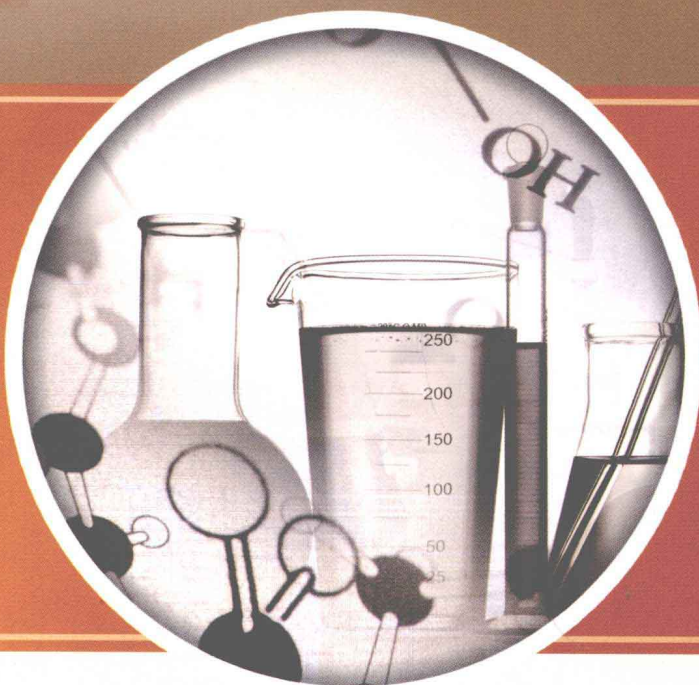


化工史话

HUAGONG SHIHUA

凌永乐 编著



石油工业出版社

化 工 史 话

凌永乐 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了数十种化学工业产品的创造和发展的历史过程,合并成40篇,包括三酸两碱和橡胶、塑料、化学纤维三大合成材料以及医药、农药、化肥、油脂、洗涤剂等化工产品。书中介绍了丰富的化学知识和事物发现的许多哲理,可供广大从事化学加工生产的操作人员、技术人员和研究人员阅读,也可作为大学、中学的化学教学参考书以及科普读物。

图书在版编目(CIP)数据

化工史话/凌永乐编著.

北京:石油工业出版社,2011.10

ISBN 978-7-5021-8741-5

I. 化…

II. 凌…

III. 化学工业-工业史-世界-普及读物

IV. F416.7-49

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第208428号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010)64523585 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2011年10月第1版 2011年10月第1次印刷

787×960毫米 开本:1/16 印张:13.25

字数:210千字

定价:30.00元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

科学技术发展史是一个继一个科学技术工作者不断揭露矛盾、认识矛盾和解决矛盾的历史。就拿我们现今使用的一根火柴来说,且不谈远古时代的钻木取火、燧石取火、阳隧取火,单就现代的化学方法取火而言,经历了一个半世纪,是在不断揭露、认识和解决了火和安全、无害、无毒、携带和使用方便等方面的矛盾后才获得的。

科学技术中到处存在着矛盾。有没有慧眼认识矛盾、有没有意志揭露矛盾、有没有毅力解决矛盾、是科学技术工作者在科学技术发展中成功与失败的关键。成功得来是不易的,往往却又是偶然的。科学技术工作者在长期实验和实践中受到客观事物出乎意外的或无关的变化启发,进行分析、综合、判断和推理的一系列思维活动后,再进行实验和检验取得成功。这种成功的偶然性是寓于长期实验和实践中的,是寓于坚强的意志和不懈的努力中的。法国化学家、微生物学家巴斯德(Louis Pasteur, 1822—1895)有句名言:机遇偏向有心人。在科学实验和生产实践中往往会出现意外的或无关的变化,如果对它视而不见、不加思考,就不会成功,也不存在偶然性了。高压聚乙烯塑料的发明是在前人高压实验研究的基础上开始的,最初是在没有打算进行聚合乙烯的实验中获得的,而在打算进行聚合乙烯的实验中却没有获得,但在再次打算进行聚合乙烯的实验中却因高压设备漏气而取得成功。这里面就有偶然性和必然性,是实践和思维活动相结合取得的。

社会的需求是科学技术发展的动力,科学知识和理论的研究是技术成功的基础。在第二次世界大战期间,日本占领了盛产天然橡胶的东南亚,切断了橡胶的供应,汽车和飞机需要大量的橡胶轮胎,高分子化学和聚合物化学理论的研究出现,使人造橡胶诞生了。

学习科学技术可以使人增长知识和技能,阅读科学技术史会使人增加智

慧和计谋,我本着这个目的编写了本书。

书中有些内容曾在《中国化工报》、《化工之友》、《化学教育》等报刊中发表过,经收集整理成册。作者力求做到史料准确、通俗易懂、雅俗共赏,但仍不免出现缺点和错误,敬请广大读者予以批评指正。

书中字里行间附有括号的数字标明本书各篇序号,供读者查阅。

凌永乐

2011 年 于北京化工大学

目 录

1 路布兰改进前人方法制碱	
开辟现代化学工业生产	(1)
2 苏尔维完善氨碱法	
奠定制碱工业生产	(6)
3 范旭东创建永利化学工业公司	
奠基中国化学工业	(10)
4 侯德榜创侯氏碱法	
为世界制碱技术开辟新纪元	(14)
5 卡斯特纳创汞极电解食盐水	
一“电”三得:氢氧化钠、盐酸和金属钠	(18)
6 哈伯不懈合成氨	
完成氮的固定	(23)
7 库尔曼创氧化氨法	
硝酸新法生产	(27)
8 罗布克有识造铅室	
开创现代硫酸工业生产	(32)
9 法尔保偶然得糖精	
甜剂随后出现	(39)
10 吴蕴初奋发制味精	
“天”字号化工厂相继创建	(43)
11 萨巴捷勤思创催化氢化	
液油成固脂	(48)

12	威尔逊弃废得乙炔 成为工业气体和原料	(53)
13	瓦克配制药剂抓住“魔鬼” 一根火柴得来不易	(57)
14	伊斯曼大胆制胶卷 柯达遍布世界各地	(63)
15	冈瑟首先制得磺酸盐 肥皂被洗衣粉逐渐取代	(67)
16	伏打据理创造电堆和电冕 化学能转换为电能	(73)
17	诺贝尔无畏制炸药 聚富奖精英	(80)
18	霍夫曼医治父病制成阿司匹林 事实有争议	(85)
19	多马克如愿制得百浪多息 开辟磺胺药剂生产	(89)
20	弗莱明慧眼识青霉 挽救千万病人	(92)
21	瓦克斯曼虚假发现链霉素 真相被揭露	(96)
22	施拉德制成含磷灭虫农药 取代滴滴涕和六六六	(99)
23	维勒合成尿素摧毁有机化合物的生命力论 成为今天含氮肥料	(104)
24	贝塞麦与西门子和马丁各自创建转炉和平炉 现代炼钢法出现	(108)

25	霍尔和埃鲁各自创电解法制铝	
	现代制铝法出现	(113)
26	默多克最先制取煤气用于照明	
	各种工业气体随后出现	(118)
27	布兰德首先发现萘	
	打开煤焦油宝库	(122)
28	伯顿和霍德里先后创裂化和裂解	
	开拓石油化学加工	(128)
29	贝吉乌斯成功将煤转变成汽油	
	实现煤变油	(134)
30	帕金意外得“锦葵”	
	开辟合成染料途径	(138)
31	拜尔和诺伊曼与格雷伯和利伯曼智取靛蓝和茜素	
	天然染料获得人工制造	(142)
32	古德意倾产寻“火神”	
	橡胶得硫化	(148)
33	哈里斯利用臭氧研究天然橡胶	
	多种人造橡胶随后产生	(152)
34	克罗斯和比万共同创制粘胶纤维	
	多种人造纤维诞生	(159)
35	卡罗泽斯潜心研制尼龙	
	树立合成纤维里程碑	(165)
36	樱田一郎、李升基和矢野将英共同制得聚乙烯醇缩甲醛纤维	
	涤纶和腈纶随维纶后产生	(169)
37	贝克兰德合成电木	
	赛过赛璐珞	(174)

38	克拉特和西蒙各自制成聚氯乙烯和聚苯乙烯 热塑性塑料继热固性塑料后产生	(178)
39	齐格勒和纳塔各自提供催化剂 聚丙烯随低压聚乙烯生产	(182)
40	普卢姆凯特和卡尔保摩各自创制特富隆和佩斯皮克斯 塑料王和有机玻璃出现	(187)
	人名索引	(192)
	关键名词索引	(200)

1 路布兰改进前人方法制碱

● 开辟现代化学工业生产

纯碱,有时简称碱,从英文译音称苏打(soda),化学成分是碳酸钠(Na_2CO_3),在自然界广泛存在,分布于全世界各地。它们大都蕴藏在地表碱湖和露出地表的矿床中,如非洲埃及首都开罗附近的碱旱谷(Wady Natron)、美国怀俄明(Wyoming)州西南部的天然碱矿床、欧洲匈牙利的碱湖,都很闻名。我国内蒙古的鄂托克旗碱湖群也很有名。在那些全年下不了两三次雨的地方,一到秋天整日整夜地刮大风,冬天的寒冷季节来临后,湖水中含有的碱都结成冰楞似的,上面铺盖着一层似雪的碱霜。人们把它取出来,就近进行一些粗加工,做成一块一块的,用牲畜驮上,运集到张家口和古北口,然后转运全国各地。这就是曾经闻名的“口碱”。

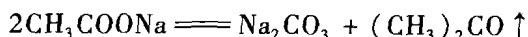
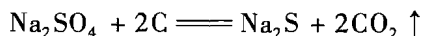
许多植物体中含有碳酸钾和碳酸钠,特别是生长在盐碱地、海岸和海中的植物,吸收土壤或海水中的钠离子(Na^+),当它们腐烂或被烧成灰烬后,其中就含有碳酸钠,含量可高达30%。我国四百多年前明朝医药学家李时珍(1518—1593)撰写的《本草纲目》中就写到:“采蒿蓼之属,晒干,烧灰,以原水淋汁。”用今天的话说,就是把草晒干后烧成灰,然后把灰泡在水里,淋出汁来,汁里就有碱。书中还写到它的用途:“去垢,发面。”这也正是碱曾在我们日常生活中的用途。

欧洲人也知道从淋海草灰汁液中提取碱。可是,随着18世纪中期工业革命从英国开始后,纺织、造纸、制皂、玻璃、印染等工业需求碱量剧增,单纯依靠天然碱和从植物灰中提取的量明显不足,这就需要人工生产。

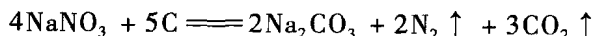
化学家们根据分析认识到普通食盐氯化钠(NaCl)和纯碱中含有共同成分,就开始着手将食盐转变成纯碱的尝试。

1737年法国化学家迪阿梅尔迪蒙索(Henri Louis Duhamel du Monceau, 1700—1781)先将食盐与硫酸(H_2SO_4)共热,得到硫酸钠(Na_2SO_4),再将硫

酸钠与木炭共热,生成硫化钠(Na_2S)和二氧化碳气体(CO_2)。再用醋酸(CH_3COOH)将硫化钠转变成醋酸钠(CH_3COONa)后加强热,醋酸钠放出丙酮($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)蒸气后,留下纯碱,在实验室完成人工制取纯碱的过程,用化学反应方程式表示如下:

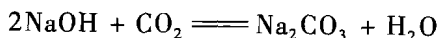
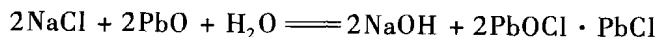


他还用硝酸(HNO_3)与食盐作用,也获得纯碱:



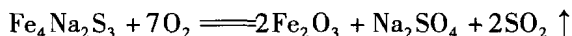
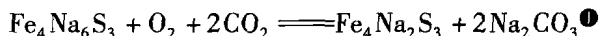
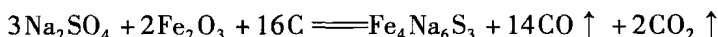
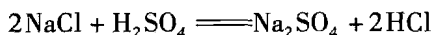
式中 NOCl 是氯化亚硝酰,是王水的组成成分。

接着,1773 年瑞典药剂师、化学家舍勒(Carr Wilhelm Scheele, 1742—1786)将食盐溶液滤过氧化铅(PbO),形成苛性碱(氢氧化钠 NaOH)溶液,暴露在空气中吸收二氧化碳气体,得到黄色氯氧化铅($\text{PbOCl} \cdot \text{PbCl}$)沉淀和碳酸钠溶液:



1780 年英国化学家基尔(James Keir, 1735—1820)曾用这个方法在都得里(Dudley)建立了一座生产纯碱和肥皂的工厂,在英国打开纯碱商业化的市场。

1777 年,法国神父马厚比(Joseph Francois Marie Malherbe, 1733—1827)将食盐用硫酸转变成硫酸钠后,再将硫酸钠、木炭和铁屑混合灼热,使产物暴露在空气中,然后用水浸取,得到碳酸钠,1779 年建厂生产。后来法国药理学教授科普(Emil Kopp, 1817—1875)改进了这一制碱方法,用氧化铁(Fe_2O_3)代替铁屑。他的方法传到英国后建厂生产,每年纯碱产量已达数千吨。这一生产过程分四步,化学反应如下式表示:



这已经出现现代化工生产的萌芽,使生产过程中产生的副产物能够回收利用,降低了生产成本。

同一个时期,1778年,法国自然史教授德拉梅泰里(Jean Claude De la Metherie, 1743—1817)提出与迪阿梅尔迪蒙索同样的方法,1779年在巴黎郊区建厂生产。这和马厚比等人的方法一样,因消耗硫酸的量大和产品不纯而停产。

法国科学院在1783年以1200里弗尔(livre,法国货币单位法郎的旧名,当时1里弗尔约合40美元)悬赏征求制造纯碱的方法,以适应当时法国肥皂、纺织、漂染等工业的需要。

1789年法国奥尔良省公爵(Duc d'Orléans)的私人医生路布兰(Nicols Leblanc, 1742—1806)修改了前人的制碱方法,1791年获得专利并得到奥尔良省公爵的资助,在巴黎近郊圣德尼(St. Denis)建立日产250~300千克的碱厂。

路布兰在青年时代曾跟从一位药剂师当学徒,后来进入巴黎外科医学院学习,1780年成为奥尔良省公爵的私人医生。当时欧洲的药剂师、医生多数是化学家或化学工作者,他们在配备各种药剂时进行化学实验。

法国科学院组成一个委员会审定了路布兰的制碱方法,所用原料还是食盐、硫酸和木炭,另外还有石灰石(CaCO_3)。生产操作过程主要分三步:第一步还是将食盐与硫酸作用,生成硫酸钠;第二步是将硫酸钠、木炭和石灰石共同放入回转炉中加强热: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO} \uparrow$, $\text{NaS} + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS}$,产生一种黑色的熔体,冷却后成黑灰,实际是碳酸钠、硫化钙和木炭的混合物,含碳酸钠17%~20%(图1-1);第三步将此黑灰用净水浸泡后滗取溶液。

1793年11月6日奥尔良省公爵被当时法国爆发的资产阶级革命党人

^① Charles C. Gillispie. The Discovery of the Leblanc Process. Isis, 1957, 48(2): 152-170.

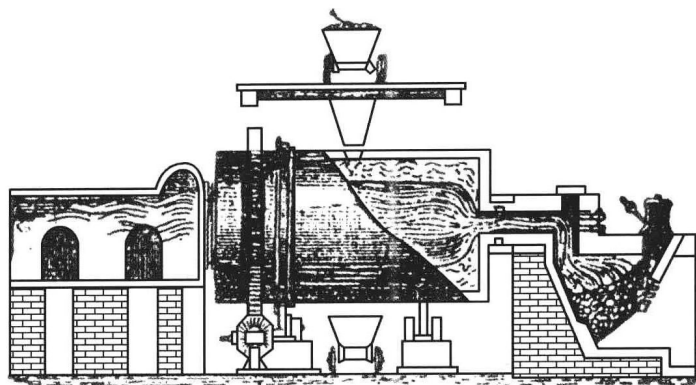


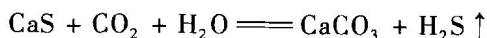
图 1-1 路布兰制造黑灰的回转炉

送上断头台,1794 年 1 月 28 日圣德尼厂被没收。路布兰没有领到奖金,虽然 1801 年圣德尼厂拨归他经营,但那时他已穷困得难以生存,不得不进入救济院,1806 年自杀身亡。

路布兰死了,他创建的工厂被没收了,但他的制碱方法仍在法国马赛 (Marseille) 和其他几个城市里陆续建厂应用,后来在德国、奥地利也相继建起按他的制碱方法生产的工厂。在英国具有比法国更多、更大的纺织工业,需要纯碱量大,英国化学家坦南特 (Smithson Tennant, 1761—1815) 在 1818 年引进路布兰的制碱法在圣罗洛克斯 (St. Rollox) 建厂。1823 年英国政府宣布食盐免税,促进了英国以食盐为原料的化学工业生产。化学工业企业家马斯普拉特 (James Muspratt, 1793—1886) 抓住这个时机先后在英国著名城市利物浦 (Liverpool)、牛顿 (Newton)、佛来明顿 (Flemington) 等地建厂。到 1886 年,英国已用路布兰法生产出千百万吨纯碱。黑灰中的纯碱含量提高到 41%, 1830 年开始生产出白灰,即无水碳酸钠,溶于水后结晶析出含水结晶体。

路布兰制碱法生产的副产品氯化氢气体最初是被排放到大气中的,后来由于对环境污染严重,英国议会通过管理条例,迫使生产者必须设法回收。1836 年肥皂制造商戈西奇 (William Gossage, 1799—1877) 创造了用焦炭充填的洗涤塔,使上升的氯化氢气体被下降的水吸收,得到盐酸。1866 年生产工作者迪肯 (Henry Deacon, 1822—1876) 和赫特 (Ferdinand Hurter,

1844—1896)将此氯化氢气体与预热的空气混合通过铜或锰的氧化物(作为催化剂),转变成氯气: $4\text{HCl} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Cu/MnO}_2} 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 \uparrow$,然后将获得的氯气用石灰水吸收,制成漂白液,取得专利。1822年工业化学家钱斯(Alexander Macomb Chance, 1844—1917)将含有二氧化碳的烟道气体通入废料中,使废料中硫化钙转变成硫化氢(H_2S),然后再氧化成硫黄:



这样不仅将产生的副产物回收利用,而且除去了污染环境的产物,开辟了现代化学工业生产道路。

1814年,路布兰死后8年,一尊路布兰的塑像竖立在巴黎工艺学院,留给人们怀念(图1-2)。

路布兰制碱法虽然盛行一时,但是仍存在不少缺点,主要是反应过程在固体中进行、需要高温、设备生产能力小、腐蚀严重、原料利用不充分、工人劳动条件恶劣、纯碱质量不佳等等。于是生产者们争相研究其他制碱方法。这是科学技术发展的必然趋势。

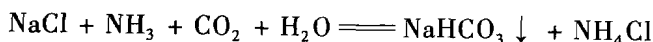


图1-2 路布兰塑像

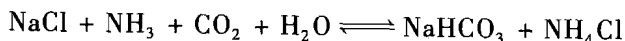
2 苏尔维完善氨碱法

● 奠定制碱工业生产

改变路布兰制碱法获得成功的是比利时人欧内斯特·苏尔维(Ernest Solvay, 1838—1922), 他是一位精制食盐厂商人的儿子, 从小身体羸弱, 只上过几年小学, 就回家作他父亲的帮手, 观察家庭精制食盐厂中食盐的溶解、浓缩、结晶等过程, 劳作之余, 自学电学和化学, 还进行一些实验。他 21 岁时到一位舅父的煤气厂工作, 在净化煤气、分离煤焦油、调节压力等方面做出一些改进, 赢得厂方股东们的赞誉, 获得奖金。他在洗涤煤气的废水过程中发现有氨和二氧化碳气体。当时氨的合成还没有实现, 价格昂贵。于是他着手解决洗涤废水中氨的浓缩问题。他采用徐徐加热的办法, 赶出废水中的氨和二氧化碳气体, 用净水吸收。在用普通水进行多次试验后, 想到用食盐水也许效果更好。出乎意料之外, 他惊奇地发现食盐水吸收氨和二氧化碳后出现了白色沉淀。他意识到这是生成了碳酸氢钠(NaHCO_3)。因为它是白色, 不易溶于水, 所以产生白色沉淀:

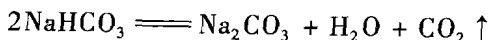


实际上这是一个可逆反应:



当温度较低为 30°C 左右时, 反应向右进行生成 NaHCO_3 ; 当温度达 70°C 以上时, 反应向左进行。因为他的试验是在温度较低的情况下进行的, 所以生成了白色沉淀 NaHCO_3 。

将碳酸氢钠稍稍加热后就得到碳酸钠:



苏尔维决定继续他的研究工作, 希望能得到一种有效利用废水中氨的

方法。

1861年4月15日,苏尔维获得了他的第一项专利“用海盐、氨和二氧化碳生产碳酸钠的工业方法”。这时,他刚满23岁。

1863年苏尔维和比他小两岁的弟弟阿尔弗内德·苏尔维(Alfred Solvay)合作,集资在库莱特(Couillet)建厂,1865年开工,1866年日产纯碱1.5吨。1867年该厂产品获巴黎博览会铜质奖章,1876年获维也纳博览会奖章,此法被正式命名为苏尔维法,也称氨碱法。1869年厂房扩建一倍,产量增加三倍,使纯碱价格大幅度下降。科学技术就是这样造福于人类的。

氨碱法并不是苏尔维首先创造的,也不是苏尔维首先利用这一方法建厂生产纯碱的。根据法国物理学家、工程师菲涅尔(Augustin Jean Fresnel, 1788—1827)来往的信件,说明早在1811年,他从事使他成名的数学物理学研究的前几年一直从事化学研究,已经发现了这个制碱的反应,但是没有计划将这一方法投入工业生产。早在1836年,一位英国人托姆(John Thom)在英国苏格兰按此法建厂生产纯碱,两年后停产。1838年又有两位英国人戴尔(H. G. Dyar)和赫明(J. Hemming)在伦敦按此方法建厂生产,很快就被迫停产。1840—1842年间将路布兰制碱法引进英国的企业家马斯普拉特将他在英国牛顿建立的碱厂改用氨碱法制碱,两年后损失8千英镑。1854年两位法国人施劳辛(T. Schioesig)和劳兰德(E. Rolland)在巴黎建厂,按氨碱法生产,不久也破产了。其主要问题都在氨的流失。

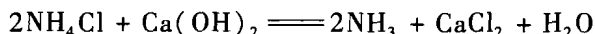
实际上苏尔维兄弟也并不是一帆风顺,建厂开工后许多问题接踵而至,如二氧化碳气体不能被充分吸收,氨的蒸馏也出现故障,等等。但兄弟俩毫不气馁,经常是夜以继日地工作,欧内斯特是工程师、设计师、化学家、修理工,而阿尔弗内德是宣传员、出纳员和销售员,一人身兼数职。

苏尔维取得成功,不仅在于他的辛勤劳动,还在于他对气体、液体的处理有实践经验。他在舅父经营的煤气厂里工作期间,经常接触化工技术和化工问题,获得了不少的实践知识,用他自己的一句话说:“我是在氨气中培育成长的。”^①他逃过了一次管道泄漏气体爆炸的伤害,可以说他是在实践中幸运地成长起来的。据说,他曾表示完全不知道所有早先一些人利用

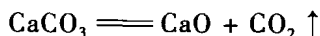
① 白思慕.“业余化学家”苏尔维.中国化工报,2003-02-28(B3).

氨碱法制造纯碱失败的事情,并且说如果知道的话就可能不再尝试了。

苏尔维凭实践取得成功的关键是设置了一座碳化塔(图2-1),使二氧化碳气体从塔底上升与塔顶淋下的饱和并加压的氨盐水相接触,生成碳酸氢钠沉淀并迅速转移,形成连续生产,减少了氨的流失。反应后的母液中含有氯化铵(NH_4Cl),通入石灰水,主要生成氨,可以回收利用。



二氧化碳一部分可由焙烧碳酸氢钠得来,但绝大部分依靠煅烧石灰石分解产物供应:



苏尔维的成功还在于将生产特许权在1872年交给居住在英国的技术精湛的英籍德国化工专家门德(Ludwig Mond, 1839—1909)和英国化工企业家卜内勒(John Tomlinson Brunner, 1842—1919)。他们二人合作建立后来闻名的、以他们二人姓氏命名的卜内门制碱公司,先后在英国、法国建立苏尔维法制碱厂。门德为沉淀的碳酸氢钠设计了转动过滤器,安装了连续的氨的蒸馏室,控制反应的温度、压力和浓度等等,使苏尔维制碱法渐趋完善,推广到全世界。1884—1885年间,利用苏尔维法制纯碱的工厂先后在德国、奥地利、俄罗斯、法国、美国等地建立。到20世纪初,苏尔维法已经完全取代了路布兰法。

苏尔维获得了大量财富,为国际物理学、化学、社会学学会提供资金,推动了这些学科的学术研究。在比利时首都布鲁塞尔(Bruxelles, Brussel),他

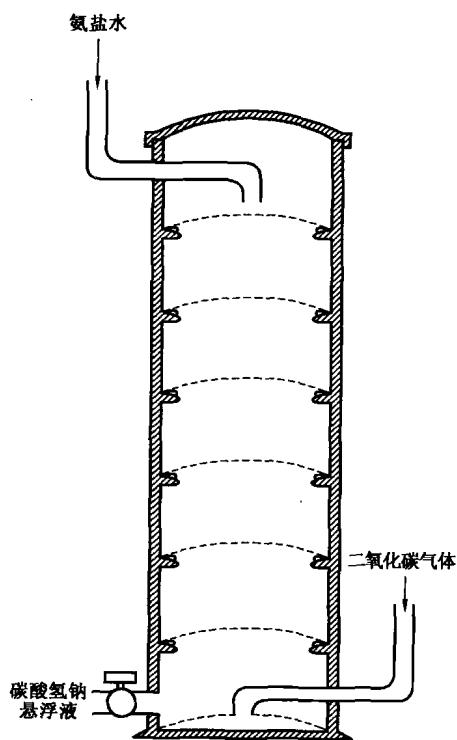


图2-1 碳化塔