

石油化工译文集

第三集

SHIYOU HUAGONG YIWENJI

高聚物单体

石油化学工业出版社

石油化工译文集

第三集

高聚物单体

朱洪法 译

35107/01

石油化学工业出版社



内 容 提 要

本书译自日本高分子学会刊物《高分子》第18~20卷,第209~230期(1969~1971年)中的“单体连载”(モノマーシリーズ-1~22)。书中概括地介绍了已二胺、氯乙烯、异戊二烯等二十二种高聚物单体的各种工业制法,并对各种制法的特点进行了简单的比较。

本书可供化工战线从事研究、设计、生产的有关人员以及有关学校师生参考。

石油化工译文集

第 三 集

高 聚 物 单 体

朱 洪 法 译

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门内和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $7 \frac{5}{8}$

字数 168 千字 印数 1—5,200

1975 年 8 月第 1 版 1975 年 8 月第 1 次印刷

书号 15053·化 9 定价 0.80 元

目 录

一、己二胺.....	1
二、氯乙烯.....	8
三、异戊二烯.....	17
四、醋酸乙烯.....	25
五、丙烯酸酯.....	34
六、对苯二甲酸.....	45
七、环氧丙烷.....	56
八、顺丁烯二酸酐.....	66
九、丙烯腈.....	75
十、氯丁二烯.....	85
十一、二异氰酸酯.....	94
十二、季戊四醇.....	104
十三、苯乙烯.....	112
十四、三羧酸及四羧酸.....	126
十五、环氧乙烷、乙二醇.....	140
十六、甲基丙烯酸甲酯.....	149
十七、三聚氰胺.....	163
十八、己二酸.....	175
十九、环氧氯丙烷.....	191
二十、ε-己内酰胺.....	199
二十一、苯酚、丙酮、双酚 A.....	216
二十二、丙烯酰胺.....	228

一、己二胺

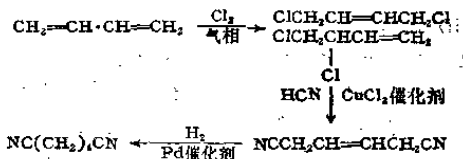
山本耕介

目前工业上已采用的制造己二胺 (HMD) 的方法有丁二烯法、己二酸法、丙烯腈的电解二聚法、己内酰胺法等，此外接近工业化阶段的还有丙烯腈的汞齐还原二聚法及催化加氢二聚法。关于这些方法的一般说明及经济效果已有很多文献^[1]报道，所以这里只介绍每种方法的特点及存在问题。为了方便起见分成己二腈的制法及高压加氢两章加以说明。

1. 己二腈的制法

1-1. 丁二烯法

这是杜邦公司以糠醛法开创的方法，目前已工业化。近来随着石油化学工业的发展，丁二烯已能廉价取得，氢氰酸的价格也降低，所以这是有发展前途的方法，但这种方法的工序繁多，而且每个工序都必须有高度的技术。



i) 氯化工序

31975

采用丁二烯氯化制造二氯丁烯可分为低温氯化法及高温氯化法,进行低温氯化时,由于发生取代反应而副产大量氯化氢及齐聚物,所以收率一般较低。而高温氯化(200~300℃)时的副产物是1,2,3,4-四氯丁烷,为了抑制这种副产物的生成,丁二烯应该过量,而且要尽可能迅速地与氯气进行混合。反应时间2~5秒已足够。生成的二氯丁烯大致是1,2-二氯丁烯-[3]与1,4-二氯丁烯-[2]的等量混合物。高温氯化时的1,4-二氯丁烯-[2]是顺式及反式的混合物,根据反应条件不同,其生成比例也有所不同。

ii) 氰化工序

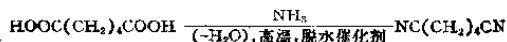
将二氯丁烯混合物进行氰化时,由于1,2-二氯丁烯发生丙烯基重排反应,所以氰化产物只有1,4-二氰基丁烯-[2]。从对有机溶剂中或气相中的氰化反应进行考察的结果来看,其中以在碳酸钙悬浊水溶液中,使用金属氯化物作催化剂,用氢氰酸进行氰化的方法收率为最高。因为这种氰化反应是与水解反应互相争夺,所以过量的氢氰酸对反应有利。此外,由于顺式1,4-二氯丁烯-[2]的氰化速度较小,所以氰化反应前最好将顺式1,4-二氯丁烯-[2]重排成反式1,4-二氯丁烯-[2]或1,2-二氯丁烯-[3]。因为粗1,4-二氰基丁烯-[2]含有有机氯化物,所以要用金属氢氧化物,三烷基胺等处理精制。

iii) 双键加氢

1,4-二氰基丁烯-[2]的双键加氢可分为液相法及气相法,钨-磷催化剂对这两种方法都有效。采用铜粉、重铬酸盐、吡啶、嘧啶等作为催化剂将1,4-二氰基丁烯-[2](熔点77℃)重排成1,4-二氰基丁烯-[1]时,不但加氢速度加大,而且由于在液相进行,所以处理操作也方便。

1-2. 己二酸法

这种方法首先由英国帝国化学工业公司 (ICI) 及西德巴登苯胺烧碱工厂 (BASF) 所开创, 而现在已为大多数 HMD 制造厂所采用。这种方法的特点是可以同一过程中制得尼龙66的原料己二酸及己二胺, 随着己二酸制造规模的增大, 己二酸的价格估计会有所降低。

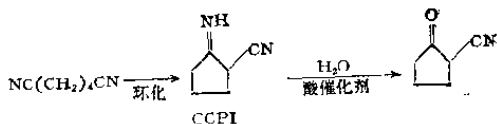


i) 腈化工序

这是将熔融状己二酸和过量的氨一起用脱水催化剂脱水后制得己二腈的方法。己二酸脱碳酸反应所生成的环戊酮会在催化剂表面上聚合而导致积炭生成, 从而缩短催化剂寿命。为了防止这种现象, 很多专利, 文献主要从反应温度, 氨使用倍数及催化剂改进等着眼加以研究。脱水催化剂有硅胶、氧化铝、石墨、磷酸、硼酸、铝酸等, 将磷酸载于硅胶上制得的催化剂寿命约一个月。

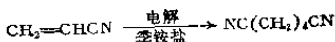
ii) 腈精制

己二酸法会副产大量的2-氰基环戊叉亚胺 (CCPI), 它是己二腈索普 (Thorpe) 环化反应的生成物。由于这种物质的沸点和己二腈很接近, 所以很难用蒸馏分离开, 当己二腈高压加氢制取HMD时, 这种 CCPI 会在催化剂表面聚合而严重降低催化剂寿命, 所以应将其完全除去。将 CCPI 除去有采用盐酸、硫酸等无机酸, 亚硫酸氢盐、高锰酸盐、无机铵盐、酒石酸、琥珀酸等有机酸处理后以低沸点氰基环戊酮的形式除去的方法; 有与氢氰酸、肼等反应后以高沸点组分分离的方法; 此外, 还有用离子交换处理及冷冻结晶精制等各种方法。



1-3. 丙烯腈还原二聚法

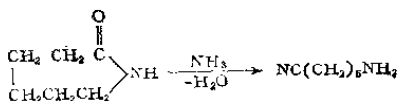
这种方法由孟山都 (Monsanto) 公司研究成功, 由齐姆斯特兰德 (Chemstrand) 公司工业化, 据说目前已进行正常运转, 但详细情况不明。在这方面已有很多文献²⁾、专利³⁾和介绍性论文⁴⁾发表。



过程中应考虑的问题有丙烯腈聚合, 副产丙腈、双氰基乙醚等副产物, 阳极腐蚀, 阴极组成, 反应温度, pH值, 流速, 电流密度等等因素。阴极液使用浓度为30~70%的所谓麦金盐溶液, 至于使用的盐类以四甲基铵-对-甲苯磺酸盐及四乙铵化溴为适宜。有的专利报道, 使用四烷基铵硫酸盐时, 由于电阻率小, 阴极液中丙烯腈浓度即使低于10%也能得到良好的结果, 而且反应结束后从阴极液萃取分离己二腈也比较容易。

用本法制造的己二腈中存在着用蒸馏难以分离的双氰基乙醚, 这种物质会对 HMD 的纯度产生很坏的影响, 所以精制时要添加碳酸镁、氧化铝、硅胶、季铵氢氧化物等物质, 以将其分解成丙烯腈及乙撑氰醇后再加以除去。

1-4. 己内酰胺法



东方公司所生产的方法是以制造尼龙 6 时回收的己内酰胺作原料，将它和过量的氨一起通过铜-氧化铝催化剂而制得 ϵ -氨基己腈。 ϵ -氨基己腈要比己二腈更易加氢，而且副产物也少。

1-5. 丙烯腈汞齐还原二聚法

这是采用适当的溶剂或催化剂通过钠汞齐将丙烯腈还原二聚后制造己二腈的方法，目前 ICI⁶⁾，UCB⁶⁾，三井东压化学公司正在研究中，上述各公司所采用的方法中，在所用的溶剂、催化剂及反应形式方面各有其特点。ICI 使用乙腈、二甲替甲酰胺、二甲亚砷和六甲基磷酰胺等极性溶剂，在季铵盐催化剂存在下用汞齐进行还原，反应系统的碱度可以依靠通入二氧化碳加以调节。UCB 则在低温下实现上述反应，pH 值不需要加以调节，因此钠可以氢氧化钠的形式加以回收。使用其他汞齐的二聚法还有以氯丙腈及丙烯腈为原料的克纳普萨克 (Knapsack) 法⁷⁾ 和使用钠粒的酿酒公司 (Distillers) 法⁸⁾ 等。

1-6. 丙烯腈催化二聚法⁹⁾

这种方法已有很多专利公开报道，如以铁及钴的羰基化物或钨化合物作催化剂将丙烯腈进行还原的方法 [罗纳-布朗克 (Rhône-Poulenc) 公司、杜邦公司、东方公司]，以及使用磷化氢或烷基铝催化剂的链式二聚法 (英国帝国化学工业公司、壳牌公司、酿酒公司) 等等，但选择性、收率还不够满意。

2. 己二腈的加氢

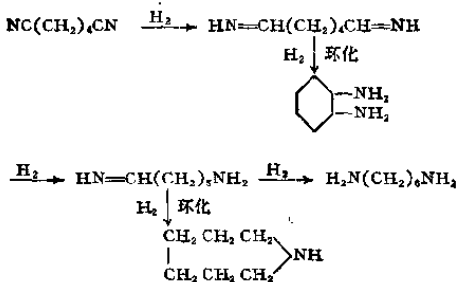
2-1. 加氢工序

一般是以镍及钴作催化剂，在氨存在下于 100~500 大气

压, 80~140℃ 下进行加氢。以前也采用过甲醇等作溶剂, 而现在只使用过量的氨。各家公司对于氨的使用倍数、氢气压力、反应温度、反应热除去方法等技术方面的问题几乎都已解决, 最近所发表的专利大都与长寿命的催化剂制造有关。

2-2. HMD的精制¹⁰⁾

氰基加氢后变为醛亚胺, 进一步加氢则变为氨基。由于醛亚胺是具有反应活性的中间体, 所以会引起各种副反应。例如, 6-亚氨基己胺在分子内缩合会生成己撑亚胺, 在分子间缩合就生成三胺二聚物。至于二亚胺也一样, 会生成1,2-二氨基环己烷及三聚物以上的聚胺类。六甲撑亚胺及聚胺类可以方便地加以蒸馏分离, 而1,2-二氨基环己烷的沸点与HMD相接近, 所以蒸馏分离比较困难。这种二氨基环己烷的残留是导致尼龙盐着色的原因, 也是产生尼龙丝断线的原因, 所以必须尽量除去。因此讨论HMD精制的很多专利几乎都与除去这些物质有关。例如用碱金属氢氧化物及其碳酸盐, 镍、铜、铁等卤化物, 亚硫酸盐、醋酸盐以及磷酸、硼酸、醋酸、草酸等酸类进行处理的方法。



文 献

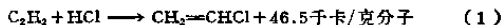
- 1) 中村宏三: 化学经济, 1968, 90; 伊藤昌寿: 化学と工業, 21, 527 (1968); 水谷久一: ナイロンとテトロン (昭和33) 産業図書
- 2) M. Baigertal, *J. Electrochem. Soc.*, 13, 215 (1964); *J. Org. Chem.*, 31, 3885 (1966)
- 3) たとえば USP 3193475~3193483 (1965)
- 4) J. H. Prescott, *Chem. Eng.*, 1965, 238; R. M. Hurd, *Hydrocarbon Process*, 43, 154 (1964)
- 5) 日特公 昭43-14924; 昭43-26287; Belg. P 683487; 687345
- 6) Belg. P 709786; 710362
- 7) 日特公 昭39-10319; 昭43-26608
- 8) USP 3133956 (1964)
- 9) 渡辺芳久, 武田 真: 触媒, 10, 104 (1968)
- 10) I. V. Deigenrot et al., *Khim Prom*, 1965(3)178

二、氯 乙 烯

真弓莞爾

1. 乙 炔 法

本文不对乙炔和氯化氢混合气通过氯化汞催化剂的老方法加以特别叙述，而最近苏联专利¹⁾报道了在N-甲基吡咯烷酮 (N-Methylpyrrolidone-2) 中溶入 HgCl_2 ，然后吹入混合气体的湿法制法。无论是干法还是湿法，由于都用 HgCl_2 作催化剂，所以从汞污染的角度来看，希望能研制出不用氯化汞的高效催化剂，到目前为止，已知道 CuCl_2 具有一定效果。

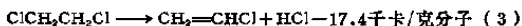
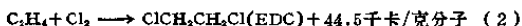


本文对以乙炔为原料的制法只是顺便一提。由巴登苯胺碱公司 (BASF) 开创的以甲烷为原料的制法²⁾ 已在很多国家工业化，由于它副产大量的 H_2 、 CO 和 CO_2 ，所以如果不和利用这些副产物的工业相结合起来，乙炔的成本就不会下降。

以石油为原料的伍耳夫法 (Wulf Process)³⁾ 是在高温裂解炉内，在固体表面进行催化裂解。赫希斯特 (Hoechst) 法⁴⁾、比利时氮素公司 (SBA) 法⁵⁾、吴羽法⁶⁾ 等是采用火焰裂解法，都是以石脑油作原料，同时产生乙炔和乙烯。但由生成气分离乙炔的装置及方法，各公司都有独自的技术，这些将在下面说明。

2. 二氯乙烷(EDC)法

本法是以乙烯为原料经氯化后制造氯乙烯的基本方法，是由式(2)和式(3)反应组合的结果。



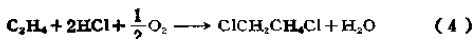
式(2)只要将 FeCl_3 等带有卤原子的催化剂载于硅胶和氧化铝等载体上，于 50°C 通入两种气体时就能容易地生成 EDC。而往装有二氯乙烷的反应釜中加入催化剂，再通入两种气体的液相法，在温度低于 70°C ，5 个大气压下就能方便地进行反应。至于在气相法的场合，如果反应热不能完全除去，就会有爆炸的危险。从这一点来看，液相法有它的优点。EDC 经蒸馏提纯后将其通入反应管于 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 下进行热裂解时，就能按(3)式生成氯乙烯(VC)及 HCl 。EDC 裂解温度过高时就会副产丁二烯及一氯代乙炔，微量的这些物质混到 VC 中就会使聚合速度降低。此外，EDC 中混入二氯丙烷时，在热裂解时就会生成甲基乙烯基氯，这种物质对聚氯乙烯(PVC)的热稳定性有不良影响。因此，裂解温度等条件、裂解炉材质和设计等等都是提高 EDC 纯度的重要因素。

在日本，由于氯的来源不足，从输入 EDC 来补充氯的来源这一方式考虑，本法就显得有利，而且因为 EDC 要比 Cl_2 及 VC 运输方便。由于 EDC 法会副产和 VC 等克分子的 HCl ，如果不能将 HCl 加以利用，VC 的成本就不能说最后合算。将副产 HCl 转换成 VC 的一种有效方法是和式(1)的碳化钙乙炔法相结合的所谓联合法。目前没有碳化钙法设

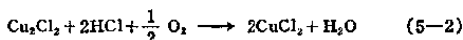
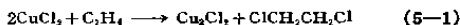
备,部分原料系外购EDC的制造厂已采用这种联合法。由于依靠碳化钙的乙炔来源有限,这种方法既不能向石油原料全面转换,又不能完全摆脱碳化钙,所以只是一种暂时的方法,发展前途不大。而吉洪公司采用的GPA法,是从火焰裂解气分离的乙炔来代替碳化钙乙炔,这种方法可以说是联合法的新发展。一般来说,只有当EDC法构成为下述氧氯化法及混合气体法的一部分后开始感到这种方法的优越性。

3. 氧氯化法

本法是利用HCl合成有机氯化物的一般称呼,按迪肯反应(Deacon Reaction)在乙烯存在下按(4)式生成EDC。



这是将副产盐酸来代替氯的来源的有用方法。所以,近几年来世界上各主要化学公司都逐渐采用这种生产方法。催化剂主要成分是 CuCl_2 ,其他催化剂成分及载体各有所不同,关于这种反应的机理藤堂等人⁷⁾曾进行了研究。其机理解释如下:从反应温度区考虑并不生成游离的氯,通过氯化铜而将乙烯氯化,生成的氯化亚铜又借HCl及 O_2 的作用而复原成氯化铜。助催化剂使用碱或碱土金属的氯化物。



一般采用稀土元素作催化剂的第三组份,它能和 CuCl_2 形成络合物,并在抑制由反应热引起的升华和增加催化剂低温活性方面有一定效果。以前发表的专利几乎都是关于催化剂制备方面的报道。反应系可分成固定床及流化床,固定床容易

形成热点,会影响催化剂寿命,但具有单程转化率高的优点;而流化床就正好相反,所以两者各有优缺点。东洋曹达公司的方法⁹⁾是在 CuCl_2 及 NaHSO_4 中加入钼及稀土类元素,在避免固定床产生热点方面进行了很多研究。在1966年用自己研制的技术进行运转,现在已建立了日本最大的工厂(150000吨/年),其发表的操作数据是收率96.6%,转化率98.5%,选择性97.5%。

根据氯的来源不同,按氧氯化法生产的工厂大致可分成以下四类。

一种是氯化,热裂解,氧氯化各个反应分别在不同装置中进行的三步法,东洋曹达、道(Dow)、古德里奇(Goodrich)、孟山都(Monsanto)、施托弗(Stauffer)和聚丙烯法(P.P.G.法)等都属于这一类。

氧氯化反应一般都用空气代替氧气。而使用氧气时容积可以少,而且从生成气分离EDC,乙烯及HCl也容易,但爆炸极限宽,所以操作时要比用空气时控制更加严格。

另一种是氯化 and 热裂解在同一反应系统中进行的二步法,三井东压开创的方法⁹⁾则属于此法。本法的催化剂采用 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ 为主体,以硅藻土、硅胶作载体,使用流化床反应器。从热效应考虑将式(2)的放热反应与式(3)的吸热反应加以巧妙地结合,同时使乙烯供给过量,在抑制副产物高氯化物的产生上作了很多努力。发表的操作结果是收率99%,转化率99%,选择性98%。

一步法是氯化,热裂解,氧氯化三种反应在同一装置中进行的方法,这种方法当然比较理想,但实际实行时尚有很多困难。根据ICI的方法¹⁰⁾,催化剂用 CuCl_2 、碱金属盐,反应温度为420~470℃,以乙烯计VC收率为61%,EDC收

率为 19%，其他还副产 2~3% 的由乙烯生成的多种高氯化物，从经济上看并不合算，所以还未工业化。

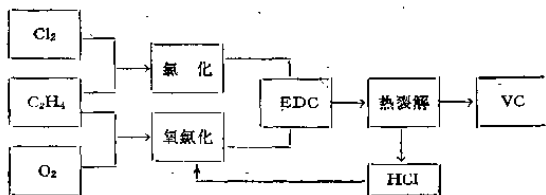


图 1a 只采用氯气的工厂

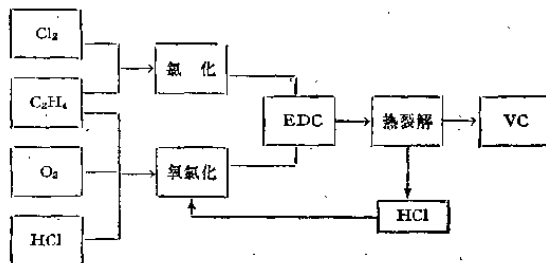


图 1b 采用氯气和副产盐酸的工厂

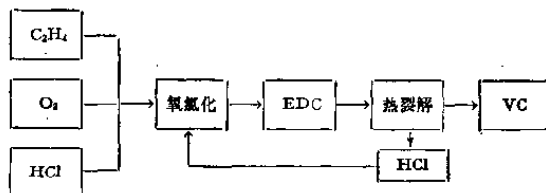


图 1c 只用副产盐酸的工厂

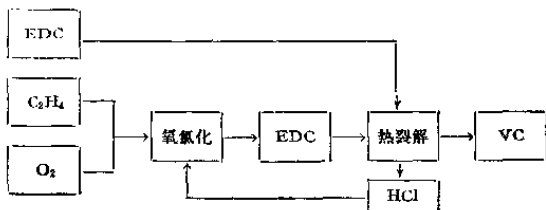


图 1d 购入EDC的工厂

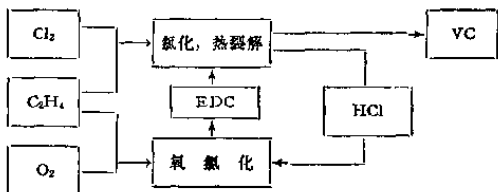


图 2 三井东压二步法

4. 混合气体法

下面示出了吴羽化学公司开创的本法流程:

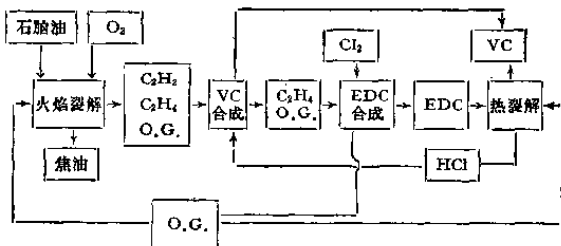


图 3 吴羽混合气体法