

合成橡胶译丛



第四輯

化学工业出版社

合成橡胶译丛

第四辑

沈阳市新生化工研究所翻译组 译

化学工业出版社

本輯“合成橡膠譯丛”主要介紹丁苯橡膠生產研究方面的經驗，其內容可歸納為三個部分：

第一部分詳細介紹單體的製造，並着重介紹丁二烯的制法，但本輯選題偏重於石油路線，乙醇路線也有所介紹。同時還敘述了有關丁苯橡膠第二單體（苯乙烯）及助劑的制法。

第二部分介紹橡膠的合成。這部分仍然着重於丁苯的共聚，特別是低溫聚合配方及氧化-還原系統的应用。關於丁鈉和噴油橡膠的制法也分別選入數篇。

第三部分包括生產分析檢驗、廢物利用及橡膠貯存等有關文章。

本書可供合成橡膠工業中的工程技術人員，以及高等和中等化工學校有關專業的師生參考之用。

合成橡膠譯丛

第四輯

沈陽市新生化工研究所翻譯組 譯

化學工業出版社出版 北京安定門外和平街

北京市書刊出版業營業許可証出字第092號

化學工業出版社印刷廠印刷

新華書店科技發行所發行 各地新華書店經售

開本：850×1168 毫米1/32 1960年10月第1版

印張：6 $\frac{15}{32}$ 插頁：2 1960年10月第1版第1次印刷

字數：160千字

印數：1—4,300

定價：(10)1.04元

書號：15063·0753

目 录

一、丁烷-丁烯混合物在水蒸汽存在下催化脱氢生成丁二烯	1
二、乙烯基乙炔催化氢化为丁二烯	12
三、化学吸收法分离丁烯-丁二烯混合物过程的研究	32
四、按列别捷夫法制造丁二烯过程中的乙醛缩合反应	39
五、使用放射性示踪原子碳 C_{14} 查明甲醇在乙醇制造丁二烯的接触过程中的作用	51
六、乙苯催化脱氢为苯乙烯	56
七、苯乙烯-乙苯平衡曲线的研究	72
八、异丙苯化过氧氢及其技术应用	77
九、二异丙苯化过氧氢的合成及其在制造CRC-30A 丁苯橡胶过程中的引发性能的试验	94
十、用铬酸钾作氧化剂的氧化-还原聚合配方	101
十一、管式反应器中的连续乳液聚合	118
十二、丁苯橡胶低温聚合时间的缩短	124
十三、丁苯胶乳的凝析机理	129
十四、论乳液橡胶的析出法	134
十五、缩合盐对钠有机化合物聚合丁二烯的影响	139
十六、有关填油丁苯橡胶生产上的问题	143
十七、“填油”橡胶的研究	154
十八、合成橡胶生产中的分析检验	163
十九、丁苯橡胶的分级沉淀溶液浓度对分级效应的影响	176
二十、丁苯橡胶的贮藏稳定性	185
二十一、由合成橡胶生产中的聚苯乙烯剩余物制造漆料(防护膜)	199

一、丁烷-丁烯混合物在水蒸汽存在下 催化脱氢生成丁二烯*

[苏] O.K. 博格達諾娃、A.A. 巴藍定、

A.П. 舍格洛娃

Журнал общей хими, 29, № 7, 2204~2212, 1959

使丁烯催化脱氢生成丁二烯, 是制取丁二烯的最重要方法之一。原料丁烯可以由石油裂化气体和石油热解气体中分出, 也可以由丁烷催化脱氢法制备。无论用那种方法制得的丁烯, 其中都混有丁烷。所以为了获得精制的丁烯, 就必须第三种组份存在下再次分馏。在丁二烯的工业生产过程中, 丁烷-丁烯混合物不预先分离而直接应用的问题, 有着重要的实际意义。从前, 我们曾在减压下用铂催化剂研究过丁烷-丁烯混合物的脱氢[1], 并证明有可能制得产率良好的丁二烯。有些专利[2]指出, 丁二烯的制取可以在减压下以丁烷为原料以一段法进行, 或以丁烷-丁烯混合物为原料以二段法进行。一段法的温度为 $540\sim 650^{\circ}\text{C}$, 余压35毫米, 丁烷的单程产率约为12.2%[3]。在采用二段法时, 丁烷-丁烯混合物的脱氢在惰性气体或减压下用同样的催化剂(为使丁烷脱氢)进行[4]。丁二烯的产率按通过的丁烷计为13.8%。

本实验的目的在于研究水蒸汽对丁烷-丁烯混合物在丁烯脱氢催化剂上的脱氢反应的影响。脱氢反应所以要在有水蒸汽存在下进行, 是因为从实用观点上有水蒸汽是一种最适宜的助催化剂。众所周知, 在升高温度和某种催化剂存在下, 水蒸汽可促进烃类裂化。

实 验 部 分

实验是用以前介绍过的仪器[5, 6]按流水法进行的。将4毫升催化剂装在直径16毫米的石英管中。原料丁烷-丁烯混合物是储

* 本实验作于1949~1950年。

存在貯气瓶中的飽和食鹽溶液上面；丁烯是用氧化鋁使正丁醇脫水，并用戴維斯（Девис）型塔进行精餾而制得的；丁烷系取自合成橡胶工厂，其中含有1.0%丙烷。接触气体被收集在貯气瓶的飽和食鹽溶液的上面。气体的体积換算成标准状况。接触气体用波德比里尼雅克（Подбильняк）〔7〕精密分餾器进行分餾，并且进行了分析。丁二烯的含量是用布什馬林（Бушмарин）仪器按順丁烯二酸酐測定的〔8〕；丁烯、丁二烯和丙烯的含量用84%的硫酸吸收法；乙烯是用溶于硫酸中的硫酸汞溶液吸收法；碳酸是用苛性鉀吸收法，飽和烴和氢是用在氧化銅上面燃烧的方法測定的。某些实验中的接触气体曾借助氯化亚銅氨溶液檢驗了一氧化碳的含量。气体中并未发现有一氧化碳。

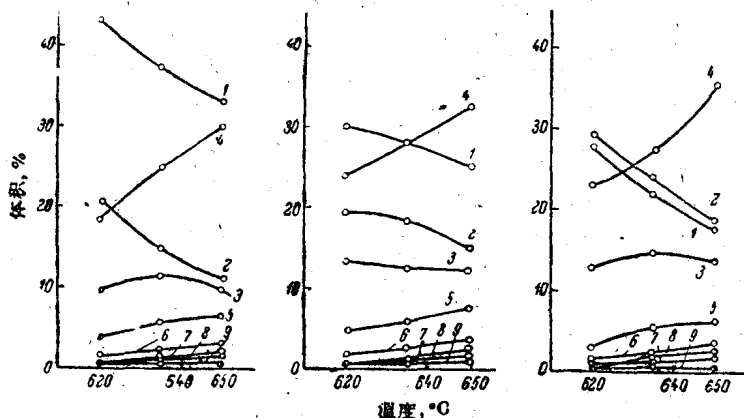


图 1 三种不同的丁烷-丁烯混合物在氧化物催化剂上的
接触气体的組成与温度的关系

1— C_4H_{10} ; 2— C_4H_8 ; 3— C_4H_6 ; 4— H_2 ; 5— CO_2 ; 6— C_2H_6 ;
7— CH_4 ; 8— C_3H_8 ; 9— $C_2H_4C_3H_8$ 。

一共做了兩組实验：第一組实验用的是对丁烯脫氢变为丁二烯有选择性的氧化物催化剂；第二組实验所使用的是丁烷脫氢变为丁烯〔9,10〕的鉻-鋁催化剂。研究了温度、物料的通过速度以及原料混合物的組成对丁烷-丁烯混合物脫氢速度的影响，并用純丁烷和丁烯做了实验。每次实验后都用水蒸汽-空气混合物或空气对催化剂进行了吹拂处理。

丁烷-丁烯混合物的组成对氧化铂催化剂上之丁二烯产率的影响

表 1

(混合物供给速度1000升/升催化剂·小时,水蒸汽稀释时的克分子比例为1:7)

原料混合物组成 (体积%)			已反应量 (克分子%)		C ₄ H ₆ 产率 (克分子%)		接 触 气 体 的 组 成 (体积%)									
C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₄ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₄ H ₆	C ₄ H ₁₀	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
温 度 650°C																
—	100	—	—	42.1	—	74.3	31.3	7.4	36.8	3.2	0.2	1.0	1.8	0.4	17.0	31.2
34.4	65.0	0.6	9.4	50.6	35.4	24.1	38.4	6.3	35.6	2.1	0.8	3.5	2.5	0.4	13.3	17.7
47.8	51.6	0.6	6.0	56.9	32.3	19.4	37.4	8.0	33.7	1.9	0.6	3.7	2.7	0.7	11.0	12.6
47	51.9	0.6	6.4	49.5	28.8	18.5	35.7	6.7	31.6	2.2	1.0	3.4	2.2	0.7	10.7	15.3
58.0	41.4	0.6	6.5	53.8	26.2	16.9	40.8	6.4	30.0	2.0	0.6	3.2	2.0	0.5	10.3	11.5
温 度 635°C																
—	100	—	—	35.0	—	75.2	26.3	6.0	31.6	1.6	0.4	2.5	0.6	0.6	15.8	39.0
34.4	65.0	0.6	5.0	44.5	30.1	22.0	33.9	5.5	27.7	1.0	0.4	2.4	0.8	0.8	14.7	23.6
47.8	51.6	0.6	8.8	40.3	25.2	19.0	36.8	4.8	28.2	1.1	0.8	2.3	1.0	0.7	12.3	20.0
47.4	51.9	0.6	5.6	48.6	27.1	19.8	38.3	6.4	27.9	1.3	0.5	3.1	1.3	0.8	12.6	17.1
58.0	41.4	0.6	5.4	52.3	24.0	17.4	42.0	5.6	24.5	1.5	0.4	2.4	1.7	0.5	11.6	14.4
温 度 620°C																
39.4	60.0	0.6	3.0	32.9	21.1	18.1	30.2	3.6	22.9	1.0	0.3	1.4	0.3	0.5	13.0	29.2
47.4	51.4	0.6	4.4	45.0	25.6	19.8	38.5	5.3	24.3	0.5	0.3	3.2	0.5	0.4	13.3	19.1
58.0	41.4	0.6	2.1	35.0	15.4	12.7	30.7	3.9	18.5	1.0	0.3	1.5	0.3	0.6	9.7	20.6
																43.4

用氧化物催化剂使丁烷-丁烯混合物脱氢 实验是在下列条件下进行的：温度为 620°C 、 635°C 和 650°C ，混合物用水蒸汽稀释，克分子比率为1:7，物料通过的空间速度为1000升/升催化剂·小时，各组份的比例不一。丁烯的含量变化于41.4~65%之间。用纯丁烯所作的实验，其条件照旧。表1所列即为所取得的数据。按通过混合物计的丁二烯产率随混合物中丁烯含量的减少而下降。例如，当丁烯含量由65.0%降到41.4%时，丁二烯的产率就由24.1%降到16.9%，而按通过丁烯计算，却由38.4%增到40.8%。这些产率远较用纯丁烯实验时得到的产率为高。这从以后的实验可以清楚地看出。采用这种催化剂时，丁烷的反应程度之所以不高，以及按通过混合物中的丁烯计算的丁二烯产率之所以增大，是由于用丁烷所作的进一步冲淡的影响所引起的。在温度由 650°C 降到 620°C 时，丁二烯产率的变化方向仍然相同，即按通过混合物计算时，随着混合物中丁烯含量的减少而下降，而按通过丁烯计算时则增加。在 635°C 时丁二烯的产率由22%降到17.4%，而按通过的丁烯计算，则由33.9%增加到42.0%。随着温度由 650°C 降到 620°C ，按已反应的混合物计算的丁二烯产率不论所通过混合物的组份如何，均有所增加。例如，按已反应的混合物计算，丁二烯的平均产率在 650°C 时为65%，而在 635°C 时为75%，在 620°C 时为80~82%。图1所示即为三种不同的丁烷-丁烯混合物的气体组成与温度的关系。气体中含有 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 (2~3.5%)， C_2H_4 和 C_3H_6 (0.2~1.0%)，以及 CO_2 (4~6%)，而在 650°C 下实验时， CO_2 的含量为7~8%。若按通过的混合物计算，则二氧化碳的生成率为1.0~3.5%，它主要是由于催化剂表面上的积碳与水蒸汽起作用而产生的，所以能使操作长期进行，而免去催化剂的再生。

在下列条件下研究了混合物通入速度的影响：温度 635°C ，水蒸汽的冲淡的克分子比率为1:7，丁烷与丁烯的比率为1:1。混合物通入速度的变化范围为1000~1400升/升催化剂·小时。所得数据列于表2。在通入速度为1000~1350升/升催化剂·小时时，丁二烯的产率按通入的丁烷-丁烯混合物计为19.8%，但按通过的丁烯计为38.3%；若按已反应的混合物计，则丁二烯的产率为75~80%。

丁烷-丁烯混合物的通过速度对氧化催化剂上

丁二烯产率的影响

表 2

(温度635°C, 水蒸汽冲淡的克分子比例为1:7)

混合物组成(%)		混合物通入速度 (升/升催化剂·小时)	已反应量 (%)			C ₄ H ₆ 的产率(克分子%)		
C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀		C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈ + C ₄ H ₁₀ 的混合物	按通过的 混合物計	按已反应 混合物計	按C ₄ H ₈ 計
51.0	49.0	14000	19.7	0.5	10.25	7.7	74.9	15.0
52.0	48.0	6800	29.5	0.9	14.8	10.2	69.2	19.7
52.0	48.0	4400	34.3	0.7	18.1	13.4	74.0	25.8
52.0	48.0	1950	40.8	3.4	22.8	15.5	68.0	30.0
51.0	49.0	1350	39.1	6.0	23.0	19.8	82.0	38.2
51.9	48.1	1000	48.6	5.6	27.1	19.8	70.4	33.3
51.6	48.4	1000	40.3	8.8	25.2	19.0	75.3	36.8

随混合物通入速度的增大, 按通过的混合物计算的丁二烯的产率逐渐降低, 在速度为 6800 升/升催化剂·小时时为 10.2%, 在速度为 14000 升/升催化剂·小时时为 7.7%。混合物的转化率由 27~28% 降到 14.8~10.2%。气体组份的变化与混合物通过速度的关系如图 2 所示。

用氧化物催化剂使丁烷脱氢 用純丁烷进行实验时的条件仍然是: 温度 635°C, 通过速度 1000 升/升催化剂·小时, 水蒸汽冲淡比率 1:9。丁烷的转化率也几乎与用混合物实验时相同: 每通过一次约有 6.7% 丁烷起反应, 其中一半生成丁烯和丁二烯, 另一半为分解产物——輕碳氢化合物 (CH₄、C₂H₄、C₂H₆) 以及催化剂上的积碳。未发现液态产物生成。丁二烯产率按通过丁烷計为 2%, 而按分解丁烷計为 29.4%。

由获得的数据可以作出这样的結論: 在使用所研究的催化剂时, 水蒸汽对于丁烷来说并不是侵蚀性的冲淡剂, 而反应的主要方向是丁烷脱氢为丁烯和丁二烯。在这一反应中, 由于高温的影响而发生了裂化, 因而会附带生成少量輕碳氢化合物。

在水蒸汽冲淡下用鎢鋁催化剂使丁烷与丁烯脱氢 实验条件为: 温度 575~650°C, 通过速度 1000 升/升催化剂·小时, 水蒸汽的冲淡克分子比率 1:5~6。表 3 列举了所得的数据。水蒸汽大

大地阻碍了用这种催化剂使丁烷脱氢的反应。在水蒸汽存在下通入丁烯，则可见到丁烯转化率很大，并生成分解产物，气体中丁二烯的含量不超过3.1~4.4%。所作实验结果表明，在使用铬铝催化剂时，用水蒸汽作冲淡剂是完全不合适的。

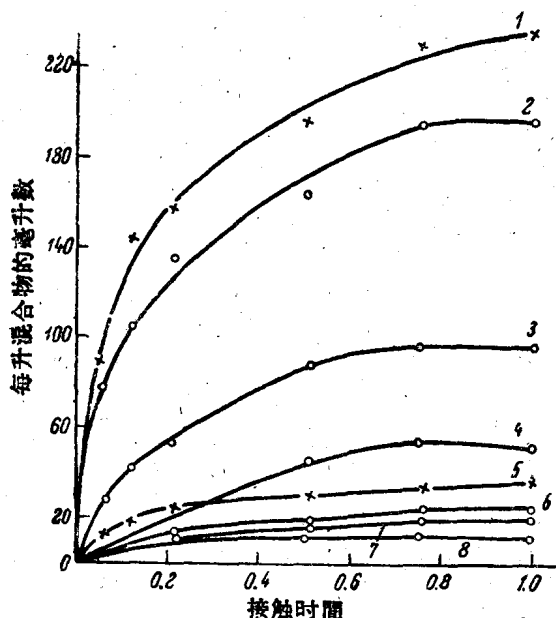


图 2 在635°C下用氧化物催化剂时，接触气体的组成(毫升)
与丁烷-丁烯混合物的通入速度的关系：

1— C_4H_8 (分解)；2— C_4H_6 ；3— CO_2 ；4— C_2H_4 ；5— C_4H_{10} ；
6— CH_4 ；7— C_3H_6 ；8— C_2H_2

不进行冲淡用铬铝催化剂使丁烷与丁烯脱氢 不用冲淡剂进行丁烷脱氢的实验条件为：温度575°C，混合物通入速度600升/升催化剂·小时。丁烯脱氢的实验条件：温度635°C，为减小丁烯和脱氢产物——丁二烯——的分解度，加大了丁烯的通入速度（2360与4290升/升催化剂·小时）。在相同的条件下，还进行了平衡实验。实验结果列于表4。若按未反应的丁烷计算，丁烯的产率为74%（丁烷总转化率为51%）。除此之外，还生成了轻碳氢化合物、丁二烯（7.1%）、缩合产物——液态碳氢化合物（1.2%）和催化剂上的积

丁烷与丁烯在水蒸汽冲淡下于铬铝催化剂上的脱氢

表 3

碳氢化合物	温 度	水蒸汽	体积增大	接 触 气 体 组 成 (体积%)					
	(°C)	冲淡度	(%)	C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	CO ₂	H ₂	饱和碳氢化合物
丁 烷	575	1:5	4.5	0.3	2.0	—	1.6	—	96.1
	575	不冲淡	52.0	0.8	26.0	0.4	0.6	32.2	36.6
	625	1:6	20.0	0.7	5.9	5.6	1.4	5.0	80.6
	650	1:5.6	41.0	0.5	6.9	9.8	2.8	11.0	69.0
丁 烯	575	1:3.6	29.5	3.1	65.0	—	4.0	19.0	7.8
	600	1:4.9	87.6	3.5	42.7	0.4	7.4	32.8	12.0
	650	1:5.6	150.0	4.4	25.8	0.4	9.6	43.3	16.8

碳(4.0%)。

在上述条件下使丁烯脱氢时,同时会生成大量分解副产物。在通过速度为2360升/升催化剂·小时时,丁二烯的产率按通过的丁烯计为13.3%,按分解丁烯计则为33.1%。将通过速度提高到4290升/升催化剂·小时,丁二烯的产率按分解的丁烯计则增加到44.5%,同时丁烯的总转化率由40.3%降到29.5%。所生成的反应副产物是轻碳氢化合物、缩合产物和聚合产物,并有大量的碳沉积在催化剂

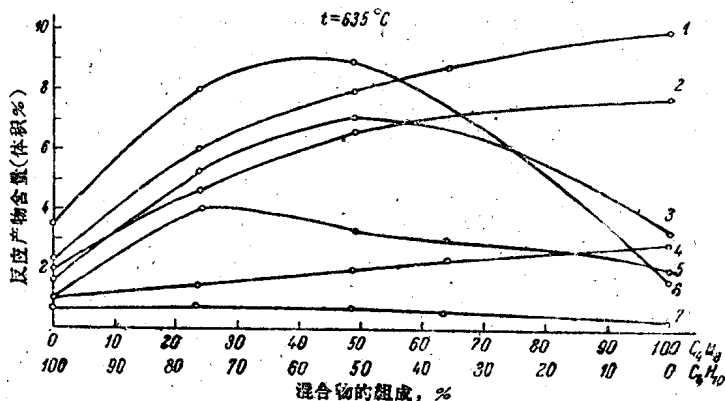


图 3 在635°C下用铬铝催化剂时反应产物的组成
与丁烷-丁烯比例的关系:

1—C₄H₆; 2—CH₄; 3—C₂H₆; 4—高级碳氢化合物;
5—C₂H₄; 6—C₂H₂; 7—C₂H₄

上,若按分解的丁烯(表4)計算,积碳的含量在速度2360升/升催化剂·小时时为34.6%,而速度4290升/升催化剂·小时时则为20.4%。由此可见,鉻鋁催化剂在丁烯脫氢反应中并无选择性,而能促使丁烯与已生成的丁二烯分解,这点已由反应产物的性质所証明。

丁烷与丁烯不用稀释剂在鉻鋁催化剂上脫氢

表 4

	实 驗 編 号		
	1	2	3
原料碳氢化合物.....	丁 烷	丁 烯	丁 烯
温度,°C.....	525	635	635
通入速度,升/升催化剂·小时.....	600	2360	4290
催化气体組成(体积%):			
氢.....	34.1	24.3	15.4
甲烷.....	2.2	7.7	7.4
乙烯.....	1.0	1.7	1.4
乙烷.....	3.2	1.5	1.4
丙烯.....	1.0	3.1	3.0
丙烷.....	1.4	0.2	0.4
丁二烯.....	2.3	10.5	10.8
丁烯.....	23.1	47.0	58.0
丁烷.....	30.0	0.7	1.4
高級碳氢化合物.....	0.4	2.8	1.1
丁二烯产率,按通过碳氢化合物計,%.....	3.7	13.3	13.1
反应产物的产率,按已反应的碳氢化合物計,克分子%:			
甲烷.....	1.8	6.4	7.4
乙烯.....	1.6	2.8	2.9
乙烷.....	5.1	2.9	2.4
丙烯.....	2.4	7.4	9.3
丙烷.....	2.5	0.4	0.8
丁二烯.....	7.3	33.1	44.5
丁烯.....	74.0	—	—
丁烷.....	—	2.2	5.4
高級碳氢化合物.....	1.2	10.1	5.8
催化剂上的积碳.....	4.0	34.6	20.4
原料碳氢化合物的分解度(%).....	51.0	40.3	29.5

采用铬钼催化剂时，温度与通入速度对丁烷-丁

烯混合物脱氢的影响

表 5

温 度, °C	混合物給入 速 度 (升/升催 化剂·小 时)	原料混合物組成			已反应量(%)			C ₄ H ₆ 产率 (克分子%)	
		C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈ + C ₄ H ₁₀	按通过混 合 物 計	按已反应 混合物計
635	2360	76.2	23.0	0.8	33.2	12.8	28.4	8.3	29.2
635	2360	52.2	47.2	0.6	31.2	29.6	30.4	11.3	37.2
635	2350	37.9	61.7	0.4	20.9	41.6	33.6	11.6	34.3
635	3350	49.0	50.4	0.6	18.5	26.4	22.1	11.6	49.5
635	2840	49.0	50.4	0.6	21.7	24.6	23.1	11.4	49.9
600	976	51.4	48.0	0.6	22.2	18.9	20.6	10.2	44.7
620	976	51.4	48.0	0.6	30.1	30.4	30.2	10.0	33.3

用铬钼催化剂使丁烷-丁烯混合物脱氢 实验的进行与純丁烯

实验一样，混合物的通入速度很快。在 635°C 及通入速度为 2360 升/升催化剂·小时的条件下，对各种组成的混合物进行了实验。改变混合物组成的比率，对丁二烯产率的影响甚小，这时丁二烯的产率按通过混合物計为 8.3~11.6%，按已反应混合物計不超过 37.2%。图 3 所示即为改变混合物成分的比率时接触气体的组成。在同样温度下和成分比率为 1:1 时，随着通入速度增高到 3350 升/升催化剂·小时，丁二烯的产率按反应混合物計增加到 49.5%。但按通过混合物計的产率与前述相同(11.6%)。在增加混合物的通过速度时，混合物的分解度由 30.4% 降低到 22.4%。在 600°C 与 620°C 下和通入速度为 980 升/升催化剂·小时，所进行的实验得到了近似的結果(丁二烯的产率按通

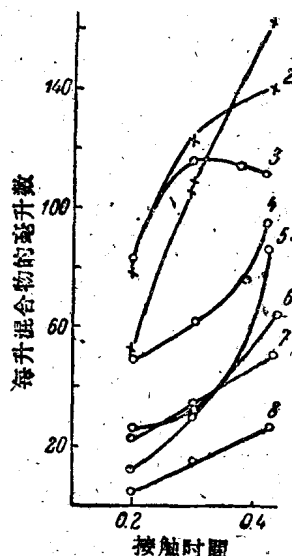


图 4 在 635°C 下用铬钼催化剂时接触气体之组成与丁烷-丁烯通入速度的关系：

1—C₄H₁₀；2—C₄H₈ (分解)；3—C₄H₆；4—CH₄；5—C₃H₆；6—C₂H₆；7—C₂H₄；8—高級碳氢化合物。

过混合物計为10%，按已反应混合物計为 33~44%)。所得数据列于表5，表內記載了产物的組成。产物組成的改变与接触時間的关系列于图4。最适宜的接触時間为0.3秒左右。增大接触時間时，混合物的分解度也增大，并生成輕碳氢化合物；减少催化時間时，混合物的反应深度随之下降。

由两种催化剂得出的对比数据得知，用氧化物催化剂使丁烷-丁烯混合物脫氢，比使用鉻鋁催化剂無論就通过混合物或已反应混合物来計算，都能在較高的混合物单程轉化率下得到較高的丁二烯产率。由于脫氢反应在水蒸汽存在下进行，因而使过程的进行比使用惰性冲淡剂或减压时大大容易起来，并能使操作長時間循环而催化剂无須再生。在另一方面，所得到的結果也有一定意义，即在由丁烷和裂化气体制取丁二烯的过程中，有可能減輕費力的丁烷-丁烯混合物的分离阶段。

結 論

1. 用氧化物催化剂使丁烯脫氢时，丁烷-丁烯混合物的脫氢可以在水蒸汽存在下进行。在 $620\sim 635^{\circ}\text{C}$ 下，通入速度1000~1350升/升催化剂·小时，水蒸汽的冲淡克分子比例为1:7~8时，丁二烯的产率按通过混合物計为19.8%，按已反应混合物計为75~80%。

反应过程可以長時間地进行循环，不必再生催化剂。

2. 用鉻鋁催化剂时，水蒸汽能阻止丁烷脫氢为丁烯，而有助于丁烯轉化形成分解产物。在 635°C 下不用稀释剂，使用鉻鋁催化剂使丁烷-丁烯混合物脫氢，通入速度为2360~3350升/升催化剂·小时以及組份比率为1:1时，丁二烯的产率按通入混合物計为11.6%，按分解混合物計則为37~49.5%。催化剂迅速碳化，并需要部分再生。

参 考 文 献

- [1] А. А. Баладзин, О. К. Богданова, М. Н. Марушкин и А. П. Щеглова, ЖПХ, 18, 609 (1945). — [2] Амгл. пат. 546709 (1942); Амер. пат. 2356697, (1944); Амер. пат. 2381691 (1945); Амер. пат. 2325069 (1946). — [3] V. J. Komarevsky, C. H. Rietz, Oil a. Gas J., 41, 33, 37, 39 (1942). — [4] E. J. Houdry, Rubber Age, 52, 39 (1942); Petrol. Eng., 29 (1942); Oil a. Gas J., 48, 178 (1950). — [5] А. А. Баладзин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 497. — [6] А. А. Баладзин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 723. — [7] Rodbieldniak, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed., 3, 177 (1931). — [8] А. Н. Гул. ва, В. Ф. Поликарпова, З. К. Ремиз. Анализ продуктов производства дивинила Госхимиздат (1950). — [9] А. А. Баладзин, Н. Д. Зелинский, М. Н. Марушкин, Л. И. Павлов, ДАН СССР, 32, 136 (1941); Г. Д. Любарский, С. К. Мериляйнел и С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, 22, 1272 (1954). — [10] A. V. Grosse, V. N. Ipatieff, Ind. Eng. Ch., 32, 268 (1940).
-

二. 乙烯基乙炔催化氢化为丁二烯

Ⅰ. 乙烯基乙炔溶液选择性 氢化的一般动力学规律

[苏] И. В. 加爾莫諾夫、А. Л. 柯列班斯基、К. К. 切維查 洛娃

Журнал общей химии, 29, №3, 824~841, 1959

用乙炔制取丁二烯的可能的方之一是将乙炔二聚为乙烯基乙炔, 再将后者氢化为丁二烯。乙烯基乙炔催化氢化为丁二烯的基本原理, 是С. В. 列別捷夫[1]和А. Л. 柯列班斯基[2]等人首先提出的。我們的研究工作旨在詳細研究乙烯基乙炔催化氢化的过程, 以便提高其反应选择性。此外, 我們的任务是对該过程的工艺原理进行原則上的探討, 以便将其扩展为工业生产的规模。

經過对乙烯基乙炔在带有各种催化剂的溶液中氢化反应产物的成分所作的研究, 結果确定, 在鈀催化剂的参与下, 氢化反应具有最大的选择性。茲將試驗过的催化剂按其选择作用的遞減次序排列如下: 鈀催化剂、骨骼鉄催化剂、骨骼鎳催化剂、鉑黑。有的文献[3, 4]指出, 某些炔属化合物在骨骼鉄催化剂存在下的特殊氢化选择性在乙烯基乙炔氢化时并未得到証实。

在130°C下于气相中用鈀催化剂进行的乙烯基乙炔氢化反应沒有得到肯定的結果。如同其他作者[2, 5]的著作所記載的一样, 反应进行得毫无选择性质: 早在氢化的开始阶段就形成了大量丁烯、丁烷、乙烯基乙炔的液体聚合产物, 而且催化剂迅速失去其活性。用水蒸汽冲淡乙烯基乙炔并不能减少副产物的形成。因此, 后来我們所作的乙烯基乙炔氢化工作全部改在鵝頸瓶中在涂于硅胶粉末上的鈀催化剂的参与下进行。氢化反应在过程开始阶段按乙烯基乙炔的零級反应和氢的二級反应进行。在氢化反应的动力学范围内, 反应速度与催化剂的数量成正比, 与溶液的搅拌强度无关。但在氢的扩散范围内, 反应速度与溶液的搅拌强度成正比, 与催化剂的数量

无关。無論在氢化反应的动力学范围内或扩散范围内，反应速度均与氢的分压成正比。反应的表现活化能在动力学范围中等于1000卡/克分子，而在氢的扩散范围内約等于5000卡/克分子。

根据文献資料，乙炔基乙炔溶液在有鈀催化剂[1,2,5]参与下的氢化反应，除氢原子优先加成在乙炔鍵上以外，还发生丁二烯和丁烯的进一步氢化反应。为了得到能保証反应过程有最大的选择性，并易于分离出純态的主要反应产物——丁二烯的条件，我們对各种氢化深度下所得产物的組成进行了研究。

在文献資料中已列有关于1克分子乙炔基乙炔与1克分子或更多克分子氢加成后的反应产物的組成。因此，我們就集中主要力量研究在較小的氢化深度时所得产物的組成。結果表明，在反应过程开始阶段到氢化深度約为30%（按乙炔鍵計）时，氢的加成主要发生在三鍵上。在繼續氢化时，除了氢优先加成在乙炔鍵上以外，所形成的丁二烯也同时受到氢化，因之反应产物成为一种难以分离的多組分碳氢化合物的混合物。乙炔基乙炔与丁二烯的混合物的氢化反应已經証实了上述反应性質。含于原料混合物中的丁二烯和在氢化过程中形成的丁二烯一样，当其在溶液中的总浓度未达到30%左右之前，实际上并不进入反应。

試驗查明，在乙炔基乙炔氢化时，并不形成丁炔-[1]，同时还証实了C.B.列別捷夫关于在反应产物中不存在甲基丙二烯的資料[1]。因此，根据已取得的資料可以認為，第一个氢分子只有加成在乙炔基乙炔的1,2位上（在三鍵上），才能形成丁二烯。

实 驗 部 分

实验方法和催化剂的准备 在研究乙炔基乙炔的氢化过程时，我們采用了C.B.列別捷夫[6]提出的一种簡易仪器——鵝頸瓶。該容器連有两根試管以便由系統中排除空气和通入氢。它放在一个恒温器里，保持一定（誤差为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ）的温度。在鵝頸瓶中加入1%的氯化鈀水溶液、硅胶粉末和乙醇（浓度为95%）。当氯化鈀为氢还原后，加入一定数量的乙炔基乙炔，并令其进行氢化反应。氢化反应結束后，将溶液导入內盛飽和食盐溶液和装有反式冷却器的烧瓶