

出国考察和来华座谈

编号：〔81〕003(总025)

赴美国化学工业考察报告

化学工业部科学技术情报研究所

一九八一年十二月

前 言

一九八〇年十月九日至三十日我们以中国化工代表团的名义访问考察了美国的杜邦公司、联合化学公司、西方石油公司、埃克森化学公司、福陆公司等九家公司，共十七个工厂或研究单位。代表团一行九人，受到有关单位的热情友好接待。现将考察收集到的资料加以整理，供有关同志参考。

中国化工代表团

1981年8月24日

目 录

1、杜邦公司概况.....	(1)
2、杜邦公司潘卡特工厂的概况.....	(2)
3、贝克化学公司概况.....	(4)
4、联合化学公司巴吞鲁日氟碳化合物厂.....	(7)
5、联合化学公司甲苯二异氰酸酯.....	(11)
6、联合化学公司异丙基法制苯酚丙酮.....	(17)
7、埃克森化学公司丁基橡胶.....	(20)
8、西方石油公司磷矿和磷酸.....	(24)
9、西方石油公司塔夫特氯碱工厂.....	(32)
10、西方石油公司胡克化学公司氯碱电解槽用微孔高分子膜的开发.....	(35)
11、蟠塔索脱塑料厂.....	(39)
12、美国对未来能源和石油化工原料的研究开发情况.....	(41)

附录:

1、杜邦公司泰氟隆氟碳树脂在化工中的使用.....	(55)
2、杜邦公司泰氟隆氟碳树脂机械设计资料.....	(63)
3、杜邦公司VITON氟弹性体的工程性能.....	(104)
4、杜邦公司KALREZ氟橡胶.....	(118)
5、蟠塔索脱塑料厂蟠塔牢斯特树脂.....	(132)
6、蟠塔索脱塑料厂耐光柔薄膜.....	(137)
7、蟠塔索脱塑料厂耐水柔薄膜.....	(142)

一、杜邦公司概况

杜邦公司创建于1802年,现有雇员13.5万人,其中在美国国外有4万人,100个工厂,50个试验站,生产商品品种1700多个。总公司在威明顿(Wilmington)。全公司从事研究开发的科学家和工程师有4000名,其中在试验中心(The experimental station)工作的有1400名(有博士学位的100多名)。试验中心是1903年建立的,是美国最早的工业研究试验室之一。七十多年以来,它对美国及全世界化学工业作出了重要贡献,发明和创造了许多世界著名的产品。仅高分子方面就有:30年代发明尼龙及尼龙轮胎帘子布,氯丁橡胶;40年代使聚四氟乙烯工业化;50年代发明了Hypalon合成橡胶(氯磺化聚乙烯),聚酰亚胺,Spandex纤维;70年代发明并使Kevlar纤维工业化, Lucite分散漆...等等。

杜邦公司非常重视科学研究工作,他们领导人说:在科学和工程研究方面的努力代表了我們伟大的力量,公司的前途和我们在进行的研究和发展活动紧密地结合在一起。谈到未来的十年时他们说:我们将有增无减地依靠我们为产品和工艺过程更先进的研究和发展计划。它是未来获取利润的钥匙,我们相信在这一个领域我们的过去只是一场序幕。他们给研究工作拨了大批的资金,1979年科研经费占总销售额的3.6%,达四亿美元。历年的科研拨款如下:

1950年	3,500万美元	1965年	23,800万美元
1978年	37,700万美元	1979年	40,000万美元

杜邦公司不仅注意生产工艺研究,而且重视技术服务性研究。我们参观了杜邦公司在Chestnutrun的技术实验站,它有四个部(一)技术服务部:收集加工的技术情报,解决加工技术问题,加工工程设计,测试,成本估算和产品评价(二)训练部:帮助训练公司的雇员,也兼代为顾客培训(三)发展部:发展新的加工流程,改进现有加工方法,和新的用途(四)顾客服务部:接待顾客及订货。此外有9个实验室,1200多工作人员。每个实验室就是一个小的工业部门,专门为市场服务进行研究,其目的是使研究产品进入市场满足用户需要和改进产品使之能不断在市场出售。如聚合物实验室,设备齐全,有很好的分析检验手段:有红外光谱仪光学显微镜,投影显微镜,电子显微镜,电子计算机等,有各种各样加工设备如混炼机,注射机,挤出机,吹塑机等等。研究产品的配方和加工工艺,评价各种产品。如用户反映塑料制品开裂,他们取回样品,切片观察,找出原因,有的是树脂塑化不良,有的是由于杂质影响,有的是模具设计不妥,造成应力集中,并可以借助计算机改进模具的设计消除应力。我们访问过程中看到一个小组将聚乙烯管充压后放入水中进行渗漏性试验,几个样品已进行十九年试验仍将继续下去直至渗漏至规定不合格指标为止。

参观过程中对含氟材料介绍了三种

(1)泰氟隆树脂:是四氟乙烯或与其他单体的共聚物,耐腐蚀、耐溶剂,耐湿性均很好,有三个品种:

(i) 聚四氟乙烯 (TFE), 1938年研究成功, 不透明材料, 最高长期使用温度 260°C (500°F)

(ii) 四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物 (FEP), 能熔融加工, 最高使用温度 205°C

(iii) 四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚的共聚物 (PFA) 能熔融加工, 最高继续使用温度 260°C

他们性能及应用见附录 1、2。

(2) Viton橡胶, 是偏氟乙烯与六氟丙烯或偏氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯共聚物, 1980年产量达3000吨, 除制成常用制品外, 尚可制泡沫制品, 涂布织物溶液制品, 也可作粘合剂。最高连续使用温度 204°C , 短期 (>3000 小时) 使用温度 232°C , 售价13美元/磅。性能及使用见附录 3。

(3) 全氟醚橡胶 (Kalrez)。由四氟乙烯、全氟甲基乙烯基醚和少量全氟(8-苯氧丙基乙烯基醚)共聚而成。长期连续最高使用温度 $260-288^{\circ}\text{C}$, 作特殊密封件, 售价2000美元/磅。性能及应用见附录 4。

二、杜邦公司潘卡特工厂的概况

(PENCADER—PLANT)

杜邦公司所属潘卡特工厂, 只生产聚乙烯塑料管一个产品, 供城市煤气管之用。

产品牌号: Aldyl "A"

产品规格: 直径由0.5英寸 (1.27cm) 至22英寸 (55.88cm)

工作压力60Psi (4 kg/cm^2)

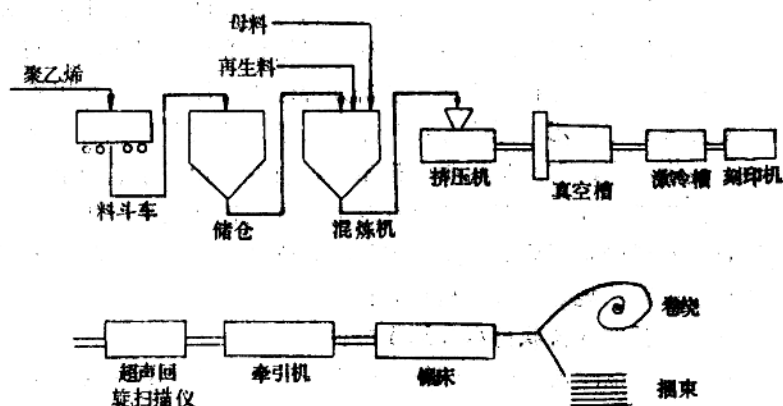
包装: 直径4英寸 (10cm) 以下, 成卷出售, 300米/卷, 直径4英寸以上切割成捆出售。

工厂规模: 七条生产线, 总产量平均每天45,000磅 (20吨/天, 7000吨/年)

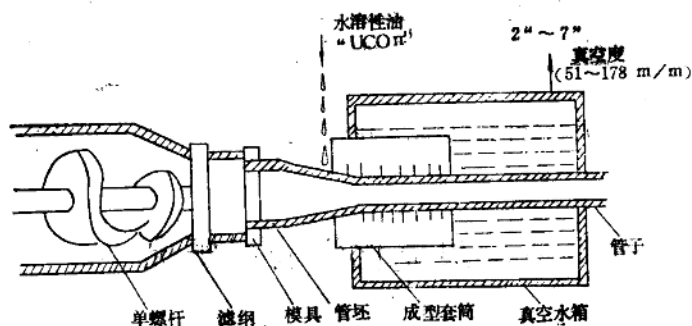
职工: 85人, 每班工人14人

主要原料: HDPE

工艺流程叙述:



来自杜邦所属其他厂的聚乙烯料斗车卸货至储料仓备用。在混炼机中将聚乙烯颗粒，加有添加剂和颜料的母料（concentrat）及回收的废聚乙烯磨碎料（regrind）一起混合，送入4英寸（10cm）单螺杆挤压机。经筛滤进入模具，挤出管坯、挤压温度260°C。此管坯比管子成品直径约大一半。管子成形是靠磨面牵引和真空水箱的成型套筒来完成。这一机械与我国挤管机不同，图示如下：



管坯——中空圆锥体——尚处柔软状态，在进入真空水箱前滴加水溶性油（“Vcon”油）起润滑和密封的作用。真空水箱又称成型水箱，长8至16呎盛装约80%的水，抽真空成2”至7”（51—178mm）真空度。进口处为成型套筒，管子实际上是在这里成型。抽真空的目的是防止管子瘪掉。水除了冷却外也是为了平衡压力。

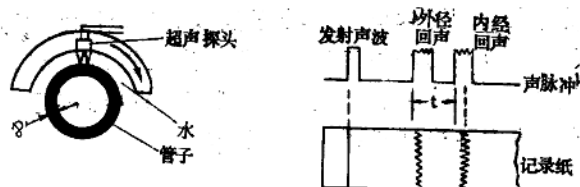
我们认为，这一工序可以保证管子形状，使椭圆度减至最小。

管子出真空水箱后，进入75呎（22.86m）长的激冷水槽，水温40°F（4°C）。管子至此完全定型。然后就进入刻印机（Printer）据厂方介绍，这种刻印法是该厂的两大特点之一。字模经过加热，压在涂有钛白粉的打字纸带上，于是钛白粉的字就刻印在管子内，深度达3密耳（mil 0.076毫米）。而一般印字是印在管子上，不是深入管子内。字模包括管径批号、年月日，班次，操作人员姓名等，以示负责，便于查考。压印机制造商为Blender conair。

刻印后，管子进入超声回旋扫描检测仪（Rotorsonic Scanner）。这是该厂两大特点之二。此仪器是高速旋转的超声波探伤仪。它与一般检测设备不同点是：一般设备用射线探伤只是随机检测，即只能测接触到的厚度。而此仪器围绕管子旋转，每分钟2000转，而发射超声脉冲，达每秒钟4000次。因此几乎将管子全面检查。任何斑点根本逃不过它的监视。该厂展示了各种斑点的标本，例如沙眼、爆皮、厚度超差、蜂窝、裂纹、以至回收料中杂有油污所产生的黑斑。故该厂产品经州政府鉴定，确认可以作煤气管之用。

超声回旋扫描检测仪的工作原理，是一个围绕管子旋转的超声探头，每一个超声脉冲，遇到管子外壁和内壁先后反射一次回声。这三个声波信号，转换成电信号，记录

在记录纸上。示意如下：



人们已知声波在聚乙烯管子中的传播速度，两个回声之间的时间(t)已测出，于是就算出管子的厚度 δ 。探头与管子间盛水，可以防止气泡造成的假象。

此仪器经Du Pont提出由声学仪器公司制造，(Sonic Instruments Inc, New Jersey)。价格每台十万美元。

牵引机是三根成120°角度的链条轮夹住管子拉出。

三、贝克化学公司概况

贝克化学公司(J. T. Baker Chemical Co.)是美国著名的制造实验室用化学品为主的公司，创办于1904年，目前有职工一千二百人。该公司不断向国外发展，在西德、荷兰、墨西哥和巴西设有分厂。该公司认为当前在工业上需要高纯度的化学品，打算供应结构复杂的高难度的超纯有机物品及提供激光方面用的无机大单晶，以满足能源问题的需要。

该公司产品不到万种，以高质量的化学品约3300种为主，其中常用的大路品种为“Baker Analyzed”等约六百种，供应实验室和工厂使用。此外还经营现成特制品和承接特种定货。近年着重研究如下一些门类：

I、仪器分析用溶剂

该公司溶剂产品约一百种，按质量规格可分为八类：

① “Baker Analyzed” (培格分析试剂)——以此商标的溶剂较多，用户也较广。据称1976年曾向5500位的分析化学家普查，获得好评。提请用户比较下列各点进行推销：
i. 验证纯度 (标贴上印的是否实事求是?) ii. 规格合理性 (指标是否包括真正的特性?)
iii. 适用性 (是否已经证实存在什质影响了使用?) iv. 稳定性 (性能演变过程的纪录如何?) v. 当地供应量 (能够买得到吗?)

② 氘化溶剂——如苯等十余种，安瓿装免受潮变质，适用于NMR。质量以含重氢原子百分数表示，如苯—d₆，最低99.99% D。

③ “Resi-Analyzed” (经玻璃器重蒸溶剂)——如醋酸乙酯等17种，用于气相色谱法测定农药等有机残留量。质量指标项目有：四项GC测定 (ECD, FPD测P和S, HaII率测N)，水份，APHA色度，不挥发物和硫酸染黑物。

④ HPLC (高效液相色谱用)——如四氢呋喃等17种。用于紫外或折光率检测器的高效液相色谱法。强调批与批之间、瓶与瓶之间纯度均匀一致保证重现性。溶剂的质量

是获得高分辨和重现性的关键，许多问题都来源于流动相中有：微粒物、高残渣、未知或未控制的水分，和痕量紫外吸水。要求严格生产，细致洗涤瓶、盖、四氟衬垫，还要通过微过滤。质量指标项目有 i. 紫外吸收率(保证所测得的峰是由于样品而不是来自溶剂)，ii. 荧光(控制在450nm并在发射最高点保证荧光检测器的低背景)，iii. 蒸发残渣(少于3 ppm)，iv. 含水量(使极性接近理想并减少保持时间)，v. 折光率(保证用RI检测器的性能重现性好) vi. 物理数据(如溶剂基团，极性指数，比重等)

最近该公司出品 1 加仑(3.81)装HPLC用的无有机什质的水。因一般蒸馏水、三次蒸馏水和交换去离子水仍含有痕量的有机什质，对于有些HPLC不能应用。质量指标有：色谱分析无显著什质峰，由于有机什质引起的紫外吸收控制在0.001nm以下(254nm)，并测定在220nm的最大淋洗峰，荧光什质控制在450nm，作为奎宁碱以ppb计，微生物0.0004，蒸发残渣0.8ppm，此外还有极性指数等，并注明某年某月前使用。

除上述溶剂和水外，还供应HPLC用的五种缓冲盐，如醋酸铵、碳酸铵、磷酸铵、三水醋酸钠、碳酸氢钠。在高效离子交换色谱法中供灵敏梯度淋洗之用。质量指标有：含量、pH、痕量什质(如醋酸铵中Cl、Fe、重金属各少于5 ppm，及1 M水溶液的最高UV吸收率。

⑤LSC(液体闪烁计数器用)——如甲苯等9种。用于配制液体闪烁计数用的混合溶液以测定放射性同位素标记样品。质量指标有：羰基化合物、水和过氧化物(此等什质含量低以保证淬灭性最小，使具有高能量的传递性能。还有APHA色度，灼残和420及380nm的光吸收度，还要测定对氘的计数效率。充氮包装。

⑥Photrex(分光光度法用)——如氯仿等47种。用于紫外红外可见光的光度法，高效液相色谱(紫光检测器)。质量指标有：紫外吸收率、GC含量，痕量什质，红外“窗口”和紫外区域主要波长的吸光值等。产品随附测试图谱都在包装后核对。

⑦ “Instra-Analyzed”(仪器分析用)——如四氯化碳等16种。用于高精度的紫外可见光红外光度法和气相色谱法的分子量结构的测定研究、痕量金属分析、有机化合物的测定和分离。质量指标有：实测的气相色谱、紫外吸收曲线、红外吸收曲线、化学分析项目和大于99%的含量等，质量之高仅次于下述的Ultrex。

⑧ “Ultrex”(超纯物质)——这一类是该厂最引以为荣的纯度最高的化学品。有机无机近百种，其中溶剂有二氧六因吡啶等17种。用于原子吸收法、发射光谱法、气相色谱法，供超痕量元素分析、微粒测定和高级研究之用。每批都有最广泛的实测数据。质量指标除区域精制溶剂含量达99.99%以上外，有近35个分析项目，有色谱、红外、紫外、发射光谱等测定。

I、TLC(薄层色谱用产品)

以薄层色谱法分离复杂的混合物是简捷经济的方法，具有灵敏清晰和重现的优点，并有助于高效液相色谱技术中最佳流动相的测定。

该公司提供用户自行制作TLC板的吸附剂、粘结剂和荧光指示剂等约卅种。吸附剂有氧化铝9F、微晶纤维素、硅藻土、聚酰胺6和硅胶G/HR两种指示剂，如活性硅酸锌和硫化锌—硫化镉，分别于254nm和254nm/366nm显示荧光。质量指标有：pH(10%水的浆状物)、吸附性(邻硝基苯胺毫克/克)、粒度和重金属。

为了使用户省却自行制作的麻烦,还生产两类预涂的薄层色谱用的制品:一类是“Baker flex” Sheets (挠性薄片),另一类是“Baker TLC” Plates (薄板)。挠性薄片以耐磨和耐溶剂为特点,吸附剂涂层有氧化铝、粉状或微晶纤维素、聚酰胺6、硅胶、和纤维素CA—10、CM、DEAE、ECTEOLA、PEI,分加或不加荧光指示剂两种。为了增加痕量分析的灵敏度和较佳分辨率,供应特厚涂层m测试比一般常量为大的样品。薄片尺寸有:20cm×20cm、5cm×20cm、2.5cm×7.5cm、和20cm×40cm。至于薄板以有控制粒度的吸附剂和惰性的无机黏结剂为特点。涂层有氧化铝(层厚250μm及500μm)、微晶纤维素(250μm)、硅胶60(250μm和500μm),也分加或不加荧光指示剂两种。据称出品的硅胶60—F性能和E、Merck硅胶60F254、Analtech's Uniplate 硅胶H250μm以及Whatman's K5硅胶80A作过比较研究,在Dilantin(1)、Secobarbital(2)、和Phenobarbital(3)三者混合物中作分离试验,结果表明:(1)(2)的分离比Whatman的好,而在展开时间上比E·Merck和Whatman都较短。

Ⅱ、MOS级产品

此类电子工业用的特效化学品为制造高得率高质量的“金属氧化物半导体”(MOS)元件所必需。可分为三类:

①酸碱类——如三酸、醋酸、氢氟酸、磷酸、氢氧化铵和缓冲氧化物蚀刻剂($\text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$)。质量以SEMI(即Semiconductor, Equipment & Methods, Institute, Inc.作标准。例如醋酸质量指标有:含量、色度、蒸发残渣、水中溶解度、还原物、氯根、硫酸根、重金属、砷、镍、醋酐、比重以及以ppm计的其他痕量物质23种。

②溶剂类——如丙酮、醋酸丁酯、甲醇、异丙醇、甲苯、三氯乙烯、二甲苯、双氧水等。作为光致抗蚀法沉积、脱膜、晶片脱脂等用。质量要求含流动离子和金属物质都须极低,色度除醋酸丁酯APHA15外其余都是10。

③其他——在电子工业中掩模制造、蚀刻、掺杂、清洗等所用的化学品,大都是分析试剂规格,三氧化二铬、四氯乙烯等增加含钠指标,掺杂用的三溴化硼、氧氯化磷、五氧化磷则介绍用超纯级规格Ultrex。此外在铁氧体、电阻器、电容器、灯、管等制造需用的化学品廿多种大都是“Baker, Analyzed”规格,至于氧化镍、氧化镁、氧化钴等该厂另订热元件用(Thermistor级)规格。

Ⅳ、“VLSI”级产品

这是该公司最近的新门类,称之为电子工业用的现代化的化学品。由于电子器件愈加复杂和线路密度的增高,对高度纯洁的加工材料的要求也越来越严格。过去十年加工技术净化技术以及晶片生产的其他领域都获得巨大进展,但是尽管有了这些进展,许多器件的失效仍然和加工时引进微粒杂质有关。这些微粒导致电子器件的得率明显降低,尤其加工现代化的精细几何图形更是如此。为了解决这个问题,该公司开发VLSI级产品,就是一类高纯度低微粒的化学品。有三酸、四氯乙烯、二甲苯等卅种,并特设技术服务。在生产中在包装中都不存在造成废品的微粒。以电子纯的磷酸和VLSI级磷酸的照相对照,证明两者有着惊人的差异,前者大量微粒,后者几乎没有。再以氢氟酸对比同样如此。通常认为电子纯级的化学品是相当优质,经电子扫描显微镜观察,从双氧水3000倍、

硫酸2500倍、甲醇1350倍、氢氟酸2900倍的图像，微粒杂质大暴露，如用来制造尖端高级技术的器件必然使得率严重低落。还有很重要的事实，微型或亚微型的粒子一旦沉到晶片表面以后，越细就越难除去，因其黏附力极大，从下表可见一斑：

空气中石英微粉在玻璃载片上的相对黏附力

微粒大小 μ	相对黏附力
100	510
50	2159
10	27716
1	674600
0.1	749552300

V、Re Aquat等现成特制品

该公司一直经营配套成组的试剂及供现成使用的特制品。最近又出品石油业标记水用的“Traceanate”和定量测水份用的“Re Aquat”等。以后者为例：这个定量测水份试剂该厂称为滴定法测定水份的一个突破。其它是两种试剂组成，一种是甲醇溶液，另一种是含甲醇碘的滴定剂，如以1立升或2.5立升包装，用去1ml（滴定剂相当于3.5mg水份。无特殊设备和复什手续。滴定结果对照karl-Fisher法符合，但在气味问题上较优，四十多年来分析人员使用karl-Fisher法测定水份，要接触吡啶二氧化硫，而使用本试剂并无令人讨厌气味。而且终点显明可保持20秒以上不消失，因无二氧化硫不致生成黄色 SO_2I^- 复离子，有利于终点的观察。还有优点是应用范围较广，可精密分析许多传统习用滴定法并不适用的品种等。

VI、“Bag-A-Bug”

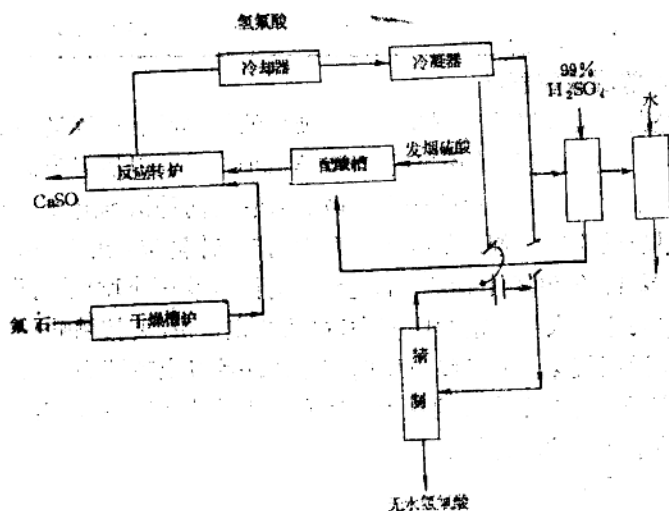
该公司最近新成立园艺用产品部门，这是首创的属于生活资料一类的新产品。“Bag-A-Bug”是捉一种昆虫叫日本甲虫的捕虫剂。该公司以制造超纯化学品的经验导向传递性信息激素的研制，成功地制成了性诱引昆虫入阱的捕虫剂，该厂认为打开了新门类，大有潜力的新市场。

该公司有多种出版物，其中主要的刊物是《化学家—分析家》(Chemist-Analyst)作为开展探讨化学分析方法的工具，和科学界建立友好的联系。除了促进分析化学的技术外，还发表由科学家们执笔日常实验室问题的解答。

四、联合化学公司巴吞鲁日氟碳化合物工厂

联合化学公司在美国共有十个工厂生产氟化学产品，其中在新泽西州的伊丽莎白(Elizabeth)生产氟碳化合物11, 12, 22及聚合物聚四氟乙烯(商品名Halon)，聚三氟氯乙烯以及三氟氯乙烯—乙烯共聚体(商品名Halar)。在新泽西州的Metuchen

亦有含氟聚合物工厂，在伊利诺斯州的Metropolis工厂生产元素氟，六氟化铀，六氟化硫，五氟化碘，五氟化锑，特拉华州（Delaware）的克莱蒙特（Claymont）工厂生产氟磺酸和三氟化硼。其它厂则生产致冷剂和氢氟酸。联合化学公司在新泽西州莫里斯城（Morristown）的研究中心也把氟化学作为研究的一个重要领域。巴吞鲁日氟碳化合物工厂的产品有无水氢氟酸，70%有水氢氟酸，硫酸，盐酸，致冷剂113，114，11，12，22，1113（三氟氯乙烯）152A等。（Elizabeth厂和Baton Rouge二厂都生产致冷剂11，12，22，另外在Illinois州的丹维尔（Danville）工厂则只生产致冷剂11和12）这三家生产氟碳化合物的工厂，流程基本相同，只是同时生产致冷剂22的工厂，由于反应压力较高，选材有所不同而已。



无水氢氟酸流程图

巴吞鲁日工厂从1945年开始生产氢氟酸。以后又生产氟碳化合物，11，12，再生产氟碳化合物113，22和三氟氯乙烯单体。

制备氢氟酸用的氟石来自西班牙，南非，墨西哥和美国本部，含 CaF_2 96%。该厂对原料的处理非常重视，原料含水在8%左右，在一台直径约一米长10米的倾斜炉中直接喷入天然气燃烧，进行干燥，并把有机物烧掉。干燥后的氟石和燃烧尾气分离后，进入另一倾斜的转炉中用炉外喷水冷却，然后进入料仓贮藏。氟化氢反应炉是用天然气燃烧外加热炉子，直径约1.5米，长5—6米，共有6台炉子，每台，每天产量约为10吨。硫酸，氟石的进口和反应气出口均在炉子一端。炉内保持轻微负压（2英寸水柱），反应得的气体经冷却、冷凝，然后经蒸馏精制得到无水氢氟酸，冷凝器中的不凝气及蒸馏塔的低沸点部分汇合用浓硫酸洗涤（洗涤液回至配酸槽循环至反应器），尾气再用水洗涤。

反应炉内置有铁轨，以防止物料结块。出口处的硫酸钙温度约500℃，炉子寿命为1年到2年，最长2年半。

硫酸钙用作建筑材料的表面硬化剂，正在试验用纯度不高的盐酸制成 CaCl_2 ，代替硫酸钡作为石油钻井的高比重泥浆，据说效果很好，在盖斯麦（Geismar-）工厂的无水氢氟酸炉子，为最新设计，据说有内返渣设备，能力为巴吞鲁日厂的六倍，氟的回收率达到98%。

氟碳化合物

联合化学公司对氟碳化合物有自己的一套命名方法，商品名为Genetron，其后四位数字用B C H F表示，（除第一位数字外，其余三位数字和Du Pont命名法相同）

B = 双键数

C = C 原子数 - 1

H = H原子数 + 1

F = F 原子

平衡 = Cl原子

11 = 0011 CFCI_3

12 = 0012 CF_2Cl_2

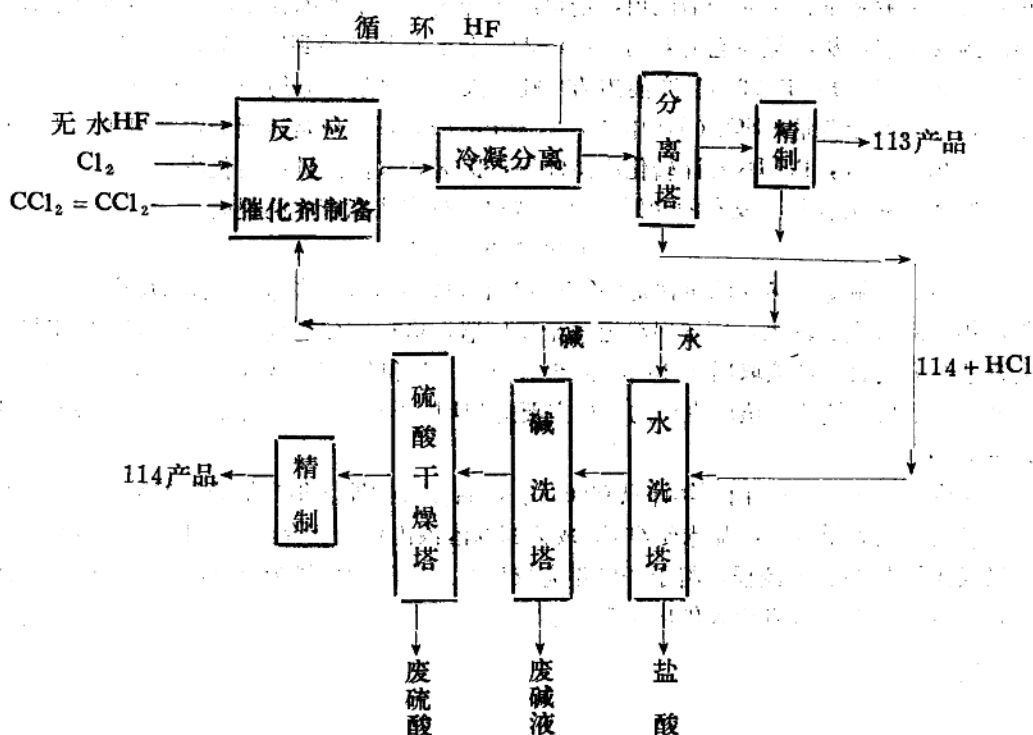
22 = 0022 CHF_2Cl

113 = 0113 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$

114 = 0114 $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$

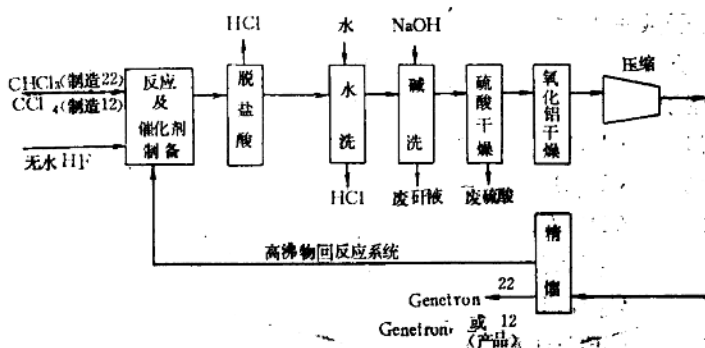
1113 = 1113 $\text{ClFC}=\text{CF}_2$

Genetron 113/114 制造流程图



无水氢氟酸，四氯乙烯和氯气在压力下进行反应，以 SbCl_5 为催化剂，生成113，114， HCl 和其他副产品。将粗产品冷凝，回收未反应的氢氟酸，然后将113，114和 HCl 通过部分液化进行粗分。113通过精馏而得到纯品，114和盐酸用水除去盐酸，再经蒸馏而得到纯品。113和114中的杂质均为ppm级，所有精制中的有机副产物均回到反应系统中去，蒸馏每班工人，用气动仪表自动控制，产率以有机物计，为97—98%，以 HF ， Cl_2 等原料计为90—91%，开工率95%。生产能力，113和114合计可达80吨/天其中113最高可达70吨/天，114最高可达35吨/天。

Genetron 22/12流程图



此流程的特点是在反应后加低温蒸馏，可得到高透明很纯的盐酸（Crystal grad）可在食品工业和钢铁工业作清洗用，所得的致冷剂可用于速冻食品，而 HF 可从底部导出回到反应釜，从而提高它的利用率，F-22的包装可从15磅到2000磅。F-22的反应温度为 $140^\circ\text{—}150^\circ\text{F}$ ，F-22的生产能力为35吨/天，催化剂寿命约一年。反应关键在于控制原料中的水分含量， SO_2 （ HF 中）应不大于0.02%，反应是连续的，每班1个人，产率可达90—95%，以 CHCl_3 计转化率 $>95\%$ ，以无水氢氟酸计，转化率 $<95\%$ 。

制备氟碳化合物，成本的80%为原料费用，故应注意产率的提高。

Genetron 1113

1113（三氟氯乙烯）的单体是将C7-113用金属 Zn 为脱氯剂脱氯制得，反应是间歇操作，粗产品被送去蒸馏。塔釜出料返回至反应器，塔顶馏分送到另一蒸馏塔，精馏塔底馏分排至大气而从塔顶取出1113单体，然后经 H_2SO_4 和 Al_2O_3 干燥冷凝，不凝性气体排至大气，蒸馏是连续的，该厂生产的1113主要运到Elizabeth工厂进行聚合，也在医药上用作麻醉剂。

反应每班1人，产率以 Zn 计只有80%。产品没有酸性。年产量为1000吨。开工率95%以上，回收甲醇时，加水使 ZnCl_2 成为65%溶液出售，据介绍，他们正在发展一种用氢气代替 Zn 脱氯的流程，将于1981年完成生产。硫酸的原料为硫磺，日产300吨，所有反应热均加以充分利用来供应全厂的蒸气。

附

美国氟碳化合物市场分配情况

用途	1980年占%	估计增长%
1、冷冻剂、空调	40	324%
2、新用途	10	8%
3、发泡剂*	17	3%
4、溶剂**	16	5~6%
5、气溶胶***	2	—
6、精细****	15%	

美国1980年市场销售量300~325千吨

生产能力约50万吨生产约32万吨。

*主要是聚氨酯硬泡用。

**电子系统，太空设备，光学设备的清洗用。

***估计全部取代氯化物因耗能量少。

****作单体，消毒气体，快速冷冻。

氟碳

名称	产品	主要用途
CFC—11	CCl_3F	冷藏、发泡
CFC—12	CCl_2F_2	冷藏、空调
CFC—22	CHClF_2	冷藏、空调、聚合物、四氟乙稀单体。
CFC—113	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	溶剂
CFC—114	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	发泡、气溶胶

五、联合化学公司甲苯二异氰酸酯

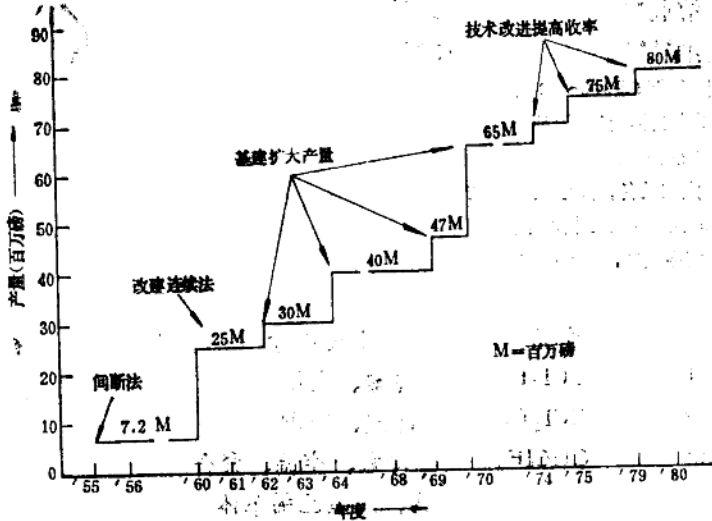
一九八〇年十月二十一日，我们访问了联合化学公司（Allied Chemical Corp.）的甲苯二异氰酸酯厂，该厂位于西弗吉尼亚州的芒兹维尔（Moundsville）。1955年投产，目前年产3.6万吨甲苯二异氰酸酯。该厂甲苯二异氰酸酯逐年增长情况见表一。

表一、甲苯二异氰酸酯增长表

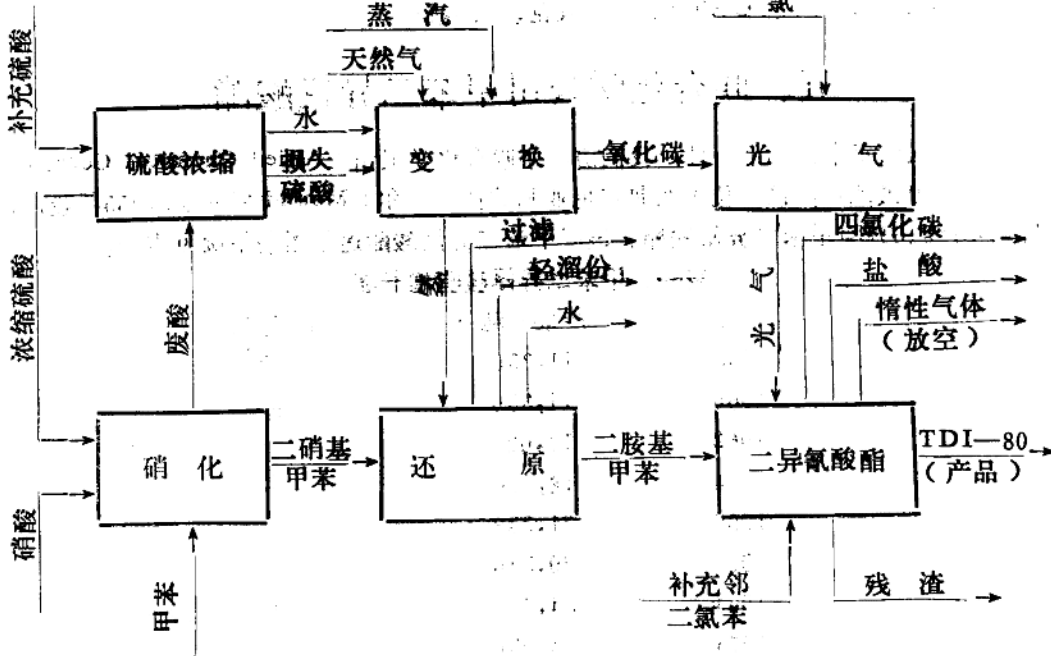
年度	产量（吨）	生产方式
1955	11,350	间断
1960	11,350	连续
1962	13,620	"
1964	18,160	"
1969	21,338	"
1971	29,510	"
1974	34,050	"
1975	34,050	"
1979	46,320	"

该厂生产技术先后出售与日本的武田制药 (Takeda Ind) (1961), 加拿大联合化学公司 (1964), 意大利的 S. P. A. 公司 Montedison (1971年) 建成生产装置。

生产过程是连续的。原料用色谱在线分析, 自动控制。安全方面有严密的监测系统, 如现场有CO自动报警器; 光气 (可测量到0.075ppm) 和甲苯二异氰酸酯 (可测量到0.2ppm) 有微量自动分析仪器遍布现场。但由于该厂就地几经扩建 (参见图一), 比较拥挤。整个生产工艺流程见图二。现分别介绍如下:



图一 Moundville厂甲苯二异氰酸酯逐年产量增长情况



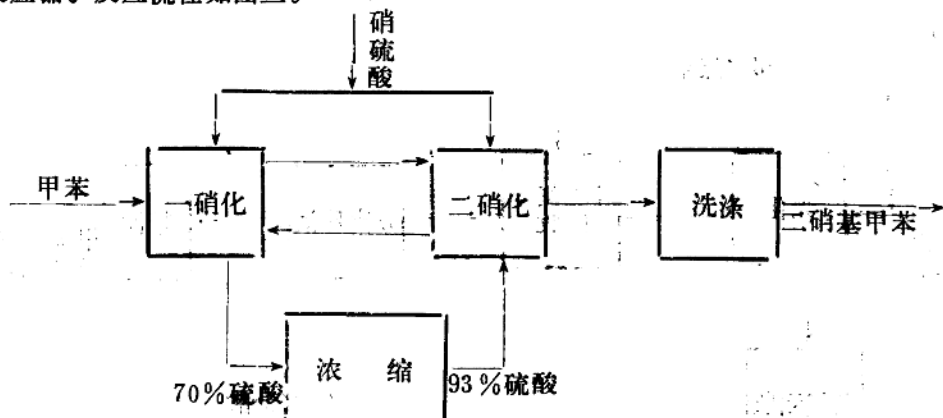
图二 甲苯二异氰酸酯工艺流程图

(一) 光气制备

由联合化学公司Moundville南厂来之液氯,经蒸发成气氯与由天然气变换、净化所得的一氧化碳混合,经过装有催化剂(活性炭)的反应器即生成光气,冷凝贮存备用。光气输送用泵输送,计量用孔板流量计。采用催化剂合成光气原因在于由此所得的光气纯度高,杂质少。

(二) 甲苯硝化

硝化级甲苯从各石油化工厂用船运来贮存备用。98%硝酸用槽车运来。先用80%硫酸配制成的硝硫混酸将甲苯硝化成一硝基甲苯。再用93%浓硫酸配制成的硝硫混酸硝化为二硝基甲苯,硝化温度76°C,硝化采用连续硝化,有四个一硝化反应器、六个二硝化反应器。反应流程如图三。



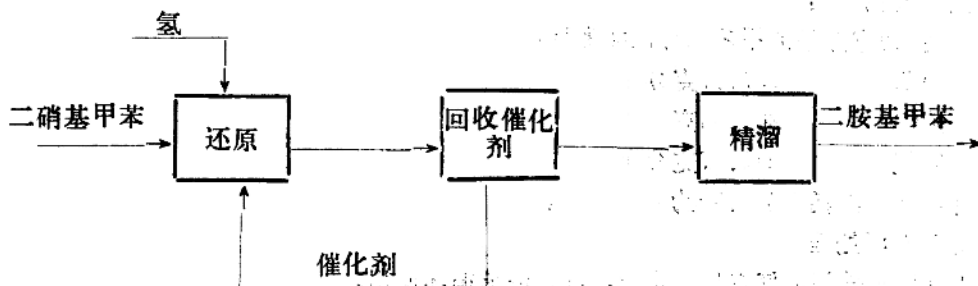
图三 甲苯硝化流程图

硝化物分出后,用水洗涤,再用碳酸钠溶液洗涤,再用水洗,然后经棉布过滤去水,送去还原。

稀硫酸用燃气直接带走水份浓缩

(三) 二硝基甲苯还原

将脱水后的二硝基甲苯进行加氢还原,以钯负载于活性炭上作催化剂,钯的浓度约5%(成浆状),加氢还原压力40—50磅/吋²(2.8—3.5公斤/厘米²)。氢化分两步进行。反应后物料用叶片过滤器过滤,回收催化剂。粗二胺基甲苯进入精馏器,去除低沸点物后,贮存备用。流程如图四。

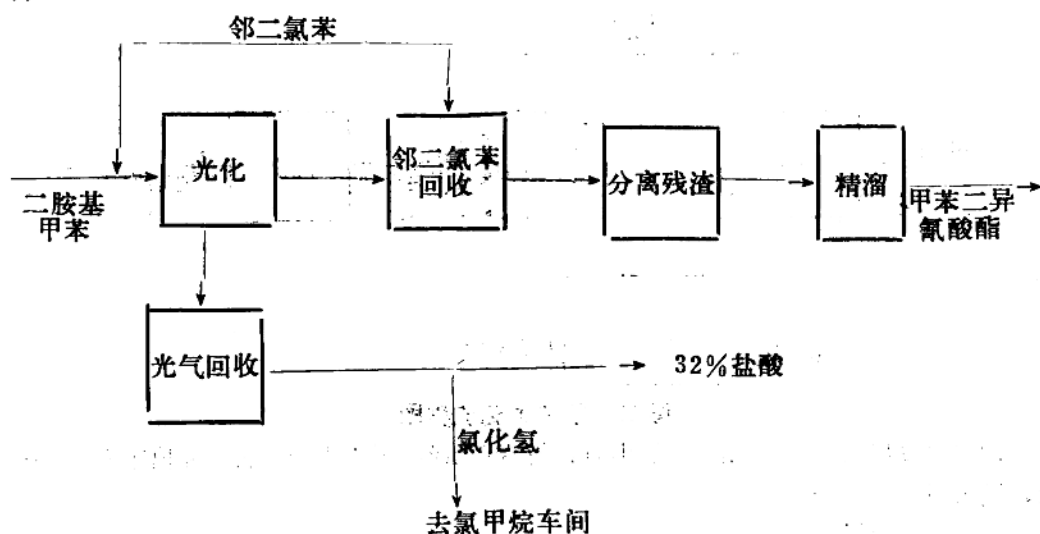


图四 二硝基甲苯还原流程

所用氢气可用电解食盐副产氢气,亦可用天然气转化制得的氢,要求纯度 $>99.9\%$,不含二氧化碳, $\text{CH}_4 < 0.05\%$, $\text{CO} < 1 \text{ ppm}$ 。钨催化剂的毒物是汞及一氧化碳,主要是降低氯化速度。一般氢气通过碘化银及分子筛纯化。

(四) 光化

二胺基甲苯与邻二氯苯配制成一定浓度(按制得的甲苯二异氰酸酯在光化液中浓度 $\leq 20\%$)溶液送入第一光化反应器,并同时送入液体光气,在反应器即生成甲氨酰氯(Carbamyl Chloride)化合物,然后进入第二光化反应器并分离出光气,再进入第三反应器,转化为二异氰酸酯(三个反应器反应温度依次升高),盐酸气送生产甲烷氯化物车间,或吸收成32%盐酸液。蒸馏回收邻二氯苯并连续蒸馏精制二异氰酸酯见图五,所得成品加稳定剂后包装。残渣为间断除去,残渣热值为煤的70~80%,与煤混合作燃料用。



图五 二胺基甲苯光化流程

(五) NACC、5050制备

NACC、5050是联合化学公司的一种商品牌号,它由二丙基丙二醇与甲苯二异氰酸酯混合制成。

(六) 消耗定额

以制备100克分子的甲苯二异氰酸酯计:

甲苯	127.97克分子
硝酸	265.88克分子
氯气	242.17克分子

估计新建厂消耗定额可降约3~5%。

(七) 三废处理

(1) 稀硫酸用燃气直接带走水,进行浓缩循环使用。

(2) 硝化污水及还原污水用活性炭移动床吸附,燃烧再生处理,再生温度