

北京289号
I(4)

合成橡胶译丛

第 三 輯

化学工业出版社

合成橡膠譯叢

第三輯

沈陽市地方國營新生企業公司翻譯組 譯

化學工業出版社

全
部
目
錄
第
三
輯

合成橡胶譯丛

第三輯

沈阳市地方国营新生企业公司翻譯組 譯

化学工业出版社出版 北京安定門外和平街

北京市书刊出版业营业許可証出字第 092 号

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行 各地新华书店經售

开本: 850×1168毫米1/32 1960年8月第1版

印张: $7\frac{28}{32}$ 1960年8月第1版第1次印刷

字数: 202千字 印数: 1—3,000

定价: (10)1.20元 书号: 15063-0715

TQ33
8/3

版
社

目 录

苏联进一步节约合成橡胶厂和有机合成厂建厂

投资的途径	A. Ф. 季諾維也夫	(3)
中間試驗工厂中正丁烷的球形催化剂移动床		
催化脱氢	A. H. 布申等	(11)
石油原料热解成乙烯的反应设备	П. И. 魯基亞諾夫	(20)
乙烯水合为乙醇	C. R. 尼尔逊等	(44)
资本主义各国的合成乙醇工业	H. И. 費多廉科等	(58)
連續乳液聚合用管式反应器	A. E. 卡拉烏斯等	(70)
合成橡胶厂的聚合装置和旋轉干燥		
机工作的自动控制		(81)

合成“天然橡胶” 古川淳三 (84)

以鈷有机化合物和四氯化鈦合成1,4-聚异戊二烯

双烯烃催化聚合时高熔点聚合物的生成	E. H. 克罗帕切娃等	(103)
羧基橡胶	H. P. 勃勞溫	(107)
聚酯橡胶及新型聚酯橡胶	F. 波皮尔	(157)
2-甲基-5-乙烯基吡啶耐油橡胶	J. E. 普利查德等	(161)
丁二烯-2-甲基-5-乙烯基吡啶通用橡胶	H. E. 拉耳斯貝克等	(171)
丁基橡胶及其应用	R. J. 亚当等	(190)
聚硫橡胶		(197)
低温聚合的合成橡胶	Г. Д. 維格多羅維奇	(205)
Kel-F弹性体和一些其他的含氟聚合物		
	B. Ф. 瑪洛費耶夫斯卡娅等	(222)
一种新型弹性材料——氯磺化聚乙烯	R. E. 布鲁克等	(232)
填油橡胶	Г. Д. 維格多羅維奇	(239)

合成橡膠譯叢

第三輯

沈陽市地方國營新生企業公司翻譯組 譯

化學工業出版社

目 录

苏联进一步节约合成橡胶厂和有机合成厂建厂

投资的途径	A. Φ. 季諾維也夫	(3)
中間試驗工厂中正丁烷的球形催化剂移动床		
催化脱氢	A. H. 布申等	(11)
石油原料热解成乙烯的反应设备	П. H. 魯基亞諾夫	(20)
乙烯水合为乙醇	C. R. 尼尔逊等	(44)
资本主义各国的合成乙醇工业	H. H. 費多廉科等	(58)
連續乳液聚合用管式反应器	A. E. 卡拉烏斯等	(70)
合成橡胶厂的聚合装置和旋轉干燥		
机工作的自动控制		(81)

合成“天然橡胶” 古川淳三 (84)

以鈔有机化合物和四氯化鈦合成1,4-聚异戊二烯

双烯烃催化聚合时高熔点聚合物的生成	E. H. 克罗帕切娃等	(103)
羧基橡胶	H. P. 勃勞溫	(107)
聚酯橡胶及新型聚酯橡胶	F. 波皮尔	(157)
2-甲基-5-乙烯基吡啶耐油橡胶	J. E. 普利查德等	(161)
丁二烯-2-甲基-5-乙烯基吡啶通用橡胶	H. E. 拉耳斯貝克等	(171)
丁基橡胶及其应用	R. J. 亚当等	(190)
聚硫橡胶		(197)
低温聚合的合成橡胶	Г. Д. 維格多羅維奇	(205)
Kel-F弹性体和一些其他的含氟聚合物		
	B. Φ. 瑪洛費耶夫斯卡婭等	(222)
一种新型弹性材料——氯磺化聚乙烯	R. E. 布魯克等	(232)
填油橡胶	Г. Д. 維格多羅維奇	(239)

苏联进一步节约合成橡胶厂和 有机合成厂建厂投资的途径

А.Ф.季諾維也夫

Каучук и резина, №3, 1~5 (1959)

1958年苏共中央五月全会关于“加速发展化学工业，特别是国民经济所需要的合成材料及其制品的生产”的决议和苏共第二十一次非常代表大会的决定，规定了空前未有的大规模的新企业建设和现有企业的技术改造工作，以及大力节约建设投资的任务。

苏共中央委员会和苏联部长会议1958年7月23日“关于加速发展人造纤维、合成纤维、塑料和其它合成材料及其制品的生产，以便满足1958~1965年人民和工业需要”的决定给化学工业的设计部门提出了巨大的大型化学企业的设计任务，并要求在投资最少而技术经济效果最大的前提下尽量采用符合现代技术水平和技术措施。

新建企业的基本投资额主要按以下三个方面分配：由丁烷制取丁二烯—17%，生产异戊二烯—19%，由石油炼制取乙烯—20%，这三项数字的总和占七年计划规定的合成橡胶和合成乙醇生产总投资额的56%。

因此，必须首先找出在这些基本建设方面降低投资额的途径。

由丁烷生产丁二烯

在现行的七年计划中将要建成的丁二烯制造厂基本上是采用丁烷两段脱氢法。

由丁烷制取丁二烯的方法与现在苏联普遍使用的由合成乙醇制取丁二烯的方法相比，其特征可用下列技术经济指标表明(%)：

丁 二 烯

由 正 丁 烷 制 取	由 合 成 乙 醇 制 取
年产1吨丁二烯的工业建设的单位投资额100	170
其中合成乙醇厂的建厂费…………… —	• 约占总投资额的70%
每吨丁二烯的车间成本……………100	108

由此可见，用两段脱氢法由丁烷制取丁二烯比由合成乙醇制取丁二烯的效益要大得多。

由丁烷制取丁二烯时设备的生产能力扩大，因此可直接使投资额得到节约。如在设计斯塔夫罗波利（Ставрополь）合成橡胶厂时曾决定将主要设备和车间的生产能力扩大一倍，而不增加其数量。主要设备的生产能力的扩大使这一工厂的建设投资比苏穆盖特（Сумгаит）厂的建厂投资节约了数千万卢布。

设备生产能力的扩大可使两座新厂的丁二烯生产能力提高到1.5倍，从而从七年计划（1959~1965）中消除了在某一大型化学联合企业中建设丁二烯厂的建设项目，结果缩减了1亿7千万卢布的投资。

现在为设计新的丁二烯厂已拟出如下的新的技术决议：

1. 进一步增大设备的生产能力。
2. 将各单独的生产设备并成较大的车间，以便缩减建设项目，提高建筑场地的利用系数和缩短各车间之间的管路距离。
3. 简化塔和换热设备外部装置的建筑结构。
4. 在化学生产控制中使用自动控制，减少手工操作；采用同时可以用作调正传感器的新型的气体分析器，将一切繁重的化学测定集中在一个试验室内进行，以便综合利用设备，并从建设计划中消除车间小型试验室的建设项目。
5. 改用压缩丁烷和丁烯脱氢气体混合物用的活塞式压缩机为功率更大的透平式压缩机。
6. 在丁烷脱氢时使用带有移动床粉状催化剂的系统。

在丁二烯聚合过程中使用新的，活性较大的引发剂，使拉开粉的消耗量减低25%，并使聚合设备的投资额缩减4%。在蒸发未转化的碳氢化合物时将丁二烯预先由胶乳中析出，并相应地缩减真空泵所需的功率，并扩大长网机的生产能力，这样就可以使胶乳生产和橡胶析出系统的投资效应提高20%。

CKC-30AM 和 CKMC-AM型填油橡胶的生产使共聚车间和析出车间的建设费用比较同类型非填油橡胶的建厂费用在降低成本的同时减少了15%。

为了进一步改进共聚过程和縮减投資,必須利用以下各种可能,

1. 在聚合时用松香皂代替拉开粉作乳化剂。

在洗滌橡胶时,所用拉开粉大部随污水流走,这不仅使污水受到污染,而且还使每个工厂的洗滌設備的造价增大了約1千5百万卢布。

2. 将聚合設備的有效体积由12增大到40米³,并将其搬到車間以外,再用蒸发的冷冻剂冷却。这就能大大地縮减聚合釜的数量并增大其效率。計算表明,由10~12个大型聚合釜組成的1个聚合綫就可以代替现在使用的,每个聚合綫由12个聚合釜組成的6个聚合綫。

3. 設計出能将橡胶由胶乳中析出,并将其在强力干燥机中干燥成块的一套高效設備以代替帶有长网机的笨重設備。

在設計丁二烯与苯乙烯共聚工厂时如能实现上述措施,仅在一个工厂中即能縮减共聚車間和橡胶析出車間的基建費用达2千万卢布。

聚异戊二烯橡胶的始用單体——異戊二烯的生产

异戊烷和异戊烯脫氢法已被視為合成异戊二烯单体的基本技术方向,目前由异丁烷和甲烷生产异戊二烯的只剩下了一个工厂。

根据现有的数据,采用异戊烷脫氢法使这一問題得到了最經濟的解决,这由下列数据可以看出(%):

	年产1吨异戊二烯单体的 生 产 投 資
由异丁烷和甲烷生产(中間生产車間的 建設投資計算在內).....	100
异戊烷脫氢.....	70

两种方法合成的异戊二烯单体的成本大致相等。

但是用异戊烷脫氢法合成异戊二烯单体的技术問題的合理解决还有待于对异戊烷脫氢法的各种工艺方案和脫氢产物的分离过程,以及精餾异戊二烯的分离方法等作最广泛的科学研究工作。

应用更先进的异戊烷一步真空脫氢法,或在第二步采用使催化

剂流上升用的器械，可以保证在这一生产中降低基建費用。

现在正在研究的异戊二烯聚合法有两种。其中之一虽研究了很久，但系采用間歇性操作的机械，聚合器的有效容积大大增大，投資增加，以及繁重工序过多，所以生产率很低。

必須向科学研究組織提出的迫切任务之一是快速完成异戊二烯連續聚合工艺过程的拟定，以及准备这一过程向工业推广。

实现异戊二烯的連續聚合将大大地縮減聚异戊二烯橡胶生产方面的投資。

随着异戊二烯連續聚合法的貫徹执行，除前述基建費用可以减低外，还将解决改进产品质量，特别是产品质量标准化的任务。

由石油碳氢化合物制取乙烯

在几个合成乙醇工厂第二期工程的气体分离車間設計中所采用的吸收法大大地改变了分离車間的机器設備和流程，这在由石油气制造乙烯的生产中是一項最重要的降低生产投資的措施。在設計当中所采取的新措施計有：乙烯分离、壓縮和精餾車間的联合，新式大功率丙烷冷却透平压缩机应用与其规格的統一（同时除掉活塞式氮压缩机），外部設備建筑結構的簡化，换热和精餾設備流程图的改进，以及液化碳氢化合物用的回流泵的应用。

如果我們的机器制造工业能在短期內生产出用濃縮法分离气体的設備，那末在基建費用方面，尤其是在經營費用方面都将得到进一步的節約。

下列几点應該作为1959~1965年进一步節約乙烯生产投資的基本途径：

1. 建設具有高度技术經濟指标的大型乙烯厂来縮減濃縮乙烯的生产建設項目，并由計劃內削掉一系列小型濃縮乙烯厂的建設項目。国外的实践也已經証实了乙烯生产高度集中的正确性。

2. 在新建厂中安設每套設備的气体分离能力为25000~30000标准米³/小时的大型气体分离設備来代替现在使用的气体分离能力为12500~15000标准米³/小时的設備，并利用大型透平压缩机壓縮丙烷和正丁烷热解气体，这样便可以提高每个工厂的生产能力，并

縮減建廠總數。

3. 在乙烯生產中最大限度地利用氣體氣油廠 (Газобензиновый завод) 的液體碳氫化合物餾份〔丙烷-丁烷混合物和氣體氣油 (Газовый бензид)〕以最大限度地縮減“干”裂解氣體的數量。這樣就可以大大縮減必須加以分離的氣體的體積 (在處理干氣體時每生產1噸乙烯的氣體耗量為50000~55000標準米³, 而這樣一來就只需35000標準米³)。利用液體丙烷-丁烷混合物生產乙烯的這種可能性可以由氣體氣油工廠的建設計劃來保證。

4. 增大熱解爐的效能, 並相應地縮減爐數, 可保證在乙烯生產中節約投資達3億盧布。

現在國立橡膠設計院正設計一批生產率大於現用爐3~3.5倍的大型管式爐。但為了採用大效能的氣體分離設備必須大大改進這方面的科學研究工作的組織。首先應加速制定出改進的壓縮氣體的干燥系統和熱解氣體在壓縮前的預淨化、二烯碳氫化合物的預析出、濃縮乙烯的化學淨化, 以及丙烯的淨化和精餾等過程的工藝規程。

建設期限

縮短建設期限是提高投資效应的最重要的條件之一。

為了加速建設安裝工程, 並將建設項目交工使用, 必須:

1. 在設計院的參加下由建築-安裝部門和專門機構確保建築-安裝工程設計的及時完成。

2. 在所謂“O型循環(нулевой цикл)” (清理場地, 建設臨時福利設施, 鋪設汽車路、鐵路和管道工程干綫) 結束後實行分段施工, 並尽可能地避免將資金分散於許多項目。

3. 保證將設備送到場地, 以便在完成“O型循環”和首批住宅建築的全部工程之後, 立即使建築工程與重型設備的起吊、運搬、安裝工程同時進行。這將使場地上的運輸提升設備得到合理的利用, 並縮減基建投資額。

合成橡膠廠和合成乙醇廠設計的一般問題

現已投入生產的合成橡膠 (CK) 廠與合成乙醇 (CC) 廠的工

作，和从前在这方面所完成的設計工作的分析結果表明，更正确和更合理地解决設計中具有重大意义的一系列問題，还有可能进一步降低工程造价和大量节约資金。

必須縮減新建企业的职工人数，因为每一名职工所占住宅与公用設施的基建費用即达25,000~30,000卢布之巨。

应加速复查全苏和各主管机关有关安全技术，工业卫生与防火設施等的規程和标准，以便消除提高工程造价的額外开支。

增大企业建筑面积的利用系数对于降低工程造价有很大的意义，因为厂区内每一公頃场地的“O型循环”投資額也有800000~1,200,000万卢布之巨。

解决这些問題应做到：

1. 使主要的生产車間和輔助車間（特别是在工艺上互相关联着的設備与車間）进一步固定和集中成一个整体，从而使总計劃中的单独生产計劃达到明确，使工厂內部区段场地增大并使其規格統一。

2. 进一步尽最大可能地将工艺設備由厂房中搬到厂房外或场地上，这不仅可以縮減投資，而且还能减少采暖、通风和房舍維修等費用。

3. 正确地选择获得有机合成产品的原料基地，并在化学工业总体設計中使一系列工程得到联合使用。

另外在設計院工作中还可以通过許多措施来大量节约基建費用，提高劳动生产率和降低产品的成本。

乙烯和丙烯制造厂第一批工程投入生产之后所使用的主要原料之一是由石油加工厂供給的“干”裂解气体。当时認為，化学产品的生产可以建立在加工石油厂废气的基础上，因为此类废气除含有少量乙烯、丙烯、乙烷、丙烷及其它碳氢化合物外，还含有大量的甲烷-氢餾份（气体分离时的渣滓）。

煤气工业（其中包括石油副产气的加工）的发展和气体气油工厂的扩建，为制取乙烯与丙烯，丙烷和丁烷餾份，以及气体气油提供了过渡到使用更加有效的原料的可能，上述物質在热解时均可产生出含乙烯更多的气体混合物。

在某一工厂中，由于在制取乙烯和丙烯所用的原料总平衡中将液化气体的比重由57提高到了75%，结果使设备得到了更有效的利用，并在以少量资金改进了个别工艺环节的情况下使乙烯与丙烯的生产能力提高了12%。在这些条件下乙烯生产的单位投资额也缩减了10~12%。

当“干”裂化气体由原料平衡表内完全消除时，乙烯生产的投资在成本大为降低的同时还将大大缩减。

	占原料总量50%的 干气体的加工	由液化气体制取乙烯
单位投资额，%.....	100	81
每吨乙烯的成本，%.....	100	79

斯塔夫罗波利合成橡胶厂是作为斯塔夫罗波利工业区的化学企业群的一个组成部份而建设起来的。

动力项目(按热力表工作的火力发电站)、工业用水的汲水工程、上下水道干线、净化工程等联合工程的建设使合成橡胶厂的建设投资节约了数千万卢布。

如果计划机关能够规定斯塔夫罗波利工业区的各工厂同时移交生产，则节约投资额还要大些。因为这样可以使生产协作程度大大加强，并将其推广到某些工艺车间，特别是辅助车间，从而避免许多不必要的开支。

为了成功的解决上述任务，必须坚决地使科学研究题目服从于生产设计的具体需要，而设计期限又必须与原始资料的提交日期密切配合。

必须认真改进新型高效率设备与专用材料的设计，研究和试生产的程序，否则要想发展化学工业是不可想象的。

应该根本改变设计任务书的拟定和协商工作，取消设计的多级审批制。为了防止设计的拖延，应对设计院提出的关于部分改变生产能力与编制的建议作有效地审定。

如果化学工业各设计院之间在业务上能建立起真正联系，并在解决设计上的重大问题和拟定设计项目等方面进行合作，则设计院

的工作效率定将大大提高。

现在化学工业各設計院正在認真整頓設計业务和消除化工企业設計工作中所存在的一系列严重的缺点。

在实际工作中如能实现上述措施，特别是复查尚未施工的設計項目，則将更多地节约許多建設中的化学工厂的基建費用。

苏联国家合成橡胶設計研究院

中間試驗工厂中正丁烷的球形 催化剂移动床催化脱氢^①

А. Н. 布中, Б. Я. 索耳達諾夫, И. Я. 秋里亞耶夫,

Т. М. 特羅伊茨卡婭, П. С. 古丽娜

Химическая промышленность, № 7, 18~21(1958)

丁二烯是现代合成橡胶工业的最重要的单体之一,但到目前为止,我国的丁二烯生产基本上仍以食用原料——乙醇为主要原料。在我国天然气和工业石油气资源非常丰富的情况下,采用乙醇(尤其是食用乙醇)来制备丁二烯是不够经济的。较为合理的方法是从石油气中提取正丁烷,然后再将其催化脱氢为丁二烯。

本文所叙述的就是在中間試驗工厂里将正丁烷脱氢为丁二烯的过程(即用二阶段法从正丁烷中制备丁二烯过程的第一阶段),以及其他烷属烃(丙烷、异丁烷、异戊烷)脱氢过程的研究结果。

正丁烷催化脱氢过程的特点与工艺流程

丁烷的脱氢反应只有在催化剂的参与下于不低于 550°C 的温度时才能以足够的速度进行。过程的工艺流程在很大程度上决定于往反应区域内供给必要数量之热量(每1公斤分解的丁烷为 $450\sim 470$ 大卡)的方法。在进行基本反应的同时,还发生一些副反应,其中之一是丁烷分解成焦炭,结果使催化剂表面发生碳化作用,因而就使其活性大为降低。为了恢复催化剂的活性,通常是用含氧的烟道气来进行吹拂处理,以使其再生。

制定丁烷脱氢过程之工艺流程的工业方法已有详尽的报导[3,4]。我们曾以中間試驗厂规模研究了如下几个问题:

- 1) 在使用烟道气通过管壁往反应器区内导入热量的条件下,于管式反应器内进行固定床催化脱氢。
- 2) 在带有移动床球形催化剂的系统内进行脱氢,这里的载热

① 此种丁烷脱氢法是国立橡胶工业设计院提出的。在研究工作过程的开始阶段 И. Л. 弗利德斯坦曾参加了这项工作。

体就是在系統內循环的催化剂。

就第一种方法來說，脫氢过程的流程具有一系列重大缺点，特别是这一系統內的传热系数低，需要大大地扩大反应器的换热表面，因而在制造这种反应器时需要消耗大量的貴重合金鋼。此外又由于通入反应区內的热量有限，所以丁二烯的产率只有 30% 左右^[3]。

在这种情况下，只能間歇地实现脫氢过程，也就是說，丁烷的脫氢与催化剂的再生需要交替进行。不仅如此，这种情况还对反应器的材料提出一些附加要求，因为反应器中的介質（脫氢时的还原介質和再生时的氧化介質）在高温下的互换将对材料（鋼）的化学稳定性有不良的影响。腐蝕結果所生成的鉄鱗能不断降低乙炔的产量。

此外，在管式反应器內还很难保証催化剂的均匀加热。一般出现的过热现象往往会使丁烷的裂化和焦炭的沉积速度无益地加快，反应器的部分管道会因之堵塞。

采用装有移动床催化剂的反应器組較為合理。因为脫氢和催化剂的再生在这种情况下不在同一机械中进行，所以能保証过程的連續性。这时往反应器內送热的过程靠在系統中循环的催化剂来完成，且在成功設計出催化剂与气体分布装置的情况下还可能达到催化剂的均匀加热。在采用这种脫氢方法的条件下，所进入的热量极大，而且气体和催化剂作对流运动，因此可保証目的产物有較高的产率，这是外部加热反应器所不具备的优点。

带有活动粒状催化剂系統的工作缺点之一是必須提高催化剂的机械强度。当不能做到这一点时，由于磨擦的結果，催化剂的耗損就会大大地增多，并使成品产物的价格有所增大。因此，在拟定工艺流程时应当对催化剂在系統中的运动情况給予极大的注意。

用于固相提升的装置有以下两种基本类型：机械升降机（斗鏈式升降机、料車升降机）和风动升降机。风动升降机也分为两种类型。其中之一宜用于移送綫上的压差不大（0.07~0.2公斤/厘米²），以及固相的运动速度相当大（5~12秒）的场合；另一种宜于在固相在移送綫上的运动速度不大，而压差較大时工作。在第一种情况

下，固相悬浮于气体流中，在第二种情况下，固相聚集成紧密的“不能液化”物料状。

我們曾在高25米的丁烷脱氢装置上进行了斗鏈式升降机、压差不大的空气升降机和料車升降机的試驗工作。

斗鏈式升降机 此种装置工作得十分令人滿意，且能保証不間歇的工作。当采用上述高度的装置时，催化剂的消耗量为1吨目的产物6~7公斤。但是應該注意到，升降机的最大的升高高度只有30~40米；故将其应用于极高的装置自然是不可以的。

小压差空气升降机 用此种空气升降机来升降催化剂 K-3 和 K-5 是不适宜的。当用空气提升时催化剂的磨損率要比用升降机提升时高到13~15倍。由于催化剂的消耗量較大；所以这种方法不宜推荐到工业装置上去。

料車升降机 当用料車升降机工作时，催化剂的耗量最低，每1吨目的产物只有3.5~4公斤。升降机的結構简单，料斗的装料和卷扬机馬达的开关完全可以自动操作。如所周知[1,2,5]，料車升降机能有效地用来将块状和散状材料提升到100米以上的高度。

我們認為料車升降机宜于在丁烷脱氢的工业装置上应用。

丁烷脱氢装置的工艺流程图

图1所示即为装置的全图。液体丁烷由貯槽送入压力計量槽1，并从其內自动流入緩冲器2和管式蒸发器3。丁烷气在为了克服系統的阻力而給出的压力下經過干燥器4与换热器5进入下部的反应器6，并开始与上面的移动床催化剂汇合。丁烷依靠催化剂所传給的热量发热和脱氢。所得的接触气（контактный газ）用澆水法在器械的出口处予以“淬冷”。同时气体的溫度降低到450°C。

接触气在經過热交换器5时将一部分热量传給丁烷蒸汽，然后被送去进一步冷却，并从其中分离出C₄馏分。炭化的催化剂被不断的从反应器中导出，并沿着流送管（переточная труба）經過气封（газовый затвор）15与調节閥7进入下面的貯槽8。催化剂間歇地由貯槽8中被装入料車9里，并輸送到装置的上部貯槽16中，然后催化剂进入器械11，以便再生，并用气体燃料燃烧炉12放出的烟