

单烯烃的化学与工艺学

上册

F·阿辛格尔 著 毕寿延 译

中国工业出版社

单烯烃的化学与工艺学

上 册

F·阿辛格尔 著
毕 寿 延 译

中国工业出版社

单烯烃的化学与工艺学

下 册

〔德意志民主共和国〕F. 阿辛格尔 著

毕寿延 葛培元 译

中国工业出版社

本书内容涉及到近代石油加工、石油化学工业和有机合成化学工业发展的最重要问题，系统地汇总和整理了大量有关单烯烃方面所积累的世界文献资料。书中阐述了单烯烃的性质及其各种制造方法，包括烷烃的脱氢、气体混合物的分离、烯烃类的高温热解等。

围绕着烯烃的制取、分离和化学加工，书中叙述了烯烃的各种重要转化反应及其工艺过程，包括裂化、芳烃化、烯烃化、异构化以及迭合(聚合)等。因而有相当大的一部份篇幅涉及到制造高辛烷值汽化器式发动机燃料这一石油加工领域。书中也叙述了制取氮衍生物、羰基化合物、醇类、溶剂、橡胶、塑料、合成洗涤剂等重要化工原料与产品的单烯烃的化学加工。

原书共十二章，中译本分上、下册出版，计上册五章(I—V)，下册六章(VI—XII)。

这一著作的特点是内容充实，参考文献资料丰富，实际与理论并重，叙述简明扼要，可供我国石油化工、有机化工、石油炼制等行业的科学研究、设计及生产方面的技术人员以及有关高等院校师生阅读。

Chemie und Technologie
der Monoolefine

von

Professor Dr. Ing. habil. Friedrich Asinger
Akademie-Verlag, Berlin

1957

* * *

单烯烃的化学与工艺学

上册

毕寿延译

*

化学工业部图书编辑室编辑(北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $18 \frac{3}{4}$ · 字数 417,000

1963年11月北京第一版·1963年11月北京第一次印刷

印数0001—1,690·定价(10-7)2.50元

*

统一书号: 15165·2406(化工-211)

本书内容涉及到近代石油加工、石油化学工业和有机合成化学工业发展的最重要问题。系统地汇总和整理了大量有关单烯烃方面所积累的世界文献资料。书中阐述了单烯烃的性质及其各种制造方法，包括烷烃的脱氢、气体混合物的分离、烯烃类的高温热解等。

围绕着烯烃的制取、分离和化学加工，书中叙述了烯烃的各种重要转化反应及其工艺过程，包括裂化、芳烃化、烯烃化、异构化以及迭合（聚合）等。因而有相当大的一部分篇幅涉及到制造高辛烷值汽化器式发动机燃料这一石油加工领域。书中也叙述了制取氮衍生物、胺基化合物、醇类、溶剂、橡胶、塑料、表面活性剂等重要化工原料与产品的单烯烃的化学加工。

原书共十一章，中译本分上、下册出版，计上册五章（I~V，1963年11月出版），下册六章（VI~X）。

本书可供石油化工、有机化工、石油炼制等行业的科学研究、设计及生产方面的技术人员及有关高等院校师生阅读。

CHEMIE UND TECHNOLOGIE DER MONOOLEFINE

von

Professor Dr. Ing. habil. Friedrich Asinger

AKADEMIE-VERLAG BERLIN 1957

* * *

单烯烃的化学与工艺学

下 册

毕寿延 葛培元 译

*

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平里七区八号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本787×1092¹/₁₆·印张22¹/₂·字数455,000

1965年11月北京第一版·1965年11月北京第一次印刷

印数0001—1,600·定价（科五）2.50元

*

统一书号：15165·3455（化工-399）

譯 者 的 話

这本“单烯烃的化学与工艺学”的中譯本，是根据 F. 阿辛格尔的德文原著“Chemie und Technologie der Monoolefine” (Akademie Verlag-Berlin, 1957) 翻譯的。本书 I—VIII 章由毕寿延翻譯，IX—XII 章由葛培元翻譯。在翻譯过程中适值此书的俄文譯本出版，翻譯中多一版本参照，帮助当然是很大的。但俄譯本与德文原书之間有些地方稍有出入，我們在中譯时以德文原书为依据。在上册的翻譯过程中，我們遇到一些具体問題，不能不在此向讀者做几点說明。

1. 術語名詞和人名，我們虽力求全书統一，但由于部头大，就是几經复核，也未能作到滿意的程度。为了弥补这个缺陷，在人名之后一般都注有原文。

2. 原书中的“höhermolekularen Olefine”、“niedermolekularen Olefine”以及与此有关的說法，分別譯作“高碳数烯烃”，“低碳数烯烃”等等，而不譯作“高分子烯烃”、“低分子烯烃”，以免与真正高分子的聚合物 (Polymer) 之类的概念混淆。

3. Schwerbenzine 一律作“重汽油”，而未根据俄譯本譯作“里格罗因”，也不根据英美文献譯作“石脑油”，因后两种譯名，其本身涵意各国有所不同，不如“重汽油”含义明确，且可与已經习知的輕、重柴油相对应。但也有时在“重汽油”之后加注“里格罗因”等，以便讀者参照。

4. Gasöl 和 Naturgasbenzine 分別譯作“气体油”和“天然气汽油”。前者主要指得自費-托合成产品中的 C_3 、 C_4 烴类，其中含有烯烃；后者指油田伴生气中属于汽油餾程范围内的烷烴，其中不含烯烃，两者在組成上和碳数上是不同的。Gasöl 則譯作“瓦斯油”。

5. Polymerisation 一詞（以及从它衍生的詞）在我国石油工业中习惯譯作“迭合”，例如一般常說“迭合装置”“迭合汽油”“催化迭合”等等。但是在有机化学合成工业中和石油化学工业中則习惯譯作“聚合”。对于这个問題的处理办法是：当內容主要是討論石油加工时，一律采用“迭合”，而不用“聚合”；而当內容主要是討論石油化学工业和有关的有机合成时，則一律采用“聚合”，而不用“迭合”。这样一字两譯的做法是否妥当，希讀者多提宝贵意見，并請讀者注意及此。

我們主观上想把譯文做到通順可讀，使初学者也能增加一点閱讀兴趣，在翻譯时虽亦曾小心翼翼，認真从事，但譯成后回头看看，总觉得距离要求还很远。限于水平，不安之处，深望广大讀者提出批評和指正。

专业名詞和有机化合物名詞的翻譯，主要是依靠下列工具书：

(1) 德汉化学化工詞汇，张兆青、徐子驊等編，中国工业出版社，1962；

(2) 英汉化学化工詞汇，中国科学院編譯出版委员会名詞室編訂，科学出版社，1962 第二版；

(3) 俄汉化学化工詞汇，中国科学院編譯出版委员会名詞室編，化工出版社，1959；

(4) 英汉油料詞汇，中国科学院編譯出版委员会名詞室編，石油工业出版社，1959。

下册也将譯完，那时可能还有一些問題要向讀者說明。

毕寿延

1963年2月于北京

原 序

本书试图把范围广阔而正在急速发展着的单烯烃的化学与工艺学这一领域的最重要分支做一总括性叙述，以供同行们用作参考便览。但由于这方面文献资料丰富繁多，在汇总工作上恐难以做到详尽无遗。

在内容的安排上，作者首先致力于介绍那些必然有烯烃副产品生成的工业过程，然后说明晚近用以专门制造烯烃，首先是制造乙烯的可能方法。但因这些方法大抵是与芳构化有关的高温热解过程，因此对芳构化反应也做了必要的阐述。

接着是叙述了各种烯烃的提纯方法；至于单烯烃的化学加工，则主要是对那些实际上已经应用于工业上的工业方法做了比较详细的讨论。跟不久以前出版的作者所著的另一书“烷烃的化学与工艺学”(Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe)一样，本书也只能对那些目前应用最广的工业方法加以说明。为了引起进一步研究的兴趣，本书对烯烃的许多反应可能性也都做了简短的介绍。其所以在不少地方也谈到了烷烃，是因为考虑到把烷烃的一些反应（如裂化、高温热解、芳构化、烃化等）放在本书来讲似乎更觉适宜。

在读者对象上，本书所侧重的是化学研究工作者。但也特别希望使高年级大学生能借此获得现代脂肪系化学工业所属的这一部门的概念。

今天，作为石油化学最重要分支之一的单烯烃的化学与工艺学是不少从事于生产和研究工作的化学家们所关心的。因此，书中的大量文献摘要将有助于他们查阅原始文献。

在另辟的一章中，作者首次尝试了对低碳数的、特别是对高碳数的直链烯烃的双键异构化这一领域做一总括性叙述并说明它在工业上的实际意义。

书中几次提到的“见烷烃”一语，系指上述作者所著的另一书“烷烃的化学与工艺学”。

倘蒙指出本书的缺点，提出改进意见，作者仍当在这里表示衷心的感谢。

F. 阿辛格尔

于哈雷专区洛依那 (Leuna-Halle)

1956年秋

目 录

上 册

第 I 章

在各种加工过程中作为反应 副产物而必然生成的单烯烃

I. 导言	1	b. 费-托合成法在使用铁催化剂时所产的气态烯烃	26
II. 气态的或低沸点的烯烃	1	D. 从煤制得的气态烯烃	27
III. 气态单烯烃	5	a. 焦炉气	27
A. 石油炼制气	5	b. 低温干馏煤气	28
B. 裂化气	6	E. 乙炔制造过程的高温热解气中所含的乙烯	29
a. 热裂化过程的气体	9	IV. 高碳数烯烃	29
1. 气相裂化气	9	A. 概述	29
2. 石蜡裂化气	13	B. 副产的高碳数烯烃	30
b. 混合相裂化法的气体 (高压热裂化法)	13	a. 石油或石油馏份的裂化产品中所含的高碳数烯烃	30
c. 悬浮裂化法的气体	15	b. 一氧化碳的催化加氢反应产品中的高碳数烯烃	31
d. 催化裂化法的气体	16	1. 费-托合成法在使用钴催化剂时所产生的高碳数烯烃	32
e. 催化重整法	23	2. 费-托合成法在使用铁催化剂时所产生的高碳数烯烃	33
f. 稳定塔气体	23		
g. 丁烷-丁烯馏份 (B-B 馏份)	25		
C. 费歇-托洛普史合成法的气态烯烃	26		
a. 费-托合成法在使用钴催化剂时所产的气态烯烃	26		

第 I 章

烯烃的直接制造

I. 导言	37	(1) 使用移动床催化剂的脱氢法 50 (2) 反应气的加工 50
II. 气态烷烃的脱氢	38	2. 胡德利脱氢法
A. 催化脱氢	38	3. 新泽西美孚油公司的脱氢法
a. 概述	38	B. 热脱氢
b. 烷烃脱氢的热力学	40	a. 概述
c. 脱氢时的反应温度	41	1. 乙烷的自供热脱氢
d. 压力对脱氢过程的影响	41	(1) 概述 53 (2) 操作法的原理 53 (3) 裂解气的加工 55
e. 脱氢反应所需的热量	42	2. 由乙烷的纯热脱氢制造乙烯
f. 反应持续时间 (气体与催化剂的接触时间)	42	III. 由低碳数和高碳数脂肪族烃的高温热解直接制造气态烯烃
g. 脱氢反应的催化剂	44	A. 导言
h. 脱氢对化学工业的意义	46	B. 气态烷烃的高温热解 (气相裂化)
i. 催化脱氢的工业实施	47	
1. U.O.P. 脱氢法	47	

a. 概述	60	VI. 用乙炔的部分氢化法制造乙烯 ...	104
b. 气态烷烃热解时的体积增加	62	A. 概述	104
c. 气体高温热解的工业实施	70	B. 乙炔部分氢化概述	104
1. 由丙烷裂化制造乙烯的工业法	70	C. 乙炔的制造	104
2. 菲力浦石油公司的卵石加热炉法	72	a. 由碳化钙制造乙炔	104
3. 纽约美孚油公司的移动床热裂化法 (T.P.C.法)	73	b. 用高温热解法制造乙炔	105
4. 用再生炉法由乙烷或丙烷或两者混合物的高 温热解以制取乙烯〔科珀斯-哈舍-乌尔夫 (Koppers-Hasche-Wulff)法〕	73	1. 电弧法乙炔	105
IV. 由高碳数烃的高温热解, 特别是由石 油及其馏份的高温热解直接制气 态烯烃, 但并不同时回收芳烃	75	2. 制造乙炔的其他高温热解法	106
A. 凯洛格蒸汽热解法	77	D. 用乙炔的部分氢化法制造乙烯的工 业实施	107
B. 用连续焦化过程热解石油及其渣 油以制造烯烃的方法(赫希斯特 焦球法)	79	VII. 由醇类的催化脱水以制造低碳数烯烃	108
V. 由脂肪族烃的高温热解, 特别是石油 及其馏份的热解直接制造气态烯烃 (同时制取芳烃)	80	VIII. 特种用途的高碳数烯烃的制造 ...	109
A. 概述	80	A. 将常温常压下的气态烯烃聚合成二、 三和四聚体以制造高碳数烯烃	110
a. 用热解法使低碳数的、在常温常压下为 气态的脂肪族芳构化	82	B. 由丙烯制造四聚体的其他聚合法	112
b. 用热解法使高碳数脂肪族芳构化	88	C. 在载钴活性炭上将乙烯聚合成二聚 体和三聚体	113
c. 芳构化的反应机理	93	D. 在氧化镍-硅酸-氧化铝上聚合气态 烯烃	113
B. 用脂肪族烃的高温热解以制造烯烃和 芳烃的工业方法	95	E. 丙烯与异丁烯的混合聚合	114
a. 低碳数脂肪族芳构化的工业方法	95	F. 异己烯-异庚烯混合物的聚合 ...	115
1. 卡他洛尔过程	96	G. 用乙烯及其同系物进行定向聚合的 缪尔海梅(Mulheimer)烯烃合成法	115
(1) 卡他洛尔反应过程的气态产品	96	H. 由石蜡产生的裂化烯烃	117
(2) 卡他洛尔反应过程的液态产品	97	I. 双键在一定位置的纯烯烃的实验室 制法	118
2. 移动床热裂化法(T.P.C.法)	99	a. 烯丙基溴法	118
3. 油热解的“鲁尔气体”法(Ruhrgas过程)	102	b. 用布尔德(Boord)溴醚法制造一定结 构的烯烃	119
4. 尤吉特过程	102	c. 用烷基乙炔的部分还原法制造一定结 构的烯烃	119

第 II 章

从含有烯烃的气体中提浓或分离烯烃

I. 概述	127	氢化使成乙烯的方法脱除乙炔	132
II. 液化气的分馏	129	B. 用低温加压分馏法分离高温热解气	
A. 从含有乙炔的气体混合物中用部分			

(压缩-冷凝法)	133	d. 从氢气、甲烷和高碳数烃类的混合物中 分离出氢气	154
a. 用1936年林德法分离热解气的工业实施	135	B. 丁烷-丁烯馏份各组份的分离 ...	157
b. 用压缩-冷凝法分离裂化气(1940年林 德法)	138	a. 从稳定塔气的C ₄ 馏份(丁烷-丁烯馏份) 中分离出异丁烯	158
II. 脂肪族气态烃的提浓并用压缩-吸收 法(加压油洗法)按碳数将其分离	141	b. 用催化解聚法由二聚异丁烯制造纯异丁 烯	158
A. 用压缩-吸收法(加压油洗法)从洗 油中分离总吸收物,然后当吸收油 不存在时按碳数加以分离的方法 加工丙烷热解气以制取乙烯...	143	c. 用再生法从丁烷-丁烯的硫酸抽出物中制 造纯异丁烯(美孚油公司的抽提-再生 法)	159
a. 吸收油(吸收剂)	144	1. 抽提过程(吸收阶段)	159
b. 吸收塔	144	2. 再生过程(解吸阶段)	160
c. 蒸馏塔	145	3. 抽提-再生过程的工业实施	161
d. 蒸馏塔的塔顶产品的分馏	145	d. 从脱除了异丁烯的丁烷-丁烯馏份中分离 出丁二烯	162
B. 石油炼制气和热解气的联合加工。 借压缩-吸收法在吸收油存在下按 碳数分离吸收物	146	C. 用抽提蒸馏法分离沸点相近的低碳 数烯烃-烷烃混合物	163
C. 用吸收法分离催化裂化气	148	a. 概述	163
D. 乙烯在铜盐溶液中的选择性吸收	149	b. 抽提蒸馏法所用的溶剂	165
IV. 用连续吸附法从贫烃气中析出烃类并 按碳数加以分离	151	c. 以丁二烯为基准的C ₄ 烃的相对挥发性	165
A. 移动床活性炭吸附分离过程(超吸 附过程)	151	d. 将不含丁二烯的C ₄ 馏份分离成各个组份	166
a. 概述	151	e. 用两段脱氢法由正丁烷制造丁二烯时所 得C ₄ 烃的分离	167
b. 超吸附过程的原理	153	1. 第一脱氢阶段——正丁烷脱氢产品的分离	167
c. 超吸附过程的工业实施	153	2. 第二脱氢阶段——丁烯-[2]和丁烯-[1]两 种脱氢产品的分离	169

第 IV 章

高辛烷值汽化器式发动机燃料的制造

I. 引言	173	a. 导致结焦的缩合反应	192
A. 汽化器式发动机燃料的爆震性(辛 烷值)	174	b. 选择裂化(分别裂化)	194
B. 石油加工概论	181	c. 迭合(聚合)反应	196
a. 热裂化过程	186	d. 结论	197
b. 催化裂化过程	187	E. 热裂化的实施	198
c. 重整过程	187	a. 管式加热炉	199
II. 石油及其馏份的热裂化和催化裂化	188	b. 反应塔	200
A. 石油的组成	188	c. 蒸发塔	200
B. 制造汽油时的烃类裂化原理	189	d. 分馏塔	200
C. 热裂化过程的一次反应	190	F. 热裂化过程的原料及其加工条件	201
a. 烷烃的动态	190	a. 单程裂化时的转化率(裂化深度) ...	201
b. 环烷烃的动态	192	b. 石油及其馏份的热裂化装置	202
c. 芳烃的动态	192	1. 混合相热裂化装置	202
D. 热裂化过程的二次反应	192	(1) 裂化气 203 (2) 裂化汽油 206 (3) 裂化汽油的组成 206	
		2. 采用焦化作业法的高压热裂化	207

2. 悬浮裂化法	208	c. 各种催化裂化过程	213
4. 气相裂化过程	209	1. 胡德利固定床法	219
5. 热重整过程	209	2. 移动床催化裂化法 (T.C.C.法)	220
6. 气体返回过程与迭合重整过程	211	3. 使用流态化催化剂的裂化 (流态化催化裂化法)	221
G. 催化裂化	214	H. 催化重整过程	223
a. 催化剂	216		
b. 各种烃类在催化裂化时的动态	218		

第 V 章

将常温常压下呈气态的低碳数烷烃和单烯烃 加工成汽化器式发动机燃料

I. 导言	232	c. 烃化产品的结构	260
II. 将烯烃迭合成汽化器式发动机燃料	236	B. 烷烃的热烃化	261
A. 热迭合	236	a. 使用均相催化剂的热烃化	263
a. 概述	236	C. 用烯烃进行异构烷烃的催化烃化	264
b. 用热迭合法将烯烃加工成液体汽化器式发动机燃料的工业实施	240	a. 概述	264
1. 阿尔柯迭合法	240	b. 烃化过程的理论	266
B. 催化迭合	240	c. 烃化法的工业操作原理	266
a. 用硫酸作催化剂	242	d. 异构烷烃用烯烃进行催化烃化时的各种影响因素	267
1. 均相迭合	242	1. 烷烃-烯烃比例	268
2. 非均相迭合	243	2. 反应持续时间	268
b. 用磷酸作催化剂	243	3. 反应温度	268
1. 以活性炭为载体的磷酸迭合催化剂	243	4. 酸-烃比例	268
2. 以石棉为载体的磷酸迭合催化剂	244	5. 酸的用量	268
3. 各种烯烃在使用磷酸作催化剂时的反应	244	e. 用无水氢氟酸为催化剂使异构烷烃受烯烃的烃化	271
c. 使用硫酸的工业迭合法	246	f. 以氯化铝为催化剂使异构烷烃受烯烃的烃化	272
1. 冷酸法	246	IV. 热法与催化法迭合, 以及裂化、烃化和异构化诸过程的反应机理	275
(1) 吸收阶段 246 (2) 迭合阶段 247		A. 概述	275
2. 热酸法	248	B. 在自由基参与下的诸反应	277
d. 使用磷酸催化剂的工业迭合法	250	a. 热迭合的反应机理	277
1. 原料	250	b. 热烃化的反应机理	278
2. 迭合条件	251	c. 热裂化的反应机理	279
3. 有催化剂再生设施的低压室式炉的迭合法	252	C. 碳离子参与下的诸反应	279
4. 高压室式炉迭合法 ("蚊式"迭合装置)	255	a. 碳离子反应机理	279
5. 高压管式炉迭合法	255	D. 催化烃化反应过程中的碳离子学说	280
6. 用磷酸催化剂使丁烯类进行选择迭合以制造异辛烷类	255	a. 烃化时低碳数和高碳数烃类的形成	284
(1) 从水煤气制造异辛烷 258		b. 使用酸性催化剂时的迭合过程机理	285
e. 使用焦磷酸铜的迭合法	259	c. 正构烷烃变成异构烷烃的催化异构化	285
f. 使用活性白土的迭合法	259	d. 各种催化裂化过程	286
g. 使用液体磷酸的迭合法	259		
III. 用烯烃使烷烃进行烃化	259		
A. 概述	259		
a. 烷烃的反应能力	260		
b. 烯烃的反应能力	260		

目 录

下 册

第 VI 章

烯 烃 的 氯 化

I. 概述 (加成氯化与取代氯化)	293	B. 由乙烯与氯制造二氯乙烷的工 业法	321
II. 取代氯化与加成氯化之间的关系 ...	293	a. 由二氯乙烷与多硫化钠制造聚硫橡 胶	322
III. 取代氯化	296	b. 用二氯乙烷的脱氯化氢法制造氯乙 烯	324
A. 叔烯类的取代氯化 (甲代烯丙 基氯的生成)	296	c. 乙二胺	325
a. 异丁烯的取代氯化机理	298	C. 用氯与水 (次氯酸) 在烯烃上 的共同加成法制造氯醇	326
b. 异丁烯氯化的实施	299	a. 浓度为 8~10% 的氯乙醇水溶液的 工业制法	328
B. 正构烯烃的取代氯化——丙烯 的高温氯化 (生成烯丙基氯) ...	299	1. 概述	328
C. 烯烃的取代氯化产品的化学加 工	302	2. 压力	329
a. 甲代烯丙基氯的化学加工产品	302	3. 温度	329
1. 甲代烯丙基氯中的氯反应	302	4. 反应接触时间	329
(1) 甲代烯丙基氯的水解为甲基烯丙 醇及后者的进一步转化为重要工业产品 (异丁醛、异丁二醇、甲基丙烯醛、甲 代烯丙醇的羧酸酯、异丁醇) 302 (2) 甲 代烯丙基氯的转化为二甲基烯丙醚 305 (3) 甲代烯丙基氯同氮的反应 305 (4) 因分子中活性氯的反应而引起的甲代烯 丙基氯的其他各种转化反应 305		5. 产率	330
2. 甲代烯丙基氯中的双键反应	306	6. 浓度为 100% 的氯乙醇 (无水氯乙醇) ...	330
(1) 甲代烯丙基氯的水合为氯醇及双 键的异构化 306 (2) 甲代烯丙基氯的氯 化 306 (3) β -甲基甘油 307		b. 环氧乙烷 (氧化乙烯)	331
3. 用催化氧化法分别由烯丙胺与甲基烯 丙胺制造丙烯腈与甲基丙烯腈	308	c. 氧化丙烯	332
(1) 概述 308 (2) 氧化的工业操作 法 308		d. 制造环氧乙烷的乙烯催化氧化法	333
b. 烯丙基氯的进一步加工	310	e. 环氧乙烷的进一步加工	336
1. 概述	310	1. 环氧乙烷的转化为乙二醇	337
2. 烯丙基氯的各种转化反应	310	2. 乙二醇	342
3. 用水解法由烯丙基氯制造烯丙醇	310	3. 二甘醇 (一缩二乙二醇)	344
(1) 甘油合成 313 (2) 甘油的代用 品 319		4. 三甘醇 (二缩三乙二醇)	345
IV. 烯烃的加成氯化	320	5. 缩聚乙二醇	346
A. 概述	320	6. 二噁烷 (二氧己环)	347
		f. 含有活性氢原子的有机化合物的羧 乙基化	347
		1. 概述	347
		2. 环氧乙烷与含羟基化合物之间的反应 产品	348
		(1) 低碳数醇的乙二醇醚及二甘醇 醚 348 (2) 高碳数醇的缩聚乙二醇 醚 348 (3) 酚类的缩聚乙二醇醚 350 (4) 羧酸类的缩聚乙二醇醚 350	

3. 环氧乙烷同不结合在氧原子上的活性
氢原子所发生的反应 351
(1) 环氧乙烷同硫化氢以及同硫醇类
的反应 351 (2) 环氧乙烷同氨与胺类的
反应 352 (3) 环氧乙烷同氢氰酸的反应

产品——丙烯腈 355 (4) 丙烯腈的工业
制造 355

- D. 用氯化氢处理法进行烯烃的加
成氯化 358

第 VI 章

制造醇类的烯烃水化法

- I. 硫酸水化法 365
- A. 导言 365
- B. 晚近脂肪族醇类的生产与应用
概况 366
- C. 关于用硫酸水化法由烯烃制醇
的沿革 375
- D. 用硫酸水化法由乙烯制造乙醇 ... 376
- a. 乙烯用硫酸吸收的最佳条件 377
- b. 吸收理论 377
- c. 硫酸浓度对乙烯吸收的影响 377
- d. 乙烯吸收对压力的依附关系 378
- e. 温度对乙烯吸收的影响 379
- f. 催化剂对乙烯吸收速度的影响 380
- g. 硫酸烷酯的水解为醇类 380
- h. 醚类的生成 381
- i. 用硫酸水化法由乙烯制造乙醇的工
业实施 381
1. 乙烯水化法制醇所需的原料 382
2. 原料气的净化 383
3. 乙烯的吸收 383
4. 反应液的水解 385
5. 废酸的再生 386
- E. 由乙烯制造乙醇的其他工业方
法 386
- II. 直接将烯烃水化为醇类的固定床
催化剂法 386
- III. 乙醇的工业用途 388
- IV. 用硫酸水化法由丙烯制造异丙醇 ... 389
- A. 浓酸法 390
- B. 稀酸法 392
- C. 制造异丙醇及丁醇-[2]的间歇
式作业法 394
- a. 烯烃的酯化 395
- b. 水解物(混合醇)的加工 396
- V. 与水蒸汽共同通过固定床鎢催化
剂的丙烯直接水化法 396
- VI. 用仲醇脱氢法制造酮类 399
- A. 概述 399
- B. 仲醇脱氢法制造酮类的实施 401
- VII. 高碳数烯烃的磺化(硫酸烷酯的
制取) 403
- A. 概述 403
- B. 高级硫酸仲烷酯 403
- VIII. 烯烃的各种加成反应 407
- A. 硫化氢、硫及含硫化合物在烯
烃上的加成 407
- a. 硫化氢在烯烃上加成而生成硫醇类 ... 407
1. 硫化氢于紫外线作用下在烯烃上的加
成 410
2. 硫化氢于苯酰化过氧的作用下在烯烃
上的加成 411
3. 硫醇的氧化产品 411
- b. 烯烃同硫的反应 412
- c. 烯烃同二氧化硫的反应 413
- d. 硫酰氯同烯烃的反应 414
- e. 二氯化二硫与次磺酰氯在烯烃上的
加成 414
- f. 三氧化硫同烯烃的反应 414
- g. 亚硫酸氢盐在烯烃双键上的加成 416
- B. 甲醛在烯烃上的加成(普林斯
反应) 416
- C. 在压力下用羰基镍为催化剂使
一氧化碳与水(或醇类)同
时在烯烃上加成以制造羧酸
类或酯类(雷珀合成法) 417
- D. 硝基烯烃 418
- E. 烯烃的加氢 418
- F. 卤化氢与卤素在烯烃上的加成 ... 419

a. 卤化氢在烯烃上的加成	419	S. 烯烃同烷基氯及其衍生物的反	
b. 溴化氢在烯烃上的反常加成反应		应	427
(过氧化物效应)	420	a. 烯烃同烷基氯及其衍生物的非催化	
c. 卤素在烯烃双键上的加成	420	反应	427
G. 亚硝酰氯在烯烃上的加成	421	b. 烯烃同烷基氯及其衍生物在过氧化	
H. 烯烃同四氧化二氮的反应	422	物作用下的催化加成反应	428
I. 磷化氢在烯烃上的加成	422	T. 卤化硅在烯烃上的加成反应	428
J. 氯醚在烯烃上的加成	423	U. 烯烃同乙酰氯以及同醋酐的反	
K. 二聚硫氯对烯烃的作用	423	应	428
L. 三氯乙醛同烯烃的缩合反应	423	V. 烯烃同顺丁烯二酸酐(马来酐)	
M. 醇类在烯烃双键上的加成	423	的反应	429
N. 氢氰酸与腈类在烯烃上的加成 ..	424	W. 烯烃同金属有机化合物的反应 ..	429
O. 氯化氯在烯烃上的加成	425	a. 烷基碱金属对烯烃的作用	429
P. 烯烃同铬酰氯的反应	426	b. 金属盐类同烯烃的反应	429
Q. 烯烃同氯化磷的反应	426	X. 氨在烯烃上的加成	429
R. 3,5-二硝基碘苯甲酸在烯烃上		Y. 羧酸在烯烃上的加成	430
的加成	426	Z. 烯烃的氧化	431

第 VII 章

羰基合成(鲁仑反应)

I. 导言	442	b. 连续操作的工业生产法	464
II. 鲁仑反应概说	444	1. 原料	465
A. 原料	444	2. 催化剂	465
B. 催化剂	445	3. 混浆法连续作业	466
C. 一氧化碳-氢混合气	446	(1) 醛化工序 466 (2) 氢化工序 466	
D. 压力与温度对鲁仑反应的影响 ..	447	(3) 反应产品的加工 468	
E. 鲁仑反应产品在多相系统中的		c. 用蒸馏以外的其他方法将醇类从中	
氢化	447	性油分离出来	468
F. 鲁仑反应的机理	448	d. 用羰基合成法由十一碳烯制造 1 吨	
G. 在均相系中用氢化羰基钴使甲		C ₁₂ 醇(十二烷醇)的化学药品耗	
酰基进行催化氢化	453	用量及物料平衡	470
H. 副反应	455	e. 使用固定床催化剂的羰基合成连续	
I. 醇类的结构	457	作业法	472
J. 鲁仑反应产品的用途	458	B. 气态烯烃的羰基合成反应	474
K. 鲁仑反应所产醇类的结构对其		IV. 烯烃与一氧化碳之间的其他反应 ..	476
加工所得工业产品性质的影响 ..	461	A. 烯烃同一氧化碳与水蒸汽的反	
III. 鲁仑反应的实施	463	应; 生成羧酸	476
A. 常温常压下呈液态的烯烃的醛		B. 在醇类存在下烯烃同一氧化碳	
化	463	的反应	477
a. 压热釜法(间歇式小型试制法) ..	463	C. 烯烃同一氧化碳与水在羰基钴	
		存在下所进行的反应——雷	
		珀合成反应	478

- D. 一氧化碳与胺类对烯烃的作用 ... 479
- E. 醇类的增碳反应 (水煤气在使
用钴催化剂时对醇类的作用) ... 479
- F. 在酸性催化剂的存在下一氧化
碳与水作用于烯烃而生成異
构羧酸(柯赫反应) 480

第Ⅷ章

单烯烃的聚合为塑料与润滑油

- I. 概述 484
- II. 异丁烯的聚合为聚异丁烯 (維斯
坦呢克絲、欧巴諾尔-B 与丁基
橡胶) 484
- A. 概述 484
- B. 各种杂质对異丁烯聚合的影响 ... 485
- C. 反应热及其控制 486
- D. 聚異丁烯 (欧巴諾尔-B) 的工
业生产 486
- E. 在氯化硼的催化作用下将異丁
烯聚合为欧巴諾尔油 487
- F. 丁基橡胶 487
- III. 乙烯的聚合为聚乙烯 489
- A. 概述 489
- B. 沿革 489
- C. 乙烯聚合为聚乙烯的工业实施 ... 490
- a. 概述 491
1. 压力与温度的影响 491
2. 氧的影响 491
3. 反应接触時間 491
4. 反应的热效应 492
5. 聚合物的熔点 492
- b. 卢波綸-N 的制造 492
- c. 卢波綸-H 的制造 494
- d. 聚乙烯的常压制造法 496
1. 引言 496
2. 聚乙烯的低压制造法 497
3. 调节聚合反应 497
- IV. 单烯烃的聚合为潤滑油 502
- A. 概述 502
- B. 聚合的实施 502
- C. 单烯烃聚合为潤滑油所用的原
料 503
- D. 合成潤滑油的性能与所用原料
烯烃的結構之間的关系 503
- E. 使用常温常压下为液态的烯烃
时所得的試驗結果 504
- a. 潤滑油的产率 505
- b. 潤滑油的绝对粘度 505
- c. 聚合法潤滑油的粘温特性 505
- F. 使用常温常压下为气态的烯烃
时所得的試驗結果 506
- G. 用低碳数单烯烃的聚合进行潤
滑油的工业制造 507
- a. 概述 507
- b. 乙烯的聚合为潤滑油 508
1. 实现乙烯聚合为潤滑油的最重要条件 ... 508
- (1) 对乙烯純度的要求 508 (2) 乙烯
中的惰性气体对其聚合为潤滑油的影响
509 (3) 乙烯聚合时所用溶剂的种类与
用量对聚合物性能与产率的影响 510
- (4) 压热釜材质对乙烯聚合结果的影响
510 (5) 氯化鋁质量对乙烯聚合为潤滑
油的聚合过程的影响 511
2. 乙烯聚合为潤滑油的工业实施 511
- (1) 催化剂制备 511 (2) 真正的聚合
512 (3) 聚合物的加工 513 (4) 氯化鋁渣
泥的加工 514 (5) 制造合成潤滑油时乙
烯的工业聚合物料平衡試驗 514
3. 乙烯潤滑油的抗自动氧化稳定 515
4. 关于乙烯合成潤滑油的組成 515
- c. 用无水溴化鋁为催化剂及溴化氢为
助催化剂使丙烯与丁烯-[1]进行
聚合 516
- d. 用烯烃的非催化聚合法制取潤滑油 ... 517
- V. 高碳数烯烃的聚合为潤滑油 519
- A. 原料 519
- a. 制造 519
- b. 原料烯烃与所产潤滑油的性质及其
結構之間的关系 519
- B. 高碳数烯烃聚合的实施 521
- C. 普立茲工厂的高碳数烯烃聚合

法	521	E. 无水氯化铝的制造	525
D. 混合聚合	524	F. 酯油	526

第 X 章

用烯烃使芳烃进行炔化

I. 概述	530	a. 原料	546
II. 用无水氯化铝为催化剂使芳烃受 烯烃的炔化	531	1. 苯	546
A. 乙基苯的制造	531	2. 丙烯	546
a. 工业炔化过程的实施概述	532	3. 催化剂	546
b. 原料	533	b. 反应条件	546
1. 乙烯	533	1. 反应温度	546
2. 苯	533	2. 压力	547
3. 无水氯化铝	534	3. 苯对丙烯的分子比	547
c. 苯的炔化的工业实施	534	4. 反应接触时间	547
d. 粗炔化物的蒸馏加工	535	B. 用磷酸为催化剂在气相中使苯 受丙烯的炔化以制造异丙苯 的工业实施	547
e. 炔化装置的生产能力	536	C. 用硫酸为催化剂在液相中使苯 受丙烯的炔化以制异丙苯	548
f. 氯化铝需用量	536	a. 原料	548
g. 生产 1 吨(单)乙基苯的化学药剂耗 用量流程	536	b. 反应条件	548
h. 制造乙基苯的其他途径	537	D. 液相法制造异丙苯的工业实施	549
B. 用无水氯化铝为催化剂使芳烃 受烯烃的炔化以制造合成潤 滑油及潤滑油工业所需的輔 助剂	538	E. 由异丙苯制造异丙苯化过氧氢 的干式氧化法	552
a. 由萘合成的潤滑油	538	IV. 用芳烃的炔化法制造合成洗滌剂 的中間体	552
b. 由苯合成的潤滑油	539	A. 用无水氢氟酸为催化剂使苯受 聚丙烯的炔化	553
c. 潤滑油螢光剂的制造	539	B. 由乙基苯制苯乙烯	557
C. 用异构烷烃使芳烃进行脱氢炔 化	540	C. 由乙基苯脱氢制苯乙烯	558
D. 在无水氯化铝催化剂的存在下 用烯烃使酚类炔化	542	a. 法本公司的方法	558
a. 炔化酚的用途	542	1. 催化剂	558
b. 对-叔丁基酚的制造	542	2. 添加蒸汽	559
E. 噻吩的炔化	545	3. 脱氢炉	559
III. 用催化法使苯受丙烯的炔化以制 造异丙苯	545	b. 道化学公司的方法	559
A. 关于用磷酸为催化剂在气相中 使苯受丙烯的炔化以制造異 丙苯的方法	546	1. 其他烷基芳烃的脱氢	560
		2. 从脱氢粗产品中回收苯乙烯的加工方法	561
		3. 道化学公司所采用的粗脱氢产品的加工 法	563
		D. 苯乙烯聚合簡述	564

第 II 章

单烯烃的双键变位异构化及其实际意义

I. 导言	568	A. 烯烃在磺化时的双键异构化	591
II. 烯烃自发进行双键变位的可能性 ...	569	B. 鲁翁反应(醛化)中的双键异构化	593
III. 在制造烯烃的工业过程中发生双键异构化的可能性	575	C. 烯烃的双键位置对所产聚合润滑油的质量和产率的影响	602
A. 烷基氯在催化脱氯化氢时的双键异构化	575	a. 概述	602
B. 醇类在催化脱水时的双键异构化	578	b. 烯烃来源	603
C. 不发生双键异构化的脱水与脱氯化氢过程	581	c. 聚合法	603
D. 化学工业中的高碳数烯烃	582	d. 聚合润滑油的质量与所用烯烃的结构之间的关系; 由裂化烯烃制成的润滑油	603
a. 概述	582	V. 双键变位异构化的实际应用: 提高石油高沸点馏份热裂化所产汽化器式发动机燃料(含烯烃汽油)的辛烷值	606
b. 裂化烯烃	583	A. 概述	606
c. 使用钴及铁催化剂的费-托合成法所产的原生烯烃	584	B. 各种汽油及具有一定结构的饱和烃类的抗爆性能	607
1. 使用钴催化剂时所产的原生烯烃	584	C. 用双键异构化法提高含烯烃汽油的辛烷值的工业方法——“鲁尔化学法”	608
2. 使用铁催化剂时所产的原生烯烃	585	D. 热裂化汽油在用硫化钨-硫化镍催化剂进行“选择性氢处理”的催化脱硫过程中所发生的双键变位异构化	612
E. 由低碳数烯烃用二聚、三聚与四聚反应制得的高碳数烯烃 ...	587	VI. 结论	613
a. 使用酸性催化剂的聚合法	587		
b. 乙烯及其同系物的齐格勒定向聚合法	588		
c. 乙烯在氧化硅-氧化铝-氧化镍催化剂上聚合时的键异构化	590		
d. 由烷烃脱氢制得的烯烃	590		
IV. 烯烃在化学加工过程中发生双键异构化的可能性	591		
索引	618		