

基本有机合成译丛

第 二 輯

基本有机合成译丛编译组编

上海科学技术出版社

基本有机合成译丛

第二辑

基本有机合成译丛编译组编

*

上海市科学技术编译馆出版

(上海南昌路59号)

上海市纺织工业局印刷所印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/16 印张 4 1/2 字数 130,000

1963年9月第1版 1965年11月第2次印刷

印数 1,501—2200

编 号: 6029·133

定 价: 0.80 元

目 录

1. 氰氨酸合成与气体快速流动催化反应	1
2. 由异丁烯和甲醛制备异戊二烯	5
3. 异戊烯的新路綫	11
4. 用脱氢法制备异戊二烯	14
5. 由丙烯制备异戊二烯	20
6. 二醇碳酸酯的制备及其性质	22
7. 空气氧化芳香酸	27
8. 二羧酸的新路綫	32
9. 由二甲苯制备对苯二甲酸的技术路綫比較	35
10. 由甲苯和氯脲制备对苯二甲酸的方法	42
11. 由二甲苯制备苯二甲腈	48
12. Shell-Adip 法洗除硫化氢和氧硫化碳	49
13. 在气体色譜分析中应用火焰离子化檢知器和填充层析柱的痕量分析法(一)	52
14. 在气体色譜分析中应用火焰离子化檢知器和填充层析柱的痕量分析法(二)	61
15. 应用新型吸附剂深度干燥气体	63
16. 碳氢化合物气体中硫化物的脱除	68

氰氢酸合成与气体快速流动催化反应

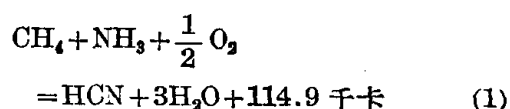
L. Andrussow

提要: 除经济意义外, 氧化反应合成氰氢酸, 由于它在反应动力学上是一种非常复杂和独特的催化过程, 所以在科学研究和过程工艺上提出了许多重要的问题和启示。本文阐明若干见解并补充了作者早期的报告^[1], 其中有一部分涉及本期刊中曾发表过的 Kaulter 和 Leitenberger^[2] 的著作。本文主要叙述氰氢酸的收率和铂网的寿命。

甲烷与氨在铂催化剂存在下燃烧制造氰氢酸的合成法, 由于塑料生产需用大量廉价的氰氢酸而日益显示其重要性。1934 年德国路易那厂采用此法进行了第一次扩大试验, 在接触反应器中日产 400 公斤氰氢酸。1953 年, 即本方法首次投入工业试验规模后 20 年, 美国由此法制得氰氢酸 98,000 吨, 占全部氰氢酸产量的 90%。由实验研究迅速发展至工业生产, 主要是由快速流动催化反应动力学的理论指导而促成的。

反应气体的组成

由甲烷、氨和空气以工业规模合成氰氢酸时可用下式表示:



若原料气混合物的组成接近化学方程式的需要量, 并尽可能少含高级烃, 则收率和铂网的寿命可达到最高水平。

反应气体通过铂网以后的组成, 不仅可从理论上, 而且也可从实际上加以确定, 但以往文献上报导很少, 且有时载有错误的数据。为此, 这里以实例叙述之。收率为 63% 时, 原料气组成如下: 11.2% NH_3 、11.7% CH_4 、0.3% C_2H_6 、15.6% O_2 、61.2% N_2 。100 米³ 原料气经过反应后为 109 米³。反应气 (以 0°C 和 1 大气压为标准) 组成如下:

6.60% HCN 、2.56% NH_3 、0.36% CH_4 、
3.85% CO 、6.03% H_2 、23.7% H_2O 、
56.4% N_2 、0.23% O_2 、约 0.27% CO_2 。

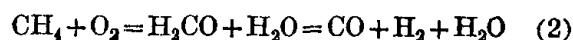
在提取氰氢酸及未反应的氨以后, 按不含水与二氧化碳计算, 尾气为 73.2 米³, 还剩有:

0.55% CH_4 、5.86% CO 、8.95% H_2 、
0.34% O_2 、84.3% N_2 。

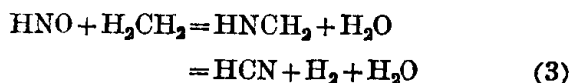
因为氧的用量不足 (还有一部分其他氧化作用

的反应参与物如 CO_2 和 NO 也不足), 并由于通过反应后氧被迅速地消耗, 因而根据快速流动反应的理论, 在反应初期催化剂表面上就存在着还原性的氢气。

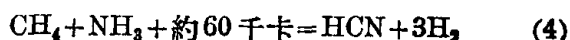
氢的发生首先按以下反应进行:



其次, 借助于各种连串反应和副反应而得。这些反应中值得叙述的是 HNO (Nitroxylwasserstoff) 对甲烷的反应, 生成甲亚胺中间体:



除了这些在 850°C 下进行得很快的反应以外, 还应提及氨与甲烷的直接反应:



此反应也可能认为是经过甲亚胺而进行的。因为这个反应属于强烈的吸热反应, 因此, 只有当温度超过 1,100°C 时或在其他放热反应同时存在下, 反应才能达到较为显著的程度。

虽然根据反应式 (2), 在催化剂表面上生成的大部分氢被扩散的氧所氧化, 但在氰氢酸合成的最佳条件下, 反应气中氢的含量一般显著地超过一氧化碳。例如当 O_2/CH_4 或 O_2/NH_3 的比率各为 1.7 以下时, 无论实验室或工厂的分析记录都表示出, 按照转化率和新鲜原料气中氧含量的计算, H_2/CO 的比率在 1.4~1.8 之间。

如果将反应前后的气体组成作一平均值, 则此值仅相当于催化剂活性表面的比例, 并证实了某些工艺过程的结论。

如果 9% 的体积增加率不计在内, 则上述气体混合物的近似平均值如下:

30% HCN 、6.88% NH_3 、6.2% CH_4 、
0.15% C_2H_6 、0.14% CO_2 、1.92% CO 、
3.10% H_2 、12.85% H_2O 、58.8% N_2 、
(7.8% O_2)。

写在括号内的氧的含量着重表明,在采用活性很高的催化剂时,催化剂表面上的少量氧是以不可测量的低浓度而存在的。曾多次考虑省略氧的含量,而将气体混合物组成凑成 100%,但这个粗糙的算术平均值只不过相当于 50% 的转化率。同时反应产物的浓度比随着反应的进展而有所变动,所以即使在比较简单的体系中,此种估计只不过是近似值罢了。

在大规模工业合成氰氢酸时,为防止气体向后扩散(火焰回流)起见,采用的高度的气体线速为 4~5 米/秒(温度 $1,000 \pm 30^\circ\text{C}$);所得转化率就首批双层铂网而言,达 40~60% (按不足量的反应参与物计算),由氨氧化的动力学的推论也可得出同样的结果^[3]。因此可以假定,在铂网的表面一开始就有相当浓度的氢存在。根据此理由,甲烷馏份中若含有 10~15% 氢,即投料气含 0.9~1.3% 氢时,可认为是无大妨碍的。由于一部分附加的氢燃烧成水,所以投料气中氧的含量适当的增多。从投料气中除去氢的操作是不需要的。

曾用内径 250 毫米的数层重迭的铂网进行了较大规模的专门试验,证明气体混合物中含 40% 氢及 60% 甲烷时也可用于氧化反应合成氰氢酸,所得氰氢酸的收率和高纯度甲烷相比较仅略有降低,而对铂网寿命影响也不大。有时,甚至于当气体混合物中氢的含量超过甲烷量百分之几时也能制得氰氢酸。

但投料气中添加的氢含量会增加爆炸的危险性。甲烷-空气混合物的爆炸范围在含甲烷 5%~15.1% 之间;在约含 10% 甲烷时,火焰传播速度为 66 厘米/秒。由于氢的添加,爆炸的上限大为降低,因此合成氰氢酸的爆炸性显著地减少了。最主要的作用是由于氢能快速地与引起爆炸的活泼中间体起反应。惰性气体如氮、氩等,还没有这种同样大的效果。氢与空气混合物的爆炸极限在含氢 16~17% 之间,然而燃烧速度很慢,至今尚无法测定。在这里爆炸的可能性很小。

虽然爆炸极限处于有利的状况,但从安全角度考虑,还必须在接触反应器前后的各个适当的位置上安装防爆膜以及自动控制阀;当氢的供应线发生任何故障时,自动控制阀就对甲烷供应线起节流或断流的作用。接触反应器开车时,事实证明最好先将氢与空气的混合气点火,略过片刻后,再通入甲烷。停车时,操作次序相反,先停止甲烷的供应,后停止空气与氢。

如在投入反应的气体混合物中含有氧化氮或二氧化碳,它们在铂网的高温下起着氧化的作用,而且替代了相当部分的空气中的氧气,必要时应当加以考虑。

专门的试验证明,在铂网前被添加到热气体中去的二氧化碳,甚至于在与铂网接触 10^{-5} 秒的极短的时间内,位于全部的铂网网眼间的二氧化碳,除百分之几外,都被转化了。由此可见,通过铂网上存在着大量的氢,氧化氮也被还原成 HNO 。因而,也说明了经过多次试验被添加到投料气中的氧化氮也全部分解这样一个事实。

通过许多试验得出这样的结论,即甲烷与 HNO (或统称为氨氧化的中间产物) 迅速发生反应,而甲烷与氧化氮的反应要在较高的温度 ($240 \sim 300^\circ\text{C}$) 才能发生。如将氢加到甲烷与氧化氮的混合物中,铂网的反应温度可大为降低,氰氢酸的收率也随着提高。把氧加入此种混合物中(指 $\text{NO} + \text{CH}_4$),可得同样有利的效果,因为随着放热反应也同时发生氢。

氰氢酸合成与其他快速 催化反应的比较

如将氰氢酸的合成与异丙醇或甲醇经过氧化脱氢制成丙酮或甲醛相比较,那末这些都属于快速催化反应。在这些反应中,由于氧的用量不足,因而催化剂的表面为还原性气体所控制。

在甲醛的生产中,不但可用疏松的填料形式催化剂,也可采用网状催化剂。气体线速(以 0°C 为标准)为 30~40 厘米/秒。气体组成为: 26.3% 甲醇、17.6% 水蒸汽、11.8% 氧和 44.3% 氮,在温度 $660 \pm 20^\circ\text{C}$ 时,通过 10~20 层重迭的银网(每平方厘米 100~196 孔)。在投料混合气中氧是不足量的。在不考虑甲醛继续氧化的情况下,按甲醇转化为甲醛计算,氧占 10% 左右。甲醛继续氧化为二氧化碳可在一定限度内加以控制。获得高收率甲醛的必要条件如下:优质的银催化剂(必要时预先活化),不太高的反应温度,水蒸汽的存在以及足够大的气体流速。原料气中加入水蒸汽有利于维持最佳的反应温度。虽然在转化过程中,水份显著增加,但对甲醇或甲醛的影响比较小,因为水份停留在催化室的时间短,同时银催化剂不具有任何明显的水合作用。

在氰氢酸合成中存在着类似的情况。由于氰氢酸合成在比甲醇制甲醛高 330°C 的温度(即在

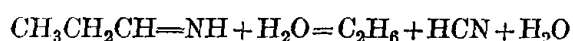
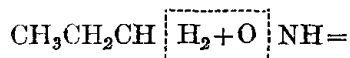
1,000°C) 下进行,这就更加需要耐温的催化剂,并必須具有脫氮性能。一氧化碳的产生,仅在极少数情况下是由于水蒸汽对氰氢酸,以及对甲烷和其氧化产物的作用的结果,而主要是由于碳氢化合物的氧化产物(例如甲醛)经过分解而得。所以在新鮮空气中用氨飽和以除去其中的水份,似乎沒有必要。由于反应气含有 20% 以上的水份,若再略为增加 1~2% 的水份,对收率不至于有不利的影響,这已由試驗得到証明。

比較高級的碳氢化合物

在石油裂化蒸餾过程中所产生的大量的含有乙烷、丙烷和丁烷的混合气,用于氰氢酸合成不及甲烷来得适宜,因为在反应中生成的烯烴会降低鉑网的寿命。在此种情况下,可采用不易还原的氧化物作为催化剂。曾用鉑混合氧化鈾和氧化鈦为催化剂,以丙烷为原料作了試驗,所得反应产物中,只有 3~4.5% HCN; 如以甲烷代替丙烷,則 HCN 的含量可高达 7%。特別麻煩的是未經反应而剩余的氨与氰氢酸的比率达到 1.2~1.6,以致除了用碱吸收外,分离这些組成是不經濟的。

由于高級碳氢化合物在轉化温度約为 1,000°C 时,通过各种副反应作用,消耗氧的速度比甲烷更为迅速,因而未能与氨反应。作为最佳反应条件來說,在原料气体中添加更多的氧是不适合的。在此情况下,分子氮的生成量与用甲烷为原料时大致相同。

以丙烷及更高級碳氢化合物为原料时,类似上述反应式 (3) HNO 的反应可能发生,如下式:



此外,也产生烯烴,它对鉑的作用已众所周知,并且与氧較容易发生反应。

尤其在工业規模合成氰氢酸时所慣見的高温下,还有其他反应有助于氰氢酸的生成。反应温度愈低,由碳氢化合物直接与氨反应而生成的氰氢酸部分就愈少。这个反应主要可以用反应极活潑的氮氧化的或氧化氮加氢的中間产物(如 HNO)來說明。至于由碳氢化合物氧化所生成的甲醛,再与氨作用經過甲胺后,究竟在多大程度上有助于氰氢酸的生成,是难以估計的。

鉑网寿命

制鉑网的綫徑一般采用 0.08 毫米,每平方厘米鉑网有 600~900 孔。若采用綫徑为 0.06 毫米,每平方厘米有 1,024 孔的鉑网,則在 1,000°C 的高温和每秒 4~5 米的气流下,其篩孔已过于細了;此种篩孔在必要时只能作为中央层网使用。增加 5~10% 的銻或鉍将显著提高鉑网的寿命,在最佳条件下使用时期可維持数月。若将附在氧化物载体上的細粉状鉑作为催化剂,則反应温度尚可提高 50~80°C。

关于鉑网支托的重要性, Kautter 和 Leitenberger 曾有报道^[1,2]。文中指出,鉑网必須使用 4,000 小时以上再作更換,这样可使鉑应有的損失减少。只有将鉑网合适地悬置起来,并且在防止其外圈生成炭黑的情况下,借助于較大規模的接触反应器才有可能毫无缺陷地求得鉑网的寿命。实验室內总的試驗時間約为 100~150 小时,特别是当时常发生中断时,对鉑的損失和网的损坏通常提供了不正确的数据。

Maffezoni^[5]、Chrétien 和 Thomas^[6] 所肯定的鉑損失是太高了。在試驗条件下,采用的細篩孔鉑网每平方厘米有 1,024 孔,在鉑网外圈受到比較严重的损坏。此外,根据 Chrétien 和 Thomas 的实验結果,发现对 100% (体积) 的氨來說有 63.1% (体积) 的氰氢酸,同时除了含有 6.6% (体积) 的氮以外,还有 4.6% (体积) 的氧化氮。关于較大量氮的出現未見报道。此外,以投料的甲烷为标准,有 12% (体积) 的二氧化碳及仅 2% (体积) 的一氧化碳出現在反应气中。这些数据与工厂操作經驗不相符合,根据操作經驗,当氰氢酸收率良好(>63%)时,生成的二氧化碳量是极少的。只有在冷却和吸收过程中有时会产生水解現象(如在生銹的冷却表面上)。另外,通过在实验室內和車間內的許多次專門試驗,确实証明在上述条件下,反应气中只有极微量的氧化氮存在。

早已談过,鉑网在含 10% 氮的甲烷中的寿命要比在含 2% 或更多乙烷的不純甲烷中来得长。因此将投料用的天然气,經過活性炭或氧化铝凝胶吸附,使高級碳氢化合物除淨到 1% 左右。

硫化氢及其他硫与磷的化合物对鉑网特別有害。它們在鉑网的不同位置上构成的斑点比烯烴还严重,这些斑点的温度虽只比其他未中毒部分低 50~100°C,但在操作中却很明显地暴露出来。当投

入无毒质的原料气体继续反应后，黑暗斑点就逐渐消失。否则，随着时间的延长这些斑点将会损伤铂网。

氰氢酸分离的若干问题

将未反应的氨用硫酸吸收，制成硫酸铵肥料或供其他用途。当反应气体的露点在60℃左右时，1公斤氰氢酸一般含0.3公斤氨。冷却至20~25℃时，有一半以上的氨可被分离，由此得到氰化铵溶液（用过量氨时）。在此种溶液中，每含1公斤氰氢酸即含有1.2公斤以上的氨。此冷凝液的数量可以适当的调整，使其只有约10~20%的氰氢酸产量加工成溶液（如加工成氰化钠或氰化钾）。如将冷凝液直接地连续进行加工，则可有效地防止氰氢酸的聚合（如生成氮明酸）。为了除尽弱酸性硫酸盐溶液中最后的痕量氰氢酸，可将蒸汽和吹洗用气体（尾气或空气）导入蒸馏塔底部，然后将吹洗用气体回送到吸收塔处理。

如在吸收塔中用8℃的冷冻水，则一般可以得到2~2.5%浓度的氰氢酸水溶液。将此溶液保持弱酸性，以防止氰氢酸聚合。根据Kautter和Leitenberger^[2]报道，使用5℃冷冻水可获得3%浓度的氰氢酸水溶液。众所周知，稀的氰氢酸溶液在蒸馏塔内可通入过热蒸汽使其浓缩到50~60%，由塔的下部放出的污水含氰氢酸低于0.02%。在以上所得到的浓缩溶液中添加0.1~0.3%的磷酸进行酸化后，在一个辅助的提浓塔内以50~60%的回流比操作，可得浓度约98%的氰氢酸。按Opychtina和Frost报导，浓度为5~10%的氰氢酸溶液只要经过5块理论塔板的分馏塔，浓度就能提高到99.8%。在制备浓的几乎无水的氰氢酸时，曾建议在吸收前，先将反应气体压缩到若干大气压，然后再引入有机吸收剂内。但此时要考虑到经常会给有机溶剂带来损失，在采用水溶液的情况下就不需要考虑此问题。

压力的影响

根据美国专利^[8]，以氧化反应合成氰氢酸时，在2~2.5大气压力下进行，比在常压下进行收率高出7~9%。

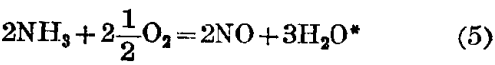
对比试验采用的反应条件如下：

* 原文为2H₂O，应为3H₂O——译者注。

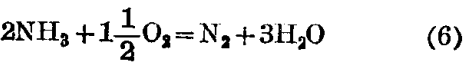
气体线速	51~53.4 厘米/秒(以0℃计)			
NH ₃ /CH ₄	0.9~1.0			
O ₂ /CH ₄	1.2			
压力(大气压)	1.1	1.9	2.5	3
HCN 收率(%)	62.5	67.2	68.5	64.1

化合态氮的损失在1.1大气压时是很高的（为17.9%），在2.5大气压时只有10%。由此说明在对比试验中，常压操作并不属于最佳条件。但是，在常压下也可使化合态氮的损失显著减少，这就使不同压力下各收率间的差异缩小。

相反，在大型氨氧化为氧化氮的装置中，采用5大气压以上时所得的收率比在常压下低，这往往被认为是按下列方程式而产生的体积增大11.1%的结果^[9]。



但是，这种解释似乎是不确切的，因为在氨氧化时同时有另一生成分子氮的反应在进行：



而体积增大更多，达14.3%。因此，在增高压力情况下，反应式(6)可能比反应式(5)受到较大抑制。但是周围的干扰作用，例如局部过热、个别铂网负荷不均等等，通常比压力增加对收率减小的影响更大。

下表列举氧化反应合成氰氢酸时各个反应的体积变化及热量变化。

热效应及体积变化(以18℃为标准)

	热 效 应 (千卡/分子)		体 积 增 加 (%)
	NH ₃ 或 CH ₄	O ₂	
1. NH ₃ + CH ₄ + O ₂ = HCN + H ₂ + 2H ₂ O	66.08	66.08	33.3
2. NH ₃ + CH ₄ + 1 1/2 O ₂ = HCN + 3H ₂ O	113.95	75.95	14.3
3. 2NH ₃ + 1 1/2 O ₂ = N ₂ + 3H ₂ O	75.76	101.01	14.3
4. CH ₄ + 1 1/2 O ₂ = CO + 2H ₂ O	124.65	83.10	20.0
5. CH ₄ + O ₂ = CO + H ₂ + H ₂ O	66.64	66.64	50.0
6. CH ₄ + 1/2 O ₂ = CO + 2H ₂	8.97	17.94	100.0

表中第2和3式有相同的体积增加率，因而它们与压力的关系也是相同的。假如不需要的分子氮

生成量略为大些, 铂网温度就增加。在已知各操作条件(主要为气体的组成与催化剂的表面活性)的情况下, 一般从通过光学仪器测定和记录下来的铂网

温度可推导出转化率的高低。平稳的温度曲线表示反应条件的稳定。同时原料气体组成意外的变化也能由温度曲线图中窥测。

参 考 文 献

- [1] L. Andrussov, Angew. Chem. 48, 593 (1935); Z. Elektrochem, 41, 381 (1935); diese Ztschr. 8, 231 (1935); Bull. Soc. Chim. France 18, 45, 50 (1951); DRP 549055 u. 577339 (1930 u. 1933); FP 717052 (1931); BP 361004 (1931); AP 1944888 u. 1957749 (1934) sowie andere Patente.
- [2] C. T. Kautter u. W. Leitenberger, diese Ztschr. 25, 697 (1953).
- [3] L. Andrussov, Angew. Chem. 63, 21 (1951).
- [4] Bei der Umsetzung entspiricht 1 Propan etwa 1, 2 bis 1, 3 Methan. Die Verweilzeit im Reaktionsraum ist im allgemeinen zu kurz, so daß sich nicht alle deri C-Atome des propans nacheinander zu HCN umsetzen können.
- [5] U. Maffezoni, Chim. e Ind. (Milano) 34, 460 (1952).
- [6] A. Chrétien u. A. Thomas, Bull. Soc. Chim. France 15, 354 (1948).
- [7] M. A. Opychtina u. O. J. Frost, J. allg. Chem. (russ.) 6, 1778 (1936).
- [8] USP 2495999 v. 7. 2. 1950, Houtt u. Smith von der Amer. Cyanamid Comp.
- [9] Vgl. Z. B. G. Fauser, Chem. metallurg, Engng. 37, 604 (1930).

(«Chemie-Ingenieur-Technik», Vol. 27, No. 8/9, 1955, 469~472.

曾庆藻译, 范新发校)

由 异 丁 烯 和 甲 醛 制 备 异 戊 二 烯

M. Hellin, H. Guerpillon

提要: 据报道, 顺式聚异戊二烯将有可能成为天然橡胶的代用品。然而, 大量生产异戊二烯的问题, 直到目前为止还未完全解决。

法国石油研究所(I. F. P.)提出的方法是分两步进行的。在反应的第一阶段, 烯烃与甲醛缩合形成 4, 4-二甲基二氧陆圈-[1, 3]。所得产物接着在第二阶段转变成比起始烯烃多一个碳原子的共轭二烯烃。这样, 就从异丁烯获得了异戊二烯。

I. F. P. 合成异戊二烯方法的主要特点如下: 两段的收率都很高; 可以直接利用含 C_4 烯烃的馏份, 而不需预先分离异丁烯; 反应条件非常温和, 反应产物中不含异戊二烯以外的 C_6 烃类, 因而分馏设备大为减少。

对于构成过程第一步的烯烃-甲醛缩合, 已从原理上进行了详细研究, 已建成生产能力为每小时 2 升的中间工厂。它能验证实验室所得的结果, 并确定今后扩大到工业规模所必需的工艺数据。其收率约为 90%。由第一段所得 4, 4-二甲基二氧陆圈转变成异戊二烯是在汽相与固体催化剂上实现的。实验室主要研究如何选择催化剂和确定最适宜的操作条件, 以便保证高收率地(约 90%)制备异戊二烯。第二段的中間工厂研究正在进行中。

由于收率高, 设备简单投资额少, 异戊二烯的成本可望降低, 这就造成了聚异戊二烯在合成橡胶市场上的优异地位。此法也可用于生产其他共轭二烯烃。

引 言

用于制造合成橡胶的单体中, 异戊二烯无疑是近年来最引人注目的单体之一。橡胶需要量的增加、必需摆脱对天然橡胶资源的依赖以及在不同用途上要求性能的多样化, 这些均促成了创造新型橡胶研究工作的蓬勃展开。其中 1, 4-聚异戊二烯占

有重要的地位, 因为它的机械性能卓越, 很多地方类似天然橡胶。

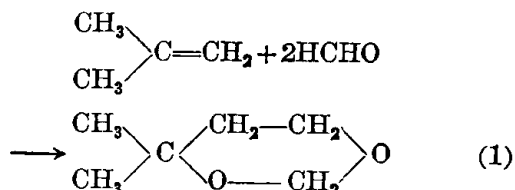
聚合方面的进展, 使有可能建立多种适用于异戊二烯的聚合方法, 这也正是大家对这种类型合成橡胶感兴趣的主要原因之一。如果异戊二烯产量足够丰富, 而且价格足够低廉, 这些方法将能很快地被用来大量制备聚异戊二烯合成橡胶。

化学为制造单体提供了很多途径。其中, 似乎

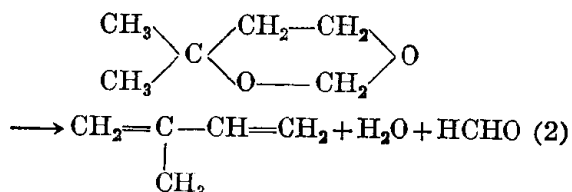
以类似制备丁二烯的途径最为简捷。也就是说,使具有适当结构的烃类(甲基丁烷和甲基丁烯)进行脱氢。不过该法的操作条件很苛刻,特别是原料和产品的分馏很困难,而且聚合过程对单体纯度的要求又很严格,以上两点造成了采用该法的极大困难。至于其他方法则都无法使用上述那种最原始的原料,因而成本也就比较昂贵,尽管操作条件较温和以及提纯问题较简单,也未必能够补偿这一缺点。于是人们便考虑到一个折衷的方法,亦即使用的一种原料是烃类,而另一种不是原始原料,此时操作条件仍较温和,俾能显示出最大的优点: I. F. P. 的方法正是属于这一类型,使异丁烯-甲醛缩合,得到易于聚合的异戊二烯。

I. F. P. 法的步骤

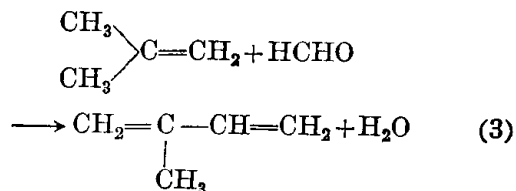
此法包括两个阶段,第一阶段是按 Prins^[1] 反应使甲醛与异丁烯缩合。根据操作条件能提供各种不同的产品,但在最简单的情况下,主要是形成 4,4-二甲基二氧陆圆,这阶段的反应可写成:



所得 4,4-二甲基二氧陆圆在第二阶段中再通过同时脱水和脱甲醛,便转变成异戊二烯:



反应中生成的甲醛再回入第一阶段中循环利用。从化学计算平衡来看,整个反应过程可用下列总的反应式表示:



反应的结果使原始的异丁烯链上的碳原子数增加一个单位。这种使链增长成为异戊二烯的过程正是此法的主要特点之一。

在实际操作时,异丁烯通常取自重整气或裂化气,在这些气体的 C₄ 馏份中,同时还存在着能产生

类似反应的其他丁烯。研究了各种丁烯的反应后,发现异丁烯与甲醛的反应最快,因此有可能直接利用 C₄ 馏份或 C₂+C₃+C₄ 馏份,而不必预先分离异丁烯,这是此法的另一重要特点。此外,尚可发现丁烯-[2]通过另一个二氧陆圆作为中间产物,最终也形成异戊二烯,因此在 C₄ 馏份中只有丁烯-[1]才显示出是有害的杂质。

异丁烯-甲醛缩合

第一阶段的主要反应如反应式 (1) 所示。实际上这是 Prins 反应。为使此法在工业生产时具有最高的反应速度和收率起见,还必须进行深入的基本原理的研究。从热力学的观点来看,在 1 大气压以及温度为 120°C 或更低时,这一缩合作用实际上是完全的。如果增加压力当然会有利于缩合。

事实上,反应产物取决于所采用的条件。文献特别指出,在气相和有金属卤化物的存在下,形成某些烯醇和烯炔。在无水的液相中,用同样的催化剂,反应还导致形成二氧陆圆。在无机酸水溶液中,得到二醇、二氧陆圆和二烯炔。

根据实验室研究,从工业应用观点上看,在水相和有强酸存在下所得的结果最好。可以指出,这是一种不消耗酸的催化反应,而且反应尚可大大加强。改变操作条件,实际上能发现的副反应仅是形成少量的叔丁醇、三聚甲醛以及某些含有一定数量 3-甲基丁二醇-1,3 的高级缩聚产物。反应中所用的各种原料是很难互溶的,但反应又是发生在水相中的甲醛和烯炔(溶解度很小)之间,因此必须保证两相间的紧密接触。

动力学常数的测定 为了写出反应速度的规则,以便扩大至工业生产,首先必须测定试剂浓度的影响,即每一试剂对反应的级数。

在其他参数无影响(酸和甲醛的浓度固定不变或增长很慢)的条件下,研究了烯炔压力的影响,表明速度和压力成正比。同时还发现速度随甲醛的浓度直线增长,如图 1 所示。

此速度可用方程式(4)表示:

$$V = K_{H^+}(P)(F) \quad (4)$$

式中 (P)——烯炔压力;

(F)——甲醛浓度;

K_{H⁺}——取决于酸浓度的速度常数。

此外,酸对速度的影响(即对 K_{H⁺} 的影响)较为特殊,不是简单的关系^[2]。为了能连贯地说明实验结果,不得不引进 Hammett 酸度函数,如图 2 所示,

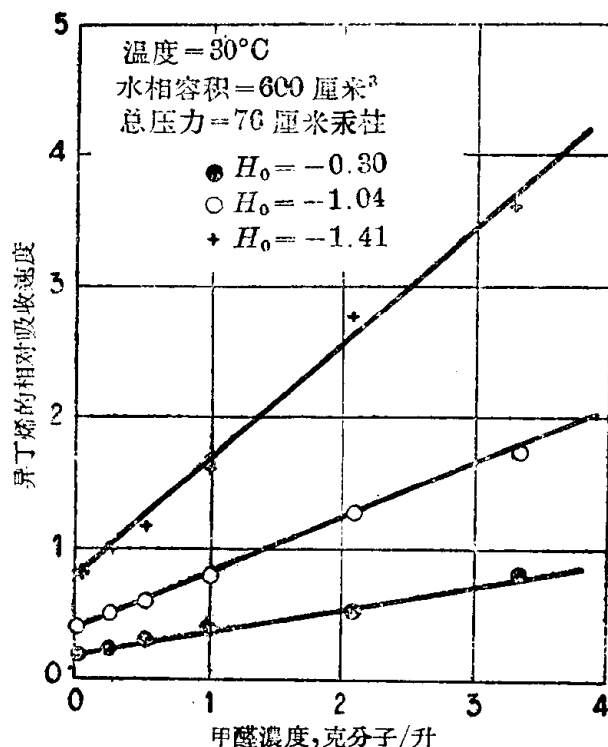


图1 异丁烯吸收速度与甲醛浓度的关系

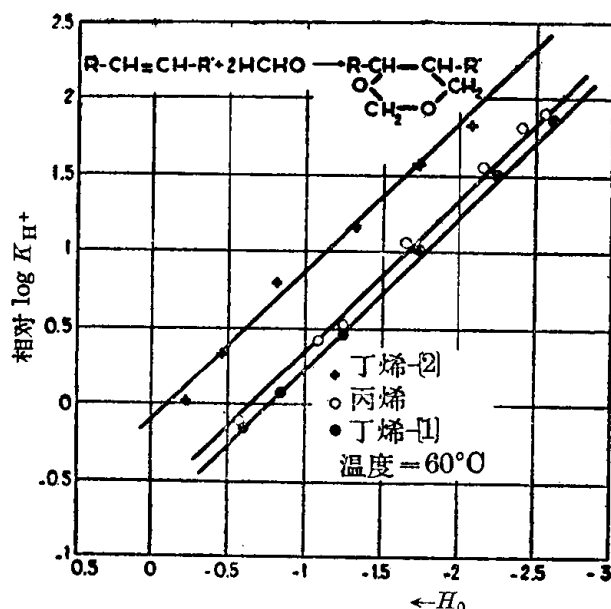


图2 介质中酸度对异丁烯吸收速度的效应

图中还表明了正丁烯和丙烯所进行的相同反应。在此条件下,反应速度最终可写成:

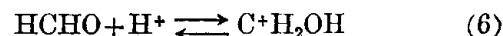
$$V = K(P)(F)h_0 \quad (5)$$

在此式中 h_0 代表 Hammett 酸度函数。

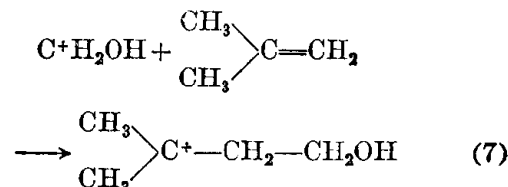
最后,通过测定不同温度下的速度常数,计算出反应的放热量约为 13 千卡/克分子。

反应机理 根据上述速度方程式的形式,必然会得出结论:在起着限制速度的作用的阶段中,烯烃和甲醛参与反应的形式极为简单。但是还必须进一步说明酸(用酸度函数表示)参与反应的形式。结果,可写出如下的反应机理:甲醛首先很快达成下列

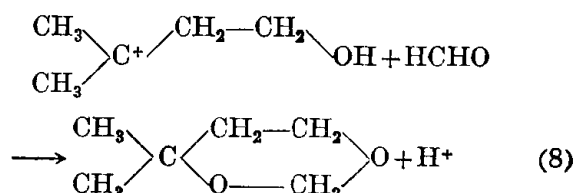
平衡,并再进一步反应



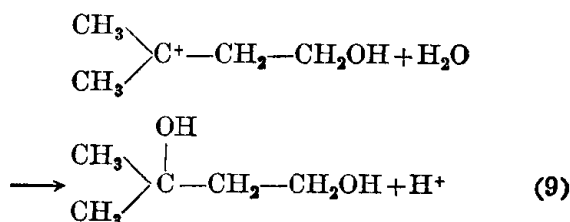
式中 HCHO 分子实际上是以水合物形式参与反应的。在此平衡之后,便是“慢”反应,该反应限制着整个速度:



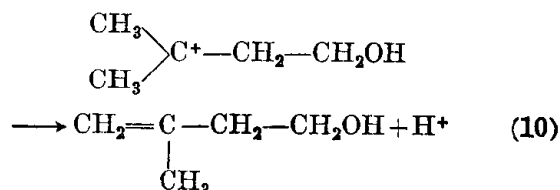
所形成的鎂离子接着很快地与反应混合物的各种组份发生作用;与甲醛作用产生 4, 4-二甲基二氧陆圆:



与水作用,产生 3-甲基丁二醇-1, 3:



它同时能转变成烯醇:



在此机理中,并没有 H^+ 离子与烯烃的直接反应。在考察丁烯-[1]和丁烯-[2]所进行的 Prins 反应时,可以独立地证明这一点。大家知道,这两种烯烃产生同样的鎂离子,如果鎂离子的形成在机理中是有作用的话,则应该得到同样的二氧陆圆。实验指出,丁烯-[1]和丁烯-[2]却相反地形成两种不同的二氧陆圆。

反应的选择性 利用纯的异丁烯与甲醛缩合显然困难最少,但是,通常所得的异丁烯都混有其他烃类,特别是其他烯烃。因而值得看一看,要保证此法的顺利进行,是否必需预先分离异丁烯。

为证实这一点,在进行缩合研究时,使用了异丁烯和烯烃的混合物,它们可能存在于裂化气 C_4 或 $\text{C}_2 + \text{C}_3 + \text{C}_4$ 馏份中(例:丙烯、丁烯-[1]和丁烯-[2])。图3说明了按此法利用异丁烯和丁烯-[1]混合物所

得的结果。

为说明反应的选择性，可以从理论上考察两种烯烃的混合物的作用，它们与甲醛的酸性溶液的反应是一级的。异丁烯的反应速度可表达为：

$$V = -\frac{dP}{dt} = K(P)(F)h_0 \quad (11)$$

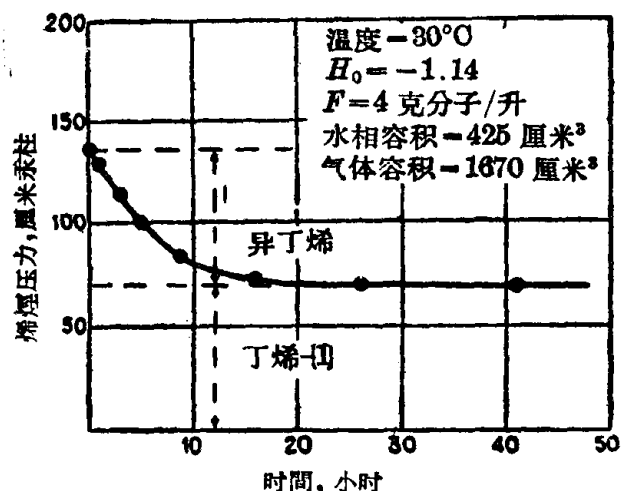


图3 有丁烯-1] 存生的异丁烯与甲醛的缩合

对另一作为杂质的烯烃例如丁烯-1]，同样可得：

$$V' = -\frac{dP'}{dt} = K'(P')(F)h_0 \quad (12)$$

如果 α 和 α' 依次为异丁烯和杂质在单位时间 t 内参加反应的份数，则：

$$P = P_0(1-\alpha) \quad P' = P'_0(1-\alpha')$$

P_0 和 P 为异丁烯的起始压力和现时压力。 P'_0 和 P' 为杂质的起始压力和现时压力。

组合方程式(11)和(12)得到表达式(13)：

$$\frac{\log(1-\alpha)}{\log(1-\alpha')} = \frac{K}{K'} \quad (13)$$

此式表明，已作用的烯烃的相对份数，总是只决定于速度常数比。从此公式可见，对任何 α 值(已作用的异丁烯份数)都能配上一个相应的 α' 值(已作用的杂质份数)。如果在反应产物中容许含有一定比例的不合意的产品，则异丁烯的转化程度取决于原料中异丁烯与杂质的原始比例。实际上，下式正表示这关系：

$$\frac{\alpha'P'_0}{\alpha'P'_0 + \alpha P_0} \leq i \quad \text{或} \quad \alpha \geq \alpha' \frac{P'_0}{P_0} \cdot \frac{1-i}{i}$$

式中 i 代表产品中所容许的杂质比例。在 $K/K' = 100$ 、 $P'_0 = P_0$ 和 $i = 0.01$ 时，此算法可用图4表示。

中间工厂的研究 为了确定在何种措施下，实验室的有限结果能被用于工业生产，以及确定能

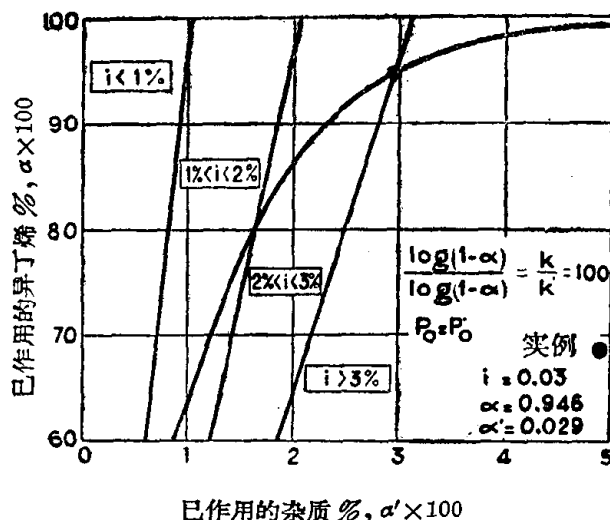


图4 原料中异丁烯起始比例的计算
(随产品中容许的杂质比例而变化)

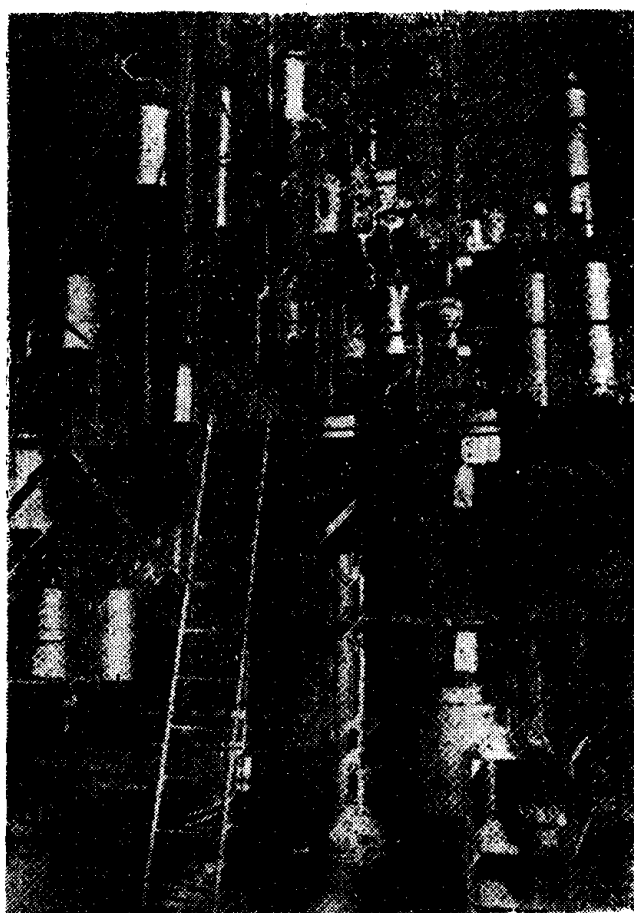


图5 连续生产4,4-二甲基二氧陆圆的中间设备

最好地实现反应的工艺方案，建立了一个中间工厂(图5)。

此设备专门用来连续生产一定量的4,4-二甲基二氧陆圆，生产量虽还不小，但比实验室的已大得多了。原先的设计产量为每小时1公斤二氧陆圆。经过几次改进，产量已达每小时2公斤，约合每日50公斤。

中間設備包括三个部分:原料准备、反应和产品分餾。

原料准备只是向反应介质添加甲醛。直接使用裂化气或重整气的 C_4 餾份。使液相和反应介质接触的反应器是設計成分級的,以便适应烯烴混合物中异丁烯的不同的轉化程度。在此情况下,分餾很简单,因为主要是分离二氧陆圓和少量高沸点的副产物。

为了控制反应的结果,必須建立迅速和准确的分析方法,以便測定,特别是各种 C_4 烴类(測量异丁烯的轉化程度)和可能有的各种二氧陆圓(測量产品的純度)。烴类含量可由气相色谱分离法測得,而二氧陆圓的含量則要使用紅外線摄譜仪。

中間单元的試驗,实际上能測定轉化率对产品純度的影响。在正常的操作条件下,原料中的异丁烯实际上可以 100% 地轉化,并没有多大的困难,但是由于通常采用的是裂化气,考虑到选择性关系,因此使轉化率限制在 90% 以下。但必要时轉化率限度也可以提高到接近 100%,只需預先在原料中增加一些异丁烯。

除这些有关选择性的結論外,中間单元的試驗还验证了實驗室关于通过每单位反应器体积的反应速度和收率的结果。中間工厂的反应器的体积为 0.7 米³,如应用到工业生产,每年可生产 1,000 吨 4, 4-二甲基二氧陆圓。

异戊二烯的生产

由第一阶段所得的 4, 4-二甲基二氧陆圓制备异戊二烯有好几条途径,然而都归结到消去 1 分子水和 1 分子甲醛。

實驗室研究 特别考虑到把分解作用分成两个阶段:首先水解二氧陆圓成甲醛和二醇;再将二醇脱水成异戊二烯。此过程的第二部分在實驗室能取得很好的收率。然而,第一阶段的平衡不够完全,难以成为工业制法。此外,产品的回收,特别是醇的回收十分困难。

在此情况下,宁可使所有的轉变全在一个阶段完成。此法已被采用。相应的反应如方程式 (2) 所示。

此反应本身能以不同的方式实现:可在有均相或非均相催化剂存在下的液相中实现;也可在以接触催化形式的汽相中实现。所有这些可能性在實驗室中都进行了深入的試驗,結果肯定了在汽相中实现的反应最为方便。

从热力学观点来看,二氧陆圓的分解是吸热反应,吸热量約为 30 千卡/克分子,并伴随着熵大量增加。因此提高温度有利于反应。实验表明,在大气压以及温度相当低时,反应就很容易实现。

在此第二阶段的反应中,为了决定最适宜的操作条件,重要的問題在于催化剂。事实上副反应是否显著,取决于催化剂的性质。这些副反应是:通过第一阶段的逆反应形成异丁烯;异戊二烯碳鏈的改变(形成戊烯和戊二烯);甚至进一步发生裂化以及焦炭在催化剂上的沉积。在这些不希望发生的反应中,异戊二烯鏈的改变是完全可以避免的,而异丁烯的形成和裂化可以減至极小程度。

在研究过程中,不但曾对許多固体催化剂进行了反应性能試驗,而且还从其物理化学性质、結晶体系、X 射线下的結構、比表面、表面性能及顆粒度等方面进行了分析研究。

图 6 所示为使用一种經系統研究后所选择的催化剂在實驗室所得結果的示例。此催化剂的活性事实上在一个相当长的時間內仍保持不变。在实际操作时,輕度焦化是不可避免的,要求每 10 天再生一次。此外,該图仅适合于平均轉化率約为 40% 的場合,未轉变的二氧陆圓当然是循环再用的。

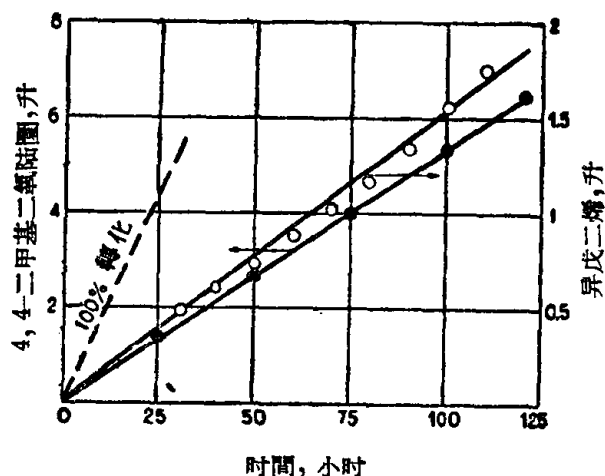


图 6 在催化剂存在下,由 4, 4-二甲基二氧陆圓生产异戊二烯

(催化剂体积: 300 厘米³; 二氧陆圓的投料: 0.05 升/小时; 异戊二烯产量: 0.016 升/小时)

在此反应中,异戊二烯的收率很高,回收甲醛的收率也很高,強調回收甲醛的收率同样也很重要,因为这涉及到操作过程中原料的成本。

中間工厂的試驗 如同反应的第一阶段,对第二阶段也进行了規模大于實驗室的試驗。并已建立連續运行的設備,而且重复了實驗室中的反应速度和收率(图 7)。

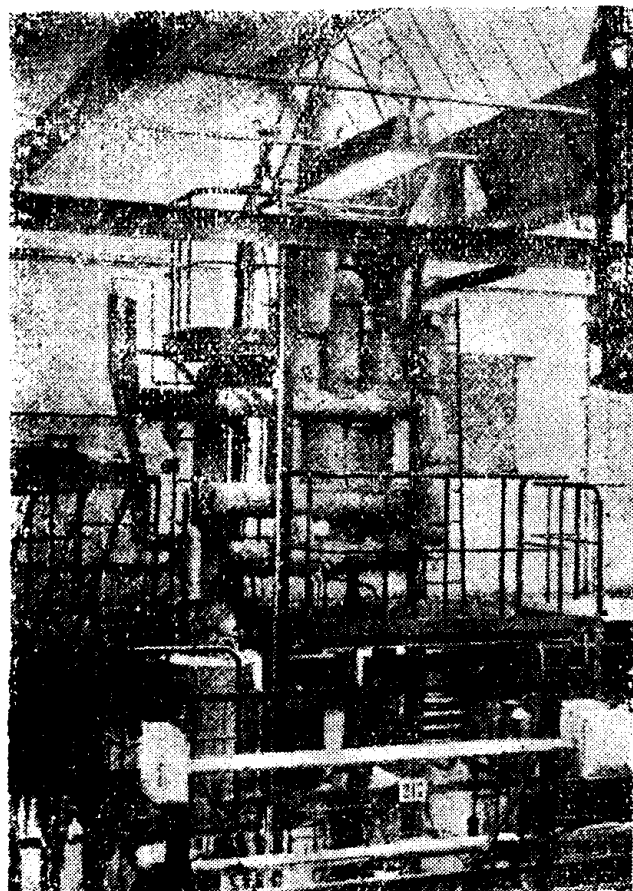


图7 脱水脱甲醛连续生产异戊二烯的中间设备

该设备的生产能力约为每日20公斤异戊二烯，目前试验工作尚在继续进行，以便确定最适宜的工艺方案的使用条件。通过实验室的研究，已掌握了反应器的概念和性能，因而研究主要是针对附属的，但也是根本的问题：实现催化剂再生和流出物的分离。如上所述，异戊二烯的提纯并不要求特殊的分离方法，这也是此法的优点之一。

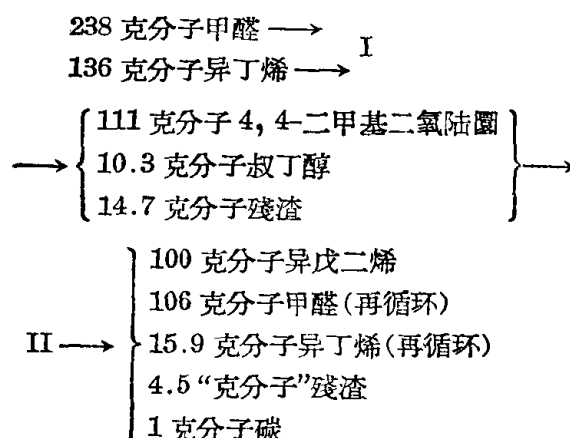
I.F.P. 法的概况和经济问题

I.F.P. 法生产异戊二烯的很多优点，上文已谈得很清楚：利用一部分低价原料，直接使用含有烯类的 C_4 馏份；反应条件温和，可以不采用特殊材料；所得异戊二烯容易聚合。而且这最后一点已被证实：通过工业上一般蒸馏而简单提纯的 I.F.P. 异戊二烯，如再经干燥（由于聚合催化剂的性质关系），则无论在聚合的容易程度，所得橡胶的立体化学性能和机械性能方面^[3]，都能够与目前被介绍到市场上的其他样品相媲美。

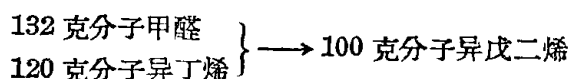
至于原料供应问题，除特殊情况外，最好将 I.F.P. 异戊二烯工厂设置在异丁烯资源附近。因为异丁烯一般以 C_4 馏份形式存在，吨位比甲醛大，有

时甚至以水溶液形式存在，而烯类的 C_4 馏份只是在不得已的情况下才予以运输。此外，运输甲醛时，含水量应越低越好。如果详细审核，便能很快得出结论：在生产甲醛后加以稀释是有害的，因为合成异戊二烯并不需要水。如果考虑到甲醇（一般它是制备甲醛的原料）的运输方便，制造异戊二烯时又要消耗大量的甲醛，就会想到把甲醛生产结合在此方法中，这只需略为增加一些设备即可。

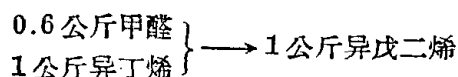
两个阶段的收率都很高，可以下列平衡数据说明：



应当指出在此平衡数据中，残渣是以二醇（3-甲基丁二醇-1, 3）的克分子计算。如上指出，在第二阶段中所得的甲醛和异丁烯是再循环的。合计后可归结成下列总平衡：



异戊二烯最终的克分子收率为甲醛的 75.7%。异丁烯的 83.3%。在重量上，近似地相当于：



此外，回收的残渣（0.23 公斤/公斤异戊二烯）可能还具有各种价值。如果从甲醇开始，用工业方法氧化成甲醛，其克分子收率为 94%，则每公斤异戊二烯要用 0.68 公斤甲醇和 1 公斤异丁烯。

在此条件下，曾对年产能力为 40,000 吨的工厂作了经济核算^[4]。投资额为 83,400 万法郎。动力消耗占据了制造费用的大部分，每公斤异戊二烯需：

10~15 大气压的蒸汽	21.7 公斤	19.5 法郎
电力	0.4 瓦小时	2.4 法郎
冷却用水	0.8 米 ³	2 法郎
加热用燃料	0.26 公斤	1.6 法郎
		25.5 法郎

化学原料和催化剂只占异戊二烯售价的20%以下。制造费用的余下部分由劳动力代价、工厂杂费以及管理费用等共同组成。

总的费用可归纳成右表。

根据此表可以看出原料和制造费用都不很贵。即使计算中折旧很短，也有可能使生产异戊二烯的价格接近于丁二烯。

项 目	全年金额 (百万法郎)	法郎/公斤异戊二烯
原材料	2,040	51
制造费用 折旧(4年),	1,276	31.9
维修与保险	1,563	39.1
财务费用和利润	399	10
	5,378	132

参 考 文 献

- [1] Arundale, E. et Mikeska, L. A., "The Olefin-Aldehyde Condensation", Chem. Rev. 51, p. 505~555, 156 références (1952).
- [2] Hellin, M. et Coussemant, F., "Influence de la fonction d'acidité sur la vitesse de condensation oléfine-formol," Compt. Rend. 245, p. 2504~2507 (1957).
- [3] Résultats préliminaires obtenus au laboratoire du Professeur O. Sadron, Directeur du Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S., Strasbourg, (France).
- [4] Compagnie Française d'Etudes et de Construction TECHNIP, 4 avenue du Bois-Préau, Rueil-Malmaison, (France).

(«Actes et Documents du Cinquième Congrès Mondial du Pétrole», Section 4, 1959, 129~138. 郑锡年译, 张锦勇校)

异 戊 烯 的 新 路 线

R. L. Foster, D. K. Wunderlich

辛克莱研究试验室(Sinclair Research Laboratories)提出新的生产高纯度异戊烯的硫酸萃取法,能够选择性地分离出催化裂化汽油的C₅馏份中的异戊烯。

近来,作为基本的石油化学产品的高纯度异戊烯引起了很大的兴趣。它是制备合成天然橡胶,新型塑料和其他各种新的化学产品的中间体,其用途正在不断扩大。分离出来的异戊烯由2-甲基-2-丁烯和2-甲基-1-丁烯所组成,比例约为9:1。此混合物容易得到高的纯度。在萃取过程中发生异构化,因此产品常含有近似上述比例的异构体,但异戊烯的大多数用途与异戊烯中异构体分布情况无甚关系,因二者都能得到同一产物。如果需要,将产品混合物加以分馏,就可以得到一种纯的异构体。

异戊烯具有叔烯类的加成和缩合反应的特征(图1)。异戊烯的主要用途是脱氢制异戊二烯,用这种单体生产顺式1,4-聚异戊二烯,普通叫做“合成天然橡胶”,它可以完全代替天然橡胶。用异戊烯

经化生产酚和萘的同系物,可用于抗氧剂和洗涤剂方面。

催化裂化汽油的C₅馏份中,异戊烯的含量大约是25~45%,用蒸馏方法来分离C₅馏份是困难的,而且成本很高。

用硫酸萃取异丁烯,然后用水稀释以释出烯烃的方法,虽亦能用于异戊烯的回收,但是在同样的情况下,异戊烯比异丁烯在酸中的溶解度为小,所以用硫酸萃取异戊烯时需用较高的酸/烃比,应用此法时稀酸的提浓是一个大问题。

辛克莱提出的新方法是利用高沸点的烃溶剂与“富”酸接触。所谓“富”酸是指萃取C₅馏份后含有较高浓度异戊烯的硫酸萃取液,而“贫”酸则指含异戊烯较少的硫酸液。从酸层中萃取异戊烯,再从溶剂中用简单的蒸馏回收异戊烯。从“富”酸中回收异戊烯的方法不需要将酸稀释和最后浓缩,如果正确选择相的比率、温度和每一步骤中的段数,就可以有效地从原料和“富”酸中回收异戊烯。

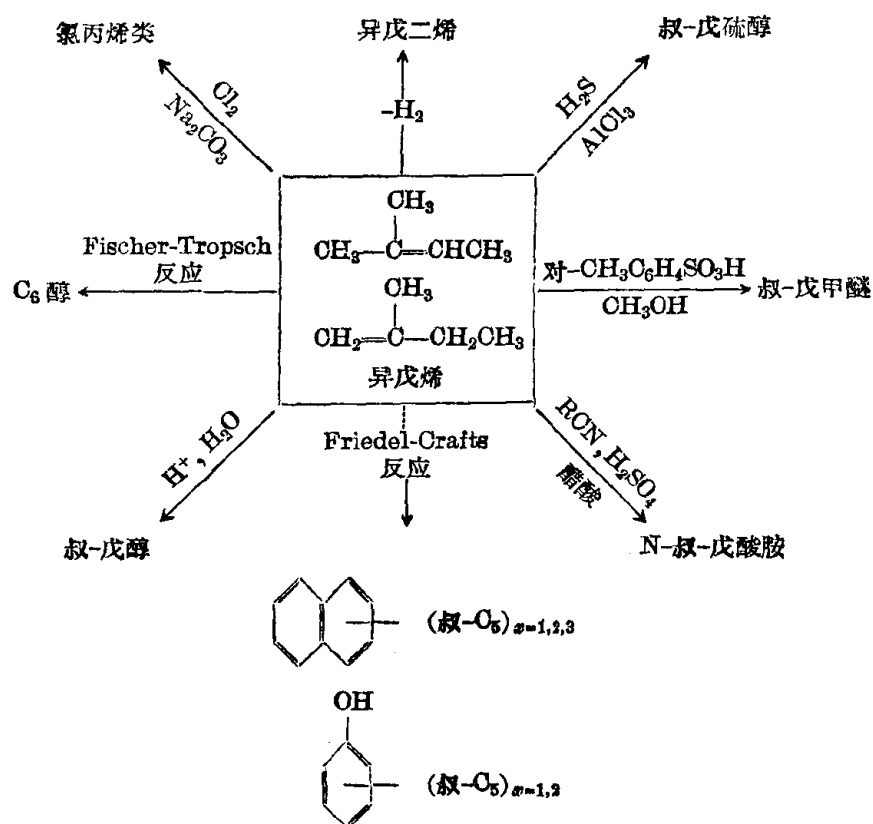


图1 异戊烯最重要的反应是脱氢为异戊二烯

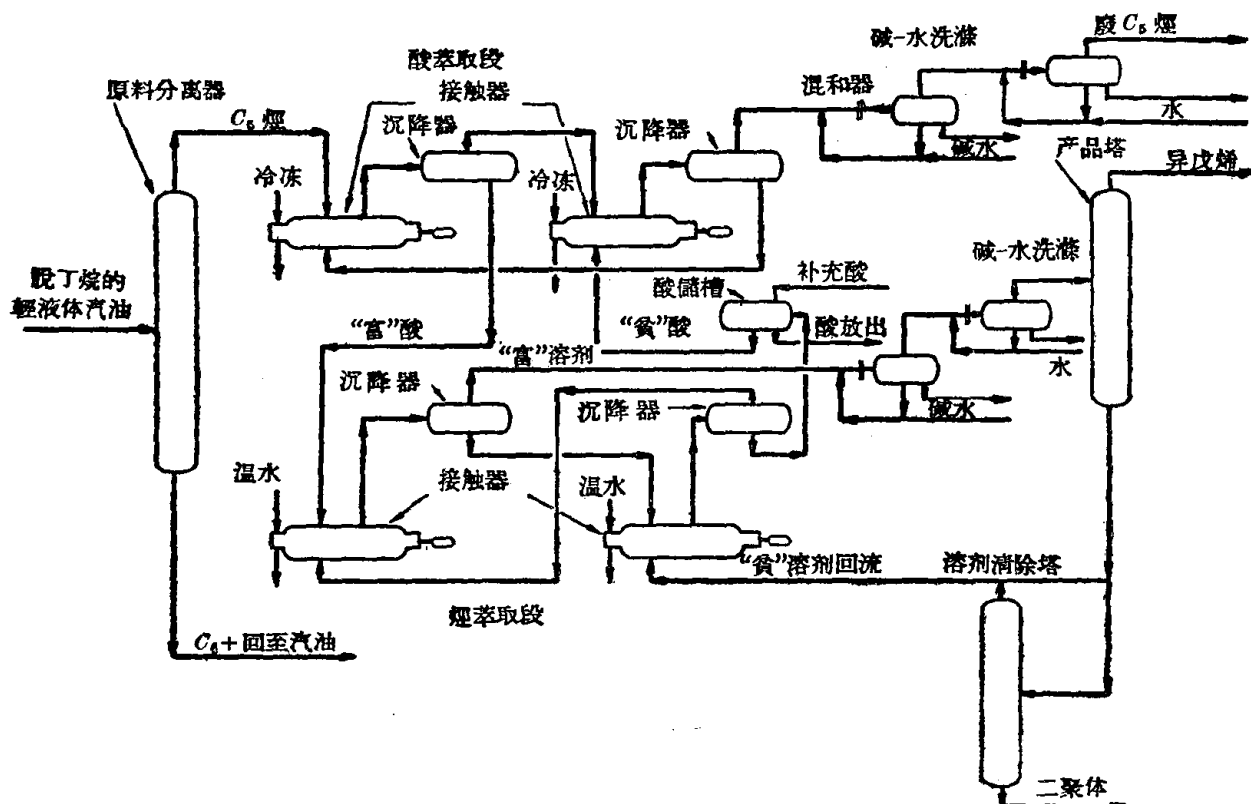


图2 新的异戊烯萃取法示意流程图
(使用烃类溶剂,当从“富”酸中取出异戊烯时不必将酸稀释)

过程的說明

初步分餾

图2是这个方法的示意流程图。将催化裂化经过脱丁烷的汽油送入蒸馏塔中，在塔顶引出C₅馏份。可以容许一部分C₆留在C₅浓缩液中，因为在有利于异戊烯萃取的条件下，C₆烯烃在酸中的溶解度很小。

酸萃取

液体的C₅浓缩物在经过一段或多段混和器-沉降器时，用65%（重量）的硫酸从烃中选择萃取异戊烯。至于萃取时采用的段数、各段的温度和酸对烃的比率根据经济平衡来制定，当然亦取决于原料的组成和需要回收的程度。在使用多段萃取时，用串联操作，使烃和酸逆流相接触。硫酸的萃取是一强的放热过程，因此萃取器必须除热，从最后一段出来经过萃取的C₅馏份，在碱洗和水洗以后，回至汽油或进一步回收其他C₅烃类。

酸萃取时，温度范围在50~70°F时经济上最为合理。在一定的酸对烃的比率下，各段的温度较低时，则每段能萃取更多的异戊烯。但因为“富”酸粘度的增加，不能使用很低的温度。异戊烯转入酸相的速度主要决定于混和的程度。

异戊烯产品中的不纯物主要是其他C₅烃类，它们可能被带入“富”酸相中，所以分离出来的“富”酸要很好进行沉降。用减压闪蒸可以进一步除去带入的烃类，使产品达到更高的纯度。

酸萃取物中异戊烯的再生

使酸萃取段来的“富”酸经过一段或多段混和器-沉降器，在那里酸相与一种烃类溶剂相接触，这样异戊烯即转入烃类溶剂中。因这一个过程是酸萃取的逆过程，所以异戊烯由酸相转移到溶剂相是吸热反应，必须对接触器加热以维持一定温度。

由烃萃取段分离出来的“贫”酸，再循环至酸萃取段。连续从系统中引出一小部分“贫”酸，同时补充新酸以保证酸的浓度和避免循环酸中微量不纯物的积聚。

溶剂的选择

有几种因素关系到溶剂的选择。溶剂的沸点必

须较异戊烯高得多，以便简化异戊烯的最后蒸馏。同时，所用的溶剂对酸必须是惰性的，能使异戊烯在相之间的分配有很好的平衡关系。

6~10碳的脂肪烃溶剂都能满足以上各点的要求。

聚合反应

在每一段中异戊烯与硫酸接触时，都发生一些聚合反应。酸萃取段用的是低温，聚合反应并不严重。异戊烯从酸相转入溶剂相中的平衡关系，在较高温度时更有利，所以烃的萃取应在较高温度下进行（高至100°F）。因此聚合反应就成为一个较大的问题。但即使在这样的情况下，如果正确选择溶剂对酸的比率、各级的温度和设备，聚合仍能减少到相当低的数值。

在过程中所采用的异戊烯和酸再生的方法与用水稀释法比较，它的优点是操作简单、腐蚀较轻、酸的寿命长。

这是由于：（1）在整个过程中，保持酸的浓度接近于对碳钢只有最低腐蚀速率；（2）在过程中，烃和酸混合物的温度都不超过100°F。

溶剂分餾和清除

从烃萃取段分离出来的溶剂-异戊烯混合物，经过碱洗和水洗除去带入的酸，然后送入塔中蒸馏，在塔顶取出产品异戊烯。大部分塔底物直接循环至系统中，但小部分于回到系统以前，在第二个塔中分餾以控制烃类萃取剂中聚合物的浓度。

中间工厂实例

在研究这个方法的过程中，用一个连续整体化的装置进行操作。该装置包括从烃类原料一次酸萃取和从“富”酸中一次烃萃取。酸相循环使用，但用于从“富”酸中萃取异戊烯的烃类溶剂只用一次。混和时用剧烈的搅拌设备。使用沉降时间约20分钟的简单沉降器，并用间歇蒸馏使异戊烯从溶剂中解吸出来。在几个星期内，只用一批酸进行操作，并未发现酸萃取效率的降低，也没有发现酸变质的迹象，例如在沉降器内产生乳化问题。

该设备的一次试验的结果列于表1~3。当然，这一试验所采用的条件不一定就是工业过程所用的条件。这次操作用65%（重量）的硫酸，从酸中萃取异戊烯的溶剂是正庚烷。

表1 中間工厂操作条件

	酸 萃 取 段	烴 萃 取 段
混和器温度	68°F	100°F
混和器接触時間	10 分钟	10 分钟
沉降器中停留時間	20 分钟	20 分钟
“貧”酸对总原料烴体 积比	0.306	—
溶剂对“富”酸体积比	—	1.62

表2 操作平衡时异戊烯的濃度

物 料	异戊烯,重量%
烴进料	41.3
經過萃取的烴类	29.1
“富”溶剂	17.5
“富”酸	24.5
“貧”酸	7.7

表3 各种物料重量百分比分析*

	进 料	經過萃取的烴类	产 品
C ₄ 烴	0.9	1.1	—
异戊烷	25.9	31.2	0.5
正戊烷	7.6	9.2	0.2
1-戊烯	5.1	6.2	0.1
2-戊烯	18.6	22.5	0.3
异戊烯	41.3	29.1	98.9
C ₆ 以上	0.6	0.7	—
	100.0	100.0	100.0

* 在这次运轉中,观察到已萃取的异戊烯有3% (重量)轉化为聚合物。

半工厂研究

斯脫拉福特工程公司 (Stratford Engineering Corporation) 用类似工业上应用的鉄設备进行了研究。这些試驗包括一次酸萃取和一次烴萃取的連續运轉,証实了設备和方法的工业化生产的可能性。

参 考 文 献

- [1] A. Lauchenauer and H. Schenz, *Helv. Chim. Acta.* **34**, 1514~23 (1951).
- [2] K. K. Kearby, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 295~300 (1950).
- [3] A. J. van Riensdijk, J. van Steenis and H. I. Waterman, *J. Inst. Petroleum* **37**, 265~9 (1951).
- [4] L. Bateman and A. Morris, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 1149~55 (1952).
- [5] J. J. Ritter and P. Minieri, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 4045~8 (1948).
- [6] V. I. Isagulants, *Trudy Moskov. Neftyanogo Inst.* 1940, No. 2, 227~37.
- [7] F. E. Frey, *U. S. 2*, 484, 702 (1949).
- [8] Ya. T. Eidus, K. V. Puzitski and A. P. Mescheryakov, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.* 1954, 149~53.

(《*Petroleum Refiner*》, Vol. 39, No. 11, 1960, 229~232. 孙文温譯, 曾庆藻校)

用 脫 氫 法 制 备 异 戊 二 烯

A. A. Digiacomo, J. B. Maerker

提要: Houdry 的一步脫氫法适用于异戊二烯的生产。本文詳述用异戊烷及石油催化裂化所得的 C₅ 馏份作原料的生产过程。

近年来最重要的进展之一,是发现了立体定向聚合物的合成方法,从而为合成天然橡胶中主要組成順式聚异戊二烯开辟了途徑。順式聚异戊二烯經過严格考驗后,表明它的性能与天然橡胶极为相似。順式聚丁二烯是另一种“合成天然橡胶”,虽然在許多方面与順式聚异戊二烯不同,但也有些相似的性质,

它們将在“合成天然橡胶”市場上相互竞争。为了希望减少对天然橡胶資源的依賴,就必须确保合成天然橡胶商品化的成功。

Houdry 脫氫法在工业上已被証明,它具有这样的灵活性,即在同一脫氫装置中生产异戊二烯和(或)丁二烯。因此一座附有产品回收設备的装置,