

合成橡胶译丛



第 二 輯

化学工业出版社

目 录

✓合成橡胶主要单体之合成问题的现状和发展前景.....	Ю. А. 哥林 (3)
合成橡胶单体制备化学与工艺学的现状和任务...	М. И. 法尔别罗夫 (13)
* * *	
✓丁二烯	永井宏 (28)
✓从乙醇制取丁二烯.....	Р. М. 康梅耶等 (38)
乙苯热解脱氢生成苯乙烯.....	G. A. 韦伯等 (54)
* * *	
乳液聚合法制丁苯共聚物的组成.....	Е. J. 米亨 (65)
丁二烯与高含量苯乙烯的共聚物.....	И. И. 拉德忱柯等 (78)
用过氧化氢作为丁二烯与苯乙烯乳液聚合的催化剂...	C. S. 马尔维等 (91)
钠催化的1,3-丁二烯和苯乙烯的共聚.....	C. S. 马尔维等 (95)
1,3-丁二烯与钠的气相聚合.....	K. C. 伊伯利等 (112)
杂质对丁二烯与苯乙烯共聚的影响	G. L. 富兰克等 (127)
聚合温度对用碱金属聚合丁二烯时的聚合物结构和耐寒性的影响.....	A. И. 马莱等 (133)
* * *	
低温聚合的合成橡胶.....	И. И. 扎哈尔忱柯等 (139)
从出现低温聚合的橡胶时起,在丁苯橡胶方面的改进...	L. H. 侯兰德 (151)
丁苯橡胶的低温聚合(近期论文综述).....	L. H. 侯兰德 (165)
低温橡胶: 盐阻冻剂系统中的乳液聚合	W. M. 小约翰等 (181)
低温橡胶	英国现代化大型厂 (195)
* * *	
腈橡胶.....	W. L. 西蒙 (201)
丁腈共聚物的性质.....	П. А. 维诺格拉多夫等 (220)
* * *	
合成顺式聚异戊二烯的制备及其性质.....	И. И. 博尔得列娃等 (230)
根据过氧化氢苯甲酰氧化合成异戊二烯橡胶的速度曲线测定该橡胶中1—4、3—4和1—2键节的百分含量.....	И. Г. 卡萨特金娜 (235)
异戊二烯在乳化剂水溶液及乳液中的聚合动力学的研究	A. И. 舍英克尔等 (239)
合成橡胶生产中乳液聚合用的水相稀释剂.....	L. H. 侯兰德 (257)
* * *	
高塑性填油丁苯橡胶CKC—3(AM).....	B. П. 沙塔洛夫等 (267)
偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物(耐热橡胶).....	S. 狄克松等 (271)

合成橡胶译丛

第二辑

沈阳市新生化工研究所翻译组 译

化学工业出版社

本书共搜集了20多篇关于合成橡胶方面的論文。其中主要介紹了苏联和美国关于合成橡胶主要单体的制备，丁二烯和苯乙烯共聚，低温丁苯橡胶、丁腈，以及异戊二烯橡胶等生产、研究技术經驗。

本书內容比較全面系統，可供合成橡胶工业及橡胶工业工程技術人員和研究人員閱讀和参考。

合 成 橡 胶 譯 丛 第 二 輯

沈阳市新生化工研究所翻譯組 譯

化学工业出版社 出版 北京安定門外和平街南口

北京市书刊出版业营业許可証出字第002号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168毫米1/32 1960年5月第1版

印张：8 $\frac{2}{3}$ 插頁：2 1960年5月第1版第1

字数：234千字 印数：1—2,500

定价：(10) 1.40 元 书号：15063·0612

合成橡胶主要单体之合成問題 的現狀和发展前景

Ю. А. 哥林

Химическая промышленность, №2, 1~6(1957)

(С. В. 列別捷夫院士全蘇合成橡膠科學研究所)

我国合成橡胶生产是飞快发展的 大型的有机合成工业部門之一。党的第二十次代表大会的決議規定，在第六个五年計劃內合成橡胶的产量要大大地增加。

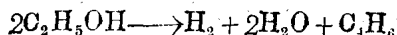
使用最經濟和最簡便的方法制成必需数量而且質量合格的单体作为生产普通橡胶的原料是合成橡胶工业发展中最重要的一問題之一。

目前在普通橡胶的生产中使用丁二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯丁二烯和异丁烯作为原料单体。最近以来，关于以工业规模制造异戊二烯的問題也获得了特別重要的意义。

供大量生产单体的原料必須是分布較广，而价格低廉的物质，如乙醇、石油、天然气、石油高温裂解和裂化的气体都属于这一类原料。

关于丁二烯 丁二烯是生产合成橡胶的主要单体。丁二烯是按着 С. В. 列別捷夫的建議首先在我国取得应用的，后来，其他国家也效仿我国，开始使用丁二烯来制造合成橡胶。

苏联合成橡胶工业主要是使用按照 С. В. 列別捷夫法由乙醇直接(一步法)制成的丁二烯：



大家知道，С. В. 列別捷夫在 1928 年曾为此目的建議使用二組分催化剂，这种催化剂能够促使乙醇分解生成丁二烯，其产率約为 20% (按分解乙醇的重量計)。С. В. 列別捷夫逝世后，全蘇合成橡胶科学研究所繼續进行研究工作，由于研究了由乙醇生成丁二烯的接触过程的机理，結果改变了催化剂的成分和制备方法，因而使它

的活性大大提高。

由于改进了催化剂，所以以反应乙醇计的丁二烯产率得到很大的提高，同时并改善了乙醇接触分解过程的条件，如：降低了温度，加大了工作周期，以及延长了催化剂的寿命。我国合成橡胶工业所使用的催化剂的活性大大超过其他国家（如美国）在类似过程中所使用的催化剂的活性。

美国曾按照奥斯特罗姆斯基流程制定了一种复杂的工业用的二步法：第一步由乙醇制成乙醛，然后将乙醇和25~30%乙醛的混合物催化转化成丁二烯：



在这个过程中丁二烯的产率为理论可能的63~65%，或37~38%（按重量计），这比我们工厂所达到的低得很多。

我国合成橡胶工业目前所使用的乙醇，相当大一部分是由食用原料生产的，其余部分是由木材水解和此时生成的可溶性碳水化合物发酵而制成的乙醇，以及由石油高温裂解和裂化气体中所含的乙烯经水合而制成的合成乙醇。

根据党第二十次代表大会的决议，合成橡胶工业在第六个五年计划期中必须采取一系列重大措施以保证过渡到利用非食用原料制造的乙醇。

大家知道，按C.B.列别捷夫法制取丁二烯时所使用的原料是乙醇和少量乙醛的混合物。乙醛是在制取丁二烯过程中所生成的一种副产物，并经分离后重新返回生产循环，作乙醇的添加物。乙醛在乙醇配料中的平衡含量为1.6%，但因乙醇生成丁二烯需要经过乙醛，所以在合成橡胶工厂中回收乙醛便能更加充分地利用乙醇。

全苏合成橡胶科学研究所的研究工作证明，最有效的办法是往乙醇配料中再补加若干数量乙醛，并使其总含量达到4~5%，也就是比平衡含量更高一些。同时在配料中还必须添加少量的水。在生产条件中使用这种混合物，丁二烯产率可较使用平衡配合料时约提高1%（以重量计）。

在合成橡胶工业中采用这种方法具有重大意义，因为在现代合成橡胶工业的大规模生产中，丁二烯产率每提高百分之一每年所节省的乙醇的总值都将是数千万元布计算。

在估計到增添乙醛的重大作用的同时，合成橡胶工业应当生产出足够数量的乙醛，以便保証它在原始乙醇配料中的必需的浓度。

在生产丁二烯时降低乙醇耗量是一个重要的問題。节约乙醇的途径之一是进一步提高催化剂的活性和以分解乙醇計的丁二烯产率。尽管我們的許多研究机关在这一方面做了許多工作，但到目前为止，在提高催化剂活性和增加丁二烯产率方面并未获得重大成就。这里虽无須詳加分析这些失敗过程，但須指出，这些失敗的基本原因，显然是由于过程的复杂及以前可以用来提高丁二烯产率的潜力已所剩无几。当然，这并不等于无法解决这一問題，但也不宜对此下断言。

合成橡胶厂降低乙醇耗量的另一种方法是利用列別捷夫过程的副产物来制取橡胶。

假丁烯是副产物之一，它的产率占丁二烯的5~7%。目前已可使假丁烯催化脫氢成丁二烯，这样便使它在橡胶生产上得到了利用。可以用来制取橡胶的另一种副产物是戊二烯。全苏合成橡胶科学研究所已經研究出一种独创的，由戊二烯制取胶乳和橡胶的方法。按列別捷夫法进行生产的合成橡胶工厂的一项重要任务是全面掌握这一方法，因为这样便可以在大规模工业生产中节约大量的乙醇。

另外还有一些尚未实现的提高丁二烯产率的方法，这就是自生产循环中分离出某些副产物，例如甲醇，或改进接触反应中之乙醇配料的組成。

由乙醇制取丁二烯的接触过程的进一步提高，还应着重在催化剂制备过程的工艺和设备流程，以及乙醇的接触反应过程和催化剂之活性的改进上。催化剂的制备过程必須是一种連續的过程。在完成接触过程时可采用較格魯姆-格尔日迈洛 (Грум-Гржимайло) 系統之接触炉更为完善而能力大的设备，或采用装有活动粉状催化剂的反应器(沸騰层法)。实现这种过程的可能性已在全苏合成橡胶科学研究所首先获得成功。另外还可以通过采用催化剂的“炉外”活化，把接触炉騰出作乙醇接触分解用等方法来提高接触車間的生产能力。

以上提到了关于在制取丁二烯时往乙醇配料中添加乙醛的巨大

意义。目前乙醛都按照 M.Γ. 庫切罗夫反应在汞催化剂上使乙炔进行液相水化而制得。大家知道，汞化合物是有毒的，现在的任务是要以另一种无碍于清洁卫生的安全方法来代替这种乙醛制取法。

近年来我們研究了采用一种在不含汞和对人身体无害的催化剂来使乙炔进行汽相水化作用的新的有效方法。

这种方法已决定在工业上采用，以力求从1957年起使今后由乙炔制取乙醛的生产从液相法改变为气相法。

用其他原料，特别是利用石油裂化气，以及油田气和天然气中所含的丁烷和正丁烯来制取丁二烯的方法有着重大的经济意义。这些物质占石油气分离时所得 C_4 碳氢化合物馏份的很大一部分。应该指出，在进行大规模石油加工的情况下，这些产物的资源可以满足合成橡胶工业的需要。

这里不打算对由 C_4 馏份中分离出纯丁烷，或丁烯的方法作详细的讨论，而只须指出的是，为达此目的所采用的方法不外乎是精馏法、萃取蒸馏法和流动层吸附法等等。

用催化去氢法可以从丁烷和丁烯制得丁二烯。但与此相应地，最重要的是选择出一种具有高度选择性的活性大的催化剂。

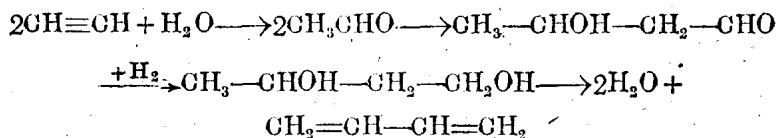
两步过程在于丁烷首先脱氢成丁烯，其次是丁烯再进一步脱氢成丁二烯。在第一阶段中，丁烯产量可达到分解丁烷的80%，而在第二阶段中，丁二烯的产量则达到分解丁烯的80~85%。在一步法过程中，也就是丁烷直接脱氢成丁二烯时，目的产物的产率接近于在两步法过程中所得的产率。

在全苏合成橡胶科学研究所、苏联科学院有机化学研究所全苏气体化学加工科学研究所和 Л.Я. 卡尔波夫研究院和合成橡胶局实验厂里完成了许多研究和试验工作，这些工作都与研究脱氢过程用的催化剂和脱氢产物的分离以及纯丁二烯的析出有关。通过这些研究机关的努力，在试验室和工厂条件下研究并试验了许多丁烷和丁烯脱氢用的催化剂。其中最稳定、坚固和活泼的是全苏合成橡胶科学研究所研究成功的丁烷脱氢催化剂和合成橡胶局实验厂研究成功的丁烯脱氢催化剂。

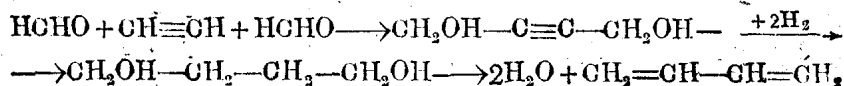
目前从石油开采和石油加工气体中之丁烷制取丁二烯的工厂多

其中第一种方法是以奥斯特罗梅斯連斯基最早提出的流程图为基础的复杂的四步法。这种方法已为德国所采用,因为德国拥有大量可供生产碳化钙和乙炔的煤的蕴藏,而除此以外又没有其他原料。

反应过程按下式进行:



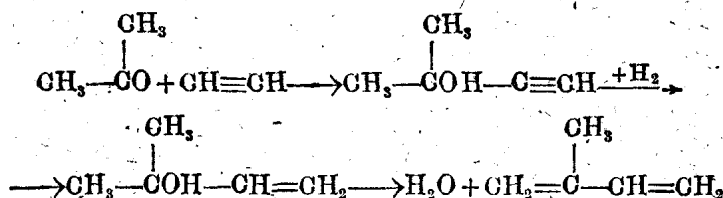
第二种方法也是在德国合成橡胶工业中得到应用的一种方法,它主要是从甲醛和乙炔制取丁二烯,这也就是有名的雷佩法



在我国工业中之所以不能采用这些方法是因为这些方法较其它方法复杂、笨重,且经济效果较小。

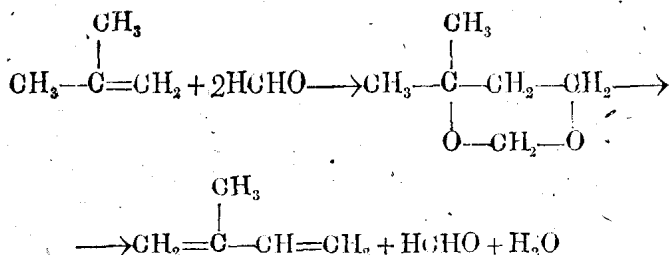
关于异戊二烯 各个有关部门中的许多科学家们研究了异戊二烯的制法。

战前在科学院院士 A.E. 法沃尔斯基的领导下研究了他所提出的由乙炔和丙酮制取异戊二烯的方法



这种方法包括很多阶段,其中甲基丁炔醇(二甲基乙炔基甲醇)的形成阶段,特别是炔属醇电解加氢成烯属醇的阶段都有着一定的困难。尤其是电解加氢阶段的选择性不强。后来苏联科学院有机化学研究所改进了法沃尔斯基的方法。

早在战争期间,某一研究机关便开始了由甲醛和异丁烯经过二氧己环制取异戊二烯的两步法的研究工作



在第一阶段中用异丁烯和甲醛相互作用以生成二甲基二氧己环-1,3, 而后在催化剂的作用下使所得的二氧己环分解成异戊二烯。

以后全苏合成橡胶科学研究所和合成橡胶局的实验厂继续了这一研究工作。由于前述方法的研究而得出了数据, 于是生产异戊二烯的车间也就依此数据为基础进行了设计、建设, 乃至投入生产。生产所用的异丁烯可从石油加工气体直接分离出, 或用异丁醇脱水 and 异丁烷脱氢制得。此外, 还可以使丁烷异构化, 然后另其脱氢成异丁烯。就制取异丁烯而言, 所有这些方向都是完全适用的。此外, 可直接用正丁烯与甲醛结合。然而在这种情况下最后生成的是异戊二烯和戊二烯的混合物, 从而降低了这种异戊二烯生产法的效果, 并使异戊二烯的质量变坏(存有戊二烯杂质)。

关于大量制取异戊二烯的工业方法的发展问题已成了近年来特别急待解决的问题。大家知道, 在制取丁基橡胶时采用小量的异戊二烯(2~3%)。近年来全苏合成橡胶科学研究所研究了一种新型异戊二烯橡胶(CKH)^①的生产方法, 这种合成橡胶的未加填充剂的胶料具有很大的弹性和强度, 在综合性能方面, 它较其他各种类型的合成橡胶更接近于天然橡胶。由这种橡胶制成的轮胎进行机床试验时显示了良好的结果。

值得注意的是, 为了满足以合成橡胶主要使用部门——轮胎工业的要求, 必需在不久的将来开始大量生产异戊二烯和异戊二烯橡胶。专靠由异丁烯和甲醛生产异戊二烯来完全满足这些要求看来是有困难的。所以最急待解决的任务是由易得的原料, 例如由含在直接蒸馏的轻石油蒸馏物中的异戊烷和自油田气中萃取出的汽油气体

① 关于新型异戊二烯橡胶见本译丛第一辑第228页——译者注。

中的异戊烷制取异戊二烯。此外，在催化裂化石油的产物中所含的异戊烷和异戊烯的数量很大，而且将它们从中分离出来也是完全可能的。制取异戊烷的另一种方法是使石油产物中所含的另一种物质——正戊烷异构化。

采用由正丁烷制取丁二烯的类似的方法，即催化脱氢法也可以由异戊烷制成异戊二烯。这里即可以采用异戊烷两步脱氢法：第一步制得异戊烯，而第二步制得异戊二烯；也可以采用一步脱氢法，直接从异戊烷制成异戊二烯。毫无疑问，异戊烷和异戊烯是大宗的原料，它们可以满足大量生产异戊二烯橡胶时所需用的异戊二烯。

如前所述，石油工业应当分给合成橡胶工业以所需数量的异戊烷和异戊烯。

关于苯乙烯和 α -甲基苯乙烯 大家知道，现在有大量的橡胶是以丁二烯-苯乙烯聚合物的形式生产的。如果说从前我国仅仅生产丁钠橡胶CKB，那么今天比丁钠橡胶质量指标更高的丁苯橡胶和丁二烯- α -甲基苯乙烯橡胶就有着越来越大的意义。

共聚物橡胶中苯乙烯或甲基苯乙烯的含量占25~30%。在不久的将来拟定生产新牌号的，含有第二单体量更多的共聚物橡胶。在共聚物橡胶中采用苯乙烯和 α -甲基苯乙烯还有着另外一个意义，这就是与丁钠橡胶相比较，它可能使每吨橡胶的乙醇单位消耗量大大降低。有鉴于此，大量生产苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的问题便有着重大的意义。

苯乙烯的原料是乙苯，乙苯是在 $AlCl_3$ ，或磷酸的存在下用乙炔使苯烷化而制成的。由乙苯生产苯乙烯是采用催化脱氢的方法，并用水蒸汽稀释。所用催化剂即所谓苯乙烯-接触剂，苯乙烯的产率约为分解乙苯的90%。

这种催化剂的某些组份的制备方法已经得到一些改进，结果提高了催化剂作用的选择性，并改善了它的活性。采用新的、活性更大的乙苯脱氢用的催化剂能从根本上改善这种苯乙烯的制取方法。虽然在这种新型催化剂上的苯乙烯产率实际上停留在苯乙烯-接触剂的水平上，但此时生产率提高了1.5~2倍。

晚近，在使用苯乙烯-接触剂进行工作时，乙苯的脱氢过程在带有外部加热的炉中进行。今后这一过程将只在絕热型的反应器中进行，这时不施用外部加热，而以过热水蒸汽往反应器中导入热量。

在制取共聚物橡胶时， α -甲基苯乙烯是苯乙烯等价的代用品，目前工业上是用多步法由异丙苯来制造 α -甲基苯乙烯。 α -甲基苯乙烯在生产的条件下的产率为所用异丙苯的80~85%。但是多阶段性給这种方法造成了很大的不便。基于这种原因，较为引人注意的 α -甲基苯乙烯的制法还是异丙苯的直接脱氢法。

1949年全苏合成橡胶科学研究所証明可用异丙苯一步催化脱氢来制取 α -甲基苯乙烯，所得产率为86~88%（按反应的异丙苯計算）。最近国立合成橡胶設計院和合成橡胶局实验厂查明，采用另外一种催化剂对异丙苯的脱氢很有效。在这种情况下， α -甲基苯乙烯的产率为分解异丙苯的90~92%。催化剂具有足够的稳定性。

根据以上数据，今后丁二烯-甲基苯乙烯橡胶工厂将采用更简单而有效的异丙苯脱氢法来进行設計和建厂。

关于異丁烯和氯丁二烯 异丁烯是用以生产聚异丁烯和丁基橡胶的单体。此外，更如前述，异丁烯可用来按照二氧己环法制成异戊二烯。生产丁基橡胶用的异丁烯需要有很高的純度；特别重要的是在异丁烯中所夹杂的正丁烯必須完全清除或減至最低限度。

制取异丁烯的原料来源是石油加工的气体。异丁烯是用精餾法分离这种气体时所得的 C_4 碳氢化合物餾分的組成部分。从 C_4 餾份中提取异丁烯的过程是使异丁烯按照 A. M. 布特列罗夫所发现的反应与硫酸相作用。这时生成特丁基硫酸，然后經皂化成三甲基甲醇，三甲基甲醇再經過脱氢而成为异丁烯。为了从 C_4 餾份中提取异丁烯，通常采用40%或65%的硫酸对其做选择性的吸收处理。关于用40%的硫酸对异丁烯做吸收、分离、精制等項处理的条件曾在原“B”字实验厂进行过研究，然后又在全苏合成橡胶科学研究所进行过研究，同时証明了可以分离得相当純淨的异丁烯。

在美国工业中，异丁烯是借助于65%的硫酸由 C_4 餾份中分出的。使用这种酸可減輕设备的腐蚀，并可省去酸的蒸发工序。但是利用65%的酸也有它的缺点，例如生成聚合

物，酸較易沾污。

在合成橡膠的单体中，氯丁二烯也占相当重要的地位。氯丁橡膠被成功地应用在許多工业橡膠制品的制造上。最近，氯丁二烯和其他二烯类及乙烯系衍生物的共聚物受到了很大的重視。氯丙烯系由乙炔和氯化氢制成。这个过程由两个阶段組成。在第一阶段中，乙炔經催化二聚作用生成乙烯基乙炔。在第二阶段中乙烯基乙炔在催化剂的存在下同HCl化合而变成氯丁二烯。

最近全苏合成橡膠科学研究所对第一阶段，即生成乙烯基乙炔的过程选用了一种更完备的催化剂。使用改进了的催化剂可以提高乙烯基乙炔的产率，从而大大降低乙炔的消耗量。

* * *

总之，由上述可以得出結論，在单体制取上最有效而又最有前途的路綫是利用石油开采和石油加工的产物：乙烯、丙烯、丁烷、丁烯、异丁烯、异戊烷、异戊烯、正戊烷等等。

为了合理使用石油产物，在經濟上最合算的措施是对这些物质进行綜合加工处理，以制成必要的单体。与石油加工厂建立起这样統一的整体流程就可以最少的开支和最大的效果来生产出合成橡膠生产用的单体。

目前就单体合成工业的实质而定，它是以石油加工工厂的废料为基础发展起来的。可是今后，由于单体合成工业的进一步发展，在石油加工工业系統或合成橡膠工业系統中建立一批石油加工工厂，使其主要产品的全部或大部以不同的单体形式进行生产也并不是不需要的。如果将来能制定出一种将石油碳氢化合物的轉变过程导向理想的方向而便于以很高的产率制造出所需的单体的方法，那么前述的见解就将变成事实。例如在石油、石油餾出物，以及重油或瀝青型的石油残余物的热催化轉变或氧化轉变方面制定出这样的一种方法是頗有可能的。有了这样的方法就可以使上述物质在轉变过程中主要生成炔类或 C_2 、 C_4 和 C_6 化合物，而从这些产物便可制成丁二烯和异戊二烯了。

合成橡膠单体合成方面的一步的研究工作应当力求解决上述

問題。

最后还应当提一下乙炔生产的另一个原料来源，即天然气。我国甲烷-天然气的貯藏量差不多是无穷无尽的，甲烷-天然气进行氧化高温裂解以制造乙炔，这是一条最有利的途径，因为它可以避免采用其他方法生产乙炔时所消耗的大量电能。

由甲烷氧化高温裂解而制得的乙炔，成本較低。乙炔最有效的利用途径是用以合成氯丁二烯，异戊二烯和丁二烯等等。由甲烷氧化高温裂解而制得乙炔也和利用石油气一样，看来在今后用以大量生产单体也是有相当意义的。

(盛珉田校)

合成橡胶单体制备化学与 工艺学的现状和任务^①

М. И. 法尔别罗夫

Химическая наука и промышленность, 4, №1, 90~96(1959)

苏联共产党中央委员会五月全会的決議和政府根据此項決議所做的決定規定，在最近几年內要大力发展合成橡胶工业。根据这些決定，合成橡胶厂的生产能力到1965年底必須比1957年增长2.4倍。由于在1957年以前，我們已經有了强大的合成橡胶工业，所以，最近几年給这一領域提出完成此巨大任务是可以理解的。

除塑料外，合成橡胶是单体需求量最大的工业部門之一。本文将对生产合成橡胶的某些单体的合成方法作一簡要的綜述，并指出科学研究界在这方面的基本任务。

① 本文系作者在1958年9月29日于雅罗斯拉夫城召开的“制备高聚物原料产物的合成路線問題”的全苏會議上所作的报告。

二 烯 烃

丁二烯 丁二烯是当前生产合成橡胶的最重要的单体。丁二烯的消耗量约占生产合成橡胶用的各种单体总数的65%左右。

目前我国合成丁二烯的主要方法是列别捷夫法，许多大工厂均按此法进行生产。本法在工艺组成上极为简单，而且经过我们的努力，它在技术上已日臻完善。丁二烯的产率已达理论产率的71~72%。当然，这并不能说是已经到了极限的地步。因此，继续提高丁二烯的产率仍然有其重要的意义，况且在这样大规模的生产条件下，产率每提高百分之一所节省下来的物资都将是数以百万卢布计的财富。虽然在这一问题上有一定程度的希望，但是这样一项工作毕竟不是轻而易举的，而且决不可以求之过急。

就经济指标(表1)而言，列别捷夫法大大逊色于由丁烷合成丁二烯的方法，这点，即使是从合成乙醇出发亦莫不如此。显然，丁二烯工业合成的发展方向必将是将转到丁烷的路线。

以石油气的丁烷-丁烯(C_4 -)馏份为基础合成丁二烯是制取丁二烯最经济的方法(见表1)。就我国目前的条件看来，我们只能谈到以油田气和石油加工气体中所含的正丁烷为基础的合成问题。至于丁烯，在最近几年间基本上打算用它来制取烃化物，即汽油的高辛烷值组份。

丁二烯各种制法之经济指标的比较①

表 1

指 标	用碳化钙 (经过乙 醛和乙醇)	用 合 成 乙醇 (经 过 乙 烯)	用正丁烷 (二步法)	用丁烯(包 括其自气体 中的分离)	用丙烯和甲醛●
每吨丁二烯的主要原料消耗量,吨	碳化钙 5.1	合成乙醇 2.4	正 丁 烷 1.75~1.8	正 丁 烯 1.35~1.4	100%的丙烯1.3; 100%甲 醛 1
工业建设的单位 投资额	100	70	45	30	70
动能基地建设投 资额	100	65	50	40	60
成 本	100	80	60	45	75

① 系由国立橡胶设计院和我们根据技术设计所作的初步计算。

关于由正丁烷合成丁二烯的两步法已在实验厂作了详细的

表 2

碳氢化合物(在固定催化床上)脱氢过程的实验数据

原料碳氢化合物	丙 烷	正丁烷	异丁烷	异戊烷 (+异戊二烯)	正 丁 烯	丁 二 烯	异戊二烯	乙 烯	异 丙 烯
产品碳氢化合物.....	丙 烯	丁 烯	异丁烯	异戊烯类 (+异戊二烯)	K-16 590~620	丁 二 烯 600~800 (气体)	异戊二烯 K-16 540~560	苯乙烯 (苯乙烯接触剂) 600~615	α -甲基苯乙烯 K-12 550~560
催化剂.....	K-5	K-5	K-5	K-5	磷酸盐	300 (气体)	1.5~2 (液体)	0.35~0.5 (液体)	0.5 (液体)
温度, °C.....	600~615	575~585	575~585	525~540	620~630	1:10	1:10	1:15	1:15
每升催化剂在1小时内所处理的气体或液体的空周速度(以标准升计).....	400~500 (气体)	400~500 (气体)	400~500 (气体)	1.5~2 (液体)	600~800 (气体)	1:20	28~29	38~40	42~43
碳氢化合物与水的比例(以克分子计).....	—	—	—	—	1:10	33~35	85~88	90~92	90~92
单程转化率, %.....	36~38	45~47	50~52	43~45	20~21	85	85~88	90~92	90~92
产品的产率(以分解碳氢化合物计), %.....	88~90	82~85	86~92	82~85	85	88~92	85~88	90~92	90~92

研究。目前已经找到了几种可靠的催化剂,它们足以使目的产物(丁烯和丁二烯)达到良好的产率(以通过的和分解的原料计,表2)。不久前我们曾与捷克研究人员合作,研究成功了一种新型的第二阶段(制得丁二烯的阶段)用催化剂,采用这种催化剂可以得到较氧化物催化剂更好的产率。关于大型中间实验的正丁烷在流动球状催化剂上的脱氢工艺和丁烯在绝热反应器(无外部加热)内的脱氢工艺已经制定出来。

此丁二烯合成法中较为复杂的工序就是 C_4 馏分在脱氢后的分离过程,因为这里所要分离的碳氢化合物的物理化学性质是极为相近的。在过程的第一步是从丁烯中把丁烷分离出来,所用的方法是在丙酮存在下的萃取蒸馏法,而在第二步分离出丁二烯时,是采用醋酸铜