

化学纤维译丛

合成纤维原料

第一輯

上海化学工业研究院 梁光溥編

上海市科学技术編譯館



化学纤维译丛
合成纤维原料

第一輯

上海化学工业研究院 梁光溥編

*

上海市科学技术編譯館出版
(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 3 7/8 字数 110,000
1964 年 2 月第 1 版 1964 年 2 月第 1 次印刷
印数 1-2,600

編 号 : 6062·187
定 价 : 0.50 元

前 言

合成纖維是高分子材料中发展很快的一项新兴工业。虽然合成纖維工业生产迄今只有二十多年历史,但由于它的性能优越,资源丰富,所以增长速度极快。合成纖維的原料都是利用自然界广泛存在的物质,如煤、石油、空气、石灰石等,通过化学合成方法做成具有成纤性的高分子化合物。

单体的合成路綫和聚合的工艺技术,直接影响到成品的价格、纖維的性能以及工业化的可能性。近年来,世界合成纖維工业中三大品种(聚酰胺、聚酯和聚丙烯腈)的单体合成路綫和聚合工艺出現了很多新的方法,原料生产技术不断改进,产品价格也相应降低。因此,把近年来国外发表的比較有参考价值的有关合成纖維原料制备新路綫和新技术的文献,擇要选譯,汇编成册,也許能对国内合成纖維工业的发展有所裨益。

本輯选譯了有关聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈和聚乙烯醇等几个重要品种的单体合成和聚合理論方面的文献共 13 篇,以供有关方面的工程技术人員、科研和教学工作者参考。

由于我們水平有限,本輯选题和譯文质量方面都可能存在不少問題,希望讀者提出宝贵意見,予以指正。

編 者

1963 年 11 月

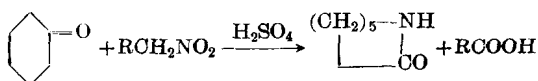
目 录

1. 用硝基烷烃生产己内酰胺.....	1
2. 己内酰胺的合成路线.....	4
3. 环己酮肟贝克曼转位的动力学.....	8
4. 磷酸催化下己内酰胺的聚合机理	13
5. 稳定剂性质对聚己内酰胺稳定性的影响	16
6. 耐纶 7 的制法	21
7. 环己醇液相氧化机理	27
8. 己二酸和氨的反应产物	33
9. 由 Henkel-BASF 法制造对苯二甲酸	36
10. 对苯二甲酸对于对苯二甲酸二甲酯与乙二醇酯交换速度的影响	41
11. 合成聚对苯二甲酸乙二酯过程中聚酯化催化剂对副反应的影响	46
12. 由乙醛生产丙烯腈	50
13. 制造维尼纶纤维用的聚乙烯醇的性质	56

用硝基烷烴生产己内酰胺

Я. А. Шмидт, О. Б. Кельцева

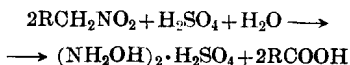
随着己内酰胺生产的飞跃发展,当前研究人员的任务是研究经济的合成方法。从这一观点出发,用伯硝基烷烴在硫酸或发烟硫酸的存在下与环己酮作用,一步制得己内酰胺的方法^[1]无疑是很有意义的。



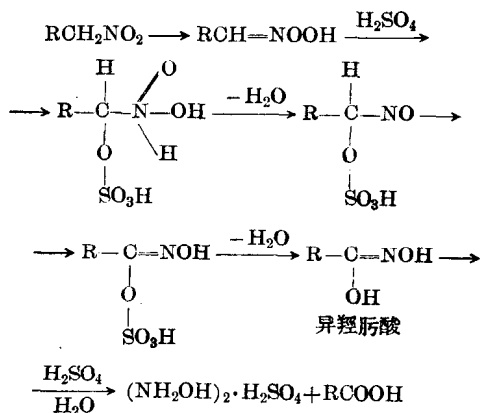
在这种情况下,对每1克分子内酰胺生成1克分子羧酸。在上述过程中利用硝基乙烷时,己内酰胺的收率按环己酮计算是80%。较后的文献^[2]报道,在20%发烟硫酸存在下,己内酰胺的收率达87%。

在上述文献中,未提到关于羧酸收率和最佳的操作条件。本文作者验证了上述方法,表明在85% H_2SO_4 存在下,羧酸(试验中为醋酸)的收率很高(90~95%),但己内酰胺的收率不超过理论量的70%。应用发烟硫酸能显著提高己内酰胺的收率和降低醋酸的收率。根据这种情况,作者决定采用两步法流程。

第一步是用硫酸水解伯硝基烷烴生成硫酸羧胺,总反应式如下:



对此反应机理的研究^[3],证明反应通过形成异羟肟酸的阶段:



许多学者^[4]研究过伯硝基烷烴和硫酸的反应。他们都肯定最终生成硫酸羧胺和相应的羧酸。如将

具有强氧化性或还原性的酸应用于这一反应,会引起羧胺分解^[5,6]。

札尔肯特(Залькинд)等^[7]曾系统地研究过以不同比例的85% H_2SO_4 和硝基乙烷进行水解的反应动力学。研究表明,反应速度随着温度的升高和 H_2SO_4 量的增加而显著加快。用硝基乙烷制醋酸的最佳条件是:温度110~114°C,反应时间8小时,硝基乙烷与 H_2SO_4 为等分子比。此时,醋酸和羧胺的收率分别为87%和86%。

美国在工业上利用硝基烷烴和硫酸反应的方法生产丙酸、醋酸和羧胺^[8,9]。

第二步是生成的硫酸羧胺(在蒸出羧酸后)加发烟硫酸与环己酮作用。

根据用环己酮和硝基烷烴合成己内酰胺的初步技术经济分析表明,在伯硝基烷烴中只有应用硝基乙烷才有工业发展前途。在这种情况下,同时得到副产品醋酸,因而大大降低主产品的成本。利用高价的硝基甲烷是不经济的。

本研究的目的是探索最佳的反应条件和技术经济指标。

对于反应过程的第一阶段,必须确定最适当的 H_2SO_4 浓度、反应时间及反应物料配比,并且研究能否利用粗硝基乙烷代替精制硝基乙烷。对于第二阶段,主要是确定最佳的反应条件和试验不加精制就直接由粗硫酸羧胺合成己内酰胺,因为硫酸羧胺的精制在设备方面有困难。

硝基乙烷的水解

曾经研究过精制硝基乙烷和粗硝基乙烷的水解。硝基乙烷的性质和组成如下所示:

精制品	
折光率, n_D^{20}	1.3910
密度, d_4^{20}	1.052
硝基乙烷含量, %	99.5
粗制品	
折光率, n_D^{20}	1.3910
密度, d_4^{20}	1.054

含量, %

硝基乙烷 ~70

硝基甲烷 10

硝基丙烷(伯的和仲的) ~2

水份 3

不含氮的杂质(主要为醛) 15

試驗中利用的硫酸濃度为 85% 和 90%。

H_2SO_4 与 $C_2H_5NO_2$ 的克分子比介于 1~3 之間。

水解反应在圓底燒瓶中于 108 ~ 117°C 和連續攪拌下进行。反应结束后,首先在 100 毫米汞柱,而后在 10 毫米汞柱下从生成物中蒸出羧酸。用碱滴定釐出物以測定醋酸收率,用一般的方法^[10]測定混合物中未轉化的硝基乙烷含量。

用有 35 块理論塔板的精餾塔精餾。結果得到濃度 99.8% 不含硝基烷烴的醋酸。精制硝基乙烷水解試驗的結果列于表 1。根据醋酸的收率判断最佳的水解条件。

表 1

$H_2SO_4/C_2H_5NO_2$ (克分子比)	反 应 时 間 (小时)	CH_3COOH 收率 (%)
90% 硫酸		
1.0	4	55.0
1.5	4	60.0
1.5	2	65.5
2.0	2	66.3
2.0	4	65.4
85% 硫酸		
1.0	8.0	88.0
1.0	6.0	62.6
1.5	8.0	78.8
1.5	6.0	76.4
1.5	4.0	76.8
1.5	2.0	82.0
2.0	8.0	82.5
2.0	4.0	84.0
2.0	2.0	83.4
3.0	2.0	71.5
3.0	1.5	76.0
3.0	1.0	67.7
3.0	0.5	59.0

从表 1 可以看出,等分子比的反应組份和濃度 85% 的硫酸,反应持續 8 小时,則醋酸收率最高。提高硫酸对硝基乙烷的比例,能大大縮短反应時間。最合适的比率是 2。在这种情况下,2 小时后醋酸的收率按轉化的硝基乙烷計算为理論量的 83.4% (硝基乙烷轉化率 95~96%)。从生成物中蒸出的醋酸

含 4~5% 未反应的硝基乙烷,它在精餾时蒸出并送回去水解。用較高濃度 (90%) 的硫酸水解时,醋酸的收率降低。

按精制品水解的最佳条件,进行了粗硝基乙烷的水解試驗。試驗結果列于表 2。

表 2

硝基烷烴轉化率 (%)	收 率 (理論%)	
	CH_3COOH	$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$
98.4	97.5	98.0
98.6	90.0	92.0
95.7	99.7	86.0
89.0	89.0	87.0
97.6	93.5	94.0
89.8	98.0	99.2

根据表 2 所列数据可以断定,这一过程并不一定要用精制品。利用粗硝基乙烷时,醋酸和硫酸羧胺的收率比用精制品时略高,这可能是因为計算时未考虑到粗制品中 1-硝基丙烷的含量。

己內酰胺的合成

从环己酮制己內酰胺的方法,通常是将环己酮与結晶硫酸羧胺或二磺酸羧胺作用(二磺酸羧胺是用亚硝酸鈉或亚硝酸鉍与二氧化硫和亚硫酸氫鈉或亚硫酸氫鉍作用生成的),生成环己酮肟,分离后在发烟硫酸存在下异构化而得。

硝基乙烷水解时生成硫酸羧胺,經根据文献介紹的流程^[14]能得硫酸羧胺結晶产品。但此流程十分复杂,且設備要用特种鋼材制造。作者試圖取消流程中結晶硫酸羧胺的分离阶段和在合成中利用从水解物蒸出醋酸后的殘液。蒸餾殘液直接和环己酮化合,生成己內酰胺(取消环己酮肟的分离阶段)。这条路綫的另一优点是,蒸餾殘液中含有大量可供合成己內酰胺用的硫酸。合成己內酰胺的流程分間歇和連續两种。

反应在装有回流冷却器、滴液漏斗和攪拌器的三頸燒瓶中进行。按計算量向燒瓶內加入含 30~35 % 硫酸羧胺和 62~67% H_2SO_4 的蒸餾殘液和 15% 发烟硫酸,硫酸羧胺过量 4%。不加发烟硫酸进行了一系列試驗。混合物加热到 120°C,然后通过滴液漏斗加入环己酮 (98%),滴加速度要維持反应物的温度不超过 125°C。反应時間是 25 和 45 分钟。反应结束后混合物用 15% 氨水中和。己內酰胺用三

氯乙稀萃取,然后再用水从三氯乙稀溶液中萃取。最后,将水蒸出,再蒸餾己內酰胺。試驗結果列于表3。

表 3

每 100 克蒸餾余液所 加 15% 发烟硫酸量 (克)	反 应 时 間 (小时)	按 环 己 酮 計 算 的 己 內 酰 胺 收 率 (%)
45.5	45	85.5
24.0	45	84.5
0	45	86.0
0	25	85.8
0	25	82.6

由于在过程初期环己酮和硫酸羧胺作用时生成环己酮肟并析出水,从而使硫酸稀释,因此作者又用发烟硫酸进行試驗。根据目前观点来看,不加发烟硫酸会降低己內酰胺的收率。但作者所得的数据并未証实这一点。相反,在許多应用发烟硫酸的試驗中,己內酰胺的收率却降低了,这可能是由于部分环己酮发生树脂化作用所致。因此,研究己內酰胺收率和硫酸濃度及硫酸与环己酮克分子比的关系无疑是很有价值的。

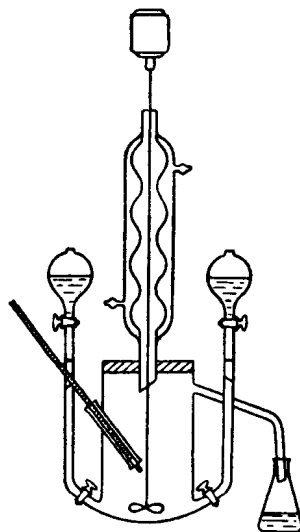
試驗結果如表4所示。

表 4

H ₂ SO ₄ 濃度 (%)	游离 SO ₃ 濃度 (%)	H ₂ SO ₄ /C ₆ H ₁₀ O (克分子比)	己內酰胺收率 (%)
93.3	—	1.9	78.5
97.0	—	3.2	85.0
98.4	—	3.4	84.7
—	8.7	3.6	80.0
—	16.0	5.1	72.5

表4数据証实了作者的結論,即游离 SO₃ 的存在对己內酰胺的收率不利。H₂SO₄ 濃度較低 (93.3%) 也会降低收率。显然,最好是:濃度 97~98%; 环己酮: H₂SO₄ = 1:3。

作者还按所得的最佳条件,以連續法制取己內酰胺。合成装置为带有两根支管的玻璃容器,管上装有旋塞,与有刻度的分液漏斗相連結,如下图所示。器壁上熔接导管。預热到 120°C 的反应物料經分液漏斗加入反应器內。生成物通过导管引入盛有 15% 氨水的燒瓶內,中和硫酸及析出己內酰胺。其余按間歇法操作。連續法制己內酰胺的收率和用間歇法时实际上相差无几。收率略有降低是因为用氨中和和重排作用的产物时,由于混合物冷却不均匀而局部过热的緣故。



連續合成己內酰胺的裝置

結 論

研究了用硝基乙烷和环己酮合成己內酰胺的两步法,証明合成过程中可用粗硝基乙烷代替精制硝基乙烷。

原載《Химическая промышленность》1962 年
第 1 期 15~17 頁

(王連清譯 刘承俊校)

参 考 文 献

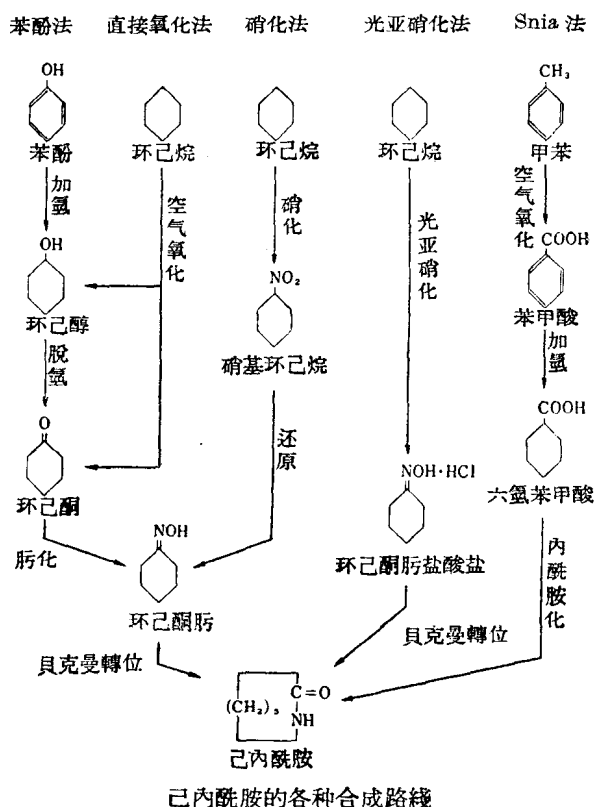
- [1] Пат. США 2569114, 1951, С. А., 46, 5078 (1957).
- [2] A. Piotrowski, Przemysl Chem., No. 7, 405 (1956).
- [3] O. Nenitzescu, D. Isacescu, Bull. Soc. Chim. Romania, 14, 53 (1932).
- [4] V. Meyer, Lieb. Ann., 171, 53 (1874); V. Meyer, J. Locher, Lieb. Ann., 180, 163 (1876); Ber., 8, 219 (1875); V. Meyer, O. Wurster, Ber., 6, 1168 (1873), R. Worstall, Am. Chem. J., 21, 164 (1899); S. Gabriel, M. Koppe, Ber., 19, 1145 (1886); R. Worstall, Am. Chem. J., 21, 213 (1899).
- [5] S. Lippincot, пат. США 2168305, 1939.
- [6] H. Hass, E. Riley, Chem. Rev., 32, 373 (1943).
- [7] Ю. С. Залькинд, Р. А. Тутнер, М. К. Шигельская, Сборник работ ГИХ, вып. 38, стр. 9.
- [8] J. Mayer, Chim. et ind., 77, 1043 (1957).
- [9] S. Kirkpatrick, Chem. Met. Eng., 49, 129 (1942).
- [10] В. С. Хайлов, Б. Б. Брандт, Г. Н. Щербова, Хим. наука и пром., №6, 806 (1957).

己内酰胺的合成路线

伊藤昌寿

緒言

卡普纶单体——己内酰胺的制造历史已很悠久,对其制造方法有了很多研究和改善,至今已发展成为一个非常重要的化学工业。在日本其年产量已达五万吨,与最近相继开始生产的其他合成纤维和塑料来比,卡普纶所占的比率还是比较高的。为了扩大用途,强烈地要求降低原料的成本。合成纤维工业上所谓“梦的纤维”聚丙烯的问世,使目前工业规模生产的合成纤维都大为逊色。以合成纤维的经营或扩大为目标的各公司,都对已有的合成纤维,尤其是利润较高的聚酰胺系及聚酯系的发展都作了进一步的探讨。世界上,聚酰胺的制造公司大多进行着年产一万吨以上的工业生产。由原有方法的增产,以降低制造成本,今后已经不可能了,所以更经济地采用新的合成方法制造单体,已成为生产聚酰胺的新建公司的基本方针。关于各种新合成法的评价和对策,即便对于已有的制造厂商也是非常主要的。



各种制造法合成路线的比较

工业上一向采用的己内酰胺制造法,是以苯酚或环己烷为原料,经过中间体——环己酮和环己酮肟的方法。据说,最近美国杜邦公司已开始采用从环己烷经硝基环己烷制成环己酮肟,即所谓“硝化法”,进行生产。此外,现在正计划工业化的新合成法,是意大利 Snia Viscosa 公司发明的,由甲苯经苯甲酸的“Snia 法”,以及日本东洋人造丝公司发展的环己烷光亚硝化法(光能法)。后两个方法引起了工业界的很大注意,一旦工业化后,预计能大大降低卡普纶的生产成本。上述各种制造方法的合成路线简单地汇总于下图。光亚硝化法以环己烷为原料,主要的反应有二个工序,硝化法主要的反应有三个工序,Snia 法由甲苯出发,主要的反应有三个工序,现在生产的苯酚法和直接法(环己烷氧化法),则主

要的反应有四个工序。在这一点上,一般来说,新的合成法可以认为是有利的,但是合成方法的综合经济性,与其说是由工序的多少来决定,还不如说主要是由原料及辅助原料的消耗量、全部工序的总收率、副产品的数量和价值、工厂建设费等因素来决定更为妥当些。

为了对不同合成方法的技术经济进行比较,必须拥有关于各种方法的详细技术资料,没有这样的资料,而大胆地来作这方面的比较,除作为某种方法的宣传外毫无其他意义。加之,这些新方法因技术的发展尚有余地,所以它们的经济价值和其他方法比较,实际上一时还不大可能。但是,通过比较,明确影响各种合成方法技术经济的本质优点和缺点,掌握了各种方法的特点,可以得到经济性评价的头绪。为此,简单地叙述一下硝化法、Snia 法、光亚硝化法等的主要和特点。

各种制造法的概要

苯酚法

关于工业上一直采用的苯酚法,已有很多介绍^[14, 21], 本文不再详细说明。由于多年的技术发展, 虽然是四个反应工序, 但是由苯酚制取己内酰胺的总收率是良好的, 为 85~90%。不仅如此, 而且中间体的品质优良。它的缺点是, 苯酚的价格高, 辅助原料羧基胺的制造成本较高, 以及副产品硫酸铵的量为己内酰胺的 4~5 倍等。现在设备折旧率的降低已大有进展, 这一点虽然比新方法有利, 然而, 不大可能由于将来设备和各工序收率的改善, 而使成本降低。所以单靠苯酚、氨及氢等原料价格的变动来控制成本是有问题的。

空气氧化法(直接法)^[13~17]

这个方法是以由苯加氢或石油分馏而得的环己烷为原料, 经空气氧化制造环己酮。对于苯酚法而言, 则称为直接法。

由环己酮制成己内酰胺的工序虽然和苯酚法相同, 但是考虑到原料环己烷比苯酚价格低廉, 并随着各国空气氧化技术的发展、苯氢化技术的进步(例如 UOP 法)以及由石油分馏高纯度环己烷法的确立(例如用苯酚的抽出蒸馏法), 直接法的经济价值显著提高, 所以现在卡普纶制造厂商作为苯酚法的合理化, 一部分用直接法制备环己酮。以钴、锰等有机酸盐作空气氧化的催化剂是恰当的, 尤其是环烷酸钴。在引发剂——微量环己酮的存在下, 以液相 150°C, 压力 10 公斤/厘米² 左右开始氧化反应, 由于空气的吹入使反应容易进行, 但是, 在生成主产品环己酮和环己醇的同时, 有副产品己二酸、各种低级脂肪酸、醚类和高沸点焦油的生成。以蒸馏法由氧化生成液回收未反应的环己烷, 残液用碱处理, 再精馏分离环己酮和环己醇。环己醇经脱氢成环己酮。把环己酮和环己醇的转化率抑制在合计 10% 左右, 认为是经济的, 提高转化率到 10% 以上时, 副产品己二酸的生成率增高。由环己烷精制环己酮的收率(65~75%)是较低的, 它的缺点是转化率不能提高到 10% 以上。

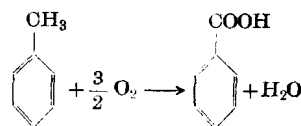
最近传闻, 西德的 Zimmer、瑞士的 Inventa 和美国的 Scientific Design 等公司相继发表了改良的方法, 由于抑制了己二酸和其他副产品的生成, 提高了环己酮的收率和转化率, 使直接法的经济价值更为增加。详细的内容虽然尚不明了, 然而可以想象,

它的经济价值与苯酚法相差很大。

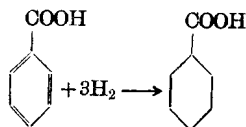
Snia 法

1960 年 8 月意大利 Snia Viscosa 公司发表了制造己内酰胺的新方法, 其成本约为现有生产方法的 1/2, 同年 12 月, 该公司己内酰胺制造法的比利时专利^[18] 公布以后, 这个方法立即被注意了。它的特点是, 以比苯或环己烷更为廉价的甲苯为原料。至今此法尚未开始进行生产, 但据说 Snia 公司已在建设工厂, 认为是一度技术上已经完成的方法, 但其详细情况至今尚不明了。

由甲苯制苯甲酸 由甲苯氧化制苯甲酸的方法, 很早就研究了。液相空气氧化法^[9, 10]、气相空气氧化法和以硝酸或重铬酸等氧化的方法是众所周知的, 但在工业上液相空气氧化法是最适当的, 并且已作为 Henkel 法合成对苯二甲酸的一部分, 详细地在进行着探讨。液相空气氧化法一般是用钴和锰的有机酸盐(醋酸钴、醋酸锰、环烷酸钴等)作催化剂, 在加压下氧化, 收率较高(80~95%), 技术上困难不多。

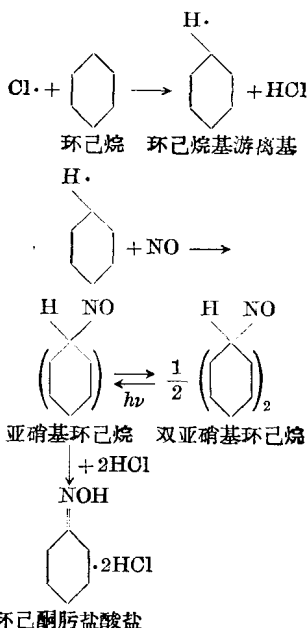


由苯甲酸制六氢苯甲酸 这个工序是将苯甲酸催化加氢制成六氢苯甲酸, 但至今尚未见到工业生产报道。虽然加氢反应本质上和苯或苯酚的加氢没有什么差别, 但是由于游离羧酸的存在, 在工业上选择催化剂就成为很重要。虽然采用兰尼镍或还原镍等镍系催化剂, 或者铂铈等贵金属催化剂, 六氢苯甲酸的收率都能在 95% 以上。但是, 究竟是使用比较便宜的镍系催化剂, 以高温高压加氢, 还是用贵金属催化剂, 以近于常温常压的条件加氢, 这是选择的问题。用贵金属催化剂时, 关键的问题在于催化剂的寿命与回收的难易。



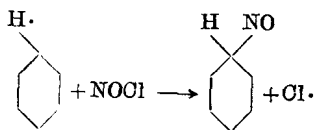
由六氢苯甲酸制造己内酰胺 在 Snia 法中, 这个反应是最重要的工序, 上述 Snia 公司的专利, 是关于这方法的基础。根据专利说明书, 在硫酸或无水硫酸的存在下, 使六氢苯甲酸和亚硝酰硫酸反应, 同时进行亚硝化、脱羧和贝克曼重排反应, 一举而合成己内酰胺。

但是在工業上，它的缺點是，光反應的電量消耗多，氯化亞硝酸酯的腐蝕性很大等。光亞硝化法的中心工序本來是光亞硝化反應，光化學反應生成物肪鹽酸的貝克曼轉位以後的工序能和以往的方法同樣地進行，所以其技術經濟也可以說由光亞硝化反應來決定，以下敘述其概要。

$$\text{NOCl} + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{Cl}.$$


首先氯化亚硝酰吸收波长小于 600 毫微米的光而解离，生成氮游离基。其次氮游离基由环己烷摄取氢而成氯化氢，同时形成环己基游离基。虽然这个游离基和氧化氮结合而成亚硝基环己烷，但是亚硝基环己烷在常温下是稳定的，若过剩的氯化氢存在，则容易转位为胂盐酸盐，得到不溶于环己烷的油状物。若反应系中氯化氢不存在，就会二聚化成为比较稳定的双亚硝基环己烷，蓄积于环己烷中。

在这个反应机理之外，环己烷基游离基和氯化亚硝酰反应成下式的連鎖反应^[13]，虽曾一度被否定，但尚未得其确証。



不直接用氯化亚硝酰, 而用一氧化氮或二氧化氮和氯化氢的混合气体作亚硝化剂时^[15], 虽然它的

(1)  + HNO₃SO₄ →  + H₂SO₄ (1)

(2)  + H₂SO₄ →  + CO₂ (2)

(3)  + H₂SO₄ →  (3)

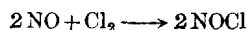
光亚硝化法^[11~13]

此方法又称氯化亚硝酰法，是利用氯化亚硝酰的容易光解离性质，而将环己烷亚硝化，以一步法制造己内酰胺。光反应的亚硝化剂，可采用氯化亚硝酰气体本身^[14]，或者用氯和一氧化氮的混合气体^[13]，利用氯化亚硝酰生成反应，或者用一氧化氮、二氧化氮和氯化氢的混合气体^[15]。光亚硝化法虽在十余年之前已经发现，但为了用于工业生产，必须先解决如何抑制与亚硝化反应同时发生的各种副反应和确立必须用大量光能的光化学反应技术问题，所以它的发展需要较长的时间。现在上述两个问题几乎完全解决了，在2年左右试生产的基础上，现在东洋人造丝公司正在工业化，计划在1962年开始由亚硝化法生产己内酰胺。

这个方法的优点是，原料环己烷和氯化亚硝酰的价格较廉，反应工序比其他方法少，工序收率高，

优点是能用氮氧化而得的氧化氮气体,然而它的缺点是,虽在光反应系中生成氯化亚硝酰,但由于反应所产生的水分解氯化亚硝酰和二氧化氮的光吸收损失等,使它不能工业化。

以一氧化氮和氯的混合气体为亚硝化剂时,因为按下式迅速生成氯化亚硝酰,对于每单位光量的腈收率几乎和用氯化亚硝酰时没有什么差别^[18]。



和用氯化亚硝酰比较时,这个方法的缺点是,在光反应系中由于微量氯的存在,使氯化环己烷和氯化腈的比率增高,副产品显著加多,光反应更不稳定等,所以在工业上,它是劣于直接用氯化亚硝酰的方法。

不论以环己烷为基准或是以氯化亚硝酰为基准,光亚硝化法腈的收率都接近于理论收率,为95~97%。此外,它的优点是,因为用于制造氯化亚硝酰的氯化氢在转位工序中几乎能完全回收,所以消耗量极微,副反应生成的硫酸铵量只有己内酰胺的2.0~2.5倍,等于现有方法的1/2。

在光化学反应中每公斤己内酰胺必要光源所消耗的电力,虽然是按光源的种类、发光效率和光化学反应装置的构造而大幅度地变化的,但消耗电力的多少是与电力设备费和光源的价格有关的,对于制造己内酰胺的成本有非常大的影响。这个方法开始研究时,消耗电力是每公斤己内酰胺15~20千瓦小时。发展到后来,消耗电力已经降低到原来的1/3~1/4。

硝化法^[17, 18]

这个方法是硝化环己烷成硝基环己烷,继而还原硝基环己烷为环己酮腈的方法。

硝化反应有液相法和气相法,液相法使用35%的硝酸,反应温度120~130°C,压力4~5公斤/厘米²,在反应器中滞留约3分钟进行反应。硝基环己烷的收率约60%,副产品己二酸约20%。

气相法用约2倍于环己烷克分子的50~60%

浓硝酸,在400°C左右反应,收率为50~60%,但是转化率很低(5~6%)。硝基环己烷的腈化,采用Cr-Zn-Ag-Ca系混合催化剂,在103~105°C催化还原,环己酮腈的收率能达94%。硝化法的优点是,原料环己烷和硝酸等价格便宜,反应工序较少,工业化意义大。它的缺点是,硝化反应收率和转化率很低,以及伴随着聚硝基化合物有爆炸的危险等。这个方法虽很早就进行了研究,但是各公司都未着手工业化。最近各公司发表了关于硝化的改良专利,工业化的时机正在成熟。

据说杜邦公司已经用这个方法开始生产己内酰胺。它的技术发展情况和技术经济值得注意*。

各种己内酰胺制造法的 经济价值比较

各种制造法的经济价值比较,如前所述,如果不是以各种方法的原料消耗量、建设费和其他成本计算等为基础进行比较,则是无意义的。根据资源技术研究所的成本试算结果^[19],每公斤己内酰胺的成本,苯酚法为400日元,环己烷空气氧化法为280~300日元,Snia法为230~250日元,光亚硝化法为150~190日元。这个试算很明显地说明,将来苯酚法要和其他合成法竞争确实是困难的。而光亚硝化法、硝化法、Snia法和改良的空气氧化法之间将来的竞争关系和己内酰胺制造成本的情况,要2~3年后才能如实反映出来。

原载《化学工业》第13卷(1962)第1期25~29页

(徐明雍译 薛济明校)

* 据 Mark, Allas, Chem. Eng. 1961, 68, No. 25, p. 143~152, 杜邦公司用 D. C. England 的 U. S. P. 2634 269 的方法,已经开始了己内酰胺的工业生产,规模为年产5000万磅,以磷酸做催化剂,经过氯化硝基环己烷和稀释气体(如氮气等),进行一个工序还原脱水——译者注。

参 考 文 献

- [1] 水谷, “ナイロンとテトロン”(产业图书, 昭33)
- [2] 竹本編, “工業用ナイロン”(日刊工業新聞, 昭35)
- [3] U. S. P. 2 223 494
- [4] U. S. P. 2 557 281
- [5] U. S. P. 2 565 087
- [6] 太田, 手塚, 化工, 57, 641 (1954); 57, 723 (1954)
- [7] 杉野, 井上, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 93 (1951); 日化, 75, 617 (1954)

环己酮肟貝克曼轉位的动力学

福 本 修

为了解在工业条件下环己酮肟連續貝克曼轉位的速度起見,探索了在各种条件下的反应速度。硫酸-己內酰胺系的反应是一級反应,按温度和克分子比的变化,反应速度大不相同。有水存在时反应速度显著地变慢。在槽連續反应中,未反应肟的实测值和动力学的計算值是很一致的。反应包括了肟及內酰胺的离子化和脫水的过程,对反应速度的决定阶段也进行了研究。在硫酸-內酰胺系中汉姆特(Hammett)式是不成立的。

緒 言

汉姆特为了表示濃硫酸供給碱以质子的强度而导入了酸度函数(H_0),苯乙酮肟在硫酸中轉位是一級反应,与速度常数 k 之間存在下式关系^[1]:

$$H_0 + \log k = \text{常数}$$

迄今,皮尔森(Pearson)研究了苯乙酮肟在硫酸中的轉位,并就反应机理进行了考察^[2]。另有小方等从环己酮肟的轉位认为 $\log k_{\text{实测}}$ 和 $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$ 之間是直綫关系^[3]。威西特萊(Wichterle)則研究了^[4]

环己酮肟在发烟硫酸中的轉位。作者为了明确在工业条件下的轉位速度又充实了若干探討。

实 驗

轉位速度的測定

对 n 克分子純硫酸加入0.95克分子己內酰胺,在低于測定温度 5°C 下保持約40分钟后,便很快地加入0.05克分子經水蒸汽蒸餾精制、干燥过的环己酮肟粉末,在密閉攪拌下維持規定温度。随時間經過按时取样后,立即加水冲淡成10%左右的硫酸溶液,以使反应停止。煮沸2小时将尚未反应的环己酮肟水解后,加入溶在30%硫酸中的2,4-二硝基苯腈溶液,使环己酮的腈化物沉淀。經5~6小时后过滤干燥称量。在加环己酮肟之前,在低于測定温度几度之下約保持40分钟。这是基于卡普曼(Chapman)所指出的理由:在以盐酸作催化剂进行二苯甲酮肟的貝克曼轉位时有誘导期存在。除上述硫酸-己內酰胺系的轉位速度之外,关于硫酸-水系、硫酸-氨系、硫酸-水-己內酰胺系的轉位速度亦予以測定。

- [8] Belg. P. 582 793
[9] U. S. P. 2 245 528
[10] B. P. 802 117
[11] M. A. Naylor, A. W. Anderson, J. Org. Chem. 18, 115 (1953)
[12] Y. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 227 (1956)
[13] E. Müller et al, Angew. Chem. 71, 229 (1959)
[14] 日,特 216 535
[15] Belg. P. 562 057
[16] 伊藤,昭和 35 年度光化学討論会发表
[17] U. S. P. 2 343 534
[18] G. P. 959 644
[19] 昭和 36 年 7 月 8 日付,化紬情报

槽連續反应

实验装置概要如图1所示。将需要量的环己酮肟与硫酸铵饱和溶液一起加到5中，将水浴12加热，以便5的内温保持80~90°C使物料熔融，安置回流冷凝管11以防止肟的升华。从1将硫酸铵溶液以固定流量加入5中，熔融而分离在上层的环己酮肟，由溢流不断进入第一段轉位器3。3中已經轉位的溶液保持在115~120°C。除肟之外，发烟硫酸以一定流量由液面下不断加入。剩余液从器底加到第二段轉位器中，以同样方式使剩余液排出，經冷却器而被收集到受器7中。反应時間各約40分钟。实验时最初在第一段轉位器中加入精餾、精制过的己內酰胺的硫酸溶液，反应約进行3小时，每隔20~40分钟前段和后段同时取样，用2,4-二硝基苯肼分析未反应的肟。

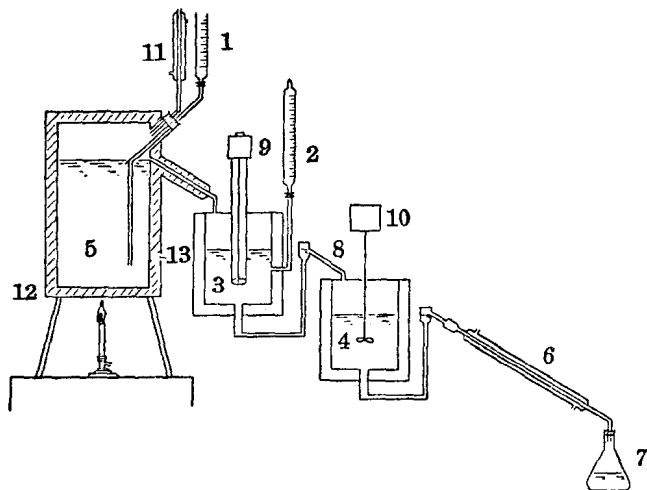
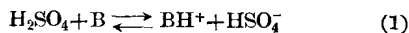


图1 槽連續反应装置

1—硫酸铵溶液滴漏漏斗；2—发烟硫酸漏斗；3—第一段轉位器（常用量400毫升）；4—第二段轉位器（常用量400毫升）；5—反应槽；6—冷却器；7—受器；8—液面调节装置；9—搅拌器（均速搅拌器，轉速600~500轉/分）；10—搅拌器（螺旋桨式）；11—回流冷凝器；12—水浴；13—温水夹套

酸度函数的測定

按汉姆特法，在硫酸-己內酰胺系中以2,4-二硝基苯胺为指示剂用光电比色計测定了酸度函数。



$$\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{S_w}{I_w} - 1 \quad (2)$$

式中 S_w ——利用汉姆特的实验結果以50% H_2SO_4 水溶液的色强度作为完全解离时的色强度；

I_w ——使用相同濃度的指示剂时內酰胺硫酸溶液的色强度。

$$\frac{-\log[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = H_0 + pK_a (pK_a = -4.10) \quad (3)$$

結 果

硫酸-己內酰胺系的反应

硫酸与环己酮肟的克分子比为1.5时，肟濃度

随時間的变化，如图2所示。在此图中环己酮肟的初濃度取 $C_0=1$ 。log C 和 t 示出直綫关系，因而象硫酸-水系通常所說的那样，硫酸-內酰胺系也是一級反应。图3为不同克分子比情况下的例子。

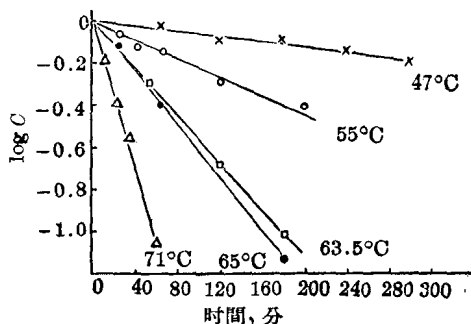


图2 环己酮肟的轉位速度
($n=1.5$ 克分子)

当 $\ln C_0/C = kt$ 时，速度常数 k 的对数和绝对温度的倒数的关系則如图4所示，在实测可能的范围之內成直綫关系。

表1 反应速度常数(計算值)、活化能及活化焓

n 克分子	90°C	100°C	110°C	120°C	E_a (千卡·克分子)	Δs (卡/克分子·度)
1.5	7.8×10^{-3}	2.2×10^{-2}	6.3×10^{-2}	1.6×10^{-1}	30.6	18
2.0	2.8×10^{-2}	9.1×10^{-2}	2.5×10^{-1}	6.9×10^{-1}	33.4	29
3.0	1.8×10^{-1}	5.9×10^{-1}	1.9	5.1	34.6	34

一般的工业条件即由 90~120°C 的反应速度常数外推而求得。

貝克曼轉位的活化能与轉位反应热(33.3千卡/克分子)大致上相等,所以逆反应活化能約为正反应的 2 倍。

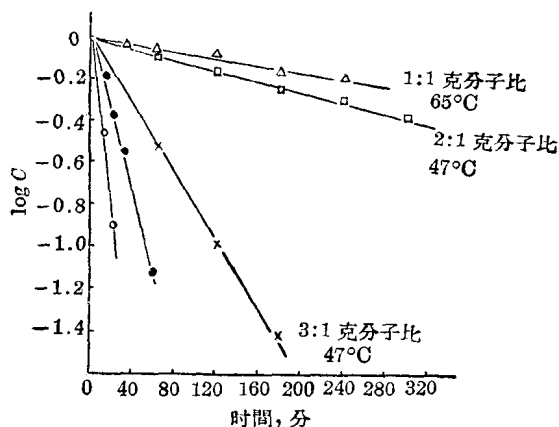


图 3 环己酮肟的轉位速度

($n=1.0, 2.0, 3.0$ 克分子)
 ○——3:1 克分子比, 59°C;
 ●——2:1 克分子比, 65°C

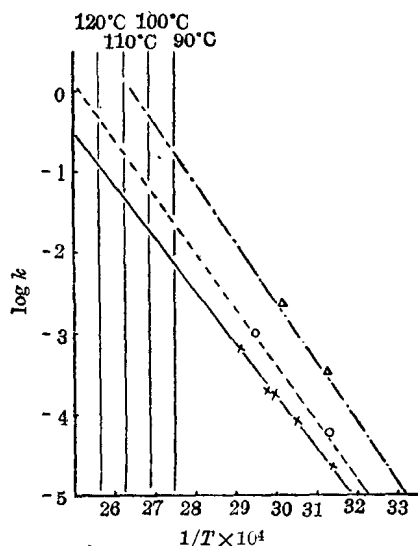


图 4 速度常数与反应温度的关系

△—— $n=3.0$ 克分子;
 ○—— $n=2.0$ 克分子;
 ×—— $n=1.5$ 克分子

硫酸-水系的反应

$\log C$ 与时间的关系示于图 5。水量大的系統則外表上不成为一級反应。这是因为环己酮肟部分水解而生成副产品环己酮之故。环己酮亦消耗二硝基苯肟。

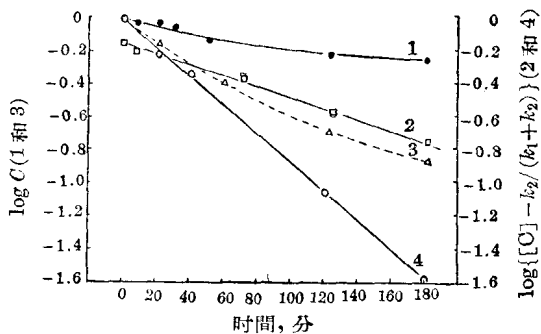


图 5 环己酮肟的轉位反应

(硫酸-水系)

1 和 2	{	H_2SO_4	1 克分子
		H_2O	0.78 克分子
3 和 4	{	肟	0.05 克分子
		H_2SO_4	1 克分子
		H_2O	0.95 克分子
		肟	0.05 克分子

硫酸-氨系的反应

在 65°C 下当硫酸与氨的克分子比为 1.5 时,与硫酸-水系相比,其速度显著地快(快到不能够测定)。这一結果为研究轉位机理提供很大的启示。即以研究羧基丁二酸的分解速度作为研究反应与酸度函数的比例关系的例子来看,对 1 克分子碱生成 1 克分子硫酸氢离子的物质,在稀溶液中其速度常数都示出相同的效果。本研究是在濃溶液中进行的,因而水有很显著影响的现象认为是在反应机理中存在脱水阶段之故。

硫酸-己内酰胺-水系的反应

硫酸与己内酰胺的克分子比为 1.5, 65°C 时硫酸濃度在 97~100% 的范围内,則貝克曼轉位反应外表上也是一級,其速度常数公式如下:

$$\log k = -(3.714 + 0.242x) \quad (4)$$

式中 x ——水的濃度(%)。

当无水硫酸过量时反应速度很大,但过于过量时反应速度反而不那么加快。

槽連續反应中未反应的环己酮肟

用 2, 4-二硝基苯肟分析酮及肟时,除了轉位反应中剩余的环己酮肟之外,副反应生成的环己酮及其縮合物等都表现在分析值中。因此,在槽連續二段反应中可以想象,第一段与第二段反应液的各个分析值之差即为第一段反应液中肟剩余量的近似值。实验結果列于表 2。在此情况下,第一段反应器中生成的环己酮等,至第二段反应器中几乎照旧残留下来。

表2 槽連續反应中未反应的环己酮肟

硫酸/环己酮肟 (克分子比)	前段肟的率 (%)	后段肟的率 (%)	前段-后段肟的率 (%)
1.5	1.23	0.72	0.51
1.8	0.68	0.52	0.16
2.0	0.14	0.12	0.02
2.5	0.07	0.06	0.01

酸度函数

硫酸-己内酰胺系在 25°C 的酸度函数 (H_0) 的测定值列于表 3。

表3 硫酸-己内酰胺系酸度函数

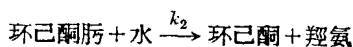
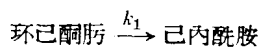
H ₂ SO ₄ (%)	I/I ₀ (%) (25°C)	H ₀
64.6	76.0	-4.824
62.0	62.5	-4.532
57.7	56.0	-4.398
53.5	43.5	-4.134
49.2	35.0	-3.912

此外, 1 克分子硫酸和 1 克分子己内酰胺的混合物的熔点在室温以上, 和 H₂SO₄·H₂O 的特殊熔点相似。

考 察

关于水-硫酸系的反应

如系内存在大量水时, 便与己内酰胺-硫酸系等不同, $\log C$ 与时间的关系就不是直线。因此应考虑肟的水解反应:



导出下式:

$$\log \left\{ [C] - \frac{k_2}{k_1 + k_2} \right\} = \log \frac{k_1}{k_1 + k_2} - 0.4343(k_1 + k_2)t \quad (5)$$

式中 $[C]$ —— 被测肟的表观浓度 (环己酮亦作为肟而分析)。初浓度等于 1。

又

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (6)$$

当 $t=0$ 时, $\log C$ 与 t 的关系曲线的斜率等于 k_1 。

当硫酸为 1.5 克分子, 水为 0.95 克分子, 肟为 0.05 克分子, $k_1 = 3.0 \times 10^{-4}$, $k_2 = 0.3 \times 10^{-4}$ 时, $\log \{ [C] - k_2 / (k_1 + k_2) \}$ 和 t 是直线关系。同样, 在硫酸为 1 克分子, 水为 0.78 克分子, 肟为 0.05 克分

子和温度为 65°C 时, $k_1 = 0.91 \times 10^{-4}$, $k_2 = 0.43 \times 10^{-4}$ 。

槽連續反应

在完全被搅拌的槽連續反应中^[5], 无体积变化的一级反应则下式应成立:

$$\frac{a}{x} = \frac{1}{kt} \quad (7)$$

式中 t —— 接触时间;

k —— 反应速度常数;

a —— 环己酮肟的浓度;

x —— 己内酰胺的浓度。

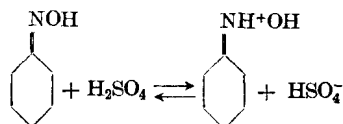
除去有机物硫酸浓度为 100% 时, 环己酮肟的剩余量的实测值与按速度常数计算的动力学计算值在表 4 中作了比较。因在反应温度 110~120°C 时无速度常数的实测值, 故由 $\log k$ 和 $\frac{1}{T}$ 的关系用外推法求得。这样的计算值显示与实测值很一致。

表4 槽連續反应中未反应肟量的实测值与计算值的比较

硫酸/肟 (克分子比)	实测值 (%) (115~120°C)	计算值	
		110°C	120°C
1.5	0.51	0.66	0.26
1.8	0.16	0.30	0.12
2.0	0.02	0.17	0.06

关于环己酮肟与己内酰胺的离子化

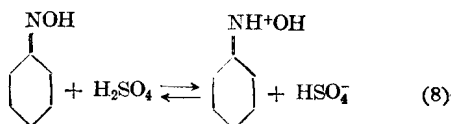
因肟是一种碱, 故环己酮肟溶于硫酸时, 如下式离子化:

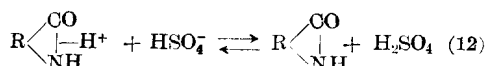
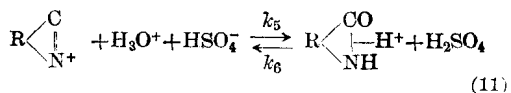
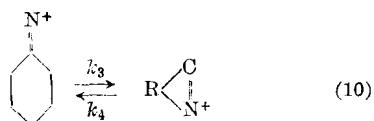
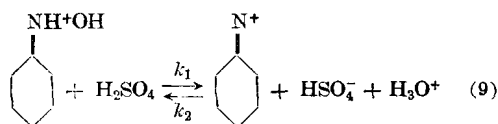


环己酮肟溶解于浓硫酸时伴随显著的放热, 当硫酸和酮肟的克分子比为 2 时, 放热量为 12.5 千卡/克分子, 克分子比为 3 时, 达 15.3 千卡/克分子。己内酰胺在浓硫酸中的溶解热也差不多与此相同, 己内酰胺和浓硫酸等克分子混合物在常温下是结晶状态。无论如何肟的离子化总是迅速的发生。

动力学的解释

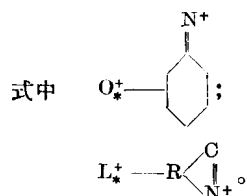
经过若干考察, 认为机理如下:





实测的轉位速度可用下式来表示：

$$\frac{dp}{dt} = k_3[\text{O}^*] - k_4[\text{L}^*] \quad (13)$$



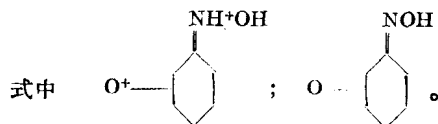
此处，轉位反应的逆反应的活化能非常大，因而 k_4 非常小，故右边第二項可忽略不計。按靜态法計算則变成下式：

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{H}_2\text{SO}_4] [\text{O}^*]}{k_3 + k_2 [\text{HSO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (14)$$

系内无水时，(9) 式中 k_1 的反应为速度的决定阶段。

在己内酰胺大量存在的系内，就肟的微量变化而言，若考虑 $k_4 \approx 0$ ，則

$$[\text{O}] + [\text{O}^*] + [\text{O}^*] \approx k[\text{O}^*]$$



因而測定 $[\text{O}] + [\text{O}^*] + [\text{O}^*]$ 时，反应外表上是一級。

在水的存在下，則(14)式右边分母的 $k_2[\text{HSO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]$ 就不可忽略不計。尤其在有大量水存在的硫酸-水系中 $k_3 \ll k_2[\text{HSO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]$ 时，則变成下式：

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} \frac{[\text{O}^*]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (15)$$

如上所述，以一連串的机理大体上能将各种现象加以証明，但要解釋清楚还需更多的实验。然而，环己肟和內酰胺在硫酸中大部分离子化，在轉位反应中伴随脫水的反应，給与表观反应速度以显著影响是毫無疑問的。

速度常数和酸度函数的关系

在硫酸-水系中，依照汉姆特成立以下关系^[1]：

$$H_0 + \log k = \text{常数}$$

式中 H_0 ——酸度函数；

k ——轉位反应速度常数。

硫酸-內酰胺系測定的結果，如表5所示，硫酸与內酰胺的克分子比越大， $H_0 + \log k$ 的绝对值越小，汉姆特式則不成立。

表5 $\log k$ 和 H_0 的关系

硫酸/內酰胺 (克分子比)	$\log k$ (65°C)	H_0	$\log k + H_0$
2.5	-2.58	-4.93	-7.51
2	-2.94	-4.74	-7.68
1.5	-3.62	-4.29	-7.91
1	-4.49	-3.82	-8.31

此外，从水-硫酸系反应的結果来看，就按硫酸-水系轉位速度計算 $\log k_1 + H_0$ 时，其值为 -11.3。亦即表明，在水的存在下，不仅硫酸的强度改变，而且水对轉位反应有明显的影響。

原載《工业化学雜誌》第64卷(1961)第7号

1285~1289 頁

(路宜平譯 薛济明校)

参 考 文 献

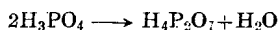
- [1] Hammett, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2721 (1933).
- [2] D. E. Pearson, J. Org. Chem. **14**, 118 (1949).
- [3] 小方, 岡野, 化学の領域 **8**, 417 (1954).
- [4] O. Wichterle, Chem. Abst. **47**, 4712 (1953).
- [5] 相川, 福本, 东洋レハㄣ集报 **6**, 1 (1951).

磷酸催化下己内酰胺的聚合机理

F. Geleji, A. Szafner

許多学者研究了在水存在下进行的己内酰胺聚合反应。根据威洛思 (Wiloth)^[1]、赫尔曼 (Hermans)^[2]、馬太斯 (Mathes)^[3]和馬朱利 (Majury)^[4]等报道:在水或能产生水的催化剂的存在下,己内酰胺的聚合不是以单一的反应机理进行的,而是同时发生几个反应。使用在聚合温度为256°C时能产生水的化合物作催化剂,同时主要采用己二胺己二酸盐(耐綸盐)和氨基己酸。聚合过程中所使用的酸或碱仅起輕微的催化作用,它們的作用主要在于稳定欲求的分子量。

在作者的工作中,研究了磷酸除了鏈終止作用外对己内酰胺聚合是否有催化作用。在250°C按下列反应式所生成的水預期主要起催化作用。



值得怀疑的是1/100~1/200 M的磷酸(其量仅足以稳定分子量)是否也能产生足够的水份使聚合反应达到工业上所要求的速度。

聚合是在一个用联苯加热到256°C的釜中进行的。将磷酸加到預先經過精餾和重結晶的己内酰胺中。聚合反应在干燥和净化的氮气下进行。聚合过程中不断从聚合装置移去一部分产物。聚合物样品的处理方法与过去技术文献記載相同。聚合时间与轉化率的关系,如图1所示。

由图中曲綫的形状和趋向,可以看出磷酸起着

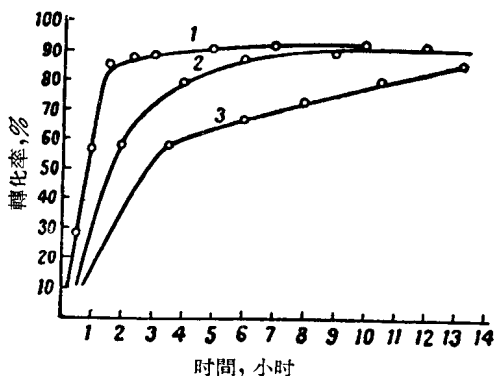


图1 在磷酸存在下己内酰胺的聚合

- 1—1克分子 % H_3PO_4 ;
2—0.5克分子 % H_3PO_4 ;
3—0.3克分子 % H_3PO_4

相当大的催化作用。

下表列出聚合速度与催化剂濃度的关系。仔細地分析一下图表中的数据 and 曲綫特性可以看出,聚合反应在最初几分钟内就已开始。

聚合速度与催化剂濃度的关系

催化剂濃度 (克分子 %)	聚合時間 (分钟)	轉化率 (%)	反应速度 (%/小时)	速度/濃度
1.0	10	9.4	56.7	57.7
	20	18.9		
	30	28.4		
	40	37.2		
	50	46.7		
	60	56.4		
	70	65.9		
	80	76.5		
	90	85.4		
	100	86.5		
	110	86.9		
	120	87.4		
	130	87.5		
	140	87.7		
	150	88.0		
	180	89.5		
	300	90.5		
0.5	420	91.0		
	1320	91.5		
	10	4.75	28.5	51.1
	20	9.55		
	30	13.90		
	40	18.62		
	50	23.2		
	60	27.93		
	70	32.61		
	80	37.35		
	90	42.1		
	100	44.82		
	110	49.71		
	120	54.42		
	240	79.00		
	360	87.0		
	540	88.5		
	1680	91.0		
0.3	10	2.76	16.6	55.7
	30	8.28		
	60	16.66		
	90	24.98		
	120	33.19		
	150	41.72		
	180	49.98		
	210	58.0		
	360	61.0		
	480	73.0		
	630	80.0		
	1160	90.0		