

国外石油化工

4. 乙烯部分



上海科学技术情报研究所

国外石油化工

4. 乙烯部分

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海新华印刷厂印刷

*

1972年2月出版

代号: 1634044 定价: 0.45元

(只限国内发行)

毛主席语录

中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路,跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规,尽量采用先进技术,在一个不太长的历史时期内,把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志,敢于走前人没有走过的道路,敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

备战、备荒、为人民。

独立自主、自力更生。

前 言

随着三大合成材料迅速发展,石油化学工业已经成为国民经济中的重要部门之一。

我国有着丰富的石油资源。在光辉的毛泽东思想照耀下,我国的石油和石油化学工业正在一日千里地迅猛发展。在毛主席关于“工业学大庆”的光辉指示下,大庆式的油田和石油化工厂已在全国遍地开花。

遵照伟大领袖毛主席“独立自主、自力更生”和“知彼知己,百战不殆”,“洋为中用”的教导,我们在上海市化工局、纺织局、轻工业局、手工业局革委会大力支持下,由高桥化工厂、燎原化工厂、上海试剂总厂、上海助剂厂、超声波仪器厂、石油化学研究所、合成树脂研究所、合成纤维研究所、上海化工研究院、日用化学工业研究所、华东化工学院、化工三校、复旦大学、华东师大、上海外国语学院、上海图书馆的革命同志参加,搜集了近三年的国外石油化工方面的部分资料,汇总成《国外石油化工》出版,内容共分八册: 1.综述; 2.裂解; 3.分离; 4.乙烯; 5.丙烯; 6.丁烯与丁二烯; 7.芳烃; 8.其他。将陆续提供给我国奋战在石油化工战线上的广大工人、革命干部和革命技术人员,为在赶超世界先进水平中作参考。

由于我们对毛主席著作认真学习得不够,水平有限,在编写过程中肯定会有缺点错误,希同志们加以指正。

上海科学技术情报研究所

1971 年 12 月

目 录

I. 国外乙烯产物的发展趋势	1
II. 乙烯的聚合	5
1. 聚乙烯	5
(1) 高压法(游离基方法)	5
(2) 低压法(齐格勒法)	6
(3) 中压法(美孚法、菲利浦法)	7
(4) 其他聚合方法	9
(5) 催化剂	9
2. 超高分子量聚乙烯	10
3. 乙烯的齐聚	10
III. 由乙烯生产的主要品种	12
1. 环氧乙烷和乙二醇	12
(1) 概况	12
(2) 环氧乙烷制造方法	13
(3) 乙二醇概况	20
(4) 乙二醇制造方法——环氧 乙烷水解法	21
2. 苯乙烯	22
(1) 概况	22
(2) 乙苯制造方法	24
(3) 苯乙烯制造方法	27
3. 氯乙烯	31
(1) 概况	31
(2) 氯乙烯制造方法	32
(3) 从石脑油联产氯乙烯和苯 乙烯	37
(4) 乙烷制氯乙烯	39
4. 醋酸乙烯	40
(1) 概况	40
(2) 醋酸乙烯制造方法	41
5. 乙醛	46
(1) 概况	46
(2) 乙醛工业生产方法	46
6. 乙醇	51
(1) 概况	51
(2) 乙醇合成催化剂的研究	51
(3) 工业化生产乙醇方法	52

I. 国外乙烯产物的发展趋势

乙烯是石油化学工业中最基本的原料,也是石油化学中仅次于合成气的产量最大的产品。由于各国情况不同,乙烯的来源也不同。如美国生产乙烯的主要原料为天然气中的乙烷、丙烷和丁烷(乙烷为原料时,乙烯得率为75%),1970年美国生产的727万吨乙烯,其所需的原料,乙烷占49%,丙烷和丁烷约30%,炼厂气占7%,石脑油和重柴油占14%;估计1980年乙烯产量约1,500万吨,所需的原料,乙烷占42%,丙烷和丁烷占24%,重柴油占34%^[1]。欧洲及日本生产乙烯的原料主要是石脑油及粗原油,西德有6%的乙烯从粗原油制得^[2]。

在有机合成原料方面,最近几十年来,乙烯逐渐取代了昂贵的乙炔,如生产乙醛,乙酸,氯乙烯及醋酸乙烯等由乙炔转移为乙烯。由于乙烯可以生产多种石油化学产品和合成材料,如环氧乙烷,乙二醇,二缩三乙二醇,三缩四乙二醇,乙醛,苯乙烯单体,氯乙烯单体,二氯乙烷,醋酸乙烯,乙醇等,乙烯和它的衍生物的产品(表1)。其中很多是高分子合成材料的重要单体。乙烯不但本身可以直接聚合成聚乙烯,而且和丙烯共聚成乙丙橡胶,还能和醋酸乙烯及丙烯腈生成共聚体。由乙烯制成的苯乙烯除能聚合成聚苯乙烯外,还能共聚成苯乙烯-丙烯腈(AS),苯乙烯-丁二烯-丙烯腈(ABS)及丁苯橡胶(SBR),丙烯腈-丙烯酸酯-苯乙烯树脂(AAS)等。由此可见乙烯为石油化工的重要基础原料,甚至有人预料最迟到1975年石油化学工业的主要基础将是乙烯。美国、西欧及日本预计1970年的乙烯产量将超过1,100万吨,在十年中增长了四倍,在二十年中超过了十倍;其他国家乙烯生产亦增长很大,使总产量预计在

1970年达1,500万吨。预计在1980年^[4],乙烯年产量:美国为1,800万吨,西欧为1,900万吨,日本为700万吨(表2)。

估计到1975年乙烯需要量超过2,700万吨,1980年需要量达4,300万吨^[3](表3)。

日本用乙烯制造聚乙烯,自1965~1970年约占全部乙烯的55%,其他国家也占乙烯总利用率的35~50%。美国乙烯的最大产品是聚乙烯,1965年占全部乙烯用量的35%(高压100万吨,低压35万吨),1968年占39%,1970年占42%(预计高压180万吨,低压80万吨)^[5]。其他产品为环氧乙烷,苯乙烯,1968年分别占乙烯用量的19%和10%。西欧各国乙烯的利用情况基本相同,聚乙烯为50%为乙烯的最大产品,其次为环氧乙烷和苯乙烯。苏联与其他国家不同,最大乙烯产品为乙醇,1963年占全部乙烯用量的67%,1970年约占29%。某些国家的乙烯分配百分比见表4。

随着乙烯的需求迫切,乙烯生产装置的规模就越来越大,而且已发展成为巨型的乙烯流水作业线工厂。1965~1966年乙烯工厂的设计规模的年产量还是7~9万吨左右,而现在已是18~32万吨,还将提高到45~67.5万吨^[2],甚至有人预测在今后十年中可能达90万吨^[6]。据报导^[7],美国现有一套年产45万吨及一套年产54万吨的装置,英国有一套年产45万吨的装置已在运转,在波多黎各建立一套年产50万吨,既可用石脑油,也可用轻油为原料的装置^[2];日本年产30万吨有九套,二家已投产,二家处于试车阶段,二家在1970年投产,其余三家估计于72年建成^[8],目前正在建55万吨/年的乙烯工厂。西德BASF正建造一个世界最大的乙烯流水作业

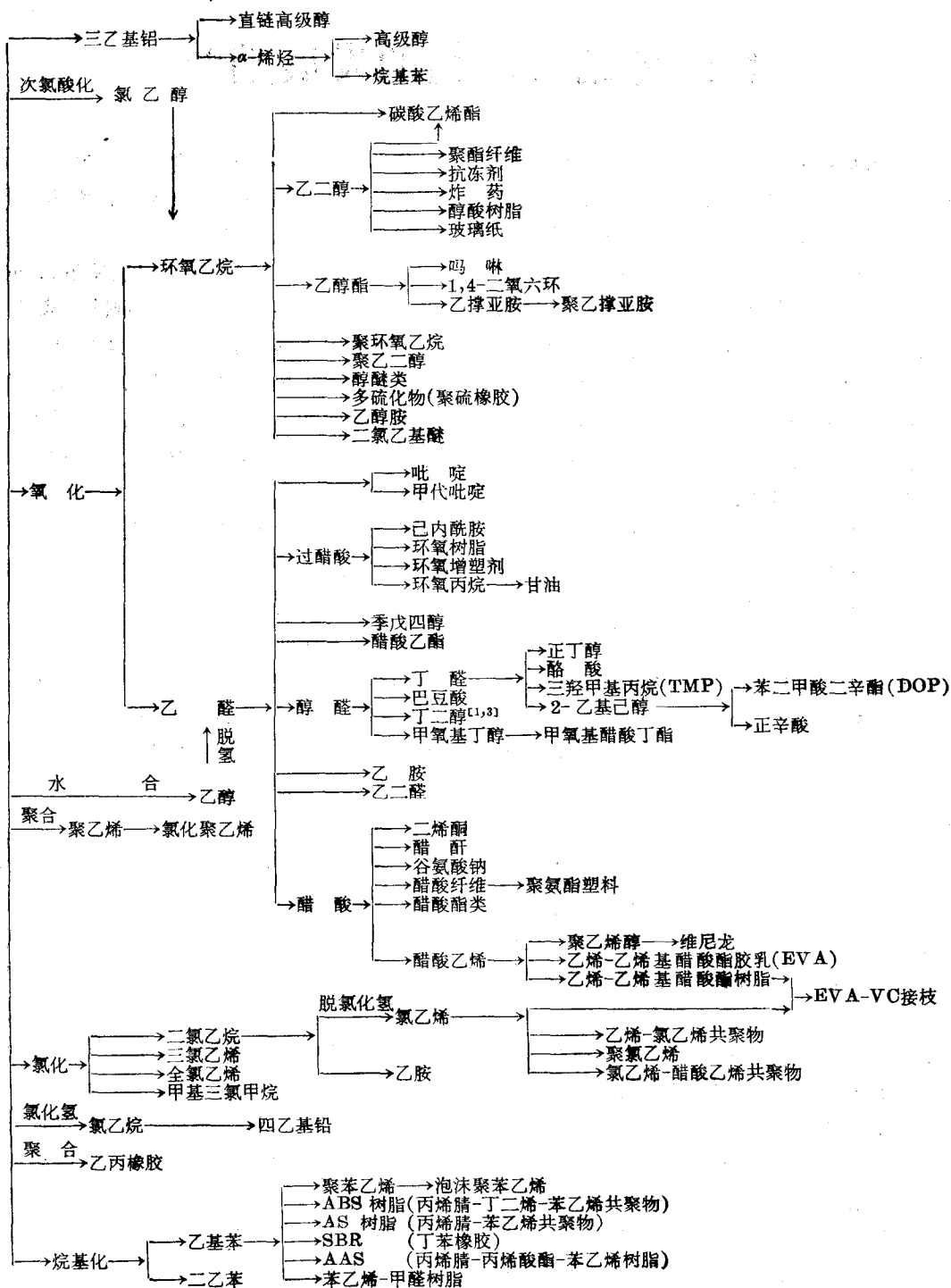
表1 乙烯的衍生物及其最终产品^[8]

表2 资本主义国家乙烯产量(万吨)

数 量 年 份 国 别	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970 (估计)
日 本	10.7	23.2	36.4	50.5	77.7	106.5	136.8	179.3	239.4	243.0
美 国	256.0	284.5	340.0	391.5	433.0	480.0	507.5	563.5	631.8	727.2
欧 洲			—	151.1	129.3	221.9	278.6			
法 国	8.8	12.7	15.3	17.7	22.4	27.8	37.6	53.4	76.0	65.0
西 德	27.3	38.7	44.6	60.0	69.4	89.2	222.8	150.0	193.3	200.0
意大利	12.4	16.6	20.1	23.0	35.2	47.8	54.4	65.0		90.0
英 国	—	—	—	50.4	52.9	57.1	63.8	69.1	87.5	100.0

表3 乙烯国外需要量(估计数)^[*](百万吨)

	1975 年	1980 年
美 国	11.0	16.0
六 国 共 同 市 场	6.2	9.1
其 他 西 欧 国 家	2.5	4.1
日 本	4.3	6.6
其 他	3.0	7.2
总 计	27.0	43.0

表4 某些国家乙烯分配(%)

百 分 比 国 别	产 品 名 称	年 份	聚 乙 烯	环 氧 乙 烷	苯 乙 烯	氯 乙 烯	二 氯 乙 烷	乙 醛	乙 醇	其 他	计
美 国		1965	35.0	24.0	9.0	6.0			14.0	12.0	100.0
		1968	39.0	19.0	10.0		12.0			20.0	100.0
		1970	42.0	21.0	8.0	9.0			8.0	12.0	100.0
日 本		1965	54.5	10.0	6.7		5.0	18.2	1.5	4.1	100.0
		1968	52.4	10.0	5.7		12.4	14.1		5.4	100.0
		1970	54.4	8.6	6.7		11.0	11.5	1.3	6.5	100.0
西 欧		1964	46.9	17.4	9.3	6.2			15.2	5.0	100.0
		1967	50.0	14.5	7.8	10.5			11.1	6.0	99.9
		1970	46.6	13.6	7.2	10.5			9.1	8.0	95.0
苏 联		1963	11.0	9.7	5.5		6.8		67.0		100.0
		1970	24.0	27.0	6.0		4.0	10.0	29.0		100.0

线工厂,也用石脑油作原料,年产达60万吨左右^[2]。从经济上考虑,据说:乙烯生产成本在年产4.5~22.5万吨的规模中可大幅度下降,增大至45万吨/年时,下降幅度逐步减少,年产45万吨的工厂成本约为年产4.5万吨的一半,规模再大则下降不多,这说明再扩大则经济上利益不大了^[2]。

为了适应工厂生产规模的大型化,操作控制改用电子计算机控制。最近ICI公司于Wilton采用一台General Electric计算机(TRW),使乙烯装置生产出的10种产品产率得到最满意的效果。该装置由9只裂解炉组成,能力为20万吨/年,该系统可观测100个工位。以计算机控制运转,利润提高了2~3%。同样在意大利,SIR公司建立的一个24万吨/年的蒸汽裂解装置,采用一台Honey Well计算机(DDP 516型),获得最满意的生产。该装置的特点是灵活性大,可采用各种原料从石脑油直到重油(FW炉和Selas炉)。今后的趋势:

近年来,工业有机化学的发展着重于烯烃的基础,单从塑料来看,预计在八十年代,塑料将可比其他材料(包括钢铁在内)制成更

多产品^[2]。它具有优异的耐腐蚀性,在化学工业所用设备结构材料中,塑料将取代碳钢,不锈钢,陶瓷材料等。塑料用于汽车结构方面也值得注意,据报导每辆汽车现用塑料平均达45公斤左右。一艘35,000吨军舰需用橡胶68吨,一辆坦克需用橡胶800公斤,一只飞机用600公斤。每一万吨合成纤维约可节约25万亩棉田。因此对石油化学产品的需求更为迫切,大量的研制工作重点放在乙烯方面。除了乙烯装置的大型化和自动化外,还要继续探索下述几点。

(1) 发展生产廉价产品的新工艺(采用直接合成新工艺,简化工艺流程新催化剂);如乙烯直接氧化生产乙醛及环氧乙烷和醋酸乙烯,提高生产率,降低成本。在生产过程中不产生其它不需要的副产品^[18,11]。

(2) 研制和发展更新的廉价的高分子单体^[5],为发展高分子领域提供条件。1968年国外工业塑料已有300多种,产量达2,630万吨;合成橡胶约20余种,产量445万吨(不包括苏联);合成纤维约40余种,产量440万吨。因此为了满足三大合成材料的需要,研制和发展高分子单体是一个迫切的任务。

II. 乙 烯 的 聚 合

1. 聚 乙 烯

1933 年 ICI 公司首先发现聚乙烯。聚乙烯的生产方法有高压法、中压法和低压法。高压聚乙烯具有优良的电性能和耐化学性,性质柔软。常用于电线、电缆、薄膜、接头和压铸件等,用途十分广泛。中、低压聚乙烯常用于吹塑制品薄膜、管材、绳子、渔网及玩具和日用品等。

聚乙烯是一种比聚氯乙烯性能更为优良,用途更广的塑料。是目前塑料产量最高的一种,1970 年可达 700 万吨,约为塑料总产量的三分之一。其中用高压法生产的产量不断增长,1965 年国外高压聚乙烯产量为 226 万吨,1966 年为 290 万吨,1970 年预计为 500 万吨,占聚乙烯总产量的 70% 左右。高压聚乙烯产量最大的是美国,其产量 1965 年为 103.5 万吨,1968 年上升至 131.2 万吨。1965~1968 年日本高压聚乙烯生产平均

年增长率为 30%,预计 1970 年将达 81.1 万吨。

近年来,国外低压聚乙烯生产也有较大的发展。美国 1967~1969 年生产能力从 52.5 万吨增至 76.9 万吨,日本 1965~1968 年,生产能力由 9.3 吨增加到 22.3 万吨。

(1) 高压法(游离基方法)^[10,11]

本法采用乙烯的游离基聚合反应生产聚乙烯,在气相反应中,聚合热约 22~23 千卡/克分子。在 1,400 公斤/厘米²,乙烯在 150~300°C 范围内的比热为 0.60~0.68 卡/克°C,反应热量若不移去,则在聚合反应时每 1% 乙烯聚合要使温度升高 12~13°C。如若温度过高,会导致乙烯分解成碳,甲烷及氢,则这些物质同样是强烈地放热的。因此有效地控

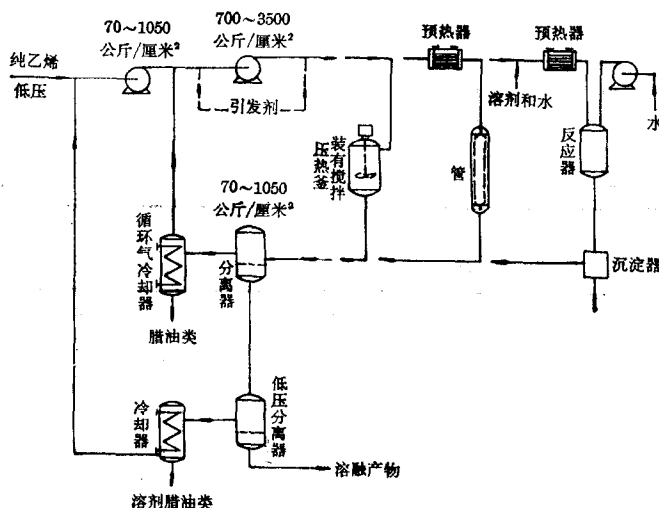


图 1 高压法生产聚乙烯流程图^[10]

制温度(避免热点及热区)是十分重要的。

本法的基本步骤:(1)纯乙烯压缩至3大气压或高一些;(2)在某压缩阶段或反应器中引进游离基引发剂;(3)混合物加热至100~200°C引发聚合;(4)在较低压力下分离聚合物和未反应的乙烯,后者回至压缩段或提纯。图1为高压法生产聚乙烯的流程图^[10]。

高压法的聚合反应器有两种^[10]:①装有搅拌的压热釜;②管式反应器。

① 装有搅拌的压热釜

反应温度150~300°C。冷乙烯通入反应器后立即很均匀地与聚合介质混和而且被介质加热。反应热大部分用于将进料气加热到反应温度。乙烯在反应器停留时间通常为0.5~2分钟之间。反应可分两段进行,反应器中有间隔,把反应器分成两个反应区(表5)。

② 管式反应器

管式反应器的长和直径比为250:1~10,000:1;直径从0.3~2或3吋。管外装有

套层,使管外保持适当温度(通过套层传递热量)。用预热部分升高进料气引发温度150~250°C;在反应区恰当温度可升至300~350°C。在管子的1/2或3/4的长度处达到反应温度的最高峰;反应热通过管壁移去,当时套层温度一般维持在180~230°C之间。停留时间为20秒至2分钟,大部分聚合反应是在15秒内发生的。采用混合催化剂可获得较高的转化率(表6)。

(2) 低压法(齐格勒法)^[11]

本法主要步骤为催化剂的制备,在100°C和常压下进行聚合,聚合物的提纯及整理完工。用本法生产的聚乙烯有宽的熔融指数范围,密度为0.940~0.965克/厘米³。

齐格勒催化剂系统是由过渡金属卤化物及助催化剂烷基金属化合物两部分组成的。三氯化钛是最广泛应用的催化剂,乙基和异丁基以及其氢化物和氯化物,及三烷基铝化

表5 在装有搅拌压热釜中的乙烯聚合反应^[10]

压 力 (公斤/厘米 ²)	温 度 (°C)		转 化 率 (%) (压力2,100公斤/厘米 ² 套层温度 190°C)	熔 融 指 数	密 度 (克/厘米 ³)
1,540	256		15	2.9	0.914
1,120	220		13	2.9	0.916
	反应区 1	反应区 2			
1,220	160	260	20	1.7	0.926
1,650	173	202	15	2.0	0.930
1,250	230	249	19	1.3	0.920
1,780	190	250	20	1.7	0.923

表6 在管式反应器中,氧和叔丁过氧化氢对乙烯聚合的影响^[10]

氧(ppm)	叔丁过氧化氢	转 化 率 (%)	熔 融 指 数	密 度 (克/厘米 ³)
0	2.4	6.0	0.002	0.923
0	5.5	7.8	0.002	0.924
0	13	18.0	0.01	0.923
130	0	19.5	0.29	0.920
125	2.0	24.5	1.5	0.917
127	11.8	24.3	5.1	0.917

合物是最常用的烷基金属化合物。

三氯化钛有四种结晶形式。 α 、 γ 、和 δ 型呈紫色； β 型是棕色的。 β 型是四氯化钛用烷基铝化合物在溶液中 100°C 以下还原而获得的。将这些组份迅速地混合成为细粒的悬

浮液可用于乙烯聚合。

含有活泼氢原子的化合物使催化剂中毒。含硫化合物比含氧化合物更强烈地阻止聚合反应。所以单体及溶剂必须进行预处理以除去这些杂质。

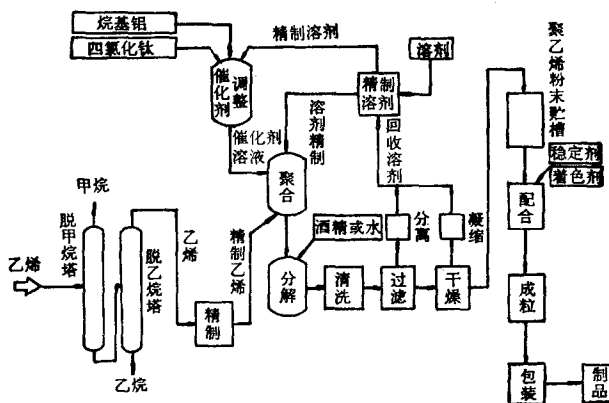


图2 齐格勒法聚乙烯制造流程图

齐格勒法聚乙烯的特征是分子量的范围广，可使产品密度或分支结构在某种范围内加以选择。这些范围的调节可以通过催化剂的种类及其组成，各催化剂的使用比，以及浓度、温度等而进行的。例如，当铝/钛之比从0.67 逐渐改变至2.0，聚乙烯的分子量从24,000 增加至288,000。降低反应温度也增加分子量。氢气亦可用于控制分子量；例如，氢气压力从0 增至2.4 大气压，同时将乙烯压力从4.6 降至2.6 大气压这会使聚乙烯的分子量从130,000 逐渐降低至75,000。

(3) 中压法（美孚法、菲利浦法）^[11]

中压法有印第安纳美孚油公司的美孚法和菲利浦石油公司的菲利浦法。这两方法都是使用固体无机催化剂，于溶剂中使之呈悬浮状而进行聚合，然后将未反应的乙烯分离，最后再分离催化剂和溶剂以获得聚合物。这两种方法在生产过程上颇相类似。

表7 美孚法和菲利浦法反应条件及聚合体性质对照

方 法	聚 合 条 件						聚 合 体 性 质	
	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	压 力 (大气压)	催 化 剂	助催化剂	溶 剂	反 应 床	密 度 (克/厘米 ³)	熔 融 指 数
美 孚 法	75~300	30~100	氧化铝载体上浸以8%氧化钨	碱金属或其氢化物	白节油	固定床	0.90~0.96	0.2~7.0
菲利浦法	130~170	35~100	硅-铝载体上浸以氧化铬(3%)		惰性溶剂	流 化 床	0.960~0.970	0.2~6.5

图3、图4 分别为美孚法及菲利浦法制聚乙烯的流程图^[12]。

由于制造方法不同它们的结构也不同。高压聚乙烯由于分支结构多故称之为分支聚乙烯。

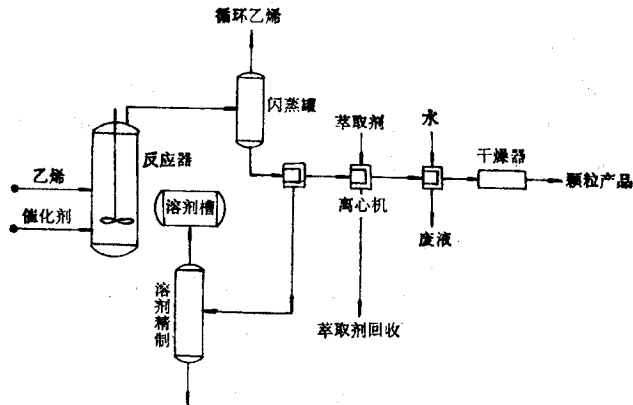


图3 美孚法制造流程图^[11]

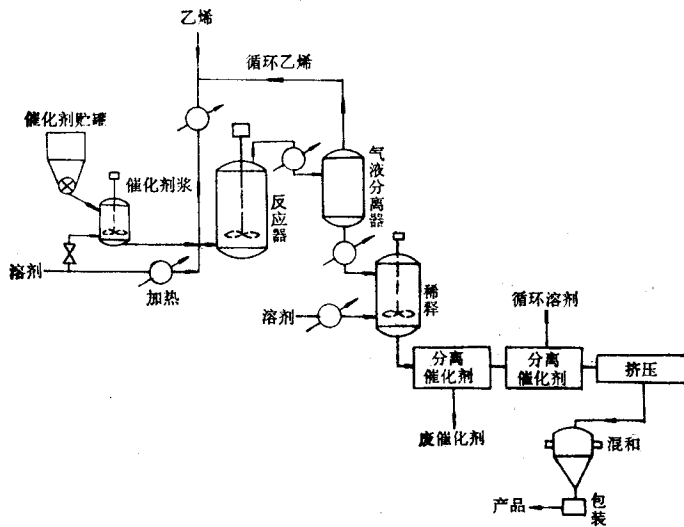
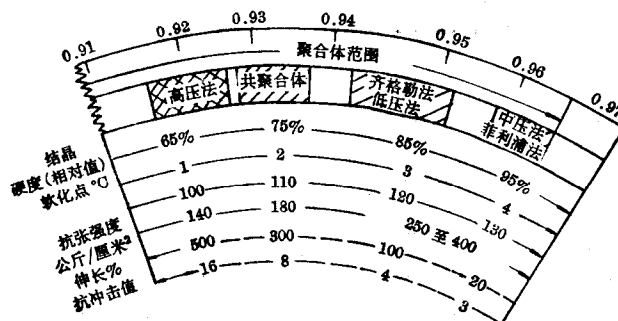


图4 菲利浦法制造流程图^[11]

由于聚合方法不同，聚乙烯的性质亦不同。



各种聚乙烯的性质^[11]

烯,由于中压和低压聚乙烯分支较少,故称为线型聚乙烯。

以上几种方法中,高压法生产工艺较短,工艺设备比较成熟,产品价格低廉,因此用高压法的较多。它的主要问题是聚合压力甚高,因而对压缩设备要求也高。

为了要降低聚合压力,在五十年代出现了中压法和低压法。但中压法生产过程比较复杂,需要溶剂和后处理,成本高,虽然密度高,结晶度大,机械性能较好,扩大了聚乙烯的应用范围,但价格较昂贵。

(4) 其他聚合方法^[11]

在水溶液介质中乙烯能进行乳液聚合,这反应在高压下和过氧化物(如过硫酸)存在下进行的。乙烯的乳液聚合与其他乙烯基单体的乳液聚合有所区别,生成聚合体的速率与乳化剂浓度和颗粒数成反比,聚合体的分子量随着聚合体颗粒粒度的增加而增加。

在悬浮聚合方法中,在低温用银盐过氧化物氧化还原系统可获得高分子量的线型聚乙烯。

据国外报导,用辐射法制造聚乙烯,采用钴⁶⁰为辐射源,合成聚乙烯的性质介于通常高密度和低密度聚乙烯性质之间。该法仅在试验规模和中间生产阶段,尚未实行工业化^[89]。

(5) 催 化 剂

① 过渡金属催化剂^[11]

从1959~1963年有大量有关过渡金属催化剂的论述。Breuer及其他人建议将这类化合物分成6个类型。

在第I类型中,过渡金属是在最高化合价状态,如在四氯化钛-三烷基铝($\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$)系统中,典型的齐格勒催化系统。

在第II类型中,过渡金属是在较低化合价状态,如在三氯化钛-三烷基铝($\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$)系统中。

第III类型是与过渡金属结合的游离金属。

第IV类型系统含有路易氏酸的几个组份,可和其他催化剂一起使用。

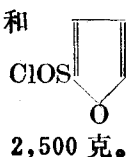
第V类型包括 $\text{VX}_4\text{-(C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn-AlX}_3$ 的可溶性的催化剂系统。

不包括在上述五种类型的其他过渡金属者属第VI类,包括三氯化钛和二氢芳烃化合物;以一氯化钛为基础的化合物;或包含元素钛和烷基铝化合物。

催化剂活化的方法已成为一个重要问题,因为要达到增加聚合速率和提高得率的效果而不影响聚合体的性质。采用研磨或干磨的机械方法及添加几种有机和无机物质是认为有效的。

② 对于齐格勒催化剂的改进

近年来意大利Solvay公司提出一种高活性催化剂,其基本体系仍属齐格勒型催化剂,它用过渡金属化合物联在一个Solvay公司所研制的载体上,并加助催化剂活化。据报导是用二烷基卤化铝,低级饱和脂肪酸的络盐或钒的卤化物,加酞或氢酞而成。每克过渡金属可得3~35公斤聚乙烯。估计可节省15~20%。现意大利已投入生产,比利时和法国也在建厂。此外用 VOCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 和



2. 超高分子量聚乙烯

分子量超过 100 万的高密度聚乙烯称为超高分子量聚乙烯, 其某些性质较通用聚乙烯更优越——它具有较大的韧性和抗冲强度, 能耐长期疲劳, 在 $-35\sim 150^{\circ}\text{C}$ 范围内仍有良好性能, 电性能, 耐化学和耐磨性优良。

国外超高分子量聚乙烯产量增长很大, 用作各种不同的零件已超过 200 种, 它能代替部分的皮革, 木材, 硬橡胶, 青铜及钢材等。

(1) 据报导, Cadillac 塑料化学公司发展了一种分子量为 500 万的超高分子量聚乙烯。这种超高分子量聚乙烯, 其冲击强度和耐磨强度是尼龙 66 的五倍。可以做成板材、

棒材、片材、条材和块材。容易加工成型和焊接。比重为 0.94, 熔点为 130°C , 抗张强度 175 公斤/厘米², 抗张模量 8,000~10,000, 洛氏硬度为 R6。

(2) 据报导, 美国 Staving Smith 公司提供了一种分子量在百万以上的聚乙烯。可制成棒、薄板、块状等。它具有显著的耐冲击性, 耐磨耗性良好, 磨擦系数非常低。

(3) 目前英国和西德也都大量开展这种超高分子量聚乙烯, 用以制作汽车燃料槽及其它工业容器等大型真空成型品。

3. 乙烯的齐聚

乙烯齐聚可生成 1-烯烃或高级烯烃, 1-烯烃广泛地用以制备脂肪属聚合物、环氧聚合物以及增塑剂, 它是一种新型的, 高效生物降解的洗涤剂的原料。乙烯通过催化 (以烷基铝催化剂) 聚合成高级直链醇, 可作增塑剂和表面活性剂的原料。近来乙烯齐聚进展较大, 当前改进的方向是提高反应的选择性和降低合成成本。

(1) 1-烯 烃

① 据西德报导^[12], 将乙烯通入溶剂, 在 $20\sim 45^{\circ}\text{C}$ 和 1~20 公斤/厘米² 压力下, 借催化剂的作用, 乙烯齐聚成 $\text{C}_4\sim\text{C}_{50}$ 1-烯烃。例: 将 0.0012 克分子 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)TiCl 和 0.006 克分子二氯乙基铝在室温下加入 60 毫升干甲苯中, 此混合物保存在压热釜中并冷却至 -20°C 。乙烯以 12 公斤/厘米² 压力通入反应器中, 进行搅拌一小时, 可得产率 $32\%\leq\text{C}_6$ 的

聚合物, 其中有 90% 的 1-烯烃。

② 据美国报导^[13], 以有机锂和稀土金属为催化剂, 乙烯聚合成 1-烯烃。反应温度为 $175\sim 225^{\circ}\text{C}$, 压力为 3.5~21 公斤/厘米², 有机锂化合物和稀土金属组成克分子比为 0.5:1~10:1。

③ 据西德报导^[14], 乙烯在以环己烷硫化物硫化过的催化剂 (π -环戊烯基)(π -茂基)-镍, 及二氧化硅-氧化铝为载体的作用下, 在 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$, 14~21 大气压下, 进行聚合得 C_4 烯 (1-丁烯, 2-丁烯, 它们的比为 95:5) 为 47%, C_6 烯为 27%, C_8 烯为 9%, C_{10} 烯为 7%, 和 $\text{C}_{12\sim 22}$ 为 10% 的选择性。

(2) 乙烯二聚成 2-丁烯

① 美国壳牌石油公司提出^[15]: 乙烯在 70°C , 采用非极性溶剂, 卤化钨为催化剂及碘为助催化剂进行二聚成 2-丁烯。例: 乙烯

18 克, 二氯化钼 0.5 克, 环丁砜 1 克在 20 毫升苯中, 在 75°C, 525 大气压表压, 进行反应, 维持 18 小时可得乙烯转化率 80% 的混合气体(内含 1-丁烯 2%, 顺-2-丁烯 28%, 反-2-丁烯 70%)。

② 据报导采用还原镍为催化剂, 乙烯二聚的主要产品为 2-丁烯^[16]。

(3) 1932 年 Schuster 曾报导用氧化钴-碳催化剂能将乙烯二聚成有高度选择性的混合丁烯; 以后对乙烯齐聚的研究表明产物为

77% 丁烯, 13.8% 己烯, 4.6% 辛烯, 2.3% 癸烯及 2.3% 较高的二齐物^[17]。Cheney 等人发现丁烯异构体在产物中分配是依赖于它们在连续反应系统中的接触时间。在流速 72(克/升·小时), 二聚的转化率为 74%(9% 丁烯-1 及 91% 丁烯-2); 当流速为 360, 二聚的转化率为 37%(70% 丁烯-1 及 30% 丁烯-2)。己烯异构体含有 10% 己烯-1, 38% 顺-己烯-2 和顺-己烯-3, 38% 反-己烯-2 和反-己烯-3, 及 14% 混合支链物质含 3-甲基戊烷结构。

表 8 在氧化钴-碳催化剂作用下乙烯的齐聚

催化剂:	未处理过的氧化钴/碳		氧化过的氧化钴/碳	
反应时间(小时):	24		24	
反应温度(°C):	25		25	
转化,克产物/克催化剂:	30.9		46.2	
乙烯进料百分比	74.4		94.6	
组 份	丁烯%	总产物%	丁烯%	总产物%
丁烯-1	58.8	12.2	4.6	1.2
顺-丁烯-2	19.8	4.1	57.1	15.0
反-丁烯-2	21.4	4.4	38.3	10.0
总丁烯		20.7		26.2
	己烯%		己烯%	
己烯-1	18.4	11.3	1.0	0.5
反-己烯-2	11.9	7.3	27.3	14.7
顺-己烯-2	5.7	3.5	11.9	6.4
反-己烯-3	26.0	16.0	33.2	17.9
顺-己烯-3	21.0	12.9	9.8	5.3
反-3-甲基戊烯-2	2.7	1.6	4.1	2.2
顺-3-甲基戊烯-2	3.4	2.1	6.4	3.5
2-乙基丁烯-1和/或 3-甲基戊烯-1	10.9	6.7	6.3	3.4
总正-己烯	83.0		83.2	
总支链己烯	17.0		16.8	
总己烯		61.4		53.9
较高烯烃		17.9		19.9

以未处理过的及以氢氧化铵处理过的氧化钴-碳催化剂(二者在 275°C 氮气中活化过)的研究结果在表 6 列出。这些较活泼的催化剂对齐聚不再有高选择性, 这二者情况的主要产物都是己烯。二聚体, 三聚体和较高烯

烃产物及正-己烯对异己烯的比例的分配是保持不变的。

(4) 据报导, 改进乙烯齐聚采用的催化剂: ① 硫化的钴或镍化合物载附在氧化铝上; ② 烷基铝化合物^[18]。

III. 由乙烯生产的主要品种

1. 环氧乙烷和乙二醇

(1) 概 况

环氧乙烷是基本有机合成工业的重要产品之一,用途极广,主要用于生产乙二醇、聚酯纤维和薄膜、乙醇胺、非离子化表面活性

剂、医药、油品添加剂、抗氧剂、农药乳化剂、杀虫剂等等。在乙烯系统的产品中,环氧乙烷的吨位仅次于聚乙烯,占第二位。

1967年资本主义国家环氧乙烷的生产能力达270万吨,预计1971年将达380~410万吨^[20]。

表9 几个主要资本主义国家环氧乙烷生产规模

国 家	环 氧 乙 烷 产 量 (万吨/年)					
	1960年	1965年	1966年	1967年	1968年	1970年 (预计数)
美 国	66.92	98.0	104.6	113.5*	122.6*	136.1
西 德	—	13.3	—	—	—	20.15**
日 本	—	7.61	11.12	13.45	15.44	19.08
英 国	7.92	9.65	9.58	18.5*	—	19.5**

* 预计数

** 用乙烯换算数(乙烯单耗以1计)

美国和日本环氧乙烷的分配情况见表10及表11^[21,22]。

表10 美国环氧乙烷的分配情况

应 用 方 面	1960年		1967年		1968年(估计)		1970年(估计)	
	万 吨	%	万 吨	%	万 吨	%	万 吨	%
乙二醇	47.9	71.9	65.77	66.0	70.31	63.2	86.18	63.4
其中 1)抗冻剂	—	—	43.09	43.3	44.23	39.7	47.63	35.0
2)聚酯纤维和薄膜	—	—	13.61	13.6	17.01	15.3	29.48	21.7
3)其它	—	—	9.07	9.1	9.07	8.2	9.07	6.7
表面活性剂	7.04	10.6	11.37	11.9	12.47	11.2	18.14	13.3
乙醇胺	5.03	7.5	9.07	9.1	9.53	8.6	11.34	8.3
乙二醇酯	3.58	5.4	9.07	9.1	9.75	8.8	11.34	8.3
其它	3.11	4.8	4.54	4.5	9.07	8.2	9.07	6.7
总 计	66.7	100.0	99.82	100.0	111.13	100.0	136.09	100.0