

在基本有机合成工业中利用 乙炔的几个新课题

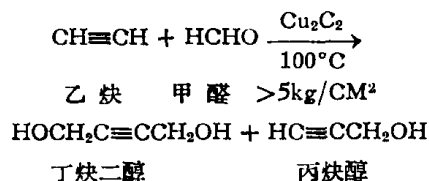
陈 荣 耀

(中国科学院化学研究所)

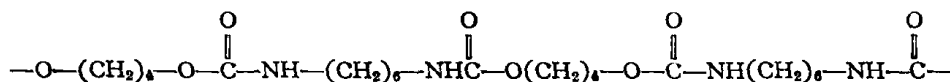
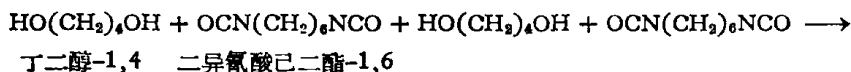
近二十年来, 各国在基本有机合成工业中应用乙炔和炔类化合物已有很大发展, 并且将随乙炔生产方法的改进、利用乙炔新合成方法研究的展开, 以及人们对生活水平提高的巨大要求而日益扩大。现在乙炔在基本有机合成工业中, 主要消耗在生产氯乙烯、氯丁橡胶、丙烯腈、乙酸乙烯、丙烯酸酯、乙醛、丁二烯、含氯溶剂及其他如乙烯、丙酮、乙腈等。第二次大战后公开了德国利用乙炔的广泛研究, 引起了人们的注意, 这些研究虽已有部分导致大规模生产, 但有不少仍在发展阶段, 有待于进一步深刻的研究, 然而已显现出了它们巨大的潜在力量。在这些研究中, 首推乙炔在压力下的化学反应有最大意义。乙炔在压力下容易发生爆炸, 在技术上成功地解决这个问题, 不但使许多乙炔化学反应有了工业价值, 并且发现了许多新反应, 指示了新的可能性, 开辟了一个新领域。

乙炔在压力下和羰基化合物合成炔醇, 其中尤以和甲醛合成丁炔二醇-1,4 的成功, 不论就工业价值、

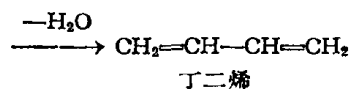
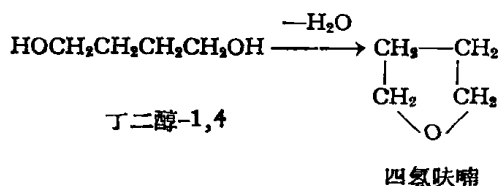
有机合成和化工技术来说, 都是有巨大意义的。这个反应一般是乙炔在 5 公斤/平方厘米压力以上, 和甲醛水溶液在 100°C 左右借乙炔铜的催化作用, 顺利地合成丁炔二醇-1,4 和丙炔醇。控制反应条件, 如在反应物中加入乙炔的溶剂甲醇或二甲基甲酰胺等, 就可以调节这二种炔醇的比例。



丁炔二醇-1,4 现在的主要用途是借镍-铜-锰或镍-铜-钴催化剂的作用, 在高温高压下加氢为丁二醇-1,4。后者能进行多种反应, 产生具有工业价值的化合物。例如, (1) 丁二醇-1,4 和二异氰酸己二酯-1,6 几乎定量地加成聚合为聚亚胺酯, 它的过程比聚酰胺要简单, 产品又有很大的实用前途, 其抗张强度为天然丝的一倍, 可以作为聚酰胺的代替物 (参看本刊本年第 7 期, 215 页)。



(2) 丁二醇-1,4 在磷酸催化剂上脱水为丁二烯。用这种方法合成一吨丁二烯, 连原料、动力和蒸汽发生才共用煤 20 吨, 而且产品纯净, 易于分离, 省却许多设备, 是合成丁二烯的新方法。



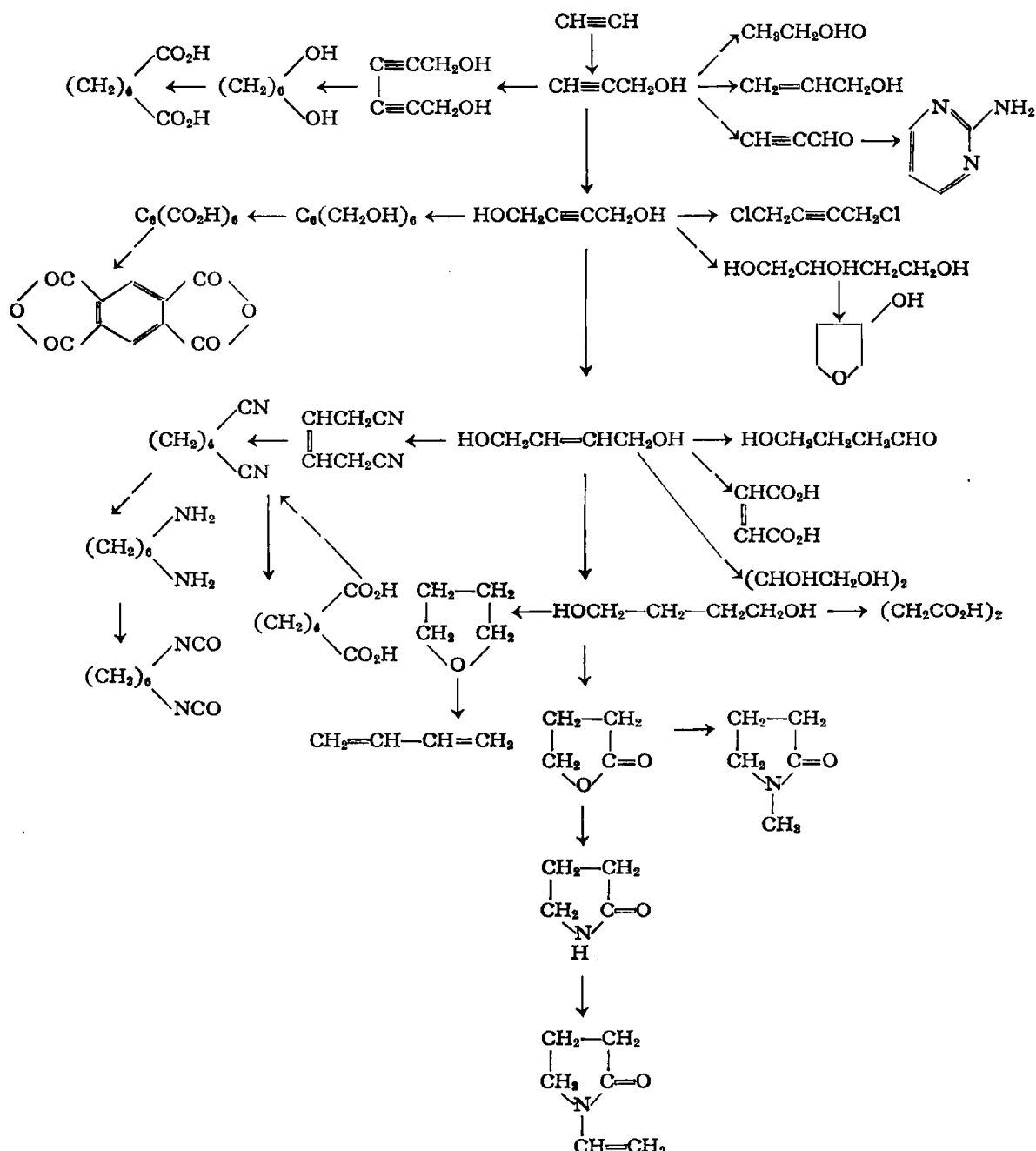
丙炔醇除可用作中间体, 合成甘油、尼隆 66 的单体外, 还可用作防锈剂。

从分子结构来说, 丁炔二醇-1,4 的碳原子排列在一直线上, 分子的两端都有活泼的羟基, 可以引起许多取代反应和缩合反应; 中央有一个 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 键, 又能引起许多加成反应, 因此它及其衍生物在有机合

成上有很大潜力，可能合成具有特殊性能的化合物，产生有工业价值的产品。例如有人合成具有丁炔-2-结构的弹性体 $(-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2)_n-$ ，其熔点在 500°C 以上；又如丁炔二腈 $(\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$ 和氧燃烧时，温度达 5700°K ，比之氟和氧燃烧时还要高一千多度。但是还需要大量探索性研究工作，才能阐明丁炔二醇及其衍生物在有机合成上的可能性。

丙炔醇的分子除了活泼的羟基和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 键外，还有一个炔基氢原子 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ，因此它也能发生一系列新反应，获得有实际意义的化合物。有关这方面的研究工作很少公开发表。

从丙炔醇和丁炔二醇-1,4 可以衍生下列的中间体：



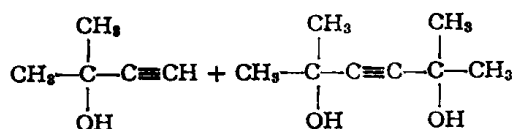
在工业上合成丁炔二醇-1,4 和丙炔醇的化工技术，不仅要解决大量乙炔在压力下的安全输送和操作，还要掌握使用大量具有爆炸能力的乙炔铜催化剂的方法。这是完全新的课题。成功的解决这个问题，就能推

动一系列以乙炔为基础的基本有机合成工业的发展。

其他炔醇都有可能发展为有实际意义的产物，用在溶剂和中间体中，例如多种酮类和乙炔合成的炔醇就用作特殊的表面活性剂。丙酮和乙炔在压力下借

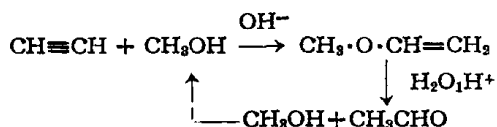
$$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{OH}^-}$$

丙酮 乙炔 15kg/cm²



前者不仅可用作防锈剂、溶剂、含卤素有机溶剂的稳定剂，香料和电镀液中及钢铁酸处理液中的添入物，在有机合成中它还可以部分加氢，脱水为甲基丁二烯，定向聚合为天然橡胶；后者氢化为二甲基己二醇，脱水、脱氢为对二甲苯，氧化为对苯二甲酸，是合成聚酯纤维的原料。

醇类和乙炔在压力下合成乙烯醚类，在有机合成中除用为中间体外，还可以水解为乙醛，这样从乙炔就毋需汞催化剂而得到乙醛，不但所用的醇可以循环不已，并且不涉及采用固体催化剂的许多困难问题。



具有亚氨基 ($>\text{N}-\text{H}$) 的化合物在强硷催化剂的作用下和乙炔在 15 公斤/平方厘米的压力下, 可以合

此外高級脂肪酸如月桂酸、硬脂酸等和乙炔在压力下合成乙烯高級脂肪酸酯，在工业上也有一定用途。乙烯硬脂酸酯可視為一种有内部增塑作用的单体，和其他单体共聚不仅能增加共聚物的抗水性，增加对共同溶剂的溶解度，还能增加共聚物的柔韧性，防止破裂。

四

乙炔二聚为乙烯基乙炔，作为氯丁橡胶的原料，在乙炔聚合反应中具有最大工业意义。乙炔三聚为苯已有大量成功的研究，但目前仍无实际意义。乙炔在压力下四聚为环辛四烯是饶有兴趣的问题，由此可获得辛二酸、对苯二甲酸和许多新的化合物，但迄今尚没有工业化，仍需要大量探索性工作。

五

除了上述几項有巨大工业价值和潜力的课题外,其他有关乙炔的反应也是很有意义的。乙炔部分催化加氢为乙烯已是众所周知的了。将天然气制乙炔所得的气体通过合适的催化剂,使乙烯的含量提高,这个旧反应就有了新的意义。利用汞催化剂使乙炔加水为乙醛也有几十年历史了,改用非汞催化剂收到汞催化剂同样的良好结果,还需要许多研究工作。至于乙炔加水氧化为乙酸也是很有意义的课题。在实验室内还有许多有意义的利用乙炔合成天然产物和学科性的研究工作,那已超出本文所拟讨论的范围了。

六

如前所述,乙炔在基本有机合成工业上应用的扩大,有赖于乙炔生产方法的改进,供给大量便宜的乙炔。现在工业生产乙炔的方法仍是只有两大类,即碳化钙法和天然气或石脑油法。碳化钙法已有七十年历史,它虽有耗电量大、运费昂贵等缺点,但是由它产生的乙炔纯度较高,建厂投资小,原料来源较易,在

最近将来,它还要起重要作用。如何改进炉形设计,得到更高的效率,或者利用氧气炼碳化钙是应该研究的。天然气或石脑油法是后来发展起来的,其中电弧法仍要消耗大量电力,从这点来看不及部分氧化和热分解法。这些方法只适用于有大量天然气和石油的区域。其优点是耗电量少,然而建厂投资大,产品纯度低,需要富集和气体分离设备,在石油工业发达的国家这个方法的比重已日渐显著。

此外,乙炔的安全操作问题是近代化工技术上的一个重要问题。使乙炔在压力下安全操作就能扩大工作范围,开拓新的可能性。乙烯能在1,000公斤/平方厘米压力下进行聚合,这样它在基本有机合成工业上的消耗量就上升到最高峰。在乙炔化学中不一定有同样可能性,可是扩大乙炔的工作范围,无疑是乙炔化学工业中一个重要课题。还有,在基本有机合成工业中应用乙炔的时间尚短,许多有关乙炔的基本知识仍未发掘,只有展开了利用乙炔于有机合成上的更广泛的基本研究,对乙炔的潜在能力才能逐步揭露出来,而乙炔在工业上的应用也才会有更大的发展。

远动学的主要发展方向

B. A. 伊林

远动化与自动化是有差别的:自动化是提高分布在短距离的机器的劳动生产率和工作效率,而远动化则是利用各种远动方法和手段——远距离控制、远距离信号、远距离测量和远距离调节,将分散在广大面积上的机器组合成统一的生产综合系统。

第21次党代表大会通过的“关于1959—1965年苏联发展国民经济的控制数字”的报告,特别强调了生产过程机械化、自动化和远动化的作用,认为它是技术进步的主要方法。其中还指出:“在石油和煤气工业中,油田、煤气矿、炼油厂、所有主要输油管、石油产品输运管和输气管的主要工艺过程将普遍实行自动化和远距离控制”;并且还规定将在动力系统、运输及其他国民经济部门进一步发展远动化。

不久以前,远动设备主要是利用不太可靠的、带电触点和远动部件的元件制成,但现在这种设备已开始由现代的无触点设备来代替了。改用较可靠的半导体、磁性及其他元件是这种无触点设备的特点。有

了这些元件,便能根本地保证改善远动设备的工作质量和大力扩大它的应用范围。

在通信道不同的远动系统中,关于选择合理传送信息的方法的问题愈来愈迫切地需要解决。这里产生的主要问题是通过带干扰的通信道来传送信息的可靠性和有效性问题,

苏联科学院自动学远动学研究所利用B. A. 柯捷里尼柯夫关于可能抗扰性的理论,完成了远动系统在弱电平起伏干扰时的抗扰性的一系列的研究。目前,正顺利地进行在强电平起伏干扰和有脉冲干扰时的抗扰性的研究。我们已经确定出系统在抗扰性意义上的最佳参数。这一结果的物理实质如下:在弱电平起伏干扰时,干扰仅引起脉冲前沿的移动;加宽通信道的通带经常会提高抗扰性。但当引起传送信号紊乱的干扰相当大或很大时,就会得到相反的结果。在这种情况下,若加宽通道的通带,反会使抗扰性变坏。研究的结果表明:通信道存在着在抗扰性意义上最佳的通