高了选择性,并使寿命延长。该公司所取得的成果,使它在与触媒化学公司的竞争中处于优势。Sohio 公司开发了 Mo-V-Zr 系复合催化剂,用于固定床反应,丙烯醛氧化反应生成丙烯酸单程收率可超过 95%。

BASF 丙烯氧化技术的特点:

①丙烯氧化反应气不用水吸收,而用一种选择性的有机溶剂吸收。经过三塔分离精制,即可得到酯化级和聚合级丙烯酸,流程简单,丙烯酸合成部分几乎无废水产生。

②MA(丙烯酸甲酯)、EA(丙烯酸乙酯)反应不用离子交换树脂床,而用以 H_2SO_4 作为催化剂的反应塔。另外,循环气和新鲜空气用两台压缩机分别压缩。

德国 BASF 主要技术改进内容:采用有选择性的有机溶剂吸收丙烯氧化反应气。用三台精馏塔分离精制粗酸。工艺水几乎无废水。丙烯酸丁酯生产流程有皂化工序,以分解醋酸丁酯,回收丁醇。采用压缩机(二台)压送循环气与新鲜空气。

技术优缺点:丙烯氧化制丙烯酸整体工艺简单。制备工艺有独特之处,但流程长、消耗高,临时停车多,影响生产。

日本三菱油化(MPCI)技术特点:

①对氧化反应所用的丙烯浓度要求低,可使用95%(mol)的丙烯。

②具有较高的丙烯转化率和丙烯酸收率,一段反应丙烯转化率为98%,二段反应丙烯、醛转化率为99.3%,总转化率为98%,丙烯酸总收率为88%。

③丙烯氧化剂寿命长,一段、二段反应的催化剂寿命为6年以上。

④采用“一次通过”的氧化反应技术。由于丙烯转化率高,反应废气不需进行循环。

⑤对一、二段反应器分段通入空气,使丙烯进料浓度由过去的6%提高到10%,减少了蒸气量和能耗,并使丙烯酸急冷塔中的丙烯酸浓度由原来的32%提高到50%,减少了精制系统的负荷和废水排放量。

⑥丙烯酸精制系统由五塔改为三塔流程,减少了设备投资费用。

⑦可生产高质量的丙烯酸,即使在使用低纯度的丙烯条件下,丙烯酸纯度也能大于99.8%。

日本三菱油化主要技术改进内容:丙烯一段氧化触媒工作寿命可达4年,转化率98%;二段触媒寿命8年,转化率99.3%,催化剂强度高。丙烯酸丁酯在边反应边脱水连续化下采用对甲苯磺酸催化,设备由原三釜三塔改为三釜二塔流程。设备由原600多台减至300多台,工艺流程缩短。丙烯酸总收率为88%。

技术优缺点:丙烯氧化二段催化剂寿命长,流程短,设备投资减少。但公用工程消耗高于触媒化学工艺。该丙烯酸制备工艺最有市场竞争能力。

日本触媒化学(NSKK)的特点:

①丙烯氧化反应器由两台串联改为一台叠加列管式反应器,采用一种无机热媒的散热系统,并且将反应器材质由原来的不锈

钢改为碳钢,简化了流程,节约了投资。

②有较高的催化剂寿命,一段催化剂寿命为 8 年。

③反应器入口气体成分,丙烯浓度由原来的 6.5% 提高到 7%,水蒸气浓度由 10% 降到 7%,从而使吸收塔底丙烯酸水溶液浓度由 40.97%(质量)提高到 65%(质量),减少了废水。

④丙烯酸收率由 86% 提高到 87%(mol)。

⑤采用 40% 氧化反应废气循环,不仅提高了丙烯转化率,而且为反应气提供了水蒸气,不需补充新鲜蒸气。

⑥丙烯酸水溶液由萃取蒸馏改为共沸蒸馏,缩短了流程。精制系统由原来的九塔改为五塔,减少了公用工程消耗。

日本触媒化学主要技术改进内容:丙烯一步氧化技术及触媒研制。改两台串联主反应为一台叠加式。采用无机热媒撤反应热,触媒寿命一段 8 年,二段 4 年。以碳钢制设备。丙烯酸水溶液改萃取精馏为共沸精馏,流程由 9 塔变 5 塔,缩短了工艺流程。丙烯酸丁酯改硫酸催化间歇工艺改为离子交换树脂催化连续生产。

技术优缺点:技术全面、成熟、可靠,在全球占一流地位,工艺流程长,设备数偏多于三菱油化。

日本触媒化学法、日本三菱油化法两种方法都比较先进,与其他方法相比具有很大的竞争力,目前国外新建或拟建的丙烯酸装置,大都引进日本触媒法技术。捷克、德国、意大利和我国也开始输入三菱油化技术。

近年来,世界各丙烯酸生产商都在不同程度地开发新的工艺技术,以各自的优势进入国际市场竞争。目前尤以 MPCL 和 NSKK 为最活跃。

由丙烯氧化成丙烯醛的催化剂制备方法如下:由丙烯氧化成丙烯醛的催化剂组分为钼:铍:铁:钴:钛为 12:(0.6~10):(1~10):(0.01~0.5),比表面为 10~20 m²/g,用氧化钼涂覆在这些氧化混合物表面,于 500 °C 下焙烧 3 h,制成表面积为

18 m²/g 的催化剂,用于丙烯转化成丙烯醛,在 350 °C 下反应转化率 99.93%。

丙烯醛氧化成丙烯酸催化剂的制法如下:将 190 g Cu(OAc)₂·H₂O, 860 g 七钨酸胺, 4 份结晶水与 143 g 的偏钼酸胺和 126 g 多钨酸胺, 7 份结晶水混合后在 110 °C 下干燥经混炼后取此混合物 1 kg 与 150 g 水在通氮和氧气下焙烧,再在 300 °C 下通氮活化 6 h,在 400 °C 活化 2 h。

此混合物 50 g 粉末与 200 g 化石粉和 18 g 水在 110 °C 下干燥制成催化剂,用此催化剂氧化丙烯生成丙烯醛,转化率 99%。

将 28 kg 的 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 溶于 132 L 水中,在水中含有 7.2 L 26% 的氢氧化铵经处理后与含 4.6 kg H₄VO₃ 的 222 L 水溶液混合。

此混合溶液与酒石酸 8 份, Cu(NO₃)₂ 6.4 份和水 43 份混合在与酒石酸 3 份硝酸铁 2.7 份和水 32 份混合,用氢氧化氨调 pH 值至 7.5,于 80~100 °C 下干燥, 240~300 °C 下,在空气存在下焙烧,再与石墨、高岭土混合,与 10 份碳酸氨混合,在空气下与 300 °C 加热 5h,在 350 °C 下焙烧 10h 制成催化剂,用于氧化丙烯醛生成丙烯酸,转化率 100%,选择性 95%。

目前,世界上丙烯酸生产 90% 以上均采用丙烯二步氧化法,其中美国的公司全部采用丙烯二步氧化法。德国和法国生产工艺有改良 Reppe 法和丙烯二步氧化法,日本生产工艺以丙烯二步氧化法为主。

2.2 甲醛、乙酸(甲酯)法

采用甲醛、乙酸(甲酯)法使用的甲醛可以是 30%~32% 的甲醛液,也可以使用多聚甲醛、三氧杂烷做原料。反应过程中,可以通氮气或空气,也可以不加。采用不同的催化剂,有不同的结果。如用高效催化剂时,甲醛的最高转化率可达 98%,生成丙烯酸

(酯)最高选择性为 100%。

例 1 本实验采用按美国专利 4 324 908 方法制成的催化剂。这一催化剂的经验式为：

50%K₂O·4 Cr 0.1 Fe 0.47 Mo 0.1 PO₄+50%Al₂O₃。

用醋酸甲酯和甲醛在催化剂存在下一步反应制成丙烯酸。反应过程是将 5 mL 催化剂装入一个带预热装置(作为汽化器)的固定床微型反应器内,用盐浴控制浸入温度达 550 °C。

例 A 将液体醋酸甲酯、甲醛,按醋酸甲酯:甲醛:水=10:1:5 的摩尔比,用喷射泵喷入反应器内,经过预热,反应时间为 70 min,流体在催化剂表面滞留时间为 5 s,反应器内馏出液经冷凝、称重和用色谱仪检测,转换的混合物浓缩产物按甲醛计产率 55%。

例 B 使用新调制的一组催化剂,以相同的液体流速喷入反应器内,用空气作运载气体。醋酸甲酯:甲醛:水:空气摩尔比为 10:1:3:23:8;氧气与甲醛摩尔比为 5:1,控制反应温度为 350 °C,平均滞留时间为 5 s,生成的丙烯酸甲酯和丙烯酸,按甲醛计,产率 75%。

实验表明:当加入空气时,产率提高。

例 2 下面是用改性 H 型 MPI(NH₃)沸石进行实验的比较例证。

取 H 型 MFI(NH₃)沸石粒装入石英 U 型管反应器内,充填量为 10~20 mL,管反应区域内底部为熔化物,反应温度为 390 °C。通入醋酸甲酯和甲醛份数比为 3:1。反应在缓慢的氮气流保护下进行。通过催化层时反应气体滞留时间 4 s。用甲醇汽提塔以气相中分出反应产物,汽提塔的气流通过色谱仪检测反应产率。

例 3 按照实例 2 的方法,改用 Pr-MFI(NH₃)沸石代替 H-MFI(NH₃)沸石,反应温度降至 350 °C,滞留时间增至 8 s。

例 4 按照实例 2 的方法,但温度增加到 400 °C,反应滞留时间 4 s。醋酸甲酯或丙酸甲酯进行浓缩反应。一步法浓缩反应载气为氮气或空气。酯与甲缩醛和氮气(或空气)摩尔比为 10 : 1 : 22。载气为空气时, O₂ : 甲缩醛为 4.6 : 1。反应温度 350 °C,平均滞留时间 4 s。当有氮气存在时,浓缩产率有大的增加。

反应改用磷酸钒作催化剂时,甲醛转化率高达 98%,丙烯酸选择性为 100%。下面是实验例证的详细说明。

磷酸钒催化剂的制备方法如下。

方法 1 将粉碎的五氧化二钒加入配有搅拌器、温度控制仪的玻璃管反应器内。通惰性气体驱除异丁醇中的水蒸气,把异丁醇导入反应器与五氧化二钒混合(大约每摩尔五氧化二钒,使用 1 mL 异丁醇)。搅拌产生的稀浆,把干燥氯化氢气体通入液浆与五氧化二钒溶解在异丁醇中。温度控制在 30~40 °C。而后溶液变成红褐色,氯化氢气体几乎达饱和,再与溶解在异丁醇中的 H₃PO₄ 混合。

上述磷酸溶液用磷酸晶体与异丁醇制备,每摩尔酸用大约 100 mL 异丁醇。100%磷酸与异丁醇在玻璃管反应器内制得氧化钒。

在装有搅拌器、温度控制仪、回流、红褐色液体输入及驱除水蒸气等装置的另一容器内,投入足量的磷酸,并加入红褐色氧化钒溶液,此时,酸与钒摩尔比为 0.9。溶液温度升至回流温度,大约为 110 °C。在此温度下维持 1.5 h 后,溶液变成绿褐色。从反应混合物蒸出的异丁醇溶剂在回流冷凝器中回收,继续回流则从溶液出口处逸出氯化氢。

当继续加热时,发生的主要是逸出的异丁醇和氯化氢。溶液颜色发生变化,呈现不同程度的绿或蓝色,色显示伴有 4 价(氧化)钒的存在。最终,大约 2/3 溶剂挥发掉,溶液呈褐绿色。此时,凝缩物中有一些浅蓝色沉淀。残余不挥发物经浓缩松散地覆盖在容

器表面很方便地分离,继续在通风烘干箱内加热到 150 °C,直至产生沉淀呈恒重为止。

干燥后的沉淀是均匀的,很黑的灰绿色固体。

方法 2 按方法 1 制备,磷酸钒催化剂 P/V 原子比为 1.2,表面积 16 m²/g(BET)。

方法 3 将 VOCl₂ 溶于 100% 四氢呋喃(THF)中进行制备。VOCl₂ 与 H₃PO₄ 摩尔比为 1 : 1.2,每摩尔磷大约用 THF 800 mL,加热溶液脱除 THF,直至磷酸钒呈恒重为止。破碎后,为 20~28 目,表面积为 22 m²/g(BET)。

方法 4 取 45.5 g 研得很细的五氧化二钒粉末,加入 57.69 g 85% 的磷酸后,用强力搅拌不到 10 min,混合物即接近固态,在 150 °C 下干燥一夜。将生成的磷酸钒破碎成 14~28 目,原子比为 1.0,表面积为 3 m²/g(BET)。

方法 5 将 V₂O₅ 与 37% HCl 混合后,在回流温度下加热 20 h,加入磷酸(85%)形成氯化钒液,使 P/V 原子比是以达到 1.2。经浓缩脱水直至形成浓浆液。将浆液在 150 °C 下加热一夜,产生磷酸钠,破碎至 20~28 目,表面积为 3 m²/g。

用磷酸钒做催化剂制备丙烯酸的反应方法如下。

按方法 1~6 制得的催化剂磷酸钒用于醋酸和甲醛反应催化制备丙烯酸,使用前用空气活化加热数小时。

将大约 10~20 mL 的催化剂放入 1.27 cm 直径的反应管内,加热至反应温度,投入醋酸、甲醛和水的摩尔比为 10 : 1 : 2.8,汽化后通入反应器,空速 400 h⁻¹时,反应 20 min 后收集产物,用核磁共振气体色谱仪分析。

使用的催化剂、P/V 原子比、反应温度、甲醛转化率、生成丙烯酸选择性 100%,产率 74%。

用甲醛和醋酸酯这类易得原料,常压一步合成丙烯酸(酯)的方法,此法反应条件简单,产品纯度高,是有条件的中小企业生产

丙烯酸的理想方法。

3 应用拓展

世界丙烯酸用途的消费趋势如下:酯化用 49%,超吸水聚合物 28%,洗涤剂聚合物 9%,丙烯酸盐 6%,其他 8%。

丙烯酸作为优良的单体经接枝、交换、共聚可衍生出许多重要产品,如高吸水性树脂、丙烯酸橡胶、聚丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯等,其需求的快速增长以及丙烯酸丁酯、超吸水聚合物和纸巾等类产品的发展促进了丙烯酸生产的发展。美国已建成 10 万 t 以丙烯酸为原料的超吸水树脂生产线及丙烯酸用于洗涤助剂和丙烯酸酯系列产品及聚合产品的发展,仍将难以满足需求。

丙烯酸用于超强吸水树脂的特点是它不溶于水却能吸收比自身重量高数百倍的水,可用于森林地区植物和民用工程的保水剂及生产纸尿裤、卫生巾等。

由于电子电器和汽车行业的快速发展,丙烯酸胶黏剂的应用也更加普及、由于它能满足生产的使用要求,可特别用于发泡材料的黏合。美国丙烯酸及酯在胶黏剂中用量 15 万 t。在模塑材料和制品中,可用于生产 MMA、ABS 改性树脂和改进 PVC 的抗冲击性。在环保领域,可用于锅炉抗垢剂,这些应用领域的进一步拓展都促使丙烯酸应用量增加。

美国目前丙烯酸用于涂料的丙烯酸酯约 60 万 t,其他用于纺织、造纸、皮革、嵌缝密封、抗冲击物等及特种单体。丙烯酸树脂用于生产压敏胶、无纺布漆、高性能油漆、涂料等,在国外也增长较快。

目前国外丙烯酸消耗量用途分配为:分散剂占 51%,超级吸收剂聚合物占 15%。纺织皮革占 14%,丙烯酸纤维占 4%,其他产品占 16%。

丙烯酸及其酯类近几年来发展迅速,已变得像聚丙烯、丙烯