

出国考察和来华座谈报告
编号：〔85〕02（总37）

内部资料

化工部赴日有机化工考察组 考察报告

化学工业部科学技术情报研究所

一九八五年八月

前 言

化工部有机化工考察组一行十人于1983年9月29日至10月20日在日本考察了有机氯产品、有机锡化合物、己内酰胺、聚酯酸乙烯乳液、酚醛树脂、脲醛树脂、呋胺树脂、环氧树脂、不饱和聚酯以及用呋胺树脂制餐具和装饰板、氯丁橡胶的生产，一共考察了十四个工厂，并进行了技术座谈，考察的工厂名单如下：

公司名称	所属工厂	考察内容
电气化学	青海	氯丁橡胶
昭和电工	川崎	氯丁橡胶
东京精细化学	横须贺	有机锡化合物
三共有机合成	小田原	有机锡化合物
吉富制药		有机锡化合物
日东化成	尼崎	有机锡化合物
旭硝子	鹿岛	环氧丙烷、丙二醇
旭硝子	千叶	1,1,1-三氯乙烷
三井东压	名古屋工业所	环氧丙烷、丙二醇
宇部兴产	堺	己内酰胺
台河化学	新泻	呋胺树脂餐具生产
台河化学	古河	脲醛和呋胺树脂
住友电木	京都	呋胺树脂装饰板生产
住友电木	向岛	酚醛模塑料、粘接剂
大日本油墨	千叶	环氧树脂、不饱和 聚酯树脂

由于考察期间记录匆忙，报告中难免有错误之处，请批评指正。

目 录

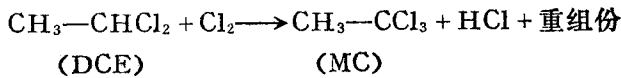
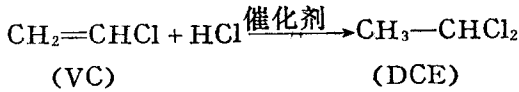
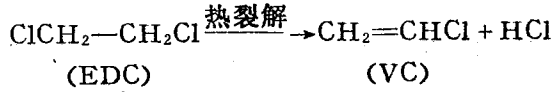
前言

一、有机氯产品	(1)
(一) 有关公司简况	(1)
(二) 1,1,1-三氯乙烷(甲基氯仿)	(1)
(三) 氯甲烷	(4)
(四) 环氧丙烷和丙二醇	(8)
二、有机锡化合物	(12)
(一) 吉富制药公司	(12)
(二) 日东化成公司	(14)
(三) 三共有机合成公司	(21)
(四) 东京精细化工公司	(22)
(五) 日本有机锡化合物应用情况	(22)
三、己内酰胺	(24)
(一) 宇部兴产公司及堺工厂概况	(24)
(二) 己内酰胺建厂经验及工艺特点	(25)
(三) 堺工厂的己内酰胺生产	(26)
(四) 宇部兴产公司对几个问题的看法	(32)
四、聚醋酸乙烯、醋酸乙烯和聚乙烯醇	(33)
(一) 聚醋酸乙烯乳液	(33)
(二) 电石乙炔法醋酸乙烯生产	(37)
(三) 聚乙烯醇薄膜	(38)
五、酚醛模塑料	(39)
六、环氧树脂和不饱和聚酯	(41)
(一) 环氧树脂	(41)
(二) 不饱和聚酯树脂	(45)
七、脲醛、噻胺树脂制品和粘接剂	(50)
(一) 台和公司脲醛、噻胺树脂生产和噻胺餐具制造	(50)
(二) 住友电木京都工厂噻胺装饰板生产	(51)
(三) 住友电木的粘接剂生产	(52)
八、氯丁橡胶	(56)
(一) 电气化学株式会社及其青海工厂	(56)
(二) 昭和氯丁厂	(60)

总反应式为 $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

该工艺路线要消耗大量NaOH，而副产大量NaCl。美国PPG公司开始生产1,1,1-三氯乙烷时采用此方法，目前其生产装置仍在运转中。

②1,1-二氯乙烷路线 (DCE路线):



总反应式为 $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{—CCl}_3 + \text{HCl}$

这一工艺是美国PPG公司研究开发的，于1978年在美国路易斯安那州的加里斯湖工厂建成工业生产装置，顺利投产。旭硝子千叶工厂引进了这项技术，并有所改进，建成了2万吨/年装置。主要改进有：i) 以氯乙烯为原料，不以二氯乙烷为原料；ii) 由1,1-二氯乙烷制1,1,1-三氯乙烷的反应由热氯化改为光氯化，由于这一改进，使1,1,1-三氯乙烷的收率由原来的40%提高到55%，副产由60%降低为45%。目前该项技术已成为美国PPG公司和日本旭硝子公司共同拥有的专利技术。副产1,1,2-三氯乙烷可用于生产四氯乙烯和三氯乙烯，据介绍也可生产偏二氯乙烯。整个生产过程可以与其它氯产品生产装置结合起来，合理利用原料。图1-1为最佳组合生产过程的方块示意图。

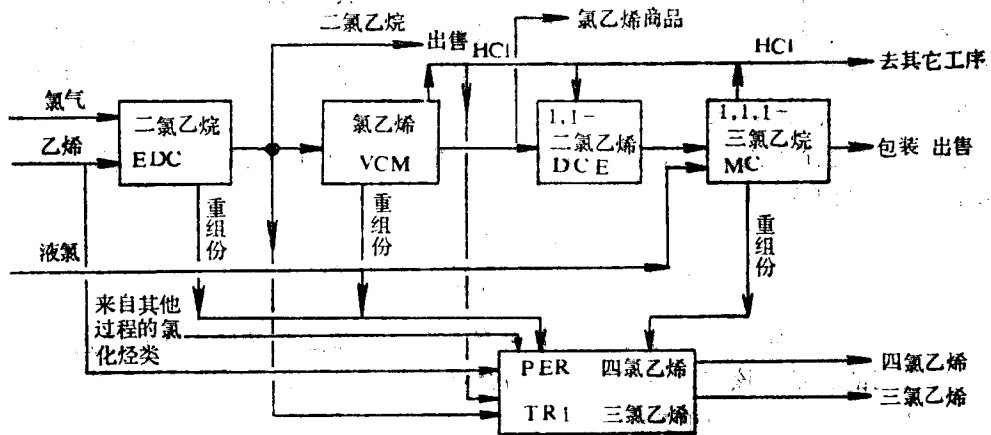


图 1-1 四氯乙烯-三氯乙烯-甲基氯仿生产工艺流程图示意图

1,1,1-三氯乙烷经分离提纯后送往稳定工序，加入稳定剂，进行稳定处理。

1,1,1-三氯乙烷的质量规格标准如表 1-1 所示。

每吨1,1,1-三氯乙烷的原材料、动力消耗定额如下：

乙烯	0.69~0.70吨
氯	0.78~0.80吨
蒸汽	1.5~2.0吨
电	210~250度

表 1-1 1,1,1-三氯乙烷质量标准

规格	单位	日本标准JIS K1600 (1981) 工业品	美国规格FSO-T-620C (1967) 工业品	军用规格MIL-T-81533A 蒸汽脱脂用
性质				
外观		无悬浮物	清晰,无沉积和悬浮物	无悬浮物和沉积
颜色	最大	15	15(APHA)	15(APHA)
水份	% (最大)	0.01	0.01	0.01
酸性(HCl)	% (最大)	0.001	0.001	0.001
不挥发份	% (最大)	0.005	0.001	0.001
游离卤素		无	—	无
初沸点	°C (最低)	—	70	70
5%蒸馏物	°C (最低)	71	—	—
95%蒸馏物	°C (最高)	84	—	—
干点	°C (最高)	—	88	88
对铝合金的腐蚀		无	无明显腐蚀和变色	—
加速氧化试验后酸性(HCl)	% (最大)	0.02	—	0.02
比重	25/25°C	1.29~1.345 (20/20°C)	1.284~1.324	1.300~1.327
1,1,1-三氯乙烷含量	% (最小)	90	90	93
气味		—	有独特的轻微甜味, 无残余味道	—
酸接受性(NaOH)	% (最小)	—	—	0.10
残余物在CCl ₄ 中的可溶性	% (最大)	—	—	0.0005(以异辛烷重量计)
金属腐蚀		—	—	无看得见的腐蚀

每吨1,1,1-三氯乙烷的副产物约有0.45~0.48吨。

1,1,1-三氯乙烷的包装、贮运和安全防护措施有:

1,1,1-三氯乙烷没有闪点,但露于明火处如裸露的电气元件、电弧或高于700°C时,会形成有毒的腐蚀性气体。强碱如苛性碱不能与其接触。尽管1,1,1-三氯乙烷可用于清洗铝和其它金属,但由于会发生分解反应,最好不用铝、镁及其合金作贮存容器。

1,1,1-三氯乙烷的用途:

1,1,1-三氯乙烷可在较高蒸汽温度下用于去油脂处理,亦可冷洗金属和其它材料。由于1,1,1-三氯乙烷中加入特殊的优良稳定剂,即能防止其分解和对材质的腐蚀;另外可在与溶剂相同的温度下蒸馏,不会因蒸馏和除油而有所损失,从而可以反复使用,这一点,易燃的石油溶剂是达不到的。因此采用1,1,1-三氯乙烷不仅可节省溶剂,而且解决了“排放和污染”问题。1,1,1-三氯乙烷还具有溶解快、挥发快的特点,又具有极强的渗透能力,有利于清洗“凹入”部分,因此它是应用超声波清洗最好的溶剂之一。

因而,1,1,1-三氯乙烷可用于:

①清洗各种金属另件,清洗方式有:擦、刷、浸渍、喷雾、超声波及蒸发除油等,还可用于清洗印刷线路板和电子器件;

②清洗各种类型生产设备,如飞机、柴油机、汽车、大型机体部件、受大气氧化腐蚀的贮槽及管线、压缩机气缸、印刷滚筒、模板、仪器另件和电气插头等;

③在墨水、润滑剂、涂料、杀虫剂中用作溶剂或混合溶剂;

④在悬浮质推进剂体系中作推进剂的蒸汽压降低剂;

⑤在封闭的纺织、精加工洗涤、脱浆和印染等工序中使用以减少污染。

近年来，日本1,1,1-三氯乙烷国内用途分配如表1-2。

表 1-2 日本1,1,1-三氯乙烷用途分配 (单位: 万吨)

	1979	1980	1981	1982	1983 (预计)
金属脱脂用	6.45	6.38	7.12	7.16	7.57
烟雾剂、湿润剂	0.40	0.42	0.44	0.46	0.50
干洗用	0.20	0.24	0.26	0.26	0.28
其它	0.53	0.55	0.60	0.62	0.65
总计	7.58	7.59	8.42	8.50	9.00

这里顺便介绍日本三氯乙烯和四氯乙烯国内消费情况:

1982年,三氯乙烯总消费量6.2万吨,用于金属脱脂3.8万吨,占61%;用作溶剂及其它方面2.4万吨,占39%。

同年,四氯乙烯总消费量为7.0万吨,用于干洗2.5万吨,占35.5%;用于金属脱脂1.15万吨,占15.7%;其它用作溶剂等。

(三) 氯甲烷

我们在旭硝子千叶工厂对各种氯甲烷产品的生产进行了座谈。

旭硝子发展氯甲烷产品生产主要是基于两个因素,一是电解生产氯气,可自家平衡;二是氟烃类原料可以自给。1962年在480毫米反应器内试验,得到一系列数据和生成物分布率后选择了设备材质;于第二年进行了 $\phi 500$ 毫米反应器的中间试验。1965年在千叶建成工业化装置,又于1969、1973年经过两次改造,现能力达36,600吨/年。1975年在茨城县鹿岛又建一新装置,能力38,500吨/年,两厂合计能力为75,100吨/年。旭硝子各种氯甲烷产品的生产能力如表1-3所示。

表 1-3 旭硝子各种氯甲烷产品生产能力 (单位: 吨/年)

	千叶厂	鹿岛厂	合计
一氯甲烷	5,300	6,400	11,700
二氯甲烷	8,200	8,800	17,000
氯仿	11,700	10,000	21,700
四氯化碳	11,400	13,300	24,700
合计	36,600	38,500	75,100

旭硝子氯甲烷和卤素衍生物的生产关系如图1-2。(见下页)

旭硝子生产氯甲烷系采用热氯化法,其特点是:

①反应温度为350~450℃,高温使氯分子生成游离基,此游离基氯与氢进行反应。

②需移出反应热。一克分子氯气反应约有24千卡热量放出。移出反应热,可使反应器内保持反应温度。否则温度升高,反应激烈,副反应增加,内部压力增大,以致反应难以控制;相反温度太低,氯的反应率下降。移出反应热的方法很多,需权衡规模、安全、控制等各种因素以选择合适方法。

③反应率和生成物分布。由于反应是按下述四个反应同时进行的。

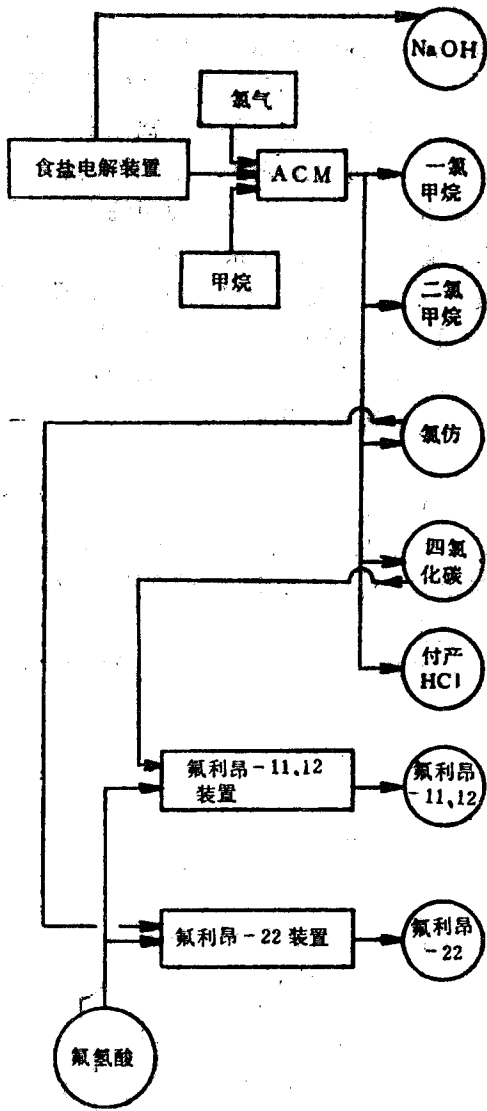
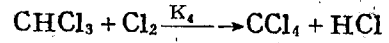
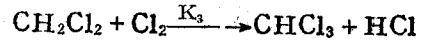
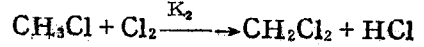
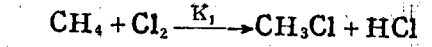


图 1-2 旭硝子氯甲烷和卤素衍生物生产关系图



K_1, K_2, K_3, K_4 分别为各反应速度常数, 各常数之比为:

$$K_2/K_1 \approx 1.9$$

$$K_3/K_1 \approx 1.0$$

$$K_4/K_1 \approx 0.5$$

反应器内如是活塞流型, 则比完全混合流更有利于氯的反应。旭硝子的反应器结构能确保氯反应率在99%以上。改变 Cl_2/CH_4 比例, 可以生产各种氯甲烷。活塞流型反应生成物分布如图 1-3 所示。

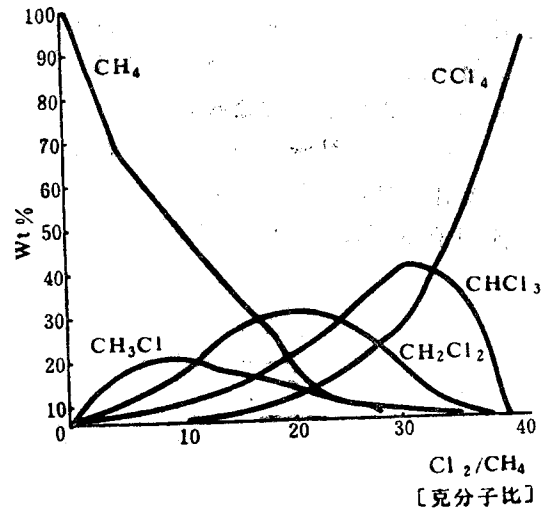


图 1-3 活塞流型反应生成物分布图

④高温分解。当温度过高时会引起高温分解, 反应便会停止。高温分解反应主要由氯气浓度和反应温度决定, 当温度在 410°C 时氯浓度以20%为极限, 而在 380°C 时氯浓度则以30%为限。

旭硝子生产氯甲烷的ACM (Asahi Glass Chloromethane) 过程示意图见图1-4。

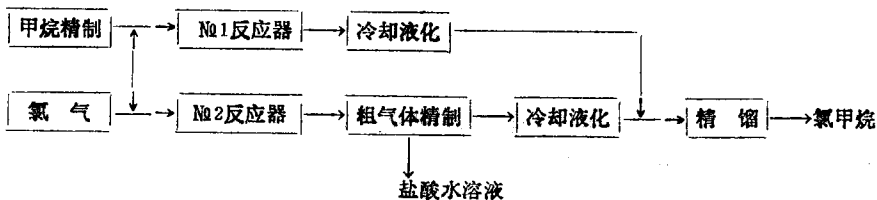


图 1-4 旭硝子生产氯甲烷的示意图

①甲烷精制：以乙烯装置分出的甲烷为原料时，必须从原料气中除去乙烯和乙烷，再经干燥处理；如用高纯度天然气，则只需用干燥塔干燥就行。

②氯化反应及冷却液化：为了调节生成物的比例，将氯气和甲烷以一定比率加入二种类型的反应器中。1*反应器（或称一段反应器）是以生产三氯甲烷和四氯化碳为主的反应器，为避免达到爆炸组份，反应气体部份循环，高温气体冷却液化后，经汽提塔分离除去HCl、Cl₂、CH₂Cl₂等。分离后的气体送入2*反应器，在汽提塔精制过的氯甲烷送去精馏分离。

③氯化反应及反应气体精制、冷却液化：2*反应器以生产一氯甲烷和二氯甲烷为主，反应出来的气体经HCl吸收塔用水吸收HCl之后，气体去碱洗塔中和除去余下的HCl。用压缩机将气体升压送脱水塔干燥，干燥之后，将氯甲烷混合气在氯甲烷吸收塔吸收液化。吸收的HCl溶液中约含有5000ppm有机物、悬浮物和其它杂质，因此必须精制后方能使用。

④精馏：将氯甲烷的混合物送往精馏塔群，沸点低的先被蒸出，这样依次蒸出产品，分别送往各自的贮罐内。最后一塔塔釜液为高沸点物，送往贮罐作为燃料。

旭硝子氯甲烷生产装置特点有：

①生产氯甲烷有很大幅度的可调性，1*和2*反应器可以串联使用，作为一氯甲烷反应器再度配合氯化。这样就大幅度调节装置生产比例。一般情况下，大量生产的限度比例是：一氯甲烷≈25、二氯甲烷≈37、三氯甲烷≈30、四氯化碳≈8。如二氯甲烷装置再次反应，则二氯甲烷转变为三氯甲烷，结果二氯甲烷产量大为减少。

②材质的选择，对于接触腐蚀性气体的槽类、泵类以及机械密封都进行了仔细的材质选择，某些设备采用了特种金属。

③生产控制、维修、小规模改造都十分方便。

④操作容易，消耗定额低。

旭硝子ACM过程的流程图见图1-5。

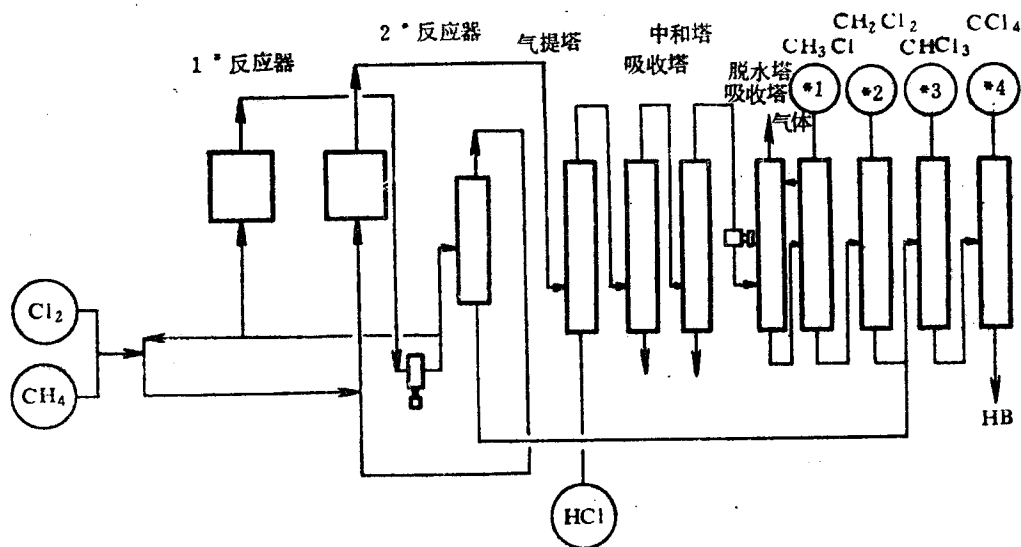


图 1-5 旭硝子ACM过程流程图

*1: CH₃Cl; *2: CH₂Cl₂; *3: CHCl₃; *4: CCl₄

旭硝子氯甲烷的质量规格和1982年实际达到的指标如表1-4所列。

表 1-4 旭硝子氯甲烷质量规格及实际达到指标

项 目	单 位	一氯甲烷		二氯甲烷		氯 仿		四氯化碳	
		规 格	实 际	规 格	实 际	规 格	实 际	规 格	实 际
外观	—	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明
嗅味	—	无异臭	无异臭	无异臭	无异臭	无异臭	无异臭	无异臭	无异臭
纯度	% (重量)	>99.8	99.94	>99.9	99.93	>99.9	99.98	>99.9	99.98
蒸馏残留	ppm	<15	1	<10	2.7	<10	1.8	<10	2.5
酸份(HCl)	ppm	<5	0.08	<5	0.48	<10	1	<5	1
水份	ppm	<30	39	<300	55	<200	14	<50	16
Cl ⁻	ppm	—	—	<5	0.15	—	—	—	—
游离氯	—	—	—	—	—	限度内	限度内	限度内	限度内

每吨产品实际所需原材料和动力情况为：

氯气	理论值 × 1.06 ~ 1.07
甲烷	理论值 × 1.3 ~ 1.4 (甲烷来自天然气)
蒸汽	2.5吨
电	450千瓦小时

据资料介绍，旭硝子现在尚有小规模光氯化工艺，并且研究了以甲醇为原料制氯甲烷的工艺。

另据三井东压名古屋工业所介绍，该厂也生产氯甲烷，系采用甲醇气相法生产。首先甲醇与HCl反应生成一氯甲烷，然后依次热氯化得到二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。这一方法的特点是热氯化副产HCl自身循环，能充分利用。该厂认为，如果副产HCl有销路，还是用甲烷热氯化法经济；如果副产HCl没有销路，那就只好采用甲醇法生产了。

日本氯甲烷的主要用途为：

- ① 一氯甲烷
 - 有机硅 70%
 - 羟甲基纤维素 14%
 - 发泡剂 8%
 - 其它 8%
- ② 二氯甲烷
 - 不燃性胶片 20%
 - 润滑剂 20%
 - 氨基甲酸酯发泡剂 20%
 - 医药抽提溶剂 10%
 - 聚碳酸酯 15%
 - 其它 15%
- ③ 三氯甲烷
 - 冷冻剂 F-22 95%
 - 医药抽提溶剂 5%
- ④ 四氯化碳
 - 冷冻剂 F-11, F-12 95%
 - 洗涤溶剂 5%

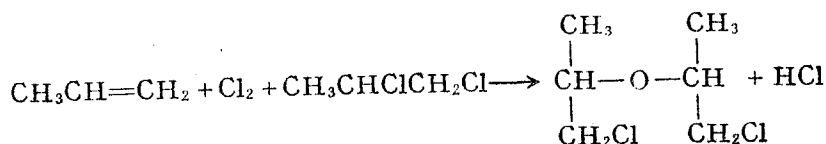
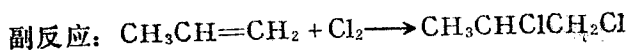
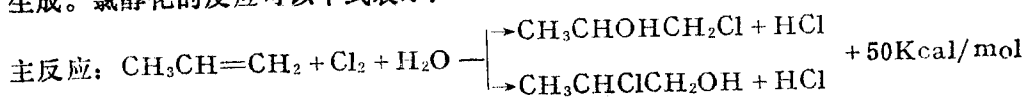
(四) 环氧丙烷和丙二醇

三井东压名古屋工业所和旭硝子鹿岛工厂的环氧丙烷和丙二醇均采用氯醇化法生产，生产能力三井东压环氧丙烷37,000吨/年，丙二醇7,200吨/年；旭硝子环氧丙烷60,000吨/年，丙二醇25,000吨/年。现将两个厂的情况分述于下：

1. 三井东压名古屋工业所

环氧丙烷生产工艺过程包括丙烯氯醇化制氯丙醇，石灰乳的制备，氯丙醇皂化和环氧丙烷精制提纯。丙二醇生产工艺过程包括环氧丙烷水合，丙二醇的提浓和精制。该工业所采用工艺的特点是：

① 尽可能减少副产二氯丙烷。在环氧丙烷生产过程中，如何减少氯醇化反应中的副产物二氯丙烷很重要。该工业所采取在氯醇化反应中，避免氯气和丙烯直接接触以减少副产物生成。氯醇化的反应可以下式表示：



该工业所精心选择了工艺流程，首先将氯气溶解于水，生成次氯酸（HOCl），然后在氯醇化反应器中与丙烯接触进行反应，这就避免了丙烯直接与氯气接触。采用这一方法每吨环氧丙烷仅副产二氯丙烷约130公斤。其流程如图1-6所示。

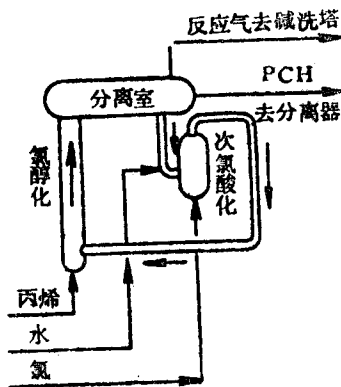


图 1-6 三井东压公司丙烯氯醇化反应流程图

另外，在定量丙烯通入情况下，为了更有效、更合理的确定丙烯与氯气的克分子比，采用了三台串联反应器，使每个反应器保持一定的氯丙醇浓度，最后一台反应器的出口浓度控制在3~7%（视皂化情况而异）。丙烯过量，同时回收尾气循环使用。增大气流量可吹出反应中生成的二氯丙烷，也是提高收率的重要手段。该工业所认为，严格控制氯气和丙烯的克分子比，不仅可使副产物减少，还是安全生产的一项重要措施。该工业所虽然在氯醇反应器上装有爆破膜，但除十年前爆炸过一次以外，至今未发生爆炸现象。

② 解决了氯醇反应器的腐蚀问题，该工业所反应器材质为钛材，除每年一次例行的维修外，从未因为腐蚀原因而停车。同时认为该反应器材质用钛合金、衬砖或搪玻璃都可以。

③ 循环气体压缩机采用水环压缩机，该工业所选用4,000mm水柱的水环压缩机，因氯醇化反应器高14米，碱洗塔阻力约1.5kg/cm²，加上管线阻力总和为3kg/cm²。

④ 热量的回收利用：为降低能耗，皂化塔液进行闪蒸，以回收其热量，并将PCH预热后再进入皂化塔，节省了皂化塔用汽量；另外，在皂化塔顶设热交换器作塔内上升蒸汽冷凝

用，回收这部分热量作精馏塔再沸器的热源。石灰乳浓度12~14%，在操作中没有发生使皂化塔堵塞的现象。皂化塔的一次皂化率99%，其回流比 $R \approx 2/3$ ，回流到底部分布板。

⑤ 三废处理：生产一吨环氧丙烷排出皂化废水60吨，废水经稠厚器后再经下述三个设备：一是普通活性污泥处理装置，其中包括有鼓泡设备的槽；二是起沉降作用和过滤作用的装置；三是焚烧装置。首先废水在有营养物的混合塔里混合，然后冷却中和，加到废水处理装置的鼓泡槽内，进行生化处理，生化处理过的废液进入沉降器中，经沉降后净水排出，污泥经过滤、脱水后焚烧处理。

根据该厂提供的环氧丙烷装置资料，每吨环氧丙烷的原材料及公用工程消耗为：

丙烯〔96.0%(体积)〕	850公斤
氯气(100%)	1350公斤
生石灰(95%)	1130公斤
NaOH〔45%(重量)〕	70公斤
原料水	60米 ³
冷却水	40米 ³
冷冻水(7℃)	100万大卡
盐水(-10℃)	15万大卡
蒸汽(4表压)	3.0吨
电	150千卡小时

三井东压公司丙烯氯醇化制环氧丙烷装置的流程图如图1-7、1-8、1-9。

2. 旭硝子鹿岛工厂

工艺过程和原材料消耗指标与三井东压名古屋工业所基本相同，主要区别是：

① 6万吨/年能力的生产线只有一台氯醇化反应器，氯气、水和乙烯从不同部位直接进入反应器进行反应，生成副产物二氯丙烷量约10%左右。反应器材质为特殊金属，无衬里，管道用石墨。其反应器进料形式如图1-10所示。

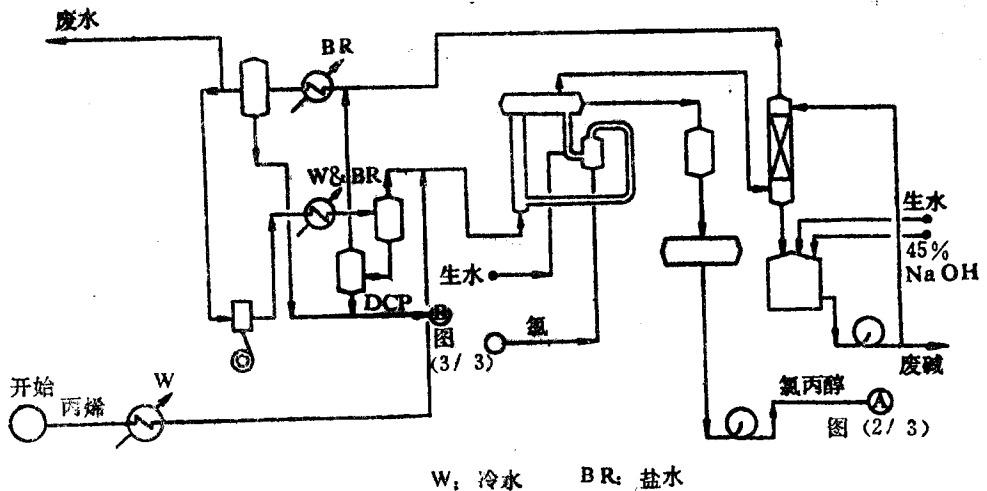


图 1-7 三井东压丙烯氯醇化制环氧丙烷装置流程图(氯醇化部分)

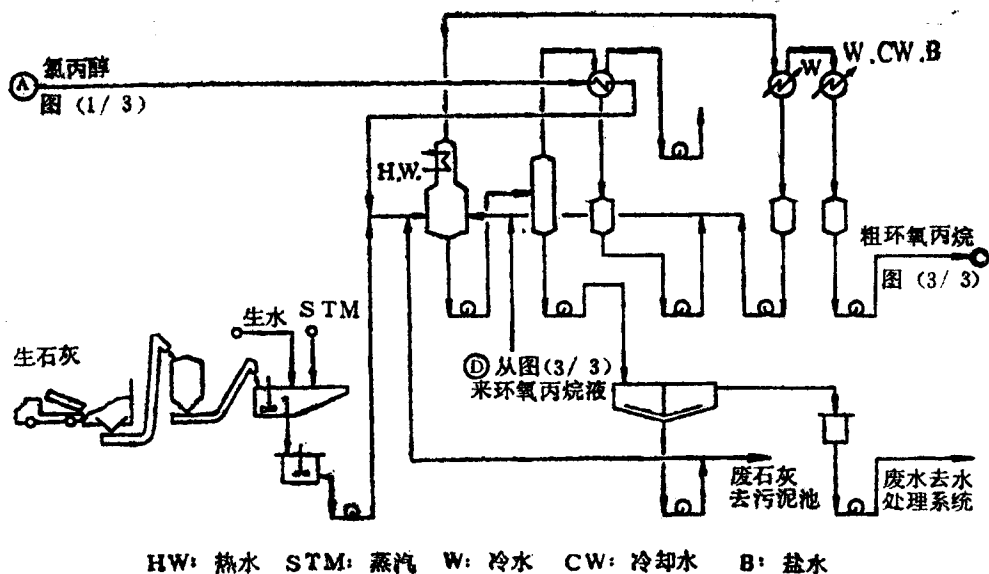


图 1-8 三井东压丙烯氯醇化制环氧丙烷装置流程图 (氯丙醇皂化部分)

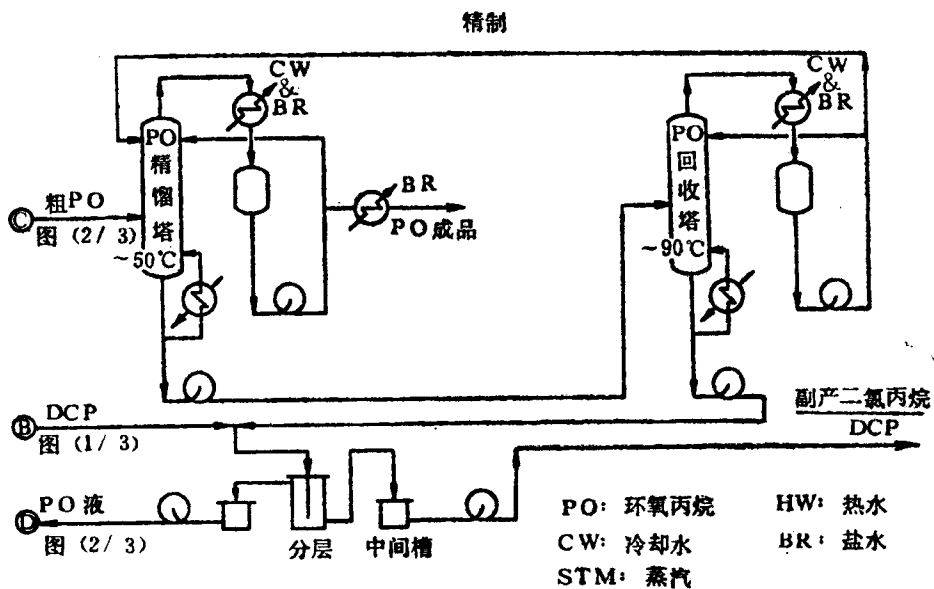


图 1-9 三井东压丙烯氯醇化制环氧丙烷装置流程图 (环氧丙烷精制部分)

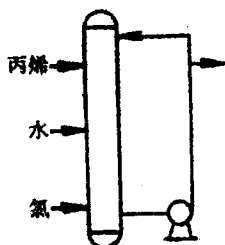


图 1-10 旭硝子氯醇反应器进料形式

② 每吨环氧丙烷消耗蒸汽2.5吨，较三井东压低，具体消耗定额如下：

丙烯 (100%)	0.80 吨
氯 (100%)	1.33 吨
CaO (100%)	0.61 吨
碳酸钙 (100%)	0.82 吨
蒸汽	2.5 吨
电	400千瓦小时
工业水	47吨
冷却水	120吨

二、有机锡化合物

日本生产有机锡化合物的工厂有：吉富制药、共同药品、三共有有机合成、日东化成、郡山化成、东京精细化学、アデカ、アーガス、大日本油墨、堺、大协化成、昭岛化学。其中生产烷基锡氧化物或氯化物的厂家是：吉富制药、郡山化成和共同药品，用碘法生产；日东化成（只生产正辛基氧化锡和三苯基氯化锡）和三共有有机合成采用格氏法生产。

这次考察参观了日东化成、三共有有机合成、东京精细化学三个工厂，与吉富制药的技术人员进行了座谈。

（一）吉富制药公司

吉富制药始建于1940年，由武田长兵卫（现武田药品）和日本化成（现三菱化成）共同经营，最初生产军用药品。1946年改为吉富制药并独立经营，但武田药品仍占有30%股份，主要生产医药品，以后陆续增添化工产品，如水杨酸和糖精等。六十年代开始生产各种添加剂，并与国外一些公司合作生产有特长的产品，如联邦德国拜尔的抗生素、美国ペンウォルト公司的有机过氧化物。直至1982年春还与美国M&T公司合资生产省能的船底防污染涂料用的有机锡聚合物BiOMeT。该公司现有两个生产工厂，一个在新九州的福岗县，有机锡化合物在此生产；另一个在四日市，以生产化学品为主。在东京和北九州还有两个研究所。全厂职工2200人，预计1983年销售额为600~700亿日元。

该公司生产的主要化学品有：

1. 水杨酸及其衍生物约20种；
2. 杀菌、防霉、防腐剂约15种；
3. 抗氧剂类约14种；
4. 紫外线吸收剂约4种；
5. 有机锡化合物、船底涂料防污剂；
6. 有机过氧化物约50种；
7. 杀虫剂、尼龙润滑剂和增塑剂、化妆品溶剂、纤维处理剂、防锈剂、橡胶加工助剂等精细化工产品。

该公司生产的有机锡化合物的名称、性状和用途如表2-1所示。

最后四个品种是M&T公司的技术和牌号。

该公司生产烷基锡氧化物是用直接法（碘法），方块流程图见图2-1。这一方块流程图与《化学と工业》杂志30卷12期171页所介绍的流程图相似。

三废则按图2-2所示的示意图进行处理：

在锡化过程中生成的粗碘代烷基锡，各烷基化物之比 $R_3:R_2:R_1=10:80:10$ ，三者比例的可调性不大。此法的关键是碘的回收，日本各生产厂家对这一回收工艺均是保密的，包括消耗定额也不公开。据透露，该公司的碘耗约为80公斤/吨DBTO。该公司DBTO生产能力为400吨/年，TBTO能力为300吨/年，目前以生产DBTO为主，TBTO生产是另行组织的，碘耗要高于上述指标。目前日本碘的价格为2300日元/公斤，其成本与格氏法相近。

表 2-1 吉富制药生产的有机锡化合物一览表

名 称	性 状	用 途
MBTO(一丁基氧化锡)	白色粉末, 锡含量55.0~58.0%	PVC树脂用稳定剂原料
DBO(二丁基氧化锡)	白色粉末, 锡含量47.5±0.5%	PVC树脂用稳定剂原料其它有机锡化合物的中间体
DOTO(二辛基氧化锡)	白色粉末, 锡含量32.7%	PVC树脂用稳定剂
テイントム(三丁基锡氧化物)	微黄色液体, 纯度96%以上	纤维、皮革等防霉, 纤维的卫生加工木材的防腐加工, 防霉涂料
テイントムF(富马酸三丁基锡)	白色结晶粉末, 纯度98%以上 mp 124.5~128.5℃	船底涂料原料(防污剂), 纤维防霉加工, 木材防腐加工
テイントムF-P	基本是白色微粉, 纯度98%以上 mp 124.5~128.5℃	船底涂料原料(防污剂), 纤维防霉加工, 木材防腐加工
テイントムS(氨基磺酸三丁基锡)	淡黄色粘稠液体 D(20℃)1.220~1.240	(水污型)木材防霉防腐加工, 纤维、皮革等防霉加工, 纤维的卫生加工
テイントムFL(脯氨酸三丁基锡)	白色粉末纯度>98% mp 253~268℃	船底涂料原料(防污剂), 纤维防霉加工, 木材防腐加工
テイントムP(邻苯二甲酸三丁基锡)	淡黄色透明液体, 锡含量30.8~31.8%	木材的防霉、防腐加工, 纤维、皮革等防霉加工, 纤维的卫生加工
TPTH(三丁基氢氧化锡)	白色粉末, 纯度>95%	船底涂料原料(防污剂)
スタノクト(辛酸三丁基锡)	淡黄色粘稠液体锡含量28.0~29.1%	聚氨酯泡沫催化剂环氧树脂固化剂
BioMeT300J(聚甲基丙烯酸三丁基锡)		船底涂料原料(防污剂)(用途较广)
Bio Met 302J		防污剂
Bio_Met 303J		防污剂
Bio_Met 304J		防污剂

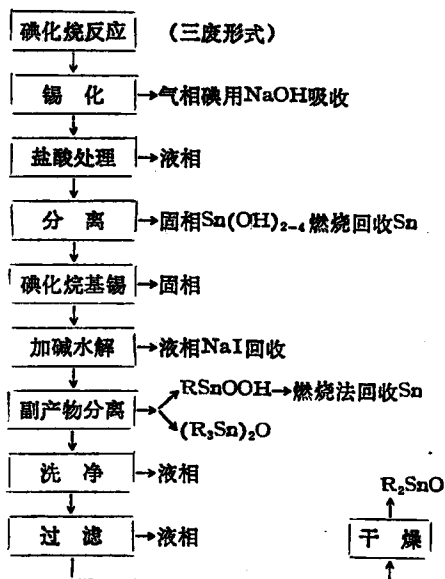


图 2-1 吉富制药生产烷基锡氧化物的方块流程图

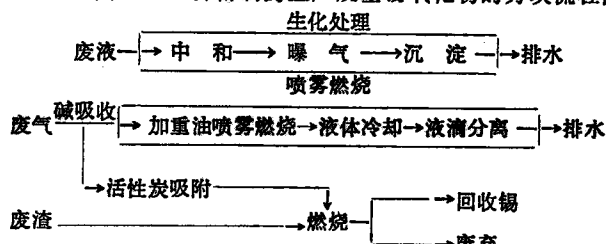


图 2-2 烷基锡氧化物生产三废处理示意图

(二) 日东化成公司

日东化成创立于1940年,称为日本研磨材工业所,1951年改用现名。1954年在日本首先生产有机锡系PVC稳定剂,是以生产有机锡化合物为主的专业化工厂。目前有机锡稳定剂产量约占日本总产量的1/3。日东化成的产品有PVC稳定剂、农药类、海中防污剂、工业用杀菌剂、催化剂、环氧树脂反应性稀释剂、紫外线固化树脂涂料等。

该公司有两个工厂。一是大阪工厂,主要生产丁基锡系列稳定剂,中间体二丁基氧化锡由其子公司郡山化成用碘法生产提供;二是尼崎工厂,主要生产二辛基氧化锡和三苯基氯化锡,均用格氏法生产,是日本生产这两种产品产量最大的工厂。该公司生产的辛基锡和丁基锡稳定剂之比为4:6。

其产品类别与牌号如下:

1. 丁基锡类稳定剂

(1) 马来酸盐系

TVS*N-2000-C

TVS*N-2000-D

TVS*N-2000-E

TVS*N-2000-G

TVS*N-2000-H

TVS*N-2000-K

这几个品种耐热耐光效果好,对硬质透明制品有优良的稳定性,可与其它金属稳定剂并用。

TVS*NK-220-A

TVS*NK-220-B

TVS*NK-220-C

TVS*NK-220-D

TVS*NK-220-F

这几个品种可作为PVC硬质、半硬质的主要热稳定剂,耐候性、透明性佳,价廉。

TVS*86-0

TVS*86-SP

TVS*86-SP-5

TVS*86-L

这几个品种热稳定效果良好。有优越的耐光性、透明性、易加工操作,可作低温加工用。

TVS*3-LP

TVS*5-LP

TVS*7-LP

TVS*10-LP

LP系列品种润滑性好,有良好的热稳定性和耐候性,是硬质透明制品用的稳定剂,可与*N-2000系列、*NK-220系列、*86系列品种并用。

TVS*300-A

主要用于高软化点、高冲击强度的硬制品。