化工百科全书

第 1 卷

钢系元素和钢系后元素—丙烯酰胺聚合物

a — bing

化学工业出版社
·北　京·

目　　录

主 词 条

钢系元素和钢系后元素 …… 1
安眠药、镇静药 …… 23
氨基苯酚 …… 35
氨基磺酸和氨基磺酸盐 …… 45
氨基树脂与塑料 …… 57
氨基酸 …… 73
铵化合物 …… 105
胺 …… 121
胺化 …… 147
螯合剂 …… 171
版权 …… 187
半导体 …… 193
包装器材 …… 263
钡和钡化合物 …… 273
焙烤食品 …… 293
苯 …… 305
苯胺及其衍生物 …… 327
苯二胺和甲苯二胺 …… 339
苯二酚 …… 351
苯二甲酸及其它苯多羧酸 …… 369
苯二甲酸酯 …… 417
苯酚 …… 435
苯甲醇和β-苯乙醇 …… 447
苯甲醛 …… 457
苯甲酸 …… 465
苯乙烯及其衍生物 …… 479
苯乙烯系塑料 …… 497
泵 …… 547
吡啶及其衍生物 …… 577
吡咯及其衍生物 …… 599
吡唑、吡唑啉和吡唑啉酮 …… 613
铋和铋合金 …… 625
铋化合物 …… 633
蓖麻油 …… 649
表面分析 …… 659
表面活性剂和洗涤剂 …… 687
丙醇 …… 733
丙二酸及其衍生物 …… 745
丙醛 …… 761
丙酸 …… 767
丙酮 …… 775
丙烯 …… 787
丙烯腈 …… 805
丙烯腈系纤维 …… 821
丙烯醛及其衍生物 …… 843
丙烯酸及其衍生物 …… 857
丙烯酸系聚合物 …… 871
丙烯酰胺 …… 889
丙烯酰胺聚合物 …… 895

参 见 条

阿司匹林　见心血管疾病药物
阿托品　见平喘药
铵　见放射性
安定　见安眠药、镇静药
安息香酸　见苯甲酸
氨合物　见配位化合物
氨基醇　见链烷醇胺
氨基磺酸盐　见氨基磺酸和氨基磺酸盐
氨基萘酚　见萘衍生物
氨基乙酸　见氨基酸
氨解　见胺化
氨氧化　见丙烯腈
巴豆醛　见丁烯醛
巴豆酸　见丁烯酸
巴氏合金　见轴承材料
钯　见铂系金属

白铜　见铜合金
白钨矿　见钨
包合物　见笼合作用
苯酚磺酸　见磺酸
苯酐　见苯二甲酸及其它苯多羧酸
苯磺酸　见磺酸
苯醌　见醌
β-苯乙醇　见苯甲醇和β-苯乙醇
苯乙酸　见苯甲醇和β-苯乙醇；香精和香料
苯乙酮　见酮
比色法　见颜色；分析方法
吡哆醇　见维生素
避孕药　见计划生育药物
苄基氯　见氯代烃
表面硬化　见金属表面处理
冰染染料　见显色染料
丙胺　见胺
丙醇胺　见链烷醇胺
丙纶　见聚烯烃纤维
丙炔　见乙炔衍生物
丙烷　见烃
丙烯腈聚合物　见丙烯腈系纤维；苯乙烯系塑料
丙烯酸酯橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶

asipilin
阿司匹林　Aspirin　见心血管疾病药物。

atuopin
阿托品　Atropine　见平喘药。

axiyuansu he axihouyuansu
锕系元素和锕系后元素　Actinides and Transactinides

朱永赡　清华大学核能技术研究所

1. **锕系元素** …… 1
1.1. 在自然界的存在及制取方法 …… 3
1.2. 电子结构和在周期表中的位置 …… 4
1.3. 性质 …… 6
1.3.1. 氧化态 …… 6
1.3.2. 水解和络合 …… 10
1.3.3. 沉淀反应 …… 11
1.3.4. 金属 …… 11
1.3.5. 化合物 …… 11
1.4. 试验、分离、分析方法 …… 16
1.4.1. 试验方法 …… 16
1.4.2. 分离方法 …… 16
1.4.3. 分析测定方法 …… 18
1.5. 用途 …… 19
2. **锕系后元素** …… 19
参考文献 …… 21
基本参考文献 …… 21

1. 锕系元素

锕系元素 (actinides) 包括原子序数 Z=89 的元素锕及其后 Z=90～103 的 14 个元素。原子序数从 89 到 97 者称轻锕系元素，原子序数从 98 到 103 者称重锕系元素。其中铀和钚的^{235}U、^{233}U和^{239}Pu等同位素是易裂变核素，称为核燃料。核电就是由铀和钚的核裂变反应获得的，核武器也是以^{235}U和^{239}Pu为核心材料构成的。钍本身虽不是易裂变核素，但通过中子反应可以转化成^{233}U。研究锕系元素的物理、化学和核性质对于了解物质的原子结构和核结构有重要意义，50 年前开始的核时代与这些研究的一些重大突破紧密相关，它至今仍是世界高技术领域的重要研究课题。

表 1 给出了锕系元素的名称、符号及来源。

表 1　锕系元素及其发现

原子序数	元素名称	符号	原子量	发现者及发现年代	首先发现的同位素	来源或发现方法
89	锕 (actinium) [7440-34-8]	Ac	227	A. Debierne[1] (1899 年)	^{227}Ac	铀矿

续表

原子序数	元素名称	符号	原子量	发现者及发现年代	首先发现的同位素	来源或发现方法
90	钍 (thorium) [7440 29-1]	Th	232	J. J. Berzelius (1828年)		钍矿
91	镤 (protactinium) [7440 13-3]	Pa	231	K. Fajans, O. H. Göhring (1913年) O. Hahn, L. Meitner[2] (1917年) F. Soddy, J. A. Cranston[3] (1917年)	^{231}Pa	铀矿渣
92	铀 (uranium) [7440-61-1]	U	238	M. H. Klaproth (1789年)		沥青铀矿
93	镎 (neptunium) [7439-99-8]	Np	237	E. M. Mcmillan, P. H. Abelson[4] (1940年)	^{239}Np	用中子照射天然铀 $^{238}_{92}U\ (n,\gamma)\ ^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{93}Np$
94	钚 (plutonium) [7440-07-5]	Pu	242	G. T. Seaborg 等[5] (1940年)	^{238}Pu	用氘离子轰击铀 $^{238}_{92}U\ (\alpha,2n)\ ^{238}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{238}_{94}Pu$
95	镅 (americium) [7440-35-9]	Am	243	G. T. Seaborg 等[6] (1944～1945年)	^{241}Am	用中子照射钚 $^{239}_{94}Pu\ (n,\gamma)$
96	锔 (cuarium) [7440-51-9]	Cm	248	G. T. Seaborg 等[7] (1944年)	^{242}Cm	用氦离子轰击钚 $^{239}_{94}Pu\ (\alpha,n)\ ^{242}_{96}Cm$
97	锫 (berkelium) [7440-40-6]	Bk	249	S. G. Thompson 等[8] (1949年)	^{243}Bk	用氦离子轰击镅 $^{241}_{95}Am\ (\alpha,2n)\ ^{243}_{97}Bk$
98	锎 (californium) [7440-71-3]	Cf	249	S. G. Thompson 等[9]	^{245}Cf	用氦离子轰击锔 $^{242}_{96}Cm\ (\alpha,n)\ ^{245}_{98}Cf$
99	锿 (einsteinium) [7429-92 7]	Es	254	A. Ghiorso 等[10]	^{253}Es	在热核爆炸碎片中发现
100	镄 (fermium) [7440-72-4]	Fm	257	A. Ghiorso 等[10] (1953年)	^{255}Fm	在热核爆炸碎片中发现
101	钔 (mendelevium) [7440-11-1]	Md	258	A. Ghiorso 等[11] (1955年)	^{256}Md	用氦离子轰击锿 $^{253}_{99}Es\ (\alpha,n)\ ^{258}_{101}Md$
102	锘 (nobelium) [10028-14-5]	No	259	A. Ghiorso 等[12] (1958年)	^{254}No	用碳离子轰击锔 $^{246}_{96}Cm + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{254}_{102}No + 4n$
103	铹 (lawrencium) [22537-19 5]	Lr	260	A. Ghiorso 等[13] (1961年)	^{257}Lr	用硼离子轰击锎 $^{249\sim252}_{98}Cf + {}^{10}_{5}B$ 或 ${}^{11}_{5}B \rightarrow {}^{258}_{103}Lr + (2\sim5)n$

表 2　锕系元素的重要同位素[14]

元素名称	原子序数	同位素	主要衰变类型	半衰期
锕	89	^{227}Ac	β,γ	21.77a
钍	90	^{228}Th	α	1.913a
		^{232}Th	α	1.405×10^{10}a
镤	91	^{231}Pa	α	3.276×10^{4}a
		^{233}Pa	β,γ	27.0d
铀	92	^{232}U	α	70.0a
		^{233}U	α	1.592×10^{5}a
		^{235}U	α	7.038×10^{8}a
		^{238}U	α	4.468×10^{9}a
镎	93	^{236}Np	β,γ	1.15×10^{5}a
		^{237}Np	α	2.14×10^{6}a
钚	94	^{238}Pu	α	87.74a
		^{239}Pu	α	2.411×10^{4}a
		^{240}Pu	α	6 550a
		^{241}Pu	β	14.4a
		^{242}Pu	α	3.763×10^{5}a
		^{244}Pu	α	8.26×10^{7}a
镅	95	^{241}Am	α	432.6a
		^{243}Am	α	7 370a
锔	96	^{242}Cm	α	162.8a
		^{244}Cm	α	18.11a
		^{248}Cm	α	3.397×10^{5}a
锫	97	^{247}Bk	α	1 380a
		^{249}Bk	β,γ	320d
锎	98	^{249}Cf	α	350.6a
		^{252}Cf	α	2.64a
锿	99	^{254}Es	α,β,γ	275.7d
镄	100	^{257}Fm	α	100.5d
钔	101	^{258}Md	α,ε	56d
锘	102	^{259}No	α,ε	58min
铹	103	^{260}Lr	α	3min

在1939年以前，只知道锕、钍、镤、铀4个元素，当时分别放在镧、铪、钽、钨的下面。1940年发现了第一个铀后元素镎，到1961年发现了全部锕系元素。在发现过程中逐渐认识到它们与镧系元素的相似性，从而导致了G. T. Seaborg提出锕系元素理论。

锕系元素的所有同位素都是放射性的。其中半衰期较长，比较重要的同位素列在表2中。其它同位素可以查核素表[14]。

1.1.　在自然界的存在及制取方法

在自然界可以找到从锕到钚的6个元素。钍和铀在地壳中广泛地与其它元素共存。地壳岩石中平均含钍12μg/g、含铀4μg/g。海水中含铀约1μg/L，故海洋中有铀约10^{10}t，但当前从海水中提铀是否经济尚属疑问。铀已成为重要能源资源，目前已知世界可采储量约2×10^{6}t，主要产地为美国、南非地区、澳大利亚等。

在中国，30年来相继找到了十几种类型的铀矿床，建起了几十座铀矿山和水冶企业，采用了多种水冶工艺。其中从矿石浸出液中直接萃取以及从煤灰中提铀的流程[15]独具特色（见铀和铀化合物）。

在其它4个存在于自然界的锕系元素中，锕（^{227}Ac）和镤（^{231}Pa）是天然存在的铀同位素^{235}U的衰变子体，而镎（^{239}Np及^{237}Np）和钚（^{239}Pu）是铀的中子反应产物。它们在自然界存在的量很少，如1g天然铀约含2.2×10^{-10}g^{227}Ac和3.4×10^{-7}g^{231}Pa。镎和钚的含量更少。所以，从自然界提取它们不经济，一般都用中子照射的办法来人工合成。惟镤例外，英国科学家于1960年曾从铀矿渣中分离得到100g以上的^{231}Pa。中国科学家于20世纪70年代也进行了从铀精矿渣提取镤的研究，提出了用氢氟酸浸出、三次萃取和阴离子色层分离的流程[16]。

毫克量级的锕可以用中子照射克量级的镭来制得：

$$^{226}Ra + n \longrightarrow {}^{227}Ra \xrightarrow[41.2min]{\beta^-} {}^{227}Ac$$

镭中生成的锕可以用溶剂萃取法［如用噻吩甲酰三氟丙酮（$C_4H_3SCOCH_2COCF_3$）萃取］或阳离子交换色层法进行分离和纯化。

镤可以用下列中子核反应制得：

$$^{230}Th + n \longrightarrow {}^{231}Th \xrightarrow[25.6h]{\beta^-} {}^{231}Pa$$

生成的镤可以用共沉淀、溶剂萃取或离子交换法进行分离纯化。用多孔玻璃吸附是纯化镤的特效方法[17]。

镎是以铀做燃料的核反应堆运行时生成的副产品，由裂变中子引起下列反应：

$$^{238}_{92}U + n \longrightarrow {}^{237}_{92}U + 2n, \quad {}^{237}_{92}U \xrightarrow[6.75d]{\beta^-} {}^{237}_{93}Np$$

$$^{235}_{92}U + n \longrightarrow {}^{236}_{92}U, \qquad {}^{236}_{92}U + n \longrightarrow {}^{237}_{92}U$$

$$^{237}_{92}U \xrightarrow[6.75d]{\beta^-} {}^{237}_{93}Np$$

^{237}Np存在于核燃料后处理的废液中，可以用沉淀、溶剂萃取或离子交换法把它分离出来。已提出的镎量达几十千克到百余千克。

钚的主要同位素^{239}Pu是重要的核燃料。它是在核反应堆中用中子照射^{238}U生成的：

$$^{238}_{92}U + n \longrightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow[23.5min]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2.3d]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu$$

对辐照过的核燃料进行化学处理的过程叫做核燃料后处理。其主要任务是使生成的钚和未用完的铀与裂变产物分开，并分别纯化回收。几十年来研究发展了若干种由辐照燃料中分离铀、钚的方法，其中最成功的是以磷酸三丁酯作萃取剂，以硝酸作盐析剂的Purex法（见钚和钚化合物）。全世界在民用核动力反应堆中生成的钚量已达数十吨。

中国的核燃料后处理事业在科研的基础上，采用了先进的 Purex 萃取法工艺。军用后处理厂于 1970 年初正式投入运行。此后，又在民用动力堆燃料后处理方面进行了大量的科研开发工作。中国是世界上具有核燃料后处理工业运行经验的国家之一[15]。

千克量级的^{238}Pu可由下列反应制得（见钚和钚化合物）：

$$^{237}_{93}Np + n \longrightarrow {}^{238}_{93}Np \xrightarrow[2.1d]{\beta} {}^{238}_{94}Pu$$

^{241}Am可以从反应堆生产的钚中提取。这种钚中含有相当多的^{241}Pu，它通过β衰变生成^{241}Am：

$$^{241}_{94}Pu \xrightarrow[14.9a]{\beta^-} {}^{241}_{95}Am$$

处理存放几年的钚，就可以得到^{241}Am。可用沉淀法、溶剂萃取法或离子交换法分离。已分出的镅量达千克量级。

在高中子通量（约 $10^{14}n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$）反应堆中用慢中子辐照$^{239}Pu$可得到从镅至镄的各个锕系元素。在长时间照射时，发生连续的中子俘获反应，同时发生β衰变使原子序数增加。反应过程见图 1。

图 2 给出了用通量为 $3\times10^{14}n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$热中子照射$^{239}Pu$时，各锕系元素同位素的量随时间变化的曲线。由图可见，从 1kg^{239}Pu开始，照射 5～10 年，可以得到约 1mg 的^{252}Cf。

随着中子俘获反应的向前进行，锕系元素产物的量越来越少。这是由于偶（质子）奇（中子）核有大的中子裂变截面，在中子作用下发生裂变的缘故。图 3 给出了中子俘获和裂变反应的竞争情况。

由图 3 可见，^{239}Pu在中子作用下，约 70%^{239}Pu发生裂变，余下的 30%变成^{240}Pu。在几个偶奇核处都发生类似的分叉。裂变到^{252}Cf时，其量只是起始量的 0.3%。

在燃耗较深的核动力堆元件中，也发生图 1 所示的中子连续俘获反应，大概进行到锎为止。这种元件中含有铀、镎、钚、镅和锔等锕系元素。当进行后处理提取铀和钚后，镎、镅和锔进入强放射性废液，构成长期的α放射性危害。如何妥善处置这些锕系元素，是目前普遍关注的一个问题。国内外已在这方面进行了大量的科研开发工作，表明这个问题是可以圆满解决的。

在核反应堆中用中子照射，不能制取锿以后的元素。钔、锘和铹的同位素是用带电粒子轰击高原子序数的靶制得的，它们的生成量通常要用原子数来计算，它们的化学性质是用示踪技术研究的。回旋加速器和直线加速器可用来加速重离子。在核爆实验中，由于瞬时的极高中子通量，可生成一定量的锿和锿后元素，可惜用此法提取这些重锕系元素并不经济。

1.2. 电子结构和在周期表中的位置

早在 1923 年，N. Bohr 就曾经预言在周期表末尾可能存在一个与含 15 个元素的镧系——稀土元素相似的含 15 个元素的系列。但在 1944 年以前，几个最重元素在周期表中的位置仍然是不大确定的。钍、镤和铀一般放在Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ副族元素铪、钽、钨之下，因为它们的最稳定价态是+4、+5 和+6。

镎最初也被认为是锰、锝和铼的同族。然而，在 1944 年初步研究镎的化学性质后，表明镎和铀近似。稍后研究钚也表明它和铀近似，而不是铁、钌、锇的同族。此时提出了铀、镎和钚构成所谓铀系元素的假设，它们的共同特征是多价态。曾经设想，再往后的元素可能还具有这种

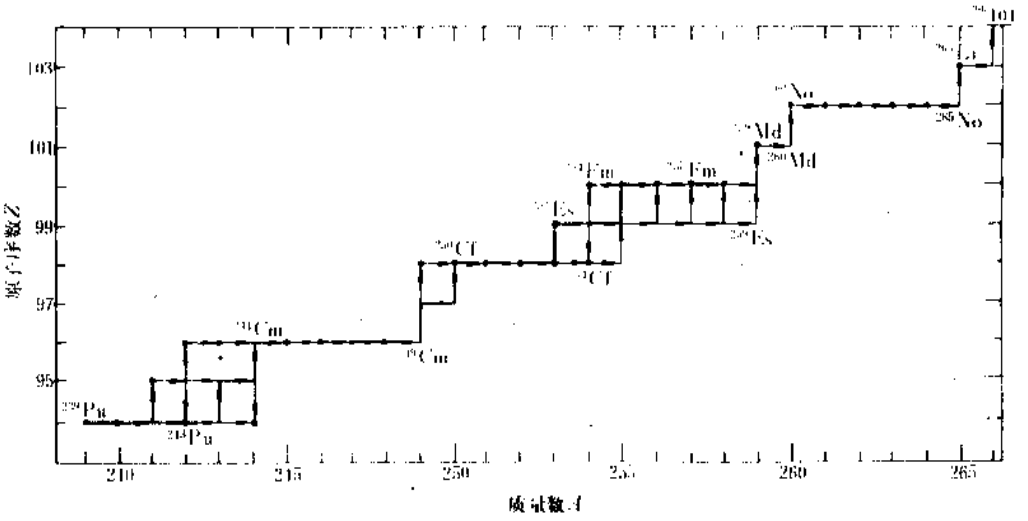


图 1 用高通量慢中子照射生产重锕系元素的核反应过程
粗箭头表示主要生成路线，^{258}Fm以上的系列是设想的

多价态，但在事实上锔和锎主要显+3价，说明锔和锎的性质不仅和相应的过渡元素大相径庭，且与铀系元素有差异。

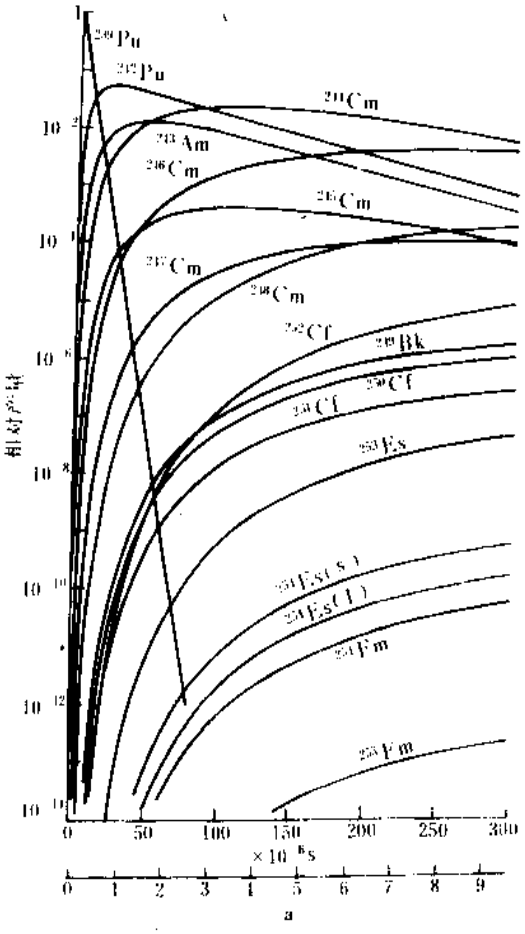


图 2　用通量 $3\times10^{14}n\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$ 的热中子照射 ^{239}Pu 时各锕系元素同位素量与时间的关系

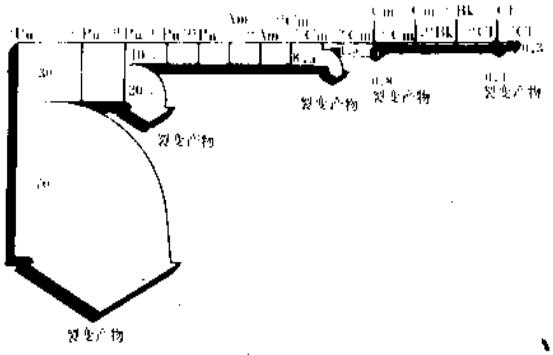


图 3　在反应堆中生产重锕系元素时中子俘获和裂变反应的竞争

在铀后的 93～96 号元素，+3 价的稳定性逐步增加，使得 G. T. Seaborg 于 1944 年提出了锕系元素理论，即这些元素构成了一个第二稀土元素系，它的第一个元素是锕。从 90 号元素起，新增加的电子填入 5*f* 亚层中，直至 103 号元素时，5*f* 亚层填满。正如镧系元素的电子填入 4*f* 亚层那样。

Seaborg 的锕系元素理论开始时曾受到不少非难。因为根据锕系元素理论，原子序数为 90～103 的元素在水溶液中最稳定的价态应该是+3。但实验表明，在水溶液中最稳定价态：钍是+4，镤是+5，铀和镎是+6，钚是+4。仅到锔以后，+3 才成为溶液中最稳定的价态。但是，随着锔后元素的合成及其化学性质的研究，表明它们在水溶液中最稳定价态都是+3。进一步的研究表明，最后三个元素锘、铹和铹在水溶液中还可以以+2 价存在，且+2 价的锘可能是最稳定的。这一点和镧系元素中的铕相同。研究还表明，锔确实处于锕系的中点，它的价电子层结构是 $5f^7$。这些都是锕系理论的有力证据。

当然，应该看到锕系和镧系元素间的差异。镧系是比较纯粹的 *f* 区元素。但对锕系来说，由于 Z=90～94 诸元素的 5*f* 和 6*d* 轨道能级比较接近（见图 4），电子占位有较大可变性，可以认为 Z=90～94 诸元素带有一定的 *d* 区元素的特征。而且由于 5*f*、6*d* 轨道与 7*s* 轨道的能级也较接近，5*f*、6*d*、7*s* 电子同样容易电离，造成这些元素的多价态。

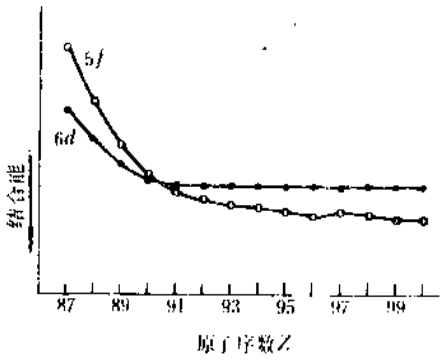


图 4　Z=87～100 诸元素 5*f* 和 6*d* 轨道电子结合能的定性描述

表 3 给出了锕系元素的电子层结构，同时给出镧系元素的电子层结构以供比较。在锕系元素中，电子由镤开始进入 5*f* 亚层，到铹为止。在 5*f* 亚层半满之前，也有个别元素的电子填入 6*d* 亚层。电子层结构是从锕系元素气态发射光谱或原子束实验结果得到的。

磁化率、顺磁共振、吸收光谱及晶体构造等方面的研究也表明，在水溶液中的锕系离子以及锕系化合物中，氧壳层以外的电子大都处于 5*f* 亚层，只在某些化合物（如 U_2S_3，Th_2S_3）中有 6*d* 电子存在。

锕系元素在周期表中的位置见图 5。

表 3 锕系和锕系元素气态原子的电子结构

原子序数	元素名称	符号	电子结构①	原子序数	元素名称	符号	电子结构②
89	锕	Ac	$6d^17s^2$	57	镧	La	$5d^16s^2$
90	钍	Th	$6d^27s^2$	58	铈	Ce	$4f^15d^16s^2$
91	镤	Pa	$5f^26d^17s^2$	59	镨	Pr	$4f^36s^2$
92	铀	U	$5f^36d^17s^2$	60	钕	Nd	$4f^46s^2$
93	镎	Np	$5f^46d^17s^2$	61	钷	Pm	$4f^56s^2$
94	钚	Pu	$5f^67s^2$	62	钐	Sm	$4f^66s^2$
95	镅	Am	$5f^77s^2$	63	铕	Eu	$4f^76s^2$
96	锔	Cm	$5f^76d^17s^2$	64	钆	Gd	$4f^75d^16s^2$
97	锫	Bk	$5f^97s^2$	65	铽	Tb	$4f^96s^2$
98	锎	Cf	$5f^{10}7s^2$	66	镝	Dy	$4f^{10}6s^2$
99	锿	Es	$5f^{11}7s^2$	67	钬	Ho	$4f^{11}6s^2$
100	镄	Fm	$5f^{12}7s^2$	68	铒	Er	$4f^{12}6s^2$
101	钔	Md	$(5f^{13}7s^2)$	69	铥	Tm	$4f^{13}6s^2$
102	锘	No	$(5f^{14}7s^2)$	70	镱	Yb	$4f^{14}6s^2$
103	铹	Lr	$(5f^{14}6d^17s^2)$ 或 $(5f^{14}7s^27p^1)$	71	镥	Lu	$4f^{14}5d^16s^2$

① 氡电子壳层以外，括号中的结构是预测的。
② 氙电子壳层以外。

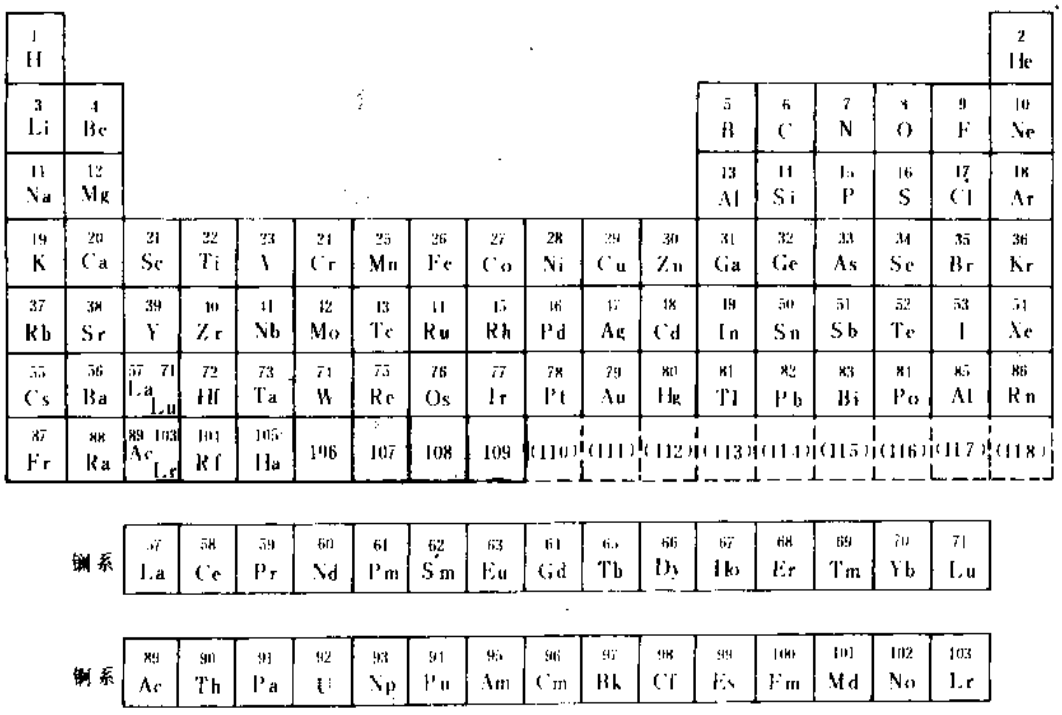


图 5 锕系元素在周期表中的位置

1.3. 性 质

1.3.1. 氧 化 态

在表 4 中列出了各个锕系元素的氧化态。最稳定的氧化态下划有横线，很不稳定的氧化态表示在括弧中。一些不稳定氧化态往往只存在于固态化合物中。

在锕系的后半部元素中，+2 价首先在锕的固态化合物中出现，然后渐趋稳定，到锘时，+2 价成为最稳定的价态。这说明了 5*f* 亚层全充满的结构 $5f^{14}$的稳定性。同样，仅在固态化合物中发现的 Am (II) 和 Bk (IV) 显示了 5*f* 亚层半充满的稳定性。与锕系元素相比，锕系元

素有较大的形成+2价的倾向。

表 4　锕系元素的氧化态[21]

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						(2)		(2)	(2)	(2)	2	2	2	
3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	(4)	4	(4)	(4)				
		5	5	5	5	5			(5)					
			6	6	6	6								
				7	(7)	(7)								

在酸性水溶液中，锕系元素以四种型式的阳离子，即M^{3+}，M^{4+}，MO_2^+，MO_2^{2+}（M表示锕系元素原子）存在。在碱性溶液中，+7价镎和钚以MO_5^{3-}存在。多数离子显示出具有过渡元素特色的各种颜色（见表5）。

表 5　部分锕系元素离子的颜色

元素	离子型式				
	M^{3+}	M^{4+}	MO_2^+	MO_2^{2+}	MO_5^{3-}
锕	无色				
钍		无色			
镤		无色	无色		
铀	红	绿	未知	黄	
镎	蓝到紫	黄到绿	绿	粉红到红	深绿
钚	蓝到紫	棕红	紫红	橙黄	深绿
镅	粉红	未知	黄	杂色	
锔	无色	未知			
锫	绿	黄			
锎	绿				

不同锕系元素的相同型式离子的化学行为相近，但其氧化还原稳定性不同。MO_2^+和MO_2^{2+}离子中的氧和金属原子结合得很牢固，经常以一个整体参加化学反应。

锕系元素的还原电位列在表6中[24]。其中(a)是在1mol/L $HClO_4$中的电位值；(b)是在1mol/L NaOH中的电位值。为了有个较全面的了解，表中包括了某些电对的估计值（列在括号中）。在$HClO_4$中的摩尔电位值是实测的，比离子活度为1时的标准电位值准确，因为后者是外推值或计算值。在NaOH中的电位值准确度较差，因为其中包含了氢氧化物溶度积的误差。

铀、镎、钚、镅四个元素具有较多的变价。比较它们各离子对的还原电位值（见图6[22]）可以看出，电位值

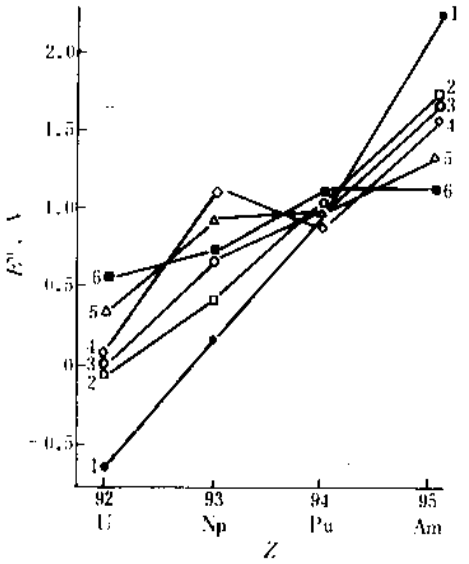


图 6　铀、镎、钚、镅还原电位的综合比较

曲线1-1—氧化数在+4～+3之间的变化；曲线2-2—氧化数在+5～+3之间的变化；曲线3-3—氧化数在+6～+3之间的变化；曲线4-4—氧化数在+6～+5之间的变化；曲线5-5—氧化数在+6～+4之间的变化；曲线6-6—氧化数在+5～+4之间的变化

表 6　锕系元素的还原电位，V

元　素	氧化数	电　极　反　应	摩尔电位 E	标准电位 E^0
(a)在1mol/L $HClO_4$中的还原电位				
Ac	+3～0	$Ac^{3+}+3e^-=Ac(s)$	−2.62	−2.58
Th	+4～+3	$Th^{4+}+e^-=Th^{3+}$	−2.4	−2.4
	+4～0	$Th^{4+}+4e^-=Th(s)$	−1.8	−1.9
Pa	+5～+4	$PaO_2^++4H^++e^-=Pa^{4+}+2H_2O$	−0.29	～−0.1
	+5～0	$PaO_2^++4H^++5e^-=Pa(s)+2H_2O$	−0.97	−1.0

续表

元 素	氧化数	电 极 反 应	摩尔电位 E	标准电位 E^0
U	+6～+5	$UO_2^{2+}+e^-=UO_2^+$	0.063	0.080
	+6～+4	$UO_2^{2+}+4H^++2e^-=U^{4+}+2H_2O$	0.338	0.319
		$UO_2^{2+}+2e^-=UO_2(s)$	0.427	0.447
	+6～+3	$UO_2^{2+}+4H^++3e^-=U^{3+}+2H_2O$	0.015	0.014
	+5～+4	$UO_2^++4H^++e^-=U^{4+}+2H_2O$	0.613	0.558
	+5～+3	$UO_2^++4H^++2e^-=U^{3+}+2H_2O$	−0.009	−0.019
	+4～+3	$U^{4+}+e^-=U^{3+}$	−0.631	−0.596
	+3～0	$U^{3+}+3e^-=U(s)$	−1.85	−1.80
Np	+7～+6	$NpO_2^{3+}+e^-=NpO_2^{2+}$	2.04	2.1
	+6～+5	$NpO_2^{2+}+e^-=NpO_2^+$	1.1364	1.153
	+6～+4	$NpO_2^{2+}+4H^++2e^-=Np^{4+}+2H_2O$	0.9377	0.918
	+6～+3	$NpO_2^{2+}+4H^++3e^-=Np^{3+}+2H_2O$	0.6769	0.676
	+5～+4	$NpO_2^{2+}+4H^++e^-=Np^{4+}+2H_2O$	0.7391	0.684
	+5～+3	$NpO_2^{2+}+4H^++2e^-=Np^{3+}+2H_2O$	0.4471	0.437
	+3～0	$Np^{3+}+3e^-=Np(s)$	−1.83	−1.83
Pu	+6～+5	$PuO_2^{2+}+e^-=PuO_2^+$	0.9164	0.933
	+6～+4	$PuO_2^{2+}+4H^++2e^-=Pu^{4+}+2H_2O$	1.0433	1.024
	+6～+3	$PuO_2^{2+}+4H^++3e=Pu^{3+}+2H_2O$	1.0228	1.022
	+5～+4	$PuO_2^++4H^++e^-=Pu^{4+}+2H_2O$	1.1702	1.115
	+5～+3	$PuO_2^++4H^++2e^-=Pu^{3+}+2H_2O$	1.0761	1.066
	+4～+3	$Pu^{4+}+e^-=Pu^{3+}$	0.9819	1.017
	+3～0	$Pu^{3+}+3e^-=Pu(s)$	−2.08	−2.03
Am	+6～+5	$AmO_2^{2+}+e^-=AmO_2^+$	1.60	1.62
	+6～+4	$AmO_2^{2+}+4H^++2e^-=Am^{4+}+2H_2O$	1.38	1.36
	+6～+3	$AmO_2^{2+}+4H^++3e^-=Am^{3+}+2H_2O$	1.70	1.70
	+5～+4	$AmO_2^++4H^++e^-=Am^{4+}+2H_2O$	1.16	1.10
	+5～+3	$AmO_2^++4H^++2e^-=Am^{3+}+2H_2O$	1.75	1.74
	+4～+3	$Am^{4+}+e^-=Am^{3+}$	2.34	2.38
	+3～+2	$Am^{3+}+e^-=Am^{2+}$	−2.93	−2.9
	+3～0	$Am^{3+}+3e^-=Am(s)$	−2.42	−2.38
Cm	+4～+3	$Cm^{4+}+e^-=Cm^{3+}$	3.24	3.28
	+3～0	$Cm^{3+}+3e^-=Cm(s)$	−2.31	−2.29
Bk	+4～+3	$Bk^{4+}+e^-=Bk^{3+}$	1.64	1.68
	+3～+2	$Bk^{3+}+e^-=Bk^{2+}$	−3.4	−3.4
Cf	+4～+3	$Cf^{4+}+e^-=Cf^{3+}$	>1.60	>1.64
	+3～+2	$Cf^{3+}+e^-=Cf^{2+}$	−1.9	−1.9
	+3～0	$Cf^{3+}+3e^-=Cf(s)$	−2.32	−2.28

续表

元　素	氧化数	电　极　反　应	摩尔电位 E	标准电位 E^0
Es	+3～+2	$Es^{3+}+e^-=Es^{2+}$	−1.60	−1.57
Fm	+3～+2	$Fm^{3+}+e^-=Fm^{2+}$	−1.3	−1.3
Md	+3～+2	$Md^{3+}+e^-=Md^{2+}$	−0.15	−0.12
No	+3～+2	$No^{3+}+e^-=No^{2+}$	1.45	1.48
(b)在1mol/L NaOH 中的还原电位				
Th	+4～0	$Th(OH)_4+4e^-=Th(s)+4OH^-$	−2.46	−2.48
U	+6～+4	$UO_2(OH)_2+2H_2O+2e^-=U(OH)_4+2OH$	−0.600	−0.620
	+4～+3	$U(OH)_4+e^-=U(OH)_3+OH$	−2.13	−2.14
	+3～0	$U(OH)_3+3e^-=U(s)+3OH^-$	2.14	−2.17
Np	+7～+6	$NpO_5^{3-}+e^-+H_2O=NpO_4^{2-}+2OH^-$	0.587	0.538
	+6～+5	$NpO_2(OH)_2+e^-=NpO_2(OH)+OH$	0.49	0.48
	+6～+4	$NpO_2(OH)_2+2H^++2e^-=Np(OH)_4$	0.45	0.43
	+5～+4	$NpO_2(OH)+2H_2O+e^-=Np(OH)_4+OH^-$	0.40	0.39
	+5～+3	$Np(OH)_4+e^-=Np(OH)_3+OH^-$	−1.75	−1.76
	+3～0	$Np(OH)_3+3e^-=Np(s)+3OH$	−2.22	−2.25
Pu	+7～+6	$PuO_5^{3-}+H_2O+e^-=PuO_4^{2-}+2OH^-$	0.847	0.857
	+6～+5	$PuO_2(OH)_3+e^-=PuO_2(OH)+2OH^-$	0.27	0.26
	+6～+4	$PuO_2(OH)_3^-+2H_2O+2e^-=Pu(OH)_4+3OH$	0.52	0.51
	+6～+3	$PuO_2(OH)_3^-+2H_2O+3e^-=Pu(OH)_3+4OH^-$	0.03	0.02
	+5～+4	$PuO_2(OH)+2H_2O+e^-=Pu(OH)_4+OH^-$	0.77	0.76
	+5～+3	$PuO_2(OH)+2H_2O+2e^-=Pu(OH)_3+2OH^-$	−0.09	−0.10
	+4～+3	$Pu(OH)_4+e^-=Pu(OH)_3+OH^-$	−0.94	−0.95
	+3～0	$Pu(OH)_3+3e^-=Pu(s)+3OH^-$	−2.39	−2.42
Am	+6～+5	$AmO_2(OH)_2+e^-=AmO_2(OH)+OH^-$	(1.1)	1.1
	+6～+4	$AmO_2(OH)_2+2H_2O+2e^-=Am(OH)_4+2OH^-$	(0.9)	0.9
	+6～+3	$AmO_2(OH)_2+2H_2O+3e^-=Am(OH)_3+3OH^-$	0.7	0.7
	+5～+4	$AmO_2(OH)+2H_2O+e^-=Am(OH)_4+OH^-$	(0.7)	0.7
	+5～+3	$AmO_2(OH)+2H_2O+2e^-=Am(OH)_3+2OH^-$	0.6	0.6
	+4～+3	$Am(OH)_4+e^-=Am(OH)_3+OH$	0.5	0.5
	+3～0	$Am(OH)_3+3e^-=Am(s)+3OH^-$	−2.68	−2.71

一般是按 U－Np－Pu－Am 的次序升高，所以各元素的最稳定价态一般按同一次序降低。从铀过渡到锔时，高价态的离子逐渐成为强氧化剂。M^{4+}/M^{3+}离子对的还原电位由铀到锔逐步升高，即这些+3价锕系离子的还原性逐步降低。U^{3+}是强还原剂，可以从水和酸性溶液中释放出氢，Np^{3+}的还原性弱得多，Pu^{3+}已不算还原剂，而 Am^{3+}则是四种离子中惟一在酸性溶液中稳定存在的离子。MO_2^{2+}/M^{4+}离子对的还原电位按同样次序上升较慢，+4价离子由强还原剂 U^{4+}开始，到强氧化剂 AmO_2^{2+}结束。在 Pu 处可观察到以+4价为基本价态。含+5价态的两个离子对(MO_2^+/M^{4+}和MO_2^{2+}/MO_2^+)的还原电位随原子序数的变化出现曲折，这是由+5价镎的较高稳定性造成的。除了镎，其他锕系元素的+5价都不大稳定，易发生歧化反应。钚的几个不同离子对电位很靠近，因此，几种不同价态的离子可以同时共存。例如，含 0.0003mol/L Pu 的0.5mol/L HCl 溶液，起始时 Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅵ)各50%，放置几天达到平衡时含 Pu(Ⅵ)75%，Pu(Ⅳ)20%，还有各百分之几的 Pu(Ⅴ)和 Pu(Ⅲ)。发生的反应是：

$$Pu^{4+} + PuO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2PuO_2^+ + 4H^+$$

和

$$PuO_2^+ + Pu^{4+} \rightleftharpoons PuO^{2+} + Pu^{3+}$$

水溶液中不同价态的锕系离子可在适当的氧化还原条件下生成，具体条件见表7。

$M^{4+} \rightleftharpoons M^{3+}$和$MO_2^{2+} \rightleftharpoons MO_2^+$电对是充分可逆的，与其它单电子氧化还原剂（反应时无键变化）反应很快。MO_2^+/M^{3+}，MO_2^{2+}/M^{3+}，MO_2^+/M^{4+}和MO_2^{2+}/M^{4+}电对是不可逆的，这主要是由于M—O键的生成和断裂速度缓慢。

表 7 各种价态锕系离子的稳定性和生成条件

离 子	稳 定 性	生成条件
U^{3+}	被水缓慢氧化成 U^{4+}，被空气迅速氧化	在水溶液中电解还原 U^{4+}
Np^{3+}	在水中稳定，被空气迅速氧化成 Np^{4+}	电解还原高价镎离子
Pu^{3+}	对水和空气稳定，在本身α辐射下会氧化成 Pu^{4+}	用 Fe^{2+}、U^{4+}或电解还原 Pu^{4+}
Md^{3+}	稳定，可还原成 Md^{2+}	
No^{3+}	不稳定，易还原成 No^{2+}	
Pa^{4+}	在水中稳定，被空气迅速氧化成 Pa^{5+}	用锌汞齐、Cr^{2+}、Ti^{2+}或电解还原 PaO_2^+

续表

离 子	稳 定 性	生成条件
U^{4+}	在水中稳定，被空气缓慢氧化成 UO_2^{2+}	用锌或电解还原 UO_2^{2+}
Np^{4+}	在水中稳定，被空气缓慢氧化成 NpO_2^+	用 Fe^{2+}、I⁻、H_2 (Pt催化）等还原高价镎离子
Pu^{4+}	在较浓的酸（如6mol/L HNO_3）中稳定，在稀酸中会部分歧化成 Pu^{3+}和 PuO_2^+	用 NO_2^-、氧化氮等氧化 Pu^{3+}，或用 NO_2^-还原高价钚离子
Am^{4+}	在水中不稳定	
PaO_2^+	稳定，不易被还原	
UO_2^+	在pH为2.5时最稳定，会歧化成 U^{4+}和 UO_2^{2+}	在pH为2.5时，用锌汞齐、H_2或电解还原 UO_2^{2+}
NpO_2^+	稳定，在浓酸中歧化成 NpO_2^{2+}和 Np^{4+}	
PuO_2^+	在溶液中歧化成 Pu^{4+}和 PuO_2^{2+}，在稀酸中较稳定	在pH为2时，用 I⁻、SO_2等还原 PuO_2^{2+}
UO_2^{2+}	稳定，不易还原	
NpO_2^{2+}	稳定，较易还原	用 MnO_4^-、Ce^{4+}、BrO_3^-等氧化低价镎离子
PuO_2^{2+}	稳定，较易还原，在本身α辐射下缓慢还原	用 BiO_3^-、HOCl、Ag^{2+}等氧化低价钚离子
AmO_2^{2+}	稳定，在本身α辐射下被还原	用 $S_2O_8^{2-}$（Ag盐）或电解氧化低价镅离子

1.3.2. 水解和络合

锕系元素的离子较易发生水解和形成络离子。锕系元素相同价态离子的半径随原子序数的增加而减小，见表8，这种现象叫锕系收缩。相应地，离子的电荷密度随原子序数的增加而增大。因此，水解和络合倾向一般也随原子序数的增加而增大。对+4价离子来说，络合物稳定性的次序是：

$$Th^{4+} < U^{4+} < Np^{4+} < Pu^{4+}$$

但对复杂离子MO_2^{2+}和MO_2^+，从 U 开始水解倾向随原子序数的增加反而减小，显示了反应的复杂性。

对同一元素，不同价态离子的络合物稳定性和水解倾向的顺序是：

$$M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^+$$

表 8　锕系离子半径及锕系酰离子中的原子间距离，nm

元素	离子半径				酰离子(M—O)中的原子间距离	
	M^{3+}	M^{4+}	M^{5+}	M^{6+}	M(V)—O	M(Ⅵ)—O
锕	0.1076					
钍		0.0981				
镤		0.0944	0.090			
铀	0.1005	0.0929	0.088	0.083		0.171
镎	0.0986	0.0913	0.087	0.082	0.198	
钚	0.0974	0.0896	0.087	0.081	0.194	
镅	0.0962	0.0888	0.086	0.080	0.192	
锔	0.0962	0.0886				
锫	0.0935	0.0870				

MO_2^{2+}离子的强水解倾向和络合能力是因为位于中心的金属原子具有高的电荷密度，而且在线性结构的$[O—M—O]^{2+}$离子中，+6价金属仅部分地被氧原子屏蔽。

+5价镤有极大的水解倾向，它必须以络合形式(如与氟离子形成络合物)存放，才能避免水解。

阴离子与锕系离子络合的一般顺序是：

1价阴离子　$F^- > NO_3^- > Cl^- > ClO_4^-$

2价阴离子　$CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-}$

锕系离子与羧酸、羟基羧酸、氨羧络合剂等在合适的pH值下形成水溶性络合物。这些试剂广泛用于锕系元素与锕系元素的分离及锕系元素的相互分离中。锕系元素离子与β-双酮、8-羟基喹啉及其衍生物、1-苯基-3-甲基-4-苯酰基吡唑-5-酮等形成不溶于水的内络合物(螯合物)，能被有机溶剂萃取出。锕系元素硝酸盐等可与有机醇类、酮类和烷基磷酸酯类等形成中性分子溶剂化合物，可用于萃取分离。

1.3.3.　沉淀反应

+3价锕系离子在沉淀反应方面和+3价镧系离子相似，而+4价锕系离子则与+4价铈离子相似。由+3价和+4价锕系离子形成的氟化物和草酸盐在水及酸性溶液中不溶解。+4价锕系离子还与碘酸根形成难溶沉淀。MO_2^+离子可以钾盐形式从浓碳酸盐溶液中沉淀出来。MO_2^{2+}离子可以$NaMO_2(Ac)_3$结晶沉淀出来。

+3、+4、+5、+6四种价态的锕系离子的氢氧化物都是难溶的。对MO_2^{2+}来说，在碱性溶液中可沉淀出重铀酸钠$Na_2U_2O_7$，重铀酸铵$(NH_4)_2U_2O_7$，NpO_3^{2-}和PuO_3^{2-}在碱性溶液中可与+2价或+3价阳离子形成沉淀。过氧化物溶液和锕系离子(特别是M^{4+})反应形成过氧化物，并可从中等浓度的酸溶液中析出。一些重要的沉淀情况归纳在表9中。

1.3.4.　金　属

锕系元素的金属和镧系元素的金属相似，是高正电性的活泼金属。所以用碱金属或碱土金属还原锕系元素卤化物来制备相应的金属，如：

$$PuF_4 + 2Ca = Pu + 2CaF_2$$

锕系金属的性质列在表10与表11。金属镤、铀、镎和钚的晶体结构较复杂，具有较高的不对称性，到镅以后才成为简单对称的立方晶格，显示出与镧系金属的相似性。室温下前几个锕系金属的密度显示出不规则的变化。这是由于锕系前几个元素的5*f*、6*d*、7*s*轨道能级相近的缘故。锕系金属由室温到熔点具有几种同素异形体。

表 9　不同价态锕系离子的沉淀情况

试　剂	条　件	沉淀的离子	不沉淀的离子
OH^-	pH≥5	M^{3+}，M^{4+}，MO_2^+，MO_2^{2+}	
F^-	4mol/L H^+	M^{3+}，M^{4+}	MO_2^+，MO_2^{2+}
IO_3^-	0.1mol/L H^+	M^{4+}(M^{3+}可能被氧化)	MO_2^+，MO_2^{2+}
PO_4^{3-}	0.1mol/L H^+	M^{4+}，Ac^{3+}(部分沉淀)	M^{3+}(钚及钚后元素)
CO_3^{2-}	pH>10	M^{3+}，M^{4+}(氢氧化物沉淀)	MO_2^{2+}(形成可溶性络合阴离子)
CH_3COO^-	0.1mol/L H^+	MO_2^{2+}	M^{3+}，M^{4+}，MO_2^+
$C_2O_4^{2-}$	1mol/L H^+	M^{3+}，M^{4+}	MO_2^+，MO_2^{2+}

所有的锕系金属都很活泼，能与水和水蒸气作用生成氢。它们在空气中被缓慢氧化。锕系金属的细屑是易燃的，必须在惰性气氛中保存或试验。锕系金属与氢、氧、氮、碳、卤素反应生成氢化物、氧化物、氮化物、碳化物和卤化物。

1.3.5.　化 合 物

锕系元素能形成多种组成的氢化物、碳化物和氮化

表 10 锕系金属的物理性质

元 素	原子半径 nm	熔 点 ℃	沸 点 ℃	熔化热 kJ·mol⁻¹	蒸发热 kJ·mol⁻¹	热导率 W·m⁻¹·K⁻¹	电阻率(22℃) μΩ·cm
锕	0.188	1100±50			293		
钍	0.180	1750	3850	19.2	564	65	15.4
镤	0.163	1575					19.1
铀	0.156	1132	3818	12.13	446.4	30	30.8
镎	0.155	637±2	3900	5.19	418	10	122
钚	0.160	639.5	3235	2.89	333.5	6	150
镅	0.174	1176	2011	14.4	230		
锔	0.175	1340±40	3110		386		
锫	0.170	986±25					
锎		900±30					
锿		860±30					

表 11 锕系金属的晶体结构及密度

元 素	晶体结构						密度 g/cm³(℃)
	相	稳定范围 ℃	对称性	晶格常数			
				a_0	b_0	c_0	
锕			面心立方	0.5311			10.07(25)
钍	α	室温～1400	面心立方	0.5086			11.724(25)
	β	1400～1750	体心立方	0.411			
镤	α	室温～1170	四面体	0.3929		0.3241	15.37(25)
	β	1170～1575	体心立方	0.381			
铀	α	室温～668	斜方	0.2854	0.5869	0.4956	18.97(25)
	β	668～774	四面体	1.0759		0.5656	18.11(720)
	γ	774～1132	体心立方	0.3525			18.06(805)
镎	α	室温～280±5	斜方	0.4721	0.4888	0.6661	20.45(25)
	β	280±5～577±5	四面体	0.4895		0.3386	19.36(313)
	γ	577±5～637±2	体心立方	0.3518			18.04(600)
钚	α	室温～115	单斜	0.6183	0.4822(β=101.8°)	1.0963	19.86(21)
	β	115～185	体心单斜	0.9284	1.0463(β=92.13°)	0.7859	17.70(190)
	γ	185～310	斜方	0.3159	0.5768	1.0162	17.13(235)
	δ	310～452	面心立方	0.4637			15.92(320)
	δ′	452～480	四面体	0.3326		0.4463	16.01(460)
	ε	480～639.5	体心立方	0.3636			16.48(490)
镅	α	室温～1079	六方	0.3468		1.1241	13.67(20)
	β	1079～1176	面心立方	0.4894			13.65(20)
锔	α		六方	0.3496		1.1331	13.51(25)
	β	<1340	面心立方	0.5039			12.66(25)
锫	α		六方	0.3416		1.1069	14.78(25)
	β	<986	面心立方	0.4997			13.25(25)
锎	α		六方	0.339		1.101	15.1(25)
	β		面心立方	0.494			13.7(25)
	γ		面心立方	0.575			8.70(25)
锿			面心立方	0.575			

物，见表12。

锕系元素碳化物和氮化物具有良好的高温稳定性，其中有些可望用作先进高温核反应堆的元件材料。

锕系元素的氧化物和卤化物是重要的化合物。氧化铀（钚、钍）是最常用的核反应堆燃料元件材料。氟化物是制造金属和挥发性六氟化物的起始材料。锕系元素的二元氧化物和卤化物的性质和晶体结构列于表13中。

锕系元素还能形成多种氧卤化物、混合卤化物等三元化合物、不符合化学计量的中间氧化物以及过氧化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、砷酸盐、硒酸盐、碲酸盐、氰化物、硫氰化物、硫化物、硒化物、碲化物、硅化物等。由锕系离子形成的化合物一般是强离子型的。

表 12　锕系元素和氢、碳、氮的化合物

化合物	组　成	M	化合物	组　成	M
氢化物	MH_2	Ac,Th,Pu,Am,Cm,Bk	氮化物	MC_2	Th,Pa,U,Np,Pu
	MH_3	Pa,U,Pu,Am		MN	Th,U,Np,Pu
	M_4H_{15}	Th,Np		M_2N_3	U
碳化物	MC	Pa,Th,U,Np,Pu		M_3N_4	Th
	M_2C_3	Th,U,Np,Pu,Am			

表 13　锕系元素的二元氧化物和卤化物的性质和晶体结构

化　合　物	颜　色	熔点,℃	晶　体　结　构					密　度
			对称性	空间群或结构类型	a	b	c	g/cm³
Ac_2O_3	白		六面体	$La_2O_3(P\bar{3}m1)$	0.407		0.629	9.19
Pu_2O_3	黑		六面体	La_2O_3	0.3841		0.5958	11.47
Am_2O_3	棕黄		六面体	La_2O_3	0.3805		0.696	11.77
Am_2O_3	红棕		立方	$Mn_2O_3(Ia3)$	1.103			10.57
Cm_2O_3	白		单斜	$Sm_2O_3(C_2/m)$	1.428	0.365 (β=100.3°)	0.890	11.91
Bk_2O_3	黄绿		单斜	$C2/m$	1.4197	0.3606 (β=100.23°)	0.8846	12.20
Cf_2O_3	浅绿		六面体	La_2O_3	0.372		0.596	12.69
Cf_2O_3	灰绿		单斜	$C2/m$	1.4121	0.3592 (β=100.34°)	0.8809	12.37
Cf_2O_3	浅绿		立方	$Ia3$	1.0838			11.39
Es_2O_3	白		立方	$Ia3$	1.0766			11.79
ThO_2	白	~3050	立方	萤石	0.5597			10.00
PaO_2	黑		立方	萤石	0.5509			10.45
UO_2	棕黑	2875	立方	萤石	0.5471			10.95
NpO_2	苹果绿		立方	萤石	0.5433			11.14
PuO_2	黄绿到棕	2400	立方	萤石	0.5396			11.46
AmO_2	黑		立方	萤石	0.5374			11.68
CmO_2	黑		立方	萤石	0.5358			11.92
BkO_2	黄棕		立方	萤石	0.5332			12.31
CfO_2	黑		立方	萤石	0.5310			12.46
Pa_2O_5	白		立方		0.5446			
α-U_3O_8	黑绿		斜方	$C2mm$	0.6716	1.1960	0.4169	8.35
β-U_3O_8	黑绿		斜方	$Cmcm$	0.7069	1.1445	0.8303	8.32
γ-UO_3	橙		斜方	$Fddd$	0.981	1.993	0.971	7.75
AcF_3	白		六方	$LaF_3(P\bar{3}c1)$	0.741		0.755	7.88
UF_3	黑	>1140(分解)	六方	LaF_3	0.718		0.7348	8.95
NpF_3	紫		六方	LaF_3	0.7129		0.7288	9.12
PuF_3	紫	1425	六方	LaF_3	0.7092		0.7254	9.33
AmF_3	粉红	1393	六方	LaF_3	0.7044		0.7225	9.53

续表

化合物	颜色	熔点,℃	晶体结构					密度 g/cm³
			对称性	空间群或结构类型	a	b	c	
CmF_3	白		六方	LaF_3	0.6999		0.7179	
α-BkF_3	黄绿		斜方	YF_3	0.670	0.709	0.441	9.70
β-BkF_3	黄绿		六方	LaF_3	0.697		0.714	10.15
α-CfF_3	亮绿		斜方	YF_3	0.6653	0.7039	0.4393	9.88
β-CfF_3	亮绿		三角	LaF_3	0.6945		0.7101	10.28
$AcCl_3$	白		六方	UCl_3	0.762		0.455	4.81
UCl_3	绿	835	六方	$P6_3/m$	0.7443		0.4321	5.50
$NpCl_3$	绿	~800	六方	UCl_3	0.7413		0.4282	5.60
$PuCl_3$	鲜绿	760	六方	UCl_3	0.7394		0.4243	5.71
$AmCl_3$	粉红		六方	UCl_3	0.7382		0.4214	5.87
$CmCl_3$	白		六方	UCl_3	0.7374		0.4185	5.81
$BkCl_3$	绿		六方	UCl_3	0.7382		0.4127	5.8
α-$CfCl_3$	绿		斜方	$TbCl_3$($Cmcm$)	0.3869	1.1748	0.8561	6.07
β-$CfCl_3$	绿		六方	UCl_3	0.7379		0.4090	6.12
$EsCl_3$	白到橙		六方	UCl_3	0.740		0.407	
$AcBr_3$	白		六方	UBr_3	0.806		0.468	5.85
UBr_3	红	730	六方	$P6_3/m$	0.7936		0.4438	6.55
α-$NpBr_3$	绿		六方	UBr_3	0.7916		0.4390	6.65
β-$NpBr_3$	绿		斜方	$TbCl_3$	0.4109	1.2618	0.9153	6.67
$PuBr_3$	绿	681	斜方	$TbCl_3$	0.4097	1.2617	0.9147	6.72
$AmBr_3$	白		斜方	$TbCl_3$	0.4064	1.2661	0.9144	6.85
$CmBr_3$	浅黄绿	625±5	斜方	$TbCl_3$	0.4041	1.2700	0.9135	6.85
α-$BkBr_3$	亮绿		斜方	$AlCl_3$($C2/m$)	0.723	1.253 (β=110.6°)	0.683	5.604
β-$BkBr_3$	亮绿		菱形	$TbCl_3$	0.403	1.276	0.912	6.95
γ-$BkBr_3$	黄绿		单斜	$FeCl_3$($R\bar{3}$)	0.766	α=56.6°		
α-$CfBr_3$	绿		单斜	$AlCl_3$	0.7214	1.2423 (β=110.7°)	0.6825	5.673
β-$CfBr_3$	绿		菱形	$FeCl_3$	0.758	α=56.2°		
$CfBr_2$	琥珀		四方	$SrBr_2$($P4/n$)	1.1500		0.7109	7.22
$EsBr_3$	稻草色		单斜	$AlCl_3$	0.727	1.259 (β=110.8°)	0.681	
β-ThI_2	金		六方	$P6_3/mmc$	0.397		3.175	
PaI_3	黑		斜方	$TbCl_3$	0.433	1.400	1.002	6.69
UI_3	黑		斜方	$TbCl_3$	0.4328	1.3996	0.9984	6.76
NpI_3	紫		斜方	$TbCl_3$	0.4326	1.3980	0.9982	6.82
PuI_3	绿		斜方	$TbCl_3$	0.4326	1.3962	0.9974	6.92
AmI_3	黄	~950	六方	BiI_3($R\bar{3}$)	0.742		2.055	
AmI_2	黑	~700	单斜	EuI_2	0.7677	0.8311 (β=98.5°)	0.7925	
CmI_3	白		六方	BiI_3	0.744		2.040	5.51
CfI_3	红橙		六方	BiI_3	0.755		2.080	
CfI_2	紫		六方	CdI_2	0.456		0.699	
CfI_2	紫		菱形	$CdCl_2$	0.738	α=36°		
EsI_2	红							
ThF_4	白	1068	单斜	UF_4	1.300	1.099 (β=126.4°)	0.860	6.20
PaF_4	红棕		单斜	UF_4	1.288	1.088 (β=126.4°)	0.849	6.38

续表

化合物	颜色	熔点,℃	晶体结构					密度 g/cm³
			对称性	空间群或结构类型	a	b	c	
UF_4	绿	960	单斜	$C2/c$	1.276	1.057 (β=126.3°)	0.840	6.73
NpF_4	绿		单斜	UF_4	1.268	1.066 (β=126.3°)	0.834	6.86
PuF_4	棕	1037	单斜	UF_4	1.260	1.057 (β=126.3°)	0.828	7.05
AmF_4	棕黄		单斜	UF_4	1.254	1.052 (β=126.2°)	0.820	7.23
CmF_4	浅灰绿		单斜	UF_4	1.250	1.049 (β=126.1°)	0.818	7.36
BkF_4	淡黄		单斜	UF_4	1.247	1.048 (β=126.1°)	0.813	7.55
CfF_4	绿		单斜	UF_4	1.2425	1.0468 (β=126.02°)	0.8126	7.57
$ThCl_4$	白	770	四方	UCl_4	0.8491		0.7483	4.60
$PaCl_4$	绿黄		四方	UCl_4	0.8377		0.7481	4.72
UCl_4	绿	590	四方	$I4_1/amd$	0.8296		0.7481	4.89
$NpCl_4$	红棕	518	四方	UCl_4	0.825		0.7457	4.96
β-$ThBr_4$	白		四方	UCl_4	0.8931		0.7963	5.77
$PaBr_4$	棕		四方	UCl_4	0.8824		0.7957	5.90
UBr_4	棕	519	单斜	2/c-/c-	1.092	0.869 (β=93.15°)	0.705	
$NpBr_4$	暗红	464	单斜	2/c-/c-	1.089	0.874 (β=94.19°)	0.705	
ThI_4	黄	556	单斜	$P2_1/n$	1.3216	0.8068 (β=98.68°)	0.766	6.00
PaI_4	黑							
UI_4	黑							
PaF_6	白		四方	$I\bar{4}2d$	1.153		0.519	
α-UF_5	灰白		四方	$I4/m$	0.6512		0.4463	5.81
β-UF_5	浅黄		四方	$I\bar{4}2d$	1.1456		0.5195	6.47
$PaCl_5$	黄	306	单斜	$C2/c$	0.797	1.135 (β=106.4°)	0.836	
UCl_5	棕		单斜	$P2_1/n$	0.799	1.069 (β=91.5°)	0.848	
β-$PaBr_5$	红		单斜	$P2_1/n$	0.8385	1.1205 (β=91.1°)	0.8950	
UBr_5	棕		单斜	$P2_1/n$				
PaI_5	黑		斜方		0.722	2.120	0.685	
UF_6	白	64.02/151.6kPa	斜方	$Pnma$	0.9900	0.8962	0.5207	5.060
NpF_6	橙	55	斜方	$Pnma$	0.9909	0.8997	0.5202	5.026
PuF_6	红棕	54	斜方	$Pnma$	0.9912	0.8942	0.5206	5.081
UCl_6	暗绿	178	六方	$P\bar{3}m1$	1.090		0.603	3.62

已知锕系元素有大量的有机衍生物，其中包括金属有机化合物。已合成了不少以π键结合的锕系金属有机化合物，如与丙烯基（C_3H_5）、环戊二烯基（茂基C_5H_5）、环辛四烯基（C_8H_8）形成的化合物。一些三环戊二烯基化合物在表14中列出。

除了铀化合物外，锕系元素的三环戊二烯基化合物是热稳定的，易挥发，溶于苯和四氢呋喃等溶剂，但在空气中易氧化。四环戊二烯基化合物与三环戊二烯基化

合物性质相近，挥发性稍低。与环辛四烯基生成的锕系金属有机化合物有 $Th(C_8H_8)_2$、$Pa(C_8H_8)_2$、$U(C_8H_8)_2$、$Np(C_8H_8)_2$和 $Pu(C_8H_8)_2$。这些化合物的分子是两个 C_8H_8包容一个锕系金属原子的夹层结构，由含5f电子轨道的π键结合。双环辛四烯基铀 $U(C_8H_8)_2$，由于和二茂铁（ferrocene）相似，被称做 uranocene。还合成了一些同时具有π键和σ键的金属有机化合物，如$(C_5H_5)_3MR$，其中R可以是烷基、芳基或烯基。

表 14 锕系元素的三环戊二烯基化合物

化合物	颜 色	升华温度，℃
$U(C_5H_5)_3$	青铜	120～150(分解)
$Pu(C_5H_5)_3$	绿	140～165
$Am(C_5H_5)_3$	玫瑰红	160～200
$Cm(C_5H_5)_3$	无色	180
$Bk(C_5H_5)_3$	琥珀	135～165
$Cf(C_5H_5)_3$	红	135～200

1.4. 试验、分离、分析方法

1.4.1. 试验方法

所有锕系元素都是放射性的，而且主要的同位素大多是α放射体。α粒子的射程短，电离密度大，在其射程内造成的辐射损伤严重。α放射体进入人体被不同器官选择性吸收后，会引起严重危害。因此，人体内α放射体的允许积累量极低，约1.48kBq(0.04μCi)，这相当于每秒约1500α衰变。放射性核素主要通过呼吸空气和饮水摄入体内，故在空气和水中的α放射体允许含量极低。表15给出了几种锕系元素核素在人体内的最大容许量（MPBB）以及在空气和水中的最大容许浓度（MPC）值[22]。

表 15 锕系核素在人体内的最大容许量（MPBB）以及在空气和水中的最大容许浓度（MPC）

（168h/周）

核素	要害器官	MPBB，kBq	MPC，GBq·m^{-3}	
			水	空气
^{230}Th	肾	1.85	7.4×10^{-4}	2.96×10^{-11}
^{232}Th	骨	1.48	7.4×10^{-4}	2.59×10^{-11}
^{235}U	骨	1.85	1.48×10^{-3}	7.4×10^{-8}
^{238}U	肾	0.185	2.22×10^{-4}	1.11×10^{-9}
^{238}Pu	骨	1.48	1.85×10^{-4}	2.59×10^{-11}
^{239}Pu	骨	1.48	1.85×10^{-4}	2.22×10^{-11}
^{241}Am	肾	3.7	1.48×10^{-3}	7.4×10^{-11}

操作天然钍和铀时，如果量不太大（如100g左右），一般在良好的通风柜内操作即可，但要注意经常监测手、桌面和空气的沾污。对于铀以后的元素，为防止α放射体进入体内，要在带橡皮手套的密闭工作箱——手套箱中进行操作。手套箱内保持一定的负压，一旦箱体或手套发生泄漏，空气便自箱外流入，可防止α放射体逸出。

操作放出强穿透性γ射线的锕系元素以及放出自发裂变中子的重锕系元素时，除了防止α放射体吸入之外，还必须对外照射进行屏蔽。如操作镅（^{241}Am 或 ^{243}Am）的量超过50mg时，就要用铅局部屏蔽以减少工作人员受到的γ照射。对于几十毫克的^{239}Pu，一般不需要铅屏蔽，但当其中含有高质量数的钚同位素时，就需加铅屏蔽。由锕起，自发裂变成为重要的衰变形式，操作锕时要用水做中子屏蔽层，并采用远距离操作。

为了减少α放射体吸入和外照射的危险，在实验室操作时，应尽可能使用少量的锕系元素。对镅和锔以上的元素，常采用微量化学操作技术。

在锕系元素研究中还要注意α射线引起的化学效应。在研究水溶液化学时，α射线会引起水的辐射分解，生成 H_2O_2，从而影响锕系离子的价态。研究固体化合物时，α射线会引起晶格的破坏。这些效应对短半衰期核素尤为突出。所以，选择合适的同位素进行化学研究是很重要的。

虽大部分钚的化学研究是用^{239}Pu进行的，但用^{242}Pu和^{244}Pu可能更好。因为^{242}Pu和^{244}Pu的半衰期较长，亦即比活度较低。镅的化学研究大多是用^{241}Am做的，但^{241}Am半衰期短，α比活度达到$7\times10^{9}\alpha mg^{-1}min^{-1}$，所以半衰期较长的$^{243}Am$更适于做化学研究。同样地，$^{248}Cm$最适宜于做锔的化学研究。可称量的锫、锎和锿，由于它们的高比活度，极难操作。

由于锕系元素（特别是重锕系元素）的高比活度，高放射毒性和难以获得，常用示踪量的实验来研究它们的化学行为。在这种实验中，由于锕系元素的浓度极低，故采用放射线探测分析方法。示踪量实验可用来研究氧化状态、络合物形成、沉淀、萃取、离子交换行为等，但不能用于研究结晶学、冶金学、光谱学等。对于最重的几个锕系元素常使用示踪方法，因为它们能探测到的往往只有几个原子。

在锕系元素化学研究中还常使用微量或超微量化学方法。使用的试验材料量为μg或更少，所用溶液的体积也很小，以得到一定的浓度。用超灵敏天平（如石英丝天平）和磁天平来称重和测定磁性。化学操作在显微镜台上用特殊的工具进行。得到的微量晶体可以用X射线衍射仪进行鉴定。

1.4.2. 分离方法

锕系元素的分离方法主要有以下几种：

（1） 溶剂萃取法 常用的萃取剂有醚类、酮类、烷基磷酸酯类、烷基氧化膦类、烷基磷（膦）酸类、烷基胺类及螯合萃取剂等。

醚类如二丁基卡必醇 $C_4H_9O(C_2H_4O)_2C_4H_9$，酮类如甲基异丁基酮 $CH_3COC_4H_9$，可从硝酸溶液中萃取+6价和+4价锕系元素。

磷酸三丁酯 $(C_4H_9O)_3PO$(TBP) 对+6价和+4价锕系离子有较强的萃取能力，而对+3价锕系和镧系离子萃取能力较差，见图7。磷酸三丁酯广泛应用于铀、钍提取工艺及核燃料后处理中分离和净化铀、钍(见钍和钍化合物、铀和铀化合物)。

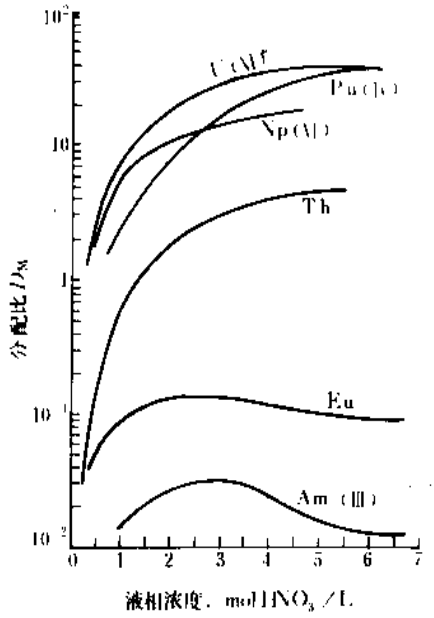


图 7　锕系离子和铕在30%(体积)TBP-煤油及硝酸间的分配比

三烷基氧化膦类化合物对三价锕系元素有较强的萃取能力。如三辛基氧膦 $(C_8H_{17})_3PO$(TOPO)可以从稀硝酸溶液中萃取三价锕系元素。具有双官能团的含磷萃取剂，如二己基-*N*,*N'* 二乙基胺甲酰甲基膦酸酯 $(C_6H_{11}O)_2POCH_2CON(C_2H_5)_2$(DHDECMP)，正辛基苯基-*N*,*N'* 二异丁基胺甲酰甲基氧化膦

$$(n\text{-}C_8H_{17})(C_6H_5)POCH_2CON(C_4H_9)_2$$

等可以从中等和高浓度硝酸中萃取+3价锕系离子。

中国在从硝酸溶液中萃取+3价锕系离子方面做了有成效的工作，发现一种国产的混合三烷基(C_6～C_8)氧化膦(TRPO)有良好的萃取+3价锕系离子的性能，并提出了用 TRPO 从强放射废液中提取锕系元素的新方法和流程[18,19]。

烷基磷(膦)酸，　如二(乙基己基)磷酸

$$[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O]_2P(OH)O(HDEHP)$$

可以从酸性溶液中萃取+4价和+6价锕系元素，也是从弱酸性溶液(pH≥1)中萃取+3价锕系离子的良好萃取剂。

各种烷基胺类可以从硝酸盐、氯化物或硫酸盐溶液中有效地萃取+4价和+6价锕系元素，被萃取的锕系元素处于络合阴离子状态。烷基胺类通常不能萃取+3价锕系和镧系离子，但当水溶液中含有高浓度的氯离子时，叔胺和季胺盐可选择性地萃取+3价锕系离子，见图8。

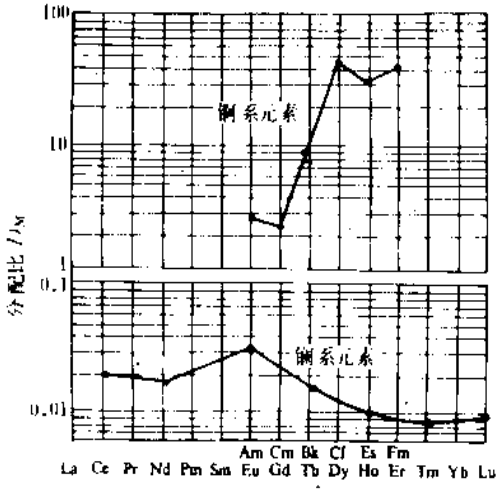


图 8　叔胺萃取+3价锕系和镧系元素的分配比
有机相为0.6mol/L Alamine336 (C_8-C_{18}混合叔胺)的盐酸盐在二甲苯中的溶液；
水相为11mol/L LiCl+0.02mol/L HCl

利用+3价锕系和镧系元素分配比的差别，以及轻锕系元素和重锕系元素分配比的差别，便可用这种萃取剂来分离它们。

众多的螯合试剂可用来分离锕系元素。图9给出的是8-羟基喹啉对不同锕系离子的萃取曲线。

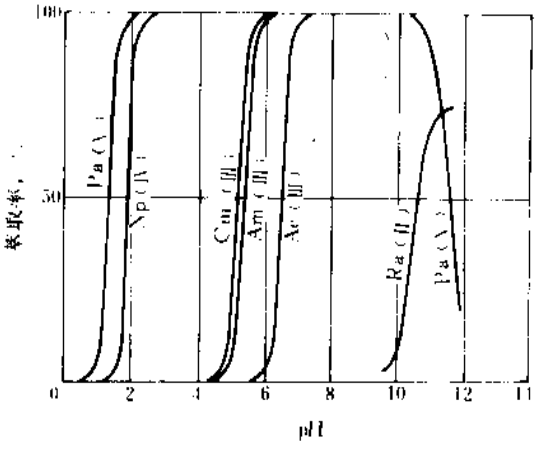


图 9　0.1mol/L 8-羟基喹啉-氯仿溶液对示踪量锕系元素的萃取

β-双酮类螯合剂［如乙酰丙酮 $(CH_3CO)_2CH_2$(HAA)，噻吩甲酰三氟丙酮 $C_4H_3SCOCH_2COCF_3$(HTTA)］可在适当的 pH 下萃取不同价态的锕系离子。HTTA 曾被建议用来分离纯化大量的钚，但由于金属螯合物在有机相中溶解度低，萃取速度慢，现在只限于实验室使用。

(2) 离子交换色层法 离子交换色层法是分离和鉴定锔和锔后元素的重要方法。该方法的特点是快速，选择性好，可以预测各个锕系元素在离子交换柱上的淋洗次序和峰的位置，并可用来判断元素的原子序数，从而成为发现锔和锔后元素的关键手段。图10给出了锔及锔后的+3价锕系元素在 Dowex-50（带磺酸根的苯乙烯和苯二乙烯共聚物）阳离子交换树脂柱上用 α-羟基异丁酸铵淋洗时的色谱图，同时给出+3价镧系元素的色谱图作为对照，从中可看出它们的对应性。

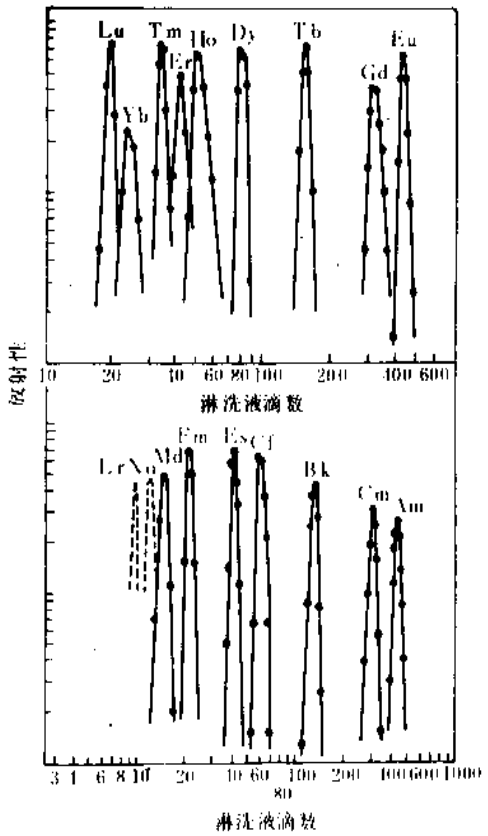


图 10 +3价锕系和镧系离子的淋洗曲线
所用阳离子交换树脂为 Dowex-50，
淋洗液为 α-羟基异丁酸铵

由图可见，淋洗次序和原子序数相反。淋洗次序取决于离子与树脂的结合力及与淋洗剂形成的络合物的稳定性，而这些是与随原子序数变化的离子半径直接相关的。

+3、+4和+6价锕系离子可以被阳离子交换树脂吸附，并可用盐酸、硝酸、柠檬酸、乳酸、α-羟基异丁酸、乙二胺四乙酸等在适当的 pH 值下淋洗下来，

阴离子交换树脂也可用于锕系离子的分离。此时锕系离子处于络合阴离子状态，淋洗次序往往与阳离子交换分离相反。

(3) 萃取色层法 萃取色层法也是分离锕系离子的有力工具。这种方法是把某种液态萃取剂固定在合适的固态支撑体微粒上，装入色层分离柱，在吸附离子后用适当的反萃液淋洗。磷酸三丁酯、二（乙基己基）磷酸、三辛基胺等是萃取色层中常用的萃取剂。硅胶、氧化铝、聚乙烯、聚三氟氯乙烯 (Kel-F) 多孔微球可用作支撑体。

图11是用三（十二烷基）甲基胺硝酸盐萃取色层柱分离锔和锔的淋洗曲线。支撑体是聚三氟氯乙烯 Kel-F。

由于可用的萃取剂种类繁多，萃取反萃速度快，所以萃取色层法在锕系元素分离中有着广阔的应用前景。

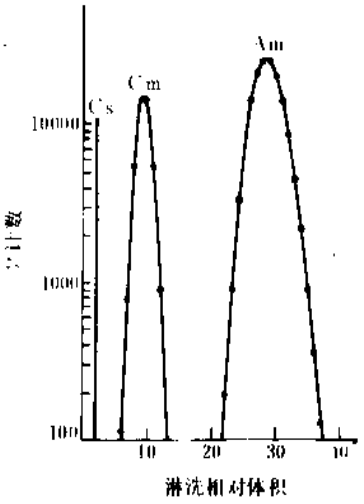


图 11 用萃取色层法分离锔和锔
Cs、Cm、Am 的 γ 计数各为5min、5min、1min
以内的计数。萃取剂为三（十二烷基）甲基胺硝酸盐，
支撑体为 Kel-F，淋洗剂为4mol/L $LiNO_3$，pH=2.0

(4) 共沉淀法 利用某种能与锕系离子形成同晶或混晶共沉淀的沉淀剂，可把溶液中微量锕系离子载带下来。如 LaF_3 是+3价锕系离子的有效共沉淀剂。

1.4.3. 分析测定方法

从钍到锔的各个元素，由于可以得到相当多的量，可采用常量元素的分析测定方法。其它元素由于经常遇到的只是示踪量，其分析仅限于放射化学测定。

(1) 重量法 可用于分析常量钍、镁、铀、镎、钚和锔。以适当形式（与氢氧化物、过氧化物、草酸盐或有机试剂形成沉淀）沉淀，灼烧成氧化物称重。

(2) 络合滴定法 EDTA 络合滴定常用于测定常量钍和钚。

(3) 氧化还原滴定法 适用于分析常量铀、镎、钚。常用的氧化剂有 Fe^{3+}、Ce^{4+}、$Cr_2O_7^{2-}$、还原剂有 Cr^{2+}，Ti^{3+}，Fe^{2+}等。

(4) 恒电位和恒电流库仑法 适用于铀、镎、钚的精密测定。

(5) 电位滴定和电流滴定 用于测定常量钚。

(6) 极谱法 常用于测定铀、镎，灵敏度较高。

(7) 分光光度法 用于测定钍、镁、铀、镎、钚和

镅。测定离子的特征吸收峰可用于价态分析。用灵敏的显色试剂，如钍试剂、铀试剂Ⅲ等，其量可测到μg级。

(8) 固体荧光法　用于测定铀，检出下限为0.1ng (NaF熔珠法)。

(9) 放射化学测定

锕：放射化学分离后，测定其衰变子体的放射性。

钍：可用中子活化分析法，即用中子照射钍，使^{232}Th转化成^{233}Th，后者以22.1min的半衰期衰变。测定灵敏度可达10ng。

镤：^{231}Pa可测定其α放射性，^{233}Pu用γ放射性测定。

铀：可用中子活化法。即用中子使^{235}U裂变，然后测定某特定裂变产物(如^{144}Ba)的放射性。灵敏度可达10ng。如测定裂变产物放出的缓发中子，灵敏度可达3ng。

镎：^{237}Np是α放射体，测定α放射性可测到0.1ng。^{238}Np用γ放射性测定。

钚：测定α放射性是非常方便的常用方法。对于钚的同位素混合物，必须知道准确的同位素组成。可测到10～1pg。

镅：^{241}Am可以测α或γ放射性，灵敏度可达1pg。^{243}Am可测α放射性，灵敏度达0.1ng。

锔以上的元素都用放射化学方法测定。

1.5. 用　途

铀、钚和钍是核动力工业的主要原料。^{235}U、^{239}Pu和^{233}U是易裂变核素，它们吸收一个中子后发生裂变，本身分裂成两块碎片(裂变产物)，并放出能量和2～3个中子。条件合适时可形成链式裂变反应。在予以控制的情况下，可构成各种核动力装置，如核电站、核潜艇用反应堆、核供热站等。1987年世界上26个国家和地区运行的核电站达417座，其发电量占全世界发电量的16%。随着化石燃料的逐渐消耗，人们对环境保护的日益重视，核能在能源结构中将占有越来越重要的地位。^{235}U是天然存在的核素（占天然铀的0.72%），^{239}Pu和^{233}U要在核反应堆中通过中子作用于^{238}U和^{232}Th转化而来。利用先进的核反应堆(如快中子增殖反应堆)可以使转化得到的易裂变核素量大于裂变消耗掉的易裂变核素量。这样一来，铀(或钍)的利用率将几十倍地提高，从而使它们成为长期稳定可靠的能源之一。

锕系元素的α衰变和自发裂变也放出能量。某些核素(^{238}Pu、^{244}Cm等)可在小的能量发生器——原子电池中应用。1g ^{238}Pu衰变放出约0.56W的热，通过热电转换，可做成长期稳定的电源。用2.6kg ^{238}Pu制成功率为73W的电源用于阿波罗登月火箭上开动仪器。在飞往木星的"先锋"号火箭和飞往更外层行星的"游荡者"号火箭中用的^{238}Pu电池功率高达400W。

在医疗上可用小的^{238}Pu热电池作心脏起搏器的电源。一个标准的起搏器中含有160mg ^{238}Pu，可以规律地给出小的电脉冲（约小于10mW）促使心肌收缩。一个热电池至少可以使用5年。

^{241}Am放出60keV的γ射线，^{241}Am辐射源可用于辐射测厚仪、烟雾报警器、以及用作X射线荧光分析的同位素激发源。^{241}Am又是α辐射体，它与铍的混合物可构成镅-铍中子源。镅-铍中子源放出中子的速率是10Mn·s^{-1}·g^{-1}^{241}Am，广泛用于石油油井探测、土壤中水分测定等方面。

^{252}Cf的利用正受到越来越多的重视。^{252}Cf是唯一能在足够长的时间内提供有实用意义的强中子流［2.31Tn·s^{-1}·g^{-1}^{252}Cf］的核素。^{252}Cf中子源可用于中子活化分析、中子照相、石油和矿藏勘探等方面。在医学上正在研究把它值入体内，以便用中子照射治疗肿瘤。^{252}Cf的核性质如下：

衰变形式	
α衰变	96.9%
自发裂变	3.1%
半衰期	
α衰变	2.731±0.007a
自发裂变	85.5±0.5a
有效(α和自发裂变)	2.646±0.004a
中子发射率	2.31×10^{12}n·s^{-1}·g^{-1}
每次自发裂变放出中子数	3.76
平均中子能量	2.348MeV
平均α粒子能量	6.117MeV
γ发射率	1.3×10^{13}光子·s^{-1}·g^{-1}
空气中1米外的剂量率	
中子	2.2×10^{4}mSv·h^{-1}·g^{-1}
γ	1.6×10^{3}mGy·h^{-1}·g^{-1}
衰变热	
由α衰变	18.8W·g^{-1}
由裂变	19.7W·g^{-1}
源体积	<1cm^{3}·g^{-1}

2. 锕系后元素[20,23～25]

周期表中位于锕系以后的元素叫做锕系后元素(transactinides)。它们从104号元素开始，往后延伸。其延伸的程度及其性质能否像原子结构理论所预言的那样，是非常令人感兴趣的，而且在科学上是非常重要的问题。美国、苏联和欧洲的一些科学家正在努力进行研究。

从重锕系元素来看，随着原子序数的增大，核的α衰变，特别是自发裂变速度越来越快，核的稳定性迅速降低，自101号以后的元素都只有很短的寿命。如果依此简单外推，也许107或108号元素是能人工合成的最后界限。但是，到1987年为止，已经宣布合成并检出了Z从104～109的6个锕系后元素。

由于半衰期极短以及所得产物极少，无法用化学方法对锕系后元素进行鉴定，而是通过核性质来进行的。它一般依据衰变能量和半衰期的系统外推，因而不是十分确定。苏联 Дубна 联合核子研究所的研究组和美国 Berkeley 加州大学的研究组都对104～106号元素进行了研究，对104和105号元素提出了不同的命名，见表16。

两个研究组的研究方法都是用^{12}C或更重的离子去轰击重元素靶，而苏联 Дубна 的研究组较多使用较重的离子（如^{50}Ti，^{51}V等）。他们所用的分离鉴定方法不尽相同。生成的放射性核素有的用核反冲技术分离，然后测定半衰期和衰变能量；有的鉴定是以子体放射性为基础的。

对104号元素的化学研究表明，它象锆和铪那样生成挥发性的氯化物，故它是铪而不是稀土的同族。对105和106号元素都未能做出有意义的化学研究。104号元素的最长寿命同位素$^{261}104$的半衰期只有1min，$^{265}105$的半衰期只有40s，$^{263}106$的半衰期只有1s，故对它们进行化学研究是非常困难的。

联邦德国 Darmstadt 的重离子研究所（GSI）宣布获得并检出了107～109号元素，其结果归纳在表17中。

由于生成这些核的反应截面极小，生成核的半衰期只有几毫秒，能检测到的只有几次衰变。以109号元素为例，以6×10^{17}个^{58}Fe离子（约60μg）轰击^{209}Bi，在10天内只检测到1次$^{266}109$的衰变。60年代末，一些国家的某些研究所曾对重元素核的稳定性进行了理论计算。结果表明，在原子序数$Z=114$和中子数$N=184$附近会重新出现一个核稳定区，称为“幻岛”，意为在不稳定海洋中的一个稳定岛。根据计算，$^{298}114$核将是球形的，半衰期可能长达数百万年或更长。如果确实存在这个元素的话，它在周期表中将处于铅之下。

此后，对这类稳定的超重元素进行了如下的重点搜索。

(1)在天然样品中寻找。如果在宇宙核反应初创太阳系时有超重核生成，而其半衰期又足够长（如$>10^8$年），则现在还能在地球上找到它们。但是，从各种矿物、陨石、月球岩以及宇宙射线中寻找可能存在的以114号元素为中心的超重元素的试验都没有得出肯定的结果（检出下限为10^{-18}g/g样品）。

(2)用重离子核融合反应合成。最有可能的核反应是用^{48}Ca离子轰击^{248}Cm，生成116号元素后经α衰变得到114号元素：

$$^{248}_{96}Cm+^{48}_{20}Ca\longrightarrow{}^{294}116\xrightarrow{\alpha}{}^{290}114$$

此合成方法从1976年起在美国 Berkeley 加州大学和苏联 Дубна 联合核子研究所开始试验，直到最近联邦德

表 16 104～106号元素

原子序数	元素命名	符号	原子量	发现人及时间	CAS登录号
104	𨧀（美国）	Rf	261	A. Ghiorso 等，1969年	[53850-36-5]
104	𨧀（苏联）	Ku		Г. Н. Флеров 等，1964年	
105	𨨏（美国）	Ha	262	A. Ghiorso 等，1970年	[53850-35-4]
105	（苏联）	Ns		Г. Н. Флеров 等，1970年	
106			263	A. Ghiorso 等，1974年	[54038-81-2]
106				Ю. Ц. Оганесян 等，1974年	

注：原子量为寿命最长的同位素的质量数。

表 17 首先发现的107到109号元素

元素	发现日期	反应	反应截面 cm^2	半衰期 ms	α粒子能量 MeV	检出的衰变数	检测时间 d	CAS登录号
107	1981年2月	$^{209}_{83}Bi(^{54}_{24}Cr,n)^{262}107$	2×10^{-34}	5	10.38	6	3	[54037-18-8]
108	1984年3月	$^{208}_{82}Pb(^{58}_{26}Fe,n)^{265}108$	2×10^{-35}	约2	10.36	3	10	[54037 57-9]
109	1982年8月	$^{209}_{83}Bi(^{58}_{26}Fe,n)^{266}109$	约10^{-35}	约5	11.10	1	10	[54038-01-6]

国 Darmstadt 重离子研究所精心设计的实验都没能得到肯定的结果。在 Darmstadt，以 1.1×10^{17} 个 ^{48}Ca 离子轰击 400μg/cm² 的 $^{248}CmO_2$ 靶，在化学分离后寻找 Z=108到116之间的自发裂变核。结论是没有找到生成截面在 10^{-34}～$10^{-35}cm^2$ 之间、半衰期在1μs到10a之间的超重元素。

对此实验的失败尚无法作出简单的解释。但应想到，也许目前还没有找到能够获得 Z=114和 N=184的元素的实验途径。同时，最新的实验还表明，核融合反应看来是有界限的。如果靶核与轰击核的原子序数之和大于120，融合便不再发生。因此，锕系后元素，亦即元素周期系能延长到什么程度，还有待科学的进一步发展来说明。

参考文献

[1] Debierne, A., *Compt. Rend.*, **129**, 593 (1899).

[2] Hahn, O. and Meitner, L., *Naturwiss.*, **6**, 324(1918).

[3] Soddy, F. and Cranston, J. A., *Proc. Roy. Soc.* A**94**, 384 (London), (1918).

[4] McMillan, E. M. and Abelson, P. H., *Phys. Rev.*, **57**, 1185 (1940).

[5] Seaborg, G. T. et al., *Phys. Rev.*, **69**, 366 (1946).

[6] Seaborg, G. T. et al., *Phys. Rev.*, **78**, 472 (1950).

[7] Seaborg, G. T. et al., "The Transuranium Elements", Natl. Nuclear Energy Ser. Div. IV, 14B, Paper 22.2, p. 1554, McGraw-Hill, New York (1949).

[8] Thompson, S. G. et al., *Phys. Rev.*, **80**, 781 (1950).

[9] Thompson, S. G. et al., *Phys. Rev.*, **80**, 790 (1950).

[10] Ghiorso, A. et al., *Phys. Rev.* **99**, 1048 (1955).

[11] Ghiorso, A. et al., *Phys. Rev.* **99**, 1518 (1955).

[12] Ghiorso, A. et al., *Phys. Rev. Letters*, **1**, 17 (1958).

[13] Ghiorso, A. et al., *Phys. Rev. Letters*, **6**, 474(1961).

[14] Seelmann Eggebert, W. et al., "Nuklidkarte", 5. Aufl., Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1981.

[15] 《当代中国的核工业》，101～165，216～243页，中国社会科学出版社，北京，1987年。

[16] 金绮珍等，核化学与放射化学，**2**，205，1980。

[17] 朱永瞻等，核化学与放射化学，**2**，160，1980。

[18] 焦荣洲等，核化学与放射化学，**7**，65，1985。

[19] 郑华铃等，核科学与工程，**5**，147，1985。

[20] 刘元方，汪林根著，《放射化学》，85～115页，科学出版社，北京，1988年。

[21] Choppin, G. R. and Rydberg, J., "Nuclear Chemistry, Theory and Applications", pp. 242～264, Pergamon Press, New York, 1980.

[22] Choppin, G. R. and Rydberg, J., "Nuclear Chemistry, Theory and Applications", p353, Pergamon Press, New York, 1980.

[23] Keller, C., *Chemiker Zeitung*, 233～250 (1986).

[24] Freeman, A. J. and Keller, C. (eds), "Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides", vol. 3, pp. 347～386, North-Holland, 1985.

[25] Freeman, A. J. and Keller, C. (eds), "Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides", vol. 3, pp. 143～184, North Holland, 1985.

基本参考文献

1. Katz, J. J. and Seaborg, G. T., "The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen & Co., Ltd., London and John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957.
2. Bailar, J. C. et al. (eds), "Comphrehensive Inorganic Chemistry", vol. 5, Pergamon Press, New York, 1973.
3. 鲍林，Л. Л. 和卡列林，А. И. 著，朱永瞻等译，《锕系元素氧化还原热力学》，原子能出版社，北京，1980年。
4. 克勒尔，C. 著，超铀元素编译组译，《超铀元素化学》，原子能出版社，北京，1977年。
5. Benedict, M. 等著，汪德熙等译，《核化学工程》，原子能出版社，北京，1988年。

ai

砹　Astatine　见放射性。

anding

安定　Diazepam　见安眠药、镇静药。

anmianyao、zhenjingyao

安眠药、镇静药　Hypnotics，Sedatives

蔡月刚　上海医药工业研究院

1.　概述 …… 23
2.　主要的安眠、镇静药 …… 25
2.1.　醇类 …… 25
2.2.　环状酰胺类 …… 26
2.3.　酰脲类 …… 26
2.4.　氨基甲酸酯类 …… 26
2.5.　苯二氮卓类 …… 27
2.6.　吩噻嗪类 …… 31
2.7.　乙醇胺类 …… 31
2.8.　二苯甲烷类 …… 31
2.9.　吡咯酮类 …… 31
2.10.　巴比妥类 …… 31
参考文献 …… 32
基本参考文献 …… 33

1.　概　述

安眠药又称催眠药，是一类对中枢神经系统产生抑制作用的药物，在应用适当剂量时，这种抑制作用能导致睡眠（见神经调节剂）。在较小剂量时可使紧张、焦虑和兴奋不安的患者安静下来，有思睡状态，但又不致入睡，这时就称为镇静药。大剂量的安眠药还可产生麻醉。实际上安眠药和镇静药并无明显的界限，而只有量的差别。有些类别的安眠药如使用特大剂量时还可引起昏迷和可能死亡。

失眠是一种不能得到良好睡眠的生理现象，表现为入睡困难、早醒、夜不成寐，即使暂时入睡，但醒后常感头晕脑胀、腰酸背痛，并无正常睡眠醒后的清新之感等等，总之，失眠患者常不能从睡眠中完全消除疲劳。失眠常与下列原因有关：如焦虑、心理障碍、精神上的打击、噪声（见噪声）和工作过度等等。长期失眠可造成中枢神经细胞功能失调，适当应用安眠药是必要的。

理想的安眠药应能使病人安然入睡，而在醒后不遗留任何不适感，并有正常工作的能力。一般患有失眠症的人，服用安眠药后即能获得类似生理性的睡眠，但多数醒后有精神萎靡不振等不良反应。如由于某些躯体疾病，如关节炎、神经痛和心绞痛等引起的失眠，则需首先进行病因性治疗。长期应用安眠药可产生依赖性和成瘾性。

目前对于睡眠发生的机理尚不清楚，但经过多年的努力，已经深入了一步。了解一些有关睡眠的近代进展，会有助于合理用药，也有助于对药物本身进行评价，根据病情选择合适的药物，避免不良反应的发生。研究整夜睡眠时的脑电图表明，睡眠是由两个交替出现的周期所组成的：(1) 慢波睡眠 (slow-wave sleep，SWS)，此时眼球不作快速转动，所以又称为非快速动眼期(non-rapid eye movement，NREM)。全期历时约 70～100min。(2) 快波睡眠 (fast-wave sleep，FWS)，此时眼球常有突然急遽的动作，故又称快速动眼期 (rapid eye movement，REM)。在睡眠时，先进入慢波睡眠，后转入快波睡眠，一夜交替约 4～5 次。慢波睡眠约占总睡眠时间的 75～80%，快波睡眠约占 20～25%。两期睡眠对人体同样重要，如抑制了任何一期均会产生神经、精神活动的异常。

药物能引起与自然睡眠相似的睡眠，但通常缺乏此两期正常比例的特点。如应用能抑制快波睡眠的安眠药，久用停药后，就会产生快波睡眠的“反跳”现象，即精神不宁、多梦或继续失眠，需继续用安眠药来抑制此种停药症状，从而造成对药物的依赖性。较好的安眠药应为相对讲来不影响或较少影响两期睡眠比例的药物。

关于睡眠发生的机理有些研究工作表明，某些中枢神经递质参与其间；有的则从不同动物体内提出了一些可促进睡眠的多肽，称为睡眠肽。对睡眠机理的研究可为发展新的安眠药提供理论基础。

各种酒类自古即用作安眠剂，因为其中含有的乙醇具有一定的安眠作用。而真正临床应用的安眠药则始于 19 世纪中叶。1832 年首先由 Leibig 合成了水合氯醛，1869 年由 Liebreich[1]用作安眠药。1864 年 Adolf Baeyer 首先合成了巴比妥类安眠药母体化合物巴比妥酸 (barbituric acid) [67-52-7]，但它并无安眠作用。直至 1903 年

表1 安眠、镇静药的性质

类别	结构式编号	药名	CAS登录号	外观	熔点,℃
醇类					
	(1)	乙氯维诺 ethchlorvynol	[113-18-8]	液体	
	(2)	水合氯醛 chloral hydrate	[302-17-0]	白色固体	55
环状酰胺类					
	(3)	甲乙哌酮 methyprylon	[125-64-4]	白色固体	74～77
	(8)	格鲁米特（导眠能） glutethimide	[77-21-4]	白色结晶粉末	86～89
	(9)	甲喹酮（安眠酮） methaqualone	[72-44-6]	白色固体	114～117
酰脲类					
	(11)	卡溴脲 carbromal	[77-65-6]	白色粉末	115～117
	(13)	溴米索伐 bromisoval	[496-67-3]	白色固体	145～151
氨基甲酸酯类					
	(14)	炔己蚁胺 ethinamate	[126-52-3]	固体	95～98
	(16)	甲丙氨酯（眠尔通） meprobamate	[57-53-4]	白色粉末	103～107
苯二氮䓬类					
	(20)	地西泮（安定） diazepam	[439-14-5]	米色结晶	125～126
	(23)	氟西泮（氟安定） flurazepam hydrochloride	[1172-18-5]	淡黄色结晶	215.5～217.5
	(25)	劳拉西泮（氯羟安定） lorazepam	[846-49-1]	近白色粉末	166～168
	(27)	硝西泮（硝基安定） nitrazepam	[145-22-5]		224～226
	(29)	夸西泮 quazepam	[36735-22-5]		138～139
	(32)	替马西泮（羟基安定） temazepam	[846-50-4]	白色结晶粉末	156～162
	(34)	氯巴唑 clobazam	[22316-47-8]		180～182
	(37)	艾司唑仑（舒乐安定） estazolam	[29975-16-4]		228～229
	(40)	三唑仑（三唑安定） triazolam	[28911-01-5]		223～224
	(43)	凯他唑仑 ketazolam	[27223-35-4]		182～183.5
吩噻嗪类	(44)	氯氮䓬酸二钾 chlorazepate dipotassium	[57109-90-7]	淡黄色粉末	
乙醇胺类	(46)	异丙嗪（非那根） promethazine hydrochloride	[58-33-3]	白色粉末	230～232
二苯甲烷类	(47)	苯海拉明 diphenhydramine hydrochloride	[147-24-0]	白色结晶	167～172
吡咯酮类	(48)	安泰乐（羟嗪） hydroxyzine hydrochloride	[2192-20-3]	白色粉末	200
	(51)	佐匹克隆 zopiclone	[43200-80-2]	白色结晶	178
巴比妥类					
	(54)	苯巴比妥 phenobarbital	[50-06-6]	白色结晶性粉末	174～178
	(56)	异戊巴比妥 amobarbital	[57-43-2]	白色结晶性粉末	156～158
	(58)	司可巴比妥（速可眠） Secobarbital	[76-73-3]	白色粉末	100

表2 中国生产销售的安眠、镇静药

药　名	结构式编　号	商品名	通常剂型剂量，mg
水合氯醛	(2)		
格鲁米特	(8)	导眠能	片，250
甲喹酮	(9)	安眠酮	片，100
甲丙氨酯	(16)	眠尔通，安宁	片，200
地西泮	(20)	安定	片，2.5
氟西泮	(23)	氟安定	胶囊 15
硝西泮	(27)	硝基安定	片
艾司唑仑	(37)	舒乐安定	片，1～2
异丙嗪	(46)	非那根	片，12.5
苯海拉明	(47)		片，25
安泰乐	(48)		片，25
佐匹克隆	(51)		片，7.5
苯巴比妥	(54)		片，0.03
异戊巴比妥	(56)		片，0.1
司可巴比妥	(58)	速可眠	胶囊，0.1

才发现二乙基巴比妥酸 [57-44-3]，即巴比妥 (barbital, Veronal®)具有较强的安眠作用[2]，自那时起才认识到巴比妥酸衍生物的药理作用，嗣后，安眠药的进展较慢。直至 1960 年 1，4-苯并二氮杂䓬化合物首先问世，方始有了新的发展[3]。这一类别的发现，导致了一系列较安全可靠的安眠、镇静药的诞生，如地西泮（安定，diazepam）和氟西泮（氟安定，flurazepam）等，这一类药物几乎占领了安眠药的整个市场。

现按化学结构类别，将在国际市场上可以购得的主要安眠镇静药列于表 1。

中国 1986 年安眠、镇静药的原料药总产量约 300t，其中非巴比妥类约占 70%强●，与国外比例相一致，近年来非巴比妥类有继续上升，而巴比妥类继续下降的趋势。中国通常应用的安眠、镇静药的制剂见表 2。

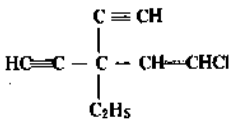
2. 主要的安眠、镇静药

现将各类主要安眠、镇静药的制法及作用简介如下。

2.1. 醇类

虽然乙醇可能是一个被广泛使用的安眠、镇静药，且不需医生处方即可获得，由于有导致滥用的危险，一般不作为有用的治疗药。为了克服此缺点，研制了一些加以氯化的醇类药物，它们的作用比乙醇强。

(1) 乙氯维诺 (ethchlorvynol) (1)，C_7H_9ClO，1-氯-3-乙基-1-戊烯-4-炔-3-醇)。本品为一具有樟脑气味的化合物，可作为短效的安眠药使用，起效迅速。作用强度则低于水合氯醛，安眠作用亦不如后者可靠。其安全性和巴比妥类安眠药相似。临床上需要用本品以代替苯二氮䓬类者极为罕见，长期应用大于常用剂量时可造成心理上和身体上的依赖性[4]。



(1)

(2) 水合氯醛 (chloral hydrate) (2)，$C_2H_3Cl_3O_2$，2,2,2-三氯-1,1-乙二醇。本品具有一种有刺激性的辛辣气味，并有微弱的苦味。是一个最早应用于临床的安眠药。它的制备方法是将乙醇进行氯化后再与水反应而得。

安眠作用较强，其剂量在 500～1000mg 之间，作用迅速持久，可维持 6～8h，醒后无思睡，头昏等不适症状，临床上常用其 10%的溶液。不良反应较小，吸收排泄较快，不易引起蓄积中毒，故迄今仍为临床有效的较好的安眠药之一。但对胃有一定的刺激性。有时可代替苯二氮䓬类而交替使用。长期应用大于常用剂量时可导致心理上的和身体上的依赖性。乙醇能增强本品的作用和毒性，如两者混和在一起即成为通常所知的“蒙汗药”。

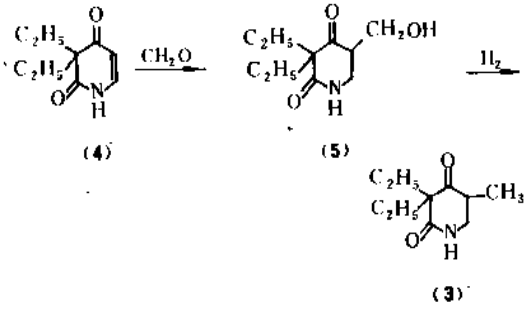
$$Cl_3CCH(OH)_2$$

(2)

● 国家医药管理局：1986 年《化学药品工业统计年报》；ADE p. 106 (1986)。

2.2. 环状酰胺类

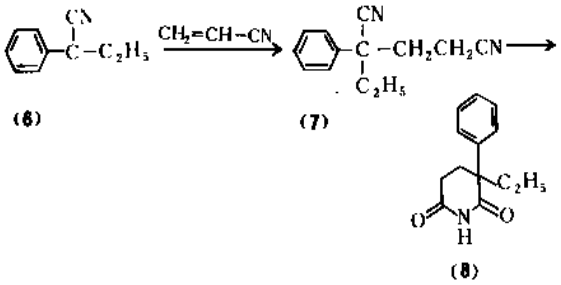
(1) 甲乙哌酮 (methyprylon) (3)，$C_{10}H_{17}NO_2$，3,3-二乙基-5-甲基-2,4-哌啶二酮。本品的制备法是将四氢吡啶二酮(4)与甲醛反应，然后将反应产物5-羟甲基衍生物(5)进行氢化即成[5]。



(4) (5) (3)

本品的安眠剂量在300～400mg之间，它的有效性仅能持续7个连续使用的夜晚，第二周即无效。停药后，其撤药后症状类似巴比妥类[6]。

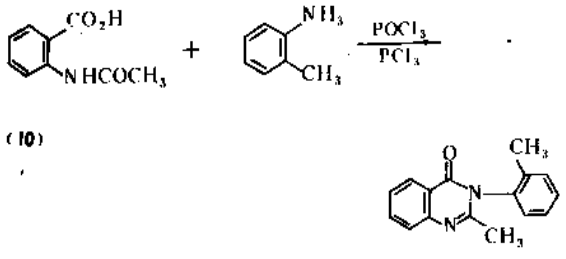
(2) 格鲁米特 (glutethimide) (8)，$C_{13}H_{15}NO_2$，3-乙基-3-苯基-2,6-哌啶二酮。用丙烯腈与2-苯基丁腈(6)经Michael加成反应，得3-苯基-3-氰基己腈(7)，经环合而得本品(8)。



(6) (7) (8)

本品在临床上的地位低于二氮䓬类、巴比妥类和水合氯醛，不作为首选安眠药。作为安眠药用于手术的前一天晚上和妊娠的第一阶段的镇静剂。一般应用250～500mg，起效迅速并可维持4～5h，次晨无宿醉现象。可造成身体的和心理的依赖性[7]。

(3) 甲喹酮 (methaqualone) (9)，$C_{16}H_{14}N_2O$，2-甲基-3-邻甲苯-3*H*-4-喹唑啉酮，Quaalude。将*N*-乙酰基邻氨基苯甲酸 (10) 与邻氨基甲苯在三氯化磷和三氯氧化磷的存在下进行反应[8]，其环合产物即为本品 (9)。

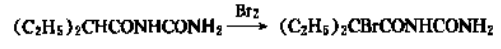


(10) (9)

甲喹酮引起睡眠的作用迅速。常用量为100mg，服后15～30min起效。可维持6～8h。安眠作用强，相当于苯巴比妥的3～8倍，甲乙哌酮的3倍。在常用剂量下，效力较甲丙氨酯为强，但不及水合氯醛。对个别病人可致过敏，过量中毒可引起呼吸抑制，长期大量应用可产生耐受性和成瘾性[9,10]。

2.3. 酰脲类

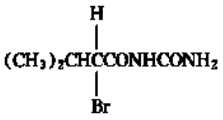
(1) 卡溴脲 (carbromal) (11)，$C_7H_{13}BrN_2O_2$，(2-溴-2-乙基丁酰)脲。在α-乙基丁酰脲 (12) 的2-位上进行溴化即得本品[11]。



(12) (11)

本品为弱催眠药，具有镇静和中度安眠作用。服后30～60min生效，维持4～5h，对严重失眠者不及巴比妥类强。一次安眠剂量约在300mg至1g之间。久服有成瘾性，并可致溴中毒[12]。

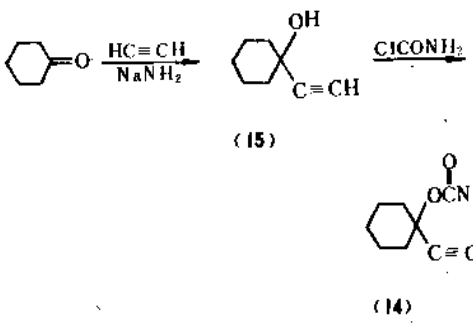
(2) 溴米索伐 (bromisoval) (13)，$C_6H_{11}BrN_2O_2$，(2-溴-3-甲基丁酰)脲。美国已不再在市场上销售，中国也从未生产。其制备方法系将2-溴-3-甲基-丁酰氯和尿素进行反应而得[13]。300mg时起镇静作用，600mg时起安眠作用。



(13)

2.4. 氨基甲酸酯类

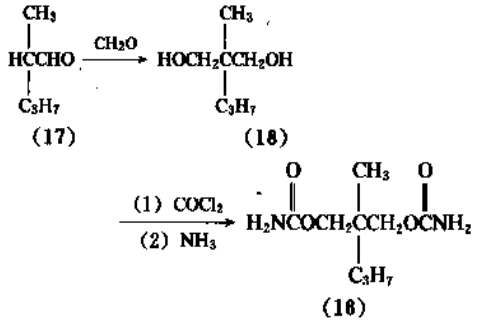
(1) 炔己蚁胺 (ethinamate) (14)，$C_9H_{15}NO_2$，1-乙炔基环己基氨基甲酸酯。本品不再在美国市场销售，中国亦从未生产。其制备方法系将环己酮在氨基钠的存在下与乙炔起作用，然后使所生成的1-乙炔基环己醇 (15) 与氨基甲酰氯相作用而制得本品[14]。



(15) (14)

本品具中等安眠和镇静作用，主要用作安眠剂。当不宜应用巴比妥酸类安眠药时可采用本品。用药20min后即可导致睡眠，持续约4h。通常剂量在500～1000mg之间[15]。

(2) 甲丙氨酯（眠尔通，meprobamate）(16)，$C_9H_{18}N_2O_4$，2-甲基-2-正丙基-1，3-丙二醇二氨基甲酸酯。其制备方法系将2-甲基戊醛 (17) 与甲醛进行醛醇缩合反应而得2-甲基-2-正丙基丙二醇(18)，然后使其与光气和氨作用而得本品。



(17)　(18)

(16)

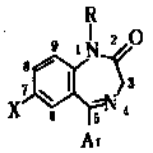
本品用于焦虑、紧张病人的安眠，一般剂量在400～800mg之间[16]。

2.5. 苯二氮䓬类

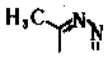
在1955年至1960年间，1，4-苯并二氮䓬类化合物作为一类新的药物而问世[17]（见*精神药物*）。在动物中进行药理初筛时，发现这类化合物同时具有肌肉松弛、镇静和抗惊厥作用，然后即逐步转为人用药物。

此一类型中作用较强的药物大多具有1,3-二氢-5-芳基-2*H*-1,4-苯并二氮䓬-2-酮的基本结构框架(19)，同时在7位上有Cl或NO_2基，1位上有CH_3或$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$基，在5位上有一芳香基（aryl group）如苯基或邻氯苯基。近年来在1～2位上增加了一个稠合的杂环（如艾司唑仑和三唑仑）和在4～5位上增加了一个稠合的杂环（如凯唑仑），均使作用增强。

表3　苯二氮䓬类药物



(19)

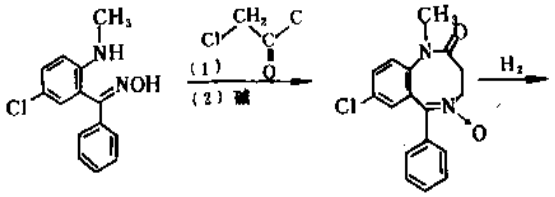
药　名	R	2位	3位	Ar	X
地西泮（安定）	CH_3	O	H_2		Cl
氟西泮（氟安定）	$(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$	O	H_2		Cl
劳拉西泮（氯羟安定）	H	O	OH		Cl
硝西泮（硝基安定）	H	O	H_2		NO_2
夸西泮	CH_3	S	H_2		Cl
普马西泮（羟基安定）	H	O	H,OH		Cl
艾司唑仑（舒乐安定）			H_2		Cl
三唑仑（三唑安定）			H_2		Cl

苯二氮䓬类的中枢神经系统药理活性与羰基上氧原子的净电荷和化合物分子的总的偶极距有关联[18]。

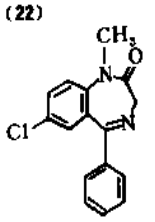
苯二氮䓬类在人体内的代谢大体沿着以下三个主要途径进行[19]：*N*-去甲基、3-位的羟基化或同时发生 *N*-去甲基和 3-位羟基化。以地西泮而论，其治疗作用就是由于这些代谢产物的药理作用所产生，因而导致了临床有效药物如替马西泮（羟基安定）和奥沙西泮（去甲羟安定）的合成[20]。

苯二氮䓬类可导致次晨的宿醉现象，高剂量时较少影响快速动眼期（REM）睡眠，但能减少非快速动眼期睡眠[21]（NREM），因此影响睡眠的质量。停药后并可产生失眠的反跳现象。但是。考虑到本类药品的快速以至中等速度的有效性，以及特高的安全界限。这类药物是目前市场上普遍用于诱导和维持睡眠的最安全的药物[22]，其品种列于表 3。

(1) 地西泮(安定,diazepam)(20)，$C_{16}H_{13}ClN_2O$，7-氯-1,3-二氢-1-甲基-5-苯基-2*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-2-酮。本品不溶于水。其制备路线是将一氨基肟（21）首先与氯乙酰氯进行反应，然后以碱处理，得到 *N*-氧化物（22），最后经加氢得本品[23]。



(21) (22)



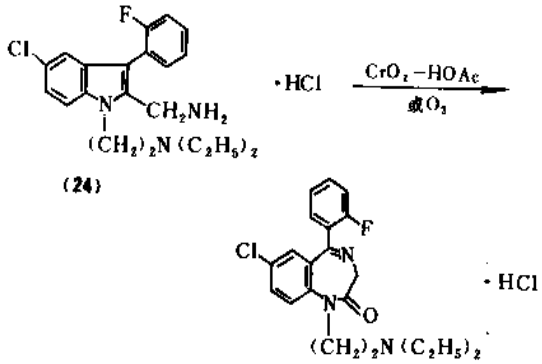
(20)

药物在脑中的作用部位及其作用机理至少均属推测。本品可促进抑制性神经介质 γ-氨基丁酸（GABA）发挥作用是目前被认为最满意的假说。最近有证据说明，共有二种苯并二氮䓬受体：突触后苯二氮䓬受体（Ⅰ型）存在于海马区；高浓度的突触前苯二氮䓬受体（Ⅱ型）存在于小脑。受体的位置，受体与药物的结合强度和受体的作用机理均可能为今后发展特异性更强的药物提供理论基础[24]。

地西泮的镇静、肌肉松弛、抗惊厥和抗焦虑作用均比此类中第一个上市的药物氯氮䓬（利眠宁，chlordiazepoxide）[58-25-3]为强。

应用 5～15mg 的剂量时，地西泮即可有效地用于治疗焦虑性失眠，可以同时诱导和维持睡眠。本品白天应用特别适用于焦虑症，因而主要是作为抗紧张和焦虑状态使用而不作为安眠药（见精神药物）[25]。

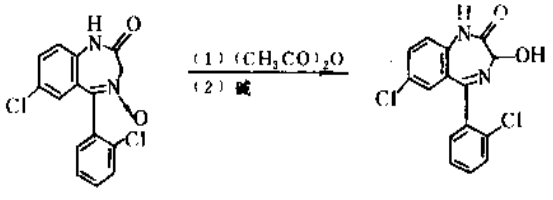
(2) 氟西泮(氟安定,flurazepam hydrochloride)(23)，$C_{21}H_{23}ClFN_3O \cdot HCl$，7-氯-1-[2-(二甲基-氨基乙基)]-5-邻氟苯基-1,3-二氢-2*H*-1,4-苯并二氮䓬-2-酮盐酸盐。易溶于乙醇，极易溶于水。其制备方法系将二氨基吲哚化合物(24)经氧化扩环而得本品。



(24) (23)

本品 1970 年进入美国市场，是苯二氮䓬类镇静安眠药中研究得最广泛的一个。口服后迅速由胃肠道吸收并广泛分布于身体组织中。能显著地缩短入睡时间，减少觉醒次数，和增加睡眠时间。口服后平均 17min 即产生安眠作用，持续 7～8h。因此临床上既用于诱导入睡又用于维持睡眠。对大多数用药者而言，由于本品在大多数病人体内代谢后有长时间作用的代谢产物，在白天易产生残余的镇静作用，即所谓的宿醉现象。由于总的睡眠时间得到延长，而快速动眼期（REM）并未相应延长，故 REM 的比例是减少了。治疗结束后，各期睡眠的比例即恢复正常，并无 REM 的反跳现象[26,27]。通常剂量为 15 或 30mg。

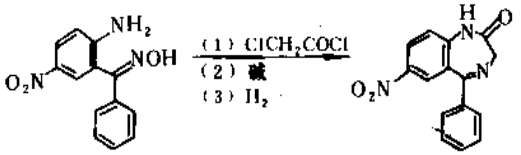
(3) 劳拉西泮（氯羟安定，lorazepam）(25)，$C_{15}H_{10}Cl_2N_2O$，7-氯-5-邻氯苯基-1,3-二氢-3-羟基-2*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-3-酮。本品几乎不溶于水。其制备方法系将苯二氮䓬-*N*-氧化物(26)在醋酸酐的存在下进行类似 polonovski 重排反应，然后将所生成的醋酸乙酯中间体经弱碱水解后而得本品[28]。



(26) (25)

本品可作为抗焦虑药和安眠药。口服后3h内达血浆中峰值。临床上其抗焦虑作用与地西泮几乎相等。其肌肉松弛作用则介于地西泮和奥沙西泮（oxazepam）之间。可用于由于焦虑或遭受境遇性刺激所致的失眠，可在临睡前口服2～4mg。如果剂量加以适当调整，有时可作抗焦虑剂，有时可作安眠剂，本品则是苯并二氮䓬类的多用性的一个例子。

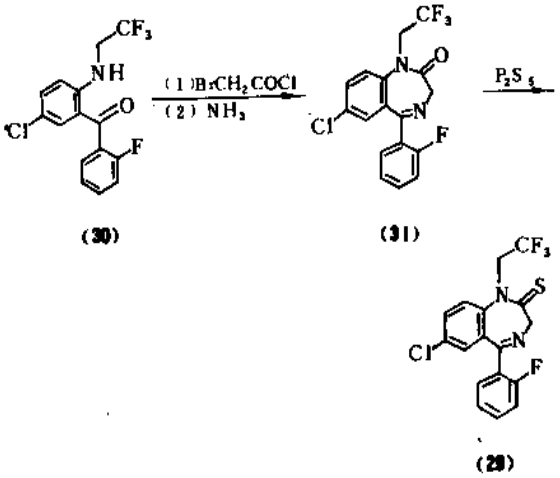
（4）硝西泮（硝基安定 nitrazepam）（27），$C_{15}H_{11}N_3O_3$，1,3-二氢-7-硝基-5-苯基-2*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-2-酮。本品溶于乙醇，但不溶于水和乙醚。其合成路线[29]与地西泮相似，只是应用一个不同的氨基酮前体（28）。



（28）　　（27）

口服后约2h达血浆内峰值，在120h内由肾脏仅排出65～75%。排除缓慢是本品的最大缺点。临床上使用到20mg时将导致脑电图的不正常。并使快速动眼期（REM）睡眠的比例减少。其它有“宿醉”现象、精神运动障碍以及白天思睡感等[30]。

（5）夸西泮（quazepam）（29），$C_{17}H_{11}ClF_4N_2S$，7-氯-1,3-二氢-5-(2-氟苯基)-3-羟基-1-(2,2,2-三氟乙基)-2*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-2-硫酮。其合成路线是将氨基苯乙酮化合物（30）与溴乙酰氯和氨进行反应而制得内酰胺化合物（31），然后将P_2S_5与（31）反应而制得本品[14]。

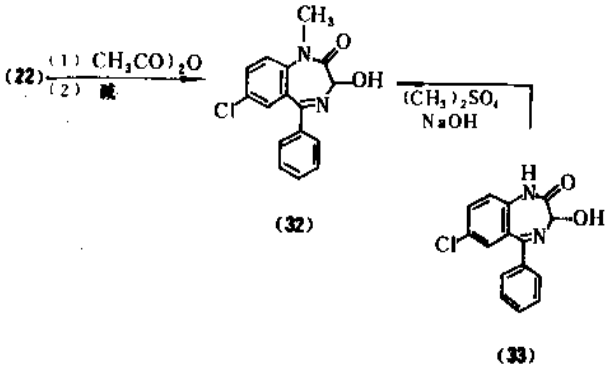


（30）　　（31）　　（29）

对志愿者进行临床试验，口服10.25～50mg可缩短入睡时间，缩短快速动眼期（REM），但不影响非快速动眼期（NREM）。高剂量时可致次晨“宿醉”现象[31]。

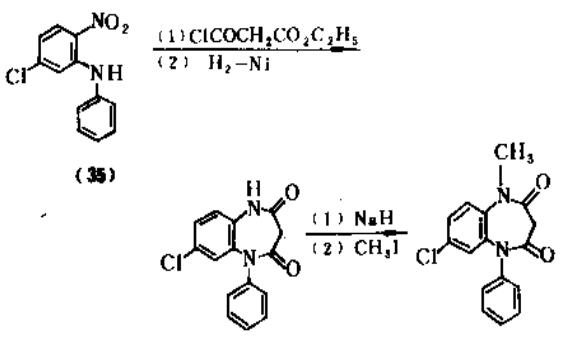
口服后吸收迅速，在体内的排除半减期平均为39h，其两个代谢产物的半减期分别为39h和73h，均有活性。可用于入睡困难、夜间易醒和早醒[32]。

（6）替马西泮（羟基安定，temazepam）（32），$C_{16}H_{13}ClN_2O_2$，7-氯-1,3-二氢-3-羟基-1-甲基-5-苯基-2*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-2-酮。本品的制备方法似劳拉西泮，即从地西泮的*N*-氧化物[2888-64-4]（22）[33]开始，进行重排而得；或将奥沙西泮（oxazepam）[604-75-1]（33）进行*N*-甲基化而得[34]。



本品为地西泮的有活性的体内代谢产物之一，主要用作安眠药，虽然临床研究证明亦有抗焦虑作用。不仅可诱导睡眠，也能维持睡眠。口服吸收较慢，年青成人的血浆中峰值约在2.18～2.75h之间到达，排除半减期从8～36h，平均为14.7h。由于吸收较慢，如用于不易入睡的患者，需在就寝前1～2h服用[35]。本品在血浆中主要以原药形态和与葡萄糖醛酸相结合的形态而存在，和其它苯二氮䓬类一样，相对讲来是无毒的[36]，作安眠药用的剂量为15～30mg，副作用轻微。本品几乎无任何残余反应，也不影响总的快速动眼期睡眠的时间。但如长期用药，未见有不能耐受和撤药后的反应[37]。

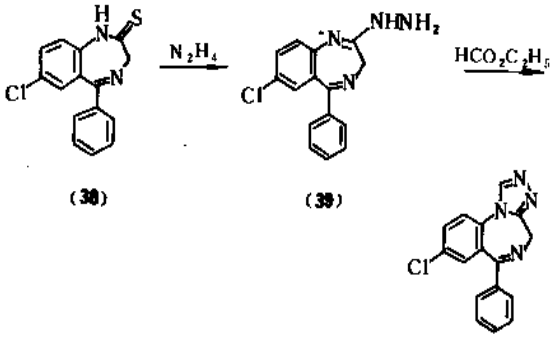
（7）氯巴唑（clobazam）（34），$C_{16}H_{13}ClN_2O_2$，7-氯-1-甲基-5-苯基-1*H*-1,5-苯并二氮杂䓬-2,4(3*H*,5*H*)-二酮。亦为苯二氮䓬衍生物，但杂环中的N原子在1,5位而不是1,4位。其合成路线系从硝基苯胺化合物（35）开始，进行酰化、硝基还原和内酰胺化而得（36），然后以NaH和CH_3I进行*N*-甲基化而得（34）[38]。



（35）　　（36）　　（34）

口服后其半寿期为5h[38]。对小鼠进行试验，其镇静剂量大大低于造成共济失调的剂量[40]。临床上日服20～40mg，抗焦虑有效[39]，但副作用将会持续两周[41]。

(8) 艾司唑仑（舒乐安定，estazolam）(37)，$C_{16}H_{11}ClN_4$，8-氯-6-苯基-4*H*-*s*-三唑并[4,3-a][1,4]苯并二氮杂䓬。其合成路线系将硫代内酰胺 (38) 与肼起反应，而得含肼基的化合物 (39)，然后以甲酸乙酯与其环合而制得本品。



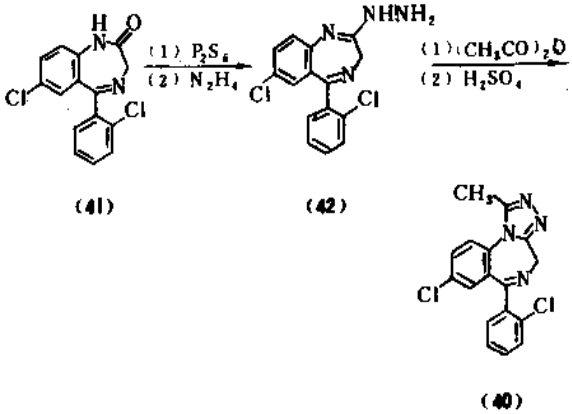
(38) (39) (37)

本品为日本开发的新药，但欧美至今应用不广[42]。

对小鼠试验证明，本品产生的驯服作用为地西泮的2倍，与戊巴比妥相当，但在抑制电或化学物质所致的惊厥方面不如后者。以猿作试验，其催眠作用为硝西泮的1.6倍[43]。

国内临床作安眠药使用，睡前口服1～2mg可起安眠作用，一般较少或几无“宿醉”现象。

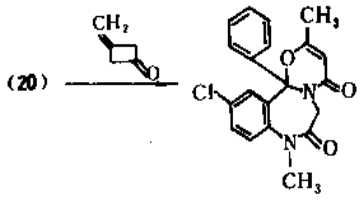
(9) 三唑吩(三唑安定，triazolam)(40)，$C_{17}H_{12}Cl_2N_4$，8-氯-6-邻氯苯基-1-甲基-4*H*-*s*-三唑并[4,3-a][1,4]苯并二氮杂䓬。本品的合成路线类似艾司唑仑，系从内酰胺化合物 (41) 开始。然后在P_2S_5存在下与肼反应而制得含肼基的化合物 (42)，最后在醋酐和硫酸中环合得本品[44]。



(41) (42) (40)

本品为1983年上市的安眠药，具有作用快，半寿期短的特点。对小鼠进行试验，其作用强度比地西泮 (20) 强10倍；比氟西泮 (23) 强30～60倍。副作用较少[45]，用于诱导和维持睡眠，病人比较满意。根据睡眠的实验研究，在使用1～2月后，其安眠效果会降低[36]，停药后睡眠质量亦将降低[46]。服药的次日对行为影响相对较少[47]。成人口服剂量一般在0.125～0.5mg之间[35]。

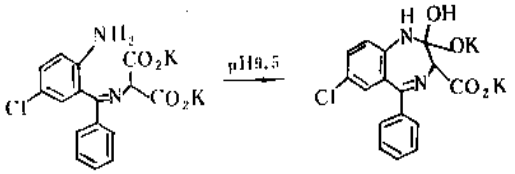
(10) 凯他唑仑 (ketazolam) (43)，$C_{20}H_{17}ClN_2O_3$，11-氯-8-12b-二氢-2,8-二甲基-12b-苯基-4*H*[1,3]噁嗪并[3,2-a][1,4]-苯并二氮杂䓬-4,7(6*H*)二酮。其制备方法系将地西泮 (20) 与双烯酮[48]反应后而制得。



(20) (43)

动物试验表明，本品似其它苯二氮䓬类药物一样可对抗化学物质所致惊厥[49]。其代谢产物有奥沙西泮 (33)、地西泮 (20)。*N*-去甲基地西泮 (*N*-desmethyldiazepam) 和数个地西泮的羟基衍生物[50]。在45mg剂量时，临床上可用于安眠[49]和抗焦虑[51]。安眠作用起效快。主要的临床效果是镇静和肌肉松弛[52]。

(11) 氯氮䓬酸二钾(chlorazepate dipotassium)(44)，$C_{16}H_{11}ClN_2O_4K_2$，7-氯-2,3-二氢-2,2-二羟基-5-苯基-1*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-3-羧酸二钾盐。极易溶于水。其合成方法系将二羧酸亚胺化合物 (45) 在一定pH下经内酯化而得[53]。



(45) (44)

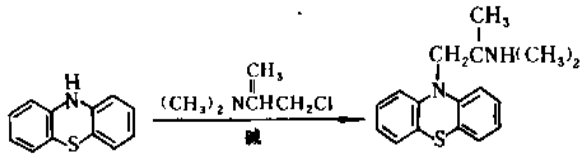
动物试验表明，本品具有安定，肌肉松弛和抗惊厥活性[54]，特别对攻击行为有抑制作用[55]。临床用于治疗新情况焦虑 (situational anxiety) 和一般性焦虑以及癫痫发作和戒酒。其抗焦虑作用和地西泮相等[56]。口服后在胃内自动经过脱水和去羧基而迅速和完全地转变成*N*-去甲基地西泮。此代谢产物的半寿期可达50h[57]。主要用于缓解焦虑，治疗某些癫痫病人[58]。也可用于安眠，可

延长睡眠时间，缩短入睡时间和减少夜间苏醒[54]。一般安眠时所使用的剂量为15mg。

2.6. 吩噻嗪类

本类药物主要作为抗精神病和抗组胺药。但有若干品种同时具有镇静安眠作用，可用于抗焦虑和安眠。

异丙嗪（非那根 promethazine hydrochloride）（46），$C_{17}H_{20}N_2S \cdot HCl$，*N*，*N*，α-三甲基-10*H*-吩噻嗪-10-乙基胺。其制备方法系将吩噻嗪进行烷基化[59]。

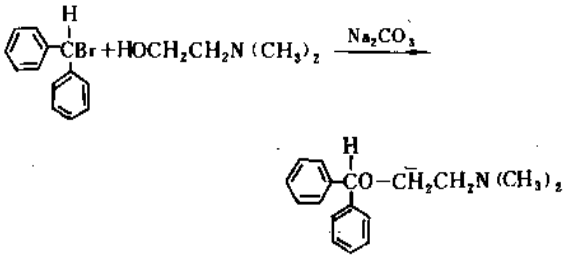


(46)

本品具有抗组胺、镇静、抗晕动病、止吐和抗胆碱能作用，其持续时间一般为4～6h。对快速动眼期（REM）睡眠的抑制作用与剂量有关，但停药后REM的反跳现象比戊巴比妥（pentobarbital）为弱[60]。临床上主要用于皮肤粘膜的变态反应性疾病，阻断组胺（H_1）受体[61]。因其同时有镇静安眠作用，故又可用于缓解焦虑和安眠，但此种睡眠易于唤醒。常用剂量在25～50mg之间。

2.7. 乙醇胺类

苯海拉明（diphenhydramine hydrochloride）（47），$C_{17}H_{21}NO \cdot HCl$，2-二苯甲氧基-*N*，*N*，-二甲基乙基胺的盐酸盐。其制备方法系将二苯基溴甲烷与2-二甲氨基乙醇在碳酸钠存在下加热反应而得[62]。

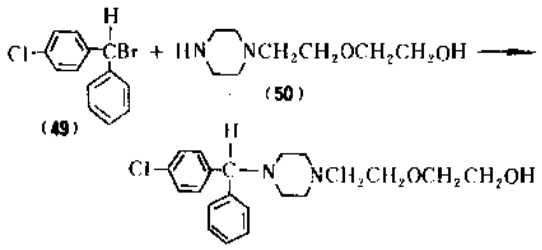


(47)

本品为组胺 H_1 受体阻断药。常用其盐酸盐。能对抗或减弱组胺对血管、胃肠和支气管平滑肌的作用。适用于皮肤粘膜的过敏性疾病，也可用于晕动病。对中枢神经系统有较强的抑制作用，服后嗜睡者占50%。故可作为镇静安眠药使用[63]。

2.8. 二苯甲烷类

安泰乐（羟嗪，hydroxyzine）（48），$C_{21}H_{27}ClN_2O_2 \cdot 2HCl$，2-(2-(4-((4-氯苯基)苯基甲基)-1-哌嗪基)乙氧基)乙醇。其制备路线系将对氯二苯甲基溴(49)与*N*-[2-(2-羟乙氧基)乙基]哌嗪（50）进行反应而得[63]。

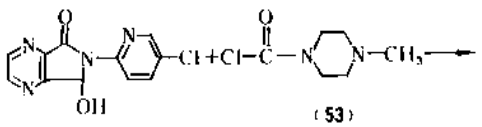


(49)　(50)　(48)

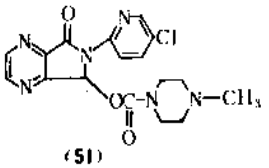
本品能抑制中枢神经系统，有安定作用，还具有抗组胺，镇吐和解痉作用等。用于焦虑、紧张和激动。也可用于失眠。

2.9. 吡咯酮类

佐匹克隆（zopiclone）（51），$C_{17}H_{17}ClN_6O_3$，4-甲基-1-哌嗪羧酸6-(5-氯-2-吡嗪基)-6,7-二氢-7-氧化-5*H*-吡咯并[3,4-b]吡嗪基与酯。其制备路线系将吡咯酮化合物(52)与1-甲基-4-氯乙酰哌嗪（53）进行反应而得[65]。



(52)　(53)



(51)

本品系吡咯酮类化合物，是安眠药中的一个新的类别，具有抗惊厥、肌肉松弛和抗焦虑作用，因其镇静作用显著，故作安眠药使用。比之苯并二氮䓬类，其优点在于对精神运动及机敏度的影响极小。体内半寿期约为5h，无长效代谢产物，无服药后次晨的“宿醉”现象。一般剂量为7.5mg[66,67]。因其有高效、低毒的特点，称为第三代安眠药。

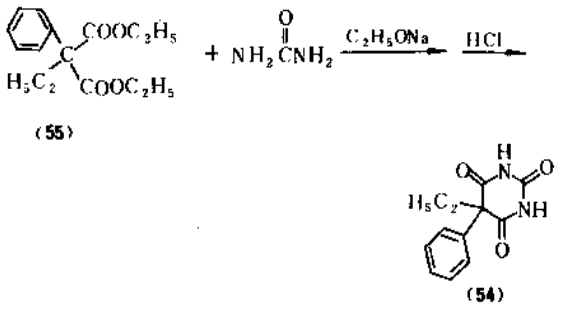
2.10. 巴比妥类

巴比妥酸早在1864年即已人工合成，但直到1903年才发现巴比妥具有催眠作用，并认识到巴比妥酸衍生物的药理作用。此后相继合成了二千余个化合物，可用

于临床的约50个，但最常用的不过10个左右，其中如1912年发展的苯巴比妥（phenobarbital）、1930年发展的异戊巴比妥（amobarbital）和1945年发展的司可巴比妥（secobarbital）等，它们依次分别代表长、中、短效三个典型。

过去此类是种数最多、应用最广的一类，常用于镇静、安眠、抗惊厥、抗癫痫、麻醉及加强解热镇痛药的作用。作为安眠药，由于其毒性，易致依赖性，过量会引致死亡和与其它药物的相互作用，应用本类药物并非最佳的选择，因而目前已渐少用或不用。

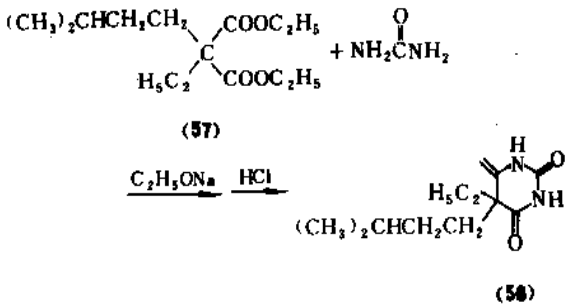
（1）苯巴比妥（phenobarbital）（**54**），$C_{12}H_{12}N_2O_3$，5-乙基-5-苯基巴比妥酸。其制备方法系将苯基乙基丙二酸二乙酯（**55**）与尿素在乙醇钠的存在下进行环合而得其钠盐，再经酸化而得本品[68,69]。



（**55**）　（**54**）

本品为长效巴比妥类安眠药，随着剂量的增加可产生镇静、安眠、抗惊厥和麻醉等作用。脂溶性低，在体内不易透过血脑屏障，故作用较慢，且在体内代谢和排泄缓慢，体内半寿期最长达48～144h。故作用持久。口服后30～40min产生作用，维持睡眠时间可达6～8h。作安眠药用，睡前口服30～90mg。

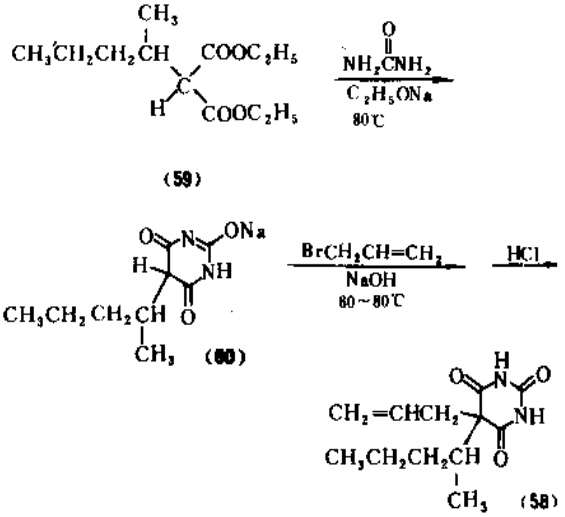
（2）异戊巴比妥（amobarbital）（**56**），$C_{11}H_{18}N_2O_3$，5-乙基-5-异戊基巴比妥酸。其制备方法系将乙基异戊基丙二酸二乙酯（**57**）与尿素在乙醇钠的存在下进行环合得其钠盐，再经酸化制得本品[70]。



（**57**）　（**56**）

本品为中效巴比妥类安眠药，脂溶性较高，易透过血脑屏障，故作用出现较快。体内半寿期为17～34h，口服后15～20min产生作用，维持约6h。作安眠药用，睡前口服100～200mg。

（3）司可巴比妥（secobarbital）（**58**），$C_{12}H_{18}N_2O_3$，5-烯丙基-5-（1-甲基丁基）巴比妥酸。其制备方法系将α-(1-甲基丁基）丙二酸二乙酯（**59**）与尿素在乙醇钠存在下进行环合，得5-（1-甲基丁基）巴比妥酸钠（**60**），然后与溴丙烯在氢氧化钠存在下进行丙烯化，得其钠盐，然后酸化得本品[71]。



（**59**）　（**60**）　（**58**）

本品为短效巴比妥类安眠药。因其脂溶性高，药物易透过血脑屏障，故作用出现较快，口服后15～20min即生效，维持时间较短，约2～3h。但在体内的半寿期仍达19～35h。作安眠药用，睡前口服100mg。

参考文献

[1] Reynolds, J. E. F., "Martindale the Extra Pharmacopoeia", 28th ed., pp. 792～819, The Pharmaceutical Press, London, 1982.

[2] Gennaro, A. R. et al., "Remington's Pharmaceutical sciences", 7th ed., pp. 1059～1074, Philadelphia College of Pharmacy and Science, 1985.

[3] "Drug Evaluations", 6th ed., pp. 81～110, American Medical Association, 1986.

[4] Williams, R. L. et al., "Pharmacology of Sleep", John Wiley, London, 1976.

[5] BP 666027(1952).

[6] Blitz, H. et al., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 44, 411(1911).

[7] 见[3], p. 188.

[8] Browne, T. R., *Am. J. Hosp. Pharm.*, **35**, 915, 1048 (1978).

[9] Vida, J. A., "Anticonvulsants", Wiley Interscience, New York, 1979.

[10] Pinner, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **21**, 2320 (1988).

[11] US 2793157 (1957).
[12] 上海医药工业研究院主编,《药品集,第九分册,神经系统药物》300页,1985年。
[13] US 2575693 (1951).
[14] US 2559011 (1951).
[15] Spielman, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1244 (1944).
[16] Berger, F. M., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **104**, 229 (1952).
[17] Tyret, P., *Lancet*, 709(1974).
[18] Blair, T. et al., *J. Med. Chem.*, **20**,1206 (1977).
[19] Schwartz, M. A. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **149**, 423(1965).
[20] Woo, G,K., et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **149**, 783(1965).
[21] 杨藻宸等编著,《医用药理学》第二版,124～125页,人民卫生出版社,北京,1984年。
[22] Oswald, I. et al. 同[3], pp. 613～625.
[23] Sternbach, L. H. et al., *J. Org. Chem.*, **26**,1111 (1961).
[24] 同[3], p. 86.
[25] Kales, A. et al., 见[3], pp. 577～598.
[26] "Psychopharmacologic Drugs", A Pocket Reference, G. F. Stickley Co, Philadelphia, Pa, 1978.
[27] 同[2], p. 128.
[28] Childress, S. J. et al., *J. Pharm. Sci.*, **53**, 577 (1964).
[29] Sternbach, L. H., et al., *J. Med. Chem.*, **6**,261 (1963).
[30] Oswald, I. et al., 见[3], pp. 613～625.
[31] Freeman, F. R., *J. Clin. pharmacol.*, **17**,398 (1977).
[32] 同[2],p. 102.
[33] Schwartz, M. A., 见[3], p. 53～74.
[34] Bell, S. C. et al., *J. Org. Chem.*, **27**,1691(1962).
[35] 同[2], p. 103.
[36] 同[1],pp. 347～354.
[37] Fowler, L. K., *J. Int. Med. Res.*, **52**,295,297 (1977).
[38] Weber, K. H. et al., *Ann. Chem.*, **756**,128(1972).
[39] Derenthan, S. et al., *Curr. Ther. Res.*, **21**,361 (1977).
[40] Barzaghi, F. et al., *Arzneim. Forsch.*, **23**,683 (1973).
[41] Hussar, J. et al., *Arzneim. Forsch.*, **25**, 1650 (1975).
[42] Bliwise, D., *Curr. Ther. Res.*, **34**,1009 (1983).
[43] Nakajima, R. et al., *Jap. J. Pharmacol.*, **21**, 489, 497 (1971).
[44] Meguro, K. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 2382 (1973).
[45] Wang, R. I. et al., *J. Int. Med. Res.*, **1**, 600 (1973).
[46] Kales, A. et al., *J. Clin. Pharmacol.*, **19**, 207 (1977).
[47] Leibowitz, M. et al., *J. Clin. Pharmacol.*, **20**,302 (1978).
[48] Szmuskovics, J. et al., *Tetrahedron lett.* 3665 (1971).
[49] Fabre, L. F. et al., *Curr. Therp. Clin. Exp.*, **16**, 848 (1974).
[50] Eberts, F. S. et al., *Pharmacologist*, **18**, 153 (1976).
[51] Fabre, L. F. et al., *J. Int. Med. Res.*, **4**, 50 (1976).
[52] Chatterjee, S. S., *Drugs of the Future*, **1**, 293 (1976).
[53] Kales, A. et al., *J. Clin. Pharmacol.* **19**, 207 (1977).
[54] Nicholson, A. N. et al., *Br. J Clin. Pharmacol.*, **3**, 429 (1976).
[55] Misic, M. et al., Abstr. 064, "Fifth International Symposium on Medicinal Chemistry", Jnly 19～22, 1976. Paris, Fr.
[56] 同[2], p. 98.
[57] Post, C. et al., *Psychopharmacol*, **53**, 105 (1977).
[58] Booker, H. E., *J. Am. Med. Assoc.*, **229**,552 (1974).
[59] US 2607773 (1952).
[60] Risberg, A. M. et al., *Psychopharmacol*, **43**, 279 (1975).
[61] 同[21], 542页。
[62] US 2421714; 2427878 (1947).
[63] US 2899436 (1959).
[64] 见[21], 253页。
[65] DE 2300491 (1973).
[66] Goa, K. L. et al., *Drugs*, **32**, (1), 48～65 (1986).
[67] *Drugs of the Future*, **13**, (1) 88～89 (1988).
[68] Chamberlain et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 352 (1935).
[69] US 2358072 (1944).
[70] US 1514573 (1924).
[71] US 1954429 (1934).

基本参考文献

1. Reynolds, J. E. F., "Martindale The Extra Pharmacopoeia", 28th ed., The pharmaceutical press, London, 1982.
2. Gennaro, A. R. et al., "Remington's pharmaceutical Sciences", 7th ed., Philadelphia College of Pharmacy and Science, 1985.
3. "Drug Evaluations", 6th ed., American Medical Association, 1986.
4. Williams, R. L. et al., "Pharmacology of Sleep", John Wiley, London, 1976.
5. 杨藻宸等编著,《医用药理学》,第二版,人民卫生出版社,北京,1984年。
6. 徐叔云等编著,《临床药理学》,下册,上海科学技术出版社,上海,1986年。
7. 上海医药工业研究院主编《药品集·第九分册·神经系统药物》,1985年。

anxixiangsuan
安息香酸 Benzoic Acid 见苯甲酸。

anhewu
氨合物 Ammines 见配位化合物。

anjibenfen

氨基苯酚　Aminophenols

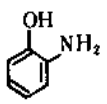
郑诚怡　化学工业部沈阳化工研究院

1. **概述** …… 35
2. **物理性质** …… 36
3. **化学性质** …… 37
3.1. 氧化反应 …… 37
3.2. 氯化反应 …… 37
3.3. 磺化反应 …… 37
3.4. 酰化反应 …… 37
3.5. 重氮化偶合反应 …… 37
3.6. 斯克洛浦反应 …… 37
3.7. 科尔比-施密特反应 …… 37
4. **生产方法** …… 37
4.1. 还原法 …… 37
4.1.1. 铁粉还原 …… 38
4.1.2. 加氢还原 …… 38
4.1.3. 电解还原 …… 38
4.1.4. 其它还原法 …… 38
4.2. 硝基苯还原重排法 …… 38
4.3. 间氨基苯酚的合成方法 …… 39
4.3.1. 碱熔法 …… 39
4.3.2. 间苯二酚部分氨基化法 …… 39
4.3.3. 其它方法 …… 39
4.4. 精制方法 …… 39
5. **安全、卫生、贮存及运输** …… 39
6. **用途** …… 39
6.1. 医药 …… 39
6.2. 染料 …… 39
6.3. 农药 …… 39
6.4. 催化剂 …… 40
6.5. 照相显影剂 …… 40
6.6. 其它 …… 40
7. **氨基苯酚的衍生物** …… 40
7.1. 邻氨基苯酚的衍生物 …… 40
7.1.1. 2-氨基-4-硝基苯酚 …… 40
7.1.2. 2-氨基-5-硝基苯酚 …… 40
7.1.3. 2-氨基-4-氯-苯酚 …… 40
7.1.4. 2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚 …… 40
7.1.5. 2-氨基-4,6-二硝基苯酚 …… 40
7.1.6. 2-甲氧基苯胺 …… 40
7.1.7. 2-乙氧基苯胺 …… 40
7.1.8. 2-(*N*-甲氨基)苯酚 …… 40
7.1.9. *N*-乙酰基-2-氨基苯酚 …… 40
7.2. 间氨基苯酚的衍生物 …… 41
7.2.1. 4-氨基-2-羟基苯甲酸 …… 41
7.2.2. *N*,*N*-二甲基-3-氨基苯酚 …… 41
7.2.3. *N*,*N*-二乙基-3-氨基苯酚 …… 41
7.2.4. 3-苯氨基苯酚 …… 41
7.3. 对氨基苯酚的衍生物 …… 41
7.3.1. 2,4-二氨基苯酚 …… 41
7.3.2. 5-氨基水杨酸 …… 41
7.3.3. 4-(*N*-甲氨基)苯酚 …… 42
7.3.4. 4-(*N*-乙酰氨基)苯酚 …… 42
7.3.5. 4-苯氨基苯酚 …… 42
7.3.6. 4-乙氧基乙酰苯胺 …… 42
参考文献 …… 42

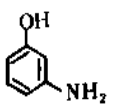
1. 概　述

氨基苯酚，C_6H_7NO，分子量109.13，有三种异构体，即邻氨基苯酚(1)[95-55-6]，间氨基苯酚(2)[591-27-5]和对氨基苯酚(3)[123-30-8]。Baeyer和Caro在1874年首先用对硝基苯酚[100-02-7]经锡粉还原而制得对氨基苯酚[1]。工业化生产方法早期采用氯苯[108-90-7]硝化得邻、对位硝基氯苯，经水解还原后分别得邻、对位氨基苯酚[2,3]，以硝基苯[98-95-3]磺化、还原、碱熔、酸化可制取间氨基苯酚[4,5]。后来采用贵金属催化加氢法[6]代替硫化钠与铁粉还原，或用电解还原法制造邻、对位氨基苯酚[7]。70年代以来开发了用硝基苯还原重排合

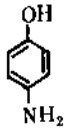
成对氨基苯酚的新方法[8]。



(1)

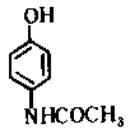


(2)

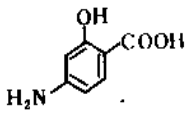


(3)

氨基苯酚在制药方面有它特殊的重要性。如对氨基苯酚可制成 4-（*N*-乙酰氨基）苯酚（4）[103-90-2]，是很好的退热止痛药；（见镇痛、退热、消炎剂）间氨基苯酚可制成对氨基水杨酸（5）[65-49-6]，它是治疗结核病的良药。间、对位氨基苯酚绝大部分用于制药方面。近年来国际上对氨基苯酚的产量有明显的增长，而间氨基苯酚的产量则明显减少。其原因如下：过去常用的退热止痛药如 *N*-乙酰苯胺和氨基苯乙醚在人体内分解生成苯胺等有毒物质，引起有关方面的注意，在美国和英国已禁止使用，因而 4-（*N*-乙酰氨基）苯酚之产量大为增加以满足需要。因此，对氨基苯酚之产量亦大增。日本在 1973 年年产 300 t，至 1979 年增至 1800 t，其中日本化药公司 800 t；三井东压化学公司 1000 t[9]；美国 Mallinkrodt 公司年产 4000 t；英国 Winthrop 公司年产 3000 t。上述各厂大都采用硝基苯还原重排法。由于结核病患者的减少，对于对氨基水杨酸之需要量大减，因而间氨基苯酚的产量亦大幅度降低。以日本为例：住友化学工业公司 1974 年生产 450 t，至 1977 年降为 230 t，1985 年即停止生产。其它如本州化学工业公司东洋化学药品公司等亦均已停止生产[10]。但由于间氨基苯酚也可以用作农药除草剂的原料及催化剂等，世界最大的间氨基苯酚生产者意大利的 Acta 有机化学品公司不仅维持其年产 2000 t 的规模，并于 1983 年增产 30%[11]。



(4)



(5)

2. 物理性质

氨基苯酚的三种异构体在常温下均为无色晶体，低温时在水中的溶解度很小，在甲醇和乙醚中溶解度较大，在苯中溶解度极微。

工业品大都为浅棕色，在空气中和日光下很不稳定，其湿品对氧特别敏感，尤其是邻、对位异构体，其游离碱态的氨基苯酚极不稳定，常制成盐酸盐或硫酸盐保存、使用。

邻氨基苯酚为无色片状或针状结晶。在 1.47kPa 和 153℃下能升华。间氨基苯酚为无色菱形结晶（自甲苯中结晶）。易溶于热水，三种异构体中它是最稳定的，可用真空蒸馏法精制。对氨基苯酚为无色结晶，有两种形态：α-形态为菱锥形结晶；（自水、乙醇、乙酸乙酯中结晶）；β-形态为菱双锥形或菱锥形结晶，（自丙酮中结晶），稳定性较差。对氨基苯酚在 40Pa 和 110℃下升华，难溶于乙醚而溶于氯仿，于 58.5℃，在乙酸乙酯中之溶解度为 9.1%。氨基苯酚的物理性质见表 1。

不同温度下氨基苯酚在水中的溶解度如表 2 所示。

表 1 氨基苯酚的物理性质

性质	数据		
	邻位	间位	对位
熔点，℃	174	123	190
沸点(1.47kPa)，℃		164	174
升华温度，℃	153		110
升华压力，Pa	1470		40
升华热，kJ/mol			92
溶解度，%			
H_2O，0℃	1.7	1.4	1.1
C_2H_5OH，0℃	4.3	易溶	4.5
各种盐类的熔点，℃			
B·HCl①	207	229	306(分解)
B·HBr		224	
B·H_2SO_4		152	
B·HI		209	
B·HCOOH	120		
B·$(COOH)_2$	167.5(分解)		183
B·CH_3COOH	150		
电离常数(水中)			
pK_1，21℃	4.66	4.17	5.5
pK_2，22℃	9.71	9.87	10.30
燃烧热，kJ/mol			3245
密度，g/cm³	1.328	1.195	1.290

① B 为游离碱态的氨基苯酚。

表 2 氨基苯酚在水中的溶解度[12]

邻位		间位		对位	
温度 ℃	溶解度 %(重量)	温度 ℃	溶解度 %(重量)	温度 ℃	溶解度 %(重量)
0.0	1.7	20.0	2.6	0.0	1.1
80.0	3.02	32.6	3.69	59.0	3.01
88.0	4.04	47.9	8.0	77.0	6.44
100.2	7.10	53.0	10.69	86.7	10.09
116.7	17.93	60.4	18.13	96.6	19.53
120.9	25.08	66.4	30.62	102.0	33.42
123.8	31.96	68.9	40.18	103.7	40.34
126.2	40.03	70.2	46.93	106.5	50.79
128.6	50.17	71.5	52.67	110.1	59.95
131.7	59.73	73.2	59.27	116.5	69.95
135.8	69.61	77.2	68.87	128.0	79.93
143.0	80.46	85.2	80.89	145.8	89.48
155.6	90.48	96.0	88.84	186	100.0
177.0	100.0	122.1	100.0		

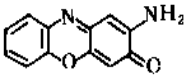
3. 化学性质

氨基苯酚具有苯酚类的一般化学性质。但它们是两性的，即呈弱碱性又呈弱酸性。因此在无机酸和碱中均能溶解。

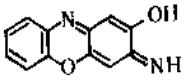
三种异构体遇三氯化铁酸性水溶液时，显现不同颜色，邻位显红棕色，对位显紫色，间位不显色。

3.1. 氧化反应

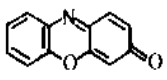
邻、对位异构体容易发生氧化反应。邻氨基苯酚在不同条件下可得到不同产品：在热水中用空气氧化得2-氨基吩噁嗪-3-酮(6)和2-羟基-3-亚氨基吩噁嗪(7)，如在热盐酸溶液中以空气氧化则得2-羟基吩噁嗪-3-酮(8)和苯并噁嗪并吩噁嗪(9)。



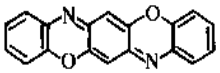
(6)



(7)



(8)



(9)

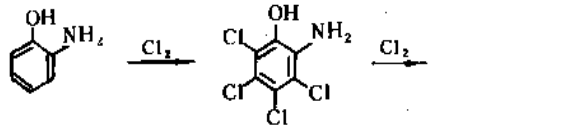
潮湿的邻氨基苯酚在空气中变色，即是由于生成了上述产品。

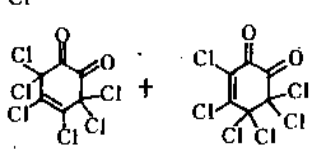
对氨基苯酚在乙醚中以氧化银氧化得醌亚胺，用二氧化铅或硝酸银氧化则得对苯醌。

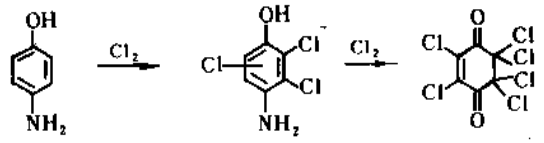
邻、对位氨基苯酚被过一硫酸[7722-86-3](Caro's acid，H_2SO_5)氧化后分别生成邻硝基苯酚和对亚硝基苯酚。

3.2. 氯化反应

邻、对位氨基苯酚在酸性水溶液介质中氯化时，首先生成四氯和三氯氨基苯酚，继续氯化则生成多氯苯醌，其反应过程如下：

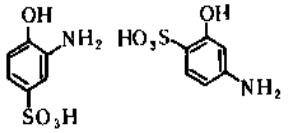




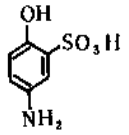


3.3. 磺化反应

用浓硫酸或发烟硫酸与氨基苯酚三种异构物进行磺化反应，分别得2-氨基苯酚-4-磺酸(10)、3-氨基苯酚-6-磺酸(11)和4-氨基苯酚-2-磺酸(12)。



(10)　　(11)



(12)

3.4. 酰化反应

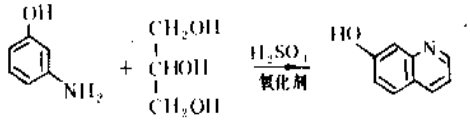
氨基酚与酸酐(如甲酸酐、乙酸酐、苯甲酸酐等)反应，如反应条件缓和，可在其氨基的氮上产生酰化反应，生成*N*-酰基衍生物；反应条件激烈则生成*O*，*N*-二酰基衍生物。

3.5. 重氮化偶合反应

在酸性溶液中各种氨基酚易同亚硝酸钠发生重氮化反应，并进而与其它中间体偶合，生成一系列的偶氮染料。

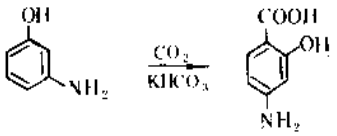
3.6. 斯克洛浦(Skraup)反应

间氨基苯酚在酸性条件和氧化剂存在下与甘油反应生成7-羟基喹啉[580-20-1]。



3.7. 科尔比-施密特(Kolbe-Schmitt)反应

间氨基苯酚与二氧化碳在羟基邻位可发生羧基化反应，生成4-氨基-2-羟基苯甲酸。



4. 生产方法

4.1. 还原法

邻、对位氨基苯酚均可采用其相应的硝基苯酚还原

制取；还原方法有铁粉还原、催化加氢，电解还原和其它方法。

4.1.1. 铁粉还原

这是早期的生产方法[13]，铁粉在酸性介质（盐酸、硫酸或乙酸）中活化后。将硝基苯酚缓慢分批加入，待其还原完毕后再续加下一批。反应时间约需5～6h。由于邻、对位氨基苯酚在水中溶解度较小，需将其制成钠盐才能溶解，但钠盐在水中容易氧化，使产品质量降低，因此必须精制，由于产率低，质量差，生产上现已很少采用此法。

4.1.2. 加氢还原

催化加氢是比较先进的还原方法，一般采用水作溶剂并添加无机酸、氢氧化钠或碳酸钠[6,14,15]。常用的催化剂为雷尼镍[15,16]、铂、钯、铑[6,14,17]（以活性炭做载体）或其氧化物[18]。添加一种不溶于水的惰性溶剂，如甲苯可使反应时间缩短，催化剂易于回收并可提高产品质量。反应后成品在水层中，催化剂在甲苯层中[14,15]。

催化反应在低压或常压下进行，氢压一般在0.5MPa以下，反应温度在60～100℃之间，产率一般在85%以上，甚至接近理论量。

4.1.3. 电解还原[19,20,21,22]

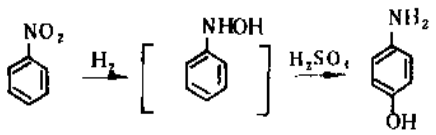
邻、对位硝基苯酚均可在酸性或碱性介质中，用电解还原法制成相应的氨基苯酚。一般采用铜电极，硫酸钛在酸性阴极溶液中能起催化作用。由于耗电量大，成本高，除小规模生产外，工业上很少采用，但它具有污染问题少的优点。

4.1.4. 其它还原法

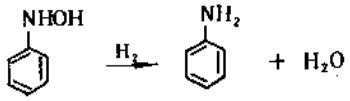
除上述几种工业上采用的还原法以外，文献上还报道了许多采用其它还原剂的方法，如以雷尼镍为催化剂，用肼（H_2NNH_2）还原[23]；以Pd/C为催化剂，用氢硼化钠还原[24]；以及用硫氢化钠为还原剂等[25]。

4.2. 硝基苯还原重排法

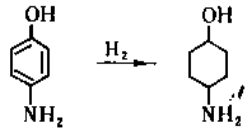
这是生产对氨基苯酚的一种比较先进的方法。硝基苯先还原成羟氨基苯 [100-65-2]，随后在酸性介质中经班伯格（Bamberger）重排成对氨基苯酚。



羟氨基苯在酸性介质中亦能继续加氢还原成苯胺[26]。



这是该法最主要的副反应，苯胺生成量约占10～15%。此外生成的对氨基苯酚也可能在苯环上继续加氢而成对氨基环己醇 [40525-78-8][27]。



该法产率一般在80%左右。其优点是步骤简单，不存在异构体的分离问题。

国外生产上一般采用贵金属做催化剂，如铂[28]、钯[29,30]、铑[31]；以活性炭为载体，采用铂、钌混合催化剂（Pt/C和Ru/C）[26]，可部分抑制副反应并减少对氨基苯酚进一步加氢；采用铑催化剂时除Rh/C以外并需添加$RhCl_3$，因为单独使用时反应缓慢[31]。

铁、镍、钴、锰和铬等金属催化剂有利于副反应将羟氨基苯转化成苯胺，而铝、镁、硼、硅等元素及其卤化物可使硝基苯加速转化成对氨基苯酚，并使羟氨基苯生成苯胺的反应降至最低程度[31]。

也可以采用硫化物为催化剂，如苏联专利用PtS_2/C[32]；Kopper公司则采用MoS_2/C[33]，后者的优点是价格便宜，不易中毒，可多次循环使用而不失活性。

还原操作需将硝基苯分批缓慢加入，这样可以缩短反应时间，如将硝基苯一次加入，反应时间将延长一倍以上。反应温度为80～90℃时，反应压力较低，氢压一般仅0.1～0.2MPa，最多不超过1MPa。采用硫化钼作催化剂时，温度需高至120～150℃；氢压亦需高达1～3MPa，反应介质为稀无机酸水溶液，一般为10%稀硫酸。

在物料中加入一部分有机溶剂，如正辛醇、二甲亚砜等使其成为双层反应液，反应完毕后贵金属催化剂和未反应的硝基苯留在有机层中，不必处理，加入下次反应物料中循环使用。生成的对氨基苯酚及苯胺则留在无机酸水溶液中，这样可以提高产品的质量和产率。

添加表面活性剂有利于促进反应速度和提高收率，一般采用溶于水而在硫酸中稳定的季铵盐，如氯化三甲基十二烷基铵等[34]。

也可用电解还原硝基苯的方法制取对氨基酚[35,36]；这方面的研究工作目前仍在进行中，发表的文献相当多[37,38,39]。一般采用稀硫酸为溶剂，铜作阴极，铅作阳极；亦有用蒙乃尔（Monel）合金作阴极，铅作阳极；还有用铜汞齐为阴极的。对氨基苯酚的最高收率为75.3%，它和苯胺的生成比例为89.2：9.7。反应温度与加氢法相似。另据报道，三井东压化学公司亦采用该法生产对氨基苯酚[57]。

4.3. 间氨基苯酚的合成方法

4.3.1. 碱熔法

碱熔间氨基苯磺酸[121-47-1]是常用的工业生产方法。采用氢氧化钠和氢氧化钾混合碱作熔剂，将反应温度自240℃逐渐升至260℃。用真空蒸馏法精制粗品，精品产率为64.8%[40]。

4.3.2. 间苯二酚部分氨基化法

间苯二酚[108-46-3]部分氨基化合成间氨基苯酚是70年代开始研究的一种新方法，近年来不断有专利报道。最初不用催化剂，将氨气通入熔融的间苯二酚中，转化率和产率都不高[41]。后来采用含钼的复合氧化物为催化剂，转化率及产率都超过90%[42,43]。但目前尚无工业化的报道。

4.3.3. 其它方法

间苯二胺[108-45-2]经酸性高温水解亦能制成间氨基苯酚[44]。此外，以氟化锑-氟化氢为催化剂，在低温下(−20℃)，苯胺可以直接用过氧化氢进行羟基化。生成的氨基苯酚中，间位异构体占51%[45]。在酸的催化作用下，环己酮经水合和脱氢反应亦能生成间苯二酚和间氨基苯酚[46]。

4.4. 精制方法

氨基苯酚主要用于制药，对其纯度要求很高，其中所含高毒性杂质，如苯胺等必须除尽。

氨基苯酚可以在真空下高温升华精制，其中间氨基苯酚可以在惰性液体保护下进行真空蒸馏；例如将蒸出的蒸气通入含水的器皿中收集[47]，过滤干燥后，即使长期贮藏，产品色泽亦不致变深变黑。

氨基苯酚在盐酸水溶液中用活性炭处理是常用的精制方法。在处理过程中添加亚硫酸钠、保险粉和乙二胺四乙酸钠等其效果更佳[48,49]。在中和结晶过程中要添加亚硫酸氢钠或保险粉、肼以制止其变色。

从硝基苯经还原及重排制得的对氨基苯酚，可用有机溶剂萃取；除去苯胺、4，4'-二氨基二苯醚、*N*-苯基-对氨基苯酚等杂质。常用溶剂为异丙醇[50]、各种酮类[51](脂肪族、环烷族和芳香族)、羟基乙酸、羟基丙酸[52]、氯乙烷或氯仿等[53]。

5. 安全、卫生、贮存及运输

氨基苯酚对皮肤有刺激作用，能引起皮炎与皮肤过敏；氨基和羟基取代的位置对皮肤刺激和致敏的程度有很大影响。对氨基苯酚的刺激性最大，其次是邻位异构体，间氨基苯酚最小[54]。氨基苯酚与皮肤接触后将引起湿疹，最初是指甲根及指间皮肤发红，然后是手背及前臂发红，随后发生丘疹和泡，以至溃疡，因此在生产操作与成品处理时应避免与皮肤接触。

三种氨基苯酚的毒性，以对位为最大，间位次之，邻位最小[55~58]。现将三种氨基苯酚的毒性数据分别列于表3[55]。

表3　氨基苯酚的毒性

试验动物及方式	邻　位	间　位	对　位
大鼠			
经口 LD_{50}，mg/kg	1300	1000	375
腹腔 LD_{50}，mg/kg	300		
LDL_0，mg/kg		1000	
小鼠			
经口 LD_{50}，mg/kg			420
腹腔 LD_{50}，mg/kg	200	150	
经皮 LDL_0，mg/kg			470
猫			
经皮 LDL_0，mg/kg	37	70	37

注：LDL_0为最小致死量。

氨基苯酚容易氧化，并使颜色变深，装桶前可添加少量亚硫酸氢钠。在贮藏和运输过程中容器须完全密闭。

6. 用　途

6.1. 医　药

氨基苯酚最大的用途是制药。间氨基苯酚绝大部分用于合成对氨基水杨酸(PAS)，这是治疗结核病的良药，具有抗药性小、完全被吸收、大剂量服用，很少有副作用等优点。对氨基苯酚的主要用途是合成止痛退热剂，如*N*-乙酰胺基苯酚及其乙基醚(Phenacetin)。此外尚能制造"阿的平"(Atebrine)，它是一种抗疟良药；其砷制剂可治疗性病(如"606")。由5-氨基水杨酸加工成2-OR_1-5-R_2HN-C_6H_3-$COOR_3$(R_1，R_2，R_3=烷基)后可制成各种麻醉剂。

6.2. 染　料

三种氨基苯酚及其衍生物都是偶氮染料的重要中间体，并广泛用于扩散，酸性、直接、硫化和还原染料。除用作织物染料，它们也可用作食品、毛发、皮毛及羽毛的染料。用三种氨基苯酚及其衍生物合成出的染料品种繁多，比较重要的有活性黑42、8，直接红79等。详细内容可参阅染料索引[59]。

6.3. 农　药

间氨基苯酚可用作制造除草剂、甜菜宁和隆草特的中间体。

6.4. 催化剂

氨基苯酚对某些有机反应能起催化作用，如邻氨基苯酚可用作2-丁烯氯化成2,3-二氯丁烷的催化剂[60]；间氨基苯酚可用作环氧丙烷聚合的催化剂[61]；间、对位氨基苯酚可用作丙烯腈二聚反应的催化剂[62]。有时也能起抑制反应的作用，例如邻、对位氨基苯酚的1%溶液能抑制尿素的加成反应[63]。

6.5. 照相显影剂

各种氨基苯酚的*N*-甲基衍生物都可以作为照相显影剂，其中4-甲氨基苯酚及其盐类广泛地用作显影剂。

6.6. 其 它

氨基苯酚尚可用作抗氧剂与其它防老剂，用于汽油、柴油、润滑油、合成材料、橡胶以及其它特殊化学品，它也能作为碱性介质中金属腐蚀的抑制剂，特别对钢和铝有效；其抑制能力以邻氨基苯酚为最高，间位次之，对位最低[64,65]。

7. 氨基苯酚的衍生物

7.1. 邻氨基苯酚的衍生物

7.1.1. 2-氨基-4-硝基苯酚 (13) [99-57-0]

带有一分子结晶水，为桔色菱形结晶，熔点80～90℃，用硫酸脱水可得无水物，熔点142～143℃。溶于乙醇及乙醚，难溶于水。生产方法可用2,4-二硝基苯酚以硫氢化钠进行部分还原[66]，肼及铜亦可用作还原剂[67]。其主要用途为媒染及酸性染料的中间体，也可用作合成己二烯的催化剂，并做丁基橡胶的稳定剂。毒性试验证明它并不在体内积累，但对皮肤有刺激作用，应避免长时间与之接触。

7.1.2. 2-氨基-5-硝基苯酚 (14) [121-88-0]

黄色针状结晶(自水中结晶)，熔点207～208℃其合成方法为：2-硝基苯酚用雷尼镍催化还原，然后用乙酐闭环得2-甲基苯并噁唑，用混酸硝化后再以盐酸水解处理即得成品[68]。本化合物主要用作偶氮染料中间体。

7.1.3. 2-氨基-4-氯-苯酚 (15) [95-85-2]

无色结晶，熔点139℃，其干燥纯品非常稳定，但湿品极易氧化。它的盐酸盐及硫酸盐十分稳定，分别在258℃和268℃分解。工业上以4-氯-2-硝基苯酚经铁粉还原制得[69]。如用催化加氢(以白金为催化剂)，产率可达到理论值[70]。其用途为催化剂及酸性染料之中间体。

7.1.4. 2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚 (16) [6358-09-4]

黄色针状结晶（自水中结晶），带有一分子结晶水，在100℃脱水后熔点为160℃。生产方法是采用保险粉或硫化铵作还原剂[71]，部分还原6-氯-2,4-二硝基苯酚。该化合物用作媒染染料之中间体。

7.1.5. 2-氨基-4,6-二硝基苯酚(17)[96-93-3]

又名苦氨酸 (Picramic acid)，为红色单斜晶体，熔点169℃，溶于水、乙醇及苯，略溶于氯仿及乙醚。生产方法是以2,4,6-三硝基苯酚（苦味酸）用硫氢化钠部分还原[72]，产率90%；纯度98%。如用肼的乙醇溶液再加上铜，同样可以很好地将苦味酸部分还原[67]。将苦味酸的硫酸钒乙醇溶液进行电解还原，也能制造苦氨酸[73]。苦氨酸是染料工业中的一个重要中间体，尤其对媒染染料更为重要。1858年Greiss制备的第一个偶氮化合物即是以苦氨酸重氮化而得的二硝基偶氮苯酚。苦氨酸也能用做指示剂，酸性显黄色，碱性显红色。苦氨酸的闪点为210℃，虽然它的爆炸危险性低于苦味酸，但接触火焰时很快着火燃烧。

7.1.6. 2-甲氧基苯胺 (18) [90-04-0]

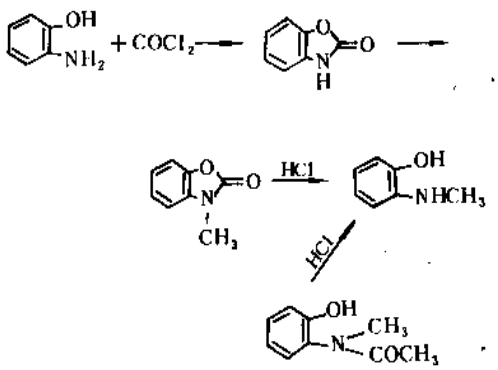
又名茴香胺，熔点6.2℃，沸点224℃ (102.1kPa)，微溶于水；25℃时，水中溶解度为1.38%。其生产方法为将邻硝基苯甲醚在甲苯溶液中加氢还原，以铂或钯为催化剂[74]，或以甲醇为溶剂，以雷尼镍为催化剂[75]。

7.1.7. 2 乙氧基苯胺 (19) [94-70-2]

沸点232.5℃ (101.3kPa)。其生产方法为将邻硝基苯乙醚加氢还原，采用贵金属或雷尼镍为催化剂[76]。上述两种化合物均为偶氮染料的重要中间体。

7.1.8. 2-(*N*-甲氨基)苯酚 (20) [611-24-5]

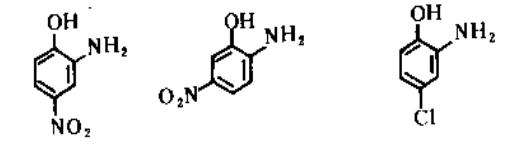
白色片状结晶，熔点99℃。其制备方法为将邻氨基苯酚与光气反应后再进行甲基化，然后用盐酸分解[77]；或以2-(*N*-乙酰基-*N*-甲氨基)苯酚于140℃与盐酸反应[78]。可作照相显影剂及毛发染料中间体。



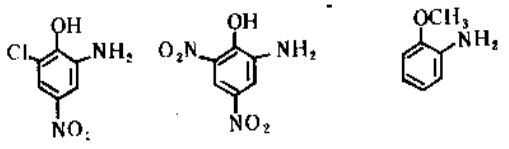
7.1.9. *N*-乙酰基-2-氨基苯酚 (21) [614-80-2]

小片状结晶。可用稀乙醇或30%醋酸重结晶，熔点210℃。微溶于热水，溶于氢氧化钾溶液中。邻氨基苯酚

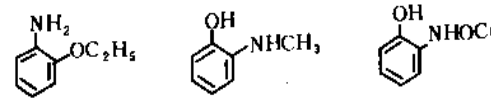
与醋酸酐在氢氧化钠溶液中反应即可得到本品。主要用作染料中间体。该化合物可在不同条件下硝化成4-硝基、6-硝基、4，6-二硝基和5-硝基化合物。



(13)　(14)　(15)



(16)　(17)　(18)



(19)　(20)　(21)

7.2. 间氨基苯酚的衍生物

7.2.1. 4-氨基-2-羟基苯甲酸 (5) [65-49-6]

又名对氨基水杨酸(PAS)，用乙醇-乙醚溶液重结晶可得红棕色粉状结晶，于高温下有脱羧基的倾向，由于升温速度不同，使其熔点在147～160℃之间；溶于水和乙醇，适度溶解于乙醚，不溶于苯、氯仿和四氯化碳，其水溶液不稳定会脱羧基而成间氨基苯酚。由于它不稳定，一般制成盐酸盐加以保存。

间氨基苯酚与碳酸铵于压力下，110℃进行羧基化反应[80]可制得PAS，产率可达80%；或采用科尔比-施密特方法合成PAS。PAS主要用于医治结核病，它的毒性极小，对小鼠的LD_{50}为4g/kg。

7.2.2. *N*,*N*-二甲基-3-氨基苯酚 (22) [99-07-0]

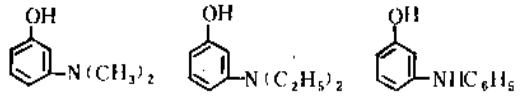
在石油英中重结晶得到白色针状结晶，熔点87℃，沸点265～268℃(常压下)。溶于乙醇、乙醚、苯、丙酮、碱和无机酸，不溶于水。其制法如下：*N*，*N*-二甲基苯胺和二甲胺盐酸盐的水溶液在高压釜中于200℃反应12h[81]，或于55～60℃，将*N*，*N*-二甲基苯胺用发烟硫酸磺化，得到*N*，*N*-二甲基间苯胺磺酸，然后用氢氧化钠于270～300℃融熔，再经酸化[82]；此外间氨基苯酚的盐酸盐用甲醇于170℃加热8h亦能得到本品[83](22)。主要用作媒染和盐基性染料的中间体，亦可用作照相显影剂。

7.2.3. *N*,*N*-二乙基-3-氨基苯酚 (23) [91-68-9]

在二硫化碳和石油英中重结晶得到菱形结晶，熔点78℃，沸点276～280℃(常压下)，对空气和光线不稳定，暴露后颜色变深。制造方法是将间苯氨基磺酸乙基化，然后碱熔、酸化[84]；或以间苯二酚与二乙胺的盐酸盐在200℃下加压反应[81]，也可以将*N*,*N*-二乙基苯胺用发烟硫酸磺化然后碱熔，酸化[82]。它广泛用作各种染料的中间体及喷气燃料的抗腐蚀剂。

7.2.4. 3-苯氨基苯酚 (24) [101-18-8]

片状结晶，熔点82℃，沸点340℃(常压下)，微溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯和水，溶于氢氧化钠和稀无机酸。制造方法是以氯化钙为催化剂[85]，将间苯二酚和过量4倍的苯胺于270～280℃加热8h；也可以用间苯基苯酚与苯胺盐酸盐于210～250℃加压反应[86]。该化合物主要用作偶氮染料中间体。



(22)　(23)　(24)

7.3. 对氨基苯酚的衍生物

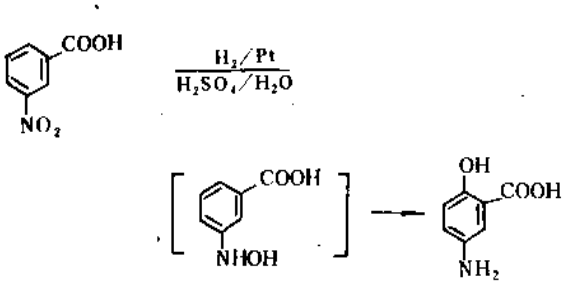
7.3.1. 2,4-二氨基苯酚 (25) [95-86-3]

熔点78～80℃(分解)，暴露于空气中不稳定、颜色变深。常制成硫酸盐或盐酸盐出售。溶于乙醇及丙酮，难溶于乙醚及氯仿。常用的制法是将2,4-二硝基苯酚在酸性条件下还原[87]；也可以用间二硝基苯进行电解还原和羟基化[88]，该化合物用作彩色照相的显影增速剂、毛皮染料的中间体及测定甲醛和氨的试剂。

7.3.2. 5-氨基水杨酸 (26) [89-57-6]

白色至粉红色针状结晶，熔点283℃(分解)，不溶于乙醇，溶于盐酸。有两种制法。

(1) 3-硝基苯甲酸于3.5MPa压力及115～145℃下加氢，以稀硫酸为溶剂、铂为催化剂进行还原及转位反应[89]：

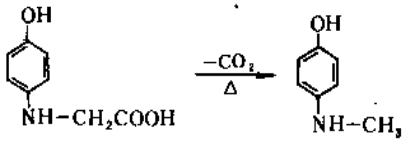


(2) 5-硝基水杨酸用锌粉盐酸还原成5-氨基水杨酸[90]。

本品主要用作偶氮及硫化染料的中间体，并用于制造感光纸。

7.3.3. 4-(*N*-甲氨基)苯酚 (27) [150-75-4]

针状结晶，熔点87℃。由于对光及空气不稳定，一般制成盐酸盐或硫酸盐。工业上采用*N*-(4-羟基苯基)甘氨酸高温脱羧法制造，以脂肪酮为溶剂[91]。



其它合成方法：以硫酸铜为催化剂，以对氯苯酚与甲胺水溶液，于135℃加压反应[92]；对苯二酚于200～250℃与甲胺乙醇溶液加热反应[93]；以及对氨基苯酚直接甲基化[94]。

4-(*N*-甲氨基)苯酚及其盐类广泛用作照相显影剂；它有很多商品名称，其中"Metol"较为有名。它能抑制含氯化物的酸溶液对钢材的腐蚀作用；并能用作毛发染料的中间体。与4-(*N*-甲氨基)苯酚长期接触能引起过敏性皮炎。

7.3.4. 4-(*N*-乙酰氨基)苯酚 (28) [122-87-2]

单斜菱形结晶，熔点169～170℃，溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯乙烷和*N*，*N*-二甲基甲酰胺，不溶于苯、乙醚和石油醚。不同温度下在水中之溶解度分别为：10.2% (20℃)、12.2% (25℃)、16% (37℃) 及34.2% (100℃)。

4-(*N*-乙酰氨基)苯酚长期暴露于空气中呈灰色，但用于制药要求白色。因此必须用活性炭和少量亚硫酸氢钠予以精制。

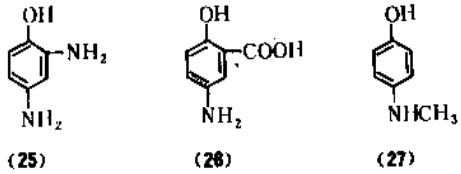
合成方法一般用对氨基苯酚乙酰化，但乙酰化剂和反应条件各有不同。例如，乙酸和乙酐在80℃反应[95]；乙酐和吡啶在100℃反应[96]，以及乙酰氯和吡啶-甲苯在60℃反应等[97]。对氨基苯酚由对硝基苯酚还原合成，可以将还原和乙酰化两步反应同时进行，因而可从对硝基苯酚直接合成4-(*N*-乙酰氨基)苯酚。例如，在乙酐中用钯催化剂进行加氢[98]；在乙酸中用铂催化剂进行加氢[99]等。4-(*N*-乙酰氨基)苯酚主要用于制药方面，它是最广泛应用的止痛退热剂。

7.3.5. 4-苯氨基苯酚 (29) [122-37-2]

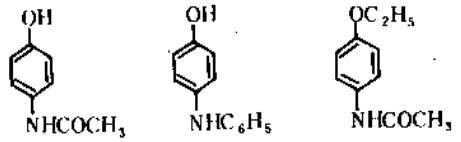
小片状结晶，熔点73℃，沸点330℃。溶于乙醇、乙醚、氯仿和苯、微溶于水、稀碱和无机酸。制造方法是以氯化钙为催化剂[100]，用苯酚与对苯二酚反应；或以溴苯与对氨基苯酚反应，用碘化铜作催化剂[101]。4-苯氨基苯酚用作汽油、润滑油的抗氧剂、苯乙烯的阻聚剂。

7.3.6. 4-乙氧基乙酰苯胺 (30) [62-44-2]

又名非那西汀，为无色单斜晶体，熔点135℃。溶于丙酮、乙酸、吡啶、氯仿等，微溶于苯、难溶于水。工业上用4-乙氧基苯胺与冰醋酸在130℃下加压反应制取[102]。是一种有名的止痛退热剂。



(25) (26) (27)



(28) (29) (30)

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 1st ed. vol. 1, p. 737, , 1947.

[2] US 3177256(1965), Charles, R. et al.

[3] Podall, H. E. and Foster, W. E., *J. Org. Chem.*, **23**, 280 (1958).

[4] "BIOS Final Report", **986**, p. 285.

[5] "BIOS Final Report", **1153**, p. 251.

[6] FR 1354430(1964), Levy Joseph.

[7] US 3338806(1967), Harwood, H.

[8] GB 1112678(1968), Benner, R. G.

[9] 第二回ファインケミカル総合分析，第二巻，中間体篇，(Ⅱ)，p. 25.

[10] ファインケミカル年覧 1979 年版，p. 254. CNC 株式会社シーエムシー，東京.

[11] *Eur. Chem. News*, 25(Apr. 11, 1983,).

[12] Sidgwick, N. V. and Callow, R. K., *J. Chem Soc.*, **125** 522 (1924).

[13] "BIOS Final Report", 986, 28.

[14] 公開特許公報 昭 50-135042(1975)，藤原邦彦.

[15] DE 1244196(1967), Tolksdorf, E.

[16] US 2183019(1939), (Du Pont).

[17] 特許公報 44-2701(1969)，(住友化学工業株式会社).

[18] US 3079435(1963), Freifelder, M. and Robinson, R. M.

[19] IN 126677(1974), Venkatarishna, U. H.; *CA*, **82**, 36695.

[20] IN 143869(1978), Venkatarishna, U. H.; *CA*, **82**, 31035.

[21] Pourassamy, A. et al., Proc. Semin. Electrochem., 14th. 1973; *CA*, **82**, 161746.

[22] Noel, M. et. al., *J. Appl. Electrochem.*, **12**(3), 291(1182).

[23] Balcom, D. and Furst, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4334 (1953).

[24] Neilson,Thomas,*J. Chem. Soc.*,371(1962).
[25] US 3223727(1965),Stryker,H. I.
[26] GB 1181969(1970),Norman,B.
[27] US 3383416(1965),Benner,R. G.
[28] FR 1338899(1963),Prochim,S. A.
[29] GB 856366(1960),French,G. P.
[30] FR 1559841(1969),(Rhône,-Poulenc).
[31] US 4051187(1977),Eugene,M.
[32] SU 523081(1974),Свидченко,В. ф.
[33] US 3953509(1976),(Kopper Co. Inc).
[34] FR 1542073(1968),Benner,R. G.
[35] GB 856436(1960),(Miles Laboratories Inc).
[36] Rafal,K.,*Przem Chem.*,**48**(3),156(1969). *CA*,**71**,18181.
[37] Fedkiw,P. S. and Chao,J. C.,*AIChE J.*,**31**(9),1578 (1985);*CA*,**104**,185789.
[38] US 4584070(1986),Delue,N. R.
[39] Левн,M.,Хим. пром. 1982(**9**),523-525.
[40] "BIOS Final Report",986,285.
[41] DE 2140786(1973),(Hoechst,A G).
[42] 公開特許公報 昭 60-215654(1985),(三井石油化学工業株式会社).
[43] US 46754444(1987),(三井石油化学工業株式会社).
[44] 公開特許公報 昭 56 20553(1981),(三井東圧化学株式会社).
[45] Jacquesy,Jean Claude et al.,*Tetrahedron Lett.*,**25**(14),1479 (1984).
[46] 潜浦忠光,触媒,**27**(3),184(1985).
[47] DE 1104970(1961),Markel,Karl.
[48] DE 1902418(1970),Guenther,Lorenz.
[49] GB 1038005(1966),Seddan,John D.
[50] GB 1038078(1966),(ICI).
[51] FR 1564882(1969),(Rhone-Poulenc).
[52] GB 1324715,1324787,1325909(1971),Boron,Frank A.
[53] GB 1291642(1971),(Macfarlan Smith Ltd).
[54] 正本等,信洲医学雑誌,**35**(2),185(1987);*CA*,**107**,128652.
[55] Rodger,L. Tatker,Richard,J. and Lewis,Sr.,"Register of Toxic Effects of Chemical Substances",1981-1982 Edition,vol. 3,p. 58.,US Government Printing Office, Washington D. C.
[56] Giesen,Koelzer,Z. Naturforsch.,**6 B**, 183(1951).
[57] ファインケミカル年覧 1982 年版,p. 300 CNC 株式会社シーエムシー,東京.
[58] Mironos,E. S.,*Gig. Tr. Prof. Zabol.*,**15**(8),53 (1971);*CA*,**76**,42444.
[59] "Colour Index",3rd. ed. vol. 4,pp. 4001～4689,4691 ～4863(1971);vol. 6,pp. 6391～6404,6407～6410, 1975.
[60] 特許公報 昭 49-00163(1974)西村三千男,松村秀樹.
[61] US 3598765(1971),Achon,M. A.
[62] 特許公報 昭 46-19611(1971).
[63] 矢田直樹,工業化学雑誌(日)**60** 1143(1957).
[64] Desai,M. N.,*Indian J. Appl. Chem.*,**33**(5),277 (1970).
[65] Horiguchi Katsuko et. al.,*J. Electrochem. Soc. Japan*, Oversea ed. **30**(6),(1962).
[66] "PB Report",12272,39 1945.
[67] Kubota,S. et al.,*J. Pharm. Soc. Japan*,**76**,801 (1956).
[68] 同[67],Nodzu,R. et al.,**79**,1378(1959).
[69] "PB Report",25623,257, 1946.
[70] Мазитова,Ф. Н.,Ж. Орг. Хим.,**3**(2). 520 1967.
[71] "PB Report",74197,610 1947.
[72] "PB Report"85172,242 1948.
[73] CS 130374(1970),Mardeka,C. et,al.
[74] FR 1321689(1963),Hort,Eugene V.
[75] Profft,E.,*Dtsch. Chem. Z.*,**2**,194(1950).
[76] Reasenberg,*J. R. et. al.*,*J. Am. Chem. Soc.*,**61**, 384(1939).
[77] Racson,J.,*Am. Chem. J.* **23**,24(1900).
[78] Lees,E. and Shedden,F.,*J. Chem. Soc.*,**83**,756 (1903).
[79] Railford,I,and Greider,C.,*J. Am. Chem. Soc.*,**46**, 432(1924).
[80] 同[79],Sheehan,J.,**70**,1665(1948).
[81] DE 49060(1889),(A. Leonhardt & Co).
[82] DE 44792(1888),Ges. F.,(Chem. Ind).
[83] DE 44002(1888),(BASF).
[84] "PB Report",25623,469 1946.
[85] Calm,A.,*Chem. Ber.*,**16**,2787(1883).
[86] DE 46896(1889),(BASF).
[87] DE 269542(1914),Pomerance,H.
[88] Udupa,K. et al.,*Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, **9**(6),419(1961).
[89] US 2198249(1938),(Du Pont).
[90] Weil,H. et al.,*Chem. Ber.*,**55**,2664(1922).
[91] US 2101749,2101750(1937),Norman,S.
[92] DE 205415(1908),Akt,Ges. F. and Anil. F.
[93] Harges,R.,*J. Am. Chem. Soc.*,**41**,273(1919).
[94] DE 449047(1925),Fricker,K.
[95] Fierz David,H.,*Helv. Chim. Acta*,**22**,94(1939).
[96] LeRossen,A. and Smith,E.,*J. Am. Chem. Soc.*,**70**, 2705(1948).
[97] Olson,V. and Feldman,H.,同[96],**59**,2003 (1937).
[98] US 3341587(1967),Duesel,B. F.
[99] Burckhalter,J.,*J. Am. Chem. Soc.*,**70**,1363 (1948).
[100] 同[99],Bradford,A. et al.,**49**,2856(1927).
[101] DE 187870(1907),Goldberg,I.
[102] "CIOS Report",XXIX-16,1945.
[103] "Kirk-Othmer",3rd. ed.,vol. 2,p. 422,1978.
[104] "Ullmanns,Encyklopädia der Technischen Chemie",4., Aufl.,Bd. 18,S. 227,Verlag Chemie,Weinheim,1979.

anjichun
氨基醇 Amino Alcohols 见链烷醇胺。

anjihuangsuan he anjihuangsuanyan

氨基磺酸和氨基磺酸盐　Sulfamic Acid and Sulfamates

施金昌　上海市化工局

1.　**氨基磺酸** …… 45
1.1.　物理性质 …… 45
1.2.　化学性质 …… 46
1.3.　生产方法 …… 48
1.3.1.　液相法 …… 48
1.3.2.　气相法 …… 48
1.4.　产品规格和分析测试方法 …… 49
1.5.　三废治理 …… 50
1.6.　安全、卫生、贮存和运输 …… 50
1.7.　用途 …… 50
2.　**氨基磺酸盐** …… 51
2.1.　性质 …… 51
2.2.　生产方法 …… 51
2.3.　用途 …… 52
参考文献 …… 54

1.　氨基磺酸

氨基磺酸（amidosulfuric acid；sulfamic acid）[5329-14-6]，H_2NSO_2OH，分子式NH_2SO_3H，分子量97.09。它是一种硫酸衍生物，又是一种重要的精细化学品。1936年Rose[1]用亚氨基磺酸铅和硫化氢反应首先制得。1878年Berglund[2]制得了较纯的氨基磺酸。本世纪30年代后期人们才开始重视工业化的试验研究[3,4]。由于氨基磺酸的应用范围日益扩大，至50年代，其工业化生产技术得到进一步开发。美国在60年代末70年代初首先实现工业化生产，规模为千吨级。

氨基磺酸的生产方法较多，有以液氨与三氧化硫或亚硫酸或硫酸盐为原料的氨化法；以氯磺酸与尿素为原料的氯磺化法[5]；以羟胺或丙酮肟与二氧化硫为原料的羟胺法；以发烟硫酸和尿素为原料的发烟硫酸法。具有工业化意义的为发烟硫酸法以及从三氧化硫出发的氨化法[6,7]二种。

生产氨基磺酸主要有美、日、联邦德国、英、法、苏联和印度等国，据报道美国杜邦公司和西欧诸国已停止生产。中国是在70年代开始试验研究，目前采用尿素、发烟硫酸为原料生产氨基磺酸，规模为千吨级，中国台湾也生产氨基磺酸。

1.1.　物理性质

氨基磺酸是一种白色斜方晶体，无味、无臭、不挥发、不吸潮，常温时很稳定，其性质可保持数年不变。氨基磺酸易溶于水、液氨和二甲基甲酰胺，在水溶液中呈强酸性，微溶于甲醇和乙醇，不溶于丙酮和乙醚。部分物理性质列于表1。氨基磺酸水溶液的pH值与浓度的关系列于表2（25℃）。

表1　氨基磺酸的物理性质[8,9,50]

性　质	数　值
熔点，℃	205
分解温度，℃	209
密度（25℃），g/cm³	2.126
折射率，（25±3℃）	
α	1.553
β	1.563
γ	1.568
电离常数（25℃）	0.101
生成热，kJ/mol	−685.90
溶解热，kJ/mol	19.00
溶解度，%（重量）	
℃，在水中	
0	12.80
20	17.57
40	22.77
60	27.06
80	32.01

续表

性　质	数　值
25℃，在甲酰胺中	0.1667
25℃，在甲醇中	0.0412
25℃，在乙醇中（2%的苯）	0.0167
25℃，在丙酮中	0.004
25℃，在乙醚中	0.0001
30℃，在不同浓度（%重量）硫酸中	
0.00	26.09
23.91	4.41
47.53	1.06
71.80	0.00
81.17	0.18
96.31	0.25
30℃，在21.1%发烟硫酸中	2.38

表2　氨基磺酸水溶液的pH值与浓度关系（25℃时）

pH	浓度，mol/L	pH	浓度，mol/L
1.00	0.41	0.10	1.18
0.75	0.50	0.05	1.41
0.50	0.63	0.01	2.02
0.25	0.87		

1.2. 化学性质[10]

氨基磺酸是比较强的酸，腐蚀性与其它酸如硫酸、硝酸和盐酸相比是较低的（见表3）。加入缓蚀剂后，还能够进一步降低腐蚀速率。

表3　在22±2℃时，金属在含3%（重量）酸水溶液中的相对腐蚀速率（氨基磺酸=1.0）

金　属	硫　酸	盐　酸
1010钢	2.6	4.2
铸铁	3.2	3.2
镀锌铁	63.0	迅速腐蚀
马口铁	81.0	23.0
304不锈钢	10.0	迅速腐蚀
锌	2.2	迅速腐蚀
铜	1.5	6.7
黄铜	1.5	2.8
青铜	4.0	7.0
铝	0.6	5.3

氨基磺酸是具有氨基和磺酸基双官能团的物质，能够和多种无机、有机化合物进行各种化学反应。

（1）分解反应　氨基磺酸在常温直至加热到熔点205℃前都很稳定，当加热到209℃时开始逐渐分解，继续加热至260℃，就分解为二氧化硫、三氧化硫、氢气、氮气和水等。

$$2HSO_3NH_2 \longrightarrow SO_2+SO_3+2H_2+N_2+H_2O$$

（2）水解反应　在室温下氨基磺酸水溶液很稳定，温度较高时则酸的溶液和铵盐都水解为硫酸盐，如果提高温度，降低pH值和增加浓度，水解速率则迅速增大。水解反应是放热反应，氨基磺酸的浓溶液在密闭贮槽或没有良好放空装置的容器内加热时，能产生相当大的内压而引起容器破裂，浓度为60%（重量）的氨基磺酸铵水溶液，在pH=5加热到200℃或在pH=2加热到130℃时，呈现急剧水解。然而，在具有良好放空装置容器内水解时，其危险性将减少到最低限度，因为60%（重量）的氨基磺酸铵溶液在107℃沸腾[11]。

水解反应的反应式如下：

$$HSO_3NH_2+H_2O \longrightarrow NH_4HSO_4$$

$$NH_4SO_3NH_2+H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

在不同条件下，氨基磺酸的水解速率列于表4。

表4　氨基磺酸在80℃时的水解情况[11]

时间，h	不同浓度时水解掉的重量百分比		
	1%	10%	30%
1	4.5	7.8	7.9
2	9.1	15.1	15.1
3.1	13.3		22.0
4.2		22.7	
5	16.9	28.3	27.5
6	20.6	34.3	32.8
7	24.2	39.5	37.5
8	27.3	43.7	

（3）与某些无机物的反应　氨基磺酸与金属、金属氧化物、碳酸盐和氢氧化物反应制得一系列的盐类。氨基碳酸与金属锌反应生成锌盐和氢气；在液氨溶液中，氨基磺酸例外地呈现出非单价酸的性质，例如与钠、钾反应时，氨基磺酸中的磺酸根的氢和氨基的一个氢被取代，生成双金属盐如$NaSO_3NHNa$ [83930-11-4] 等，与氧化铁反应生成铁盐和水；与碳酸钙反应生成钙盐、水和二

氧化碳；与氢氧化铵、氢氧化镍反应，生成铵盐、镍盐和水。

$$2HSO_3NH_2+Zn\longrightarrow Zn(SO_3NH_2)_2+H_2\uparrow$$
$$HSO_3NH_2+2Na\longrightarrow NaSO_3NHNa+H_2\uparrow$$
$$FeO+2HSO_3NH_2\longrightarrow Fe(SO_3NH_2)_2+H_2O$$
$$CaCO_3+2HSO_3NH_2\longrightarrow Ca(SO_3NH_2)_2+H_2O+CO_2$$
$$Ni(OH)_2+2HSO_3NH_2\longrightarrow Ni(SO_3NH_2)_2+H_2O$$
$$NH_4CH+HSO_3NH_2\longrightarrow NH_4SO_3NH_2+H_2O$$

(4) 与亚硝酸和硝酸反应　氨基磺酸与亚硝酸迅速进行等当量反应生成硫酸、水和氮气。该反应可用于亚硝酸根、盐和酯的定量分析[3,12]。氨基磺酸与浓硝酸反应生成硫酸、水和氧化亚氮[13~14]。

$$HSO_3NH_2+HNO_2\longrightarrow H_2SO_4+H_2O+N_2$$
$$HSO_3NH_2+HNO_3\longrightarrow H_2SO_4+H_2O+N_2O$$

(5) 与氧化剂反应　氨基磺酸与氯、溴和氯酸盐如氯酸钾反应生成硫酸、氮气；与次氯酸在低温时反应则生成 *N*-氯代氨基磺酸[17172-27-9]与 *N*,*N*-二氯代氨基磺酸[17085-87-9]。氨基磺酸钠与次氯酸钠反应生成 *N*-氯代氨基磺酸钠[13637-90-6]或 *N*,*N*-二氯代氨基磺酸钠[13637-67-7]和氢氧化钠。

$$KClO_3+2HSO_3NH_2\longrightarrow 2H_2SO_4+KCl+H_2O+N_2$$
$$HOCl+HSO_3NH_2\longrightarrow HSO_3NHCl+H_2O$$
$$2HOCl+HSO_3NH_2\longrightarrow HSO_3NCl_2+2H_2O$$
$$2NaOCl+NaSO_3NH_2\longrightarrow NaSO_3NCl_2+2NaOH$$

氨基磺酸不被铬酸、高锰酸和三氯化铁所氧化。

(6) 与亚硫酰氯反应　氨基磺酸与亚硫酰氯反应，生成氨基磺酰氯[7778-42-9]、氯化氢和二氧化硫。

$$HSO_3NH_2+SOCl_2\longrightarrow NH_2SO_2Cl+HCl+SO_2$$

(7) 与碘的金属化合物（钠、钾、铯或铷）反应　发生此类反应时，一价金属碘化物部分转化为三价金属碘化物。

$$2NH_2SO_3H+3CsI+H_2O\longrightarrow$$
$$CsI_3+Cs_2SO_4+(NH_4)_2SO_3$$

(8) 与硫酸钠反应

$$6NH_2SO_3H+5Na_2SO_4+15H_2O\longrightarrow$$
$$6HSO_3NH_2\cdot 5Na_2SO_4\cdot 15H_2O$$

(9) 与其它某些盐类的相互作用　氨基磺酸及其盐类有阻滞硫酸钡沉淀的作用；并能防止碱式银盐和汞盐的沉淀。已经有报道[15]，典型的双金属盐氨基磺酸钾银 KSO_3NHAg[15293-60-4]，溶液被加热时，金属慢慢地沉积在玻璃器皿壁上，形成镜面。

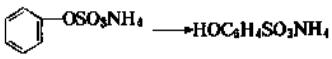
(10) 与有机化合物的反应

a. 氨基磺酸与羟基化合物的反应。氨基磺酸与伯醇反应生成烷基磺酸铵盐；与十二烷醇、十六烷醇、十八烷醇和其它高级醇反应，可制造表面活性剂（见表面活性剂和洗涤剂），也用于苯酚和苯酚-环氧乙烷缩合产物的硫酸盐化。在尿素或乙酰胺、吡啶等胺化物催化剂存在下，也能与仲醇发生反应；与叔醇则不能反应。

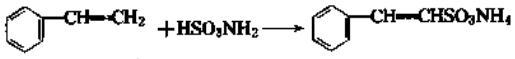
$$HSO_3NH_2+ROH\longrightarrow ROSO_2ONH_4$$

b. 氨基磺酸与苯甲酸、甲酚、二甲酚、萘酚、对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚、苯甲醚和苯乙醚发生磺化反应。氨基磺酸与这些物质反应生成的衍生物，大多以苯基硫酸铵作为中间产物，然后分子重排形成苯基磺酸盐。例如氨基磺酸与苯酚反应生成苯基磺酸铵：



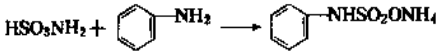


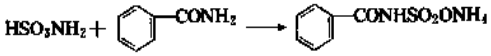
c. 对丙烯基茴香醚、苯乙烯和异黄樟脑等物质和氨基磺酸的反应生成物，类似于苯基衍生物，在不饱和支链上进行磺化反应。



d. 在某些条件下，氨基磺酸与伯、仲、叔胺反应生成氨基磺酸胺；与芳香胺反应生成苯亚胺基磺酸铵；与苯酰胺反应生成 *N*-苯酰磺酸铵[83930-12-5]。

$$HSO_3NH_2+RNH_2\longrightarrow RNH_2HOSO_2NH_2$$





e. 氨基磺酸与氨基磺酸铵反应生成亚氨基二磺酸铵[13597-84-1]，经水解得到氨基磺酸。

$$HSO_3NH_2+NH_2SO_3NH_4\longrightarrow NH(SO_2ONH_4)_2$$
$$NH(SO_2ONH_4)_2+H_2O\longrightarrow$$
$$HSO_3NH_2+(NH_4)_2SO_4$$

亚氨基二磺酸铵可以在高压下与氨合成氨基磺酸铵再进一步酸解得到氨基磺酸。

$$NH(SO_2ONH_2)_2+NH_3\longrightarrow 2NH_2SO_3NH_4$$
$$2NH_2SO_3NH_4+H_2SO_4\longrightarrow 2NH_2SO_3H+(NH_4)_2SO_4$$

f. 氨基磺酸或氨基磺酸铵与碳酸铵反应，使铵化合

物（液体或固体）脱水而生成腈类化合物[16]。

g. 氨基磺酸与其它化合物的反应，氨基磺酸能与脂肪酰基卤反应，而不饱和的化合物一般不易与之反应，并且收率低。氨基磺酸的 *N*-烷酰基和 *N*-环己酰基衍生物比较稳定；氨基磺酸的 *N*-芳酰基衍生物极不稳定，要得到这种物质，只能以盐的形态使之析出。纤维素以氨基磺酸进行硫酸化反应时，其降解程度比用硫酸来进行硫酸化为小[17]。在有机叔碱的存在下，氨基磺酰卤与纤维素反应，生成氨基磺酸纤维素酯（见纤维素衍生物）。氨基磺酸与其他有机化合物的反应，参见文献［18，19］。

1.3. 生产方法

氨基磺酸的生产，主要有液相法和气相法两种工艺路线。液相法以尿素与发烟硫酸为原料，气相法以氨与三氧化硫为原料。

1.3.1. 液相法

尿素与发烟硫酸反应，实质上是尿素与三氧化硫及硫酸反应。从理论上说化学反应分二步进行，第一步先形成尿素磺酸，第二步逸出二氧化碳形成氨基磺酸。

$$(NH_2)_2CO+SO_3 \longrightarrow HSO_3NHCONH_2$$

$$HSO_3NHCONH_2+H_2SO_4 \longrightarrow 2HSO_3NH_2+CO_2$$

液相法在实际生产中又分为三氧化硫过量法和硫酸过量法两种工艺路线。

在三氧化硫过量时，反应热通过三氧化硫气化而带走，最终得到颗粒状的氨基磺酸[20,21]。发烟硫酸中三氧化硫的浓度可以是45～48%，也可以高达79～82%，例如用60份尿素与467份的79%发烟硫酸反应，在搅拌下形成尿素磺酸的溶液。然后升温，从60℃升到80℃，形成氨基磺酸，产生二氧化碳，并蒸出多余的三氧化硫，收率约为理论值的88%，此法的优点是三氧化硫可以通过冷凝与用硫酸回收，没有废酸。缺点是使用高浓度的三氧化硫，凝固点高，为要防止堵塞管路，对设备要求较高。

在硫酸过量时，形成的氨基磺酸悬浮于硫酸中，通过加水稀释，滤去废酸，得到粉末状的氨基磺酸[22]。其物料比例为1份尿素同5.63份24.7%发烟硫酸，硫酸过量159.5%，三氧化硫过量4.2%，反应生成的混合物利用真空过滤或离心分离，再将固体粗品进行重结晶，所得精氨基磺酸为理论量的70%。滤液中通常含有0.3%的氨基磺酸和16%的酸性硫酸铵，废酸用于制造肥料，如磷肥或锌肥等，也用于金属酸洗等。这一反应速度较慢，又以过量硫酸为载体，反应热易被夹套或蛇管内的冷却水所移出，整个反应易于控制。因此，中国多数厂家采用这一生产方法。

每生产1t氨基磺酸原料消耗：尿素0.4t发烟硫酸2.2t。

若发烟硫酸用量增加，收率可达到86%[23]。图1为液相法生产氨基磺酸的二种工艺流程。

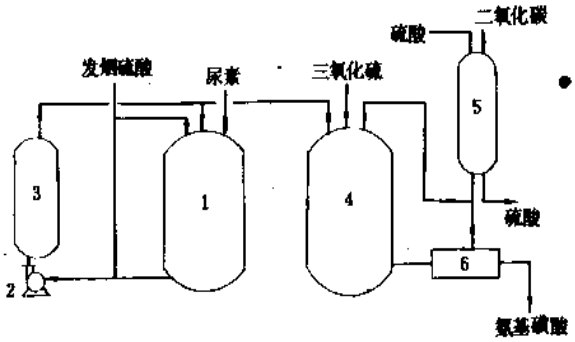


图1 （1）液相法生产氨基磺酸三氧化硫过量工艺流程
1—预反应器；2—泵；3—反应器；
4—反应器；5—吸收塔；6—蒸发器

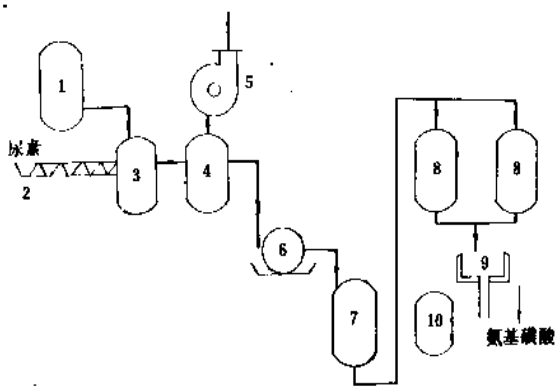


图1 （2）液相法生产氨基磺酸硫酸过量工艺流程
1—发烟硫酸槽；2—加料器；3—一反应器；4—二反应器；
5—排烟机；6—过滤器；7—调浆锅；8—结晶器；
9—离心机；10—母液槽

1.3.2. 气相法

三氧化硫、氨和硝酸或硫酸进行等当量反应，得到氨基磺酸。反应式如下：

$$3NH_3+2SO_3 \longrightarrow NH(SO_3NH_4)_2$$

$$NH(SO_3NH_4)_2+NH_3 \longrightarrow 2NH_2SO_3NH_4$$

$$2NH_2SO_3NH_4+HNO_3 \longrightarrow NH_2SO_3H+NH_4NO_3$$

或 $$2NH_2SO_3NH_4+H_2SO_4 \longrightarrow 2NH_2SO_3H+(NH_4)_2SO_4$$

本法是从氨和三氧化硫开始的，在常压下[24]，将这二种气态成分在外部冷却的反应室中反应，在氨过量的情况下，于温度为200～300℃时，产生亚氨基二磺酸铵

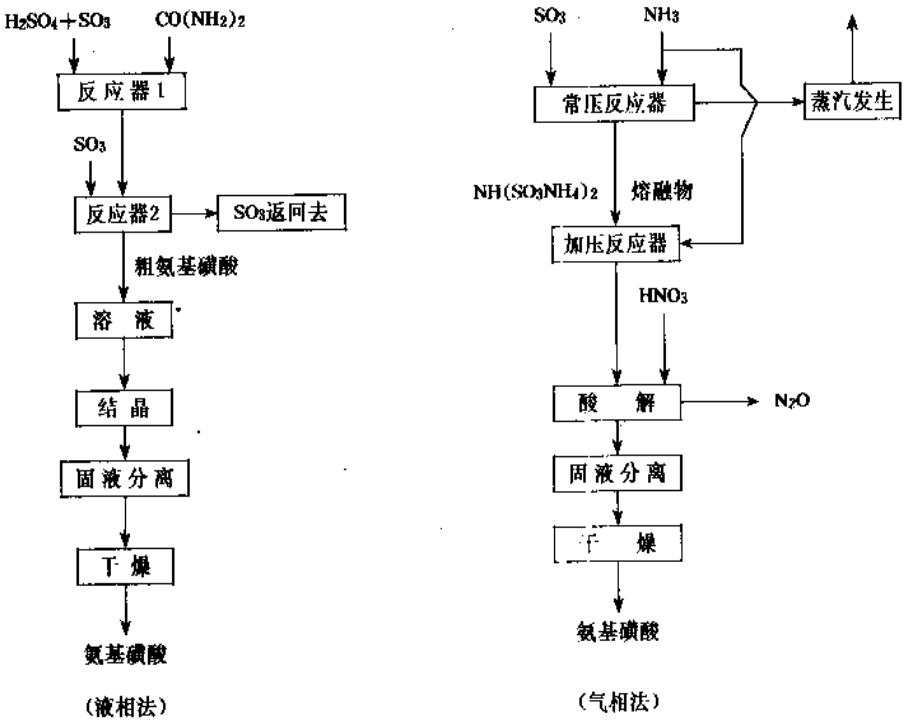


图 2　液相法和气相法制造氨基磺酸工艺流程的比较

和氨基磺酸铵的混合物，反应产物呈松散的白色粉末而析出，它被收集在反应室的底部，用螺旋输送器连续地导出。

反应产物含有约20～30%的氨基磺酸铵，通过加压氨解，制得含量为90%的氨基磺酸铵，进一步酸解为氨基磺酸[25]。

1970年，日本工业技术院东京试验所内田氏开发了加压法，由于操作条件苛刻，设备材质要求高，副产物较多，每生产1t氨基磺酸，副产8t硫酸铵，而且氨基磺酸粘附在反应器内壁需要经常清理，造成生产不能正常运转，虽然产品纯度可以达到99.5%，但是生产成本较高，目前已停产。

1979年以来，联邦德国在工业规模上以三氧化硫与氨反应制造氨基磺酸[26,27]。此时，二种反应组分在搅拌下被导入基本上是由氨基磺酸铵组成的熔融物中。反应热通过带搅拌的高压釜釜壁而导出，并可以生产蒸汽。选用搪玻璃的钢制容器作为反应器，反应温度为200～300℃而压力为0.6～1.6MPa时，三氧化硫与氨作用后析出液态的熔融反应产物(与常压法不同)，大约含88%的氨基磺酸铵。

与三氧化硫和氨的常压反应对比，本法允许用极小的单位反应体积，并且按三氧化硫计的收率较好，因而是一种经济的制造氨基磺酸的方法。为了制得氨基磺酸，必须在第二步中，用一种强无机酸作用于由三氧化硫和氨反应得到的产物[28,29]。例如用60%硝酸，则析出在酸中难溶的氨基磺酸，而硫酸铵和硫酸氢铵则进入溶液中。在制得纯粹氨基磺酸的反应条件下，作为副产物而生成的是极纯的氧化亚氮。生成的氨基磺酸被连续地离心分离出来，用硝酸洗涤，最后干燥，得到97～98%的工业级氨基磺酸。反应产物的分解也可用硫酸进行[30]。但是，在硫酸溶液中生成组成为$NH_2SO_3H \cdot (NH_4)_2SO_4$的化合物，因而有必要再用水重结晶一次，以便得到纯粹的氨基磺酸。图2是气相和液相法的流程比较。

1.4.　产品规格和分析测试方法

目前中国生产的氨基磺酸，工业品质量规格只有纯度≥98%等几项企业标准。

国际上氨基磺酸产品，根据不同要求定有不同的规格，美国杜邦公司报道的产品规格与实际分析结果列于表5[31]。

表5　工业级氨基磺酸规格和分析

性质 %(重量)	规格		抽样分析	
	晶状	颗粒	晶状	颗粒
氨基磺酸含量	≥99.5	≥91.0	≥99.7	99.2
硫酸盐	≤0.42		0.20	
铁	≤0.01		0.001	

续表

性质 %(重量)	规格		抽样分析	
	晶状	颗粒	晶状	颗粒
不溶物	≤0.02		0.001	
水分	≤0.10		0.04	
硫酸氢铵				3.5
硫酸				3.5
尿素				0.1
镁				0.15
二氧化硫				0.2
色泽			白	灰白
粒度分析(美国筛网)				
2mm(10目)		≤1.0		微量
1.2~2mm(10~16目)	≤3.0			
0.15mm(100目)		≤15.0		4.2
表观密度 kg/m³			约1200	约1120

分析方法采用化学法，其原理是利用氨基磺酸与亚硝酸钠迅速进行等当量反应。淀粉作指示剂，以碘化钾滴定剩余的亚硝酸钠。这是一个分析氨基磺酸及其盐类的典型方法。

$$HSO_3NH_2+NaNO_2 \longrightarrow NaHSO_4+H_2O+N_2$$

$$2NaNO_2+2KI+2H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4+2NO+2H_2O+I_2+Na_2SO_4$$

氨基磺酸含量 W 测定按下列公式计算。

$$W\%=\frac{V\cdot C\cdot 0.0971}{G}$$

式中 V——耗用亚硝酸钠标准溶液的体积，毫升；

C——亚硝酸钠标准溶液的浓度，$1N$；

0.0971——氨基磺酸毫克当量；

G——试样重量，g。

1.5. 三废治理

在硫酸过量的生产方法中，氨基磺酸生产用水是多次利用的，重结晶前加入净水，通过加热溶解、冷却结晶，滤出的母液，部分再用于溶解，部分用于稀释反应悬浮液，将100%的硫酸稀释到70%，使氨基磺酸的溶解度降低到最低，通过过滤或离心分离得到粗品，废酸部分用作制造磷肥，还可和硫酸厂中转窑干旋风除尘灰料制造锌肥，也可用于处理甲酸钠，制造甲酸及其它酯类。反应过程中产生的二氧化碳排入大气。

气相法使用强无机酸酸解制氨基磺酸。若用硫酸酸解，离心机分离排出的硫酸用作制造磷肥或锌氮微量元素肥料；若用硝酸分解，离心机分离排出的废硝酸可用作制造其它化学品，如氧化铁颜料等。氨基磺酸用水重结晶后，用离心机分离排出的废酸水用来制造硝酸铵等。

1.6. 安全、卫生、贮存和运输

高纯度氨基磺酸的化学性质较稳定，对皮肤有刺激作用，若接触皮肤要用大量清水冲洗。要避免与眼睛接触，一旦接触眼睛，立即用大量清水冲洗，至少15min，并应向医生咨询。任何人一旦误服氨基磺酸时，应该立即饮服大量清水，送医院治疗，不得用催吐办法处理。

本品不着火、不冒烟、不爆炸，常温时不分解，长期贮存不变质，运输安全。

氨基磺酸成品每袋25kg，色装袋采用聚丙烯编织袋，里边衬聚乙烯薄膜袋。

60年代，美国农业部允许氨基磺酸用作肉类、家禽、兔肉、蛋品等车间的酸性消毒剂（见消毒剂和防腐剂）。但使用时食品及包装材料应移出或仔细覆盖。用过后所有表面要用饮用水冲洗。美国食品及药物管理局也允许其用于食品包装纸[32]。经过一段时间实际使用和测试证明，氨基磺酸在正确使用下是安全的，可以作为人类食品非直接添加剂使用[33]。

氨基磺酸及其水溶液能够灼伤眼睛，刺激鼻子、喉咙和皮肤。操作和使用的职工，应该穿戴防护眼镜、工作服、工作帽和橡胶手套等防护用品，避免呼吸粉尘，生产车间应该有适当的通风设施。

毒性数据如下：大白鼠口服 LD_{50} 1600mg/kg，小白鼠 LD_{50} 3100mg/kg。

1.7. 用途

(1) 金属工业生产设备的清洗剂 氨基磺酸是一种不挥发的固体无机酸，易于运输，贮藏、使用和包装。它还是溶于水的一种强酸，对金属的腐蚀比其它无机酸小[23]，适用于金属清洗，除去金属表面的氧化层，能有效的溶解硬水垢，它和许多沉淀迅速发生反应，形成极易溶于水的化合物。这种性质能够促进洗涤，并限制溶解的固体再沉淀；此外，氨基磺酸不挥发、不含氯根，其水溶液不会产生令人厌恶的腐蚀性烟雾，因此能够除去热交换器、蒸发器、冷凝器、贮槽、工业锅炉和生活锅炉[34]等设备管道的水垢；在化工、油田、船舶、造纸、食品加工、酿酒行业等一些设备及空调、各种家用设备都用作清洗剂。

(2) 纸浆的漂白剂（见漂白和漂白剂） 在氯化漂白或次氯酸盐漂白阶段，加入氨基磺酸有利于减少由于工艺过程的高温或低pH值所造成的纤维降解、机械强度的降低。通过工艺过程不同温度和pH值的优选，提高效率，增加生产，节约原料[35,36]。通过加氨基磺酸所制得的纸浆加工成纸以后具有经久不泛黄的特点。

(3) 氯的载体与稳定剂　氨基磺酸和次氯酸反应生成 *N*-氯代氨基磺酸，此时的氯仍然是活泼的，但比次氯酸态更为稳定。工业上对此感到兴趣的是造纸厂的氯化水系统。

$$HOCl+NH_2SO_3H \longrightarrow NHClSO_3H+H_2O$$

(4) 制造染料、颜料　氨基磺酸用于制造染料、颜料过程，例如重氮化反应中用以除去过量的亚硝酸盐。也可除去烟草中的亚硝酸盐。用于清除锅炉废水中的亚硝酸盐时[37]，能减少水的消耗，缩短周期，减少致癌物质的排放。

$$NO_2^- + HSO_3NH_2 \longrightarrow HSO_4^- + H_2O + N_2$$

(5) 调节 pH 值　某些染料生产用氨基磺酸调节 pH 值。在其它许多生产系统中，常使用氨基磺酸来降低 pH 值。所产生的低 pH 值能保持在高温的情况下，而不会产生令人厌恶的烟雾。用于有害废水 pH 值的调节，不会堵塞管道[38]。

(6) 磺化剂（见磺化）　氨基磺酸可以认为是氨和三氧化硫的络合物，而在工业上一直以无水状态使用。例如与一元伯醇、仲醇、多元醇、不饱和醇、苯酚以及酚基环氧乙烷进行磺化反应得到缩合物。尤其是 $C_{10\sim16}$烷醇经过磺化，可作表面活性剂，具有易于使生物降解，减少环境污染的优点。

氨基磺酸最有名应用是作为氨基磺化剂(见磺化)用于合成环己基氨基磺酸钠盐（钙盐、有机衍生物），这是一种甜味剂。

(7) 电镀　使用氨基磺酸能使电镀质量提高，周期缩短，还可用于铝的阴极氧化染色。

(8) 阻燃剂　氨基磺酸可用作纸张、纤维和木材的阻燃剂[38]。一般和其它的阻燃剂混合使用，效果更好（见阻燃剂）。

(9) 消毒剂　氨基磺酸用作猪肉兔肉类、家禽、蛋品等加工车间的酸性消毒剂。经氨基磺酸处理的既能消毒又能阻燃的纸可用于食品包装。

(10) 催化剂[7]　氨基磺酸广泛用作催化剂，特别是在聚合反应中。例如用于异戊二烯、氨基树脂预聚合物（由三聚氰胺、尿素和甲醛合成）。

氨基磺酸也广泛用作有机反应的催化剂，多数用在工业生产上，例如用于羧酸的催化酯化反应，芳香醛氧化为羧酸的反应，次氯酸钠对羰基酰胺的脱羧基化作用制取胺类的反应，从蒽醌羧酸合成蒽醌羧基酰胺的反应，顺丁烯二酸异构化为反丁烯二酸的反应，ε-己内酯和氢氧化铵合成己内酰胺的反应，嘌呤（尿杂环）与糖类的缩合作用和纤维素的醋酸化反应。氨基磺酸盐和硼酸盐催化剂共同作用能增加咔唑和己糖醛酸反应的灵敏性与选择性。叔丁基氨基磺酸铵常用于橡胶的硫化。

(11)其它　氨基磺酸还可用于制造一系列具有选择性的除草剂（见除草剂）；用作三氧化硫的稳定剂；化学反应中的交联剂；电玉粉等的固化剂等。

2. 氨基磺酸盐

2.1. 性　质

氨基磺酸与适当的金属氧化物、氢氧化物和碳酸盐反应，生成氨基磺酸盐，也可看作氨基磺酸的用途之一。

氨基磺酸与氢氧化钠反应，近似的中和热为 −54.61kJ/mol，在 26～30℃时与氢氧化铵反应的中和热为 −47.83kJ/mol。从弱碱性物质制取氨基磺酸盐形成酸性溶液，从强碱物质制取氨基磺酸盐形成中性溶液。5%（重量）的氨基磺酸铵的水溶液 pH 值为 5.2。结晶形氨基磺酸铵在相对湿度为 70%或更高时，易于潮解。氨基磺酸铵和氨基磺酸钾在加热到一定温度时，释放出氨气，生成相应的亚氨基二磺酸盐[13]。除碱式汞盐外，无机氨基磺酸盐极易溶于水。氨基磺酸盐 25℃时在水中的相对溶解度列于表 6。

表 6　一些无机氨基磺酸盐在水中的相对溶解度，g/100g 水

名　称	数　值	名　称	数　值
氨基磺酸铵	103	氨基磺酸钡	34.2
氨基磺酸钠	106	氨基磺酸锌	115
氨基磺酸镁	119	氨基磺酸铅	218
氨基磺酸钙	67		

氨基磺酸的碱金属盐，在中性或碱性溶液中，甚至达到沸腾温度，都是稳定的。其它氨基磺酸金属盐的化学和电化学性质见参考文献[39]。氨基磺酸盐与硫氰酸酯反应生成肌类[40]。氨基磺酸盐与醛类反应形成加成产物，这些物质在中性或微碱性溶液中也是稳定的，而在酸性和强碱性溶液中易水解。氨基磺酸钙与甲醛反应形成晶体二甲羟基亚氨基磺酸钙 $Ca(O_3SNHCH_2OH)_2$ [82770-57-8]。

工业上最重要的氨基磺酸盐是氨基磺酸铵[22,41~43]，工业规格含量>99%（重量），其工业制法有多种，分述如下。

2.2. 生产方法

(1) 氨基磺酸和氨中和制造法

$$NH_2SO_3H+NH_3 \longrightarrow NH_4SO_3NH_2$$

在常温下，氨基磺酸铵饱和溶液，加入氨基磺酸，进行混合，一面通气氨，一面冷却，反应制成氨基磺酸铵

浓溶液，经加热蒸发浓缩，通过结晶器冷却析出晶体，再进行液-固离心分离，得到成品，母液返回工艺系统循环使用[44]。

(2) 三氧化硫和氨直接制造法

$$SO_3+2NH_3\longrightarrow NH_2SO_3NH_4$$

$$SO_3+2NH_3\longrightarrow \tfrac{1}{2}NH(SO_3NH_4)_2+\tfrac{1}{2}NH_3$$

两个反应比较，更容易生成亚氨基二磺酸铵，若用过量的氨增大氨在空气中的分压和有少量空气存在的话，就会增加氨基磺酸铵的生成量。但是在完全不含空气的状态下，即使三氧化硫和氨反应，生成含有40%的氨基磺酸铵也是困难的。对于这样一个放热反应来说，如果空气存在量少，难以分散和去除反应热。

(3) 三氧化硫添加物与氨反应法

$$X\cdot SO_3+2NH_3\longrightarrow NH_4SO_3NH_2+X$$

添加物X为硫酸钾、二甲苯胺、二甲苯、盐酸和吡啶等物质。

$$K_2SO_4\cdot SO_3+2NH_3\longrightarrow NH_4SO_3NH_2+K_2SO_4$$

$$O(CH_2CH_2)_2O\cdot SO_3+2NH_3\longrightarrow NH_4SO_3NH_2+O(CH_2CH_2)_2O$$

$$HCl\cdot SO_3+3NH_3\longrightarrow NH_4SO_3NH_2+NH_4Cl$$

氨基磺酸铵的收率高低，随添加在三氧化硫中的物质种类、反应温度的不同而不同，副产物亚氨基二磺酸铵和硫酸铵的生成量，也随之而变化。

发烟硫酸和液氨反应制造氨基磺酸铵，也属于硫酸添加在三氧化硫中的方法，工业生产常采用此法。

$$H_2SO_4\cdot SO_3+NH_3\longrightarrow NH_4SO_3NH_2+(NH_4)_2SO_4$$

(4) 亚氨基二磺酸铵加氨分解反应法

$$NH(SO_3NH_4)_2+NH_3\longrightarrow 2NH_2SO_3NH_4+10.42kJ/mol$$

三氧化硫气体和氨气分别送入合成塔，反应制取亚氨基二磺酸铵，并收集在袋滤器里（使用制造氨基磺酸的现成装置），把该产物送到浆料调节槽Ⅰ中，并作热载体进行加热。充分混合，成为熔融状态的亚氨基二磺酸铵，用泵从浆料槽Ⅱ（与调节槽Ⅰ相通）连续送入管式反应器，同时用泵把氨气送入同一反应器，进行反应，在反应温度220～240℃、压力0.3～0.5MPa条件下，气液两相充分接触时，反应速度是极快的，短时间内就几乎达到平衡，给以必要的停留时间后，反应生成物经气液分离器，连续导出，必要时作为载体返回调节槽，其它的经计量器作固体粉状成品包装，必要时全部进行粉碎后包装。

水解法与氨解法的不同点在于加水分解反应生成等摩尔的氨基磺酸铵和硫酸铵；加氨分解反应全部转化为氨基磺酸铵，收率高，几乎不生成硫酸铵，不需要麻烦的分离硫酸铵的操作，直接得到固体的氨基磺酸铵，粗制品不需精制或只经粉碎就能用作无选择性的除草剂和阻燃剂。

2.3. 用 途

氨基磺酸铵可用作纤维织物如防护服、窗帘、装饰布、装璜材料、地毯、被单和纸张的阻燃剂。与其它的阻燃剂如磷酸铵比较，织物的手感柔软、外观不变，特别在恶劣条件下，其强度几乎不变，比较耐洗涤、曝晒。实际使用过程中，氨基磺酸铵作为基础原料，往往与其它阻燃剂混合配制成为复合阻燃剂使用[45]，效果更好。氨基磺酸铵用作森林的除草剂[46]，去一般杂草、多年生杂草，对木质杂草特别有效。但要防止在木本植物上使用，因为木本植物的茎和叶从其根部吸收氨基磺酸铵，与雨水结合成为氨基磺酸，植物的叶绿素被酸性化，破坏细胞组织，使之枯死或抑制生长。氨基磺酸铵还用作低压铝电解电容驱动电解液[47]。此处乙二醇作为基本溶剂，氨基磺酸铵为主溶质，在长期高温负荷下，电容变化率变化小，其特性不变，能延长使用寿命达到2000h。

氨基磺酸钴、铜和镍盐与低碳脂肪醛反应，形成组成稳定的化合物，是高级的电镀材料[41]，尤以氨基磺酸镍为最佳。氨基磺酸镍较硫酸镍溶解度大，可用较高的电流密度，电镀速度快，镀层粘附力大，质量好，是后者不可代替的。氨基磺酸镍也用于镍币的制造。

氨基磺酸亚铁用于核燃料加工[48]，某些氨基磺酸有机胺盐处理纸张和纺织物会带来柔软性[49]，一些氨基磺酸盐的熔点、用途和CAS登录号列于表7。

表7 一些氨基磺酸盐的熔点用途和CAS登录号

化合物名称	CAS登录号	熔点℃	用 途	文 献
铵盐 $NH_4SO_3NH_2$	[7773 06 0]	128	阻燃剂除草剂	[50]
镍盐 $Ni(SO_3NH_2)_2\cdot 4H_2O$	[13770-89-3]	125	电镀	[50,53]
铬盐 $Cr(SO_3NH_2)_3\cdot 4H_2O$			电镀	
钴盐 $Co(SO_3NH_2)_2\cdot 2H_2O$	[14017-41-5]		电镀	[50,52]

续表

化合物名称	CAS 登录号	熔点 ℃	用　途	文　献
铜盐 $Cu(SO_3NH_2)_2 \cdot 2H_2O$	[14017-38-0]	184	电镀	[16,50,52~54]
锌盐 $Zn(SO_3NH_2)_2 \cdot 2H_2O$	[13770-90-6]	195	电镀稳定剂	[50]
钙盐 $Ca(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$	[13770-92-8]	200	治麦锈病、甜味剂	[50]
铝盐 $Al(SO_3NH_2)_3 \cdot 18H_2O$	[10101-13-0]	250	收敛剂	[50,2]
钡盐 $Ba(SO_3NH_2)_2$	[13770-86-0]	>300		[16,50,51]
镉盐 $Cd(SO_3NH_2)_2$	[14017-36-8]			[50]
亚铁盐 $Fe(SO_3NH_2)_2 \cdot xH_2O$	[14017-39-1]		原子能工业	[13,48,50]
铅盐 $Pb(SO_3NH_2)_4$	[32849-69-7]			[16,50,52]
锂盐 $LiSO_3NH_2$	[21856-68-8]			[50]
镁盐 $Mg(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$	[13770-91-7]	90		[50,55]
锰盐 $Mn(SO_3NH_2)_2$	[83929-95-7]			[50]
钾盐 KSO_3NH_2	[13823-50-2]	211	杀虫剂	[50]
银盐 $AgSO_3NH_2$	[14325-99-6]			[13,15,16,50,51,56]
钠盐 $NaSO_3NH_2$	[13845-18-6]	250	杀菌剂	[50]
锶盐 Sr $(SO_3NH_2)_2$	[83929-96-8]			[50]
铊盐 Tl $(SO_3NH_2)_3$	[21856-70-2]			[50]
苯胺盐 $C_6H_5NH_2 \cdot HSO_3NH_2$	[10310-62-0]	155		[40, 53, 56~58]
正戊胺盐 $C_5H_{11}NH_2 \cdot HSO_3NH_2$	[82323-98-6]	136		[57]
羟胺盐 $HONH_2 \cdot HSO_3NH_2$	[82324-00-3]			[13, 40]
苄胺盐 $C_6H_5CH_2NH_2 \cdot HSO_3NH_2$	[82323-99-7]			[59]
三甲胺盐 $(CH_3)_3N \cdot HSO_3NH_2$	[6427-17-4]			[55]
联胺盐 $NH_2NH_2 \cdot HSO_3NH_2$	[39935-03-0]			[2, 13, 52, 57]
α-萘胺盐 $C_{10}H_7NH_2 \cdot HSO_3NH_2$	[83929-97-9]			[56~58]
β-萘胺盐 $C_{10}H_7NH_2 \cdot HSO_3NH_2$	[83929-98-0]			[56~58]
吡啶盐 $C_5H_5NH \cdot HSO_3NH_2$		79		

续表

化合物名称	CAS 登录号	熔点 ℃	用 途	文 献
哌啶盐 $C_5H_{10}NH \cdot HSO_3NH_2$	[82324-01-4]			[60]
对甲苯胺盐 $C_6H_4CH_3NH_2 \cdot HSO_3NH_2$	[68734-85-0]			[56, 57]
双环胺盐 $(C_6H_{11})_2NH_2 \cdot HSO_3NH_2$		160		
乙二胺盐 $H_2N(CH_2)_2NH_2 \cdot HSO_3NH_2$		157		
苯肼盐 $C_6H_5\text{-}H \cdot NHSO_3NH_2$				
双氧铀盐 $UO_2(HSO_3NH_2)_2$	[82783-83-3]			[50]

参考文献

[1] Rose, H., *Pogg. Anal.*, **33**, 235(1834); **42**, 415(1837); **61**, 379(1844).

[2] Berglund, E., *Ber.*, **9**, 1896(1876).

[3] Baumgarten, P. and Marggraff, I., *Ber.*, **63**, 1019(1930).

[4] Baumgarten, P., *Ber.*, **69**, 1929(1936); US 2102350 (1937), Baungarten, P. (Du Pont).

[5] "The Merck Index", 9th ed., Merck & Co., Inc., 8712, 1976.

[6] Audrieth, L. F., Sveda, M., Sisles, H. H. and Butler, M. J., *Chem. Rev.*, **26**, 49～94(1940); GB 1062329(1964), Sowerby, A. (Marchon Products).

[7] Benson, G. Anthony and Spillane, William, *J. Chem. Rev.*, **80** (2), 151～189(1980).

[8] Donnay, J. and Ondik, H., "Crystal Data Determinative Tables", vol, 2, 3rd ed., pp. 0～202, U. S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Joint Committee on Powder Standards, Washington, D. C., 1975.

[9] Cameron, A. and Duncanson, F., *Acta Crystalloyr.*, (1332), 1563(1976); Sears, P. G. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35** 2087(1973); Cupery, M. E., *Ind. Eng. Chem.*, , **30**, 627 (June, 1938).

[10] Kurtz, J. and Farrar, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6057 (1969); Nash, G., *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 271(1968).

[11] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 21, p. 951, 1983.

[12] Hahn, F. L. and Baumgarten, P., *Ber.*, **63**, 3028 (1930).

[13] Divers, E. and Haga, T., *J. Chem. Soc.*, **69**, 1634 (1896).

[14] Ephraim, F. and Lasocky, E., *Ber.*, **44**, 395(1911); Baumgarten, P., *Ber.*, **71**, 80(1938).

[15] K. Hofmann et al., *Ber.*, **45**, 1731(1912).

[16] Boivin, J., *Can. J. Res. Sect.*, **B 28**, 671(1950).

[17] Carton, W. N., *Anal. Chem.*, **23**, 1016(1951); Dietz, H. et al., *Agric. News Lett.*, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., **9**, 35(1941).

[18] Andrieth, L, Sveda M, Sisler, H. and Butler, M., *Chem. Rev.* **26**, 49(1940).

[19] Andersen, K., "Comprehensive Organic Chemistry", vol. 3, p. 363, Pergamon Press, Oxford, 1979.

[20] US 2851336(1958), Ernest, J. T. (du Pont de Nemours & Co., Inc.); US 2880064(1959), Harbaugh, M. and Pierce, G. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[21] US 3651551(1962), Henry, J. F. (Olin Mathieson Chemical Corporation); BP 1068942(1963), Morris, W. H. (Secretary of State for Defence).

[22] GB 1062329(1965), Swoerby, A. E. (Marchon Products LTD).

[23] [日]硫酸协会编辑委员会, 张弦译, 《硫酸手册》, 547 页, 化学工业出版社, 北京, 1977 年。

[24] DE 903571(1954), (Hoechst).

[25] US 3484193(1969), (Toyo Koatsu).

[26] DE 1915723(1969), Hofmeister, H. (Hoechst); DAS 2710399(1976).

[27] DE 2738709(1979), Graeser, Reinhold(Hoechst).

[28] DE 2637948(1976), Graeserand, R. et al. (Hoechst).

[29] DE 2106019(1971), Graeserand, R. et al. (Hoechst).

[30] DE 562738(1932)(IG Frabenind).

[31] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 21, p. 955, 1983.

[32] "NIOSH 1979 Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", vol. 2, p. 286, U. S. Department of Health and Human Services, Washington, D. C.

[33] "List of Chemical Compounds Authorized for Use in the Meat and Poultry Inspection Program", MPI-8. U. S. Department of Agriculture, Washington, D. C., March 1977; Code of Federal Regulations(FDA), 21 CFR 182. 90; 21 CFR 176. 170(a)(2); 38 CFR 11077.

[34] 公開特許公報 昭 61-20750(1986), 堀口道彦, 土地常夫(大阪株式会社); 伊藤一郎, 水口桂一(栗田工業株式会社).

[35] Tohar, R., *TAPPI*(47), 688(1964); US 3308012(1967), Tohar, R. (du Pont).

[36] US 3177111(1965), Larson, L. (Weyerhaeuser).

[37] 公開特許公報 昭 54-128470(1979), 小林敬三(栗田化洗株式会社).

[38] 公開特許公報 昭 61-124697; 昭 61-124698(1986), 高橋良次, 井上幸次(チッソ株式会社).

[39] Tubertini,O. et al. ,*Ann. Chim.* ,57,555(Rome)(1967); Piontelli,R. et al. ,*Electrochim. Met.* ,3(1);42(4),(1968); 2(2),141(1967);Lavecchia,A. ,*Electrochim. Met.* 3(1), 71(1968);"Symposium on Sulfamic Acid and Its Electrometallurgic Applications"(Proceedings), Polytechnic School of Milan,Milan,Italy,May 25,1966.

[40] GB 565040(1932),Brodersen,K. and Quaedvlieg,M. (I. G. Farben).

[41] スルファミン酸アンモニウムの製造,伊藤幸夫, 高圧ガス,5(3),509～518(1968).

[42] GB 1915723(1969),Hofmeister,H. (Hoechst); GB 2850903(1978),Muenster,G. (Hoechst).

[43] 特許出願公告 昭 44-287387(1969),山口八郎(日東化学工業株式会社).

[44] US 2487480(1949),Rohrmann,G. (E. I. du Pont de Nemours & Co. ,Inc.).

[45] US 2723212(1955),Aarons,R. and Wilson,P. (E. I. du Pont de Nemours & Co. ,Inc.).

[46] US 2277744(1942),Cupery,M. and Tanberg,A. (E. I. du Pont de Nemours & Co. ,Inc.);US 2368274(1945), Torley,R. (American Cyanmid);US 2709648(1955), Ryker,M. and Wolf P. (E. I. du Pont de Nemours & Co. ,Inc.).

[47] 公開特許公報 昭 61-201413(1977),宮崎正,鹿熊健二 (三洋電機株式会社).

[48] Bibler,N. ,*Nucl. Technol.* ,34(1977);Gray,L. ,*Nucl. Technol.* ,40(1978);Walser,R. ,"U. S. Atomic Energy Commission Report",ARH-SA-69,1970.

[49] Blakemore, F. , *Am. Paper Converter*, 23(6),29(1949); US 2526462(1950),Edelstein,O. (Pond Lily).

[50] 张建秋,化学世界,25(4),147～149(1984);Berglund, E. ,*Bull. Soc. Chim.* ,29,422(1978);*Lunds Univ. Acta* 13,4 (1875).

[51] Eitner,P. ,*Ber.* ,26,2836(1892).

[52] Paal,C. and Kretschmer,F. ,*Ber.* ,27,1241(1894).

[53] Cattegari,A. ,*Gazzetta*,36(2),63(1906).

[54] Delepine,M. and Demars,R. ,*Bull. Sci Pharmacol.* ,28,14 (1922).

[55] Thies,G. ,"Dissertation",Frederick-Wilhelms University, Berlin,1935.

[56] Quilico,A. ,*Gazz. Chim. Ital.* ,56,620(1926).

[57] Paal,C. and Janicke,H. ,*Ber.* ,28,3160(1895);Paal,C. and Daybeck,S. ,*Ber.* ,30,880(1897).

[58] Paal,C. ,*Ber.* ,34,2748(1901).

[59] Paal,C. and Lowitsch,L. ,*Ber.* , 30,869(1897).

[60] Paal,C. and Hubaleck,M. ,*Ber.* ,34,2757(1901).

anjihuangsuanyan

氨基磺酸盐 Sulfamates

见氨基磺酸和氨基磺酸盐。

anjinaifen

氨基萘酚 Aminonaphthols

见萘衍生物。

anjishuzhi yu suliao

氨基树脂与塑料　Amino Resins and Plastics

刘仁孝　上海天山塑料厂

1. **物理性质** …… 58
2. **化学性质** …… 58
3. **树脂的制造方法** …… 59
3.1. 原料 …… 59
3.2. 反应原理 …… 59
3.3. 生产过程 …… 60
3.3.1. 间歇式生产过程 …… 60
3.3.2. 连续式生产过程 …… 62
4. **树脂类别和其性能** …… 63
4.1. 脲醛树脂 …… 63
4.1.1. 单一的脲甲醛树脂 …… 63
4.1.2. 混合缩聚物 …… 63
4.1.3. 尿素和其它醛类的缩聚物 …… 64
4.1.4. 尿素衍生物生成的树脂 …… 64
4.1.5. 改性脲醛树脂 …… 64
4.2. 三聚氰胺甲醛树脂 …… 65
4.2.1. 未改性的三聚氰胺甲醛树脂 …… 65
4.2.2. 改性三聚氰胺甲醛树脂 …… 65
4.3. 氨基甲酸酯甲醛树脂 …… 65
4.4. 氰胺和双氰胺甲醛树脂 …… 65
4.5. 磺酰胺甲醛树脂 …… 65
4.6. 苯胺甲醛树脂 …… 65
5. **经济概况** …… 66
6. **应用** …… 66
6.1. 木材加工业用的树脂胶 …… 66
6.2. 模塑料 …… 66
6.3. 浸渍树脂 …… 67
6.4. 表面涂层的原料 …… 67
6.5. 纸张处理剂 …… 67
6.6. 织物处理剂 …… 67
6.7. 皮革处理剂 …… 67
7. **模塑料的制造和加工** …… 68
7.1. 原料 …… 68
7.2. 制造方法 …… 68
7.3. 加工方法 …… 69
8. **环境保护** …… 69
9. **分析测试** …… 70
10. **贮存和运输** …… 70
参考文献 …… 70

羟基化合物与氨基、亚氨基、酰胺基化合物进行缩聚反应释出水而生成的物质总称为氨基树脂。该生成物在交联固化之前的主要组成是羟甲基的低聚物，也称之为预聚体。

生产氨基树脂所用的原料通常是以价格低廉、货源充足的甲醛［50-00-0］、尿素［57-13-6］及三聚氰胺［108-78-1］为主，这些原料均可由现代化工厂大规模生产。氨基树脂在工业生产方面已得到多方面的应用。

氨基树脂的发展历史由其两种主要原料（尿素和甲醛）合成的脲甲醛树脂（又称脲醛树脂）［9011-05-6］开始。虽然尿素早在1824年已由F. Wöhler合成，而甲醛早在1859年已由A. 布特列洛夫（Бутлеров）合成，但在1880年前尚未见有对氨基树脂的研究报道。直至1884年和1887年才由B. Tollens和C. Goldschmidt分别报道了由尿素和甲醛反应所得的产品，而至1908年才对氨基树脂的基础化学有所阐述[1]。

1921年F. Pollack和K. Ripper合成了一种清澈透明的材料，名之为"Pollopas"，该物质虽未能取得实用价值，却导致了一系列的研究试验从而推动了氨基树脂的发展。第一个商品化的氨基树脂是在1924年由英国氰氨公司（Cyanamid of Great Britain Ltd.）的E. C. Rossiter制成的，他们在1925年推出的模塑料直至今天尚在应用。

三聚氰胺甲醛树脂［9003-08-1］于1935年在德国由Henkel提出[2]，其性能近似但优于脲甲醛树脂，例如，这类树脂在交联固化后有很好的化学稳定性。

以三聚氰胺甲醛和脲甲醛两种树脂共混生成的氨基

树脂系列产品可以有多种用途，它的成本较低，性能较好，因而得到普遍的采用。

中国的氨基树脂是从1957年开始进入工业化生产的，最早进入商品市场的是氨基模塑物，由上海天山塑料厂率先投产，现全国共有14个生产厂，形成了每年20kt的生产能力。其它方面的氨基树脂大都由应用单位自行生产[3]。

氨基树脂的主要用途是作为胶粘剂，用于胶合板、木屑板、刨花板等的生产。另外也用于生产层压板、镶花地板、组合家具等。氨基树脂还可用作纸张增强剂、模塑料的主要原料、皮革处理剂、土壤调节剂以及表面涂层等。

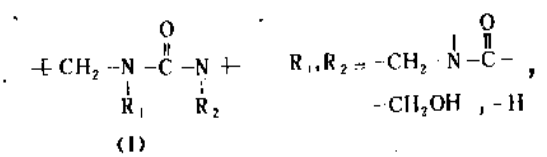
1. 物理性质

商品化的氨基树脂通常是浓液体或固体粉末。液体树脂一般以水为溶剂，但用作表面涂层的树脂则以乙醇为溶剂。树脂液有一系列规格，可从无色透明直到乳状或粘胶状。其粘度一般高于水，在20℃时，为20～70000mPa·s，通常为200～2000mPa·s。氨基树脂根据其游离甲醛的含量，或多或少地带有刺激性气味，但也可达到无气味。树脂液的固含量为55～80%时，其密度为1.23～1.31g/cm³。说明树脂液主要特性的一个指标是不产生固体沉淀的水加入量。在较低温度存放时，例如在约20℃以下，会产生混浊现象。并且在多种情况下还可观察到溶液粘度会有较大的增长，有些树脂溶液呈现一种假塑性（触变）现象。所谓触变就是当剪切力增加时，粘度变小的行为。

粉状氨基树脂呈白色粉末状，通常以喷雾干燥法制得。其粉末颗粒一般为15～70μm，最大不超过200μm。这类树脂商品的表观密度为0.5～0.8kg/L。粉状树脂能溶于水生成乳状液体。加入细粉状物质可使溶液在一定程度上带有这种添加剂的色泽。氨基树脂液与纤维素填料混合并经干燥、粉碎可制成模塑粉，经造粒可进而制成模塑料，它是一种可热压模塑成型的热固性塑料。

2. 化学性质

氨基树脂是多种化合物的混合物，即使单由氨基和羰基两种化合物反应时也是如此。例如，在脲甲醛树脂中其主要组成是几种羟甲基化合物以及带有不同取代基的低聚物的混合物，这种低聚物的基本单元是在氮原子上带有不同取代基的亚甲基脲（1）：



(1)

因此，它有一些特殊的化学反应而与纯化合物的情况不同。但是，对绝大多数氨基树脂来说，有些化学性质是共同的。

现将有关的一些重要的化学反应列举如下。

(1)甲醛可从一些羟甲基化合物中慢慢地分解出来，然后又与其它的氨基进行加成反应，反应式如下：

$$H_2N—CO—NH_2+CH_2O \rightleftharpoons H_2N—CO—NH—CH_2OH$$

(2)在不加热的情况下，羟甲基化合物会慢慢地进行缩合，或与尿素反应生成亚甲基二缩脲或亚甲基多缩脲：

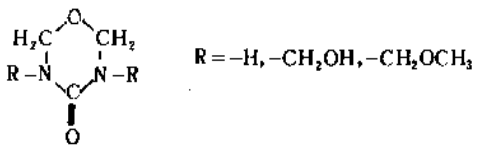
$$H_2N—CO—NH—CH_2OH+H_2N—CO—NH_2 \longrightarrow H_2N—CO—NH—CH_2—NH—CO—NH_2+H_2O$$

$$2H_2N—CO—NH—CH_2OH \longrightarrow H_2N—CO—NH—CH_2—NH—CO—NH_2+CH_2O+H_2O$$

这些反应说明了为什么氨基树脂在贮存过程中粘度会慢慢增加。

(3)有文献曾假定会形成二亚甲基脲醚（2），但在氨基树脂溶液中，只含有少量的醚化物。在某些反应条件下还会生成环状醚化物（3）：

$$H_2N—CO—NH—CH_2—O—CH_2—NH—CO—NH_2 \quad (2)$$



(3)

(4)通常使氨基树脂溶液保持微碱性，如pH8～9，以保持其稳定，但pH值会慢慢地随甲酸的生成而逐渐降低。

以上反应，特别是亚甲基键的形成，是随着酸性催化剂的存在和温度的提高而加速的。因此，在氨基树脂的制备过程中，可用酸性物质或会产生出酸的化合物为固化剂，以加速树脂的缩聚反应。而碱性催化剂对缩聚反应没有实际意义[4]。

氨基树脂中的羟甲基基团可与醇类进行醚化反应。这种反应能提高树脂在贮存中的稳定性并使其具有醇溶性或油溶性，主要用于表面涂层，也用于织物和纸张处理。

在树脂中一般含有0.1～2%的游离甲醛，它在许多情况下是很重要的，因为它可与一些铵盐反应生成六亚甲基四胺（乌洛托品）和游离酸，而这些酸即是固化剂。

一些粉状树脂在经过较长时间后也能缩合生成更高分子量的化合物。

3. 树脂的制造方法

3.1. 原　料

氨基树脂的主要原料为羰基化合物和氨基化合物，前者主要是甲醛，有时也可使用糠醛和乙二醛，但糠醛与乙二醛在反应速度和色泽方面有很大局限性，因此只有甲醛在工业生产中占主要地位，其它醛类用得很少。

最重要的氨基化合物是尿素和三聚氰胺，其它如硫脲、胍、氰胺、双氰胺、苯胺、酰胺类、胍胺类等也少量应用。此外还包括上述化合物的衍生物，如尿素的衍生物等。

在氨基树脂中往往要加入改性剂，其用量很小但能对性能的变化起到重要作用。这类改性剂包括醇、胺、醇胺等。

还应提到的是在制备或处理树脂胶时，常加入惰性的无机盐作为填料。

(1)甲醛　甲醛，HCHO，分子量30.03。商品甲醛最通用的是30～55%浓度的水溶液。它是一种无色透明有腐蚀性和强烈刺激性气味的液体。空气中的最大允许浓度见参考文献[5]。甲醛能与水无限混溶，其水溶液的沸点基本不随浓度而变，如25%甲醛水溶液沸点为99.1℃，而35%甲醛水溶液的沸点为99.9℃（见甲醛）。

甲醛水溶液为酸性，pH为2.5～4.4，这是由坎尼扎罗反应（Cannizzaro reaction）所致，其反应式如下：

$$2CH_2O+H_2O \xrightarrow{k_1} HCOOH+CH_3OH$$

$$k_1=10^{-14}\ (0℃),\ 3.3\times10^{-13}\ (50℃)$$

在贮存过程中，由于上述反应，甲酸和甲醇量会不断增加。此外，当低温下长时间贮存时，还会生成多聚甲醛而从水溶液中分离出来，形成沉淀物，一般要加入阻聚剂以防止发生此现象。例如，可将甲醛水溶液中的甲醇量提高到12%以上，或加入三嗪化合物作阻聚剂，也可使其保持在32℃以上，以防止析出沉淀。

在用甲醛生产氨基树脂时，一般可用甲醛水溶液，商品名福尔马林，含甲醛35～37%，也可用固体三聚甲醛或多聚甲醛，还可用尿素和甲醛的预缩聚液，尿素与甲醛的摩尔比一般为1∶4～5。以尿素和甲醛计算，其中含活性组分70～80%。该预聚物不易因甲醛聚合而产生沉淀。多聚甲醛是一种低分子量聚甲醛水合物的混合物，根据其分子量的大小，熔点为120～170℃。其结构式如下：

$$HO\text{-}(CH_2O)_n\text{-}H \qquad n=6\sim100$$

甲醛水溶液可用不锈钢、铝、聚酯材料以及有内涂层的铁制的槽或其它容器贮存和运输。为了降低运输成本和提高生产效率，有时需用高浓度甲醛，这时需要用加温的贮槽，例如50%甲醛溶液必须保持在55℃以上才不致析出沉淀。

(2)尿素　尿素，H_2NCONH_2，分子量60.06。通用的商品尿素是白色结晶状粉末或呈粒状。生产氨基树脂通常采用工业级尿素（见尿素）。

特别要注意，农业用的肥料尿素经常混有铵盐，它会起到固化剂的作用，甚至在树脂制备过程中就会使反应物固化。

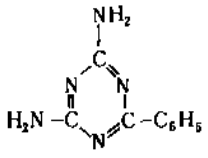
生产脲甲醛树脂所用尿素可以是固体，或是其溶液，也可用脲甲醛预聚物。

(3)硫脲　硫脲，H_2NCSNH_2，分子量76.12。由于其价格较贵，因此在工业生产中应用不广。少量用以制取特殊产品，一般均用作改性剂。

(4)尿素的其它衍生物　环亚乙基脲和环亚丙基脲可与甲醛反应生成树脂，主要用于织物整理。由于其价格较贵并且参与缩聚反应的活性较差，在其它领域不予应用。

(5)三聚氰胺　三聚氰胺，$C_3N_3(NH_2)_3$，分子量126.13，为白色粉末，加热时升华。其颗粒直径根据生产方法而异，一般为5～300μm。三聚氰胺在甲醛水溶液中的溶解速率与其颗粒大小有关。因此，在其质量规格中，粒度是一项重要指标。

三聚氰胺的衍生物如苯基胍胺：



常用作改性剂，加于三聚氰胺甲醛树脂中能提高其硬度、表面光洁度和耐水性能。在涂料用三聚氰胺甲醛树脂中较广泛采用。

(6)六亚甲基四胺　六亚甲基四胺，$(CH_2)_6N_4$，分子量140.19，通称乌洛托品，是无色无臭的斜方晶体，熔点280℃，加热升华。易溶于水、醇、丙酮和三氯甲烷中，微溶于醚和苯，水溶液呈碱性，pH为7.5～8，由于其水溶液的pH值比较恒定在微碱范围，因此在氨基树脂的制备中是一种常用的稳定剂。

3.2. 反应原理

氨基树脂的生产包括羟甲基化和缩聚两个反应步骤。羟甲基化程度常取决于反应条件。下列反应式以甲醛与尿素的反应为例，表明其简单的反应过程。

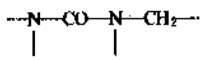
羟甲基化反应：

$$H_2NCONH_2+2CH_2O \rightleftharpoons HOCH_2\text{—}NH\text{—}CO\text{—}NH\text{—}CH_2OH$$

缩聚反应：

$$HOCH_2\text{—}NH\text{—}CO\text{—}NH\text{—}CH_2OH+H_2NCONH_2 \longrightarrow HOCH_2\text{—}NH\text{—}CO\text{—}NH\text{—}CH_2\text{—}NH\text{—}CO\text{—}NH_2+H_2O$$

进一步缩聚生成更长的链，其基本单元是：



羟甲基化反应在微碱或微酸介质下进行，而缩聚反应则需在较强的酸性溶液中进行。这一生产低聚合度树脂的反应过程可继续进行下去，直至所得到的树脂仍是可溶可熔时为止。为不使其进一步缩聚下去，可使树脂液呈碱性状态，直至使用时方采用酸性催化剂使这种树脂进一步缩聚交联而形成不熔性物质。这个过程称之为固化。但即使在这个阶段，树脂固化物中仍存在有少许游离的羟甲基化合物。

尿素-甲醛的单分子产物及低度聚合的羟甲基化合物（聚合度低于6）已为人知并可制得其纯化合物，这些低聚物的水溶液没有稳定的贮存期，只有当羟甲基和氨基基团部分缩聚而减少了它们各自的浓度后，或当产品呈粉末固体状态时才能具有工业应用时所需要的稳定贮存期，即几个星期或更长时间。

如加入过量的醇，如甲醇或丁醇并加入酸进行缩聚反应同时除去水分，则生成醚化的氨基树脂。这类树脂能溶解在非水溶剂中，并能和醇酸树脂、环氧树脂等共混，用作生产表面涂层材料的基材。

近年来，以尿素、三聚氰胺或二者的混合物为基础的树脂胶常用部分醚化的办法以防止进一步缩聚而增加其贮存稳定性。

如何防止在生产过程中发生固化现象以及使树脂具有更好的性能，如更长的贮存期，低游离甲醛含量，更高的强度和低收缩率等是今后要解决的问题。

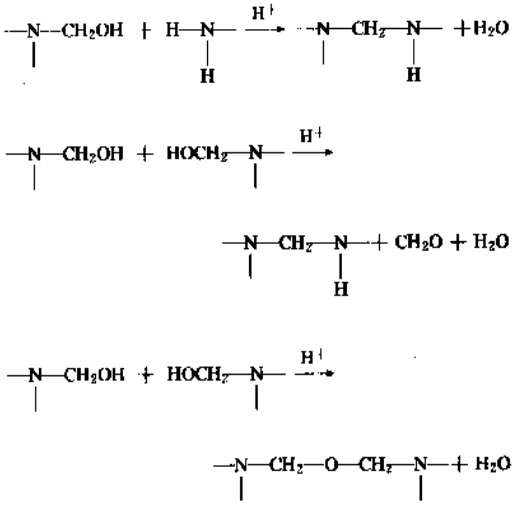
(1)羟甲基化反应　无论是用碱催化剂或是酸催化剂都能进行羟甲基化反应，但用碱催化剂时反应速度较快。此外，在酸性或碱性介质中的反应机理也不相同。在酸性介质中反应时，羟甲基化反应和缩聚反应是同时进行的，因此，在工业生产中，羟甲基化反应均采用碱性或微酸性条件。

在尿素与甲醛进行的羟甲基化反应中，能生成一羟甲基脲、二羟甲基脲及三羟甲基脲，并能分离出来[6]，但在进行反应的水溶液中不存在四羟甲基脲。而三聚氰胺则可完全羟甲基化，形成六羟甲基三聚氰胺。

羟甲基化反应是一种可逆反应，它也是一个微放热反应。尿素羟甲基化反应的 ΔH 为 -23kJ/mol，不同文献给出数据的波动范围在 ± 5kJ/mol 之间。三聚氰胺羟甲基化反应的 ΔH 为 -15kJ/mol[7,8]。

反应速率已可测定[8]，但它对很多反应条件比较敏感。由于在工业生产中所得到的往往是不同结构低聚物的混合物，故其总反应速率往往变动很大而难于确定。树脂的一些重要性能与个别的反应速率无直接关系。一般情况下，当增加浓度，提高温度和pH值时，羟甲基化反应速率相应加快。取代基与反应速率也有关，相邻的吸电子基团减低其反应速率，大取代基亦然。

(2)缩聚反应　缩聚反应在酸催化剂下进行。用强碱催化剂生成的氨基树脂无工业应用价值[4]。缩聚反应可按下列几个方式进行：



在两个尿素间的亚甲基键是非常稳定的，仅在高温强酸情况下才能水解。而醚键的稳定性则介于羟甲基键和亚甲基键之间。

对于缩聚反应过程不可能简单地确定一个反应速率，因为无论是起始原料或是最终产品都是不同的混合体，例如，起始原料是一些不同的羟甲基化合物，而最终产品是一些不同的亚甲基键的化合物。

3.3. 生产过程

氨基树脂通常采用间歇法以5～20m³反应釜进行生产。当然也有用连续方法的，特别是生产树脂胶时。专利文献中还有报道在生产的个别阶段采用连续法，而在其它阶段仍采用间歇法的。

由于反应速率以及最终产物的组分受到许多反应参数的影响，所以对之必须十分小心控制。这些主要的反应参数如下：

(1)所用原料的纯度和组成；
(2)每个反应阶段中反应物之间的摩尔比；
(3)改性剂的类型和用量；
(4)反应物的浓度；
(5)每个反应阶段的pH值；
(6)每个反应阶段的温度；
(7)所用催化剂的类型和浓度；
(8)pH缓冲盐的用量；
(9)每个阶段的反应时间。

3.3.1. 间歇式生产过程

间歇式生产过程在生产氨基树脂时采用得最广泛。虽然其缺点是生产能力较低，但是这种生产方法能经常变更产品的品种。

反应在带有搅拌的反应釜内进行，可分两个阶段或

更多阶段，温度保持在70～100℃。反应的第一阶段在微酸或微碱性溶液中进行，主要是羟甲基化。紧接着下一反应阶段是缩聚反应排出水分，树脂粘度增加，得到较高分子量的产品。缩聚的持续时间根据对产品的性能要求而定。一般情况，水分蒸发后溶液的浓度在60～70%。

3.3.1.1.　氨基树脂水溶液　生产氨基树脂水溶液的反应器是一个带夹套能加热和冷却的反应釜，装有搅拌器及加料和取样用的加料孔，在底部有闸阀以放出产品，此外还有一个能使人进入的清理孔，并应连接一套减压蒸发水分的装置。

一种通用树脂胶产品（通常用于木屑板的生产）的生产方法简述如下[9,10]。将60份（重量）尿素加入到158份40%的甲醛水溶液中，并调节到微碱性，pH在7.5左右。混合物在80℃保持10min，在这段时间内发生羟甲基反应。然后加入10%的甲酸溶液使pH达4～5。由于缩聚反应，在数分钟之内温度升到97～100℃，维持此温度约30min直至以1份反应液混入5份水在15℃时产生白色沉淀即为终点。于是将反应混合物用25%的氢氧化钠溶液调节pH到7，以中止缩聚反应。再加入16份尿素使甲醛与尿素的摩尔比在最后产品中是1.65，其时溶液的固含量是51%。在减压下蒸发树脂溶液，使其浓度达到66%的商品树脂要求。产品为乳状液，粘度约为500mPa·s(20℃)，密度为1.290g/cm³。

生产装饰板浸渍纸用的三聚氰胺甲醛树脂制法如下：

取120份40%甲醛，以70份水稀释，在室温和搅拌下加入126份（重量）三聚氰胺。加入氢氧化钠溶液调节pH到9后快速加热，即在20～30min内升到100℃，然后停止加热，俟三聚氰胺溶解后（此过程是放热反应），继续加入氢氧化钠溶液以使整个缩聚反应中的pH值保持在8.5～8.8。缩聚反应在回流和搅拌下进行直到终点，终点要求是取出一些反应液于其中加水，反应液与水的比例是1∶1.5，二者在20℃混合时刚能产生云状混浊物。反应液随即迅速冷却至室温并用氢氧化钠溶液调节pH至9.5～10。所得浸渍树脂溶液是透明液体其固含量为55%。

图1为间歇式生产氨基树脂水溶液的装置图。

3.3.1.2.　粉状氨基树脂　生产粉状氨基树脂时，首先是生产氨基树脂的水溶液然后送入喷雾干燥器，通过喷头喷出的雾粒状树脂经热空气干燥，沉降在干燥器底部即得产品。

图2为喷雾干燥生产粉状氨基树脂的装置图。

3.3.1.3.　醚化氨基树脂　这类树脂是制造表面涂层材料的基本原料。其生产装置与生产氨基树脂水溶液者相同，见图3。但反应装置须配有足够大的热交换器以蒸发出水和多余的醇，如丁醇。在热交换之后连接一个分离器，以分离水相。分离出的水相中还含有1～2%甲醛和20%醇，如醇含量适当时可在反应过程中循环利用。

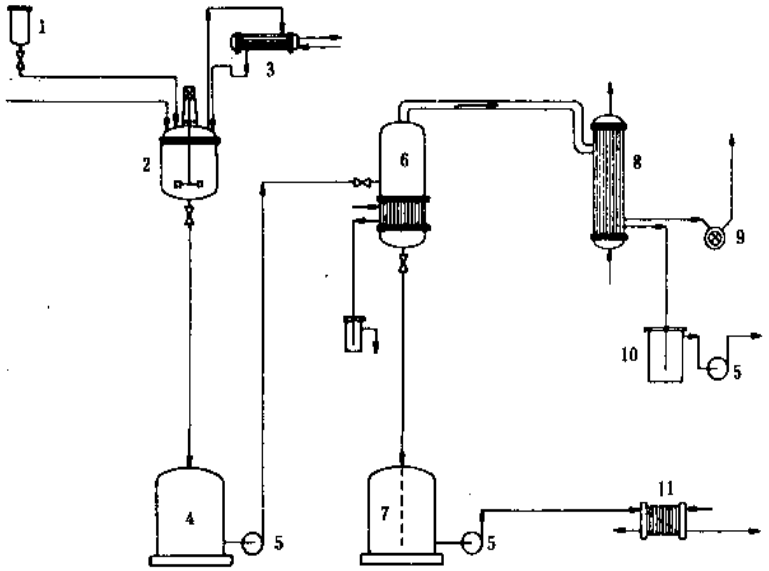


图1　间歇式生产氨基树脂水溶液装置图

1—原料槽；2—带有搅拌器的反应釜；3—回流冷凝器；4—缓冲罐；5—泵；6—蒸发器；7—成品槽；8—冷凝器；9—真空泵；10—冷凝液收集器；11—冷却器

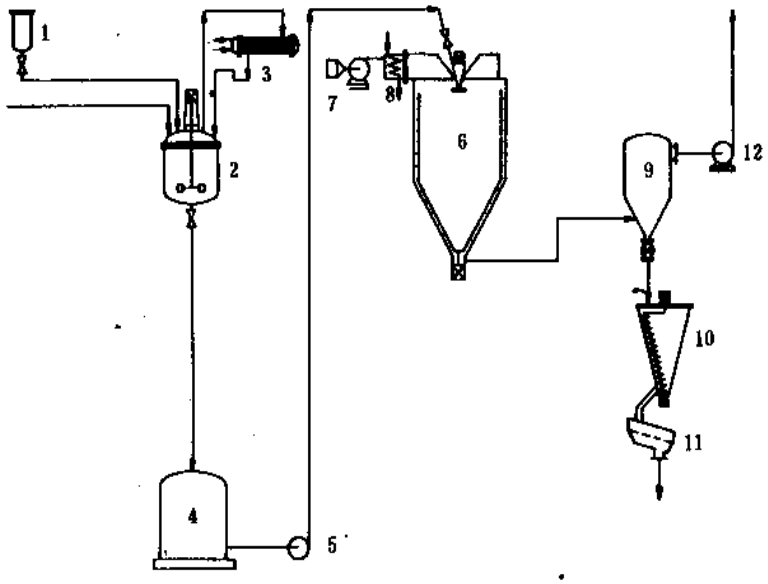


图2 喷雾干燥生产粉状氨基树脂装置图

1—原料槽；2—带有搅拌器的反应釜；3—回流冷凝器；4—缓冲罐；5—泵；6—喷雾干燥器；7—送风机；8—空气加热器；9—旋风分离器；10—锥形混合器；11—振动筛；12—排风机

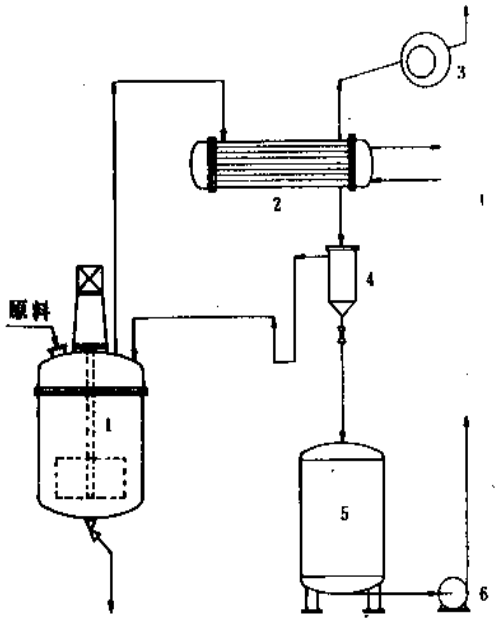


图3 间歇式生产醚化氨基树脂装置图

1—带有搅拌器的反应釜；2—冷凝器；3—真空泵；4—分离器；5—成品槽；6—泵

用于表面涂层材料的丁醇醚化的三聚氰胺甲醛树脂可用下法生产。

60份(重量)三聚氰胺，60份(重量)甲醛(以100%计)以40%浓度的水溶液加入，再加入220份(重量)丁醇。在附有蒸馏装置的装有搅拌器的反应釜中先回流30min，然后进行蒸馏，直到水分不再蒸出。接着蒸馏出20～25份无水的丁醇。冷却树脂混合液，测定其树脂含量，然后用丁醇调节至树脂含量为50%。

3.3.2. 连续式生产过程

连续式生产氨基树脂现呈上升趋势。其不足之处是单位时间内生产量的可变动性很小，因为如延长停留时间则产品中大分子量产物的比例就会增加。而且调换品种也不方便，当调换品种时，若前一品种未彻底从装置中清理干净，则产品的组分在一段时期内将介于前后两个品种之间，因此在连续式生产中往往局限于较少品种。但从另一方面看，连续式生产的产品质量相当一致。

文献大量报道了连续生产流程，它们的不同点仅在工艺参数方面，包括温度、pH、浓度、改性剂等，而流程、物料流向均类同。

在制取水溶液时所用设备一般为管式反应器或釜式反应器。BASF 1971年报道了由3个串联反应器或更多反应器串联的流程如图4所示[11]。开始主要是羟甲基反应，以后为缩聚反应，最后用氢氧化钠溶液中止反应，再由单效或双效蒸发器蒸浓，蒸气约含2%甲醛，处理后排放。成品冷却后可存于贮槽中。

其它如SIR，Montedison，Stamicarbon，American Cyanamide等公司的生产流程亦有报道[12～15]。

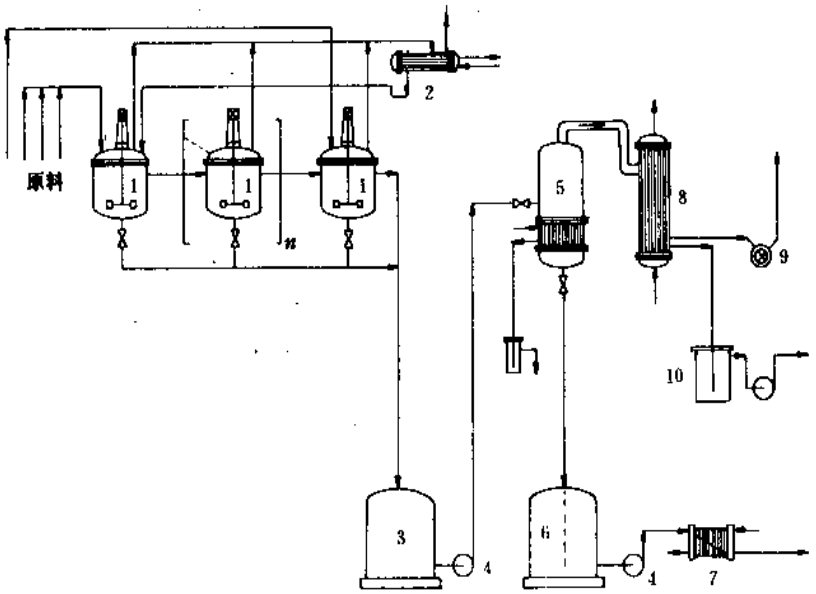


图4　连续式生产氨基树脂水溶液装置图

1—带有搅拌器的反应釜；2—回流冷凝器；3—缓冲罐；4—泵；5—蒸发器；6—成品槽；7—冷却器；8—冷凝器；9—真空泵；10—冷凝液贮槽

4. 树脂类别和其性能

脲甲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂是两种最简单、生产量最大的品种，除此之外，还有性能不同的其它类型树脂，它们多数是改性品种，例如可加入相当少量的添加剂或是改变醛或氨基的组分。甚至，当树脂组分不变时，改变反应条件也能得到不同类别的树脂。这主要是可形成不同的低聚物以及带有不同取代基的重复单元结构。其主要特征是羟甲基的分布不同。

4.1. 脲醛树脂

4.1.1. 单一的脲甲醛树脂

脲甲醛树脂的重要宏观参数是甲醛与尿素的摩尔比、树脂粘度和凝胶时间。当其摩尔比为1∶1时通常只能获得不溶于水的聚亚甲基脲，它没有粘接性。如甲醛比例逐步增加，则所得树脂就具有了粘接性而且随着甲醛比例的提高其粘接性也随之增强，但随之也释出较多的具有刺激性的甲醛气体。

工业生产中延长缩聚时间可制得高粘度的脲甲醛树脂溶液，它是低分子量产物，一般含有6～8个尿素单元，通常可用凝胶色谱法和端基法或冰点降低法来测定[16]。在贮存过程中，羟甲基基团逐步缩聚生成亚甲基键，粘度也随之增加。开始时是缓慢地呈线性平稳增长，待达某一临界点时则急剧转折而快速上升。通过醚化可封闭部分或全部的羟甲基端基，从而延长氨基树脂的贮存时间[17]。氨基树脂在交联固化时主要也是经历着同样的缩聚反应但速度较快。此外，在固化后总还残留下一定量的羟甲基基团[16]，这是因为它们易于水解之故。甚至固化后的脲甲醛树脂也比三聚氰胺甲醛或酚醛树脂更容易水解。

对用户来说凝胶时间或树脂的反应活性是一个主要参数。所谓凝胶时间就是树脂在规定温度下加入一定量的固化剂后由液态完全转化为固态时所需要的时间。该时间可以相当准确地予以测定。提高摩尔比及树脂中羟甲基基团含量和增加游离甲醛量时，反应活性也相应提高。

4.1.2. 混合缩聚物

工业用氨基树脂常含有几种不同缩聚物和共缩聚物的混合物。氨基树脂溶液中一般含有几种不同聚合度的缩聚物和反应基团分布不同的混合物。用作纺织助剂的单体态树脂是一个例外，实质上它们本身还不是树脂。混合缩聚物这一名词较常用于脲甲醛树脂，即在其缩聚反应中还加入了其它可与甲醛缩聚的物质，这些物质有三聚氰胺、苯酚、有机酸的酰胺类、磺酰胺和氨基甲酸酯等。例如在生产用于木屑板的脲甲醛树脂时，加入一些三聚氰胺或苯酚常能改善树脂的强度和吸水性，这种木屑板还具有较好的耐候性。

氨基树脂还能与丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酰胺及其

衍生物的树脂混合[18]，用于某些特殊用途。

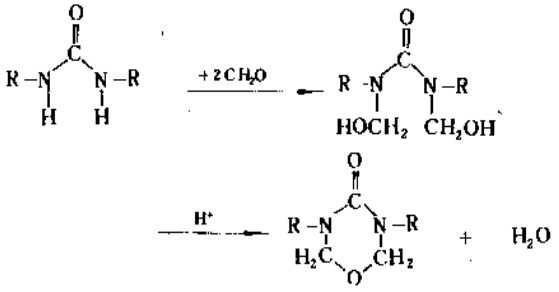
4.1.3. 尿素和其它醛类的缩聚物

尿素和异丁醛、乙醛、丁烯醛的缩聚反应已用于生产缓释氮肥，它可有控地渐渐释放出肥料[19,20]。尿素或三聚氰胺与乙二醛的生成物能用于织物处理。脲甲醛树脂与乙二醛反应的缩聚物则用于织物整理[21]。

4.1.4. 尿素衍生物生成的树脂

尿素衍生物与甲醛缩聚的工业产品专用于织物和纸张处理。反应仍在醛与连接在氮原子上的氢原子间进行，但其反应能力随着尿素衍生物中取代基数量和大小的递增而明显下降。

例如二甲基脲或二羟甲基脲二甲醚与甲醛在酸性介质中反应，能生成3，5-二取代四氢-1，3，5-噁二嗪-4酮（urone）类的环状尿素衍生物：

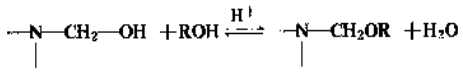


这种树脂可用于提高纤维织物的抗皱性能。

硫脲与甲醛反应的情况与尿素完全相同，在弱碱性介质中生成*N*-羟甲基和*S*-羟甲基化合物再进而缩聚。其树脂比之脲甲醛树脂有较优良的耐水性能。

4.1.5. 改性脲醛树脂

(1)与醇类反应 羟甲基基团在酸性介质中能与醇类进行醚化反应：



单羟甲基脲和双羟甲基脲与甲醇或乙醇反应的平衡常数曾经测定过，反应焓增量ΔH为$-6\sim-8$kJ/mol。平衡常数K随取代基不同而异：

	$K_{30℃}$，R=CH₃
$H_2NCONHCH_2OH+ROH \rightleftharpoons H_2NCONHCH_2OR+H_2O$	0.6
$HOCH_2NHCONHCH_2OH+ROH \rightleftharpoons ROCH_2NHCONHCH_2OH+H_2O$	7.6
$ROCH_2NHCONHCH_2OH+ROH \rightleftharpoons ROCH_2NHCONHCH_2OR+H_2O$	2.0

$$K=\frac{[\text{醚}][\text{水}]}{[\text{ROH}][\text{羟甲基}]}$$

反应用醇的碳原子数愈高，反应速度愈慢，醚化反应就越困难。在弱酸性条件下，低沸点醇的醚化物可以用高沸点醇进行醚交换，同时蒸出低沸点醇。

通常，醚化在树脂胶的羟甲基基团与5个碳原子以下的一羟基或多羟基的醇类之间进行。所得到的醚化树脂具有较长的贮存期[22,23]。用作表面涂层的基料树脂时，根据其品种的不同，羟甲基基团有20～100%被醚化。以丁醇醚化的氨基树脂广泛用于木材的表面涂层，如地板漆。为使醚化进行完全，在醚化过程中可采用水夹带剂甲苯、二甲苯或醇类本身，利用共沸除去水分。

$C_1\sim C_3$的醇类与尿素、亚乙基脲(ethyleneurea，imidazolidinone)[28906-87-8]、亚丙基脲[propylene urea，1，3-bis (hydroxymethyl) tetrahydro-2-(1*H*)-pyrimidinone][65405-39-2]或三聚氰胺的低分子量羟甲基化合物的醚化产物是重要的织物处理剂，这类化合物分子量较低，大约在600左右，是一种预缩合液。

用丁醇醚化的脲甲醛树脂可用以制造涂料。但单一的这类树脂进行焙烘固化后膜层较脆并且容易吸湿变质，所以不能单独作为基料使用。如与硝酸纤维素、环氧树脂、醇酸树脂或丙烯酸酯树脂结合使用，则能得到优越的焙烘表面。

(2) 与氨或胺类反应 在微酸或碱性介质中，氨或胺类基团能与尿素和甲醛缩聚物的羟甲基基团进行反应，生成*N*-氨甲基化合物。在强酸性中能进一步缩聚，其机理与羟甲基间的反应相类同，但释出的是胺类物质。脲甲醛树脂无论缩聚程度的大小，由于其中剩留有甲醛，所以仍能与氨或胺类进行反应，这在工业生产时是有用处的，可用以去除树脂中醛的刺激性气味[24]。

脲甲醛树脂与胺类缩聚的生成物具有阳离子特性，能增加树脂和纤维素的化合亲和力从而可用作织物或纸张的处理剂。因此，这种脲甲醛树脂是提高纸张湿强度的重要添加辅料。

(3) 与亚硫酸盐反应 氨基树脂的羟甲基基团和亚硫酸或亚硫酸盐反应生成氨基甲基磺酸盐：

$$R\text{-}NH\text{—}CH_2OH+[HSO_3]^- \longrightarrow [R\text{—}NH\text{—}CH_2SO_3]^-+H_2O$$

这使树脂具有阴离子特性。由溶液的pH值可调节其亚硫酸盐的含量：

$$[SO_3H]^- \rightleftharpoons [SO_3]^{2-}+H^+$$

在制取这种类型的树脂时，尿素和甲醛首先在中性或微碱性介质中羟甲基化到一定程度，再用亚硫酸或亚硫酸盐在微酸性溶液中进行缩聚反应。一些水不溶性树脂由于其中仍含有许多羟甲基基团，所以若再用亚硫酸处理，甚至可使其恢复到水溶性。这类树脂与未改性的脲甲醛树脂一样，在贮存过程中粘度会逐步增加，但由于其具有亲水的阴离子基团，所以仍保留良好的水溶性。

这种阴离子树脂在水溶性胶粘剂的应用领域内具有特别重要的意义。另外也可用于织物处理[25]，纸张处

理[26]，皮革处理[27]，以及去除脲甲醛树脂的气味等方面。

4.2. 三聚氰胺甲醛树脂

4.2.1. 未改性的三聚氰胺甲醛树脂

三聚氰胺与尿素一样，能够与甲醛反应。甲醛与氨基基团的加成反应在pH9～10时迅速发生。1mol的三聚氰胺与6mol的甲醛结合生成六羟甲基三聚氰胺。三聚氰胺本身仅能微溶于热水，但能迅速溶解在甲醛水溶液中生成羟甲基三聚氰胺。在加热后，羟甲基三聚氰胺交联，形成不溶性物质。三聚氰胺与甲醛在酸性溶液中反应生成的羟甲基化合物，比脲甲醛树脂能更迅速地进行缩聚并生成交联产物。三聚氰胺甲醛树脂在加热情况下有自固化性能，即不用固化剂也可以交联固化，此外也可采用强酸固化剂在室温固化。其固化过程的反应机理和脲甲醛树脂一样，还不十分清楚。交联的发生主要是通过亚甲基桥，同时也不排除有亚甲基醚键的生成。三聚氰胺甲醛树脂具有良好的热稳定性、光学性能和耐水性。

4.2.2. 改性三聚氰胺甲醛树脂

(1) 与醇类反应　三聚氰胺羟甲基化合物与尿素羟甲基化合物一样，能与醇类进行醚化反应。其生成物主要用作表面涂层同时也用于织物处理。此外还常用作三聚氰胺-尿素-甲醛树脂以及浸渍树脂。醚化反应须在酸催化剂及较高温度下进行。由于在醚化过程中交联缩聚反应也同时进行，因此为了能醚化至要求程度，必须注意从微酸性溶液中除去水分及过量的醇类。由C_1～C_4醇类生成的一到六烷基醚很易得到。对于较高级的醇类则只能通过醚交换法得到。

三聚氰胺羟甲基化合物的甲基醚在室温时易溶于水并易于结晶。由较高摩尔比的羟甲基化合物制得的甲基醚水溶液在加热时变混浊，当冷却后又转为澄清。多数甲基醚不仅能溶于水，而且也能溶于苯等溶剂中。但用高级醇如丁醇或苯甲醇醚化的产物不溶于水，但能溶于醇类及某些碳氢化合物溶剂中。除一元醇外，多元醇如乙二醇、季戊四醇、3-羟甲基-1，5-戊二醇等也均可作为醚化剂，但醚化必须在中性溶液中进行，否则就会发生更快的交联反应，而生成不溶性固化产物。

与相应的脲甲醛树脂一样，醚化的三聚氰胺甲醛树脂也用作涂料的基料，它的分子量较低，约为600～1400[28]。据推测其三嗪结构由亚甲基桥连接并包含2～4个三聚氰胺基团，醚键无序地分布在三嗪环的周围。

(2) 与胺类反应　羟甲基三聚氰胺的羟甲基基团与脲甲醛树脂的一样，能与胺类或氨基酸反应，但其产品在工业上应用尚不广泛。

以胺或氨基酸改性三聚氰胺甲醛树脂能提高其亲水性能。与氨基酸缩合得到的碱溶性三聚氰胺甲醛树脂可用以生产浸渍材料或模塑料[29]。以氨基醇类如氨基乙醇改性的三聚氰胺甲醛树脂可用作织物的处理剂。

(3) 与亚硫酸盐反应　三聚氰胺树脂同样能与亚硫酸盐反应，工业上常用价格最低廉的亚硫酸钠或亚硫酸氢钠。反应可在酸性或碱性介质中进行，所得产品有良好的水溶性，加入酸性物质之后可沉淀出来。该树脂在建筑材料生产时用作混凝土的塑化剂。

(4) 其它改性剂　羟甲基三聚氰胺树脂的改性剂还有多元醇、糖类、甲苯磺酰胺、内酰胺类、腈类、丙烯酸类和聚丙烯腈等，它们对浸渍树脂十分重要。这些改性剂改进了大量用于层压板所需的性能，并且稳定了树脂溶液，使之不致混浊及快速增稠。其它混合缩聚物和三聚氰胺与苯酚、尿素、氯胺、双氰胺等的共缩聚物亦有报道。例如酚醛改性三聚氰胺-尿素-甲醛树脂可以用作耐水性木屑板的树脂胶。

4.3. 氨基甲酸酯甲醛树脂

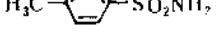
氨基甲酸酯，H_2N-COOR，在碱性介质中能与甲醛反应生成羟甲基化合物，在高温时又分解为原来的化合物，在酸性介质中能交联形成亚甲基键而制得树脂，该树脂可用以生产模塑料。有专利报道曾用长链脂肪醇的氨基甲酸酯树脂作为增塑剂，也介绍了氨基甲酸酯-尿素-甲醛混合树脂。氨基甲酸酯树脂的性质随其组成以及生产方法的不同而不同。根据聚合度的不同它可以是油状物也可以是脆性固体。用低级脂肪醇和环状脂肪醇产生固体树脂，而用高级醇则生成油状树脂。

4.4. 氯胺和双氰胺甲醛树脂

氯胺及双氰胺能与甲醛反应生成树脂，其反应与三聚氰胺相类似，目前在生产上应用较少，一般用作改性剂。

4.5. 磺酰胺甲醛树脂

最常采用的磺酰胺是对甲苯磺酰胺：

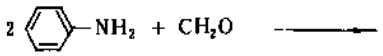


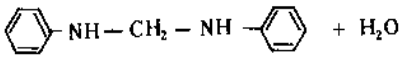
对甲苯磺酰胺与甲醛反应生成的是线型可熔性树脂，只有当双磺酰胺或带其它基团的酰胺类与甲醛反应才能得到不溶不熔的产品。对甲苯磺酰胺甲醛树脂在工业上只有作为尿素-三聚氰胺、苯酚-甲醛以及邻苯二甲酸等树脂的共缩聚物或改性剂时才具有重要意义。也常在三聚氰胺甲醛浸渍树脂中加入3～8%作增塑之用。

4.6. 苯胺甲醛树脂

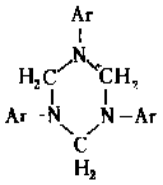
大多数芳香族胺都能与甲醛反应，在工业上较多采用苯胺。

苯胺与甲醛在不同的介质中反应，其反应机理也迥然不同。在碱性介质中先进行羟甲基化及简单的缩合：

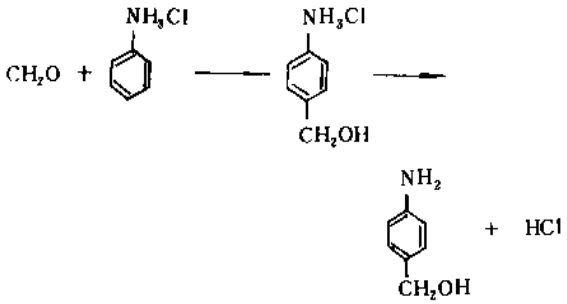




然后进一步缩合生成环状化合物：



在酸性介质中，其反应机理与苯酚甲醛缩聚类似：



当甲醛过量时也能形成体型网状结构。

苯胺甲醛树脂不似酚醛树脂，它在酸性介质中不能进一步交联固化，所以苯胺甲醛树脂为热塑性，除少量用以生产模塑料及离子交换树脂外，较少单独应用。由于其优越的抗电弧性能，因此常加于环氧树脂中用以生产漆包线及绝缘涂层。

5. 经济概况

氨基树脂自二次世界大战以后发展很快，重要性也日益明显，尤其是木材加工业方面。下表是80年代以来，美国、日本及联邦德国的氨基树脂产量[30]。

80年代以来美国、日本及联邦德国的氨基树脂产量，kt

年 份	美 国	日 本	联邦德国
1981	600	630	201
1982	485	600	194
1983	613	631	183
1984	639	604	
1985	645	577	182
1986		566	101
1987		602	

1988年美国用于木屑纤维板的氨基树脂为514kt占总消费量的74.6%。用于层压板19kt，胶合板23kt，防护涂料5kt，模塑料27kt，纸张处理及涂覆26kt，织物处理及涂覆12kt，出口10kt，其它用途80kt[31]。日本1988年氨基树脂的产量为625kt，其中脲醛树脂498kt，三聚氰胺甲醛树脂127kt[32,33]。脲醛树脂中，用于胶粘剂者428kt，用于模塑料者32kt，其余为其它用途。三聚氰胺甲醛树脂中，用于胶粘剂者71kt，占总消费量的56%，涂料用27kt，模塑料用15kt，装饰板用6kt，其它8kt[34]。

近年来三聚氰胺甲醛树脂市场紧俏，不少国外公司正在加紧扩大生产能力[35]。

6. 应 用

氨基树脂在工业上已广泛而大量地使用，除用于模塑料以制造塑料外，主要应用于以下方面：胶粘剂，浸渍树脂，涂料的基料，纸张，织物，皮革等方面的处理剂，混凝土的塑化剂，铸砂粘结剂，金刚砂纸，阻燃涂层，离子交换树脂以及污水处理用絮凝剂等。

木材加工业耗用大量的氨基树脂，它和酚醛树脂共同替代了大部分的天然蛋白胶（明胶、干酪素、黄豆粉、血蛋白胶等）。浸渍树脂作为一种树脂胶在木材加工行业中用于胶合板、木屑板及家具的生产，也用于浸渍纸张以生产装饰板以及木屑板的面板。

6.1. 木材加工业用的树脂胶

氨基树脂胶主要用在木材加工业，商品规格是55~70%的水溶液或是固体粉末。粉末状氨基树脂能降低运输费用，但由于须经干燥工序因此成本较贵，它的优点是贮存时间较长，如保存恰当，贮存期可达一年或更长时间。液体树脂的贮存期根据品种而异，一般为2~6个月，在此期间其粘度保持在要求限度之内，能用一般泵输送。氨基树脂仍是羟甲基化的不很稳定的中间产品，须加入固化剂或进行加热才能达到完全缩聚。脲醛树脂常需用固化剂，如氯化铵。三聚氰胺甲醛树脂则可不用固化剂而在120℃进行固化。以脲甲醛树脂胶制造的木屑板其耐水性低于三聚氰胺或苯酚甲醛树脂胶，且不耐沸水煮。若需提高其耐水性能则可采用三聚氰胺甲醛树脂胶或采用甲醛、尿素、三聚氰胺或苯酚的混合缩聚物。

氨基树脂胶在应用过程中释出甲醛的倾向非常重要。若要求甲醛释出量很低，则树脂胶中的甲醛含量必须很少。在某些国家中规定树脂胶必须得到有关管理部门的合格证书。

从经济观点出发，由于脲甲醛树脂价格低廉并且性能可符合多方面要求，因此在氨基树脂中占主要地位。

氨基树脂除主要用于胶合木屑板外，也大量地用于胶合板和家具行业。

6.2. 模 塑 料

氨基树脂制得的模塑料经成型加工得氨基塑料（见

7.)。

氨基塑料色泽鲜艳具有无味、无臭、耐热、耐水、自熄、耐霉菌、抗电弧径迹等优良性能，以三聚氰胺甲醛树脂为基料的塑料比脲甲醛树脂为基料者具有更好的表面硬度、光泽度、绝缘性、耐热性和耐水性，并且制品无毒，可用作餐具。氨基塑料现已进入每家每户的日常生活，如由脲甲醛塑料制造的白色电器开关、插头、电话机配件以及钮扣、麻将牌、漆盘、便桶盖等日用品。由三聚氰胺甲醛塑料制造的有医院、餐厅、家庭中用的餐具、冰箱食品匣以及绝缘件等。此外三聚氰胺-尿素-甲醛混合型的塑料在性能和价格上互为补充，可适应不同用途的要求。

6.3. 浸渍树脂

氨基树脂具有硬度好、耐磨、耐括损及光稳定等优良性能，因而特别适合用作浸渍树脂。脲甲醛或三聚氰胺甲醛浸渍树脂可用于生产装饰用的浸渍纸，但由于其本身的脆性，所以必须用增塑剂改性。树脂浸渍纸除用以生产装饰板外，也用以装饰木屑板的面板。三聚氰胺树脂浸渍纸的耐热性优于脲醛树脂浸渍纸。氨基树脂浸渍的卷筒纸在烘炉中经70～200℃干燥，随后在空调条件下存放以待取用。

装饰板的生产中需要多种不同的氨基树脂浸渍纸，其中最主要的是将有图案的浸渍纸覆盖在多层酚醛树脂浸渍过的牛皮纸上。

一些装饰家具用的装饰膜与氨基树脂液浸渍纸一样也是用脲甲醛树脂或是三聚氰胺-尿素-甲醛混合树脂制造的。

6.4. 表面涂层的原料

纯氨基树脂很少单独作为表面涂层树脂使用。用作表面涂层原料的最主要的商品树脂是经丁醇或异丁醇醚化并溶于其中的氨基树脂。特殊品种也有用甲醇、乙醇和丙醇进行改性的。

用氨基树脂制得的表面涂层其涂膜性质太脆，因此这种树脂不能单独应用。但是它们与其它树脂共混时非常合用。脲甲醛和三聚氰胺甲醛树脂是醇酸树脂的最重要的交联组分。

将氨基树脂加到硝酸纤维素中能得到良好的干燥面漆，并能提高涂层的硬度、质感以及光照稳定性，主要用作家具面漆。

将氨基树脂加到醇酸树脂或饱和聚酯树脂中可得到酸固化面漆，即可用盐酸、对甲苯磺酸或磷酸的衍生物在高温下进行固化，所生成的涂膜硬度高、抗括损、耐溶剂和耐光照。脲甲醛树脂在这一领域比三聚氰胺甲醛树脂更为重要，特别是应用于家具的面漆及地板嵌缝方面。

醇酸树脂、饱和聚酯树脂、热固型丙烯酸树脂或环氧树脂在加入氨基树脂后只需使用加热方法即能固化得到完全硬化的漆膜。这种烘漆膜具有优良的机械性能、光洁度和稳定性，因而在金属面漆方面居于极为重要的地位，例如在汽车壳体、家庭用具、金属家具和包装容器等方面。

由于用作涂层原料的氨基树脂是经过醚化并除去水分的，因此它在室温的贮存期可由6个月到数年之久。可用镀锌铁皮桶装运，或用不锈钢或铝制槽车装运。

6.5. 纸张处理剂

在造纸工业中，可用氨基树脂增强纸制品的拉伸强度，而且更重要的是增强其湿拉伸强度[36]。和纺织工业中使用氨基树脂的操作方法相反，树脂成分在未缩聚前即加至造纸的打浆机中，它们先为纤维充分吸收，然后在酸性介质中进行缩聚。经过2～4周的熟化期后，纸张达到最高强度。加入纤维量的1～5%树脂即足以达到良好的湿强度。氨基树脂也用于纸张的表面涂层以改善其耐水性能。脲甲醛树脂中含有的最重要的基团是羟甲基，能被胺类改性，使之具有阳离子特性，或用亚硫酸盐改性，使之具有阴离子特性。离子型树脂能溶于水并能吸附在阴离子的纸箱之上，但使用阴离子型树脂时必须辅用硫酸铝。

三聚氰胺甲醛树脂也能提高纸张的湿强度。在没有其它改性剂时，与酸反应会形成强酸性的阳离子胶体。其中包含着部分缩聚了的羟甲基三聚氰胺。三聚氰胺甲醛树脂可用氨基已酸进行改性，它能单独或与其它聚合物一起作为纸张内上浆剂松香皂的代用品。

氨基树脂另一个新的应用领域是生产耐水浆糊以粘接瓦楞板。

6.6. 织物处理剂

由尿素、三聚氰胺、甲醛形成的织物处理剂实际上主要是它们的单分子缩合物，所以不应认为是树脂。它们只包含少量的缩聚物。

纯的尿素甲醛加合物，一羟甲基和二羟甲基脲，是完全水溶性的并易于结晶。由于它们可使纤维织物和纤维与合成纤维或羊毛的混纺织物具有抗皱、免烫性能因而占领着很大的市场。糊状氨基树脂也包含有以上羟甲基脲的基本成分，但其中一部分用低级醇醚化并含有少量缩聚的化合物，以之对合成纤维进行整理即可提高它们的抗皱、耐洗、耐磨性能并改善其手感。

用羟甲基三聚氰胺的衍生物以及其醚化物处理织物能得到高质量的表面涂层。其耐洗性能比用羟甲基脲处理的更为优良。

6.7. 皮革处理剂

可用尿素、硫脲、三聚氰胺或双氰胺的羟甲基化合物对经铬鞣的皮革进行再鞣制。再鞣制时应使尚未缩聚

的树脂水溶液先渗透到皮革的内部去，并且缩聚所用的酸性催化剂（pH3.9～4.5）应不影响鞣革液的活性也不损害皮革本身。三聚氰胺或双氰胺的阴离子树脂能明显地提高皮革的牢度并使之柔软且保持不褪色。

7. 模塑料的制造和加工

氨基模塑料的主要组分是树脂和纤维素填料。并包括以下添加剂：固化剂、稳定剂、润滑剂和色料，个别情况下还可加入增塑剂。

7.1. 原 料

(1)树脂 在模塑料生产中使用脲甲醛或三聚氰胺甲醛树脂的低缩聚物。尿素与甲醛的摩尔比一般在1∶1.2～1.5，三聚氰胺与甲醛的摩尔比为1∶1.5～3.0。

共缩聚型的尿素-三聚氰胺-甲醛模塑料也有商品生产，其尿素∶三聚氰胺∶甲醛的摩尔比为1∶1∶3.5。

早期也有用共缩聚型的尿素-硫脲-甲醛树脂生产氨基模塑料，现已极少生产。

(2)填料 填料中最主要使用的是木粉和漂白木浆。生产价格低廉的模塑料时用木粉作为填料，木粉细度要全部通过100目。由于木粉色泽的影响，只能生产深色的模塑料。使用漂白木浆为填料时，可制成各种颜色制品，也可制成半透明状制品。

纤维素的折射率(1.565)与交联固化后的脲甲醛树脂的折射率（1.55～1.56）相近，所以当不加入其他添加剂时，纯净的纤维素和脲甲醛树脂组分可以制成透明的模塑料制品，但由于纤维素中杂质及空气等因素，实际生产的模塑料只能制得半透明制品。交联固化后的三聚氰胺甲醛树脂的折光率约为1.65，所以三聚氰胺甲醛模塑料的透明性较脲甲醛模塑料差。

为提高模塑料机械强度，可采用玻璃纤维、粘胶纤维和碎布为填料。为提高模塑料的电绝缘性能，常加入矿物填料如石棉、云母粉、石英粉等。

采用纤维素填料时，树脂与填料（以干量计）的重量比一般为2～3∶1，当采用矿物填料时，树脂与填料的重量比大致为1∶2。

(3)固化剂 脲醛模塑料在模塑成型时，为加快交联固化以提高生产效率，需加入固化剂。这类固化剂在常温时呈中性和稳定状态，在模塑料储存过程不会使树脂产生进一步缩聚反应，在模塑温度（130～160℃）下，大量产生游离酸，加速树脂的交联固化，故又名之为潜伏性固化剂。

潜伏性固化剂品种很多，最早时都应用酸和酸酐，如草酸、苯酐等。以后经改进，大都使用在常温更稳定，在水介质中呈中性的酯或盐，如草酸乙酯和对甲苯磺酸三乙醇胺等。

固化剂的用量一般为模塑料重量的0.1～1%，实际的用量根据固化剂在模塑时释出酸度的效力、模塑料的组分（尿素与甲醛摩尔比、树脂与填料比及其本身的酸度以及填料使用的种类等）、生产工艺和对成型速度的要求来确定。

适用的固化剂还不得侵蚀模具且不影响模塑料的色泽。

三聚氰胺甲醛模塑料在模塑成型时有自固化能力。交联固化速率会随着三聚氰胺与甲醛的摩尔比中甲醛比例的提高而减慢，通常也在模塑料中加入少量潜伏性固化剂以加速其成型，用量一般为模塑料的1/3。

(4)润滑剂 在模塑料中必须添加润滑剂，它能帮助模塑成型后的制品顺利脱模，最常用者为硬脂酸的金属盐，如硬脂酸锌，用量为模塑料重量的0.5～1%。

润滑剂的加入会降低模塑料制品的透明度，为减少对透明度的影响，可采用低碳脂肪酸(C_4～C_8)的金属盐。

(5)色料 在模塑料中应用的色料必须具有以下性能：

a. 耐晒 经着色的模塑制品经阳光长久曝晒后不得变色，按颜色耐晒指标，要求在6级以上。

b. 耐热 在模塑成型过程能耐成型所需温度（可高达200℃）和时间而不变色。

c. 耐溶剂。

d. 分散性良好以便于着色。

用于模塑料的色料大致有无机及有机二类。无机颜料中主要有氧化铁、群青等以及白色颜料氧化锌、二氧化钛等。有机颜料色泽鲜艳，主要品种有耐晒黄、酞菁蓝及偶氮类等。

7.2. 制造方法

(1)脲甲醛模塑料 在一附有搅拌器及水蒸气加热（并可加入冷却水冷却）夹套的不锈钢或搪玻璃反应釜中加入甲醛水溶液（商品名福尔马林），并加入乌洛托品（六亚甲基四胺）将甲醛水溶液的pH值调节至7.5以上，然后加入尿素，尿素与甲醛的摩尔比为1∶1.3～1.5，在搅拌下溶解同时加热，反应温度为50～60℃，反应时间1～1.5h，此时已生成羟甲基脲的低聚物，经过滤后加至设有Z形搅拌桨的不锈钢捏合机内，同时加入预先已切成块状的漂白木浆以及其它添加剂（固化剂、润滑剂、色料等）。在40～60℃下搅拌1～2h，使树脂和填料充分混合并形成润湿的团粒状，将此湿的团粒料经粗网目的振动筛过筛成均匀和松散状态，然后进入热风干燥箱进行干燥。热风干燥温度（由蒸汽散热器加热空气而取得）80～100℃，干燥时间3h左右，干燥前湿料含水分35～40%，干燥后水分达2%左右，湿料厚度7～8cm，根据物料性能来调节干燥温度使干燥后的物料达到要求的流动性指标。干燥后的物料经过冷却、粉碎再进入有冷却水夹套的内有石衬的球磨机，球磨6～24h（根据需要，球磨机内加入色料）后，经100目筛过筛以除去粗粒残渣以及球磨过程可能产生的碎瓷片，即得粉末状的脲醛模塑粉。

虽然粉状脲醛模塑料模塑成型后的制品表面细腻平滑，但粉末易粘，加料较困难、而且在模塑较大的制件时容易产生气斑。如在模塑之前，将模塑粉末先进行预加工成块再预热后模塑可解决此问题，但更方便的办法是将粉状模塑料先造粒成粒状模塑料后使用。粉状模塑料经双辊(加热或不加热)轧片后再破碎筛分即可得粒状模塑料[37]。

(2)三聚氰胺甲醛模塑料　以纤维素为填料的三聚氰胺甲醛模塑料主要用以生产餐具制品，其生产工艺流程和脲醛模塑料相仿。三聚氰胺在常温的甲醛水溶液很难溶解，必须将甲醛水溶液加热至80～90℃使三聚氰胺充分溶解并加速反应，因此在反应釜上要安装回流冷凝器。三聚氰胺与甲醛摩尔比为1∶1.5～1.8，甲醛水溶液需预先用氢氧化钠或三乙醇胺调节到pH为8.5～9。当反应液反应到三聚氰胺全部溶解，溶液呈透明状并且树脂液滴到40℃温水中产生混浊状时，即已形成羟甲基三聚氰胺的预聚体，此时以氢氧化钠或三乙醇胺调节pH至10，即可采用与脲醛树脂相似的方法与填料混和进行模塑料的制造。

三聚氰胺甲醛模塑料一般不必加固化剂，经模塑成型即可得到满意的制品。但个别情况下也可加入少量潜伏性固化剂，以加快成型速度，提高生产率。

三聚氰胺甲醛模塑料在模塑餐具制品时，一般采用粉状的模塑料，经压锭预成型并高频预热后模塑成型，这样所得制品表面光滑细腻，成熟完全，性能保证。

氨基模塑料在中国已有30余年生产历史，1988年生产量为18kt。工艺装备也在生产过程中得到不断的改进和提高。60年代时普遍采用手工操作的箱式烘箱进行干燥生产，70年代时改进为可卸式链条型的反片烘箱，80年代又进行提高，以网带烘箱进行干燥生产，每条生产线的年生产能力达2000t。产品除粉状外，也有粒状。粒状的氨基模塑料贮存时不结块，成型加工加料时流动性好，模具合模快无粉尘溅出，可提高生产效率和制品质量，并适用于自动压机及注射成型新工艺。

中国氨基树脂模塑料现有品种

产品品种	型　号	主要用途
脲甲醛模塑料(粉状)	UF1P-A	一般制品
脲甲醛模塑料(粒状)	UF1G-A	一般制品
脲甲醛模塑料(粉状)	UF1P-C	电器制件
脲甲醛模塑料(粒状)	UF1G-C	电器制件
脲甲醛模塑料(粉状)	UF1T-A	半透明钮扣用
脲甲醛模塑料(粒状)	UF1G-I	注射成型用
三聚氰胺模塑料	MF1P-A	一般耐热制品
三聚氰胺模塑料	MF1P-B	食具制品
三聚氰胺模塑料	MF1P-C	抗电弧制品

注：表中代号的含义如下[38]：

UF—以脲甲醛树脂为基料；

MF—以三聚氰胺甲醛树脂为基料；

1—以α-纤维素为填料；

P—粉状模塑料；

G—粒状模塑料；

T—粉状半透明模塑料；

I—粒状注塑料；

A—一般用途；

B—食具制品；

C—电器用(包括抗电弧径迹)。

7.3.　加工方法

氨基模塑料属热固性塑料，可用一般的压缩模塑法或传递模塑法加工成型(见塑料加工)。但是模塑料有一定的贮存期，并且还须将其贮存于冷处，如有可能，应在数月内使用。加工时，模塑温度为125～160℃，压力为15～60MPa，固化时间根据制件的厚度及模塑温度而定。为了缩短固化时间，利于流动并得到质量较好的制件，一般采用预加热技术，并将粉料造粒。传递模塑时压力为60～150MPa，60年代末氨基塑料及其它热固性塑料也已开始采用自动注射成型法。但与热塑性塑料不同之处在于热塑性塑料是在较热的机筒中进行塑化，然后注入一较冷的模腔中。而热固性塑料则是在一温热的机筒中塑化，然后注入一温度较高的模腔使之在其中固化。采用注射成型法成型周期短，粉料无需造粒及预热，并易于自动化。但由于技术难度大，更换设备投资费用多，因而大规模生产中仍多用压缩模塑法[39]。

8.　环境保护

在氨基树脂的生产和处理过程中，必须采用各种专门测试手段进行全面监测，以免污染空气和水质。这方面的规定已变得越来越严格。近期各国规定甲醛的室内允许浓度(mg/m³)如下[40]：

丹麦	0.15
芬兰	0.15
意大利	0.12
荷兰	0.12
瑞典	0.48
瑞士	0.24
联邦德国	0.10
中华人民共和国	0.05[5]

(1)废水　氨基树脂在生产过程中产生的废水未经生化处理不能直接排放，并应进一步确保这些排出物不会渗透到地下水中去。

在清洗设备及容器时不可避免地会产生一些洗涤废水或废溶剂以及一些残渣。清洗用水或溶剂的量应尽量减少，若废水中所含的主要是尿素和甲醛，则可在生产过程中予以利用。否则，就要设法消除，例如，用焚化

法处理。

生产氨基树脂时排出物中的甲醛是有毒物质，最通用的消除办法是生化处理，因为甲醛很易被一些细菌所破坏。通过处理能使排出物中的甲醛浓度大大下降。

(2) 废气 工业上废气的处理可以用水洗、催化燃烧或焚化等方法。废气当尽可能浓缩以减少处理费用。

(3) 废渣 可加入固化剂如氯化铵或磷酸，废渣因含氨基树脂随即固化，也可用木屑或砂土吸收。在符合有关规定和法律要求的条件下，该废渣可埋入土中。

9. 分析测试

除了在树脂生产、贮存与使用过程中需要进行分析测试外，在鉴别不同类型树脂的特性参数方面也离不开分析测试。但如要全面阐明树脂的化学结构，包括低聚物的大小及数目，则需要化费极大费用，一般难以承受，而且目前的测试方法也还不能完全达到这一目的。

产品通常要测定以下一些项目：密度，g/cm^3（泡沫塑料则以 kg/m^3 计）；固含量，%（重量）；粘度（20℃），mPa·s；游离甲醛含量，%；总甲醛含量，%；游离尿素含量，%；总尿素含量，%；三聚氰胺含量，%；甲氧基含量；灰分，%。

从分析数据可以计算出尿素-甲醛或氨基化合物与甲醛间的摩尔比。

(1) 固含量 测定树脂溶液的固含量也即测定其烘干物质的含量。测定方法如下：将树脂溶液于规定时间内在100～130℃干燥，在此期间不仅除去作为溶剂的水和游离甲醛，同时也包括在干燥过程中缩聚反应所生成的水和甲醛。因此所测得的固含量不等于活性成分之含量。

采用 Karl Fischer 法或冷冻干燥法测定水分可得到较确切的数据[41]。但在工业生产中一般更乐于采用干燥法，因其简单、快速、实用。

(2) 甲醛[42,43] 游离甲醛含量可以直接进行测定，总甲醛含量可以在产品完全水解后测得。羟甲基含量则是在比较缓和条件下水解测定之。

(3) 尿素[44] 尿素总含量可用凯氏定氮法 (Kjeldahl method) 测定。游离尿素可用尿素酶降解，再测定生成的氨而得其含量。如树脂中不含其它含氮化合物，则尿素含量也可通过燃烧分析测定氮含量而得。

(4) 三聚氰胺 氨基树脂中的三聚氰胺含量可先在缓和条件下水解进而用高氯酸滴定法测得。

(5) 尿素与甲醛的摩尔比 尿素与甲醛的摩尔比可由甲醛总含量计算而得。

(6) 其它组分 树脂中的其它组分也很重要，特别是当氨基树脂用于纸张或织物处理以及作为表面涂层的基料时其中往往含有顺丁烯二酸、乙二醛、苯酚、胺类及亚硫酸盐等。这些组分的分析方法可参考专门的分析手册。在常规产品分析中不包括这些测定。

如研究和开发工作需要时，尚可用纸色谱、薄层色谱、柱色谱、凝胶渗透色谱[45,46]，以及红外光谱、核磁共振等分析方法。

10. 贮存和运输

氨基树脂水溶液或醇溶液可贮存在钢制容器中，如内层用环氧树脂衬涂则更好，也可贮存在不锈钢槽以及用聚酯增强材料制的容器中。为防止树脂的快速缩聚以致影响应用，在贮存时其温度勿超过20～25℃。树脂溶液输送时可用旋转泵，当其粘度较高时则可用齿轮泵。

粉状氨基树脂可包装在不透气的塑料衬层纸袋中，并封口以防吸潮。有些特制的纸袋能防止热带气候的环境影响。粉状树脂不能经受重压，否则轻则结块重则促使其固化。散落在地的料只能作为垃圾处理。

液体树脂可以250kg为一个包装，装于聚乙烯桶中，当包装大至1t时，则装于周围以钢皮加固的聚乙烯容器中。大量装运采用汽车槽车、槽船、铁路槽车等方式。在运输过程中须避免受损。

氨基树脂的处理方法各国的规定不同，但有一个共同处，即处理氨基树脂时必须加入酸类将其固化并埋于经批准的地下。当运输过程中有泄漏时，可用木屑或砂土吸收后焚烧处理。

参考文献

[1] Einhorn, E. and Hamburger, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **41**, 24(1908).

[2] DE 647303 (1935), Hentrich, W. und Köhler, R. (Henkel).

[3] 石油化学工业部科学技术情报研究所编印，《氨基塑料参考资料》，1977年。

[4] Kumlin, K. und Simoson, R., *Angew. Makromol. Chem.* **93**, 27～42(1981).

[5] TJ 36—79.

[6] Nam, S. H. and Ha, I. I., *Hwahak Kwa Hwahak Kongop*, **19**, 180～182, 194(1976); *CA*, **86**, 44266w(1977).

[7] Sebenik, A., Osredkar, U., Zigon, M. und Vizovisek, I., *Angew. Makromol. Chem.*, **102**, 81～85(1982).

[8] Peretpekova, T. I., Igranova, E. G. and Moiseev, V. D., *Khim. Promst. Ser. Proizvod. Pererab. Plastmass Sint. Smol.*, (5), 12～14(1981); *CA*, **96**, 35762j(1982).

[9] GB 524350(1939), (British Ind. Plastics).

[10] DE 2726617(1977), Hubbard, D. A. (I. C. I.).

[11] DE 2109754(1971), Brunnmüller, F., Schatz, H., Mayer, J. und Grabowsky, O. (BASF).

[12] DE 2263125(1972), Vargiu, G. S., Sesto, G. S., Mazzolani, G. und Nistri, U. (Societa Italiana Resine).

[13] EP 38180(1980), Cannaloni, D. and Conti, N. (Montedison).

[14] BE 635085(1963), (Stamicarbon).

[15] FR 955810(1947), Lynch, K. L. and Grossman, A. J.

(American Cyanamid Corp.).
[16] Braun, D. und Bayersdorf, F. , *Angew. Makromol. Chem.* , **89**, 183～200(1980).
[17] EP 52211(1980), Weiss, W. , Petersen, H. , Etling, H. , Duda, U. M. , Leigemann, L. and Pfalzgraf, W. (BASF).
[18] DE 2734628(1977), Lagua, A. , Holtschmidt, U. , Schamberg, E. und Hellwig, D. (Th. Goldschmidt).
[19] DE 1146080(1951), Hamamoto, M. und Yasahira, S. (Mitsubishi Kasei Kogyo).
[20] DE 889152(1952), Von Reibnitz, B. (BASF).
[21] US 2876062(1953), Torke, E. and König, J. (Phrix Werke).
[22] EP 62900(1982), Dudeck, C. , Weber, E. , Diem, H. and Wittmann, O. (BASF).
[23] EP 53762(1982), Dudeck, C. , Weber, E. , Diem, H. , Mayer, J. , Wittmann, O. and Lehamann, G. (BASF).
[24] DE-OS 2903254(1979), (Verkor N. V. Belgien).
[25] US 2978359(1954), Wedell, H. (Böhme Fettchemie).
[26] US 2407599(1946), Auten, R. W. and Rainey, J. L. (The Resinous Products and Chem. Comp.).
[27] US 2870041(1958), Waddle, H. M. , Cotton, J. F. and Hudson, R. E. (West Point Manufacturing Comp.).
[28] Braun, D. und Pandjojo, W. , *Angew. Makromol. Chem.* , **80**, 195～205(1979).
[29] DE 888169(1949), Scheuermann, H. (BASF).
[30] 《世界化学工业年鉴》编辑部编,《世界化学工业年鉴》, 682～683页,化学工业部科学技术情报研究所,北京, 1989年。
[31] *Mod. Plast. Ind.* , **19**(1), 27～40(1989).
[32] *Chem. Processing*, **52**(8), 14(1989).
[33] プラスチックス, **40**(6), 36(1989).
[34] *Plast. Ind. News*, **35**(7), 98(1989).
[35] *Chem. Mark. Rep.* , **8**(29), (1988).
[36] *TAPPI Monogr. Ser.* , **29**, 1～32(1965).
[37] Vale, C. P. and Taylor, W. G. K. , "Amino Plastics", pp. 65～67, London ILIFFE Books Ltd. , 1964.
[38] GB 3403—82.
[39] Brydson, J. A. "Plastics Materials", 4th ed. , pp. 607～608, Butterworth Scientific, London, 1982.
[40] Diem, H. and Matthias. G. , "Amino Resins", in Gothartz, W. (ed.), "Ullmann", 5th ed. , p. 126, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985.
[41] DIN 51777.
[42] Käsbauer, F. , Merkel, D. and Wittmann, O. , *Fresenius Z. Anal. Chem.* , **281**, 17～21(1976).
[43] Petersen, H. , Klug, L. , Hahn, H. und Huber, W. , *Farbe und Lack*, **87**(8), 647～652(1981).
[44] "AOAC-Methods", 13th ed. , p. 17, Association of Official Analytical Chemists, Washington, 1980.
[45] Braun, D. und Günther, P. , *Kunststoffe*, **72**(12), 785～790 (1982).
[46] Tomita, B. and Hatono, S. , *J. Polym. Sci.* , **16**, 2509～2525 (1978).

anjisuan

氨基酸 Amino Acids

张惠荪　上海市工业微生物研究所
冯容保　上海市工业微生物研究所

1. **综 述** …… 74
1.1. 构成蛋白质的氨基酸 …… 74
1.2. 物理性质 …… 74
1.2.1. p*K* 值,p*I* 值与溶解度 …… 74
1.2.2. 光学性质 …… 77
1.2.3. 热力学性质 …… 77
1.3. 化学性质 …… 77
1.3.1. 化学反应 …… 77
1.3.2. 光学拆分 …… 79
1.3.3. 不对称合成 …… 80
1.3.4. 肽的合成 …… 80
1.4. 生理作用 …… 80
1.4.1. 营养与必需氨基酸 …… 80
1.4.2. 体内蛋白质动态平衡 …… 80
1.4.3. 氨基酸的不平衡与拮抗作用 …… 81
1.4.4. 蛋白质价 …… 81
1.4.5. 氨基酸的安全性 …… 81
1.5. 氨基酸的生产方法 …… 82
1.5.1. 发酵法 …… 82
1.5.2. 酶法 …… 83
1.5.3. 合成法 …… 85
1.5.4. 提取法 …… 85
1.6. 分析方法 …… 85
1.6.1. 氨基酸自动分析 …… 85
1.6.2. 薄层层析 …… 85
1.6.3. 气相色谱分析 …… 86
1.6.4. 酶法分析 …… 86
1.6.5. 微生物测定法 …… 86
1.7. 氨基酸的质量规格 …… 87
1.8. 氨基酸的生产与经济 …… 88
1.9. 氨基酸的用途 …… 88
1.9.1. 食品添加剂 …… 88
1.9.2. 饲料强化剂 …… 89
1.9.3. 医药与输液 …… 89
1.9.4. 工业、农业及其它方面 …… 89
2. **L-谷氨酸钠** …… 90
2.1. 历史沿革 …… 90
2.2. 性质 …… 90
2.3. 生产方法 …… 90
2.3.1. 发酵法 …… 90
2.3.2. 合成法 …… 93
2.3.3. 提取法 …… 93
2.4. 产品质量标准 …… 93
2.5. 分析方法 …… 94
2.6. 原材料与动力消耗 …… 94
2.6.1. 每吨99%味精、原料淀粉和尿素用量与计算 …… 94
2.6.2. 味精主要原料消耗定额 …… 94
3. **L-赖氨酸盐酸盐** …… 95
3.1. 历史沿革 …… 95
3.2. 性质 …… 95
3.3. 生产方法 …… 95
3.3.1. 发酵法 …… 95
3.3.2. 酶法 …… 97
3.4. 产品质量标准 …… 97
3.5. 分析方法 …… 97
3.5.1. 中间产物 …… 97
3.5.2. 成品分析 …… 98
3.6. 原材料消耗 …… 98
4. **L-蛋氨酸** …… 98
4.1. 历史沿革 …… 98
4.2. 性质 …… 99
4.3. 生产方法 …… 99
4.4. 产品质量标准 …… 99
4.5. 分析方法 …… 99
4.5.1. 定性分析 …… 99
4.5.2. 定量分析 …… 99
4.6. 用途 …… 100
参考文献 …… 100

1. 综 述

1.1. 构成蛋白质的氨基酸

氨基酸是构成蛋白质的主要组分。大约有20种氨基酸是各种蛋白质所共有的组分（表1）。

在抗生素、其它某些微生物产物等一类生物代谢物中存在许多特殊的氨基酸。在动物和植物的非蛋白质中也有这些氨基酸存在[1]。

1820年勃拉可诺[2] (Braconnot) 从明胶中分离出最简单的氨基酸甘氨酸 (glycine) [56-40-6]；1935年罗斯 (Rose)[3]发现了又一种具有营养价值的氨基酸L-苏氨酸 (L-threonine) [72-19-5]。在20世纪50年代前所有氨基酸均是用分离方法从蛋白质水解物中制取，或者从合成的消旋混合物中提取的。

自1955年起，日本开始研究用微生物直接发酵法生产L-谷氨酸 (L-glutamic acid) [56-86-0]。1957年木下祝郎等[4,5]由土壤中筛选出一种优良的谷氨酸产生菌，叫做谷氨酸小球菌 (*Micrococcus glutamicus*)，后改名谷氨酸棒状杆菌 (*Corynebacterium glutamicus*)。微生物发酵法生产谷氨酸1957年在日本协和发酵公司正式投入生产。自此以后，采用发酵法生产氨基酸的工艺得到迅速发展。迄今，已可用发酵法生产诸如L-赖氨酸 (L-lysine) [56-87-1]、L-苏氨酸、L-缬氨酸 (L-valine) [72-18-4] 等许多有用氨基酸。

20世纪70年代开始，L-赖氨酸、L-天门冬氨酸 (L-aspartic acid) [56-84-8]、及L-色氨酸 (L-tryptophan) [73-22-3] 已可用酶转化法由原料来源广泛的前体来生产。

甘氨酸、甲硫氨酸（蛋氨酸，methionine) [7005-18-7]，及其它氨基酸仍用化学合成法生产。

大多数天然氨基酸都已得到应用，而且用途日益广泛。氨基酸及其类似物根据其各自特点可以用在调味、营养强化和医药工业中。

在食品工业中，一些氨基酸被广泛用作增味剂和调味剂（见调味料；香精和香料）。例如谷氨酸单钠（即味精）是一种著名的肉味增鲜剂。除了谷氨酸外，L-天门冬氨酸、甘氨酸、DL-丙氨酸 (DL-alanine) [302-72-7] 也有各自的增味作用而被用于食品工业中。最近发现，某些多肽，如L-天门冬氨酰苯丙氨酸甲酯其甜度约为蔗糖200倍（见食品添加剂）。

氨基酸的另一重要用途是用必需氨基酸强化植物蛋白来改善其营养价值。L-赖氨酸和DL-甲硫氨酸 (DL-methionine) [59-51-8] 被广泛用于动物饲料工业中作为添加剂提高组分饲料的营养价值（见饲料）。L-赖氨酸也可用来强化面粉、玉米、大豆和大米提高人类营养。用必需氨基酸强化植物蛋白质是缓和今后世界粮食问题的一种很有效的方法之一[6]。

氨基酸还用于医药工业中[7]。目前用结晶体氨基酸制取的氨基酸输液被用作病人手术前后的营养补充。某些氨基酸和它们的类似物被用来治疗某些严重疾病。L-多巴 (L-DOPA) [L-3-(3，4-二羟基苯基) 丙氨酸] [59-92-7] 是治疗伯金森病的一种重要药物。L-谷氨酰胺 (L-glutamine) [56-85-9] 和其衍生物被用于治疗胃溃疡。α-甲基-多巴 (α-Methyl-DOPA) [555-30-6] 是一种著名的治疗低血压药物，而L-色氨酸和5-羟基-L-色氨酸 (5-hydroxy-L-tryptophan) [4350-09-8] 对治疗忧郁症有疗效（见精神药物）。

氨基酸聚合物，如聚-γ-甲基-L-谷氨酸可以用作人造革的原料（见仿革材料），氨基酸衍生物在工农业上也获得越来越广泛的应用。

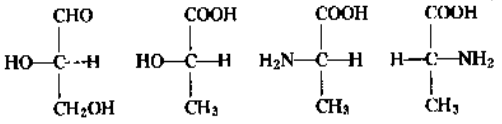
1.2. 物理性质

每一种氨基酸都带有等量两性电荷数，这些电荷是由在不对称α-碳原子位子上的氨基和羧基基团引起。各种氨基酸的结晶体的形状差异很大。如L-丙氨酸 (L-alanine) [56-41-7] 为斜方晶针状或棒状，而甘氨酸则为单斜棱柱状。氨基酸溶液的介电常数很高。氨基酸的离子二极体结构使它们具有特殊的极谱及特性（比体积、比热容、电致伸缩）[8]。

在水溶液中氨基酸的离解与溶液的pH关系很大。

氨基酸的熔点较高，大约在200～300℃之间。氨基酸经常在低于熔点时即分解。

除甘氨酸外，所有α-氨基酸至少有一个不对称碳原子。根据溶剂和电离程度不同，它们在偏振光平面上的旋转能力也各异。与甘油醛相比较可以看出，氨基酸的碳具有特殊的立体化学构型：



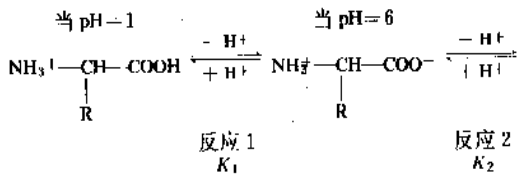
L-甘油醛　L-乳酸　L-丙氨酸　D-丙氨酸

在异亮氨酸 (isoleucine) [73-32-5]、苏氨酸、羟脯氨酸、羟赖氨酸中存在第二个不对称碳原子，这意味着它们有四种形式存在：

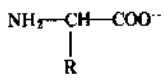
RR—，RS—，SS—和SR—。

1.2.1. pK值，pI值与溶解度

在水溶液中氨基酸的解离受pH控制，用反应式表示：



当 pH=11



$$K_1=\frac{[H^+][^+H_3NCH(R)COO^-]}{[H_3NCH(R)COOH]}$$

$$K_2=\frac{[H^+][H_2NCH(R)COO^-]}{[^+H_3NCH(R)COO^-]}$$

pK 值即表示氨基酸解离常数[3]。解离氨基酸的大部分均以两性电介质形式存在。

pI 值表示等电点数值，在此数值时，某一解离的氨基酸分子的净电荷数为零。用公式表示为：

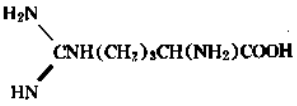
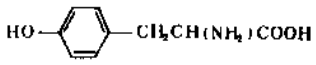
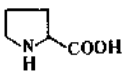
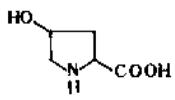
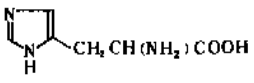
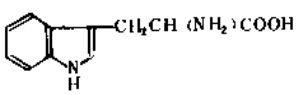
$$pI=\frac{pK_1+pK_2}{2}$$

在等电点时，氨基酸的溶解度最小。

表 1　组成蛋白质的氨基酸

通用名	CAS登录号	缩写	系统名	分子式	分子量
脂肪族，一氨基一羧酸					
甘氨酸	[56-40-6]	Gly	氨基乙酸	H_2NCH_2COOH	75.07
α-丙氨酸	[6898-94-8]	Ala	2-氨基丙酸	$CH_3CH(NH_2)COOH$	89.09
	L-[56-41-7]				
	D-[338-69-2]				
	DL-[302-72-7]				
缬氨酸①	[7004-03-7]	Val	2-氨基-3-甲基丁酸	$CH_3CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	117.09
	L-[72-18-4]				
	D-[640-68-6]				
	DL-[516-06-3]				
亮氨酸①	L-[61-90-5]	Leu	2-氨基-4-甲基戊酸	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH(NH_2)COOH$	131.11
	D-[328-38-1]				
	DL-[328-39-2]				
异亮氨酸①	L-[73-32-5]	ILeu	2-氨基-3-甲基戊酸	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	131.11
	D-[319-78-8]				
	DL-[443-79-8]				
丝氨酸	[6898-95-9]	Ser	2-氨基-3-羟基丙酸	$CH_2OHCH(NH_2)COOH$	105.06
	L-[56-45-1]				
	D-[312-84-5]				
	DL-[302-84-1]				
苏氨酸①	L-[72-19-5]	Thr	2-氨基-3-羟基丁酸	$CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$	119.08
	D-[632-20-2]				
	DL-[80-68-2]				
半胱氨酸	[15014-72-9]	Cys	2-氨基-3-巯基丙酸	$HSCH_2CH(NH_2)COOH$	121.16
	L-[52-90-4]				
	D-[921-01-7]				
	DL-[3374-22-9]				
胱氨酸	L-[56-89-3] D-[349-46-2] DL-[923-32-0]	Cys_2	3,3′-二硫代双(2-氨基丙酸)	$SCH_2CH(NH_2)COOH$ | $SCH_2CH(NH_2)COOH$	240.30
甲硫氨酸①	[7005-18-7]	Met	2-氨基-4-甲基硫代丁酸	$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	149.15
	L-[63-68-3]				
	D-[348-67-4]				
	DL-[59-51-8]				
天冬酰胺	[7006-34-0]	Asn	2-氨基-3-氨甲酰基丙酸	$H_2NCOCH_2CH(NH_2)COOH$	132.12
	L-[70-47-3]				
	D-[2058-58-4]				
	DL-[3130-87-8]				

续表

通 用 名	CAS登录号	缩 写	系 统 名	分 子 式	分子量
谷氨酰胺	[6899-04-3]	Gln	2-氨基-4-氨甲酰基丁酸	$H_2NCOCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	146.15
	L-[56-85-9]				
	D-[5969-95-5]				
	DL-[585-21-7]				
脂肪族，一氨基二羧酸					
天门冬氨酸	[6899-03-2]	Asp	氨基丁二酸	$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	133.07
	L-[56-84-8]				
	D-[1783-96-6]				
	DL-[617-45-8]				
谷氨酸	[6899-05-4]	Glu	2-氨基戊二酸	$HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	147.08
	L-[56-86-0]				
	D-[6893-26-1]				
	DL-[617-65-2]				
脂肪族，二氨基一羧酸					
赖氨酸①	L-[56-87-1]	Lys	2,6-二氨基己酸	$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$	146.19
	D-[923-27-3]				
	DL-[70-54-2]				
精氨酸	L-[74-79-3]	Arg	1-氨基-4-胍基戊酸		174.20
	D-[157-06-2]				
	DL-[7200-25-1]				
芳香族					
苯丙氨酸①	[63-91-2]	Phe	2-氨基-3-苯基丙酸	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$	165.19
	L-[63-91-2]				
	D-[673-06-3]				
	DL-[150-30-1]				
酪氨酸	L-[60-18-4]	Tyr	2-氨基-3-(4-羟基苯基)丙酸		181.19
	D-[556-02-5]				
	DL-[556-03-6]				
杂环					
脯氨酸	L-[147-85-3]	Pro	2-吡咯烷羧酸		115.08
	D-[344-25-2]				
	DL-[609-36-9]				
羟脯氨酸	L-[51-35-4]	Hypro	4-羟基-2-吡咯烷羧酸		131.08
	DL-[22775-69-5]				
组氨酸	L-[71-00-1]	His	2-氨基-3-咪唑基丙酸		146.15
	D-[351-50-8]				
	DL-[4998-57-6]				
色氨酸	L-[73-22-3]	Trp	2-氨基-3-吲哚丙酸		204.22
	D-[153-94-6]				
	DL-[54-12-6]				

① 必需氨基酸。

表 2　某些氨基酸的解离常数 pK 值与等电点 pI 以及溶解度

氨基酸	pK_1(COOH)	pK_2(NH_3^+)	pK_3(NH_3^+)	pK_4(NH_3^+)	在水中的溶解度,g/100g 水					
					pI	0℃	25℃	50℃	75℃	100℃
甘氨酸	2.34	9.60			5.97	14.18	24.99	39.10	54.39	67.17
丙氨酸	2.34	9.69			6.00	12.11	16.72	23.00	31.89	44.04
L-缬氨酸	2.32	9.62			5.96	8.34	8.85	9.62	10.24	
L-亮氨酸	2.36	9.60			5.98	2.27	2.33 (35℃)	2.66	3.82	5.64
L-异亮氨酸	2.26	9.62			5.94	3.79	4.12	4.82	6.08	8.26
丝氨酸	2.21	9.15			5.68	2.20	5.02	10.34	19.21	32.24
L-苏氨酸	2.15	9.12			5.64		10.6	14.1	19.0 (61℃)	
L-脯氨酸	1.99	10.60			6.30	127.4	162.3	206.7	239.0	235.4
L-羟脯氨酸	1.82	9.65			5.74	28.86	36.11	45.18	51.67	70.70
L-苯丙氨酸	1.83	9.13			5.48	1.98	2.97	4.43	6.62	9.90
L-色氨酸	2.38	9.39			5.89	0.82	1.14	1.71	2.80	4.99
DL-甲硫氨酸	2.28	9.21			5.74	1.82	3.38	6.07	10.52	17.60
L-天门冬氨酸	1.88	3.65(COOH)	9.60		2.77	0.21	0.50	1.20	2.88	6.89
L-谷氨酸	2.19	4.25(COOH)	9.67		3.22	0.34	0.84	2.19	5.53	14.00
L-酪氨酸	2.20	9.11	10.07(OH)		5.66	0.02	0.05	0.11	0.24	0.57
L-半胱氨酸	1.71	8.33(?)	10.78(?)		在水中任意溶解					
L-组氨酸	1.78	5.97(咪唑基)	8.97		7.47	2.3	4.29	6.4		42.8
L-精氨酸	2.18	9.09	13.2(胍基)		11.15	8.3	14.8	40.0		174.1
L-赖氨酸盐酸盐	2.20	8.90	12.28		9.59	53.6	89	111.5	142.8	
L-胱氨酸	<1	2.1(COOH)	8.02	8.71	5.03	0.005	0.011	0.024	0.052	0.114

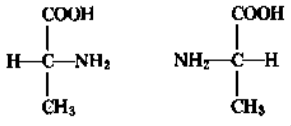
当某一分子中存在三种解离基团时,该分子就有三个 pK 值,即 pK_1、pK_2 和 pK_3[9]。在25℃时某些氨基酸的解离常数 pK 值与等电点 pI 值及溶解度如表2所示[10]。

氨基酸在酒精中溶解度均较低,如L-谷氨酸钠在56.08%酒精浓度时溶解度为6.927%,而在99.50%酒精浓度时溶解度仅0.0720%。

1.2.2.　光学性质[11]

从分子结构看,氨基酸是有机酸分子中一个或一个以上的氢原子被氨基取代的酸类。例如,有机酸分子中α位置的氢原子被氨基取代的,称为α-氨基酸,β、γ等也是如此。从蛋白质水解得到的氨基酸都是α-氨基酸。由于物质分子含有不对称碳原子,使物质具有旋光性。

氨基酸的系统构型,以乳酸为依据而命名,如:



D-丙氨酸　　L-丙氨酸

由蛋白质分解所得的α-氨基酸都是属于L型。发酵法制成的各种氨基酸均为L型。

氨基酸的旋光以(+)(−)表示,(+)为右旋,(−)为左旋。但氨基酸的旋光性受溶液的酸度影响很大。例如,L-丝氨酸(L-serine)[56-45-1]在水溶液中具有左旋性,在酸性溶液中具有右旋性,分别用L(−)和L(+)来区别。D-氨基酸和L-氨基酸分子的等量混合可引起旋光消失,称为外消旋型氨基酸,以DL-表示。由分子内结构而引起旋光消失,则称为内消旋化合物,以*meso*-表示。

1.2.3.　热力学性质[12]

氨基酸的熔点很难精确测定,这是由于大多数氨基酸在其熔点以下时就开始分解。氨基酸的熔点一般在200～300℃之间。表3为某些氨基酸的熔点。

(1)氨基酸的溶解热　某些氨基酸在25℃无限稀释的溶解热(ΔH)如表4所示。

(2)氨基酸的比热容和摩尔热容　某些氨基酸的比热容和摩尔热容如表5所示。

(3)氨基酸的燃烧热　某些氨基酸的燃烧热如表6所示。

1.3.　化学性质[13,14]

α-氨基酸是一些两性化合物。氨基酸的化学性质可以根据其羧基、氨基及其侧链基团进行分类,并与这些反应是否是可逆还是不可逆有关。

1.3.1.　化学反应

(1)生成盐类和金属螯合作用　所有α-氨基酸在碱性和酸性水溶液中均可生成盐类。例如:

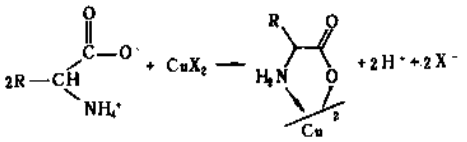
某些碱性氨基酸如赖氨酸、精氨酸(arginine)

[74-79-3] 和半胱氨酸 (cysteine) [15014-72-9] 在磷钨酸中生成不溶性盐类。

表 3 某些氨基酸的熔点

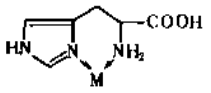
氨基酸	熔点,℃	氨基酸	熔点,℃
DL-丙氨酸	295	L-高丝氨酸	203
L-丙氨酸	297	L-赖氨酸	224
DL-精氨酸	228	L-赖氨酸盐酸盐	263～264
L-精氨酸	244	DL-蛋氨酸 (甲硫氨酸)	281
DL-天门冬酰胺	213～215	L-蛋氨酸	283
L-天门冬酰胺	236	DL-鸟氨酸	195
L-天门冬氨酸	269～271	DL-鸟氨酸盐酸盐	225～232
DL-天门冬氨酸	278～280	L-鸟氨酸	226～227
L-瓜氨酸	234～237	L-鸟氨酸盐酸盐	230～232
DL-瓜氨酸	220～221	DL-苯丙氨酸	318～322
L-半胱氨酸	240	L-苯丙氨酸	283～284
L-半胱氨酸盐酸盐	178	DL-脯氨酸	213
DL-胱氨酸	260	L-脯氨酸	220～222
L-胱氨酸	258～261	DL-丝氨酸	246
DL-谷氨酸	225～227	L-丝氨酸	223～228
L-谷氨酸	247～249	DL-苏氨酸	235
L-谷氨酰胺	184～185	L-苏氨酸	253
甘氨酸	292	DL-色氨酸	283～285
DL-组氨酸	285～286	L-色氨酸	281～282
L-组氨酸	277	DL-酪氨酸	316
L-组氨酸二盐酸盐	245～246	L-酪氨酸	342
L-羟脯氨酸	270	DL-缬氨酸	293
DL-异亮氨酸	292	L-精氨酸盐酸盐	220
L-异亮氨酸	285～286	L-缬氨酸	315
DL-高丝氨酸	184～187	DL-精氨酸盐酸盐	236～246

α-氨基酸可以生成铜盐：



在 ε-*N*-酰化物、赖氨酸氨基甲酸及侧链部分其它衍生物合成过程中，铜盐对 α-氨基酸和羧基起保护作用[15]。

组氨酸 (histidine) [71-00-1]、半胱氨酸和鸟氨酸 (L-ornithine) [70-26-8] 与金属化合物反应也可得到螯合物[16]。Reinecke 盐[$Cr(CNS)_4(NH_3)_2]NH_4 \cdot H_2O$ 与脯氨酸 (proline) [147-85-3] 或与羟脯氨酸 (hydroxyproline) [51-35-41] 反应可以得到不溶性螯合物[17]。



L-组氨酸金属螯合物

表 4 某些氨基酸无限稀释的溶解热(25℃时)

氨基酸	水,mol	溶解热(ΔH)①	
		kJ/mol	kcal/mol
L-天门冬酰胺	∞	33.5	8.0
L-天门冬酰胺(一水)	∞	24.07	5.75
L-天门冬氨酸	∞	25.1	6.0
DL-天门冬氨酸	∞	29.7	7.1
L-羟脯氨酸	∞	5.86	1.40
甘氨酸	∞	14.99	3.58
D-谷氨酸	∞	27.34	6.53
DL-丝氨酸	∞	21.69	5.18
DL-缬氨酸	饱和	7.66	1.83
L-焦谷氨酸	饱和	15.07	3.60
DL-脯氨酸	饱和	−3.14	−0.75
DL-蛋氨酸	饱和	16.7	4.0
L-赖氨酸	饱和	−16.7	−4.0
DL-丙氨酸	饱和	8.54	2.04
L-丙氨酸	饱和	5.99	1.43
DL-组氨酸	饱和	13.8	3.3
L-组氨酸	饱和	7.66	1.83
L-精氨酸	饱和	6.28	1.50
L-亮氨酸	饱和	3.52	0.84
L-苯丙氨酸	饱和	11.81	2.82

① ΔH=+吸热,ΔH=−放热。

表 5 某些氨基酸的比热容和摩尔热容

氨基酸	比热容		摩尔热容	
	J/(g·℃)	cal/(g·℃)	J/(mol·℃)	cal/(mol·℃)
L-丙氨酸	1.373	0.328	122.34	29.22
L-精氨酸	0.523	0.125	110.25	26.37
L-天门冬酰胺	1.214	0.290	160.4	38.3
L-天门冬氨酸	1.168	0.279	155.29	37.09
L-半胱氨酸	1.340	0.320	162.4	38.8
L-谷氨酸	1.189	0.284	175.18	41.84
L-谷氨酰胺	1.264	0.302	185.14	44.22
甘氨酸	1.323	0.316	99.27	23.71
L-组氨酸盐酸盐	1.298	0.310	248.70	59.64
L-羟脯氨酸	1.176	0.281	154.03	36.79
L-异亮氨酸	1.436	0.343	188.4	45
L-亮氨酸	1.532	0.366	201.09	48.03
L-赖氨酸盐酸盐	1.310	0.313	239.07	57.10
L-蛋氨酸	1.949	0.465	290.23	69.32
L-苯丙氨酸	1.230	0.294	203.14	48.52
L-脯氨酸	1.310	0.313	151.27	36.13
L-丝氨酸	1.290	0.308	135.65	32.40
L-苏氨酸	1.239	0.296	147.38	35.20
L-酪氨酸	1.315	0.314	238.31	56.92
L-色氨酸	1.059	0.253	216.58	51.73
L-缬氨酸	1.440	0.344	168.94	40.35

表 6　某些氨基酸的燃烧热

氨基酸	燃烧热		氨基酸	燃烧热	
	kJ/mol	kcal/mol		kJ/mol	kcal/mol
L-丙氨酸	1616.5	386.1	L-苯丙氨酸	4984.8	1190.6
DL-丙氨酸	1618.6	386.6	L-丝氨酸	1455.8	347.7
L-精氨酸	3743	894	L-苏氨酸	2056	491
L-天门冬酰胺	1943	464	L-酪氨酸	4445.1	1061.7
L-天门冬氨酸	1612	385	L-色氨酸	5631	1345
L-半胱氨酸	1652.1	394.6	L-缬氨酸	2922	698
L-胱氨酸	3033.8	724.6	L-脯氨酸	2730	652
L-谷氨酸	257.2	61.43	L-赖氨酸	3684	880
甘氨酸	967	231	L-鸟氨酸	3031	724
L-异亮氨酸	3583.1	855.8	L-亮氨酸	3584	856
L-谷氨酰胺	2271.8	542.6	L-蛋氨酸	2783.4	664.8

(2)生成哌嗪二酮　用无水 HCl 饱和的 α-氨基酸无水酒精悬液回流法可以很容易地制得 α-氨基酸酯。加热氨基酸酯的乙醇溶液即可生成哌嗪二酮[18]。在激烈条件下水解哌嗪二酮生成原始氨基酸，而在温和条件下水解则生成肽类。

(3)与羰基化合物反应　在中性或微碱性水溶液中，氨基酸的 α-氨基部分与醛反应生成席夫碱基。α-氨基酸与甲醛反应生成甲基稀亚胺衍生物：

$$R-\underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH}}-COO^- + HCHO + OH^- \longrightarrow R-\underset{\displaystyle N=CH_2}{\underset{|}{CH}}-COO^-$$

这种甲基稀亚胺衍生物可以用碱滴定。这就是 α-氨基酸甲醛滴定的原理[19]。

(4)α-氨基酸的脱氨基作用　与亚硝酸反应时，α-氨基酸释放出其氨基氮并生成相应的 α-羟基羧酸。

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH + HNO_2 \longrightarrow R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH + N_2 + H_2O$$

1.3.2.　光学拆分

在很多情况下，通过化学合成只能得到 α-氨基酸的消旋混合物。因此，在生产比较昂贵，非普通氨基酸，如 L-色氨酸、L-异亮氨酸、L-多巴、D-氨基酸这类某些抗生素及其它药物的主要组分的具有光学活性的 L-或 D-氨基酸时，采用光学拆分方法是必不可少的[20~24]。

氨基酸的光学拆分可以分成两种类型：一种是使用氨基酸的立体特异性的物理或化学方法；另一种是在酶存在下建立在活细胞中氨基酸的特性上的生物法或酶法。这两种方法的基本原理是 Pasteur 确立的[20~24]。

(1)结晶法　这种方法实际上是机械分离法。分部结晶法和替代结晶法即属于这种方法。在这两种方法中，分部结晶法用得最普遍。这种方法直到最近还用于 L-谷氨酸工业生产中。其生产工艺如下：在预先添加少量 L-谷氨酸的 DL-谷氨酸(DL-glutamic acid)[617-65-2]的饱和溶液中，只有 L-谷氨酸结晶出来。然后再从残留母液中分离出 D-谷氨酸(D-glutamic acid)[6893-26-1]。L-谷氨酸可以从 DL-谷氨酸饱和的残余溶液中得到。用硫酸加热法将 D-谷氨酸转化成消旋混合物。采用这种方法，可以连续制取 L-谷氨酸[24]。天门冬氨酸、组氨酸、色氨酸、多巴和其它一些氨基酸也可用类似方法拆分[见光学活性药物]。

(2)非对映立体异构化合物　众所周知，用各种具有光学活性酸类或碱类可使 α-氨基酸生成非对映立体异构的盐类[20~22]。所得的这种盐类具有拆分 L 型和 D 型的特性。

(3)生物法　只有 L-氨基酸可以被活体生物代谢。因此，在各种微生物的培养醪中添加氨基酸的消旋混合物时，D-氨基酸就作为代谢的残存组分留下[20~22]。

(4)酶法　通过酶法分解各种氨基酸的衍生物，如酯类、氨基甲酸酯和酰化物可以很容易地制取 L-氨基酸[20,22~23]。这是由于对应的酶只能分解 L-氨基酸的衍生物，而 D-氨基酸衍生物则保持不变。通过常规的化学或物理方法即可把生成的游离态 L-氨基酸分离出来。留下的 D-氨基酸衍生物可用化学方法或酶法消旋循环使用。采用这种方法，取得成功的最重要因素是选择衍生物和酶。近来，采用氨基酸酰化衍生物和霉菌氨基酸酰化酶相结合的方法来生产 L-色氨酸、L-异亮氨酸，某些其它昂贵的 L-氨基酸和一些 D-氨基酸。

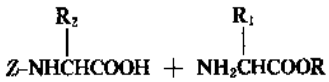
1.3.3. 不对称合成

不对称合成是直接合成具有光学活性氨基酸的方法[25~33]。不对称合成既可归类于非对映体-选择反应，也可归类于对映体-选择反应。Corey及其合作者开发的D-氨基酸合成途径是非对映体-选择反应的一个最有代表性的例子。在这种反应中，在同一分子中的偏光中心影响下碳-氮双键发生氢化作用，结果优先生成一种旋光异构体。在这些反应中，旋光收率高达90%以上。不仅如此，在D-氨基酸合成之后，这种光学活性化合物[6]还可再生。这对光学合成是非常重要的。近来，Knowles及其合作者采用不对称合成法合成了L-苯丙氨酸(phenylalanine)[63-91-2]、L-多巴这类芳香族氨基酸，旋光收率高达95%以上[33,34]。这一例子构成了典型的对映-选择反应。在这种反应中，底物分子[35]没有偏光中心，但在偏光催化剂的影响下进行了不对称氢化作用。使用偏光还原催化剂的不对称合成是工业生产具有光学活性氨基酸的最有前途的一种方法。

1.3.4. 肽的合成

肽是氨基酸的一种聚合物。一般说来，肽是通过下列步骤合成的[36~50]：

(1)氨基和羧基的保护作用



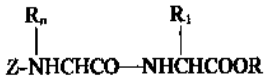
(2)生成肽键



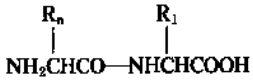
(3)有选择地去除氨基末端保护性基团



(4)重复反应(2)和(3)延长肽链



(5)去除所有保护性基团



这种方法称为逐步延长法。在大多数化学合成中，肽链的延长是从羧基末端开始的，其方向正好与活体中蛋白质的生物合成方向相反。这种方法的优点之一是，使用羧基末端上的苄氧基羰基(Z)或二丁氧基羰基(BOC)这些合适的保护基团使消旋作用降低到最低程度(见蛋白质；抗生素；肽)。

另一种常用方法是片断缩合法，即将脱落下来的某一片断的羧基与另一片断脱落下的胺结合起来。肽中受保护的羧基比氨基酸中受保护的羧基更易被消旋。

Merrifield在1963年最先提出了一种新的肽合成技术——固相合成法[46~49]。当一种BOC-氨基酸与氯甲基在苯乙烯聚合物表面反应时即生成肽键。用三氯醋酸除去BOC之后，新的BOC-氨基酸即可起反应延长肽链。采用逐步延长法可使延长作用继续下去。仅用过滤和洗涤法即可将过量反应试剂和副产物除去。用无水氟化氢可使期望得到的肽从树脂上洗落，同时摆脱保护基团的束缚。这一方法既简单又省时。但是采用这种方法难以完全避免受副产物的污染，这是由于这些副产物无论在结构上还是特性上与目标产物非常相似，要使两者分离开很不容易[45]。人们还在不断努力改进这种方法[41]。

1.4. 生理作用

1.4.1. 营养与必需氨基酸

由于α-氨基酸是蛋白质的基本组分，所以在α-氨基酸的各种生理作用中它们的营养作用最为重要。活体生物中蛋白质的动态代谢与将α-氨基酸代谢降解或转化成具有生物活性的代谢物密切相关。

在使用氨基酸混合物进行的饲养试验中发现，L-异亮氨酸、L-亮氨酸(L-leucine)[61-90-5]、L-赖氨酸、DL-蛋氨酸、L-苯丙氨酸、L-苏氨酸、L-色氨酸和L-缬氨酸这8种氨基酸对大鼠的生长是必不可少的[51]。这些在食谱上必需的氨基酸最初被定为生物体内不能合成的氨基酸，是维持成年氮平衡和幼年动物和人体生长所必需的，即必需氨基酸[59]。另有一些氨基酸，只要有固定的氨源，即只要吸收足够氨基酸氮，它们就可以合成出相当的数量，被称为非必需或非不可缺少氨基酸。

最近有人对必需氨基酸的定义作出修正[60,61]。那些体内可以一定程度合成，但其合成速度还不足以保证充分生长的氨基酸，如L-组氨酸和L-精氨酸也包括其中。这样，目前所指的必需氨基酸就有10种。必需氨基酸的人体需要量如表7所示[62]。

表7 人体必需氨基酸的需要量

必需氨基酸	人体需要量(g氨基酸/kg食物蛋白质)
亮氨酸	48
L-赖氨酸	42
异亮氨酸	42
缬氨酸	42
苯丙氨酸	28
(酪氨酸	28)
苏氨酸	28
蛋氨酸	22
(半胱氨酸	22)
色氨酸	14

1.4.2. 体内蛋白质动态平衡

早在1939年Schoenheimer及其合作者[52]就用^{15}N同

位素标记氨基酸动物实验，证实人体蛋白质存在动态平衡。人体是靠蛋白质生物合成和降解代谢之间保持连续平衡来维持的。在降解代谢中，作为尿素（约占氮总分泌量85%）和其它含氮化合物失去的氮，在一般条件下的消失量约为12g/d。这也是为什么当一个成年人即使在食谱中完全不含蛋白质时，每天仍会分泌出相当于35g蛋白质/d的含氮代谢物。这一现象称之为内源蛋白质损失，是计算人体每天最少蛋白质需要量的依据。也已知道，摄入外源蛋白质会导致等量含氮终产物分泌。

1.4.3. 氨基酸的不平衡与拮抗作用

早在1944年Hier等人就发现[53]，过量添加某种必需氨基酸会降低蛋白质或氨基酸混合物的生物学价值。最近Eggum等人研究发现[54]，以足以维持正常生长量的卵蛋白喂养大鼠时，如在其中添加某种必需氨基酸，而且其数量为卵蛋白中原来存在量的一倍，那么，这种蛋白质的生物学价值会大大下降。当他们喂以最低足够量蛋白质时，添加必需氨基酸几乎没有什么效果。Elvehjem[55]研究发现，以含过量必需氨基酸的蛋白质食物喂养大鼠会明显抑制大鼠生长，并会使其患脂肪肝疾病。这种现象称为氨基酸不平衡。Harper等人发现[56]，当发生氨基酸不平衡时只要在试验蛋白质中增加原先受限制的必需氨基酸数量即可克服。但是，必需氨基酸之间有时也会发生拮抗现象，例如，赖氨酸和精氨酸之间就存在这种现象。过量添加其中一种（一般是精氨酸）会降低蛋白质的生物学价值，而赖氨酸对其不起限制作用，而且只有添加赖氨酸才能克服这种不利影响。亮氨酸、异亮氨酸和缬氨酸之间也存在这种拮抗作用——亮氨酸过量会降低蛋白质利用率，添加异亮氨酸或缬氨酸可以克服这种影响。Bender发现[57]，在完全氨基酸混合物中将异亮氨酸数量减少一半会使其纯蛋白质利用率（NPU）由100降到34，而将亮氨酸数量减少一半，其NPU则可由34提高到56。上述现象目前还没有科学的解释。

1.4.4. 蛋白质价[58]

知道某种蛋白质中必需氨基酸组成就可算出该蛋白质的营养价值及其支持氮平衡及生长的能力。存在于某种蛋白质中限制性氨基酸数量对其需要量之比称为这种蛋白质的蛋白质价。在确立人体必需氨基酸型式之前，通常用卵蛋白中的氨基酸作为标准，因为在低水平时它可以100%地被动物或人利用。某一试验蛋白质中存在的限制性氨基酸数量的比例称为该蛋白质的化学价。在实用上，化学价和蛋白质价数量相似。蛋白质价是表示蛋白质质量的一种方法。除了此法以外，还有必需氨基酸指数、生物学价值、及纯蛋白质利用率也可表示蛋白质的质量。不管采用何种方法，蛋白质的质量测定都是以喂亚适量试验蛋白质为依据的，换而言之，蛋白质是食物中的一种限制因子，因此保证蛋白质的质量是非常重要的。蛋白质提供量超过需要会掩盖蛋白质质量方面的缺点，而这一点正是我们食谱中经常发生的。

1.4.5. 氨基酸的安全性

如前所述，食物中某些必需氨基酸过量是有毒的。当然，这里所说的量要比通常所说的氨基酸不平衡和拮抗作用提到的量大得多，如摄入某一单独氨基酸量占食物量2～20%才会显示毒性。平常食用蛋白中氨基酸所占量比这要少得多。但是，当食物中摄入的蛋白质很少时，某些毒性作用就有可能被放大。这些毒性作用可能与某些氨基酸代谢的先天性障碍相似。因此，研究这些毒性作用有助于我们了解某些稀有的遗传病病理学。

(1)亮氨酸过量与糙皮病[63] 以高粱为主食的人易得糙皮病，这与这种粮食中亮氨酸过量有关。糙皮病得之于缺乏烟酸。这种酸通常以烟酸或烟酰胺（一种抗糙皮病维生素）形式存在于食物中，也可由色氨酸合成。可是大多数高粱像玉米一样缺乏色氨酸、异亮氨酸和缬氨酸，而独多亮氨酸。动物实验证实，喂以过量亮氨酸（1.5～3%含量）会诱发糙皮病。由此可以看出，食物中蛋白质营养不足，色氨酸和烟酸摄入足够有余时，食用过量亮氨酸含量的食物易使食用者患糙皮病。

(2)酪氨酸过量与死亡率[64] 酪氨酸(tyrosine)[60-18-4]摄入量过高会对鼠、兔、狗等实验动物造成肝坏死、肾中毒等致死疾病。即使喂以高蛋白质饲料，如其中酪氨酸含量高达10%仍会使上述动物中毒。

(3)色氨酸过量与生长障碍 大鼠试验表明，当饲料中蛋白质含量少，而色氨酸含量高达1.5%时会引起大鼠生长障碍。试验还证实，即使饲料中蛋白质足量，而色氨酸含量太高仍有毒性。但与酪氨酸情况相似，随着摄入次数增多，动物对高含量摄入色氨酸也会产生一定程度适应性[65]。动物试验还表明，色氨酸摄入还会对动物行为产生一定影响，主要是活动过多。但是，另一方面也表明，脑中一种色氨酸衍生物，5-羟基色胺含量低于正常程度会引起生理学上障碍，而摄入较大剂量色氨酸有助于缓解这种生理障碍[66]。

(4)半胱氨酸、蛋氨酸与生长迟缓 动物试验表明，饲料中蛋白质含量较低时，摄入过量半胱氨酸或蛋氨酸会使试验动物生长迟缓。矛盾的是，增加蛋白质摄入量虽会降低半胱氨酸的这种影响，但它却会提高其毒性。半胱氨酸的毒性标志是肝硬化，随着剂量增加也会引起肝和肾坏死。这种影响在某种程度上还与食物中脂肪含量有关。脂肪比例增加会引起肝出血，但也会缓解肝硬化和肝坏死的程度，其原因尚不清楚[67]。蛋氨酸毒性标志是肾肥大，食物中如果再缺乏维生素B_6，还会加剧蛋氨酸的毒性，而添加大量甘氨酸或丝氨酸则可缓解蛋氨酸毒性[67]。

(5)谷氨酸的安全性 谷氨酸单钠俗称味精，通过人体消化以后会分解成L-谷氨酸和氯化钠。这样形成的L-谷氨酸就被正常地，像消化后的蛋白质一样代谢。如按每天食物中蛋白质吸入量为80g，那么L-谷氨酸的每日摄入量就在16g左右。照此推算，在饮食中每日添加数克味精作为助鲜剂是不会产生任何问题的。曾经报道过给

出生10天后的小鼠皮下注射谷氨酸单钠(MSG)(0.5～4g/kg)会使小鼠脑子受到损伤。但是,美国食品与药品管理局(FDA)认为,这是由于小鼠出生不久脑子还没有发育好,与注射MSG无关。MSG是一种安全的成分[68]。给成年小鼠,任何年龄的狗和猴子注射上述剂量MSG均不会造成脑损伤也证实了这一点。20世纪60年代国外曾经报道过数例空腹摄入过量味精(约5g)引起"中国餐馆综合症",但经多项研究发现,只要摄入剂量不过高,作为助鲜剂的味精不会引起上述综合症。动物试验证实,小鼠对味精的耐性大大超过氯化钠(食盐)。

西方国家曾经对味精是否会提高儿童智商作过研究。结果虽不肯定,但业已证实,味精不会引起生理上异常。该项试验中,儿童每天最大味精摄入量为30g,试验天数最长为60天。

1975年,联合国粮食与农业组织和世界卫生组织(FAO/WHO)食品添加剂法规委员会第19届会议对味精安全性问题作出结论:认为作为一种增加食品风味调味料的味精,不再需要评价其每日容许摄入量,即"对味精的ADI值(一日允许摄入量)不必作规定"。由此可以认为,味精是一种安全的食品添加剂。

(6)赖氨酸的营养与安全性 赖氨酸是一种必需氨基酸。由于大米、小麦、玉米等谷物中赖氨酸含量低,加之赖氨酸受热后易损失,所以,赖氨酸在食物及饲料中常常缺乏,而被营养学家称之为"第一缺乏的氨基酸"。据FAO和WHO报道(1973年),婴儿、儿童、成人对赖氨酸的需要量是不相同的,婴儿时期相对值最高,约103mg/(kg·d),儿童次之,为60mg/(kg·d),成人最少仅12mg/(kg·d)。因此,在谷物淀粉中适当添加赖氨酸,有助于以此为主食的儿童生长发育。反之,豆制品、鱼、肉制品中赖氨酸含量较高,绝无添加赖氨酸的必要。赖氨酸的最主要用途是作为饲料强化剂。饲料中添加赖氨酸经济效果明显,是今后赖氨酸生产的主要方向。赖氨酸作为食品添加剂使用时应注意以下几点。

a. 避免高温加热。赖氨酸遇高温会分解,使产物尿素增加不利健康。

b. 赖氨酸与葡萄糖相遇会发生Mailard反应,使混合物染色,并使赖氨酸失去活性。因此,无论在配制氨基酸输液或加入含多量葡萄糖保健食品和糖果时,均要注意考虑有关因素,特别是贮存条件。

1.5. 氨基酸的生产方法

发酵法生产L-谷氨酸是由木下祝郎等在1956年开发的。其后10多年来,使用合适的微生物已可以经济地生产各种L-氨基酸。现在许多普通氨基酸是用发酵法或使用微生物酶的酶法生产。甘氨酸、丙氨酸及蛋氨酸用化学合成法生产,L-羟脯氨酸和半胱氨酸是用分离法由蛋白质水解物中获得。迅速发展的发酵法不仅有助于降低许多L-α-氨基酸的生产成本,还使其有可能在许多场合用作廉价的粗原料。

1.5.1. 发酵法

发酵法是氨基酸最普通的一种制造工艺[69],它是以淀粉质原料水解后生成的葡萄糖,或直接以甘蔗或甜菜糖蜜、醋酸或该氨基酸相应的前体(中间产物)为原料,利用所需氨基酸生产菌进行碳代谢、生物合成氨基酸的一种方法。使用合适的生产菌、控制发酵条件提高产酸率、选择合适的提取方法提高收率是用发酵法高产氨基酸的关键。现在大部分氨基酸都是用发酵法生产,其中产量最大的是L-谷氨酸和L-赖氨酸,世界年产量至1981年统计已分别达350kt和37kt。

在氨基酸发酵生产中,所有生产原料都是天然的,或者是生物学上可以被利用的物质。发酵中不会产生有害副产物。相反,在提取氨基酸以后的废液中还留有许多有用物质,可以用来生产多种有用物质。发酵结束后,发酵液中的微生物一般是用离心法分离。这种微生物菌体含有50%以上高质量蛋白质,经干燥处理后可以作为动物饲料(见饲料)。分离出菌体后的废液中仍含有各种有用物质,如无机和有机氮化物、磷化物及钾盐,因此可作肥料使用。发酵生产氨基酸工艺流程如图1所示[70]。

发酵法生产氨基酸,不论是采用直接发酵法还是添加前体的发酵法,选育氨基酸生物合成能力强的菌株是提高产酸水平的关键之一。如前所述,氨基酸生产菌的育种是从谷氨酸生产菌的选育开始的,并由此带来了发酵法生产氨基酸的新时代。嗣后,在明确微生物的氨基酸合成代谢途径及调节机理的基础上,用人工诱发突变技术获得各种营养要求性突变株和具有氨基酸结构类似物耐性的突变株,解除了氨基酸合成过程中的反馈抑制和反馈阻遏。这样,几乎全部氨基酸都能用发酵法来制造。

自20世纪70年代后期以来,氨基酸生产菌的育种工作开始运用细胞内基因重组技术(即细胞工程)和重组DNA(脱氧核糖核酸)技术(即基因工程),提高了育种的有效率和新菌株的产酸水平。运用细胞内基因重组的细胞工程育种技术主要采用以下两种方法。

(1)细胞融合技术 日本Tosaka等[71]发现由乳糖发酵短杆菌(*Brevibacterium lactofermentum*)野生型菌株经多次诱变处理,虽可得到以葡萄糖为原料高收率的生产赖氨基酸的突变株,但这种突变株的赖氨酸生产收率与糖消耗速度之间成反比关系。为了解决这一矛盾,他们将赖氨酸收率高、糖耗速度慢、具有α-氨基乙基-L-半胱氨酸耐性(AEC^r)标记的生产菌,与糖耗速度快、不产赖氨酸、具有德夸菌素耐性(Dec^r)和酮丙二酸耐性(KM^r)的突变株进行细胞融合。结果获得同时具有AEC^r、Dec^r和KM^r特性的融合株。新株的耗糖速度由亲株的0.13g葡萄糖/(h·g)干菌体提高到0.4g/(h·g),使整个发酵时间缩短三分之一,而赖氨酸产量仍保持亲株的较高水平。

(2)转导技术 Kisumi[72]在精氨酸生产菌育种中从野生型粘质沙雷氏菌(*Serratia marcescens*)Sr41获得一种代谢调节变异株RA4240;而PA1379菌株则是从同一野

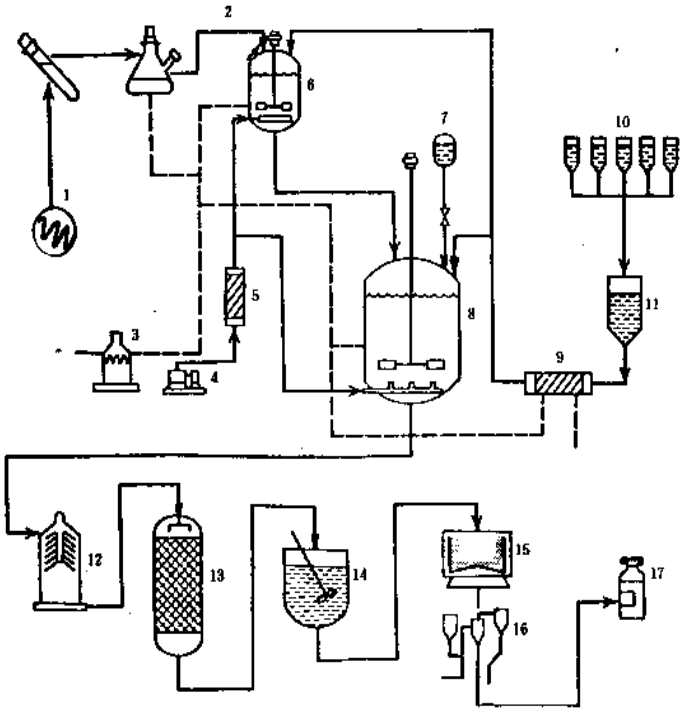


图1　氨基酸发酵生产法

1—纯培养物；2—接种；3—锅炉；4—空压机；5—空气过滤器；6—种子罐；7—pH调节剂；8—发酵罐；9—灭菌器；10—培养基；11　配制槽；12—离心分离机；13—离子交换柱；14—结晶槽；15—晶体分离器；16—干燥器；17　氨基酸成品

生菌获得的、精氨酸分解能力缺损、精氨酸合成酶去阻遏的双重变异株。通过溶原菌体Ps20将RA4240的argA基因和PA1379菌株中的LysA基因同时转导，得到一株具有上述三种变异性状的组合株AT404，其精氨酸产量达25.2g/L。由于转导方法可以定向育种，因些在工业微生物领域中正在得到广泛研究。例如Momose[73]曾采用转导技术来改良谷氨酸产生菌，并获得成功。

在氨基酸生产菌的育种上，应用基因工程技术的原理是，用DNA限制性内切酶把氨基酸生物合成系中的关键酶基因（DNA）从生产菌染色体上切下，再用粘接酶将它连接到载体（质粒）的DNA上，然后通过转化、转导、感染、接合等方法把复合质粒的遗传物质传递到DNA受体菌中进行无性繁殖化（称之为克隆）。随着质粒拷贝数的增加，酶基因扩增，关键酶的活性提高，目的氨基酸的合成能力加强，因而使产酸量提高。在色氨酸[74~76]、苏氨酸[77,78]、赖氨酸[79]和L-脯氨酸[80]等生产菌的育种上，以及可以利用C_1化合物或纤维素为原料的基因工程菌的培育上均运用过基因工程技术。20世纪80年代以来，氨基酸发酵中运用遗传工程技术的实例如下。

a. J. Then等[81]得用大肠杆菌具有高tyr B基因活性的遗传性变异株由苯丙酮酸盐生产L-苯丙氨酸。静止细胞实验表明，在加入180mmol/L苯丙酮酸盐后经8小时生物转化反应可得L-苯丙氨酸173mmol/L，转化率95%（摩尔）。

b. M. Karasawa[82]应用原生质体融合技术改良L-苏氨酸和L-赖氨酸产生菌。原生质体融合是在乳糖发酵短杆菌AJ11786与黄色短杆菌（*B. flavum*）之间进行。实验证明，应用这种将遗传特性不同的两个细胞融合为一个细胞的原生质体融合技术可以改良赖氨酸产生菌的葡萄糖代谢活性，提高葡萄糖消耗速率从而使赖氨酸产率比亲代赖氨酸产生菌大约提高两倍。

c. M. Sugiura等[83]采用遗传工程技术培育成一株高产L-组氨酸的遗传育种株粘质沙雷氏菌（*Serratia marcescens*）1.120，带pSS503质粒和带pSH368质粒的两株遗传工程菌的L-组氨酸产率均超过40mg/L，较宿主菌产率提高50%以上。

d. S. Nakamori等[84]采用遗传工程技术增加乳糖发酵短杆菌M-15中高丝氨酸脱氢酶活力，获得的转化体AJ12021的L-苏氨酸产量为宿主菌M-15的1.4倍，达到25.0g/L。

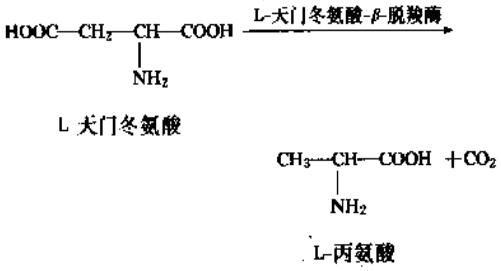
目前，遗传工程在氨基酸生产育种工作中的运用尚处于萌芽阶段，而且只是在少数几种氨基酸的育种上进行摸索，取得了一定成绩，虽然离开工业生产应用还有一段距离，但前景是光明的。

1.5.2. 酶　法

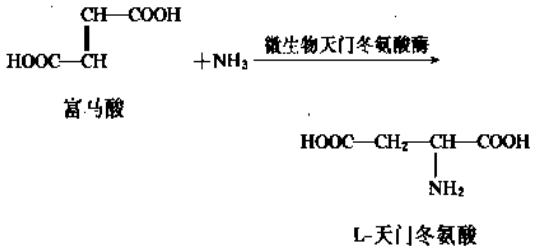
利用酶拆分外消旋衍生物的方法可以生产L-氨基酸。上述这种酶是一种生物催化剂，它既可是由微生物

细胞中抽提出的酶，也可以是微生物的完整菌体。由于目前大多数L-氨基酸是用发酵法直接生产的，在大多数情况下，酶拆分法已不再是一种L-氨基酸经济生产法。目前仍用酶法生产的氨基酸有L-丙氨基酸、L-天门冬氨酸、L-色氨酸等几种[85]。

L-丙氨酸是最常用的氨基酸之一，它很难用直接发酵法生产。酶法生产丙氨酸是用一种叫做L-天门冬氨酸脱羧酶拆分L-丙氨酸的前体，L-天门冬氨酸来生产[86]。例如：



在该反应中广泛使用一种叫德阿昆哈假单胞菌（*Pseudomonas dacunhae*）菌体内酶，L-天门冬氨酸-β-脱羧酶，L-天门冬氨酸对L-丙氨酸的转化率超过90%。作为L-丙氨酸前体的L-天门冬氨酸也难以用发酵法直接生产，而是用酶法由富马酸生产。



L-赖氨酸除可用发酵法生产外，也可用酶法由DL-α-氨基-ε-己内酰胺（DL-ACL）用化学合成法由环己烷或己内酰胺合成。用氨基己内酰胺外消旋酶和氨基己内酰胺水解酶同时作用DL-ACL即可生成L-赖氨酸[82]。上述这两种酶分别是通过培养一种细菌（奥贝无色杆菌）和一种酵母（劳伦氏隐球酵母）得到。用酶法生产L-赖氨酸的优点是水耗低，因而也不需要对大量废水进行后处理，缺点是原料来源不广。

酶法生产有用氨基酸有时是用化学合成得到的中间体为原料来生产的。因此，这种工艺实际上是一种酶和化学合成法相结合的工艺。例如，Toru Nagasawa等[88]曾经报道过用化学合成的3-氯丙氨酸为原料通过酶法转化合成L-色氨酸、L-多巴、L-酪氨酸、L-半胱氨酸等多种有用氨基酸。酶法生产氨基酸的其它例子有：千畑一郎等[89]使用L-苯丙氨酸解氨酶由桂皮酸生产L-苯丙氨酸。该法利用掷孢酵母（*Sporobolomyces roseus*）221产生的L-苯丙氨酸解氨酶转化3000ml桂皮酸，在30℃中反应18h，L-苯丙氨酸产酸2500ml，对桂皮酸的收率为50%。Norimasa Onishi等[90]用林德纳内孢霉（*Endomyces lindneri*）AJ-6611生产的苯丙氨酸裂解酶由反式肉桂酸酶法生产L-苯丙氨酸。由于该菌对反式肉桂酸有抗性，故其L-苯丙氨酸的生产率较高。已经研究成功的酶法生产的氨基酸如表8所示。

作为生产氨基酸的生物催化剂微生物酶有两种存在形式，一种是存在于细胞内的胞内酶，另一种是分泌到细胞外的胞外酶。使用胞内酶时直接把菌体从培养液中提取出来，以菌体细胞作为酶源；使用胞外酶时，则要把酶提取出来，以酶液或酶制剂作为酶源。不论使用何种形的酶源进行氨基酸生产，反应一结束，尽管酶的催化活力尚未完全耗尽，酶一般不再利用，这是一大缺点。为了解决这一问题，70年代以来国内外许多研究者设法把酶或具有酶活性的微生物细胞固定起来制成固定化酶或固定化细胞[104]。用固定化酶或固定化细胞生产氨基酸的优点是：反应速度快；酶可多次重复使用；酶反应可以是间歇的；也可以是连续的。连续反应时，周期可长达数月之久。

利用固定化酶制备氨基酸最初是从制备赖氨酸开始的。日本旭化成化学工业公司金光修等[105]在70年代曾经试验过用固定化大肠杆菌二氨基庚二酸脱羧酶，使2,6-内消旋二氨基庚二酸脱羧酶脱羧制取L-赖氨酸。此外，也可以直接把微生物细胞固定在某种载体上制取L-赖氨酸[106]。例如，利用固定在丙烯酰胺和*N*,*N'*-亚甲基二丙烯酰胺聚合体上的微生物处理内消旋2,6-二氨基庚二酸制取L-赖氨酸。在谷氨酸发酵中翁清清等[107]利用麒麟菜将$T_{6\text{-}13}$谷氨酸产生菌包埋固定后，置于适宜的培养基中进行增殖，制成生产谷氨酸增殖细胞。结果发现，用该固定化细胞发酵生产谷氨酸时热稳定性和对pH等的稳定性都较游离细胞有提高，并获得多次连续生产谷氨酸的良好结果。

1973年日本大阪田边制药公司[108]（Tanabe Co.）将大肠杆菌固定在聚丙烯酰胺凝胶上，实现了由富马酸转化为L-天门冬氨酸的工业化生产。在此基础上，该公司又进一步开发了K-卡拉胶固定化的新工艺，使所得的天冬氨酸酶活性较原株提高了6倍。此法也于1982年实现了工业化生产。Motoki Fujimura等[109]利用固定在K-卡拉胶上的粘质赛氏杆菌生产细胞，由蔗糖培养基连续生产L-精氨酸，在退留期为10h的10天连续发酵中，L-精氨酸的生成量为10mg/ml。

Para等[110]利用固定化中间埃希氏菌（*Escherichia intermedia*）细胞由丙酮酸生成L-酪氨酸时，在间歇反应中L-酪氨酸的生成量为10g/L，丙酮酸的转化率为95～100%，最大生产率2g/(L·h)。采用连续生产可延续56天，生产稳定性较好。J. C. Gary等[111]利用固定化大肠杆菌11303由苯丙酮酸生产L-苯丙氨酸。在连续试验中发现，这种固定在氮杂环丁烷上的固定化生物催化剂的半寿期长达8个月，L-苯丙氨酸生成量30g/L，底物转化率98%。

固定化酶反应通常是在不同于普通发酵罐的生化反应器中进行。常用的固定化酶生化反应器有连续搅拌罐

表 8. 酶法生产的氨基酸

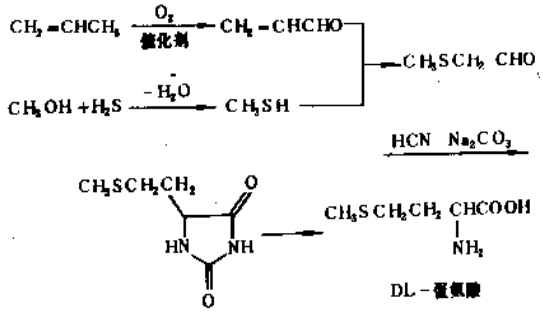
产　物	底　物	酶	微 生 物	转化率,%	参考文献
L-赖氨酸	DL-α-氨基-ε-己内酰胺 (DL-ACL)	L-ACL 水解酶和 D-ACL 消旋酶	劳伦氏脸球酵母 无色杆菌	约 100	[91] [92] [93]
L-半胱氨酸	DL-α-氨基-2-氢噻唑-4-羧酸 (DL-ATC) β-氯-L-丙氨酸	L-ATC 水解酶 D-ATC 消旋酶 L-半胱氨酸脱巯酶	*Pseudomonas thiazolinophilum* 阴沟肠杆菌	100	[94] [95] [96, 97]
L-门冬氨酸	反丁烯二酸和氨	L-门冬氨酸酶	大肠杆菌	99	[98]
L-丙氨酸	L-门冬氨酸	L-门冬氨酸-β-脱羧酶	德阿昆哈假单胞菌	98.2	[99]
L-色氨酸	DL-5-吲哚-甲基乙内酰脲 (DL-IMH)	IMH 水解酶	产氨黄杆菌	使 50g/L DL-IMH 定量转化	[100,101]
	吲哚、丙酮酸、铵盐	L-色氨酸酶	雷氏变形菌	100g/L 积累	[102]
L-酪氨酸	丙酮酸钠、酚、氨	β-酪氨酸酶	草生欧文氏菌	60g/L	[103]

式反应器、活塞流柱式反应器、流化床生化反应器和固定床生化反应器等。

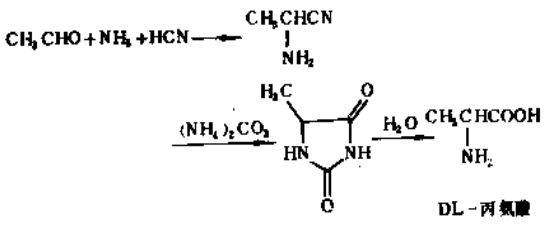
利用固定化酶连续生产氨基酸已取得了一定的进展，但这些试验大多数仍处在实验阶段，今后的研究将主要集中在研制合适的酶反应器，提高酶反应的稳定性和生产率等方面。

1.5.3. 合 成 法

甘氨酸、DL-蛋氨酸和 DL-丙氨酸是用化学合成法生产的，其中产量最大的是 DL-蛋氨酸。DL-蛋氨酸的工业生产方法如下[112]：



合成法生产 DL-丙氨酸的反应式如下[113]：



甘氨酸也是用类似的方法生产[114]：

$$HCHO + HCN + NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2CN \xrightarrow{H_2O} H_2NCHCOOH$$

甘氨酸

L-多巴、L-甲硫氨酸及L-苯丙氨酸既可用发酵法，也可用合成法生产。但目前有一种以发酵法代替合成法生产上述氨基酸的趋向。

1.5.4. 提 取 法

胱氨酸、半胱氨酸、酪氨酸等几种氨基酸是用提取法，由经过水解的角蛋白即毛发和羽毛生产的。用明胶水解物沉淀法可以得到脯氨酸和羟脯氨酸 (Reinecke 盐络合物形式)。

1.6. 分析方法

1.6.1. 氨基酸自动分析

氨基酸自动分析仪现在已是一种分析氨基酸混合物的常规工具 (见生物医学自动分析仪)[115,116]。在这种分析中，1mg 氨基酸混合物经离子交换树脂色谱法以层析处理后可以在大约5小时内进行分析。由于在吸收最大值、洗提用缓冲液和着色用的茚三酮溶液的稳定性及分析时间的速度上存在差异，因此这种方法还存在一些难点。有关改进方法研究很多，其中之一是使茚三酮溶液稳定化[117]。

在分析复杂色谱时，可用硝基酪氨酸作为内部标准，这是因为它可以被精确染色并在合适部位洗脱[118]。在高效液相色谱法 (HPLC) 中，使用合适的内部标准化合物特别有用，在使用可加快分析的计算机计算各峰值时也是如此[119,120]。用高效液相色谱法进行快速分析正在大力开发中[121]。

1.6.2. 薄层层析

薄层层析常用来分析氨基酸[122]，采用的吸附剂有硅胶、氧化铝、聚酰胺。常用的支持剂为纤维素和硅藻土。低沸点的精制有机溶剂是其合适的展开剂。表9所示是用薄层层析法分析氨基酸常用的吸附剂或支持剂，展开剂

及显色剂。

表 9 薄层层析法分析氨基酸常用的吸附剂或支持剂、展开剂及显色剂

化合物	吸附剂或支持剂	展开剂	显色剂
氨基酸	硅胶 G	双向展开： ①氯仿：甲醇：17%氨水=2:2:2 酚：水=75:25 ②正丁醇：乙酸：水=60:20:20 酚：水=75:25	溶液Ⅰ：0.2g 茚三酮溶于50ml 无水乙醇中，加入10ml 冰醋酸和2ml 2,4,6-三甲基吡啶 溶液Ⅱ：0.1g 硝酸铜[$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$]溶于10ml 无水乙醇中 用溶液Ⅰ：溶液Ⅱ=50:3的混合液喷雾，在100℃干燥10 min，出现蓝紫色斑点
	纤维素	正丁醇：乙酸：水=4:1:5	
	氧化铝	分离氨基酸的钠盐用：异丁醇：乙醇：水=6:4:4	

1.6.3. 气相色谱分析

气相色谱依其固定相不同可分为以固体为固定相的气固色谱和以液体为固定相的气液色谱。气液色谱分析氨基酸中挥发性的 *N*-三氟乙酰正丁酯是 Gehrke[123]确立的。用气液色谱可以测定活菌体中游离氨基，快速，完全分析蛋白质中组成氨基酸及测定各种氨基酸的光学纯度，因此它比气固色谱应用范围更广[124]（见分析方法）。

用气相色谱分析氨基酸时要将这种不挥发性物质用阴离子交换树脂吸附，用稀氨水洗脱，再转化为对应的 *N*-三氟乙酰甲酯（*N*-TFA）衍生物，用二氯乙烷溶解后作为气相色谱样品。通过这样分离分析，可以精确测定酒中氨基酸含量。

1.6.4. 酶法分析

酶法分析和微生物测定一样仍广泛用于氨基酸分析中。在这两种分析方法中不管是否存在其它氨基酸和糖类，都可以测定所要测试的氨基酸[125,126]。这两种分析方法的优点是测试范围广，不需要昂贵的仪器设备。酶法测定时样品液需经灭菌处理以防止杂菌污染，其分析操作必须在适合酶作用的条件下进行。下面是某些氨基酸的酶法测定。

(1) L-氨基酸氧化酶（L-AOD） 用 L-氨基酸氧化酶可以测定 L-精氨酸、L-亮氨酸、L-蛋氨酸、L-苯丙氨酸、L-脯氨酸、L-色氨酸和 L-酪氨酸。这种酶是从蛇毒中提取。在该酶作用下，L-氨基酸脱胺生成 α-酮酸和 NH_3 并释放出过氧化氢[127]。

$$\text{L-氨基酸} + O_2 \xrightarrow{\text{L-AOD}} \alpha\text{-酮酸} + NH_3 + H_2O_2$$

然后根据生成的 α-酮酸与邻苯二胺（Wieland 试剂），用紫外分析法测定黄色生成物来计算 L-氨基酸含量。也可用电化学测定法用一种阴离子选择性电极测定生成的 NH_3 来测定 L-氨基酸。常规的根据氧吸收的测压法，或比色测定，及荧光测定所生成的过氧化氢的荧光法也可用来测定 L-氨基酸。

(2) L-氨基酸脱羧酶[128] 使用在特殊条件下培养某些细菌得到的 L-氨基酸脱羧酶可以用来测定各特定的 L-氨基酸，其反应式如下：

$$R{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH \xrightarrow{\text{L-氨基酸脱羧酶}} R{-}CH_2{-}NH_2 + CO_2$$

上述酶反应的最适 pH 大多在4.5～6之间，酶的最适 pH 都很严格。各酶制剂对相应的 L-氨基酸底物都有专一性，而不同 L-氨基酸脱羧酶又是来源于不同微生物。

根据反应释放出的 CO_2，用瓦勃仪测压法[129]测定或用更精确的 CO_2 电极（一种玻璃 pH 传感器）计算出 L-氨基酸的含量。

(3) D-氨基酸氧化酶（D-AOD） 这种酶可以从哺乳动物，特别是从绵羊和猪的肾和肝中提取。D-AOD 可以催化 D-氨基酸脱羧作用。其反应式如下[130]：

$$R{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + O_2 \xrightarrow{\text{D-AOD}} R{-}\underset{\displaystyle NH}{\underset{|}{C}}{-}COOH + H_2O_2$$

$$R{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{C}}{-}COOH + NH_3 \quad (\text{过氧化氢酶})$$

通过上述反应即可在 L-氨基酸和未反应的其它氨基酸存在下专一性地测定 D-氨基酸。可供采用的分析方法有瓦勃仪测压法[131,132]，分析黄色生成物的紫外线分析法[133]，分析生成过氧化氢的常规产色指示剂法，及根据生成的氨用铵离子选择电极的电化学测定法[134]等。

(4) 用酶电极测定 D-氨基酸和 L-氨基酸 测定氨基酸酶电极的出现使氨基酸的检测能象使用玻璃电极测定 pH 那样简便。已经研制成功的测定氨基酸的酶电极有带有固定化 D-氨基酸氧化酶，用以专一地测定 D-氨基酸的 D-氨基酸氧化酶电极[135]；测定 L-苯丙氨酸用的聚丙烯酰胺凝胶包埋的 L-氨基酸氧化酶和辣根过氧化物酶电极[136]；用化学结合法将 L-氨基酸氧化酶偶联在铂电极上检测半胱氨酸、亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、色氨酸和甲硫氨酸的酶电极[137]。应用固定化酶的酶电极测定氨基酸有以下三个优点：a. 可反复使用，b. 具有较大稳定性，c. 干扰较小。

1.6.5. 微生物测定法

微生物生长繁殖程度在一定范围内与所含营养物的浓度有定量关系。氨基酸含量的测定即根据这一原理。有两篇综述谈到氨基酸的微生物测定法[138,139]。

常用的测定菌种有以下三种：a. 阿拉伯乳酸杆菌17-

5；b.肠膜状胶链球菌P-60；c.粪链球菌R。其中以肠膜状胶链球菌P-60测定的氨基酸范围最广，可测定赖氨酸、脯氨酸、甘氨酸、胱氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、组氨酸、精氨酸、天门冬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、蛋氨酸、丝氨酸、色氨酸、缬氨酸等多种氨基酸。

1.7. 氨基酸的质量规格[140]

根据使用要求不同，对某些氨基酸提出了以下质量规格。

(1) L-丙氨酸（日本味之素公司规格）

含氮量，%	15.4～15.9
氨基酸污染物	色谱法检不出
铵盐(按NH_3计)，最大%	0.02
砷(按As_2O_3计)，最大%	0.0002
氨，最大%	0.02
重金属(按Pb计)，最大%	0.002
铁，最大%	0.003
干燥失重(150℃，3h)，最大%	0.2
比旋光度$[\alpha]_D^{20}$，c=10，6*N*HCl	+14.3～+15.3
烧余残渣，最大%	0.2
10%水溶液的透射比，最小%	95.2

注：除旋光率外，DL丙氨酸的规格与L-丙氨酸相同。

(2) L-精氨酸（用于医药，供注射）

比旋光度，$[\alpha]_D^{20}$	+26.9～27.9
氯，最大%	0.04
硫酸盐，最大%	0.03
铵盐(按NH_3计)，最大%	0.02
重金属(按Pb计)，最大%	0.002
砷，最大%	0.0002
铁，最大%	0.005
氨基酸污染物(在100μg样品中)	无外来斑点
干燥减量，最大%(1g，80℃，3h)	0.5
烧余残渣，最大%	0.1
灰分，最小%	98.5
发热物质	无

(3) L-天门冬氨酸（日本味之素公司规格）

含氮量，%	10.4～10.6
比旋光度，$[\alpha]_D^{20}$，c=10，6*N*HCl	+25.5～26.5
透射比，最小%	95
氯，最大%	0.04
氨，最大%	0.1
铁，最大%	0.003
硫酸盐，最大%	0.05
重金属，最大%	0.002
砷(按As_2O_3计)，最大%	0.0002
氨基酸污染物	用色谱法不能检出
干燥减量，最大%	0.2
烧余残渣(经硫酸盐化)，最大%	0.1

(4) 胱氨酸（食品级）

灰分，%	98
总氮，%	11.5～11.9
比旋光度，$[\alpha]_D^{20}$	−208～212
砷(按As计)，最大%	0.0003
重金属(按Pb计)，最大%	0.004
铁，最大%	0.005
铅，最大%	0.001
干燥减量，最大%	0.2
烧余残渣，最大%	0.1

(5) 谷氨酸及谷氨酸单钠（食品化学品法规及国际无机物和化学品分司规格）

	L-谷氨酸	谷氨酸单钠
灰分，最小%	99.0	99.0
氮，%		7.37～7.52
钠，最小%		12.30
砷，最大%	0.0003	
氯，最大%	0.2	0.1
重金属(按Pb计)，最大%	0.002	
铅，最大%	0.001	
干燥减量(85℃，3h)，最大%	0.1	
水分，最大%		0.1
pH		
5%钠		6.8～7.2
饱和水溶液	3.2	
比旋光度，$[\alpha]_D^{20}$		
最小	+30.7	+24.8
最大	+32.5	+25.8
水中溶解度，g/100ml		
25℃时		73.9
60℃时		114.0

(6) 赖氨酸盐酸盐

试样(干基)，最小%	98.0
灰分，最大%	0.50
铁，最大%	0.01
干燥减量，最大%	1.0
铵盐(按NH_3计)，最大%	0.10
硫酸盐，最大%	0.20
重金属(按Pb计)，最大%	0.001
溶液色泽(水中5%含量)	基本无色
粒度	99.0%通过80目筛

1.8. 氨基酸的生产与经济

至20世纪80年代，世界上氨基酸工业仍以日本最为发达，目前药用高纯度L-氨基酸大部分是由日本输出。据1981年统计，世界上产量最大的两种氨基酸，L-谷氨酸和DL-蛋氨酸的年产量已分别达到350kt和120kt。20世纪70年代以来，作为饲料添加剂使用的L-赖氨酸产量也飞速增加，至1986年赖氨酸的世界年产量也已超过100kt，成为第三大氨基酸产品。日本现在不仅在国内生产赖氨酸，近年来还争先将其生产技术转向国外，分别在法国、墨西哥、美国设立分公司或合资企业。氨基酸的世界年产量如表10所示。

表 10 氨基酸的世界年产量（1981年）

氨 基 酸	世界年产量，t	日本年产量，t
缬氨酸		150
亮氨酸		150
异亮氨酸		150
苏氨酸		150
DL-蛋氨酸	120000	29000
蛋氨酸		150
苯丙氨酸		150
色氨酸		200
赖氨酸	37000	24000
精氨酸		400
组氨酸		200
天门冬氨酸		550
天门冬酰胺		50
酪氨酸		50
半胱氨酸		350
甘氨酸	6000	3000
DL-丙氨酸		2000
丙氨酸		130
丝氨酸		50
谷氨酸	350000	100000
谷氨酰胺		500
脯氨酸		100
羟脯氨酸		50
鸟氨酸		50
瓜氨酸		50

从表可以看出，绝大多数氨基酸只有日本进行生产。三种主要氨基酸的世界市场价格如下：

赖氨酸 3.30～3.40美元/kg （1977～1982年）

（比较：中国80年代赖氨酸生产成本16000～18000元/t，约合16～18元/kg）

谷氨酸 2美元/kg （日本市场，1976年）

蛋氨酸 2.07美元/kg （美国市场，1976年）

赖氨酸市场价格受多种因素影响波动较大。由于赖氨酸主要用途是作为饲料添加剂，主要原料是糖蜜，不仅糖蜜价格波动会影响赖氨酸的生产成本，而且天然饲料鱼粉和大豆价格升降也会直接影响赖氨酸的市场价格。据化学工业文摘报道，1984年美国赖氨酸市售价格如下：食品级6美元/kg、饲料级1.45～1.55美元/kg、药品级16.1美元/kg。同年中国赖氨酸生产量为300～400t。据中国有关部门规划和预测，80年代后期赖氨酸的总需求量将达5000t，如目前在建和将建的几个大厂能按期完工投产，并按80%产量为饲料级，20%为食品级和医药级计算，则供需可以基本保持平衡。

目前中国谷氨酸产量已达12kt，除大部分内销外，还有一部分供出口，内销价在13元/kg左右。

总的看来，除谷氨酸外，氨基酸工业在中国还是一项新兴的工业，随着国民经济发展，利用生物工程技术，开发氨基酸和其它发酵产品生产是十分必要的。

1.9. 氨基酸的用途

1.9.1. 食品添加剂

氨基酸在食品工业中主要有以下一些用途。

（1）强化食品 L-赖氨酸、L-苏氨酸、L-色氨酸常用来强化食品，其中尤以L-赖氨酸需要量更大[6]。这是由于作为食品工业的主要原料的谷类植物不仅各种必需氨基酸，特别是L-赖氨酸含量较低，而且相互之间比值不当，因而影响食物蛋白质的质量。儿童处于生长发育阶段，每天对必需氨基酸的平均需求量大（大约为成人10～20倍），在这个时期，如果蛋白质供应不足，可以导致青少年体力、智力发育迟缓。在谷类中添加0.2～0.3%赖氨酸后可使谷物蛋白的营养价值提高至酪蛋白水平。试验表明，在儿童膳食面包中添加0.5%赖氨酸，一年后添加者较不添加者身高平均增加5.7cm，体重平均增加4.4kg，而且患感冒者的比率大大下降。这说明L-赖氨酸确有促进儿童生长发育，增加体质作用。近年来，中国北京、天津、上海等大城市已试制成多种用L-赖氨酸强化的食品和饮料，如赖氨酸面包、赖氨酸和钙强化的乳儿糕、赖氨酸饼干、赖氨酸强化的饮料及啤酒等。除赖氨酸外，苏氨酸和色氨酸也是大米、小麦等所缺少，可与赖氨酸并用提高食品营养价值。

（2）作为调味剂 在呈鲜味的氨基酸中，除谷氨酸的钠盐外，甘氨酸、DL-丙氨酸、L-丙氨酸、天门冬氨酸等均可作为调味料[141]。甘氨酸易溶于水，有独特的甜味，是虾、蟹等海鲜味的重要组分。L-丙氨酸也易溶于水，具有甜味和香味。天门冬氨酸的钠盐，易溶于水，具有鲜味。上述几种氨基酸均可作为清凉饮料、合成酒、威士忌酒

及其它食品调味之用。

(3) 作为人工甜味剂的原料　自从 Mazur 等人在1969年偶然发现 L-天门冬氨酰-L-苯丙氨酸甲酯 (L-aspartyl-L-phenylalanine methyl ester, APME) 的甜度为蔗糖150～200倍后，对于天门冬氨酸肽类的甜味进行了广泛的研究[142]，并发现 L-天门冬氨酰一氨基丙二酸薄基二酯具有最大的甜味，约为蔗糖的22000～33200倍。现在，一种以 APME 为原料制成的甜味剂“天冬甜精”(Aspartame) 已被广泛用于可口可乐等饮料食品中。

1.9.2. 饲料强化剂

赖氨酸和蛋氨酸都可以提高饲料的营养价值。在鸡饲料中添加 L-赖氨酸和 DL-蛋氨酸可以提高产卵率，增加平均体重，减少饲料用量。在猪饲料中添加一定量的赖氨酸或同时添加 DL-蛋氨酸可以加速猪的生长，改良肉的质量（瘦肉多），并提高猪的抗病能力，促进仔猪早断乳[6]。

1.9.3. 医药与输液

手术前后、火伤、骨折、癌、肝脏疾患、消化不良等病人，以及一些不能食用含蛋白质食物的病人，为了维持体内氮代谢都可静脉注射氨基酸混合液。以前使用蛋白质水解液作氨基酸输液。由于会产生热源问题，影响输液效果。随着氨基酸研究的进展，现在已改用结晶状 L-氨基酸来配制，从而解决了热源问题。对氨基酸在输液中配比作了大量研究，其中包括必需氨基酸和非必需氨基酸的平衡，各组分之间的最适浓度和最适能源等[141]。已确定的一种配方如下：

缬氨酸6.1%，亮氨酸17.5%，异亮氨酸7.8%，L-苏氨酸1.7%，DL-苏氨酸7.4%，L-蛋氨酸5.5%，DL-蛋氨酸1.2%，苯丙氨酸8.7%，DL-色氨酸1.8%，赖氨酸盐酸盐12.3%，精氨酸盐酸盐8.0%，组氨酸盐酸盐4.0%，甘氨酸10%。

随着研究的进展，现在氨基酸输液中的氨基酸种类已从60年代的11种，发展到70年代的18种，输液中氨基酸的浓度也有3%、5%、10%、12%等数种。其中氨基酸3%浓度的渗透压与5%葡萄糖溶液相当，为等渗液，临床上主要用作皮下肌肉，或外周静脉注射输液。氨基酸混合液不仅可以用作病人的营养注射液，而且也可作为超音速飞行员、潜艇及快艇海军、深潜水员、跳伞运动员及参加放射性物质工作人员的营养强化剂。

氨基酸及其衍生物还是多种药物的主要原料。例如，谷氨酸的钠盐和钾盐可用来降低血中的氨及作为羊痫疯及神经障碍病人的治疗剂；谷氨酸盐酸盐可治疗无酸症。赖氨酸泛酸盐可用于治疗白细胞减少症；赖氨酸乳清酸盐是肝细胞再生剂，具有改善肝功能，治疗肝硬化及高氨症。赖氨酸和蛋氨酸并用可降低血压，是脑血栓的预防剂。一些主要氨基酸药物及用途如表11所示。

表 11　一些主要氨基酸药物及用途

氨基酸	药物用途
甘氨酸	(1) 胃酸过多的制酸剂 (2) 肌酸生成促进剂，治疗肌肉营养失调症
亮氨酸	乙酰亮氨酸单乙胺盐用以治疗头晕眼花
甘氨酸、丙氨酸及谷氨酸制剂	用以治疗因前列腺肥大引起的排尿困难
丝氨酸	(1) 配制皮肤润滑剂 (2) 磷酸丝氨酸用作疲劳恢复剂
苏氨酸	(1) 配制化妆品 (2) 磷酸苏氨酸用作疲劳恢复剂 (3) 苏氨酸铁络合盐抗贫血用
天门冬氨酸	(1) 钾盐、镁盐用以治疗肝病，消除疲劳 (2) 钙盐作钙补给剂 (3) 铁盐作抗贫血剂 (4) 鸟氨酸盐用以治疗肝病 (5) 精氨酸盐用以消除疲劳，并帮助睡眠
谷氨酸	(1) 钠盐、钾盐用以降低血中氨及治疗羊痫疯，神经性障碍 (2) 盐酸盐治疗无酸症
赖氨酸	(1) 泛酸盐用以治疗白细胞减少症 (2) 乳清酸为肝细胞再生剂，可治疗肝硬化及高氨症
精氨酸	盐酸盐是氨中毒及肝昏迷治疗剂，及尤精子症治疗剂
组氨酸	盐酸盐用于消化器官溃疡的治疗及狭心症，动脉硬化症治疗。对贫血、风湿症也有疗效
鸟氨酸、瓜氨酸	氨解毒剂、肝功能促进剂
胱氨酸	氨解毒剂等
蛋氨酸	抗脂肪肝
苯丙氨酸	治疗幼儿苯基酮尿症
酪氨酸	治疗甲状腺亢进
色氨酸	治疗癞皮症和营养不良

1.9.4. 工业、农业及其它方面

氨基酸在工业上的应用尚待进一步开发。已经开发的有，由谷氨酸制成的聚谷氨酸树脂薄膜用于制造优良的人造皮革和涂料[143]。由氨基酸得到的合成纤维有一定工业应用价值，但尚未投入实际生产[144]。酰基-L-谷氨酸是一种阴离子洗涤剂，可用于制造肥皂[145]。甘氨酸、半胱氨酸、丙氨酸等可用来制造表面活性剂、缓冲剂和抗氧剂等。农业上，利用有些氨基酸在体外虽无杀菌作用，但被植物吸收后能干扰植物和病原菌之间存在的生化关系，使植物代谢及其抗病性质发生改变，从而达到抑制病菌的目的。例如，苯丙氨酸和丙氨酸对于苹果疮痂病有治疗效果。丝氨酸和苏氨酸等被根部吸收后，对治疗黄瓜的疮痂病也有效。*N*-月桂酰甘氨酸对植物病毒有很高活

力[146]。由于氨基酸农药易为微生物分解，不残留于植物中，所以被认为是很有发展前途的无公害农药。

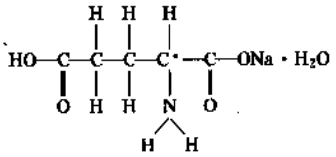
2. L-谷氨酸钠

2.1. 历史沿革

1866年德国 Ritthauson 利用硫酸分解小麦中的面筋蛋白质，最先分离出谷氨酸。1872年 Hlasiwiz 等用酪蛋白也制得了谷氨酸。1890年 Wolff 利用 α-酮戊酸经溴化后合成 DL-谷氨酸。1908年日本池田菊苗在研究海带煮汁的鲜味时证实此鲜味物质即为 L-谷氨酸单钠[147]，并于同年开始工业生产味精。

2.2. 性 质[148,149]

L-谷氨酸单钠(monosodium L-glutamate, MSG)[142-47-2] 的商品名即味精，含一分子结晶水，$C_5H_8NO_4Na\cdot H_2O$，分子量187.13，密度1.65g/cm³，为一种白色柱状结晶体，能溶于水，加入蔬菜、肉类等食品中可增加风味，食盐能诱发其鲜味，结构式如下：



味精结构式中因有一不对称碳原子(式中左起第4位碳，C*)，故有 L-型（左旋）和 D-型（右旋）两种光学异构体。当 L-型和 D-型相等时，发生消旋，称为 DL-型。在动植物体中存在的谷氨酸都是 L-型，用蛋白质水解法及发酵法生产的谷氨酸钠都是 L-型，而用化学合成法生产的谷氨酸为 DL-型。只有 L-型才能为生物所利用。L-谷氨酸参与体内很多代谢过程，是构成蛋白质的主要成分。

L-谷氨酸单钠含量99%以上的称味特精，含量80%，加食盐20%的称80度味精。本品溶于水（100℃可溶172g），微溶于酒精，不溶于乙醚，无吸湿性，对光与热稳定。能嗜出鲜味的最低浓度(阈值)为0.014%。在120℃失去结晶水，155℃分子内脱水形成有害的焦谷氨酸，但不致癌。

谷氨酸虽非人体必需氨基酸（即大多数哺乳动物体内均能合成这种氨基酸），但它在氮代谢中与酮酸发生氨基转移作用，能合成其它氨基酸，因此是氨基酸代谢中的一种关键物质[95]。

由于氨基酸中只有谷氨酸能被脑组织氧化，因此当葡萄糖供应不足时，谷氨酰胺可作为脑组织的能源，它能通过血脑障壁，因此谷氨酸对改进和维持脑机能是必需和有益的。谷氨酸也能与血液中过量的氨起作用生成谷氨酰胺，降低血液中氨含量，因此对肝功能有障碍的人有一定的解毒作用[150~152]。

2.3. 生产方法

2.3.1. 发 酵 法

1957年木下祝郎及其合作者发现了一株新菌株，谷氨酸小球菌(*Micrococcus glutamicus*)，其后改名为谷氨酸棒杆菌（*Corynebacterium glutamicus*）能发酵葡萄糖生成 L-谷氨酸，该法于1957年在日本投入工业生产，从此开创了发酵法生产氨基酸的新时代[35]。发酵法生产谷氨酸可以用广泛存在的淀粉质为原料，不再局限于面筋等蛋白质，发酵周期短，收率高，成本低，是目前世界各国普遍采用的生产方法。谷氨酸发酵的工艺流程如下：

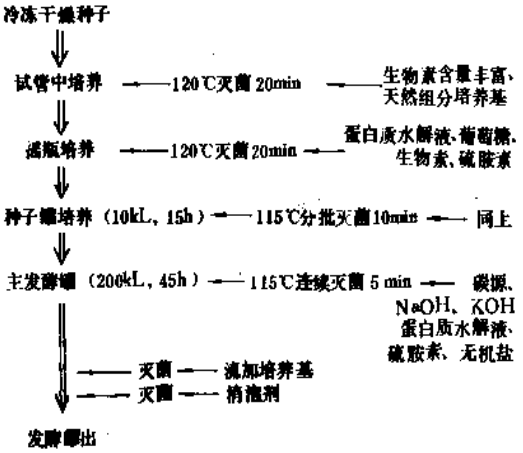


图 2 谷氨酸发酵的工艺流程

2.3.1.1. 菌种 糖质原料发酵生产 L-谷氨酸钠的主要菌种有短杆菌（*Brevibacterium*）、棒杆菌（*Corynebacterium*）、小杆菌（*Microbacterium*）、和节杆菌（*Arthrobacterium*）等一些在自然环境中分布很广的细菌，其中以短杆菌属细菌的谷氨酸产量较高。

2.3.1.2. 糖代谢途径 谷氨酸生物合成糖代谢途径主要有三条；即：(1) 生物由糖代谢而生成丙酮酸的糖酵解途径 (EMP)；(2) 由糖代谢生成戊糖-5-磷酸的己糖磷酸支路途径 (HMP)；和 (3) 葡萄糖经 EMP 和 HMP 变成乙酰辅酶 A 后进入的三羧酸（即柠檬酸、顺乌头酸、异柠檬酸）循环途径 (TCA)。上述三种羧酸在 NH_4^+ 离子存在下，经 α-酮戊二酸可变为谷氨酸。谷氨酸的糖代谢途径可用图3表示[153]。

2.3.1.3. 培养基[154] 谷氨酸发酵所用的培养基分为保藏培养基、种子培养基和发酵培养基三种。各种培养基的组成虽据菌种不同而异，但基本要求则相差不多。各种培养基的典型组成如下。

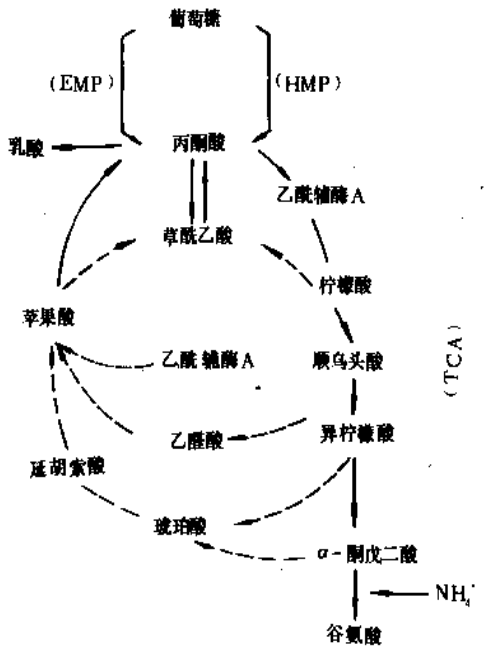


图 3　谷氨酸的糖代谢途径

(1) 保藏培养基　保藏培养基以多含有机氮，少含或不含糖分为要点，因为有机氮有利于菌种的繁殖，而糖分可转变为有机酸等代谢产物，有碍菌种的性能。保藏培养基的主要成分有牛肉膏、蛋白胨、酵母膏等营养丰富的有机原料，总量以不超过2%为宜。糖分最多不超过2%。

(2) 种子培养基　种子培养基也以少含糖分，多含有机氮为佳，因为种子培养时间在24h内消耗2%糖分已足够，而有机氮源有助于菌种繁殖。种子培养要求达到纯种、健壮、活力旺盛，并有足够数量的细胞。种子培养一般采用三级发酵，即一级摇瓶种子——二级种子罐——发酵罐，最多采用四级发酵，即多一个三级种子罐。

(3) 发酵培养基　发酵培养基[155,156]的主要成分有碳源、氮源，有机氮和无机盐等。配制发酵培养基的原料以具有以下条件为宜：工业廉价原料；同化容易；用量少而效力大；对提取无妨；发酵时间短和谷氨酸产量高。

a. 碳源　大多数谷氨酸生产菌可同化葡萄糖、蔗糖、果糖等糖类，少数可直接利用淀粉。目前工业生产中常用的碳源为糖蜜和淀粉质原料（玉米、薯类等）。以糖蜜为原料时需对糖蜜进行预处理以降低过量的生物素活力，方法是添加青霉素或某些表面活性剂以改慢菌体生长。以淀粉质为原料时先要用酸将其水解成葡萄糖以便微生物利用。培养中的糖浓度一般以10%为最通用，近来对于提高糖浓度的发酵颇有成绩。

b. 氮源　氨基酸生产菌是生物素要求株，因此培养基中必须有适量生物素细菌方能繁殖并产生谷氨酸。有机氮为生物素的最廉价来源。常用的有机氮有玉米浆、蛋白胨、豆饼水解液等。牛肉膏因价高不切实用，玉米浆来源广、廉价故最为常用。玉米浆用量随氮源、菌种、发酵条件（如通风量大小）不同而异，一般在0.05%左右。

c. 无机盐　无机元素是构成微生物体的重要成分，起着调节微生物生命活动的作用。谷氨酸发酵培养基中常用的无机盐有磷酸盐、硫酸镁、钾盐，及某些微量元素。

(a) 磷酸盐　细菌中含磷较多，磷酸化作用是糖代谢中主要步骤之一。磷酸盐在培养基中具有缓冲作用。微生物适宜的磷浓度为0.005～0.01mol/L。常用的磷酸盐有磷酸氢二钾、磷酸氢二钠。

(b) 硫酸镁　镁能刺激菌体生长，也称呼吸作用的接触剂，是很多酶促反应中的无机激活剂。硫是构成蛋白质和某些酶的活性剂。硫酸镁在培养基中用量约为0.025～0.1%。

(c) 钾盐　可能与细胞中蛋白质形成有关，谷氨酸发酵产酸时对钾盐的需要量比菌体生长时要高。例如，在菌体生长时，钾的需要量为0.01%左右，在产酸时其需要量为0.02～0.1%（以K_2SO_4计）。钾盐对谷氨酸发酵的作用与生物素相反，钾盐少时长菌，多时产酸。

(d) 微量元素　谷氨酸发酵中的微量元素主要是指锰和铁。锰是某些酶的无机盐激活剂，有时可代替镁的作用，参与氧化代谢，并与细胞渗透性有关。谷氨酸合成途径中，草酰琥珀酸脱羧酶生成α-酮戊二酸是在Mn^{2+}存在下完成的。铁是细胞色素氧化酶，过氧化氢酶的成分，催化氧化还原反应，又是某些酶的激活剂。由于作为碳、氮源的农副产品原料中本身就含有这些微量元素，故一般不必另加。培养基中除上述这些成分外，谷氨酸发酵时还需添加某些产酸促进剂（如植酸）、表面活性剂（如吐温40）抗生素（如青霉素钾）、抗氧化剂（维生素E），及消泡剂（如各种植物油）等。

2.3.1.4.　发酵条件　谷氨酸产生菌进行谷氨酸发酵时有五个因子影响谷氨酸的积累，即：溶解氧；NH_4^+；pH；磷酸和生物素。上述五个因子必须妥为调节方能获得大量谷氨酸。前三个因子主要是对代谢途径起控制作用。供氧充足时生成谷氨酸，不足时转入乳酸发酵；NH_4^+适量时生成谷氨酸，过量时生成谷氨酰胺，缺乏时生成α-酮戊二酸；pH中性或微碱性时生成谷氨酸，酸性时转入乙酰谷酰胺；磷酸盐浓度高时转入缬氨酸发酵；生物素过量时转入乳酸或琥珀酸发酵，亚适量时方能累积大量谷氨酸。谷氨酸产生菌培养条件，与发酵代谢转换关系见表12。

根据谷氨酸产生菌的活动规律、性能和发酵特点，用发酵条件来控制发酵过程中各种化学及生物化学反应的方向和速度，可以获得高产的目的。具体条件如下。

(1) 温度　谷氨酸菌的最适生长温度与产物生成所需的温度不同。发酵前期菌体生长繁殖所需温度为30～32℃，温度过高，菌种易衰老，而且幼龄菌种也不耐高温。后期是酶的作用温度，一般均高于菌体生长繁殖温

度。后期菌体增殖到稳定期，适当提高温度有利于产酸。后期温度可控制在34～36℃左右。当然，菌种不同发酵温度略有差异。

表 12 谷氨酸产生菌培养条件与发酵代谢转换关系

控制因子	发酵代谢转换
溶解氧	乳酸或琥珀酸←→谷氨酸 (通气量不足) (通气量充足)
NH_4	α-酮戊二酸←→谷氨酸←→谷氨酰胺 (缺少) (适量) (过量)
pH	乙酰谷氨酸←→谷氨酸 (酸性) (中性或微碱性)
磷酸	缬氨酸←→谷氨酸 (过量) (限量)
生物素	乳酸或琥珀酸←→谷氨酸 (过量) (限量)

(2)pH值 谷氨酸产生菌培养适宜pH为7.0～8.0，即中性或微碱性。谷氨酸发酵中一般用尿素和硫酸铵来控制发酵液的pH。

(3) 种龄及接种量 种龄是指种子培养的延续时间。微生物生长大致可分为：适应期，对数期，稳定期，及减速期。用处于活力旺盛的对数期的谷氨酸菌种作种子，接种于培养基中，可以缩短适应期。如种龄过长，则菌种活力降低。接种量(按发酵液体积的%计算)的多少也显著影响适应期的延续时间。接种量增加，适应期缩短，有利缩短发酵时间，提高发酵罐利用率，但接种量过多，使菌体生长速度过快，菌体娇嫩不够强壮，提早衰老自溶，后期产酸不高。谷氨酸发酵一般以种量1%左右，二级种子种龄8 h左右，一级种子种龄12 h左右为宜。

(4) 通风及搅拌 在谷氨酸发酵过程中，需要大量供给菌体生长及发酵所需的氧。但谷氨酸生产菌只能利用溶解氧，而氧是难溶于水的气体，为此在发酵过程中需要不断补充无菌空气。搅拌可以提高通气效果，提高空气中氧的利用率，使空气变成小气泡，增加气液接触面积，延长接触时间。一般说来，在谷氨酸发酵中应该初期供应适中，后期增加供氧量，即适当提高搅拌转速。加大风量能提高谷氨酸产量。

(5) 流加补氮 在谷氨酸发酵期间，在固定时间供给一定量的氮源不仅可以加速糖的消耗，同时还可使谷氨酸积累达到最高程度。但是，氮浓度过高又不利长菌、产酸。因此，氮源要不断补充流加，这是提高谷氨酸产量的关键之一。

(6) 灭菌 谷氨酸发酵要纯粹培养。在培养及发酵过程中不断通入无菌空气，设备要严格密闭保压，防止外界空气漏入。设备、培养基、空气、种子、接种补料操作都需要灭菌。

2.1.3.5. 计算机控制[157] 在进行谷氨酸生产时，需要对生产工艺过程各参数，如温度、压力、流量（蒸汽、冷却水、通风量、进料及补料等）、液位、pH、溶解氧等的变化进行监测、调节。

在实际发酵过程中，通常需要同时对多因素参数进行协调控制。由于微生物代谢过程非常复杂，发酵过程中各参数不仅时刻处于变动状态，而且相互之间又存在复杂关系，在这种情况下，要对这些变动的参数，以及由此引起的二次参数（如氧溶解速率、瞬时氧利用率等）进行精确检测或控制，采用常规自动化仪表已无能为力。目前，国内已有若干味精厂在发酵、提取和结晶工序中采用计算机控制技术。如在发酵工艺中，应用微机控制，实现了对13个工艺参数（如压力、流量、温度、pH、液位……等）的巡回检测，在数字处理机上实现数据的磁盘的存贮、定时打印和曲线描绘，和对发酵温度、罐压、发酵罐排气流量、pH值、消泡等工艺参数进行自动控制。在等电点法提取工艺中，利用微机能自动显示现场的pH值、温度和工作时间，并打印生产过程中的数据，完成掉电保护，使温度控制误差不超过±1℃，pH误差不超过±0.1。在使用微机控制味精结晶系统中，可对结晶过程中味精的浓度、真空度、蒸汽压力，罐内料液温度、液面等参数进行自动控制。

2.1.3.6. 提取工艺 谷氨酸的提取工艺主要有以下几种。

(1) 等电点法[158] 谷氨酸提取的原理是，谷氨酸在等电点pH时正负电荷相等，总静电荷等于零，形成偶极离子，此时溶解度最小，谷氨酸呈结晶形态，容易沉淀析出，分离。谷氨酸等电点可以根据以下公式得出：

已知谷氨酸在水中的解离常数 $pK_1=2.19$；$pK_2=4.28$，则谷氨酸的等电点时的pH可以根据简单公式算出，即

$$pI=\frac{pK_1+pK_2}{2}=\frac{2.19+4.28}{2}=323\div3.2$$

根据这一原理，可以通过加酸（一般是HCl）调发酵液pH，控制结晶温度，保证生成α-型斜方晶体的条件等技术措施以最大限度地从发酵液中提取谷氨酸。

(2) 离子交换法 离子交换法提取谷氨酸的原理是，利用离子交换树脂吸附发酵液中的谷氨酸，然后进行洗脱，使发酵液中妨碍谷氨酸结晶的残糖及糖的聚合物、蛋白质、色素等非离子性杂质得以分离。常用的离子交换树脂有苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂，甲基丙烯酸型阳离子交换树脂。离子交换提取工艺流程如下。

a. 上柱 发酵液→稀释→调pH5.0～5.5→倒上离子交换柱→阳离子交换→水洗→60℃ 4% NaOH洗脱→高流分收集→调pH3.2→结晶→离心分离→谷氨酸

b. 树脂处理 离子交换柱→水洗（反洗、正洗）→5.4%HCl再生→水洗

c. 树脂再交换　母液 / 漏液（倒冲水） / 低流分 ——→树脂再交换

一般大型离交柱的直径在1m以上，高度在3m以上，流量为90L/min。

（3）盐酸盐法　发酵液中除含谷氨酸外，尚有一定量的谷氨酰胺及焦谷氨酸，用等电点及离子交换提取均无法回收，可用盐酸水解来提高收率。其原理是盐酸除可将谷氨酰胺及焦谷氨酸水解成谷氨酸，菌体蛋白水解成氨基酸外，还可使碳水化合物（残糖）破坏，生成腐殖质除去，提高水解液质量。利用谷氨酸盐酸盐在浓盐酸中溶解度低而将谷氨酸与其它杂质分离。盐酸盐法的工艺流程如下：

发酵液 —加HCl，对谷氨酸等当量→ 真空浓缩至4～5∶1 —加等体积盐酸→ 常压水解 →过滤→酸性浓缩→结晶→分离→谷氨酸盐酸盐 →精制→中和至pH3.2→谷氨酸

盐酸盐法回收谷氨酸的纯度高达95%以上，回收率在90%以上。但劳动条件差，酸气腐蚀严重。除了以上几种方法外，提取谷氨酸还有锌盐法，直接真空浓缩法，离子交换膜电渗析法等方法。

2.3.2. 合成法

合成法生产谷氨酸是以石油裂解气丙烯氨氧化生成的丙烯腈为原料，通过羰化、氰氨化、水解等反应生成消旋谷氨酸，再经分割制成L-谷氨酸。其工艺流程如下：

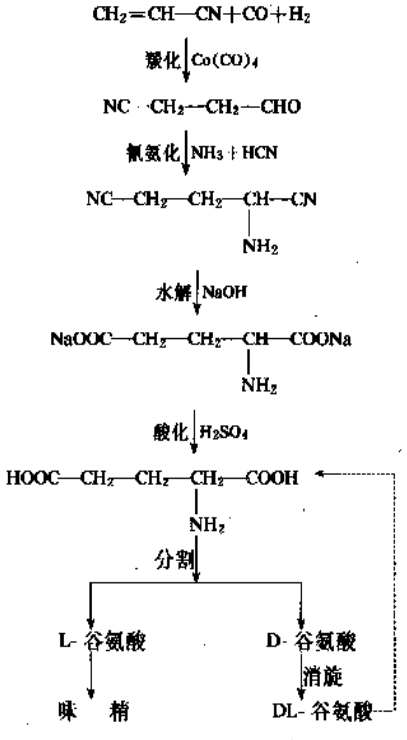


图 4　合成法生产谷氨酸流程

生产1 t 99%味精要耗用丙烯腈640kg。此法因经济上不合算，用石油制品作原料生产的味精又受消费者抵制，现已不采用。

2.3.3. 提取法

提取法以甜菜废糖蜜（即甜菜制糖过程中，蔗糖结晶后，从离心分离机中分离出的母液）为原料，经回收蔗糖后，将其废液（司蒂芬液）用碱法水解浓缩后来提取谷氨酸。其工艺流程见图5。

生产1 t 99%味精需耗用浓缩司蒂芬废液1500kg。此法可综合利用废糖蜜，但原料来源有地区局限性，同时设备庞大，生产工艺复杂，现在也已停止采用。

2.4. 产品质量标准

中国味精产品的规格，按一水谷氨酸钠含量分为99%、95%、90%和80%四种规格，其中99%规格系晶体，95%、90%、80%三种规格系与不同量食盐配制而成的白色粉体或混盐晶体。中国四种味精规格如表13所示，其它一些国家的味精规格见表14。

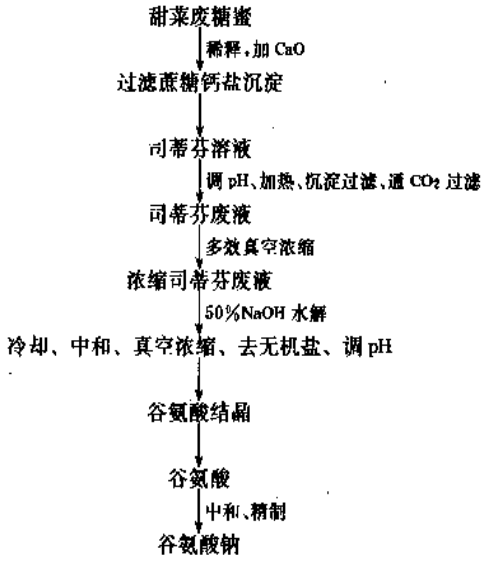


图 5　提取法生产味精流程

表 13　中国四种味精规格

项目	单位	99%味精	95%味精	90%味精	80%味精
纯　度	%	>99	>95	>90	>80
水　分	%	<0.2	<0.3	<0.5	<1.0
氯化钠	%	<0.05	<5.0	<10	<20
透光率	%	>95（以Cl计）	>90	>85	>75
外　观		白色有光泽晶体	白色粉状或混盐晶体	白色粉状或混盐晶体	白色粉状或混盐晶体
砷	ppm	<1	<1	<1	<1
铅	ppm	<10	<10	<10	<10
铁	ppm	<5	<10	<10	<10

表 14 日本、美国及 FAO/WHO 味精规格

项 目	日 本	美 国	FAO/WHO
纯 度	99%以上	99%以上	99%以上
pH	6.7～7.2	6.7～7.2	6.7～7.2
比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$	+24.8～+25.3°	+29.7～30.2°	+24.8～25.3°
氯化物	0.07%	0.2%	0.2%
氨	0.02%		
砷	2ppm (按 As_2O_3 计)	3ppm (按 As 计)	2ppm (按 As 计)
重金属	10ppm	20ppm	10ppm
铅		10ppm	5ppm
干燥减重	0.5% (100℃,5h)	0.5% (100℃,5h)	(97～99℃,5h)

2.5. 分析方法

80%味精可用旋光法或氨基氮法，其它规格味精用旋光法分析。

(1) 旋光法 谷氨酸的比旋光度为 $[\alpha]_D^{20}=+32°$，谷氨酸钠的比旋光度为 $[\alpha]_D^{20}=25.16°$。比旋光度的计算式如下：

$$[\alpha]_D^t=\frac{\alpha\times100}{L\times c}$$

温度校正式为 $[\alpha]_D=32+(20-t)\times0.06$

式中 α——观察旋光度；

L——液层厚度，即旋光管长度，dm；

t——温度，℃；

c——谷氨酸浓度，g/100ml；

D——钠光 D 线；

0.06——谷氨酸旋光温度校正系数。

谷氨酸的旋光度随溶液中盐酸浓度增加而加大，当盐酸浓度为2N 时，其值恒定。故取样品5g 以2N HCl 定容为50ml（即 c=10，2N HCl），据此可计算谷氨酸钠的浓度。

$$即\quad 谷氨酸钠\%=\frac{at\times187.1}{\frac{5}{50}\times2\times[\alpha]_D^t\times147.1}$$

谷氨酸钠的比旋光度 $[\alpha]$ 随光的波长而改变（溶剂为5N HCl 时）。谷氨酸的比旋光度与光的波长关系见表15。

表 15 谷氨酸的比旋光度与光的波长关系

波长,nm	365	405	435	546	578	589
$[\alpha]$	+114°	+83.3°	+67.9°	+38°	33.3°	+31.5°

(2) 氨基氮法 用范氏 (Van Slyke) 氨基氮分析器，以亚硝酸分解氨基酸中氨基放出氮气进行容量测定。亚硝酸是用亚硝酸钠与冰醋酸反应生成，然后根据每 ml 氮气中所含氨基氮（以 mg 计）F 为发生氮气量的一半，可计算：

$$F=\frac{1.41\times1000\times273\times(P_0-P)}{22400\times760\times(273+t)}$$

式中 P——t℃时饱和蒸气压，mmHg；

P_0——气压计读数，mmHg；

t——测定温度，℃。

$$则\quad 氨基氮(\%)=\frac{氮气量(ml)\times F}{2\times\frac{10}{50}\times1000}$$

式中 2g 样品定容50ml，取10ml 测定。

谷氨酸钠浓度计算如下：

$$谷氨酸钠(\%)=氨基氮\%\times\frac{187.14}{14}$$
$$=氨基氮\%\times13.36$$

2.6. 原材料与动力消耗

2.6.1. 每吨99%味精、原料淀粉和尿素用量与计算

(1) 淀粉 按水解糖转化率85.6%（精制淀粉）和79.5%（粗制淀粉）、谷氨酸对糖转化率40%，谷氨酸提炼收率90%，精制收率95%计算，每1000kg 精制淀粉可得99%味精372.4kg，每吨99%的味精耗用精制淀粉2.685t；每1000kg 粗制淀粉可得99%味精345.8kg，每吨99%味精耗用粗制淀粉2.892t。

(2) 尿素 以60%利用率计算，每1000kg 葡萄糖耗用270kg 尿素，则每吨99%味精耗用尿素620kg（精制淀粉）。粗制淀粉尿素耗量与精制淀粉相同，也为620kg。每吨80%味精尿素耗量约为500kg。

2.6.2. 味精主要原料消耗定额

以每生产1 t 99%味精消耗定额计。

(1) 树脂法

纯淀粉 2400～2500kg，
或糖蜜（含糖50%）4000～4800kg
氨（100%） 860～900kg，
盐酸（35%）540～600kg
硫酸（98%）3500～3900kg
氢氧化钠（100%）360～400kg
树脂50L
蒸汽（0.98MPa 表压）105～117×10^6kJ（25～28×10^6kcal）
电5000～5600kWh
水（28℃）2900～3200m^3

(2) 等电点法（或盐酸盐法）

糖蜜（含糖50%）2400kg
或粗糖（含糖90%）1290kg
尿素420kg
磷酸二氢铵20kg
磷酸氢二钾13kg

青霉素100g
表面活性剂120g
硫化钠15kg
消泡剂5kg
氢氧化钠（32%）800kg
（45%）570kg
盐酸（HCl，32%）2400kg
活性炭45kg
煤6000kg
电力4000kWh

（3）等电点法（浓缩等电点）

纯淀粉2500kg
尿素750kg
氢氧化钠（100%）1000kg
盐酸2500kg
活性炭30kg
煤13000kg
电力6500kWh

（4）一般水平

淀粉2800～3500kg
尿素700～900kg
纯碱270kg
盐酸（31%）3000～4500kg
氢氧化钠（100%）1000～1200kg

3. L-赖氨酸盐酸盐

3.1. 历史沿革[159]

1889年 Drechsel 首先用酸水解酪朊水解物分离出赖氨酸和精氨酸混合物。1891年 Fischer 及 Drechsel 分别从上述混合物中得到纯的赖氨酸。1902年 Fisher 与 Weigert 用合成法制成赖氨酸，并确定了赖氨酸的化学结构。1957年加拿大 Richard 等进行了600株霉菌筛选，从中得到两株黑粉菌（*Ustilago maydis*）能发酵生成0.2～0.3g/L 赖氨酸。同年 Dulaney 用同一菌种进行培养研究，使赖氨酸生成量提高至0.7～0.8g/L。其后，Haskin 又将生成量提高到1.95g/L。这是最早有关发酵法生成赖氨酸的研究。赖氨酸的工业生产始于1958年。日本木下祝郎、中山清等用紫外线照射谷氨酸棒杆菌得到了一株高丝氨酸（或者苏氨酸＋蛋氨酸）的营养缺陷型变异株，使赖氨酸生成量达到工业生产水平。

3.2. 性　质

赖氨酸的学名为二氨基己酸（2,6-diaminohexanoic acid），是一种人体必需氨基酸，$C_6H_{14}N_2O_2$，分子量146.19。赖氨酸含有两个氨基（NH_2）和一个羧基（COOH），是一种具有明显碱性的氨基酸。赖氨酸有L-型和D-型两种构型，通常说的赖氨酸指L-型，工业上是利用微生物方法生产。L-赖氨酸呈针晶状，在210℃变暗，224℃分解。易溶于水，微溶于醇，不溶于醚。等电点分别为9.74及5.57。赖氨酸的结构式如下：

$$HN_2—(CH_2)_4—CH(NH_2)—COOH$$

3.3. 生产方法

3.3.1. 发酵法[161]

直接用微生物（主要是某些细菌）发酵生产赖氨酸，是目前工业生产中普遍采用的赖氨酸生产法。常用的原料有甘蔗糖蜜或甜菜制糖后的废糖蜜，淀粉水解液等廉价糖质原料。此外，乙酸、乙醇等也可作为赖氨酸发酵生产的原料。发酵法生产赖氨酸是在20世纪50年代后期开发的，70年代以来，由于育种技术的进展，一些具有多重遗传标记的突变株的育成使工艺日趋成熟，赖氨酸的生产量也随之成倍增长，工业生产中最高产酸率已提高到100～120g/L 发酵液，提取率达到80～90%左右。现在赖氨酸已成为仅次于谷氨酸的一种氨基酸产品。

直接发酵生产赖氨酸的简单工艺流程如下：

淀粉 —酸或酶水解→ 淀粉糖 —加营养盐，调 pH→ 进发酵罐灭菌

处理 —接入种子培养物→ 发酵 —精制提炼→ 成品

用糖蜜作原料时先要对糖蜜进行预处理以去掉杂质，其它工序与用淀粉原料相似。

3.3.1.1. 菌种　直接发酵法生产赖氨酸的菌种主要有三种：谷氨酸棒杆菌、黄色短杆菌和乳糖发酵短杆菌。目前工业生产大多采用对 S-(2-氨基乙基)-L-半胱氨酸(AEC)有耐性，同时又有某些营养缺陷型的变异株，如乳糖发酵短杆菌的 AEC 抗性，腺嘌呤和鸟嘌呤的营养缺陷型变异株，发酵生产赖氨酸，可以大大提高产酸率[162]。

3.3.1.2. 代谢途径[163]　微生物合成赖氨酸有两条途径：二氨基庚二酸（DAP）途径和 α-氨基己二酸途径。例如：黄色短杆菌生物合成赖氨酸是通过 DAP 途径，见图6。

黄色短杆菌生物合成赖氨酸时具有天门冬氨酸激酶外，还具有天门冬氨酸-β-半醛脱氢酶、二氢二吡考啉酸合成酶、DDP 还原酶、N-琥珀酰-ε-酮基-L-α-氨基庚二酸（AKAP）合成酶和 DAP 脱羧酶。

酵母、霉菌一般是通过 α-氨基己二酸途径生物合成赖氨酸。由于在这条途径中通过最终反应在生成赖氨酸的同时还生成反应的起始底物 α-酮戊二酸，从而推定这条途径是一种循环系统。

3.3.1.3. 培养基[164]

（1）斜面　一般用肉汤培养基或蛋白胨培养基，两者的组成如下。

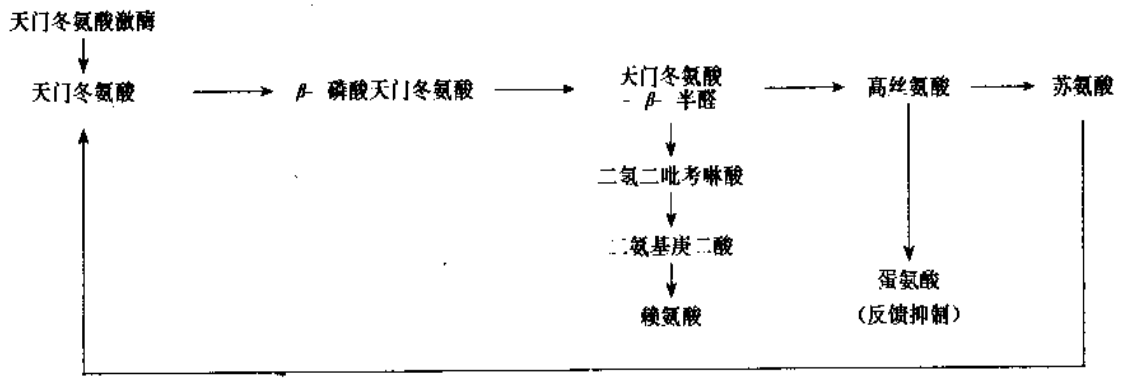


图 6 DAP途径

表 18 三株赖氨酸生产菌的培养基

菌株 / 成分, %	谷氨酸小球菌90		棒杆菌1563		黄色短杆菌2247	
	种子	发酵	种子	发酵	种子	发酵
葡萄糖						10.0
糖蜜	9.0	20.0	2.0	10.0	5.0	
玉米浆	5.0			0.6	5.0	
豆粉水解液①		1.5	0.5	0.5		
硫酸铵	2.0		0.4	2.0	2.0	4.0
硫酸钙	1.0	2.0	0.5	1.0	1.0	5.0
磷酸氢二钾			0.1	0.1		0.1
硫酸镁			0.04	0.05		0.04
味液②						2
生物素						300μg/L
硫胺素						200μg/L
铁				20mg		2ppm
锰				20mg		2ppm
pH	7.2	7.2	7.0	7.2	7.0	7.5

① 脱脂豆粉 用1N H_2SO_4水解，氨水中和，含总氮4.41%、氨氮3.28%、还原糖3.1%，用量折算成干豆粉计算。

② 味液 含有苏氨酸5.7mg/ml，蛋氨酸1.2mg/ml和异亮氨酸4.9mg/ml。

a. 肉汤培养基 牛肉膏1%，蛋白胨1%，酵母膏0.5%，氯化钠0.5%，琼脂2%，pH7.0。

b. 蛋白胨培养基 多蛋白胨1%，酵母膏1%，氯化钠0.5%，pH7.2。

(2) 一级种子（摇瓶种子）培养基 牛肉膏1%，蛋白胨1%，酵母膏0.5%，氯化钠0.5%，pH7.0；或葡萄糖2%，蛋白胨1%，牛肉膏0.5%，氯化钠0.25%，pH7.0。

(3) 二级种子培养基，三级种子培养基，及发酵培养基多用工业原料，见表16。

3.3.1.4. 发酵条件

(1) 温度 种子温度30～32℃，发酵温度32～34℃。

(2) pH值 最适pH为6.5～7.5。

(3) 种龄 一级种子摇瓶培养时间12～16h，二级种子罐培养时间8～10h，用对数期种子。

(4) 接种量 发酵罐接种量2.5～5%，加大接种量至10～20%可缩短发酵周期。

(5) 氧吸收率 (OAR) 要不断地供给无菌空气，以保证氧的传递及吸收。赖氨酸的氧吸收率约为1.2～2mmolO_2/(L·min)。

3.3.1.5. 提取工艺 L-赖氨酸发酵液的提取有以下几种：

(1) 晶析法 将发酵液的pH用盐酸调到3～7，再经真空浓缩、搅拌，再用离心机分离出结晶状产物可得到含98.7%赖氨酸盐酸盐半干固形体。

(2) 离子交换法 此为工业生产中常用的方法。其原理是，强酸性苯乙烯型阳离子交换树脂的氢型RSO_3H及铵型RSO_3NH_4均可吸附赖氨酸，其中铵型树脂能选择性地吸附赖氨酸，而不吸附其它酸性氨基酸及中性氨基酸，故可用以与其它氨基酸分离。离子交换法提取发酵液中赖氨酸的操作步骤如下。

a. 发酵液的预处理 由于铵型离子交换树脂不仅会吸附发酵液中的赖氨酸还会吸附中和剂碳酸钙中的钙离子。影响离子交换柱的吸附量，故需用草酸除去钙离子。

b. 菌体分离 可用连续式加压叶机(加助滤剂)或碟片式自动排渣高速离心机进行分离。

c. 离子交换吸附及洗脱 吸附方法既可用正吸附(多级交换型)也可用反吸附(一级交换)。从单位体积树脂对赖氨酸盐酸盐的吸附量看，正吸附的吸附量较反吸附约高20%左右。赖氨酸被树脂吸附后用水反复冲洗至pH达到中性以除去夹杂的蛋白质、菌体及其它氨基酸，然后用氨水洗脱。一般洗脱收率(洗脱液中赖氨酸总量对上柱液的赖氨酸总量之比)可达90～95%。

d. 真空浓缩 因洗脱液中赖氨酸浓度较低（一般在15～16%左右），而氨的含量较高，故需用真空浓缩去氨并提高赖氨酸含量。真空浓缩温度约为65℃，浓缩至22～23°Be′，赖氨酸的含量为95～100kg/100L左右。

表 17　四种赖氨酸产品的质量规格

项　目	化学纯	药用规格	食品规格	饲料用
纯　度		98.5～100.5%	98.5%	98%
总　氮	15.3±0.25%			15%
氯化物	20.0±0.3% (以 HCl 计)	19.12～19.51% (以Cl^-计)	19.0～19.6% (以Cl^-计)	
比旋光度$[\alpha]_D^{20①}$	+20.5±0.5° (1*N* HCl)	+20.5～21.5°	+19.5～21.5° (6*N* HCl)	+18.0～22.0° (6*N* HCl)
水　分	≤0.3%	≤0.1%	≤0.6%	≤1.5%
灼热残渣	≤0.05%	≤0.1%	≤0.2%	≤0.5%
磷酸盐(以PO_4^{3-}计)	≤0.002%			
硫酸盐(以SO_4^{2-}计)	≤0.01%	≤0.03%		
铵盐(以 NH_3计)	≤0.001%	≤0.003%		
铁(Fe)	≤0.002%	≤0.003%		
重金属(以 Pb 计)		≤10ppm	≤20ppm	≤50ppm
砷(As)		≤2ppm	≤2ppm	≤2ppm
纸层析	一点	一点	一点	一点
溶液 pH			5.6～6.0	(点样10μg) 5.6～6.0

① 温度校正值−0.04°

$[\alpha]_D^t=[\alpha]_D^t+0.04(t-20)$

e. 中和结晶　当浓缩液温度在50～60℃时，边搅拌边加入工业盐酸，持续搅拌至pH=5.2，然后自然冷却结晶，最好在5℃左右时使结晶完全。

f. 离心分离　生成的含1分子结晶水的 L-赖氨酸盐酸盐用不锈钢过滤或离心机分离。生成的结晶用水洗涤一次。

g. 重结晶　用蒸馏水加热溶解上述结晶体至浓度11～12°Be′，不调 pH，加入固形物重量3～4%的活性炭进行脱色。然后趁热用板框压滤机过滤，并用水洗涤。合并滤液及洗液，真空浓缩至22°Be′左右，再结晶、冷却、离心分离并水洗。

h. 干燥　生成的精制 L-赖氨酸盐酸盐一水物用真空干燥或热风干燥，于60℃条件下干燥使其失去结晶水，至 L-赖氨酸盐酸盐含水量在0.1%以下为止，即为成品。

(3) 电渗透法浓缩　赖氨酸发酵液经离心去除菌体后，用由阳离子交换膜及阴离子交换膜组合的电渗析装置进行浓缩以提高透析液中赖氨酸含量及纯度。此法操作条件如下：

温度30～70℃，pH3～7，电流强度2～3A/dm^2，膜面线速度4～6cm/s，耗电量0.25～0.35kW·h/kg 赖氨酸。赖氨酸回收率98%以上。此法比较经济，但目前尚未在工业生产中大规模推广应用。

3.3.2. 酶　法

酶法生产 L-赖氨酸是以生产卡普隆工厂的废水——环己烯为原料，通过加成、氨化、Backmann 重排三步化学反应制成 DL-氨基己内酰胺 (DL-ACL)。酶法转化 DL-ACL 为 L-赖氨酸的工艺于1977年在日本正式投入生产。这一工艺的原理是利用 L-氨基己内酰胺水解酶将 DL-ACL 中的 L-ACL 水解成 L-赖氨酸，剩下的 D-ACL 再用 α-氨基己内酰胺外消旋酶消旋成 DL-ACL。经此两酶反复作用可将 DL-ACL 全部转化为 L-赖氨酸。上述 L-ACL 水解酶由培养劳伦氏隐球酵母 (*Crytococcus laurentis*) 获得，而消旋酶则由奥贝无色杆菌 (*Achromobacter obae*) 得到。目前已经研究成功同时使用这两种菌的水解酶和消旋酶活力100%地将 DL-ACL 化成 L-赖氨酸。

酶法反应制备 L-赖氨酸工艺的优点是：酶的活性高，稳定性好，专一性强，底物浓度高、赖氨酸在反应液中的浓度可达20%，转化率在99%以上，提取方法简便。缺点是原料来源不广。目前世界上只有日本进行工业生产，年产量在3000 t 左右。

3.4. 产品质量标准

根据用途不同，L-赖氨酸可分为分析用、药用、食品用和饲料用四种产品，赖氨酸的质量标准如表17所示。

3.5. 分析方法

3.5.1. 中间产物

赖氨酸发酵中间产物的测定方法主要有两种：微生物法（或称酶法）和比色法。

(1) 微生物法[165～168]　其测定原理与 L-谷氨酸的相

同，不过所用的微生物酶是尸胺杆菌（*Bacillus cadaveris*）L-赖氨酸脱羧酶。使用这种专一性很强的L-赖氨酸脱羧酶，在一定条件下使L-赖氨酸脱羧产生CO_2，然后根据瓦勃氏测压计上测得的CO_2释放量计算出赖氨酸的含量。

(2)比色法　赖氨酸比色法测定的原理是：在pH3时赖氨酸与茚三酮呈显色反应，除鸟氨酸、脯氨酸外，其它氨基酸与茚三酮均不发生反应，故可将赖氨酸的吸收光谱与其它氨基酸的吸收光谱分离开来。赖氨酸与其发酵过程的前体二氨基庚二酸在HCl溶液中均与茚三酮发生显色反应，但通过增加所用试剂磷酸的浓度，可减少二氨基庚二酸的干扰，从而可直接测定赖氨酸。干扰吸收光谱直接测定的物质为鸟氨酸及脯氨酸，此外，还有少量的半胱氨酸、色氨酸。但此类物质在发酵液中含量很少，故只有α、ε-二氨基庚二酸有少量干扰，可做空白对照。此法测定误差在±5%以内。

一般说来，微生物法（酶法）易于掌握、简便，准确度也较高，因此发酵法生产赖氨酸时的中间产物分析仍以酶法较好。

3.5.2. 成品分析

(1) 旋光度　使用精确度为0.005～0.01°旋光角的旋光仪，测定管波长l=2dm，温度t=20℃，钠光灯D线。赖氨酸浓度C=10g/100ml，溶剂为6N HCl。根据测得的旋光角度α计算比旋光度$[\alpha]_D$，再换算成标准比旋光度$[\alpha]_D^{20}$。

(2) 纯度　采用非水溶液的过氯酸滴定法。

(3) 总氮　用凯氏定氮法测定。

(4) 氯化物或盐酸盐　用福哈法滴定。

(5) 水　用重量法测定。在105℃干燥3h，称至恒重。

(6) 灼热残渣　称2g样品预先炭化，冷却后加浓硫酸0.5ml，灼烧至恒重后称重。

(7) 铵盐（以NH_3计）　用奈氏试剂（Nessler's reagent）双色法测定。

(8) 透光率　样品1%的2N HCl溶液，用1cm比色杯430nm波长下比色。透光率T>95%。

(9) 重金属　与硫化氢作用变色的金属杂质与标准溶液（每ml含Pb0.1mg，同时稀释）比色，以含铅量表示之。

(10) 砷　样品在定砷器中发生的砷化氢与氯化汞作用，生成的砷斑与标准砷板（As_2O_3）进行比色定量。用醋酸铅棉花来吸收硫化氢，防止干扰。

(11) 铁　三价铁盐与硫氰化物作用，生成可溶于水而不解离的硫氰化铁，进一步生成呈深红色的硫氰化铁络合物$K_3Fe(CN)_6$，以目测法与标准铁溶液进行比色。

(12) 纸层析检验　用层析纸展开，检查其它氨基酸，应仅呈一个斑点（赖氨酸），与标准赖氨酸对照。

3.6. 原材料消耗

发酵法生产L-赖氨酸盐酸盐（纯度98.5%以上）按产酸率30～50g/L，转化率25～35%，提取总收率80～90%这样的平均水平计算，其主要原材料耗用情况如下（每生产1 t赖氨酸需耗用）：

55%糖蜜	8～9.5 t
100%液氨	1000kg
豆粕（粗蛋白质48.5%）	550kg
35%HCl	850kg
98%H_2SO_4	1500kg

4. L-蛋氨酸

4.1. 历史沿革

L-蛋氨酸(methionone)[63-68-3]，又称甲硫氨酸，即甲硫基丁氨酸（α-amino-γ-methyl-mercaptobutyric acid，2-amino-4-methyl-thiobutanoic acid），$C_5H_{11}NO_2S$，分子量149.2，结构式$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$。

Mueller[169～172]于1921年最先发现蛋氨酸，当时他从酪朊水解物中分离到这一物质。其后，Barger和Coyne[173]用合成法得到蛋氨酸，并与Mueller磋商后将其命名为蛋氨酸。这种合成法也确立了蛋氨酸的结构。

蛋氨酸是一种含硫最丰富的氨基酸，它在大多数蛋白质中含量高达2～4%[174]。它是一种必需氨基酸，在生物学甲基化中起重要作用。与其它必需氨基酸不同，不管是L-或是D-蛋氨酸都是有效的生成促进剂。这是由于D-蛋氨酸经脱氨生成的酮基化合物后，经氨基转移作用可以转化成天然L-蛋氨酸。正常成人蛋氨酸需要量的上限为50mg/kg体重[175]。医药上，蛋氨酸是蛋白质缺少病人和蛋白质吸收不足的肝脏病人的蛋白质食物补充剂。蛋氨酸曾用于治疗婴儿尿布疹，并与肌醇和胆碱一起用于治疗高胆固醇血症和动脉粥样硬化等病症。蛋氨酸还具有乳化性[176]，并可用于照相技术中[177]。

一般认为，凡是蛋白质（不论是植物蛋白，还是动物蛋白）均含有蛋氨酸。

在Barger和Coyne[178]最初合成蛋氨酸中，甲硫醇与β-氯丙醛醛缩醇反应生成β-甲硫醇丙醛。β-甲硫醇丙醛然后再与氰化钾和氯化铵反应并经水解后可获得6%蛋氨酸。

近来有一种新的合成法将β-甲硫醇乙基氯化物和醋酸乙酯反应生成$CH_3SCH_2CH(COCH_3)COOC_2H_5$——一种新的酯。然后将这种酯先用钠处理，接着再用苯氯化重氮物处理得到$CH_3SCH_2CH_2C(=NNHC_6H_5)COOH$，用锌粉即可使其还原成蛋氨酸[179]。有一种工业生产蛋氨酸的方法是先使甲硫醇与丙烯醛反应合成β-甲硫醇丙醛，然后再用上述方法与氰化钾和氯化铵反应，水解制取蛋氨酸[180～185]。现在生产方法主要有Strecker法、丙二酸酯法、氨基丙酯法和海因法，其中尤以海因法居多。1982年世界蛋氨酸年产量已达100～110 kt，至1985年增至300kt以上，是仅次于谷氨酸的最大一种氨基酸产品，主要用作饲料强化剂（见饲料）。

4.2. 性 质

L-蛋氨酸从稀醇中结成微细六方片晶。熔点280～281℃，$[\alpha]_D^{25}$ 8.2°。能溶于水，但其晶体先呈抗水性，能溶于温稀醇、稀酸和氢氧化钙，不溶于纯醇、醚、苯。DL-蛋氨酸从醇中结成小片晶。熔点281℃（分解），密度1.340g/cm³。能溶于水、稀酸类、稀碱类，微溶于95%醇，不溶于醚。蛋氨酸的主要物理性质如表18所示。

用过氧化氢在酸性溶液中可将蛋氨酸氧化成蛋氨酸亚砜。过乙酸也有这样的氧化作用。用亚硫酸钠可使蛋氨酸亚砜还原成蛋氨酸。

DL-蛋氨酸溶液在60%硫酸中130℃加热8h（在氮气中）生成高胱氨酸，收率为43%。在液氮中用钠处理也可得到同样的结果[188,187]。

表 18　蛋氨酸的主要物理性质

	L-蛋氨酸	DL-蛋氨酸
熔点，℃	280～281	281
分子量	149.21	149.21
解离常数(25℃)		
pK_1(COOH)	2.28	
pK_2(NH_3^+)	9.21	
等电点(25℃)	5.74	
密度，g/cm³		1.340
pH(1%溶液)		5.6～6.1
比旋光度		
$[\alpha]_D^{20}$(6N HCl)	+24	
$[\alpha]_D^{20}$(水)	−14.9	
$[\alpha]_D^{20}$(5N HCl)	+34.6	

4.3. 生产方法

DL-蛋氨酸用化学方法大量合成。其中尤以海因法最主要，而且这种方法仍在不断改进。该法简单工艺如下。

在催化剂（如醋酸铜、醋酸钴等金属盐，吡啶、三乙胺等含氮化合物）存在下，使丙烯醛和甲硫醇反应得到甲硫基丙醛，将它用蒸馏法分离精制后，使其与HCN、NH_4HCO_3反应即得到M-海因。将M-海因用NAOH等碱水解，得到的蛋氨酸钠用硫酸中和即可得到蛋氨酸。

有一种改进的工艺是使丙烯醛、甲硫醇、HCN、NH_4HCO_3在极性溶剂中一步反应制取蛋氨酸，收率89%；以水作溶剂收率81～90%。主要催化剂为各种羧酸、正庚酸等。催化剂用量为丙烯醛的1～20%，反应温度在0～100℃，工业生产采用50～90℃。在70～80℃下反应时间为2 h。

4.4. 产品质量标准

蛋氨酸一般都以DL-型作为产品销售，因为不论是哪一种立体异构体都能被生物体利用。经过精制的食品级蛋氨酸的质量标准（规格）如表19所示。

表 19　食品级蛋氨酸的质量规格

纯度(干物计)	>99%
pH(1g/100ml 水)	5.6～6.1
溶液色泽(450mg/15ml 水)	澄清，无色
干燥失重(4h，105℃)	<0.5%
灼烧残渣	<0.1
氯化物，ppm	<190
硫酸盐，ppm	<500
铵盐(以 NH_3计)，ppm	<100
重金属(以 Pb 计)，ppm	<20
铁，ppm	<10

4.5. 分析方法

4.5.1. 定性分析

(1) 氢氧化钠熔化法　熔化物经酸化后将甲硫醇通入醋酸铅溶液或通入100ml浓硫酸中含0.2g靛红的溶液中，黄色溶液即变成草绿色。这种试验对测定0.2mg蛋氨酸很灵敏[189]。

(2) 硫酸铜试验　将25mg干燥样品加到1ml溶于硫酸中的无水硫酸铜饱和溶液中。产生黄色即显示有蛋氨酸存在[190]。

(3) 硝普钠试验　在0.1%蛋氨酸样品液中逐次加入下列试剂：1ml 5N NaOH，1ml 1%氨基乙酸，及0.3ml新鲜制备的1%硝普钠溶液。将混合液静置，冷却后加2ml 20%盐酸，产生红-紫色即表示蛋氨酸存在。

4.5.2. 定量分析

(1) 碘量滴定法[190]　蛋氨酸可以定量地转化为一种高碘化合物，因而可以用碘量滴定法来测定蛋氨酸。例如将蛋氨酸与浓氢碘酸反应，当这两种化合物在一起加热时放出甲基碘，用硝酸银溶液可捕获释放的甲基碘。也可以将甲基碘转移到含溴的冰醋酸-醋酸钠混合液中使其氧化成碘酸盐。然后用碘化钾处理碘酸盐溶液，最后用硫代硫酸盐滴定法测定。

(2) 过氧化物氧化法　在过氯酸存在下用过量的过氧化氢选择性地氧化蛋氨酸来测定混合物中蛋氨酸。反应后混合物用过量碘酸盐处理，再用硫代硫酸盐滴定。此法经改进后可消除色氨酸及其它含硫氨基酸的干扰[191]。

(3) 比色法　如在定性分析的硝普钠试验中所述，硝普钠加入蛋氨酸的碱性溶液中然后再酸化会生成深红色[192]，这种色泽生成就是比色测定的依据[193,194]。由于只要有可以测定量胱氨酸即会使这种红色泽迅速退色，故此法最好在已知起干扰作用的氨基酸的性质的系统中采用[195,196]。

4.6. 用 途

蛋氨酸的主要用途是作为饲料添加剂。与赖氨酸相似，许多饲料中也缺乏蛋氨酸，如蛋氨酸是大豆渣、菜籽渣、棉子渣以及肉粉，肉骨粉中第一限制性氨基酸。尽管这些饲料的蛋白质含量均较高，但由于缺乏蛋氨酸，不能达到氨基酸平衡的营养标准，影响了它们的营养价值。如在这些饲料中添加一定量的蛋氨酸，其营养价值即可大大提高。实验证明，饲料中补加1kg 蛋氨酸即相当于50kg 鱼粉中所含蛋氨酸。用含有蛋氨酸、赖氨酸的配合饲料饲养猪、鸡，不仅可以减少饲料的用量，还可大大提高其质量，促进家畜家禽的生长、增重，增加饲养动物的瘦肉量，减少脂肪量，达到提高肉质的效果。

蛋氨酸在医学上可作为蛋白质缺少的病人或蛋白质吸收不足的肝脏病人的蛋白质营养补充剂。蛋氨酸还可用来治疗婴儿尿布疹。蛋氨酸与肌醇和胆碱配合可用来治疗高胆固醇血症和动脉粥样硬化等病症。工业上，蛋氨酸还可用于照相技术中。

参考文献

[1] Bell, E. A., *FEBS Lett.*, **64**, 29(1976).

[2] Bracannot, *Ann. Chim. Phys.*, **13**, 113(1820).

[3] Rose, W, C., *J. Biol. Chem.*, **112**, 275(1935).

[4] 木下祝郎，醗酵協会誌**16**，1(1958).

[5] Kinoshita, S., *Adv. Appl. Microbiol.*, **1**, 201(1959).

[6] Scrimshow, N. S. and Altschul, A. M. (eds), "Amino Acid Fortification of Protein Foods", MIT Press, Cambridge, Mass, 1971.

[7] Najarian, J. S. and Haper, H. A., *Am. J. Med.*, **21**, 832 (1956).

[8] Greenstein, J. P. and Winitz, M., "Chemistry of Amino Acids", vol. 1, p. 46, 435, 523, 569, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961.

[9] 同[8], p. 443.

[10] Hayashi, K. et al., *Agri. Biol. Chem.*, **30**, 378(1966).

[11] 陈驹声编，《氨基酸与肌苷酸发酵》，8～10页，轻工业出版社，北京，1965年。

[12] 日本味之素公司技术资料，1978.

[13] 同[8], p. 1983.

[14] Shoemaker, D. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2328, (1950).

[15] Neugerger, A. and Sanger, F., *Biochem. J.*, **37**, 515(1943); Kurtz, A. C., *J. Biol. Chem.*, **122**, 477(1938); **180**, 1253 (1949).

[16] Woiwood, A. J., *Biochem. J.*, 45, 412(1949).

[17] Kapfhammer, J. and Eck, R. Z., *Phys. Chem.*, **170**, 294 (1927); **187**, 84(1930).

[18] Abderhalden, E. and Suzuki, S., *Phys. Chem.*, **176**, 101 (1928).

[19] Sörensen, S. P. L., *Biochem. Z.*, **7**, 45(1907).

[20] 同[8], p. 715.

[21] Secor, R. M., *Chem. Rev.*, **63**, 297(1963).

[22] Kaneko, T. et al., "Synthetic Production and Utilization of Amino Acids", Kodansha, Tokyo, Japan, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974.

[23] Chibata, I., Toi, K. and Yamada, S., *Kagaku—Sōsetsu*, **4**, 233 (1974).

[24] Wakamatsa, H., *Food Eng.*, **40**(11), 92(1968).

[25] Cory, E. J., Mc Caully, R. J. and Sachdev, H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2476(1970); Corey, E. J., Sachdev, H. S. Gougoutas, J. D. and Saenger, W., 2488.

[26] Izumi, Y., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 871(1971).

[27] Morrison, J. D. and Mosher, H. S., "Asymmetric Organic Reaction", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1971.

[28] Bogdanovic, B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 954(1973).

[29] Marko, L. and Heil, B., *Catal. Rev.*, **8**, 269(1973).

[30] Knowles, W. S., Sabacky, M. J. and Vineyard, B. D., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **214**, 119(1973).

[31] Scott, J. W. and Valentine, D., *Science*, **184**, 943(1974).

[32] Kagan, H. B., *Pure Appl. Chem.*, **43**, 401(1975).

[33] Knowles, W. S., Sabacky, N. J., Vineyard, B. D. and Weikauff, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2567(1975).

[34] Knowles, W. S., Sabakey, M. J. and Vineyard, B. D., *Chem. Commun.*, **10**(1972).

[35] Kinoshita, S., *Adv. Appl. Microbiol.*, **1**, 201(1959).

[36] Fridkin, M. and Patchornik, A., *Ann. Rev. Biochem.*, **43**, 419 (1974).

[37] Walter, R. (ed.), "Peptides-Chemistry, Structure and Biology", Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Mich., 1975.

[38] Schröder, E. and Lübke, K., "The Peptides", vol. 1, 1965; vol. 2, 1966, Academic Press, Inc., New York.

[39] Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", in Wünsch, E. (ed.), "Synthese von Peptiden", Georg Thieme verlag, Stuttgart, Ger., 1974.

[40] Bodanszky, "Peptide Synthesis", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.

[41] Neurath, H., Hill, R. L. and Boeder, C. (eds), "The Proteins", vol. Ⅱ, Academic Press, Inc., New York, 1976.

[42] Mc Omie, J. F. W. (ed.), "Protective Groups in Organic Chemistry", Plenum Press, London, 1973.

[43] Weygand. F., Hoffmann, D. and Wünsch, E., *Z. Naturforsch.*, **21b**, 426(1966).

[44] König, W. and Geiger. R., *Chem. Ber.*, **103**, 788, 2024, 2034 (1970).

[45] Weinstein, B. (ed.), "Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides, and Proteins", p. 51, Marcel Dekker Inc., New York, 1971.

[46] Merrifield, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2149(1963).

[47] Gutte, B. and Merrifield, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 501 (1969).

[48] Merrifield, R. B., *Adv. Enzymol.*, **32**, 221(1969).

[49] Stark, G. R. (ed.), "Biochemical Aspects of Reactions of Solid Supports", p. 111, Acadmic Press, Inc., New York,

1971.
[50] Crowley, J. I. and Rapport, H., *Acc. Chem. Res.*, **9**, 135 (1976).
[51] Rose, W. C., *Science*, **88**, 298(1973); *Phys. Rev.*, **18**, 109 (1938).
[52] Schoenheimer, R., "The Dynamic State of Body Constituents", Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1946.
[53] Hier, S. W., Graham, C. E. and Klein, D., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **58**, 187(1944).
[54] Eggum, B. O., Back-Knudsen, K. E. and Jocobsen, I., *Brit. J. Nutr.*, **45**, 175(1981).
[55] Elvehjem, C. A., *Science*, **101**, 283(1945); *Fed. Proc.*, **15**, 965(1956).
[56] Harper, A. E., Benevenga, N. J. and Wohlhuetter, R. M., *Physiol. Revs.*, **50**, 428(1970).
[57] Bender, A. E., "Meeting Protein Needs of Children"(Publ. no. 843), p. 407, National Academy of Science, National Research Council, Washington, 1961.
[58] Barrett, G. C., "Chemistry and Biochemistry of thd Amino Acids", Chapman and Hall Ltd., London, New York, 1985.
[59] Willcock, F. G. and Hopkins, F. G., *J. Natr.*, **35**, 88(1906).
[60] Bergstrom, J., Furst, P., Josephson, B. and Noree, L. O., *Life Sci.*, pt 2, **9**, 787(1970).
[61] Kopple, J. D. and Swendseid, M. E., *J. Clin. Invest.*, **55**, 881 (1975).
[62] FAO/WHO, "FAO Nutr. Rpt. No. 52(WHO Tech. Rpt. Ser. No. 522)", FAO/WHO, Rome and Geneva, 1973.
[63] Gopalan, C. and Srikantia, S. G., *Lancet*, **1**, 954(1960).
[64] 同[8], p. 164.
[65] Hughes, J. V. and Johson, T. C., *Biochem. J.*, **162**, 527 (1977).
[66] Sourkes, T. L., *Can. Psych. Ass. J.*, **22**, 467(1977).
[67] 同[65], p. 183.
[68] "NAS/NRC Report", FDA, Washington, D. C., Oct. 7, 1970.
[69] Yamada, K., Kinoshita, S, Tsunoda, T. and Aida, K. (eds), "The Microbiol Production of Amino Acids", Kodansha, Tokyo, Japan, and Halstead Press, New York, 1972.
[70] Kinoshita, S., "Fermentation Industry", 2nd ed., (in Japanese), p. 83, Dainhon Tosho Co., Tokyo, 1975.
[71] Tosaka, O., Karasawa, M., "Proc., 4th Int. Symp. Genetics, Ind. Microorganisms", p. 61, 1982.
[72] Kisumi, M., Takagi, T. and Chibata, I., *J. Biochem.*, **84**, 881 (1978).
[73] Momose, H., et al., *J. Gen. Appl. Microbiol.*, **22**, 119～129 (1976).
[74] 合一修一, "化学工业", p. 597, 1981.
[75] Alba, S., Tsunekawa, H. and Imanaka, T., *Appl. Environ. Microbiol.*, **43**, 289(1982).
[76] Anderson, D., *Genetic Technology News*, **2**(10), 6(1982).
[77] US 4278765(1981), *Debobov, V. G., et al.*
[78] Nakamori, S., et al., *Agri. Biol. Chem.*, **51**(1), 87～91 (1987).
[79] US 4346170(1982), Sano, K. and Tsuchida, T.
[80] Hayzer, D. J. and Leisinger, T., *J. Gen Microbiol.*, **118**, 287(1980).
[81] Then, J., et al., *Biotechnology Letters*, **9**(10), 680～684 (1987).
[82] Then, J., et al., *Agri. Biol. Chem.*, **50**(2), 339～346 (1986).
[83] Sugiura, M., et al., *Agri. Biol. Chem.*, **51**(2), 371～377 (1987).
[84] Nakamori, S., et al., *Agri. Biol. Chem.*, **51**(1), 87～91 (1987).
[85] Nakayama, K., *Process Biochem.*, **12**(3), 4(1976).
[86] Chibata, I., Kaminoto, T. and Kato, J., *Appl. Microbiol.*, **13**, 638(1965).
[87] Fukumura, T., *Agri. Biol. Chem.*, **40**, 1687, 1695 (1976).; *CA.*, **81**, 62117, 76466, 134636, 167862 (1974); **82**, 716111(1975).
[88] Nagasawa, T., et al., *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **13**, 147～164(1986).
[89] 特許公報 昭61-4474, 千畑 一郎等.
[90] Onishi, N., et al., *Agri. Biol. Chem.*, **51**(1), 291～292, (1987).
[91] Fukumura, *Agric. Biol. Chem.*, **40**(1976).
[92] Fukumura, *Agric. Biol. Chem.*, **41**(1977).
[93] 福村隆、加藤崇一, 農化誌, **1**, 54(1980).
[94] Sano, k., et al., *Appl. Enviro. Micro.*, **34**(1977).
[95] Sano, K., et al., *Agric. Biol Chem.*, **42**(1978).
[96] Kumagai, H., et al., *Biol. Chem.*, **39**(1975).
[97] Yamada, H., et al., *Pure and Appl. Chem.*, **50**(1978).
[98] 住本渝介, 醸造協会誌, **23**, (1978).
[99] Chibata, I. et al., *Appl. Microbiol.*, **13**(1975).
[100] 横关健三等, 日本農芸化学会大会要旨集(1976).
[101] Sano, K., et al., *Agri. Biol. Chem.*, **41**(1977).
[102] Nakazawa, H., et al., *FEBS Lett.*, **25**(1972).
[103] Enei, H., et al., *Agric. Biol. Chem.*, **37**(1973).
[104] Towalski, Z. and Rothman, H., "Biotechnological Challenge"(ed.) by Jacobsson, S., et al., pp. 37～76, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
[105] 公開特許公報 昭50-132179(1975), 金光修.
[106] 公開特許公報 昭50-132181(1975), 金光修.
[107] 翁清清、李永年等, 工业微生物, **17**(2), 7～9(1987)。
[108] Tanabe Co., *Appl. Biochem. & Biotechnol.*, **13**(3), 231～240 (1986).
[109] Fujimura, M., et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **19**, 79～84(1984).
[110] Para, G., et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **21**, 273～279 (1985).
[111] Gary, J, C., et al., *Biotechnology*, **4**, 317～320(1986).
[112] Yamaguchi, T., *Jpn. Chem., Ind. Assoc. Monthly*, **3**, 163 (1967).
[113] US 2557920(June 19, 1951); 2642459(June 16, 1953), White, H. C. (The Dow Chemical Co.).
[114] US 3167582(Jan. 26, 1965), Saunders, K. W. and Herbert,

D. W. (American Cyanamid Co.).
[115] Speckman, DH, Stein, W. H. and Moor, S., *Anal. Chem.*, **30**, 1190(1958).
[116] Foster, D. S. and Leslie, S. E., "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 8, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Toronto, 1969.
[117] Moore, S., *J. Biol. Chem.*, **243**, 6281(1968).
[118] Giese, R. W., *Anal. Biochem.*, **64**, 588(1975).
[119] Stansfield, R, Cauchman, R. C. and Johnson, M. W., *Lab. Pract.*, **23**, 351(1974); *Chem. Abster.*, **81**, 116758(1974).
[120] Hapner, K. D. and Hamilton, K. R., *J. Chromatography*, **93**, 99(1974).
[121] Bayer, et al., *Anal. Chem.*, **48**, 1106(1976).
[122] 天津轻工业学院等四院校编著,《工业发酵分析》,224～240页,轻工业出版社,北京,1983年。
[123] Gehrke, C. W. and Staloing, D. L., *Sep. Sci.*, **2**, 101(1967).
[124] 同[122],278～350页。
[125] Schockman, G. D. in Kavanagh, F. (ed.), "Analytical Microbiology", vol. 1, 1963, p. 568; Blinder, A. E. in vol. 2, 1972, p. 480, Academic Press, Inc., New York.
[126] Itoh, H., Morimoto, T. and Chibata, I., *Anal. Biochem.*, **60**, 573(1974).
[127] Browning, E., *Anal Biochem.*, **46**, 624(1972).
[128] Gale, E. F., "Methods of Biochemical Analysis", (Glick, D. (ed.))p. 285, vol. 4, Interscience, New York, 1957.
[129] Gale, E. F., *Chem. Abstr.*, **82**, 70052(1975).
[130] Reid, W., Haubrich, D. and Kirschna, G., *Anal. Biochem.*, **42**, 390(1971).
[131] Bender, A. and Krebs, H., *Biochem. J.*, **46**, 210(1950).
[132] Boualanger, P. and Osteaux, R., "Methods of Enzymatic Analysis", (Bergmeyer, H. U. ed.), p. 1468, 2nd English ed., Verlag Chemie, Weinhein, 1974.
[133] Wieland, T., *Angew. Chem.*, **60**, 171(1951).
[134] Guilbault, G. G., Montalvo, J. and Smith, R., *Anal. Chem.*, **41**, 600(1969).
[135] Guilbault, G. G. and Hrabankova, E., *Anal. Chim. Acta*, **56**, 285(1971).
[136] Guilbault, G. G. and Nagy, G., *Anal Letters*, **6**, 301(1973).
[137] Guilbault, G. G. and Lubrano, G. J., *Anal. Chem.*, **44**, 2161(1972).
[138] Schockman, G. D., (Kavanagh, F. ed.), "Analytical Microbiology", vol. 1, 1963, p. 568, Bolinder. A. E., vol. 2, 1972, p. 480, Academic Press, Inc. New York.
[139] Itoh, H., Morimoto, T. and Chibata, I., *Anal. Biochem.*, **60**, 573(1974).
[140] 同[116],p. 449, 498, 460, 466, 473, 498.
[141] Schallenberger, R. S, Acree, T. E. and Lee, C. Y., *Nature*, **221**, (London)555(1969).
[142] Grosby, G. A., *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **7**, 297(1976).
[143] Fujimoto, Y. (ed.), "Poly Amino Acid", Kodansha, Tokyo, Japan, 1974.
[144] US 2650214(Aug 25, 1953); 2600596(June 17, 1952); 2608548(Aug 26, 1952); 2630423(Mar. 3, 1953); 2644808(July 7, 1953); 2657972(Nor, 3, 1953); BP 675298(July 9, 1952), Mac Donall, R. N. (E. I. du Pont de Nemours Co., Inc.).
[145] GB 1261322 (Jan. 26, 1972), Yoshida, R., et al., (Ajinomoto Co.).
[146] Satomi, T., *Chem. Sci. Today*, **13**, 18(1972).
[147] 上海天厨味精厂编著,《味精生产》,轻工业出版社,北京 1978年。
[148] Huffman, H. M. and Borsook, H., *J. Am. Soc.*, **54**, 4297(1932).
[149] Huffman, H. M., Ellis, E. L. and Borsook, H., *J. Am. Chem.*, **62**, 3464(1940).
[150] Waelsch, H., "Glutamic Acid and Cerebral Function", *Advan. Protein Chem.*, **6**, 299～241(1951).
[151] Palladin, A. V. (ed.), "Problems of the Biochemistry of Nervous System", p. 330, Macmillan Co., New York, 1964.
[152] Cedrangolo, F. K., "Glutamic Acid Biochemistry and Therapeutic Application", *Am. Pharm. Frank*, **17**, 368～397(1959).
[153] 同[147],26页。
[154] 同[147],122～123页。
[155] 同[147],57～85页。
[156] アミノ酸.核酸集論会編,"アミノ酸発酵,下,各論", p. 5～10,共立出版株式会社,東京,1972.
[157] Park, S. H., et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **17**(3), 168～172(1983).
[158] 李日新,工业微生物,**2**,36(1986).
[159] 同[156],p. 87.
[160] 同[116],pp. 495～497.
[161] 冯容保编著,《发酵法赖氨酸生产》,轻工业出版社,北京,1986年。
[162] Tosaka, O., *Agric. Biol. Chem.*, **42**(1)181; (1), 501(1978).
[163] 福本寿一郎等編,"近代工業化学",23巻,pp. 178～180, 1969.
[164] 同[161],51～52页。
[165] Wall, L. L. and Gehrke, C. W., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **57**, 1098(1974).
[166] Zittle, C. A. and Eldred, N. R., *J. Biol Chem.*, **156**, 401(1944).
[167] Neuberger, A. and Sanger, F., *Biochem. J.*, **38**, 119(1944).
[168] Neuberger, A., *J Biol. Chem.*, **158**, 717(1945).
[169] Mueller, J. H., *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **19**, 161(1922).
[170] Mueller, J. H., *J. Biol. Chem.*, **56**, 157(1923).
[171] Mueller, J. H., *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **18**, 14～17, 225～228(1921).
[172] Mueller, J. H., *J. Biol. Chem.*, **58**, 373(1923/1924).
[173] Barger, G. and Coyne, F. P., *Biochem. J.*, J **22**, 1417～1425(1928).
[174] Toennis, G., *Growth*, **1**, 337～370(1937).
[175] Sahyun, M., *Am. J. Digestive Diseases*, **16**(7), 248～257

(1928).
[176] Loiseleur, J., *J. Chem. Phys.*, **39**, 35～44(1942).
[177] Steigmann, A., *J. Soc. Chem. Ind.*, **63**, 316(1944).
[178] Brenner, M and Kocher, V., *Experimentia*, **4**, 73(1948).
[179] Feofilaktov, V. V. and Ivamova, T. N., *Zh. Obshch. Khim.*, **21**, 1684～1689, 1851～1857(1951)(*Engl. transl.*).
[180] Catch, J. R., Cook, A. H., Graham, A. R. and Heilbron, I., *Nature*, **159**, 578～579(1947).
[181] GB 687484(1953), (Dow Chemical Campany).
[182] Ctaudry, R. and Nadean, G., *Can. J. Res.*, **26B**, 226～229(1948).
[183] US 2485236(1949), Gresham, W. F. and Schweitzer, C. E. (E. l. d Pont de Nemours & Co., Inc.)
[184] US 2557913(1951), Livah, J. E. and Britton, F. C. (The Dow Chemical Comany).
[185] Pierson, E., Giella, M. and Tishler, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1450(1948).
[186] Butz, L. and du. Vigneaud, V., *J. Biol. Chem.*, **99**, 135～142(1934).
[187] Stekol, J. A., *Arch. Biochem.*, **13**, 127～130(1947).
[188] Yamaguchi, T., *Jpn. Chem. Ind. Assoc. Monthly*, **1967**(3), 163.
[189] Tutiya, Y., *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **17**, 465～475; *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **17**, 48～49(1941).
[190] "National Formulary", 12th ed., American Pharmaceutical Assoc., Washington, D. C., 1965.
[191] Alanese, A. A., Frankson, J. E. and Irby, V., *J. Biol. Chem.*, **156**, 293～302(1944).
[192] Sullivan, M. X. and McCarthy, T. E., *J. Biol. Chem.*, **133**(1940).
[193] 同[192], **141**, 871(1941).
[194] Hess, W. C. and Sullivan, M. X., *J. Biol. Chem.*, **151**, 635(1943).
[195] White, W. and Koch, F. C., *J. Biol. Chem.*, **158**, 535(1945).
[196] Genevois, L. and Baraud, J., *Chim. Anal.*, **38**, 87(1856).

anjiyisuan
氨基乙酸 Aminoacetic acid
见氨基酸。

anjie
氨解 Aminolysis
见胺化。

anyanghua
氨氧化 Ammoxidization
见丙烯腈。

anhuahewu

铵化合物　Ammonium Compounds

徐荣皋　中国武汉化工工程公司 (1)
江　清　中国武汉化工工程公司 (2，4，5)
张开坚　中国武汉化工工程公司 (3)
孔祥琳　化学工业部化肥司 (3)

1. **硫酸铵**…… 105
1.1. 性质…… 106
1.2. 生产方法…… 106
1.3. 规格与分析方法…… 107
1.4. 贮存与运输…… 108
1.5. 用途…… 108
2. **氯化铵**…… 108
2.1. 性质…… 108
2.2. 生产方法…… 109
2.3. 规格与分析方法…… 110
2.4. 贮存与运输…… 110
2.5. 用途…… 110
3. **碳酸铵盐**…… 110
3.1. 氨基甲酸铵…… 110
3.2. 碳酸铵…… 110
3.3. 碳酸氢铵…… 111
3.3.1. 性质…… 111
3.3.2. 生产原理…… 112
3.3.3. 生产方法…… 113
3.3.4. 规格与分析方法…… 114
3.3.5. 包装、贮存和运输…… 114
3.3.6. 用途…… 115
4. **硝酸铵**…… 115
4.1. 性质…… 115
4.2. 生产方法…… 116
4.2.1. 氨与硝酸中和法…… 116
4.2.2. 硝酸钙转化法…… 117
4.2.3. 污染处理…… 117
4.3. 规格与分析方法…… 117
4.4. 安全…… 118
4.5. 贮存与运输…… 118
4.6. 用途…… 118
4.7. 硝酸铵钙…… 118
5. **其它铵化合物**…… 118
参考文献…… 119

铵化合物在自然界几乎全以铵盐的形式存在。古代的埃及人和阿拉伯人很早就发现了氯化铵和碳酸铵[0.1]。随后，从畜产回收的氯化铵在某些领域中也有应用[0.2]。1659年，德国人 Glauber 制造出硝酸铵[0.3]。18世纪末、19世纪初，以碳酸铵和石膏反应生产硫酸铵[0.4]和以硫酸吸收煤气中氨制取硫酸铵[0.5]的技术已开发出来，后者很快进入了工业化生产。但是，绝大部分铵化合物的大规模生产，却是在1913年哈伯法合成氨工业化以后。

铵化合物的品种繁多，其中主要用作肥料的硫酸铵、氯化铵、碳酸氢铵、硝酸铵和磷酸一铵、磷酸二铵的生产规格和产量都是相当大的，是铵化合物中最重要的品种。其它比较重要的品种还有氨基磺酸铵、草酸铵、醋酸铵等。

1. 硫酸铵

硫酸铵[7783-20-2]，简称硫铵。分子式$(NH_4)_2SO_4$，分子量132.13，纯品含氮量21.20%。它是最古老的氮肥品种之一。也用于医药、纺织、制革、食品等方面。以硫酸与氨直接反应生成硫酸铵的中和结晶法的开发成功[1.1]，促进了硫酸铵产量的快速增长。由于硫酸与氨的中和反应容易进行，而硫酸铵又是农业上常用的氮肥，所以，在化工生产过程中，如遇到有硫酸过剩(如己内酰胺的生产)，常用氨去中和；如有氨过剩，则用硫酸去中和(如丙烯腈的生产中过剩氨、焦炉煤气中含氨或高温裂解含氨

化合物时有氨释出等)。这些都是副产硫酸铵的来源。所以,中和结晶法硫酸铵和副产硫酸铵一直并存。

本世纪中叶以前,硫酸铵的产量在氮肥各品种中一直居于首位。60年代以来,因尿素等高浓度氮肥的迅速发展,硫酸铵的产量增长缓慢,在氮肥总产量中的比重逐年减小。由于世界上已有不少国家大量施用不含硫的高浓度肥料,土壤的缺硫问题引起了人们的关注,而硫酸铵除含氮外,还含有硫,并因其属于生理酸性肥料,有改善碱性土壤和石灰质土壤的功能,所以,即使中和结晶法硫酸铵产量在逐年下降,但副产硫酸铵产量却在继续增加。

世界1984/1985年度硫酸铵总产量为3597.3kt氮,占氮肥总产量4.81%;1985/1986年度为3828.8kt氮,占5.22%;1986/1987年度为3684.2kt氮,占4.87%[1.2]。

中国于1925年开始生产硫酸铵,用硫酸吸收焦炉气中的氨制取,1937年开始用合成氨与硫酸的中和结晶法生产,1965年硫酸铵产量为18.6kt氮,占氮肥总产量的17.94%[1.3],以后逐年增加,到1979年达到159kt氮,占氮肥总产量18.02%。进入80年代开始下降,1981年为119kt氮,占12.04%;1987年为108kt氮,占8.04%[1.4]。中和结晶法的比重在38~40%范围内。

1.1. 性 质

纯硫酸铵是白色斜方形晶体,含有杂质的呈浅灰或暗褐色。它易溶于水,不溶于酒精、丙酮,与碱性物质反应会放出氨。它不易燃烧,结块性和吸湿性均比硝酸铵小得多。潮湿的硫酸铵对钢铁和水泥均有腐蚀性。

纯硫酸铵的主要物理性质列于表1。

表1 纯硫酸铵的主要物理性质[1.5]

项 目	数据	项 目	数据
密度,kg/m³		结晶热,J/kg	48.6
固体,20℃	1.769	临界相对湿度(20℃)	
饱和溶液,20℃	1.241	%	81
比热容,kJ/(kg·℃)		休止角,度	28
固体,91℃	0.349	折射率 n	1.521
饱和溶液,20℃	0.67	标准焓 H°,J	−1180
稀释热(溶液浓度1.8~4.2%),J/kg	26.6	标准熵 S°,J/K	220

硫酸铵100℃开始分解为硫酸氢铵[10192-30-0],NH_4HSO_4,在0.1MPa压力条件下,硫酸铵饱和水溶液的沸点为108.9℃。

硫酸铵溶于水时要吸收热量,在19.6℃时,1mol硫酸铵溶于1L水中吸收热量为8.37kJ(2kcal)。硫酸铵的溶解度(见表2)随着温度的升高而略有增大,有氨存在时,其溶解度显著降低。

表2 硫酸铵的溶解度[1.6]

温度,℃	0	10	20	30	40	60	80	100
溶解度 g/100g水	70.6	73.0	75.4	78.0	81.0	88.0	95.3	103.3

1.2. 生产方法

硫酸铵的工业生产方法因原料来源的不同,有下列几种。

(1) 传统的氨-硫酸中和结晶法[1.7] 氨和硫酸中和制硫酸铵,其反应式为

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$
$$-283.5kJ/mol(67.710kcal/mol)$$

中和结晶法以氨和硫酸为原料,在常压或真空条件下,在饱和结晶器中连续生产硫酸铵。

工艺流程如图1所示。

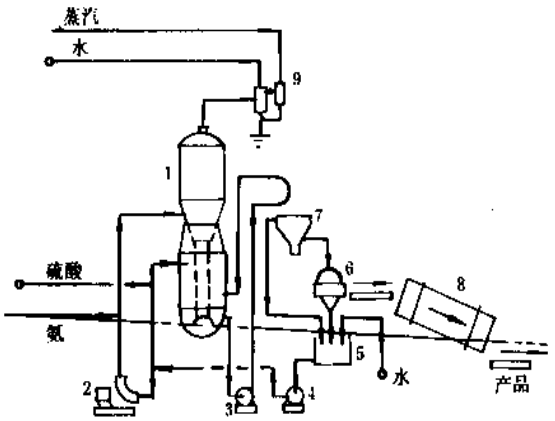


图1 中和结晶法生产硫酸铵的工艺流程
1—真空型饱和结晶器;2,3,4—循环泵;5—母液贮槽;6—离心机;7—料浆浓缩器;8—回转干燥机;9—真空冷凝器及排气装置

结晶是中和结晶法硫酸铵生产过程中最重要的一环。既需考虑在其过饱和溶液中形成晶核,又需顾及这些晶核微粒长大到所需产品粒度的范围。在结晶装置的设计和操作中应经常注意控制停留时间、搅拌速度及时间、设备表面特性、pH值、温度以及在溶液中含有的可溶的和不可溶的杂质等等,并随生产流程的不同而略有差异。

为了除去反应热,在真空装置中,可以通过蒸发硫酸中的水或向系统中加入水(为控制温度和防止料浆过稠)来实现。这种技术也用于常压饱和槽中。此外,尚有将大量空气吹到料浆中进行冷却的方法:经过空气吹扫的料浆已除去部分水分而成过饱和溶液,它与小晶粒

(晶核)接触，小晶粒长大并沉积在器底。含有晶体的硫酸铵料浆，经浓缩、分离水分、干燥，制成硫酸铵产品。

(2) 硫酸喷雾吸收法 此法是传统的中和结晶法的发展。简称为喷雾吸收法。将气氨与硫酸以雾状喷入喷射塔中进行中和反应，藉反应热移去水分，再经分离、干燥，即得小于300目的干燥、无定形硫酸铵晶体。产品适于制取粒状复合肥料或混合肥料。

(3) 管式反应器及转鼓造粒法[1,8] 此法是80年代中期出现的新的中和造粒法。

管式反应器系带有混合三通管的设备。由洗液贮槽送来的洗液与氨先进入三通管的一段进行混合，再进入管的二段与硫酸混合。这一混合均匀的物料随即进入管式反应器中进行正常的中和反应。反应几乎达到完全后，将所得硫酸铵料浆加入转鼓造粒器中，同时喷氨入内，维持N：S=2：1(摩尔比)。如此制成的粒状物经干燥、筛分、冷却，即为成品硫酸铵。过细粉末送返造粒器，过大颗粒经破碎后，合乎粒度要求者作为成品，过细者也送返造粒器中。干燥机排出的蒸汽和氨(及少量粉末)送往洗涤器洗涤，洗液排入循环槽中。槽内加入少量硫酸，使洗液保持微酸性。

(4) 焦炉气(或煤气)中氨的回收法[1,9] 用硫酸吸收焦炉气或城市煤气中的氨，吸收液经离心分离、干燥、结晶即成成品。根据生产过程不同又分为直接法、间接法和半直接法三种。

①直接法。焦炉气经冷却、分出焦油，然后进入鼓泡型饱和器中，用硫酸吸收气体中的氨。料浆经离心分离，洗涤，干燥，即得硫酸铵产品。此法的回收率较高，投资和操作费用较低，排放废液少，但结晶操作不易控制，产品易被焦油等污染。

②间接法。焦炉气经冷却，除去焦油和水分后，进入氨洗涤塔中，用水吸收气体中的氨，得到的氨水连同前面含氨冷凝水一并送去蒸馏，蒸出的氨气送往硫酸吸收器被硫酸吸收即可得硫酸铵产品。此法制得的硫酸铵基本上不含杂质，但投资较大，操作费用较高，能耗也高，反应和吸收不完全，造成氨损失大，又不能回收吡啶等化合物，因而在工业上未得到广泛应用。

③半直接法。先将焦炉气冷却，分离出焦油和含水冷凝物。后者经蒸馏，蒸出的氨与脱去焦油的焦炉气合并，预热至70℃左右，送入饱和结晶器，用硫酸和含硫酸铵的母液吸收，然后经分离、干燥，制得硫酸铵产品。此法氨回收率较高，产品基本上不含焦油、吡啶等杂质，因而此法应用较普遍。

(5) 副产母液回收法 将己内酰胺或丙烯腈等生产过程中产生的含有硫酸铵的母液(必须不含有害杂质)，经过蒸发、浓缩、结晶、分离、干燥、筛分等工序而制成硫酸铵产品。70年代后期，由于己内酰胺生产工艺的改进，副产硫酸铵量已大大减少，有的工艺甚至不再副产硫酸铵母液[1,10]。

(6) 石膏转化法[1,11] 原料可用天然石膏或磷石膏(硫酸萃取磷矿制磷酸的副产物，其中$CaSO_4$含量宜大于97%)。

石膏转化法有气体法和液体法之分，但不论何种方法均需将石膏原料磨成细粉(90%)通过300目和水配成料浆。

气体法系将气氨和二氧化碳直接通入石膏料浆中，三者反应生成硫酸铵和碳酸钙。此法主要缺点：①间歇生产，并需耗费大量二氧化碳；②碳酸钙结晶过细，难以过滤和洗涤；③反应时间较长。因此，此法未得到工业上采用。

液体法的过程：①将氨用水吸收，在0.2MPa压力下在碳化塔内与二氧化碳反应，反应热通过换热器移去。塔内循环液浓度要求1L溶液中含氨170g、二氧化碳225g。

采用磷石膏时，在和碳酸铵反应前，最好先经搅拌器再浆化滤饼，并在过滤机中进行水洗和脱水，除去杂质。

碳酸铵和硫酸钙在反应器中的反应时间约4～6h。产生的料浆经过滤，分离出碳酸钙，母液进蒸发结晶器，生成的晶体经离心机分离，再经干燥即得产品。此法的特点是不耗用硫酸，可供缺硫资源、有天然或副产磷石膏的地方制取硫酸铵。副产的碳酸钙能用于生产水泥或农用石灰、硝酸铵钙等。但因料浆是较稀的溶液，浓缩为固体硫酸铵，需消耗大量蒸汽。

(7) 氨法回收二氧化硫 硫酸厂吸收工序排出的含二氧化硫(0.2～0.7%)的尾气，用含氨的母液吸收，生成亚硫酸铵和亚硫酸氢铵溶液，然后用硫酸处理，得二氧化硫和含有硫酸铵结晶的溶液，二氧化硫返回硫酸系统，含有硫酸铵结晶的溶液送往硫酸铵生产系统。

还有一种回收烟道气中二氧化硫的方法。用氨水吸收二氧化硫，生成亚硫酸铵，然后在加压下用空气氧化成硫酸铵。

1.3. 规格与分析方法

(1) 规格 硫酸铵的规格因原料来源、生产方法和用途不同而略有差异。

中国标准GB-535—83适用于氨与硫酸直接中和制得的硫酸铵，以及焦炉气中氨回收法制得的硫酸铵。

中国标准GB-535—83和苏联标准ГОСТ 9097—74分别列于表3和表4。

对于从焦炉气回收生产的硫酸铵，以及从己内酰胺、丙烯腈和其他副产的硫酸铵，可参照使用。

(2) 分析方法 氮含量按中国标准GB 4097.1—83和GB 4097.2—83规定，对用于工业、农业的硫酸铵中铵态氮含量的测定用蒸馏后滴定法和甲醛法。前者为测定硫酸铵氮含量的仲裁方法。

水含量按中国标准GB 4097.3—83规定，用重量法。试样经干燥后，称重。

表3 硫酸铵产品，GB 535—83

项目	指标		
	工业品	农业品	
		一级品	二级品
外观	白色结晶，无可见机械杂质	白色或浅色结晶	
氮（N）（干基），%≥	21	21	20.8
水分（H_2O），%≤	0.2	0.5	1.0
游离酸（H_2SO_4），%≤	0.05	0.08	0.20
铁（Fe），%≤	0.007		
砷（As），%≤	0.0005		
重金属（以Pb计），%≤	0.005		
水不溶物，%≤	0.05		

表4 硫酸铵产品，ГОСТ 9097—74

项目	指标		
	优级品	一级品	二级品
外观	白色或浅色结晶		不规定
氮（干基），%≥	21.0	20.8	20.8
水分，%≤			
颗粒状	0.6		
结晶状	0.2	0.3	0.3
游离酸（H_2SO_4），%≤	0.025	0.05	0.05
粒度，%≥			
1～4mm（粒状）	90		
大于0.25mm（结晶状）	95	70	
6mm筛的筛余物	无	无	

游离酸含量：按中国标准GB 4097.4—83规定，采用容量法。在指示剂存在下，用氢氧化钠标准溶液滴定。

铁含量按中国GB 4097.5—83规定，用邻菲啰啉分光光度法测定。

砷含量按中国GB 4097.6—83规定，用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法，以及按GB 4097.7—83用古蔡法测定。

重金属含量按中国标准GB 4097.8—83规定，用目视比浊法。

水不溶物按中国标准GB 4097.9—83规定，用重量法。将试样溶于水，过滤、干燥、冷却、称重。

1.4. 贮存与运输

工业和农业使用的硫酸铵均需注意保持不结块、不易起尘，以及在一般大气湿度下能暴露较长时间并满足装卸、运输和贮存的要求。

通常硫酸铵采用袋装贮存和运输。70年代以来，使用有内衬塑料薄膜袋（或内涂塑料薄膜）的聚丙烯编织袋包装，每袋净重50kg。包装袋上注明：生产厂名称、产品名称、注册商标、级别（国外还标出杂质含量）、净重、出厂年月等。长期贮存时，应避免堆置过高的贮存压力而引起结块，每20袋一堆为控制堆高。

为减少结块倾向，硫酸铵中游离水分含量宜低于0.5%。直接施用和散装掺和的粒度要求大小均匀。小颗粒用于复合肥料时，其粒径大致以0.2～0.8mm为宜，过细的粒度将在贮运装卸过程中产生有碍健康的粉尘。经干燥后装袋的产品，宜在控制条件下冷却，以避免干燥后环境温度过高而引起贮运过程中凝聚成块。

1.5. 用途

硫酸铵主要用作肥料。具有吸湿性较小，不易结块和化学稳定性好等特点。

硫酸铵可以用作稀土元素初级分离的络合剂；医药上用于制酶时发酵氮源和缓冲剂；织物印染助剂；制皮膨胀剂、脱灰剂和硝皮制革原料之一。也可用于制取耐火剂、灭火剂。精制的硫酸铵还用于啤酒酿造等。

2. 氯化铵

氯化铵[12125-02-9]，分子式NH_4Cl，分子量53.5。纯氯化铵含氮量为26.2%，肥料产品含氮量在25%以上。

早期生产氯化铵主要采用直接中和法和复分解法，故成本较高，产量较低，只供工业用。工业产品，中国俗称卤砂。联合制碱法（简称联碱法。因系中国化学家侯德榜开发，又称侯氏制碱法）问世，同时产出纯碱和氯化铵，使氯化铵成本降低，产量增加，因而开拓出新的市场，作为氮素肥料施用。中国、日本、苏联、英国等对氯化铵的农业化学性质和肥效作过不少试验研究。中国1987年肥料用氯化铵产量达243kt氮，占氮肥总产量的1.81%[2.1]。

2.1. 性质

纯氯化铵为无色立方晶体，有两种形态，即α-NH_4Cl和β-NH_4Cl。其可逆转变温度为457.6K（184.5℃）[2.2]。

$$\alpha\text{-}NH_4Cl(\text{立方晶体，CsCl 型}) \rightleftharpoons \beta\text{-}NH_4Cl(\text{立方晶体，NaCl 型}) \quad \Delta H = +4.3\text{kJ/mol}$$

工业用氯化铵为α型，在常温下稳定，加热到100℃开始挥发；加热时不熔化而升华，升华热为165.7kJ/mol（39.6kcal/mol）；加热到337.8℃时离解为氨和氯化氢，遇冷后又迅速重新化合成白色雾状氯化铵。

氯化铵工业品为白色结晶，农业品微带黄色。氯化铵的主要性质列于表5。

表5 氯化铵的主要性质

项　目	数　据	项　目	数　据
相对密度(20℃	1.526	摩尔溶解热(1mol氯化铵溶于200ml水)，kJ/mol (kcal/mol)	
比热容(0～55℃) J/(g·℃)[cal/(g·℃)]	1.55 (0.371)	15℃时	16.41 (3.92)
摩尔生成热，kJ/mol (kcal/mol)		25℃时	15.62 (3.73)
元素	317.4 (75.8)	临界相对湿度，%	
气体	175.4 (41.9)	10℃时	79.5
液体	−52.1 (−12.45)	20℃时	79.3
饱和水溶液相对密度 19℃	1.075	30℃时	77.2
饱和水溶液沸点，℃	115.6	40℃时	73.7

氯化铵易吸湿。大气相对湿度大于产品临界相对湿度时即吸湿而引起结块。氯化铵易溶于水，能溶于甘油和液氨中。难溶于醇，不溶于丙酮和乙醚。

氯化铵被加热到100℃，不熔化而开始升华并离解，至337.8℃完全离解为氨和氯化氢。遇冷又迅速重新化合为白色雾状氯化铵。

氯化铵在水中溶解度[2,6]列于表6，蒸气压列于表7。

表6 氯化铵的溶解度，kg/100kg水

温　度，℃	溶解度	温　度，℃	溶解度
−15	24.5	60	55.2
0	29.4	80	65.2
20	37.2	90	71.3
30	41.4	100	77.3
40	45.8	110	83.8
50	50.4	115.6 (沸点)	87.3

表7 氯化铵的蒸气压，kPa

温　度，℃	蒸气压	温　度，℃	蒸气压
250.2	6.6	310.2	45.5
270.2	13.0	330.2	81.4
290.2	24.7	338.2	101.3

2.2. 生产方法

氯化铵的工业生产方法有如下几种。

(1)联碱法　以食盐、氨、二氧化碳为原料，生产纯碱与氯化铵的化学反应如下：

$$NaCl+NH_3+CO_2+H_2O=NaHCO_3+NH_4Cl$$

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{} Na_2CO_3+CO_2+H_2O$$

联合制碱法的简易工艺流程如图2所示。

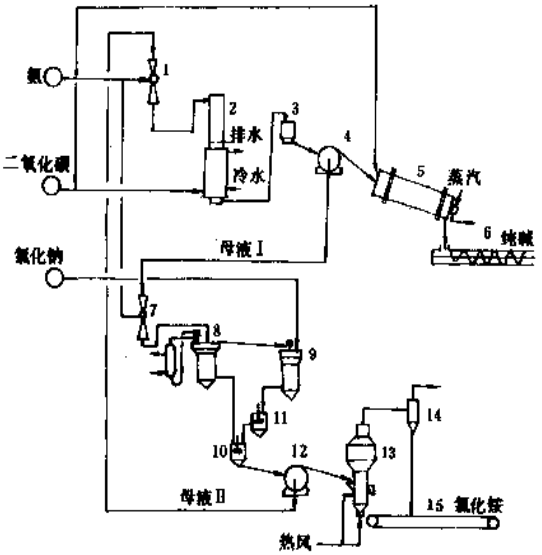


图2 联合制碱法的简易工艺流程

1—母液Ⅱ吸氨器；2—碳化塔；3—出碱槽；4—滤碱机；5—煅烧炉；6—螺旋输送机；7—母液Ⅰ吸氨器；8—外冷冷析结晶器；9—盐析结晶器；10—混合澄厚器；11—盐析澄厚器；12—滤铵机；13—沸腾干燥炉；14—袋式过滤器；15—皮带输送机

本法的工艺条件、设备材料等另有论述(见碳酸钠)。

(2)直接中和法　氨与氯化氢无论在液相或气相中反应，都能制取氯化铵。

$$NH_3+HCl=NH_4Cl$$

然而，在气相反应过程中，由于反应放出大量热，使生成的氯化铵为雾状微粒，收集困难。工业生产中，一般采用氨和氯化氢溶解在生产过程中生成的氯化铵水溶液中再进行反应，使之饱和。该饱和器控制压力为33～40kPa(250～300mmHg)，相应的料浆温度为75～80℃。通常将氯化氢均匀加入，用氨调节pH值在8.0，以减轻系统设备的腐蚀。值得注意的是：为了避免生成有爆炸危险的三氯化氮，原料氯化氢中不应含游离氯。

当饱和器中料浆含约80%的固体时，将其排入离心分离机分离，母液返回饱和器，晶粒经干燥即得产品，饱和器与尾气洗涤系统的真空度由真空泵或喷射器维持。

(3)复分解法　碳酸氢铵和氯化钠的复分解法。反应式如下：

$$NaCl+NH_4HCO_3=NH_4Cl+NaHCO_3$$

将固体碳酸氢铵加入含有食盐及碳酸氢铵的母液中，确定适宜的反应温度及停留时间。生成的碳酸氢钠首先析出，氯化铵存留于母液中。过滤母液，将碳酸氢钠分出。冷却母液，加入食盐，于是借冷析和盐析作用，使氯化

铵结晶析出，分离、干燥(温度控制在70℃以下)即得氯化铵，分离后的母液可循环使用。此法现在用来生产氯化铵较少。有些缺纯碱而碳酸氢铵产量较多的地区，采用此法以制取纯碱(参见碳酸钠)，氯化铵为副产。

此外，尚有氯化钠和硫酸铵复分解法，硝酸铵与氯化钾复分解法，都是三四十年代制取工业氯化铵采用过的方法。

(4)调理 氯化铵具有吸湿性、易溶性的特点。当产品内部留存过多的水分、贮存堆放中受压，产品晶粒接触等因素而引起结块。降低水分含量是解决产品结块的关键因素。

产品粒度较大，夹带的细粉少，可减少结块，所以工厂力求直接生产粗晶粒(2～3mm)产品或用辊压机造粒生产粒状氯化铵[2.5]；亦有采用防结块剂，如烷基胺类处理含湿量4～10%的氯化铵，在80℃干燥到含湿量小于0.1%，再进行解集试验，经处理的氯化铵比未经处理所需的压力低三分之二。

另外，可采用扑粉方法，使产品表面形成惰性保护层，以减少颗粒表面的接触而结块。

2.3. 规格与分析方法

中国标准GB 2946—82规定，工厂生产的氯化铵应符合表8的要求。

表8 氯化铵规格，GB 2946—82

项目	指标		
	工业品		农业品
	一级	二级	
氯化铵(以干基计)，% ≥	99.3	99.0	
折算为氮(以干基计)，% ≥			25.39
水分，% ≤	1.0	1.0	1.0
氯化钠，% ≤	0.2	0.3	2.5
铁，% ≤	0.001	0.003	
重金属(以Pb计)，% ≤	0.0005	0.001	
水不溶物，% ≤	0.02	0.03	
硫酸盐(以SO_4计)，% ≤	0.02	0.04	
pH值	4.2～5.8	4.2～5.4	

气相合成法制得的氯化铵，氯化钠和硫酸盐两项可不检验。

试剂用氯化铵纯度要求，文献[2.7]已有规定。

中国标准GB 2946—82规定，氯化铵含量的测定采用蒸馏后滴定法(仲裁法)；氮含量的测定采用甲醛法；水分含量的测定，采用烘干称量法；氯化钠含量的测定，一般采用硝酸汞法(仲裁法)。联碱法制得氯化铵中氯化钠的测定，采用火焰光度法[2.6]。

2.4. 贮存与运输

中国标准GB 2946—82规定，工业氯化铵用麻袋内衬塑料袋、塑料编织袋内衬塑料袋或塑料编织袋内涂塑料薄膜包装，每袋净重25kg或50kg。包装上应涂刷牢固的标志，并有防热、防潮标志，贮存氯化铵的仓库应保持干燥。

氯化铵贮存、运输时，应避免雨淋、受潮，并避免与碱、酸共存一处。

2.5. 用途

氯化铵作为肥料，它是生理酸性肥料，在一定程度上有抑制硝化作用的能力，肥效较长，氮损失较少。氯化铵有增进植物组织防止虫害和疾病的能力，对水稻增产显著，对小麦、玉米、高粱、花生、棉花、麻类、油菜也有较好的肥效，但对氯比较敏感或耐氯较差的作物不宜施用[2.9]。

欧洲和北美通常用硝酸铵和氯化钾或硫酸铵与氯化钾加工为含氯化铵的复合肥料，美国氮磷钾三元复合肥料中，氯化铵亦为最普遍的组分[2.5]，能克服和减少氯化铵单独使用时的副作用[2.10]。

氯化铵用于制干电池；用作金属焊接、贵重金属精炼、镀锌、镀锡清洗剂以及阻燃剂的配料；也用于织物印染、鞣革、香料合成、无机聚合物等。在医药上，氯化铵具有利尿、发汗、祛痰作用，高纯度氯化铵亦用于合成药物[2.11]。

3. 碳酸铵盐

3.1. 氨基甲酸铵

氨基甲酸铵[1111-78-0]，NH_4COONH_2(见尿素)。

3.2. 碳酸铵

碳酸铵[1506-87-6]，分子式$(NH_4)_2CO_3$，分子量96.08。

纯固体碳酸铵为片状白色晶体或粉末。熔点85℃。工业碳酸铵为碳酸铵、碳酸氢铵和氨基甲酸铵的混合物。

碳酸铵不稳定，在空气中分解为氨和碳酸氢铵。15℃温度下，100g水解溶解25g碳酸铵。碳酸铵不溶于乙醇和二硫化碳。

碳酸铵可以直接用氨水和二氧化碳制取，也可以由硫酸铵或氯化铵与碳酸钙反应生成碳酸铵和硫酸钙或氯化钙。

碳酸铵主要用作食品膨松剂、灭火剂、洗涤剂，也可用于染色原料中。在医药方面，可作心脏兴奋剂等。

美国碳酸铵产品规格如下[3.1]：

外观：白色粉末或白色半透明结块。溶解性：1g/4ml水。

氨含量,%　30～34
砷(As),ppm　≤3
氯化物,%　≤0.003
重金属(以 Pb 计),ppm　≤10
不挥发残渣,%　≤0.05
硫化物,%　≤0.005

1983 年国外碳酸铵的产量约 7kt[3.2]。

3.3. 碳酸氢铵

碳酸氢铵[1066-33-7]又称酸式碳酸铵或重碳酸铵，中国俗称碳铵。分子式 NH_4HCO_3，分子量 79.06。1920 年前后，利用焦炉气中的氨与二氧化碳反应制得[3.3]。50 年代中期，苏联和波兰曾做过碳酸氢铵的肥效试验，虽肯定了肥效，但未做为商品肥料使用。国外一般认为，碳酸氢铵性质不稳定，易分解，含氮量较低，不作肥料，仅生产少量供工业用，除中国外，1983 年产量为 40kt[3.2]。

中国是大量生产碳酸氢铵并主要作为肥料施用的唯一国家，发展这一品种是有其历史渊源的。

50 年代中期，中国的化肥产量很低，合成氨的年产量仅十几万吨，与农业发展的需要相距甚远。因此，迅速发展化肥工业，特别是氮肥工业已是十分紧迫的任务。如果按照常规的办法，建设一般认为经济规模的合成氨厂，只有少数省、市才具备这样的能力，这就不易达到快速发展化肥的目的。而且，如将氨加工成硝酸铵还需要进口大量不锈钢材，加工为硫酸铵，又面临硫资源不足的困难。为此，有人提出，在按常规建设一般认为经济规模的氨厂的同时，还应调动各省、专区、县的积极性，建设大批小型氨厂。这些小型氨厂必须具备以下条件：(1) 资金可以由本省、专区或县自行筹集；(2) 设备制造的难度不大，可以在本省市或邻省市的机械厂制造；(3) 操作技术较易掌握；(4) 产品供给附近农户使用；(5) 原料尽量就近解决。

此时，中国化学家、化学工业部副部长侯德榜带领他的同事们开发出合成氨-碳酸氢铵联合生产的工艺流程。按这个流程建设的小型氨厂正好符合上述条件。

现将这个流程的特点分述如下。

第一，将氨和碳酸氢铵的生产综合在一个流程中，既减少了设备，又节约了能耗，还不需要很多特殊钢材，生产也容易控制。

第二，那时中国的石油和天然气资源尚未开发，合成氨生产都以煤、焦为原料。中国产煤的地方较多，小型氨厂容易做到就地取材。以煤为原料，每生产 1mol 氨可获得 0.9mol 二氧化碳。氨与二氧化碳反应生成碳酸氢铵后，氨的富余量不大，可副产少量氨水供附近农田使用。而以天然气为原料气时，氨富余较多，副产氨水的量甚大，如进一步加工尚需另设加工装置。

第三，小型氨厂的规模小，便于分散建厂，就近供应，避免长距离运输，有利于分散贮存，可以部分弥补碳酸氢铵产品含氮量低和容易分解损失等缺点。而且，从使用范围看，碳酸氢铵既适用于旱田，也适用于水田。比硝酸铵的适用面还广；从使用效果看，只要施用得当，深施复土，其肥效也不亚于尿素。

1958 年开始，在上海、北京和辽宁大连建立试验装置，到 1965 年，这样的小型氨厂达到了 87 个，氨产量为 183kt/a，占当年合成氨总产量 12.3%。这些小型厂的建立和碳酸氢铵的推广应用，不仅适应了当地农业用肥的需要，而且推动了地方工业的发展，社会效益显著，这就大大提高了地方政府办小型氨厂的积极性。从 1969 年到 1978 年的十年间，小型氨厂飞跃发展，共建成了 1225 个厂，并对部分老厂进行了扩建。1979 年，小型氨厂达到 1533 个，生产氨 6584kt，占氨总产量的 55.6%[3.4]。以后，经过整顿，停办了一部分管理较差的厂，择优改造和扩大了一部分厂，使能耗逐步降低，装置规模逐步扩大，有 500 多个厂产氨达到约 50t/d。1989 年生产碳酸氢铵的小型厂氨产量为 11708.2kt，占氨总产量的 55%以上。

3.3.1. 性　质

(1)物理性质　碳酸氢铵为白色斜方系结晶，无毒，有氨味。密度 1.586g/cm³。能溶于水，不溶于乙醇。15℃时，1mol 碳酸氢铵溶于 1200ml 水中，摩尔溶解热为 −28kJ/mol(6.69kcal/mol)[3.2]。

碳酸氢铵在水中的溶解度见表 9。

表 9　碳酸氢铵的溶解度[3.5]，g/100g 水

温　度，℃	溶 解 度	温　度，℃	溶 解 度
0	11.9	25	23.7
5	13.6	30	27.0
10	16.0	35	31.0
15	18.3	40	33.2
20	20.8	45	40.2

(2) 碳酸氢铵的稳定性　碳酸氢铵的稳定性低。固体碳酸氢铵在常温常压下分解为氨、二氧化碳和水。

碳酸氢铵的分解与所处温度、产品含水量和空气的湿含量等因素有关。

碳酸氢铵具有一定的分解蒸气压。分解蒸气压愈大，就愈容易分解。纯碳酸氢铵的分解蒸气压列于表 10[3.6]。

湿的碳酸氢铵的分解蒸气压大于干的碳酸氢铵，所以，前者较后者容易分解。不同温度下碳酸氢铵干盐(含水量在 0.16%以下)与湿盐(含水量在 5.77%)的分解蒸气压如图 3 所示[3.7]。

表 10 纯碳酸氢铵的分解蒸气压,kPa

温 度,℃	分解蒸气压	温 度,℃	分解蒸气压
25.6	7.85	50.2	52.65
34.4	16.26	56.0	82.11
40.9	26.79	59.5	108.64
45.2	37.06		

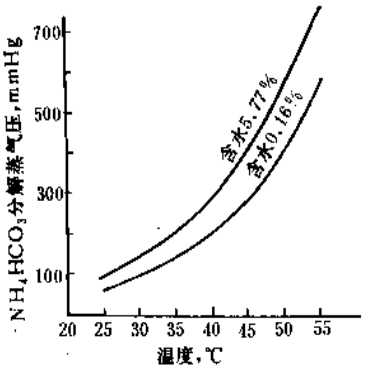


图 3 碳酸氢铵干盐与湿盐的分解蒸气压

1mmHg=133.322Pa

由图可见,温度和湿含量增大,分解蒸气压也增高,含水量 5.77%者较含水量小于 0.16%者(接近干盐程度)分解蒸气压高 50%左右。暴露在空气中的碳酸氢铵湿盐在气温较低和空气湿度不大的情况下,分解和失重速率较慢。在碳酸氢铵含水量大或空气湿度较大、气温较高的情况下,碳酸氢铵湿盐表面易形成饱和溶液膜,其蒸气压大于固体碳酸氢铵的蒸气压。根据相平衡理论,可促进碳酸氢铵结晶的分解。随着分解的氨和二氧化碳不断逸出,表面水分越积越多,碳酸氢铵晶体潮解愈严重,最后完全潮解而损失。

在 35℃、相对湿度 69%的条件下所测定的含水量不同的碳酸氢铵失重速率列于表 11[3.8]。

表 11 碳酸氢铵失重速率

时间,h	失 重 %		时间,h	失 重 %	
	干盐(含水<0.5%)	湿盐(含水4.34%)		干盐(含水<0.5%)	湿盐(含水4.34%)
4	0.58	18.36	16		83.39
8	1.23	36.63	20	2.98	84.88
12	1.84	57.41	24	3.64	86.00

由表 11 可知,降低碳酸氢铵产品的含水量和防止吸湿,均能改进碳酸氢铵的稳定性和分解损失。

对碳酸氢铵的晶体结构的研究表明,碳酸氢铵的不稳定性与其结构中存在 N—H……O 弱的氢键有直接关系[3.9]。

3.3.2. 生产原理

在氨水吸收二氧化碳制取碳酸氢铵的工业生产条件下,主要反应为

①水吸收氨气形成氨水:

$$NH_3 + H_2O = NH_3 \cdot H_2O$$

②氨水吸收二氧化碳气体即氨水碳酸化(简称碳化)制得碳酸铵水溶液,也称碳化氨水。

$$2NH_3 \cdot H_2O + CO_2 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

③碳酸铵水溶液继续吸收二氧化碳气体,达到一定的碳化度$\left(\text{碳化度 } R=\frac{\text{溶液中 } CO_2 \text{ 的当量浓度}}{\text{溶液中 } NH_3 \text{ 的当量浓度}}\times 100\%\right)$时,生成碳酸氢铵结晶并从溶液中析出。

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NH_4HCO_3$$

总反应式:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$$

实际反应过程是比较复杂的,要经过一系列中间阶段。一般认为氨、二氧化碳和水反应可以生成一系列的水合物、盐和复盐。根据实验数据,不同条件下,各种复盐和水合物的生成和存在范围分成五个结晶区,详见图 4 所示的 CO_2-NH_3-H_2O 三元体系多温相图[3.10]。在图中氨浓度较高的范围内,结晶区 ABCDJ 为碳酸氢铵与氨基甲酸铵复盐($NH_4HCO_3 \cdot NH_4CO_2NH_2$)结晶区,ABGH 为碳酸氢铵与碳酸铵-水合物复盐[$NH_4HCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$]的结晶区,GBCF 为碳酸铵-水合物[$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$]的结晶区,DCFE 为氨基甲酸铵($NH_4CO_2NH_2$)的结晶区。只有在氨浓度较低(<20%)、温度高于 20℃的条件下,才总是生成碳酸氢铵结晶,相图中 I.HAJK 为碳酸氢铵的结晶区域。

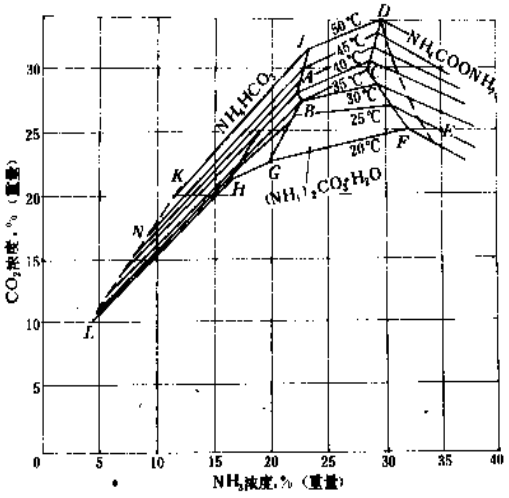


图 4 CO_2-NH_3-H_2O 三元体系多温相图

相图中L—K线为NH_4HCO_3结晶与CO_2的共饱和线，表示在一定条件下，向氨水中通入二氧化碳，溶液中二氧化碳的含量最大限度达到L—K线上。L—H线，K—J线分别为20℃和50℃时NH_4HCO_3的饱和溶解度曲线。应当指出，在20～50℃范围内出现了碳酸氢铵饱和溶液的组成与原始固相组成产生的"不相称溶解"（溶解后还有部分碳酸氢铵分解）。温度高，分解量大，从液相中逸出的二氧化碳量也增多。这种不相称溶解的特性可从相图中说明，并以此解释碳酸氢铵结晶含水量越大便越不稳定的原因。

工业生产中，碳酸氢铵的生产过程分成吸氨、碳化、氨回收以及碳铵结晶分离等几个主要工序。以碳化为核心，包括吸氨（配料）、预碳化和主碳化（结晶）等三个阶段，吸氨阶段因母液中含有一定量溶解态的CO_2，溶液的碳化度（R）一般不大于80%。预碳化阶段稀氨水吸收CO_2气体，使碳化度（R）提高到100%左右，系统达到碳酸氢铵的饱和。根据预碳化塔操作条件，塔内温度不低于20℃不会析出碳酸氢铵结晶，如控制温度35℃左右，不仅不析出结晶还可把附在塔壁的结晶（结疤）溶解掉。主碳化阶段溶液继续吸收CO_2气体，碳化度（R）提高到约160～180%，碳酸氢铵结晶不断生成并析出。

此外，碳化法生产碳酸氢铵过程中，在母液吸收氨、浓氨水吸收二氧化碳以及碳酸氢铵从溶液中结晶析出时均放出热量。各过程所放出的热量必须用冷却水移去。由盖斯定律及相关的热化学数据，可计算出碳化总反应的热效应$\Delta H_{298.2K}=-126.4kJ/mol$（$-30.2kcal/mol$）碳酸氢铵[3.7,3.11]。

3.3.3.　生产方法

3.3.2.1.　农用碳酸氢铵的生产　农用碳酸氢铵的生产采用合成氨-碳酸氢铵联合生产工艺流程。这个流程与一般合成氨流程不同之点是利用氨水吸收变换气中的二氧化碳，达到既生成碳酸氢铵又完成脱除变换气中二氧化碳的双重目的。

氨水吸收变换气中二氧化碳采用加压碳化，操作压力一般有4.9MPa（5kgf/cm²）、7.8MPa（8kgf/cm²）和10.8MPa（11kgf/cm²）三种。

加压碳化工艺流程因碳化主塔、预碳化塔的组合方式不同，又有"串联"、"并联"和两并一串等三种方式。变换气依次通过碳化主塔、预碳化塔、回收清洗塔的流程，称为串联方式。它适用于生产负荷不大而碳化塔又矮（10m左右）的厂。目前多数小型氮肥厂均用这种流程。而对于高碳化塔（18m以上），可采用并联方式，即大部分变换气进入碳化主塔，小部分变换气进入预碳化塔。当生产负荷大而碳化塔又矮时，则采用"两并一串"方式，即变换气并联进入两个碳化主塔，出塔后合并，再进入预碳化塔。

加压碳化生产碳酸氢铵工艺流程（串联方式）如图5所示。

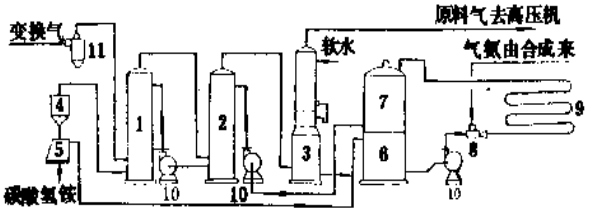


图5　加压碳化生产碳酸氢铵工艺流程（串联方式）
1—碳化主塔；2—预碳化塔；3—回收清洗塔；
4—稠厚器；5—离心机；6—母液稀氨水槽；
7—浓氨水槽；8—喷射吸收器；9—冷却排管；
10　泵；11—气水分离器

含二氧化碳25～29%（体积）的变换气进入碳化主塔的底部，与塔上部进入的预碳化液逆流接触，大部分二氧化碳被吸收，塔顶排出含$CO_2$8～12%（体积）左右的尾气再进入预碳化塔的底部，与塔顶加入的浓氨水逆流接触，自预碳化塔顶部排出的尾气中CO_2含量减少到0.5%（体积）以下，含氨5～15g/m³左右，然后再经回收清洗塔由塔中部加入的稀氨水和顶部加入的软水进行洗涤，最终排出的气体含CO_2<0.2%（体积）、含氨0.3g/m³（标准状态）以下，满足对合成氨原料气净化脱除CO_2的要求。

在主碳化塔中形成的碳酸氢铵悬浮液压入稠厚器内停留适当时间，使结晶继续长大，然后经离心机分离结晶。所得碳酸氢铵结晶即可作为成品，包装出厂。分离后的结晶母液则供吸氨工序以制备浓氨水用。

浓氨水的制备过程是：以分离结晶的母液与回收清洗塔的稀氨水的混合溶液为吸收液，吸收从氨合成工序的氨蒸发器释出的氨气。吸收流程现有喷射器吸氨和高位吸氨两种，由于后者还能有效降低氨蒸发器的压力，提高其传热效果，所以采用者较多。进入预碳化塔的氨水浓度以153～170gNH_3/L溶液（180～200滴度）为宜。

碳化塔是生产碳酸氢铵的主要设备，塔内有冷却用水箱和气体分布板等。设计时，既要满足有效吸收二氧化碳的要求，又要考虑具有较好的传热效果，通常高径比取5.5～7.5∶1，日产碳酸氢铵1t约需传热面积1.8～2.5m²。塔上部和下部的温度较中部为高，但不要求温度梯度拉开过大。

碳化塔和冷却用水箱采用阳极-涂料联合防护、硫化钠化学防腐和喷铝防腐等。阳极-涂料联合防护较单纯阳极防护，可以明显减少致钝电流，节省投资和生产成本[3.12]。

为改进碳酸氢铵的不稳定性，采取了一些措施，其中以增大产品粒度、降低水分含量和添加表面活性剂等效果较好。其它诸如加磷改性碳铵等新品种的开发研究

也有所进展。

①增大产品粒度，降低水分含量。在生产过程中严格控制碳化操作条件，以获得较大颗粒的碳酸氢铵晶体，可减少产品中水分。实验表明，粒径为0.375～1.5mm的碳酸氢铵，在相同条件下，其分解损失比粒径0.25mm的减少约30%。碳化塔取出液中结晶大小适宜，碳酸氢铵产品含水量可控制在3.5%（重量）。进一步减少含水量需采用干燥。干燥方法有物理干燥和化学干燥两种，前者系用热空气带走产品中的水分，故又称热风干燥，由于热空气温度高，干燥过程中增加了碳酸氢铵的分解损失。化学干燥是引入适量的二氧化碳和气氨，使其与湿的碳酸氢铵所含水分起化学反应，形成碳酸铵或新的碳酸氢铵，以达到去除水分的目的，但由于设备和操作存在一些问题，尚未能工业化生产。

②添加表面活性剂[3.9,3.13～3.18]。表面活性剂在生产过程中加入，参与了碳酸氢铵结晶的生长过程，被吸附于晶体的各个晶面上，改变结晶形状和成长速度，促使结晶颗粒长大。粒径可从平均0.25mm以下增加到约0.5mm，产品含水量由5%下降到3.5%左右。另外，在碳酸氢铵结晶表面吸附了一层添加剂保护层（增水性），还可以起到防吸湿及阻隔晶桥形成，以达到防止结块的作用。

生产上使用的添加剂必须是阴离子型，且有足够的亲油基团和亲水基团，表面活性添加剂加入量一般为0.2～0.4g/L（浓氨水）。

添加剂加入后可使产品颗粒增大，含水量减少，不结块，流动性能好，便于包装和施用，而且产品容量大，可减少包装费用。但由于所用添加剂品种不同或操作不当，有时会使碳化塔产生起泡带液现象。遇此情况，可以从塔的适当部位加入消泡剂。

③碳酸氢铵与粉粒状磷酸一铵掺混，并加入少量镁盐，此时碳酸氢铵中的游离水即转移生成磷酸镁铵六水化合物，制成含磷改性碳铵，从而大大降低了碳酸氢铵含水量，按需要还可加入钾肥配成氮磷钾复合肥料。该产品稳定性好、流动性好、不结块。

3.3.2.2. 食品级碳酸氢铵的生产 食品级碳酸氢铵的生产原理与农用碳酸氢铵完全相同，但由于对它的卫生等级要求高，所以采用精制得比较纯净的二氧化碳气体（尤其要控制硫化合物的含量）。吸收塔的形式也与农用碳酸氢铵相同，只是用不锈钢制作[3.19]。

3.3.4. 规格与分析方法

（1）规格 农用碳酸氢铵产品规格（中国标准GB 3559—83）列于表12-1。食品级碳酸氢铵产品中国标准GB 1888-89）和美国食品化学品规范[FCC(Food Chemicals Corex)]（第三版）规定的规格列于表12-2。

（2）分析方法 农用碳酸氢铵产品只测定含氮量和水分含量两项。含氮量，采用蒸馏后滴定法（与农用硫酸铵产品同）。水分含量采用电石法，即用电石和碳酸氢铵中水反应，量出生成的乙炔气体积，即可算得水分含量。

食品级碳酸氢铵产品各项指标的测定，参见中国标准GB 1888—89。

表12-1 农用碳酸氢铵产品，GB 3559—83

项目	指标		
	干碳酸氢铵	湿碳酸氢铵	
		一级品①	二级品
外观	白色或微灰色结晶		
氮，% ≥	17.5	17.1	16.8
水分，% ≤	0.5	3.5	5.0

① 一级品必须添加表面活性剂。

表12-2 食品级碳酸氢铵产品规格

项目	指标	
	中国标准 GB 1888—89	FCC的规定
总碱量(以碳酸氢铵计)，%	99.2～101.0	≥99
砷(As)，ppm ≤	2	3
铁(Fe)，ppm ≤	20	
重金属(Pb)，ppm ≤	5	10
氯化物(Cl)，% ≤	0.007	0.003
硫化物(S)，% ≤	0.0002	
硫酸盐(SO_4)，% ≤	0.007	0.007
灰分，% ≤	0.008	0.05（不挥发性残渣）

3.3.5. 包装、贮存和运输

农用碳酸氢铵产品采用编织袋内衬塑料薄膜袋或厚质塑料袋包装，不允许使用再生塑料袋包装。包装袋必须密封牢固。产品每袋净重有50±0.5kg、40±0.4kg和25±0.25kg等几种。

食品用碳酸氢铵用塑料编织袋或布袋内衬食品用聚乙烯薄膜袋包装（严密扎口或热合封口）。每袋产品净重25kg，并应涂刷牢固的标志，注明食品用碳酸氢铵字样（含抗结块剂产品应注明含抗结块剂字样）。

碳酸氢铵成品贮存于通风、干燥、阴凉的仓库内，严禁受热或阳光曝晒，防止受潮、雨淋。不能与有毒、有害的物品混贮、混运。

碳酸氢铵应装在铁路棚车或有篷盖的交通工具内运

输。搬运时还应防止包装袋破裂。

碳酸氢铵不宜长期贮存和远距离运输。

3.3.6. 用 途[3.20,3.21]

碳酸氢铵主要作为肥料施用。虽含氮量不高，水溶液呈碱性，但属生理中性氮肥，适用于各种土壤和作物。作物吸收碳酸氢铵中的铵态氮和二氧化碳，无有害物质留在土壤中。农用碳酸氢铵应深施复土宜作基肥，一般不作种肥。

碳酸氢铵有多种用途。利用其在较高温度下，固体碳酸氢铵可产生一定量气体的特性，在橡胶生产中用作发泡剂，皮革生产中用作鞣革缓冲剂等。碳酸氢铵是离子交换法生产碳酸钾和其它碳酸盐化学试剂的原料。在医药工业中用作维生素 B_1 的萃取剂、氨苄青霉素中间体苯氨酸的胺化处理剂等，但必须用食品级碳酸氢铵。食品工业中，碳酸氢铵（食品级）是很好的膨松剂（疏松剂），可使食品饼干、糕点等酥脆或膨松。碳酸氢铵在日用化学品生产中是配制冷烫精、电解液、荧光粉的辅助原料。在灯泡生产中用于配制磨砂灯泡氟化铵缓蚀剂等。

4. 硝酸铵

硝酸铵[6484-52-2]，分子式 NH_4NO_3，分子量 80.04。第一次世界大战期间，英国以氨与智利硝石（$NaNO_3$）作用制取硝酸铵[4.1]，当时为了军事上的需要，亦有将硝酸钙转化为硝酸铵的。二次世界大战开始，在澳大利亚又出现用硫酸铵与硝酸钠作用，再以酒精萃取，制取硝酸铵，以应急需。在此同时德国用炼焦副产氨与硝酸中和制取硝酸铵。自氨氧化法制取硝酸问世[4.2]，氨与硝酸的中和法得到了广泛应用，现已成为大规模工业生产硝酸铵的主要方法。此外，在生产硝酸磷肥中，为了改进副产硝酸钙的性能，将硝酸钙转化为硝酸铵的工艺亦日臻完善。

硝酸铵产品在二次世界大战前主要用作炸药的原料，战后硝酸铵成为世界上领先的氮肥品种，1975 年尿素开始在世界产量上超过了硝酸铵（前者为 5400ktN，后者为 4800ktN）。硝酸铵用作化肥，至今不失为主要氮肥品种之一，尤其在欧洲应用较广。1985～1986 年度，占世界氮肥消耗总量的 21.3%，1987～1988 年度为 19%[4.3]。由于生产尿素建厂投资及污染控制均优于硝酸铵，因而在氮肥发展中硝酸铵呈下降趋势[4.4]。

中国硝酸铵生产始于 1935 年，年产 852t。50 年代开始新建了不少生产硝酸铵的氮肥厂。1987 年硝酸铵产量为 624kt，占氮肥总产量 4.65%[4.5]。

4.1. 性 质

(1) 物理性质　纯硝酸铵为无色结晶，铵态氮和硝态氮的总氮含量为 35%。一般物理性质列于表 13。

硝酸铵在常压下有五种晶型，每种晶型在一定温度范围内是稳定的，如表 14 所示。

表 13　硝酸铵的一般物理性质[4.6]

项　目	数　据	项　目	数　据
相对密度 d_4^{20}	1.725	粘度，mPa·s	5.71(170℃)
表观密度，kg/m³	750		5.03(180℃)
多孔性			
低密度	750～850		
高密度	940～980	摩尔生成热(25℃)，kJ/mol (kcal/mol)	−364.55 (−87.13)
熔点，℃	196.6	熔融热，kJ/kg (kcal/kg)	67.87(16.2)
分解温度，℃	210		
导热系数 λ，W/(m·K) ×10⁻⁴	4195(20℃)	摩尔自由能 kJ/mol (kcal/mol)	−184.01(−43.98) (25℃)
	4165(40℃)		
表面张力(熔融态)，mN/m	89.27(170℃)	摩尔熵，J/(mol·℃)	151.10
	87.55(180℃)	摩尔热容，J/(mol·℃)	139.33

表 14　硝酸铵的晶型[4.7]

晶型代号	稳定存在的温度范围，℃	晶　型
Ⅰ	169.6～125.2	立方晶型
Ⅱ	125.2～84.2	正方晶型
Ⅲ	84.2～32.3	菱形晶型
Ⅳ	32.3～−16.9	菱形八面晶体
Ⅴ	−16.9 以下	正方晶型

当高于或低于上述温度范围时，其晶型则发生可逆性变化，热效应，表观密度等也发生变化[4.8]。

硝酸铵具有强烈的吸湿性，其临界相对湿度在 20℃时为 63.3%，30℃时为 59.4%[4.9]。当大气中相对湿度大于吸湿点时，即产生吸湿作用。

硝酸铵极易溶于水，并随温度升高而显著增加，其溶解度如表15所示。

表15 硝酸铵的溶解度[4.6]

温度 ℃	硝酸铵的溶解度 kg/100kg水	硝酸铵的溶解度 kg/100kg溶液	温度 ℃	硝酸铵的溶解度 kg/100kg水	硝酸铵的溶解度 kg/100kg溶液
0	118	54.2	60	410	80.4
10	150	60.0	70	499	83.3
20	187	65.2	80	576	85.2
30	232	69.9	90	740	88.1
40	297	74.8	100	843	89.4
50	346	77.6			

硝酸铵水溶液的沸点随浓度、压力的增加而升高，如表16所示。

表16 硝酸铵水溶液的沸点[4.6]

硝酸铵浓度 %	沸点，℃ 49.03 kPa	98.07 kPa	122.58 kPa	294.20 kPa	343.23 kPa	392.27 kPa
70	98.08	119.30	126.70	159.00	165.40	171.00
75	101.82	123.68	131.26	164.65	171.25	177.06
80	106.28	128.90	136.70	171.40	178.20	184.30
85	112.30	135.80	143.99	180.34	187.45	193.35
90	119.60	144.10	152.80	191.10	198.60	206.00
95	145.04	174.46	183.01	223.53	231.15	236.46

硝酸铵在一些非水溶液中的溶解度也很高，在液氨中溶解度随温度高低而变化，−24℃时为779g/L，25℃时则达2355g/L[4.10]。20℃时它在乙醇中的溶解度为4%，30℃时即增至20%，60℃时达40%。硝酸铵能溶于丙酮，但不溶于醚类[4.11]。

(2) 化学性质 纯硝酸铵在常温下是稳定的，但温度升高到110℃时，渐渐发生吸热反应分解为氨与硝酸：

$$NH_4NO_3 = NH_3 + HNO_3 - 174.4kJ$$

当200～270℃之间，按下式进行分解反应：

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O + 36.8kJ$$

温度高于400℃时，反应极为迅猛，以致发生剧烈爆炸。

$$NH_4NO_3 = N_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O + 118kJ$$

在无机酸、有机酸和有机物杂质及易氧化的物质存在时，硝酸铵稳定性减弱，易于分解。

50～70%的硝酸铵水溶液具有强烈的吸氨作用，可用它来分离气体中的氨。

4.2. 生产方法

生产硝酸铵有氨与硝酸的中和法、硝酸钙转化法等。中和法是目前世界上广泛采用的方法。采用各种不同的中和、浓缩、造粒和调理工艺或工艺参数，生产出不同用途的颗粒状或结晶状硝酸铵。

4.2.1. 氨与硝酸中和法

氨与硝酸中和生成硝酸铵的反应如下：

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$

这个反应的速度很快。工厂一般使用45～65%稀硝酸与气氨为原料，在中和器中反应。中和过程中放出大量热，其热效应随物料浓度、温度和压力而定。充分利用反应热制取高浓度的硝酸铵溶液是现代化硝酸铵生产技术发展的趋势。

(1) 中和 早期Chemico的减压中和流程[4.12]和Uhde的常压中和流程[4.13]的特点是反应温度低，腐蚀小，但热能得不到利用，能耗高。在现代化硝酸铵装置中，中和反应热完全用于蒸发溶液中的水分。为了将溶液蒸发至熔融状态，必须适当地提高硝酸浓度、操作压力和预热物料。荷兰Stamicabon公司、挪威NSM/Norsk Hydro公司[4.14]、法国AZF公司的流程[5.15]以及不需蒸浓硝酸铵溶液的美国Stengel公司的流程[4.16]，均为加压操作，其热能都得到较好利用。

硝酸加压中和的工艺流程如图6所示。

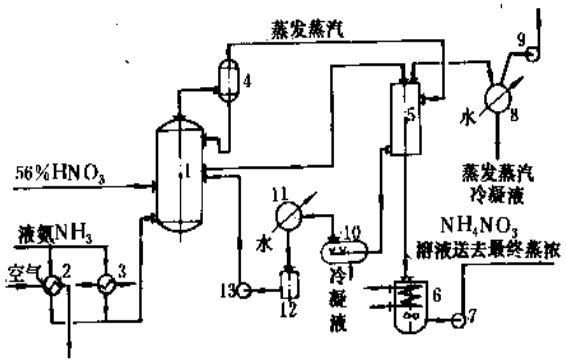


图6 氨-硝酸加压中和制取硝酸铵工艺流程

1—中和器；2，3—氨蒸发器；4—分离器；5—蒸发器；6—受槽；7—泵；8—冷凝器；9—真空泵；10—受槽；11—二次蒸汽冷凝器；12—受槽；13—泵

56%硝酸在0.35MPa压力下操作，中和器中温度为180℃，生成约80%的硝酸铵溶液，该溶液送往蒸发器，用来自中和器的蒸发蒸汽加热，将溶液浓缩至95%。

(2) 浓缩 在造粒前须将硝酸铵溶液中多余水分进行蒸发。溶液最终水分含量，视产品加工工艺而定。当造粒塔生产高密度颗粒产品，要求浓度为99.5%，若制

取低密度产品，其浓度为96%；如采用流化床沸腾造粒生产多孔性粒状硝酸铵，浓度约92%。蒸发可在常压、加压或减压的不锈钢管束所组成的列管蒸发器中进行，一般采用真空升膜式或降膜式。一些厂用热空气吹扫降膜式蒸发器，用190℃左右的蒸汽加热，这种蒸发工艺可使自中和器出来、浓度80～85%的硝酸铵浓缩到99.5%[4.17,4.18]。

(3) 造粒　硝酸铵产品加工技术，有塔式造粒、盘式造粒、Fisons粉尘造粒、沸腾床造粒等（见造粒和压块）。

小型工厂多采用真空盘式结晶机，生产含水量很低(0.1～0.2%)、主要供作炸药原料用的结晶硝酸铵。

由于造粒塔（见造粒和压块）生产粒状产品，具有操作简便，生产费用较低等优点，目前大型厂仍普遍用99.5%硝酸铵熔融物通过造粒塔生产高密度硝酸铵[4.17,4.19]；当生产供加工炸药使用的低密度硝酸铵时，用96%熔融物进行造粒，通过筛分、干燥，得含水分0.2%的成品[4.20,4.21]。

英国Fisons公司的Nitro-Top法是制造包裹粒状肥料级硝酸铵的一种方法。它的主要工艺特点是用沸腾高岭土敷粉造粒。碱性的90～94%硝酸铵溶液用泵送入以热风吹扫的降膜式蒸发器中浓缩。从蒸发器出来的浓度为99.7%、温度为170℃的熔融硝酸铵，流入分配槽中，再经喷嘴喷入沸腾床内，敷粉料用空气吹入。熔融硝酸铵液滴在一个高岭土粉尘的流化床中进行冷却和固化，经筛分后，得到的含氮量33.5%，平均直径2.6mm的成品送往仓库[4.22]。

美国TVA与挪威Norsk Hydro公司开发的盘式造粒机可以制取2～4mm或7～11mm的大颗粒产品。它的主要特点为直径3.5mm、堰高约0.6m的倾斜圆盘连续回转，返料不断加入，温度175℃、浓度99.5%的熔融物均匀喷至盘内固体物料上，调节返料比、喷头位置、斜度及转速，最后达到要求的粒度[4.23,4.24]。

苏联AC-72型机组的长方型造粒塔截面尺寸为8×11m²，颗粒降落有效高度为50～55m，塔顶部设有4排，每排5个分散式振动造粒器，各具有3～4t/h的生产能力，成品颗粒直径2.2～2.6mm，出塔温度为90～110℃，然后进入沸腾冷却器。

苏联МИХМ型沸腾床硝酸铵造粒器，已在工业生产中应用。该装置生产能力7.5～12.3t/h，1～2mm粒级产率为92%，成品水分含量0.2%，其它工艺参数：气体分布板直径3.57m，分布板下气体温度110～120℃，沸腾床中温度90℃，空气量标准状态下为35000～48000m³/h，溶液浓度80～88%，温度100～120℃[4.25]。

(4) 调理　由于硝酸铵具有吸湿性、易溶性和晶型转变的特性，所以各种因素的变化会使颗粒出现晶桥或表面粘结；产品在贮存堆放中受压、吸收大气中水分会导致结块。在水分含量高的情况下，产品随着温度变化会产生新的细粒结晶，粘结产品而导致结块。另外，由于硝酸铵具有多晶现象，在长期贮存而温度变化的条件下，颗粒会自行粉粹，从而加剧了结块现象。各国有多种使用调理剂改善产品性能的专利，归纳起来可分为四类：

①加入和产品中游离水化合的添加剂　如氧化镁、硝酸处理的白云石类[4.22]。

②加入抑制硝酸铵多晶变化的添加剂　如美国Mississppi化学公司（MCC）采用的Permalene-34[4.22]，是一种硫酸铵和磷酸二铵的混合物，它的作用是防止颗粒通过晶型转变而粉碎。

③加入形成晶核的添加剂　如高岭土($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)·蛭石[$(OH)_2(Mg,Fe_3)(Si,Al_4)\cdot H_2O$]等[4.26]。

④加入表面活性添加剂　中国多使用十八烷胺，欧洲采用C_{12}～C_{18}碳链的氨基醇类[4.22]。

另外，可采用敷粉方法，在成品表面形成惰性保护层，以减少颗粒表面的接触而结块。

4.2.2. 硝酸钙转化法

见磷酸、磷酸盐和磷肥。

4.2.3. 污染处理

在硝酸铵生产中每生产1t产品约排出0.65t酸性蒸发蒸汽冷凝液，同时与介质接触的空气中含有少量的氨和硝酸铵粉尘，腐蚀附近的设备与建筑物，造成环境污染，这已引起人们重视，并采取了措施加以控制。

美国Mississippi化学公司设计的一种减少污染物的中和器，已为许多工厂采用。该装置的氨与硝酸的排出量只有传统中和器的⅓～¼，具有良好的消除污染效果[4.27]。苏联ИТИ-72型中和器上部设有洗涤段，洗去蒸发蒸汽中夹带的硝酸铵和硝酸蒸气，并用20～25%的硝酸铵溶液吸收反应区逸出的氨，最后用网状除沫层以除去蒸汽中95～98%液滴。

美国合作农场化学品协会（CFCA）在造粒塔内设置集雾罩以净化塔顶排出的空气[4.28]。美国环境保护局(EPA)等机构对系统中排出的蒸汽冷凝液有五种处理办法[4.29]：①生物硝化-脱氮法；②空气气提法；③沉淀法；④反渗透法；⑤离子交换法。

4.3. 规格与分析方法

(1) 规格　工业及农业硝酸铵产品中国标准GB 2945—82如表17所示。

中国对硝酸铵产品的颗粒尺寸范围未作具体规定，而欧洲工业国家规定产品颗粒在2～5mm之间，美国肥料级产品规定为0.5～6mm[4.30]，苏联ГОСТ 2—75产品粒状组成规定为：A级商品1～3mm的在92%以上，小于1mm的在5%以下；B级商品1～4mm的在93%以上，

小于1mm的在5%以下[4.8]。

(2)分析方法 中国GB 2945—82规定,硝酸铵总氮含量的测定,采用蒸馏后滴定法,水分含量的测定,采用卡尔·费休法(GB 2947-82)[4.31]。

表17 硝酸铵产品,GB 2945—82

项目	工业			农业	
	结晶状	颗粒状		一级	二级
		一级	二级		
硝酸铵含量,% ≥	99.5	99.5	99.5		
总氮含量(以干基计),% ≥				34.6	34.4
水分含量,% ≤	0.4	0.7	1.2	1.0	1.7
酸度(以硝酸计),% ≤	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水不溶物含量,% ≤	0.05	0.05	0.05		
填料含量(以硝酸钙计),%					0.4~1.2

4.4. 安全

尽管纯硝酸铵在常温下是稳定的,但随着温度升高,稳定性减弱,分解率增加,尤其是外界火灾或爆炸物的引爆,会导致硝酸铵起火或爆炸。文献记载的几次大爆炸事故,基本上都是由于这种原因所造成。如美国阿塔拉斯火药公司(Atlas Powder Co.)所属350t/d硝酸铵敷粉装置于1974年2月发生火灾,经查明为电线失修或照明用探照灯的高温作用而引起[4.32]。硝酸铵与有机物混合,即使在常温下亦能产生氧化而自燃,若有机物超过一定限量,氧化可能发展到火灾;文献[4.2]载有存放硫铁矿的地坪上贮放硝酸铵发生火灾的报道。硝酸铵受到外界火灾强烈冲击而引起爆炸的历史记载也不少[4.33]。为了确保安全,各国对防火防爆作了明文规定[4.30]。

4.5. 贮存与运输

硝酸铵是助燃的氧化剂,在贮存时首要的问题是确保安全。为此各国对硝酸铵的贮存均有规定。苏联ПВПП—72规定,工厂仓库每个隔仓容积(防火墙隔开的部分):袋装存放时不超过2500t,散装存放时不超过20000t,仓库极限温度55℃[4.9]。美国对硝酸铵散装仓库亦做了详细规定,其温度不超过54℃[4.6]。中国GB 2945-82规定,硝酸铵用五层牛皮纸中间涂沥青的袋或塑料编织袋内衬塑料袋包装,袋口应封闭严密,以防漏损和受潮,每袋净重40kg;应涂刷牢固的危险货物包装标志及防湿、防热标志。

硝酸铵应避免与金属粉末、油类、有机物质、木屑等易燃易爆物质混合贮运[4.34],应装在清扫干净的铁路棚车内及其它有蓬、带盖的的交通工具内运输。

4.6. 用途

硝酸铵是一种有效营养成分较高的氮肥,广泛用于旱田作物,对烟草作物更为合适。因硝态氮对烟草的燃烧有良好的作用,铵态氮能促进叶内芳香油的生成。硝酸铵适用于旱地作基肥,水浇地宜作追肥;在雨量较多的地区,不宜作基肥,以免淋失。

硝酸铵可以加工成氮磷钾固体复合(混合)肥料,也可以掺合成流体复合肥料,TVA于70年代末开发的尿素-硝酸铵(UAN)溶液或悬浮液;在美国已普遍使用[4.9]。

硝酸铵在军事上是常规炸药的重要成分,如用于炮弹、手榴弹火药的炸药即由$NH_4NO_3$80%和TNT20%所组成[4.35]。

多孔粒状硝酸铵浸掺5.5~5.8%柴油即为铵油炸药(ANFO)[4.6,4.2](见炸药与推进剂)系开矿、筑路、兴修水利等工程不可缺少的重要物资。

4.7. 硝酸铵钙

在硝酸铵为主体的混合肥料中,硝酸铵钙(CAN)是主要品种之一。硝酸铵钙又名石灰硝酸铵,其含氮量低于硝酸铵,在西欧和美国仍普遍使用,主要是在缺钙的土壤中施入硝酸铵钙能防止土壤酸化,而且在贮运过程中较硝酸铵更为安全。

硝酸铵钙制取方法是将磨细的石灰石、白垩粉或采用硝酸磷肥副产碳酸钙(干燥的)和96~98%硝酸铵熔融物,按一定比例均匀混合,通过机械造粒机或造粒塔进行造粒、经筛分、冷却、敷粉而得产品。

硝酸铵钙产品为淡栗色的粒状固体,呈碱性,吸湿性次于硝酸铵。1960年以前,硝酸铵钙的典型产品含氮量为20.5%,到70年代末有提高趋势,欧洲一些工厂的产品含氮量已上升到28%[4.7,4.36]。

在冷冻法生产硝酸磷肥时,也可以制得硝酸铵钙[4.36](见复合肥料——硝酸磷肥)。

5. 其它铵化合物

氨基磺酸铵[7733-06-0],$NH_2SO_3NH_4$ 见氨基磺酸和氨基磺酸盐。

草酸铵[1113-38-8],$(COONH_4)_2$ 见草酸。

醋酸铵[631-61-8],CH_3COONH_4 见醋酸及其衍生物。

碘化铵[12027-06-4],NH_4I 见碘化合物。

氟化铵[12025-01-8],NH_4F 见氟化合物(无机氟化合物)。

铬酸铵[7788-98-9],NH_4CrO_4 见铬化合物。

磷酸一铵[7722-76-1],$NH_4H_2PO_4$;磷酸二铵[7783-28-0],$(NH_4)_2HPO_4$ 见复合肥料;磷酸、磷酸盐和磷肥。

硫代硫酸铵[7783-18-8],$(NH_4)_2S_2O_3$ 见硫代硫酸及其盐。

硫化铵[12135-76-1],$(NH_4)_2S$ 见硫化合物。

硫氢化铵[12124-99-1],NH_4HS 见硫化合物。

硫氰酸铵[1762-95-4],NH_4SCN 见硫化合物。

钼酸铵[13106-76-8],$(NH_4)_2MoO_4$　见钼化合物。

硼酸铵[12007-89-5],$(NH_4)_3BO_3$　见硼化合物(无机硼化合物)。

溴化铵[12124-97-9],NH_4Br　见溴化合物。

亚硫酸铵[10196-04-0],$(NH_4)_2SO_3$　见硫回收;硫化合物。

重铬酸铵[9789-09-5],$(NH_4)_2Cr_2O_7$　见铬化合物。

参考文献

[0.1] "Ullmman",5th ed.,vol. A2,p. 144,1985.

[0.2] Slack,A. V. and James,G. R.,"Ammonia",part 1,p. 4,Marcel Dekker,Inc.,New York,1973.

[0.3] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol. 2,p. 525,1978.

[0.4] *Nitrogen*,(46),21(1967).

[0.5] 大连工学院煤综合利用教研室,《炼焦工艺学》,7页,冶金工业出版社,北京,1961年。

[1.1] *Chemistry and Industry*,Sept. 8,750～754(1951).

[1.2] *Nitrogen*,(173),5(1988).

[1.3] 中国农业科学院土壤肥料研究所,《中国化肥区划》,9页,农业出版社,北京,1981年。

[1.4] 《世界化学工业年鉴》编辑部编,《世界化学工业年鉴》,584～586页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1988年。

[1.5] 联合国工业发展组织编,化学工业部科学技术情报研究所译,《化肥手册》,118～119页,中国对外翻译出版公司,北京,1984年。

[1.6] 杭州大学分析化学教研组编,《分析化学手册》第一分册,36页,化学工业出版社,北京,1979年。

[1.7] Svanoe,H.,*Ind. Eng Chem.*,**32**,(5),636(1940);Holt,J. F. and Fardey,P. J.,*Chem. Eng. Prog.* **64**,(5),54(1968).

[1.8] *Nitrogen*,(177),21～24(1989).

[1.9] Kopter,G. P. and Sorkin,M. M.,*Coke and Chemistry*,(10),33～35(1963).

[1.10] *Nitrogen*,(108),33～36(1977).

[1.11] 同[1.5],123～124页。

[2.1] 同[1.4],585页。

[2.2] 同[0.1],pp. 256～260.

[2.3] 同[0.3],pp. 520～523.

[2.4] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,上册,392页,化学工业出版社,北京,1979年。

[2.5] 同[1.5],127～131页。

[2.6] 《化肥工业大全》编辑委员会编,《化肥工业大全》,441～447页,化学工业出版社,北京,1988年。

[2.7] ACS,"Reagent Chemicals",6th ed.,p. 161,ACS,Washington,D. C.,1981.

[2.8] 化学工业部科技局标准处编,《化学工业标准汇编》,第11册,30～38页,中国标准出版社,北京,1986年。

[2.9] *Fertilizer News*,**33**(2),39～41,(1988).

[2.10] 化肥工业(内部资料),(2),9～71(1988)。

[2.11] 公開特許公報 昭58-107468(1983).

[3.1] 化学工业部标准化研究所,《国外化工产品质量规格汇编》(内部资料),526页,1986年。

[3.2] 同[0.1],p. 261.

[3.3] Glunn,W.,*Chem. Zeitung*,92,603～697(1922).

[3.4] 《当代中国的化学工业》编辑部编,《当代中国的化学工业》,54～56页,中国社会科学出版社,北京,1986年。

[3.5] 化学工业部化工设计院编,《小氮肥工艺设计手册》,119页,石油化学工业出版社,北京,1979年。

[3.6] "Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry",vol. Ⅷ,Supplement ⅢN(Part 1),Longmans,Green and Co.,London,1964.

[3.7] 丹阳化肥厂等编,《碳化》,第二版,第19页,化学工业出版社,北京,1982年。

[3.8] 化肥工业(内部资料),(3),5～8(1975).

[3.9] 张汉卿,物理学报,**33**(3),8(1984)。

[3.10] 侯德榜著,《制碱工学》,下册,925页,化学工业出版社,北京,1960年。

[3.11] 南京化工学院,《碳酸氢铵译文集》,11～37页,中国工业出版社,北京,1965年。

[3.12] 上海科学技术情报研究所,《小氮肥技术革新成果汇编》,1977年。

[3.13] 江苏省化工设计院,江苏化工,(4),2,(1978)。

[3.14] 同[2.6],439页。

[3.15] 姜志刚等,浙江化工,(1),34～37(1984)。

[3.16] 孙先良,现代化工,(3),18～21(1984)。

[3.17] 丁鸿林,小氮肥(1),11(1980)。

[3.18] *Nitrogen*,(105),32～35(1977).

[3.19] 大连化学工业公司碱厂,《碳酸氢铵的生产》(内部资料),大连化学工业公司,大连,1963年。

[3.20] 上海市化轻公司,《无机化工产品》,297页,417～419页,上海科学技术出版社,上海,1987年。

[3.21] 《食品添加剂》(修订版),278页,轻工业出版社,北京,1985年。

[4.1] Pratt,C. J. et al.,"Nitrogen Fertilizer Chemical Processes",p. 23,Noyes Development Corp.,New York,1965.

[4.2] 清浦雷作　堀省一郎,"工業化学全書・45・硫酸・硝酸・塩酸",p. 133,日刊工業新聞社,東京,1961.

[4.3] *Nitrogen*,(179),26(1989).

[4.4] 同[1.4],373,435页。

[4.5] 同[3.4],52～53页。

[4.6] 同[2.6],348～351页。

[4.7] Олевский,В. М.,Технология аммиачной селитры,стр. 9～44,186～205,Москва,издательство《Химия》,1978.

[4.8] 同[4.7],стр. 244～246.

[4.9] 同[1.5],147,496页.

[4.10] 同[2.4],上册,839页。

[4.11] 同[0.1],pp. 243～252.

[4.12] *Nitrogen*,(49),27～31(1967).

[4.13] Morrison,J.,*Oil Gas Int.*,**8**(9),93(1968).

[4.14] NSM/Norsk Hydro,"A New Low Energy Ammonium Nitrate Process",Nov. 1980.

[4.15] *Fert. Inter.*, (263), (1988).
[4.16] Hester, A. S. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 622～632 (1954).
[4.17] *Nitrogen*, (56), 27～29(1968).
[4.18] *Nitrogen*, (146), 21～23, (1983).
[4.19] *Nitrogen*, (116), 34～39(1978).
[4.20] *Nitrogen*, (118), 35～37(1979).
[4.21] *Nitrogen*, (148), 32～36(1984).
[4.22] *Nitrogen*, (156), 28～34(1985).
[4.23] Ruskan, R. P., *Chem. Eng.*, **83**(12), 114～118(1976).
[4.24] *Nitrogen*, (95), 31～36(1975).
[4.25] 化肥工业译丛, (1), 42～46(1988).
[4.26] *Nitrogen*, (86), 33～37(1973).
[4.27] *Nitrogen*, (166), 36～38(1987).
[4.28] 英国硫磺公司主办,《第四届国际氮肥技术会议论文集》,中译本,122～123页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1982年。
[4.29] *Nitrogen*, (107), 34～39(1977).
[4.30] 同[0.3], vol. 10, pp. 386～398., 1980.
[4.31] 同[2.8], 21～29页。
[4.32] Pollock, G. E., "Ammonia Plant Safety and Related Facilities", vol. 17, p. 145, New York, 1975.
[4.33] Van Dolah, R. W. et al., "Explosion Hazards of Ammonium Nitrate under Fire Exposure", p. 79, U. S. Dept. of The Interior Bureau of Mines, Report of Investigations 6773, Washington, 1966.
[4.34] "Hazardous Chemical Data", pp. 49～51, 1975, National Fire Protection Association, No. 49, NFPA, 1975.
[4.35] T. 乌尔班斯基著,欧育湘等译,《火药的化学与工艺学》,第Ⅲ卷,212页,国防工业出版社,北京,1976年。
[4.36] Петрищев, А. Б., Журнал всесоюзного химического общества, **28**, (4), 2～5, 1983.

an
胺 Amines

白庚辛　化学工业部北京化工研究院
张钟文　化学工业部北京化工研究院
安　静　化学工业部北京化工研究院

1. **概述**…… 121
2. **化学性质**…… 122
2.1. 生成盐的反应…… 122
2.2. 生成酰胺的反应…… 122
2.3. 烷基化反应…… 122
2.4. 与环氧化合物反应…… 122
2.5. 与丙烯腈反应…… 122
2.6. 与光气反应…… 123
2.7. 与苯磺酰氯反应…… 123
2.8. 磺化反应…… 123
2.9. 硝化反应…… 123
2.10. 与亚硝酸反应…… 123
2.11. 氧化反应…… 123
3. **脂肪族胺**…… 123
3.1. 低级脂肪胺…… 123
3.1.1. 物理性质…… 123
3.1.2. 生产方法…… 124
3.1.3. 产品规格及分析测试方法…… 126
3.1.4. 用途…… 127
3.2. 环烷基胺…… 128
3.3. 高级脂肪胺…… 130
3.3.1. 物理性质…… 132
3.3.2. 生产方法…… 132
3.3.3. 产品规格及分析测试方法…… 133
3.3.4. 用途…… 135
3.4. 二胺与多胺…… 135
3.4.1. 物理性质…… 135
3.4.2. 生产方法…… 136
3.4.3. 产品规格及分析测试方法…… 137
3.4.4. 用途…… 137
3.5. 环胺…… 137
3.5.1. 物理性质…… 137
3.5.2. 生产方法…… 138
3.5.3. 产品规格及分析测试方法…… 139
3.5.4. 用途…… 139
4. **芳胺**…… 139
4.1. 物理性质…… 140
4.2. 生产方法…… 140
4.2.1. 铁粉等金属为还原剂的硝基化合物还原法…… 140
4.2.2. 硝基芳烃催化加氢法…… 140
4.2.3. 氨基取代法…… 141
4.3. 产品规格及分析测试方法…… 141
4.4. 用途…… 141
5. **安全和贮运**…… 141
参考文献…… 142

1. 概　述

氨分子中的部分或全部氢原子被烷基、环烷基、芳基等取代就生成了胺。氨分子中一个、两个或三个氢原子被取代的衍生物依次叫作伯胺、仲胺、叔胺。因取代基种类不同，由 C_1～C_6 烷基取代生成的胺叫低级脂肪胺（lower aliphatic amines 或 lower alkylamines），例如甲胺 [74-89-5]，二甲胺 [124-40-3]，三甲胺 [75-50-3]，乙胺 [75-04-7]，丙胺 [107-10-8]，异丙胺 [75-31-0] 等。由 C_8～C_{24} 烷基取代生成的胺叫高级脂肪胺（higher aliphatic amines 或 fatty amines），例如十二烷基胺 [124-22-1]，十八烷基胺 [124-30-2] 等。被芳基取代生成的胺叫芳胺（aromatic amines），例如苯胺 [62-53-3] 等。当氨基处于碳环之中的叫作环胺（cyclic amines），例如吗啉

[110-91-8] 等，环胺都是仲胺。根据胺分子中所含氨基的多少可分为二胺、三胺……多胺，例如乙二胺[107-15-3]，丙二胺 [78-90-0]，三亚乙基二胺 [112-24-3]，四亚乙基三胺 [112-57-2] 等。1826 年 O. Unverdorben 通过干馏靛蓝首先得到苯胺，他称为 "Krystallin"。1834 年 F. Runge 在煤焦油中发现了苯胺的存在，直到 1843 年 A. W. Von Hofmann 才提出苯胺的结构，并由硝基苯还原得到了苯胺。1849 年 Wurtz 通过异氰酸甲酯、氰尿酸三甲酯、甲基脲水解首先得到了甲胺，随后 Hofmann 对脂肪胺的合成性质、结构和命名作了大量的研究，因此，Hofmann 为这一类化合物的开发和利用奠定了基础[1,2,3]。

胺的品种繁多，用途广泛，是重要的有机化工原料，由胺可以合成农药、医药、橡胶助剂、染料及颜料，合成树脂、纺织助剂、表面活性剂、感光材料等多种有机及精细化工的原料及中间体。

胺的合成虽有多种方法，但工业上合成低级脂肪胺一般是通过相应的醇、醛、酮、卤代烃等和氨反应来制造，高级脂肪胺则以天然油脂为原料制造。芳胺由相应的芳烃硝基化物还原制造，芳胺的芳基进一步加氢即得到环烷基胺。对每一种胺来说，总是选择原料易得、技术成熟、经济效益好的方法来制造。例如甲胺工业上通过甲醇与氨反应，异丙胺采用丙酮或异丙醇与氨反应，乙二胺则通过二氯乙烷与氨反应制造。

各种胺的用途相差较大，因此不同品种胺的生产规模也相差很大，有万吨产量的规模，如甲胺、乙胺、苯胺等。也有百吨产量规模，甚至更小的规模生产。美国和西欧各国是生产胺的主要国家，其产量大，品种全，技术比较先进。中国甲胺、乙胺、苯胺等大品种胺的生产具有一定规模，高级脂肪胺及一些特殊用途的小品种胺的生产有待进一步开发。

2. 化学性质[3,4]

胺是碱性化合物，其化学性质和氮原子上的氢原子被置换的多少有关。

2.1. 生成盐的反应

胺与酸反应可生成盐

$$RNH_2+HCl \longrightarrow RNH_3Cl$$

胺溶于有机溶剂，不易溶于水。胺盐则易溶于水，不溶于有机溶剂。因此可利用此性质分离胺。空气中的二氧化碳可与胺反应，生成氨基甲酸盐，这是暴露于空气中的胺变质，增加杂质含量的原因。

$$2RNH_2+CO_2 \longrightarrow RNHCOONH_3R$$

2.2. 生成酰胺的反应

胺与羧酸、羧酸酯、酰氯、酸酐反应可生成酰胺。

$$RC(=O)-X + R'NH_2 \longrightarrow R-C(=O)-NH-R' + HX$$

X=OH，OR''，Cl

这类反应的转化率很高，一般都在 90%以上，特别是和酰氯或酸酐反应，工业上用来制造酰胺结构的除草剂，杀虫剂、抑菌剂、杀菌剂等。

2.3. 烷基化反应

伯胺和仲胺分子中氮原子上的氢原子仍可进一步被烷基取代生成仲胺和叔胺，所以一般采用醇、醛等原料通过胺化反应后生成的是两种或三种胺的混合物。当胺和烷基卤化物或硫酸二烷基酯反应时，生成季铵盐

$$R_1-\underset{R_3}{\overset{}{N}}(H)-R_2 + R_4Cl \longrightarrow \left[R_1-\underset{R_4}{\overset{R_2}{N}}-R_3\right]^+ Cl^-$$

工业上利用胺的这一性质生产医药、防腐剂及表面活性剂。

2.4. 与环氧化合物反应

伯胺和环氧乙烷反应生成一羟乙基及二羟乙基胺；仲胺只能生成一羟乙基胺。叔胺则生成季铵化合物。

$$2R-NH_2 + 3\ \underset{O}{CH_2-CH_2} \longrightarrow RNHC_2H_4OH + RN(C_2H_4OH)_2$$

$$\underset{O}{CH_2-CH_2}\!\!>\!NH + \underset{O}{CH_2-CH_2} \longrightarrow \underset{O}{CH_2-CH_2}\!\!>\!N-C_2H_4OH$$

工业上利用胺的这一性质生产絮凝剂、表面涂料、树脂、医药中间体等产品。

2.5. 与丙烯腈反应

胺与丙烯腈反应生成氨基丙腈，再加氢还原，氰基转为氨基，因此这是由伯胺和仲胺制取多胺的反应途径。

$$RNH_2+CH_2=CH-CN \longrightarrow RNH-CH_2-CH_2-CN$$

$$RNH-CH_2-CH_2-CN+2H_2 \longrightarrow RNH-CH_2-CH_2-CH_2NH_2$$

2.6. 与光气反应

伯胺与光气反应放出氯化氢后生成异氰酸酯，仲胺与光气反应也生成类似的化合物，这是工业上生产除草剂、杀虫剂等一类农药的方法。

$$RNH_2+COCl_2 \longrightarrow RNH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl+HCl$$

$$RNH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \longrightarrow RNCO+HCl$$

甲苯胺与甲苯二胺与光气反应分别生成甲苯异氰酸酯及甲苯二异氰酸酯，可用作生产各种聚氨酯的原料。

2.7. 与苯磺酰氯反应

伯胺与苯磺酰氯反应生成苯磺酰胺的碱性水溶液，仲胺则生成不溶于水的碱性苯磺酰胺，叔胺在上述条件下不与苯磺酰氯反应。因此可利用此反应的差别将伯、仲、叔三种胺分离开。

$$RNH_2+C_6H_5SO_2Cl \xrightarrow{-HCl} C_6H_5SO_2NHR \xrightarrow{NaOH} C_6H_5SO_2NR^-+Na^++H_2O$$

$$R_2NH+C_6H_5SO_2Cl \xrightarrow{-HCl} C_6H_5SO_2NR_2$$

2.8. 磺化反应

芳胺与浓硫酸、发烟硫酸、三氧化硫反应生成磺酸基主要在氨基邻位及对位的氨基苯磺酸化物或氨基芳基磺酸化物。这些化合物大都为染料中间体。

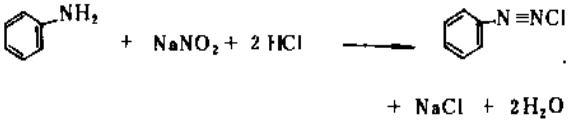
2.9. 硝化反应

芳胺进行硝化反应一般生成氨基的对位及邻位异构体。但是反应要伴随有氨基的氧化反应。为了避免氨基氧化反应的发生，可采取保护措施，即预先将氨基与其它基反应，然后再还原成氨基的方法。

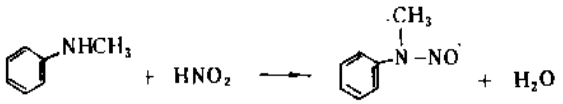
2.10. 与亚硝酸反应

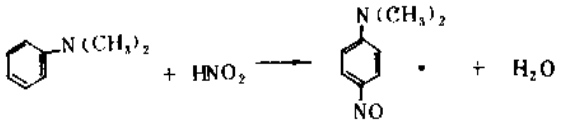
伯胺与亚硝酸反应生成相应的脂肪醇，放出氮气。仲胺与亚硝酸反应生成 *N*-亚硝基化合物，是一种黄色的液体或固体。叔胺与亚硝酸反应不放出气体，但得到极复杂的产物。氮的氧化物 N_2O_3、N_2O_4 和 NO 在碱性条件下能很快与胺反应生成亚硝胺，亚硝胺是潜在的致癌物，因此要考虑胺对环境的污染。

芳伯胺与亚硝酸反应生成重氮盐，这是生产偶氮染料的重要途径。



芳仲胺与亚硝酸反应与脂肪胺一样也生成 *N*-亚硝基化物。芳叔胺与亚硝酸反应生成 *C*-亚硝基化物。





2.11. 氧化反应

胺对氧化剂是敏感的，胺暴露在空气中一般会变黄，甚至变黑。不同的胺及不同的氧化剂生成的氧化产物也不相同。芳胺与过氧化氢及过醋酸反应，可被氧化成相应的羟胺，亚硝基及硝基芳烃。1-萘胺可被 MnO_2 或 $Na_2Cr_2O_7$ 在硫酸溶液中氧化成 1，4-萘醌。脂肪族叔胺与过氧化氢、过酸或臭氧反应，可被氧化成氧化叔胺。同样，伯胺和仲胺则被氧化成相应的羟胺和醛肟。

$$R_3N \xrightarrow{H_2O_2} R_3N\rightarrow O$$

$$RCH_2NH_2 \xrightarrow{H_2O_2} RCH_2NH_2O \longrightarrow RCH_2NHOH \longrightarrow RCH=NOH$$

3. 脂肪族胺

3.1. 低级脂肪胺

低级脂肪胺的世界产量约每年几十万吨，美国和西欧的年产量为 30 多万吨，1983～1987 年低级脂肪胺产量的年增长率为 2～4%[5]中国低级脂肪胺的年产量近万吨，主要为 C_1～C_4 的低级脂肪胺[6]。

3.1.1. 物理性质

低级脂肪胺易溶于有机溶剂，可部分溶于水，随着氮原子上取代基的增多，其水溶性降低，随着温度的升高，其水溶性降低。例如甲胺在 18℃以下和水完全互溶，大于 18℃则只部分互溶。在冷的水溶液中可析出水合物的结晶。例如可形成 $CH_3NH_2 \cdot 3H_2O$；$(CH_3)_2NH \cdot 7H_2O$；$(CH_3)_3N \cdot 10H_2O$ 的结晶。常压下三甲胺与氨可形成低沸点的共沸组成，随着压力升高，三甲胺在共沸组成中的含量减少，当压力高于 26.52kPa 时，共沸组成消失。低

表 1　一些低级脂肪胺的物性常数

名　称	熔点，℃	沸点，℃	20℃时蒸气压，kPa	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}	闪点，℃	在水中溶解度 g/100g 水
甲胺	−93.5	−6.3	288	0.67	1.351		108（25℃）
二甲胺	−92.2	6.9	170	0.654	1.347		163（40℃）
三甲胺	−117.1	2.9	191	0.632	1.3449		89（30℃）
乙胺	−81.0	16.6	116	0.6828_{20}^{20}	1.3663	−52	
二乙胺	−49.8	55.9	25.9	0.7062_{20}^{20}	1.3823	−23	
三乙胺	−114.7	88.8	7.20	0.7290_{20}^{20}	1.4010	−11	5.5（30℃）
正丙胺	−83.0	47.8	33.9	0.7183_{20}^{20}	1.3879	−30	
二正丙胺	−63.6	109.3	2.8	0.7401	1.4042	7	
三正丙胺		151				36	
异丙胺	−95.2	32.4	63.7	0.6886	1.3742	−37	4.27
二异丙胺	−61	83.9	8.0	0.7178	1.3924	−17	3.72
烯丙胺	−88.2	52.9		0.7627	1.420	−28	
二烯丙胺	−88.4	110.4		0.7874	1.440	21	5.6
三烯丙胺	−70	149.5		0.80	1.450		0.25
正丁胺	−50.5	77.8	9.6	0.7414	1.4031	−8	
二正丁胺	−61.6	159.6	0.3	0.7670	1.4177	39	0.47
三正丁胺	−70	213		0.7771	1.4297	70	微溶
异丁胺		68		0.73		−16	
二异丁胺	−70	139.5	1.3	0.74	1.4090	25.5	微溶
三异丁胺	−21.8	191.5		0.7684	1.4252		
仲丁胺	−104.5	63		0.7246	1.3932	−20	溶
二仲丁胺	−70	135		0.7534	1.4111	21	
叔丁胺	−72.65	44.5		0.690_{20}^{20}	1.375（25℃）		
正戊胺	−55	104.4		0.7547	1.4118		
二正戊胺	−32	202～203		0.7771	1.4272		微溶
三正戊胺		240～245		0.79071	1.43665		不溶
1-甲基丁胺		91.5		0.7384	1.4027		
3-甲基丁胺	<−60	95		0.7505	1.4083	4	
二（3-甲基）丁胺	−44	188		0.7669	1.4235		
三（3-甲基）丁胺		235		0.7848	1.4331		
己胺	−19	130		0.7660	1.4180	34	
N-甲基丁胺	−75	91		0.7341	1.4010	0	
N-乙基丁胺	−70	108～109		0.7398	1.4010	9	
N, *N*-二甲基乙胺	<−70	36		0.6754		−45	

级脂肪胺与水和许多有机化合物能形成共沸组成，例如二异丙胺与水和异丙醇可形成共沸组成。这些共沸组成的存在给低级脂肪胺的分离和提纯带来困难。工业上比较重要的低级脂肪胺的物理性质见表 1[3,4]。

3.1.2.　生产方法

低级脂肪胺可以通过多种起始原料及不同的工艺过程制造，但真正能在工业上应用的方法则和起始原料的价格、来源、工艺过程的难易、操作费用及装置投资，以及副产品多少和用途等因素有关。因此，不同的低级脂肪胺的工业生产方法并不完全相同。

（1）醇和氨催化脱水法[7,8]　在一定的催化剂存在下，在较高的反应温度与压力下，醇和氨反应脱水生成相应的低级脂肪胺。由于 C_1～C_6 低碳醇来源丰富、价格便宜，因此该法是生产低级脂肪胺采用较多的方法，甲胺几乎全部采用此法生产，一部分乙胺和异丙胺也采用

此法生产。由于该法反应温度较高，涉及高温下原料醇的热稳定性及过程的选择性，所以碳数较多的低级脂肪胺不易采用此法。醇和氨脱水所采用的催化剂有氧化铝、氧化硅、二氧化钛、三氧化钨、白土、氧化钍、氧化铬等单一或混合物组成。一般多用氧化铝，反应温度在250～500℃，压力0.5～5.0MPa，空速500～1500h^{-1}，醇/氨=1∶2～6，气-固相反应。反应一般生成伯、仲、叔三种胺的混合物，三种胺的比例与醇和氨的配比、催化剂的活性及反应条件有关。由于反应温度较高，总伴随有结炭，醇脱水成烯烃，生成腈及高沸点的焦油等副反应发生。催化剂的表面酸性对其活性和选择性有很大影响，试验表明以氧化铝为催化剂，在合成乙胺反应中，乙醇的转化率随酸性提高而急速上升，随后酸度对转化率的影响变得不明显。生成乙胺的选择性和酸性之间存在着直接的对应关系，酸性越大，选择性越高[9]。工业上常常通过改变反应物料的配比，反应条件，某种不希望生成胺的再循环来调整产品中三种胺的生成比例，以满足市场需要，提高过程的经济性。也可以采用含有不同烷基的伯胺和仲胺与醇进行氨解反应，得到含有不同烷基的仲胺和叔胺。例如以二甲胺和乙醇为原料可得到*N*，*N*-二甲基乙胺等，为了避免醇和胺间进行烷基转移反应，推荐采用铜催化剂[10]。

以甲醇为原料通过氨解生产甲胺、二甲胺和三甲胺的工艺流程见图1。

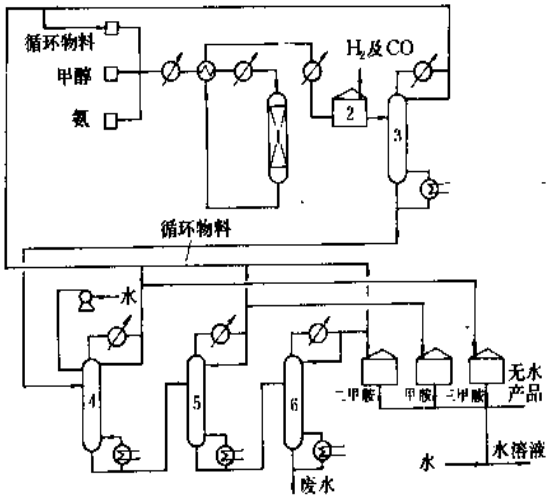


图1　Leonard公司甲胺生产工艺流程图[11]

1—反应器；2—粗产品罐；3—蒸氨塔；4—三甲胺塔；5—二甲胺塔；6—甲胺塔

甲醇、氨和循环物料一起经预热进入催化反应器，反应生成物及未转化的原料由反应器出来经冷却后进入粗产品贮罐，分出反应副产的氢和一氧化碳。液体产品依次进入4个分离塔进行分离。第一个塔由塔顶分出未反应的过量的氨和氨与三甲胺的共沸物，返回反应器。塔釜产品进入第二个塔，通过用水萃取蒸馏由塔顶蒸出三甲胺，塔釜产品进入第三塔，由塔顶蒸出甲胺，塔釜产品进入第四塔，由塔顶蒸出二甲胺，塔釜排出含少量胺的废水。

过程采用含有0.05～0.95%的Ag_3PO_4、Re_2S_7、MoS_2或CoS活性组分的SiO_2-Al_2O_3催化剂。以氨和甲醇计产品产率均大于95%，三种产品的纯度大于99%。当甲醇∶氨=1∶1.5（摩尔）时是生成三甲胺的最佳条件。甲醇∶氨=1∶4时是生成甲胺的最佳条件。该过程的消耗定额见表2。

表2　Leonard公司甲胺生产的消耗定额

（以1t产品计）

	甲胺	二甲胺	三甲胺
	氨和甲醇总转化率为98%		
甲醇，t	1.053	1.451	1.660
氨（无水），t	0.559	0.385	0.294
蒸汽，t	7.50	7.50	7.50
水，m^3	292	292	292
电力，kW·h	22	22	22

(2) 由醇、醛和酮催化氢氨化合成胺[12～21]　低级脂肪胺另一重要的工业制法是以醇、醛或酮为原料，通过催化氢氨化反应制得。

$$RCHO+NH_3+H_2\longrightarrow RCH_2NH_2+H_2O$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C{=}O+NH_3+H_2\longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!CHNH_2+H_2O$$

$$RCH_2OH+NH_3\longrightarrow RCH_2NH_2$$

除生成伯胺外，还生成仲胺和叔胺，一般认为反应分为两步，第一步先生成亚胺，后者加氢生成相应的胺。以丙酮生产异丙胺为例，反应历程如下：

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}O+NH_3\longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)NH_2\xrightarrow{-H_2O}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}NH$$

$$\xrightarrow{+H_2}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHNH_2$$

因此要求催化剂具有氨化、脱水和加氢三种功能。Ni、Co、

Cu 和 Fe 等多种金属对该反应具有活性，其中以镍-氧化铝催化剂的活性最高[7,8,12]。Ravel[13]比较了不同组成催化剂对丙酮氢氨化反应的活性，其顺序如下：

催化剂	Ni Al_2O_3	Ni-SiO_2
相对活性	3.7	2.1
催化剂	新鲜雷尼镍	再生雷尼镍
相对活性	1.4	1.2

当以醛或酮为原料时反应放热较大，当以醇为原料时反应放热较少。由反应方程平衡来看以醇为原料反应不需氢气，但实际反应中氢的存在可以保持催化剂的活性。氢氨化反应条件一般较醇氨化反应缓和，一般反应温度 100～200℃，常压或稍加压力，以便分离反应过剩的氢和氨。醇、醛、酮比氨比氢为 1∶1～3∶1～5。调节氢氨比及反应条件可以改变原料的转化率及产品中伯、仲和叔胺间的比例。

异丙胺生产工业上可以采用异丙醇氨解方法，也可以采用异丙醇或丙酮催化氢氨化法生产，后者更为经济有利。当采用丙酮为原料，Ni-Al_2O_3 为催化剂时反应条件对丙酮转化率，产品中伯胺和仲胺比例影响如图 2～4。丙酮氢氨化法生产异丙胺的工艺流程类似图 1。

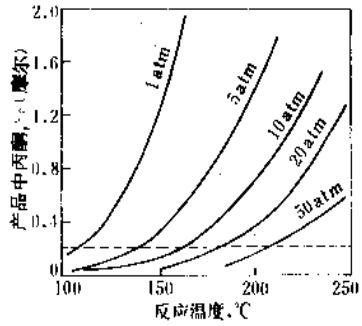


图 2 反应温度和压力对丙酮转化率影响
原料比例为丙酮：氨：氢＝1：4：6（摩尔）
1atm＝101.325kPa

反应的副产品主要为异丙醇，当以异丙醇为原料时，主要副产品为丙酮。由于水、丙酮和异丙醇的存在使产品的分离比较困难，必须采用共沸蒸馏及萃取蒸馏等特殊的分离手段，文献［13，19～21］介绍了异丙胺的各种分离方法。

(3) 腈加氢生产胺 腈经催化加氢可得到相应的伯仲、叔胺 RCH_2NH_2，$(RCH_2)_2NH$，$(RCH_2)_3N$。

腈加氢过程可用贵金属催化剂，如铂、铑、钯等，也可用非贵金属催化剂，如镍、钴和铁等。采用贵金属催化剂，反应在液相进行，反应条件比较缓和，温度 20～100℃，压力 1.0～2.5MPa。当采用镍催化剂时需在 150℃，0.1～0.5MPa，气相[22～24,5]。当以丙腈为原料，已烷为溶剂，铑-碳催化剂，反应温度 75℃、压力 450kPa (65psia)，停留时间 30min，丙腈转化率为 99%，生成二正丙胺的选择性为 86.5%。

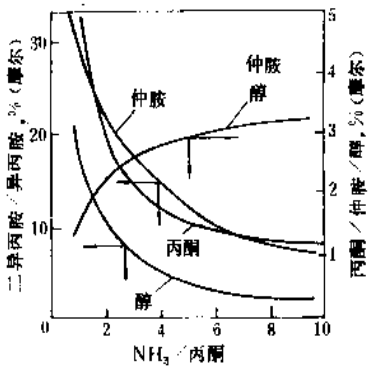


图 3 氨比对反应平衡组成的影响
反应条件为：温度＝160℃；压力＝0.1MPa；
丙酮：氢＝1：6（摩尔）

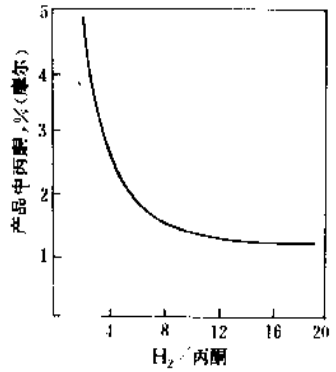


图 4 氢比对反应平衡组成的影响
反应条件：温度＝100℃；压力＝0.1MPa；
丙酮：氨＝1：4（摩尔）

(4) 由卤代烃生产胺 卤代烃氨解生成胺盐，加入碱溶液而析出胺。该法虽然适用于多种低级脂肪胺的生产，但由于起始原料昂贵、过程有腐蚀性等原因，仅用来制造具有特殊医药等用途的胺，或小规模生产的胺，例如烯丙胺就是由氯丙烯和氨反应制得。

3.1.3. 产品规格及分析测试方法

工业上要求低级脂肪胺的产品纯度都在 98～99.5%以上，对杂质的要求，主要是指氨、水和其它胺的含量。胺含量的分析可采用酸滴定法，也可全部采用色谱法。一些主要低级脂肪胺的国外产品规格见表 3。

表 3　一些低级脂肪胺的国外产品规格[4]

产品名称	含量,%(重量)				
	伯胺	仲胺	叔胺	氨	水
甲胺					
无水甲胺	97.8	1.0(最大)	0.2(最大)		1.0(最大)
40%水溶液	40.0	0.4(最大)	0.08(最大)		
60%水溶液	60.0	0.6(最大)	0.12(最大)		
二甲胺					
无水二甲胺	0.1(最大)	99.0(最低)	0.4(最大)		0.5(最大)
40%水溶液	0.04(最大)	40(最低)	0.16(最大)		
60%水溶液	0.06(最大)	60(最低)	0.24(最大)		
三甲胺					
无水三甲胺	0.1(最大)	0.1(最大)	98.8(最低)		1.0(最大)
25%水溶液	0.025(最大)	0.025(最大)	25.0(最低)		
40%水溶液	0.04(最大)	0.04(最大)	40.0(最低)		
乙胺					
无水乙胺	99.0(最低)	0.2(最大)		0.3(最大)	0.5(最大)
70%水溶液	70.0(最低)	0.1(最大)		0.2(最大)	
二乙胺		98.5(最低)			0.3(最大)
三乙胺			99.0(最大)		0.2(最大)
正丙胺	98.0(最低)				0.2(最大)
二正丙胺		98.0(最低)			0.3(最大)
异丙胺	98.0(最低)	0.25(最大)		1.0(最大)	0.6(最大)
二异丙胺	0.3(最大)	98.0(最低)			1.0(最大)
正丁胺	98.0(最低)				0.5(最大)
二正丁胺		98.0(最低)			0.5(最大)
二异丁胺		98.0(最低)			0.5(最大)

3.1.4. 用途[4,6]

(1) 甲胺　医药和农药的中间体，由甲胺制造的农药有 1-萘基-*N*-甲基氨基甲酸酯杀虫剂，商品名“西维因”。*N*-甲基二硫代氨基甲酸酯杀菌剂，商品名为“威百亩”。此外还有“虫螨威”等。医药有 1，3-二甲基黄嘌呤，商品名称为“茶叶碱”等。除此以外还可制造显影剂米吐尔·埃伦 (Metol·Elon)，*N*-甲基吡咯烷酮，甲铵基硝酸盐，后者商品名为 Tovex，水胶体炸药。

(2) 二甲胺　医药、农药和有机化工产品的中间体。由二甲胺可以合成二甲基二硫代氨基甲酸锌杀菌剂，商品名“福美锌”。八甲基焦磷酰胺，商品名为“八甲磷”杀菌剂。医药有麻醉药“潘妥卡因”、“苯海拉明”等。化工产品有四甲基氨荒酰基硫化物，橡胶促进剂。1，1-二甲基肼，火箭推进剂，商品名称为 VDMH。Dowex 2 离子交换树脂。月桂基二甲胺及 TritonX-400 表面活性剂。二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺等。

(3) 三甲胺　三甲胺是制造胆碱、氯化胆碱的原料，后者是家禽饲料填加剂。此外还可制造 Amberlite IRA-400 离子交换树脂等。

(4) 乙胺　乙胺最重要的用途是合成三氮苯类除草剂，其中有“阿特拉津”(atrazine)、“莠灭净”(ametryne)、“草净津”(cyanazine)、“西玛津”(simazine)等。

(5) 二乙胺　主要生产二乙基二硫代氨基甲酸锌，用作橡胶硫化促进剂，简称促进剂 ZDC 和二硫化四乙基秋兰姆 (简称 TETD，既可作橡胶硫化剂、硫化促进剂，又

是一种醇的处理剂。此外还可生产乙胺基乙醇，有机中间体，也可作为缓蚀剂。

(6) 三乙胺　和磷酸反应生成磷酸三乙胺，是一种缓蚀剂，也用于生产盘尼西林的萃取剂。

(7) 异丙胺　是生产三氮苯类农药的又一种原料，例如“阿特拉津”、“莠灭净”、“扑灭津”(Prozine)、“扑灭通”(Prometon)、“杀草净”(dipropetryn)，“克线磷”(nemacur)等。

(8) 二异丙胺　可合成“野麦畏”(triallte)，除草剂。此外还可合成肝乐、维丙胺、心得宁等医药。

(9) 二正丙胺　合成氟乐灵(trifluralin)，该除草剂在美国的商品名为“Treflan”，主要用于大豆、花生种植田除草。

(10) 二异丁胺　主要用来合成除草剂“苏达灭”(butylate)。

(11) 叔丁胺　生产医药利福平及橡胶促进剂、染料着色剂、杀菌剂等。

(12) 正丁胺　可生产增塑剂、医药抗糖尿病药的中间体。

(13) 二正丁胺　可生产防腐剂、浮选剂、切削油、杀虫剂等。

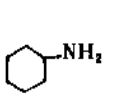
3.2. 环烷基胺

环烷基胺中最重要的一类是带有环己基的胺，主要物理性质见表4[3]。

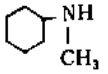
表4　主要环烷基胺的物理性质

名　称	环己胺	*N*-甲基环己胺	*N*,*N*-二甲基环己胺	*N*-乙基环己胺	二环己基胺	*N*-甲基二环己胺	2,2-二(4-氨基)环己基丙烷	环辛胺	环十二烷基胺
结构式①	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	
CAS登录号	[108-91-8]	[100 60-7]	[98-94-2]	[5459-93-8]	[101-83-7]	[7560-83-0]	[3377-24-0]	[5452-37-9]	[1502-03-0]
沸点,(101.3 kPa),℃	134.5	150	159	165	256	275	155～160	80 (1.3kPa)	95～96 (0.25kPa)
熔点,℃	−17.8	−9	−50	−43			51～53		31～32
相对密度 d_4^{25}	0.8647	0.8533	0.8467	0.846	0.9904	0.9207	0.99		
折射率 n_D^{20}	1.4592	1.4530	1.4522	1.4525	1.4852	1.4881			1.4849 ($n_D^{32.5}$)
闪点,℃	26.5	36.1	38.1	46	105	66			
着火点,℃	265	255	200	245	240				

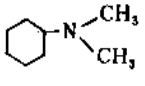
① 各环烷基胺结构式如下：



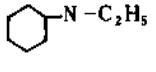
(1)



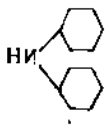
(2)



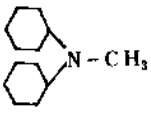
(3)



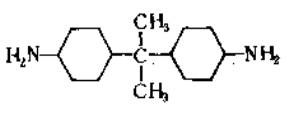
(4)



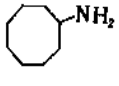
(5)



(6)



(7)



(8)

环己胺的制造方法很多，硝基苯或苯胺催化加氢可得到环己胺，可以采用镍、钴等催化剂，也可以采用铂、钯等贵金属催化剂，环己胺的收率和选择性均较高[25~30]。反应在温度约200℃及20MPa压力下进行。也可以环己酮、环己醇及苯酚为原料，采用镍、钴、铑为催化剂，通过氢氨化反应制造，条件较上缓和，也可得到较高收率的环己胺[33~41]。环己胺工业品的纯度为99.5%，工业上环己胺的应用主要以盐及酰胺的形式。例如由环己胺生产的苯并噻唑-2-硫酸环己酰胺用作橡胶硫化促进剂，此外环己胺还用来制取脱硫剂、乳化剂、防腐剂、抗静电剂、杀菌剂、杀虫剂、石油添加剂及染料中间体。在环烷基胺中，环己胺产量最大，用途最广，美国环己胺的年产量约4000t[3,4,6]。

N-甲基环己胺可采用甲苯胺以镍催化剂催化加氢法制造[42]，也可以环己酮和甲胺化催化加氢条件下制造[43]，此外还可以采用环己胺和甲醇在铜、锌或铜-钙催化剂作用下制造[44]。*N*-甲基环己胺主要用作橡胶硫化促进剂。

N，*N*-二甲基环己胺可通过二甲基苯胺在180℃、6MPa下加氢得到[45,46]，也可通过环己酮和二甲胺在加氢条件下制造[45,47]。主要用途是作为生产聚氨基甲酸酯的催化剂。

表5 高级脂肪胺的商品名称

名　　称	CAS登录号	商　品　名　称（生产公司）
伯胺		
辛胺	[111-86-4]	Armeen 8D (Armak)
癸胺	[2016-57-1]	Armeen 100 (Armak)
十二烷胺	[124-22-1]	Adogen 163D (Sherex), Alamine 4D (Henkel), Armeen12D (Armak), Jetamine 12 (Jetco).
十四烷胺	[2016-42-4]	Aramine 5D (Henkel), Armeen 14D (Armak)
十六烷胺	[143-27-1]	Aramine 6D (Hekel), Armeen16D (Armak), Kemamine P-880 (Humko)
十八烷胺	[124-30-2]	Adogen 142D (Sherex), Alamine7D (Henkel), Armeen 18D (Armak), Kamamine P-990D (Humko), Jetamine 18D (Jetco).
椰子油胺	[61788-46-3]	Adogen 17D (Sherex), Alamines 21D (Henkel), Armeen CD (Armak)
牛脂胺	[61790-33-8]	Adogen 17D (Sherex), Alamines 26D (Henkel), Armeen T (Armak)
加氢牛脂胺	[61788-45-2]	Adogen 140D (Sherex), Alamine H26D (Henkel), Armeen HT (Armak)
油胺	[112-90-3]	Armeen O (Armak)
大豆油胺	[61790-18-9]	Armeen S (Armak)
仲胺		
二辛胺	[1120-48-5]	Armeen 2-8 (Armak)
二癸胺	[1120-49-6]	Armeen 2-10 (Armak)
二（十二烷基）胺	[3007-31-6]	Alamine 204 (Henkel)
二（十六烷基）胺	[16724-63-3]	Alamine 206 (Henkel)
二（十八烷基）胺	[112-99-2]	Alamine 207 (Henkel)
二（椰子油胺）	[61789-76-2]	Adogen 260 (Sherex), Alamine 221 (Henkel), Armeen 2C (Armak), Kemamine S—650 (Humko)
二加氢牛脂胺	[61789-79-5]	Adogen 240 (Sherex), Alamine H226 (Henkel), Armeen 2HT (Armak)
二大豆油胺		Armeen 25 (Armak)
叔胺		
三辛胺	[1116-76-3]	Alamine 336 (Henkel), Adogen363 (Sherex)
三（十二烷基）胺	[102-87-4]	Alamine 304 (Henkel)
N-甲基二加氢牛脂胺	[61788-63-4]	Armeen M2HT (Armak)
N，*N*-二甲基十二烷基胺	[112-18-5]	Armeen DM12D (Armak), Kemamine T6702D (Humko), Onamine 12 (Onyx)
N，*N*-二甲基十四烷胺	[112-75-4]	Armeen DM 14D (Armak), Barlene 14S (Lonza), Jetamine T—14D (Jetco)

续表

名　　称	CAS登录号	商 品 名 称（生产公司）
N，*N*-二甲基十六烷胺	[112-69-6]	Armeen DM16D (Armak)，Kemamine T8702D (Humko)，Jetamine T—100 (Jetco)，Onamine 16 (Onyx)
N，*N*-二甲基十八烷胺	[124-28-7]	Armeen DM18D (Armak)，Adogen 324D (Sherex)，Barlene 18 (Lonza)，Kemamine T9902D (Humko)
N，*N*-二甲基椰子油胺	[61788-93-0]	Armeen DMCD (Armak)，Kemamine T6502D (Humko)，Jetamine TCD (Jetco)
N，*N*-二甲基大豆油胺	[61788 91-8]	Armeen DMSD (Armak)，Kemamine T9972D (Humko)，Jetamine T-SD (Jetco)
N，*N*-二甲基加氢牛脂胺	[61788-95-2]	Armeen DMHTD (Armak)，Adogen 345D (Sherex)，Kemamine T9702D (Humko)
N-十八烷基-1，3-丙二胺	[7173 62-8]	Duomeen O (Armak)
N-椰子油 1，3 丙二胺	[61791-63-7]	Diam 21 (Henkel)，Duomeen (Armak)，Duomeen CD (Armak)
N-牛脂-1，5-丙二胺	[61791 55-7]	Dram26 (Henkel)，Duomeen 7 (Armak)
N-大豆油-1，3-丙二胺	[61791-67-1]	Duomeen S (Armak)，Kemamine D-997 (Humko)

N-乙基环己胺通过乙基苯胺催化加氢制造[45,46]，也可通过环己酮和乙胺反应制造[43]。主要用作制造除草剂草灭特（Stauffer）的起始原料。

二环己胺是生产环己胺的副产品[48,49]。还可采用钯-碳催化剂存在下环己酮和环己胺加氢反应以及苯酚和苯胺反应以高收率得到二环己胺[50~53]。二环己胺是有机中间体，可用作制取染料、橡胶促进剂、杀虫剂、防腐剂、气相缓蚀剂及燃料抗氧剂的原料。

N-甲基二环己胺通过二环己胺与硫酸二甲酯进行甲基化反应制造，其用途类似于其它环己胺。

2，2-二（4-氨基）环己基丙烷可通过双酚 A 进行胺化反应得到，反应可在压力下液相进行，产品收率可为理论量的 90%，所用的催化剂有钌或钴、锰及磷酸，所得产品为三种立体异构体的混合物[54,55]。

环辛胺可通过环辛酮进行催化氢氨化反应制造[56]，也可通过环辛醇与氢氰酸反应[57]，环辛酮肟与钠和醇反应[58]及环辛烯和氢氰酸反应来制造[59,60]。是取代脲类除草剂的组成部分。

环十二烷基胺是通过环十二烷基酮肟钠及醇还原制造[61]，也可通过硝基环十二烷加氢还原的方法生产[62]。它与环氧丙烷反应可得到杀菌剂 Badilin。

3.3. 高级脂肪胺

高级脂肪胺为含碳原子数八到二十四链长的烷基脂肪胺，也分伯胺、仲胺和叔胺。这些胺大多数由天然脂肪酸生产，工业品多为混合物，其命名常以原天然物而命名例如椰子油胺、牛脂胺、油胺、大豆油胺等，有的也采用系统命名，如十二烷胺、十八烷胺等，更多的是采用商品名。一些高级脂肪胺的商品名称见表 5[65~67]。

高级脂肪胺的工业生产始于 1940 年[63]，主要以天然的脂肪酸和天然油脂生产。70 年代以来开发成功了以 α-烯烃等原料合成高级脂肪胺的生产方法。1985 年世界高级脂肪胺的年产量为 350kt，预计到 1990 年将增长到 425kt。表 6 给出世界高级脂肪胺的产量。

表 6 世界高级脂肪胺产量

地　　区	1985 年 10kt/a	年增长率，%	1990 年，10kt/a（预计）
西欧	12.5	2.3	14.0
美洲	15	3.2	17.5
亚洲	5	7	7
其它地区	2.5	9.9	4.0
总计	35	4	42.5

高级脂肪胺主要是作为生产纺织品的柔软剂、矿物浮选剂、沥青乳化剂、缓蚀剂、杀菌剂、染色剂、抗静电剂等的原料。

表 7　高级脂肪胺的物理性质[3,66,69]

名　称	分子式	分子量	熔　点 ℃	沸　点 ℃	闪　点 ℃	密　度 g/cm³	盐酸盐分解温度,℃	醋酸盐熔点,℃
纯伯胺								
辛　胺	$C_8H_{17}NH_2$	129.25	0.1 −1～−5② −1②	180 175～177① 188②	62①	0.782① 0.7819②	198	
癸　胺	$C_{10}H_{21}NH_2$	157.30	15.9 12～14① 17②	221.8 216～218① 220.5②	85①	0.787①	194	
十二烷胺	$C_{12}H_{25}NH_2$	185.35	28.2 28～30①	259.1 247～249①	>112①		179～181	56～56.3
十四烷胺	$C_{14}H_{29}NH_2$	213.41	38.0 40～42①	292.3			150～167	66～66.8
十六烷胺	$C_{16}H_{33}NH_2$	241.46	46.0 40～42①	321.9 330①	140①		148～166	74～74.2
十八烷胺	$C_{18}H_{37}NH_2$	269.52	53.1	248.5	148①	0.777	158～161	79.8～80.0
二十烷胺	$C_{20}H_{41}NH_2$	297.57	59.5	372.5			151～154	85.0～85.2
二十二烷胺	$C_{22}H_{45}NH_2$	325.63	65.3					
工业伯胺混合物								
椰子油胺			12～17	130～227				～50
油　胺				200～210				
牛脂胺			32～40	200～210				～50
氢化牛脂胺			48～50					～60
大豆油胺			27～30					

注：1. 纯化合物沸点系为 101.3kPa 压力下，混合物沸点系在 3.6kPa 下的沸点。

2. 闪点为闭杯法。

3. 密度系在室温下的密度。

4. ①引自文献 [68]，②引自文献 [69]，其余出自文献 [3]。

表 8　高级脂肪仲胺和叔胺的物理性质[3,68]

名　称	化 学 式	分 子 量	熔　点 ℃	沸点(压力,kPa) ℃	闪　点 ℃
仲　胺					
二辛胺	$(C_8H_{17})_2NH$	241.46	14.6① (α)　(β) 14.8　26.5	296(101.3)	>112①
二癸胺	$(C_{10}H_{21})_2NH$	297.57	13.6　41.4	152(133)	
二(十二烷基)胺	$(C_{12}H_{25})_2NH$	353.68	47.2　51.0	183(133)	
二(十四烷基)胺	$(C_{14}H_{29})_2NH$	409.79	58.1　58.8	209(133)	
二(十六烷基)胺	$(C_{16}H_{33})_2NH$	465.90	67.0	231(133)	
二(十八烷基)胺	$(C_{18}H_{37})_2NH$	522.01	74.7	250(133)	
二椰子油胺			40～47		
二(氢化牛脂胺)			60～65		
叔　胺					
N-甲基二(十八烷)胺	$(C_{18}H_{37})_2NCH_3$	536.03	40	252～259(6.7)	
N,*N*-二甲基十二烷胺	$(C_{12}H_{25})N(CH_3)_2$	213.41	−20.5	135(1333)	
N,*N*-二甲基(十八烷)胺	$(C_{18}H_{37})N(CH_3)_2$	287.49	22.5	202(1333)	

① 引自文献[68]。

3.3.1. 物理性质

高级脂肪胺的物理性质见表7，表8。在室温下，它们大部分呈固体。含碳数较少的高级脂肪胺可溶于水，但溶解度有限，有的高级脂肪胺可溶于有机溶剂，见表9。

表9 高级脂肪胺在异丙醇和环己烷中的溶解度，g/100ml（30℃）

名　称	异丙醇	环己烷
伯　胺		
十二烷胺	∞	∞
十四烷胺	458	216
十六烷胺	169	64.8
十八烷胺	86	27.9
仲　胺		
二辛胺	∞	∞
二(十二烷基)胺	55	27.5
二(十八烷基)胺	1.2(50℃)	2.1(40℃)
叔　胺		
三辛胺	∞	∞
三(十二烷基)胺	23.9	∞
三(十八烷基)胺		36.4

此外，在文献[70,71]列出了C_1～C_{22}，C_{12}～C_{28}胺类的各种物性。高级脂肪胺及其衍生物熔点和含碳原子数的关系如图5[4]。

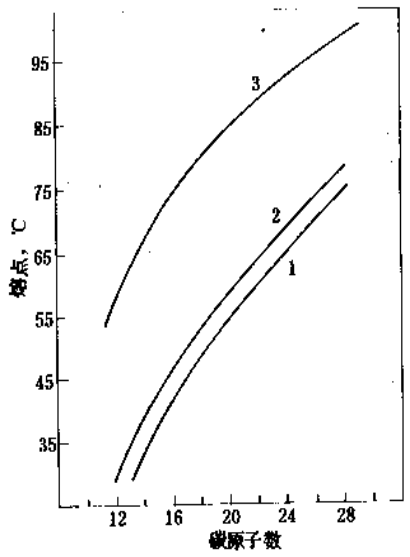


图5 高级脂肪胺及其衍生物的熔点和含碳原子数关系

1—奇数碳链胺；2—偶数碳链胺；3—奇数碳链和偶数碳链胺的醋酸盐

3.3.2. 生产方法

高级脂肪胺可由天然脂肪、油脂来制造，也可由其它原料合成的方法生产。

(1)由脂肪腈生产　脂肪腈是生产高级脂肪胺的重要原料。脂肪腈的生产方法是由天然油脂经水解得到脂肪酸，再由脂肪酸与氨在脱水催化剂存在下于280～360℃经液相或气相反应而制得。所用催化剂可为Al_2O_3、ZnO、Mn或Co的盐。脂肪腈催化加氢得到高级脂肪胺。根据反应条件的不同，脂肪腈可生成伯、仲、叔三种高级脂肪胺。

$$RCN + 2H_2 \longrightarrow RCH_2NH_2$$

$$2RCN + 4H_2 \longrightarrow (RCH_2)_2NH + NH_3$$

$$3RCN + 6H_2 \longrightarrow (RCH_2)_3N + 2NH_3$$

脂肪腈催化加氢制高级脂肪胺所用催化剂为镍、钴、铜等，可以采用雷尼镍、雷尼钴，也可以采用载体型的。为了得到不饱和的高级脂肪胺可以采用雷尼钴及亚铬酸铜为催化剂。一般反应温度为120～180℃、压力为1～4MPa，液相，固体催化剂，催化剂用量0.5～1%，可以间歇进行，也可采用连续法[72～74]。为了减少副产物的生成，便于分离，可改变反应条件。为了抑制仲胺的生成，可以加入氨、碱或金属皂等，可提高伯胺的选择性，抑止不希望的加氢副产物的生成。例如以椰子油脂肪腈为原料，雷尼镍为催化剂进行加氢，在氨和水共存下可得到96%的伯胺。如果采用较高的温度及压力，即160～210℃，5～20MPa，并连续地将反应生成的胺由反应器中移去，则有利于仲胺的生成，无论饱和及不饱和仲胺均可得到90%以上的产率[75,76]。

对称的三烷基高级脂肪胺也可采用脂肪腈为原料生产，但需经亚胺。RCH=NH、席夫碱、RCH=N-CH_3在载体镍催化剂存在下，于230℃及0.7MPa条件下，用氢雾化原料的方法生产[77]。不对称叔胺，特别是氮原子上带有甲基的高级脂肪叔胺的生产，可以由脂肪腈和二甲胺为原料进行生产[78]。也可以由伯或仲高级脂肪胺与甲醛、甲酸通过Leuckart反应得到[6,79,80]。可以采用雷尼镍为催化剂，伯胺与甲醛在氢气流下进行还原甲基化反应得到*N*,*N*-二甲基高级脂肪叔胺。

$$RNH_2 + 2HCHO + 2H_2 \longrightarrow RN(CH_3)_2 + 2H_2O$$

反应温度为120～130℃、压力1～1.5MPa。当采用仲高级脂肪胺时可得到*N*-甲基高级脂肪叔胺。添加醋酸和磷酸进行反应可抑制副反应，提高叔胺的收率。近年来，采用有载体的贵金属催化剂叔胺收率可大于99.5%[81,82]。

(2) 由高级脂肪醇及羰基化物生产　高级脂肪醇在雷尼镍催化剂存在下进行氢氨化反应可以得到高级脂肪胺，一般在常压到0.7MPa低压下，反应温度90～190℃。

由于相同碳原子数的醇和胺分离困难，一般均要求醇的转化率接近100%。如果连续地将反应生成的水除去，则反应有利于仲胺及叔胺的生成[83~86]。也可以采用醛为原料进行类似的反应制造高级脂肪胺[87]。也可以醇或醛为起始原料和甲胺或二甲胺反应制造不对称的*N*-甲基及*N*,*N*-二甲基高级脂肪仲胺及叔胺[88~92]。例如采用雷尼镍和碳酸钠为催化剂，由硬脂醇和氨可生成二-十八烷基胺，其收率可达95%以上。日本花王石碱公司开发了铜-镍-钡胶体催化剂可在常压、低温（180~200℃）下、高选择性地（约97%）进行胺化反应。但这种催化剂的缺点是稳定性差不易保存，回收困难，后来该公司对这种催化剂进行了改进，采用载体铜-镍固体催化剂，使脂肪醇在比较缓和的条件下与二甲胺合成二甲基烷基高级叔胺，选择性在97%以上，转化率在99%以上。催化剂的Cu/Ni比为4∶1最佳，镍多则易起副反应，生成甲胺及三甲胺、二烷基甲胺。由这种催化剂可在工业上制造多种分子结构的叔胺。例如椰子油基、辛基、癸基、月桂基、十四烷基、十六烷基、硬脂酰基等构成的*N*,*N*-二烷基甲胺。

也可采用高级脂肪醇先在氯化锌、亚硫酰氯、五氯化磷或三氯化磷存在下生成氯代烷烃，然后再与二甲胺在强碱作用下得到高收率的*N*,*N*-二甲基烷基胺。由于经过两步反应，两步蒸馏，总收率仅有80%[93~95]。也可采用高级脂肪醇制成硫酸衍生物，再与二甲胺反应制造*N*,*N*-二甲基烷基胺的生产方法，这种方法的优点是副反应少，产品杂质含量低。

(3) 由α-烯烃生产　1977年Ethyl公司由α-烯烃制造*N*,*N*-二甲基烷胺，规模为9000t/a，主要反应为[96]

$$RCH=CH_2+HBr \xrightarrow{过氧化物} RCH_2CH_2Br$$

$$RCH_2CH_2Br+(CH_3)_2NH \longrightarrow RCH_2CH_2N(CH_3)_2 \cdot HBr$$

用碱中和即得到叔胺及氢溴酸盐，过氧化物可采用臭氧。在氢甲酰化条件下烯烃和甲胺可以生成*N*,*N*-二甲基烷胺，采用贵金属催化剂，也可采用Co和Ni催化剂[98~99]。高级α-烯烃在浓硫酸与含水氰化氢作用下与氢氰酸或乙腈反应得到中间体α-酰氨基烷烃，再加氢可得到带侧链的伯胺（β-胺）[100~102]。

(4) 其它方法　高级烷烃的硝基化合物在铂-炭催化剂存在下，于温度为190℃、压力为3.9MPa条件下催化加氢可得到带侧链的伯胺，其收率可达93%[103]。氯代高级烷烃与二甲胺反应可得到*N*,*N*-二甲基烷胺，产率可达65%[104]。脂肪酸、脂肪酸甘油酯、脂肪酸甲酯在氨、氢存在下可转化成腈，并进一步生成胺，其采用Ni、Ni-Co、锌的羧酸盐等催化剂，反应条件温度为220~300℃，压力为20~40MPa[105~108]。此外高级伯酰胺经氯酰胺霍夫曼重排也可得到伯胺[109]。

3.3.3.　产品规格及分析测试方法

高级脂肪胺是碱性化合物，因此可采用酸滴定法确定胺含量。一般采用异丙醇作溶剂，终点采用比色法或电位滴定法。工业混合高级脂肪胺含有效组分高达90%以上，采用分段滴定以确定其伯、仲、叔三种胺的含量。首先确定总胺量，然后用水杨醛除去伯胺，用苯基异硫氰酸酯或醋酸除伯胺和仲胺，再用酸滴定即为叔胺的含量。高级脂肪胺的链长分布和烃含量可用色谱法，腈和酰胺杂质用红外光谱法。近年来NMR光谱学用于在游离胺存在下的季胺盐化合物，以确定混合物中伯、仲胺和叔胺的相对含量[110~116]。ASTM高级脂肪胺的标准测试方法如下[117]：

D2072　脂肪族含氮化合物（高级脂肪伯胺、二胺和酰氨基胺、二烷基仲胺、季铵氯化物）中含水量的标准试验方法。

D7073　用仲裁电位滴定法测定高级脂肪胺总胺、伯胺、仲胺和叔胺值的标准试验方法。

D2074　用交替指示剂法测定高级脂肪胺总胺、伯胺、仲胺、叔胺值的标准试验方法。

D2075-66　高级脂肪胺、酰氨基胺和二胺的碘值的标准试验方法。

D2082-82　高级脂肪胺含氮化合物中非胺百分数测定方法。

D2083-66　高级脂肪胺中伯胺、仲胺、叔胺百分数标准计算方法。

高级脂肪胺随生产厂家不同而有不同的组成及规格，表10给出日本花王石碱公司高级脂肪胺产品的组成及性能。表11列出部分高级脂肪伯胺的混合物组成。

表10　花王石碱公司高级脂肪胺的组成及性能[118]

名　称	外　观	色度(APHA)	胺值	水分%	凝固点℃	碳组成(大致),%					
						C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}
伯胺											
辛胺	无色透明液体	<50	415~435	<1	-5~-1	97	2				
十二烷胺	无色液体或固体	<50	295~305	<0.5	23~27		1	95	4		
椰子油胺	无色液体或固体	<50	275~295	<0.5	16~19	5	6	52	19	10	8
十八烷胺	白色固体也呈鳞片	<50	211~221	<0.5	41~46						
油胺	淡黄色液体，冬季凝固	<150	210~220	<0.5	碘值<75						

续表

名　称	外　观	色度(APHA)	胺值	水分%	凝固点℃	碳组成(大致),%					
						C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}
牛脂胺	淡黄色固体	<150	210～220	<0.5	30～38						
仲胺											
二十八烷胺	淡黄色固体也呈鳞片	<180	109～119	<0.5	熔点 65～70						
叔胺											
N,*N*-二甲基辛胺	无色透明液体	<30	338～358	<0.3		>95 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基癸胺	无色透明液体	<30	286～306	<0.3		>95 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基癸胺	无色透明液体	<30	286～305	<0.2		6～12 78～86 6～12 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基十二胺	无色透明液体	<30	233～253	0.2		>95 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基十二胺	无色透明液体	<30	246～266	0.2		54～62 32～38 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基十二胺	无色透明液体	<30	234～254	0.2		59～67 27～33 15～9 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基椰子油胺	无色透明液体	<30	230～250	<0.2		4～12 2～10 45～55 14～24 5～13 4～12 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基十四烷胺	无色透明液体	<30	217～237	<0.2		>93 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基十四烷胺	无色透明液体	<30	226～246	<0.2		36～44 46～54 7～13 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基十六烷胺	无色透明液体	<30	197～217	0.2		C_8～C_{12} <3 3～9 67～81 16～24 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基十八烷胺	无色透明液体	<30	177～197	<0.2		>90 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基十八烷胺	无色透明液体	<30	183～197	<0.2		C_{12}～C_{14}<5 13～21 75～85 (叔胺>95%,伯、仲胺<0.3%)					
N,*N*-二甲基油胺	黄褐色至茶褐色透明液体	加纳尔色度<*B*	155～175	<1.0							
三辛胺	淡黄色液体	<120	>135	<0.5							
二胺											
十二烷基丙二胺	淡黄色鳞片	<3	>325	<1	熔点 40～50 碘值						
半硬化牛脂二胺	黄褐色固体夏季易软化	<13	>325	<1	>35						
椰子油二胺	淡黄色固体夏季液化	<10	>390	<1	熔点 17～23						

表 11　高级脂肪伯胺混合物的组成[3]

胺名称	烷基链中的碳原子数,%(重量)												
	饱和烷基									不饱和烷基			
	6	8	10	12	14	15	16	17	18	14′①	16′	18′	18″②
椰子油胺	0.5	8	7	50	18		8		1.5			6.1	1
氢化牛脂胺				1	4	0.5	30	1.5	60	0.5	0.5	2	
牛脂胺				1	3	0.5	29	1	23	1	3	37	1.5
油胺				0.5	3.5	0.5	4	1	5	1.5	5	76	3
大豆油胺				0.5	1		16		15		1	49.5	13

① ′ 表示一个双键；② ″ 表示两个双键。

3.3.4. 用 途[3,4,119,122]

高级脂肪胺的用途非常广泛，虽然也可直接应用，但多数应用均以季铵盐的形式出现，例如醋酸盐、盐酸盐或者其它形式的衍生物。由高级脂肪胺可以生产阳离子表面活性剂，最大的用途是作为纤维的洗涤剂和柔软剂。抗静电剂，纤维表面一般带负电，它可通过湿洗或干洗的方法，使纤维表面带0.1～0.2%的高级脂肪胺的季铵盐，例如二硬化牛脂烷基二甲基氯化铵，使纤维织物表面有柔软感和抗静电的作用。此外在纺织工业中高级脂肪胺还可用作染色助剂、湿润剂和防水剂，纺丝助溶剂等。

高级脂肪胺可用作乳化剂和矿物浮选剂。在道路沥青中用作乳化剂、加强剂和硬化剂，可用于新建的高质量沥青公路，硬化速度快，短时间即可通车。高级脂肪胺作为矿物浮选剂可以提高矿物的品位，例如在钾矿中氯化钾和氯化钠是伴生的，利用高级脂肪胺亲氯化钾的性能而将其富集。还可用于磷酸盐、长石、云母以及铁矿的浮选过程，高级脂肪胺的碳链越长效果越明显。高级脂肪胺用作防结块剂，防止化肥等结块，使其使用粒度均匀。高级脂肪胺的季铵盐还可用作杀菌剂，它能吸附在微生物的细胞壁上并干扰微生物的新陈代谢过程，因此可抑制其生长并杀死它[123]。

高级脂肪胺可用作缓蚀剂。阳离子氨基粘附在金属表面可防止有腐蚀性的液体或气体浸蚀金属，常用伯胺及*N*-烷基-1,3-丙二胺。在塑料工业中可用作乳化稳定剂、脱模剂、抗静电剂、颜色分散剂和挤水剂，在橡胶工业中可用作抗氧剂及硫化促进剂，用作聚氨酯催化剂。在石油工业中用作汽油、燃料油及润滑油的添加剂等。高级脂肪胺的许多新用途正在研制和开发之中，其用途分配见表12，表13。

表12　1985年世界高级脂肪胺用途分配[120]

用　途	%	用　途	%
洗涤剂、柔软剂	43	消毒剂	12
浮选剂、防结块剂	12	筑路业	10
纺织纤维工业	8	染料、颜料	3
石油工业	4	其它	8

表13　不同国家和地区高级脂肪胺的用途分配，kt/a[3,121]

用　途	西　欧 1982	美国和加拿大 1982	日本 1980
纤维织物柔软剂	74	42	10
石油添加剂	6	20	1
有机合成中间体	14	15	
沥青添加剂	8	11	1
矿物浮选剂等	10	9	
其　它	18	16	16
总　计	130	113	28

3.4. 二胺与多胺

3.4.1. 物理性质[3]

分子中含有两个或两个以上氨基的链烷基脂肪胺分别称为二胺与多胺，其中最重要的是亚乙基胺类。二胺的物理性质见表14，多胺的物理性质见表15。

表14　一些重要二胺的物理性质

名　称	结　构　式	沸点，℃	熔点，℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
乙二胺	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	117	10.9	0.8966	1.4571
1,2-丙二胺	$H_2NCH_2CH(NH_2)CH_3$	120.5	−37.2	0.8584	
1,3-丙二胺	$H_2N(CH_2)_3NH_2$	139.7	−11.8	0.884	1.4600
1-氨基-3-甲胺基丙烷	$H_2N(CH_2)_3NHCH_3$	140～141		0.852	
1-氨基-3-二甲胺基丙烷	$H_2N(CH_2)_3N(CH_3)_2$	135	<−60	0.817	1.4355
1-氨基-3-二乙胺基丙烷	$H_2N(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$	169	<−50	0.829	1.4424
1-氨基-3-环己胺基丙烷	$H_2N(CH_2)_3NHC_6H_{11}$	113(1.3kPa)	−16	0.9154	1.4810
1,3-丁二胺	$H_2N(CH_2)_2CH(NH_2)CH_3$				
1,4-丁二胺	$H_2N(CH_2)_4NH_2$	158～159	27～28	0.877	1.4569
1,5-戊二胺	$H_2N(CH_2)_5NH_2$	178～180	9	0.867	1.4561
3-二甲胺基丙胺	$(CH_3)_2N(CH_2)_3NH_2$	123	−70	0.8100	1.4328
1-二乙胺基-4-氨基戊烷	$(C_2H_5)_2N(CH_2)_3CH(NH_2)CH_3$	191		0.821	
1,8-辛二胺	$H_2N(CH_2)_8NH_2$	122～123(2.4kPa)	52～53		
1,10-癸二胺	$H_2N(CH_2)_{10}NH_2$	140(1.6kPa)	61～62		
1,12-十二烷二胺	$H_2N(CH_2)_{12}NH_2$	162～164	66～67		

表 15　一些多胺的物理性质

名　称	结 构 式	沸点，℃	熔点，℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
二亚乙基三胺	$(H_2NCH_2CH_2)_2NH$	207	−39	0.9542	1.4859
三亚乙基四胺	$H_2N(CH_2CH_2NH)_2CH_2CH_2NH_2$	277	−35	0.9819	1.4986
四亚乙基五胺	$H_2N(CH_2CH_2NH)_3CH_2CH_2NH_2$	340		0.9980	1.5076
二亚丙基三胺	$H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$	238	−15.1	0.9290	1.4821
N-甲基二亚丙基三胺	$H_2N(CH_2)_3N(CH_3)(CH_2)_3NH_2$	107	−32	0.9040	1.4732
3-(2 氨乙基)氨基丙胺	$H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3NH_2$	80(0.3kPa)	−10		
N,*N*′-二(3-氨丙基)-1,2-乙二胺	$H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH_2$	170(0.3kPa)	−1.5		

二胺和多胺大多为无色液体，有氨味，多数能溶于水及有机溶剂。有的二胺和多胺易和水、醇等有机物形成共沸组成，给分离带来困难。

3.4.2.　生产方法

工业上有多种生产二胺的方法，但对多胺来说，除少数特殊结构的多胺需采用特殊的原料及方法外，多胺大多为生产二胺的副产。

(1) 由烷基氯化物生产　主要是烷基二氯化物，通过氨解得到二胺及多胺的盐酸盐，再用碱中和得到二胺及多胺混合物，蒸馏并结晶出无机盐即可得到产品二胺及多胺，最重要而典型的例子就是采用二氯乙烷和氨反应制亚乙基二胺类产品。其反应如下：

$$C_2H_4Cl_2+2NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2CH_2NH_2\cdot 2HCl$$
$$-88.76kJ/mol$$

$$H_2NC_2H_4NH_2\cdot 2HCl+2NaOH \longrightarrow H_2NC_2H_4NH_2+2NaCl+2H_2O$$
$$-106.76kJ/mol$$

$$2C_2H_4Cl_2+3NH_3 \longrightarrow H_2NC_2H_4NHC_2H_4NH_2\cdot 4HCl$$
$$-182.96kJ/mol$$

$$H_2NC_2H_4NHC_2H_4NH_2\cdot 4HCl+4NaOH \longrightarrow H_2NC_2H_4NHC_2H_4NH_2+4H_2O+4NaCl$$
$$-212.69kJ/mol$$

$$3C_2H_4Cl_2+4NH_3 \longrightarrow H_2N(C_2H_4NH)_2C_2H_4NH_2\cdot 6HCl$$
$$-285.12kJ/mol$$

$$H_2N(C_2H_4NH)_2C_2H_4NH_2\cdot 6HCl+6NaOH \longrightarrow H_2N(C_2H_4NH)_2C_2H_4NH_2+6H_2O+6NaCl$$
$$-319.03kJ/mol$$

$$4C_2H_4Cl_2+5NH_3 \longrightarrow H_2N(C_2H_4NH)_3C_2H_4NH_2\cdot 8HCl$$
$$-387.28kJ/mol$$

$$H_2N(C_2H_4NH)_3C_2H_4NH_2\cdot 8HCl+8NaOH \longrightarrow H_2N(C_2H_4NH)_3C_2H_4NH_2+8H_2O+8NaCl$$
$$-425.38kJ/mol$$

反应的热效应由生成热计算，除上述主反应外，还有少量的二氯乙烷生成氯乙烯：

$$C_2H_4Cl_2+NH_3 \longrightarrow C_2H_3Cl+NH_4Cl$$

一般，反应是在液相进行，无催化剂，氨大大过量。氨与二氯乙烷的摩尔比可由 2.6∶1 到 30∶1，氨一般以 50～65%（重量）的水溶液加入，反应温度 120～180℃，压力 2.0～2.5MPa。该反应速度较快，强烈放热。可以通过改变氨和二氯乙烷原料的比例，或使部分产品循环，来改变产品的组成分布。较高的氨比，较高的反应温度及较短的停留时间，有利于乙二胺的生成。当反应温度为 175℃，$NH_3:C_2H_4Cl_2=40.1/1$，停留时间 2.8min，乙二胺的收率可高达 90.9%（重量）。反之，尤其使部分生成的乙二胺进行循环则有利于生成多胺。

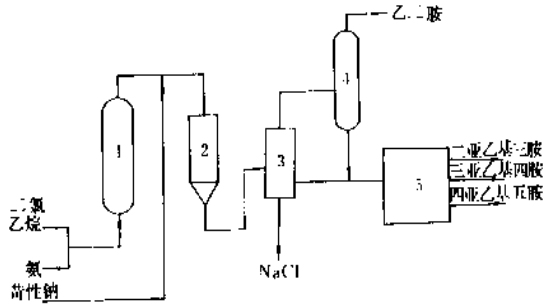


图 6　由二氯乙烷生产乙二胺工艺流程简图
1—反应器；2—中和器；3—结晶分离器；4—精制器；5—多胺分离器

反应产物用 NaOH 溶液中和，中和时的温度为 120～180℃，与此同时产品胺与水一起蒸出，氯化钠的淡浆析出，过滤后再蒸发，如此反复，甚至在真空下蒸发，直至将氨、乙二胺及多胺全部蒸出。蒸出的粗产品再经分离得到各种单一产品。二氯乙烷生产亚乙基二胺类是工业上采用较多、规模较大的生产方法。其最大优点是原料来源广，便宜，但装置投资大，能耗大，有大量的 NaCl 污染，过程腐蚀性严重。其工艺流程如图 6[124～136]。

其它的二胺与多胺也可以由相应的氯代烷烃来生产，但相应的氯代烷烃来源要容易，氨解反应易于进行，例如 1，4-丁二胺可由 1，4-二氯丁烷来制造，1，5-戊二胺可由 1，5-二氯戊烷制造[3,137]。

(2) 由链烷醇胺等生产　乙醇胺和氨、氢通过镍、钴

催化剂可生成乙二胺、二亚乙基三胺，主要副产物二亚乙基二胺（哌嗪）。反应条件为温度150～230℃，压力20MPa，乙醇胺的单程转化率约37%，乙二胺的总收率为74%，可以通过改变物料配比及反应条件来改变产品的组成分布。这种方法的最大优点是流程简单，无污染，投资少。缺点是原料乙醇胺价格昂贵，反应压力较高，副产哌嗪等。美国约有⅓产量的亚乙基胺类是由乙醇胺生产的，欧洲以乙醇胺为原料的装置还要多于美国[136～151]。其工艺流程如图7。其它二胺也可采用类似的方法由相应的醇胺生产，例如1,2-丙二胺可由氨基-2-丙醇和氨反应得到；1-二乙氨基-4-戊胺可由1-二乙氨基-4-戊醇和氨反应得到。同样也可从相应的腈、醛、酮制造，例如由丙烯腈与氨反应得到2-氨基丙腈及二氰乙基胺，再经钴、镍催化剂催化加氢得到1，3-丙二胺及2-氨基丙胺[152]。丁烯醛与氨和氢反应，采用镍催化剂可得到1,3-丁二胺，含6个碳以上的二胺可由相应的腈加氢制造，例如己二胺可由己二腈加氢得到[3]。

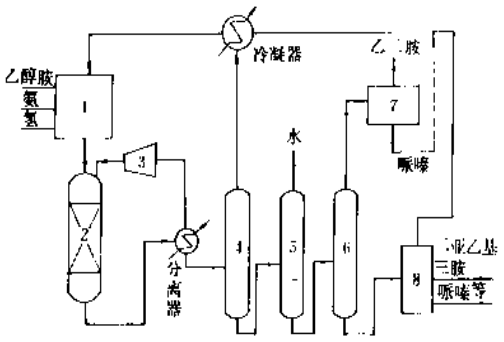


图7　由乙醇胺生产二亚乙基三胺流程图

1—蒸发器；2—反应器；3—循环气压缩机；4—蒸氨塔；5—脱水塔；6—乙二胺塔；7—净化系统；8—多胺分离系统

（3）由环氧化物生产　环氧化物与氨（胺）反应可得到链烷醇胺或羟胺，进一步与氨反应可得到二胺及多胺。美国UCC公司已建成由环氧乙烷和氨直接反应生产亚乙基胺类的装置[153]。同样环氧丙烷与氨反应也可得到1，2-丙二胺[154]。

3.4.3.　产品规格及分析测试方法

二胺和多胺的产品规格一般都要求纯度在99%以上，主要控制其它胺及水的含量，以氯代烃为原料生产的二胺及多胺，要控制氯化物及盐的含量。可采用酸滴定的方法或色谱方法分析[6,155]。日本东洋曹达工业公司亚乙基胺类质量规格见表16。

3.4.4.　用　途

二胺和多胺中产量最大，用途最广的是亚乙基胺类，其世界总产量约20多万吨，美国和欧洲各约占⅓多。乙二胺的主要用途是用作杀菌剂代森锌、代森锰、代森锰锌生产的原料，在美国其量约占乙二胺总消耗量（除去出口）的一半，其次是生产螯合剂，乙二胺四乙酸（EDTA）及其盐。第三大用途是生产纺织品整理剂，即氨乙基乙醇胺和二甲氧基亚乙基脲树脂，前者用作纤维织品的柔软剂，后者用作抗皱整理剂。此外还可用作溶剂、缓蚀剂、抗氧剂、水质稳定剂、制药等。二亚乙基三胺等多胺可用作溶剂、环氧树脂固化剂、纸张增强剂、润滑油添加剂、表面活性剂及聚酰胺树脂、制药的生产[3,6]。

1，2-丙二胺可用于选矿、金属钝化剂、作物保护剂、燃料和润滑油添加剂、染料、电镀和分析试剂。1，3-丙二胺是环氧树脂的组分。1-二乙胺基-4-氨基戊烷是生产抗疟药磷酸氯喹的中间体。3-二甲胺基丙胺是制取染料、离子交换树脂、环氧树脂固化剂和镀锌添加剂的中间体。

3.5.　环　胺

3.5.1.　物理性质

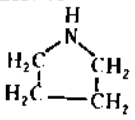
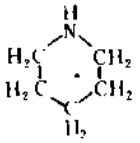
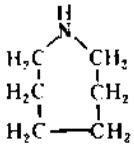
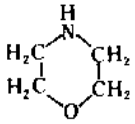
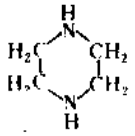
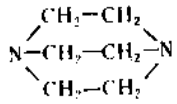
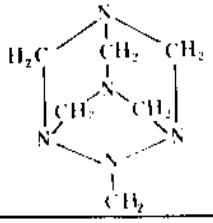
环胺多为仲胺，也可为叔胺，主要环胺的物理性质见表17。

表16　日本东洋曹达工业公司亚乙基胺类产品的质量规格

名　称	乙二胺	二亚乙基三胺	三亚乙基四胺	四亚乙基五胺	五亚乙基六胺
外观	透明、无悬浮物	透明、无悬浮物	透明、无悬浮物	透明、无悬浮物	透明、无悬浮物
色度（APHA）	<15	<20	<50	<5①	<10①
相对密度 d_{20}^{20}	0.897～0.910	0.950～0.955	0.979～0.984	0.993～1.003	1.000～1.031
蒸馏范围，℃					
初馏点	>115	>195	>260②	>310②	
干点	<119	<215	<290	<320③	
纯度，%	>99.0	>99.0			

① 加德纳比色值。② 馏出5%。③ 馏出50%。

表 17　主要环胺的物理性质

名　称	结 构 式	沸点，℃ (101.3kPa)	熔　点 ℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
吡咯烷		87～88	60	0.8576	1.4428
哌　啶		106.4	－10.5	0.8613	1.4532
六亚甲基亚胺		139		0.88	
吗　啉		128.2	3.1	1.007	1.4542
哌　嗪（二亚乙基二胺）		148	109.6		
三亚乙基二胺		174	159.8		
六亚甲基四胺（乌洛托品）			>270		

以上几种环胺均有氨味，可溶于水及多种有机溶剂，大多和水形成共沸组成[3]。

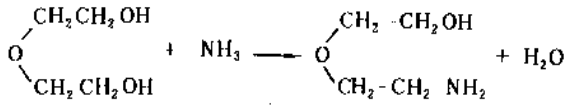
3.5.2.　生产方法

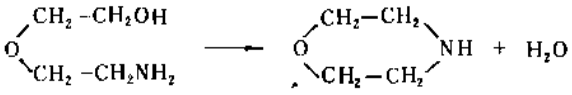
丁二醇和氨反应生成吡咯烷，催化剂为氧化铝-氧化铑，反应温度为300℃[156]，此外由四氢呋喃与氨反应也可得到[157]。1,5-戊二醇和氨反应可得到哌啶，反应温度为225～260℃，压力20MPa，采用钴催化剂[158]。戊二酸盐、戊二酸酐及戊二酸在大量氨存在下进行加氢反应也可得到哌啶[159～161]。此外四氢糠醇和氨反应也能得到哌啶[162,163]。吡啶加氢也能得到哌啶[164]。

六亚甲基亚胺的生产可在350℃及氢气流下加热六亚甲基二胺得到，收率为84%[165,166]。

吗啉是产量较大的环胺品种，美国的年产量有一万多吨。吗啉的工业生产因所用原料不同而有数种方法。以二甘醇为原料的氨化反应，反应温度200～250℃，反应压力2～10MPa，在氢气流下，采用Cu-Ni-Al催化剂，氨：二甘醇为4～16：1，氨：氢为6～32：1，液相反应，

空速为 0.05～2.5h^{-1}。催化剂也可采用 Co-Ni-Al 或雷尼镍等，其反应如下：



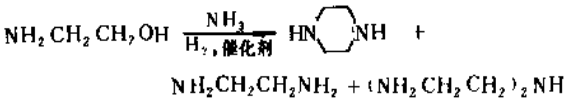


二甘醇转化率为 50～80%，产品经分离得到吗啉，未反应的二甘醇及二甘醇胺再返回反应器。由于二甘醇是生产乙二醇的副产，价格便宜，来源广泛，因此近年来该法在工业上得到发展。1980 年美国空气产品和化学品公司（Air Products and Chemicals, Inc.）开发出低压法新工艺，于 1984 年建成年产 10.4kt 的装置，杰斐逊化学公司（Jefferson Chemical Co.）建成年生产能力为 12kt 的装置[167～176]。

由二乙醇胺在一定温度及强酸作用下，常压脱水环化也可以得到吗啉[177]。该法也广为工业上采用，优点是工艺装置简单、投资少、建设快。但原料二乙醇胺价格高，反应需大量酸和碱，副产大量硫酸钠，因此逐渐为其它方法所取代。

除了上述两种工业上采用的方法外，还有乙二醇氢氨化法以及环氧乙烷氨化法[178～181]，双（氰甲基）醚催化加氢法，二氯二乙醚氨解法[176]等。

以乙醇胺和氨反应制造乙二胺类产品时副产约 18%的哌嗪，经分离和提纯后可得到 99%纯度的产品。



也可以乙二胺、二亚乙基三胺、氨基乙基乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺为原料经同样反应制得，所用催化剂为雷尼镍，在约 200℃高温及高压下进行[182,183]。

三亚乙基二胺可以乙二胺或乙醇胺、二乙醇胺、二亚乙基三胺为原料得到，例如在 SiO_2 及 Al_2O_3 催化剂存在下，360℃及常压下，二亚乙基三胺反应可得到哌嗪、烷基哌嗪、三亚乙基二胺及吡嗪等的混合物，经蒸馏、重结晶级升华精制可得到 98%纯度的三亚乙基二胺结晶[184～189]。

甲醛和氨缩合可生成六亚甲基四胺，反应可在气相，也可在液相进行。反应强烈放热需及时引出。当以 27%的氨水溶液和 30%的甲醛溶液在 95℃，在管式反应器连续反应可得到 14%的六亚甲基四胺的水溶液，蒸发即得到白色结晶的产品[187～193]。

3.5.3. 产品规格及分析测试方法

环胺有的为无色液体，有的为白色结晶，其工业品纯度均为 99%左右，产品采用标准酸滴定的方法测定其总胺含量。

3.5.4. 用 途

哌啶可用作制药的中间体，也可用作橡胶生产的促进剂，燃料和石油的添加剂，哌啶的醋酸盐可用作多种缩合反应的催化剂，像醇醛缩合、Knoevenagel 反应、醛和硝基烷烃的缩合反应等。吡咯烷用于合成药及抗菌剂，还可用作橡胶硫化促进剂。六亚甲基胺主要用来生产除草剂草达灭，少量用来生产纺织助剂、制药及防腐剂[3]。

吗啉是产量大、用途广、最重要的环胺。其主要用途是生产橡胶硫化促进剂，即与 2-巯基苯并噻唑、二硫代氨基甲酸、秋兰姆化多硫化物等生产有延迟作用的橡胶硫化促进剂，在混炼加工阶段加入可减少焦烧的可能。其次可用来生产缓蚀剂、增亮剂、抛光剂、制药、作物保护剂等。吗啉的高级脂肪酸的盐似蜡状，可用作乳化剂。

吗啉的衍生物有 *N*-甲基吗啉、*N*-乙基吗啉可用作聚氨酯泡沫塑料生产的催化剂，*N*-甲酰吗啉是优良的溶剂，对芳烃有较大的溶解能力及选择性，因此用来作为芳烃分离溶剂[3,4,176]。

哌嗪及其盐，例如硫酸二哌嗪、磷酸哌嗪等用作人及牲畜的驱虫剂，其它用途正在开发之中。

三亚乙基二胺是聚氨酯泡沫塑料的固化剂。

六亚甲基四胺又名乌洛托品可作为氨和甲醛的给予体，用以生产酚醛树脂、脲醛树脂，还可以生产橡胶硫化促进剂（促进剂 H），纺织品的防缩剂，还可制造利尿剂、杀虫剂及炸药等[3,4,6]。

4. 芳 胺

芳胺的品种很多，常以芳基而命名，例如苯胺、甲苯胺、萘胺（另见*苯胺及其衍生物；萘衍生物*）、联苯胺、联苯二胺（见*联苯胺和联苯二胺*）等。如果有两个氨基，则称为二胺，例如苯二胺、甲苯二胺（另见*苯二胺和甲苯二胺*）等。如果分子中氮原子上其它两个氢原子被芳基或烷基取代可以芳胺的衍生物或芳烃的衍生物命名，例如 $C_6H_5N(CH_3)_2$ 可以称为 *N*,*N*-二甲基苯胺或二甲胺基苯。由于取代基在芳环上位置的不同，而有众多的同分异构体。例如苯二胺的邻、间、对三种异构体，甲苯二胺则有 2,6-、2,4-、3,5-、3,4-、2,3-、2,5-甲苯二胺 6 种异构体，这些都给分离和制造纯品带来困难。

芳胺是一类非常有用的有机原料，是农药、医药、染料和颜料、橡胶助剂、合成树脂、感光材料等多种精细化工产品的原料及中间体，工业上最重要的芳胺为苯胺、

萘胺、甲苯二胺等。

4.1. 物理性质

芳胺一般在室温下为液体或固体，具有特殊的臭味，都微溶于水，水溶液为弱碱性。一般为无色的高沸点化合物，如果暴露在空气中被氧化，或者芳环上有别的取代基则带颜色。一些重要芳胺的主要物理性质见表18。

表18 一些重要芳胺的主要物理性质[206]

名　称	结构式	沸　点 ℃	熔　点 ℃	相对密度 d_4^{20}
苯　胺	$C_6H_5NH_2$	184.4	−6.2	1.022
邻甲苯胺	$CH_3C_6H_4NH_2$	199.7	−16.3	0.999
间甲苯胺	$CH_3C_6H_4NH_2$	203.3	−31.5	0.989
对甲苯胺	$CH_3C_6H_4NH_2$	200.3	44～45	1.046
1,2-二甲基-3-苯胺	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	223	＜−15	0.991 (d_4^{15})
1,2-二甲基-4-苯胺	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	224～226	49～50	1.076 ($d_4^{47.5}$)
1,3-二甲基-2-苯胺	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	216～217		0.980 (d_4^{15})
1,3-二甲基-4-苯胺	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	213～214		0.978
1,3-二甲基-5-苯胺	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	220～221		0.972
1,4-二甲基-2-苯胺	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	215	−15.5	0.979
α-萘胺	$C_{10}H_7NH_2$	300.8	50	1.123 (d_{25}^{25})
β-萘胺	$C_{10}H_7NH_2$	306.1	111～112	1.06 (d_4^{98})
二苯胺	$C_6H_5NHC_6H_5$	302	52.9	1.160 (d_{28}^{28})
邻苯二胺	$C_6H_4(NH_2)_2$	256～258	103～104	
间苯二胺	$C_6H_4(NH_2)_2$	284～287	62.8	1.139 (d_0^{15})
对苯二胺	$C_2H_4(NH_2)_2$	267	140	

4.2. 生产方法

工业上生产芳胺有多种方法，但多以芳烃的硝基、亚硝基、氯基、羟基等衍生物为原料生产，其中以硝基衍生物还原为主要方法，由于采用的还原手段不同而又分为许多不同方法。

4.2.1. 铁粉等金属为还原剂的硝基化合物还原法[3,4,207]

芳烃的硝基化合物在酸性等不同的介质中可被铁粉等金属还原成相应的芳胺。其中最重要的就是硝基苯铁粉还原制苯胺，这是工业上最早采用的苯胺生产方法。1854年Bechamp发现该反应，1857年Perkin用于工业生产苯胺，沿用至今，大大促进了染料等工业的发展，其反应方程为：

$$C_6H_5NO_2+3Fe+4H_2O \xrightarrow{FeCl_2} C_6H_5NH_2+Fe(OH)_2+FeO+Fe(OH)_3+[H]$$

$$Fe(OH)_2+2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_3O_4+4H_2O$$

该反应在一间歇反应釜中进行，温度为100℃，反应终了用石灰中和，经分离得到苯胺产品，以硝基苯计苯胺收率为95%（重量）。副产品Fe_3O_4可用作颜料。

采用这种方法可以生产各种芳胺，铁的质量和数量对反应的好坏影响较大，一般采用干的、精细分散、松软的灰铸铁可得到比较满意的结果。此法技术成熟、原料易得，副产Fe_3O_4可用作颜料，因此一些中小型芳胺装置易于采用。但由于消耗大量铁粉，对环境污染比较严重，难以实现连续化操作，因此现在大型装置均采用催化加氢法。但联邦德国的拜耳公司（Bayer AG）和美国的莫贝（Mobay）化学公司，现仍用此法生产Fe_3O_4颜料，副产苯胺。中国苯胺生产仍以铁粉还原法为主。

除铁粉外，其它金属如Zn、Ti、Al，甚至其盐在酸性或其它介质中也可作为还原剂，但这些还原剂较缓和，一般不会干扰芳环上的—OH、—OR、—COOH等取代基，工业上应用较少。此外H_2S、Na_2S、SO_2等也可作为还原剂制造芳胺，采用硫化物还原剂反应比较缓和，易于控制，但比较昂贵，所以仅用于特殊原料还原制芳胺，例如以二硝基苯为原料经硫化钠还原可得87%产率的硝基苯胺。

4.2.2. 硝基芳烃催化加氢法[3,4,207～214]

芳烃硝基化合物经催化加氢还原生成相应的芳胺，这是工业上采用较多，规模较大的芳胺生产方法。由于采用催化剂、工艺条件、气相或液相、反应设备等不同而有多种方法。加氢催化剂有非贵金属及贵金属两种，非贵金属催化剂主要为镍、钴、钼等，贵金属催化剂如钯、铂等。气相反应可采用固定床及沸腾床，液相可采用带搅拌的釜式反应器及环管式反应器。无论采用何种形式，由于芳烃硝基化合物加氢是强烈放热反应，因此如何引出释放的反应热是控制反应进行的重要措施，否则会引起温度急剧升高而造成安全事故。

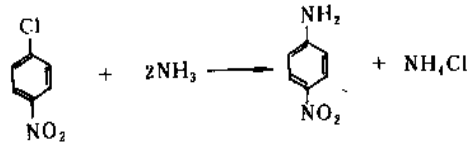
气相加氢生产芳胺一般适合于沸点较低，热性能稳定的起始原料，否则会因苛刻的反应条件引起芳环的深度加氢及破坏反应。硝基苯催化加氢生产苯胺，其反应温度为250～300℃，压力0.1～1MPa。采用的催化剂为Cu-Al，反应器可以是固定床，也可以是流化床，以硝基苯计，苯胺产率为99%。

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

液相催化加氢适合于热稳定性差的起始原料，反应是在较高的压力，100～170℃，甚至在接近室温的较低温度下进行。催化剂一般采用雷尼镍以及贵金属。液相催化加氢一般是在有机溶剂中进行，所用溶剂多为脂肪醇、四氢呋喃等，由于反应体系实际上为气-固-液三相，因此相间的质量传递很可能成为反应的控制步骤，应加以考虑。

4.2.3. 氨基取代法

芳环上各种非碳原子取代基，例如卤素原子、羟基、磺基、酯基等与氨反应，被氨基置换而生成芳胺。例如对硝基苯胺的生产，采用对硝基氯苯高压氨解法，其反应式为[207]：



通过氨基取代反应可以生成一系列芳胺的衍生物。当芳环上非碳原子取代基较活泼时，一般在较缓和的条件下，无催化剂存在即可得到较高的产率。

4.3. 产品规格及分析测试方法

见苯胺及其衍生物；萘衍生物。

4.4. 用 途

见苯胺及其衍生物；萘衍生物；苯二胺和甲苯二胺。

5. 安全和贮运

胺具有刺激性的氨味，在空气中含有极少量的胺，甚至1ppm，人就能嗅出。除甲胺、乙胺、二甲胺和三甲胺为气体外，大部分胺为液体，部分高级脂肪胺及环胺、多胺为固体。液体胺的闪点都很低，可燃并可以和空气形成爆炸混合物，因此在生产、贮运中要按危险品处理，防止溢出，禁止有火源等引发物。

胺是有毒的化合物，品种不同其毒性大小不同。低级脂肪胺有较大的刺激和腐蚀作用，当人体暴露在含低级脂肪胺的空气中时，眼睛、皮肤、呼吸道粘膜会受到刺激及腐蚀，轻则刺痒、红肿，严重时会造成损伤，大量并长期接触会穿透组织引起深度坏死。偶尔吸入大量含低级脂肪胺的空气会引起头痛、恶心，甚至短时的痉挛。一般低级脂肪胺的 LD_{50}（老鼠口服或皮肤接触）在100mg/kg左右。一些脂肪胺的MAK（工作场所最大允许浓度）及TLV（阈极限值）值列于表19[194,195]。

表19 一些脂肪胺的MAK及TLV值

名 称	MAK ppm	TLV (TWA) ppm
甲 胺	10	10
乙 胺	10	10
二甲胺	10	10
二乙胺	25	10
乙基二甲胺	25	
三甲胺	25	10
丁 胺	5	5
异丙胺	5	5
二异丙胺		5
乙二胺	10	10
环己胺	10	10
吗 啉	20	20
N-乙基吗啉		5
哌嗪二盐酸盐		5
三亚乙基三胺		1

环己胺同样对皮肤及粘膜有强烈的刺激作用，由于环己胺是糖精的新陈代谢物，因此对其毒性进行了广泛的研究，各种研究的结论是它没有致畸变和致癌作用[196,198]。

高级脂肪胺作为有机碱性物质对眼睛、皮肤、粘膜有中等的刺激作用，长期、高浓度接触会严重烧伤皮肤和眼睛。甚至高级脂肪胺的稀溶液（5%）也可引起眼睛的不可逆损伤，1%的溶液引起的角膜发炎可以医治，不会产生永久性的后果。高级脂肪胺的盐是中性的，其刺激性是由于游离碱的作用。

无论哪一种高级脂肪胺都不会因吸入而中毒。椰子油基-1,3-二氨基丙烷经口 LD_{50} 为147mg/kg。高分子化合物，如二（加氢牛脂）二甲基氯化胺毒性更小，其经口 LD_{50} 为7000mg/kg。在老鼠食物中喂500ppm的十八烷胺两年，没有观察到不利健康的后果，而以同样的剂量喂狗一年，观察对其胃肠系统粘膜有非病理影响[199,200]。

亚乙基胺类的毒性类似低级脂肪胺，对眼睛、皮肤、粘膜有强烈刺激作用。三亚乙基四胺对老鼠的经口 LD_{50} 为4340mg/kg，兔子的经皮 LD_{50} 为820mg/kg[197]。

环胺中六亚甲基四胺对老鼠经口 LD_{50} 为350mg/kg，以5g/kg喂老鼠10天未见有中毒影响[201]，通过长期试验观察慢性中毒的影响，未发现有致癌作用[201～209]。

吗啉同样也对皮肤和粘膜有刺激作用，其对老鼠经口 LD_{50} 为1600～1900mg/kg[201]，长期观察未发现有致畸变和致癌作用，但*N*-亚硝基吗啉是潜在的致癌物[201,205]。

芳胺均是毒性较大的化学品，其主要的危害是正铁血红蛋白血症和致癌作用。当暴露在含芳胺的气氛或接触芳胺时，主要是皮肤接触及呼吸进入体内。结果导致血液的输氧系统损坏而引起缺氧症，这是由于血红肮的血红素铁由Fe (II) 氧化成Fe (III)，最终产品正铁血红

脏不能与氧和CO结合。开始暴露后常常潜伏，然后发展成正铁血红蛋白血症。其最初的感觉是头痛，嘴唇、鼻子、耳垂青紫等缺氧症状，严重时，头晕，出现昏迷，甚至死亡[215]。

大多数芳胺被认为是化学致癌物质，一些芳胺可引起脱氧核糖核酸的损伤，导致形成肿瘤。芳胺的致癌作用的理论研究还很不充分，但其致癌作用和氨基在芳环上的位置以及其它取代基在芳环上的存在及位置有很大关系，表20列出一些芳胺毒性的结果[216,217]。

表 20 狗长期慢性接触伯胺时，对血液、肝和膀胱的影响

胺的名称	生成正铁血红朊	毒性和（或）致癌作用（对肝）	对膀胱的致癌作用
4-氨基联苯	+++	−	+++
2-萘胺	+	−	++
1-萘胺	−	−	−
联苯胺	−	−	+
苯胺	++	−	−
二氯联苯胺	−	+	++
N,*N*′ 亚甲基二苯胺	−	+++	+−b①
4,4-亚甲基-二(2-氯苯胺)	−	+	++
4,4 亚甲基-二(2-甲基苯胺)	−	+++	−
双苯胺 A	−	+−	+
4-氨基二苯胺	−	++	+−b①

① 只有瘤的前期变化，没有肿块。

脂肪胺生产的原料多为醇、卤代烃、醛、酮等有机物，芳胺的原料多为芳烃的硝基化物；氢氨化及加氢还原反应均有氢存在，具有一定的压力，甚至高压。因此这些原料的毒性及带来的易燃、易爆等安全问题也决不能忽视。生产、贮运场所要有相应安全防护措施，要有良好的通风，应尽量避免直接接触，必要时需带防护面具及其它防护用品。美国政府工业卫生学者会议(ACGIH)提出芳胺在工作场所的暴露限值如表21所示[3,218]。

表 21 ACGIH 提出的芳胺工厂场所暴露限值，mg/m³

芳 胺	TWA①	STEL②	MAK③
4-氨基联苯(皮肤)	A/b④	A/b④	Ⅱ A1⑥
苯胺及同系物(皮肤)	10	20	A2⑤
甲氧基苯胺(邻、对位)(皮肤)	0.5		0.5
联苯胺(皮肤)	A/b④	A/b④	Ⅰ A1⑥
3,3′-二氯联苯胺(皮肤)	A2⑤	A2⑤	Ⅰ A2⑦
N,*N*-二甲基苯胺(皮肤)	25	50	25
二苯胺	10	20	
N-异丙基苯胺(皮肤)	10	20	
N-甲基苯胺(皮肤)	2	5	9
4,4′-亚甲基-双-(2-氯苯胺)(皮肤)	0.22, A2⑤		Ⅰ A2⑦
4,4′-亚甲基-二苯胺(皮肤)	0.8	4	
2-萘胺	A/b④	A/b④	Ⅰ A1⑥
对硝基苯胺(皮肤)	3		6
对苯二胺	0.1 (皮肤)		0.1
N-苯基-2-萘胺	A2⑤		A2⑤
邻甲苯胺	9, A2⑤		
三苯胺	5		
间-二甲苯-α,α′-二胺	C⑧0.1		

① 时间-重量-平均值（每天工作8h，每周工作40h计）。
② 短时间暴露限（15min的TLA暴露）。
③ 工作场所的最高允许浓度。
④ 一种判明的致癌物，无需规定TLV，不允许任何形式的暴露。
⑤ 一种可疑的对人有致癌作用的物质，需要小心防止暴露。
⑥ 化合物能够对人诱发肿块。
⑦ 动物试验有明显的致癌作用。
⑧ 上限，瞬时也不能超过TLV，要避免皮肤接触，暴露就容易被皮肤吸收。

脂肪胺中除甲胺、二甲胺、三甲胺和乙胺常温下为气体，贮存和运输需要采用受压容器外。其余产品均为液体或固体，可采用铁桶或玻璃容器贮存及运输。胺一般对铜、铝、锌及其合金有腐蚀作用，应避免和这些材质的容器或零件接触。此外空气中二氧化碳和胺反应生成盐，有些胺尤其是芳胺，在空气中易于氧化变质，必要时可采取氮封或其它密封措施。

参考文献

[1] Wurtz, A. and Hebd, C. R., *Seances Acad. Sci.*, **28**, 223 (1849).

[2] Fischer, E., *Ber. Dtsch. Chem. Ges. Sonderheft*, 197 (1902).

[3] "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", Bd 7, S. 374, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.

[4] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 2, p. 101 John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

[5] SRI International, "Chemical Economics Handbook, Alkalamines (C_1～C_6)", 1984.

[6] 化学工业部科学技术情报研究所，《有机化工原料手册》，上册，471～494页，化学工业出版社，北京 1987。

[7] King, J. A. et al., Amination Processes Pullutant Clischarges Identification", An. Abbor Seience Publishers, Inc., 1979.

[8] Maketta, J. J., "Encyclopedia of Chemical Processing and Disign", vol. 3, Dekker, New York, 1977.
[9] 王吉祥等,石油化工,17(8),488(1988).
[10] DE-OS 2838184(1980),(BASF).
[11] *Hydrocarbon Process.*, 64(11),147(1985).
[12] Dasek, J., Kondelik, P. and Richter, P., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 11(3),333(1972).
[13] Raval, R., *Chemiek Prumyst*, 17/42(7),353(1967).
[14] FR 1528400(1968).
[15] FR 1590871(1970).
[16] CS 131353(1969).
[17] CS 139911(1971).
[18] 青沼孝正,工業化学雑誌,65(11),1819(1962).
[19] US 3850760(1972).
[20] JP 4532409(1970).
[21] JP 56166151(1981).
[22] DE 2839134(1978), Mainusch, K. et al.
[23] Barneff, C., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 8, 145 (1969).
[24] US 3412158(1968).
[25] *Houben-Weyl.* vol. 11/1, 687. 1957.
[26] GB 969542(1964).
[27] DD 27348(1964).
[28a] DE 1921467(1969).
[28b] PL 127568(1985).
[29a] JP 3180(1968).
[29b] JP 239444(1985).
[30a] DE 3045719(1980).
[30b] CS 226299(1985).
[31] US 271869(1981).
[32] US 3196179(1962).
[33] DE 1543377(1966).
[34] RO 63243(1975).
[35] NL 6401010(1964).
[36] GB 1050589(1965).
[37] FR 1446554(1965).
[38] JP 4352(1968).
[39] JP 19897(1970).
[40] JP 19898(1970).
[41] DE 3045719(1980).
[42] DE 1921467(1970).
[43] Emerson, W. S., *Org. React.* (N. Y.), 4, 218(1948).
[44] US 2580284(1949).
[45] US 3376341(1964).
[46] DE 851189(1944).
[47] DE 1543354(1966).
[48] DE 805518(1949).
[49] FR 1530477(1967).
[50] FR 1333693(1963).
[51] US 2571016(1949).
[52] FR 1343391(1963).
[53] US 3361661(1967).
[54] DE 1468779(1964).
[55] DE 1272919(1966).
[56] FR 1468354(1966).
[57] Jacquier, R., Christol, H., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 556(1954).
[58] Ruzika, L., Goldberg, M. W. and Hürbin, M., *Helv. Chim. Acta*, 16, 1339(1933).
[59] DE 1178846(1964).
[60] Schusler, L., *Tetrahedron Lett.*, 2001(1963).
[61] Prelog, V. et al., *Helv. Chim. Acta*, 33, 365(1950).
[62] Meister, H., *Justus Liebigs Ann. chem.*, 676, 83(1964).
[63] 木村鎮,雑賀大武,油化学,28(6). 1(1979).
[64] ファインケシカル年鑑,pp. 402～405,CMC,1983.
[65] "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie". 4., Aufl., Bd7, S. 383, Verlag Chemie Weinheim, 1974.
[66] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 2, p. 127, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
[67] Billenstein, S., Blaschke, G., *JAOCS*, 61(2), 353 (1984).
[68] John, A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 13th ed., McGraw Hill Book Company, New York, 1985.
[69] 日本化学会,"化学便覧,基礎篇",改訂2版,I,丸善株式会社,1975.
[70] 後藤良造等,日本化学雑誌,87(11),1223(1966).
[71] Klare, S. Markley, "Fatty Acids", Part 3, p. 1551, Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
[72] GB 1475689(1973).
[73] GB 1388053(1975).
[74a] US 3574754(1971).
[74b] 汪学铭,精细化工信息,8,1(1988).
[75] DE-OS 1941290(1971).
[76] DE-AS 1280243(1968).
[77] US 3264254(1966).
[78] US 3444205(1969).
[79] GB 860922(1961).
[80] US 4248801(1981).
[81] JP-Kokai 6210047(1987).
[82] EP 142868(1985).
[83] US 3223734(1965).
[84] US 2953601(1960).
[85] DE-OS 2645712(1978).
[86] US 4207263(1980).
[87] JP-Kokai 7424905(1974).
[88] GB 2048866(1979).
[89] US 4251465(1981).
[90] DE-OS 3014455(1981).
[91] US 4254060(1980).
[92] US 4210605(1980).
[93] 金荣,精细化工,4(4.5),56～60(1987).
[94] 石油化学新闻[3089],3(1987.11.6).
[95] 化学工業時報[1974],2(1987.10.15).
[96] US 3742060(1973).
[97] Pino, P. et al., *Chim. e Ind.* (Milan), 50, 106(1968).
[98] FR 2211002(1972).
[99] J. 法尔贝著,王杰等译,《一氧化碳化学》,327页,化学工业出版社,北京,1985年。

[100] McCorkle, M. R. et al., *J. Am. Oil Chem. soc.*, **45**, 10A, (1968).
[101] US 3338967(1966).
[102] US 3530153(1966).
[103] US 3739027(1971).
[104] US 3371118(1968).
[105] US 4234509(1980).
[106] DE-OS 2737607(1979).
[107] DE 1288595(1969).
[108] US 3579585(1971).
[109] US 4198348(1980).
[110a] Metcalfe, L. D. *J. Am. Oil. Chem. Boc.*, **56**, 786A(1979).
[110b] Senden, K. G., *Red. Trav. Chim. Pays* Bas, **84**, 1459(1965).
[110c] 钟雷，丁悠丹著，《表面活性剂及其助剂分析》，浙江科学技术出版社，1986。
[111] Grossi. G., *J. Gas Chromatogr.*, **3**(5), 170(1965).
[112] Metcalfe, L. D. and Schmitz, A. A., *J. Gas Chromatogr.*, **2**(1), 15(1964).
[113] Metcalfete, L. D. and Martin, R. J., *Anal. Chem.*, **44**, 403 (1972).
[114] Stage., R. B. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**(2), 87 (1972).
[115] Merbach, A. E., *Mill. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.*, **66**, 176 (1975).
[116] Mozayeni, F., *Appl. Spectrosc.*, **33**, 520(1979).
[117] "1987 Annual Book of ASTM Standards".
[118] "KAO Chemical list", Kao Soap Co., Ltd, May, 1980.
[119] Evens, W. P., *Chem. Ind.* 893(London), (1969).
[120] Knaut. J., Richtler, H. J., *Chemische Industrie*, **38**(2), 1141(1986).
[121] "Fatty Acids", North America, Hull and Co., New York, 1975.
[122] 王一尘，《阳离子表面活性剂的合成》，轻工业出版社，北京，1984。
[123] 卓祥奋等，日用化学工业，(3), 33(1988)。
[124] GB 735779(1952).
[125] GB 745707(1952).
[126] GB 1147984(1965).
[127] GB 968142(1960).
[129] US 2769841(1953).
[130] US 2151163(1959).
[131] US 3183269(1959).
[132] US 3394186(1964).
[133] US 3484488(1967).
[134] JP 7926288(1979).
[135] SU 614092(1978).
[136] SU 740751(1980).
[137] JP 7940524(1979).
[138] US 2861995(1956).
[139] US 3112318(1957).
[140] US 4152313(1979).
[141] US 4123462(1978).
[142] JP 80139342(1980).
[143] EP 2630(1979).
[144] DD 149509(1981).
[145] DD 213205(1984).
[146] DD 213206(1984).
[147] DD 217508(1985).
[148] DD 229397(1985).
[149] EP 230908(1987).
[150] Kohn, P. M., *Chem. Eng.*, **85**(7), 90(1978).
[151] Barnes, C. M., Ross. H. F., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**(2), 399(1981).
[152] DE 1034184(1957).
[153] E. C. N., **20**(495), 16(1971).
[154] FR 1347648(1963).
[155] Asthana, M. and Mnkherzee, L. M., "Ethylenediamine (Study On Purification of Solvents and Tests for Impurities)". Coetzee, Johames Francois, Pergamon Oxford, UK, 1982.
[156] Patterson, J. M. and Drenchko, P., *J. Org. Chem.*, **24**, 878 (1959).
[157] US 2525584(1948).
[158] DE 1802122(1968).
[159] GB 971187(1968).
[160] FR 1475961(1966).
[161] NL 6605495(1966).
[162] US 3163652(1962).
[163] SU 2478887(1977).
[164] Smeykal, K. and Moll, K. K., *Chem. Tech.* **19**, 92(Leipzig), (1967).
[165] DE 738448(1941).
[166] DE 1138780(1960).
[167] US 2529923(1950).
[168] US 3151112(1964).
[169] DE 3125662(1981).
[170] US 4256880(1981).
[171] EP 36331(1981).
[172] GB 1530570(1978).
[173] JP 225078(1983).
[174] JP 19543(1984).
[175] JP 115746(1984).
[176a] 姚丽年，精细石油化工，**6**, 29(1986).
[176b] *Chem. Eng. News*, 58(8), 28(1980).
[177] FR 1583461(1969).
[178] DE 1049864(1957).
[179] DE 3002342(1979).
[180] DE 3125662(1981).
[181] US 3155657(1961).
[182] FR 1575059(1968).
[183] US 3112318(1957).
[184] US 3166558(1961).
[185] US 4362886(1981).
[186] US 2937176(1956).
[187] PL 106934(1980).
[188] US 3538199(1968).
[189] BE 743974(1969).
[190] US 3547597(1967).

[191] DE 1104967(1961).
[192] Meissner, F., Schwiedessen, E. and Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 724(1954).
[193] BE 601096(1960).
[194] Deutshe Forshungsgemeinschaft(ed.), "Maximate Arbeitsplatzkonzentraionen(MAK)1983", Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
[195] Am. Conf. of Governmental Industrial Hygienists(ed.), "Threshold Limit Values(TLV)1983", Cincinnati, Ohio, 1983.
[196] Beard, R. R. and Noe, J. T., "Aliphatic and Alicyclic Amine", in Clayton, C. D. and Clayton F. (eds), "Patty's Industrial Hygiene & Toxicology", vol. II B, Wiley Interscience, New York, 1982.
[197] Smyth, H. et al., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **30**, 470(1969).
[198] Cooper, P., *Food, Cosmet. Toxicol.*, **15**, 69(1977).
[199] *Armak Product Data Bulletin*, 81-6(1981); 80-8(1980); 73-6(1973), Armak Co., Chicago.
[200] Deichmann, W. B. et al., *AMA Arch. Ind. Health*, **18** 483 (1958).
[201] Reinhardt, C. F. et al., "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", vol. II A, p. 2671 Wiley-Interscience, New York, (1981).
[202] Brendel, R., *Arzneim, Forsch.*, **14**, 51(1964).
[203] Della, G. Parta, *Food, Cosmet. Toxicol.*, **4**, 362(1966).
[204] Netuig, H. et al., *Food, Cosmet. Toxicol.*, **9**, 491(1971).
[205] Nagee, P. N., *Adv. Canc. Res.*, **10**, 163(1967).
[206] 《化学工程手册》编辑委员会,《化学工程手册》,第1篇,化学工业出版社,北京,1980年。
[207] 刘冲等 "石油化工手册",(3),化学工业出版社,北京,1987年。
[208] E. G. 汉考克著,穆光熙等译,《苯及其工业衍生物》,505页,化学工业出版社,北京,1982年。
[209] E. G. 汉考克著,王杰、白庚辛译,《甲苯 二甲苯及其工业衍生物》,508页,化学工业出版社,北京,1987年。
[210] DE 2042368(1971), Engelhard-Minerals & Chem. Corp.
[211] US 3499034(1970), (Du Pont.).
[212] DE OS 1443379(1971), (Bayer.).
[213] US 3356729(1967), (Olin Mathiesom Chem. Corp.).
[214] US 3517063(1970), (Mobay Chem. Corp.).
[215] Neumann, H. G., and Wieland, E. W., *Ind. Med. Surg.*, 42 (Nov Dec)(11), 15~19(1973).
[216] Radomski, J. L., *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **19**, 129 (1979).
[217] Miller, E. C., *Can. Res.*, **38**, 1479(1978).
[218] ACGIH., "Threshold Limit Values for Chemical Carcinogens in Work Air(TLV)", Cincinati, Ohio, 1982.

anhua

胺　化　Amination

叶秀林　北京大学化学系

1. **概述**…… 147
1.1. 定义…… 147
1.2. 胺的结构…… 147
1.3. 胺化反应的重要性…… 148
1.4. 胺化反应分类…… 148
2. **取代反应**…… 148
2.1. 一般原理…… 148
2.2. 卤代烃的氨基代反应…… 148
2.2.1. 原理…… 148
2.2.2. 应用…… 149
2.3. 环氧化物的开环胺化反应…… 150
2.3.1. 原理…… 150
2.3.2. 应用…… 150
2.4. 醇的氨基代反应…… 150
2.4.1. 原理…… 150
2.4.2. 应用…… 151
2.5. 制备纯净的各级胺的方法…… 151
2.5.1. 伯胺的专用合成法…… 151
2.5.2. 仲胺的专用合成法…… 151
2.5.3. 叔胺和季铵盐的合成方法…… 152
2.6. 卤代芳烃的取代胺化反应…… 152
2.6.1. "间接取代"过程…… 152
2.6.2. "直接取代"过程…… 153
2.7. 酚的羟基的氨基代反应 (Bucherer 反应)…… 154
3. **还原反应**…… 155
3.1. 氢负离子的还原反应…… 155
3.1.1. 原理…… 155
3.1.2. 应用…… 156
3.2. Leuckart 反应…… 156
3.2.1. 原理…… 156
3.2.2. 应用…… 157
3.3. 芳香族硝基化合物的还原反应…… 157
3.3.1. 金属或低价金属盐的还原反应…… 157
3.3.2. 硫化物的还原反应…… 159
3.4. 催化氢化还原反应…… 161
3.4.1. 腈、席夫碱和亚胺的催化氢化还原反应…… 161
3.4.2. 芳香族硝基化合物的催化氢化还原反应…… 162
4. **加成胺化反应**…… 162
4.1. 乙炔和乙烯的胺加成反应…… 162
4.2. α,β-不饱和羰基化合物的胺加成反应…… 163
5. **重排反应**…… 164
5.1. Hofmann 类型的重排反应…… 164
5.2. 联苯胺重排反应…… 167
参考文献…… 168

1. 概　述

1.1. 定　义

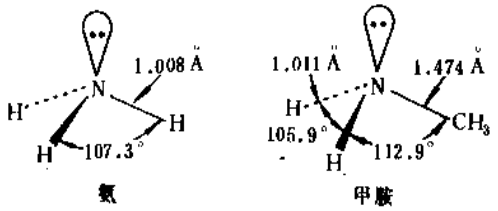
通过反应在有机化合物的分子中引入氨基—NH_2、伯氨基—NHR、仲氨基—NR_2 或叔氨基—NR_3Y^-，而相应地生成伯胺 RNH_2、仲胺 R_2NH、叔胺 R_3N 和季铵化合物 $R_4\overset{+}{N}Y^-$ 的反应统称为"胺化反应"(各化合物中的 R 基可以是相同的，也可以是不相同的)。

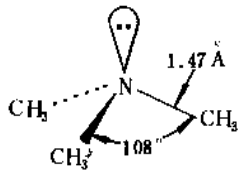
1.2. 胺的结构[1~2]

在氨分子中，氮原子是不等性 sp^3 杂化的。四个 sp^3 杂化原子轨道之一被一非共用电子对占据，另三个各与一个氢原子的 1s 轨道重叠，构成三个 N—H 共价单键。由于非共用电子对和成键电子对之间的排斥作用，使键角∠HNH 不等于 109.5°，而等于 107.3°，整个分子呈三角锥形状，因而氨分子具有相当大的极性[偶极矩 $5.00\times10^{-30}C\cdot m$ (1.50D)]。氨成盐得铵离子 $\overset{+}{N}H_4$，其中的氮原子的四个 sp^3 杂化原子轨道是等性的，所以其键角

∠HNH 等于 109.5°，整个离子呈正四面体形状。

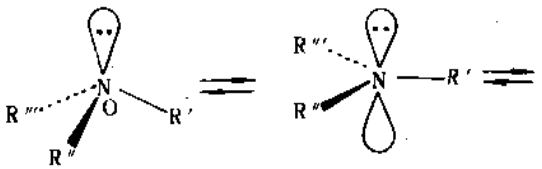
胺是烷基化的氨，所以胺分子的结构基本上承袭了氨的结构，但因各基团的大小不同，而使键角发生一定的变化。

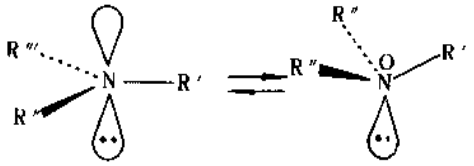




1 Å = 0.1nm

胺的三角锥结构还具有一个特殊的性质，即可以通过其中心的氮原子的杂化状态的改变而翻转[3]。





因此，当 R′、R″和 R‴互不相等时，分离不出具有旋光性的对映体来。但带有一个正电荷的季铵化合物 $R_4\overset{+}{N}Y^-$ 和叔胺氧化物 $R_3N\longrightarrow O$，当各个 R 不相同时，却可以被析解成旋光性的对映体。

1.3. 胺化反应的重要性[4,5]

首先是通过胺化反应才有可能制成所需的各种类型胺类化合物。由于氨基含有一对非共用的可与各种共轭体系共轭的 p 电子，如氨基被引进到各种芳香族化合物的环系上，可以导致对芳环的亲电取代反应较易发生，并引起定位效应的相应改变，同时氨基又可以通过重氮化反应被除掉或变化成其它基团，而得出其它类型的化合物。还因为氨基表现为给电子共轭效应，氨基的引入可导致化合物在可见光谱中的红移现象。这是染料化学中具有重要性，例如在染料生色基团的邻位引入氨基可使染料的颜色变深或变暗，同时氨基的引入可以改变染料的印染性能。

通常在有机分子中引入氨基等将导致化合物的生理活性的改变，而可以找出许多具有特定生理活性的化合物。例如：

普通的脂肪族 $C_2\sim C_6$ 单羧酸⟶相应的天然 α-氨基酸（A. A.）

苯甲酸⟶对氨基苯甲酸（PABA）

水杨酸⟶对氨基水杨酸（PASA）

苯磺酰胺⟶对氨基苯磺酰胺（磺胺）

等等。

从上面很少的一些方面，就可以明显地看出胺化反应在理论上和应用上的重要性了。

1.4. 胺化反应分类

胺化反应在工业和实验室中最常见的是取代反应和还原反应，前者多用于脂肪胺的合成，后者则多用于芳香胺的合成。另外，还有一些特定的在生产中或在实验室中有用的水解反应、重排降解反应和加成反应。

2. 取代反应

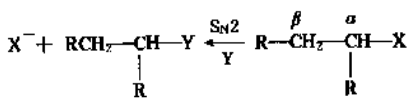
2.1. 一般原理

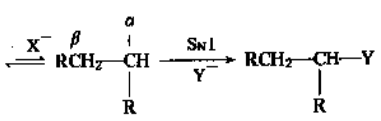
取代反应通常是在电子密度低的饱和碳原子上，用氨和胺或它们的等价物进行亲核的取代反应，以达到胺化反应的目的。

2.2. 卤代烃的氨基代反应

2.2.1. 原 理[6]

卤素原子都呈吸电子诱导效应，因此能使卤代烷分子中与卤素相结合的碳原子的电子密度下降，或在某些条件下甚至解离成烷碳正离子和卤素负离子。这导致了在这种 α-碳原子（δ^+ 碳原子和碳正离子）上发生两种方式的亲核取代反应，即单分子亲核取代反应和双分子亲核取代反应［符号 S_N1 和 S_N2. S＝取代反应；N＝亲核；1 和 2 表示反应的进行受制约于一个或两个反应物］的可能性。





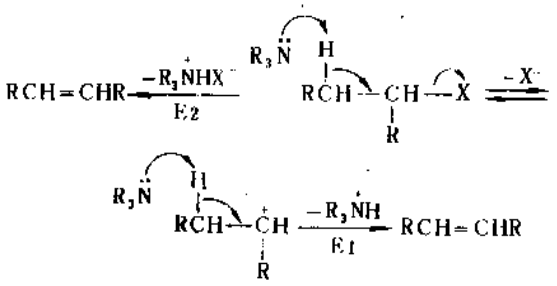
其中：X＝卤原子或等价原子团，Y^-＝亲核的负离子或富电子分子。

当 Y^- 为 $\bar{N}H_3$、$\bar{N}H_2R$、$\bar{N}HR_2$ 或 $\bar{N}R_3$ 时，即为氨基代反应类型的胺化反应。

按照路易斯（Lewis）酸碱概念，在 S_N 取代反应中，卤代烷分子的碳核是酸，而离去基团 X^- 和进入基团 Y^- 是碱，此反应过程是两个碱为和一个酸结合而进行的竞争。显然，离去基团的碱性越弱，进入基团的碱性越强，越有利于取代反应的发生。所以按离去基团排列的反应趋势是：

$$ArSO_2O^- > I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

由于诱导效应，处于 β-碳原子上的氢原子也具有一定的酸性，当作为亲核试剂的胺的级数增大并呈现较大的空间阻碍时；或当卤代烷的卤原子所在的碳原子级数较大和空间阻碍较大时；以及所用的“胺”试剂的亲核性较弱，而亲质子性较强时；则发生消除反应的倾向增强，并容易生成烯烃类化合物。

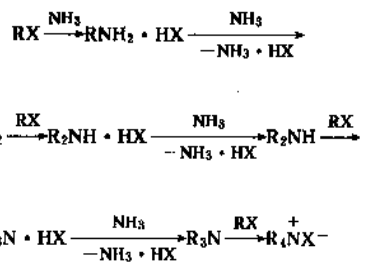


其中　E1 为单分子消除反应，
　　E2 为双分子消除反应。

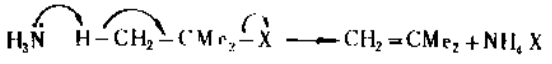
综上所述，卤代烷中，伯卤代烷最适合于发生氨基代反应，叔卤代烷则倾向于发生消除反应，仲卤代烷居两者之间，同时烷基越小越倾向于发生取代反应。作为亲核试剂的氨与胺中，氨和伯胺最适合于发生氨基代反应，叔胺最差，而且烷基的级数越高、基团越大越差。氨可以是氨水、氨气或液氨，有时也用碳酸氢铵和尿素等。$\bar{N}H_2$ 和 $R\bar{N}H$（得自 KNH_2 和 $NaNH_2$ 等）是远比各种胺强的碱。但它们是极强的亲质子（H^+）试剂，几乎完全不发生亲核的取代反应，所以不用作取代反应的试剂，而用作消除反应的试剂。

2.2.2. 应　用

卤代烷的氨基代反应通常是在密闭容器中，用卤代烷和氨的乙醇溶液加热到 100℃进行反应。用这个方法一般得到的是伯、仲、叔胺和少量季铵化合物的混合物[7]（见胺）。

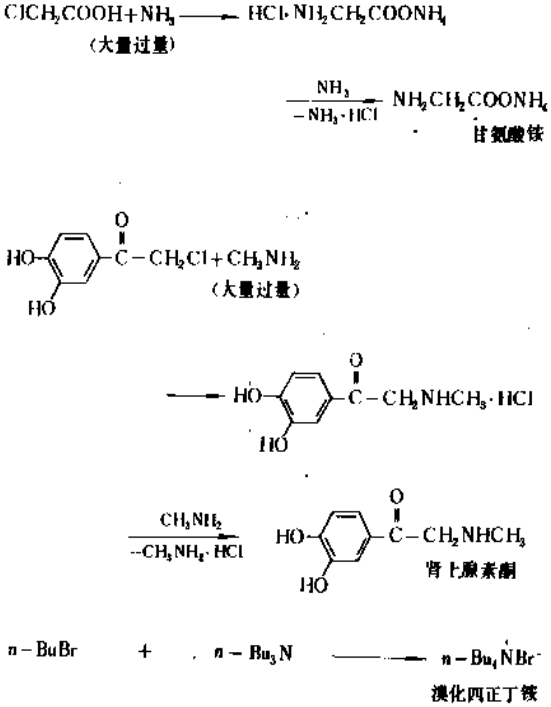


这一卤代烷的氨基代反应对于伯卤代烷的胺化最为合适，对于一些仲卤代烷也能应用，但对于叔卤代烷则发生消除反应而得到烯。例如：



卤代烷的活性顺序是：RI＞RBr＞RCl，反应按 S_N2 机理进行。

这个方法是合成各级胺的通用方法，但不是能够广泛应用的方法。它比较适合于两个极端情况的应用，即在大量过量某一胺化试剂下的胺化反应，或最后一步生成季铵盐的胺化反应。例如[8,9]：



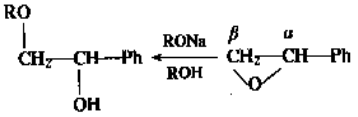


溴化四正丁铵和氯化苄基三乙铵可用作季铵盐类的相转移反应的催化剂。

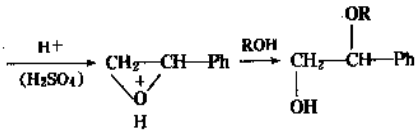
2.3. 环氧化物的开环胺化反应

2.3.1. 原 理[10]

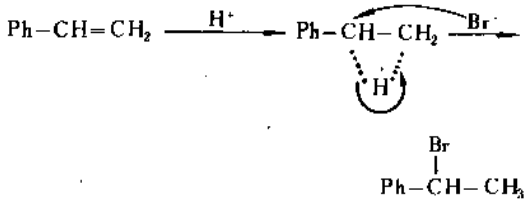
三元环的环氧化合物，由于具有较大的张力和氧原子也呈强吸电子诱导效应的缘故，所以在酸或碱的作用下，环均能被打开，而生成 β-取代的醇类。例如：

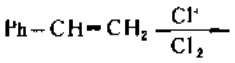


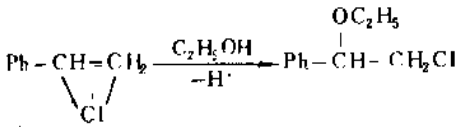
苯基环氧乙烷



打开环的反应像 S_N2 反应那样，是从背后进攻结合着氧原子的碳原子的，所以是反式的开环反应。所不同的是，在碱性条件下，反应一般发生在空间阻碍较小的碳原子上；而在酸性条件下，反应发生在取代程度较大的碳原子上。这是因为在酸性条件下，H^+首先要与环氧环的氧原子形成鎓离子，然后也是按马尔科夫尼可夫(Марковников)规则那样，负离子加在含 H 少的碳原子上。例如：





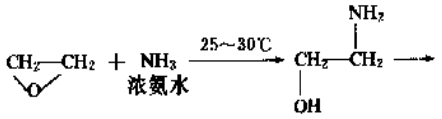


等等。

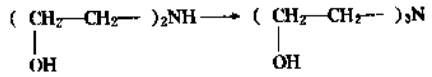
在环氧化合物的开环胺化反应中，通常只能是在碱性条件下进行的反应，所以一般都在空间阻碍较小的环氧环碳原子上进行。

2.3.2. 应 用[11]

以浓氨水与环氧乙烷进行的开环胺化反应生产乙醇胺就是一个实例。

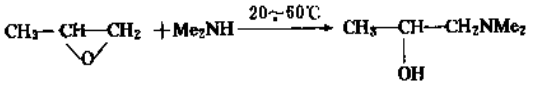


一乙醇胺



一乙醇胺　　三乙醇胺

这三种乙醇胺都是有机合成的重要原料（见链烷醇胺）。

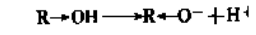


等等。

2.4. 醇的氨基代反应

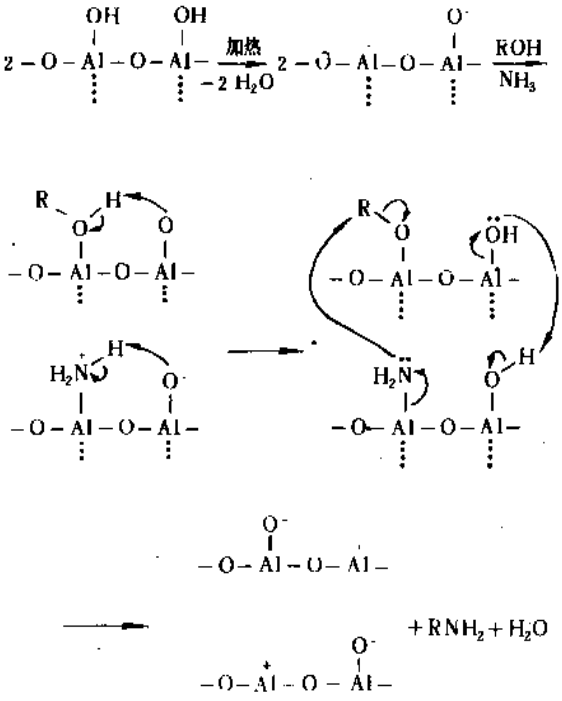
2.4.1. 原 理

醇的羟基也呈吸电子诱导效应，可是在中性或碱性条件下，羟基氢原子具有一定的可解离性，使吸电子诱导效应的性能降低，或甚至转化为给电子诱导效应，所以亲核取代反应和消除反应通常不能发生，羟基氢原子的可解离性可表示如下：



但是，在一般的强酸催化条件下，由于鎓离子的形成，增强了羟基的吸电子诱导效应，多数可以顺利地进行 S_N 反应和 E 反应，可是受到酸性条件的限制，在 S_N 反应中一般只有被制成卤代烷等一些无机酸酯和醚的反应能比较顺利地进行，而较难发生胺化反应。这是因为在一般情况下，生成铵盐比生成鎓盐更容易，大大地钝化了氨或胺的活性的同时，羟基也难以得到活化。在压力下和长时间加热，固然可以促致鎓盐在平衡中形成，而使某些胺化反应可以在这种条件下进行，但一般反应时间偏长。产率偏低，不是好的进行氨基代反应的方法。

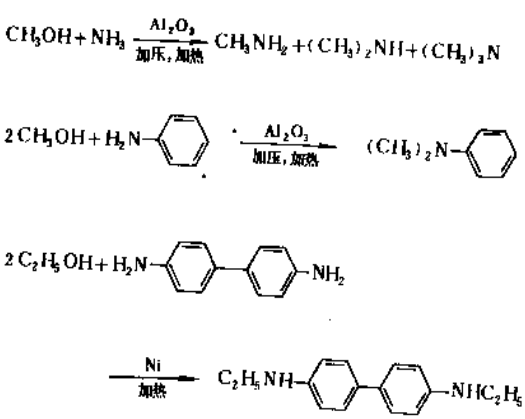
然而，如果使醇和氨在加压的条件下与作为催化剂的 Al_2O_3 一起加热反应，则可以使醇的羟基较方便地被氨基取代，而给出相应的伯、仲、叔胺的混合物，并且通过调节醇和氨的投料比可以改变产物混合物的组成。一般是增大醇的比例有利于叔胺的产生，反之有利于伯胺的产生。据研究[12]，Al_2O_3 在这一反应中是作为一个路易斯酸-碱双功能催化剂起作用的，其机理可示意地表示为：



醇的氨基代反应还可以用一些氢化反应的催化剂进行催化，如氧化铬铜、雷尼镍等。

2.4.2. 应　用[12,13]

醇与氨或胺的胺化反应很多，常见的如下（见胺）：



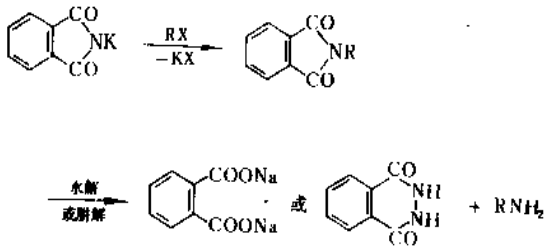
等等。

2.5. 制备纯净的各级胺的方法

自卤代烷和醇与氨或胺等，用简单取代反应方法制备具有特定结构的胺，如含不同烷基的胺 R—NH—R′ 和 $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!\!N\!-\!R''$ 等，通常不很容易得到单一的产物。所以为特殊场合下的需要，还得用一些专用的合成法，制取具有某一定结构的纯净的胺。

2.5.1. 伯胺的专用合成法

(1) Gabriel 合成法[14,15]　这个方法是用邻苯二甲酰亚胺和氢氧化钾乙醇溶液制成的 >N—K 盐与卤代烷一起加热，然后将得到的 *N*-烷基邻苯二甲酰亚胺用酸或碱水解，或用肼肼解，而得到纯净的伯胺。如下：



(2) 卤代烷与六亚甲基四胺的反应[16,17]　伯卤代烷与六亚甲基四胺反应，先形成季铵盐，后者在乙醇浓盐酸中加热，即分解成伯胺。这个方法只适用于伯卤代烷的氨基代反应。所用的最好是反应性较强的卤代烷，对于反应性较弱的卤代烷，可以在反应体系中加一些碘化钠，以催化反应进行。这个方法一般可表示为：

$$RX+(CH_2)_6N_4 \longrightarrow [R(CH_2)_6N_4]^+X^-$$

$$\xrightarrow[C_2H_5OH]{HCl} RNH_3Cl \xrightarrow{NaOH} RNH_2$$

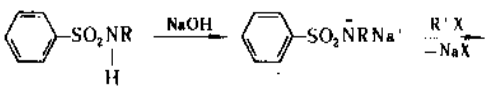
例如，2-溴烯丙胺的合成[18]：

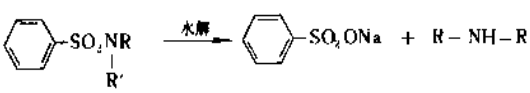
$$CH_2{=}CBrCH_2Br \xrightarrow[CHCl_3]{(CH_2)_6N_4} [CH_2{-}CBrCH_2(CH_2)_6N_4]^+Br^-$$

$$\xrightarrow[C_2H_5OH]{HCl} CH_2{=}CBrCH_2NH_2$$

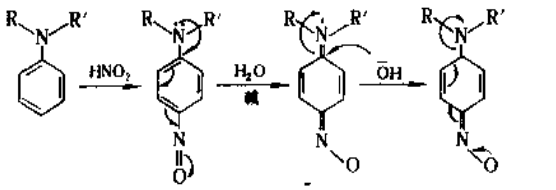
2.5.2. 仲胺的专用合成法

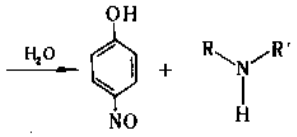
(1) Hinsberg 合成法[19,20]　Hinsberg 的苯磺酰胺试验原是一种检验胺的级别的方法。因从伯胺生成的磺酰胺，在 N 上存在一个酸性的 H，可与碱生成盐—NRNa⁺，故可以发生 *N*-烷基化反应而得到 *N*，*N*-二烷基磺酰胺，再经水解反应即可获得相应于在反应中按需要引入的烷基的、具有一定结构的仲胺。如下式：

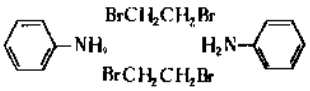


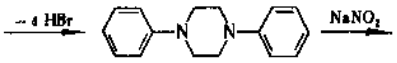


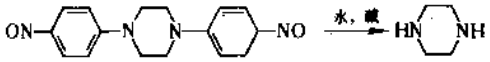
(2) *N*,*N*-二烷基对亚硝基苯胺水解法[21,22] *N*,*N*-二烷基苯胺在酸性条件下用 $NaNO_2$ 处理，得到的对亚硝基化合物在碱中水解，即可得到纯净的仲胺。如下式：



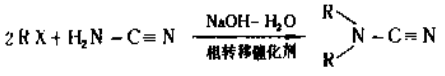


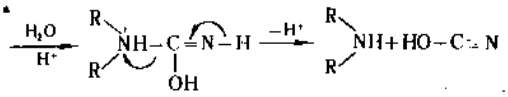




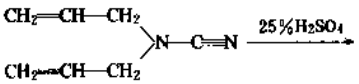


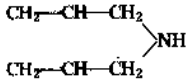
(3) 氨基氰的烷基化水解法[23,24] 使氨基氰（氰胺）在相转移的条件下与卤代烷发生取代反应，得到二烷氨基氰，后者用酸水解即得仲胺。如下：

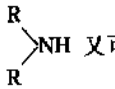
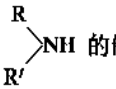


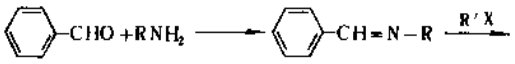


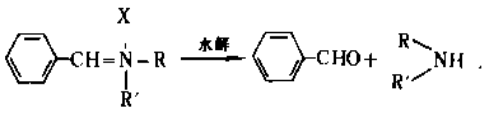
用这个方法制得的仲胺，其两个烷基是相同的，因为第一步的烷基化反应，难以分阶段进行。例如[24]：





(4) 席夫碱 (Schiff base) 的烷基化水解法[25,26] 席夫碱与卤代烷反应，生成季亚铵盐，将后者水解可制得仲胺，既可用于  又可用于  的制备，是制备仲胺的好方法。如下式：

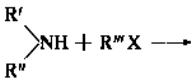


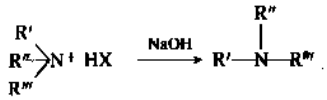


例如，当 R=烯丙基，R′=甲基时，即得仲胺——烯丙基甲基胺，等等。

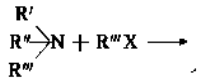
2.5.3. 叔胺和季铵盐的合成方法

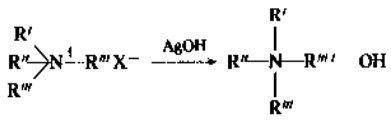
纯净的叔胺可以仲胺为起始原料，经烷基化的方法进行合成。





而季铵盐等则可以叔胺为起始物，经烷基化制得。

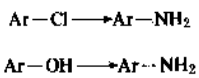




等等。以上 R′、R″、R‴和 R‴′可以是相同的，也可以是不相同的烃基。

2.6. 卤代芳烃的取代胺化反应[27]

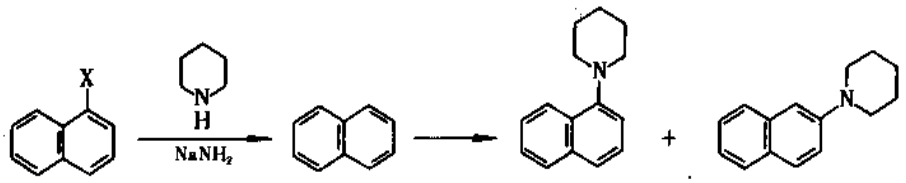
芳香环系的反应是以进行亲电取代反应为特征的，但当芳香环系上原有取代基是一些强吸电子基团，并给予合适的条件时，那么这些基团是有可能被亲核取代成其它基团的，尽管要求的条件经常比较强烈。以胺化反应为例：



卤素被亲核基团（如胺基等）取代的反应经证明可以经过两种途径，即“直接取代”过程和“间接取代”过程。这两种过程在某反应中，可以单独进行，也可以混合进行。

2.6.1. “间接取代”过程

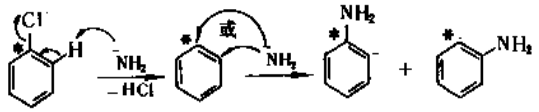
从下式分析[28]：



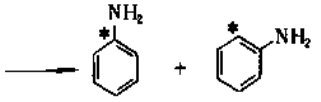
X=F	占60%	40%
Cl	32	68
Br	32	68
I	35	65
SO_2CH_3	100	0

反应产物的分配百分数表明，α-氯萘、α-溴萘或α-碘萘与哌啶负离子的取代反应可能完全按“间接取代”机理完成，α-氟萘的这一反应是通过“间接”和“直接”两种机理完成的，而α-甲砜基萘的反应是完全通过“直接取代”机理完成的。

“间接取代”是一种发生类似于 E_2 消除反应，形成中间物“苯炔”，然后再对此中间物发生亲核加成反应的“消除-加成”机理。如下式：



^{14}C-1-氯苯

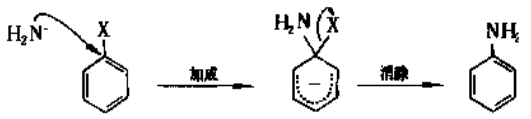


^{14}C-1-苯胺　　^{14}C-2-苯胺

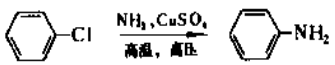
从^{14}C-1-氯苯发生这个反应的结果看，可以认为反应是单一地经过“间接取代”过程进行的。

2.6.2. “直接取代”过程

“直接取代”反应也称芳香 S_N2 取代反应，其过程在形式上类似于脂肪族卤代烷的 S_N2 反应的“加成-消除”机理。如下式：



卤素未被活化的起始物发生这一机理的反应，往往要求比较高的温度和压力，适合于某些有一定设备的化工厂采用。例如，氯苯在 $CuSO_4$ 的催化下与 NH_3 在高温高压下的反应，是工业生产苯胺的一种可行的方法。



然而，在芳香环系上，如果除卤素之外，特别是在邻位和对位还存在吸电子的诱导效应（-I）和共轭效应（-C）的基团时，那末根据这些基团的作用强弱和数目的多少，将相应地降低环系的电子密度，而有利于亲核试剂的攻击，可使芳香族的 S_N2 反应变得比较容易进行，或甚至很容易进行。这些基团即被称为“起活化作用的基团”，它们的强弱大致可以排成如下的序列：

$$-N\equiv N^{+}> -N=O> -NO_2> -SO_2CH_3>$$

$$-CN> -CHO> -COCH_3> -N=N-Ph> -Cl \text{ 等等}$$

最常见的被取代（离去）基团是卤素，其它基团如硝基、磺酸基、重氮基等也是较常见的离去基团。在条件合适时，氨基、烷氧基、羟基和甚至氢原子（需要有氧化剂）等都可以以负离子的形式离去。它们的离去的难易程度大致可排成如下顺序：

$$-\overset{+}{N}\equiv N> -NO_2> -Cl> -SO_3H> -OR> -NR_2>$$

$$-OH> -H$$

$$-F\gg -Cl> -Br> -I$$

最常见取代（进入）基团和其反应性顺序大致如下：

$$RS^- \text{和} R-S-S^- > NH_3 \text{和胺} >$$

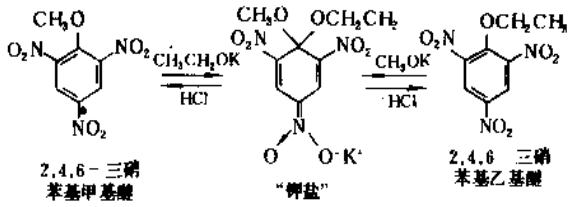
$$RO^- > OH^- > RCOO^- > Cl^-$$

按此顺序看，在芳香族 S_N2 的胺化反应中，作为进入基团的氨和胺类，其反应性与在脂肪族 S_N2 反应中的类似均为强者。氨和胺等虽属同类，但它们的反应性仍有一定的差别，一般是碱性强的、级数低的、分子量小的、空间阻碍小的，反应性比较强。

在此列出的芳香族 S_N2 反应的离去基团和进入基团的反应性顺序，与脂肪族 S_N2 反应的相应顺序之间存在的一些差别，其主要的起因在于：芳香族 S_N2 反应的亲核加成-消除过程，在加成中形成的是类似于在亲电取代反应中形成的 σ-络合体，都是真正的中间体，而脂肪族 S_N2 反应是"强碱顶弱碱"过程，反应经过的是过渡态。这两者是不相同的。因此，在芳香族 S_N2 反应中，带正电性的反应中心，电子密度越小越有利于加成一步的反应，即越有利于中间体的形成，而这是决定反应速度的一步，所以离去卤素基团的反应性是 $-F\gg-Cl>-Br>-I$。在脂肪族的 S_N2 反应中，从反应物经过过渡态到产物，当反应的其它条件相同时，其速度决定于离去基团的酸度和可极化性，二者都是越大越快，所以离去的卤素基团的反应性是 $-I>-Br>-Cl\gg-F$。

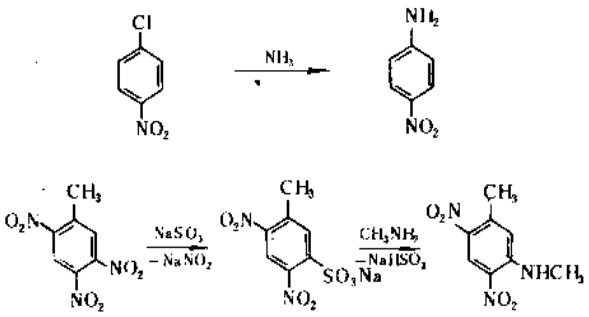
另外，与脂肪族 S_N2 反应的情况相反，在芳香族 S_N2 反应中，羟基是一个很差的离去基团，Cl 是一个很差的进入基团。这主要是由反应的性质不同所致。在脂肪族中有关的反应是在酸性条件下进行的，—OH 基团因成为铵盐 $-\overset{+}{O}H_2$ 而得到活化，于是可以成为好的离去基团；在芳香族中，只有羟基受到高度活化的情况下，如以苦味酸作为起始物，才能在酸的条件下实现这一反应。

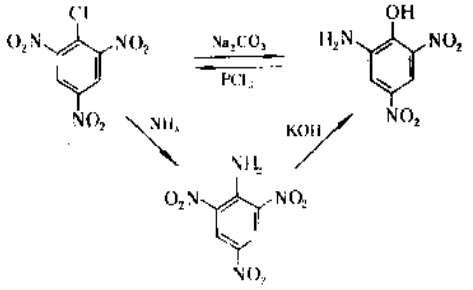
关于在芳香族 S_N2 反应中，有加成过程的中间体形成，可以用下面的反应证明：

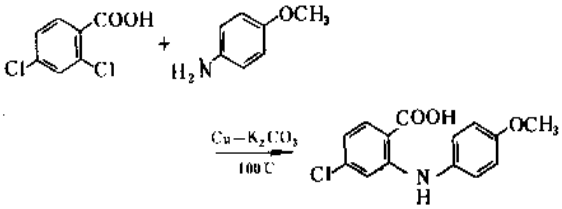


这个反应的结果表明，无论是 2,4,6-三硝苯基甲基醚与乙醇钾反应，还是 2,4,6-三硝苯基乙基醚与甲醇钾反应，都得到一个黄色的相同的"钾盐"，而将此盐酸化，则得回原来的甲醚和乙醚的一个相同的混合物。这种钾盐的红外光谱与所示的结构符合。

对硝基氯苯，三硝基甲苯，三硝基氯苯等均可进行这种反应，如下式：



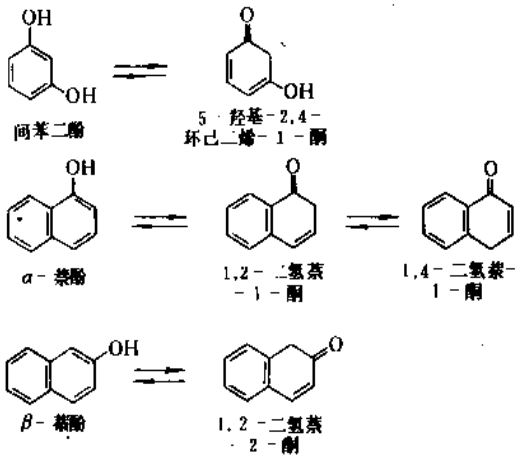




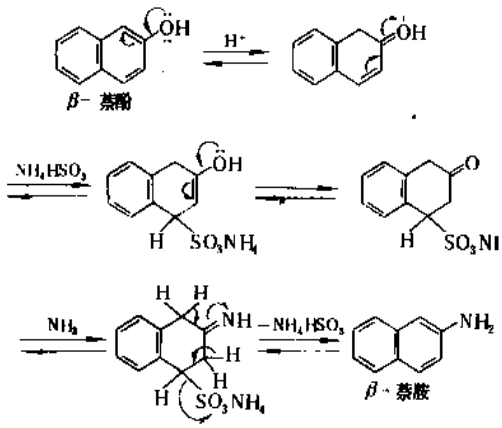
2.7. 酚的羟基的氨基代反应（Bucherer 反应）[29,30]

酚类的羟基通常较难被其它基团取代。但当 α-萘酚、β-萘酚和间苯二酚或它们的衍生物与亚硫酸氢铵和氨在压力釜中和搅拌下，加热到 150～165℃左右却经常可以得到较高产率（50～90%）的 α-萘胺、β-萘胺和间氨基苯酚，以及它们的相应衍生物。这主要是因为该反应所遵循的机理与其它类型芳香族化合物的取代反应很不相同，但也因此导致了在应用范围上受到的限制。该反应机理的特点是在反应过程中，由于酚⇌酮互变异构而形成的 α，β-不饱和烯酮可为亚硫酸氢盐（$NaHSO_3$ 或 NH_4HSO_3）形成的 $O\leftarrow\overset{-}{S}\rightarrow O$（OM）离子所共轭加成，所形成的磺酸基酮的酮基又可转变成酮亚胺基团，以及随后发生磺酸基的消除和烯胺化作用，而完成整个反应。

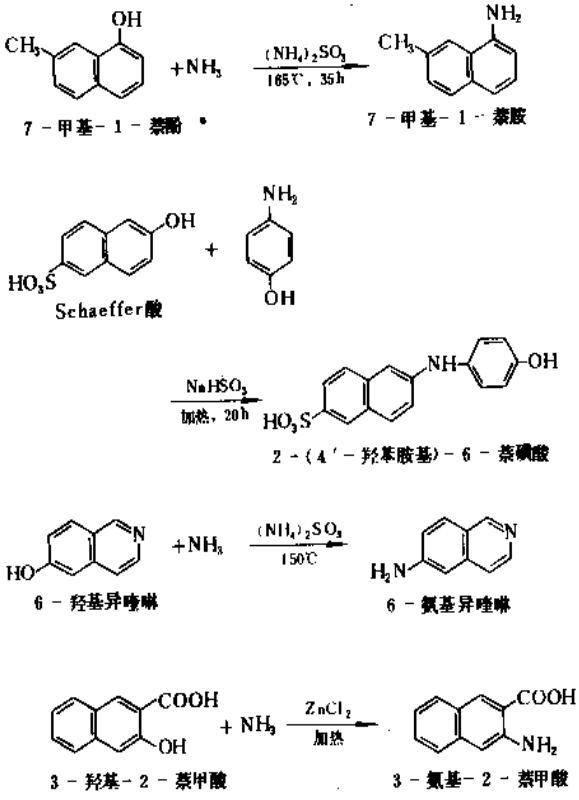
这几个母体化合物形成的不饱和酮互变异构体可表示为：



以 β-萘酚的羟基被氨基取代的反应为例，该反应的机理可表示为：



Bucherer 反应的最重要用途就是 β-萘胺和 β-萘胺衍生物的合成。因为萘的硝化基本上只生成 α-硝基萘，而磺酸化则主要生成 β-萘磺酸。以硝基化合物还原容易得到胺，自磺酸经碱熔则容易得到酚。同时 β-萘酚又最适宜于经过 Bucherer 反应制成 β-萘胺，所以对于 β-萘胺和其衍生物就显得特别有价值。



最后面的例子表明，氯化锌有时也可用作该反应的催化剂[31]，而且产率很好，达 66～70%。

3. 还原反应[32]

含不饱和碳氮键的 $\rangle C=N-R$ 或 $-C\equiv N$ 等，以及碳上氧化程度较高的含氮基团，如 $-N^{+}\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\O^{-}\end{matrix}$、—N=O、—NH OH，原则上都可以通过还原反应，使这些含氮基团转化成氨基，以达到胺化反应的目的。按照 N—H 键形成的机理，还原胺化反应大概可分为：(1) 氢负离子对不饱和碳氮键的碳核进行亲核加成，如 $LiAlH_4$ 等的还原反应；(2) 氢自由基对碳氮不饱和键的加成反应，或对氮氧键和氮氮键的加成-断裂反应，如催化氢化的还原反应；(3) 先由活泼金属的自由电子对不饱和键发生亲核类型的加成，并随即进行质子化作用，以完成一步还原步骤。如硝基等的溶解金属的还原反应。

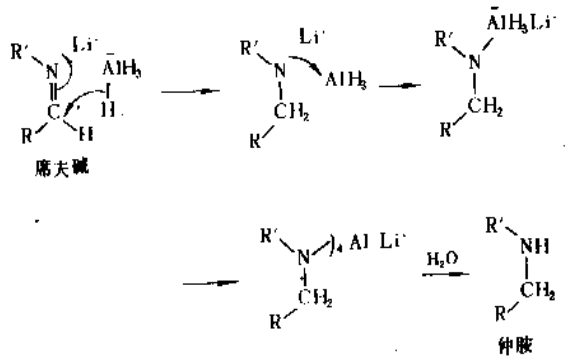
3.1. 氢负离子的还原反应

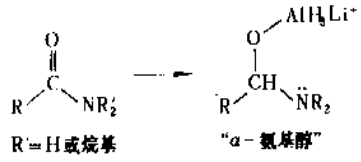
氢负离子的还原反应可溯源于 1853 年的 Cannizzaro 反应到 1906 年的 Тищенко 反应和 1925 年的 Meerwein 反应到 1937 年的 Ponndorf 反应，但这些反应一般只适用于醛和（或）酮的羰基的还原反应。1947 年首次制得 $LiAlH_4$ 后，发现它对 $\rangle C=O$、$\rangle C=N-$、$-C\equiv N$ 等重键基团具有广泛的还原性，主要用于醛、酮和羧酸等还原成醇的反应，但也可以用于它们的含氮官能基衍生物和硝基化合物的还原成胺的反应。如下示：

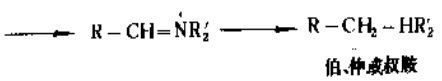
$$CH=NR \longrightarrow -CH_2-NHR$$
$$-CONH_2 \longrightarrow -CH_2NH_2$$
$$-C\equiv N \longrightarrow -CH_2NH_2$$
$$\rangle CH-NO_2 \longrightarrow \rangle CH-NH_2$$

3.1.1. 原　理[32]

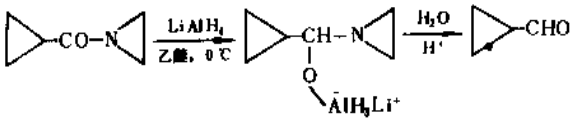
在对 $\rangle C=Y$ (Y=O、N 等) 不饱和键进行还原的反应中，$LiAlH_4$ 的四个 H 都能以 H^- 的形式发生亲核加成反应，然后由水解时提供的 H^+ 离子将所形成的 Y—Al 键转化成 Y—H 键，而成为醇或胺等。根据被还原的化合物的类型不同，发生反应的机理也有所不同。如下：

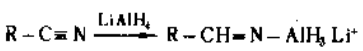


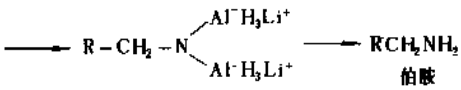




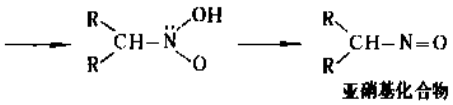
但在"α-氨基醇"的结构不利于N上的非共用电子对转移或用酸进行最后的水解反应时，则容易生成醛为主要产物。例如[33]：

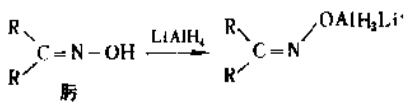


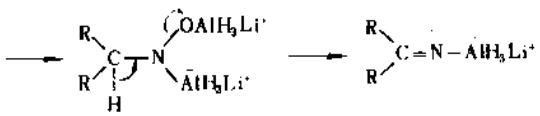


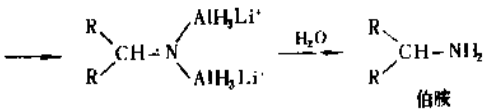








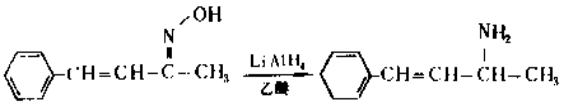


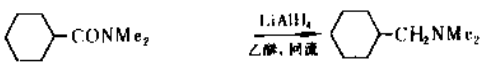


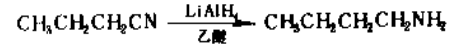
氢化物还原剂除 $LiAlH_4$ 之外，还有 $LiBH_4$ 和 $NaBH_4$，但通常多用 $LiAlH_4$ 于还原 $\rangle C=N-$ 成胺的反应，因为 $LiBH_4$ 和 $NaBH_4$ 的反应性效弱。对于较难还原的化合物，可以将 $LiAlH_4$ 和无水 $AlCl_3$ 一起使用，因为 $AlCl_3$ 作为一个路易斯酸具有活化 $\rangle C=N-$ 不饱和键的性能。近年来，还发现了 $NaBH_4$ 的一些改变形式的氢化物还原剂，如 $NaBH_3CN$、$NaBH_2S_3$ 和 $NaBH_3OCOCH_3$ 等，也都是很有用的试剂。

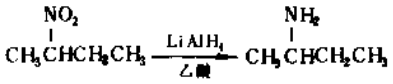
3.1.2. 应 用[34~41]

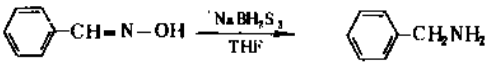
下面列出一些以 $LiAlH_4$，$NaBH_2S_3$，$NaBH_3OCOCH_3$ 和 $NaBH_3CN$ 为还原剂的反应方程式：

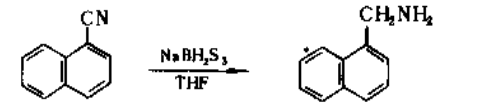


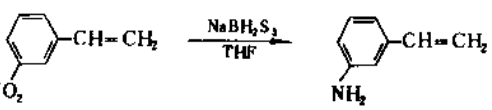


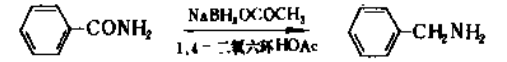








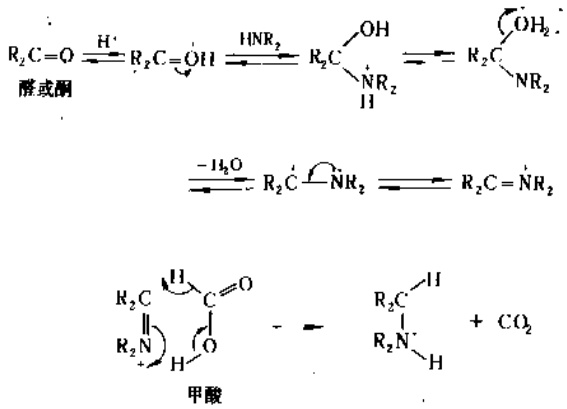




3.2. Leuckart 反应[42]

3.2.1. 原 理

醛或酮与甲酸和氨、伯胺或仲胺，或者与氨、伯胺或仲胺的甲酰胺，一起加热（100～180℃左右）8～12h。结果即产生相应的伯胺、仲胺和叔胺。因此，该反应是将一般的醛、酮的羰基氧原子转化还原成氨基、伯氨基或仲氨基的反应。Leuckart 反应是在酸性条件下进行的反应，其机理可表示如下：



从所示的反应机理可以看出，像氢化物的还原反应那样，Leuckart 反应也是 H^- 负离子对电子密度低的不饱和碳核进行转移加成的反应。但是，在这些反应中，并没有自由的 H^- 负离子产生，而是在反应的过程中，H^- 的产生和加成同时发生和同时完成。按一般的情况来说，H^- 离子是极强的碱，所以这种类型的反应是“隐碱”对不饱和碳核的加成反应，与 OH^-、RO^- 和 Cl 等负离子的加成反应在机理上是有区别的。

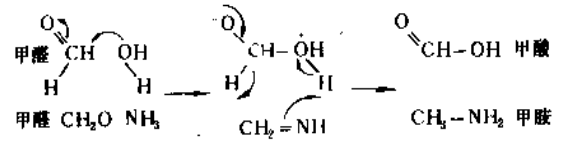
3.2.2. 应　用

以甲醛制甲胺盐酸盐的方程式如下：

$$2H_2C{=}O + NH_4Cl \xrightarrow{104℃} CH_3\overset{+}{N}H_3Cl^- + HCOOH$$

福尔马林　　甲胺盐酸盐

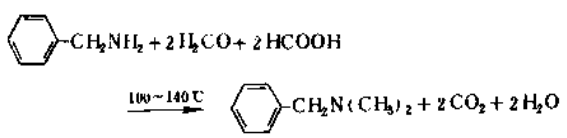
在这个制备中，甲醛既作为羰基化合物，又作为还原剂，其反应如下：

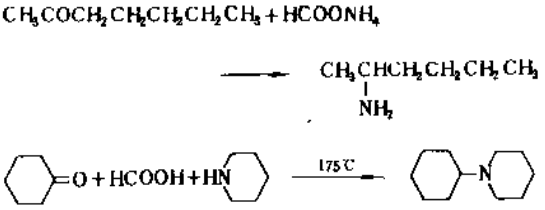


如果用过量的三聚甲醛替代“福尔马林”(40%的甲醛水溶液)，则可在较高的温度下反应，而得到三甲胺的盐酸盐：

$$3\,(CH_2O)_3 + 2NH_4Cl \xrightarrow{160℃} 2\,(CH_3)_3\overset{+}{N}HCl^- + 3CO_2 + 3H_2O$$

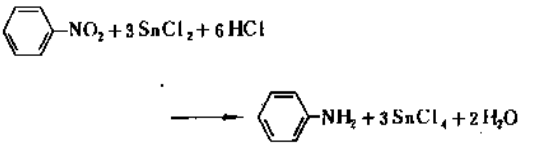
常见的 Leuckart 反应还有：





3.3. 芳香族硝基化合物的还原反应[32]

芳香族硝基化合物在足够强的还原剂，如氯化亚锡和盐酸 ($SnCl_2+HCl$)，或催化氢化等还原作用下，其硝基即被还原成氨基，而成为相应的芳香族伯胺。例如：



等等。从芳香族硝基化合物还原是生产芳香族胺最重要的方法，而芳香族胺是在芳香族化学的研究和生产中经常遇到的对象。

最简单的芳香胺是苯胺。1842 年，Зинин 发现自硝基苯和 α-硝基萘经过还原反应，可以制得苯胺和 α-萘胺(见苯胺及其衍生物)，此后硝基化合物的还原反应便成为芳香族伯胺的典型制备方法。

可将芳香环系上的硝基还原成氨基的反应很多。大致可分为：金属 (Fe、Sn、Zn) 或低价金属盐 ($FeSO_4$、$SnCl_2$) 的还原反应，氢硫化铵 (钠) 或多硫化钠 (二硫化钠) 的还原反应，催化氢化还原反应，和酸性条件下的电解还原反应，等等。

3.3.1. 金属或低价金属盐的还原反应

还原硝基成为氨基的最常用还原剂是由铁粉和催化量的盐酸 (有时也用乙酸) 组成的还原体系 Fe-HCl-H_2O，由硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 和轻质碳酸钙组成的还原体系 $FeSO_4$-$CaCO_3$-H_2O，由颗粒状的金属锡或氯化亚锡和过量的盐酸组成的还原体系 Sn-HCl 和 $SnCl_2$-HCl。

(1) 金属铁和亚铁盐的还原反应　铁粉、铁屑、亚铁盐和盐酸之类都十分便宜，可以广泛用于硝基还原成氨基的还原剂。铁粉(屑)-盐酸-水的还原性可以表示为：

$$Fe + 2H_2O \xrightarrow{HCl} Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e \qquad (1)$$

$$Fe(OH)_2 + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + H^+ + e \qquad (2)$$

$$8Fe(OH)_3 + Fe \longrightarrow 3Fe_3O_4 + 12H_2O \qquad (3)$$

$$9Fe + 12H_2O \xrightarrow{HCl} 3Fe_3O_4 + 24H^+ + 24e$$

$$(1) + 8(2) + (3)$$

其还原反应可表示为：

$$4Ar-NO_2+9Fe+4H_2O\xrightarrow{HCl}4Ar-NH_2+3Fe_3O_4$$

硫酸亚铁-碳酸钙-水的还原性可表示为：

$$FeSO_4\cdot 7H_2O+CaCO_3\xrightarrow{H_2O}Fe(OH)CO_3+CaSO_4+6H_2O+H^++e$$

其还原反应可表示为：

$$Ar-NO_2+6[FeSO_4\cdot 7H_2O)+6CaCO_3\xrightarrow{H_2O}$$

$$Ar-NH_2+6Fe(OH)CO_3+6CaSO_4+38H_2O$$

金属的还原反应，首先是电子自金属表面向硝基传递转移，然后再与H^+结合，以完成一步"加氢的"还原反应过程。所用铁粉必需清洁和有足够的细度，以增大硝基化合物与金属接触的面积。必要时，铁粉可先用汽油等易挥发的有机溶剂洗去油污，再和稀盐酸一起煮沸，除去表面上的氧化物，到显露出金属光泽时再行使用。

铁粉等很便宜，可适当地多用一些以促进反应，但产物容易沾附在剩余铁粉上，洗涤不净而造成损失。此外，铁粉过多将使搅拌困难，妨碍反应充分进行。而且过量的剩余铁残渣排放容易污染环境，故也不宜太过量。

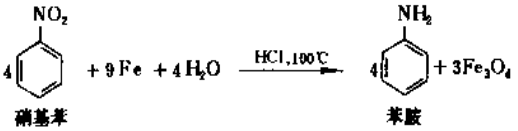
在硝基的还原反应中，水是氢(H^+)源，所以常用水作为反应的介质。但是，如果反应物在水中的溶解度太低，而难于与金属铁的表面良好接触，或者形成的产物也由于在水中的溶解度低，而长时间地沾附在铁粉的表面上，这些都将妨碍还原反应顺利进行。在这种情况下，可以用含甲醇或乙醇的水作为介质，产率常有大的提高。

在反应介质中加酸，目的是提高氢离子浓度、促进铁盐的水解和不溶性四氧化三铁的形成而可以重新产生酸，所以只需加催化量的酸，这样还可以避免在分离产物时加大碱的用量。一般用酸量常为理论需氢(离子)量的1～2%，常用的酸是盐酸、硫酸，但乙酸的效果更好。这可能是由于乙酸铁比无机酸铁盐容易水解的缘故。但是，有时也加相当大量的酸，这样，可以加速某些硝基化合物的还原速度并提高产率。

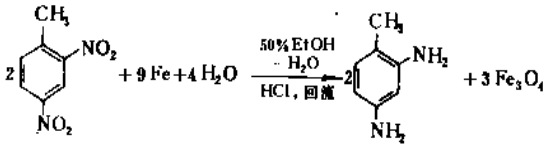
硝基的还原反应是强烈的放热反应，但开始时反应很慢，需要加热，然后反应渐趋激烈，当被还原的硝基化合物的量较大时，要特别注意控制温度，适当降温，避免反应物冲溢。待到反应趋于缓和之后，需再次加热保温，保证反应完全。

用亚铁盐，如硫酸亚铁，作为还原剂是对用金属铁作为还原剂的一个补充，因为亚铁盐可溶于水，使反应能够在溶液中进行。在反应体系中加轻质碳酸钙，为的是中和硫酸亚铁在水解作用中生成的硫酸。亚铁盐的还原反应效果很好，也很猛烈，所以温度的控制十分重要。但是，按还原当量计算，通常亚铁盐的用量比金属铁粉大得多，同时最后的"铁泥"[$Fe(OH)CO_3-CaSO_4$沉淀和过量$CaCO_3$的混合物]量也大得多，为分离产物带来了一定的麻烦，铁泥的排放也容易造成较严重的环境污染。

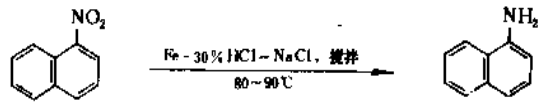
典型的铁粉或亚铁盐的还原反应是硝基苯还原成苯胺，其它如二硝基甲苯、α-硝基萘、对硝基水杨酸、邻硝基苯磺酸等的还原也是常见的，有的还是当前工业上采用的生产方法，反应如下式：



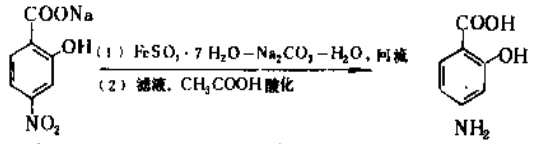
硝基苯 苯胺



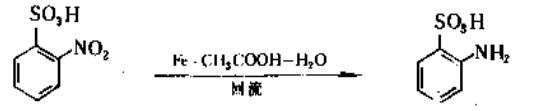
2,4-二硝基甲苯 2,4-二氨基甲苯



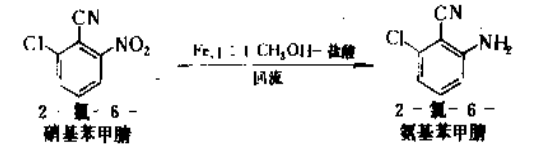
α-硝基萘 α-萘胺



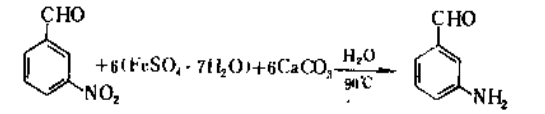
对硝基水杨酸 对氨基水杨酸



邻硝基苯磺酸 邻氨基苯磺酸



2-氯-6-硝基苯甲腈 2-氯-6-氨基苯甲腈



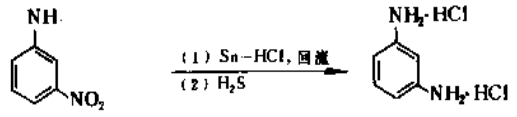
间硝基苯甲醛 间氨基苯甲醛

(2) 金属锡和亚锡盐的还原反应　金属锡和其盐比铁和铁盐昂贵得多，反应过程中酸和碱的用量也大得多，所以在工业生产上比较少用。但是，锡和亚锡盐的还原反应速度快和产率比较高，所以在实验室比较常用。反应如下式：

$$2Ar-NO_2+3Sn+14HCl\longrightarrow 2Ar-NH_2\cdot HCl+3SnCl_4+4H_2O$$

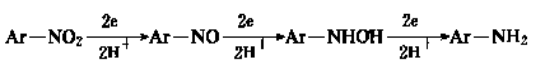
反应完成后，可加强碱使芳香胺析出，或在酸性条件下通入过量硫化氢气体使锡和亚锡离子以硫化物沉淀形式滤去，产物则存在于滤液中再予以分离。

间硝基苯胺还原成间苯二胺盐酸盐就是采用这一方法生产的，如下式：



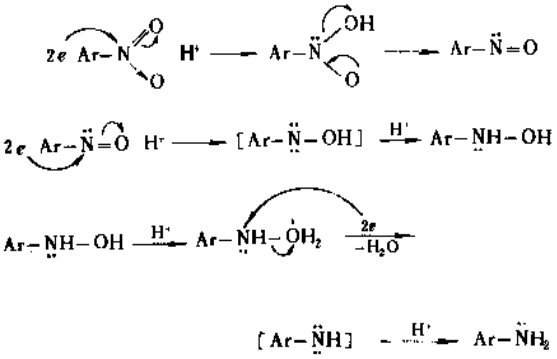
间硝基苯胺　　间苯二胺盐酸盐

事实上，无论是铁粉和亚铁盐，还是锡粒和亚锡盐，或是硫化铵等(见后)，只要有足够的量和反应条件合适，都可以将芳香环系上的硝基还原成氨基。但是，如果用比较温和的还原剂和在合适的酸碱度等条件下反应，那么有可能获得：从硝基化合物到氨基化合物之间各种中间阶段的还原产物。于是，可以认为在还原反应中，硝基是逐步地降低其氧化程度而升高其还原程度，最终成为氨基的。如下所示：

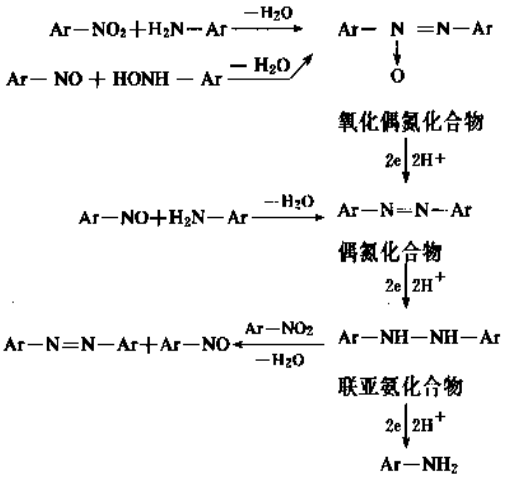


硝基化合物　亚硝基化合物　　芳基羟胺　　芳香胺

这一系列反应的机理可以表示为：



这些中间物被称为硝基化合物的初级还原产物。这些初级的中间还原产物相互之间可以发生缩合反应和进一步的还原反应。如下所示：



氧化偶氮化合物、偶氮化合物和联亚氨化合物是由初级还原产物形成的产物，被称为硝基化合物的次级还原产物。

铁粉和锡粒以及它们的亚金属盐，一般地对于其它基团，如卤素基团、羰基和C—C不饱和键等均不起作用，而表现为对硝基还原成氨基具有相当专一的强还原性。

对于单纯的硝基芳烃，用催化氢化反应的方法进行还原而得到相应的芳香胺可能是更好的方法，因为催化氢化的产率通常比其它方法高，同时对环境的污染可降到最低限度。但金属和低价金属盐的还原方法生产产品的专一性高，它们对卤素基团和氰基、醛基等又都可以做到不"侵犯"的地步。因此，在相当范围特别是小批量生产时采用。

3.3.2. 硫化物的还原反应[43]

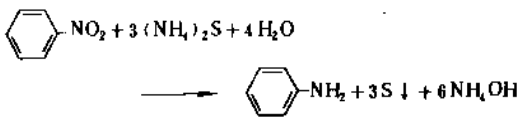
这里所指的硫化物，主要是$(NH_4)_2S$、Na_2S，它们的酸式化合物NH_4HS、NaHS和二硫化物Na_2S_2。普通的硫化物，如硫化钠的还原性可以表示为：

$$S^{2-} \longrightarrow S + 2e \quad (4)$$

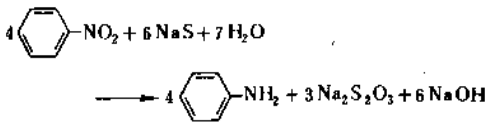
$$4S + 6OH^- \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 2S^{2-} + 3H_2O \quad (5)$$

$$2S^{2-} + 6OH^- \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O + 8e \quad 4(4) + (5)$$

但NH_4OH的碱性较弱，不与S进行氧化-还原反应(5)，所以$(NH_4)_2S$的还原反应只按反应式(4)进行。Зинин在1842年首次将硝基苯还原成苯胺，用的还原剂就是$(NH_4)_2S$，其反应如下：



而Na_2S的相应还原反应是：



从所示的反应式可以看出，由于NH_4OH、特别是NaOH的产生，在反应过程中，反应介质的碱性将不断增强，这种情况有利于一些副反应的发生，如生成氧化偶氮化合物等。为了消耗掉在反应中产生的碱，于是以氢硫化物HS^-或二硫化物S_2^{2-}代替硫化物S^{2-}。氢硫化物和二硫化物的还原性和反应可以表示为：

$$2HS^- + 3H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 8e \quad (6)$$

$$4Ar-NO_2 + 6NaHS + H_2O \longrightarrow 4Ar-NH_2 + 3Na_2S_2O_3$$

$$S_2^{2-} + 3H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 6e \quad (7)$$

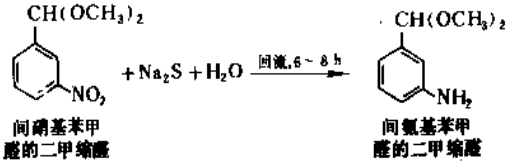
$$Ar-NO_2+Na_2S_2+H_2O\longrightarrow Ar-NH_2+Na_2S_2O_3$$

但 NH_4HS 的还原反应则是：

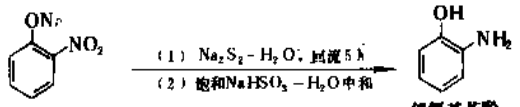
$$Ar-NO_2+3NH_4HS+H_2O\longrightarrow Ar-NH_2+3S\downarrow+3NH_4OH$$

硫化钠等都很便宜，特别是在用它们作为还原剂的反应中，最后产物的分离操作，比用金属加酸的还原反应容易得多。但是，当苯环上存在有可为硝基活化，而能被亲核取代的基团时，则经常由于含硫负离子的取代反应的发生，而得到其它类型的产物，当然这有时是可以被利用的。

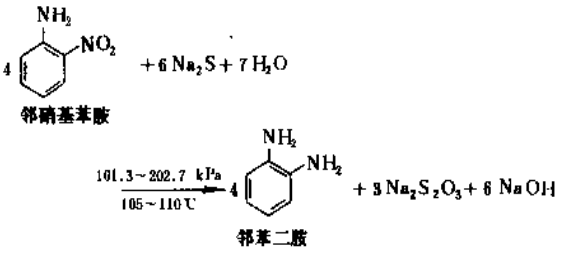
下面三个反应式均是利用硫化钠还原硝基化合物的胺化反应。



间硝基苯甲醛的二甲缩醛　　间氨基苯甲醛的二甲缩醛

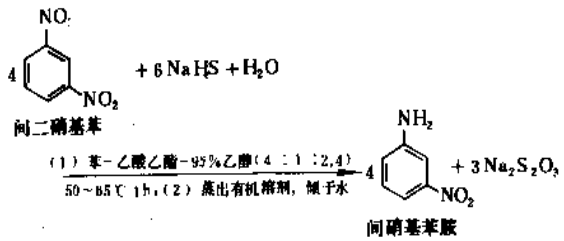


邻硝基苯酚钠　　邻氨基苯酚



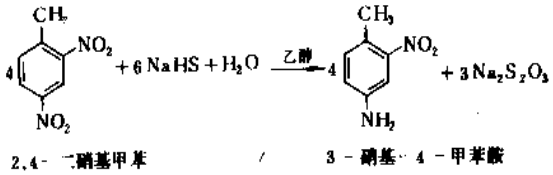
邻硝基苯胺　　邻苯二胺

用稍多于计算量的，有时也用过量较多的（如过量30%）氢硫化物或二硫化物，可以进行多硝基化合物的部分还原反应，即将几个硝基中的一个还原成氨基。例如：



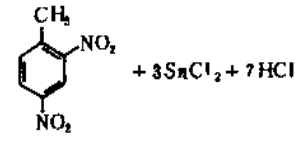
间二硝基苯　　间硝基苯胺

对于多硝基烷基苯类，还原反应倾向于在空间阻碍最小的硝基上发生。例如：

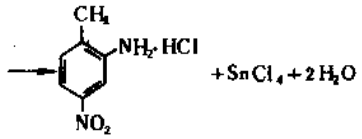


2,4-二硝基甲苯　　3-硝基-4-甲苯胺

但是，如果用限量的氯化亚锡代替硫氢化钠作为还原剂，则在这一反应中倾向于还原2位的硝基，而主要得到5-硝基-2-甲苯胺，如下：



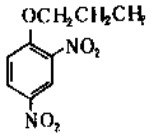
2,4-二硝基甲苯



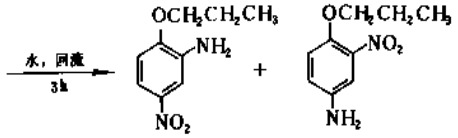
5-硝基-2-甲苯胺盐酸盐

因此，对于多硝基烷基苯，这两个部分还原反应在选择性上刚好可以互补。

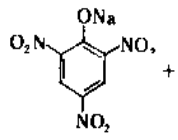
对于多硝基酚及其烷基醚和多硝基苯胺类，硫化物还原剂则倾向于还原与酚羟基、烷氧基或胺基相邻的硝基。如下：



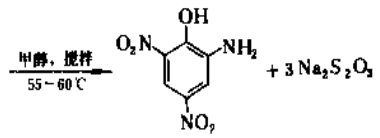
2,4-二硝基正丙氧基苯



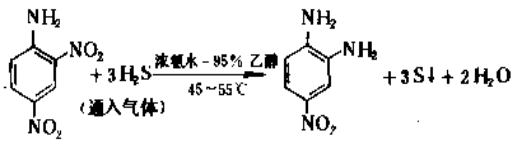
4-硝基-2-氨基正丙氧基苯 产率56%　　2-硝基-4-氨基正丙氧基苯 产率33%



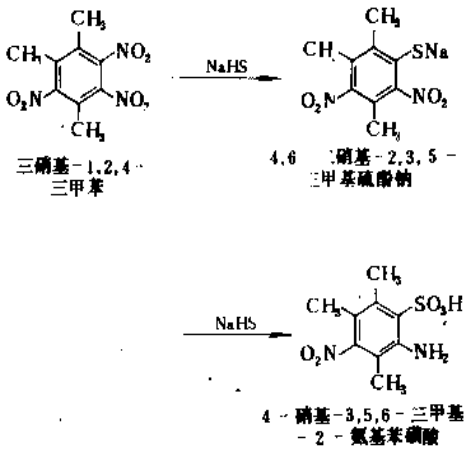
苦味酸钠



苦氨酸



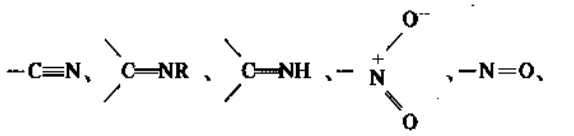
2,4-二硝基苯胺　　4-硝基-1,2-苯二胺



在最后的例子的第二步反应中，硫酚钠基团显然参与了其邻位硝基的还原反应，于是得到了邻氨基苯磺酸的衍生物。

3.4. 催化氢化还原反应[32]

催化氢化反应(见加氢和脱氢；催化和催化剂)是广为应用的还原反应，它是在催化剂的存在下，氢对不饱和基团的加成。如果此不饱和基团是含氮的基团，如

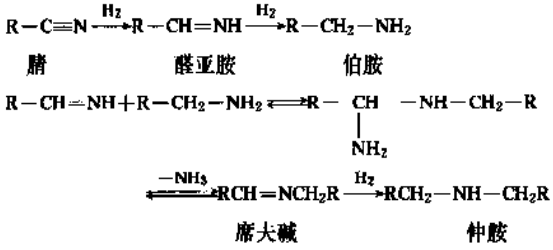


$-NH-OH$、$-N=N-$、$-N=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}$等，则最终都将被氢化还原成氨基，而得到胺类化合物。

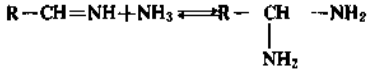
3.4.1. 腈、席夫碱和亚胺的催化氢化还原反应[44,46]

含$-C\equiv N$或$\diagdown C=N-\diagup$重键基团的化合物，可以比较容易地被催化氢化，而还原成相应的胺，一般用铂或钯作为催化剂可以在室温下反应，而用雷尼镍则要求在较高的温度(如100℃)下反应。

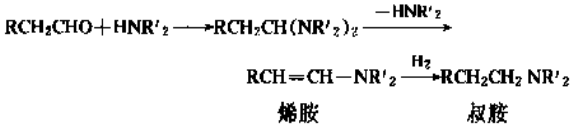
腈的催化氢化还原反应，为了要得到伯胺，必需在有大量过量氨(液氨或氨的饱和醇溶液)的存在下进行。这是因为这样可以避免在产物中混杂多量的仲胺。如下式：



而在大量的NH_3存在下，则可以抑低仲胺的产生，因为



从这些反应可以看出，腈被还原成伯胺，实际上要经过亚胺。这也表明了通常是醛或酮与氨或胺形成的亚胺或席夫碱，经过催化氢化反应，可以被还原成相应的胺。其实，将一般的酮或含多于五个碳原子的醛(少于五个碳原子的醛在碱性条件下，容易发生羟醛缩合类型的反应)与过量的氨、伯胺或仲胺混合在一起，进行催化氢化还原反应，即可得到伯胺、仲胺和叔胺。生成叔胺的反应过程，可能是中间经过烯胺的催化氢化还原反应。如下式：



下面是一些具体的反应。

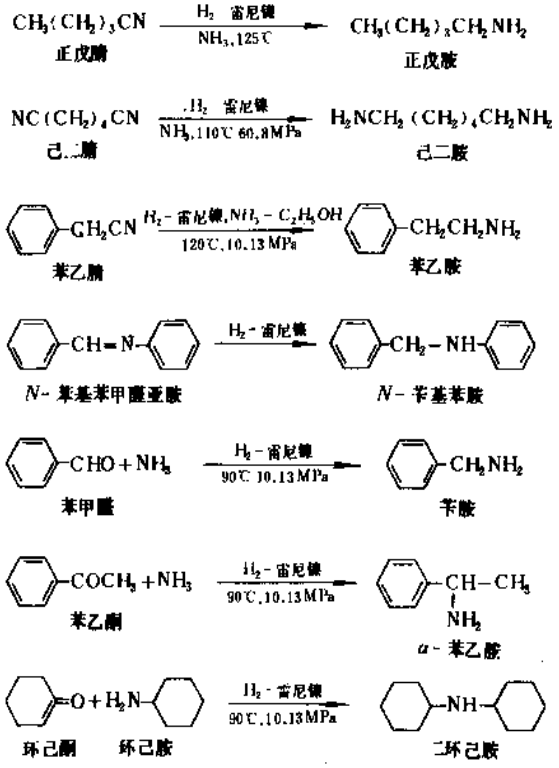


图1是己二腈经催化氢化反应生产己二胺的流程。

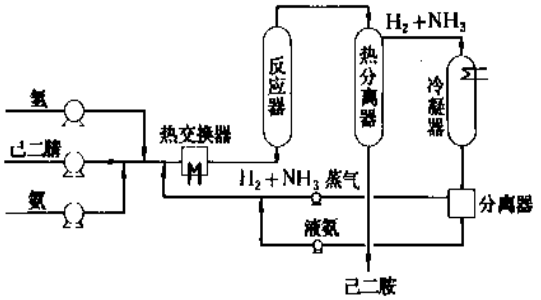
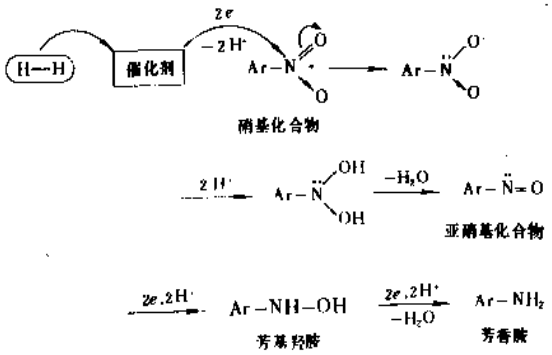


图1　己二腈催化氢化生产己二胺的流程

3.4.2. 芳香族硝基化合物的催化氢化还原反应[32]

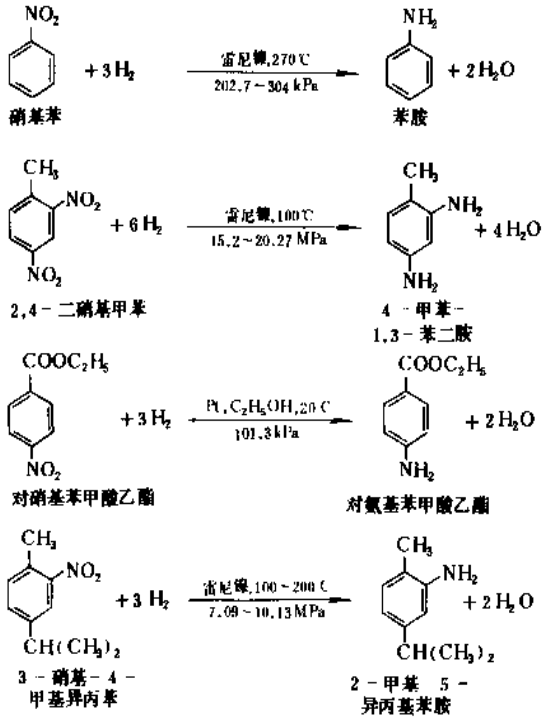
硝基化合物是最容易被催化氢化还原的一类化合物，通常可以获得接近于定量产率的氨基化合物，又因其可以做到不污染环境，所以催化氢化是硝基化合物还原成氨基化合物常用的方法。

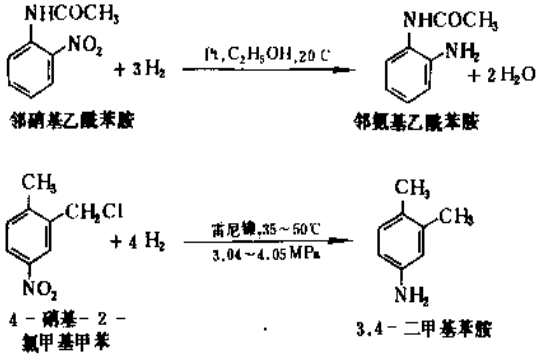
其反应机理可表示如下：



从所示的反应机理可以看出，催化氢化还原反应和以金属或金属盐的还原反应非常一致，所不同的是前者通过催化剂铂、钯、镍等的作用自氢分子转移电子给被还原的硝基氮原子，而在后者中电子得自活泼金属的自由电子。这一系列的反应过程还表明，硝基化合物的两个中间的初级还原产物，即亚硝基化合物和芳基羟胺，同样也可以用催化氢化反应还原成芳香胺。

下面列举的几个反应式[46]，都是按此反应机理的具体实例





它们的生产方法和有关情况可见有关条目(见苯胺及其衍生物；苯二胺和甲苯二胺；硝基苯、硝基甲苯和硝基二甲苯)。

4. 加成胺化反应

氨和胺是富电子分子，具有亲核性，所以可与卤代烷发生亲核取代反应和对羰基碳原子发生亲核加成反应。同理，炔碳原子(主要是乙炔)和 α,β-不饱和羰基化合物的 β-碳原子均具有核的性质，所以氨和胺对乙炔，特别是对 α,β-不饱和羰基化合物均呈现亲核加成的能力。

4.1. 乙炔和乙烯的胺加成反应[47~50]

炔碳原子是 sp 杂化的碳原子，所以由它组成的 σ 键比 sp^3 或 sp^2 杂化的碳原子组成的 σ 键含有较多的 s 轨道的成分，s 轨道是球形对称的，比处于同一能层的 p 轨道常近原子核，受原子核正电荷的吸引较强。因此，炔键[0.12nm(1.20Å)]的电子分布比烯键[0.134nm(1.34Å)]较集中于键的中间部位，于是炔碳原子比烯碳原子的电子密度低，而有利于亲核试剂的加成反应。其反应可表示为：

$$R-NH_2+HC\equiv CH\longrightarrow[R-NH-CH=CH_2]\longrightarrow R-N=CH-CH_3$$

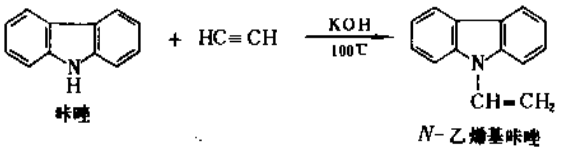
伯胺　乙炔　*N*-烷基乙烯胺

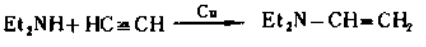
$$R_2NH+HC\equiv CH\longrightarrow R_2N-CH=CH_2$$

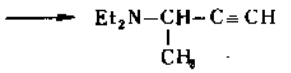
仲胺　仲胺基乙烯(烯胺)

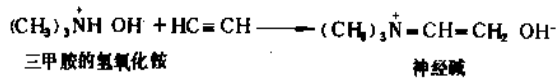
即与乙炔反应，伯胺生成席夫碱，仲胺生成烯胺。对乙烯的亲核加成反应较为困难，要求更激烈的条件，后发现在乙酸铊或乙酸汞的催化下，反应可在较温和的条件下进行，但这实际是由亲核反应改成了亲电子反应。

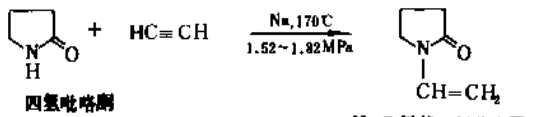
咔唑、二乙胺、酰胺等均可与乙炔发生加成反应，如下式：

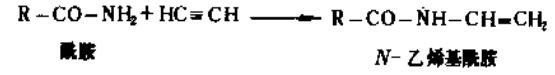




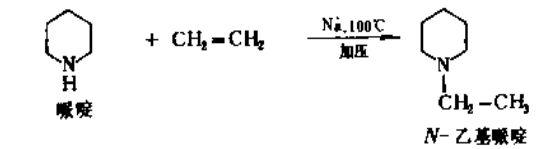


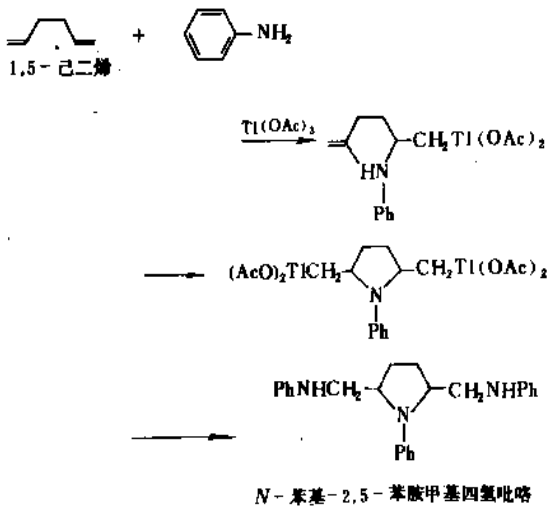


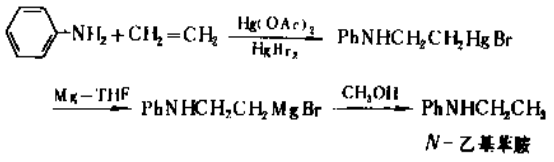




普通的酰胺在形式上相当于伯胺，但它并不生成酰化的乙亚胺 R—CO—N=CH—CH_3。由于乙炔在压力下具有爆炸性，所以与乙炔的反应通常要用氮气来稀释（N_2：HC≡CH=2：1），以降低乙炔的分压。



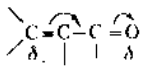




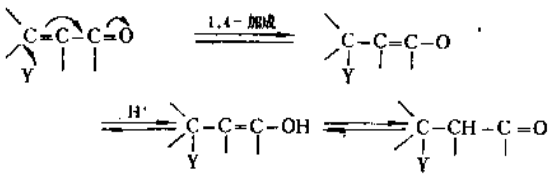
铊盐和汞盐的催化作用是 Tl^{3+} 和 Hg^{2+} 与烯的 π 键配位，起路易斯酸的作用，使苯胺的氨基能够对烯键发生加成作用。

4.2. α,β-不饱和羰基化合物的胺加成反应[51~59]

α,β-不饱和醛、酮、酸等分子中，由于 C—C 不饱和键与羰基形成共轭体系的结构，羰基碳原子的正性可以通过 π,π 共轭效应，传递到 β-碳原子上：



因此，许多对羰基能进行亲核加成的反应物，对于 α,β-不饱和醛、酮、羧酸等，根据各方面的条件，不仅能发生正常的对羰基 1,2-亲核加成反应，而且也可以发生对共轭体系的 1,4-亲核加成反应：



Y^- 为各种合适的亲核反应物，1,4-加成的结果是 H^+Y^- 按一定的位置加到 C—C 不饱和键上。只要不饱和键与羰基成为共轭体系的结构，这种传递可以达到更远的碳原子上，如 1,6-共轭加成等等。

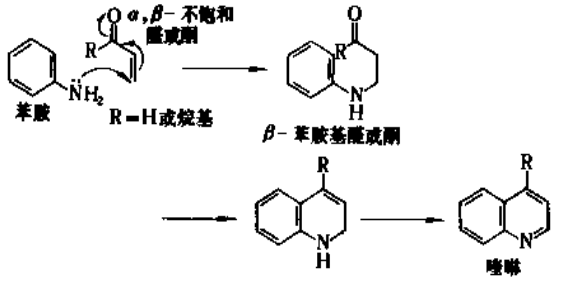
一般地说，α,β-不饱和羰基化合物的反应性强弱大致呈如下的顺序：

α,β 不饱和醛＞α,β-不饱和酮＞α,β-不饱和腈＞α,β-不饱和羧酸酯＞α,β-不饱和酰胺＞α,β-不饱和羧酸，而在 α,β-不饱和碳原子上取代有烷基和芳基，通常将使反应活性下降。

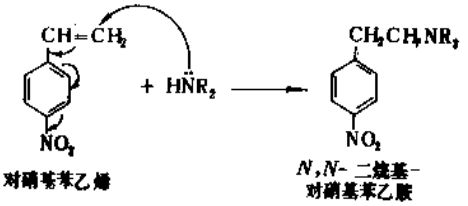
像饱和的羰基化合物那样，为了加快反应进行的速度，同样可以在反应体系中加酸或加碱作为催化剂。常用的碱催化剂是苛性碱、醇钠、氢氧化四烃基铵（Triton B）和三乙胺，酸催化剂是硫酸、乙酸和三氟化硼等。胺加成反应用的氨、伯胺和仲胺本身均呈碱性，所以对于较活泼的 α,β-不饱和羰基化合物经常不必再加催化剂，而对于 α,β-不饱和羧酸和酯时常要求有酸催化剂的存在。

α,β-不饱和醛或酮与至少有一个邻位未被取代的苯胺发生共轭加成，生成相应的 β-芳胺基丙醛，随后醛基对胺基的邻位进行亲电取代反应成环，再被氧化即成为喹啉的衍生物，这是喹啉衍生物的一个通用合成法，如下

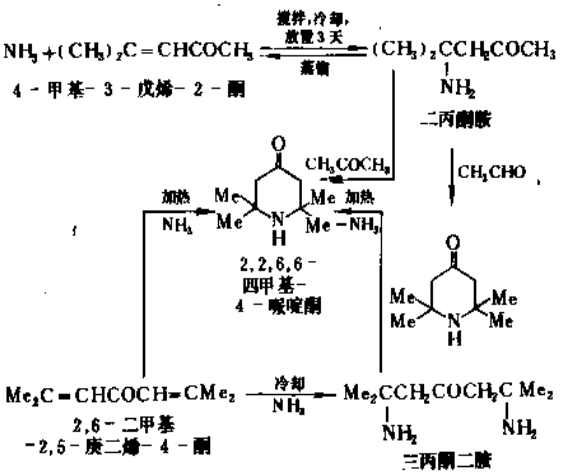
所示。

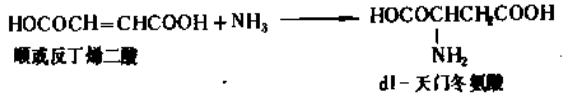


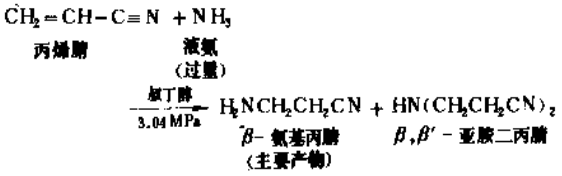
邻或对硝基苯乙烯，以及 α-或 γ-乙烯基吡啶均容易在乙烯基上与胺类发生加成反应。这也可以被看作是共轭的亲核加成反应。

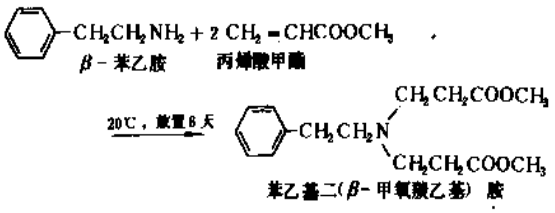


下面几个反应式也是加成胺化反应的实例。

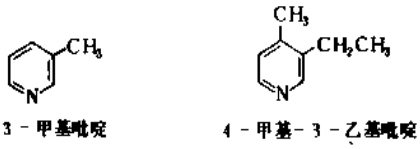








但是，氨与 α,β-不饱和醛的反应却比较复杂，一般得不到相应的 β-氨基醛。例如，氨与丙烯醛或巴豆醛反应，生成的是所谓的“丙烯醛氨”和“巴豆醛氨”的黄色至棕色的无定形固体，在加热下前者生成 3-甲基吡啶，后者生成 4-甲基-3-乙基吡啶，反应过程不清楚。

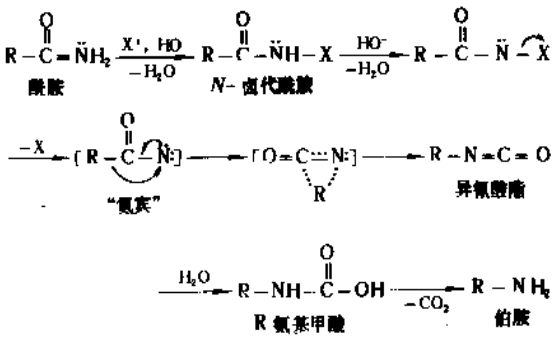


5. 重排反应

5.1. Hofmann 类型的重排反应[60~65]

Hofmann 重排反应是自羧酸的酰胺经重排反应，降解成含少一个碳原子的伯胺的反应。用这个反应制得的伯胺不含仲胺和叔胺，同时当酰胺的酰基中的烃基所在碳原子为手性碳原子时，可以保持构型不变，所以 Hofmann 重排反应是制备化学纯净伯胺和光学纯净伯胺的好方法。和 Hofmann 重排反应类似的反应，有 Lossen 重排反应，Curtius 重排反应和 Schmidt 重排反应。它们也是自羧酸制备伯胺的好方法，而且它们的反应机理基本上相同，所以被统称为 Hofmann 类型的重排反应。

Hofmann 重排反应[60,61]是在冷却(0℃左右)和搅拌下，将酰胺加到次卤酸钠(即氢氧化钠加氯或溴)的氢氧化钠溶液中，搅拌到成为澄清的溶液后，在 60～80℃的水浴上加热，此酰胺即失去其酰基的羰基，而降解成为少一个碳原子的伯胺。低沸点的产物可在反应中蒸出和在反应后用水蒸汽继续蒸出，并用 6N 盐酸吸收，制成伯胺盐酸盐。沸点较高的产物可在反应后，用有机溶剂提取、分离。Hofmann 重排反应的机理可以表示为[66]：



Hofmann 重排反应的整个过程中，具有决定性的一步是 *N*-卤代酰胺在碱的作用下，R 基发生的重排作用。*N*-卤代酰胺是有可能被分离出来的，虽然一般不把它分离出来，在 Hofmann 重排反应发现之初，曾将 *N*-溴代乙酰胺 $CH_3CONHBr$(熔点 108℃)分离出来过。重排作用的产物异氰酸酯的生成已间接予以证明。例如，在反应中如用甲醇和甲醇钠代替水和氢氧化钠，可以得到异氰酸酯和甲醇反应的产物氨基甲酸甲酯，而用碳酸银作为碱与 *N*-溴代酰胺反应，则可以得到异氰酸酯本身。如下式：

$$n\text{-}C_{15}H_{31}CONH_2 \xrightarrow{CH_3ONa+Br_2} n\text{-}C_{15}H_{31}NHCOOCH_3$$

烷氨基甲酸甲酯

$$\xrightarrow{Ca(OH)_2} n\text{-}C_{15}H_{31}NH_2$$

伯胺

$$2CH_3CONHBr + Ag_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3{-}N{=}C{=}O + 2AgBr + CO_2 + H_2O$$

异氰酸酯

$$CH_3NHCOOC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} CH_3NHCOOH \longrightarrow CH_3NH_2 + CO_2$$

烷氨基甲酸乙酯　　甲氨基甲酸　　伯胺

而烷氨基甲酸酯和异氰酸酯在碱的水解下，即成为比原来的酰胺少一个碳原子的伯胺。

所以能导致这一重排反应发生，是卤素的作用结果。在这个反应中，卤素以正离子 X^+ 的形式与酰胺氮原子上的氢(H^+)交换，而形成 *N*-卤代酰胺，最后却以负离子 X^- 的形式离去，这使原来的酰胺氮原子呈缺电子状态，而使该"氮宾"发生重排成为可能。因此，这一类重排反应被归类为"缺电子体系的分子重排反应"。既然卤素起的作用是自酰胺氮原子上攫取电子，那么氯应当比溴优越，因为氯的电负性大于溴。事实正是如此，用次氯酸钠进行的反应，往往得到的产率比较高，但是用溴在操作上则比较方便和迅速。

和 Hofmann 重排反应最相近似的反应是 Lossen 重排反应。Lossen 重排反应[62~63]是用酰羟胺(也称羟胺酸)本身，或其羟基被酰化的衍生物，如乙酰化的衍生物 $RCONHOCOCH_3$，在惰性溶剂中加热，或最好在酸试剂($SOCl_2$、Ac_2O、P_2O_5)等的存在下加热，可以得到重排作用的产物异氰酸酯[66]。如下式：

$$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N}H{-}OH \xrightarrow{H^+} R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N}H{-}\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{-H_2O} [R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N}H]$$

酰羟胺

$$\longrightarrow [O{=}C{=}\overset{R}{N}{-}H] \xrightarrow{-H^+} R{-}N{=}C{=}O$$

异氰酸酯

由于给定的反应条件，未能使异氰酸酯水解，但可以将其分离出来。进一步水解即得伯胺。

在 Lossen 重排反应中，致使重排作用发生的因素是质子化的羟基 $-\overset{+}{O}H_2$ 以中性水分子 H_2O 的形式带走一对电子，如果羟基是被乙酰化的则失去一分子乙酸，使原来的酰羟胺氮原子呈缺电子状态，从而导致异氰酸酯的产生。

Curtius 重排反应[64]也与 Hofmann 重排反应类似。酰肼与亚硝酸反应，或者酰氯与叠氮化钠反应，即生成酰叠氮衍生物，如下式：

$$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NHNH_2 \quad O{=}N{-}OH \longrightarrow [R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\overset{H}{\underset{|}{N}}{-}\overset{H}{\underset{|}{N}}{-}\overset{OH}{\underset{|}{N}}{-}OH]$$

酰肼

$$\xrightarrow{-2H_2O} [R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N}{=}\overset{+}{N}{=}\ddot{N}] \longrightarrow$$

$$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N}{=}\overset{+}{N}{=}\ddot{N} \longleftarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N}{-}\overset{+}{N}{\equiv}N:$$

酰叠氮

$$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl + Na^+[\ddot{N}{-}\overset{+}{N}{=}\ddot{N}]^- \xrightarrow{-NaCl} R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N}{-}\overset{+}{N}{\equiv}N:$$

酰氯

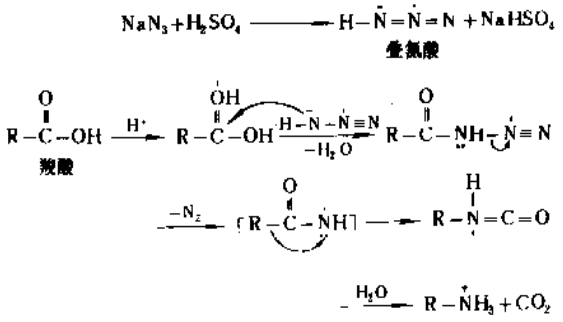
将酰叠氮自含水的反应液中用苯或甲苯等惰性溶剂提取出来，在冷冻下干燥($MgSO_4$，P_2O_5)。然后把干燥的溶液分批滴加到在沸水浴上保温的反应器中，使酰叠氮分解。因为叠氮化合物遇热即猛烈分解，所以不宜一下子进行大量的分解反应，以防爆炸。这一反应可以表示为[66]：

$$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N}{-}\overset{+}{N}{\equiv}N \xrightarrow{-N_2} [R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{N}:] \longrightarrow R{-}N{=}C{=}O$$

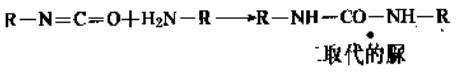
异氰酸酯

因此，Curtius 重排反应可以用来制备异氰酸酯，如果分解反应在含醇的溶液中进行，则可以得到氨基甲酸酯。由异氰酸酯或氨基甲酸酯水解，都可以得到比原来的酰肼少一个碳原子的伯胺。促致重排反应发生的是酰叠氮的叠氮基的失 N_2 反应，结果即生成异氰酸酯。

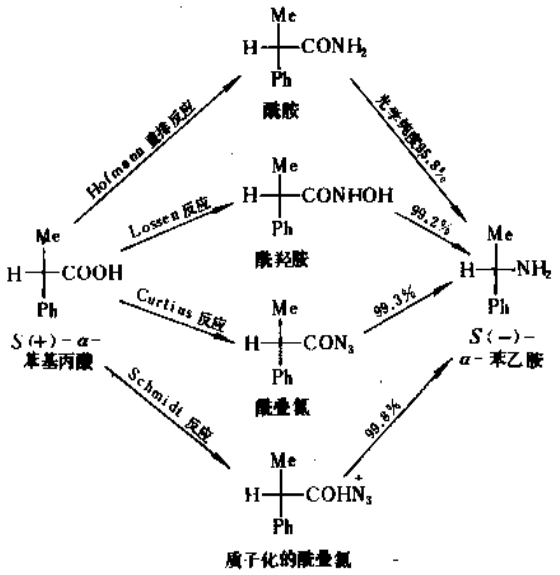
和 Curtius 重排反应十分相像的 Schmidt 重排反应[65]，只要经过一次操作，就可以将羧酸降解成含少一个碳原子的伯胺。它是将羧酸在惰性溶剂中和浓硫酸混合，在搅拌下，分小批加入略过量的叠氮化钠，加的速度务使反应不过于激烈，加完后在 50℃左右加热数小时。反应物冷却后倾于碎冰中，水层中即含产物伯胺的硫酸盐[66]：



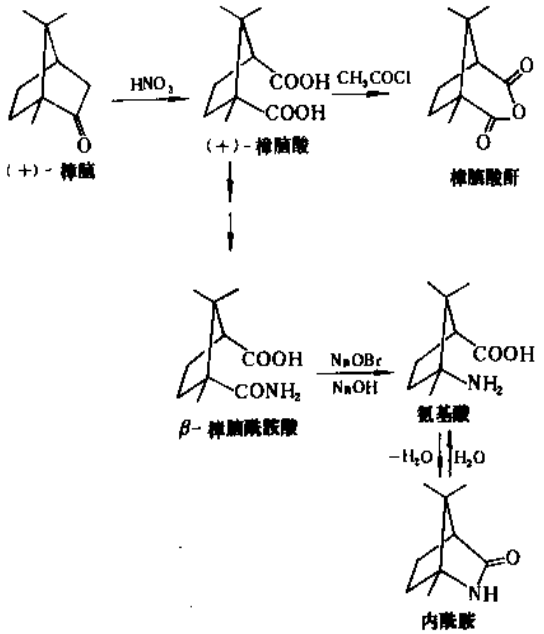
这个反应运用起来比较方便，制备伯胺副反应少，产率高。这是因为在反应中生成的伯胺与硫酸形成了盐，而降低了与异氰酸酯进一步发生如下反应的可能性：



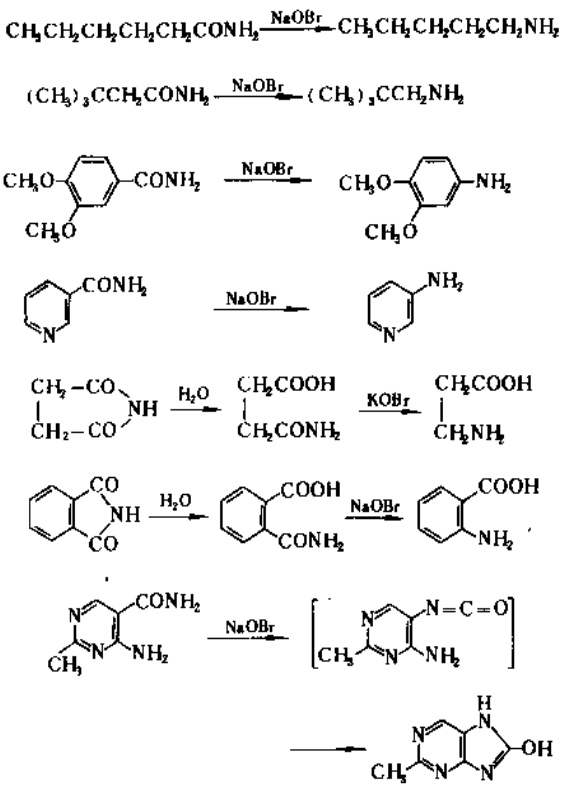
在立体化学方面，Hofmann、Lossen、Curtius 和 Schmidt 重排反应相互之间也很相似。自相同的起始物，如 S(+)-α-苯基丙酸，分别通过这四个重排反应，结果都得到相同的产物 S(−)-α-苯乙胺，并且都具有很高的光学纯度。因此，这些反应都应当经历至少是非常相似的机理和空间过程。如下所示[67]：

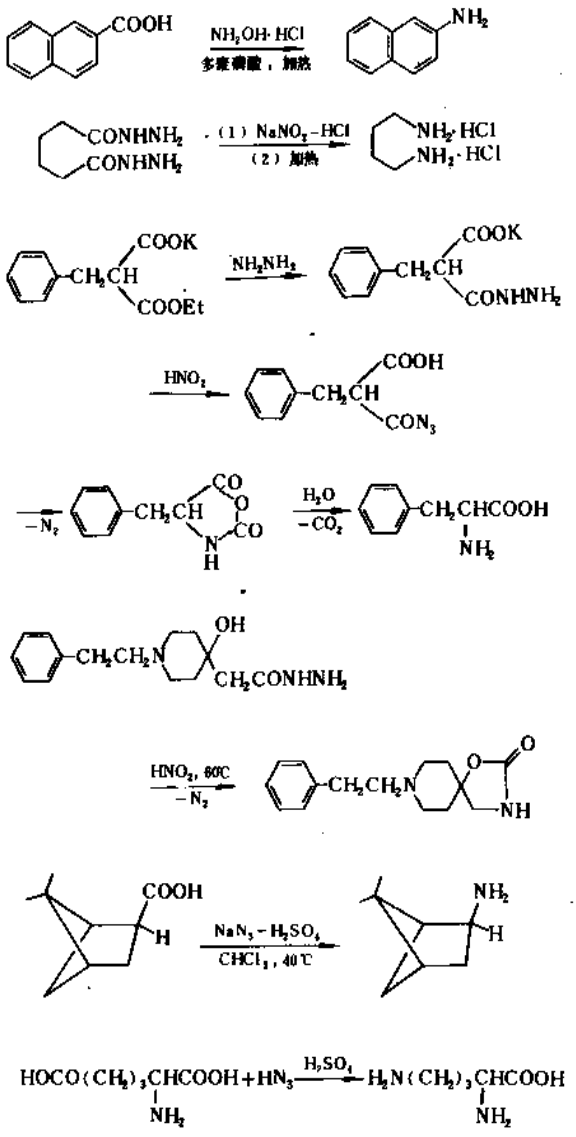


用硝酸氧化樟脑得到的樟脑酸具有顺式构型，因为它与乙酰氯一起加热能生成分子内的失水物樟脑酸酐。由这个樟脑酸酐制得的 β-樟脑酰胺酸，也应当具有顺式构型。这个酰胺酸经 Hofmann 重排反应，得到一个旋光性纯净的氨基酸，该氨基酸和乙酸酐一起加热能生成一个内酰胺，而此内酰胺再水解又可得回原来的氨基酸。这些表明，在 Hofmann 重排反应中，发生在不对称碳原子上的重排作用，没有使不对称碳原子的构型发生转换，而是保持了原有的构型，即反应产物分子中的氨基占据了重排前原来的羧基的空间向位。至此，可以断定 Hofmann 等这四个重排反应发生在不对称碳原子上时，均不改变此不对称碳原子的构型。如下图所示[68]：



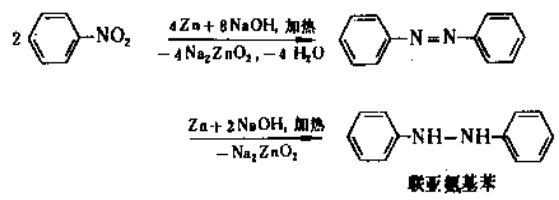
下面列出的一些反应式，均是重排反应的实例[60~65,69~74]。



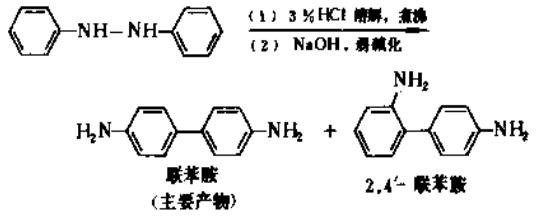


5.2. 联苯胺重排反应[75]

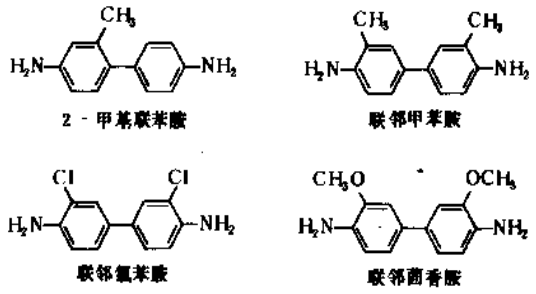
芳香族联亚氨基化合物是相应的偶氮化合物的进一步还原产物。它们可以用偶氮化合物在氢氧化钠的甲醇-水溶液中与足够量的锌粉反应制得，也可以自硝基化合物在氢氧化钠的甲醇水溶液中和过量的锌粉反应制得。如下式：



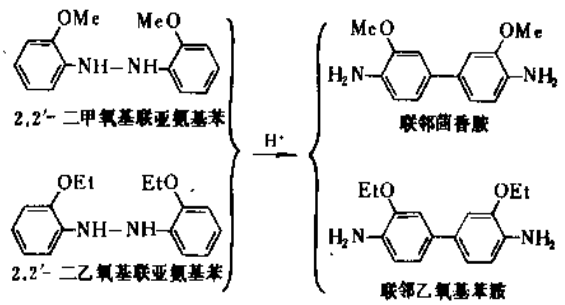
联亚氨化合物的一个最重要的反应，是在酸的作用下，发生的分子内重排反应，而得到联苯胺(4,4'-二氨基联苯)型的产物。这个反应于是被称为"联苯胺重排反应"。以联亚氨基苯的反应为例。如下式：



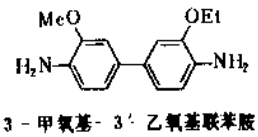
该重排反应是联芳烃类的一种特殊的胺化反应。联苯胺类化合物中，有许多都是有用的染料中间物。例如：



将两种互异的联亚氨基化合物同置于一个酸溶液中进行联苯胺重排反应，结果只得到两种联苯胺型的产物，并不生成相互交错结合的联苯胺。这表明联苯胺重排反应是分子内的重排反应。例如：



而不产生



同时，该重排反应的速度与联亚氨基化合物的浓度和氢离子的浓度平方成正比，即：

重排速度$=k[Ph-NH-NH-Ph][H^+]^2$

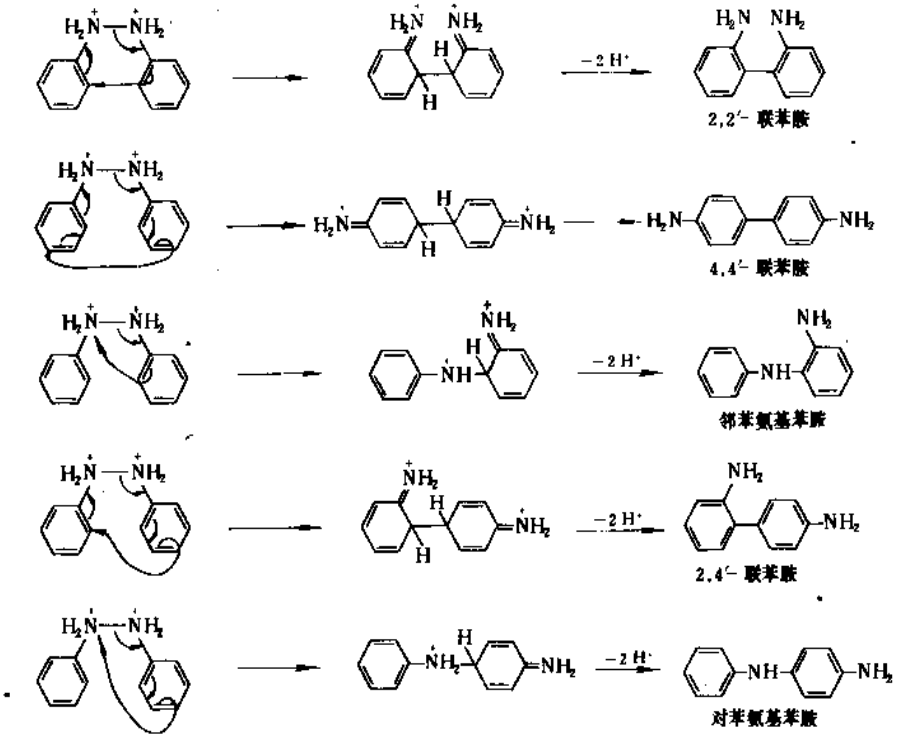
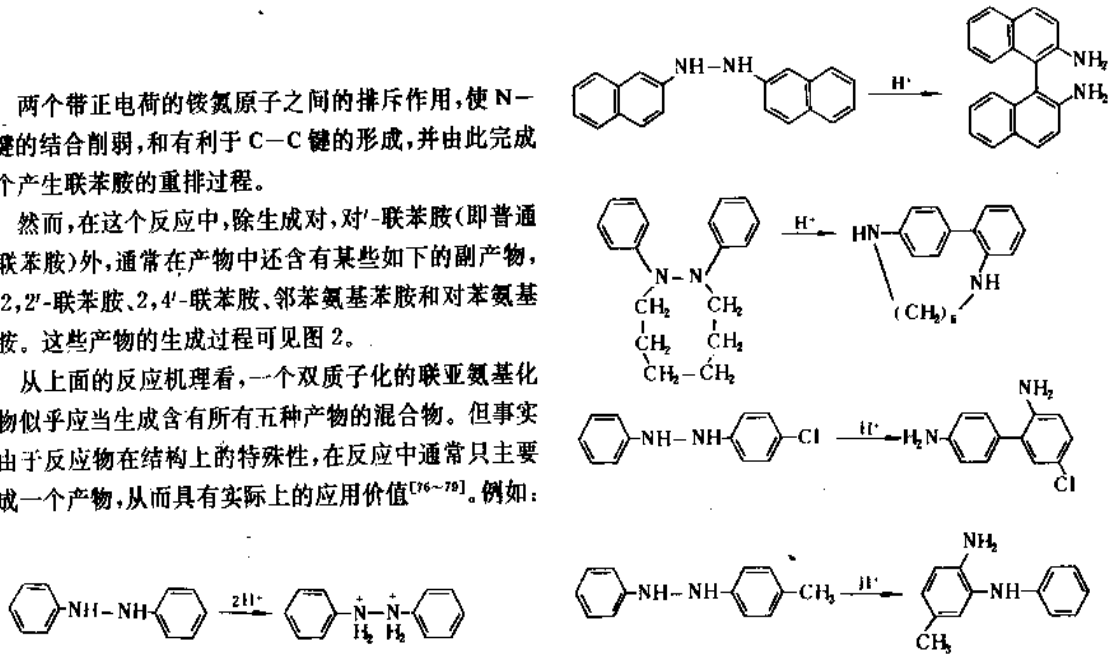


图 2 联苯胺重排过程的有关副产物

两个带正电荷的铵氮原子之间的排斥作用，使 N—N 键的结合削弱，和有利于 C—C 键的形成，并由此完成整个产生联苯胺的重排过程。

然而，在这个反应中，除生成对，对′-联苯胺（即普通的联苯胺）外，通常在产物中还含有某些如下的副产物，如 2,2′-联苯胺、2,4′-联苯胺、邻苯氨基苯胺和对苯氨基苯胺。这些产物的生成过程可见图 2。

从上面的反应机理看，一个双质子化的联亚氨基化合物似乎应当生成含有所有五种产物的混合物。但事实上由于反应物在结构上的特殊性，在反应中通常只主要生成一个产物，从而具有实际上的应用价值[76~79]。例如：



参考文献

[1] E·卡特梅尔等著，宁世光译，《原子价与分子结构》，165页，人民教育出版社，北京，1981年。

[2] Streitwieser, A., Jr., et al., "Introduction to Organic Chemistry", 2nd ed., p. 765, MacMillan, New York. 1981.

[3] 叶秀林编，《立体化学》，52页，高等教育出版社，北京，1983年。

[4] Fieser, L. F. et al., "Advanced Organic Chemistry", p. 620, Reinhold, New York, 1961.

[5] A. E. 奇奇巴宾著,叶秀林等译,《有机化学基本原理》,下册,398页,高等教育出版社,北京,1965年。
[6] Ingold, C. K., "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 2nd ed., p. 418, G. Bell and Sons, London, 1969.
[7] Finar, I. L., "Organic Chemistry", 6th ed., vol. 1, p. 367, Longman, London, 1973.
[8] Cocker, W. et al., *J. Chem. Soc.*, 1391(1931).
[9] Stolz, F., *Ber.*, **37**, 4149(1904).
[10] Gould, E. S., "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", p. 291, Holt-Dryden, New York, 1960.
[11] McCasland, G. E. et al., *J. Am Chem. Soc.*, **72**, 2190(1950).
[12] Williams, R., Jr. et al., *Chem. Eng. News*, **33**, 3982(1955).
[13] Leonard, N. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5631(1959).
[14] Gibson, M. S. et al., *Angew. Chem. International Edn. English.* 7, 919.
[15] Sheehan, J. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2786(1950).
[16] Galat, A. et al., *J. Am. Chem Soc.*, **61**, 3585(1939).
[17] Graymore, J., *J. Chem. Soc.*, 1116(1947).
[18] Bottini, A. T. et al., "Organic Syntheses, Collectives", vol. 5, p. 121, 124, John Wiley, New York. 1973.
[19] Carothers, W. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2908(1927).
[20] Bornstein, J. et al., *J. Org. Chem.*, **22**, 1255(1957).
[21] Baeyer, A. et al., *Ber*, 7, 963(1874).
[22] Munch, R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1297(1946).
[23] Jonczyk, A. et al., *Syntheses*, 882, 1978.
[24] Vliet, E. B. et al., "Organic Syntheses Collectives", vol. 1, p. 201, 203, John Wiley, New York. 1941.
[25] Decker, H. et al., *Ann.*, **395**, 362(1913).
[26] Morrison, A. L. et al., *J. Chem. Soc.*, 1478(1950).
[27] 同[10], p. 452.
[28] Bunnett, J. F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 78 6265(1956).
[29] Drake, N. L., *Organic Reactions*, 1, 105(1942).
[30] Seeboth, H., *Angew. Chem., International Edn.* English, **6**, 307 (1967).
[31] Allen, C. F. H. et al., "Organic Syntheses, Collectives", vol. 3, p. 78, John Wiley, New York, 1955.
[32] H. O. 豪斯著,花文廷等译,《现代合成反应》,1,35,114页,北京大学出版社,北京,1985年。
[33] Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4549(1961).
[34] Walter, C. R., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5185(1952).
[35] Cope, A. C. et al., "Organic Syntheses, Collectives", vol. 4, p. 339, John Wiley, New York. 1963.
[36] Friedman, L. et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 1254(1968).
[37] Nystrom. R. F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3738(1948).
[38] Lalancette, J. M. et al., *Can. J. Chem.*, **48**, 735(1970).
[39] Lalancette, J. M. et al., *Can. J. Chem.*, **49**, 2990(1971).
[40] Umine, N. et al., "Tetra. Lett.", p. 763, 1976.
[41] Borch, R. F. et al., *J. Org. Chem.*, **37**, 1673(1972).
[42] Moore, M. L. *Organic Reactions*, **5**, 301(1949).
[43] Porter, H. K., *Organic Reactions*, **20**, 455(1973).
[44] Freifelder, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2386(1960).
[45] Emerson, W. S., *Organic Reactions*, **4**, 174(1948).
[46] 同[31], p. 63.
[47] Gardner, C. et al., *J. Chem Soc.*, 780(1949).
[48] Wollensak, J. et al., "Organic Syntheses, Collectives", vol. 5, p. 575, John Wiley, New York, 1973.
[49] Aranda, V. G. et al., *Synthesis*, 504(1974).
[50] Barluenga, J. et al., *Synthesis*, 467(1975).
[51] 同[6], p. 1015.
[52] Bruson, H. A., *Organic Reactions*, **5**, 79(1949).
[53] Lipp, M. et al., *Chem. Ber.*, **91**, 2239(1958).
[54] Braunholtz, J. T. et al., *J. Chem. Soc.*, 1817(1953).
[55] Heininger, S. A., *J. org. Chem.*, **22**, 1213(1975).
[56] Elderfield, R. C., *Heterocyclic Compounds*, 7, 208~218 (1961).
[57] Case, F. H. et al., *J. Org. Chem.*, **27**, 4651(1962).
[58] Dale, W. J. et al., *J. Org. Chem.*, **21**, 45(1956).
[59] Bjork. C. F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1988(1953).
[60] Wallis, E. S. et al., *Organic Reactions*, **3**, 267(1946).
[61] Murr, B. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1684(1955).
[62] Yale, H. L., *Chem. Rev.*, **33** 242(1943).
[63] Snyder, H. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2014(1953).
[64] Smith, P. A. S., *Organic Reactions*, **3**, 337(1946).
[65] Wolff, H., *Organic Reactions*, **3**, 307(1946).
[66] 同[3], 84页。
[67] 同[6], p. 753.
[68] Archer, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1872(1940).
[69] Buck, J. S. et al., "Organic Syntheses, Collectives", vol. 2, p. 44, John Wiley, New York, 1943.
[70] Allen, C. F. H. et al., "Organic Syntheses, Collectives", vol. 4, p. 45, John Wiley, New York, 1963.
[71] Barone, J. A. *J. Med. Chem.*, **6**, 39(1963).
[72] 同[70], Smith, P. A. S. et al., p. 819.
[73] Meinwald, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2857(1960).
[74] Adamson, D. W., *J. Chem. Soc.*, 1564(1939).
[75] 同[6], p. 916.
[76] Banthorpe, D. V., *J. Chem. Soc.*, 2407(1962).
[77] Wittig, G. et al., *Chem. Ber.*, **94**, 2148(1961).
[78] Dewar, M. J. S., *Nature*, **156**, 784(1945).
[79] Banthorpe, D. V. et al., *Nature*, **216**, 232(1967).

aoheji

螯合剂　Chelating Agents; Chelants

童沈阳　北京大学研究生院

1. **螯合物化学**…… 171
1.1. 络合物与螯合物…… 171
1.2. 螯合物的稳定性…… 174
1.3. 稳定常数…… 175
1.4. 螯合效应…… 175
1.5. 螯合剂的结构和性质对螯合物稳定性的影响…… 176
1.5.1. 螯合环的大小…… 176
1.5.2. 螯合环的数目…… 176
1.5.3. 螯合剂的酸碱性…… 176
2. **螯合反应**…… 177
2.1. 螯合平衡…… 177
2.2. pH 的影响 …… 177
2.3. 螯合滴定…… 178
2.4. 置换反应…… 179
2.5. 金属缓冲作用…… 180
2.6. 增溶作用…… 181
2.7. 电极电位…… 181
2.8. 反应速度…… 182
3. **应用**…… 182
3.1. 富集与分离…… 182
3.2. 化学反应的催化…… 183
3.3. 浓度控制…… 183
3.4. 难溶物的溶解…… 184
3.5. 置换作用…… 184
4. **重要的工业螯合剂**…… 184
参考文献…… 185
基本参考文献…… 185

金属原子或离子与含有两个或两个以上配位原子的配位体作用，生成具有环状结构的络合物，该络合物叫做螯合物(chelate)。能生成螯合物的这种配位体物质，称为螯合剂，也称为络合剂（complexing agent)。所以用“螯”来形象化地描述这类化合物，就是因为它们的分子结构很象“蟹”的两个大“钳”夹住金属原子或离子[1]，见结构式(2)～(4)。

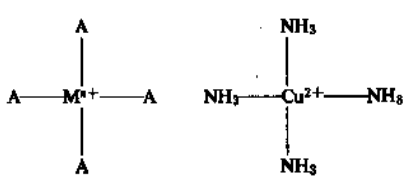
螯合作用（chelation）在化学研究和工业生产中有着广泛的应用。螯合物在矿物浮选过程、湿法冶金、金属元素的提取与分离、物质的催化合成、水的软化、电镀工艺、医药工业、染色等过程中，都起着重要的作用。在化学反应和工业生产过程中，几乎到处存在着各种金属离子，它们对反应和生产过程有着各种不同的影响。加入螯合剂使之生成性质完全不同的螯合物，是降低或控制金属离子浓度的主要方法。

已经知道在生物体系中，很多生命过程与痕量金属离子的存在与否有着直接关系。例如，光合作用、血液对氧的输送、二氧化碳的输送、离子通过膜的传输等过程中，金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要的作用（见配位化合物)。

1. 螯合物化学

1.1. 络合物与螯合物

金属（多为离子）与配位体通过配位键生成的化合物，叫做络合物或配位化合物。所谓配位键就是相结合的双方共用的电子对是由一方（配位体）单独提供而形成的键。通常由配位体分子中带有孤对电子的配位原子提供共用的电子对，所以配位原子为电子给予体，金属离子（中心离子）为电子接受体。直接与中心离子结合的配位原子的数目叫做该离子的配位数，通常配位数多为4或6，但也有2或8的。配位数的大小是由中心离子的电子结构与空间因素决定的。



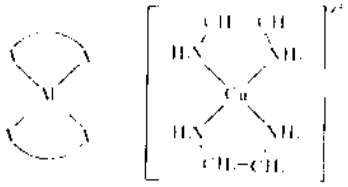
(1) 配位数为4的络合物

络合反应通常可用下式表示（为简化计，省去电荷）：

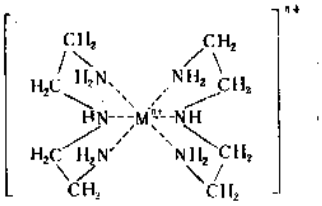
$$M + nA = MA_n \qquad (1)$$

金属离子在溶液中都将产生溶剂化作用，在水溶液中都是以水合离子形式存在。严格地说，络合反应实质上都是置换反应，即配位的水分子被其它配位体取代。

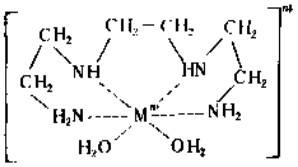
中心离子与含有两个或两个以上配位原子的配位体相结合，生成带有环状结构的络合物，即为螯合物。带有两个或两个以上配位原子的配位体即为螯合剂。最常见的配位原子为氧、硫、氮，现在已发现通过磷、砷、硒也可以生成螯合物。在螯合剂分子中，配位原子是通过其它原子（主要是碳原子）连接成适宜的空间结构。根据螯合剂分子中所含可以参加配位的配位原子数目，分为二啮、三啮、四啮、六啮螯合剂[2]。



(2) 二啮螯合剂及其螯合物

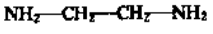


(3) 三啮螯合剂与六配位金属离子的螯合物

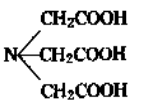


(4) 四啮螯合剂与六配位金属离子的螯合物

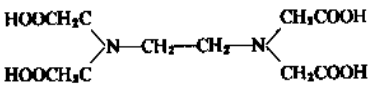
螯合剂的结构是多种多样的，有直链型的、也有带支链的结构，见结构式(5)～(7)。



(5)乙二胺(en)

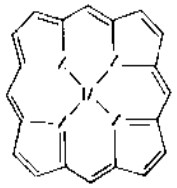


(6)次氮基三乙酸(NTA)



(7)乙二胺四乙酸(EDTA)

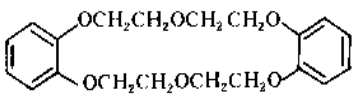
70年代后期合成了几类具有环状结构的螯合剂，螯合时金属离子正好位于大环的中心，卟啉类衍生物就是这类螯合剂之一[3]。结构式(8)即为卟啉类衍生物的核——卟吩的螯合物。



(8)卟吩的螯合物

卟吩环是一个由四个杂环氮原子组成的16元环的大环螯合剂。卟啉与金属离子形成的螯合物，在生命过程中起着极为重要的作用。血红素是卟啉与铁的螯合物；叶绿素是卟啉与镁的螯合物。卟啉类螯合剂是比较大的平面共轭分子，卟啉本身及其所形成的螯合物都具有较特征的颜色。

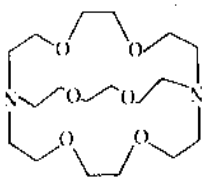
另一类环状螯合剂是冠醚衍生物[4]，它们的配位原子都是醚氧原子，中间隔以2～3个碳原子。所以称为冠醚是因其分子构型很象皇冠，见结构式(9)。



(9)二苯并-18-冠-6

冠醚环空穴的大小对于螯合反应起着重要作用。如果金属离子的直径与空穴大小相适应时，金属离子落于空穴中心，生成1∶1的螯合物。有些金属离子的大小与冠醚空穴相比大小悬殊，则可能生成1∶2或2∶3的夹心式结构。冠醚中的氧原子可以被其它原子如氮、硫取代生成胺类或硫醚类环状螯合剂。

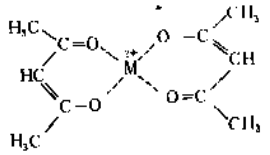
冠醚的另一类衍生物是穴醚。穴醚是具有三维结构的多环螯合剂，见结构式(10)。穴醚的空穴呈球状，两个氮原子和所有氧原子与金属离子都是以离子偶极作用相结合的。金属离子镶嵌于空穴之中，生成1∶1的螯合物。



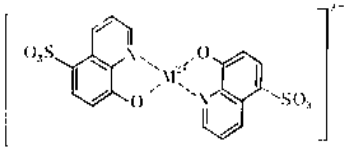
(10)2,2,2-穴醚

环状螯合剂的合成、与金属离子的键合、以及热力学性质等均已有评述文章[5]及专著[6,7]。

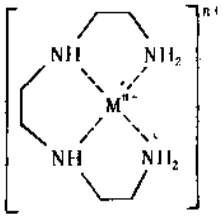
螯合剂可以是有机化合物，也可以是无机化合物，但大多数螯合剂是有机化合物。无机螯合剂只有几种多磷酸盐有实用价值，这几种无机螯合剂比有机螯合剂价格便宜，缺点是在高温、高 pH 值时易水解且不稳定。新合成的含膦酸根官能团的有机螯合剂克服了多磷酸盐螯合剂的缺点，取得了广泛的应用。结构式(11)～(15)是一些螯合物的结构。表 1 根据所含官能团，分类列出了一些重要的螯合剂[8,9]。



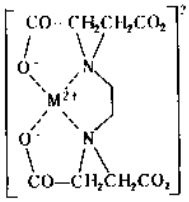
(11)乙酰丙酮螯合物 $M(acac)_2$



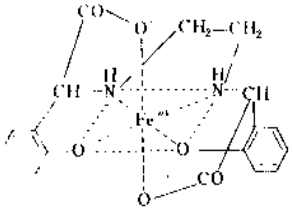
(12)8-羟基喹啉-5-磺酸螯合物 ML_2



(13)三亚乙基四胺螯合物 M Trien



(14)EDTA 与四配位金属的螯合物



(15)亚乙基双(羟苯基氨基乙酸)的螯合物

表 1　几类重要的螯合剂

螯　合　剂	英　文　名　称	CAS 登录号	缩略语
多磷酸盐	polyphosphates		
三聚磷酸钠	sodium tripolyphosphate	[7758-29-4]	STPP
六偏磷酸	hexametaphosphoric acid	[18694-07-0]	
氨基羧酸	aminocarboxylic acids		
乙二胺四乙酸	ethylenediaminetetraacetic acid	[60-00-4]	EDTA
羟乙基乙二胺三乙酸	hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid	[150-39-0]	HEDTA
次氮基三乙酸	nitrilotriacetic acid	[139-13-9]	NTA
N-二羟乙基氨基乙酸	*N*-dihydroxyethylglycine	[150-25-4]	2-HxG
亚乙基双(羟苯基氨基乙酸)	ethylenebis(hydroxyphenylglycine)	[1170-02-1]	EHPC
1,3-二酮	1,3-diketones		
乙酰丙酮	acetylacetone	[123-54-6]	acac
三氟乙酰丙酮	trifluoroacetylacetone	[367-57-7]	TFA
噻吩甲酰三氟丙酮	thenoyltrifluoroacetone	[326-91-0]	TTA
羟基羧酸	hydroxycarboxylic acids		
酒石酸	tartaric acid	[526-83-0]	
柠檬酸	citric acid	[77-92-9]	cit
葡糖酸	gluconic acid	[133-42-6]	
5-磺基水杨酸	5-sulfosalicylic acid	[97-05-2]	5-SSA
多胺	polyamines		
乙二胺	ethylenediamine	[107-15-3]	en
三亚乙基四胺	triethylenetetramine	[112-24-3]	trien
三氨基三乙基胺	triaminotriethylamine	[4097-89-6]	tren

续表

螯 合 剂	英 文 名 称	CAS登录号	缩略语
氨基醇	aminoalcohols		
三乙醇胺	triethanolamine	[102-71-6]	TEA
N-羟乙基乙二胺	*N*-hydroxyethylethylenediamine	[111-41-1]	hen
芳香杂环碱	aromatic heterocyclic bases		
联吡啶	dipyridyl	[366-18-7]	dipy
邻菲咯啉	*o*-phenanthroline	[66-71-7]	phen
酚	phenols		
水杨醛	salicylaldehyde	[90-02-8]	
二磺基邻苯二酚	disulfopyrocatechol	[149-46-2]	Tiron
铬变酸	chromotropic acid	[148-25-4]	DNS
氨基酚	aminophenols		
8-羟基喹啉	oxine,8-hydroxyquinoline	[148-24-3]	ox
8-羟基喹啉-5-磺酸	oxinesulfonic acid	[84-88-8]	
肟	oximes		
丁二酮肟	dimethylglyoxime	[95-45-4]	
水杨醛肟	salicylaldoxime	[94-67-7]	
席夫碱	Schiff bases		
双水杨醛-1,2-丙邻二亚胺	disalicylaldehyde 1,2-propylenediimine	[94-91-7]	
四吡咯类	tetrapyrroles		
四苯基卟吩	tetraphenylporphin	[917-23-7]	
酞菁	phthalocyanine	[574-93-6]	
含硫化合物	sulfur compounds		
甲苯二硫酚(二硫酚)	toluenedithiol(Dithiol)	[496-74-2]	tdth
二巯基丙醇	dimercaptopropanol	[59-52-9]	BAL
巯基乙酸	thioglycolic acid	[68-11-1]	
乙基黄原酸钾	potassium ethyl xanthate	[140-89-6]	
二乙基二硫代氨基甲酸钠	sodium diethyldithiocarbamate	[148-18-5]	
双硫腙	dithizone	[60-10-6]	dz
二乙基二硫代磷酸	diethyl dithiophosphoric acid	[298-06-6]	
硫脲	thiourea	[62-56-6]	
合成的大环化合物	synthetic macrocyclic compounds		
二苯并-18-冠-6	dibenzo[18]crown-6	[14187-32-7]	
2,2,2-穴醚	2,2,2-cryptate	[23978-09-8]	
膦酸	phosphonic acids		
次氮基三亚甲基膦酸	nitrilotrimethylenephosphonic acid	[6419-19-8]	NTPO,ATMP
乙二胺-四(亚甲基膦酸)	ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid)	[1429-50-1]	EDTPO
羟基亚乙基二膦酸	hydroxyethylidenediphosphonic acid	[2809-21-4]	HEDP

1.2. 螯合物的稳定性

螯合物的稳定性是一种相当广泛的概念。如经加热后是否容易分解，是指螯合物的热稳定性；在溶液中是否离解成为中心离子和配位体以及离解的程度，是指螯合物在溶液中的稳定性；中心离子的氧化态是否稳定，是否易被氧化还原，是指螯合物的氧化还原稳定性等。通常所说的稳定性，主要是指螯合物在溶液中的稳定性。

螯合物的稳定性是以螯合物的稳定常数来度量的。金属离子与一种螯合剂在溶液中可以生成一系列螯合物，在溶液中存在一系列平衡：

$$M+L=ML \quad 第一级稳定常数\ K_1=\frac{[ML]}{[M][L]} \tag{2}$$

$$ML+L=ML_2 \quad 第二级稳定常数\ K_2=\frac{[ML_2]}{[ML][L]} \tag{3}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$ML_{n-1}+L=ML_n \quad 第n级稳定常数\ K_n=\frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \tag{4}$$

稳定常数愈大，螯合物在溶液中的离解愈少，螯合物的稳定性也就愈高。早期工作中曾使用不稳定常数(离解常数)来表示，但现已都用稳定常数来代替。目前使用最多

的是累积稳定常数。

$$M+L=ML \quad \beta_1=K_1=\frac{[ML]}{[M][L]} \tag{5}$$

$$M+2L=ML_2 \quad \beta_2=K_1K_2=\frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \tag{6}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$M+nL=ML_n \quad \beta_n=K_1K_2\cdots K_n=\frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \tag{7}$$

螯合物浓度可表示为：

$$[ML_n]=\beta_n[M][L]^n \tag{8}$$

在平衡处理中应用最多的是累积平衡常数。由于很多螯合剂与金属离子生成1:1的螯合物，所以其稳定常数也可以用 K_{ML} 来表示。

1.3. 稳定常数

螯合剂与金属离子生成的螯合物为 ML(最简单的情况)。严格地说，螯合物的稳定常数应表示为：

$$K_{ML}^T=\frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L} \tag{9}$$

式中　a——型体的活度；

K_{ML}^T——在一定温度下为一常数，称为活度常数或热力学常数。

热力学常数反映了反应组分与螯合物活度之间的关系，但在实验中测定的和用到的往往是它们的浓度。若用浓度来表示，则为：

$$K_{ML}^C=\frac{[ML]}{[M][L]} \tag{10}$$

式中 K_{ML}^C 为 ML 的浓度(稳定)常数。二者之间的关系为：

$$K_{ML}^T=\frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L}=\frac{[ML]f_{ML}}{[M]f_M \cdot [L]f_L}$$

$$=K_{ML}^C\frac{f_{ML}}{f_M \cdot f_L} \tag{11}$$

式中 f_{ML}，f_M 和 f_L 分别表示 ML，M 和 L 的活度系数。活度系数的大小主要取决于溶液中离子强度和该型体的价态。对某一螯合物而言，在一定温度下，只有当离子强度也固定时，K_{ML}^C 才是常数。在实际应用中都是使用浓度常数。考虑到一般情况下，溶液的离子强度大多在0.1～0.5范围内，而在此范围内活度系数变化不大，故多使用 $I=0.1$ 时的浓度常数。将不同离子强度下测定的浓度常数对离子强度作图，外推至 $I=0$ 时，即得到热力学常数 K_{ML}^T。通常测定稳定常数的方法有电位滴定法、极谱法、溶剂萃取法、分光光度法等[10]。表2列出了工业上常用的金属螯合物的浓度稳定常数[11]。

表 2　金属螯合物的浓度稳定常数

金属	lgK						
	STPP	柠檬酸	NTA			EDTA	EDTPO
			$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg\beta_2$		
V(Ⅲ)						25.9	
Fe(Ⅲ)		10.9	15.9	9.9	25.8	25.1	
In(Ⅲ)			15.0	9.6	24.6	25.0	
Th(Ⅳ)			12.4			23.2	
Hg(Ⅱ)			12.7			21.8	
Cu(Ⅱ)	8.7	6.1	12.7	3.6	16.3	18.8	23.21
Ni(Ⅱ)	6.7	4.8	11.3	4.5	15.8	18.6	16.38
Y(Ⅲ)			11.4	9.1	20.5	18.1	
Pb(Ⅱ)		5.7	11.8			18.0	
Zn(Ⅱ)	7.6	4.5	10.5			16.5	18.76
Cd(Ⅱ)		4.2	10.1	4.4	14.5	16.5	
Co(Ⅱ)	6.9	4.4	10.6			16.3	17.11
Fe(Ⅱ)	2.5	3.2	8.8			14.3	
Mn(Ⅱ)	7.2	3.4	7.4			14.0	
V(Ⅱ)						12.7	
Ca(Ⅱ)	5.2	3.5	6.4			10.7	9.36
Mg(Ⅱ)	5.7	2.8	5.4			8.7	8.43
Sr(Ⅱ)	4.4		5.0			8.6	
Ba(Ⅱ)	3.0		4.8			7.8	
稀土元素			10.4～12.5			15.1～20.0	

1.4. 螯合效应

同一金属离子与一种螯合剂形成的螯合物，比与具有相同配位原子的单啮配位体形成的络合物要稳定得多。这种特殊的稳定性是由于成环而产生的，因此把由于螯合环的形成而产生的稳定性增高称为螯合效应。螯合效应现已被大量实验结果所证实。通常应用下式来描述螯合效应(CE)：

$$CE=\lg\beta_n-\lg\beta_m \tag{12}$$

式中　β_n——螯合物 ML_n 的稳定常数；

β_m——络合物 AM_m 的稳定常数。

$Cu^{2+}+4NH_3=Cu(NH_3)_4^{2+}$　　$\lg\beta_4=12.59$

$Cu^{2+}+2en=Cuen_2^{2+}$　　$\lg\beta_2=19.60$

$CE=19.60-12.59=7.01$

实质上，在水溶液中的络合反应都是置换反应，反应式如下：

$$Cu(H_2O)_4^{2+}+4NH_3=Cu(NH_3)_4^{2+}+4H_2O$$

$$Cu(H_2O)_4^{2+}+2en=Cuen_2^{2+}+4H_2O$$

铜与氨络合时，反应前后体系质点数没有变化，而铜与乙

二胺反应时，反应后体系的质点数增加了。这意味着体系熵的增加，有利于反应的自发进行。

络合反应中，体系自由能的变化为：

$$\Delta F=\Delta H-T\Delta S \quad (13)$$

$$\Delta F=-RT\ln\beta_n \quad (14)$$

式中 ΔF——自由能的变化；

ΔH——焓的变化(可近似看成键能的变化)；

ΔS——熵的变化。

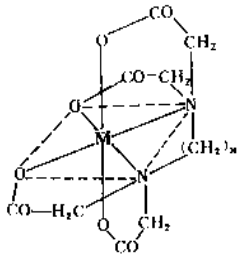
由于配位原子是相同的，因此可以认为螯合反应与络合反应的 ΔH 是近似相同的，这已被实验所证实。已经测定，在Cd(Ⅱ)-甲胺体系中，$\Delta H=-57.3$kJ/mol，$T\Delta S=-20.0$kJ/mol；在Cd(Ⅱ)-乙二胺体系中，$\Delta H=-56.5$ kJ/mol，$T\Delta S=4.10$kJ/mol。可以看出：ΔH近似相等。由此可以认为，螯合效应的产生主要是由于反应中熵的增加。

1.5. 螯合剂的结构和性质对螯合物稳定性的影响

螯合剂的结构和性质决定了所形成的螯合物中螯合环的大小、螯合环的数目、螯合剂的酸碱性等，这些因素对螯合物的稳定性均有很大影响。

1.5.1. 螯合环的大小

有机化学在对环状化合物的研究中，根据张力学说可知，具有五至六元环的化合物是最稳定的。螯合物与有机环状化合物相似，具有五至六元环的稳定性最高，这已为大量实验所证实。对EDTA衍生物的螯合物[见结构式(18)]的稳定性研究是最典型的工作之一，见表3。

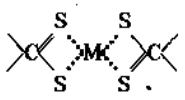


(18) EDTA衍生物的螯合物的结构式

表3 EDTA衍生物的螯合物的稳定性

n	m 元环	$\lg K_{MY}$			
		Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
2	5	8.7	10.7	8.6	7.8
3	6	6.0	7.1	5.2	4.2
4	7		5.0		
5	8		4.6		

可以看出，具有五元环的螯合物稳定性最高。当螯合环中含有双键时，六元环的螯合物最稳定。当配位原子为硫时，通常生成四元环的螯合物，见结构式(17)：



(17) 四元环的结构

1.5.2. 螯合环的数目

螯合剂与金属离子形成螯合物时，通常形成多个螯合环。一个螯合物分子中环的数目愈多，螯合物的稳定性愈高。这是因为分子中环的数目愈多，体系中熵的增加愈多，螯合效应愈显著，螯合物的稳定性也就愈高，见表4。

表4 螯合环数目的影响

螯合剂	环的数目	$\lg K_{ML}$		
		Ca^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
NH_2CH_2COOH	1	8.6	6.2	5.2
$NH(CH_2COOH)_2$	2	10.6	8.2	7.0
NTA	3	12.7	11.3	10.6
EDTA	5	18.62	18.80	16.31

1.5.3. 螯合剂的酸碱性

大多数螯合剂都是弱酸，如为一元酸，在水溶液中有如下平衡：

$$HL=H^++L^- \qquad pK_a \quad (15)$$

表5 水杨醛衍生物的 pK_a 与其铜螯合物稳定性的关系

No.	螯合剂	pK_a	$\lg\beta_2$
1	3-硝基水杨醛	6.0	8.2
2	3-氯水杨醛	7.8	10.6
3	3-氟水杨醛	7.8	11.4
4	水杨醛	9.5	13.0
5	3-甲氧基水杨醛	9.2	13.2
6	4-甲氧基水杨醛	9.3	13.8
7	3-正丙基水杨醛	9.6	14.2
8	4,6-二甲基水杨醛	10.4	14.6

K_a 是HL的离解常数，也是HL酸性强弱的度量。K_a 也可以看作是配位原子与质子结合牢固程度的度量。K_a 愈小，酸性愈弱，质子与配位原子结合愈牢固。考虑到金属离子与质子性质相似，因此螯合剂的酸性愈弱，它与金属离子生成的螯合物稳定性就愈高。典型的实验结果见表5。如以 $\lg\beta_2$ 对 pK_a 作图，可得到很好的直线关系，见图

1。已经提出下列关系式：

$$\frac{1}{n}\lg\beta_n = pK_a + A \qquad (16)$$

式中 A 为常数。大量实验结果都符合这个关系式。

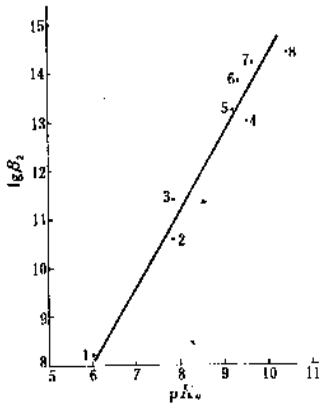


图 1　水杨醛衍生物酸性的强弱与其铜螯合物稳定性的关系

1—3-硝基水杨醛；2—3-氯水杨醛；3…3-氟水杨醛；4—水杨醛；5—3-甲氧基水杨醛；6—4-甲氧基水杨醛；7—3-正丙基水杨醛；8…4,6-二甲基水杨醛

除以上讨论的因素外，配位原子的类型、取代基的位置(空间位阻)都将对螯合物的稳定性产生很大影响。

2. 螯合反应

2.1. 螯合平衡

配位数为6的金属离子与二啮配位体的反应可表示如下：

$$M + 3L = ML_3 \qquad (17)$$

当反应达到平衡时，满足下列关系式：

$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \qquad (18)$$

如果累积稳定常数 β_3 为已知，溶液中金属离子的分析浓度为 C_M，螯合剂的分析浓度为 C_L，则理论上可以简单地计算出溶液中各种型体的平衡浓度，并估算出反应进行的程度，但是实际情况却复杂得多。这是由于一方面反应是分步进行的，而生成 ML_3 的反应实际是按下式进行的：

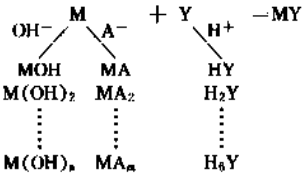
$$M + L = ML$$

$$ML + L = ML_2$$

$$ML_2 + L = ML_3$$

所以 $C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3]$。另一方面，螯合剂在溶液中可以离解，也可以质子化，金属离子在溶液中可以发生其它副反应(水解，聚合，生成其它络合物等)，这就使平衡处理变得复杂多了。

即使是 EDTA，由于它与大多数金属离子生成1:1的络合物，也由于副反应，因而使得平衡处理复杂化。



(19)

为了解决复杂的平衡问题，已经广泛采用计算机进行计算。

2.2. pH 的影响

对螯合反应来说，溶液的酸度是影响反应最重要的条件。溶液的酸度决定金属离子及螯合剂在溶液中存在的型体及螯合反应的进程。以 EDTA 为例，EDTA 是一个四元酸，两个氮原子可以与两个质子结合成为六元酸，按下式离解：

$$H_6Y^{2+} \xrightleftharpoons{+H^+} H_5Y^+ \xrightleftharpoons{+H^+} H_4Y \xrightleftharpoons{+H^+} H_3Y^- \xrightleftharpoons{+H^+} H_2Y^{2-}$$

$$\xrightleftharpoons{+H^+} HY^{3-} \xrightleftharpoons{+H^+} Y^{4-}$$

EDTA 的六个离解常数均已准确测定：$pK_{a1}=0.9$；$pK_{a2}=1.6$；$pK_{a3}=2.07$；$pK_{a4}=2.75$；$pK_{a5}=6.24$；$pK_{a6}=10.43$。在不同 pH 值时，溶液中各种型体的分布系数 φ ($\varphi_0=\frac{[Y]}{C_Y}\%$，$\varphi_1=\frac{[HY]}{C_Y}\%$，……$\varphi_6=\frac{[H_6Y]}{C_Y}\%$) 都可以计算出来，结果见图2。

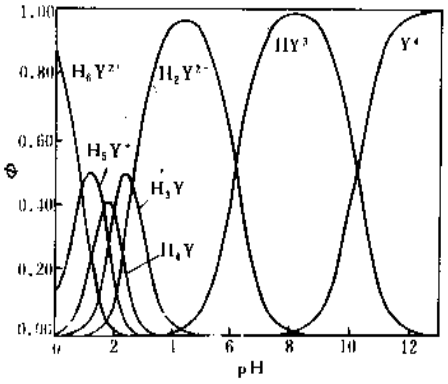


图 2　EDTA 各种存在型体的分布

可以看出，各种型体存在的分数取决于溶液的 pH 值。在 pH<1的强酸溶液中，EDTA 主要以 H_6Y^{2+} 型体存在；在 pH3～6的溶液中，主要以 H_2Y^{2-} 型体存在；仅在 pH>10 时 EDTA 才主要以 Y^{4-} 型体存在。

为了使复杂的平衡体系处理简化，Ringbom 提出副反应系数的概念。

螯合剂的副反应系数 α_Y：

$$\alpha_Y=\frac{[Y']}{[Y]} \tag{20}$$

α_Y 表示未与M络合的螯合剂各种型体的总浓度 $[Y']$ 是游离螯合剂浓度 $[Y]$ 的多少倍。α_Y 是螯合剂副反应程度大小的度量，α_Y 值愈大，副反应愈严重。

$$[Y']=[Y]+[HY]+[H_2Y]+\cdots\cdots+[H_6Y]$$

$$=[Y](1+\beta_1^H[H^+]+\beta_2^H[H^+]^2+\cdots\cdots+\beta_6^H[H^+]^6) \tag{21}$$

$$\alpha Y=1+\beta_1^H[H^+]+\beta_2^H[H^+]^2+\cdots\cdots+\beta_6^H[H^+]^6 \tag{22}$$

β_n^H 为累积质子化常数，$\beta_1^H=\frac{1}{K_{a6}}$，$\beta_2^H=\frac{1}{K_{a5}K_{a6}}\cdots\cdots\beta_6^H=\frac{1}{K_{a1}K_{a2}\cdots\cdots K_{a6}}$。螯合剂的副反应系数是氢离子浓度的函数，所以也叫做酸效应系数。

金属离子的副反应系数 α_M：

$$\alpha_M=\frac{[M']}{[M]} \tag{23}$$

它表示未与Y络合的金属离子各种型体的总浓度 $[M']$ 是游离金属离子浓度 $[M]$ 的多少倍。α_M 是金属离子副反应程度大小的度量。在没有其它络合剂存在下，金属离子的水解反应是主要副反应。

$$[M']=[M]+[MOH]+\cdots\cdots+[M(OH)_n]$$

$$=[M](1+\beta_1[OH^-]+\beta_2[OH^-]^2+\cdots\cdots+\beta_n[OH^-]^n) \tag{24}$$

$$\alpha_M=1+\beta_1[OH^-]+\cdots\cdots+\beta_n[OH^-]^n \tag{25}$$

在这种情况下，α_M 也是氢离子浓度的函数，当 $\alpha_M=1$ 时，$[M']=[M]$，表示没有副反应发生，α_M 值愈大，表示副反应愈严重。

$$[Y]=\frac{[Y']}{\alpha_Y} \tag{26}$$

$$[M]=\frac{[M']}{\alpha_M} \tag{27}$$

$$K_{MY}=\frac{[MY]}{\frac{[M']}{\alpha_M}\frac{[Y']}{\alpha_Y}}$$

$$\frac{[MY]}{[M'][Y']}=\frac{K_{MY}}{\alpha_M\alpha_Y}=K'_{MY} \tag{28}$$

K'_{MY} 称为条件稳定常数，也称为表观稳定常数，在一定条件（温度，离子强度，pH等）下是常数。条件稳定常数是用来描述在有副反应的情况下，络合反应进行的程度。利用副反应系数和条件稳定常数，可以把复杂的平衡体系作为一个简单平衡处理。EDTA螯合物的条件稳定常数随pH变化的情况见图3。

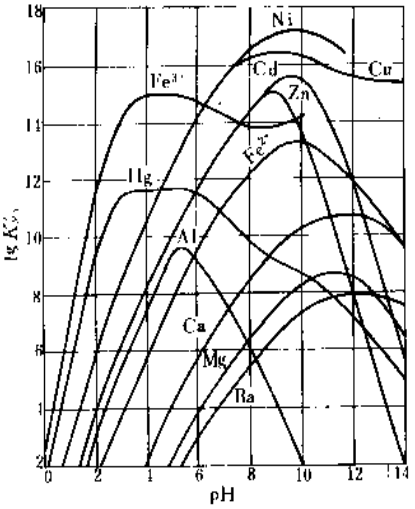


图 3 EDTA络合物的 $\lg K_{MY}$ 与pH的关系

2.3. 螯合滴定[12]

用配位体A（也是一种弱碱，如 NH_3）滴定金属离子M的过程，与用弱碱A滴定强酸的过程非常相似。在滴定过程中，随着既是配位体又是弱碱A的加入，溶液中的氢离子浓度或金属离子的浓度逐渐降低，pH或pM逐渐升高。由于A是弱碱，生成的HA具有足够的稳定性，在滴定等当点附近，氢离子浓度发生突然变化，滴定曲线上出现了pH的突跃。但当用配位体A滴定金属离子M时，由于M与A的络合反应是分步进行的，且各级络合物的稳定常数相差不大，滴定曲线上没有有明显的pM突跃，见图4。所以单啮配位体一般不能用于滴定金属离子。

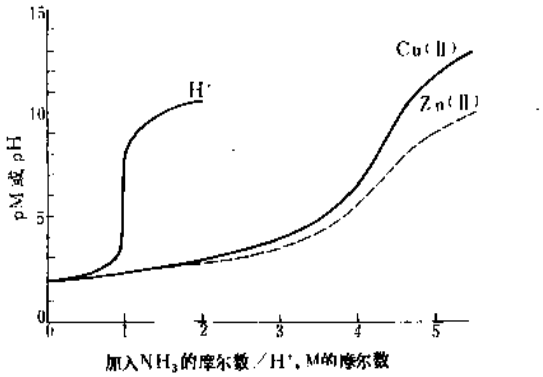


图 4 用 NH_3 滴定0.01mol/L H^+，Zn(Ⅱ)，Cu(Ⅱ)的滴定曲线

当用多啮配位体，尤其是EDTA来滴定金属离子时，情况就完全不同了。EDTA是六啮配位体，它与金属离子通常生成1:1的水溶性螯合物，且具有较高的稳定性。在适当条件下，用EDTA滴定金属离子，等当点

附近 pM 有明显突跃。螯合物的稳定性愈高，pM 突跃愈大，见图5和图6。

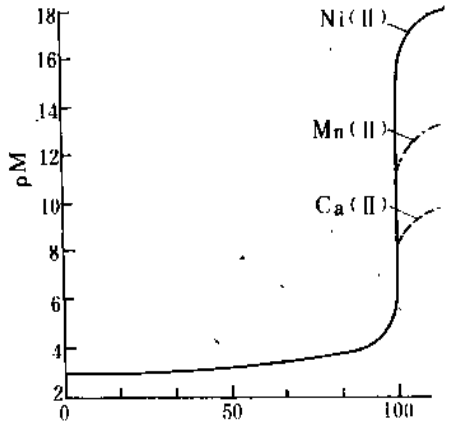


图 5　用0.001mol/L EDTA 滴定0.001mol/L Ni,Mn,Ca 的滴定曲线

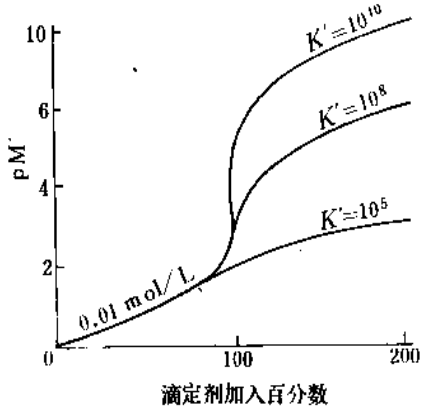


图 6　用0.01mol/L EDTA 滴定0.01mol/L 金属离子的滴定曲线

在滴定过程，使用可与金属离子生成有色络合物的金属指示剂指示滴定终点。当滴定至产生 pM 突跃时，溶液产生明显的颜色变化。Schwazenbach 在深入研究氨基羧酸衍生物的螯合物的基础上，建立了螯合滴定法，现多称为 EDTA 滴定。EDTA 滴定在工业生产（冶金、化工、机械等）中有着广泛的应用，但最重要的应用之一是测定水的硬度以及测定水中的钙、镁含量。

螯合剂大都是多元弱酸。在用强碱（如 NaOH）滴定螯合剂如 EDTA(H_4Y)时，由于多元酸的分步离解及离解常数 K_{a4} 较小，得不到明显的突跃。但如果在螯合剂溶液中加入等摩尔的金属离子时，由于金属离子与配位原子结合而置换出氢离子，使得螯合剂的表观酸度增大了几个数量级。当金属离子与螯合剂生成的螯合物稳定性很高时，金属离子才能置换出等摩尔的氢离子，这时在用 NaOH 滴定时，就象滴定强酸一样得到明显的突跃。如果金属离子与螯合剂生成的螯合物稳定性不高，则滴定时产生的突跃显著减小，见图7。

$$M+H_4Y=MY+4H^+ \qquad (29)$$

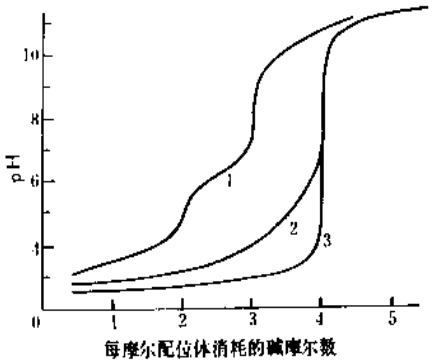


图 7　强碱滴定 EDTA(H_4Y)的滴定曲线
1—H_4Y；2—生成稳定性不高的螯合物；3—生成稳定性很高的螯合物

滴定螯合剂中释放出的氢离子浓度，可用于测定溶液中金属离子的浓度，也可用于测定螯合物的稳定常数。向适当酸度的金属离子溶液中加入过量 EDTA 二钠盐(Na_2H_2Y) 溶液，以标准氢氧化钠溶液滴定氢离子浓度，应用酸碱指示剂指示终点，即可测定金属离子浓度。

金属离子与螯合剂反应时，经常是金属离子置换出氢离子，而与螯合剂阴离子结合。显然，溶液的酸度对于反应的进行有很大影响。一般来说，螯合剂的酸性愈弱，反应进行完全要求的酸度愈低；反之，螯合剂的酸性较强时，反应可以在酸性溶液中进行。三乙醇胺的醇氧原子酸性极弱，因此只有在氢氧化钠溶液中，它才能与铁(Ⅲ)定量反应[13]，见图8。

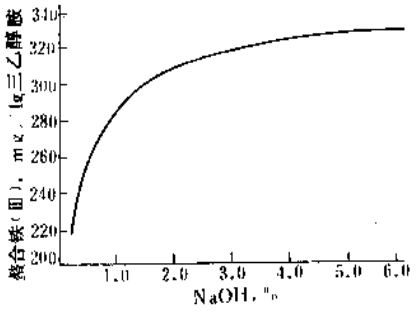


图 8　铁(Ⅲ)与三乙醇胺在氢氧化钠溶液中的螯合

2.4.　置换反应

从本质上看，任何螯合物生成的反应都是置换反应。反应中螯合剂分子置换了金属离子周围配位的水分子。这里讨论的置换反应是狭义的，即指向一个螯合物溶液中加入另一种金属离子或另一种螯合剂时所发生的置换反应。

$$ML+N=M+NL \qquad (30)$$

或 $$ML+X=MX+L \quad (31)$$

设ML，NL的稳定常数为K_{ML}，K_{NL}，置换反应(30)的平衡常数为K_s。

$$K_s=\frac{[M][NL]}{[ML][N]}=\frac{K_{NL}}{K_{ML}} \quad (32)$$

应用条件稳定常数K'_{ML}和K'_{NL}，就更符合实际情况。反应进行的程度决定于两种络合物的相对稳定性及N的加入量。K'_{NL}的值愈大，置换反应进行愈完全。当加入等摩尔的N与ML时，K_s必定大于10^4，置换反应进行的完全程度可大于99%。如果$K_s>10^6$，则反应完全的程度可大于99.9%。这是最简单的情况。如果置换反应按下式进行：

$$2ML+N=2M+NL_2 \quad (33)$$

则 $$K_s=\frac{K_{NL_2}}{K_{ML}^2}$$

向食品中加入少量Ca-EDTA螯合物时，食品中痕量的铜、铁将置换Ca-EDTA中的钙而形成相应的螯合物，用这种方法可完全消除铜、铁有害的催化作用。为了消除铜的催化氧化作用以稳定维生素C，可加入少许EDTA，以Cu-维生素螯合物中置换出铜而生成Cu-EDTA螯合物。染料及漂白粉等也可以用同样的方法来加以保护。

2.5. 金属缓冲作用[14]

向一定浓度的金属离子溶液中加入过量螯合剂，反应按下式进行：

$$M+L=ML \qquad \frac{[ML]}{[M][L]}=K_{ML} \quad (34)$$

$$\frac{1}{[M]}=K_{ML}\frac{[L]}{[ML]} \quad (35)$$

$$pM=\lg\frac{[L]}{[ML]}+\lg K_{ML} \quad (36)$$

由此可以看出，溶液中金属离子的浓度决定于过量的螯合剂浓度与螯合物浓度的比例，以及螯合物的稳定常数。如果过量螯合剂及螯合物都有足够的浓度，则此溶液对于金属离子M有缓冲能力。如向溶液中加入少量螯合剂或者少量金属离子，都将不显著影响溶液中金属离子的浓度。这就象弱酸和弱酸盐的混合物是氢离子的缓冲溶液一样。

$$pH=pK_a+\lg\frac{[A^-]}{[HA]} \quad (37)$$

当控制$\frac{[L]}{[ML]}\approx1$时，$pM=\lg K_{ML}$。选择适当的螯合剂，就可以得到一定pM的缓冲溶液。如果溶液中含有两种金属离子，在加入一种过量螯合剂后，由于K值不同，将保持两种金属离子浓度在不同的pM值。当其中一种金属离子的浓度降得很低时，就是掩蔽作用。

从式(36)中看不出溶液酸度对于金属缓冲作用的影响，但实际上溶液酸度对缓冲作用有很大影响。螯合剂大多是多元弱酸，溶液酸度决定溶液中螯合剂存在的主要型体，也决定反应进行的程度。在忽略金属离子副反应的情况下，应用条件稳定常数更符合实际情况。此时式(28)可写成：

$$K'_{ML}=\frac{K_{ML}}{\alpha_{L(H)}} \quad (38)$$

或 $$pM=\lg\frac{[L']}{[ML]}+\lg K'_{ML} \quad (39)$$

在酸度较高时，螯合剂大都以质子化的型体存在，此时$\alpha_{L(H)}$值很大，pM较小，且随pH的改变而变化。当pH值较高时，$\alpha_{L(H)}\approx1$，此时pM较大；如pH值继续升高，则pM值不再改变，见图9和图10。

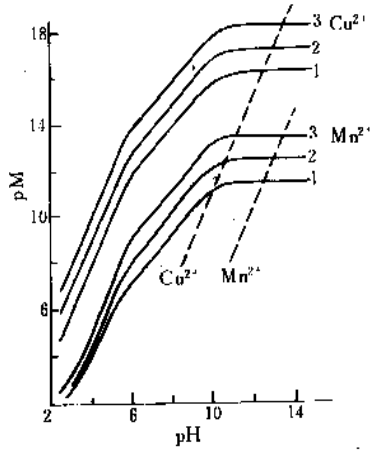


图9 Cu(Ⅱ),Mn(Ⅱ)的EDTA螯合物的pM-pH曲线

1—配位体过量1%；2—配位体过量10%；3—配位体过量100%

(虚线表示相应氢氧化物的固-液平衡)

可以看出，应用EDTA作为螯合剂，只有当pH大于10时，pM才不随pH的升高而变化。金属离子缓冲

溶液可以提供固定浓度的金属离子，这也就是螯合剂在工业中所以广泛应用的一个基础。

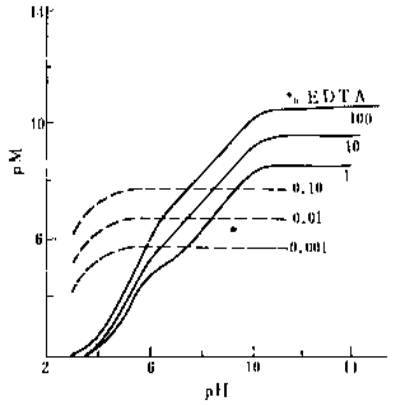


图 10　Ca(Ⅱ)-EDTA 螯合物的 pM-pH 曲线
（虚线表示草酸钙在三种不同浓度草酸盐溶液中的固-液平衡）

2.6.　增溶作用

难溶盐在水溶液中的溶解度取决于其溶度积及介质条件。这里仅讨论最简单的情况：

$$MX = M^{n+}X^{n-} \tag{40}$$

在有难溶盐 MX 存在的饱和溶液中：

$$K_{sp}=[M^{n+}][X^{n-}] \tag{41}$$

式中 K_{sp} 为溶度积，在一定温度下为一常数。MX 的溶解度 S 为：

$$S=\sqrt{K_{sp}} \tag{42}$$

如果 X^{n-} 是弱酸根，溶液中有螯合剂存在时，则有副反应产生：

$$\begin{array}{ccc} MX=M^{n+} & + & X^{n-} \\ \Big| L & & \Big| H+ \\ ML & & HX \\ & & H_2X \\ & & \vdots \\ & & H_nX \end{array} \tag{43}$$

为了计算 MX 的溶解度，引入条件溶度积 K'_{sp}：

$$K'_{sp}=[M']^{n}[X']^{n}=K_{sp}\alpha_M^{n}\alpha_X^{n} \tag{44}$$

$$S=\sqrt{K'_{sp}} \tag{45}$$

以下只讨论螯合剂的作用，因此可以认为 $\alpha_X=1$，$K'_{sp}=K_{sp}\alpha_M^{n}$。当难溶盐加入至一定浓度的螯合剂溶液中（固定 pH 值）时，它在溶液中溶解度的大小将取决于 K'_{sp} 的大小，即 K_{sp} 与 α_M 乘积的大小。当 $K_{sp}\alpha_M^{n}\ll 1$ 时，MX 的溶解度比较小；当 $K_{sp}\alpha_M^{n}\gg 1$ 时，MX 的溶解度比较大，难溶盐可以溶解。K_{sp} 是定值，难溶盐溶解度的大小取决于 α_M 的大小。α_M 愈大，MX 的溶解度愈大，α_M 的大小有着重要的作用。一些金属离子在螯合剂存在下，不同 pH 值时的 α_M 值可从有关资料中查到。表6列出了在不同螯合剂存在下钙（Ⅱ）的 α_M 值。

已知：　$CaSO_4$　$K_{sp}=1.6\times10^{-4}$　$\lg K_{sp}=-3.8$

　　$CaCO_3$　$K_{sp}=3.0\times10^{-8}$　$\lg K_{sp}=-7.6$

在0.01mol/L NTA（pH=10）溶液中，$CaSO_4$ 的 $K'_{sp}=10^{0.4}$，$S=1.6$mol/L。如果在0.1mol/L 柠檬酸（pH=10）溶液中，$CaSO_4$ 的溶解度为0.22mol/L；而溶解度较小的 $CaCO_3$，在0.1mol/L NTA 溶液中，$K'_{sp}=10^{-3.2}$，$S=0.025$mol/L，溶解度比 $CaSO_4$ 小得多。为了能除掉 $CaCO_3$ 的沉积物，需要应用螯合能力更强的螯合剂如 EDTA 等。工业生产中的化学清洗工艺大部分是利用螯合剂的这种能力。

2.7.　电极电位

当溶液中含有同一种金属离子的两种不同价态时，分别以 M_{ox} 和 M_{red} 表示金属离子的氧化态及还原态，体系的电位可用能斯特（Nernst）方程来描述。

$$E=E^0+\frac{0.059}{n}\lg\frac{[M_{ox}]}{[M_{red}]} \tag{46}$$

E^0 是这个体系的标准电位。溶液中有螯合剂时，螯合剂与两种价态的离子生成稳定性不同的螯合物，其稳定常数分别为 K_{ox} 和 K_{red}。在过量螯合剂存在的情况下，两种价态的离子全部生成螯合物。

表 6　在不同螯合剂存在下钙(Ⅱ)的 $\lg\alpha_M$

螯合剂	浓度 mol/L	pH													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
NTA	0.1				0.1	0.5	1.3	2.3	3.3	4.2	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0
	0.01					0.2	0.7	1.6	2.6	3.5	4.2	4.4	4.4	4.4	4.4
EDTA	0.1			0.1	1.1	3.2	4.7	6.1	7.1	8.1	8.9	9.1	9.2	9.2	9.2
	0.01				0.4	2.1	3.9	5.3	6.4	7.3	8.2	8.6	8.7	8.7	8.7
cit	0.1			0.3	1.0	1.8	2.2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

$$[M_{ox}]=\frac{[M_{ox}L]}{K_{ox}[L]} \quad (47)$$

$$[M_{red}]=\frac{[M_{red}L]}{K_{red}[L]} \quad (48)$$

将(47)和(48)式代入(46)式,得出:

$$E=E^0+\frac{0.059}{n}\lg\frac{K_{red}}{K_{ox}}+\frac{0.059}{n}\lg\frac{[M_{ox}L]}{[M_{red}L]}$$

$$=E^{0\prime}+\frac{0.059}{n}\lg\frac{[M_{ox}L]}{[M_{red}L]} \quad (49)$$

$E^{0\prime}$称为摩尔电位,它表示在一定介质条件下,两种价态(氧化态和还原态)的离子浓度都为1mol/L时的实际电位。$E^{0\prime}$只有在一定条件下才是常数,实际上是条件电位。从理论上讲,摩尔电位可以通过已知常数来计算。实际上各种条件下的摩尔电位都是由实验测定的。在一般情况下,$K_{ox}>K_{red}$,所以体系中加入螯合剂后大都电位下降。

$$Co(\text{Ⅲ})+e=Co(\text{Ⅱ}) \qquad E^0=1.85V$$

在EDTA存在下,$E^{0\prime}=0.60V$。在个别情况下,$K_{ox}<K_{red}$,例如:

$$Fe(\text{Ⅲ})+e=Fe(\text{Ⅱ}) \qquad E^0=0.77V$$

在邻菲咯啉存在时,由于它与Fe(Ⅱ)生成更稳定的螯合物,$E^{0\prime}=1.06V$。

如果金属离子的还原态是元素M^0,则溶液的电位只与金属离子M^{n+}的浓度有关。

$$E=E^0+\frac{0.059}{n}\lg[M^{n+}] \quad (50)$$

在加入过量螯合剂后:

$$E=E^0+\frac{0.059}{n}\lg\frac{1}{K_{ox}}+\frac{0.059}{n}\lg\frac{1}{[L]}+\frac{0.059}{n}\lg[ML]$$

$$=E^{0\prime}+\frac{0.059}{n}\lg[ML] \quad (51)$$

在这种情况下,加入螯合剂后体系电位下降。例如:

$$Ag^{+}+e=Ag \qquad E^0=0.7994V$$

在0.1mol/L EDTA存在下,$E^{0\prime}=0.360V$。加入螯合剂可以将金属离子控制在一定浓度,进行电解时,或者可以消除共同沉淀,或者使其一齐沉淀。

2.8. 反应速度

在讨论螯合反应的各种应用时,都是假定反应是快速进行的。如果反应速度缓慢,各种平衡计算都没有意义了。所以必须了解影响络合反应(螯合反应仅为其一部分)速度的各种因素。但是络合反应的机理是很复杂的,至今尚不能用精确的规律来回答这个问题,但已得出一些经验的规律。

根据生成及离解反应的快慢把络合物分为"活性"和"惰性"两种。反应速度快的叫做"活性"络合物,反之即为"惰性"络合物。这两种络合物没有明显的分界线。过渡金属的络合物一般比非过渡金属的相应络合物惰性要大。例如$Co(C_2O_4)_3^{3-}$是惰性络合物,而$Al(C_2O_4)_3^{3-}$则是活性络合物。

一般来说,螯合反应比络合反应的速度慢,亦即一个配位体分子中配位原子数目愈多,反应速度愈慢。例如,铜(Ⅱ)与氨的反应比铜(Ⅱ)与乙二胺的反应速度快;中性分子比离子反应速度慢;结构复杂的离子比结构简单的离子反应速度慢。在pH3.5~4.0时,铝(Ⅲ)生成多核络合物,此时铝(Ⅲ)与EDTA反应速度缓慢,必须加热才能使反应进行完全。而在pH小于3.5时,反应可以迅速进行。

络合物中心离子的正电荷愈高,其络合反应速度就愈慢。如Fe(Ⅱ)-EDTA是活性的,而Fe(Ⅲ)-EDTA则是惰性的,或者说交换速度缓慢。

反应速度不仅与金属离子有关,也与螯合剂的结构有关。1,2-环己烷二氨基四乙酸(CyDTA)与金属离子生成的螯合物一般比EDTA的螯合物稳定性高,但是反应速度却比EDTA的螯合物慢。

3. 应 用

螯合剂的应用范围是极其广泛的,如水的软化、表面处理、痕量物质的分离与富集、染色、电镀、打蜡等都与螯合反应有关。螯合剂的应用通常有三种模式:第一种模式是通过螯合反应生成或制备出螯合物,再利用螯合物的特殊性质作为应用的基础;第二种模式也可能是应用最广泛的模式,就是通过键合-离解平衡控制自由金属离子的浓度;第三种模式是置换反应,即以一种金属离子置换出另一种金属离子;以一种螯合剂(或络合剂)置换出另一种螯合剂。实际应用中也可能是两种模式的结合。总之,螯合剂主要用于抑制或消除某些金属离子的有害影响,或诱导、加强一些物质的有益性质。

3.1. 富集与分离

痕量金属离子对于化学反应、生命过程都有重大影响,因而对它们的测定是极其重要的。但是,这些金属离子的浓度一般都很低,不易准确测定;另一方面,基体的存在对测定也产生严重的干扰。因此,对痕量金属的富集与分离就成为必要的过程。富集与分离的过程都是产生一个新相,或把欲分离、富集的物质由一相转入另一相的过程。常用的方法有沉淀与共沉淀、溶剂萃取、离子交换色谱等。

金属离子与分子中不含亲水基团（如磺酸根）的螯合剂生成在水中溶解度很小的电中性螯合物，可与溶液中其它离子分离。对于痕量组分来说，主要应用共沉淀法达到富集与分离的目的。共沉淀是利用惰性载体、螯合剂本身或螯合剂与主体元素生成的螯合物沉淀时，痕量组分与之共沉淀。8-羟基喹啉可与很多种金属离子生成沉淀，是广泛应用的有机沉淀剂。在酚酞存在时，8-羟基喹啉可从 pH5.3的溶液中共沉淀浓度低至0.01μg/L 的铀[15]。在有掩蔽剂存在时，更能提高分离的选择性。载体活性炭上吸附螯合剂（吡咯烷二硫代氨基甲酸盐）可选择性地共沉淀痕量银(Ⅰ)和铋(Ⅲ)[16]。

金属离子的配位饱和的中性螯合物在水中的溶解度很小，但易溶于惰性有机溶剂，也易被萃取至有机相中。配位不饱和的中性螯合物，如镁肟络合物 $Mg(oxime)_2 \cdot 2H_2O$，可被极性溶剂（如异戊醇）定量萃取[17]，应用惰性有机溶剂如二氯甲烷则不能定量萃取。溶剂萃取法选择性高，方法简便，已成为分析和制备中广泛应用的方法[18]。如果在水相中加入络合剂作掩蔽剂，选择性还可以提高。Stary[19]和 Zolotov[20]已经对螯合物萃取的理论及重要萃取体系进行了总结和评述。

离子交换色谱是使金属离子进入树脂进行交换，然后用适当的淋洗剂淋洗达到分离的目的。这是一种高效率的分离方法。如果以螯合官能团取代离子交换树脂的酸性成盐基团，则成为螯合树脂。螯合树脂与离子交换树脂很相似，差别在于有螯合反应产生，可以显著提高分离的选择性[21]。螯合树脂最重要的应用是富集痕量元素。如在海水中、在体液中以及在地质样品中，痕量元素的浓度非常低，必须经富集后才能用适当的方法进行测定。

3.2. 化学反应的催化

在过去几十年中，过渡金属络合物的催化作用引起了人们的极大注意。这一方面是由于天然气和石油代替煤炭成为化学工业的主要原料之后，如何有效的使用廉价的烯烃而引起的；另一方面是工业生产中要求具有高度催化活性而反应条件较温和的催化剂。由此，络合催化，特别是螯合剂在催化中的应用得到了广泛的研究（见催化和催化剂）。

在催化反应中，螯合剂的应用有些是基于形成的螯合物本身的特殊性质，如以不对称配位体生成的螯合物催化不对称合成即为一例。钴与手性配位体-奎宁的螯合物（见光学活性药物）在双键的均相加氢反应中起催化作用。氧分子是惰性的，空气中的氧氧化其它物质的速度很慢，如应用载氧螯合物（如卟啉、席夫碱的螯合物）与氧分子配位后，氧化反应进行速度显著加快。已经应用载氧螯合物氧化汽油中的硫醇以除去臭味[22]。

很多催化反应是由于加入金属离子与反应组分之一生成螯合物产生催化效应的。例如以高锰酸钾溶液滴定草酸，开始滴定时高锰酸钾反应很慢，随后反应速度变快。这是由于反应产生的锰（Ⅱ）产生了自催化作用[23]。反应机理是锰(Ⅶ)与锰(Ⅱ)反应生成锰(Ⅲ)，锰(Ⅲ)与草酸形成螯合物，有利于电子转移氧化草酸。抗坏血酸中微量铜的催化分解作用，显然是由于铜与抗坏血酸形成的螯合物的作用。加入其它螯合剂，如 EDTA，则可置换螯合物中的抗坏血酸，同时掩蔽了铜的催化作用。

利用冠醚与穴醚能与碱金属离子形成稳定的螯合物[24,25]而且又能溶于惰性有机溶剂的这一性质，已经发展了一种新的合成方法——相转移催化[26]。所谓相转移催化是指一种催化剂能加速或者能使处于互不相溶的两种溶剂中的物质发生反应。反应时催化剂把一种参加反应的实体（如负离子）从一相转入到另一相中，使它与另一实体相遇而发生反应。如氰化钾不溶于惰性有机溶剂中，但它可溶于二环己烷-18-冠-6的苯溶液中。此时钾离子与冠醚螯合；氰离子在苯中既没有溶剂化，又没有强烈的离子缔合，而是以单个离子暴露，具有很强的反应活性，可以极快地与卤代烷反应生成有机氰化物。应用大环化合物比过去用季铵盐有效得多，但由于价格昂贵，限制了在工业中的应用（见催化和催化剂）。

螯合反应在有机合成中也有着广泛的应用。在合成大环化合物如冠醚、卟啉、含杂原子的大环化合物等，应用“模板效应”。“模板效应”就是使金属离子与链式衍生物反应，此时围绕金属离子的配位原子进入到合适位置，有利于关环。反应完成后，采取适当方法除去相应金属离子而得到大环化合物。

3.3. 浓度控制

通过金属离子缓冲溶液可以控制金属离子浓度，即向金属离子溶液中加入过量螯合剂，使该溶液维持 pM 不变。加入少量或消耗少量金属离子都不会使金属离子浓度产生显著的变化，这与 pH 缓冲溶液一样。金属离子缓冲溶液对于生物生长体系中提供微量养料——金属离子时特别有用，在一个相当长时期内可以自动提供一定浓度的金属离子，摄取后又自动补充。在培养微生物的培养液中也广泛应用这种缓冲溶液（见矿物质营养素）。在电镀工业中，为了通过电解在阴极上析出均匀、致密、光亮的金属层，避免还原速度过快，必须控制金属离子浓度。这就需要在金属离子溶液中加入络合剂，以降低及控制金属离子浓度。过去电镀工业中广泛应用氰化钾，现已多用无毒的螯合剂如 NTA 来代替（见电镀）。

向金属离子溶液中加入螯合剂的另一个效果就是把金属离子的浓度降低。螯合物的稳定常数愈大，金属离子的浓度就降得愈低。降低金属离子的浓度就可以掩蔽不希望进行的反应，而不必预先加以分离。对化学反应进行掩蔽是螯合剂应用最广泛的领域，其中最主要的用途可能是用来控制水的硬度，阻止生成沉积物。在各种水溶液体系（肥皂，表面活性剂的洗涤用水，锅炉用水，纺织

及造纸用水，化妆品及制药用水等）中，加入螯合剂如EDTA、NTA，与痕量金属离子形成可溶的螯合物，就可以提高洗涤能力，增加透明度、色效及药效等[27]（见表面活性剂和洗涤剂）。染料大都是螯合剂，当金属离子存在时，由于螯物颜色与染料不同而使染织品上产生污斑和条痕，在多数情况加入EDTA即可消除此现象。在纺织品漂白过程中，加入螯合剂可抑制铁、铜、锰等对漂白剂的催化分解（见漂白和漂白剂）。当人体由于汞、砷、锑等金属而中毒时，可以用二巯基丙醇（BAL）与重金属离子形成稳定螯合物的方法解毒，副作用较小[28]。

3.4. 难溶物的溶解

使一种难溶物质（相）的组分溶于溶剂中叫做增溶。螯合增溶作用是由于形成水溶性螯合物，使金属离子浓度降低。螯合剂分子带有亲水基团（如磺酸）或者形成带电荷的螯合物，都溶于水。8-羟基喹啉可与很多种金属离子生成难溶螯合物，但是几乎8-羟基喹啉-5-磺酸的螯合物都溶于水。冠醚的螯合物由于周围的大量亚乙基可以溶于有机溶剂，又由于它是荷电离子，因而也可溶于水。

增溶作用的最重要用途是利用它来溶解锅炉和热交换器以及各种导管中生成的锅垢（铁、钙、镁的碳酸盐，磷酸盐，硅酸盐等）。向所用水中加入螯合剂，能使已生成的锅垢溶解，并避免生成新的沉积物（见分散剂；水处理剂）。但沉积物的溶解过程是缓慢的，因而也是不经济的，最好是阻止新的沉积物生成。这个问题仍然是现在研究的课题之一。应用螯合剂也是清除放射性污染的有效手段。被污染的棉布及其它纺织品，用EDTA、多磷酸钠、酒石酸溶液处理，可以有效地清除污染。

近年来在模拟生物膜结构和功能的基础上，发展了液膜分离技术[29]。大环螯合剂（见抗生素）起着载体作用，改变载体可提高膜的传质效率与选择性。液膜技术现已广泛用于提纯金属、除去有害物质、净化废水等。

在地板打蜡中可以巧妙地把螯合增溶与pH效应结合起来加以应用。地板打蜡时在蜡的氨溶液中加入Zn-EDTA，当蜡溶液涂在地板上时氨即挥发，溶液的pH降低，螯合物释放出锌。锌（Ⅱ）与蜡中的羧基结合成交联结构而固化，可耐轻度擦洗。如欲洗去蜡层，可在洗液中加入氨，此时锌与EDTA再度结合，交联结构消失而被洗去（见抛光剂）。

3.5. 置换作用

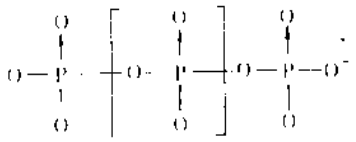
在螯合剂的应用中，很多都表现为置换作用。分析化学中的滴定法的基础就是金属离子置换氢离子，或金属离子置换金属离子。金属指示剂的改变颜色也是另一种螯合剂置换作用的结果。在低pH值的溶液中，草酸盐可置换出螯合物中的螯合剂而沉淀金属离子（见图10），现已用于稀土元素的分离。在高pH值时，金属离子可以被置换出来而生成氢氧化物沉淀（见图9）。

分离稀土元素最有效的方法是离子交换色谱法。将稀土元素吸附在树脂上，用含有螯合剂的淋洗液进行淋洗，依据金属离子对树脂的不同亲和力及螯合物的不同稳定性，经过多次置换可以达到彼此分离的目的。如再采取一些措施，可以更有效地分离。把离子交换树脂转化成铜型，吸附金属离子后用pH3.9的EDTA-柠檬酸溶液淋洗，可以很好地分离Dy-Yb和Yb-Dy-Tb混合物[30]。也可以在淋洗液中加入二价金属离子，使Sm-Nd-Pr混合物得到更好的分离[31]。

金属中毒如汞中毒、铅中毒都可应用螯合剂治疗。但使用EDTA作注射剂会引起人体中钙量的降低，现已改用$CaNa_2EDTA$作为注射剂[32]。在食物制备中，还可用$CaNa_2EDTA$置换痕量重金属，以抑制腐化、变味、混浊、维生素损失等现象的发生。

4. 重要的工业螯合剂

多磷酸盐是最早用于水软化的工业螯合剂。目前仍是价格最低廉、应用最广泛的螯合剂。多磷酸盐的结构可用下列通式表示：



（18）多磷酸盐

最简单的链状磷酸盐为焦磷酸盐（$n=0$）以及三磷酸盐（$n=1$）。在近中性溶液中，多磷酸盐可与碱土金属生成可溶性螯合物，多磷酸盐还可与其它金属离子生成稳定的螯合物。多磷酸盐中应用最多的是三聚磷酸钠（STPP），主要用于洗涤剂工业中作为增洁剂。

多磷酸盐在水溶液中容易水解为正磷酸盐，它与碱土金属离子生成难溶盐。水解速度与溶液的pH值、温度及多磷酸盐的链长有关。链愈长，愈易水解。

羟基羧酸在水溶液中与金属离子生成稳定的螯合物。在偏碱性溶液中，羟基羧酸通过羟基（α位或β位）及一个羧基与金属离子成键，生成具有五元环或六元环的螯合物。在pH>11的条件下，羟基羧酸螯合能力的顺序为：

柠檬酸>酒石酸>葡糖酸

羟基羧酸与碱土金属离子形成的螯合物稳定性不高，只有在高pH值及过量螯合剂存在下，才能有效地掩蔽碱土金属离子。羟基羧酸可与铁（Ⅲ）、铝（Ⅲ）等形成稳定的螯合物。工业中应用最多的是柠檬酸，主要用作调味品，作为螯合剂使用的柠檬酸约占总用量的五分之一。柠檬酸在较广的pH范围内都可与金属离子螯合，工

业上常用于除锈、去锅垢、清洁表面等。

氨基羧酸是较新的、效力最强的螯合剂，在溶液中具有较高的稳定性。氨基羧酸与碱土金属离子形成较稳定的螯合物，在较广的 pH 范围内可与多数金属离子形成足够稳定的螯合物。氨基羧酸类螯合剂价格较高，但在实际应用中需加入的量远小于其它工业螯合剂。

氨基羧酸中最常用的是 EDTA 和 NTA，在医药中多使用 EDTA 的钙盐。用过的浓 EDTA 溶液可以再生。如用以除锅垢后的溶液，加入硫酸将 pH 值调节至3，此时产生硫酸钙沉淀。除去沉淀后，将溶液的 pH 值调节至6～8，此溶液即可重新使用。也可在除去硫酸钙沉淀后，加酸至溶液 pH 值为1～1.5，EDTA 即以游离酸的形式析出。

参 考 文 献

[1] Morgan, G. T. and Drew, H. D., *J. Chem. Soc.*, **117**, 1456 (1920).

[2] Diehl, H., *Chem. Rev.*, **21**, 39 (1937).

[3] Dolphin, D., "The Porphyrins" vol. Ⅱ, Academic Press, New York, 1978.

[4] Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).

[5] Christensen, J. J., Eatough, D. J. and Izatt, R. M., *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974).

[6] Hiraoka, M., "Crown Compounds: Their Characteristics and Applications", Kodansha Ltd., Tokyo, 1982.

[7] Jong, E. de and Reinhoudt, D. N., "Stability and Reactivity of Crown Ether Complexes", Academic Press, London, 1981.

[8] "Chemical Abstracts Ninth Collective Index", Index Guide, Appendix Ⅳ F., Par 215, pp. 1801～1841 (1972～1976).

[9] Chemical Abstracts Eighth Collective Index, p. 7004F and 12481S (1967～1971); Ninth Collective Index, p. 9668F (1972～1976).

[10] Rossotti, F. J. C. and Rossotti, H., "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill Book Co., New York, 1960.

[11] Bjerrum, J., Schwazenbach, G. and Sillen, L. G., "Stability Constants"; Pt. I, Organic Ligands, Special Publication No. 6, 1957, Pt. Ⅱ, Inorganic Ligands, Special Publication No. 7, The Chemical Society, London, 1958; Sillen, L. G. and Martell, A. E., "Stability Constants", 2nd ed., Special Publication No. 17, The Chemical Society, London, 1964; Smith, R. M. and Martell, A. E., "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York, 1974.

[12] G. 施瓦岑巴赫、H. 弗拉施卡著，陶大任译，《络合滴定法》，19页，冶金工业出版社，北京，1981年。

[13] Sawyer, D. T., *Chem. Rev.*, **64**, 633 (1964).

[14] Perrin, D. D. and Dempsey, B., "Buffers for pH and Metal Ion Control", Chapman and Hall, London, 1974.

[15] Кузнецов. В. Н. и Горшков. В. В., *Радиохимия*, **15**, 93 (1963).

[16] Kimura, M. and Kawanami, K., *Talanta*, **26**, 901 (1979).

[17] Umland, F., Hoffmann, W. and Meckenstock, K. V., *Z. Anal. Chem.*, **173**, 211 (1960).

[18] Hughes, M. A., *Chem. Ind.* (London), (24) 1042 (1975).

[19] Stary, J., "The Solvent Extraction of Metel Chelates", The Macmillan Company, New York, 1964.

[20] Золотов. Ю. А., "Химические основы экстракционного метода разделения элементов", Издательство "Наука", Москва, 1966.

[21] Myasoedova, G. V. and Savvin, S. B., *CRC. Crit. Rev. Anal. Chem.*, **18**, 1 (1987).

[22] Adduci, A. J., *Chemtech*, **6**, 575 (1976).

[23] Kolthoff, I. M. and Stenger, V. A., "Volumetric Analysis" vol. Ⅲ, Wiley-Interscience, New York, 1957.

[24] Pedersen, C. J. and Frensdorff, K., *Angew Chem. Int. Ed.*, **11**, 16 (1972).

[25] Knipe, A. C., *J. Chem. Edu.*, **53**, 619 (1976).

[26] Dehmlow, E. V. and Dehmlow, S. S., "Phase Transfer Catalysis", Verlag Chemie, 1980.

[27] Pollard, R. R., *Hydrocarbon Process*, **45** (11), 197 (1966).

[28] Waters, L. L. and Stock, C., *Science*, **102**, 661 (1945).

[29] Tsukube, H., *J. Coord. Chem.*, **16**, 101 (1987).

[30] Spedding, F. H., Powell, J. E. and Wheelwright, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2557 (1954).

[31] Vickey, R. C., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4357.

[32] Rubin, M., *Science*, **117**, 659 (1953).

基本参考文献

1. A. E.. 马特尔，M. 卡耳文著，上夔、吴明辅、白明彰、田冰式译，《金属螯合物化学》，科学出版社，北京，1964年。
2. Chaberek, S. and Martell, A. E., "Organic Sequestering Agents", John Wiley & Sons, Inc, New York, 1959.
3. Dwyer, F. P. and Mellor, D., "Chelating Agents and Metal Chelates", Academic Press, New York, 1964.
4. A. 林邦著，戴明译，《分析化学中的络合作用》，高等教育出版社，北京，1987年。
5. 戴安邦等，《配位化学》，科学出版社，北京，1987年。
6. D. D. 培林著，邓新鉴译，《化学反应的隐蔽与解蔽》，科学出版社，北京，1976年。

badouquan
巴豆醛 Crotonaldehyde 见丁烯醛。

badousuan
巴豆酸 Crotonic Acid 见丁烯酸。

bashihejin
巴氏合金 Babbit Metals 见轴承材料。

ba
钯 Palladium 见铂族金属。

baitong
白铜 Copper-Nickel Alloy 见铜合金。

baiwukuang
白钨矿 Scheelite 见钨。

banquan

版　权　Copyright

沈仁干　国家版权局

1. **版权的产生和发展**…… 187
1.1. 原始版权制度的产生…… 187
1.2. 现代版权制度的出现和发展…… 188
2. **版权的对象**…… 188
2.1. 版权的主体…… 188
2.2. 版权的客体…… 188
3. **版权的性质与内容**…… 188
3.1. 版权的内容…… 188
3.2. 版权与专利权的区别…… 189
4. **版权的取得与使用**…… 189
4.1. 版权的获得与版权标记…… 189
4.2. 版权的转让与继承…… 189
4.3. 侵犯版权及其补救措施…… 189
5. **版权归属与限制**…… 190
5.1. 版权的所有权…… 190
5.2. 版权的限制…… 190
6. **版权管理机构**…… 190
6.1. 政府版权管理机构…… 190
6.2. 版权集体管理机构…… 190
7. **国际版权保护**…… 191
8. **中国版权的历史与现状**…… 191
8.1. 中国的第一部版权法…… 191
8.2. 中国版权的现状…… 191
8.3. 中国的版权管理机构…… 192
基本参考文献…… 192

版权，亦称著作权，指作者对其创作的文学、艺术和科学作品依法享有的某些“特殊权利”或“专有权利”。从语源学上讲，版权不仅表示复制权，而且表示对作品本身及其载体的所有权和控制权；有时也与文学艺术产权（literary and artistic property）交替使用。与英语版权相对应的法语（droit d' auteur）、德语(Urheberrecht)、西班牙语(derechc de autor)的词汇直接指明了权利的受益人，其含义为“作者的权利”。为了保障作者因创作作品获得正当权益，协调作品的创作者、传播者和广大公众因作品的传播和使用而产生的法律关系，鼓励作者创作，促进作品传播，发展科学文化事业，世界上约有150个国家和地区建立了版权制度。

1. 版权的产生和发展

1.1. 原始版权制度的产生

印刷术发明以前，文学、艺术和科学作品的传播主要靠手抄，很少有抄本作为商品在市场上出售的情况，印刷术发明以来，特别是公元11世纪40年代毕升创造了活字版印刷术后，一件作品可以印制多册出售，作品载体的复制品——图书成为印刷商人谋取利润的商品。为了垄断某些作品的印制与销售，印刷商人将待印的作品送请官府审查，请求准许其独家经营。中国南宋绍熙年间（公元1190～1194年）刻印的四川眉州人王充所著《东都事略》，目录页上有“眉山程舍人宅刊行，已申上司不许覆板”的声明。在欧洲，公元15世纪中叶，德国人Johann Gutenberg发明金属活字印刷术以后，1469年威尼斯共和国授予书商Givanni du Spira为期5年的印刷图书特权，这些，都是原始版权的萌芽。封建帝王和地方官吏发现，通过审查待印的作品，可以禁止新思想的传播。1556年英国女王玛丽一世（Mary Ⅰ）批准伦敦印刷商人成立书商公司，对于该公司成员出版的图书授予垄断权，但同时规定，图书必须送皇家审查并在该公司注册后，方可印刷发行。未经注册，擅自印行，由皇家星法院惩处。由官府授予印刷商人垄断某些作品的出版权，或下令禁止翻印他人已出版的作品，标志着原始版权制度的形成。此种原始版权仅仅有利于统治者和印刷商人，与作品的创作者毫无关系，实际上是一种限制言论出版自由的原始新闻检查。

1.2. 现代版权制度的出现和发展

原始版权制度在中国延续了700多年，在欧洲延续了200多年。17世纪下半叶，英国哲学家John Milton和John Locke等人提出了"人生来自由平等"、"私有财产不可侵犯"等口号，在这种新思想的冲击下，以王室为中心的封建垄断制度开始动摇。经过资产阶级革命，代表新贵族和资产阶级利益的议会制取代了君权神授的君主专制，王室授予印刷商人的垄断权亦随之废除。在英国，王室授予书商公司的印刷特权废除后，书商和印刷商人援引文学产权的理论要求对其印刷的图书给予一定形式的法律保护。1709年1月11日英国下院提出了一项议案，要求在一定期限内将图书的印刷发行权授予作者或作品原稿的购买者，这项提案成为1710年4月10日生效的《安妮法令》的基础。该法令规定：凡已经出版的图书，自法令生效之日起21年内作者有权重印该书；尚未出版的图书，作者享有28年的出版权。《安妮法令》是世界上第一部版权法，它废除了王室给书商颁发印刷许可证的封建垄断制度，承认作者有权支配和处理自己的作品，使其成为版权主体，标志着现代版权概念的形成。18世纪末，法国资产阶级革命取得胜利，"天赋人权"的口号给版权又注入了新的内容——作品是作者人格的延伸，作者对其作品享有维护其人格的精神权利。承认作者既享有经济权利又享有精神权利的1791年和1793年的法国版权法，丰富和发展了现代版权观念。现代版权观念直到19世纪末和20世纪初才传入中国，使中国在1910年颁布了第一部版权法——《大清著作法律》。

2. 版权的对象

受版权法保护的对象是文学、艺术和科学作品及其作者。版权只保护作品的表现形式，而不保护思想、方法、客观事实等作品内容。根据大多数国家版权立法，凡本国公民创作的作品，不论是否发表，亦不论在何地发表，均受保护；凡在本国首次发表的作品，不论作者是否本国公民，亦受保护。是否保护外国公民在本国境外发表的作品则视该国是否与外国签订双边版权协定或参加国际版权公约的情况而定，有些国家把版权保护对象分为主体和客体。主体指可以享受版权保护的人，包括自然人和法人，客体则指可以受版权保护的作品。

2.1. 版权的主体

版权来源于作者的创造性劳动，作者是作品的原始版权所有者，是版权的基本主体。作者指通过自己的独立构思，运用自己的技巧与方法，直接从事文学、艺术、科学技术等方面的创作活动，并产生出体现创作个人特性作品的自然人。其中包括小说家、诗人、散文作家、剧作家、作曲家、歌词作家、记者、画家、书法家、雕刻家、工艺品设计师、建筑设计师、摄影家、翻译家、教授及学者、科技工作者、计算机程序编制者等等。美、日等国的版权法也承认法人如电影制片厂、软件开发公司等为作者。大多数国家的版权法规定作品发表时，如无相反的证明，在作品上署名的人应视为作者。在允许版权继承和转让的国家，通过继承与转让获得版权的人，也可以成为版权所有者，亦是版权的主体。在只承认自然人为作者的国家，法律规定在某些特殊情况下创作的作品，版权可以归法人所有，也承认法人为版权的主体。

2.2. 版权的客体

版权的客体指可以受版权保护的文学、艺术和科学作品。根据大多数国家的版权法和主要国际版权公约的规定，可以受版权保护的作品包括：小说、诗词、散文、论文、教材，速记记录、科技书刊等文字作品；讲课、演说、布道等口语作品；配词或未配词的音乐作品；戏剧或音乐戏剧作品；哑剧和舞蹈艺术作品；绘画、书法、版画、雕塑、雕刻等美术作品；实用美术作品；建筑艺术作品；摄影艺术作品；电影作品；与地理、地形、建筑、科学技术有关的示意图、地图、设计图、草图和立体作品。在一些发展中国家，流传于一个部落、一个社会群体、一个地区或一个民族内部未以物质形式固定下来的民间传说、民间歌舞、婚丧礼仪也是受版权法保护的作品；在某些国家，电子计算机软件，也被作为作品受版权法保护。

受版权法保护的作品，应当具备两个条件：①独创性，即作品必须是作者自己的创作，而非抄袭；②可复制性，即作品必须以一定的物质形式表现出来，并能以某种物质形式进行复制和传播。

3. 版权的性质与内容

版权来自于作者的创造性劳动，作为一种知识产权，版权是人为的，是法律授予作者对其作品的专有权利，是一项特殊的民事权利。除非法律允许，未经作者授权，他人不得行使。

3.1. 版权的内容

版权包括作者对其创作的作品享有精神和经济两方面的权利。精神权利（亦称人身权）包括：①发表作品的权利，即作者有权决定是否发表自己的作品及发表的时间、方式和地点、条件；②要求被承认是作品作者的权利，即作者有权在作品上署本名、假名或者不署名，有权要求使用作品的人承认和尊重他是该作品的作者这一事实；③保护作品完整性的权利，即作者有权反对未经他同意而对作品任意删节、修改、补充或作其它有损其尊严和声誉的改动；④修改已经发表的作品的权利，即作者有权在作品出版后进行修改，并要求使用者使用修改后的作品；⑤收回已经发表的作品的权利，即有权在愿意赔偿出版者或其他使用者损失的前提下，收回正在

销售或以其它方式使用的作品。精神权利为作者终身享有，作者死后除作品发表权可以由继承人行使外，其他各项只能保护其不受侵犯。经济权利（亦称财产权）包括：①复制权，如文学、科学、艺术作品的印刷复制、影印复制，音乐戏剧作品的录音、录像复制，立体艺术作品的手工或机械复制等；②发行权，即公开出售作品的复制品；③表演权，如通过舞台表演的形式公开传播文学、音乐、舞蹈、戏剧作品；④播放权，如通过电台、电视台、闭路电视等无线或有线装置传播作品；⑤公开展览权；⑥翻译和改编权等。此外，有些国家的版权法还规定了“追索权”，即一件绘画，雕塑之类的艺术作品，即使作者将它出售，如该艺术品再次拍卖或以其它方式出售，作者或其法定继承人仍有权从转卖价款中得到5～20%的分成。经济权利可以继承和转让，并随传播技术的发展而不断增加。各国因其政治制度、经济基础、传统观念以及科学、文化、教育发展水平的不同，通过版权法赋予作者的精神权利和经济权利也各不相同。某些欧美系国家注重经济权利，对作者精神权利保护甚少，有的甚至不予承认。

3.2. 版权与专利权的区别

版权与专利权同属知识产权的范畴，但其保护的内容与形式各异。其主要区别是：①受版权法保护的文学、艺术和科学作品，只要求具有原始创造性，而不管其内容与创作方法与已经问世的作品是否相同；而受专利权保护的发明、实用新型和外观设计，要求具有新颖性、实用性与先进性（即所谓“三性”），具有强烈的排他性。②文学、艺术和科学作品，一般自动产生版权，无需履行登记注册和审查手续；发明、实用新型和外观设计必须经过申请登记和审查，符合“三性”者，方可由政府专利机关授予专利权。③版权保护期较长，一般为作者有生之年加死后若干年（25年至99年不等，一般为加死后50年或作品首次发表50年）；专利权保护期较短，一般为10～20年；④版权中的精神权利不允许转让，有些国家（如苏联，联邦德国等）版权中的经济权利亦不允许转让，只允许他人使用；专利权不含精神权利，允许授权使用，也允许转让。⑤版权较多地涉及文化、艺术、教育、科学研究等上层建筑各个领域，是一项重要的文化政策；专利较多地涉及工业、农业、交通、能源等经济基础部门，是一项重要的经济政策（另见专利）。

4. 版权的取得与使用

4.1. 版权的获得与版权标记

世界上大多数国家的版权法和第一个国际版权公约——《伯尔尼保护文学艺术作品公约》规定：作品自创作开始或完成之日起便自动产生版权，无需履行登记注册、交纳样本、声明版权之类的手续。但是，阿根廷、巴拿马、智利、西班牙、加拿大、美国等部分国家的版权法，要求版权所有者对其作品的版权归属或转让情况进行登记，或在作品原件及其复制品上注明版权标记，作为获得版权保护的必要条件，或作为版权受到侵害寻求司法救助的初步证据。根据美国1976年版权法的规定，版权标记由三部分组成：①“版权”（copyright）一词或其缩写“copr.”或符号©（唱片或其它音像制品则是℗）；②作品首次出版年份；③版权实际所有者的姓名。这种标记作为已出版作品版权保护的条件，已被《世界版权公约》，保护表演艺术家、唱片制作者和广播电视组织权利的《罗马公约》接受。上述公约规定，凡受公约保护的作品，只要作品原件或其复制品上注明了版权标记，缔约各国就应当给予版权保护，而不管要求保护的作品是否在该缔约国履行了登记注册、交纳样本等手续。

4.2. 版权的转让与继承

版权的转让仅指版权中经济权利的转让。作者对其作品享有的精神权利，作为人身权利的一部分，是不能转让、不可剥夺的。作者对其作品享有的经济权利，是对作品的一种使用权，既可以转让，也可以授权他人行使。作者可以将一部作品的全部经济权利在整个版权有效期内转让他人；也可以将其中一部分经济权利在一定期限内转让他人，超过转让期限，作者可以收回转让出去的权利。转让出去的权利可以收回是知识产权与一般财产权利的重要区别之一。一部作品的版权转让以后，受让人就可以成为作品的全部或部分经济权利所有者，作者本人也不能在转让期间内行使已经转让出去的权利。在许多欧洲国家，如苏联和联邦德国，法律规定，版权不能转让，只能允许授权使用。但大多数国家的版权法规定，版权可以转让，也可以授权他人使用。授权使用又分为“专有许可”与“非专有许可”两种。“专有许可”指作者通过合同将版权中的某种或某些权利在一定期限内授予一个使用者，而且不再将同一种权利在同一时期授予其他使用者。“非专有许可”指作者可以将版权中的某种权利在同一时期内授予两个或两个以上的使用者。作者转让版权或授权他人使用版权中的某种或某些权利，应当签订合同。

版权的继承指版权中经济权利的继承。作者去世后，如作者没有留下遗嘱，或遗嘱中没有明确版权继承人，版权则由作者的法定继承人继承，直至版权保护期满。

4.3. 侵犯版权及其补救措施

除法律另有规定者外，未经作者或其他版权所有者授权，擅自对某一受版权保护的作品行使作者的“专有权利”，便是侵犯版权。侵犯版权的行为一般由法院认定，根据大多数国家版权保护的实践，下列行为通常视为明显的侵犯版权的行为：①未经作者或其法定继承人同意，发表他们未发表过的作品；②未经作者同意，将他人创

作的作品当作自己的作品发表；③未经集体或合作者同意，将集体创作或与他人共同创作的作品当作自己独自完成的作品发表；④发表他人作品时改变或隐瞒作者姓名；⑤不经作者同意，对他人作品作涉及内容、观点和创作风格等方面的实质性修改，或歪曲、篡改他人作品；⑥除法律另有规定者外，以出版、录制、表演、播放、展览、翻译、改编、编辑、摄制电影等方式使用他人作品；⑦制作、进口或发行侵犯他人版权作品的复制品；⑧为侵犯版权者进行侵犯版权活动提供条件。

作者或其他版权所有者得知其版权受到侵犯，可向法院提起诉讼。法院在确认侵权行为后，对侵权者可给予民事或刑事处罚。民事处罚包括：勒令停止侵权行为；没收或销毁制作侵犯作品复制品的材料和设备；没收非法所得；责令赔偿损失等。刑事处罚包括罚款或处以监禁，或两者并处。各国版权立法现在对侵犯版权行为规定处罚越来越严厉了。

5. 版权归属与限制

5.1. 版权的所有权

作品的版权所有权，首先属于创作作品的自然人，即作者，这是举世公认的版权保护原则。但是，在某些承认法人为作者或承认版权可以转让的国家，也有一些例外规定，如：雇员作者根据雇用合同创作的作品，版权所有权或首先归雇主，或视为转让给雇主；受人委托创作的作品，版权所有权首先属于委托人，或视为转让给委托人；领取国家薪金的政府官员和职员作为本职工作所创作的作品，版权所有权属于政府或版权公有；报纸、杂志、百科全书、文选等编辑作品，作为一个整体，版权所有权属于编辑部或出版者，每个撰稿者保留自己所撰部分作品的版权；电影作品，作为一个整体，版权所有权属于制片者，或视为已由编剧、导演、作曲者等电影作品的作者转让给制片者。作品的版权所有权也可以通过转让或继承获得。

5.2. 版权的限制

指为了使公众易于获得有版权的作品和参加文化活动，分享艺术和科技进步成果，而由法律对作者享有版权所作的种种限制。版权的限制主要包括三个方面。地域限制、时间限制和权能限制。“地域限制”指作者仅在承认和保护其作品版权的国家，才能获得版权保护。“时间限制”指版权中的经济权利仅在一定时间内受保护，超过期限作品便成为任人使用的“公共财富”。版权保护期除了作者有生之年外还加死后若干年或作品首次发表后若干年。“权能限制”指对作者或其他版权所有者行使版权的例外规定。根据大多数国家的版权法和国际版权公约的规定，“权能限制”主要包括“合理使用”、“法定许可”和“强制许可”三种限制方法。“合理使用”指无需版权所有者授权，亦不支付报酬，便可使用他人受版权保护的作品，如在自己作品中适当引用他人作品，为学校教学而复制他人作品等。但合理使用不得妨碍作品的正常利用，亦不得无故损害版权所有者的合法利益。“法定许可”指可不经版权所有者授权，但需支付报酬而使用他人受版权保护的作品，如广播他人已经发表的作品，将他人已经录制成唱片的作品录制成新唱片等。“强制许可”指因版权所有者拒绝授权他人使用其受版权保护的作品，为了教学和科研目的由政府主管当局批准使用者以重印、翻译出版等形式使用，使用后向版权所有者支付报酬。“法定许可”和“强制许可”的付酬标准，一般由政府主管当局规定。不论是“合理使用”，还是“法定许可”和“强制许可”，作品的使用者必须在使用作品时说明被使用作品的名称，作者姓名和作品出处，被使用的作品必须是已经发表过的作品。

6. 版权管理机构

为实施版权法律，保障作者有效地行使版权，各国除对侵犯版权行为进行司法处理外，还设有处理版权事务的政府机构和版权集体管理机构。

6.1. 政府版权管理机构

指代表政府管理版权事务的国家机关。许多国家，特别是实行作品和版权转让登记注册的国家，设有专门的版权管理机构，如美国版权局，印度教育部版权注册处等。政府版权管理机构的主要职能是：(1) 协助立法机关制订或修改版权法律规章，并组织版权法律规章的实施；(2) 代表国家处理涉外版权关系，如谈判签订双边版权协定和参加政府间国际版权会议；(3) 登记作品和版权转让合同；(4) 发放强制使用作品的许可证。

6.2. 版权集体管理机构

由作者自己组织，或由作者授权，为作者行使版权中某些经济权利或某些作品的全部经济权利的社会团体，一般称为“版权协会”或“版权代理公司”。这类协会大多是管理音乐作品版权的；如联邦德国的 GAMA（音乐表演权与复制权协会），日本的 JASRAC（日本音乐著作权协会），美国的 ASCAP（美国作家、作曲家和出版家协会）等。这类协会由作家代表组成理事会领导协会的工作，具体的版权业务由理事会聘请一位总干事负责，其主要任务是：(1) 代表作者同作品的使用者谈判使用作品的条件，签订协议或发放使用作品的许可证；(2) 向使用者收集版权使用费并按作品被使用情况向作者支付版权使用费；(3) 为作者或其他版权所有者提供版权法律咨询；(4) 代表作者参与政府制订或修改版权法律的活动。这类协会一般与国外同类机构都有相互代理业务的关系。随着复印技术的发展与复印设备的普及，也出现了专为文学、科学作品版权所有者管理图书和报刊文

章复印权的协会，如美国的 CCC（版权结算中心）。

除作者自己组织的版权集体管理机构外，亦有国家专门设立的为所有作者服务的版权集体管理机构，如苏联的 VAAP（全苏版权代理公司），匈牙利的 ARTISJUS（作者权利保护局），阿尔及利亚的 CNDA（国家版权局）等。这些机构既行使政府管理版权事务的职能，又代理某些作品的版权所有者行使版权，还充当谈判和签订涉外版权转让合同的中间人。

7. 国际版权保护

作为一种人为的权利，版权具有严格的地域性。一件作品依某个国家的版权法所获得的版权，仅在该国境内有效，如要在其它国家也获得保护，则该国必须与其它国家缔结双边或多边版权协定。为了保护本国作者与出版者的利益，谋求版权的国际保护，英、法等欧洲发达资本主义国家从 19 世纪 40 年代起，开始与外国签订双边版权协定，19 世纪末，美国亦开始与外国签订此类协定。谋求版权国际保护比较简便的办法是缔结和参加多边公约。第一个多边版权公约是英、法、德、意、西班牙等 10 个国家于 1886 年 9 月 9 日在瑞士首都伯尔尼签订的《保护文学艺术作品的伯尔尼公约》（简称《伯尔尼公约》）。随后，阿根廷、巴西、智利等中美洲与南美洲国家于 1889 年在乌拉圭首都蒙得维多签订地区性的多边公约——泛美公约。1950 年，在美国的支持下，联合国教科文组织发起，在日内瓦签订了由大多数联合国成员国参加的《世界版权公约》。到 80 年代，共有 108 个国家参加了《伯尔尼公约》和（或）《世界版权公约》。由于社会制度不同，经济、文化、发展水平不同，各国国内版权保护水平不一，为协调缔约国之间可能因此出现的矛盾实现版权的国际保护，缔约双方或各方就必须确定一些共同遵循的原则。国际版权保护的主要原则是：第一、国民待遇原则，即缔约双方或各方都要根据各自的法律或规章，给对方或其它各方国民的作品，或在对方或其它各方首次发表的作品版权保护，此种保护应与给予本国国民的作品或在本国首次发表的作品保护相同。第二、最低限度保护原则，即双边协定或国际公约就版权保护的对象、作者的权利、对版权的限制、保护的期限等订出一些缔结双方或各方都能接受的标准。各国的法律给予作者的实际保护水平，可以高出但不能低于这些标准。第三、形式上的互惠原则，即缔约双方或各方只要求对方或其他各方按照双边协定或国际公约的规定，保护本国的作品，不能要求实质上的对等与互惠。以《伯尔尼公约》和《世界版权公约》为基础的国际版权保护体系，较多地反映了西欧和北美一些发达国家的利益，对发展中国家的作品仍然不利，发展中国家正在努力改变这种局面。

8. 中国版权的历史与现状

8.1. 中国的第一部版权法

1910 年（清宣统二年），清政府颁布的《大清著作权律》，是中国政府制订的第一部现代版权法。该法分为通例，权利期限，呈报义务，权利限制及附则五章，共 55 条。根据该法，凡使作者“专有重制之利益者”的“文艺、图画、帖本、照片、雕刻、模型”等作品，呈报民政部注册给照后，可获得版权保护，他人不得翻印复制和用各种假冒方法进行剽窃。该法还规定：作品的出版者不得割裂、篡改原作，不得变匿作者姓名或更改作品名称出版发行该作品；不得使用别人的名字出版发行自己的作品；对别人编写的教科书不得擅自编写习题解答；未经版权所有者同意，不得强行索取未发表的作品抵偿债务。该法规定版权保护期，一般作品为作者有生之年加死后 30 年；但是，以学校、公司、会所等法人团体名义发表的作品，保护期为 30 年，照片的保护期仅为 10 年。上述期限从民政部注册发照之日起计算。该法还规定了“不以假冒论”的三种“合理使用”作品的情况：“①节选众人著作成书，以供普通教科书及参考之用者；②节录引用他人著作，以供己之著作考证注释者；③仿他人图画以为雕刻模型，或仿他人雕刻模型以为图画者。”该法规定，凡经民政部注册给照的作品，如版权受到侵犯，版权所有者可向“审判衙门呈诉”，侵权者将受到罚款，没收复制设备等处罚。该法于 1915 年失效，但为北洋军阀政府和中华民国政府分别在 1915、1928 年制订版权法提供了蓝本。

8.2. 中国版权的现状

1949 年中华人民共和国成立。1950 年 9 月全国出版工作会议通过的《关于改进和发展出版工作的决议》规定，“出版业应尊重著作权及出版权，不得有翻版、抄袭、篡改等行为”，出版物“在版权页上，对初版、再版的时间、印数、著者、译者的姓名及译本的原书名等等均应作如实记载。在再版时，应尽可能与作者联系，进行必要的修订”；“稿酬办法应在兼顾作家、读者及出版家三方面利益的原则下协商决定。为尊重作家的权益，原则上不应采取卖绝著作权的办法”，计算稿酬的标准，“原则上应根据著作物的性质、质量、字数及印数”。该决议还规定，为适应培养高级建设人才的需要，对于篇幅过巨、销路不广的专门著作，由政府协助出版。这项决议是中华人民共和国成立后，中国政府关于保护作者版权的第一个政策性文件。1986 年 4 月 12 日第六届全国人民代表大会第四次会议通过，1987 年 1 月 1 日生效的《中华人民共和国民法通则》第 94 条规定：“公民，法人享有著作权（版权），依法有署名、发表、出版获得报酬等权利”，第 118 条规定：“公民、法人的著作权（版权）……受到剽窃、篡改、假冒等侵害时，有权要求停止侵害，清除影响，赔偿损失”。这是中华人民共和国成

立后首次将版权保护纳入国家法律。1990年9月7日中华人民共和国第七届全国人民代表大会常务委员会第十五次会议通过了《中华人民共和国著作权法》，于1991年6月1日起施行。

8.3. 中国的版权管理机构

中国政府管理版权工作的最高行政机关是国家版权局，直属国务院领导，其主要任务是：①组织起草版权法律及有关法令、规章，并负责指导监督实施；②指导全国版权管理工作；③代表国家处理涉外版权关系；④普及版权知识和培训版权专业人员。各省、自治区、直辖市人民政府设立地方版权管理机构，负责在本地区内组织监督版权法规的实施，为作者和其他版权所有者提供版权法律咨询，处理本地区发生的版权纠纷，审批本地区版权所有者或使用者的涉外版权转让合同。地方版权管理机构在业务上接受国家版权局的领导，到1989年3月底，全国已有28个省、自治区、直辖市建立了地方版权管理机构。

基本参考文献

1. 秦瑞玠编，《著作权律释义》，上海商务印书馆，1913年。
2. 施文高著，《国际著作权法制析论》，台北三民书局，1985年。
3. Johnston, D. F., "Copyright Handbook", R. R. Bowker Company, New York, London, 1978.
4. Prescott, L., and Vitoria, "The Modern Law of Copyright", Butterworths, London, 1980.
5. Diets, A., "Copyright Law in the European Community", Sijthoff and Noordhoff, 1978.
6. Bogustavsky, M. M., "Copyright in International Relations: International Protection of Literary and Scientific Works", Australian Copyright Council Limited, Sydney, 1979.
7. WIPO, "Guide to the Berne Convention", Geneva, 1978.
8. UNESCO, "The A B C of Copyright", Unesco, France, 1981.

bandaoti

半导体　Semiconductors

梁骏吾　中国科学院半导体研究所(1,2,3,4,5,6,7)
王守武　中国科学院半导体研究所(1,2,5)

1. **概述** …… 194
1.1. 发展历史 …… 194
1.2. 展望 …… 195
2. **理论基础** …… 195
2.1. 能带理论 …… 195
2.1.1. 本征特性 …… 195
2.1.2. 非本征性质 …… 198
2.2. 平衡态与稳态 …… 199
2.3. 输运 …… 199
2.4. p-n 结 …… 200
2.5. 金属-半导体接触 …… 201
2.6. 半导体超晶格和量子阱 …… 201
3. **半导体材料** …… 203
3.1. 元素半导体 …… 203
3.2. 半导体硅 …… 204
3.2.1. 多晶硅制备 …… 204
3.2.2. 直拉法生长硅单晶 …… 204
3.2.3. 区熔法生长硅单晶 …… 205
3.2.4. 杂质分布 …… 206
3.2.5. 吸除工艺 …… 208
3.2.6. 硅气相外延生长 …… 208
3.3. Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体 …… 208
3.3.1. 水平布里奇曼方法 …… 209
3.3.2. 液封直拉法单晶生长 …… 209
3.3.3. InP 晶体生长 …… 209
3.3.4. 等化学配比与 S.I.GaAs …… 209
3.3.5. 液相外延 …… 210
3.3.6. Ⅲ-Ⅴ族化合物中的杂质 …… 211
3.3.7. 气相外延 …… 211
3.4. Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体 …… 212
3.5. 金属有机化合物气相外延 …… 212
3.6. 分子束外延 …… 213
3.7. MOVPE 和 MBE 材料的应用 …… 213
4. **半导体器件工艺** …… 215
4.1. p-n 结的形成 …… 215
4.1.1. 合金结 …… 215
4.1.2. 扩散结 …… 215
4.1.3. 离子注入 …… 217
4.2. 硅氧化 …… 218
4.3. 光刻 …… 219
4.3.1. 光刻胶 …… 220
4.3.2. 光刻工艺 …… 220
4.3.3. 掩模版 …… 221
4.4. 薄膜生长 …… 221
4.4.1. 化学气相淀积 …… 222
4.4.2. 等离子体化学气相淀积 …… 222
4.4.3. 高频溅射和反应离子溅射 …… 223
5. **半导体器件** …… 223
5.1. p-n 结二极管 …… 223
5.1.1. 结型二极管 …… 223
5.1.2. 隧道二极管 …… 223
5.1.3. 光电二极管 …… 224
5.1.4. 发光二极管 …… 226
5.2. 半导体激光器 …… 227
5.2.1. 原理 …… 227
5.2.2. 激光材料和器件 …… 228
5.3. 双极晶体管 …… 229
5.3.1. 原理 …… 229
5.3.2. 制造 …… 230
5.4. 场效应晶体管 …… 231
5.4.1. 结型场效应晶体管 …… 231
5.4.2. 金属-半导体场效应晶体管 …… 232
5.4.3. 金属-氧化物-半导体场效应晶体管 …… 233
5.5. 集成电路 …… 235
5.5.1. 隔离 …… 235
5.5.2. 集成电路元件 …… 236
5.5.3. 砷化镓集成电路 …… 238
5.5.4. 集成器件的微型化和基本限制 …… 239
5.6. 闸流晶体管 …… 239
5.6.1. p-n-p-n 二极管 …… 239

5.6.2. 半导体可控整流器(SCR) …… 240
5.6.3. 双向闸流晶体管 …… 241
5.6.4. 场控制闸流晶体管 …… 241
5.7. 负阻微波器件 …… 241
5.7.1. IMPATT 二极管 …… 241
5.7.2. 转移电子器件(TED) …… 242
5.8. 几种新型器件 …… 244
5.8.1. 异质结双极晶体管 …… 245
5.8.2. 高电子迁移率晶体管(HEMT) …… 245
5.8.3. 量子阱激光器和光电集成 …… 245
6. 非晶半导体 …… 246
6.1. 分类 …… 246
6.2. 能带结构 …… 246
6.3. 缺陷 …… 248
6.4. 非晶硅薄膜生长 …… 249
6.5. 非晶硅薄膜场效应晶体管(α-Si FET) …… 249
6.6. α-Si 结型器件和太阳能电池 …… 250
6.7. 静电复印技术上的应用 …… 250
6.8. 非晶硅存储器 …… 250
7. 有机半导体 …… 251
7.1. 有机半导体材料 …… 251
7.2. 理论 …… 252
7.2.1. 载流子输运 …… 252
7.2.2. 单体晶体的带隙 …… 253
7.2.3. 电荷转移(CT)复合物 …… 253
7.2.4. 聚合物 …… 255
7.2.5. 掺杂 …… 255
7.3. 有机半导体制备 …… 256
7.3.1. 有机半导体晶体生长 …… 256
7.3.2. 聚合物制备 …… 256
7.4. 毒性 …… 256
7.5. 应用 …… 256
7.5.1. 光电池 …… 257
7.5.2. 开关与二极管 …… 257
7.5.3. 复制与光刻胶材料 …… 257
7.5.4. 电池 …… 257
7.5.5. 固体电解电容器 …… 258
7.5.6. 电变色器件 …… 258
7.5.7. 其它应用 …… 258
参考文献 …… 258

1. 概 述

半导体是指导电能力介于金属和绝缘体之间，一般规定是电阻率为 10^{-3}到 $10^{9}\Omega\cdot cm$ 的材料。近半个世纪以来，用半导体制做的各种器件使电子技术发生了根本性的变革，因而受到了人们的普遍重视。

1.1. 发展历史

对半导体的研究工作起始于19世纪中叶，最早发现的是半导体热敏、光敏及其整流效应。虽然这些发现都很早，但当时并没有引起工业界的重视。1947年晶体管的发明[1.1,1.2]，开辟了一个新领域——固体电子学，这是半导体发展史上的第一个里程碑。早期的晶体管是用锗做成的。随着半导体材料工作的发展，硅晶体管的绝大部分性能超过了锗晶体管。同时，砷化镓半导体材料的研究工作，又促进了半导体激光器和耿氏二极管的发现，这为光电子学和微波振荡器带来了福音。

半导体发展史上的第二个里程碑是1960年硅单块集成电路（简称集成电路）的发现。虽然在此之前已经有人在锗晶片上用金丝把许多电阻、电容和台式晶体管连接起来做成固体电路，但是由于成品率太低，成本太高而不能引起工业界的重视。集成电路的发展非常迅速。从1960年开始出现到现在，每块芯片上所能集成的元件数（集成度）几乎是每年翻一翻，这种现象被称为穆尔(Moor)定律[1.3]。1987年研制成功的16兆位动态随机存贮器，每个芯片上有 3.5×10^{7} 个元件。随着集成度的提高，芯片上图形的最细线宽也越来越小。图1.1给出了MOS(金属-氧化物-半导体)沟道长度随集成度提高而减小的发展过程。图1.2给出的是芯片面积和硅片直径随集成度提高而越来越大的发展情况。

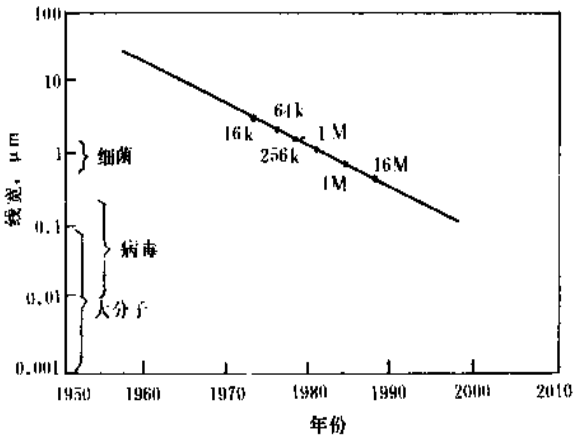


图 1.1 最细线宽和集成度发展情况

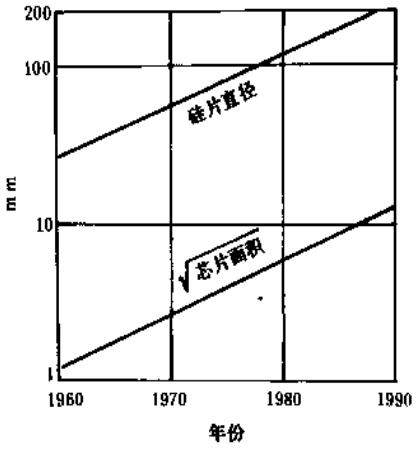


图 1.2　硅片直径与芯片面积发展情况

1.2.　展　望

微电子技术的发展使人类进入了信息时代，而半导体与集成技术的提高又是微电子技术发展中的关键。就硅集成电路来说，近期的发展方向是：(1) 提高集成度；(2) 提高运行速度；(3) 多功能集成和系统集成；(4) 用户专用化电路。在发展硅集成电路的同时，下列的几个新领域也将引起人们越来越多的重视。

(1) GaAs 集成电路　GaAs 中的电子迁移率比硅高很多，因此 GaAs 器件可以有更高的运行速度。目前 GaAs 大规模集成电路已经问世，只是其价格很贵。发展在硅片上外延 GaAs，有可能解决这个问题。

(2) 三维集成电路　为了提高集成度，只在平面内向二维方向发展是有限的。向立体三维方向发展是一个可能的出路，这就需要解决如下问题：①在绝缘薄膜上再生长完美的半导体薄层材料（即 SOI）问题；②多层布线和连接问题；③高效率的散热问题等。

(3) 异质结器件　分子束外延和有机金属化合物外延的出现，把异质结的生长工艺大大地向前推进了一步，有效地减少了异质结界面处的缺陷，从而使异质结器件的优越性能充分地发挥出来。目前最有应用前途的是异质结双极晶体管和高迁移率晶体管。在多层异质结基础上发展起来的超晶格材料，将是发展新结构器件的基础，现在已显示出具有很大优越性的是量子阱激光器和光开关器件。

(4) 光电子集成　光电子技术的优点是：①信息容量大；②开关速度快；③相互干扰小等。随着光纤通讯的发展，光电子技术的应用范围将不断扩大，光电子集成技术也将逐渐成熟。光计算技术目前只限于模拟计算和数字计算的实际应用，有待解决的问题是光开关元件的小型化和集成化。

2.　理论基础[2.1]

2.1.　能带理论

把量子力学的基本方程应用于固体中的电子，即用薛定谔 (Schrödinger) 方程来解在周期电场中的电子的波函数，很容易看到它的能量本征值在一定范围内形成一个带，称为能带[2.2]。

2.1.1.　本征特性

在固体，包括金属、绝缘体和半导体中，许多电学和光学性质都可以用能带理论来描述。设想原子或离子组成固体的过程中，可以这样来描述电子能带的形成：一个原子的外层电子的能量（最典型的是氢原子），根据量子力学的基本概念，应具有分立能级的形式。当两个相同的去掉了外层电子的原子芯相互接近时，它们的能级受到扰动。如果有一个电子处在两个原子芯之间，那末因它受到两个芯的吸引力，而有一个较低的能量。在两个芯之间可以允许两个具有不同自旋的电子同时存在，它们的存在使整个系统的能量降低。如果这降低的能量比使两个芯靠近时所增加的势能大，则整个系统趋向稳定，这两个不同自旋的电子形成一个共价键。反之，如果一个电子的波函数表明它处于两个原子芯之间的几率非常小，它将具有较高的能量，称之为反对称键能级。两个相同原子芯靠近时，它们的价电子能级分裂成共价键和反对称键能级。如果有更多的相同原子芯组成列阵，则它们的价电子能级分裂成能带。图 2.1 表示硅原子逐渐靠近组成晶体时，其价电子能级分裂成的能带与原子间距的关系[2.2]。硅原子有 4 个价电子，2 个具有 $3s$ 态，2 个具有 $3p$ 态。当原子间距逐渐缩小时，价电子能级逐渐变宽，而 $3s$ 和 $3p$ 之间的距离逐渐缩小，直至它们交叠时，价电子的状态就转变为 s 与 p 的混合态。再缩短原子间距，就出现上下两个许可带，中间有一个带隙。下面一个许可带称为价带，其中每个原子含 4 个状态，相当于每个原子与 4 个最近邻的价键。如果价带中的能级都被填满，则每个原子与 4 个最近邻形成共价键，系统处于最低能量状态。上面一个许可带称为导带，这里的电子具有较高能量，它们是属于反对称键性质的。从图 2.1 还可以看到，如果用加压的办法，使硅晶体的晶格常数缩小，那末它的带隙宽度将相应地变大。同样，晶体受热膨胀会使带隙宽度变小。这些效果都可以从实验中观察到。

电子在能带中的波函数可以从两种不同的角度来近似地得到。一种是从化学观点出发，把原子轨道的波函数叠加而成。这种方法难以用来描述带隙附近的电子，因为它们并不和原子芯有很强的相互作用。另一种方法是从物理观点出发，把自由电子波函数（平面波）叠加而成，用晶体的周期性来决定波函数的边界条件。这种平

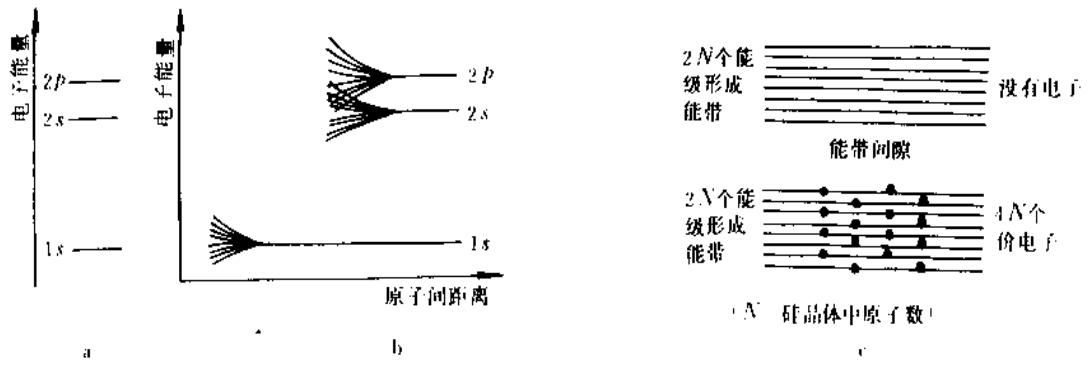


图 2.1　原子能级分裂为能带示意图

a—孤立原子的能级；b—八个原子靠近后能级的分裂；c—硅晶体的原子能级展开为能带，硅成键时形成 sp^3 杂化。上下有两个能带，中间有一带隙。每个能带均含 $2N$ 个能级。每个能级可容纳 2 个自旋相反的电子，所以每个能带均可容纳 $4N$ 个电子。在 0K 时，$4N$ 个价电子均填充价带，上面一个带是空的，没有电子（N 为硅晶体中的原子个数）。

表 2.1　各种重要半导体的性质

半导体		CAS 登录号	带隙 eV		迁移率 (300K) $cm^2/(V \cdot s)$①		能带间隙	有效质量② m^*/m		相对介电常数 $\varepsilon_s/\varepsilon_0$
			300K	0K	电子	空穴		电子	空穴	
元素	C	[7440-44-0]	5.47	5.48	1800	1200	间接	0.2	0.25	5.7
	Ge	[7440-56-4]	0.66	0.74	3900	1900	间接	1.64③	0.04④	16.0
								0.082⑤	0.28⑥	
	Si	[7440-21-3]	1.12	1.17	1500	450	间接	0.98③	0.16④	11.9
								0.19⑤	0.49⑥	
	Sn	[7440-31-5]		0.082	1400	1200	直接			
IV-IV	α-SiC	[409-21-2]	2.996	3.03	400	50	间接	0.60	1.00	10.0
III-V	AlSb	[25152-52-7]	1.58	1.68	200	420	间接	0.12	0.98	14.4
	BN	[10043-11-5]	约 7.5							7.1
	BP	[20205-91-8]	2.0							
	GaN	[25617-97-4]	3.36	3.50	380			0.19	0.60	12.2
	GaSb	[12064-03-8]	0.72	0.81	5000	850	直接	0.042	0.40	15.7
	GaAs	[1303-00-0]	1.42	1.52	8500	400	直接	0.067	0.082	13.1
	GaP	[12063-98-8]	2.26	2.34	110	75	间接	0.82	0.60	11.1
	InSb	[1312-11-0]	0.17	0.23	80000	1250	直接	0.0145	0.40	17.7
	InAs	[1303-11-3]	0.36	0.42	33000	460	直接	0.023	0.40	14.6
	InP	[22398-80-7]	1.35	1.42	4600	150	直接	0.077	0.64	12.4
II-VI	CdS	[1306-23-6]	2.42	2.56	340	50	直接	0.21	0.80	5.4
	CdSe	[1306-24-7]	1.70	1.85	800			0.13	0.45	10.0
	CdTe	[1306-25-8]	1.56		1050	100	直接			10.2
	ZnO	[1314-13-2]	3.35	3.42	200	180	直接	0.27		9.0
	ZnS	[1314-98-3]	3.68	3.84	165	5	直接	0.40		5.2
IV-VI	PbS	[1314-87-0]	0.41	0.286	600	700	间接	0.25	0.25	17.0
	PbTe	[1314-91-6]	0.31	0.19	6000	4000	间接	0.17	0.20	30.0

①此值为纯而完美晶体材料的漂移迁移率数据。　②m^* = 有效质量，m = 静止质量。　③纵向有效质量。④轻空穴有效质量。⑤横向有效质量。　⑥重空穴有效质量。

面波都有一定的波矢 k；它的大小是波长的倒数；它的方向代表电子运动的方向。如果电子波函数的周期与晶格周期相等，那末它呈现驻波形式（$k=0$）。这种波函数在两个相邻原子上可以是同相的或反相的。前者能量较低而后者能量较高；两者之间存在一个带隙。表 2.1[2-3]给出了各种半导体的带隙宽度，有效质量以及其它一些重要参数。

现在考察晶体中电子能量 E 对相应波函数波矢绝对值 k 的依赖关系。一般来说，在禁带附近 E-k 曲线呈抛物线型（见图 2.2）。根据德布罗意关系式（$P=\hbar k$），抛物

线型的 E-k 曲线意味着电子近似于一个具有一定有效质量的自由粒子。一般导带中电子的有效质量要比自由空间电子的静止质量小(见表 2.1)。如果把 E-k 曲线画得更全面更完整些,则在不同 k 的方向上 E-k 的曲线不一样。图 2.3 示出锗、硅和砷化镓在不同晶向上的 E-k 图。

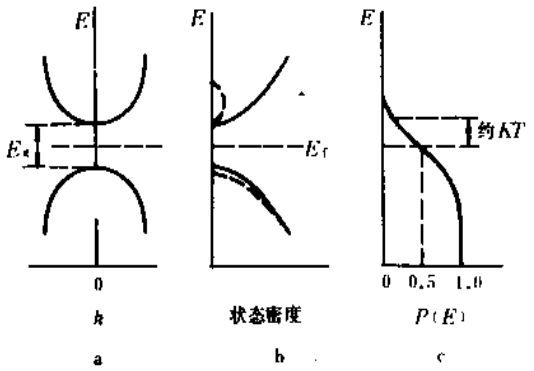


图 2.2

a—在导带与价带中电子的 E 与 k 的关系；b—态密度 D 与 E 的关系；c—费米-狄拉克函数 $P(E)$[把 $P(E)$ 与 D 相乘得到电子的能量分布，在 b 中用虚线表示]

如前所述，在原子逐渐靠近组成晶体时，原先原子的电子能级分裂成能带，因此每个能带中所含的电子能态数是一定的，它正比于晶体中所含的原子数。在单位能量增量范围内所含能态数称为态密度。图 2.2b 给出了态密度与能量的一般关系，它对了解固体的性能十分重要。

一个能态被电子所占有的几率服从费米-狄拉克统计。根据泡利不相容原理，每个能态（包括电子的自旋）最多只能允许被一个电子占有。人们定义了一个参考能级位置，称为费米能级 E_F，在这个能级位置上电子的占有几率是 50%。在绝对温度零度下，费米能级以下的能级都被电子占有，而其以上的能级都是空的。随着温度的升高，费米能级以下能级上的电子被激发到费米能级以上的能级上来，这时各能态上电子占有几率由下式表示：

$$p(E)=\frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_F}{KT}\right)} \qquad (2.1)$$

其中 K 为玻耳兹曼常数。这种几率分布如图 2.2 所示。当 E 能级远离费米能级时 ($E-E_F \gg KT$)，$P(E)$ 近似地呈指数式分布，也就是说其电子占有率可以用玻耳兹曼统计计算。这是因为在很高能级位置上，两个电子同时出现的可能性非常少，泡利不相容原理在这里显得不重要。

把态密度分布和电子占有几率相乘，就得到电子的能量分布（如图 2.2b 中虚线所示）。在本征半导体中，导带中的电子数正好等于价带中所缺的电子数，费米能级处于能隙的中心附近。价带中缺电子的空位也称为空穴，它在电场作用下象一个带正电荷的粒子在半导体中运动。半导体的导电率取决于体内自由电子和空穴的浓度，均随温度的升高而上升。根据费米-狄拉克统计，本征半导体中电子或空穴的浓度 n_i 正比于 $\exp(-E_g/2KT)$。

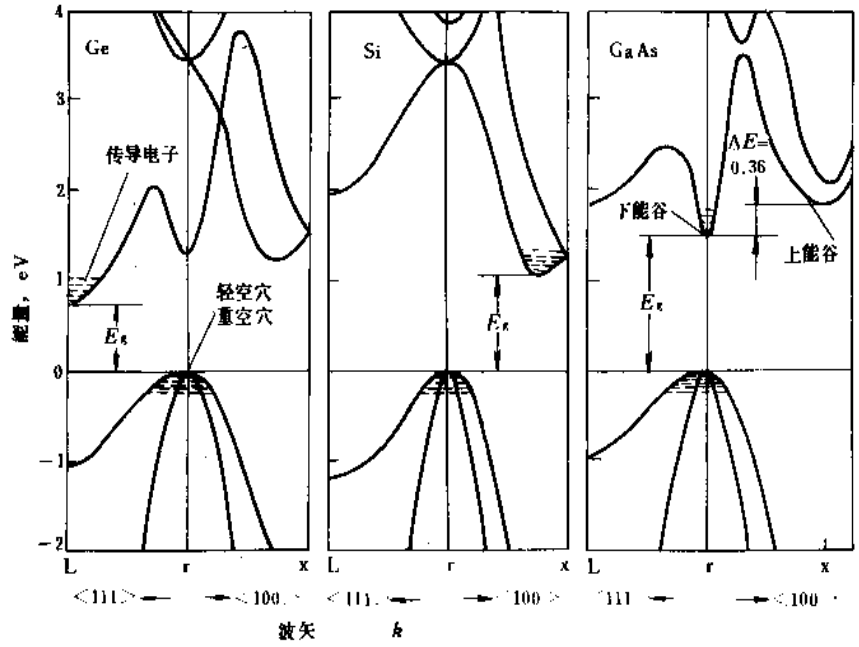


图 2.3　锗、硅和砷化镓在不同晶向〈111〉和〈100〉上的 E-k 能带图

当 $E_g>3eV$ 时，n_i 变得非常小，一般就成为绝缘体了。在金属中，电子填充到导带的中间，费米能级处在导带中间，温度上升时，导带中的总电子数不变，但晶格对电子的散射作用却加强，所以金属的导电率是随温度升高而下降的。

半导体的光学性质与带隙宽度 E_g 密切相关。当光子能量 $h\nu$ 大于 E_g 时，它能够把价带中的电子激发到导带中去而自己被吸收；反之则光子将穿过材料而不被吸收。一般可见光光子能量在 1～3eV 范围内，所以 $E_g>3eV$ 的绝缘体通常是透明的，而金属（$E_g=0$）则不透明。半导体和绝缘体晶体的颜色还因带隙中存在的杂质能级而变化。

由图 2.3 可见，砷化镓的 E-k 图形与锗、硅不同；它的导带底和价带顶都位于 $k=0$ 的 Γ 点（直接能隙）。这样导带中的电子可以直接与价带中的空穴复合而发射出能量 $W=E_g$ 的光子。与砷化镓不同，锗、硅的导带底不在 Γ 点（间接能隙），因此电子与空穴复合必须通过声子和复合中心协助进行，以满足动量守恒的要求。这样的复合一般是非辐射性质的。所以发光器件大都采用直接能隙材料。

2.1.2. 非本征性质

在实际使用的半导体材料中，往往存在着一定的缺陷和杂质；这些杂质常常是有意识地掺进去的。这种杂质或缺陷带来的晶体不完整性，可以使带隙中间产生局域性能级，从而影响晶体的导电性能。

在硅中最常掺的杂质是Ⅴ族元素磷、砷和锑以及Ⅲ族元素硼，它们都是替代型杂质，在晶格中占据原先硅的位置。对Ⅴ族元素来说，它有 5 个价电子，其中 4 个和邻近的 4 个硅原子组成共价键，剩下的第 5 个电子在 0K 时被弱束缚在杂质原子附近，随着温度的升高，这个电子被激发到导带中去形成自由电子。因此称这类杂质为施主杂质。施主能级靠近导带边（图 2.4），0K 时费米能级 E_F 处在导带与施主能级之间，温度上升时，杂质发生电离，E_F 下降，温度愈高，E_F 就愈靠近能带中心本征能级 E_i。如果半导体中主要杂质是施主，多数载流子是电子，称其为 n-型半导体。n-型半导体中的空穴是少数载流子。Ⅲ族元素硼有 3 个价电子参加共价键合。在 0K 时，第 4 个价键只填充了一半，硼原子呈中性。将 1 个价电子激发到第 4 个键所需能量很小，所以温度升高，就有电子激发到这第 4 个键上，在价带中形成空穴。硼是电子受主，受主能级靠近价带边（图 2.4）。0K 时 E_F 处在受主能级和价带之间，随着温度上升，硼原子电离，E_F 朝带隙中心移动。掺受主杂质的半导体材料的主要载流子是空穴，称为 p-型半导体。

Ⅲ、Ⅴ族杂质在锗或硅中大多形成浅能级（表 2.2）。室温下大部分杂质原子贡献载流子，电阻率比室温本征材料要高好几个数量级。

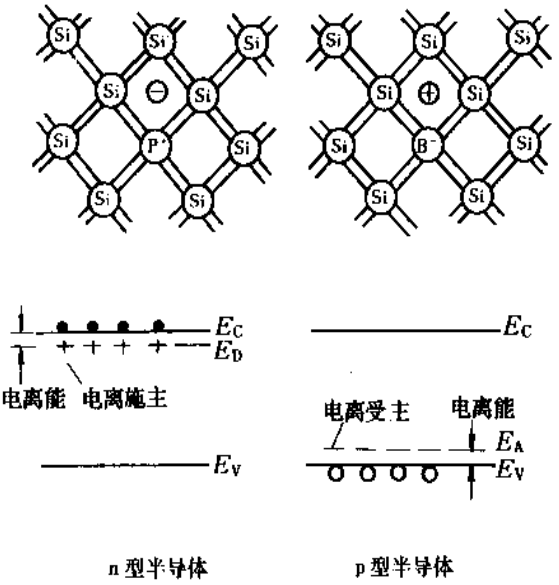


图 2.4 硅能带中的施主和受主能级
E_C—导带边；E_D—施主能级；E_A—受主能级

其它非Ⅲ、Ⅴ族杂质常在锗、硅中产生深能级。例如金在锗的带隙中有 4 个能级，它们分别相应于 4 种可能荷电状态[2.4]。其中有 3 个是受主能级，1 个是施主能级。

在一定温度下，晶格中有间隙原子和空位，它们也会电离。如硅中的单空位就有 Si_V^0，Si_V^-（0.14eV），Si_V^{2-}（0.11eV），Si_V^+（<0.05eV）和 Si_V^{2+}（0.06～0.16eV）等荷电状态。硅的自间隙 Si_I 也有多种荷电态。其它晶格缺陷：层错、位错等也有相应的能级。

杂质与杂质或缺陷还能络合形成新的能级，如硅中的铝、镓、铟分别与碳络合形成受主：Al-C（$E_V+0.0563$ eV），Ga-C（$E_V+0.0563$eV），In-C（$E_V+0.111$eV）。又如硅中的磷、砷、锑分别与空位形成深能级（称为 E 中心）：P-V（$E_C-0.40$eV），As-V（$E_C-0.47$eV），Sb-V（$E_C-0.44$eV）[1.5]。

深能级能俘获电子或空穴，影响半导体材料和器件的性能。

杂质浓度相当高时，会在带隙中形成杂质能带。

Ⅲ-Ⅴ族化合物中的杂质将在 3.3.6. 节叙述。

表 2.2 锗、硅晶体中Ⅲ、Ⅴ族杂质的电离能

材料	电离能，eV					
	B	Al	Ga	P	As	Sb
Si	0.045	0.057	0.065	0.044	0.049	0.039
Ge	0.01	0.01	0.011	0.0126	0.0127	0.0096

另一类重要的缺陷发生在半导体与真空、介质或金属的界面。如半导体硅在真空的表面处，晶格突然中止，

最表面的硅原子将有1个未配对的电子，即有悬挂键，与之相应的电子能态就是表面态。理想清洁表面的原子密度为$10^{15}cm^{-2}$，故有10^{15}个悬挂键。在表面氧化后，硅表面覆盖上SiO_2，大部分悬挂键被氧原子所饱和，使表面态降低达4个量级。正是硅的表面态能如此有效地减少，是硅材料的优越性。

2.2. 平衡态与稳态

当某体系达到化学平衡，其费米能级在各处为一固定值。当半导体内达到热平衡时，电子与空穴的产生率与复合率相同。电子-空穴对（EHP）产生率G只是温度的函数。电子-空穴复合率R正比于电子浓度n和空穴浓度p，即$R=cnp$。平衡时$R=G$，所以np积仅只是温度的函数，而不是掺杂浓度的函数，并等于本征浓度积n_i^2：

$$np = n_i^2 \tag{2.2}$$

(2.2)式就是质量作用定律。n_i^2正比于$\exp(-E_g/KT)$。室温下对硅$n_i=1.5\times10^{10}cm^{-3}$。通常的掺杂浓度为：$10^{14}\sim10^{20}cm^{-3}$。

用光照射半导体，由于吸收光子，稳态产生率增加，np积也增加。弱光照射下，少数载流子可以增加几个数量级，而多数载流子增加不多。去掉光源后，载流子浓度衰减到平衡值，例如光停止照射n型半导体，其R约等于$cn(p+\Delta p)$，而G已立即降为cnp，这里R与G之差$cn\Delta p$正是过剩少子衰减的起始速率。经过时间$\tau\approx1/cn$，过剩载流子Δp的大部分被复合掉。τ称为少子寿命，这样复合速率$cn\Delta p$可简化为$\Delta p/\tau$。

$\tau\approx1/cn$考虑的是电子与空穴的带-带直接复合。若半导体带隙中有深能级存在，则会大大地加速复合率和产生率。这些促进复合过程的能级称为复合中心。复合中心可俘获或释放导带的电子或价带的空穴，其几率要比带-带跃迁要大。非平衡载流子通过复合中心复合，其过程是：复合中心先俘获1个电子，然后再俘获1个空穴，或者先俘获1个空穴，然后俘获电子。位于带隙中央附近的深能级是有效的复合中心。在间接复合为主的材料中，少子寿命为：

$$\tau = 1/\sigma v_{th} N_c \tag{2.3}$$

式中　σ——复合中心对少子的俘获截面；

N_c——复合中心密度；

v_{th}——少子热运动速度$=\sqrt{3KT/m^*}$，m^*为载流子有效质量。

此外，表面态和介面态也会影响复合过程。

2.3. 输　运

在半导体中只要载流子浓度不均匀，则就会由无规则热运动而产生扩散。如果有电场，则会有漂移运动[2.6]。在电场E中，载流子沿电场方向的平均速度$v=\mu E$，μ为载流子迁移率。在载流子被电场加速时，会受到离化杂质的散射、晶格散射及其它散射的影响。简单分析可以得到：

$$\mu=\frac{q\bar{t}}{m^*} \tag{2.4}$$

$\bar{t}$为载流子平均自由时间，即二次散射间时间的平均。(2.4)式表明有效质量m^*对载流子迁移率有直接关系。在大多数半导体中，空穴的有效质量大于电子的有效质量，因而其迁移率比电子迁移率要低。$\bar{t}$与杂质散射和晶格散射有关。在很低温度下，主要是离化杂质散射；而在高温则以晶格散射为主，表面和界面的无规则性也会明显地降低$\bar{t}$值。

如果半导体中载流子浓度梯度为$\frac{\partial n}{\partial x}$，载流子扩散系数为$D$，则扩散引起的电流密度为：

$$J_扩 = -qD\frac{\partial n}{\partial x} \tag{2.5}$$

由漂移和扩散引起的总电流密度为：

$$J = \sigma E - qD\frac{\partial n}{\partial x} \tag{2.6}$$

式中　σ——电导率；$\sigma=ne\mu$。

D与v_{th}以及$\bar{t}$的关系是：

$$D=\frac{1}{3}lv_{th}=\frac{1}{3}\frac{l^2}{\bar{t}} \tag{2.7}$$

式中　l——散射长度。

而D与μ之间有爱因斯坦关系式：

$$D=\frac{KT}{q}\mu \tag{2.8}$$

载流子在复合前所经过的平均长度称为扩散长度L，L对器件性能有很大影响。它等于

$$L=\sqrt{D\tau} \tag{2.9}$$

下面介绍强场下的效应。

在强电场下$v=\mu E$关系不再适用。例如在E约大于$10^4V/cm$时，硅和砷化镓中的电子速度不再随E增大而变大，即出现饱和现象。

当电场E不太高时，载流子主要与声学波散射，迁移率有所降低。当E再增强，载流子从电场得到的能量可与光学波声子相比，散射时可以发射光学声子，所得的能量又大部分失去，因而平均漂移速度达到饱和。

砷化镓导带在$K=0$处有一中心能谷（图2.3），其能量最小，此外还有一卫星谷，其最低能量要比$K=0$处高0.36eV。中心能谷有效质量小，状态密度低，而卫星谷的状态密度高，有效质量大。当电场大约达到$3\times10^3V/cm$后，电子由中心能谷转移到卫星能谷，由于有效质量增加，其迁移率降低，电导率下降，产生负阻效应（参见5.）。

当电场超过约$10^5V/cm$时雪崩和隧道效应就变得重要了。假设在x方向有电场$E(x)$，在电场$E(x)$中的

能带如图 2.5 所示。其带边斜率正比于电场强。在电场中电子自左向右运动受到加速，空穴则自右向左运动。它们的动能增加而位能降低。在足够大的场强下，一小部分载流子可能具有与带隙相近的动能，于是这些载流子与晶体原子碰撞，将电子激发到导带并在价带中产生空穴，这一现象称为碰撞电离。产生的 EHP 在电场作用下向相反方向运动，并且可能再形成其它 EHP。如此继续下去，形成雪崩过程，电流猛增。

当硅中电场约为10^6V/cm时，出现隧道效应（图 2.5b），图中水平线表示等能线；当 d 大约小于 10nm 时，随着 E 增加，价电子穿过能隙进入导带的几率也大大增加。

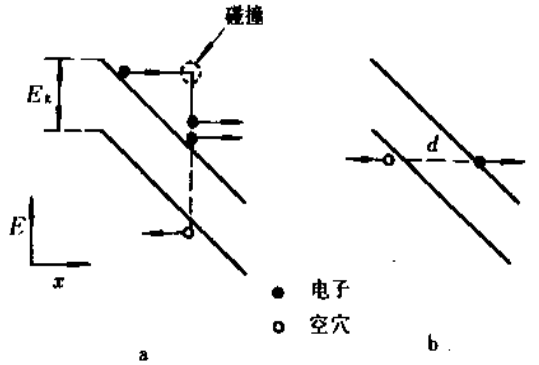


图 2.5 在电场 $E(x)$ 中的半导体能带
a — 碰撞电离；b — 隧道穿透（$d\approx$10nm 或 $d<$10nm）

除有些器件需利用雪崩击穿和隧道击穿外，击穿现象限制了二极管和晶体管的工作电压，速度饱和现象限制了这些器件的工作速度。

2.4. p-n 结

在一块 n 型（或 p 型）半导体单晶上，用 4.1. 所述方法掺入 p 型（或 n 型）杂质，使其一部分是 n 型而另一部分是 p 型，交界处就称为 p-n 结。n 区电子多，扩散进入 p 区，留下不可动的电离施主。p 区空穴多，扩散进入 n 区，留下不可动的电离受主。电离施主和受主所在区被称为空间电荷区，也叫势垒区（图 2.6a）。通常把势垒区近似地看为耗尽层。由于电子由 n 区流入 p 区，所以费米能级 E_{Fn} 下移，而空穴由 p 区进入 n 区，其费米能级 E_{Fp} 上升，直到 $E_{Fn}=E_{Fp}$，达到平衡。这时空间电荷区两端的电势差 V_0 称为内建电势差，qV_0 称为 p-n 结的势垒高。

当对 p-n 结加以偏压时，电压主要降在空间电荷区。加正向偏压 V_f 使势垒区减薄，势垒高下降为 $q(V_0-V_f)$（图 2.6b）。加反向偏压 V_r，使势垒上升为 $q(V_0+V_r)$，势垒区变宽（图 2.6c）。

在耗尽区外 p 区的空穴和电子浓度分别是 p_p 和 n_p，n 区的空穴和电子浓度分别是 p_n 和 n_n。n 区的电子只有能

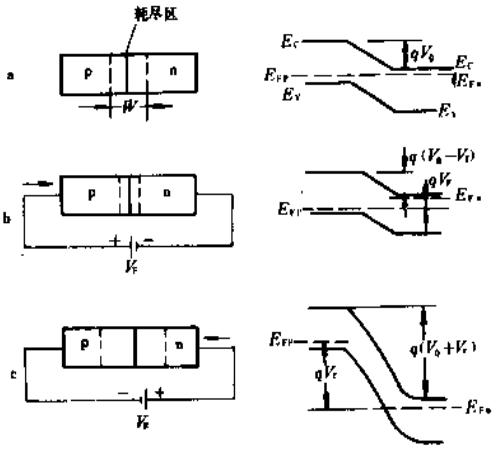


图 2.6 p-n 结势垒宽和能带图
a — 平衡时 $V=0$；b — 正向偏压（$V=V_f$）；
c — 反向偏压（$V=V_r$）

量超过 $q(V_0-V)$ 才能越过势垒进入 p 区，成为 p 区的少子。这部分电子的浓度是 $n_n\exp[-q(V_0-V)/KT]$，$V=0$时，$n_{p0}=n_n\exp(-qV_0/KT)$，所以

$$\frac{n_n}{n_{p0}}=\frac{p_n}{p_{p0}}=\exp(-qV/KT) \qquad (2.10)$$

加正向偏压时，注入少数载流子由耗尽区边缘经历一段距离（约为扩散长度 L）后与多数载流子复合，为了保持电中性，复合消耗的多数载流子由外电路补充。因此 p-n 结电流由过剩少子复合速度决定。用 $\Delta n=n_n-n_{n0}$ 和 $\Delta p=p_n-p_{n0}$来表示过剩电子少子和空穴少子。在 L_n 长度内，每单位面积在 τ_n 时间内有 $qL_n\Delta n$ 电荷被复合，所以 p-n 结电流 J 等于

$$J=\frac{qL_n\Delta n}{\tau_n}+\frac{qL_p\Delta p}{\tau_p}=q\left[\frac{L_n n_{p0}}{\tau_n}+\frac{L_p p_{n0}}{\tau_p}\right](e^{qV/KT}-1) \qquad (2.11)$$

(2.11) 式称为二极管方程。式中少子浓度可由(2.10)求出。通常 n_{p0}与 p_{n0}相差很大，所以重掺杂一侧的有关项可以忽略。将此式用于加反向偏压的二极管（$V=-V_r$），当 V_r 大于几个 KT/q 时，指数项接近于零，则总电流为反向饱和电流并等于

$$J=-q\left(\frac{L_n n_{p0}}{\tau_n}+\frac{L_p p_{n0}}{\tau_p}\right) \qquad (2.12)$$

可见，反向电流与扩散长度（L_n 或 L_p）及少子产生速率（n_{p0}/τ_n 或 p_{n0}/τ_n）的乘积成正比。反向电压的变化对漏电的影响不大。二极管的 V-I 特性如图 2.7 所示。在实际的 p-n 结中，因为势垒区的产生电流和其它因素影响，随 V_r 增大，反向电流也缓慢地增大。

p-n 结有电容，它限制了二极管的开关速度。其电容包括势垒电容与扩散电容二部分。前者与势垒宽度成正

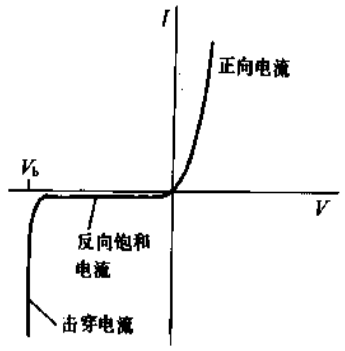


图 2.7　p-n 结二极管 V-I 特性　V_b=击穿电压

比，后者与载流子寿命成正比。在硅中，有时掺金以减小 τ 和扩散电容，达到提高开关速度的目的。

当 V_r 增大到一定数值 V_b 时，反向电流突然增大，这时 p-n 结击穿。击穿有雪崩击穿和隧道击穿二种，如 2.3. 所述。

2.5. 金属-半导体接触

金属-半导体接触可以是无整流特性的欧姆接触，也可以是具有整流特性的肖特基（Schottky）势垒接触。

将金属中 E_F 处的电子移到真空中需要的能量是 $q\phi_m$，也称为功函数。如铝和金的 ϕ_m 分别为 4.3V 和4.8V。如果将一块金属和一块半导体接触，后者的功函数为 $q\phi_s$。当 $\phi_m>\phi_s$，则半导体中的电流流入金属。达到平衡时，金属和半导体的费米能级一致，半导体表面带正电，金属表面带负电。由于半导体中载流子浓度比较低，所以正电荷分布在一层相当厚的表面层内，称为空间电荷区。空间电荷区内有电场存在，使能带弯曲。图 2.8 表示金属和 n 型半导体接触形成肖特基结的能带图（$\phi_m>\phi_s$）。图中 qx 表示将导带底的电子移到真空所需能量。肖特基势垒高为 $q\phi_{B0}=q(\phi_m-x)$。平衡时，由半导体越过 qV_0 到金属的电子流被金属热发射的电子流（越过 $q\phi_{B0}$ 能量）平衡。若施加正偏压 V，则接触电位由 V_0 降至 V_0-V，这时由半导体到金属的电子流增加。若加反偏压，则势垒增至 V_0+V，由半导体到金属的电子流极微弱。在任何情况下，阻止金属中电子流入半导体的势垒 ϕ_m-x 是不变的，所以加偏压下肖特基二极管电流与 p-n 结相类似：

$$I = I_0(e^{qV/KT} - 1) \qquad (2.13)$$

肖特基二极管的正向电流，主要是由半导体注入金属的多子形成的，并不发生积累。因此比 p-n 结有更好的高频特性。

如果金属的功函数小于半导体的功函数，即 $q\phi_m<qx$，则电子不必越过势垒即可流到金属。这时金属-半导体之间是欧姆接触。但实际上这种情况很少。

对重掺杂半导体，耗尽区很薄。若加反向偏压，距界面 x_0 处的导带底比金属的费米能级要低。如果 x_0 小于约 10nm，则发生隧道效应。这时两个方向都通电，即得到欧姆接触。硅得到欧姆接触的典型掺杂浓度约为 $10^{19}cm^{-3}$。

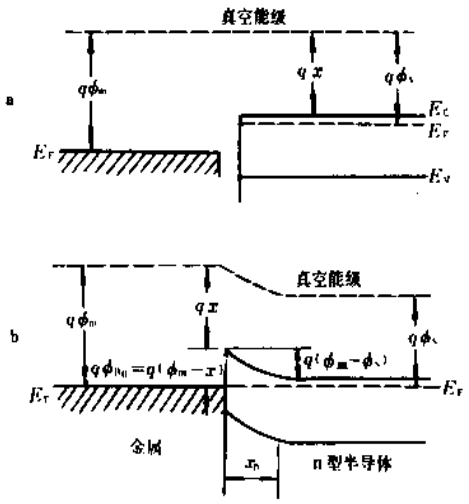


图 2.8　肖特基势垒的形成

a — 未接触前的能带图；b —平衡时能带图；

$q(\phi_m-\phi_s)=qV_0$

2.6. 半导体超晶格和量子阱[2.7]

用分子束外延或有机金属气相外延等方法，可以生长Ⅲ-Ⅴ，Ⅱ-Ⅵ，Ⅳ-Ⅵ族以及元素半导体的交替的周期结构，如 $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$。$Ga_{1-x}Al_xAs$ 的带隙比 GaAs 要宽，异质结界面能量是不连续的，最近实验表明：这种不连续的 60～70%发生在导带之间（过去认为有约 85%）[2.8]。半导体异质结构中由于空间电荷效应，能带发生弯曲（图 2.9 中间）。根据半导体异质界面不连续性的差异，可以区分为四类异质结界面（图 2.9a、b、c、d）。以 $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ 为例，电子势阱和空穴势阱都在 GaAs 层中。

从单个势阱看，电子和空穴均都限制在一个势阱中运动。如果 GaAs 层厚 L_z 远小于其它方向尺寸，并与德布罗意波长［10.0nm(100Å)］可比较时，则在垂直于膜的方向（即 z 方向）的能量量子化，而在平行膜的方向上是自由的。这时在 GaAs 层中的电子可以看为是二维电子气，而在垂直膜方向的运动量子化。

对于无限深阱、能量本征值为：

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(K_X^2 + K_Y^2 + K_Z^2) \qquad (2.14)$$

式中 $K_i=n\pi/L_i$，$i=X$，Y，Z；

当 $L_Z \ll L_X$，L_Y 时有

$$E = E_n + \frac{\hbar^2}{2m}(K_X^2 + K_Y^2) \qquad (2.15)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L_Z}\right)^2 \qquad (2.16)$$

在 X，Y 方向，因为 L_X 和 L_Y 较大，它的能级是密集的

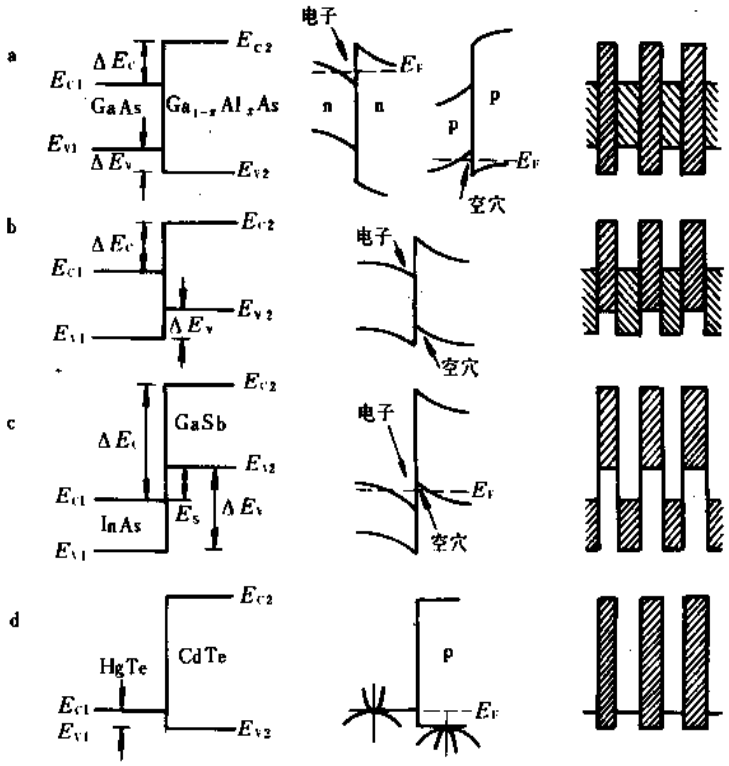


图 2.9 四类异质结和超晶格

左 — 能带差异；中 — 能带弯曲和载流子限制；右 — 超晶格

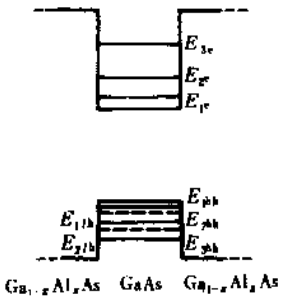


图 2.10 $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ 量子阱能带图

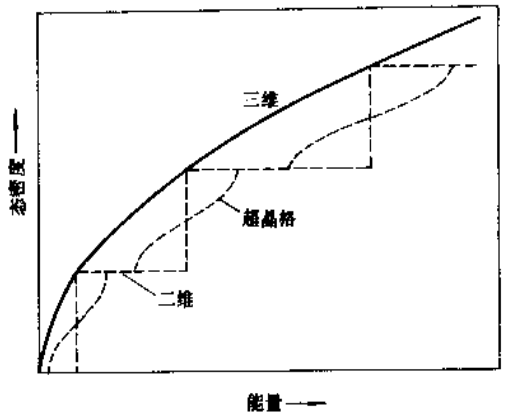


图 2.11 超晶格，二维和三维系统的状态密度与能量关系

(准连续)。从而对一定 E_n 值，在 K_X-K_Y 平面有一个二维能带。这种二维能带有一特点，即状态密度与能量无关(图 2.11)。

对于实际薄膜，使用这个二维模型，可以知道，由于垂直膜方向运动的量子化，出现不连续的束缚态，其最低能量为 $\pi^2\hbar^2/2mL_z^2$，随 L_z 减小而增大 (图 2.10)。能量与状态密度关系和三维情况不同，而是图 2.11 所示的台阶型。

这种与薄膜厚度相联系的性质变化称为量子尺寸效应。

在多层结构中，有许多并列的阱，由势垒间隔，如果多层结构的周期和阱宽小于“相-相干距离”(phase-coherent distance)，即约为电子非弹性平均自由路径，则多势垒结构以量子效应为主，称为超晶格。这是一种介于宏观和微观之间的“介观量子体系”(mesoscopic quantum regime)。电子非弹性平均自由路径与材料质量，温度以及有效质量有关。

超晶格中电子系列有准二维特性，在垂直于层方向上的运动是量子化的。相邻阱之间有耦合。其特点是在原来晶格的周期势上还加上比原晶格常数大得多的周期性，在超晶格方向分立能级展宽成带。图 2.11 显示出头三个子带。

超晶格的 E-K 曲线上的每个小区有 d^2E/dK^2 的拐

点，可以获得负阻效应。

在电输运过程中，量子阱结构具有共振隧道特性。1973 年首先对有限超晶格的隧道过程进行了研究[3,9]。每当施加的电压使电极的费米能级与束缚态一致时，出现共振。即在 *I-V* 曲线上出现电流峰。实验观察到了共振隧道效应和负阻效应。还研究了由 GaAs [5.0nm(50Å)] 和 AlAs [4.0nm(40Å)] 组成的 50 个周期的超晶格的非线性 *I-V* 特性。电压超过某阈值时，电导出现振荡。

这些性能可以用来制造超高频振荡器。

多量子阱激光器就是将半导体激光器有源层作成超薄层，可以起有效收集载流子而复合发光的作用，具有阈值低，效率高的特点。由于激光发射与量子态有关，发射光谱谱线窄，温度特性好，且可用厚度调节，使发射谱在几百 meV 范围变化。

如果在生长 GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ 超晶格时，只对 $Al_xGa_{1-x}As$ 层掺硅，而且精确控制硅束，使离界面的 6.0nm 外就不掺杂。这样 GaAs 层中只有本底杂质 (10^{13}～$10^{14}cm_{-3}$)，硅在 $Al_xGa_{1-x}As$ 中电离能约为 0.1eV，但 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 的导带底比 GaAs 导带底高约 0.3eV。所以由硅施主提供的电子将落入 GaAs 势阱中（图 2.12）。

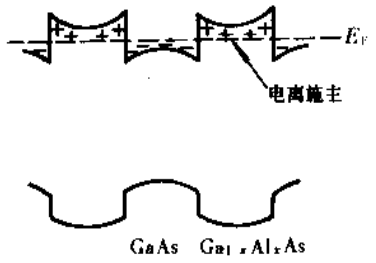


图 2.12　调制掺杂 GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ 超晶格

而在势阱中没有离化的掺杂剂原子，这样就大大减少了电离杂质的散射，所以能得到很高的电子迁移率。目前已经得到的迁移率为 $\mu_{4.2K}=1.2\times10^6cm^2/(V\cdot s)$。利用调制掺杂的 n-$Al_xGa_{1-x}As$/GaAs 单异质结也能形成高迁移率的二维电子气。这时 $Al_xGa_{1-x}As$ 中施主杂质贡献的电子大部分进入界面附近的三角形势阱中(层厚约 10.0nm)(见图 2.9 中)。

选择掺杂异质结可用来制备速度快、功耗低，性能优越的场效应晶体管。

3. 半导体材料

半导体材料科学的发展可以上溯到 1833 年，那时法拉第发现硫化银具有负的电阻温度系数。19 世纪 70 年代发现硫化铅、氧化亚铜具有整流性能。1879 年霍耳效应的发现可以区分半导体不同的导电类型，是半导体科学的一大进展。1920～1930 年半导体已得到工业应用，如硒或氧化亚铜整流器。但现代半导体工艺是 1947 年开始的，这一年发明了晶体管。锗、硅的研究深入开展，1952 年区熔提纯技术的发明，直拉单晶技术的应用为高纯、完整单晶提供了基础。为满足器件的需要，外延薄膜单晶也迅速发展。以硅为基础材料的众多器件，成为电子器件的主体，硅被誉为 20 世纪的纸张。

20 世纪 60 年代以来，化合物半导体，特别是周期表Ⅲ族和Ⅴ族元素，Ⅱ族和Ⅵ族元素，分别组成Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体及其固熔体，得到迅速发展，导致一系列光电器件和微波器件的发明。

分子束外延、有机金属半导体气相外延及化学分子束外延技术的发展，为制造人工改性半导体材料提供了手段。人们可以根据能带结构设计、制备超薄、多层结构和选择掺杂材料，为开拓又一代新型半导体超高速器件、微波器件和新型光电器件提供基础。

除了发展高完整性的单晶体材料和薄膜材料外，非晶材料也得到了发展和应用。

与无机物一样，有机物也存在绝缘体、有机金属、超导体和半导体。由于有机半导体的特殊性，这一类材料将单独叙述。

3.1. 元素半导体

在元素周期表中属于元素半导体的有：ⅢA 族的硼，ⅣA 族的碳、硅、锗、灰锡，ⅤA 族的红磷、灰砷和灰锑，ⅥA 族的硫、β-Se 和碲，ⅦA 族有碘。

其中纯净的 B、Si、Ge、Te 和 I 是半导体元素，其余元素均有同素异形体，半导体态只是其中的一种形态。

作为半导体材料来说，最有用的材料是硅，其次是锗。其余的元素在半导体技术中主要是作为合成化合物半导体的原料或者作为半导体材料中的掺杂剂，作为元素半导体来说重要性不大。

表 3.1　元素半导体

族	元素	CAS 登录号	熔点 ℃	能隙宽 eV	迁移率,$cm^2/(V\cdot s)$ 电子	迁移率,$cm^2/(V\cdot s)$ 空穴	备注
ⅢA	B		2030	1.6			
ⅣA	C	[7440-44-0]	4027 (3727)	5.47	1800	1200	
	Si	[7440-21-3]	1410	1.12	1500	450	
	Ge	[7440-56-4]	937.4	0.66	3900	1900	
	Sn	[7440-31-5]	231.9	0.082	1400	1200	α-锡
ⅤA	P		44.2	2.0	220	350	红磷
	As		817	1.2	65	60	灰砷
	Sb		630.5	0.1	3		灰锑
ⅥA	S		119	0.24			
	Se	[7782-49-2]	217	1.8	1	0.2	β-硒
	Te		449.5	0.3	900	570	
Ⅶ	I		113.7	1.3			

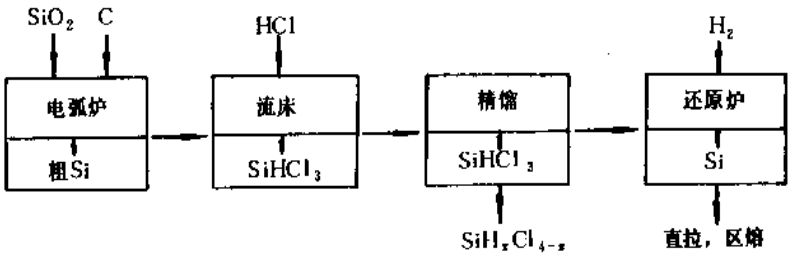


图 3.1 多晶硅生产流程

3.2. 半导体硅

3.2.1. 多晶硅制备

大直径硅单晶是以高纯多晶硅为原料。而外延薄膜硅单晶则是以高纯氯硅烷 SiH_xCl_{4-x}（$0 \leqslant x \leqslant 4$）为原料。

高纯多晶硅生产流程如图 3.1 所示。首先在电弧炉中用碳（生产中用石油焦、木炭）作还原剂，将二氧化硅（硅石）在约 2000℃温度下还原：

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO \qquad (3.1)$$

原料中主要杂质是 Fe，Al，B，P。这过程消耗能量约为 14kJ/kg。

粗硅与无水 HCl 在流化床内 300℃温度下反应生成 $SiHCl_3$

$$3HCl + Si \longrightarrow SiHCl_3 + H_2 \qquad (3.2)$$

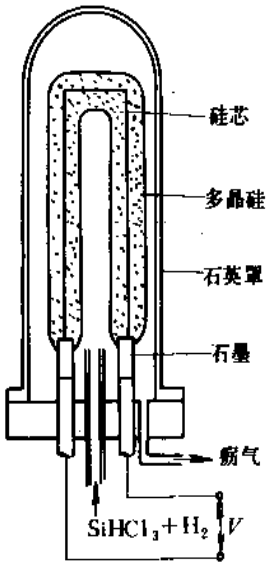


图 3.2 多晶硅沉积炉

$SiHCl_3$ 经过精馏，除去杂质。目前纯 $SiHCl_3$ 所含电学活性杂质的浓度为 1ppba 以下。$SiHCl_3$ 在 1100℃温度被氢还原为高纯硅。

$$SiHCl_3 + H_2 \longrightarrow Si + 3HCl \qquad (3.3)$$

多晶硅沉积在高纯的细硅芯棒上。硅芯通以电流发热，硅芯呈“Π”形（图 3.2）。沉积后的硅棒直径可达 200mm，长达 2m。这一过程要进行数天。在 $SiHCl_3$ 还原时，有可能掺入电学活性杂质，但绝大多数多晶棒是未掺杂的。多晶硅中杂质的含量对器件质量的影响是至关重要的。其典型杂质含量见表 3.2。

表 3.2 高纯多晶硅中杂质含量

杂 质	浓度，ppba
C	100～1000
O	100～400
P	≤0.3
As	≤0.001
Sb	<0.001
B	≤0.1
Fe	0.1～1.0
Ni	0.1～0.5
Cr	<0.01
Co	0.001
Cu	0.1
Zn	<0.1
Ag	0.001
Au	<0.00001

3.2.2. 直拉法生长硅单晶

直拉法生长又名切克拉尔斯基方法[3.1,3.2]。熔体盛在坩埚内（生长硅单晶用石英坩锅），加热器用石墨制成，通以低压大电流而加热。使用一根细籽晶，晶向通常是〈100〉或〈111〉，也有用〈110〉，〈511〉或其它晶向的。籽晶与熔体接触，待接触良好后往上提拉。籽晶和坩埚同时向相反方向旋转，生长的单晶保持原来晶向。拉速一般为 1～2mm/min（图 3.3）。早期在真空中拉制，后来用氩气作保护气氛，在常压下拉晶。目前的拉晶炉多采用在减压氩气氛中（约几百 Pa 压力）拉晶。

尽管使用无位错籽晶，但当籽晶与熔体接触时，由于热冲击使籽晶内产生位错。这些位错将会延伸到生长的晶体中去。缩颈技术[3.3]克服了这一难题，做到生长无位错硅单晶。当晶体自熔体中长出后，晶体表面部位和中心部位的冷却速度是不一样的，这使晶体内有相当高

的应力。当应力足够大时，位错运动不仅只在一个滑移面上，而且扩展到邻近的滑移面上，形成位错的繁殖。在细单晶中（直径约3mm）横向热均匀性好，因此应力小，不足以产生新的位错，也不足以使已经存在的位错发生滑移。已存在的位错在固液交界面得到硅原子而延生。由于位错线的择优方向是〈110〉，所以位错沿〈110〉方向延生。一般在〈100〉或〈111〉方向生长时，位错线与生长轴之间有一夹角，最后延生到晶体表面而消失。

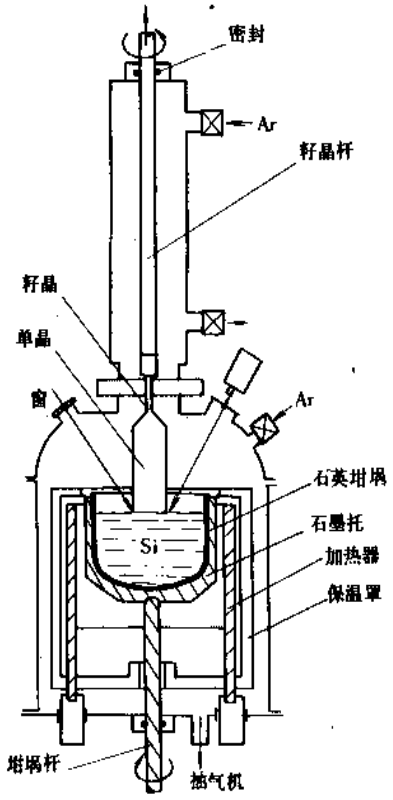


图3.3　直拉法硅单晶生长

无位错单晶一旦形成，再放大直径，既使大直径单晶内存在着热应力，也能保持无位错单晶生长，因为第一个位错是很难生成的。但是，一旦第一个位错生成，其繁殖和运动是十分迅速的。第一个位错生成的原因可能有以下因素：

(1) 结晶前沿有固体质点；

(2) 冷却时过大的热应力；

(3) 剧烈地热冲击；

(4) 拉晶炉的机械振动；

(5) 杂质浓度超过溶解度；

(6) 在凹的固-液交界面上有气泡陷入。

所以在拉晶炉的设计和拉晶过程中要避免以上各种因素。

直拉硅单晶的产量占硅单晶的80%。而区熔硅单晶占20%。无位错硅单晶的产量很大，仅在1980年，世界生产了约2000t。直拉硅单晶多用于制造低功率器件，特别是大规模集成电路和超大规模集成电路。

直拉硅中主要有故意掺入的Ⅲ族硼、铝或Ⅴ族磷，砷，锑杂质以及氧和碳。氧来源于液硅和石英坩埚之间的化学反应：

$$Si+SiO_2 \rightleftharpoons 2SiO \qquad (3.4)$$

SiO_2溶于熔硅的速率约为1.5mg/(h·cm²)。直拉硅中一般含氧量为$5\sim15\times10^{17}cm^{-3}$。直拉硅单晶经过约450℃热处理，氧会形成施主[3.4]。氧施主在约>500℃温度以上热处理后会消失。另外，在750～800℃范围内热处理还有氧施主形成[3.6,3.6]，这种施主称为新施主。杂质碳参与了新施主的形成。将直拉硅单晶进行退火可以消除热施主，使材料电阻率稳定。大多数低功率集成电路使用100Ω·cm以下的硅材料，所以直拉硅单晶是合适的。

硅中的氧在热处理过程中能产生沉淀，其形式为Si_xO_y，引起结构缺陷。可以利用氧沉淀来吸除快扩散杂质。间隙氧的另一优点是它具有钉扎位错的能力，在高温下阻止位错滑移和硅片的弯曲。控制直拉硅单晶中的氧含量，对于提高集成电路的成品率是十分重要的，一般控制在10～20ppma，轴向均匀性±10%，径向均匀性为±5%。

硅中的碳是有害杂质。它的来源有二：一是多晶硅中含的碳；另一是在拉晶过程中石墨坩埚托与石英坩埚之间的热化学反应[3.7]$C+SiO_2 \longrightarrow SiO+CO$。生成的CO和熔硅接触，造成碳沾污。如果适当地利用氩气流将CO带出炉外，则可以减少碳沾污。

工业生产的直拉硅中含碳量可小于$1\times10^{16}cm^{-3}$。

硅单晶生长的一大特点是朝大直径，大容量发展。工业生产用的直拉单晶的直径以75mm和100mm为主，最大直径可达200mm。单晶长度可达2.2m。投料一般为20～40kg，最大的炉子投料为100kg。使用大直径单晶后，器件生产效率大大提高，器件成本为之降低。另外一些新的直拉硅单晶的方法：如磁场中拉晶、双层坩埚拉晶正在发展之中。

3.2.3. 区熔法生长硅单晶[3.8,3.9]

液硅凝固时体积膨胀10%，同时和石英器皿粘附良好，其它耐高温的材料和熔硅接触都发生化学反应，所以硅的区熔一般不能使用坩埚。液硅的表面张力很大（为0.72N/m），液硅密度不大（约2.56g/cm³），高频电磁场感应加热存在托浮力，因此可以采用悬浮区熔的方法熔炼和生长硅单晶（图3.4）。

多晶硅棒由高频感应线圈加热，频率一般是2～3MHz。早期，硅棒直径<25mm，使用多匝线圈，其内径大于硅棒直径，为了得到较窄的熔区，采用了反绕一圈的多匝线圈以压缩磁场（图3.4b）。目前使用单匝线圈，其线圈内径小于硅棒直径（图3.4a）。保持熔区稳定的力

是高频电磁场对熔硅施加的托浮力和表面张力。熔硅的重力和上、下轴旋转产生的离心力则是造成熔区不稳定的力。图 3.4a 中的线图又称为“针眼”线圈，它与硅棒耦合很紧，使熔区变短，托浮力增加，可使区熔硅单晶的直径增加。目前区熔硅单晶直径可达 125mm，单晶棒的长度已超过 1m。为了保持大直径单晶熔区稳定，还要求硅棒自上朝下移动，生长速度为每分钟 2～5mm。在区熔过程中，拉伸或下压上轴，可以控制单晶的直径。区熔单晶变大变长后，要求区熔炉有夹持机构，以保证区熔过程中单晶棒不至倾倒。

采用缩颈技术，同直拉一样，可以得到无位错区熔硅单晶。区熔单晶生长晶向一般为〈111〉、〈100〉或〈110〉。

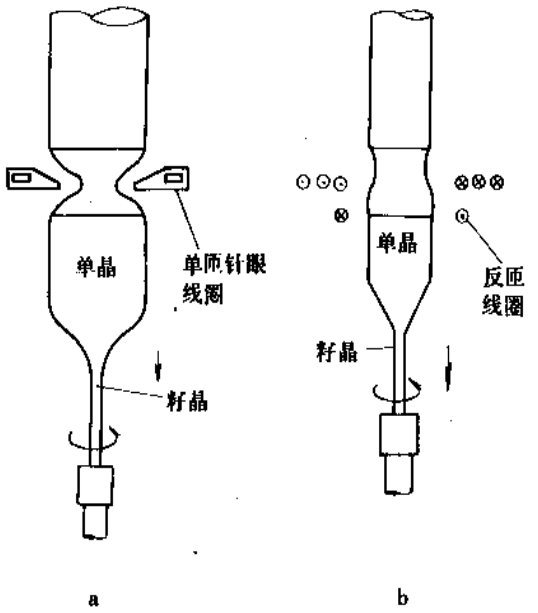


图 3.4 区熔法硅单晶生长
a—单匝针眼线圈，内径<硅棒外径；
b—多匝普通线圈，内径>硅棒外径。

在高真空下区熔可以除去挥发性杂质。多次区熔可以将分凝系数 $k<1$ 的杂质扫到硅棒的尾部。这样可以制备电阻率高达 10000Ω·cm 的硅单晶。这种硅材料用作粒子探测器。硅中硼的分凝系数接近 1，真空中挥发性很小，所以区熔时不易去除。硼的去除主要靠 $SiHCl_3$ 提纯阶段。区熔硅中主要残留杂质是碳，但其浓度在红外分析限（0.01ppma）以下。真空下区熔的缺点是单晶容易被破坏。其主要原因是硅的挥发物返回熔区及生长界面上，引起杂乱核化。无位错区熔单晶通常在氩气氛下进行生长。

区熔硅的掺杂可以利用已掺杂的多晶棒；也可以在区熔过程中掺杂。区熔时掺杂有二种办法：(1) 对于 $k<<1$、挥发性小的杂质（如镓、铟），可将杂质投入熔区，靠分凝作用使单晶掺杂；(2) 气相掺杂。这些方法总存在不均匀性的问题。下节叙述的中子嬗变掺杂方法可以解决均匀性问题。

区熔硅纯度高，含氧量低，适于核探测器及功率器件的制备。

在直拉硅中，氧可以钉扎位错。在区熔硅中适当掺氮也可以防止位错滑移和繁殖。掺氮中子嬗变区熔硅则结合了良好机械性能和高均匀性的优点[3.10～3.12]。

3.2.4. 杂质分布

熔硅里的杂质进入生长着的晶体中的浓度与该杂质的分凝系数 k 有关。平衡时，分凝系数 k_0 被定义为 C_S/C_L，其中 C_S 和 C_L 分别为杂质在固相和液相中的浓度。在半导体材料晶体生长时，可以用稀溶液近似，此时固相线和液相线可以近似为直线。杂质与硅的相平衡如图 3.5 所示。

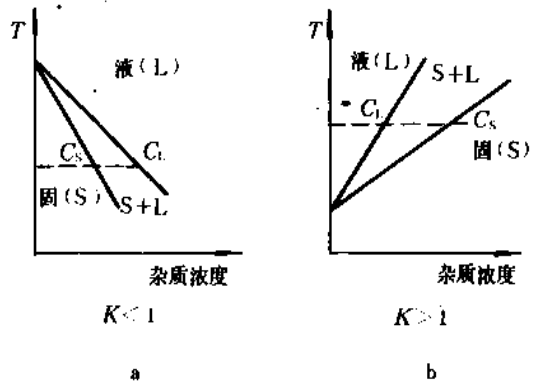
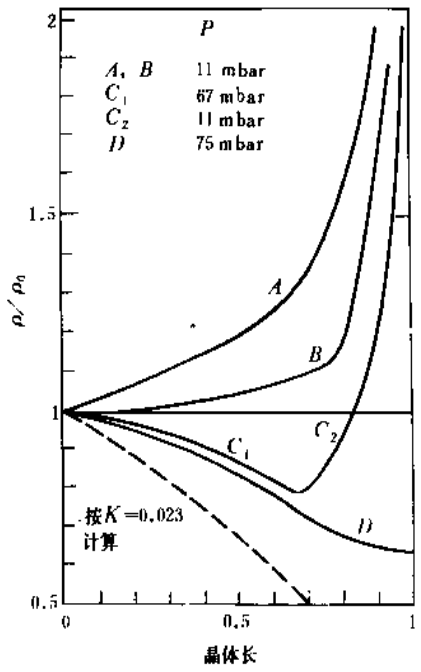


图 3.5 杂质在硅中的相平衡图

硅中硼杂质的分凝系数接近于 1，其余杂质的 k_0 多数远远小于 1（表 3.3）。

表 3.3 硅中不同杂质的性质

元 素	k_0	最大固溶度 原子/cm³	最大固溶度 温度，℃
Cu	4×10^{-4}	1.5×10^{18}	1300
Ag	约 1×10^{-6}	2×10^{17}	1350
Au	2.5×10^{-5}	1.2×10^{17}	1300
Zn	约 1×10^{-5}	6×10^{16}	1325
B	0.8	1×10^{21}	1410
Al	2×10^{-3}	2×10^{19}	1100
Ga	8×10^{-3}	4×10^{19}	1250
In	4×10^{-4}	4×10^{17}	
C	7×10^{-2}	8.6×10^{17}	1410
Ge	0.33		
Sn	1.6×10^{-2}	5×10^{19}	1200
N	7×10^{-4}	5×10^{15}	1410
P	0.35	1.3×10^{21}	1200
As	0.1	1.8×10^{21}	1150
Sb	2.3×10^{-2}	7×10^{19}	1325
O	1.4	2×10^{18}	1410
Fe	8×10^{-6}	3×10^{16}	1325



3.6　掺镓硅单晶电阻率分布

1mbar=10^2Pa

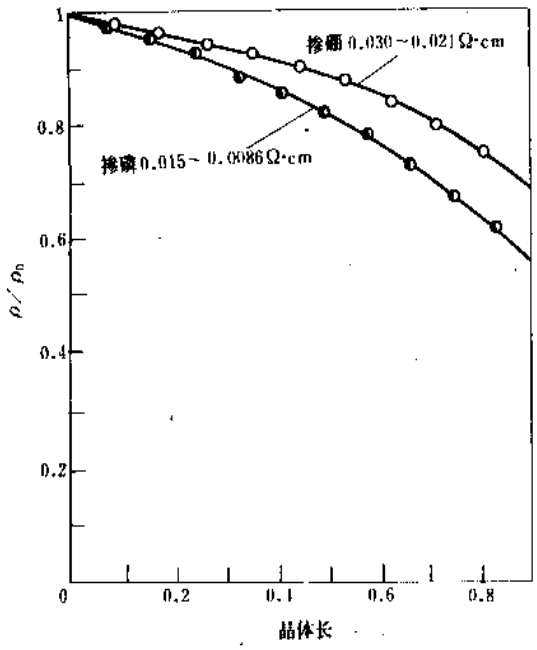


图 3.7　掺硼或磷的硅单晶电阻率分布

实际的晶体生长不是在平衡条件下进行的，此时，杂质的有效分凝系数 k 与生长速度 V，固-液交界面的扩散层厚 δ 以及杂质在熔体里扩散系数 D 有关，并可以用下式表示[3.13]。

$$k=\frac{k_0}{k_0+(1-k_0)\exp\left(\frac{-V\delta}{D}\right)} \tag{3.5}$$

直拉单晶掺杂，通常是将杂质投入熔硅中，溶解均匀后提拉单晶。如果熔硅中起始杂质浓度为 C_0，则在晶体中杂质的轴向分布是正常凝固关系：

$$C=C_0k(1-g)^{k-1} \tag{3.6}$$

式中　g——凝固的分数。

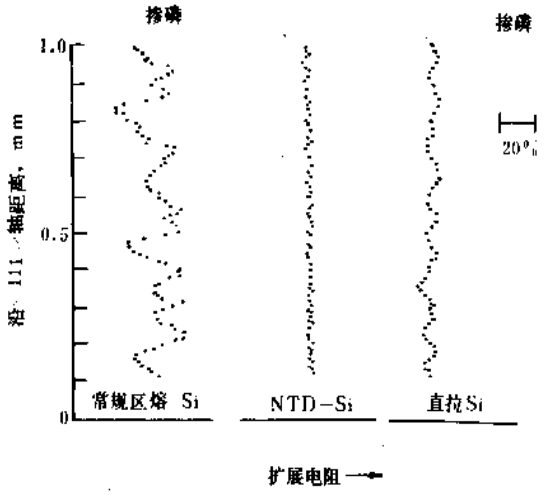


图 3.8　常规区熔硅 NTD-Si 和直拉硅的微区均匀性比较

另一个影响杂质浓度分布的是蒸气压，例如硅中的锑，它的 k_0 很小（$k_0=0.023$），蒸气压又很高，所以轴向分布的变化很大（图 3.6）。硼的 k_0 接近 1，而且蒸气压又很低，所以纵向分布比较平缓。磷的分布要陡些（图 3.7）[3.14]。

杂质分布除宏观不均匀外，还有微区的不均匀性，其表现是微区电阻率波动，通常称为条纹。条纹出现在纵向，横向也有。由于晶体在非均匀温度场中旋转，固-液交界面的温度起伏，则引起生长速度变化。按照式（3.5），v 的变化导致 k 的变化，所以呈现出周期性改变的杂质浓度。

区熔生长比直拉生长的温度波动大些。杂质分布的不均匀性也严重些。但是中子嬗变掺杂（NTD）方法解决了 n 型硅掺杂的均匀性问题[3.9,3.15,3.16]。此方法是将区熔高纯硅单晶放入核反应堆中，硅中天然同位素^{30}Si 吸收热中子后，出现如下的核反应：

$$^{30}\mathrm{Si}\ (n,\gamma)\longrightarrow{}^{31}\mathrm{Si}\xrightarrow{2.6\mathrm{h}}{}^{31}\mathrm{P}+\beta^- \tag{3.7}$$

天然同位素^{30}Si 是均匀分布的，嬗变产生的^{31}P 浓度分布主要依赖中子流密度的均匀性。典型的不均匀性是±3%（图 3.8）。对晶体生长要求本底杂质浓度低，以防止不利的核反应出现，避免产生有害的同位素。辐照产生的晶格损伤可以在 750℃以上温度退火消除。功率器件通常是用 n 型材料制成，所以中子辐照掺杂硅十分有用。

3.2.5. 吸除工艺[3.14]

在制作器件过程中，硅片要经历各种物理和化学处理，在处理过程中，杂质和点缺陷（指硅自间隙原子和空位）会引入做器件的部位。实际上，要避开这些有害的杂质和缺陷是不可能的，但是吸除技术可将它们移出硅片的有源区（即做器件的部分，一般小功率器件只需约10μm）。吸除工艺是利用晶体中的缺陷如位错与点缺陷和杂质之间的相互作用，使快扩散杂质和点缺陷被缺陷吸引。如果缺陷区在有源区之外，则有源区内的快扩散杂质和点缺陷均被吸除（图3.9），变成“洁净区”。

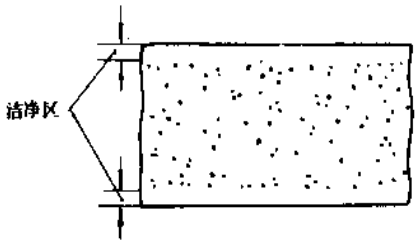


图3.9 硅片经吸除工艺后表面形成洁净区

吸除工艺分为外吸除和内吸除二种。外吸除是在硅片背面引入损伤，如用砂纸打磨、喷砂使硅片背面造成损伤，经过热处理后形成的位错有吸除作用。用激光束或Ar^+离子注入也能形成背面损伤。背面生长一层失配膜——多晶硅或Si_3N_4，也引入失配位错。内吸除是依靠晶体内氧化硅沉淀物引起的晶格缺陷，它产生吸除作用。抛光的硅片在1150℃下热处理约4h，使表面层的氧外扩散而形成低氧区；然后在约700℃下热处理约8h，这样内部形成氧沉淀的核心；最后在约950℃下热处理4h，使沉淀核心长大，这样表层低氧区变成洁净区。内吸除工艺能十分有效地提高洁净区材料的性能，从而使器件成品率提高。

3.2.6. 硅气相外延生长[3.17,3.18]

器件需要各种掺杂结构的硅片：如在p型硅片上生长一薄层n型硅，或者在n^+硅衬底上生长一薄层n型硅。厚度由10μm到亚微米。这种薄膜单晶可以用气相外延方法生长。

硅气相外延是用SiH_xCl_{4-x}（$0\leqslant x\leqslant 4$）及H_2在高温下反应，在硅衬底上沉淀单晶薄膜。例如用$SiCl_4$与H_2反应：

$$SiCl_4+2H_2 \longrightarrow Si+4HCl \qquad (3.8)$$

一般，硅的气相外延在常压下进行，也可以在减压下进行。温度范围和生长速率与原料的成分有关（表3.4）。其中$SiCl_4$外延比较广泛。以蓝宝石（Al_2O_3）作衬底的硅外延，则用SiH_4源。外延反应管用石英制成，加热用高频感应电流或者用红外辐射加热。典型的水平外延设备示于图3.10。

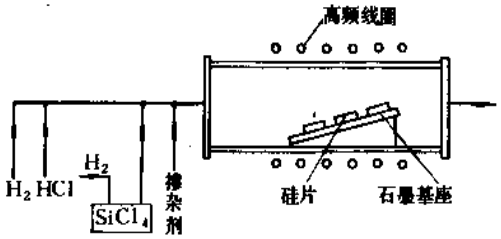


图3.10 水平式硅外延设备

表3.4 在H_2气氛中的外延生长

源	生长速率，μm/min	温度范围，℃
$SiCl_4$	0.4～1.5	1150～1250
$SiHCl_3$	0.4～2.0	1100～1200
SiH_2Cl_2	0.4～3.0	1050～1150
SiH_4	0.2～0.3	950～1050

高频或红外加热都可以保持“冷壁”条件。反应只在高温衬底上进行，避免了其它部位成核，保证单晶生长。

此外，还可用液相外延、固相外延和分子束外延生长硅外延片。

3.3. Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体[3.19]

元素周期表中ⅢA与ⅤA族元素按1∶1的比例，可形成一系列化合物，它们是十分重要的电子和光电子材料。

表3.5 Ⅲ-Ⅴ族化合物的性质

	GaAs	GaP	InP	InAs	InSb	AlAs
晶格常数，nm	0.5654	0.5447	0.5869	0.6028	0.6479	0.5661
熔点，℃	1238	1467	1062	943	525	1740
密度，g/cm^3	5.316	4.130	4.787	5.667	5.775	3.79
原子密度，原子/cm^3	4.43×10^{22}	4.96×10^{22}	3.96×10^{22}	3.6×10^{22}	2.94×10^{22}	4.48×10^{22}
带隙（300K），eV	1.42	2.26	1.35	0.36	0.17	2.16
分子量	144.64	100.70	145.79	189.74	236.58	101.90
本征电阻率（300K），Ω·cm	3.8×10^8	1.9×10^{16}	8.2×10^7	3.2×10^{-1}	5.0×10^{-3}	

对Ⅲ-Ⅴ族化合物的三元或四元混晶如 $Ga_{1-x}Al_xAs$，$Ga_{1-x}In_xAs$，$Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$ 等等的成分进行调整，可以得到不同带隙、晶格常数。从而满足不同的电子和光电器件的要求。

几个重要的Ⅲ-Ⅴ族化合物的性质见表 3.5。

Ⅲ-Ⅴ族化合物是闪锌矿结构。由于Ⅲ、Ⅴ族元素的电负性差别，Ⅲ-Ⅴ键有部分共价键成分，也有部分离子键成分。Ⅲ-Ⅴ族化合物的〈111〉面和〈311〉面有两种：一种全由Ⅲ族元素组成，例如 Ga〈111〉或 Ga〈311〉面；另一种全由Ⅴ族元素组成，例如 As〈$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〉或 As〈$31\bar{1}$〉面。它们的性质有所区别。

3.3.1. 水平布里奇曼方法[3.19]

水平布里奇曼(Bridgman)方法生长单晶的装置如图 3.11。该设备比较简单。

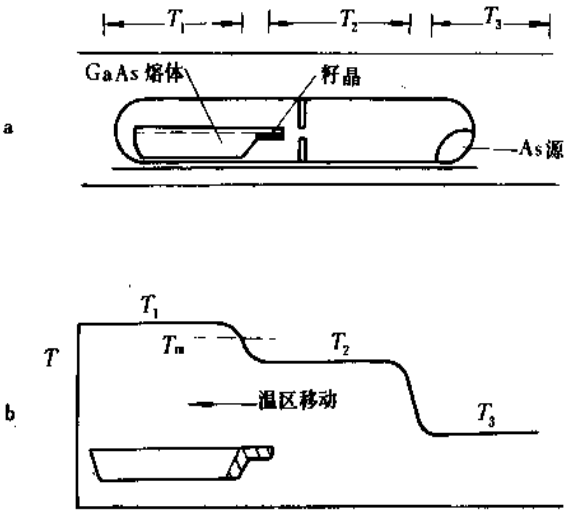


图 3.11　水平布里奇曼方法
a—装置；b—温度分布

以 GaAs 为例：镓置于石英舟中，舟与砷源均置于一个密封的石英管中。T_3 决定熔体的化学配比，T_1、T_2 控制熔体温度和结晶温度，温度梯度。通常晶体的长轴方向是〈111〉。石英舟对熔体有污染。

$$2Ga+SiO_2 \Longrightarrow 2GaO+Si$$

生成的硅溶于 GaAs 中。硅是两性杂质，在熔体生长情况下呈浅施主，其浓度约为 $10^{16}cm^{-3}$。

杂质浓度增加，如硅、硫超过 $1\times10^{18}cm^{-3}$以后，GaAs 中的位错密度迅速下降。

仔细控制温度和温度梯度，使用细颈籽晶，可以得到无位错的水平生长的 GaAs 单晶。

由于硅是主要剩余施主杂质，在 GaAs 中掺深受主杂质，可以得到半绝缘(电阻率$>10^7\Omega\cdot cm$)的材料——S. I. GaAs。但是铬在高温过程中容易外扩散至表面，影响半绝缘性能。

水平布里奇曼方法的另一缺点是不易做成〈100〉面取向的园片。这种形状的片子正是集成电路所需要的。

3.3.2. 液封直拉法单晶生长[3.20~3.22]

液封直拉法也称液封切克拉尔斯基方法(LEC)。其装量与直拉法单晶炉相似，但能耐高压，GaAs、GaP 与 InP 等均用此法生长。GaAs 可以在炉内直接合成，这是制备 S. I. GaAs 的重大进展。坩埚由热解 BN 制成。原料是高纯镓和砷，为了补充砷的损失，砷量多于化学比计量。在原料上放置 B_2O_3。坩埚放入炉内，用石墨电阻加热器加热。加热时镓首先熔化并将砷包住，B_2O_3 在 450℃以上流动，浸润坩埚壁并将原料包封起来。800℃以上镓与砷反应并放热，为防止砷损失，炉内充约 6.1MPa (60atm) 的氩气。反应后温度升至 GaAs 熔点。生长时压力维持在 0.5～2.0MPa (5～20atm)[3.23]。如果使用多晶 GaAs 作起点，则系统压力可以低些。籽晶穿过 B_2O_3 层与熔体接触。固体籽晶与熔体间的弯月面形状可直接观察，也可通过闭路电视观察。籽晶上拉速度为每小时数毫米。籽晶和坩埚都旋转。一般使用〈100〉晶向。通常装料 4～4.5kg，直径为 50～80mm。大型拉晶炉装料达 8kg。

GaP 和 InP 在熔点时，平衡磷压分别为 3.5MPa (35atm) 和 3.2MPa (32atm)，因此必须在高压单晶炉内生长单晶。但首先应合成 InP 和 GaP。

3.3.3. InP 晶体生长[3.10]

InP 多晶的合成是使用温度梯度凝固法。设备与布里奇曼设备相似。在平衡气压下，In 熔体与磷蒸气反应。熔体处于高温区(约 1100℃)，磷处于低温区(约 530～550℃)。经过数小时反应后，将密封石英管移动，使它通过一适当温度梯度。控制晶体生长，生长速率为 1～40mm/h。合成 InP 也可在高压 LEC 炉内进行。在炉内磷源与铟源装在分离的二容器内，磷蒸气以一定速率鼓泡进入铟熔体中发生反应。

去掉多余的铟后，将合成的 InP 置于高压单晶炉内，用 B_2O_3 液封直拉生长。防止分解的最低压力约为 3.0MPa (30atm)(充氩气)。生长晶向通常为〈100〉或〈111〉。装料约 1kg[3.24]。

掺硫浓度大于 $5\times10^{18}cm^{-3}$能得到 n 型无位错 InP 单晶。p 型无位错 InP，则可用掺锌方法制备。

InP 中主要的沾污杂质是硅，硅来源于合成用的石英舟。当用高纯石墨时，则有硫沾污。过剩的铟可以吸取杂质，降低本底载流子浓度，提高电子迁移率。

掺铁和钴可以制备半绝缘 InP 单晶[3.25,3.26]。

3.3.4. 等化学配比与 S. I. GaAs

Ⅲ-Ⅴ族化合物和其它化合物半导体都存在等化学配比的问题。化学配比与电学性质有密切关系。图 3.12

表示直拉法制备不掺杂 GaAs 单晶的熔体中 [Ga/As] 比与晶体的电阻率以及载流子迁移率的关系[3.28]。当镓富时，电阻率和迁移率下降，并转变成 p 型。

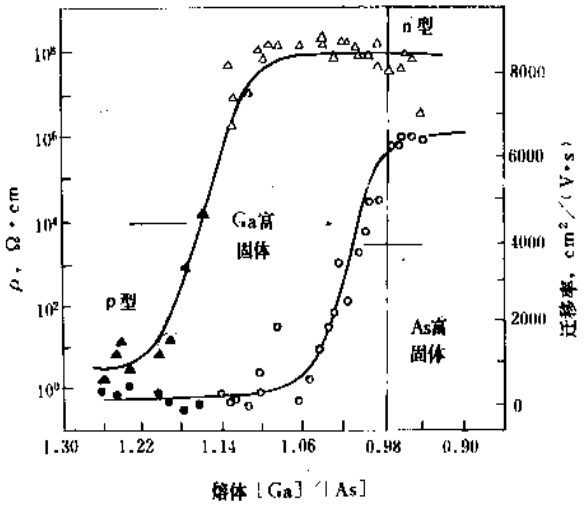


图 3.12 GaAs 的化学配比与电学性质的关系

对这种行为的解释如下：在不掺杂 LEC GaAs 单晶中的主要剩余杂质是碳，碳占砷位呈受主态。在晶体中还有深施主，称为 EL2，其能级接近带隙中央，为 E_c-0.825 eV。如果它们之间的浓度满足

$$[EL2] > [C_{As}] > N_D$$

式中 [EL2]，$[C_{As}]$ 和 N_D 分别代表 EL2、碳和残余浅施主杂质浓度，则由于补偿，GaAs 的电阻率很高（$>10^7\Omega$·cm），成为半绝缘体[3.28]。EL2 与化学配比有关，在富镓条件下生长的液相外延 GaAs 中没有 EL2。生长半绝缘 GaAs 必须保证足够大的 [As]，[EL2] 随 [As] 上升而增加。EL2 是一个结构缺陷，而反位缺陷 As_{Ga} 与 EL2 有关。

等化学配比对其它深中心密度，位错密度杂质分凝都有明显的影响。

3.3.5. 液相外延[3.29]

液相外延（LPE）是自过饱和溶液中将处延层沉积在衬底上的技术。一般说，外延层和衬底有相同的晶体结构，并有接近的晶格参数。尽管在界面有成分变化，但仍然是连续的单晶。由于大多数杂质的 k 值小于 1，所以 LPE 同时具有提纯作用。LPE 是获得高质量化合物半导体单晶薄膜的重要方法。

Ⅲ-Ⅴ族液相外延的母液可以是镓（液相范围 30～2070℃），铟（157～2050℃）和锡（232～2720℃）。籽晶就是衬底。衬底是经过研磨、抛光，具有一定晶向的单晶片。液相外延设备示意图 3.13。

在液槽中放入高纯镓和 GaAs 源，升至一定温度 T_s。一定的 T_s 确定了 GaAs 在镓中的溶解度。然后降温至 T_a，引起过饱和，接着将过饱和溶液与衬底相接触，接触时间依所需外延层厚而定。待长完外延层后，利用滑动舟将衬底和溶液分开。一般饱和温度比生长温度高 1～20℃。InP 生长温度在 600～660℃，而 GaAs 为 700～800℃。图 3.13 的装置有几个液槽，每一液槽的成分不一样，这样可以生长不同成分的多层结构。舟可用石墨或石英制造。在多数情况下，生长是扩散限制机构，生长厚 d 与时间 t 有下列关系：

$$d=C\left(\Delta T^{1/2}-\frac{2}{3}\frac{dT}{dt}t^{3/2}\right) \tag{3.9}$$

式中 ΔT ——T_s-T_a，即过饱和度；

$\frac{dT}{dt}$ ——是降温速率，是恒定量。

C 与Ⅴ族原子的扩散系数有关。短时间生长时，括号内的第一项起决定作用。利用低过饱和度和短时间接触（<1s），可得到 10～100nm 的外延层。如果 $\frac{dT}{dt}\approx$ 1℃/min，t 长达 1h，生长厚度可达 5～50μm。括号内第二项起决定作用。

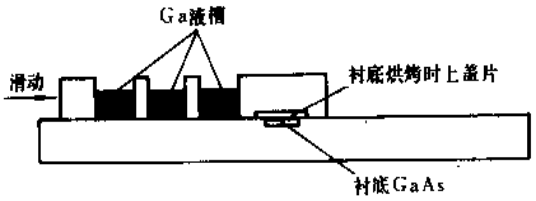


图 3.13 LPE 生长设备示意图

通常纯 GaAs 与 InP 呈 n 型。在通常情况下，剩余施主是硫与硅。InP 中剩余受主是镉，锌、碳。GaAs 中是硅，锗，碳。不掺杂的 GaSb 呈 p 型。这是因为受主型 Ga_{As}、V_{Ga} 缺陷复合物所致，其浓度达 $10^{16}cm^{-3}$。

液相外延的掺杂剂置于母液中，在结晶过程中掺杂剂进入Ⅲ-Ⅴ族化合物的晶格。图 3.14 表示铟溶液内杂质浓度与 InP 外延层的载流子浓度的关系[3.35]。

在 950℃时，GaAs 和 AlAs 的晶格常数一样，而在室温失配只有 0.12%。所以在 GaAs 衬底可以外延 $Ga_{1-x}Al_xAs$，$x\leqslant 1$。四元混晶中晶格匹配的自由度更大。例如 $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ 的成分，$y=2.1x$ 时与 InP 匹配，$1-y=2.1(1-x)$ 时与 GaAs 匹配（图 3.15）。组分的选择主要依据器件对带隙的要求。有时还要考虑折射率。

生长四元 $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ 的溶液是由铟中溶解适量的 InAs，GaAs，InP 构成。

在二元化合物生长时，造成过饱和的方式是降温。而三元或四元系外延时，除降温外，还有其它方法。例如生长 $In_{1-x}Ga_xAs$ 的温度下，下列反应是不可逆的

$$(1-x)\ InAs_{[c]}+xGaAs_{[c]}\longrightarrow In_{1-x}Ga_xAs_{[c]} \tag{3.10}$$

所以在等温条件下，铟可溶解 InAs 和 GaAs，而结晶出 $In_{1-x}Ga_xAs$。因为（3.10）式反应有附加的构型熵。

通常置换大原子比置换小原子容易。Ⅳ族元素在InP中占铟位，是施主；但在GaSb中占锑位是受主。

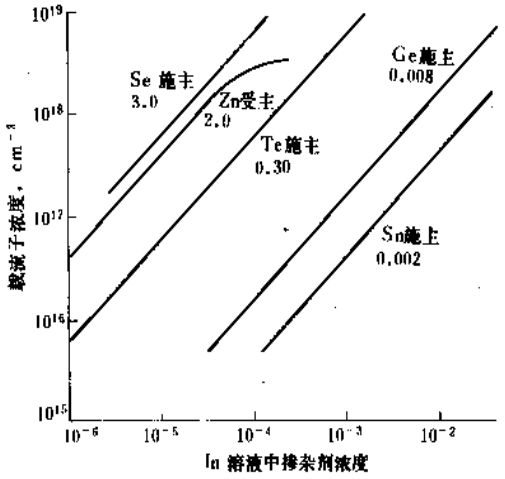


图 3.14　LPE InP 中载流子浓度与铟溶液中掺杂剂浓度关系

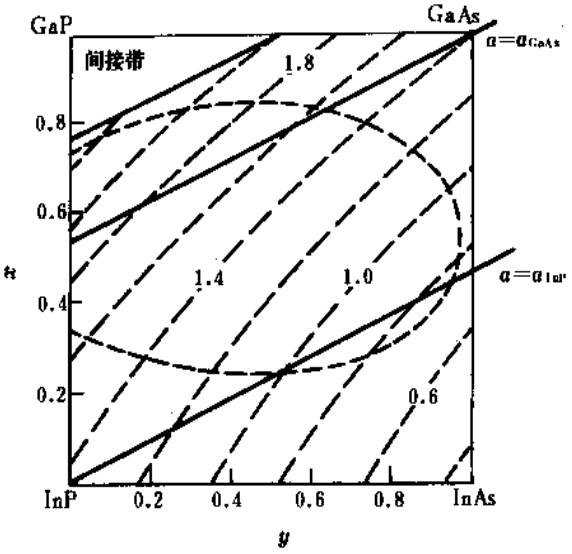


图 3.15　$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$的性质与 x，y 值关系

虚线—带隙宽；实线—与InP或GaAs晶格匹配的组分；
圈内表示600℃不互溶（固态）的范围（计算值）

3.3.6.　Ⅲ-Ⅴ族化合物中的杂质[3.31]

Ⅱ族元素Be、Mg、Zn、Cd、Hg比Ⅲ族元素少一个价电子，它们通常取代Ⅲ族元素，表现为受主杂质。Zn、Cd、Mg常用于GaAs的p型杂质，它们在GaAs中的浅受主能级是：锌为 $E_v+0.024$eV，镉为 $E_v+0.021$eV，镁为 $E_v+0.030$eV。

Ⅵ族元素常取代Ⅴ族原子，因为它们比Ⅴ族元素多一个电子，在Ⅲ-Ⅴ族化合物中表现为施主杂质。例如S、Se、Te在GaAs中电离能分别为6meV、6meV和3meV。

Ⅳ族元素若取代Ⅲ族原子，则起施主作用；若取代Ⅴ族原子，则起受主作用。或者同时占两种位置，它们被称为两性杂质。例如C、Si、Ge和Sn在GaAs中都是两性。两性杂质在液相外延GaAs中的占位比，显然与Ⅳ族原子进入砷位或进入镓位的反应有关，考虑这些平衡，可计算出GaAs中锗的占位比与温度的关系（图3.16）[3.32]。

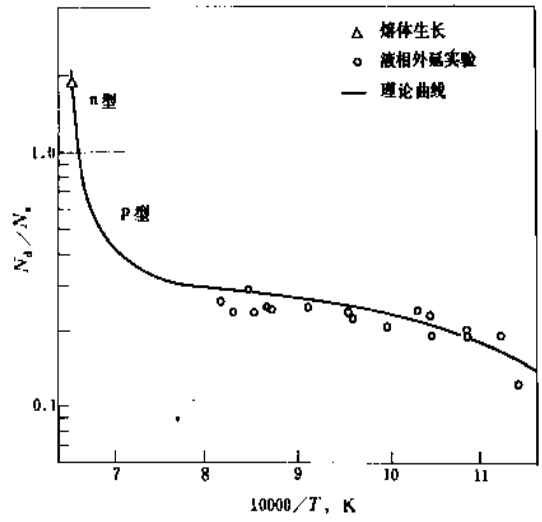


图 3.16　GaAs 中锗占位比与温度关系

Ⅱ族和Ⅴ族杂质进入不是由它们本身组成的Ⅲ-Ⅴ族化合物中。但是这种等电子杂质可以降低单晶的位错。例如。在GaAs中加入10^{-2}的铟，位错可降至约10^2cm^{-2}以下。许多工作，包括文献[3.33]用“杂质溶解硬化”来解释此现象。In-As键比Ga-As键长，所以铟的掺入引起局部体膨胀。从失配原子团与位错之间的弹性作用能出发，估计出掺3%的铟的后，位错运动的临界应力为纯GaAs的4.2倍。

过渡金属铬与铁分别用于制备S.I.GaAs和S.I.InP。

3.3.7.　气相外延[3.17,3.34]

Ⅲ-Ⅴ族化合物的气相外延是用于器件制造的重要方法。其中GaAs气相外延有歧化反应法和热分解法。Ga-$AsCl_3$-H_2开管系统（见图3.17）歧化反应得到广泛应用，能生长1μm以下的薄层。砷源是$AsCl_3$，用H_2将$AsCl_3$带入石英反应管，在较低温区（300～500℃）反应生成As_4和HCl：

$$4AsCl_3+6H_2 \longrightarrow As_4+12HCl \qquad (3.11)$$

HCl将在约850℃区域使镓氧化，变成GaCl气体

$$2Ga+2HCl \longrightarrow 2GaCl+H_2 \qquad (3.12)$$

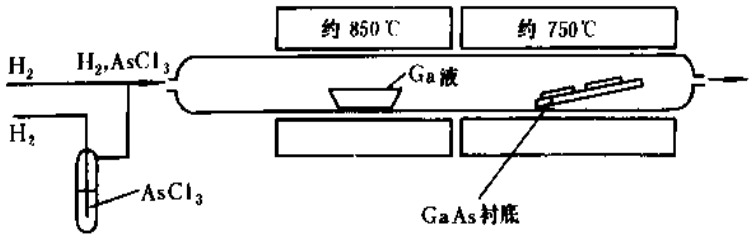


图 3.17 GaAs气相外延设备图

(3.11) 式中生成的 As_4 溶入液镓中，变成 GaAs，并形成壳，于是在镓舟中发生如下反应：

$$4GaAs+4HCl \longrightarrow 4GaCl+As_4+2H_2 \qquad (3.13)$$

(3.11) 和 (3.12) 式生成的 As_4 和 GaCl 在约 750℃经歧化反应在 GaAs 衬底上生成 GaAs 薄膜单晶。

$$8GaCl+As_4 \longrightarrow 4GaAs+4GaCl_2 \qquad (3.14)$$

实际上还有许多副反应，其中 HCl 与石英之间的反应生成挥发性硅化合物。外延层受到硅沾污。HCl 对衬底有腐蚀作用，因此很难进行超薄层、量子阱结构的外延生长。

3.4. Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体[3.25~3.37]

Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体由周期表ⅡB和ⅥA族元素按1∶1组成。它们的离子性比Ⅲ-Ⅴ族化合物强。CdS、CdSe、CdTe、ZnO和ZnS都是直接带结构，其二元化合物及多元固溶体，用于激光器、光电探测器、太阳电池，从红外到可见光发光器件。

Ⅱ-Ⅵ族化合物熔点高，蒸气压大（表3.6），而且其组成元素的沸点低，所以其晶体生长方法有所不同。

表 3.6 Ⅱ-Ⅵ族化合物的熔点及最小压力

化合物	熔点，℃	p_{min}，Pa (atm)
ZnS	1830	3.7×10^5 (3.7)
ZnSe	1520	5.4×10^4 (0.53)
ZnTe	1295	6.5×10^4 (0.64)
CdS	1475	3.9×10^5 (3.8)
CdSe	1239	4.2×10^4 (0.41)
CdTe	1092	2.3×10^4 (0.23)

Ⅱ-Ⅵ族化合物晶体生长有升华法，垂直布里奇曼法和垂直密封气相升华法。

升华法可以用运载气体制备 ZnS、CdS、ZnSe、ZnTe 等。也可用静态升华法，如真空升华制备较大尺寸 CdS 单晶。

用高压单晶炉直拉法生长Ⅱ-Ⅵ族化合物时，液封材料问题未解决。

垂直布里奇曼法常用来生长 CdSe、CdTe。但对高蒸气压的化合物，则在高压炉内（充氩气达 10.1MPa (100 atm)），用垂直布里奇曼法生长。这方法可长 ZnS、ZnSe、CdSe 等单晶。

由于激光器件对大直径高完整性 CdS 体单晶的需要，促进 CdS 工艺进展。垂直密封气相升华法与水平升华法根本不同，后者不用籽晶，而前者使用直径为 40mm 的圆饼形籽晶。生长速度为约 3mm/d。

气相外延有窄间隔外延和开管外延二种方法。窄间隔外延生长 ZnSe 使用 $HCl+H_2$ 为载运气体。源和衬底的间隔约 0.25mm。衬底温度为 550～680℃，源比衬底高约 120℃。衬底用 GaAs 或 ZnSe。开管外延用二温区炉。例如生长 $ZnSe_{1-x}S_x$，用锌、硒为源，载运气体用 H_2S+H_2。

3.5. 金属有机化合物气相外延[3.38~3.47]

开管气相外延有许多缺点，例如卤化物系统对衬底有腐蚀作用；又如其中一个组分不是气相化合物，而要经历一系列化学变化才能进入正式外延沉积反应。金属有机化合物气相外延（MOVPE）能克服以上缺点，它的生长温度比卤化物（CVD）要低（数百度），减少了自掺杂，均匀性好。MOVPE 生长能迅速改变成分或掺杂量。MOVPE 与分子束外延相比，后者可以制备几微米的薄层，但生长慢（约 0.02μm/min），价格贵。MOVPE 则易工业化，也能生长超薄层超晶格结构的材料。

MOVPE 使用Ⅰ、Ⅱ、Ⅴ族元素的金属有机化合物及Ⅴ、Ⅵ族元素的氢化物作为原料。掺杂剂也用相应杂质的氢化物或金属有机化合物。MOVPE 生长是热裂反应，是不可逆的。而 LPE 和卤化物 VPE 生长则接近平衡态。

生长 GaAs 的起始材料是三甲基镓（TMGa）和胂（AsH_3），在 700℃反应产生 GaAs：

$$(CH_3)_3Ga+AsH_3 \xrightarrow{H_2} GaAs+3CH_4$$

反应可在大气压下进行，也可在减压下进行。用高频感

应加热，衬底置于石墨基座上。n 型掺杂剂用 H_2Se、H_2S，$Sn(CH_3)_4$ 或 SiH_4。p 型掺杂剂则用 $Zn(C_2H_5)_2$，$Be(C_2H_5)_2$ 或 $Cd(C_2H_5)_2$。

MOVPE 制备三元和四元混晶也是非常合适的。由于生长过程中管壁是冷的，所以能生长含铝的化合物。MOVPE 装置示于图 3.18。

制备Ⅱ-Ⅵ族化合物的方法与Ⅲ-Ⅴ族化合物十分相似。例如用 $Zn(CH_3)_2$ 和 H_2Se 在 340～350℃下制备 ZnSe。

$$Zn(CH_3)_2+H_2Se\longrightarrow ZnSe+2CH_4$$

用 $Cd(CH_3)_2$ 和 $Te(C_2H_5)_2$ 反应可以在 CdTe 上外延 CdTe，如果加上汞蒸气，则可以在 CdTe 上外延 $Cd_xHg_{1-x}Te$[3.39]。

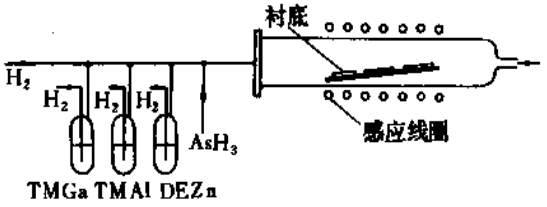


图 3.18　生长 $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ 的 MOVPE 装置示意图

3.6.　分子束外延[3.40～3.41]

分子束外延（MBE）是指在超高真空 1.3×10^{-7}Pa（$<10^{-9}$托）条件下，物质源以定向分子束形式碰在衬底上而形成单晶薄膜。MBE 可控精度达原子级，可随意改变组分和掺杂浓度。可以制备量子阱和包含上百个周期的超晶格（每个周期可短到零点几微米、几微米）。

MBE 系统由不锈钢制成，用金属密封圈密闭，可用 200～300℃烘烤抽真空。用俄歇（Auger）谱仪检查生长前表面清洁度以及生长后表面成分（见图 3.19）。质谱仪用来分析气体或束流成分，还有电子衍射仪以确定晶体完整性。

衬底可以加热，如 GaAs 通常加热至 500～650℃，GaAs 衬底用铟固定。蒸发源（镓和砷）置于 BN 坩埚里，然后把坩埚放进诺森（Knudsen）炉内。诺森炉的孔很小，炉内基本是源温下的平衡蒸气压。到达衬底的束流是

$$J=1.11\times10^{22}ap\cos\theta/\left[d^2\ (MT)^{1/2}\right]$$

式中　a——孔面积；

p——蒸气压；Torr（1Torr=133.322Pa）；

θ——束流与衬底表面法线的夹角；

d——源与衬底之间的距离；

M——源的分子量；

T——源温，K。

蒸发源也可用朗缪尔（Langmuir）模式。设备中有多个蒸发源，这样可以生长多元混晶以及掺杂，控温要十分准确。蒸发源上有快门，可以控制多层生长。

装料后，系统抽空并进行烘烤。系统冷却后烘烤衬底，并打开快门进行外延。

任何精制的表面，在原子尺度上来衡量都是不平的，外延的起始阶段（10～30nm）形成为平坦表面。下一阶段是二维成核和核的横向展开。这时因温度不同，J_{As2}/J_{Ga} 比不同，表面可以是富砷，也可以是富镓（被称为砷稳态或镓稳态）。砷和镓束流比决定富砷或富镓。碳不易移动，所以妨碍晶核横向铺展。

与纯镓和纯砷平衡的蒸气是镓，As_4 和少量 As_2。而与 GaAs 平衡的是镓和 As_2。

膜生长速率约为 0.06～2μm/h。如果衬底清洁，则任何晶向均可生长光滑的膜。

粘附系数（即留在表面上的原子与入射原子之比）是一重要参数。镓、铝的粘附系数接近 1，铟略小于 1，硅，锗，锡接近 1，Ⅱ族四聚物，如 As_4 总是小于 0.5。Ⅴ族二聚物高一些，实际中，砷束流总是大于镓束流。

掺杂剂锡的粘附系数小。镁的粘附系数高，但是，10^5 原子中只有一个是电活性中心。铍的粘附系数接近 1，迁移率高，浓度可达 $10^{19}cm^{-3}$ 比较合适。硅是两性，锗也为两性，硅、锗占砷位或占镓位由 J_{As_4}/J_{Ga} 决定。

MBE 方法和 MOVPE 方法结合称为 MOBE 或化学束外延（CBE）。使用某些组分的金属有机化合物为源。

MBE 技术不断提高，能制出高质量材料，例如 n 型 GaAs 载流子浓度已降至 $3\times10^{13}cm^{-3}$，77K 迁移率为 $205600cm^2/(V\cdot s)$，峰值迁移率（42K 时）为 $294700cm^2/(V\cdot s)$[3.42]。

MBE 外延已生长过的材料有Ⅲ-Ⅴ族、Ⅱ-Ⅵ族化合物及其二元、三元混晶，Ⅳ族锗、硅材料的异质结构，超晶格材料和选择掺杂异质结。

3.7.　MOVPE 和 MBE 材料的应用

MOVPE 和 MBE 材料已得到广泛的应用。如 MOVPE 的 GaAs 场效应管、光阴极、且有 19%转换效率的 pGaAs/pGaAlAs/pGaAs/nGaAs 太阳电池，室温工作的 pGaAs/pGaAlAs/nGaAs/nGaAlAs/nGaAs 结构的双异质结激光器。

$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ 是光纤通讯用的光源和光探测器的重要材料。如 InP 上生长 $In_{0.59}Ga_{0.41}As_{0.86}P_{0.14}$，室温下 $E_g\approx0.8$eV（1.55μm），正好是光纤通讯的佳值。用 MBE 方法生长时，用 GaAs 和 InP 作 As_2 和 P_2 源。此外，$(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}As/GaAs$，$In_xGa_{1-x-y}Al_yP/GaAs$ 也都制造了异质结激光器。

用 MBE 和 MOVPE 方法制备了Ⅲ-Ⅴ，Ⅳ-Ⅵ，Ⅱ-Ⅵ

族化合物材料及Ⅳ族元素的异质结超晶格。由于超晶格具有许多新的物理特性，所以制备了各种新型半导体器件。其中多量子阱激光器是将有源层作成超薄层周期结构，由于将电子激发到导带，除了需要固有能量外，还需要附加能量。因为势阱内的电子能量是量子化的（图2.10）激射波长可控制到可见光波段。它的阈值低，为250A/cm²，特征温度高（>400K），模式稳定性好[4.43]。MOVPE生长的1.5μmInGaAs/InGaAsP多量子阱激光器，含四个8.0nm厚的InGaAs和10.0nm厚的InGaAsP的阱构成，23℃下阈电流17mA[4.44]。

用MBE方法，在S.I.GaAs衬底上制得了同时包含GaAlAs/GaAs多量子阱激光器和GaAs MESFET的单片集成（见5.8.3.）。

超晶格结构还可用来阻止异质结构中位错的延伸。例如用$In_{0.2}Ga_{0.8}As$/GaAs应变超晶格，每层厚20.0nm，掺铍，浓度为$10^{18}cm^{-3}$，有大约六周期的应变超晶格就可以完全过滤$In_{0.1}Ga_{0.9}As$/GaAs异质结构产生的穿透位错[3.45]。



图3.19 分子束外延设备(中国科学院半导体研究所)

在硅衬底上生长GaAs，有4.1%的晶格失配。用MBE方法生长GaAs-GaAlAs的超晶格来阻止失配位错延生。AlAs-GaAs在620℃生长的失配度有5×10^{-4}。失配应力使位错线弯曲，并使一些位错线转向片子边缘而中止。

调制掺杂的晶格接近的匹配超晶格也可以过滤位错。例如用调制掺杂AlAs/GaAs超晶过滤位错，长出无位错的MBE GaAs[3.46]。具体做法是在半绝缘(100)-GaAs衬底上先生长0.1μm掺硅的GaAs，然后长10个周期的AlAs-GaAs超晶格，每层厚为0.03μm，再长1μm厚掺硅的GaAs。生长都在620℃进行，掺硅浓度为$5\times10^{17}cm^{-3}$。超晶格的掺杂有不同方式，它们与外延层中位错密度有如下关系：

超晶格掺杂方法	外延层位错密度/衬底位错密度
AlAs（Si）-GaAs	约为 0
AlAs（Si）-GaAs（Si）	0.3～0.45
AlAs-GaAs	0.4～0.6
AlAs-GaAs（Si）	0.6～0.85

这一结果表明除失配应力与作用外，电荷与位错之间也有明显作用。

异质结界面处加入几个周期超晶格层还可提高器件的性能。如降低I_{th}，提高异质结平行界面方向的迁移率。

超晶格导带和价带具有非对称性，其电子和空穴在空间分离。这些可以利用来作低噪声雪崩二极管。利用超晶格量子阱的弹道电子输运特性和隧道效应，研制了各种高频、高速器件。

MBE制备的选择掺杂异质结，如$Ga_{1-x}Al_xAs$（Si）-GaAs结构，具有高迁移率。因为掺硅$Ga_{1-x}Al_xAs$中的传导电子大部分进入GaAs层而被限制在势阱中（见图3.20）。在势阱中的电子不受离化的硅施主的散射，形成了高迁移率的二维电子气。目前工作到$\mu_{4.2K}=1.2\times10^6$ cm²/(V·s)（见2.6.）。

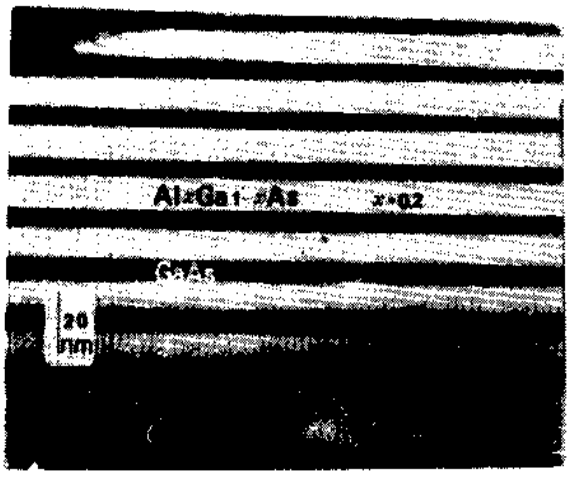


图3.20 $Ga_{1-x}Al_xAs$/GaAs超晶格量子阱结构的透射电镜照片($x=0.2$)(中国科学院,半导体研究所)

利用选择掺杂异质结高迁移率材料可制备高速，低功耗的场效应晶体管（HEMT）。在1～2μm栅长下，室温时每门延时为17.6～19ps，77K时仅有11～12ps，接近超导约瑟夫逊器件的水平。HEMT还可以做低噪声微波放大器（见5.8.2.）。

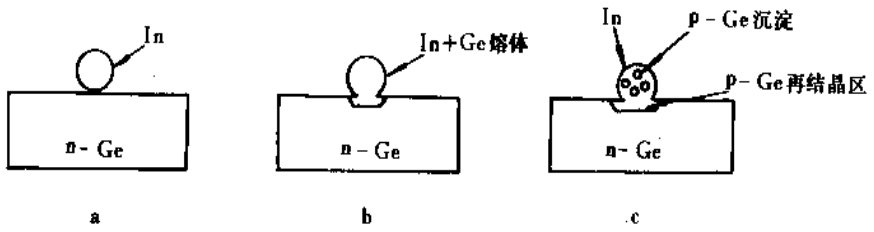


图 4.1　合金结制备

a—铟球置于锗片上；b—加热形成 In+Ge 熔体；c—合金结形成

4. 半导体器件工艺

由于半导体器件与真空管及其它器件相比，具有价格低廉，可靠性高，体积小，速度高，而且功耗小，灵活性大等优点，中国和世界许多国家均大力发展半导体工业，并已建成大量生产硅器件的工厂。

20 世纪 50 年代初期，器件是点接触型或生长型 p-n 结，之后又有了合金结技术[4.1,4.2]。1955 年使用了热扩散方法进行半导体材料掺杂[4.3~4.6]。这时人们已认识到硅材料的优越性，因为硅比锗的带隙宽，熔点高，这意味其漏电小，工作温度高，因而具有更高可靠性[4.7,4.8]。硅的最大优越性是它的非晶态氧化物 SiO_2 与硅之间可形成比较理想的半导体-绝缘体界面，而且 SiO_2 可以用作掺杂扩散时的掩膜，由此导致了平面工艺的发展[4.5]。半导体器件工艺的其它重要发明有台式结构[4.3,4.4,4.9]、外延工艺[4.10]、结型场效应晶体管 (JFET)[4.10,4.11]、集成电路 (1958 年)[4.12] 和金属氧化物半导体晶体管 (MOS)[4.13,4.14]。到 20 世纪 70 年代，开始广泛使用离子注入，束流技术 (包括光束、离子束、电子束等)，使器件的参数更好，性能更可靠[4.15]。文献 [4.16] 综述了半导体硅技术的发展。

由于硅器件在半导体工业中占主导地位，本章主要是叙述硅器件工艺。

大部分半导体器件至少包括一个 p-n 结。这些 p-n 结乃是电子器件的主要功能，例如：整流、放大、开关、光电转换等的基础。

4.1. p-n 结的形成

为形成 p-n 结，可以将一块单晶的一部分掺杂为 n 型，而另一部分为 p 型，也可以在一块已掺有一种杂质的单晶上的一定区域，引入相反类型杂质。在 p-n 结形成时，只是杂质在结两边的类型和浓度不同，而单晶结构没有大的改变。

4.1.1. 合金结

合金法制备 p-n 结是将一块准备掺杂元素的金属置于掺有相反型号杂质的半导体晶片上做成合金。本方法在 50 年代生产了数以百万计的二极管和晶体管。现在仍有少数类型的器件使用合金结。以锗合金结为例，将一 n 型锗片上置一铟粒 (图 4.1 a) 并加热到约 160℃，在铟球下局部的锗溶于铟中成为熔融体 (图 4.1 b)。铟-锗合金熔体中的锗含量远比室温下锗在铟中的固溶度大，当温度下降时，锗的溶解度下降而由 In-Ge 合金中结晶而出 (图 4.1 c)，在锗晶体与冷却的 In-Ge 熔体界面上形成晶态锗的再生长区。再生长区与锗母体单晶有同样的结晶结构，但却含有高浓度的铟原子。如果此区域内 $Na > Nd$ 则是 p 型。这种在 n 型锗衬底上再生长一层 p 型锗单晶的方法和液相外延十分相似，不同的只是锗衬底不仅是生长层的籽晶，而且还向熔体提供锗成分。生长成的 p-n 结由 n 型锗衬底与再生长的 p 型锗层之间的结构成。

4.1.2. 扩散结

在器件生产中最常用的 p-n 结形成方法是杂质扩散。本方法与下面叙述的光刻掩蔽方法相结合，就可以进行选择性扩散，使各种类型的分立器件及集成电路得以制造。

4.1.2.1. 扩散理论　扩散是原子热运动的结果，杂质扩散方向是为减少其浓度梯度，只有在高温下，固体中杂质扩散才显著。扩散法制成的 p-n 结是缓变结。

扩散理论的基础是 Fick 定律。根据能量守恒定律，扩散过程以下式表示：

$$\nabla j\ (\sigma,\ t) = -\frac{\partial}{\partial t} N\ (\sigma,\ t) \qquad (4.1)$$

式中　j——杂质流密度；

$N(\sigma,t)$——杂质浓度；

σ——位置坐标；

t——时间。

由此有下列关系：

$$j(\sigma,t) = -D[N(\sigma,t)]\nabla N(\sigma,t) \pm \mu N(\sigma,t)E(\sigma,t) \qquad (4.2)$$

式中　$D[N\ (\sigma,\ t)]$——杂质扩散系数，它与浓度有关；

μ——杂质迁移率；

$E\ (\sigma,\ t)$——局部电场强度。

电场引起的杂质粒子流 $\mu N(\sigma, t) E(\sigma, t)$，当粒子荷正电取正号，粒子荷负电取负号。在高浓度扩散时，$N(\sigma, t) \geqslant 10^{20}/cm^{-3}$，必须考虑式中第二项，还必须考虑 D 与 N 的关系。一般情况下，我们只考虑一维的扩散方程，并近似地认为 D 与浓度无关，忽略电场的影响，这样扩散方程为：

$$D\frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2}=\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} \qquad (4.3)$$

对于不同的边界条件，Fick 方程的解不同，即有不同的扩散杂质分布。常用的扩散方式有二种。一种是在整个扩散过程中，半导体表面杂质浓度不变，称作恒定表面杂质源扩散（如闭管扩散，开管气相源扩散及二步扩散中预沉积）；另一种是扩散过程中杂质源限定为开始时的数量（如二步扩散中的主扩散），称做恒量表面杂质源扩散。

对于恒定表面杂质源扩散，$N(0, t)=N_0$ 为常量，杂质在半导体中各部位的浓度与扩散时间的关系以如下的余误差函数表示（图 4.2 曲线 1）：

$$N(x, t)=N_0 \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \qquad (4.4)$$

式中　x——半导体晶片内某一点离表面的距离；

t——扩散时间；

D——扩散系数；

N_0——表面杂质浓度。

对于恒量表面杂质源扩散，即杂质总量 $JN(x, t)=$ 常量，杂质在位置 x 和时间 t 的浓度以高斯分布表示为（图 4.2 曲线 2）：

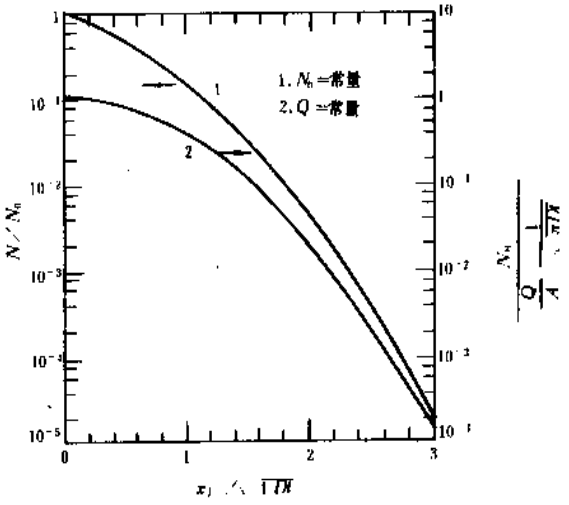


图 4.2　扩散分布

1—余误差函数分布；2—高斯分布

$$N(x, t)=\frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}}e^{-x^2/4Dt} \qquad (4.5)$$

式中　Q——正比于杂质剂量的常量。

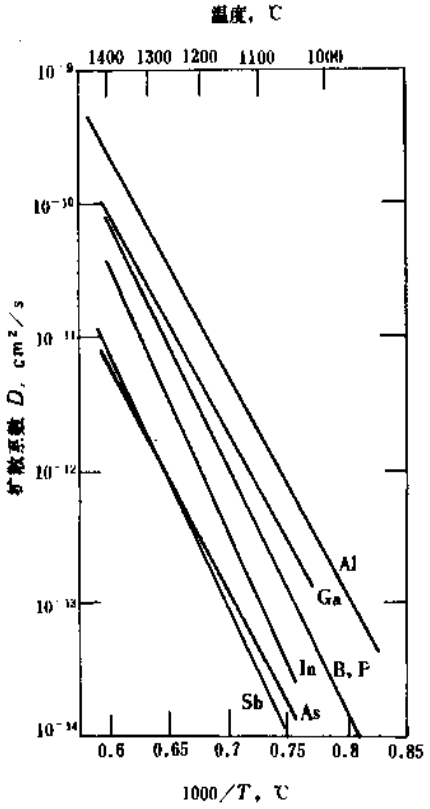


图 4.3　硅中杂质的扩散系数

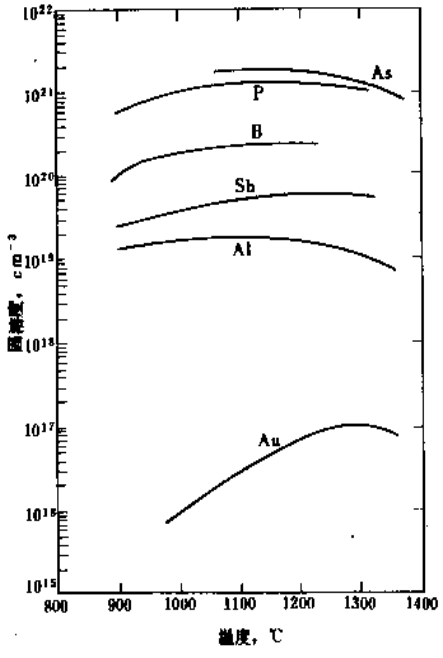


图 4.4　硅中掺杂剂的固溶度

某种杂质在硅中扩散所能获得的最大表面浓度由该

杂质在硅中固溶度决定。图 4.3 给出硅中几种重要杂质的扩散系数，图 4.4 给出了硅中几种重要掺杂剂的固溶度[4.17,4.18]。

4.1.2.2. 扩散方法

(1) 闭管扩散　闭管扩散是将杂质源与硅片一起封入石英管内，管内抽空或充惰性气体，再放入扩散炉加热。室温下，扩散源可以是固态，液态或气态。真空闭管扩散要加固石英管以防塌裂，而充气闭管扩散则要考虑气体在高温时的膨胀。闭管扩散装置简图如图 4.5 所示。

(2) 开管扩散　用载运气体将液态杂质源带出，流经硅片表面（图 4.6），就可以进行液态源开管扩散。如果在开管扩散系统中使用固态片状杂质源，则只须硅片与杂质源片间隔放置，在一定气氛下加温，扩散即可进行。

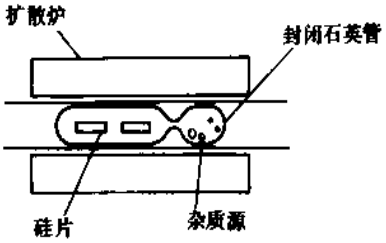


图 4.5　闭管扩散

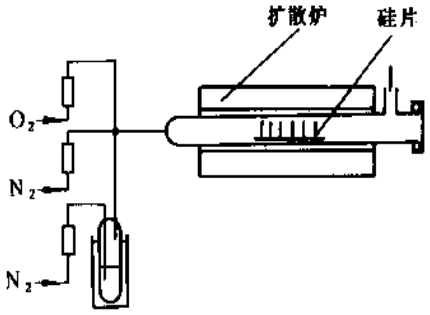


图 4.6　液态源开管扩散

(3) 涂层扩散　如果将杂质源涂覆在硅片表面，再进行扩散叫做涂层扩散。涂覆杂质的方法有：真空蒸发，电镀或将杂质源做成乳胶进行涂覆，涂覆后再置于扩散炉中进行开管扩散。

(4) 箱法扩散　箱法扩散是将杂质源（元素或化合物）与稀释剂（如 SiO_2）和硅片一起放在一个有盖的石英箱（或硅箱、白金箱）中，在氧化气氛中加热，这时硅片上的氧化物吸收杂质并往硅片中扩散。

在硅器件制造时，扩散常分二步进行。第一步在略低温度下，先在硅片表面预沉淀一层含有高浓度的杂质层，称为预沉积或预扩散。然后再将硅片放在高温下进行扩散，叫主扩散。由反型杂质向硅片扩散形成的 p-n 结的位置就在杂质浓度与硅片中本底浓度相等处。图 4.7 是 n 型杂质向 p 型硅片扩散后的杂质分布图。图中 N_B 是硅片中本底 p 型杂质浓度。

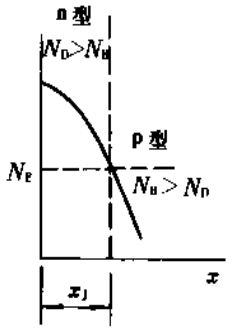


图 4.7　扩散杂质分布

常用于硅集成电路的掺杂剂列于表 4.1。

表 4.1　硅集成电路常用掺杂剂

类　型	掺杂材料	型　态
p 型	B_2H_6	气体
p 型	BCl_3	气体
p 型	BBr_3	液体
p 型	BN	片状
n 型	PBr_3	液体
n 型	$POCl_3$	液体
n 型	PH_3	气体
n 型	SiP_2O_4	片状
n 型	AsH_3	气体
n 型	As_2O_3	粉末
n 型	As_2O_5	粉末

4.1.3. 离子注入

直接将具有一定能量的离子注入半导体是很好的掺杂方法。此方法将杂质离子束的能量加到几千电子伏特到几兆电子伏特，使之射入半导体。杂质进入晶体后由于碰撞而将其能量传递给晶格，最后停止于某一深度，这一深度的平均值称为“射程”。杂质以其注入能量的不同，在半导体中的射程可以由数十微米到 1μm。图 4.8 表示注入杂质浓度与表面距离的关系，注入杂质分布可近似地用高斯分布表示：

$$N(x) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma(I,E)} \exp\left[\frac{x - R(I,E)^2}{2\sigma^2(I,E)}\right]$$

式中　　E——离子加速能量；

$R(I, E)$——射程；

$\sigma(I, E)$——离散度；

R，σ 与杂质种类 1 和能量 E 有关。

如果用不同能量的离子进行多次注入，就可以合成为所希望的杂质分布，如获得平坦的杂质分布（图 4.9）。

图 4.10 是离子注入系统的示意图。含有杂质元素的气体在“离子源”内离化，经过第一级电学透镜后，进入质量分析部分，在分离掉较轻及较重离子之后进入第二级电学透镜，最后经加速器加速，得到足够能量射在半导体靶上。离子束在晶片上可以按一定程序进行扫描，因此可以得到均匀的掺杂。靶室内装有自动进片装置，可以连续处理较多晶片。

离子注入的显著优点是晶片所处的温度要相对低一些，即离子注入掺杂时对注入前掺杂区的影响比较小。由于离子可以被金属或光刻胶（光致抗蚀剂）阻挡，所以采用 4.3. 中所述光刻技术可以确定离子注入掺杂的图形。离子注入方法可以制备很浅的结（$10^{-1}\mu m$ 量级）并能精确控制掺杂量。许多要求重掺杂的浅结器件，用了离子注入技术后，性能得到改善。离子注入技术应用很广泛，一些不能用常规扩散方法进行掺杂的杂质却可以用离子注入法掺杂。

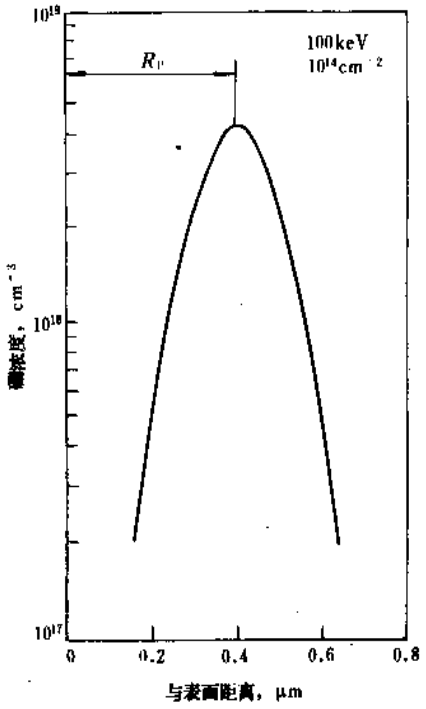


图 4.8　离子注入杂质分布

离子注入技术的另一重大优点是注入的离子流可以准确测量，所以掺杂浓度可以准确控制。离子注入既能控制掺杂水平，又能控制沿晶片表面的掺杂均匀性。所以离子注入技术已被大量应用于制造硅大规模集成电路工艺中。

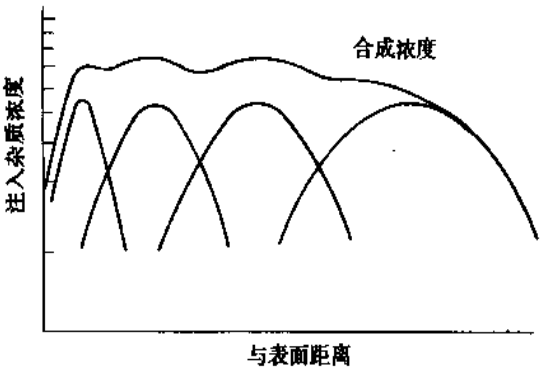


图 4.9　由多种（四种）能量的离子注入后得到平坦杂质分布

这一方法出现的问题是晶格损伤，其来源于离子和晶格原子的碰撞。然而，在注入后将晶片加热一段时间，其大部分损伤可以消除。在此退火过程中，硅没有离解问题，但是化合物半导体（如 GaAs）在高温会离解。如退火消除砷化镓中的注入损伤时，砷会逸出表面，从而导致 GaAs 性能的下降，例如半绝缘 GaAs 退火后电阻率降低。为克服这一问题，可以在 GaAs 表面沉积一层 Si_3N_4 之类的包封层以防止 GaAs 的离解。也可以于退火时，在气氛中保持一定砷压，以防砷的逸出。另一种退火方法是用激光将注入区表面加热。激光退火的明显特点是不影响掺杂区以外的杂质分布和结构。

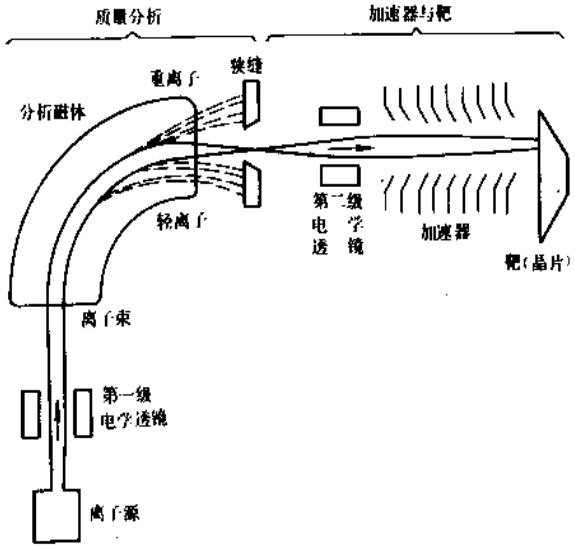


图 4.10　离子注入系统

4.2. 硅氧化

硅材料的突出优点就是它的非晶态氧化物 SiO_2 具

有十分优良的性能。SiO_2和硅的性质相互配合对器件工艺十分有利。SiO_2薄膜在硅器件制造工艺中主要用途如下。

(1) 对杂质扩散起掩蔽作用　一些杂质在SiO_2中的扩散系数远小于在硅中的扩散系数（表4.2），利用光刻腐蚀技术（见下节）可以有选择地除去一些SiO_2膜（开扩散窗口），同时保留其余的SiO_2膜，杂质在去除了SiO_2的窗口处进行扩散，而在窗口区以外，SiO_2对杂质的扩散起掩蔽作用。这样就实现了选择扩散[4.19]。

表4.2　杂质在SiO_2和硅中的扩散系数（1100℃），cm^2/s

杂　质	Si	SiO_2
B	2.0×10^{-13}	5×10^{-17}
P	2.0×10^{-13}	$<3.6\times10^{-16}$
As	2.0×10^{-14}	$<1.0\times10^{-15}$
Sb	2.0×10^{-14}	1×10^{-18}

(2)表面钝化保护　理想的硅表面有$10^{15}cm^{-2}$悬键，此外硅在空气中会吸附各种离子而改变表面状态，从而使p-n结表面反向漏电流变大。SiO_2层可以使p-n结表面钝化，即降低表面态，使性能稳定。

(3)作绝缘层　SiO_2的绝缘性能良好，因而广泛用于MOS电路的栅氧化层。在双极型电路中，SiO_2常被用作元件隔离等。

在硅片上形成SiO_2薄膜的方法有多种，包括阳极氧化、化学气相淀积（CVD）和溅射沉积。但是在大多数情况下是用硅热氧化方法生成SiO_2层。热氧化生成的SiO_2特别均匀，钝化质量高并且针孔密度低。这种膜是非晶态。

在硅热氧化中使用氧，水汽或这两种气体与氮或氩的混合气氛[4.20]。工作[4.21]用简单的动力学模型对硅的热氧化进行了解释。

硅片氧化前要对其抛光表面仔细清洁处理[4.22]通常在常压下进行氧化，温度为900～1200℃、设备与液态源开管扩散近似。

随着器件尺寸减小及集成度增加，希望能在较低温度（700～900℃）进行硅的氧化。高压氧化[4.23]可以降低硅的氧化温度。硅的氧化：$Si+O_2\longrightarrow SiO_2$是缩容反应，增加压力可以使平衡右移。

高压氧化的优点有：温度低、杂质再分布少，可以做浅结器件，片子弯曲度小，氧化时间短、产量高，氧化层错少。因此它在大规模集成电路工艺中的应用日益广泛。

高压氧化时，氧化用石英管置于不锈钢高压容器内，这样石英管内外均处于高压〔1.0～2.5MPa（10～25atm）〕，以防石英管破裂。为了防止污染物进入石英管，通常让管内压力比管外高100kPa（1atm）。

氧化气氛中添加HCl或三氯乙烯可以改善SiO_2膜的质量以及SiO_2/Si界面的性质。用常压氢氧合成水汽氧化也可以减少钠的污染，提高重复性（图4.11）。

虽然SiO_2能作许多杂质的扩散掩蔽，但由于Ga、Al、In在SiO_2中的扩散比在硅中快，所以不能用SiO_2作这些杂质的扩散掩蔽。

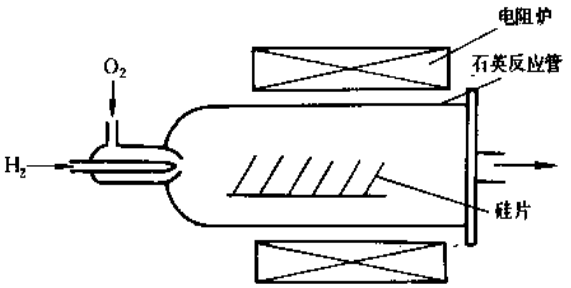


图4.11　氢氧合成氧化系统

采用多种电容-电压技术[4.24～4.29]可测定绝缘体击穿电压，碱金属离子电荷密度，Si/SiO_2界面态和固定电荷密度。

氧化气氛中加入约1%HCl可以提高SiO_2击穿电压达约$8\times10^6V/cm$，并可减少碱金属离子沾污，如可使钠离子降到约$10^{10}cm^{-2}$[4.30]。氧化后在氢和氮气氛中退火可以减少界面态密度及固定电荷密度[4.31]。

4.3. 光　刻

光刻是将一个掩模版上含有的半导体分立器件或集成电路设计的图形转移到硅片表面的薄膜上的一种技术。图形转移要借助于一种对紫外光敏感的有机聚合物——光刻胶。光刻时将氧化后的硅片涂上光刻胶，再将紫外光经过一块掩模版照射硅片，经化学显影后，掩模版的图形就转移到了光刻胶膜上。再经过一次化学腐蚀，硅片上没有光刻胶膜的SiO_2层被腐蚀掉，这样掩模版的图形就转移到SiO_2膜上了。除热生长SiO_2外，还可以使用气相生长的SiO_2、SiN_x等绝缘膜，铝、金等导体和多晶硅。在制造一个集成电路的工艺中，通常要使用5～10次掩模工序。

光刻过程如图4.12所示。以光刻SiO_2膜为例，SiO_2膜的图形是高纯（电子级）氢氟酸加NH_4F缓冲溶液进行化学腐蚀而成。掩模版使要保护区域的光刻胶受光照并产生交联，而不保护区域的光刻胶不受光照。显影时，未受光照射的光刻胶被溶解，剩下经过光照的光刻胶，它保护这部分SiO_2（或SiN_x、多晶硅或铝、金等）不被腐蚀。由于化学腐蚀是朝各个方向进行的，所以在光刻胶下的SiO_2还会被横向腐蚀，其宽度至少等于SiO_2厚度。被光刻的硅片直径可达100mm或更大。

光刻工艺的质量表征是：

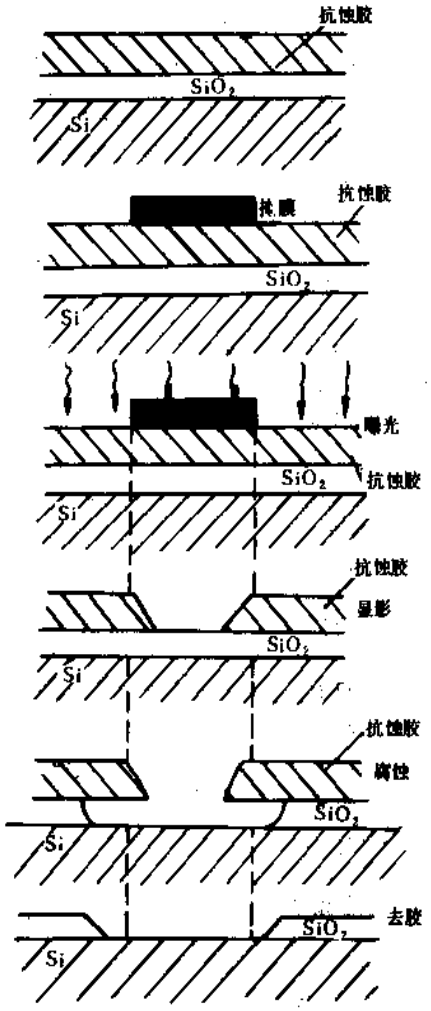


图 4.12 光刻过程示意图

最小图形尺寸和尺寸控制。最小图形尺寸标志集成度的水平和集成电路的性能。

图形套准。可以在薄膜上留下为下一次光刻用的套准标记，一般套准误差是 1～2μm（较好的达±0.5μm）。为了减少套准误差和提高重复性，现已采用自动对准的电-光系统[4.32]。

图形缺陷密度。光刻缺陷密度直接影响器件的成品率。

4.3.1. 光刻胶

光刻胶（光致抗蚀剂）有二类，一种是经过曝光后比未经曝光的更易溶于显影剂内的正性胶，另一种是曝光区域变得不易溶于显影剂的负性胶。商业光刻胶的详细配方通常属于专利。

负性光刻胶是包含百分之几光敏分子（活化剂）的线性聚合物，例如聚肉桂酸乙烯酯 3g 和 5-硝基苊 0.3g 溶于 50ml 环己酮中。活化剂分子吸收入射光并促进聚合物交联，它在显影液（如丁酮）中不溶解，而未曝光部分则被溶掉。负性胶的优点是：与 SiO_2 和金属表面的粘附性好，对碱性和酸性溶液均有很好的抗蚀力，价格低灵敏度高。其缺点是显影时显影液会透进已曝光的交联部分而使光刻胶肿胀，这就限制其分辨率（最小尺寸）只到胶膜厚度的 4～5 倍。为保证胶膜针孔密度低和覆盖住硅片表面的台阶，要求膜厚为 1μm，这样光刻胶分辨率为 4～5μm。

正性胶是含有高达 25%抑制剂的聚合物。它可以防止显影液的湿润和腐蚀。在曝光后，抑制剂被破坏，曝光区域变为可溶性。以碱性水溶液为基的显影液，不能透进未曝光的光刻胶。而且对未曝光的光刻胶腐蚀速度很低。正性胶的优点是分辨率高，大约等于光刻胶的厚度。缺点是：粘附力弱，对碱液的抗蚀力弱，价格高，灵敏度低并且对显影要求苛刻等。

负性胶比正性胶的优越性多，因此被广泛用于 4μm 以上图形的光刻。但对于 4μm 以下的图形，负性胶分辨率低成为主要障碍，所以使用正性胶。

4.3.2. 光刻工艺

光刻过程大体按图 4.13 步骤进行，现具体分叙如下：

硅片表面准备。硅片表面必须十分清洁，以保证与光刻胶湿润并附着良好。

涂光刻胶。将光刻胶涂在每一硅片上，快速旋转将胶甩匀、甩薄。光刻胶薄对分辨率有利，而光刻胶厚则有利于覆盖台阶和减少针孔。因而胶的厚度要兼顾以上要求，其典型值是 0.8～1.5μm。为改进黏附性，特别是改进正性胶的黏附性，在涂胶前先使用黏附促进剂（如六甲基二硅胺烷）已取得较好效果。

前烘。曝光前进行前烘，以使残余溶剂蒸发，增进黏附性并使膜固化。前烘的温度和时间依光刻胶而定，一般在 70～90℃，10～30min。

曝光。使用的曝光光源波段应与光刻胶吸收波段相符，通常是 0.3～0.45μm。为了得到准确图形，要精确控制曝光能量（光强×时间），对曝光机的其它要求是：光束均匀、平行。最常用的曝光方法是接触式曝光，硅片直接与掩模版相接触，然后用平行、均匀的光束照射。比接触式曝光先进的是接近式曝光和投影曝光。接近式曝光中片子和掩模版间有一个 10～25μm 的间隙，投影式曝光机则装有高质量的光学系统，将掩模版的像投影在晶片表面上，它对制造大规模集成电路很有利。非接触式光刻有效地减少了由于颗粒碰擦导致的光刻缺陷，也避免了掩模版的损伤。

显影。为了得到好的图形，必须控制好显影条件。负性胶显影可用喷射法，它比浸入法得到的像更清晰、更精确。

后烘。显影后的后烘是为了增进黏附性。增加膜的抗蚀力并使残留溶剂挥发。后烘的典型温度和时间是 80

～150℃，10～30min。

表 4.3　各种光刻技术的波长、能量和最小图形尺寸

光刻技术	波长,nm	能量,eV	掩模版	最小图形尺寸,nm
紫-紫外光	365～430	3.4～2.9	需	约1000
深紫外	240	5.2	需	700
准分子激光	249	5.0	需	500
	193	6.4	需	500
X射线	0.4～4	3×10^3～3×10^2	需	20
扫描电子束	0.25～0.01	5×10^3～1×10^5	不需	5
投影	0.06～0.03	2×10^4～4×10^4	需	250
扫描离子束	0.024～<0.006	5×10^4～>2×10^6	不需	<100
投影	0.024～0.006	5×10^4～>2×10^5	需	20

腐蚀。腐蚀SiO_2用$HF+NH_4F+H_2O$腐蚀剂，温度约40℃。腐蚀铝是在80℃于H_3PO_4中腐蚀。此外还有干法腐蚀。

去胶。化学去胶法一般是采用热的（80～90℃）$H_2SO_4+H_2O_2$混合液。等离子体去胶是用氧等离子体将光刻胶氧化为挥发性化合物。

为了增大硅片上器件密度，要求发展细线条光刻[4.33]。由于衍射效应，条宽被限制在射线或束流的几个波长。例如用0.35μm紫外光，条宽不能小于1μm。用软X射线曝光，可以使最小图形尺寸达20nm。而电子束光刻则可达5nm。

各种光刻技术所用波长、能量及最小图形尺寸见表4.3[4.34]。

4.3.3. 掩模版

掩模版是带掩模图形的玻璃版，玻璃版应厚度均匀，表面平整，无夹杂物，一般约1.5～2.5mm厚。使用得最广的两种掩模是照相乳胶（9.0μm厚）和铬（0.08μm厚）。制乳胶版可以直接曝光，而制铬版必须借助光刻胶。乳胶版很软，所以容易损伤，特别在接触曝光时更是如此，乳胶版只能使用几次就废弃。其优点是容易制造，价格低。铬掩模版硬，不易损伤，易清洁处理并可重复使用，其边缘比乳胶版好。缺点是价格贵，制造困难。

掩模版制造要求严格。集成电路用掩模版制造更困难。早期使用手工，随着电路结构日益复杂，如今必须采用计算机控制的掩模版制造系统。因为在掩模版上有许多相同的图形，所以可先将这一图形缩小，再用分步重复照相机将图形缩小到所需尺寸，并重复复制这一图形，在掩模版形制成图形阵列。

4.4. 薄膜生长

半导体工艺除使用硅外延单晶膜、热生长SiO_2膜外，还使用其它各类薄膜，如用化学气相淀积法（CVD），

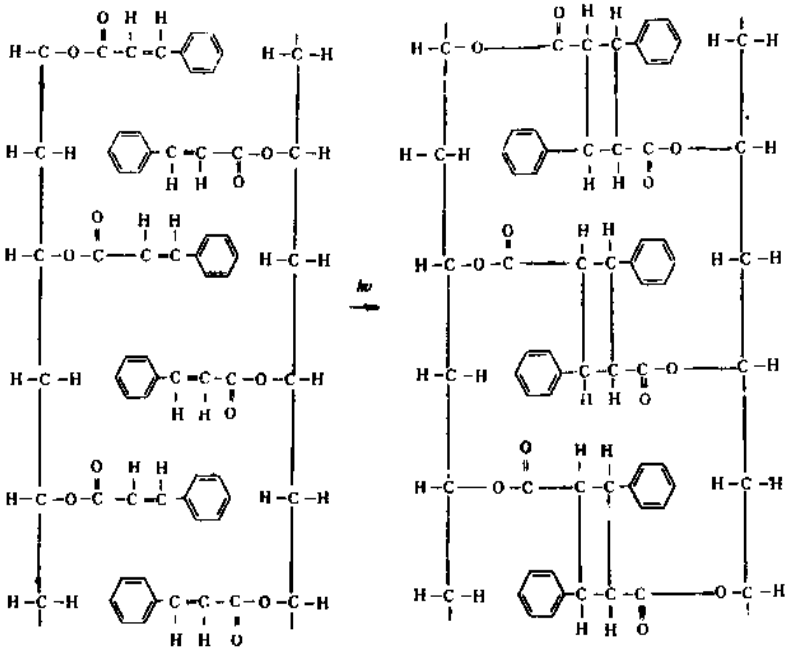


图 4.13　聚肉桂酸乙烯酯的光聚合反应

溅射法和反应离子溅射法，等离子体增强化学气相淀积(PECVD)，光增强化学气相淀积，微波法，真空蒸发，电子束蒸发等生长的 SiO_2 膜，掺杂及不掺杂的多晶硅膜，氮化硅膜，氮化钛膜，金属膜（Al、Au、Ti、W、Pt 等）和各种硅化物膜。

4.4.1. 化学气相淀积

CVD 方法可以制备一系列薄膜材料，包括难熔金属、介电体[4.55]。

用硅氧烷（如 $Si(OC_2H_5)_4$，$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$，$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ 等）在约 600～800℃下可以热分解生成 SiO_2。$SiH_4+N_2O+N_2$ 体系可以用来生长 SiO_2 或含氧多晶硅。含氧多晶硅的电阻率可以用氧含量来控制，此外还可在生长时加入 PH_3 或 B_2H_6，使电阻率在 10^{-1}～$10^{11}\Omega\cdot cm$ 之间调整。SiN_x 常用 $SiH_4+NH_3+N_2$ 体系。用低压 CVD 生长这些薄膜时，淀积温度约为 780～880℃。若采用 PECVD 方法，则可将温度降至约 400℃以下。

薄膜的均匀性与气态反应物的质量输运均匀性有关。

反应系统有二类：一是热壁系统，即反应室全部加热至反应温度 T_R，其优点是易于控温，缺点是：(1) 在热壁上也发生沉淀，消耗反应物并影响均匀性；(2) 气相也发生反应，生成的颗粒状产物影响薄膜质量。

冷壁系统中仅加热衬底托，如用高频感应加热。冷壁系统可以减少反应物在管壁上的消耗及减少颗粒产生。此方法的缺点是温度不易控制。

低压热壁反应系统[4.36]具有很好的均匀性(优于±5%)，处理片多（100 至 200 片），淀积速度与常压系统接近（约 0.01μm/min）。

4.4.2. 等离子体化学气相淀积[4.36]

低温（<600℃）下进行 CVD 生长可以减少杂质扩散，金属迁移和结构变化。用等离子体化学气相淀积(PECVD) 可以使沉积温度大大降低。

PECVD 设备有几种形式：(1) 感应耦合式反应器（图 4.14a），高频感应线圈绕在反应管外，管内充以低压反应气体，衬底处于等离子体中或在等离子体之下方。本法简单，但有管壁沾污问题，并且产量小。(2) 平行板电容耦合式（图 4.14b）。平行板作电容器的电极也是加热器。(3) 热壁管式电容耦合（图 4.14c）反应器与常规 CVD 炉相似，衬底靠在一对对平行板电容器的极板上，气压一般为几托（1 托=133.322Pa）。

等离子体沉积通常有四步：(1)等离子体激发/离解；(2) 离子、原子、自由基输运到衬底表面；(3) 表面反应；(4) 反应副产物解吸。

等离子体的电离度（电子密度与气体分子密度之比）至多约为 10^{-4}。电子由高频场得到能量与原子或分子碰撞，产生离解或激发。例如 H_2 变成 H 或 H^+，SiH_4 变成 SiH_3、SiH_2、SiH、Si、SiH_3^+、SiH_2^+、SiH^+、Si^+。形成自由基离子的电子能量要大些（>11eV）。

典型的高频功率密度高达 $1W/cm^2$，频率 13.56MHz，气压为 13.3～133Pa (0.1～1Torr)。平均电子能量为几个电子伏特密度为 10^{10}～$10^{11}cm^{-3}$。

PECVD 制备氮化硅广泛用于低温钝化工艺。硅源用 SiH_4，氮源用 N_2 或 NH_3，或二者的混合物。可以制备耐压大于 8MV/cm 的膜。

PECVD 制备也用来制备含氧的多晶硅及 SiO_2，常用的反应气体是 N_2O 与 SiH_4。

由于铝连线有电迁移缺点，多晶硅连线的电阻高，硅化物的电阻率比多晶硅低，如 $TiSi_2$ 电阻率小于 $20\mu\Omega\cdot cm$。而且硅化物没有电迁移现象，所以在小尺寸器件上成为重要的金属化材料。PECVD 方法是生长硅化物的重要方法。例如用 SiH_4+WF_6 或者 $SiH_4+W(CO)_6$ 生长 WSi_2。

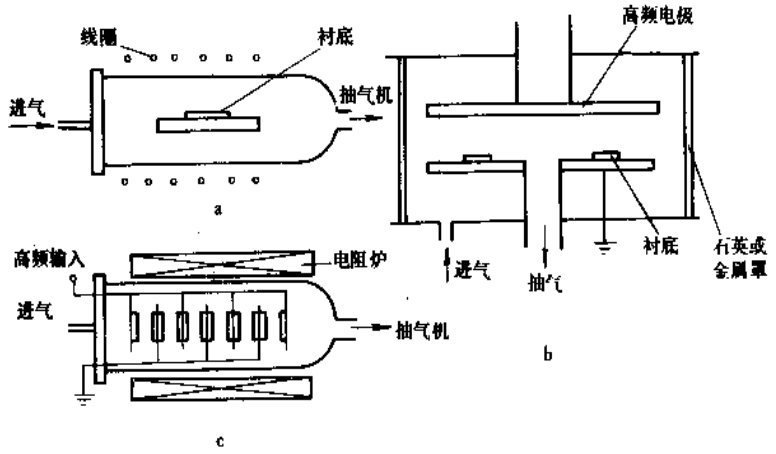


图 4.14 PECVD 装置

a—感应耦合式；b—平行板电容耦合式；c—热壁管式电容耦合

此外还有电子回旋共振化学气相淀积(ECR CVD)方法。该法使用微波（如2.45GHz）激发。无磁场时电离度不大，当有磁场并达到共振条件时，电离、离解度和激发都达到极大值，而且电离和离解区与衬底分开，这样可以减少衬底表面损伤。如已用13.3Pa (0.1Torr) 的 SiH_4 与 N_2 反应气体，在 3.75×10^{-2}T 的磁场条件下生长了氮化硅[4.37]。

4.4.3. 高频溅射和反应离子溅射

高频溅射过程是将惰性气体等离子体的离子加速到0.5～5keV，然后轰击到沉积源的固体靶上[4.36]。离子撞击靶原子，并将动能传递给靶原子，将其溅射。高频溅射法可用于制备多种薄膜，广泛用于金属及各种半导体、绝缘薄膜制备，特别是用于别的方法难以淀积的难熔金属膜如Ti、Pt、W等。溅射方法的缺点是高能量粒子会使半导体器件受到不可修复的损伤。

反应离子溅射中产生等离子体的不是惰性气体，而是可以和待沉积材料起反应的气体[4.37]。例如为获得TiN（导体）或 SiN_x（介电体）薄膜，可以在氮气中溅射钛或硅。

5. 半导体器件

20世纪60年代制造的半导体器件有三种类型：分立器件、单块电路和混合电路。分立器件仅含一个元件：如二极管、晶体管、发光二极管（光发射二极管）等。单块电路是指在一块半导体晶体上制造含有多个元件的电路。混合电路是将单块电路和一块含有联线，电阻和电容的衬底片连接在一起。

单块电路所用的衬底主要是硅、其次是GaAs。每个硅片上有上百个单块电路。早期集成电路的集成度不高：每芯片含十到几十个晶体管，称为小规模集成电路(SSI)。1965年发展到每芯片含约100个晶体管的中规模集成电路(MSI)。到70年代发展到每个芯片含 10^4 个晶体管的大规模集成电路(LSI)。1980年制出每个芯片含 10^5 个晶体管/芯片的超大规模集成电路(VLSI)。

与低功率器件平行发展的还有大功率器件

化合物半导体器件的发展虽不及硅器件成熟，但是在某些领域：如微波和光电器件，远比硅器件优越。而且已得到工业上的应用。

5.1. p-n结二极管[5.1,5.2]

5.1.1. 结型二极管[5.1~5.3]

开关二极管、整流器，稳压二极管和变容二极管等都属于结型二极管。

整流器　整流器应当具有尽可能接近理想二极管的 I-V 特性。反向电流应当尽量小，反向击穿电压应当高（按使用要求），正向电阻应当小。带隙大小是选择半导体材料的首要因素。E_g 大则反向饱和电流小，电子-空穴对的热激发小，二极管可以在较高温度下工作。所以大功率整流器只用硅制造。因为硅比锗的 E_g 大，而且具有工艺上的优点。

开关二极管　这种器件能迅速地从导通态变到非导通态，又能迅速地变回导通态。快速开关要求载流子寿命低或存储电荷少，或者二者皆具备。通常加入复合中心来减少载流子寿命，例如硅中掺金。

窄基区二极管是提高开关速度的另一办法。例如减小 p$^+$-n 二极管 n 区宽，使其小于空穴扩散长 L_p。这样，大部分注入载流子通过 n 区到达电极，正向导通的存储电荷很少。当施加反向电压时，在很短时间内就能消除存储电荷。

稳压二级管　控制掺杂浓度，可以使二极管反向击穿（雪崩击穿）由1V以下到数百伏的范围变化，击穿后电流基本上与电压无关。这样可以用于输出稳定电压。

变容二极管是利用p-n结电容随外加电压而变化的特性，代替可变平板电容器作接受机的调谐器。还可以用作谐波发生器，微波频率倍增器等。

5.1.2. 隧道二极管

在重掺半导体中，杂质原子靠近，结果形成杂质能带，在n型半导体中，如果导带电子浓度超过有效态密度 N_c，则费米能级进入导带内，这种材料称为简并n型，而简并p型材料的费米能级在价带内。

如果p-n结两侧都是重掺的简并半导体。则在n区的 E_C 与 E_F 之间的量子态绝大部分为电子占据。而在p区的 E_V 与 E_F 之间的量子态绝大部分未被电子占据。这种二极管称为隧道二极管（图5.1）。

零偏压情况下而且热平衡时，p-n结二侧费米能级 E_{Fn} 与 E_{FP} 相等，但由于 E_{FP} 以下没有空量子态，所以隧道电流为零（图5.1a）。当施加一小正向电压 V_F 时，n区 E_{FP} 相对 E_{FP} 升高 qV_F，于是 E_{Fn} 以下的电子正好处在p区 E_{FP} 以上空量子态的对面，于是可以穿过隧道进入p区，产生了隧道电流（图5.1b），电压升高，穿过隧道进入p区的电子数增加，即电流上升。但是进一步增大电压，结两侧相同能量的量子态减少，即n区导带中可以穿过隧道的电子数及p区价带中可能接受电子的空量子态均减少。于是电流减小，出现负阻现象。当 V_F 增大使n区导带底和p区价带顶一样高时，电流最小。再升高 V_F，脱离负阻区，电流又上升。这时的特性与一般二极管类似：正向电流主要是扩散电流。（图5.1c和图5.2）。在正向隧道区主要是隧道电流，扩散电流很小。

当加一小反偏时，n区 E_{Fn} 相对p区 E_{FP} 下降，p区价带中 E_{FP} 以下的电子可以穿过隧道到n区 E_{Fn} 以上的空量子态，产生电流。反偏压愈大则电流愈大（图5.1d）。隧道二极管的特性呈“N”形（图5.2）。

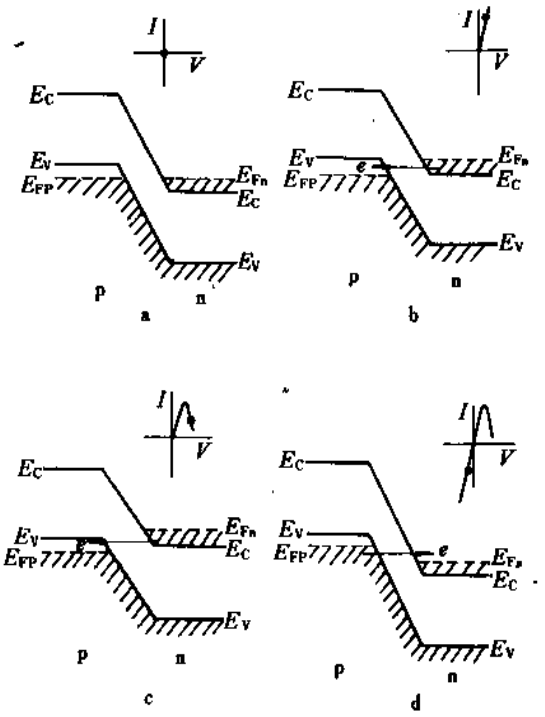


图 5.1 隧道二极管能带示意图与 *I-V* 特性
a—零偏压；b—小正向电压；c—大正向电压；d—小反偏压

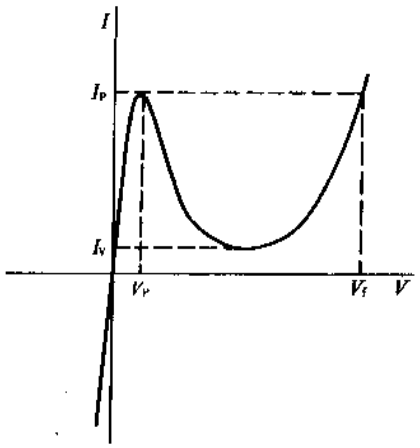


图 5.2 隧道二极管特性

隧道二极管没有扩散和漂移引起的时间延迟。所以可用于高速电路，用于开关、振荡、放大等。

5.1.3. 光电二极管

光电二极管指能将光吸收的单结器件。

当用能量 $h\nu > E_g$ 的光子照射 p-n 结，则除热激发产生电子-空穴对（EHP）外，还有光激发的电子-空穴对（EHP）。设每秒产生 EHP 的数目为 g_{op}，n 区和 p 区的少子扩散长分别为 L_p 和 L_n，p-n 结的截面积为 A。则光照下的二极管方程为：

$$I = qA\left(\frac{L_p}{\tau_p}P_n + \frac{L_n}{\tau_n}n_P\right)(e^{qV/kT}-1) - qAg_{op}(L_p+L_n) \tag{5.1}$$

式中 τ_n——电子的寿命；

τ_p——空穴的寿命。

由（5.1）式可看出，第一项是通常二极管电流，第二项是光激发电流 $I_{op}=qAg_{op}(L_p+L_n)$。

二极管短路时 $V=0$，（5.1）式中第一项为零，短路电流等于

$$I = I_{op} \tag{5.2}$$

二极管开路时，$I=0$，这时电压为开路电压并等于：

$$V_{oc} = \frac{KT}{q}\ln\left[\frac{L_p+L_n}{(L_p/\tau_p)\ P_n + (L_n/\tau_n)\ n_p \cdot g_{op}} + 1\right] \tag{5.3}$$

在光照时结上出现正向电压称为光生伏特效应。

光电二极管包括光伏电池和光电探测器。

5.1.3.1. 太阳能电池 光照下的 p-n 结可以为外电路提供能量，所以可以将太阳能转变为电能。其作用如图 5.3 所示。光电池工作 *I-V* 特性在第 4 象限。在一定光照下，V_{oc} 和 I_{op} 越大越好。作为太阳电池、要求外电路获得最大电功率，就要求得到图 5.3b 中最大的矩形面积。最大输出功率 $P=I_mV_m$。

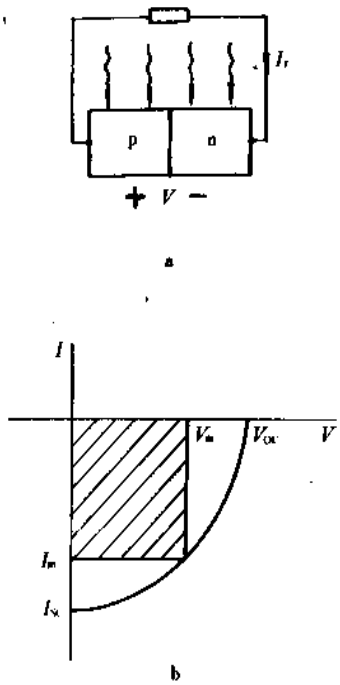


图 5.3 光生伏特效应
a—示意图；b—*I-V* 特性

硅太阳能电池的 V_{oc}小于 1V，I_{sc}的典型值为 10～100mA/cm²。单个器件的功率有限，所以做成阵列提供相当大的功率，例如人造卫星上用的太阳能电池组。

在大气层上、空气质量约为零（AM0），太阳能密度为 1350W/m²，在海平面直射阳光下，（AM1）太阳能密度为 930W/m²。

同质结晶态硅太阳能理论转换效率为 22%[5.3]。实际可达约 15%（AM0，20℃）或 18～19%（AM1）[5.4]。在 AM0 条件下，32%的太阳能损失是由于有许多能量大于 E_g（=1.1eV）的光子，每个能量大于 1.1eV 的光子只能产生一对 EHP，多余的能量变为热能而损失。24%的损失是由于日光中能量小于 E_g 的光子不能产生 EHP。材料的 E_g 在 1.0～1.6eV 之间有最大转换能量。

实际太阳能电池的转换效率受下列因素影响：串联电阻，杂质分布，少子寿命及表面反射。为了减少扩散层串联电阻，扩散层引线多采用密栅线图形。表面有防反射和减少表面复合的涂层。

GaAs、CdTe、InP 等较宽能隙的同质 p-n 结的光电转换效率理论上可达约 26%[5.5,5.6]（图 5.4）。更宽带隙的 CdS 的太阳能转换效率比硅还低，原因是阳光中能量足以在 CdS 中激发 EHP 的光子数较少。

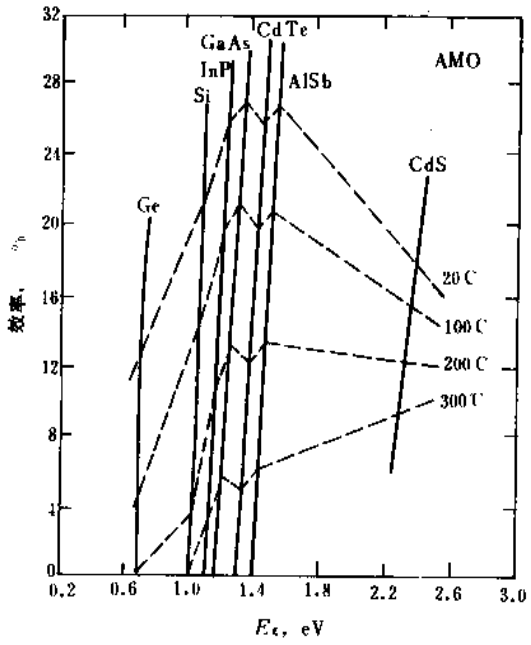
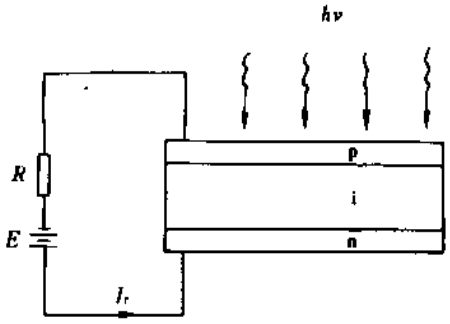


图 5.4　各种带隙材料的最大转换效率（AM0）

为了提高转换效率，还设计了各种结构的电池。例如在 GaAs p-n 结顶上还有一层 p 型 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 层，这一薄 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 层透过阳光。同时与 GaAs 晶格匹配，减少界面断键数目，从而减少载流子在表面复合，效率可达 21～22%[5.7]。

为了降低成本、还有多晶硅太阳能电池，非晶硅薄膜电池，以及 Cu_xS/CdS，$Cu_xS/Cd_{1-x}Zn_xS$，GaAs，$CuInSe_2/CdS$，InP，CdTe，Zn_3P_2 和 $CuInSe_2$ 等薄膜电池。其中，GaAs 多晶薄膜太阳能电池，膜厚 1～2μm 效率达 15%（AM1）[5.8]。

5.1.3.2.　光探测器　光电二极管在其 *I-V* 特性的第三象限工作时，电流基本上与电压无关，而与光激发速率 g_{op}成正比。这种器件被称为光电探测器，它可测量照度或将光信号转变为电信号（图 5.5）。



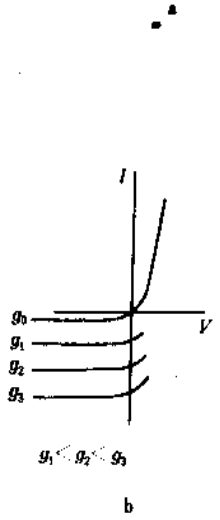


图 5.5　a—pin 光探测器示意图；
b—光电二极管 *I-V* 特性，
光探测器在第三象限工作

图 5.5a 是 pin 型光探测器的示意图。(i 指高阻) i 层用外延法生长，然后在 i 层上扩散形成 p 区、加反偏时、i 区几乎承受全部电压。有了 i 层可以方便地控制耗尽区，耗尽区产生的载流子如果寿命足够长，则大部分为 n 区和 p 区收集。

光探测器材料的 E_g 要与被探测的光子能量相匹配。如果入射光能量 $h\nu<E_g$ 则不能吸收。如果 $h\nu\gg E_g$，则吸收主要在表面薄层；由于表面的复合，灵敏度也会降低。与带隙接近，光响应好的称本征型探测器。如果入射光激发的是杂质能级上的电子，则称为非本征光探测器对长波敏感。

不同带隙宽的材料对不同波长敏感。此外还可调节混晶半导体的成分来调节探测器的波长。例如改变 HgCdTe 的组成，可以使带隙变化范围由 1.6eV (CdTe) 至约 0eV (HgTe)。

探测器还可以检验高能粒子（电子，质子等）。例如一个 1MeV 电子在 Si 中可产生 0.3×10^6EHP（还有热和其它损失）。反偏的 pin 二极管可测量粒子能量和通量。

如果被测光信号很弱，则可工作在雪崩区，由于雪崩倍增，每一光生载流子将引起较大电流变化。

5.1.4. 发光二极管[5.9,5.10]

当 p-n 结施加正偏压时，电子和空穴分别注入 p 区和 n 区（见 2.4.）。这些少子处于热力学非平衡态，并将复合而达平衡。如果复合时辐射光子，而且器件结构容许相当多的光向外发射则称为发光二极管。发光二极管用于各种显示和光通讯。

图 5.6 表示各种电子-空穴复合过程。*A* 表示带间辐射复合。直接带隙半导体的导带与价带极值都在 *K* 空间原点（图 2.3）。带间辐射复合过程只涉及一对电子空穴和一个光子（能量约为 E_g）。辐射效率高，因此直接带材料是常用的发光材料。

间接带隙半导体的导带和价带极值对应不同波矢 K（图 2.3）。由于动量守恒，带间跃迁必须有声子（晶格振动量子）参加，因此跃迁几率很小，发光微弱。

除带间复合外，通过隙态的复合也可能发射光子（图 5.6*B*～*E*）。*B*，*C* 是有受主能级和施主能级参加的复合，光子能量峰值为 $h\nu=E_g-E_i+\frac{1}{2}KT$，式中 E_i 是施主或受主的电离能。这些过程在激光器中很重要。*D* 是施主态上电子与邻近受主态上空穴的复合。要求二者距离近，使其波函数能相互作用。一般浓度要大于 $10^{16}cm^{-3}$。在低温时，施主和受主的电离速低于复合速时，这过程较有效。*E* 代表激子复合。所谓激子是靠库伦作用而束缚在一起的电子-空穴对。自由激子复合时释放光子能量为 $h\nu=E_g-E_{exc}\pm nE_{ph}$，式中 E_{exc} 是自由激子的离解能，约等于几 meV。n 为发射或吸收的声子数，E_{ph} 为声子能量。自由激子可以束缚在一局域化中心上成为束缚激子，这时激子的动能为零，其复合不须声子参加，释放光子能量为 $h\nu=E_g-E_{exc}-E_b$，式中 E_b 为激子的束缚能，约为 1meV。激子复合对间接带隙半导体，如 GaP 的发光很重要。如 GaP 中的杂质氮可以俘获一个电子，以后靠库伦作用吸引一个空穴形成束缚激子，激子复合时辐射光子能量比带隙小几个 meV。亦即发绿光。*F*，*G* 表示俄歇复合，复合时能量传递给另一个电子或空穴。俄歇复合在直接带隙和间接带隙半导体中均能发生，是一种非辐射复合。导带电子与受主能级上的空穴或施主能级上电子与价带空穴同样也可发生俄歇复合。复合几率正比于 n^2p（F 过程）或 np^2（G 过程）。*H* 表示间接带隙半导体（如 Si）中电子空穴通过深中心（杂质或缺陷）的复合，主要是非辐射性的，能量以声子形式释放。

Ⅲ-Ⅴ族化合物，如 GaAs，GaAlAs，InP，GaInAsP 等是常用的光电材料，根据 E_g 大小可以选择波长。Ⅱ-Ⅵ族化合物中的缺陷存在，往往使一些化合物只能得到一种导电类型：如 CdS 和 CdSe 只能做成 n 型。这样就不能制造 p-n 结。

发光二极管的光输出可以由通过二极管的电流调制。输出的光信号由光敏二极管接受后可变为电信号输出。这些可以实现光通讯。光波在空气中传播时衰减，而光纤对一定波长的光衰减很小，可以用作光波导。

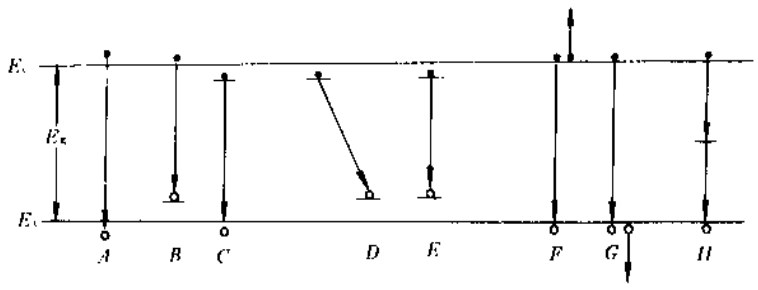


图 5.6 *A*—带间复合；*B*—电子与受主上空穴复合；*C*—空穴与施主上电子复合；*D*—施主上电子与受主上空穴复合；*E*—激子复合；*F*、*G*—俄歇复合；*H*—通过深中心的非辐射复合

高亮度的发光二极管采取异质结构（图 5.7）。例如 n-GaAlAs/p-GaAs/p-GaAlAs 双异质结结构。加正向偏压时，电子注入窄带隙 p 区。由于右边有一个异质结，它对

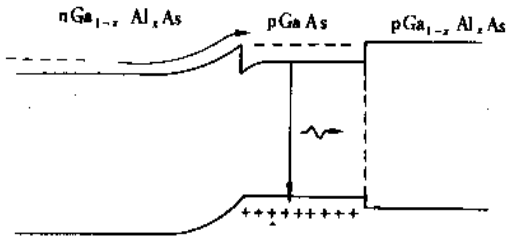


图 5.7　加正偏压的双异质结发光二极管能带示意图

注入电子是一扩散势垒。左边的异质结则限制空穴往 n 区注入。这样，注入载流子限制在中间窄带隙 p-GaAs（或 p-GaAlAs）区。如果该区宽度小于扩散长度，则可得浓度高而又均匀的注入载流子。量子效率得以提高。光通过宽带隙材料而射出，减少了吸收损失。其结构示于图 5.8[5.11]，窄带隙区用 p-$Ga_{1-x}Al_xAs$（$x<0.1$），光由此区发射而出通过 n-$Ga_{1-x}Al_xAs$（$x=0.3$），再由光纤传出。

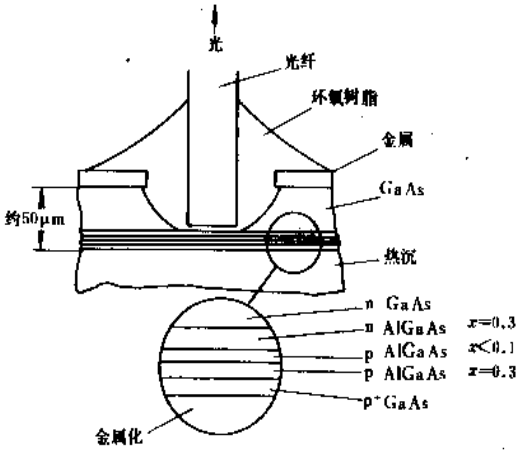


图 5.8　双异质结发光二极管
x 表示 $Al_xGa_{1-x}As$ 中 Al 的组分

实用的发光二极管材料列于表 5.1。

表 5.1　实用的发光二极管和注入式激光器材料

材料	发光二极管主要波长,nm	说明
GaP	570	p 区掺 N
	553	p 区掺 Zn
	690	p 区掺 Zn-O
GaAs	900	p 区掺 Zn
	930～970	掺 Si（n 和 p 区）
$GaAs_{1-y}P_y$	560～900	可掺 N
$Ga_{1-x}Al_xAs$①	650～900	用于发光二极管和激光器
$Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$	910～1700	发光二极管
	1200～1700	激光器与发光二极管
		使用与 InP 晶格匹配的组分

①$x\lesssim 0.8$ 的组分在空气和潮湿中稳定。

5.2.　半导体激光器

激光是“辐射受激发射光量子放大”的简称（Laser）。激光是高亮度，方向性好的单色相干光。半导体激光器具有体积小（长约 0.1mm）容易调制的特点。激光器的发射是受激发射。

发光二极管的辐射过程是随机的，称为自发发射。其发射光子能量分布的半高宽约为数百埃。相位和传播方向各不相同。而受激发射光的单色性好，相位和偏振态均与入射光相同，所以是相干光。

5.2.1.　原　理

用电注入方法，使 p-n 结二侧分别注入电子和空穴。非平衡少子的复合可以由一个能量为 $h\nu_{12}$ 的入射光子激发（图 5.9）。这种复合所发出的光子能量也是 $h\nu_{12}$，这

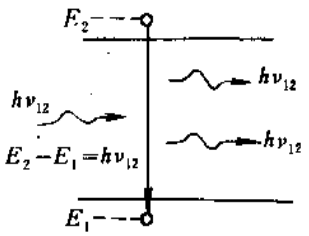


图 5.9　受激发射

被称为受激发射。但同时还存在光的吸收，且二者跃迁几率相同。如果处于激发态的原子数多于处于基态的原子数、则受激辐射将超过吸收。即发射的光子数大于入射光子数。这种现象称为光量子放大。激发态原子数大于基态原子数的情况称为“分布反转”或“粒子数反转”。

图 5.10 是基本的 p-n 结激光器示意图。是由同种材料（GaAs）做成，称为同质结激光器。为实现分布反转，

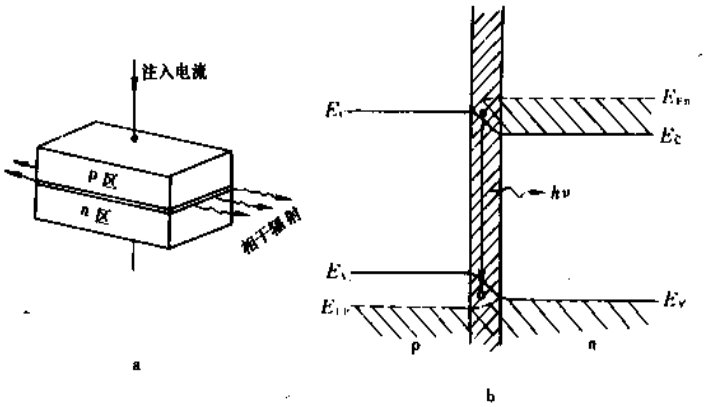


图 5.10 结型激光器
a—结构图；b—正向偏压下的能带图

两边都进行重掺杂。当加正向偏压时，p-n 结势垒降低，n 区向 p 区注入电子，p 区向 n 区注入空穴。因为是重掺材料，势垒很高，即使正偏压大到 $qV \geqslant V_B$ 也不足以消除势垒。由于带间跃迁最小能量是 E_g，由图 5.10b 可以看出：当正偏压足够大，在结附近宽度约 1μm 区域内有 $E_{Fn}-E_{FP}>E_g$，这就是分布反转条件[5.12,5.13]。在这一区，导带电子和价带空穴浓度都很高，称为“激活区”。

激活区内电子-空穴自发地复合，引起自发辐射，其位相和方位各不相同。但其中有少数光子沿 p-n 结平面传播，引起受激辐射，产生更多能量相同的光子，并趋于优势。虽然此时单色性好，强度大，但还不是相干光，要达到强度更高的单色相干光，还必须有下述二条件：

(1) 共振腔 p-n 结激光器中，用解理方法形成垂直于结面的两个平行面，构成法布里-珀罗共振腔。腔内光波来回反射。设腔长为 l，材料折射率为 n，λ/n 是光在半导体内的波长，则当：

$$m\left(\frac{\lambda}{2n}\right)=l \quad (m=\text{整数}) \text{ 时}$$

形成驻波，不符合此条件的波逐渐耗损。

(2) 阈值电流密度 辐射在共振腔内振荡时有能量损耗。另一方面，在注入正向电流作用下，辐射又得到增强，即得到增益。当电流加大到增益与损耗相等时，开始出现激光。这时的电流密度称为阈值电流密度 I_{th} 单位为 A/cm²。它是十分重要的参数。对室温下的 GaAs，I_{th} 等于

$$I_{th}=4.5\times10^3\frac{d}{\eta}+\frac{20d}{\eta\Gamma}\left[\alpha_i+\frac{1}{l}\ln\frac{1}{R}\right]+I_l \quad (5.4)$$

式中 d——激活区宽；

η——量子效率；

Γ——限制因子，即激活区内光强占总辐射的分数；

α_i——单位长的光吸收和其它散射损失；

l——腔长；

R——反射系数；

I_l——漏电流（激活区之外的复合）。

降低 I_{th} 的主要途径是减少耗损，包括减少材料缺陷，改进反射面，使结面平整等。室温下同质结 GaAs 激光器（$l\approx300\mu m$）$I_{th}>5\times10^4 A/cm^2$。而双异质结 GaAs/GaAlAs 激光器 $I_{th}\approx1\pm0.5kA/cm^2$（室温）。

5.2.2. 激光材料和器件

表 5.1 列出一些实用的注入式激光器材料。所有的激光半导体都具有直接带隙。GaAs 与 GaAlAs 适于光纤通讯，由于二者晶格常数十分接近，可用外延方法生长异质结。InP/InGaAsP 也适于光纤通讯。不同的应用要求不同的波长。例如监测污染是 GaAs 与 GaAlAs 做不到的。PbSnTe 激光器的波长由 7μm 到 30μm 则适于这方面应用。三元或四元半导体材料的组成变化引起激光波长的变化。但同时应考虑晶格常数的变化，使外延层和衬底的晶格能匹配。

有些 Ⅱ-Ⅵ族材料虽然发光效率高，但不适于做 p-n 结。为了克服这困难，可以使用光泵源。

早期激光器用同质 p-n 结：如 n-GaAs/p-GaAs。其阈值电流密度高，只能在短脉冲下工作。室温下只能工作很短周期。双异质结构可以在室温下连续工作[5.14]。

如图 5.11 中的 GaAs/GaAlAs 双异质结构中注入载流子限制在中间薄 p-GaAs 层中，因为 GaAs 的带隙窄（1.4eV），而 GaAlAs 的带隙宽（E_g 依 Al 组分而变，一般约 2eV）。所以注入电子被限制在 p-GaAs 层中。由于电子

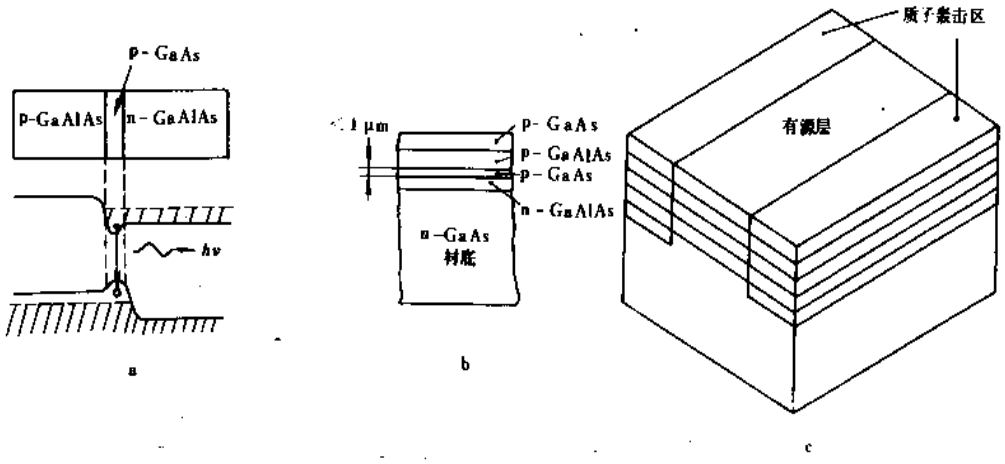


图 5.11　GaAs/GaAlAs 双异质结激光器
a—正偏压下能带图；b—结构图；c—质子轰击条形结构

注入效率远比空穴高。激光作用主要在 p 侧。此外，由于 GaAlAs 的折射率较 GaAs 的折射率低，限制光进入 GaAlAs 区。结果双异质结构的激光器具有低阈电流密度。

图 5.11c 结构中，用质子轰击两侧区域的 GaAs 与 GaAlAs 使之变成半绝缘体，注入电流被限制在沿激光方向的窄条形区，这样可以减少器件的工作电流。质子轰击条形结构 InP/InGaAsP 激光器，辐射波长为 1.3μm。但这种光源还不是单一频率。为了获得单一频率，可以将二个法布里-珀罗共振腔耦合形成双腔共振器。称为解理-耦合-共振腔激光器（c^3 激光器）[5.15]。

另一种器件称为分布反馈激光器[5.16]，使用光栅实现布拉格反射代替镜面反射。其温度系数（约 0.05nm/℃）比法布里-珀罗激光器（约 0.3nm/℃）要小。分布反馈激光器可以在一片子上用光波导集成。

5.3.　双极晶体管[5.1,5.3,5.17]

1947 年发明的双极晶体管是最重要的半导体器件之一。最早的晶体管是点接触的锗管。现代主要是硅管，而点接触则用p-n结代替，形成p-n-p或n-p-n结构。p-n 结的最主要特点有二方面：一是加正偏压时注入少子，二是耗尽区宽随反偏压而变化。双极晶体管利用前一特点，而结型场效应晶体管则利用后一特点。双极晶体管工作时电子和空穴的作用都很重要。场效应晶体管是多子器件，称为单极晶体管。

5.3.1.　原　理

以 p^+-n-p 晶体管为例（图 5.12）来说明晶体管的作用（n^+-p-n 晶体管作用类似）。

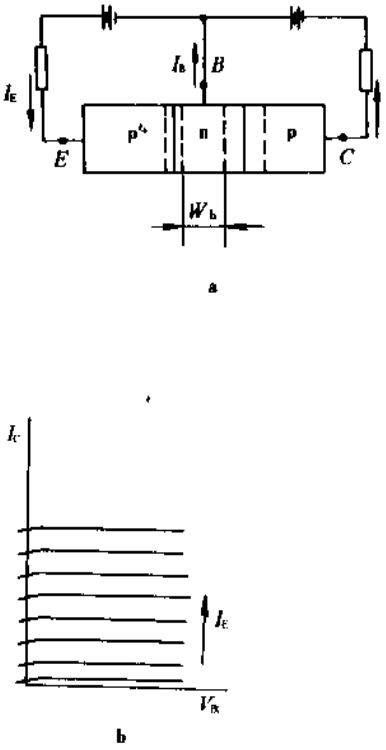


图 5.12　工作于放大状态的晶体管
a—示意图；b—*I-V* 特性

p^+区，n 区和 p 区分别称为发射极 E，基极 B 和集电极 C。晶体管工作于放大状态时，发射结（EB 结）施以正偏压，集电结（CB 结）是反向偏置。如果基区的宽度足够薄，且其中性部分宽 $W \ll L_p$。L_p 是空穴扩散长。注

入到n区的空穴在复合前扩散到n-p结耗尽区的几率很大，一旦到达，就被电场扫入集电极。p-n-p晶体管的发射极电流 I_E 应当基本由空穴流构成，I_E 应接近 I_C（集电极电流）。基极电流 I_B 由以下三过程控制：

(1) 注入的空穴有少部分与电子复合。消耗的电子通过基极电流补充。

(2) 电子由n区注入发射区，这些电子也由 I_B 补充。发射区重掺杂，这部分电流可降低。

(3) 由于热激发，有一些电子被反偏的集电结扫入基区，为基区提供电子，减小 I_B。

通常起决定性作用的是第1种过程。好的晶体管 I_B 应比 I_E 小得多（百分之几）。很小的 I_B 可以控制 I_E，所以晶体管有放大作用。

忽略各种二极效应，考虑直流和交流的总和，晶体管的三个端电流为 i_E，i_B 和 i_C。i_C 正比于发射极电流的空穴组分 i_{Ep}：

$$i_C = Bi_{Ep} \tag{5.5}$$

式中　B——基极输运系数。

发射极电流由空穴组分 i_{Ep} 和电子组分 i_{En} 构成

$$i_E = i_{Ep} + i_{En} \tag{5.6}$$

由 (5.5) 和 (5.6) 可得到：

$$i_C/i_E = Bi_{Ep}/(i_{Ep}+i_{En}) = By \equiv \alpha \tag{5.7}$$

式中　y——$i_{Ep}/(i_{Ep}+i_{En})$，称为发射极注入效率；

α——电流传输比。

好晶体管的 B，y 都接近1。B 是未复合而到达集电极的注入空穴分数，则 $1-B$ 表示在基区复合的注入空穴分数，则

$$i_B = i_{En} + (1-B)\, i_{Ep} \tag{5.8}$$

由 (5.5) 至 (5.8) 可得：

$$i_C/i_B = \alpha/(1-\alpha) \equiv \beta \tag{5.9}$$

β 是基极-集电极电流放大系数，因为 α 接近1，所以 β 可以相当大。

空穴自发射极到集电极的平均渡越时间为 τ_t。因为 $W \ll L_p$，所以 $\tau_t \ll \tau_p$（τ_p 为空穴寿命），W 与 τ_t 的关系为：$W = \sqrt{2D_p\tau_t}$。空穴在基区的复合几率是 τ_t/τ_p，所以

$$\beta = \frac{i_C}{i_B} = \frac{\tau_p}{\tau_t} = \frac{2D_p\tau_p}{W^2} = \frac{2L_p^2}{W} \tag{5.10}$$

图5.12的连线方式称为共基极电路。图5.13则称为共发射极电路。发射结的正向压降很小，从发射极到集电极的压降几乎全部集中在集电结。忽略 V_{BE}。按图5.13：$I_B = 5V/50k\Omega = 0.1mA$，如果 $\tau_p = 10\mu s$，$\tau_t = 0.1\mu s$ 则 $\beta = 100$，$I_C = 100 \times 0.1 = 10mA$。如果有一交流电 i_b 叠加在直流成分 I_B 之上，则集电极电流中出现交流组分，且 $i_c = \beta i_b$，电流得到放大。通常，在模拟或线性电路中晶体管工作于放大状态。

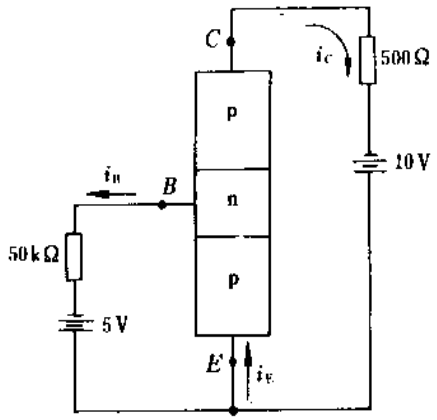


图 5.13　共发射极电路

在数字电路中晶体管作用是一开关。这时发射极-基极间电压突然由负值变为正值。则晶体管由关断状态变为导通状态。关断时 i_C 很小。导通时晶体管基本上是短路，V_{CE} 很小。

5.3.2. 制　造

大多数晶体管以硅为基础材料，用选择扩散和氧化掩蔽工艺。由于电子迁移率比空穴迁移率高，所以一般是n-p-n型。其制造步骤如图5-14所示。

首先将n型硅片进行磨片，抛光和化学清洁处理。处理后的清洁硅片放入氧化炉进行氧化，然而用光刻方法开基区扩散的窗口，经硼扩散后窗口下薄层形成p型。再氧化后又一次光刻磷扩散窗口，然后扩散磷，形成 n^+ 发射区。每次扩散都要控制好浓度和深度。可用离子注入代替扩散。n^+ 区和p区上再光刻出引线孔，并蒸发铝（金属化）。再经过一次光刻（反刻），去掉不需要的铝成为引线。一块硅片上可制造上千支晶体管。经过划片、分割为单个管芯。背面集电区进行合金化、焊接在管座上。发射极和基极引线用Al丝或Au丝，用超声方法焊接。最后用金属管壳或塑料密封。

为了减小串联电阻，使用 n^+ 衬底上生长n型外延层作集电区。

晶体管品种繁多，功率有小、中、大。频率也有高、低。高频率段可延伸至微波波段。此外还有低噪声管，光敏晶体管等等。

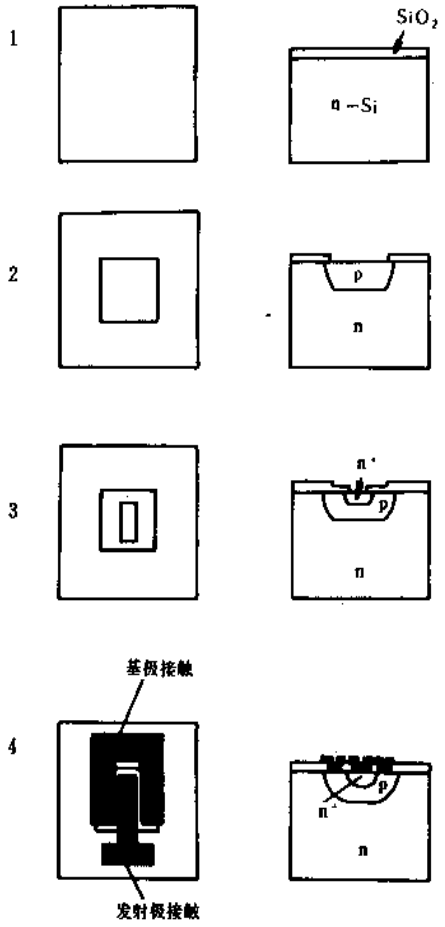


图 5.14　n-p-n 晶体管制造步骤
1—氧化；2—开窗口扩硼；3—再氧化
开窗口扩磷；4—再氧化开窗口金属化反刻

5.4.　场效应晶体管[5.3,5.17]

场效应晶体管（FET）是单极器件，而且是用电压控制。双极晶体管则由电流控制。

FET 有几种类型。结型 FET（JFET）利用栅压的变化，使反偏的 p-n 结耗尽区宽度改变。金属-半导体 FET（MESFET）和 JFET 类似，但是用肖特基势垒来代替 p-n 结。如果将金属栅极和半导体之间用一薄绝缘层隔开，则形成金属-绝缘体-半导体 FET（MISFET）。最常见的绝缘体是氧化物，这种器件称为 MOSFET。

各种 FET 均以高输入阻抗为特征。因为控制电压加在反向 p-n 结或肖特基结或有一层绝缘体。

MOSFET 功耗低，比用相同设计规则的双极晶体管占用空间小，是超大规模集成电路最重要器件。

5.4.1.　结型场效应晶体管（JFET）

在 1952 年对 JFET 进行了分析[5.18]。其结构如图 5.15 所示。电流 I_D 流经两个 p^+ 区之间的 n 区。在 p^+ 区与 n 型沟道之间加一反偏压、耗尽区伸入 n 型区。由反

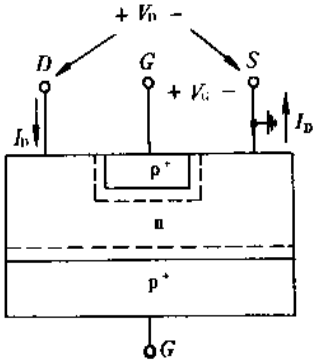


图 5.15　JFET 剖面图

偏压的大小控制沟道的有效宽，从而控制沟道的电阻。对图 5.15 n 沟器件，电子流入端称为“源”，流出端称为“漏”。p^+ 区称为“栅”。如果是 p 型沟道，则空穴由“源”流向“漏”与电流方向一致。n^+ 区称为“栅”。栅区是重掺杂，电阻率低，所以电位均匀。沟道区的电阻高，所以电位是不均匀的。即漏端电压最高为 V_D，源端最低为零（图 5.16）。

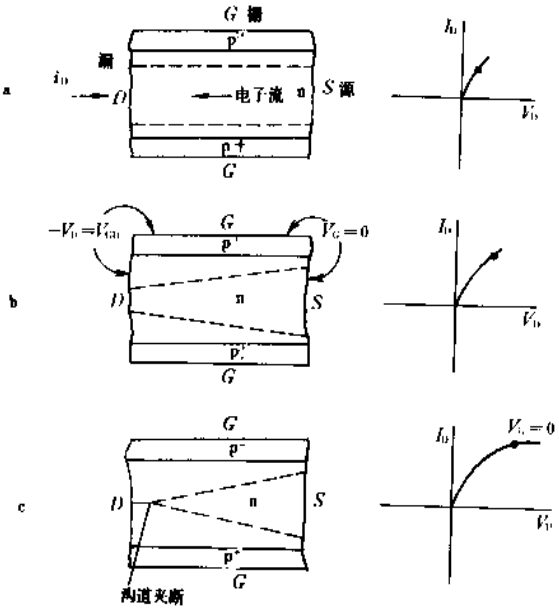


图 5.16　$V_G=0$ 时，JFET 的耗尽区
a—线性区；b—接近夹断；c—夹断后

图 5.16 是栅压 $V_G=0$ 时，不同 V_D 下的耗尽区变化。(a) 是 $V_G=0$，及 V_D 小时，I_D 与 V_D 有线性关系；随 V_D 上

升，在漏端 $V_G=-V_D$ 耗尽区最厚，而源端，$V_G=0$，耗尽区薄。(b) 是 V_D 加大至快使上下耗尽区相会合。(c) 是 V_D 加大，使沟道夹断后进入电流饱和。即 V_D 再增加，I_D 增加很少。夹断区的性质很复杂，饱和电流的限制因素是电子速度的饱和。

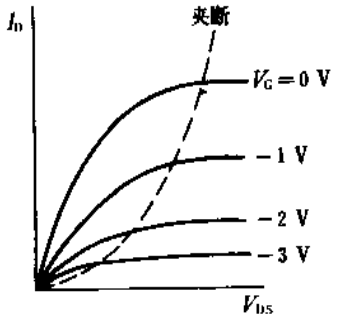


图 5.17 JFET 的电流-电压特性

JFET 的负栅压的作用是增加沟道电阻，在较低电流下即可夹断（图 5.17）。夹断电压 V_p 等于：

$$V_p=\frac{qa^2N_D}{2\varepsilon} \tag{5.11}$$

式中 a——沟道的半宽；

N_D——施主浓度；

ε——介电常数。

电流 I_D 的表达式是：

$$I_D=G_0V_p\left[\frac{V_D}{V_p}+\frac{2}{3}\left(-\frac{V_G}{V_p}\right)^{\frac{3}{2}}-\frac{2}{3}\left(\frac{V_D-V_G}{V_p}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \tag{5.12}$$

式中 $G_0=\frac{2aZ}{\rho L}$；

Z——沟道宽；

L——沟道长；

ρ——沟道电阻率。

JFET 饱和区的跨导为：

$$g_m\text{（饱和）}=\frac{\partial I_D\text{（饱和）}}{\partial V_G}=G_0\left[1-\left(-\frac{V_G}{V_p}\right)\right] \tag{5.13}$$

实验得到：I_D（饱和）近似地有平方规律，并等于：

$$I_D\text{（饱和）}\approx I_{DSS}\left(1+\frac{V_G}{V_p}\right)\quad(V_G\text{为负}) \tag{5.14}$$

式中 I_{DSS}——0 时的饱和电流。

式 (5.12) 和 (5.13) 中 G_0 包含的 ρ 是常量，即电子迁移率是恒定值。然而在强场下，电子速度饱和，ρ 为常量的假定不再成立了。

JFET 多用外延平面工艺制造（图 5.18）。用 p^+ 单晶衬底生长 n 型外延层。作 p^+ 隔离扩散，扩散区和衬底连通，同时是上下栅的连接。再作上栅区 p^+ 扩散。然后扩散 n^+ 源漏区。刻引线孔，蒸发 Al 并光刻引线。划片后就得到 n 沟 JFET 管芯。

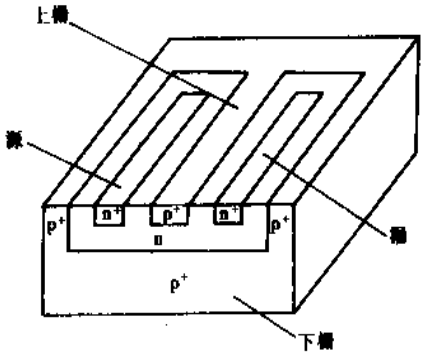


图 5.18 外延平面型 JFET

5.4.2. 金属-半导体场效应晶体管

金属-半导体 FET (MESFET) 用反向偏置的肖特基整流接触代替 p-n 结。其作用和 JFET 相同。用于高速数字电路或微波电路。由于 GaAs 或 InP 的迁移率和载流子饱和速度比硅高，所以用来制造 MESFET。图 5.19 表示简单的 GaAs MESFET。衬底是半绝缘 GaAs，外延 n 型 GaAs 作沟道区。用 Au-Ge 合金作源漏的欧姆接触。用铝作肖特基势垒，用腐蚀方法将各器件之间用沟槽隔离开（槽探入衬底）。

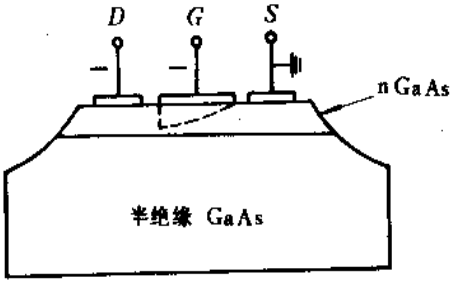


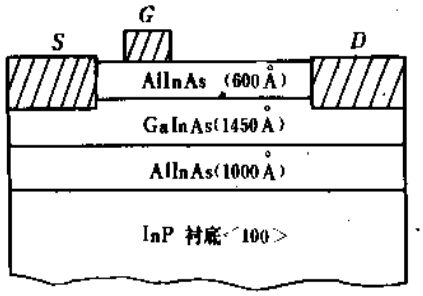
图 5.19 MESFET 结构

在栅极 G 上加反偏压，控制耗尽区宽，其 I-V 特性与 JFET 类似。

GaAs 的电子迁移率高，工作温度高。图 5.19 结构不用扩散，所以尺寸小。约 1μm 的栅长是常用的。这些都

有利于高频工作。

除用外延片外，还可以用离子注入硅或硒等杂质形成n型。然而用离子注入方法形成源漏接触。外延器件的源漏接触也可用离子注入法制造。



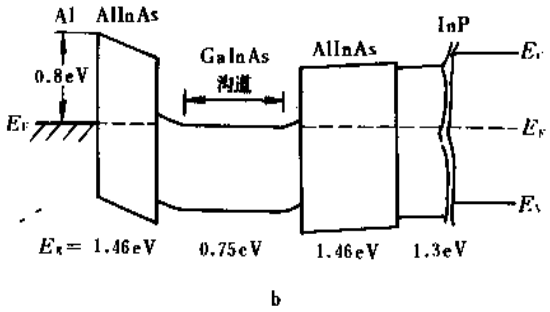


图 5.20　双异质结 MESFET
a—结构图；b—热平衡时能带图；1μm=10Å

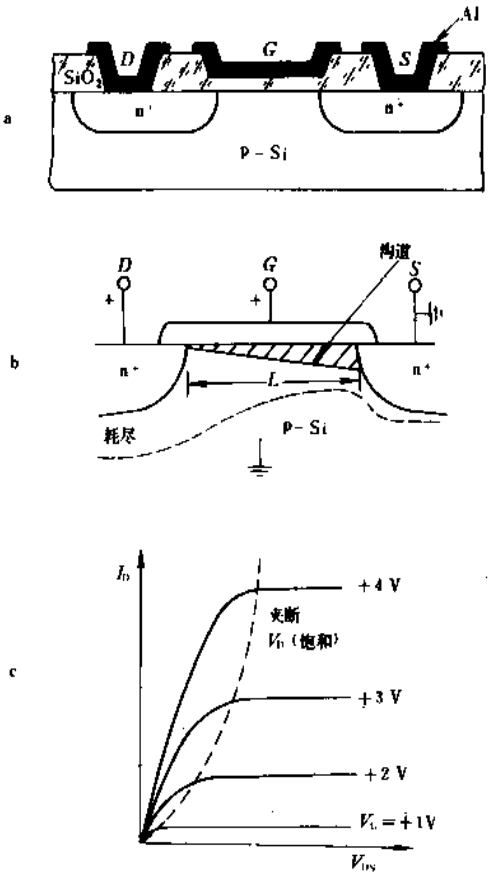


图 5.21　增加型 n 沟 MOSFET
a—器件剖面；b—感生沟道和耗尽区；c—*I-V* 特性

为了提高性能，采取各种异质结 MESFET。图 5.20 是其中一种。GaInAs 的电子迁移率和峰值速度均优于 GaAs。但是它与 Al 之间的肖特基势垒太低，没有整流效应。但是 $Al_{0.48}In_{0.52}As$ 与 Al 栅之间能形成很好的肖特基势垒（0.8V）。器件结构是[5.19]：在半绝缘 InP 衬底上用分子束外延方法生长 100.0nm$Al_{0.48}$ $In_{0.52}$ As＋145.0nm$Ga_{0.47}In_{0.53}As$＋60.0nm$Al_{0.48}In_{0.52}As$。顶上再作 Al 栅。中间的 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ 用作沟道，由于有双异质结，电子限制在 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ 中。可以有更高跨导和工作速度。

5.4.3.　金属-氧化物-半导体场效应晶体管（MOSFET）

MOSFET 是超大规模集成电路最重要的元件。也是重要的功率器件。1960 年制成第一支 MOSFET[5.20]。MOSFET 是靠控制通过半导体表面沟道电流而工作的，所以也称为表面场效应晶体管。其 *I-V* 特性与 JFET 和 MESFET 相似。

5.4.3.1.　基本特性　MOSFET 的沟道可以是 n 型，也可以是 p 型。n 沟器件用 p 型硅制造。用离子注入或扩散形成 n^+ 源和 n^+ 漏。在硅表面和铝栅之间有一薄 SiO_2 层（图 5.21）。在源-衬底-漏之间总有一个反向 p-n 结，如果没有导电 n 沟，源漏间无电流。在栅极上加正电压，则在硅表面感生负电荷，即在表面有可动电子薄层即 n 型沟道。沟道下是耗尽层。电流 I_D 可由 *D* 流到 *S*。V_D 不大时，I_D 与 V_D 有线性关系。当最厚的耗尽区扩展到表面时（图 5.26）出现夹断。以后再加大 V_D，I_D 趋于饱和。

阈值电压 V_T 是 MOSFET 重要参数，是感生沟道的最低栅电压。一些 MOSFET 在零栅压时已经有沟道，要加负偏压才能断开，这种 FET 称为耗尽型。如果在 V_G=0 时是关断的，则称为增强型。

MOSFET 由关态变为开关在数字电路上十分有用。由于栅极是用 SiO_2 绝缘，可以直流输入阻抗非常高。

由于硅的电子迁移率比空穴迁移率高。所以 n 沟

MOS 比 p 沟 MOS 速度快。

V_T 的表达式是：

$$V_T=V_{FB}-\frac{Q_d}{C_i}+\phi_s \tag{5.15}$$

$$V_T=\phi_{ms}-\frac{Q_i}{C_i}-\frac{Q_d}{C_i}+\phi_s \tag{5.16}$$

式中 V_{FB}—— 平带电压；

ϕ_{ms}—— 金属-半导体功函势差；

Q_i—— 介面有效正电荷，包括氧化物电荷和表面态电荷 Q_{ss}；

C_i——单位面积 SiO_2 电容$=\varepsilon_i/d$；

Q_d——强反型时单位面积耗尽区正电荷$=-qN_AW_m$；

W_m——耗尽区宽最大值；

ϕ_s——表面势$=2\phi_F$（反型时）。

对于 p 沟 V_T 值总是负。对于 n 沟则轻掺杂时 V_{FB}（<0）使 V_T 为负，重掺杂时 Q_d 项决定 V_T 符号，V_T 为正。

当 $V_G>V_T$ 时，除产生固定电荷 Q_d 外，还产生可动电荷 Q_n，V_G 表达式为：

$$V_G=V_{FB}-\frac{Q_d+Q_n}{C_i}+\phi_s \tag{5.17}$$

电流 I_D 的表达式是：

$$I_D=\mu\frac{Z}{L}C_i\left\{\left(V_G-V_{FB}-2\phi_F-\frac{1}{2}V_D\right)V_D-\frac{2}{3}\frac{\sqrt{2\varepsilon_s qN_D}}{C_i}\left[(V_D+2\phi_F)^{3/2}-(2\phi_F)^{3/2}\right]\right\} \tag{5.18}$$

式中 Z—— 沟宽；

L—— 沟长；

ε_s—— Si 的电容率；

μ—— 表面电子迁移率。

其图形如图 5.21c 所示。

在线性区 $V_D\ll V_G-V_T$ 沟道的电导等于

$$g=\frac{\partial I_D}{\partial V_D}\simeq\frac{Z}{L}\mu C_i\ (V_G-V_T) \tag{5.19}$$

在饱和区 I_D（饱和）基本不变并等于

$$I_D\text{（饱和）}\simeq\frac{H}{2}\frac{Z}{L}C_i\ (V_G-V_T)^2 \tag{5.20}$$

对于 p 沟增强型晶体管，V_D，V_G 和 V_D 皆为负，电流由源流向漏。I-V 特性在第三象限。

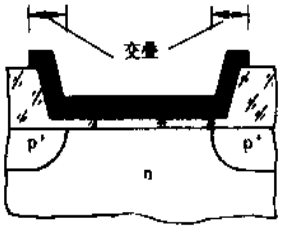
5.4.3.2. 阈值电压的控制 V_T 是重要的参数，例如线路电源电压为 3V，则 V_T 必然要小于 3V。要控制 V_T 就要控制（5.16）式中的各项大小：

ϕ_{ms}依栅材料而定。硅栅比铝栅的 ϕ_{ms}小，通常在 SiO_2 上用 SiH_4 源生长多晶硅作栅，硅栅还能耐高温。

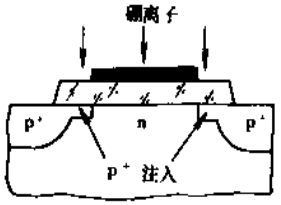
因为 $C_i=\varepsilon_i/d$，所以长薄 SiO_2 可以减小 V_T。

离子注入可以有效控制 V_T。当硼离子通过 p 沟 MOSFET 的薄薄的栅氧化层注入时，硼浓度峰值正好控制在硅表面。受主 B^-抵消耗尽区正电荷的影响，可减小 V_T。对 n 沟器件则可以注硼使 V_T 增加。调节量不大时，用低能量（50～100keV）和低剂量硼离子注入，时间约 10s。

5.4.3.3. 电容效应与自对准晶体管 MOSFET 在高频区工作受各部分电容的限制。如 SiO_2 层电容 C_i，耗尽层电容 C_d，源-衬底结电容，漏-衬底结电容。还有栅与源、漏区覆盖产生的电容。最后一种寄生电容会导致高频时输入和输出间的反馈（图 5.22a）。



a



b

图 5.22 a——一般工艺栅覆盖源漏区；
b—自对准工艺

防止栅极覆盖电容的方法之一是用离子注入法制造“自对准栅”（图 5.22b）。使铝栅短于源漏间距离，以铝栅为掩蔽，注入硼离子，使源区漏区到达栅边缘。本法要求高剂量注入。由于铝的限制，消除辐射损伤退火只能在 500℃以下进行。

另一种方法是用硅栅工艺。在 SiO_2 上长一层多晶硅，光刻出源漏扩散窗口。由于多晶硅能耐高温，所以能进行扩散。栅的边缘限定了源漏扩散区。没有光刻套不准的误差。此外多晶硅保护了栅 SiO_2；多晶硅还可作器件间的连线（图 5.23c）。多晶硅上生长 SiO_2 后还能布一层铝丝。这种多层布线对复杂的集成电路是十分重要的。

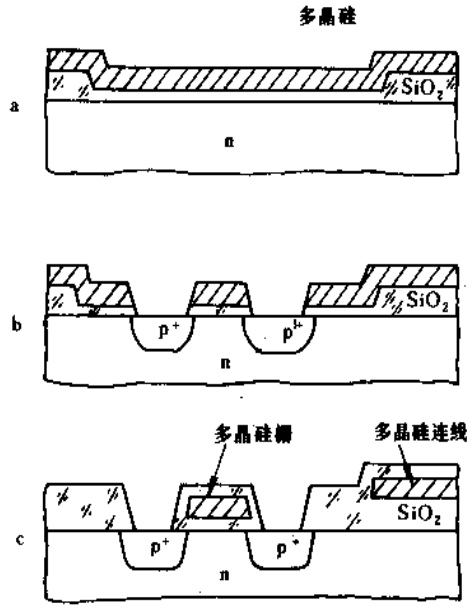


图 5.23　硅栅工艺

a—生长薄二氧化硅，生长多晶硅；b—光刻源漏窗口，扩散；c—光刻多晶硅，生长厚二氧化硅，光刻二氧化硅

5.4.3.4.　微型化　为了提高速度和增加电路的集成度，要缩小器件尺寸。目前工业生产 L 为 1～2μm。进一步缩短则出现“短沟道效应”。即当 L 减小时，漏区、源区周围的耗尽层宽 W_D，W_S 大小与 L 接近。如果 $W_D+W_S=L$ 则二耗尽区会合，栅极失去控制作用。称为“穿通”。这现象是短沟道 MOSFET 主要限制。

其次，L 减少时如果 V_D 不变（例如 5V），则电场增加。当电场达到 10^5V/cm 时，漂移速度不再随电场增加而升高，而是达到饱和值（9×10^6cm/s）。这时跨导和 I_D（饱和）都明显降低。L 减小还有其它副作用。所以减小沟道长时要将沟道效应减至最小。维持长沟道的性能。

一种方法是将所有尺寸和电压都除以 K（$K>1$）。即沟长减为 L/K，电压减小为 V_D/K 和 V_G/K，掺杂增加为 KN_A 等。结果器件变小，除一样参数外，所有参数朝有利方向变化：速度增加，元件密度增加而功率密度不变；但电流密度增加为 K 倍[5.21]。

另一种方法是用关系式：

$$L_{min}\simeq 0.4\,[r_j d\,(W_s+W_d)^2]^{1/3}\equiv 0.4r^{1/3} \quad (5.21)$$

来确定最短沟长。式中 r_j=结深，d=SiO_2 厚。例如要使 0.5μm 沟道 MOSFET 保持长沟道性能，由 (5.21) 得 $r=2$。选择各项参数使 $r\leqslant 2$。例如采取 $r_j=0.2$μm，$d=25.0$nm，$V_D=4.0$V，$V_T=0.7$V 则能满足。

5.5.　集成电路

集成电路是将含有许多晶体管、二极管、电阻和电容的复杂电路做在一块半导体片上或一块绝缘衬底上。集成电路使整机小型化，降低了价格，增加了可靠性。同时响应时间缩短，信号迅速传输。经过下述的集成电路各工序后，每一硅片（直径 100～125mm）可含约 50～1000 芯片，每一芯片（边长 1～10mm）包含 $10\sim10^6$ 个元件。例如 1M 动态随机存储器（DRAM）芯片包含 2.2×10^6 个元件。

5.5.1.　隔　离

集成电路的各个元件在电学上应该隔离，隔离有以下几种方法：

p-n 结隔离。在 p 型衬底上外延 n 型硅，然后用选择扩散法形成 p^+ 沟槽，并与 p 型衬底连通。n 型硅被分割为许多隔离的小区。元件做在这些小区内（图 5.24）。将衬底保持线路中最负电位，可保证隔离。这种隔离方法缺点是 p-n 结电容会降低器件速度。占面积大。

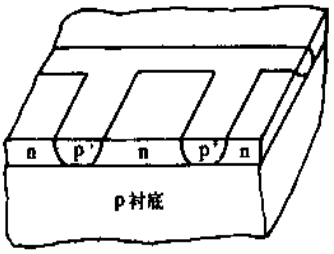


图 5.24　p-n 结隔离

氧化物隔离。氧化物隔离有 V 形槽方案：对<100>硅片使用各向异性腐蚀。由于<100>面腐蚀快，所以形成由<111>面构成的 V 形槽，槽透过外延层达到衬底。然后生长 SiO_2，或再长 Si_3N_4 或再长多晶硅填满槽沟以便金属化。这种隔离消除了侧墙电容，占面积小（图 5.25a）。

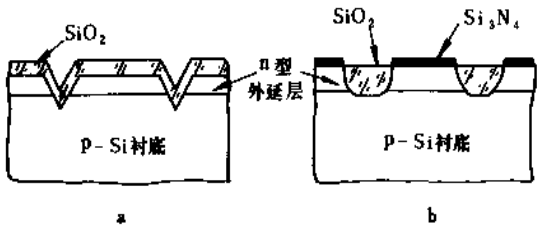


图 5.25　氧化物隔离

a—V 形槽隔离；b—局部氧化隔离

局部氧化隔离利用 Si_3N_4 作氧化掩蔽，将待隔离的 n

型区生长 Si_3N_4 覆盖（下面有薄 SiO_2）。未保护的 n 区则腐蚀去一半。然后进行氧化。硅变成 SiO_2 时体积膨胀一倍，正好填满沟槽，成为等平面隔离（图 5.25b）。

5.5.2. 集成电路元件

集成电路元件有双极晶体管，MOSFET，组合晶体管、二极管、电阻、电容，MESFET 等。

5.5.2.1. 双极晶体管 集成电路用双极晶体管的三端都从表面引出。为了降低集电极串联电阻，在 p 型衬底上先扩散或注入 n^+ 埋层（图 5.26a），然后进行 n-Si 外延。再用上述局部氧化隔离方法形成侧壁的 SiO_2 隔离。然后注入硼离子形成 p 型基区（图 5.26b）。注硼离子时用抗蚀剂作掩蔽，保护右半侧。n^+ 发射区和 n^+ 集电极接触由砷离子注入而形成；用抗蚀剂作掩蔽（图 5.26c）。去掉抗蚀剂后进行金属化，形成基极，发射极和集电极接触[5.23]。

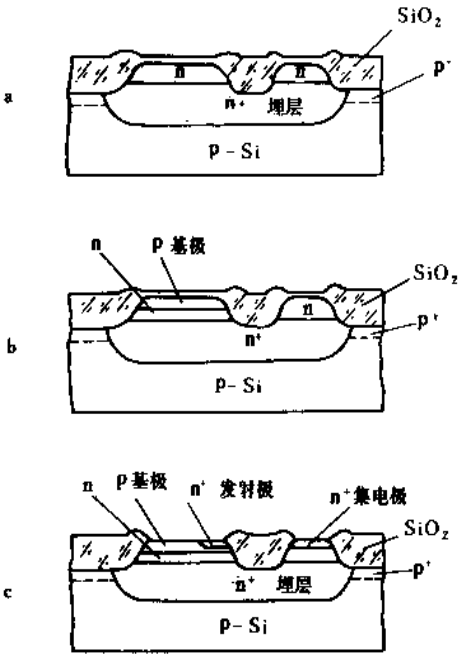


图 5.26 双极晶体管制
a—氧化隔离；b—基区注入；c—发射区注入

在 1970 年以前用 p-n 结隔离，占面积大，一个管子面积约 3000μm²。采取氧化隔离后面积大大缩小，占面积约 200μm²。发射极条宽已进入微米范围。

5.5.2.2. 集成注入逻辑（I^2L） 集成注入逻辑（I^2L）又名组合晶体管，封装密度高，大量用于 IC 逻辑和存储设计。其基本单元是一支水平 p-n-p 管 Q_1 和一支多集电极的垂直 n-p-n 管 Q_2（图 5.27）。Q_1 为 Q_2 提供基极电流，输入端和前一级输出端相连。在 B 上加一固定正偏压，并输入高电平时，有一附加电流由 Q_1 的发射极流到 Q_2 的基极，使 Q_2 饱和。于是 V_0 输出低电平。I^2L 起了反相器的功能。I^2L 不需要电阻，几个多集电极管由一个电源供电，线路密度高。

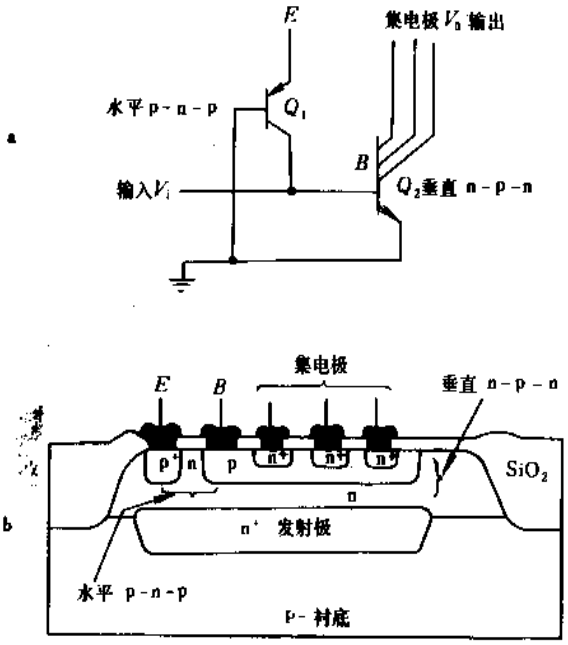


图 5.27 a—I^2L 线路图；b—结构图

5.5.2.3. MOSFET 超大规模集成电路中占统治地位的是 MOSFET 工艺，因为其尺寸比其它器件更小。

在 70 年代早期，栅长为 7.5μm，器件面积约 6000μm²。现代器件栅长 1μm，面积只有 50μm²[5.24]，并且已进入亚微米领域。

MOSFET 的构造已在 5.4. 场效应晶体管中叙述。在电路中还要求互补型 MOSFET（CMOS）。CMOS 结构中将 n 沟 MOS 管和 p 沟 MOS 管的漏连在一起作为输出，栅连在一起作输入（图 5.28）。p 沟器件的 V_T 为负，n 沟器件的 V_T 为正。当输入电压为零时，n 沟器件关闭，p 沟器件开启，输出高电平。当输入为高电平时，PMOS 关闭，NMOS 开启，输出低电平。这样构成倒相器。这种电路总有一支管子关闭。除了开关时有微弱充电电流外，没有 i_d 流过。所以 CMOS 功耗比双极和 NMOS 都低。CMOS 中的 n 沟和 p 沟器件的 V_T 值应相近。

CMOS 器件有寄生 p-n-p 和 n-p-n 晶体管，它们可能耦合而起“可控硅”（参见 5.6.）作用。于是在 V_{DD} 和 V_{SS} 间有大电流通过导致电路损害。即所谓“锁闩”效应。

防止“锁闩”效应的方法之一是在 n 沟器件和 p 沟器件之间形成一道 SiO_2 的“壕沟”，然后用多晶 Si 或 SiO_2 将“壕沟”填满。

蓝宝石（Al_2O_3）上外延硅膜（SOS）做 MOSFET 具有高速，高封装密度和抗辐射性能。SOS 技术适于做 CMOS 器件。缺点是成本高。

VMOS 器件也是一种提高封装密度的方法。其结构是在上下 n^+ 区之间有一薄 p 区。硅衬底取向〈100〉，使

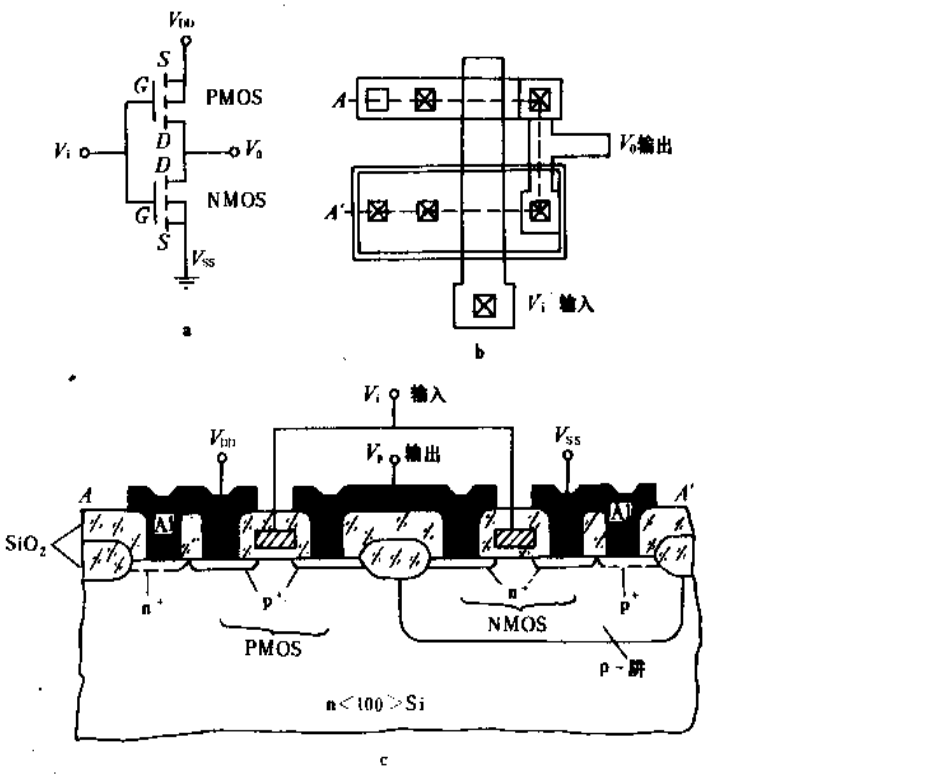


图 5.28　CMOS 反相器
a—线路；b—线路布局；c—结构

用各向异性腐蚀，由于<100>面腐蚀速比<111>面快，结果形成 V 形槽。再长上栅 SiO_2，金属栅。上下 n^- 区作为源和漏，构成 n 沟 MOSFET。其沟道长不由光刻条宽决定，而由 p 区厚决定。沟道宽 Z 比沟长 L 要大，依 (5.19) 式和 (5.20) 式，VMOSFET 比标准平面器件的 g_m 增大，单位面积上能通过更大电流。

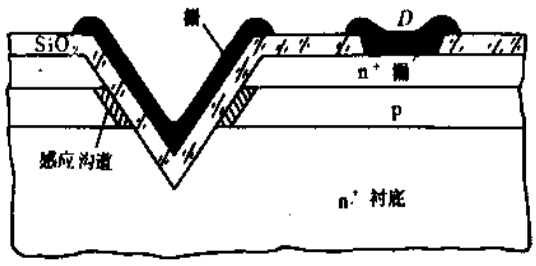


图 5.29　n 沟 VMOS 管

5.5.2.4.　新型 CMOS 结构　新型 CMOS 结构之一是“堆层晶体管”[5.25]。即在一支 n 沟器件上再做一支 p 沟器件。二者用一个公共栅极。由于没有一般结构的隔离问题，所以可做成高密度的存储器，图 5.30a 是一对堆层晶体管，构成静态存储单元。

“绝缘体上生长硅”即 SOI 结构是一重要研究方向。

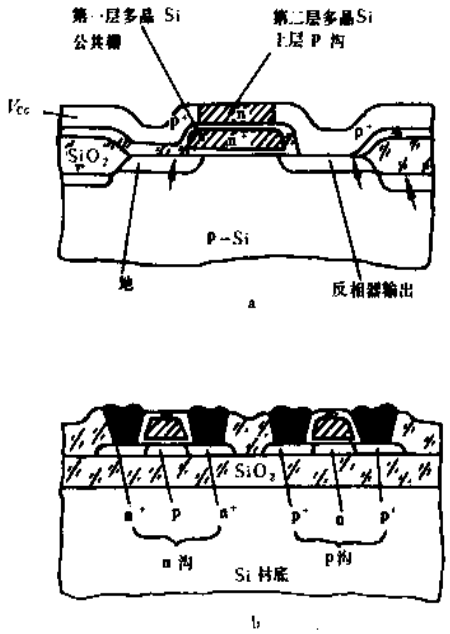


图 5.30　a—堆层 CMOS 结构
b—SOI CMOS 结构

它和 SOS 类似，但 SOI 是以体硅材料为衬底，并有多种工艺。其中之一是在硅上生长约 1μm 厚的 SiO_2，再淀积一层多晶硅，然后用激光或非相干光使多晶硅再结晶。用

光刻等方法形成硅岛并做成CMOS器件(图5.30b)。SOI结构密度高，无锁闩效应，寄生电容小。

5.5.2.5. 其它元件集成 其它元件指二极管，电阻、电容等

(1) 二极管 制造晶体管时可附带做好二极管，也可将晶体管当作二极管使用。

(2) 电阻 扩散晶体管的基区或发射区时可以形成电阻。例如，基区扩散时，在另一个隔离的n硅岛上形成p型电阻条。

集成FET线路中常用耗尽型MOS管代替负载电阻。

(3) 电容 结电容或MOS结构均可作集成电路的电容。结电容的缺点是电容值随电压变化。MOS电容可用重掺区为一极板，热生长SiO_2作介电层，铝膜作另一极板。

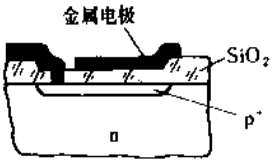


图5.31 MOS电容

在动态随机存储器中用电容存储信息，MOSFET用作开关，其线路图如图5.32所示。

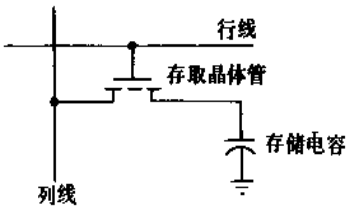


图5.32 单管DRAM单元

(4) 联线 铝常用作联线。它与硅，SiO_2的附着牢固。金的附着力不强。多晶硅也用于集成电路，特别是多层布线。

5.5.2.6. 电荷转移器件 电荷转移器件又称电荷耦合器件(CCD)，其基本结构是在硅衬底上长一层SiO_2，然后做一系列电极，形成一系列距离很近的MOS电容器[5.26]。对所有的电极均加正偏脉冲以形成表面耗尽层。对中间电极的偏压更大些，则耗尽层也更深些，于是形成势阱。如果引入少子(电子)，则电子被收集在阱内(图5.33)。如果第三电极的电位超过第二个，则第三电极下的势阱更深，于是少子转入第三电容器(图5.33)。

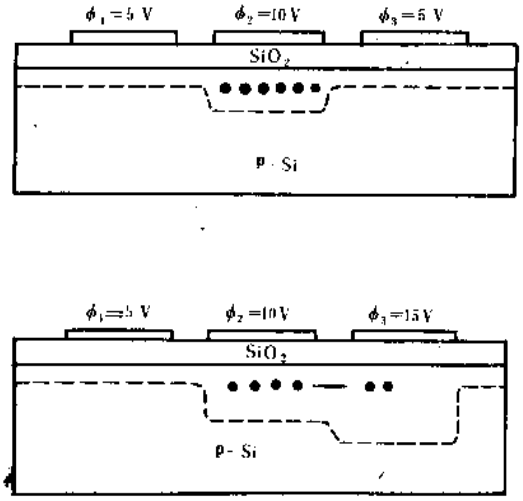


图5.33 CCD器件工作示意图

这样，用一个输入二极管注入电荷，可沿线转移，在另一端检出。CCD能完成很多功能，包括摄象和信息处理。

5.5.2.7. 可编程序存储器 有一类很重要的存储器是可"程序化"，程序化有几种方法，例如在一个MOS管内做两个栅极(图5.34)。下栅为SiO_2所包围，称"悬浮栅"。上栅则通过SiO_2窗口与电极接触。在栅电极与衬底间加一高电压(约25V)可使一些电子通过栅SiO_2进入浮栅，使浮栅充电。MOSFET的V_T与浮栅充电状态有

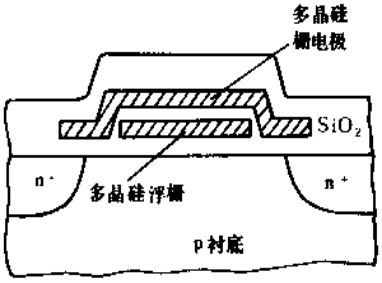


图5.34 有两个栅极的MOSFET

关，这样就可以选择性地改变某些管子的V_T值，实现存储程序化。

存储器经紫外光照射后可以提高绝缘体的电导，电荷由悬浮栅漏走，这样可"擦除"存储。还有一种可擦除存储器是利用SiO_2-Si_3N_4界面可存储电荷的特性；电荷的引入和擦除是电学方法。可编程序的只读存储器简称PROM。可擦除的PROM称为EPROM。电改变的ROM称EAROM。

5.5.3. 砷化镓集成电路

GaAs与硅相比有以下三优点：(1)电子迁移率高，所

以在器件尺寸一定时，其串联电阻小；(2) 漂移速度高，所以器件速度高；(3) GaAs 可以做成半绝缘，所以隔离不成问题。但和硅比也有三缺点：(1) 少子寿命短，所以不能做双极型器件；(2) 没有性能好的本征氧化物，所以不易做 MOSFET；(3) 晶体缺陷比硅要高几个数量级。

MESFET 是基于肖特基势垒和多子输运，所以适于 GaAs 集成电路。

使用半绝缘 GaAs 衬底，在表面沉积 SiO_2 或 Si_3N_4。经过光刻，使用光刻胶为掩蔽，用低剂量离子注入硒，硫或硅形成沟道和二极管。耗尽型 MOSFET 的 V_T 约 1V。然后开窗口作 n^+ 注入形成欧姆结接触。离子注入后再长一层 SiO_2，退火。下一步是做源、漏和二极管的欧姆接触，随后做肖特基结和第一层内联线。最后再淀积绝缘体，金属作第二层布线[6.28]。其结构如图 5.35 所示（未绘出第二层布线）。

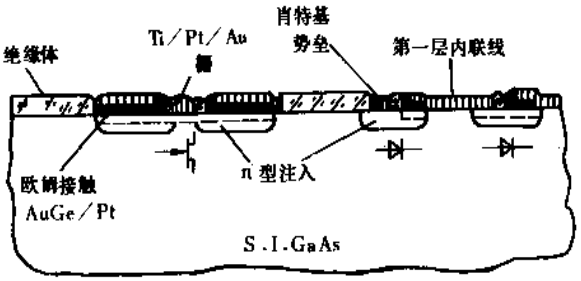


图 5.35　平面型 GaAs 集成电路

5.5.4.　集成器件的微型化和基本限制[5.17,5.28]

自 1958 年开始发展集成电路以来，集成器件最小尺寸减小速度是每年约 13%。按此速度发展，则到 1990 年最小器件尺寸将为约 0.5μm，到 2000 年大约将缩小到 0.1μm。由此出现一个器件尺寸的基本限制是多少的问题。

这些限制来自各方面：器件的本征限制，引线的限制和功率的限制。现以 MOSFET 为主要考虑对象：

器件本征限制有：量子限制。栅氧化物厚的限制，栅 SiO_2 厚应小于 5.0nm，否则隧道电流增加。临界电场和饱和速度决定的最小渡越时间限制。热起伏的限制，开关能量的热极限是 KT，器件的工作电压应数倍于 KT/q。

引线限制有：电迁移限制，边缘电容和线电阻限制。

功率限制：如果每芯片有 n 个器件，每个器件的电容为 C，电压为 V，时钟频率为 f，则功率 $P\simeq 1/2CV^2nf$。对硅来说最高容许温度为约 100℃，高性能封装的最大功率损散约 10W。因此对 n 或 f 应有限制。例如 1μm 的 NMOS 器件，$C=5\times10^{-3}$pF，$f=2$GHz，如果工作周期 10%，则最大门数为 10^5。

从一些基本限制出发，器件最终尺寸可能约 10.0nm。一是考虑光刻技术的限制。二是由于这尺寸相应于出现简并时掺杂原子之间的距离（硅约为 10^{19} cm^{-3}）。

最小的 MOSFET 沟道长约为 0.1μm。这也可能是双极晶体管和 MESFET 结构中的最小尺寸。大约 20 年以后可达此极限（参见图 1.1）。

进入 0.1μm 以下的领域，要求应用量子理论而不是玻耳兹曼统计、要求完全新的器件结构（例如分子电子学结构）。

5.6.　闸流晶体管

闸流晶体管又名半导体可控整流器（SCR），由于这种器件通常用硅制成，所以常称为可控硅。这类器件用于各种控制线路[5.29]。控制电流由几毫安到 5000A，电压高达 10kV 以上。

5.6.1.　p-n-p-n 二极管

p-n-p-n 二极管的外 p 区作阳极，外 n 区作阴极（图 5.36）。靠阳极的结为 J_1，靠阴极的结为 J_3，中间的结为 J_2，正向 I-V 特性可分为二部分：正向阻断态和正向导通态。由阻断态到导通态的临界正向峰值电压为 V_p。

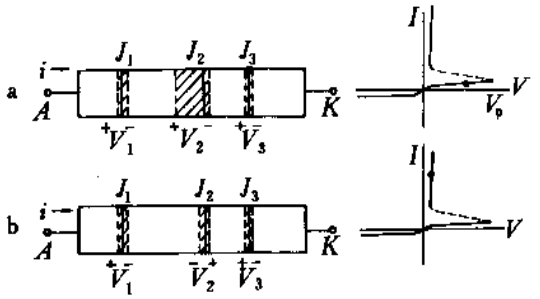


图 5.36　p-n-p-n 二极管和 I-V 特性
a—正向阻断态耗尽区宽；b—正向导通态耗尽区宽

当 $V>0$ 时，J_2 是反向，J_1 和 J_3 是正向。当 $V<0$ 时，J_1 和 J_3 是反向，J_2 是正向。电流是 J_1 和 J_3 结附近热激发产生电子-空穴对引起的饱和电流。

p-n-p-n 二极管可以看为两个耦合的晶体管：一个 p-n-p 管和一个 n-p-n 管（图 5.37）。二管的电流传输比分别为 α_1 和 α_2，集电极饱和电流分别为 I_{co1} 和 I_{co2}。

集电极电流为：

$$i_{c1}=\alpha_1 i+I_{co1}=i_{e2} \tag{5.22}$$

$$i_{c2}=\alpha_2 i+I_{co2}=i_{e1} \tag{5.23}$$

$$\text{总电流 } i=i_{c1}+i_{c2} \tag{5.24}$$

$$\therefore i=\frac{I_{co1}+I_{co2}}{1-(\alpha_1+\alpha_2)} \tag{5.25}$$

(5.25) 式表明：如果 $\alpha_1+\alpha_2$ 比 1 小得多，则 i 很小。如果 $\alpha_1+\alpha_2\to1$，则 i 迅速增加。

α 通常随电流上升而上升。在低电流时，$\alpha_1+\alpha_2\ll1$，$\therefore i\approx i_{co1}+i_{co2}$。随电压上升，$i$ 也上升，于是引起 α_1 和 α_2 增加。这样出现“再生循环”。最后 $\alpha_1+\alpha_2$ 接近 1。i 迅速上升。器件进入正向导通。在正向导通态，J_1，J_2 和 J_3 全都是正向偏置。p-n-p 和 n-p-n 二个晶体管均工作于饱和状态。器件的压降为 $V_1-|V_2|+V_3$（图 5.36b）。仅为一个正向 p-n 结压降。对于硅，这数值小于 1V。

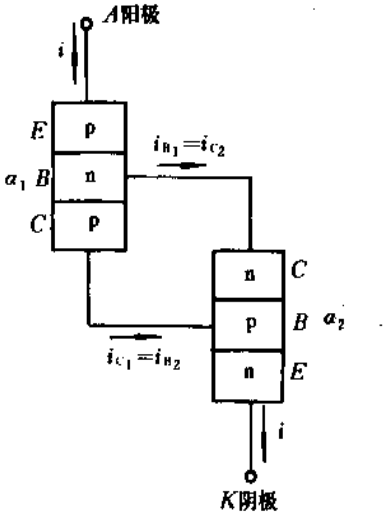


图 5.37 将 p-n-p-n 二极管看为两个晶体管

图 5.36 还绘出了正向阻断态和正向导通态的耗尽区宽和电压降。

5.6.2. 半导体可控整流器（SCR）

在 p-n-p-n 二极管的一个基极 p_2 引出栅极即成为可控整流器（图 5.38）。当可控整流器处在前向阻断态时，给栅极通一小电流 i_G，使 $\alpha_1+\alpha_2$ 增加，器件进入导通态，阳极开启电压 V_p 下降（5.38b）。

SCR 的栅极触发机制如下：

正向阻断时，如果有 i_G 流向 p_2，即 n-p-n 管的基极，则有空穴注入并且有电子自 n_2 流向 p_2，引起 n-p-n 管的晶体管作用，经过 τ_{t2} 时间，电子到达 j_2，并被扫入 n_1。n_1 是 p-n-p 管的基区，所以引起 j_1 结的空穴发射，这些空穴经过 τ_{t1} 时间的通过 n_1 区。这样，大约经过 $\tau_{t1}+\tau_{t2}$ 时间后，整个 p-n-p-n 器件建立了晶体管作用进入导通状态。大多数 SCR 的延迟时间是几微秒，所须 I_G 不过几毫安。即 SCR 器件能用很小的栅流控制很大的功率。

一旦 SCR 处于正向导通态，则不需要通 I_G，导通态能自动维持。一般栅流脉冲为几微秒。

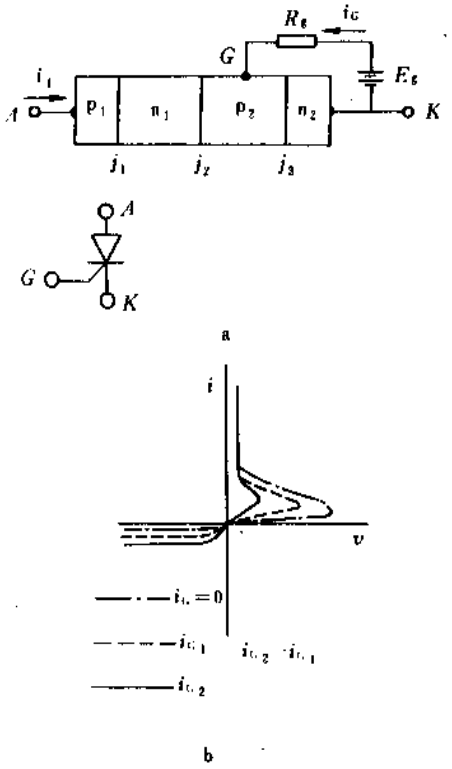


图 5.38 a—可控硅线路；b—I-V 特性

减少电流可以使 SCR 由导通态转为关断态。当电流小于一临界值时（称为维持电流）。$\alpha_1+\alpha_2=1$ 的条件不能满足。在某些 SCR 器件中，栅关断可以用来达到 $\alpha_1+\alpha_2<1$ 的条件。例如将图 5.38 中的栅电压极性反转，则空穴由 p_2 基区抽出来，并且抽空穴的速度足以使 n-p-n 管脱离饱和区，则器件关断。

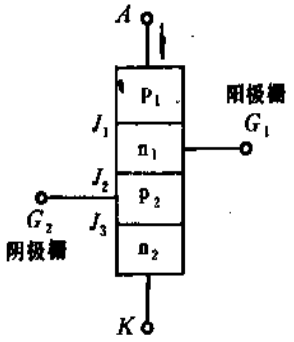


图 5.39 半导体可控开关

有些器件有两个栅极，分别和 n_1 区及 p_2 区接触，称为半导体可控开关（SCS）。在阴极栅上加正电流脉冲，或在阴极栅上加负脉冲可以使 SCS 由正向关断态转换到导通态。也可分别连上两个线路，使一个栅极专司关断，另一栅极专司开启。SCS 的另一优点是可以防止不需要的 dv/dt 触发。例如，不用于触发的栅可以与最近的电流端（G_1 与 A 或 G_2 与 K）用电容耦合，使 i 不致于过大，避

免导通（图 5.39）。

5.6.3. 双向闸流晶体管

双向晶闸管的正反向 I-V 特性是对称的（图 5.40）。这种器件的特点是 n_2 区只占阴极的一半，n_3 区也只占阳极的一半。它实际上是由两个 p-n-p-n 二极管构成：一个是 p_1-n_1-p_2-n_2，另一个是 p_2-n_1-p_1-n_3。当器件加上正偏压时，阳极接正，阴极接负，J_4 是反向，n_3 区不参加器件作用。右侧的 4 层结构 p_1-n_1-p_2-n_2 形成图 5.40b 中 I-V 特性的正向部分。当器件加上负电压，左侧的 p_2-n_1-p_1-$n_3$4 层结构形成 I-V 曲线的反向部分。如果设计和制造得当，可以得到对称的 I-V 特性（图 5.40b）。

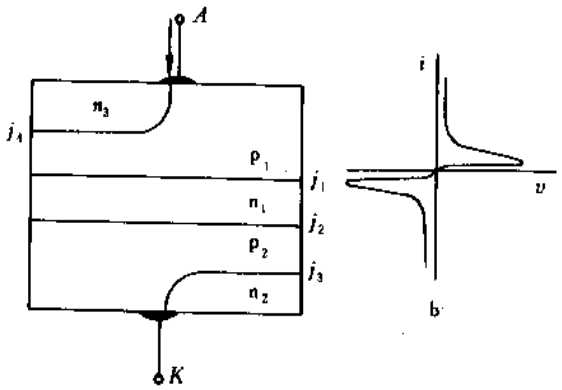


图 5.40　双向二极管开关
a—结构；b—I-V 特性

这种器件还能触发：例如在 p_2 区选择扩散 n 区作为栅极，具有 SCR 的特性，称为双向三端闸流晶体管。

5.6.4. 场控制闸流晶体管[5.30]

场控制闸流晶体管具有包含多栅极的 p-v-n 结构。当阳极加正向电压、栅极开路，电子和空穴注入 v 区，使其电阻下降，器件呈导通态，正向压降约 1V。如果在栅极上加反偏压 $-V_{GK}$，由于其电位比阴极更负，电流（空穴）流向栅极，这时 p^+-v-p^+ 作用是一个穿通的双极管。如果 $|V_{GK}|$ 足够大，则两边的耗尽区在阴极下会合而形成势垒（图 5.41）。在阳极附近电位为正，然后变小，经过零达负值，最后在阴极处又变为零。这防止电子注入，没有电子源则空穴也不能注入，使器件进入正向阻断。$|V_{GK}|$ 愈高，则正向阻断电压也愈高。

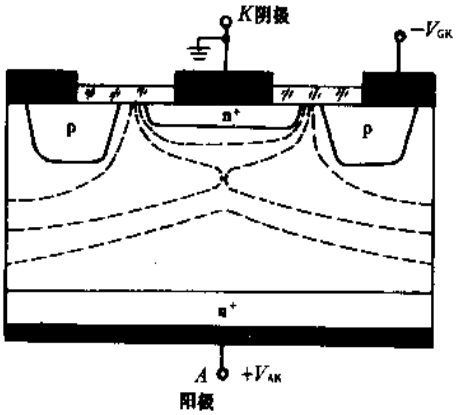


图 5.41　场控制闸流晶体管
虚线表示正向阻断时耗尽区的等电位线

这种器件去掉偏压则导通，移走少子则关断。并不利用再生循环，所以比一般晶闸管的开关速度高。

5.7. 负阻微波器件

IMPATT 二极管和根氏器件都是负阻器件。可以在微波频段提供放大或振荡。

5.7.1. IMPATT 二极管

IMPATT 表示碰撞电离雪崩渡越时间。目前，在全固态化器件中在 mm 波段（约 30GHz），以 IMPATT 连续输出功率最大。但由于雪崩倍增过程中的随机涨落，其噪声很大。

IMPATT 二极管有不同结构，由里德（W. T. Read）首先提出用于微波领域[5.31]。其结构是 n^+-p-i-p^+（图 5.42）。它基本上由二部分组成：(1) 发生雪崩倍增的 n^+-p 区，(2) 接近本征的 i 区。产生的空穴通过 i 区漂移到 p^+ 接触。

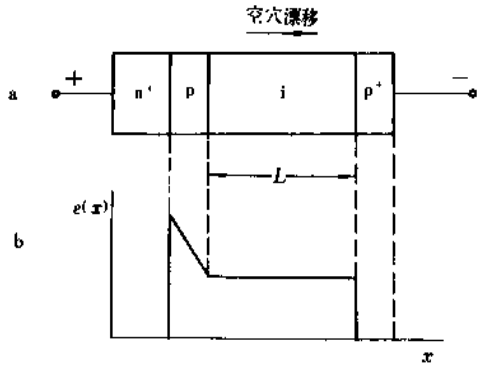


图 5.42　IMPATT 二极管
a—里德二极管；
b—反偏时里德二极管的电场分布

有二过程使电流落后于电压而发生负电导：(1) 由于雪崩过程的延迟，(2) 由于载流子跨过漂移区的延迟。

现在考虑在外加电压周期内的各时刻的雪崩和漂移。

假定 p 区很窄，所有的雪崩倍增都发生 n^+-p 结附近的薄区内（图 5.43）。近似地将窄 p 区的电场看为均匀，如果直流电场正好是 n^+-p 空间电荷区的临界雪崩电场 ε_a，$t=0$ 时开始雪崩倍增，产生的电子移向 n^+ 区，空穴

则进入漂移区 i。如果将器件装在一个共振微波线路中，可以维持一定频率的交流信号。当交流电压变正时，在雪崩区产生的空穴愈来愈多（图 5.43b）。空穴脉冲的峰值不是电压最大时，而是 $\omega t=\pi$ 时（图 5.43c）。即雪崩过程的相延迟是 $\pi/2$。进一步的延迟是漂移区延迟。当雪崩倍增停止时（$\omega t>\pi$），空穴脉冲朝 p^+ 漂移（图 5.43d），但此时交流电压为负。因此动态电导为负，能量提供给交流电场。

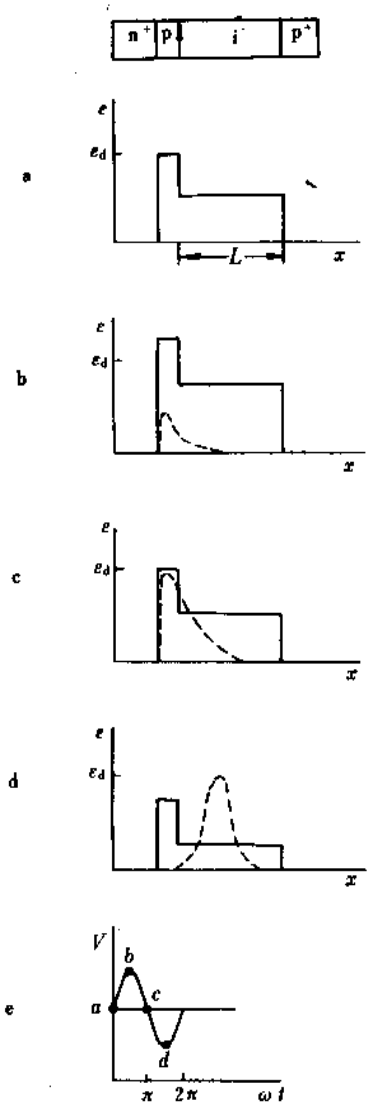


图 5.43　IMPATT 器件工作原理

(a) ～ (d) 空穴增长和漂移

(e) 交流电压；虚线表空穴脉冲，ε_a=临界雪崩电场

如果选择合适的漂移区长度，使空穴脉冲通过 i 区的时间是振荡周期的一半：

$$\frac{L}{v_d}=\frac{1}{2}\frac{1}{f},\ f=\frac{v_d}{2L} \qquad (5.26)$$

式中　f——工作频率；

v_d——空穴漂移速度（饱和值）。

例如，对 Si $v_d=10^7$cm/s，如果 $L=5\mu$m，则 $f=10^{10}$ Hz。

除里德二极管外，还有其它结构，例如改进里德二极管的低-高-低结构：n^+-p_1-p^+-p_2-p^+，p_1 和 p_2 接近本征，可以用分子束外延或其它外延方法生长。其 p^+ 区极薄。

工作原理类似 IMPATT 二极管的有 BARITT 二极管，即“势垒注入渡越时间”二极管。BARITT 二极管没有雪崩延迟。和 IMPATT 二极管相比，其功率和效率较低，而噪声比较小。

5.7.2.　转移电子器件（TED）

转移电子器件的工作基于转移电子机制。耿（J. B. Gunn）首先发现其中一种振荡形式[5.33]。耿发现：如果在 n-GaAs 两端施加电压，当体内电场强度超过 3×10^3 V/cm 时，n-GaAs 内的电流便以很高频率振荡，频率约为 0.47～6.5GHz。这一效应被用来产生微波振荡和放大。频率覆盖范围由 1～100GHz。

5.7.2.1.　转移电子机构　在图 2.3 中已绘出了 GaAs 的能带结构。其导带具有双能谷：中心能谷和价带极值位于 $K=0$ 处，电子有效质量 $m_1^*=0.068m_0$。电子迁移率约 8000cm²/（V·s）。在<100>方向还有极值高出 0.36eV 的卫星能谷，其电子的有效质量大，$m_2^*=1.2m_0$，因此电子迁移率低，约 150cm²/（V·s）。

当加在样品上的电场超过一临界值时（对 GaAs 是 3.2kV/cm），中心能谷的电子得到足够能量开始转移到卫星谷。此处有效状态密度比中心能谷的有效状态密度大 70 倍左右。电子在谷间散射与状态密度有关，而由高状态密度能谷向低状态密度能谷的散射几率很小。一旦场强超过临界值，大多数导带电子处在卫星谷中，电子迁移率降低，出现负微分电导（$dJ/d\varepsilon$）（见图 5.44）。这种效应是半导体体效应，而不是表面效应。

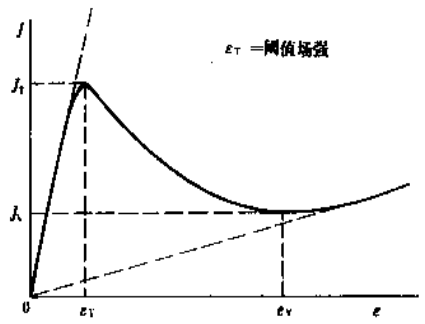


图 5.44　具有转移电子机构半导体的 J-ε 特性

n-GaAs 和 n-InP 是广泛使用的 TED 材料。其性质如表 5.2 所示。

表 5.2　n-GaAs 和 n-InP 的某些性质

	阈值场强 kV/cm	峰值电子速 cm/s	最大负微分迁移率 (dv/dx) $cm^2/(V\cdot s)$
n-GaAs	3.2	约 2.2×10^7	−2400
n-InP	10.5	5.5×10^7	−2000

5.7.2.2.　空间电荷畴的形成和漂移　由连续性方程的处理可以表明：在一正电阻样品中的局部空间电荷随时间指数式衰减。如果原始空间电荷为 Q_0，瞬时电荷 $Q(t)$ 为

$$Q(t)=Q_0e^{-t/\tau_d} \tag{5.27}$$

式中　τ_d——$=\varepsilon/\sigma$，称为介电弛豫时间。

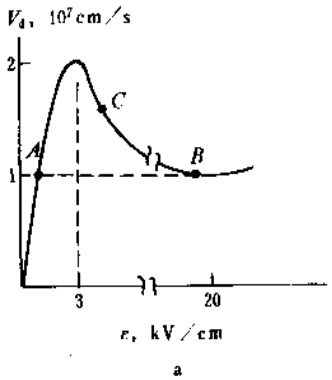
因此，载流子浓度的随机涨落会迅速中和掉。对 1.0Ω·cm 的 Si 或 GaAs，τ_d 约为 10^{-12}s。

如果电导为负，则 τ_d 亦为负。空间电荷随时间以指数增长而不是衰减。即载流子浓度分布的正常涨落会成为大的空间电荷区。

如果有一 n-GaAs 处于负阻态。其电子漂移速 v_d 与场强 ε 有图 5.45a 的关系。如果样品某处发生电子浓度的涨落，并形成偶极层（图 5.45b）。由于处于负阻区，偶极层的电荷及局部电场增长（图 5.45c）。这种增长发生在自阴极向阳极漂移的电子流中。偶极层（称为畴）与电子流一道漂移。到达阳极后，将能量交给外部电路。

局部电场形成消耗其它部分的电场能量。所以样品中不大可能出现一个以上的畴。一个畴出现后，样品其它部分电场降到阈值以下。如果是直流偏压，畴以外电场稳定在正电导点如 A，畴内电压稳定在高场值 B（图 5.45a）。

在畴发展初期，除了小偶极层外，可假定样品中电场是均匀的。如果处于负电导区，例如 C 点，偶极层内电场略比偶极层外高，所以畴右侧的电子漂移离开，左侧电子堆积。这样使畴长大，畴内电场进一步上升。当畴内场强升至 B 点，畴外电场降至 A 点，样品中各处电子漂移速一样并等于 v_s，达到稳定，畴不再长大。



a

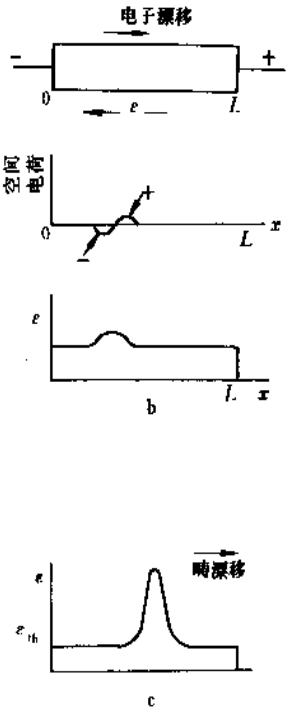


图 5.45　GaAs 中空间电荷畴的形成与漂移
a—v_d 与 ε 的关系；b—偶极层的形成；
c—偶极层长大和漂移

有些低电子浓度的短样品，偶极长还未长大就漂移了样品全长。设样品长 L，电子浓度为 n_0。如果畴能长大，则要求渡越时间大于介电弛豫时间（在负迁移率区），即

$$\frac{L}{v_s}>|\tau_d| \tag{5.28}$$

式中　v_s——空间电荷层的平均漂移速。

而且

$$|\tau_d|=\frac{\varepsilon}{|\sigma|}=\frac{\varepsilon}{q|\mu^*|n_0} \tag{5.29}$$

式中　μ^*——负微分迁移率

$$\text{故 } Ln_0>\frac{\varepsilon v_s}{q|\mu^*|n_0}\simeq10^{12}\text{cm}^{-2} \tag{5.30}$$

对 n-GaAs 和 n-InP 来说，$Ln_0>10^{12}$cm^{-2}的器件有渡越的畴形成。稳态畴的漂移在直流偏压下得到。但是这并不是转移电子器件的唯一模式。转移电子器件还有许多重要模式：例如：

共振耿氏模式。将 TED 放在共振回路中。共振回路的周期与渡越时间基本相等。理想情况下，直流-微波转换效率为约 10%。

LSA 模式，即限制空间电荷积累模式，效率高达约 20%。其频率由共振回路决定，可以很高，比渡越频率高得多，以致畴来不及形成。在大部分电压周期，样品大部分处于负阻，电子由阴极漂移到阳极。

5.7.2.3.　制造　除 GaAs 和 InP 外，CdTe，ZnSe，GaAsP 等也有电荷转移效应。

材料应有高迁移率，完整性好，掺杂浓度范围为

$10^{13}\sim10^{16}cm^{-3}$。均匀性好。通常用 GaAs 外延片。典型结构是在 n^+ 衬底上生长约 10μm 厚的 n-GaAs 外延层。衬底作为有源区的一个接触。在 n-GaAs 上再生长 n^{++}-GaAs。形成 n^+-n-n^{++}结构。两面蒸发 Au-Sn 或 Au-Ge 薄膜作接触，然后在氢气氛中合金化。管芯可以用解理或切割方法分开也可用选择腐蚀方法分开(台面结构)。将 n^{++}面朝下装在铜块或其它热台上，衬底的一面则用金属丝或压接。另一种器件利用平面工艺，衬底用高阻，外延 n 型层。

这种器件的功率耗散可达 $10^7W/cm^3$，散出的热使温度上升，改变 ε_0 和 μ，所以要求散热良好。LSA 模式较好，因为效率相对高，频率也高。脉冲振荡峰值功率可达数百瓦。

5.7.2.4. 各种微波器件的比较 微波器件的重要品质因素之一是输出功率和振荡频率的关系。

如果 W 为耗尽区宽，则渡越时间频率 f 为

$$f=r\frac{v_s}{W} \tag{5.31}$$

式中 v_s——电子的饱和速度；

r——常数。

对于 IMPATT 二极管 $r=1/2$，对 BARITT 二极管 $r=3/4$，对工作于渡越时间畴的 TED $r=1$。

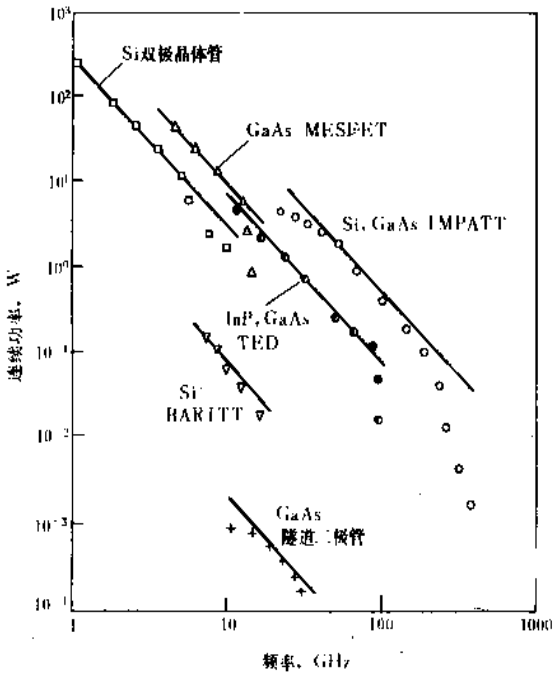


图 5.46 各种微波器件的输出功率与频率关系

最大输出功率 P_m 与频率 f 之间的关系为：

$$P_mf^2=\frac{rE_c^2v_s^2}{2\pi X_c} \tag{5.32}$$

式中 E_c——雪崩发生时的临界电场；

X_c——器件的电抗，$X_c=(2\pi fc_0A/W)^{-1}$；

A——面积。

图 5.46 为各类微波器件的 P_m 与 f 的关系[5.1]。对大多数器件，存在 $P_m\propto1/f^2$ 的关系。IMPATT 二极管的电场高，所以有最大 P_mf^2 积，在毫米波段有最大功率输出。双极晶体管，MESFET 类和 TED 类的 P_mf^2 差不多。但是 TED 适用于 10GHz 以上波段，而双极晶体管和 MESFET 类在 10GHz 以上，功率迅率下降。隧道二极管的电压幅度仅只 1V 或更小，输出功率最小。

噪声指数是微波器件的另一项重要指标。以 ΔV 表示器件电压的涨落，$\overline{(\Delta V)^2}$是其均方值。输出端的$\overline{(\Delta V)^2}$与热噪声的$\overline{(\Delta V)^2}$之比定义为噪声指数。

图 5.47 表示六类微波器件的噪声指数。IMPATT 器件虽然输出功率最大，但由于在雪崩过程中有很大随机涨落，所以噪声指数最大。隧道二极管的功率输出低，噪声低。

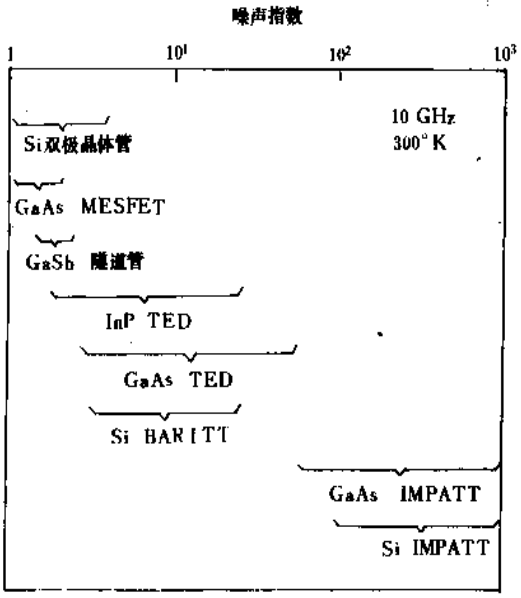


图 5.47 各类微波器件的噪声指数

5.8. 几种新型器件

随着微电子技术的发展，要求半导体器件的开关速度越来越高，异质结双极晶体管 (HBT) 和高电子迁移率晶体管 (HEMT) 都是新型的超高速器件。

另一个发展方向是大功率晶体管，静电感应晶体管 (SIT) 是一个较好的例子。

在光电子方面，为了降低激光器的阈值电流，改善温度特性，发展了量子阱激光器。

利用 GaAs 和其它直接带隙半导体发展了电子和光

电子器件的集成。

5.8.1. 异质结双极晶体管

虽然异质结双极晶体管可以有各种不同的结构，但是其中最主要的特点是用一个宽带隙材料做发射极。一个具有宽带隙材料发射极的最简单的异质结双极晶体管的能带图示于图 5.48。其发射区由 n 型 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 做

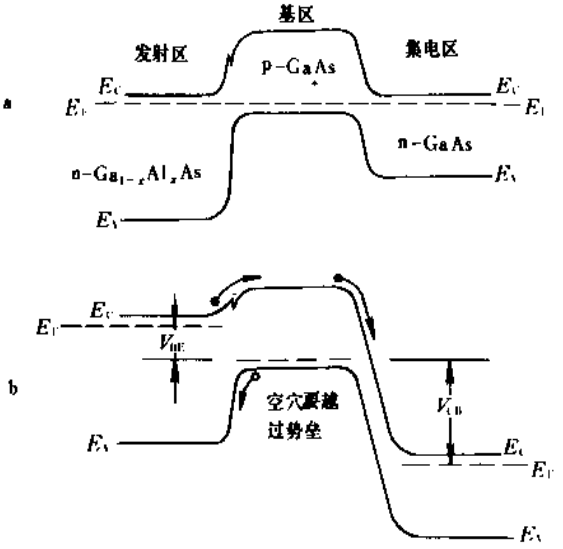


图 5.48　n-p-n HBT 能带图
a—热平衡时；b—工作在放大区

成，基区是 p-GaAs，集电区是 n-GaAs。图 5.48a 表示热平衡时能带图，图 5.48b 表示工作在放大区时能带图。如果是同质结晶体管，则通过发射结的电子流和空穴流所需越过的势垒高度是相同的。为使电子流远大于空穴流，必须使发射区的掺杂浓度远大于基区的空穴浓度，而图 5.48 所示的异质结晶体管中、空穴自基区流向发射区要越过较高势垒（图 5.48b），这样，发射结的注入效率很高。其次，可以将基区重掺，以减小基区电阻而不影响发射结注入效率。由于电流增益提高和基区电阻减少，频率响应得到改善。

GaAs/GaAlAs 异质结晶体管的工作温度比硅管高，可以在 300℃以上工作。

5.8.2. 高电子迁移率晶体管 (HEMT)[5.34]

高电子迁移率晶体管 (HEMT) 又名二维电子气场效应管 (TEGFET)，有时也称为调制掺杂场效应管 (MODFET)。它的基本结构如图 5.49 所示。这里的有源层是在半绝缘 GaAs 衬底上外延生长的一层纯 GaAs 层。在有源层的上面是一适当高掺杂的宽禁带材料，即 $x\approx0.25\sim0.30$ 的 $Ga_{1-x}Al_xAs$，掺杂剂可用硅，称为栅层；再上面是肖特基势垒。在有源层和栅层之间是一个陡变的异质结。正如 2.6. 所述，当 $x=0.3$ 时，GaAs 的导带底要比 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 的低约 0.3eV，在适当的外加偏压下，这一差别可以在 GaAs 材料中形成一个势阱，从而使电子在热阱中积累起来而形成有源层中的导电区。在设计中，栅层的厚度和掺杂浓度的选择要使工作时栅极下的肖特基势垒可以把栅层全部变成耗尽区，因而使源漏之间的电流全部由有源层的热阱中的电子来承担。有源层的势阱非常窄，在势阱中的电子基本上只能沿异质结交界面运动，因此称为二维电子气（参见 3.7.，2.6.）。因为有源层的材料是纯 GaAs，电子运动时很少受到杂质的散射，所以具有很高的迁移率，尤其是在低温下，HEMT 的开关速度可以很高。

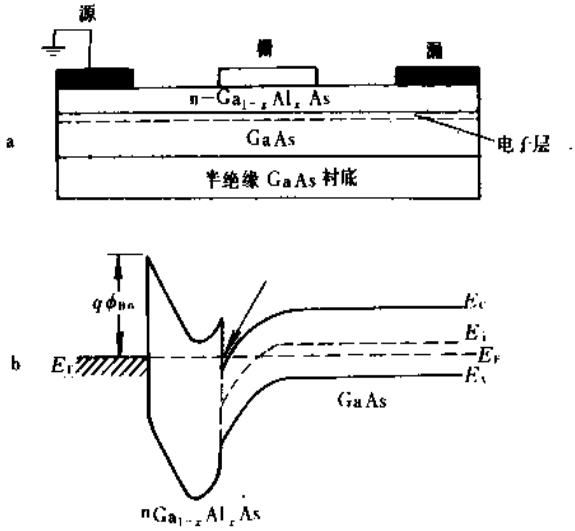


图 5.49　高电子迁移率晶体管
a— 结构；b　能带图

二维电子气所处势阱的深度有限，因此，HEMT 的电流密度受到限制，这是它的不足之处。

5.8.3. 量子阱激光器和光电集成

把双异质结激光器的有源区厚度减薄到与电子的德布罗意波长同数量级的范围(10nm 量级)，那么电子在垂直于异质结面方向的运动将受到势垒阱的影响而出现量子化。这样的激光器被称为量子阱激光器，在量子阱激光器中，如果只靠量子阱两边的异质结作为光导层来限制光子的外溢，那末由于它们之间的距离太近（远小于光子的波长）而会带来很大的损失。因此，人们必须在离量子阱较远的两边再生长两层光导层，以限制光子的外溢。

在量子阱激光器中，导带中电子的能级受量子化的影响分裂成许多子能带。因此，它的能态密度随能量的关系不再象体材料那样的抛物线形，而是阶梯形的（图 5.50）。在一定的能量范围内，能态密度是常数。由于能态密度的改变，可以使量子阱激光器的阈值电流密度做得比一般双异质结激光器低，而且它的温度特性也比较

好，阈值电流受温度的影响较小。

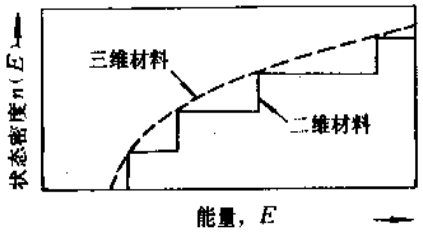


图 5.50 状态密度与能量的关系

为了增加量子阱激光器有源区的厚度，可以做成多量子阱激光器，它的有源区是由许多个量子阱叠加起来而成。多量子阱激光器要求每个量子阱的宽度都相等，两个量子阱之间的间距也一样，这样它有很尖锐的荧光峰，这种具有周期性的多量子阱材料称为超晶格材料（参见 2.6. 和 3.7.）。改变超晶格材料的周期性以及每个量子阱的深和宽（包括势垒的形状）可以人为地设计超晶格材料的性能。因此，它是一种具有广阔应用前景的新型材料。

GaAs 除能应用于 5.5.3. 所叙述的集成电路外，还能在一衬底上实现电子器件和光电器件的集成。由于两类器件都做在一块衬底上，所以尺寸小，寄生电容低，紧密的光耦合。图 5.51 表示一支光量子阱激光器和二支 MESFET 的光电集成电路[5.35]。光量子阱激光器的有源层是由 GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ 多量子阱构成。控制 V_b 和二支 MESFET 的栅压 V_{G_1} 和 V_{G_2} 则可以控制激光器的输出。图 5.51 的器件可以使激光输出控制在 0～45mW 范围。

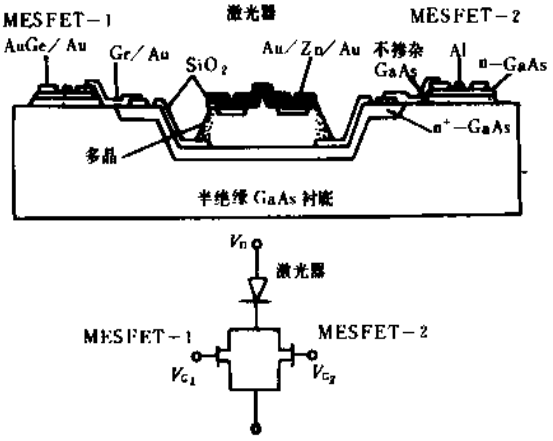


图 5.51 电子器件和光电器件的集成
该器件包含一个量子阱激光器和二支 MESFET[5.35]

用 GaAs 和 GaAlAs 组成的超晶格材料具有很强的光学非线性。因此用 GaAs/GaAlAs 超晶格材料可以实现快速光开关。以此作成的门，或门、与非门和或非门等是发展未来全光计算机的基本元件。目前它们的开关速度已经可以达到皮秒量级。

6. 非晶半导体

固态物质可分为晶态和非晶态。理想完整单晶体中，原子或分子的排列具有周期性，因此具有平移对称性，可用平移群来表示：

$$R_{lmn}=la+mb+nc$$

式中 a、b、c 分别是三个不共面的原子间基矢；l、m、n 为整数。每一个原子移同一个 R_{lmn} 都与另一个完全相同的原子重合，即晶体是长程有序的。

非晶态固体不具有平移对称性，即长程无序。原子的排列完全不具周期性。但在一个原子周围的几个原子间距范围内，原子分布仍具有某种规律性，即短程有序。例如非晶硅（a-Si）中硅原子的配位数为 4，且形成 4 面体结构单元。但是其键角与晶态硅有差别，即为 109°28′ $\pm\Delta\alpha$，$\Delta\alpha$ 在 5～10°之间，而原子与第一近邻的距离——键长却变化不大，仅为晶态硅的 5%。键角、键长和近邻数三个参数描述了原子与最近邻形成结构单元的情况，所以被用作短程有序结构的参量[6.1]。

20 世纪 50 年代，许多人报道了用液态急冷法得到的硫系玻璃具有半导体性质[6.2]，但一直未得到人们重视。1968 年发现硫系玻璃薄膜有可逆的开关现象[6.3]，促使人们对非晶半导体材料及其性质进行深入研究。许多非晶半导体器件，如计算机存储器，摄象管和太阳电池已得到工业应用。

6.1. 分 类

非晶半导体性质与共价 s-p 键有关。一般情况下最大配位数为 4。其主要可分 3 类：(1) 以 sp^3 键为主的非晶半导体，如非晶硅、非晶锗和非晶砷化镓 [1303-00-0]；(2) 砷系玻璃，其中有高浓度的 VA 原子存在，是以 p^3 键为主的非晶半导体；(3) 硫系玻璃，有高浓度 VIA 原子或硫系元素存在，以 p^2 键为主的非晶半导体。

6.2. 能带结构

晶态半导体中有导带、价带和带隙，导带底附近状态密度 $g_c(E)$ 为：

$$g_c(E)=A(E-E_c)^{1/2} \qquad (6.1a)$$

价带顶附近状态密度 $g_v(E)$ 为：

$$g_v(E)=B(E_v-E)^{1/2} \qquad (6.1b)$$

式中 A 与 B——常数；E_c——导带底能量；E_v——价带顶能量。

由 (6.1) 式可知，带边是陡峭的。晶态固体中，电子处于任何等价原子的几率是相同的，即在周期体系中，

所有本征态都是延展态。而晶体中的缺陷、杂质或晶体表面，则在带隙中引入局域态。

由于存在着非晶态金属，所以非晶固体材料也应有扩展态。又由于存在着非晶态绝缘体，所以非长程有序的非晶固体也应有带隙。但6.1式不适用于非晶材料，非晶材料的带边不是陡峭的，而是朝带隙伸出状态尾，称为带尾。既然带隙中存在态密度，那么非晶半导体如何能存在呢？其解释如下[6.4]：

在非晶半导体中存在一个临界状态密度，高于此密度的电子态都是延展态，即使在0K，它们也有一定的迁移率，此临界态密度的能量称为迁移率边，在带边出现带尾态是局域态，迁移率边是带尾局域态与带中延展态的分界能量。元素非晶半导体能带结构示于图6.1a，E_v和E_c分别表示价带和导带迁移率边；E_g是迁移率隙；E_F是费米能级。

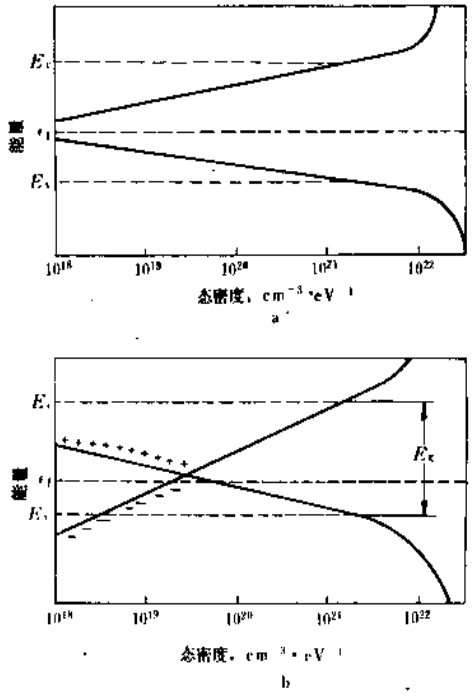


图6.1　共价非晶半导体状态密度模型
(Mott-CFO模型)
a—元素非晶半导体，如a-Si；b—多元非晶合金

在0K时，若E_F处于延展态，则电导大于零，电子迁移率也大于零。若E_F处于局域态，则直流电导为零，电子迁移率为零。

当$T>0$K时，即使$E_F<E_c$，由于热激活电子跃迁到E_c上，成为延展态电子，这时是热激活电导，且$\sigma=\sigma_0\exp\left[-(E_c-E_F)/KT\right]$。

有关迁移率边概念已进行了许多工作，但也有争论[6.5]。有人假定存在带尾和迁移率边，并假定在多元非晶合金中，价带尾与导带尾可能在隙中间相交，这样在费米能级上也有一定态密度[6.6]。还假定所有原子局域地满足化学价要求。这一模型称为CFO模型(图6.1b)，此模型是否正确须要实验检验。

(1) 如果扩展带尾真的存在，那么在非晶半导体的光吸收应该在光子能量远低于迁移率隙就开始上升，此变化要比晶态半导体平缓。

(2) 如果有尖锐的迁移率边，那么电导的变化应当是：

$$\sigma\simeq N_c e\mu_e\exp\left[-(E_c-E_F)/KT\right]+N_v e\mu_h\exp\left[-(E_F-E_v)/KT\right] \quad (6.2)$$

式中　N_c——导带有效态密度；
N_v——价带的有效态密度；
μ_e——迁移率边外的电子；
μ_h——空穴迁移率；
E_c——导带迁移率边；
E_v——价带迁移率边。

(6.2)式表明$\lg\sigma$与$1/T$的图象是一直线或两相交直线，若是弥散的迁移率边，则图象朝上凹，反映在较低温度下，电导主要是靠近E_F的低迁移率载流子的贡献。

(3) 如果在费米能级存在相当高的状态密度$g(E_F)$，费米能级应被钉扎，即代位掺杂或注入过剩载流子不影响电导率。除此之外，电子将离开E_F以上的价带态而建立高密度的未配对自旋(图6.1)，这些将被电子顺磁共振(EPR)或磁化实验观察到。

(4) 对足够大的$g(E_F)$，在足够低温度下用光照射，电子在E_F附近局域态之间的跳跃可能在类能带导电中占主导[6.7]。对于变程跳跃导电机构来说，电导率为：

$$\sigma=\sigma_0\exp\left[-(T_0/T)^{1/4}\right] \quad (6.3)$$

式中σ_0与T_0是常数。这样$\lg\sigma$与$T^{1/4}$图象应是直线，而$\lg\sigma$与T^{-1}的图象应是向上凹的。这样在一定程度上将检验尖锐迁移率边外存在的实验弄复杂了：线性$\lg\sigma$-$1/T$关系可能是尖锐迁移率边的类能带电导，也可能是最近邻的局域态的光生跳跃。$\lg\sigma$-$1/T$的朝上凹图象可能表明不存在尖锐迁移率边，也可能是变程跳跃电导。

原则上，场效应测验可以确定费米能级附近的状态密度。按文献[6.6]的模型，非晶态硅、锗或硒应当有强场效应，能进行代位掺杂，未配对自旋密度应当低，并且光吸收边应当陡峭。与此相反，多元非晶合金的场效应弱，有高未配对自旋密度，有变程跳跃及弥散吸收边。

开始的实验结果令人失望，如淀积在室温衬底的纯非晶硅或锗没有预先估计的性质：不能掺杂，未配对自旋密度提高，有弥散的吸收边。但在退火之后，一些性质发生变化，如非晶锗(a-Ge)退火后吸收边变陡峭。

这些现象是由于键角畸变及悬键的存在。直到后来制备了氢化a-Si，预先估计的性质才得以实现。

在一个偶然的发现中(其本意是制造纯a-Si)，得到

了氢化非晶硅（a-Si：H）[6.8]。在大约350℃下，SiH_4经高频辉光效电分解得到a-Si：H。其E_F附近的态密度很低（约$10^{17}cm^{-3}eV^{-1}$）[6.9]（图6.2）。

这种薄膜的缺陷密度低，因而实现了a-Si：H的掺杂（B_2H_6或PH_3掺入SiH_4中进行掺杂）。

a-Si：H中含有5～30%（重量）的氢，氢与硅键合使悬键饱和。

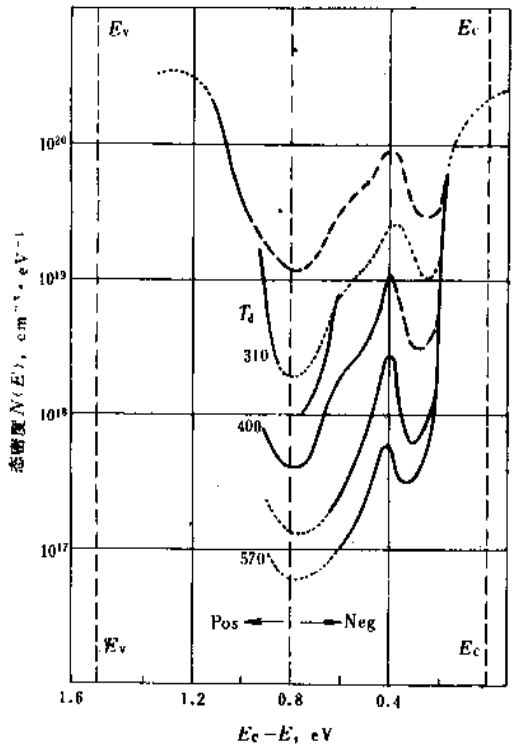


图6.2 a-Si：H中的态密度与能量关系
不同曲线相应于不同衬底温度（K）
（实线系场效应测量结果）

在高温下氢会由a-Si中逸出，所以衬底温度不能过高，但须有一定的衬底温度才能有较好退火效应，由二者的折衷条件决定了最小的缺陷密度。未配对自旋被认为是悬挂键中的电子，其密度与温度关系曲线明显地证明了这点（图6.3）[6.10]，即约在350℃，自旋密度有最小值，超过350℃以后，氢逸出，自旋密度迅速上升。

用SiF_4-H_2辉光放电分解得到a-Si-F[6.11]。其缺陷密度比a-Si：H还要小，可能是Si-F键的离子性强，挠性好，耐高温。

对硫系合金来说，其费米能级被钉扎，一般情况下不能掺杂，看不到场效应，$\lg\sigma$-$1/T$有线性关系，看不到非本征导电。另外，它一般没有变程跳跃（除非是在极不平衡的条件下），也无未配对自旋密度，而且吸收边也比a-Se或a-Te要弥散。含碲或砷的多元玻璃体中也观察到相对强的场效应，但随时间而衰减。

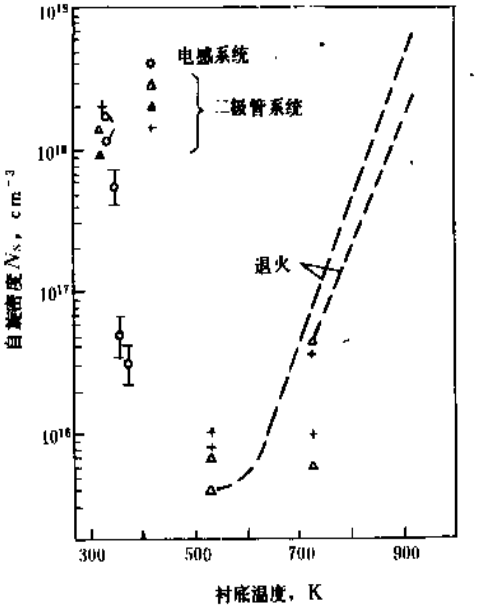


图6.3 a-Si：H未配对自旋密度与衬底温度关系

6.3. 缺 陷

晶态固体中通常遇到的缺陷，如位错、层错、晶粒边界等在非晶固体中不出现。非晶材料的化学缺陷，即少于配位数或多于配位数的原子，则可能存在[6.12]。

纯a-Si中有高密度悬挂键，在迁移率隙中引入局域能级，钉扎费米能级，形成高自旋密度，并以变程跳跃导电为主。然而a-Si：H具有较低配位数，弛预了大部分应变，消除了大部分迁移率隙中局域态（图6.2）。

非晶硫系更要复杂，虽然这类材料应变不大，但却存在特别低能量的缺陷，称为变价对（Valence-alternation Pair VAP）[6.13]，典型的VAP由3配位的带正电的硫系元素（C_3^+）和一个带负电的单配位硫系元素（C_1^-）构成，此处C代表硫系元素原子（图6.4）。

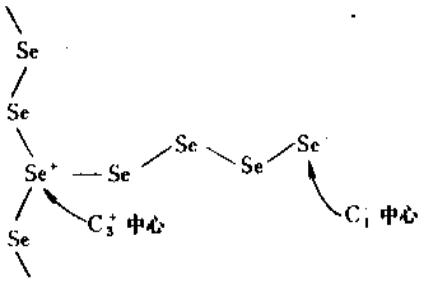


图6.4 变价对缺陷（VAP）

由于C_3^+-C_1^-对的总键数是4，和在基态的硫系原子对C_2^0的总键数一样，所以VAP的形成能很低，估计通常情况下，硫系玻璃中有10^{16}～$10^{20}cm^{-3}$浓度的VAP。还可用VAP的特性来解释：为什么硫系非晶态中E_F被强烈

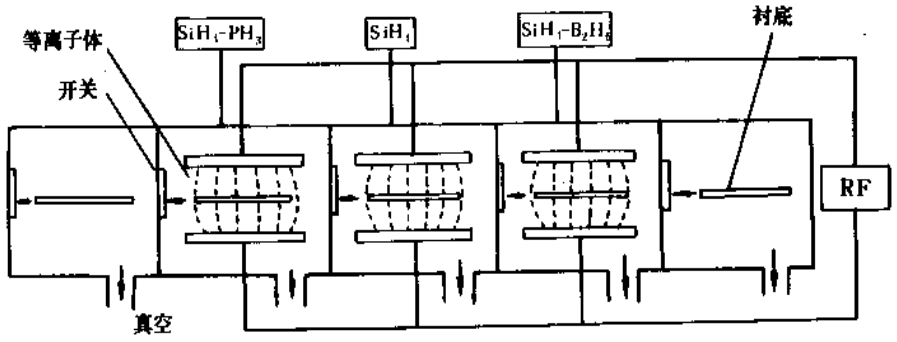


图 6.5　工业用辉光放电反应器

地钉扎，而未配对自旋密度却测不出来，而且任何温度下也没有变程跳跃导电。这是由于：(1)只要断一个键 C_3 就转变为 C_1，这里断的是一个双电子键，配位度减少 2；(2) C_3^+ 和 C_1^- 的总能量比两个中性中心(C_2 或 C_1)的能量要低。这样，当系统增加电子时，只是将 C_3^+ 变为 C_1^-。这一转变分二步进行：第一个电子被 C_3^+ 吸引，C_3^+ 变为 C_3^0，第二个电子再进入到 C_3^0 三个最近邻位置的任一个并与之键合，C_3^0 键断其邻位变成 C_1^-，C_3^0 变为 C_3^+ 基态。因为 C_3^0 包含一个反键电子，而 C_1^- 无反键电子，所以能量降低。这意味着加入电子只是将 C_3^+ 变为 C_1^-，而 E_F 被钉扎(E_F 表示体系中加入电子后的能量变化)。VAP 的存在对硫系玻璃中没有自旋的解释是：C_3^+ 和 C_1^- 中心都不包含未配对自旋。其它还有很多现象可以用 VAP 予以说明。

6.4.　非晶硅薄膜生长

化学气相沉积法 (CVD) 是在约 570℃以下，SiH_4+H_2 在常压或减压条件下生长非晶硅。用光激发 CVD 源 SiH_4 或 Si_2H_6 可在低温下生长 a-Si：H[6.14]。氢是以 SiH、SiH_2 或—$(SiH_2)_n$—链存在。a-Si 可在玻璃、石英、不锈钢箔、聚酰亚胺薄膜上沉淀。

用辉光放电等离子法生长 a-Si：H 是很有成效的。SiH_4 在高频 (13.6MHz) 放电等离子体中被激发。可采用电感耦合或电容耦合。压力范围是 13.3～133Pa (0.1～1Torr)。图 6.5 是工业用生长设备示意图[6.16]。设备由五个分离的真空室组成。各室之间有真空阀门。衬底由第一室进入后，依次经过掺硼 a-Si：H，高纯度 a-Si：H 和掺磷 a-Si：H 生长，形成 p-i-n 太阳能电池结构。

为减少缺陷密度，通常使用较低高频功率，衬底温度 270～300℃，高质量 a-Si：H 生长速率小于 0.3nm/s。但是工业生产希望能提高生长速率。用 SiH_4 生长速率可达到 5.0nm/s 以上[6.16]。而使用双硅烷或三硅烷可将速率提高 20 倍。

6.5.　非晶硅薄膜场效应晶体管 (a-Si FET)

a-Si FET 的基本结构如图 6.6 所示[6.17]。在玻璃衬底上蒸发宽约 30μm 的金属膜作栅电极，栅介电体是用辉光放电法沉积的厚约 0.3μm 氮化硅。再用辉光放电法沉积 0.3μm 厚的 a-Si，然后沉积 n^+a-Si 和金属电极。用光刻技术刻出长为 4μm，宽为 500μm 的沟，栅压为 15V 时，V_{DS}仅10V，I_D即可大于10μA。$VG=0$时，I_D低于10^{-11}A。它可用于可寻址的液晶显示。研究 a-Si FET 的重要问题是其重复性和稳定性。1980 年 9 月测量了一支 a-Si FET 的特性，在经过 6×10^9 次开关动作，于 1982 年 12 月再进行测量，发现其峰值电平的变化只有 10～15%[6.17]，这是一个令人鼓舞的结果。a-Si FET 能抗辐照。便携式电视机商品，其 10.16cm (4in) 显示屏含 52800 个 a-Si FET。目前已有的液晶彩电，也使用 a-Si FET。a-Si FET 还用作倒相器、移位寄存器等[6.18]。由于材料的场效应载流子

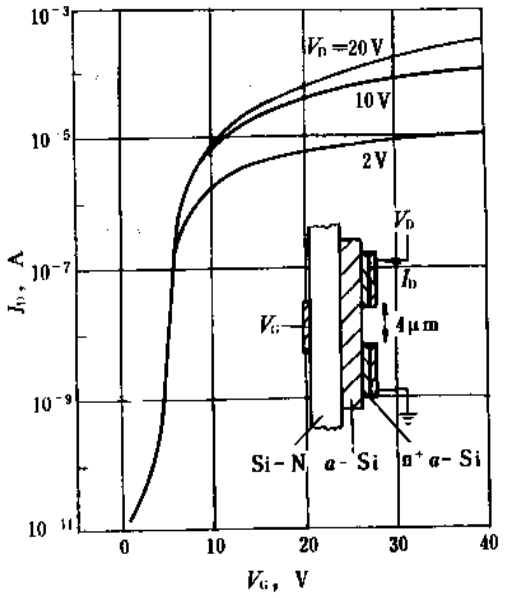


图 6.6　a-Si FET 结构图及转移特性

迁移率低（≤1cm²/（V·s）），所以用在逻辑线路中的频率上限为10MHz。

a-Si具有高光电导，所以可做图象传感器[6.19]。

6.6. a-Si结型器件和太阳能电池

在SiH_4中加入B_2H_6或PH_3可以制备p型或n型a-Si，其电导可在十个数量级范围内调制。在不锈钢箔衬底上沉积n_i^+-p^+结构（ν表示轻掺磷区）。其I-V特性表明：正向电流密度达20A/cm²，整流比≈5×10^4（1V），并得到了改进[6.20]。a-Si可在低值二极管方面得到应用。

a-Si的光吸收系数大。与晶态硅相比，在最大太阳光子能量（500.0nm）附近，a-Si：H的吸收系数要大一个数量级以上，其最佳有源区厚度是晶态硅太阳电池的1/500，故其价格低廉。

a-Si：H太阳能电池已得到广泛工业应用。它们用在袖珍计算器，电子钟表。大面约a-Si：电池（面积约100cm²）用于电池充电、袖珍收音机电源等。其典型结构是n(30.0nm)/i(450.0～700.0nm)/p(5.0～10.0nm)。

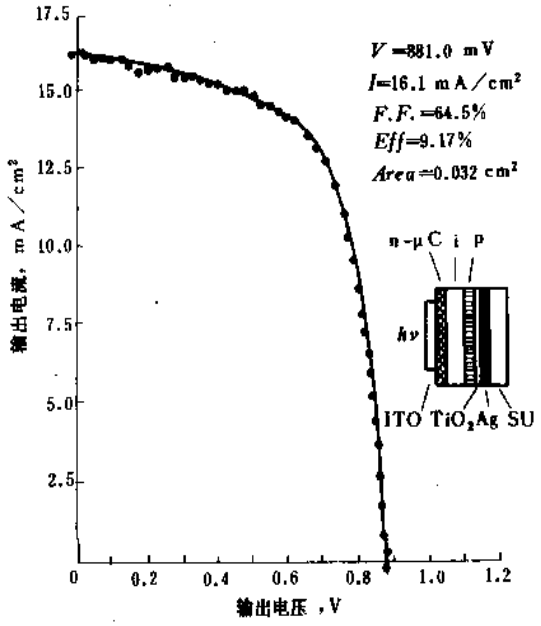


图6.7 太阳能电池结构和I-V特性

1976年a-Si电池的转换效率约2%，到1982年，小面积电池（约1cm²）转换效率达10%，现在实验室已达到13%（6×6cm²，a-Si/多晶硅叠层）。工业生产的大面积电池（10cm×10cm）的转换效率为7～8%，近年来对pin结构的电池进行了许多改进，完善了性能，增加了稳定性。例如在p侧增加一层用辉光放电生长的薄的宽带隙a-Si·C：H层，使内建势场提高到0.9V以上。另一种异质结是在表面用辉光放电法生长微晶硅（μCSi），形成ITO/n-μCSi/i/p^+/TiO_2-Ag/SS结构[6.21]。其中ITO是掺锡的氧化锌透明电极。TiO_2-Ag电极使长波部分的光子能量收集更有效。这样，短路电流增加20%，$\eta\approx9.2\%$（图6.7）。不同带宽材料的组合，可以使长波长及短波长的光都被很好吸收。宽带材料除a-Si·C：H外还有a-Si·N：H，窄带材料有a-Si·Ge：H_2；a-Si·Sn：H。

6.7. 静电复印技术上的应用

a-Si具有高光敏性，机械性能好，无毒，所以可用a-Si作复印机上的光接收器。其基本要求是暗电阻要大（大于本征a-Si电阻率$10^{12}\Omega\cdot$cm），以减少静电印刷表面电荷的泄漏。用反向偏置的p-i结式n-i结，或用薄介电体阻挡层达到此目的。典型结构是在Ni-Cr膜上生长0.2μm厚的p型a-Si：H（生长时SiH_4中含350Vppm的B_2H_6）。在电场下，此掺杂层可阻挡由衬底注入的过剩电子。此后再在p型a-Si：H上生长一层“本征”a-Si：H（SiH_4只含10Vppm的B_2H_6，其E_F在迁移率隙的中间。其表面电位V_s与时间关系示于图6.8[6.22]。V_s可高达400伏。市场上已有a-Si复印机，所用a-Si鼓的寿命大于10^8印数。

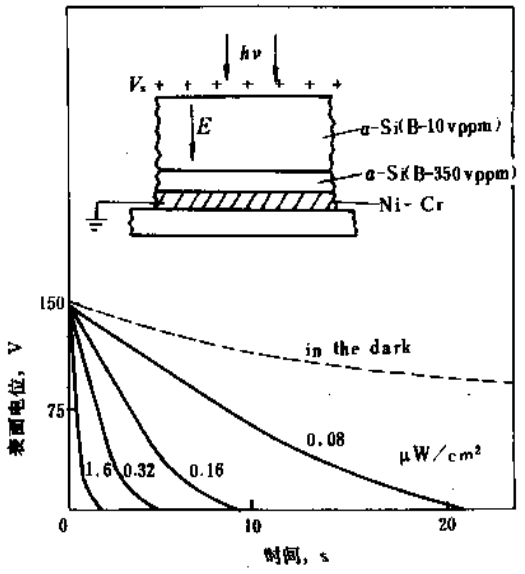


图6.8 a-Si光接受器结构及其表面电位与时间关系

6.8. 非晶硅存储器[6.23]

a-Si存储器的结构是p-n-i类型。这是一种非消失性存储器。器件处于开态时，电阻有几百欧姆。增加反向电位（即加在p区的负电位）使之达到阈值电压V_{TH}后，器件转入关态，电阻为1MΩ数量级。$V_{TH}\approx1$V，而电压在±4V之间变化时都能保持关态。如果正向电压大于4V，即达到正向阈值电压值，器件转入高电导态。

上述循环重复10^5次后，其特性和阈值电压没有明显变化。操作温度升至180℃，阈值电压变化不大。

用10V前向和反向脉冲（脉冲宽100ns），对p-n-i器

件的动态特性进行研究表明：开-关和关-开的转换都是在 100ns 内完成，未能观察到开关的延迟时间，转换吸收能量极低，典型值为 10^{-6}～10^{-8}J。

7. 有机半导体

许多有机物具有热激活电导率：即温度升高，电导率上升[7.1~7.10]对这些有机半导体的研究在 1960 年前后开始活跃，其目的是寻找适于做器件的有机半导体。但是，到 1978 年才有关于能实际工作的有机半导体结形器件（二极管，粗制晶体管和光伏电池）的报道[7.11]。低电导率、高介电常数的半导体元件，即电解电容在 60 年代中期制成，但用途有限。聚乙烯咔唑-三硝基芴酮 [9020-74-0；39613-12-2]（PVK-TNF）广泛使用于静电复印。

对有机导体的基础研究起始于 20 世纪初，开始的对象是蔥（电阻率约 $10^{22}\Omega \cdot cm$）。50 年代中期发现许多具有一定导电性能的有机化合物。60 年代研究四氰基醌二甲烷的盐类[7.3]，这是电阻率约为 $10^{-1}\Omega \cdot cm$ 的半导体材料。70 年代研究扩展到四硫富瓦烯（TTF）盐，它们的电阻率为 10^{-2}～$10^{-3}\Omega \cdot cm$，相当于金属[7.5]。到 80 年代发现四甲基四硒富瓦烯氯酸盐 $TMTSF_2ClO_4$ 是超导体 (1.3K)[7.12]。即在约 20 年内，有机物由绝缘体一直发展到超导体。进展是十分迅速的。

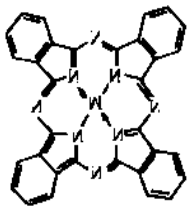
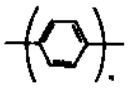
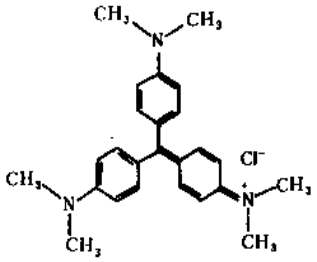
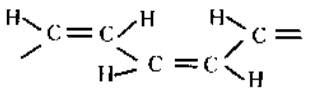
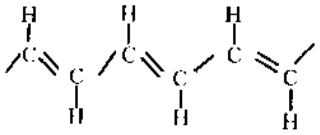
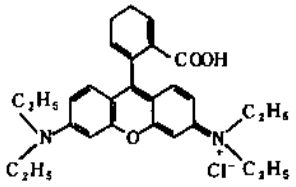
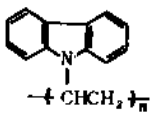
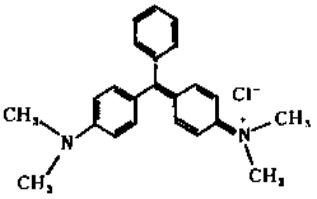
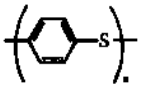
有机半导体和有机金属是固态化学和固态物理的新分枝。开劈了设计和合成具有特定性质的有机半导体和导体新材料的新技术（分子工程）。有机半导体和有机金属的研究对固体物理理论有很大的促进。

7.1. 有机半导体材料

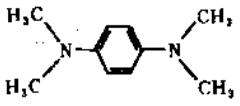
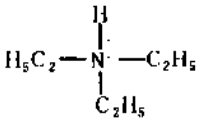
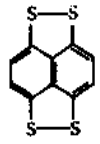
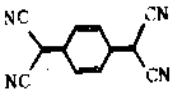
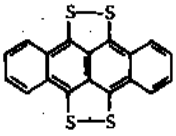
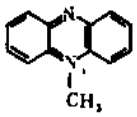
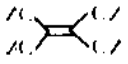
有机半导体大体包括单体，电荷转移盐和聚合物。其代表性化合物或其组成单元列于表 7.1。

单体包括芳烃、染料、金属有机化合物等。其电阻率很高，有一些还是制造其它有机半导体的原料。聚合物包括主链为饱和状态聚合物和各种共轭聚合物。石墨可以看作含碳量最高的聚合物。电荷转移（CT）复合物也称为给予体-接受体（DA）复合物，由电子给予体 D 和电子接受体 A 组成。

表 7.1　代表性有机半导体或其组成单元

名称	CAS 登录号	结构式	名称	CAS 登录号	结构式
单体 酞菁 PC	[147-14-8]		聚合物 聚苯 PPP	[25190-62-9]	
结晶紫	[548-62-9]		聚乙炔	[25067-58-7]	反式  顺式 
若丹明 B	[81-88-9]		聚乙烯咔唑 PVK	[25067-59-8]	
孔雀石绿	[569-64-2]		聚苯硫醚	[25212-74-2]	

续表

名称			CAS登录号	结构式	名称			CAS登录号	结构式
给予体—接受体复合物	给予体	N, N, N′, N′-四甲基对苯二胺(TMPD)	[100-22-1]		给予体	三乙基铵(TEA)		
		脱氢四硫萘茜(TTN)	[35753-06-1]		给予体—接受体复合物	接受体	7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(TCNQ)	[1518-16-7]	
		5,6,11,12-四硫并四苯(TTT)	[193-44-2]						
		N-甲基吩嗪(NMP)	[7432-06-6]				四氰基乙烯(TCNE)	[670-54-2]	

7.2. 理　论

7.2.1. 载流子输运

分子轨道交叠使孤立的分子能级展宽成能带。有机晶体中要考虑的分子是共轭的，即包含交替的单键和双键。在这些分子中，π分子轨道电子能量最高。π分子轨道是碳的p原子轨道线性组合而成。在平面型分子中、分子平面是原子轨道的节面、也是π分子轨道的节面。在分子平面两侧有π电子云，其间也有少量波函数交叠、形成导带。因为按照能带理论：最低能量的未填满分子轨道(LUMO)交叠形成导带，导带中是电子输运。最高能量的已填满的分子轨道(HOMO)交叠形成的能带中是空穴输运。

同上述理论在1961年[7-13]对蒽晶体进行了计算。计算得到的能带宽很窄——只有10^{-2}eV，散射平均自由路程约为3～10nm。有关能带理论是否适用引起讨论。1963年的工作[7-14]从测不准原理出发，得出结论：当迁移率$\ll$1cm²/(V·s)时跳跃，小极化子模型适用，而迁移率$\gg$1cm²/(V·s)时能带理论是适用的。然而对有机晶体而言，这一判据用途有限，因为大多数有机半导体晶体的电子迁移率和空穴迁移率都接近1cm²/(V·s)。

1974年对小极化子理论在一些低迁移率[10^{-3}～10^{-4}cm²/(V·s)]无机分子晶体上的适用性作了评述[7-15]。1977年已对各种分子晶体的迁移率作了总结[7-16]，其中所有的有机晶体在300K下迁移率值约为

10^{-2}～10cm²/（V·s）。一般随温度上升按 T^{-n} 规律下降，其中 $n=0$～3。如果 $n<3/2$，甚至假定极化子结合能接近零，小极化子理论的跳跃传输不适用，而要用能带理论。

许多近期实验表明载流子散射长远大于一个晶格距离，因而至少对某些晶体，在一定温度范围内，能带理论是适用的。回旋共振测量蒽晶体在 2K 下空穴散射时间长达 400ps[7-17]。还观察到四甲基苯晶体空穴迁移率（120K）为 50cm²/（V·s）与温度关系是 $T^{-2.5}$；所以用能带理论解释这些结果。

7.2.2. 单体晶体的带隙

分子晶体的带隙 E 等于[7-18]

$$E=I_c-A_c \tag{7.1}$$

式中 I_c——晶体的电离能（功函数）；

A_c——晶体体材料电子亲和势，即表示一个电子由静止状从真空进入晶体导带所释放能量。

A_c 由下式确定：

$$A_c=A_g+P_- \tag{7.2}$$

式中 A_g——中性分子气相电子亲和势；

P_-——将分子阴离子由真空进入体晶体产生的晶体极化能。

对表 7.2 中并苯分子来说，阴离子中过剩电子电荷分布与相对应正离子中空穴电荷的分布一样，所以 P_- 等于正离子的晶体极化能 P_+。P_+ 值等于气相电离能 I_g 与晶体电离能 I_c 之差：

$$P_-=P_+=I_g-I_c \tag{7.3}$$

由（7.1）、（7.3）式可得到“束缚电子”导带能 E：

$$E=2I_c-I_g-A_g \tag{7.4}$$

不局域一个分子的电子则是“自由电子”，存在一个“自由电子”导带，其能量 E' 为

$$E'=2I_c-I_g \tag{7.5}$$

计算的 E 和 E' 值与实验值对比列于表 7.2 中[7-19]，表中 E 和 E' 按（7.4）和（7.5）式计算，E_{pc} 表示由本征先电导求得的阈值能，E_d 则是由暗电导的对数与 $1/T$ 的斜率负值求得。

由表（7.2）可以看出，E_{pc} 与计算的 E 值符合得很好（±0.5eV）。除并五苯外，由暗电导测得的活化能的二倍（$2E_d$）与 E_{pc} 及 E 值符合得不好。这可能是由于由电极注入载流子的分布以及杂质的电离，所以不能用暗电导的温度关系来测定宽带隙材料，如萘、蒽的带隙值。

由于有机染料在照相和静电印刷中的重要性，对它们的光电性能进行了许多研究。但是很多样品是粉末状，通常又不能进行区熔提纯，所以样品中含有许多杂质，杂质的存在会影响光电测试结果，从 111 项染料的光学和电学性测量结果看，平均电阻率为 $10^{13}\Omega\cdot cm$，平均 $2E_d$ 为 1.6eV。总的来看，染料不是好的半导体。

表 7.2　并苯的电离能，电子亲和势和带隙，eV

分子	I_g	I_c	A_g	E'	E	E_{pc}	$2E_d$
萘	8.15	6.8	0.15	5.4	5.3	5.1	1.4～3.7
蒽	7.40	5.65	0.56	3.9	3.3	3.9	0.8～2.9
并四苯	7.01	5.24	0.95	3.5	2.5	3.0	1.6～1.7
并五苯	6.64	5.07	1.19	3.5	2.3	2.2	2.3

7.2.3. 电荷转移（CT）复合物

CT 复合物之得名是由于光谱中有电荷转移（CT）吸收带。对于某些 CT 复合物来说，其基态离子性不强，只有激发态才具离子性。电荷转移可以用 $DA\rightarrow D^++A^-$ 来代表。CT 激发态能量 E_{CT} 以下式代表：

$$E_{CT}=I_D-A_A-C \tag{7.6}$$

式中 I_D——给予体的气相电离能；

A_A——接受体的气相电子亲和势；

C——主要是激发态的库伦结合能。

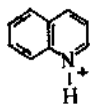
只要 I_D-A_A 不太小，则 D 和 A 的混晶具有中性基态，对于 π 复合物来说，其晶体结构具有…DA DA DA…形式。这种中性 CT 复合物的最低激发态可用…DA DA D^+A^- DA DA…来代表。中性 CT 复合物是绝缘体或不良的半导体。

基态是电离态的 CT 复合物是离子型 CT 复合物，包括了有机金属和所有窄带隙有机半导体。光学和磁共振研究表明：高电导的 CT 复合物是盐，在 D^+ 和 A^- 上有未配对电子。

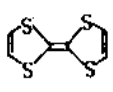
几乎所有的半金属或较窄带隙的有机盐都包含有 TCNQ 或 TNAP 接受体。接受体 TCNQ 与给予体为 TMPD 形成 CT 盐。如 Q-（TCNQ）$_2$ ❶和 NMP-（TCNQ）$_2$ 在 23℃的电导率为 $100\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$。

1970 年合成的新给予体，TTF❷以后，CT 盐的电导大大增加，如 TTF-TCNQ 室温电导率为 $500\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，

❶ 表喹啉镒



❷ TTF 表四硫富瓦烯



且随温度降低而上升。到约 60K 时达到峰值（约 $10^4\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$）。TTF-TCNQ 是一维导体。对一维导体的研究取得了很大进展。

在 TCNQ 分子堆层中、中性分子的最低能量未填满 π 分子轨道（LUMO）的交叠形成导带。

在近似一维有机金属中，链间作用很弱，电子传导主要是沿堆层方向进行。

一个近似一维的，开壳（open-shell）体系如不具有电荷沿链有效传输所须的长程有序。必然是晶格的派尔期（Peierls）畸变[7.20]（类似 Jahn-Teller 畸变）产生几何无序，从而在填满态和未填充带之间出现带隙。这种畸变解释在低温下由金属态转变为半导体态——所谓金属-绝缘体转变现象。

图 7.1a 和 7.1b 是金属和半导体的电导率和温度关系的示意图。图 7.1c 是 NMP-TCNQ 电导率与温度关系。图上有一金属-半导体转变温度 T_{MI}。在 $T>T_{MI}$ 时是金属导电，$T<T_{MI}$ 时是半导体导电。

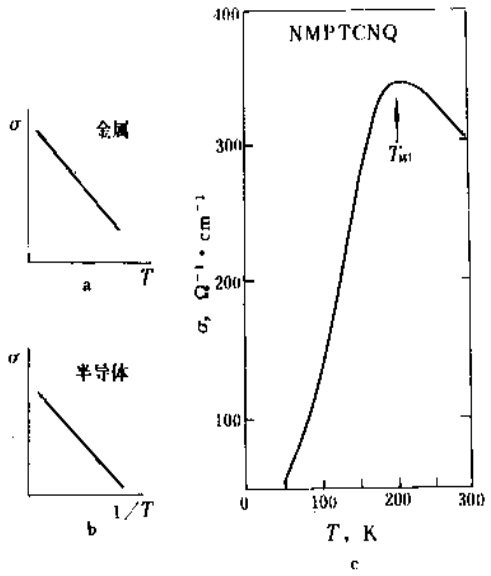


图 7.1 电导与温度关系

a—金属；b—半导体；c—表 NMPTCNQ 的 σ-T 关系；T_{MI}是金属-半导体转变温度

CT 复合物能带的填充度除了影响派尔斯转变外，还影响一维有机导体的电导。以 TCNQ 盐为例（图 7.2）说明填充度对 CT 盐电导的影响[7.21]。

在四种盐即 K-TCNQ，TTF-TCNQ，TEA-$(TCNQ)_2$ 与 Q-$(TCNQ)_2$ 中，由于电荷转移情况不同，所以 TCNQ 堆层的能带填充度不同，即每个 TCNQ 分子未成对电子平均数 ρ 不同。库仑斥力也不同。在情况 I 中：电荷转移完全，库仑斥力大，$V\approx 1eV$。为使电子导电，必需电子移动，但是邻分子已有一未配对电子，所以激发电子导电的能量包括 U。电阻大。对 II 类情况：邻近有 TCNQ 分子，所以虽然排斥能 U 仍然存在，但是形成导电电子不必克服 U。这种材料电导高（TTF-TCNQ 是有机金属）。III 类和 IV 类的差别与 I 类 II 类有某些类似。结果，I，III 类是绝缘体或半导体。II，IV 类是有机金属。

CT 盐半导体的结构种类如下[7.22]。

(1) 分离型和混合型　混合型堆层中有二种分子，即…$D^+A^-D^+A^-$…。分离型堆层中给予体或接受体之一或二者均形成面对面堆层，即…$D^+D^+D^+D^+$…及…$A^-A^-A^-A^-$…。

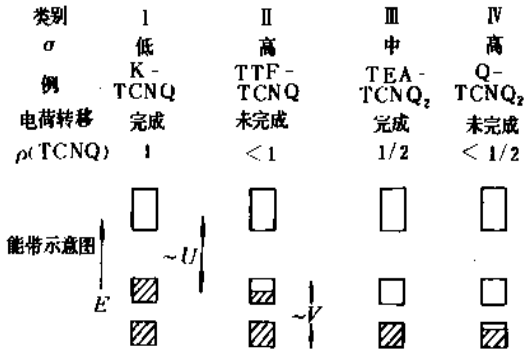


图 7.2 TCNQ 盐的电导与每分子中未成对电子平均数（ρ）的关系

(2) 简单型或复合型　简单型是指堆层中所有单元有一个未配对电子。复合型是指堆层中每一单元有小于 1 的未配对电子数。D 与 A 的化学配比是一个好判据。除了 TTF-TCNQ 之类有机金属的电荷转移数是分数外。1∶1 的化学配比意味着简单堆层，非 1∶1 化学配比是复合堆层。

(3) 规则型与交替型　规律型堆层中每一单元与相邻诸单元的相互作用是等同的。交替型堆层中，一单元与相邻诸单元的相互作用是不等同的。

由以上对一维传导的区分，可以预计：有机金属存在于分离和规则型的 CT 盐中。交替型堆层中、电荷转移到不同邻位的能量不同，导致带隙出现。库仑作用比能带宽的那些盐也是半导体。

按以上组合可以形成八种盐，通常可以观察到五种堆层。

a. 混合、简单、规则盐。这种盐的 D 与 A 按 1∶1 沿堆层规则地间隔排列。简称 MRS 盐。TCNQ，氯醌均能形成低电离能的 MRS 盐。这种盐当有强库仑相互作用时就形成半导体。最低能量的 CT 吸收可表示为[7.23]：

$$\cdots D^+A^-\ D^+A^-\cdots\rightarrow\cdots D^+ADA^-\cdots$$

而且活化能约等于 $\frac{1}{2}E_{CT}$。TMPD-TCNQ，TMPD-氯醌均属 MRS 盐。NMP-TCNQ 的原始相是金属（图 7.1）。其半导体相 $E_a=0.405eV$[7.24]。半导体相由 NMP^+ 和 $TCNQ^-$ 混合堆积而成，但不十分规则。

b. 分离、简单、规则盐。简称SSR盐，其导电堆层中只有一种离子：D^+或A^-，其电子转移完全，所以沿堆层的电导是由于电子由A^-转移到邻A^-形成A^{2-}，或由D^+到D^+形成D^{2+}。这一过程的库仑能量大于堆层宽，所以SSR盐是半导体。

表7.3　典型CT盐半导体[7.19]

类　型	实　例	E_d,eV	ρ,Ω·cm
混合简单、规则型 …$D^+A^-D^+A^-$…	TMPD-TCNQ	0.36	6.8×10^5, 15℃
分离、简单、规则型 …$A^-A^-A^-A^-$…	Rb-TCNQ-Ⅱ	0.16 约0.19	约10^2,室温
分离、简单、交替型 …(A^-A^-) (A^-A^-)…	吗啉-TCNQ	0.32	1×10^9　23℃
分离、复合、规则型 …$A^-½A^-½$ $A^-½A^-½$…	TMPD-$(TCNQ)_2$	0.048	6×10^5　67K
分离、复合、交替型 …A^-A^-A A^-A^-A…	Cs_2-$(TCNQ)_3$	0.30	1×10^9　23℃

c. 分离、简单、交替（SSA）型。SSA盐包含分离堆层；D∶A=1∶1。但是沿堆层的离子距是交替的。如在吗啉-TCNQ晶体中，TCNQ形成二聚物，二聚物内TCNQ距离为0.328nm，二聚物间距离为0.361nm，因此电荷到不同邻位的转移能量不同，出现相当宽的带隙。

d. 分离、复合、规则（SCR）型。SCR盐包括有机金属，是否还包括半导体还不肯定。

e. 分离、复合、交替（SCA）型。其晶体由交替的A^-和A的堆层构成（表7.3）。这种交替结构意味着带隙存在。

7.2.4. 聚合物

聚合物与CT盐的主要差别是能带宽不同。CT盐堆层中有库仑斥力，所以分子距离不可能近，能带宽度窄（<1eV）。聚合物则具有与无机半导体或金属同样的能带宽（约10eV）。所以聚合物比CT盐易出现派尔斯电荷密度波（CDW）转变。而在CT盐中，由于电荷排斥能U（图7.2），许多呈现半导体基态，即莫特-哈伯德转变（Mott-Hubbard trasition）。CT盐中有高度各向异性能带结构的，特别是一维CT盐中许多可以经历派尔斯转变，转到半导体基态。聚合物则不易出现库仑局域化。

聚乙炔$(CH)_x$不具有苯结构那种同样的C—C键长和均匀的电子云密度，所以它不是一维金属。$(CH)_x$链是由单键和双键交替构成，即有钉扎的CDW（派尔斯电荷密度波）。$(CH)_x$是半导体，未掺杂的$(CH)_x$的电导率很低，掺入受主或施主杂质后电导率大大提高。

$(CH)_x$的带隙为1.5eV。纯反式$(CH)_x$的光吸收表明：在入射光子能量为1.4eV处即有陡峭上升，到2.0eV吸收最大，这是由价带到导带的跃迁。轻掺杂（<1%）样品在约0.7eV处即有明显吸收，而带间吸收降低。这可解释为从导带到带正电荷的孤立子之间的跃迁[7.26]。如果掺杂大于5%，则$(CH)_x$膜在红外区不透光，即是连续的或金属激发光谱。

7.2.5. 掺　杂

掺杂可以调制有机半导体的导电类型和电阻率。高电子亲和势的无机和有机物，如卤素、TCNE等可作施主杂质。具有低电离能的元素、如碱金属，以及有机物可以作受主杂质。金属也用来作掺杂剂。酞菁掺镍可得p型，掺钴得n型；钠、钙、钍在聚合物中是n型杂质；而铝，镍是p型杂质。

掺杂$(CH)_x$的导电机制可用孤立子模型解释[7.26]。$(CH)_x$掺杂后电阻率变化达10^{12}倍[7.11]。$(CH)_x$掺杂浓度与电导率关系见图7.3。反式$(CH)_x$如果掺杂前$\rho=10^5$ Ω·cm，载流予浓度$n\approx10^{18}cm^{-3}$，迁移率$\mu\approx10^{-4}$ $cm^2/(V\cdot s)$。重掺后$[CH(AsF_6)_{0.1}]_x$的$n\approx2\times10^{21}cm^{-3}$，$\mu\approx10^2cm^2/(V\cdot s)$。这数值比铜（$\mu\approx50cm^2/(V\cdot s)$）还要高！它是一维非晶聚合物。

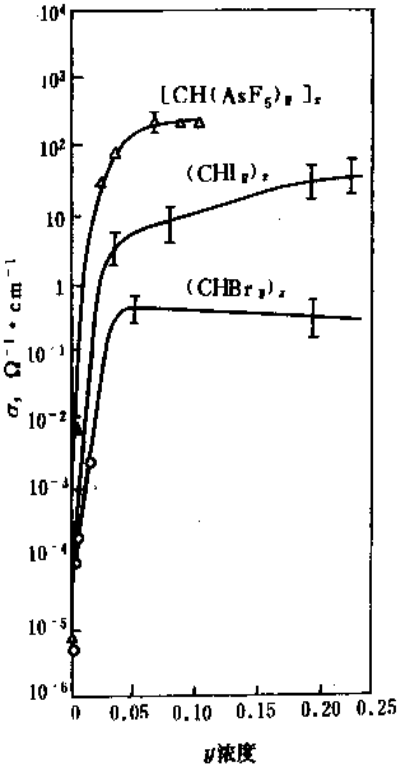


图7.3　$(CH)_x$的电导率和掺杂种类及浓度的关系

CT复合物中TTF-邻氯醌中的Ⅰ、Ⅲ族Mg，Zn，In是p型杂质。Ⅰ，Ⅳ族Ag，Cu，Au，Pb，Sn是n型杂质。

有机半导体的结构缺陷也可能呈电学活性，例如在链端或共轭聚合物边界上的不饱和碳原子是受主：

$$C \rightleftharpoons C^- + P \qquad (7.7)$$

7.3. 有机半导体制备

CT盐半导体是由给予体和接受体在溶液中结合而成。聚合物$(CH)_x$的掺杂是将它与掺杂剂，如AsF_5、I_2等反应。大多数以TCNQ为基的半导体是用碘盐(如CsI，聚碘化乙烯吡啶等)在位还原接受体而成。然后用非极性有机溶剂浸去生成的碘。

7.3.1. 有机半导体晶体生长

多数有机半导体和金属晶体生长是在室温附近，在溶液中进行。有下面几种方法：

7.3.1.1. 扩散法 由于电子转移过程非常迅速，而且CT复合物一般不溶，所以通常将给予体和接受体分别溶于H形管的二支管内，二支管间有纯溶剂（图7.4)。乙腈、氯苯等可作溶剂。有时用多孔玻璃将接受体溶液和给予体溶液隔开以增加扩散阻力[7.27]。复合物晶体在H管的中间区可长大到2cm。

TTF-TCNQ的生长温度是30℃，其它CT复合物生长温度较高。

加入稠化剂增加介质的粘度也可以减慢扩散。如加入聚苯乙烯等。此法适于生长TTF-TCNQ晶体。

7.3.1.2. 电解法 某些CT盐用电解法生长[7.28]。在无机阴离子存在时电解给予体比较成功。如用硒氰酸四丁基铵作为支持电解液，电解氧化TTF，在铂电极上得到盐晶体。

7.3.1.3. 其它方法 如果上述各方法不成功，可以用气相法生长。如TTT和TSeT（四硒并四苯）在极性溶剂中不溶，所以难以用溶液方法生长。蒸发法，例如

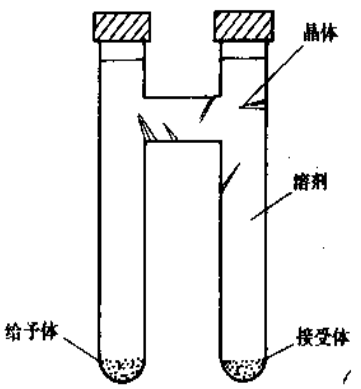


图7.4 扩散法生长CT盐晶体

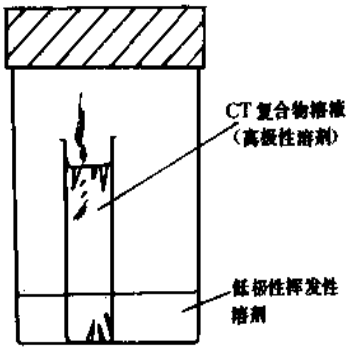


图7.5 沉淀法制备晶体

将TTT与碘在真空下共蒸发可以生成碘化物[7.29]。如果情况正好相反，即在极性溶剂内复合物的溶解度很大，则用沉淀法制造。如制备TTF-TCNQ和TTF-X。将含复合物的溶液放在开口容器内，再置于密闭容器，底部是挥发性非极性溶剂。随着非极性溶剂挥发并溶于极性溶液将复合物取代，并结晶而出（图7.5)。

7.3.2. 聚合物制备

聚乙烯咔唑，聚乙烯吡啶，聚苯硫醚等用一般聚合物制造方法。$(CH)_x$在低温，在甲苯中用齐格勒-纳塔催化剂由乙炔合成。在低温生成的$(CH)_x$全是顺式。热至200℃变为反式，反式的拉伸性不及顺式。在低温与接受体接触也能由顺式转变到反式。

聚苯是在35～50℃由苯暴露在卤化铜中而制成。也可由联苯暴露在路易斯酸中制成。

7.4. 毒 性

用于制备有机半导体和金属的分子易氧化和还原，它们对生物化学过程可能有很大影响，所以使用时应小心。

H_2Se和无机硒化物的毒性是众所周知的，然而少量有机硒化合物是新陈代谢必须的。有机硒给予体，半导体或金属的毒性研究尚未进行。有机硒化合物咽下后，通常代谢为甲基硒，它是挥发性的并有大蒜气味。

H_2Te，TeF_6等对人都是致命的。生理作用的第一步是还原成金属碲，后者成为挥发性的，有恶臭的甲基碲排出。百万分之几浓度的碲吸收后即有碲呼吸臭味。后者可服用抗坏血酸来控制。已知有机碲给予体很少，均未检验过生理特性。

7.5. 应 用

有机半导体的应用仍处于实验阶段，其工业应用十分有限。由于它的稳定性差，性能又不可预计，所以还

处在研究阶段。

7.5.1. 光电池

许多有机半导体有光生伏特效应，可以制造光电池[7.30,7.31]。

例如将p型结晶紫分散在胶体溶液内，做成约0.1mm厚的膜，与n型CdS形成p-n结，用SnO做透明电极。半导体吸收光子后产生电子-空穴对，产生电压。但效率很低。例如结晶紫染料的效率只有0.05%，仅为无机半导体电池的$\frac{1}{250}$。

结构为孔雀石绿n/部花青p的电池，在1μW/cm² 光照下，短路电流为10^{-6}A/cm²，电压100mV。其它结构的电池有：若丹明B n/酞菁p，反式 $(CH)_x$p/ZnS n 等。

7.5.2. 开关与二极管

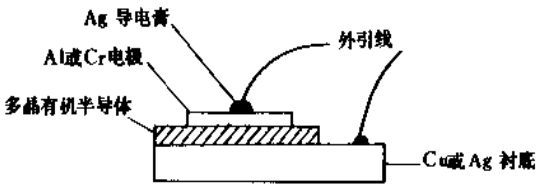


图 7.6　有机半导体双稳开关

铜或银与TCNQ或TNAP形成的多晶阴离子基盐可制稳定的、再现性好的双稳、电流控制阈值开关[7.32]。将铜或银衬底置在中性化合物的饱和溶液中，可得到阴离子基盐，其反应是：

$$Cu + TCNQ \rightleftharpoons Cu^{+}TCNQ^{-} \qquad (7.8)$$

当达到一定膜厚时将衬底自溶液中取出，在多晶半导体膜上溅射铝或铜电极、焊上引线（图7.6）。其直流 *I-V* 特性见图7.7。当电压超过阈值时，可以迅速打开，开关时间约15ns。在起始电压消失后器件仍处在低阻抗状。换言之有存储开关作用。

还观察到并四苯-酞菁铝和聚苯乙烯膜的非晶半导体二极管的开关效应[7.32]。

7.5.3. 复制与光刻胶材料

TTF-X_y或TTT-X_y（X＝卤素）CT盐是电子束光刻胶[7.33]。当电子束与导电的CT盐作用时，形成挥发性卤素与中性施主分子：

$$D_{1-y}D_y^{+}X_y^{-} \xrightarrow{\text{电子束}} D + X_2\uparrow \qquad (7.9)$$

式中$0<y<1$。曝光区经过反应后电导率下降，中性D产生交连、溶解度下降。如用TTF-$Br_{0.78}$显影后负像分辨率为0.5μm。也可维持低电流密度，用非极性溶剂显影，去掉曝光区的中性D，可以得正像。

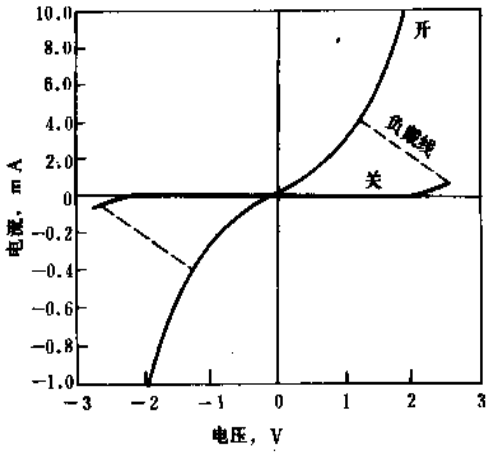


图 7.7　双稳开关典型直流伏安特性
（0.75μmCu-TNAP）

有机半导体的暗电低，具光电导，所以适用于复制。

7.5.4. 电池

TCNQ系统的非水溶液电解原电池有多种。如四烷基铵$(TCNQ)_2$溶于乙腈、制成电池、室温输出0.11V。在固态化学电池中，用钡、钙或Mg作阳极金属，用碘或TCNQ CT盐作阴极可以提高功率密度[7.34]。用Mg阳极时电压可达1.5V。这种电池是将CT盐——吩噻嗪-I_2[25724-19-0]置于镁电极和铂电极之间。电能可能来源于阳极金属的氧化和碘的还原。还有用CT盐，如吩噻-I_3作阴极的报道[7.35]。用Li阴极和聚乙烯吡啶-碘复合物阴极的电池用于心脏起博器[7.36]，其功率密度为120W·h/kg，为等价铅蓄电池的四倍。

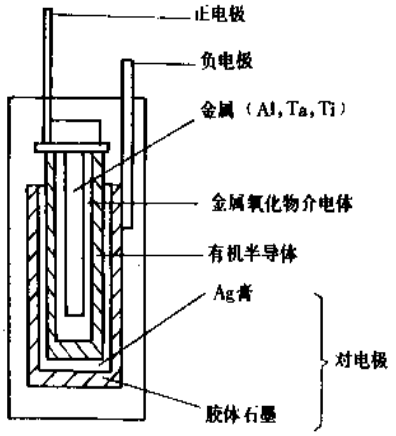


图 7.8　固体电解电容器

7.5.5. 固体电解电容器

用MnO_2做成的固态电解电容有一些缺点：频率特性不稳、低的击穿/形成电压比，漏电大。使用有机半导体可避免这些缺点[7.37]（参见图7.8）。有机半导体可用*N*-正丙基喹啉 (TCNQ)$_2$ [12771-99-2] 与*N*-甲基吖啶 (TCNQ)$_2$ [1927-47-1]。其效果可能是使金属钝化的缘故。它比MnO_2电容器的低温和高频特性好。

7.5.6. 电变色器件

在一些有机固体上施加电压，使其发生氧化还原反应。依材料种类和电流方向不同，颜色发生变化。当无电压时，有机电变色质是无色或浅色。当电流通过易还原材料时，在阴极产生基离子，形成暗色。如果电流反向，暗色消失，象也消失。

所用材料有：吡唑啉化合物，共轭连接的四硫富瓦烯，二酞菁镥[7.38,7.39]。

7.5.7. 其它应用

对有机半导体薄膜器件也进行了研究。如光调制的MOS晶体管原型[7.40]。在MOS晶体管的氧化物与金属栅之间有一层蒸发的染料薄膜。作为光敏层，将电荷注入绝缘体，这样可以选择器件的光谱灵敏度。对ZnO部花青/若丹明B型的n-p-n光二极管进行了研究[7.41]。改变偏压可以在可见光谱段改变光谱灵敏度，在波长580nm，功率为150kW/cm^{2}辐照下，偏压+1V光响应的过渡时间约5ms。

有机半导体还用于各种温度传感器。

参考文献

[1.1] Bardeen, J., *Phys. Rev.*, **21**, 717(1947).

[1.2] Shokley, W., *IEEE Trans. Electron. Devices* ED-**23**, 597 (1976).

[1.3] Seitz, C. L. (ed.), "Proceedings of Cal Tech Conference on Very Large Scale. Integration", Cal Tech Computer Science Department, 1979.

[2.1] 黄昆、谢希德编著，《半导体物理学》，科学出版社，北京，1958年。

[2.2] Sproull, R. L., "Modern Physics", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

[2.3] Sze, S. M., "Physics of Semiconductor Devices", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.

[2.4] Wang, S., "Solid State Electronics", McGraw-Hill, New York, 1966.

[2.5] Madelung, O. (ed.), "Landolt-Bornstein-vol. 17-Semiconductors", p. 48, Springer-Verlag, Berlin, 1982.

[2.6] Streetman, B. G., "Solid State Electronic Devices", 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1982.

[2.7] Esaki, L. and Tsu, R., *IBM J. Res. Develop.*, **14**, 61 (1970).

[2.8] Esaki, L., in "3rd Asia Pacific Physics Conference", vol. 1, p. 204, World Scientific, Singapore, 1988.

[2.9] Tsu, R. and Esaki, I., *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 562(1973).

[3.1] Czochralski, J., *Z. Phys. Chemie*, **92**, 219(1917).

[3.2] Teal, G. K. and Little, J. B., *Phys. Rev.*, **77**, 809 (1950); **78**, 647(1950).

[3.3] Dash, W. C., *J. Appl. Phys.*, **30**, 459(1959).

[3.4] Kaiser, W., *Phys. Rev.*, **105**, 1751(1957); Kaiser, W., Frisch, H. L. and Reiss, H., *Phys. Rev.*, **112**, 1546 (1958).

[3.5] Leroueille, J., *Phys. Stat. Sol.*, (a)**67**, 177(1981).

[3.6] Reichel, J., *Phys. Stat. Sol.*, (a)**88**, 177(1981).

[3.7] 梁骏吾、黄大定、汪光川、尹恩华、杨雪珍，半导体学报，**5**, 1(1984)。

[3.8] Pfann, W. G., *Trans. AIME*, **194**, 747(1952); *Metall. Rev.* **2**, 297(1957).

[3.9] Keller, W. and Muhlbauer, A., "Float-Zone Silicon" Marcel Dekker, New York, 1981.

[3.10] 梁骏吾、邓礼生、郑红军等编，《第三届全国半导体集成电路、硅材料学术会议论文集》，30页，1983年；《第四届》，48页，1985年；《第五届》，18页，1987年。

[3.11] Liang, J. W., Den, L. S., Luan, H. F. and Cheng, H. J., "The Proceedings of the Int. Conf. on Semiconductor and IC Technology", p. 77], World Scientific, Singapore, 1986.

[3.12] Abe, T., Kikuchi, K., Shiral, S. and Muraoka, S., in Huff, H. R., Kriegler, R. J. and Kakeishi, Y. T. (eds), "Semiconductor Silicon", p. 54, Electrochem, Soc. Inc., Pennington, 1981.

[3.13] Burton, J. A., Prim, R. C. and Slichter, W. P., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1987(1953).

[3.14] Zulehner, W. and Huber, D., "Czochralski-Grown Silicon" in "Crystal 8", Springer-Verlag, Berlin, 1982.

[3.15] Lark-Horovitz, K., "Proc. of Conf. at Univ. Reading", p. 17, Butter-Worth, London, 1951.

[3.16] Guldberg, J. (ed.), "Neutron-Tranmutation Doped Silicon", Plenum Press, New York, 1981.

[3.17] Pogge, H. B., in Keller, S. P. (ed.), "Handbook on Semiconductors", vol. 3, p. 335, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1980.

[3.18] Lutwack, R. and Morrison, A. (ed.), "Silicon Material Preparation and Economical Wafering Methods", Noyes Publ., New Jersey, 1984.

[3.19] Willardson, R. K. and Goering, H. L. (ed.), "Compound Semiconductors", vol. 1, Reinhold Publ., New York, 1962.

[3.20] Metz, E. P. A., Miller, R. C. and Mazelsky, R., *J. Appl. Phys.*, **33**, 2016(1962).

[3.21] Mullin, J. B., Heritage, R. J., Holliday, C. H. and Straughan, B. W., *J. Cryst. Growth*, **34**, 281(1968).

[3.22] AuCoin, T. R., Ross, R. S., Wade, M. J. and Savage, R.

O., *Solid State Technol.*, **22**, 59(1979).

[3.23] Willardson, R. K., in Look, D. C. and Blakemore, J. S. (eds), "Semi-Insulating Ⅲ-Ⅴ Materials", p. 96, Kah-Nee-Ta, Shiva, 1984.

[3.24] Coquille. R., Toudie, Y. and Gauneau, M. et al. *J. Cryst. Growth*, **64**, 23(1983).

[3.25] Rumsby, D., Ware, R. M. and Whittaker, M., in Rees, G. J. (ed.), "Semi-Insulating Ⅲ-Ⅴ Materials", p. 59, Nottingham, 1980.

[3.26] Cockayne, B., MacEwan, W. R. and Brown, G. T., *J. Cryst. Growth*, **55**, 263(1981).

[3.27] Hobgood, H. M., Ta, L'B. and Rohatgi, A. et al., in Makram-Ebeid, S. and Tuck, B. (eds), "Semi-Insulating Ⅲ-Ⅴ Materials", p. 28, Evian, Shiva, 1982.

[3.28] Winston, H., *Solid State Technol.*, **26**, (1), 145(1983).

[3.29] Hsieh, J. J., in Keller, S. P. (ed.), "Handbook on Semiconductors", vol. 3, p. 415, 1980.

[3.30] Greene, P. D., in Moss, S. J. and Ledwith, (eds), "The Chemistry of the Semiconductor Industry", p. 163, Blakie, New York, 1987.

[3.31] Madelung, O. (ed.), "Landolt-Börnstein Ⅲ/17a Semiconductors", p. 144. Springer-Verlag, Berlin, 1982.

[3.32] 杨辉、梁骏吾，半导体学报，**9**(4)，429(1988)。

[3.33] Ehrenreich, H. and Hirth, J. P., *Appl. Phys. Lett.*, **46**, (7), 668(1985).

[3.34] Cullen, G. W. and Wang, C. C. (eds), "Heteropitaxial Semiconductors for Electronic Devices", Springer-Verlag, New York, 1978.

[3.35] Ray, B., "Ⅱ-Ⅵ Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1969.

[3.36] Hartmann, H., Mach, R. and Selle, B., in Kaldis, E. (ed.), "Current Topics in Materials Science", pp. 1～414, North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1982.

[3.37] Aven, M. and Prener, J. S. (eds), "Physics and Chemistry of Ⅱ-Ⅵ Compounds", North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1967.

[3.38] Mason, N. J., in Moss, S. J. and Ledwith, A. (eds), "The Chemistry of the Semiconductor Industry", p. 139, Blakie, New York, 1987.

[3.39] Irvine, S. J. C. and Mullin, J. B., *J. Cryst. Growth*, **55**, 107 (1981).

[3.40] Chang, L. L., in Keller, S. P. (ed.). "Handbook on Semiconductors", vol. 7, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1980.

[3.41] Foxon, C. T. and Joyce, B. A., in Kaldis, E. (ed.), "Current Topics in Materials Science", vol. 7, p. 1, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1981.

[3.42] Chand, N., Miller, R. C. and Sergent, A. M. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **52**(20), 1721(1988).

[3.43] Tsang, W. T., *Appl. Phys. Lett.*, **40**(3), 217(1982).

[3.44] Koch, T. L., Koren, V. and Miller, B. I., *Appl. Phys. Lett.*, **53**(12), 1036(1988).

[3.45] Fritz, I. J., Gourley, P. L., Dawson, L. R. and Schirber, J. E., *Appl. Phys. Lett.*, **53**(12), 1098(1988).

[3.46] Shinohara, M., *Appl. Phys. Lett.*, **52**(7), 543(1988).

[3.47] Shen, H. Y., Liang, J. W. and Chu, J. M., *J. Cryst. Growth*, **71**, 483(1985)；梁骏吾、诸一鸣、徐相征、沈厚运，电子显微学报，**3**(2)，11(1984)。

[4.1] Phillips, A. B., "Transistor Engineering", McGraw-Hill, Inc., New York, 1962.

[4.2] Hall. R. N. and Dunlop, W. C., *Phys. Rev.*, **80**, 467 (1950).

[4.3] Tannenbaum, M. and Thomas, D. E., *Bell Syst. Tech. J.*, **35**, 1(1956).

[4.4] Lee, C. A., *Bell Syst. Tech. J.*, **35**, 23(1956).

[4.5] Frosch, C. J. and Derrick, L., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 547(1957).

[4.6] Smits, F. M., *Proc. Inst. Radio Eng.*, **46**, 1049(1958).

[4.7] Sze, S. M., "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.

[4.8] Grove, A. S., "Physics and Technology of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.

[4.9] Theurer, H. C., Kleimack, J. J., Loar, H. H. and Christensen, H., *Proc. Inst. Radio Eng.*, **48**, 1642(1960).

[4.10] Shockley, N., *Proc. Inst. Radio Eng.*, **40**, 1365(1952).

[4.11] Dacey, G. C. and Ross, I. M. *Proc. Inst. Radio Eng.*, **41**, 970 (1953).

[4.12] Noyce, R. N., *Sci. Am.* **237**, 63(Sept. 1977).

[4.13] Shockley, N. and Pearson, G. L., *Phys. Rev.*, **74**, 232 (1948).

[4.14] Kahng, D. and Atalla, M. M., "Institute of Radio Engineers Soljd State Device Research Conference", Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh Pa., 1960.

[4.15] Lepselter, M. P., *Bell Syst. Tech. J.*, **45**, 233(1966).

[4.16] Deal, B. E. and Early, J. M., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, (1), 20c(1979).

[4.17] Trumbore, F. A., *Bell Syst. Tech. J.*, **39**, 205(1960).

[4.18] Wolf, H. F., "Silicon Semiconductor Data", Pergamon Press, Oxford, 1969.

[4.19] Frosch, C. J. and Derrick, L., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 547(1957).

[4.20] Deal, B. E., *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 527(1963).

[4.21] Deal, B. E. and Grove, A. S., *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965).

[4.22] Keen, W., *RCA Rev.*, **31**, 187(1970).

[4.23] Zeto, R. J., Korolkoff, N. O. and Marshall. S., *Solid State Technology.*, **22**, July, 62(1979).

[4.24] Grove, A. S., Deal, B. E., Snow, E. H. and Sah, C. T., *Solid State Electron.*, **8**, 145(1965).

[4.25] Young, C. E., *J. Appl. Phys.*, **32**, 329(1961).

[4.26] Grove, A. S., Snow. E. H., Deal, B. E. and Sah, C. T., *J. Appl. Phys.*, **35**, 2458(1964).

[4.27] Nicolian, E. H. and Goetzberger, *Solid State Electron.*, **8**, 321(1965).

[4.28] Deal, B. E. , Sklar, M. , Grova, A. S. and Snow, E. H. , *J. Electrochem. Soc.* **114**, 266(1967).

[4.29] Deal, B. E. , *J. Electrochem. Soc.* , **121**, 198(1974).

[4.30] kriegler, R. J. , Cheng, Y. C. and Colton, D. R. , *J. Electrochem. Soc.* , **119**, 388(1972).

[4.31] Yeow, Y. T. , Lamb, D. R. and Brotherton, S. D. , *J. Phys. D. Appl. Phys.* , **8**, 1495(1975).

[4.32] Bouwhuiv, G. and Wittekock, S. , *IEEE Trans. Electron Devices* ED-**26**, 723(1979).

[4.33] Lyman, J. , *Electronics* , **52**, 105(April 1979).

[4.34] Bryant, W. A. , *J. Mater. Sci.* , **12**, 1285(1977).

[4.35] Rosler, R. S. , *Solid State Tech.* , **20**, 63(April 1977).

[4.36] John, P. and Jones, B. L. , in Moss, S. J. and Ledwith, A. (eds) "The Chemistry of the Semiconductor Industry", p. 126, Blackie, 1987.

[4.37] Melliar-Smith, C. M. , *J. Vac. Sci. Technol.* , **13**, 1008 (1976).

[4.38] Sherman, A. , "Chemical Vapor Deposition for Microelectronics", Noyes Publications, 1987.

[5.1] Sze, S. M. , "Physics of Semiconductor Devices", 2nd ed. , John Wiley & Sons, Inc. , New York. 1981.

[5.2] Watson, H. A. (ed.), "Microwave Semiconductor Devices and Their Circuit Applications", McGraw-Hill, New York, 1969.

[5.3] Streetman, B. G. , "Solid State Electronic Devices," 2nd ed. , Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1982.

[5.4] Chu, T. L. , Chu, S. S. , Stokes, E. S. , Lin, C. C. and Abdernassoul, R. , in "Conference Record of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference", p. 1106, Washington, D. C. , 1978.

[5.5] Wysoki, J. J. and Rappaport, P. , *J. Appl. Phys.* , **31**, 571 (1960).

[5.6] *Chem. Week*, **54** (April 15, 1981).

[5.7] Woodall, J. M. and Hovel, H. J. , *J. Vac. Sci. Technol.* , **30**, 492(1972).

[5.8] Woodall, J. M. and Hovel, H. J. , *J. Vac. Sci. Technol.* , **12**, 1000(1975).

[5.9] Bergh, A. A. and Dean, P. J. , "Light-Emitting Diodes," Clarendon Press, Oxford, 1976.

[5.10] Willians, E. W. , "Luminescence and the Light-Emitting Diode", Pergamon Press, Oxford, 1978.

[5.11] Burrus, A. A. and Dawson, R. W. , *Appl. Phys. Lett.* , **17**, 97 (1970).

[5.12] Casey, H. C. and Panish, M. B. , "Heterostructure Lasers", Academic Press, New York, 1978.

[5.13] Bernard, M. C. and Duraffourg, G. , *Phys. Status Solidi* **1**, 699(1961).

[5.14] Hayashi, I. , Panish, M. B. , Foy, P. W. and Sumski, S. , *Appl. Phys. Lett.* , **17**, 109(1970).

[5.15] Tsang, W. T. , Olsson, N. A. and Logan, R. A. , *Appl. Phys. Lett.* , **42**, 650(1983).

[5.16] Aiki, K. , Nakamura, M. and Umeda, J. , *IEEE J. Quantum Electron.* , QE-**12**, 597(1976).

[5.17] Sze, S. M. " , Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, Inc. , New York, 1985.

[5.18] Schockley, W. , *Proc. IRE*, **40**, 1365(1952).

[5.19] Barnard, J. , Ohno. H. , Wood, C. E. C. and Eastman, L. F. , *IEEE Electron Device Lett.* , EDL-**1**, 174(1980).

[5.20] Kahng, D. , *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-**23**, 655 (1976).

[5.21] Dennard, R. H. , Gaensslen, F. H. and Yu, H. et al. , *IEEE J. Solid State Circuits*, SC-**9**, 256(1974).

[5.22] Brews, J. R. , Fichtner, W. , Nicollain, E. H. and Sze. S. M. , *IEEE Electron Devices Lett.* , EDL-1, 2(1980).

[5.23] Parrillo, L. C. , in Sze, S. M. (ed.), "VLSI Technology", McGraw-Hill, New York, 1983.

[5.24] Douglas, E. C. , *Solid State Technol.* , **24**, (5), 65(1981).

[5.25] Gibbons, J. F. and Lee, K. F. , *Solid State Electron.* , **15**, 789 (1982).

[5.26] Boyle, W. S. and Smith, G. E. , *IEEE Spectrum*, **8**, 18 (1971).

[5.27] Welch, B. M. , Shen, Y. D. and Zucca, R. , *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-**27**, 1116(1980).

[5.28] Sze, S. M. , *Jpn. J. Appl. Phys.* , **22**, Suppl. 22-1, 3(1983).

[5.29] Ghandhi, S. K. , "Semiconductor Power Devices", John Wiley & Sons, Inc. , New York. 1977.

[5.30] Houston, D. E. , *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-**23**, 905 (1976).

[5.31] Read, W. T. , *Bell Syst. Tech. J.* , **37**, 401(1958).

[5.32] Deloach, B. C. Jr. , *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-**23**, 56 (1976).

[5.33] Gunn, J. B. , *Solid State Comm.* , **1**, 88(1963).

[5.34] Mimura, T. , Joshin, K. and Hiyamizu, S. , *Jpn. J. Appl. Phys.* , **20**, L598(1981).

[5.35] Sanada, T. , Yamakoshi, S. and Wada, O. , *Appl. Phys. Lett.* , **44**, 325(1984).

[6.1] Messmer, R. P. and Wong, J. , *J. Non-Cryst. Solids*, **45**, 1 (1981).

[6.2] Kolomiets, B. T. , *Phys. Status Solidi*, **7**, 359, 713(1964).

[6.3] Ovshisky, S. R. , *Phys. Rev. Lett.* , **21**, 1450(1968).

[6.4] Mott, N. F. , *Adv. Phys.* , **16**, 49(1967).

[6.5] Weaire, D. , in Yonezawa, F. (ed.), "Fundamental of Amorphous Semiconductors", p. 155, Springer-Verlag, Berlin, 1981.

[6.6] Cohen, M. H. , Fritzsche, H. and Ovshinsky, S. R. , *Phys. Rev. Lett.* , **22**, 1065(1969).

[6.7] Mott, N. F. , *Philos. Mag.* , **16**, 49(1967).

[6.8] Chittick, R. C. , Alexander, J. H. and Stirling, H. F. , *J. Electrochem. Soc.* , **116**, 77(1969).

[6.9] Madan, A. , LeComber, P. G. and Spear, W. E. , *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 239(1976).

[6.10] Fritzshe, H. , Tsai, C. C. and Persans, P. , *Solid State Technol.* , **21**, 55(1978).

[6.11] Ovshinsky, S. R. and Madan, A. , *Nature*, **276**, 482

(1978); Madan, A., Ovshinsky, S. R. and Bean, E., *Philos. Mag.*, **40**, 259(1979).

[6.12] Adler, D., *Solar Cells*, **2**, 199(1980).

[6.13] Kastner, M., Adler, D. and Fritzsche, H., *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1504(1976).

[6.14] Gau, S. C., Weinberger, B. R. and Akhtar, M. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 436(1981).

[6.15] Kuwano, Y. and Ohnishi, M., *J. Phys.*, **42**, suppl. C4, (Paris)1155～1164(1981).

[6.16] Hamasaki, T., Ueda, M. and Chayahara, A., *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 600(1984).

[6.17] Mackenzie, K., Doghmane, A., LeComber, P. G. and Spear, W. E., *Appl. Phys.*, **A31**, 87(1983).

[6.18] Snell, A. J., Spear, W. E., LeComber, P. G. and Mackenzie, K. D., *Appl. Phys.*, **A26**, 83(1981).

[6.19] Snell, A. J., Doghmane, A., LeComber, P. G. and Spear, W. E., *Appl. Phys.*, **A34**, 175(1984).

[6.20] Seki, K., Yamamoto, H., Sasano, A. and Tsukuda, T., *J. Non-Cryst. Solids*, **59/60**, 1179(1983).

[6.21] Yamakawa, Y., *J. Non-Cryst. Solids*, **59/60**, 1265(1983).

[6.22] Shimizu, I., Oda, S. and Saito, K. et al., *J. Phys.*, **42**, suppl. C4, (Paris)1123(1981).

[6.23] LeComber, P. G., Owen, A. E., Spear, W. E. and Hajto. J., in Willardson, R. K. and Beer, A. C. (eds), "Semiconductors and Semimetals", vol. 21, Part D, Academic Press, New York, 1984.

[6.24] Okuda, K., Okamoto, H. and Hamakawa, Y., *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **35**, L605(1983).

[6.25] Pollak, M. (ed.), "Noncrystalline Semiconductors", CRC Press, 1987.

[6.26] 郑兆勃编著,《非晶固态材料引论》,科学出版社,北京,1987年。

[7.1] Meier, H., "Organic Semiconductors", Verlag Chemie, Weinheim, 1974.

[7.2] Fox, D. (ed.), "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", Wiley-Interscience, New York, 1965.

[7.3] Gutmann, F. and Lyons, L. E., "Organic Semiconductors", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.

[7.4] Gutmann, F., Keyzer, H. and Lyons, L. E., "Organic Semiconductors", Part B, Krieger Publishing Co., Malabar, Florida, 1983.

[7.5] Keller, H. J. (ed.), "Chemistry and Physics of one Dimensional Metals", Plenum Press, Inc., New York, 1977.

[7.6] Epstein, A. J. (ed.), "Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials", Annals, p. 313, Acad. Sci., New York, 1978.

[7.7] Hatfield, W. E. (ed.), "Molecular Metals", Plenum Press, Inc., New York, 1979.

[7.8] Alcacer, L. (ed.), "The Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solid", R. Deidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, 1980.

[7.9] Kryszewski, M., "Semiconducting Polymers", PWN-Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1980.

[7.10] 同[7.2], Kommandeur, J., vol 2, p. 1.

[7.11] 同[7.8], Heeger, A. J. and MacDiarmid, A. G., p. 353.

[7.12] Bechgaard, K., Cameiro, K. and Olsen, M., *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 852(1981).

[7.13] LeBlanc, O. H., Jr., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1275(1961); **36**, 1082(1961).

[7.14] Glarum, S. H., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1577(1963).

[7.15] Spear, W. E., *Adv. in Phys.*, **23**, 523(1974).

[7.16] Schein, L. B., *Phys. Rev.*, **B15**, 1024(1977).

[7.17] Burland, D. M. and Konzelmann, U., *J. Chem. Phys.*, **67**, 319(1977).

[7.18] Lyons, L. E., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 5001(1957).

[7.19] Braun, C. L., in Keller, S. P. (ed.), "Handbook on Semiconductors", vol. 3, Chap. 14, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1980.

[7.20] Peierls, R. E., "Quantum Theory of Solids", Clarendom Press, Oxford, 1955.

[7.21] 同[7.6], Torrance, J. B. p. 210.

[7.22] Soos, Z. G., "Theory of π-Molecular Charge-Transfer Crystals," in Eyring et al. (eds), "Annual Review of Physical Chemistry", vol. 25, pp. 121～153, 1974.

[7.23] Soos, Z. G. and Klein, D. J., "Organic Molecular Crystals; Charge-Transfer Complexes", in Hannay, N. B. (ed.), "Treatise on Solid State Chemistry", vol. 3, Plenum Press, New York, 1976.

[7.24] Coleman, L. B; Khanna, S. K. and Garito, A. F. et al., *Phys. Lett.*, **42A**, 15(1972).

[7.25] Suzuki, N., OZaki, M. and Etemad, S. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1209(1980).

[7.26] Su, W. P., Schrifler, J. R. and Heeger, A. J., *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698(1979).

[7.27] Kaplan, M. L., *J. Cryst. Growth*, **33**, 161(1976).

[7.28] Wheland, R. C. and Gillson, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3916(1976).

[7.29] Isett, L. C. and Perez-Alberne, E. A., *Solid State Commun.*, **21**, 433(1977).

[7.30] Meier, H., *J. Phys. Chem.*, **69**, 719(1965).

[7.31] Kearns, D. and Calvin, M., *J. Chem. Phys.*, **29**, 950 (1959).

[7.32] 同[7.8], Potember, R. S., Poehler, T. O., Cowan, D. O. and Bloch, A. N., p. 419.

[7.33] 同[7.8], Tomkiewicz, Y., Engler, E. M. and Kuptis, J. D., et al., p. 413.

[7.34] Guttman, F., Hermann, A. M. and Rembaum, A., *J. Electrochem. Soc.* **114**, 323(1967); **115**, 359(1968).

[7.35] Pampallona, M., Ricci, A., Scrosati, B. and Vincent, C. A., *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 269(1976).

[7.36] Hermann, A. M. and Luksha, E., *J. Card. Pulm. Tech.*, **6**, 15(1978).

[7.37] 同[7.6], Yoshimura, S. and Murakami, M., p. 269.

[7.38] Corker, G. A., Grant, B. and Clecak, N. J., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1339(1979).

[7.39] Nicholson, M. M. and Pizzarello. F. A., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1490(1978).

[7.40] Flynn, B. M., Muvor, J. and Owen, A. E., *Solid-State Electron Dev.*, **2**, 94(1978).

[7.41] Kudo. K. and Moriizumi, T., *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 609 (1981).

baohewu

包合物 Inclusion Compounds

见笼合作用。

baozhuang qicai

包装器材　Packaging

蔡少龄　中国包装科研测试中心
刘　芳　中国包装科研测试中心
黄　勤　天津商学院

1. **包装器材**…… 264
1.1. 袋…… 264
1.1.1. 纸袋…… 264
1.1.2. 织物袋…… 264
1.1.3. 塑料袋…… 264
1.1.4. 塑料编织袋…… 264
1.2. 罐…… 265
1.2.1. 铁罐…… 265
1.2.2. 铝罐…… 265
1.2.3. 复合罐…… 265
1.2.4. 喷雾罐…… 265
1.3. 软管…… 266
1.4. 瓶…… 266
1.4.1. 玻璃瓶…… 266
1.4.2. 塑料瓶…… 266
1.5. 坛…… 267
1.6. 桶…… 267
1.6.1. 钢桶…… 267
1.6.2. 提桶…… 267
1.6.3. 塑料桶…… 267
1.6.4. 钢塑桶…… 267
1.6.5. 木桶、胶合板桶、纤维板桶和硬纸板桶…… 267
1.7. 箱…… 268
1.7.1. 瓦楞纸箱…… 268
1.7.2. 钙塑箱…… 268
1.7.3. 衬袋箱…… 268
1.7.4. 木箱…… 269
1.7.5. 菱镁混凝土箱…… 269
1.7.6. 钢箱…… 269
1.7.7. 铝箱…… 269
1.8. 筐…… 269
2. **包装辅料及其它包装形式**…… 269
2.1. 包装辅料…… 269
2.2. 托盘…… 269
2.3. 集装箱和集装袋…… 270
2.3.1. 集装箱…… 270
2.3.2. 集装袋…… 270
2.4. 罐车和斗车…… 270
2.5. 其它包装形式…… 270
2.5.1. 底盘包装…… 270
2.5.2. 捆扎包装…… 270
3. **规格、标准及测试方法**…… 271
4. **安全与防护**…… 271
参考文献…… 271
基本参考文献…… 271

为在流通过程中保护产品、方便储运、促进销售，按一定技术方法而采用的容器、材料及辅助物等，总称为包装。

在为了达到上述目的而采用容器、材料和辅助物的过程中施加一定技术方法等的操作活动，也称为包装[1]。

包装时常用的容器有袋、罐、软管、瓶、坛、桶、筒、箱、盒、筐等。常用的包装材料有钢、铝、塑料、纸、木、竹、玻璃、陶瓷、布、麻和复合材料等。此外还有捆扎、底盘、托盘、集装箱、集装袋、罐车等等包装方法和包装运输工具，也在此一并提及。

在进行包装设计时，必须根据包装内装物的形态和性质、流通环境、有关法规及客户的要求，同时还要考虑到包装的作业性和经济性[2]，选择适宜的包装方法、包装材料和包装容器。

化工产品或原材料大多具有不同程度的腐蚀性、毒性、易燃易爆性或放射性等危险，妥善选择适当的包装

容器和材料，就成为保障安全生产、安全储运的重要条件。

1. 包装器材

1.1. 袋

包装袋无论采用什么材料，都可以根据内装物的要求随意制作，根据内装物尺寸形状的变化可以方便地设计制造出新的、与之相适应的袋。袋的容器重量与内装物重量之比最小，因而袋包装的货运价格最便宜；空袋可以折叠，其贮存的空间最小，这是刚性容器所不及的。但袋的主要缺点是无自撑性。

制袋材料多种多样，如草、棉、麻、纸、塑料、玻璃纤维、化学纤维或这些材料的复合材料。各种材料和结构的袋子大量用于粉、粒或块状化工产品和原料，水泥，矿砂，农产品，种子以及各种食品等的包装。

1.1.1. 纸 袋

小型纸袋主要用于销售包装，其结构有信封袋、平底袋和方底袋等。

运输包装用的重包装纸袋为多层纸袋，因为多层袋比同样厚度的单层袋性能好，多层袋不但柔软，而且受力均匀，不易发生应力集中现象。制袋纸张的层数一般由纸的重量（以 g/m^2 计）、内装物重量、成本价值及出口或内销的需要等因素来确定，通常为2～6层。最内层多为经过特殊处理的纸，如涂蜡或涂树脂，或采用防油纸、塑料薄膜等材料，以提高其湿强度、增强抗湿性能，使其耐酸耐碱；最外层则可经防滑处理，以使满装物品的袋子在储运中不产生滑动、倒塌。个别情况下，多层纸袋的每一层都要经过特殊处理。

重包装纸袋的袋底有缝合和粘合两种，而侧边则都是粘合的。仅一端封合的袋子称“开口袋”，而“阀口袋”则是两端都封合的，仅在袋角处留有小阀口，阀管从阀口伸出，在袋子充填后再折叠放在凹口内以形成完全密封，或使用有止逆阀作用的内阀管以实现完全密封。

还有一种重包装纸袋叫“夹筋纸袋”。这是为提高纸袋的强度，减少纸的层数，节约用纸，又不影响废纸袋的回收利用而开发的。这是在两层纸的中间，夹入一层编织的麻纱线网或棉纱线网作为纸袋的“夹筋”，它大大提高了纸袋的强度。这种纸袋在使用中如有破损，也仅是纸面产生裂缝，出现微漏，但不会造成整袋开裂，所以仍可进行搬运。

1.1.2. 织物袋

织物袋包括有麻袋、布袋、化学纤维袋及玻璃纤维袋等。

麻袋是用洋麻、黄麻等织成的麻布缝制而成的，国家标准 GB731～737-81 对麻布、麻袋已作详细的规定。麻袋主要用于大米、小麦、盐、纯碱、饲料、种子、矿砂等的包装。用于包装粮食时应注意制袋用的软纤油等对粮食的污染。

近年来由于受麻产量的限制及其它包装材料迅速发展的影响，麻袋逐步被玻璃纤维袋、化学纤维袋和塑料编织袋部分取代。

布袋的特点是较美观，不污染内装物、价格虽较贵，但易于回收和重复使用，多用于面粉、食糖、饲料、种子等的包装。

玻璃纤维袋则是用玻璃纤维织成布，涂胶乳后再经缝制而成。这种袋强度很高，但不能用来盛装粮食、饲料，一般只用于化工产品、原料及建筑材料的包装。

化学纤维袋中用得最多的是维尼纶袋。但总的来说，化学纤维袋与布袋一样，也因纺纱、织布和制袋费昂贵而使这类袋的应用明显低于塑料编织袋的应用。

1.1.3. 塑料袋

塑料袋是用塑料薄膜经粘合或热合制成的袋，由于其对内装物的保护性、包装机械适应性、外观漂亮等优点而得到广泛的应用。

常用的塑料袋主要有聚乙烯袋、聚丙烯袋和聚氯乙烯袋。一般的聚氯乙烯袋（除无毒聚氯乙烯外）有毒，不能用来包装食品、医药和饲料等。为提高塑料袋的机械性能或阻隔性能，常采用几种材料复合，例如，用不同的塑料复合，或塑料与布、铝箔、纸等材料复合。

小型塑料包装袋多用于食品、日用杂货、衣料、化学药品等的包装或购物。

食品包装袋中较特殊的有蒸煮袋。蒸煮袋又称软罐头，一般是由三层或更多层的复合膜制成的，外层一般为聚酯，其强度高，印刷漂亮；中间层铝箔的防潮、隔气、遮光性能优越；内层聚乙烯可作热封层。这种蒸煮袋的特点是质轻、易携带、食用方便、废包装易处理等。由于采用高温短时间杀菌技术，使这种蒸煮袋食品的色、香、味、组织形态和营养价值都比一般马口铁罐头和冷冻食品好。

重包装塑料袋最早是用聚氯乙烯制的，但其耐寒性较差，以后逐渐被耐寒性、防潮性都较好的低密度聚乙烯所代替。低密度聚乙烯重包装袋膜厚一般为 0.2～0.35mm。聚乙烯袋的缺点是可印刷性差，但随着表面处理技术的进步和油墨的改进而得到改善。此外，装卸中常常遇到重包装袋被钩挂和被尖锐物刺破等问题，也因采用乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）和线性低密度聚乙烯（LLDPE）等新型材料及改进装卸技术而得到解决。

1.1.4. 塑料编织袋

塑料编织袋是1965年前后出现的一种重型包装袋，是用高密度聚乙烯或聚丙烯经挤出或吹塑成膜、切割、拉伸制成扁丝，然后编织缝制而成的。塑料编织袋透气性

好，如需防潮可在织物表面涂布30～60μm厚的低密度聚乙烯。塑料编织袋因质轻、强度高、耐酸碱、不怕潮等特点而广泛应用于化肥、合成树脂、炸药、粮食、砂糖、盐、矿砂、水泥等产品的包装。

1.2. 罐

罐的种类繁多，容量一般为18L以下。从材料来分有铁罐、铝罐、塑料罐、复合罐、喷雾罐、玻璃罐及瓷罐等；从形状来分有圆罐、方罐和异型罐。金属罐从制作技术方法来分有两片罐（罐身和罐底由整块金属片冲压或冲拔成型，然后将罐身与罐盖连接而成）和三片罐（分别将罐底、罐身和罐盖连接而成）；从开启方式来分有一次性开启的（如食品罐头的密封罐、各种饮料的易拉罐）和可反复启闭的（如油漆、奶粉等用的压盖罐和食品、石油等制品用的旋盖罐）等等。液化气用的钢罐属压力容器（见压力容器）。

1.2.1. 铁 罐

铁罐是用镀锡薄钢板、无锡薄钢板或镀锌薄钢板等制成的金属罐。

镀锡薄钢板（又称马口铁）制的铁罐是各类食品理想的包装容器。马口铁虽有一定的耐腐蚀性，但它受各种因素，如镀锡量、均匀性、非金属夹杂物、加工损伤等的影响而易受腐蚀，从而引起内装食品的变质。因此，多数食品罐头仍要求内涂。内涂材料因内装物而异，一般为环氧树脂、酚醛树脂等。

无锡薄钢板（TFS）是为解决锡资源枯竭而发展起来的，有电解磷酸盐处理薄钢板、电解铬酸处理薄钢板、浸渍铬酸处理薄钢板、镀铝薄钢板等。其中以电解铬酸处理薄钢板质量最佳，成本亦最理想，一提起TFS，一般就指电解铬酸处理薄钢板。

TFS具有良好的耐腐蚀性，其耐硫化变黑性优于马口铁，因而也可用作制罐材料，但TFS表面的铬膜比马口铁表面的锡膜脆，加工时易产生微细裂纹，而且铬不具备锡所具有的替代防腐能力，故原则上也需要内涂。

镀锌薄钢板制成的铁罐主要用于油漆、乳胶等产品的包装。

1.2.2. 铝 罐

铝罐实际上是用铝合金薄板制成的金属罐。因为铝板延展性好，所以铝罐多为冲压、拉拔成型，罐体上无接合缝。铝罐轻便、美观、不生锈，用于鱼类和肉类罐头无硫化铁和硫化斑，用于啤酒和其它饮料罐无发浑和风味变化等现象。铝罐在罐头工业中有发展前途，其缺点是焊接困难，对酸性、碱性和含盐食品耐蚀性差，所以均经内涂后方可使用。

1.2.3. 复合罐

复合罐的罐体一般是用纸、铝箔及塑料薄膜等材料复合制成，罐体有螺旋卷绕、搭接和平卷绕而成，上下盖可用马口铁、铝板、塑料板或加工纸等材料制成。罐体与上下盖可用双重卷边或热封等方式连接，足以保证复合罐的密封性。

复合罐的内面纸为单层或多层的高级纸、羊皮纸、塑料薄膜、镀铝膜、铝箔，中间层用纸板，外层纸用通常具备做标签条件的材料，如：铜板纸、塑料薄膜、铝箔等。

复合罐罐体的隔热性好，重量轻、强度高和使用方便，填充时场地噪音小，废罐焚烧处理简单。复合罐在国外早期仅用于包装盐、燕麦片和去污粉等，而现在已用于冷冻浓缩果汁、饮料、食油、奶油、糖浆等食品和润滑油等的包装。由于复合材料加工工艺的发展，现在正研究将金属粒子渗透到纸板中去以增加纸板的耐内压强度，从而用于啤酒及其它含碳酸气饮料的包装。

1.2.4. 喷雾罐

喷雾罐是一种带阀门的气密性包装容器，可包装液态或膏状等产品，并需同时装入推进剂（见图1）。当开启阀门时，产品在推进剂产生的压力作用下被喷射出来。根据阀结构和内装物的不同，喷出物可以是雾状、液滴状、射流状、泡沫状、膏状或粉末状等，喷出量可以定量或根据需要调节。有的喷雾罐还可以分别保存两种不同的组分，直到使用时才混合喷出。

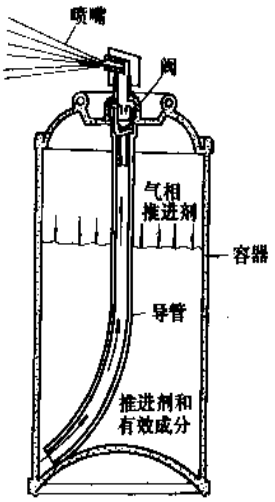


图1　喷雾罐的结构

推进剂一般为液化气体（如氟里昂、石油气、二甲醚）或压缩气体（如CO_2、N_2O等）。

喷雾罐所用的材料有马口铁、无锡薄钢板、不锈钢板、铝、玻璃或塑料。罐内因为有压力（常温下可达700kPa），所以焊接、密封处要注意防泄漏。非金属容器（玻璃、塑料）造型较自由，耐腐蚀，但耐冲击性较差，

容积比金属的小，压力低。玻璃容器表面常涂树脂以防破碎时玻璃碎片飞溅。塑料容器要注意内装物的透过性和相容性，还要注意蠕变性、耐裂性等等。金属容器则需注意内涂以防腐蚀。

喷雾罐可用于杀虫剂、除臭剂、化妆品、药物、涂料、润滑油和食品调料等的包装。

1.3. 软　管

软管是一种用于包装膏状或粘稠状流体产品的包装容器。在塑料软管没有大量使用以前，主要使用金属软管。现在市场上金属软管与塑料软管同时使用，而不能为塑料软管、复合软管所取代。这主要是由于金属软管比塑料软管对内装物保护性能更好，不易引起变质，保香性好，很少受温湿度影响。而塑料软管、复合软管使用时易将空气回吸到管内，导致内装物氧化变质。

金属软管的材料最早用铅和锡。铅虽然化学性稳定，加工方便，但对健康有害，且表面易氧化而影响美观。为增加强度有时和锡或锑混合使用，但目前已基本不用。锡的硬度适合加工和使用，化学稳定性也好，但价格高，只用于特殊场合。铝比铅、锡硬度大、强度高、有光泽、重量轻、加工性能好、成本低，但其化学稳定性不如锡、铅好，易腐蚀，需内涂环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯树脂等。因为铝太硬，所以一般用高纯铝，而且在加工中要作退火处理，使其具有柔软性。

软管除可包装牙膏、香脂、药物软膏、油彩外，还可以用于果冻、肉酱、调料、胶粘剂的包装。

1.4. 瓶

有玻璃瓶、塑料瓶和瓷瓶，还有钢瓶，但后者与前三种不同，属压力容器（见压力容器）。

1.4.1. 玻璃瓶

玻璃瓶作为包装容器已有很久的历史，虽然由于塑料容器的出现和发展，一部分玻璃容器为塑料容器所代替，但它并未因此被淘汰，而且还有所发展。这主要是由于玻璃原料来源丰富、价格便宜，玻璃的化学稳定性好，本身可长期不变质，不变形，透明度好，适于各种内装物，它没有气味和污染，不透气，对内装物的保存性良好。

当然，它与塑料容器比起来也有不足之处，主要是重量较大和易碎。所以，对于有内压的、容量较大的玻璃瓶，为防止破碎时玻璃碎片飞散，可以在玻璃瓶表面用浸渍法、流涂法或静电喷涂法涂布 0.2～0.3mm 树脂，再加热固化。这种涂塑瓶的涂膜可是单层的或多层的。

玻璃瓶的薄壁轻量化，即以减小瓶壁厚度、减轻瓶重、保证强度为目的的技术改革，目前正在研究和发展之中，主要是对玻璃瓶进行表面处理，如冷端涂布、热端涂布、双重涂布、化学强化等等（见玻璃陶瓷）。

1.4.2. 塑料瓶

塑料瓶比玻璃瓶轻，韧性好，不易破碎，但塑料瓶的耐热性、隔气性、隔潮性不如玻璃瓶、而且还有可燃性、蠕变性、易老化和带静电等缺点。

制作塑料瓶的树脂种类较多，它们各有其优缺点，在选用时必须注意。

聚乙烯的透湿性极低，耐寒性优良，适于作防潮包装材料，但其透气性大，不宜用于包装需长期保香或防止氧化的商品。

聚丙烯质轻，其透气性、透湿性与聚乙烯差不多，耐热性优良，可用于高温充填。

聚苯乙烯的透气性、透湿性大，只适宜于短期消费型商品的包装。

聚氯乙烯（未增塑）的耐热性差，虽稍有透湿性，但透气性小。使用温度只限 65℃以下。为防止加工时的热分解，需加入热稳定剂，要注意热稳定剂对食品的影响，另外还需要注意氯乙烯单体残留量不能超过 5mg/kg，否则不能用于食品包装，详细可参见国家标准GB 4803—84（食品包装用聚氯乙烯树脂卫生标准）。

聚偏二氯乙烯的透气、透湿性都极低，适于需高度保存性的商品，但耐冲击强度差。

聚酯的透明性、耐蠕变性优良、透气性小，透湿性与聚氯乙烯差不多，但带静电性大，装干燥物品时需注意。

聚碳酸酯透明性、耐蠕变性、耐冲击性均优良，但有透湿、透气性，而且耐候性差。

此外，还有尼龙 6、乙烯-醋酸乙烯共聚物的醇解物（EVAL®）、聚芳酯、聚甲醛、Barex❶、醋酸纤维素、Surlyn A❷、乙烯-醋酸乙烯共聚物、苯氧树脂❸、ABS 树脂等。

塑料瓶的成型有热吹塑成型（未经拉伸直接吹塑成型）和冷吹塑成型（在熔融温度以下玻璃化温度以上进行拉伸吹塑成型）❹。

由于单一的塑料总有这样那样的缺点，所以又开发出一种复合瓶，例如，可采用对氧气等透过性最小的 EVAL®或尼龙作为阻隔层。由于 EVAL®和尼龙受潮后阻隔性能降低和为了防止运输中振动、跌落等冲击而损伤阻隔层，还可以在瓶子外层采用防潮性优良、强度高的聚烯烃等等，根据内装物所要求的性能和树脂的性质等选定不同的复合层构成。

目前塑料瓶广泛应用于食品、饮料、化妆品、洗涤剂、医药品、农药、化学试剂及各种工业用品等各个领

---

❶ 丁腈胶改性丙烯腈/丙烯酸甲酯共聚物。

❷ 烯烃离子聚合物。

❸ 双酚 A 与环氧氯丙烷共聚物。

❹ 拉-吹塑成型工艺可使容器的各种性能如耐冲击强度、透气性等得到改善，进而使容器薄壁化。

域。

1.5. 坛

坛为陶瓷所制，用陶瓷制作包装容器已有几千年的历史，直到今天它在包装中仍占有一定的位置，主要是由于它耐腐蚀、耐火、牢固，烧制后无变形、收缩或时效劣化的危险，而且没有公害等等。但是，它烧制加工困难、手工操作，同时由于烧制时变形、收缩，尺寸精度差(达2～3%)，作为包装容器其密封程度差，不透明，不便透视内装物，笨重，而且烧成温度低者气孔率大，虽隔热、耐热性好，但有一定程度的吸水性和透气性，易碎等一系列缺点，限制了其应用。

坛主要用于酒和土特食品等的包装，而工业用酸等化工产品则需用耐酸坛包装。

1.6. 桶

1.6.1. 钢 桶

钢桶是由冷轧钢板或热轧钢板制成的容器，主要用于石油、化工、医药、食品、粮油等工业的液体、固体产品的包装。容量一般为18～200L。

钢桶的种类有开口式和闭口式两种，开口钢桶的桶盖一般用环箍将其与桶身连接。闭口钢桶的桶顶和桶身是多层卷边密封连接的。在桶顶留有注入口，配以压盖或螺旋盖，对于电石桶则是用螺栓将盖与桶顶连接。200L闭口钢桶的桶顶除有注入口外，还有透气口，都配有带密封圈的螺旋盖，200L闭口钢桶分重型桶和轻型桶两种，重型桶壁厚为1.5mm，轻型桶壁厚1.25mm。有关200L闭口钢桶的技术条件在国家标准GB 325－84(200L闭口钢桶)中有具体的规定。

对钢板表面进行磷化处理，可使其具有一定的耐腐蚀性，但对腐蚀性较强的内装物，则一般需对钢桶进行内涂，最常用的内涂料是酚醛树脂、环氧树脂或酚醛树脂与环氧树脂的混合物、聚乙烯树脂等。酚醛树脂成本低但质地脆，环氧树脂具有良好的耐碱性，也有一定的耐酸能力，适应性强，但与某些产品接触后老化变脆，且成本较高。用聚乙烯内涂的钢桶既可装碱性内装物也可装有机酸或无机酸、食品、涂料、表面活性剂及农用化工产品等。

1.6.2. 提 桶

提桶是加有提手的桶，容量一般为45L以下，常用的为18L和20L两种。材料一般用无锡薄钢板，此外还用马口铁和冷轧钢板。钢板的厚度一般为0.34～0.6mm。从形状来分有圆锥形和圆柱形的，锥形桶的桶身有约1°的坡度可使提桶套叠，减少储运时空桶占地面积，节省运费(见图2)。提桶与钢桶一样也有开口式和闭口式的，钢桶用的内涂料大都可用于提桶。

提桶一般用于润滑油、润滑脂、聚硅氧烷、乳剂、消泡剂、表面活性剂、洗涤剂、蜡、食品、涂料、水泥防水剂、清洁剂、密封剂、胶粘剂、填充剂、添加剂、涂料、稀释剂、农药、煤油、食用油、螺栓、螺母等的包装。



图2 锥形提桶

1.6.3. 塑 料 桶

塑料桶一般是由高密度聚乙烯塑料经吹塑成型加工而成的。塑料桶比同容积的钢桶轻，且无锈蚀污染商品的问题，大量用于各种液体、半流体、粉末或颗粒状产品的包装。塑料桶在国外也部分地使用聚氯乙烯和ABS树脂。作为包装容器的聚乙烯塑料桶有方提桶和圆桶两种，方提桶的容量一般为1～25L，圆桶为10～160L。

塑料桶一般有一定的刚性，但也有一种软塑桶，它是由塑料吹塑制成的方桶，桶顶有塑料螺旋盖。空桶可以折叠，便于运输贮存。用于包装酱菜等食品。有的软塑桶套在瓦楞纸箱里组成衬袋箱用作运输包装(详见1.7.3.)。

1.6.4. 钢 塑 桶

钢塑桶由钢桶和聚乙烯塑料内胆装配而成。钢塑桶主要用在不适于用钢桶包装的腐蚀性产品如磷酸、冰醋酸、酱油、醋、蜂蜜、饮料、各种药液等。

钢塑桶的容量一般为18～200L。

1.6.5. 木桶、胶合板桶、纤维板桶和硬纸板桶

木桶是一种古老的木制容器，形状主要有直筒形的和鼓形的，后者称琵琶桶。琵琶桶桶壁木板弯成拱形可增加桶的强度，而且鼓形的桶身既便于任意方向的滚动搬运，也容易使桶竖立。

木桶既可装粉末、粒状和膏状物料，也可装液体。盛装水溶液产品时，其内壁常涂以石蜡。木桶具有透气性，耐盐和碱的腐蚀，对发酵性的内装物具有较高的耐化学品性，还有较强的耐冲击力、价格低廉等优点。

胶合板桶则是用胶合板作桶身，桶底、桶盖可用胶

合板或木板等。胶合板桶则较木桶轻、美观，而且节约木材。

纤维板桶是用纤维板制成的桶。硬纸板是以硬纸板绕制而成的桶，层间可以使用胶粘剂粘合，也可以涂覆以沥青或聚乙烯，内、外壁及底盖上也可涂覆石蜡或聚乙烯以防水。

对于某些物品，既可用纤维板桶或硬纸板桶包装，也可用金属桶包装，但前两者强度显然不如后者。对于一些价值中等的粉粒料来说，纤维板桶或硬纸板桶是经济实用的刚性包装容器。

加有特殊内衬的硬纸板桶和衬以塑料薄膜、铝箔或与塑料中空容器组合而成的纤维板桶也可用于液体灌装。

还有一种用于包装热浇注物料的硬纸板桶，在其内壁涂以一种分离剂，可用于贮存屋面料、石蜡、松香以及其它类似的在常温下呈固态的物品。这种硬纸板桶易于开启，较之金属桶更少产生人为的损坏，并且易于销毁处理。

1.7. 箱

1.7.1. 瓦楞纸箱

瓦楞纸箱是最常用和最重要的包装容器之一。瓦楞纸箱是用瓦楞纸板（见纸浆）加工而成的。

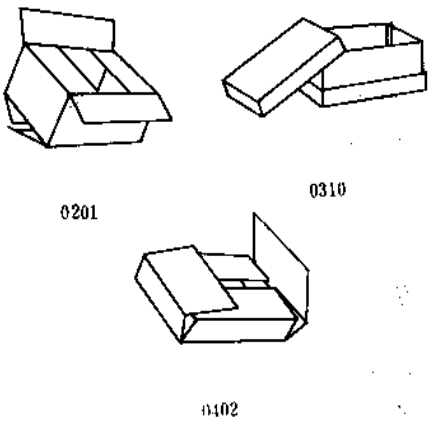


图3 瓦楞纸箱

瓦楞纸箱箱型多种多样，国际瓦楞纸板箱协会对其作了统一的编号。GB 6543—86（瓦楞纸箱）规定了三种箱型：开槽型纸箱（02型）、套合型纸箱（03型）和折叠型纸箱（04型），对每种纸箱又规定了不同的纸箱式样，图3是几种型式瓦楞纸箱的举例。

GB 6543—86（瓦楞纸箱）和GB 5033—86（出口产品包装用瓦楞纸箱）都分别对瓦楞纸箱的最大承重量、最大综合尺寸（即内尺寸长、宽、高之和）和技术要求等作了规定。在选用不同箱型的同时还必须注意纸箱的长宽尺寸应符合GB 4892—85（硬质直方体运输包装尺寸系列）的规定。

瓦楞纸箱广泛应用于化工产品或原材料的包装，它可直接包装块状物如石蜡等，也可用于包装瓶、袋或罐装的液体、膏体、粉粒体，如化学试剂、油漆等。瓦楞纸箱包装件可直接储运，也可集装于木箱、托盘及集装箱中。瓦楞纸箱如经防水处理可提高其防水性能，如经加固（加木框、木底托等）载重量可达2～3t。

七层瓦楞纸箱的强度高，可代替木箱包装摩托车和一些机电产品。

瓦楞纸箱经保鲜剂处理或打孔，可用于水果等保鲜包装。

1.7.2. 钙塑箱

钙塑箱是用钙塑材料制的钙塑瓦楞箱的简称。钙塑材料是聚乙烯、聚丙烯等热塑性树脂用碳酸钙、硫酸钙等无机盐填充改性而成的一种新材料。其刚性、硬度、压缩强度、温度变化时的尺寸稳定性和耐热性都比纯树脂制成的塑料有很大的提高，常温下蠕变也比相应的塑料小。钙塑箱的受力和防潮性能都优于瓦楞纸箱。钙塑箱的结构型式、用途与瓦楞纸箱基本相同。

1.7.3. 衬袋箱

衬袋箱是一种装液体用的一次性包装容器，容量一般为1.8～20L，外面为瓦楞纸箱，内衬有一塑料薄壁容器或袋。这是一种纸和塑料相结合的包装容器，即内装液体所需的耐水性、耐腐蚀性和隔气性等由内衬的塑料袋来承担，而储运、使用时所需的刚性则由外面的瓦楞纸箱来承担。

衬袋箱的优点有：(1) 直方体容器在堆码时不会有空隙，比圆桶占地面积小，而且空容器可折叠，因此可节省运输费、仓储费等流通费用；(2) 外面纸箱的遮光性好，内装物不易受紫外线或可见光的影响而变质；(3) 一次性使用，可节省空容器返回、清洗所需的劳动力和经费，废弃后的纸箱和塑料袋可分别回收再生利用。

内衬袋的成型方法有吹塑成型、真空成型和热封成型三种。吹塑成型袋壁较厚，耗用较多的树脂，而且壁厚不均匀，因而耐冲击性较差；真空成型袋壁厚均匀，但工序复杂、生产成本高；热封成型袋工序简单，可用吹塑薄膜，成本低，可选用不同薄膜复合以提高阻隔性能，但热封部位易破裂、漏液，装料口与袋的熔接部位耐冲击性差。

内衬袋的材质一般为低密度聚乙烯或乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)，要求隔气性高时可用尼龙、维尼纶、聚偏二氯乙烯等复合膜。

衬袋箱可用于醋、酱油、酒、牛奶、果汁、矿泉水等调料、饮料和显影液、福尔马林、电镀处理液、农药、胶粘剂、水性涂料、洗涤剂等化工产品的包装。

1.7.4. 木　箱

木箱是最古老、最常用的包装容器之一。木箱的加工制作简单、随意性强，且抗冲击、抗压等机械性能较好，贮运时堆码方便，因而广泛用于外包装。

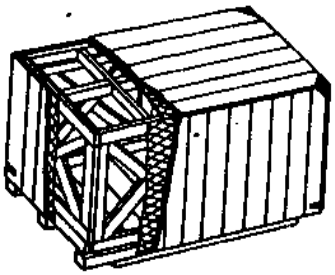


图4　框架木箱

木箱从型式上分为普通木箱（载重200kg以下）、滑木箱（载重1500kg以下）、框架木箱（载重500kg至几十吨，见图4），此外还有框档胶合板箱（载重500kg以下）和钢丝捆扎箱（载重可超过2t）；从组装方法上分为钉装箱和螺栓装箱，前者为一次性使用，后者可反复多次使用。箱板一般为木板，根据箱板的铺法可分为封闭箱和花格箱。箱板还可采用木胶合板、竹胶合板或纤维板。框架木箱的设计制作较复杂，可按GB 7284—87（框架木箱）的规定。

化工产品或原料用木箱作外包装箱使用时，一般须先装入罐、桶、坛、瓶、袋或瓦楞纸箱后再装入木箱。

1.7.5. 菱镁混凝土箱

这是中国特有的一种包装箱。菱镁混凝土是以菱镁矿粉为主要原料，以木材的锯末为填料，以苇或竹篾为筋，卤水为胶凝剂胶结而成的一种材料。它像木材一样可进行钉、锯、刨等加工，而且具有一定的强度。所以可以用来代替木材作包装箱，主要用于一些机电产品国内运输用的包装箱。

1.7.6. 钢　箱

钢箱有两种。一种是周转用钢箱，这种钢箱较常见。考虑到要反复使用和空箱返回的问题，钢板和钢材要有足够的厚度，箱体一般可以折叠；另一种钢箱是一次性使用的，用以代替木箱。这种钢箱主要用于木材短缺而钢材充足的国家，如日本。它是用轻型型钢作骨架，用薄钢作箱板，也可用胶合板作箱板。

这种一次性钢箱的成本虽然比木箱高，但由于钢材的强度比木材大得多，所以钢构件的截面尺寸要比木构件小得多，因此这种钢箱的体积要比木箱小得多，从而有利于节省运费。此外，木箱用的木材因含有水分及其它挥发性有机物，易使内装物受潮、生锈，而且木材易受病虫害侵蚀、易长霉，而钢箱则无此弊。加之，木箱比钢箱的废箱处理麻烦，所以一些欧美国家和日本等已不欢迎木箱，有的甚至规定只有用钢箱包装才能进口。

1.7.7. 铝　箱

铝箱主要用作海产品和冷冻食品等的包装，箱体轻、易清洗、使用寿命长。

1.8. 筐

竹筐、柳条筐是最古老的容器之一，资源丰富，价廉，通风，有弹性，一般用于水果、蔬菜等的包装，也有用作陶瓷坛的防护包装。

2. 包装辅料及其它包装形式

包装时除了上述各种容器外，还需要各种包装辅料。此外还有一些其它的包装形式和包装运输工具。

2.1. 包装辅料

包装时使用的各种主要辅料如下。

防水、防潮包装用的防水纸，塑料薄膜，复合膜，铝箔，聚乙烯加工纸，防潮玻璃纸，油毡和硅胶干燥剂等。

防锈包装用的各种防锈油、防锈脂、气相防锈剂等，这在GB 4879—85（防锈包装）中有详细规定。

防霉包装用的各种防霉剂，如SF 501、对硝基氯苯、四氯苯二甲腈、791防霉剂、对硝基酚、五氯酚、多霉净、75号工业防霉剂（SB-1）、二氯苯并噻唑酮（防霉剂-O）、霉菌净（ASM）等在GB 4768—84（防锈包装技术要求）中均有详细规定。

防虫包装用的各种防虫剂，如氟化钠、杀虫畏、辛硫磷等。

缓冲包装用的各种缓冲材料，如各种泡沫塑料、泡沫橡胶、绉纹纸垫、气泡塑料薄膜、毛毡、粘结纤维、木丝、纸丝等。

此外还有各种纸胶带，布胶带，钢带，钢丝，塑料捆扎带，纸捆扎带，钢钉，螺钉，螺栓，螺母，垫圈，护棱和防角等。

2.2. 托　盘

托盘是一种用于机械化装卸、搬运和堆存货物的集装单元工具。托盘从形式上分有平托盘，柱式托盘，箱式托盘，滚轮式托盘，滑片托盘和特殊托盘等。平托盘根据其结构又可分为单面型，单面使用型，双面使用型，两向进叉型，四向进叉型，无翼型，单翼型和双翼型。从材料上分有木托盘，钢托盘，铝托盘，塑料托盘和纸托盘等。

关于托盘的尺寸，国际上主要有1200与1100两种尺寸系列。世界各国对这两种系列曾进行过长时间的争

论，但到了20世纪60年代，600×400mm包装模数在ISO得到确认后，1200系列在包装领域里逐渐成为国际上广泛采用的尺寸。

中国采用了1200系列。GB 2934—82(联运托盘外部尺寸系列)规定了联运平托盘的尺寸为800×1000mm、800×1200mm、1000×1200mm，后两者为优先选用尺寸。GB 4995—85(木制联运平托盘技术条件)规定了木制联运平托盘的技术条件。

化工产品或原材料一般先装入罐、桶、坛、瓶、袋或瓦楞纸箱中，然后再用托盘集装。产品在托盘上的固定一般采用捆扎带、热收缩塑料薄膜或弹性塑料薄膜缠绕裹包。

2.3. 集装箱和集装袋

集装箱和集装袋都是为提高运输效率，减少商品破损、大幅度降低物流费用而发展起来的，也广泛应用于化工产品或原材料的运输。

2.3.1. 集装箱

集装箱的外尺寸按ISO 668—1970的规定有三个系列十三个规格。按GB 1413—78(货物集装箱外部尺寸和重量的系列)的规定有5D、10D、1CC及1AA型四种，相应的总重为5、10、20和30t，其中前两种主要用于国内运输，后两种主要用于国际运输。

集装箱大都用钢材、铝合金、玻璃钢或这些材料组合制成。

集装箱的种类有十多种，其中用于化工产品或原材料运输的主要有散装货集装箱、罐式集装箱和通用集装箱等。

散装货集装箱，其箱顶一般都设有2～3个装料口，端壁门下设两个卸料口，可用来装运化肥及其他散装的粉状、粒状化工产品或原材料。

罐式集装箱有一般的、有高压的、低压的、有保温的也有带加热装置的。为防腐蚀大多数集装箱材料采用防锈的优质钢或罐内壁涂以环氧树脂等内衬。

一般无危害性的树脂或其它粉粒料也可装在塑料袋、纸袋内，液体则用塑料瓶、玻璃瓶小包装后装在纸箱中，再用托盘集装，然后装进通用集装箱。

2.3.2. 集装袋

使用集装袋运输适用面较广，几乎包括所有粉粒状货物，如面粉、食盐、豆类等食品，饲料，金属矿砂，水泥，长石，化肥，染料，纯碱，石灰，树脂等化工产品或原材料。

集装袋的类型按袋形分有圆筒形和方形两种；按吊装方式分有顶部吊装(仅袋口、灌料口有一根吊带)、底部吊装(有四根吊带一直到底部)、侧面吊装(四根吊带)、铲车式(无吊带)和托盘式(底部带有托盘结构)等；按制造集装袋的材料分有涂胶布、树脂加工布、化纤布和塑料编织布，此外还有各种复合材料集装袋；按卸料口分为有卸料口和无卸料口两种；按使用次数分有一次性使用与反复使用两种；按制作方法分有缝制和粘合两种。有关集装袋的技术条件和试验方法，在GB 10454—1989(柔性集装袋)中有详细的规定。

集装袋的容积规格(最大充填量)多按用户要求制定，其规格也是五花八门，种类繁多，但大致上可分为0.5、1、1.5、2、2.5和3t几种。

2.4. 罐车和斗车

罐车的罐一般为钢制，罐的容量大小不等，美国已制造出容量达130m³和91t的超级大型罐车。

罐的内壁有不加内衬的，也有为提高耐腐蚀性而加内衬的。内衬有合成橡胶、酚醛树脂或改性环氧树脂。除钢制的罐体外还有铝、镍钢、不锈钢或玻璃钢制的。如同海运罐式集装箱一样，为解决一些内装液运输时遇温度下降而凝固的问题，有的罐车的罐内或罐外还备有加热盘管，有的则用隔热材料保温。

罐车一般用于运输轻质燃料油、植物油、饮料、牛奶、化工原料和液化石油气等。

固体的化工原料散装不能用上述的罐车运输，但可用带盖的斗车。斗车有翻斗式的或内装输送装置的。因为固体化工原料的腐蚀性一般要比液体和气体化工原料的腐蚀性要低，所以与罐车比起来，其防腐要求较低。

2.5. 其它包装形式

除了用以上各种容器包装外，还有一些其它的包装形式。

2.5.1. 底盘包装

一些没有必要装入箱内的化学反应塔、罐类及大型机械设备，为便于运输和装卸，常常用底盘包装(见图5)。可利用底盘进行起吊装卸、叉车装卸或滚杠装卸。

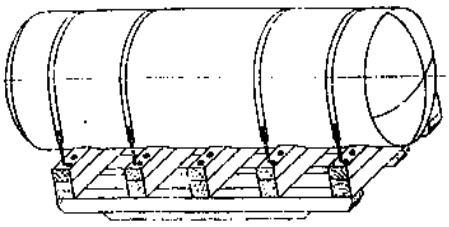


图5 底盘包装

2.5.2. 捆扎包装

钢材、木材等的包装可用钢捆扎带进行普通捆扎。棉纺织品和化纤纺织品等膨松物品的包装，为减小体积节

省运费，常需先压缩体积再打包，称为压缩打包。

3. 规格、标准及测试方法

包装所用的原材料、辅料、包装容器及有关的试验方法、储运标志或具体产品的包装等等都有相应的国际标准、国家标准、专业标准或企业标准等，除了在前述各节所引用的国家标准外，还可参见基本参考文献及其它有关标准[3,4]。

有关运输包装件试验或实际运输试验的试验方法在国家标准GB 4857－84（运输包装件基本试验）和GB 5398－85（大型运输包装件试验方法）等中有详细规定，通过这些试验可以检验包装对内装物的各种保护能力，验证包装的设计、制作是否合理，从而为包装设计制作的改进或最终确定设计方案提供依据。更重要的还必须从大量的包装储运实践中积累经验，不断提高包装的水平。

4. 安全与防护

为保障安全生产和储运，对化工产品和原材料中危险品的包装，国际上和各国政府均有明确的规定。国际海事组织(IMO)发布的《国际海上危险货物运输规则》[5]对危险品进行了分类，并对每种危险品的包装都提出了相应的要求。概括起来主要是：

(1) 包装的制造和密封必须防止包装件在一般运输条件下，由于温度、湿度或压力变化而引起的任何渗漏；

(2) 包装必须经受住各种规定的试验，包括对预计运输方式所规定的试验；

(3) 与危险货物直接接触的包装，必须能耐危险货物的化学或其它作用的影响，包装材料中不得含有可能与所装物质起反应而形成危险产物或严重削弱包装强度的物质；

(4) 在运输过程中，由于过高过低温度的影响，或者在所装物质的化学作用下，不致使包装变软，发脆而影响包装强度；

(5) 包装要能抵抗正常运输条件下产生的振动和冲击的影响。

国际海事组织确定1990年全面强制执行《国际海上危险货物 运输规则》关于包装检验的要求。

联合国（UN）、铁路合作组织（OCЖД）和国际民航组织（ICAO）等对危险品包装也都有明确规定。

中国政府有关部门参照这些国际上的规定，根据本国的国情制定了相应的法规和标准。如铁道部和交通部分别制定了有关铁路运输和公路运输的危险货物运输规则[6~9]，并正在制定水路运输的危险货物运输规则。在这些规则和标准中一般将危险品分为爆炸品、氧化剂和有机过氧化物、压缩气体和液化气体、自燃物品和遇湿燃烧物品、易燃液体、易燃固体、毒害品和感染性物品、腐蚀性物品和放射性物品等，并且对各类危险品都规定了具体的包装要求和方法，以保障劳动者的安全和健康。此外对食品的包装还可参考有关规定[10,11]。

国家经济委员会、对外经济贸易部、交通部和国家商品检验局于1985年5月20日颁布了《海运出口危险货物包装检验管理办法（试行）》。从1985年7月1日起对出口危险货物强制实行包装检验以及凭证放行的措施。

参考文献

[1] 《包装国家标准汇编》，3页，中国标准出版社，北京，1986年。

[2] 工業包装研究会編，“工業包装設計ハンドブック”，38～43页，工業包装研究会，東京，1973。

[3] 日本規格協会，“JIS ハンドブック物流、包装”，第一版，東京，1987。

[4] Association Francaise de Normalisation，“Recueil de normes francaises des emballages”，2nd ed.，Paris.，1982.

[5] 国际海事组织编写，中华人民共和国港务监督局、交通部危险货物运输中心咨询中心译，《国际海上危险货物运输规则》，第一册，0010～0014页，北京，1985年。

[6] 《危险货物运输规则》，中国铁道出版社，北京，1988年。

[7] 中华人民共和国铁道部，《危险货物运输规则（铁路运输适用本）》，中国铁道出版社，北京，1987年。

[8] 中华人民共和国交通部部标准，JT 0017－88（公路，水路危险货物运输包装基本要求和性能试验）。

[9] 中华人民共和国交通部部标准，JT 3130－88（汽车危险货物运输规则）。

[10] 中国预防医学科学院标准处编，《食品卫生国家标准汇编》，中国标准出版社，北京，1988年。

[11] 《中华人民共和国国家标准 食品卫生检验方法 理化部分》，中国标准出版社，北京，1986年。

基本参考文献

1. 日本包装技術協会編，“包装技術便覧”，日刊工業新聞社，初版，東京，1983.
2. Joseph F. Hanlon，“Handbook of Package Engineering”，McGraw-Hill，2nd ed.，1984.
3. Marilyn Bakker，“The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology”，John Wiley & Sons Inc.，New York，1986.
4. United Nations，“Recommendations on The Transport of Dangerous Goods”，United Nations Publication，4th rev. ed.，New York，1986.
5. 刘涌光，刘梦华主编，《包装技术经济丛书》，物资出版社，北京，1982年。
6. 中国出口商品包装研究所编，《出口商品包装》，中国财政经济出版社，北京，1978年。

bei he beihuahewu

钡和钡化合物　Barium and Barium Compounds

熊尚彬　化学工业部天津化工研究院
于慧生　化学工业部天津化工研究院

1. **钡** …… 274
1.1. 性质 …… 274
1.2. 制造方法 …… 274
1.2.1. 电解法 …… 274
1.2.2. 还原蒸馏法 …… 275
1.3. 毒性与安全 …… 275
1.4. 用途 …… 275
2. **钡化合物** …… 275
2.1. 钡化合物的性质 …… 276
2.2. 钡化合物的毒性 …… 276
2.3. 醋酸钡 …… 277
2.4. 碘化钡 …… 277
2.5. 硅酸钡 …… 277
2.6. 过氧化钡 …… 277
2.6.1. 性质 …… 277
2.6.2. 生产方法 …… 278
2.7. 甲酸钡 …… 278
2.8. 钡的硫化物 …… 278
2.8.1. 硫化钡 …… 278
2.8.2. 硫氢化钡 …… 279
2.8.3. 多硫化钡 …… 279
2.9. 硫酸钡 …… 279
2.9.1. 重晶石 …… 279
2.9.2. 沉淀硫酸钡 …… 279
2.9.3. 锌钡白 …… 281
2.10. 氯化钡 …… 282
2.10.1. 性质 …… 282
2.10.2. 生产方法 …… 283
2.10.3. 经济概况 …… 283
2.10.4. 规格及分析方法 …… 283
2.10.5. 毒性与安全 …… 284
2.10.6. 用途 …… 284
2.11. 硼酸钡 …… 284
2.11.1. 正硼酸钡 …… 284
2.11.2. 二硼酸钡 …… 284
2.11.3. 四硼酸钡 …… 285
2.11.4. 偏硼酸钡 …… 285
2.12. 氢氧化钡 …… 285
2.12.1. 性质 …… 285
2.12.2. 生产方法 …… 285
2.12.3. 规格及分析方法 …… 286
2.12.4. 用途 …… 286
2.13. 钛酸钡 …… 286
2.14. 碳酸钡 …… 286
2.14.1. 性质 …… 286
2.14.2. 生产方法 …… 286
2.14.3. 经济概况 …… 287
2.14.4. 规格及分析方法 …… 287
2.14.5. 包装与贮运 …… 288
2.14.6. 用途 …… 288
2.15. 硝酸钡 …… 288
2.15.1. 性质 …… 288
2.15.2. 生产方法 …… 288
2.15.3. 规格和分析方法 …… 288
2.15.4. 包装与贮运 …… 288
2.15.5. 毒性与安全 …… 288
2.15.6. 用途 …… 289
2.16. 溴化钡 …… 289
2.17. 亚硫酸钡 …… 289
2.18. 亚硝酸钡 …… 289
2.18.1. 性质 …… 289
2.18.2. 生产方法 …… 289
2.18.3. 毒性与安全 …… 289
2.18.4. 用途 …… 289
2.19. 氧化钡 …… 289
2.19.1. 性质 …… 289
2.19.2. 生产方法 …… 289
2.19.3. 毒性与安全 …… 290
2.19.4. 用途 …… 290
2.20. 其它钡化合物 …… 290

2.20.1. 氟硅酸钡 …… 290
2.20.2. 氟化钡 …… 290
2.20.3. 铬酸钡 …… 290
2.20.4. 氯酸钡 …… 290
2.20.5. 氰化钡 …… 290
2.20.6. 氢化钡 …… 290
2.20.7. 铁酸钡 …… 290
2.20.8. 溴酸钡 …… 290
2.20.9. 硬脂酸钡 …… 290
参考文献 …… 290

1. 钡

钡[7440-39-3]，Ba，是银白色金属，原子序数为56，原子量为137.36[1-1]。是ⅡA族元素。在碱土金属中密度最大。钡大约有20个同位素，其中较稳定的有七个，即^{130}Ba(0.101%)、^{132}Ba(0.097%)、^{134}Ba(2.42%)、^{135}Ba(6.59%)、^{136}Ba(7.81%)、^{137}Ba(11.32%)、^{138}Ba(71.66%)。钡在地壳中的平均含量约为250g/t，居第19位[1-1,1-2]。在自然界中钡不是以游离态存在，而是以硫酸盐和碳酸盐的形式存在，且往往与钙、锶等碱土金属的硫酸盐或碳酸盐共生。钡的硫酸盐矿称为重晶石，钡的碳酸盐矿称为毒重石。

1774年瑞典化学家C. W. Scheele发现了氧化钡，当时称之为“重土”，以后按照希腊词意称为“barote”，再后又把氧化物称为氧化钡（钡土），以符合由Lavoisiev推荐的命名法[1-3,1-4]，从此引入了钡的名称。

1808年英国化学家H. Davy以铂作阳极、汞作阴极，由电解氯化钡制出了钡汞齐。他和其他人试图用蒸馏法蒸馏钡汞齐，分离出金属钡，但直到20世纪初Guntz才在氢气流中加热钡汞齐，将钡转化为氢化钡，然后将氢化钡热解得到钡蒸气，再经冷凝而得高纯钡[1-4]。

1.1. 性 质

纯钡是银白色金属，由于混入氮而呈黄棕色。质软，有延展性，易加工。具有一定的挥发性，工业上利用这种性质来生产金属钡。钡在常压下是正立方晶体结构，而在高压下发生固态相转变。已知有两种变体，即当温度低于375℃时为α变体，温度在375℃～熔点之间时为β变体[1-5]。钡在高压低温下具有超导性。

钡的物理性质如表1所示。

表1 钡的物理性质[1-1,1-2,1-4,1-6~1-8]

性 质	数 值
密度（20℃时），g/cm^3	3.51
熔点，℃	729
沸点，℃	1640
溶解热，kJ/mol	7.66
蒸发热，kJ/mol	149.20

续表

性 质	数 值
蒸气压，kPa（mmHg）	
629℃	1.33×10^{-3} (10^{-2})
730℃	1.33×10^{-2} (10^{-1})
860℃	0.133 (1)
1050℃	1.33 (10)
1300℃	13.3 (100)
1520℃	53.3 (400)
1640℃	101.3 (760)
比热容(20℃时)，J/(g·K)	0.192
热膨胀系数，m/(m·℃)	1.8×10^{-5}
离子半径，nm（Å）	0.131 (1.31)
磁化率	0.9×10^{-6}
电阻率，μΩ·cm	
工业纯，0℃时	34.8
超高纯，0℃时	29.4
熔融的液态钡	314
功函数，eV	2.11
晶格常数，nm	0.5025
超导临界温度（8.8×10^6kPa时），K	3.05

钡的化学性质与钙、锶有许多相似之处，它们在化合物中都显正二价。金属钡非常活泼，在室温下与氧和卤素能迅速化合生成氧化物、卤化物。在高温下与氢反应生成氢化钡，与氮反应生成氮化钡，与碳反应生成碳化钡，与碳和氮同时反应生成氰化钡。

钡粉要在干燥的氩气或氮气中保存，以免爆炸。粗颗粒和块状钡的氧化性较差，较粉状易保存。

钡能还原大多数不活泼金属的氧化物、卤化物和硫化物，生成相应的金属。例如可以用钡还原三氯化镧来制造金属镧。

1.2. 制造方法

钡有如下两种制法。

1.2.1. 电 解 法

一种方法是以汞为阴极，铂为阳极，电解氯化钡水溶液，生成钡汞齐。除去大部分汞后在氢气流中加热，生

成氢化钡，再进一步加热裂解氢化钡，制得金属钡。

另一种方法是在助熔剂的作用下熔融无水氯化钡，然后电解熔融盐得金属钡。

1.2.2. 还原蒸馏法

这是工业上广泛采用的一种方法[1.9~1.11]。该法的基本原理是使铝粉与氧化钡在高温下反应，生成铝酸钡及金属钡。铝不易挥发，而钡在高温下具有一定的蒸气压，可经蒸馏分离出来，使反应向生成钡的方向进行。反应式如下：

$$6BaO+2Al \rightleftharpoons 3BaO \cdot Al_2O_3+3Ba\uparrow$$

$$4BaO+2Al \rightleftharpoons BaO \cdot Al_2O_3+3Ba\uparrow$$

由反应式明显看出，从第二式得到钡的产率较高。两反应均需在高温下才有明显的反应速度。从表1可知，要使钡以蒸气形式从反应体系中移出，则需要在1520℃以上的高温下进行反应，这样不仅能耗高，而且对设备的材质要求也高。若在较低的温度进行反应，则钡的蒸气压很小，反应速度慢。为了加快反应速度，工业上采用抽真空的方法，使产生的钡蒸气迅速移出。

氧化钡和金属铝粉是该法的主要原料。金属铝粉用市售品，而氧化钡需要纯度极高的产品，一般需自己制造。其制法通常是将纯度极高的碳酸钡加热到1200℃左右，分解出二氧化碳后即得所需的氧化钡。将氧化钡粉与铝粉混合，压成块状，置入卧式高温炉中进行真空蒸馏。反应条件一般为：温度1100～1200℃，压力13Pa(0.1mmHg)，反应时间24h。抽出的钡蒸气在夹套冷凝器中用水冷凝成瘤状物。整个反应体系应充满氩气。

美国的Ptizer公司主要生产瘤状产品（颗粒约为25cm或更小），加拿大的Chromasco公司主要生产浇铸品、热压条、锭和丝状产品。联邦德国的Degussa公司生产钡的产量最大，年产量约30t。

曾有人致力于制取超纯金属钡的研究[1.12~1.14]。

钡的分析通常采用光谱分析法，其光谱特征线为524.2和513.7nm（5242Å和5137Å）。

1.3. 毒性与安全

金属钡与很多可溶于水、酸的钡化合物一样，是毒性很大的物质。钡离子对肌肉有刺激作用，并可引起心脏纤维颤动而死亡。所以在生产和使用金属钡的过程中必须避免与皮肤接触，操作者必须戴防毒面具、防护眼镜、防护手套和穿防护工作服。在生产过程中产生的铝酸钡残渣不能随便堆放，应用硫酸亚铁溶液处理，使可溶性钡完全变成难溶的硫酸钡后方能弃之。钡能与水或空气中的水气反应并产生大量的氢气，有爆炸的危险，故应置于密闭容器中，始终保持干燥。

1.4. 用　途

钡的主要用途是作消气剂。因钡的化学活性高，而在一般温度下蒸气压极低，故可用它除去真空管和电视显像管内痕迹量的气体（见真空技术）[1.15]。用钡还可除去激光传感光学盘的氧和水，以减缓、降低自动记录薄膜的损耗[1.16]。钡可以改进蓄电池合金铅板的性能（见电池）。

钡多以合金形式使用。如以钡-铝系、钡-镁系合金作吸气合金；钡-镍系合金作脱氧剂。钡是各种球化合金和脱氧合金的组分。把各种球化合金加到铸造金属和球磨铸铁中可以控制其中夹杂物的形态；而脱氧合金是利用钡的化学活性来降低熔融钢、铜和其它金属的氧含量[1.19,1.20]。在铸铁中加钡-铟合金可改善铸铁的性质[1.19]。添加铅-钡微合金可改善锰硅钢铸件的冲击韧性和焊接性[1.20]。

钡还可用于超导技术中。美国的AKZO化学工业公司用化学方法将钇、钡、铜均匀地沉淀成为粉末，作为超导体的组分。一种以钇-钡-铜为基体的陶瓷超导材料，在90K下为零点电阻，其临界电流密度是100A/cm²，这种材料可加工成长30mm、宽30mm、厚1mm的片状及格、栅、板状[1.21]。以钡为基体的超导陶瓷磁性矢量传感器已开发成功，可用它检测弱磁场[1.23]。

2. 钡化合物

钡是很活泼的金属，可以与许多非金属及金属化合，还可以与许多酸根形成盐类。

在17世纪初V. Cascierolus发现重晶石[7724-43-7]，它是钡的硫酸盐矿。1783年W. Withering在苏格兰发现了毒重石[14941-39-0][2.1,2.2]，它是钡的碳酸盐矿。此后许多科学家对天然钡矿的加工进行了研究，最有成就的是J. Kolb于1889年提出的高温焙烧焦炭和重晶石粉，得到了可溶性的硫化钡，从而奠定了重晶石化学加工的基础[2.3]。

重晶石在自然界中分布广、储藏量丰富；毒重石的储藏量远远少于重晶石。

人工合成的钡化合物有近百种，其中产量较大、用途较广的有十几种，仅少量是以毒重石为原料，绝大多数是以重晶石为原料。

重晶石的化学加工方法主要有两种，一种是工业上广泛采用的炭还原法，另一种是氯化钙法。炭还原法是在高温下熔烧重晶石粉与炭粉，使重晶石中的硫酸钡还原成可溶于水的硫化钡，浸取出硫化钡后再加工成一系列钡化合物。氯化钙法是在高温焙烧重晶石粉与炭粉时加入氯化钙（或卤水），使硫酸钡转化成可溶于水的氯化钡，再由氯化钡制造一系列的钡化合物，产品衍生关系如图1所示[2.4]。

中国、联邦德国、苏联、美国和日本是钡化合物的

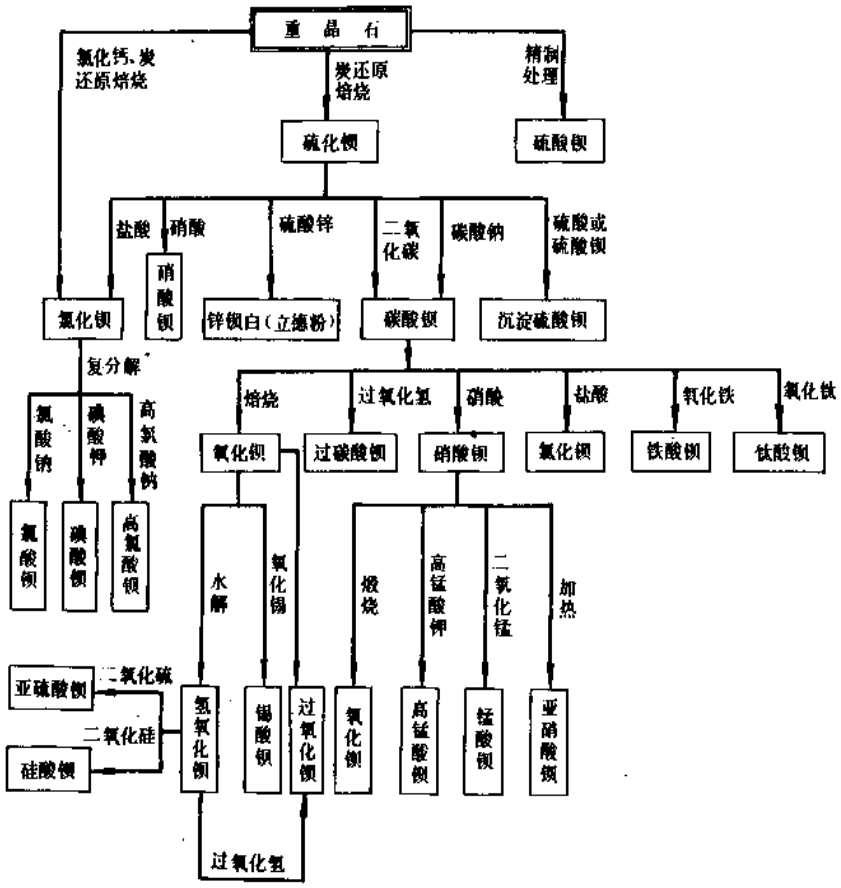


图1 重晶石化学加工产品衍生关系

主要生产国，以中国的产量最大，1987年产量达240kt。日本1987年产量约为60kt[2,5,2,6]。

中国不仅是生产钡化合物的主要国家，也是出口钡化合物的主要国家。1988年出口的钡化合物及其数量（以t计）为：

硫酸钡	10716	二水合氢氧化钡	10446
硝酸钡	2586	氯化钡	1629
碳酸钡	68131	偏硼酸钡	989
八水合氢氧化钡	858	硫化钡	142
一水合氢氧化钡	434	其它钡化合物	874

2.1. 钡化合物的性质[2,1,2,7]

钡化合物的性质与同族的钙、锶化合物极为相似，如它们的醋酸盐、氯化物、硝酸盐、氢氧化物都溶于水，而碳酸盐、砷酸盐、铬酸盐、氟化物、草酸盐、特别是硫酸盐不溶于水。在这几种不溶于水的盐中，除硫酸钡外，大都能溶于稀硝酸中，而硫酸钡仅能溶于浓硫酸。

与钙、锶相比，它们的醋酸盐、氯化物和氢氧化物的溶解度及相对密度随着原子量的增加而增加；而氟化物、铬酸盐和硫酸盐却相反。它们的氢氧化物的碱性随原子量的增加而增强，加热时转变成过氧化钡的难度也越来越大。钡离子(Ba^{2+}，0.143nm)仅可与锶离子(Sr^{2+}，0.127nm)发生同晶取代，而不与钙(Ca^{2+}，0.106nm)、镁(Mg^{2+}，0.078nm)发生同晶取代。

自然界中的钡化合物往往与钙、锶化合物共生，使在工业生产中不易分离它们。

2.2. 钡化合物的毒性

溶于水和酸的钡化合物，例如碳酸盐、氯化物、氢氧化物、硝酸盐、醋酸盐和硫化物，它们是有毒的，而硫酸钡因不溶于水而无毒。大多数钡化合物的成年人致死量为1～15g。钡离子刺激肌肉组织，并使血浆中的钾减少。严重的钡中毒症状是流涎、呕吐、腹痛、腹泻、脉搏减缓或不规律、血压升高、耳鸣、眩晕、肌肉颤动、痉挛和麻痹，同时伴随调节减弱、瞳孔扩大、精神混乱、嗜眠。由于呼吸肌麻痹引起的呼吸困难、心搏停止或心脏纤维颤动都可导致死亡。

钡中毒的处理方法是口服硫酸镁溶液，以便将可溶性钡转变成难溶的硫酸钡，再进行洗胃。还可根据需要进行人工呼吸，服用硫酸阿托品，静脉注射钾盐，同时控制血浆中的钾含量。

2.3. 醋酸钡

醋酸钡 [543-80-6]，$Ba(C_2H_3O_2)_2$，有无水物、一水合物和三水合物三种。

无水醋酸钡是无色粉末，相对密度为 2.468。在水中的溶解度 0℃时为 58.8g/100gH_2O，100℃时为 75.0g/100gH_2O。一水合醋酸钡的相对密度为 2.19，在 110℃下脱水而得无水醋酸钡。三水合醋酸钡的相对密度为 2.02。

醋酸钡是以碳酸钡、氢氧化钡或硫化钡与醋酸反应制得。因氢氧化钡价格贵，硫化钡虽便宜但反应产生的硫化氢气体不易处理，故工业上多采用碳酸钡与醋酸反应来制取醋酸钡，为了降低成本也可以毒重石代替碳酸钡。反应式如下：

$$BaCO_3+2CH_3COOH+(n-1)H_2O=\!=\!=Ba(C_2H_3O_2)_2\cdot nH_2O+CO_2$$

一般先在反应釜中加入碳酸钡及水，在常温下慢慢加入醋酸，反应终了经过滤、蒸发、结晶、分离、干燥即得成品。控制不同的结晶温度，可制得含不同结晶水的醋酸钡，如：在低于 24.7℃结晶时为三水合物，在 24.7～41℃结晶时为一水合物，在高于 41℃结晶时为无水物。

醋酸钡用作制造丙酮及其他醋酸盐的原料，还可用作媒染剂。

醋酸钡与其它可溶性钡盐一样属剧毒物品，在生产及贮运过程中要注意安全。

2.4. 碘化钡

主要有无水碘化钡[13718-50-8]，BaI_2，二水合碘化钡[7787-33-9]，$BaI_2\cdot 2H_2O$和六水合碘化钡[13477-15-1]，$BaI_2\cdot 6H_2O$三种。

无水碘化钡是将二水合碘化钡加热到 150℃脱水而得，其相对密度为 5.15，熔点为 740℃。二水合碘化钡是以碘化钡水溶液在温度高于 30℃时结晶而得，其溶解度：0℃时为 169.4g/100gH_2O，100℃时为 271g/100gH_2O。六水合碘化钡是由碘化钡水溶液在温度低于 30℃时结晶而得。因碘化钡的吸潮性强，致使人们很难鉴别究竟有几种碘化钡的水合物。

碘化钡暴露在空气中会被空气中的氧氧化，并与二氧化碳反应，生成碳酸钡及碘而变为黄色：

$$2BaI_2+2CO_2+O_2=\!=\!=2BaCO_3+2I_2$$

制取碘化钡的反应为：

$$BaCO_3+2HI=\!=\!=BaI_2+CO_2+H_2O$$

或 $Ba(OH)_2+2HI=\!=\!=BaI_2+2H_2O$

碘化钡是制造其他碘化物和医药的原料。

2.5. 硅酸钡

硅酸钡是一类由氧化钡和二氧化硅以不同摩尔比组成的化合物，目前已合成出十几种硅酸钡，比较重要的有硅酸一钡 [13255-26-0]，$BaSiO_3$；硅酸二钡，Ba_2SiO_4及硅酸三钡 [16657-56-0]，Ba_3SiO_5。硅酸一钡分子量为 213.42，属正交晶系。相对密度为 4.39，熔点 1604℃，不溶于水和有机溶剂。其水合物为六水合硅酸钡 $BaSiO_3\cdot 6H_2O$，也属正交晶系，相对密度为 2.59。

硅酸二钡和硅酸三钡不稳定，遇水易变成硅酸一钡和氢氧化钡：

$$Ba_2SiO_4+H_2O=\!=\!=BaSiO_3+Ba(OH)_2$$

$$Ba_3SiO_5+H_2O=\!=\!=BaSiO_3+2Ba(OH)_2$$

将二氧化硅与所需摩尔比的钡化合物粉碎，混合后于高温炉内煅烧，即可制得相应的硅酸钡。以氧化钡为例，反应式为：

$$BaO+SiO_2=\!=\!=BaSiO_3$$

$$2BaO+SiO_2=\!=\!=Ba_2SiO_4$$

$$3BaO+SiO_2=\!=\!=Ba_3SiO_5$$

美国在 20 世纪 20 年代曾利用硅酸三钡水解生成氢氧化钡来制造甜菜糖，即所谓的 Deguide 法。该法是将甜菜榨取出糖浆，加入氢氧化钡，生成糖酸钡[51326-33-1]沉淀，再经多次浆化洗涤后用二氧化碳碳化，生成碳酸钡沉淀，而将甜菜糖溶液送去制取甜菜糖。碳酸钡与硅酸一钡反应生成硅酸三钡后再水解成氢氧化钡及硅酸一钡循环使用。目前已用氢氧化钙取代氢氧化钡。

硅酸钡产量很小，用途有限。

硅酸钡遇水易分解成氢氧化钡，故在保存包装中要注意防水。

2.6. 过氧化钡

2.6.1. 性　质

过氧化钡 [1304-29-6]，BaO_2，分子量 169.34。有无水、一水合和八水合三种过氧化钡。

无水过氧化钡是正方晶系的白色粉末，相对密度为 4.95。工业品一般含 80～90%的 BaO_2，由于含铁而呈浅黄色或浅绿色。在干燥时过氧化钡是最稳定的碱土金属过氧化物。加热时它可分解为氧化钡和氧气，其分解压在 740℃时为 50.7kPa (0.5atm)，840℃时为 100kPa (1atm)，可利用这种性质来制造氧气。过氧化钡是强氧化剂，常温下能将二氧化硫氧化成硫酸盐，在加热时能将氧化亚氮 (N_2O) 氧化成硝酸盐，使干燥的氯化氢分解而放出氯气、氧化氯。过氧化钡与有机物作用易爆炸起火，

与水作用生成氢氧化钡和过氧化氢。也可利用这种性质制造过氧化氢。过氧化钡在氧气中加压到 304MPa (3000atm)，会生成超氧化钡[2,8]。

八水合过氧化钡 $BaO_2 \cdot 8H_2O$，分子量 313.4，是白色结晶，相对密度为 2.292，在冷水中的溶解度为 0.168g/100gH_2O。

2.6.2. 生产方法

在脱去水及二氧化碳的氧气或空气中，加热氧化钡至 500～700℃，氧化钡迅速吸收氧而得无水过氧化钡。当温度超过 700℃时，过氧化钡又将重新分解成氧化钡和氧，所以要严格控制反应温度。

水合过氧化钡的制法一般是在氢氧化钡水溶液中加入过氧化氢，形成 $Ba(OH)_2$-H_2O_2-H_2O 三元体系。在 −10～+50℃内选择适宜的结晶温度，可制得相应的水合过氧化钡结晶，干燥后即得成品。

过氧化钡可用作氧化剂和用来制造过氧化物和纯氧等。

过氧化钡既是强氧化剂，又是剧毒物品，应按有关规定管理。

2.7. 甲酸钡

甲酸钡 [541-43-5]，$Ba(OOCH)_2$，白色正交系粉末。相对密度为 3.21。溶于水，在水中的溶解度：0℃时为 26.2g/100gH_2O，100℃时为 51.3g/100gH_2O。

甲酸钡是由氢氧化钡或碳酸钡与甲酸反应而得，也可由氯化钡与甲酸钠复分解而得。反应后的溶液经蒸发、结晶、干燥、粉碎、包装即可。

2.8. 钡的硫化物

2.8.1. 硫化钡

2.8.1.1. 性质 纯的硫化钡 [21109-95-5]，BaS，是无色的等轴晶系立方结晶，相对密度为 4.25，易溶于水，在水中的溶解度如下：

温度，℃	0	20	40	60	80	100
溶解度，%（重量）	2.8	7.3	13.0	21.7	33.3	37.6

硫化钡的水溶液呈碱性，其中约有 10%水解成氢氧化钡和硫氢化钡：

$$2BaS + 2H_2O \rightleftharpoons Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2$$

将硫化钡水溶液结晶可得六水合硫化钡 [66104-39-0]，$BaS \cdot 6H_2O$，是六方晶系板状结晶。

微细的硫化钡熔体与硫黄的混合物溶于水中能生成多硫化钡。硫化钡遇酸分解，放出硫化氢气体。

硫化钡溶液能与氧反应，生成硫、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、连二亚硫酸盐或硫酸盐等，甚至在常温下也能被空气中的氧逐渐氧化成硫黄。所生成的硫以多硫离子存在母液中，使溶液呈黄色。因各种氧化产物都会严重影响各种制品的质量，故要尽量避免硫化钡被氧化，并必须采取脱硫。

尽管硫化钡很少以商品形式销售，但它在人工合成的钡化合物中是重要的中间产品。

2.8.1.2. 黑灰 黑灰 (black ash) 是在高温下将重晶石还原所得的黑色或暗灰色的含硫化钡的熔体。其组成与矿石的质量、所用还原剂和燃料的组成及操作条件有关，大致含 BaS 65～75%、酸溶性钡 15～20%，另外还有未反应完全的硫酸钡、氧化铁及炭等杂质。

目前世界各国大都是在转窑内用煤或石油焦在 1000～1250℃下还原重晶石来制造黑灰，其反应式为：

$$BaSO_4 + 4C \longrightarrow BaS + 4CO$$

其主要生产过程是将研细的重晶石粉（粒度约为 0.2～5mm）和煤粉（粒度约为 2～3mm），经自动混料器混料后送至贮料斗中，再由自动加料器送入转窑中。转窑一般直径为 1.5～2m，长度为 20～40m。可以用天然气、油或煤粉为热源。物料在转窑内的停留时间约 1.5～2h。

烧好后的黑灰卸到冷却筒中冷却后，送入湿磨浸取器或螺旋浸取器中浸取，使溶液中的 BaS 含量为 12～30%。除渣后将溶液进一步精制即可作为生产其它钡化合物的原料。因渣中还含有 15～20%的酸溶性钡化合物，为了回收这部分钡及减少环境污染，往往用盐酸或硝酸进一步处理。

因黑灰与潮湿的氧、二氧化碳反应，释放出极臭的硫化氢气体，所以黑灰很少作为商品出售。虽也有少量的黑灰直接出售，但必须将其贮存在密闭的包装桶内。凡是生产黑灰的工厂一般都将黑灰制备成各种钡化合物。

为了减少飞灰损失和提高还原效率，苏联曾用造粒还原或在沸腾炉中用气体还原剂还原。无论用哪种还原方法，除要求重晶石中硫酸钡含量高，硅、铝、铁等杂质含量少外，还原剂和燃料中杂质的含量也应当尽量少，以提高硫酸钡的生成率。从这点来看气体还原剂最为理想。曾有人做过试验，如重晶石中 SiO_2 的含量增加 1%，则 BaS 的生成率下降 3.6～10%；如含铁量增加 1%，则 BaS 的生成率下降 4～12%。还有人试验过炭的配比对还原率的影响，认为含炭约 22%时最佳。

黑灰用常规分析。在水溶液中使硫化钡水解为氢氧化钡和硫氢化钡，用酸滴定至 pH 值为 8.4，使氢氧化钡中和。继续滴定到 pH 值至 4.2，以中和硫氢化钡。再用硫酸盐沉淀钡离子，用碘滴定硫离子。酸溶而水不溶的钡化合物用水浸取黑灰后过滤，不溶性残渣用稀盐酸处理后再过滤，然后用稀硫酸使钡离子沉淀，结果用碳酸钡表示。相对密度常用比重计测定。多硫化物可用标准的亚砷酸钠溶液滴定。

2.8.2. 硫氢化钡

硫氢化钡 [25417-81-6]，$Ba(HS)_2$，由硫化氢作用于硫化钡溶液而得。加醇结晶成四水合硫氢化钡 [12230-74-9]，$Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O$，为黄色斜方结晶。熔点 50℃。在水中的溶解度如下：

温度，℃	0	20	40	60	80	100
溶解度，$gBa(HS)_2/100g$ 溶液	32.6	32.8	34.5	36.2	39.0	43.7

在硫化钡结晶过程中会得到硫化钡、氢氧化钡和硫氢化钡的混合物。

2.8.3. 多硫化钡

多硫化钡有三硫化二钡 [53111-28-7]，Ba_2S_3；二硫化钡 [12230-99-8]，BaS_2，熔点 925℃；三硫化钡 [12231-01-5]，BaS_3，熔点 554℃；一水合四硫化钡 [12248-67-8]，$BaS_4 \cdot H_2O$；五硫化钡 [12448-68-9]，BaS_5。

2.9. 硫酸钡

有天然硫酸钡和沉淀硫酸钡。天然硫酸钡主要以重晶石矿物形式存在，其中有的硫酸钡含量可达 95～98%，其余是二氧化硅、硫酸锶、钙化合物、铝化合物等杂质。沉淀硫酸钡是以重晶石为原料经化学加工而得。

2.9.1. 重晶石 (barytes)

2.9.1.1. 性质　重晶石为中等硬度的含钡矿石，莫氏硬度为 3～3.5，相对密度为 4.3～4.6，折射率 1.64。颜色因产地、所含杂质种类及量的不同而异，有白色、灰色、黑色，少数呈红色、黄色或绿色。

2.9.1.2. 重晶石矿　据统计世界重晶石的储量在 200Mt 以上[2.9]。储量和开采量较大的国家有美国、中国、苏联、摩洛哥、秘鲁、墨西哥、加拿大、联邦德国、意大利等。世界重晶石的开采量有下降的趋势：1981 年约 8.28Mt，1982 年为 7.37Mt，到 1983 年急降到 4.99Mt，比 1982 年下降约 30%[2.10]。

美国最大的产地是内华达州，占全国总开采量的 83%，其次是密苏里州[2.11]。苏联重晶石的主要开采地是哈萨克斯坦，约占全国开采量的 89%。中国的矿石分布范围较广，主要分布在江西、湖南、山东、湖北、陕西、广东、广西等省。联邦德国曾经是重晶石的主要开采国，但近几年来已下降到十几万吨。

重晶石的主要矿型是热液型矿床。根据矿物组合情况可分为单矿型和复合矿型。在单矿型重晶石中硫酸钡含量很高，一般可达 96～98%。复合矿型又可分为重晶石-毒重石型、石英-重晶石型、石英-重晶石-萤石型及硫化物-重晶石型等类型。单矿型和复合型重晶石在中国均有发现。

许多国家都有沉积型重晶石矿，这种矿石多为块状，颜色为暗灰至黑色，细颗粒，主要杂质是二氧化硅。

残积型矿床多产于白云岩和灰岩上未固结的残积物中，呈碎块状，与粘土混杂并含少量燧石、石英、白云石等脉石。这类矿石中硫酸钡含量较低。美国的重晶石主要为此型。

由于用途不同，对矿石的要求也不相同。例如钻井泥浆用重晶石对杂质的含量无严格要求，但对细度要求较高，粒度需为 45μm (325 目)，密度大于 4.2g/cm³。而在化学加工和玻璃生产中则要求重晶石矿中的杂质含量越少越好，对于硫酸钡含量高的矿石可直接使用，而对二氧化硅、氧化铁、氧化铝含量较高的矿石，应经选矿后再使用。化学加工对矿石细度无严格要求，一般为 4760～840μm (4～20 目) 即可，玻璃工业用细度约 590～105μm (30～140 目)。

美国是世界上最大的重晶石消费国和进口国。1984 年进口量约 1.60Mt，1985 年约 1.80Mt，进口量超过本国的开采量。在进口矿中约有 50%来自中国，20%来自摩洛哥[2.11]。美国 1985 年重晶石的实际消耗量达 2.60Mt，比 1984 年增加 15.7%，其中 90%用于油、气开采，10%用于涂料、橡胶、玻璃及其它化学品的生产。

中国重晶石的开采量逐年上升，出口和国内自耗约各占一半。在国内消耗中约有 20%用于化工生产，80%用于石油、天然气的开采。

2.9.1.3. 用途　重晶石被大量用作钻井泥浆，以润滑和冷却钻头，涂抹钻井孔洞的壁以防塌陷，并可抑制高压气和油压，以减少喷出的危险 (见石油)。

重晶石还是制造各种钡化合物的最主要的原料。细颗粒的重晶石粉可用作颜料的填充料或体质颜料，在塑料、橡胶中用作填料。

在玻璃工业中用重晶石作助熔剂和添加剂，以提高玻璃的折射率，但制精细玻璃时优先选用碳酸钡。

此外，高纯度的重晶石粉在除去杂质后可作玻璃的原料。如再经表面处理可用作油漆、造纸、橡胶等的颜料、填料，以代替沉淀硫酸钡。

2.9.2. 沉淀硫酸钡

2.9.2.1. 性质　沉淀硫酸钡是极细的粉末，属斜方晶系，相对密度为 4.5，熔点 1580℃，几乎不溶于水，在水中的溶解度如下：

温度，℃	0	10	20	30	33.5
溶解度，g/L	0.0019	0.0023	0.0027	0.00315	0.0033

在浓硫酸中的溶解度 20℃时为 285.1g/L。微溶于煮沸的盐酸、氢氟酸、氢碘酸中。当与碳酸钠长时间煮沸时会生成硫酸钡与碳酸钡的复盐[8]。

2.9.2.2. 生产方法　沉淀硫酸钡是用硫酸或可溶性硫酸盐与碳酸钡、硫化钡、氯化钡、硝酸钡或氢氧化钡反应而得。当前大规模的工业生产方法是先由重晶石

还原得到硫化钡，然后与硫酸钠反应，称为芒硝-硫化钡法。该法需先将硫化钡和硫酸钠溶液精制以除去钙、铁、锰、铝、镁等杂质。该法的反应式为：

$$BaS+Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow+Na_2S$$

芒硝-硫化钡法生产沉淀硫酸钡的工艺流程如图2所示。

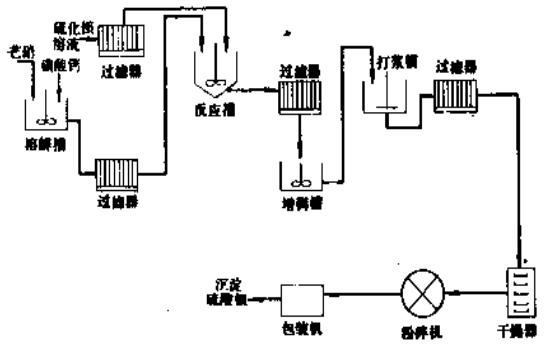


图2 芒硝-硫化钡法生产硫酸钡流程

将反应后所得到的硫酸钡沉淀经分离、洗涤、干燥、粉碎、包装即得成品。母液中主要含硫化钠，经蒸发、冷却、结晶、洗涤、干燥可回收水合硫化钠或无水硫化钠。

除芒硝-硫化钡法外，还有人在实验研究重晶石经高温催化转化制取沉淀硫酸钡的方法[2.12]。一种含硫化物少的沉淀硫酸钡的专利方法[2.13]是：在含硫化钡的溶液中添加盐酸，生成氯化钡水溶液，再加硫酸沉淀出硫酸钡，副产的盐酸可循环使用。

当前对沉淀硫酸钡的改性研究较多。例如现行工业生产的硫酸钡颗粒小，用作某些颜料性能不好，一种改进方法是将硫酸钡、水溶性的钡盐和硫酸或硫酸盐的混合物以及碱性物质混合后，加热煅烧，可得到表面光滑的颗粒。该产品作为体质颜料时分散性好[2.14]。为了改进硫酸钡在树脂和涂料中的分散性，新研究出的一种方法是在含过量钡离子的硫酸钡浆液中，加入碱金属硅酸盐水溶液，使硅酸钡沉淀在硫酸钡表面，然后加无机酸使硅酸钡分解成水合二氧化硅。还可以继续涂覆水合金属氧化物，以进一步改进硫酸钡的分散性[2.15]。

2.9.2.3. 用途 沉淀硫酸钡可用作橡胶、塑料的填料、印刷油墨的体质颜料、涂料等。还被用作照相纸板的感光乳剂的颜料，可使照相纸具有无明暗差别的自然白色。作为照相纸感光乳剂颜料的沉淀硫酸钡，需要有极好的渗色性。

沉淀硫酸钡还可做诊断用药，用于胃肠道造影，必须确保其中不含可溶性的钡盐，重金属含量<10ppm，砷含量<1ppm，酸碱度、松密度、硫化物含量均应满足药典规定的标准[2.16]。

2.9.2.4. 经济概况 中国生产沉淀硫酸钡的工厂多达30余家，总生产能力约95kt/a，且产量逐年增加，1987年沉淀硫酸钡的年产量为68kt。

日本近几年硫酸钡的产量与销售量[2.17]如下：

年份	产量，t	销售量，t
1984	18017	18151
1985	18927	17815
1986	18243	17655
1987	17462	18367
1988	19052	18832

芒硝-硫化钡法的技术经济指标（以1t产品计）为：

重晶石(以100%$BaSO_4$计)，	kg	1300
芒硝（以100%Na_2SO_4计)，	kg	622
原料煤（以标准煤计)，	kg	288
电耗，	kW·h	131
硫化钡回收率，	%	88.87
燃料煤耗（以标准煤计)，	kg	633

2.9.2.5. 规格 中国、日本、英国、联邦德国的沉淀硫酸钡规格及国际标准见表2[2.16]。

表2 沉淀硫酸钡规格

项目	中国 GB 2899—82			国际标准 ISO 3262—1975	日本 JIS K 5115—67 (83)	英国 BS 1975—1976	联邦德国 DIN 55911—1973	美国 ASTM D602—81	苏联 ГОСТ 11380—74 (85)	苏联 ГОСТ 5694—77 (锌光纸用)	
	一级	二级	膏状	油漆用	涂料	油漆用	喷涂化学	颜料用	蓄电池用	A型	Б型
硫酸钡 ($BaSO_4$),%≥	98.0	97.0	98.0	95	97	95	95	97	98.5	98.5	98
水分,%≤	0.2	0.2	28.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	30	30
水溶物,%≤	0.2	0.3	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2			
铁（以Fe_2O_3计),%≤								0.02	0.01	0.002	0.005
二氧化硅 (SiO_2),%≤								2			
氯化物（以Cl计),%≤									0.04	0.04	0.05
硫酸钙 ($CaSO_4$),%≤									0.4	0.1	0.1

续表

项　目	中国 GB 2899—82			国际标准 ISO 3262—1975	日本 JIS K 5115—67 (83)	英国 BS 1975—1976	联邦德国 DIN 55911—1973	美国 ASTM D602—81	苏联 ГОСТ 11380—74 (85)	苏联 ГОСТ 5694—77 (铜光纸用)	
	一级	二级	膏状	油漆用	涂　料	油漆用	喷涂化学	颜料用	蓄电池用	A 型	B 型
灼烧减量,%≤									1.0		
白度,%≥	符合标准样			符合标准样	符合标准样	符合标准样				97	96
反光率,%≥							95				
硫化物 (以S计),%≤	0.003	0.005	0.003								
乙酸溶物,%≤	0.60	1.00	0.60								
游离碱,%≤					0.05						
pH值	6.5～8.0	6.5～8.5	6.5～7.5	5.5～9.5		5.5～9.5	5.5～9.5	3.5			
表观密度,≤									0.7		
吸油量,%	15～25	15～25		10～30	符合标准样		10～30				
筛余物,%≤											
45μm	0.1	0.3	0.1	0.2	0.5	0.32	0.2				
56μm				0.1							
80μm										0.01	0.01
150μm									1		
粒径分布,%≥											
20μm				90		90	90				
10μm	80		90	80		80	80				
5μm	60		70	60		60	60		90		
2μm	25		50	25		25	25				
1μm									10～40		
能使 $KMnO_4$ 还原的物质										按3.10检验合格	
硫化物、硫代硫酸盐和亚硫酸盐在15×15cm²面积上										无	
金属(铜和铁)斑点数,个≤										5	不规定
粒度										按3.14检验合格	

2.9.2.6. 包装与贮运　粉状硫酸钡用内衬塑料薄膜袋的塑料编织袋或乳胶玻璃丝袋包装。膏状沉淀硫酸钡用内衬塑料薄膜袋的塑料编织袋。

贮运中应防止受潮。

2.9.3. 锌钡白

锌钡白也叫立德粉 (Lithopone)，是由等摩尔的硫酸钡和硫化锌所组成的一种共沉淀混合物，分子组成为 $BaSO_4 \cdot ZnS$。

用除去了杂质的硫化钡与等摩尔的纯净硫酸锌水溶液反应而得锌钡白，其反应式为：

$$BaS + ZnSO_4 \longrightarrow BaSO_4 \cdot ZnS\downarrow$$

有时为了得到较细粒的沉淀，硫化钡可稍过量。将沉淀在低温下干燥，在还原气氛中煅烧。若产品中不含杂质或杂质含量极少，则煅烧温度可控制在800℃左右；若产品中含2～3%的NaCl、$BaCl_2$等杂质，则煅烧温度一般应控制在650～700℃。煅烧后急速投入冷水中，粒子即爆裂，再经湿式粉碎、水选、除去粗颗粒、过滤、干燥即得成品。

从40年代开始就有人不断研究立德粉的改性。例如加入各种添加剂[2.19～2.21]，研究颗粒度对吸油量的影响，加粉碎助剂以改善分散性和提高细度，在煅烧时加硫酸铜、生石灰等浆状物来改善产品的白度和耐污染性[22]等。

除钛白粉外，立德粉是世界上用量最大的白色颜料，

表3 立德粉规格

项目	规格							
	B301		B302		B311		B312	
	一级	二级	一级	二级	一级	二级	一级	二级
以硫化锌计的总锌和硫酸钡的总和，%≥	99		99		99		99	
总锌量（以硫化锌计），%≥	28	28	28	28				
氧化锌，%≤	0.6	0.7	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	0.2
硫化锌，%≥					30	30	30	30
105℃挥发物，%≤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水溶物，%≤	0.4	0.5	0.4	0.5	0.3	0.4	0.3	0.4
筛余物（63μm），%≤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05
吸油量，%≤	14	14	11	11	10	10	8.5	8.5
颜色	与标样相近							
水萃取液碱度	中性							
消色力	不低于标样							
遮盖力（对比率）	不低于标样的5%							
性状	白色粉末不溶于水，与硫化氢和碱溶液不起作用，遇酸溶液分解而产生硫化氢气体							

表4 立德粉的国际标准

项目	国际标准 ISO 473—1976	
	30%	60%
白度（与标样比）		
着色力（与标样比），%≥		
吸油量，%≤		
总锌重（以ZnS计），%	最低28	最低28
溶于乙酸中的锌化合物（以ZnO计），%≤		
水溶性盐（物），%≤	最高0.5	最高0.5
320目筛余物，%≤		
水分，%≤		
水萃取液pH值	与商定样品相同	与商定样品相同
遮盖力，g/m²≤	由双方商定	由双方商定
耐光性（300W汞灯，200～220V，50cm，10min）		
氧化锌，%	最高1	最高1
总锌量及硫酸钡总量，%	最低99	最低99
重晶石	无	无
105℃挥发物，%	最高0.5	最高0.5
63μm筛余物，%	最高0.1	最高0.1
颜色	与商定样品相同	与商定样品相同
消色力	由双方商定	由双方商定

产量目前稳定在800kt以上。中国近几年的产量约90kt，是中国产量最大的白色颜料。

立德粉主要用于涂料工业，用来调制白色漆和各种浅色漆，也用于橡胶、塑料、油墨、造纸、涂覆纤维、搪瓷衬里涂层和油布涂层等方面。

目前在一些国家的颜料有逐步用性能更好的钛白取代立德粉的趋势。但由于立德粉价格便宜、性能又在不断改善中，故苏联、联邦德国、中国等国家仍大量生产和使用。

中国生产立德粉的工厂较多，最大工厂的年产量约30kt。

一般生产1t立德粉需消耗的原材料(以t计)为：

重晶石($BaSO_4$90%计)	1.2～1.4
硫酸锌($ZnSO_4$95%计)	0.5～0.55
还原用煤(含固定炭75～80%)	0.2～0.4
燃料用煤(含固定炭75～80%)	0.5～0.6
高锰酸钾	0.04
纯碱	0.06

中国生产用于油漆、橡胶、油墨、搪瓷、塑料等工业的立德粉应符合GB 1707—86的下列各项规格。见表3。

立德粉的国际标准(ISO)如表4所示[2-28]。

2.10. 氯化钡

2.10.1. 性质

工业产品有二水合氯化钡[10326-27-9]，$BaCl_2 \cdot 2H_2O$；一水合氯化钡，$BaCl_2 \cdot H_2O$；和无水氯化钡，$BaCl_2$。

二水合氯化钡通常是从氯化钡水溶液中结晶而得。为白色片状结晶(属单斜晶系),相对密度为3.05。溶解度在0℃时为31.7g/100gH_2O,100℃时为58.7g/100gH_2O。当温度高于113℃时二水合物会失水变成无水物。无水氯化钡为白色粉末,熔点962℃,相对密度为3.86,在925℃以下为单斜晶系,在925℃时转变成立方晶系。其溶解度在24℃时为37.5g/100gH_2O,100℃时为59g/100gH_2O。无水氯化钡与碱金属氯化物容易生成低共熔体。曾有人研究过$BaCl_2$在熔盐中的性质[2.8],发现在$BaCl_2$-$CaCl_2$体系中,在35%(摩尔)$BaCl_2$、605℃处有一最低共熔点。二水合氯化钡与甲醇一起搅拌可生成一水合氯化钡[2.24,2.25]。无水氯化钡在有机溶剂中的溶解度如表5所示[2.7]。

表5　氯化钡在一些有机溶剂中的溶解度

溶　剂	溶　解　度
甲酸	6.8[%(重量),19℃]
甲醛	2.13[%(重量),15.5℃]
乙酸	0.0077[%(摩尔),30℃]
	0.0100[%(摩尔),45℃]
硝基苯	0.167(g/L,20℃)
	0.33(g/L,100℃)

2.10.2.　生产方法

工业上生产氯化钡主要采用盐酸法及氯化钙法。

2.10.2.1.　盐酸法　又分为熔体法及溶液法两种,其反应式为:

$$BaS+2HCl \longrightarrow BaCl_2+H_2S$$

用熔体法制得的氯化钡收率高,但盐酸消耗量大,工艺复杂;溶液法则相反。

盐酸法的基本工艺过程是将硫化钡熔体用盐酸或水浸取,经过滤、精制、蒸发、结晶、干燥即得成品。

因盐酸易与许多物质反应,生成可溶性盐一起进入溶液中,故需严格控制酸化反应条件,以尽量减少杂质的溶出和避免硫化钡被氧化成硫酸钡或硫磺而造成硫和钡的损失。

生产过程中放出的大量硫化氢气体严重污染环境,可利用它制备硫化物。

2.10.2.2.　氯化钙法　用重晶石矿与氯化钙和焦炭经高温煅烧而得氯化钡,反应式为:

$$BaSO_4+4C+CaCl_2 \longrightarrow BaCl_2+CaS+4CO-471.5kJ\ (1127.7kcal)$$

煅烧温度应控制在770～1100℃。

煅烧后的熔体在60～80℃下用热水浸取,控制溶液中的氯化钡含量为300～350g/L。溶液经过滤、洗涤、精制、蒸发、结晶、干燥即得成品。

该法的主要优点是生产过程简单,只需一步煅烧就可得到氯化钡熔体;铁化合物、二氧化硅、硫化钙等杂质不会转入溶液中,故容易精制,也不需处理大量硫化氢。

最近中国有人研究了用离子交换法制备氯化钡[2.26]。

2.10.3.　经济概况

中国氯化钡的现有生产能力近70kt。日本氯化钡的产量与销售量如下[37]。

年份	产量,t	销售量,t
1984	10880	10885
1985	12294	10710
1986	9880	9424
1987	7100	8248
1988	8490	8366

中国生产1t98%以上的氯化钡所需的主要原料(以t计)一般如表6所示。

表6　生产1t氯化钡的原料

原　　料	盐酸法	氯化钙法
重晶石(以100%$BaSO_4$计)	1.21～1.22	1.16～1.17
原料煤[以29.30MJ/kg(7000kcal/kg)计]	0.36	0.40
燃料煤[以29.30MJ/kg(7000kcal/kg)计]		1.05
盐酸(浓度31%以上)	0.98	0.002
氯化钙(以100%计)		0.49

2.10.4.　规格及分析方法

中国生产的工业氯化钡须符合GB 1617—79标准。中国与日本、苏联氯化钡的规格如表7[2.27]。

表7 中国与日本、苏联氯化钡的规格

项目	中国 GB 1617—79			日本 JIS K 1414—61 (83)		苏联 ГОСТ 742—78		
	特级	一级	二级	特级	一级	优级	一级	二级
氯化钡 ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$),%≥	98.0	97.0	95.0	98.5	98.0	99.0	96.5	95.5
水不溶物,%≤	0.10	0.15	0.50	0.05	0.10	0.05	0.12	0.20
钙,%≤								
以 $CaCl_2$ 计	0.10	0.25						
以 Ca 计						0.1	0.2	0.2
钠,%≤						0.2	0.2	0.2
铁,%≤	0.001	0.003	0.06	0.001	0.005	0.001	0.003	0.02
硫化物,%≤								
以 BaS 计				合格①		0.01	0.10	0.30
以 S 计	0.005	0.02						

① 20g 试样，加 100ml 水、5ml 淀粉指示剂，加入 1ml 0.01mol/L 碘液，生成蓝色不消失为试验合格。

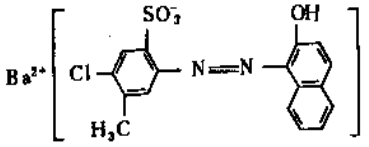
2.10.5. 毒性与安全

氯化钡属剧毒物品，对人的眼、鼻、中枢神经都有危害，能引起炎症。故在生产贮运中要按毒品管理办法办理。

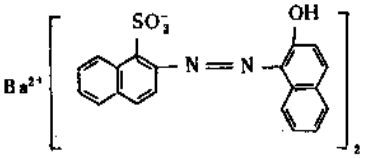
工业氯化钡用内衬塑料袋的麻袋包装，麻袋上应印有“毒品”字样。贮存和运输时要严防受潮和散失。

2.10.6. 用 途

氯化钡是制造钡颜料和有机颜料的原料，如用它制立索尔大红 [50867-36-2] 和色淀红 C [5160-02-1]（商品名为黄光（酸性）色淀粉），这是由于此两种钡的磺酸盐的颜色较相应的钠盐和钙盐鲜亮。



色淀红C



立索尔大红

氯化钡还大量用于造纸工业；作为金属热处理的一种配料；在医药、锅炉用水及氢氧化钠生产过程中用它除掉硫酸根。它也是制造稀有金属的沉淀剂和制镁工业的助熔剂以及是制造各种钡化合物的原料。日本氯化钡的大致消费结构如表8所示。

表8 日本氯化钡的消费结构

消费领域	1985年用量，t	1986年用量，t
造纸	341	340
颜料	583	500
金属热处理	1113	1100
医药	156	160
氢氧化钠	1545	1500
其它	6972	7000

2.11. 硼酸钡

由于氧化钡与氧化硼的摩尔比不同而组成不同的硼酸钡。其中用得较多的是偏硼酸钡，其它硼酸钡在工业上很少用。

2.11.1. 正硼酸钡

正硼酸钡，$Ba_3(BO_3)_2$（或 $3BaO \cdot B_2O_3$），分子量 529.72，是透明的玻璃状固体，熔点 1315℃。可将氧化钡或氧化钡与三氧化二硼熔融而制得。反应式为：

$$3BaO + B_2O_3 \longrightarrow Ba_3(BO_3)_2$$

2.11.2. 二硼酸钡

二硼酸钡，$Ba_2B_2O_5$（或 $2BaO \cdot B_2O_3$），分子量 376.36，熔点 1002℃。制法与正硼酸钡同。

2.11.3. 四硼酸钡

四硼酸钡 [12007-55-5]，BaB_4O_7（或 $BaO \cdot 2B_2O_3$），分子量 297.64。是黑色粉末，可溶于稀硝酸。有三种制法，用下述反应方程式表示：

$$BaCO_3 + H_3BO_3 \xrightarrow{煮沸} BaB_4O_7 + CO_2\uparrow$$

$$Ba(NO_3)_2 + Na_2B_4O_7 \longrightarrow BaB_4O_7 + 2NaNO_3$$

$$BaO + 2B_2O_3 \xrightarrow{熔融} BaB_4O_7$$

2.11.4. 偏硼酸钡

2.11.4.1. 性　质　偏硼酸钡 [23436-05-7]，$Ba(BO_2)_2$（或 $BaO \cdot B_2O_3$），分子量 223.00，是最重要的一种硼酸钡。它为白色粉末，折射率为 1.55～1.6，相对密度为 3.25～3.35。熔点 1060℃。在水中的溶解度为 0.3%，饱和溶液的 pH 值为 9.8～10.3。

2.11.4.2. 生产方法　偏硼酸钡可由部分钡化合物（硫化钡、氢氧化钡、碳酸钡、硝酸钡、氧化钡等）与硼酸或硼酸盐混合熔融或用它们的水溶液进行沉淀反应而制得。工业生产中比较经济的是以硫化钡与硼砂在碱溶液中反应，反应式为：

$$2BaS + 2NaOH + Na_2B_4O_7 \longrightarrow 2Ba(BO_2)_2 + 2Na_2S$$

开始反应时，温度控制在 65～70℃，当硼砂溶液向硫化钡溶液中滴加完后，升温至 110℃，保持 2h。为了改善产品质量往往在加入硼砂溶液的同时添加少量水玻璃溶液。反应终了降温至 70～80℃，再经分离、洗涤、干燥、粉碎即得成品。

2.11.4.3. 用　途　偏硼酸钡具有防止霉菌生长、防腐及阻燃的性质。也是一种遮盖力好的白色颜料，主要用于涂料工业，并可用作陶瓷工业的釉药。还可用作塑料、橡胶、纤维的填料。

2.11.4.4. 规格及分析方法　中国目前对于由硫化钡水溶液与硼砂水溶液合成，并用硅酸钠改性的偏硼酸钡，要求符合下述的 HG 1—791—77 标准：

氧化钡，%	55～61
三氧化二硼，%	21～28
二氧化硅，%	4～9
水可溶物，g/100mlH_2O	0.1～0.3
水萃取液的 pH 值	9～10.5
吸油量，%	15～35
细度（320 目筛筛余物），%≤	0.5
干燥失重，%≤	1

分析方法可用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定，以固体络黑 T 作指示剂，经镁标准溶液反滴定来测定氧化钡含量。以酚酞作指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定来测定三氧化二硼的含量。

2.11.4.5. 包装与贮运　偏硼酸钡可用 3～4 层牛皮纸、内衬一层塑料袋包装，净重不超过 40kg。应贮存于阴凉、通风、干燥的库房内。

除了上述几种硼酸钡以外，目前已知的硼酸钡尚有 $2BaO \cdot 3B_2O_3$ [13840-10-3]，$3BaO \cdot 5B_2O_3$，$BaO \cdot 3B_2O_3$ 和 $BaO \cdot 4B_2O_3$。

2.12. 氢氧化钡

2.12.1. 性　质

氢氧化钡 $Ba(OH)_2$，分子量 171.38，相对密度为 4.495，熔点 408℃。易溶于水而生成八水合氢氧化钡或一水合氢氧化钡。

工业产品主要是八水合氢氧化钡[12230-71-6]，$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$。本品为白色单斜晶体，相对密度为 2.18；易溶于水，在水中的溶解度 18℃时为 5.6g/100gH_2O，78℃时为 94.7g/100gH_2O[2.28,2.29]，在 77.9℃时可溶于自身的结晶水中。

氢氧化钡的水溶液呈强碱性，可以与各种无机酸反应，生成相应酸的钡盐，也能迅速吸收二氧化碳生成碳酸钡。

将氢氧化钡水溶液蒸发，在 88℃时结晶可得到一水合氢氧化钡，$Ba(OH)_2 \cdot H_2O$；在 199℃时结晶可得到无水氢氧化钡；继续加热到 408℃，则变成熔融态氢氧化钡；加热到 800℃时，氢氧化钡分解成氧化钡。在赤热时的氢氧化钡的腐蚀性极强。

2.12.2. 生产方法

常用氯化钡苛化法，反应式为：

$$BaCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Ba(OH)_2 + 2NaCl$$

工业生产一般是在不锈钢反应器中进行。氯化钡的浓度为 365g/L，反应温度 40℃，在搅拌下慢慢加入浓度为 650g/L 的氢氧化钠溶液。反应完全后，经冷却、结晶，制得八水合氢氧化钡。经洗涤、干燥，即得成品。为避免吸收空气中的二氧化碳，整个操作应在密闭装置中进行。

虽用上述方法生产氢氧化钡的成本较高，但由于工艺简单，在工业上仍被广泛采用。

用氯化钡苛化生产氢氧化钡，一般每生产 1t 氢氧化钡需耗 0.92t 氯化钡（$BaCl_2$ 含量以 95%计）、0.37t 烧碱（NaOH 含量以 92%计）、0.085t 碳酸钠（用于回收母液中及洗水中剩余的钡），可回收 0.15t 碳酸钡。

也可用硝酸钡苛化制得氢氧化钡。

较便宜的方法是以毒重石为原料，经高温分解得到氧化钡，再进行水解。中国化学工业部天津化工研究院对以毒重石为原料生产氢氧化钡的方法进行了研究开发工作。

以毒重石为原料生产氢氧化钡，一般每t八水合氢氧化钡需毒重石1t($BaCO_3$含量以100%计)、煤0.2t、燃料煤3t、副产碳酸钡或硫酸钡200～240kg。

2.12.3. 规格及分析方法

氢氧化钡的标准，根据日本JIS K1417—1961规定为：

氢氧化钡 [$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$],%	≥97.0
碳酸钡 ($BaCO_3$),%	≤1.0
盐酸不溶物,%	≤0.05
氯化物 (Cl),%	≤0.05
铁 (Fe),%	≤0.006
硫酸不沉淀物,%	≤0.5
碘还原物 (S),%	≤0.1

用盐酸滴定氢氧化钡含量。

2.12.4. 用 途

氢氧化钡在50年代和60年代曾广泛地用作钡基润滑油和润滑脂的组分；可用于动植物油及蔗糖的精制；作纸的添加剂，火漆的配料，硫化促进剂和防锈纸浆的组分；用于改进石灰石制品的质量；还可作为制造其它钡化合物的原料。此外，也可作软水剂，作医药、人造纤维、玻璃和搪瓷工业的原料。

2.13. 钛酸钡

钛酸钡 [12047-27-7]，$BaTiO_3$，熔点约1625℃，具有铁电和压电的性质。可用于声波测定仪、照相胶卷、电容器和其他电子设备中。其制法是将碳酸钡和二氧化钛混合磨细后，在炉子内烧结而得（见陶瓷；铁电体；钛化合物）。

2.14. 碳酸钡

2.14.1. 性 质[2.30,2.31]

碳酸钡 [513-77-9]，$BaCO_3$，分子量197.35，有天然和人工合成品。

天然碳酸钡以毒重石矿存在于自然界中，因毒重石具有易加工的优点而倍受各国的重视。目前仅在英国的苏格兰，苏联的土库曼及中国的陕西、湖北发现了有开采价值的矿。苏格兰的毒重石矿因长期开采已近枯竭。

人工合成的碳酸钡称做沉淀碳酸钡，已知有α、β、γ三种变体。一般多为γ型，属斜方晶系，无色，熔点1360℃，折射率：$n_a=1.676$、$n_b=1.677$、$n_c=1.529$。难以热分解。在水中的溶解度18℃时为2.2mg/100gH_2O，100℃时为6.5mg/100gH_2O。溶于氯化铵水溶液、不溶于乙醇。

当温度变化时三种晶形发生如下变化：

$$\gamma\text{-斜方晶形} \xrightleftharpoons{803℃} \beta\text{-六方晶形} \xrightleftharpoons{980℃} \alpha\text{-立方晶形}$$

碳酸钡遇酸分解生成相应酸的钡盐和二氧化碳，也能与氧化铁、二氧化硅、二氧化钛等酸性氧化物在高温下化合成相应的钡化合物。

2.14.2. 生产方法

工业上大规模生产沉淀碳酸钡是以重晶石为原料，经碳化还原焙烧得到黑灰，浸出硫化钡后用碳化法或复分解法制得沉淀碳酸钡，以碳化法为主。

(1) 碳化法 将从黑灰中浸出的硫化钡溶液分离出残渣后，送入碳化塔进行碳化，碳化压力为98～294kPa (1～3kgf/cm²)。反应式为：

$$BaS+CO_2+H_2O \longrightarrow BaCO_3+H_2S\uparrow$$

碳化有间歇法和连续法。二氧化碳可用煅烧石灰石的窑气或天然二氧化碳。一般所用的硫化钡浓度约为160～170g/L，碳化温度控制在30～70℃。二氧化碳的浓度越高越好，一般不低于30%，二氧化碳中氧含量越低越好。反应终了将碳化液移出碳化塔，经洗涤、分离、干燥、粉碎、造粒、包装即得成品。

为了制得高纯度的碳酸钡，可用氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化铵等处理，以除去产品中含有的硫化物和硫。

副产的硫化氢可作为生产其它硫化物的原料，也可用克劳斯 (Claus) 法（见硫）将硫化氢转变成硫黄。少量未转化的硫化氢可经燃烧后排放。

该法的主要生产国有中国、联邦德国、苏联。

生产流程如图3所示。

(2) 复分解法 通常是将液体或固体碳酸钠与精制后的硫化钡溶液混合而得碳酸钡沉淀。其反应式为：

$$BaS+Na_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3+Na_2S$$

一般硫化钡的浓度为11～15%，碳酸钠稍过量1～2%，反应温度控制在60～80℃。在上述条件下得到的碳酸钡易于沉淀和洗涤。得到的沉淀经过滤、洗涤、干燥、粉碎、造粒、包装。为了防止污染应将含硫化钠的母液制成带结晶水的硫化钠。采用复分解法生产碳酸钡的主要

国家有美国、日本等。

一般而言，碳化法在经济效益方面优于复分解法，而在产品质量方面不及复分解法。

已有人研究成功制备含硫量及含锶量低的碳酸钡的方法[2.32,2.33]。中国化学工业部天津化工研究院对以毒重石为原料直接加工为高质量的碳酸钡的新方法进行了研究开发工作。

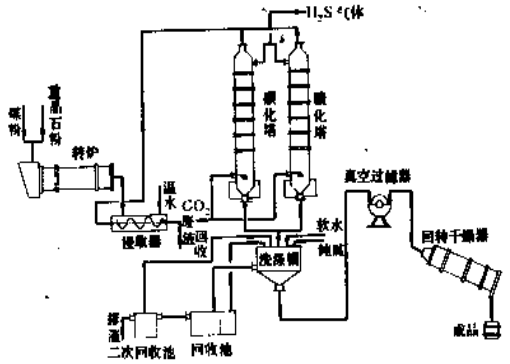


图3　碳化法生产碳酸钡流程

2.14.3.　经济概况

全世界碳酸钡的生产能力约400kt，产量最大的国家是联邦德国和中国，其次是美国、苏联和日本。中国碳酸钡的生产能力约140kt，1987年的产量近100kt。美国仅有化学产品公司（Chemical Products Corp.）生产碳酸钡，能力为18.144kt/a[2.34]。联邦德国Solvay and Cie公司附属的Kali-Chemil公司是世界上最大的碳酸钡和碳酸锶生产公司，其中碳酸钡的生产能力为150kt/a[2.35]。

近几年来联邦德国、美国、日本等碳酸钡的年产量趋于下降，而中国的产量则逐年增加，出口量也逐年增加。如：1983年出口量约为27kt，而1986年增到近50kt。

以碳化法生产碳酸钡的原材料消耗（以t计）约为：

重晶石粉（以含$BaSO_4$ 100%计）	1.538
还原用煤	0.505
燃料用煤	0.526
石灰石	0.502

2.14.4.　规格及分析方法

中国、苏联、日本碳酸钡的规格如表9[2.36]。

碳酸钡用重量法测定，所得到的碳酸钡的含量实际包括锶的量。为了求得纯碳酸钡的含量，可以用原子吸收光谱法测出锶的含量，再从总含量中减去锶含量即可。硫化物用碘量法测定。硫酸盐含量用无水硫酸钠标准溶液的比色法测定。水分含量用灼烧失重法测定。铁含量用硫氰酸铵比色法测定。总硫量的测定是用溴水处理样品，将硫氧化成硫酸后称量硫酸钡的重量，再换算为硫含量。

表9　中国、苏联、日本碳酸钡的规格

项　目	中　国 GB 1614—79			苏　联 ГОСТ 2149—75 (85年修订)		日　本 JISK 1415—61 (83)	
	一　级	二　级	三　级	一　级	二　级	特　级	一　级
外观	无定形白色粉末			白色和浅灰色间的粉末或颗粒			
碳酸钡含量，%≥	99.2	98.5	98.0	99.0	97.5	98.5	98.0
水分，%≤	0.3	0.3	0.3	0.2	1.0	0.5	0.5
还原性物质（以S计），%≤	0.05	0.10	0.15	0.2总硫（以SO_4计）	0.3总硫（以SO_4计）	0.01（硫化物）	—
盐酸不溶物，%≤	0.2	0.35	0.5	0.2	0.3	0.10	0.50
铁（Fe），%≤	0.004	0.008	0.012	0.005	0.008	0.005	0.01
氯化物（以Cl计），%≤				0.15	0.20	0.01	0.01
游离碱（以Na_2O计），%≤						0.3	0.5
硫酸盐（以SO_4计），%≤						0.03	0.05
钙、镁含量，%≤				0.3	0.4		
细度							
2300孔/cm² 筛余物，%≤	0.20	0.30	0.50				

2.14.5. 包装与贮运

沉淀碳酸钡用内衬2～3层牛皮纸袋或塑料袋的麻袋、乳胶袋或塑料编织袋包装。在贮运中切勿损坏包装。应置于干燥处，防止雨淋。

2.14.6. 用 途

碳酸钡大量用于制砖工业。用来制砖的粘土常含有相当量的硫酸钙、硫酸镁和相关的化合物，这些化合物或多或少溶于水中，在干燥时随水移到砖的表面，水蒸发后沉淀出硫酸钙和其它盐类，出现了带白色的污染物叫做吐渣。当碳酸钡与湿粘土混合时，与溶解性的盐生成硫酸钡和碳酸钙固定在内部，便可制成质量均匀的红砖。

碳酸钡的另一个较大用途是与比碳酸酸性强的酸反应，经蒸发或结晶后制得纯度较高的其它钡盐。

在油井钻井工业中，用作钻井泥浆的重晶石悬浮液，由于存在可溶性的石膏而不稳定。添加碳酸钡后可使石膏不溶解，防止凝固，同时可使泥浆维持所要求的稠度和分散性。

在电视显像管制造中加入碳酸钡可使高强度的放射性物质限于管子之内，以减少放射性物质对观看者的危害。

在玻璃制造中添加碳酸钡可以制得折射率高的玻璃。

在陶瓷工业中碳酸钡用作珐琅、釉药、陶瓷的熔剂拼料。还可作某些钢的渗碳剂。

2.15. 硝 酸 钡

2.15.1. 性 质

硝酸钡[10022-31-8]，$Ba(NO_3)_2$，分子量261.35。无色等轴晶系结晶，相对密度为3.244，熔点592℃。加热可分解成氧化钡、二氧化氮和氧[2.37,2.38]。硝酸钡在水中的溶解度如表10所示。

表10 硝酸钡在水中的溶解度[2.39,2.40]

温度，℃	溶解度，%	温度，℃	溶解度，%
0	4.8	80	21.3
10	6.5	100	25.5
20	8.4	140	33.3
40	12.4	180	40.1
60	16.9	215	45.8

2.15.2. 生产方法

硝酸钡的制法主要与所要求的产品的质量有关。若要求产品的质量高，往往采用酸溶性或水溶性钡化合物为原料；若对产品的质量要求不严，则可用提取硫化钡后的黑灰渣或用毒重石矿直接加工。可归纳为如下两种方法：

(1) 硝酸分解法 用硝酸直接分解各种钡化合物。以分解碳酸钡为例，其反应式为：

$$BaCO_3+2HNO_3 \longrightarrow Ba(NO_3)_2+H_2O+CO_2\uparrow$$

将硝酸慢慢通入碳酸钡的悬浮液中，反应中产生的大量二氧化碳气体可回收利用，也可排放到大气中。当反应浆液的pH值为6～7，溶液浓度为20～21Bé时反应完成。再加入少量的氢氧化钠以便使Fe^{3+}沉淀。澄清后将清液冷却、结晶、分离、洗涤、干燥、粉碎即得产品。

工业上多采用此法。每t产品约消耗碳酸钡0.79～0.84t，硝酸0.50～0.55t。

(2) 硝酸盐复分解法 硝酸盐一般采用硝酸钠、硝酸钾、硝酸铵；而钡源多采用氯化钡。以硝酸钠和氯化钡复分解为例，反应式为：

$$BaCl_2+2NaNO_3 \longrightarrow Ba(NO_3)_2+2NaCl$$

反应温度一般控制在80～90℃，反应完成后将溶液冷却到30～35℃。若以硝酸铵代替硝酸钠时，则冷却温度应低于25℃。

2.15.3. 规格和分析方法

中国生产硝酸钡按照GB 1613—79标准，各项指标如表11。

表11 硝酸钡的规格

项 目	指 标	
	一 级	二 级
硝酸钡，%≥	99.0	98.5
水分，%≤	0.1	0.10
水不溶物，%≤	0.05	0.15
铁 (Fe)，%≤	0.003	0.005

用硫代硫酸钠溶液滴定法测定硝酸钡的含量。

2.15.4. 包装与贮运

硝酸钡包装于内衬一层塑料袋和二层纸的木桶内或一层塑料袋的铁桶内。塑料袋的口要封紧，木桶要坚固并干燥，外用铁条捆牢。应注明“防潮防热”字样，置于干燥处。贮运中勿损坏包装。

2.15.5. 毒性与安全

因硝酸钡系剧毒、易燃易爆物品，在生产及贮运过程中应按剧毒、易燃易爆物品管理办法处理。如果人、畜

中毒，可用1～2%的食盐水洗胃，或饮用硫酸镁、硫酸钠或硫酸钾，使硝酸钡变成难溶的硫酸钡而解毒。

2.15.6. 用　途

硝酸钡呈绿色火焰，主要用于制作烟火、信号弹、曳光弹等。还可用于炸药的引爆剂、引燃剂、雷管、引信及日常生活中使用的引火煤中。少量用于光学玻璃、釉药、试剂及其它钡盐的制造。

2.16. 溴化钡

二水合溴化钡 [10553-31-8]，$BaBr_2 \cdot 2H_2O$，是无色结晶。溶于水，溶解度在0℃时为92.2g/100gH_2O，100℃时为136.7g/100gH_2O。相对密度为3.58。在120℃时脱水成为无水物。无水溴化钡的相对密度为4.781，在847℃时熔融。

溴化钡可由碳酸钡或氢氧化钡与氢溴酸的水溶液反应而得，反应式为：

$$BaCO_3+2HBr \longrightarrow BaBr_2+CO_2+H_2O$$

或

$$Ba(OH)_2+2HBr \longrightarrow BaBr_2+H_2O$$

溴化钡主要用作制取溴化合物的原料。

2.17. 亚硫酸钡

亚硫酸钡 [7787-39-5]，$BaSO_3$，无色立方（或六方）结晶。几乎不溶于水，溶解度随温度的增加而降低，20℃时为0.0197g/100gH_2O，80℃时为0.0018g/100gH_2O[2.40]。

亚硫酸钡是由亚硫酸盐溶液与钡盐溶液作用而得，或由二氧化硫与氢氧化钡或碳酸钡作用而得[2.40]。

2.18 亚硝酸钡

2.18.1. 性　质

工业生产的亚硝酸钡有一水合物和无水物两种。

一水合亚硝酸钡 [7787-38-4]，$Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$，分子量247.37，是黄白色六方晶系针状结晶，相对密度为3.173。在水中的溶解度0℃时为54.8g/100gH_2O，100℃时为319g/100gH_2O。难溶于乙醇、不溶于丙酮。当加热到115℃时分解成无水物。

无水亚硝酸钡 [13465-94-6]，$Ba(NO_2)_2$，分子量229.35，是蓝白色粉末状物质。相对密度3.23，熔点267℃，不溶于醇。当加热到270℃时分解成BaO、NO和NO_2，20℃时在水中的溶解度为67.5g/100gH_2O[2.26,2.41]。

2.18.2. 生产方法

亚硝酸钡的生产方法主要有热分解法和氯化钡复分解法。

热分解方法是将硝酸钡加热分解，在加热炉内最好充一氧化氮气体。

复分解法是使氯化钡溶液与亚硝酸钠反应，反应式为：

$$BaCl_2+2NaNO_2 \longrightarrow Ba(NO_2)_2+2NaCl$$

将等当量的氯化钡与亚硝酸钠在搪瓷反应釜中进行反应，反应完成后经蒸发、结晶、干燥，得一水合亚硝酸钡，再加热脱水得无水亚硝酸钡。

也可在高温下用氢氧化钡或碳酸钡与二氧化氮或一氧化氮反应来制造亚硝酸钡。

2.18.3. 毒性与安全

亚硝酸钡是剧毒易爆物品，在生产及贮运中要严格按剧毒、易爆物品的管理办法管理。

2.18.4. 用　途

主要用作还原剂及有机化学反应的重氮化剂，也可以添加到钢筋混凝土中作保护钢筋的防锈剂。

2.19. 氧化钡

2.19.1. 性　质

通常制得的氧化钡 [1304-28-5]，BaO是无定形的多孔物质，相对密度为4.73～5.46。也可制得立方晶系产品，相对密度为5.72；还可制得六方晶系产品，相对密度为5.32。氧化钡在1923℃下熔融。它易溶于碱金属的氯化物或硫酸盐熔融液中而不发生化学反应，如：在1200℃时在熔融氯化钠中的溶解度为5.33%（摩尔），在熔融硫酸钠中的溶解度为7.58%（摩尔）[2.8]。

氧化钡与空气中的水和二氧化碳激烈反应，生成氢氧化钡和碳酸钡，并放出大量热。氧化钡和水生成氢氧化钡的标准生成热是102J/mol，氧化钡和二氧化碳生成碳酸钡的标准生成热是264J/mol。氧化钡可溶于无水乙醇而不溶于氨和丙酮。可与各种酸反应生成相应酸的钡盐[2.41]。

2.19.2. 生产方法

通常是将硝酸钡、碳酸钡或氢氧化钡在焖火炉中煅烧而得氧化钡。

将硝酸钡放在带盖（有通气孔）的焖火炉中，加热到1000～1050℃，发生以下分解反应：

$$2Ba(NO_3)_2 \longrightarrow 2BaO+4NO_2+O_2$$

为了避免分解速度太快、逸出气体过多而发生“跑料”现象，升温速度不能过快，控制的反应时间要长些。逸出的气体中含有大量的二氧化氮，一般用碱液吸收。

如以碳酸钡为原料进行热分解则应加入适量的炭粉，使分解生成的二氧化碳还原成一氧化碳，以免冷却时二氧化碳被氧化钡吸收又转变成碳酸钡，同时也可使碳酸钡的分解温度降低。加热温度一般控制在1200℃以下（若不加炭则温度要在1400℃时才能分解完全）。

以氢氧化钡为原料时加热到900～1000℃可制得无水氧化钡。

2.19.3. 毒性与安全

因氧化钡遇水和二氧化碳发生反应，并产生大量热，极易引起火灾，且一旦发生火灾，火焰迅速蔓延，难以熄灭。故在生产与贮存中要注意密封和防潮。

氧化钡与其它水溶性钡化合物一样，是剧毒物品，要按剧毒品管理办法管理。

2.19.4. 用 途

氧化钡的产量不大，可用作制造电磁铁铁芯的材料；还可用作脱水剂、电冰箱的干燥剂、高级润滑油的添加剂。有时还用于玻璃、陶瓷、甜菜糖的精制。

2.20. 其它钡化合物

2.20.1. 氟硅酸钡 [17125-80-3], $BaSiF_6$

见氟化合物（无机氟化合物）。

2.20.2. 氟化钡 [7787-32-8], BaF_2

见氟化合物（无机氟化合物）。

2.20.3. 铬酸钡 [10294-40-3], $BaCrO_4$

见铬化合物。

2.20.4. 氯酸钡 [13477-00-4], $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$

见氯的含氧酸及其盐。

2.20.5. 氰化钡 [542-62-1], $Ba(CN)_2$

见氰化物。

2.20.6. 氢化钡 [13477-09-3], BaH_2

见氢化物。

2.20.7. 铁酸钡 [11138-11-7] 及 [12409-27-7], $BaFe_{12}O_{19}$

见铁化合物。

2.20.8. 溴酸钡 [13967-90-3], $Ba(BrO_3)_2$

见溴化合物。

2.20.9. 硬脂酸钡[6865-35-6], $Ba(C_{18}H_{35}O_2)_2$

见金属皂；润滑和润滑剂。

参考文献

[1.1] 化学大辞典编辑委员会，“化学大辞典”，5，p. 733，共立出版株式会社，1960.

[1.2] “Ullmann's”，5th ed.，vol. A3，p328，1985.

[1.3] Mellor，J. W.，“Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry”，vol. 3，pp. 619～621，Longmans，Green and Co.，London，New York，Toronto，1956.

[1.4] “Kirk-Othmer，Encyclopedia of Chemical Technology”，3rd ed. vol. 3，p. 457，1978.

[1.5] H. H. 穆拉契著，月辉译，《有色冶金手册》，240页，冶金工业出版社，北京，1957年。

[1.6] West，Robert C.，“CRC Hand Book of Chemistry and Physics”，58th，B1，B10，B307-308，D62，D182-183，CRC press. Inc.，1978～1979.

[1.7] *Journal of American Chemical Society*，**82**，，5645，(1960).

[1.8] 同[1.1]，p. 183。

[1.9] CA 50，15369d，1956.

[1.10] CA 59，3602d，1963.

[1.11] CA 60，1844c，1966.

[1.12] CA 70，80882h，1973.

[1.13] CA 82，159397z，1975.

[1.14] CA 80，62397v，1974.

[1.15] *Journal of Applied Chemistry*，11，129，(1940).

[1.16] JP-Kokai 8745291.

[1.17] CA 71，63365j，1969.

[1.18] US 2503377，Cooper，H. S.，1950.

[1.19] SU 1266891(1986)，Баранцев，А. С.

[1.20] SU 1258871(1986)，Карпенко，М.

[1.21] *Chemical Industry Notes*，**18**，(9)8435，(1989).

[1.22] *Jpn. Chem. Week*，*Nov.* 24，5，(1988).

[2.1] “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”3rd ed.，vol. 3，p. 463，1978.

[2.2] “Ullmann's”5th ed.，vol. A3，p. 328，1985.

[2.3] 化学工学協会，“化学プロセス集成”，p. 214，東京化学同人，1970.

[2.4] 《中国大百科全书·化工》，784～785页，中国大百科全书出版社，北京·上海，1987年。

[2.5] “Japan Chemical Annual”，p. 78，1987～1988.

[2.6] 化学经济，**34**(9)，88～89(1987).

[2.7] Linke，William F.，“Solubilities Inorganic and Metal Organic Compound”，vol. 1，p. 327；pp. 334～351，371～389，1958.

[2.8] Позин，М. И.，“Технология минеральных солей”Часть 1，стр. 417～419，1970.

[2.9] 地质部情报研究所，《国外矿产资源概况》，570～579页，1980年。

[2.10] “Mining Annual Review”，pp. 117～118；110～112，1983. pp. 110～111，1984.

[2.11] *Min. Eng.*，**37**(5)，459～468，(1985).

[2.12] 化工部无机盐科技情报中心站，无机盐工业，(2)，1，

(1986)。
[2.13] 公開特許 昭 60-137823,庄野健一.
[2.14] 公開特許 昭 58-4171,伊勢陽太郎.
[2.15] DE-OS. 3347191,Shinozuku;Kiyoshi.
[2.16] 中华人民共和国卫生部药典委员会,《中华人民共和国药典(二部)》,625 页,1977 年。
[2.17] 化学工業日報 6,(1989.8.1).
[2.18] 中国标协化工标准化协会、化工标准情报咨询服务网,《国内外质量规格对比汇编》,24 页,1987 年。
[2.19] DE-OS,2738539(1978),Linden Heinrich.
[2.20] DE-OS,2738558(1978),Linden Heinrich.
[2.21] DE-OS,2738237(1978),Linden Heinrich.
[2.22] SU 1011659,(1983)Масленников, И. А.
[2.23] 同[2.18],183 页。
[2.24] 同[2.1],p. 469.
[2.25] 同[2.8],стр. 418.
[2.26] 同[2.8],(5),7,(1987)。
[2.27] 同[2.18],23 页。
[2.28] Weast,Robert C. ,"CRC Hand Book of Chemistry and Physics",58th,B1,p. 93,CRC Press,Inc. ,1978～1979.
[2.29] 化学大辞典编辑委员会"化学大辞典",5,p. 36,共立出版株式会社,1960.
[2.30] 同[2.29],p. 733。
[2.31] 同[2.2],p. 334.
[2.32] DD 224019(1985),Bergmann H. ,Heinze S. ,und Heinlmann P.
[2.33] SU 1373686(1988),Гитис,Е. Б. И. ДР.
[2.34] *Chemical Marketing Reporter* **228**(22),54(1985).
[2.35] *Ind. Min.* **248**,10(1988).
[2.36] 同[2.18],27 页。
[2.37] 同[2.2],p. 388.
[2.38] 同[2.29],4,pp. 786～787.
[2.39] Mellor,J. W. ,"A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry",vol. 3,pp. 852～853,Longmans,Green and Co. ,London,New York,Toronto,1956.
[2.40] 同[2.1],p. 478～479.
[2.41] 同[2.1],p. 472.

beikao shipin

焙烤食品　Bakery Foods

陈希浩　　轻工业部食品发酵工业科学研究所

1. **原料及化学品** …… 294
1.1. 面粉 …… 294
1.2. 酵母及酵母营养料 …… 294
1.3. 糖 …… 295
1.4. 起酥油脂 …… 295
1.5. 乳和乳制品 …… 295
1.6. 蛋 …… 295
1.7. 食盐 …… 295
1.8. 果料 …… 295
1.9. 水 …… 296
1.10. 酶 …… 296
1.11. 面团改良剂 …… 296
1.12. 霉菌抑制剂（抗霉剂） …… 296
1.13. 香精 …… 296
1.14. 色素 …… 296
1.15. 营养强化剂 …… 296
1.16. 化学发面剂 …… 297
1.16.1. 简述 …… 297
1.16.2. 分类 …… 297
2. **焙烤过程及设备** …… 300
2.1. 原料运送设备 …… 300
2.2. 一般的面包生产过程 …… 300
2.2.1. 面团的调混合发酵 …… 300
2.2.2. 成型 …… 301
2.2.3. 醒发和焙烤 …… 301
2.2.4. 冷却、切片和包装 …… 301
2.3. 连续化制面包法 …… 301
2.4. 一般的饼干生产过程 …… 301
2.5. 苏打饼干生产过程 …… 302
2.6. 蛋糕生产过程 …… 302
3. **产品质量标准** …… 302
3.1. 面包标准 …… 302
3.2. 饼干标准 …… 303
参考文献 …… 303

焙烤食品是指以含有面筋蛋白质的小麦粉或黑麦粉为主要原料，调制成面团，经加入酵母发酵或化学发面剂反应产生二氧化碳等气体，或以机械方法搅入空气，使组织疏松，最后经焙烤熟制的一大类食品。产品中主要有面包、饼干、蛋糕三类，其余则因各国各地传统和习惯不同，还有一些各自特有的品种。焙烤食品的生产在食品工业中占有一定的比重，1985年统计[1]，中国全国面包、点心、饼干工业共有企业数12280个，全年总产值53.5亿元，占食品工业年总产值的5.6%，产品年总销售量为2582 kt，全国人均年消费量为2.45 kg，该项统计中“点心”的内容包括较广，有过半数不属于焙烤食品的范畴，而这些企业中以小规模的占多数，有人估计，属于全民所有制的比较有规模的焙烤食品工厂全国约为4000家左右。

人类食用焙烤食品起源很早[2]。长期以来，面包一直是欧洲、北美洲地区人民的主食和点心。欧洲人20世纪80年代中期，人均年消费面包用面粉约50kg[3]，日本是米食国家，16世纪从西方传入面包制造技术发展至今，1980年用于生产面包的面粉达1200 kt[4]，相当于人均年消费11 kg多，中国人以微生物发酵法制造馒头的技术历史也已很悠久，这与西方的面包正遥相对应，两者的制造方法主要相异之处，在于馒头是蒸汽蒸熟，而面包是烤炉烤熟的。馒头的特点是制作所需工具简易，热食时比较湿润可口，营养素的保存率也较高，至今仍是中国人民习惯食用的主食品种。面包的特点是有特具的烤香味，能保存数天，冷时能食，具有方便食品的特点，并且工业化生产的效率高。自从西方的面包生产技术传入中国以后，从沿海城市开始接受而逐步发展到全国大多数城市，已被广大人民所接受，作为外餐用干粮或家庭常备的点心。以上海市为例，现有面包工厂近30家，装

备有生产线近40条，年产面包25 kt，如果按1000万人口计算，则人均年消费量为2.5 kg。

饼干是一类用化学物质发面的经焙烤至干燥的食品。由于其与面包的柔软的性质不同，所以有人称饼干为硬质的焙烤食品。饼干类产品比面包能较长时间保存，因而可以远距离运输销售。在以面包为主食的西方国家中，饼干产量虽比面包要低得多，但饼干工厂的规模和机械化程度都比较高。在中国的情况也是一样，例如上海市，现主要有三个大厂生产饼干，年总产量就达到35kt，其中有相当一部分远销各地。

蛋糕是一类化学发面的，或搅打入空气发面的，或两者结合的糖、油水分含量较高的软质的焙烤食品。西方国家除由工厂、饮食店生产外，家庭中购买各种预混合蛋糕粉料自己调水烤制的习惯非常普遍，这类产品的产量和品种各地不一。以上海市为例，年产蛋糕类产品约60kt。

焙烤食品的分类，从总体上来看，各国的情况相似，从细节上说则各国各地不一，现按中国的现有情况列举如下。

(1) 面包类　产品基本上是生物性发面的。主要用酵母发面；少数品种由产酸菌发面；极个别的如所谓快速法面包是化学发面的。产品水分含量30～35%，能保存数天，按配料多少可以分成两大类。

(a) 普通面包　小麦粉加少量的糖、盐、油制成的面包，称为淡面包、主食面包、或餐用面包。

(b) 花式面包　小麦粉加适量的糖、盐、油，并添加蛋品、乳品、果料等其它辅料的面包，称为重料面包、点心面包、或甜食面包。

(2) 饼干类　产品基本是化学发面的，仅苏打饼干是酵母发面并加有化学发面剂，焙烤后成品水分一般在6%以下。主要品种有

(a) 韧性饼干　对小麦粉(包含淀粉)以重量计，配加油脂9%，糖20%以下，用有针孔凹花印模成型，外观光滑，结构有层次，质松脆。

(b) 酥性饼干　对小麦粉(包含淀粉)以重量计配加油脂11%左右，糖22%左右，用无针孔凸花印模成型，多孔性组织，质酥松。

(c) 曲奇饼　也称甜酥性饼干，对小麦粉(包含淀粉)以重量计，配加油脂18%以上，糖24%以上，用浮雕式凸花印模成型，组织孔洞显著，质酥松。

(d) 发酵饼干　也称苏打饼干。对小麦粉(包含淀粉)以重量计配加油脂20%，用有针孔无花纹印模成型，表面有均匀泡点，组织层次明显，质松脆，有发酵香气，微咸味或甜味。

(e) 威化饼干　用面浆烤制成的多孔状疏松饼干片，有的进一步夹馅或挂巧克力等加工。

(f) 蛋圆饼干　面粉蛋浆挤压成型焙烤制成多孔组织，质松脆。

(g) 蛋卷　面粉蛋浆用夹模烤制成的薄片，趁热卷制成多层筒形。

(h) 水泡饼干　饼坯经特殊的水泡工艺处理后焙烤制成。表面光滑，有蛋香，质脆松。

(3) 蛋糕类　产品是化学发面的或机械搅打充气发面的制品。这类产品根据辅料、制品形状和装饰的不同，各国各地有多种花色品种的名称，与焙烤熟制的糕点分界也不清，因而尚难有比较一致的分类命名。

1. 原料及化学品

1.1. 面　粉

焙烤食品的主要原料是小麦面粉[5~7]。当面粉与水混合时，其中一部分蛋白质胀润后能形成有弹性的能包住气体的薄膜网络，即所谓面筋。调混面团不但使配料分散均匀，并且使面筋网络发展至适当的强度和弹性而能保留住发酵产生的无数小气泡。在发酵过程中，原来比较生硬而富弹性的面团变得柔软而有伸展性，因而能接受机械处理，并焙烤成组织膨松的产品。制造酵母发面制品的面粉的质量取决于小麦的原始质量，面粉厂将麦粒中的胚乳与胚芽和麸皮进行分离的技术，以及适当的加工处理。焙烤食品厂的试验室应对供用的面粉的蛋白质含量、水分和灰分、淀粉酶活性以及有关的物理性质进行常规的分析测定，并做焙烤试验，以对面粉的质量作出全面的评价。

面包用面粉应该用硬质小麦磨制。大多数白面包生产都要用含11.0～12.5%蛋白质(以含14%水分计)的面粉。面粉中的灰分含量可作为精制程度的一个指标。淀粉酶活性可以通过在标准条件下发酵产气的体积和速率来测定，也可以通过面粉的热糊粘度来测定(该粘度与所含的α-淀粉酶活性间接相关)。最常用的专用仪器是淀粉粘度图谱仪(amylograph)。面团的物理性质一般用调粉性图谱仪(farinograph)来测定。该仪器的主要部分是一个小型的有水夹套的调粉机，上面装有一个记录式量力计，能够测出调制成标准坚度的面团所需的水量(吸水量)。调粉性图谱仪能给出调粉时间和面筋强度关系的图谱。

蛋糕用面粉应用低蛋白质软质小麦磨制，优质的蛋糕面粉应是精度高而灰分和蛋白质含量最低的面粉。蛋糕面粉一般需用氯漂白面粉。

1.2. 酵母及酵母营养料

焙烤食品厂所用的酵母是啤酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)，由专业工厂繁殖培养，然后分离并压榨至含约30%的干物质，称为压榨酵母。这种酵母很易败坏，要冷藏至使用为止。面团中酵母的加入量，随工艺方法、产品类型以及酵母的价格和供应有较大的差别，一般对面粉在0.5～2.5%(以重量计)。酵母加量大，面团发酵时

间可以缩短，产品质量较有保证。在高糖、高油产品的面团中酵母的活性受到抑制，酵母的用量比一般配方相应增加。

大型面包厂一般都在面团中加铵、钙、钾的氯化物、磷酸盐和硫酸盐作为酵母的营养料[8]，以增进产气。营养料的用量对面粉（以重量计）约为0.25～0.50%。常用的配方如下：硫酸钙30%，氯化铵9.4%，食盐35%，溴酸钾0.3%，还有25.3%淀粉或清麸面粉作为填充料。

第二次世界大战以后，已有优质的活性干酵母供应，边远地区运输比较困难或缺少冷藏条件的工厂，就可以使用在室温下能长期稳定的活性干酵母，这样保证了各地区长年能生产优质的面包。

1.3. 糖

面包生产中用糖，既是作为增进口味的手段，又作为酵母的营养剂用，并且通过在焙烤时的褐变反应和焦糖化反应而使面包皮产生“火色”[9,10]。焙烤食品中用的主要糖料是砂糖。在用水量较大的面团配料时，可以将糖溶解在一部分配料用水中经过净化后使用。洁净细粉状的绵白糖可以直接使用。淀粉糖浆是一类重要的辅助糖料，其特点是可以根据产品的技术要求专门制备不同葡萄糖值的糖浆或其干粉供用。近年来，使用高果糖糖浆代替一部分砂糖的趋势正在增长。

1.4. 起酥油脂

制造焙烤食品时，一般都要使用动物性或植物性的半固态的油脂[11~14]（见脂肪和脂油；植物油），调混在面团中伸展为薄膜状，最大程度的包覆面粉颗粒，隔断坚韧的面筋网络结构，使食品经焙烤后显得质地酥脆，这就是油脂的起酥作用。油脂中都含有不同程度的不饱和脂肪酸，容易氧化分解而产生恶味，称发酪或酪败，是含油脂食品变质败坏的重要因素。

焙烤食品选用油脂应从起酥性、抗酪败的稳定性和风味三方面来综合考虑。面包和其它的软质焙烤食品的保存期不长，选用油脂以起酥性好为主，常用的有猪油、奶油、人造奶油、氢化起酥油等，饼干类产品的保存期要求较长，对油脂的发酪稳定性要求应列为首位，目前多以人造奶油、掺合型起酥油、由植物油经选择氢化而成的起酥油为主，酌量配入奶油、猪油以调节风味，高油的饼干不但要求油脂的稳定性优良，起酥性好，并且要求熔点较高，以免造成“走油”现象。综合考虑以上各种要求，首推人造奶油和氢化植物油为主要起酥油。苏打饼干以酥松度和层次结构好为衡量产品质量的主要标志，因而要求使用起酥性和稳定性兼优的油脂，一般以植物性起酥油和优质的猪板油较为合适。纯奶油仅限于在某些高价产品中单纯使用，一般产品都要拼用其它起酥油以降低成本。

在面包中起酥油平均用量对面粉计为3%左右；在某些蛋糕和馅饼皮中油脂含量可高达60%。

1.5. 乳和乳制品

在焙烤食品中加入乳或乳制品能增进面团的调混和发酵的耐受度，能赋予产品优良的香味，加快焙烤时产生美观的棕黄色泽。有些食品必须添加乳制品，经过通常巴氏杀菌处理的乳对面团特性有不良影响，但原因未明（见乳和乳制品）。面团里加了处理不当的牛奶会变得粘滞、揉捏困难，面包体积小，瓤部纹理组织和色泽差。如果使用乳粉、甜炼乳等过多也会使面团变得太粘，经高温处理后的乳粉对大多数酵母发面制品的生产有利。配料用乳制品以脱脂乳粉和乳清粉最为重要。全脂乳粉和甜炼乳在饼干中有应用，脱脂乳粉用量对面粉以重量计为1～2%，个别品种达8%。

由于乳品一般都价高，在美国有一种叫代乳品的商品，用来代替乳品，其工艺功能性质和营养成分与脱脂乳粉相似，由乳清、脱脂乳粉、酪乳粉、酪朊酸钠或钙、大豆粉和（或）玉米粉等配制而成。

1.6. 蛋

蛋液在面浆或面团中调混以后形成微小气泡结构的薄膜，使面团具有更高的气体包含能力，使焙烤食品内部成为海绵状疏松组织，蛋液使产品在焙烤时易于上色，对产品的保存性也有些好处。蛋在面团中的用量视各国的情况有所不同，西方的蛋糕产品中用蛋量对面粉以重量计可高达35～100%，酵母发面的甜面团以重量计30%以下，面包类产品除特殊品种外加蛋的不多。有的工厂在面包皮表面涂一层蛋清以增进表面的光泽和脆性。

多数焙烤工厂使用冰蛋制品或干蛋制品，只有小作坊用鲜蛋。第二次世界大战以后，干蛋品的质量得到根本性的改进，由于干蛋品使用方便，所以用量不断增长，逐步代替冰蛋。冰蛋品在铁听中解冻操作较为费事。

制造白蛋糕和清蛋糕只用蛋白，其它蛋糕和酵母发面甜面团则用全蛋、或纯蛋黄。用在蛋糕生产中的蛋的两个很重要的特性是发泡性构型性，因而它的质量标准化比用于其它焙烤食品中的要严格。

1.7. 食　盐

除了为低钠膳者专制的焙烤食品外，所有的焙烤制品都含食盐[15]。除了结晶粒度对椒盐卷等特种产品有一定要求外，焙烤食品厂用的食盐并没有特别的规格要求。

1.8. 果　料

花色的焙烤食品通常要配加果料。果料的种类很多，因地而异。较为通用的有，果干类：无籽葡萄干，味甜紫红色的为佳，也有淡青色的；椰丝。果脯蜜饯类：如青梅、樱桃、菠萝等，以色泽鲜明取胜，味甜，或稍有

酸味，有果香；蜜渍的柠檬皮、橙皮和香橼皮气味芳香而有弹性，也颇具特色。坚果类：杏仁、松仁、花生仁、瓜子、核桃仁、榛子、腰果，味香质脆，还有如芝麻等。

1.9. 水

除非使用鲜乳配料，面团和面浆的各种成分都要用水来分散和溶解。调面团用水一般不需经软化，因为水的硬度对面团特性是利多弊少。含硫化物的水有不利的作用，因为面筋能被巯基所软化，碱性水特别是缓冲性强的碱性水也对面包品质有不利影响，因为在发酵过程中使面包达到最好的质量必须要积累一定量的酸[16]。

1.10. 酶

面团中要有足够的淀粉酶类将淀粉分解成发酵性糖类作为酵母的能源，同时在淀粉糊化的初期将其降解成糊精有利于产品增加体积和改进组织[17] [见酶（工业酶）]。大多数面粉的α-淀粉酶不足，必须通过外加酶来提高活性。这可以在面粉厂里向面粉中添加小麦芽粉或大麦芽粉。另一办法是添加米曲霉的淀粉酶制剂，后者可以在面粉厂加入，而较多的是由面包厂来添加。在面包生产中还加米曲霉的蛋白酶来缩短面团的混和时间。枯草杆菌淀粉酶的热稳定性较强，在焙烤过程中能部分存活下来，有的工厂加这种酶来延缓面包的变硬。

1.11. 面团改良剂

不同类型的焙烤食品对面团的性能有不同的要求。所谓面团改良剂是一类食品添加剂，加入到面团中以后，能调节面团中面筋胀润度，使更适合制品的要求。这类添加剂有多种，兹举几种主要的如下。

(1) 氧化剂 如溴酸钾、碘酸钾、过氧化钙已应用多年。据认为这几种物质添加在生产面包的面团中，能使面筋蛋白质链间的—S—S—键增加，形成更坚韧的分子网络，从而使面团更坚实、干爽、更富伸展性，这类氧化剂用得适当，能使面包的体积增大，外观得到改进，瓤部光泽和组织更好。老熟的面粉对此不甚需要。用得过量则有损面团性能[18]。

(2) 焦亚硫酸钠 在油、糖配比量较低的饼干面团中，面筋胀润比较充分，如果操作不当，很容易使制品收缩变形，加入少量焦亚硫酸钠，能降低面筋弹性，提高面团的可塑性，从而缩短调粉时间，提高成品质量。

(3) 硬脂酰乳酸钙盐和钠盐 硬脂酰乳酸钙盐和钠盐（calcium and sodium stearoyl-2-lactylates，简称CSL和SSL）是两种天然有机酸的反应产物。面包工厂使用新进厂不知其性质的面粉调制面团时很容易失败。如果调制不透，很难制作；如果调制过头则到处粘附。这两种情况都会导致体质坚厚沉重、纹理粗糙，容易变陈的劣品。此两种化合物能增加面团承受调制的耐受性，扩大制成优质品的调制时间的幅度，增加面团的持气能力而增大体积，缩短醒发时间，使面包瓤部组织松软，纹理均匀，色泽白亮，增进保存性。硬脂酰乳酸钠能防止面团坯在传送带上收缩变形。

1.12. 霉菌抑制剂（抗霉剂）

霉菌抑制剂在延长软质焙烤食品的保存期上起着重要的作用[19]。丙酸钙是常用作面包的霉菌抑制剂，丙酸钠或山梨酸钠用作化学发面焙烤食品的霉菌抑制剂。丙酸和丙酸盐抗粘丝腐败也有效，缺点是有一种特殊的气味，但对酵母活性没有不良的影响，而山梨酸却有此缺点，因而不能在酵母发面食品中应用。还有些化学物质如二醋酸钠、醋、磷酸一钙和乳酸也被用来控制微生物的生长。

1.13. 香 精

焙烤食品中以饼干类使用香精最为广泛。果味香精中用得较多的是柠檬、桔子、椰子、杏仁等，此外尚有香兰素、奶油、巧克力、可可型、乐口福、蜂蜜、桂花等香型的香精油以及天然香料中的肉桂粉、丁香粉、洋蒜汁、乳腐汁等。近年各国都趋向于乳脂香味。由于焙烤食品都要经过高温处理，因此要求使用沸点较高的香精油。

1.14. 色 素

饼干中一些特色品种常使用食用色素以使产品色泽悦目。常用的天然色素有姜黄素、栀子黄素、胡萝卜素、红花黄素、红曲色素、焦糖色素。合成色素中则用苋菜红、胭脂红、柠檬黄等。

1.15. 营养强化剂

中国对焙烤食品的营养强化尚无统一的规定。各地有钙强化饼干或硫胺素、核黄素、抗坏血酸强化的面包等产品。

在美国几乎95%的工业生产白面包都加硫胺素、核黄素、烟酸和铁强化。在美国如果标签标明“强化”字样，这几种营养素就必须达到联邦认定标准（standard of identity）规定的含量[20]。钙是非强制性的强化营养素，但很多白面包中都加了。联邦法规并未要求强化，而很多州要求对白面包强化，有些州则要求凡含面粉量在25%以上的食品要用强化的面粉来制造。强化用的营养素可以制成华夫饼干式，或袋装混合营养素粉料，或与盐混在一起，由焙烤食品工厂来添加。有的焙烤食品厂愿意购买强化好的面粉，这就由面粉厂在面粉生产中加入营养素。标有强化的产品也必须带一营养标签。按标准，57g（大约二片）强化面包要能提供美国推荐每日膳食中营养素摄入量标准的百分率如下：硫胺素15%，核黄素8%，烟酸10%，铁8%和钙8%。

1.16. 化学发面剂

焙烤食品中很大一部分产品要采用化学发面剂(chemical leavening agents)使面团充气，使食品组织膨松。

1.16.1. 简 述

化学发面剂是指加在面粉中，当湿润和加热时能产生气体，使面团充气膨松的一类化学物质。这类物质反应以后在食品中的残留物必须对人体无害。没有不快的味道，并且要价廉易得。

19世纪前期西方家庭中就有使用碳酸氢钠作发面剂的。有的是单用，有的与醋、酸牛乳或酒石（酒石酸氢钾）一起用。碳酸氢钠与酸反应而使食品膨松。19世纪50年代在美国市场出现以碳酸氢钠和酒石为基料的称为焙烤粉的商品。15年后美国鲁姆福特化工厂推出磷酸一钙 一水合物[$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$]作为一种不纯的发面剂用酸。1892年前后研制了用硫酸铝钠作为缓效的发面剂用酸，将其与速效的磷酸一钙合用，制成一种双效的焙烤粉。焦磷酸氢钠和磷酸铝钠也都列为发面用食品级酸。从20世纪40年代以后，以美国为首开发了一系列将各种配料混合好半成品，使用时只要加水调混即可进行焙烤的预混合蛋糕粉、曲奇饼粉、油炸面圈粉等，在这些粉料中都已预先配入适量的化学发面剂。

1.16.2. 分 类

化学发面剂种类繁多，可以从两方面分类。

(1) 从产生的气体种类分类 现用的化学发面剂从产生气体的种类看，可以分成产生二氧化碳和氨两大类。

a. 产生二氧化碳的发面剂——碳酸氢钠 是化学发面剂中最常用的基料，当受热时能分解产生二氧化碳，其反应式如下。

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{\triangle} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

以上反应的残留物为碳酸钠，是强碱性物质，能使碳水化合物，特别是转化糖脱水而使食品表面变色，并有一种不快的味道。碳酸氢钠可以单独用作蛋糕类的发面剂，但只适合于色泽和调味较重的制品。

碳酸氢钠一般以粉状投入应用，而在某些预先配入碳酸氢钠而要经过较长时间存放的商品焙烤粉或加在预混蛋糕粉中时，需要先加工成颗粒状。

碳酸氢钠与酸性物质组合 由于上述的缺点，大多数情况下都要以某些食用酸或酸性物质与碳酸氢钠配合使用，加酸的量必须与碳酸氢钠的量保持平衡，使残留在食品中的酸或碱量最少，基本上得到的是中性产品。酸过量会使焙烤食品带有苦味或辛辣味；碳酸氢钠过量则使食品带有肥皂味。为了保证发面剂的配方比例合适，拟订了一个叫中和值的概念。一种酸的中和值就是指为中和100份这种酸所需碳酸氢钠的份数，均以重量计（见表1）。

表1 工业生产的发面剂常用的酸性物质

名 称	分子式	中和值	用途①
磷酸一钙 一水合物	$CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$	80	家，预，工
无水磷酸一钙，包覆的	$CaH_4(PO_4)_2$	83	(家)②，预
焦磷酸氢钠(SAPP)	$Na_2H_2P_2O_7$	72	工，预
磷酸铝钠(SALP)	$NaH_{14}Al_3(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ $Na_2H_{13}Al_3(PO_4)_8$ $Na_xAl_x(PO_4)_x$	100	工，预
磷酸二钙 二水合物	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	33	预
硫酸铝钠(钠明矾)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4$	100	家
葡萄糖-δ-内酯	$C_6H_{10}O_6$	50	预
酒石酸氢钾(酒石)	$KHC_4H_4O_6$	45	(家)②

① 工：工厂用焙烤粉；家：家用焙烤粉；预：预加发面剂混合粉料。

② ( )：用得很少。

这种酸和碳酸氢钠的反应关系，理论上都可以用化学反应式表示，但这只能代表这些物质在纯水中加热时的反应，而在实际的焙烤食品中的反应却相当复杂。其中包括与牛乳、面粉和钙盐等配料之间所起的离子交换，当水分通过淀粉和蛋白质的水化作用成为结合状态以及剩下的水被糖所饱和时，也要发生一些直接反应；蛋白质和淀粉还可能与一些发面剂成分形成高分子络合物。由于这一原因，所给的中和值也常常是实验确定的。

与碳酸氢钠组配的实际所用的酸的种类，各国习惯和经验略有不同，现举比较通用的几种如下。

(a) 酒石酸氢钾 俗名酒石。以合适的比例与碳酸氢钠混合，当在水中加热时，两者反应产生二氧化碳、水和酒石酸钾钠。

$$NaHCO_3 + KHC_4H_4O_6 \longrightarrow KNaC_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O$$

这两种物质如果都是纯的，其化合量应该是酒石188份和碳酸氢钠84份。在实际应用中一般就用酒石2份和碳酸氢钠1份。

(b) 磷酸一钙 这是最早用于发面的磷酸盐，其一水合物和无水物都有应用。其理论的反应式如下：

$$CaH_4(PO_4)_2 + 2NaHCO_3 \longrightarrow CaNa_2H_2(PO_4)_2 + 2H_2O + 2CO_2$$

如果这两种物质都是纯的，则其使用量应是磷酸一钙234份，碳酸氢钠168份。但当两者的比例变化时，还可以产生不同的反应。磷酸一钙属于快速反应酸，大约有60%的碳酸氢钠在面团或面浆调混过程中就起反应而放

出二氧化碳。磷酸一钙除了在曲奇饼、皮杂饼和盘烤蛋糕中使用以外，在其它产品中都要与焦磷酸氢钠或磷酸铝钠等缓效的酸合用，而且比例较低，无水磷酸一钙还可以用相对不溶性的磷酸铝钠包覆起来，减缓溶解速度，从而使面团在加水调制过程中延迟二氧化碳的排出。磷酸一钙要粉碎到适当细度，如果颗粒太粗，会在食品表面产生小黑点，如果过细，就会过早的与碳酸氢钠起反应。

(c) 焦磷酸氢钠　这是用途最广的发面用酸之一，这种酸与碳酸氢钠的反应式如下。

$$Na_2H_2P_2O_7 + 2NaHCO_3 \longrightarrow Na_4P_2O_7 + 2CO_2 + 2H_2O$$

上述反应在冷凉时速度较慢，属于缓效的发面酸。工业上能采用多种制造技术来调节焦磷酸氢钠的反应性来适应不同的用途[21,22]，如正磷酸一钠转化为焦磷酸盐时的温度和相对湿度，加热时的温度曲线，产品的等级，以及产品颗粒的粗细度都对反应性有影响。正常使用焦磷酸氢钠的中和值为72，产品pH为7.7～8.3。焦磷酸氢钠有一个主要缺点是在遇到水分后很易水解成正磷酸盐，面团和焙烤制品的pH会变成更酸，二氧化碳也受到损失。

(d) 磷酸铝钠　这种焙烤用酸采用得较晚[23～25]　具有很多特点，如早期释放二氧化碳少，冷时能长期延缓反应，加在焙烤食品中味道清淡，不会改变面浆的粘度，不受其它配料的影响而改变反应性，在焙烤过程中能有效地反应使产品轻松柔软。由于其中和值高达100，因而能减少用量，降低成本。已经研究出一些改性方法使其具有不同的反应性和功能性[26]。磷酸铝钠可以单独使用，也可以与少量磷酸一钙复合配制焙烤粉，加在预混蛋糕粉料、自发面粉、冷冻或冷藏的蛋糕面浆中显得很稳定，在烤炉中加热又能有效的反应，使销售和贮存都感到方便。

(e) 磷酸一钠　与碳酸氢钠的反应式如下。

$$NaH_2PO_4 + NaHCO_3 \longrightarrow Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2$$

此反应在冷凉时也进行得较快，只适合于工厂自行分别配料时应用。理论上为磷酸一钠120份对碳酸氢钠84份反应。其残留盐的味道不如焦磷酸盐好。

(f) 硫酸铝钠　在家用焙烤粉中最为普遍。在冷时与碳酸氢钠很难反应，而接近沸水温度时反应很快，其反应式如下。

$$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 6NaHCO_3 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 4Na_2SO_4 + 2Al(OH)_3$$

在反应产物中是否有氢氧化铝存在尚有不同意见。残留中硫酸钠的味道比用酒石时的残留物要重。如果都是化学纯的物质，457份硫酸铝钠可以配合504份碳酸氢钠。

(g) 酒石酸　酒石酸并不适宜与碳酸氢钠一起作为发面剂，因为这两种物质一遇水分就会很快的起反应而产气，这样在面团成型以前大部分发面剂会消耗掉。其反应式如下。

$$H_2C_4H_4O_6 + 2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O + 2CO_2$$

有些商品焙烤粉中含一部分酒石酸，实质上是为迎合一般消费者的心理，使其在调制面团过程中能觉察到焙烤粉的产气作用，而进入烤炉以后就依靠其余的酸性物质与碳酸氢钠作用，使产品充气。

(h) 葡萄糖-δ-内酯　快速法制造面包时可代替酵母来发面。葡萄糖-δ-内酯和碳酸氢钠能缓慢而连续的反应产气，这一特性尚无其它发面用酸可与相比。在炸面圈中加入总酸度10%以下的葡萄糖-δ-内酯，可以降低吸油量。总之，由于其成本较高，故有碍于推广。

b. 产生氨的发面剂　碳酸铵、碳酸氢铵和氨基甲酸铵[27]加在面团中，加热时都能产生氨和二氧化碳两种气体，产气量比较大。如果反应完全，没有固体残留物。作为焙烤食品的发面剂，很为适宜。三者的反应式如下。

$$(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

$$NH_4HCO_3 \longrightarrow NH_3 + H_2O + CO_2$$

$$NH_4HCO_3 \cdot NH_4NH_2CO_2 \longrightarrow 2NH_3 + H_2O + 2CO_2$$

这类发面剂的缺点是铵化合物分解不完全时，氨气不能全部逸出，就可能在食品中残留有氨的气味。当然最重要的是铵化合物必须在烤炉中完全分解。如果有颗粒残留，则以后慢慢分解会继续产生氨味。这类发面剂最适合于薄型产品如饼干的充气，在这种产品中氨易于完全挥发。又这类发面剂在冷时不会分解，也有利于调粉时间长的饼干的生产。由于其在焙烤的前期就被分解完毕，不能在饼坯定型之前持续的起膨松作用，所以一般不能单独使用。

(2) 从使用方式分类　焙烤食品厂使用的化学发面剂可分为自行配制和由商品提供两种。

a. 自行配制　焙烤食品工厂生产饼干、蛋糕等产品大多采用自行配制的化学发面剂来酥松食品的组织，如碳酸氢钠、碳酸氢铵以及配合用的酸类物质。根据既定配方，各自称量后溶解于水中，与各种添加剂、调味料、辅料等混合均匀，最后与面粉调混在一起。

b. 商品化学发面剂

(a) 焙烤粉　西方家庭自制焙烤食品时，餐馆和小型焙烤食品厂需要化学发面时都习惯于使用焙烤粉。我国市场上也有类似产品，俗称发酵粉，实际上应称焙烤

表2 焙烤粉的百分组成

	家用焙烤粉							工厂用焙烤粉			
	纯磷酸盐			磷酸盐—硫酸铝钠双效型			酒石	1	2	3	4
	1	2	3	1	2	3					
碳酸氢钠	28.0	28.0	28.0	30.0	30.0	30.0	27.0	30.0	30.0	30.0	30.0
磷酸一钙 一水合物	35.0			8.7	12.0	5.0		5.0		5.0	
磷酸一钙无水物		34.0									
磷酸铝钠			30.5								32.7
玉米淀粉（经再干燥的）	37.0	38.0	36.5	26.6	37.0	19.0	20.0	24.5	26.0	27.0	32.3
硫酸铝钠				21.0	21.0	26.0					
焦磷酸氢钠								38.0	44.0	38.0	
硫酸钙				13.7							
碳酸钙					20.0						
酒 石							47.0				
酒石酸							60				
乳酸钙								2.5			
磷酸三钙		5.0								5.0	

粉。它是由碳酸氢钠、一种或数种酸类和一种惰性物质所组成，多年来已成为一类专用的商品。惰性成分的功用主要是将酸、碱两种成分机械地隔离开来，减少在存放期间的超前反应。这类物质最常用的是淀粉，要求含水量为5～7%。有时也用硫酸钙和碳酸钙代替一部分淀粉。惰性成分的另一作用是稀释和标准化主成分，使碳酸氢钠含量达到30%左右。表2所列是家用和工厂用焙烤粉的配方示例。

家庭用的焙烤粉，通常以硫酸铝钠型为多，由于硫酸铝钠在加热以前几乎不会起反应，也有以少量的磷酸一钙一水合物与硫酸铝钠结合使用的。磷酸一钙的作用是能在面团或面浆成形时先期形成气泡，因而在烤炉中能均匀有效的膨胀。这就是所谓双效焙烤粉。

工厂用焙烤粉经常用焦磷酸氢钠来配制。其稳定性和产气性能更优于硫酸铝钠，但是带有一点焦糊味。在高糖和加香的产品如蛋糕、曲奇饼等产品中这种味道能被掩盖，而家用焙烤粉却经常用于饼干和快发面包。在这类产品中由于焦磷酸氢钠有焦糊味而不受欢迎。

在工厂用的焙烤粉中采用磷酸铝钠和磷酸铝钠复合剂作为发面用酸的趋向正在增加。其中和值为100，并且反应比焦磷酸氢钠缓和。其优点是面团或面浆的稳定性得到改进、无异味，当与超乳化起酥油或与高果糖糖浆合用时能增进发面性能。不同制造厂生产的焙烤粉之间存在着很大的差异，表2是较有代表性的组合。碳酸氢钠的含量从28～30%，加酸量相应变化以使产品能保持中性。硫酸钙和碳酸钙与淀粉一起作为稀释剂用。这样的组合对产品的焙烤性能和货架寿命也能有所增进。

制造焙烤粉的过程主要是在大型的间歇式混合机内进行机械的混合。要注意各个组分的特性对产品的均匀性有影响。混合的次序对产品的稳定性也有影响。如表2中的工厂用配方4要首先将磷酸铝钠与磷酸三钙混合，然后再加入其它配料。这样可以将磷酸铝钠颗粒包起来，以防止在贮藏期间起反应。同样，各个组分先与淀粉混合也是为了让各反应组分在需要反应之前一直保持分离状态。为保证制成均匀、稳定和可靠的产品，对各组分的纯度、粒度和水分含量的规范都必须严格遵守。配料纯度如有变化会影响与碳酸氢钠的平衡关系。粒度也很关键，这不但与稳定性和在混合时颗粒分布的均匀性有关，而且影响焙烤产品的外观。颗粒太细太粗都不利。混合的方式和速度适当与否，对达到和保持粒度分布适当甚为重要。焙烤粉通常用气密的金属罐或纤维板罐包装。由于有产生内压的可能性，不加密封。

(b) 预混合的焙烤食品粉料中加入的化学发面剂

由于乳化技术的发展，制成了分散性很好的粉末油脂和香精，在美国等食品工业先进国家开发了一类焙烤食品的预制粉料，如饼干粉料、蛋糕粉料、炸面包圈粉料。在这类粉料中，不但已经将制造各种品种和口味的蛋糕、饼干所需的全部配料包括油脂、香精都已混合均匀，而且将化学发面剂也预先加入进去。使用时一般只要用适量的水或鲜蛋液与粉料混合均匀（有些粉料则稍经搅打或振动）就可以进炉焙烤，使用户的操作简易方便。这类产品多年来不但在家庭中普遍受到欢迎，而且餐馆甚

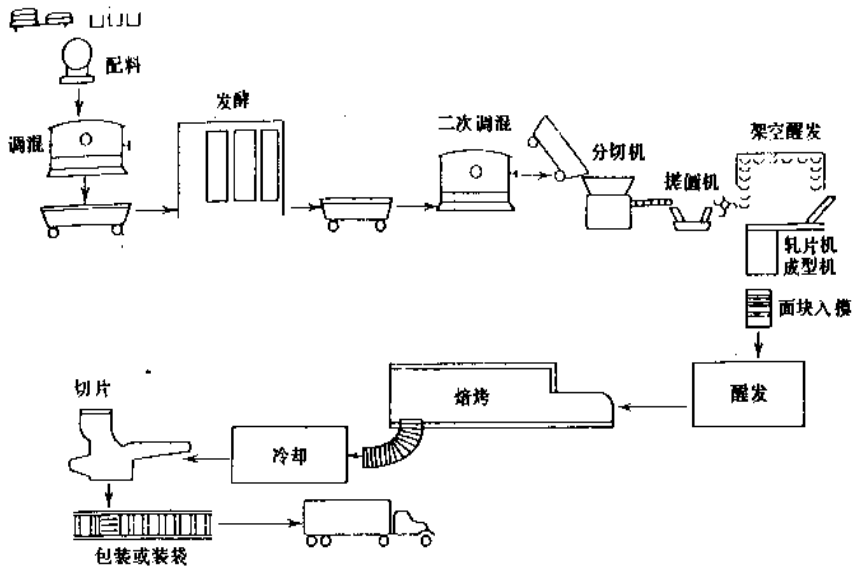


图1 一般的面包生产过程

至工厂也都乐于采用。这类预混合粉料商品有较长的货架寿命，在此期间要求所用的发面剂不起反应，并且要求与各种配料之间也要互不影响特性。

70年代以来，工业发达国家又开发了焙烤食品用的冷藏或冷冻的预制好的面团或面浆。对这类产品中的化学发面剂的类型、用量和组合都要根据产品的要求选定，以期达到最高的稳定性、耐受性和质量。实用上，预混合粉料或面团中所用的发面酸大多是磷酸盐类型。

2. 焙烤过程及设备

2.1. 原料运送设备

较大的焙烤食品厂采购面粉都用特殊设计的铁路货车或汽车货车从面粉厂散装运输。面粉从货车通过风动传送到工厂贮仓，根据需要再从贮仓传送（也用风送）到调粉间。较小的用户可以用散装运送的托柜。在这一系统中，几个托柜（每个装约1360kg面粉）用汽车平板拖车装载，在焙烤厂卸下就暂作为贮仓用，最后退回面粉厂重装。分批小量用的或没有散装运送设施的焙烤食品厂，就得用布袋或多层复合纸袋来装运面粉，在焙烤厂中用叉车在滑道上搬运。

焙烤食品厂用的很大量的糖是以糖浆状态用槽车运输的，并且是直接用泵送到调粉间，再计算送到调粉缸。小批量则用袋装运送。

起酥油也可以散装运送，如果油料是半固体状，就得加热使之融化才能通过管道泵送。这些管道在全厂范围内都得全部加热防止油料冻结。

酵母及其它易败坏的原辅料都应冷藏，冰蛋和水果也要冻藏。水是量体积而不是称重量。用量少的辅料可以从运输容器中直接称重，也可以将其转移到小型有盖贮槽中然后取出称重[2,5,28]。

2.2. 一般的面包生产过程

制造面包可以分一次发酵法（又称直接面团法）和二次发酵法（又称酵头和面团法），一般采用后法为多（见图1）。

2.2.1. 面团的调混合发酵

从粉仓来的面粉过筛后自动的送到调粉机上方的料斗秤上；将一批料所需面粉的60～80%左右称取到调粉机中。然后把酵母的悬浮液及酵母营养剂加到面粉上，再加入适量适温的水到调粉机中，所有这些原辅料混合成面团就称为酵头。这次混合的目标是使面团中各成分均匀分布，而不要求面筋达到充分发展，如果面粉要补充酶制剂，也可以加在此酵头中。然后将酵头从调粉机倾倒到发酵槽中，槽下有轮子或有轨道能很轻易地推到发酵室，在25～30℃的温度下，使面团发酵2～4 h，酵头在发酵期间，体积猛增，一般都起发到顶，而又自动向下塌陷，然后又送回到调粉机中，将所余的面粉和水、脱脂乳、糖、食盐、起酥油和所有其余的小量辅料都加进去，进行混合，就成为所谓的面团。在调制面团时，不仅要求各成分分布均匀，并且通过反复拉伸使面筋充分发展。这样能改善产品的纹理和组织；调混不足或过分都有损面包质量。调混完毕后，再进行第二次发酵，约经过2～3h，面团起发到一定高度后，面团上表面向下塌陷时，表示发酵成熟，应立即进行撒粉。方法是将面团压下去驱散面团内部的二氧化碳，并将发酵槽底部的面团翻到上面，撒粉后的面团再让继续发酵20min左右，让其恢复原来的发酵的状态，然后再进行第二次或第三次撒粉。

2.2.2. 成　型

经过发酵成熟后的面团即进行整形工序，将面团送到分切机的料斗上，具体做法是将发酵槽举高后倾倒，面团就从缸端的闸门滑下。分切机由可调节体积的圆筒和活塞组成。活塞活动时将面团吸入圆筒，圆筒闸门关闭时，面团就被切断，然后又将筒内的面块挤出到传送带上，面块的重量要经常校验，如果面块超重或欠重，就要调整圆筒的体积。

连续运转中的传送带将面块送到搓圆机，在此将粗糙的面块搓成光滑的球形。搓圆机由一旋转的圆锥体和一压板组成。当面块沿压板上升时就被搓圆并受压。搓圆的面块由机械提升到悬空的醒发室，这是一个关闭的大柜，面块放在盘子上悬挂在传送链上徐徐通过醒发室要15min左右。在以前各步操作中被绷紧了的面筋在此得到了松弛，面块也就变成了柔顺状态。

每个面块从醒发室送到成型机，首先是通过轧辊（一般都涂装硅树脂）压成片后，然后将片卷成卷自动落入模子中，经醒发后的面坯就在其中进行焙烤。通常4～6个模子用串条连成一排，这样使下面的操作便于成排的进行。

2.2.3. 醒发和焙烤

在模子中的面坯必须让其起发到能保证成品面包达到所要求的体积；在此期间面坯能起发到它原来体积的六倍左右。醒发可用连续醒发机，面包模通过温度控制在35～43℃，相对湿度控制在85～95%的醒发室，然后进入烤炉；也可以将模子放在架子上，架子下有小轮或轨道可以推入醒发室。醒发需要1h左右，面坯醒发完成后即进入烘炉。如果用的是连续式醒发机，面坯从醒发机到烤炉是完全机械化的；如果是在架子上醒发，就得用手工将一排排模子送入烤炉。烤炉大多为传送带隧道式或叠片式，都是一端进面坯，另一端出烤好的面包。烤炉也可以由几个不同温度的烤室组成，0.45kg（1 lb）面包在平均温度215～225℃下烤17～23min。

2.2.4. 冷却、切片和包装

烤好的面包自动脱盘到传送带上通过冷却室降温到40℃左右，然后到切片机和包装机，由快速转动的锋利的薄型刀片切成片，然后用蜡纸或透明纸包起来或装塑料袋。这些包装可以热封、扭紧或用塑料夹，允许带一个端封。

小面包、奶油小面包和甜味酵母发面制品的制作方法与主食面包大同小异，只是要一两台特殊机器为某些特制品种做成独特的形状或填馅裹花。

2.3. 连续化制面包法

在连续调粉制造面包时，在大量面粉投入之前，先以水液状原料进行发酵。发酵液包括水、酵母、糖、强化营养素和酵母营养料（有的在发酵液中也加入一部分面粉）。然后将此发酵液和面粉、起酥油、余下的糖和氧化剂[溴酸钾和碘酸钾或偶氮二甲酰胺（AZ）(1，1′-azobisformamide)]称量到预混器中，使成为均匀的面团，将此泵入调粉机中，内有快速搅拌器使之形成面团。已形成的面团在压力下挤压出去呈带状，自动切成合适大小的块，落入模子，传送到醒发柜，然后进入烤炉。

2.4. 一般的饼干生产过程

这类产品的保藏期较长，可以远距离远销，所以饼干工厂的规模一般都比生产面包和蛋糕的工厂大，也就促使采用较为复杂、自动化程度较高的设备。

饼干的品种繁多，油糖配比不同，工艺技术各异，现将最一般的（韧性）饼干的生产过程叙述如下（见图2）。

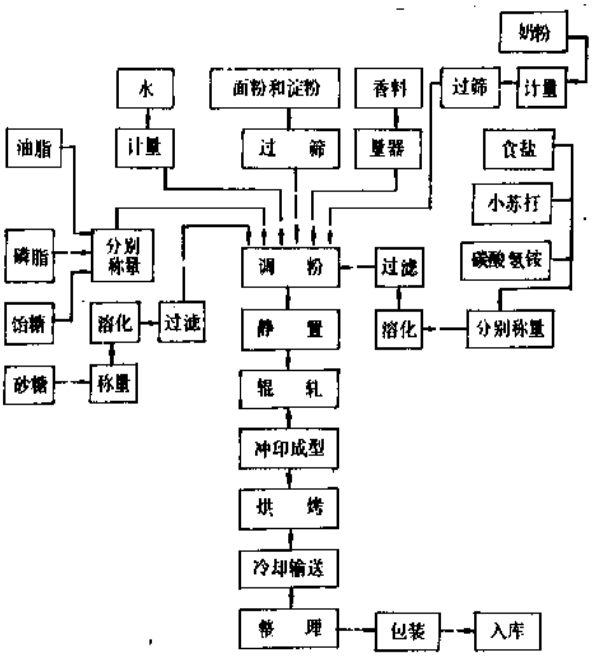


图2　一般的（韧性）饼干生产流程

（1）面团调制　将油脂、磷脂、香料、奶粉、食盐水、热的糖水和热水，先在调粉机中混合均匀，然后投入面粉和淀粉调混数分钟后，投入碳酸氢钠和碳酸氢铵，再调混至达到要求。韧性面团要求温度在38～40℃，含水分18～21%，面团应具有较强的延伸性，适度的弹性、柔软而光润，有一定的可塑性，适用于制造凹花饼干。

（2）辊轧　面团通过连续式5～6道辊筒辊轧，包括90°转向，以使面筋水化粒子连结组成整齐的网络结构以形成具有一定粘结力的坚实的面带，排除部分气泡，防止焙烤中出大孔洞，使面带结构均匀细致，表面有光泽，冲印后保持花纹的造型。又由于多次辊轧，横切面可见明晰的层次结构。

（3）冲印成型　饼干的成型技术有多种，适合于该品种比较新的设备是摆动式冲印机，能使成型和焙烤操

作连续匀速进行，当冲头垂直冲到帆布传送带上以后，与下方在活动的橡皮下模（垫板）合模，并随帆布和面带向前摆动一步，然后呈弧线摆回原来位置，这样，帆布传送带就可连续匀速前进。

(4) 焙烤　较大规模的工厂多采用钢带或网带为载体的隧道式平炉，长度40~70m，全程分成起发、定型、脱水、上色四个区，可以分别用不同热源按各自的要求控制温度和湿度，有的还有延伸一冷却带，使产品出炉后紧接着得到冷却。

(5) 冷却、整理、包装　出炉的饼干表面温度高达180℃，中心达110℃，质地柔软容易变形，应及时冷却到38~40℃，同时排出最后需要去除的水分，使组织保持干燥而松脆，然后整理成叠，按要求进行包装，甜饼干也可以进一步作夹心涂巧克力或裱花等加工。

2.5. 苏打饼干生产过程

苏打饼干的生产过程见图3。

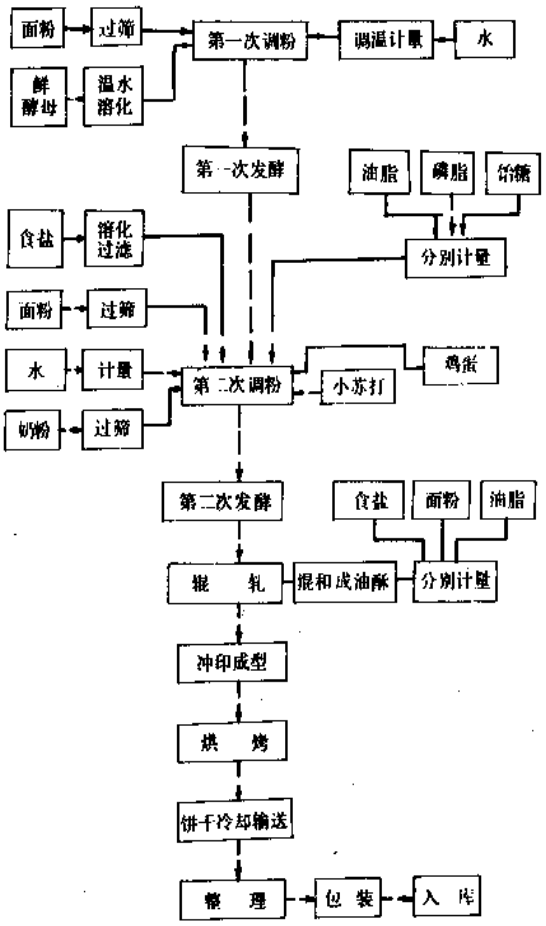


图3　苏打饼干生产流程

(1) 面团发酵　苏打饼干与其它饼干的不同点是面团经酵母发酵。发酵经两次，第一次为酵头发酵，面团的加水量比面包面团要少些。第二次发酵宜使用面筋力较弱的面粉，此时并加入油脂和碳酸氢钠等配料，然后进行发酵。

(2) 辊轧　采用立式层压机，使面团通过两对辊筒压成面带后，夹入面粉与油脂混合油酥，重叠起来压延、折叠、转向、压薄后进入成型机，辊轧时要严格控制压延比，不使破坏层次结构，不使面带绷紧，这样才能保证产品质量均匀。

(3) 成型　采用冲印法，印模上有针孔，带有字模而无花纹。

(4) 焙烤　采用钢带传送的隧道式烤炉。苏打饼干面团利用由于酵头发酵产生有机酸，抵销化学发面剂在焙烤中受热分解产生的碱度。如果面团发酵过度，酸度过大，不利于焙烤时饼坯的上色反应。苏打饼干进炉后第一阶段要求底火旺盛，面火相对的低些，使饼坯尽量保持柔软，有利于饼坯起发和二氧化碳等酸性气体的挥发。以后各阶段则面火逐步加大，使饼坯组织起发到适当程度后固定下来，到达上色阶段，炉温要降低以免饼干色泽过深。

(5) 冷却、整理、包装与一般饼干相似。

2.6. 蛋糕生产过程

蛋糕是靠将空气打入面浆或是空气与焙烤粉相结合来进行发面的。过去的制法是将起酥油和糖调成稀奶油状，也就将小空气泡搅进起酥油中，每一个空气泡在焙烤过程就成为一个气室的核心。然后逐步加入各种配料进行混合。现在由于能够加入促使空气混入的添加剂，蛋糕可以采用一步混合法制造。清蛋糕类制品是不加起酥油制作的，它主要是靠在加入其它配料之前在蛋浆中搅打进空气而发面的。也可以加入一些化学发面剂如焙烤粉、碳酸氢钠和各种酸式盐以增大体积和改善组织。

制造蛋糕可以用立式调浆机进行间歇式生产；通过采用半连续和连续化设备而达到大规模的生产。蛋糕面浆的配料有糖、面粉、蛋、起酥油、乳或代乳品、焙烤粉和香精等。在半连续化的蛋糕调混中，各种配料是分批预混合的。在连续化生产中，各种配料都直接称量入预浆槽中，然后流到贮槽中，再连续输往调浆机中。在这两种方法中，面浆都是连续流过调浆机，此处搅入空气并均匀混合以达到在烤炉中的发面作用。调好的面浆流入涂油的模子中并立即送入烤炉。在大型焙烤食品厂中连续化生产蛋糕已日趋普遍。填馅和裱花也能机械操作，但价格较贵的蛋糕还是手工裱花。

3. 产品质量标准

3.1. 面包标准

面包类产品尚无国际标准，各主要工业国家中值得推荐的标准有美国《面包和小面包》联邦规范、苏联《小面包》通用技术条件和中国《面包》国家标准。

(1) 美国《面包和小面包》联邦规范，EE-B-671G (1977)　将面包和小面包各分为12及13类，对各类产品的配方及下列特性提出概括的要求：形状，体积；皮色均匀或有焦糊，皮的软硬；瓤部纹理，烤得熟透，切片性能；色香味等方面。

(2) 苏联《小面包》通用技术条件，ГОСТ 24298-80 其技术要点如下。

a. 重量公差　出炉时10个平均重量公差不得超过±3%，单个不得超过±5%。

b. 感官指标　外观：形状为圆形或椭圆形，只允许有小的凹坑；表面平滑，无显著裂纹；淡黄至棕色；瓤部：烤透，触之无潮湿感，有弹性，和面均匀，充分起发，无空洞或硬块；色香味：正常。

c. 理化指标　瓤部水分不大于35～42.5%（按原料面粉等级和产品品种而异），瓤部酸度不大于2.0～3.0；干物质中含糖5.5～10.5%±1.0，油2.5～10.5%+0.5（均随品种而异）。

(3) 中国《面包》国家标准　1988年底已经有关部门审定通过，正在办理报批手续中。

该标准的对象产品分普通面包和花色面包两类。对产品的技术要求的要点如下。

a. 感官要求　形状一致，表面色泽均匀光洁；有焙烤气味；口感松软，不粘，无颗粒；均匀气孔呈海绵状；有弹性，无明显掉渣。

b. 理化要求　比容(ml/g)≥3.4（普通面包）和3.2（花色面包）。对水分、酸度均有上限。

c. 卫生要求　无杂质、霉变、污染或虫害，并符合"GB 7100-86 糕点、饼干、面包卫生标准"的要求。

3.2. 饼干标准

饼干类产品尚无国际标准，各主要工业国家中仅美国有苏打饼干的军用规范，中国的国家标准正在拟订中。

(1) 美国《苏打饼干》军用规范，MIL-C-1324G (1980)　该规范对军用苏打饼干的技术特性规定了形状种类；表面色泽均匀、洁净，无异物，一定的尺寸及破损度限量；水分不小于2.0%，不大于3.5%；pH不小于6.5，不大于8.0。

(2) 中国《饼干》国家标准　该标准正在拟订之中，该标准拟分成十个品种来制订：甜饼干，曲奇饼，夹心饼干，蛋圆饼干，威化饼干，蛋卷，咸发酵饼干，甜发酵饼干，咸薄饼，粘花饼干，其主要技术要求为：

a. 感官指标　包装严紧，饼干形态完整整齐，花纹清晰，色泽均匀；口味纯正，口感松脆；组织细致。

b. 理化指标　500g重的块数公差；每包装净重公差，水分的上限；脂肪的低限；碱度。

c. 卫生指标　使用的食品添加剂按有关标准，对砷铅有上限；对细菌点数和大肠菌群有上限，致病菌不得检出。

参考文献

[1] 中国食品工业年鉴编辑委员会，《中国食品工业年鉴》，中国食品出版社，北京，1986年。

[2] Matz S. A.，"Bakery Technology and Engineering"，2nd ed.，Avi Publishing Co.，Inc.，Westport，Conn.，1972.

[3] Campbell-Platt，G.，"Fermented Foods of the World"，Butterworths，London，1987.

[4] 藤卷正生等，食料工业，恒星社厚生阁，(1985).

[5] Pyler，E. J.，"Baking Science and Technology"，vol. 2，Sieble Publishing Co.，Chicago，Ill，1973.

[6] Kent，N. L.，"Technology of Cereals"，2nd ed.，Pergamon Press，Inc.，London，1975.

[7] Pomeranz Y. *Adv. Food Res.*，**16**，335(1968).

[8] Reed G.，*Baker's Dig.*，**46**，76(Dec.，1972).

[9] Jackel，S. S.，*Baker's Dig.*，**49**，36(1975).

[10] Robinson，J. W.，*Food Eng.*，**47**，57(1974).

[11] Babayan，V. K.，*Cereal Sci. Today* **15**，214(1970).

[12] Baldwin，R. R. et al. *J. Am. Oil Chem. Soc.*，**49**，473(1972).

[13] Norris，M. E. and Carlyle，A. C.，*Baker's Dig.*，**47**，33(June 1973).

[14] 天津轻工业学院无锡轻工业学院合编，《食品工艺学》，下册，222～226页，轻工业出版社，北京，1985年。

[15] Strong，L. R.，*Baker's Dig.*，**43**，55(1969).

[16] Bushuk，W. and Hlynka，I. *Baker's Dig.* **38**，43(Dec 1964).

[17] Barrett，F. F.，in Reed，G. (ed.)，"Enzymes in Food Processing"，2nd ed. p. 303，309，Academic Press Inc.，New York，1975.

[18] Considine，D. M.，"Foods and Food Production Encyclopedia"，Van Nostrand Reinhold Company，New York，1982.

[19] Barrett.，F. F. *Baker's Dig.*，**44**，48(Aug. 1970).

[20] The Office of the Federal Register，"Code of Federal Regulations，Title 21 Food and Drugs，Part 136. 115 Baking Products，"U. S. Government Printing Office，Washington，D. C.，1977.

[21] US 2844437(1958)，Krammer，L. A. and Netherton，L. E. (Victor Chemical Worksnow Stauffer Chemical Co.).

[22] US 3034899(1962)，Tucker，J. W. (Stauffer Chemical Co.).

[23] US 3311448(1967)，Blanch，J. E.，Post，L. B. and Klein，G. I. (Stauffer Chemical Co.).

[24] US 3501314(1970)，Kichline，T. P. and Stuhlhebec，N. E. (Monsanto Chemical Co.).

[25] US 3736151(1973)，post，L. B.，Rosen，H. J. and Zeh，J. H. (Stauffer Chemical Co.).

[26] US 304177(1962)，Lauck，R. and Tucker，J.. W (Stauffer Chemical Co.).

[27] Daniel，A. R.，"Bakery Materials and Methods"，4th ed. Applied Science Publishers，London，1978.

[28] Matz，S. A.，"Cookie and Crocker Technology"，Avi Publishing Co.，Inc.，Westport，Conn.，1968.

ben

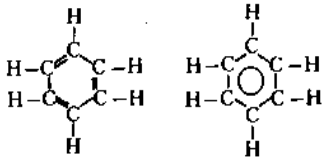
苯　Benzene；Benzol

白庚辛　化学工业部北京化工研究院

1. **概述**…… 305
2. **物理性质**…… 306
3. **化学性质**…… 307
3.1. 取代反应…… 307
3.1.1. 卤代反应…… 307
3.1.2. 硝化反应…… 307
3.1.3. 磺化反应…… 307
3.1.4. 烷基化反应…… 307
3.2. 加成反应…… 307
3.3. 氧化反应…… 307
3.4. 其它反应…… 308
4. **生产方法**…… 308
4.1. 由煤焦油生产苯…… 308
4.2. 由石油生产苯及其分离提纯方法…… 308
4.2.1. 催化重整过程…… 308
4.2.2. 催化芳构化过程…… 309
4.2.3. 高温裂解过程…… 309
4.2.4. 芳烃馏分的分离…… 311
4.3. 由重芳烃生产苯的方法…… 314
4.3.1. 加氢脱烷基过程…… 314
4.3.2. 甲苯歧化制苯及二甲苯…… 317
4.4. 各种生产苯的方法比较…… 318
5. **规格及分析测试方法**…… 319
6. **毒性**…… 320
7. **贮存、运输和安全**…… 321
8. **产量及用途**…… 321
参考文献…… 323

1. 概　述

苯 [71-43-2] 分子式为 C_6H_6，结构式为：



分子量为 78.11。常温下是无色、易挥发、易燃、具有强烈芳香气味的液体。苯是重要的基本有机原料之一，由苯可以制造苯乙烯、苯酚、环已烷、顺丁烯二酸酐、苯胺等。这些衍生物可进一步合成塑料、橡胶、纤维、农药、医药、炸药等一系列化工产品，此外，苯还是优良的有机溶剂。因此，苯的生产技术和产量是一个国家石油化学工业发展水平的重要标志之一。

苯的发现可追溯到18世纪初，由煤气化制造照明用气的同时得到了含苯的产物[1]。1825年M. Faraday由鱼肝油及其它物质的热裂解产物中分离出了苯，他称之为"bicarburet of hydrogen"（氢的重碳化物），测定了物理性质及化学组成，因此公认Faraday是第一位分离出较高纯度苯的学者[2]。1845年A. W. Hofmann由煤焦油的轻馏分中发现有苯存在，而后C. B. Mansfield经过不断的努力由煤焦油中分离出比较纯的苯、甲苯和二甲苯，并于1848年获得专利。而后他又发现结晶精制苯的方法，该法沿用至今。因此Hofmann和Mansfield是奠定和开辟苯的工业生产和利用的科学家[3]。

关于苯分子的环状结构首先是由A. Kekule提出的，1865年Kekule在Faraday及E. Mitscherlich提出的苯分子中碳、氢原子比及碳、氢各6个原子的基础上，提出苯分子为六碳环并且单键和双键交替存在的结构[4,5]。

苯的工业生产约始于1876年，主要由煤焦油中提取，到1930年世界年产量已达50kt。第二次世界大战期间由于对三硝基甲苯炸药需要量的增加，促进了由煤焦油中提取苯、甲苯等工业的发展。进入50年代，随着石油工业的迅速发展，各种以得到高辛烷值汽油的加工技术，特别是催化重整技术的出现，为苯的工业生产提供了丰富的来源。进入60年代以来，随着石油化学工业的发展，乙烯产量的增长，石油馏分裂解制乙烯技术的发展，由副产的裂解焦油中分离苯的工艺成为苯的第三个

主要来源。随着苯的需要量的不断增长，由高级芳烃生产苯的新技术相继出现，弥补了苯的不足，调整了苯、甲苯和二甲苯间的供需平衡。

现在世界苯的年产量约两千多万吨，煤焦油、重整、乙烯副产和甲苯脱烷基、歧化等工艺是工业上生产苯的主要方法，短期内不会出现能与之相竞争的新的生产苯的技术。煤的液化等技术生产苯及其它芳烃具有巨大的潜力，但目前在经济上尚缺乏竞争力，有待于技术上进一步改进[6]。

中国苯年产量约500kt，其中煤焦油苯约200kt，其余为石油重整、乙烯装置副产和甲苯脱烷基等过程生产[7]。

2. 物理性质

苯的主要物理性质见表1～3[8~11]。

表1 苯的主要物理性质

性质	数据
熔点，℃	5.533
沸点，℃	80.100
密度(−3.77℃)，kg/m³	873.3
折射率 n_D^{25}	1.49792
饱和蒸气压(26.075℃)，kPa (mmHg)	13.33(100)
粘度(20℃，绝对)，mPa·s	0.6468
表面张力(25℃)，mN/m	28.18
闪点(闭杯法)，℃	−11.1
空气中着火温度，℃	538
临界温度，℃	289.45
临界压力，kPa(atm)	4924.4(48.6)
临界密度，kg/m³	300
燃烧热(25℃，定压)，kJ/g (kcal/g)(由液体苯生成液体水及气体二氧化碳)	41.836(9.999)
生成热(25℃)，kJ/g(kcal/g)	82.927(19.820)
熔解热，J/mol(cal/mol)	9.847(2.353)
蒸发热(80～100℃)，J/mol (cal/mol)	33.871(8.050)
水中溶解度(25℃)，g/100g水	0.180
水在苯中溶解度(25℃) g/100g苯	0.05
比热容(25℃)，kJ/(g·℃) [kcal/(g·℃)]	1.0463(0.2499)
热导率，J/(cm·K·s) [(cal/cm·℃·s)]	
30℃(液态)	1.4193×10^{-3}(33.9×10^{-5})
60℃(液态)	1.3147×10^{-3}(31.4×10^{-5})

表2 苯的二元共沸组成数据

第二组分	共沸组成中苯含量%(重量)	共沸点℃
水	91.17	69.25
环己烯	85.0	79.45
环己烷	55.0	77.5
甲基环己烷	16.0	71.7
甲醇	60.4	58.34
乙醇	67.6	68.24
异丙醇	66.7	71.92
丙醇	83.7	77.12
异丁醇	90.7	79.84
仲丁醇	84.0	78.8
叔丁醇	63.4	73.95
叔戊醇	85.0	80.0
硝基甲烷	85.7	79.2
乙腈	60.0	73.7
碳酸二甲酯	99.0	80.17
甲基环戊烷	10.0	71.4
正己烷	5.0	68.87
2,4-二甲基戊烷	48.4	75.2
2,3-二甲基戊烷	79.5	79.2
正庚烷	99.3	80.1
2,2-二甲基戊烷	46.3	75.85
三甲基丁烷	50.5	76.6
2,2,4-三甲基戊烷	97.7	80.01

表3 苯的三元共沸组成数据

第二组分	第三组分	共沸组成，%(重量)		共沸点℃
		苯含量	第二组分含量	
水	乙醇	74.1	7.4	64.86
水	烯丙醇	82.1	8.6	68.3
水	正丙醇	82.4	8.6	68.48
水	异丙醇	73.8	7.5	66.51
水	2-丁酮	73.6	8.9	68.9
水	仲丁醇	83.55	8.63	69.0
水	叔丁醇	70.5	8.1	73.3
水	乙腈	68.5	8.2	66.0
氯仿	1,2-二氯乙烷	66.5	5.0	79.2

苯在10～1500mmHg间的饱和蒸气压和温度的关系可按Antoine方程计算。

$$\lg p = A - \frac{B}{C+t}$$

式中p和t单位分别为mmHg(1mmHg=133.32Pa)和℃，A、B、C为常数，数值如下：

$A = 6.91210$

$B = 1214.645$

$C = 221.205$

3. 化学性质

苯是热稳定的化合物。苯参加的化学反应主要分为三类，其一是苯环上的氢原子被其它原子或基团取代反应；其二是苯环上双键的加成反应，其三是苯环的断裂反应。苯通过这些反应生成一系列有机产品，进一步生产出众多的化工产品。

3.1. 取代反应

苯环上的氢原子在一定条件下可被卤素、硝基、磺酸基、烃基等取代生成一系列衍生物。由于取代基的数量及在苯环上的位置不同，往往得到的是几种产品的混合物，如果仅需一种产品，需要进一步分离。

3.1.1. 卤代反应

在铁、铝、锡等金属卤化物催化剂存在下，苯和卤素发生取代反应，苯环上的氢原子被卤素取代，释出卤化氢，生成卤代苯。工业上以氯苯和溴苯最为重要。当干燥的氯气通入溶有三氯化铁的液体苯时，常压、20～50℃，即生成一氯和二氯苯的混合物，其比例为 14∶1。在比较剧烈的条件下一氯苯可继续反应生成二氯苯(以邻位和对位产物为主)，在高温和高压下可进一步取代生成六氯苯，其反应机理如下：

$$Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons Cl_3Fe^+ - Cl^- - Cl$$

$$Cl_3Fe^+ - Cl^- - Cl + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_6^+\begin{cases}H\\Cl\end{cases} + FeCl_4^-$$

$$C_6H_5^+\begin{cases}H\\Cl\end{cases} + FeCl_4^- \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl + FeCl_3$$

当以溴化铁为催化剂时，溴和苯反应生成溴代苯。在有硝酸等氧化剂存在下，碘和苯反应，生成碘苯及 1,4-二碘苯[9]。

3.1.2. 硝化反应

苯与硝酸和硫酸的混酸反应生成硝基苯，其反应机理为：

$$HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + 2HSO_4^- + NO_2^+$$

$$NO_2^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5^+\begin{cases}H\\NO_2\end{cases}$$

$$C_6H_5^+\begin{cases}H\\NO_2\end{cases} + HSO_4^- \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2SO_4$$

反应的控制步骤是第二步，即硝鎓离子(NO_2^+)和苯环的加成反应。其它如氟化氢、三氟化硼及高氯酸等也可和硝酸组成混合酸，促使硝酸产生硝鎓离子。工业上常用由30%的硝酸、60%硫酸和 10%的水组成混酸。在 50℃反应即可得到 98%的一硝基苯。进一步取代则需要较为苛刻的条件，例如采用发烟硫酸和发烟硝酸组成的混酸进行硝化反应，可得到 1,3,5-三硝基苯。反应为强烈放热反应，所产生的热量如不及时引出易发生危险[12,13]。

3.1.3. 磺化反应

用浓硫酸或发烟硫酸可将苯磺化成苯磺酸，反应需要在较高的温度下进行，以便把反应生成的水及时蒸出。其反应机理为：

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- + SO_3$$

$$SO_3 + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5^+\begin{cases}H\\SO_3\end{cases}$$

$$C_6H_5^+\begin{cases}H\\SO_3^-\end{cases} + HSO_4^- \rightleftharpoons C_6H_5SO_3^- + H_2SO_4$$

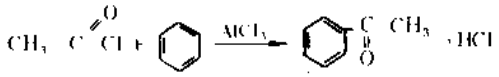
$$C_6H_5SO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons C_6H_5SO_3H + H_2O$$

苯环上引入一个磺酸基后，其反应能力下降，如果升高反应温度可进一步磺化生成 1，3，5-苯三磺酸。如果将苯磺酸与稀硫酸一起加热时，苯磺酸水解成苯和硫酸。

3.1.4. 烷基化反应

在无水三氯化铝、三氯化铁、四氯化锡、三氟化硼、二氯化锌、固体磷酸等存在下苯环上的氢原子被烷基取代，生成相应的烷基苯。烷基化剂可以是卤代烃、醇和烯烃。工业上常用烯烃，例如乙烯和苯生成乙苯，丙烯和苯反应生成异丙苯等。常用的催化剂为三氯化铝，目前还研制出分子筛催化剂。反应可在气相及液相中进行，反应具有较高的转化率及选择性[14,18,19]。

在上述催化剂存在下苯可与酰氯、酸酐等反应，生成带有苯环的酮类化物。



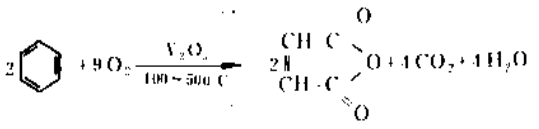
3.2. 加成反应

在一定条件下苯环的双键可部分或全部进行加成反应。在镍等催化剂存在下苯一步加氢生成环己烷，再进一步进行氧化反应生成环己醇、环己酮，用以制造尼龙[15～17]。苯和氯加成反应得到六氯苯又名 1，2，3，4，5，6-六氯环己烷，曾被用作杀虫剂，称六六六。工业上是采用波长为 2500～4500nm 的光源进行液相光氯化反应得到[20]。理论上说可有 16 种异构体，其中以 γ-体杀虫效果最好。由于残留问题现已不用。

3.3. 氧化反应

在钒、钼等催化剂存在下可将苯氧化成顺丁烯二酸

酐。



可以以空气或纯氧作为氧化剂，气相反应，温度为350～450℃，选择性65～70%，有15～25%转变成一氧化碳和二氧化碳[21～23]。

3.4. 其它反应

苯在高温下，有铁、镍或铜催化剂存在时可脱氢缩合生成二联苯、三联苯及多联苯。温度再高则苯环断裂，生成炭及氢[24]。在高温下用空气氧化苯可以生成少量的苯酚[25]。苯与甲醛及次氯酸在$ZnCl_2$存在下反应生成氯甲基苯[26]。苯可与乙基钠等烷基金属化物反应生成苯基金属化物[27]。在四氢呋喃溶剂中苯与镁及氯或溴反应生成格利雅（Grignard）试剂[28]。

4. 生产方法

4.1. 由煤焦油生产苯

煤的焦化过程主要是得到燃料煤气和冶金焦炭，同时得到副产的煤焦油，其中含有丰富的苯、甲苯、二甲苯等芳烃。低温焦化过程在低于700℃温度下进行，主要是为了生产煤气。过去欧洲曾广泛用来生产照明及燃料用气，但副产的芳烃很少。高温焦化过程是在高于900℃的高温下进行，主要是为了生产用于高炉用硬质焦炭，副产的煤焦油中含有丰富的苯等芳烃，是苯的重要来源之一。

煤焦化过程中轻焦油的产率和原料煤及焦化过程操作条件有关，一般高温焦化过程每吨煤可产生11～15L的轻焦油。轻焦油中含有60～80%的苯及比苯沸点低的C_5馏分，即C_5烷烃和烯烃、环戊二烯。其次为甲苯和二甲苯。此外还有二硫化碳和噻吩等。影响苯的纯度，且比较难分离的是噻吩，其沸点为84℃，与苯的沸点相近，含量约有0.5%。

炼焦过程产生的焦炉气首先被冷却除去重焦油，然后再通过洗涤及吸收设备，用高沸点的煤焦油作洗涤剂及吸收剂，由焦炉气中将苯、甲苯及二甲苯等轻焦油及部分重焦油回收。气体为焦炉煤气，用作燃料。回收的煤焦油再经蒸馏分成粗苯，杂酚油及300～350℃的高沸点馏分，后者即为洗涤及吸收用高沸点馏分。吸收过程一般是在室温及油气体积比为3～4/1000的条件下进行，典型的Wodhall-Ducham粗苯回收过程如图1。

粗苯一般需经进一步的分离和精制才能制得工业级或硝化级苯。通常采用的方法有硫酸洗涤或无水三氯化铝处理，除去不饱和烃及噻吩等含硫化物，再经蒸馏除去甲苯等芳烃得到苯。这种方法得到的苯纯度较低，而且有酸渣等废物产生。另一种方法是采用加氢饱和、脱硫后再经液-液萃取得到苯、甲苯、二甲苯。也可以将初步加氢的粗苯再经加氢裂解或脱烷基制苯。后两种方法得到的苯的纯度较高（见芳烃馏分加工）[29～31]。

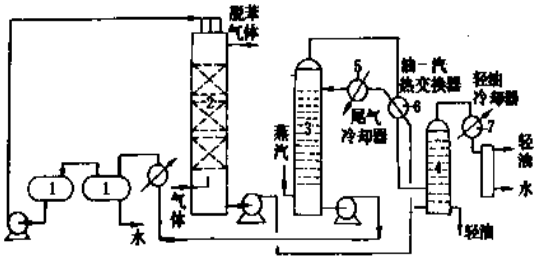


图1 Wodhall-Ducham粗苯回收过程

1—洗涤器；2—脱轻油塔；3—洗油蒸出塔；4—轻油循环塔；5—尾气冷却器；6—油-汽热交换器；7—轻油冷却器

4.2. 由石油生产苯及其分离提纯方法

原油中仅含有少量的苯及其它芳烃，没有分离的价值。石油必须经各种加工后才能得到含苯等芳烃的馏分，再经分离提纯得到高纯度的苯。其中最主要的方法是催化重整过程及由石油馏分裂解生产乙烯过程副产焦油分离苯[32,33]。

4.2.1. 催化重整过程

催化重整过程是第二次世界大战期间发展起来的石油加工工艺，其目的是为了得到高辛烷值汽油和芳烃。全世界催化重整能力已有数亿吨，由催化重整提供的苯、甲苯和二甲苯占世界总芳烃产量65%以上[32,34]。近年来催化重整过程的技术以及装置的规模都得到了很大的发展，是生产苯等芳烃的主要过程。

催化重整反应非常复杂，其中有烷烃脱氢环化、加氢裂化、异构化反应，环烷烃脱氢、异构化等反应。通过这些反应将烷烃和环烷烃转化为苯等芳烃，因此原料的组成与芳烃产率及催化重整过程的各项参数有着密切的关系。以生产芳烃为目的的催化重整原料可根据所要求目的芳烃品种的不同而切取不同的石脑油馏分，以生产苯为目的可切取70～85℃的馏分，甲苯为85～105℃，二甲苯105～145℃。

催化重整过程原料可以是直馏石脑油。也可以是二次加工的石脑油，即包括加氢裂化石脑油，催化汽油，热裂化汽油、焦化汽油及芳烃抽余油等。美国1980年重整原料中约有一半是二次加工石脑油，并有继续增长的趋势[39]。

催化重整用催化剂是一种或多种金属高度分散在多孔载体上制成。最早的催化剂是载于氧化铝上的铂，由于催化剂再生频繁，周期短，很快被活性高的贵金属催

化剂所代替。最早开发成功的是铂催化剂。铂催化剂自1948年问世以来，独占重整领域达20年之久，直到1967年铂-铼双金属催化剂开发成功。目前工业上有三个系列双（或多）金属催化剂被采用。即铂-铼系列[40~43]、铂-铱系列[39,44,45]以及铂-锡系列[42]。铼的引入可以避免深度脱氢反应，增高容炭能力，从而降低了催化剂积炭速度，提高了催化剂的稳定性，延长了催化剂的使用寿命。铱的引入大幅度地提高了催化剂的脱氢环化活性，增强了其稳定性，但其氢解能力强，选择性比较差，故而有加入金、铅、锡、铝、钛等金属作为衰减剂的。铂催化剂中引入锡等Ⅳ族金属，使重整催化剂具有较好的活性、选择性及稳定性，适合于低压连续重整过程。催化重整催化剂多用 γ-Al_2O_3 作为载体，金属铂的含量一般在0.3～0.7%（重量）左右。

催化重整过程是在临氢条件下进行，一般反应温度为425～525℃，反应压力0.7～3.5MPa，空速1.5～3.0 h^{-1}，氢油比3～6，重整油的收率75～85%（即C_5以上烃的收率），芳烃含量30～70%，重整油的研究法辛烷值（RON）可高达100。由于所用原料、催化剂及工艺条件等不同而开发出各种催化重整过程。其中有美国UOP公司的铂重整，法国IFP的催化重整，美国Engelhard工业公司的麦格纳重整，Exxon研究和工程公司的强化重整，Chevron研究公司的铼重整以及印第安纳美孚石油公司(Standard Oil of Indiana)的超重整等。以上这些催化重整过程在降低反应压力，催化剂的再生，提高重整油及芳烃的收率等方面都作了重大的改进。特别值得提出的是UOP公司及IFP的连续催化重整技术，催化剂可连续再生，操作压力较低，芳烃收率较高，代表了催化重整技术的世界先进水平。为了得到苯等芳烃及高辛烷值的车用汽油，各国竞相采用[46]。

4.2.2. 催化芳构化过程[35~38]

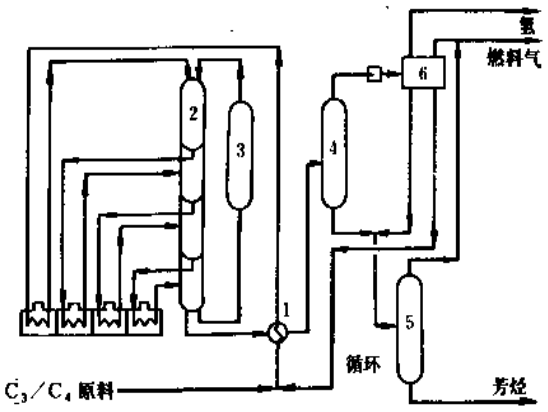


图2　Cyclar过程工艺流程图
1—热交换器；2—反应器；3—再生器；
4，5—回收塔；6—分离器

随着苯等芳烃需要量的增加，近年来开发成功烷烃的催化芳构化技术。UOP公司在连续催化重整的技术上开发成功Cyclar技术，据报道目前正处于研究和设计阶段。该过程是以丙烷和丁烷为原料，催化剂连续再生，原料气和未转化的循环气体经换热后进入串联的反应器，经催化芳构化反应后得到高收率芳烃产品。Cyclar过程工艺流程图如图2所示，采用不同原料的芳烃收率如表4[37]。

表4　Cyclar过程产品收率

产　品	不同原料的收率，%（重量）	
	丙　烷	丁　烷
苯	20.1	16.6
甲苯	27.3	29.5
乙苯和二甲苯	11.5	15.8
C_9^+ 芳烃①	5.4	5.3
氢	6.1	5.4
燃料气	29.6	27.4

①表示C_9以上芳烃，以下类同。

另一过程为芳构化过程(aromizing process)，系由IFP开发，增加芳烃产率的高选择性过程，采用不同沸程范围烷烃原料，可得到不同芳烃含量的产品。可以采用加氢裂解的石脑油，蒸汽裂解或流化床催化裂化的汽油为原料。当采用沸程为60～100℃的馏分时主要生产苯，沸程为115～170℃为原料主要生产混合二甲苯和苯。沸程为20～155℃为原料时则生产苯、甲苯和二甲苯混合芳烃。该技术催化剂连续再生，采用不同原料时各种芳烃收率如表5。

表5　Aromizing过程采用不同原料的芳烃收率

收率，%（重量）	原料产地和馏分沸点		
	苏联罗马什金油(Romashkino) 60～110℃	科威特油(Kowelt) 115～170℃	阿拉伯轻质油(Arabian light) 70～150℃
H_2	2.6	3.1	3.1
苯	15	2.3	6.2
甲苯	24.9	17.7	24.6
二甲苯	13.3	33.4	26.9
C_9^+ 芳烃	2.6	17.7	9.3

4.2.3. 高温裂解过程

石油馏分经高温裂解生成乙烯和丙烯外，还副产一部分液体产品，即裂解焦油。比较轻的裂解焦油叫作裂

解汽油，内含大量苯、甲苯和二甲苯等芳烃，是石油苯的又一重要来源。随裂解原料及裂解条件的不同裂解汽油的收率和组成也不同。一般采用石脑油等液体石油馏分为原料时，裂解汽油的收率为原料的15～20%。其中芳烃含量50～80%，主要为苯。当以石脑油为原料，不同裂解深度时裂解汽油组成见表6[32,33]。

表6　以石脑油为原料，不同裂解深度时裂解汽油组成

组　分	裂解深度（乙烷循环）					
	浅　度 乙烯收率 24.4%		深　度 乙烯收率 28.5%		高深度 乙烯收率 33.4%	
	原料 %	组成 %	原料 %	组成 %	原料 %	组成 %
C_5		20.9		13.8		4.0
苯	6.1	24.5	7.2	31.8	2.5	46.0
C_6 非芳烃		10.4		7.5		2.0
甲苯	4.7	18.9	4.4	19.4	3.2	19.6
C_7 非芳烃		7.0		4.5		1.0
二甲苯	0.75	3.0	1.4	6.2	1.5	9.2
乙苯和苯乙烯	0.7	2.8	1.2	5.3	1.2	7.4
C_8 非芳烃		3.6		2.0		1.0
C_9^+		8.9		9.5		9.8
总计	24.9	100.0	22.6	100.0	16.3	100.0
裂解汽油中芳烃，%		49.2		62.7		82.2

裂解汽油的组成复杂，含有大量的烯烃和二烯烃、硫化物等，非常不稳定，必须进一步处理才能作为分离芳烃的原料。通常采用催化加氢的方法。由于二烯烃的热稳定性极差，比较好的方式是采用两段加氢工艺。第一段为二烯烃加氢，可在比较缓和的条件下进行。二段加氢使裂解汽油完全饱和并除去全部硫化物。经过两段加氢处理的裂解汽油可作为分离芳烃的原料，经液-液萃取等方法除去非芳烃，再经精馏分离出苯等单一芳烃产品。

一段加氢过程当采用镍、钴、钼为活性组分的催化剂时，需要150～200℃温度，2～4MPa的压力，需要通过连续洗涤催化剂除去生成的聚合物，从而提高催化剂的寿命。催化剂的寿命一般为2～4年，再生周期4～15个月。当采用钯催化剂时，反应温度在30～70℃，压力为2～3MPa，可以减少聚合物的生成。二段加氢采用钴、钼、镍-钼、镍-钴-钼的氧化物或硫化物为催化剂，反应是在250～450℃，比一段加氢压力稍低的气相进行。含硫化合物被加氢分解成硫化氢，由气相分出，加氢后的裂解汽油含硫量可小于1ppm。由于工艺及催化剂不同裂解汽油催化加氢技术也有多种。图3给出了法国石油研究院（Institut Francais dn pé trole）开发的裂解汽油两段加氢流程（IFP法）。该技术一段加氢根据原料组成可采用钯催化剂，也可采用镍或镍-钨催化剂，二段加氢则采用镍-钼或钴-钼催化剂。其结果见表7、表8[47,48]。

表7　IFP法一段加氢结果

项　目	催化剂型号			
	LD-241（镍）		LD-265（钯）	
操作条件				
进口温度，℃	115.6		65.6	
新鲜原料空速，h^{-1}	2		3.3	
反应器表压，kPa（kgf/cm^2）	3030（30.9）		2638（26.9）	
特性	进料	产品	进料	产品
相对密度 $d_5^{15.5}$	0.803	0.774	0.821	0.810
ASTM 蒸馏，℃				
初馏点	33.3	36.1	42.2	43.9
5%	48.9	46.1	53.9	52.8
50%	85	72.8	93.9	92.8
95%	237.8	158.9	162.2	165.6
干点	241.1	183.9	165	173.9
马来酐值（UOP 326－65）	123	0.6	57	7
溴指数（ASTM 1159－66）	66.5	57.8	67	42
硫（ASTM D1266－70），ppm（重量）	1400	134	110	100
ppm（重量）酸式硫，（ASTM1323－62）	<5	<5		
实际胶质，mg/100ml（ASTM 381－70）	49	<2	9①	1①（无再蒸馏）
潜在胶质，4h后			>2000①	15①

①加了20 ppm阻聚剂。

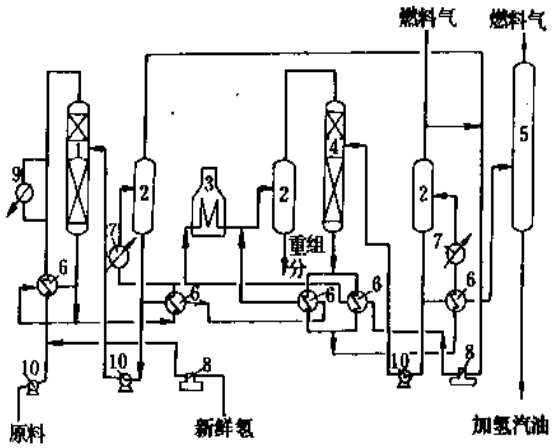


图3　IFP法裂解汽油两段加氢流程图

1—一段反应器；2—分离器；3—加热炉；4—二段反应器；5—稳定塔；6—换热器；7—冷却器；8—压缩机；9—加热器；10—泵

表 8　IFP 法二段加氢结果

项　目	C_6～C_9		C_6～C_8		C_6～苯		芳烃产品规格
	原料	产品	原料	产品	原料	产品	
总硫，ppm(重量)	450	2	325	1.5	60	<1	
噻吩硫，ppm(重量)	360	0.5	280	0.3	50	<0.25	1
马来酐值 (UOP 326—65)	0.5	①	1	①	0.8	①	
溴值	15	②	10	②	12	②	
苯，%	37	37	44	43.9	81	80.8	
甲苯，%	21	20.5	13.1	12.0			
C_8^+，%	14	13.6	5	4.9			
酸洗色度		1		2		1	1～2
赛氏色度		28		26		28	26

①双烯残余含量<0.02%；

②溴值<1。

4.2.4.　芳烃馏分的分离

无论由催化重整或裂解汽油经两段加氢等过程得到的含芳烃馏分，除含有苯、甲苯、二甲苯等芳烃外，还含有大量的非芳烃，必须经分离提纯才能得到产品苯。当非芳烃含量较低，产品苯要求纯度较低时，可采用普通蒸馏及丙酮或甲醇共沸蒸馏的方法来分离。否则，需要溶剂萃取蒸馏及液-液萃取的方法来分离。由于采用的溶剂及工艺不同而开发出数种分离方法。

(1) 以乙二醇为溶剂的 Udex 法[49~55]　Udex 法为美国 UOP 公司及 DOW 公司开发，于 1950 年工业化的芳烃分离过程，是最早采用液-液萃取过程由催化重整产品中分离苯等芳烃的工艺。过程采用含水约 8%的二甘醇 $(HOCH_2CH_2)_2O$ 为溶剂。此工艺也可用于从煤焦油及裂解汽油中回收芳烃。世界上采用 Udex 技术回收芳烃的装置有 100 多套，最大装置的年处理能力为 1800kt。为了降低溶剂比，提高装置的处理能力，Udex 过程作了很大的改进，采用对芳烃溶解能力大的溶剂，三甘醇、一缩二(丙二醇)、四甘醇。试验表明采用二甘醇时需要的溶剂比要大于 10，改用二甘醇和一缩二（丙二醇）的混合物时，溶剂比可减少至 6，采用四甘醇时则可降至 4。四甘醇对芳烃具有较大的溶解能力，采用四甘醇为溶剂可以增加设备处理能力及芳烃收率，特别是 C_8 芳烃的收率。四甘醇还有较好的亲水性，通过水洗即可将烃中溶解的四甘醇减少至 20ppm 以下。为了增加过程的效率，四甘醇的 Udex 过程采用新开发的 Upcomex 萃取器，原料向上流动，溶剂向下流动，通过 Upcomex 萃取器的筛孔将一相很好地分散在另一相中，从而提高了萃取效率。采用四甘醇为溶剂的 Udex 工艺流程如图 4，由二甘醇溶剂改为四甘醇为溶剂后生产能力变化如表 9[56,57]。

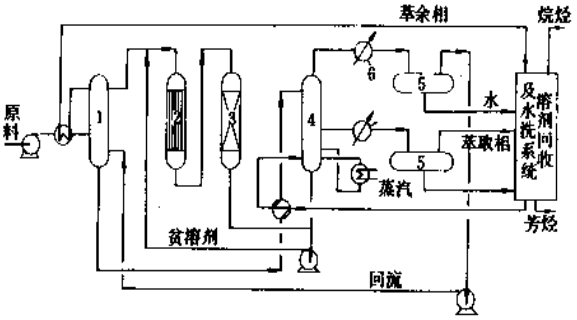


图 4　采用四甘醇为溶剂的 Udex 工艺流程图

1--萃取塔；2 溶剂过滤器；3—溶剂再生器；4—蒸出塔；5—分离罐；6—冷却器

表 9　Udex 装置由二甘醇溶剂改为四甘醇后生产能力的变化

项　目	改造前	改造后	变　化
采用溶剂	二甘醇	四甘醇	
原料处理量，kg/h	33750	44600	增加了 32%
原料的芳烃含量，%（重量）	27.4	43.5	
芳烃产量，kg/h	8900	19300	增加 116%
芳烃收率，%(重量)			
苯	97.7	100	增加 2.3%
甲苯	97.0	98.1	增加 1.1%
C_8 芳烃	60.0	96.4	增加 46.4%
萃取纯度(含非芳烃量)，ppm	1700	300	
能耗(每 kg 萃取物需热)MJ(kcal)	7.743(1850)	3.182(760)	节约 62%

(2)以环丁砜为溶剂的 Sulfolane 法[58~64]　该过程采用环丁砜为溶剂，由荷兰壳牌公司开发，1980 年世界上有 55 套采用该技术的芳烃装置在运转，美国芳烃总生产能力的一半是采用此法，Sulfolane 芳烃分离过程的工艺流程图如图 5。

环丁砜对芳烃具有较高的溶解能力，对非芳烃具有较大的选择性。对具有分子量不同的同一类烃的选择性较小，因此可以提高甲苯及 C_8 芳烃的收率。环丁砜的热稳定性及抗氧化性均较好，沸点较高、相对密度较大，比热容较小，因此是比较好的萃取剂。Sulfolane 技术采用体积小、效率高的转盘萃取塔作为萃取塔及萃余相的水洗塔，由解析塔蒸出的芳烃除去夹带的溶剂是采用蒸馏的方法进行回收，而不是采用水洗的方法。Sulfolane 法苯、

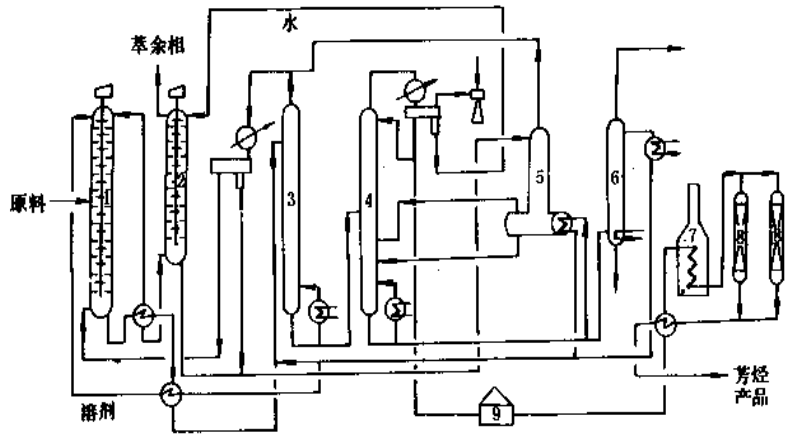


图5　Sulfolane法芳烃分离流程图

1—萃取塔;2—水洗塔;3—第一汽提塔;4—第二汽提塔;5—蒸出塔;6—溶剂再生塔;7—加热炉;8—白土处理塔;9—贮罐

甲苯、二甲苯的收率分别为99.9%、99.5%、98%，非芳烃的含量分别为0.01%、0.02%、0.1%。Sulfolane法与采用二甘醇的Udex法比较见表10。

表10　Sulfolane法与Udex法比较

项　目	Udex法	Sulfolane法
溶剂	二甘醇	环丁砜
溶剂和原料比(重量)	20	6.8
反洗液与原料比(重量)	1.1	0.5
解析蒸气和原料比(重量)	0.6	0.13
解析塔底温度,℃	143	191
萃取塔顶温度,℃	143	100
原料温度,℃	116	116
萃取塔压力,MPa	0.76	0.10
溶剂含水量	7.5	1.3

(3)以*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂的Arosolvan法[65~69]　该法由联邦德国鲁奇公司开发，1962年第一套工业装置投产。该法采用*N*-甲基吡咯烷酮为溶剂，为了提高溶剂的选择性，还需加入10～20%的二甘醇或水。*N*-甲基吡咯烷酮是优良的工业溶剂，在室温下即对苯等芳烃有较高的溶解能力及较高的选择性，因此可实现常压及近于室温的条件下进行萃取。由于室温下进行萃取，可允许原料中含少量的烯烃，原料也无需脱戊烷。溶剂无毒，热稳定性好，因此溶剂损失很低。萃取的芳烃无需再经白土处理即可符合聚合级的要求。

该法萃取过程采用Mechnex萃取塔，塔内有20～30块塔盘，每块塔盘都由沉降区及混合区所组成，有两个溢流管，一个是由混合区来的溢流管；另一个是从沉降区下部来的较大的再循环导管，各塔盘均配有离心式混合泵，将上层的原料和溶剂混合送到下层塔盘的沉降区，分层，溶剂进入该块塔盘的混合区。这样交替逆流接触达到液-液萃取的目的，由萃取塔底部流出被芳烃饱和的溶剂，即富含芳烃的萃取相，由塔顶流出非芳烃的萃余相。该萃取塔结构虽然复杂，但效率较高。Arosolvan过程工艺流程见图6，Mechnex萃取塔结构示意图见图7。采用不同原料的Arosolvan工业装置数据见表11。

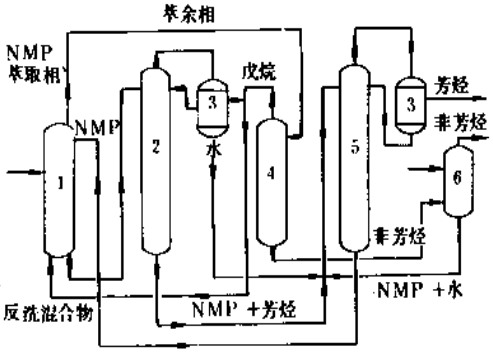


图6　Arosolvan过程工艺流程图

1—萃取塔;2　蒸出塔;3—分离器;4—戊烷塔;5—蒸出塔;6—*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)回收塔

表11　Arosolvan工业装置数据

项　目	日本装置	联邦德国装置
原料	加氢裂解汽油	加氢裂解汽油
原料组成,%(重量)		
苯	56	35
甲苯	16	25
C_8芳烃	8	0
非芳烃	20	40
收率,%		
苯	99.9	99.9
甲苯	99.7	99.8
C_8芳烃	96.8	

Arosolvan 过程每生产 1t 芳烃的单耗(当萃取原料芳烃含量>50%时)如下：

蒸汽[1.765MPa(18kgf/cm²)],t	0.8
冷却水,t	30
电力,kW·h	18.2
溶剂,kg	0.1

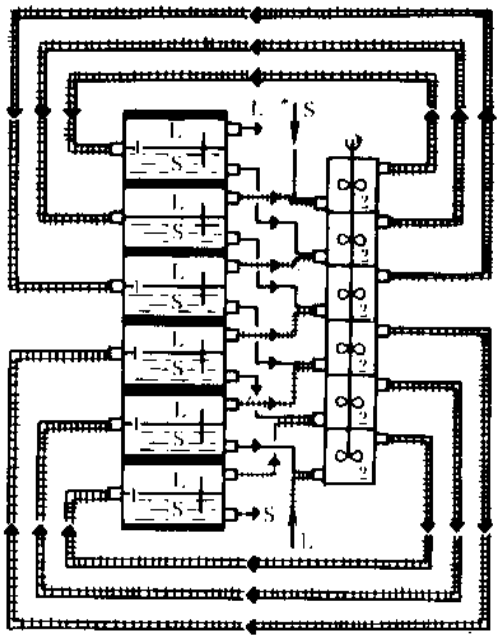


图 7　Mechnex 萃取塔结构图
1—萃取段;2—混合段;S—较重相;L—轻相

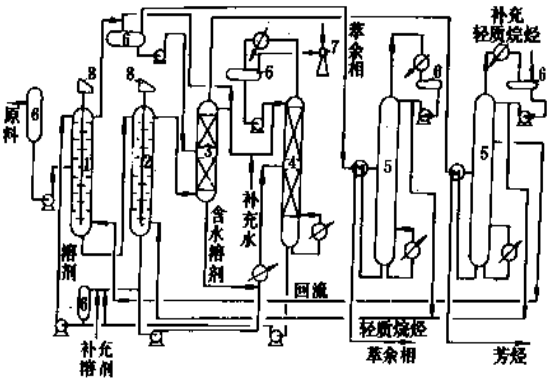


图 8　IFP 过程工艺流程图
1—萃取塔;2—反萃取塔;3—水洗塔;4—脱水塔;5—蒸馏塔;6—贮罐;7—蒸汽喷射泵;8—马达

(4)以二甲基亚砜为溶剂的 IFP 法[70~73]　IFP 法采用含水的二甲基亚砜为溶剂，由法国石油研究院开发，1965 年实现工业化的芳烃分离过程。二甲基亚砜是优良的工业溶剂，在室温下对芳烃具有较好的溶解能力及选择性，因此萃取过程是在室温、常压下进行。二甲基亚砜在较高温度下遇水易分解，有轻微的腐蚀性，为了克服这一缺点，芳烃和溶剂的分离是采用反萃取过程，即采用一比芳烃馏分沸点低的非芳烃，如 C_4 饱和烃馏分，作反萃取过程的溶剂，由富含芳烃的溶剂中将芳烃反萃取出来，实现溶剂和芳烃的分离，而不是采用传统的蒸馏方法。萃取和反萃取过程采用效率较高的转盘塔。借转盘的旋转力将一相破碎分散在另一相中、萃取塔具有 10～12 块理论板。IFP 过程的工艺流程见图 8，不同原料的芳烃萃取收率如表 12。

IFP 法当以含芳烃 50%以上的重整油为原料时，每生产 1t 芳烃的消耗如下：

蒸汽,t	0.66
冷却水,t	2.6
电力,kW·h	9.434
溶剂,kg	0.1

表 12　IFP 过程芳烃收率

组　分	催化重整油		加氢裂解汽油	
	组成,%(重量)	芳烃收率,%(重量)	组成,%(重量)	芳烃收率,%(重量)
苯	15	>99.9	53.5	99.7
甲苯	40	99	17.5	99.7
二甲苯	10	75	6.0	90.0
C_9^+ 芳烃	2.5	20		
总芳烃	67.5	93	77.0	99.0
非芳烃	32.5		23.0	

(5)以 *N*-甲酰吗啉为溶剂的 Formex 法[68,74~78]　Formex 法是意大利 SNAM 公司开发，采用 *N*-甲酰吗啉为溶剂，1971 年实现工业化。过程在约 40℃、常压进行萃取，可以催化重整油及加氢裂解汽油中分离芳烃，同样也可分离 C_9 及 C_{10} 芳烃。芳烃在 *N*-甲酰吗啉中有较好的溶解性，采用含少量水的 *N*-甲酰吗啉为溶剂，可增加其对非芳烃的选择性。Formex 过程在芳烃由溶剂中解析时增加了萃取蒸馏过程，因而提高了产品芳烃的纯度。当采用含 5～40%苯、15～30%甲苯、15～30%二甲苯的油(BTX)为原料时芳烃收率及纯度如下：

	苯	甲苯	二甲苯
收率,%(重量)	100	99	95～97
非芳烃含量,ppm		<200	<200

Formex 过程的工艺流程如图 9，每生产 1t 芳烃消耗如下：

蒸汽,kcal	200×10^3
电力,kW·h	35
冷却水,m³	4.33
溶剂,kg	0.05～0.1

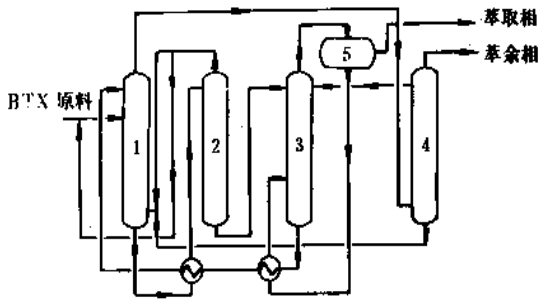


图 9　Formex 过程工艺流程图
1—萃取塔；2—蒸出塔；3—萃取塔；
4—萃余相去洗涤塔；5—分离罐

N-甲酰吗啉溶剂可以用萃取蒸馏的方法分离单一种芳烃，也可以采用萃取蒸馏和液-液萃取过程相结合的方法分离几种芳烃，前者称为 Morphylane 过程，后者称 Aromex 或 Morphylex 过程。当采用后者时可以催化重整油及加氢裂解汽油为原料，通过液-液萃取分出高沸点非芳烃，通过萃取蒸馏分出低沸点非芳烃，再作为反洗馏分进入液-液萃取塔，从而提高了芳烃的纯度及收率。1982 年有 6 套 Morphylane 过程和 1 套 Morphylex 过程在操作。Morphylex 过程芳烃收率及产品纯度如下[74,79~80]：

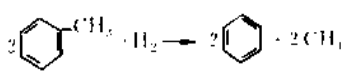
	苯	甲苯	二甲苯
收率，%（重量）	>99.9	>99.5	>97.0
产品纯度，%（重量）	99.99	99.98	99.90

4.3.　由重芳烃生产苯的方法

根据苯的市场需要可由其它芳烃，特别是甲苯制苯，主要是通过脱烷基及歧化两种反应，前者主要生产苯，后者可同时增产二甲苯。由于采用原料、反应条件、催化剂及工艺的不同而又开发成功多种技术。

4.3.1.　加氢脱烷基过程

在氢气存在下烷基芳烃可脱烷基生成苯。



如果原料中含有烷烃及烯烃则进行加氢裂解反应生成甲烷、乙烷等低分子量烃，经分离即可得到高纯度的苯。副反应主要有生成联苯等重芳烃、苯环断裂、生成炭等反应。原料中所含的硫化物也部分转化为硫化氢和气体一起分出。上述反应需在近 650℃高温下进行，加压有利于加氢反应进行，因此脱烷基反应一般是在 2.5～6MPa 下进行，过程强烈放热，必须很好地将反应热移出，否则当超过 750℃时则有利于裂解反应。当有催化剂存在时可增加过程的选择性，因此又分为热脱烷基和催化脱烷基两种工艺技术。

(1) 甲苯催化脱烷基制苯　甲苯及其它烷基芳烃催化脱烷基制苯技术主要有以下过程。

a. Hydeal 法[32,33,81~89]　该法由 Ashland 石油公司及 UOP 公司联合开发，1961 年实现工业化，采用 Cr_2O_3-Al_2O_3 催化剂，工艺条件为反应温度 600～650℃，反应压力为 3.43～3.92MPa(35～40kgf/cm²)，空速约 0.5h⁻¹，氢分压约 2.94MPa(30kgf/cm²)，催化剂寿命在一年半以上，再生周期 3～4 个月。Hydeal 法的原料为催化重整油、裂解汽油、甲苯、煤焦油等，当以甲苯为催化脱烷基原料时，苯的摩尔产率可在 98%以上，产品苯的纯度可达 99.98%，凝固点 5.5℃。Hydeal 法是目前工业上采用较多的一种催化脱烷基过程，80 年代初世界上共建有 20 多套装置。Hydeal 法工艺流程如图 10 所示。原料、循环物料和氢气混合经加热炉预热后进入反应器，如果原料中含非芳烃较多时，需两台反应器，控制不同的反应条件，在第一台反应器中进行烯烃和烷烃的加氢裂解反应，在第二台反应器中进行加氢脱烷基反应。反应产物冷却后去气-液分离，分出的氢等气态产品，氢气经提浓后，部分返回反应器，余下烃类可作为燃料气。液体产品经白土处理、蒸馏即得到高纯度苯，分出的未反应的烷基芳烃返回反应器。

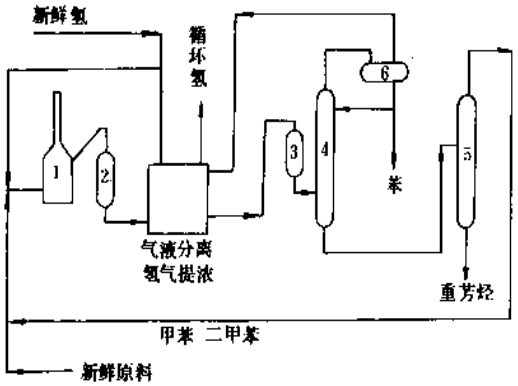


图 10　Hydeal 催化脱烷基工艺流程图
1—加热炉；2—反应器；3—白土塔；
4—苯塔；5—再循环塔；6—分离罐

Hydeal 过程以甲苯为原料时每生产 1t 苯的消耗定额如下：

甲苯，t	1.20
氢气，m³	363
电力，kW·h	16
冷却水，m³	16
燃料，kg	150
白土，kg	0.7

b. Detol 法[32,33,90~96]　Detol 法由美国 Huudry 公司开发，以铬-铝的氧化物为催化剂，反应温度 540～650℃，反应压力约 5.88MPa (60kgf/cm²)，两台反应器。催化剂寿命 4～5 年，再生周期 6 个月。由于所用原料不同，有三种方法，一种是以甲苯及重芳烃为原料催化加

氢脱烷基过程，称为 Detol 法；另一种是以炼焦过程的轻焦油为原料，选择加氢及部分脱烷基净化的 Litol 法；再一种是将裂解汽油中的芳烃全部转化为苯的 Pyrotol 法，80 年代初世界上共有 10 多套这种装置在运转。中国北京燕山石油化工公司引进一套 Pyrotol 装置正在生产。Pyrotol 法工艺流程如图 11 所示，其芳烃收率见表 13。

表 13　Pyrotol 法芳烃收率

原料组分	苯环收率（按反应器进出口计算），%
苯	99.5
甲苯	98
C_8 芳烃	85

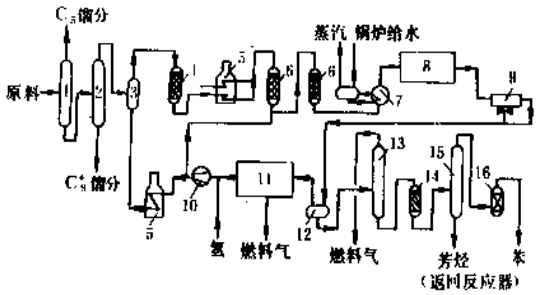


图 11　Pyrotol 过程工艺流程图

1—脱 C_6 塔；2—脱 C_7^+ 塔；3—蒸发器；
4—预加氢器；5—加热炉；6—脱烷基反应器；
7—废热锅炉；8—热回收器；9—空气冷却器；
10—压缩机；11—精制氢设备；12—高压分离器；
13—稳定塔；14—白土塔；
15—重芳烃塔；16—脱 H_2S 塔

Pyrotol 工艺的特点是采用绝热式固定床反应器，从上部进料、下部出料。为了避免反应剧烈而结焦，一般采用两台反应器。第一台反应器主要进行非芳烃裂解反应，生成甲烷、乙烷等低分子烃；第二台反应器主要进行烷基苯的脱烷基反应，因此第二反应器的温度要比第一反应器的温度高。Pyrotol 反应温度为 600～650℃，反应压力为 4.90～5.39MPa（50～55kgf/cm²），氢和烃的摩尔比为 4～5。催化剂为 Cr_2O_3-Al_2O_3 时，产品苯的纯度为 99.9%以上，凝固点 5.47℃，噻吩<0.5ppm。

裂解汽油首先进行预分馏，除去 C_5 以及 C_9 以上烃类，得到的 C_6～C_8 馏分作为脱烷基的原料，进入蒸发器，借热的循环氢使之气化，未气化的少量残液返回预分馏塔。气化的 C_6～C_8 馏分和补加的氢气一起送入预加氢反应器加氢除去烯烃、二烯烃及苯乙烯。预加氢产物与蒸出苯后的未反应的芳烃馏分汇合加热至 550～650℃进入脱烷基反应器进行反应。脱烷基产物在高压分离器中分离，气体经氢精制设备提浓后返回反应系统，液体经稳定塔及白土处理后进入苯分馏塔，塔顶得到高纯度苯，塔底为未反应的甲苯等芳烃，返回反应器。Pyrotol 法的物料平衡及消耗定额见表 14、表 15。

表 14　Pyrotol 法的物料平衡

	裂解汽油原料	脱烷基部分新鲜进料	补充氢	产品苯
组成，%（重量）				
氢			88.3	
C_1～C_4			11.7	
C_5 馏分	7.1	0.2		
苯	48.3	54.4		99.92
环己烷	2.4	2.7		
其它 C_6 烃				
甲苯	16.2	18.3		0.08
其它 C_7 烃	8.7	9.8		
乙苯	1.8	2.0		
二甲苯	9.2	10.2		
其它 C_8 烃至 151℃馏分	2.0	2.3		
151～217℃馏分	3.4	0.1		
>217℃馏分	0.9			
合计	100.0	100.0	100.0	100.0
kg/kg 原料	1.000	0.8863	0.0268	0.6888

表 15　消耗定额（以每吨产品苯计）

	单位	消耗量
电力	kW·h	52
蒸汽	t	0.97
发生蒸汽	t	0.905
净耗蒸汽	t	0.065
燃料用量	$\times10^6$kJ（$\times10^6$kcal）	3.35（0.80）
燃料生成量	$\times10^6$kJ（$\times10^6$kcal）	28.89（6.90）
净水	kg	3
冷却水	t	43.5
氢耗量	m^3（标准状态）	705
活性白土	kg	0.41

此外，其它催化加氢脱烷基过程还有壳牌公司开发的 Bextol 技术，以及 BASF 公司开发的 BASF 技术，但应用有限[32,33]。

（2）甲苯热脱烷基制苯　甲苯等烷基苯在高温、氢气流下、无催化剂存在可热脱烷基制苯。反应为强放热反应，有效地控制过程的温升，防止结炭，是实现工业化的关键问题。工业上常采用的措施是加入稀释蒸汽、加大循环比，氢烃比。由于采用技术不同而有不同的工艺

过程。

a. MHC过程　MHC过程[32,33,97,98]系日本三菱石油化学公司开发的，1967年实现工业化。至70年代末，世界共有7套装置在操作，其中最大装置苯的年生产能力为450kt，其采用的原料主要为裂解汽油，非芳烃含量可达30%。以裂解汽油为原料时要预先进行两段加氢处理，一段于液相进行，反应温度约为100℃，二段于气相进行，反应温度为350℃。二段加氢的产品无需冷却和分离可直接进入脱烷基反应系统，因此可降低投资和节省能耗。MHC可采用低纯度氢气，无需预先脱除氢气中的CO、CO_2、H_2S及NH_3。MHC过程的单程转化率90～95%，苯的收率98～99%，苯的纯度可达99.99%。MHC的工艺流程如图12。

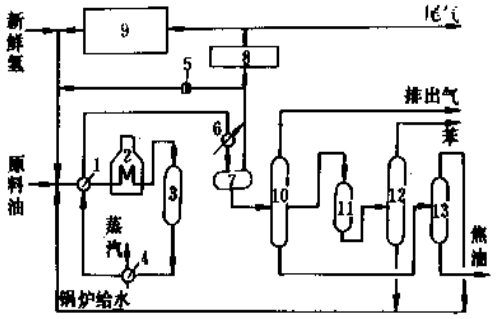


图12　MHC法工艺流程图

1—换热器；2—加热炉；3—反应器；4—废热锅炉；5—循环氢压缩机；6—冷却器；7—分离器；8—芳烃回收设备；9—制氢或氢回收设备；10—稳定塔；11—白土塔；12—苯塔；13—除焦油塔

原料、循环物料与氢气混合经加热炉预热后进入反应器，一台反应器可进行数种原料的处理。根据原料组成不同，反应温度可控制在500～800℃之间，反应压力为0.98MPa(10kgf/cm²)。反应产物经冷却、分离，气相进一步分出低碳烷烃后氢气循环回反应系统；液体进入稳定塔脱除气态烃和重芳烃，分出的粗苯经白土处理后分出产品苯。有关MHC过程的经济指标见表16。

表16　MHC过程经济指标数据

(以装置苯产量100kt/a、8000h/a操作计)

项　目	1	2	3
原料油组成，%(重量)			
苯	20.5	10.0	0
甲苯	59.5	65.0	100.0
非芳烃	20.5	25.0	0
原料用量			
原料油，kt/a	144.6	155.5	120.5

续表

项　目	1	2	3
氢(净耗) Mm^3/a	49.2	57.6	34.5
产品和副产品产量			
苯，kt/a	100.0	100.0	100.0
焦油，kt/a	1.4	1.5	1.2
废气(净产量) Mm^3/a	53.1	62.4	34.2
消耗指标			
蒸汽，t/h	−14.3　0	−15.3　0	−8.7　0
冷却水(Δt=13.9℃)，t/h	96　96	98　98	85　85
锅炉给水，t/h	15.4　1.07	16.4　1.08	9.8　1.09
电量，kW·h	675　610	680　605	640　560
燃料，10^6kJ	60.3　33.5	61.6　33.9	50.7　32.7
(×10^6kcal/h)	(14.4)　(8.0)	(14.7)　(8.1)	(12.1)　(7.8)

注：1. 消耗指标的左栏为蒸汽最大发生量的方案，右栏为蒸汽发生量与装置内所需量平衡的方案。

2. 操作人员每班为3人。

b. HDA法　HDA法[32,35,90,99～101]由美国碳氢化合物研究公司(Hydrocarbon Research, Inc.)及Atlantic Richfield公司共同开发，1962年工业化，70年代末共有17套装置。HDA过程可以甲苯、混合芳烃及裂解汽油为原料。反应温度为600～760℃反应压力为3.43～6.87MPa(35～70kgf/cm²)，氢烃摩尔比为1～5，停留时间为5～30s。HDA过程的最大特点是在柱塞流式反应器的六个不同部位打入由分离塔闪蒸出来的氢，从而控制反应温度稳定，因此副反应较少，重芳烃的产率较低。过程的选择性95%，苯的收率在96～100%。当以裂解汽油为原料时，需首先进行两段加氢。HDA的工艺流程如图13。

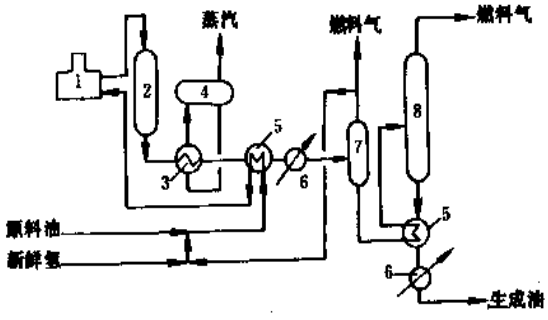


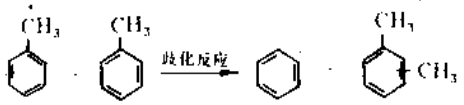
图13　HDA过程工艺流程图

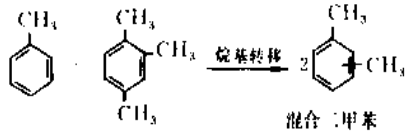
1—预热炉；2—反应器；3—废热锅炉；4—汽包；5—换热器；6—冷却器；7—分离器；8—稳定塔

甲苯热脱烷基制苯除上述两种方法外，还有美国Sun石油公司的Sun法，Gulf研究开发公司开发的THD法，以及Monsanto公司开发的Monsanto过程等[32,33,102]。

4.3.2. 甲苯歧化制苯及二甲苯

甲苯脱烷基制苯扩大了苯的来源，但无论催化加氢法或热脱烷基法均消耗氢气，且使甲基变成了经济价值不大的甲烷。甲苯歧化技术不但充分利用了甲基，而且增加了另一种重要化工原料二甲苯的来源，此外如果把用途不大的C_9芳烃也变成二甲苯，即所谓烷基转移反应，进一步扩大二甲苯的产量，其意义及经济效益更大。其主要反应为：





此外，还有甲苯和三甲苯间歧化反应，当过程需在氢压下进行时，还有加氢裂解、苯环加氢等副反应发生。由于采用催化剂及工艺方法的不同，目前工业上主要有四种方法。

(1) LTD液相甲苯歧化技术　该技术由美国Mobil石油公司开发，1971年实现工业化。反应在液相进行，采用固定床反应器。反应压力为4.5MPa，反应温度为260～315℃，空速1.5h^{-1}，无氢存在，催化剂为高活性的ZSM-5分子筛。当在临氢操作时，采用以铁、钴、镍改性的ZSM-5分子筛催化剂。操作条件反应温度为454～538℃，反应压力为2.75～5.5MPa (28～56kgf/cm^2)。前者催化剂寿命在一年半以上。后者催化剂运转周期达5个月以上，估计寿命可达数年。LTD法工艺流程见图14。原料甲苯和循环甲苯经预热后进入歧化反应器，反应产物先经冷却，非芳烃分离，由苯塔得到产品苯，由甲苯塔顶得到未转化的甲苯返回反应器，由塔底得到另一产品混合二甲苯。过程甲苯的总转化率>99%，苯和二甲苯的总收率达95.08% (重量)，非芳烃产率<0.3%，反应产物中的三甲苯可循环回反应系统进一步提高苯和二甲苯的产率。LTD法在三甲苯循环和不循环两种情况下，反应产物的组成如表17。

(2) Tatoray法　Tatoray法[32,33,103～106]由日本东丽和美国UOP公司联合开发，1969年实现工业化，80年代末统计，已建成装置4套，其中中国有1套，另外正在建设和设计的有9套。该法的特点是采用丝光沸石为催化剂，一段绝热固定床反应器，临氢，可同时进行甲苯歧化和烷基转移反应。反应条件为：温度400～450℃，压力2.94MPa (30kgf/cm^2)，氢油比6～10∶1 (摩尔)，空速1.0h^{-1}，氢气纯度要求大于70% (摩尔)。催化剂再生周期约半年，寿命在3年以上。

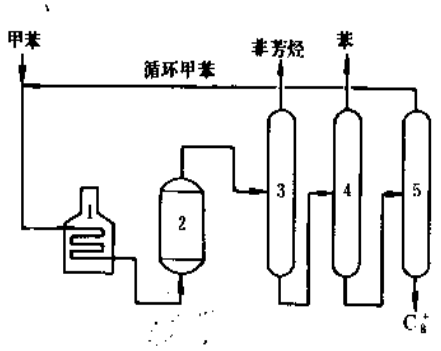


图14　LTD法甲苯歧化工艺流程
1—加热炉；2—反应器；3—非芳烃塔；4—苯塔；5—甲苯塔

表17　LTD法原料和反应产物组成，% (重量)

组　成	三甲苯不循环		三甲苯循环	
	原　料	流出物料	原　料	流出物料
非芳烃	<0.1	0.1	<0.02	0.1
苯	<0.1	19.7		19.2
甲苯	99.7	55.0	97	52.5
乙苯	0.1	0.1		0.1
二甲苯	0.2	29.0①		24.0①
三甲苯		1.8	3.0	3.6
C_{10}以上芳烃		0.3		0.5
总计	100.0	100.0	100.0	100.0

①混合二甲苯组成为邻二甲苯22.5%，间二甲苯53.5%，对二甲苯24.0%。

Tatoray法催化剂的加氢活性较低，故芳烃加氢极少，裂解也很少，所以反应产物中轻质烷烃产率较少，氢耗量较低，产品芳烃纯度较高。Totoray法芳烃单程转化率在35%左右，单程芳烃收率97%以上，选择性94%以

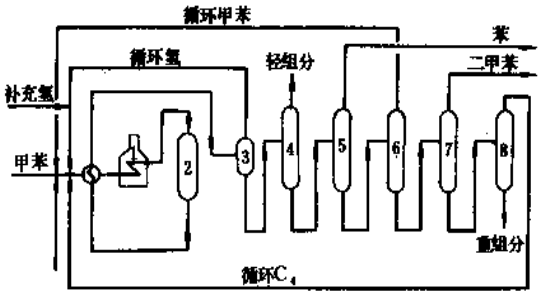


图15　Tatoray法甲苯歧化工艺流程图
1—加热炉；2—废热回收装置；3—闪蒸塔；4—脱轻组分塔；5—苯塔；6—甲苯塔；7—二甲苯塔；8—脱重组分塔

上。其缺点是临氢操作，消耗一定量的氢。Tatoray 法工艺流程见图 15。采用不同原料的经济数据见表 18。由流程图中可以看出，原料甲苯与 C_9 芳烃及循环氢气混合，预热到反应温度后进入反应器。反应产物冷却，高压分离氢气，再经稳定塔蒸出轻组分，白土处理，芳烃分离，得到苯和二甲苯，未反应的甲苯、C_9 芳烃返回反应器。

表 18 Tatoray 法歧化和烷基转移过程经济数据

	甲苯歧化	歧化和烷基转移
原料		
甲苯，kg	1000	750
C_9 芳烃，kg		250
氢，kg	4	4
产品		
苯，kg	414	252
二甲苯，kg	561	716
C_{10} 芳烃，kg	10	17
气体，kg	19	19
能耗（按每吨新鲜原料甲苯计）		
电力，kW·h	73	
蒸汽，t	1.5	
冷却水（Δt=10℃），t	2.6	
燃料，$\times 10^6$kcal	0.7	

(3) Xylene-Plus 法 Xylene-Plus 法[32,33,107]由美国 Attantic Richfield 和 Engelhard 公司联合开发。通过甲苯歧化及 C_9 芳烃烷基转移反应生产苯及二甲苯。1968 年工业化，采用 X 型或 Y 型沸石催化剂，移动床反应器。反应温度为 540℃，常压，空速为 0.9h^{-1}，不临氢。该法用于甲苯歧化，产品二甲苯和苯的比例为 0.6～1.6，反应条件比较苛刻。用于烷基转移，反应条件较缓和，产品中二甲苯和苯的比例可为 0.6～20，这主要和原料中 C_9 芳烃的比例有关，芳烃单程收率 98%，选择性 95%，单程转化率 29%。70 年代末该法在世界上共有 4 套装置，其中 1 套在中国。

(4) Told 法 Told 法[32,108]由日本三菱瓦斯化学公司开发，其特点是采用 HF-BF_3 为催化剂，在 60～120℃低温下液相甲苯歧化过程，但过程有严重的腐蚀性，工业化有一定困难。

4.4. 各种生产苯的方法比较

苯是重要的石油化工原料，产量大，来源广泛。现在工业上有多种生产苯的方法，其一为煤炼焦过程副产的轻焦油，历史上曾是唯一的工业来源，随着苯的需要量增加，石油苯的出现，煤焦油苯已降为次要地位。以美国为例 50 年代煤焦油苯占苯总产量的 70%左右，而进入 80 年代，煤焦油苯仅为苯总产量的 6～7%[109,110]。煤焦油苯作为炼焦工业的副产，其产量的扩大受到焦炭需要量的制约，即受到冶金工业发展的制约。况且一吨焦煤只能副产几公斤的苯，远不能满足对苯的需要量。因此，从长远看煤焦油苯难以成为苯的主要来源，就是在煤资源丰富的国家和地区，也会是这样。其它，如煤加氢液化等方法，虽然有潜在希望，但在经济上无法与石油芳烃相竞争，所以仍处于研究和开发阶段。石油芳烃是目前及将来相当长时期内苯的主要来源，其中以催化重整生产芳烃为主要工艺。但催化重整生成的芳烃中苯的收率较低，甲苯及二甲苯的收率较高，催化重整的发展规模常受到直馏汽油供应量的限制。因此，各炼油厂多利用二次加工汽油加氢处理后作为催化重整的原料以扩大其原料来源，以期增产芳烃[92,111]。与此同时，在连续催化重整技术的基础上催化芳构化技术应运而生，其特点是可以利用丙烷、丁烷等轻质烃、以及劣质油品生产芳烃，从而大大扩大了石油芳烃的原料来源。

其次是乙烯工厂的副产裂解焦油，其中苯含量较其它芳烃高。生产乙烯的原料和裂解条件不同，乙烯收率不同，裂解焦油的组成以及苯等芳烃收率也不同。因此，苯的来源和规模受到乙烯装置裂解原料的制约。裂解焦油组成复杂，含不饱和化合物较多，必须经过加氢才能作为进一步分离芳烃或脱烷基制苯的原料。

苯和二甲苯是芳烃中需要量较大的产品，甲苯则较少，因此甲苯脱烷基歧化将其转化为苯和二甲苯，满足了市场的需要。甲苯脱烷基制苯有热脱烷基法与催化脱烷基法。热脱烷基法反应温度较高，过程无需催化剂，空速大、反应器体积小，运转周期长，可达一年以上，对原料的适应性强，允许原料中芳烃含量可低达 30%，补充氢的杂质含量不受限制，氢耗低，产品苯的纯度高，因此较催化脱烷基优越，广泛被采用。甲苯歧化及烷基转移虽增加二甲苯的收率，但却减少了苯的收率，因此要考虑二者间的供需平衡。表 19 列出美国历年由石油及煤来源苯的产量变化情况。表 20 给出美国石油苯的来源比例变化。

表 19 美国苯来源的变化[7,100]

年 份	产量，kt/a		总计 kt/a	煤焦油苯所占的比例
	石油苯	煤焦油苯		
1953	211	702	913	76.9
1955	332	699	1031	67.8
1960	1034	495	1529	38.4
1965	2335	435	2770	15.7
1970	3415	402	3817	10.5
1978	4573	398	4971	8
1981	4170	314	4484	7
1983			4345	
1986			4644	

苯的生产，或者说苯、甲苯和二甲苯的生产是石油化工的基础。煤焦油、催化重整、裂解焦油以及甲苯歧化和脱烷基是苯及其它芳烃生产的四大支柱。苯和其它芳烃的产量和需要量逐年上升，品种和需要量的供需不平衡可迅速得到调整。煤炼焦、石油炼制、乙烯生产等工业的发展，给苯及其它芳烃生产提供了丰富而廉价的原料，而苯及其它芳烃生产规模的扩大与技术发展也为这些工业增加了效益。这种相互制约的关系不但说明苯的生产重要性，而且也指出了制苯工业的特点。

表 20　美国历年石油苯来源变化[32]，%

石油苯来源	1970	1975	1980	1985
催化重整	70	57.6	45.1	43.0
裂解汽油	3.3	16.3	28.6	35.5
脱烷基	26.7	26.1	26.3	21.5
合　计	100.0	100.0	100.0	100.0

5. 规格及分析测试方法

不同来源及用途的苯具有不同的规格，不同国家和地区也有自己的规格，表 21 为国际标准化组织(ISO)的苯规格及有关测试方法。表 22 为美国材料和试验学会(ASTM)的苯的规格。表 23 给出了中国焦化苯的规格。

表 21　ISO 5271—79 工业用苯规格

项　目	指　标	分析方法
色度	≤20	ISO 5281
外观	透明、无游离物	目测
密度(20℃)，g/cm³	0.878～0.881	ISO 2211 或 6271
酸洗试验	酸层的颜色不深于标准溶液(0.2g 重铬酸钾溶于 1000 ml 稀酸)	ISO 5274
总含硫量	≤2mg/kg	
中性度	中性	ISO 5276
蒸发残渣	≤5mg/100ml	ISO 5277
凝固点	≥5.35℃	ISO 5278

表 22　美国 ASTM 苯的标准

项　目	ASTM D2359—79 精苯-535	ASTM D835—80 硝化用苯	ASTM D836—80 工业苯
色度	≤20 ASTM D1209 (铂-钴法)	≤0.0030g/L ≤20	$K_2Cr_2O_7$ 溶液 ≤20
外观	水白液体，无混浊	清晰，无混浊	
密度，(20℃)，g/ml	0.8780～0.8820	0.878～0.882	0.871～0.882
相对密度	0.8820～0.8860	0.8820～0.8860	0.875～0.886
馏程	1℃间隔内(包括 80.1℃)全馏出 ASTM D850	1℃间隔内(包括 80.1℃)全馏出 ASTM D850	2℃间隔内(包括 80.1℃)全馏出 ASTM D850
凝固点，℃	≥5.35(无水) ASTM D852	>4.85 ASTM D852	
酸洗色度	不深于 1 号色标①	不深于 2 号色标②	不深于 3 号色标
	ASTM D848	ASTM D848	
噻吩	≤1ppm		
硫化物	硫化物，二氧化硫检不出 ASTM 853 (苯中二硫化碳测定见 ASTM D2324—81)		
铜片腐蚀试验		不使铜片生成红色、灰色、黑色沉淀或无色 ASTM D849	
酸度	无	无酸性或酸性不明显 ASTM D847	
非芳烃，%	≤0.15 ASTM D2360③		
取样	ASTM D3437		

①1 号色标由 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$，$FeCl_3 \cdot 6H_2O$，HCl 及水配成。

②2 号色标与上述 1 号色标组成一样，但浓度不同。

③ASTM D2360 气相色谱法，色谱柱为 Carbowax 涂在 Chromosorb P 上。

表 23　中国焦化苯的规格[113](GB 2283—80)
(本标准适用于粗苯经过洗涤、分馏得到的焦化苯)

项　目	硝化级苯	精　苯	溶剂用苯
外观	室温(18～25℃)下为透明液体，颜色不深于 100ml 水溶液中含有 0.003g 重铬酸钾的颜色		
密度(20℃)，g/cm³	0.876～0.880	0.875～0.880	0.874～0.880
馏程(760mmHg)，℃			
初馏点	≥79.6	≥79.5	≥79.0

续表

项　目	硝化级苯	精　苯	溶剂用苯
终馏点	≤80.5	≤80.6	≤81.0
馏出95%温度范围,℃	0.6	0.8	
酸洗比色(按标比色液)不高于	0.2	0.3	0.5
溴价,g/100ml苯	≤0.2	≤0.4	≤0.6
凝固点,℃	≥5.0		
CS_2含量,g/100ml苯	0.006		
噻吩含量,g/100ml苯	≤0.008		
酸碱性	中性	中性	中性
水分	室温(18～25℃)下目测无可见不溶解水		

苯各种指标测定方法对照表见表24。气相色谱法是测定不同原料及产品中苯含量,以及苯中其它芳烃及非芳烃含量的有效方法。苯的凝固点为5.535℃,测定苯纯度的最好方法仍为凝固点法,苯中含有杂质,则凝固点下降,一些常见杂质对苯的凝固点影响见表25[6]。

表24　苯标准各项指标测定方法对照[113]

指　标	ASTM	中国标准
外观	D891	YB 289－75
颜色	D1209	
密度	D15555－72	GB 2013－80
馏程	D850	YB 289－75
凝固点	D852	YB 289－75
酸洗试验	D848	GB 2012－80
溴价	D1843－72或D1992－72	GB 1815－79
总硫	D853	
噻吩	D1685	YB 289－75
铜片腐蚀试验	D849	
二硫化碳	D2324－71	YB 289－75
酸碱度	D847	GB 1816－79
非芳烃	D2360	
水		YB 289－75

当需测定空气中含有的微量苯时,可采用Sherwood等人[114]提出的取样法,即采用低挥发性溶剂,例如硅油等吸收空气中的苯,然后再通过色谱[115]、比色[116]等方法定量,或者将含苯的空气通过深度冷冻,将苯冷冻下来,加入硫酸铁及过氧化氢溶液即得到黄褐色或黑色沉淀,再将其溶于硝酸,进行比色确定含量。也可用硝酸吸收空气中的苯并硝化成间二硝基苯,再用二氯化钛溶液进行滴定,或用由间二甲苯配制的甲乙酮碱溶液比色确定其含量。Quitie还研制出若干检测含量小于0.1ppm苯的方法,采用这种方法可以检查接触苯的人呼出气体中的苯含量[114,116,117]。

表25　不同杂质对苯凝固点下降影响

杂　质　种　类	每增加1%(重量)时苯凝固点下降,℃
庚烷	0.51
甲基环己烷	0.52
甲苯	0.56
己烷	0.60
环己烷	0.61
噻吩	0.39
二硫化碳	0.67

6. 毒　性

苯是易挥发液体,当苯或含苯的物料曝露在空气中时,苯就很快挥发并扩散到大气中,直到渐渐达到饱和。人和动物通过呼吸及皮肤接触苯,可引起苯的急性和慢性中毒。苯是对人体危害较大的剧毒化学品。Teisinger[118]的试验表明吸入人体内的苯有46%留在体内,其余的被呼出。留在体内的苯被血液吸收,其中12%又通过肺部呼出,约有0.1%的苯以苯的形式由尿中排出,29%的苯以苯酚的形式由尿中排出,3%是以邻苯二酚,1%是以对苯二酚的形式排出。显然这些酚是苯的新陈代谢产物,呼出及排出时间都比较长。试验表明苯进入人体后经2～3天才可以排出80%,其余的则缓慢地排出。Sherwood等人[119]测定一个曾与含苯25ppm空气接触的人的尿,经4.5h后从尿中排出苯酚的速度的半衰期为4～8h。

苯在人或动物体内滞留经新陈代谢变成苯酚而引起中毒,对苯中毒者的尸检报告说明,中毒者骨髓中有大量的苯[120～123],脂肪组织及肝中也有。如果苯是在骨髓中被氧化成苯酚,就可能累积起来达到足以使细胞中毒的程度。也可能是苯使骨髓中的造血功能遭到破坏。近年来的研究报告认为苯会使染色体畸变,诱导白血病等[124,125]。因此,对苯中毒的潜在危险必须引起足够的重视。有的研究报告甚至指出当与苯停止接触后仍有12～15年的潜伏期[120,121]。

研究表明吸入的苯很快地被肺吸收,然后进入血液,其作用似一种麻醉剂。轻者会引起头晕、头痛、欲睡,在极端的情况下甚至昏迷、失去知觉,直至死亡。如果在含20000ppm苯的空气中5～10min,便有致命危险。人体在2500ppm浓度的含苯空气中曝露60min,就会引起机能的严重失调。长期处在低浓度含苯空气中操作,就会造成潜伏性的慢性中毒,初期中毒症状不明显,长期累

积症状就会出现。

苯的毒性已逐步为人们所认识和重视，各国政府都对处理、接触苯的工作环境空气中苯含量作了严格规定。美国标准协会(ASA)最初规定工作环境空气中苯的最大允许浓度为100ppm。1938年和1946年调查了皮革服装厂工人工作环境，这些工厂的工人长期工作在含苯40～70ppm的环境中，有一名工人死于不可逆性贫血病，其余50名工人中有13人有血液异常现象。1951年ASA又将工作环境空气中苯的允许浓度降低至35ppm以下。1957年规定又下降至25ppm。英国也仿效美国，1970年英国国家工业卫生专家联合会公布的允许值为25ppm。Truhant[126]通过研究表明，当工作环境苯浓度为25ppm时对人和动物仍有危害，因此提出以5ppm为临界值的建议。在日内瓦的专家会议上建议以20ppm作为最高允许浓度，5ppm作为平均允许浓度[8,127]。必须指出的是每个人的健康状况不同，或者对苯毒性的敏感程度不同，或属于偶尔性接触高浓度含苯的环境等，反应和影响是不完全相同的。一些国家工作环境空气中允许苯的浓度见表26[8,128,129]。

表26 工作环境空气中苯的最大允许浓度

国名	最大允许浓度		国名	最大允许浓度	
	ppm(体积)	mg/m³		ppm(体积)	mg/m³
玻利维亚	100	320	波兰	31	100
保加利亚	17	50	罗马尼亚	17	50
智利	35	110	西班牙		
捷克斯洛伐克	17	50	男	70	220
芬兰	25	80	女	35	110
法国	31	100	苏联	6	20
联邦德国	25	80	美国		
匈牙利	6	20	佛罗里达州	25	80
日本	25	80	佐治亚州	25	80
马尔加什	31	100	缅因州	35	110
摩洛哥	31	100	乌拉圭	31	100

为了避免或减少苯中毒的危险，一经嗅出周围空气中有苯的气味(约含1.5ppm)就要予以足够的重视。接触苯的人要定期进行身体检查，通过尿及血液能很容易检查出苯的中毒程度，再进行相应的治疗，直至脱离接触苯的工作环境。处理苯或含苯物料的设备、管路等要严格检查完好性、气密性。工作环境要保持良好的通风，定期检查作业区空气中的苯含量是否符合要求。当检修、取样、排除事故、险情等不可避免要接触苯时，要有防毒面具，防护手套等防护措施。值得提出的是防毒面具是滤毒型的，只在低浓度、短时间有效。必要时可采用管道输送新鲜空气到作业区，或采用自给型吸收装置。接触过苯的衣物会吸附苯，要及时更换并置于通风处，刷洗后再用[6]。

7. 贮存、运输和安全[8]

苯是易挥发、易燃的液体，贮存、运输必须加以注意，符合有关安全规定，要像对待易挥发汽油一样来考虑苯的危险性。泄漏苯容易在空间局部富集，尤其在狭窄或封闭的空间里处理苯时，一旦遇有火源及其它因素，就会产生着火及爆炸事故。为防止因静电引起事故，输送苯的管道、设备要经预先气密性检验，安装静电接地等要符合安全规定。

贮运苯要采用钢制密封容器，必须具有明显的易燃、易爆、易挥发、剧毒的明显标志。必要时需标出其闪点及安全注意事项。

苯的凝固点较高，冬天及寒冷地区处理苯的管道、设备需保温，装卸需加热以防凝固，因此也会增加不安全因素，必须妥善处理。

8. 产量及用途

表27 世界苯的生产能力 (1986.4)[7]，kt/a

国家或地区	生产能力	计划新增生产能力	国家或地区	生产能力	计划新增生产能力
世界总计	25090	1755	加拿大	678	225
西欧小计	6791	144	墨西哥	419	135
比利时	150		中南美小计	600	127
西班牙	265		阿根廷	86	6
法国	943		巴西	357	121
荷兰	1270		智利		
意大利	684		哥伦比亚	47	
葡萄牙	138	130	特立尼达-多巴哥	110	
联邦德国	1766	14	海湾地区小计	387	22
英国	1440		沙特阿拉伯	327	
奥地利	15		伊拉克		22
芬兰	111		以色列	60	
挪威	5		亚洲大洋洲小计	3533	420
瑞典	4		澳大利亚	100	
东欧小计	5338	662	南朝鲜	214	
保加利亚	171		印度	210	90
匈牙利	120		伊朗		80
波兰	184	252	日本	2830	
民主德国	143		马来西亚		100
罗马尼亚	380		新加坡	59	
捷克斯洛伐克	440		土耳其	120	
苏联	3700	300	非洲小计	32	20
南斯拉夫	190	110	埃及	20	
北美小计	7734	360	尼日利亚		20
美国	6637		南非地区	12	

世界各国苯的产量及规模都比较大，这是由于苯的用途十分广泛。苯可直接用作溶剂及燃料，但所占比例甚小。苯的主要用途是生产乙苯、苯酚和环己烷。这三项用途占苯总耗量的75～80%，其次是硝基苯、顺丁烯二酸酐和氯苯、洗涤剂等。表27列出世界主要生产苯的国家1986年的能力。表28给出中国苯产量逐年变化。表29示出美国、西欧、日本等国苯的用途分配，表30给出西欧苯各种消耗的预计[7,110,130]。

由苯生产的重要化工产品如下[8,9]。

(1) 乙苯　苯和乙烯加成得乙苯，脱氢得苯乙烯，这是苯的消耗量最大的产品，其主要产品如图16所示。

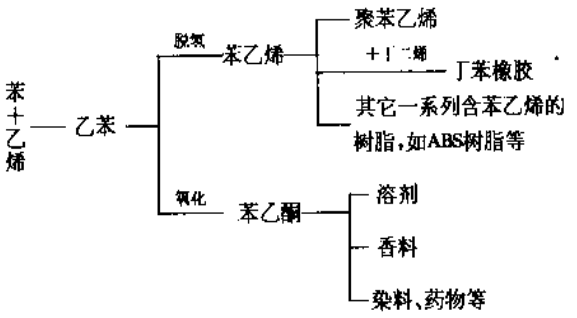


图16　乙苯及其加工产品

表28　中国纯苯历年产量，kt/a

年　份	产　量	年　份	产　量
1977	225.1	1982	393.1
1978	319.2	1983	425.0
1979	33.92	1984	416.1
1980	359.8	1985	432.9
1981	351.7	1986	456.0

表29　美国、西欧等国苯的主要用途分配[110]

用途分配，%	美国	西欧	加拿大	墨西哥	日本
乙苯	51.0	48.6	67	22	50.4
苯酚	20.7	19.3	7		12.1
环己烷	13.8	13.4	23	37	25.6
硝基苯/苯胺	5.3	6.7		2	
洗涤剂烷基苯	3.1	2.0		22	
氯苯	2.6	5.2			3.7
顺丁烯二酸酐	2.8	3.3		6	2.5
其它	0.8	1.5	3	11	5.7

表30　西欧苯的消耗预计[130]，kt/a

	1987	1988	1991	1995
乙苯	2600	2600	2700	2900
苯酚	1100	1100	1200	1300
环己烷	800	800	700	600
硝基苯	400	400	400	600
洗涤剂烷基苯	200	200	200	200
氯苯	200	200	300	300
总计	5300	5300	5400	5800

(2) 环己烷　苯加氢得环己烷，主要用作生产尼龙的原料，环己烷制得的产品如图17所示。

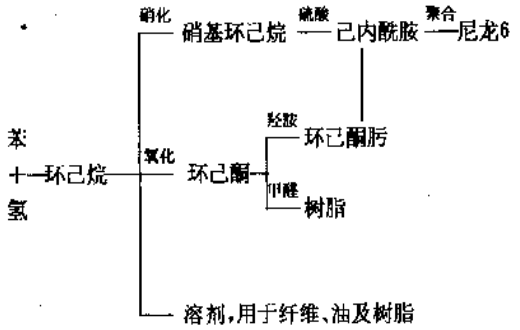


图17　环己烷及其加工产品

(3) 苯酚　苯磺化或氯化后再水解可制得苯酚，现在工业上主要采用苯加丙烯生成异丙苯，再氧化联产丙酮和苯酚的技术路线。以苯酚为原料制得的一系列化工产品如图18所示。

(4) 顺丁烯二酸酐　苯经催化氧化生成顺丁烯二酸酐，进一步生产酯及聚酯、顺丁烯二酸及反丁烯二酸，并作为合成农药和医药的原料。

(5) 硝基苯　苯硝化生成硝基苯，加氢生产苯胺，苯胺是合成染料、医药、农药的中间体。硝基苯也可用作溶剂，制造医药、橡胶化学品的原料。

(6) 氯苯　苯直接氯化得到氯苯。一氯苯是制造苯酚、农药、鞣革剂的原料，也用作溶剂。邻二氯苯是制造农药及染料的中间体。对二氯苯是合成染料、杀虫剂、脱臭剂的中间体。三氯苯的混合物可用作脱脂溶剂。四氯苯是生产除草剂的中间体。五氯苯用作木材防腐剂。

(7) 合成洗涤剂　苯经C_{10}～C_{14}烷基化、磺化反应后得到烷基苯磺酸，可进一步生产洗涤剂、润滑油添加剂。

(8) 其它用途有直接磺化后得到苯磺酸，可水解制苯酚，间苯二酚，用作合成染料、农药、胶粘剂的原料。

生产联苯，可用作高温热载体。

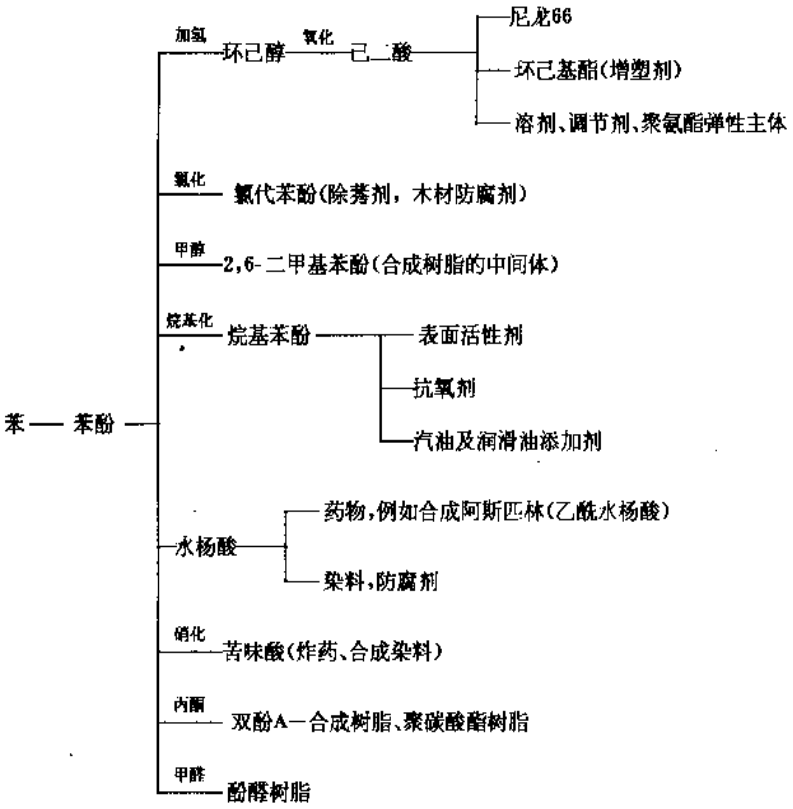


图 18　苯酚及其加工产品

参考文献

[1] Taylar, F. S., *Endeavour*, *1*, 67 (1942).

[2] Faraday, M., *Trans. Roy. Soc.*, **115**, 440 (London), (1825).

[3] Mansfield, C. B., *J. Chem. Soc.*, **1**, 224 (1849).

[4] Mitscherlich, E., *Ann. Physik.*, **28**, 231 (1933).

[5] Kekulé, A., *Bull. Soc. Chim.*, **3**, 98 (1965).

[6] Wett, T., *Oil & Gas J.*, **78**, 55 (1980).

[7] 世界化工年鉴编辑部，《世界化工年鉴》，化工部科技情报研究所，590页，北京，1988年。

[8] E. G. 汉考克著，穆光照等译，《苯及其工业衍生物》，化学工业出版社，北京，1982年。

[9] Cheremosinoff, P. N. and Morresi, A. C., "Benzene Basic and Hazardons Properties", Marcel Dekker, Inc, New York - Based, 1979.

[10] "Kirk-othmer", 3rd ed vol. 3, 1978.

[11] Horsley, L. H., "Azeotropic Data Ⅱ", American Chemical Society, Washington, D. C., 1973.

[12] Coomber, R. G. et al., *J. Chem. Soc.* (B) *Phys. Org.*, (7), 800 (1968).

[13] Kuhn, S. J. and Olah, G. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4564 (1961).

[14] Miller, S. A., "Ethylene and Its Indnstrial Derivatives", Ernest Benn Limiteel, London, 1969.

[15] Haines, H, W., *Ind. Eng. Chem.*, **54**, 23 (1962).

[16] Reilly, J. W. and Sze, M. C., *Chem. Eng. Prog.*, **63** (6), 73 (1967).

[17] Peet, W. A. and Winsor, J., *Oil & Gas J.*, **65** (10), 107 (1967).

[18] Macfarlane, A. C., *Oil & Gas J.*, **74** (6), 99 (1976).

[19] *Hydrocarbon Process.*, **56** (11), 144 (1977).

[20] US 2729603 (1956).

[21] Maux, R., *Hydrocarbon Process.*, **55** (3), 90 (1976).

[22] Hatch, L. H. and Matar, S., *Hydrocarbon Process.*, **57** (11), 291 (1978).

[23] Deton, W. I. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 777 (1950).

[24] Zanitti, J. E. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **9**, 350 (1917).

[25] *Hydrocarbon Process.*, **60** (11), 196 (1981).

[26] Blatt, A. H. et al., "Organic Synthesic Collective", vol. 2, p. 295, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1943.

[27] Rochow, E. G. et al., "The Chemistry of Organometallic Compounds", p. 68, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957.

[28] 同 [27], pp. 124～128.

[29] 张平生等译，《粗苯加工新方法》，冶金工业出版社，北京，1982年。

[30] 大森昭三，アロマテイックス，3 (3/4)，5 (1983).
[31] US 3312749 (1967)，Hess，C. J. and Perry，W. M.
[32] допшак，В. Н. идр.，Коки Хим.，(3)，26 (1985).
[33] 孙宗海等，《石油芳烃生产工艺与技术》，化学工业出版社，北京，1986年。
[34] Chauvel，著 A.，林泳娴译，《烯烃与芳烃的生产》，烃加工出版社，北京，1987年。
[35] *Oil & Gas J.*，77 (53)，70 (1979).
[36] Tomoyuki Iuni and Fumio Okazumi，*J. Catal.*，90 (2)，366 (1984).
[37] *Hydrocarbon Process.*，58 (11)，138 (1979)；60 (11)，137 (1981)；64 (11)，125 (1985)；66 (11)；65 (1987).
[38] Stucky，A. N.，*Hydrocarbon Process.*，50 (5)，106 (1971).
[39] Hughes，T. R. et al.，"1976 Proceedings，API，Refining Department，41 st Midyear Meeting"，p. 874.
[40] Jamer，H. D. Auria，"1980 NPRA Annual Meeting. Am 80-49".
[41] Bosch，R.，*Platinum Metals Revieuws*，22 (2)，57 (1978).
[42] *J. Catalysis*，15，434 (1974).
[43] Hooper，E. D. et al.，Oil & *Gas J.*，71 (21)，117 (1973).
[44] Cha，B. J. et al.，*Hydrocarbon Process.*，52 (5)，98 (1973).
[45] *Hydrocarbon Process.*，61 (9)，164 (1982).
[46a] Derrien，M. L. et al.，*Chem. Eng. Prog.*，70 (1)，74 (1974).
[46b] *Hydrocarbon Process.*，65 (9)，99 (1986)；67 (9)，79 (1988).
[47] *Hydrocarbon Process.*，61 (9)，125 (1982).
[48] Grote，H. W.，*Chem. Eng. Prog.*，54 (8)，43 (1958).
[49] Somekh，G. S.，*Hydrocarbon Process*，42 (7)，161 (1963).
[50] 同 [49]，42 (8)，123 (1963).
同 [49]，42 (9)，267 (1963).
同 [49]，42 (10)，157 (1963).
[51] Somekh，G. S. and Friedlander，B. I.，*Hydrocarbon Process.*，48 (12)，127 (1969).
[52] Hoover，T. S.，*Hydrocarbon Process.*，48 (12)，131 (1969).
[53] *Hydrocarbon Process.*，49 (9)，248 (1970).
[54] *Hydrocarbon Process.*，51 (9)，204 (1972).
[55] Ritzer，H. and Cremer，G.，*Erdöl und Kohle*，25 (1)，8 (1972).
[56] Somekh，G. S. and Friedlander，B. I.，"Advances in Chemistry Series • 97 • Refining Petroleum for Chemical"，p. 228，American Chemical Society，Washington，D. C.，1970.
[57] Symoniak，M. F. et al.，*Hydrocarbon Process.*，60 (9)，139(1981).
[58] Thornton. D. P.，Jr.，*Pet. Process.*，8，384 (March 1953).
[59] Deal，G. H.，et al.，*Pet. Refiner*，38 (9)，185 (1959).
[60] US 3863310 (1975).
[61] *Hydrocarbon Process.*，55 (9)，216 (1976).
[62] Broughton，D. B. et al.，"7th World Petroleum Congress"，Section 4，p. 65，Mexico City，April 2～8，1967.
[63] Beecher，C. E. et al.，*Oil & Gas J.*，63 (47)，80 (1965).
[64] *Hydrocarbon Process.*，59 (9)，203 (1980).
[65] Eisenlohr，K. H. et al.，*Erdöl und Kohle*，18 (6)，523 (1963).
[66] Eisenlohr，K. H. et al.，*Rev. Active.*，(8)，21 (1965).
[67] *Brit. Chem Eng.*，14 (11)，1512 (1969).
[68] Eisenlohr，K. H. et al.，*Erdöl und Kohle*，20 (2)，82 (1967). 18 (8)，614 (1965).
[69] *Oil & Gas J.*，64 (29)，83 (1966).
[70] Choffe，B. et al.，*Hydrocarbon Process.*，45 (5)，188 (1966).
[71] Krause，A.，*Chem. Eng.*，73 (3)，51 (1966).
[72] Lautier，J. et al.，*Rev. Inst. Fr，Pet.*，28，181 (1965).
[73] *Hydrocarbon Process*，51 (9)，185 (1972).
[74] Treeny，F.，*Erdöl und Kohle*，23 (6)，337 (1970).
[75] 同 [74]，24 (8)，562 (1971).
[76] Cinelli，S. et al.，*Hydrocarbon Process.*，51 (4)，141 (1972).
[77] Lackner，K.，*Oil & Gas J.*，80 (14)，210 (1982).
[78] *Hydrocarbon Process*，61 (9)，182 (1982).
[79] Stein，M.，*Hydrocarbon Process.*，52 (4)，139 (1973).
[80] *Hydrocarbon Process.*，61 (9)，186，187 (1982).
[81] Asselin，G. F. et al.，*Chem. Eng. Prog.*，58 (4)，47 (1962).
[82] *Hydrocarbon Process.*，46 (11)，184 (1967).
[83] *Oil & Gas J.*，58 (32)，54 (1960).
[84] Chopey，N.，*Chem. Eng.*，68 (9)，70 (1961).
[85] US 3760023 (1980).
[86] US 3778388 (1980).
[87] US 3789026 (1980).
[88] US 3825613 (1981).
[89] US 3879602 (1983).
[90] Сунмов，А. Л.，"Производство ароматическиф углеводродов из жефтяного сприя"，Химия 150，1975.
[91] *Hydrocarbon Process.*，58 (11)，139 (1979)，61 (9)，153 (1982).
[92a] 同 [91]，60 (11)，138 (1981).
[92b] 同 [91]，66 (11)，166 (1987).
[93] Doelp，H. C. et al.，*Ind. Eng. Chem. P. D. D.*，4 (1)，92 (1965).
[94] Grandio，P. et al.，*Oil & Gas J.*，69 (48)，62 (1971).
[95] Lorz，W. et al.，*Erdöl und Kohle*，21 (10)，610 (1968).
[96] *Hydrocarbon Process.*，57 (9)，99 (1978).

[97] Masamune, S. et al., *Hydrocarbon Process.*, **48** (2), 155 (1967).

[98] Masamune, S. and Kawatani, T., *Hydrocarbon Process.*, 47 (12), 111 (1968).

[99] *Hydrocarbon Process.*, **46** (11), 187 (1967).

[100] Feigelman, S. and O'Connor, C. B., *Hydrocarbon Process.*, **46** (2), 155 (1967).

[101] *Hydrocarbon Process.*, **46** (11), 187 (1967).

[102] *Hydrocarbon Process.*, **44** (11), 277 (1965).

[103] Iwamura, T. et al., *Bulletin Japan Petroleum Institute*, (13) 116 (1971).

[104] US 3651162 (1976).

[105] *Hydrocarbon Process.*, **58** (11), 133 (1979).

[106a] 同 [105], **60** (11), 139 (1981).

[106b] 同 [105], **62** (11), 83 (1983).

[106c] Celani, S. et al., *Jap. Chem. Quart.*, **4** (6), 16 (1968).

[107] Verdol, I. A., *Oil & Gas J.*, **67** (23), 63 (1969).

[108] Grandio, P. et al., *Oil & Gas J.*, **69** (48), 62 (1971).

[109] "Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie," 4., Aufl., Bd, 8, S. 390, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1974.

[110] Hughes, C. S. and Abshire, A. B., "Chemical Economics Handbook, Benzene", SRI International, 1983.

[111] *Hydrocarbon Process.*, **57** (9), 237 (1978).

[112] "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" vol. A3, p. 475, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985.

[113] 毛华藻编，《主要有机产品各国标准对照手册》，81页，化学工业出版社，北京，1986年。

[114] Sherwood, R. J. and Oiter, F. W. G., *Ann. Occup. Hyd.*, (13), 125 (1970).

[115] Tough, I. M. et al., *Lancet I.*, 684 (1965).

[116] Browning, E., "Toxicity of Industrial Organic Solvents", Chemical Publishing Co, Inc., New York, 1953.

[117] Henter, C. G., *Ann. Occup. Hyg.*, (9), 191 (1966).

[118] Teisinger, J. et al., *Procovni Lekarstvi*, (4), 175 (1952).

[119] Devowin, R. L., *J. Am. Med. Assoc.*, **185**, 748 (1963).

[120] Vigliam, E. C. and Saita, G., *New Eng. J. Med.*, **271**, 872 (1964).

[121] "Assessment of Benzene as a Potential Air Pollution Problem", Report B, pp. 258～365, National Technical Information Service, 1976.

[122] "Health Effects of Benzene", Report B, pp. 254～388, National Technical Information Service, June, 1976.

[123] Hunter, Donald, "The Diseases of Occupation", 6th ed., Hodder and Slaughton, 1978.

[124] Assessment of Benzene as a Potential Air Pollution Problem Report B. pp. 289～789, National Technical Information Service, p. 47, 1978.

[125] Iruhant, R., *Arch. Aaladies Prot. Med. Travail et Securite Sociate*, **29** (1·2), 5 (1968).

[126] "Occupational Safety and Health Series · 12 · Benzene Use, Toxic Effects, Substitute" International Labour Office, Geneva, 1968.

[127] ACGIH (ed.), "Threshold Limit Values (TLV) 1983 1984", ACGIH Cincinnati, Ohio, 1984.

[128] DFG (ed.), "Maximum Concentrations at the Workplace (MAK)", Verlag Chemie, Weinheim, 1982.

[129] *PRMT.*, **80** (6), 286 (1988).

benan ji qi yanshengwu

苯胺及其衍生物　Aniline and Its Derivatives

张月娟　吉林化学工业公司研究院

1. **物化性质** …… 327
2. **生产方法** …… 329
2.1. 硝基苯铁粉还原法 …… 329
2.2. 硝基苯气相催化加氢法 …… 329
2.2.1. 固定床法 …… 329
2.2.2. 流化床法 …… 329
2.3. 硝基苯液相催化加氢法 …… 330
2.4. 苯酚氨解法 …… 330
3. **产品规格和分析方法** …… 331
4. **毒性与贮运** …… 331
5. **经济概况** …… 331
6. **用途** …… 332
6.1. 异氰酸酯 …… 332
6.2. 橡胶助剂 …… 332
6.3. 染料及医药 …… 332
6.4. 农药及其它 …… 332
7. **衍生物** …… 332
7.1. *C*-烷基苯胺 …… 332
7.2. *C*-烷氧基苯胺 …… 334
7.3. 硝基苯胺 …… 334
7.4. 氯代苯胺 …… 335
7.5. *N*-烷基和 *N*-芳基苯胺 …… 335
7.6. *N*-酰基苯胺 …… 335
参考文献 …… 335

苯胺（Aniline；Benzenamine；Phenylamine；Aminobenzene）[62-53-3]，俗称阿尼林油，$C_6H_5NH_2$，C_6H_7N，分子量 93.13。

苯胺首次于 1826 年由化学家 O. Unverdorben 干馏靛蓝时制得，当时称作 Krystalline。1834 年，F. Runge 又从煤焦油中鉴定出苯胺，名为 kyanol。此后，1841 年 C. J. Fritzsche 用靛蓝与苛性钾共热制得苯胺，称之为 aniline；同年，H. H. Зинин 由硝基苯还原得到的胺名为 benzidam。不久，霍夫曼（A. W. Hofmann）于 1843 年证实了上述产物是完全相同的，正式将该化合物定名为 aniline。1854 年 Béchamp 开发了硝基苯在铁粉和醋酸存在下可还原成苯胺的工业化生产方法，很快就由 Perkin 于 1857 年进行工业生产。从此揭开了苯胺的工业生产史。苯胺现已成为染料、医药、橡胶助剂及近年发展起来的异氰酸酯的重要原料及中间体。1988 年世界苯胺生产能力已达 1540kt。

中国苯胺工业生产始于 20 世纪 50 年代初期，早期采用硝基苯铁粉还原路线，后又逐步改用硝基苯催化加氢还原法。主要生产厂家有吉林化学工业公司染料厂、南京化工厂、四川染料厂等[1,2]。

1. 物化性质

苯胺纯品为无色油状液体，遇光和空气颜色变深。苯胺与多数有机溶剂混溶，呈弱碱性（$K_b=3.8\times10^{-10}$）。其主要物理性质见表 1。

表 1　苯胺的物理性质

项　目	数　据
沸点（101.3kPa），℃	184.4
凝固点，℃	−6.15
相对密度	
液体（d_{20}^{20}）	1.022
气体（于沸点，空气=1）	3.30
折射率 n_D^{20}	1.5863
粘度，mPa·s	
20℃	4.35
60℃	1.62
溶解度（30℃），%（重量）	
苯胺在水中	3.7
水在苯胺中	5.4

续表

项目	数据
比热容，(25℃)，J/(g·K)	2.06
汽化热(沸点下)，J/g	478.55
临界温度，℃	425.6
临界压力，MPa	5.30
燃烧热，kJ/g	36.45
离解常数 pK	
20℃	4.60
40℃	7.6
60℃	8.88
离解焓，kJ/mol(kcal/mol)	21.7(5.19)
电离势，eV	7.70
介电常数 (25℃)，F/m	6.987
偶极矩 (25℃，计算值)，C·m×10^{-30} (D)	5.20(1.56)
闪点，℃	
闭杯	76
开杯	75.5
燃点，℃	615
燃烧下限，% (体积)	1.3
嗅味极限值，ppm	0.5

苯胺可进行多种化学反应，主要如下。

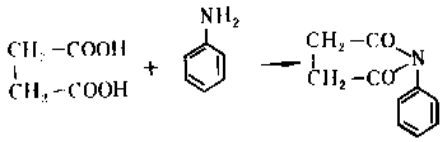
(1) 与酸反应　作为弱碱，能与强酸反应成稳定的水溶性盐，如与盐酸生成苯胺盐酸盐 ($C_6H_5NH_3^+Cl^-$)；与硫酸生成苯胺硫酸盐 ($C_6H_5NH_3^+OSO_3H^-$)。某些有机合成中，往往使用苯胺盐作为起始原料，以保护氨基。例如，将苯胺硫酸盐进行硝化后，再用氢氧化钠处理，可生成以间位为主的硝基苯胺。

(2) N-烷基化和 N-芳基化反应　苯胺与醇类作用，根据所用催化剂和醇的用量情况，可制得 N-烷基和 N, N-二烷基苯胺[8~9]。N-烷基化反应时，也可能产生苯环烷基化反应。苯胺与苯胺盐酸盐在压力下进行加热，可制得二苯胺[10]。苯胺与 1-或 2-萘酚在酸催化剂 (如对氨基苯磺酸) 中反应，生成相对应 N-苯基萘胺。

(3) C-烷基化反应　在卤化铝、卤化烷基铝或苯胺铝等催化剂存在下，苯胺和烯烃在加压下反应，可制得 C-烷基衍生物。例如以三氯化铝为催化剂，苯胺与乙烯在压力下反应，可制得 2-乙基苯胺，2，6-二乙基苯胺或二者混合物[11]。以苯胺盐酸盐等为催化剂，苯胺与丁烯、戊烯等烯烃反应，生成 N-烷基和对烷基苯胺混合物[12]。如苯胺过量，催化剂用量减少，苯环上反应居主导地位。

N-烷基苯胺可重排为 C-烷基苯胺，例如，N-乙基苯胺在催化剂存在下于 200～300℃可重排为对乙基苯胺。碳原子数高的烷基较碳原子数低的容易重排。

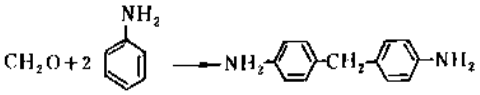
(4) 酰化反应　苯胺与某些酸、酸酐、酰氧等反应，可生成多种重要酰胺。例如苯胺与等量琥珀酸在 140～150℃反应，生成琥珀酰苯胺，产率接近理论值[13]。



苯胺和二氧化碳在高温高压下反应，可生成二苯基脲。苯胺在碳酸钠或氢氧化钠水溶液存在下，与光气反应也生成二苯基脲；在气相中和光气作用则生成苯基异氰酸酯[14]。苯胺和二硫化碳、硫在加压下反应可生成 2-巯基苯并噻唑。

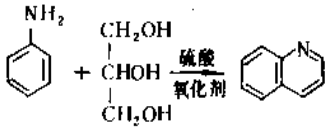
苯胺与烯烃、一氧化碳反应可合成各种 N-取代的酰基苯胺，如和乙烯反应生成 N-丙酰苯胺，和苯乙烯反应生成 3-苯基-N-丙酰苯胺。

(5) 缩合反应　苯胺与醛缩合生成席夫碱 (Schiff base) 或醛缩苯胺。苯胺与甲醛在盐酸溶液中反应生成 4,4′-二氨基二苯基甲烷 (4,4′-diaminodiphenylmethane，MDA) [33408-08-7] 是二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的重要中间体 (见有机异氰酸酯)。



苯胺和苯甲醛缩合，生成苯甲醛缩苯胺。

(6) 环化反应　苯胺可合成多种 N-杂环化合物。苯胺和呋喃在氧化铝存在下气相反应，生成 1-苯基吡咯[15]。苯胺与甘油或丙烯醛反应，生成喹啉。喹啉是抗疟药中间体。该反应属斯克洛浦 (Skraup) 合成反应，生产中应严格控制温度。



(7) 重氮化反应　苯胺和亚硝酸在 0～5℃下，极易发生重氮化反应生成苯重氮盐，此类盐广泛用于制备重要的偶氮染料。苯重氮盐和苯胺反应，生成重氮氨基苯，进一步重排，生成对氨基偶氮苯。

(8) 氧化反应　苯胺在不同条件下可氧化生成不同产物，如在室温下用空气或氧气氧化，生成偶氮苯；工业上用重铬酸盐或二氧化锰氧化，可生产对苯醌[16]；用重铬酸盐或加有铜、钒的氯酸盐氧化，生成苯胺黑[17]。

(9) 磺化反应　苯胺用硫酸或三氧化硫磺化，产物主要是 4-氨基苯磺酸，用发烟硫酸于 0～100℃磺化，生成氨基苯磺酸 3 种异构体混合物。工业上对氨基苯磺酸由苯胺硫酸盐经重排制成。

(10) 还原反应　苯胺经催化加氢，生成环己胺、二环己胺或二者混合物。例如，苯胺在钴-氧化铝存在下，于 25MPa，140℃，连续加氢，环己胺产率为 80%[18]。

(11) 卤化反应　苯胺蒸气和氯气经惰性气体稀释，

在活性炭中于400℃反应，生成邻氯苯胺。苯胺在无水有机溶剂中用氯化氢氯化，生成2,4,6-三氯苯胺[19]。

(12) 硝化反应　苯胺在浓硫酸中于－20℃用硝酸硝化，可得邻、间、对单硝基苯胺混合物。此反应在较高温度下伴有氧化反应，故工业上不采用。如果保护氨基，则硝化生成对位和邻位衍生物。与四氧化二氮反应，可得 *N*-硝基苯胺。

2. 生产方法

苯胺工业生产主要采用硝基苯还原和苯酚氨解法。世界各苯胺生产厂大都用硝基苯为原料，仅美国钢铁化学品公司 (United States Steel Chemicals) 和日本三井石油化学工业公司采用苯酚路线。氯苯氨解法制苯胺已于1966年停用。

2.1. 硝基苯铁粉还原法

硝基苯铁粉还原法制苯胺是最古老的方法，亦称 Béchamp 法。该法是将硝基苯和铁粉与氯化亚铁溶液加入带搅拌的还原锅中进行间断或连续还原，为放热反应，故物料须进行充分搅拌和冷却，使反应温度保持在100℃左右。反应后经汽提和蒸馏得粗苯胺，再精馏得成品，残留苯胺提取回收。苯胺产率一般大于98%。氧化铁泥经处理后排放，废水送污水处理厂处理。此法由于工艺落后。铁泥污染等原因，已被催化加氢法取代，但对联产氧化铁颜料仍有意义。

$$4C_6H_5NO_2+4H_2O+9Fe \xrightarrow{FeCl_2} 4C_6H_5NH_2+3Fe_3O_4$$

副产物氧化铁粉经过滤、洗涤、干燥，可制成氧化铁颜料。生产过程中通过添加不同助剂，控制还原温度、物料配比及加料顺序，可制得红、黄、棕、黑等各色颜料[20,21]。氧化铁也可作为磁性材料的原料。

联邦德国拜耳 (Bayer) 公司和美国莫贝化学公司 (Mobay Chemical Co.) 仍保留部分铁粉法生产苯胺，联产氧化铁颜料。

2.2. 硝基苯气相催化加氢法

1871年，Saytzeff 使气相硝基苯通过铂黑进行氢化制得苯胺。此后，Senderens 等人获得气相催化加氢制苯胺的专利，至今此法已发展成为苯胺生产的基本方法[22]。

有关硝基苯催化加氢制苯胺的机理及动力学研究工作报道可见参考文献 [23, 24]。

硝基苯气相催化还原为放热反应：

$$C_6H_5NO_2+3H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2+2H_2O \qquad \Delta H=544kJ\ (130kcal)$$

工业生产中采用固定床或流化床加氢反应器。所用催化剂有铜系、镍系及贵金属钯等。催化剂载体有硅胶、沸石、活性氧化铝及硅藻土等。铜催化剂具有较高的活性和选择性；镍催化剂往往制成复合催化剂，以保持镍的高活性，同时避免苯环加氢。

2.2.1. 固定床法

气相固定床加氢制苯胺，最初由美国联合化学公司 (Allied Chemical Corporation) 于1954年用硫化镍催化剂实现工业生产，以后各生产公司相继开发新催化剂并不断改进工艺：如日本住友化学工业公司固定床采用铜铬催化剂；瑞士朗莎公司 (Lonza Ltd) 开发的朗莎工艺，是以铜/沸石为催化剂，反应温度150～300℃，压力200～1500kPa，硝基苯与氢的摩尔比为1∶2.5至1∶6，硝基苯经雾化与循环氢进入固定床床层，反应热由循环氢吸收，苯胺经精馏提纯。整个装置采用碳钢。美国第一密西西比工业公司 (First Mississippi Corp.) 采用该工艺建成年产113kt苯胺装置，每吨苯胺耗用硝基苯1.35t，氢气0.07t，产出蒸汽0.10t。朗莎工艺流程如图1所示[25]。

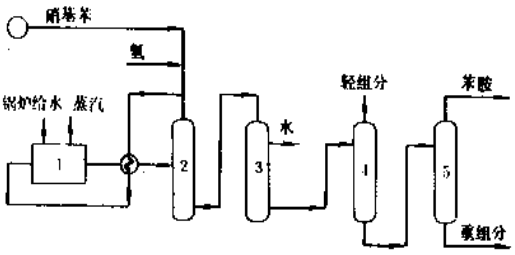


图1　朗莎公司硝基苯固定床加氢工艺示意流程
1—反应器；2—冷凝器；3—分层塔；
4—脱轻组分塔；5—苯胺精制塔

生产中当固定床床层阻力增大时，可移出部分催化剂以减少阻力[26]。

2.2.2. 流化床法

流化床加氢工艺可避免固定床的局部过热及更换催化剂所引起的频繁停车，能保持长周期连续运转。最先采用流化床加氢制苯胺的是美国氰胺公司 (American Cyanamid Corp.)，其流程如图2所示。

硝基苯蒸气与氢气混合，由流化床底部经分布板进入催化剂床层，床层为铜/硅胶催化剂，粒径20～150μm，硝基苯与氢气的摩尔比为1∶4～1∶9，产物经冷凝分层，粗苯胺经脱除重组分后，入成品塔精制得成品。氢气循环利用。催化剂由于表面积炭活性逐渐下降，需经空气再生连续使用。水相经回收苯胺后排放，或重复利用。

为避免催化剂中毒，硝基苯中硝基噻吩含量一般控制在10ppm以下。

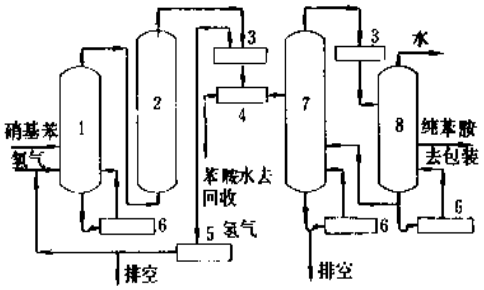


图2 美国氯氨公司流化床加氢工艺流程示意
1—硝基苯汽化器；2—流化床反应器；3—冷凝器；4—分离器；5—压缩机；6—再沸器；7—粗苯胺塔；8—成品塔

BASF流化床技术采用硝基苯、氢气混合喷雾进料，喷嘴位于流化床床层不同高度。加氢于250～300℃，400～1000kPa下进行。所用铜/硅胶催化剂用铬、锌等改性。苯胺产率大于99%，反应热用于发生蒸汽[27]。

中国的流化床内部构件及气固相分离结构，有其独自特点，转化率和选择性均大于99.6%[28]。

此外，西班牙的流化床和固定床结合的双床流程[29]，捷克斯洛伐克提出的等温反应器和绝热反应器工艺[30,31]，均有延长催化剂使用寿命，提高生产能力等特点。

80年代初期对苯胺质量要求逐渐提高，特别是苯胺长期贮存时的产品变色问题引起了广泛的注意。为防止苯胺变色，可加入各种稳定剂[32,33]，或在苯胺精馏时加碱处理[34]。

2.3. 硝基苯液相催化加氢法

某些硝基苯液相加氢工业生产装置通常采用高活性悬浮催化剂。液相加氢反应器的生产能力，往往大于同体积气相加氢反应器。液相加氢于80～250℃下加压进行，硝基苯单程转化率通常为98～99%，苯胺用减压精馏进行精制。

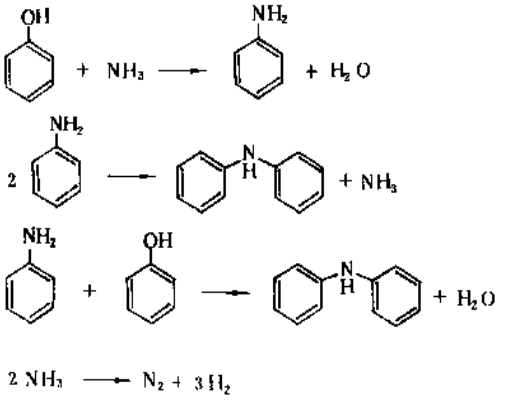
ICI于60年代开发了液相连续催化加氢工艺。以苯胺为溶剂，加氢温度接近溶剂沸点，压力<100kPa，反应热部分或全部由产物蒸发所吸收，大量苯胺回流入反应器以保持操作条件的稳定。可采用镍/硅藻土催化剂。杜邦公司所用的贵金属催化剂活性高，寿命长，不会导致苯环上加氢。

液相加氢制芳胺反应器有多种类型[35]。对液相加氢动力学模型进行了深入研究[36]。

2.4. 苯酚氨解法

1962年美国Halcon国际公司开发成功苯酚氨解制苯胺的工业生产方法，该法对于避免硝基苯法对环境的污染，特别是对拥有大规模苯酚生产的公司，具有现实意义。日本三井石油化学公司于1970年，美国钢铁化学品公司于1982年先后建成万吨级规模的生产装置[37]。Halcon法以气相法由苯酚制苯胺。液相氨解法正在研究中[38]。

苯酚和氨在固体酸催化剂存在下，按下式进行反应[39,40]：



苯酚和氨的反应是可逆反应，放热量为10kJ/mol (2.4kcal/mol)，活化能约为117kJ/mol (28kcal/mol)。式(2)、(3)和(4)为生成二苯胺和氨分解的副反应，式(2)、(3)是吸热可逆反应。过量氨可以抑制副反应而提高苯酚的转化率及对苯胺的选择性。开发过程中因保证了苯酚的高转化率从而解决了苯酚-苯胺共沸混合物难以分离的问题。由于反应温度低，物料停留时间短，使氨分解减少到最低限度。生成的二苯胺约占1～2%（按苯胺计）。工艺流程如图3所示。

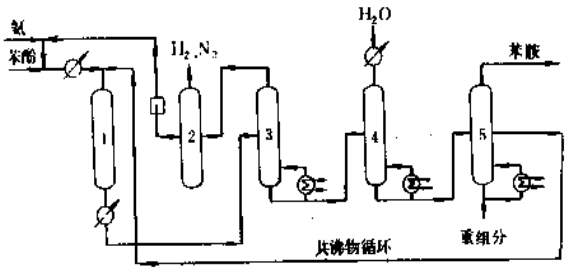


图3 Halcon法苯胺生产工艺示意流程
1—管式反应器；2—分离器；3—氨回收塔；4—干燥塔；5—精馏塔

苯酚与过量氨经混合、预热，进入装有催化剂的固定床列管式绝热反应器。反应在400～480℃、0.98～3.43MPa (10～35kgf/cm²)下进行，苯酚与氨的摩尔比为1∶20，苯胺收率为90～95%（以苯酚计）。副产物有二苯胺、咔唑等。反应产物经冷凝后进行汽液分离，溶于其中的氨经减压回收循环利用，氮气、氢气排空。液相产物经干燥塔脱水后，入精馏塔采出成品苯胺，塔釜排出的二苯胺等重组分，经进一步精制可以利用。少量未反应苯酚以苯酚-苯胺共沸物形式返回反应工序。微量水和轻组分由系统排出。

该流程稍加改动即可用于由邻甲酚制邻甲苯胺。

Halcon公司开发的催化剂为路易斯（Lewis）酸型催化剂。苯酚氨解时，生成的水使催化剂的积炭分解成二氧化碳，催化剂不需单独再生。

每100kg苯酚生产97.5kg苯胺，0.9kg粗二苯胺。生产中排放的氨可制成氨水，废渣、废液焚烧处理，废水送污水厂集中处理。

近年专利[41]报道，苯酚法制苯胺与二苯胺的比例可以任意调节。

此外，美国杜邦公司[42~44]用含有稀土金属氧化物的$Ni/NiO/ZrO_2$催化剂将苯直接氨化制苯胺；硝基苯还原制苯胺与乙苯脱氢制苯乙烯联合生产综合利用热能[45,46]；用一氧化碳和水代替氢还原硝基苯[47]等方法均在开发中，尚未工业化生产。

3. 产品规格和分析方法

各国苯胺产品规格不尽相同，表2列出了美国、日本和中国国家标准的主要项目。

表2　苯胺的产品规格

项　目	指　标		
	JIS K4109-1984	ASTM D3264-86	GB 2961—82（一级品）[48]
外观	微黄色液体	无色至淡黄色液体，暴露在空气中颜色变深	浅黄色油状液体
相对密度d_4^{15}	1.021～1.026	1.020～1.024	
水分，%	＜0.1	＜0.05	≤0.30
低沸点物，%	＜0.2		
高沸点物，%	＜0.1		
色度，APHA		≤100	
纯度（以干品计），%			≥99.50
95%馏程		不超过1℃（包括184.2℃，不高于184.7℃）	
硝基苯，%	＜0.0030	＜0.0002	≤0.02

苯胺含量用化学法（重氮化反应）或带氢火焰离子检测器的气相色谱仪测定。选用适宜固定液，可检出环己胺、环己醇等微量杂质。硝基苯含量用极谱法测定，水分含量用气相色谱仪测定。详见参考文献[48]或ASTM D3264-86。

用于工作环境监测的仪器有气相色谱仪、红外光谱仪及质谱仪等，也可用基于重氮化反应原理特制的专用试纸通过显色进行监测。

4. 毒性与贮运

苯胺剧毒。它容易从皮肤侵入人体，吞服或吸入大量苯胺蒸气，可使人致死。

苯胺轻度中毒时，口唇、指甲等部位发紫；中度中毒引起头痛、眩晕、尿频等症状；严重中毒时，血液中血红蛋白转化成高铁血红朊，氧不能释放到机体组织中，当血液中高铁血红朊超过一定限度，人会由于缺氧而致死。

美国环境保护局（EPA）将苯胺及其生产中的废渣、废液、废水列为有毒物。该局建议环境水域中苯胺极限值为262mg/L，美国劳工部职业安全卫生管理局（OSHA）规定，8小时一班工作区内，空气中苯胺允许浓度（PEL）平均为5ppm（19mg/m³）。美国政府工业卫生学者会议（ACGIH）提出的皮肤可能吸收的阈限值（TLV）为2ppm（8mg/m³）。苯胺已列入怀疑致癌物清单。世界卫生组织（WHO）1982年报告指出，早期苯胺行业工人中发现的较高膀胱癌发病率，可能不是苯胺而是多种化学品引起的。化学工业毒性研究所（CIIT）等单位试验表明，导致脾肿瘤的苯胺盐酸盐高剂量为100～300mg/(kg·d)，不长肿瘤的剂量为10～30mg/(kg·d)，此剂量相当于人体8小时吸入苯胺蒸气17～50ppm。

根据资料，习惯上8至12小时内工作区的苯胺允许极限定为2ppm。工作区应通风良好。工人工作时应着防渗工作服，佩戴手套、眼镜、面罩等护具。遇有中毒，及时治疗或脱离接触，症状即可消失。加强劳动保护，避免接触，即可保证安全生产。

苯胺用铁桶（或槽车）包装贮运。苯胺对铜、黄铜及其它铜合金有腐蚀性。对颜色有要求时可用不锈钢容器包装。包装容器应有“有毒危险品”标记。苯胺按危险品贮运，贮运时应防潮和阳光照射并远离火源，切勿与皮肤接触和吸入体内。苯胺取样及有关处理操作参见ASTMD3436-75。

5. 经济概况

1987年美国、西欧和日本的生产能力为1126kt，生产量为1003kt[49]，中国1987年的生产量为28.2kt[50]。有关各国苯胺生产能力见表3～4。世界苯胺主要生产厂家见表5。

表3　美国、西欧和日本1987年苯胺的生产概况

（估计值）[49]，kt

	美国	西欧	日本	共计
生产能力	503①	500	123	1126
生产量	419	460	124	1003
进口	—	45	7	52
出口	20	5	10	35
消费	398	500	121	1019

①1988年年中估计值。

表4 部分国家和地区的苯胺生产能力①[51]，kt

国家或地区	生产能力	国家或地区	生产能力
墨西哥	2	埃 及	1
美 国	503	南 非	4
巴 西	12	保加利亚	10
比利时	112	捷克斯洛伐克	100
联邦德国	200	民主德国	50
葡萄牙	35	匈牙利	40
瑞 士	3	罗马尼亚	25
英 国	150	苏 联	134
印 度	18	中 国	10
日 本	123	合 计	1540

①1988年1月的估计数字。

表5 世界苯胺主要生产厂家

公司名称	生产厂所在国	生产方法	1988年生产能力，kt [51a,51b]
Bayer	比利时，联邦德国		250①
ICI	英 国	硝基苯加氢还原法	188①
Du Pont	美 国	硝基苯加氢还原法	118
Rubicon Chemicals	美 国	硝基苯加氢还原法	163
United States Steel Chemicals	美 国	苯酚氨解法	91
Mobay Chemical-Corp.	美 国	硝基苯铁粉还原法	18
BASF	比利时，联邦德国	硝基苯加氢还原法	52①
First Mississippi Corp.	美 国	硝基苯加氢还原法	113

①有标注的见[51a]系1983年能力，其它见[51b]。

硝基苯法和苯酚法制苯胺的技术经济比较，见参考文献[1, 52]。

6. 用 途

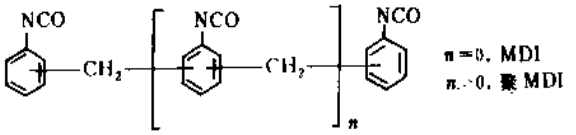
苯胺作为基本有机化工原料，可制成300多种化工产品和中间体。苯胺早期主要用于合成染料，20世纪40年代以后主要用于制造橡胶助剂，70年代以来，逐渐转向合成异氰酸酯，成为影响苯胺产量的重要因素[53]。美国苯胺消费结构见表6。

表6 美国苯胺消费结构[54]，%

用 途	1950	1961	1971	1982
异氰酸酯			20	55
橡胶助剂	70	66	55	20
染料及中间体	19	16	10	9
对苯二酚	11	6	15	3
医药		6		3
农用化学品及其它		6		10

6.1. 异氰酸酯

苯胺和甲醛在盐酸溶液中反应，生成4,4'-二氨基二苯基甲烷（MDA）及其多聚物，经与光气反应（以氯苯为溶剂）生成二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）及其多聚物。



此类异氰酸酯主要用于制人造革，聚氨酯软质泡沫和硬质泡沫聚氨酯塑料，其主要使用领域是家具工业、汽车制造、建筑业以及冰箱等工业绝缘材料。80年代以来苯胺产量半数以上用于生产MDI，美国1983年MDI年生产能力已达263kt（见有机异氰酸酯）。

6.2. 橡胶助剂

苯胺用于生产各种橡胶助剂（抗氧剂、抗臭氧剂、硫化剂、促进剂、稳定剂及活性剂），如噻唑、二苯基硫脲及苯胺与醛的缩合物等。

6.3. 染料及医药

CI列有700余种苯胺系染料。近年由于合成纤维迅速发展，苯胺染料品种和数量均已减少。在医药工业中用于制造磺胺类药物、止痛退热剂等。

6.4. 农药及其它

苯胺衍生物可用于生产除草剂、杀虫剂、动物驱避剂、落叶剂等，其*N*-烷基衍生物可作加铅汽油防爆剂。苯胺盐可作发动机燃料添加剂，用来防止气化器结冰及防锈。在精细化工中苯胺及其衍生物有着广泛的应用。

7. 衍 生 物

苯胺衍生物的性质见表7。

7.1. *C*-烷基苯胺

(1) 邻甲苯胺 是合成染料、农药及橡胶助剂等的重要中间体，以邻硝基甲苯经铁粉或催化加氢还原制成。中国开发了邻硝基甲苯气相催化加氢工艺，以铜/硅胶为催化剂[55]，采用流化床加氢反应器[56]。

(2) 间甲苯胺 是重要的有机中间体[57]，由间硝基甲苯经铁粉还原制造，或用催化剂以肼还原[58]，亦可由对甲苯胺经分子筛异构化制得，收率可达50.4%[59]。

(3) 对甲苯胺 是有机合成及染料、颜料的重要中间体[60]，以对硝基甲苯加氢还原，用Pd/C为催化剂，于100～105℃，483kPa下在高压釜中反应4h，产率达97.7%[61]，也可将对硝基甲苯溶于甲醇等溶剂，以Ni或Pd为催化剂，连续液相加氢还原[62,63]。

(4) 二甲苯胺 有6种异构体，见表7。其制法是

表7　苯胺衍生物的性质

名　称	分子式	CAS登录号	分子量	外　观	沸点 ℃	凝固点 ℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
苯胺盐								
苯胺盐酸盐	$C_6H_5NH_2HCl$	[142-04-01]	129.60		245	198	1.2215(4℃)	
苯胺硫酸盐	$(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$	[542-16-5]	284.34			分解	1.377(4℃)	
氯化苯胺								
邻氯苯胺	$ClC_6H_4NH_2$	[95-51-2]	127.58	无色至浅黄液体	209	−14	1.2125	1.5881
间氯苯胺	$ClC_6H_4NH_2$	[108-42-9]	127.58	无色至浅黄液体	230	−10	1.2161	1.5941
对氯苯胺	$ClC_6H_4NH_2$	[106-47-8]	127.58	白色至浅琥珀色结晶	232	72.5	1.429(19℃)	1.5546(87℃)
2,3-二氯苯胺	$Cl_2C_6H_3NH_2$	[608-27-5]	162.02		252	24	1.383(25℃)	
2,4-二氯苯胺	$Cl_2C_6H_3NH_2$	[554-00-7]	162.02		245	63	1.567(20℃)	
2,5-二氯苯胺	$Cl_2C_6H_3NH_2$	[95-82-9]	162.02	针状结晶	251	50		
2,6-二氯苯胺	$Cl_2C_6H_3NH_2$	[608-31-1]	162.02	针状结晶		39		
3,4-二氯苯胺	$Cl_2C_6H_3NH_2$	[95-76-1]	162.02	白色结晶	272	72	1.33(80℃)	
3,5-二氯苯胺	$Cl_2C_6H_3NH_2$	[626-43-7]	162.02	结晶固体	260	51		
2,4,5-三氯苯胺	$Cl_3C_6H_2NH_2$	[636-30-6]	196.46	无色至浅黄色针状结晶	270	97		
烷基苯胺								
邻甲苯胺	$H_3CC_6H_4NH_2$	[95-53-4]	107.17	浅黄色液体	200	−16.4	0.9994	1.5725
间甲苯胺	$H_3CC_6H_4NH_2$	[108-44-1]	107.17	无色液体	203	−30	0.9889	1.5681(22℃)
对甲苯胺	$H_3CC_6H_4NH_2$	[106-49-0]	107.17	白色结晶	200.6	44.45	0.9619	1.5636
2,3-二甲基苯胺	$(H_3C)_2C_6H_3NH_2$	[87-59-2]	121.20	液体	221～222	<−15	0.9931	1.5684
2,4-二甲基苯胺	$(H_3C)_2C_6H_3NH_2$	[95-68-1]	121.20	油状液体	215	−14	0.9723	1.5569
2,5-二甲基苯胺	$(H_3C)_2C_6H_3NH_2$	[95-78-3]	121.20	油状液体	214	16	0.9790(21℃)	1.5593
2,6-二甲基苯胺	$(H_3C)_2C_6H_3NH_2$	[87-62-7]	121.20	无色或浅红透明液体	216	11	0.9842	1.5610
3,4-二甲基苯胺	$(H_3C)_2C_6H_3NH_2$	[95-64-7]	121.20	结晶固体	226	51	1.076(18℃)	
3,5-二甲基苯胺	$(H_3C)_2C_6H_3NH_2$	[108-69-0]	121.20	油状液体	220～221	9.8	0.9706	1.5581
烷氧基苯胺								
邻氨基苯甲醚	$H_3COC_6H_4NH_2$	[90-04-0]	123.17	浅黄色液体	225	6.2	1.0923	1.5793
间氨基苯甲醚	$H_3COC_6H_4NH_2$	[536-90-3]	123.17		251	<−12	1.096	1.5794
对氨基苯甲醚	$H_3COC_6H_4NH_2$	[104-94-9]	123.17	白色固体	243	57.2	1.0605	1.5559
邻氨基苯乙醚	$H_5C_2OC_6H_4NH_2$	[94-70-2]	137.20	油状液体	232	<−2.1		1.5560
对氨基苯乙醚	$H_5C_2OC_6H_4NH_2$	[156-43-4]	137.20	油状液体	254	2～3	1.0652	1.5528
对甲酚定	$H_3CO(CH_3)-C_6H_3NH_2$	[120-71-8]	137.20		235	52		
N-烷基,*N*-芳基苯胺								
N-甲基苯胺	$C_6H_5NHCH_3$	[100-61-8]	107.17	浅黄色液体	196	−57	0.9891	1.5684
N,*N*-二甲基苯胺	$C_6H_5N(CH_3)_2$	[121-69-7]	121.20	浅黄色至棕色油状液体	194	2	0.9557	1.5582
N-乙基苯胺	$C_6H_5NHC_2H_5$	[103-69-5]	121.20	无色液体	205	−63.5	0.9625	1.5559
N,*N*-二乙基苯胺	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	[91-66-7]	149.26	浅黄色至棕色油状液体	216	−38.8	0.9351	1.5409
N-丁基苯胺[87]	$C_6H_5NH(CH_2)_3CH_3$	[1126-78-9]	149.27	浅黄色油状液体	242		0.932	1.5344
N-乙基-*N*-苄基苯胺	$C_6H_5N(C_2H_5)-CH_2C_6H_5$	[92-59-1]	211.20	浅黄色油状液体	314		1.034	
N,*N*-二苯胺	$C_6H_5NHC_6H_5$	[122-39-4]	169.24		302	54～55	1.159	
N-酰基苯胺								
N-甲酰苯胺	C_6H_5NHCOH	[103-70-8]	121.15	白色结晶	271	50	1.1437	
乙酰苯胺	$C_6H_5NHCOCH_3$	[103-84-4]	135.18	无色结晶或白色粉末	304	114	1.219	
乙酰基乙酰苯胺	$C_6H_5NHCOCH_2COCH_3$	[102-01-2]	177.22	白色结晶		86		

续表

名 称	分子式	CAS登录号	分子量	外 观	沸点 ℃	凝固点 ℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
硝基苯胺								
邻硝基苯胺	$O_2NC_6H_4NH_2$	[88-74-4]	138.14	橙黄色结晶	284	71～72	1.442	
间硝基苯胺	$O_2NC_6H_4NH_2$	[99-09-2]	138.14	黄色结晶	306	114		
对硝基苯胺	$O_2NC_6H_4NH_2$	[100-01-6]	138.14	黄色结晶	332	148.149	1.424	
2,4-二硝基苯胺	$(O_2N)_2C_6H_3NH_2$	[97-02-9]	183.14	黄色结晶		187～188	1.615	
2,4,6-三硝基苯胺	$(O_2N)_3C_6H_2NH_2$	[489-98-5]	228.12	黄色固体		192～195	1.762	
氨基苯磺酸								
邻氨基苯磺酸	$H_2NC_6H_4SO_3H$	[88-21-1]	173.9		>320			
间氨基苯磺酸	$H_2NC_6H_4SO_3H$	[121-47-1]	173.9		分解			
对氨基苯磺酸	$H_2NC_6H_4SO_3H$	[121-57-3]	173.9		288		1.485	

将工业二甲苯硝化，还原，从所得异构体混合物中先分出2,4-二甲基苯胺(以醋酸盐形式)；再往混合物中加入盐酸，使2,5-二甲基苯胺沉淀，剩余液体再浓缩、加热，使2,6-二甲基苯胺盐酸盐升华。再往余下物中加碱，形成甲酰衍生物，其中2,3-二甲基苯胺沉淀，甲酰衍生物易水解成游离碱。

(5) 2-乙基苯胺[103-69-3] 苯胺在苯酚铝等催化剂存在下用乙烯烷基化，制得2-乙基苯胺，2,6-二乙基苯胺或二者混合物。该品用于合成农药及染料。

(6) 2,6-二乙基苯胺[579-66-8] 苯胺在卤化铝、卤化烷基铝或苯胺铝等催化剂存在下，于300～330℃，4～7MPa下用乙烯烷基化，生成2,6-二乙基苯胺。该品主要用于生产除草剂甲草胺、丁草胺以及染料、医药等[64,65]。

(7) 2-甲基-6-乙基苯胺[24549-06-2] 在邻甲苯胺铝等催化剂存在下，邻甲苯胺以乙烯烷基化制得本品，主要用作除草剂中间体[66]。

(8) 2,6-二异丙基苯胺 苯胺与丙烯在分子筛等催化剂存在下烷基化而得[67]。

7.2. C-烷氧基苯胺

(1) 邻氨基苯甲醚 以邻硝基氯苯为原料，用甲醇和氢氧化钠甲氧基化反应[68]，生成邻硝基苯甲醚，再用硫化钠还原或用Pt/C催化剂加氢还原[69]，也可将邻硝基苯酚甲基化制取邻硝基苯甲醚，再还原制得。该品主要用于合成香兰素、愈创木酚以及偶氮染料、冰染染料等。

(2) 对氨基苯甲醚 甲醇、氢氧化钠与对硝基氯苯进行甲氧基化反应，生成对硝基苯甲醚，用硫化钠或催化加氢还原，得到对氨基苯甲醚。正在开发的一步法，是以硝基苯为原料，在脂肪醇(甲醇)硫酸介质中，以PtO_2或Pd/C为催化剂，于0.6～1.5MPa (6～15atm)，75～125℃进行催化加氢制得对氨基苯甲醚[70～72]。该品主要用于制造染料和颜料。

(3) 邻氨基苯乙醚 以邻硝基氯苯为原料，用乙醇和氢氧化钠进行乙氧基化，生成邻硝基苯乙醚，经还原、精制得精品。该品主要用于制偶氮偶合组分14 (CI 37558)。

(4) 对氨基苯乙醚 以对硝基氯苯为原料，与乙醇和氢氧化钠作用，得到对硝基苯乙醚，再在甲醇中用雷尼镍催化剂加氢还原制得成品[73]。硝基苯在乙醇硫酸介质中催化加氢，中间产物经重排，可直接制得对氨基苯乙醚[74]。该品主要用于生产染料和医药，如非那西汀、非诺可等。

7.3. 硝基苯胺

(1) 邻硝基苯胺 邻硝基氯苯和氨水在高压釜中于高温下加入季铵盐(Et_4NCl)作为相转移催化剂进行氨解[75]而得。该品主要用作染料、颜料中间体，也可用于制取邻苯二胺及紫外吸收剂等。

(2) 间硝基苯胺 将间二硝基苯用硫化碱进行部分还原而成[76～77]。该品主要用作染料、颜料中间体。

(3) 对硝基苯胺 将对硝基氯苯与氨水(按1∶15摩尔比)在高压釜中进行氨解而成[78]。生产时应注意及时排除反应热，避免因温度急剧上升而爆炸[79]。另一制法是将*N*-乙酰苯胺用混酸硝化，再将所得对硝基*N*-乙酰苯胺加热水解而得[80]。该品主要用作染料中间体、生产毛发染料及医药镇静剂等，也用于深加工制对苯二胺。

(4) 2,4-二硝基苯胺 将熔融的2,4-二硝基氯苯通入氨水进行氨解即可制得[81]。该品主要用于生产偶氮颜

料和偶氮染料中间体6-氯-2,4-二硝基苯胺。

(5) 2,4,6-三硝基苯胺（苦酰胺）　由2,4,6-三硝基氯苯氨解制取，或由1,3,5-三硝基苯用肼还原。该品用于炸药及引爆剂。

7.4. 氯代苯胺

(1) 邻氯苯胺　邻硝基氯苯在Pt、Pd、Rh、Ir/C等催化剂存在下，经H_3PO_4处理进行催化液相加氢，得邻氯苯胺，选择性99%[82]。某些磷（膦）化合物对卤代硝基芳烃催化加氢时的脱氯有抑制作用[83]，该品为染料、颜料、农药及橡胶助剂中间体。

(2) 间氯苯胺　由间氯硝基苯以贵金属催化剂进行液相加氢制成，产率约98%。间氯苯胺是合成染料、医药及农药的中间体[84]。

(3) 对氯苯胺　将对硝基氯苯在醇或水中用Pd/C[85]或雷尼镍作催化剂液相加氢而成。产品主要用作染料、颜料及医药、农药中间体。

(4) 2,5-二氯苯胺　将2,5-二氯硝基苯熔融，加Pt/C催化剂，同时加噻吩（防脱氯剂）进行催化加氢即可。产率95.6%[86]。该品用作染料、颜料中间体。

(5) 2,6-二氯苯胺　将对氨基苯磺酰胺和过氧化氢及盐酸作用先制得3,5-二氯对氨基苯磺酰胺，再用70%硫酸在140～160℃进行脱硫酰基处理制得[87]。该品为医药中间体。

(6) 3,4-二氯苯胺　将3,4-二氯硝基苯在Pd/C催化剂存在下进行常压液相催化加氢，反应器年生产能力可达800～1000t/m³。产率可达98.5～99.3%[89]，也可选用雷尼镍催化剂并加入防脱氯剂进行加氢[88]。产品用于生产农药敌稗、敌草隆等，也可用作医药及染料中间体。

(7) 3,5-二氯苯胺　将3,5-二氯硝基苯置于甲苯和水中，以雷尼镍进行催化加氢，同时加入邻硝基苯胺等防脱氯剂，成品3,5-二氯苯胺产率达99.2%[90]，产品用作农药中间体。

(8) 2,4,5-三氯苯胺　将1,2,4-三氯苯硝化，得2,4,5-三氯硝基苯，经还原得2,4,5-三氯苯胺[91]。该品可作为有机合成原料及染料中间体。

(9) 2,4,6-三氯苯胺 [634-93-5]　将苯胺、三氯甲烷及浓硫酸在混合搅拌下进行回流，于20～80℃通入氯气，得2,4,6-三氯苯胺[92]，产品用作有机合成及染料中间体。

7.5. *N*-烷基和*N*-芳基苯胺

(1) *N*-甲基苯胺　由苯胺和甲醇在硫酸存在下加压反应而成。同时生成*N*,*N*-二甲基苯胺。二者用普通方法难以分离，需将产物与对甲苯磺酰氯、氯磺酸或邻苯二甲酸酐等反应后再进行分离。另一制法是由苯胺-甲醛缩合物间接制得。产品用作有机合成中间体。

(2) *N*,*N*-二甲基苯胺　由苯胺和过量甲醇在硫酸（催化剂）中加压反应而成。近年印度开发了低压气相新工艺，已建成千吨级工业装置[93]。该品为染料、医药及香兰素中间体，用作溶剂，烷基化剂及聚合催化剂等。

(3) *N*-乙基苯胺　由苯胺盐酸盐和乙醇在加压下反应制成[94]。产品为染料中间体，也可制炸药稳定剂。

(4) *N*,*N*-二乙基苯胺　苯胺盐酸盐与过量乙醇在加压下反应制得。也可用氯乙烷与液碱在高压釜中烷基化制成[95]。在催化剂存在下用乙醇将苯胺*N*-烷基化，产率达98%以上[96]。该品主要用于有机合成及染料中间体。

(5) *N*-乙基-*N*-苯基苄胺（*N*-乙基-*N*-苄基苯胺）　由*N*-乙基苯胺与苄基氯在液碱中反应制得。产品主要用于制三苯基甲烷染料。

(6) *N*-丁基苯胺　苯胺与正丁醇在三氯化磷存在下，于100MPa，280℃下反应，产率达65%。如采用钴、镍等氧化物（以氧化铝为载体）为催化剂，于200℃/20MPa下反应，产率在97.5%以上[97]。该品用于制造染料及农药。

7.6. *N*-酰基苯胺

(1) *N*-甲酰苯胺　苯胺与浓甲酸在回流下反应而成。产品用于制造局部麻醉剂、止痛剂及解热剂等。

(2) 乙酰苯胺（退热冰）　苯胺和醋酐或冰醋酸反应可生产乙酰苯胺。该品为医药及偶氮染料中间体，亦可用作过氧化氢稳定剂。

(3) 乙酰基乙酰苯胺　由苯胺与双乙烯酮反应制成[98]。此法与乙酰乙酸乙酯酰化法相比，具有工艺简单、产率高等优点。该品用于制造染料中间体如吡唑啉酮等，以及联苯胺黄等颜料。

参考文献

[1] 化学工业部科学技术情报研究所编，《化工产品技术经济手册（染料、有机颜料及硝基苯、苯胺）》，94～117页，北京，1983年。

[2] 化学工业部供应销售局编，《全国化工企业名录》，1085页，北京，1985年。

[3] Groggins, P. H., "Unit Process in Organic Synthesis", 5th ed., p. 851, McGraw-Hill Co., Inc., New York, 1958.

[4] US 3649693 (1972), Napolitano, J. P., (Ethyl Corp.).

[5] US 3914311 (1975), Coulson, D. R., (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[6] US 2580284 (1951), Deahl, T. J., Stross, F. H and Taylor, M. D. (Shell Development Co.).

[7] US 2991311 (1961), Thoma, M. (Biller, Michaelis and Co.).

[8] Bhattacharyya, A. K. and Nandi, D. K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **14** (3), 162 (1975).

[9] Hill, A. G. and Hill, A. J., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1579 (1951).

[10] US 3118944 (1964), Addis, G. I. (American Cyanimid (Co.).
[11] Ecke, G. G., Napolitano, J. P. and Kolka, A. J., *J. Org. Chem.* **21**, 711 (1956).
[12] Hickinbottom, W. J., *J. Chem. Soc.*, 2646 (1932); 319 (1934); 1279 (1935).
[13] Menschukin, N., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **162**, 165 (1872).
[14] US 2480089 (1949), Slocombe, R. J., Hardy, E. E. and Saunders, J. H. (Monsanto Chemical Co.).
[15] Юрьев, Ю. Р., Коробицина, И. К. и Куцнецова, Х. И., Журнал общей химии, **20**, 1493 (1950).
[16] US 2343768 (1944), Gibbs, C. F. (B. F. Goodrich Co.).
[17] Venkataraman, K., "Chemistry of Synthetic Dyes" Vol. I, p. 777, Academic Press, New York, 1952.
[18] GB 630859 (1949), Brenner, J. G. M. and Starkey, F. (Imperial Chemical Industries Ltd.).
[19] US 2675409 (1954), Orloff, H. D. and Napolitano, J. F. (Ethyl. Corp.).
[20] JP 78 65833 (1978); *CA*, **89**, 148250.
[21] GB 2023559 (1980); *CA*, **92**, 165366.
[22] P. H. 格罗金斯主编,《化工有机合成单元过程》50～67页，北京，燃料化学工业出版社。
[23] Петров Л. А. и другие, Кинетика и катализ, **26** (4), 897～901 (1985).
[24] 堤繁·寺田博次，工業化学雑誌，**54**，527 (1951).
[25] *Hydrocarbon Processing*, **58** (11), 136 (1979).
[26] CS 211923 (1982)。*CA*, **98**, 109789.
[27] DE-OS 1114820 (1962); US 3136818 (1964); *CA*, **56**, 5885.
[28] 李汉雄等，化学工程，(6)，pp. 83～88，(1983).
[29] ES 375629 (1972); *CA*, **78**, 29411.
[30] CS 193908 (1982); *CA*, **98**, 217442.
[31] CS 180353 (1979); *CA*, **93**, 7818.
[32] JP-Kokai 8442346 (1984); *CA*, **101**, 130374.
[33] SU 729121 (1980); *CA*, **93**, 149964.
[34] JP-Kokai 7435341 (1974); *CA*, **81**, 120182.
[35] 俞飞白，辽宁化工，(4) 1～10页，(1981)。
[36] Turek, Fritz, et al., *Chem. Eng. Process*, **20** (4), 213～19 (1986); *CA*, **106**, 4392.
[37] Mckechnie, I. et al., *Chemical Engineering*, **87** (26), 26～27 (1980).
[38] 浜田秀昭等，日本化学会誌，**100** (4)，613～617 (1980).
[39] 山崎敏道，日化協月報，**31** (8) 11～15 (1978).
[40] *Hydrocarbon Processing*, **60** (11), 135 (1981); **55** (11), 149 (1976).
[41] US 4404399 (1983); *CA*, **98**, 175365.
[42] DE-OS 2460233 (1975); *CA* **83**, 178538.
[43] US 4031106 (1977); *CA*, **87**, 134468.
[44] 触媒 **21** (3), 196 (1979).
[45] Козлов, Н. С. и. др., Изв. акд. наук. СССР, Серия химическая, (4), 773～778 (1986); *CA*, **106**, 155954.
[46] Козлов, Н. С и. др., "Int. Congr. Catal. Proc. 8th 1984", 1985; *CA*, **106**, 155958.
[47] Cann, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (12), 3969～3971 (1978). *CA*, **89**, 42614.
[48] 中国标准出版社编辑部编，《中国国家标准汇编》，22，311～315页，中国标准出版社出版，北京，1987年。
[49] "Chemical Economics Handbook", 6145030C.
[50] 化学工业部科学技术情报研究所编，《世界化学工业年鉴》，586页，北京，1989年。
[51] 同 [49], 6145030G.
[51a] "Ullmann" 5th ed., Vol. A2, p. 311, 1985.
[51b] 同 [49] 6145030I.
[52] Lawrence, F. R. and Marshall, W. J., "Aniline" in "Ullmann" 5th ed. vol A2., p. 311, 1985; 同 [49], 6145030G.
[53] Chem. Mark. Rep. 5 (June 27, 1988).
[54] 国外化工 (12), 1～13 (1982)。
[55] 田业华，化学世界，**24** (10)，290～292 (1983)。
[56] 胡美康，化学世界，**25** (10)，378～380 (1984)。
[57] CS 215470 (1975); *CA*, **104**, 88249.
[58] EP 92103 (1983); *CA*, **100**, 6057.
[59] Ayyangar, N. R, *Colorage*, **31** (18), 15～24 (1984).
[60] Lin, C. T. and Young, F. K., *Hydrocarbon Processing*, **59** (8), 121 (1980).
[61] EP 2308 (1979); *CA*, **91**, 211058.
[62] DD 226872 (1985); *CA*, **105**, 8324.
[63] Реумов, Г. А. и Финкельштейн, А. В., Жур. физ. хим., **52** (7), 1696～1698C. (1978); **54** (4), 1077C. (1980).
[64] Chem. Mark. Rep., "OPD. Chemical Buyers Book", p. 8, 1986.
[65] 沈阳化工研究院农药三室，2，6-二乙基苯胺小组，辽宁化工，(4)，47～54 (1979)。
[66] HU 24844 (1983); *CA*, **100**, 85375.
[67] EP 226781 (1987); *CA*, **108**, 37367.
[68] 张德麟，染料工业，(6)，24～27 (1980)。
[69] JP 79-59239 (1979); *CA*, **91**, 174998.
[70] SU 578302 (1978) *CA*, **88**, 50469.
[71] JP-Kokai 86-109759 (1986); *CA*, **106**, 4647.
[72] Надёжда, И. А., и др., Жур. Прикл. хим. **56** (10), 2322～2324c. (1983).
[73] RO 79141 (1982) .*CA*, **99**, 121984.
[74] Ценоча, В. С., Обчинников, Ш. Н. и другие., Жур. орг. хим., **14** (2), 337～339 (1978).
[75] DE-OS 2814860 (1979), *CA*, **92**, 76082.
[76] Тищенко, И. Е. и др., Хим. пром., (3) 219～221c. (1977).
[77] IN 158257 (1986) .*CA*, **107**, 8910.
[78] 同 [22], 262～264 页。
[79] Vincent, G. C.; *Chem. Eng. Progr.* **67** (6) 51～54 (1971).

[80] 化学工业部科学技术情报所编，《化工产品手册，有机化工原料》下册，293～295页，化学工业出版社，北京，1985年。

[81] US 4381409 (1983) *CA*, **99**, 5330.

[82] DE-OS 3006748 (1980). *CA*, **94**, 65299.

[83] Kosak, J. R., Catal. Org. Synth., 7th, ed., pp107～117, 1978, (Pub. 1980). *CA*, **93**, 238956.

[84] Ayyanger, N. R. et al., *Colorage*, **29** (26) 3～9 (1982). *CA*, **98**, 109233.

[85] GB 1498722 (1978). *CA*, **89**, 59762.

[86] EP 0805 (1979) *CA*, **91**, 211059.

[87] 辽宁省石油化工技术情报总站编，《有机化工原料及中间体便览》下册，218页，1980年。

[88] Санченко, В. И. и др., Первый Совинвийский семинар по катализу на тему: 《Катализ и прогресс в хим. технол.》, с. 173～178, Новосибирск. 1984.

[89] 沈阳化工研究院，辽宁化工 (3)，50～55 (1975)。

[90] JP 78147033 (1978). *CA*, **90**, 168248.

[91] US 4346248 (1982). *CA*, **97**, 215768.

[92] RO 77118 (1981). *CA*, **99**, 121987.

[93] Doraiswamy, L. K. et al, *Chemical Engineering*. **88** (14), 78～79 (1981).

[94] E. G. 汉考克编，穆光照等译，《苯及其工业衍生物》，512页，化学工业出版社，北京，1982年。

[95] 同 [87]，204页。

[96] Palkovics, I. Hung., *J. Ind. Chem.* **15** (13), 303～308 (1987).

[97] DE-OS 2646379 (1978). *CA*, **89**, 59764.

[98] DE-OS 2519036 (1976). *CA*, **86**, 72239.

ben'er'an he jiaben'er'an

苯二胺和甲苯二胺　Phenylenediamines and Tolylenediamines

陈秀清　吉林化学工业公司研究院
陈大义　吉林化学工业公司研究院

1. **苯二胺**…… 339
1.1. 概述…… 339
1.2. 物理化学性质…… 339
1.2.1. 邻苯二胺…… 339
1.2.2. 间苯二胺…… 340
1.2.3. 对苯二胺…… 340
1.2.4. 衍生物…… 340
1.3. 生产…… 341
1.3.1. 邻苯二胺…… 341
1.3.2. 间苯二胺…… 341
1.3.3. 对苯二胺…… 343
1.3.4. 衍生物…… 343
1.4. 产品的稳定化…… 343
1.5. 产品规格及分析方法…… 344
1.5.1. 产品规格…… 344
1.5.2. 分析方法…… 344
1.6. 毒性及贮存…… 344
1.7. 用途…… 344
2. **甲苯二胺**…… 345
2.1. 概述…… 345
2.2. 物理性质…… 345
2.3. 化学性质…… 345
2.4. 生产…… 346
2.5. 产品规格…… 347
2.6. 毒性…… 348
2.7. 用途…… 348
参考文献…… 348

1. 苯二胺

1.1. 概　述

苯二胺是最简单的芳香二胺，即苯环上带有两个氨基的芳胺。苯二胺有三种异构体，分别为邻、间、对苯二胺。它们都是白色固体，曝露在空气中变黑，完全溶于热水。

邻、对位异构体是很好的还原剂，并用作聚合物和油类的抗氧剂。对苯二胺类防老剂于30年代初最早工业化，是现今最有效的抗龟裂剂、高效抗氧剂和抗臭氧剂，广泛应用于橡胶工业中。间位异构体与重氮胺偶合，生成有用的染料，其二异氰酸酯用于制造聚氨酯胶粘剂（见聚氨酯）。三种异构体均用于摄影业（见摄影　3. 彩色摄影）和染料工业[1~3]。

苯二胺生产历史较久，但产量不大，美国1953年三种异构体的总产量为893 t；1962年邻、间苯二胺总量890 t；取代对苯二胺729 t，1974年33550 t[1,4,5]。日本生产苯二胺的厂家很多，但产量都不大，1974年间、对苯二胺产量为430 t，取代对苯二胺为163 t[7]，1986年间、对苯二胺的产量为550 t。中国生产苯二胺的厂家为南京化工厂、上海染化八厂和大连染料厂等。

1.2. 物理化学性质[1,4~6,8~10]

1.2.1. 邻苯二胺

o-Phenylenediamine[4,5,8,10]，结构式（1），分子式为$C_6H_8N_2$，分子量108.14。本品为白色结晶固体，在空气中和日光下很快着色。稍有毒性。易溶于乙醇、乙醚、氯仿；可溶于水。

邻苯二胺与无机酸作用生成易溶于水的盐。于醚中用氧化银氧化生成邻苯醌二亚胺；在乙酸中以氯化铁氧化得2，3-二氨基吩嗪。

邻苯二胺与1，2-二羰基化合物反应生成喹噁啉（1，4-二氮萘）[8]；与羧酸和醛类反应，分别生成2-烷基苯并咪唑和二取代苯并咪唑。

邻苯二胺和邻苯二酚缩合得吩嗪，与四氧嘧啶反应成咯嗪。

邻苯二胺水溶液与二硫化碳反应，生成2-巯基苯并咪唑；在加压下和二氧化碳发生相似反应，生成苯并咪唑酮。

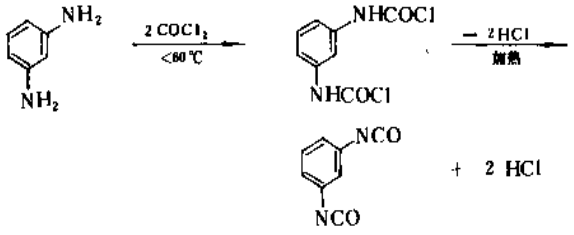
1.2.2. 间苯二胺

m-Phenylenediamine[1,4,6,8,10]，结构式（2），分子式$C_6H_8N_2$，分子量108.14。本品为白色针状结晶，在空气中不稳定，很快着色，通常以盐酸盐的形式存在，溶于水、乙醇和乙醚。

间苯二胺与盐酸作用生成易溶于水的盐类。用亚硝酸处理生成棕色偶氮化合物俾斯麦棕G（Bismarck Brown G）就是第一个制得的偶氮染料，该反应极为灵敏，曾用来测定低浓度的亚硝酸；在特殊条件下（用浓盐酸和过量亚硝酸或在乙酸中用硝酰硫酸），间苯二胺进行双重氮化反应而不发生偶合反应。

间苯二胺易于与重氮盐偶合，与1*N*重氮盐偶合反应，主要发生在4位上；在酸性液中重氮盐过量时，生成2，4-双偶氮化合物；在碱性液中则有利于生成4，6-双偶氮化合物。

间苯二胺在一般条件下与光气反应，然后加热脱除氯化氢生成二异氰酸酯。

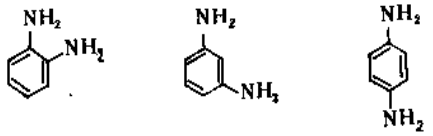


二异氰酸酯与二元醇缩合生成直链聚氨酯；与高级醇缩合则得交联聚合物。

1.2.3. 对苯二胺

p-Phenylenediamine[4,5,8,10]，结构式（3），分子式$C_6H_8N_2$，分子量108.14。该品为白色片状结晶（乙醚重结晶），能升华，在空气中迅速氧化成深褐色，溶于水、乙醇、乙醚、氯仿和苯。

对苯二胺与无机酸作用生成溶于水的盐。



（1） （2） （3）

在正常重氮化条件下，用亚硝酸处理生成重氮化合物和双重氮化合物的混合物；在磷酸/硫酸混合物中用硝酰硫酸处理生成双重氮化合物。

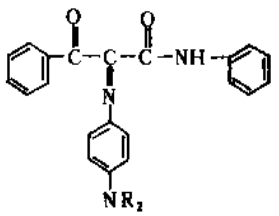
对苯二胺在硫酸存在下，用二氧化锰或重铬酸钠氧化成对苯醌。在苯胺或邻甲苯胺存在下氧化时，形成蓝色吲达胺（indamine） $C_{12}H_{11}N_2$[4]，煮沸转变成碱性藏红（$C_{18}H_{14}N_4$）。在氨水中用铁氰化钾缓慢氧化，则生成对苯醌二亚胺，此化合物不稳定，能进一步反应生成复杂的化合物——班德罗夫斯基碱（Bandrowski's base），是在染毛发和毛皮时生成的一种中间体。

对苯二胺在活泼亚甲基化合物存在下氧化生成偶氮甲碱染料[1]（4）。

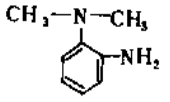
对苯二胺较邻苯二胺和间苯二胺易于氧化。

1.2.4. 衍生物

（1） *N*，*N*-二甲基邻苯二胺 *N*，*N*-dimethyl-*o*-phenylenediamine[4,6]，结构式（5），分子式$C_8H_{12}N_2$，分子量136.12。它是一种具有樟脑气味的油状物，难溶于水，易溶于有机溶剂。



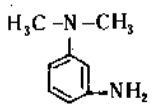
（4）



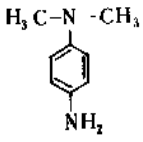
（5）

（2） *N*，*N*-二甲基间苯二胺 *N*，*N*-dimethyl-*m*-phenylenediamine[4,6]，，结构式（6），分子式$C_8H_{12}N_2$，分子量136.12。它是一种油状物。

（3） *N*，*N*-二甲基对苯二胺 *N*，*N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine[4,10]，结构式（7），分子式为$C_8H_{12}N_2$，分子量136.12。它是长针状结晶，在空气中稳定，易于液化。易溶于水、乙醇和苯。



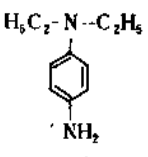
（6）



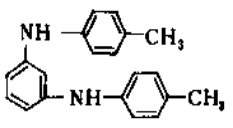
（7）

（4） *N*，*N*-二乙基对苯二胺 *N*，*N*-diethyl-*p*-phenylenediamine[4,10]，结构式（8），分子式$C_{10}H_{16}N_2$，分子量164.14。无色至苍黄色油状物，溶于水、乙醇和乙醚，在空气中变黑，但它的无机酸盐是很稳定的。

（5） *N*，*N'*-二对甲苯基间苯二胺 *N*，*N'*-di-*p*-tolyl-*m*-phenylenediamine[4,6]，结构式（9），分子式$C_{28}H_{16}N_2$，分子量288.39。长针状结晶。



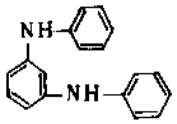
（8）



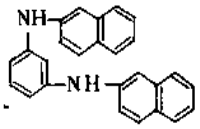
（9）

(6) *N*, *N'*-二苯基间苯二胺　*N*, *N'*-diphenyl-*m*-phenylenediamine[4,6], 结构式 (10), 分子式 $C_{18}H_{16}N_2$, 分子量 260.34。片状针形物, 不溶于水, 稍溶于冷乙醇。

(7) *N*,*N'*-二-2-萘基间苯二胺　*N*,*N'*-di-2-naphthyl-*m*-phenylenediamine[4,6], 结构式 (11), 分子式 $C_{26}H_{20}N_2$, 分子量 360.46。针状体, 几乎不溶于大部分的溶剂。



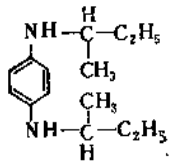
(10)



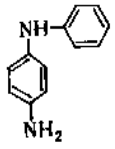
(11)

(8) *N*, *N'*-二仲丁基对苯二胺　*N*, *N'*-di (*sec*-butyl) -*p*-phenylenediamine[1,4], 结构式 (12), 分子式为 $C_{14}H_{24}N_2$, 分子量 220.14。为浅黄色油状物。

(9) *N*-苯基对苯二胺　*N*-phenyl-*p*-phenylenediamine[4], 结构式 (13), 分子式 $C_{12}H_{12}N_2$, 分子量 183.34。难溶于水, 易溶于无水乙醇和醚类。



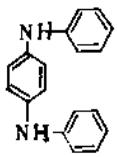
(12)



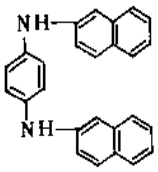
(13)

(10) *N*, *N'*-二苯基对苯二胺　*N*, *N'*-diphenyl-*p*-phenylenediamine[4,7,9], 结构式 (14), 分子式 $C_{18}H_{16}N_2$, 分子量 260.34。白色片状结晶, 不溶于水; 微溶于醇、汽油; 溶于丙酮、二硫化碳、苯、氯苯和氯仿。

(11) *N*, *N'*-二-*β*-萘基对苯二胺　*N*, *N'*-di-*β*-naphthyl-*p*-phenylenediamine[4,7,9], 结构式 (15), 分子式 $C_{26}H_{20}N_2$, 分子量 360.46。本品为灰紫白色粉末, 无味、无臭、无害。不溶于水, 难溶于醇、汽油; 溶于苯、氯苯、二硫化碳、丙酮和氯仿。



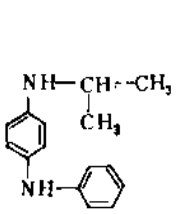
(14)



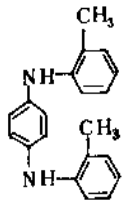
(15)

(12) *N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺　*N*-isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine[9], 结构式 (16), 分子式为 $C_{15}H_{18}N_2$, 分子量 226.32。结晶固体, 不溶于水, 溶于丙酮、苯和氯苯。

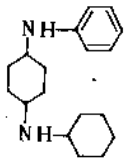
(13) *N*, *N'*-二邻甲苯基对苯二胺　*N*, *N'*-di-*o*-tolyl-*p*-phenylenediamine[9], 结构式 (17), 分子式 $C_{20}H_{20}N_2$, 分子量 288.39。结晶固体, 不溶于水; 溶于丙酮、苯和氯苯。



(16)



(17)



(18)

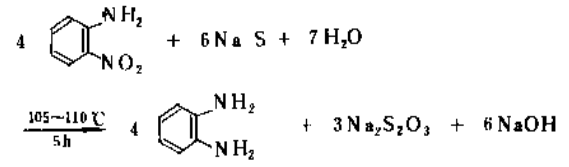
(14) *N*-环已基-*N'*-苯基对苯二胺　*N*-cyclohexyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine[1], 结构式 (18), 分子式为 $C_{18}H_{22}N_2$, 分子量 266.34。

苯二胺及其衍生物的物理性质列于表 1。

1.3. 生　产

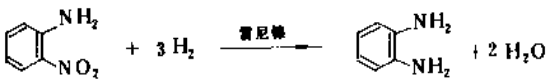
1.3.1. 邻苯二胺[1,4,5,7~10,16~18]

邻苯二胺以多种工艺路线生产: ①邻氯硝基苯氨解, 还原[1]; ②邻硝基苯胺用锌粉和碱或硫化钠还原[4,6,7,8]; ③邻氯苯胺或邻二氯苯在铜催化剂存在下, 150℃, 8.11MPa (80atm) 直接氨解[4,8,9,16,17,19]; ④邻二硝基苯还原[5,9,10]; ⑤邻硝基苯胺催化加氢[17,18]。一般用硫化钠水溶液在加压下热还原制取, 反应式如下:



反应压力为 98.0~196.1kPa(1~2kgf/cm²), 粗品用减压蒸馏法精制, 收率 70~80%, 此法工艺成熟, 但三废量大。

邻硝基苯胺加氢还原法的反应式为:



高压釜压力为 1.96MPa(20kgf/cm²) 95~105℃, 连续通氢气 50min, 产率 97%, 纯度 95%, 此法特点收率高, 废水少, 国内外均有生产。

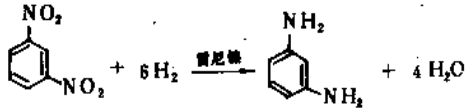
1.3.2. 间苯二胺[1,4,6,7,9,16,17]

间苯二胺可用间二硝基苯或间硝基苯胺催化加氢或用铁和盐酸; 铁、多硫化铵或水煤气还原制取。其反应

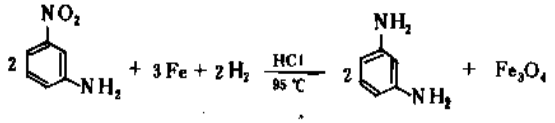
表 1　苯二胺及其衍生物的物理性质[1,4,8,10,14,15]

名　　称	熔点 ℃	沸点 ℃	燃点 ℃	100℃时蒸气压 kPa (mmHg)	相对密度 d	燃烧热 kJ(kcal)	偶极距 C·m(D)	电离势 eV	电离常数	CAS 登录号
邻苯二胺	102～103	256～258			1.2698		4.837×10^{-30}(1.45)	7.29	$K_1=4.55\times10^{-10}$ $K_2=7.2\times10^{-13}$	[95-54-5]
间苯二胺	63	287	175		1.095_4^{25}		6.004×10^{-30}(1.80)	7.26	$K_1=8.7\times10^{-10}$ $K_2=3.86\times10^{-12}$	[108-45-2]
对苯二胺	140	267		0.32(2.4)	1.205	843.3 (定容)	5.037×10^{-30}(1.51)	6.52	$K_1=1.48\times10^{-8}$ $K_2=1.1\times10^{-11}$	[106-50-3]
N,*N*-二甲基邻苯二胺		218								[2836-03-5]
N,*N*-二甲基间苯二胺	<−20	267								[2836-04-6]
N,*N*-二甲基对苯二胺	41	262			1.036_4^{50}					[99-98-9]
N,*N*-二乙基对苯二胺		260～262						6.04		[93-05-0]
N,*N'*-二对甲苯基间苯二胺	137									
N,*N'*-二苯基间苯二胺	95									
N,*N'*-二-2-萘基间苯二胺	191									
N,*N'*-二仲丁基对苯二胺		95～100/13.3～26.7Pa (0.1～0.2mmHg) 130/4.0kPa (30mmHg)		0.052(3.9×10^{-1})						[101-96-2]
N-苯基-对苯二胺	75	354								[101-54-2]
N,*N'*-二苯基对苯二胺	152	200/66.7Pa (0.5mmHg)			1.18～1.22					[74-31-7]
N,*N'*-二-β-萘基对苯二胺	235				1.18～1.22					[93-46-4]
N-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺	79～81	148～152			1.17					[101-72-4]
N,*N'*-邻甲基对苯二胺	135	400(在 H_2 中)								

式如下：



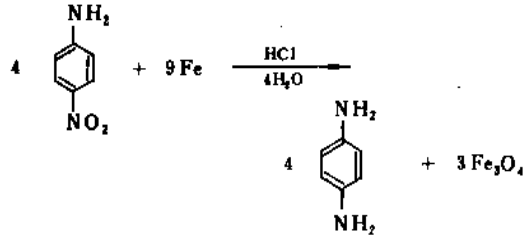
或



前者采用塔式流化床加氢反应器，反应压力3.43～4.41MPa(35～45kgf/cm²)，收率90～95%。后者收率75%。粗品用减压蒸馏精制。

1.3.3. 对苯二胺[1,4,7,9,10,17]

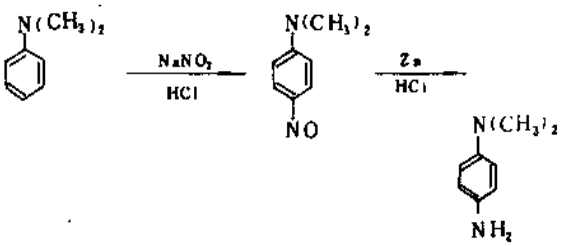
对苯二胺也可用多条路线制取：①对氯硝基苯氨解还原[1]；②对硝基苯胺用铁和盐酸或铁，多硫化铵和氢或铁和氯化亚铁还原制取[4,7,9,10,17]；③对二硝基苯还原[7]；④1，4-二氯苯或1，4-二溴苯催化氨解[12]；⑤4-氨基-环己醇和苯胺二元体系液相氨解[13]；⑥1，4-二羟基苯催化氨解[20]。采用对硝基苯胺还原法较多，反应式如下：



反应产物用重结晶法精制。

1.3.4. 衍生物

(1) *N*，*N*-二甲基对苯二胺[1,4,6,17]　以*N*，*N*-二甲基苯胺为原料，经亚硝化，还原制得，反应式如下：



在稀盐酸中于5℃加亚硝酸钠溶液亚硝化，反应完毕，用浓盐酸和锌粉还原对亚硝基-*N*，*N*-二甲基苯胺直到溶液的黄色完全消失为止，使其呈碱性，再用苯萃取，减压蒸馏得成品。

(2) *N*，*N*-二甲基邻苯二胺[4,6]　用锌粉在氯化铵水溶液中还原*N*，*N*-二甲基邻硝基苯胺制取。

(3) *N*，*N*-二甲基间苯二胺[4,6]　用锌粉和盐酸还原*N*，*N*-二甲基间硝基苯胺制取。

(4) *N*，*N'*-二苯基间苯二胺[4,6]　将间苯二酚和苯胺在氯化钙和少量氯化锌存在下210℃加热制取。

(5) *N*，*N'*-二乙基对苯二胺[1,4,6,17]　可用多条路线制取：①对硝基-*N*，*N*-二乙基苯胺还原；②用锌粉或铁和盐酸还原对亚硝基-*N*，*N*-二乙基苯胺；③将对亚硝基-*N*，*N*-二乙基苯胺催化加氢；④*N*，*N*-二乙基苯胺经亚硝化和还原制取[17]。

(6) *N*，*N'*-二苯基对苯二胺[1,4,6~7]　由2mol苯胺和1mol对苯二酚于300℃，在磷酸三乙酯催化剂存在下缩合制取。*N*，*N'*-二苯基对苯二胺和*N*-苯基-对氨基苯酚的混合物与多量催化剂和苯胺进一步加热；用真空蒸馏从此中间体中分离产品。循环*N*-苯基对氨基苯酚，得87.5%以上的*N*，*N'*-二苯基对苯二胺。

(7) *N*，*N'*-二仲丁基对苯二胺[4,6]　将甲乙酮和*N*-仲丁基对硝基苯胺（摩尔比为2∶1于165℃，10.3MPa(1500lbf/in²)氢气压下缩合催化还原，得96%(产率)的*N*，*N'*-二仲丁基对苯二胺，采用的催化剂为氧化铜，氧化铬和氧化钡的混合物。

(8) *N*-苯基对苯二胺[1,4,6]　可采用两条路线制取：①二苯胺经亚硝化，还原；②将4-氨基二苯胺-2-磺酸和无机酸加热制取。

(9) *N*，*N'*-二-*β*-萘基对苯二胺[1,4,6,7]　对苯二胺和过量50%的2-萘酚在常压或加压下，300℃加热制取。

N，*N'*-二-*β*-萘基间苯二胺，同样可以间苯二胺和2-萘酚于260～300℃加热制得[4,6]。

(10) *N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺[1]　*N*-苯基对苯二胺还原烷基化制取。

(11) *N*-环己基-*N'*-苯基对苯二胺[1]　由对氨基-二苯胺与环己酮还原烷基化制取。

(12) *N*，*N'*-二对甲苯基间苯二胺[4~6]　由间苯二酚和对甲苯胺于氯化钙和少量氯化锌存在下，210℃加热制取。

1.4. 产品的稳定化

由于苯二胺分子中具有性质活泼的氨基，产品在贮存过程中易发生变质，一般要采用如下几种方法予以稳定。

(1) 在对苯二胺和间苯二胺的制备过程中加入少量的Na_2S、Na_2SO_3，或者在邻、间、对苯二胺蒸馏精制时加入0.5～3%NaSH[23]。

(2) 对苯二胺或间苯二胺在蒸馏前用氯化锌或硫酸锌加热处理。

(3) 邻、间、对苯二胺在二氧化硫气体中减压蒸馏，可提高产品的稳定性[24]；芳香族二胺在含一氧化氮

0.1%的氮气存在下减压蒸馏，也可使胺类产品稳定[25]。

1.5. 产品规格及分析方法

1.5.1. 产品规格

在美国，邻、间、对苯二胺工业级规格的纯度为99%以上，以结晶法提纯产品，用桶装运[9]。产品的工业规格见表2和表3。

表2 日本的产品规格

项目	指标			
	对苯二胺		间苯二胺	
	JIS K4107-1970（1976年确认）		JIS K4116-1963（1975年确认）	
	一级品	二级品	一级品	二级品
熔点，℃	139.0～143.0	135～142.5	61.0以上	56.0以上
纯度，%	99.0以上	98.0以上	97.0以上	95.0以上
灰分，%	0.1以下	0.1以下		
异构体，%	0.5以下	1.0以下		
盐酸不溶物，%	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下

表3 中国的产品规格[33～34]

间苯二胺		
项目	指标	
	一级品	二级品
外观	灰色到棕褐色结晶	
总偶合值，%	≥99	≥98
干品凝固点，℃	62	61.5

邻苯二胺			
项目	指标		
	优级品	一级品	合格品
外观	白色～紫色固体或片状结晶	浅色至棕褐色结晶	
邻苯二胺含量，%	≥99.0	90.0	88.0
熔点，℃	≥100.7		
邻氯苯胺含量，%	<	1.0	1.6
邻硝基苯胺含量，%	<	0.1	0.1

1.5.2. 分析方法

(1) 化学分析方法[26]　用对硝基苯胺重氮盐偶合法测定苯二胺总量（m-+4p-+o-）；用对氨基苯磺酸重氮盐偶合测定间苯二胺与对苯二胺之和（m-+4p-），再用对甲苯胺重氮盐偶合法测定间苯二胺，从而求得邻、间、对苯二胺的含量。

(2) 气相色谱法[9,11,27]　苯二胺三种异构体可用气相色谱分离定量。分析条件如下。

色谱柱：60.96cm(2ft)×6.35mm($\frac{1}{4}$in)(外径)的不锈钢管。

固定相：25% Triton-X-305 涂于 Chromosorb W(60～80目)。

柱温：程序升温，初温150℃，然后以5℃/min升温，流出时间20 min。

鉴定器：热导池鉴定器。以氮气为载气，分析时将样品配成33%二甲基甲酰胺溶液，洗提次序为邻、对、间苯二胺。

亦可采用涂有10%OV-1的 Chromosorb WHP(80～100目)固定相或涂聚乙二醇-20M的固定相[11,27]，氢焰鉴定器等温操作分析苯二胺三种异构体，或用高效液相色谱测定微量邻苯二胺[28]。

1.6. 毒性及贮存[1,4,7,9,11,32]

苯二胺与其它芳胺一样，是有毒的。吸入苯二胺蒸气或粉尘会引起气喘和其它呼吸道疾病。皮肤吸收导致血液障碍，影响肾脏、肝脏功能。

邻苯二胺对皮肤的影响各不相同，急性严重的发疹性湿疹可达到背部、面部和腹部，并且有类似丹毒的痴皮。邻苯二胺粉尘对呼吸道的作用也各有不同，可引起鼻炎、支气管炎，发烧，引起特有的喘息，以及由于支气管炎症而引起迷走神经的紧张等症状。

对苯二胺会引起角膜炎、结膜炎和眼睑疾病等，但是，最普遍的毒性作用是引起皮炎。故在毛发染色时，需作小面积的标记试验加以指导；在橡胶工业中为了避免引起接触性皮炎已用高分子量 N,N'-二仲辛基对苯二胺代替 N,N'-二仲丁基对苯二胺作抗臭氧剂；在彩色照相业中，通过改变对苯二胺上取代基以减轻皮炎。

在生产 N,N'-二-β-萘基对苯二胺中产生的少量 β-萘胺是强烈的致癌物。

对苯二胺在空气中的允许浓度为0.1mg/m³；间苯二胺对小白鼠的口服致死中量为300mg/kg，影响剂量为18mg/kg。

苯二胺制品用桶装运，不允许放在日光下，不扔摔，并严禁明火。

用水或泡沫灭火器灭火时，要戴胶皮手套，穿戴胶皮长靴，保护眼镜和防毒面具。

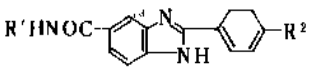
不慎沾在皮肤上要立即用肥皂水或水冲洗，进入眼内用清水冲洗，溅在衣服上及时更换。

废水处理同苯胺。

1.7. 用途

(1) 邻苯二胺[1,4,8,10,11,16,18,21]　是农药“多菌灵”、“托布津”的主要原料。也用作还原染料、离子染料、毛皮染料、表面活性剂、医药、防老剂、防冻剂、铜腐蚀的抑制剂、感光材料、奎哪酚类（quinalphos）和某些杂

环化合物的原料或中间体等，如：p-$R^2C_6H_4C(:NH)$-O-$(CH_2)OM \cdot HCl$和邻苯二胺环化缩合制取苯并咪唑羧酸酰胺（19）[29]；邻苯二胺与脂肪醛于铑铬催化剂存在下，在乙醇中反应4 h得高产率的1-烷基苯-并咪唑和1，2-烷基苯并咪唑[30]。



（19）

（2）间苯二胺[1,4,7,11,15,17]　由于它具有较强的双偶氮化和偶氮化能力，广泛用作偶氮染料，毛皮染料和酸性染料的重要中间体。主要用于直接耐晒黑RN；同时还用于媒染剂、染发剂、显色剂、橡胶配合剂、环氧树脂硬化剂、水泥促凝剂和石油添加剂等。间苯二胺的二异氰酸酯用于制造聚氨酯。

中国科学院长春应用化学研究所[31]利用CS_2处理间苯二胺和对苯二胺，分别得70%，80%的二硫代氨基甲酸盐。该化合物可用作抗菌剂、橡胶硫化剂，也是过渡金属的良好配位体。

（3）对苯二胺[1,2,4,5,7,8,11,17]　是偶氮系分散性染料，酸性染料，直接染料，硫化染料的中间体。也可用于毛皮染料（如毛皮黑D，毛皮蓝黑DB，毛皮棕N_2等）。并可用作天然橡胶和二烯类合成橡胶的防老剂、阻聚剂、彩色照相中的偶合剂，毛发染色剂。

对苯二胺类防老剂是现今最有效的抗龟裂剂和高效多功能防老剂。

（4）衍生物　N,N'-二芳基对苯二胺是最好的抗氧剂和抗屈挠龟裂剂，但抗臭氧的活性较低。N,N'-二-β-萘基对苯二胺是优良的链终止剂和金属络合剂，其污染性低，有特出的耐热氧和铜老化效能。

N,N'-二仲丁基对苯二胺具有较高的臭氧活性，是橡胶和特种聚合物（如聚酰胺）的抗臭氧剂。不对称的N-烷基-N'-苯基对苯二胺类是最杰出的抗屈挠龟裂剂，良好的抗氧剂，并具有较好的综合耐老化性能。

N,N'-二甲基对苯二胺用作有机分析试剂；N,N'-二乙基对苯二胺是染料中间体，其盐酸盐或硫酸盐用作彩色显影剂。

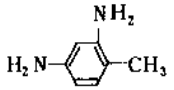
2. 甲苯二胺

2.1. 概　述

甲苯二胺又名二氨基甲苯，其英文名称为tolylenediamine，toluenediamine或diaminotoluene，简称TDA。分子式为$C_7H_{10}N_2$。随着甲苯环上氨基位置的不同，甲苯二胺有六种可能的异构体。工业合成的产品即为各种异构体的混合物，其中，2，4-二氨基甲苯是一种非常重要的有机原料和中间体。1966年以来其产量的增长大于100%，据报道，1976年其产量达到20.5kt。它的主要用途是生产甲苯二异氰酸酯（简称TDI）和染料，而甲苯二异氰酸酯是用来制造聚氨酯泡沫塑料和弹性体的，其产量和市场需求预计每年增长8～12%。1982年以后，世界TDI生产年均增长率为5%，1987年产量为77.3kt（每吨TDI约耗TDA905公斤），而其生产能力达到96.2kt；预计1990年世界TDI生产能力将达112.5kt，其中北美占1/3，西欧占近40%[44]。

2.2. 物理性质

2，4-甲苯二胺的结构式（20），分子式$C_7H_{10}N_2$，分子量122.17，产品为无色针状或棱形结晶，密度（100℃）为1.047g/cm³，蒸发热27.975kt/mol，熔融热（150℃）2.572J/g，溶于水、乙醇、乙醚和稀盐酸。在工业合成的混合产物中因有各种异构体存在，其组成和物性变化很大。甲苯二胺各异构体的物理性质如表4。



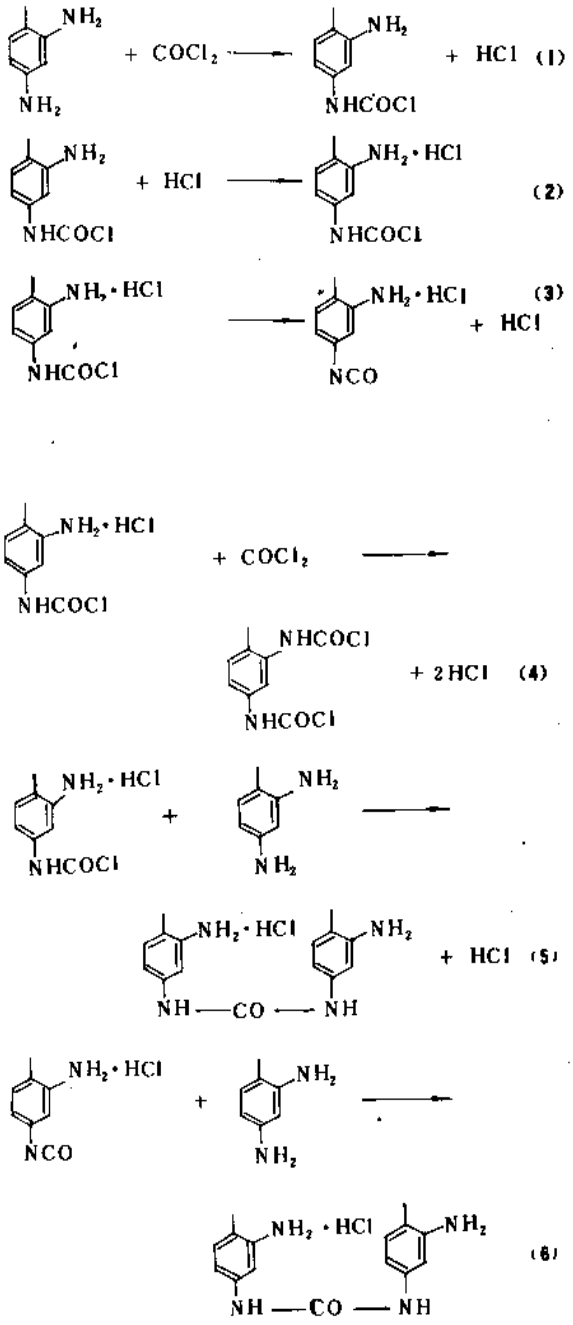
（20）

2.3. 化学性质

甲苯二胺的最重要的反应是与光气进行的反应，结果得到TDI（另见有机异氰酸酯）。

表4　甲苯二胺异构体的物理性质

	2,3-TDA	2,4-TDA	2,5-TDA	2,6-TDA	3,4-TDA	3,5-TDA	工业混合物
CAS登录号	[2687-25-4]	[95-80-7]	[95-70-5]	[823-40-5]	[496-72-0]	[108-71-4]	
熔　点，℃	63～64	99	64	105	88.5	0	90
沸　点，℃	255	292	273～274		265（升华）	283～285	283
蒸气压，kPa							
150℃　下	1.20	1.47		2.13			
160℃　下	1.87	2.27		3.33			
180℃　下	2.67	4.80		7.60			



研究指出：上述反应（1）和（2）即使在0℃下也进行得很快，反应（4）则由于芳胺的碱性而比较慢，反应（5）和（6）在低温下也反应很快，但比反应（1）和（2）要慢。反应（3）、（7）和（9）比较缓慢，需要一定温度，通常为50～100℃。产物组成取决于反应条件。部分光气化的中间物可与HCl互相转化，产品和产率取决于相对反应速度。用过量的光气时反应（1）和（2）是主导反应；如果反应中生成的HCl能立即除去，则反应（1）可进行完全而得到二氨基甲酰氯，然后再升高温度可使之转化成TDI。

2.4. 生 产

甲苯二胺一般以甲苯为基础原料，通过向环上引入两个硝基，再经还原反应使硝基变成氨基而最终制得产品。

甲苯硝化[35]常常分两步进行。甲苯的一硝基化过程中存在的主要反应有

$$\text{甲苯}+NO_2^+\xrightarrow{k_1}\text{硝基甲苯}+H^+$$

$$\text{硝基甲苯}+NO_2^+\xrightarrow{k_2}\text{二硝基甲苯}+H^+$$

以上两反应为彼此竞争的连串反应，$k_1\gg k_2$。工业上通过调整化学反应速度尽量接近质量传递速度，以满足对选择性的要求。实际操作中采用如下措施：

(a) 在较低温度（30～45℃）下反应。

(b) 采用低浓度的硝酸，使NO_2^+的浓度较低。例如采用10%（重量）的硝酸和60%（重量）的硫酸。

(c) 采用非常低的硝酸理论过量。

(d)采用强搅拌，通过增加接触界面及质量传递速度达到满意的生产能力。

在上述条件下就有可能使生成的一硝基甲苯产品中二硝基甲苯含量低于0.5%。一硝基甲苯异构体的近似分配比如下：邻硝基甲苯57～60%，间位3～4%，对位37～40%。

生产过程可在间歇或连续两种形式的反应器中进行，但现在一般采用2～3个带有搅拌的罐式反应器连续进行，必须具有足够的传热面，保证反应热及时除去以控制反应温度。

完成硝化反应后，将剩余的酸和一硝基甲苯经沉降进行分离，硝基物经洗涤净化和精制，废酸一部分循环使用，其余的必要时可重新提浓或用其它方法处理。总产率为97～98%。

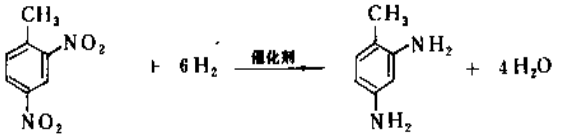
一硝基甲苯可在第二套连续反应器中进行二次硝化，反应是在较高的温度下和用更强的混酸（例如在65～80℃下，用25～40%HNO_3与60～70%H_2SO_4的混酸）条件下进行的，但不能导致大量的三硝基甲苯生成。该反应的总产率在96～98%之间。

也有文献介绍了一种以甲苯为起始原料的连续生产二硝基甲苯（简称DNT）的方法，该法采用含65%H_2SO_4和25～27%HNO_3的混酸进行硝化，反应温度为65～70℃，反应器为一组装有冷却蛇管和搅拌器的罐式容器，混酸和甲苯一起并流地依次进入串联的反应器中，经过反应后从最后的反应器流出的产物即为DNT。这种较完善的生产二硝基甲苯的方法业已取得了专利。

工业DNT产品的异构体组成为：2,4-DNT 76%，2,6-DNT 19%，2,3-和3,4-DNT 3.5～4%，3,5-DNT 0.6%，2,5-DNT 微量。

关于由DNT制取TDA，现在普遍采用催化加氢法。加氢反应可在宽广的温度、压力、及溶剂范围的条件下，

于间歇反应器或具有较高活塞流的连续反应器内进行。DNT最好是在有惰性稀释剂存在下加氢，一般可用低碳脂肪醇作稀释剂，以避免发生爆炸危险，且利于放出热量的控制。连续过程已由低温低压采用，贵金属催化剂的工艺改为采用高温高压的镍催化剂过程。



$$\Delta H = -1100\,kJ/mol$$

据报道，硝基芳烃对催化剂有毒，反应介质中DNT浓度要保持很低，以利于生产和催化剂的使用。连续法常用一种淤浆催化剂以达到使催化剂具有较高表面积的目的，然而这种形式给催化剂的回收带来困难。

有关DNT催化加氢已发表了许多专利，它们在催化剂、温度、压力、溶剂、反应剂浓度及反应方式等方面各不相同。现将美国专利介绍的当今操作用的一些主要方法叙述于后。

杜邦（Du Pont）公司[36,37]专利介绍了一种采用钯催化剂的连续加氢法。在带有强烈搅拌的罐式反应器中，事先装入Pd/C和余留的反应产物，向此反应器连续加入DNT，控制加料速度以使物料浓度保持在0.5%（重量）以下，再在70～80℃温度和5.5～6.9×10²kPa压力下，通过喷嘴鼓入氢气，直到不吸收为止。反应介质中DNT的浓度必须非常低，才能保证获得99%的高产率，而且基本上无偶氮物、偶氮氧化物等衍生物生成，这就减少了焦油的形成，增加了催化剂效率和产品纯度。反应产物料流分成两部分，一部分循环回到反应器内作为反应稀释剂，另一部分则通过外部过滤器除掉催化剂，再送去精制。此法优点是反应条件温和，产率很高，但成本也高，并需要回收催化剂。

奥林马西逊（Olin Mathieson）公司[38]专利的方法是，在有同心过滤元件的带搅拌的罐式反应器中连续地进行催化加氢，将DNT和甲醇溶液引入反应器底部，器中预先已装有甲醇和镍催化剂（骨架型或负载型），反应温度为120～140℃，操作压力为2.4～3.5×10³kPa。当反应进行时，产物以相等于加料的速度通过同心过滤器。在低负荷情况下的产率为95%。此法的优点是催化剂寿命延长，因为催化剂一直在反应器，总是与氢气保持接触，从而消除了由于需要处理而造成的损失。此法缺点是过滤元件可能被堵，有一些*N*-烷基化物产生，它既使产率下降，又使TDI中带来不希望有的杂质。最近新专利表明，DNT加氢时，如在较少量的一氧化碳的存在下进行，则可以消除*N*-烷基化物的形成。一氧化碳可以单独地加入反应区，也可以作为氢气流的组成成分一起进入反应区，其用量约为氢气体积的0.3～6%。

Clayton苯胺公司[39]专利介绍了一种芳香硝基化合物在熔融状态下催化加氢的方法。该法特别适合于熔融的2,4-DNT和2,6-DNT在水存在下的加氢，采用Pd/C催化剂，反应温度不需太高，但要求在硝基物和产物的熔点之上，通常为120℃，反应压力为4.8～28.9×10²kPa，反应时间根据温度、压力、催化剂浓度及混合效率而定，可为1.5～10小时。反应完成，可加入足够的盐酸以形成单盐，结晶析出2,6-TDA的单盐酸盐，将其从2,4-TDA单盐酸盐中过滤出来，需要时加入烧碱即可释放出游离胺。此法产率很高，且避免了由溶剂中回收产品的问题，产品有足够纯度，易分离，可不必精制而直接应用于染料生产。

Tolochimie[40]（属于Rhône Poulenc公司）专利[40]介绍的方法是，在最低100℃温度下和1.0～2.4×10³kPa氢气压力下，将熔融的DNT引入装有镍（载于硅藻土上）催化剂的反应器中。联合应用反应器和倾析器，由于密度梯度而维持在两容器中的循环，允许催化剂循环回到反应器中，而不必采用泵或过滤器。因为气体或蒸气在含有第二相的液体介质中充分而迅速地分散或乳化，使反应混合物的比重减小而上升，从上部料液取出一部分放入倾析器中沉降分离，其上部可分出反应产物，下部为相对密度较大的料液而回到反应区底部。通过改变加料速度，可以控制催化剂的用量和产率。此法优点是催化剂费用低，回收容易，反应条件温和。

关于反应产物的精制通常采用三塔流程，第一塔为常压塔，除去水和形成的甲苯胺；第二塔为真空塔，在减压下（1.3～2.6kPa）进行粗TDA的蒸馏，由塔顶回收2,3-及3,4-TDA；第三塔为真空塔，将第二塔釜液重新蒸馏以除掉重组分和焦油，由塔顶得到2,4-及2,6-TDA，产率大于99%。

2.5. 产品规格

美国工业采用的TDA的规格如下：

间甲苯二胺	99.0%	其它异构体	
2,4-TDA	79～81%	2,5-及3,5-TDA	1.0%
2,6-TDA	19～21%		
邻甲苯二胺		甲苯胺	0.05%
(2,3-及3,4-TDA)	0.3%	硝基物	0.03%

由DNT还原来生产TDA最初是采用铁粉还原的方法，但现在多数国家已不采用。我国一些染料厂则仍沿用铁粉法[41]，该法通常是在还原锅中加水，于搅拌下加入铁粉，加热至70℃后再加入30%的盐酸，并升温至90～95℃，加入DNT，保温呈沸腾状，反应达终点后，用石灰乳调节pH至8～9，再加硫化碱中和，加入亚硫酸钠使铁泥沉淀，最后经过滤、浓缩和减压蒸馏得到成品。此法技术成熟，容易控制，比较适合中国国情，但工艺比

较落后，同时还带来了环境污染问题。

关于催化加氢法中国也进行了大量的研究[42]，正处于工业化实施阶段。加氢所用的催化剂主要有铂族和非铂系过渡元素两类。例如，曾研究过用钯作催化剂，以乙醇为溶剂，进行DNT的加氢还原，并得到较满意的结果。但因钯价格昂贵，来源困难，故又开展了镍系催化剂的研究。近来研究表明，采用釜式多层复合式搅拌反应器，以甲苯二胺水溶液为介质，以雷尼镍作催化剂，DNT连续滴加，进行悬浮液相催化还原制取TDA是行之有效的方法。其工艺条件为：操作压力约1.96MPa，反应温度120℃，雷尼镍的Ni：Al：Cu＝62：36.36：1.14，催化剂一次投料量占DNT的1.5%。此法工艺条件不苛刻，操作安全，产品质量好，能源较节省且无污染。

2.6. 毒 性

甲苯二胺象其它芳胺一样是有毒的，如2,4-TDA公布的最低致死量为50mg/kg（对老鼠）和500mg/kg（对其它哺乳类动物，指平均值）。也有文献提到有致瘤性。2,5-TDA的毒性明显地下降，对非特定种的哺乳动物，其最低致死量为3600mg/kg。

1969年Ito和其同事报告，在食物中含有0.1～0.06%的2,4-TDA，可使老鼠致癌。Ames采用了Salmonella typhinurium的突变株进行研究，发现2,4-TDA和2,5-TDA都有致突变性。不过在两年的皮试研究中，发现2,5-TDA对老鼠没有产生不利影响[43]。

2.7. 用 途

甲苯二胺的最主要的工业用途是生产甲苯二异氰酸酯，进一步制成聚氨酯，该产品的产量很大。其它各种TDA用途虽则多种多样，但几乎都是特种用品，它们要求有最佳性能，而价格往往是次要的。

TDA在许多应用中的作用，可被分为单体、扩链剂或交联剂、染料中间体和杂环化合物的原料。单体和扩链剂一般是用2,4-TDA或80/20的2,4-及2,6-TDA的混合物，常用作中间体的是邻位异构体。

TDA的其它各式各样用途难于分类。例如芳香二胺的应用可赋予聚酰胺以热稳定性；由2,4-TDA和各种二酸制得的纤维据称可提高抗疲劳性和染色性；甲醛与甲苯二胺的共聚物和酐反应可得抗冲树脂。有文献介绍了含有TDA的氯化聚酰胺弹性体；专利报道了许多聚酰亚胺，它们具有优异的电线涂饰性能。在聚氨酯泡沫中，环氧烷和TDA加成物可作为多醇组分而结合进来。典型的交联应用是作聚氨酯涂料的固化剂和弹性体的硫化剂。此外，可用于抗氧剂、热固性粘合剂、液压流体、三唑化合物等的合成，还可作杀菌剂的特种稳定剂，炸药的敏化剂等。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 2, p. 348, 1978.

[2] Thelin, J. H. et al., *Rubber Age*, 86(1), 81～85 (1959).

[3] US 4336298(1982), Schwarz, Davids(Goodrich, B. F. Co.); *CA*, 97, 128832t(1982).

[4] "Kirk-Othmer", 1st ed., vol. 10, p. 378, 1953.

[5] 水岛三一郎，"化学大辞典"，I，p. 720，共立出版株式会社，東京，1961.

[6] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 15, p. 215, 1961.

[7] 旭硝子株式会社，"6376 の 化学商品"，pp. 597～598，536，化学工業日报社，東京，1976；"10188 の 化学商品"，p. 582，化学工業日报社，東京，1988.

[8] Hancock, E. G., "Benzene and its Industrial Derivatives", pp. 505～510, London & Tonbridge, 1975.

[9] "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 11, p. 435, 443, John Wiley & Sons, Inc., 1971.

[10] 王箴主编，《化工辞典》，第二版，22～23，162，280，288页，化学工业出版社，北京，1979年。

[11] 化学工业部科学技术情报研究所编，《化工产品手册——有机化工原料》，下册，320～324页，化学工业出版社，北京，1985年。

[12] JP-Kokai 8767053(1987); JP-Kokai 86171456(1986); JP-Kokai 86171455(1986); JP-Kokai 86143341(1986), (Asahi Chemical Industry Co., Ltd); *CA*, 107, 154066r, 106, 66883d, 106, 32535b, 105, 190647r.

[13] Hamada, Hideaki et al., *Sekiyu Gakkashi*, 30(1), 18～23 (1987); *CA*, 107, 153987e(1987).

[14] 万大明等，染料工业，81(5)，19～23(1981)。

[15] "Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 18, s. 269, Berlin, 1979.

[16] 上海市有机染料化学公司，《染料生产工艺汇编》，31～32页，1976年。

[17] 辽宁省石油化工技术情报总站，《有机化工原料及中间体便览》，下册，197～199，206～209页，1980年。

[18] Pravin B., Kalantri et al., *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21(1), 186～188(1982).

[19] DE-DS 3405046(1984), JP-Kokai 85113744(1985); JP-Kokai 8528956(1985); JP-Kokai 85190740(1985), (Japan Synthetic Kubber Co., Ltd,); *CA*, 101, 210715S; 102184814x, 103 6006y, 104 109184e.

[20] US 4400537(1983), [Standard Oil Co. (Indiana)]; *CA*, 99 176432a(1983).

[21] 株式会社シ-エムシ-，ファインケミカル，13(3)，(1982).

[22] 化工部科技情报研究所，《世界精细化工手册》，347页，煤炭工业出版社，北京，1982年。

[23] JP-Kokai 7431628(1974), (Sumitomo Chemical Co., Ltd.); PL 100414(1979), Gnilka Jarzy et al. (Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow"Organika");

CA, **82**, 155729m, 90 : 186560u.

[24] JP-Kokai 7611722(1976), Yamamoto, Akihisa et al. (Taoka Dyestuffs Mfg. Co. Ltd.); *CA*, **85**, 46172r.

[25] JP-Kokai 7944622(1979), Oshio Michiaki et al. (Toyo Soda Mfg. Co. Ltd.); *CA*, **91**, 1405236.

[26] 吴宪龙等，染料工业，(5)，23～27(1981)。

[27] Haken, J. K. et al., *J. Chromatog.*, **244**(2), 265～270 (1982).

[28] Elrod, L., Jr., et al., *J. High Resolut, Chromatogr. Commun.*, **5** (11), 628 ～ 629 (1982); *CA*, **98**, 46247n (1983).

[29] Sklyarova. I. V. et al., *Zh. Org. Khim.*, **22**(3), 645～665 (1986)(*Russ.*); *CA*, **106**, 50110p(1987).

[30] Shim, Sang chul et al., *Hwahak Konghak*, **24**(4) 331～334 (1986); *CA*, **107**, 115530t(1987).

[31] Hu Zhenshan et al., *Yingyong Huaxue*, **3**(4), 75～77 (1986); *CA*, **106**, 156011x(1987).

[32] Oesterreichisches Forschungszentrum Seibersdorf. GmbH "Oester Forschungszent Seibersdorf. [Ber]OEFZS, 1982. OEFZS BER, No. 4155". 55p(Ger); *CA* **97**, 121518m (1982).

[33] 上海染料化工八厂编，《中华人民共和国化学工业部部颁标准》，第1页，技术标准出版社，北京，1979年。

[34] 中华人民共和国化学工业部，《中华人民共和国专业标准》，第1页，中国标准出版社，北京，1988年。

[35] E. G. 汉考克主编，王杰、白庚辛译，《甲苯二甲苯及其工业衍生物》，化学工业出版社，北京，1987年。

[36] US 3499034(1970), Gonzalez, R. A. (Du Pont).

[37] US 3328465(1967), Spiegler, L. (Du Pont).

[38] US 3935264(1976), Bhutani, S. K. (Olin Corp.).

[39] US 4256671(1981), Hildreth, J. D. and Allen, D. E. (Clayton Aniline).

[40] US 3761521(1973), Alheritiere, L. and Gobron, G. et al., (Melle-Bezons).

[41] 辽宁省石油化工技术情报总站，《有机化工原料便览》，下册，199页，1980年。

[42] 王振民，金陵石油化工，**5**(6)，5～7(1987)。

[43] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 2, p 321～328, 1978.

[44] 五月女健児，四海 潔：化学経済，vol. 35, 11, 63～70 (1980).

ben'erfen

苯二酚　Hydroquinone，Resorcinol and Catechol

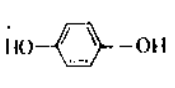
吴铭芳　化学工业部沈阳化工研究院
罗钰言　化学工业部沈阳化工研究院

1.　概述…… 351
2.　物理性质…… 352
3.　化学性质…… 353
3.1.　弱酸性及络合性…… 353
3.2.　氧化反应…… 353
3.3.　加氢反应…… 354
3.4.　取代反应…… 354
3.4.1.　卤化反应…… 354
3.4.2.　胺化反应…… 354
3.4.3.　酰化反应…… 354
3.4.4.　偶合反应…… 355
3.4.5.　烷基化反应…… 355
3.5.　环化反应…… 355
3.6.　醚化反应…… 355
3.7.　赖默-梯曼反应…… 355
3.8.　科尔比-施密特羧化反应…… 356
3.9.　缩聚反应…… 356
4.　生产方法…… 356
4.1.　邻氯苯酚水解法…… 356
4.2.　苯酚羟基化法…… 356
4.3.　间苯二磺酸碱熔制备间苯二酚…… 357
4.4.　二异丙苯氧化法生产间和对苯二酚…… 357
4.5.　苯胺氧化法…… 358
4.6.　其它方法…… 358
5.　经济概况…… 358
5.1.　对苯二酚…… 358
5.2.　间苯二酚…… 359
5.3.　邻苯二酚…… 360
6.　产品规格和标准…… 360
6.1.　对苯二酚产品规格…… 360
6.2.　间苯二酚产品规格…… 361
6.3.　邻苯二酚产品规格…… 361
7.　分析测试方法…… 362
8.　毒性、安全和贮运…… 362
8.1.　苯二酚毒性…… 362
8.1.1.　对苯二酚毒性…… 362
8.1.2.　间苯二酚毒性…… 362
8.1.3.　邻苯二酚毒性…… 362
8.2.　安全…… 362
8.3.　贮运…… 362
9.　用途…… 362
9.1.　感光材料…… 363
9.2.　胶粘剂…… 363
9.3.　抗氧剂及抗臭氧剂和阻聚剂…… 363
9.4.　其它用途…… 363
10.　衍生物…… 364
10.1.　对苯二酚衍生物…… 364
10.2.　间苯二酚衍生物…… 364
10.3.　邻苯二酚衍生物…… 365
参考文献…… 365

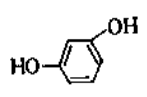
1.　概　述

苯二酚的分子式$C_6H_6O_2$，分子量110.114。苯二酚有三种异构体：对苯二酚 [123-31-9]，间苯二酚 [108-46-3] 和邻苯二酚 [120-80-9]。

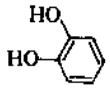
对苯二酚（*p*-benzenediol），又称1，4-苯二酚（1，4-benzenediol），对二羟基苯（*p*-dihydroxybenzene），氢醌(hydroquinol)。结构式为（1）。



（1）



（2）



（3）

对苯二酚为白色晶体。于1820年由J. Pelletier和J. B. Caventolu将奎宁酸干馏而得到[1]。1838年，F. Wöhler先将奎宁酸氧化成对苯醌，然后将其还原。后于1844年确定其结构，并命名为氢醌[2]。

对苯二酚的主要用途是作摄影用显影剂、阻聚剂、橡胶防老剂和食品抗氧化剂（见感光材料；橡胶配合剂；摄影；抗氧剂和抗臭氧剂）。

间苯二酚（*m*-benzenediol），又称1，3-苯二酚（1，3-benzenediol），间二羟基苯（*m*-dihydroxybenzene），雷琐辛（resorcinol）。结构式为（2）。

间苯二酚系水溶性的无色结晶，具有微弱的芳香气味，并略带甜味和苦味。1864年，H. Hlasiwetz和L. Barth将波斯树脂（galbanum）和阿魏胶（asafetida）进行碱熔而得到[3]。英文名resorcinol，来自resin和Orcinol，表明它的来源并且结构类似苔黑酚（orcinol，即5-甲基-1，3-苯二酚）。

间苯二酚的主要用途是制备药物、染料、涂料、增塑剂以及雷管的引爆剂，间苯二酚甲醛树脂广泛用作橡胶、木材等的胶粘剂，在感光材料方面，间苯二酚也有广泛的用途（见染料和染料中间体）。

邻苯二酚（*o*-benzenediol）又称1，2-苯二酚（1，2-benzenediol），邻二羟基苯（*o*-dihydroxybenzene），儿茶酚（catechol），焦儿茶酚（pyrocatechol）。结构式为（3）。

邻苯二酚为白色结晶，具有苯酚气味并略带甜味和苦味。1839年，由H. Reinsch干馏儿茶素得到[4]，儿茶的水萃取液中含有儿茶素。由于来自儿茶素，因而有儿茶酚之名。

邻苯二酚主要用于制备医药、农药、染料、香料、树脂等化工产品，也可作感光材料的显影剂和阻聚剂等。

2. 物理性质

对苯二酚具有三种晶型：在水中结晶，呈三角针状或三棱形，称为α型，为稳定型结晶；在不接触空气的甲醇或异丙醇中结晶，呈三棱形，称为β型，为不稳定结晶；升华可得到一种单斜棱晶型，称为γ型，为不稳定晶型。这些结晶都具有摩擦发光性，其水溶液在空气中易于氧化。

间苯二酚结晶为正交半对称型，以两种形态存在：由醇中结晶出来为α型，由苯或者熔融结晶为β型。α型和β型均为无色结晶体，并具有压电性和摩擦发光性。α晶型可在74℃转变为β晶型，β晶型的密度（$d=1.33g/cm^3$）比α晶型的密度稍大，这是由于β晶型晶格间的分子存在着氢键的缘故。间苯二酚结晶暴露在空气中或光线下，将变成粉红色。

邻苯二酚为无色单斜结晶，可以升华并可随水蒸汽挥发。在水和亲水溶剂（如乙醇或丙酮）中，在不同温度下，其溶解度都比较大；而在疏水性有机溶剂（如苯或氯仿）中，高温时溶解度较大，常温时溶解度较小。苯二酚的物理性质见表1。

表1 苯二酚的物理性质

性 质	对苯二酚[1]	间苯二酚[5]	邻苯二酚[4]
熔点，℃	(α型)173.8～174.8	110.8	105
	(γ型) 169		
沸点，℃	285 (97.5kPa)	280.8 (101.3kPa)	246 (100kPa)
	287 (101.3kPa)	209.8 (13.3kPa)	235 (80kPa)
		152.1 (1.33kPa)	211 (40kPa)
		108.4 (0.13kPa)	188 (20kPa)
			168 (10kPa)
相对密度	1.360 (α型，d_4^5)	2717 (d_4^5)	1.344 (d_4^5)
	1.325 (β型，d_4^5)	1.1586 (d_4^{41})	1.1493 (d_4^{72})
		1.0535 (d_4^{100})	
闪点（闭杯），℃	165	127	127
燃点，℃	515	607	510
折射率，n_D^{20}		1.620	1.615
在水中的离解常数（30℃）			
K_1	1.22×10^{-10}	7.11×10^{-10}	7.5×10^{-10}
K_2	9.28×10^{-13}	4.78×10^{-12}	8.37×10^{-13}
偶极矩，℃·m (D)	4.70×10^{-30} (1.409)	6.91×10^{-30} (2.071)	8.74×10^{-30} (2.620)
摩尔燃烧热（恒容）kJ/mol	2.864	2.855	2.863
摩尔升华热 kJ/mol	99		80.6
比热容 kJ/(kg·K)	1.270 (25℃)	1.37 (0～99℃)	1.271 (25℃)
	1.764 (熔点时)	2.3＋0.0966T (110～340℃)	2.180 (熔点时)
熔化热，kJ/kg	2464		206.82
生成热 kJ/(kg·K)	3251		
摩尔熵 J/(mol·K)	140.37		
蒸发热，kJ/kg		862 (280.8℃)	940.62
粘度，mPa·s			
141℃		3.755	
260℃		0.6012	
蒸汽压，kPa			
155℃	0.75		
267.9℃	64.3		
临界数据[6]			
温度，℃	549.9		
压力，MPa	7.447		
密度，g/cm³	0.414		

续表

性　质		对苯二酚[1]	间苯二酚[5]	邻苯二酚[4]
在100g溶剂中的溶解度[7]				
水	20℃	5.8 (15℃)	140	31.2
	40℃	9.4 (28.5℃)	265	
	60℃	26.0	500	80.8
	100℃		3046	98.8
乙醇	20℃		60.1	58.2
	40℃			74.2
	60℃	45.7	73.2	97.3
乙醚	20℃			
	40℃			
	60℃			65.5
	100℃	12.1		94.8
丙酮	20℃		66.9	66.0
	40℃			75.4
	60℃	45.9	75.1	96.3
苯	20℃		2.2	0.8
	40℃			7.5
	60℃	0.8	14.1	93.1
氯仿	20℃			1.9
	40℃			6.9
	60℃		1.2	89.9
四氯化碳	20℃			0.1
	40℃			0.9
	60℃	20.1	0.3	86.0
硝基苯	60℃		0.8	

3. 化学性质

3.1. 弱酸性及络合性

苯二酚是具有二级离解常数的弱酸，因而可以与碱反应生成单酚盐和双酚盐。一般情况下，只能与碱金属氢氧化合物或碱金属的碳酸盐在溶液中生成单酚盐或双酚盐。双酚盐不能被二氧化碳所游离。

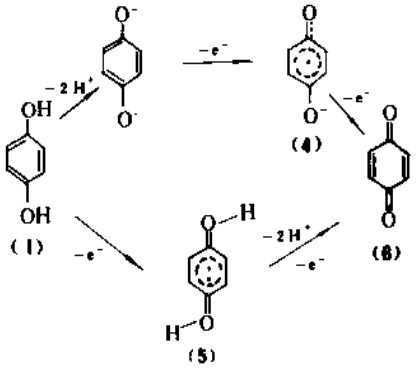
由于邻苯二酚或其衍生物的两个共轭羟基处于邻位，因而可以与金属盐发生络合反应，生成其金属络合物，这些络合物常用作各种分析试剂[8]。

3.2. 氧化反应

苯二酚比苯酚更容易氧化，然而只有邻苯二酚和对苯二酚才可以通过温和的氧化转变成相应的醌。这是因为间苯二酚的羟基处于1位和3位，不能形成共轭双键。因此间苯二酚被氧或过碘酸氧化的速度远比邻苯二酚或对苯二酚低。

在碱性或酸性溶液中，对苯二酚或邻苯二酚可以通过一个电子的转移形成半苯醌游离基(4)，(5)，然后再转移一个电子，而形成相应的苯二醌。由于半苯醌游离基寿命很长，这就是为什么邻苯二酚和对苯二酚及其衍生物具有抗氧化活性的原因。

对苯二酚氧化生成对苯醌，又名2，5-环己二烯-1，4-二酮(6)，邻苯二酚氧化生成邻苯醌，又名3，5-环己二烯-1，2-二酮(7)。对苯二酚的氧化历程如下式所示：



邻苯二酚或对苯二酚氧化后，生成的邻苯醌或对苯醌，可进一步受到羟离子的亲核进攻，而发生取代反应，生成邻羟基对苯醌（2-羟基-2，5-环己二烯-1，4-二酮）(8)这一过程可在碱性铁氰化钾溶液中进行[9,10]，如用过量的高碘酸钠，中间体邻苯醌则可以氧化成顺，顺己二烯二酸（Z，Z-2，4-己二烯二酸）(9)[11]。

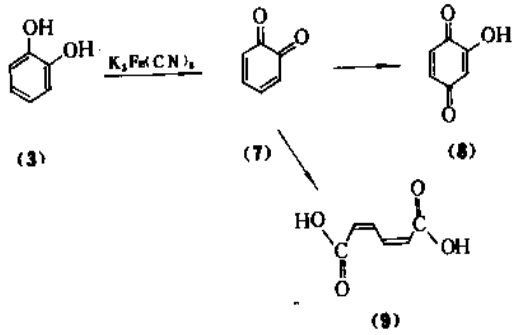


表2列出了苯二酚的氧化还原电位[9,12]。表中E_0为苯二酚的氧化还原电位，$E_{1/2}$为极谱半波电位。

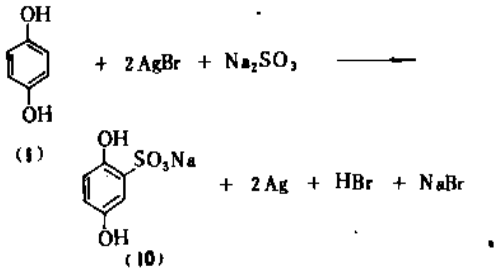
表2　苯二酚的氧化还原电位和极谱半波电位

电　位	对苯二酚	间苯二酚	邻苯二酚
E_0，mV[8]	699		792
$E_{1/2}$ (pH=5.6) mV[9]	234	613	349
$E_{1/2}$ (pH=0) mV[8]	560	800	600

间苯二酚的氧化还原电位无法测定，因其氧化反应是不可逆的，而其极谱半波电位可通过其可氧化性测定。

间苯二酚及其衍生物可以与过氧化物作用。例如，在氧化钨的存在下，间苯二酚与过氧化氢反应生成马来酸[13]。

当对苯二酚用作感光材料的显影剂时，它对已曝光的溴化银的还原速率要比未曝光或曝光不足的溴化银的还原速率大得多。由于醌氢醌比对苯二酚更容易氧化，为了防止对苯二酚生成醌氢醌，往往在显影剂中加入亚硫酸钠，生成对苯二酚磺酸钠（10），这样会使显影剂的显影能力减弱。



对苯二酚的碱性溶液能从空气中吸收氧而呈棕红色。对苯二酚还能将冷的费林溶液还原，而土伦试剂则可被对苯二酚还原生成银镜。三氯化铁和重铬酸盐均能将对苯二酚氧化成对苯醌。

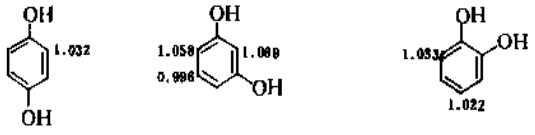
在苯二酚的三种异构体中，邻苯二酚是最强的还原剂。用氧化银进行温和的氧化，可使邻苯二酚氧化成邻苯醌，如激烈氧化将使化合物降解而成为草酸、甲酸和二氧化碳，邻苯二酚的碱性溶液也能从空气中吸收氧而使其颜色自无色转变为绿色，然后变为棕色，最后变为黑色，这是因为形成了醌及醌的多聚物。

3.3. 加氢反应

苯二酚能进行加氢反应，使苯环变为脂环。例如，对苯二酚用镍催化剂进行催化加氢时，可以得到1，4-环己二醇。间苯二酚催化加氢可制取1，3-环己二醇或1，3-环己二酮[14]。

3.4. 取代反应

苯二酚能进行苯酚所能进行的典型取代反应。由于苯二酚有三种异构体，其苯环上羟基位置不同，因而苯环上的电子云密度也不同（如下所示），使得苯环上的亲电取代反应的反应性也不同[15]。



对苯二酚苯环上的两个羟基是对称的，其余四个位置上进行单取代反应时，其反应性是相同的；间苯二酚2位上的电子云密度最大，但由于羟基的空间位阻，因而单取代反应往往发生在4位或6位；邻苯二酚的单取代反应性小于间苯二酚，单取代反应一般发生在4位或3位。

苯二酚的取代反应包括卤化、磺化、硝化、烷基化、酰化、偶合等反应。

3.4.1. 卤化反应

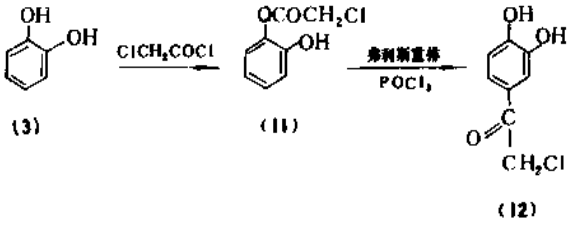
苯二酚均能进行卤化反应。例如间苯二酚经卤化可以制取2，4，6-三氯间苯二酚或2，4，6-三溴间苯二酚。适当控制反应条件，则能得到4-卤代或4，6-二卤代间苯二酚。

3.4.2. 胺化反应

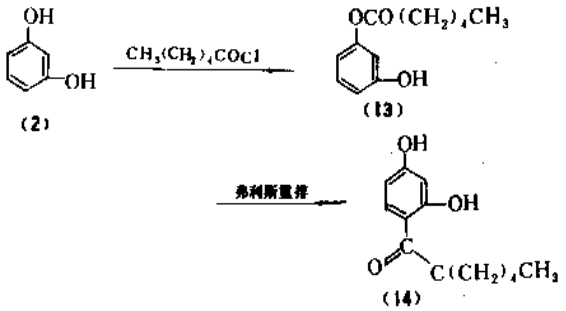
对、间、邻苯二酚可与氨进行反应，得到相应的对、间、邻氨基苯酚。与烷胺或芳胺的反应也类似于与氨的反应。例如，对苯二酚与甲胺溶液在高压釜中加热至200℃，可得到4-甲胺基苯酚，其硫酸盐称为“米吐尔”(Metol)，是高效照相显影剂。

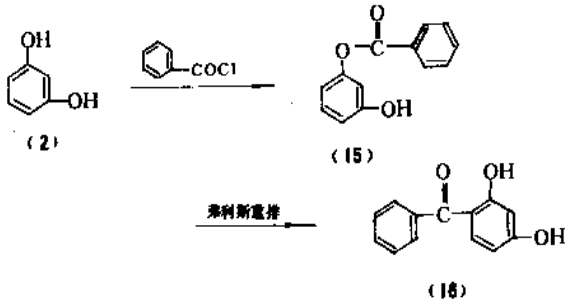
3.4.3. 酰化反应

苯二酚与酰氯或酯进行酰化反应，得到相应的单酯或二酯。例如，邻苯二酚与氯乙酰氯反应生成氯乙酸邻羟基苯酯（11），产物还可进行弗利斯（Fries）重排，而生成3′，4′-二羟基苯基-2-氯-1-乙酮（12）[16]。



同样，间苯二酚与己酰氯反应生成己酸间羟基苯酯（13），经弗利斯重排成2′，4′-二羟基苯基1-己酮（14）。间苯二酚与苯甲酰氯反应生成苯甲酸间羟基苯酯（15），经弗利斯重排成2，4-二羟基苯基苯甲酮（16）。





3.4.4. 偶合反应

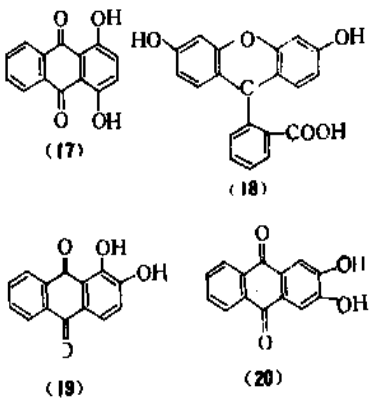
苯二酚能迅速与芳香族的重氮盐发生偶合反应而生成染料。间苯二酚偶合位置一般在2、4或6位，邻苯二酚偶合位置在3或4位。偶合的位置及偶合程度取决于反应条件、反应物比例和重氮盐的偶合能力。

3.4.5. 烷基化反应

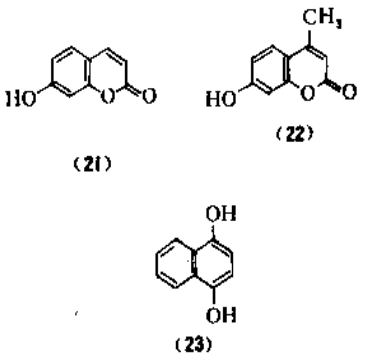
苯二酚及其单醚在弗里德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）催化剂的存在下，可以与那些能同苯酚进行烷基化反应的试剂进行烷基化反应。例如，对苯二酚与叔丁醇反应，得到邻叔丁基对苯二酚，在二氧化硅催化剂的存在下，对羟基苯甲醚与叔丁醇反应生成2-叔丁基-4-甲氧基苯酚和3-叔丁基-4-甲氧基苯酚的混合物[17]。在离子交换树脂存在下，邻苯二酚与异丁烯反应，得到4-叔丁基邻苯二酚。邻苯二酚与烯丙基氯反应，生成4-烯丙基邻苯二酚[18]。

3.5. 环化反应

苯二酚可与某些化合物进行并环反应，而生成相应的稠环化合物。苯酐与苯二酚反应可以生成三种稠环化合物；与对苯二酚反应生成1，4-二羟基蒽醌（17），与间苯二酚反应生成荧光素（18），与邻苯二酚反应生成1，2-二羟基蒽醌（19）和2，3-二羟基蒽醌（20）。



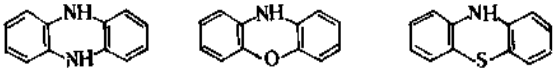
间苯二酚与马来酸反应可以得到7-羟基香豆素（21）；与乙酰乙酸乙酯反应可以得到4-甲基-7-羟基香豆素（22）。

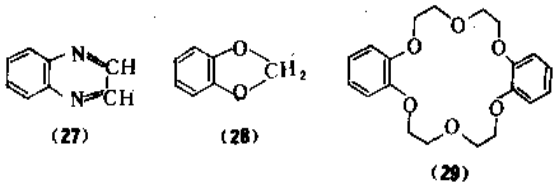


对苯二酚与顺丁烯二酸酐反应还可生成1，4-二羟基萘（23）。

邻苯二酚和邻苯二胺、邻苯基苯酚、邻氨基苯硫酚及乙二胺并环生成相应的二氢吩嗪（24），吩噁嗪（25）、吩噻嗪（26）以及喹喔啉（27）等杂环化合物。

邻苯二酚与二氯甲烷可生成1，3-苯并二氧杂环戊烯（28），与2-氯乙醚反应生成二苯并-18-冠（醚）-6（29）[19]。



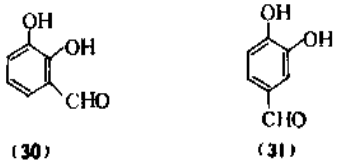


3.6. 醚化反应

用烷基化试剂，以一般方法，很容易从苯二酚合成其一醚或二醚化合物。一般说来，只控制到一醚反应阶段是很困难的，往往产物为混合物。例如，间苯二酚在碱性溶液中，与硫酸二甲酯反应生产间苯二酚一甲醚和间苯二酚二甲醚（沸点分别为244℃和217℃）。间苯二酚和甲醇与萘磺酸共热，也可生成一甲醚和二甲醚。

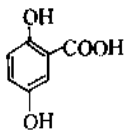
3.7. 赖默-梯曼反应

苯二酚可以进行赖默-梯曼（Reimer-Tiemann）反应，生成醛类化合物[20]。例如，邻苯二酚与氯仿在碱性条件下，得到儿茶醛（2，3-二羟基苯甲醛）（30）和原儿茶醛（3，4-二羟基苯甲醛）（31）的混合物。

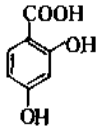


3.8. 科尔比-施密特羧化反应

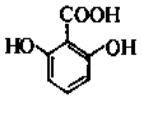
苯二酚也可进行科尔比-施密特(Kolbe-Schmitt)羧化反应，将 CO_2 引入苯环，形成羧基。反应一般在碱金属碳酸盐存在下进行。对苯二酚或间苯二酚与二氧化碳反应，分别生成2，5-二羟基苯甲酸（32）和2，4-二羟基苯甲酸（33）或2，6-二羟基苯甲酸（34）。例如，对苯二酚在水溶液中于130℃与碳酸钾反应，生成2，5-二羟基苯甲酸。间苯二酚溶于甘油中，在碳酸氢钠存在下，可制得二羟基苯甲酸，反应温度影响羧基引入的位置，于180℃反应，得β-雷琐酸(2，4-二羟基苯甲酸)，于130℃反应，得γ-雷琐酸（2，6-二羟基苯甲酸)。



(32)



(33)



(34)

3.9. 缩聚反应

苯二酚的三个异构体，在酸性或者碱性条件下，都可以与甲醛反应，得到羟甲基衍生物，这些羟甲基衍生物进行缩聚反应而得到高分子化合物。间苯二酚是苯二酚三个异构体中反应性最高的。间苯二酚与羰基化合物缩聚，可生成苯并呋喃或苯并呋喃衍生物以及较复杂的树脂物质。

4. 生产方法

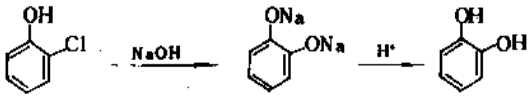
苯二酚的工业生产，目前均采用合成法。过去曾采用高温裂解褐煤或木质素等天然物质制取邻苯二酚，例如以酸法纸浆废液用酸沉淀的木质素与苯胺盐酸盐在200～300℃加热数小时可得邻苯二酚。

生产苯二酚异构体所采用的工艺及其生产厂家[2]见表3。

表3 苯二酚生产工艺一览表

名 称	工 艺	所属国家
对苯二酚	苯胺氧化法	美国、联邦德国、日本、英国、中国、经互会成员国
	苯酚羟基化法	法国[21]、意大利[22]、日本[23]
	对二异丙苯氧化法	美国[24]、日本[25,26]
间苯二酚	间苯二磺酸碱熔法	美国[27,28]、意大利[29]、联邦德国[29]、英国、日本[30]、波多黎各[31]
	间二异丙苯氧化法	日本
邻苯二酚	苯酚羟基化法	法国、意大利[22]、日本[23]
	焦油裂解法	英国、经互会成员国

4.1. 邻氯苯酚水解法[32,33]

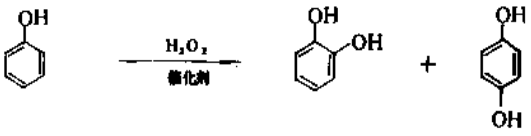


这一生产工艺主要有三个步骤：(1)于190℃以硫酸铜为催化剂，在75%的氢氧化钠溶液中邻氯苯酚水解(水解反应在高温及有催化剂条件下进行，说明邻氯苯酚水解较为困难)；(2)反应物的水溶液以50%的硫酸溶液中和；(3)用乙酸乙酯萃取邻苯二酚[34]，蒸馏回收溶剂，得到工业级邻苯二酚。PB报告曾对这一工艺进行过综述[35]。其它专利也报道过这一工艺[36,37]。

邻氯苯酚制取邻苯二酚也可采用无水碱熔法和高浓度碱液（浓度为70～80%）水解法[38,39]，但这两种方法会产生重排产物。目前工业上已不采用此法生产邻苯二酚。

4.2. 苯酚羟基化法[40,41]

苯酚羟基化可以制备邻苯二酚和对苯二酚。法国、意大利和日本均采用此法。羟基化剂为过氧化氢，催化剂可采用无机酸的铵盐、二价铁盐或钴盐。如以无机酸的二价铁盐为催化剂，则有间苯二酚生成。其反应方程式如下：



(2) (1)

其反应过程是在催化剂存在下，以60～70%的过氧化氢在80℃使苯酚羟基化，反应产物经精馏回收苯酚(下步反应回收重复利用)，并分离出邻苯二酚和对苯二酚。所得的邻苯二酚和对苯二酚经溶解、脱色、重结晶等过程精制。

本法特点是原料易得，反应适于连续化；反应过程三废较少，可节省三废治理费用，在反应过程中，由于使用高浓度的过氧化氢水溶液，因而有爆炸危险，必须严格按照安全规程进行操作。为避免苯酚深度氧化产生焦油，反应转化率必须较低，一般在20%以下，因此有大量未反应苯酚需精馏回收，而且回收率一定要很高。其它文献也报道了这一生产方法[42～44]。

日本宇部兴产公司用这一工艺生产邻苯二酚，同时联产对苯二酚，其工艺技术经济数据如表4。该公司的年生产能力为1000 t，年产量为700 t，设备利用率仅70%。

表4　苯酚羟基化法生产邻苯二酚的技术经济数据[45]

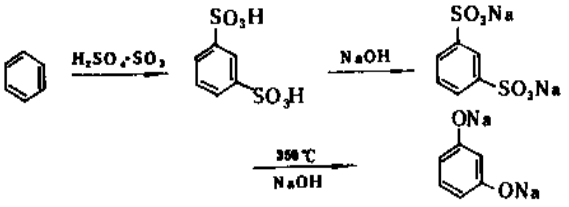
原材料①	消耗定额 kg	成　本 日元/kg	比例　%
苯　酚	0.90	207	
过氧化氢	0.34	85	
小计		292	42
动力费		45	7
固定费		240	
设备折旧费		110	
总成本		687	100
销售费等（价格×15%）		135	
销售价格②		822	

①苯酚收率为95%，单价为230日元/kg；过氧化氢收率为90%，单价为250日元/kg。

②日本1987年邻苯二酚的市场价格为900日元/kg。

4.3.　间苯二磺酸碱熔制备间苯二酚

这一工艺最初于1878年报道[46]，目前仍应用于工业生产间苯二酚。该工艺是以苯为原料，于80℃用硫酸进行单磺化，然后于180℃加入30%发烟硫酸进行双磺化反应。用氢氧化钠中和，制得间苯二磺酸钠，将其冷却，过滤并干燥。将间苯二磺酸钠与过量5%的氢氧化钠于350℃在捏合机中进行碱熔反应，将生成的固体冷却，用水溶解。溶液用硫酸中和，并用乙醚萃取，蒸馏乙醚萃取液（乙醚回收重复利用），冷却得固体间苯二酚。收率以间苯二磺酸计为94%。粗间苯二酚可以通过真空蒸馏，升华或结晶方法来提纯。反应式为：

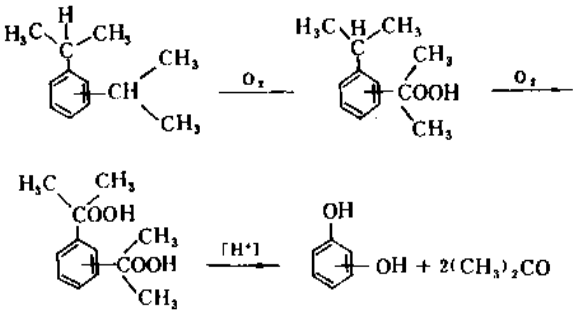


利用苯磺化合成间苯二磺酸，再碱熔合成间苯二酚的工艺，过去已有不少报道[47~49]。近年来各国又进行了许多改进，例如联邦德国赫司特公司（Hoechst AG），苯磺化是在三个串联的磺化反应器内进行，并利用三氧化硫进行磺化[50]。三氧化硫通过气化器后连续通入第一磺化器和第二磺化器，磺化温度为135~140℃，苯和三氧化硫的摩尔比为1∶2.2，第三磺化器用于磺化物的停留，以保证反应完全。间苯二磺酸的产率以苯计为92~93%，磺化产物中含间苯二磺酸90~94%，苯磺酸0.1~0.3%。

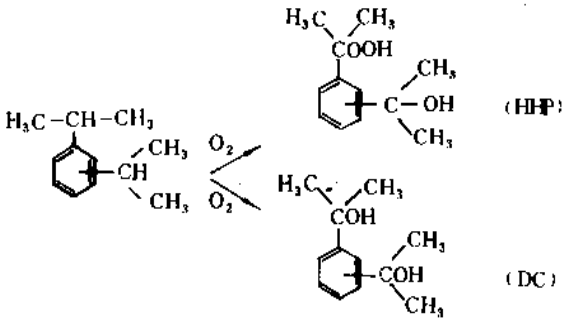
4.4.　二异丙苯氧化法生产间和对苯二酚[51]

这一工艺是由美国Signal公司首先开发成功，并于70年代工业化。日本三井石油化学公司已建成年产8000 t对苯二酚和年产3000 t间苯二酚的装置，并于1980年投产。日本住友化学公司也建成年产5000 t间苯二酚的装置，已于1981年投产。

将对二异丙苯或间二异丙苯氧化，生成对或间二异丙苯过氧化氢，用碱萃取后进行酸分解，则可得对或间苯二酚与丙酮。邻二异丙苯对氧化反应为惰性的化合物（因空间位阻），因而不能进行氧化反应。对或间二异丙苯氧化分解法反应式如下。



其反应原料二异丙苯可用苯或异丙苯与丙烯进行烷基化而得。例如，1 mol异丙苯与3 mol丙烯在氧化硅-氧化铝催化剂存在下[52]，于200℃进行液相异丙基化反应，生成二异丙苯。然后用空气氧化碱性二异丙苯（DIPB），生成相应的单氢过氧化物（MHP），再氧化生成双氢过氧化物（DHP）。在氧化过程中有副反应生成，主要是羟基氢过氧化物（HHP）和二（2-羟基）异丙苯（DC）。副反应方程式如下：



为了减少副反应，反应物中DHP的浓度一般保持在5.5%（重量）左右。生成物中的DHP应从反应物中分离出来。分离方法很多，例如，加入4%的氢氧化钠溶液，然后加入甲基异丁基酮将DHP萃取出来，使DHP形成油层，从而与水层分离。水层可用二氧化碳中和，油层进入蒸发器分出萃取剂，再用丙酮精制；也可加入正辛烷于氧化物中，冷却到−20℃，使DHP结晶，然后离心分离，再用丙酮精制；还可用甲苯来代替正辛烷，分离其氧化产物。间位和对位的DHP熔点都较高，分别为64℃和147℃。双氢过氧化物生成后，可用硫酸进行酸解，酸解以前，一般要用过氧化氢处理氧化产物，处理的目的是使MHP、HHP和DC转变成DHP。酸解反应在

90℃下进行，反应物经过滤、浓缩、冷却、结晶、离心、干燥后成为工业级的对位和间位苯二酚。

以二异丙苯计，苯二酚的收率为71%。

表5列出了日本以本法生产对、间苯二酚的技术经济数据[58]。

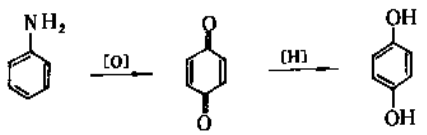
表5 日本以二异丙苯氧化法生产间、对苯二酚的技术经济数据

	消耗定额	单价 日元/kg	成本 日元/kg	比例%
原料费				
苯	0.79	75	59	
丙烯	0.85	70	60	
小计			119	
副产丙酮	120	134		
动力费			100	22
固定费			190	
设备折旧费			90	
总成本			365	100
销售费（价格×10%）				
对苯二酚			120	
间苯二酚			150	
销售价格				
对苯二酚			485	
间苯二酚			515	

注：1987年日本对苯二酚市场价格为1200日元/kg，间苯二酚为1500日元/kg。

4.5. 苯胺氧化法[54]

在稀酸中可用氧化剂（如重铬酸钠）使苯胺氧化成醌，然后再用还原剂使醌还原成对苯二酚；反应式如下：



(1)

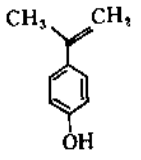
工业上主要使用软锰矿（主要成分为二氧化锰）为氧化剂，其工艺过程为：在5℃于硫酸中用过量20%的二氧化锰将苯胺氧化成苯醌，氧化时间随软锰矿的品位而定，一般约需8 h。在汽提釜中用水蒸汽将苯醌汽提出来。将苯醌用蒸汽在悬浮有铁粉的水中还原[56]，也可使用催化加氢还原。将还原液中的铁粉及氧化铁过滤出来，滤液真空浓缩（真空度约为67kPa），冷却浓缩液，得对苯二酚结晶，分出结晶，进行干燥，得到工业级对苯二酚。以苯胺计，对苯二酚收率可达90%。

用于感光材料的对苯二酚，是将工业级的对苯二酚溶于水，用活性炭脱色，再于5～10℃结晶，离心分离，在非氧化性气氛下干燥而得。

4.6. 其它方法

(1) 从1，2-二羟基环己烷或2-羟基环己酮，采用催化脱氢的方法，可制得邻苯二酚[56]。反应所用的催化剂是铂类金属或铜、镍、铬等，反应温度为200～300℃。反应特点是产品无异构体，三废少。但原料难于得到。1，2-二羟基环己烷是由环己烯氧化而得；2-羟基环己酮是由环己酮氢化，水解或1-乙酸环己烯氧化水解而得。

(2) 对异丙烯基苯酚（35）用30%的过氧化氢在酸



(35)

性条件下氧化，可制得对苯二酚和丙酮。而对异丙烯基苯酚是由双酚A在碱性催化剂存在下裂解成的，同时副产苯酚。这两步反应的副产物丙酮和苯酚可用于合成双酚A。这一方法制得的对苯二酚收率很高，无副产物[57]。但值得注意的是对异丙基苯酚易于聚合。

(3) 苯经电解氧化-还原生产对苯二酚　此法目前已到中试阶段，电解槽阳极为过氧化铅，阴极为铅，槽电压4V，电解液高速循环。Radoi，I. 等的文章对这一工艺进行了综述[58]。

(4) 生物工程合成苯二酚，是近年来处于研制阶段的方法，近几年有许多专利报道[59～63]，这一方法是以苯为原料，以甲醇为碳源，在培养基上引入毛孢子菌或希埃式杆菌，培养皿为旋转式振动器，经一段时间培养，萃取培养液，即可得到某一种苯二酚而无其它异构体。例如，将200μL苯在一个旋转振动器的培养皿中于30℃培养5 h，培养皿内有800mL培养基，培养基中有细菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b（1L为8.8g细菌），以甲醇为唯一碳源和能源，培养后的培养基用醋酸乙酯萃取，萃取液蒸掉溶剂，并干燥，可得150mg对苯二酚，没有邻苯二酚或间苯二酚[59]。而通过假单孢子菌属（*psuedomonas*）氧化苯，可制备邻苯二酚[61]。

还有报道指出[64]，美国路易斯安娜州立大学的微生物学家Boton Rouge分离出一种酶的基因，这种基因可以降解木质素而产生某些化工原料如甲醇和邻苯二酚。如果这一方法工业化，就可以木质素为基本化工原料来合成邻苯二酚一类的石油化工产品。

5. 经济概况

5.1. 对苯二酚

中国生产对苯二酚主要是采用苯胺氧化法；生产厂

家主要有大连红星化工厂、重庆川庆化工厂和江苏射阳化学厂等，1987年，实际产量为2413 t，其中出口约1150 t[65]。

美国对苯二酚产量（见表6），1977年估计约15000 t[66,67]，主要是Koppers公司和Eastman Kodak公司的子公司Eastman化学公司。Eastman化学公司从1931年起就开始生产对苯二酚[68]。美国1980年对苯二酚产量已达19700 t[69]。

表6　美国1973～1980年对苯二酚产量，t

年代	1973	1974	1975	1976	1977	1980
产量	15709	16100	12400	15400	15000	19700

1984年，美国Eastman Kodak公司拟在田纳西州的一个工厂兴建对苯二酚装置，采用对苯二酚最新工艺进行生产[68]。美国其它对苯二酚生产公司还有Good Year公司（二异丙苯氧化法）、Carus化学公司（苯胺氧化法）和Diamond公司（苯胺氧化法）[70]。

西欧对苯二酚生产厂家有赫司特公司（磺化碱熔法）[71]，法国Rhône Poulenc公司（苯酚羟基化法）联产邻苯二酚，生产能力计约12000 t，其中邻苯二酚与对苯二酚比例为1∶1[72]。

日本对苯二酚的原生产厂富士写真胶片公司、川口化学公司和精工化学公司均于1976年停产（采用苯胺氧化法生产工艺）[70]。三井石油化学公司用二异丙苯氧化法生产，能力约8000 t，于1974年投产[69]。宇部兴产公司用苯酚羟基化法生产，于1973年投产[69]，住友化学公司用二异丙苯氧化法生产，于1980年投产[71]。

日本1974～1983年对苯二酚产量见表7[69]。

表7　日本1974年～1983年对苯二酚产量，t

	1974	1975	1976	1983
产　量	2400	1862	2961	4500
出口量	1120	798	1260	2500
国内用量	1170	1024	1629	2000

1983年日本对苯二酚出口量为2000 t，主要是欧洲和美国。此外，日本还从国外进口对苯二酚，1983年为500 t，所以日本国内对苯二酚需要量约为3000 t。

日本三井石油化学公司和宇部兴产公司生产概况见表8[69]。

对苯二酚价格为：1986年日本的照相级为1600～1700日元/kg[69]；1988年6月美国照相级5.48美元/kg，工业级4.21美元/kg[74]。

表8　日本三井石油化学和宇部兴产公司生产概况

公司名	工厂所在地	现有生产能力 t	产量 t	生产工艺
三井石油化学	岩国	8000	4500	二异丙苯氧化法
宇部兴产	宇部	600		苯酚羟基化法联产邻苯二酚1200 t
合　计		8600	4500	

5.2. 间苯二酚

中国间苯二酚生产工艺采用苯磺化碱熔法，主要是南京化工厂生产，设计能力为300 t，于1971年开始生产。1987年实际产量为433 t，并有部分出口[65]。

美国间苯二酚生产工艺也是采用苯磺化碱熔法，主要由Koppers公司生产，1977年产量约17000 t，为世界上最大的间苯二酚生产公司之一。其中出口5200 t，主要是西欧（约占38%）东欧（约占17%）和日本（约占15%）。1977年西欧产量为8500 t。

在1975年以前，日本主要采用苯磺化碱熔法生产间苯二酚，生产厂有三井东压化学、本州化学、田冈化学公司。这些公司由于受到美国Koppers公司和联邦德国赫司特公司进口产品影响，于1975年仅剩下田冈化学公司一家生产间苯二酚，当时产量为1200 t。住友化学公司于1982年将间苯二酚车间转产生产其它产品。在此情况下，三井石油化学公司首先在日本完成了二异丙苯氧化法的工业化技术，于1974年底投产，首先开始生产对苯二酚，之后于1980年4月开始生产间苯二酚规模为3000 t。在三井石油化学公司二异丙苯氧化法工业化之后，住友化学公司也于1977年～1978年将生产间苯二酚的二异丙苯氧化法工业化，规模为5000 t。这样日本这两家公司间苯二酚的生产能力可达8000 t，但1981年这两个公司实际生产能力为3500 t，见表9[75]。

表9　日本间苯二酚生产概况

公司名	工厂所在地	生产能力 t	1981年产量 t	投产日期
三井石油化学	岩国	3000	3500	1980年4月
住友化学	千叶	5000		1981年
合　计		8000	3500	

日本间苯二酚生产量为3500 t，但国内仅需要2000 t（出口约1000 t，均指1981年）。

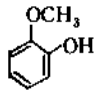
1981年世界市场对间苯二酚的需求量约为22000 t[76]，世界主要生产间苯二酚的公司是美国Koppers公司，联邦德国赫司特公司以及日本的三井石油化学公司和住友化学公司。

1988年美国的间苯二酚价格是：工业级4.23美元/kg，符合“美国药典标准”为9.35美元/kg。1987年日本的间苯二酚价格为1500日元/kg[75]。

5.3. 邻苯二酚

60年代邻苯二酚主要采用邻氯苯酚或邻二氯苯水解的方法，70年代以后，法国、意大利和日本先后采用苯酚羟基化法生产，可以得到邻苯二酚和对苯二酚混合物，从而使成本下降。

中国生产邻苯二酚的工艺，主要由愈创木酚（邻甲氧基苯酚）（36）水解法和邻氯苯酚水解法。目前仅一些香料厂和制药厂生产少量产品自用。



（36）

1977年美国邻苯二酚的产量约650 t，西欧约8000 t。美国主要生产邻苯二酚的公司是Crown Zellerbach公司[35]。

日本仅宇部兴产公司独家生产，1975年产量为600 t，系采用邻二氯苯加压水解法。随后采用苯酚羟基化法（使用的过氧化氢浓度为60%），1982年，装置能力达1000 t，但产量约700 t。其生产情况见表10。日本每年还需进口110 t[45]。

表10 日本邻苯二酚生产概况

公司名	工厂所在地	生产能力，t	产量，t	工艺
宇部兴产	宇部	1000	700	苯酚过氧化氢法

1988年邻苯二酚价格，美国为4.1～5.6美元/kg[74]。

目前，法国Rhône Poulenc公司不断改进邻苯二酚生产工艺，使其生产能力已达每年18000 t[77]。该公司生产工艺为苯酚羟基化法（过氧化氢浓度为70%）[72]。

意大利Brichima公司也是使用苯酚羟基化法生产邻苯二酚（过氧化氢浓度为60%），于1975年底投产[78]。

6. 产品规格和标准

6.1. 对苯二酚产品规格

中国对苯二酚产品规格（工业级和照相级）见表11[78]。中国试剂级对苯二酚标准为HG 3324－60，见表12。《日本工业标准》中规定对苯二酚的照相级规格为JIS K7713－86；试剂级规格为JIS K8738－79，详见表13[79]。工业级规格仅规定含量为99%以上[60]。

表11 中国对苯二酚规格（企业标准）

项目	照相级	工业级
外观	白色，近于白色结晶或结晶粉末	浅灰色或微带米黄色的粉末
含量，%	≥99.5	≥99
初熔点，℃	≥171.0	≥170.5
干燥后失重，%	≤0.1	≤0.3
灰分（硫酸盐），%	≤0.05	≤0.3
重金属（Pb^{2+}），%	≤0.001	
铁（Fe^{3+}），%	≤0.001	
硫酸盐，%	≤0.01	

表12 中国对苯二酚试剂级标准

项目	指标
外观	无色或白色结晶
对苯二酚含量，%	≥98.0
熔点范围，℃	170.0～173.0
杂质最高含量，%	
水溶解试验	符合本标准之第一条
氯化物（Cl）	0.001
硫酸盐（SO_4）	0.010
重金属（Pb）	0.001
灼烧残渣（硫酸盐）	0.05
邻苯二酚	符合本标准之第六条
间苯二酚	符合本标准之第七条

表13 日本对苯二酚的标准

项目	指标	
	JIS K7713－86（照相级）	JIS K8738－79（试剂级）
外观	白色针状结晶	白色或灰色结晶
熔点，℃	169～174	171～174
在稀醋酸中	无色透明	一定溶解度
灼烧残渣，%	0.05以下	0.02以下
重金属（Pb），%	0.003以下	0.001以下
铁，%	0.003以下	0.001以下
对苯二酚，%	99.0以上	99.0以上
氯（Cl），%		0.001以下
硫酸盐（SO_4），%		0.01以下

美国工业级和照相级对苯二酚标准见表14，表中工业级系采用美国Eastman化学品公司（田纳西州）标准，照相级系美国国家标准。

表 14　美国对苯二酚的标准

项　目	指　标	
	工业级[80]	照相级[81]
外观	结晶体	结晶体
色泽	浅黄棕色到粉红色	白色
熔点,℃（最低）	>169	170～174
纯度,%	>98.5	99
重金属（Pb),%		<0.001
铁含量,%		<0.001
灼烧残渣,%	<0.07	<0.05

6.2.　间苯二酚产品规格

中国间苯二酚工业级规格见表 15[78]。中国间苯二酚试剂级标准见表 16。日本间苯二酚的工业级标准为 JIS K4119，见表 17。美国 Koppers 公司间苯二酚产品标准，见表 18[82]。

表 15　中国间苯二酚的工业级标准

项　目	指　标		
	优级品	一级品	二级品
外观	白色至灰褐色片状结晶		
干品初熔点,℃	≥107.0	≥105.0	≥102.0
含量,%	≥98.5	≥98	≥95

表 16　间苯二酚标准（试剂级）HG 3374－80

项　目	指　标
外观	无色或白色针状结晶或粉末
间苯二酚含量,%	≥99.5（二级）
熔点范围,℃	108～110（二级）
杂质最高含量,%	
水溶解试验	符合本标准之第一条试验
灼烧残渣（硫酸盐）	0.05
游离酸	符合本标准之第三条试验
联苯二酚及酚类	符合本标准之第四条试验

表 17　日本间苯二酚工业级标准

项　目	指　标
外　观	白色或灰色粉末、块状或片状
凝固点,℃	108.5 以上
纯度,%	98.0 以上
水分,%	1.0 以下
灰分,%	0.1 以下

表 18　美国 Koppers 公司间苯二酚规格

项　目	指　标	
	工业级	美国药典标准 USP XI
外观	片状	结晶或粉状
色泽	白色或略带颜色	白色或近于白色
纯度,%	≥99	≥99
熔点,℃		109～111
凝固点,℃	≥109.1	
苯酚含量,%	≤1.0	测定不出
邻苯二酚含量,%	≤0.1	与 Pb(Ⅱ)作用无混浊现象
灰分,%	≤0.005	≤0.05

6.3.　邻苯二酚产品规格

中国邻苯二酚工业级规格见表 19[78]。中国邻苯二酚试剂级标准为 HG 3284－60，见表 20。日本邻苯二酚试剂级标准为 JIS K8240－61。美国 Koppers 公司邻苯二酚标准如表 21[83]。日本工业品规格分为精制品与粗品，指标见表 22[84]。

表 19　中国邻苯二酚工业级标准

项　目	指　标
外　观	浅棕色结晶
初熔点,℃	≥103
含　量,%	≥96

表 20　中国邻苯二酚试剂级标准

项　目	指　标
外　观	无色或浅灰色结晶或结晶粉末
含量,%	≥98.0
熔点范围,℃	104～106
灼烧残渣（硫酸盐),%	0.1

表 21　美国 Koppers 公司邻苯二酚标准

项　目	指　标		
	工业级	化学纯	超级纯
外　观	片　状	白色结晶	白色结晶
纯度,%	>98	>99	>99.5
熔点,℃	>102		
凝固点,℃		103.5	103.2
灰分,%	<0.05	<0.05	<0.05

表 22 日本邻苯二酚规格

项目	指标	
	精制品	粗品
含量,%	>99.5	>99.0
熔点,℃	>104.5	>103.0

7. 分析测试方法

可以使用气相色谱法[85]或液相色谱法[86]分析苯二酚。可用薄层色谱法对苯二酚进行半定量分析，其分析极限是 0.008～4μg。分析的精度取决于使用何种喷显剂[87]。薄层色谱还可用来分离废水中苯二酚异构体及其氧化产物[88]。纸层析法可以分离苯二酚的异构体[89]；如果层析纸用 5%的过碘酸钠处理，则间苯二酚和对苯二酚可以显示在层析纸上。用这一方法可分离出 μg 量级的对苯二酚或邻苯二酚[90]。还可使用稀硝酸-碘酸钾溶剂，进行分光光度分析[91]。还可用对硝基苯胺为重氮组分，与苯二酚进行偶合反应来检测苯二酚是否存在[92]。也可用比色计来测定含有邻苯二酚和间苯二酚废水中的对苯二酚[93]。在水介质或无水介质中用碘[94]、碘化氰或溴化氰进行滴定，可检测苯二酚[95]。如有间苯二酚存在而无邻苯二酚存在时，用重铬酸盐进行滴定，可检测对苯二酚[96]。含有苯二酚的各种介质，可用氯化亚锡进行差示络合滴定法测定邻苯二酚[97]。在非水溶液中，对苯二酚异构体用氧化还原滴汞法进行测定，其相对误差小于 2%[98]。以二价铅盐进行选择性电位测定，可检测邻苯二酚[95]。

8. 毒性、安全和贮运

8.1. 苯二酚毒性

8.1.1. 对苯二酚毒性

对苯二酚具有中等毒性。在动物试验中反复给予 30～50mg/kg 剂量时，则引起急性黄疸肝萎缩，除引起严重的肝肾脏损坏外，并能发生异常的色素沉着[78]。

服用 1g 对苯二酚时，能刺激食道，引起耳鸣、恶心、呕吐、腹痛、虚脱、发绀、昏睡。服用 5g 时可致死。口服可引起消化道刺激，与皮肤接触时，可引起皮炎，刺激皮肤和粘膜。长期接触对苯二酚蒸气、粉尘或烟雾时，还能引起眼角膜色素沉着和玻璃体混浊[78]。

对苯二酚的半致死量如表 23[69]所示。

表 23 对苯二酚的半致死量

动物	大鼠		小鼠	
给予方式	经口	腹腔	经口	腹腔
LD_{50}, mg/kg	370	170	400	186

8.1.2. 间苯二酚毒性

间苯二酚具有中等毒性，能刺激皮肤、粘膜，同时可经皮肤迅速吸收，生成高铁血红蛋白引起发绀、昏睡和致命的肾脏损伤。有过敏症的人使用掺有间苯二酚的染发水时，会感到不适。有皮肤过敏或变态反应症的人使用时，常常引起严重中毒。

间苯二酚可影响人体中枢神经系统，成人误食 8g 间苯二酚，可引起体温降低，血压下降，呼吸次数减少等症。长期接触间苯二酚的人会引起红血球的异常增长[78]。

间苯二酚的半致死量（LD_{50}）数据列入表 24[75]。

表 24 间苯二酚的半致死量

动物	大鼠		小鼠
给予方式	经口	皮下注射	经口
LD_{50}, mg/kg	980	370	301

8.1.3. 邻苯二酚毒性

邻苯二酚对人体中枢神经系统、呼吸系统有刺激作用，并使人体血压增高、脉搏减慢、血糖增加。其毒性不如对苯二酚和间苯二酚大。当吸入小量邻苯二酚时，可以在体内形成有机硫酸盐而解毒，随尿排出体外[84]。

邻苯二酚对大鼠的半致死量 LD_{50} 为 3890mg/kg[84]。

8.2. 安全

生产苯二酚的设备应密闭，操作人员应配戴防护用具。

操作现场对苯二酚的最高允许浓度为 2mg/m³[78]，邻苯二酚和间苯二酚的操作现场应通风良好。间苯二酚的最高允许浓度为 45mg/m³，邻苯二酚为 20mg/m³。

8.3. 贮运

苯二酚在贮运过程中可采用铁桶、木桶、瓦楞纸板箱，内衬聚乙烯塑料袋包装，也可采用玻璃瓶包装。应贮存在阴凉干燥处，防潮、防热、防火，并避免日光曝晒，以免引起颜色变化。

对苯二酚和间苯二酚可按一般有毒化学品规定贮运，邻苯二酚可按一般可燃化学品规定贮运。

9. 用途

苯二酚是高价的特种化学品。苯二酚及其衍生物的主要用途为感光材料显影剂、轮胎胶粘剂、橡胶抗氧剂及抗臭氧剂、单体阻聚剂、羊毛胶粘剂、紫外线稳定剂、荧光增白剂及染料等（见摄影 2. 黑白摄影；抗氧剂和抗臭氧剂；光稳定剂；荧光增白剂）。苯二酚的各项用途

分配比例如表25和表26所示[69,75]。

表25　对苯二酚的主要用途，%

用　途	美　国	西　欧	日　本
感光材料	46	70	30
抗氧剂	34	15	40
阻聚剂	13	5	20
其它	7	10	10

表26　间苯二酚的主要用途，%

用　途	美　国	西　欧	日　本
橡胶工业	65	35	60
胶粘剂	20	50	30
其它	15	15	10

9.1. 感光材料

苯二酚（尤其是对苯二酚）的最大用途是作为黑白照相的显影剂。邻苯二酚和对苯二酚在亚硫酸钠稳定剂存在下，可使照相乳剂中已暴光的卤化银粒子的还原速度比未暴光卤化银粒子的还原速度更快，并形成高反差的影像。对苯二酚也可用于印刷制版中的显影剂，如：平版印刷，照相感光制版，轮转印刷，医疗和工业用X光片等。对苯二酚及其醚可用于制造重氮显影剂的中间体、彩色反转照片显影剂[100]、照相热显影剂[101]、印刷电路的光刻胶[102~104]和快速加工反射全息照相[105]（见全息照相术；复印；摄影　3. 彩色摄影）。

9.2. 胶粘剂

苯二酚的第二大用途是在橡胶工业中作为胶粘剂。间苯二酚-甲醛树脂（RF），或商品名为Rhodylene的邻苯二酚-甲醛树脂，可用于增强轮胎、胶管及胶带。通常，棉纤维帘子线不必用胶粘剂浸渍，但高强度的人造丝或聚酰胺纤维及玻璃纤维等，则需要用乳胶型树脂胶粘剂处理（见胶粘剂；轮胎帘线）。帘布可用RF树脂加入2-乙烯基吡啶-苯乙烯-丁二烯三元共聚物胶乳（即丁吡胶乳）中制成的胶粘剂浸渍。因为镀铜的钢丝帘线不必浸涂，因此在轮胎工业中迅速发展钢丝帘线后，对间苯二酚的生产发展构成了威胁。然而新开发的RF胶粘剂如氰尿酸三芳基酯-间苯二酚-甲醛树脂或用硅烷衍生物处理钢丝帘线可改善RF树脂的粘合性能[106~107]。

在橡胶胶料中加入间苯二酚、六亚甲基四胺和二氧化硅可改进短纤维在橡胶母体中的增强作用。间苯二酚的胶粘剂也广泛地应用于各种橡胶制品中，如：软管、胶布、手套和胶带。RF树脂还可用作非结晶性橡胶，如：丁基橡胶和氯丁橡胶的硫化剂[106,107]。在传统的再生胶生产中加入间苯二酚和甲醛水溶液可制得无污染再生胶。对苯二酚也被用作氟橡胶的硫化剂[108]（见橡胶2. 合成橡胶）。

木材胶粘剂是邻苯二酚的第二大用途，邻苯二酚胶粘剂的优点是可在室温下固化，同时耐水及耐用性好（可在室外及航海中应用）[109]。RF树脂及邻苯二酚改性的酚醛（RPF）树脂可用于制造层压板及胶合板。用RF树脂比酚醛树脂在低温下固化快。RF树脂还可作为淀粉胶粘剂的添加剂，用于制造需要高度耐湿的船上容器（见酚醛树脂）。

9.3. 抗氧剂及抗臭氧剂和阻聚剂

苯二酚的另一种用途，是制造橡胶的抗氧剂和抗臭氧剂、食品抗氧剂及单体阻聚剂，是邻苯二酚及其衍生物的最大用途，也是对苯二酚的第二大用途（见抗氧剂和抗臭氧剂）。用作抗氧剂的对苯二酚衍生物是二烷基对苯二酚和*N*-烷基对氨基酚，但主要是二芳基对苯二酚。作为抗臭氧剂的对苯二酚衍生物是对苯二胺的二烷基和烷基芳基取代物，其用量为5～300 ppm不等。对苯二酚和邻苯二酚衍生物作为抗氧剂的另一种用途是加入单体中，使其在精制、运输、贮存时不发生聚合反应（见聚合机理和方法）。对苯二酚及其衍生物（对羟基茴香醚）可作为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈和醋酸乙烯的阻聚剂。叔丁基邻苯二酚可作为苯乙烯和丁二烯贮运过程中的阻聚剂。对苯二酚及其衍生物还可作为不饱和聚酯树脂的阻聚剂，常用的衍生物是对苯醌、二芳基苯醌单叔丁基对苯二酚和二叔丁基对苯二酚。

3-丁基-4-羟基茴香醚（BHA）是经FDA批准的食品添加剂（见食品添加剂），它作为食品抗氧剂的最大特点是在烤煎时能保持活性。1972年FDA批准可用叔丁基对苯二酚在食品工业中作为生菜凉拌油及快餐食品的防腐剂[110]。

对苯二酚及BHA也可作为鱼肝油中维生素A、维生素D及E、β-胡萝卜素及饲料中抗菌素的稳定剂。苯二酚的衍生物是肥皂、化妆品、润滑油、香精油以及药物的稳定剂[111]（见维生素；润滑和润滑剂；肥皂；香精和香料）。

9.4. 其它用途

邻苯二酚是一种重要的紫外光吸收剂苯甲酮的原料。邻苯二酚的衍生物如：7-羟基香豆素和β-甲基羟基香豆素可用作塑料、肥皂、纺织品、纸及乳胶等的荧光增白剂[112~113]。对苯二酚的衍生物2，5-二甲氧基对苯二酚可用作聚酯纤维成形时的荧光增白剂[114]（见聚酯纤维）。

邻苯二酚及间苯二酚也可用于制造染料。如：咕吨及重氮染料。荧光素就是一种咕吨染料，因为它具有强

烈的绿色荧光，可作为航海标志用染料。间苯二酚或邻苯二酚可用于制作毛皮氧化染料，荧光素的四溴化衍生物（酸性曙红）可作为某些药物和化妆品的染料。少量邻苯二酚衍生物如：α-二羟基苯甲酸及β-二羟基苯甲酸可作为染料中间体[115]。

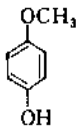
10. 衍生物

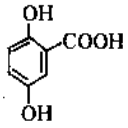
10.1. 对苯二酚衍生物

（1）对苯二酚单甲醚[116]　又称对羟基苯甲醚（37）对羟基茴香醚，分子量124。从水中得到的对苯二酚单甲醚为片状。熔点53℃，沸点243℃，可还原$NH_3 \cdot AgNO_3$。为医药中间体，制成软膏作漂白和脱色剂，也是红外线吸收剂及某些高聚物（如甲基丙烯酸高聚物）的热稳定剂，不饱和聚酯树脂和甲基丙烯酸甲酯的阻聚剂，聚氯乙烯稳定剂，还可作为抗氧剂（见热稳定剂；丙烯酸及其衍生物）。

（2）对苯二酚双甲醚[117]　又称1，4-二甲氧基苯，分子量138，熔点，56℃，沸点212.5℃，片状。由对苯二酚与过量的甲基化剂反应而得。具有灭菌活性，可作为灭菌剂（见杀菌剂）。也是静电复印用的光导体之一，还可制备其2-氨基或2-氨基-5-氯衍生物，这是有机颜料和冰染染料的中间体。对苯二酚双甲醚也是香料基质，硅橡胶防老剂和紫外显示屏幕的活性物质。也可制备染料中间体2，5-二甲氧基苯胺。

（3）对苯二酚单乙醚　又名对羟基苯乙醚，分子量138，从水中得到的产品为棱柱形结晶。熔点66～67℃，沸点246～247℃。系有机合成中间体。


(37)


(38)

对苯二酚双羟乙基醚，又名1，4-二（羟乙氧基）苯，为氨基甲酸酯聚合反应的链增长剂[118]，聚氨酯树脂的硫化剂、熟化剂和交联剂[119]，热塑型聚氨酯树脂铸模增容剂的组分在聚酯的聚合反应中加入本品可改善聚酯纤维的染色性能[120]。

（4）对苯二酚双乙醚　又名1，4-二乙氧基苯，分子量166，棱柱形结晶，熔点71～72℃，极易溶于乙醇、乙醚、氯仿和苯中。系有机合成中间体。

（5）2-氯对苯二酚　又称邻氯对苯二酚或氯代氢醌，分子量145.56，从氯仿中得到叶状结晶，熔点106℃，从甲苯中得到的为针状结晶，熔点104℃。沸点263℃。溶于水、乙醇、乙醚和热氯仿。用于制备晒图纸时使用的化学试剂为2，5-二氧基-4-吗啉苯的氯化锌重氮盐。2-氯对苯二酚及其2，3，5，6-四氯对苯二酚均为感光材料显影剂和某些物质的抗氧化剂。

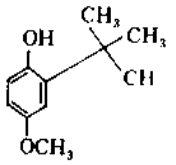
（6）2，5-二羟基苯甲酸（38）　又称作龙胆酸（gentistic acid），分子量154.12，从水中得到为白色针状结晶，熔点202℃，溶于乙醇、乙醚和热水中，难溶于氯仿和苯中。在150℃以上长时间加热，则得到二氧化碳和对苯二酚。其合成方法是由对苯二酚进行羧化反应而得［科尔比-施密特反应］。为有机合成原料，制备止痛药和退热药及治疗风湿的药物。

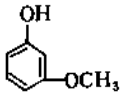
（7）2，5-二甲氧基苯乙酸　分子量196.22，白色针状结晶，熔点124.5℃，易溶于乙醇、乙醚、氯仿和热水，难溶于冷水。由对苯二酚甲醚化再乙酸化而合成。为有机合成之中间体。

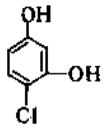
（8）四氯对苯二酚　即四氯氢醌。分子量248，为白色结晶或粉状固体，熔点＞236℃，不溶于水、四氯化碳和苯，而溶于乙醇和乙醚，可升华。为有机合成中间体，在农药工业中用于合成杀虫剂，也是合成高分子化合物的原料。可作聚酯轮胎帘线的热稳定剂。

（9）2，5-二叔丁基对苯二酚　分子量222.33，从醋酸溶液得到的为结晶状，熔点213.4℃，用作防老剂和阻聚剂。

（10）4-羟基-3-叔丁基苯甲醚（39）和4-羟基-2-叔丁基苯甲醚的混合物　简称BHA（butyl hydroxy anisole）是由对羟基苯甲醚在氧化硅催化剂存在下与异丁醇反应而得，或由对羟基苯甲醚在糖浆状磷酸存在下，与异丁烯反应而得。主要用作脂肪的稳定剂，在美国还用作脂肪类食品的抗氧剂。


(39)


(40)


(41)

10.2. 间苯二酚衍生物

（1）间苯二酚单甲醚（40）　又名间羟基苯甲醚间羟基茴香醚，分子量124℃，沸点244℃，基本化工原料。

（2）间苯二酚双甲醚　又名1，3-二甲氧基苯，分子量138，熔点－52℃，沸点216.5～217.7℃，密度为1.0705g/cm³。基本化工原料。

（3）间苯二酚双乙醚　分子量166，熔点12.4℃，沸点234.4～235.2℃（100.8kPa即756 mmHg）。基本化工原料。

以上醚类可作为纤维素醚类或酯类的稳定剂和增塑剂，环氧树脂和不饱和聚酯的交联剂。也广泛用于医药工业中。

（4）4-氯间苯二酚（41）　分子量144.56，产品为结晶状，熔点89℃，沸点259℃，溶于水、乙醇、乙醚、

苯和二硫化碳中，可升华，为有机合成中间体，用于合成4-氯代间苯二酚的醚类。

(5) 2，4-二羟基苯乙酮　分子量152.15，叶状或针状结晶，熔点147℃，与氯化铁作用可变为红色，系由间苯二酚与乙酸缩合而得。医药工业用于制备治疗冠心病的药物“乙氧黄酮”的中间体。

(6) 2，4-二羟基苯基乙基酮　分子量166，从乙醇中得到黄色针状结晶，熔点97℃，溶于苯、乙醚和醋酸，微溶于水、氯仿、四氯化碳和石油醚。是由间苯二酚与丙酸缩合而得。为基本有机原料，在医药工业上用于神经兴奋药“回苏灵”的制备。

(7) 3，5-二羟基苯甲酸　又称α-雷琐酸，分子量154.12，从水中结晶得到含1.5 mol结晶水的固体。无水物熔点为232～233℃，溶于水、乙醇、乙醚和热水，与发烟硫酸或热的浓硫酸作用生成1,2,4,5,6,8-六羟基蒽醌，与氯化铁作用生成葡萄酒色产物。是以苯甲酸为原料经磺化、碱熔而得。为有机合成用中间体。

(8) 2，4-二羟基苯甲酸 (33)　又称β-雷琐酸，分子量154.12，从水中得到的为白色针状结晶，熔点218～219℃，溶于乙醇、乙醚和热水。加热后得到间苯二酚，与氯化铁作用呈红色。是由间苯二酚与二氧化碳进行科尔比-施密特反应而得[121]。为染料，感光材料，化妆品用中间体。作为医药工业的重要中间体，常用于合成杀菌药物和抗风湿药物[122]。在染料工业上代替水杨酸作为偶合组分，可以合成出比以水杨酸为偶合组份颜色更深、强度更高的偶氮染料。β-雷琐酸也容易进行卤化、硝化、磺化和酯化等反应，而且加热时很容易脱除羧基，因此可用此法制备间苯二酚的许多卤化、硝化或磺化产物。

(9) 2，6-二羟基苯甲酸 (41)　又称γ-雷琐酸，从水中得到含1分子结晶水的固体。溶于乙醇、乙醚和热水。可还原费林试剂，但不能还原土伦试剂，与氯化铁作用，产物由紫色逐渐变为蓝色。也是有机合成中间体。

(10) 2，4，6-三硝基-1，3-苯二酚 (42)　又称收敛酸 (styphnic acid)，分子量245，从乙酸乙酯中得到黄色结晶，熔点179～180℃。在快速加热时易于爆炸，溶于乙醇和乙醚，微溶于水，能与许多化合物形成加成化合物。可由间苯二酚三硝化或先亚硝化而后氧化而得[123]。可用作含硝酸纤维素的炸药和推进剂[124] (见炸药和推进剂)。

(11) 7-羟基香豆素　又称伞形酮 (umbelliferone) 结构式 (21)，分子量162。广泛存在于植物中，从水中得到针状结晶，熔点223～224℃，可溶于100份热水中，极易溶于乙醇和氯仿；溶于醋酸和盐酸，微溶于乙醚。也溶于碱和浓硫酸，并带蓝色荧光。可升华，能形成钠盐，可还原温热的硝酸银溶液。是由间苯二酚与马来酸进行Pechmann缩合反应而得。产品可作塑料、纺织品、肥皂、洗涤剂的荧光增白剂。本品还可用于制备降压药物[125]。本品具有抑霉杀菌、抗菌利胆活性，因而也使用于某些药物软膏中[126]。本品也用作激光发射物[127]。

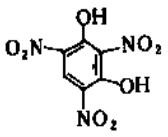
(12) 4-甲基-7-羟基香豆素，即4-甲基伞形酮 (4-methylumbelliferone)　结构式 (22)。分子量176，从乙醇中得到的为针状结晶，溶于乙醇和醋酸，微溶于乙醚、热水和氯仿，溶于碱溶液和氨液中，微溶于碳酸盐溶液，与浓硫酸作用生成蓝色荧光物。可还原温热的土伦试剂溶液。是由间苯二酚与乙酰乙酸乙酯进行Pechmann缩合反应而得。可用于肥皂、洗涤剂、石蜡、塑料、纤维和纸张中掩蔽黄色，也是紫外线的屏蔽剂。本品也具有抗凝结、阻燃、以及抗菌活性，因此在医药工业上也有较多用途[128～130]。

7-羟基香豆素与4-甲基-7-羟基香豆素均可作为激态复合物 (exciplex)，即激光介质，而用于激光的发射中[131]。

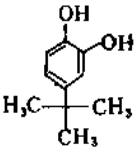
(13) 5-甲基-1，3-苯二酚　又名苔黑酚，分子量124，从氯仿中得到的为叶状结晶，熔点106.5～108℃ (107.5℃)，沸点287～290℃，溶于水、乙醇、乙醚和苯，微溶于石油醚。可从天然物质中分离而得。

10.3.　邻苯二酚衍生物

(1) 邻苯二酚单甲醚　又称为愈疮木酚，分子量124.13，白色或微黄色晶体，有特殊的芳香气味。熔点31～32℃，沸点204～206℃，密度1.112～1.143g/cm³，微溶于水和苯，易溶于甘油，能与乙醇、乙醚、氯仿、冰醋酸等混溶，暴露于空气中或在日光照射下渐渐变暗。本品可由邻氨基苯甲醚重氮化水解而得。为医药、香料的中间体。在香料工业中是制备香草醛[132]、人造麝香的中间体。



(42)



(43)

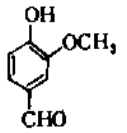
(2) 对叔丁基邻苯二酚 (43)　分子量166.24，为白色针状结晶或浅绿色粘稠液体，熔点56～57℃，沸点285℃，闪点130℃。能溶于乙醇、丙酮、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯。不溶于水和石油醚，在60℃时阻聚效能较对苯二酚高25倍。有腐蚀性，对皮肤有强烈刺激作用，湿品灼烧皮肤并有毒。其合成方法为邻苯二酚在磷酸催化剂存在下与叔丁醇作用而成。为烯烃单体蒸馏或贮运时的高效阻聚剂、抗氧剂和杀虫剂的稳定剂。还可用作人或动物皮肤的脱色素。也可作为聚氨酯塑料的热稳定剂。

(3) 邻甲氧基苯酚-4-磺酸　又称愈创木酚-4-磺酸，分子量204.19，是由愈创木酚经硫酸磺化而得。为医药愈创木酚磺钾的中间体。

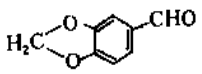
(4) 邻苯二酚亚甲醚　即亚甲基二氧基苯，1，3-苯并二氧杂环戊烯，又称儿茶酚亚甲醚(28)，分子量122，沸点172～173℃，密度(20°/4℃) 1.0640g/cm³，不溶于酸。由邻苯二酚在二甲基亚砜溶剂中与碱性二氯甲烷反应而得。在医药工业上用于合成黄连素。

(5) 2，3-二甲氧基苯甲醛　又称邻藜芦醛(*o*-veratraldehyde)，分子量166，为无色或白色固体，有刺激性异臭，从石油醚中得到针状体。熔点54℃，沸点137℃/1.60kPa (12mmHg)，265℃/99.32kPa (745 mmHg)。溶于醇而不溶于水。系由邻香草醛与硫酸二甲酯作用而得。医药工业上用于合成黄连素，也是有机合成用中间体。

(6) 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (44)　又称香兰素或香草醛(vanillin)[135]，分子量152，针状结晶，有特异香味，熔点81～83℃，沸点285℃。极易溶于乙醇、乙醚、氯仿、二硫化碳、醋酸和吡啶中，不溶于冷的石油醚和苯中。14℃时溶于900倍水中，80℃时溶于20倍水中，可升华，在潮湿的空气中逐渐氧化，与三氯化铁作用呈紫蓝色。为香料工业的重要原料，用于配制食品、烟、酒、香精的香味剂。在医药工业上也广泛使用。在食品工业中用量较大。



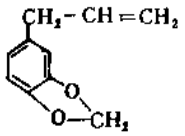
(44)



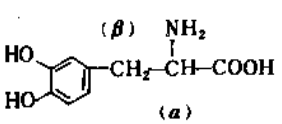
(45)

(7) 3，4-亚甲二氧基苯甲醛 (45)　又称胡椒醛(piperonal)，分子量150。存在于刺槐树中，从水中得到结晶体，熔点37℃，沸点263℃。主要用于香精工业，也是农药除虫菊酯和鱼藤酮等杀虫剂的增效剂及其制剂的复配剂。

(8) 1-烯丙基-3，4-亚甲二氧基苯 (46)　又称黄樟素或黄樟脑(safrole)，分子量162，为单斜棱柱形结晶，凝固点11.2℃，沸点231.5～232℃，密度为1.100g/cm³，折射率(n_D^{20})为1.5383。溶于乙醇和乙醚而不溶于水。也是香精工业的重要原料，也可用于制备胡椒醛。在医药工业上也用来制备防腐剂。



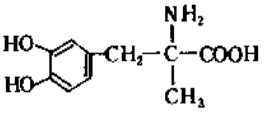
(46)



(47)

(9) β-(3，4-二羟基苯基)-α-丙胺酸　又称左旋多巴(velo dopa) (47)，分子量197，从稀亚硫酸中得到长方形棱柱形结晶，熔点223～224℃，于水溶液中呈中性反应，微溶于乙醇、乙醚、丙酮和氯仿，与氯化铁作用为紫色。本品具有抗胆碱酯酶和抗帕金森氏疾病的活性，因而用于制药工业。

左旋多巴的衍生物甲基多巴(48)，为一种降血压药物。



(48)

参考文献

[1] "Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie", 3., Aufl., Bd. 8, S. 740, 1953; 4., Aufl., Bd. 13, S. 149, Veragchemie, Weinheim, 1977.

[2] "Kirk Othmer", 2nd ed., vol. 11, p. 483, 1966.

[3] Hlasiwetz, H. et al., *Ann. Chem.*, **130**, 354(1864).

[4] 同[1], 3., Aufl., Bd. 4, S. 722, 1953; 4., Aufl., Bd. 18, S. 219, 1979.

[5] 同[1], 3., Aufl., Bd. 4, S. 722, 1953; 4., Aufl., Bd. 18, S. 219, 1979.

[6] 卢焕章等，《石油化工基础数据手册》，868页，化工出版社，北京，1982年。

[7] Walker, W. H. et al., *J. Phys. Chem.*, **35**, 3259(1931).

[8] Reylley, C. N. et al., "Handb ok of Analytical Chemistry", Mc Graw-Hill, New York, 1963.

[9] Musso, H., *Angew. Chem.*, **75**, 965(1963); *Angew. Chem. Int. Edn.*, **2**, 723(1963).

[10] Stone, T. J. et al., *J. Chem. Soc.*, 1488(1965).

[11] Adler, E. et al., *Acta Chem. Scand.* **14**, 1261(1960); Adler, E., *Angew. Chem.*, **71**, 580(1959).

[12] Elving, P. J. et al., *Anal. Chem.*, **30**, 1645(1958).

[13] Kar, N. R., *J. Indian Chem. Soc.*, **12**, 470(1935).

[14] Lumb, A. K. *Indian J. Chem.*, **11**(9), 906(1973).

[15] Hagemann, H. et al., *Z. Naturforsch.*, **27B**, 705(1972).

[16] Miller, E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 7(1930).

[17] US 2616931(1952), (UOP).

[18] Mel'kanoviiskaya, S. G., *Zh. Org. Khim.*, **1**, 325(1965).

[19] Pedersen, C. J., *Org. Synth.*, **52**, 66(1972).

[20] 公開特許公報 昭51-128934(1976); 53-065840(1978), (宇部興産株式会社).

[21] *Eur. Chem. News.*, **30**, 32(Mar. 10, 1978).

[22] *Chem. Mark. Rep.*, **3**, 31(May. 3, 1976).

[23] *Chem. Age.*, **108**, 13(Apr. 26, 1974).

[24] *Chem. Eng.*, 50, (June 9, 1975).

[25] *Jpn. Chem.*, **18**, 2(Oct. 13, 1977).

[26] *Jpn. Chem. Rev.*, **18**, 42(Mar. 1978).

[27] *Chem. Mark. Rep.*, 9(Apr. 10, 1972).

[28] *Chem. Mark. Rep.*, 11(Oct. 30, 1978).

[29] *Jpn. Chem.*, 13, , 2(May. 18, 1972).

[30] *Chem. Week.*, **118**, 32(June. 16, 1976).

[31] *Eur. Chem. News*, **30**, 36(Jan. 29, 1978).

[32] *Chem. Mark. Rep.*, 331(Apr. 21, 1975).
[33] 公開特許公報 昭47-39038(1972), 長岡徳三等(宇部興産株式会社).
[34] 特許公報 0111030(1974), (宇部興産株式会社).
[35] Werk, J. G., "PB 63959", US. Dept. of Commerce Office of Technical Service, Washington, D. C.
[36] BE 765949(1979), (Chemopetrol).
[37] DE 2237808(1972), (Bayer AG).
[38] US 3536767(1970), Sommerfield, Edmund, H. (Dow Chemical Co.).
[39] CS 147820(1973), Kvapil, Zdenek et al., *CA*, **79**, 42150.
[40] US 3914323(1972), Maggioni, P. (Brichima).
[41] US 3920756(1973), Tahara, S. et al. (Ube Industries).
[42] Varagnat, J., *Ind. Eng. Chem. Product Res. Dev.*, **15**(212), (1976).
[43] Maggioni, P. et al., *Chim. Ind.*, (Milan), **59**, 239(1977).
[44] BE 849860(Dec. 24, 1975), (Rhone-Poulenc).
[45] "CMC, ファインケミカルの技術の経済分析"(新版), 上巻, p. 90 1987.
[46] Bindschedler, H. et al., *Chem. Ind.*, **1**, , 371(1878).
[47] Billbrough, S., "PB 63". US. Dept. of Commerce Office of Technical Service, Washington, D. C., p. 627.
[48] Gilbert, E. E., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2022(1951).
[49] Allen, F. L., *Chem, Eng.*, **74**, 118(1967).
[50] GB 1305787(1973), (Hoechst).
[51] Graham, A. R., "World Petroleum Congress, Proc.", *7th.* p. 29, 1968.
[52] GB 778014(1954), (Bataafache Petroleum Mij.).
[53] 同[45]pp. 91～92.
[54] Shearo, W. H. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1730(1952).
[55] US 1880534(1932), (Eastman Kodak).
[56] BE 770112(1972), (Chem Systems).
[57] DE 2214971(1976), Corleton, P. S. (Upjohn).
[58] Radoi, I. et. al., Bull. Stiint. Teh. Inst. Politeh. "Traian Vuia" *Timisoara, Ser. Chim.* **29**(1～2), 53～8(1984).
[59] EP 73134(1983), Hall, Michäl, Christopher(Pfizer Inc.), *CA*, **98**, 214160(1983).
[60] 公開特許公報 昭61-78394(1986). (Agence of Industrial Science and Technology); *CA*. **105**, 113630(1986).
[61] *CA*, **106**, 48608(1987).
[62] *CA*, **105**, 220252(1986).
[63] 公開特許公報 昭59-196096(1983), (出光興産株式会社); *CA*, **102**, 130470(1985).
[64] *Chem, Eng. News*, **62**(40), 5～6(1984).
[65] 中国染料工业协会:《一九八七年染料中间体产量》(内部材料).
[66] "Synthetic Organic Chemicals, US. Production and Sales, 1974, ITC Publication 776", US. International Trade Commission, Washington, D. C., pp. 44, 103, 208.
[67] "Imports of Benzenoid Chemicals and products, 1974, ITC Publication 762", US. International Trade Commission, Washington, D. C. pp. 20, 26, 85.
[68] *J. Commer.*, p. 22B(1984. 5. 4).
[69] "CMC, ファインケミカル年鑑"1983, p. 472.
[70] 日化協月報(4), 4～9(1975); 世界の化学工業, **14**(14), 50(1976).
[71] *ICN* **34**(921), 32(1980).
[72] Wossermel. K. et al., 《工業有機化学》, pp. 346～348, 1978.
[73] *Chem. Mark. Rep.*, (1976. 5. 3).
[74] *Chem. Mark. Rep.*, (1988. 7. 18).
[75] 同[69], p. 556.
[76] *Jpn. Econ. J.*, **17**(1981. 5. 5).
[77] Saint-Fons, *Inf. Chim. Hebdo*, (1984. 3. 16).
[78] 化工部情报所,《化工产品手册:有机化工原料和中间体》, 下册, 化学工业出版社, 北京, 1985年.
[79] 《9887の化学商品》pp. 496, 567, 600, 1987; 《10188の化学商品》, pp. 577, 613, 505, 1988, 化学工業日報社.
[80] "Tecquinol, Hydroquinone Technical Grade, D-104B", Eastman Chemical Products, Inc., Kingsport, Tenn.
[81] US Standard USAS PH4 126, American National standard, Washington, DC, 1962.
[82] "The United States Pharmacopeia XX(USP XX-NF XV)", The United States Pharmacopeial Convention, Inc., Rockville, Md., 1980.
[83] "Catechol, Technical Bulletin CD-0-527", Koppers Co., Inc., Pittsburgh, Pa.
[84] "CMC, ファインケミカル年鑑", 1982, p. 359.
[85] Buryan, P. et al., *J. Chromatogr.*, **150**, 246(1978).
[86] Seki, T. et al., *J. Chromatogr.*, **115**, 262(1975); **57**, 132 (1971).
[87] Thielemann, H., *Z. Chem.*, **15**, 231(1975).
[88] Tmofeeva, S. S. et al., *Zh. Anal. Khim.* **31**, 198(1976).
[89] Thielemann, H., *Mikrochim. Acta*, **4**, 696(1971).
[90] Clifford, M. N. et al., *J. Chromatogr.*, **88**, 222(1973).
[91] Usmani, Q. M. et al., *Analyst*, (London) **102**, 306(1977); *Microchem. J.*, **20**, 193(1975).
[92] Ashworth, M. R., et al., *Anal. Chim. Anal.*, **60**. 464 (1972).
[93] Mlodecka, J., *Chem. Anal.*, **10**, 861(Warsaw)(1965).
[94] Zelenina, E. N., *Zh. Prikl. Khim.*, **44**, 2588(1971).
[95] Balyatinskaya, L. N. et al., *Zh. Anal. Khim.*, **31**, 957 (1976).
[96] Schwartz, W. et al., Wiss., *Z. Tech. Hochsch, Magdeburg*, **17**, 585(1973).
[97] Yu. Yu. Lur'e. et al., *Zavodsk. Lab.*, **31**, 802(1965).
[98] Parkash, R., *Mikrochim. Acta.* **2**, 201(1975); *Microchem. J.*, **20**, 193(1975).
[99] Chikryzova, E. G. et al., *Zh. Anal. Khim.*, **30**, 993(1975).
[100] DE 2264986(1971), (Minnesota Mining and Mfg. Co.).
[101] DE 2162714(1970), (Agfa Gevaert AG).
[102] ZA 75 07987(1975), (Dynachem Corp.).
[103] US 4017371(1972), Morgan, C. R. (W. R. Grace & Co.).
[104] ZA 75 07984(1975), (Dynachem Corp.).
[105] Petrov, V. D. *Zh. Nauchn. Prikl. Fotogr. Kinematogr.* **21**, 214 (1976); *Chem, Abstr.* **86**, 36269j(1977).

[106] Brydson, J. A., "Rubber Chemistry", p. 255, Applied Science Publisher Ltd., London, 1977.
[107] US 3988306(1975), Turner, N. L. (Petro— Tex Chem. Corp.).
[108] US 3988502(1968), Patel, K. U. and Maier, J. E. (Minnesota Mining and Mfg. Co.).
[109] Hemming, C. B. in Skeist, I. (ed.), "Handbook of Adhesives", pp. 306~309, 505~511, Reinhold Publishing Co., New York, 1962.
[110] *Chem. Mark. Rep.* 11(Nov. 25, 1974).
[111] Lundberg, W. O., "Antioxidation and Antioxidants", vol. 2, p. 985, Wiley-Interscience, New York. 1962.
[112] US 3351482(1967), (Farben Fabrik Bayer).
[113] US 3525753(1970), (Hickson and Welch).
[114] US 3344115(1967), (Vereinigte Glanzstoff Fabriken).
[115] "Colour Index". vol. 4, Society of Dyes and Colourists, London, 1973.
[116] 公開特許公報 昭 50-47935(1975). (三菱石油化学株式会社).
[117] "Dictionary of Organic Compounds", Eyre & Spottiswood Publ. Ltd, London, 1965.
[118] *Prod. Eng.* (New York), 35, (June, 1976).
[119] US 3892713(1975).
[120] 公開特許公報 昭 45-32955(1970). (東莱工業株式会社).
[121] "Bull. C-8-131 β-Resorcylic Acid", Koppers Co., Inc., Pittsburgh, Pa.
[122] Catalan, J. et al., *Experientia Suppl.* 23, 177(1976).
[123] DE 1959930(1968), (Ministery of Technology).
[124] US 3335185(1967), Dykes, H. W. H. (U. S. Dept. of the Army).
[125] ZA 6801383(1967), (Lipha).
[126] Popescu, C. et al., *Farmacia(Bucharest)* 14, 711(1966).
[127] Borisevich, N. A. et al., *Zh. Prikl. Spektr.*, 12, 926(1970).
[128] Vichkonova, S. A. et al., *Rastit. Resur.* 9, 370(1973).
[129] Bonfils, S. et al., *Therapie*, 22, 521(1967).
[130] Grossi, F. et al., *Clin. Ter.* 51, 41(1969).
[131] US 3906399(1975), Trozzolo, A. M. (Bell Telephone Laboratories, Inc).
[132] *Ber. Chem.*, 297(1978).
[133] Heilbron Ian et al., "Dictionary of Organic Compounds", vol. 5. p. 237, 1965.

ben'erjiasuan ji qita benduosuosuan

苯二甲酸及其它苯多羧酸　Phthalic Acids and Other Benzenepolycarboxylic Acids

包文滁　河北工学院化工系(1,5,6,7)
林启欣　化学工业部北京化工研究院(2)
马沛生　天津大学化工系(3)
刘化合　河北工学院化工系(4)

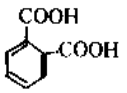
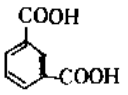
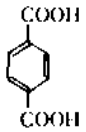
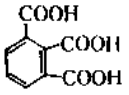
1. **概述**…… 370
1.1. 物理性质…… 371
1.2. 化学性质…… 372
1.2.1. 羧基的反应…… 372
1.2.2. 苯环反应…… 373
1.2.3. 其它反应…… 373
2. **邻苯二甲酸及邻苯二甲酸酐**…… 374
2.1. 生产方法…… 375
2.1.1. 固定床气相氧化法…… 377
2.1.2. 荼流化床气相氧化法…… 379
2.1.3. 邻二甲苯液相氧化法…… 381
2.1.4. 气相氧化制苯酐的捕集和精制…… 381
2.2. 三废治理方法…… 382
2.2.1. 催化焚烧法…… 382
2.2.2. 直接热焚烧法…… 383
2.2.3. 水吸收液体热焚烧法…… 383
2.2.4. 苯酐蒸馏残渣的处理方法…… 383
2.3. 经济概况…… 384
2.4. 规格、分析和运输 …… 385
2.4.1. 苯酐的技术规格…… 385
2.4.2. 苯酐的分析…… 385
2.4.3. 苯酐的贮存和运输…… 386
2.5. 健康、安全因素和毒性 …… 386
2.5.1. 安全及卫生…… 386
2.5.2. 苯酐对生物的毒害…… 387
2.6. 用途…… 387
2.6.1. 增塑剂…… 387
2.6.2. 不饱和聚酯树脂…… 387
2.6.3. 醇酸树脂…… 387
2.6.4. 染料和颜料…… 387
2.6.5. 医药和农药…… 387
2.7. 衍生物…… 387
2.7.1. 苯酞…… 387
2.7.2. 酞酰亚胺…… 388
2.7.3. 酞酰氯(邻苯二甲酰氯)…… 388
2.7.4. 卤素衍生物…… 388
2.7.5. 盐类…… 389
3. **对苯二甲酸**…… 389
3.1. 生产方法…… 390
3.1.1. 硝酸氧化法…… 390
3.1.2. 高温氧化法…… 391
3.1.3. 中纯度对苯二甲酸的生产…… 392
3.1.4. 低温氧化法…… 393
3.1.5. 粗对苯二甲酸的精制…… 394
3.1.6. 其它生产方法…… 396
3.2. 经济概况…… 397
3.3. 规格、分析和运输 …… 398
3.4. 健康、安全因素和毒性 …… 398
3.5. 用途…… 398
4. **间苯二甲酸**…… 399
4.1. 生产方法…… 399
4.2. 规格和分析方法…… 400
4.3. 毒性、安全和运输 …… 400
4.4. 用途…… 401
4.4.1. 不饱和聚酯…… 401
4.4.2. 醇酸树脂…… 401
4.4.3. 其它…… 401
4.5. 衍生物…… 401
5. **偏苯三(甲)酸及偏苯三(甲)酸酐**…… 402
5.1. 生产方法…… 402
5.1.1. 液相空气氧化法…… 402
5.1.2. 硝酸氧化法…… 404
5.2. 经济概况…… 404
5.3. 规格、分析和运输 …… 404

5.4. 健康和安全因素…… 405
5.5. 毒性…… 405
5.6. 用途…… 405
5.6.1. 增塑剂…… 405
5.6.2. 漆包线漆…… 405
5.6.3. 涂料…… 405
5.7. 衍生物…… 405
6. 均苯四(甲)酸和均苯四(甲)酸二酐…… 406
6.1. 生产方法…… 407
6.1.1. 气相空气氧化法(固定床法)…… 407
6.1.2. 液相空气氧化法…… 407
6.2. 经济概况…… 407
6.3. 规格和分析…… 407
6.4. 毒性…… 408
6.5. 用途…… 408
6.6. 衍生物…… 408
7. 其它苯多羧酸…… 408
7.1. 均苯三(甲)酸…… 408
7.1.1. 产品规格及分析测试方法…… 408
7.1.2. 毒性…… 409
7.1.3. 用途…… 409
7.1.4. 衍生物…… 409
7.2. 连苯三(甲)酸…… 409
7.3. 偏苯四(甲)酸和连苯四(甲)酸…… 409
7.4. 苯五甲酸及苯六甲酸…… 410
参考文献…… 410
基本参考文献…… 415

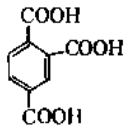
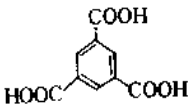
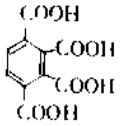
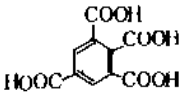
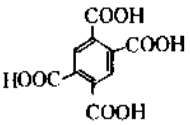
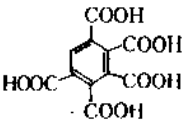
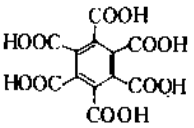
1. 概 述

苯环上带有两个或两个以上羧基的化合物统称苯多羧酸。其通式为 $C_6H_{6-n}(COOH)_n$。其中苯环上带有两个羧基者叫苯二甲酸，依羧基所处位置的不同，而有三种异构体，即邻苯二甲酸，间苯二甲酸，对苯二甲酸。苯环上带有三个羧基者叫苯三甲酸，有三种异构体，即连苯三甲酸，偏苯三甲酸，均苯三甲酸。苯环上带有四个羧基者叫苯四甲酸，有三种异构体，即连苯四甲酸，偏苯四甲酸，均苯四甲酸。苯环上带有五个或六个羧基者，分别叫苯五甲酸或苯六甲酸。各种苯多羧酸的化学名及其结构式列于表1[1,2]。

表1 各种苯多羧酸的化学名及结构式

中 文 名	IUPAC名	通 用 名	CAS登录号	结 构 式
邻苯二甲酸	1,2-benzenedicarboxylic acid	phthalic acid	[88-99-3]	
间苯二甲酸	1,3-benzenedicarboxylic acid	isophthalic acid	[121-95-5]	
对苯二甲酸	1,4-benzenedicarboxylic acid	terephthalic acid	[100 21 0]	
连苯三(甲)酸	1,2,3 benzenetricarboxylic acid	hemimellitic acid	[569 51 7]	

续表

中文名	IUPAC名	通用名	CAS登录号	结构式
偏苯三(甲)酸	1,2,4-benzenetricarboxylic acid	trimellitic acid	[528-44-9]	
均苯三(甲)酸	1,3,5-benzenetricarboxylic acid	trimesic acid	[554-95-0]	
连苯四(甲)酸	1,2,3,4-benzenetetracarboxylic acid	prehnitic acid	[476 73 3]	
偏苯四(甲)酸	1,2,3,5-benzenetetracarboxylic acid	mellophanic acid	[479-47-0]	
均苯四(甲)酸	1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid	pyromellitic acid	[89-05-04]	
苯五甲酸	benzenepentacarboxylic acid		[1585-40-6]	
苯六甲酸	benzenehexacardoxylic acid	melitic acid	[517-60-2]	

当苯环上的两个羧基处于相邻位置时，在一定条件下可脱水生成相应的无水物，即酸酐，如邻苯二甲酸酐，偏苯三酸酐，连苯三酸酐，均苯四酸二酐，连苯四酸二酐，1,2,4,5-苯四酸二酐-3-羧酸，苯六甲酸三酐[1-1]。

邻苯二甲酸在工业上主要用其无水物邻苯二甲酸酐，1987年全世界的生产能力为3Mt[1-2]。主要用于生产增塑剂(见增塑剂)，不饱和聚酯(见聚酯——不饱和聚酯)及醇酸树脂(见醇酸树脂)。对苯二甲酸及其二甲酯在苯多羧酸中产量最大，约3Mt/a[1-3]。主要用于生产对苯二甲酸二乙二醇酯，应用于纺织、薄膜及成型用树脂(见聚酯纤维；聚酯——热塑性聚酯)。间苯二酸和偏苯三酸酐以及均苯四酸二酐的工业产品的全世界生产能力和重要性逊于对苯二甲酸及其二甲酯。间苯二甲酸主要用于生产不饱和聚酯。偏苯三酸酐主要用于制造酯类，用作聚氯乙烯的增塑剂(见聚氯乙烯)。均苯四酸二酐主要用于生产聚酰亚胺树脂。(见聚酰亚胺和杂环聚合物)。均苯三酸及苯六甲酸则在特定的工业方面应用。其它苯多羧酸应用较少。

1.1. 物理性质

各种苯多羧酸均为白色结晶粉末，苯二甲酸的熔点(或分解、升华温度)依邻、对、间位的顺序而递增，苯三甲酸则依连、偏、均位的顺序而递增，苯四甲酸则依偏、连、均位的顺序而递增，苯五甲酸与偏苯三(四)甲酸相同，但比苯六甲酸为低。

兹将有关各种苯多羧酸的物理性质，重要的苯多羧酸酐及各种苯多羧酸的全甲酯的熔点，分别列于表2～4[1-2]。

表 2　各种苯多羧酸的物理性质

名　称	分子量	熔　点 ℃	离解常数（在25℃水中）						生成热（25℃） kJ/mol	溶解度 g/100g水	
			pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	pK_6		25℃	100℃
邻苯二甲酸	166.14	211(分解)	2.95	5.41					−782	0.7	19.0
间苯二甲酸	166.14	348(升华)	3.62	4.60					−803	0.013	0.24
对苯二甲酸	166.14	>300(升华)	3.54	4.46					−816	0.0019	<0.04
连苯三甲酸	210.15	197(分解)	2.80	4.20	5.87				−1160	极易溶	极易溶
偏苯三甲酸	210.15	238(分解)	2.52	3.84	5.20				−1179	2.1	60
均苯三甲酸	210.15	350	2.12	3.89	4.70				−1190	0.24	6.4
连苯四甲酸	254.16	241(分解)	2.06	3.25	4.73	6.21			−1562	溶	极易溶
偏苯四甲酸	254.16	238	2.38	3.51	4.44	5.81			−1549		
均苯四甲酸	254.16	281	1.92	2.87	4.49	5.63			−1571	1.5	230
苯五甲酸	298.17	238	1.80	2.73	3.97	5.25	6.46		−1930	溶	极易溶
苯六甲酸	342.18	288(分解)	1.40	2.19	3.31	4.78	5.89	6.96	−2299	溶	极易溶

表 3　各种苯多羧酸酐的物理性质

名　称	分子量	CAS登录号	熔点 ℃	沸点 ℃
邻苯二甲酸酐	148.12	[85-44-9]	131	284.5
连苯三甲酸酐	192.14	[3786-34-8]	196	
偏苯三甲酸酐	192.14	[552-30-7]	168	390
连苯四甲酸二酐	218.13	[4435-60-3]	198	
均苯四甲酸二酐	218.13	[89-32-7]	285	390
1,2,4,5-苯四甲酸二酐-3-羧酸	262.14	[59025-58-0]		
苯六甲酸三酐	288.14	[4253-24-1]	320(分解)	

表 4　各种苯多羧酸全甲酯的熔点

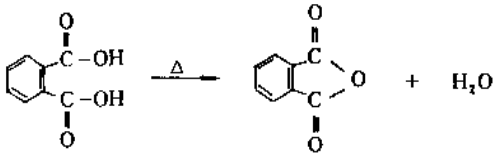
名　称	CAS登录号	分子量	熔点,℃
邻苯二甲酸二甲酯	[131-11-3]	194.14	0～2
间苯二甲酸二甲酯	[1459-93-4]	194.14	67
对苯二甲酸二甲酯	[120-61-6]	194.14	141
连苯三甲酸三甲酯	[2672-57-3]	252.23	102
偏苯三甲酸三甲酯	[2459-10-1]	252.23	−13
均苯三甲酸三甲酯	[2672-58-4]	252.23	146
连苯四甲酸四甲酯	[3451-02-3]	310.27	133
偏苯四甲酸四甲酯	[3034-97-7]	310.27	112
均苯四甲酸四甲酯	[635-10-9]	310.27	143
苯五甲酸五甲酯	[3327-06-8]	368.30	148
苯六甲酸六甲酯	[6237-59-8]	426.34	188

1.2.　化学性质

苯多羧酸的化学性质与其它羧酸相同，可生成盐、酯、酰氯、酰胺及酸酐。各化合物的每个羧基可分别发生反应，转化为不同的衍生物。这些酸的大多数能发生苯环的特征反应。许多酸酐也具有特征反应。

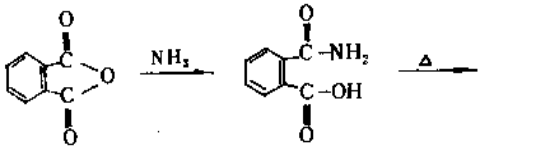
1.2.1.　羧基的反应

(1) 成酐　加热脱水生成酐。

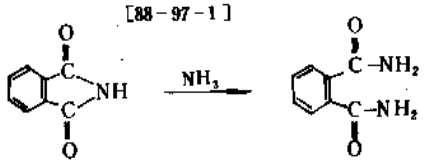


邻苯二甲酸　　邻苯二甲酸酐

(2) 成盐　与碱反应生成盐。

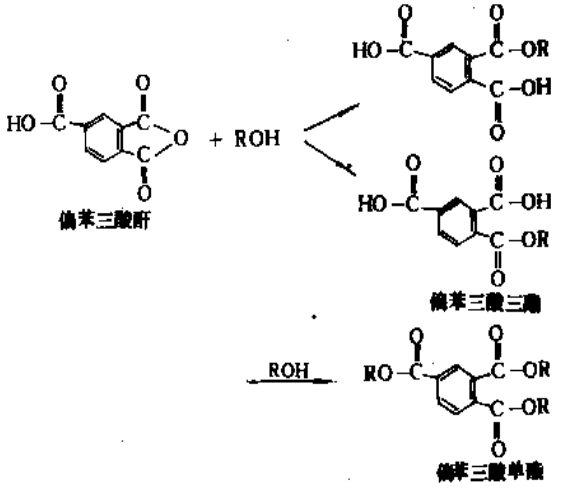


邻苯二甲酰胺
[88-97-1]

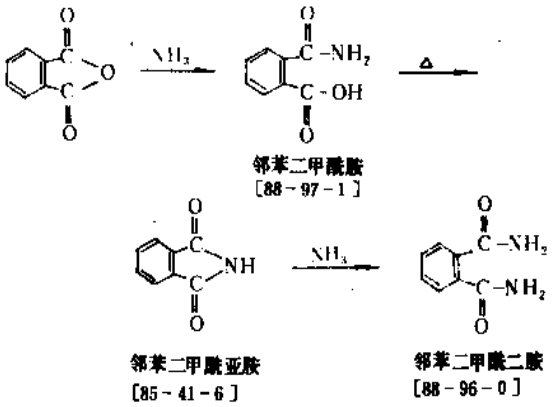


邻苯二甲酰亚胺
[85-41-6]　　邻苯二甲酰二胺
[88-96-0]

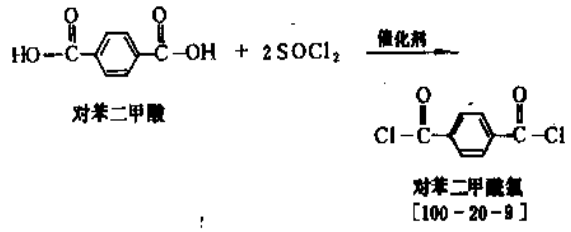
(3) 酯化　与醇反应生成酯。



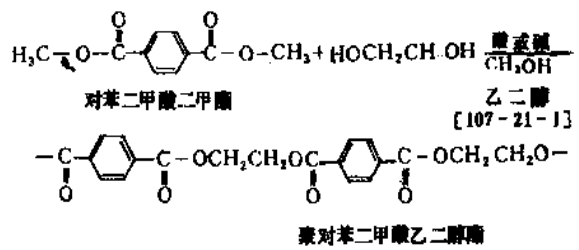
(4) 氨解　与氨反应生成酰胺或酰亚胺。



(5) 酰氯化　与亚硫酰氯反应得酰氯。



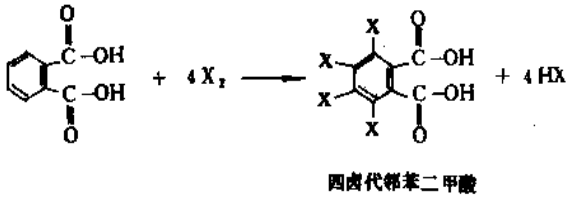
(6) 缩聚　与二元（或多元）醇发生缩聚反应生成聚酯。



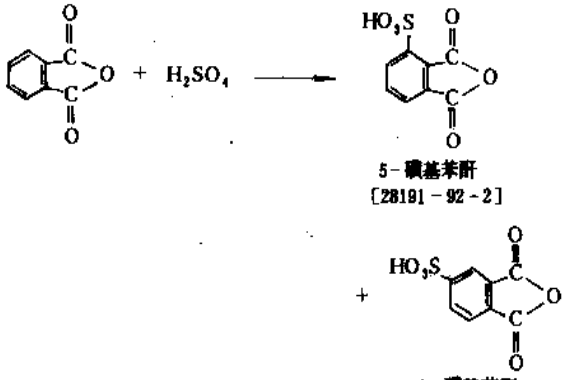
1.2.2.　苯环反应

(1) 取代　取代反应有卤代和磺化反应。

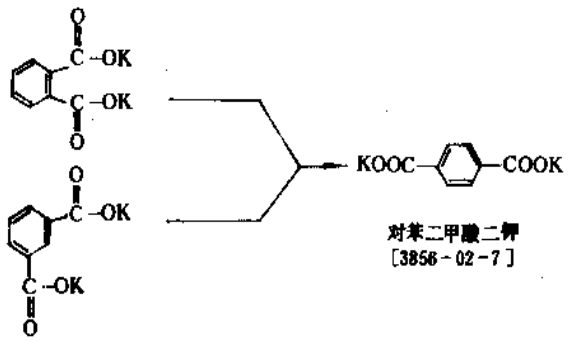
a. 卤代　与卤素反应生成卤代物。



b. 磺化　与硫酸反应生成磺化物。

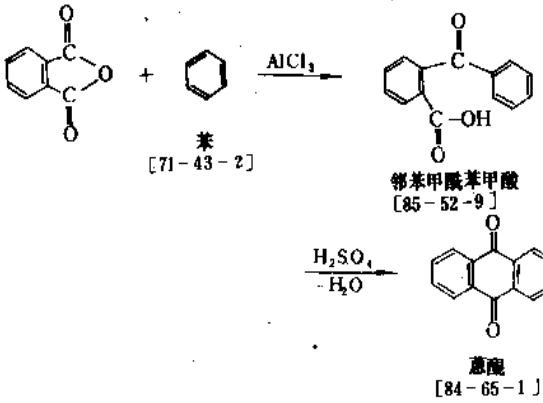


(2) 转位(Henkel 反应)　邻苯二甲酸二钾或间苯二甲酸二钾经加热或催化反应，可转化为对苯二甲酸二钾[1,4,5]。

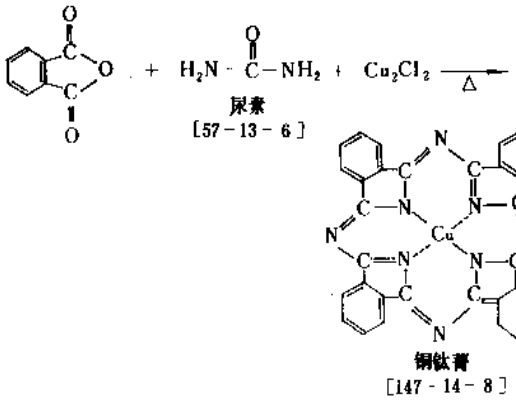


1.2.3.　其它反应

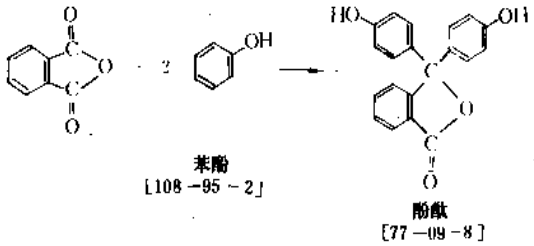
(1) 生成蒽醌　邻苯二甲酸酐与苯反应生成邻苯甲酰苯甲酸后，经失水缩合成蒽醌。



反应，即生成金属酞菁。



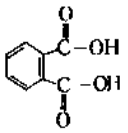
(2) 生成酚酞　与苯酚缩合成酚酞。



(3) 生成金属酞菁（见颜料）　苯酐与尿素及金属

2. 邻苯二甲酸及邻苯二甲酸酐

邻苯二甲酸又名1,2-苯二甲酸，结构式为



分子式为 $C_8H_6O_4$，分子量166.14。

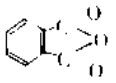
表 5　邻苯二甲酸及苯酐的物理性质[2.1~2.7]

物理常数	苯酐	邻苯二甲酸	物理常数	苯酐	邻苯二甲酸
			升华热 $\Delta H°_s$（131℃），kJ/mol	88.76	
液体			燃烧热 ΔH_c，kJ/mol		
沸点（101kPa），℃	284.5	196~199	25℃，气体	3264.9	
		（脱水成酐）	25℃，固体	3259.9	3225.9
凝固点（干燥空气），℃	131.11	191	生成热：$\Delta H°$，kJ/mol		
三相点，℃	131.00		25℃，气体	−373.6	
蒸发潜热（131℃），kJ/mol	65.3		25℃，固体	−460.7	−782.4
固体			绝对熵 $S°$（25℃），kJ/（mol·℃）	179.6	208.1
熔点，℃	131	211	生成自由能 $\Delta G°$（25℃），kJ/mol	−332.6	−593.7
密度，g/cm³			溶解热（在25℃水中），kJ/mol	43.96	20.52
4℃	1.527	1.593	水合常数 k_w（25℃）	0.607	
150℃	1.197		在水中电离常数		
220℃	1.131		一级		1.1×10^{-2}
比热容，J/（g·K）			二级		5.5×10^{-6}
90K	0.4229	0.4333	临界常数		
200K	0.7537	0.8005	温度 t_c，K	810	668
300K	1.0999	1.1396	压力 p_c，MPa	4.61	3.82
熔融热（131℃），kJ/mol	23.446	52.335	密度 ρ_c，g/cm³	0.402	0.396
			压缩因子 Z_c	0.26	0.212

表 6　熔融苯酐的物理性质[2.8]

温　度 ℃	蒸气压 kPa	汽化热 kJ/mol	密　度 g/cm³	摩尔热容 J/（mol·℃）	表面张力 kN/m	粘　度 mPa·s	热导率 10^{-5}W/（cm·℃）
140	1.56	70.7	1.203	280.18	29.60	0.523	115.6
150	2.33	70.02	1.194	282.86	28.71	0.473	113.9
200	12.55	66.48	1.146	296.22	24.32	0.307	105.9
250	46.11	62.59	1.093	309.53	20.05	0.217	97.55
300	129.94	58.26	1.037	322.93	15.94	0.163	88.34
350	401.25	53.30	0.9749	337.04	11.99	0.282	78.71
400	843.43	47.42	0.9049	370.36	8.257	0.208	68.24
450	1604.99	39.99	0.8207	378.40	4.788	0.145	56.10
500	3155.26	28.99	0.7043		1.716	0.0936	41.57
530	4420.81	15.43	0.5540		0.2327	0.0681	28.67

邻苯二甲酸脱一分子水后为邻苯二（甲）酸酐［85-44-9］，简称苯酐，结构式为



分子式为 $C_8H_4O_3$，分子量为 148.12。

邻苯二甲酸是无色单斜晶体，在 200℃下脱水成苯酐，苯酐为无色针状乃至小片状的斜方或单斜晶体。工业品为白色片状或熔融状态，有升华性，有特殊的轻微的刺激性臭味。因邻苯二甲酸、苯酐及水三者之间有呈平衡的趋向，故邻苯二甲酸的凝固点（191℃）是近似值，而且没有标准的蒸发潜热和沸点。

邻苯二甲酸及苯酐的物理常数见表 5。熔融苯酐的物理性质见表 6。邻苯二甲酸及苯酐在各种溶剂中的溶解度见表 7。

表 7　邻苯二甲酸及苯酐的溶解度[2.9~2.11]

溶　剂	温度，℃	溶解度，g/100g 溶剂	
		苯　酐	邻苯二甲酸
水	0	0.003	
	14		0.54
	25	0.62	0.71
	50	1.63	1.72
	100	16.5	19
	150	200	147
甲　醇	21.4	微溶	20.4
乙　醇	21.4	微溶	11.65
丙　醇	22		5.54
乙　醚	15	微溶	0.68
二硫化碳	20	0.7	

续表

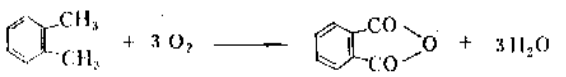
溶　剂	温度，℃	溶解度，g/100g 溶剂	
		苯　酐	邻苯二甲酸
95%甲酸	20	4.7	
吡　啶	20~25	80	
冰醋酸	100		12.0
苯	28	可溶	0.95
甲　苯	28		0.85
丙　酮	28		8.3
四氯化碳	28		0.26

2.1.　生产方法

苯酐最早是 1886 年由德国 BASF 公司以硫酸汞为催化剂，发烟硫酸为氧化剂，以萘为原料，采用液相氧化法进行工业生产的。第一次世界大战期间，美国的 H. D. Gibbs、C. Conover 和德国的 A. Wohl 分别独立开发了萘为原料的气相空气催化氧化法制苯酐的技术。1946 年工业上首次采用邻二甲苯为原料空气氧化法生产苯酐。1955 年美国 Amoco Chemicals 公司开发了邻二甲苯液相氧化制苯酐的技术，1964 年法国 Rhône-Progil 公司，1969 年联邦德国 Hüls 公司采用液相法进行工业化生产。

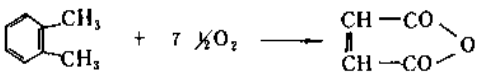
邻苯二甲酸酐可由邻二甲苯［1330-20-7］或萘［91-20-3］经催化氧化而成，其生产方法有气相法和液相法。气相催化氧化制苯酐反应历程包括一系列平行和串联的反应，并均为放热反应。

邻二甲苯氧化主反应为：

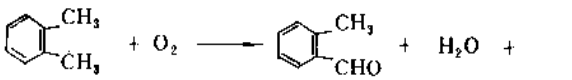


+ 1301 kJ/mol(311kcal/mol)

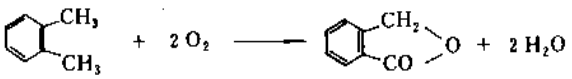
邻二甲苯氧化副反应为：



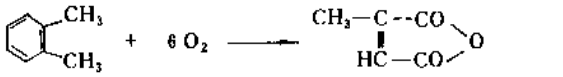
+ 4 H_2O + 4 CO_2 + 3176kJ/mol(759kcal/mol)



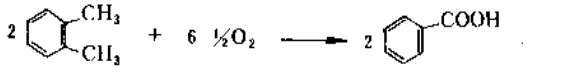
+ 222kJ/mol(53kcal/mol)



+ 874kJ/mol(209kcal/mol)

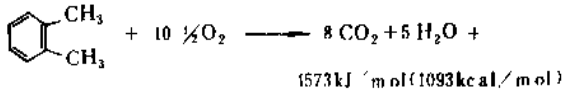


+ 2 CO_2 + 5 H_2O



+ 2 CO_2 + 5 H_2O

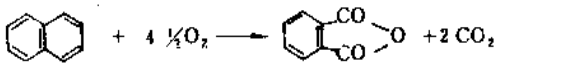
完全燃烧反应：



1573kJ/mol(1093kcal/mol)

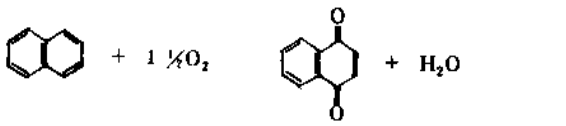
关于邻二甲苯氧化反应动力学和反应历程的研究报道很多，Levine[2.12]、柿木[2.13]和Froment[2.14]等人在不同条件下进行试验并分别提出不同的网络。现根据文献报道和反应所生成的产物提出以下的反应历程[2.15~2.17]。

萘氧化主反应为：

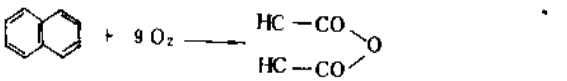


+ 2 H_2O + 1791kJ/mol(428kcal/mol)

萘氧化副反应为：

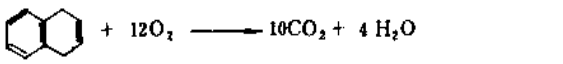


+ 506kJ/mol (121kcal/mol)



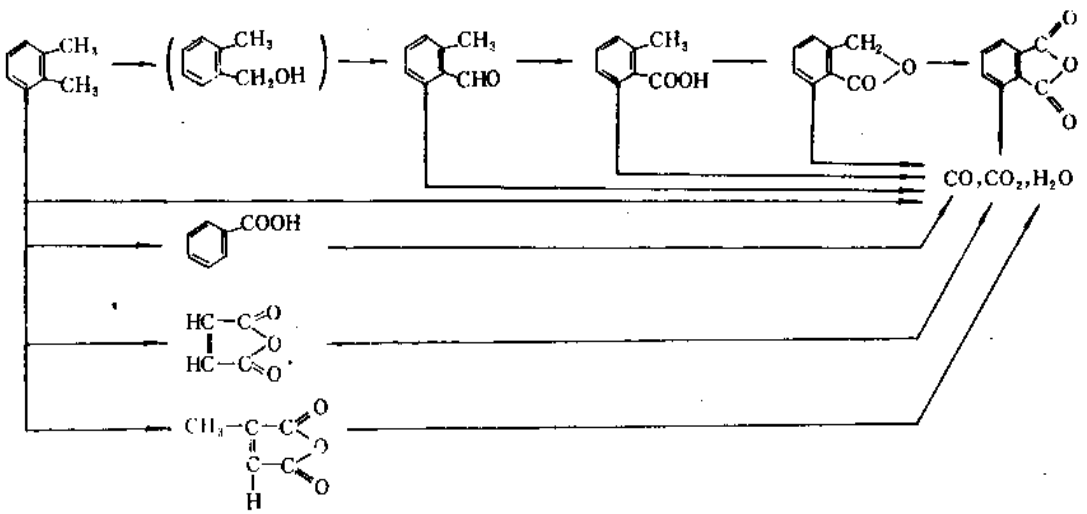
+ 6 CO_2 + 3 H_2O + 3657kJ/mol(874kJ/mol)

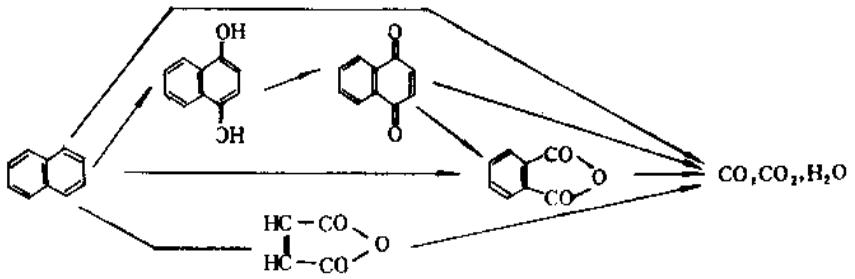
萘完全燃烧反应为：



+ 5155kJ/mol(1232kcal/mol)

关于萘氧化反应动力学及反应机理，Calderbonk[2.18]、Demaria[2.19]、Franklin[2.20]、Carberry[2.21]等人进行了研究，提出不同的反应网络。兹根据文献报道结合副产物的生成情况提出以下反应历程。





苯酐的工业生产有固定床气相氧化法、流化床气相氧化法及液相氧化法。

2.1.1.　固定床气相氧化法

2.1.1.1.　Von Heyden 法[2.22~2.26]　该法为联邦德国 Von Heyden 公司开发的方法，目前为 60 多家公司所采用，已建成和正在建的生产装置有 65 个，其中 41 个以邻二甲苯为原料，1 个用邻二甲苯和萘混合为原料，其它则以萘为原料生产苯酐，总计生产能力在 1400kt/a 以上，产量占世界苯酐产量的 45%左右。

Von Heyden 公司于 70 年代初期研制成功高负荷 V-Ti 系催化剂，1976 年实现了 60g 工艺的工业化生产。为进一步降低能耗，该公司又研究开发了特殊高效能的催化剂，并将烃负荷提高到 80g/m³ 空气（标准状态）。该公司有三种类型的催化剂，即邻二甲苯氧化催化剂，萘氧化催化剂和萘与邻二甲苯两者的混合物的双功能催化剂。使用双功能催化剂装置的生产能力已达 100kt/a。工艺流程如图 1 所示。

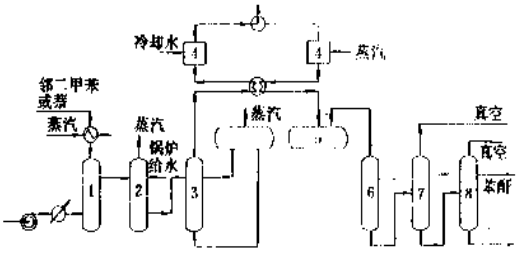


图 1　Von Heyden 法工艺流程图

1—蒸发器；2—反应器；3—冷却器；4—转换冷凝器；5—粗苯酐贮槽；6—预分解器；7，8—蒸馏塔

空气经过滤压缩、预热后与汽化了的邻二甲苯或萘混合进入反应器，管外用循环的熔盐移去反应热并维持反应温度，移出的热量用于生产高压蒸汽。反应器出来的气体经冷却器进入装有特殊设计的翅片管的转换冷凝器，粗苯酐凝结在冷凝面上，定期熔融下来送至贮槽。废气经水洗涤或焚烧后排放到大气中。粗苯酐在预分解器中经热处理后送至间歇或连续蒸馏系统，除去低沸点和高沸点的杂质得到纯苯酐产品。

Von Heyden 法的特点是低能耗、高负荷、生产能力大，由于采用反蝶形封头和有防爆装置的反应器和新型汽化器，保证了原料气在爆炸限内安全操作。

2.1.1.2.　BASF 法　该法是联邦德国 BASF 公司 1965 年开发的方法。在全世界拥有 1000kt/a 的生产能力，初期研制的 V-Ti 系表面涂层催化剂用于 40g 工艺效果很好[2.26~2.29]，为进一步提高催化剂负荷降低能耗，又成功地研制了高负荷和两段床 V-Ti 系催化剂[2.30~2.33]，并于 1976 年实现了 60g 工艺的工业化生产[2.34]。其工艺流程如图 2 所示。

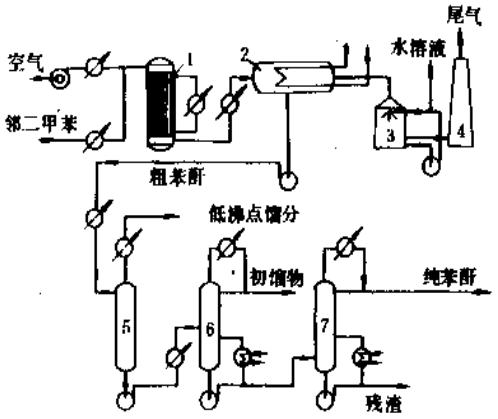


图 2　BASF 法工艺流程图

1—反应器；2—转换冷凝器；3—水洗塔；4—烟囱；5—预分解器；6—汽提塔；7—精馏塔

空气经净化、压缩和预热后与气化了的邻二甲苯或萘进入反应器，用熔盐循环移去反应热，并生产高压蒸汽。从反应器出来的气体进入翅片管内通冷油的转换冷凝器，将粗苯酐凝结在翅片管上，然后定期通入热油将苯酐熔融，送至预分解器加热处理后再送至连续精馏系统。第一塔为减压蒸馏塔，塔顶流出顺酐（顺丁烯二酸酐）和苯甲酸，塔底物送至第二塔在减压下塔顶流出纯苯酐，塔底排出残渣送焚烧炉焚烧。从转换冷凝器出来的气体经两段高效洗涤塔洗涤后排放到大气中。含有机酸浓度达 30%的循环水溶液送至顺酐回收装置或焚烧装置。

BASF法工艺的特点是采用适合高负荷的环形催化

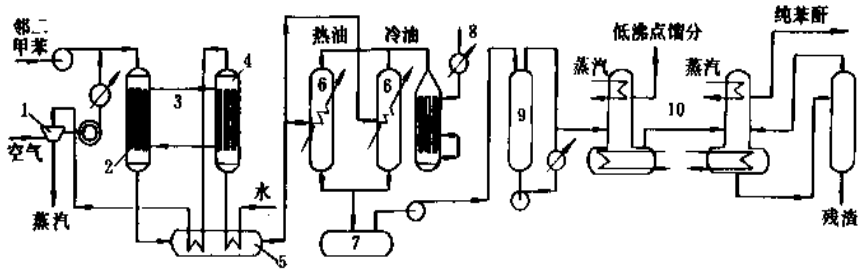


图3 Rhône-Poulenc 法工艺流程图

1—空气压缩机；2—反应器；3—盐浴；4—蒸气发生器；5—空气冷却器；6—转换冷凝器；7—粗苯酐贮槽；8—尾气排放；9—预分解器；10—蒸馏塔

剂（为控制热点温度，不致过高而影响催化剂的选择性，在催化剂床层上下两段装填活性不同的催化剂），可减少阻力，降低能耗。但为保证安全生产，反应器结构较复杂。

2.1.1.3. Rhône-Poulenc 法[2.35~2.39] Rhône-Poulenc 法是法国 Rhône-Poulenc 公司 1971 年开发的技术，采用熔融氧化铝球为载体的高负荷 V-Ti 系催化剂，将空气与邻二甲苯的比例从 33∶1 降到 22∶1，实现了 60g 工艺。其工艺流程如图 3 所示。

2.1.1.4. VGR 法[2.40~2.43] VGR（Vent Gas Recycling）法是日本触媒化学工业公司 1977 年开发的新工艺，是对低能耗工艺（60g 工艺）的改进。VGR 法把从转换冷凝器出来的气体部分循环使用，原料气（新鲜空气和循环气）中邻二甲苯浓度在 85g/m³ 原料气（标准状态），氧浓度约为 10%，处于易燃区外，成功地排除了爆炸的危险。该技术的关键是研制成功在低氧浓度的反应条件下，对生成苯酐具有高活性、高选择性、抗水蒸气的高负荷 V-Ti 系表面涂层催化剂，该催化剂以钒为主，可添加 Ti、Nb、P、K、Cs、Na 以及稀土元素等氧化物为助催化剂。用特制的碳化硅球为载体。其生产的工艺流程如图 4 所示。

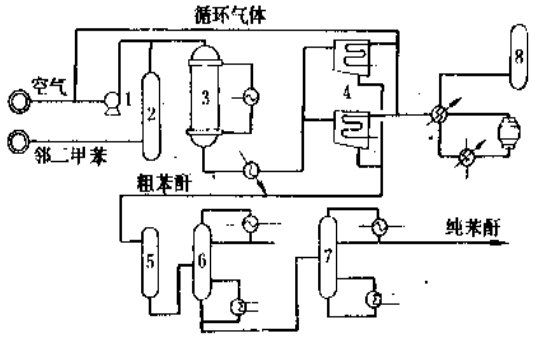


图4 VGR 法工艺流程图

1—空气压缩机；2—蒸发器；3—反应器；4—转换冷凝器；5—预分解器；6—轻馏分塔；7—精馏塔；8—催化焚烧系统

2.1.1.5. LAR 法[2.44,2.45] LAR（Low Air Ratio）法是意大利阿卢苏伊塞公司开发的低空气比苯酐生产新工艺，已在该公司的 Ftalital 工厂中实现工业化生产，反应器装有 15500 根管，以邻二甲苯为原料。新技术开发的关键是研制成功一个新型高负荷催化剂，其生产的工艺流程如图 5 所示。

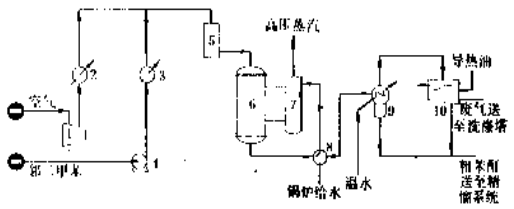


图5 LAR 法工艺流程图

1—空气鼓风机；2—空气预热器；3—邻二甲苯预热器；4 邻二甲苯进料泵；5 汽化器；6 反应器；7—熔盐冷却器；8—气体冷却器；9—苯酐冷凝器；10—转换冷凝器

LAR 法的特点是在氧化反应时将空气与邻二甲苯的重量比由 22∶1 降低到 9.5∶1，相当于邻二甲苯浓度从 65g/m³（标准状态）提高到 134g/m³（标准状态）。

2.1.1.6. 国内 40g 工艺固定床法 国内开发的邻二甲苯气相氧化制苯酐 40g 工艺，建成 6 套小型工业生产装置，单台反应器生产能力为 3000t/a，其生产工艺流程见图 6。

固定床气相法还有 Lonza 法、Ruhrol 法、Scientific Design 法、Ftalital 法及日本瓦斯化学法等。

固定床气相氧化法均系采用列管式反应器，主要是采用联邦德国 Deggendorfer Werft und Eisenbau 公司合作制造的反应器[2.15~2.47]，简称 DWE 反应器，其发展情况如图 7 所示。

1963 年 DWE 与 Von Heyden 合作制造了列管式反应器，反应管内径 25mm，长 3m，管数 8900 根，生产能力为 5000t/a，以熔盐为热载体。反应器中心装有搅拌器，

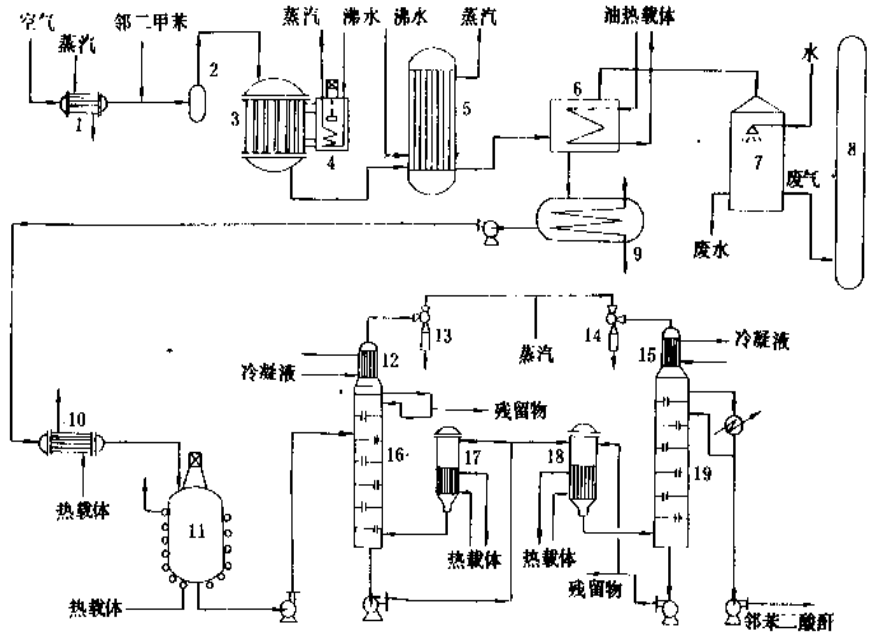


图6　邻二甲苯固定床气相氧化法制邻苯二酸酐生产流程图

1—空气预热器；2—邻二甲苯分离器；3—反应器；4—盐浴冷却器；5—气体冷却器；6—转换冷凝器；7—水洗塔；8—烟囱；9—粗邻苯二酸酐贮槽；10—预热器；11—预分解槽；12，15—冷凝器；13，14—喷射器；16—第一蒸馏塔；17，18—蒸发器；19—第二蒸馏塔

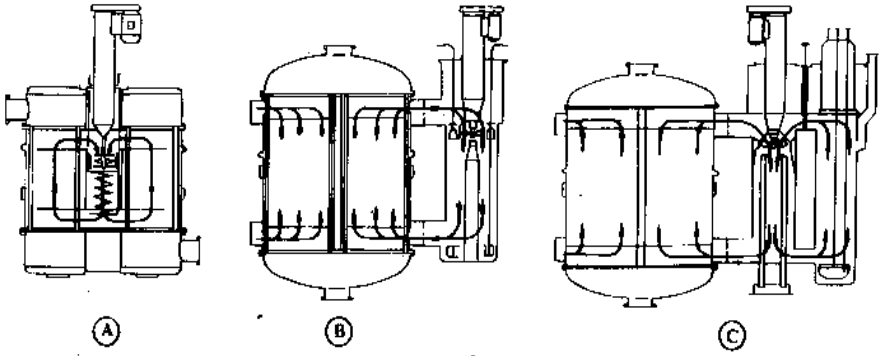


图7　固定床反应器

Ⓐ1963型，DWE/Von Heyden；Ⓑ1967型，DWE/BASF；Ⓒ1975型，DWE/BASF

中心下部装有列管式热交换器，通入水产生蒸汽移出热量，在盐浴和反应管内装有热电偶，以便掌握和控制反应温度。1967年DWE与BASF合作进一步改进了反应器结构，将轴流泵与废热蒸汽发生器装在一个筒体内，熔盐从反应器下部经环形管道开口处进入反应器，通过水平分布板均匀向上流动，再从上环形管道流出。该结构有利于设备安装、维修及大型化。该反应器直径4.2m，内装10000根管，生产能力14kt/a。1975年又制造了适合60g工艺的反应器，为有利于增加传热面积把轴流泵和蒸汽发生器分成两个设备，中间加一个自动控制调节阀。1978年又增加了熔盐电加热装置，以便在临时停车时，维持熔盐温度。反应器直径为6m，管数2.2万根，生产能力45kt/a。

此外，DWE还为法国Rhône-Poulenc公司设计制造了双箱式反应器。Metallgesellschaft公司[2.48]、Davy Powergas公司[2.49]、日本触媒化学工业株式会社[2.50]也研究和制造了固定床反应器。

2.1.2.　萘流化床气相氧化法

流化床气相氧化法只适用以萘为原料的生产，虽然

也研究开发过邻二甲苯气相催化氧化技术，但一直未能实现工业化生产。

萘流化床气相氧化法最有代表性的、应用最广泛的是美国 Sherwin Williams 公司和 Badger 公司，1960 年合作开发的方法，简称 SWB 法。最初采用平均粒径为 100μm 的 V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2 催化剂[2.51~2.52]。近年来为克服催化剂在流化床中的磨损，改善流化情况，W. R. Grace 公司研制了平均粒径为 45μm 的新型催化剂[2.53]。Koppers 公司对萘流化床气相法制苯酐技术也做了不少研究开发工作[2.54,2.55]。但随着苯酐生产原料的转换，美国 1984 年邻二甲苯生产苯酐的能力已占 85%，1986 年 Monsanto 公司采用的 SWB 法流化床生产装置停产，目前仅有 Koppers 公司是采用以萘为原料流化床气相氧化法生产苯酐。SWB 法工艺流程如图 8 所示[2.56]。

空气经净化、压缩、预热进入流化床反应器底部与喷入的萘混合后，通过流化状态的催化剂层进行反应，经装在反应器内的列管式冷却器移出反应热。反应气体经三级旋风分离器将携带的催化剂分离进入液体冷凝器，40~60%粗苯酐以液态形式冷凝，气体进入转换冷凝器进一步分离粗苯酐，粗苯酐经预分解、精馏得纯苯酐，尾气经水洗涤后排放，洗涤液用水稀释后排放或焚烧。

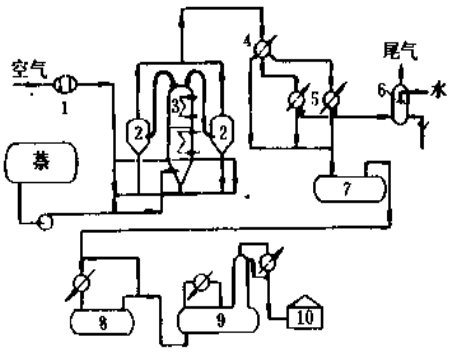


图 8 SWB 法工艺流程图

1—预热器；2—旋风分离器；3—反应器；4—液体冷凝器；5—转换冷凝器；6—水洗塔；7—粗苯酐贮罐；8—预分解；9—精馏塔；10—纯苯酐贮罐

该法的特点是在催化剂处于流化状态下进行反应，传质传热效果好，床层温度分布均匀，可以消除爆炸波，保证安全生产。原料气中萘浓度高，一般空气：萘为 10：1（重量比）。单台反应器生产能力大、设备紧凑、投资省，但催化剂在反应器内流动不可避免有损失，且气体接近完全混合，致使部分苯酐深度氧化而使苯酐收率降低。

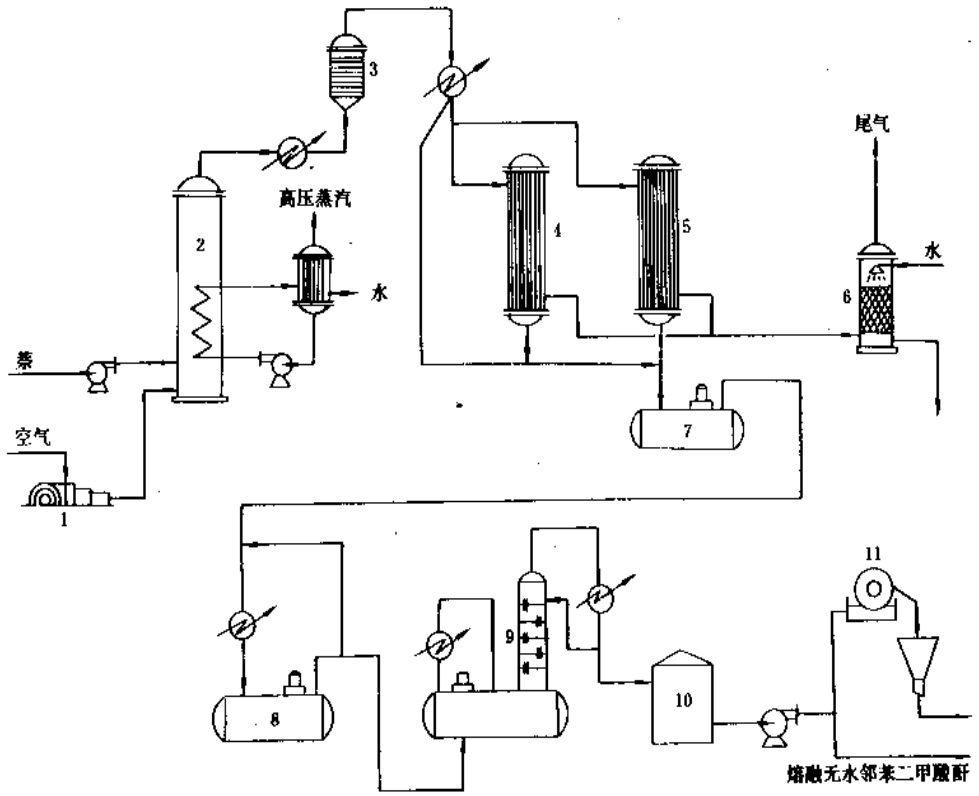


图 9 邻二甲苯固定床气相氧化法制邻苯二酸酐生产流程图

1—空气压缩机；2—流化床反应器；3—催化过滤器；4，5—冷凝器；6—水洗器；7—粗邻苯二酸酐贮槽；8—热处理槽；9—精馏塔；10—精邻苯二酸酐贮槽；11—轧碎机

中国开发的蔡流化床气相氧化法，建有三十余套小型工业生产装置，总生产能力约100kt/a，单台反应器直径3m，生产能力8700t/a。其生产工艺流程见图9。

2.1.3. 邻二甲苯液相氧化法[2.57~2.58]

1964年由法国Rhône-Progil公司开发了以邻二甲苯为原料液相氧化制造苯酐的方法，简称Progil法。其生产工艺流程如图10所示[2.59]。

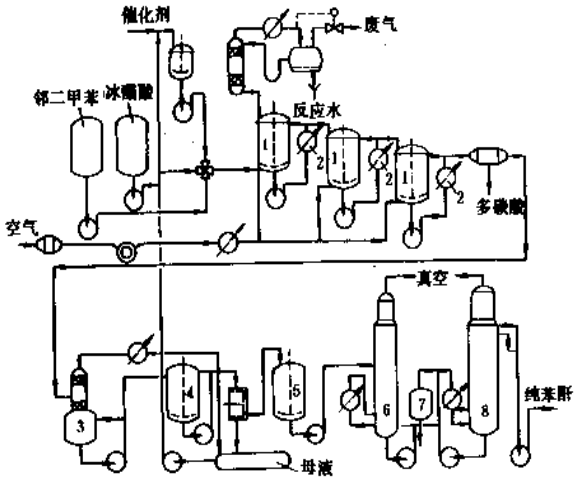


图10　Progil法工艺流程图

1—反应器；2—外冷却器；3—缓冲器；4—结晶釜；5—预分解器；6—前馏分塔；7—残渣罐；8—主馏分塔

把冰醋酸、邻二甲苯和催化剂混合物（醋酸钴为主催化剂，溴化钾为助催化剂）。连续通入三级串联的反应器，通空气在加压150～250℃下反应生成邻苯二甲酸，经分离、脱水成酐，再经连续精馏得纯苯酐。

该法的特点是反应温度低而且均匀，操作易控制，副反应少，苯酐收率可达到125%（重量）。但由于需要配备催化剂及溶剂回收和循环装置，故流程较长。而且醋酸对设备腐蚀严重，对设备材质要求高，投资费用高，因而该法应用不广泛。

2.1.4. 气相氧化制苯酐的捕集和精制

2.1.4.1. 粗苯酐的分离　由反应器流出的反应气体，经气体冷却器初步冷却后进入转换冷凝器冷凝并分离出粗苯酐，其分离效率与气体中苯酐含量、冷凝器的排气温度及冷凝器结构有关。

1958年Von Heyden[2.60]和GEA (Gesellschaft Entstaubungs Anlagen)合作制造了可切换使用的转换冷凝器，亦称热熔冷凝器，其分离效率达99%以上，在工业上广泛采用，冷凝器结构如图11所示。

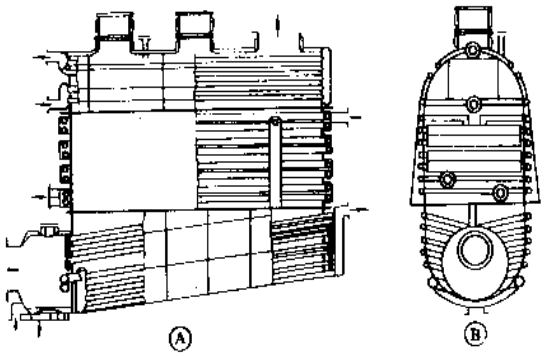


图11　Von Heyden/GEA转换冷凝器

Ⓐ侧视图；Ⓑ正视图

冷却后的气体进入可自动控制操作的箱形冷凝器，冷凝器内装有翅片管和气体分布板，冷凝苯酐时向管内通入50～60℃热油，热熔苯酐时向管内通入约190℃热油，熔融成液体的苯酐流入贮罐中。工业装置使用的热载体多数是高沸点的油类，也有用联苯醚和水蒸气的。

1974年BASF又与GEA合作对转换冷凝器进行了改进[2.61]，采用焊有方形翅片的椭圆形管，使分离效率提高到99.5%，传热面积可达4400m²。根据生产能力来确定转换冷凝器的台数和传热面积，一般选用三台，操作时两台冷凝苯酐，一台热熔苯酐，切换周期4～5h。

为了更好地消除翅片管上的沉积物邻苯二甲酸，保持冷凝器的高效率，H. Licter等人提出向管束上喷淋130～175℃的液体苯酐[2.62]。在冷凝器气体出口处，设置一加热装置可以防止难熔物在管上的沉积。

流化床气相氧化法粗苯酐的分离是先经不锈钢制的立式液态冷凝器，控制温度高于131℃，可获得40%的液体苯酐并生产低压蒸汽。如果在液态冷凝器出口处再接一个文氏管，用液体苯酐淋洗气体可再得到20%的苯酐，冷却到140～145℃的气体再进入三台转换冷凝器，出口温度控制在65℃，切换周期8h，冷凝效率接近100%。

2.1.4.2. 苯酐的精制　粗苯酐的精制分预分解处理和精馏两步进行。

(1) 预分解处理　邻二甲苯氧化制得的粗苯酐中含邻甲苯甲醛、苯甲酸、苯酞等杂质，萘氧化制得的粗苯酐中含萘醌等杂质，若含量较高则影响纯苯酐的酸值、色度、热稳定性及凝固点。尤其是苯酞，其沸点与苯酐相差仅5℃，用精馏的方法不易分离，为保证纯苯酐质量，工业上一般采用加热或加添加剂的方法进行处理（亦称熟化）。

加热处理是将粗苯酐在250℃左右加热10～24h，操作要求在真空下进行。

当以苯为原料生产时，最常用的添加剂是Na_2CO_3、NaOH[2.63]、KOH、H_3BO_3-H_2SO_4[2.64]。以邻二甲苯为原料生产时可加入Na_2CO_3、KOH、$K_2S_2O_5$、$KHSO_3$[2.65]、H_3BO_3、Na_2CO_3-$NaNO_3$[2.66]、H_2O_2-Na_2CO_3、H_2SO_4等。其中Na_2CO_3经济实用，KOH和$K_2S_2O_5$效果最好。加添加剂预处理亦在真空下进行，温度280～285℃，时间8～12h。

经预处理后，粗苯酐中的邻二甲酸脱水成酐、醛类缩合，苯酞进一步氧化成苯酐和水，萘醌分解。大型苯酐生产装置设有二级或三级串联的预分解器。

(2) 精馏 最早的苯酐装置采用间歇精馏，60年代初期，首先以萘为原料生产苯酐的装置采用连续精馏，随后以邻二甲苯为原料的苯酐装置采用两塔连续精馏。BASF公司精馏装置流程如图12所示。

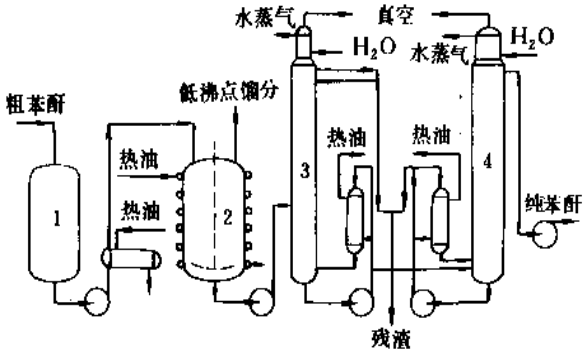


图12 BASF法粗苯酐精制装置工艺流程图
1—粗苯酐贮罐；2—预分解器；3—前蒸馏塔；4—精馏塔

粗苯酐经预分解后进入前蒸馏塔；在180～225℃，10.7～13.3kPa (80～100mmHg) 下蒸馏，塔顶蒸馏出低沸点物，如顺酐、苯甲酸及水等，塔釜物料进入精馏塔，在减压下塔顶蒸出纯苯酐，送到苯酐贮罐。塔釜排出残液、偏苯三酸、富马酸等，用泵打入薄膜蒸发器中进行分离，残渣则送去进行催化焚烧处理。用薄膜蒸发器代替再沸器可缩短物料在高温下的停留时间，减少沉积物形成[2.67]。苯酐精制装置目前最大生产能力为60kt/a。

B. Haus-Dieter[2.68]研究了在苯酐精制装置的升华器中防止产生富马酸沉积物的方法。G. Hubert等人[2.69]提出了简化粗苯酐精馏工艺，降低设备投资的方案。F. A. Fritzgerald[2.70]介绍了以邻二甲苯为原料制苯酐，提高产品稳定性的方法，使纯苯酐热稳定性色度（APHA）达30。川崎钢铁公司[2.71]提出在精馏塔釜内装有加热器和桨叶有利于蒸馏残渣从塔釜内移出。对萘氧化制苯酐的精制方法亦有研究和报道[2.72]。

2.2. 三废治理方法

苯酐生产过程中从氧化、精馏直至产品包装均有废气排出。其中以转换冷凝器排出的废气量最大，每公斤产品约为16～25m³(标准状态)，以邻二甲苯为原料的废气中除含少量的苯酐、顺酐外还有苯甲酸、苯甲醛，以苯为原料的废气中还有苯醌。苯酐废气中有毒物质含量为：苯酐200ppm；顺酐100～600ppm；萘醌10～30ppm；醛类10～100ppm；一氧化碳1000～10000ppm；二氧化碳6000～50000ppm。废气的催泪性强，具有刺激性臭味，直接排放会污染空气。早在30年前就着手进行废气治理的研究开发工作，目前普遍采用的有以下几种方法。

2.2.1. 催化焚烧法

催化焚烧是在催化剂存在下，将废气中有毒物质氧化成二氧化碳和水。该法在50年代初期已实现工业化，但催化剂用量大。70年代初期法国Rhône-Progil公司开发了低能耗的60g苯酐生产工艺，同时开发了尾气催化焚烧的工艺技术，催化剂制备是在氧化铝小球上涂覆贵金属，反应器由预热和反应两段组成，将废气预热到250℃送至反应段，反应后气体温度升至370℃，再送至预热段与废气进行热交换后温度降至80℃，经烟囱排放到大气中。经催化焚烧后除顺酐转化率为97%外，其它有毒物质转化率均为100%。

日本触媒化学工业公司亦在1972年开发了苯酐尾气催化焚烧技术[2.73～2.75]，其工艺流程如图13所示。

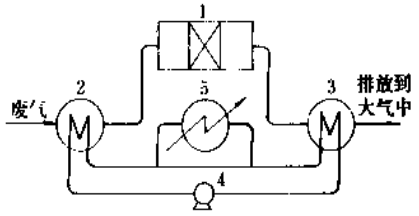


图13 废气催化焚烧工艺流程图
1—反应器；2—预热器；3—除热器；
4—热载体循环泵；5—热载体预热器

该工艺采用灰色球状贵金属催化剂，催化剂用量5.5m³时，每小时处理废气110km³（标准状态）。

该法的特点是设备简单，工艺流程短，节省燃料，可较彻底地消除对环境的污染。是目前在工业上广泛应用的废气治理方法。

2.2.2. 直接热焚烧法

直接热焚烧法是把尾气直接通入焚烧炉，并加入燃料在760～810℃下进行焚烧，如将温度提高到960℃，有毒物质转化率可达99%。焚烧炉可装有废热锅炉，回收的热量用来产生蒸汽或预热原料气。根据热回收的程度不同，每 $1m^3$（标准状态）废气要补充 167.5～544.3J（40～130kcal）的热量，故该法主要缺点是燃料消耗量大，操作费用高，在经济上要比催化焚烧法贵 2～3 倍，因此近来该法较少采用。

2.2.3. 水吸收液体热焚烧法[2.76,2.77]

从转换冷凝器排出的气体可送至水吸收塔，经水溶液循环吸收，至洗涤液中含顺酐约25%时，可直接送到顺酐回收装置，回收顺酐。一般大型工业装置上都采用此法，有实用价值。亦可以将水溶液直接雾化喷入燃烧炉，通入甲烷及空气混合气在760～770℃下进行焚烧，有机物去除率达99%，利用高效焚烧炉可达99.1～99.5%。操作中利用一组盘管回收热量，用于预热进料气和助燃空气或用来产生蒸汽。该法技术虽然较成熟，但浪费资源而且设备多，流程长，操作费用高，而且对醛类去除率低，又不能控制CO的排放。因此，在世界各国都严格控制环境污染的形势下，该法不宜广泛采用。

2.2.4. 苯酐蒸馏残渣的处理方法

邻二甲苯或萘氧化制苯酐的精馏残渣中含有大量的苯酐。最初回收苯酐的方法是将精馏塔底物送往薄膜蒸发器，经蒸发后含苯酐的轻馏分返回精馏塔底部，重质馏分（尚含有50%的苯酐）通入小直径塔内，在塔下部向该馏分的液流喷水，使得到的固体粒状物沉降下来，送去焚烧[2.78]。但该法苯酐回收率低，费用高，生成大量污水，造成设备腐蚀，又因轻馏分直接返回精馏塔底，增加杂质含量，影响苯酐产品纯度。

为改进上述方法，可将苯酐残渣在薄膜蒸发器中（保持浓缩残渣中的总酸含量在50%以上）回收部分苯酐后，再将浓缩残渣经带有刮刀或搅拌机的夹套式间歇蒸馏釜中蒸馏回收全部苯酐。不含苯酐的残渣冷却，固化变脆，用气锤或高压水喷射的液压喷轮很容易地将固体物破碎成颗粒状，由釜中排出与煤混合作为固体燃料用，或送去焚烧处理[2.72]。工艺流程如图 14 所示。

为解决从蒸馏釜中取出残渣的困难，日本钢铁化学公司[2.79]提出在苯酐残渣中混入比苯酐沸点低的馏分的方法，其工艺流程如图 15 所示。

粗苯酐经预处理送至第一精馏塔，气化的馏分送至第二精馏塔制得纯苯酐，高沸物在高沸物精馏塔减压蒸馏回收全部苯酐，塔顶馏出比苯酐沸点低的馏分送至蒸发釜，与高粘度残渣混合后排出。低沸点物为苯甲酸。亦可在全部回收苯酐后，将残渣冷却，固化变脆后，打开釜盖，装上破碎机，将固体物破碎成块，转动釜体，从釜中倒出残渣，作为燃料用或焚烧处理[2.71]。

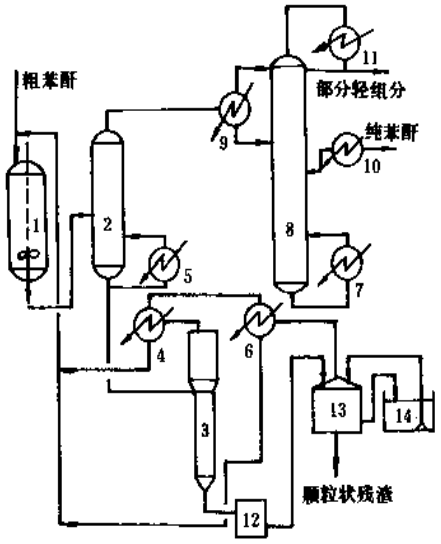


图 14　苯酐蒸馏残渣处理工艺流程图

1—热处理槽；2—闪蒸塔；3—薄膜蒸发器；4，6，9，10，11—冷凝器；5，7—再沸器；8—蒸馏塔；12—浓缩残渣槽；13—间歇式蒸馏釜；14—水槽

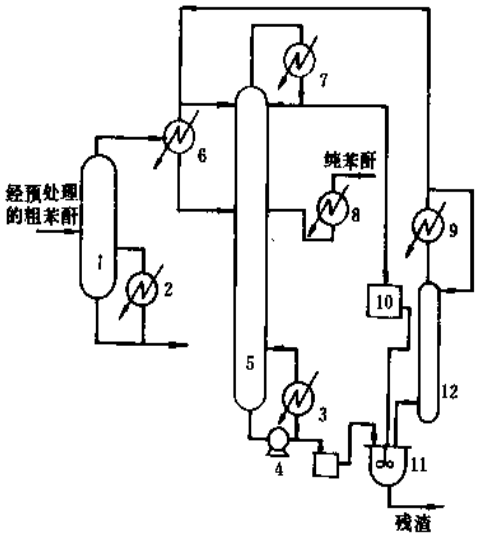


图 15　苯酐残渣处理工艺流程图

1—第一精馏塔；2，3—再沸器；4—泵；5—第二精馏塔；6，7，8，9—冷凝器；10—贮槽；11—蒸发釜；12—高沸物精馏塔

上面介绍的几种苯酐生产方法的比较列在表 8 中。

表 8 苯酐生产方法的比较

项目	气相催化氧化法					液相催化氧化法
	固定床				流化床	
	Von Heyden	BASF	Rhône Poulenc	VGR	SWB	Progil
原料	邻二甲苯萘	邻二甲苯	邻二甲苯	邻二甲苯	萘	邻二甲苯
催化剂及其寿命	V-Ti系 3年	V-Ti系 3～4年	V-Ti系 3年	V-Ti系 3年	V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2系	醋酸钴，助催化剂溴化钾
邻二甲苯（萘）：空气（重量比）	1：22	1：22	1：22	1：20	1：8～10	
接触时间，s	1	1	1	1	0.4～0.5	
反应压力，kPa				35.46		506.63～1013.25
盐溶温度，℃	365～375	370～375	360～365	365～370		
热点（或反应）温度，℃	450～460	470～480	420～440	440～460	350～370	147～162
苯酐重量收率，%						
以100%邻二甲苯计	108～109	109	108	110		125
以100%萘计	96～917				100	
单台反应器最大生产能力，10^4t/a	5	4.5	4.5	4.0	5.0	4.5
主要原料及动力消耗（以每t苯酐计）						
邻二甲苯或萘，t	0.935	0.943	0.926	0.914	1.06	
电能，kW·h	180	−82	135	1	674①	
冷却水，m^3	100	180	332	280	11.6gal②/min	
燃料油，kg	75	4	50	1	2344.61MJ③	
输出蒸汽，t	4.1	1.15（0.6～0.7MPa）	7.0（1.1MPa）	1	140t/h（2.2MPa） 121t/h（0.17MPa）	

①包括萘脱硫精制的电能消耗量。

②1gal=3.78543L。

③包括萘脱硫精制的燃料油消耗量。

2.3. 经济概况

1986年世界各国苯酐产量以美国为最大，其次为苏联、联邦德国、日本、意大利等。世界各地区苯酐总生产能力约为2.9Mt（见表9）。

表 9 世界苯酐生产能力[2.80]

地区	生产能力 10^4t/a	地区	生产能力 10^4t/a
欧洲共同体	78.8	中美洲和南美洲	14.1
其它欧洲地区	8.0	非洲	3.0
美国	48.5	中东和海湾地区	1.8
加拿大	3.0	亚洲和大洋洲	56.9
墨西哥	7.0		

世界苯酐年总产量约2Mt，主要工业国家苯酐产量见表10。

国外苯酐的消费结构，大部分用于生产增塑剂，其次是不饱和聚酯和醇酸树脂，1981年世界主要国家苯酐消费结构见表11。

表 10 世界主要工业国家苯酐产量[2.81]，10^4t

国家	1970年	1975年	1980年	1982年	1984年	1986年
美国	33.3	32.1	37.2	31.14	41.9	39.6
日本	21.7	20.0	23.5	20.0	25.9	16.30
苏联	9.3	11.8	17.5	18.5	21.2	22.3
联邦德国	18.7	21.0	22.4	7.3	20.6	19.6
意大利	12.3	11.9	14.1	13.6	9.7	
英国	7.4	6.9	4.6	7.3		
法国	7.4	6.6	7.8			

表 11 世界主要国家苯酐消费结构，%

国家	增塑剂	不饱和聚酯树脂	醇酸树脂	其它
美国	49	24	22	5
日本	65	33		2

续表

国　家	增塑剂	不饱和聚酯树脂	醇酸树脂	其　它
联邦德国	79.4	9.2	11.4	
意大利	63.6	17.8	16.8	1.8
英　国	50	17.1	25.7	7.2
法　国	61.4	18.1	16.9	3.6

生产苯酐的原料有焦油萘、石油萘和邻二甲苯。第一次世界大战前，各国都以焦油萘为原料。60年代以来，随着石油化学工业的迅速发展，提供了石油萘和邻二甲苯，为苯酐生产开辟了新的原料途径。由于用邻二甲苯比用萘为原料更为经济合理，故邻二甲苯比萘竞争力大，很多国家逐步转向以邻二甲苯为原料生产苯酐，1965年以邻二甲苯为原料生产的苯酐占世界总产量的30%，目前已上升到80%以上。

中国于1953年开始采用以萘为原料，固定床气相法生产苯酐，1958年开发了流化床工艺，首先由上海试产成功后，相继在北京、大连、徐州陆续投产，不久遍及全国许多城市。生产过程中，除对反应器内部构件进行了多次重大改革外，在进料方式、过滤及产品捕集等一系列装置以及生产技术方面，也进行了不断地革新，使生产系统日益完善。直径3m的反应器年产量达万吨的已有数台，并正在增加。进入70年代，又发展了邻二甲苯固定床氧化法制苯酐，进展较为迅速，许多装置的实际产量已超过了原设计的生产能力。在催化剂的研制方面，通过不断创新，在组分、剂型以及制法方面都有显著进展。此外，在余热利用、三废治理和综合利用方面也做了许多工作。所以许多生产指标如产品质量等，已达到或接近国际先进水平。

由于过去中国流化床法生产苯酐发展较快，截至1988年大部分工厂仍采用以萘为原料的流化床气相法。1988年以萘为原料生产的苯酐占总产量的90%，而以邻二甲苯为原料的仅占10%。由于苯酐需求量逐年增加，近年来新建了三套大型苯酐生产装置，均采用以邻二甲苯为原料，60g工艺固定床气相法，并分别于1989～1990年相继投产。中国苯酐生产能力、产量和消耗量见表12。其消费分配为增塑剂61.3%，醇酸树脂和涂料28%，不饱和聚酯树脂2.1%，其它8.6%。

表12　中国苯酐生产能力、产量及消耗量[2-82]，10^4t/a

项　目	1965年	1970年	1975年	1980年	1982年	1986年
生产能力		4.03	6.23	9.85	11.15	12.1
产　量	1.17	2.62	4.23	6.62	8.03	10.5
消耗量	1.47	2.95	7.36	6.57	11.37	14.1

2.4. 规格、分析和运输

2.4.1. 苯酐的技术规格

几个主要国家和公司苯酐产品技术规格列于表13。苯酐的检验方法参照国际标准ISO 1389/1-x1-1977 (E)和中华人民共和国化学工业部标准HG 2-319 -79。

2.4.2. 苯酐的分析

(1) 纯度分析　常用的方法是测凝固点，用套管式凝固点测定仪测定。

(2) 色度和色稳定性分析　熔融色试验是用来测定苯酐中变色杂质的，按APHA的铂-钴比色标准测定。

(3) 总酸度分析　用氢氧化钠滴定。

(4) 游离酸分析　用电位滴定法测定。

表13　工业苯酐技术规格

规　格	美　国 ASTM	日　本 JIS K-4128—1984	苏　联 ГОСТ 7119—54	中　国 HG 2-319--79	联邦德国 BASF	联邦德国 Von Heyden公司	法　国 Rhône-Poulenc公司
苯酐含量,%(重量)	99.8	99.5	99.7	99.7	99.9	99.9	99.9
熔融色度(APHA)	15	<30	<50	<60	5	5～10	10
热稳定性(APHA)	30	<60			10～20	10～20	30
邻苯二甲酸含量,%	≤0.1	≤1.0		≤0.6	≤0.1		
被氧化物含量(以顺酐计),%	0.05				0.05	0.05	0.1
苯甲酸含量,%	≤0.1				≤0.02	≤0.05	
灰分,%	0.0002	0.05					
铁含量,%			0.003				
溶解性(在1:20苯溶液中)	完全溶解	完全溶解		完全溶解	完全溶解	完全溶解	完全溶解
凝固点,℃	130.9	130.5	130.6	130.5	131.0	131.0	131.0
外观		白色固体	片状、粉状白色固体	鳞片状、白色固体或结晶性粉末			
萘醌①,%	0.0002		0.0005				

①以萘为原料生产苯酐。

(5) 邻苯二甲酸分析 其含量用苯酐在苯溶液中的混浊度来表示，典型的工业标准是在20g苯溶液中加1g苯酐能完全溶解。

(6) 顺酐的分析 用极谱分析，一般要求<0.1%。

(7)1,4-萘醌分析 用比色法测定，含量要求不超过0.005%。

(8) 灰分测定 用灼烧失重法测定。

(9) 铁含量分析 用2,2′-联吡啶光度法测定。

可将粗苯酐冷凝捕集后溶于适当的溶剂中，以液体进样分析，亦可经十通高温进样阀直接进行分析，在线分析的条件如表14。

表14 氧化产物在线分析组成及条件[2.83~2.86]

在线分析组成及条件	试验编号		
	1	2	3
检出的原料、产物及杂质	邻二甲苯、苯酐、顺酐、邻甲苯甲醛、邻甲苯甲酸、苯甲酸、苯酞	萘、苯酐、顺酐、苯甲酸、1,4-萘醌	邻二甲苯、苯酐、顺酐、邻甲苯甲醛，苯酞
检测器	氢焰	氢焰	热导
样品体积，μl	200	200	
进样阀	Carle 2040型	Carle 2040型	Carle 2014型
色谱柱尺寸①	8ft×$\frac{1}{4}$in	2ft×$\frac{1}{4}$in	16ft×$\frac{1}{4}$in
色谱柱填料	10%SE-30涂于80～100目未处理的白色硅藻土上	30%DV-17涂于80～100目未处理的白色硅藻土上	10%SE-52涂于80～100目的Chromosorb W.H.P.上
载气	N_2	N_2	He
流速，ml/min	22	27	80
进样温度，℃	230	240	230
检测温度，℃	165	230	100～292℃(每分钟升温8℃)

① 1ft=30.48cm，1in=2.54cm。

气相色谱法分析氧化产物方便迅速，效果很好，但当以萘为原料生产苯酐时，由于1,2-萘醌热稳定性差，用该法不合适。如采用高效液相色谱定量测定苯酐中的1,4-和1,2-萘醌，可得到满意的结果[2.86]。

2.4.3. 苯酐的贮存和运输

片状苯酐用多层麻袋、牛皮纸袋或聚氯乙烯薄膜袋包装，每袋装入量25～50kg。

熔融苯酐可在不锈钢贮罐内保存，贮罐带有夹套，保温140℃，一般可保存8～10d，时间过长会变质，目前工业上最大的苯酐贮罐容量可达200～500t。

苯酐可用汽车、火车和轮船运输，在装卸、运输、贮存过程中要严禁明火，加强通风，防止火灾、爆炸及烧伤事故的发生。

2.5. 健康、安全因素和毒性

2.5.1. 安全及卫生[2.7,2.59]

苯酐是易燃、易爆的有毒物质，生产中如控制、管理、保存不当，容易发生事故。苯酐的自燃极限列于表15。

在苯酐生产过程中，固定床反应区域的爆炸事故，一般是由于在爆炸极限内操作(60g工艺)或烃空比控制失调(40g工艺)，以及在空气存在下苯酐处于相转变时(容易引起燃烧和爆炸)所致。

表15 苯酐的自燃极限

项目	极限值
苯酐粉尘	
着火温度，℃	650
最小着火能量，J	0.015
最小爆炸浓度，g/L	0.015
相对可燃度，惰性%	
炉内燃烧	>90
火花点火	90
极限氧浓度，%	
炉内燃烧	11
火花点火	14
爆炸强度	1.6
浓度，g/L	0.1 0.5
最大压力，kPa	269 496
压力上升速度平均值，kPa/s	6.895 8.965
最大值，kPa/s	9.653 28.960
熔融液体苯酐	
闪点 开杯法，℃	165
闭杯法，℃	151
自燃温度，℃	584
苯酐蒸气	
在空气中爆炸极限(140～285℃)	
上限，%(体积)	1.7
下限，%(体积)	10.5

分离区的着火燃烧事故主要是由于冷凝温度低于60℃时，部分水被冷却下来形成邻苯二甲酸和顺丁烯二酸，这些冷凝物不仅腐蚀设备，还会与铁作用生成亚铁盐，并能自燃(自燃点180℃)而引起火灾。采用流化床反应器的生产装置，是用通入水产生蒸汽来移出反应热的，因而比固定床渗入水的机会更多，故应特别注意。

苯酐在预处理、精馏过程中，均处于爆炸极限内操作，因此必须严格保持在真空下操作，并避免与明火接触。

在苯酐包装过程中，如苯酐粉尘浓度达到15g/m³时，遇明火或静电产生的火花也能引起火灾，故操作环境必须保持良好的通风。

当发现着火时，一般用大量水熄火是有效的，亦可用二氧化碳、干粉灭火剂或泡沫灭火剂等。

2.5.2. 苯酐对生物的毒害[2.87,2.88]

苯酐能引起人们呼吸器官的过敏性症状，苯酐的粉尘或蒸气对皮肤、眼睛及呼吸道有刺激作用，特别对潮湿的组织刺激更大。空气中苯酐浓度达25mg/m³时，对粘膜产生刺激，30mg/m³时明显刺激粘膜，引起咳嗽、喷嚏、咽喉不适等，长时间接触会引起结膜炎、鼻腔溃疡与出血、嗅觉不灵、支气管炎、喘息、肺气肿及胃炎等疾病。苯酐粉尘接触皮肤会引起皮肤红肿，严重时产生水泡。直接接触熔融的苯酐会造成严重烫伤。当粗苯酐中含有萘醌、顺酐、醛类等杂质时对人体的刺激作用明显增加。在工作环境中苯酐的允许浓度，短时间接触为4ppm，长时间接触为1ppm。

但苯酐没有剧烈的毒性，在喂养家鼠的食物中加入1～4%的苯酐，经一年时间没有明显的影响。用邻苯二甲酸和苯酐的混合物喂猪和狗，每日口服6.5g/kg（体重），一星期后就发现明显的毒害。苯酐的急性中毒对鼠的口服半致死量（LD_{50}）为4g/kg（体重）。邻苯二甲酸则为7.9g/kg（体重）。对家兔口服苯酐0.5g/kg（体重）会引起肠胃炎，继续服3～4次将导致死亡。目前尚未发现苯酐对鼠的致癌性及对微生物突然诱发性变异的报道。

与大量苯酐接触的工作人员，必须保持皮肤干燥，穿好工作服，戴防毒面罩、眼镜及手套等，并应保持室内通风良好，工作场所附近设置冲洗装置和淋浴。当眼睛或皮肤接触苯酐后应立即用大量水冲洗，当被熔融苯酐烧伤不能迅速医治时，可先将热苯酐擦净，并用20%甲醇和水冲洗。

2.6. 用　途

苯酐是有机化学工业重要产品和二次加工的原料，主要用于聚氯乙烯增塑剂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、少量用于染料、涂料、医药和农药。

2.6.1. 增塑剂

苯酐与两分子醇进行酯化反应生成邻苯二甲酸酯类，具有色泽浅，毒性低，电性能好，挥发性小，气味小，耐低温等特点，作为增塑剂有较好的可塑性，相容性，光泽好，热稳定性好，广泛用于各类型树脂的增塑，其中80%用于聚氯乙烯树脂的增塑剂（见增塑剂）。常用的邻苯二甲酸酯的品种、物理化学性质、生产方法及用途参见苯二甲酸酯。

2.6.2. 不饱和聚酯树脂

不饱和聚酯树脂（另见聚酯——不饱和聚酯）是由苯酐和另一个不饱和二元酸或酐与二元醇在高温下缩聚反应后，再加入交联剂（苯乙烯或二丙基酰酸盐）、阻聚剂和防老剂经交联固化而成的热固性树脂。通常使用的二元酸或酐有顺酐、富马酸（即反丁烯二酸），亦可用甲基丙烯酸、己二酸、癸二酸等。二元醇是乙二醇、丙二醇、丙三醇、一缩二乙二醇、季戊四醇等。由不饱和聚酯树脂加工成的玻璃钢密度小，强度高，可代替部分金属作承重结构材料，用于制造汽车壳体、汽艇和渔船外壳、飞机机翼和油箱、化工容器和管道等。

2.6.3. 醇酸树脂

醇酸树脂（另见醇酸树脂）由苯酐和多元醇，如丙三醇、季戊四醇等经缩合反应制得，是涂料专用的饱和聚酯树脂。为改进树脂的性能尚需加入植物油，如桐油、梓油等。醇酸树脂用于涂料、胶粘剂、表面防护与装饰，其涂膜附着力强，硬度和光泽好，特别是在户外使用耐久性好，还可与氨基树脂、硝基纤维素等并用，以改善其它树脂的性能。

2.6.4. 染料和颜料

苯酐是制造还原染料、分散染料、反应染料及有机颜料的重要原料。

2.6.5. 医药和农药

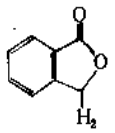
苯酐可用作医药和农药的原料，但用量不大。由苯酐和磺胺噻唑、磺酰醋胺及氨苯磺胺制得的羧苯甲酰磺胺噻唑、息拉米（羧苯甲酰磺酰醋胺）、酞酰磺胺（见抗生素），可治疗细菌性痢疾及肠胃炎。苯酐脱羧制得的苯甲酸可作祛痰药和食品防腐剂（见食品添加剂）。由苯酐制得的邻苯甲酰磺酰亚胺（糖精）可作甜味剂（见食品添加剂），其钠盐可作为测血液循环用试剂。还可由苯酐制得治疗肺结核病的对氨基水杨酸；治疟疾的双磷酸伯胺喹啉；缓泻剂双醋酚汀（见胃肠道用药）；镇静催眠药盐酸氯丙嗪（见安眠剂和镇静剂）；外科消毒药红汞、马法尼（对氨甲基苯磺胺）（见消毒剂和防腐剂）等。

苯酐亦可用于制造除草剂抑草生（*N*-萘基酞氨酸）（见除草剂），杀菌剂稻瘟酞（四氯苯酞）（见杀菌剂）和灭菌丹（*N*-三氯甲基硫代酞酰亚胺），杀虫剂亚胺硫磷吩噻嗪和吩噻嗪酮（见杀虫剂），防霉剂邻苯二甲酰亚胺基硫代磷酸酯。

2.7. 衍生物

2.7.1. 苯　酞

结构式为：



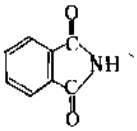
分子式 $C_8H_4O_2$，分子量 134.13，熔点 73℃，可由苯酐加氢制得。苯酞在工业上不是重要产品，它可用于制造炸药和塑料的胶凝剂，还原染料，在有机合成中制备高苯二甲酸 [o-$C_6H_4(COOH)CH_2COOH$，熔点 175℃] 和对氯苯甲酸。

2.7.2. 酞酰亚胺

又名邻苯二甲酰亚胺 [85-41-6]。

苯酐与氨、肼、胺类反应可分别制成邻苯二甲酰亚胺、邻苯二甲酰肼，*N*-烷基邻苯二甲酰亚胺。

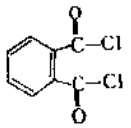
邻苯二甲酰亚胺结构式为：



分子式 $C_8H_5NO_2$，分子量 147.13，熔点 233.5～233.8℃，是无色菱形固体结晶，不溶于水和苯，微溶于乙醚，其工业制法是用氨气在加压下处理熔融苯酐，当再提高温度时可进一步转化为酞菁（苯二甲腈）$C_6H_4(CN)_2$，熔点 140℃，这两种化合物主要是用来制备酞菁染料，还可制备防焦剂、显影剂和金属离子呈色剂等。其衍生物可用作利尿、抗癌、抗疟、消毒、抗凝血药及农药（稻瘟酞）。

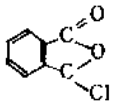
2.7.3. 酞酰氯（邻苯二甲酰氯）

又名邻苯二甲酰氯，结构式为：



分子式 $C_8H_4Cl_2O_2$，分子量 203.03，是无色油状液体，熔点 16℃，沸点 281℃，相对密度 1.408，$n_D^{5.5}$ 1.57099。

3,3-二氯苯酞，结构式为：



熔点 89℃，沸点 275℃，相对密度 1.467。

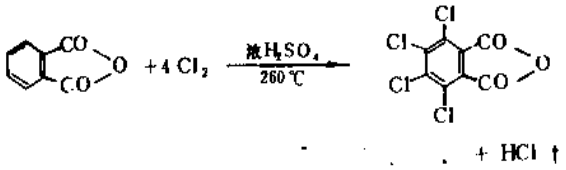
2.7.4. 卤素衍生物[2.69]

苯酐与氯或溴反应可生成二氯、三氯、四氯和相应的溴代衍生物，其中四氯苯酐和四溴苯酐可作为高聚物的阻燃剂（见阻燃剂），应用较广泛。

表 16 邻苯二甲酸盐的物理性质

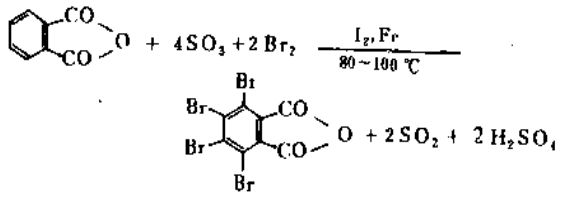
分子式	分子量	熔点，℃	相对密度	结晶颜色和形状	溶解性
$Ag_2C_8H_4O_4$	379.89	快速加热爆炸			可溶于水
$Ba(C_8H_5O_4)_2$	467.6				可溶于热水
$BaC_8H_4O_4$	301.47				易溶于热水，不溶于醇
$Ca(C_8H_5O_4)_2 \cdot 5H_2O$	460.42	80～120℃失水		针状结晶	25g/100ml 冷水，极易溶于热水
$CaC_8H_4O_4 \cdot H_2O$	222.21	160℃下失水		棱柱状结晶	25g/100ml 水（近似值）
$CaC_8H_4O_4 \cdot H_2O$	245.7	100℃以上失水		蓝色棱柱状结晶	极易溶于热水
$KC_8H_5O_4$	264.22		1.6362		10～11g/100ml 冷水，极易溶于热水 16.1g/100ml 无水乙醇（20℃） 25.2g/100ml 95%乙醇（20℃） 0.792g/100ml 甲醇（20℃）
$K_2C_8H_4O_4$	242.31				
$NaC_8H_5O_4$	188.12			棱柱状结晶	
$Na_2C_8H_4O_4$	210.00				极易溶于水
$HH_4C_8H_5O_4$	182.15		1.4147	棱柱体片状	
$(HH_4)_2C_8H_4O_4$					可溶于水，微溶于醇

四氯苯酐　为白色无味棱柱形或针状结晶，可升华，熔点254～255℃，沸点371℃，易溶于乙醚，可溶于苯、丙酮、氯苯、略溶于水而成酸。将苯酐溶于浓硫酸中，在260℃左右，通入氯气反应而成，其反应按下式进行。



四氯苯酐为反应型阻燃剂，可用于聚酯及环氧树脂。

四溴苯酐　为淡黄色粉末，熔点279.5～280.5℃，可溶于硝基苯、二甲基甲酰胺；微溶于二甲苯、丙酮、二噁烷；不溶于水及脂肪烃溶剂。由苯酐和溴在催化剂存在下，在发烟硫酸中加热反应而成。



四溴苯酐可作为反应型阻燃剂，用于聚酯和环氧树脂。也可作为添加型阻燃剂，其锌盐电绝缘性能好，可用于聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯和ABS树脂，亦可制成性能良好的表面涂料。

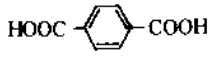
2.7.5. 盐　类[2.1]

邻苯二甲酸与碱金属氧化物中和可成盐类，其物理性质列于表16。

其中钠盐可用于鞣革工业，铜、铝和钴盐与选择合适的醇制得的单酯可用作涂料干燥剂。邻苯二甲酸氢钾则是碱量滴定法的主要标准试剂。

3. 对苯二甲酸

对苯二甲酸又名1,4-苯二甲酸，简称TPA。结构式为：



分子式$C_8H_6O_4$，分子量166.14。它是产量最大的二元羧酸，工业上它是生产聚酯（见聚酯；聚酯纤维）的主要原料。在常温下为固体，其它物理性质如表17所示，其蒸气压和比热容如表18和表19所示。

表17　对苯二甲酸的基本物理性质

外观	白色晶体
熔点	常压下在300℃以上升华，在密封管中约在425℃熔化
标准燃烧热，kJ/mol[3.1]	
ΔH°_c(298c)	−3189.42
ΔH°_c(298g)	−3329.50
标准生成热，kJ/mol[2.1]	
ΔH°_f(298c)	−816.13
ΔH°_f(298g)	−717.89
升华热 ΔH°_s(298℃)，kJ/mol	98.24[3.1]
固体相对密度 d_4^{20}	1.51
自燃点，℃	680
在水中的电离常数	
一级	3.1×10^{-4}
二级	1.5×10^{-5}

表18　对苯二甲酸蒸气压

t，℃	p_v，Pa	t，℃	p_v，Pa	t，℃	p_v，kPa
150	0.044	230	28.264	318	3.00
160	0.114	240	55.081	339	6.40
170	0.283	250	103.143	343	13.33
180	0.672	260	182.261	354	17.10
190	1.528	270	335.451	387	53.3
200	3.346	280	584.34	404	101.3
210	7.070	290	996.4	415	133.3
220	14.448	300	1.50		

表19　对苯二甲酸摩尔热容，J/(mol·K)

t，℃	c_{ps}	c_{pl}	t，℃	c_{ps}	c_{pl}
20	0.9142		200	1.5970	1.3322
40	0.9970		210	1.6359	1.3527
60	1.0690		220	1.6753	1.3719
80	1.1447		230	1.6774	1.3908
100	1.2196		240	1.7551	1.4088
120	1.2945		250	1.7962	1.4263
140	1.3690		260	1.8372	1.4431
150	1.3895	1.2171	270	1.8790	1.4594
160	1.4443	1.2422	280	1.9217	1.4757
170	1.4824	1.2660	290	1.9648	1.4912
180	1.5209	1.2890	300	2.0083	1.5067
190	1.5585	1.3113			

注：c_{ps}为固体比热容；c_{pl}为液体比热容。

对苯二甲酸在各种溶剂中的溶解度在其生产和提纯过程中十分重要，有关数值见表20～22。

表20 对苯二甲酸在甲醇和乙醇中的溶解度

t ℃	溶解度 g/100g 甲醇	溶解度 g/100g 乙醇	t ℃	溶解度 g/100g 甲醇	溶解度 g/100g 乙醇
10	0.08		40		0.158
20		0.112	55	0.21	
25	0.11		60		0.260
35	0.15		75	0.33	

表21 对苯二甲酸在水中的溶解度

t,℃	溶解度 g/100g 水	t,℃	溶解度 g/100g 水
20	0.006	160	0.38
40	0.00146	185	1
60	0.00388	225	5
80	0.0084	242	10
100	0.034	259	20
120	0.07	272	50

表22 对苯二甲酸在冰醋酸中的溶解度

t ℃	溶解度 g/100g 冰醋酸	t ℃	溶解度 g/100g 冰醋酸	t ℃	溶解度 g/100g 冰醋酸
108	0.1	200	1.45	256	5.49
125	0.2	205	1.63	264	6.85
133	0.24	215	2.04	270	7.73
153	0.4	225	2.25	276	8.63
160	0.55	230	2.86	280	9.09
177	0.8	236	3.26	285	10.59
180	0.85	242	3.74	289	11.49
194	1.21	245	4.17	292	12.56
197	1.29	248	4.58	296	13.61

3.1. 生产方法

对苯二甲酸在第二次世界大战后起初还不是一个重要的工业化学品。1949年英国ICI公司和1955年美国Du Pont公司先后实现了由聚对苯二甲酸二乙二醇酯制造聚酯纤维的工业化生产，而当时是由对苯二甲酸与甲醇反应生成对苯二甲酸二甲酯，再与乙二醇进行酯交换，经缩聚而制得聚合物。30多年来，出现了许多生产对苯二甲酸的方法，有些方法是反应条件不同，有些则是原料不同，这些方法总结于图16中。图中表示了由不同原料或不同方法制取对苯二甲酸的途径，也表示了在制取对苯二甲酸二乙二醇酯或聚酯的过程中，粗对苯二甲酸、精对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯[120-61-6]的位置，这一些都将在下文中详细讨论。

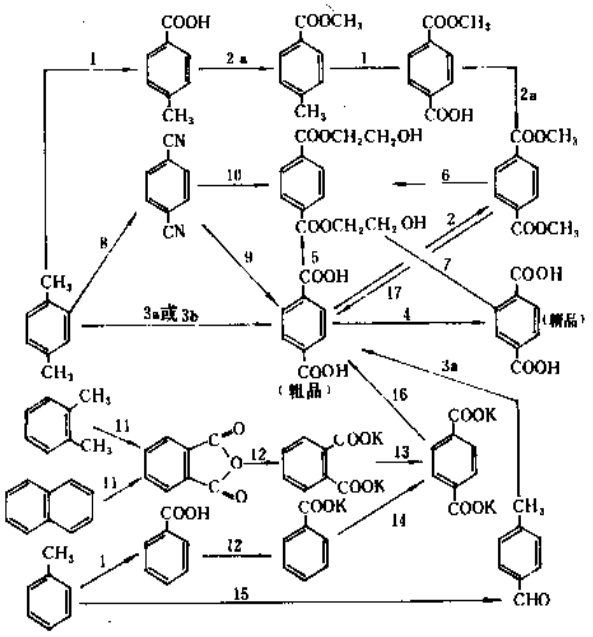
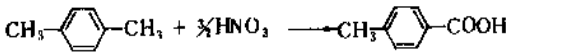


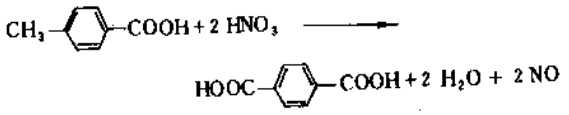
图16 采用不同原料生产对苯二甲酸的途径
1—液相氧化；2—甲酯化；2a—分步甲酯化；
3a—醋酸介质中液相氧化；3b—硝酸氧化；
4—对苯二甲酸精制；5—用环氧乙烷乙氧基化；
6—与乙醇酯交换；7—与乙二醇直接酯化；8—氨化氧化；
9—水解及脱氨；10—用乙二醇醇解；
11—气固相催化氧化；12—中和为钾盐；13—转位；
14—歧化；15—羰基化；16—酸化；17—水解

3.1.1. 硝酸氧化法

由对二甲苯[106-42-3]氧化制取对苯二甲酸可借硝酸完成(图16中途径3b)[3.2.3.3]，这是制取对苯二甲酸的第一个工业化方法，由Du Pont公司于1953年实现工业化，因此也称为杜邦法。

主要反应为：





过程是间歇的，用对二甲苯和30%（重量）的稀硝酸在高压釜中于180℃下进行反应，同时通入空气[3.2]，当反应开始放热时，加入其余的硝酸以完成氧化，此时温度

保持在180～200℃。整个过程压力为1.5MPa。过程产生氮的氧化物在氧化及水吸收后生成硝酸，可循环使用。

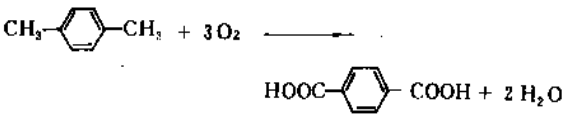
此法的缺点是：①对苯二甲酸收率只能达理论量的80%；②产物中有对甲基苯甲酸、对羧基苯甲醛、硝基对苯二甲酸等，影响产品颜色；③反应很难连续进行；④需回收氮的氧化物；⑤装置有爆炸危险；⑥1kg对二甲苯要消耗硝酸零点几kg至2kg。由于以上这些缺点，此法已不再使用。

3.1.2. 高温氧化法

如能把对二甲苯的两个甲基用氧直接氧化为羧基，则是最简捷的办法。由于苯环上的甲基（尤其是第二个甲基）难于氧化，氧化反应必须在催化剂存在和较高温度条件下进行。高温氧化法（图16途径3a）是直接氧化法中最重要的一种，其产量占对苯二甲酸产品中的绝大部分。

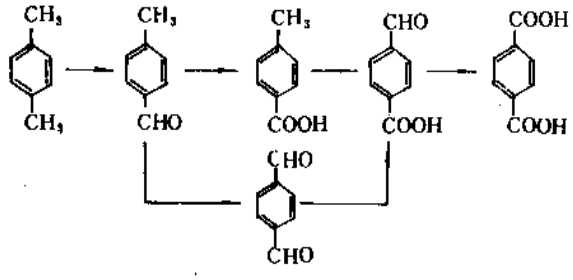
高温氧化法最早由美国Mid-Century公司于1955年提出，因此也称MC法[3,4,5,6]。1956年美国Amoco Chemicals公司获此项专利，并在1958年实现了工业化[3,7]。此法在以后又有许多新发展[3,6,7]，并把技术转让给其它许多国家，常称为Amoco法。在Amoco公司成功后不久，英国ICI公司[3,8]也独立地实现了工业化。

高温氧化法的主要反应为：



氧化反应强烈放热，在298.15K下标准反应热为1077.61kJ/mol。

实际反应历程是很复杂的，可以认为经过下列途径：



反应产品中出现的副产物对甲基苯甲醛[104-8-0]、对甲基苯甲酸[99-94-5]、对苯二甲醛[623-27-8]、对羧基苯甲醛[619-66-9]说明发生上述反应历程的可能性。

在各步反应中，由对羧基苯甲醛（简称4-CBA）氧化为对苯二甲酸的反应速度最慢，由此得出：①对羧基苯甲醛是本方法中夹杂在对苯二甲酸中的主要副产物，在粗对苯二甲酸中的含量可达几千ppm；②对羧基苯甲酸也是对产品质量最有害的杂质，它影响聚酯熔点，还会使产品着色；③所有氧化反应及分离条件选择均与减少对羧基苯甲醛有直接联系。

氧化反应所用溶剂为醋酸。许多作者的研究表明，在烃氧化过程中，有机酸优于烃类及酮类，又发现脂肪族一元羧酸有利于高催化活性的催化剂复合体的生成，加速氢过氧化物的生成及分解，而醋酸在各种有机酸中又是最好的[3,8]。

在氧化反应过程中，如氧化过度，产物对苯二甲醛、对苯二甲酸及其中间产物、醋酸会氧化为二氧化碳及水，这种深度氧化反应应加以控制。

影响氧化反应的因素为，催化剂组成和浓度、溶剂比、反应温度与压力、空气加入量、停留时间、物料纯度等。

所用催化剂为Co-Mn-Br三元组分。钴在许多氧化反应中是常用的催化剂，提高钴含量将增加反应速度，降低对羧基苯甲醛含量，但过高的钴含量会使生成的二氧化碳量增加，并提高产品成本。锰单独用作本反应的催化剂时，催化能力不强，但与钴并用可收到良好效果。如只使用Co-Mn作催化剂，对二甲苯中的第二个甲基难于氧化，对苯二甲酸的产率难以提高，加入溴化物后可产生溴自由基，后者又能夺取甲基中的氢并促成连锁反应。

实际确定催化剂的组成主要是通过实验。实践表明，还可大大提高钴盐的用量，以增加反应速度，降低产物中对羧基苯甲醛含量，但是借增加钴盐量不能把对羧基苯甲醛降至25ppm以下，即不能直接制成精对苯二甲酸，因此在Amoco法中为了降低钴消耗量，仍采取低钴含量的高温氧化法，而把进一步降低对羧基苯甲醛的任务放到精制部分去完成（详见后文）。

溶剂比指醋酸与对二甲苯的比例。醋酸用量增加有利于传热，并使对羧基苯甲醛在反应系统中浓度降低，因而相应地减少了沉淀在对苯二甲酸上的对羧基苯甲醛，也减少了对苯二甲酸与对羧基苯甲醛共晶包结现象。醋酸用量过多，生产能力下降，同时还增加催化剂和溶剂消耗量。目前一般采用的溶剂比（醋酸/对二甲苯）接近3（重量比）。

在反应过程中溶剂醋酸要带入一定量的水，而对二甲苯氧化也产生水。在反应器的温度、压力条件下，气体将带走大量水，但氧化反应液也将带走一定量水，但有一部分水随凝液返回，这样，反应器中水含量将根据各种反应条件而维持一定浓度。由于水能与催化剂中的钴或锰生成水合物，如水含量过高会使催化活性下降[3,10]，水含量太少又使燃烧反应增加，因此应设法控制水的含量。

温度是主要操作条件之一。温度提高，反应速度加快，反应产物中对羧基苯甲醛降低，但燃烧反应也加剧了，因此过高的温度将不利于对苯二甲酸的收率。目前实际使用范围约为200～230℃。反应压力与温度、通氧量等情况有关。只有足够的压力才能保证醋酸和对二甲

苯绝大部分处于液相；压力也还是控制反应温度的重要手段（温度过高时，可通过减压以加大蒸发量来维持温度）。因此，将所用压力范围控制在1.5～3MPa，常用2MPa左右。

空气通入量或氧分压的提高对生成对苯二甲酸有利，并减少对羧基苯甲醛的生成量，但同时也增加燃烧反应，增加二氧化碳生成量。适宜的空气量常用尾气含氧量来控制。尾气含氧量低时，生成的对苯二甲酸产品质量较差。尾气含氧量高时，二氧化碳量也增加。尾气含氧量过大，又有爆炸危险。

在一定溶剂比下，物料在反应器内的停留时间也是应控制的操作条件。过短则转化率不高，氧化中间物多；过长则增加燃烧反应，生产能力变小。一般采用40～80min。

原料和催化剂中夹带铁、铜杂质也要控制，因为它们对氧化反应有抑制作用。

按以上操作条件，对苯二甲酸收率为90～95%，醋酸消耗定额为90～100kg/1000kg产品。

以上是Amoco法典型操作条件分析。近年这一方法的反应操作条件有新的改进。改进后反应在中温(200℃)和中压(1.4～1.5MPa)下进行，使对二甲苯和醋酸消耗量下降[3.11]，可降为1t精对苯二甲酸消耗醋酸60kg左右。这一点已在国内实际操作中证实[3.12]。

Amoco法示意流程见图17。实际流程应包括：配料、氧化、结晶、离心分离、干燥、溶剂回收等部分。

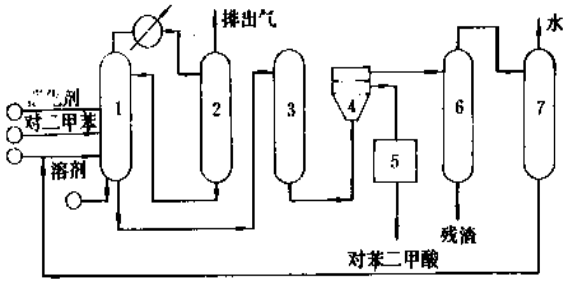


图17 Amoco法氧化对二甲苯示意流程图

1—反应器；2—气液分离器；3—稳压器；4—离心机；5—成品干燥器；6—残渣蒸馏釜；7—溶剂脱水塔

氧化反应器为罐式，其高径比为1.5～4。反应器装有双层搅拌桨叶的搅拌器，它可使气相很快分散在全部液相中，保持温度均匀，并可使反应产物晶体保持悬浮态。为了防止溴的腐蚀，氧化反应器内壁和封头用钛衬里。氧化反应放出的热量利用溶剂气化方法带走。气化气体随惰性气体进入冷凝器，不凝尾气经吸收处理后进入透平以回收能量。

对苯二甲酸在氧化反应器中是以晶态悬浮于反应液中的。使晶体长大并尽量减少夹带副产物是保证产品质量的关键之一。为此，在氧化反应器后设有结晶器。结晶器可设置三台，温度和压力逐级下降，停留时间则可增加，通过这三台结晶器，由于闪蒸浓缩和冷却，浆液中对苯二甲酸浓度则逐级增加。其中第一结晶器还要通氧进行二次氧化，以继续氧化未完全氧化的中间物，并提高对苯二甲酸产率，所以，第一结晶器结构与氧化反应器十分相似，也有相似的搅拌器及钛衬里。带有大量晶体的母液经离心分离后，最后经干燥得产品粗对苯二甲酸。

上面介绍的Amoco法是高温氧化法的典型代表，世界上已有许多使用该法的装置。另外有一些高温氧化装置略有不同，如苏联在1977年实现工业化的方法，是以Co-Mn-Ni-Br为催化剂，反应温度210～230℃，反应压力2.4～2.7MPa[3.9]。

高温氧化法的特点是高温及使用含溴的催化剂，此法反应速度快，流程短，但也有腐蚀严重（必须用钛材）及收率受到限制的问题。

3.1.3. 中纯度对苯二甲酸的生产

在聚酯生产发展史中，始终存在着由精对苯二甲酸直接与乙二醇反应还是由粗对苯二甲酸经其二甲酯再与乙二醇进行酯交换之争，即所谓精对苯二甲酸与对苯二甲酸二甲酯之争。粗对苯二甲酸的生产投资及成本明显低于对苯二甲酸二甲酯，但如加上精制过程，则情况可能相反[3.13]。因此，如能避免加氢精制，就可不必考虑对苯二甲酸二甲酯法了。

免除精制过程，要从两方面入手。①改善氧化条件，尽量减少产品中对羧基苯甲醛含量，但一般达不到纤维级(<25ppm)的要求。②改善聚合条件，使200～300ppm的中纯度对苯二甲酸能不经精制直接用于生产多种要求不很高的聚酯产品。

HTA法是日本丸善石油公司的中纯度产品生产方法[3.14]，于1972年建成50kt/a装置[3.15]。氧化时仍使用Co-Mn-Br催化剂，但改变了催化剂组成，特别是钴浓度的提高和Mn/Co比的降低。同时增加醋酸及空气用量，力求将羧基苯甲醛更多氧化为对苯二甲酸。对反应器的结构也作了改进[3.15,3.16]，如将对二甲苯进料口改为三个，并使对二甲苯迅速而均匀地分散开来。同时适当提高氧化过程有关设备的材质，以减少Fe、Cr、Cu等金属杂质混入反应系统，延长催化剂活性并稳定生产。利用上述条件使对羧基苯甲醛的含量降为200ppm左右，反应收率可达97%。

此外，HTA法还包括在缩聚反应时用某种添加剂以封闭醛基，使在缩聚反应高温下不发生反应，这也是对羧基苯甲醛含量能适当放宽的重要关键。

另一个已工业化的方法是三菱化成公司的方法[3.17]，此法已于1977年建成100kt/a装置。此法增大了锰与溴的用量，并用补充氧化等方法使中间产物进一步氧化[3.18]。为了减少高活性催化剂所引起的醋酸的燃烧

损失，使氧化反应液中水的含量在17%（重量）以上，同时在氧化反应母液中添加一定量的醋酸甲酯。此法所得商品名为Q-TPA，其中含对羧基苯甲醛在300～500ppm以下。

除了用高温氧化法生产外，下面要提到东丽低温氧化法也可用来生产中纯度对苯二甲酸，而比利时所提出的一些专利[3.37]有更大变化，他们用水代替醋酸作溶剂，催化剂为Co-Mn体系（无溴）。由于腐蚀性很小，反应器用一般不锈钢。氧化反应在两个反应器中进行，第一反应器温度150℃，压力2MPa；第二反应器温度185℃，压力3MPa。产品中含对羧基苯甲醛700ppm，对苯二甲酸收率可达91.8～94.6%。

一般说来，中纯度对苯二甲酸生产的共同特点是：①较低的反应温度；②较低的对二甲苯浓度，即较高的醋酸用量；③较高的钴盐用量；④较长的反应时间；⑤对羧基苯甲醛含量为几百ppm，可不精制而直接使用。应该指出，上述特点中有些也是缺点，如醋酸用量大则其消耗要多，生产能力也小。又如钴盐用量大则要求有良好的催化剂回收系统[3.19]。

3.1.4. 低温氧化法

高温氧化法的特点是相对高温及催化剂含溴，因此腐蚀严重，设备要求高，副反应较多。低温氧化法是在较低温度及催化剂不含溴的基础上把对二甲苯氧化为对苯二甲酸（图16途径3a）。

低温氧化法仍以醋酸为溶剂，空气或氧气为氧化剂，催化剂只有醋酸钴，反应温度低于150℃，一般在100～130℃左右，常加促进剂。不同公司所用促进剂分别为乙醛、三聚乙醛、甲乙酮，这些化合物都能与氧生成过氧化物，这些过氧化物能将二价钴氧化为三价钴，后者又能使苯核上的甲基中的氢脱去，生成活泼的自由基，这样就促进了连锁反应，并使诱导期缩短。由这些促进剂生成的过氧化物最后都分解为醋酸，与溶剂醋酸混在一起，这样反应过程中醋酸量不断增加，只要相应地导出即可，基本上不增加分离问题。

影响低温氧化的主要因素为反应液的各项组成和温度。

钴的浓度对对苯二甲酸的产率有很大影响，当钴用量在钴/对二甲苯＝0.4～0.5%（摩尔）时，对苯二甲酸单程产率出现最大值，再增加用量，产率反而下降[3.20]。对二甲苯浓度（即对二甲苯与醋酸的比例）提高，使反应速度加快并增加反应器生产能力，但反应所生成的对苯二甲酸在反应过程中将产生沉淀，过大的固体浓度将造成反应器操作及输送的困难。提高促进剂含量能增加反应速度，但也要影响反应器生产能力。另外，生成醋酸量过多也有销售及成本问题。水能与钴生成水合物，不利于催化活性，因此如同高温氧化法，对含水量要有限制，而且限制得更严些。

提高反应温度促进连锁反应，但副反应也增加，还易引起促进剂的分解，所以低温氧化法的温度控制在135℃以下。

低温氧化法反应温度低于高温氧化法，并且不用溴，因此反应速度慢，停留时间长，反应器生产能力低。

已有几个公司实现了低温氧化法的工业化，如东丽法、Eastman-Kodak法和Mobil法。

(1) 东丽法　60年代已有此法的专利[3.21]，自1971年开始用于大规模工业生产[3.22,3.23]。采用三聚乙醛[123-63-7]为促进剂（用硫酸为催化剂，由乙醛经三聚而成）。氧化反应在氧化塔中进行，用3MPa的空气由塔釜通入溶液，反应液停留时间为3.5～4h。由反应器出来的悬浮液含有对苯二甲酸晶体，经三级倾析，并用醋酸洗涤两次、干燥后即得粗对苯二甲酸，产率可达97%。

此法在早期的文献中强调促进剂用三聚乙醛优于乙醛[3.23]，但在近期专利中，也认为可以用乙醛[3.24]。

东丽法的缺点是能耗高、流程长，以三聚乙醛制醋酸收率不高，故1971年投产后，1972年就改为以低温氧化法生产中纯度对苯二甲酸，促进剂为乙醛，1979年其生产能力为108kt。中国上海的一套装置为目前用原东丽法的唯一装置[3.25]。

东丽法的示意流程见图18。

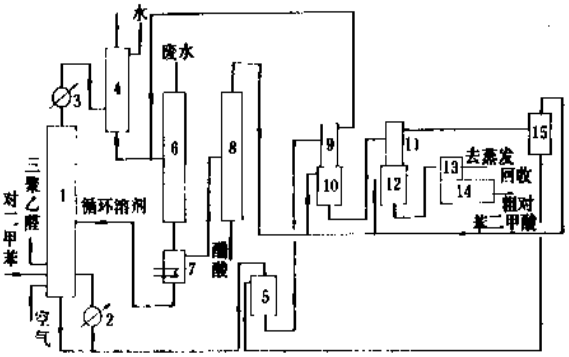


图18　东丽法对二甲苯氧化示意流程图

1—氧化塔；2—循环冷却器；3—塔顶冷凝器；4—高压水洗器；5—降压罐；6—脱水塔；7—分离罐；8—醋酸回收塔；9—第一倾析器；10—第一洗涤塔；11—第二倾析塔；12—第二洗涤器；13—第三倾析器；14—干燥器；15—蒸发器

(2) Eastman-Kodak法　本法是1961年开发，并于1970年建成了90kt的装置[3.26]。本法以乙醛[75-07-0]为促进剂，其用量为乙醛/对二甲苯＝2（摩尔比）。催化剂为醋酸钴，并配成3%的醋酸溶液。反应温度为110～130℃，压力为1.5MPa。对苯二甲酸的产率为97%，而乙醛转化为醋酸收率为85%。生成的对苯二甲酸悬浮液由反应器底部引出，再经过滤、醋酸洗涤和干燥，滤液返回氧化塔。

(3) Mobil 法 此法原为 Olin-Mathieson 公司于 1955 年研制的技术[3.27,3.18]，后又有 Mobil 公司于 1966 年建成了年产对苯二甲酸 68kt 装置。本法采用丁酮 [78-93-3] 为促进剂，用量为醋酸的 3～10%，其反应式为：

$$CH_3COCH_2CH_3+\frac{3}{2}O_2\longrightarrow 2CH_3COOH$$

采用纯氧或富氧空气。反应温度为 130℃，压力 3MPa，醋酸钴加入量为醋酸量的 0.1～1.5%。所得对苯二甲酸产率为 94%（包括精制），所有丁酮的 75%转化为醋酸。

(4) 帝人法 帝人法是一种特殊的低温氧化法。它不用任何添加剂，而是加大催化剂量，醋酸钴与对二甲苯摩尔比高达 0.2～0.5[3.20]。反应温度 100～130℃。对苯二甲酸的产率可达 95%，以对苯二甲酸计，催化剂消耗低于 0.1%（重量），醋酸消耗低于 10%[3.20]。本法已有中试规模的装置[3.20]。

由以上讨论可见，低温氧化法的发展主要在 1970 年前后。从近十几年发展情况看，并无多大发展。

为便于比较，把各种低温氧化法和高温氧化法的主要特征列于表 23 中。

低温氧化法的产品一般为粗对苯二甲酸，对羧基苯甲醛含量为几千 ppm，有的方法把它加工为对苯二甲酸二甲酯，如原东丽法。有的则使之提纯为精对苯二甲酸，如 Mobil 法。

3.1.5. 粗对苯二甲酸的精制

如表 17 所示，对苯二甲酸是一个很特殊的物质。它在常压下无熔点，固体蒸气压也很低，在水及醋酸中溶解度均很小。由于这些物性决定了对苯二甲酸无法用精馏提纯，用再结晶法提纯也很困难。

在对苯二甲酸工业化生产初期，用硝酸氧化法或 Amoco 法所得产品不得不先甲酯化为对苯二甲酸二甲酯（图 16 中途径 2），其熔点约为 141℃，在减压下可用精馏法提纯，即与不完全氧化物分离。然后再经酯交换、缩聚等成为聚酯（图 16 中途径 6）。

缩短流程和降低成本，对对苯二甲酸的精制及其直接酯化和缩聚工艺是有优越性的（图 16 中途径 4）。

在对苯二甲酸中所含杂质有：间苯二甲酸、邻苯二甲酸、苯甲酸、对甲基苯甲醛、对甲基苯甲酸、对羧基

表 23 对二甲苯高温氧化和低温氧化的条件和结果

方法种类	高温氧化法		低温氧化法			
方法名称	Amoco 法	HTA 法	东丽法	Eastman-Kodak 法	Mobil 法	帝人法
催化剂	Co-Mn-Br 体系	Co-Mn-Br 体系	醋酸钴	醋酸钴	醋酸钴	醋酸钴
促进剂及用量			三聚乙醛 三聚乙醛/对二甲苯=0.3～0.4（重量）	乙醛 乙醛/对二甲苯=2（摩尔）	甲乙酮 醋酸量 3～10%	
溶剂	醋酸	醋酸	醋酸	醋酸	醋酸	醋酸
温度，℃	200～230	190～200	120～125	110～130	130	100～130
压力，MPa	1.5～3	1.8～2	3	1.5	3	1
氧化剂	空气	空气	空气	空气	氧气	空气
收率，%	90～95	97	97	97	94（包括精制）	95
对羧基苯甲醛含量，ppm	2000～3000	200	2000～5000	3500	5000（精制前）	
产品情况	粗对苯二甲酸	中纯度对苯二甲酸	粗对苯二甲酸	粗对苯二甲酸	粗对苯二甲酸	粗对苯二甲酸
备注	包括精制收率接近 90%，是目前生产对苯二甲酸的主要方法	产品不再精制。日本丸善石油公司采用此法	日本东丽公司已改为乙醛促进剂低温氧化生产中纯度对苯二甲酸	美国一家公司采用	美国一家公司采用	只是中试成果

苯甲醛、偏苯三酸、均苯三酸、芴酮等。这些杂质中有的是随原料而带入的杂质，经氧化反应而生成的，有的是对二甲苯氧化不完全的中间物，如对甲基苯甲酸、对羧基苯甲醛，还有一些化合物如芴酮则可能是由一些中间产物的副反应生成的。

表24　对甲基苯甲酸和对羧基苯甲醛基本物理性质

项　目	对甲基苯甲酸	对羧基苯甲醛
分子量	-136.15	150.08
熔点，℃	178～178.5	179
沸点，℃	275（升华）	275（升华）
熔化热，kJ/kg		142.0
生成热[3.4]ΔH°_{f}，kJ/mol		
298 (l)	−429.24	
298 (g)	−332.08	

表25　对甲基苯甲酸的溶解度

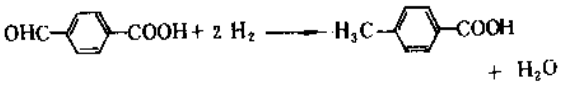
水　中		甲　醇　中				乙醇中		对二甲苯中	
t，℃	%（摩尔）	t，℃	g/100g溶液	t，℃	g/100g溶液	t，℃	%（重量）	t，℃	g/100g溶液
100	1.16	20	25.0	70	44.0	−17	39.70	35	2
110	1.36	30	27.0	80	49.5	−13	41.50	55	4
120	1.75	40	30.5	90	55.0	0	50.70	80	11
130	2.50	50	34.5	100	62.0	19.4	64.40	90	15
140	4.30	60	39.0	110	69.5	20.0	65.10	110	30
150	9.33								

表26　对羧基苯甲醛的溶解度

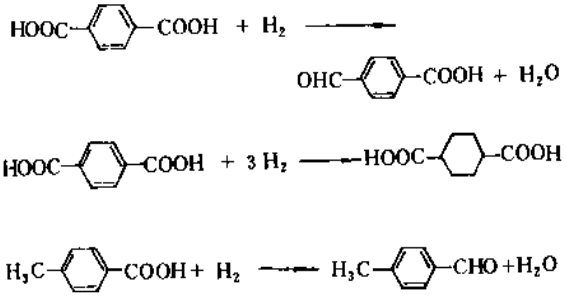
水中		98%醋酸中					
t，℃	%（重量）	t，℃	%（重量）	t，℃	%（重量）	t，℃	%（重量）
142.3	10.24	124	1.82	147	9.94	185	23.99
150.9	19.08	128	2.14	150	11.21	189	27.24
158.9	32.46	129	2.42	160	13.60	193	29.11
181.5	49.6	135	3.04	172	16.89	208	34.17
191.5	79.4	137	4.50	174	18.08	215	36.18
		141	5.93	175	19.13		
		142	8.63	177	21.44		

这些杂质中首先要考虑对羧基苯甲醛和对甲基苯甲酸，这两种杂质分子中都只含一个羧基，在聚合过程中它们都参与反应而影响聚合速度及分子量。这两种主要杂质的物理性质列于表24～26。对羧基苯甲醛还会导致聚合物变色，而该化合物又易于包在对苯二甲酸颗粒中，一般在重结晶过程中难于完全脱除，因此这是危害最大的杂质，用Amoco法时，在浆液中浓度约为2000～3000ppm。此外，芴酮等化合物的重量也要降到很低，以免产品带色。人们把对苯二甲酸中所含杂质已低到一定程度的，称为纤维级纯度（如对甲基苯甲酸<150ppm，对羧基苯甲醛<25ppm），因为这样的纯度可以与乙二醇直接酯化，进而生产聚酯纤维。

在对苯二甲酸精制的工业化方法中最主要是Amoco法[3.29]。该法先使粗对苯二甲酸与水混合成浆料，然后在溶解器中升温加压，并使对苯二甲酸全溶于水。在250～280℃及4～5MPa下该溶液通过高压加氢装置，使对羧基苯甲醛加氢变为对甲基苯甲酸：



主要副反应为：



所用催化剂为载于炭上的金属钯（含钯0.5%）。由加氢反应器出来的水溶液冷却后，对比表21及表25可见，此时主要杂质对甲基苯甲酸的溶解度比对苯二甲酸大得多，因此在结晶器内可仍处于液相而与对苯二甲酸分离。结晶在4～5级串联的结晶器内进行，逐级降温，使对苯二甲酸晶体产生及长大。合适的温度及足够的停留时间使所得晶体粒度大，附在晶体表面上的对甲基苯甲酸容易被洗去，也便于脱去液体和卸料，在干燥过程中透气性好，并节省蒸汽。最后的结晶器内温度已降为150℃左右。从结晶器流出的悬浮液经压力离心机脱水，含水10%的滤饼再用水制成浆料，用常压离心机再次脱水，分离出来的含水10%的固体物料在回转式干燥器中用蒸汽干燥即得成品，此时含对甲基苯甲酸在150ppm以下。

上述过程示意流程见图19。

精制过程的关键在于加氢。加氢反应是在气-液-固三相反应系统中进行的，其中固相是催化剂。为使反应有效，要求液相为一均相溶液，其中要含有较高浓度的对苯二甲酸。从表21可见，为使水中含对苯二甲酸在20%（重量）以上，则温度约在250℃。如要浓度更高些，温度还要提高到约280℃。各公司专利中所公布的温度，大致上也在此上下[3.17]。如温度过高，将促使前述一些加氢副反应加剧，又生成一些新杂质。此外，也促使在催

化剂上聚合或积炭反应加剧，从而很快失活[3.30]。通入氢量或氢分压首先和对苯二甲酸中的对羧基苯甲醛含量有关，一般可要求氢和对羧基苯甲醛摩尔比为4，由于后者的含量只是几千ppm，实际氢通入量及消耗量都是很低的，相应的在气相中氢分压也是很低的。由此总压主要是由含对苯二甲酸的水溶液的饱和水蒸气分压所决定，即压力要保证加氢时物料处于液相。

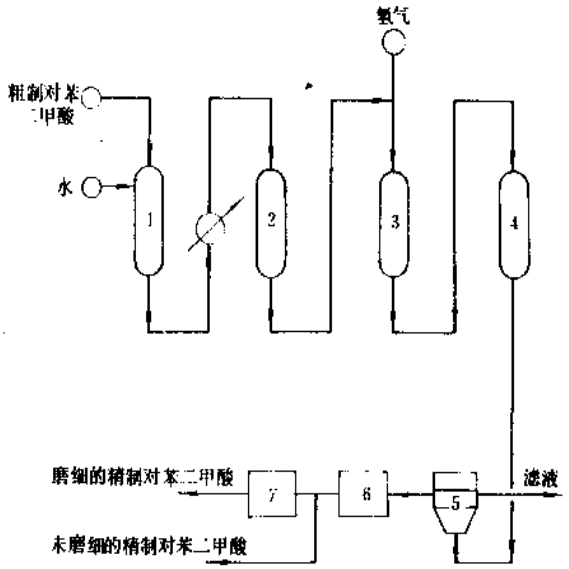


图19 精制对苯二甲酸的Amoco法示意流程
1—配浆；2—溶解器；3—反应器；4—结晶器；5—离心机；6—干燥器；7—研磨机（粉碎）

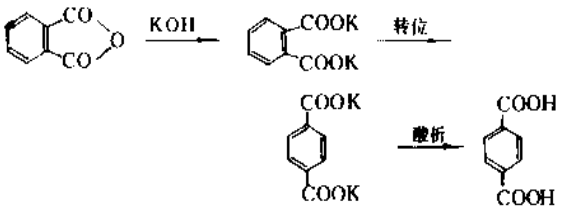
加氢反应在圆筒形加氢反应器中进行，壳体用不锈钢和钛的复合钢板制成。

Mobil公司采用低温氧化法生产对苯二甲酸，该公司也有自己的精制法。该精制过程分成两个阶段。第一阶段先用热醋酸浸取，此时溶解度大的有机物（见表22和表25）和钴催化剂被溶解，而对苯二甲酸因溶解度小而被分离，所得对苯二甲酸纯度可达99%。第二阶段采用加氢与升华相结合的办法[3.31]。将粗对苯二甲酸送入过热到345℃的蒸汽中，同时送入少量氢气及固体加氢催化剂，此混合物送入加热炉中加热到385℃，对苯二甲酸全部汽化，而对羧基苯甲醛一类易还原的杂质，则被催化加氢。出加热炉后气体通入过滤器，经两级过滤，将催化剂及其它固体杂质除去。气体再经两级冷却器，冷凝温度需严格控制，如第一冷凝器冷至270℃，此时因对甲基苯甲酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸及残存的对羧基苯甲醛的蒸气压高而留在气相中，析出的固体颗粒即为精对苯二甲酸。

3.1.6. 其它生产方法

上面各种生产方法均以对二甲苯为原料。由于从混合二甲苯中分离出高纯度的对二甲苯比较困难，流程较长，纯对二甲苯价格较高，由此促进了从其它原料生产对苯二甲酸的研究，其中最引人注目的是由相对“富裕”的芳烃—甲苯[108-88-3]出发的方法。

(1) 邻苯二甲酸酐法 邻苯二甲酸酐可由邻二甲苯或萘氧化制得（图16中途径11），因此本法也即是由邻二甲苯或萘制取对苯二甲酸的方法。本法的基本反应为（图16中途径12、13、16）：

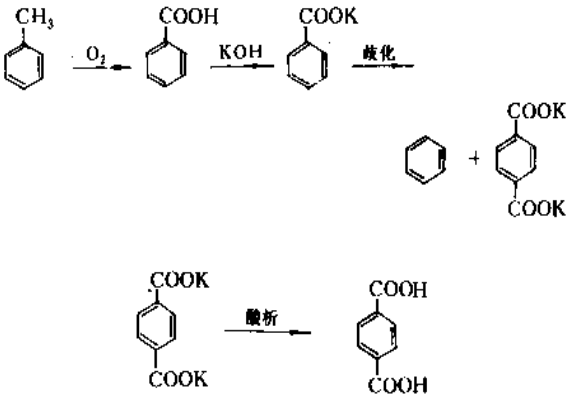


此法是联邦德国的Henkel公司于1952年提出的，故也常称为Henkel Ⅰ法。并分别由日本川崎化成公司和帝人公司实现工业化，其主要区别是钾盐的回收方法不同。

本法中第一步很容易进行。第二步转位反应（或异构化反应）的条件最为苛刻，需在二氧化碳存在下、400～450℃、1～10MPa，用氧化锌或氧化镉为催化剂，进行高温高压气-固相反应[3.32,3.33]。第三步是用酸使对苯二甲酸钾盐酸化为对苯二甲酸，并从溶液中沉淀析出。用硫酸或其它无机酸，反应很容易进行，但反应后生成硫酸钾，要把它转化成氢氧化钾较困难，这样钾盐无法循环使用。如用邻苯二钾酸或邻苯二甲酸单钾盐去酸化，反应速度很慢，流程也复杂。

除了上述的一些困难和缺点外，还有原料贵的缺点，邻苯二甲酸酐的价格很大程度上影响了对苯二甲酸的成本。由于这些问题没有解决，日本帝人及川崎化成的工厂分别于1969年及1971年停产。

(2) Henkel Ⅱ法 此法是由甲苯出发的方法，其基本反应为（图16中途径1、12、14、16）：



甲苯氧化采用空气液相氧化法，用环烷酸钴或醋酸

钴为催化剂。歧化反应是困难的，需使用镉或锌催化剂，并在约400℃高温及约2MPa的二氧化碳压力下进行。酸析过程也有回收钾盐的问题。

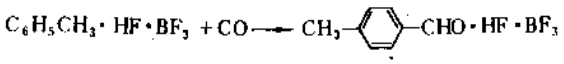
本法于1963年由日本三菱化成公司实现了工业化，建立了25kt的装置[3.20]。由于钾盐回收及歧化过程工程上的困难，于1975年关闭了装置。

由于甲苯相对丰富及价格仅为对二甲苯的1/2左右，因此仍有一些公司进行新的研究，其中如法国Rhône-Poulenc公司和美国Phillips Petroleum公司所发表的专利[3.34]，据称可解决Henkel Ⅱ法存在的大多数问题。

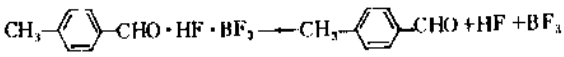
(3) 甲苯羰基氧化法　本法的工艺过程（图16中途径15、3a）实际上有四步[3.35]，先把甲苯与HF、BF_3制成络合液：

$$C_6H_5CH_3+HF+BF_3\longrightarrow C_6H_5CH_3\cdot HF\cdot BF_3$$

再用一氧化碳在加压下与络合液进行羰基化反应：



再将其进行热分解：

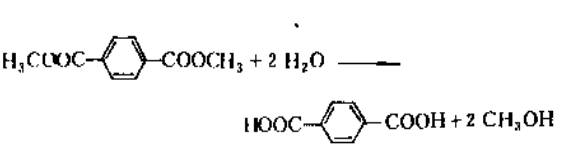


对甲基苯甲醛用空气氧化为对苯二甲酸，可用Amoco法，也可用有助催化剂的低温氧化法。此法由日本三菱瓦斯化学公司在1975～1976年建立了2t/a的装置，由此提出了大工业装置的流程[3.35]，认为成本可比Amoco法低20%。

由以上几种方法可知，由其它原料生产对苯二甲酸的各种方法中有的已失败，有的似有发展前途，但还要进一步考验[3.36]。

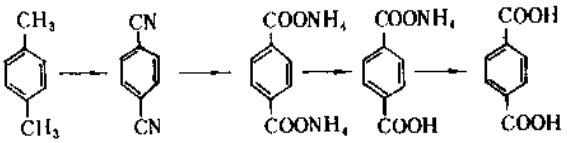
在对苯二甲酸的其它制备方法中也还有另外两个以对二甲苯为原料的方法。

(4) 对苯二甲酸二甲酯水解法　可由对苯二甲酸二甲酯水解生成对苯二甲酸（图16中途径17），



此法已在美国和墨西哥实现了工业化，但工艺过程不清楚，据Dynamit-Nobel公司的专利[3.37,3.38]，水解是在250～280℃、氯化钾水溶液存在下进行的。也有报道可不用催化剂在260℃下进行[3.39]。此法可用于生产纯或中纯的对苯二甲酸[3.38]。

(5) 对苯二腈法　此法是由Lummus公司提出的，以对二甲苯为原料，对苯二腈[623-26-7]为中间产物（图16中途径8、9），



第一步可用类似于丙烯腈生产的氨氧化法，固体对苯二腈经水解及热分解可得对苯二甲酸。以对二甲苯计收率为90%。此法另一个特点是由对苯二腈可直接与乙二醇和水反应生成对苯二甲酸二乙二醇酯（图16中途径10）。

本法尚处于中间试验阶段，未用于工业生产。

3.2.　经济概况

从世界规模看，对苯二甲酸与对苯二甲酸二甲酯作为生产聚酯的原料增长速度都是很快的，其中对苯二甲酸增长速度更快些，至1984年生产能力为3.7Mt，为1970年的10倍，已接近对苯二甲酸二甲酯的生产能力[3.40]，而在1970年时，对苯二甲酸二甲酯的产量超过对苯二甲酸的3倍[3.41]。

在此竞争中，对苯二甲酸占优势的原因是，①对苯二甲酸比对苯二甲酸二甲酯的分子量低14%，每生产1t聚酯约需后者1t，而前者仅需0.86t。②对苯二甲酸直接酯化所需乙二醇比用对苯二甲酸二甲酯酯交换反应所需乙二醇少，由此对苯二甲酸法要回收的乙二醇少，并减少相应投资。③对苯二甲酸法无需甲醇回收装置。④对苯二甲酸二甲酯的酯交换反应必须要催化剂，它可能残留于聚酯，而对苯二甲酸直接酯化可不要催化剂。⑤对苯二甲酸法缩聚反应器小。这样由对苯二甲酸生产聚酯投资及成本可低些。但这是以Amoco公司坚持的对苯二甲酸与对苯二甲酸二甲酯同价而言的，从实际情况看，粗对苯二甲酸的投资与成本固然比对苯二甲酸二甲酯的低得多，但如加上精制费用，则可能有相反的结论[3.13]。同中国的装置比较也有类似的结论[3.42]。不过在1988年及以后将投产的一百多万吨生产能力中，很大部分仍是生产对苯二甲酸的[3.40]。

各国情况也有所不同。美国是世界上最大的对苯二甲酸生产国，其二甲酯的产量也很大。日本的对苯二甲酸产量也很高，而且已确定今后聚酯原料的生产只发展精和中纯对苯二甲酸，一些旧对苯二甲酸二甲酯装置正在报废[3.16]，西欧各国差别很大，如英国全使用对苯二甲酸，而联邦德国仍主要使用对苯二甲酸二甲酯。

在对苯二甲酸的各种生产方法中，Amoco高温氧化法占主导地位，在计划新建的工厂中，此法也占绝大部分。

在对苯二甲酸产品的成本分析中，原料部分主要是高纯度对二甲苯，它占了成本中很大一部分，因而对二

甲苯的价格对对苯二甲酸价格的影响很大，甚至原油的价格也将受到影响。

在世界各国中，美国、日本、英国的精对苯二甲酸有余量可供出口，而南朝鲜、中国台湾省是主要进口地区，更多的国家和地区大致上保持平衡。预计今后的一段时间内仍将保持这种情况。

中国自1973年以来，先后建立了一批大型聚酯装置，已有较大的对苯二甲酸生产能力。在生产方法上有高温氧化法和低温氧化法。江苏扬子石油公司用Amoco法生产450kt/a对苯二甲酸装置正在建设中，该装置的生产能力是居世界前列的。

3.3. 规格、分析和运输

对苯二甲酸规格分粗、中、精三类，其大致情况如表27所示，该表中数值是目前工业上习用的规定。

从表27可见，这三种规格中主要差别是对羧基苯甲醛的含量，而酸值等指标相差不大。

表27 对苯二甲酸规格

项 目	粗对苯二甲酸		中纯对苯二甲酸 HTA法	精对苯二甲酸 Amoco法
	Amoco法	东丽法		
纯度,%(重量)	98.6～98.8	>99.5		
酸值,mgKOH/g	675	>675	675	675
对甲基苯甲酸,ppm	200～600	<500	<10	<150
对羧基苯甲醛,ppm	2000～2500	<3500	200	<25
苯甲酸,ppm	100～200			
金属总量,ppm				<10
灰分,ppm		<200	<10	<15
水分,%(重量)				<0.5
DMF色度(APHA)	30～50	25	<5	<10

这些指标的分析方法是：酸值用标准氢氧化钾溶液滴定法；将样品溶于pH值为9的碱性缓冲溶液中，用极谱法测醛含量可得对羧基苯甲醛量；其它含羧酸杂质可用高温酯化结合气液色谱测定；水分含量用Karl Fischer法；灰分含量用热解法；金属总量用原子吸收光谱法；将样品溶于热的DMF（二甲基甲酰胺）中配成5%的溶液，以Hazen或APHA仪测定溶液的颜色得DMF色度。

对苯二甲酸是难熔化、蒸气压又很低的固体，因而在常温下易于输送。有部分对苯二甲酸就在附近加工为对苯二甲酸二甲酯或对苯二甲酸二乙二醇酯，此时输送比较简单。也有大量的对苯二甲酸也要输送至很远距离再进行加工，可用底卸车或斗式卡车装运。出口时，可用聚乙烯袋装运。

3.4. 健康、安全因素和毒性

对苯二甲酸是低毒的，白鼠在25mg/m³条件下吸入4周（每周5d，每天6h）不产生致命问题，对白鼠急性口服毒性大于15g/kg（体重）。如按3%量混入食料中喂白鼠，则90d内将生成膀胱或肾结石[3.43]。由此操作及贮运对苯二甲酸时只要按一般工业化学品处理即可，如通风不甚良好，戴防尘口罩即可避免吸入。苏联规定空气中允许浓度为0.1mg/m³，而在水中允许标准都尚未建立[3.44]。

对苯二甲酸固体粉尘着火温度为680℃，最小点燃能量为20mJ，最小爆炸浓度为50mg/L，火花点燃能量为最低氧浓度为15%。当浓度为0.1g/L时，最高爆炸压力为324kPa；在2.0g/L时，为634kPa。在生产过程中，爆炸危险主要不在于对苯二甲酸，而在于所用溶剂醋酸，因此氧化塔顶的氧气浓度必须严格控制，以防止发生醋酸的爆炸。

生产过程的尾气主要是氧化过程中产生的，含有机物量极小，经尾气膨胀透平回收能量后排空。生产废水可用生化法处理。废渣中含有钴、锰，应考虑回收。

3.5. 用 途

虽然对苯二甲酸产量很大，但用途却相当单一，不管是否经过对苯二甲酸二甲酯，几乎全部对苯二甲酸最后均加工为聚酯（对苯二甲酸乙二酯的缩聚物）。此聚合物的很大部分用于合成纤维，并从1972年起此纤维已成为世界上产量最大的合成纤维。在聚酯纤维（见聚酯纤维）中，连续长丝和短纤维几乎同样重要，它们除广泛用作衣服及装饰物的制造外，还用于制造轮胎帘子布、运输带、灭火水管等。

聚酯可加工为薄膜，其厚度可为25～400μm。这是聚酯产品中高速发展的部分，1983年～1985年年平均增长率在10%以上[3.40]。此薄膜除可做为衣服或食品包装袋外，在加工后还可做为X射线底片、照像底片、各种磁带、电绝缘体、薄板包装材料、热收缩包装材料等。

聚酯也可做为多种塑料使用。在这方面发展最快的是吹制聚酯容器，因为它有清亮、防碎、体轻等优点，因而可取代玻璃瓶作为盛装充有二氧化碳的液体饮料瓶，估计在1985～1990年间大体上要翻一倍[3.40]。聚酯瓶也有作非食品瓶使用的。

百分之几的对苯二甲酸用作其它用途，如作为胶粘剂、涂料的中间产品，当然也还可加工为其它化学品。

对苯二甲酸还可以与1,4-丁二醇或1,4-环己烷二甲醇反应生成对苯二甲酸二丁二醇酯或对苯二甲酸二(1,4-环己烷二甲醇)酯，这些酯的缩聚物既可做很好的纤维，又可做很好的工程塑料。虽然价格高于一般聚酯，但由于有若干优点，此项应用的需要发展也很快。

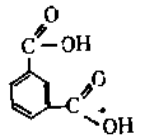
由对苯二甲酸和双酚A生产的聚芳酯是热塑性结

构材料，需求也在不断增加。

4. 间苯二甲酸

间苯二甲酸又名1,3-苯二甲酸、异酞酸。

间苯二甲酸是苯二甲酸三种异构体中的一种，结构式为：



分子式为$C_8H_6O_4$，分子量166.14。最初发现间苯二甲酸存在于褐煤和五彩鸢属植物的块茎中。后又有人将间苯二甲酸二乙酯[636-53-3]经热解生成间苯二甲酸。间苯二甲酸二乙酯可利用间二溴苯、氯甲酸乙酯与钠汞齐共热制取，这是最早的间苯二甲酸的合成法[4.1]。

从热水或乙醇中析出的间苯二甲酸是无色针状晶体，熔点为345～347℃，溶于冰醋酸、乙醇和丙酮，不溶于苯、甲苯、石油醚和乙醚。易燃，低毒，升华热(25℃)为106.7kJ/mol，粘度β-系数(25℃)为0.61，d_4^{20}为15.07。其它物理性质见表28～30。

表28　间苯二甲酸溶解度，g/100g溶剂

温度，℃	在水中	在甲醇中	在丙醇中	在冰醋酸中
1	0.004			
25	0.013	2.5	1.7	0.078
50	0.030	4.0	2.7	0.23
100	0.024		7.0	1.1
150	1.9			4.2
200	30			13.2

表29　间苯二甲酸升华压

温度，℃	升华压，Pa
100	9
125	80
230	230
260	1030
290	3980

表30　间苯二甲酸中和热，kJ/mol①

在甲醇中与甲醇钠中和	$\Delta H_1^\circ = -30.1$ $\Delta H_2^\circ = -25.1$
在甲醇-苯中与正丁胺氢氧化物中和	$\Delta H_1^\circ = -26.8$ $\Delta H_2^\circ = -21.3$

①上标°指25℃和0.1MPa条件下。

4.1. 生产方法

工业上以间二甲苯[108-38-3]为原料采用液相氧化法生产间苯二甲酸，其反应机理与对二甲苯氧化机理相似，因此可以使用相同的反应设备，但间苯二甲酸比对苯二甲酸更易溶于反应介质中，所以生产间苯二甲酸中结晶设备是至关重要的。

间苯二甲酸不适于用气相氧化法生产，曾试用生产邻苯二甲酸的气相反应设备来生产间苯二甲酸，但这种尝试失败了。间苯二甲酸也不适于用固相氧化法生产，间苯二甲酸容易滞留在固相催化剂上直到分解为止。

间苯二甲酸的液相氧化生产方法有以下三种，其中Amoco法是最早实现工业化的。

(1) Amoco法　在170～200℃和17～20MPa条件下，在醋酸介质中以重金属盐和溴为催化剂，用空气氧化间二甲苯，间苯二甲酸的收率为90～95%。

(2) CRC法　在氨水中，20MPa条件下，硫黄与间二甲苯共热到350～400℃。收率为90～95%。

(3)硝酸氧化法　在140～260℃和0.5～7MPa条件下，用硝酸氧化间二甲苯，硝酸浓度为5～40%，间苯二甲酸的收率为85～90%。

各厂家随条件不同采取不同路线生产间苯二甲酸[4.2]。Chevron化学公司1956年在加利福尼亚州的Richmond建厂，开始工业化生产间苯二甲酸。在大约320℃和0.7～1.4MPa条件下，将间二甲苯溶于氨水中，用含硫化合物把间二甲苯氧化为酰胺，然后在硫酸中使酰胺水解，可以得到纯度为98%的间苯二甲酸。Arco化学公司1970年在得克萨斯州的Chanelview建厂生产间苯二甲酸，生产方法是，在100～150℃和0.14～0.18MPa条件下，在醋酸介质中以钴盐为催化剂，乙醛为助催化剂，用空气直接氧化间二甲苯，所得粗间苯二甲酸溶于醋酸，重结晶后纯度可达99%。Amoco化学公司早在1958年就在伊利诺斯的Joliet建厂，生产间苯二甲酸，生产工艺几经改进，现在利用钴盐、锰盐和溴为催化剂，在170～230℃和2～3MPa条件下，以醋酸为介质，用空气氧化间二甲苯，这个工艺也适用于混合二甲苯(85%间二甲苯和15%对二甲苯)的氧化，反应过程如图20所示。

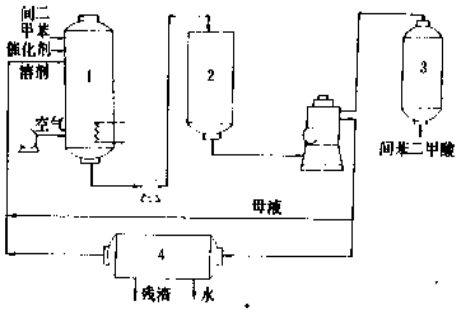


图 20 间苯二甲酸工业生产（空气氧化法）
1—液相反应器；2—结晶器；3—干燥器；4—溶剂回收器

产品纯度与原料二甲苯的纯度有关。产品中的杂质除苯二甲酸异构体之外，还有反应的中间产物，如3-甲酰苯甲酸和间甲苯甲酸，反应的副产物如苯甲酸以及残余金属。空气氧化法生产的间苯二甲酸的质量能满足各种用途的要求，但对有特殊要求的用途，需要提纯。其方法与提纯对苯二甲酸方法相同，即将苯二甲酸溶于水，经催化处理后重结晶，然后分离和干燥。

各厂家生产间苯二甲酸的工艺不尽相同[4.3,4.4]。

4.2. 规格和分析方法

Amoco 生产的间苯二甲酸分三个等级，规格列于表31中。三甘醇颜色评定试验：首先在玻璃微反应器中，将间苯二甲酸与三甘醇共热，温度升到260℃后，维持60min，反应后的颜色以APHA色度给出。多酯颜色评定试验：将间苯二甲酸、反丁烯二酸、乙二醇和丙二醇按特定的温度和时间要求加热，所得不饱和多酯的颜色按Gardner清漆标度给出。

表 31 间苯二甲酸规格

项 目	工业级			
	IPA-85	IPA-95	IPA-220	分析方法
间苯二甲酸，%（重量）	≥82	≥98.5	≥98.5	极谱法
酸值，mgKOH/g	≥665	≥665	675±2	滴定法
灰分，ppm			≤15	热解法
重金属总含量，ppm			≤10	原子吸收法
2-或3-甲酰苯甲酸，ppm			≤25	极谱法
间甲苯甲酸，ppm			≤150	酯化气相色谱
湿含量，%（重量）	≤0.1	≤0.1	≤0.1	Karl Fischer
5%二甲基甲酰胺溶液颜色试验			≤10	APHA
三甘醇颜色试验	≤500	≤250		APHA
多酯颜色试验	≤7	≤3		Gardner

4.3. 毒性、安全和运输

间苯二甲酸不刺激皮肤，但对眼睛有刺激性，操作人员应戴护目镜。使老鼠暴露在11.4g/m³间苯二甲酸气氛中作吸入试验，经4h后表明间苯二甲酸无吸入毒性，但在鼠的饲料中加入3%间苯二甲酸，经90天后发现鼠的膀胱和肾中出现结石。

间苯二甲酸自燃点大于650℃。与空气形成混合物的特性见表32。

表 32 间苯二甲酸粉尘与空气形成爆炸混合物的特性

项 目	数 据
爆炸力指数	4.0
着火灵敏度	3.3
着火点（混浊），℃	700.0
最低着火能（混浊），J	0.025
最低爆炸浓度，g/L	0.035
极限氧浓度（火花引燃），%	14.0

一般采用22.7kg多层纸袋包装。运输上无特殊要

求，可以散装，用卡车或铁路货车运输。

4.4. 用 途

4.4.1. 不饱和聚酯

间苯二甲酸的最大用途是制造不饱和聚酯树脂(另见聚酯——不饱和聚酯)，这种树脂由间苯二甲酸、不饱和二元酸(如顺丁烯二酸酐)和二元醇(如丙二醇)经缩聚反应制得。此类树脂可用不同试剂作改性处理[4.5]。间苯二甲酸聚酯树脂的生产成本高于以邻苯二甲酸为原料的聚酯树脂，但间苯二甲酸聚酯树脂的分子量高，且具有较高的耐水性、耐化学腐蚀性和耐冲击性，以及高弯曲强度，高软化点等优点。多用于玻璃纤维增强的复合材料，制造化学物料的贮罐和输送管道，食品加工设备，建筑镶面板材，游泳池和游艇。未增强的树脂用于制凝胶漆、水泥涂层、容器衬里和水磨石瓷釉涂层。

4.4.2. 醇酸树脂

间苯二甲酸的另一用途是制造醇酸树脂(另见醇酸树脂)，这种树脂可以配制水溶的、溶剂溶的和无溶剂的涂料。这种涂料比用邻苯二甲酸配制的涂料成本高，但它具有快干、耐老化以及良好的抗擦伤性能和高硬度[4.6]。

4.4.3. 其 它

间苯二甲酸还有其它工业用途，如作为热熔聚酯树脂的中间体，作聚酯对苯二甲酸乙二酯纤维和薄膜的改性剂。用于制造间苯二甲酸的酯类和间苯二甲酰氯。少量的间苯二甲酸聚合物与共聚物已试用于各种用途，如从废水中提取苯胺的滤膜[4.7]、药瓶杀菌剂[4.8]、毛发调湿剂[4.9]；间苯二甲酸铜可用作杀藻剂和杀菌剂[4.10]。

4.5. 衍 生 物

间苯二甲酸衍生物及其性质见表33。

表33　间苯二甲酸衍生物及其性质

续表

衍　生　物	性　　质
间苯二甲酸一甲酯	熔点193℃，电离常数 $K=1.28\times10^{-4}$(25℃)
间苯二甲酸二甲酯[1459-93-4]	熔点66～68℃，沸点155～159℃(1333Pa)，相对密度 d_4^0 1.194
间苯二甲酸二乙酯[636-53-3]	熔点11.5℃，沸点302℃，相对密度 d_4^0 1.1239，折射率 $n_D^{7.5}$ 1.509
间苯二甲酸二苯酯[744-45-6]	沸点134～138℃
间苯二甲酸一酰胺	熔点280℃，针状晶体(从甲醇中结晶析出)
间苯二甲酸一腈(间氰基苯酸)	针状晶体，熔点127℃，溶于乙醇、乙醚和热水中，升华时部分分解，$K=1.99\times10^{-4}$(25℃)，与热的硫酸作用生成间苯二甲酸
间苯二甲酸二烯丙酯[1087-21-4]	沸点150～152℃(120Pa)，相对密度 d_{20}^{20} 0.1143，熔点－3℃，粘度 16.9mPa·s(20℃)
间苯二甲酰氯[99-63-8]	熔点43～44℃，沸点276℃，相对密度 d_4^{77} 1.3880
间苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[137-89-3]	熔点－46℃，沸点241℃(0.66kPa)

间苯二甲酸二甲酯、二辛酯可作增塑剂，二烯丙酯是耐高温不饱和聚酯的交联剂。二苯酯用于制造耐高温的聚苯并咪唑[26986-65-9]。间苯二甲酰氯用于制造耐高温聚酰胺或聚芳酰胺纤维、薄膜、染料和保护涂料。间苯二甲酸酯还可用作聚酯纤维和薄膜的改性剂。

5. 偏苯三(甲)酸及偏苯三(甲)酸酐

偏苯三(甲)酸又名1，2，4-苯三(甲)酸，简称偏酸。在1870年首次被提出，在三种苯三甲酸中只有偏苯三酸才有大量工业生产(主要是偏苯二酸酐[553-30-7]，简称偏酐)。

1985年全世界偏苯三酸酐的生产能力为50～60kt[5.1]。

偏苯三酸酐主要由偏三甲苯[95-63-6][5.3]经液相空气氧化制成。偏苯三酸酐具有羧酸及酸酐的官能团，其用途与邻苯二甲酸酐[85-44-9]相似。主要用于合成F级、H级绝缘漆和聚氯乙烯耐热增塑剂偏苯三酸酯的原料。其次是用于电容器浸渍剂、溶剂稀释或水稀释性涂料，耐高温聚酯固化剂、胶粘剂、玻璃钢浸渍材料及聚酰胺-酰亚胺树脂特种工程塑料等方面。

偏苯三酸及偏苯三酸酐的物理常数和溶解度分别列于表34[5.2,5.3]～表36[5.2]。

表34 偏苯三酸及偏苯三酸酐的物理常数

项目	偏苯三酸	偏苯三酸酐
熔点，℃	238(分解)	168
沸点，℃		390
燃点，℃		242
自燃点，℃		580
燃烧热，kJ/mol		3140
kcal/mol		749.95
生成热，kJ/mol	−1179	888
kcal/mol	−281.8	212.11
蒸发热，kJ/mol		853.7
kcal/mol		203.9
闪点，℃		227
pH值(25℃时的饱和水溶液)	2.0	
酸值，mgKOH/g	801.0	876.1
蒸气相对密度(空气=1)		6.6
相对密度		1.54

表35 液态偏苯三酸酐的物理性质

温度 ℃	蒸气压 kPa	密度 g/cm³	比热容 J/(kg·K)	粘度 10⁻³Pa·s
177			192	
180		1.349		11.8
200	0.3	1.332	1.966	9.1
204				8.7
220		1.314		7.3
233			2.008	
240		1.296		

续表

温度 ℃	蒸气压 kPa	密度 g/cm³	比热容 J/(kg·K)	粘度 10⁻³Pa·s
250	2			
260		1.278		
300	11			
350	41			
390	101			

表36 偏苯三酸及偏苯三酸酐的溶解度

(25℃)，g/100g溶液

溶剂	偏苯三酸	偏苯三酸酐
冰醋酸	1	反应
丙酮	7.9	49.6
2-丁酮		36.5
四氯化碳	0.0004	0.002
二甲基甲酰胺	31.3	15.5
无水乙醇	25.3	反应(溶解)
乙酸乙酯	1.7	21.6
环己酮		38.4
矿油精	0.03	0.06
混合二甲苯	0.006	0.4
混合二甲苯(20℃)		0.36
二硫化碳		不溶
氯仿		不溶

5.1. 生产方法

5.1.1. 液相空气氧化法

液相空气氧化法为Amoco法，该法由Mid-Century公司提出专利，Scientific Design公司开发，最后由美国Standard Oil公司的化学部Amoco公司投产。故又称MC法或SD法。

本法系将偏三甲苯在醋酸溶液中，用Co-Mn系催化剂，以溴化物为助催化剂，进行空气氧化的方法。其特点是能将偏三甲苯上的第三个甲基顺利地氧化成羧基。制成的偏酸经闪蒸(或结晶)法从氧化产物中分离出来后，经加热(或化学)法脱水成酐，再经真空蒸馏(或溶剂抽提)制成精酐。所得产品纯度达98%以上，收率可达161%(重量)以上[5.3,5.4]。

有关本法生产，曾提出许多改进方案与研究报告，诸如：①为除去反应中生成的水，并有效地利用溶剂，而采用多槽串联对流氧化反应装置[5.5]。②设计一种特殊装置以控制在液相排出尾气中氧含量在8%(体积)以下，以防止在出口处产生爆炸气体混合物[5.6]。③为了克服装置的腐蚀问题，对泵及离心机等使用Hastelloy C[5.7](耐蚀耐热镍基合金)，对塔、罐、热交换器及管道采用钛材。

另外，在不使用催化剂的地方，当温度处于220℃以下时，则可使用SUS 32不锈钢。④据研究报道，Cu、Fe、Cr均有毒害催化剂的作用。如Cu含量达9ppm时，会降低偏酐收率50%；Fe含量150ppm时，可使偏酐收率降到20%；30ppm的Cr可使收率下降到6～16%。因此必须严格控制氧化工序中杂质的含量[5.7]。⑤80年代以来，日本相继提出了数篇有关连续生产的专利，多数是通过调整催化剂中的Co、Mn、Br的组成比，在特定温度下进行反应，连续反应中催化剂不失活，有的可以控制三甲苯残留量在0.4%以下，副产的甲基苯酐[4316-23-8]在0.1%以下[5.6～5.10]。⑥据近来的报道有：(a)用溴离子、溴化金属等对偏三甲苯进行催化[5.11]；(b)将氰化二甲苯经液相催化（醋酸钴，溴化钠）氧化制取偏苯三酸[5.12]；(c)偏三溴苯[615-54-3]与三丁基胺、醋酸铅、三苯膦、一氧化碳等在苯和甲醇中反应，制取偏苯三酸三甲酯[2459-10-1][5.13]。

在生产中的废气处理方面，据报道有以氧化铝球载铂催化剂进行催化焚烧的方法[5.14]。另外，对废的催化剂，则以碱液处理，将沉淀的金属化合物用卤化物处理，以回收其中的重金属[5.15]。

(1) 反应机理[5.16]依Ravans机理反应历程如下：

$$HBr + O_2 \longrightarrow Br^- + HOO^-$$

$$RCH_3 + Br^\cdot \longrightarrow RCH_2^\cdot + HBr$$

$$RCH_2^\cdot + O_2 \longrightarrow RCH_2O_2$$

$$RCH_2O_2 + RCH_3 \longrightarrow RCH_2O_2H + RCH_2^\cdot$$

$$RCH_2O_2 + Cu^{2+} \longrightarrow RCHO + OH^- + Co^{3+}$$

$$Co^{3+} + HBr \longrightarrow Co^{2+} + Br^- + H^+$$

$$RCHO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow RCOOH$$

从Ravans机理可得出以下结论。

①溴的作用主要是引发连锁反应，据报道溴化物存在能使酸的生成速度比无溴化物时增大15倍。

②重金属盐中的Co、Mn离子在氧化历程中能够变价，这样才能起催化作用。

钴-锰混合催化剂作用的反应历程如下：

$$RCH_3 + Mn^{3+} \longrightarrow RCH_2^\cdot + Mn^{2+} + H^+$$

$$Mn^{3+} + Co^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + Co^{3+}$$

$$RH + Co^{3+} \longrightarrow R^\cdot + H^+ + Co^{2+}$$

此外，尚有：(a) 二氧化硫氧化法[5.17]，为ICI公司的专利，以溴、碘、溴化氢、碘化氢等为催化剂，在9.81～39.23MPa (100～400kgf/cm²)、200～400℃下，用二氧化硫进行氧化反应，制取偏酸，收率为理论收率的90%左右。因本法需高温高压，并存在腐蚀问题，故未发展。(b) 空气氧化与硝酸氧化并用法[5.18]，由英国Distill公司提出，先用Co-Mn催化剂对偏三甲苯进行空气氧化，所得二甲苯一羧酸和一甲苯二羧酸等部分氧化产物，再用硝酸氧化为苯三羧酸。此法收率高，但副产硝化物，工艺复杂。(c) 富氧空气氧化法[5.19]，据苏联报道将偏三甲苯以富氧空气与硬脂酸钴在150～160℃时反应，制得一羧酸和二羧酸，然后再与14～20%的硝酸在150～160℃，2.94～3.43MPa (30～35kgf/cm²) 下反应，收率可达95%。(d) 气相空气氧化法，为联邦德国Ruhrol (即VEBA) 公司的方法，因在高温下反应，偏酸的羧基不稳定，故收率低 (35～40%)，其副产物4-甲基苯酐[4316-23-8]较难分离，在经济上不合理。

实际工业上采用的，只有空气氧化法和硝酸氧化法。

液相空气氧化法较硝酸氧化法为优：每生产1t偏酐，前者耗用偏三甲苯0.73t，而后者为0.92t；在安全性方面后者也不如前者；两者公用工程定额（以1t偏酐计）如表36所示。

表37　液相空气氧化法和硝酸氧化法的公用工程定额[20]

项　目	液相空气氧化法	硝酸氧化法
电力，kW·h	740	1500
蒸汽，t	10	20
冷却水，m³	47	1800
燃料，10³kJ	878.14	4181.6

(2) 工艺流程　兹以国内某厂目前生产偏酐的生产工艺流程为例叙述如下。

①氧化　原料偏三甲苯、醋酸[64-19-7]及催化剂，依次投入配料罐，升温至80℃。当催化剂全溶后，以压缩空气压入氧化反应器（为钢体衬钛塔型结构），加热升温，同时反应器内充压达2.16MPa (22kgf/cm²)，待升温至170℃，通入空气，进行氧化反应。当尾气中含氧量回升到19%以上时，即停止反应，反应尾气经水洗吸收塔吸收醋酸后，排入大气放空。含酸水送醋酸提浓工序。当氧化器内压力降至0.98MPa (10kgf/cm²) 以下时，将氧化产物放入成酐釜。

②脱溶剂及脱水成酐　氧化产物放入成酐釜后，由于氧化产物降压和潜热可使溶剂蒸出40～50%，经冷却收集到稀醋酸罐中。当溶剂（醋酸）不再蒸出后，继续升温至230～240℃，进行脱水、成酐，然后送入精馏釜。

③精馏　粗酐进入精馏釜后，保持温度在260℃以上，并使所有物料管路均保持在170～200℃的温度和1333.22Pa (10mmHg) 的真空度，进行精馏。精馏塔填料为25×25mm矩鞍形瓷填料，塔顶温度控制在169℃以上。

④产品质量　氧化产物中酸值770mgKOH/g，偏酸含量大于97% (重量) (～99.4%)，精酐含量大于95% (～98.8%)。

⑤收率　以偏三甲苯计，偏酐收率为100～110% (重量)。

本法流程图如图21所示。

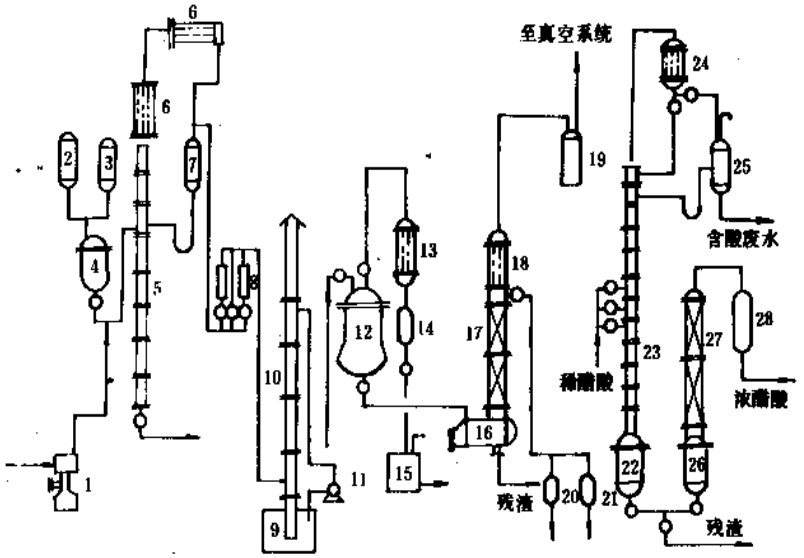


图21 偏苯三酸酐工艺流程示意图

1—空压机；2—醋酸计量罐；3—偏三甲苯计量罐；4—配料罐；5—氧化塔；6—冷却器；7—气液分离罐；8—转子流量计；9—水池；10—水洗塔；11—循环泵；12—成酐釜；13—冷却器；14—计量罐；15—稀醋酸罐；16—精馏釜；17—精馏塔；18—冷却器；19—缓冲器；20—成品罐；21—前馏分罐；22—提浓釜；23—提浓塔；24—冷却器；25—酯水分离器；26—蒸馏釜；27—蒸馏塔；28—冷却器

5.1.2. 硝酸氧化法[5.6,5.20,5.21]

偏苯三酸酐的另一工业生产工艺，为联邦德国和日本从1960年开始采用。是将偏三甲苯进行硝酸氧化，或以液相空气氧化和硝酸氧化联合进行的方法。由于不易彻底除尽含氮副产物，使该法难以发展。

5.2. 经济概况

80年代初期美国Joliet工厂偏酐的产量已超过原有生产能力。此后为满足需要的增长，将逐渐提高生产能力，从而使成本降低[5.22]。

偏苯三酸酐用量最大的是制造偏苯三酸三酯类，而以偏苯三酸三（2-乙基己酯）[3319-31-1]为主。

目前全世界偏酐生产能力不断提高，产量已达50 kt/a。

5.3. 规格、分析和运输[5.23]

偏苯三酸酐的产品规格如表38所示。

凝固点是偏苯三酸酐纯度的标记，偏苯三酸酐水解成偏苯三酸以及混有其它杂质时，则凝固点降低。

偏苯三酸酐的许多用途取决于酸酐的作用，只测量酸度并不能准确地测出酸酐的含量，因其结果会受到某些酸性杂质的影响。

一种受干扰最少而又可行的方法是甲醇分解法。通过酸酐与甲醇反应，可测量酸酐的含量，其定量关系为每1mol的酸酐形成1mol的酯和1mol的游离酸。第一步用热水加以水解，然后用标准碱液滴定，滴定可测出试样中酸酐构型内的羧基以及游离羧基和其它游离酸。第二步将另一等分的酸酐用过量的无水甲醇进行酯化，生成它的半酯，然后进行滴定。该滴定可测出试样中酸酐官能团的羧基、游离羧基和其它游离酸。从两种滴定的差异计算出酸酐的含量[5.24]。三甘醇色度是测量在三甘醇与偏苯三酸酐在260℃共热60min后，由于低分子量聚酯的产生而呈现的颜色。工业偏苯三酸酐的纯度大于99%。典型的灰分低于0.01%（重量）。

表38 偏苯三酸酐产品规格

性 质	规 格	测定方法
外观	白色片状	
凝固点，℃	≥165	凝固法
酸酐含量，%（重量）	≥95.0	甲醇分解[5.7]
三甘醇色度	≤170	APHA法

此外，据报道可用气相色谱[5.25]或极谱法[5.26]测定偏酸、偏酐的含量。也可用气相色谱测定尾气中CO和CO_2的含量[5.27]。日本专利提出应用液相色谱法测定偏酐开环率的方法[5.28]。

偏苯三酸酐的成品为片状，按22.7kg装一袋，45袋装一箱。箱上盖以皱缩的薄膜，以防在贮藏中受潮。宜

在通风良好处存放。

5.4. 健康和安全因素

片状或熔融的偏苯三酸酐点火时会燃烧，偏酐及偏酸的粉尘在空气中能爆炸。同样，熔融的偏酐的蒸气与空气可形成爆炸性混合物。偏酐的一些与健康和安全有关的性质为：闪点227℃（闭杯法）；在空气中的最低爆炸浓度为35g/m³；估计偏酐在空气中可燃烧的上限为1%（体积）。

5.5. 毒　性

偏酐可引起不同的呼吸道刺激及过敏，在工作场所对于偏酐应按一种极毒的试剂对待，因为偏酐曝露在空气中会导致非心肺性的水肿、过敏，以及刺激肺、眼、鼻及皮肤[5.30]。美国职业安全及保健管理局（OSHA）并未对偏酐在空气中容许含量做出规定，但人们建议限制在0.05mg/m³，或更低（对个别敏感的人）。小白鼠口服急性致死量为5.6g/kg。预料有粉尘暴露时，其预防措施包括有效的通风，并穿防护服及戴防护眼镜[5.31]。

5.6. 用　途

偏酐的较大的用途是制成酯后用作聚氯乙烯增塑剂。其次是用作漆包线，利用其温度稳定性，用于涂敷磁导线或其它表面。它的第三大用途是制缩水涂料。偏酐还可用作泡沫聚氯乙烯地板的压花剂及环氧树脂的固化剂[5.32,5.33]。由偏酐制出的不饱和聚酯树脂（另见聚酯——不饱和聚酯），可用作玻璃纤维、砂和其它粒料的粘结剂[5.34]。偏酐可制成水溶性聚酯树脂，可用作纺织品上浆剂和造纸加工方面作施胶剂[5.35]。偏苯三酸铁可用于多氯化的聚合物中作消烟剂[5.36]。偏苯三酸的长链酯类可作聚氯乙烯的润滑剂[5.37]。偏苯三酸锌可用作橡胶的硫化促进剂[5.38]。铂的络合物有治疗恶性肿瘤的作用[5.39]。以偏酐作为聚甘油的催化剂，可得高聚合度的产品，外观几乎无色[5.40]。偏酐加进聚对苯二甲酸乙二酯和甲基丙烯酸甲酯的混合物中，可产生珠光[5.41]。在制备铜酞青过程中，加入偏酐作助剂，可改善其着色力、耐光性、磨碎效率，并避免凝结[5.42]。偏苯三酸酯加到甲基丙烯酸酯与PVC系共聚物中，可制成消字材料[5.43]。偏酐与二代二烯或氰基丙烯酸组成的瞬时粘结剂，具有较强的耐冲击性[5.44]。偏酐还可用于制备电子摄影调色剂[5.45]。偏酐混入甘油三酯与硬化促进剂的环氧树脂中，其玻璃化温度高，热稳定性、电性能、屈挠性均优[5.46]。还可用于防止PVC树脂中所衬氨基甲酸乙酯受热老化[5.47]。

5.6.1. 增塑剂

偏酐和$C_{7\sim12}$脂肪醇制成的三酯，可作为聚氯乙烯的增塑剂（见增塑剂），应用最多的是偏苯三酸三（2-乙基己基）酯，在商业上把它叫做偏苯三酸三辛酯[5.40] [89-04-3]。其它通常生产的酯类有偏苯三酸三异辛酯[27251-75-8]，偏苯三酸正辛酯正癸酯。市售商品也有由偏苯三酸和$C_{7\sim12}$脂肪醇混合制成的三酯类，上述酯类中应用最多的是聚氯乙烯的增塑，增塑后的聚氯乙烯用作电线或电缆的涂层[5.49]。偏苯三酸酯增塑剂还可用于制造耐受环境温度90～105℃的绝缘电缆，还可用于冰箱和致冷器的衬里，可用于防雾汽车玻璃的防雾，装饰物以及制造地板。偏苯三酸酯可赋予高温持久性、低温柔软性及耐水抽提性。

5.6.2. 漆包线漆

以偏酐为基础的聚合物具有高的耐热性，通常用作磁性导线的涂料。应用在封闭电动机方面，还能对氟利昂有良好的耐蚀性。由偏酐衍生出来的两种类型的聚合物如聚酰胺-酰亚胺和聚酯-酰亚胺，均可用作漆包线漆[5.50]。

5.6.3. 涂　料

偏酐广泛用于涂料树脂生产，以制造水基聚酯树脂及常规的溶剂基涂料。偏酐能赋予树脂水溶性，在工业上作维修底漆和瓷漆用。偏酐与乙二醇反应生成所需分子量的树脂，并且仍然保留游离的羧酸基，随后与胺反应形成水溶性盐[5.52]。偏酐还可用来制造树脂，应用在电沉积和粉末涂料方面（见粉末涂料）。

5.7. 衍生物[5.53]

偏酐最主要的衍生物是三酯，均可作增塑剂，兹列举有关衍生物于表39。

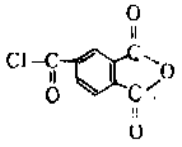
表39　偏苯三酸及酐的重要衍生物

名　称	CAS登记号	熔点 ℃	沸点 ℃(Pa)	相对密度 (20℃)
偏苯三酸三甲酯	[2459-10-1]	<−13	194 (1600)	
偏苯三酸三乙酯	[14230-18-3]		230 (3730)	
偏苯三酸三正丁酯	[1726-23-4]		206 (133)	1.059
偏苯三酸三正己酯	[1528-49-0]		243 (533)	1.006 (25℃)
偏苯三酸三烯丙酯	[2694-54-4]	<−30		1.165

续表

名 称	CAS登记号	熔点 ℃	沸点 ℃(Pa)	相对密度 (20℃)
偏苯三酸三异辛酯	[27251-75-8]	<−40	283 (333)	0.99
偏苯三酸三(2-乙基己酯)	[3319-31-1]	<−40	260 (133)	0.987 (25℃)
偏苯三酸三辛酯	[89-04-3]			0.977
偏苯三酸三异壬酯	[36631-30-8]			0.979
偏苯三酸三异癸酯	[36631-30-8]		272 (133)	0.969
偏苯三酸双(2乙基己基酯)		−38	280	0.989
偏苯三酸庚壬酯	[68515-60-6]	−50	263 /1330	
偏苯三酸庚·壬·十一酯	[68515-58-2]			
偏苯三酸-2-甲酯		208		
偏苯三酸-1-甲酯			177	
偏苯三酸-4-甲酯			145 ~147	
偏苯三酸-1-酰胺			185 ~186	
偏苯三酸-2-酰胺			199 ~200	
偏苯三酸-4-酰胺			166	
偏苯三酸-2-腈				

偏苯三酸酐的另一重要衍生物为4-氯羰基偏苯三酸-1，2-酐，熔点68～69℃，沸点175℃ (2.0kPa)，可于许多酯类和聚酰胺-酰亚胺的制造。其结构式如下：



6. 均苯四(甲)酸和均苯四(甲)酸二酐

均苯四（甲）酸又名1，2，4，5-苯四（甲）酸，简称均酸（缩写PMA），均苯四（甲）酸二酐 [89-32-7] 简称均酐（缩写PMDA）。

早在1851年O. L. Erdman在对苯六甲酸进行热解时发现了均酐之后，又有人先后由乙酰三甲苯、八氢蒽、二甲基四氢萘、木炭经氧化合成均酸，再经脱水而成均酐。但发现后，历时100年直至1950年，才被开发用于耐热材料。正式投入工业生产的是美国Du Pont公司从1960年开始的。其后相继投产的有联邦德国Veba化学公司，古河电工公司，意大利Saba公司[6.1,6.2]。

工业上应用的都是均酐，而均酐只有实验室合成的化学品[6.3]。

表40，41、42[6.4,6.5]分别列出均酸和均酐的物理常数、均酸和均酐的溶解度、蒸气压。

表40 均苯四酸和均苯四酸二酐的物理常数

项 目	均苯四酸	均苯四酸二酐
熔点，℃	281～284.5	284～286
沸点，℃		380～400
蒸气压，kPa		
290℃时		8.4
350℃时		44
相对密度（20℃）		1.680
生成热（25℃），kJ/mol	−1571	907
熔融热，kJ/mol		15.8
升华热，kJ/mol		100.4
汽化潜热，kJ/mol		83.4
燃烧热kJ/mol		3313

表41 均苯四酸和均苯四酸二酐的溶解度，g/100g溶剂

溶 剂	均苯四酸					均苯四酸二酐		
	25℃	50℃	70℃	90℃	100℃	25℃	50℃	100℃
水	1.5	5	12	30				
乙 醇	15	22	30					
丙 酮						7.5	8.5	
二甲基甲酰胺		31			62	18	35	72
二甲基亚砜						24	43	80

表42 均苯四酸二酐的温度与蒸气压的关系

温度，℃	蒸气压，Pa	温度，℃	蒸气压，Pa
170	6.0	225	146.7
190	29.3	240	332.0
210	44.0		

6.1. 生产方法

均酸及均酐的生产原料以1，2，4，5-四甲苯 [95-93-2] 即均四甲苯 (durene) 为主。此外，也有用间二甲苯、对二甲苯与甲醛-盐酸进行氯甲基化所得的产物以及用甲醇处理，使之成为羟甲基（或甲氧基）后，用作原料（制 PMA）的。还有用偏三甲苯或二甲苯经异丙基化制得的异丙基偏三甲苯或二异丙基二甲苯，用作制取 PMDA 的原料[6.6]。其制法有：①液相氧化法，利用空气（催化）、硝酸、铬酸、高锰酸钾将均四甲苯氧化成均酸，再经脱水制成均酐。而气相催化氧化可直接制成均酐，并可省去脱水的设备；②气相法可用空气为氧化剂，便于连续操作，并可大为降低腐蚀，减少水质污染，简化收集产品过程。

6.1.1. 气相空气氧化法（固定床法）

在化学上，均四甲苯的气相氧化恰似邻二甲苯 [95-47-6] 气相氧化制邻苯二甲酸酐。邻苯二甲酸酐的生产装置可转用于生产均酐。在理论上，气相氧化不是先生成羧基后再脱水，而是在分子内氧化成五元环的4，5-二甲基苯酐，进一步氧化才生成均酐。

均四甲苯气相氧化法是将空气和均四甲苯一同流过固定床管式反应器，管内装填着 V_2O_5 催化剂，该催化剂经钼、铋、磷或钛等加以改进处理。反应温度 350～500℃，以循环的熔盐通过壳层以移出反应热。当反应器流出物冷却时，均酐则成分散的细小颗粒沉积下来，预计收率为投入的均四甲苯的 60～70%（摩尔）。粗产品含均酐为 96～98%（重量）[6.4]。本法生产工艺流程示意图见图 20。

气相空气氧化法所用催化剂，除上述者外，最近又有以 V、Ti、Nb、P、Sb、Cu、Sr、Ce 的氧化物为催化剂者，据称所得均酐收率达 123%（重量）[6.7]。还有以晶须为助载剂，制成的催化剂强度大，其活性组分不致因受热而剥离[6.8]。对生产中的废气，可用氧化铝球上载铂的催化剂进行催化焚烧方法加以处理[6.9]。

对粗酐的分离精制方法研究较多[6.10,6.11]，如：升华精制法（包括减压升华法，热气流携带法，直接捕集法）；溶剂重结晶法（利用水、乙酐、丁酮 [78-93-3]、芳烃或二噁烷 [123-91-1] 为溶剂）；溶剂洗净法（以脂肪烃、脂肪酮、苯-四氢呋喃 [109-99-9]、乙醚 [60-29-7]-丙酮 [67-64-1] 为溶剂）；形成络合物法（应用邻二甲苯制成络合物，再经热处理分解）；蒸馏法；催化精制法；均酸脱水成酐精制法（热风干燥、连续脱水）等。上述方法各有其优、缺点，至今尚未找到理想的方法。近年来有关溶剂洗净法报道较多，据称效果较好，尤其是苯-四氢呋喃、乙醚-丙酮等混合溶剂尤为显著，其精制收率在 90%以上，纯度可达 99%。如能进一步解决粗酐的机械杂质，当不失为一种有发展前途的方法。

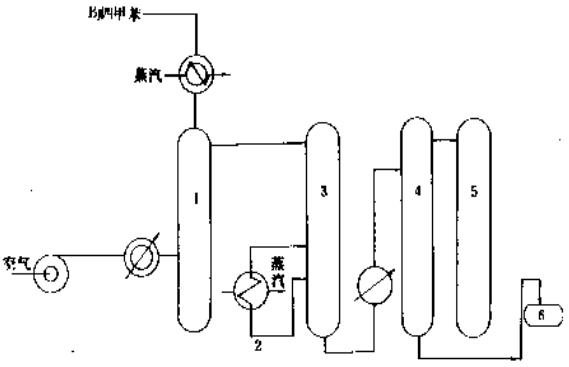


图 22　均苯四酸二酐气相空气氧化生产流程示意图

1—汽化器；2　熔盐系统；3—反应器；4—切换冷凝器；5—洗气塔；6—贮罐（粗酐）

6.1.2. 液相空气氧化法[6.12]

均四甲苯也可以进行液相空气氧化以制取均酸，其法为在醋酸溶液中，以 Co、Mn、Cr 等为催化剂，以溴化物为助催化剂，在 0.7～3.5MPa(7～35atm)、160～230℃下，通入空气进行氧化。本法严重腐蚀设备，必须使用耐蚀材质的反应器。

除上述方法外，尚有：①硝酸氧化法[6.13]，利用硝酸对均四甲苯进行氧化，以制取均酸，因常发生硝化，并且容易产生爆炸混合物，故常用氯甲基化物或其衍生物为原料，以使苯环取代基容易氧化成羧基，以防止发生硝化。本法如果以八氢蒽为原料，则均酸收率为 94.5%；②铬酸氧化法，利用 $Na_2Cr_2O_7$ 或 Na_2CrO_4 为氧化剂对均四甲苯进行氧化制取均酸，则收率为 99.6%（摩尔）；③以对苯二甲醛与伯胺反应[6.14]，所得产物再与 CO 反应，成羧基化物，再经氧化、水解、以制取均酸；④邻苯二甲酸在 CdO 或 $CdCl_2$ 催化剂的存在下，经 Henkel 法合成均酸；⑤2，5-二氯基对苯二甲酸经水解可成均酸[6.15]；⑥丙烯经二聚后[6.2]，脱氢成二甲基丁二烯，与顺丁烯二酸酐进行 Diels-Alder 缩合反应，得 4，5-二甲基四氢苯酐，再经气相空气氧化，可得均酐。

6.2. 经济概况

Du Pont 公司于 1959 年采用半工业法生产均酐。该厂以硝酸氧化均四甲苯工艺，生产能力 1.4t/a。Du Pont 公司出售均酐的时间是不长的。另外美国 Hexagon 公司以 70t/a 的生产能力正式生产，其工艺是采用铬酸氧化均四甲苯。

6.3. 规格和分析

均苯四酸二酐的产品规格[6.17]列于表 43。

产品按每 20kg 装复合铝箔袋内，每 40kg 装入一个

纤维罐内。对于均酐没有特定的运输规则。因为均酐与

表 43 均苯四酸酐产品规格

项 目	规 格
纯度,%	>99.5
色度	近乎白色
熔点,℃	284～286
沸点,℃	
101.3kPa 时	397～400
4kPa 时	305～310

大气中的湿气发生反应而变成酸，故必须装入密闭容器内。

对均酸及均酐的分析[6.18～6.20]，除采用化学分析方法外，尚可应用气相色谱法、紫外光谱法、极谱法、色相分析法以及核磁共振法进行测定。

6.4. 毒 性

均酸和均酐都刺激皮肤、眼睛和粘膜。当均酐接触到湿的组织，即转变成酸。必须避免直接接触并且须穿防护服。小白鼠对均酸的口服 LD_{50}为 300mg/kg[6.21]。均酸有阻止顺式乌头酸活动的作用[22]。

6.5. 用 途

均酐由于其特殊结构，能制成许多制品，其制品大多具有优越的耐热性、电绝缘性、耐药品性，故应用广泛，并正在继续扩大。因其价格较贵，故应用时大多是利用其耐热性好的优点（见耐热聚合物）。

(1) 耐热聚合物

a. 聚均苯四酰亚胺树脂 为均酐与芳香族二胺的缩聚物，(见聚酰亚胺和杂环聚合物)[6.16]，能耐高能辐射，是电绝缘性、耐溶剂性、耐磨损性均优的耐高温工程塑料，用于制造薄膜、填料、精密机器的零件以及清漆和涂料。生成过程如施以超声波，则制品的耐热性能等尤佳[6.23]。并且均酐与十八烷醇、六甲基磷酰胺、硫酰氯制成的薄膜，耐热性在 400℃以上，绝缘击穿强度大[6.24]。

b. 聚咪唑吡咯烷酮树脂[6.4] 由均酐与四氨基二苯醚制成，其热稳定性高，并且耐水解作用比聚酰亚胺强。

(2) 环氧树脂固化剂 均酐以其结构的特点用于环氧树脂固化，使之具有高的交联密度，热畸变温度高，耐热性强[6.25] (见环氧树脂)。

(3) 增塑剂 均苯四酸四辛酯[6.26]是优良的增塑剂(见增塑剂)。具有较好的电绝缘性，耐挥发性、耐热性、抗迁移性。多用于耐热、耐高压电缆、耐热聚氯乙烯、高级人造革、薄板、薄膜及塑料溶剂等方面。

(4) 其它 均酐也可用作电极材料[6.27]、热熔路标漆[6.28]、缓蚀剂[6.29] (见腐蚀和防腐蚀)、偶氮染料[6.30]及胶粘剂[6.31]，尤其可用作耐冲击性瞬时胶粘剂[6.32]。近来据报道，均酐还可用于制备电子摄影调色剂[6.33]，改善铜钛菁的着色力、磨碎效果，并可防止其凝聚[6.34]。制备环氧树脂齿冠[6.35]。使涤纶制品带有珠光[6.36]。使带色化纤增艳[6.37]。均酸酯处理纱线可耐油污[6.38]，以及制成消字材料[6.39]。均苯四酸锌可作聚氯乙烯炭化促进剂[6.40]。均酐与氟醇、环氧乙烷制成的低聚混合物，作为表面活性剂，用于耐油性纤维材料[6.41]。铜酞菁衍生物可作光导材料[6.42]

6.6. 衍 生 物

均酸及均酐的主要衍生物为各种酯类，如表 44 所示。

表 44 均苯四酸的衍生物

名 称	分子式	分子量	熔点,℃
均苯四酸-1,4-二甲酯	$C_{12}H_{10}O_8$	282	176～177
均苯四酸四甲酯	$C_{14}H_{14}O_8$	310	141.5
均苯四酸四乙酯	$C_{18}H_{22}O_8$	366	54
均苯四酸四辛酯	$C_{42}H_{70}O_8$	702	

7. 其它苯多羧酸

苯多羧酸除上述者外尚有下列数种：均苯三(甲)酸；连苯三（甲）酸；偏苯四（甲）酸；连苯四（甲）酸；苯五（甲）酸；苯六（甲）酸。

7.1. 均苯三(甲)酸

均苯三（甲）酸即 1，3，5-苯三（甲）酸，又名 5-羧基间苯二（甲）酸。存在于 yoloxochitle 植物的叶子[7.1]及褐煤[7.2]（见褐煤）中。

最初是将 1，3，5-三甲苯经空气催化氧化[7.3]或用重铬酸钾氧化制取[7.4]，美国 Bio-Synthetics 公司以 1，3，5-三甲苯用高锰酸钾氧化进行批量生产，年产 4.5t[7.5]。另有报道，将均三甲苯以硝酸氧化[7.6]或在三甲基甲醇钾的 N，N′，N″-三（二甲基）磷酰三胺[7.7]溶液中，以分子氧进行氧化，以制取均苯三酸。以及将氯化二甲苯在醋酸钴、溴化钠的催化下，进行液相氧化[7.8]。

7.1.1. 产品规格及分析测试方法

均苯三酸的产品规格[7.9]列举如表 45。

经气相色谱测试，典型产品含均苯三酸为 98%（重量），在此纯度内无异构物。

7.1.2. 毒　性

均苯三酸不刺激皮肤，但刺激眼睛。当吸收高浓度时，会刺激呼吸系统。吸收时，即呈轻度毒性。小白鼠口服 LD_{50} 为 8.37g/kg。在克雷伯（Krebs）氏（三羧酸）循环中，有抑制乌头酸酶将柠檬酸 [77-92-9] 转化为异柠檬酸的作用[7.10]。

表 45　均苯三酸产品规格

项　目	指　标
均苯三酸，%（重量）	≥99.5
乌韦特酸 [499-49-0]（即 5-甲基间苯二甲酸），%（重量）	≤2.0
莱林酸 [499-06-9]（即 3，5-二甲基苯甲酸），%（重量）	≤0.7
邻苯二甲酸，%（重量）	≤0.5
其它杂质，%（重量）	≤0.3
酸值，mgKOH/g	780～805
挥发物，%（重量）	≤0.5
灰分，%（重量）	≥0.3
溴，ppm	400
钴，ppm	300
锰，ppm	1000

7.1.3. 用　途

1980 年均苯三酸唯一的工业用途是作交联剂用于火箭发动机固体燃料（见炸药和推进剂）。较早期的应用是用作聚合物的交联剂以及作增塑剂用的三酯的中间体。也可作为研究用化学品出售。例如加到聚合物中作消烟剂[7.11,7.12]。加到聚酰胺纤维中，以改善其染色性[7.13]。加到热塑性塑料中，作发泡剂[7.14]。用作制取高纯度聚甘油的催化剂[7.16]。

7.1.4. 衍 生 物[7.16]

均苯三酸的衍生物以酯类为主，见表 46。

均苯三酸酯类热稳定性高，用作增塑剂（见增塑剂），其耐牢性、抗蒸发性、耐油性等均佳。并且均苯三酸三丙烯酯可用作不饱和聚酯的硬化交联材料，该材料经高温下长时间老化后，其弯曲强度优于其它交联剂[7.17]。

7.2. 连苯三(甲)酸

连苯三（甲）酸即 1，2，3-苯三（甲）酸，俗称半苯酸。尚无工业化生产，但在市场上仅有实验室化学品（含两分子结晶水）出售。连苯三酸可直接由连三甲苯（即 1，2，3-三甲苯）经氧化合成[7.18]，或间接地由反-1，3-戊二烯与顺酐反应，制出 3-甲基-4-环已烯-1，2-二羧酸酐，经脱氢、氧化制成[7.19,7.20]。

表 46　均苯三酸衍生物

名　称	外观	熔点 ℃	溶　解　性
均苯三酸一甲酯	结晶	205～208 无水物	溶于乙醇、乙醚中
均苯三酸三甲酯 [2672-58-4]	针晶	144	
均苯三酸三乙酯	针晶	133.5～134.5	易溶于乙醚、甲醇、乙酸乙酯、氯仿、二硫化碳；溶于热乙醇、醋酸、苯中，不溶于水
均苯三酸三异戊酯		28～29	
均苯三酰肼	小结晶	300（分解）	微溶于醇

连苯三酸在三氯苯中，于 261℃加热脱水，即得连苯三酸酐。连苯三酸酐在 310℃下，加热后可生成苯酐[7.21]。连苯三酸的衍生物主要是酯类，均可用作增塑剂。

连苯三酸的衍生物[7.15,7.16]如表 47 表示。

表 47　连苯三（甲）酸的衍生物

名　称	熔点 ℃	用　途
连苯三酸 2-甲酯	203～205	增塑剂
连苯三酸 1，3-二甲酯	148～150	增塑剂
连苯三酸三甲酯 [2672-57-3]	102	增塑剂
连苯三酸三乙酯	39	增塑剂
连苯三甲酰亚胺	247	

连苯三酸加到带色聚丙烯纤维中，可使其色彩鲜艳[7.22]。

7.3. 偏苯四(甲)酸和连苯四(甲)酸

偏苯四（甲）酸（即 1，2，3，5-苯四甲酸）与连苯四（甲）酸（即 1，2，3，4-苯四甲酸）均无工业产品。两者均可由其相应的四甲基苯氧化而成[7.23]。连苯四酸还可由 1，2，3，4-环已烷四甲酸与溴进行反应制成。

偏苯四酸的用途有下列几方面：添加到聚酯-聚甲基丙烯酸酯树脂中，使之带有珠光[7.24]；加到着色的聚丙烯

纤维上，可使其色彩鲜艳；加到清洁剂中，可提高其效力[7.26]。因为连苯四酸二酐[7.27]有较低的熔点和在环氧树脂中有较好的溶解性，曾被认为可以代替均苯四酸二酐用作交联剂[7.25]。两者之一加入聚合物中均可作消烟剂。

偏苯四酸四甲酯 [3451-02-3] 熔点 107～109℃，可作增塑剂[7.16]。

连苯四酸四甲酯 [3034-97-7] 熔点 133～135℃，连苯四酸-1，4-二甲酯熔点 176～177℃，均可用作增塑剂。

7.4. 苯五甲酸及苯六甲酸

苯五甲酸和苯六甲酸均无工业化生产。二者可由相应的甲基苯或其它取代的苯经氧化合成。近年来从事碳氧化制苯六甲酸研究的，逐渐增加，而以苏联的报道较多。如：以电化学方法氧化纯炭[7.27]；以硝酸氧化石墨[7.29,7.30]或褐煤；以硝酸、硫酸、高氯酸混合物氧化低品位结晶石墨[7.31]；在 $AlCl_3$ 存在下，以硝酸和铬对碳氧化等方法制取苯六甲酸[7.32]。

合成的苯六甲酸可作为实验化学品在市场[7.18]出售。早在 1970 年时，苯五甲酸和苯六甲酸的盐类以及其它苯三甲酸和苯四甲酸可以代替含磷和含氮的清洁剂做增效剂[7.28]。虽然它们具有良好的生物降解性，但不如其它增效剂的效果，所以始终没有实现工业化生产[7.10]。苯六甲酸的其它用途有：加到阳极极化浴中，以改善铝的抛光[7.33]；加到聚合物中以作消烟剂[7.11]；加到口服抗菌剂中，可预防牙齿变色[7.34]；苯五甲酸和苯六甲酸配入丙烯酸和马来酸的共聚物中，可制成牙科胶泥固化剂[7.35]；与二代二烯等作用，可制成耐冲击性瞬时粘合剂[7.36]。苯五甲酸及苯六甲酸的酯类均可作增塑剂。其衍生物如表 48 所示。

表 48 苯五甲酸及苯六甲酸的衍生物

名 称	CAS 登录号	熔点 ℃
苯五甲酸五甲酯	[3327-06-8]	147.8
苯四甲酸二酐-3-甲酯	[59025-58-0]	
苯六甲酸六甲酯	[6237-59-8]	187～188
苯六甲酸二酐		
苯六甲酸三酐	[4253-24-1]	320（分解）
苯六甲酸四甲酯		70～110
苯六甲酸五甲酯		141～144
苯六甲酸六乙酯		72～73
苯六甲酸六氯化物		190

参考文献

[1.1] Bayer, *J. Ass. Spl.*, 7, 40 (1870).

[1.2] "Kirk-Othmer" 3rd ed., vol. 17, pp. 732～738. 1982.

[1.3] *Information Chimie*, **4**, 123～128(1988).

[1.4] Raecke, B. and Shirp, H., "Organic Synthesis, Collective" vol. 5, p. 813, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.

[1.5] Remarez, F., Yamancha, H. and Badelon, O. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 173(1961).

[2.1] Werner, A. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5244(1953).

[2.2] Parks, G. S., Mosley, J. R. and Peterson, P. V., *J. Chem. Phys.*, **18**, 152(1950).

[2.3] Parks, G. S., Todd, S. S. and Moore, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 398(1936).

[2.4] Crooks, D. E. and Feetham, F. M., *J. Chem. Soc.*, 899 (1946).

[2.5] "Inst. Phys. Chem. Res., *Sci. Papers*, **38**, 246～251 (Tokyo)(1941).

[2.6] Von Schwabe, K. and Wagner, W., *Elektrochem, Z.*, **65**, 812～814(1961).

[2.7] 化学と工業, **34**(1), 59～64(1981).

[2.8] 卢焕章等，《石油化工基础数据手册》，第 1 版，682～683 页，化学工业出版社，北京，1982 年。

[2.9] "Handbook of Chemistry and Physics", 43rd ed., The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland. Ohio, 1961.

[2.10] Lange, N. A. (ed)., "Handbook of Chemistry", 10th ed., McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1961.,

[2.11] Maxwell, W. R. and Partington, J. R., *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 670～678(1937).

[2.12] Lavine, I. E., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", vol. 3, p. 1, Reinhold Publishing Co., 1955.

[2.13] 柿本，石油学会誌, **7**(1), 15 (1964).

[2.14] Herten, J. and Froment, G. F., *Ind. Eng. Chem. Process. Res. Dev.*, **1**, 516(1968).

[2.15] Wainwright, M. S. and Hoffman, T. M., *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 557(1977).

[2.16] Fiebig, W., Haace, R. and Illgen, U. et al., *J. Chem. Tech.*, **28**, 673～676(Leipzig)(1976).

[2.17] Vankove, D. and Blanchard, M., *J. Catal.*, **36**, 6～10 (1975).

[2.18] Calderbonk, P. H. *Ind. Chem.*, **28**, 291(1952).

[2.19] Demaria, F., Longfield, J. E. and Butler, G., *Ind. Eng. Chem.*, **53**(4), 259(1961).

[2.20] Franklin, N. L., Pinchbek, P. H. and Popper, F., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **34**, 280(1956).

[2.21] Carberry, J. J. and White, D., *Ind. Eng. Chem.*, **61**(7), 27～35(1969).

[2.22] DE1943759(1973), Von Heyden(Chemische Fabrik).

[2.23] Von Heyden, *Hydrocarbon Process.*, **56**(11), 196(1977).

[2.24] Von Heyden, *Hydrocarbon Process.*, **64**(11), 157(1985).

[2.25] Von Heyden, *Chem. Eng.*, **29**(Jan), 62～63(1979).

[2.26] US 3464930(1969), (BASF).

[2.27] DE 1442590(1965), (BASF).

[2.28] JP 71-39845(1971), Witheim Friedriksen(BASF).

[2.29] BASF, *Hydrocarbon Process.*, **48**(11), 219(1969).
[2.30] DE 2546268(1977), (BASF).
[2.31] JP-Kokai 77-52884(1977), Kurt. Bleck Schmit(BASF).
[2.32] US 4282116(1981), (BASF)
[2.33] DE 2525018(1976), (BASF).
[2.34] BASF, *Hydrocarbon Process.*, **56**(11), 194(1977).
[2.35] FR 2146550(1975), (Rhône-Progil S. A.).
[2.36] FR 2225413(1975), (Rhône-Progil S. A.).
[2.37] DE 2416457(1978), (Rhône-Progil S. A.).
[2.38] Rhône-Poulenc, S. A. *Hydrocarbon. Process.*, **56**(11), 195 (1977).
[2.39] Rhône-Poulenc, S. A. *Hydrocarbon. Process.*, **58**(11), 208 (1979).
[2.40] US 3926846(1975); US 4481304(1984).
[2.41] 公開特許公報 昭 56-73543(1981), 中西良之等(日本触媒化学工業株式会社).
[2.42] 公開特許公報 昭 57-180430(1982), 鈴木武彦等(日本触媒化学工業株式会社).
[2.43] 公開特許公報 昭 57-105241(1982), 鈴木武彦等(日本触媒化学工業株式会社).
[2.44] Alusuisse Italia, S. P. A, *Hydrocarbon Process.*, **63**(11), 83 (1984).
[2.45] Alusuisse Italia, S. P. A, *Hydrocarbon Process.*, **64**(11), 156(1985).
[2.46] EP 0037492(1981); US 4489204(1984), (Alusuisse Italia S. p. A.)
[2.47] DAS, 2543758(1977), (Deggendorfer, Werft und Eisenbau GmbH).
[2.48] DE 2823454(1970), (Metallgesellschaft AG).
[2.49] DE 2745765(1979), (Davy Powergas GmbH).
[2.50] 公開特許公報 昭 54-21966(1979), 高田昌博等(日本触媒化学工業株式会社).
[2.51] 多羅間公雄, "反応別実用触媒", p. 342, 1971.
[2.52] Sherwin Williams/Badger., *Hydrocarbon Process.*, **46**(11), 215(1967).
[2.53] DE 2321799(1974), Grace, W. R.
[2.54] GB 1374282(1974), (Koppers Company, Inc.).
[2.55] DE 2436522(1976), (Koppers Company, Inc.).
[2.56] Sherwin Williams/Badger., *Hydrocarbon Process.*, **50**(11), 189(1971).
[2.57] FR 998922(1964), (Rhône-Progil S. A.).
[2.58] DE 1267677(1965), (Rhône-Progil S. A.).
[2.59] Suter, H. "Phthalsaureanhydrid und seine Verbindung", Dr. Dietrich Steinkopf-Vlg., Darmstadt 1972.
[2.60] DE 1064922(1958), (Deggendorfer Werft und Eisenbau, Chemische Fabrik Von Heyden).
[2.61] DE 2312088(1974), (BASF).
[2.62] DE 2005628(1970), Lieter, H.
[2.63] US 2670325(1951), (American Cyanamid).
[2.64] US 2850440(1955), (Pittsburgh Coke Chem.).
[2.65] 公開特許公報 昭 70-10333, 塚本陽二等(日本瓦斯化学株式会社).
[2.66] DE 2451171(1976), (Rhône-Progil S. A.).
[2.67] GB 1180117(1970), (BASF).
[2.68] DE 1643865(1971).
[2.69] DE 1768094(1973).
[2.70] US 3397121(1968).
[2.71] JP-Kokai 60-222474(1985), (Kawasaki Steep, Co.).
[2.72] 公開特許公報 昭 58-45434(1983), 神近寛治等(新日鐵化学株式会社).
[2.73] 日本触媒化学工業株式会社, 日化協月報, **28**(5), 218 (1975).
[2.74] 公開特許公報 昭 49-114588(1974), 斎藤皓一(日本触媒化学工業株式会社).
[2.75] 公開特許公報 昭 50-24185(1975), 大原隆(日本触媒化学工業株式会社).
[2.76] DD 2112783(1971), (Badger GmbH).
[2.77] Berkholz, A. and Muschelknauz, E., *Chem. Ing. Tech.*, **44**, 503(1972).
[2.78] 公開特許公報 昭 50-29526, (Rhône. Poulenc, S. A.)
[2.79] 公開特許公報 昭 59-116280, 原田靖雄(日本鋼鉄化学株式会社).
[2.80] PROMT, **80**, No. (6), 286～89 June, 1988.
[2.81] 《世界化学工业年鉴》, 化学工业部科学技术情报研究所, 398 页, 1985～1986 年; 506 页, 1987 年。
[2.82] 《世界化学工业年鉴》, 化学工业部科学技术情报研究所, 333 页, 1985～1986 年; 416 页, 1987 年。
[2.83] Foster, N. R. and Wainwright, M. S., *Chromat. Sci.*, **11** (1), 19(January 1978).
[2.84] Wainwright, Mark. S. and Hoffman, Terrence. W., *J. Chromat. Sci.*, **14**(4), 159(1976).
[2.85] Angus. M. Reid., *J. Chromat. Sci.*, **14**(4), 203(1976).
[2.86] Wainwright, M. S., *Chromatographia*, **20**(2), 96～98 (1985).
[2.87] "公害与毒物、危险物", 有机篇, p. 614, 1971 年.
[2.88] Say, N. I., "Handbook of Dangerous Materials", p. 312, Reinhold. N. Y., 1951.
[2.89] 包文濂, 苯酐通讯, **2**, 1(1986).
[3.1] 马祁生, 石油化工, (3), 183(1980)。
[3.2] GB 655074(1951), Burrows, L. A., Cavanaugh, R. M. and Nagle, W. M. (E. I. Du Pont de Numours & Co.).
[3.3] US 2636899(1953), Burrows, L. A., Cavanaugh, R. M. and Nagle, W. M(E. I. Du Pont de Numours & Co.).
[3.4] GB 807091(1959); US 2833816(1958), Safer, A., Barker, R. S. (Mid-Cenury Co.).
[3.5] US 3089906(1963), Safer, A. and Barker, R. S(Mid-Century Co.).
[3.6] US 2962361(1960); US 3092658(1963), Baldwin, R. H., Kalfadelis, C. D. and Spiller, C. A. (Standard Oil Indiana Co.).
[3.7] Towle, P. H. and Baldwin, R. H., *Hydrocarbon Process.*, **43** (11), 149(1964).
[3.8] GB 804612(1956), Crisp, E. T. and Whitfield, G. H. (ICI Ltd.).

[3.9] Назимов. В. Ф. ,Овчинников,В. N. и Лотехин,В. М. ,"Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов,изд. ,《Химия》,Москва,1987.
[3.10] Brill,W. F. ,*Ind. Eng. Chem.* ,52,387(1960).
[3.11] 孟庆海,合成纤维工业,(4),45;(5),47(1987)。
[3.12] 朱建新,合成纤维工业,(2),9(1987)。
[3.13] Vora,B. V. ,Pujado,P. R. and Persak,R. A. ,*CEP*,73(8),74(1977).
[3.14] DE-OS 2154147(1972);公開特許公報 昭 49-25936;公開特許公報 昭 49-25937,Shigeyasu,M. ,Kuihara,K. and Kuki,M. (Maruzen Oil Co.).
[3.15] 重康棄夫,拉原健三,化学工业,40,307(1976).
[3.16] 公開特許公報 昭 47-14092(1972),重康棄夫,拉原健三(丸善石油株式会社).
[3.17] 公開特許公報昭 53-65841(1978),(丸善石油株式会社).
[3.18] 旅大市合成纤维研究所情报室,合成纤维工业,(4),6(1980)。
[3.19] US 3846487(1974),Kuihara,K. ,Kuki. M. and Shigeyasu,M. (Maruzen Oil Co.).
[3.20] Ichikawa,Y. ,Yamashita,G. ,Tokashiki,M. and,Yamaji,T. ,*Ind. Eng. Chem.* ,62(4),38(1970).
[3.21] FR 1384187 (1965),(Toyo Rayon Co.).
[3.22] *Hydrocarbon Process.* ,56(11),230(1977).
[3.23] Nakaoka,K. ,Miyama,G. ,Matsuhisa,S. and Wakamatsu,S. ,*Ind. Eng,Chem. Prod. Res. Dev.* ,12,150(1973).
[3.24] 公開特許公報 昭 53-34738(1978);公開特許公報 昭 54-76539,鳥潟肇等(東麗公司).
[3.25] 施祖培,李兴兴,合成纤维工业(3),45(1980)。
[3.26] *Hydrocarbon Process.* ,53(11),184(1973).
[3.27] US 2853514(1958),Brill,W. F. (Olin Mathieson Chem. Co.);US 3036122(1962),Nasti,F. L. ,Rdis,A. E. and Vairekunas,G. A(Olin Mathieson Chem. Co).
[3.28] FR 1393709(1965),(Teijin Co).
[3.29] GB 994769(1965),(Standard Oil. Co).
[3.30] 杜鹤英,周岳雷,合成纤维工业,(2),9(1982)。
[3.31] Bryant,H. S. ,Duval,C. A. ,Mc Makin,L. E. and Savoca,J. L. ,*CEP*,67(9),69(1971).
[3.32] US 2905709(1959),Schenk,W. ,Schiller,G. (Henkel & Cie Co.);US 2823229(1985),Raecke,B. (Henkel & Cie Co.).
[3.33] Raecke,B. ,*Angew. Chem.* ,70,1(1958).
[3.34] *Chem. Eng. News*,56(24),34(1978).
[3.35] Susumy,F. and Toiymi,K. ,*Hydrocarbon Process.* ,57(11),47(1978).
[3.36] 澗谷昭夫,化学工業,32(1),77(1981).
[3.37] GB 1144687(1969),(Dynamite Nobel AG Co).
[3.38] *Hydrocarbon Process.* ,64(11),171(1985);66(11),88(1987).
[3.39] GB 1130695(1968),(Hercules Co).
[3.40] 編集部,化纖月報,(60),28(1986).
[3.41] Aneja,A. P. and Aneja,V. P. ,*CHEMTECH*,9,260(1979).
[3.42] 施祖培,合成纤维工业,(2),1(1982)。
[3.43] Sitting,M. ,"Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens", 2nd ed. , Noyes Publ. , Park Ridge, 1985.
[3.44] 川端博,化纖月报,(10),27(1985).
[4.1] Wurster,C. ,*Ber. Dent. Chem. Ges.* ,6,1486(1873).
[4.2] Carmichael,L. A. "Aromatic Amines,Report No. 76"(Private Subscription),pp. 159～194,Stanford Research Institute,Menlo Park,Calif. ,1972.
[4.3] *Eur. Chem.* ,538(1978).
[4.4] BE 871044(1979),(Societa Italian Serie Acetica Sintetica).
[4.5] "Bulletin IP-43a",Amoco Chemicals Corporation, Chicago,Ill. ,1975.
[4.6] "Bulletin IP-65",Amoco Chemicals Corporation,Chicago, Ill. ,1978.
[4.7] SU 623835(1978),Авдония Y. A.
[4.8] 公開特許公报 昭 53-40048(1978),松永(住友化学).
[4.9] DE-OS 2633418(1978),Quack J. M. et al. (Hoechst).
[4.10] 公開特許公報 昭 50-94119(1975),久山(東京有機化学株式会社).
[5.1] 罗家立,精細石油化工,(1),21～26(1987).
[5.2] 东北石油化学研究所主编,《物性数据汇编》,18 页,1979 年。
[5.3] 黑龙江省石油化学研究所,"偏三甲苯液相氧化合成偏苯三酸及偏苯三酸酐的精制"载于《文献综述》,1980 年。
[5.4] US 3484458(1969),Stein,N. ,Meyer,D. H. ,Knobloch, J. O. and Liao,H. P. (Standard Oil Indiana).
[5.5] US 2962361(1960),Baldwin,R. H. ,Kalfadelis,C. D. and Spiller,C. A. (Standard Oil Indiana).
[5.6] Towle,P. H. and Baldwin,R. H. ,*Hydrocarbon Process.* ,43(11),149(1964),(Amoco Chemicals Corp. ,Whiting, Ind.).
[5.7] US 3341470(1967),Hensley,L. Albert Jr. ,Muster,Ind. (Standard Oil Indiana).
[5.8] 公開特許公報 昭 57-16794,山本博司等(古河電気株式会社).
[5.9] 公開特許公報 昭 57-4043,藤田真作等(富士写真フイルム株式会社).
[5.10] 公開特許公報 昭 57-192333,鈴木義等(三菱瓦斯化学株式会社).
[5.11] 公開特許公報 昭 58-121244,田中徹等(三菱瓦斯化学株式会社).
[5.12] Азерб. Химия журнал,(4),28～31(1980).
[5.13] 公開特許公報 昭 56-61322,横野正(三井東圧化学株式会社).
[5.14] 公開特許公報 昭 62-117618,佐野邦夫(日本触媒化学株式会社).
[5.15] 公開特許公報 昭 62-155943,川西泰行(川崎制鉄株式

会社).
[5.16] 合纤简讯,15(1),(1974)。
[5.17] DD 1143506;公開特許公報 昭 40-17375(1965).
[5.18] GB 907926(1963).
[5.19] Нефтехимия том,5(5),880(1965).
[5.20] *Hydrocarbon Process.*,214(1),(1971).
[5.21] 黑龙江省石油化学研究所,石油化工,(5),325～329(1981)。
[5.22] *CEER*,16(7/8),41(1984).
[5.23] "Trimellitic Anhydride Data Sheet,Bulletin TMA-2d", Amoco Chemical Corporatien,Chicago Ⅱ,1979.
[5.24] Harper,J. J. and Pehlmann,H. P. in Ettre,L. S. (ed.), "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis",Vol. 17, pp. 150～158,John Wiley & Sons,Inc.,New York, 1973.
[5.25] 东北石油化学研究所,"偏三甲苯液相空气氧化合成偏苯三酸色谱分析",1979年。
[5.26] 陆松寒,化学通报,(1),17～19(1981)。
[5.27] 黑龙江省石油化学研究所,"偏三甲苯液相空气氧化尾气中CO_2、CO的含量快速分析法",1980年。
[5.28] 公開特許公報 昭 57-30947(1982),塩野梧等(三菱電機株式会社).
[5.29] "Trimellitic Anhydride Industrial Hygiene and Toxicology Data Sheet",Amoco Chemicals Corporation,Chicago,Ill., 1978.
[5.30] Thomas,A. W. et al.,*J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*,39(5), A17,A20(1978).
[5.31] National Institute for Occupational Safety and Health, "Trimellitic Anhydride Current Intelligene Bulletin No. 21",Washington,D. C.,1978.
[5.32] US 3293094(1966),Nairn,R. F. et al. (Congoleum-Nairan).
[5.33] "Bulletin TMA-61b",Amoco Chemicals Corporation, Chicago,Ill.,1979.
[5.34] "Bulletin TMA-104b",Amoco Chemicals Corporation, Chicago,Ill.,1979.
[5.35] "Bulletin TMA-126",Amoco Chemicals Corporation, Chicago,Ill.,1979.
[5.36] US 3935142(1976),Wilson,A. P. (Standard Oil Indiana).
[5.37] US 3981838(1979),Wilson,A. P. (Standard Oil Indiana).
[5.38] US 4154720(1983),Jan Berg et al. (Stolberglaan,Netherlands).
[5.39] US 4410544(1983).
[5.40] 公開特許公報 昭 58-198429,秋本新一等(日本油脂株式会社).
[5.41] 公開特許公報 昭 47-17910,鳥飼貞男(東麗株式会社).
[5.42] 公開特許公報 昭 61-195166,田中正夫等(大日本インキ化学工業株式会社).
[5.43] 公開特許公報 昭 61-66700,平田道典等(シ-トゴム,株式会社).
[5.44] 公開特許公報 昭 57-164175,寺本俊夫(日本合成ゴム株式会社).
[5.45] 公開特許公報 昭 60-90344,小林廣行(キヤニ株式会社).
[5.46] 公開特許公報 昭 62-146914,宝蔵寺裕之等(日立制作所).
[5.47] 公開特許公報昭 62-39652,飯塚俊一(アデカア-ガス化学).
[5.48] Touchette,N. W. and Hirzy,J. W. *Plastics Eng.*,(6),35 (1980).
[5.49] Touchette,N. W. and Hirzy,J. W. *Plastics Eng.*,(4),20 (1979).
[5.50] US 3347808(1967),Lavin,E.,Markhart,A. H. and Kass,R. E. (Monsanto).
[5.51] 公開特許公報 昭 62-230847,四家和良(日立化成工業株式会社).
[5.52] "Bulletin IP-65",Amoco Chemicals Corporation,Chicago, Ill.,1978.
[5.53] "Bulletin TMA-46a",Amoco Chemicals Corporation, Chicago,Ill.,1972.
[6.1] Erdmann,O. L.,*Ann.*,60,281(1851).
[6.2] 岩本英次,石油と石油化学,15(4),pp. 39～44 (1971).
[6.3] "Catalog Handbook of Fine Chemicals",vol. 19,Aldrich Chemical Company,Milwaukee,Wisc.,1979～1980.
[6.4] 黑龙江省石油化学研究所,"均苯四酸二酐某些物性数据",1982年。
[6.5] 塩田博久,堀江俊男,プラスチック,19(11),50～55 (1968).
[6.6] 公開特許公報 昭 61-3055,赤沢陽治等(日本触媒化学株式会社).
[6.7] 公開特許公報 昭 62-27043,田中信也(日本触媒化学株式会社).
[6.8] 公開特許公報,昭 62-117618,佐野佐夫(日本触媒化学株式会社).
[6.9] Stecher,P.,"Trimellitic Anhydride and Pyromellitic Dianhydride,Noyes Date",Park Ridge,N. J.,1971.
[6.10] 王玉珊,林芷苹,林均勇,石油化工,11(7),505～510 (1982)。
[6.11] US 2892868;石油と石油化学,15(4),40(1971).
[6.12] 吉田和昭,堀江俊男,石油学会誌,16(1),20～24 (1973).
[6.13] 高谷紹夫,高分子,19(222),814～816(1970)。
[6.14] 公開特許公報 昭 58-219146,土屋修二等(日産化学工業株式会社).
[6.15] Scheeline,H. W.,"Trimellitic and Pyromellitic Anhydride,Report No. 66"(Privated Subscription),Standard Research Institute,Menlo Park,Calif.,1970.
[6.16] "Pyromellitic Dianhydride,Safety Data Sheet and Brochure",Veba-chemie AG,Gelsenkirchen-Buer,FRG,1978.
[6.17] 东北石油化学研究所,"均苯四酸二酐分析方法汇

编",1978年。
[6.18] 陆松寒,化学通报,(1),17～19(1981)。
[6.19] 黑龙江省石油化学研究所,"均苯四酸二酐的色相分析",1982年。
[6.20] 中山哲男,中村悦郎,小口騰也,日本化学会 (11),1808～1810(1980).
[6.21] Wainwright,M. S. and Hoffman,T. W. ,*Can. J. Chem, Eng.* ,**55**,557(1977).
[6.22] Letkiewicz,F. J. ,"US Environment Protect Agency NTIS PB. 248",p. 835,1975.
[6.23] 公開特許公報 昭 62-174230,朝隈純俊(住友ベクライト株式会社).
[6.24] 公開特許公報 昭 62-230827,上北正和等,(鐘淵化学工業株式会社).
[6.25] Brenner,W. ,Lum,D. and Riley,M. W. ,"High Temperature Plastics",Reinhold Publishing Corporation,pp. 29～37,New York,1962.
[6.26] フアインケミカルズ化学と工業,(1),160～169 (1983)。
[6.27] 高原,大塚,矢宍 巣,旭ガラス工業技術奨励会研究報告 33,75. (1973).
[6.28] 公開特許公報 昭 52-52934,(1977).
[6.29] 公開特許公報 昭 51-93741,(1976).
[6.30] CS 146005(1972),Havlikova,L. and Kmonickova,S.
[6.31] DE-OS 2451369(1975),Edinger,J. M. (Du Pont).
[6.32] 公開特許公報 昭 57-164175(1982),寺本俊夫(日本合成ゴム株式会社).
[6.33] 公開特許公報 昭 60-90344,小林廣行,(キゼン株式会社).
[6.34] 公開特許公報 昭 61-195166(1986),田中正夫等(大日本インキ化学工業株式会社).
[6.35] US 4657992(1987),Anthony Brennan,Lakewood et al. (Coors Procelain Co.).
[6.36] 公開特許公報 昭 47-17910(1972),鳥飼貞男(東麗株式会社).
[6.37] 公開特許公報 昭 46-12906(1971),山田盛昭(大阪精化工業株式会社).
[6.38] US 4416787(1983),Robert M. Marshall,Chester et al. , (Allied Corporation).
[6.39] 公開特許公報 昭 61-66700(1986),平田道典等(シードゴム株式会社).
[6.40] *J. Fire Retard. Chem*,7(4),175～82(1980).
[6.41] EP 95036(1983),(Oxenrider,Beryce Clifford. Allied Corporation).
[6.42] 公開特許公報 昭 59-191061(1984),田村信一等(東洋インキ制造株式会社).
[7.1] Pallares,E. Sodi. and Garza H. Martinz,*Arch. Inst. Carial. Mex.* ,17,833(1974).
[7.2] Hayatsu,R. et al. ,*Nature*,**275**,116(1978).
[7.3] *Hydrocarbon Process.* ,(4),114～118(1972).
[7.4] US 2960509(1959).
[7.5] "Personal Communication",American Biosynthetics Corporation,Milwaukee,Wisc. ,1980.
[7.6] *Chem. Ztg.* ,**104**(12),349～351(Ger)(1980).
[7.7] *Chem. Ztg.* ,**104**(7/8),241～242(Ger)(1980).
[7.8] Азерб. Фимия журнал,(4),28～31(1980).
[7.9] Труды института химической науки Академии наук Каз. ,45,108(1977).
[7.10] Letkwicz,F. J. ,"US Environment Protect Agency NTIS PB-248",835(1975).
[7.11] DE-OS 2718063(1977),Kauffman W. J. and Quinn,E. J. (Armstrong Cork).
[7.12] US 4026838(1977),Dieck,R. L. and Quinn,E. J. (Armstrong Cork).
[7.13] 公開特許公報 昭 47-22465(1972),Shinoki,T. 等(帝人株式会社).
[7.14] DE-OS 2513033(1975),Collington,K. J. ,Puri,R. R. and Gibson,P. J. Fisons.
[7.15] 公開特許公報 昭 58-198429(1983),秋本新一等(日本油脂株式会社).
[7.16] Heilbron,"Dictionary of Organic Compounds".
[7.17] フアインケミカルズの化学と工業,(1),160～169 (1983)。
[7.18] "Catalog Handbook of Fine Chemicals",vol,19. p. 90, Aldrich Chemical,Company,Wilwaukee,Wisc. ,1979～1980.
[7.19] Волкова. ,C. A. ,Известия Академии наук СССР,Серия Фимическая,**22**(5),60(1972).
[7.20] FR 2049636(1969),Baumgartner,P. and Roux-Guerraz (Institute Francais du Petrol, des Carburants et Lubrifiants).
[7.21] 公開特許公報 昭 44-02454,宮守博(三菱江戸川化学株式会社).
[7.22] 公開特許公報 昭 46-12906,山田盛昭(大阪精細化学工業株式会社).
[7.23] 公開特許公報 昭 45-36901,五味真平(呉羽化学工業株式会社).
[7.24] 公開特許公報 昭 47-17910,鳥飼貞男(東麗株式会社).
[7.25] US 3444135(1969),Greco,N. P. and Pennino,C. J. (Kopper).
[7.26] NL-A 07851(1974).
[7.27] CA 950788(1974),Connor,D. S. and,Thompson,J. E. (Procter and Gamble).
[7.28] Химия твёрдого толива,(2),94～96(1981).
[7.29] Авторское свидельство СССР 558-494(1977).
[7.30] Авторское свидельство СССР 954-384(1983),Кологривова,Н. Е. идр. ,Всесоюзный научно-иссле довательский институт синтетических и натуральных душистых веществ.
[7.31] *Carbon*,**19**(3),225～229(1981);Щ. Сарымсакови. ,др. , Институт органической химии АН Киргизской ССР.
[7.32] Авторское свидельство СССР 734189(1980).
[7.33] DE-OS 2650989(1978),Goehausen,H. J. ,Kirchhoff,

W. and Lindener, T. Henkel.

[7.34] DE-OS 2755847(1978), Graffar, A. (Colgate Palmoliv).

[7.35] 公開特許公報 昭 57-2209, 宣健太郎.

[7.36] 公開特許公報 昭 57-164175, 寺本俊夫(日本合成ゴム株式会社).

基本参考文献

1. Hancock, E. G, "Toluene, Xylenes and Their Industrial Derivatives", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam Oxford, New York, 1982.

2. Овчинников, В. И., Назимов, В. Х, Симонова, Т. А., "Производство терефталевой кислоты и её диметилового эфира", изд. 《Химия》, Москва, 1982.

3. 孙静珉等,《聚酯工艺》,化学工业出版社,北京,1985。

4. "Beilsteins, Handbuch der Organische Chemie", 4., Aufl., Springer Verlag, Berlin, FRG, 1971.

ben'erjiasuanzhi

苯二甲酸酯　Phthalic Esters; Phthalates

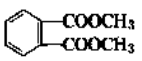
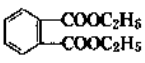
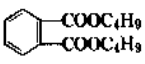
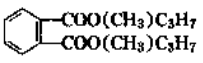
包文滁　河北工学院化工系（1，2，4）
林启欣　化学工业部北京化工研究院（2）
马沛生　天津大学化工系（3）

1. **性质**…… 420
1.1. 物理性质…… 420
1.2. 化学性质…… 420
2. **邻苯二甲酸酯**…… 421
2.1. 生产方法…… 422
2.1.1. 酸催化酯化…… 422
2.1.2. 非酸催化酯化…… 422
2.2. 经济概况…… 424
2.3. 规格、分析和贮运 …… 424
2.4. 毒性、安全和环境保护 …… 425
2.5. 用途…… 425
3. **对苯二甲酸酯**…… 427
3.1. 对苯二甲酸二甲酯…… 427
3.1.1. 生产方法…… 427
3.1.2. 经济概况…… 429
3.1.3. 规格、分析和贮运 …… 430
3.1.4. 毒性、安全和环境保护 …… 430
3.1.5. 用途…… 430
3.2. 对苯二甲酸二元醇酯…… 430
4. **间苯二甲酸酯**…… 431
4.1. 生产方法…… 432
4.2. 规格…… 432
4.3. 用途…… 432
参考文献…… 432
基本参考文献…… 433

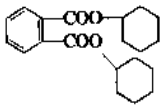
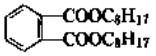
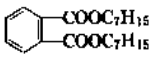
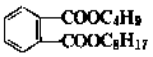
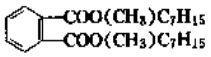
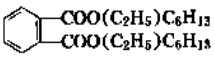
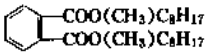
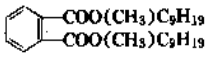
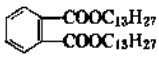
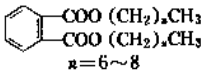
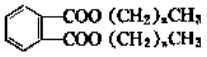
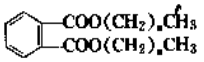
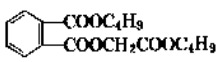
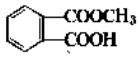
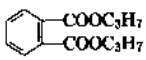
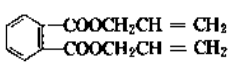
苯二甲酸酯类是各种苯二甲酸与醇类经酯化反应制成的化合物，包括邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯及间苯二甲酸酯（见表1）。

表1中的邻、间位酯类主要用作聚氯乙烯树脂的增

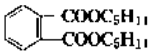
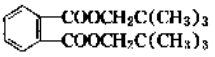
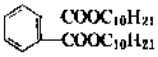
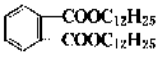
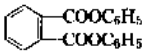
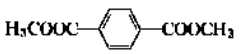
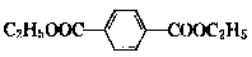
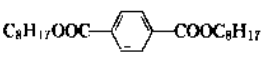
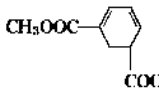
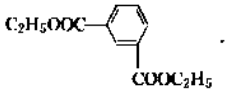
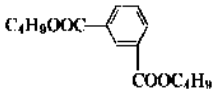
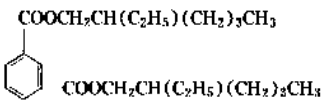
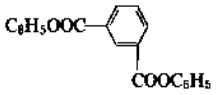
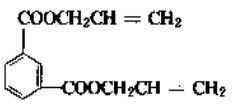
表1　各种苯二甲酸酯的化学名称和结构式

中文名	IUPAC名称	通用名	CAS登录号	结构式
邻苯二甲酸二甲酯	1,2-dimethyl-1,2-benzene dicarboxylate	dimethyl phthalate (DMP)	[131-11-3]	
邻苯二甲酸二乙酯	1,2-diethyl-1,2-benzene dicarboxylate	diethyl phthalate (DEP)	[84-66-2]	
邻苯二甲酸二丁酯	1,2-dibutyl-1,2-benzene dicarboxylate	dibutyl phthalate (DBP)	[84-74-2]	
邻苯二甲酸二异丁酯	1,2-diisobutyl-1,2-benzene dicarboxylate	diisobutyl phthalate (DIBP)	[84-69-5]	

续表

中文名	IUPAC名称	通用名	CAS登录号	结构式
邻苯二甲酸丁苄酯	butyl benzyl-1,2-benzene dicarboxylate	butyl benzyl phthalate (BBP)	[85-68-7]	
邻苯二甲酸二环己酯	1,2-dicyclohexyl-1,2-benzene dicarboxylate	dicyclohexyl phthalate (DCHP)	[84-61-7]	
邻苯二甲酸二辛酯	1,2-di(2-ethyl hexyl)-1,2-benzene dicarboxylate	dioctyl phthalate (DOP)	[117-81-7]	
邻苯二甲酸二庚酯	1,2-diheptyl-1,2-benzene dicarboxylate	diheptyl phthalate (DHP)	[3648-21-3]	
邻苯二甲酸丁辛酯	butyl octyl-1,2-benzene dicarboxylate	butyl octyl phthalate (BOP)	[84-78-6]	
邻苯二甲酸二仲辛酯	1,2-dicapryl-1,2-benzene dicarboxylate	dicapryl phthalate (DCP)	[131-15-7]	
邻苯二甲酸二异辛酯	1,2-diisooctyl-1,2-benzene dicarboxylate	diisooctyl phthalate (DIOP)	[27554-26-3]	
邻苯二甲酸二异壬酯	1,2-diisononyl-1,2-benzene dicarboxylate	diisononyl phthalate (DINP)	[3648-20-2]	
邻苯二甲酸二异癸酯	1,2-diisodecyl-1,2-benzene dicarboxylate	diisodecyl phthalate (DIDP)	[26761-40-0]	
邻苯二甲酸二(十三)酯	1,2-ditridecyl-1,2-benzene dicarboxylate	ditridecyl phthalate (DTDP)	[119-06-2]	
邻苯二甲酸C_7～C_9醇混合酯		mixed phthalates of 7,9 normal alcohol	[19295-81-9]	 $n=6\sim8$
邻苯二甲酸C_8～C_{10}正构醇混合酯		mixed phthalates of 8～10 normal alcohol		 $n=7,9$
邻苯二甲酸C_6～C_{10}正构醇混合酯		mixed phthalates of 6～10 normal alcohol		 $n=5,7,9$
邻苯二甲酸丁酯·丁氧羰基甲酯		butyl phthalyl butyl glycollate (BPBG)	[85-70-1]	
邻苯二甲酸·甲酯	monomethyl 1,2-benzene dicarboxylate	mono-methyl phthalate	[1376-18-5]	
邻苯二甲酸二丙酯	1,2-dipropyl-1,2-benzene dicarboxylate	dipropyl phthalate	[131-16-8]	
邻苯二甲酸二烯丙酯	1,2-diallyl-1,2-benzene dicarboxylate	diallyl phthalate (DAP)	[131-17-9]	

续表

中文名	IUPAC名称	通用名	CAS登录号	结构式
邻苯二甲酸二戊酯	1,2 dipentyl 1,2 benzene dicarboxylate	dipentyl phthalate	[131-18-0]	
邻苯二甲酸二异戊酯	1,2-diisopentyl-1,2-benzene dicarboxylate	diisopentyl phthalate	[605-50-5]	
邻苯二甲酸二癸酯	1,2-didecyl-1,2 benzene dicarboxylate	didecyl phthalate (DDP)	[88-77-5]	
邻苯二甲酸二(十二酯)	1,2-didodecyl-1,2-benzene dicarboxylate	didodecyl phthalate	[2432-90-8]	
邻苯二甲酸二苯酯	1,2-diphenyl-1,2 benzene dicarboxylate	diphenyl phthalate (DPP)	[84-62-8]	
邻苯二甲酸二苄酯	1,2-dibenzyl-1,2-benzene dicarboxylate	dibenzyl phthalate	[523-31-9]	
对苯二甲酸二甲酯	1,4-dimethyl-1,4-benzene dicarboxylate	dimethyl terephthalate (DMT)	[120-61-6]	
对苯二甲酸二乙酯	1,4-diethyl-1,4-benzene dicarboxylate	diethyl terephthalate	[636-09-9]	
对苯二甲酸二辛酯	1,4-dioctyl-1,4-benzene dicarboxylate	dioctyl terephthalate	[4654-26-6]	
间苯二甲酸二甲酯	1,3-dimethyl-1,3-benzene dicarboxylate	dimethyl isophthalate (DMI)	[1459-93-4]	
间苯二甲酸二乙酯	1,3-diethyl-1,3-benzene dicarboxylate	diethyl isophthalate	[636-53-3]	
间苯二甲酸二丁酯	1,3-dibutyl-1,3-benzene dicarboxylate	dibutyl isophthalate (DBIP)	[3126-90-7]	
间苯二甲酸二辛酯	1,3-di(2-ethyl hexyl) 1,3-benzene dicarboxylate	di(2-ethyl hexyl) isophthalate	[137-89-3]	
间苯二甲酸二苯酯	1,3-diphenyl-1,3-benzene dicarboxylate	diphenyl isophthalate	[744-45-6]	
间苯二甲酸二烯丙酯	diallyl-1,3-benzene dicarboxylate	diallyl isophthalate	[1087-21-4]	

塑剂(见增塑剂),而以邻苯二甲酸酯类尤其是邻苯二甲酸二辛酯的用量最大。近年来,随着聚氯乙烯用途的不断扩大,这些酯类的需要量有逐年增长之势。对苯二甲酸二甲酯则大量用以制造聚对苯二甲酸乙二醇酯,而广泛用作纤维、工程塑料等方面。部分国家和地区几种主要酯类的产量可见[1.1.,1.2.]。

为了提高产品产量、质量以及降低消耗,有关酯类的生产技术正在不断改进和提高。在酯化方面从酸催化

酯化发展到非酸催化酯化，无催化酯化以及离子交换树脂法，并已取得了明显的效果，收到了提高质量、缩短流程、减少腐蚀之效。

1. 性质

1.1. 物理性质

邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯及间苯二甲酸酯的熔点、沸点及相对密度如表2所示。

表2 苯二甲酸酯类的一般物理性质[1,3]

名　　称	熔点,℃	沸点,℃ (101325Pa)	相对密度 d_4^{20}
邻苯二甲酸酯类			
邻苯二甲酸二甲酯		282	1.192
邻苯二甲酸二乙酯		298	1.118
邻苯二甲酸二丁酯	−35	340	1.045 (25℃)
邻苯二甲酸二异丁酯	−50①	327	1.038
邻苯二甲酸丁苄酯	−35	370	1.116 (25℃)
邻苯二甲酸二环己酯	65	220～228	1.148
邻苯二甲酸二辛酯	−55	386.9	0.986
邻苯二甲酸二庚酯		235～240	0.992
邻苯二甲酸丁辛酯	−46	210 (666Pa)	
邻苯二甲酸二异辛酯	−50	228～237	0.986
邻苯二甲酸二异壬酯		252 (666Pa)	0.972
邻苯二甲酸二异癸酯	−50	420	0.969
邻苯二甲酸二(十三)酯	−35	280～290 (533Pa)	
邻苯二甲酸 C_7～C_9 醇混合酯			0.989 (33℃)
邻苯二甲酸 C_8～C_{10} 正构醇混合酯	−51	117～259 (533Pa)	
邻苯二甲酸 C_8～C_{10} 正构醇混合酯		235～267 (533Pa)	
邻苯二甲酸丁酯·丁氧羰基甲酯	−35	219.5 (666Pa)	
邻苯二甲酸二仲辛酯	−60		0.966
对苯二甲酸酯类			
对苯二甲酸一甲酯	230 (升华)		
对苯二甲酸二甲酯	140.655	281	
对苯二甲酸一乙酯	171		
对苯二甲酸二乙酯	44	302	1.1098 (45℃)
对苯二甲酸一丙酯	127～129		
对苯二甲酸二丙酯	31	158 (533Pa)	
对苯二甲酸一异丙酯	166		
对苯二甲酸二异丙酯	55～56		
对苯二甲酸一丁酯	122～124		
对苯二甲酸二丁酯	16	180 (533Pa)	
对苯二甲酸一异丁酯	151～154		
对苯二甲酸二异丁酯	55	180 (780Pa)	
对苯二甲酸二叔丁酯	118		
对苯二甲酸二苯酯	191		
间苯二甲酸酯类			
间苯二甲酸一甲酯	193		
间苯二甲酸二甲酯	68 (64～65)	124 (1600Pa)	1.194
间苯二甲酸一乙酯	115～117		
间苯二甲酸二乙酯	11.5	170～170.5 (320Pa)	1.1239 (17℃)
间苯二甲酸二辛酯	<−44 (流动点)	241 (666Pa)	0.982 (25℃)
间苯二甲酸二苯酯	141.2		
间苯二甲酸二烯丙酯	176～177		

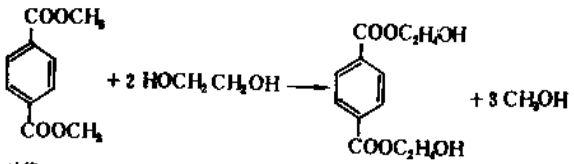
①表示凝固点。

1.2. 化学性质

(1) 水解　遇碱水解成盐类及醇。

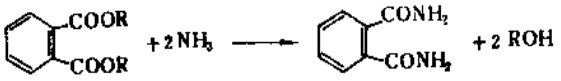


(2) 酯交换　与醇可发生酯交换反应，生成另一种酯。



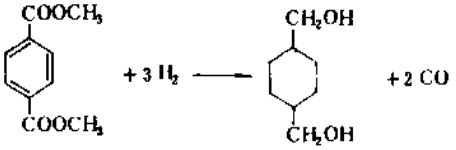
对苯二甲酸二甲酯　　对苯二甲酸二(羟基乙酯)

(3) 氨解　与氨反应，生成酰胺及醇。



邻苯二甲酰胺 [88-96-0]

(4) 苯环反应　催化加氢成环己烷化合物。



1,4-二羟甲基环己烷 [105-08-8]

2. 邻苯二甲酸酯

20世纪初人们发现邻苯二甲酸二乙酯可代替甘油作为野外烹调的加热油；邻苯二甲酸二丁酯可用作炸药生产中的助凝剂，降低炸药的吸湿性；邻苯二甲酸二甲酯可用作驱虫剂。由于这些发现，使人们对于邻苯二甲酸酯类的生产和利用逐渐增加了兴趣。但是邻苯二甲酸酯的工业生产是第二次世界大战期间作为聚氯乙烯增塑剂使用后，才迅速发展起来的，至今已有40多年的历史。早期的生产采用间歇法，因其操作简便，直至目前仍有一些工厂[2.1]采用。如美国Reichhold化学公司，英国ICI公司，联邦德国Davy Powergas公司[2.2]和中国的一些工厂。间歇法生产的规模较小，一般为10～20kt/a。至60年代初期，酯化工序仍然采用间歇生产，但后处理工序逐渐采用连续化生产，这种半连续法投资较少，操作简便，变更品种也很方便，是有其一定优越性的。

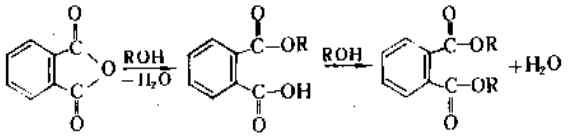
连续法生产工艺是在60年代后期实现工业化的，法国Melle公司[2.3]在1948年开发成功的塔式连续酯化法，为法国Rhône-Poulenc、联邦德国Ruhr化学等十几家公司采用，仍以硫酸为催化剂，单线能力为70kt/a[2.4]。其后于70年代，又由联邦德国BASF公司开发了阶梯式连续酯化法，不用催化剂，单线生产能力100kt/a[2.5]。近年，日本窒素公司提出的连续酯化工艺与BASF法类似，但利用非酸催化剂，可缩短酯化时间，单线生产能力为48kt/a[2.6]。英国Davy公司则开发了使用两性催化剂的方法，反应产物着色性低，产品精制过程简单。单线年生产能力为10～20kt[2.7]。有关邻苯二甲酸酯类的物理性质数据列于表3[2.8,2.9]。

表3　邻苯二甲酸酯的物理性质

名　　称	外　　观	流动温度℃	闪点℃	着火点℃	粘度(20℃) mPa·s	折射率 n_D^{25}	表面张力(20℃) mN/m
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	无色油状液体，微具芳香气味	5	151	154	20	1.5155(n_D^{20})	
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	无色油状液体，芳香气味	−4	153	154.5	21	1.499	
邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	无色油状液体，芳香气味		171	202	16.3(25℃)		35
邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	无色透明液体		177	182		1.490	
邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	透明油状液体	−45	210	240	65	1.536	
邻苯二甲酸丁辛酯(BOP)	无色液体	−44	188	216	40	1.4837	
邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	白色结晶粉末，有芳香气味		205	240		1.485	36(25℃)
邻苯二甲酸二己酯(DHP)	无色透明油状液体		193			1.484	
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	无色油状液体，有特殊气味		219	241	81.4	0.485	33
邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)	无色粘稠液体	−46	218	249	83(25℃)	1.486(n_D^{25})	32
邻苯二甲酸二仲辛酯(DCP)	无色粘稠液体	−41	201	230	71	1.480	
邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	透明油状液体		213			1.484	
邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	粘稠液体		219	271	108	1.483	29
邻苯二甲酸二(十三)酯(DTOP)	粘稠液体		243	272	225	1.482	34.2
邻苯二甲酸C_7～C_9醇混合酯	浅黄色油状液体		208			1.4828(n_D^{25})	
邻苯二甲酸C_8～C_{10}正构醇混合酯	近无色油状液体	−48	224	307	42	1.483	33.9
邻苯二甲酸C_9～C_{10}正构醇混合酯	近无色油状液体	−21	229	266	46	1.483	34

2.1. 生产方法

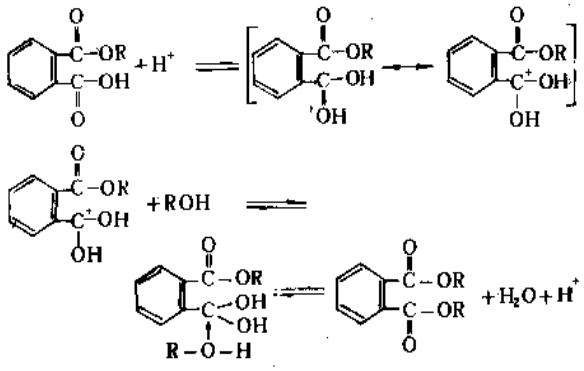
邻苯二甲酸酐与2mol醇进行酯化反应，生成邻苯二甲酸酯。反应分两步进行，第一步迅速形成单酯，第二步生成双酯。



为使化学平衡向生成酯的方向进行，可加入过量的醇或将生成的水从反应混合物中除去。除去水分的方法一是用惰性气体如氮气或二氧化碳吹入系统中，将水分带出；二是用苯、甲苯、环己烷或过量的醇作为共沸剂将水分带出；或以正庚烷为溶剂，当溶剂蒸发时，将水分带出。但在常压下高级醇(如2-乙基己醇)沸点较高，在不提高反应温度的情况下，可采用减压酯化以促进酯化反应进行。工业上则广泛采用催化剂和提高反应温度来提高酯化反应速度。邻苯二甲酸的酯化在生成单酯的过程中，反应速度快，无需催化剂，只要把苯酐和醇的混合物在120～130℃维持0.5h，反应即可完成。单酯进一步与醇缩合生成双酯的反应，则需加催化剂，以促进反应的完成。

2.1.1. 酸催化酯化[2.10]

(1) 反应历程　羧酸是个共轭体系，酰基碳上正电性较低，难于与醇的羟基氧进行亲电加成。酯化反应有H⁺离子存在时，它首先与酰基上的氧结合，使酰基中碳原子的电子云密度降低，这样有利于亲核醇分子的进攻，从而加快了反应速度，其反应历程如下：



酸催化剂是传统的酯化催化剂，主要有硫酸、对甲基苯磺酸等。其活性顺序为：硫酸>对甲基苯磺酸>苯磺酸>2-萘磺酸>氨基磺酸>磷酸。这类催化剂的特点是在较低的温度下(150℃左右)有较好的活性，而且价廉易得。缺点是容易引起副反应(特别是硫酸)，从而导致反应产物着色，回收的醇质量差，产品精制复杂，设备及管道腐蚀等缺陷。为克服其缺点，可采用降低酯化温度[2.4,2.11]、降低硫酸添加量[2.4]和加入稀硫酸[2.12,2.13]，并用其它较温和的酸性催化剂如偏磷酸或亚偏磷酸[2.14～2.17]，以及采用酯化添加剂如活性炭作吸附剂，加亚硫酸氢钠等作还原剂[2.10]，以防止反应产物着色，提高产品质量和回收醇的质量。

(2) 生产工艺　法国Rhône-Poulenc公司[2.4]生产的DOP是将邻苯二甲酸酐与辛醇以1∶2.28摩尔比投入塔式单酯反应器，于130℃进行反应，制出单酯。然后混入硫酸催化剂，进一步酯化。用环己烷为水的共沸剂，酯化时间约2h。再以10%Na_2CO_3水溶液中和反应混合物，水相(硫酸盐、硫酸单辛酯钠盐、邻苯二甲酸单辛酯钠盐)随中和废水排至废水萃取器进行处理，油相(DOP、辛醇、环己烷、硫酸二辛酯、二辛基醚)进行蒸馏，分离出DOP及辛醇，经水洗、脱醇、干燥，得成品DOP。以邻苯二甲酸酐计，DOP收率达99.8%。该装置适用于C_4～C_{13}醇的邻苯二甲酸酯生产，优点是动力消耗低，产品质量好。其工艺流程如图1所示。

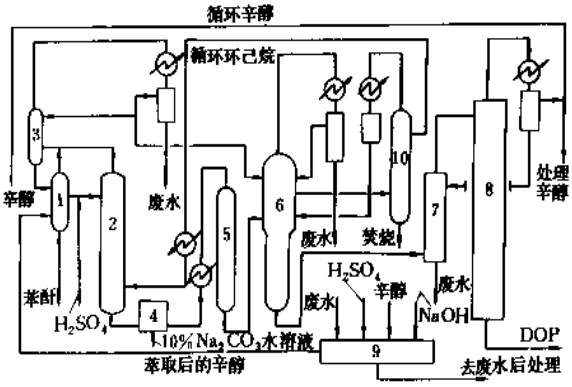


图1　Rhône Poulenc DOP连续化生产工艺流程图

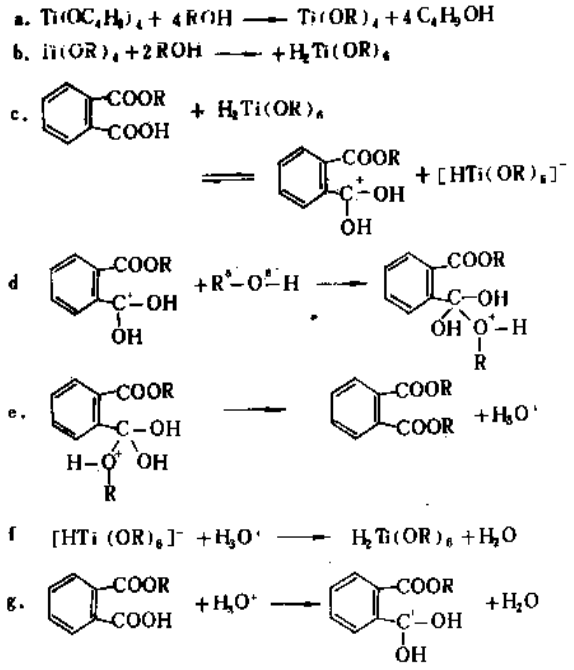
1—单酯反应器；2—酯化塔；3—回流塔；4—中和器；5—热分解塔；6—蒸馏塔；7—水洗塔；8—脱醇塔；9—废水萃取器；10—环己烷回收塔

生产过程中回收的环己烷及醇，均可循环到酯化塔中继续使用。废水经硫酸处理，得硫酸单辛酯和邻苯二甲酸单辛酯，用辛醇萃取后，可直接送入酯化塔使用。

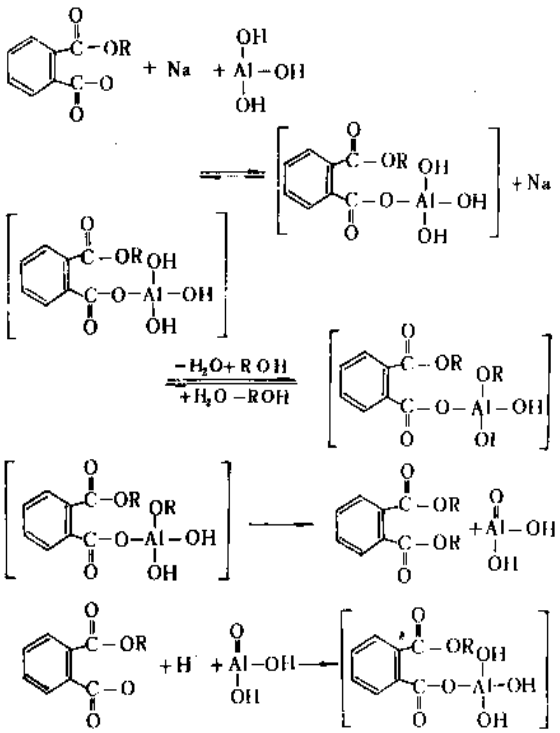
2.1.2. 非酸催化酯化

为了克服酸催化剂容易引起副反应的缺点，力求简化生产工艺，自60年代初开始研究开发了一系列非酸催化剂，主要包括以下四类。

(1) 钛酸酯[2.18～2.20]和硅酸酯[2.21,2.22]常用的钛酸酯为钛酸四丁酯和钛酸四异丙酯，因该催化剂活性较低，一般酯化温度为170～220℃，反应时间为8～12h。用硅酸四烷基酯改性的钛酸酯活性较高，可在150℃左右酯化。其酯化反应历程如下：



(2) 两性氢氧化物和氢氧化钠复合催化剂　联邦德国的典型催化剂主要有 $Al(OH)_3$ 或 Al_2O_3 和 NaOH 复合催化剂[2.20,2.23,2.24]，亦称铝酸钠催化剂。还有 $Sn(OH)_2$ 和 NaOH 复合催化剂[2.25]。酯化温度一般为 180～220℃，反应时间 3～6h。联邦德国 Hüls 公司对其进行详细研究，提出其催化历程为[2.23]：



(3) 金属氧化物催化剂　许多金属氧化物可用作酯化催化剂，如氧化亚锡[2.26～2.28]、氧化锌[2.29,2.30]、氧化锆[2.31,2.32]、氧化锑[2.33]和碱土金属氧化物(氧化钙等)。其中以氧化亚锡较为重要，用量为邻苯二甲酸酐的 0.1～0.5%，酯化温度 200℃左右，酯化时间 2～4h。

(4) 阳离子交换树脂[2.34]和沸石[2.35]　近年来曾有应用于酯化催化方面的报道。

非酸性酯化催化剂的主要优点[2.36]是酯化过程中副反应少，反应混合物着色性低，产品精制过程简单，产品质量好，回收的醇质量好，设备投资省，过程废水量少。缺点是酯化温度高，一般在 180℃以上，因此需要 3.92MPa (40kgf/cm²)蒸汽加热，而且要求用氮气保护。

日本窒素公司有应用非酸性催化酯化工艺的工业生产[2.7,2.20]，该公司自 1978 年开始以钛酸四异丙酯为催化剂，在四个串联的阶梯反应器中进行酯化。将邻苯二甲酸酐和辛醇以 1∶2.2～2.5 摩尔比进入反应器，在 130～150℃下迅速形成单酯。使反应混合物和非酸性催化剂进入酯化反应器，第一级反应器温度控制在 180℃，第四级反应器控制在 220～230℃。用 3.92MPa(40kgf/cm²)蒸汽加热，纯氮气保护，总停留时间仍为 5h，单酯形成双酯的转化率为 99.8～99.9%。中和、水洗在 50～90℃下进行，除去催化剂后，混合物进入脱醇塔，在 50～80℃，1.33kPa(10mmHg)下干燥后，送至过滤器，用吸附剂(成分为 SiO_2，Al_2O_3，Fe_2O_3，MgO 等)和硅藻土助滤剂进行过滤，得到产品。DOP 收率以苯酐计为 99.3%。该法收率高，副产物少，简化了中和水洗工序，不仅缩短了流程，而且减少了废水对环境的污染。缺点是要求用 3.92MPa (40kgf/cm²)蒸汽加热和高纯度氮气保护。

其生产工艺流程如图 2 所示。

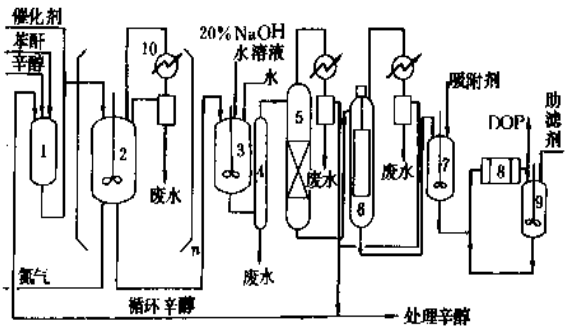


图 2　窒素公司 DOP 连续化生产工艺流程图

1—单酯反应器；2—阶梯式酯化器(n=4)；3—中和器；4—分离器；5—脱醇塔；6—干燥器(薄膜蒸发器)；7—吸附剂槽；8—过滤器；9—助滤剂槽；10—冷凝器

除酸性催化酯和非酸性催化酯化外尚有 BASF 无催化酯化工艺[2.14,2.37]。

邻苯二甲酸的酯化，除上述方法外，近年来尚有①烯

烃直接酯化[2.19,2.38,2.39]；②以低级烷基磺酸酯为催化剂进行酯化；[2.12,2.40]；③以茂基卤化钛进行催化酯化；④用微波促进催化酯化[2.41]；⑤应用 $Sn(OH)_2$ 催化酯化[2.42]等方法的开发报道。

2.2. 经济概况

邻苯二甲酸酯类为各国应用最多的增塑剂。美国邻苯二甲酸酯的品种齐全，产量也大，以 DOP，DIOP，DIDP 和直链醇的邻苯二甲酸酯为主。1985 年产量为 516kt。日本则以 DOP，DHP 为主，多使用非酸性催化剂，连续法生产，1985 年产量为 356kt。欧洲共同体 1985 年产量为 960kt[2.43]。中国从 1958 年开始生产，以 DOP、DBP 为主，1987 年产量为 182kt[2.44]。

2.3. 规格、分析和贮运

邻苯二甲酸酯的质量要求根据使用的情况而定，一般是除酯的纯度有较高的要求外，特别注意的是降低色号，减少气味和增加热稳定性。在食品包装用薄膜和接触血液的管道和容器所用的酯类要求高纯度和无毒。电线和电缆工业用的酯类要求有好的绝缘性和耐热性。对在各种特殊条件下使用的合成材料增塑剂则分别要求有较好的耐寒性、耐水性和耐皂化性等。

邻苯二甲酸酯类产量最大的是 DOP，其次是 DBP，DIPP 等。表 4 列出了 DOP、DBP 和 DIPP 的规格。

工业用邻苯二甲酸酯的检验方法，除已列出的外，还可参照国际标准ISO1385/1～V（1977），日本标准JIS K6753-77(1986 确认)。

(1)色泽测量　采用 ISO 2211－73 液体化学产品色泽测量，按 Hazen 单位计(铂-钴标度)。

(2)酸度测定　以乙醇为介质，酚酞作指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定。

(3)酯含量测定　用过量的氢氧化钾乙醇溶液皂化试样中的酯，然后用酚酞作指示剂，用标准盐酸溶液进行反滴定。

(4)水含量测定　采用 ISO 760－78 规定中的任一方法。

表 4　邻苯二甲酸酯类常用品种的规格

项目名称	DOP						DBP			DIDP	
	HG 2-466—78（中国）		JIS K6753—77（1986 年确认）		ASTM D-1249—81		HG 2-465—75（中国）		JIS K6752—77	新日本理化公司	日本积水化学公司
	绝缘材料级	一级品	一般用	电气材料用	一级品	二级品	一级品	二级品			
外观	透明油状液体	透明油状液体	透明油状液体	透明油状液体	透明油状液体	透明油状液体	无色透明液体	无色透明液体	无色透明液体		
色度 APHA≤	40	40	50	50	35	35	25	60	40	50	30
酯含量，%≥	99.0	99.0			99.0	99.0	99.0	99.0			
酯值			287 ±3	287 ±3					403 ±4	249 ±3	215 ±3
相对密度 d_{20}^{20}	0.982 ～0.988	0.982 ～0.988	0.986 ±0.003	0.986 ±0.003	0.983 ～0.988	0.983 ～0.995	1.044 ～1.048	1.044 ～1.048	1.048 ±0.003	0.968 ±0.003	0.968 ±0.003
酸值，mgKOH/g≤	0.07	0.10	0.07	0.07	0.067	0.067	0.10	0.20	0.07	0.07	0.07
酸度(以醋酸计)，%≤					0.007	0.007					
加热后酸值，mgKOH/g≤			0.5	0.5							
加热减量(125℃，3h)，%≤	0.2	0.3	0.2	0.2			0.5	0.7	1.0	0.1	0.1
闪点(开杯法)，℃≥	195	192					160	160			
体积电阻率，Ω·cm≥	1×10^{11}			1×10^{11}						5×10^{11}	5×10^{11}
折射率(25℃)			1.485 ±0.003	1.485 ±0.003					1.491 ±0.003	1.484 ±0.003	1.484 ±0.003
水分，%≤					0.1	0.1					

(5) 折射率测定　用折射计，测定20±2℃时对钠D线的折射率至小数四位。

邻苯二甲酸酯类稳定性好，在通风干燥处可长期存放。包装酯类可用钢、铝或强化玻璃钢制成的容器，最好是用内涂涂料或镀锌的白铁桶。容量一般为200L，螺丝口应用聚乙烯或无色橡皮圈进行密封，以免漏损。在运输过程中应避免猛烈撞击。

2.4. 毒性、安全和环境保护

邻苯二甲酸酯类除甲酯对眼粘膜有强烈刺激外，一般酯类对皮肤、眼睛均无刺激性，仅对气管粘膜有轻度刺激，由呼吸道吸入和皮肤吸收，不致引起中毒。对大白鼠一次口服半数致死量LD_{50}见表5[2.45,2.46]。

表5　邻苯二甲酸酯半数致死量LD_{50}

邻苯二甲酸酯	LD_{50}，g/kg	邻苯二甲酸酯	LD_{50}，g/kg
DMP	2.4～7.2	DOP	26～34
DEP	8.2	DINP	>10
DBP	8～20	DIOP	>64
DIOP	23	DHP	30～39
DCHP	30	DIDP	>64

由此可见，该酯类随分子量的增加，而毒性减少。

自1959年以来，邻苯二甲酸二乙酯、二苯酯、二环己酯和丁苄酯被用作食品包装薄膜及容器的增塑剂。而DOP和DIOP则专用于含水分多的水果包装材料。作为食品包装材料人们极为重视其毒性的影响，很多国家规定了酯类的迁移极限和容许浓度[2.47]，如联邦德国用于肉类包装的PVC中最高容许浓度为22%；意大利为5%；比利时规定为DOP对食品的迁移极限为40mg/kg；荷兰规定为6mg/kg。

总之，由于PVC生产量大，使用面广，其毒性和是否致癌问题，曾引起争论，尚待继续研究得出结论。目前各国都积极研究无毒的DOP代用品，如美国研制的Nuoplaz 6941（DNHP，邻苯二甲酸壬庚酯），中国研究的DCP（邻苯二甲酸二仲辛酯）等。

邻苯二甲酸酯产量大，用途广，有几十年的应用历史。目前它在环境中的扩散虽然对人类没有实际的危害，生物富集的可能性小，而且容易被微生物所分解，但还是应该重视其三废的污染问题。邻苯二甲酸酯生产厂排放的废物主要是废水，每生产1t酯的工业废水，一般为0.35～1.2m³，废水的COD值小于300，通常采用活性污泥法处理。蒸馏残渣一般采用焚烧处理。烟雾处理的最有效方法是过滤，目前已设计和制造了各种专用的过滤装置。

2.5. 用　途

邻苯二甲酸酯具有色泽浅（多为无色）、毒性低、电性能好、挥发性小、气味小、耐低温且与树脂的相容性好等特点。用其增塑的塑料，有较好的可塑性、较好的光泽和热稳定性。是目前应用最广，用量最多的增塑剂。由于其品种多，产量大，约占增塑剂总产量的80%左右，主要用于聚氯乙烯制品。其中DOP应用最广，产量也最大。由于各国的原料基础和使用目的不同，对增塑剂品种的需求也有差异。其消费情况很大程度上取决于建筑业、交通运输业和电子工业的发展。目前以邻苯二甲酸酯为增塑剂的塑料主要用作薄膜、薄板、电线电缆的绝缘护套、汽车部件、家具及室内装饰材料等。今后对邻苯二甲酸酯的主要要求是低挥发性，低渗透性，低溶出性，耐候性，无毒等特性。充分利用各种资源，开发价格低廉、性能良好及有特殊用途的新品种，将逐步取代DOP。常用的邻苯二甲酸酯类的特性和主要用途列于表6[2.6]。

表6　常用邻苯二甲酸酯及其加工塑料的特性及主要用途

名　称	特　性	用　途
DMP	有极强的极性和较好的溶解能力，与PVC不相容，而与多种纤维素树脂、橡胶及其它乙烯基树脂相容，加工后塑料有良好的成模性、粘着性和防水性	与DEP配合用于醋酸纤维素薄膜，清漆，透明纸和模塑粉等。亦可用作丁腈橡胶的增塑剂
DEP	同DMP，其低温柔软性和耐久性优于DMP	与DMP并用于醋酸纤维素薄膜，用于硝基纤维素制赛璐珞，作醇酸树脂、丁腈橡胶、氯丁橡胶的增塑剂以及食品包装薄膜、无毒胶粘剂的增塑剂
DBP	无毒，与PVC相容性及加工性好，增塑和塑化效率高。但闪点低、热挥发性大，迁移性和水抽出性亦较大，但耐久性差	可作软质PVC、聚醋酸乙烯、醇酸树脂、乙基纤维素以及氯丁橡胶的增塑剂。用于制造鞋料、人造革、地板、薄膜以及硝基纤维素涂料

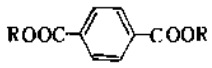
续表

名 称	特 性	用 途
DIBP	除挥发性及水抽出性较大外，其它特性同DBP。动物实验呈致畸作用，并危害植物生长，致用途受限	可作DBP代用品，多用于涂料
DAP	与钢板的焊接性、耐药品性及耐污染性较好，但挥发性大，热稳定性较差	是反应型增塑剂，主要用于增塑溶胶中，以提高制品的强度和硬度
BBP	与大多数工业用树脂相容，有良好的耐污染性，塑化速度快，填充剂容量大、加工性能好、耐油和水出性及耐迁移、抗霉菌性好，但耐寒性差	是聚醋酸乙烯和聚氨酯较理想的增塑剂。在PVC中加入BBP后，可用作PVC地板料。铺面装饰材料，制得的薄膜、管材、地板透明性好，表面光滑
BOP	性质介于DBP和DOP之间；混合性优于DOP，挥发性小于DBP，其抗污染性较好	适用作低价的地板料、建筑工业用压出制品，也可用于增塑溶胶模制品
DCHP	对PVC塑化效率低，但耐水性好，在60℃下耐汽油和乙烷抽提，耐油性和耐久性好	可作为PVC、丙烯酸树脂、聚苯乙烯、硝基纤维素的主增塑剂。用作合成树脂胶粘剂，防潮玻璃纸涂层和纸张防潮涂料
DHP	胶凝作用、增塑效率、相容性优于DOP，加工性能及柔软性好，价廉。惟挥发性较大	为PVC主增塑剂，可作为DOP代用品
DOP	综合性能好，如混合性、增塑效率均好，挥发性低，所加工塑料低温下柔软性、耐水抽提性、电绝缘性能、耐热和耐候性好	用于PVC各种软制品如薄膜、薄板、人造革、地板、电线电缆的绝缘护套用塑料，非脂肪性食品包装材料等的加工。是最广泛使用的主增塑剂。还可用于硝基纤维素漆和合成橡胶
DIOP	性能类似DOP，绝缘性、耐油性好。但增塑效率、电性能及低温性能较差	同DOP
DCP	相容性比DOP好，但色较深，热稳定性、热塑效率和耐油性均较差	用途同DOP，可作其代用品，因粘性好，是增塑溶胶中良好的增塑剂
DNOP	性能接近DOP，耐寒性好，粘度受冷热变化的影响小	同DOP
DINP	挥发性低，加工性能好，耐寒、耐碱、耐老化、热稳定性好，塑化效率高，熔融粘度低、价廉	可代替DOP，用于电线、电缆挤压成型剂，聚氯乙烯地板料，以及聚醋酸乙烯乳液
DIDP	挥发性、迁移性小，耐热、耐水抽提性及电绝缘性好，相容性和增塑效率不如DOP	可用于高压电线、电缆及在高温下使用的薄膜、薄板、运输带，还可用于增塑溶胶
DTDP	挥发性小、抗迁移性能及高温下电绝缘性优于DIDP，能抗皂水抽提及耐霉菌	可代替DOP用于耐热电线电缆、高级人造革等方面
邻苯二甲酸C_7～C_9醇混合酯	性能近似DOP，其低温性能、热老化性、耐水抽提性均较优，挥发性也低。但气味大，色深，电绝缘性差	可代替DOP使用
邻苯二甲酸C_6～C_{10}正构醇混合酯	挥发性、水抽提率、脆化温度低，迁移性小，低温柔软性、耐老化性好，透明度、塑化效率高	为PVC优良主增塑剂，广泛用于各种软质制品，还可用作硝基纤维素、聚苯乙烯、乙基纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯和丁腈橡胶的增塑剂
邻苯二甲酸C_8～C_{10}正构醇混合酯	性能比邻苯二甲酸C_6～C_{10}正构醇混合酯更佳	同邻苯二甲酸C_6～C_{10}正构醇混合酯，尤适用于要求耐久性好、低温性能好的制品

3. 对苯二甲酸酯

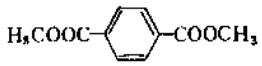
3.1. 对苯二甲酸二甲酯

对苯二甲酸酯(terephthalic esters)可由对苯二甲酸与醇类经酯化反应制成。但多数酯类是由对苯二甲酸二甲酯经酯交换而成。其结构式为



对苯二甲酸酯类多用于生产合成树脂、合成纤维及增塑剂(见增塑剂)。其中以对苯二甲酸二甲酯用量最大。

对苯二甲酸二甲酯(dimethyl terephthalate)[120-61-6],简称DMT,它是生产聚酯的重要原料或中间产物,是很重要的芳香烃多元酸酯类,结构式为



其一般物理性质列于表7,其它重要物理性质见文献[3.1]。

表7 对苯二甲酸二甲酯的一般物理性质

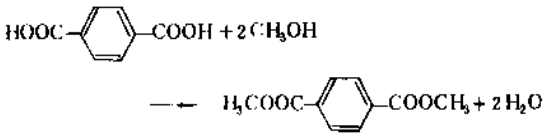
项　　目	指　标
外观	白色结晶粉末
分子量	194.19
熔点,℃	140.655
沸点,℃	281
固体标准燃烧热 ΔH_c 298℃, kJ/mol	−4631.66
固体标准生成热 ΔH_f 298℃, kJ/mol	−732.62
熔化热, kJ/mol	31.6
蒸发热, kJ/mol	57.3
升华热, kJ/mol	88.4
比热容, J/(g·K)	
40℃	1.3869
100℃	1.5713
偶极矩, C·m	7.3×10^{-30}
粘度, mPa·s (=cP)	
液体 150℃	0.965
200℃	0.595
气体 150℃	0.0086
200℃	0.0096
固体密度 (25℃), g/cm³	1.283
液体密度, g/cm³	
140℃	1.092
150℃	1.084
180℃	1.060

对苯二甲酸二甲酯在多种溶剂中溶解度较大,因而可用重结晶法提纯。

3.1.1. 生产方法

生产方法主要有二种,一是从对苯二甲酸[100-21-0]与甲醇酯化制得,二是从对二甲苯[106-42-3]经分步氧化及酯化制得。

(1) 对苯二甲酸酯化法　用多种方法制造对苯二甲酸后(见苯二甲酸及其它苯多羧酸),与甲醇反应即得对苯二甲酸二甲酯



对苯二甲酸最早是将对二甲苯用硝酸氧化法制得的(杜邦法),此法制得的粗对苯二甲酸与甲醇反应即制得工业上第一批对苯二甲酸二甲酯,并由此生产聚酯。目前美国杜邦公司、Eastman-Kodak公司、日本三菱油化公司等都用此方法生产,只是其对苯二甲酸的来源有所不同。

为使对苯二甲酸尽可能完全反应,甲醇需过量。

在工业上实现这一反应有多种办法,比较早的方法是用硫酸催化间歇酯化法。常压酯化,硫酸与甲醇用量大,反应时间长,生产能力小,副产二甲醚量很大。加压酯化,硫酸与甲醇用量有所减少,反应时间缩短,但基本缺点依然存在。

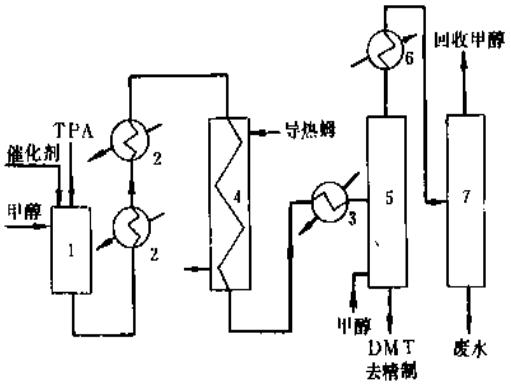


图3　东丽公司的甲酯化示意流程

1—混合槽;2—蒸汽预热器;3　导热姆预热器;4—第一反应器;5—第二反应器;6　蒸汽发生器;7—甲醇回收塔

以硅胶为催化剂的沸腾床常压酯化法是连续进行的,由过热甲醇蒸气携带对苯二甲酸进入沸腾床。这种酯化法生产能力大,无腐蚀。

近年更多采用高温高压酯化,此时已处于超临界条件下(240℃,9.7MPa)。酯化可用催化剂也可不用。如美国Eastman-Kodak公司即不用催化剂,每吨二甲酯需

0.87t对苯二甲酸，0.34t甲醇[3.2]。多种金属化合物都对此类酯化反应有催化作用，有机锡化物就是很好的一种。日本东丽公司选用的是二丁基氧化锡。

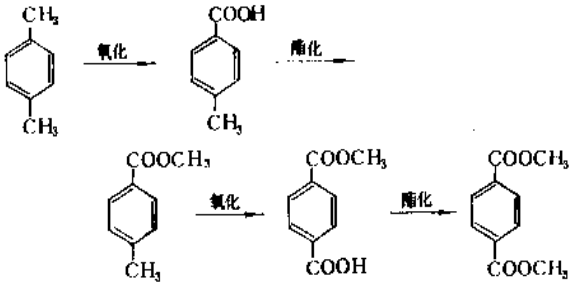
东丽法甲醇量为对苯二甲酸重量的2.5倍。酯化在两个反应器中进行（见图3）。第一反应器温度为270℃，压力超过10MPa，此反应器为蛇管式，管外用导热姆加热，绝大部分对苯二甲酸在此酯化；第二反应器为塔板式，温度略低于第一反应器，压力约2MPa，总酯化率可达98%左右。第二反应器也起分离作用，塔底得粗对苯二甲酸二甲酯，塔顶为轻组分、水和过量甲醇。

日本三井油化公司采用三段塔式酯化工艺，每段反应后都释出反应所生成的水，最终酯化率可达99.8%[3.3]。

夹带在对苯二甲酸二甲酯中的杂质有多种来源。原料粗对苯二甲酸中带有不完全氧化物，如甲基苯甲酸，对羧基苯甲醛及少量苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸，它们在酯化过程中与甲醇生成对应的甲酯。另外，甲醇中夹带的微量乙醇也还要生成很少量的乙酯。最后，因甲酯化不完全还将产生少量对苯二甲酸单甲酯。这些杂质在精馏时一般可作为低沸物或高沸物而除去，但对醛基苯甲酸甲酯与对苯二甲酸二甲酯沸点十分接近，最好用其它方法除去，如三井油化公司采用高温氧化法，即在第二阶段酯化反应后通入空气，使对醛基苯甲酸甲酯氧化为对苯二甲酸单甲酯，后者在第三段酯化反应器中进一步酯化。

据称三井法生产1t对苯二甲酸二甲酯只需对二甲苯566kg[3.3]，包括对二甲苯氧化在内，收率高达96.6%（摩尔）。

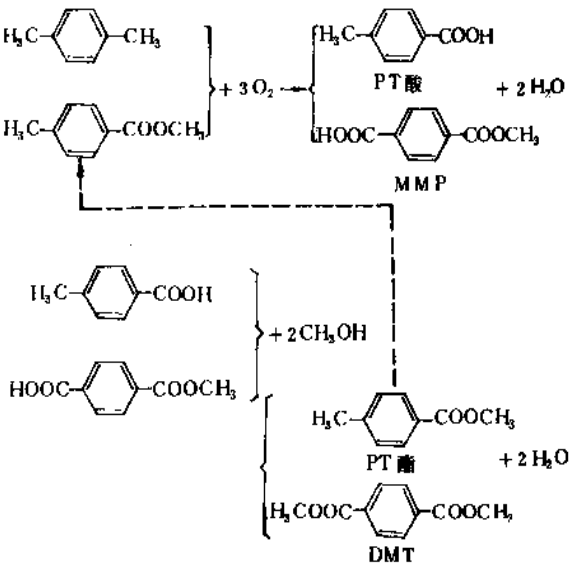
(2) Witten法　此法利用对二甲苯两个甲基氧化难易程度不同，分两步进行氧化，而在两个氧化过程中间，先把已氧化的羧基进行甲酯化，其反应过程如下：



这样整个过程包括两个氧化反应及两个酯化反应，因此也称为分步氧化法或分步氧化和分步酯化法。其早期专利见于50年代[3.4,3.5]。

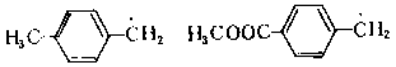
第一步氧化容易进行，以钴盐为催化剂，在140℃、0.4~0.8MPa下，以空气为氧化剂，不需要溶剂和助催化剂。第二个甲基因受羧基的影响难以氧化，但如把它酯化为对甲基苯甲酸甲酯后，第二个甲基也容易氧化了，只是温度、压力略高些。

联邦德国Witten公司又把两步氧化反应合并在一个反应器中进行，两步酯化反应合并在另一个反应器内进行[3.6]，因此又称为合并氧化合并酯化法或Witten法，其反应式为：

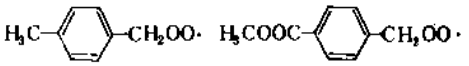


此法又经联邦德国Dynamit-Nobel公司的改进，目前已成为世界上对苯二甲酸二甲酯的最主要制造方法。在Witten法中，采用了Dynamit-Nobel法的生产条件的，也可称为Dynamit-Nobel法。

在合并氧化过程中钴盐是最好的催化剂，最常用的是醋酸钴和醋酸锰。合并氧化过程为一连锁反应，在反应过程中，首先生成的自由基为



它们与氧反应生成



由于后者的自由基链延续速度慢得多，为了适宜的反应链延续，对二甲苯与对甲基苯甲酸甲酯的配比不是1∶1而常用1∶2。常用反应温度为140~170℃，反应压力0.4~0.8MPa。

此法氧化产品中有些杂质是由对二甲苯中夹带的杂质（邻二甲苯、间二甲苯、乙苯）参与反应后所产生的，因此对原料要求纯度很高。当对二甲苯纯度为95.5%，对苯二甲酸二甲酯的产率仅为80%；而纯度为99.2%时，产率为91%。因此，对二甲苯纯度不应低于99%。原料所带杂质不但降低了生产能力，而且增加树脂状高分子化合物生成，还抑制氧化反应的进行，其中如苯甲酸甲酯的影响更明显。

Witten (Dynamit-Nobel) 法的流程见图4。氧化在三

个塔设备中进行，液体通过三个串联塔，而空气则分别自这三个塔塔底加入。此三塔温度逐步升高，而酸值也在逐步升高，但温度不宜高于280℃，以免过多的对苯二甲酸堵塞管道。氧化反应热由设在塔中的冷却列管中的水汽化移出，由于各塔的温度不同，副产蒸汽压力也不同，可按不同用途使用。

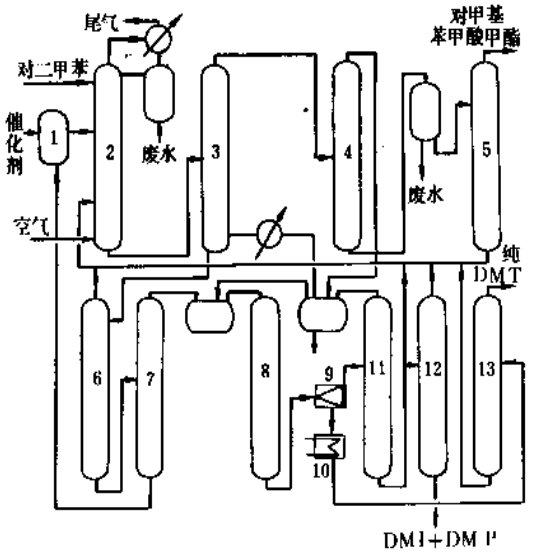


图4　Witten (Dynamit Nobel) 流程生产对苯二甲酸二甲酯

1—萃取容器；2—氧化反应器；3—酯化反应器；4—酯分离塔；5—对甲基苯甲酸甲酯蒸馏塔；6—酯蒸馏塔(1)；7—酯蒸馏塔(2)；8—结晶器；9—离心机；10—熔融器；11—滤液蒸馏塔；12—滤液残渣蒸馏塔；13—DHT蒸馏塔

氧化产物经简单汽提后即送去酯化，除了前述的酯化反应外，还有氧化反应中生成的对苯二甲酸的酯化。酯化反应是可逆反应，为使反应完全，可加过量的甲醇。和对苯二甲酸酯化一样，合并酯化也可采用常压硫酸酯化或加压无酸酯化，目前常用后者。按Dynamit-Nobel法，合并酯化在250～280℃下进行，压力应保持反应物料为液相(2～2.5MPa)，氧化反应所用的钴-锰催化剂在此仍有催化作用。

酯化反应器采用板式塔，这样可以用反应精馏原理进行本过程，氧化液从塔上部加入，甲醇从塔底进入，在各层塔板上进行反应，过量甲醇及反应生成水从塔顶逸出。塔底酯化液在中间贮罐分出夹带的甲醇蒸气后，含有对苯二甲酸二甲酯47～55%和对甲基苯甲酸甲酯30～36%。此时酸值为4～8 mgKOH/g，酸值过大说明酯化不完全，过小则有钴、锰化物在塔及管道内沉积。由酯化塔顶逸出的物料进入酯分离塔，该塔塔顶馏分为甲醇与水，塔底馏分为对甲基苯甲酸甲酯。

除氧化、酯化工序外，对苯二甲酸二甲酯的精制占了很大部分，其中包括两次精馏和两次结晶。在精馏过程中，对苯二甲酸单甲酯、对苯二甲酸二甲酯、对甲基苯甲酸甲酯的沸点（蒸气压）均与对苯二甲酸二甲酯的沸点相差甚远而得以分离，而对甲基苯甲酸与对苯二甲酸二甲酯的沸点很接近，只能利用其在甲醇中溶解度不同而分离之[3.1]（见表8）。

Witten (Dynaimt-Nobel) 法生产1kg对苯二甲酸二甲酯消耗0.63kg对二甲苯及0.41kg甲醇。按此计算，收率仅分别为87%（mol）及80%（mol）。

表8　对甲基苯甲酸在甲醇中的溶解度，g/100g溶剂

温度，℃	溶解度	温度，℃	溶解度
20	25.0	70	44.0
30	27.0	80	49.5
40	30.5	90	55.5
50	34.5	100	62.0
60	39.0	110	69.5

本法的近期改进包括：催化剂体系的改进；废水中甲醇回收的改善；采用了连续结晶的方法；使90%以上的钴-锰催化剂得到回收；增加了氧化尾气透平膨胀装置带动了空气压缩机，节省电耗[3.7～3.9]。

Witten法的一个重大改进是把生产对苯二甲酸结合起来，即利用氧化过程中产品所含的对苯二甲酸[3.7,3.8]。也可利用Witten法所得对苯二甲酸二甲酯水解生成对苯二甲酸[3.10～3.12]。

3.1.2.　经济概况

对苯二甲酸二甲酯与对苯二甲酸作为生产聚酯的原料，产量都很大，增长速度也都很快，两者之间存在激烈的竞争。在70年代，对苯二甲酸二甲酯在产量上占有明显优势，如1970年，对苯二甲酸二甲酯的产量超过对苯二甲酸的3倍[3.13]；而1984年，对苯二甲酸二甲酯的生产能力为4610kt，和对苯二甲酸相比，已超出不多了。从1986～1990年世界投产的聚酯装置看，使用对苯二甲酸二甲酯的比例进一步下降，对苯二甲酸的生产能力将超过对苯二甲酸二甲酯[3.14]。

对苯二甲酸二甲酯用作原料有许多缺点。首先是因为它的分子量高，即每生产1t聚酯所用对苯二甲酸二甲酯要超过对苯二甲酸的用量。前者的用量所以大，是因为二甲酯中的两个甲基完全是多余的，在后面的酯交换反应中要被交换掉，多余的甲醇不但在装置中循环，增加了甲醇回收装置，而且耗量也较大。对苯二甲酸二甲酯的酯交换反应与对苯二甲酸酯化反应相比也有一些缺点，如前者需要催化剂，它可能残留于聚酯，影响质量，而直接酯化则无此问题；又如前者所存在的酯交换不彻底，对聚酯质量有很大影响，而酯化反应不彻底对聚酯质量影响却不大。酯交换反应的又一个缺点是它所用乙

二醇远比直接酯化为多，由此用对苯二甲酸二甲酯要回收的乙二醇多，投资也大。但是，用对苯二甲酸直接生产聚酯也有缺点，首先是它无常压熔点，难存在于液相，在各种溶剂中溶解度太小，因而提纯时困难大，成本高。对苯二甲酸二甲酯的提纯方便得多，可以用精馏和重结晶法，因而便于制得纤维级高纯度产品，这也就是它长期成为生产聚酯的主要原料的原因。

目前国外市场上这两种产品的价格基本相同，但这不一定反映真实成本，粗对苯二甲酸成本比对苯二甲酸二甲酯低得多，但如加上复杂的精制过程，则精对苯二甲酸的成本可能高于对苯二甲酸二甲酯[3.15]，即对苯二甲酸二甲酯仍可能有一定的竞争能力。

各国情况有所不同。英国等一些国家，主要使用对苯二甲酸；联邦德国、苏联等国家，主要是对苯二甲酸二甲酯，而美国则两者的产量都很大。各国间有一定量的对苯二甲酸二甲酯的国际贸易，其中美国输出量最大。

中国自1973年以来，先后建立了一大批大型聚酯装置，其中包括天津、辽阳两个Witten法装置，和上海、仪征的聚酯装置。

对苯二甲酸二甲酯的两种工业制法各有特点。Witten法工艺成熟，不要特殊材料，主要缺点是收率较低；酯化法本身比较简单，但从对二甲苯制备对苯二甲酸时，最常用的高温氧化法需大量钛材。

3.1.3. 规格、分析和贮运

对苯二甲酸二甲酯没有国家统一标准，美国Amoco公司的规格是：凝固点大于140.62℃，酸值小于0.03mgKOH/g，带醛基的酯含量小于30ppm，熔融后色度小于25APHA，175℃保持4h后色度仍小于25APHA。有的公司还有其它一些指标，如灰分在10ppm以下，铁含量在0.5或1ppm以下。在各项指标中，以凝固点最为重要，因为它是纯度的反映，也常作为一级品的首要标准。对苯二甲酸二甲酯在贮存或使用时可能长期处于熔融状态，颜色稳定性及酸值可反映产品抗氧化及抗热降解性能。

用精密的凝固点测定仪测定凝固点，要求测至0.01℃，在甲醇溶液中用碱滴定可确定酸含量，各种单酯杂质用气液色谱仪或高压液相色谱测定，用比色法测定高温下色度，各种元素含量用原子吸收光谱测定。

对苯二甲酸二甲酯产品固体片状物可装在聚乙烯袋、纤维板桶或铝制容器中，在美国或西欧大部分产品在公路或铁路运输中保持熔融状态。

3.1.4. 毒性、安全和环境保护

对苯二甲酸二甲酯是低毒的，目前在水或空气中允许浓度尚无规定[3.16]。已知它对眼及呼吸道有刺激作用，但对人体危害量尚无报告。对白鼠急性口服毒性平均为15.28g/kg体重。如按3%量混入食料，则白鼠在60天内患膀胱结石，90天内患肾结石。按1%混入食料，96天后体重略有减少，对其后代影响也不大。白鼠在含有2～10ppm空气中每天生活4h，58天后无任何血液或病理变异[3.16]。通风不良时，戴防尘口罩即可。

熔融态的对苯二甲酸二甲酯点火后可燃，闪点为146～147℃，着火点为155℃（均为开杯法），而固体颗粒在尘埃中可燃温度为570℃，最小引燃能量为0.020J，最小爆炸浓度为0.030g/L。如空气中浓度为0.1g/L，爆炸最大压力为476kPa；如为2.0g/L，则为827kPa。

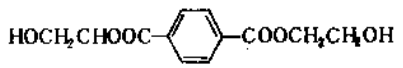
两种生产方法的废水及废气量都不很大，其中酯化法无废气或废气量很少，少量精馏残渣应焚烧。Witten法有大量氧化废气，应用活性炭吸附处理；废水量较大，低有机物浓度的废水需焚烧或生化处理，少量高浓度废液可适当利用或送去焚烧。

3.1.5. 用 途

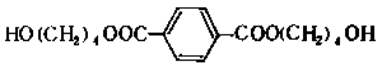
对苯二甲酸二甲酯用途相当单一，几乎全部用来加工为聚酯。聚酯很大部分用于合成纤维，而作为树脂加工成薄膜或聚酯容器（如聚酯瓶）的发展速度更快些[3.17]（见聚酯纤维；聚酯）。

3.2. 对苯二甲酸二元醇酯

除了对苯二甲酸二甲酯外，对苯二甲酸酯类中常见的还有对苯二甲酸二（2-羟乙基）酯（简称BHET）[959-26-2]和对苯二甲酸二（2-羟丁基）酯[23358-95-4]。前者结构式为

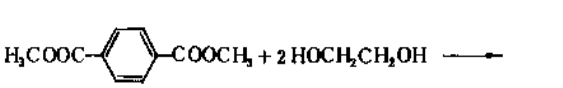


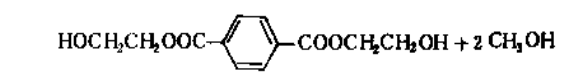
后者结构式为

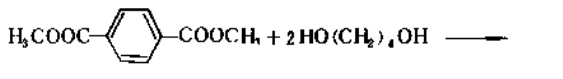


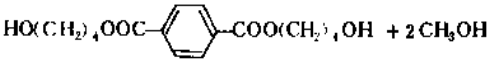
它们可用酯交换法和酯化法生产，酯交换法是以对苯二甲酸二甲酯分别与乙二醇或1，4-丁二醇为原料，直接酯化法则是以对苯二甲酸分别与乙二醇或1，4-丁二醇反应。它们均可生产聚酯，在工厂里常作为聚酯车间的一部分。

酯交换法的基本反应是









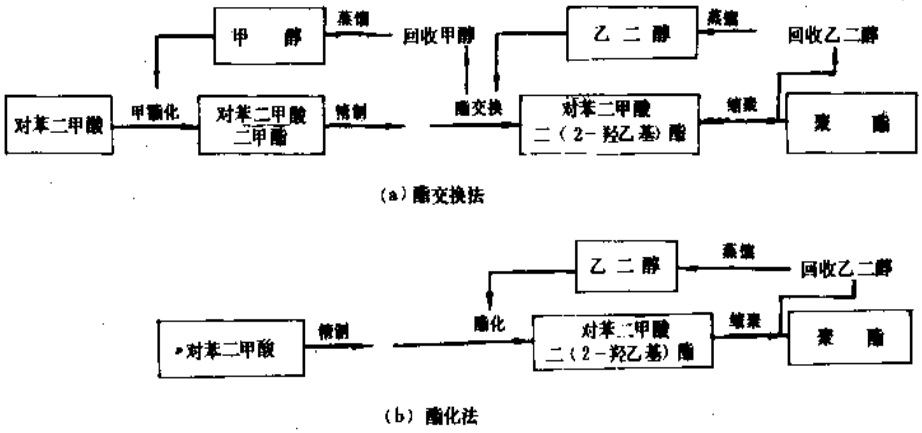


图5　酯交换法和酯化法流程示意

反应必须使用催化剂，生产对苯二甲酸二（2-羟乙基）酯可用钙、锌、锰、钴或镁金属的弱酸盐为催化剂，加入量为加入酯重量的0.01～0.07%，常用的催化剂有醋酸锌、醋酸钴、醋酸锰、氯化钴等；生产对苯二甲酸二（2-羟丁基）酯则用钛酸酯类化合物，尤以钛酸四正丁酯和钛酸四异丙酯应用较多。

对苯二甲酸二(2-羟乙基)酯的酯交换反应起始温度为150℃，终了温度为210～220℃，对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的摩尔比为1∶2.1～2.5[3.9]，间歇酯交换反应产品质量较差，缩聚后又不能直接抽丝，故目前广泛采用连续法，以塔式或多釜式反应器进行酯交换。对苯二甲酸二（2-羟丁基）酯的酯交换反应温度为160～200℃，二甲酯与丁二醇的摩尔比为1∶1.5到1∶1.1～1.2[3.18]，常压，反应时间0.5～2h[3.18]，反应器一般为多釜串联式。

直接酯化比酯交换反应困难得多，对苯二甲酸二(2-羟乙基)酯的酯化反应器为多釜串联式，第一反应器的压力约0.4MPa，对苯二甲酸与乙二醇的摩尔比为1.7～1.8∶1，随着反应进行中酯的增加，压力可逐步降低，缩聚生成的乙二醇又能参与酯化，因此总加料摩尔比仅为1.1～1.2∶1。而对苯二甲酸二（2-羟丁基）酯的直接酯化反应，由于副反应生成的四氢呋喃过高和腐蚀性强等原因至今尚未工业化。

对苯二甲酸二(2-羟乙基)酯工业化制备方法的比较见图5及表9。

从图5和表9可见，酯化法是处于有利地位的，从它工业化以来，发展速度明显快于酯交换法，其中如联邦德国Zimmer公司的方法已在世界许多国家使用。

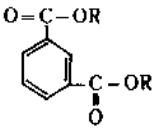
对苯二甲酸二（2-羟乙基）酯和对苯二甲酸二（2-羟丁基）酯直接用于制造聚酯，特别是二（2-羟丁基）酯用于生产工业纤维及模压塑料，增长速度很快，年增长率在10%以上，1985年用作工程塑料已达115kt。它具有较好的热稳定性，较高的结晶速度，密度略低于聚对苯二甲酸二（2-羟乙基）酯。用作纤维，其物理性能与尼龙66相似。

表9　酯交换法与酯化法对比

	酯交换法	酯化法
每公斤聚酯所需重量,kg	1.01	0.865
主要副产品	CH_3OH	H_2O
乙二醇摩尔比	2.0～2.5	1.1～1.5
甲醇精制系统	有	无
乙二醇精制系统	大	小
工艺条件	常压,210～220℃	加压,260～270℃
优缺点	技术易,反应需催化剂,如酯交换不彻底对产品质量有影响	技术难,可不用催化剂

4. 间苯二甲酸酯

间苯二甲酸酯，又名异酞酸酯（Isophthalic ester）是间苯二甲酸与醇类生成的酯类。其结构式为



间苯二甲酸酯类的性能几乎与邻苯二甲酸酯类完全相同，故完全可以代替邻苯二甲酸酯类作为聚氯乙烯树脂的增塑剂。并且间苯二甲酸酯类的合成工艺也与邻苯二甲酸酯类的合成大致相仿[4.1]。

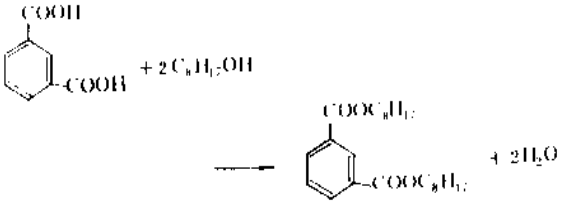
间苯二甲酸酯类中以间苯二甲酸二辛酯应用较为广泛，兹将其物理性质列于表10[4.2]。

表 10　间苯二甲酸二辛酯的物理性质

项　目	数　值
外观	几乎无色的油状液体
相对密度 d_{25}^{25}	0.982
沸点(0.67kPa 即 5mmHg),℃	241
着火点,℃	265.5
蒸气压(200℃),Pa(mmHg)	120(0.9)
折射率 n_D^{25}	1.4875
流动点,℃	−44
闪点,℃	235
粘度(20℃),mPa·s(=cP)	55
水在其中的溶解度,(20℃),%(重量)	0.07
在水中的溶解度(20℃),%(重量)	<0.01

4.1.　生产方法[4.1]

间苯二甲酸酯和邻苯二甲酸酯的生产工艺基本相同,设备也可以通用. 例如间苯二甲酸二辛酯,其合成反应式为:



工艺过程是酯化→中和→脱醇→压滤→成品,其合成工艺与邻苯二甲酸二辛酯基本相同,但酯化情况则有差异,由于间苯二甲酸(熔点 345～347℃)在醇及酯中溶解度很小,120℃时在 2-乙基已醇中仅溶解 2%,在反应中未反应的间苯二甲酸,常以结晶析出。酯化反应只有在间苯二甲酸不断溶解的情况下才能继续进行,直到间苯二甲酸全部溶解后酯化反应才有可能完成。故酯化所需时间长,约 7h。而邻苯二甲酸(熔点 130.8℃)加到醇中后,很快就溶解,并形成单酯,故反应时间短得多。

4.2.　规　格[4.2]

间苯二甲酸二辛酯的产品质量标准如表 11 所示。

表 11　间苯二甲酸二辛酯产品质量标准

项　目	指　标
酯含量,%≥	99.6
酸度(以醋酸计),%≤	0.01
水分,%≤	0.10
相对密度 d_{25}^{25}	0.982±0.003
色度 APHA≤	50

4.3.　用　途[4.1]

间苯二甲酸二辛酯与聚氯乙烯、硝酸纤维素、乙基纤维素、聚苯乙烯等树脂相容性好,是一种低成本的主增塑剂(见增塑剂)。其向硝基纤维素漆膜的迁移性非常小。热、光稳定性和低温性能良好,电气性能极好。与相应的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)比较,其耐水、耐油和耐溶剂抽提性均强,挥发性更低。但增塑效率不及 DOP,本品可用以代替 DOP 用于各种聚氯乙烯软质制品。

间苯二甲酸二辛酯能符合绝缘级电缆材料的要求,具有与邻苯二甲酸二辛酯同等的性能。

间苯二甲酸二苯酯,也是一个重要的间苯二甲酸酯可由间苯二甲酸与苯酚酯化而成,酯化反应以钛酸丁酯为催化剂。间苯二甲酸二苯酯除可作增塑剂和有机合成的原料之外,还可与 3,3′-二氨基联苯胺经缩聚制成聚苯并咪唑纤维,因其熔点高,故耐高温(另见耐热聚合物)又拉伸强度大,伸展性好,便于纺织,并且不可燃,而受到重视。

参考文献

[1.1] "Ullmann",5th ed; vol. A9,p. 581,,1987.

[1.2] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界化学工业年鉴》,131 页,北京,1988 年。

[1.3] Heilbron,I.; Bunbury,H. M.,"Dictionary of Organic Chemistry",vol. 13,p. 664,1953.

[2.1] 谢文洲,增塑剂,(1),1～3(1981)。

[2.2] *Hydrocarbon Processing*,60(11),201(1981).

[2.3] *I. E. C.*,40(3),(1948); *Hydrocarbon Processing*,62(11),126(1983).

[2.4] DE OS 2215902(1972).

[2.5] 同[2.1],1 页.

[2.6] 特許公報　昭 52-8819(1977),井上太郎等(協和油化株式会社).

[2.7] *Hydrocarbon Processing*,54(11),174,(1975).

[2.8] 《合成材料助剂手册》,第二版,化学工业出版社,北京,1985 年。

[2.9] 同[1.3],vol. 3,p. 475.

[2.10] 吴沫,精细石油化工,(5),55～60(1986)。

[2.11] 公開特許公報 昭 54-27519(1979),西村正雄(窒素株式会社).

[2.12] US 2834801(1958).

[2.13] 杜丰年、孙以训,增塑剂,(1),29～32(1980)。

[2.14] FR 1493902(1967).

[2.15] 公開特許公報 昭 52-100411(1977),長谷川隆一(三菱モンサント化成株式会社).

[2.16] 公开特许公报 昭 51-41742(1976),长谷川隆(三菱モンサント化成株式会社).

[2.17] Raether,L. D.,Lauck,A. J. and Gramarath,H. R.,*I. E. C.*,2(2),133～147(1963).

[2.18] 特許公報 昭 51-48611(1976),国宗弘一(窒素株式

会社).
[2.19] 特許公報 昭 60-54945(1985),相良文雄(窒素株式会社).
[2.20] 特許公報 昭 52-8819(1977),井上太郎等(協和油化株式会社).
[2.21] 公開特許公報 昭 50-140405(1975),国宗弘一(窒素株式会社).
[2.22] DE-OS 2042402(1972).
[2.23] "Plasticization and Plasticizer Processes", pp. 76～86, American Chemical Society, Washington, D.C., 1965.
[2.24] CS 195612(1978).
[2.25] 公開特許公報 昭 52 89638(1977),谷弘毅等(窒素株式会社).
[2.26] GB 999947(1967).
[2.27] DE 1129159(1962).
[2.28] 公開特許公報 昭 50-69033(1975),兜島健志等(窒素株式会社).
[2.29] GB 1076702(1965),Distillers Co., Ltd.
[2.30] 特許公報 昭 47-16805(1972),宮文二等(花王石鹸株式会社).
[2.31] DE 1273531(1966).
[2.32] 特許公報 昭 49-10591(1974),風間良英(花王石鹸株式会社).
[2.33] GB 879799(1961).
[2.34] *J. Catal.*, 1～3(1), 108～110(1969).
[2.35] SU 256756(1969).
[2.36] 王平介,增塑剂,(2),22～34(1982).
[2.37] DE-OS 1921110(1970),BASF.
[2.38] *Plastics Technology*, **9**, 45(Aug. 1963).
[2.39] GB 904340(1967).
[2.40] 公開特許公報 昭 57-175144(1982),柳沢邦夫(積水化学株式会社).
[2.41] 公開特許公報 昭 58-90528(1983),柳沢邦夫(積水化学株式会社).
[2.42] 特许公报 昭 59-8255(1984),谷弘毅(窒素株式会社).
[2.43] 同[1.1],p. 581.
[2.44] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界化学工业年鉴》,167 页,北京,1989 年.
[2.45] "Environmental Health Perspectives, Experimental ISSUE No. 3", U.S. Dept. of Hew. NIH., Jan., 1973.
[2.46] "Plasticizers Toxicology Studies", Union Carbide Corporation.
[2.47] *E.C.N.*, Jan., 24, (1983).
[3.1] Овчинников, В. И., Назимов, В. Ф.; Симонова, Т. А., "Производство терефталевой кислоты и ее диметилового эфира", стр. 223～225 изд. "Химия", Москва, 1982.
[3.2] *Hydrocarbon Processing*, **56**(11), 149(1977).
[3.3] *Hydrocarbon Processing*, 59(11). 143(1980).
[3.4] US 2653165(1953), Levine, I. E. (Califorina Research Co.); US 2772305(1956), Levine, I. E.; Toland(Califorina Research Co.).
[3.5] DE 1070615(1959), Chemische Werke Witten GmbH; DE 886307(1953), Imhausen and Co. GmbH.
[3.6] US 3253017(1966), Katzschmann, E. (Chemishe Werke Witten GmbH).
[3.7] 周清宇,合成纤维工业,(5),36(1985)。
[3.8] 旅大市合成纤维研究所情报室,合成纤维工业,(4),6(1982)。
[3.9] 陈金毅,合成纤维工业,(5),33(1985).
[3.10] *Hydrocarbon Processing*, **64**(11), 171(1985); **66**(11), 88(1987).
[3.11] GB 1144687(1969); GB 1130695(1968), Hercules Inc. Co.
[3.12] *Hydrocarbon Processing*, **66**(11), 88(1987).
[3.13] Aneja, A. P.,; Aneja, A. P., *Chemtech*, 9, 260(1979).
[3.14] 化纤日报,39(6),28(1986).
[3.15] Vora, B. V.; Pujado, P. R.; Persak, R. A., *CEP*, 73(8), 74(1977).
[3.16] Sitting, M., "Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens", 2nd ed., Noyes Publ., Park Ridge, 1985.
[3.17] 孙静珉等,《聚酯工艺》,203～205 页,化学工业出版社,北京,1985 年。
[3.18] 韩亚东,王淑芬,合成纤维工业,(3),49(1988)。
[4.1] 郑智忠,增塑剂,(2),6～9(1982)。
[4.2] 《合成材料助剂手册》,第一版,235～236 页,石油化工出版社,北京,1977 年。

基本参考文献

1. Hancock, E·G. 著,王杰、白庚辛译《甲苯、二甲苯及其工业衍生物》,化学工业出版社,北京,1987 年。
2. Овчинников, В. И.; Назимов, В. ф.; Симонова, Т. А., "Производство терефталевой кислоты и её диметилового эфира", Изд "Химия", Москва; 1982.
3. 孙静珉等,《聚酯工艺》,化学工业出版社,1985 年。

benfen

苯　酚　Phenol

许锡恩　天津大学化工系
曹　钢　北京燕山石油化工公司化工二厂

1. 物理性质 …… 435
2. 化学性质 …… 436
3. 生产方法 …… 436
3.1. 异丙苯法 …… 436
3.1.1. 异丙苯的生产 …… 438
3.1.2. 过氧化氢异丙苯的制备 …… 438
3.1.3. 过氧化氢异丙苯的分解 …… 439
3.2. 甲苯-苯甲酸法 …… 440
3.3. 磺化法 …… 441
3.4. 氯苯法 …… 441
3.4.1. 拉西-虎克法 …… 441
3.4.2. 氯苯碱性水解法 …… 442
3.5. 环己酮-环己醇法 …… 442
3.6. 苯氧化法 …… 442
4. 经济状况 …… 442
5. 规格、分析方法和贮运 …… 443
6. 毒性和安全 …… 444
7. 用途 …… 444
参考文献 …… 444

苯酚[108-95-2]又名羟基苯，C_6H_5OH，C_6H_6O。1834年Runge首先从煤焦油中提取得到苯酚，当时称为石炭酸。第一次世界大战以前苯酚全部来自煤焦油，称为天然苯酚[1~3]，第二次世界大战结束时，天然苯酚占苯酚总产量的10%，到1965年仅有4%是从煤焦油和石油焦油得到的。现在苯酚主要用合成方法进行生产。

1. 物理性质

苯酚是白色、具有特殊气味的晶体。在0～65℃时苯酚与水的溶解度可用下式计算：

苯酚在水中：

$$-\lg N = 0.375\lg(66-t) + 1.15$$

水在苯酚中：

$$-\lg N = 0.62\lg(66-t) + 0.99$$

式中N为溶质的摩尔分数，t是温度，℃。高于65.3℃时，苯酚和水可以任意比例互溶。苯酚易溶于乙醚、甲醇、乙醇、四氯化碳、乙酸、甘油、液态二氧化硫和苯中，在脂肪烃中溶解较少。其主要物理性质如表1a及表1b所示。

表1a　苯酚的物理性质

性　质	数　据	参考文献
分子量	94.144	[4]
凝固点，℃	40.91	[5]
沸点，℃		[3]
101.3kPa(760mmHg)	181.8	
13.3kPa(100mmHg)	120.7	
4.0kPa(30mmHg)	92.78	
1.33kPa(10mmHg)	70.86	
临界温度，℃	419.2	[1]
临界压力，MPa	6.11	[1]
临界密度，g/ml	0.401	
熔融热，J/g	122.2	[6]
燃烧热，J/g	−32428	[6]
标准生成热 ΔH_s，kJ/mol		
液体	−155.226	
气体	−90.83	
闪点，℃		[1]
闭杯法	79	
开杯法	85	

续表

性质	数据	参考文献
自燃点,℃	7.5	
折射率,n_D		
41℃	1.54178	
46℃	1.53937	
51℃	1.53718	
比热容,J/(g·K)		
4.0℃,固体	1.24	[5]
22.7℃,固体	1.41	[5]
45℃,液体	2.1	[1]
70~74℃,液体	2.22	[1]
液体运动粘度,mm^2/s(=cSt)		[1]
60℃	2.47	
80℃	1.56	
100℃	1.09	
120℃	0.8510	
密度,g/ml		
25℃,固体	1.132	[6]
41℃,液体	1.0576	[1]
60℃,液体	1.0413	[1]
水溶液的密度(25℃),g/ml		[4]
1%	1.0009	
3%	1.0025	
5%	1.0044	

表1b 苯酚的物理性质

温度,℃	蒸气压,kPa	蒸发热,kJ/kg
41	0.17	582.2
50	0.33	578.2
60	0.63	571.0
70	1.2	565.2
80	2.0	558.7
90	3.4	552.4
100	5.5	546.1
110	8.6	539.9
120	13.0	532.9
130	19.1	526.2
140	27.5	519.2
150	40.0	512.0
181.74	101.3	478.0

2. 化学性质

由于分子中羟基和苯环的相互影响,苯酚为很活泼的化合物。其苯环的电负性使羟基具有弱酸性,在25℃时其水溶液的 pK_a 为 1.3×10^{-10},故苯酚和强碱反应可生成盐。大多数盐,特别是钾和钠的盐可溶于水,在弱酸作用下会分解析出苯酚。

羟基易进行酯化和醚化反应。工业上生产的苯酚酯包括乙酸苯酯 $CH_3COOC_6H_5$、磷酸三苯酯 $(C_6H_5)_3PO_4$ 和水杨酸苯酯 $C_6H_4(OH)COOC_6H_5$。醚有苯甲醚 $C_6H_5OCH_3$、苯乙醚 $C_6H_5OC_2H_5$ 和二苯醚 $(C_6H_5)_2O$ 等。

采用不同的氧化剂和氧化条件,苯酚可被氧化成苯二酚、苯三酚、联苯衍生物和二苯并呋喃等。用锌可将它还原成苯,而催化加氢可得到环己醇。

苯环上的羟基使其邻位和对位上的氢原子有较高的反应性。例如在空间条件允许的情况下,可置换(如氯代)而生成2位或4位的单取代衍生物,而后继续生成2,4位或2,6位的二取代衍生物,最后生成2,4,6位的三取代衍生物(见氯酚)。与浓硫酸反应生成羟基苯磺酸。

用浓硝酸,甚至用稀硝酸易使苯酚硝化,其最终产品是2,4,6-三硝基苯酚,即苦味酸。也可用硝酸氧化得到草酸和树脂状副产物。

苯酚最重要的反应是与甲醛缩聚生成酚醛树脂。与丙酮缩聚生成亚异丙基二酚,即双酚A。苯酚与苯酐缩聚生成酚酞。无水酚钠与 CO_2 反应生成水杨酸。工业上用苯酚与重氮盐反应生产偶氮染料。苯酚可作为己内酰胺的原料生产尼龙6,即加氢得到环己醇,再脱氢生成环己酮,后与羟胺反应成为环己酮肟,最后经硫酸催化进行贝克曼(Beckmann)重排得到己内酰胺。

此外,在催化剂存在下,苯酚可烷基化而得烷基苯酚(见烷基酚)。

3. 生产方法

自第一次世界大战期间发现2,4,6-三硝基苯酚是很好的炸药后,苯酚的需要量剧增,天然苯酚远不能满足要求,从而出现了多种合成苯酚的方法。1923年美国孟山都公司(Monsanto Co.)磺化碱熔法合成苯酚工业装置投产,1924年美国道化学公司(Dow Chemical Co.)开发了氯苯水解法合成苯酚的工艺,以后又相继出现了新的合成方法,如环己酮-环己醇法、甲苯-苯甲酸法和异丙苯法等。在各种生产方法中唯有异丙苯法发展最快。这种方法的最大优点是可以利用石油炼制过程中副产的丙烯及苯作原料,在生产苯酚的同时联产丙酮(见丙酮)。

3.1. 异丙苯法[7]

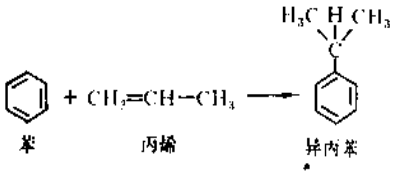
据报道,异丙苯法生产苯酚丙酮最早由苏联实现工业化,于1949年建成第一座工厂。西方国家采用这一工艺路线的第一座工厂于1951年建在加拿大蒙特利尔,规模为年产3000t苯酚和2500t丙酮。此后陆续建厂,1954年美国市场上首次出现异丙苯法合成的苯酚。到60年代中期,异丙苯法合成苯酚的产量已占苯酚总产量的50%,70年代中期达90%以上。异丙苯法不仅成为苯酚的主要生产方法,而且已经成为生产丙酮的有竞争性的路线之一。

中国从1958年开始异丙苯法合成苯酚和丙酮的研究工作,1970年形成了万吨级的工业生产能力。目前北京、上海、抚顺、兰州都有异丙苯法苯酚生产装置。异丙苯法

生产的苯酚已占苯酚总产量的60%以上。

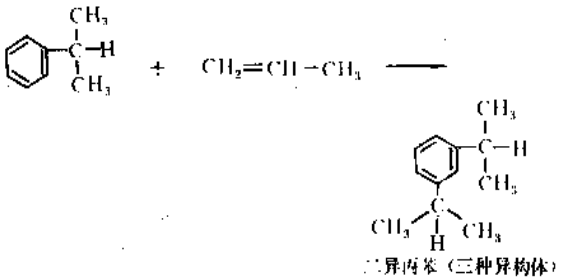
异丙苯法生产苯酚经过三步反应，第一步反应是丙烯和苯进行烃化反应得到异丙苯，可以采用气相法或液相法。

主反应：



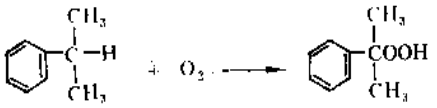
+ 110.5kJ/mol(26.4kcal/mol)

副反应：



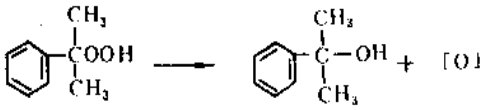
第二步是用空气或氧气将异丙苯氧化，生成过氧化氢异丙苯（cumene hydroperoxide，简称CHP）。

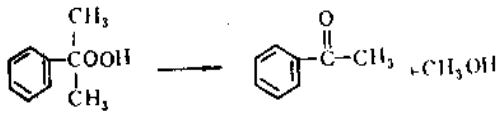
主反应：



+ 132.2kJ/mol(31.6kcal/mol)

副反应：





$$CH_3OH + [O] \longrightarrow HCHO + H_2O$$

甲醛

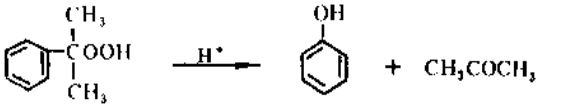
$$HCHO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow HCOOH$$

甲酸

由于目的产物CHP是一种不稳定的有机过氧化物，所以在反应条件下会分解生成十余种副产物。

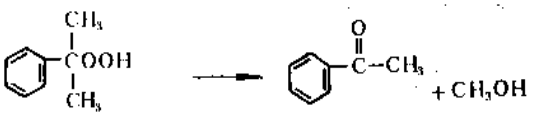
第三步是将过氧化氢异丙苯分解，生成苯酚和丙酮。

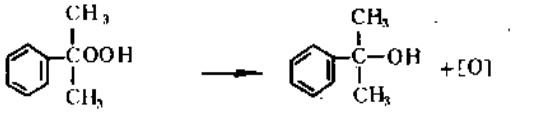
主反应：

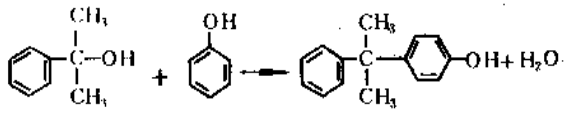


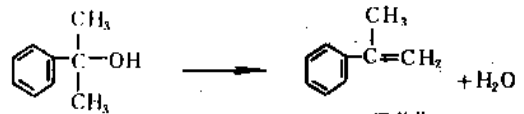
+ 223.9kJ/mol(53.5kcal/mol)

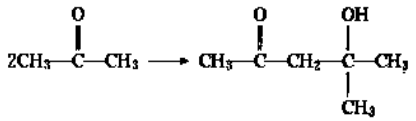
副反应：

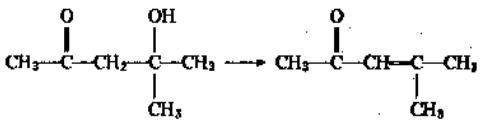












分解反应是一个放热量很大的快速反应，而且原料和反应产物都是非常活泼的化学物质，所以副产物较多。

异丙苯法生产苯酚的特点首先是在一个生产过程中得到两种用途广泛的基本有机化工原料，因此装置的一次投资和生产成本都较低，从而使之有很强的竞争能力。第二个特点是由于从原料到最终产品要经过三步化学反应，因此在生产苯酚的各种方法中此法的流程最长。上述两个特点决定了其工业装置必须具有相当大的规模才能确保较好的经济效益。目前国外装置的规模均在年产苯酚100kt以上，甚至高达220kt。这一生产方法的另一特点

是由于生产过程中有CHP这种不稳定的过氧化物，遇热、酸、碱甚至铁锈均能使之分解，并且在分解中还会放出大量热量使系统中的温度升高而引起爆炸。因此装置的安全运行就成为衡量异丙苯法生产苯酚的技术水平的必要条件之一。

异丙苯法生产苯酚的流程较多，其中Hercules-BP流程占有重要地位。

3.1.1. 异丙苯的生产

3.1.1.1. UOP法[8] UOP法是美国环球油品公司(Universal Oil Products Company)在40年代开发的，为生产异丙苯的主要方法之一。其关键技术是催化剂的制备。UOP法所用催化剂是固体磷酸，制备时可用正磷酸、焦磷酸以及多磷酸。载体有硅藻土和硅酸铝两种。催化剂中还可加入第三组分（也称添加剂）以提高其活性、选择性及机械强度，并延长其使用寿命。目前工业上采用的催化剂中，磷酸含量一般在50～80%，添加剂含量不超过5%。该方法的反应温度为200～250℃，压力为2～3.5MPa，液体空速$1s^{-1}$，苯与丙烯的摩尔比为8～10:1，丙烷与丙烯的摩尔比为1～2:1。其流程见图1。

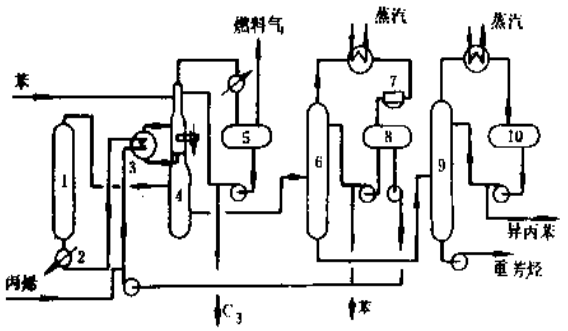


图1 UOP合成异丙苯工艺流程

1—烃化反应器；2—预热器；3—换热器；4—闪蒸精馏塔；5，8，10—回流罐；6—脱苯塔；7—空冷器；9—异丙苯塔

这一方法的特点是对反应器作了改进，减少了催化剂床的层数，改变了物流流向，从而减少了副产物，而且也提高了反应器单位体积的生产能力。另一个特点是采用了多种节约能量的措施，特别是采用了闪蒸与精馏相结合的方法，因之既简化了流程，又节约了能量。

目前中国采用UOP流程的仅有北京燕山石油化工公司的一套装置，它采用甲苯作原料，经丙烯烷基化生产甲基异丙苯。此外，尚有兰州等地也有用磷酸作催化剂制备异丙苯的装置，但其产品是用作油品添加剂，纯度低。

3.1.1.2. SD法[9,10] SD法是由美国科学设计公司(Scientific Design Company)开发的。它以三氯化铝的络合物作催化剂，一般认为其组成为$C_6H_5 \cdot R \cdot HCl \cdot AlCl_3$(式中R代表氢原子或烃基，如异丙基、二异丙基等)。

该方法工艺条件温和，设备结构简单，因此装置规模可大可小，易于组织生产。其流程见图2。

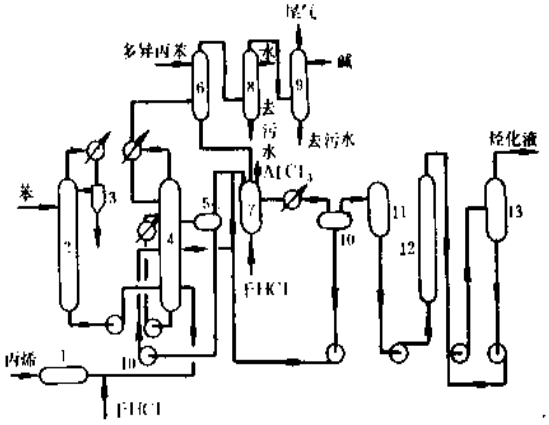


图2 SD法苯烃化工艺流程

1—丙烯蒸发器；2—苯干燥塔；3—苯水分离器；4—烃化塔；5，10—沉降塔；6—多异丙苯吸收塔；7—反烃化器；8—尾气水洗塔；9—碱洗塔；11—中间罐；12—水洗塔；13—中和罐

烃化塔的工艺条件为：反应温度80～90℃，反应压力为常压，苯与丙烯的摩尔比1:0.3～0.45，三氯化铝络合物浓度3～10%。反烃化器的工艺条件为：反应温度60～70℃，反应压力为常压，三氯化铝络合物浓度～10%。

目前SD法收率比UOP法高1%左右，其原因是前者采用三氯化铝为催化剂，多烷基化合物（以二异丙苯为主）可转化为异丙苯，这正是UOP法不足之处。但是UOP法流程简单，基本上没有腐蚀和污水，单位产品能耗低，这也正是SD法的缺点。目前的状况是两种方法并存，UOP法略占优势（仅指装置生产能力和产量而言）。

3.1.2. 过氧化氢异丙苯的制备

异丙苯用空气氧化生成过氧化氢异丙苯是一个自由基连锁反应，能引发生成自由基的物质均可作引发剂，工业上常用的是过氧化氢异丙苯本身或其钠盐。

一般采用Hercules-BP流程的氧化反应器均用物料串联，空气并联的方式。为减少反应过程中CHP的分解，在反应器中常加入一定量的碳酸钠水溶液以调节pH值。为了移出反应热，每个反应器内均有盘管。典型的反应器结构如图3所示。计算表明，当反应器总容积相同时，增加塔数（在不超过5个塔时）可以提高收率，但从经济角度考虑，塔数增多，投资加大，所以一般采用4个塔。

氧化反应器内的反应温度为95～110℃，反应压力为0.4～0.5MPa，反应液pH值6～7%，CHP浓度25～30%。

异丙苯氧化反应所得到的反应液可以直接送去分解得到苯酚和丙酮，也可以先将它浓缩到80～90%的浓度，然后再送去分解。近年来都采用提浓法。

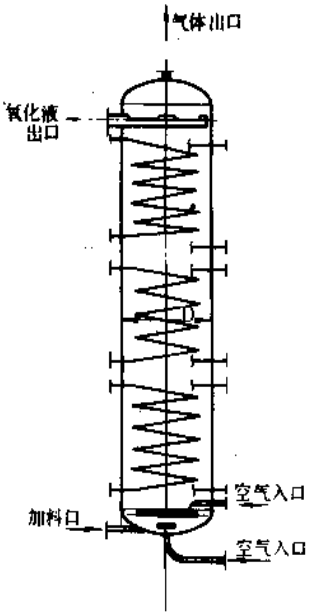


图 3　氧化反应器结构示意图

CHP 的提浓过程和一般的热敏性物料的分离或提浓过程相近，大都采用闪蒸和膜式蒸发设备，如带刮板的膜式蒸发器（称机膜器）或自然成膜的升（或降）膜蒸发器。图4是 Hercules-BP 流程的提浓流程。

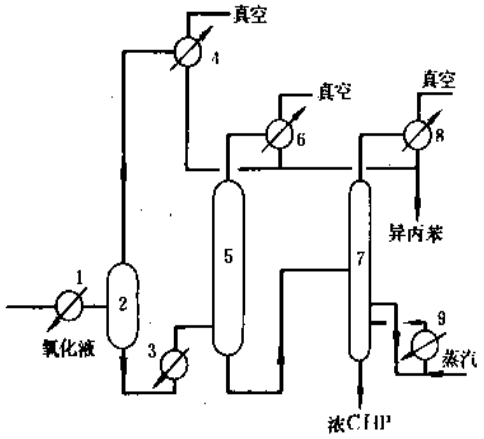


图 4　CHP 提浓流程

1—预热器；2—闪蒸罐；3，9—加热器；4，6，8—冷凝器；5—第一汽提塔；7—第二汽提塔

3.1.3.　过氧化氢异丙苯的分解

在酸催化作用下，CHP 分解生成苯酚和丙酮是一个离子型反应，对于其机理已有很多研究报道[11]。由于反应物和产物都是化学活泼的物质，在反应条件下可相互反应生成很多副产物，因此选择催化剂和反应条件，设计结构合理的反应器以提高反应的收率很为重要。目前几乎全部使用硫酸（或二氧化硫）作催化剂。它具有耗酸少，反应迅速，收率高的优点。但其缺点是反应剧烈，反应后要用碱中和以脱除硫酸，并须除去中和生成的盐。此外，在这一过程中生成的含酚污水也增加了酚水处理的负荷。因此，人们正在进行研究以寻找更好的催化剂代替硫酸。

目前研究较多的催化剂是离子交换树脂，例如中国上海高桥化工厂采用离子交换树脂作催化剂已实现了工业化[12]。所用树脂为742型，反应温度70℃，压力为常压，收率约97%。1g 树脂可以分解 CHP 30000g 以上。几年来运转安全，操作方便，完全达到了传统的硫酸分解的水平，而且由于反应产物中不含硫酸，无需中和，从而减少了含酚污水的数量，这一优点是硫酸法所不及的。此外苏联采用 KУ-2型阳离子交换树脂作催化剂，现已有中间试验装置。但是到目前为止，采用硫酸分解 CHP 仍然是最主要的生产方法。

对于 CHP 的酸分解工艺，主要考虑的问题是有效地移出反应热和缩短停留时间。移热可采用丙酮蒸发或分解液外循环等方式。图5及图6为两种不同的流程。

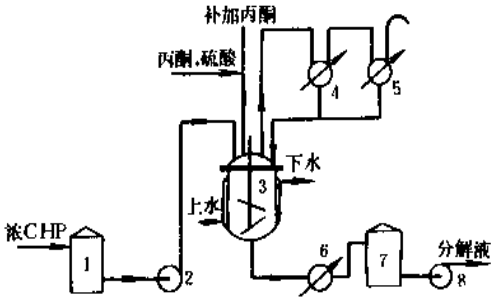


图 5　分解工艺流程（丙酮蒸发移热）

1—CHP 贮罐；2，8—泵；3—分解反应器；4，5—冷凝器；6—分解液冷却器；7—分解液中间罐

采用分解液外循环移热方式的分解反应温度较低（60～65℃），设备结构简单，操作方便，但外循环冷却器面积及循环量都较大，因而循环泵动力消耗较多。丙酮蒸发移热则避免了这些问题，虽然其反应温度较高（80～86℃），但在反应器停留时间和反应器结构上作些工作可以弥补这一缺点。

在用酸作催化剂分解 CHP 时，分解液必须经过中和，一般用碱，也可用离子交换树脂，但因树脂再生比较复杂，所以绝大多数厂家都采用碱中和的方法。其原则是控制水相中硫酸钠浓度在23%左右，这时硫酸钠水溶液中苯酚和丙酮的浓度分别为0.4～0.8%和2～3%（重量）。生成的苯酚被萃取到分解产物中。

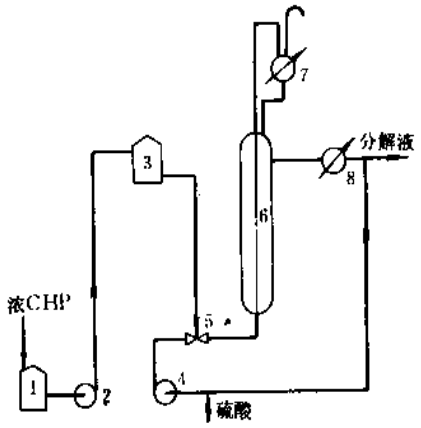


图 6 分解工艺流程（外循环移热）
1—CHP贮罐；2，4—泵；3—中间贮罐；5—混合器；6—分解反应器；7—冷凝器；8—冷却器

CHP分解产物中除苯酚和丙酮外还有很多副产物[13]。苯酚和丙酮的精制一般用精馏法[7]，也可用萃取精馏或化学方法（如离子交换）。

每生产1t苯酚约排出异丙苯焦油50～100kg，α-甲基苯乙烯50～100kg，酚焦油100～200kg。

从异丙苯生产苯酚和丙酮的流程可见图7。

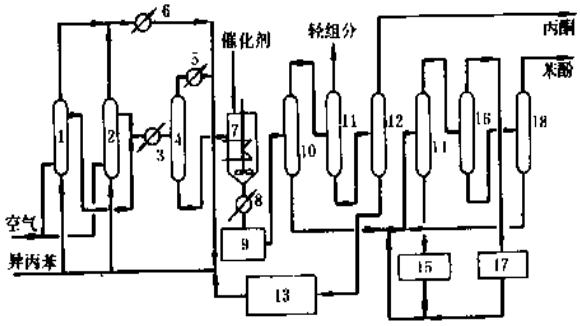
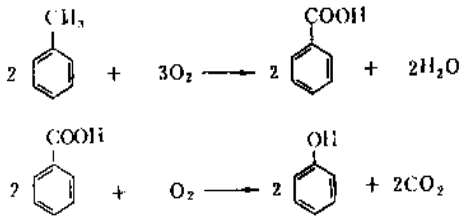


图 7 从异丙苯生产苯酚和丙酮的流程[14]
1，2—氧化器；3—预热器；4—提浓器；5，6—冷凝器；7—分解器；8—冷却器；9—催化剂脱除装置；10—粗分塔；11—轻组分塔；12—精丙酮塔；13—烃回收装置；14—脱重塔；15，17—苯酚回收装置；16—脱轻塔；18—精苯酚塔

3.2. 甲苯-苯甲酸法[15]

以甲苯为原料经过中间产品苯甲酸制备苯酚的方法是美国道化学公司于1955年开发的。在西方国家，甲苯的价格一般比苯便宜20%左右，因此这一方法很有吸引力。但是由于副产焦油和残渣较多，直到70年代解决了这些问题之后，才实现了工业化。这种方法原料便宜，一次性投资和生产费用低，已经成为异丙苯法的竞争者。其化学反应如下：



第一步是甲苯液相氧化制苯甲酸（自由基反应）采用均相或乳化的钴催化剂，如水溶性的乙酸钴，或油溶性的环烷酸钴、硬脂酸钴、己酸钴。负离子的改变对这些催化剂的活性无大影响，其最佳操作条件也非常接近[16～18]。常用的适宜温度为140～170℃，压力为0.6～1.0MPa（6～10atm），1kg甲苯所需的空气量在标准状态下为1.8～2.0 m³，单程转化率为30～35%，收率大于90%。主要副产物是苯甲醛（占产品量的1～2%）、苯甲酸苄酯（占苯甲酸量的10%），这些副产品的量不受反应参数的影响。此外，还有少量的联苯和苯基甲苯的异构体（占氧化产品量的1%）[20]。

由甲苯制苯酚的流程见图8[15]。

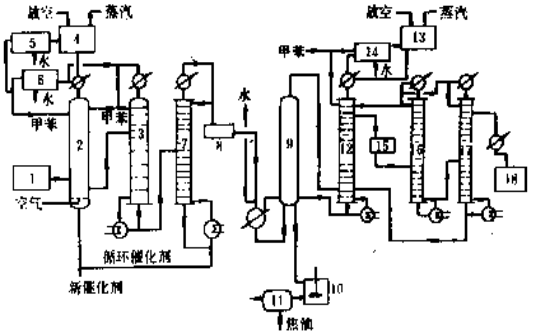


图 8 从甲苯制苯酚的流程
1—甲苯贮罐；2—氧化塔；3，16—汽提塔；4，13—活性炭吸附器；5，6，14—分层器；7—精苯甲酸塔；8—苯甲酸贮罐；9—苯甲酸氧化反应器；10—混合器；11—沉降器；12—共沸塔；15—中间罐；17—精苯酚塔；18—苯酚贮罐

流程中第一步与意大利SNIA-Viscosa流程[21,22]相似。在130～140℃，0.8～1.0MPa（8～10atm）及0.1～0.3%可溶性钴盐存在下甲苯与空气相混合进行反应。氧化塔的尾气经冷却和活性炭吸附后放空。冷凝液和用水蒸气从活性炭吹出的有机物进入分层器，有机相（主要为甲苯）回氧化塔，水相含副产甲酸和乙酸。从氧化塔得到的液相产品在汽提塔和精制塔中分离含苯甲醛和苯甲酸苄酯的甲苯、苯甲酸和含催化剂的釜液。

第二步是向熔融的苯甲酸中加入可溶性铜催化剂和助催化剂，经加热炉后进入苯甲酸氧化反应器与水蒸气和空气接触。从反应器顶部出来的汽相进入共沸塔，用甲苯共沸脱水，馏出物冷凝后分层，油相返回氧化反应器。用活性炭吸附尾气中未冷凝的甲苯。从共沸塔侧线采出的富苯酚馏分进入汽提塔脱除剩余的低沸物，汽提塔釜液进入精苯酚塔，从接近塔顶处侧线采出精苯酚产品，塔釜液返回共沸塔。共沸塔釜液用泵送回氧化反应器。为防止高沸物在氧化反应器中积累，从其底部放出一股物料，并在混合器中用水处理，然后沉降以回收催化剂、助催化剂和未反应的苯甲酸。澄清后水相回氧化反应器，而有机相（焦油）排放。

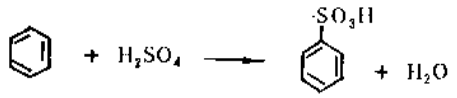
道化学公司开发的生产苯酚的技术由荷兰国家矿业公司（DSM）在荷兰 Rozenburg 实现了工业化，此外美国华盛顿州的 Kalama 公司也建成年产40kt 的装置。

后来 Lummus 公司宣称改进了从苯甲酸制苯酚的工艺[23]，其设备投资和操作费均低于道化学公司的方法，可与异丙苯氧化法相竞争。

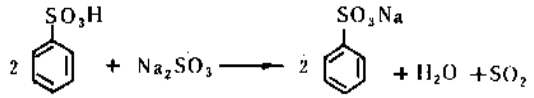
3.3. 磺化法[24,25]

采用磺化法合成苯酚是1923年工业化的最古老的生产方法。此法的优点是工艺成熟，设备简单，生产规模可大可小，特别适于小规模生产。它以苯为原料经过以下四步反应生产苯酚：

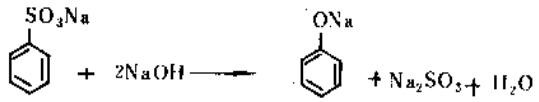
苯的磺化



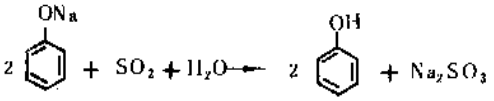
苯磺酸的中和



苯磺酸钠的碱熔



苯酚钠的酸化



磺化法的缺点是要消耗大量的硫酸和氢氧化钠，理论上每生产1t 苯酚约需1.04t 硫酸和1.69t 氢氧化钠，实际用量约为各1.75t[26]。另一个缺点是副产大量亚硫酸钠，而且由于过程中大量使用酸和碱，因此设备腐蚀严重，每年均需要更换部分设备（例如磺化锅、碱熔锅），维修费用大。

磺化法四步反应的工艺条件如下：

磺化反应：

硫酸浓度　92～94%

反应温度　170～185℃（高温反应阶段）
　　155～170℃（反应后期）

反应压力　0.04～0.07MPa

苯磺酸的中和：

反应温度　100～105℃

反应压力　抽真空，余压为74.6～88.0kPa
　　(560～660mmHg)

亚硫酸钠悬浮液的浓度　360～380g/L

苯磺酸钠的碱熔：

反应温度　300～340℃

反应压力　常压

苯酚钠的酸化：

反应温度　55～75℃

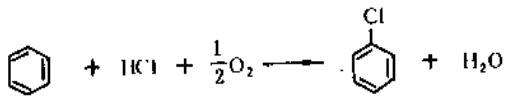
压力　常压

3.4. 氯苯法

这是一种以苯为原料，首先制备中间产品氯苯，再将氯苯水解制取苯酚的方法。由于制备氯苯和氯苯水解的方法不同，又可分为拉西-虎克（Raschig-Hooker）法和氯苯碱性水解法。

3.4.1. 拉西-虎克法[1,2,3,25]

这是气相法生产苯酚的过程，于30年代在德国开发，先称拉西过程。此过程分两步完成：苯氧氯化得到氯苯和氯苯水解得到苯酚[26]。这两步的反应式为：





后来对第一步进行改进，使二氯苯的收率降低，对第二步进行改进，使第一步中生成的二氯苯，也转变成苯酚，这样就成为现在的拉西-虎克法。该方法使苯的消耗降到0.93t/t 苯酚，按苯计算的收率为89%[25]，理论上不损失氯，因而可与异丙苯氧化法相比。缺点是水解过程有强腐蚀性，能耗高，催化剂需要再生，尽管用过量的苯可抑制生成二氯苯，但仍有少量生成，造成氯的损失，因此必须补充氯化氢。

图9给出了拉西-虎克法的流程。从蒸馏塔顶部出来的苯蒸气与氯化氢和空气一起进入装有 $CuCl_2/FeCl_3$/

Al_2O_3催化剂的氧氯化反应器。氧氯化反应器在接近常压下操作，反应温度为240℃。必须控制反应进料中各组分之比，使出口物流中已将98%的氯化氢消耗掉并有10～15%的苯被氯化以控制反应放出的热量，限制二氯苯的生成。

用共沸塔从含大量苯和水的氧氯化产品中以苯水共沸物形式蒸出大部分苯，部分返回氧氯化反应器，以控制反应温度，其余被冷凝用作回流。共沸塔的釜液进入分层器。

拉西-虎克过程具有复杂的循环，水解这一步可从水解产品分离塔的出口开始。从该塔来的氯苯、二氯苯和水蒸气经预热进入装有$Ca_3(PO_4)_2/SiO_2$催化剂的反应器，反应温度为400～450℃，单程转化率为10～15%，反应氯苯的90%转化为苯酚，还有一部分转化为苯。反应器流出的气相返回水解产品分离塔，反应器的进料是以该塔回流的形式加入的。从分离塔底部得到的苯酚和氯化氢的水溶液进入萃取塔，用苯-氯苯-二氯苯溶液从中萃取苯酚。萃余相是无酚的盐酸，气化后返回氧氯化反应器，萃取相进入蒸馏塔蒸出苯返回氧氯化反应器，从氯苯塔蒸出的氯苯和从二氯苯塔蒸出的二氯苯再进行水解。从苯酚塔的顶部得到产品苯酚、底部得到副产物——焦油。

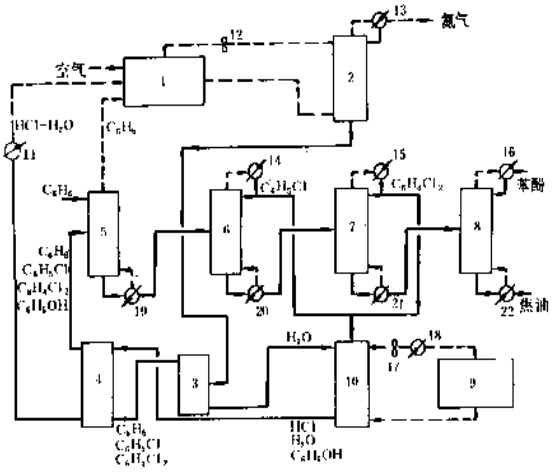


图 9 拉西-虎克法流程

1—氧氯化反应器；2—共沸塔；3—分层器；4—萃取塔；5—蒸馏塔；6—氯苯塔；7—二氯苯塔；8—苯酚塔；9—水解反应器；10—水解产品分离塔；11—蒸发器；12—进料压缩机；13，14，15，16—冷凝器；17—进料压缩机；18—预热器；19，20，21，22—再沸器

原来的拉西过程建在美国纽约州 North Tonawanda 的 Hooker 厂中，另一套建在俄亥俄州 Marietta 的联碳厂中。经改进后的拉西-虎克过程建在肯塔基州 South Shore 的 Hooker 厂和阿根廷。

3.4.2. 氯苯碱性水解法[1~3,25]

此过程与拉西-虎克过程的不同在于水解是用10～15%的氢氧化钠溶液在360～390℃，28～30MPa（280～300atm）下完成的。副产物是二苯醚及邻和对羟基二苯。苯采用三氯化铁作催化剂，在25～50℃下直接用氯气氯化，得到的氯化氢可在后面用来从酚钠中析出苯酚。水解这一步对氯苯的收率为90～95%。此法的缺点是损失了所有的氯和氢氧化钠。德国的 I. G. Farben 工业公司用自己开发的技术建立了工业装置，第二次世界大战后进驻德国的科学情报小组（Scientific Intelligence Teams）将该公司的技术予以公开。在20年代道化学公司建立了工业化装置。英国 ICI 公司也在比利时和英格兰建厂，且一直运行到1965年大型的异丙苯法投产。由于此法存在许多苛刻操作条件所引起的问题，故已被淘汰。

3.5. 环己酮-环己醇法[27~30]

当丙酮需要量不大或丙酮供应极充分时，也即无需通过生产苯酚而联产丙酮时，此法有一定的吸引力。此过程由三步组成。第一步是苯加氢得到环己烷，常用 Ni/Al_2O_3或雷尼镍催化剂，反应在200～250℃和0.03～5.5MPa 下进行。第二步是环己烷氧化为环己酮和环己醇的混合物。可用气相氧化法，但更多用液相氧化。液相氧化的反应温度为155℃，停留时间为15～30min，压力为1～1.5MPa（10～15atm）。由于环己醇和环己酮易被进一步氧化成副产物，故转化率不能太高，较大反应器的转化率控制在4～5%，选择性为76～78%。若用连续搅拌槽型反应器，则选择性随串联的反应器的个数增多而增加，从经济上权衡设备费和选择性，常用3个反应器串联，年产量大于50kt 时，可用4个反应器串联。催化剂为环烷酸钴或油酸钴，它不仅可引发和中止连锁反应，而且可控制产品组成。催化剂浓度为100ppm。第三步是环己酮和环己醇混合物脱氢得到苯酚。反应温度为300～380℃，可用常压或减压，催化剂为 Pt/活性炭或 Ni-Co，转化率为80～95%。得到的苯酚进一步提纯。由于苯酚和环己酮形成共沸物，因此必须用萃取法提浓反应产物。

此法由美国哈尔康国际公司-科学设计公司（Halcon International Inc.-Scientific Design Company）开发。孟山都公司曾在澳大利亚建了年产20kt 的苯酚厂，但由于无法与异丙苯氧化法竞争，3年后便停产改用异丙苯氧化法。

3.6. 苯氧化法[30]

用苯作原料直接氧化生产苯酚在国外已进行多年研究[31]，这个方法仅通过一个化学反应即可得到最终产品，很具有吸引力。但研究多年尚未见到工业化的报道，近年来这方面的研究仍很活跃，每年都有多篇研究报道发表。估计在选择适当的催化剂和反应条件后，可能会使反应的转化率和收率大大提高，那时就会有工业化的可能。

4. 经济状况

表2列出了全世界及主要国家自1950年以来苯酚产

量的变化[32,33]。表3列出了中国从1953年以来苯酚产量的逐年变化[32]。

表 2　全世界及主要国家自1950年以来苯酚产量①的变化，10kt

年份	世界总产量②	美国③	苏联	日本	联邦德国	法国	意大利
1950		14.2	0.3				
1955		23.4		1.2			
1960		35.1	10.8	5.3	10.5	5.8	1.8
1965	113.3	55.8	22.8	8.8	15.6	9.7	10.7
1970	187.3	79.6	34.7	18.9	24.1	12.1	21.6
1975	194.7	78.1	41.3	15.7	18.1	10.3	24.0
1979	281.2	133.9	48.7	24.4	29.1		27.5
1980	316.9	116.7	49.6	21.5	24.7		
1981	329.8	117.0	49.7	21.4		10.9	
1982	304.8	98.7	45.9	21.1			
1983	325.8	115.7	48.7	24.9			
1984		124.9	51.1	27.2			
1985		121.5	53.6	26.2			
1986		132.6	51.5	25.9			
1987		147.1	53.5	30.7			

①包括合成和天然苯酚。
②不包括苏联在内。
③从1973年起仅为合成苯酚。

表 3　1953～1987年中国苯酚产量的变化，10kt

年份	产量	年份	产量	年份	产量
1953	0.11	1965	2.08	1977	4.58
1954	0.26	1966	3.05	1978	6.25
1955	0.46	1967	2.10	1979	7.02
1956	0.62	1968	1.60	1980	6.88
1957	0.62	1969	1.90	1981	6.08
1958	0.86	1970	3.15	1982	6.46
1959	1.74	1971	3.93	1983	7.40
1960	1.31	1972	3.88	1984	7.53
1961	0.74	1973	4.44	1985	7.92
1962	0.91	1974	3.38	1986	8.31
1963	1.34	1975	4.13	1987	9.58
1964	1.31	1976	3.72		

5.　规格、分析方法和贮运

根据中国国家标准GB 339—89，工业合成苯酚优级品及一级品的外观应为无色针状或白色结晶，合格品可允许稍带微红色或微黄色，此外应符合表4要求。

表 4　中国工业合成苯酚的技术指标

指标名称	指标		
	优级品	一级品	合格品
结晶点，℃≥	40.6	40.5	40.0
水中溶解度［(1+20) 吸光度］≤	0.03	0.04	0.14
蒸发残渣，%≤	0.010	0.010	0.016
水分，%≤	0.1		

美国药典[34]和典型合成苯酚的规定[35]如表5所示。

表 5　美国药典和典型合成苯酚的规定

指标名称	指标		
	美国药典标准	合成	天然
纯度（最小），%	99	99.5	97.0
凝固点，℃≥	39.0	40.6	39.2
25℃时水中溶解度（1份苯酚/15份水）	无色透明	无色透明	
pH，25℃	对石蕊呈中性或酸性	4.3～5.5	
非挥发分，%≤	0.05	0.05	
水分，%≤	0.5	0.2	0.1

显然，所有合成苯酚的纯度均明显高于药典规定。水常常是主要的杂质，增加0.1%的水可使凝固点降低0.4℃。其它杂质的种类和含量常取决于苯酚的来源，例如氯苯水解得到的苯酚常含有少量的二苯醚、氯苯和氯苯酚，而由异丙苯氧化生产的苯酚可能含有苯乙酮、α-甲基苯乙烯和亚异丙基丙酮。标准的天然苯酚中苯酚含量较低，混有的杂质是邻苯甲酚、焦油碱和萘等。

按照中国国家标准GB 339—89，苯酚应用专用槽车或专用镀锌铁桶装运，每桶重分为100kg和200kg两种，桶皮厚度分别为0.6和1.0mm以上，桶上应标明生产厂名、级别、批号、净重、皮重、商标及危险品标志。每批应有质量检验证明。运输时应防止猛烈撞击，以免桶皮焊口破裂，并禁止雨淋和日晒。此外，应贮存在不高于35℃的干燥通风的库房中。

按美国运输部(DOT)的有关规定[36]，苯酚属于B类毒物，装有苯酚的桶需标有毒物标记，并遵循其172.101节的规定。发货单上必须有类别等信息。在客运和货运飞机上苯酚的最大允许批装运量分别为22.7kg和113.5kg[1]。

在美国，苯酚是用208L (55gal) 的桶或槽车来装运的。在贮存中遇水、光及空气或有痕迹量的铁或铜存在时会使苯酚变成粉红色、黄色或褐色。作为固体贮存，或贮于镍、铝、衬玻璃的桶中时可长期保持无色。苯酚的大型贮罐内应装有可加热整个容器的盘管，在装苯酚时必须留有一定的空间，以免固体苯酚熔融时因膨胀而逸散，造

成事故。贮罐不宜置于地面之下，因为一旦有泄漏时，难于找出其位置。装过苯酚的空罐须经彻底清洗，并且空气中苯酚含量须低于5ppm (19mg/m³) 时，工作人员方可进入。

按中国国家标准，苯酚的外观用目测。

当没有其它酚类存在时，苯酚可用 Kopeschaar 法测定，即在水溶液中使苯酚溴化，生成2,4,6-三溴苯酚，再用容量法测定消耗的溴。废水中苯酚含量用 Gibbs 法测定，这是一种比色法，用氨基安替比林作试剂。

6. 毒性和安全[36]

苯酚有毒，若通过皮肤吸收，会引起死亡，即使暴露面积小到像手或前臂，与皮肤接触也会引起危险和疼痛的灼伤。

苯酚是一种局部麻醉剂，故刚刚接触时不会感到疼痛，但到发现灼伤时，苯酚早已穿过皮肤。不痛并不意味着从人体除去了苯酚。与苯酚接触后应立即用酒精或温水洗涤，且尽可能用酒精，因苯酚在酒精中有较大的溶解度，但对于眼睛应用温水洗。在处理苯酚的地方应备有酒精和安全淋浴喷头。可能与苯酚接触的人员，根据工作情况，应戴防护眼镜、面罩、橡皮手套、穿工作服和围裙。

苯酚蒸气会刺激眼、鼻和皮肤。根据美国国家职业安全和卫生研究所 (NIOSH) 规定，应尽量减少人在苯酚中的暴露，并且必须在苯酚浓度低于20mg/m³的环境下工作(这是每班工作10h 和每周工作40h 的时间加权平均浓度)，当浓度为60mg/m³时，工作时间不得超过15min。

为了保障人体健康，维护生态平衡，中国于1983年9月14日发布了 GB 3838—83《地面水环境质量标准》。标准规定了地面水环境质量标准，对水中挥发酚含量规定如下（苯酚是挥发酚中的主要组分）：

一级水 ≤0.001mg/L

二级水 ≤0.005mg/L

三级水 ≤0.01mg/L

饮用水中苯酚含量要求小于0.002mg/L(GB 5749—85)。

在环境温度下处理苯酚时，通常不易发生火灾，但点燃时会燃烧。在高温下苯酚可产生可燃和有毒的蒸气。

7. 用 途

苯酚是一种重要的基本有机原料，主要用途是制造酚醛树脂、双酚 A 和己内酰胺[37]。其中最主要的是苯酚与甲醛反应生产的酚醛树脂，该种树脂价格低廉，用途广泛，消耗量也较大（见酚醛树脂）。

此外苯酚及其衍生物如卤代酚、烷基酚还可以用于医药、农药、油漆、染料、炸药、石油添加剂、脱漆剂、木材防腐剂、香料等的生产。在石油、皮革等工业中还用来消毒[36]。

表6和表7分别列出了美国和中国苯酚各种用途的分配情况。

表 6 美国苯酚的用途分配[34]

用 途	所占比例，%		
	1964年	1974年	1984年
酚醛树脂	46.5	43.0	40.0
双酚 A	7.5	14.0	22.0
己内酰胺，己二酸	15.0	14.5	16.0
二甲酚	0	2.5	7.0
苯胺	0	0	4.0
壬基苯酚，十二烷基苯酚	4.0	3.5	4.0
其它	27.0	22.5	7.0

表 7 中国苯酚的用途分配①

用 途	所占比例，%
酚醛树脂	53.0
环氧树脂	8.8
化工原料	13.8②
农药	4.4
医药	4.7
油漆	2.9
染料	1.0
石油添加剂	6.3
其它	5.1

①1988年资料。

②其中双酚 A 占2.7%。

参考文献

[1] Thurman, C., "Phenol", in "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 17, p. 373, 1982.

[2] Lederman, S. J. et al., "Phenol" in "Kirk-Othmer" 2nd ed., vol. 15, p. 147, 1970.

[3] Reichle, W. T., Konrad, F. M. and Brooks, J. R., "Phenol and Its Derivatives", in Hancock, E. G. (ed), "Benzene and Its Industrial Derivatives", p. 344, Ernest Benn Limited, London, 1975.

[4] Cameron, A. E. and Wichers, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4175(1962).

[5] Andon, R. J. L. et al., *Trans. Faraday Soc.*, 59, 830 (1963).

[6] Andon, R. J. L. et al., *J. Chem. Soc.*, 5246(1960).

[7] 曹钢，《异丙苯法生产苯酚丙酮》，化学工业出版社，北京，1983年。

[8] Pujado, P. R., *Hydrocarbon Process.*, 55(3), 91(1976).

[9] B. T. 布鲁克斯编，张乐洋、金道森、丁时鑫译，《石油烃化学》，第3卷第2分册，251～259页，中国工业出版社，北京，1963年。

[10] M. A. 达林著，王令仪、朱长赢译，《烯烃对苯的烃化作用》，62～113页，中国工业出版社，北京，1963年。

[11] Шушуков,В. А. ,Хим пром. ,(11),61(1974).
[12] Shi, K. B. ,"The Cleavage Reaction of Cumene Hydroperoxide to Phenol and Acetone with Ion Exchange Resins",in Hu, Y. J. (ed),"The First Shanghai International Syposium on Technology of Petroleum and Petrochemical Industry", pp. 286～290,Shanghai Association for Science and Technology, Shanghai,1989.
[13] Kiessling,W. et al. , *Chem. Techn.* ,23(7),424(1971).
[14] BP Chemicals Ltd. and Hercules Inc. , *Hydrocarbon Process.* , 62(11),123(1983).
[15] E. G. 汉考克主编,王杰、白庚辛译,《甲苯、二甲苯及其工业衍生物》,157页,化学工业出版社,北京,1984年。
[16] Ciborowski,S. , Balergec, K. and Tlominska, I. T. , *International Chem. Eng.* ,4(4),688(1964).
[17] GB 1005315(1965).
[18] Bhottacharya, D. et al. , *Petrol Hydrocarbon*,7(4),265 (1973).
[19] Ioonas,R. and Serebrynnikov, N. D. ,Нефтепереработка и нефтехимия ,(9),23(1976).
[20] Kaeding, W. W. , *Hydrocarbon Process.* , 43(11),173 (1964).
[21] *Messina, G.* ,*Hydrocarbon Process.* ,43(11),191(1964).
[22] SNIA Viscosa,*Hydrocarbon Process.* , 56(11),134(1977).
[23] Belbein,A. P. and Nislick, A. S. , *Hydrocarbon Process.* , 57(11),125(1978).
[24] 锦西化工厂,《磺化碱熔法合成苯酚》,石油化工出版社,北京,1978年。
[25] Wiseman,P. ,"An Introduction to Industrial Organic Chemistry",2nd ed. , p. 203, Applied Science Publishers LTD. , London, 1979.
[26] Figoli, N. S, Keselman, H. R. and Lazzarom, C. L. ,*Ind. Eng. Chem. Process Research and Dev.* ,22(1),50(1983).
[27] US 3109864(1963),Fox,S. N. and Cotton, J. W.
[28] US 3240820(1966),Olenberg, H. and Kantrowitz, L. .
[29] US 3239522(1966),Feder, J. B. and Corroll,J. H. .
[30] US 3140243(1964),Feder, J. B. and Russell,J. L. .
[31] Princeton, N. J. , *Hydrocarbon Process.* ,41(8),129～134 (1962).
[32] 《世界化学工业年鉴》编辑部编,《世界化学工业年鉴》, 661页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1989年。
[33] "Chemical Industry Year Book", 2nd ed. , p. 91 Industrial Press, England,1984.
[34] "The Pharmacopeia of U. S. A. " XX rev. , p. 611, United States pharmacopeial Covention, Inc. , Md. , 1980.
[35] Konrad, F. M. , "Phenols"in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 10, p73, John Wiley & Sons, New York,1969.
[36] Sittig,M. , "Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals", p. 531,Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey,1981.
[37] "Chemical Economics Handbook",p. 6865023D, Chemical Information Services, Menlo Park, Cal,1978.
[38] 上海科技情报咨询服务中心编,《异丙苯法生产苯酚丙酮技术和发展趋势》,4页,上海科技情报咨询服务中心,上海,1986年。

benfenhuangsuan

苯酚磺酸 Phenolsulfonic Acid

见磺酸。

bengan

苯酐 Phthalic Anhydride

见苯二甲酸及其它苯多羧酸。

benhuangsuan

苯磺酸 Benzene Sulfonic Acids

见磺酸。

benjiachun he β-benyichun

苯甲醇和β-苯乙醇　Benzyl Alcohol and β-Phenethyl Alcohol

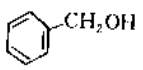
高　榕　化学工业部沈阳化工研究院

1. 苯甲醇 …… 447
1.1. 概述 …… 447
1.2. 物理性质 …… 447
1.3. 化学性质 …… 448
1.4. 生产方法 …… 449
1.4.1. 氯化苄水解法 …… 450
1.4.2. 苯甲醛、苯甲酸等还原法 …… 450
1.4.3. 其它方法 …… 450
1.5. 经济概况 …… 451
1.6. 包装和贮运 …… 451
1.7. 产品规格和分析测试方法 …… 451
1.8. 保健、安全和毒性 …… 451
1.9. 用途 …… 451
1.10. 衍生物 …… 451
2. β-苯乙醇 …… 452
2.1. 概述 …… 452
2.2. 物理性质 …… 452
2.3. 化学性质 …… 452
2.4. 生产方法 …… 452
2.4.1. 弗里德尔-克拉夫茨法(苯的羟乙基化) … 453
2.4.2. 氧化苯乙烯加氢法 …… 454
2.5. 经济概况 …… 454
2.6. 包装和贮运 …… 454
2.7. 产品规格和分析测试方法 …… 454
2.8. 保健、安全和毒性 …… 454
2.9. 用途 …… 454
参考文献 …… 454
基本参考文献 …… 455

1. 苯甲醇

1.1. 概　述

苯甲醇 [100-51-6]，又名苄醇，结构式 (1)，分子式 C_7H_8O，分子量 108.14。它是最简单的，也是工业上最重要的芳香醇。Wöhler 与 Liebig 于 1832 年首先从苦杏仁油制得苯甲醇[1]。其后，Cannizzaro 于 1853 年通过以他命名的反应搞清了它的结构，此反应即为苯甲醛在碱的作用下歧化成苯甲醇及苯甲酸[1~2]。



(1)

苯甲醇在自然界呈游离状态或呈结合状态而存在，如以醋酸酯、水杨酸酯和肉桂酸酯等形式存在。它也存在于秘鲁香脂和妥卢香脂中，以及风信子和桂竹香花油，衣兰油和其它香精油中。它又以葡萄糖甙的形式存在于玉米中。

生产苯甲醇的主要原料是甲苯，通过侧链氯化而生成氯化苄，再经水解而得苯甲醇。

苯甲醇在涂料及油墨工业中用作溶剂，还用于医药工业、香料工业及感光材料工业中，还可用作印染助剂。在日本，香料用占 50%，工业用占 40%，医药用占 10%[3]（见香精和香料）。

1.2. 物理性质

苯甲醇是一种具有温和芳香气味的无色液体，对粘膜有轻度刺激。它的物理性质列在表 1 中。

表 1　苯甲醇的物理性质

性　　质	数　据
熔点，℃	−15.4
沸点，℃	205.4
密度，kg/m³	
0℃	1061

续表

性质	数据
20℃	1030
40℃	1015
折射率 n_D^{20}	1.5400
n_{α}^{20}	1.5355
n_{β}^{20}	1.5530
n_{γ}^{20}	1.5635
比热容，J/（kg·K）	
20℃	1972
50℃	2135
熔化热，J/g	82.9
气化热（205.4℃），J/g	467.0
标准燃烧焓，kJ/g	34.58
闪点，℃	
闭杯法	100.4
开杯法	104.4
自燃点，℃	436
爆炸极限，(170℃、101.3kPa)，%(体积)	
下限	1.3
上限	13.0
在水中的溶解度，%（重量）	
20℃	3.90
25℃	4.00
30℃	4.10
35℃	4.11
40℃	4.14
45℃	4.20
50℃	4.29
55℃	4.37
水在苯甲醇中的溶解度，%（重量）	
20℃	4.90
25℃	5.30
30℃	6.10
35℃	6.60
40℃	7.20
45℃	7.50
50℃	7.90
55℃	8.60
在50%乙醇中的溶解度，g/ml	
25℃	0.667
在醚及氯仿中的溶解度	可互溶
粘度，mPa·s	
15℃	7.760
20℃	5.584
25℃	5.037
30℃	4.650
表面张力，mN/m	
15℃	40.41
20℃	39.96
30℃	38.94
80℃	33

续表

性质	数据
相对介电常数	
30℃	11.92
60℃	9.81
偶极矩（在液体苯中测得），C·m	5.571×10^{-30}

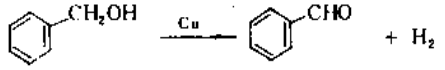
表2 苯甲醇的二元共沸混合物

组分	沸点(101.3kPa)℃	苯甲醇%（重量）
水	99.9	9.0
六氯乙烷	182.0	12.0
乙二醇	193.4	46.5
硝基苯	204.2	62.0
N,*N* 二甲基苯胺	193.9	6.5
N,*N*-二乙基苯胺	204.2	72.0
萘	204.1	60.0
间甲酚	206.6	63.0
对甲酚	206.8	62.0
对溴甲苯	184.5	8.0

1.3. 化学性质

苯甲醇的羟基由于近旁有芳核，其反应性较脂肪族伯醇强，较易生成酯、卤代物、醚及胺。苯甲醇的酸性较甲酚为小，因此不完全溶于碱液。

(1) 脱氢反应 苯甲醇可以在气相中用含铜或含贵金属的催化剂进行脱氢而得到苯甲醛作为主要产物。如将苯甲醇于300℃时在细分散的铜上通过则可脱氢而生成苯甲醛。于380℃反应时，还生成CO、CO_2、苯及甲苯。



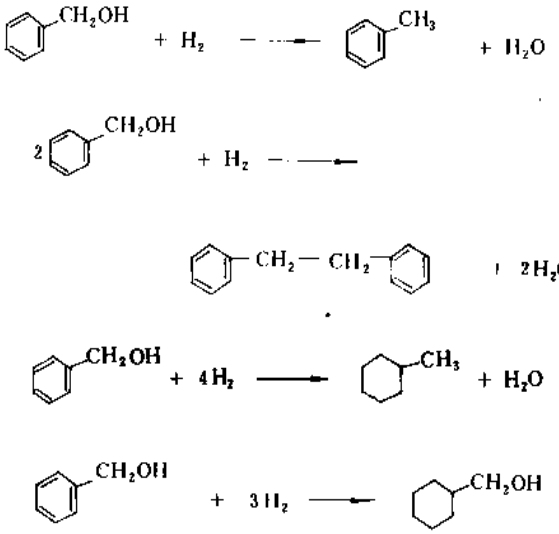
(2) 氧化反应 硝酸将苯甲醇氧化成苯甲酸。在Oppenauer氧化条件下，有糠醛存在时，苯甲醇被氧化成苯甲醛。用铬酸或高锰酸盐作氧化剂时，它则生成苯甲酸。在空气中长期放置时它生成苯甲酸。





(3) 加氢反应 苯甲醇加氢时，根据条件不同而生

成甲苯、联苄和六氢甲苯、环己基甲醇。



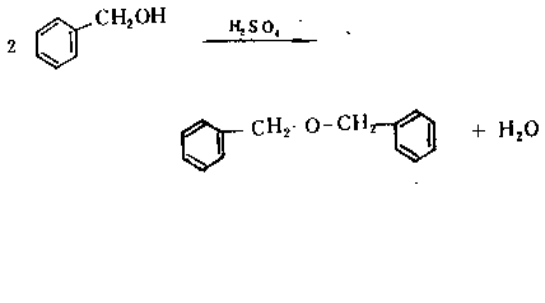
(4) 卤代反应　通入氯化氢时，由苯甲醇可生成氯化苄、氯化苄在60℃时与苯甲醇达成平衡：



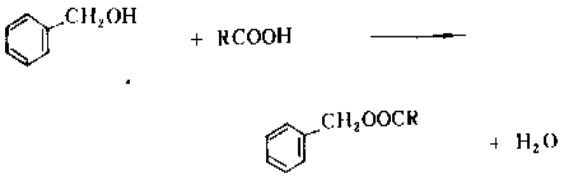
在芳香族侧链氯化的条件下，苯甲醇于130～200℃时被氯化成苯甲酰氯。



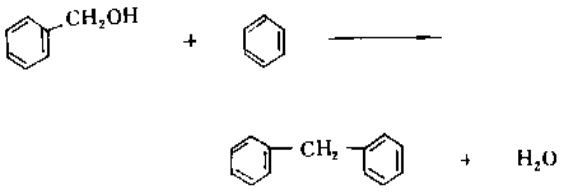
(5) 醚化反应　在脱水剂（例如氧化铝）存在下将苯甲醇加热，则生成苄醚、甲苯及苯甲醛。与强酸或强碱共热，以及与硫酸氢钠或硫酸氢钾共热时也生成苄醚。与乙炔加成时生成苄基乙烯醚。



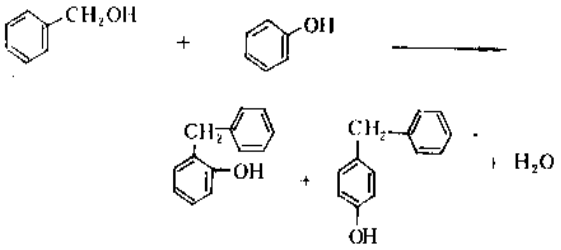
(6) 酯化反应　苯甲醇容易在通常条件下被羧酸所酯化。



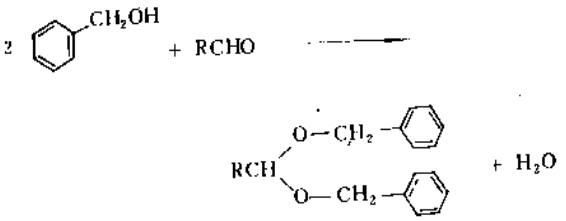
(7) 弗里德尔-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 烷基化反应　在三氯化铝或浓硫酸作用下，按弗里德尔-克拉夫茨反应从苯甲醇及苯生成二苯甲烷。



类似地，苯甲醇与苯酚作用而生成2-苄基及4-苄基苯酚的混合物。



(8) 缩合反应　在酸存在下，苯甲醇与醛作用而生成缩醛。



在无水氯化锌、三氯化硼、浓硫酸或过氯酸、无水三氯化铝等存在下，苯甲醇失水缩合而生成树脂状产物，其组成为 $H(C_6H_5CH)_nOH$，相当于由氯化苄制得的聚苄。

在1%HBr及0.04%Fe^{2+}存在下甚至只有氯化亚铁存在下，于较高温度时，苯甲醇的发热缩聚进行得极其迅速。如果此反应在密闭容器中进行，则突然放出来的水能造成很高的超压而使容器炸裂。从安全方面考虑，即使苯甲醇不含酸性组分和可溶性铁时，也不得加热至100℃。

1.4.　生产方法

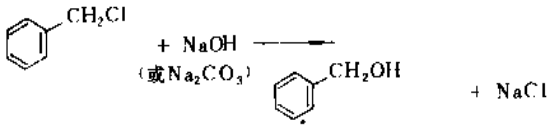
生产上实际使用的是氯化苄水解法。其它方法如甲

苯氧化、苯甲醛加氢，苯甲酸酯加氢等方法虽有不少报道，但未在生产上应用。

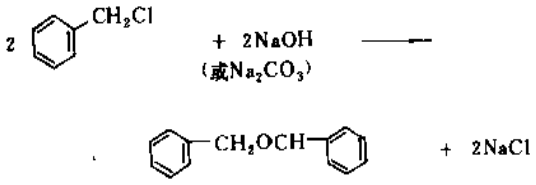
1.4.1. 氯化苄水解法

(1) 生产基本原理

主反应



副反应



氯化苄与碱的水溶液共煮沸时，苄醚是不可避免的副产品，最多可达10%。加压、高温或提高碱浓度有利于苄醚的生成，最多可增至20%。

(2) 工艺流程及主要工艺参数

间歇法 在装有回流冷凝器及带夹套的钢制反应锅中加入水、Na_2CO_3及氯化苄，搅拌及加热回流至不再有CO_2逸出。冷却反应物，加食盐至饱和，分层。下部水层放入废水处理系统。要采取措施防止氯化苄蒸气在生产过程中外逸。将上层小心分馏可得到工业品苯甲醇，产率70～72%。把几批蒸馏残液合并，分馏而得到苄醚副产品。

为了缩短水解时间，在用Na_2CO_3水溶液进行水解3小时之后，用NaOH溶液水解残余的氯化苄而使总的水解时间缩短到4小时[4]。用叔胺如乌洛托品处理水解中残存的氯化苄，可以避免它在其后的蒸馏过程中生成苄醚[5]。在水解中加入一种惰性溶剂如氯苯，也能抑制苄醚的生成而得到较纯的产品[6]。

连续法 氯化苄的水解可用连续的方式进行。如将氯化苄与碱的水溶液在高温(180～275℃)及加压(1～6.8MPa)下充分混和后导入水解区，则反应时间只需几分种。连续法的特点是反应迅速而生成的苄醚副产物极少。如果在水解物中加入一种非极性溶剂，例如苯、甲苯，则苄醚的量还可进一步减少[7]。

连续法生产可以在塔式反应器中进行(见图1)，此时在氯苯中用约10%的Na_2CO_3水溶液在145℃及1.8MPa时将氯化苄水解可得到纯度为99.8%的苯甲醇，产率98%[8]。但也可以在串连的搅拌槽式反应器中进行。有的是在常压及95～98℃时进行，如将2台反应器串连，据称苯甲醇的收率可达95.5%[9]。还有报道在160℃及0.9MPa时，在4台串联的反应釜中进行水解而得到高收率的苯甲醇[10]。按92%收率计，生产1t苯甲醇需消耗1.00t甲苯，0.775t氯及0.435tNa_2CO_3。

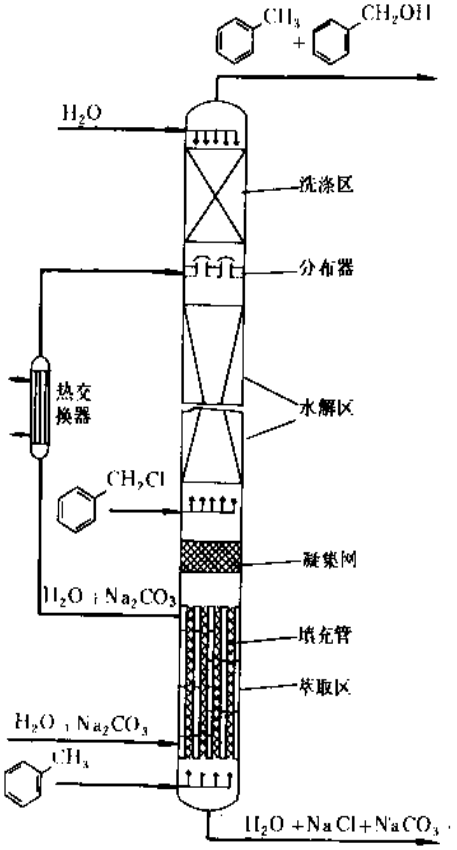


图1 连续法生产苯甲醇

1.4.2. 苯甲醛、苯甲酸等还原法

将苯甲醛选择加氢可得到高纯度及高产率的苯甲醇[11]。用甲醛还原苯甲醛也能制得苯甲醇，收率为85～90%[12]。工业上能否采用这一类方法取决于有无廉价的苯甲醛供应(例如作为苯甲酸的副产)。用Cannizzaro反应从苯甲醛生产苯甲醇已不再在工业上应用。

苯甲酸及其酯可以加氢成苯甲醇，但此法无经济上的价值。如用铼催化剂于250℃及10MPa压力下进行加氢可生成苯甲醇，但大部分变成甲苯[13]。如用钴催化剂，则加氢条件为温度200℃，压力30MPa[14]。苯甲酸的酯类还可以用镍或铬酸铜为催化剂进行加氢而制得苯甲醇[15]。

1.4.3. 其它方法

所报道的方法有不少，但均未工业化，其中甲苯氧化法原料价廉易得，收率高，值得注意。

由于苯甲醇在反应条件下不稳定，容易进一步氧化，所以甲苯的催化氧化只能得到低收率的苯甲醇[16]。所以常常有必要分离出中间产物氢化过氧化苄，再在可溶性钴盐存在下分解成苯甲醇，或者在有机酸存在下氧化甲苯而生成苄酯，随后水解而得苯甲醇。如在无催化剂存

在下将甲苯液相氧化（170～220℃，1～1.5MPa）成氢化过氧化苄。甲苯的转化率一般保持不超过10%。并且在氧化时最好要加入氢过氧化物的稳定剂。将氢化过氧化物用亚硫酸钠还原而得到92.6%的苯甲醇[17]。

在醋酸钯存在下，在醋酸中氧化甲苯而得到醋酸苄酯，收率90%。将后者水解而产生苯甲醇[18,19]。在加有少量引发剂，并加苯甲酸钠（200ppm）及环烷酸钴（5ppm）为催化剂，在188℃及10kg/cm²时进行甲苯的液相催化液化时，得到苯甲酸、苯甲醛和苯甲醇的混合物[20]。

1.5. 经济概况

苯甲醇的生产在60年代开始有较大发展，1974年达到高峰，然后又下降。以美国为例，年产量是：920t（1962），3000t（1970），6315t（1974），3385t（1975），3400t（1979），1983年西欧和美国的生产能力分别为10000t和6000t。西欧在1983年的实际产量为7000t。日本的生产能力为3280t（1985年10月）[12]。

中国在1980年生产苯甲醇201t，醋酸苄酯327t[12]。

1.6. 包装和贮运

苯甲醇通常贮存在不锈钢容器中。由于容易被氧化，最好用氮气保护。在美国，有时加入0.01～0.02%的对苯二酚-甲醚或苄醚以防止氧化。运输时用桶装或铝和不锈钢的槽车。苯甲醇不属于危险品，没有对它作特殊的安全规定或运输规定。

1.7. 产品规格和分析测试方法

中国对苯甲醇的产品质量规定（HGB 3483-62，三级品）是：

相对密度 d_4^{20}	1.0450～1.0470
馏程（馏出95%），℃	203～206
灼烧残渣（硫酸盐），＜	0.05
酸度（以 C_6H_5COOH 计），＜	0.03
氯化物（Cl^-），%，＜	0.005
醛（以 C_6H_5CHO 计），＜	0.2

在国外，各种级品苯甲醇的规格如表3所示。

表3　各种苯甲醇的规格

项　目	工业品	纯　品	再蒸馏品	照相用
苯甲醇，%＞	97.0	99.0	99.8	99.5
苯甲醛，%＜	0.5	0.2	0.04	0.03
氯化物，%＜	0.2	0.02	0.01	0.005
苄　醚，%＜	2.0	0.05	0.02	0.02

再蒸馏品主要用作香料或医药品，必须特别纯。除上表中的规定之外，它与水以2∶50的比例混合时应完全澄清。沸程分析为204.4～205.4℃（5～95ml）。大部分的商品为纯品级。照相级产品中通常含有0.01～0.02%的对苯二酚-甲醚以防止氧化。美国和日本的规格请参见文献[12]。

含量用酰化法（定羟基）测定。苯甲醛含量用气相色谱法测定，用Carbowax20为固定相，Gas Chrom P为载体，同时还可测定其它杂质如氯苯、氯甲苯、苄醚。苯甲醛也可用紫外光谱法测定。定氯可用Beilstein法。

1.8. 保健、安全和毒性

苯甲醇的毒性小，不存在对健康的危害。大鼠的口服 LD_{50} 为1230mg/kg。仅浓苯甲醇有局部刺激性，特别是对眼睛刺激严重，对某些人可引起过敏。

防护措施包括适当的通风系统，自给的呼吸设备、护目镜、手套和防护服。

1.9. 用　途

苯甲醇有多方面的用途。

(a)涂料及油墨工业中的重要溶剂。圆珠笔油的添加剂。

(b)在纺织工业中用作染色助剂。主要用作酸性染料及金属络合染料染羊毛及尼龙时的助染剂。

(c)在感光材料工业中作为彩色照相的显影剂，还有一些其它用途。

(d)在香料工业中用作挥发防止剂以及配制各种香料。

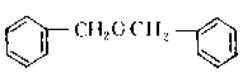
(e)在医药上用作防腐剂和麻醉剂。用作保存生物制品的细菌抑制剂。

(f)用于制造酯类。脂肪族酯主要用于肥皂及香料工业，芳香族酯用作增塑剂。

(g)其它可用作地毯去油剂，焊口清洗剂，化妆品中的添加剂，驱虫剂，链转移剂，有机玻璃溶剂，有机硅树脂溶液的粘度稳定剂等。也用于间位及对位甲酚的蒸馏分离。

1.10. 衍生物

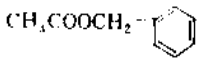
(a)苄醚[103-50-4]，结构式(2)，分子式 $C_{14}H_{14}O$，分子量198.25。



(2)

苄醚为无色、稍有气味的液体，沸点297℃，极难溶于水。苯甲醇与硫酸或其盐类共热时生成。它是氯苄水解制苯甲醇时的副产品（可达10%），可以从苯甲醇的蒸馏残液中回收。苄醚在涂料工业中用作增塑剂，并用于改善橡胶混合物及乳胶的性能。

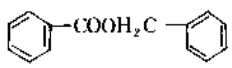
(b)醋酸苄酯[140-11-4]，结构式(3)，分子式 $C_9H_{10}O_2$，分子量 150.18。



(3)

醋酸苄酯为无色有梨气味的液体，沸点 215℃，易溶于醇、醚及通常的有机溶剂中，极难溶于水。它是用醋酐及醋酸钠进行苯甲醇的酯化，或以碱金属的醋酸盐作用于氯苄而制成。醋酸苄酯（茉莉香型）是最重要的香料之一，并用作工业溶剂。

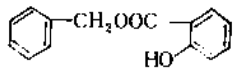
(c) 苯甲酸苄酯 [120-51-4]，结构式 (4)，分子式 $C_{14}H_{12}O_2$，分子量 212.25。



(4)

苯甲酸苄酯为具有花香的粘稠油，对眼及皮肤有刺激。熔点 20℃，沸点 324℃。可溶于醇、醚及氯仿，不溶于水及甘油。最熟知的制法是以苯甲醛为原料，在钠或铝的作用下缩合而成。苯甲酸苄酯有扩张血管及解除痉挛的作用，并用作治疗气喘及百日咳制剂的成分。它是有效的抗疥癣剂。在涂料工业中用作增塑剂。在香料混合物中作为可挥发香料的挥发抑制剂。

(d) 水杨酸苄酯 [118-58-1]，结构式 (5)，分子式 $C_{14}H_{12}O_3$，分子量 228.25。



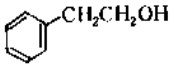
(5)

水杨酸苄酯为稠厚的液态油，具有花的清香。沸点 211℃ (2.67kPa)。几乎不溶于水，较易溶于醇及醚。它是水杨酸钠与氯化苄在有少量三乙胺存在下在醇溶液中温热而得，或者在苯甲醇与水杨酸甲酯进行酯交换时生成。在涂料工业中用作增塑剂并用作香料稳定剂，由于它吸收紫外光而用作阳光防护剂中的组分。

2. β-苯乙醇

2.1. 概 述

β-苯乙醇 (β-Phenethyl alcohol) [60-12-8]，结构式 (6)，分子式 $C_8H_{10}O$，分子量 122.17。



(6)

β-苯乙醇和它的许多酯类存在于某些天然来源中。它是玫瑰油的主要成分，主要用作香料。在市场上出售的都是合成品。

生产β-苯乙醇有两种方法，即在三氯化铝存在下苯与环氧乙烷反应以及氧化苯乙烯的加氢（见香精和香料）。

2.2. 物理性质

β-苯乙醇是具有微弱玫瑰香味的无色液体，其物理性质见表 4。

表 4 β-苯乙醇的物理性质

性 质	数 据
熔点，℃	−25.8
沸点，℃	
101.3kPa	219.5～220
1.33kPa	99～100
相对密度 d_4^{15}	1.0242
折射率 n_D^{20}	1.5323
闪点，℃	102.2
在水中的溶解度，g/ml	0.0196
在30%乙醇中的溶解度，g/ml	0.0833
在50%乙醇中的溶解度，g/ml	0.588

2.3. 化学性质

苯乙醇呈现通常的醇类和芳香族化合的反应特性。

(a) 羟基可以被卤素所取代。

(b) 在有硫酸作为催化剂存在下，β-苯乙醇能被有机酸所酯化。

(c) 加入氯化钙时生成固态的加成物，此反应曾用于β-苯乙醇的精制。

(d) 在酸存在下脱水而生成双苯乙基醚，与其它醇类作用则生成混醚。在碱的作用下脱水则生成苯乙烯。

(e) 在细分散的金属催化剂如银及铜上，或者有氧存在时在氧化锌上，β-苯乙醇脱氢而生成苯乙醛。

(f) 用重铬酸盐或高锰酸盐氧化时生成苯乙醛，最终变成苯甲酸。用氧化氮氧化时，主要产物是苯乙酸以及苯乙醛，二者的生成量相似。

(g) 环上加氢时生成环已基乙醇。

(h) 苯甲醇的芳香环可以被硝化、磺化及氯化。

(i) 与醛类反应生成缩醛。

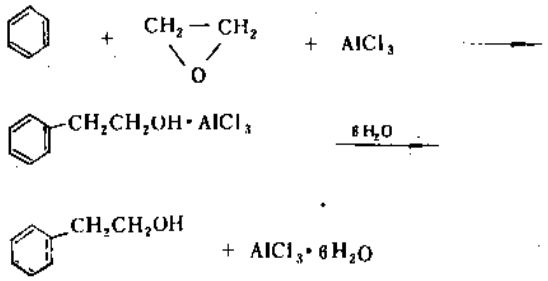
2.4. 生产方法

现在用的生产方法有两种：在三氯化铝存在下苯与环氧乙烷起弗里德尔-克拉夫茨反应，以及氧化苯乙烯的加氢。

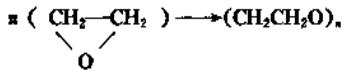
2.4.1.　弗里德尔-克拉夫茨法（苯的羟乙基化）

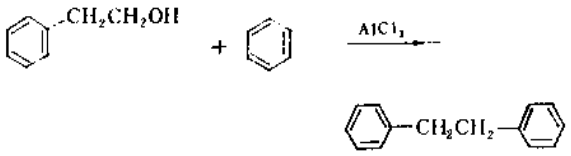
(1) 生产基本原理

主反应



副反应





当将环氧乙烷的苯溶液加到三氯化铝在苯中的悬浮液中时，先生成加成物，它立即与苯反应而生成β-苯乙醇，或者与另一个环氧乙烷分子反应而生成无用的聚合物，所以要求环氧乙烷的浓度要稀，但又不能太稀而使生产能力下降。过量的三氯化铝有利于产率的提高，但另一方面将使成本增加。反应温度不能低于苯的凝固点，但又不能太高以免产生副反应，一般在6～10℃。必须适当选择反应条件并且剧烈搅拌使环氧乙烷分散在反应物中，并保持三氯化铝悬浮以增加接触而加速反应。

(2) 工艺流程及主要工艺参数　弗里德尔-克拉夫茨法的示意流程见图2。

在一个备有冷却夹套的钢制反应器中加入苯及三氯化铝。然后将此混合物冷却到6℃，在稍加压力(40kPa)的情况下压入氮气，并且开动循环鼓风机，将循环气中生成的氯化氢先用水洗，随后用碱液洗而除去之。于是在搅拌下通入环氧乙烷，并同时通过冷却将温度保持在0～5℃之间。当已经加入规定量的环氧乙烷之后(20～24℃)，再搅拌1h。将釜内物在搅拌下压入装有水的铅尖底槽。分出苯层并加热而蒸出苯，它可用于下一批的配料中。蒸出苯后的残液在真空下蒸馏，β-苯乙醇于2～2.67kPa在110～120℃之间蒸出。反应设备虽可用钢，但要求严格。保持无水条件，用搪玻璃设备在防腐方面较可靠，但传热较差。

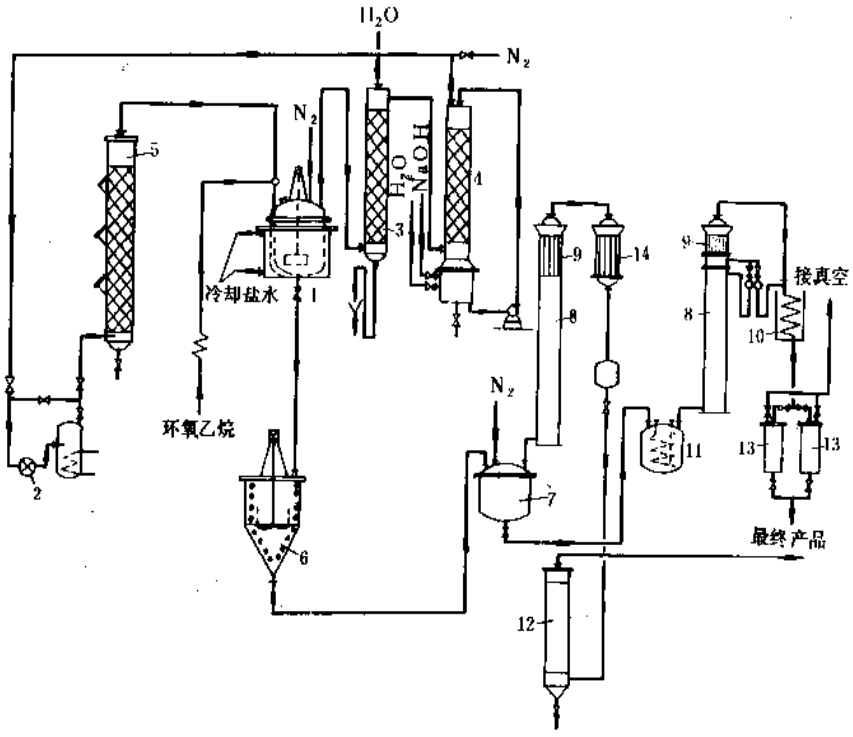


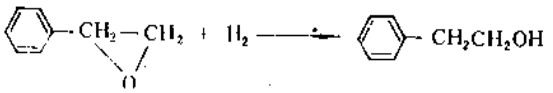
图2　弗里德尔-克拉夫茨法制β-苯乙醇示意流程图

1—搅拌反应器；2—鼓风机；3—水洗塔；4—20%NaOH洗涤塔；5—装NaOH的干燥塔；6—尖底槽；7—驱苯槽；8—蒸馏塔；9—分凝器；10—冷却器；11—蒸馏釜；12—干燥塔；13—受器

对于高质量要求的产品，则需要用化学法精制，即将苯乙醇与硼酸作用制得三硼酸酯。将所有得到的酯在0.3kPa压力下220～230℃时蒸馏掉5～10%以除去最后一点痕迹量的非醇杂质。用水分解酯，并用通常的方法分离醇。

2.4.2. 氧化苯乙烯加氢法[21,22]

(a) 生产基本原理是根据下列反应：



(b) 工艺流程及主要工艺参数。

一般是在低温下进行氧化苯乙烯的液相加氢。如用氧化苯乙烯在少量氢氧化钠及雷尼镍催化剂存在下，于1.0MPa (10atm)及5～8℃加氢进行8.5h而得到98%的β-苯乙醇，原料转化率为100%[23]。

用异丁醇为溶剂，含有0.2% BaO和1%Pd的α-Al_2O_3为催化剂，在碱存在下，于1471kPa压力及50℃加氢而得到98%的β-苯乙醇[24]。还可以用Pd/C及雷尼钴为催化剂[25]。此外，用85～90%的含水异丙醇溶剂和Ni-Cr系催化剂，于60～80℃及3.92～6.08MPa压力下加氢可得到收率为97%而纯度达到99.8%的β-苯乙醇[26,27]。在用氧化苯乙烯及苯甲醛的混合物（用空气氧化苯乙烯时得到）时，则可以用Pd/C催化剂分二级加氢而得到97%的苯乙醇[28]。

含8～10%杂质的β-苯乙醇可与脂肪醇胺类共沸蒸馏进行精制而得到纯度为99.9%的产品[29]。

本法中所用的原料氧化苯乙烯是用过氧化物，如氢化过氧化异丙苯[30]或空气[31]在引发剂，聚合抑制剂，催化剂等存在下氧化而制成的。

关于用氧化苯乙烯催化加氢制β-苯乙醇的评述，参看文献[32]。

在乙苯的非催化氧化过程中或者用乙基苯的氢化过氧化物使烯烃环氧化时都有β-苯乙醇作为副产品生成，可以通过(a)蒸馏，(b)与金属卤化物如氯化钙与β-苯乙醇生成不溶性络合物，以及(c)络合物的分解这样一种过程而回收[33]。

在这些方法中，氧化苯乙烯法是近年来发展起来的一种新方法，关键问题在于氧化苯乙烯的价格及质量。

2.5. 经济概况

在60～70年代，β-苯乙醇的需要量增加很快，价格也不断上涨。全世界在1961年的产量为1000t，在15年中增加50%。美国在同一时期从800t增加到1200t。近年来又趋于平稳，1978年及1985年日本的产量均为900t[34]。

2.6. 包装和贮运

β-苯乙醇通常用桶装运。大量用户也可以在专用的铝制容器中用卡车运输。

2.7. 产品规格和分析测试方法

香料用β-苯乙醇必须具有适当的物理常数及溶解度。含量（用酰化法测定）不低于99%，不含氯（火焰试验）。气味质量合格。在气相色谱上无其它杂质峰。日本规格含量为98%。

2.8. 保健、安全和毒性

β-苯乙醇对人的健康无影响。在美国允许用于食品中。在欧洲以2ppm浓度用于人造香料。虽然对小白鼠稍有刺激，但刺激和过敏试验对人是阴性的。对于大鼠、小鼠和小白鼠的急性口服致死量(LD_{50})分别为1700，800及400ppm。

2.9. 用 途

β-苯乙醇用作香料，如配制人造玫瑰油、茉莉油等，是香料工业中极其重要的产品。此外，尚可用作可擦去圆珠笔油的溶剂，清洁剂的成分，纤维柔软剂的成分，眼药水和染发剂中的成分。

参考文献

[1] Wöhler, Liebig, *Liebigs Ann. Chem.*, **3**, 252(1832).

[2] Cannizzaro, *Libigs Ann. Chem.*, **88**, 129(1853).

[3] "第2回ファインケミカル総合分析・第二巻・中間編(II)"p. 66, CMC社, 東京, 1980.

[4] US 221182(1938), Rosenberg, L. T. (National Oil Products Co.).

[5] CS 216042(1984), Schreiber, J. et al.; *CA*, **102**, 45606(1985).

[6] CS 216043(1984), Schreiber, J. et al.; *CA*, **102**, 45604(1985).

[7] FR 2130782(1972), (Velsicol Chemical Corp.).

[8] EP 64486(1981), Rantala, R. K. and Hag, G. L. F. (EKA).

[9] CS 216044(1984), Schreiber, J. et al.; *CA*, **102**, 45605(1985).

[10] DD 161067(1984), Radon, H., Maurice, B. and Riemann, C. (VEB Chemische Werk Militz).

[11] US 3663626(1969), Arrigo, J. T. and Christensen, N. J. (Universal Oil Products Co.).

[12] "内外化学品资料, E. 精密化学中間体", E40 01, CMC社, 東京, 1985.

[13] Broodbent, H. S. et al., *J. Org. Chem.*, **24**, 1847(1959).

[14] JP 68-22845B4, Adam, K. and Haller, E. (BASF).

[15] Kato, K., Namikawa, K. and Watanabe, M., *Bull. Jpn. Pet Inst.*, **14**, 206(1972); *CA*, **78**, 60190g(1973).

[16] US 3775472(1970), Massie, S. N. (Universal Oil Products Co.).

[17] 公開特許公報 昭53-21133,須山修治等(日本油脂).
[18] Bryant,D. R. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**33**,4123(1968).
[19] EP 4732(1979),Sherwin M. B. ,Brownstein,A. M. and Peress,J. (Chemical System Inc.).
[20] 特許公報 昭59-134737(1984),(三菱化成).
[21] 公開特許公報 昭55-49327;公開特許公報 昭55-51029;公開特許公報 昭55-53227(クラレ),桂川寛仁等(東洋曹達).
[22] 公開特許公報 昭55-35062;公開特許公報 昭55-35064,時任康雄.
[23] 公開特許公報 昭53-31635,近藤赫文等(東洋曹達).
[24] 公開特許公報 昭49-5932,田中盛久(三菱油化).
[25] 公開特許公報 昭53-108940,近藤赫文等(東洋曹達).
[26] SU 954384(1982),Килогривова,Н. Е. ,Шумская,И. В. и Хейфиц,Л. А. (ВНИИСНДВ);*CA*,**98**,53383(1983).
[27] Килогривова,Н. Е. ,Шумская,И. В. и Хейфиц,Л. А. (ВНИИСНДВ), Масло-Жир. Пром-сть. , (12), 23 1983;*CA*,**100**,85329(1984).
[28] HU 33438(1984),Ruznak,I. ,Petro,J. ,Mallat,T. and Polyansky, Eva (Budapecti Muzaki Egyetem); *CA*, **103**, 87634(1985).
[29] DE 3446265(1986),Nienhaus,J. (Haarmann and Reimer GmbH).
[30] 公開特許公報 昭61-268675,今成信ら(三井石化).
[31] DD 242227(1987),Emanuel,N. M. et al. (Akademie der Wissenschaften der DDR);*CA*,**107**,23219(1987).
[32] Szydlowska,I. and Chmielowiec,U. ,*Polskie Tluszcze,Srodki, Piorace, Kosmet.* ,**30**(5～8),156～165(1986);*CA*,**106**, 11935(1987).
[33] US 4400558(1983),Nemet－Mavrodin,M. I. et al. (Atlantic Reichfield Co.).
[34] 化学工業日報社,"9887の化学商品",p. 1012,1987.

基本参考文献

1. "Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie",3. ,Aufl. , Bd. 7,S. 687,Urban & Schwarzenberg,München－Berlin,1956.

benjiaquan

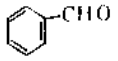
苯甲醛 Benzaldehyde

高　榕　化学工业部沈阳化工研究院

1. **概述** …… 457
2. **物理性质** …… 457
3. **化学性质** …… 458
3.1. 羰基的反应 …… 458
3.2. 芳核上的取代反应 …… 458
4. **生产方法** …… 459
4.1. 甲苯氧化法 …… 459
4.1.1. 液相空气氧化法 …… 459
4.1.2. 气相空气氧化法 …… 460
4.1.3. 电氧化法 …… 460
4.1.4. 其它氧化法 …… 460
4.2. 二氯甲基苯水解法 …… 460
4.2.1. 生产基本原理 …… 460
4.2.2. 工艺过程及主要参数 …… 460
4.3. 其它方法 …… 461
5. **经济概况** …… 461
6. **包装、贮存和运输** …… 461
7. **产品规格及分析测试方法** …… 461
8. **安全和毒性** …… 462
9. **用途** …… 462
10. **衍生物** …… 462
参考文献 …… 463

1. 概　述

苯甲醛 [100-52-7]，结构式 (1)，分子式 C_7H_6O，分子量 106.13。它是最简单的、也是工业上最重要的芳香醛。在自然界，它存在于许多种植物中，例如杏仁、桃仁、樱桃仁中，主要以葡糖甙（扁桃甙）的形式存在。在其它一些物质如玉米油、山核桃木烟尘和人的血浆中，也有痕量存在。由于它存在于苦杏仁中，所以原先称它为苦杏仁油。



(1)

Vogel 和 Martrés 分别在 1818 年[1]和 1819 年[2]在苦杏仁中发现了苯甲醛。1832 年，Wöhler 和 Liebig[3]研究了苦杏仁油，确定出它的组成，并认识到它与苯甲酸及苯甲酰氯的关系。最初合成苯甲醛是在 1868 年。从甲苯经过氯化苄、乙酸苄酯而得到苯甲醇，再将苯甲醇氧化而得到苯甲醛[4]。

制造苯甲醛用的原料是甲苯，生产方法有两种，即甲苯侧链氯化后水解及甲苯直接氧化法。

苯甲醛主要用作制造染料、医药品、香料和其它中间体的原料。在日本其用途分配大约是：医药 30～40%，香料 30～40%，染料 10～15%，其它 5～10%[5]（见醛）。

2. 物理性质

苯甲醛是强烈折光的无色液体，具有苦杏仁气味。可以随水蒸气挥发，并且容易和许多有机溶剂混合。在 25℃时，它可与浓硫酸、液体二氧化碳、液氨、甲胺和二乙胺混合。它的物理性质列在表 1 和表 2 中。

苯甲醛的理想气体热力学性质见参考文献 [6]。

表 1　苯甲醛的物理性质

性　质	数　据
熔点，℃	-26
沸点，℃(101.3kPa 时)	179
密度，g/cm³	
0℃	1.063
20℃	1.046
50℃	1.018
折射率 n_D^{20}	1.5450
闪点，℃	
开杯法	73.9
闭杯法	64.5
自燃温度，℃	190
爆炸下限，%(体积)	1.4
蒸气压力，kPa	

续表

性 质	数 据
40℃	0.3
60℃	1.1
80℃	3.3
100℃	8.2
120℃	17.8
140℃	34.7
160℃	62.3
180℃	104.3
20℃时苯甲醛在水中的溶解度,%(重量)	0.6
20℃时水在苯甲醛中的溶解度,%(重量)	1.5
粘度,mPa·s	
0℃	2.292
25℃	1.40
40℃	1.11
表面张力,mN/m	
20℃	40.04
30.2℃	37.4
50℃	35.3
介电常数(25℃)	17.3
偶极矩(在苯中测量),C·m (Debye)	9.74×10^{-30}(2.92)
燃烧热,J/mol	3534.915
比热容,J/(g·K)	1.2812
临界常数	
T_c,K	695
d_c,kg/m³	330
P_c,kPa	4649.8
V_c,L/mol	0.322
Z_c	0.259

表2 苯甲醛的二元共沸混合物

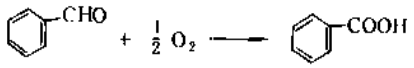
组 分	沸 点 (101.3kPa),℃	苯甲醛,%(重量)
对二氯苯	158.5	15.5
氯 苄	177.9	54.0
苯 酚	185.6	46.0
茨 烯	158.45	15.5
邻甲酚	192.0	23.0
3-溴甲苯	179.0	92.0
苯乙醚	169.8	12.0
苄乙醚	177.5	92.0
2-辛醇	174.0	25.0
α-萜品烯	170.0	38.0
二异丁醚	168.6	37.5

3. 化学性质

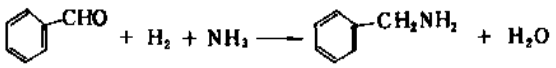
3.1. 羰基的反应

苯甲醛的化学性质取决于羰基，而芳香醛上羰基的活性稍次于脂肪醛的羰基。

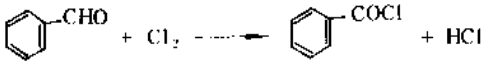
(1) 氧化 苯甲醛在空气中容易自动氧化，也可被其它氧化剂如硝酸、六价铬化合物等氧化成苯甲酸。光、热、添加过氧化物或重金属盐能促进自动氧化，某些添加剂（抗氧化剂）如酚类、蒽、硫、碘、对氢醌等则起抑制作用。



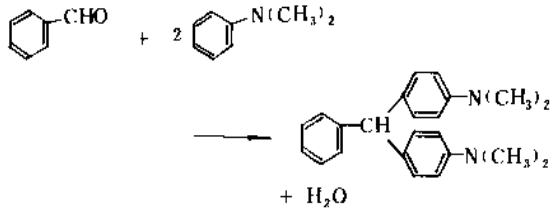
(2) 加氢或还原 根据反应条件的不同，苯甲醛在加氢或还原时可以得到不同的产物，如苯甲醇、苄醚、苯偶姻、1，2-二苯乙二醇、苯乙烯、甲苯及甲基环己烷。用醇钠还原（Meerwein-Ponndorf-Verlley 反应）时得到苯甲醇。有氨存在时进行催化加氢则生成苯甲胺。



(3)氯化 苯甲醛在侧链氯化时容易生成苯甲酰氯。



(4) 与酚类、芳香胺和苯缩合 这类反应的产物是三苯甲烷衍生物。例如，苯甲醛在硫酸存在下与 *N*,*N*-二甲基苯胺缩合而得到 4,4′-四甲基二氨基三苯甲烷(隐色孔雀石绿)。

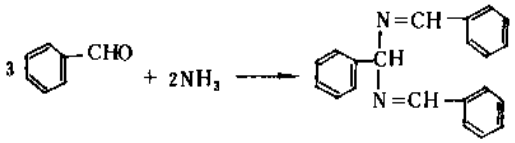


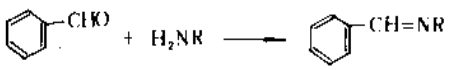
(5) 在羰基双键上加成





(6) 与含氮化合物的缩合

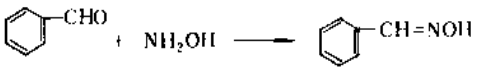




席夫 (Schiff) 碱



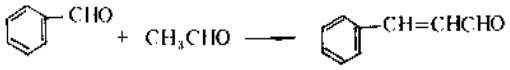
苯甲醛腙



苯甲肟

(7) 与具有活性氢原子的化合物缩合

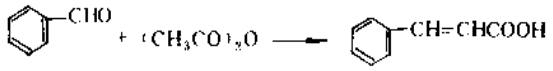
a. Claisen-Schmidt 缩合



肉桂醛

此反应在碱溶液存在下进行。

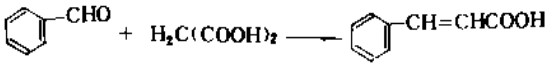
b. Perkin 缩合



肉桂酸

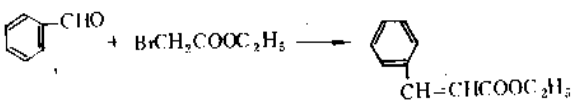
用醋酸或醋酸钾作缩合剂，此反应可在工业上用于生产肉桂酸。

c. Knoevenagel 缩合



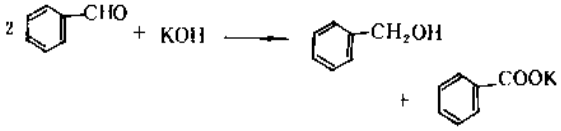
此反应在弱碱性催化剂如氨或胺存在下进行。

d. Reformatsky 反应

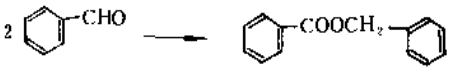


此反应在活性锌存在下进行。

(8) 歧化 (坎尼扎罗反应)

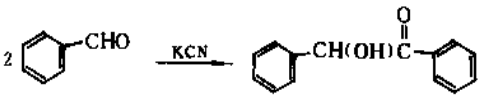


(9) Claisen-Tishchenko 缩合



苄基钠或苄基铝催化此反应。

(10) 苯偶姻缩合



苯偶姻

可用噻唑啉盐代替氰化物作为催化剂。

3.2. 芳核上的取代反应

环上取代反应如磺化、硝化等，可以在不破坏羰基的情况下实现。在羰基的影响下，取代基往往进入羰基的间位。

4. 生产方法

在工业上生产苯甲醛都以甲苯为原料，其一是通过甲苯侧链氯化而得到二氯甲基苯然后水解。如果要得到不含氯的苯甲醛，则采用甲苯氧化法。在某些大量生产苯甲酸的国家如美国，苯甲醛是作为苯甲酸生产中的副产品而回收的，苯甲醛的生成量不到苯甲酸的 1/20。其它方法如苯甲酸的加氢还原法虽有报道，但未闻在工业生产上应用。

4.1. 甲苯氧化法

4.1.1. 液相空气氧化法

以钴盐为催化剂，在温度为 140～160℃，压力为 446～618kPa，用空气进行甲苯的液相氧化时，得到的产物中除有 25～45%的苯甲酸之外，还含有 1～2%的苯甲醛和少量其它杂质，其余是未反应的甲苯。美国有两家公司在生产苯甲酸的同时，还回收苯甲醛作为副产物。

在 60 年代，法国的 Rhone-Poulenc 公司开发成功用含氧气体液相氧化甲苯而同时得到苯甲醛和苯甲醇的生产工艺[7,8]。具体条件是在 1MPa 压力下，于 165℃，用含氧 10%和含氮 90%的气体进行氧化。在甲苯中加有 0.1%的焦磷酸钠或氟化钠作为稳定剂。1h 后，温度上升到 185～190℃，停止反应。往得到的反应物中加 0.001%的 2-乙基己酸钴，在惰性气环境下于 165℃加热

10min 分解氢过氧化物。然后用稀碱液洗涤反应物，分出水层。通过真空蒸馏蒸出甲苯，再在真空下分馏而得到苯甲醛和苯甲醇。在得到的产物中，苯甲醇占 38%，苯甲醛占 32.5%，苯甲酸占 14.5%，不能回收的副产物占 15%。后来又提出用环烷酸铬及吡啶来分解氢过氧化物。此时得到较多的苯甲醛，醛与醇的重量比约为 4∶1[7,8]。

还有许多用 Co、Mn、Pb 等金属的化合物作为催化剂，在加或不加溴化物的情况下进行甲苯氧化的专利报道[9~14]。但即使在转化率不高的情况下，选择性也仅为 35～45%，甚至更低。70 年代末、80 年代初有若干专利声称，不断除去氧化时生成的水能提高对苯甲醛的选择性，在转化率约达 25% 时，醛的选择性可达 40～80%[15]。还有用加有含磷、硫或氮助催化剂的磷酸-钯催化剂，当氧的消耗为 63% 时，苯甲醛的收率为 41%[16]。

4.1.2. 气相空气氧化法

甲苯气相氧化制苯甲醛的报道很多，特别是在印度有很多人研究。提到的催化剂系统有 V_2O_5-K_2SO_4-载体[17,18]、加有助催化剂 CuO、ZrO_2 及 Al_2O_3 的 V_2O_5-MoO_3/SiO_2[19]，加有第三组分如 TiO_2、CuO、MoO_3 等的 V_2O_5-Bi_2O_3 催化剂[20]载在硅胶或氧化铝上的钼酸钴或钼酸铋[21,22]，Au-Cu/SiO_2[23]，含钒及银氧化物的催化剂[24~26]，有的加铁作助催化剂[27]，加有其它助催化剂的氧化铀及氧化钼[28]。反应多半在高温、高空速及低甲苯转化率的情况下进行。例如用铀-钼系催化剂，在甲苯转化率为 13% 时，苯甲醛选择性为 92%[28]。在用银-钒系催化剂于 400℃ 氧化甲苯时，初期的苯甲醛选择性为 97%[24]，而在另一报道中，当用 Ag-Ca-V 的氧化物作为催化剂，甲苯的转化率为 45% 时，苯甲醛选择性只有 19%[26]。

气相氧化法产品不含氯，并有人认为这是生产苯甲醛的经济合理的方法，但迄今尚无工业化的报道。

4.1.3. 电氧化法

用 Ce（Ⅳ）或 Mn（Ⅲ）盐类在强酸溶液中氧化甲苯或其衍生物，可得到高收率的醛[29]。氧化剂可通过电解法再生。这种氧化方法称为间接电解氧化法，铈盐或锰盐称为介体。例如在过量溶剂已烷存在下，在 8mol/LH-ClO_4 中用 0.7mol/L 的高氯酸铈氧化甲苯时（Ce（Ⅳ）：甲苯＝4，摩尔比），得到 81.8% 收率的苯甲醛和 2.4% 收率的苯甲酸。铈盐在备有铂/钛阳极和钢阴极的电解槽中再生。该法在中试规模中经过长期运转考验，并通过经济评价认为是可行的。用同样方法可以从甲苯衍生物得到苯甲醛衍生物。如从邻氯甲苯得到 79.2% 收率的邻氯苯甲醛[29]。也可以在超强酸，例如三氟甲烷磺酸或甲烷磺酸中进行氧化[30]。在 25℃ 时在三氟甲烷磺酸中用 Ce（Ⅳ）盐氧化甲苯，当转化率为 94% 时，苯甲醛的选择性可达 95%。

中国台湾大学的学者研究了配对电解氧化法制苯甲醛[31]。这一制法的特点是不仅利用阳极氧化产生的 Mn（Ⅲ），同时还利用阴极还原氧气所产生的 ·OH 自由基作为氧化剂。按 Mn（Ⅲ）计的苯甲醛收率达 95%，电流效率可高达 171%。但是，只有在极低的电流密度下才能得到此结果。提高电流密度时，效率显著下降。例如，在阴极电流密度为 11.1mA·cm^{-2}，阳极电流密度为 70.2mA·cm^{-2}时，阴、阳极的电流效率分别下降到 4.5% 和 65.2%。对于这些问题，作者（Jin Jiang Jow）提出了改进方法。配对电解氧化法不失为一种有发展前途的新技术。

间接电解氧化法小规模生产苯甲醛已在印度实现，介体为锰盐[32]。

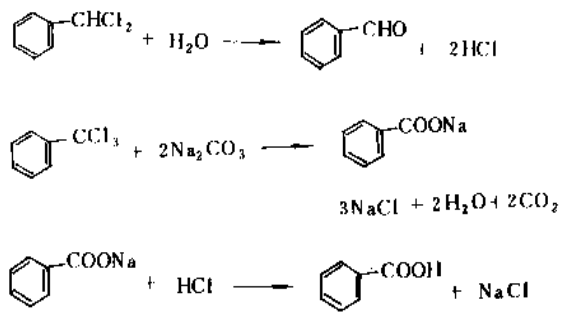
4.1.4. 其它氧化法

在65%稀硫酸中40℃时，用 MnO_2 氧化甲苯可以制得苯甲醛。氧化300kg 甲苯可得到250kg 未反应甲苯与50kg 苯甲醛的混合物[33]。这种早期曾用过的方法目前已无实际意义。

4.2. 二氯甲基苯水解法[34,35]

4.2.1. 生产基本原理

选择适当条件进行甲苯的侧链氯化，则得到主要产物二氯甲基苯，还有一部分三氯甲基苯副产物。经过二段水解（酸性水解和碱性水解）及精馏可得到苯甲醛，副产苯甲酸。反应式为：



4.2.2. 工艺过程及主要参数

在酸性水解器中加入98%硫酸及少量铁粉，然后分批加入约含65%二氯甲基苯及35%三氯甲基苯的甲苯侧链氯化产物，反应温度保持在65℃。15h 后，加水分层，放掉废酸。上部油层放入碱性水解釜，釜中有碳酸钠水溶液。用直接蒸汽在100℃加热3h。然后将含有苯甲醛及苯甲酸钠的悬浮液进行蒸汽蒸馏。在获得的粗醛中加入少

量碳酸钠进行减压蒸馏。蒸馏残渣送回碱性水解器。苯甲酸钠用盐酸酸化，析出的苯甲酸经过再结晶精制。制到100kg醛/酸约消耗甲苯76kg。在酸性水解工序，也可不用硫酸而用锌化合物，如氢氧化锌、硝酸锌、硫酸锌[36]，或加入磷酸及氧化锌[34]。据报道，锌化合物的用量很少，约为二氯甲基苯的1/2000，在70～80℃水解5～6h，能得到收率为96～97%而纯度为99.7%的苯甲醛。

近年来有关于甲苯侧链氯化物连续水解的报道[38]。二氯甲基苯和碱性水解剂在反应塔中于加压下（1200～1800kPa)进行逆流连续水解，反应温度为125～145℃。反应塔如图1所示，上部为洗涤区，中部为水解区，下部为萃取区。在萃取区中，溶解于碳酸钠水溶液中的苯甲醛被甲苯萃馏蒸来，并且在洗涤区中用水洗。洗水及萃取液回入水解区以回收苯甲醛。

曾经提出来的其它水解催化剂还有：伯胺、仲胺、叔胺、酰胺、酰亚胺、磺酰胺、吡啶、嘧啶等，用量为二氯甲基苯的0.1～1%[39]。这一类催化剂不促进氯化苄的水解，所以可以用二氯甲基苯和氯化苄的混合物作为原料而使二氯甲基苯选择性地水解。反应温度不超过100℃时无副反应，反应时间短而苯甲醛收率高。

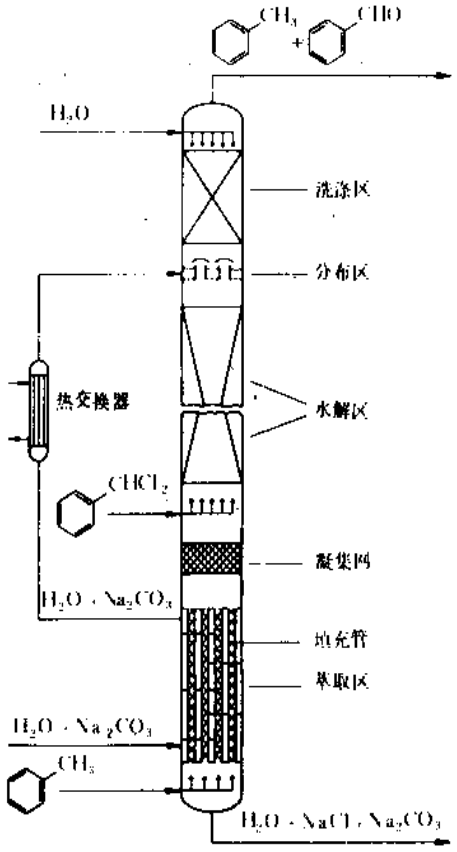


图1　二氯甲基苯在流通式反应器中的水解

乌洛托品与二氯甲基苯反应时得86%收率的苯甲醛。由于乌洛托品又能与氯化苄反应生成苯甲醛，所以，如果用氯化苄和二氯甲基苯的混合物作为原料时，苯甲醛的收率可以达到85～90%[40]。

根据日本资料[41]，用甲苯侧链氯化后水解的方法生产苯甲醛时，每吨产品的原料消耗为：

甲苯	1.02t
氯	1.575t
氢氧化钠	0.89t
副产氯化氢	0.81t

4.3. 其它方法

制造苯甲醛的其它方法还有苯甲醇的脱氢[42]、苯甲酸或其酯的还原[43]、苯甲酰氯的还原[44]、苯与一氧化碳的作用[45]等。这些方法都未用于生产。其中，苯甲酸的加氢还原最近引起重视，在报道的专利中都用氧化锆为催化剂，加铼或铬、铟、铅的化合物作为助催化剂，在300℃左右进行常压加氢，但收率不高。在转化率为47.6%时，选择性只有53.7%[46～48]。由于苯与一氧化碳的反应速度慢，Gattermann-Koch 反应未能用于在工业上生产苯甲醛。但从甲苯与一氧化碳反应生产对甲基苯甲醛的方法已由三菱瓦斯公司开发成功，催化剂系统为 BF_3-HF[49]。关于苯甲醛制法的评述，请参看今村寿一的文章[50]。

5. 经济概况

西欧、美国和日本在1983年的生产能力分别为14000t、7000t 和3500t。相应的产量分别为12000t、4500t和2000t。而据1987年日本的出版物报道[41]，日本的生产量为1700t。

6. 包装、贮存和运输

苯甲醛通常装在酚醛树脂衬里的桶中。大量运输时，特别是要求色度稳定时，应装在不锈钢或铝制容器中。苯甲醛容易被空气氧化成苯甲酸，所以必须用惰性气（如氮气）保护。由于苯甲醛的闪点为64.5℃，在容器上必须标明“苯甲醛”和“可燃液体”字样。如果苯甲醛细分散在空气中或者细分散在大表面的物质上，它有强自动发热的倾向，由于自燃点较低，在这种情况下就有自燃的危险。

7. 产品规格及分析测试方法

(1) 中国工业品(参照 HGB 3353—60)：含量不低于98.5%；相对密度1.046～1.0469(20℃)；沸点178～179.5℃；氯化物不超过0.2%；苯甲酸不超过0.5%。

(2) 中国香料用产品：含量不低于98%；不含氯化物；酸值小于5mgKOH/g。

(3) 日本工业品(JIS K4126—63)：相对密度(15℃)1.048～1.053；蒸馏试验于177.0～181.0℃时蒸出容量

的94%；纯度97%以上；苯甲酸0.8%以下；化合氯0.3%以下；用$NaHSO_3$溶液溶解时不分出油层。

(4) 美国工业品：含量不低于98%；色度40～150APHA；氯化物0～0.05%。

(5) 美国药典级：含量不低于98%；色度20～50APHA；相对密度(25℃)1.041～1.046；折射率(20℃)1.5440～1.5465；不含氯化物、氢氰酸和硝基苯，含砷不超过3ppm，重金属不超过40ppm，铅不超过10ppm。

含量测定用盐酸羟胺法(HGB 3353—60)或亚硫酸氢钠。

用于鉴定的衍生物有肟(mp80℃)，腙(mp16℃)等。

8. 安全和毒性

苯甲醛在食品、化妆品、医药及肥皂中用作香料，一般认为是安全的（美国食品及医药管理局)。它的蒸气有温和的麻醉作用，应避免与皮肤或眼接触。

苯甲醛急性毒性不大，口服LD_{50}对大鼠为1.3g/kg，对豚鼠为1g/kg。对人类，一次摄入的致死量约为50～60g。鼠类长期口服（大鼠400mg/kg，小鼠300～600mg/kg）不产生任何影响。较大剂量造成脑、肾及胃上部的坏死及退化性损害。诱变性试验为阴性。对于致癌性，致畸性及对生育的影响方面没有报道。

在急性和亚急性的中毒剂量影响的研究中，发现有五种主要影响存在，它们包括抑郁、迟钝、震颤、癫痫发作和昏睡。可能由于呼吸受阻抑而死亡。对有些人可能引起过敏。

9. 用 途

苯甲醛是制造染料用的中间体，如用于制造三苯甲烷染料。苯甲醛与*N*，*N*-二甲基苯胺缩合可得隐色孔雀石绿。也用于制造吖啶酮染料。

苯甲醛用于制造医药品，如苯基氨基乙酸，苯偶姻，苯甲醛肟，*N*-甲基-2-甲基呋喃胺的硫酸盐，2-苯基苯并咪唑，麻黄素和氯霉素。

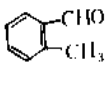
苯甲醛本身用作香料及调味料，还用于加工成其它香料及调味料，如肉桂酸及其酯，肉桂醇，肉桂醛，戊基及己基肉桂醛，苯乙醛及苦杏仁酸等。

苯甲醛用于制造农药，如控制野燕麦用的除草剂草吡唑 (dibenzoquat)。还用作照相药剂和防蚀剂。

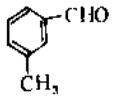
苯甲醛还有其它一些用途。①聚酰胺纤维染色用助剂；②电镀浴用添加剂；③与多元醇(如山梨醇)的反应产物用作胶凝剂；④间苯二酚-苯甲醛-甲醛树脂用作改性胶粘剂；⑤制备绝缘材料、防火材料和涂料；⑥用苯甲醛-硫酸-甲醇处理聚乙烯醇纤维可以改进其性能。

10. 衍 生 物

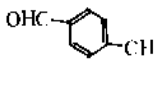
(1) 甲基苯甲醛[49]，邻、间、对位异构体的CAS登录号分别为[529-20-4]、[620-23-5]、[64-87-0]，结构式(2)、(3)、(4)，分子式C_8H_8O，分子量120.2。邻位、间位和对位异构体构体的沸点分别为200～202℃，200℃和204℃。它们都易溶于醇、醚而难溶于水。邻位和间位体有苦杏仁香味，而对位体则有胡椒香味。甲基苯甲醛可由相应的二甲苯氧化而得。用高铈盐作氧化剂时，收率可达100%[51]。对甲基苯甲醛可经由 Gattmann-Koch 羰基化反应从甲苯合成，收率达95%。甲基苯甲醛用作香料及进一步加工用的中间体。



(2)

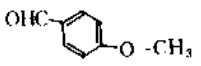


(3)

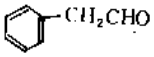


(4)

(2) 茴香醛 [123-11-5][52]，结构式(5)，分子式$C_8H_8O_2$，分子量136.15；。它具有山楂子气味，为无色至淡黄色液体。熔点0℃，沸点248℃，折射率n_D^{20}1.5731。难溶于水，易溶于醇、醚、氯仿。从对氯基甲苯氧化而制成。用作香料及制造抗组织胺剂的中间体。

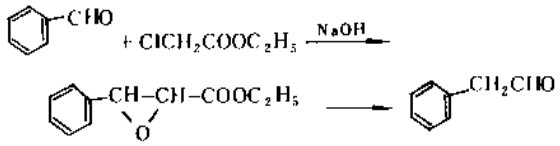


(5)



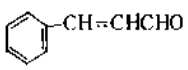
(6)

(3) 苯基乙醛[122-78-1][53]，结构式(6)，分子式C_8H_8O，分子量120.2。沸点193～194℃，d_4^{20}1.0252。它是由苯甲醛与氯乙酸乙酯反应，再将中间生成的苯基缩水甘油酯水解和脱羧而制成，反应式如下：



苯基乙醛有强烈的风信子香味，用作香料。

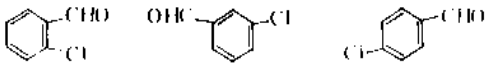
(4) 肉桂醛 [104-55-2][54]，结构式(7)，分子式C_9H_8O，分子量132.16。沸点252℃（部分分解)。由苯甲醛与乙醛缩合而成。在50%乙醇中溶解25%体积。用作香料（含量98%的产品用作食品添加剂，含量97%的产品用于化妆品）（见肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇；香精和香料)。



(7)

(5) 氯苯甲醛，邻、间、对位异构体的CAS登录号分别为 [89-98-5]、[587-04-2] 及 [104-88-1]，结构式(8)、(9)、(10)，分子式C_7H_5ClO，分子量140.6。邻位体

熔点11.6℃，沸点212.0℃。间位体熔点17℃，沸点213～214℃。对位体熔点49℃，沸点214.5～216.5℃。它们都难溶于水，易溶于醇、醚及通常的有机溶剂中。邻位及对位氯苯甲醛是由相应的氯甲苯经过侧链氯化后得到二氯甲基苯，再水解而制成的。间位体则由苯甲醛经过核上氯化而制得，也可以从间氨基苯甲醛经过 Sandmeyer 反应制得。氯苯甲醛用作染料及医药中间体。



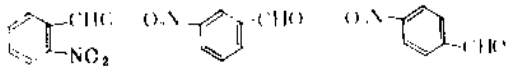
(8)　(9)　(10)

(6) 2,4-二氯苯甲醛[874-42-0]和2,6-二氯苯甲醛[83-38-6]，结构式(11)、(12)，分子式 $C_7H_4Cl_2O$，分子量175.1。它们是由相应的二氯甲苯经过侧链氯化及水解而制成的，也可以直接氧化甲基而制成。例如用二氧化锰及硫酸作氧化剂。二氯苯甲醛用于生产染料，荧光增白剂，农药及医药品。



(11)　(12)

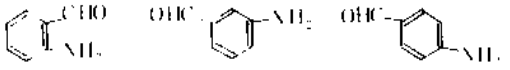
(7) 硝基苯甲醛。邻位、间位、对位异构体的 CAS 登录号分别为 [552-89-6]、[99-61-6]、[555-16-8]，结构式(13)、(14)、(15)，分子式 $C_7H_5NO_3$，分子量151.12。邻位体熔点46℃，沸点153℃ (3.066kPa 时)。间位体熔点56～57℃，沸点164℃ (3.066kPa 时)。对位体熔点107.1℃，能升华。硝基苯甲醛难溶于水，而易溶于醇、醚及通常的有机溶剂中。间位体可溶于稀碱中。邻位体易随水蒸汽挥发，而对位体则不易。苯甲醛直接硝化时生成80%的间位体及20%的邻位体。对位体系由对硝基甲苯在醋酸中用 CrO_3 氧化而得。用减压蒸馏法分离硝基化合物的异构体有爆炸危险，但可利用与亚硫酸钠反应的差别而分离邻位及间位硝基苯甲醛。



(13)　(14)　(15)

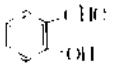
硝基苯甲醛用作生产染料及医药品的中间体。

(8) 邻氨基苯甲醛 [529-23-7] 和对氨基苯甲醛[556-18-3]，结构式 (16)、(17)、(18)，分子式 C_7H_7NO，分子量121.14。邻位体熔点39～40℃，蒸馏时分解，易溶于醇、醚、苯，难溶于水，放置时容易生成三聚物并脱水。对位体熔点71℃，易溶于醇、醚，可溶于水。氨基苯甲醛是由相应的硝基苯甲醛还原而得，用作染料中间体。邻位体还用作制造喹啉衍生物的原料。



(16)　(17)　(18)

(9) 水杨醛 [90-02-8][55]，结构式 (19)，分子式 $C_7H_6O_2$，分子量122.12。



(19)

它为黄色油状液体，具有类似苦杏仁的气味。熔点1.6℃，沸点196℃，可以随水蒸汽挥发。它可以溶于醇、醚及苯等有机溶剂中，难溶于水，86℃时100g水溶解1.7g，但可溶于20%碳酸钠的水溶液和10%的氢氧化钠水溶液中。

利用 Reimer-Tiemann 反应，可自苯酚及氯仿制得水杨醛，但收率不高。还可以将水杨酸电解还原或水杨酰卤催化还原而制得。从邻甲基酚开始，与氧氯化磷或光气作用，将生成物进行酸性水解而得70%收率的水杨醛，纯度约99%。

水杨醛是苯甲醛最重要的衍生物之一，全世界年产量约达4000～6000 t。由于水杨醛有令人愉快的香气而用作香料，并大量用于生产香豆素。它还用作染料、医药品、塑料、照相药剂和农药的中间体，还可用于电镀中。它与胺类的络合物具有生成络合物的特性，故可在石油化工中用作添加剂。

参考文献

[1] Vogel, Schweiggers, *J. Chem. Physik*, **20**, 59(1918).

[2] Matrès, *J. Pharm.*, **5**, 289(1819).

[3] Wöhler, Liebig, *Liebigs Ann. Chem.*, **3**, 252(1832).

[4] Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie 3., Aufl., Bd. 4, S. 235, Verlag Chemie, Weinheim.

[5] CMC 社，"染、顔料中間物と制品の徹底分析"，上卷，中間物編，p. 155, 159, 1979.

[6] Ambrose, J. et al., *J. Chem. Thermodyn.*, **7**, 1143(1975).

[7] US 3387036(1968), Bonnart, J. and Poilane (Rhône-Poulenc S. A.).

[8] US 3658867(1972), Brunie, J. C. et al. (Rhône-Poulenc S. A.).

[9] 特許公報 昭-12727，山田慶照等(宇部興産)；CH645335(1984), Beyrich, J., etal. (CGy).

[10] 公開特許公報 昭53-5132，村尾嘉一等(三菱化成).

[11] 特許公報 昭50-28946，鈴木良明等(三菱化成).

[12] 特許公報 昭51-45572，鈴木良明等(三菱化成).

[13] 特許公報 昭51-108231,和田昭夫(三菱化成).
[14] 李明生,张振祥,马永祥,兰州大学学报,42,89(1981)。
[15] EP 71166(1981),Kuckertz,H. and Schaeffer,G. (Hoechst).
[16] DE 2745511(1976),Scheben,J. A. (National Distiller & Chem. Corp.).
[17] Sherma,R. K. and Srivastava,R. D.,*J. Catal.*,65(2),481(1980);Ray,S. K. etal.,*Indian J. Technol.*,21(4),137(1983).
[18] Sherma,R. K. and Srivastava,R. D.,*AIChE J.*,27(1),41(1981).
[19] SureshSinghetal.,*Proc. Symp. Sci. Catal. Its Appl. Ind.*,1979,57;*CA*92,6199t(1980).
[20] Bhattacharyya,S. K. and Sherma,*R. K.*,*Indian J. Technol.*,14(10),492(1976).
[21] Srivastav,K. P. et al.,*J. IndianChem. Soc.*,57(1),80(1980).
[22] Srivastav,K. P.,Madhok,K. L. and Jain,I. K.,*Indian J. Technol.*,18(4),135(1980).
[23] US 3989674(1976),Sinfelt,J. H. and Barnett,A. E. (Exxon Research and Engineering Co.).
[24] Андрейков, Е. И., Лящкин, А. А. и Волков, В. Л., Нефтехимия,17(4),559(1977).
[25] SU 495301(1975),Андрейков Е. И. и др.
[26] TRion et al.,*Delft Prog. Rep.*,3(4),263(1978).
[27] DE 2730761(1978),van Geem et al. (Stomicarbon B. V.).
[28] US 4243612(1981),Throckmorton,P. E.,Sitz,E. and Grimm,R. A. (Ashland Oil Inc.);US 4390728(1983),Daniel,C. (Asland Oil Inc.).
[29] Kramer,K.,Robertson,P. M. and Ibl,N.,*J. Appl. Electrochem.*,10,29(1980).
[30] US 4639298(1987),Kreh,R. P. et al. (Grace,W. R. and Co.);US 4647349(1987).
[31] Jow,Jin Jiang et al.,*J. Appl. Electrochem.*,17(4),753(1987).
[32] Baizer,M. M.,*J. Appl. Electrochem.*,10,285(1980).
[33] DE 101221,Soc. Chim. Usine du Rhane.
[34] "BIOS Final Report No. 1786",p. 25.
[35] 天津染料工业公司,《染料生产工艺汇编》,17页,1980年。
[36] 公開特許公報 昭60-218349;公開特許公報 昭60-248640 佐藤信一等(保土谷).
[37] 公開特許公報 昭52 25733,小池和太郎等(イハラ).
[38] EP 64486,Rantala,R. K. and Hag,G. L. F. (EKA).
[39] 特許公報 昭44-12132,船本長(呉羽化学).
[40] Либман,Б. Ж. и др. ЖПХ,39(7),1669(1966).
[41] CMC 社,"ファインケミカルの技術と経済性分析",上巻,p. 95.
[42] EP 37149(1980),DeGraaf,T. F and Delahaye,H. J. (Stamicarbon B. V.).
[43] US 438373(1980),Strojny,E. J. (Dow Chemical Co.).
[44] 公開特許公報 昭53-23913,小林勘次郎等(扶桑化学).
[45] US 3369048(1963),Hamilton,L. A. and Landis,P. S. (Mobil Oil Corp.).
[46] 公開特許公報 昭60 126242,(三菱化成).
[47] 公開特許公報 昭62-14942,中山親彦(三井石化).
[48] 公開特許公報 昭61-105043;公開特許公報 昭61-115042,真木隆夫(三菱化成).
[49] 藤山進,日化協月報,(2),11(1983).
[50] 今村寿一,有合化,37(8),667(1979).
[51] Ho,T. L.,*Synthesis*,560(1972).
[52] "9887の化学商品",p. 987,化学工業日報社,1987.
[53] 同[51],p. 1012.
[54] 同[51],p. 997.
[55] Fiege,H.,Wedemeyer,K.,Bauer,K. A.,Krempel,A. and Möllekein,R. G.,"Fragrancea and Flavor Substances",in Croteau,R. (ed.). "Fragrance Flavor Subst. Proc. Int. Haarman & Reimer Symp. 2nd.",pp. 63～73,1979;*CA*,95,150058(1981).

benjiasuan

苯甲酸　Benzoic Acid

冯其标　河北工学院

1. **概述** …… 465
2. **物理性质** …… 466
3. **化学性质** …… 468
3.1. 在羧基上的反应 …… 468
3.2. 在苯环上的取代反应 …… 468
3.3. 在苯环上的加氢反应 …… 468
3.4. 氧化反应 …… 469
4. **生产方法** …… 469
4.1. 甲苯液相空气氧化法 …… 469
4.1.1. 反应机理 …… 469
4.1.2. 工艺流程 …… 469
4.1.3. 产品精制 …… 470
4.1.4. 苯甲酸的回收 …… 470
4.1.5. 副产物的利用和能量回收 …… 471
4.1.6. 环境保护 …… 471
4.1.7. 安全技术 …… 471
4.2. 苯次甲基三氯水解法 …… 471
4.3. 邻苯二甲酸酐脱羧法 …… 472
4.3.1. 液相法 …… 472
4.3.2. 气相法 …… 472
5. **产品规格及分析测试方法** …… 473
5.1. 产品规格 …… 473
5.2. 分析方法 …… 473
5.2.1. 鉴别 …… 473
5.2.2. 含量测定 …… 473
6. **安全、卫生、贮存及运输** …… 473
7. **用途** …… 474
8. **衍生物** …… 475
8.1. 苯甲酰氯 …… 475
8.2. 苯甲酸酐 …… 475
8.3. 苯甲酸苄酯 …… 475
8.4. 苯甲酸甲酯 …… 475
8.5. 苯甲酸正丁酯 …… 476
8.6. 一缩二乙二醇二苯甲酸酯和一缩二丙二醇二苯甲酸酯 …… 476
8.7. 苯甲酸苯酯 …… 476
8.8. 苯甲酸钠 …… 476
8.9. 苯甲酸铵 …… 476
8.10. 氨基苯甲酸 …… 476
8.11. 邻苯甲酰苯甲酸 …… 477
8.12. 对叔丁基苯甲酸 …… 477
8.13. 一氯苯甲酸 …… 477
8.14. 2,4-二氯苯甲酸 …… 477
参考文献 …… 477

1. 概　述[1]

苯甲酸 [65-85-0]，又名安息香酸，结构式为 C_6H_5COOH，分子式 $C_7H_6O_2$，分子量 122.124。

苯甲酸是法国人在1618年首先发现的。它以游离态或以苯甲酸盐、酯的形式广泛地存在于自然界。安息香树脂（见天然树脂）含苯甲酸约20%，其它一些物质如野生黑色樱桃树的树皮中也含有少量游离的苯甲酸，草食动物的尿中含有少量苯甲酸的衍生物——苯甲酰氨基乙酸 [495-69-2]，又名马尿酸，$C_6H_5CONHCH_2COOH$。

20世纪中期开始以工业规模生产苯甲酸。19世纪50～70年代，从苯甲酰氨基乙酸中提取了生产药品所需的少量苯甲酸。19世纪70年代，从邻苯二甲酸 [88-99-3] 与氢氧化钙加热生产的邻苯二甲酸钙盐中回收苯甲酸。19世纪90年代，用苯次甲基三氯 [98-07-7]（即三氯苄，俗误称三氯化苄）水解法生产苯甲酸。第一次世界大战后出现了一些新的生产方法，其中邻苯二甲酸酐 [85-44-9]，邻苯二甲酸 [88-99-3] 气相或液相脱羧生产苯甲酸是主要的生产方法。第二次世界大战后，甲苯液相空气氧化法迅速发展起来（另见甲苯），逐渐成为生产苯甲酸的主要方法。此法实际生产过程与对二甲苯氧化生产对苯二甲酸相似（见苯二甲酸及其它苯多羧酸）。

首先用甲苯液相空气氧化法生产苯甲酸的是美国联合（Allied）化学公司。1961～1964年美国道（Dow）化

学公司、Amoco化学品公司和意大利SNIA粘胶公司先后建厂投产，除Amoco化学品公司用钴盐和锰盐及少量溴化物作催化剂外，其余公司都只用钴盐和锰盐作催化剂。苏联一直采用邻苯二甲酸酐脱羧法生产苯甲酸，直到1977年才开始以甲苯液相空气氧化法生产苯甲酸。在70年代中国亦主要以甲苯液相空气氧化法生产苯甲酸。近年来各国只是在催化剂的组成（目前提出的有Co-Mn-Br[2~4]、Co-Mn-Li[5]、Co-Mn-Pb[6]、Co-Zn-Br[4]、Mn-Ni-Br[7]及V[8]等体系）、副产物的回收利用和产品精制等方面对甲苯液相空气氧化法进行一些改进。70年代末期正在进行甲苯气相空气氧化（流化床）制苯甲酸[9]，苯甲醛[100-52-7]空气氧化制苯甲酸，甲苯液相或气相空气氧化制苯甲醛与苯甲酸[10~12]的研究，但未见工业化报道。

从19世纪中叶开始整整一个世纪，苯甲酸的工业生产没有取得很大的进展。20世纪60年代以来，由于开发了用苯甲酸生产苯酚[108-95-2]、对苯二甲酸和己内酰胺[105-60-2]的方法，苯甲酸的产量猛增。

据报道[13]，仅美国Kalama化工公司等三个生产厂家1987年苯甲酸的生产能力为95000t，估计它们1987～1991年苯甲酸产量增长速度为1～2%。

2. 物理性质

苯甲酸是有光泽的、白色的、单斜晶薄片状或针状结晶。苯甲酸的物理性质如表1～14所示。

表1 苯甲酸的物理常数[14~16]

项　目	数　值
熔点，℃	122.4
沸点，℃	249.0
升华温度，℃	100
折射率 n_D	
15℃	1.53974
131.9℃	1.504
临界常数	
温度，℃	479
压力，kPa (atm)	4468.4 (44.1)
密度，g/cm³	0.358
压缩因子	0.244
偏心因子	0.62
离解常数（25℃）Ka	6.339×10^{-5}
体积膨胀系数（23.4～122.4℃），℃⁻¹	0.00040

表2 苯甲酸液体密度[17]

温　度 ℃	密　度 g/cm³	温　度 ℃	密　度 g/cm³
130	1.078	190	1.019
140	1.068	200	1.009
150	1.059	210	0.9979
160	1.049	220	0.9873
170	1.039	230	0.9768
180	1.029	240	0.9655

表3 苯甲酸的蒸气压[14,16,18]

温　度 ℃	压　力 kPa (mmHg)	温　度 ℃	压　力 kPa (mmHg)
96.0	0.1 (1)	172.8	8.0 (60)
119.5	0.7 (5)	186.2	13.3 (100)
132.1	1.3 (10)	205.8	26.7 (200)
146.7	2.7 (20)	227.0	53.3 (400)
162.6	5.3 (40)	249.2	101.3 (760)

蒸气压计算公式：

固体　$\ln P=12.870-4776/T$　(70～114℃)

液体　$\ln P=17.1634-4190.70/(T-125.2)$　(123～287℃)

式中　P——mmHg(1mmHg=133.322Pa)；

T——热力学温度，K。

表4 苯甲酸液体的摩尔热容[17~19]

温　度 ℃	摩尔热容 J/(mol·℃) [cal/(mol·℃)]	温　度 ℃	摩尔热容 J/(mol·℃) [cal/(mol·℃)]
180	232.95(55.64)	240	248.99(59.47)
190	235.59(56.27)	250	251.75(60.13)
200	238.27(56.91)	260	254.52(60.79)
210	240.91(57.54)	270	257.32(61.46)
220	243.59(58.18)	280	260.17(62.14)
230	246.31(58.83)	290	263.10(62.84)

固体定压比热容　$C_p=0.287+0.00050t$

式中　C_p——kcal/(kg·℃)

[1kcal/(kg·℃)=4.1868kJ/(kg·℃)]。

气体定压摩尔比热容　$C_p=-92.23338\times10^{-1}+13.64202\times10^{-2}T-81.46421\times10^{-6}T^2+16.49839\times10^{-9}T^3$　(25～727℃)

式中　C_p——cal/(mol·K)

[1cal/(mol·K)=4.1868J/(mol·K)]；

T——热力学温度，K。

表5 苯甲酸的蒸发潜热[17]

温度 ℃	蒸发潜热 J/mol (cal/mol)	温度 ℃	蒸发潜热 J/mol (cal/mol)
130	59323 (14169)	200	54541 (13027)
142	58678 (14015)	210	53800 (12850)
150	58025 (13859)	220	53043 (12669)
160	57355 (13699)	230	52264 (12483)
170	56673 (13536)	240	51469 (12293)
180	55978 (13370)	250	50648 (12097)
190	55270 (13201)	260	49806 (11896)

表6 苯甲酸的热数据[14,16,20~22]

项　目	数　值
升华热,kJ/kg(kcal/kg)	687(164)
熔融热,kJ/mol(kcal/mol)	141.89(33.89)
在水中溶解热(无限稀释和近似室温),kJ/mol 溶质(kcal/mol 溶质)	−27.218(−6.501)
生成热,kJ/mol(kcal/mol)	
固体 25℃	−385.19(−92.00)
气体 25℃	−295.63(−70.61)
燃烧热,kJ/mol(kcal/mol)	
固体 25℃	3228.1±0.6
气体 25℃	3314.65(791.69)

表7 苯甲酸在水中溶解度[44]

温度,℃	溶解度,g/100g 水	温度,℃	溶解度,g/100g 水
0	0.17	50	0.85
10	0.21	60	1.20
20	0.29	70	1.77
25	0.34	80	2.75
30	0.42	90	4.55
40	0.60	95	6.80

表8 苯甲酸在非水溶剂中溶解度(25℃)

溶　剂	溶解度 g/100g 溶剂	溶剂	溶解度 g/100g 溶剂
无水乙醇	58.4	四氯化碳	4.14
乙　醚	40.8	丙　酮	55.6
氯　仿	15.02	苯	12.17
甲　苯	10.6	己烷(17℃)	0.94
甲醇(23℃)	71.5		

表9 苯甲酸气体粘度[17]

温度 K	粘　度 mPa·s(μP)	温度 K	粘　度 mPa·s(μP)
400	86.78×10^{-4}(86.78)	700	150.10×10^{-4}(150.10)
450	97.57×10^{-4}(97.57)	750	160.22×10^{-4}(160.22)
500	108.29×10^{-4}(108.29)	800	170.19×10^{-4}(170.19)
550	118.92×10^{-4}(118.92)	850	179.99×10^{-4}(179.99)
600	129.44×10^{-4}(129.44)	900	189.64×10^{-4}(189.64)
650	139.83×10^{-4}(139.83)	950	199.12×10^{-4}(199.12)

表10 苯甲酸液体粘度[17]

温度,℃	粘　度 mPa·s(=cP)	温度,℃	粘　度 mPa·s(=cP)
130	1.29	190	0.659
140	1.14	200	0.599
150	1.01	210	0.547
160	0.900	220	0.501
170	0.808	230	0.461
180	0.728	240	0.425

表11 苯甲酸气体导热系数[17]

温度,K	导热系数 mW/(m·K) [10^{-5}cal/(cm·s·K)]	温度,K	导热系数 mW/(m·K) [10^{-5}cal/(cm·s·K)]
400	10.63(2.54)	700	28.09(6.71)
450	13.27(3.17)	750	31.15(7.44)
500	16.08(3.84)	800	34.25(8.18)
550	18.97(4.53)	850	37.30(8.91)
600	21.94(5.24)	900	40.32(9.63)
650	25.00(5.97)	950	43.12(10.3)

表12 苯甲酸液体导热系数[17]

温度,℃	导热系数 mW/(m·K) [10^{-5}cal/(cm·s·K)]	温度,℃	导热系数 mW/(m·K) [10^{-5}cal/(cm·s·K)]
130	163.7(39.1)	190	165.8(39.6)
140	164.5(39.3)	200	165.8(39.6)
150	165.0(39.4)	210	165.4(39.5)
160	165.4(39.5)	220	165.4(39.5)
170	165.4(39.5)	230	165.0(39.4)
180	165.8(39.6)	240	164.5(39.3)

表13 苯甲酸的表面张力[17]

温度,℃	表面张力 10^{-3}N/m (dyn/cm)	温度,℃	表面张力 10^{-3}N/m (dyn/cm)
130	31.25	190	24.92
140	30.18	200	23.89
150	29.11	210	22.86
160	28.05	220	21.85
170	27.00	230	20.84
180	25.95	240	19.84

表14 苯甲酸的闪点、自燃点[44]

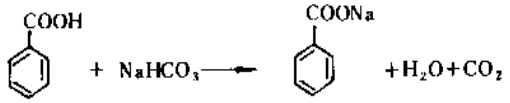
闪点,℃	121～123
自燃点,℃	
在空气中	573
在氧气中	556

3. 化学性质[28]

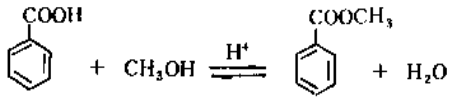
苯甲酸的化学性质主要取决于苯环及羧基—COOH。

3.1. 在羧基上的反应

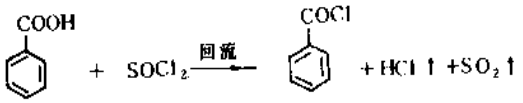
(1) 转变成盐 苯甲酸显酸性，与碱反应生成盐。



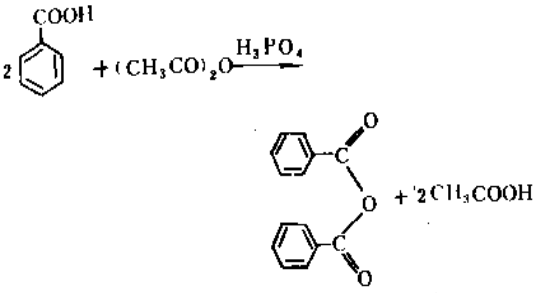
(2) 转变成酯 苯甲酸与醇（如甲醇、丁醇、苄醇等）反应，生成相应的酯。例如：



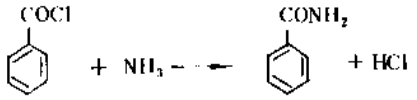
(3) 转变成酰氯 苯甲酸中的羟基被氯取代生成苯甲酰氯 [98-88-4]，用于这个反应的含氯试剂有五氯化磷、三氯化磷和亚硫酰氯。例如：



(4) 转变成酸酐 苯甲酸与脱水剂一起加热时，两分子苯甲酸脱去一分子水生成苯甲酸酐[93-97-0]。常用乙酸酐作脱水剂，磷酸作催化剂。

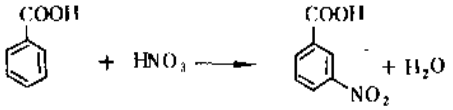


(5) 转变成酰胺 苯甲酸中的羟基被氨基取代生成苯甲酰胺，一般由苯甲酰氯与氨反应生成苯甲酰胺。

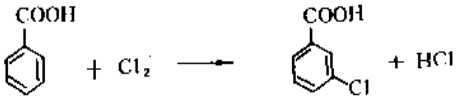


3.2. 在苯环上的取代反应

苯甲酸中苯环上的氢原子和苯的氢原子一样，可被各种原子或原子团取代，但苯甲酸苯环上的羧基是吸电子基，是使苯环钝化的间位定位基，因此苯甲酸的磺化、硝化和氯化等取代反应比苯的相应反应要困难一些，使用催化剂和提高反应温度，可以克服这种钝化趋势。



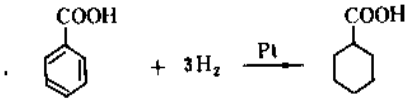




3.3. 在苯环上的加氢反应

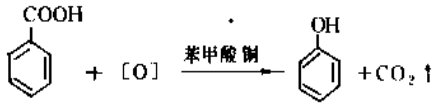
在金属铂作催化剂的情况下，苯甲酸氢化生成六氢苯甲酸，它是生产己内酰胺的中间体。

添加水可使还原速度增快，反应温度和压力应比羧基还原时低。



3.4. 氧化反应

苯甲酸耐氧化，但提高温度能发生脱羧反应生成苯和二氧化碳。用苯甲酸的铜盐作催化剂，用氧气氧化苯甲酸，可生成苯酚和二氧化碳。



4. 生产方法

苯甲酸的工业生产方法有三种：甲苯液相空气氧化法、苯次甲基三氯水解法和邻苯二甲酸酐脱羧法。甲苯液相空气氧化法最普遍。

4.1. 甲苯液相空气氧化法

甲苯液相空气氧化生产苯甲酸的化学反应式为：



常用的催化剂通常是醋酸、环烷酸、硬脂酸或苯甲酸的钴盐或锰盐以及溴化物。

4.1.1. 反应机理[24]

甲苯液相空气氧化生产苯甲酸是以钴盐和锰盐作催化剂，其过程是以自由基机理进行的。

引发

$$C_6H_5CH_3+O_2\longrightarrow C_6H_5CH_2OOH \quad (1)$$

$$C_6H_5CH_2OOH+Co^{2+}\longrightarrow C_6H_5CH_2O\cdot+OH^-+Co^{3+} \quad (2)$$

$$C_6H_5CH_2OOH+Co^{3+}\longrightarrow C_6H_5CH_2OO\cdot+H^++Co^{2+} \quad (3)$$

增长

$$C_6H_5CH_2OO\cdot+C_6H_5CH_3\longrightarrow C_6H_5CH_2OOH+C_6H_5CH_2\cdot \quad (4)$$

$$C_6H_5CH_2\cdot+O_2\longrightarrow C_6H_5CH_2OO\cdot \quad (5)$$

生成产品

$$C_6H_5CH_2OOH+Co^{2+}\longrightarrow C_6H_5CH_2O\cdot+OH^-+Co^{3+} \quad (2)$$

$$C_6H_5CH_2O\cdot+OH^-\longrightarrow C_6H_5CHO+H_2O \quad (6)$$

$$C_6H_5CHO+Co^{3+}\longrightarrow C_6H_5\dot{C}=O+H^++Co^{2+} \quad (7)$$

$$C_6H_5\dot{C}=O+O_2\longrightarrow C_6H_5C(=O)OO\cdot \quad (8)$$

$$C_6H_5C(=O)OO\cdot+C_6H_5CHO\longrightarrow C_6H_5C(=O)OOH+C_6H_5\dot{C}=O \quad (9)$$

$$C_6H_5C(=O)OOH+C_6H_5CHO\longrightarrow 2C_6H_5COOH \quad (10)$$

生成副产品

$$C_6H_5CH_2O\cdot+C_6H_5CH_3\longrightarrow C_6H_5\dot{C}H_2+C_6H_5CH_2OH \quad (11)$$

$$C_6H_5CH_2O\cdot+OH^-\longrightarrow C_6H_5CHO+H_2O \quad (6)$$

在反应条件下苯甲酸与苄醇（苯甲醇）易发生酯化反应生成苯甲酸苄酯 [120-51-4]。

反应 (2) $C_6H_5CH_2OOH$ 的 O—O 键断裂需要 126～167kJ/mol 的能量，所以可以认为 $C_6H_5CH_2OOH$ 的分解是很慢的，故需加入 Co^{2+} 作催化剂。

4.1.2. 工艺流程[25]

甲苯液相空气氧化生产苯甲酸的典型工艺流程如图1所示。

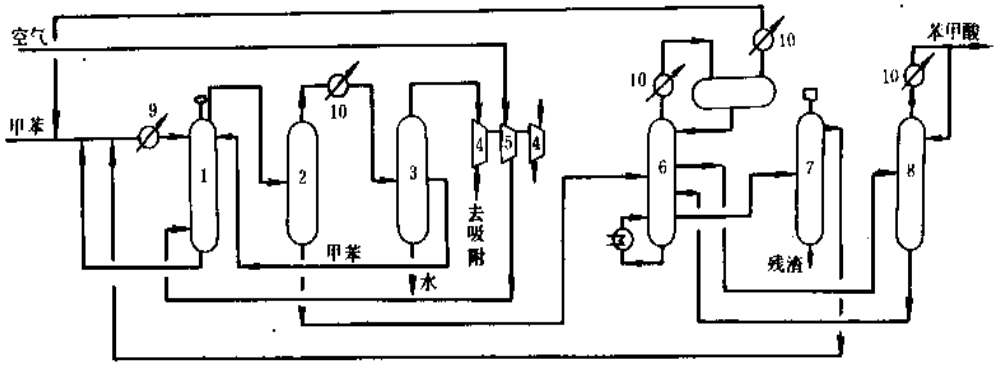


图1　甲苯液相空气氧化制苯甲酸流程示意图

1—氧化反应器；2，3—气液分离器；4—透平膨胀机；5—压缩机；6—第一精馏塔；7—催化剂回收装置；8—第二精馏塔；9—废热锅炉；10—冷凝器

甲苯及压缩空气分别从顶部和底部进入带搅拌的液相反应器，在可溶性钴盐和（或）锰盐的存在下，反应温度165℃，操作压力882.6kPa（9kgf/cm²）时，甲苯发生氧化反应生成苯甲酸和副产物。

反应器中的部分液体经支管进行循环，通过废热锅炉回收循环液体带出的反应热，发生低压蒸汽。

将从反应器顶部溢出的反应物流进行气液分离，液体进入第一精馏塔，分离出未反应的甲苯和比苯甲酸易挥发的组分，返回反应器。从侧线分出主要含苯甲酸的气态物流，进入第二精馏塔。在塔顶部得纯苯甲酸；塔底得比苯甲酸难挥发的组分，返回第一精馏塔。从塔底部分出比苯甲酸难挥发的组分和催化剂，进入带搅拌的催化剂提取塔。提取的催化剂返回反应器，底部物料作为残渣排出。

按上述工艺流程，每生产1t苯甲酸约耗甲苯0.82t，醋酸钴0.002kg（含21%的钴）。

4.1.3. 产品精制[26~30]

用一般精馏方法制得的苯甲酸常含有联苯、联苯醚和邻、间、对甲基联苯等杂质，有强烈的臭味，限制了苯甲酸的使用。联苯与苯甲酸沸点接近，其沸点仅比苯甲酸低4℃，它们还能生成共沸物，所以，不能用精馏的方法脱除联苯。一般做法是设备上部喷入熔融苯甲酸，下部通入惰性气体。热的苯甲酸与冷的惰性气体逆流接触而结晶，惰性气体作为冷却剂而移走结晶热。苯甲酸在结晶过程中，所含联苯、联苯醚和邻、间、对甲基联苯被惰性气体带走，从而使苯甲酸得到精制。

苯甲酸结晶过程所采用的温度必须低于苯甲酸的熔点，同时要高于联苯，联苯醚和邻、间、对甲基联苯的熔点。另外，如果温度过低，联苯等的扩散速度低，则处理时间长，设备生产能力低。通常采用50~100℃。

已采用的惰性气体有氮气、乙烯、二氧化碳等。由于空气与苯甲酸混合有爆炸危险，通常不宜将空气单独作为惰性气体，然而氧含量低于10%（体积）的空气与氮气的混合物因其低于爆炸下限，可作为惰性气体。

具体的精制方法有以下几种：

(1) 把含有联苯等的熔融苯甲酸喷雾干燥，得粒度为0.25~0.75mm的球形结晶，将此结晶在填充床或流化床中用氮气或用含氧8%的氮气与空气的混合物在70~90℃下处理8~12h，可使苯甲酸中联苯含量低于0.01%。

(2) 将含有联苯等的熔融苯甲酸通入连续流化床成粒机，床层温度低于苯甲酸熔点，从床层底部通入温度45℃、氧含量7.5%的氮气与空气的混合物，苯甲酸在床层结晶成粒后溢出得精制苯甲酸，不含联苯杂质。

(3) 把含联苯等杂质的125℃熔融苯甲酸从提取结晶塔顶部喷入，35℃的二氧化碳从塔底部通入，将精制过的苯甲酸结晶在塔底部熔融，部分循环，部分作为产品排出。其装置如图2所示。

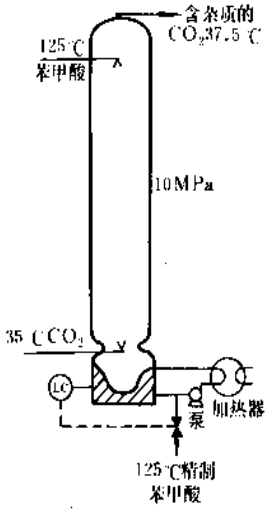


图2 精制苯甲酸用的提取结晶塔

(4) 把含联苯等杂质的苯甲酸加入带夹套的蒸发器，加热到130~180℃，从蒸发器底部通入加热过的惰性气体（氮气或空气）。汽化的苯甲酸随惰性气体一起进入冷却器，温度降到80~120℃，苯甲酸析出。残存的气态苯甲酸随惰性气体一起进入另一冷却器，温度降到30~60℃，苯甲酸全部析出。所得精苯甲酸中联苯等杂质含量小于30ppm。本精制过程流程示于图3。

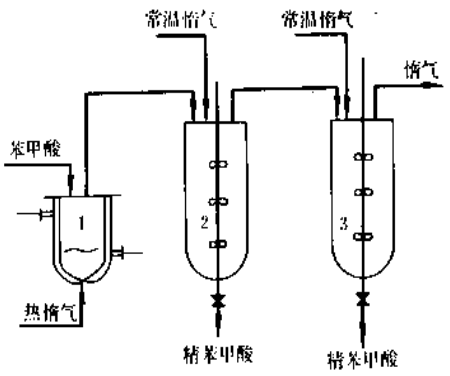


图3 苯甲酸精制流程示意图
1—蒸发器；2，3—冷却器

4.1.4. 苯甲酸的回收[31]

在如图1所示的甲苯液相空气氧化制苯甲酸的工艺流程中，从第一精馏塔塔顶排出的馏出液中含有一些比苯甲酸易挥发的组分，同时还含有一定量的苯甲酸，这部分馏出液循环回氧化反应器后，不但影响苯甲酸质量，而且降低甲苯氧化反应速度（甲苯氧化反应速度与苯甲

酸浓度成反比，当在150～180℃、608～1520kPa的反应条件下，苯甲酸的浓度超过35%时，反应停止），从而降低苯甲酸的产量。所以，可以将这部分馏出液进行结晶，然后将结晶过的苯甲酸洗涤、干燥，从而回收苯甲酸。据文献报道，如果将甲苯液相空气氧化制得的粗苯甲酸经过常规精馏精制，每得到100份苯甲酸，可用结晶法再回收20.80份纯度为99.8%的苯甲酸。

4.1.5. 副产物的利用和能量回收

甲苯液相空气氧化过程除能生产苯甲酸外还副产苄醇［106-51-6］、甲酸苄酯、醋酸苄酯［140-11-4］、邻甲基联苯［28652-72-4］和苯甲醛等。除溶剂醋酸和副产物中的苯甲醛可循环回反应器外，其余都应予以利用。氧化反应得到的混合物经多次精馏后分离出苯甲醛、苯甲酸、苄醇、和甲酸苄酯等，将其中的副产物苄醇、甲酸苄酯和醋酸苄酯送入酯化反应器进行酯化，以生产苯甲酸苄酯[32]，图4是副产物利用示意图。

另外，在第一精馏塔底部排出的残液主要含有苯甲酸苄酯，可以直接回收，或将其进行氯化生成苯甲酰氯［98-88-4］予以回收。

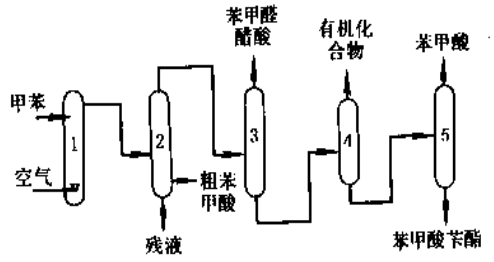


图4　甲苯制苯甲酸副产物利用示意图
1—氧化反应器；2，3，5—精馏塔；
4—酯化反应器

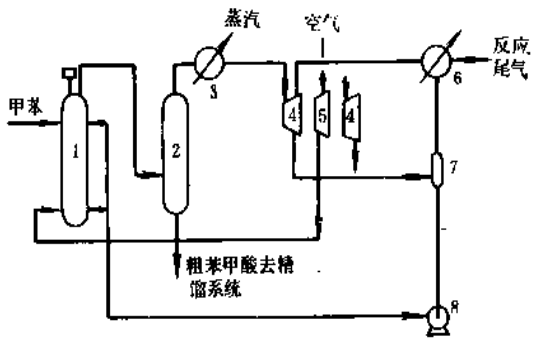


图5　反应尾气能量回收示意图
1—氧化反应器；2—气液分离器；3—废热锅炉；
4—气体透平；5—空压机；6—冷凝液；
7—凝液接受器；8—泵

根据键能计算，甲苯氧化生成苯甲酸的反应所产生的反应热为－1035.0kJ/mol，这些热量作为该氧化过程放出的热能，一部分用于未反应的甲苯和溶剂醋酸的蒸发，另一部分被流经支管循环的液体反应混合物带出，在废热锅炉中产生蒸汽。从图1气液分离器顶部排出的反应尾气以显热的形式也带出少量的热。这股气体除具有一定的热能外还具有一定的静压能，都应予以回收。图1所示的流程只回收了这股气体的静压能而热能未予回收。既回收反应尾气静压能又回收热能的流程示于图5。

4.1.6. 环境保护

甲苯液相空气氧化生产苯甲酸过程的污染源有以下几处：从膨胀机排出的含甲苯反应尾气；从熔融苯甲酸贮槽通气口排出的细颗粒凝华物；从催化剂提取塔底部排出的残液；包装时的苯甲酸粉尘。这些污染源的防治方法如下所述。

从膨胀机排出的反应尾气虽然含甲苯等有害气体不多，但因允许浓度较低，所以排空以前必须进行治理。一般反应尾气通过吸收塔或吸附器，经水洗 或活性炭吸附，脱除其中的甲苯以后再放空。

从熔融苯甲酸贮槽通气口排出的细颗粒凝华物的污染问题可以用水洗的方法解决。水洗塔内装有一定的填料，用82～93.5℃的热水洗涤凝华物可得浓度为2～5%的苯甲酸溶液。当把这种溶液冷却到室温时，可滤出90%的苯甲酸，予以回收，最终排放的水含苯甲酸极少。

从催化剂提取塔底部排出的残液可以直接烧掉，也可以按前述方法予以回收和利用。

包装时散发的苯甲酸粉尘能引起喷嚏和咳嗽，应在技术上和管理上采取一定措施使粉尘的生成量降到最低限度。在岗的操作人员应戴防毒防具。

4.1.7. 安全技术[45]

甲苯与空气能形成爆炸性混合物。爆炸上下限分别为7%和1.27%（空气中甲苯含量，重量%）。在反应过程中应避免甲苯与空气形成爆炸性混合物而燃烧，具体可采用以下措施：(1) 反应器内装填液体甲苯；(2) 通入反应器的空气用甲苯饱和；(3) 反应器出口气体中氧的浓度低于7%。

4.2. 苯次甲基三氯水解法[36]

苯次甲基三氯水解生产苯甲酸的反应式为：

$$C_6H_5CH_3+3Cl_2\longrightarrow C_6H_5CCl_3+3HCl$$

$$C_6H_5CCl_3+C_6H_5COOH\longrightarrow 2C_6H_5COCl+HCl$$

$$2C_6H_5COCl+2H_2O\longrightarrow 2C_6H_5COOH+2HCl$$

其工艺流程如图6所示。

在玻璃衬里的反应釜中装入占容积80%的甲苯，以一定流速通入氯气，在光照、100～150℃下进行反应，直到溶液相对密度（20℃）达到1.375～1.385为止。在生

成的粗苯次甲基三氯中加入少量的碱，中和残留的盐酸。反应过程放出的氯化氢用水吸收生成盐酸。

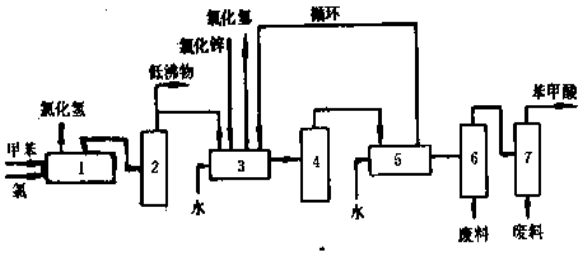


图6　苯次甲基三氯水解生产苯甲酸流程示意图
1—氯化反应器；2,4,6—精馏塔；
3,5—水解器；7—升华器

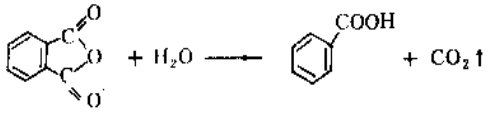
粗苯次甲基三氯可以用精馏方法提纯。精馏塔由精馏釜和无孔炭衬里的精馏柱组成。纯苯次甲基三氯和催化剂（浸渍在沸石上的氯化锌）一起进入一级水解器。水解器是一个玻璃衬里的钢罐，带有一个衬玻璃的搅拌器，预先在罐中加一半熔融的苯甲酸，在122～130℃下维持8h，测定其相对密度或凝固点的数值，直到此数值表明反应完全为止，在这里苯次甲基三氯与苯甲酸反应生成苯甲酰氯。用无孔炭冷凝器分离生成的盐酸。粗苯甲酰氯通过精馏提纯后进入第二水解器，连续向物料喷水，在122～130℃下维持8h，从第二水解器得到的产品分成二股，一股返回到第一水解器产生更多的苯甲酰氯，另一股经精馏提纯，升华或结晶后得医用级苯甲酸。苯甲酸产率为74～80%（以苯次甲基三氯计）。

1t苯甲酸消耗苯次甲基三氯1783kg，水1250kg，催化剂13kg。

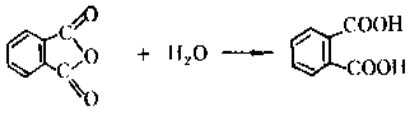
4.3.　邻苯二甲酸酐脱羧法[36]

邻苯二甲酸酐脱羧生成苯甲酸的反应式为：

主反应



副反应



4.3.1.　液相法

邻苯二甲酸酐液相脱羧生产苯甲酸的示意流程如图7所示。

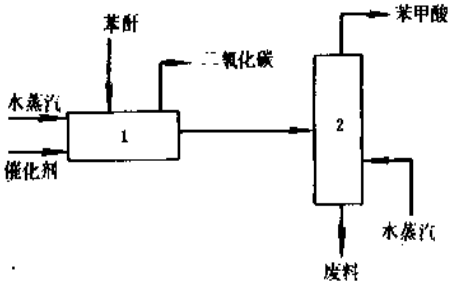


图7　苯酐液相脱羧制苯甲酸示意图
1—反应釜；2—精馏塔

向带有搅拌器的密闭反应釜1里加入熔融邻苯二甲酸酐，同时加入脱羧催化剂，催化剂是一种由等量的邻苯二甲酸铬盐和邻苯二甲酸二钠盐组成的混合物，其量为邻苯二甲酸酐的2～6%（重量）。可以把单独制备的催化剂混合物加入反应釜1，也可以直接把当量的氢氧化铬和氢氧化钠加入反应釜1。釜内物料加热到200℃后，在反应釜液面以下通入蒸汽，每小时通入量为反应釜内邻苯二甲酸酐重量的2～20%。生成苯甲酸的反应和生成邻苯二甲酸的反应都是放热反应，用一个回流冷凝器使苯甲酸、水和邻苯二甲酸的凝液回流到反应釜，含有二氧化碳，少量水和苯甲酸的气体物流从回流冷凝器排至大气。反应一直进行到液体混合物中邻苯二甲酸含量低于5%为止。可以用水蒸气蒸馏或普通蒸馏的方法把苯甲酸从反应混合物中分离出来，也可以在蒸馏前先向反应混合物中加入足够的氢氧化钠，因为邻苯二甲酸的离解常数远远大于苯甲酸，所以氢氧化钠与邻苯二甲酸发生反应生成邻苯二甲酸钠盐，再用蒸馏的方法使苯甲酸与邻苯二甲酸钠得到更完全的分离。

1t苯甲酸消耗邻苯二甲酸酐1430kg，催化剂13kg。

4.3.2.　气相法

在200℃下邻苯二甲酸酐与10～50倍重量的水蒸汽先进行混合，然后将混合物通过反应温度为380～420℃的稳定催化剂层，催化剂是均匀涂在粒状浮石上的等量碳酸铜和氢氧化钙。生成的反应物主要含苯甲酸，还含有一些邻苯二甲酸和少量的联苯、二苯甲酮和蒽醌[84-65-1]。邻苯二甲酸的量取决于催化剂的负荷。在每160份催化剂通过4份邻苯二甲酸酐及380～420℃的条件下，苯甲酸的产率为85%（以邻苯二甲酸酐计）。

在水蒸汽或苯甲酸的有机溶剂蒸气存在下，用升华的方法可以提纯苯甲酸。例如，先把反应混合物冷却到125～150℃，然后将同样温度的安息香油蒸气以鼓泡形式通过混合物，苯甲酸与水几乎全部移出，把移出的蒸气冷至85℃，苯甲酸冷凝。未凝的安息香油蒸气进一步冷凝，与水分离后重新使用。

5. 产品规格及分析测试方法[37~40]

5.1. 产品规格

根据苯甲酸的用途，可以有不同规格的产品。中国部颁苯甲酸规格与技术条件如表15所示。中国国家标准总局颁布了作食品添加剂用的苯甲酸国家标准，主要项目见表16。美国苯甲酸规格分试剂级、食用级、医用级、技术级和工业级五种，这几种规格的技术条件如表17所示。

表15　中国部颁苯甲酸的规格与技术条件

技术条件	分析纯	化学纯
纯度，%	99.5	99.0
熔点范围，℃	121.0～123.0	121.0～123.0
溶状	合格	合格
灼烧后残渣，%	0.01	0.02
氯化物，%	0.01	0.02
硫化物，%	0.003	0.005
铁，%	0.0005	0.001
重金属铅，%	0.001	0.001
易氧化物测定	合格	
易炭化物测定	合格	合格

表16　中国作食品添加剂用的苯甲酸的国家标准

项　目	指　标
苯甲酸含量，%≥	99.5
熔点，℃	121～123
溶状	符合规定
易氧化物	符合规定
易炭化物，不深于	17号比色液
氯化物（以Cl计），%≤	0.02
灼烧残渣，%≤	0.1
重金属（以Pb计），%≤	0.001
砷，%≤	0.0002

表17　美国苯甲酸规格与技术条件

技术条件	试剂级	食用级	医用级	技术级	工业级
纯度，%≥		99.5	99.5	99.0	97.5
熔点范围，℃	122～123	121～123	121～123	121～123	121～123
砷，%≤		0.0003			
氯化物，%	符合规定	符合规定	符合规定		
硫化物，%≤	0.002				
重金属，%	0.0005	0.001	0.002		
灼烧后残渣 %≤	0.005	0.05	0.05	0.10	0.10
甲醇中不溶物 %≤	0.005				
易炭化物		符合规定	符合规定		
易氧化物	符合规定	符合规定	符合规定		

5.2. 分析方法

5.2.1. 鉴　别

苯甲酸的鉴别方法与多数羧酸相同。先把羧酸转化成衍生物，再根据衍生物特有的熔点或颜色进行鉴别。

(1) 根据熔点鉴别　先把苯甲酸转化成苯甲酰氯，然后与各种氨化物反应，生成相应的苯甲酰胺，最后根据其熔点进行鉴别。

(2)根据颜色鉴别　称取0.2g试样，加15ml0.1mol/L NaOH溶液，振摇过滤，滤液中加2滴三氯化铁溶液，即发生赭色沉淀。

5.2.2. 含量测定

将试样置于锥形瓶中，酚酞为指示剂，以0.1ml/L NaOH标准溶液滴定至呈粉红色。含量(X_1)按下式计算：

$$X_1=\frac{NV\times 0.1221}{G}\times 100$$

式中　N——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

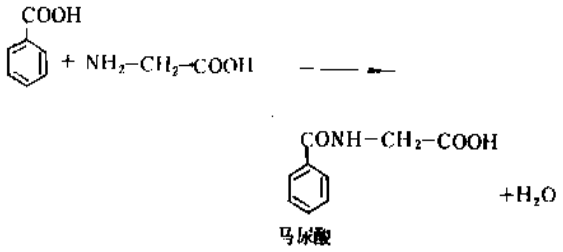
V——滴定用去的氢氧化钠标准溶液体积，ml；

G——试样重量，g；

0.1221——苯甲酸的mmol。

6. 安全、卫生、贮存及运输[38,41,44,45]

苯甲酸的毒性较小，对兔的LD_{50}是2g/kg，对鼠的LD_{50}是1.7g/kg。每日口服0.5g以下对人体并无毒害，甚至用量在4g以下对健康也无损害。在动物组织中存在的苯甲酸可与构成蛋白质成分的甘氨酸结合而解毒，形成马尿酸随尿排出，其反应式为：



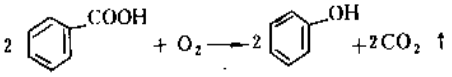
但苯甲酸的吸入量与马尿酸的排出量之间并不存在定量关系。苯甲酸的微晶或粉尘对皮肤、眼、鼻、咽、喉等呼吸系统有刺激作用，生产时应有良好的排风系统和消除粉

尘措施。当处理熔融的苯甲酸时应极其小心，避免溅入眼里或溅在皮肤上，否则它将很快地凝固并附在细胞组织上，剧烈地烫伤皮肤，所以，操作时应戴护目镜和穿工作服，把所有皮肤覆盖起来。

片状或粉状苯甲酸可以用袋包装，也可以用桶包装。如用作食品添加剂，应包装在内衬食品级塑料袋和纸袋的桶中。储存于干燥库房中，包装必须严密，勿使其受潮变质并防止有害物质污染。熔融的苯甲酸可以贮存在加热的保温罐中，贮存时应防止水进入，熔融的苯甲酸必须用装有加热保温罐的卡车运输。

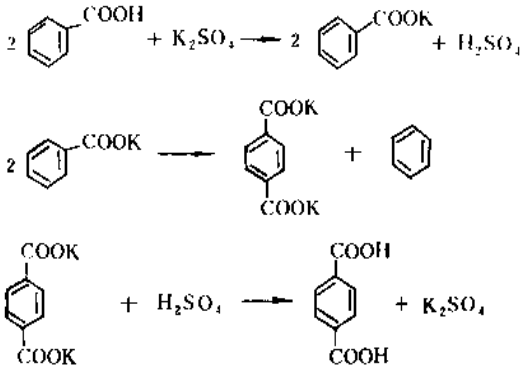
7. 用　途[1,44,45]

(1)生产苯酚　苯甲酸经液相氧化可以生产苯酚(见苯酚)。其反应式为：



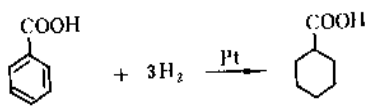
目前主要生产国有荷兰、美国和加拿大。近年来鲁姆斯(Lumus)公司开发了苯甲酸气相氧化制苯酚工艺。

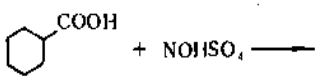
(2)生产对苯二甲酸　对苯二甲酸是合成纤维涤纶的原料之一。苯甲酸钾发生歧化反应生成对苯二甲酸钾和苯，用酸处理反应混合物，可得对苯二甲酸，副产钾盐可循环使用。反应式如下：

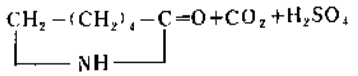


目前世界上绝大部分对苯二甲酸是以对二甲苯为原料生产的(见苯二甲酸及其它苯多羧酸)，而对二甲苯比甲苯要贵得多。

(3)生产己内酰胺　己内酰胺是生产尼龙的原料。一般都用苯酚和环己烷生产(见己内酰胺)，也可以用苯甲酸生产，反应式如下：







(4)增塑剂　苯甲酸可以直接与一缩二个乙二醇、一缩二个丙二醇、二缩三个乙二醇等生成酯，也可经过苯甲酰氯与一缩二个乙二醇、一缩二个丙二醇等生成酯。这些酯沸点高，化学稳定性好，主要用作聚氯乙烯树脂，聚醋酸乙烯树脂和聚酯树脂的增塑剂(见增塑剂)。此外苯甲酸苄酯还可作醋酸纤维素和硝化纤维素树脂的增塑剂。

(5)防腐剂[42]　苯甲酸和苯甲酸钠有杀菌和抑制细菌生长的作用，且低毒无味，因而它们广泛地用作防腐剂，在微酸性介质中，仅0.1%浓度的苯甲酸可抑制细菌生长。改变pH值对苯甲酸盐的杀菌作用和抑菌作用影响很大，在碱性介质中其效果明显降低，pH值在2.5～4.5时效果最佳。苯甲酸(g/ml)在不同pH值下的杀菌和抑菌作用列于表18。

在食品工业中，苯甲酸、苯甲酸钠可作酱油、泡菜、苹果酒、果汁、饲料等的防腐剂。在药物、化妆品、牙膏、香粉、烟叶等中，苯甲酸和苯甲酸钠也作防腐剂(见食品添加剂)。苯甲酸钠在水中有较大的溶解度，通常用得更多一些，但它的pH值较高，杀菌和抑菌能力比苯甲酸弱得多。

表18　苯甲酸(g/ml)在不同pH值下的杀菌和抑菌作用[41]

pH	杀菌作用		抑菌作用	
	大肠菌	金黄色葡萄球菌	大肠菌	金黄色葡萄球菌
3.5	1/800	1/900	完全不繁殖	完全不繁殖
4.0	1/250	1/250	完全不繁殖	完全不繁殖
5.0	1/20	1/20	1/5000	1/3000
6.0	1/10	1/10	1/1500	1/200
7.0	1/10	1/10	1/100	1/80
8.0	1/10	1/10	1/75	1/25

(6)缓蚀剂　苯甲酸钠有缓蚀作用。如把苯甲酸钠加入汽车冷却系统的冷却水中(苯甲酸钠浓度为1.5%)，可防止冷却系统生锈和腐蚀。若该冷却装置中包含有铸铁，还需同时加入亚硝酸钠增加缓蚀效果。此外还可以把苯甲酸钠掺入包装纸浆、胶乳涂料、漆、切削油和机器油中防止金属腐蚀(见腐蚀和防腐蚀)。

(7)涂料　苯甲酸还可用于改进各种醇酸树脂涂料的光泽、粘性、强度和耐化学腐蚀性。苯甲酸盐和苯甲酸可终止醇酸树脂高聚物的链增长，促进产品的结晶度。

(8)染料载体　苯甲酸、苯甲酸丁酯大量应用在聚酯纤维染色中，在疏水的聚酯纤维染色时，它们可作为染料载体。

(9)药物　苯甲酸、苯甲酸钠、苯甲酸苄酯等都可以

用于制造各种药物，分别治疗关节炎、脓肿、支气管炎、皮肤病等，还可用作局部麻醉剂。

8. 衍生物[43,44,46]

8.1. 苯甲酰氯

苯甲酰氯[98-88-4]，结构式 C_6H_5COCl，分子式 C_7H_5OCl，分子量 140.57。熔点 −1℃，沸点 197.2℃，相对密度(d_4^{15})1.2070，折射率(n_D^{20})1.55379。无色液体，曝露在大气中时发烟，具有刺激性气味，其蒸气是一种强催泪剂。遇水和酒精分解，可与乙醚、苯、二硫化碳和油类相混溶。

苯甲酰氯可用多种方法制备，其中包括苯次甲基三氯部分水解，苯甲醛氯化，苯甲酸与五氯化磷，光气或苯次甲基三氯反应等。在用苯次甲基三氯水解法生产苯甲酸(已在 4.2 中阐述)的过程中，亦采用苯甲酸与苯次甲基三氯反应的方法生产苯甲酰氯。

苯甲酰氯是一种重要的苯甲酰化试剂。可通过弗里德尔－克拉夫茨(Friedel-Crafts)反应和 Schotten-Baumann 反应把苯甲酰基引到醇、胺、酚等化合物中，例如：

$$C_6H_5COCl+RNH_2+NaOH \longrightarrow C_6H_5CONHR+NaCl+H_2O$$

苯甲酰氯还可以用于生产过氧化苯甲酰、二苯甲酮、苯甲酸酯，其衍生物应用于染料、树脂、香料、药物等行业，也可用作聚合催化剂。在处理纤维素时也可用苯甲酰氯，此时它能改进染色纤维或染色织物的耐洗牢度，但是由于产生盐酸和随后的水解作用使得这种用途受到限制。

8.2. 苯甲酸酐

苯甲酸酐[93-97-0]，结构式 $(C_6H_5CO)_2O$，分子式 $C_{14}H_{10}O_3$，分子量 226.22。熔点 42℃，沸点 360℃，相对密度(d_4^{15})1.1989，折射率(n_D^{15})1.5767。从苯和石油醚中析出的苯甲酸酐晶体呈斜方双锥棱柱形。它几乎不溶于水(1L 水溶 0.01g)，溶于醇和醚，不溶于粗汽油(90～120℃馏出物)。在水和冷碱液中很稳定。蒸发热 67.0kJ/mol (16.0kcal/mol)，燃烧热(固体，25℃) 6510.9kJ/mol (1555.1kcal/mol)。蒸气压数据为：

温度，℃	143.8	198.0	239.8
压力，Pa	133.3	1333.2	5332.9
温度，℃	270.4	328.8	360.0
压力，Pa	13332.2	53328.8	101324.7

苯甲酸与苯甲酰氯反应可以生产苯甲酸酐，反应式如下：

$$C_6H_5COOH+C_6H_5COCl \longrightarrow (C_6H_5CO)_2O+HCl$$

在适于真空操作的镍制反应釜或玻璃反应釜内，将苯甲酸与苯甲酰氯按摩尔比混合，随后加热到 210～230℃，保持 2h。然后把压力降至 4.0kPa(30mmHg)，充分搅拌。6h 后把温度提高到 280～340℃，经精馏得苯甲酸酐。因为铁对副反应有催化作用，所以反应时应避免与任何形式的铁接触。

生产苯甲酸酐的方法还有以下几种：

(1)在硫酸存在下，缓慢蒸馏苯甲酸与醋酸酐的混合物；

(2)苯甲酸与双酮反应；

(3)苯甲酸直接热脱水。

苯甲酸酐的主要用途是作酰基化剂，也可作为漂白剂和助焊剂的成分之一，此外还可用于制备过氧化苯酰。

8.3. 苯甲酸苄酯

苯甲酸苄酯[120-51-4]，结构式 $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$，分子式 $C_{14}H_{12}O_2$，分子量 212.25。纯品为白色针状或片状结晶，通常为无色油状液体。熔点 21℃，沸点 323.4℃ (101.3kPa)或 170～171℃(1.5kPa)，相对密度(d_4^{25}) 1.1121，折射率(n_D^{20})1.5680。不溶于水，，溶于醇、醚、酮、苯、氯仿和石油醚。

生产苯甲酸苄酯的主要工业方法有：

(1)在三乙胺存在下苄基氯与苯甲酸钠作用；

(2)在碳酸钠存在下苯甲酸甲酯(或苯甲酸乙酯)与苄醇酯交换。

苯甲酸苄酯主要用于医药工业，是复方己酸孕酮与避蚊油的原料。由于它略有引人愉快的香味，而且沸点比较高，所以在香精中作定香剂，也可用作合成麝香的溶剂。还用作食糖的提味剂及杀螨药。

8.4. 苯甲酸甲酯

苯甲酸甲酯[93-58-3]，结构式 $C_6H_5COOCH_3$，分子式 $C_8H_8O_2$，分子量 136.16。无色透明液体，有酸涩水果气味，存在于衣兰油和丁香油中。熔点 12.3℃，沸点 199.6℃，相对密度(d_4^{20}) 1.0888，折射率(n_D^{20}) 1.5164。20℃时在水中溶解 0.15%，溶于醇和醚。与水形成共沸物，共沸组成为 20.8%(含酯)，共沸温度 99.08℃。闪点 83℃，着火温度 505℃。蒸发热为 50.57kJ/mol (12.08kcal/mol)，燃烧热(液体，25℃) 3960.3kJ/mol (945.9kcal/mol)。蒸气压数据为：

温度，℃	39.0	77.3	107.8
压力，Pa	133.3	1333.2	5332.9
温度，℃	130.8	174.7	199.6
压力，Pa	13332.2	53328.8	101324.7

粘度 15℃时为 0.23mPa·s，30℃时为 0.167mPa·s。15℃时表面张力为 38.7mN/m，30℃时为 36.9mN/m。介电常数 6.6，体积膨胀系数为 $88\times10^{-5}K^{-1}$。

苯甲酸甲酯在空气中稳定，只有当氧化剂存在时才

慢慢发生氧化反应。20℃时很快被碱溶液皂化，由此形成的苯甲酸溶液是酯的良好溶剂。苯甲酸甲酯容易发生酯交换和水解反应。

在硫酸存在下，甲醇与苯甲酸酯化可生产苯甲酸甲酯。此外在涤纶生产中还副产大量苯甲酸甲酯。

苯甲酸甲酯主要用作疏水聚酯纤维染色的溶剂和助染剂，它可以缩短染色时间，降低染色温度，改进耐洗性。还用于配制玫瑰型香精等。也用作纤维素酯，纤维素醚，树脂、橡胶等的溶剂。苯甲酸甲酯还可与其它醇进行酯交换获得苯甲酸的其它酯类。

8.5. 苯甲酸正丁酯

苯甲酸正丁酯[136-60-7]，结构式为 $C_6H_5COOC_4H_9$，分子式 $C_{11}H_{14}O_2$ 分子量 178.23。无色粘稠油状液体。熔点 −22.4℃，沸点 250.3℃(101.3kPa)，相对密度(d_4^{20}) 1.000，折射率(n_D)1.4940。不溶于水，溶于酮，以任何比例与醇、醚混溶。

苯甲酸甲酯与正丁醇进行酯交换可制得苯甲酸正丁酯。

苯甲酸正丁酯主要用作聚酯纤维上色的染料载体，此时它提高染色速度，改善耐洗度，加深颜色深度，同时能在低于溶剂沸点时在任何设备中使纤维染色。

8.6. 一缩二乙二醇二苯甲酸酯和一缩二丙二醇二苯甲酸酯

一缩二乙二醇二苯甲酸酯[120-55-8]和一缩二丙二醇二苯甲酸酯[27138-31-4]的物理性质如表 19 所示。

表 19 一缩二乙二醇二苯甲酸酯和一缩二丙二醇二苯甲酸酯的物理性质

性　质	一缩二乙二醇二苯甲酸酯	一缩二丙二醇二苯甲酸酯
分子量(平均)	314	342
相对密度(d_4^{25})	1.178	1.129
凝固点，℃	28	−40
沸点(101.3kPa)，℃	240	232
折射率(n_D^{25})	1.5424	1.5282
闪点，℃	232	212
粘度(20℃)，mPa·s	110	215

一缩二乙二醇二苯甲酸酯和一缩二丙二醇二苯甲酸酯的主要用途是作增塑剂。

8.7. 苯甲酸苯酯

苯甲酸苯酯[93-99-2]，结构式 $C_6H_5COOC_6H_5$，分子式 $C_{13}H_{10}O_2$ 分子量 198.22。熔点 71℃，沸点 314℃，相对密度(d_4^{20})1.235，不溶于水，溶于热醇和热醚中。

苯甲酸苯酯的蒸气压数据为：

温度，℃	106.8	157.8	197.6
压力，Pa	133.3	1333.2	5332.9
温度，℃	227.8	283.5	314.0
压力，Pa	13332.2	53328.8	101324.7

苯甲酸苯酯的主要用途是作高温润滑油的抗氧剂。

8.8. 苯甲酸钠

苯甲酸钠[532-32-1]，结构式为 C_6H_5COONa，分子式 $C_7H_5O_2Na$，分子量 144.1。易溶于水，25℃时 100g 水中能溶解 61.2g。微溶于乙醇，15℃时 100ml95%乙醇中能溶解 0.81g。溶于甘油和甲醇。水溶液显弱碱性，pH 为 8。

苯甲酸钠通常是由苯甲酸与热的碳酸钠或氢氧化钠反应而制备的。

苯甲酸钠主要用作食品防腐剂，还可用作化妆品和药物制品的防腐剂以及缓蚀剂等。还用于生产苯甲酸苄酯。

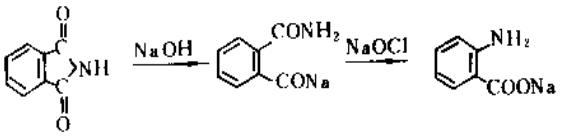
8.9. 苯甲酸铵

苯甲酸铵[1863-63-4]，结构式 $C_6H_5COONH_4$，分子式 $C_7H_9O_2N$，分子量 125。熔点 198℃，相对密度 1.26，是无光泽的白色粉末。曝露在空气中氨慢慢挥发。水溶液显弱酸性。主要用作橡胶添加剂。

8.10. 氨基苯甲酸

氨基苯甲酸，分子式 $C_7H_7O_2N$，分子量 137.14，分邻氨基苯甲酸[118-92-3]，间氨基苯甲酸[99-05-8]和对氨基苯甲酸[150-13-0]三种。

邻氨基苯甲酸，俗称氨茴酸，熔点 144～146℃，白色或淡黄色斜方晶体，摩擦发光，受热升华。溶解于热水，乙醇和乙醚。长期以来，用邻苯二甲酰亚胺(phthalimide)为原料经霍夫曼(Hofmann)反应生产邻氨基苯甲酸。



其它生产方法似乎不再采用。邻氨基苯甲酸广泛用作染料中间体。

间氨基苯甲酸，熔点 174℃，相对密度 1.51。苯甲酸经硝化，还原可制得间氨基苯甲酸的晶状产品。它微溶于冷水，易溶于开水或酒精，溶于乙醚。与无机酸生成可溶盐。业已发现间氨基苯甲酸有广泛的工业用途，例如可作为染料中间体而大规模地生产。也可以用它作为生产 *N*，*N* 二甲基对氨基苯甲酸的原料。

对氨基苯甲酸，熔点 187～187.5℃，从稀酒精中析出的对氨基苯甲酸是无色的单棱斜晶。在老化时，在光和空气的作用下晶体变成微黄色。对氨基苯甲酸溶于乙酸乙酯和冰醋酸，每 170ml 水，90ml 开水，8ml 酒精，50ml 乙醚分别可溶解 1g 对氨基苯甲酸。

对氨基苯甲酸广泛分布于自然界，它作为维生素 B 的一种复合成分（这种成分不一定是必需的）包含在维生素中。

可以用对硝基苯甲酸催化加氢的方法生产对氨基苯甲酸。用铂或钯作催化剂，产率为 85%。在生产过程中，对氨基苯甲酸和催化剂在水中的稀浆，在 85℃下搅拌，转速为 800r/min，然后通入氢气，直到吸收停止。在反应过程中，对硝基苯甲酸悬浮液溶解。氢分压（总压 101.3kPa，1atm）在 27～93kPa（200～700mmHg）之间变化。反应完成后过滤。除掉催化剂，然后将滤液冷却，纯度为 99%的对氨基苯甲酸结晶析出。母液可在下批操作时重复使用。

自 1960 年以来对氨基苯甲酸的用量没有明显增长，当时美国的年产量是 245t。目前少量的对氨基苯甲酸用作维生素，主要用作洗涤剂以预防晒斑，还用作树脂的调节剂。

8.11. 邻苯甲酰苯甲酸

邻苯甲酰苯甲酸[85-52-9]，分子式 $C_{14}H_{10}O_3$，分子量 226.24。含一分子结晶水的邻苯甲酰苯甲酸为三斜系针状晶体，熔点 93℃。不含结晶水的邻苯甲酰苯甲酸熔点为 127℃。微溶于水，易溶于醇、醚，溶于热苯。

邻苯甲酰苯甲酸与碱反应生成溶于水的苯甲酰苯甲酸钠盐，在 180℃时与亚硫酸共热生成蒽醌。

在弗里德尔-克拉夫茨催化剂（例如 $AlCl_3$）存在下，邻苯二甲酸酐与苯经缩合、水解、酸化、水蒸汽蒸馏，粒化，过滤，可生产邻苯甲酰苯甲酸。

邻苯甲酰苯甲酸主要用于生产蒽醌，是还原性染料的重要中间体。

8.12. 对叔丁基苯甲酸

对叔丁基苯甲酸[98-73-7]，分子式 $C_{11}H_{14}O_2$，分子量为 178.23。从稀醇溶液中析出的对叔丁基苯甲酸为针状结晶。熔点 164.5～165.5℃。不溶于水，易溶于醇和苯。

在钴的催化作用下，用空气氧化对叔丁基甲苯可以生成对叔丁基苯甲酸。反应温度 110～180℃，压力为 343.2～519.8kPa（3.5～5.3kgf/cm²）。反应过程应不断脱水。通常用结晶或苯萃取的方法离析出对叔丁基苯甲酸。

对叔丁基苯甲酸主要用作醇酸树脂空气干燥和烘干的改良剂和调节剂，制备聚酯时也可作调节剂，此外还可作防腐剂。

8.13. 一氯苯甲酸

邻氯苯甲酸[118-91-2]，分子量 156.57，分子式 $C_7H_5O_2Cl$。结晶固体易升华，熔点 142℃，相对密度（d_4^{20}）1.544，熔融热 164.42J/g（36.39cal/g），溶于热水，易溶于醇、醚、酮，溶于苯。

间氯苯甲酸[535-80-8]，固体结晶，熔点 158℃，易升华，相对密度（d_4^{25}）1.496，熔融热为 152.36J/g（36.39 cal/g），易溶于热水，醚、溶于醇。

对氯苯甲酸[74-11-3]，固体结晶，熔点 243℃，易升华，熔融热 206.11J/g，溶于热水，易溶于醇，能按任何比例与醚、酮混溶，不溶于苯。

邻氯苯甲酸主要用作粘结剂和涂料的防腐剂，还可用作杀菌剂和染料中间体。对氯苯甲酸主要用作染料载体和增塑剂。还可用作杀菌剂和染料中间体。对氯苯甲酸的酯可望用作杀虫剂和植物生长调节剂。

8.14. 2,4-二氯苯甲酸

2,4-二氯苯甲酸[50-84-0]，分子式 $C_7H_4O_2Cl_2$，分子量 191.02。针状结晶，熔点 164.2℃，易升华，溶于热水，溶于醇，醚和苯。

2,4-二氯苯甲酸主要用作合成抗痉药盐酸阿的平的中间体。许多氯代苯甲酸的衍生物用作植物生长调节剂，3-氨基甲酸和 2,5-二氯苯甲酸是重要的除草剂。

参考文献

[1] Roman Ktosowicz, *Chemik*, **30**(8), 229～233 (1977).

[2] Bhattacharya, D. et al., *Petroleum Hydrocarbons*, 7(4), 265～270 (1973).

[3] James, E. Lyones, *Hydrocarbon Process.*, **59** (11), 107 (1980).

[4] 公開特許公報 昭 55-051035 (1980).

[5] EP 18433 (1980), Takeda, Shinichs, Teijin (Hercules Chemical Co. Ltd.).

[6] CS 200136 (1982).

[7] SU 852857 (1981), Бальков, Б. Г.

[8] SU 789505 (1979), Плоткина, Л. И. Институт химии научного центра АН СССР).

[9] Prasal, R. et al., *Chemical Engineering World*, **14**(3), 61～65 (1979).

[10] 特許公報 昭 54-041578 (1979), 和田昭夫（三菱化成工業株式会社）.

[11] 李明生等，兰州大学学报，(3)，89～94 (1981).

[12] Srivastava, K. P. et al., *Indian Journal of Technology*, **18**(4), 135～140 (1980).

[13] *Chemical Marketing Reporter*, (Oct. 19, 1987).

[14] Weast, R. C., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 58th ed., CRC, Cleveland, Ohio, 1977～1978.

[15] 马沛生等,石油化工,4(4),435(1975)。
[16] Reid, B. C., "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., 1977。
[17] 卢焕章等编著,《石油化工基础数据手册》,第一版,666页,化学工业出版社,北京,1982年。
[18] Perry, J. H., "Chemical Engineer's Handbook", 5th ed., McGraw-Hill Book Company, Inc, 1973.
[19] 马沛生等,化工学报,(2),115(1972)。
[20] John, A. Dean, "Langes Handbook of Chemistry", 11th ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., 1973.
[21] 马沛生,石油化工,9(3),185(1980)。
[22] 胡绩恒等,化学学报,增刊,18~26(1981)。
[23] R. T. 莫里森等著,徐积功等译,《有机化学》,上册,科学出版社,北京,1980年。
[24] Fedovova, V. V., "The Oxidation of Hydrocarbon in the Liquid Phase", p. 229, 1965.
[25] Lewis, F. Hatch, *Hydrocarbon Process.*, **58**(11), 141 (1979); Donati, I. et al., *Chime Ind.*, **50**, 997(1968).
[26] US 4227018(1980), Wilhem Wolf, Krefeld, (Bayer AG).
[27] 公開特許公報 昭57-011899(1982),白神光章(三菱化成工業株式会社).
[28] EP 188298(1986), Musterns (Stamicarbon B. V.).
[29] EP 183318(1985), Goorden (Stamicarbon B. V.).
[30] EP 183319(1985), Goorden (Stamicarbon B. V.).
[31] EP 0124709(1984), Rossi (SNIA BPD. S. P. A.).
[32] GB 1570858(1980), (Stamicarbon B. V.).
[33] 公開特許公報 昭56-039045,白神光章(三菱化成工業株式会社).
[34] US 4430181(1984), Rainer Neumann (Bayer Aktiengesellschaft).
[35] 公開特許公報 昭56-040636,森田守(丸善石油株式会社).
[36] Lowenheim, F. A., "Industrial Chemicals", 4th ed., 1975.
[37] 《有機化学試剤》,第一冊,p. 84,1978年.
[38] 中国标准出版社总编室,《中国国家标准汇编》,(11),449~453页,1986年。
[39] Shell, F. D. et al., "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 7, Interscience Publishers, 1973.
[40] 同[39], vol. 8.
[41] 堀口博著,刘文宗译,《公害与毒物、危险物(有机篇)》,262页,化学工业出版社,北京,1980年。
[42] Chipley, John. R., *Food Science* (*N. Y.*), (10), 11~35, 1983.
[43] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 3, p. 420~432, 1964.
[44] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, pp. 778~792, 1978.
[45] McKetta, J. J., "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", vol. 4, p. 299, Marcel Dekker, Inc., 1977.
[46] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 8, S. 371 ~ 372, Verlag Chemie Gmbh, Weinheim, 1974.

benkun

苯醌 Quinone

见醌。

β-benyichun

β-苯乙醇 β-Benzyl Ethanol

见苯甲醇和β-苯乙醇。

benyisuan

苯乙酸 Phenylacetic Acid

见苯甲醇和β-苯乙醇;香精和香料。

benyitong

苯乙酮 Acetophenone

见酮。

benyixi ji qi yanshengwu

苯乙烯及其衍生物　Styrene and Its Derivitives

王　杰　化学工业部北京化工研究院

1. **概述**…… 479
2. **物理性质**…… 479
3. **化学性质**…… 479
4. **生产方法**…… 480
4.1. 乙苯生产工艺过程…… 481
4.1.1. 烷基化法…… 481
4.1.2. 碳八芳烃馏分分离乙苯…… 483
4.2. 苯乙烯生产工艺过程…… 484
4.2.1. 乙苯催化脱氢工艺…… 484
4.2.2. 共氧化法…… 487
4.2.3. 其它生产苯乙烯的工艺…… 488
5. **产品规格及分析测试方法**…… 490
6. **安全、毒性和贮运**…… 491
7. **用途**…… 492
8. **衍生物**…… 492
8.1. 甲基苯乙烯（乙烯基甲苯）…… 492
8.2. α-甲基苯乙烯…… 493
8.3. 二乙烯基苯（DVB）…… 494
8.4. 氯化苯乙烯…… 495
参考文献…… 495

1. 概　述

苯乙烯 [100-42-5]，$C_6H_5CH=CH_2$，C_8H_8，分子量104.14，是不饱和芳烃最简单、最重要的成员，广泛用作生产塑料和合成橡胶的原料。如结晶型聚苯乙烯、橡胶改性抗冲聚苯乙烯。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）、苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN）、苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物（SMA）和丁苯橡胶（SBR）等（见苯乙烯系塑料；橡胶　2. 合成橡胶）。

1827年M. Bonastre蒸馏一种天然香脂（苏合香）时发现了苯乙烯这种化合物。1839年E. Simon用水蒸气蒸馏法也由苏合香中获得该化合物并命名为苯乙烯。1867年Berthelot发现乙苯通过赤热瓷管时能生成苯乙烯，该发现被视为当今苯乙烯生产方法的起源[1]。1930年美国Dow化学公司首创由乙苯热脱氢法生产苯乙烯的过程，因当时精馏技术问题没有得到解决，故未实现工业化。直到1937年Dow化学公司和BASF公司才突破了精馏技术中的关键，获得了高纯度苯乙烯单体并聚合出稳定、透明、无色树脂。1941年至1945年Dow化学、Monsanto和BASF等公司各自开发了独立的苯乙烯生产工艺方法，实现大规模工业生产，迄今90%的苯乙烯仍是用这种脱氢工艺方法生产的。

40年来，苯乙烯生产技术不断进步，到本世纪60年代已趋完善，70年代以后由于能源危机和化工原料价格上涨以及消除公害等因素，进一步促使老工艺以节省原材料、减少能耗、消除三废以及降低成本为目标进行改进，取得许多显著成果，同时，除传统的苯和乙烯烷基化生成乙苯进而脱氢的方法外，出现了共氧化联产苯乙烯和环氧丙烷的Halcon法、Mobil-Badger气相烷基化法等新工艺。以甲苯和裂解汽油为原料的技术方案也在积极探索中。

1987年世界近30个国家，上百套规模不同的装置使苯乙烯年生产能力超过11Mt，其中北美占40%，西欧国家占30%、日本及太平洋国家或地区占20%，其它国家占8%。市场的需求旺盛，今后苯乙烯生产仍然会高速发展。

2. 物理性质

苯乙烯的物理性质列于表1。

3. 化学性质

苯乙烯自身发生聚合或与其它单体共聚是其唯一具有工业应用意义的性质。几乎所有聚合方法（本体、悬浮、溶液、乳液）均能用于苯乙烯的聚合。其中，以本体法和悬浮法应用最多，而今后发展趋势是采用本体法。一般用加热或加催化剂使苯乙烯发生自由基聚合[2~6]。

表1 苯乙烯的物理性质[3,4]

性质	数值
沸点（101.3kPa），℃	145.0
凝固点，℃	-30.6
闪点，℃	
Tag开杯法	34.4
Cleveland开杯法	31.1
自燃温度，℃	490.0
爆炸极限，%（空气中）	1.1～6.1
蒸气压，kPa，Antoine方程	$\lg P=6.08201-\frac{1445.58}{209.43+t}$
临界压力 P_c，MPa	3.81
临界温度 t_c，℃	369.0
临界体积 V_c，cm^3/g	3.55
折射率 n_D	
15℃	1.5495
20℃	1.5467
25℃	1.5439
30℃	1.5410
35℃	1.5382
粘度，mPa·s（=cP）	
0℃	1.040
20℃	0.763
40℃	0.586
60℃	0.470
80℃	0.385
100℃	0.326
120℃	0.278
140℃	0.243
表面张力，mN/m（=dyn/cm）	
0℃	31.80
20℃	30.86
40℃	29.93
60℃	29.01
80℃	28.08
100℃	27.15
120℃	26.23
140℃	25.30
表观密度，g/cm^3	
0℃	0.9237
10℃	0.9148
20℃	0.9059
30℃	0.8970
40℃	0.8880
60℃	0.8702
80℃	0.8524
100℃	0.8346
150℃	0.7900
比热容（液体），J/（g·K）	
0℃	1.636
20℃	1.690
40℃	1.748
60℃	1.811
80℃	1.887
100℃	1.983
120℃	2.104
140℃	2.238
比热容（蒸气，25℃）C_p，J/（g·K）	1.179
蒸发潜热 ΔH_v，J/g	
25℃	428.44
145℃	354.34
恒压下气体燃烧热（25℃）ΔH_c，kJ/mol	4262.78
生成热（液体，25℃）ΔH_f，kJ/mol	147.36
聚合热，kJ/mol	74.48
Q值	1.0
e值	-0.8
聚合时体相交联，%（体积）	17.0
体积膨胀系数，$℃^{-1}$	
20℃	9.710×10^{-4}
40℃	9.902×10^{-4}
苯乙烯在水中溶解度（25℃）%（重量）	0.032
水在苯乙烯中溶解度（25℃）%（重量）	0.070
溶剂互溶性（在丙酮、四氯化碳、苯、醚、正庚烷、乙醇中）	∞

除聚合外，苯乙烯还能发生不饱和化合物的所有正常反应。

4. 生产方法

苯乙烯生产方法很多，已在工业上应用或正被考虑可以使用的方法有如下几种[4]。

(1) 乙烯和苯烷基化生成乙苯，进而脱氢生成苯乙烯。

(2) 乙苯氧化成乙苯过氧化氢，然后与丙烯反应生成α-甲基苯甲醇和环氧丙烷，α-甲基苯甲醇脱水生成苯乙烯。

(3) 乙苯氧化生成苯乙酮，苯乙酮加氢还原成α-甲基苯甲醇，进而脱水生成苯乙烯。

(4) 乙苯侧链乙基发生氯化，然后脱氯化氢生成苯乙烯。

(5) 乙苯侧链乙基发生氯化，然后水解生成相应的

醇，进而脱水生成苯乙烯。

(6) 石油烃蒸气裂解生产乙烯过程联产的裂解汽油馏分直接萃取分离苯乙烯。

目前工业上采用的是 (1)、(2) 两种方法。乙苯脱氢法占世界苯乙烯总产量的90%。70年代以后共氧化法因其联产环氧丙烷而建设愈来愈多的装置。第 (3) 种方法曾由美国 UCC (Union Carbide Co.) 工业化，后为第 (1) 种方法取代。(4)、(5) 两种方法采用氯气作原料。除增加成本外，氯化过程和脱氯化氢过程中的腐蚀问题和氯对苯乙烯产品质量的影响问题，工业化前景暗淡。直接由裂解汽油中萃取生产苯乙烯尚在开发中，降低成本仍然是关键问题。

尽管以苯为原料生产苯乙烯目前处主要地位，近十年也大力探索用其它原料代替苯和乙烯的技术路线，如甲苯偶联生成1,2-二苯乙烯即芪(Stilbene)，然后与乙烯发生反歧化反应，生成两分子苯乙烯；甲苯与甲醇或合成气 ($CO-H_2$) 反应制备苯乙烯和乙苯等。

4.1. 乙苯生产工艺过程

乙苯除作为生产苯乙烯的原料外，其它工业应用价值不大。乙苯的衍生物可用作香料的原料，总用量不大。

生产乙苯主要有苯和乙烯烷基化法（占90%）以及炼厂的碳八芳烃馏分分离法（占10%以下）两种。

4.1.1. 烷基化法

苯和乙烯烷基化需在酸性催化剂存在下进行。若以催化剂分类，烷基化工艺分为三氯化铝法、$BF_3-Al_2O_3$ 法和固体酸法。若以反应状态分，可分为液相法和气相法两种。液相三氯化铝法又可分为传统的二相工艺和单相高温工艺，前者的典型代表是 Dow 化学公司法、旧 Monsanto 法、UCC 法、CdF 法，后者典型代表是新 Monsanto 法。而气相固体催化剂烷基化法的典型代表是 Mobil-Badger 新工艺。

不论工艺流程上有何差异，其反应机理基本一致。苯和乙烯在催化剂存在下反应生成乙苯。经常采用的是



Fricdel-Crafts 催化剂，其中最常用的是三氯化铝，如果在反应中加入氯化氢或氯乙烷助催化剂，将能提高催化剂的活性，使烷基化反应更有效地进行。

事实上除苯和乙烯烷基化生成乙苯的主反应外，还同时发生裂解、聚合、氢转移，以及乙烯和苯的深度烷基化反应，生成二乙苯和多乙苯等副反应。多乙苯在同样催化反应过程中又会反烷基化成乙苯。在适宜的乙烯和苯配比时，反应达到热力学平衡。图1为乙苯和多乙苯的热力学平衡曲线。工业上最佳操作点是使乙苯收率尽可能大、苯的循环量和多乙苯生成量尽可能少。

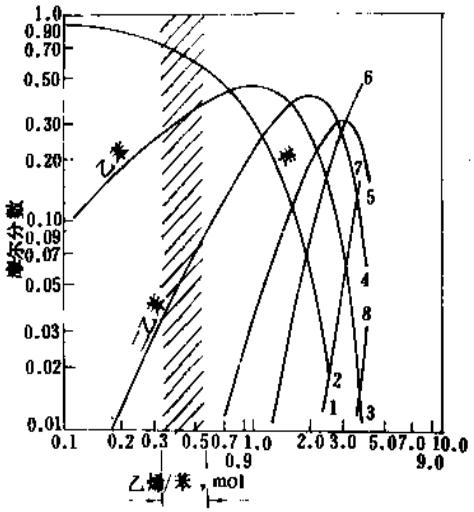


图1　苯和乙烯反应产物平衡曲线[9]

1，7—五乙苯；2—苯；3—乙苯；4—二乙苯；5—三乙苯；6—四乙苯；8—六乙苯

(1) 传统的三氯化铝液相烷基化工艺　Dow 化学公司、BASF、Shell 化学公司、Monsanto 公司、Société Chimique des Charbonnages 和 Union Carbide-Badger 联合公司各自有自行开发的工艺技术。采用最多的是 Union Carbide-Badger 流程（图2）。在低温（95℃）、低压 101.3～152.0kPa（1～1.5atm）下，在搪玻璃的反应器中加入 $AlCl_3$ 催化剂络合物、苯和循环的多乙苯混合物，搅拌使催化剂络合物分散，向反应混合物通入乙烯，乙烯基本上完全转化。由反应器出来的物流约由55%未转化的苯、35～38%乙苯、15～20%多乙苯混合有机相和 $AlCl_3$ 络合物组成。冷却分层，$AlCl_3$ 循环返回反应器、少部分被水解成 Al(OH)，废液。有机相经水洗和碱洗除去微量 $AlCl_3$ 得到粗乙苯，最后经三个精馏塔分离得到纯乙苯。

上述工艺流程对不同生产厂家可能在乙烯与苯的配

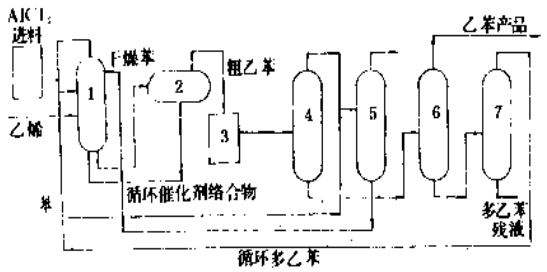


图2　Union Carbide-Badger 乙苯生产工艺流程[10]

1—反应器；2—澄清器；3—前处理装置；4—苯回收塔；5—苯脱水塔；6—乙苯回收塔；7—多乙苯塔

比、多乙苯返回量、催化剂用量、反应操作条件等参数

有所差异，精馏分离部分各生产厂家在降低能耗上有不同程度的设计改进。迄今多数厂家通过改进已达到最佳化操作。在原料和能量消耗上都有降低。

(2) Monsanto公司三氯化铝高温均相烷基化工艺 1974年，Monsanto公司根据多年的生产经验，对乙苯收率低、能量回收不合理、三废多及设备腐蚀严重的液相烷基化传统工艺进行了改进。从反应机理入手与富有工程设计经验的Lummus公司合作，联合开发了高温液相烷基化生产新工艺，其工艺流程示于图3。该流程与传统工艺基本无差别，不同的是Monsanto公司与Lummus公司联合设计成功一种有内外圆筒的烷基化反应器。乙烯、干燥的苯、三氯化铝络合物先在内筒反应，在此内筒里乙烯几乎全部反应完，然后物料折入外筒使多乙苯发生烷基转移反应。

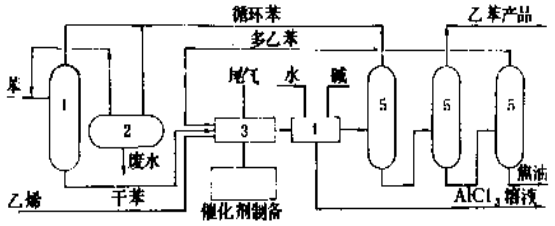


图3 Monsanto-Lummus公司乙苯生产工艺流程[10]
1—苯干燥塔；2—苯回收器；3—烷基化反应器；4—洗涤塔；5—乙苯塔

与传统的液相烷基化工艺相比，Monsanto新工艺主要有下述特点：

a. 反应温度高(140～200℃)，在加压下反应，有利于提高反应收率，催化剂用量减少至传统工艺的1/5；

b. 采用较高反应温度有利于回收反应热产生低压蒸汽，降低了能耗；

c. 催化剂一次使用，不需要循环，简化了$AlCl_3$络合物分离同时也减少了设备和管道的腐蚀；

d. 废水量为传统工艺的1/70；

e. 设备生产强度为传统工艺的一倍。

表2比较了传统烷基化法和Monsanto新工艺的单耗。由表看出，新工艺的经济效益是较明显的，自1974年新工艺问世，至今世界上已建新装置20套。其中单线生产能力最大的达到770kt/a[11,12]，Monsanto新工艺基本技术反映在三篇主要的专利中[92～94]。

Dow化学公司、三菱化成、住友化学等公司也都开发了本公司的高温烷基化工艺[13,14,15]。

(3) UOP公司固体酸催化烷基化法 UOP公司开发的用固体磷酸催化剂进行烷基化的工艺，在得克萨斯El Paso天然气公司的Odessa建设了生产乙苯工业装置[91]。采用稀乙烯(30%)作原料，乙烯转化率90～98%。

表2 $AlCl_3$催化烷基化工艺的消耗定额比较[11,12]
(每吨乙苯)

项 目	传统工艺	Monsanto新工艺
乙烯，t	0.273	0.266
苯，t	0.770	0.741
$AlCl_3$，kg	8	1.9
副产焦油，kg	2.2	0.7
蒸汽，t	1.3	−1.18
燃料，10^6kJ (10^6kcal)		2.09 (0.5)
电力，kW·h	26	9

1960年UOP公司开发的Alkar法也采用固体酸催化剂，即以BF_3活化的γ-或θ-Al_2O_3作催化剂进行烷基化，在Cosden石油化学公司首先工业化，以后陆续建成十余套生产装置。它的特点也是可以采用低浓度乙烯作原料，甚至炼油厂催化裂化装置和渣油焦化装置生成的燃气馏分以及焦炉气中的乙烯，浓度低到10%仍可使用，但必须脱除原料气中H_2S、H_2O、CO_2等。其缺点是不适于大规模生产，技术经济指标也较差。工艺流程示于图4。在两个反应器中分别进行烷基化和烷基转移反应，反应后两股物流合并进入闪蒸罐脱除未反应的气体，再在精馏工序回收未反应的苯和分离出产品乙苯、循环的多乙苯。

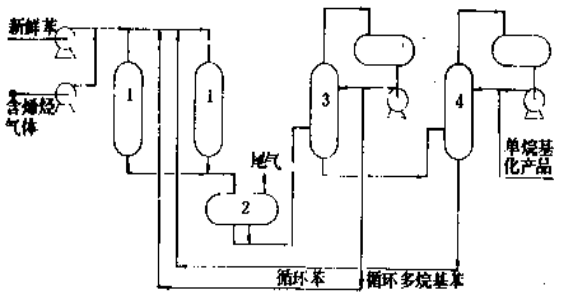


图4 Alkar法生产乙苯工艺流程[10]
1—反应器；2—闪蒸罐；3—苯塔；4—乙苯产品塔

UOP公司也曾研究用无机氧化物和低价金属氯化物组成的催化剂代替BF_3以减小腐蚀问题，但是催化剂稳定性较差，制备过程也较难控制[16,17]。

(4) Mobil-Badger气相烷基化法[18～22] 尽管近年来液相烷基化法生产乙苯的技术有很大改进，在减轻腐蚀，减少污水排放量，实行优化操作以降低原材料和能量消耗上都取得明显经济效益，但腐蚀和污水问题没得到根本解决。

70年代Mobil公司开发的ZSM系列沸石催化剂，在石油炼制、石油化工和碳一化学发展中应用愈来愈广泛。由于ZSM-5材料的强酸性、良好的热稳定性和抗结炭能

力，Mobil 公司和 Badger 工程公司联合开发了用 ZSM-5 催化剂的烷基化生产乙苯的新工艺，在乙苯生产技术发展中是一项重大变革。早年 Union Carbide 公司的 Linde 子公司曾用分子筛作烷基化催化剂，但结炭快，运转周期短，而 Mobil 公司使用 ZSM-5 正是在催化剂的高活性、高选择性和比较好的抗结炭能力结合上获得了技术突破。1976 年得克萨斯州的 Cosden 公司原采用 Alkar 法生产乙苯装置改造采用 ZSM-5 沸石催化剂，仍用稀乙烯（15%）作原料，乙苯收率几乎 100%。1980 年美国 Hoechst 公司在得克萨斯州的 Bayport 建设第一个气相烷基化大型乙苯生产装置（生产能力 470kt/a）。此后新工艺被争相采用，到 1985 年用 Mobil-Badger 法生产乙苯的总生产能力达 3000kt/a 以上。

Mobil-Badger 法的工艺流程示于图 5。典型操作条件为：烷基化反应温度 400～460℃，反应压力 1.37～2.75MPa（14～28kgf/cm²），空速 3～5t/t 催化剂·h，苯：乙烯为 5～20：1。

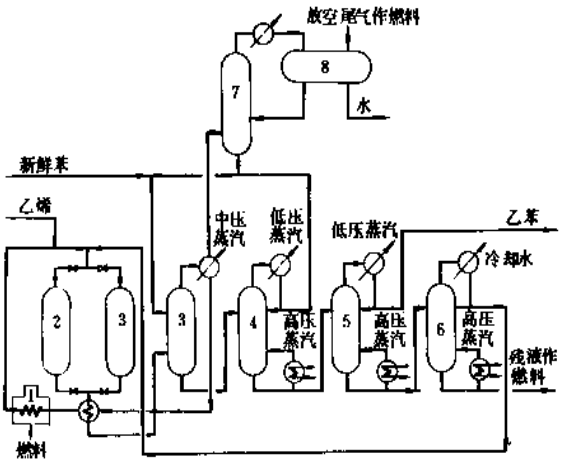


图 5　Mobil-Badger 乙苯生产工艺流程

1—加热炉；2—反应器；3—预分馏塔；4—苯回收塔；5—乙苯回收塔；6—多乙苯回收塔；7—尾气洗涤塔；8—塔顶冷凝受槽

该工艺主要优点如下。

a. 乙苯收率高。采用 ZSM-5 催化剂时，乙苯收率为 98%，若用 HZSM-5 催化剂，则乙苯收率可达 99.3%。

b. 无腐蚀、无污染。大多数设备用碳钢制造（催化剂再生反应器因设计温度的需要采用低铬合金钢材料），多相反应不必连续排放废液，尾气和蒸馏釜渣均作燃料。

c. 能耗低。反应在高温下进行，完善的废热回收系统可提供足够的分离部分需要的中低压蒸汽。

d. 催化剂寿命 2 年以上，催化剂单耗低。

e. 装置投资比传统法低（合金钢用量少）。

该工艺的乙苯消耗定额列于表 3[29]。

美国 Lummus Crest Inc.（LCI）近来也开发了用沸石催化剂进行气相烷基化生产乙苯的技术，称为“LCI-Unocal 工艺”。目前已完成中间试验研究，正在日本建设年产 200kt 的工业生产装置。据称比 Mobil 沸石烷基化工艺有进一步改进[95]，即投资费有所降低，催化剂再生周期较长，沸石催化剂具有烷基转移反应能力，不含二甲苯杂质。

表 3　Mobil-Badger 法消耗定额[29]（每吨乙苯）

项　　目	聚合级乙烯	低浓度乙烯
原材料		
乙烯（100%计），t	0.266	0.266
苯，t	0.741	0.749
催化剂，美元	0.55	0.55
公用工程		
蒸汽，t		
4200 kPa	1.51	1.51
1100 kPa	(+0.87)①	(+0.12)
270 kPa	(+1.38)	(+2.41)
燃料，10^4kJ	851	2231
电力，kW·h	8.8	11.00
冷却水，t	5.6	20.0
冷凝水，t	0.74	1.2

①+号表示装置产生的蒸汽。

LCI 近几年在苯乙烯合成中的研究集中于催化剂的开发、节约能量和计算机辅助设计程序的开发，这三方面都获得了良好结果。催化剂可使蒸汽与乙苯比例降低而又同时保持其活性和选择性，对毒物不敏感，不产生腐蚀性废物；节能方面自 1983 年以来已逐步降低能耗 45%，其中特别是由乙苯-水共沸蒸馏产生的热用以预热进入反应器前的原料，大大节约了蒸汽耗量；在计算机程序方面开发了（SM GAIN），使工艺得以优化。

4.1.2.　碳八芳烃馏分分离乙苯

炼油厂的铂重整料经萃取分离，提取苯和甲苯后得到混合二甲苯馏分，即碳八芳烃，其中含有 18%乙苯。碳八芳烃经超精馏或吸附分离可以得到纯度为 99.7%的乙苯。

1957 年，Cosden 石油化学公司在得克萨斯州的 Big spring 首次用精馏法由碳八芳烃馏分分离出乙苯，该工业装置由 Badger 工程公司参与设计，3 个 61m 高的塔组成一个塔组，由于乙苯和对二甲苯的沸点只相差 2.3℃，需采用 350 块塔板、60～80：1 的回流比才能将其分离，故称之“超精馏”，工艺流程示于图 6。

50 年代，与小规模烷基化装置比较，超精馏工艺能在经济上站住脚，所以 50～60 年代美国、西欧和日本均建设了生产装置。70 年代初，中国也建设了一套碳八馏分分离装置，采用 3 个 51m 高的串联塔，用 360 块塔板，

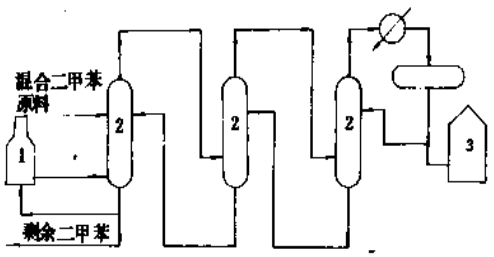


图6 碳八芳烃馏分分离乙苯装置流程
1—再沸器；2—分离塔；3—乙苯贮罐

分离得到纯度为99.5%的乙苯，该工艺虽经济上合理，但能耗较高。由于碳八芳烃原料供应受到一定限制，相比之下烷基化生产乙苯工艺技术不断改进完善，故超精馏工艺生产乙苯仅占乙苯产量的2～4%，预计今后也不会有更大发展。

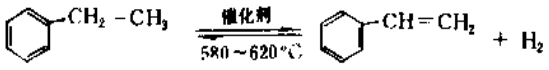
1964年美国UOP公司开发了采用固体吸附剂连续逆流吸附分离工艺，称为"Sorbex"法，70年代初被用于分离芳烃，称为"Ebex"法。当进料组成为乙苯30.5%、对二甲苯12.3%、间二甲苯35.8%和邻二甲苯20.8%时，分离出乙苯纯度达99.7%、乙苯收率95%，能耗仅为超精馏法的1/2，装置投资也降低一半，目前已接近工业化。Ebex法的关键是研制的吸附剂和解吸剂以及模拟移动床，其原理和实践与UOP公司的Parex法分离二甲苯异构体专利技术相类似[24]。

4.2. 苯乙烯生产工艺过程

目前工业上苯乙烯总生产能力中乙苯脱氢法占90%，共氧化法（联产环氧丙烷）占10%。

4.2.1. 乙苯催化脱氢工艺

这是1929～1930年德国实验室中制备苯乙烯，1935年工业上开始应用的工艺技术，乙苯脱氢为可逆吸热反应。



$\Delta H_{600℃}$ 125kJ/mol
(29.8kcal/mol)

除脱氢反应外，还发生一系列副反应，副产甲苯、甲烷、乙烷、烯烃、焦油等。

$$C_6H_5C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_6+C_2H_4$$
$$\Delta H_{600℃}=102kJ/mol\ (24.3kcal/mol)$$
$$C_6H_5C_2H_5+H_2 \rightleftharpoons C_6H_5CH_3+CH_4$$
$$\Delta H_{600℃}=-64.4kJ/mol\ (-15.4kcal/mol)$$
$$C_6H_5C_2H_5+H_2 \rightleftharpoons C_6H_6+C_2H_6$$
$$\Delta H_{600℃}=-41.8kJ/mol\ (-10.0kcal/mol)$$
$$C_6H_5C_2H_5 \rightleftharpoons 8C+5H_2$$
$$\Delta H_{600℃}=-1.72kJ/mol\ (-0.41kcal/mol)$$

$$C_6H_5C_2H_5+16H_2O \rightleftharpoons 8CO_2+21H_2$$
$$\Delta H_{600℃}=793kJ/mol\ (189.5kcal/mol)$$

为减少在催化剂上结炭，需在反应器进料中加入高温水蒸气，从而发生下述反应，同时由于脱氢反应是分子数增加的反应，加入水蒸气也使苯乙烯在系统中分压降低，有利于提高乙苯转化率。

$$C+2H_2O \longrightarrow CO_2+2H_2$$
$$\Delta H_{600℃}=99.41kJ/mol\ (23.76kcal/mol)$$

乙苯催化脱氢工艺技术关键分3个方面：反应器型式与结构、脱氢催化剂和苯乙烯的精馏。

(1) 反应器型式与结构 世界各苯乙烯生产厂技术各有不同，但反应器型式不外绝热式和等温式两种。Dow化学公司率先使用绝热脱氢炉，而BASF公司首先应用等温脱氢炉。

Dow化学公司乙苯绝热脱氢工艺示于图7[25]。在绝热过程中，蒸汽过热至800～950℃，与预热的乙苯混合后再通过催化剂，反应温度650℃，常压，蒸汽与乙苯的重量比为2.2∶1。反应器材质为铬钢。反应产物用水直接喷淋冷却至105℃，汽提分出有机相，组成为苯乙烯

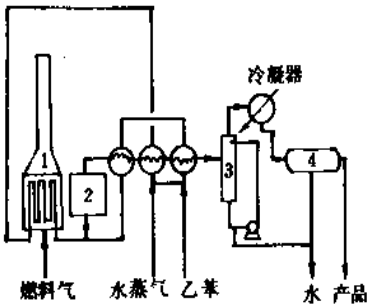


图7 Dow化学公司乙苯绝热脱氢工艺
1 过热器；2 反应器；3 冷却器；4—沉降槽

38.5%、乙苯57.05%、苯1.56%、甲苯2.64%、高沸点物0.25%、尾气中氢90%、CO10%、微量甲烷和乙烷，尾气可作为燃料或加氢反应原料使用。Badger公司也采用绝热脱氢，流程如图8所示。反应产物组成列于表4。

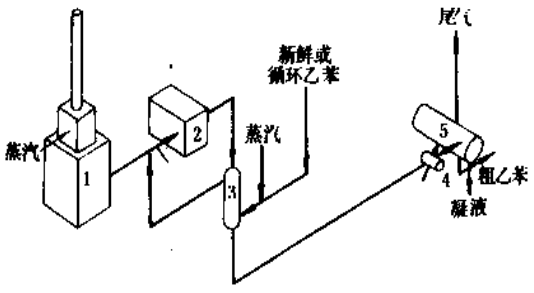


图8 Badger公司乙苯绝热脱氢工艺
1—蒸汽过热炉；2—绝热反应器；3—热交换器；
4—冷凝器；5—稳定罐

表4　脱氢后反应产物组成[4]

产　物	组　成
放空气，%（体积）	
H_2	90～95
CO_2	5
C_1 和 C_2	5
液态烃（粗苯乙烯），%（重量）	
苯乙烯和重质烃	60～65
乙苯	30～35
苯和甲苯	5
工艺水	被芳烃饱和

绝热脱氢炉的结构有各种各样，脱氢工艺流程中反应器进料的换热方式设计上的不同，正是这些构成不同生产厂家专利技术的差异。

等温脱氢过程中反应产物与原料气系统进行热交换，用烟道气直接加热的方法间接供应反应热，这是与绝热反应最大不同。其优点是进料中水蒸气比例减少，催化剂的选择性较高，反应在580～610℃进行，处于乙苯热裂解温度以下，因而有利于提高苯乙烯收率。据计算，在乙苯相同转化率之下，绝热反应收率为88～91%，而等温反应收率为92～94%。但是等温脱氢过程也有其缺点，即受列管式反应器催化剂床压降的限制，从而要求同时采用几个大型反应器操作，投资费用必然增加。等温脱氢工艺流程可以BASF技术作代表，如图9所示[26]。

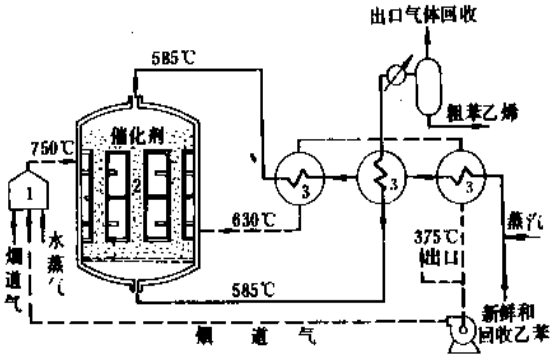


图9　BASF乙苯等温脱氢工艺流程

1—蒸汽过热器；2　反应器；3—热交换器

近年来对脱氢反应器有许多改进，改进的目标是减少水蒸气比例、减小压降、降低过热温度、提高单程收率。由于采用各种新改进的脱氢炉，在苯乙烯选择性保持90～91%的情况下，乙苯转化率由过去的40%提高到60%以上[27]。Uop公司设计的圆筒状辐射流动式反应器（1），乙苯转化率达50～73%，已为工业生产采用[28]。Badger公司设计了类似的反应器（2）。Monsanto公司设计的双蒸汽两段绝热式反应器（3），乙苯转化率比单一反应器提高10%，水蒸气比例有所下降，单位容积生产能力有所提高。UOP公司设计的多段径向流动式反应器（4）提高了苯乙烯单程收率。Lummus公司提出兼具绝热炉和等温炉特点的新型反应器设计，投资比等温炉低，水蒸气比小于传统绝热炉，乙苯转化率得到提高。Monsanto公司和Lummus公司还合作开发成功带有蒸汽再沸器的两段径向流动绝热反应器（5）。

上述新型反应器的结构示意于图10[29]。

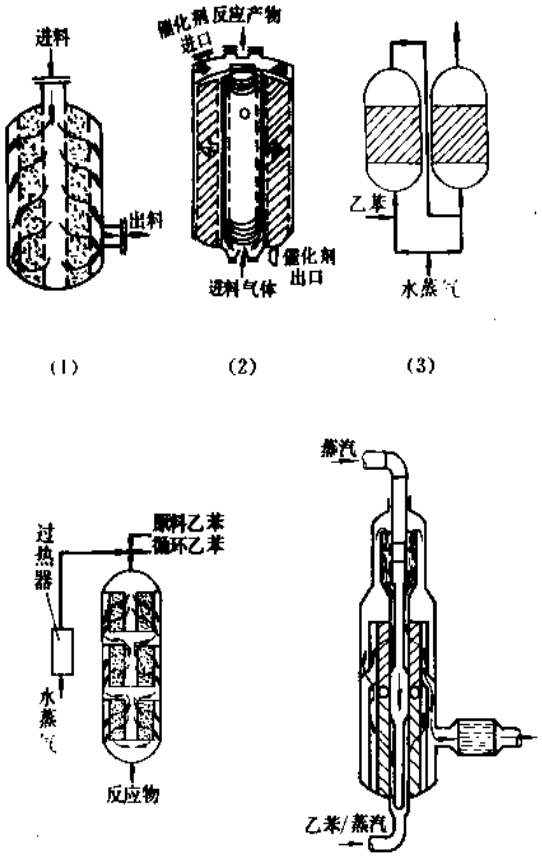


图10　乙苯脱氢新型反应器示意图

与反应器设计和改进相配合，脱氢工艺也有很多技术改进。Monsanto公司在506.6kPa（380mmHg）余压下进行脱氢反应，乙苯转化率高达70%，苯乙烯选择性95%，单炉生产能力达340kt/a。此外，Uop公司提出了负压操作方案。脱氢工艺的另一项改进是在进料中用加入高甲烷含量燃料气的方法以减少水蒸气用量，同时又起热载体作用。另外，随着多段绝热反应器的出现，工艺上也用在不同段填装不同催化剂的方法使催化剂效率得到最充分发挥。例如，Monsanto公司在串联的两台绝热反应器中，第一台用高选择性的催化剂，第二台用高活性的催化剂，结果比单独选用任一种催化剂的转化率的选择性都好。

目前，两段绝热反应器已应用于中国的苯乙烯装置，

径向反应器也已应用于工业生产，都取得较满意的效果。

(2) 脱氢催化剂 如同大多数有机化工原料和聚合物单体一样，苯乙烯生产技术关键之一是催化剂的优劣。

早期，美国采用 Standard Oil 公司的 1707 催化剂 (Fe_2O_3-CuO-K_2O/MgO)，德国采用 Farben 公司的 Lu-114G 催化剂 (ZnO-K_2CrO_4-K_2SO_4-MgO-CaO-Al_2O_3)。后来，都发展成为以铁为基础的多组分催化剂。美国 Shell 化学公司开发了钾、铬为助催化剂的铁系催化剂 (Shell 105) (Fe_2O_3-K_2O-Cr_2O_3)，为世界各生产厂广泛采用。由于 Fe_2O_3 在反应过程中被高温还原成低价氧化铁，导致催化剂因结炭而失活，故加入 Cr_2O_3 起稳定剂作用，加入 K_2O (以 K_2CO_3 形式加入) 则起抑制结炭的作用。为适应特定的操作条件，两家主要催化剂制造厂家 United Catalysts 公司和 Shell 化学公司都有几种不同配方催化剂销售。

70 年代以来，基于原材料价格上涨，燃料费用猛增，催化剂的改进研究成为迫切的课题。催化剂开发目标是减小水蒸气比和降低压降的条件下提高选择性，纵观近十几年发展，可以看出主要沿 3 个 途径开发。

第一条途径是选择助催化剂。Shell 105 催化剂可使乙苯转化率达到 60%，苯乙烯选择性达 87%。通过选择多组分助催化剂，催化剂性能又有改进提高。如 Dow 化学公司研制成功的 "Fe_2O_3-K_2CO_3-$K_2Cr_2O_7$-V_2O_5-水泥" 催化剂，在水蒸气比为 2～3∶1 情况下，乙苯转化率为 31～80%，苯乙烯选择性为 90%[30]，研制的含 K、Ni、Pd 的铁系催化剂，在 550～600℃，水蒸气比为 0.8～1.1∶1 条件下，乙苯转化率 60%，苯乙烯选择性 93%[31]。市场出售的 Shell 005 催化剂选择性由 87%提高到 91%，以后又在工业生产中应用低温、高选择性、低水蒸气比的 Shell 015 催化剂，选择性可达 95%[32]。此外，Shell 化学公司还研制出含 Fe、K、Cr、V 及少量 Al、Ca、Mg、Mo、Ni、U 的氧化物组成的催化剂，乙苯转化率达 70%，苯乙烯选择性达 92.2%[33]。美国 United Catalysts 公司研制的 G64-1、G64-KJ 和 G84-C 催化剂也达到上述相似水平。中国研制的 GS-01、GS-2 两种新型脱氢催化剂，在 600℃、水蒸气比为 2、空速 $1h^{-1}$ 条件下，乙苯转化率 60%，苯乙烯选择性为 95～96%，达到较先进水平。

第二条途径是改变催化剂粒径和形状以提高催化剂的选择性。据报道，小粒径、低比表面有利于提高选择性[34,35]。催化剂颗粒采用星形、十字形等异形截面及大孔隙率有利于提高催化剂的选择性[36]。

第三条途径是改进催化剂使用方法。Monsanto 公司在多段反应器中填充不同的催化剂，进口段填充高选择性、低活性催化剂，出口段填充高活性、低选择性催化剂，这样比使用任何单一催化剂效果都好[37]。Dow 化学公司采用周期开停反应器不同部位的水蒸气插入管的方法，使催化剂在各区域轮流活化，从而解决了因活化引起的温度和压力波动，对提高选择性亦有利。

(3) 苯乙烯的精制 粗苯乙烯经精制得到聚合级苯乙烯，同时回收副产品。最广泛采用的是 Cosden-Badger 苯乙烯精制流程如图 11。

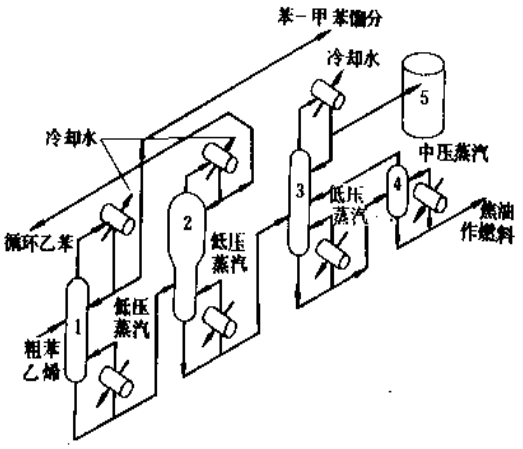


图 11 Cosden-Badger 苯乙烯精制回收流程

1—苯-甲苯塔；2—乙苯循环塔；3—苯乙烯精馏塔；4—焦油分离塔；5—苯乙烯贮罐

精制苯乙烯有两个技术关键。一是采用高效阻聚剂以减少苯乙烯的损失；二是对沸点接近的乙苯、苯乙烯的分离塔的改进。

传统生产工艺中长期用硫作阻聚剂，但由于硫在苯乙烯中溶解度小，加多量硫又会使蒸馏过程产生较多焦油。含硫焦油残渣处理在环境要求愈来愈苛刻情况下成了难题。积极开发非硫阻聚剂是各生产厂近年不断探索的课题。

作为工业用高效阻聚剂，应具有对乙苯和苯乙烯有良好溶解性、良好热稳定性、在 80～180℃具有高阻聚能力、用量少、性质稳定、易于脱除、价廉易得、无毒无污染等特点。实际上同时满足这些要求是困难的。主要的非硫阻聚剂是含氮芳香化合物。如亚硝胺、亚硝酰、亚硝酚、卤代亚硝酚、蒽醌、氧茚等。Cosden、Monsanto 和 Gulf 等公司在专利中阐述了硝基酚作工业阻聚剂的情况[38～40]。

中国上海高桥石油化工公司研制的 D 剂和 Q 剂多年来用以取代传统的阻聚剂，应用于中国国内许多生产装置。

另一个关键是塔设备的改进和回收技术的发展。苯乙烯工业生产初期，乙苯和苯乙烯的精馏采用丝网填料塔。随着生产规模的扩大，填料塔因分离效果差而被 60 年代初开发成功的林德塔取代，出现了板式单塔工艺。近 10 年来，国外开发了一些板效高、阻力小的新型填料，各生产厂又相继改用填料塔，节能效果显著，如采用 Intalox 填料的一个 550kt/a 乙苯-苯乙烯分离装置，与原来采用板式塔相比，塔釜温度由 106℃降到 83℃，塔釜压力由 30.9kPa (232mmHg) 降到 13.7kPa (103mmHg)，苯乙烯

聚合引起的损失由 1.42%降到 0.024%[41]。再如，Monsanto 公司采用 Mellapak 填料后，塔压由 32.3kPa (242mmHg) 降到 9.3kPa (70mmHg)，釜温由 106℃降到 83℃，塔釜压力由 41.2kPa (309mmHg) 降到 18.3kPa (137mmHg)，处理能力提高 55%，聚合物大大减少[42]。

中国于 70 年代中期在研制基础上使导向筛板和斜孔塔板应用于乙苯-苯乙烯的单塔分离工艺。80 年代初，高效填料也开始应用于国内的生产装置，均取得较好的效果。

80 年代初，UOP 公司开发成功“Styro-plus”工艺，1985 年实现工业化，开工 3 年没有计划外停车[96]，该工艺乙苯转化率大于 90%，苯乙烯的选择性高，公用工程和装置投资低，可用于改造现有装置提高处理量。若与苯和乙烯烷基化的 Alkar 工艺联合，能最大限度地回收反应热量，从苯乙烯装置中回收副产苯。

Styro-plus 工艺开发了在乙苯脱氢装置中选择性地使氢气氧化的催化剂，氧化反应放出的热量，为吸热的脱氢反应供热。由于选择性地从反应中排除氢气，使平衡向苯乙烯方向移动，减少了生成甲苯和苯的副反应，增加了乙苯和苯乙烯收率。装置中将多级脱氢反应器合并为一台设备，无需中间换热器。流程如图 12 所示。

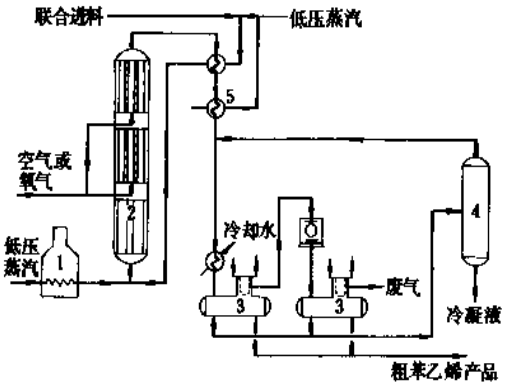


图 12　Styro-plus 反应系统流程

1—蒸汽过热炉；2—反应器；3　产物受槽；4—水洗塔；5—低压蒸汽发生器

进料含乙苯大于 99.9% (重量)，苯和甲苯 0.01% (重量)，二甲苯、异丙苯和重组分 0.05% (重量)，二乙苯 2ppm，卤代物 12ppm。该工艺获得的聚合级苯乙烯单体，质量指标如下：纯度＞99.8% (重量)、聚合物＜5ppm、抑制剂 4-叔丁基邻苯二酚 (TBC) ＜10ppm、过氧化物 (H_2O_2) ＜15ppm、硫＜5ppm、氯化物＜3ppm、苯乙炔＜100ppm、色度＜10。

在新的 Styro-plus 装置设计中，环球油品公司采用叠加径向多段反应器系统。

由于氢的氧化催化剂和乙苯脱氢催化剂两个床层叠加，在径向反应器中要求良好的流动分布以避免氧穿透到脱氢催化剂中，脱氢催化剂在还原态中操作，若有氧化剂存在则失活很快。环球油品公司应用反应器计算机设计程序设计最佳流动分布。

Styro-plus 工艺采用氧化中间加热，由反应物流或热泵回收潜热等，提高了能量效率，降低了动力费用，因而经济性明显优于传统工艺 (表 5)。

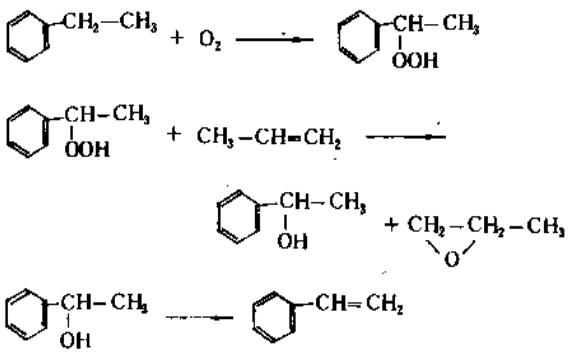
表 5　Styro-plus 工艺与传统工艺的对比

	传统工艺	Styro-plus 工艺
操作条件		
苯乙烯选择性，%(摩尔)	95.60	95.60
乙苯转化率，%(重量)	69.80	82.50
蒸汽/烃，重量比	1.70	1.30
最后反应器出口压力 kPa(kgf/cm²)	56.9(0.58)	56.9(0.58)
反应器入口温度，℃	620～640	615～620
新鲜乙苯进料量，t/h	13.33	13.33
净苯乙烯产量，t/h	12.50	12.50
反应段蒸汽需求量		
乙苯总进料量，t/h	19.10	16.13
乙苯/苯乙烯(重量比)	1.07	1.07
总蒸汽/烃(重量比)	2.65	1.74
公用工程，kJ/kg 苯乙烯		
净燃料消耗	4.1	−711.6
压缩	395.2	404.6
蒸汽需求	6064.4	4782.1
冷冻	44.2	68.3
合　计	6507.9	543.4

在达到相同选择性时，Styro-plus 工艺生产单位苯乙烯需要的蒸汽比传统工艺降低 34%，总供热量降低 30%。

4.2.2.　共氧化法

该技术联产两种有价值的有机化工原料，即苯乙烯和环氧丙烷 (生产 1t 苯乙烯，联产 0.4t 环氧丙烷)。反应分三步。



Halcon 国际公司与 ARCO 的合资公司 Oxirane 在 Halcon 公司 1966 年工作基础上进行工程开发，1980 年 Oxirane 公司又为 ARCO 所接收。第一个工业生产装置建在西班牙，苯乙烯生产能力 75kt/a（环氧丙烷 30kt/a），1973 年建成投产，6 年后又扩建至苯乙烯 100kt/a（环氧丙烷 40kt/a）；应用该工艺的另一个厂家是日本 Oxirane 公司，系由日本住友化学、昭和电工和美国 Oxirane 公司合资成立，建设装置苯乙烯生产能力 225kt/a（环氧丙烷 90kt/a）；1977 年在美国得克萨斯州 Channelview 投产了一个苯乙烯生产装置，苯乙烯生产能力 455kt/a（环氧丙烷 180kt/a）。除 Halcon 工艺技术之外，Shell 公司也独立开发相类似的共氧化技术，在荷兰的 Moerdijk 建设了苯乙烯生产能力 330kt/a（环氧丙烷 125kt/a）的生产装置，1979 年开工。据统计，目前世界上采用共氧化工艺生产苯乙烯总能力达 1000kt/a 以上，占世界苯乙烯总生产能力的 10%以上，成为大规模生产苯乙烯的先进工艺。

共氧化法工艺流程示于图 13。

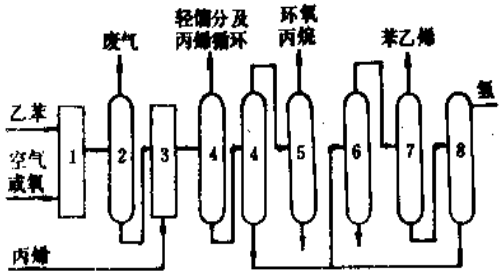


图 13 Halcon 共氧化法工艺流程

1—过氧化器；2—提浓塔；3—环氧化反应器；4—分离器；5—环氧丙烷提浓塔；6—甲苯醇脱水器；7—苯乙烯提浓塔；8—苯乙酮加氢反应器

乙苯氧化反应一般在液相下反应，空气为氧源，不用催化剂（也有采用碱性物质作催化剂的）[43~49]。由于这一步产物乙苯过氧化氢是不稳定的化合物，所以反应温度控制很重要。如果反应始终在恒温下进行，将有利于副产苯乙酮、α-甲基苯甲醇、有机酸、酚及焦油的生成。若分几个反应区分段递降反应温度（例如分 135~160℃和 125~155℃两段），可减少副产物生成。反应压力不是重要参数，一般在 800~1500kPa 足以保持反应处于液相。乙苯转化率控制在 10%左右，乙苯过氧化氢选择性为 85%左右。氧化液经提浓，得到含 17%乙苯过氧化氢浓缩液，进入环氧化反应工序[49~59]。

用环烷酸钼作催化剂在 110℃、4050kPa（40atm）下，浓缩的氧化液与过量丙烯反应生成 α-甲基苯甲醇和环氧丙烷，过氧化物转化率为 99.5%，环氧丙烷的选择性为 83.6%。

环氧化反应液经精馏制得环氧丙烷，分出的 α-甲基苯甲醇在 TiO_2-Al_2O_3 催化剂存在下于 260℃、常压脱水得苯乙烯，再经精制成为聚合级产品。副产苯乙酮量较大，苯乙酮加氢（催化剂为 ZnO 和 CuO）生成 α-甲基苯甲醇，再脱水生成苯乙烯。

近 10 余年来，乙苯共氧化工艺的技术改进和发展包括[29]：氧化剂由空气改用氧气，减小了反应器容积；氧化反应工艺最优化后使单程转化率高于 10%，生成过氧化物的选择性提高至 98%；闪蒸提浓氧化液至 35%，减轻了精制负荷；环氧化工艺条件改进后副产苯乙酮量大大减少，从而不需进行苯乙酮加氢操作，副产少量苯乙酮可以直接销售；环氧化催化剂回收利用；脱水反应由气相改为加压液相；生成苯乙烯和环氧丙烷的比例可在 2.25~2.5∶1 范围内调节等等。

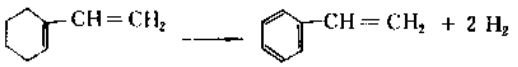
4.2.3. 其它生产苯乙烯的工艺

除前述乙苯脱氢法和共氧化法外，随着有机化工原料向多样化和需求稳定化方向发展，一直在研究和开发新的合成工艺，主要有丁二烯二聚法、苯和乙烯直接合成法、甲苯偶联二聚后再与乙烯歧化法、甲苯和甲醇直接合成苯乙烯和乙苯法以及由裂解汽油中萃取分离苯乙烯的 Stex 法。

（1）丁二烯二聚法　随着生产乙烯的原料变重，乙烯装置副产丁二烯数量愈来愈多。例如，一个年产 450kt 乙烯的工厂，若用石脑油作原料，可联产 92kt 碳四烃，碳四烃中丁二烯含量在 47%左右，即 43kt 丁二烯，若用柴油作原料，丁二烯生产量可达 60kt。因此由丁二烯生产芳烃开始引起人们注意。

丁二烯自身发生 Diels-Alder 反应，二聚生成乙烯基环己烯，然后催化脱氢生成苯乙烯。

$$2\ CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow$$



该技术路线的开发比较引人注目的是 Union Chimique Elf - Aquitaine 公司获得的结果[60]，在 60℃，用 $Na[Fe(CO)_3NO]$ 与 $Co(NO_2)Br$ 组成的催化剂体系，5h 内丁二烯二聚几乎定量地转化成乙烯基环己烯，即丁二烯转化率在 96%时，反应选择性达 100%。乙烯基环己烯与氧气（重量比 1∶3）在 $PdCl_2$-石棉催化剂上、于 160℃脱氢生成苯乙烯和水，转化率 87%，选择性为 91%[61]。

从经济角度看，按照目前市售价格，不会有由丁二烯合成苯乙烯的工业装置建设的可能，但不失为一条原料调节和变通的路线。

（2）乙烯和苯直接合成法　不经乙苯而直接由乙烯和苯合成苯乙烯，自然是理想的研究目标，对此的确作了许多有益的探索，反应用贵金属催化剂，可在液相也

可在气相进行。日本大阪大学[62~71]和美国石油公司[72,73]进行的研究表明这些探索有一定的工业化前景，苯和乙烯在 $Pd(OAc)_2$ 催化剂存在下于80℃反应5.5h，乙烯转化率2.3%，生成苯乙烯的选择性为96%。升高反应温度至100℃，乙烯转化率提高至5%，但选择性下降至75%，副产物是苯乙烯基苯。

大阪大学和 Phillips 石油公司报道的工艺细节略有差异，如前者常压操作，后者加压；前者用银盐或铜盐作钯的助催化剂，后者则仅用钯；前者反应副产乙醛（Wacker 反应所致），后者则无乙醛。

日本东京工业试验所的清水一男等在气相下进行这一反应[74]。乙烯：苯：氧＝4：2：1的混合气通过 Rh-C 催化剂，生成苯乙烯及一些副产物，结果列于表6。

将丁二烯二聚法、乙烯-苯直接合成法和常规乙苯脱氢法生产苯乙烯的经济情况作对比，结果列于表7[75]。

表6　乙烯和苯直接合成苯乙烯产物分布[74]

产　　物	数量,g/(L·h)
苯乙烯	0.493
乙　醛	0.125
氯　苯	0.098
乙　苯	0.049
苯甲醛	0.046
二氧化碳	2.01L/(L·h)

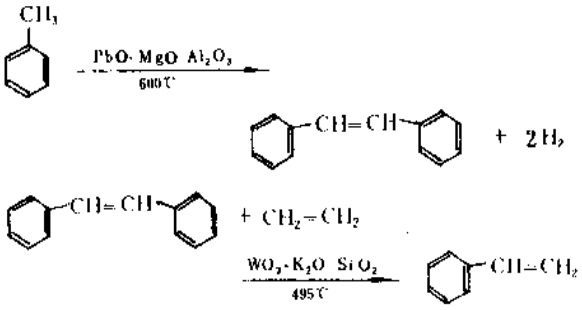
表7　苯乙烯生产方法的经济对比

	乙苯催化脱氢法	丁二烯二聚法	乙烯和苯直接合成法
固定资金，百万美元①	49.0	42.7	38.8
生产成本，美分/lb②			
原材料	13.80	22.51	13.14
公用工程	2.01	2.47	1.65
操作费	0.39	0.35	0.31
管理费	1.68	1.82	1.44
副产收益	(0.67)	(0.28)	
生产成本合计	17.21	26.87	16.54
投资利润（30%计）	2.94	2.56	2.33
转让价格	20.15	29.43	18.87

①美国海湾地区，1975年，227kt/a 装置。

②乙烯12美分/lb，苯11.5美分/lb，丁二烯20美分/lb 为基础计算。

(3) 甲苯二聚法生产苯乙烯　最近几年用甲苯替代苯生产各种有机产品的研究非常活跃，这是由于甲苯的大吨位用途的产品不多，并且苯价格高于甲苯。甲苯为原料制苯乙烯的研究中，Monsanto 公司报道[76]，甲苯二聚首先生成苯乙烯基苯，然后再与乙烯“反歧化”生成苯乙烯。



作为一个实例，第一步甲苯与水蒸气（摩尔比1：2）在600℃通过 $PbO \cdot MgO/Al_2O_3$ 催化剂，甲苯转化率41.2%，苯乙烯基苯的选择性为67.1%，其它副产物有苯（26.8%）、联苄（1.8%）和 CO_2（1.4%）；第二步，苯乙烯基苯和乙烯（摩尔比为1：2）通过含 WO_3 20.0%（重量）和 K_2O 0.75%（重量）以 SiO_2 为载体的催化剂，在495℃反应，苯乙烯基苯转化率为73.8%，生成苯乙烯的选择性为99.1%。

除 Monsanto 公司外，UCC 和苏联也都有类似的专利发表[77,78]。

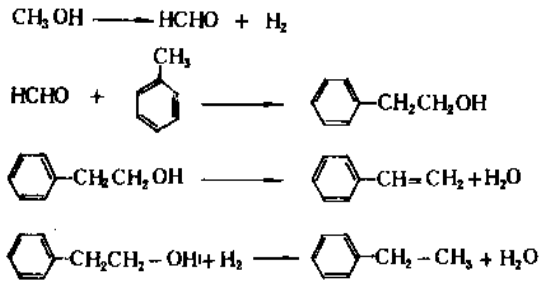
Brownstein[79]在同样工业规模和原材料价格基础上，对甲苯二聚法生产苯乙烯进行了经济评价（见表8），结果表明，尽管甲苯二聚法投资稍高，第一步采用流化床较复杂，但生产成本低于常规的乙苯脱氢法。

表8　甲苯二聚法生产苯乙烯的经济评价

(454kt/a 苯乙烯)

项　　目	乙苯脱氢法	甲苯二聚法
固定资产，万美元	10300	13000
原材料费，美分/lb	12.8	12.6
公用工程费，美分/lb	1.3	1.4
操作费，美分/lb	0.3	0.4
杂项支出，美分/lb	1.4	1.8
副产收益，美分/lb	(0.4)	(3.4)
投资利润率（30%）	3.1	3.9
苯乙烯转让价格，美分/lb	18.5	16.6

(4) 甲苯和甲醇直接合成苯乙烯[80]　开发由甲苯代替苯、甲醇代替乙烯合成苯乙烯是很有益的探索，反应过程大致为：



1967年苏联 Сидоренко[61]用K、Pb、Cs离子交换的13X沸石作催化剂于400～500℃、甲醇和甲苯反应生成苯乙烯和苯，以后许多研究工作者对催化剂作了改进，其中有效的是Monsanto公司和三菱油化所作的工作。Monsanto公司在上述13X沸石中加入硼酸和磷酸，如添加硼酸0.5%（重量）时，在450℃、空速950h^{-1}、甲苯：甲醇=5：1（摩尔比）条件下，甲醇转化率98%，生成（苯乙烯+苯）的选择性为44.9%。该催化体系存在的主要问题是催化剂上结炭严重，在进一步解决催化剂再生和增加寿命问题后可以考虑工业化。对该工艺也曾作预设计和工艺经济评价，结果列于表9。可以看出，设备投资费和可变费用比常规乙苯脱氢法优越。

表9 甲苯和甲醇直接合成苯乙烯工艺的经济评价
（450kt/a，1979，美国海湾）

Monsanto工艺预设计条件	
甲苯：甲醇（摩尔比）	5：1
反应温度，℃	410
反应压力，kPa（atm）	101.3（1）
空速，h^{-1}	950
甲醇单程转化率，%	92
甲苯单程转化率，%	8.74
生成苯乙烯的选择性，%	33.2
生成乙苯的选择性，%	10.5

固定投资，百万美元	乙苯脱氢法	Monsanto法
界区内	80.10	35.84
界区外	38.45	26.88
合 计	118.55	62.74
生产成本，美分/lb		
原材料	18.41	21.19
公用工程	1.38	4.34
劳动工资	0.06	0.06
管理杂费	2.27	1.18
副产收益	(0.68)	(9.36)
生产成本合计	21.44	17.39
投资利润（30%）	3.56	1.88
转让价值	25.00	19.27

三菱油化开发的是活性炭为载体的添加K、Rb、Cs的氧化物催化剂，在430～440℃、常压、液体空速2.6～3.0h^{-1}和甲苯：甲醇=1：10（摩尔比）条件下反应，主要产物是乙苯，甲苯转化率15.9%，乙苯选择性可达100%。

在这种探索基础上又进一步研究甲苯与合成气制苯乙烯的可能性。据报道[82]，可获得总收率90～95%的结果，但目前还不可能对该工艺作出工业应用的判断，而原材料上的节约是引人注目的。

(5) 由裂解汽油中萃取分离苯乙烯[83] 乙烯生产过程联产相当数量的裂解汽油，如不进行两段加氢而直接由其中萃取分离苯乙烯，该路线应是低成本的，日本东丽公司开发了这一技术，称为Stex法。

据较一般的情况，一个300kt/a乙烯装置约联产200kt/a裂解汽油，其中有15～30kt苯乙烯，用特殊萃取溶剂和阻聚剂按下述流程（图14）分离，可获得苯乙烯。

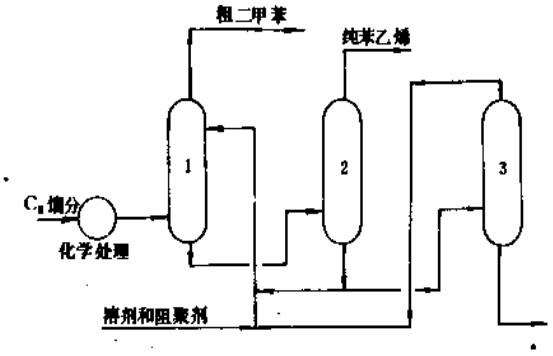


图14 Stex法分离苯乙烯工艺流程
1—萃取蒸馏塔；2—溶剂回收塔；3—溶剂再生塔

该工艺主要特点是[84]：萃取剩余液可直接生产对二甲苯；在裂解汽油加氢之前萃取苯乙烯，使下步加氢时氢耗降低；先萃取苯乙烯后加氢成乙苯，则乙苯含量降低，使混合二甲苯组成与催化重整料的组成相似，简化了分离流程；溶剂分离和回收简单；对现有裂解汽油加工过程稍加改动即可，投资不会太大增加；Stex法生产苯乙烯纯度99.7%，生产成本仅为乙苯脱氢法的一半。

5. 产品规格及分析测试方法[4,85]

美国、苏联、日本和中国生产的苯乙烯产品规格及采用的测试方法列于表10至表13。值得注意的是产品标准随着技术发展、技术路线不同和市场需求有较大变化。如70年代中期，聚合级苯乙烯单体产品纯度要求99.6～99.8%（重量），而80年代设计的工厂特别是悬浮聚合生产食品级聚苯乙烯，对苯乙烯单体纯度要求大于99.9%（重量）。

表10　美国苯乙烯产品标准

ASTM	D2827－81 苯乙烯－996
纯度，% [ASTM D3799（凝固点法）]	≥99.6
相对密度 d_{25}^{25}	0.9093～0.9058
色度，Pt-Co单位（Pt-Co法）	≤10
聚合物，ppm（ASTM D2121－79）	≤10
醛（以苯甲醛计），%（ASTM D2119－77）	0.02
阻聚剂，ppm（ASTM D2120－79	10～15
过氧化物（以 H_2O_2 计），mg/kg（ASTMD234－77）	≤100
硫含量，ppm [ASTM D 2747－81（氢氧焰燃烧法）]	≤30
取样（ASTM D 3437）	
苯乙烯中杂质（气相色谱法，ASTM D3962）	

表11　苏联苯乙烯产品国家标准

ГОСТ 10003－76

项　目	指标 一级	二级
外观	无色透明液体，加稳定剂后允许微黄色	
纯度，%（凝固点法）	≥99.8	≥99.6
光密度	0.235	0.265
色度，Pt-Co单位（Pt Co法）	≤10	≤15
醛，%（盐酸羟胺法）	0.01	0.02
聚合物（加一定量乙醇不混浊）	无	无
阻聚剂，%（光电比色法）	0.0005～0.0015	0.0005～0.0015
过氧化物，%（碘量法）	≤0.003	≤0.005

表12　日本苯乙烯产品国家标准

JIS K6727－77

项　目	指　标
外观	无色透明，无悬浮物
纯度，%（重量）	99.5
相对密度 d_{25}^{25}	0.9038～0.9057
色度，Pt-Co单位（Pt-Co法）	≤20
聚合物，ppm（光电比色法）	≤10
醛①（盐酸羟胺法）	
4-叔丁基邻苯二酚①（光电比色法）	
总硫①（氢氧焰燃烧法）	
氯化物（燃灯法）	
折射率 n_D^{25}	1.5435～1.5446
粘度①（粘度计法）	

①只列举分析测试方法，无具体指标。

表13　中国苯乙烯产品国家标准

GB 3915－83

项　目	指　标 一级	二级
外观	无色透明液体，无机械杂质，无游离水	
相对密度 d_{25}^{25}	0.9030	0.9058
色度（Pt-Co单位）	≤15	≤30
聚合物含量，ppm（分光光度法）	≤10	≤50
苯甲醛含量，ppm（气相色谱法）	≤200	≤400
纯度（按100减去杂质总量），%	≥99.5	≥99.0
芳烃类总杂质，%（热导气相色谱法　内标法）	≤0.50	≤1.00
二乙烯苯含量，ppm	≤30	≤50

如表10所示，大部分ASTM方法是化学和物理测试方法，然而生产高纯度苯乙烯的工厂采用气相色谱分析法，有时还用自动连续在线色谱分析控制反应条件和精馏操作参数。苯乙烯纯度最好用色谱分析法，因为它比凝固点法和双键滴定法准确。色度用分光光度法测定。4-叔丁基邻苯二酚含量也用分光光度法测定，当苯乙烯用氢氧化钠溶液提取时，会生成红色苯醌。苯乙烯单体中聚合物含量用测量在单体中加入甲醇后形成的浊度方法确定。氯含量测定方法是，用甲苯稀释样品，然后与联苯钠试剂反应，过量钠试剂用水和硝酸破坏，水层中的氯离子用硫氰化铁显色后测其分光光度。醛的测定是用在样品中加入羟胺盐醇溶液的方法，盐酸的存在说明含有醛。过氧化物测定方法是，将苯乙烯单体与异丙醇、醋酸和碘化钠溶液混合，煮沸，释放碘即是存在过氧化物的标志。

6. 安全、毒性和贮运[4,5]

苯乙烯毒性中等，可燃，在特定条件下猛烈发生聚合。然而，在遵守一定的安全防护措施情况下，苯乙烯是比较安全的有机化合物。在400～500ppm（体积）时可觉察其气味，液体和蒸气对眼睛和呼吸系统有刺激作用。蒸气浓度高时对中枢神经起抑制作用，在400ppm（体积）浓度下，对眼睛和呼吸系统有刺激作用；在2500ppm（体积）浓度下，被试验动物可忍受1h而不受伤害；在10000ppm（体积）浓度下停留30～60min则可以致命。

操作人员8h工作环境中允许的浓度为50ppm（体积），在15min的短时间内允许浓度为100ppm（体积）。苯乙烯是否致癌，目前试验无明确结论。

苯乙烯口服毒性较小，对眼睛刺激的痛感只是暂时的。与皮肤短时间（5min）接触无害，长时间（1h以上）接触会引起水肿。苯乙烯中加入的阻聚剂TBC会

表 14 美国苯乙烯用途分配，%[2,86]

用途	1955	1960	1965	1970	1975	1979	1981	1982	1987
聚苯乙烯系树脂									
聚苯乙烯类	44	46	55	61	62	60	65	66	65
ABS、SAN		3	7	8	10	11	10	10	10
SB 共聚胶乳	8	8	6	6	7	7	7	6	8
其它共聚物（苯乙烯含量大于 50%）	5	3	4	4	2	3	3	2	2
小计	57	60	72	79	81	81	85	84	85
丁苯橡胶	41	35	22	15	11	8	7	7	6
不饱和聚酯	2	5	6	5	7	7	5	5	6
其它（苯乙烯含量小于 50%）				1	1	2	2	3	3
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100

引起皮肤过敏。

苯乙烯可燃，与空气能形成爆炸混合物，其爆炸限如图 15 所示。

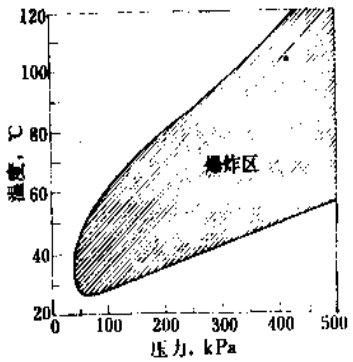


图 15 苯乙烯单体蒸气在空气中的爆炸限

为避免发生聚合，贮存和运输中一般加入至少 10ppm 的 TBC 阻聚剂，TBC 的有效阻聚作用要求含有一定量的溶解氧，故最好不用密闭容器。尽量在室温下贮存，室温高于 27℃时，要考虑冷冻措施。贮存的容器要求不用橡胶或含铜的材料制造。

7. 用途

苯乙烯的主要用途是作为单体生产聚合产品（见苯乙烯系塑料；橡胶 2. 合成橡胶）。苯乙烯均聚可制得聚苯乙烯树脂，用途十分广泛。与其它单体共聚可得到多种有价值的共聚产物，与丙烯腈共聚可制得耐冲击、色泽光亮的 SAN 树脂，与丙烯腈、丁二烯共聚可制得用途广泛的 ABS 树脂，与丁二烯共聚可制得丁苯橡胶，与丁二烯进行嵌段共聚制得的 SBS 是一种热塑性橡胶。此外，少量苯乙烯也可用作香料等的中间体。美国、西欧和日本苯乙烯的用途分配比例如表 14 和表 15 所示。由表 14 可知，美国苯乙烯的用途分配比例各年有所不同，发展趋势是苯乙烯树脂稳定增加，而丁苯橡胶应用比例有大幅度降低。

苯乙烯的均聚物和共聚物详见苯乙烯系塑料。

表 15 西欧和日本苯乙烯用途分配，%[2,86]

西欧国家		日本	
聚苯乙烯	70	聚苯乙烯	59
丁苯橡胶	15	ABS、SAN	16
ABS、SAN	8	丁苯橡胶	13
其它	7	不饱和聚酯	6
合计	100	其它	6
		合计	100

8. 衍生物

有三种苯乙烯衍生物具有较大的工业应用意义，即二乙烯基苯、对甲基苯乙烯和 α-甲基苯乙烯。这些化合物目前产量不大，用途正在开拓中，可视为特殊化学品，有些化合物如对甲基苯乙烯正逐渐发展成较大吨位产品。取代苯乙烯的反应活性较苯乙烯大，导致制造过程中有较多副产生成，产品回收流程比较复杂。加之这些化合物挥发性较小，由于聚合物生成导致收率下降。

8.1. 甲基苯乙烯（乙烯基甲苯）

美国 40 年代后期开始工业生产甲基苯乙烯。由于甲苯烷基化一步收率较低以及脱氢和回收工序能耗过大，故生产成本较高。目前美国 Dow 化学公司几乎独占甲基苯乙烯市场，每年约生产 50kt。其生产工艺过程与苯乙烯类似[87,88]，其组成和物理性质列于表 16 和表 17。异构体对甲基苯乙烯和间甲基苯乙烯的物理性质示于表 18。

表16　Dow化学公司生产甲基苯乙烯的化学组成

项　目	数　值
纯度，%（重量）	99.6
聚合物，ppm	无
苯乙炔，ppm	58
醛（CHO计），ppm	10
过氧化物（H_2O_2计），ppm	5
氯化物（Cl计），ppm	5
TBC（阻聚剂），ppm	12
间甲基苯乙烯，%（重量）	60
对甲基苯乙烯，%（重量）	40

表17　甲基苯乙烯的物理性质

性　质	数　值
分子量	118.17
折射率 n_D^{20}	1.5422
粘度（20℃），mPa·s（=cP）	0.837
表面张力（20℃），mN/m（=dyn/cm）	81.66
密度（20℃），g/cm³	0.8973
沸点（101.3kPa），℃	172
凝固点，℃	−77
闪点（开杯法），℃	60
着火点（开杯法），℃	68.3
自燃温度，℃	575
爆炸极限（空气中），%	1.9～6.1
蒸气压，kPa	
20℃	0.15
60℃	1.76
160℃	74.66
临界压力 P_c，MPa	4.19
临界温度 t_c，℃	382
临界比体积 V_c，ml/g	3.33
临界密度 d_c，g/ml	0.30
蒸气比热容 C_p（在25℃），J/（g·K）	1.2284
蒸发潜热 ΔH_v，J/g	
25℃	426.10
沸点	349.24
燃烧热 ΔH_c	
（气体，在25℃恒压下），kJ/mol	4816.54
生成热 ΔH_f	
（液体，在25℃），kJ/mol	115.48
聚合热，kJ/mol	+66.9±0.2
Q值	0.95
e值	−0.89
聚合时体积交联，%	12.6
体积膨胀系数（20℃），$℃^{-1}$	9.361×10^{-4}
水中溶解度（25℃），g/100g水	0.0089
与溶剂相溶性	在丙酮、四氯化碳、苯、乙醚、正庚烷和乙醇中完全互溶

表18　间和对甲基苯乙烯的物理性质

性　质	间甲基苯乙烯	对甲基苯乙烯
沸点，℃	171.60	172.78
凝固点，℃	−86.34	34.15
密度，g/cm³		
0℃	0.9283	0.9383
25℃	0.9076	0.9173
35℃	0.8992	0.9088
折射率 n_D^{20}	1.54114	1.54202

70年代后期，Cosden石油化学公司在得克萨斯州的Big Spring用气相法生产甲基苯乙烯。在进入Dow化学公司独占的市场时，选择了与该公司相类似的60%（重量）间位和40%（重量）对位的甲基苯乙烯混合物。

甲基苯乙烯主要用作苯乙烯共聚单体。该共聚物有许多特殊性能，如增加了高温使用范围，芳烃上甲基的存在增大了在脂肪族溶剂中的溶解度，用作涂料时，它具有的高活性使干燥时间大大缩短。绝缘性能上的优点使其制作的不饱和聚酯广泛用作电气元件。市场开发主要受价格较高的局限。

对甲基苯乙烯是甲基苯乙烯中的重要异构体，进入80年代后正引人注目地得以发展。由表18可知，间位和对位两种异构体的沸点差仅1.18℃，Dow化学公司用精馏方法分离的尝试失败了，Mobil公司用分子筛进行分离获得成功，得到97%。对位和3%间位异构体混合物，这种混合物称为PMS。PMS和聚对甲基苯乙烯（PPMS）由于其性能优于苯乙烯和聚苯乙烯而引起人们的极大兴趣。PMS在100℃时的蒸气压为10.67kPa（80mmHg），而苯乙烯为25.46kPa（191mmHg），蒸气压低可简化生产设备而减少投资；PMS闪点为60℃，而苯乙烯为31℃；PPMS密度比聚苯乙烯低3～4%，模制产品需要的原料减少；PPMS玻璃化温度为113℃，比聚苯乙烯低11%，维卡软化在高6%，热变形温度高7%；PPMS熔体流动指数比聚苯乙烯高10%。当然除上述这些优点外，PPMS也有不如聚苯乙烯之处，例如，其拉伸强度和弹性模量均低10～15%。

鉴于PPMS的优良性能，曾有人预计，到1990年PPMS的需要量达到300～1000kt/a。早期目标是打入目前的甲基苯乙烯市场和用作不饱和聚酯原料的苯乙烯市场。也曾有人评价说，PPMS的发展，其历史意义可与50年代发展起来的聚烯烃和80年代发展起来的线性低密度聚乙烯（LLDPE）相比拟[89]。目前Mobil公司和Hoechst公司正联合在路易斯安那州的巴吞鲁日的16kt/a装置上进行工业性开发[90]。

8.2.　α-甲基苯乙烯

α-甲基苯乙烯（$C_6H_5C(CH_3)=CH_2$）是异丙苯法生

产苯酚的副产物。1977年前，Dow化学公司在工业上用异丙苯脱氢法生产α-甲基苯乙烯。美国的生产厂家和能力如表19所示。其化学组成和物理性质列于表20和表21。

表19 美国α-甲基苯乙烯的生产能力（1980年）

生产厂和厂址	生产能力，kt/a
Allied，Frankford，Pa.	11.0
Clark，Blue Island，Ill.	2.3
Georgia-Pacific，Plaquemine，La.	3.6
Getty，El Dorado，Kan.	0.9
Union Carbide，Bound Brook，N. J.	4.1
USS，Haverhill，Ohio	17.0
合　计	38.9

表20 美国α-甲基苯乙烯的化学组成

组　分	数　值
纯度，%（重量）	99.3
聚合物，ppm	无
醛（以CHO计），ppm	10
过氧化物（以H_2O_2计），ppm	3
TBC（阻聚剂），ppm	15
β-甲基苯乙烯，%（重量）	0.5
异丙苯，%（重量）	0.2

表21 α-甲基苯乙烯的物理性质

性　能	数　值
分子量	118.18
折射率 n_D^{20}	1.53864
粘度（20℃），mPa·s（=cP）	0.940
表面张力（20℃），mN/m（=dyn/cm）	32.40
密度（20℃），g/cm³	0.9106
沸点，℃	165
凝固点，℃	−23.2
闪点（开杯法），℃	57.8
着火点，℃	57.8
爆炸极限（空气中），%	0.7～3.4
蒸气压，kPa	
20℃	0.253
60℃	2.400
100℃	13.066
160℃	88.660
临界压力 P_c，MPa	4.36
临界温度 t_c，℃	384
临界比体积 V_c，ml/g	3.26
临界密度 d_c，g/ml	0.29
液体比热容，J/（g·K）	
40℃	2.0460
100℃	2.1757
蒸气比热容（25℃），J/（g·K）	1.2357
蒸发潜热 ΔH_v，J/g	
25℃	404.55
沸点	326.35
燃烧热 ΔH_c（气体，25℃恒压），kJ/mol	4863.73
生成热 ΔH_f（液体，25℃），kJ/mol	112.97
聚合热，kJ/mol	39.75
Q值	0.76
e值	−1.17
体积膨胀系数（20℃）	9.774×10^{-4}
在水中溶解度（25℃），g/100g水	0.056
水在α-甲基苯乙烯中溶解度（25℃），g/100g α-甲基苯乙烯	0.010
与溶剂互溶性	在丙酮、四氯化碳、苯、乙醚、正庚烷和乙醇中完全互溶

α-甲基苯乙烯的反应性能比苯乙烯差，聚合速度慢，只限于一些特殊应用，如用于生产ABS树脂、涂料、聚酯树脂、热熔胶以及合成麝香等。

8.3. 二乙烯基苯（DVB）

这也是一种特殊聚合单体，因其有两个官能团而具有特殊价值。两个活性乙烯基（—CH=CH_2）的存在赋予它很强的交联性，这导致自身交联成硬而脆的二乙烯基苯均聚物，真正有工业价值的是它与苯乙烯的共聚物。少量DVB的加入，使共聚物在大部分溶剂中溶解度减小，提高了热变形温度、表面硬度；改进了冲击强度和拉伸强度。由于DVB用量很少，树脂的外观、光学性能和电性能均与聚苯乙烯相类似。

Dow化学公司和Hoechst公司是美国两大DVB生产商。乙苯生产过程中回收的二乙苯脱氢生成DVB，脱氢亦采用铁系催化剂，反应温度600℃，以上。该反应同时副产苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、甲基苯乙烯和乙基甲苯等。邻二乙苯易转化成萘，产生气味并对以后作共聚单体有影响，必须脱除。分离得到的单体只能是DVB和乙基苯乙烯的混合物。Dow化学公司生产DVB-22和DVB-55两种工业级产品，其化学组成和物理性质列于表22和表23。此外，美国Hoechst公司还生产DVB－27和DVB－80两种规格的产品。

以100%的DVB计，1981年世界市场需要量为3000～4000t，主要用途是用作生产离子交换树脂。预计今后在生产热塑性弹性体方面会有发展前景。

8.4. 氯化苯乙烯

氯化苯乙烯($C_6H_5CH_2CH_2Cl$)，这种单体聚合速度快，聚合物耐热性能好且具有阻燃性，但是制备较为困难，因为苯乙烯的氯化会使双键饱和，若用氯苯作原料，氯又使芳烃环不易发生烷基化反应。美国 Dow 化学公司 1966 年建有生产装置，生产的均聚物无色，有良好的模压性能、热变形温度 108℃、耐燃性、自熄性和发泡性均好；生产的均聚物在不饱和聚酯中固化时间短、热变形温度高。

表 22　二乙烯基苯（DVB）的典型化学组成

组　　分	DVB-22	DVB-55	DVB-80
聚合物，ppm	100	100	
醛（以 CHO 计），ppm	40	40	
过氧化物(以 H_2O_2 计)，ppm	5	5	
硫（以 S 计），ppm	20	230	240
TBC、ppm	1000	1000	1200～1500
总不饱和度（以乙基苯乙烯计)，%（重量）	83.3	149.4	177.3
间二乙烯基苯，%（重量）	17.1	36.4	60.3
对二乙烯苯基，%（重量）	8.2	18.6	21.6
间乙基苯乙烯，%（重量）	23.1	25	6.7
对乙基苯乙烯，%（重量）	10	13	6.8

表 23　二乙烯基苯的物理性质

性　　能	DVB-22	DVB-55
分子量	130.08	130.18
折射率，n_D^{25}	1.5326	1.5585
粘度（25℃），mPa·s（=cP）	0.883	1.007
表面张力（25℃），mN/m（=dyn/cm）	30.55	32.10
密度（20℃），g/cm³	0.8979	0.9162
沸点，℃	180	195
凝固点，℃		−45
闪点，℃（开杯法）	57	74
着火点，℃（开杯法）	57	74
爆炸极限（在空气中），%	1.1～6.2	≥1.1
临界压力 p_c，MPa	2.45	2.45
临界温度 t_c，℃	348	369
蒸发潜热（沸点下）(ΔH_v)，J/g	320.49	350.62

续表

性　　能	DVB-22	DVB-55
在水中溶解度(25℃)，g/100g 水	0.0065	0.0052
水在 DVB 中溶解度(25℃) g/100gDVB	0.051	0.054
与溶剂互溶性	在丙酮、四氯化碳、苯和乙醇中完全互溶	在丙酮、四氯化碳、苯和乙醇中完全互溶

参考文献

[1] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4 Aufl., Bd. 32, S. 293, 1982.

[2] SRI International, "Chemical Economics Handbook, Styrene," 1985.

[3] "Encyclopedia of Polymer Science", vol. 13, p. 135, 1970.

[4] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 21, p. 770, 1983.

[5] Coulter, K. E. et al., "Styrene and Related Monomers" in E. C. Leonard(ed.), "Vinyl Monomers", Interscience Publishers, New York, 1969.

[6] Boundy R. F. and Boyer, R. H. (eds), "Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives", Reinhold Publishing Corp., New York, 1952.

[7] Ohlinger, H., "Polystyrol", Spring-Verlag, 1955.

[8] Basdekis, C. H., "Styrene Polymers", in W. M. Smith(ed.), "Manufacture of Plastics", Reinhold Publishing Corp., New York, 1964.

[9] Stull, D. F et al., "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", John Wiley & Sons, Inc., NewYork, 1969.

[10] 燃化科技资料(有机化工)，25，25(1973)。

[11] Lummus, C. E., "Styrene Process", 1982.

[12] 户葉浩敬，アロマティックス，32(7,8)，18(1980).

[13] US 3766 290(1973).

[14] JP-Kokai 43486(1978); JP-Kokai 1286(1979).

[15] JP-Kokai 30492(1980); JP-Kokai 133222(1981).

[16] US 3402213(1968).

[17] US 3417148(1968).

[18] Dwyer, F. G., Lewis D. J. and Schneider, F. H., *Chem. Eng.* 83(1), 90(1976).

[19] Lewis, P. J. and Dwyer, F. G., *Oil & Gas J.*, 75(40), 55 (1977).

[20] Hydrocarbon Processing, 58(11), 157(1979).

[21] *Chem. Week*, 125(20), 55(1979).

[22] Mobil, "ZSM-5 Class Catalysts", 1980.

[23] DE 1418688(1960).

[24] 土野登四郎，アロマティックス，29(7)，304(1977).

[25] Miller, S. A. and Donaldson, J. W. *Chem. Process Eng.*, 48 (12), 39(1967).

[26] Ohlinger, H. and Stadelmann S., *Chem. Eng. Tech.*, **37**, 361 (1965).
[27] 今成真，渡道芳久，有機合成化学協会誌，**36**(9)，768 (1978).
[28] US 3515763(1970).
[29] 王金平，石油化工，**13**(5)，347(1984)；**13**(6). 419 (1984).
[30] US 3849339(1974)；3801663(1974).
[31] US 4064187(1977).
[32] DE 2815874(1978)；BE 865830(1978).
[33] US 4152300(1979).
[34] Lee, E. H., *Catal. Rev.*, **8**(2), 285(1973).
[35] US 2414585(1946).
[36] JK 77—48631.
[37] US 3791795(1974).
[38] US 4105506(1978)；4252615(1981)；4272344(1981).
[39] US 4033829(1977).
[40] US 4040911(1977).
[41] Strigle, R. F. and Perry, D. A., *Hydrocarbon process.*, **60**(2), 103(1981).
[42] Lummus, C. E., "Styrene Technical Presentation", 1982.
[43] GB 1122732(1968)；1122731(1968).
[44] GB 1128150(1968).
[45] US 3459810(1969).
[46] DE 2631016(1977).
[47] US 3987115(1976).
[48] US 4066706(1978).
[49] ZA 6605917(1967).
[50] FR 1548198(1968).
[51] DE 2165027(1972).
[52] GB 1345900(1974).
[53] US 3829392(1974).
[54] US 3849451(1974).
[55] US 3873578(1975).
[56] NL 7513859(1976).
[57] NL 7514538(1976).
[58] US 4059598(1977).
[59] DE 1939791(1972).
[60] DE 2350689(1974)；2350690(1974).
[61] US 3502736(1970).
[62] Moritani, I. et al., *J. Organomet. Chem.*, **27**, 279(1971).
[63] Moritani, I. et al., *Tetrahedron Letters*, 3863(1968).
[64] Moritani, I. et al., *Tetrahedron Letters* 4809(1969).
[65] Moritani I. et al., *Tetrahedron*, **25**, 4819(1969).
[66] FR 1576819(1969).
[67] Moritani I. et al., *J. ACS*, **91**, 7166(1969).
[68] Moritani, I. et al., *Tetrahedron*, **25** 4815(1969).
[69] Moritani, I. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 578(1971).
[70] Moritani, I. et al., *Tetrahedron*, **24** 4819(1968).
[71] Moritani, I. et al., "Am. Chem. Soc. Meeting(Div. of Inorganic Chem.)", 1969.
[72] Shue, R. S., *Chem. Commun.*, 1510(1971).
[73] Shue, R. S., *J. Catalysis*, **26**, 112(1972).
[74] 清水 一男，日本化学会誌，**17**(5)，999(1973).
[75] Brownstein, A. M., "Trends in Petrochemical Technology", Petroleum Publishing Co., Oklahoma, 1976.
[76] US 4247724(1981).
[77] US 3941854(1976).
[78] GB 1538670(1979).
[79] Brownstein, A. M., *Oil & Gas J.*, **75**(35), 431(1977).
[80] 触媒，**22**(5)，352(1980).
[81] Сидоренко, Ю. Н. и Галич, Н. Н., ДАН СССР, **173**, 132 (1967).
[82] Sherwin, M. B., *Chem. Eng. Progr.*, 75(11), 26(1979).
[83] Sato, Masak *Hydrocarbon Process.*, **52**(5), 141(1973).
[84] *Petroleum/Petrochemical International*, **12**(12), 64(1972).
[85] 毛华藻，《主要有机产品各国标准对照手册》，化学工业出版社，北京，1986年。
[86] SRI International, "World Aromatics and Derivatives, 1974～1980".
[87] US 2763702(1956).
[88] Shelley, P. G. and Sills, E. J., *Chem. Eng. Progr*, **65**(4), 29 (1969).
[89] *Chem. Week*, **130**(7), 42(1982).
[90] *Eur. Chem. News*, **38**(1034), 4(1982).
[91] Jones, E. K., *Oil & Gas J.*, **58**(9), 80(1960).
[92] US 3848012(1974).
[93] US 3899545(1975).
[94] US 4179473(1979).
[95] Johnson, R. C. et al., "Recent Developments in the Manufacture of Ethylbenzene, Styrene and Cumene", in "The First Shanghai International Symposium on Petroleum and Petrochemical Industries", Shanghai China, May 16—20, 1989.
[96] 中国石油化工总公司，石油化工对外技术交流，**5**，23 (1989)。

benyixi xi suliao

苯乙烯系塑料　Styrene Plastics

王金平　上海高桥石油化工公司（1，5）
孙文温　上海石油化工研究所（2，3，4）
郭秀春　上海高桥石油化工公司（6，7）

1. **总论**…… 498
1.1. 概述…… 498
1.2. 力学性能…… 498
1.2.1. 应力-应变性能 …… 498
1.2.2. 蠕变、应力松弛和疲劳…… 499
1.2.3. 冲击强度…… 500
1.3. 分类…… 500
1.3.1. 通用型聚苯乙烯…… 500
1.3.2. 特种聚苯乙烯…… 500
1.3.3. 苯乙烯共聚物…… 501
1.3.4. 苯乙烯衍生物的聚合物…… 501
1.3.5. 橡胶改性聚苯乙烯…… 502
1.3.6. 橡胶改性共聚物…… 502
1.3.7. 玻璃纤维增强苯乙烯聚合物…… 502
1.4. 成型加工…… 502
1.5. 经济概况…… 502
1.6. 毒性和安全…… 504
1.7. 用途…… 504
2. **通用型聚苯乙烯**…… 504
2.1. 概述…… 504
2.2. 性能…… 504
2.2.1. 力学性能…… 504
2.2.2. 化学性质…… 506
2.3. 聚合过程…… 506
2.3.1. 聚合机理…… 506
2.3.2. 生产方法…… 507
2.4. 经济概况…… 509
2.5. 分析测试方法和产品规格…… 509
2.5.1. 分析测试方法…… 509
2.5.2. 产品规格…… 509
2.6. 用途…… 509
3. **橡胶改性聚苯乙烯**…… 509
3.1. 概述…… 509
3.2. 结构和性能…… 510
3.2.1. 一般情况…… 510
3.2.2. 两相的形成与结构…… 511
3.2.3. 影响性能的因素…… 512
3.3. 生产方法…… 512
3.3.1. 橡胶溶液的制备…… 512
3.3.2. 本体聚合法…… 512
3.3.3. 本体-悬浮聚合法 …… 513
3.3.4. 本体聚合法与本体-悬浮聚合法技术经济比较 …… 513
3.4. 规格、品种和用途…… 513
3.5. 加工方法…… 514
3.5.1. 注塑法…… 514
3.5.2. 挤出法…… 514
3.5.3. 热成型法…… 514
3.5.4. 吹塑法…… 514
4. **可发性聚苯乙烯**…… 514
4.1. 概述…… 514
4.2. 性能…… 515
4.3. 生产方法…… 515
4.3.1. 一步法…… 516
4.3.2. 二步法…… 516
4.3.3. 直接挤出发泡法…… 516
4.3.4. 一步法与二步法的比较…… 516
4.4. 经济概况…… 517
4.5. 规格及分析方法…… 517
4.6. 贮存…… 518
4.7. 成型加工…… 518
4.8. 用途…… 519
5. **苯乙烯-丙烯腈共聚物**（SAN） …… 519
5.1. 概述…… 519
5.2. 性能…… 519
5.3. 苯乙烯-丙烯腈的共聚反应 …… 521
5.3.1. 反应活性和聚合物组成…… 521
5.3.2. 控制组成均匀度的方法…… 521

5.4. 生产方法…… 522
5.4.1. 乳液聚合法…… 522
5.4.2. 悬浮聚合法…… 522
5.4.3. 连续本体聚合法…… 523
5.4.4. 脱挥发分…… 524
5.4.5. 聚合方法比较…… 524
5.5. 加工…… 524
5.6. 经济概况…… 524
5.7. 规格与分析方法…… 525
5.8. 毒性和安全…… 526
5.9. 用途及SAN树脂的改性 …… 526
6. 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS） …… 527
6.1. 概述…… 527
6.2. 性能…… 527
6.2.1. 力学性能…… 527
6.2.2. 电性能…… 529
6.2.3. 热性能…… 529
6.2.4. 化学性质…… 529
6.2.5. 光氧化稳定性…… 529
6.3. 生产方法…… 529
6.3.1. 乳液聚合法…… 530
6.3.2. 本体-悬浮聚合法 …… 530
6.3.3. 本体聚合法…… 531
6.3.4. 乳液-本体聚合法 …… 532
6.3.5. 共混法…… 532
6.3.6. 生产工艺的评述…… 532
6.4. 经济概况…… 533
6.5. 规格与分析方法…… 533
6.6. 加工和应用…… 533
6.6.1. ABS树脂的预处理…… 533
6.6.2. 加工方法…… 533
6.6.3. 用途…… 534
6.7. 新品种开发…… 534
7. 其它苯乙烯系共聚物…… 535
7.1. 概述…… 535
7.2. 透明ABS和MBS树脂 …… 535
7.3. ACS树脂…… 535
7.4. ASA树脂 …… 536
7.5. AES树脂…… 537
7.6. 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 …… 537
7.7. α-甲基苯乙烯的共聚物 …… 538
7.8. SMA树脂 …… 538
7.9. 苯乙烯-顺丁烯二酰亚胺共聚物 …… 539
参考文献…… 539

1. 总 论

1.1. 概 述

苯乙烯系塑料系指由苯乙烯单体经均聚、或与其它单体共聚所制得的一系列苯乙烯基树脂和塑料。1845年英国化学家Hofmann和Blythe在加热苯乙烯时，得到一种固体产物——聚苯乙烯（PS）[1,1]。然而，聚苯乙烯树脂的工业生产和发展，还是随着以石油为原料，确立了乙烯和苯的烷基化反应生成乙苯，再由乙苯脱氢制得苯乙烯单体的工业生产方法后才得以实现。

1925年美国Naugatuch化学公司首先着手苯乙烯单体工业生产的尝试，但因遇到许多困难而停止工作，约在同一时期，德国I. G. Farben工业公司亦开始从事苯乙烯和聚苯乙烯的工业生产开发工作，并取得成功[1,2]。1930年道（Dow）化学公司成为美国第一家工业规模生产苯乙烯单体的工厂。1935年美国开始大规模生产聚苯乙烯[1,3]。1945年美国共有95kt苯乙烯单体用于生产聚苯乙烯，约占苯乙烯总产量的5.6%。1945年I. G. Farben工业公司生产4种苯乙烯本体均聚物、1种乳液聚合物，同时还生产几种共聚物产品[1,4]。

中国于1958年开始筹备苯乙烯单体和聚苯乙烯的工业生产。1960年建成第一座聚苯乙烯生产装置，开创了中国聚苯乙烯树脂的工业生产[1,5]。1986年中国苯乙烯系树脂的产量为36.7kt。

近30年来，由于对苯乙烯的聚合机理、聚合物的结构形态、两相理论、新的加工技术和产品的最终用途等方面的理论研究所取得的进展和成效，使聚苯乙烯树脂的生产技术、产品开发和应用都得到很大的发展[1,6]。

苯乙烯系塑料的用途非常广泛，包装是其主要用途。其硬质泡沫塑料保温产品在建筑工业上的应用正在不断增长，各种改性的苯乙烯系塑料正在取代汽车中的钢和铝质部件等，苯乙烯系塑料在这两方面的应用节约了能源。与任何一种能达到相同性能（如冲击强度）的材料相比，苯乙烯系塑料的价格最便宜。

1.2. 力学性能

苯乙烯系聚合物主要品种的力学性能列于表1。

1.2.1. 应力-应变性能

图1是高抗冲聚苯乙烯、通用型聚苯乙烯、ABS和SAN的应力和伸长率的关系曲线，一般称为应力-应变曲线，在此曲线以下的面积表示应变能，通常认为应变能表示聚合物的韧性大小。如图1所示，HIPS比ABS具有

表1　苯乙烯系聚合物主要品种的力学性能[1.6]

性　能	聚苯乙烯(PS)[9003-53-6]	苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)①[9003-54-7]	玻璃纤维增强聚苯乙烯②	中抗冲聚苯乙烯	高抗冲聚苯乙烯(HIPS)[9003-53-6]	中抗冲 ABS		标　准 ABS[9003-56-9]	超高抗冲 ABS
						Ⅰ型	Ⅱ型		
相对密度	1.05	1.08	1.20	1.05	1.05	1.05	1.05	1.04	1.04
维卡软化点，℃	96	107	103	103	95	99	108	103	108
拉伸强度，MPa	42.0	68.9	131	39.6	29.6	31.0	53.8	41.4	34.5
伸长率，%	1.8	3.5	1.5	15	58	55	10	20	60
模量，MPa	3170	3790	7580	2690	2140	2620	2620	2070	1790
悬臂梁缺口冲击强度，J/m	21	21	80	96	134	193	187	267	428
落镖冲击强度	很低	很低	中高	低	中高	中高	高	很高	很高
加工性能	优良	优良	差	优良	优良	优良	好	好	较好

① 丙烯腈含量为24%（重量）。

② 玻璃纤维含量为20%（重量）。

较高的应变能，即ABS的韧性较大，这一点已为不同的冲击试验结果所证实[1.7,1.8]。ABS应力-应变曲线出现的疲劳表明，这种塑料在低速延伸时，只能局部流动或变细，因而在低伸长率时即出现断裂，而HIPS在试验中能够均匀延伸，整个试样泛白，试样可以延伸到试验范围以外。在较高的测试速度下，ABS的变形也很均匀，并且伸长率高[1.8,1.9]。

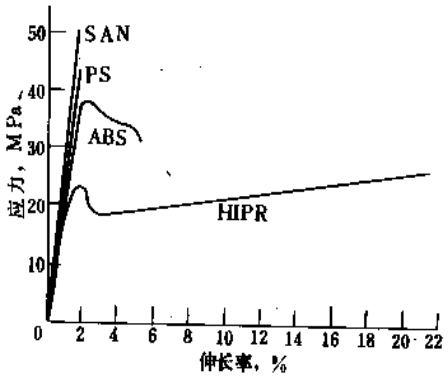


图1　苯乙烯系塑料的应力-应变曲线

苯乙烯聚合物的拉伸强度随温度而变化，提高温度则强度下降。因此，在较宽的温度范围（−40～50℃）内，拉伸模量的波动很小。苯乙烯和苯乙烯共聚物的伸长率与温度（−40～50℃）的关系不大。但是，橡胶改性聚合物的伸长率先是随温度的提高而增加，但在高温下，却又随温度的继续提高而下降。

制备聚合物试样的分子定向与由模塑得到的各向同性试样相比时，应力-应变数据有很大不同。如已报道的聚苯乙烯薄膜和纤维的拉伸强度高达120MPa[1.10]，定向垂直流动方向得到的聚苯乙烯拉伸强度在14MPa以下。

1.2.2.　蠕变、应力松弛和疲劳

为预测聚合物在给定条件下的全部工作性能，一般需要对塑料在使用环境和温度条件下进行长期的工程试验。蠕变试验是测定在恒定的压力或负荷下，变形与时间的函数关系。对于苯乙烯系塑料，曾进行过许多研究[1.11～1.13]。在室温时，从苯乙烯聚合物的蠕变曲线可见，伸长率低时随应力只有很小变化，而橡胶改性聚合物则首先出现一个低伸长区，继而在断裂前再出现银纹并增加伸长率（通常约为20%），见图2。

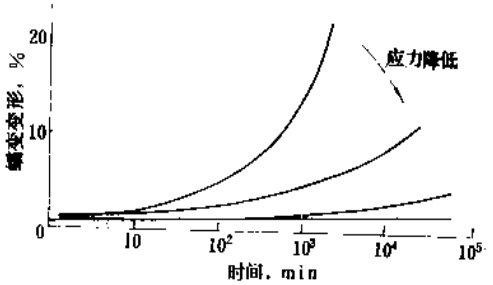


图2　橡胶改性苯乙烯聚合物的典型蠕变特性

应力松弛测定也是预测聚苯乙烯长期性能的一种重

要方法，在这种测定中可以得到在恒定的应变情况下，应力衰变与时间的函数关系[1.14, 1.15]。这种测定也广泛地用于测定在较大温度范围内的模量数据。

疲劳是工程方面极为重要的性能，所以必须进行试验。测试方法可参阅文献[1.16]。

1.2.3. 冲击强度

聚苯乙烯和苯乙烯系的其它共聚物在通常的使用条件下，是一种脆性的聚合物。在玻璃化温度下进行高速冲击时，将造成严重的断裂。然而，橡胶改性苯乙烯聚合物则有较高的耐冲击性，在测试时产生银纹，试样明显泛白[1.17~1.21]。银纹的诱发和终止受试样内橡胶颗粒的控制。在拉伸应力作用下，从颗粒承受的最大应力点的周围向外伸展，使具有许多空洞的高取向聚苯乙烯微纤构成了银纹[1.22,1.23]，由于分子的取向性，使该物质能承受负荷，并有可塑性。大量的颗粒可形成大量的小银纹，在显微镜中能见到。该塑料可延伸而不易碎，银纹的生成吸收了能量，只要应力不使银纹导致真正的开裂，当应力移去后塑料仍可复原。

在低温下生产的注塑型HIPS特别易于开裂，而ABS树脂在一般情况下，不易受加工条件影响而诱发各相异性，并趋于开裂[1.24]。然而，通过多轴定向补偿作用，也可制得聚苯乙烯的韧性模塑制件[1.25]。在较低的模塑温度下，用具有轴对称的模具，以及在模塑时将模具旋转90°后再充模。直到模具中的聚合物冷却到足以阻止分子松弛的办法来达到定向性。这样，除了提高聚合物的韧性，还可以使模塑制品不易产生银纹。

橡胶改性苯乙烯聚合物，由于老化而出现开裂[1.26]。橡胶改性热塑性塑料的室外老化影响因素已有研究报告[1.27]。室外老化作用可以视作在橡胶改性塑料制件上覆盖了一层脆性膜。实验证明，老化作用能降低开裂诱发能。

1.3. 分 类

1.3.1. 通用型聚苯乙烯

通用型聚苯乙烯(GPPS)是一种高分子量($\overline{M}_w$=2~3×10^5)、透明的热塑性塑料。它坚硬，具有刚性，无色，无味，相对密度小，易于热加工，加工成本低，薄膜的单位生产成本亦低。此外，它具有卓越的热性能和电性能，可用作廉价的绝热和电绝缘材料。

当向GPPS中加入矿物油、硬脂酸丁酯等润滑剂时，可制得易流动的树脂。通常，改进了流动性，则降低了热畸变温度。

1.3.2. 特种聚苯乙烯

这类塑料基本上为纯聚苯乙烯，应控制它们的分子结构和(或)添加剂，以适用于各种特殊用途。

(1) 标准聚苯乙烯 标准聚苯乙烯系由美国国家标准局及空气产品和化学品(Air Product and Chemicals)公司精制得到的分子量分布极窄的聚合物，可用来表征聚苯乙烯材料。空气产品和化学品公司有分子量为600~2×10^{6}的窄分布聚苯乙烯产品。

(2) 单分散聚苯乙烯乳胶 单分散聚苯乙烯乳胶为道化学公司生产。乳胶粒径为90~20000nm。最初，该类乳胶主要用于电子显微镜的校准和乳液聚合反应机理的研究。最近，在医学诊断上的用途占有很重要的地位，作为光散射、超速离心、微滤孔径等科学测量的校准样品。

(3) 等规聚苯乙烯 等规聚苯乙烯可由苯乙烯在齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)型立体定向催化剂存在下进行聚合反应而制得[1.28,1.29]。由于具有等规结构，所以它能结晶，为三重螺旋型结构。将其熔融后，在稍低于其熔融结晶温度时再急冷，可得非晶状物质。这种非晶状物质与普通无规聚苯乙烯具有相同的性质。与聚苯乙烯和聚丙烯等可结晶聚合物相比，等规聚苯乙烯的结晶速率相对较慢，结晶的等规聚苯乙烯不溶于一般能溶解聚苯乙烯的溶剂内，呈半透明状，熔点240℃，软化点120℃。虽然理论上能达到100%的结晶度，然而实际只能制成50%以下结晶度的产品。它性脆易裂，由于熔点高，难以加工成型，因此限制了它的用途[1.30,1.31]。

(4) 稳定聚苯乙烯 稳定聚苯乙烯的挥发分含量低，并加有光稳定剂、紫外线遮蔽剂、抗氧剂等助剂。聚苯乙烯的稳定体系，在早期使用的是链烷胺类[1.32]和水杨酸甲酯。60年代初期以来，改进稳定体系的工作不断发展，如将紫外光辐射吸收剂(如Ciba-Geigy公司的Tinuvin P)与一种酚类抗氧剂一起使用。在成型加工时，如有杂质铁存在，能导致产生颜色。因此，必须限制铁含量。十三烷基亚磷酸酯与紫外光吸收剂和抗氧剂一起使用作为共稳定剂，可明显缓解颜色的生成[1.33]。橡胶改性苯乙烯聚合物可用非污染的橡胶抗氧剂(如Ciba-Geigy公司的Irganox-1076)进行热稳定。这类树脂的主要用途是照明装置的模塑件和挤塑件。

(5) 阻燃聚苯乙烯 阻燃聚苯乙烯主要是聚苯乙烯泡沫塑料。阻燃剂的加入不可能使聚合物不燃烧，但能有效地提高它对着火的阻滞作用，并降低较小火源时的燃烧速度。聚苯乙烯泡沫塑料的主要工业发展和其它方面的用途，另有论述(见泡沫塑料)。阻燃聚苯乙烯所用的阻燃剂，即可为无机物(如水合氧化铝、氧化锑)，又可为有机物(如烷基或芳基磷酸酯)[1.34]。必须详细了解阻燃聚苯乙烯的最高加工温度，以防止铸件退色，或模具和设备的腐蚀。

(6) 抗静电聚苯乙烯 抗静电聚苯乙烯是通过加入添加剂或者用覆盖涂层的方法开发的。工业抗静电剂的品种可见文献[1.34]。用于苯乙烯系聚合物的抗静电添加剂有烷基或芳基胺类、季铵化合物、阴离子化合物等。

(7) 低分子量聚苯乙烯 低分子量聚苯乙烯树脂是

脆性、片状粉末。典型的如道化学公司的PS-2树脂，它的$\overline{M}_w=3200$，$\overline{M}_n=11000$。该树脂大量用于涂层和喷漆工业。

1.3.3. 苯乙烯共聚物

丙烯腈、丁二烯、α-甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和马来酸酐与苯乙烯共聚，均可制得有工业应用价值的共聚物。其它苯乙烯共聚物也正在制备和研究。

(1) 与丙烯腈的共聚物　丙烯腈与苯乙烯的共聚物很早就被使用[1.35]。此类共聚物大多含有24%(重量)丙烯腈。该共聚物的透明度比聚苯乙烯好，具有更优良的耐溶剂性、韧性，并不易产生银纹。它亦是ABS工程塑料的组分之一，并因此赋予了ABS工程塑料的刚性。

(2) 与丁二烯的共聚物　苯乙烯与丁二烯的共聚物主要用于生产丁苯橡胶（见橡胶　2. 合成橡胶）。许多有工业应用价值的胶乳涂料是由苯乙烯-丁二烯共聚物为基础制得的(苯乙烯与丁二烯的重量比为60∶40)。大多数嵌段共聚物是由丁基锂等阴离子催化剂引发制得的。然而，这些嵌段共聚物在室温下它们呈现出类似交联的橡胶性质，但在升高温度时表现出一般的热塑性变形[1.36,1.37]。工业上有用的是二嵌段物(S-B)和三嵌段物(S-B-S)，该三嵌段物是一种重要的热塑性橡胶。它们具有代表性的用途是与聚苯乙烯掺混，以改进其透明性及屈挠性[1.37]。这些嵌段共聚物代表了一个新型的和有价值的聚合材料[1.38,1.39]。特别是它们的形态学[1.40~1.43]，溶解特性[1.44,1.45]和力学性能[1.46,1.47]。

(3) 与甲基丙烯酸甲酯的共聚物　甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的共聚物是清澈透明的材料，它们的光稳定性与聚甲基丙烯酸甲酯相似。为了明显地改进光稳定性，在共聚物中甲基丙烯酸甲酯的含量必须接近60%(重量)。

(4) 与α-甲基苯乙烯的共聚物　在苯乙烯二元或三元共聚物中加入α-甲基苯乙烯，以增强聚合物链节，改进其热变形温度。这类材料，通常成型加工的温度较高。

(5) 与马来酸酐的共聚物　马来酸酐与苯乙烯的共聚物近似于交替共聚结构。通常可制得等摩尔共聚物，马来酸酐的含量为48%(重量)。但如采用连续搅拌、低转化率工艺生产，可制得马来酸酐含量低的共聚物[1.48]。根据不同的分子量，它可作为可发性聚苯乙烯核化作用的化学反应性树脂，亦可用作耐高温成型的模塑料[1.49]。

苯乙烯接枝共聚物在许多文献中已有报道，在一些教科书中也有叙述[1.50~1.52]。除苯乙烯或苯乙烯-丙烯腈与丁二烯的接枝共聚物外，正在研究苯乙烯与其它体系的接枝共聚物。可以作为接枝基料的有聚乙烯、纤维素和聚氯乙烯等。

苯乙烯接枝到聚氯乙烯上，是一种辐照敏感性聚合物与一种辐照非敏感性单体同步辐照应用的佳例[1.53]。该反应在凝胶相进行。苯乙烯组分在10~30%(重量)范围内，单体不需过量。聚氯乙烯-苯乙烯接枝共聚物极易制得。所得产品的拉伸强度、伸长率和弯曲强度都得到改进，优于纯聚氯乙烯或纯聚苯乙烯。

1.3.4. 苯乙烯衍生物的聚合物

许多苯乙烯的衍生物业已合成[1.54]，相应的聚合物和共聚物也已制得。各种苯乙烯衍生物均聚物的玻璃化温度和极限软化点列于表2。从表2可见，聚α-甲基苯乙烯的玻璃化温度最高，这种聚合物可由阴离子聚合法制得。由于该聚合物的熔体粘度高，所以难以制备，产品比聚苯乙烯更脆。但用掺入橡胶的方法，可使其稍为增韧，同时进一步减少其热畸变。

表2　苯乙烯衍生物均聚物的玻璃化温度(T_g)和极限软化点[1.55,1.56]

聚　合　物	T_g,℃	极限软化点,℃
聚苯乙烯[9003-53-6]	100	105
聚邻甲基苯乙烯[25087-21-2]	136	125
聚间甲基苯乙烯[25037-62-1]	97	82
聚对甲基苯乙烯[24936-41-2]	93	101
聚2,4-二甲基苯乙烯[25990-16-3]	112	130
聚2,5-二甲基苯乙烯[34031-72-6]	143	134
聚2,4,6-三甲基苯乙烯[27756-35-0]		162
聚对叔丁基苯乙烯[26009-55-2]	130	128
聚对氯代苯乙烯[24991-47-7]	110	128
聚2,5-二氯代苯乙烯[25084-93-9]	106	137
聚2,5-二氯代苯乙烯		101
聚α-甲基苯乙烯[25014-31-7]	170	192

用苯乙烯衍生物合成的树脂除了可改善其软化点外，还改变了溶解性和化学活泼性。例如，聚苯乙烯磺酸钠[9003-59-2]具有水溶性，聚对溴代苯乙烯[24936-50-3]可提高反应性，后者在接枝聚合中可用钠或钾对指定部位进行取代[1.57]。

某些苯乙烯衍生物的聚合物找到了特殊的市场需求，有可能成为具有工业价值的材料。例如，窄分子量分布的聚对叔丁基苯乙烯是马达油粘度指数的有效改善剂[1.58]。作为模塑聚合物，具有优良的热变形温度。聚氯代苯乙烯能迅速地自熄，并保持力学性能的均衡性。由于单体氯代苯乙烯的聚合速度比苯乙烯快几倍，所以常用作玻璃增强聚酯配方的组分之一[1.54]。聚苯乙烯磺酸钠是一种多用途水溶性聚合物，常作为一种普通的絮凝剂，用于控制水污染[1.59,1.60]。

1.3.5. 橡胶改性聚苯乙烯

把橡胶掺入聚苯乙烯的主要目的是改进其冲击韧性。这类材料称为抗冲聚苯乙烯，它有许多不同的种类。在橡胶改性聚苯乙烯中，橡胶以颗粒形式分散在聚苯乙烯基料中，橡胶颗粒的形成和橡胶增韧的机理，以及有关抗冲聚苯乙烯和其它非均相聚合物的综述可见参考文献[1.17，1.18，1.61～1.65]。

(1) 中抗冲聚苯乙烯 中抗冲聚苯乙烯有各种颗粒度和颜色。由于该聚合物中存在的橡胶浓度相对较低，中抗冲聚苯乙烯也有透明的各种颜色。它具有介于通用型和高抗冲聚苯乙烯两者之间的性能。在其变形时，应力泛白现象较小。

(2) 高抗冲聚苯乙烯 高抗冲聚苯乙烯为不透明、本白色或经着色后的颗粒。这类聚合物通常含3～10%(重量)聚丁二烯或苯乙烯-丁二烯共聚物。但超高抗冲聚苯乙烯中橡胶含量可高达25%（重量）左右。高抗冲聚苯乙烯有耐高温、易流动及其它品种。

1.3.6. 橡胶改性共聚物

(1) ABS树脂 20世纪50年代中期以来，ABS树脂已成为重要的工业产品。ABS树脂的发展和性能在Basdekis的著作中已作了详细讨论[1.66]。ABS树脂具有卓越的均衡力学性能。因此，它们常被看作具有高强度的工程塑料。

与橡胶改性聚苯乙烯一样，ABS树脂亦是两相体系。在该体系中，弹性体组分分散在硬质的苯乙烯-丙烯腈共聚物基料中。

由于橡胶相的性质和浓度可以改变，因此可制得各种不同的ABS树脂。通常，ABS树脂有刚性好、耐冲击和耐溶剂等综合性能。ABS树脂的另一重要性能是在模塑时定向的趋势很小，因此在模塑时不易产生机械性能的各向异性[1.67]。

ABS树脂易加工成型，可制得模塑件和挤出件。制件具有优异的光泽，可用各种技术进行修饰，如喷涂[1.68]、真空镀金[1.69]及电镀[1.70,1.71]等。在电镀场合下，模塑件的强度明显得到改进[1.72]。当ABS塑料加以适当的装饰外层或覆盖膜时可用于室外[1.73]。

ABS不仅是重要的工程塑料，而且自1957年以来，苯乙烯-丙烯腈接枝丁二烯橡胶已用作聚氯乙烯的改性剂[1.74]。

(2) 中抗冲ABS树脂 中抗冲ABS树脂有广泛的用途。这一类材料的力学性能十分值得重视(见表1)。可以制得不同熔体粘度和不同拉伸强度的材料。同时，不同材料的热变形温度的变化范围也相当大。这类材料用于包装、汽车和冷冻工业等。某些特殊品种还有耐油或表面光泽等性能。

(3) 高抗冲ABS树脂 虽然这种材料十分昂贵，但是由于它的某些优点，如外观好、较易加工、良好的力学均衡性（卓越的韧性、硬度和刚性）和不易产生银纹、可用多种技术进行修饰等，因此用途十分广泛。

ABS树脂常被推荐为一种抗溶剂塑料。水、无机盐、碱类和大多数酸类对它无影响。但它们极易分散在丙酮、酯类等有机溶剂中。它们能耐植物油和某些醇类，有优良的抗食品污染性。

ABS树脂可用普通的塑料加工技术进行加工，也可用诸如冷成型等金属加工技术加工。ABS树脂的用途广泛，如可用作高尔夫球棒、安全帽、旅行箱，并大量用作电机外壳、汽车零部件、电话机、家用电器等。ABS树脂也能制成泡沫塑料，作为木材代用品，用于家具、汽车工业和建筑材料等。

(4) 新型橡胶改性苯乙烯共聚物 除高抗冲聚苯乙烯和ABS树脂以外，橡胶改性苯乙烯共聚物已用于特殊的场合。用甲基丙烯酸酯作共聚单体能制得透明的树脂。日本东洋人造丝公司(Toyo Rayon)生产的TH树脂就是这类透明高抗冲树脂之一，其它如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物用橡胶改性的树脂也已获得成功[1.75]。用一种结构饱和的抗老化弹性体使苯乙烯-丙烯腈共聚物改性可以改进其耐候性，该材料允许暴露在室外[1.76]。

1.3.7. 玻璃纤维增强苯乙烯聚合物

聚苯乙烯和苯乙烯-丙烯腈共聚物的玻璃纤维增强塑料可明显地改进它们的力学性能。经增强后，强度、刚性和断裂韧性至少增加一倍，蠕变和松弛速率明显下降，蠕变破裂时间提高，热膨胀系数减少一半，对湿度变化的特性曲线极小[1.77]。通常，加入20%（重量）的玻璃纤维（如直径为9μm，长度为6.35mm的“E”级玻璃纤维）即能达到改性。

玻璃纤维增强热塑性塑料能铸成不同形状和尺寸的制品，无特殊的加工限制[1.78]。

1.4. 成型加工

苯乙烯聚合物可用注塑、挤出、压延、热成型和定向、吹塑以及膨胀铸塑或模塑，冷成型或固相成型等方法进行加工(见塑料加工)。在聚苯乙烯加工时经常加入增塑剂、脱模剂等添加剂，根据对制品的不同要求有时还需加入抗氧剂、抗静电剂以及阻燃剂等。但是对于接触食品的制品，所有的添加剂必须符合有关规定，如美国食品和药物管理局（FDA）标准。

苯乙烯树脂加工用的主要添加剂列于表3。

1.5. 经济概况

聚苯乙烯不是一种单一的产品，而是拥有30多个品种的系列产品。自从美国道化学公司和德国I.G.Farben工业公司开发了苯乙烯和聚苯乙烯的生产以来，在过去的30余年中，得到了迅速的发展。1985年世界聚苯乙烯

生产能力见表4[1.79]。

表3　苯乙烯树脂加工用的主要添加剂

添加剂	组　分	加入量 %(重量)	备　注
增塑剂	矿物油	<4	在热变形温度时引起损失
	邻苯二甲酸酯		
	己二酸酯		
脱模剂	硬脂酸	0.1	许多脱模剂引起制件发黄或混浊
	金属硬脂酸盐		
	有机硬脂酸酯		
	聚硅氧烷类		
	酰胺石蜡	3	复合使用可达到协同效应
抗氧剂	烷基酚类	1	
	有机磷酸酯	1	
	硫酯类	1	
抗静电剂	季铵化合物	2	
紫外线吸收剂	苯并三唑	0.25	
	二苯甲酮		
阻燃剂	氢氧化铝		
	氧化锑		
	烷基和芳基磷酸酯		

表4　1985年世界聚苯乙烯生产能力，10kt/a

国家或地区	生产能力	国家或地区	生产能力
世界总计	760.7	南斯拉夫	3.6
比利时	32.0	美　国	253.4
法　国	62.1	加拿大	19.0
希　腊	3.3	墨西哥	8.5
荷　兰	25.3	阿根廷	3.0
意大利	32.0	巴　西	14.5
联邦德国	63.0	智　利	0.2
英　国	21.0	哥伦比亚	1.5
奥地利	1.0	委内瑞拉	4.0
西班牙	17.6	沙特阿拉伯	7.0①
芬　兰	3.2	以色列	2.0
葡萄牙	3.5①	科威特	3.2①
瑞　典	3.0	澳大利亚	4.0
保加利亚	1.6	南朝鲜	2.6
波　兰	7.0	印　度	2.7
民主德国	7.0	日　本	96.3
罗马尼亚	6.5	泰　国	1.5
捷克斯洛伐克	5.6	土耳其	1.5
苏　联	31.5	南非地区	5.0

① 计划新增能力，未统计入世界总计中。

表5　中国苯乙烯系树脂生产能力，kt/a

生　产　厂	GPPS	可发性PS	改性PS	HIPS	SAN	ABS	合　计
高桥石化公司	10.0		1.0		5.0	10.0	26.0
兰州石化公司合成橡胶厂	6.0		1.0	5.0		12.0	24.0
燕山石化公司向阳化工厂		1.4					1.4
燕山石化公司前进化工厂	25.0			25.0			50.0
金陵石化公司南京塑料厂	3.0	3.0					6.0
岳阳石化总厂涤纶厂		1.5					1.5
吉化公司龙山化工厂	1.0	0.5					1.5
吉化公司有机合成厂				5.0			5.0
哈尔滨化工四厂		1.0					1.0
常州化工厂		3.0					3.0
开封油脂厂		0.5					0.5
大连氯酸钾厂	1.0	0.15		0.15			1.3
抚顺化工塑料厂				10			10.0
总　计	46.0	11.05	2.0	45.15	5.0	22	131.2

1988年世界聚苯乙烯的总生产能力达8.9Mt。由于聚苯乙烯在包装材料、建筑材料和家用电器等市场方面的需求在不断增长，所以世界聚苯乙烯生产能力将继续扩大，年增长率约为17%。估计到1992年，全世界聚苯乙烯树脂的生产能力将达到10.35Mt[1.80]。到1995年，全世界聚苯乙烯树脂的产量将达到10.6Mt[1.81]。1988年中国苯乙烯系树脂生产能力见表5。

1.6. 毒性和安全

粒状苯乙烯系树脂的毒性极低[1.82]，在正常贮运和使用条件下，与眼或皮肤接触时没有特殊问题。通常，这些树脂在加热时，会有少量挥发分释出。该挥发分除了含有少量降解和氧化的烃类和添加剂外，还含有少量的苯乙烯（TLV=100ppm）。在加热SAN树脂时，则会有少量丙烯腈释出（TLV=2ppm）。当苯乙烯和任何有机氧化物在达到危险浓度时，常使人感到有刺激性和令人讨厌的气味。尽管这样，还是应设置足够的通风设施。

聚苯乙烯可在一定的热和氧源下燃烧，在加热至300℃以上时，往往会发生断链并释出苯乙烯单体，增加了火灾危险性。一旦着火，树脂会迅速燃烧，并产生浓黑烟。任何一种有机物燃烧所产生的燃烧产物都被认为是有毒的。几种苯乙烯系树脂的着火温度和燃烧速率列于表6中。火焰可用水或水雾等常用的灭火材料扑灭。通过向树脂中加入阻燃剂后，可以使树脂延缓燃烧。

表6 苯乙烯系树脂的着火温度和燃烧速率

树脂种类	最低燃烧温度 ℃	最低自燃温度 ℃	燃烧速率 cm/s
GPPS	345～360	488～496	<0.06
HIPS	385～399	435～474	<0.06
SAN	366	454	<0.06
ABS	404	>404	<0.06

1.7. 用 途

苯乙烯系塑料具有易加工的特性和多种多样的性能，是最广泛应用的高分子材料之一[1.83]。苯乙烯系塑料的主要工业用途是：包装容器，建筑材料，家具，玩具，家用器皿，皮箱以及汽车、收音机、电视机的零部件等。

1981～1987年，美国苯乙烯树脂的需求量平均年增长率为5.7%，特别是消耗在包装容器和电器制品方面的增长率较高，达7～8%。今后，包装方面的需求量将继续增加，处于领先地位。一些国家和地区聚苯乙烯树脂的需求结构见表7[1.84]。

表7 聚苯乙烯树脂的需求结构，kt

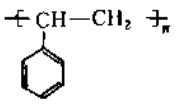
用 途	美 国	西 欧	东南亚	日 本
	1987年	1986年	1985年	1987年
电子电器	230	249	115	299
包 装	1163	600	46	335
建材，杂货	525	462	79	178
合 计	1918	1311	240	812

2. 通用型聚苯乙烯

2.1. 概 述

通用型聚苯乙烯是苯乙烯系树脂中最早生产的品种。1930年德国I.G.Farben工业公司首先投入工业生产，是高分子聚合物中较早工业生产的品种。

聚苯乙烯是苯乙烯的均聚物，商品聚苯乙烯是无定形的，因而透明度高，其中的苯基使其玻璃化温度提高到接近100℃。所以在通常的条件下，聚苯乙烯是硬而透明的，在玻璃化温度以上则是粘稠液体，可用挤塑或注塑等技术加工，不致发生降解的危险。其结构式如下：



从聚苯乙烯工业化至今，将近有60年历史，由于具有优良的力学性能以及透明度等优点，深受欢迎。但聚苯乙烯树脂也存在质硬而脆，耐热和耐燃性较差等缺点。

由于采用了共聚和共混等改性措施，聚苯乙烯的生产得到不断发展，全世界的产量已从1957年的440kt，增加到1986年的8.38Mt，在世界五大合成树脂——低密度聚乙烯（LDPE），高密度聚乙烯（HDPE），聚丙烯（PP），聚苯乙烯（PS）和聚氯乙烯（PVC）中，其产量仅次于LDPE和PVC，占第三位。

世界上聚苯乙烯的主要市场在包装材料方面，特别是食品与化妆品的包装方面一直处于领先地位，其它如家用电器等也占市场中较大比例。

2.2. 性 能

2.2.1. 力学性能

聚苯乙烯的聚合度在5000以上时，其许多性能与链长基本无关，一些重要的物理常数列于表8，其注塑-模塑试样的一般力学性能见表1，其它详细情况可参考文献[2.1]。

表8　聚苯乙烯的物理常数

性　质	数　值	备　注	参考文献	性　质	数　值	备　注	参考文献
热膨胀系数，℃$^{-1}$				150℃	2.01		[2.4]
线性	$6\sim8\times10^{-5}$	$<T_g$（非取向）	[2.2]	200℃	2.10		[2.4]
				250℃	2.18		[2.4]
体积	$1.7\sim2.1\times10^{-4}$ $5.1\sim6.0\times10^{-4}$	$<T_g$ $>T_g$（非取向）	[2.3]	dc_p/dt(50℃)，kJ/(kg·℃^{2})	4.04×10^{-3}		[2.4]
压缩模量，MPa	3000		[2.4]	燃烧热，kJ/mol②	-4.33×10^3		[2.10，2.11]
密度，g/cm^3							
无定形	1.04～1.065		[2.5]	熔融热，kJ/mol②	8.37±0.08		[2.12]
结晶形	1.111～1.12		[2.5，2.6]	结晶形	9.00		[2.13]
				聚合热，kJ/mol②	−67.4	成固体聚合物	[2.13]
$d\rho/dt$，g/(cm^3·℃)	-2.65×10^{-4}	$<T_g$	[2.7]				
$d\rho/dt$，g/(cm^3·℃)	-6.05×10^{-4}	$>T_g$	[2.7]		−69.9	成固体聚合物	[2.10]
介电常数							
无定形	2.49～2.55	在1kHz(曲线平坦至1GHz时)	[2.4]	溶解热，kJ/mol②	−3.60	溶于单体中	[2.10]
结晶形	2.61	在1kHz(曲线平坦至1GHz时)	[2.8]	熔体粘度-分子量关系	$lg\eta T=3.4$ lg分子量$-k$		[2.14]
				无规聚合物			
损耗因子				t，℃	217		[2.15]
无定形	15×10^{-4}	在1kHz(曲线平坦至1GHz时)	[2.4]	分子量	≥38 000		
				k	13.04		
结晶形	3×10^{-4}	在1kHz(曲线平坦至1GHz时)	[2.8]	等规聚合物			
				t，℃	281		[2.16]
定压比热容(C_p) kJ/(kg·K)				分子量	100 000～600 000		
0℃	1.185 (1.139)①		[2.4，2.9]	k	14.42		
50℃	1.256 (1.394)①		[2.4，2.9]	折射率 n_D	1.59～1.60	在589.3nm波长	
100℃	1.383 (1.821)①		[2.4，2.9]	dn_D/dt，℃$^{-1}$	-1.42×10^{-4}		[2.4]

① 括号内是文献[2.9]的数值。

② 按每摩尔单体计。

2.2.2. 化学性质

聚苯乙烯与其它合成树脂一样，易受热、氧化、紫外照射、高能照射和切变作用而引起降解，其中紫外照射作用影响最大，使聚苯乙烯塑料在应用方面受到一定限制[2.17,2.18]，所以聚苯乙烯塑料不能在室外应用。

聚苯乙烯在250℃真空下开始降解，即释出挥发分并降低其分子量，在300℃以上时更为显著，但该温度已超出通常的应用范围以外。释出的挥发分约40%（重量）是苯乙烯，其余是二聚物（2，4-二苯基-1-丁烯）和三聚物（2,4,6-三苯基-1-己烯）以及少量高分子量烃类、苯和甲苯。链断裂程度取决于聚苯乙烯的生产方法。由自由基引发合成的聚合物，由于骨架不规则，在开始时链长很快就降低；而阴离子聚合方法制备的聚合物比较稳定[2.19]。

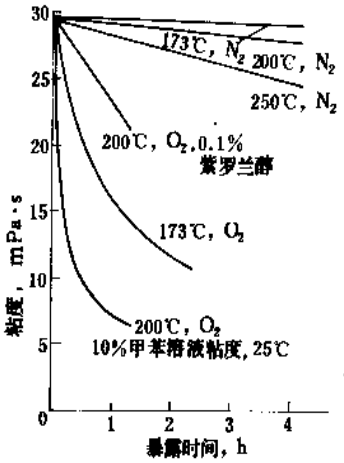


图3 聚苯乙烯热降解和热-氧化降解的关系

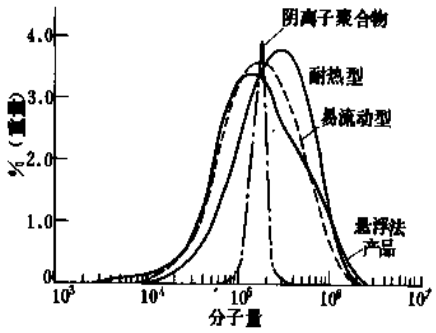


图4 不同方法制备的聚苯乙烯分子量分布图

聚苯乙烯的热-氧化降解速度很快，并伴有醛、酮等挥发分释出，树脂发黄，同时分子量急剧下降。图3是聚苯乙烯热降解和热-氧化降解的关系图。

虽然聚苯乙烯不吸收300nm的照射，但太阳光能使其变黄和变脆[2.20]。离子照射对聚苯乙烯基本上没有影响，除非在大剂量处理时，例如，在10^4Gy（10^6rad）以上，此时则出现交联现象[2.21]。

各种不同方法制备的聚苯乙烯分子量分布曲线如图4所示。

2.3. 聚合过程

苯乙烯可以用自由基、阴离子、阳离子等几种不同历程进行聚合（见聚合机理和方法）。不论是哪一种历程，其苯基在主链上是任意分布的，即聚合物是无定形的，但用齐格勒催化剂制得的聚合物则是无定形和等规聚苯乙烯的混合物，这种混合物可用选择性溶剂加以分离。阴离子历程制备的聚苯乙烯一般是无定形的，但在某些情况下，如在低温时也能得到等规聚苯乙烯。但未发现有间规聚苯乙烯。

商品聚苯乙烯大多是用自由基历程制造的，因而是无定形的。

2.3.1. 聚合机理

（1）自由基聚合 自由基聚合历程主要包括链的引发、增长、终止和转移等几个步骤（见聚合机理和方法）。用自由基聚合得到的是线型和无定形的聚合物，其玻璃化温度远高于室温，为硬质透明的可塑性树脂。

苯乙烯是很少几种能进行高温热引发聚合反应的单体之一，它在120℃以上的高温下，生成能引发聚合的自由基。苯乙烯的热引发聚合已经工业化。苯乙烯本体聚合大多是热引发的聚合反应。悬浮聚合也可以是热引发聚合，但更多的是在引发剂存在下进行的聚合反应。

聚苯乙烯工业生产中常用的自由基引发剂主要是有机过氧化物、无机过氧化物和偶氮化合物三类。

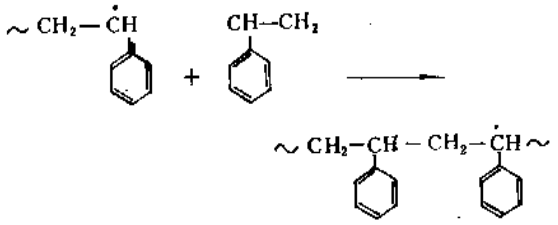
a. 有机过氧化合物类 常用的有机过氧化合物如：过氧化氢异丙苯、过氧化氢二异丙苯、叔丁基过氧化苯甲酸酯、过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、叔丁基过氧化叔戊酸酯以及二叔丁基过氧化物等。

b. 无机过氧化合物类 用作引发剂的无机过氧化合物主要是过硫酸铵和过硫酸钾。主要用于乳液聚合中。过硫酸盐可以单独用作引发剂，使用温度一般在50℃以上。更普遍的是与适当的还原剂（如硫酸亚铁等）配合使用，构成氧化-还原体系，可以在室温或更低温度时引发聚合反应。

c. 偶氮化合物类 通常所用的偶氮化合物类引发剂主要是偶氮二异丁腈（AIBN）。近年来还发展了活性较高的偶氮二异庚腈（ABVN）。

偶氮化合物在苯乙烯聚合中能很好地与有机溶剂相混，不会引起交联和支化反应，也可与其它引发剂合并使用，使反应进行得更完全，提高其转化率。

链增长是放热反应，在增长过程中，苯乙烯单体分子主要是“头-尾”加成，如下式：



增长的活性链带有电子，当两个带电的自由基相遇时电子消失，链增长即终止。

(2) 离子型聚合　苯乙烯很容易进行阳离子和阴离子聚合。但采用离子型聚合时，对苯乙烯单体中所含杂质的要求，比自由基聚合体系更高，所以通常需要进行单体的预处理。阴离子引发一般有两种机理：(a) 碱(B：) 直接攻击单体；(b) 从活性给体分子产生电子转移。

a.　$B: + CH_2{=}CH(C_6H_5) \longrightarrow BCH_2{-}\dot{C}H(C_6H_5)$

b.　$e + CH_2{=}CH(C_6H_5) \longrightarrow \cdot CH_2{-}\dot{C}H(C_6H_5)$

正丁基锂是常用的催化剂，如a式中所述，在溶液中以络合状态存在，引发阶段的关键步骤是生成一个以上孤立的分子。碱金属的分散液由于电子转移过程而引发阴离子聚合反应。在某些情况下阴离子聚合中会出现自由基聚合[2.22,2.23]。由于金属分散液是一种非均相引发体系，效果不如可溶性引发剂好，而如萘基钠能在液氨中形成阴离子基团和碱金属络合物，是一种比碱金属更有效的引发剂[2.24]。

苯乙烯的阳离子聚合可以用强酸，如过氯酸或有质子给予活性的弗里德尔-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 试剂，如三氟化硼或有微量质子酸或水的三氯化铝[2.25]。这种阳离子聚合反应很难获得高分子量聚合物，所以工业上阳离子聚合只用以生产低分子量聚合物，但聚合物的分子量分布大致接近于自由基聚合体系。

苯乙烯经立体定向聚合，可生成结晶的等规聚苯乙烯。这种等规聚苯乙烯通常可采用低温阴离子聚合或三乙基铝和四氯化钛的齐格勒引发体系[2.26,2.27]。所得聚合物常混有无规聚苯乙烯，但很容易用甲乙酮萃取分离。等规聚苯乙烯没有多大用途，主要由于它性脆易裂，且熔点高 (240℃)，加工困难。

2.3.2.　生产方法

工业上生产聚苯乙烯主要是本体聚合法和悬浮聚合法，乳液聚合法在工业上已基本不采用。悬浮聚合法主要用于生产可发性聚苯乙烯的珠粒状产品。

无论用哪一种聚合方法生产聚苯乙烯，有两个问题必须解决：(1) 及时移走苯乙烯聚合时释出的反应热(约700kJ/kg)；(2)处理粘度约为10^8mPa·s的高粘度聚合物浆料。这是两个相互关联的问题，后一个问题常会增加前一个问题的难度。

苯乙烯单体易聚合，在贮存和运输过程中，常加有阻聚剂，添加阻聚剂会使聚合反应的诱导期延长，一般可用碱洗除去，但由于阻聚剂在120℃以上的温度时，对聚合速度和聚合物分子量都无明显影响，因此也可不除去。

(1) 本体聚合　本体聚合法是最早并在工业上广泛采用的通用型聚苯乙烯生产方法，一般采用热引发聚合。

工业上连续聚合生产用的反应器通常有两种类型。即线性流动反应器 (linear flow reactor，简称 LFR) 和连续搅拌槽反应器 (continuous stirred tank reactor，简称 CSTR)。在理想状态下前者实质上是一种柱塞流反应器，而后者则是物料在组成和温度方面都是均一的反应器。LFR 经常采用有传热管的塔式反应器，通过传热介质，移去反应热，以控制聚合反应在逐步递升的温度下进行。反应器内装有搅拌器，能输送和处理高粘度的聚合物料并能长期运转操作，其流程如图 5 所示。国外很多公司采用串联的塔式流程；但有的采用一釜 (预聚用) 和二塔，有的则是多塔串联，视操作条件而定。

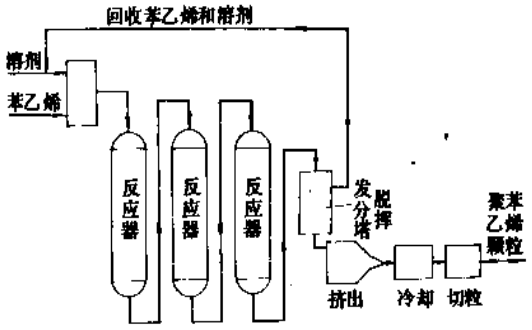


图 5　典型的 LFR 聚合流程示意图

在 LFR 流程中一般用 20%(重量)乙苯为稀释剂，以降低其粘度。反应塔分成三个温度逐步递升的反应区，以控制聚合物的分子量分布和反应器的最佳单位产量。反应温度范围为 100～180℃。当物料的固含量达 80%(重量) 时，反应温度从 180℃升高到 240℃，然后进入脱挥发分塔以脱除乙苯溶剂和未转化的苯乙烯。回收的溶剂和单体不断地循环至进料中。熔融的聚合物从脱挥发分塔出来后，经挤出、冷却和切粒后包装。

CSTR 流程中除利用夹套冷却外，还利用蒸发冷却控制温度，当反应达到高粘度时结束，一般此时物料的固含量为 60～70%(重量)。其流程如图 6 所示。

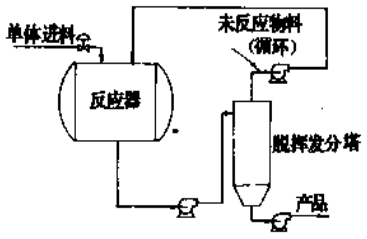


图6 CSTR聚合流程示意图

与LFR流程不同，CSTR流程一般是单台反应器系统，所以只有一个温度区，反应结束时因含量约为60%(重量)，所以需要较大的加热器，以便从物料中充分脱除挥发分[2.28,2.29]，但这流程需要的溶剂较少。无论采用哪种方法，都必须除去在循环物料中由热引发聚合生成的苯乙烯低聚物[2.30]，一般在流程中应有一个简单的分离过程来完成。

(2) 悬浮聚合 悬浮聚合法的优点是聚合热容易除去，此外，此法生产成本较低，反应过程中物料体系的粘度变化不大，且产品的粒度易于控制。

工业生产中，常用的分散剂有两类，一类是水溶性高分子化合物，如聚乙烯醇，甲基纤维素，果胶等；另一类是不溶于水的无机盐，如氧化锌、硅酸镁、碳酸镁、硅藻土和滑石粉等。有时还用一些表面活性剂，如十二烷基苯磺酸钠、石油磺酸钙和硬脂酸钡等，以改善分散状态和体系的稳定性。分散剂用量很小，通常为水量的0.001～0.01%（重量）。

近年来，在工业生产中常采用两种或多种引发剂的复合体系，以提高聚合效果和缩短聚合时间，例如采用单一引发剂时，聚合物中苯乙烯残留量一般约为0.5%(重量)，而采用过氧化苯甲酰和叔丁基过氧化苯甲酸酯组成的混合引发剂时，单体的残留量可降低到0.1%(重量)以下。

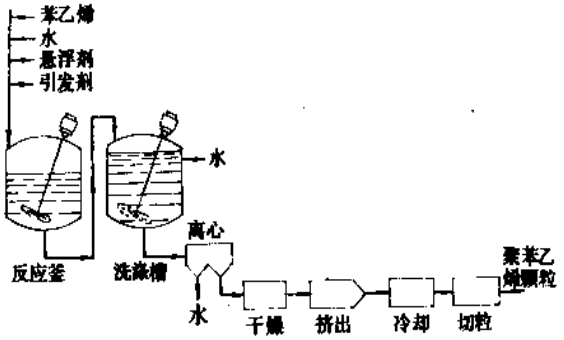


图7 典型悬浮聚合流程示意图

苯乙烯悬浮聚合工艺有高温热引发和低温用引发剂引发两种。图7是典型悬浮聚合流程示意图。

悬浮聚合的进料组成和聚合条件取决于聚合物的用途，其中水与单体比是1∶1～1∶3。工业上常用过氧化二苯甲酰和叔丁基过氧化苯甲酸酯双组分引发剂。分散剂在干燥前用水洗除去。聚合物中残留的催化剂或分散剂将影响悬浮法聚苯乙烯的质量。

悬浮聚合法的重要性已逐渐下降，只有在生产可发性聚苯乙烯的珠粒状树脂、离子交换树脂和热变形温度较高的物料时，才采用悬浮法[2.31]。

表9 连续本体法与悬浮法生产的优缺点比较

序号	连续本体法	悬 浮 法
1	品种单一	可以多品种生产
2	生产高聚合度产品时需加稀释剂，需溶剂回收装置	适于生产高聚合度的聚苯乙烯产品
3	难于生产可发性聚苯乙烯	宜生产可发性聚苯乙烯
4	异物混入少，产品透明度好	有分散剂等不纯物混入，影响产品透明度
5	产品质量稳定	每批产品质量较难均一
6	连续生产，易于自动控制，人工操作少	间歇操作，装料和切换时，人工操作较多
7	反应物粘度高，散热与操作比较困难	物料较难洗净
8	不需废水处理设备	需要废水处理设备，使达到排放标准

表10 本体法与悬浮法生产的经济比较

项 目	本体法	悬浮法
规模，10kt/a	4.5	4.5
总投资，百万美元	910	1230
生产总成本，美分/lb①	11.3	13.2
其中：原料成本	9.9	10.0
公用工程成本	1.4	3.2
产品挥发分含量，%	0.05～0.1	0.1～0.5
能耗，10^4kJ/t	255.69～258.41	872.11
10^4kcal/t	61.07～61.72	208.3
设备材料	不锈钢使用少	约用50%不锈钢
污水量，t/t产品	0.02	3.4

① 1lb=0.4536kg。

(3) 连续本体法与悬浮法生产比较　这两种聚合方法的优缺点比较列于表9，其经济比较见表10。

2.4. 经济概况

在美国、西欧和日本生产聚苯乙烯的公司较多，规模年产在100kt以上的有美国的Amoco化学品、ARCO、道化学、Gulf，Huntsman化学、Polysar等公司；法国的ATO化学、SOCD公司；联邦德国的BASF；Hüls化学公司；意大利的Montedison公司；日本的大日本油墨、电子化学工业、三菱孟山都化成等公司。此外，东欧各国聚苯乙烯生产能力共815kt/a，其中苏联占600kt/a。上述数字不包括在建设中尚未投产和计划中的项目。

2.5. 分析测试方法和产品规格

2.5.1. 分析测试方法

(1) 粘度　聚苯乙烯的粘度是将其10%（重量）的溶液，用奥氏粘度计测定，详细测定方法见ASTM D2857-70。

(2) 化学分析　由于塑料中常添加一种或多种添加剂，所以化学分析应包括高分子量部分，即聚合物本身、添加剂和聚合过程中残留的单体和其它杂质等三个方面。高分子量部分的分析项目有分子量（ASTM D703-44T，ASTM D2857-87），分子量分布（ASTM D3536-76 (1986)，ASTM D3593-80 (1980)），添加剂的分析项目一般为矿物油、邻苯二甲酸酯、硬脂酸酯（红外光谱法分析）等，[2.32]残留物的分析项目为苯乙烯、溶剂、低聚物[2.33,2.34]、挥发分含量[2.35]、溶于甲醇的残留物(ASTM D4549-85)等。

此外还可以甲醇萃取后，用红外光谱法测定添加剂，包括矿物油、蜡、蜡酯、脂肪酸及其衍生物、脂族酰胺和聚醚等；用二氯甲烷溶解后，以发射光谱法或X射线衍射法测定二氧化钛和氧化钛等无机填料；以红外光谱法和官能团分析测定抗氧剂、热稳定剂和光稳定剂以及低分子量聚合物等有机添加剂。硬脂酸的分析可将聚合物溶于二氯甲烷-甲醇中，用重氮甲烷甲基化，然后用色谱法测定[2.36]。甲醇溶解物主要是残留单体，二聚物，三聚物以及如增塑剂和稳定剂等添加物。测定方法见ASTM D4549-85。残留单体还可以将聚合物溶于二氯甲烷后用气相色谱测定[2.37]。酯类增塑剂的测定是将聚合物溶于四氯化碳后，用红外光谱分析法与标准谱图比较测定[2.38]。

(3) 力学性能　主要是测定拉伸强度和冲击强度。其它需要测定的性质有：耐应力-开裂、热变形温度、燃烧温度、蠕变及取决于其用途的其它性质[2.39]（见塑料测试）。

聚苯乙烯的流变性能测定可见参考文献 [2.40]。

(4) 玻璃化温度　一般用动态力学光波仪测定[2.41]。

(5) 大气试验　文献 [2.42] 规定了塑料的自然曝晒试验标准方法 [ISO4607-1978]。

关于耐候性试验见ASTM D1435-85，并参阅ASTM G24-87。

2.5.2. 产品规格

通用型聚苯乙烯的平均分子量在20～30万之间。具有刚性，无色无味，流动性好等优点，其热变形温度一般在90℃左右。通用型聚苯乙烯的主要性能指标见表11[2.43]。

表11　通用型聚苯乙烯的主要性能指标

测试项目	数值
密度，g/cm³	1.04～1.06
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	34.3～58.8(350～600)
弯曲强度，MPa(kgf/cm²)	68.6～10.9(700～1100)
悬臂梁冲击强度，J/m(kgf/cm)	9.80～29.4(1～3)
洛氏(Rockwell)硬度	65～80
热变形温度(18.2MPa)	85～100
透光率，%	87～92

2.6. 用　途

聚苯乙烯树脂的透明度好，符合制造日用品方面的需要，主要用于包装、冷冻用具和建材，以及汽车、家用电器的零部件等。

由于原料和树脂本身性能方面的原因，聚苯乙烯的发展速度正在逐渐放慢，而发展中国家都还在继续发展。

美国和西欧各国聚苯乙烯的主要用途是包装材料，日本则在家用电器方面的比例较大。值得注意的是聚苯乙烯在建材方面的应用正在发展增长。另外，据介绍，日本开发成功的双轴定向合成纸，一旦解决价格问题，必将崭露头角。

3. 橡胶改性聚苯乙烯

3.1. 概　述

橡胶改性聚苯乙烯 (rubber-modified polystyrene)，又称高抗冲或抗冲击聚苯乙烯 (high impact polystyrene, HIPS)[3.1]，是苯乙烯系树脂的重要品种之一。

由于通用型聚苯乙烯有众所周知的质硬、性脆、易裂和缺乏韧性等缺点，为了提高聚苯乙烯的性能，经过

长期的研究和开发，发展了许多新的品种，主要是苯乙烯与其它单体，包括与橡胶的共聚，HIPS就是苯乙烯与橡胶接枝共聚的一个品种，具有较高的韧性，能抗冲击，但还保留了通用型聚苯乙烯的优点，扩大了聚苯乙烯的用途。

采用加入橡胶来提高聚苯乙烯的冲击性能，早已实现工业化生产。橡胶的加入有一段简单的发展过程，早期采用聚苯乙烯与橡胶通过机械混炼的办法掺入，但机械混炼时橡胶分散不均匀，制品性能差，对提高冲击强度效果也不佳，生产条件恶劣，所以此法虽一度盛行，很快即被淘汰。

1948年美国道化学公司首先加入经研磨的丁苯橡胶开发成功本体法HIPS，但不久发现产品性能仍很差。HIPS生产者经多方探索后终于发现了有关剪切力及搅拌强度与聚合过程中起关键作用的相转变之间的理论，为HIPS工业生产奠定了基础。

HIPS的工业生产方法有两种，即本体聚合法与本体-悬浮聚合法，由于前者具有较多的优点，现在工业生产中主要应用本体法。

HIPS有中抗冲与高抗冲之分。中抗冲聚苯乙烯是橡胶含量较低的聚合物，这种聚合物的性质介于通用型与高抗冲聚苯乙烯之间，在变形时只出现相当少的应力泛白现象。这种聚合物适用于对制品的冲击强度只要有适当增加，而又要保留聚苯乙烯某些优良特性的情况。例如，注塑法制造包装材料、家用杂物、盖子等，亦用于吹塑法制造杯子等。

HIPS一般是不透明的，呈乳白色的颗粒，通常含3～10%(重量)聚丁二烯橡胶或丁苯橡胶。HIPS有耐热、易流动等品种以及含25%（重量）橡胶的超高抗冲聚苯乙烯等。

3.2. 结构和性能

3.2.1. 一般情况

Buchdahl和Nielsen首先发现HIPS内两相的存在及其特点[3.2,3.3]，他们是从扭摆的动态力学数据得到这项结论的。橡胶以独立的颗粒分散于聚苯乙烯母体中。这种颗粒和颗粒与母体界面的情况十分复杂，如对弹性体实际的交联密度，颗粒大小分布和包藏物等复杂问题尚未充分论证，然而关于橡胶颗粒形成的机理以及橡胶增强的机理问题，已有许多文献报道[3.4～3.7]。

橡胶相在聚苯乙烯中的分散事实已为显微形态图所证实。1956年Claver和Merz指出[3.8]，橡胶和聚苯乙烯机械掺和与橡胶和苯乙烯接枝共聚物的橡胶颗粒形态是不一样的。

图8是各种HIPS形态的显微图，从图可见橡胶颗粒大小约为1～5μm。如果颗粒过大，则模塑制品、挤出制品和真空成型制品的表面粗糙。一般HIPS橡胶颗粒中的聚苯乙烯包藏物使橡胶相的体积增加至10～40%[3.6,3.9]。因此有相当一部分聚苯乙烯是填充包裹在橡胶之中。评价HIPS形态的方法可以参阅文献[3.8，3.10～3.13]。

图9是几种HIPS扭摆试验的特征，从图可见，存在着两个不同波峰，即在－60～－80℃的橡胶波峰和约在90～100℃的聚苯乙烯波峰[3.13]。这几种HIPS的可溶性部分分子量的分布数据列于表12。

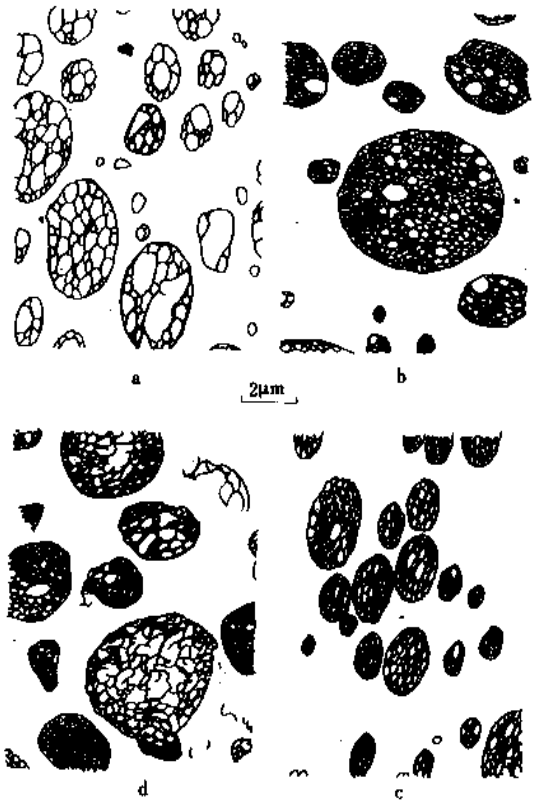


图8 HIPS形态显微图

a—Dow Styron 484；b—Monsanto Lustrex 3350；c—Shell 333；d—Conden 825

表12 几种HIPS可溶性部分的分子量数据

	凝胶，%	$\overline{M}_z\times10^{-3}$	$\overline{M}_w\times10^{-3}$	$\overline{M}_n\times10^{-3}$
Styron 456(Dow)	23.1	394	209	84
Hi-Test 88(Monsanto)	20.7	587	251	73
TGD 6600(UCC)	19.4	466	252	104
Elren 422(Rexell)	23.1	299	164	73

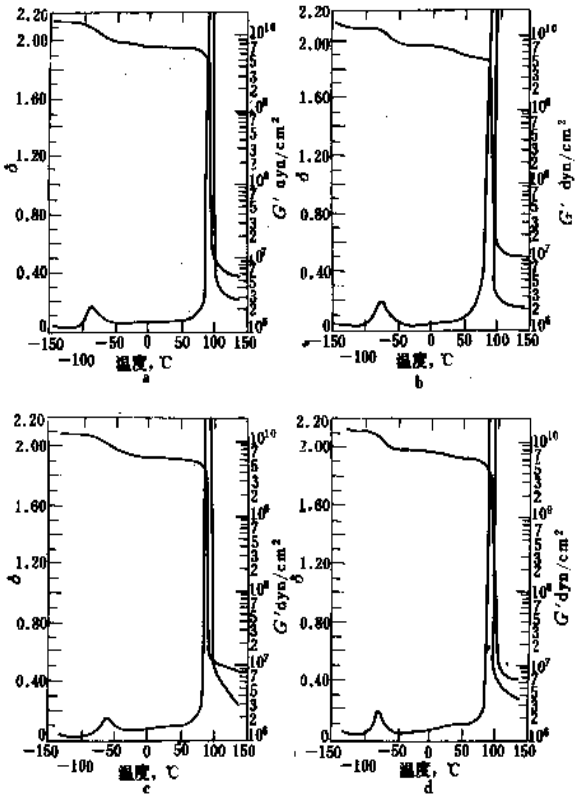


图9　HIPS扭摆特征

a—Styron 456；b—Hi-Test 88；c—TGD 6600；

d—Elrex 422

(1dyn/cm²=0.1Pa)

3.2.2.　两相的形成与结构

橡胶溶解于苯乙烯单体后，即形成苯乙烯-橡胶溶液。当进行聚合反应到苯乙烯转化率为6～10%时，就形成两相，即聚苯乙烯树脂相和橡胶相。开始时，溶于苯乙烯中的橡胶相作为连续相，而溶于苯乙烯中的聚苯乙烯相则是分散相。随着聚合反应的进展，聚苯乙烯的量不断增加，同时橡胶相中的苯乙烯也不断转入正在增大的聚苯乙烯相中。这样，当苯乙烯-聚苯乙烯相与苯乙烯-橡胶相达到一定的体积比，同时存在有剪切搅拌作用时，即能发生相转变。此时原来的连续相——橡胶相变为分散相，而聚苯乙烯相则由分散相变为连续相，系统粘度急剧下降。相转变一般在苯乙烯转化率达到10～30%时发生。

苯乙烯与橡胶的共聚合是一个复杂的反应，因为橡胶具有一定的反应活性，在其双键上可以进行接枝和交联。聚合过程可以从图10的三相图来说明。例如，原料苯乙烯中含8%（重量）橡胶（A点），逐渐反应转化为聚苯乙烯（D点），此时即出现相分离。靠接枝共聚物而稳定的苯乙烯-聚苯乙烯小颗粒分散于苯乙烯-橡胶的溶液中。反应沿AE线发展，可以在此连接线上读取相组成和相体积比。聚苯乙烯相和橡胶相两相的组成分别由B和C表示，DB/DC就是橡胶/聚苯乙烯二相的相体积比。在相体积比约等于1时（F点），聚苯乙烯相即成为连续相。分散相橡胶颗粒的大小及其分布则由相转变时和转变后的剪切速率、连续相粘度、两相的粘度比和相间的界面张力等控制[3.14～3.16]，而界面张力则受颗粒表面接枝共聚物的结构和数量的影响。相转变的过程和情况如图11所示。

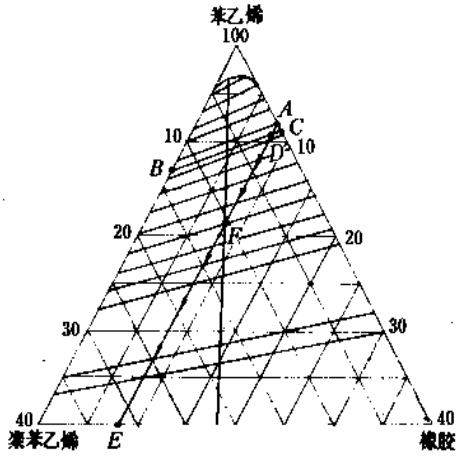


图10　苯乙烯-聚苯乙烯-聚丁二烯橡胶体系三相图，%（重量）

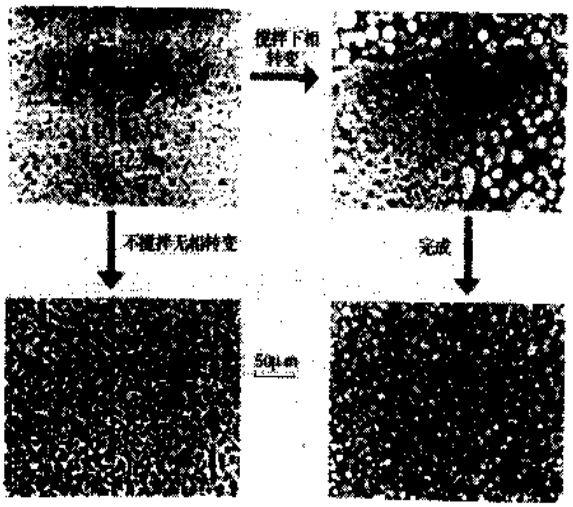


图11　通过相转变生成颗粒的相衬显微图[3.17]

如果剪切搅拌效果不好，则可能不发生相转变，生成的产物是性能很差的与橡胶交联的聚苯乙烯。

橡胶粒径对冲击强度的影响列于表13[3.18]。

表 13 橡胶粒径对冲击强度的影响

橡胶粒径,μm	悬臂梁缺口冲击强度,J/m
0.6	48
0.8	53
1.0	64
1.5	75
2.0	91
2.5	93
3.0	99
3.5	100

3.2.3. 影响性能的因素

(1) 橡胶含量 HIPS 中橡胶含量增加，则冲击强度上升，但对拉伸强度、弯曲强度和熔体指数等产生不利影响。因此，橡胶含量的增加应有一定的限制，通常橡胶含量在6～8%（重量）范围内为宜。中抗冲品种则橡胶含量略低。

(2) 橡胶粒径 在相同的橡胶含量情况下，橡胶的粒径对冲击强度有较大影响。一般认为，橡胶的粒径不能小于裂缝的宽度，否则橡胶颗粒将被埋入裂缝中，不能起到增韧作用。橡胶粒径过大，则粒数减少，与裂缝相遇的几率将减少，同样也很难起到良好的增韧作用。一般在 HIPS 中要求橡胶粒径为 1～5μm。而橡胶粒径的大小主要取决于聚合时搅拌的强度以及橡胶浓度等。

(3) 橡胶粒径分布 扩大橡胶粒径的分布，可使冲击强度明显提高，这是由于大粒径橡胶对终止开裂有较好效果，而小粒径橡胶颗粒对诱发和终止银纹更为有利。

(4) 橡胶的相体积与包藏物 在 HIPS 的橡胶颗粒中含有大量包藏的聚苯乙烯，这就使弹性体的相体积增加，并对弹性体起增强作用。在两相体系中，这种被增强的橡胶颗粒又对脆性聚苯乙烯基体起着更有效的增韧作用。

(5) 橡胶及橡胶的品种 为了获得良好的冲击性能，作为苯乙烯系塑料改性或增强用橡胶的玻璃化温度必须低于－50℃，如果用丁二烯共聚物，则乙烯基共聚单体含量不得超过25%（重量）。增韧用橡胶一般都采用聚丁二烯橡胶，因为这种橡胶的玻璃化温度约为－80℃，具有较好的低温性能，可以获得适当的接枝度和交联度。虽然曾试用过其它橡胶，如丙烯酸酯橡胶，三元乙丙橡胶（即乙烯-丙烯-二烯烃共聚物）和异戊橡胶，都不够理想，始终未能在工业上采用。

此外，增韧用橡胶还应有一定的交联度，才能很好地起增强作用，由于橡胶是以颗粒状存在的，交联度不会显著影响产品的熔体流动性能。不同交联度的橡胶可以使产品具有不同的性质。

3.3. 生产方法

3.3.1. 橡胶溶液的制备

HIPS 的生产工艺大致与通用型聚苯乙烯类似，但要增加橡胶的溶解工序，配制橡胶在苯乙烯中的橡胶溶液。

溶解橡胶是一个麻烦而耗时的过程。为了便于溶解和缩短溶解时间，需将大块橡胶用切碎机切成约 2～3cm 的小块，再用粉碎机进一步捣碎。被粉碎的橡胶经计量后与苯乙烯单体一起放到溶解槽中进行溶解。一般溶解温度控制在70℃左右。为了除去橡胶中的凝胶体，橡胶溶液要用金属网过滤后才能送到聚合反应器中去。聚合工艺主要有本体聚合法和本体-悬浮聚合法两种，现分别叙述于下。

3.3.2. 本体聚合法

本体聚合法生产 HIPS 的过程与 GPPS 相似。但为了保证相转变的顺利进行，在第一个聚合釜内必须有适当的搅拌强度，相转变和橡胶颗粒的形成均在该釜内完成。

目前，国外一些本体聚合法生产 GPPS 的装置，一般都附有橡胶粉碎和溶解设备，以便兼产 HIPS 树脂。生产中加入少量溶剂，如乙苯和甲苯等，可以增加传热效果。橡胶用量应小于 12%（重量），通常为 5～8%（重量）。生产 HIPS 的多段 CSTR 系统流程示意图如图 12 所示。

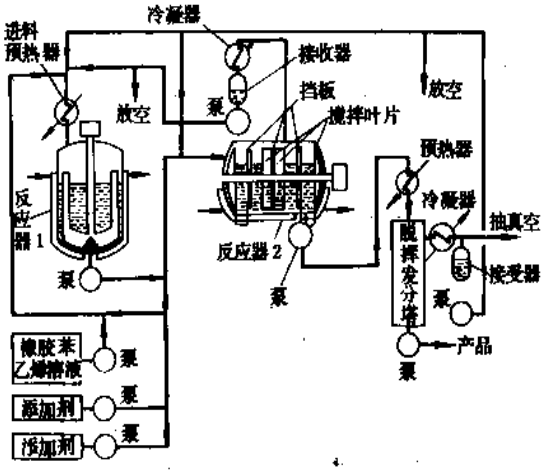


图 12 生产 HIPS 的多段 CSTR 系统流程示意图[3.19]

HIPS 生产一般需要多段串联的反应器系统。在第一段反应器中完成相转变和形成颗粒，然后将物料送入用挡板分隔的反应器内，该反应器中有连通的气相，一般分为五段。另一种流程是用 3 台 CSTR 串联的反应器，后面再连一个绝热反应器，以获得高的固含量。对 CSTR 系统只有采用多段反应才能获得最佳形态的橡胶颗粒。

聚合反应开始时接枝速率最快，接枝共聚物的生成量足以稳定颗粒的分散。此时，反应器内的剪切应力场十分重要，应考虑相转变所需的最低剪切速率，并控制

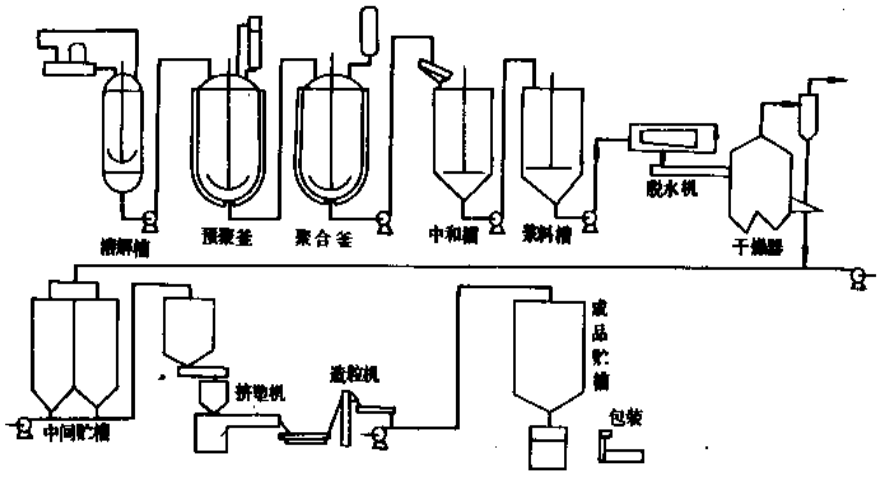


图13　本体-悬浮聚合法生产HIPS的流程示意图

粒径，否则产品将是交联的橡胶网络结构，其力学性能较差，甚至是废品。当反应达到所需转化率后，经脱除挥发分、挤出、冷却和切粒过程即得成品树脂。

3.3.3.　本体-悬浮聚合法

此法是发展较晚的一种方法[3-20]，已为国外许多公司所采用。首先是在上述配制的橡胶-苯乙烯溶液中进行本体预聚，然后再进行悬浮聚合。本体-悬浮聚合法的主要特点是能较好地控制橡胶粒径，并使本体预聚后的粘性物料能稳定地分散在聚合体系中，把本体和悬浮聚合法的优点结合起来。用本法聚合所得产品，质量纯净、外观良好、后处理简单，但该法在本体预聚时体系粘度较高，温度不易控制，设备和操作条件要求较高。与本体聚合法一样，该法较难制造含胶量高的高抗冲产品。

在本体-悬浮聚合法工艺中，预聚工序是生产技术中最重要的部分。本体-悬浮聚合法生产HIPS的流程如图13所示[3-19]。

将配制好的橡胶-苯乙烯溶液送入预聚釜内，加入引发剂（过氧化氢二异丙苯）、润滑剂（液体石蜡）和链转移剂（硫醇），加热并进行搅拌，预聚温度为90～100℃，反应约4h，待单体苯乙烯的转化率达到30%（重量）左右时开始冷却。然后，将预聚物压入内有水与分散剂（主要是磷酸三钙）的悬浮聚合釜中，并补加引发剂，升温至90～135℃，聚合时间约5～8h。聚合后，使聚合液冷却到50～60℃，用盐酸中和并洗涤。再经离心机滤去液体，得到含水约为5%（重量）的湿珠粒。湿珠粒经流化床干燥，干燥温度为80℃，停留时间约1h，得到含水约0.1%（重量）的珠粒，经20目震动筛筛分后送入贮仓。

将干燥的珠粒、脱膜剂（硬脂酸盐）、抗氧剂（叔丁基对甲酚）等分别送入连续混合机混合，再送入挤出机，挤出温度为220～260℃，挤出的熔融条经水槽冷却、切断、加入外部润滑剂后包装或送贮仓。

3.3.4.　本体聚合法与本体-悬浮聚合法技术经济比较

生产HIPS树脂的本体聚合法和本体-悬浮聚合法的技术经济比较列于表14。

表14　本体聚合法与本体-悬浮聚合法的技术经济比较

项　目	本体聚合法	本体-悬浮聚合法
产品外观	良好	良好
产品质量	纯净，稳定	较纯净
工艺操作	稳定	方便，要仔细控制
品种更换	较困难	较容易
设备	利用率高	利用率低，设备简单
工艺流程	流程短，占地少	流程较长，占地多
环境保护	好	有较多污水需处理
投资	100	119
原料消耗	100	105
动力消耗	100	179
成本	100	107

3.4.　规格、品种和用途

各种不同牌号、品种的HIPS的力学性能不相同，甚至有较大差异，但其主要性能指标应符合表15的范围。

表15　HIPS的主要性能指标

性　能	数　值
密度，g/cm³	1.03～1.06
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	19.6～34.3(200～350)
悬臂梁缺口冲击强度，J/m (kgf·cm/cm)	153.94～117.68(5.5～12)
热变形温度(1.82MPa)，℃	80～95
伸长率，%	35～45

中国兰州石油化学工业公司 HIPS 的品种和典型性能列于表 16。

表 16 兰州石油化学工业公司 HIPS 性能参考指标

指 标	标准型	板材型	耐热型	耐热高抗冲型	检验方法
拉伸强度					
MPa	>19.6	>23.5	>26.0	>27.5	ASTM
kgf/cm²	>200	>240	>265	>280	D638
热变形温度,℃	>60	>71	>75	>75	ASTM D648
缺口冲击强度					
J/m	>49.0	>58.8	>53.9	>68.4	ASTM
kgf·cm/cm	>5	>6	>5.5	>7	D256
残留单体量,ppm	<500	<500	<500	<500	
熔体指数,g/10min	9～17	1.5～4.0	3.0～6.0	1.5～4.0	ASTM D1238

各公司的产品都有较详细的规格可见参考文献[3.21]。

一般的工厂，特别是大型装置，都兼生产通用型和高抗冲型两种聚苯乙烯产品。同时，有关各公司的年生产量也大多合并报道，所以缺乏专门的 HIPS 年产量信息。

世界各公司生产的 HIPS 有不同的商品名称，因其含胶量、性能以及用途的不同，又有不同的牌号和编号。

世界上生产 HIPS 的主要公司有美国的道化学公司、孟山都公司、Amoco 化学品公司、Cosden 石油化学公司等；日本的旭化成、三菱孟山都化成公司，三井东压等；联邦德国的 BASF 公司；法国的 CdF 公司；意大利的 Montedison 公司等。

HIPS 根据其性能主要分超高抗冲型、高抗冲型、中抗冲型以及低抗冲型等。此外，根据制品性能的需要可分别兼具耐热、阻燃、光泽好、透明等特点。为了满足不同的加工要求，又有特高流动型、高流动型、中流动型以及低流动型等。

一般的 HIPS 用于制作包装材料、玩具、家用器皿、箱、盒、便桶坐圈、冰箱内壁等制品。高抗冲兼具耐高温型的树脂可用于制造电视机、收音机和录音机壳体以及电子电器用品等；高抗冲兼具高光泽型的树脂则用于制造录相带盒、玩具、家庭用品、工具及电脑外壳等；高抗冲型兼具耐高温且透明性好，高光泽的树脂则可用于食品和透明的外包装材料、冰箱的内衬和门等；高抗冲型兼具流动性好且耐磨的树脂用于制作管材、容器、家庭用品以及录音带盒等。中抗冲型树脂具有介于通用型和高抗冲型聚苯乙烯之间的性能，其中高流动性的用于制造薄壁容器、玩具及包装材料；耐热性的用于挤塑和注塑餐具、录音机带盒等。其它有高耐热性的树脂，可用以制造指示灯罩、机器壳体、收音机和电视机壳；特高流动性中抗冲型树脂用于生产大型薄壁制品；而超高抗冲耐热型树脂则用于生产管子、筒体以及各种壳、罩、套等[3.21]。

3.5. 加工方法[3.22]

HIPS 的成型加工与制件密切有关，要根据制件来决定其加工方法。

3.5.1. 注塑法

注塑法适用于加工电视机壳和汽车用的大型零部件等。HIPS 是非均相体系，橡胶颗粒在模具表面发生高度定向作用，而中心部分则定向性明显减少，可能与熔融的聚合物应力松弛有关。

注塑成型一般在 200～300℃进行。温度过高或停留时间过长，则使制件表面发黄，影响外观质量。为使制件有良好的外观，还应该防止存在水和其它杂质，所以注塑时必须包括干燥作业。一般水含量不得超过 0.1%(重量)。

3.5.2. 挤出法

挤出法是 HIPS 最广泛应用的方法，这种方法的优点是设备简单，操作方便，经济效益高。较长的挤出机常设有三个或几个排放区，以排除各种挥发分，因此不需要注塑法中的干燥作业。

HIPS 大部分由挤出法加工制成片材，供最终热成型之用。这种制品一般都有很好的光泽和均一性。其薄膜可与其它聚合物薄膜进行层压加工，以提供保护装饰性表面。这种层压制品近年来有较大发展，美国市场已有某些商品供应。

3.5.3. 热成型法

HIPS 挤出片的热成型加工，在某些工业中具有极为重要的意义。在冷冻工业中，许多零部件是利用真空热成型加工制造的，如电冰箱门的内胆等，这种方法在工业上较早使用，已发展成为一种重要的加工方法。

3.5.4. 吹塑法

吹塑法是一种多步加工方法，用以制造空心的物件。吹塑法在苯乙烯系塑料中的应用不如在聚乙烯和聚氯乙烯塑料中那样多，HIPS 的吹塑只用于生产瓶子、容器和家具的部件等。

4. 可发性聚苯乙烯

4.1. 概 述

可发性聚苯乙烯（expandable polystyrene，EPS），是苯乙烯系的又一个大品种。1952 年联邦德国 BASF 公司首先发现，在发泡剂存在下用悬浮聚合法可制得可发性

聚苯乙烯珠粒[4.1~4.3]，并以“Styropor”的商品名称投入市场。由于可发性聚苯乙烯具有许多优越的性能，在后来的20年中得到广泛和迅速的发展，目前在泡沫塑料生产中，聚苯乙烯泡沫塑料仅次于聚氨酯泡沫塑料占第二位。

聚苯乙烯泡沫塑料的迅速发展，与它具有的很多优点是分不开的。首先是聚苯乙烯生产工艺简单，价格低廉，发泡剂亦价廉易得，生产成本低于其它同类产品。其次是热变形温度（约80℃）比聚氯乙烯泡沫塑料（约65℃）高，对水分的敏感性很低等，所有这些优点，促使了它的迅速发展。

聚苯乙烯泡沫塑料主要用于建筑和包装上。前者除代替传统的建筑材料外，还有隔热、隔音和防水、防潮等作用。西欧比较重视对聚苯乙烯泡沫塑料的应用，美国用于包装的比例较大，特别是一次性用的饮料杯子、鸡蛋和水果等匣子。日本则大多用于食品的包装。

可发性聚苯乙烯的工业生产方法有一步法和二步法两种，但目前在工业生产中主要采用一步法，即聚合和浸渍在同一个生产过程中完成。该法具有生产流程短，设备少，操作简单，投资少和生产成本低等优点。

4.2. 性　能

密度是聚苯乙烯泡沫塑料最重要的参数之一，它与其它许多参数有关。

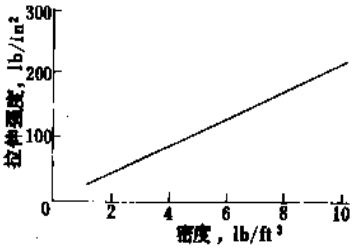


图14　聚苯乙烯泡沫塑料密度对拉伸强度的影响[4.4]
（1lb/in²=6894.76Pa；1lb/ft³=16.0185kg/cm³）

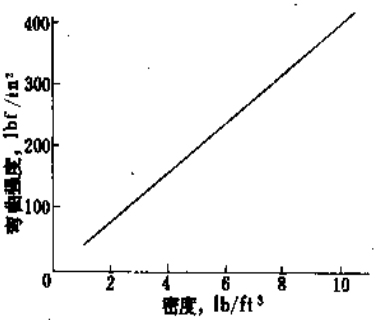


图15　聚苯乙烯泡沫塑料密度对弯曲强度的影响[4.5]
（1lb/in²=6894.76Pa；1lb/ft³=16.0185kg/cm³）

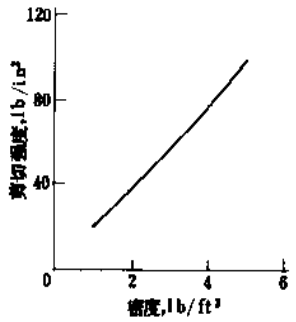


图16　聚苯乙烯泡沫塑料密度对剪切强度的影响[4.6]
（1lb/in²=6894.76Pa；1lb/ft³=16.0185kg/cm³）

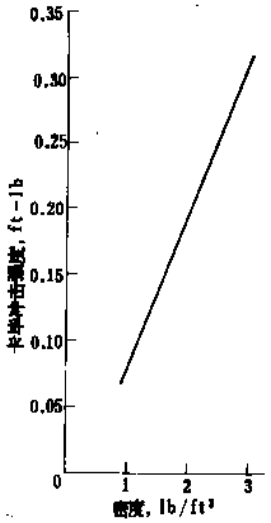


图17　聚苯乙烯泡沫塑料密度对卡毕(Charpy)冲击强度的影响
（1ft-lb=1.35582N·m；1lb/ft³=16.0185kg/cm³）

聚苯乙烯泡沫塑料的拉伸强度、弯曲强度、剪切强度和冲击强度均随其密度的增加而增加。图14为聚苯乙烯泡沫塑料的密度对拉伸强度的影响，图15为密度对弯曲强度的影响，图16为密度对剪切强度的影响，而图17为密度对冲击强度的影响。

聚苯乙烯泡沫塑料的拉伸强度以及剪切强度均随温度下降而增加，且随试样测定方向的不同，剪切强度的值有很大不同（另见泡沫塑料）。

4.3. 生产方法

40年代中期已有制备可发性聚苯乙烯的报道。该法是将聚苯乙烯珠粒在石油醚（90~99%）、丙酮、乙酸乙酯或苯等溶剂和非溶剂的溶液中浸渍，制得可发性聚苯乙烯粒子，然后经预发泡得到聚苯乙烯发泡珠粒，将其填满模腔，加热后珠粒进一步膨胀并互相粘合，再冷却得到聚苯乙烯泡沫塑料制品，这种方法称为泡沫珠热合

法，又称二步法。

50年代初美国和联邦德国用戊烷为发泡剂制造可发性聚苯乙烯粒子，改进了制备工艺，可从单体直接制备可发性聚苯乙烯，并逐渐发展成为现在的工业生产方法，即一步法。

可发性聚苯乙烯的另一种生产方法是直接挤出发泡法，该法是将聚苯乙烯和添加剂在挤出机内充分混合，再加压注入发泡剂，然后该熔融混合物在机头模腔中泄压冷却，制得发泡的制品[4.7]。以上是目前工业用的主要生产方法，现分别叙述于下。

4.3.1. 一步法

首先向聚合釜内加入软水，启动搅拌，加入预先配制的分散剂，苯乙烯单体和复合引发剂等，在常压、90℃下进行聚合。成粒后，注入戊烷发泡剂，并升温升压，进一步进行聚合和浸渍，然后冷却，将物料压入缓冲槽进行化学处理。经离心分离、脱水、干燥和筛分后，再将树脂送料仓贮存。一步法流程如图18所示。

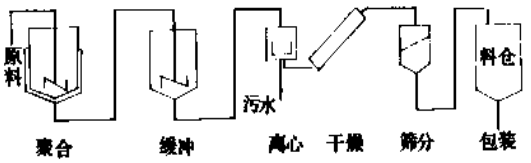


图18 一步法生产流程示意图[4.6]

4.3.2. 二步法[4.8]

首先以通用型聚苯乙烯采用的常规悬浮聚合法，得到粒状聚苯乙烯，经筛分得到粒径合格的颗粒作为下一步浸渍的原料。二步法中第二步的浸渍配方列于表17。

表17 二步法浸渍配方

原料	规格	配比
粒状聚苯乙烯	6～26目	100
水	软水或自来水	160～200
发泡剂①	工业级	8～10
分散剂②	优质品	0.08～0.15
阻燃剂③	相对密度2.9	1.5～2.0

① 低沸点烷烃，通常是丁烷，戊烷和石油醚。
② 通常用聚乙烯醇，洗涤剂和羟乙基纤维素等。
③ 通常用四溴乙烷，四溴丁烷，二溴四氯乙烷等。在生产自熄性聚苯乙烯泡沫塑料时加入。

按照上述配方，向聚合釜内加入软水和溶于软水的分散剂溶液，开动搅拌器，加入聚苯乙烯、用氮气压入发泡剂，升温到约80℃，恒温5～10h后，降温到40℃以下，物料经中间槽后再离心洗涤，脱水和干燥。树脂粒子经筛分称量后包装。

可发性聚苯乙烯的典型性能列于表18中。

表18 可发性聚苯乙烯的典型性能

性能	参数
表观密度，kg/m³	550～650
粒径，mm	0.5～2.4
可达最低密度，kg/m³（一次预发泡）	13①
标准模塑制品密度范围，kg/m³	10～40
含湿量，%（重量）	0.5

① 如需低于11kg/m³的密度时，可通过二次预发泡达到。

4.3.3. 直接挤出发泡法

此法是近年来开发的方法，由于比较经济和灵活，受到工业界的重视，目前已在工业规模中使用，特别适用于生产板材和片材。此法还具有熔融完全，表面光滑，损耗小和能耗低的优点。现将此法简述如下。

高分子量结晶聚苯乙烯在挤出机中熔融，并在挤出机中段压入易汽化的发泡剂，如氟化烃等，并使其均匀分布于树脂中形成流动性凝胶体。此物料在挤出至低压低温区时，由于压力骤降，熔体所含的发泡剂迅速汽化膨胀，形成闭孔结构，树脂迅速固化。

发泡时在原料聚苯乙烯中应加入核化剂，如滑石粉和碳酸钙等，以组成每个泡孔的发泡核心，这一步是必不可少的。发泡后需要放置一定时间进行熟化，以利于气泡内外气体扩散趋于平衡。加工所得的边角料可经粉碎后送回挤出机回收使用。

此法的缺点在于设备投资的费用较大，且只能生产板材和片材。但随着建筑业的发展，对板材的需求也将大幅度增长。

4.3.4. 一步法与二步法的比较

一步法与二步法的比较列于表19。

表19 一步法与二步法的比较

项目	一步法	二步法
投资（10kt/a），百万美元	5.5～6.0	8.5～9.0
苯乙烯，kg/t	943	953.5
发泡剂，kg/t	70（戊烷）	87.7（丁烷）
溶剂，kg/t		12.2
化学品，美元	160	240
水，kg/t	1000	1470
电，kW·h/t	120～180	200～300
蒸汽，t/t	0.7～1.0	1.25～1.8

续表

项　目	一步法	二步法
软水，t/t	1.7～3.0	4.0～5.5
冷却水，t/t	40～60	70～100
生产流程	短	长
成本	较低	较高
分子量，10^4	4～5	5.5～6.0
后处理	有少量粉状物产生，需处理	颗粒经筛分，不必处理

4.4. 经济概况

目前全世界可发性聚苯乙烯的消耗量每年约为1000kt，其中西欧的消耗量最大，约430kt，美国为241kt，日本为170kt。世界上最大的为BASF公司年产220kt的装置。美国、西欧和日本的可发性聚苯乙烯的消耗量占全世界总消耗量的80%，其情况列于表20。

从生产能力而论，也以西欧为最大，年产约890kt，北美（包括加拿大）为390kt。1987年美国产量约为400kt。所以生产能力严重过剩。

世界上可发性聚苯乙烯的消费结构因地区而异，西欧主要用于建筑，美国主要用于各类容器和杯子，日本则是用作鱼箱和水果保鲜箱，食品容器等。

中国可发性聚苯乙烯1986年的产量约为7kt左右。

此外，密度较高的聚苯乙烯泡沫塑料开始得到较快的发展，这种材料由于机械强度高，重量轻，应用范围越来越广泛，目前这类高密度泡沫塑料最大的用途是阴极射线管壳，小型计算器和印刷机等。

表20　近年世界主要地区可发性聚苯乙烯的生产及消耗情况，10kt/a

年　份	美国（消耗）	西欧（消耗）	日本（产量）
1982	19.4	39.9	14.8
1983	20.2	41.0	15.4
1984	22.1	43.4	16.5
1985	23.1	41.0	17.0
1986	24.1	43.0	17.0

对于可发性聚苯乙烯系列新品种的开拓还有很广阔的领域。例如，所谓“循环发泡”技术，可使发泡体积增大200倍，密度可以低达3.2～4.8kg/m³（0.2～0.3 lb/ft³）[4-6]其它还有耐油和耐冲击等的新品种。

4.5. 规格及分析方法

世界上对可发性聚苯乙烯产品没有统一的规格和标准，大部分由各生产公司自定，现将几家公司规定的产品性能与有关的测试方法分别列于表21、22和23中。

表21　BASF可发性聚苯乙烯（Styropor）的技术性能

项　目	试验方法 DIN	单　位	密度，kg/m³			
			15	20	25	30
热导率（10℃）	52612	W/（m·K）	0.033～0.036	0.031～0.036	0.030～0.035	0.029～0.035
压缩强度	53423	kPa	58.3～98.0	98.0～137.3	137.3～196.1	176.5～245.2
		kgf/cm²	0.6～1	1～1.4	1.4～2	1.8～2.5
最大持续压强	53423	kPa	11.8～24.5	19.6～33.3	26.5～48.1	34.3～59.8
		kgf/cm²	0.12～0.25	0.2～0.34	0.27～0.49	0.35～0.61
弯曲强度	53423-75	kPa	156.9～205.9	245.2～284.4	304.0～382.5	402.0～480.5
		kgf/cm²	1.6～2.1	2.5～2.9	3.1～3.9	4.1～4.9
拉伸强度	53751	kPa	156.9～225.6	245.2～304.0	304.0～392.3	353.0～500.1
		kgf/cm²	1.6～2.3	2.5～3.1	3.1～4	3.6～5.1
畸变温度						
短期负荷	50424	℃	100	100	100	100
长期负荷（49N即5kgf）	18164	℃	85	85	85	85
长期负荷（98N即10kgf）	18164-79	℃	75～80	80～85	80～85	80～85
吸水率（7天后）		%	1～3			0.5～2.0

表 22 法国 CdF 公司可发性聚苯乙烯 AFCOLENE 系列产品的物理性能

性能	测试方法 NF-T	单位	指标			
			产品密度,g/L			
			15	20	25	30
最大热导率	56-124(1972)	mW/(m·K)	41	39	36	34
水蒸气最大透过率	56-105	μg/(m²·s)	400	300	200	100
碎裂 10%时最小耐压力	56-101(1976)	kPa	60.0	80.0	120.0	190.0
		kgf/cm²	0.612	0.816	1.224	1.938
最小弯曲断裂应力	56-120(1967)	kPa	140.0	200.0	280.0	400.0
		kgf/cm²	1.428	2.04	2.856	4.08
卷曲率低于 5%的最低温度	56-120(1967)	℃	80	80	85	85

表 23 DYNPOK 可发性聚苯乙烯的典型性能

性能	指标		
	密度范围,kg/m³		
	15～20	20～25	25～30
压缩强度,kPa	78.5～117.7	98.0～156.9	156.9～215.7
kgf/cm²	0.8～1.2	1.0～1.6	1.6～2.2
拉伸强度,kPa	294.2～392.3	392.3～490.3	490.3～588.4
kgf/cm²	3～4	4～5	5～6
使用温度范围,℃	−200～90	−200～90	−200～90
吸水率,%(体积)			
在水中 1 天	0.2～0.5	0.2～0.4	0.2～0.4
在水中 7 天	0.4～0.8	0.3～0.7	0.3～0.7
在水中 240 天	2～4	2～3	2～3
毛细管吸收现象	无	无	无
热导率(10℃),W/(m·K)	0.03	0.03	0.03

4.6. 贮 存

可发性聚苯乙烯在贮存中会释放出可燃性气体，因此装有可发性聚苯乙烯的容器和圆筒，应贮存在低于20℃且具有良好通风的地方，不能有雾，并且不能有水源。在容器内的贮存期不能超过两个月，如在金属圆筒内贮存，则不能超过六个月。

4.7. 成型加工

在加工制造时，必须选用适当粒径的树脂。小而薄或厚度差较大的制品应选用小粒径树脂料，大而厚的制品则选用大粒径树脂料。在各种不同用途时选用树脂的粒径范围如表 24 所示。

表 24 不同用途时选用树脂的粒径范围

粒径，mm	用途
2.83～1.68	适用于大型重物的包装
1.68～1.00	成型制品外观美丽，可提高包装质量
1.00～0.71	适于制作精密成型件
0.71～0.49	适于制作精密成型件
2.83～0.71	适于冷冻和建筑用

可发性聚苯乙烯除了采用 GPPS 的一般加工方法外，还可采用块状及真空成型加工法。

(1) 块状成型加工 一般常见的隔热板是由可发性聚苯乙烯经块状成型加工而制成的。板的最大体积能达到 7.5×1.25×0.5m³。

这种成型方法大致包括以下三个步骤。

a. 预发泡 选用适当大小的颗粒，预发泡到预定的倍数，此时密度约为 14～16kg/m³。更低的密度可通过二次发泡得到。

b. 熟化 预发泡后的发泡颗粒需在一个空气流通的贮藏槽中经过一段熟化过程，熟化时间决定于颗粒的密度和环境温度，一般约需 16～36h，贮藏槽温度不低于25℃。

c. 成型 成型一般包括模具加热、塑造和冷却三个步骤。

在成型前，应预加热模具使其内部表面温度升高，然后将颗粒输入模内。成型设备一般装有水汽分离器，以排除因蒸汽冷却而形成的水分。

加工成型后，模具内压力降低，取出制品。这时，制品的中央部位还存在着蒸汽和发泡剂，因此还有一定的内压，这压力会随蒸汽和发泡剂的凝结而降低。因此，制品在脱模后应贮藏于干燥的室内数小时以防止它继续膨胀，此后才可进行切割。

(2) 真空成型加工　真空成型加工与一般成型加工的不同点，是在成型加工时，模具内呈低压态。在整个过程中，模具有两次呈低压态，第一次是在用蒸汽加热前，第二次是在冷却时。在加热以前的低压态，能减少颗粒间空隙的空气量，这可增加加热时颗粒的热传导，缩短加热时间。在冷却时，吸除颗粒间多余的蒸汽能减少冷却时间。真空成型加工的另一优点是开模温度比较高，因此可相对减少冷却时间。总的来说，真空成型加工能缩短加工时间，提高产量，节省能源。

4.8. 用　途

可发性聚苯乙烯的主要用途大致有以下几个方面。

(1) 隔热材料　由于泡沫制品热导率很小，是冷藏仓库、冷藏船、制冰工厂和制作电冰箱等低温保冷最理想的隔热材料。

(2) 建筑材料　泡沫制品具有独立气泡构造和弹性气泡膜，有保温、保冷和隔音效果，可作为一般住宅、戏院和会议室的墙壁，天花板等隔热建筑材料。

(3) 包装材料　可发性聚苯乙烯制品质轻、强韧且外观优美，适用于食品、机器、仪表和医药等的包装，不但安全可靠，而且可以改善商品的外观，促进商品的销路。

(4) 装饰材料　可发性聚苯乙烯可以制成具有优美的色彩及具有耐候性好的制品。而且加工容易，可以广泛地用于展览会场的布置，制造商店橱窗的模特儿、广告牌以及玩具。

(5) 浮性材料　可发性聚苯乙烯质量极轻，可以作为救生材料、水中用具、浮标和渔业用浮筒等。

(6) 其它　可发性聚苯乙烯亦可用作电气绝缘材料、房间的隔音材料以及制造像框、帽子、椅子和箱子等日常用品。

5. 苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN)

5.1. 概　述

SAN 共聚物系由苯乙烯与丙烯腈进行共聚合反应制得。为无色透明，具有弯曲温度高，光泽好和耐化学品性好的树脂。由于在聚合时加入了丙烯腈单体，使 SAN 共聚物与 GPPS 树脂相比，具有更好的硬度和刚性、耐热和耐溶剂性、阻透性、尺寸稳定性和更高的韧性和强度[5.1]。目前，SAN 共聚物在色泽和透明度上的改进，使其可与丙烯酸树脂和聚碳酸酯树脂比美。

中国于 70 年代初期试制成 SAN，已在某些工厂投入小规模生产[5.2]，1988 年在高桥石油化工公司建成年产 5kt 的 SAN 共聚物装置[5.3]。

5.2. 性　能

SAN 共聚物的性能取决于树脂中丙烯腈的含量。随着丙烯腈含量的增加，树脂的熔体粘度和硬度相应提高。当丙烯腈含量为 87.5% (摩尔) [78% (重量)] 时，树脂表现出极高的无缺口冲击强度和弯曲强度。X 射线测试表明，共聚物中丙烯腈的含量大大超过 87.5% (摩尔) 时，可获得二维有序聚丙烯腈。反之，含丙烯腈较少的共聚物为无规物。因此，较高的丙烯腈含量会降低树脂的强度，而苯乙烯量的减少对此影响不大[5.4]。随着丙烯腈含量的增加，共聚物的防渗透性、耐化学品和耐紫外光性能不断改善，但热稳定性降低[5.5]。表 25 列举了丙烯腈含量为 5.5～28% (重量) SAN 共聚物的某些性能[5.6～5.7]。

表 25　SAN 共聚物性能与丙烯腈含量的关系

项　目	指　标						
	树脂中丙烯腈含量，% (重量)						
	5.5	9.8	14.0	21.0	27.0	23～24	27～28
拉伸强度，MPa	42.3	54.6	57.4	63.8	72.5		
伸长率，%	1.6	2.1	2.2	2.5	3.2		
悬臂梁缺口冲击强度，J/m	0.67	0.65	0.67	0.67	0.67		
吸水性，%							
60℃，2 周						+0.54	+0.57
室温，15 天在下列溶液中							
10%NaOH						+0.42	+0.53
40%NaOH						+0.07	+0.05
50%H_2SO_4						+0.01	+0.01

SAN共聚物可溶于丙酮、氯仿、环己烷、甲乙酮、吡啶等溶剂中，微溶于苯、醚及甲苯，不溶于四氯化碳、乙醇、汽油、润滑油以及Solvesso溶剂中。

苯乙烯与丙烯腈的交替共聚物（摩尔比为1∶1）的某些性能与无规共聚物不同，如玻璃化温度较高，经热或碱处理后不易变色等。它的粘弹性能与高分子量无规共聚物相似[5.8,5.9]。

SAN共聚物可耐烷烃类、非氧化性酸、碱、电池用酸、植物油和各种洗涤剂。但它们会受芳烃、氯代烃、酯类和酮类的侵蚀。

丙烯腈含量为46%的SAN共聚物，在各种溶剂中的溶解度参数已作过评价[5.10]。各种溶剂对丙烯腈含量高达52%的SAN共聚物的影响亦已作过研究。测定了诸如第二维里系数、自由能参数、膨胀因素、特性粘数等热力学参数[5.11]。

SAN共聚物的玻璃化温度与丙烯腈含量呈非线性关系，并在丙烯腈含量为50%（摩尔）时达到最高值。这是由于苯乙烯环和腈基分子内部相互作用，生成了稳定的苯乙烯-丙烯腈二价基，使玻璃化温度比预期值更高[5.12,5.13]。因此，交替的SAN共聚物有极高的玻璃化温度。此外，明显存在分子内部相互作用的等规苯乙烯-腈基二价基，比不含相互作用的间同立构二价基有更高的

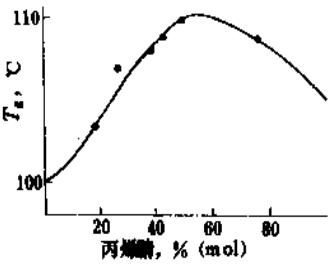


图19 SAN共聚物的T_g与丙烯腈含量的关系

表20 SAN共聚物性能

性　　能	分析测试方法	数　　值
化学性能		
SAN组分，丙烯腈%（重量）	分析碳-氢-氮	20～35
共聚物分子量	渗透压、光散射，凝胶色谱	$\overline{M}_n$30000～150000
	溶液粘度	$\overline{M}_w$150000～400000
残留SAN单体，%（重量）	气相色谱	0.05～1.0
力学性能		(Lustran SAN31)
拉伸强度，MPa	ASTM D638-72	72.4
伸长率，%	ASTM D638-72	3.0
拉伸模量，MPa	ASTM D638-72	3276
悬臂梁缺口冲击强度，J/cm	ASTM D256-72a	0.62
		(1.27×1.27cm试条，0.0254cm缺口)
弯曲温度（1.82MPa注塑），℃	ASTM D648-72	102
维卡软化点，℃	ASTM D1525-70	110
热变形（27.6MPa，50℃，24h），%	ASTM D621-64	1.5
线膨胀系数，$℃^{-1}$	ASTM D696-70	0.000068
相对密度	ASTM D792-66，A	1.08
洛氏硬度	ASTM D785-65	83
吸水性（24h），%	ASTM D570-63	0.25%
燃烧速度，cm/min	ASTM D635-72	1.27～2.54（3.18cm试条）
折射率	ASTM D542-50（1977）	1.57
熔体指数，g/10min	ASTM D1238-70	8.0
体积系数（润滑珠粒）	ASTM D1895-69（1979）	1.6
模塑收缩，cm/cm		0.002～0.006
介电强度，V/cm	ASTM D149-64	181×10^3
介电常数（10^3Hz时）	ASTM D150-70	2.95
（10^6Hz时）		2.86
损耗因子（10^3Hz时）	ASTM D150-70	0.0062
（10^6Hz时）		0.0078
体积电阻（50℃），Ω·cm	ASTM D257-66	4.6×10^{16}

玻璃化温度。因此，改变等规和间同立构的比例可改变玻璃化温度[5.12]。如图19所示，根据统计分布可预测不同组分SAN共聚物的玻璃化温度。

SAN共聚物的拉伸强度和悬臂梁缺口冲击强度与树脂的等级和加工条件有关。典型的SAN共聚物具有高弯曲强度和高弹性模量。树脂的最高工作温度受塑料制件的应力、化学环境和定向度的影响而定。

SAN共聚物的性能列于表26中。

5.3. 苯乙烯-丙烯腈的共聚反应

5.3.1. 反应活性和聚合物组成

由于丙烯腈和苯乙烯自由基的反应活性与其单体的活性不同，所以SAN共聚物的组成与其单体进料配比不同[5.14]。如图20所示，丙烯腈可溶于水中[5.15]，这是图中反映出乳液和本体共聚反应行为上稍有差异的原因所在[5.16]。SAN共聚物的组成可根据单体的配比，利用搜集到的反应活性比[5.17]，通过共聚反应方程式计算得到[5.18]。由于反应活性比不同，共聚物的组成偏离起始反应时的组成。如图21所示，只有在恒组分时，单体与共聚物的组成在共聚反应的全过程中保持不变[5.19]。当SAN共聚物组成变化极大时，该共聚物出现不相容性。例如，当其组成仅差4%时就可能出现上述不相容性[5.20]。这种不相容性导致树脂光学透明度、机械强度、耐热性、耐溶剂性、耐化学品性、模塑性和其它一些重要性能的降低[5.4]。因此，在生产SAN共聚物时，保持组成的均匀性是重要的。

苯乙烯-丙烯腈共聚反应速率和反应热随丙烯腈单体浓度的变化关系见图22和图23[5.21,5.22]。

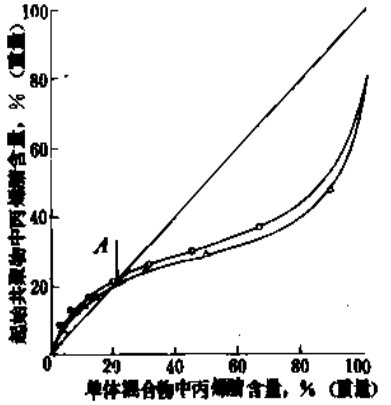


图20　SAN共聚物组成与单体配料比的关系
A—恒定组分；。—本体聚合；△—乳液聚合

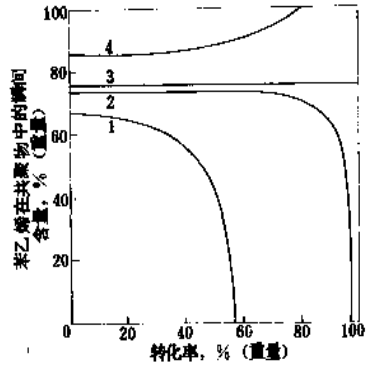


图21　不同起始单体混合物，不同转化率时，SAN共聚物的近似组成
1—36∶65；2—70∶30；3—76∶24；4—90∶10（苯乙烯∶丙烯腈）

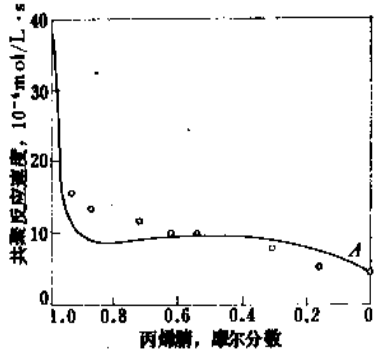


图22　苯乙烯-丙烯腈共聚反应速率与丙烯腈单体浓度的关系
A—Watling方程

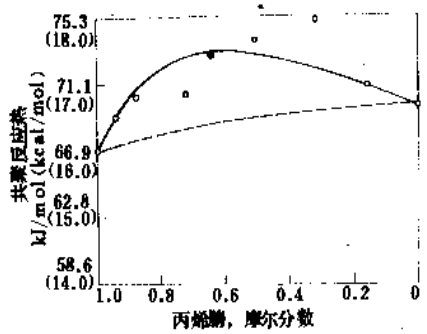


图23　苯乙烯-丙烯腈共聚反应热与丙烯腈单体浓度关系
实线—Alfrey方程；虚线—简单方程

5.3.2. 控制组成均匀度的方法

(a) 用比共聚反应速率较低的速度补加单体。现已

发现，补加约20%的单体后，乳液中共聚物组成可达到恒定[5.23]。

(b)连续加入反应速率较快的单体。在乳液聚合反应时，可通过气相色谱监示仪，用电子计算机控制单体进料速度[5.24]，或采用量热法控制。在悬浮聚合中可连续加入苯乙烯单体，到最终转化率为75～85%[5.25,5.26]。

(c)在溶液聚合中，假定反应速率是温度的函数，可根据共聚反应期间单体比例的变化，采用控制共聚反应温度的方法，来改变反应速率，达到控制组成[5.27]。

(d)通过在环路反应器中连续循环，可以得到与单体进料比例相同的共聚物组成[5.28]。理论计算表明，通过提高环路反应器的循环比，改善混合效果，缩小因流量波动所造成的宏观组成分布，可得到均匀的共聚物组分[5.29]。

(e)在没有流量波动和宏观组成分布的理想混合条件下，采用连续返混工艺可使反应达到稳定状态，共聚物的组成保持均匀。对稳定和不稳定状态的完全微混和流量波动效应的理论分析已有报道，并将实验数据作了对比[5.30]。

除了无规共聚物以外，可用各种方法制得SAN嵌段共聚物[5.31～5.35]。用路易斯酸作催化剂，可方便地制得各种交替共聚物[5.36～5.38]。

5.4. 生产方法

通常SAN共聚物可用乳液、悬浮、连续本体三种聚合方法制造。

5.4.1. 乳液聚合法

SAN的乳液聚合[5.39,5.40]有间歇法和连续法两种。通常，该共聚体系含有乳化剂、引发剂、分子量调节剂、单体和水。共聚反应一般在60～100℃下进行，转化率达97%以上。使用氧化还原催化剂体系时，共聚反应可在38℃的较低温度下进行[5.41]。该共聚物乳液经凝聚、水洗、干燥后，可制得SAN共聚物。

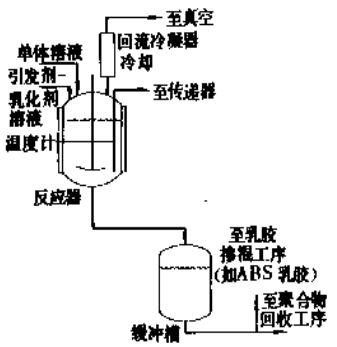


图24 苯乙烯-丙烯腈间歇法乳液共聚工艺流程图

图24是典型的苯乙烯-丙烯腈间歇法乳液共聚工艺流程图[5.42]。其共聚合的典型配方见表27[5.42]。

表27 苯乙烯-丙烯腈间歇法乳液共聚的典型配方

组 分	重 量 份
单体溶液	
苯乙烯	68.5
丙烯腈	31.5
叔十二烷基硫醇	0.4
引发剂-乳化剂溶液	
松香皂	3
过硫酸钾	0.06
去离子水	146

首先将两种溶液中的大部分物料加入反应器，再连续补加剩余部分。利用回流冷凝器使反应温度控制在80℃。溶液补加完毕后，再继续反应1h，整个反应时间为2～3h。

在连续法乳液聚合流程中，采用串联的两个槽式搅拌反应器，再后接一个缓冲罐[5.43,5.44]。60%的单体溶液连续投入第一反应器，剩余部分则加入第二反应器。第一反应器的停留时间为2.5h左右，转化率约为92%，温度为65℃；第二反应器的停留时间为2h左右，转化率可达95%，温度为68℃。引发剂-乳化剂溶液只加入第一反应器内。

乳液通常是以加入电解质或用冷冻的办法使其凝聚。然后，再经水洗、干燥后得到共聚物。由于细粒共聚物会给洗涤和干燥工序带来困难，所以开发了减少凝聚时生成细粒的工艺[5.45～5.47]。

5.4.2. 悬浮聚合法

象乳液聚合一样，在悬浮聚合法中，悬浮体系主要由大量的水和单体，以及少量的分子量调节剂、引发剂和分散剂组成，其聚合的典型配方见表28。

表28 SAN悬浮聚合典型配方

组 分	重 量 份
苯乙烯	70
丙烯腈	30
双戊烯	1.2
二叔丁基过氧化物	0.03
丙烯腈/丙烯酸2-乙基己基酯 (9∶1)	0.03
水	100

在乳液聚合中，一般乳化剂的加入量为单体的1～5%(重量)。而在悬浮聚合中，分散剂的加入量很少。通常约为单体的0.01～0.05%(重量)。与乳液法生成超细

颗粒相反，悬浮法的产品是粒径约为 0.06cm 的小珠，这就大大简化了树脂回收和除去水分的工序。图 25 为典型的苯乙烯-丙烯腈悬浮共聚工艺流程图[5.46]。全部组分加入反应器中，搅拌并加热到 128℃，保持 3h。然后再升温到 150℃，保持 2h 即完成反应。在共聚的最后阶段，将残余单体从树脂珠粒中汽提除去。最后将物料送入离心机进行洗涤和脱水。由于悬浮聚合的树脂珠粒较大，并且表面光滑，因此表面含水量低，用干燥法可以很容易地除去水分。

现在有些工艺已申请了专利，如降低混浊度[5.49~5.52]和颜色[5.53~5.57]，改进反应条件[5.58,5.59]生产大粒径树脂[5.60]，保持均匀的共聚组分等[5.25,5.26]。

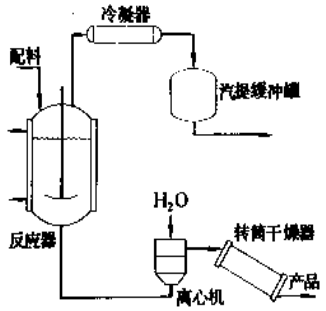


图 25　苯乙烯-丙烯腈悬浮共聚工艺流程图

5.4.3.　连续本体聚合法

苯乙烯-丙烯腈连续本体共聚反应，是一种概念简单而实践复杂的过程。反应可由热引发或引发剂引发，也可使用链转移剂。共聚反应在 100~200℃之间进行。可用溶剂来降低体系粘度，或使共聚反应在低转化率（40~70%）下进行。然后，用脱挥发分过程除去未反应的单体和溶剂。脱挥发分过程是在 120~260℃和低于 20kPa 的真空下进行的。脱挥发分后的聚合物熔体通过一个多孔模头，再冷却，切粒。由于共聚物体系的粘度高，所以需要精心设计设备，以能处理高粘稠物质、移去共聚的反应热、除去未反应单体和溶剂、保持组分的均匀性。

连续本体聚合过程的设备生产能力高，产品质量好。产品中不含乳化剂、分散剂等污染组分。用连续本体法生产的 SAN 色泽好、无混浊，适用于化学性能要求高的场合。该工艺不需乳化剂、分散剂、盐或水，因此是一个无废水处理或环境污染问题的生产过程。同时，不需要进行树脂的干燥操作。因此，能耗低，比其它方法更经济。

苯乙烯-丙烯腈连续本体共聚的工艺流程如图 26 所示，单体连续加入螺旋反应器[5.61]，共聚反应在 150℃下进行，经 55min，转化率可达 73%。共聚反应热由筒体和螺杆表面移出反应器。物料由反应器流出，送入脱挥发分器，在低压（4kPa 即 30mmHg）和高温（220℃）下回收未反应的单体。成品允许含挥发分量小于 0.7%。系统中有二个脱挥发分器时可制得优质产品，操作控制也优于单个脱挥发分器工艺[5.28,5.62]。

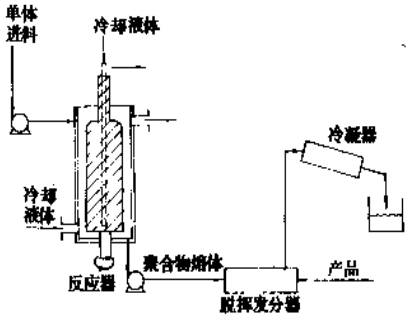


图 26　苯乙烯-丙烯腈连续本体共聚的工艺流程图

连续本体共聚工艺生产中主要使用两种反应器，一种是搅拌槽反应器[5.63]，另一种是轴流式反应器。搅拌槽反应器由一个带冷却夹套的水平圆柱筒组成。为了混合反应器内的粘稠熔体[5.64,5.65]，采用不同的搅拌设计。轴流式反应器又分螺杆式反应器[5.61]和塔式反应器两种。螺杆反应器是由两个同心圆筒组成，物料在进行聚合时，靠具有螺纹的内筒的转动，使其输向出口。聚合热由圆筒间的表面移出。发明了具有三个温度段的塔式反应器，顶部有一括刀式搅拌器，下部熔体通常呈柱塞流。在搅拌槽反应器中，熔体有适当的混合作用，所以是均匀的。因此，在一固定的转化率下操作，使配料单体加入的数量和比例，与得到的共聚物的数量和组成相同，则共聚物的组成将恒定。然而，在轴流式反应器中，转化率沿着反应器的轴向方向变化，除非聚合是在恒组分操作下进行。因此，只有使共聚反应在高转化率下进行，沿着反应器轴向方向加入单体，才可能保持 SAN 共聚组分的均匀性。已发明了在搅拌槽反应器后连接一个轴流式反应器的两步法工艺过程[5.65,5.66]。

水平搅拌槽反应器的转化率高（50~80%），组成均匀，分子量分布也均匀。可通过单体循环移去共聚热，温度容易控制[5.67]。单体、引发剂、链转移剂等混合物连续加入温度保持在 160℃的反应器顶部。共聚溶液连续从底部移出，并进入脱挥发分器。循环冷凝器移出 25~45%的共聚热，其余的热量靠进料冷单体（15℃）吸收。反应器不需夹套冷却。

在使用塔式反应器时，反应温度为 115℃，停留时间约 5h，转化率为 50%。

有一种新的连续循环反应器，据称可制得均匀组成的共聚物[5.66,5.68,5.69]。单体混合物中丙烯腈含量可高达

30%，反应器为盘管换热式，共聚反应温度为150℃，物料循环量达到反应器能力的100%。

5.4.4. 脱挥发分

用连续本体法制得的SAN共聚物溶液，须经高温和低压除去未反应的单体和溶剂。使用二级脱挥发分工艺可制得优质产品，也利于操作控制。脱挥发分器为带有扩展式底部接受器的列管式换热器[5.70]。转化率为40～70%的共聚物溶液，在20～133kPa压下加热到120～190℃，然后进入脱挥发分器的扩展式底部，至少除去一半未反应的丙烯腈单体。经部分脱除挥发分的物料送入第二级脱挥发分器，并在低于20kPa压力下加热到210～260℃。经二级脱挥发分器后的产品约含1%挥发分。

用二烷基胺[5.70]或胺-碱金属硫化物[5.71]处理，可使乳液中的残留丙烯腈浓度减少到检验不出的程度，使用聚乙二醇烷基磺苯基醚硫化物或聚乙二醇烷苯基醚硫化物的碱金属或胺盐等乳化剂，不仅可改进转化率，而且降低了丙烯腈残留量[5.72]。在聚合反应结束前，使用叔丁基过氧化叔戊酸酯作为第二引发剂[5.73]，或用过硫酸钾和叔丁基过氧化苯甲酰双组分引发剂，可有效地提高最终转化率，降低残留物。在减压下将热乳液进行喷淋，也可脱除挥发分[5.74]。

5.4.5. 聚合方法比较

在连续本体法聚合体系中，不需要乳化剂、悬浮分散剂、盐类和水、无废水处理和环境污染问题，而另外两种方法需要附加废水处理工序。此外，由于用连续本体法制得的SAN共聚物不含乳化剂或分散剂残渣，通常产品透明度高，模塑成型时不会雾化，优先用于光学透明性高的制件。连续本体聚合法和悬浮聚合法生产的SAN共聚物可直接用于模塑制件，或与其它树脂共混，如与ABS树脂共混，以稀释其橡胶含量。由于乳液聚合法SAN共聚物和接枝橡胶胶乳通过混合和共凝聚，容易得到接枝橡胶均匀分散在SAN基料中的物料，所以特别适用于制造ABS树脂。

连续本体聚合法与乳液聚合法和悬浮聚合法不同，不需大量的水，设备的利用率十分高。由于在此法中不用水，所以不需要树脂干燥过程，因此能耗低，较其它工艺更经济。然而，由于在连续搅拌槽式反应器内的停留时间分布和返混，以及在轴流反应器内的横向混合等，使达到稳定状态需要一定时间。因此，在开车和停车操作期间，将产生一些等外品。此外，在一条生产线上要生产几种不同牌号的产品以及更换产品品牌号期间，不可避免地会产生一些过渡产品。由于连续本体聚合法中，聚合物熔体的粘度很高，要达到混合均匀和迅速移出聚合热是十分困难的。为了克服这些问题，工艺操作和设备设计是复杂的，而在乳液聚合和悬浮聚合法中，聚合物颗粒分散或悬浮在低粘度的水中，因此混合和传热均不成问题。

5.5. 加 工

一般情况下，采用注塑、吹塑、挤出、热成型和浇注等常规加工方法进行。加工时，可以加入少量的抗氧剂、润滑剂、着色剂等添加剂。有几种化合物可以用来清除熔融过程中释放出来的丙烯腈单体，使其含量降到极低或达到检验不出的程度。这些化合物有不饱和脂肪酸及其甘油酯[5.75,5.76]，醛或烯醇酯，三聚氰酸[5.77,5.78]及月桂烯[5.79]。

加工前该树脂必需在71～82℃下预干燥1～2h。树脂的熔体温度为218～260℃。注塑和挤出的典型温度范围见表29所示。

表29 注塑和挤出的典型温度范围

位 置	温度范围，℃
注塑	
料筒	193～288
模具	49～88
挤出	
加料段	水冷
后段	177～204
中段	210～232
鱼雷头段和模头	204～227

对重复注塑加工的影响已作了研究[5.80]。随着重复加工次数的增加，可以看到有轻微失色和熔体指数增加。拉伸强度、冲击强度、弯曲强度和悬臂梁缺口冲击强度等力学性能，在几次重复加工后仍很大，但以后会逐渐下降，热畸变温度稍有增加。随着连续重复使用，分子量明显下降，树脂的分子量越高，下降越厉害。

双轴定向可用来改进塑料的拉伸强度、模量、伸长率、耐化学品性和落镖试验测得的实际刚性。而且，定向作用亦造成了脱模后收缩率的提高和热弯曲温度的降低。无填充的SAN树脂的脱模后收缩率，根据树脂的种类和模塑条件由0.003至0.007不等。玻璃纤维增强树脂的脱模后收缩率可降至0.001～0.002[5.81]。

SAN部件可以用通用技术进行机械加工、用粘结等方法进行修饰加工。也可用涂漆、烫金、印刷等方法涂覆SAN部件。

5.6. 经济概况

80%以上的SAN是用于掺入ABS。因此，ABS的制造商实际上即是最大的SAN生产者。在美国只有道化学和孟山都化学公司两家供应SAN。它们的生产能力分别为年产59kt和54kt。日本亦是SAN的较大生产和供应者。

美国和日本的SAN树脂逐年产量见表30。

表 30　美国和日本 SAN 树脂产量，kt/a[5.62,5.63]

	美　国	日　本
1980	47	77
1981	51	81
1982	38	82.6
1983	41	98
1984	40	108
1985	37	112
1986	39	112
1987	53	114
1988	62	126

5.7.　规格与分析方法

美国道化学公司和孟山都化学公司生产的 SAN 树脂的力学性能见表 31。

高桥石油化工公司年产 5kt 连续本体聚合法 SAN 的产品性能见表 32。

此外气相色谱法常用以测定共聚物中的残留单体；渗透压、光散射、粘度、凝胶渗透色谱等方法用以测定分子量；碳-氢-氮分析用于测定 SAN 树脂的平均组成；薄层色谱用于测定组成分布等。

表 31　孟山都 "Lustran" SAN 和道 "Tyril" SAN 注塑试样性能

性　能	分析方法 ASTM	Lustran-35 树　脂	Tyril-880 树　脂
拉伸强度，MPa	D638-87b	79.4	82.1
极限伸长率，%	D638-87b	3.0	3.0
弹性模量，GPa	D638-87b	3.45	3.86
悬臂梁缺口冲击强度，J/m	D256-72a	24.0	26.7
洛氏硬度，HRC	D785-86	83	80
弯曲温度，℃	D648-86	104.4	103.3
维卡软化点，℃	D1525-87	111.1	111.1
熔体指数，g/10min	D1238-86（条件 1）	7.0	3.0
线膨胀系数，cm/（cm·℃）	D696-79	6.8×10^{-5}	6.6×10^{-5}
可燃性，cm/min	D635-81		2.0
比热容，J/（g·℃）	Dow 试验		1.30
介电常数［1kHz（1MHz）时］	D150-87		3.18（3.02）
损耗因子［1kHz（1MHz）时］	D150-87		0.007（0.012）
折射率 n_D	D542-50（1977）	1.57	1.565
吸水性（24h），%	D570-81	0.25	0.35
相对密度	D792-86	1.07	1.08
脱模后收缩率，cm/cm		0.003～0.004	0.003～0.007

表 32　高桥石油化工公司 SAN 规格

项　目	测试方法 ASTM	高流动型（HF）	一般流动型（NF）	高耐热型（HH）	高流动，高耐热，高耐化学品型（HC）
拉伸强度，MPa	D638-87b	69	70	74	74
伸长率，%	D638-87b	26	26	27	27
悬臂梁缺口冲击强度（6.4mm）					
J/m	D256-84	20.6	22.6	24.5	24.5
kgf·cm/cm		2.1	2.3	2.5	2.5
洛氏硬度	D785-86	76	76	77	80
热变形温度，℃（3.2mm，18.6kgf，未退火）	D648-86	79	79	80	80
熔体指数，g/10min（200℃，49N 即 5kgf）	D1238-86	1.9～2.5	1.2～1.7	1.2～1.7	2.9～3.7

续表

项 目	测试方法 ASTM	高流动型 (HF)	一般流动型 (NF)	高耐热型 (HH)	高流动,高耐热,高耐化学品型(HC)
成型收缩率,%	D955-73(1979)	0.002～0.005	0.002～0.005	0.002～0.005	0.002～0.005
透光率,%	D1003-61(1977)	89～90	89～90	89～90	89～90
结合丙烯腈含量,%(重量)	D1003-61(1977)	23.5～25.5	23.5～25.5	27～29	29.5～32.5

5.8. 毒性和安全

丙烯腈单体是一种有毒和爆炸危险的可燃性物质，但在工业规模中它能被妥善的处理。尽管它没有积累效应，但是可以相信它的毒性类似于氰化氢[5.84]（见丙烯腈）。苯乙烯单体的毒性相对较低。它对眼和呼吸系统有刺激作用。吸入高浓度时会产生麻醉作用[5.85]。其蒸气的臭味和刺激性，使其在高浓度时容易被察觉。据报道，暴露于浓度为10000ppm下30～60min，或2500ppm下8h，可危及生命[5.86]（见苯乙烯及其衍生物）。

根据美国劳工部职业安全卫生管理局(OSHA)的规定，在操作环境下，丙烯腈和苯乙烯蒸气的最大允许浓度列于表33。SAN共聚物是无毒的，但在应用于接触食品时，可萃取出之丙烯腈单体量必须低于FDA细则规定的最大允许浓度。

表33 空气中丙烯腈和苯乙烯蒸气最大允许浓度[5.87]

物 质	8h内平均值	允许浓度上限	8h一班制中，高于允许浓度上限的最高允许值	
			浓 度	最大持续时间
丙烯腈	20ppm			
苯乙烯	100ppm	200ppm	600ppm	每3h内5min

5.9. 用途及SAN树脂的改性

市售的SAN树脂根据丙烯腈含量和分子量的不同有四种不同的品级，以满足特殊用途和加工的需要。SAN的主要性能是刚性、耐热性、耐化学品性（酸、碱、脂肪、油、汽油、醇和某些溶剂等）和高光学透明性。表34、35分别为美国和日本的SAN市场分配。

SAN树脂的应用范围如下。

(1) 日常用具 空调机部件、装饰框、洗衣机和干燥器仪表盘、洗涤剂扩散器、电冰箱架、冰箱盘、搅拌器、混合器、镜片和罩盖。

(2) 家用器皿 刷子、酒杯、一次性餐具、盛冰器、饮料瓶、肥皂罐、果盘等。

(3) 包装器材 瓶子、塞子、容器、透明盒、薄膜等。

(4) 汽车构件 蓄电池、仪表罩、镜片、信号灯、仪表元件、内装饰等。

(5) 工业制品 蓄电池、发报机罩、商业用计算机、仪表罩、磁带盘、数据盘等。

(6) 日常模塑产品 喷雾器、照相机零部件、笔杆、体育用品、玩具、电话机零部件、接线盒等。

(7) 医疗器械 注射器、培养皿、采血器、人造肾脏、补齿材料等。

表34 美国SAN需求分配[5.88,5.89]，kt

用 途	1985	1986	1987	1988
器 具	7.3	6.3	9.0	9.4
汽车工业	3.0	2.7	2.7	2.2
电子电器	1.8	1.8	1.8	1.4
掺混料	6.3	5.9	7.2	7.2
家用器皿	7.7	6.8	10.0	10.4
包 装	6.3	5.9	6.3	7.7
其 它	1.4	1.4	2.2	2.7
出 口	4.0	3.6	13.0	21.0
合 计	37.8	34.4	52.2	62.0

表35 日本SAN需求分配[5.90,5.91]，kt

	1988	1987	1986
汽车工业	9.5	9.5	9.97
电 器	20.0	22.25	23.92
文具、杂货	31.8	30.8	29.95
出 口	15.0	19.91	15.21
合 计	76.3	82.47	79.05

SAN树脂也可用来制成色母料，用作热塑性工程塑料。它也可用来改良PVC树脂的成型性和表面特性及耐热性。它还能改善ABS树脂的耐热性，提高其各种模量、改进其光泽[5.92]。

SAN树脂还可与聚碳酸酯、聚烯烃、聚氯乙烯和弹性体共混制成具有特殊性能的共混物，见表36。

表36　SAN树脂改性剂及改性后树脂特点

改性剂	特　点	参考文献
聚丁二烯	抗冲击	
三元乙丙橡胶	抗冲击和耐候性	[5.93，5.94]
聚丙烯酸酯	抗冲击和耐候性	[5.95，5.96]
乙烯-醋酸乙烯共聚物	抗冲击和耐候性	[5.97]
聚硅氧烷	抗冲击和耐候性	[5.98]
氯化聚乙烯	抗冲击、耐候性和阻燃	[5.99]
聚酯（交联）	抗冲击	[5.100]
聚顺丁烯二酸酐	耐热	[5.101]
聚α-甲基苯乙烯	耐热	[5.102]
聚对苯二甲酸二丁酯	耐磨损	[5.103]
环氧乙烷-环氧丙烷共聚物	作润滑剂，改善加工性	[5.104]
玻璃纤维	高拉伸强度和硬度	[5.7]

6. 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）

6.1. 概　述

ABS树脂是20世纪40年代发展起来的热塑性塑料，系丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三种单体的接枝共聚物。

ABS树脂兼有聚苯乙烯的良好加工性、聚丁二烯的韧性和弹性、聚丙烯腈的高度化学稳定性和表面硬度等。因而，具有优良的综合性能，如耐冲击性、耐油性，在低温（－40℃）下仍有相当大的机械强度，以及优良的加工性能等。

改变ABS树脂中三种组分之间的比例，可以在适当的范围内调节其性能，以适应各种特殊应用。按其配料组成的不同，ABS树脂可分为通用型、中抗冲型、高抗冲型、耐低温抗冲型、透明型、阻燃型等品种。

ABS树脂是在聚苯乙烯树脂改性的基础上发展起来的。早在ABS树脂出现以前，美国的共聚物橡胶化学公司和聚苯乙烯的生产者已对用丁苯橡胶和丁腈橡胶改善聚苯乙烯的脆性，进行了多方面的研究工作并制得了抗冲击聚苯乙烯。在此基础上，开拓了用共混法制ABS树脂的工艺。1946年，共聚物橡胶化学公司首先对共混法ABS树脂进行工业化生产。1948年公布了该公司的第一个专利[6.1]。这一专利产品是用丁腈橡胶和SAN树脂共混而制得的。所用的丁腈橡胶，其丙烯腈含量高达35～48%。这就是最早出现的共混型ABS树脂，其商品名称为"Kralastics"，主要用作板材和管材。1954年，美国Borg-Warner化学品公司的Marbon分公司，把丙烯腈和苯乙烯在聚丁二烯乳胶中进行接枝聚合，制得了接枝型ABS树脂，商品名称为"Cycolac"[6.2]。其熔流动性和低温抗冲击性均较共混型ABS树脂优越得多，而且可用于注塑成型。Marbon分公司开发的乳液接枝聚合法，是使ABS树脂迅速发展的基础。目前，工业化生产ABS树脂的方法，主要有乳液聚合、本体-悬浮聚合和本体聚合法，以及最近发展起来的乳液-本体聚合法。其中最有实用价值的生产方法是乳液聚合法。

ABS树脂绝大部分消耗在汽车制造和家用电器方面，约占总产量的一半左右。它的优点是经济性和轻便性、长期使用的稳定性、耐屈挠性、各种颜色的可染性、绝热性和优良的电绝缘性等。ABS树脂用于制作办公室设备，如计算器、复印机等方面得到飞速的发展。此外，ABS树脂消耗在建筑材料中，主要是管子、型材和板材等挤出制品。以ABS树脂为基础的泡沫塑料结构材料也是有发展前途的（见泡沫塑料）。

ABS树脂由于性能优异，目前仍然保持着较高的增长速率，而且生产技术也有新的进展。面对着各种树脂的激烈竞争，对高性能和高功能新品种的开发及加工技术方面的提高仍引人注目。预计ABS树脂在今后仍将稳定发展。

6.2. 性　能

6.2.1. 力学性能

ABS树脂的力学性能取决于它们的制备方法。乳液聚合法生产的产品，其抗冲击强度较高，悬浮聚合法或本体聚合法生产的ABS产品抗冲击性较差。冲击强度高的ABS树脂因含有大量的橡胶，其强度和热变形温度的指标比普通的耐冲击共聚物低。

ABS树脂及其共混物的典型性能见表37。

从表37可以看出，不同级别ABS树脂的性能差异非常明显，所以不同级别的各种ABS树脂只能满足对某一特殊产品的需要。树脂性能的均衡性将取决于该树脂的组分及其均匀性、游离SAN树脂的分子量及其分布、接枝率与接枝结构，并取决于其基料的性质。某些特殊性能的均衡性是通过控制这些结构特征来获得的。

表 37 ABS 树脂及其共混物的性能[6.3,6.4]

性 能	测试方法 ASTM	单 位	低抗冲型	中抗冲型	高抗冲型	耐热型	阻燃型	电镀型	透明型	ABS-PVC
悬臂梁冲击强度	D256-84	J/m	105～215	215～375	375～440	120～320	185～280	265～375	134	340～695
拉伸强度	D638-87b	MPa	41～52	41～47	33～44	41～52	40～50	38～44	43	30～41
伸长率	D638-87b	%	5～30	15～50	15～70	5～20	5～25	10～30	20～35	25～100
拉伸模量	D638-87b	GPa	2.2～2.6	2.1～2.4	1.7～2.1	2.1～2.6	2.1～2.5	2.3～2.6	2.3	2.1～2.3
弯曲强度	D790-86	MPa	68～87	68～80	55～68	68～90	69～86	69～80	72	54～73
弯曲模量	D790-86	GPa	2.3～2.6	2.2～2.5	1.8～2.2	2.1～2.8	2.3～2.8	2.3～2.7	2.4	2.1～2.3
洛氏硬度	D785-86		105～110	95～105	88～100	100～112	97～111	103～110	103	95～100
热变形温度	D648-86	℃								
1820kPa			94～100	96～100	98～104	105～121	90～107	95～100	88	70～90
455kPa			100～108	102～104	103～108	108～127	96～111	99～104	92	77～96
热膨胀系数	D696-79	$10^{-5}℃^{-1}$	7.0～8.8	7.8～8.8	9.5～11.0	6.4～9.3	7.0～8.8	6.5～7.0	8.6	7.6～8.5
相对密度	D792-86		1.05～1.07	1.04～1.05	1.02～1.04	1.04～1.06	1.20～1.22	1.04～1.06	1.07	1.16～1.20

(1)冲击性能 韧性是大多数用户在选用 ABS 树脂时所考虑的主要力学性能。在高应变速率和较大的温度范围内，ABS 会发生延性变形。同时，由于产生开裂及橡胶相从母体聚合物中析出，样品明显泛白并伴随延性变形。在高应变速率或低温的条件下，韧性下降而变脆。然而缺口弯曲试验表明，高抗冲 ABS 在－29℃，测试速度在高达 150m/min 的条件下，依旧保持着韧性[6.5]。

与未接枝的 SAN 相比，通过接枝后 ABS 塑料的韧性和伸长率明显提高了，表现在橡胶相能诱发银纹以及引起剪切屈服变形，所以 ABS 的结构能更好地分散冲击能，改进抗冲击性能[6.6]。各种破坏机理的论述，见参考文献 [6.6～6.9]。

ABS 应力泛白的电子显微摄象显示了银纹的形成。可以认为银纹是具有相当大强度的区域，其中空隙和聚合物都沿着应力方向排列，空隙和聚合物的取向可以改变该区域的折射率，从而引起应力泛白现象。电子显微试验表明，银纹的厚度与橡胶粒子的直径一致，银纹的扩展通过不规则的橡胶粒子而与作用的应力相垂直[6.10]。有人认为，如果在橡胶和母体聚合物之间有很好的界面粘合力，橡胶就可以承受部分负荷，以防止在邻近的银纹区产生应力集中[6.6]。要使橡胶和母体之间有良好的粘合力，必须在橡胶上形成最佳接枝。含有接枝体 ABS 树脂的断裂面的电子显微摄象表明，接枝可以产生粘合力[6.6]。交联作用使接枝橡胶区域保持其完整性。橡胶相可能以三维张力状态存在，这是因为模塑后冷却时，橡胶比 SAN 树脂有更大的热收缩率，三维张力的大小受到交联度和接枝率的影响，从而避免产生内部或界面的分离[6.9]。在冲击力作用下，三维张力的状态可以影响橡胶粒子从母体聚合物中分离出来，并影响银纹的产生。可被吸收的能量与可以分离出并产生银纹的粒子数有关[6.6]。

未接枝的共聚物其组成和分子量也对冲击强度以及其它性能有决定性作用[6.11]。分子量越低，冲击强度越小，这一结论在橡胶含量低时更为明显。

(2)应力-应变性能 表 37 的数据说明，ABS 的拉伸强度有很宽的范围。然而，尽管拉伸强度数值差异很大，不同级别的 ABS，其应力-应变曲线的一般形状是相同的，典型的曲线如图 27 所示。图中 A 点以前应力-应变为线性关系，A 点通常称为比例极限，表示应力与应变线性关系的终止。对 ABS 树脂而言，比例极限出现在 0.5～0.7%应变之间，并且很少受温度和应变速度变化的影响，由于应力-应变是线性关系，弹性设计原理可以用于 0～A 之间的区域。

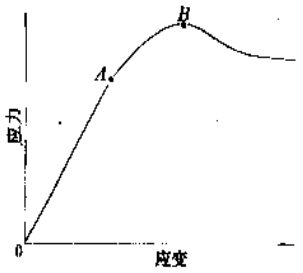


图 27 ABS 典型的应力-应变曲线

B 点是工程屈服强度，对于考虑大变形引起的断裂或破坏是很重要的。ABS 塑料的屈服强度随温度或应变速度的变化而明显变化，如图 28 所示。屈服强度与正切模量以及应变速率成正比，与温度成反比。模量是比例极限 A 点，或 A 点以下应力与应变之比，ABS 典型的屈

服应变在2.5～3.5%之间。

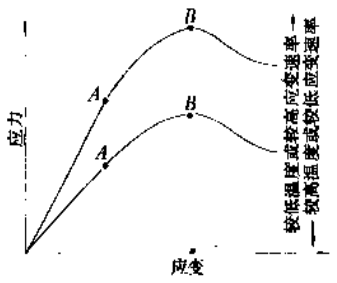


图28　温度及应变速率对ABS应力-应变曲线的影响

在低应变时，ABS塑料压缩应力-应变作用与拉伸作用很相似，但是压缩屈服强度比拉伸强度大得多。张力下的应力-应变作用与压缩作用是相似的，在低弯曲应变下产生基本上相同的效果。因此，如果不考虑应变的方式，ABS的正切模量几乎是相同的。在较高的应变下，弯曲应力分布很不对称，弯曲屈服强度一般比压缩强度稍高。

(3) 蠕变或应力松弛　ABS树脂同所有其它塑料相似，在某些条件下，会产生蠕变或应力松弛。蠕变是物质在恒定负荷下的变形，松弛是在恒定的应变下的应力衰减。这两种现象的发生，都取决于环境、负荷或应变的大小和持续时间、以及各种级别ABS的性能。蠕变或应力衰减值通常用表观模量表示，它是温度和负荷（或应变）的函数。

6.2.2. 电性能

ABS树脂在宽广的频率范围内有相当稳定的电性能，并且基本上不受温度或湿度的影响。其电性能数据如表38所示。

表38　ABS树脂的电性能

性　　能	60Hz时	1kHz时	1MHz时
功率因数(23℃)	0.004～0.007	0.006～0.008	0.008～0.010
介电常数(23℃)	3.73～3.01	2.75～2.96	2.44～2.85
体积电阻,Ω·cm	(1.05～3.60)×10¹⁶		
耐电弧性,s	66～82		
介电强度,kV/mm	14～15		

6.2.3. 热性能

ABS树脂的热变形温度约为93℃（ASTM D648-86，1.8MPa），且随加工过程中退火的处理，可增加10℃左右。由于ABS树脂的无定形结构特点，它具有相当平稳的应力-温度效应。因此，在0.46MPa时的热变形温度仅比1.8MPa时高4～8℃。

热膨胀系数是橡胶含量的一个主要函数，其范围从高耐热型的$6.4\times10^{-5}℃^{-1}$到高抗冲型的$11.0\times10^{-5}℃^{-1}$。ABS在热塑性塑料中是热膨胀系数较小的一种。

6.2.4. 化学性质

ABS树脂由于腈基的存在，使它几乎不受水、无机盐、酸、碱类的影响，在酮、醛、酯和氯代烃中，则溶解或形成乳浊液，不溶于大部分醇类及烃类溶剂，但与烃类长期接触会软化溶胀。与大多数其它塑料一样，ABS在应力作用下，其表面受冰醋酸、植物油等化学试剂的侵蚀，也会产生应力开裂[6.12,6.13]。但对无应力制件则影响不大。

ABS制品在50℃和下列介质中预期可使用数年：30%硫酸、5%醋酸、10%氨水、20%氢氧化钠溶液、2%碳酸钠溶液、95%酒精、正烷烃、透平油等。而数小时内即能使ABS制品软化的有甲醇、乙酸乙酯、甲苯等。

6.2.5. 光氧化稳定性

ABS树脂中聚丁二烯的不饱和结构，增加其在光氧化降解方面的不稳定性，任何氧化降解都可能使ABS树脂中的橡胶增加光敏性[6.14]。加入光稳定剂可以有一定的保护作用[6.15]。受阻胺光稳定剂与紫外光吸收剂增效性配方已用于ABS树脂中[6.16,6.17]。据报道，特殊的添加剂配方会对ABS树脂的光氧化稳定性产生消解作用。例如硫类增效剂，如硫代二丙酸二月桂酯与受阻胺——紫外光吸收剂配合会降低稳定性[6.18]。着色作用可以更好地保持其表观性能和力学性能。

6.3. 生产方法

ABS树脂于20世纪40年代末开始工业化生产。由于机械混炼法使用丁腈橡胶，树脂的低温性能差，已被淘汰。50年代后期普遍采用乳液聚合法生产ABS树脂[6.19,6.20]。70年代初期，本体聚合法和本体-悬浮聚合法应用于ABS树脂的工业化生产中[6.21～6.23]。

苯乙烯和丙烯腈在丁二烯系橡胶存在下，通过共聚合作用接枝到橡胶上而制成ABS树脂。橡胶中的丁二烯链节有双键，可以被引发剂的初级自由基攻击，成为接枝点。此外，丁二烯链节含有两个α-氢，这些α-氢原子比较容易与引发剂分解出来的初级自由基作用，而产生大分子链自由基。后者一旦生成，便可以和苯乙烯及丙烯腈单体进行接枝反应。在反应过程中有可能生成苯乙烯、丙烯腈各自的均聚物和它们的共聚物。大分子链自由基之间可能发生交联，也可能与链转移剂发生链的转移，以及产生游离橡胶等。

据报道，接枝共聚物与游离共聚物间的比例取决于

引发剂的性质[6.24~6.27]。

ABS树脂的工业生产方法有四种：乳液聚合法、本体聚合法和本体-悬浮聚合法，以及70年代后期发展起来的乳液-本体聚合法。ABS树脂是非均相体系，以两相结构存在，其中树脂是连续相，橡胶是分散相，橡胶颗粒分散于树脂相中。

6.3.1. 乳液聚合法

乳液聚合过程分为两步[6.28,6.29]，首先生产橡胶主链的胶乳，然后在另一反应釜内使苯乙烯和丙烯腈接枝到所生成的橡胶主链上去，同时也生成部分游离SAN共聚物。游离SAN共聚物与接枝SAN共聚物的比例可通过配方和反应条件加以控制。

也可单独合成SAN乳液，然后与接枝ABS乳液共混，再经共凝聚、洗涤、离心分离和干燥。ABS树脂乳液聚合工艺流程示于图29[6.19,6.20]。

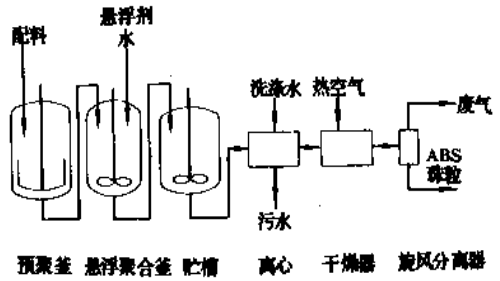


图29 ABS树脂乳液聚合工艺流程图

乳液法制备ABS树脂的第一步是生产橡胶基料聚合物。这种聚合物可以是聚丁二烯[6.25,6.30]或丁二烯-苯乙烯无规共聚物（即丁苯橡胶，SBR）[6.31]。苯乙烯的比例通常少于35%（重量），以保持聚丁二烯玻璃化温度低的特性。ABS树脂乳液聚合（第一步）典型配方见表39[6.20]。

表39 ABS树脂乳液聚合（第一步）典型配方

组 分	重 量 份
水	200
丁二烯	175
油酸钠	4
过氧化氢异丙苯	0.3
焦磷酸钠	2.5
葡萄糖	1.0
硫酸亚铁	0.05

制备橡胶基料的聚合反应通常采用10~30m³能耐1000kPa压力的聚合釜。反应于10~85℃在氮气下进行[6.28,6.32]。当达到所需的转化率时，将未反应的单体减压蒸出，再回收使用。

乳液聚合法的第二步是苯乙烯和丙烯腈在生成的聚丁二烯基料上进行接枝共聚。反应是在带搅拌的不锈钢聚合釜内进行的。反应温度40~85℃，常压操作[6.20]。其典型配方见表40。

表40 ABS树脂乳液聚合（第二步）典型配方

组 分	重 量 份
水（包括橡胶胶乳中的水）	300
聚丁二烯（以固含量计）	30
苯乙烯	50
丙烯腈	20
叔十六烷基硫醇	0.1
油酸钠	0.5
过硫酸钾	0.5

聚合所用的引发剂可以是有机过氧化物、偶氮化合物、过硫酸盐或氧化还原体系。反应时间需要1~4h，转化率为90%以上。残留单体可用汽提法回收。聚合反应有间歇和连续两种。由聚合釜出来的乳液用酸或盐等进行凝聚，后经过滤、水洗、脱水（含水量达15%的ABS粉料），再经干燥至含水量为0.1%后，用挤出机挤出造粒。

乳液聚合工艺与ABS树脂的其它生产工艺相比，具有下列几个特点：①由于接枝反应能在较低温度和常压下进行，反应釜造价低；②反应温度容易控制，操作方便；③橡胶用量不受限制，便于生产从中抗冲到高抗冲的各种品种；④可进行连续生产；⑤调节组分比例、橡胶粒径、接枝SAN共聚物的分子量、游离SAN共聚物的分子量以及接枝SAN共聚物与游离SAN共聚物的比例便可进行多品种的生产。其缺点是由于乳化剂、凝聚剂等杂质的混入，影响了产品的质量和热稳定性。此外，后处理所用设备复杂，增加了生产成本和能量的消耗。

6.3.2. 本体-悬浮聚合法

本体-悬浮聚合法是发展得比较晚，但却为不少公司所重视的一种工艺方法。其主要特点是能够较好地控制橡胶粒径，把本体聚合和悬浮聚合的优点结合起来。ABS树脂本体-悬浮聚合法（本体聚合阶段）的配方见表41[6.33]。

表41 ABS树脂本体-悬浮聚合法（本体聚合阶段）配方

组 分	重 量 份
苯乙烯	75
丙烯腈	25
聚丁二烯	8
过氧化苯甲酰	0.1
叔十二烷基硫醇	0.1

先将顺式1，4结构占30～98%的线型聚丁二烯溶解在含有60～80%苯乙烯和20～40%丙烯腈单体的混合物中，在链转移剂叔十二烷基硫醇的存在下，进行本体聚合，聚合到单体转化率为10～45%。在本体聚合过程中，当转化率到达某一值时，体系粘度会突然下降，降低到某一值时，随着转化率的增加粘度再逐渐升高，这一现象称为“相转变”[6.34]。因为聚合体系中，SAN共聚物和橡胶是互不相容的两相体系，聚合体系的粘度主要是以连续相物质的粘度表现出来的。当聚合到一定转化率后（橡胶含量为8～10%时，“相转变”在转化率约为11%左右发生），SAN共聚物的量超过橡胶量时即进行相转变，此时粘度较小的SAN共聚物变成连续相。相转变时搅拌是重要因素[6.35]，搅拌不够或不进行，相转变就会滞后甚至不发生，搅拌情况对ABS树脂橡胶相的形态产生较大的影响。搅拌强度以使橡胶粒径控制在不超过5μm的范围内为度，最好是1～3μm。

悬浮聚合时预聚物与水、分散剂、引发剂和链转移剂等一起加入悬浮反应釜。ABS树脂本体-悬浮聚合（悬浮聚合阶段）配方见表42[6.33]。

表42　ABS树脂本体-悬浮聚合(悬浮聚合阶段)配方

组　　分	重　量　份
预聚物	100
水	100
羟乙基纤维素	0.25
叔十二烷基硫醇	0.10
过苯甲酸叔丁酯	0.20

悬浮聚合工序的重点在于确保体系的稳定，以制得粒径分布均匀的颗粒状树脂。以后的洗涤与干燥工序则与一般的悬浮聚合法相同。

本体-悬浮法制ABS树脂的工艺流程见图30。

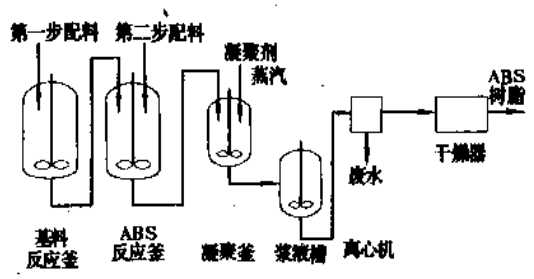


图30　本体-悬浮法制ABS树脂的工艺流程图

与乳液聚合法相比，该法的优点如下：①ABS产品的质量较为纯净，外观良好；②后处理简单，从而大大降低了投资成本。该法的缺点是：①本体聚合时体系粘度较高，温度不易控制；②设备及操作条件要求较高；③橡胶用量受限制，难以制造含胶量高的高抗冲型品种；④由于产品中橡胶粒径大，故产品光泽次于乳液聚合法生产的ABS树脂。

6.3.3.　本体聚合法

在ABS树脂本体聚合工艺中，所有的反应都是在单体-聚合物体系中完成的。ABS树脂本体聚合工艺的流程示意图见图31。ABS树脂本体聚合的配方见表43[6.36]。

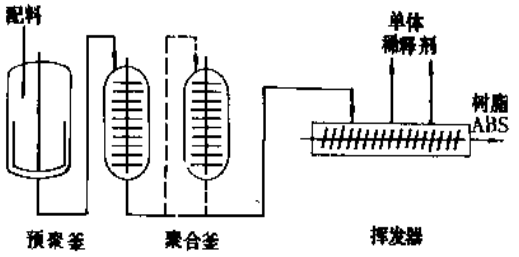


图31　ABS树脂本体聚合工艺流程图

表43　ABS树脂本体聚合配方

组　　分	重　量　份
苯乙烯	50.1
丙烯腈	18.6
聚丁二烯橡胶	8.8
乙苯	21.0
过氧化叔戊酸叔丁酯	0.02
矿物油	1.0
十八烷基3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯	0.2
α-甲基苯乙烯二聚体	0.4

在该工艺中[6.36～6.41]，将线型丁二烯橡胶溶于苯乙烯和丙烯腈中，压入一个连续预聚釜。加入链转移剂（硫醇、萜品油烯或α-甲基苯乙烯二聚体）、单体和引发剂（过氧化苯甲酰和叔丁基过氧化苯甲酸酯等）。也可不用引发剂，改为热引发。有时也加入稀释剂（如乙苯等）以控制熔体粘度。在预聚釜中单体的转化率为10～40%，SAN共聚物和单体在橡胶颗粒内生成包藏物，橡胶粒径对ABS树脂最终产物和外观是至关重要的。为了获得最佳的冲击性能，橡胶粒径通常控制在0.5～10μm之间。预聚物从预聚釜连续送入一个或几个串联聚合釜内，使单体继续聚合至转化率为50～90%。预聚时的反应温度通常为90～150℃，聚合温度为110～180℃。聚合压力为0～400kPa表压。熔融的聚合物压入脱挥发分

器，以脱除未反应的单体和溶剂。在造粒之前可以加入润滑剂和抗氧剂之类的添加剂。本体聚合工艺中橡胶的用量不得超过15%，若超过15%，则产品的熔体粘度很高，极难加工。有时也用丁苯橡胶代替聚丁二烯橡胶[6.39~6.41]。

与乳液聚合法和本体-悬浮聚合法相比，本体聚合法无需聚合物的后处理和污水净化过程，生产成本低，占地面积小，聚合物因不含乳化剂（或分散剂）及其它助剂而十分纯净。其缺点主要是设备费昂贵，其次是聚合时散热和橡胶粒径的控制较为困难。此外，该法不宜制橡胶含量与腈含量高的ABS树脂。

6.3.4. 乳液-本体聚合法

日本东丽公司1977年开发了ABS树脂的乳液-本体连续聚合法，是一种新型的聚合工艺。1979年在千叶工厂建成月产2700t的生产装置，开始了工业化生产。该工艺技术获1983年日本化学工程协会技术奖[6.42]。该工艺与乳液接枝法比较，在能耗、成本方面均可降低很多，能源费用可降低15%。另外，采用闭路循环系统，在环保方面也极为有利[6.43]。但在另一方面，生产过程中品种转产较难，该公司只集中生产五、六种通用型的产品[6.44]。

该工艺是由橡胶粒子分散在单体中生产胶状物，以及胶状物进行本体聚合两个工序组成的。其示意图见图32。

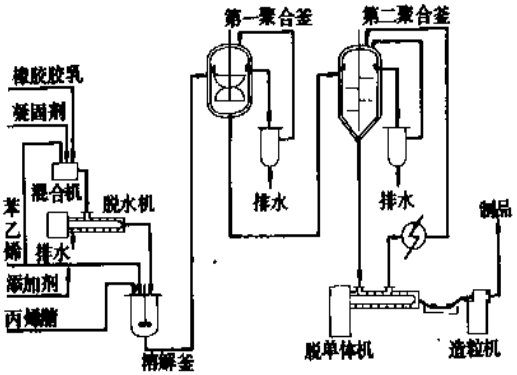


图32 东丽法ABS树脂连续本体聚合工艺示意图

(1) 胶状物的生产 将丁二烯等原料乳化并聚合成最佳粒径的橡胶胶乳。再将单体混合于该胶乳中，分散在水中的橡胶粒子保持其原来形态转移到单体相，并与水分离，破坏胶乳中的乳化体系。若所用的单体量适当，则橡胶聚合物便被单体抽提成粘土状的可塑物，用苯乙烯和丙烯腈稀释后，橡胶粒子便形成分散在单体相中的胶状物。这是本工艺的关键[6.42]。

(2) 本体聚合 在得到的胶状物中加入分子量调节剂，进行本体聚合。利用聚合热，蒸发出胶状物中少量的水。聚合物以熔融状态取出，冷却后切成粒料。

东丽公司连续乳液-本体聚合法与乳液接枝法及乳液接枝-悬浮SAN共混法的经济比较见表44。

表44 东丽法与其它方法的经济比较

项 目	乳液接枝法	乳液接枝-悬浮SAN法	东丽法
主要原料费	1.0	1.0	1.0
辅助原料费	1.0	0.46	0.21
公用工程费	1.0	0.63	0.30
污水处理费	1.0	0.60	0.02
直接生产人员费	1.0	1.0	0.8
直接生产设备费	1.0	0.85	0.6
动力设备费	1.0	0.55	0.3
环保设备费	1.0	0.48	0.15
生产成本	1.0	0.85	0.73

目前采用连续乳液-本体聚合法工艺的装置有：东丽公司34kt/a，Borg-Warner化学品公司70kt/a[6.45]。美国孟山都公司也对该工艺作了很多研究，并已建成了年产14kt的生产装置。估计该法今后将有较大发展。在产量、规模、品种和牌号上也将有新的突破。

6.3.5. 共混法

将ABS树脂与一种或一种以上的聚合物（加入润滑剂、稳定剂、颜料和其它添加剂）共混，可以制取ABS共混物（见聚合物掺混）。在共混过程中，采用高剪切的密炼设备以保证聚合物和添加剂的充分混合和分散。典型的高剪切设备包括密炼机、单螺杆或双螺杆挤出机。

6.3.6. 生产工艺的评述

当今世界上最实用的ABS树脂生产方法是乳液接枝法，其中包括乳液接枝-乳液SAN、乳液接枝-悬浮SAN和乳液-本体SAN共混法。后两者用得最为广泛。从经济考虑，乳液接枝-本体SAN共混法具有更大的吸引力。

连续本体聚合法是70年代发展起来生产ABS树脂的新工艺。其特点是橡胶颗粒在树脂相中的分散较好（粒径较大，一般为1~10μm），含胶量不太高时，产品具有较高的耐冲击性；由于不需要乳化剂，后处理工艺大大简化，产品纯净，颜色较白，染色效果好，耐热性也较高，因此该工艺受到普遍重视。但从道化学公司、孟山都公司和日本三井东压-东洋工程公司等几家公司采用的情况看，该工艺尚未达到十分完善的程度，工艺上还有些难题有待解决，产品性能还存在一定缺陷（如不能电镀等），故至今未能广泛采用。至于70年代后期新

开发的乳液-本体聚合法工艺，虽具有颇为诱人的经济指标，但毕竟工艺复杂，流程长，而产品品种又有一定的限制，而且仍有一定的废水污染，故今后的发展前景尚有待于实践证明。

6.4. 经济概况

要准确统计全世界ABS树脂的生产能力、产量和消耗量是困难的，因为大部分报道的数字中往往同时包括ABS和SAN两种树脂。全世界ABS树脂的年生产能力于1987年年底已突破2.5Mt[6.46]。其中美国为142kt/a[6.47]，西欧为600kt/a[6.48]，日本为497kt/a[6.49,6.50]。中国约为30kt/a。全世界生产ABS树脂最大的公司是美国Borg-Warner化学品公司，其次是中国台湾省的奇美实业公司，第三是美国孟山都公司[6.51]。

1985年全世界ABS树脂的消耗量已超过1.6Mt[6.52]，据预测，1990年前全世界ABS树脂的需求量每年可望递增5～8%，到1990年估计将突破2Mt[6.53]。1987年日本ABS树脂的消耗量已达到475kt[6.54]。中国台湾省的ABS树脂市场也有相当幅度的增长，1986年需要170kt，1987年增加到220kt。美国ABS树脂需求量居世界之首，1986年需求量为491kt，1987年增加到545kt。西欧ABS树脂的消耗量逐年稳步增长。1985年的消耗量为403kt，1986年为424kt，1987年为451kt。

6.5. 规格与分析方法

ABS树脂一般分标准型及Ⅰ型、Ⅱ型等几种，其规格性能见表1。

利用红外光谱可预示ABS树脂的性质，并可通过吸收峰大小估算丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的相对含量。可通过裂解气相色谱[6.55]和DSC（差示扫描量热法）鉴定ABS树脂[6.56]。ABS树脂中未接枝橡胶的抽提操作也已有报道[6.57]。

利用相分离和仪器分析技术可分离和分析ABS树脂的主要组分，如聚丁二烯、未接枝苯乙烯-丙烯腈共聚物以及苯乙烯和丙烯腈与橡胶的接枝共聚物等[6.58,6.59]。

利用电子显微镜可测定橡胶微区的大小和分布。聚合物的不饱和部分用四氧化锇处理[6.60]，以增强橡胶微区和周围基质间的成像反差。

塑料中添加剂的分离和鉴定可见参考文献［6.61］。树脂中抗氧剂的测定可见参考文献［6.62］与阻燃剂和某些稳定剂相关的微量元素可用荧光X射线测定[6.63]。

用气相色谱可定性和定量地测定残留苯乙烯、丙烯腈和其它挥发分[6.62,6.64]。残留丙烯腈的极谱测定方法可见参考文献［6.64，6.65］。

6.6. 加工和应用

ABS是一种热塑性塑料，可用一般加工方法进行加工，包括注塑、挤出、吹塑和压延等。二次加工包括热成型、冷成型喷镀金属、超声波焊接、热压和粘接等。

6.6.1. ABS树脂的预处理

ABS树脂具有轻微吸湿性，需贮藏在密闭的容器内。即使如此，ABS树脂粒料仍会吸收0.2～0.9%（重量）的水分，为了防止制品表面出现银纹，加工前必须进行干燥。一般采用热风干燥即可，水分应控制在0.2%以下，料层厚度在30mm以下，干燥温度为70～80℃，干燥时间3～4h。如果湿度太大，成型制品又较复杂，则应在70～80℃干燥18～24h，才能取得良好的效果。如果要求制品具有良好的光泽，也应充分干燥，除尽树脂中水分。为防止发生银纹散射，ABS树脂所含水分，对普通模压制品含水量应为0.1%（重量），用于板材的为0.05%（重量），用于片材和型材的为0.02%（重量）。

6.6.2. 加工方法

（1）注塑成型　ABS树脂的加工性能良好，通常的柱塞式和螺杆式注塑机均可使用。但当制品的重量超过60g时，以螺杆式注塑机为好。对于阻燃型ABS树脂，因在其加工温度下粘度很高，为避免物料过热、挂料，并减少流动阻力，宜采用往复式螺杆注塑机。

用于加工ABS树脂的螺杆式注塑机，其螺杆常为带有止逆阀的单头、等距、全螺纹螺杆，其长径比可取20左右，压缩比可取1.6～3.0。为了生产高质量的零件，螺杆头应镀铬并高度抛光。

加工ABS树脂时，当温度升高，其熔体粘度降低较少。对于各种不同品级的ABS树脂，推荐的注塑料筒温度范围为180～280℃，其分布如表45[6.66]所示。

表45　ABS树脂注塑成型时推荐的温度

段　号	位　　置	温度，℃
1	料筒尾部（靠近料斗）	180～230
2	料筒	180～240
3	中段	210～260
4	料筒前部	210～280
5	喷嘴	210～260

模具温度一般为65～80℃。对制品的光泽度要求不高时，亦可控制模具在较低的温度。

注塑周期应在3s以上。对大型制品注塑周期要适当延长。

（2）挤出成型　单螺杆或双螺杆挤出机都适用于ABS树脂的挤出，而以双螺杆为好，因为它有利于脱挥发分和改进挤出制件质量。

表46中列举了ABS树脂的典型挤出温度范围。

表 46 ABS 树脂的典型挤出温度[6.67]

位 置	温度,℃
挤出机料筒	
第一供料段	175～195
第二供料段	180～205
第三供料段	180～210
第四供料段	190～215
模头	190～215
料温	205～225
模头接头	190～215
引出辊	80～105

(3) 二次加工 ABS 树脂的发展方向之一是创造各种冷加工型树脂。早在 1967 年就已有冷加工型 ABS 树脂的报道，当时美国 Borg-Warner 化学品公司的 Marbon 分公司就已创造了两种不需加热就可进行加工的 ABS 树脂，称为“Cycolac ABS_{155}”和“Cycolac MS”。它们能象钢铁和铝等金属那样经冷冲冲出制品。冷加工与热成型相比，具有加工方法简单，经济而快速的特点。这对大型的汽车零件是极适用的。

电镀制品是 ABS 树脂正在迅速发展的另一个领域。进行电镀时电镀层与 ABS 的粘结力比其它塑料高 10～100 倍。由于电镀后的刚性、耐热性和抗冲击性均得到提高，因此发展较早。

ABS 塑料可用火焰及 ABS 焊条焊接。亦可用 10%的 ABS-丙酮溶液粘合。ABS 塑料管可借油或空气加热，利用一般的弯管方法弯曲成各种形状的管道。对弯曲半径较大的小口径管，弯管时甚至不必装砂或弹簧。ABS 塑料也可进行锯、车、铣、绞螺 纹等机械加工。挤出或压延法得到的大面积 ABS 片材或板材也可进行真空成型。

6.6.3. 用 途

ABS 树脂具有良好的综合性能，其制品应用范围较广。在汽车、电器、日用品等部门代替金属以减轻重量、降低成本。表 47 和表 48 分别列出日本、美国和西欧 ABS 树脂的需要量及分配结构。

表 47 日本 ABS 树脂的实际和预测需要量[6.68]，10kt

用 途	1987 年（实际）	1990 年（预测）
车辆	9.5	9.3
电器用品	11.5	12.6
一般机械	9.7	11.3
杂品	8.9	8.8
其它	1.0	1.1
出口	10.0	10.3
总计	50.6	53.4

表 48 美国及西欧的 ABS 树脂用途分配[6.51]，10kt

用 途	美 国		西 欧	
	1986 年	1987 年	1986 年	1987 年
器具	8.7	9.8	7.8	8.3
汽车车辆	8.6	8.4	10.7	11.7
电子电器	1.8	2.2	7.6	7.8
家具	0.2	0.3	0.9	0.9
管子和接头	6.6	7.0	0.7	0.6
娱乐车	2.4	2.7	1.7	2.4
其它	20.8	24.1	12.8	13.4
总计	49.1	54.5	42.2	45.1

6.7. 新品种开发

虽说 ABS 树脂已达到技术成熟阶段，但高性能化和高功能化新品种的开发及加工技术的提高仍引人注目。

(1) 超高耐热性 热变形温度为 115℃的超耐热型 ABS 树脂在国际上已大量上市。目前正积极开发耐热 120℃以上的品种。日本触媒化学工业公司用约 10%的 *N*-苯基马来酰亚胺与 ABS 树脂共聚可使树脂耐热性提高到 125℃以上[6.69]。联邦德国 BASF 公司按照 Ford 发动机公司的要求，开发一种 Terluran 9685SM ABS 树脂，它满足了发动机的耐热性要求[6.70]。超耐热 ABS 树脂在汽车仪表盘旋钮及高热电子设备部件等方面已进入实际使用阶段。

(2)超高光泽性及消光性 和其它树脂相比，ABS 塑料制品的表面光泽较好，近年来有向超高光泽发展的趋势。成型加工技术的提高使无接缝、无凹斑的制品具有像喷涂一样外观的质量，并已用于电话机壳体、吸尘器机身等。微型计算机等要求无光泽的部件，以免损伤操作人员的眼睛，汽车内装饰品需要低光泽材料。消光型 ABS 树脂将使表面光泽完全去除，或将光泽降低到中等程度，同时耐热性也有所要求，并以非喷涂方式用于汽车内部零件。道化学公司开发了几种新的 ABS 树脂，有高光泽、高抗冲 ABS 树脂以及低光泽、中抗冲 ABS 树脂。Magnum9010、9020、9030 是高光泽系列的三个品级；Magnum940 则是低光泽品级[6.71]。孟山都公司开发的 Lustron LGA，是为满足汽车内装件低光泽要求的产品[6.72]，同时保持了所要求的热变形温度和较好的冲击强度[6.73]。

(3) 耐候性 ABS 树脂中的丁二烯橡胶组分残留有双键，在光、氧等的作用下容易老化。将 ABS 树脂中的丁二烯橡胶部分改用乙丙橡胶、丙烯酸酯橡胶，通过接枝共聚改性，能开发出具有超耐热、耐冲击、高光泽度或消光性能的耐候性品种，如 AES（见 7.5.）ASA（见 7.4.）等。

(4) 阻燃型　以办公及通讯设备为主的电子电器领域使用的ABS树脂，要求严格的阻燃性。因此，目前阻燃型ABS树脂已纷纷上市。美国Borg Warner化学品公司开发的阻燃型Cycolac KF ABS树脂被推荐用于计算机、办公设备、电讯设备和其它需要阻燃的部门[6.74]。

(5) 高刚性　80年代以来，通过改变ABS树脂和增强用玻璃纤维的种类、数量以及混炼技术，已开发出各种高刚性的ABS树脂。Borg-Warner化学品公司的Cycolac MSD　ABS树脂有较高的硬度和刚性、供办公室家具用[6.75]。

(6) 塑料共混物　ABS树脂本身是一种具有两相结构的聚合物。由于丙烯腈的极性，使它可与聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚氨酯(PU)、聚苯醚(PPE)等树脂共混，制备具有各种性能的塑料共混物。80年代以来，ABS-PA、ABS-PC、ABS-PPE系等塑料共混物已被广泛使用。

7. 其它苯乙烯系共聚物

7.1. 概　述

苯乙烯易与大多数乙烯基单体共聚，因此可以制造比通用型聚苯乙烯耐热性更高、耐冲击性更好、耐化学品性更稳定的材料，而又保持聚苯乙烯在刚度、尺寸稳定性等方面的性能。除了上面已经介绍过的SAN和ABS等树脂外，重要的苯乙烯共聚物主要有用甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯（或再加上丙烯腈）在丁苯橡胶上接枝的透明MBS（或MABS）树脂；除了丁二烯外，作为弹性体组分还可用丙烯酸酯橡胶、三元乙丙橡胶(乙烯-丙烯-二烯烃)(EPDM)以及氯化聚乙烯(CPE)与苯乙烯和丙烯腈接枝共聚，分别制得ASA、AES、ACS（见7.3.）树脂；能提高材料耐热的单体如α-甲基苯乙烯、顺丁烯二酸酐和顺丁烯二酰亚胺等可以分别与苯乙烯共聚而制得各自的耐热共聚物；此外还有耐冲击、透明的K树脂（见7.6.）等。

进入80年代，苯乙烯共聚物有了更为可喜的增长。例如透明ABS树脂越来越多地使用到用SAN树脂或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)不能满足其韧性要求的领域。ASA、ACS和AES树脂主要在汽车制造领域有了越来越多的应用，这些材料将有更大的增长。

7.2. 透明ABS和MBS树脂

ABS树脂是一种不透明的树脂，为使它变得透明，经研究发现在丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三个组分中再加入甲基丙烯酸甲酯，经过接枝共聚反应可制得透明ABS树脂。意大利、日本、联邦德国和美国早已对此品种进行了研究。1965年日本的东洋人造丝公司生产了透明ABS树脂，商品名称为Toyolac900、920和960[7.1]。联邦德国Bayer公司开发了四元共聚物，于1969年出售了XABS树脂[7.2]。它具有良好的透明度、机械强度和热稳定性，以及在低温下的良好冲击强度。BASF公司的Terluran280ZTR，具有韧性和耐化学品性，透光率为88%[7.3]。美国道化学公司ABS树脂生产线也增加了透明产品，其透明度高达89%[7.4]。几乎每个生产ABS树脂的公司都有透明的ABS树脂产品。

MBS树脂系甲基丙烯酸甲酯、丁二烯和苯乙烯的接枝共聚物。由于它与PVC树脂的折射率相近，是制取改性PVC透明薄膜和彩色硬片的最佳材料，又由于它与PVC树脂相容性好，且在室温或低温下具有很高的抗冲性，大量用作硬PVC塑料的抗冲改性剂。MBS树脂是50年代美国Rohm & Haas公司首先开发的，日本于1963年开始生产。80年代末期，全世界MBS树脂的年生产能力将达到200kt。

ABS树脂之所以不透明，在于所用橡胶组分和树脂组分的折射率不同，光线通过比光波波长大的橡胶粒子时，在其界面上发生光折射和光散射。为了要使产品透明，一定要采用较小胶粒的橡胶相与折射率相近的树脂相所组成。据有关资料报道，聚苯乙烯的折射率在聚合物中是属于高的(1.59～1.60)。苯乙烯和丙烯腈共聚生成的SAN共聚物，其折射率稍低(1.57)，而PMMA树脂的折射率最低(1.40～1.45)。当两种或两种以上单体进行乳液聚合时，制得的共聚物，其折射率大体上具有各聚合物的加和性。对具有高折射率的聚合物，用引入甲基丙烯酸甲酯使其折射率降低到接近橡胶相折射率的工艺，是制造透明ABS树脂的一般方法，对此工艺Rohm & Haas公司早有报道[7.6]。透明ABS和MBS树脂的生产方法与ABS树脂相似，其主要生产方法是乳液法。在该法的生产过程中，橡胶粒径的控制是十分重要的。也可用悬浮法进行生产[7.6]。

透明ABS树脂的最大特点是透明性和耐溶剂性好，且冲击强度高。透明ABS树脂主要用于电讯设备，无线电和电视机外壳、旋钮，汽车零件，大型设备和机器仪表的透明玻璃框、壳体，防尘罩，家具等。

MBS树脂的应用很广泛，可以单独制成透明制品，但更主要的用途是用作PVC的抗冲改性剂。几乎所有的透明PVC制品都用它作为改性剂，如PVC透明瓶、透明片材和板材，软质透明薄膜等。MBS树脂还是一种公认的无毒树脂，符合FDA标准，可用作食品、医药等的包装材料。用MBS树脂改性后的PVC树脂可制造透明瓶，用于装矿泉水、食用油及化妆品的容器，正在逐步取代玻璃制品。

7.3. ACS树脂

ACS树脂是由丙烯腈、氯化聚乙烯(CPE)和苯乙烯接枝共聚而成的三元共聚物。由日本昭和电工公司于1969年首先开发成功[7.7]。1972年末，月产150t规模的

试验装置开始运转，同期产品提供市场[7.8]。1987年该公司在川崎有一套年产3000tACS树脂装置[7.9]。由于ACS树脂的阻燃性、耐候性和抗污染性优良而受到重视，日本的需求量以每年30%的速度递增。ACS树脂在美国也得到广泛应用，美国Biddle Sawyer公司的ACS树脂为阻燃型产品[7.10]。

ACS树脂的制备方法很多，主要有混炼法[7.11~7.13]、溶液聚合法[7.14]和悬浮聚合法[7.16~7.17]。其中以悬浮聚合法为主。

悬浮聚合法是在水相中进行的，为了要形成一个悬浮体系，首先必需使基质聚合物CPE能在单体中完全溶解，或者使CPE中含有单体，并使CPE均匀膨润，分散于水中，在分散剂和引发剂的存在下进行悬浮接枝聚合。

溶液聚合法是制备ACS树脂常用的方法。进行聚合时，需将含氯量为20~40%的CPE先溶于诸如氯仿、二氯乙烷、氯苯、苯和甲苯等溶剂中，然后与苯乙烯和丙烯腈混合均匀，再加入一些过氧化物或偶氮化合物等引发剂，进行溶液接枝聚合。

与ABS相比，ACS有以下的特点[7.7]。①耐候性好。由于ACS是用CPE作为基质，而无丁二烯这种双键结构的存在，故耐候性比ABS优越得多，在为数众多的塑料中也独占鳌头。曝晒试验表明，ABS在夏天暴晒于室外一个月，其冲击强度急速下降至5%以下，而ACS暴晒2年以上，仍能保持较高的冲击强度。②耐冲击性优良。由于CPE是一种优良的耐冲击能吸收体，所以ACS具有不逊于ABS的优良冲击强度。③具有阻燃性。由于ACS树脂中有CPE故具有阻燃性，其阻燃性等级达到美国保险商实验所（UL）标准94V-0级。④具有较高的韧性和耐热性。由于丙烯腈的存在，使ACS表现出高刚性，并具较高的热畸变温度。⑤静电污染少，由于ACS树脂的静电污染极少，能使制品长期保持美观，据称这与CPE的存在有关，它能使摩擦所产生的电荷在短时间内散逸。⑥成型收缩率小，尺寸稳定。由于ACS树脂是无定形高聚物，故成型收缩率较小，成型后经久不变，具有优良的尺寸稳定性。

ACS树脂的注塑成型与ABS树脂类似，但温度需保持在190~210℃。由于有氯存在，温度不能超过220℃，否则会引起热分解，同时物料不能长时间保存于注塑机料筒内。传统的挤出机也可用于ACS树脂的挤出，挤出温度为180~200℃。ACS树脂由于有上述突出的优点，因而赢得用户的欢迎。它适用于制作大型制品、办公自动化机器外壳、家用电器、电子设备、计算机、电视机、录象录音机的零件以及其它特殊工业零部件等[7.18]。

7.4. ASA树脂

ASA树脂是由丙烯腈和苯乙烯接枝于丙烯酸酯橡胶上而制得的三元共聚物，亦称AAS树脂。据联邦德国BASF公司称[7.19]，早在1959年该公司的实验室就已经用丙烯酸酯弹性体改性聚苯乙烯。后来由于SAN树脂具有比聚苯乙烯更为优越的耐热性、耐油性和耐溶剂性，所以研究重点就集中到丙烯酸酯弹性体改性SAN树脂，这就开始出现了ASA树脂。BASF公司生产的ASA树脂，商品名为Lurans，1987年的生产能力为22.7kt。

据日本日立化成工业公司称[7.20]，该公司于1969年在千叶县的五井工厂建成月产320t的"Vitax"系ASA工厂，1970年1月正式生产。美国通用电器（General Electric）公司也以Gelog的商品名称出售ASA树脂[7.21]。孟山都公司于1987年推出一种汽车用注塑ASA树脂，商品名为Centrex[7.22]。

ASA塑料共混物发展很快，有ASA-PVC、ASA-PC和ASA-PMMA等塑料共混物。BASF公司将它的Terblend SKR2861工业化，它是ASA-PC塑料共混物，耐应力开裂及耐热性好。此外，孟山都、通用电器和道化学等公司都开发了自己的ASA塑料共混物。

ASA树脂的制法可归纳成两种。

第一种是橡胶组分和树脂组分既可以以胶乳形式混合，进行共凝聚；也可以各自干燥后，再在混炼机内进行混炼，制得机械共混物。

第二种是在橡胶组分中加入树脂组分的单体，进行化学接枝，制得接枝共聚物。

在第一种方法中，作为橡胶组分的单体，主要是丙烯酸酯。为了使橡胶组分和树脂组分有充分的互容性，可以加入少量的丙烯腈。为了增加产品的坚韧性，在制备橡胶弹性体时，需要在单体内溶入适量分解温度在60℃以上的有机过氧化物[7.23]，或加入具有>C=C<结构的交联剂，如二甲基丙烯酸乙二醇酯、二乙烯苯等，以使弹性体间发生交联作用[7.24]。弹性体的交联度对产品的性能有很大影响。

作为树脂组分，主要是苯乙烯和丙烯腈共聚物。其聚合方法没有特别严格的规定，具体制法可见参考文献[7.25, 7.26]。共聚物的特性粘数以0.4~1.5为宜[7.25]。

在第二种方法中，既可以先将丙烯酸酯和少量二乙烯苯制成弹性体，然后加入苯乙烯和丙烯腈进行接枝共聚[7.26]；也可先将苯乙烯和丙烯腈进行共聚，再加入丙烯酸酯，进行接枝共聚[7.25]。由于其主链的不同，所以产品性能也有差别。前者的拉伸强度和软化温度较低，而伸长率、冲击强度和硬度则较高，后者则与此相反。为了提高产品的耐热性和附着性，有时也加入少量的丙烯酸或甲基丙烯酸。

ASA树脂除了具有显著的耐候性外，尚具有下列各种优异性能。

（1）力学性能　在宽广的温度范围内，都能保持较高的冲击强度。拉伸、弯曲和刚性等强度大，而且具有均衡性。

（2）耐热性　在高温下强度不下降、不变形，热稳定性优良。

(3) 耐化学品性　能耐碱、稀酸、矿物油、植物油、盐溶液等。

(4) 着色性　可以染成各种鲜艳的颜色。

(5) 加工性能　可用普通的成型机械很容易地进行加工。

ASA 树脂可以用注塑、挤出和真空等一般塑料加工方法成型。由于它具有显著的热稳定性，所以在高温下进行加工成型时，也不会变黄。ASA 树脂可进行冷加工，在室温下能加工成型板材。此外，还可以进行粘合、印刷、涂饰、电镀、真空蒸镀等。

ASA 树脂由于具有上述诸性能，特别是具有优良的耐候性，使它得到广泛的应用。

交通车辆领域 ASA 树脂的用量占 60%[7.27]，主要用于散热器、车灯、车内配电盘等。电器领域的用量约占 15%，主要用于仪器仪表外罩、电器开关（闸刀）、配电橱、冷冻橱等。工业产品、建筑材料等领域的用量约占 25%，主要用于船艇加工、钢盔帽、旅行箱、消防器零件、道路路标以及各类标牌等。

7.5. AES 树脂

AES 树脂是以三元乙丙橡胶（乙烯-丙烯-二烯烃共聚物）(EPDM) 为骨架，与苯乙烯和丙烯腈的接枝共聚物。也称为 EPSAN 或 OSA 树脂 (olefin-modified styrene-acrylonitrile)。美国共聚物橡胶化学公司介绍的 AES 树脂，其耐候性比 ABS 树脂提高 4～8 倍，热稳定性、吸水率和冲击强度均比 ABS 树脂优越，其它性能与 ABS 树脂相似。1970 年 9 月，该公司的代理商美国 Crawford & Russell 公司以中试规模生产。1973 年与日本出光石油化学公司合作，在日本千叶工厂进行年生产能力 10kt 规模的工业化生产。日本合成橡胶公司于 1973 年开始研究和开发 AES 树脂，并于 1980 年底在三重县四日市建成年生产能力为 10kt 的装置。住友化学公司和住友纳加塔克公司 (Sumitomo Naugatuck Co., Ltd.) 以美国 Uniroyal 公司的技术为基础，共同开发耐候性优异的 AES 树脂，80 年代初已开始建造年产 10kt 的装置[7.28]。

AES 树脂是采用溶液-沉淀聚合法制造的。EPDM 橡胶经切碎后溶于溶剂中，然后使苯乙烯、丙烯腈和引发剂混合在橡胶溶剂中，经聚合生成共聚物，加入稳定剂后，将制品分割成小片状、过滤并干燥。

由于溶解特性的差别和对接枝反应的敏感性不同，使 EPDM 难以用一般的本体-悬浮法或乳液法进行聚合。美国共聚物橡胶化学公司开创的溶液沉淀聚合法，解决了工业化的关键问题。沉淀聚合法能获得必要的接枝度和适宜的橡胶微粒，并且这些橡胶微粒能令人满意地分布在塑料母体中[7.29]。

AES 树脂除了有较好的力学性能外，还具有较好的耐候性。此外，能耐酸、碱、盐等稀溶液的作用。与 ABS 树脂相比，AES 树脂由于耐候性好，所以不必外涂油漆，可节能并降低成本，这是一个很大的优点。为了有效地利用此优点，AES 树脂可应用于下列几个方面：①太阳能温水贮水槽外装板、集热板的外框架等；②汽车前格栅等零件；③家用电器制品和照明器具等；④建筑行业的窗框、门的覆盖层等；⑤游泳池饰面层和小艇等等。

7.6. 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物

苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物（K 树脂）是苯乙烯含量高的嵌段共聚物。采用阴离子型催化剂，由溶液聚合法制得，系美国菲利浦斯石油公司 (Phillips Petroleum Co.) 于 1972 年研制成功并开始工业化试生产。1979 年建成两条生产线年生产能力共 80kt。1984 年实际产量为 60kt。1988 年该公司的年生产能力增加到 130kt 左右[7.30]。

1983 年日本旭化成工业公司和联邦德国 BASF 公司也开发成功该产品。

K 树脂的原料是苯乙烯和丁二烯，采用溶液聚合工艺，即以环已烷为溶剂、有机锂为催化剂，在间歇式反应釜中共聚制得。聚合前期与丁苯橡胶生产相似，但后处理不同，与丁苯橡胶工艺比较，排除反应热更快，温度控制更准确，且使用的化学改性剂也不同。

生产 K 树脂时，对单体、溶剂、催化剂及偶合剂的纯度要求很高，否则原料中的杂质会导致生成各种均聚物和双嵌聚合物，影响产品力学性能及透明度。原料精制所需的费用在生产成本中占了很大部分。所用的单体、溶剂和偶合剂等都要在高真空下按规定的程序精制[7.31]。整个聚合体系要严格隔绝空气和水分。K 树脂的具体制法可见参考文献 [7.32]。

K 树脂是一种具有优良的透明性和耐冲击性的热塑性树脂。该树脂的特点是：①高度透明性和美丽的光泽；②优良的耐冲击性、坚韧性；③屈挠性能好，柔软而有弹性；④与苯乙烯系树脂的互容性好，能用它显著改善树脂的冲击性；⑤可自由着色，色调和光泽漂亮；⑥成型收缩率低，几乎不吸收水分；⑦用于食品包装时符合食品卫生标准。

K 树脂有很好的加工性，可用注塑、挤出、吹塑和热成型等加工工艺生产各种制品。

美国菲利浦斯石油公司生产的牌号有：KR-01 具有高冲击强度，极好的透明度和高光泽表面，用它制录像磁带盒能满足电视台的特殊要求，且价格便宜[7.33]；KR-03 用于注塑成型；KR-04 用于与聚苯乙烯共混；KR-05 用于吹塑和挤出板材；KR-10 用于压延薄膜[7.34]。

日本旭化成工业公司推出 K 树脂“アサフレックス 800”和“アサフレックス810”两个品种。前者透明性、耐冲击性和刚性的综合性能好，是适用于注塑成型的硬质树脂；后者有极高的抗冲击性，是屈挠性能优异的软质树脂，适合于与聚苯乙烯等共混[7.35]。

7.7. α-甲基苯乙烯的共聚物

70年代后有许多专利报道α-甲基苯乙烯共聚树脂的制备，它的应用范围日益扩大，已经渗透到橡胶、塑料、涂料等领域。

用自由基聚合的方法很难单独将α-甲基苯乙烯聚合成高分子聚合物[7.36]。工业上常用丙烯腈和苯乙烯等单体与之进行自由基共聚反应。由文献资料[7.37]可知，丙烯腈和苯乙烯都能与α-甲基苯乙烯进行共聚。共聚的方法主要有乳液聚合法、悬浮聚合法和本体聚合法。

(1) 乳液共聚法　乳液共聚的引发剂有两种类型：一种是无机过氧化物，如过硫酸钾等；另一种是氧化还原体系，如葡萄糖、硫酸亚铁、过氧化氢异丙苯[7.38,7.39]等。前者反应速度较慢，大约需10h，但产物中残留单体较少，未反应的单体α-甲基苯乙烯和丙烯腈分别为0.68%和0.21%（重量）。后者反应较快，大约只需3h，转化率为97%。为了减少产物中单体的残留量，一般采用分批加入丙烯腈的办法。乳化剂的种类对共聚反应的速率也有影响[7.40]。

(2) 悬浮共聚法[7.41~7.43]　悬浮剂主要是磷酸三钙和少量的十二烷基苯磺酸钠等复合体系。引发剂为含有双官能团的有机过氧化物，如过氧化六氢化对苯二甲酸二叔丁酯等，以及二（叔丁基过氧化）三氮杂苯。用上述引发剂时，共聚物的转化率可达99.3%，而用过氧化苯甲酰时，则在相同条件下，转化率仅为40.0%。

(3) 本体共聚法　用乙苯为溶剂，以过氧化2-乙酸叔丁酯为引发剂，在115℃下，反应2h，转化率为42%。产物的维卡软化点为118~119℃，低分子量共聚物的含量为1.4~1.6%（重量），单体残留量≤0.5%（重量）[7.44,7.45]。要获得高分子量的α-甲基苯乙烯共聚物，可用在70~103℃时半衰期为10h的过氧化酸酯的引发剂，如过氧化辛酸叔丁酯（74℃时半衰期为10h）等，于85℃聚合12h，共聚物的转化率为99.4%[7.46]。如用过氧化苯甲酰代替过氧化辛酸叔丁酯时，则其转化率仅为87.4%。

苯乙烯与α-甲基苯乙烯及丙烯腈共聚生成的共聚物，由于分子链变得比较僵硬，因此有较高的热变形温度，这是该共聚物最大的特性。这类产品作为透明热塑性材料上市，而且可作为热变形温度高的ABS和ASA树脂的母体。

7.8. SMA树脂

SMA树脂是苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物。早在60年代，低分子量的SMA树脂就已用于地板抛光剂、颜料分散剂以及乳胶漆的改性剂等。SMA树脂的主要生产者是Arco和孟山都两家公司。Arco公司的产品，其分子量在1600~2500之间，苯乙烯与顺丁烯二酸酐的比例为1∶1到3∶1之间有三种规格，随着苯乙烯比例的增加，其粘度及在芳烃溶剂中之溶解度也增加，多用于地板蜡、清洁剂、分散剂及涂料等。孟山都公司的类似产品，其分子量较高，约为10000~50000之间，多用于纸张的助剂，可以调整纸张的抗水性、透油墨性、光泽、孔隙及耐曲折性等。

至于高分子量的SMA树脂则是在1972年由Arco公司开发成功的，并于1974年以Dylark的商品名称向市场推出[7.47]。1976年道化学公司发表了以SMA为基础的三元共聚物，商品名称为XP5272[7.48]。日本积水化学工业公司于1979年引进Arco公司技术，生产牌号为Die-lark的商品在日本出售[7.49]。1981年孟山都公司也以Cadon的商标推出了以SMA树脂与ABS、SAN等不同树脂制成的共混塑料系列产品[7.50]。这些高分子量SMA树脂的特点是具有耐热以及韧性好等性能，而价格却较便宜，在价格与功能的比值方面弥补了工程塑料及通用塑料之间的鸿沟。因此受到了广泛的注意。

苯乙烯与顺丁烯二酸酐的共聚反应可在自由基引发剂的作用下，用溶液、本体和本体-悬浮聚合法进行[7.51]。

由于苯乙烯与顺丁烯二酸酐的反应是典型的交替共聚反应，因此要严格地控制单体的加入速度和反应条件，才能获得非等量的SMA树脂。

(1) 溶液聚合法　大部分高分子量SMA树脂均采用溶液聚合法，其原因是因为反应温度易于控制，而且反应后期的粘度也不致于过高，可以防止急速的胶化现象。在所使用的溶剂中，常用的有醇类、酮类、芳烃类及酯类[7.52,7.53]。

(2) 本体聚合法　本体聚合法是将溶于苯乙烯的顺丁烯二酸酐溶液，加到含有二叔丁基过氧化物的苯乙烯中，于100℃进行聚合[7.54]。有资料报道[7.55]，SMA树脂的热性能取决于合成方法。要制备最佳热性能的SMA树脂，可通过将顺丁烯二酸酐慢慢地加到过量的苯乙烯中进行聚合，然后除去过量的苯乙烯。以得到SMA无规共聚物。

在进行本体聚合时，由于反应末期粘度极高，因此需要在加料速度或反应器结构上予以特别设计[7.56~7.58]。

(3) 本体-悬浮聚合法　在悬浮体系中进行聚合时，顺丁烯二酸酐很快会水解成顺丁烯二酸，从而使苯乙烯很难与顺丁烯二酸直接共聚。因此悬浮聚合法其实都是先用本体聚合法反应至某一阶段后再用悬浮聚合法完成的本体-悬浮聚合法[7.59]。

SMA树脂中，一般都含有5~12%（重量）的顺丁烯二酸酐。由于顺丁烯二酸酐的存在，使大分子链刚性高，使它具有比聚苯乙烯高10~20℃的热变形温度，且与填料，特别是与玻璃纤维混合良好[7.60]。SMA的主要特性有：①耐热性高，在1.82MPa负荷下的热变形温度为100~115℃；②耐冲击性好，悬臂梁冲击强度与耐热ABS相同，但透明度比ABS好；③耐化学品性类似于ABS，可

耐汽油、油脂、石脑油等溶剂和化学品，但不宜在强碱环境下使用；④电镀性能优良，可采用标准的ABS电镀配方进行电镀、刻蚀和电镀时间短、镀层中不易出现气泡、耐开裂、耐老化、外观性能好、有高的镀层粘结力(1.13～1.36J)。

SMA的主要应用范围是汽车制造，家用电器，建筑材料，工具，办公设施和工业用品等。

7.9. 苯乙烯-顺丁烯二酰亚胺共聚物

SMA树脂的耐热性虽比通用型聚苯乙烯高，但热稳定性较差，分子链中的顺丁烯二酸酐在高温时易受热和水的作用而发生化学分解，因而使SMA树脂的成型受到很大的限制。经过反复研究后，选用了马来酰亚胺(MI)或*N*-苯基马来酰亚胺(PMI)与苯乙烯共聚。日本三菱孟山都化成公司首先试制成功苯乙烯-马来酰亚胺共聚物(SMI) Superex，于1985年在日本开始出售[7.61]。该公司于1984年在四日市建设年生产能力为5kt的装置。英国ICI公司已取得苯乙烯-*N*-苯基马来酰亚胺共聚物(SPMI)的制造专利[7.62]。

SMI的制法有两种：一步合成法和两步合成法。

(1) 一步合成法　在过氧化物或偶氮化合物等自由基引发剂的作用下，可用溶液聚合法、乳液聚合法、悬浮聚合法或本体聚合法进行生产[7.51]。

一步法的优点是聚合工艺比较简单，共聚物的耐热性较高，但马来酰亚胺需预先合成，成本较高。

(2) 两步合成法　第一步为中间体SMA树脂的合成见7.8.；第二步为SMA的酰亚胺化。

SMA树脂与胺进行酰亚胺化反应后便可得到SMI或SPMI树脂。反应可在溶液或悬浮液中进行[7.63～7.65]。也可在SMA树脂的熔融相中进行[7.66]。日本电气化学工业公司和东丽公司[7.64,7.67]是采用溶液聚合法。美国Arco公司则采用悬浮聚合法[7.68]。

两步法的优点在于不须预先合成马来酰亚胺，工艺也不复杂。缺点是由于酰亚胺化反应是在大分子链上进行，因而很难得到完全酰亚胺化的产物，使SMI树脂在成型过程中热稳定性不够理想。

SMI的性能如下：①有较大的刚性和较高的耐热性。SMI的分子主链中含有马来酰亚胺的五元环状结构，这就完全限制了酰亚胺基绕大分子主链的旋转运动，从而使SMI具有较大的刚性和较高的耐热性。②有较高的热稳定性。SMI中的马来酰亚胺基上可以形成C—N—C共振结构，因而使SMI有较高的热稳定性。

SMI树脂可以通过注塑、挤出、模塑、吹塑等各种成型方法加工，制品可用于汽车部件、办公设施、仪表盘、计算机或电机的机壳、分离膜、隔热和阻燃内墙贴层等。

参考文献

[1.1] Blyth, J. and Hoffman, A. W., *Annalen*, **53**, 292(1845).

[1.2] DeBell, J. M., Goggin, W. C. and Gloer, W. E., "German Plastics Practice", DeBell and Richardson, Inc., 1946.

[1.3] Brighton, C. A., Pritchard, G. and Skinner, G. A., "Styrene Polymers: Technology and Environment Aspects", Applied Science Publishers, Ltd., London, 1979.

[1.4] Boyer, R. F., Keskkula, H. and Platt, A. E., in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 13, p. 128, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985.

[1.5] 《当代中国的石油化学工业》，442页，中国社会科学出版社，北京，1987。

[1.6] Boyer, R. F., Keskkula, H. and Platt, A. E., in Bikales, N. M. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 13, pp. 128～147, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970.

[1.7] Keskkula, H., Simpson, G. M. and Dicken, F. L., *Soc. Plast. Eng. Preprints Ann. Tech. Conf.*, **12**. XV-2 (1966).

[1.8] Furno, F. J., Webb, R. S. and Cook, N. P., *Prod. Eng.*, **35**, 87(Aug. 17, 1964)(N. Y.).

[1.9] Malpass, V. E., *Soc. Plast. Eng. Preprints Ann. Tech. Conf.*, **15**, 618(1969).

[1.10] Brown, W. E., "International Plastics Congress", 1966, N. V. Raedthuys, Utrecht, Netherlands, 1967.

[1.11] Bergen, R. L. and Wolstenholme, W. E., *SPE J.*, **16**, 1235(1960).

[1.12] Jackson G. B. and McMillan, J. L., *SPE J.* **19**, 203 (1963).

[1.13] Turley, S. G. and Keskkula, H., *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 1(1967).

[1.14] McFedries, R., Jr., *Plast. World*, **24**, 34(Oct. 1963).

[1.15] Scalco, E., Huseby, T. W. and Blyler, L. L., Jr., *J. Appl. Plogm. Sci.*, **12**, 1343(1968).

[1.16] Andrews, E. H., in Schmitz, J. V. and Brown, W. E. (eds), "Testing of Polymers", vol. 4, p. 237, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.

[1.17] Bucknall, C. B. and Smith, R. R., *Polymer*, **6**, 437 (1965).

[1.18] Schmitt, J. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 533 (1968).

[1.19] Retting, W., *Angew. Makromol. Chem.*, **58/59**, 133 (1977).

[1.20] Keskkula, H., in Sole, K. (ed.), "Polymer Compatability and Incompatability", MMI Press, Midland, Michigan, 1981.

[1.21] Buckunall, C. B., "Toughened Plastics", chap. 7 and 10, Applied Science Publishers, London, 1977.

[1.22] Kramer, E. J. et al. *Phil. Mag.*, **39**, 469(1979).

[1.23] 品锡蕙、洪成高、钱汝正，高分子通讯，**5**，321(1984)。

[1.24] 同[1.7].
[1.25] Cleereman, K. J., *SPEJ.*, **23**, 43(Oct., 1967); **25**, 55 (Jan., 1969).
[1.26] Stirik, L. C., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **279**, 78(1976).
[1.27] Bucknall, C. B. and Street, D. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 289(1959).
[1.28] Natta, G. and Danusso, F., "Stereoregular Polymer and Stereospecific Polymerization", Pergamon Press, Inc., New York, 1967.
[1.29] Gaylord, N. G. and Mark, H. F., "Linear and Stereoregular Addition Polymers", Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
[1.30] Kenyon, A. S., Gross, R. C. and Wurstner, L. A., *J. Polymer Sci.*, **40**, 159(1959).
[1.31] Hay, J. N., *J. Polymer Sci.*, (A)**3**, 433(1965).
[1.32] US 2287188(1942), Matheson, L. A. and Boyer, R. F. (Dow Chemical Co.).
[1.33] US 3406143(1968), Stacy, C. L., Hanson, W. J. and Wallace, T. C. (Dow Chemical Co.).
[1.34] "Modern Plastics Encyclopedia", vol. 45, p. 43, 1968～1969.
[1.35] Ziemba, G. P., in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 1, pp. 425～435, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
[1.36] US 3265765(1966), Holden, G. and Milkovich, R. (Shell Oil Co.).
[1.37] US 4267284(1981), Kitchen, A. G. (Phillips Petroleum Co.).
[1.38] Molau, G. E., *J. Polym. Sci.*, part A, **3**, 1267(1965); **3**, 4235(1965).
[1.39] Moacanin, J., Holden, G. and Tschoegl, N. W., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **26**, (1969).
[1.40] Reiss, G., et al., *J. Macromol. Sci., Phys.*, B17, 355 (1980).
[1.41] Reiss, G., *Polym. Sci. Technol.*, **327**, 337(1977).
[1.42] Echte, A., *Angew. Makromol. Chem.*, **58/59**, 175(1977).
[1.43] Echte, A., *Angew. Makromol. Chem.*, **90**, 95(1980).
[1.44] L-K, Bi and Fetters, L. J., *Macromolecules*, **9**, 723(1976).
[1.45] Ambler, M. R., *Chromatogr. Sci. Ser.*, **19**, 29(1981).
[1.46] Bailey, J. T., Bishop, E. T. et al., *Rubber Age*, **98**, 69(N. Y.)(Oct., 1966).
[1.47] Hsieh, H. L. et al., *CHEMTECH*, **11**, 626(Oct., 1981).
[1.48] US 3336267(1967), Zimmerman, R. L. and O'Conner, W. E. (Dow Chemical Co.).
[1.49] US 3231524(1966), Simpson, D. W. (Dow Chemical Company).
[1.50] Battaerd, H. A. J. and Tregear, G. W., "Graft Copolymers", Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
[1.51] Ceresa, R. J., "Block and Graft Copolymers", Butterworths, Washington, 1962.
[1.52] Burlant, W. J. and Hoffman, A. S., "Block and Graft Polymers", Reinhold Publishing Corp., New York, 1960.
[1.53] Harmer, D. E., "Irradiation of Polymers", in Gould, R. F. (ed.), "Advances in Chemistry Series 66", pp. 203～213, Americal Chemical Society, Washington, D. C., 1967.
[1.54] Boundy, R. H. and Boyer, R. F., "ACS Monograph Series - No. 115 - Styrene, It's Polymers, Copolymers & Derivatives", p. 736, Reinhold Publishing Corp., New York, 1952.
[1.55] Dondos, A. and Rempp, P., *Rev. Gen. Caout.*, **41**, 1361 (1964).
[1.56] Lee, W. A., Knight, G. J., in Brandrun, J. and Immergut, E. H. (eds), "Polymer Handbook", Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
[1.57] Bali, W. G., *J. Polymer Sci.*, **37**, 515(1959).
[1.58] US 3318813(1967), McCormick, H. W. and Nummy, W. R. (Dow Chemical Co.).
[1.59] US 3206445(1965), Volk, H. (Dow Chemical Co.).
[1.60] US 3340238(1967), Smith, W. E. and Volk, H. (Dow Chemical Co.).
[1.61] Molau, G. E. and Keskkule, H., *J. Polym. Sci.*, A. **4**, 1595 (1966).
[1.62] Strella, S., in Baer, E. (ed.), "Engineering Design for Plastics", pp. 795～814, Reinhold Publishers Corp., New York, 1964.
[1.63] Boyer, R. F., *Polym. Eng. Sci.*, **8**, 161(1968).
[1.64] Buchnall, C. B., "Toughened Plastics", Applied Science Publishers, London, 1977.
[1.65] Wiltersinn, H., *Makromol. Chem.*, **101**, 297(1966).
[1.66] Basdekis, C. H., "ABS Plastics", Reinhold Publishing Corp., New York, 1964.
[1.67] 同[1.7].
[1.68] Kraynak, G. M., *SPE Preprints Ann. Technical Conf.*, **13**, 896(1967).
[1.69] Borg-Warner Corp., "Vacuum Metallizing Cycolac", Technical Report, p. 135.
[1.70] Hildreth, E. N., "Modern Plastics Encyclopedia", **43**(1A), p. 991, 1966.
[1.71] Stoekhert, K., *Kunststoffe*, **55**, 857(1965).
[1.72] *Brit. Plastics*, **38**, 704(1965).
[1.73] *Mod. Plastics*, **45**, 825(1965).
[1.74] US 2802809(1957), Hayes, R. A. (Firestone Tire and Rubber Co.).
[1.75] Landers, L. A. and Meisenhelder, W. C., *SPE Journal*, **20**, 621(1964).
[1.76] Zahn, E., *Applied Polymer Symposia*, **11**, 209(1969).
[1.77] Brown, W. E., Striebel, J. D. and Fuccella, D. C., "Soc. of Automotive Engr., Automotive Engineering Congress", Paper 680059, Jan. 8, 1968.
[1.78] *Rubber Plast. Age*, **46**, 1271(1965).
[1.79] 《世界化学工业年鉴》, 572 页, 化学工业部科学技术情

报研究所，北京，1988年。

[1.80] *Eur. Chem. News*, **51**(12), 1343(1988).

[1.81] *Plastics and Rubber, International*, **12**(5), 4(1987).

[1.82] "Product Stewardship-Styrene Plastics", Form. No. 304-109-1280, The Dow Chemical Company, Midland, Mich., 1980.

[1.83] Vieweg, R. and Daumiller, G., "Kunststoff-Handbuch", Bd, V, Polystyrol, Carl Hanser Verlag, Munich, 1969.

[1.84] 大村繁雄，化学経済，**35**(10), 80(1988).

[2.1] 同[1.6].

[2.2] Boundy, R. H., Boyer, R. F. and Ploesser, S., "American Chemical Society, Monograph • No. 115 • Styrene, It's Polymer, Copolymer and Derivatives", Reinhold Publishing Co., New York, 1952.

[2.3] Stecer, R. S. and Gilmone, G. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 502(1949).

[2.4] "Plastics Design Data", Dow Chemical Publication Form. No. 153-5290-65, The Dow Chemical Company, Midland, Mich, 1965.

[2.5] Natla, G., *J. Polymer Sci.*, **16**, 143(1955).

[2.6] Miller, R. L. and Nielsen, F. E., *J. Polymer Sci.*, **55**, 643 (1961).

[2.7] Patnode, Ar. and Schenber, Pr. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3449(1939).

[2.8] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 21, p. 804, 1983.

[2.9] Uebereiter, R. and Otto-Fanpenmuhlen, E., *Naturforsch.*, Teil A, **8**, 664(1953).

[2.10] Robent, I. E. et al., *J. Polym. Sci.*, **2**, 420(1947).

[2.11] Breitenbach, J. W. and Ierkasch, G., *Monatsh. Chem.*, **81**, 698(1950).

[2.12] Dedeurwaeder, R. and Oth, J. F. M., *J. Chem. Phys.*, **56**, 940(1959).

[2.13] Tong, L. K. J. and Kenyon, W. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1402(1947).

[2.14] Liang, C. Y. and Kumm, S., *J. Polym. Sci.*, **27**, 241 (1958).

[2.15] 同[1.28].

[2.16] US 2287188(1942), (Dow Chem. Co.).

[2.17] Banfard, C. H. and Tipher, C. P. M., "Chemical Kinetics", vol. 14, Elsemir Scientific Publishing Co., New York, 1973.

[2.18] Grassie, N., "Developments in Polymer Degradation", vol. 1 and 2, Applied Science Publisher, London, 1977.

[2.19] Cemeron, G. G., Meyer, J. M. and Mcwalter, I. T., *Macromolecules*, 11, 696(1978).

[2.20] Purchill, P. J. and George, G. A., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **12**, 497(1974).

[2.21] 同[2.2], p. 236.

[2.22] O'Driscoll, K. F., Boudreau, R. J. and Jobolshy, A. V., *J. Polym. Sci.*, **31**, 115(1958).

[2.23] O'Driscoll, K. F. and Jobolshy, A. V., *J. Polym. Sci.*, **31**, 123(1958).

[2.24] Szwarc, M., "Carbanions, Livings Polymer & Election Transfer Processes", Interscience Publishers, New York, 1968.

[2.25] Plesh, P. H., "The Chemistry of Cationic Polymerization", The McMillan Co., New York, 1963.

[2.26] Willians, J. L. R., Loakso, T. M. and Dulmage, W. J., *J. Org. Chem.*, **25**, 638(1958).

[2.27] Kern, R. J., Hurst, H. G. and Richard, W. R., *J. Polymer Sci.*, **45**, 195(1960).

[2.28] US 3884766(1975), (Monsanto).

[2.29] US 3966538(1976), (Monsanto).

[2.30] US 3719720(1973), (Monsanto).

[2.31] Schildkneecht, C. E., "Polymer Processes", Interscience Publishers, Inc., New York, 1965.

[2.32] Her, E., "Standard Procedures or Methods", Supplied by Instrument Manufactures Apply.

[2.33] Simpson, D., *Br. Plast.*, **41**, 78(1968).

[2.34] Shapres, P. and Clavers, G. C., *Anal. Chem.*, **36**, 2282 (1964).

[2.35] 同[1.54], p. 316.

[2.36] Robjohn, N. et al., "Organic Synthesis, Coll.", vol. 4, p. 250, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

[2.37] Cobler, J. G., "Plastics", in Welcher, F. J. (ed.), "Standard Methods of Analysis", vol. 3, part 8, p. 1658, D. Noshtrand Inc., New York, 1968.

[2.38] Kiley, L. R., *Anal. Chem.*, **19**, 1895(1957).

[2.39] Bubeck, R. A. et al., *Polymer Eng. Sci.*, **21**, 624(1981).

[2.40] 同[2.8], p. 835.

[2.41] Mark, H., F., and Gaylord, N. G., "Encyclopedia of Polymer Science & Technology", vol, 13, p. 309, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970.

[2.42] 《塑料实用性能试验手册》，65页，上海科学文献出版社。

[2.43] 《世界聚苯乙烯资料汇编》，电子物资信息编辑部，北京，1986年。

[3.1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 21, p. 811, 1983.

[3.2] Buchdahl, R. and Nielsen, L. E., *J. Polym. Sci.*, **15**, 1(1955).

[3.3] Nielsen, L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 1435(1953).

[3.4] Buchnall, E. B. and Smith, R. R., *Polymer*, **6**, 437(1965).

[3.5] Schmidtt, G. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 533(1968).

[3.6] Strella, S., in Baer, E. (ed.), "Engineering Design of Plastics", Reinhold Publishing Corp., New York, 1964.

[3.7] Boyer, R. E., *Polymer Eng. and Sci.*, **8**, 161(1968).

[3.8] Claver, G. C. Jr. and Merz, E. H., *Official Digest, Fed. Paint Varnish Prod. Clubs.*, **28**, 858(1956).

[3.9] Walker, I. A., *Modern Plastics Encyclopedia for* 1968～1969, **45**(14A), 334(1968).

[3.10] Kato, K. G., *Electron Microscopy*, **4**(3), 220(Japan) (1965).

[3.11] *Polymer Eng. Sci.*, **7**, 38(1967).

[3.12] Williams, R. J. and Hudson, R. W. A., *Polymer*, **8**, 643

(1967).
[3.13] Keskkula, H., "Seminar on Polyblends Composites", Paper Presented, Polytechnic Institute of Brooklyn, June 6～7(1969).
[3.14] Fregard, G. F., *Brit. Polym. J.*, **61**, 205(1974).
[3.15] US 2694694(1954), (Dow Chem. Co.).
[3.16] Echte, A., *Angew. Makromol. Chem.*, **58/59**, 125(1977).
[3.17] 同[3.1], p. 825.
[3.18] US 4214056(1980), (Monsanto).
[3.19] 同[3.1], pp. 827～828.
[3.20] US 4098847(1978), (Cosden Technology Inc.).
[3.21] 《世界聚苯乙烯资料汇编》, 电子物资信息编辑部, 北京, 1986年。
[3.22] 同[3.1], pp. 827～832.
[4.1] US 2681321(1954), (BASF).
[4.2] US 2744291(1956), (BASF).
[4.3] US 2787890(1957), (BASF).
[4.4] "Properties of Exharded Dylite, Bulletin C-9-273", Kooper Co. Inc.
[4.5] Brown, W. B., *Plastics Progr.*, **1959**, 149(1960).
[4.6] Rubens, L. C., *J. Cellular Plastics*, **1**, 3(1965).
[4.7] Corruccini, R. J., *Chem. Eng. Progr.*, **53**, 397(1957).
[4.8] Randoph, A. F., "Plastics Engineering Handbook", 3rd ed., p. 140, Reinhold Publishing Corp., New York, 1960.
[5.1] "American Cyanamid Company, The Chemistry of Acrylonitrile", p. 7, The Beacon Press, Inc., New York, 1957.
[5.2] 《当代中国的石油化学工业》, 226页, 中国社会科学出版社, 北京, 1987年。
[5.3] 同[5.2], p. 446.
[5.4] Hendy, B. N., *Adv. Chem. Ser.*, **142**, 115(1975).
[5.5] Hall, W. J. and Chi, H. K., "SPE National Technical Conference: High Performance Plastics", pp. 1～5, Cleveland, Ohio, Oct. 5～7, 1976.
[5.6] Hanson, A. W. and Zimmerman, R. I., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1803(1967).
[5.7] GB 590247(1947), (Bakelite Ltd.).
[5.8] Yabumoto, S., Iskii, K., Kawamori, M., Arita, K. and Yano, H., *J. Polym. Sci.*, pt. A-1, **7**(7), 1683(1969).
[5.9] Sandner, B., Wulf, K. and Kapelle, R., *Plaste Kautsch.*, **24**(1), 35(1977).
[5.10] Seymour, R. B. and Wood, H. A., *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Prepr.*, **17**(2), 402(1976).
[5.11] Blank, R. F. and Shah, B. N., *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Prepr.*, **17**(2), 407(1976).
[5.12] Johnston, N. W., *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Prepr.*, **14**(1), 46(1973).
[5.13] Johnston, N. W., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C14**, 215(1976).
[5.14] Fordyce, R. G. and Chapin, E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 581(1947).
[5.15] Davis, H. S. and Wiedeman, O. F., *Ind. Eng. Chem.*, **37**(5), 482(1945).
[5.16] Smith, W. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2177(1948).
[5.17] Young, L. J., in Brandrup, J. and Immergut, E. H. (eds), "Polymer Handbook", 2nd ed., pp. Ⅱ-137～138, Ⅱ-306, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
[5.18] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", chap. V, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1957.
[5.19] Basdekis, C. H., "ABS Plastics", p. 47, Reinhold Publishing Corp., New York, 1964.
[5.20] Molau, G. E., *J. Polym. Sci.*, B3, 1007(1965).
[5.21] Susuki, M., Miyama, H. and Fujimoto, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 60(1962).
[5.22] Miyama, H. and Fujimoto, S., *J. Polym. Sci.*, **54**, S32 (1961).
[5.23] Snuparek, J., Jr. and Krska, F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**(8), 2253(1977).
[5.24] Guyot, A., Guillot, J., Pichot, C. and Guerrero, L. R., *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **165**, 415(1981).
[5.25] US 3738972(1973), Moriyama, K. and Osaka, T. (Daicel Ltd.).
[5.26] GB 1328625(1973), Moriyama, K. and Takaheshi, S. (Daicel Ltd.).
[5.27] Tirrell, M. and Gromley, K., *Chem. Eng. Sci.*, **36**(2), 367 (1981).
[5.28] US 3201365(1965), Charlesworth, R. K. and Creck, W. et al. (Dow Chemical. Co.).
[5.29] Szabo, T. T. and Nauman, E. B., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **15**, 575(1969).
[5.30] Hatate, Y., Nakashio, F. and Sakai, W., *J. Chem. Eng. Jpn*, **4**(4), 348(1971).
[5.31] Jenkins, A. D., *Pure Appl. Chem.*, **48**, 45(1976).
[5.32] Seymour, R. B. and Stahl, G. A., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**(5), 815(1981).
[5.33] Malsch, G., Barton, J. et al. *Acta Polym.*, **31**(2), 118 (1980).
[5.34] Krasnosel'skaya, I. G., Gankina, E. S. et al., *Polym. Sci. USSR*, **19**(5), 1153(1977).
[5.35] Chapiro, A., Jaberg, F. and Perec-Spritzer, L., *Eur. Polym. J.*, **11**, 637(1975).
[5.36] Kuran, W., Pasynkiewicz, S. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**(5), 867(1978).
[5.37] Seymour, R. B., Garner, D. P. et al., *Polymer*, **18**, 1157 (1977).
[5.38] Mardykin, V. P., Morozova, T. K. et al., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Tekhnol.*, **24**, 1018(1981).
[5.39] Uraneck, C. A., in Kennedy, J. P. and Tornqvist, E. C. M. (eds), "Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers", part. 1, vol. 23 of High Polymers, pp. 127～178, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
[5.40] Bovey, F. A., Kolthoff, I. M., Medalis, A. I. and Meehan, E. J., "Emulsion Polymerization", vol. 9, of High Poly-

mers, Interscience Publishers a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.
[5.41] GB 1093349(1967), Fisler, T. M. (Ministerul Industriei Chimice).
[5.42] US 3772257(1973), Bochum, C. K., Hurth, P. K. et al. (Knapsak AG).
[5.43] US 3547857(1970), Murray, A. G. (Uniroyal, Inc.).
[5.44] GB 1168760(1969), (Uniroyal, Inc.).
[5.45] UB 3248455(1966), Harsch, J. E., Moruska, C. et al. (US Rubber Co.).
[5.46] GB 1034228(1966), (US Rubber Co.).
[5.47] US 3249569(1966), Fantl, J. (Monsanto Co.).
[5.48] GB 971214(1964), (Monsanto Co.).
[5.49] US 3198775(1965), Delacretaz, R. E., Nemphos, S. P. and Walter, R. L. (Monsanto Co.).
[5.50] US 3258453(1966), Chi, H. K. (Monsanto Co.).
[5.51] US 3287331(1966), Lee, Y. C. and Paradis, L. P. (Monsanto Co.).
[5.52] US 3681310(1972), Moriyama, K. and Moriwaki, T. (Daicel Ltd.).
[5.53] US 3243407(1966), Lee, Y. C(Monsanto Co.).
[5.54] US 3331810(1967), Lee, Y. C. (Monsanto Co.).
[5.55] US 3331812(1967), Lee, Y. C. and Nemphos, S. P. (Monsanto Co.).
[5.56] US 3356644(1967), Lee, Y. C. (Monsanto Co.).
[5.57] US 3491071(1970), Lanzo, R. (Montecatini Edison S. P. A.).
[5.58] US 3444270(1969), Aliberti, V. A. (Monsanto Co.).
[5.59] US 3444271(1969), Aliberti, V. A. (Monsanto Co.).
[5.60] US 3682873(1972), Hozumi, Y., Sonoyama, Y. and Omata, M. (Daicel Ltd.).
[5.61] US 3141868(1964), Fivel, E. P. (Resines et Verma Artificiels).
[5.62] US 2941985(1960), Amos, J. L. and Miller C. T. (Dow Chemical Co.).
[5.63] US 3031273(1962), Latinen, G. A. (Monsanto Co.).
[5.64] US 2745824(1956), Melchore, J. A. (American Cyanamid Co.).
[5.65] JP 48-21783(1973), Sato, H., Nagai, I. et al. (Toray, K. K. Ltd.).
[5.66] Zimmerman, R. L., Best, J. S., Hall, P. N. and Hanson, A. W., in Gould, R. F. (ed.), "Adv. Chem Ser.", vol. 34, p. 225, 1962.
[5.67] US 3813369(1974), Latinen, G. A. (Monsanto Co.).
[5.68] Hanson, A. W. and Zimmerman, R. L., *Ind. Eng. Chem.*, 49(11), L803(1957).
[5.69] US 2989517(1961), Hanson, A. W. and Best, J. S. (Dow Chemical Co.).
[5.70] US 4251412(1981), Ferrini, G. P. (BF Goodrich Co.).
[5.71] US 4255307(1981), Miller, J. R. (BF Goodrich Co.).
[5.72] DE 2819380(1979), Lindner, C., Ott, K. H. et al. (Bayer AG).
[5.73] US 4200593(1980), Van Derloos, J. L. M. and Duijzings, W. G. (Stamicarbon).
[5.74] DE 141314(1980), Thiele, H. P., Fischer, J. et al. (VEB Chemische Werke Buna).
[5.75] US 4228119(1980), Gomez, I. L. and Tokas, E. F. (Monsanto Co.).
[5.76] US 4215024(1980), Gomez, I. L. and Tokas, E. F. (Monsanto Co.).
[5.77] US 4215085(1980), Gomez, I. L. (Monsanto Co.).
[5.78] US 4275175(1981), Gomez, I. L. (Monsanto Co.).
[5.79] US 4252764(1981), Tokas, E. F. (Monsanto Co.).
[5.80] Obieglo, G., *Kunst. Ger. Plast.*, 69(7), 8(1979).
[5.81] Evans, T. E., "Modern Plastics Encyclopedia", p. 89, 1985～1986.
[5.82] *Mod. Plastics*, 59(1), 77(1982); 61(1), 56(1984); 63(1), 59(1986); 65(1), 95(1988); 66(1), 109(1989).
[5.83] プラスチックス, 34(6), 15(1983); 37(6), 19(1986); 40(6), 24(1989).
[5.84] "Acrylonitrile, Hygienic Guide Series", American Industrial Hygiene Association, Detroit, Mith., Sept. ～Oct., 1968.
[5.85] "Styrene Mofiomer, Hygienic Guide Series", American Industrial Hygiene Association, Detroit, Mich., Sept. ～Oct., 1968.
[5.86] Gerarde, H. W., in Patty, F. A. (ed.), "Industrial Hygiene And Toxicology", 2nd ed., vol. I, p. 1230, IntersciencePublishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
[5.87] "Occupational Safety and Health Standards, Subpart I-Toxic and Hazardous Substances", Section 1910, 1000, p. 642. 2 and 642. 6, Air Contaminants, US Department of Labor, Washington, D. C., May 28, 1975.
[5.88] *Mod. Plastics*, 64(1), 61(1987).
[5.89] *Mod. Plastics*, 66(1), 115(1988).
[5.90] プラスチックス, 40(1), 58(1989).
[5.91] 化学経済, 35(9), 79(1988).
[5.92] "Modern Plastics Encyclopedia", p. 89, 1986～1987.
[5.93] DE 2830232(1979), Peascoe, W. J. (Uniroyal, Inc.).
[5.94] JP 79083088(1979), Ueda, S., Tazaki, K. et al. (Asahi-Dow Ltd.).
[5.95] DE 2826925(1980), Swoboda, J., Linden-Schmidt, G. and Bernhard, C. (BASF AG.).
[5.96] US 3944631(1976), Yu, A. J. and Gallagher, R. E. (Stauffer Chemical Co.).
[5.97] Bartl, H., Alberts, H. et al., "ACS National Meeting, Division of Industrial Engineering Chemistry", p. 15, Atlanta, Ga., Mar. 29～Apr. 3, 1981.
[5.98] US 4071577(1978), Falender, J. R., Mettler, C. M. and Seam, J. C. (Dow Corning Corp.).
[5.99] *Mod. Plastics*, 60(1), 92(1983).
[5.100] US 4224207(1980), Falk, J. C. (Borgwarner Corp.).
[5.101] DE 2747822(1979), Liebig, L., Wingler, F. et al. (Bayer

AG).
[5.102] US 4169195(1979), Rinehart, M. K. (Borg-Warner Corp.).
[5.103] JP 81016541(1981), (Asahi-Dow Ltd.).
[5.104] DE 2916668(1980), Hambrecht, J., Lindenschmidt, G. and Regel, W. (BASF AG).
[6.1] US 2439202(1948).
[6.2] *Polymerics*, **18**(5), 3(1972).
[6.3] "Modern Plastics Encyclopedia", vol. 59, p. 446, McGraw-Hill, Inc., New York, 1982.
[6.4] *Plast. Technol.*, **29**, 330(1983).
[6.5] Turner, R. C., "Paper Presented at SAE Automative Plastics Durability Conference", p. 79, Troy, Mich., Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa., Dec., 1981.
[6.6] Mann, J. and Williamson, G. R., in Haward, R. N. (ed.), "The Physics of Glassy Polymers", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
[6.7] Rosen, S. L., *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 115(1967).
[6.8] Keskkula, H., *Appl. Polym. Symp.*, **15**, 51(1970).
[6.9] Schmitt, J. A., *J. Polym. Sci.*, part C, **30**, 437(1970).
[6.10] Matsuo, M., *Polymer*, **7**, 421(1966).
[6.11] Frazer, V. J., *Chem. Ind.*, 1399(1966).
[6.12] "Environmental Strese Cracking and Staining Effects of Various Agents on General Purpose Cycolac Brand ABS", Technic Publication, Borg-Warner Chemicals, Inc., Parkersburg, W. Va., 1978.
[6.13] Smith, F. M., "Manufacture of Plastics", vol. 1, p. 443, Reinhold Publishing Corp., New York, 1964.
[6.14] Scott, G. and Tahan, M., *Eur. Polym. J.*, **13**, 981 (1977).
[6.15] Shimada, J. and Kabuki, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 671 (1968).
[6.16] Gilg, B., "Paper Presented at European Plastics and Rubber Conference", C-13, p. 1, Societe de Chemie Industrielle, Paris.
[6.17] Gugumus, F., in Scott, G. (ed.), "Developments in Polymer Stabilization", vol. 1, p. 261, Applied Science Publishers, Ltd., London, 1979.
[6.18] Gilg, B. et al., "Paper Presented at Advances in Stabilization and Controlled Degradation of Polymers", New Paltz, N. Y., 1982.
[6.19] US 2820773(1958).
[6.20] US 3238275(1966).
[6.21] US 3509237(1970).
[6.22] US 3751526(1973).
[6.23] US 3903199(1975).
[6.24] Hayes, R. A. and Futamura, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, (17), 985(1985).
[6.25] Brydon, A. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, (12), 1011(1974).
[6.26] Allen, P. W. et al., *J. Polym. Sci.*, (36), 55(1959).
[6.27] Locatelli, J. L. and Riess, G., *Angew Makromol. Chem.*, **32**, 117(1973).
[6.28] Odian, G., "Principles of Polymerization", p. 279, 300, McGraw-Hill, Inc., New York, 1970.
[6.29] Rodriguez, F., "Principles of Polymer Systems", p. 107, 111, McGraw-Hill, Inc. New York, 1970.
[6.30] US 3168593(1965).
[6.31] GB 649166(1951).
[6.32] Chauvel, B. and Daniel, J. C., *Adv. Chem. Ser.*, **142**, 159 (1975).
[6.33] US 3515692(1970).
[6.34] Bender, B. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2887(1965).
[6.35] Molau, G., E. *J. Polym. Sci.*, part A, **4**(6), 1595(1966).
[6.36] US 4239863(1980).
[6.37] US 4252911(1981).
[6.38] US 4187260(1980).
[6.39] 特許公報 昭 61-296014.
[6.40] US 351185(1970).
[6.41] US 4315083(1982).
[6.42] 井上正一等, 化学工学, **48**(6), 415(1984).
[6.43] 石油化学新聞, (1984. 3. 5).
[6.44] 化学工業日報, (1987. 3. 13).
[6.45] 化学工業日報, (1979. 2. 26).
[6.46] 郭秀春, 石油化工, **9**(11), 74(1988).
[6.47] *Mod. Plast. Int.*, **17**(10), 33(1987).
[6.48] *Kunstoff*, **76**(10), 851(1986).
[6.49] 石油化学新聞, (1986. 11. 13).
[6.50] 中本成美, プラスチックス, **39**(1), 80(1988).
[6.51] *Mod. Plast. Int.*, **18**(1), 33(1988).
[6.52] *Inform. Chim.*, (5), 183(1988).
[6.53] *Eur. Chem. News*, **47**(1256), 8(1986).
[6.54] 张玉龙等, 工程塑料应用, (1), 52(1989).
[6.55] 奥本忠興等, 日本化学会誌, (1)71(1972).
[6.56] Sircar, K. and Lamond, T., *Thermochim. Acta*, **7**, 287 (1973).
[6.57] Turner, R. R. et al., *J. Elastomers Plast.*, **6**, 94(1974).
[6.58] Gesner, B. D., *J. Polym. Sci.*, part A, **3**, 3825(1965).
[6.59] Moor, L. D. et al., *Appl. Polym. Symp.*, **7**, 67(1968).
[6.60] Thomas, D. A., *Polym. News*, **4**, 200(1987).
[6.61] Crompton, T. R. "Chemical Analysis of Additives in Plastics", Pergmon Press, New York, 1971.
[6.62] Cobbler, J. C. et al., in Snell, F. D. et al. (eds), "Encyclopedia of Industrial Chem. Analysis", vol. 18, p. 332, Wiley-Interscience, New York, 1973.
[6.63] Genet, B. G., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **8**, 1482(1967).
[6.64] Simpson, D., *Brit. Plast.*, 78(1968).
[6.65] Petroval, L. I. et al., *Gig. Sanit.*, **37**, 62(1972).
[6.66] Whelan, A., "Injection Molding Materials", Applied Science Publishers, Ltd., London, 1982.
[6.67] "Extrusion Equipment and Procedures for ABS Resins", Technical Publication PB 117, Borg-Warner Chemicals,

Inc.,1968.
[6.68] 合成树脂新聞,(1988.4.18).
[6.69] 平井満太等,化学経済,32(4),57(1988).
[6.70] *Eur. Plast. News*,12(7),31(1985).
[6.71] *Plast. Technol.*,32(7).12(1986).
[6.72] *Mod. Plast.*,63(10),142(1986).
[6.73] *Mod. Plast. Int.*,16(9),9(1986).
[6.74] *Mod. Plast. Int.*,17(2),55(1987).
[6.75] *Mater. Eng.*,103(11),12(1986).
[7.1] *Chem. Eng. News*,43(33),45(1965).
[7.2] *Mod. Plast.*,46(9),78(1969).
[7.3] *Mod. Plast. Int.*,16(6),72(1986).
[7.4] *Mod. Plast. Int.*,16(8),10(1986).
[7.5] 公開特許公報 昭35-13235(1960).
[7.6] DE 3603375(1987).
[7.7] 小川正夫,竹添祥一郎,プラスチックスエージ,19(10),95(1973).
[7.8] 俞長慶,プラスチックス,24(11),10(1973).
[7.9] *Japan Chem. Week*,28(1417),2(1987).
[7.10] *Mod. Plast.*,60(4),94(1983).
[7.11] 公開特許公報 昭45-22009(1970).
[7.12] 公開特許公報 昭48-41932(1973).
[7.13] 公開特許公報 昭49-2847(1974).
[7.14] US 3673279(1972).
[7.15] 公開特許公報 昭46-31459,(1971).
[7.16] 公開特許公報 昭46-35368,(1971).
[7.17] 公開特許公報 昭47-7410,(1972).
[7.18] Junta Akane,"Mod. Plast. Encyclopedia",p. 89,1988.
[7.19] *New Polymeric Materials*,206(1969).
[7.20] *Plast. Age*,16(3),130(1970).
[7.21] Bennett,D. M.,"Modern Plastics Encyclopedia",p. 82,1988.
[7.22] *Plast. Eng.*,43(12),64(1987).
[7.23] 公開特許公報 昭44-16543(1969).
[7.24] 公開特許公報 昭44-1215(1969).
[7.25] 公開特許公報 昭45-27828(1970).
[7.26] 公開特許公報 昭62-223256(1987);公開特報公報 昭62-240310(1987).
[7.27] *MOL.*,26(4),20(1988).
[7.28] *Japan Chem. Week*,23(1154),2(1982).
[7.29] ラバーダイジェスト,23(2),87(1971).
[7.30] *Chemische Industrie*,111(3),38(1988).
[7.31] *Rubber Review*,(48),359(1975).
[7.32] 公開特許公報 昭62-115011(1987).
[7.33] *Eur. Plast. News*,54(Oct,1984).
[7.34] *Plast. Technol.*,33(7),45(1987).
[7.35] 旭化成工業株式会社,ポリマーダイジェスト,37(11),96(1985).
[7.36] 郭秀春,塑料工业,(1),17(1989).
[7.37] Paul Wittmer,"Multicomponent Polymer Systems",p. 167,American Chem. Society,Washington,D. C.,1971.
[7.38] 特許公報 昭61-197612(1986).
[7.39] 特許公報 昭41 197613(1986).
[7.40] 郭秀春,石油化工,17(9),568(1988).
[7.41] 特許公報 昭59-62604(1984).
[7.42] EP 157314(1958).
[7.43] 特許公報 昭60-208310(1985).
[7.44] 特許公報 昭62-43409(1987).
[7.45] 特許公報 昭62-169808(1987).
[7.46] 特許公報 昭62-273216(1987).
[7.47] *Plast. Age*,25(12),92(1979).
[7.48] *Plast. Technol.*,22(12),25(1976).
[7.49] *Japan Plastics Age*,17(169),13(1981).
[7.50] プラスチックス,32(12),13(1981).
[7.51] 特許公報 昭54-93091(1979).
[7.52] DE 2755845(1978).
[7.53] US 3423373(1969).
[7.54] US 2971939(1961).
[7.55] US 4145375(1979).
[7.56] 特許公報 昭56-14214(1981).
[7.57] 特許公報 昭60-147413(1985).
[7.58] DE 3027607(1981).
[7.59] 特許公報 昭56-412(1981).
[7.60] *Eur. Plast. News*,15(5),37(1988).
[7.61] *Chem. Economy & Eng. Rev.*,16(9),38(1984).
[7.62] 石油化学新聞,(3117),2(1988).
[7.63] 特許公報 昭57-37165.
[7.64] US 3998907(1976).
[7.65] 特許公報 昭57-100104(1982).
[7.66] 特許公報 昭63-81102(1988).
[7.67] 特許公報 昭58-217522(1983).
[7.68] 特許公報 昭57-55901(1982).

beng
泵 Pumps

赵雪华 华东化工学院化工机械系
寿尔康 中国化工装备总公司

1. **概述** …… 547
1.1. 泵的分类 …… 548
1.2. 基本参数 …… 548
1.3. 性能特点 …… 550
1.4. 适用范围 …… 551
2. **离心泵** …… 552
2.1. 组成和工作原理 …… 552
2.2. 主要零部件及其结构 …… 552
2.2.1. 壳体 …… 553
2.2.2. 叶轮 …… 553
2.2.3. 导叶 …… 553
2.2.4. 密封环 …… 553
2.2.5. 泵轴 …… 554
2.2.6. 轴封装置 …… 554
2.3. 主要结构型式及应用范围 …… 556
2.4. 水力特性 …… 558
2.4.1. 性能曲线 …… 558
2.4.2. 叶轮外径变化对泵特性的影响 …… 558
2.4.3. 转速与泵特性的关系 …… 559
2.4.4. 物料性质对泵特性的影响 …… 559
2.4.5. 汽蚀 …… 559
2.4.6. 比转数 …… 560
2.5. 运行特性 …… 562
2.5.1. 工作点的确定 …… 562
2.5.2. 工作范围 …… 562
2.5.3. 运行工况的调节 …… 563
2.5.4. 泵的并联工作 …… 563
2.5.5. 泵的串联工作 …… 563
2.5.6. 喘振 …… 563
2.5.7. 气缚 …… 563
2.5.8. 全特性曲线 …… 563
2.6. 驱动和传动 …… 563
2.7. 安装 …… 564
3. **轴流泵** …… 564
4. **旋涡泵** …… 566
5. **部分流泵** …… 567
6. **往复泵** …… 568
6.1. 组成和工作原理 …… 568
6.2. 性能特点 …… 568
6.3. 主要结构型式 …… 568
6.4. 主要零部件及其结构 …… 569
6.5. 安装与操作 …… 571
7. **计量泵** …… 571
8. **转子泵** …… 572
9. **泵的选择** …… 574
9.1. 装置系统阻力 …… 574
9.2. 选型步骤 …… 574
10. **泵的试验** …… 575
10.1. 型式试验 …… 575
10.2. 现场测试 …… 575
11. **泵的更新** …… 575
参考文献 …… 575
基本参考文献 …… 575

1. 概 述

泵是把原动机的机械能或其它能量传递给液体，使液体的能量（位能、压力能或动能）增加的机器。几乎有液体流动的地方就有泵在工作。无论是农业排灌、石油、化学化工、动力、冶金，还是城市建设、采矿、造船、食品等工业都大量使用泵。因此，泵是应用非常广泛的通用机器。目前，泵正朝着高速化、低噪声、自动化、特殊用泵方面发展。

在化工生产中，用泵将参加化学反应的液体物料

(包括原料、催化剂、助剂、溶剂、添加剂等)增加到适合化学反应的压力，并将其输送到一定位置的反应器中进行反应；反应后又用泵将液态的生成物输送到贮存器或下一个生产设备中。泵在化工生产装置中占有重要地位，也是使用数量最多的机器。

化工生产中的液体物料性质是多种多样的，如粘稠、易挥发、易燃易爆、有毒、有腐蚀性和带有颗粒的等等。化学反应又是在一定压力(高压、低压或真空)和一定温度(高温或低温)下进行的，还要求泵能长期连续运行。因此，对化工生产用泵，在其性能、结构和选材等方面，均与一般通用泵有较大差异和较高的要求。为满足化工生产需要，在泵家族中发展出专门用于化工生产的泵称作化工用泵，并制定了专门的专业技术标准，对化工用泵的性能、结构、选材、设计制造精度、配合间隙、转子平衡、泵试验方法和指标、验收内容以及包装贮运、安装调试和操作等方面，均从化工生产的需要提出了严格的要求和规定。

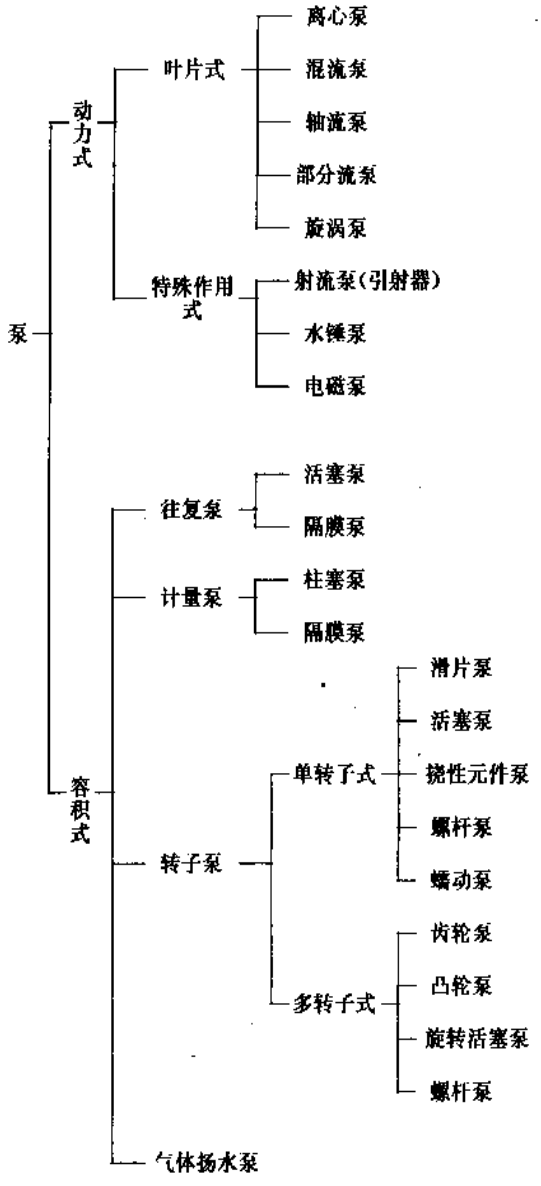


图 1 泵的分类

随着化学工业的发展，化工用泵的技术发展很快，国外已有许多化工用泵专业制造厂，实行专业化生产，并在一些强腐蚀性、粘稠和带颗粒物料的输送泵方面形成了专利技术。为适应各种化工物料的输送，使化工用泵长期连续运行，还发展了化工用泵的各种专用材料。

中国1982年颁布了化工用泵的专业技术标准，并编制了化工用泵系列，开始系列化生产。

1.1. 泵的分类

泵可根据用途、扬程、制造材料、结构及泵在空间的方位不同等分类，这些分类彼此之间有明显的重叠。目前，主要按泵的作用原理即能量施加于液体的方式把泵分为两类，动力式泵和容积式泵(正位移泵)[1]。在动力式泵中，最常用的是离心泵，轴流泵、旋涡泵和部分流泵在化学工业中也常有使用；在容积式泵中，最常用的是往复泵，计量泵、转子泵在化工中也是常见的。泵的分类见图1。

(1) 动力式泵 在运行中能量连续地施加于液体，又分为叶片式泵和特殊作用式泵。叶片式泵中的液体通过转动的叶轮，其速度得到提高，再通过一个固定的蜗壳或导叶流出，液体的一部分速度能则随之转换为静压能。特殊作用式泵是依靠另一种流体的能量或电磁场能来输送液体。

(2) 容积式泵 根据增压元件的运动特点分为往复式、转子式和计量泵(或比例泵)。在容积式泵运行中工作容积周期性的变化，使液体直接得到能量，由压力增加而输送液体。

1.2. 基本参数

表征泵主要性能的参数有流量、排出压力、压力差、吸入压力、功率、转速、净正吸入压头等。泵送温度是输送物料的重要参数，直接影响泵的参数。

(1) 流量 是泵在单位时间内从排出口排出并进入管路的液体量(体积或质量)，单位是 m^3/h、m^3/s、L/s；t/h、t/s、kg/s等。

由于泵类的设计计算方法等原因，习惯用单位时间内由泵排出液体的体积量 Q 表示，而化工生产则需计算参加反应的原料和反应生成物的质量。在化工工艺计算和化工流程泵的计算之间需要进行体积流量和质量流量的换算，其式如下：

$$M=\rho Q \tag{1}$$

式中 M——被送液体的质量流量，kg/s；

Q——被送液体的体积流量，m^3/s；

ρ——被送液体的密度，kg/m^3。

化工生产的工况可能发生变化，需要的原料和反应后生成物的数量均相应变化，要求化工用泵的流量也能适应化工生产工况的变化。即在生产过程中所用泵的流

量存在着正常操作流量和生产工况变化后可能出现的最大流量和最小流量。化工用泵必须能在一定的流量范围内运行，制造厂向用户提供的流量值应包括：a. 额定流量，即泵铭牌标出的流量值，此流量值应大于或等于正常操作流量；b. 最大流量，在原动机功率和泵结构强度允许范围内，泵流量的最大值；c. 最小流量，在保证泵能连续排出液体并稳定运行所允许的流量最小值。

(2) 排出压力　泵的排出压力表示被输送液体经过泵后所具有的总压力能。化工用泵就是依靠此压力能将物料输送到在一定位置和具有一定压力的反应器中。因此，排出压力值是泵能否完成输送物料任务的重要标志。

在生产过程中存在着正常操作压力和工况发生变化可能出现的最大和最小操作压力。为此，要求化工用泵能在一定的压力范围内运行。制造厂向用户提供的排出压力值，应包括额定排出压力（此数值应大于或等于化工生产的正常操作压力），以及在原动机功率和泵结构强度允许范围内的排出压力最大值和最小值。

(3) 压力差　是指泵的排出压力和吸入压力之差，其数值表示被输送液体通过泵后增加的能量，即单位体积流量由泵所获得的有效能量。

$$\Delta p=p_2-p_1 \tag{2}$$

式中　Δp——泵的压力差，Pa；

p_1——泵的吸入压力，Pa；

p_2——泵的排出压力，Pa。

叶片式泵常以扬程表示被送液体经过泵后能量的增加量，即所获得的有效能量，单位为m。扬程H为：

$$H=\frac{p_2-p_1}{g\rho}+\frac{U_2^2-U_1^2}{2g}+(Z_2-Z_1) \tag{3}$$

式中　U_1——泵入口液体流速，m/s；

U_2——泵出口液体流速，m/s；

Z_1——泵入口到基准面的距离，m；

Z_2——泵出口到基准面的距离，m；

g——重力加速度，m/s²。

当叶片泵的流量为零时的扬程称作“关死”扬程，在一般情况下为叶片泵的最大（极限）扬程。

由于化工生产是以泵的排出压力来衡量其能否满足要求，在叶片泵进行性能试验时，一般也是测量其排出压力和吸入压力。因此，在化工用泵设计、试验和选用的过程中都要进行扬程和压差的换算。在化工生产中，物料流速常常是根据物料本身的特性选取的，一般可认为化工用泵入口和出口物料的流速是相同的；泵的出口和入口的位置相差有限，故化工生产中对泵的扬程和压差换算，可以下式计算：

$$\Delta p=g\rho H \tag{4}$$

在叶片泵进行性能试验时，应按有关标准规定的方法精确计算。

(4) 吸入压力　是指泵吸入被送物料的压力，在化工生产中是由化工操作工况决定的，不受泵的影响，但其压力值却影响泵的排出压力和泵的功率。

对于叶片式泵，由于其压力差（扬程）为泵的叶轮和转数等参数所决定，当吸入压力变化时，叶片泵的排出压力也随之变化。因此在使用叶片泵时应控制其吸入压力，不能超过允许的吸入压力值，以避免泵的排出压力超过允许的最大排出压力值，而引起超载和结构破坏。

对于容积式泵，由于其排出压力决定于排出端系统的压力。当吸入压力变化时，泵的压力差发生变化，其功率也随之变化。因此，容积式泵的吸入压力不能过低，以避免因压差增大而造成超载。在容积式泵铭牌上需标出允许的最大压差。

泵吸入的物料压力不允许低于该物料在泵送温度下的饱和蒸气压，低于饱和蒸气压将产生汽蚀。

(5) 功率　泵的功率决定于泵的流量和压差。为达到要求的流量和压差，在单位时间内泵对被送物料所作的功称作有效功率。有效功率与克服泵的容积损失、水力损失和机械损失三者所耗功率之和，称作泵的轴功率。有效功率与轴功率之比为泵的效率。

$$\eta=\frac{N}{N_a}\times 100\% \tag{5}$$

式中　η——泵的效率，%；

N——泵的有效功率，kW；

N_a——泵的轴功率，kW。

泵的有效功率为：

$$N=\frac{Q(P_2-P_1)}{1000} \tag{6}$$

泵的轴功率为：

$$N_a=\frac{Q(P_2-P_1)}{1000\eta} \tag{7}$$

泵的效率为：

$$\eta=\eta_v\cdot\eta_w\cdot\eta_M \tag{8}$$

式中　η_v——泵的容积效率，%；

η_w——泵的有效效率，%；

η_M——泵的机械效率，%。

对于叶片式泵亦可用下式计算轴功率：

$$N_a=\frac{g\rho QH}{1000\eta} \tag{9}$$

在额定流量、额定压差下泵的轴功率称作额定功率，以此功率值选择驱动泵的原动机。原动机的功率一般取泵额定功率的110%（电动机）到115%（汽轮机等可调速原动机）。

化工生产中因工况变化可能出现的最大流量和最大压差所需的功率，一般应低于原动机额定功率。如有特殊需要，必须提出根据特殊工况选择原动机的功率。

(6) 转速　是指泵的主轴（叶轮轴、转子轴、曲轴）的转速，以r/min表示。

泵铭牌上标出的是泵的额定转速，在此转速下泵应达到其额定流量和额定压差（扬程）。当选用固定转速原动机（如电动机）时，泵的额定转速与原动机额定转速

相同。当选用可调转速原动机时，必须保证泵在其额定转速下达到额定的流量和扬程，并规定允许泵连续运行转速的最大值，称作最大连续转速，其转速值为额定转速的105%；可调速的原动机应具有超速自动停车装置，自动停车的转速值为额定转速的120%。在化工生产中为适应工况的变化，常采用可调速的原动机，使用可调速原动机的泵应具备在120%额定转速下短期运行的能力。

(7) 净正吸入压头 (NPSH)　是为防止泵发生汽蚀，在其吸入液体的能量（压力）值基础上再增加的附加能量的数值，又称汽蚀余量。对化工用泵，多采用增加泵吸入端液位的标高，即利用液柱的静压力做为附加的能量。NPSH即表示附加液柱的高度，单位为m。净正吸入压头分为必需的净正吸入压头 $NPSH_r$ 和有效的净正吸入压头 $NPSH_a$。

$NPSH_r$ 实质是被送液体流经泵入口部分后的压力降，其数值是由泵本身决定的，数值越小表明泵入口部分的阻力损失越小。因此，$NPSH_r$ 是净正吸入压头的最小值。选用化工用泵时，被选泵的 $NPSH_r$ 必须满足被送物料特性和泵的安装条件要求。订购化工用泵时，也应提出 $NPSH_r$ 作为设计条件。

$NPSH_a$ 表示泵安装后实际存在的净正吸入压头值，此值系由泵的安装条件决定，与泵本身无关，但泵本身决定的 $NPSH_r$ 却影响 $NPSH_a$，即 $NPSH_a$ 必须大于 $NPSH_r$。

$NPSH_a$ 可按下式计算：

$$NPSH_a=(p_S-p_v-p_\Omega+p_F)\frac{1}{g\rho} \qquad (10)$$

式中　p_S——泵吸入口压力，Pa；

p_v——被送液体在泵送温度下的饱和蒸气压，Pa；

p_Ω——管路的压力损失，Pa；

p_F——附加的压力值，Pa。

同时 $NPSH_a \geqslant NPSH_r+0.5m$

(8) 泵送温度　是指被送物料的温度，一般水泵是以常温清水为介质，而化工用泵输送的物料品种多样，性质各异，且物料温度的低温可达－200℃，高温可达500℃。因此，泵送温度对化工用泵的影响较一般泵类更为突出。

化工用泵的体积流量与质量流量的换算，扬程和压差的换算，以常温清水进行性能试验结果与实际物料泵性能换算以及净正吸上压头计算，必然要涉及到被送物料的密度、粘度、饱和蒸气压等物性参数，这些物性参数都随温度变化而变化，因此，必须以准确的泵送温度下的数值进行计算，才能得到正确的结果。

化工用泵的泵体属压力容器的范畴，应根据压力和温度确定其材料等级和品种。

被送物料的腐蚀性也因温度而异，必须按泵送温度下的腐蚀性来选择制造泵的耐腐蚀材料。

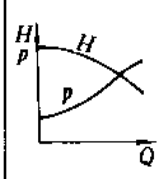
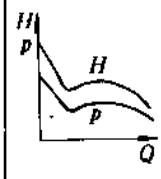
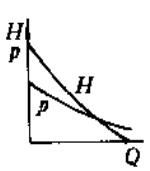
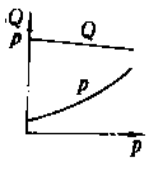
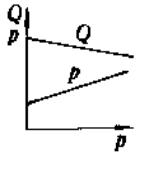
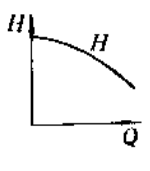
泵的轴封结构、选材以及是否需要密封辅助装置等，也是以泵送温度来确定的。

为此，泵送温度是选用和设计化工用泵的重要参数和首要条件。

1.3. 性能特点

泵因其工作原理和结构的不同，性能各有特点，各种泵的特性比较见表1。

表1　各种泵的特性比较表

泵类型	动力式（叶轮式）			容积式		其他
	离心泵	轴流泵	旋涡泵	往复泵	回转泵	射流泵
特性曲线形状						
流量与压力（扬程）的稳定性	稳　　定			脉　动	脉　动	稳　定
自吸能力	除特殊结构的离心泵（自吸泵）外无自吸能力		开式泵能自吸	能　自　吸		

续表

泵类型	动力式（叶轮式）			容积式		其他
	离心泵	轴流泵	旋涡泵	往复泵	回转泵	射流泵
启动与调节	启动前泵须灌液体并关闭出口阀，一般用出口阀调节	启动前泵须灌液体，全开出口阀，用改变叶片安装角调节	出口阀全开下启动，用旁通阀调节	出口阀全开下启动，用专门调节机构或旁通阀调节		出口阀全开下启动，用改变工作液体的流量和压力调节
转　速	转速范围大，可达很高转速	一般转速较低	转速较高	低速	转速较高	—
流量与压力（扬程）范围	流量、扬程范围较大	大流量，低扬程	小流量、较高扬程	中小流量，压力范围大，可达很高压力	流量不大，中压或较高压力	流量扬程都不大
效　率	高	高	较低	高	较高	低

1.4. 适用范围

一般泵类的适用范围是指其效率最高的流量和压差区域。

各种泵的适用范围见图2。

由于输送物料的性质和水不同，且要求在一定的温度和压力下长期连续运转，因此，对化工用泵需从效率、使用寿命和经济性等方面综合分析，可能超出图2的适

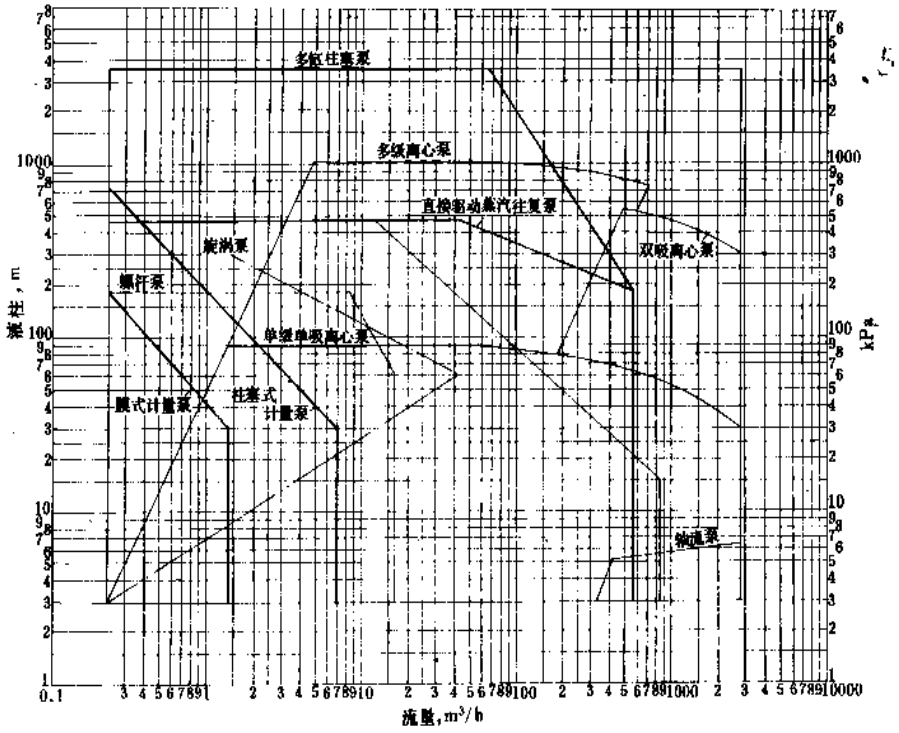


图2　泵的适用范围

用范围。

2. 离心泵

2.1. 组成和工作原理

离心泵由叶轮、蜗室（扩压室）、吸入室、压出室（扩压管）和轴封等部分组成，见图3。

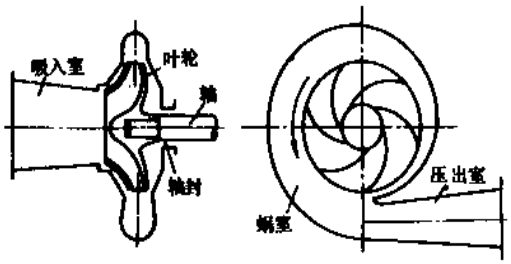


图3 蜗室离心泵示意

被送液体经吸入室进入泵内，并充满泵腔，旋转的叶轮带动液体旋转，在离心力的作用下，液体由叶轮中心向边缘流动，其速度逐渐增大，增大速度后的液体流出叶轮，进入蜗室和压出室扩压，液体流速降低，大部分速度能在此转换为压力能，压力升高的被送液体由压出室排出泵外进入管路。当液体由叶轮中心部分流向叶轮边缘后，叶轮中心部呈现低压状态，泵外的液体在泵内外压差的作用下进入泵内，并由叶轮中心部分流向叶轮边缘。如此叶轮连续旋转，泵就连续吸入和压出被送液体，完成其输送液体的任务。

应当指出，只有当离心泵泵腔内充满液体时，液体从叶轮中心流向边缘后，在叶轮中心部分才能形成低压。因此，离心泵只有在泵腔内充满液体的状态下，才能正常启动和连续地输送液体。为此，在离心泵启动前需先将泵腔内充满液体，称作灌泵。为实现离心泵顺利启动并正常连续工作以及调节离心泵的工作点，需以离心泵为核心组成离心泵系统。图4为吸入式离心泵系统，由滤网、底阀、吸入阀、排出阀、止回阀以及吸入和排出压力表等组成；图5为灌注式离心泵系统，由滤网、吸入阀、排出阀、止回阀以及吸入和排出压力表等组成。其中滤网为防止杂物进入泵内；底阀在灌泵时自动关闭，保证液体充满泵腔，泵启动时自动打开；用吸入阀和排出阀，调节离心泵的工作点。

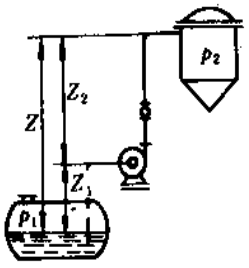


图4 吸入式离心泵系统示意

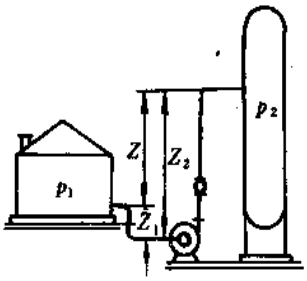


图5 灌注式离心泵系统示意

2.2. 主要零部件及其结构

一般离心泵分为三部分：(1) 过流与能量转化部分，主要零部件为壳体（泵体）、叶轮、密封环；(2) 密封部分，填料密封或机械密封；(3) 传动与支承部分，主要是泵轴，轴承和托架。单级离心泵结构见图6，多级离心泵结构见图7。

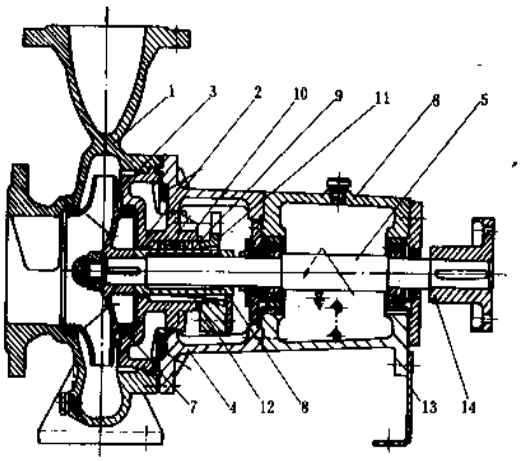


图6 单级离心泵结构

1—泵体；2—泵盖；3—叶轮；4—压盖；5—轴；6—托架部件；7—密封环；8—轴套；9—填料；10—填料环；11—填料压盖；12—机械密封部件；13—托架支架；14—加长联轴器部件

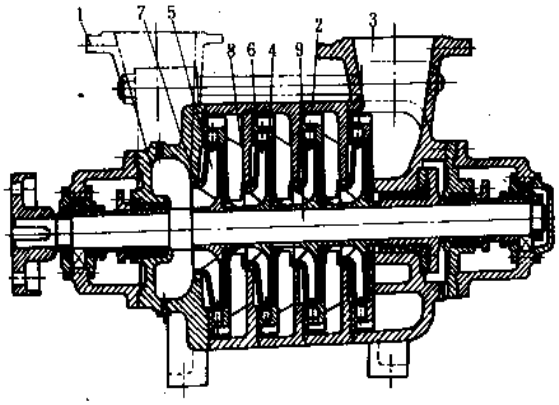


图7 分段式多级泵结构

1—进液段；2—中段；3—出液段；4—导叶；5—首级叶轮；6—次级叶轮；7—首级密封环；8—次级密封环；9—轴

2.2.1. 壳 体

形成包容和输送液体的泵外壳总称。它分为吸入室和压水室两部分，吸入室是泵吸入口至叶轮进口部分，又分为轴向直锥形吸入室、环形或半螺旋形吸入室。压水室在单级泵中为蜗形或环形壳体和吐出段壳体的总称，在多级泵中还包括导叶。蜗形体（蜗壳）又有单蜗壳与双蜗壳之分，它是用来收集从叶轮排出的液体，并把部分动能转换为压力能。为了将叶轮装入泵体，泵壳需制成剖分式，常用的有轴向剖分和径向剖分两种。当离心泵的流量较小，排出压力较高，泵送温度较高和输送易挥发液体时，应采用径向剖分的泵体，当泵送温度≥100℃，输送密度低于0.7g/cm³易燃或有毒的液体时，必须采用径向剖分的泵体。

离心泵泵体一般与泵座制成一体，泵座与基础结合的支承面，一般情况下在泵体的下部如图8(a)，当泵送温度≥175℃时，为防止泵体和泵座受热膨胀而影响泵的对中，卧式离心泵应采用中心线支承，即支承面通过泵轴的中心线，如图8(b)。

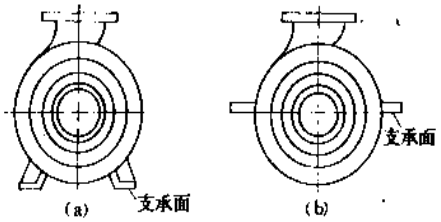


图8 离心泵座的支承面
（a）底面支承；（b）中心线支承

2.2.2. 叶 轮

是具有叶片的旋转体，它将能量传递给液体，是作功部件。由于输送的液体性质不同，叶轮型式分为闭式、开式、半开式三种。叶片前后有盖板的为闭式叶轮，适用于输送清水或与清水性质相近的液体。它效率高，造价也高，是常用型式；只有叶片，无前后盖板的为开式叶轮，一般叶片数目较少，多用于抽送淤浆、悬浮液或污水，效率低，造价低，用得较少；只有后盖板与叶片的叶轮为半开式叶轮，用于输送易于沉淀、纤维状物或含有固体颗料的液体。离心泵叶片一般采用后弯式叶片，它能产生较高的静压头，叶片形状又有圆柱形和扭曲形之分，图10与图11上的叶轮分别为闭式和半开式。

2.2.3. 导 叶

是固定在叶轮外圆侧，用来收集前级叶轮排出的液体，并把液体导向后一级叶轮压水室，带有导叶片的环状体。一般在分段式多级泵或轴流泵中使用。其作用是将速度能转换成压力能并改变液流方向。叶片数一般为5～10片[2]。图9为径向式导叶，其它尚有流道式、轴向式和扭曲导叶。

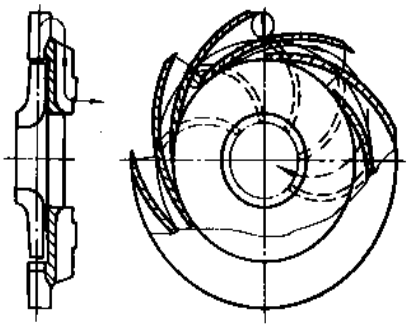


图9 径向式导叶

分段式多级泵使用导叶将速度能转换为压力能，并以较小的阻力损失将被送液体送到下一级叶轮。与蜗壳扩压器和锥形压出室结构相比较，使用导叶可减少多级泵的轴向尺寸。

2.2.4. 密封环

叶轮前后圆柱体部分与壳体之间有间隙，为了减少被送液体由泵蜗室（高压区）回流到泵吸入室（低压区），提高泵的容积效率，一般在壳体、叶轮进口外圆或同时对两者分别套上一个密封环，以两环间很小的间隙限制回流量，如图10。常用螺钉连接或套紧，磨损后进行更换。泵体与叶轮上密封环材料或硬度不同，一般叶轮密封环材料较硬，泵体上密封环材料较软。

为提高半开式叶轮离心泵的效率，在使用半开式叶轮离心泵的泵壳吸入侧也装有密封环，见图11。装密封环后泵的效率接近闭式叶轮的效率。由于半开式叶轮制造成本较低。因此，近年来带密封环的半开式叶轮离心泵在化工生产中应用逐渐增多。

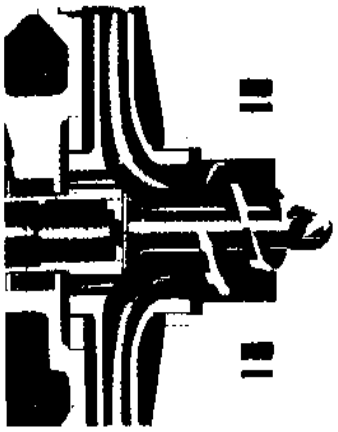


图10 闭式叶轮密封环

对于以常温清水为介质的离心泵，其叶轮和泵体之间的密封间隙越小，回流量越小，泵效率越高，故应尽量减小其间隙。而化工用泵由于被送物料不同于常温清水，且泵送温度有时高达几百摄氏度，考虑到密封环受热后膨胀对密封间隙的影响，避免在运行中密封环发生胶合或卡住，故对化工用泵要限制密封环间隙的最小值，即密封环间隙不得小于规定的数值。这样做虽然泵效率有所损失，但有利于泵安全连续运行，适应化工生产需要。

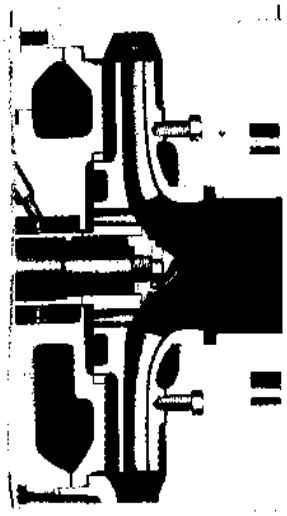


图 11 半开式叶轮密封环

2.2.5. 泵 轴

泵轴是传递扭矩的主要部件。中小型离心泵多采用平轴，大型泵采用阶梯式轴，轴流泵常用空心轴。与叶轮联结一般用键及反向螺母固定，以防止叶轮圆周方向转动及轴向移动。多级泵叶轮间用轴套定位，叶轮与轴组成泵的旋转部件，称为转子。

泵轴的轴密封部位，由于摩擦极易产生磨损，为防止仅因轴封部分磨损而引起整根泵轴失效，在泵轴的轴封部位安装有轴套，轴套固定在轴上，与填料和机械密封辅助密封环相接触，当轴套磨损后只需更换轴套。轴套采用耐磨材料制造，表面需磨光或抛光，以减少摩擦、提高寿命，轴套和泵轴间应以垫片或"O"形环保持密封。

化工用泵输送的物料多有腐蚀性或带有颗粒，从而更加速了轴封部分的磨损。因此，泵轴的轴封部分必须装有轴套，特别是大型泵，更需装轴套。

2.2.6. 轴封装置

转轴与壳体之间存有间隙，为防止液体漏出泵外或空气进入泵内，必需设置轴封装置。目前常用的有填料密封、机械密封、迷宫式密封及浮动密封四种。在国际标准泵中填料箱的尺寸是标准化的。只需装进规定的填料或机械密封就能使用[3]。

(1) 填料密封 填料密封所用的填料，是以耐高温的纤维性材料（一般用石棉）编织成矩形截面的条状物，再浸以润滑性较好的填充物（如机油、石墨等），如图 13 所示。安装时将条形填料呈螺旋形盘绕在轴上或制成一环环的填料环，填入泵的密封腔中，并用填料压盖调节压紧度，直到不漏为止，但也切勿压得过紧，因为压力过大容易磨损、失效、寿命短。填料密封虽然是很古老的密封，但由于其安装更换方便，且几乎在各种压力下均可得到较好的密封，又由于聚四氟乙烯、碳纤维和柔性石墨等新材料的出现，使得填料密封的温度适用范围不断扩大，甚至在机械密封适用温度以外的范围，仍能使用填料密封。因此，填料密封至今仍有较强的生命力。填料密封的缺点是使用寿命较短、功耗较大。图 12 为填料密封示意。

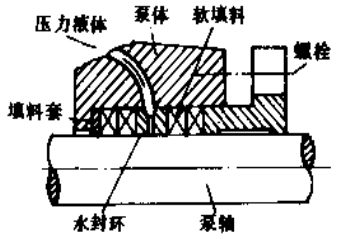


图 12 填料密封示意

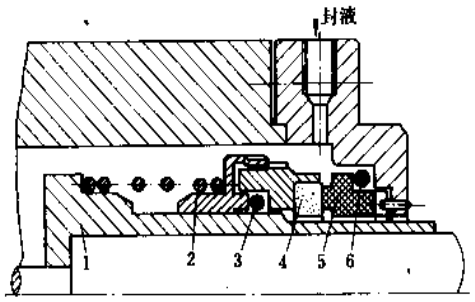


图 13 单端面机械密封

1—轴套；2—推环；3—动环密封圈；4—动环；5—静环；6—静环密封圈

(2) 机械密封 机械密封是回转式机械上采用的一种先进轴封装置，是在填料密封之后出现的。它具有密封性能可靠、泄漏量小、使用寿命长、功率损耗少、不需经常维修等优点，能满足生产自动化和高温、低温、高压、高速、高真空以及各种易燃、易爆、腐蚀性介质的

密封要求。机械密封又称为端面密封，它主要是由动环、静环的光滑端面接触，在弹簧或波纹管及密封液体压力的作用下相互紧贴并作相对转动而构成的动密封装置。它的密封面与泵轴线垂直。主要工作参数为：工作压力0.13Pa（10^{-3}mmHg）～39.2MPa（400kgf/cm²），工作温度－196～600℃，线速度为150m/s，寿命一年以上[4]，机械密封的耗功量仅为填料密封的20～30%。

常用的机械密封有单端面机械密封和双端面机械密封，分别见图13和图14。

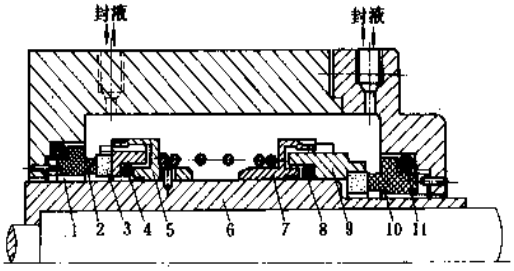


图14　双端面机械密封

1—静环密封圈；2—非平衡型静环；3—非平衡型动环；4—动环密封圈；5—转动推环；6—轴套；7—推环；8—动环密封圈；9—平衡型动环；10—平衡型静环；11—静环密封圈

当密封压力低于0.8MPa时，选用单端面非平衡型机械密封；当密封压力大于0.8MPa时，选用单端面平衡型机械密封；当密封的介质为易燃、易爆、易挥发和剧毒时，应采用双端面平衡型机械密封，在两个端面之间，注入对密封介质无害的密封液，其压力略高于密封压力（一般约高0.03～0.05MPa）。

输送一般介质时，多用内装式机械密封，即弹簧浸泡在密封介质中；当输送腐蚀性介质时应用外装式机械密封，即弹簧不与密封介质接触，以防止腐蚀。输送腐蚀性介质密封性能较好且寿命长的是波纹管式机械密封。当压力≤0.8MPa，温度低于70℃时，采用聚四氟乙烯波纹管机械密封；当压力超过0.8MPa或温度超过200℃时可采用金属波纹管机械密封。

橡胶波纹管机械密封结构简单，密封效果好且售价低廉，仅为标准型机械密封的1/10。由于使用橡胶制成的波纹管无辅助密封环，安装容易，适合中小型化肥厂应用，其主要参数为：使用温度－20～120℃；使用压力0～1MPa；使用转速≤3000r/min。

填料密封和机械密封，均属泄漏型密封，其原因是只有存在泄漏时，在密封面上才能形成由密封压力到大气压力逐渐降低的压差而达到密封。同时密封面上存在液体可保持良好的润滑，有利于提高寿命。因此，对填料密封和机械密封一定要避免出现干摩擦，从而防止密封寿命大幅度降低。

机械密封价格较高，且静环与动环之间有颗粒时极易磨损，故化工生产装置有些情况下开车时使用填料密封，待生产正常后再换用机械密封。为此化工用泵的密封腔应设计为填料和机械密封共用的，且密封腔尺寸应符合标准的规定。

（3）动力密封　当输送有颗粒或易结晶的物料时，物料的颗粒或结晶进入填料和轴套或机械密封静环和动环之间，都将引起密封表面损伤而失去密封能力。为此，当输送有颗粒或结晶物料时，常采用动力式密封，如图15所示，即密封腔内装有一个或数个小直径的叶轮，随泵轴旋转，并带动密封腔内的液体旋转，形成一定高度的液环，以液环的离心惯性力实现密封；同时在泵轴和壳体之间的间隙处产生负压，介质也不会流出。

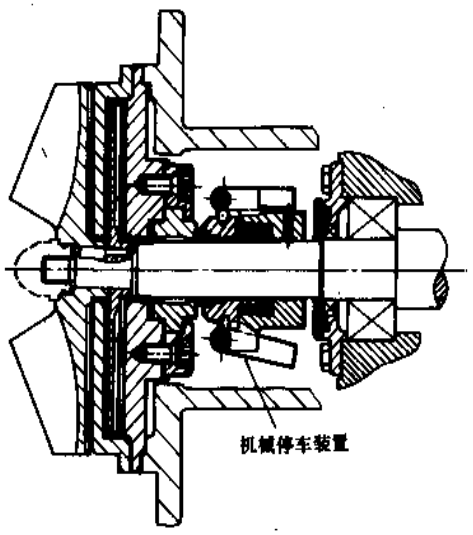


图15　动力式密封

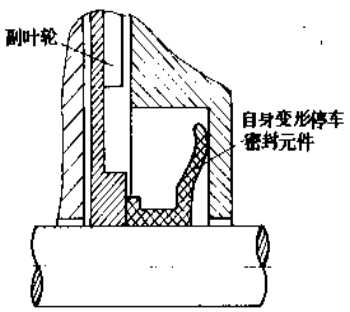


图16　自身变形停车密封装置

动力密封只有在泵运行时才有密封作用，停车后需以停车密封来保持泵的密封，图15中有机械停车密封装置，图16为自身变形停车密封。停车密封的共同特点是：当泵运行时，停车密封的密封面依靠机构的作用，或其自身变形而离开，可减少磨损，当停车后密封面自动贴合保持密封。

2.3. 主要结构型式及应用范围

离心泵的结构型式是根据输送物料的性质、流量、压头、泵送温度等确定的，选用适合的结构型式可达到输液稳定、效率高、寿命长。化工生产中常用的结构型式有下列几种。

(1)单级单吸离心泵 图17是符合ISO的单级单吸离心泵，此结构是在多年实践的基础上发展而成，非常适合在化工生产中应用，其优点如下。

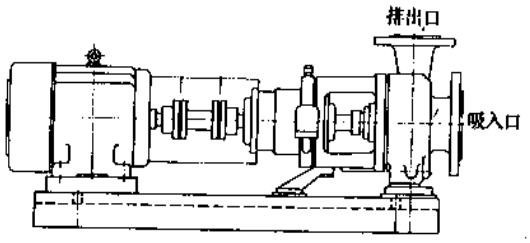


图17 单级单吸离心泵

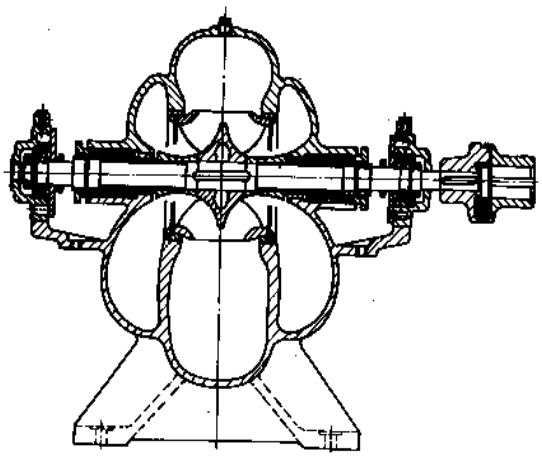


图18 单级双吸离心泵

a. 泵的吸入口法兰和排出口法兰均在通过泵轴中心线的铅垂平面内，与传统的排出口在泵壳切向的结构相比，可消除因泵送温度的影响造成排出管路变形作用在泵的力矩，保持泵有良好的对中，有利于延长泵的寿命。

b. 泵体固定在基础上，并采用后开门结构，检修时将轴承箱连同叶轮一起向后抽出，不必拆开吸入和排出管路，维修方便。

c. 采用带中间轴的联轴器，中间轴的长度应略大于抽出带有叶轮的轴承箱所需的距离。检修时不必拆电机，便于检修后安装和对中，减少了维修工作量。

单级单吸离心泵最大流量可达500m³/h，最大扬程可达200m。

(2)单级双吸离心泵 用于流量较大，压差(扬程)较低的工况下。采用双吸式叶轮，增加了叶轮的入口面积，降低了入口流速，可提高泵的效率并防止汽蚀。见图18。

(3)多级离心泵 当离心泵的压差(扬程)很大，流量较小时，为提高其效率，应采用多级离心泵(包括两级泵)。离心泵采用多级叶轮时，每个叶轮的流量不变，而压差为总压差除以叶轮个数，故每个叶轮的压差降低、效率提高。图19为双级离心泵示意。

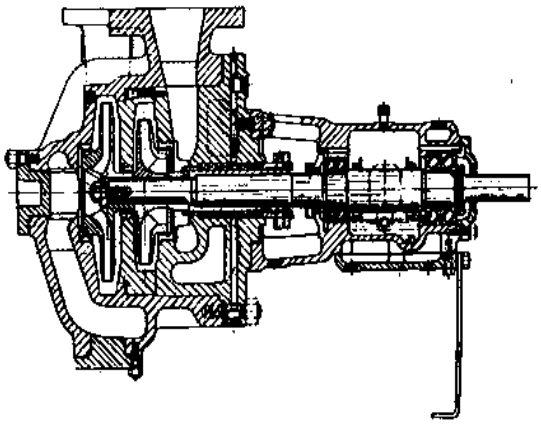


图19 双级离心泵示意

(4)立式泵 多用于输送过冷气体或低沸点的物料。这是由于在输送过程中部分液体可能汽化，当使用卧式泵时产生的气体集中在蜗室的上部，将影响离心泵的性能，造成不稳定运行。采用立式泵则气体集中在叶轮和轴封之间不会影响泵的性能和泵的运行，也容易排出。在计算净正吸入压头的基准时，卧式泵是以泵中心线为基准，而立式泵是以基础的顶部为基准，故在同一标高时，立式泵的实际净正吸入压头总是大于卧式泵，有利于防止汽蚀。图20为立式泵示意。

用立式泵输送的低温液体一般在−200℃以内，个别可达−253℃。这种泵一般都是双层壳体，内壳内部承受泵压，内、外壳之间是吸入压力，多数采用机械密封。为防止吸入汽蚀性能恶化，必须降低泵的安装高度，缩短吸入管路并对吸入管路进行充分保温。

(5)液下泵 是浸没在被送液体中工作的离心泵。多用于输送酸、碱等腐蚀性介质。这是因为液下泵浸没在被送液体中，启动泵前不需灌泵，用以输送酸、碱比较安全。液下泵不需要轴封，在输送腐蚀性介质时，只需解决泵壳和叶轮的耐蚀材料问题。

(6)自吸泵　除第一次启动前需向泵内灌入液体外，以后每次启动不需再灌泵便能自动排除吸入管内的空气而正常工作。其结构特点是泵的进口高于叶轮中心线，泵体上部出口处有一个气液分离室。自吸泵分内混合式和外混合式两种，从启动到输出液体需要一定时间。它适用于输送有毒、强腐蚀性液体以及需要自吸的场合，图 21 为外混合式自吸离心泵结构。

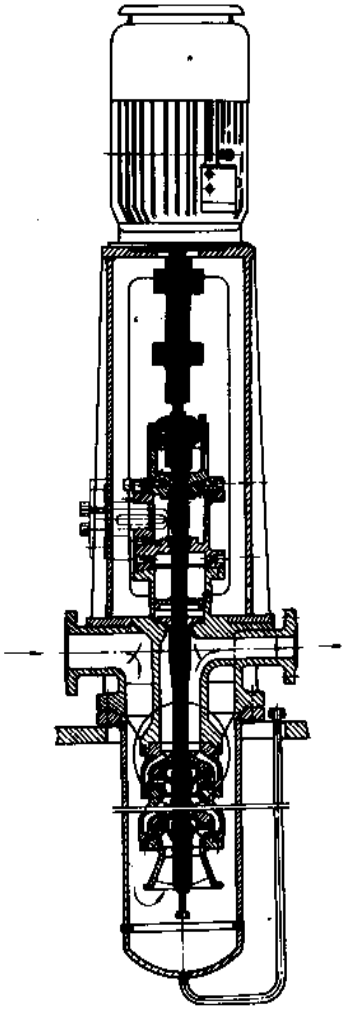


图 20　立式泵示意

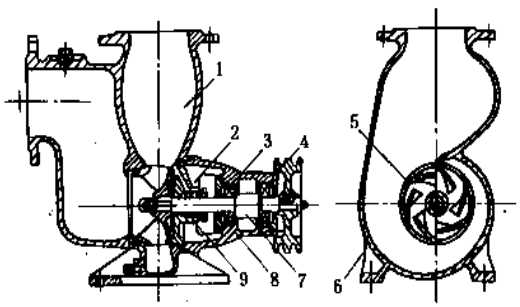


图 21　外混合式自吸离心泵结构

1—气液分离器；2—填料箱；3—轴承；4—皮带轮；5—叶轮；6—泵体；7—泵轴；8—轴承体；9—水封环

(7)屏蔽泵　屏蔽泵是将叶轮和电机转子装在同一根轴上，封闭在同一壳体内，并在输送液中旋转，不需要填料或轴封装置，从根本上消除了液体外漏。为防止输送液体对电机绝缘层的腐蚀和渗透，一般在电机的定子内层和转子外层加装薄壁非磁性金属圆筒作为屏蔽套。由于其无泄漏，特别适用于输送具有强腐蚀性、剧毒、易燃、易爆、放射性液体及其它贵重液体。分立式和卧式两种，一般大容量机组为立式，小容量机组用卧式，见图 22。

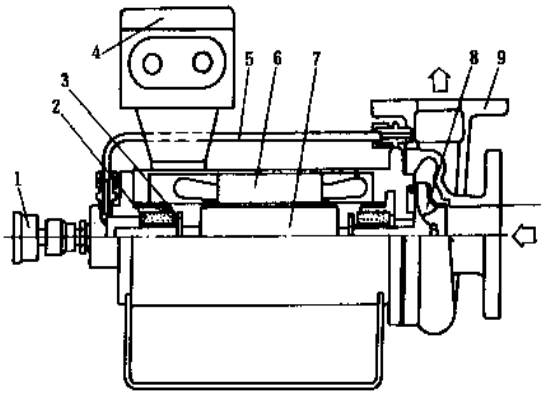


图 22　卧式屏蔽泵

1—轴承监视器；2—石墨轴承；3—推力板；4—接线盒；5—回液管；6—定子；7—转子；8—叶轮；9—泵壳

(8)磁力驱动泵　适用于无泄漏的场合，基本型式是离心泵，叶轮、轴、内磁钢组成内转子，外磁钢与电机轴连接，内外磁钢之间有一薄壁的非磁性隔离罩，其间隙很小，由于内外磁钢间的吸引力而同时转动，目前已得到较大发展与应用，见图 23。

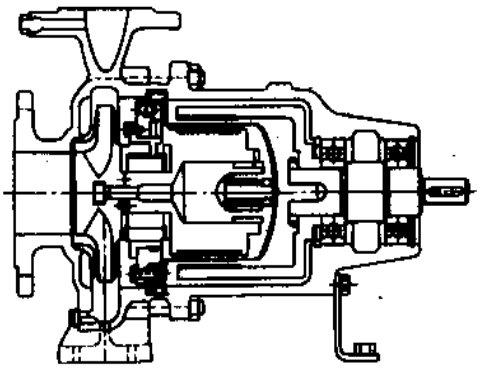


图 23　磁力驱动泵

(9)管道泵　是立式泵的一种，它的吸入口和排出口在与泵轴垂直的同一轴线上，可以不用弯头直接连接在管路上。管道泵一般装在户外，故其立式电机应为户外型，见图 24。

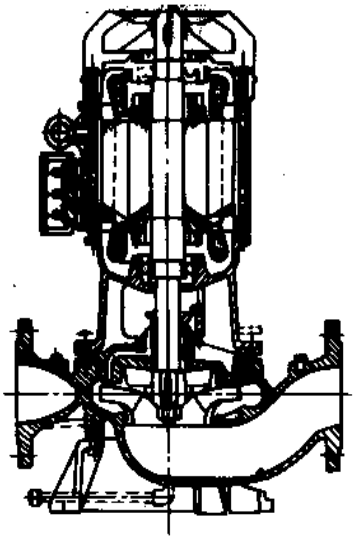


图24 管道泵

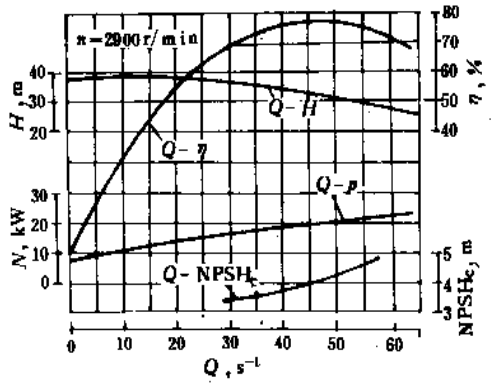


图25 泵性能曲线

离心泵的叶轮、泵壳、蜗室、回流器等过流部分，一般均为铸铁、铸钢、不锈钢、特种合金以及钛等材质铸造而成。化工用泵的过流部分多用精密铸造。

化工用泵的材质决定其使用寿命。选用适合的材质是非常重要的，一般根据泵送温度、排出压力和物料性质进行选材。中国国标GB 3215—82炼厂、化工及石油化工用离心泵通用技术条件中对化工用泵的泵壳、叶轮、密封环、轴、轴套以至泵体螺栓和泵壳垫片，提供了11种组合供选用。化工用泵可参照其推荐的材质组合，并结合具体情况和实践经验进行选材。

对于腐蚀介质，也可采用非金属材料制造泵的过流部分，如陶瓷、玻璃-塑料、石墨等，当泵的排出压力较高时，可采用非金属材料衬里的结构，如聚四氟乙烯、橡胶衬里等。

2.4. 水力特性

2.4.1. 性能曲线

泵内运动参数之间存在着一定的联系，它的外部表现形式就是泵的性能。用曲线的形式表示泵性能参数之间的关系称为性能曲线。图25表示泵转速在2900r/min时的流量-扬程Q-H、流量-效率Q-η、流量-功率Q-P、流量-汽蚀余量Q-NPSH$_r$(或Q-H_{sv})四条曲线。

鉴于泵内液体流动的复杂性，准确的泵性能曲线只能通过试验作出，制造厂通过试验作出性能曲线均列于产品样本或目录中。

离心泵的流量-扬程曲线有平坦型、陡降型和驼峰型三种，见图26。为满足生产的需要，应根据工艺和物料性质的特点选用适合特性的离心泵。当生产需要在稳定的压力下进行时，应选用具有平坦特性的离心泵，即当生产的物料量变化时，泵的排出压力变化很小。而当输送的物料容易堵塞管路，引起泵排出压力升高，为保证产品产量，要求泵的流量变化很小时，应采用具有陡降特性曲线的离心泵。

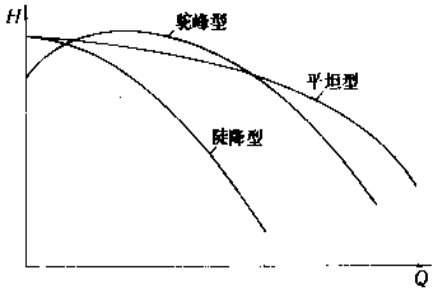


图26 离心泵的Q-H曲线

驼峰型流量-扬程曲线，在相同的扬程时可以有两种不同的流量，属不稳定特性，要尽量避免选用驼峰型特性的离心泵，在设计化工用离心泵时亦应设法消除驼峰。

2.4.2. 叶轮外径变化对泵特性的影响

一台离心泵设计和制造完成后，其特性曲线便已确定，其形状已不能改变。但如将其叶轮外径改小，其Q-H曲线即下移，见图27。应用离心泵这一特性的作用有二：一是表示了离心泵的流量和扬程范围；二是可保证满足化工生产所需流量和扬程。在设计时以正常操作扬程的105%进行设计和制造，然后经过叶轮切割和性能试验，即可达到化工生产所需的流量和扬程。实践证明这种方法确实可以补偿制造偏差对泵特性的影响，保证生产所需的流量和扬程。对此，有关标准规定化工用泵不得使用未经切割的叶轮或规定对固定转速的离心泵在更换叶轮时，至少应能提高5%的压头[5]。

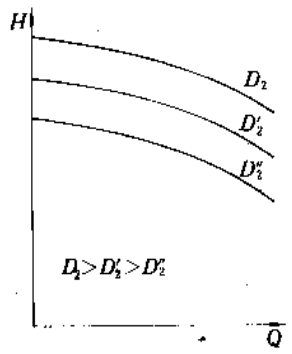


图 27　叶轮外径变化与 Q-H 曲线的关系

为准确的确定叶轮的切割量，并在切割后达到要求的流量和扬程，应先进行切割计算，经切割、试验、再切割、再试验逐步增加切割量，达到要求的特性。离心泵叶轮切割量和泵特性的关系如下。

当比转数为 30～80 时：

$$\frac{H'}{H}=\left(\frac{D_2'}{D_2}\right)^2;\frac{Q'}{Q}=\left(\frac{D_2'}{D_2}\right)^2;\frac{N'}{N}=\left(\frac{D_2'}{D_2}\right)^4 \qquad (11\sim13)$$

当比转数为 80～300 时：

$$\frac{H'}{H}=\left(\frac{D_2'}{D_2}\right)^2;\frac{Q'}{Q}=\frac{D_2'}{D_2};\frac{N'}{N}=\left(\frac{D_2'}{D_2}\right)^3 \qquad (14\sim16)$$

式中　D_2'——叶轮切割后的直径，mm；

D_2——叶轮切割前的直径，mm；

H'——叶轮切割后的扬程，m；

H——叶轮切割前的扬程，m；

Q'——叶轮切割后的流量，m^3/s；

Q——叶轮切割前的流量，m^3/s；

N'——叶轮切割后的功率，kW；

N——叶轮切割前的功率，kW。

为保持在叶轮切割后，泵的效率下降不多，叶轮外径允许切割量见表 2。

表 2　叶轮外径允许切割量[3]

比转数	≤60	60～120	120～200	200～250	250～350
最大切割量 $\frac{D_2-D_2'}{D_2}\times 100\%$	20	15	11	9	7
效率降低值	每切割 10%，效率降低 1%		每切割 4%，效率降低 1%		

2.4.3.　转速与泵特性的关系

为适应生产工况的变化，化工用泵常采用调节转速来改变其流量和扬程以满足生产的需要。当泵的转速升高时，其特性曲线上移，当转速降低时其特性曲线下移，见图 28。

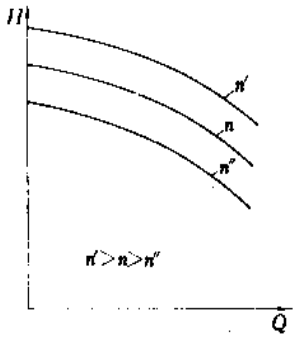


图 28　离心泵转速和特性曲线的关系

当离心泵转速变化在±20%之内，转速与流量、扬程和功率的关系如下：

$$\frac{Q'}{Q}=\frac{n'}{n} \qquad (17)$$

$$\frac{H'}{H}=\left(\frac{n'}{n}\right)^2 \qquad (18)$$

$$\frac{N'}{N}=\left(\frac{n'}{n}\right)^3 \qquad (19)$$

2.4.4.　物料性质对泵特性的影响

离心泵的特性曲线一般是以标准状态下[101.3kPa (760mmHg)，20℃]的清水为介质测定的。化工用泵也允许以标准状态下的清水进行性能试验，因此，输送化工生产物料时其特性与性能试验结果将存在差异。在一般情况下，当被送液体的密度改变时，泵的流量和扬程不变，泵的排出压力和功率随密度成正比变化；当物料粘度增大时，离心泵的流量和扬程下降而功率增大，需要进行性能曲线的换算[6,7]；泵送温度变化引起被送物料的物性变化，从而影响泵的特性，主要影响泵的汽蚀性能。

2.4.5.　汽　蚀

汽蚀或称空化是水力机械中特有的一种现象。当流道中局部地方液流压力降低到液体在该温度下的饱和蒸气压时，液流中发生空泡，这些充满着气体或蒸气的空泡很快膨胀、扩大、并随液体流至压力较高的地方又迅速凝结、溃灭，伴随产生许多物理和化学变化、噪声、振动，引起流量、扬程、效率等降低。这种现象称为汽蚀。如果泵长期在汽蚀情况下操作，叶轮很快被破坏成蜂窝状或海绵状。为此，叶轮应采用抗汽蚀性能好的材料制造，如不锈钢、铝青铜、铝铁青铜及聚丙烯塑料等。

表征泵抗汽蚀性能指标主要有两种方式。

(1) 允许吸上真空高度 H_s 是保征泵不发生汽蚀，考虑了安全量后用米液柱表示的吸液池面与泵吸入口压力

的差值。

$$H_{ss}=\frac{p_a-p_v}{g\rho}=h_g+\frac{U_s^2}{2g}+h_c \tag{20}$$

式中 p_a——吸液面上压力，Pa；

p_v——泵吸入口压力，Pa；

h_g——泵轴心线到吸液面的距离（安装高度），m；

U_s——泵进口的平均速度，m/s；

h_c——吸入管路流动阻力损失，m；

ρ——被送液体的密度，kg/m³；

g——重力加速度，m/s²。

通常泵样本或说明书中所给的 H_{ss} 是在大气压为101.3kPa(760mmHg)，水温在20℃状态下由试验测得的数值。如使用条件不符则需要修正。H_{ss} 值越高说明泵的吸上性能越好，抗汽蚀性能好。

(2) 汽蚀余量 是泵吸入口处单位重量液体所具有的超过汽化压力的富裕能量，以 Δh 表示，单位 m（容积式泵用压力 p）。由于吸入型式和安装条件的关系，以净正吸入压头表示泵抗汽蚀的吸入压头富余量[8,9]。因此，只要吸入系统的装置确定了，有效汽蚀余量就能计算出来，如下式所示。

$$\mathrm{NPSH_a}=\frac{p_s}{g\rho}+\frac{U_s^2}{2g}-\frac{p_v}{g\rho} \tag{21}$$

对吸入式工况：

$$\mathrm{NPSH_a}=\frac{p_a}{g\rho}-\frac{p_v}{g\rho}-h_g-h_c \tag{22}$$

对灌注式工况：

$$\mathrm{NPSH_a}=\frac{p_a}{g\rho}-\frac{p_v}{g\rho}+h_g-h_c \tag{23}$$

式中 p_v——抽送液体温度下的饱和蒸气压，Pa。

必需汽蚀余量 $\mathrm{NPSH_r}$（即必需的净正吸入压头）是由泵汽蚀试验确定的临界汽蚀余量 $\mathrm{NPSH_c}$ 决定，取 $\mathrm{NPSH_r}\geqslant\mathrm{NPSH_c}$[11]。

2.4.6. 比转数

比转数 n_s 是包含流量、扬程及转速等设计参数在内几何相似泵的综合相似特征数（图29），计算公式为：

$$n_s=\frac{3.65n\sqrt{Q}}{H^{3/4}} \tag{24}$$

式中 Q——单级泵的流量(双级泵用 $Q/2$)，m³/s；

H——单级泵的扬程[多级泵用 H/i(i 为级数)]，m；

n——转速，r/min。

比转数是泵最高效率点时的流量、扬程的计算值。对于每台泵是唯一的。由于各国使用的参数单位不同，计算的比转数值也不同，其换算关系见表3[10]。

(1)比转数与泵的水力特征 比转数 n_s 是判别叶片式泵水力特征的一个相似准数，但它是有因次的。是泵设计、分类、选择的重要参数。一般叶片式泵的比转数的值为30～1000。不同的比转数的值，就有不同的叶轮形状。表4列出了比转数与叶轮形状和性能曲线形状的关系。

(2)型式数 中国已经采用无因次数比转数即型式数 K 来表示几何相似泵的特征[11]。

$$K=\frac{2\pi n\sqrt{Q}}{60(gH)^{3/4}} \tag{25}$$

型式数中参数按规定点的值计算，主要用于泵试验。它与 n_s 的关系为 $K=0.0051759n_s$。

(3) 汽蚀比转数 必须汽蚀余量或允许吸上真空高度的大小，只能说明某台泵气蚀性能的好坏，为了比较不同泵之间的汽蚀性能，采用汽蚀比转数 C 这一参数。这是一个包括设计参数在内的综合性汽蚀相似准则，中国的计算公式是：

$$C=\frac{5.62n\sqrt{Q}}{\mathrm{NPSH_r}^{3/4}} \tag{26}$$

其它国家一般用吸入比转数 N_s 来表示泵的汽蚀性能，计算公式是：

$$N_s=\frac{n\sqrt{Q}}{\mathrm{NPSH_r}^{3/4}} \tag{27}$$

表5为汽蚀比转数值和不同单位的吸入比转数值的换算。

表3 比转数换算表

公式		$3.65\frac{n\sqrt{Q}}{H^{3/4}}$	$n\frac{\sqrt{Q}}{H^{3/4}}$				
国别		中(n_s)	德(n_q)	日(N_s)	英(N_s)		美(N_s)
单位	n	r/min	U/min	rpm	rpm	rpm	rpm
	Q	m³/s	m³/s	m³/min	UKgpm	ft³/min	USgpm
	H	m	m	m	ft	ft	ft
系数		1	0.274	2.12	12.9	5.17	14.15

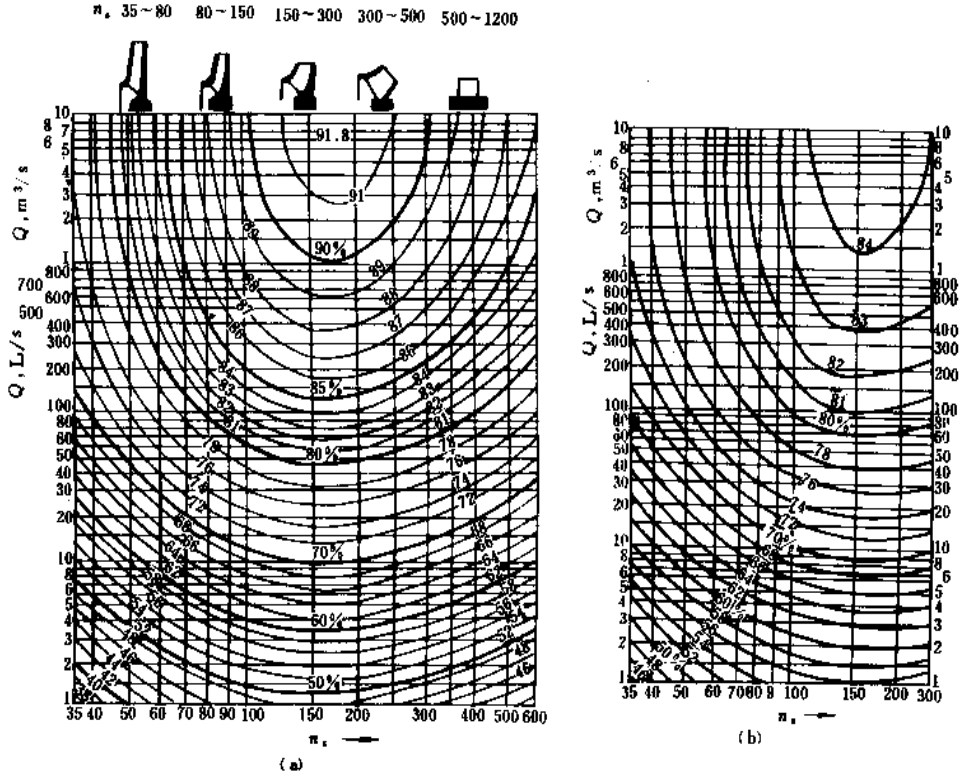
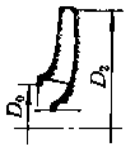
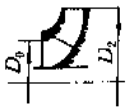
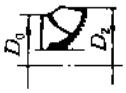
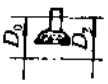
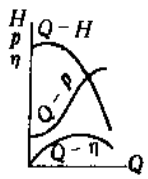
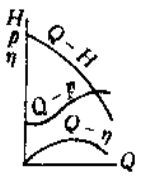
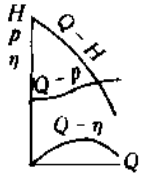
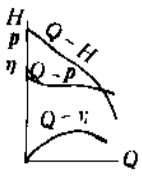
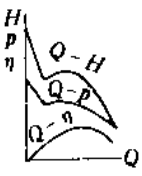


图 29　叶片泵的效率与比转数的关系

（a）离心泵、混流泵（单级）轴流泵；（b）带导叶的离心泵

表 4　比转数与叶轮形状和性能曲线形状的关系

泵的类型	离心泵			混流泵	轴流泵
	低比转数	中比转数	高比转数		
比转数 n_s	$30<n_s<80$	$80<n_s<150$	$150<n_s<300$	$300<n_s<500$	$500<n_s<1000$
叶轮形状					
尺寸比 $\frac{D_2}{D_1}$	≈3	≈2.3	≈1.8~1.4	≈1.2~1.1	≈1
叶片形状	圆柱形叶片	入口处扭曲 出口处圆柱形	扭曲叶片	扭曲叶片	轴流泵翼型
性能曲线形状					

续表

泵的类型	离心泵			混流泵	轴流泵
	低比转数	中比转数	高比转数		
流量-扬程曲线特点	关死扬程为设计工况的1.1～1.3倍，扬程随流量减少而增加，变化比较缓慢			关死扬程为设计工况的1.5～1.8倍，扬程随流量减少而增加，变化较急	关死扬程为设计工况的2倍左右，在小流量处出现马鞍形
流量-功率曲线特点	关死功率较少，轴功率随流量增加而上升			流量变化时轴功率变化较少	关死点功率最大，设计工况附近变化比较少，以后轴功率随流量增大而下降
流量-效率曲线特点	比较平坦			比轴流泵平坦	急速上升后又急速下降

80年代末期，美国提出了无因次汽蚀比转数：

$$C=\frac{2\pi n\sqrt{Q}}{60\ (g\cdot \mathrm{NPSH_r})^{3/4}} \tag{28}$$

式中 C 值的大致范围为：抗汽蚀性能高的泵，$C=1000$～1600；兼顾效率和抗汽蚀性能的泵，$C=800$～1000；对抗汽蚀性能不作要求，主要考虑效率的泵，$C=600$～800。

表5 汽蚀比转数值和不同单位的吸入比转数值的换算

参数 \ 计算公式 / 国别	$C=\frac{5.62n\sqrt{Q}}{\mathrm{NPSH_r}^{3/4}}$	$S=\frac{n\sqrt{Q}}{\mathrm{NPSH_r}^{3/4}}$		
	中国、苏联	日	英	美
Q	m^3/s	m^3/min	UKgpm	USgpm
n	r/min	r/min	r/min	r/min
$\mathrm{NPSH_r}$	m	m	m	m
	1	1.38	8.4	9.21

$$C=\frac{S_{日}}{1.38}=\frac{S_{英}}{8.4}=\frac{S_{美}}{9.21}$$

2.5. 运行特性

2.5.1. 工作点的确定

泵是串联在装置系统中工作。装置系统的阻力 L（装置扬程，即 H），取决于液体在系统的始点与终点的能量差及液体通过系统的阻力，计算公式为[12,13]：

$$L=H=\frac{p_d-p_c}{g\rho}+\Delta Z+h_{L(c-d)}+\frac{C_d^2}{2g} \tag{29}$$

式中 p_d、p_c——分别为封闭系统内的排出液面的和吸入池液面上的绝对压力，Pa；当系统敞开时，$p_d=p_c=p_a$；

p_a——大气压力，Pa；

ΔZ——排出液面和吸入液面之间的垂直高度，m；

$h_{L(c-d)}$——装置系统中吸入管路阻力损失 h_{Lc} 和排出管路阻力损失 h_{Ld} 的总和，m；

$\frac{C_d^2}{2g}$——排出管路终端的速度头，m。

式中 $h_{L(c-d)}+\frac{C_d^2}{2g}=KQ^2$ 是一条抛物线，称为装置阻力曲线，其在纵坐标上的截距为 $(p_d-p_c)/g\rho+\Delta Z$，随 p_d、p_c、ΔZ 而变化，装置阻力曲线与泵的 Q-H 曲线的交点A就是泵的工作点。确定装置系统工况点A的位置时，应尽量使A处在泵的高效工作区内，以提高泵运行的经济性。见图30。

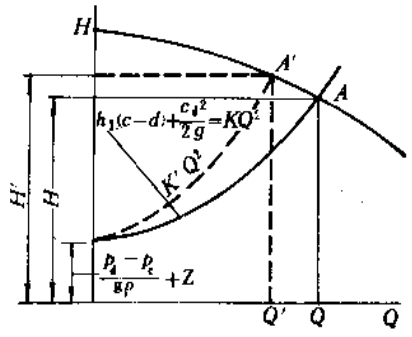


图30 泵工作点的确定

2.5.2. 工作范围

泵性能曲线上的每个点都对应着一个工况，泵在最高效率点工况下运行最理想，但不可能制造那么多泵。因此，一般标出泵的工作范围，即高效工作区。左右两边是效率下降 $\Delta\eta=5$～8% 时的等效率曲线，上下两条是切割叶轮外径后的流量-扬程曲线，见图31，叶轮切割最大量见表2。图中四条线围成的ABCD扇形即高效工作区，称为型谱图，供用户选择泵，确定泵的安装高度，掌握

泵的运转情况。

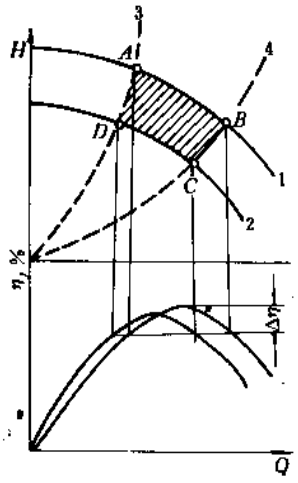


图 31　泵的工作范围

2.5.3.　运行工况的调节

叶片式泵的运行工况调节实质是改变泵性能曲线与装置阻力曲线的交点，使工况点按运行要求而变化。因此，只要改变两条曲线中的任何一条，其交点就会变化。

a. 改变装置阻力曲线，通常用改变排出阀门的开启度方法。

b. 改变泵性能曲线，可通过改变泵的转速或车削叶轮外径的办法。为改变转速可采用汽轮机、内燃机、液力偶合器、调速电机驱动等。转速、流量、扬程的变化见 2.4.2.。

叶轮外径的变化与流量，扬程的关系见 2.4.3.。

2.5.4.　泵的并联工作

当一台泵的流量不能满足生产要求时，可用两台泵同时从一吸液池抽液，而两台泵的吐出口连接在一起称为并联工作。并联后的性能曲线（合成曲线）是在同一扬程下（纵坐标），两泵流量相加，见图 32 中曲线Ⅰ。

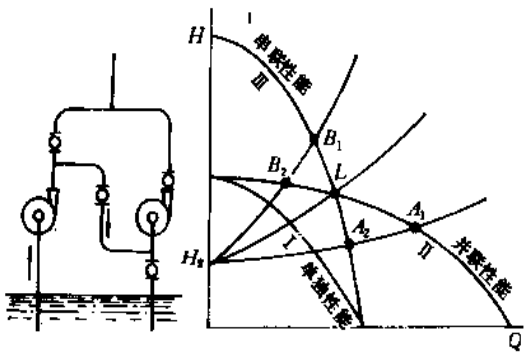


图 32　两台泵并、串联装置示意及性能曲线

2.5.5.　泵的串联工作

当一台泵的扬程达不到装置扬程时，可用两台泵串联运行，即一台泵的进口与另一台泵的出口相联，这时两台泵的流量基本相等，其扬程相加，见图 32 中曲线Ⅲ，运行中应注意壳体的强度是否满足要求，也可把两台泵连接成既能串联又能并联运行的线路，如图 32 所示。

2.5.6.　喘　振

如果选用的泵其 Q-H 曲线为驼峰形，泵的排出管路系统中有能使液位升降的贮能装置（如高位槽等），当输出管路流量小于泵流量，装置扬程曲线与泵 Q-H 曲线有两个交点工作时会使泵的工况点在 Q-H 曲线上来回移动，使泵及管路系统的流量、扬程在某一范围内波动变化，引起冲击及噪声。这是泵的不稳定工况，常称为喘振。它不仅使泵不能正常运行，还会损坏泵，因此在选择泵和安装与操作时必须注意避免。

2.5.7.　气　缚

如果泵及吸入管路系统不密封或吸入管安装位置不当易形成空气团，致使泵内有较多空气时，会影响泵的正常工作。由于空气密度很小，不能抛到叶轮外缘，就会堵住叶轮部分或全部流道，使排液中断。因此，安装时必须检查吸入管路、泵的密封部位是否密封性好，位置是否恰当。

2.5.8.　全特性曲线

泵在正常情况下运行，扬程、流量、转速、功率均是正的，即在第Ⅰ象限特性曲线上工作。如果在非正常情况下运行时，性能曲线就在第Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ象限，成为全特性曲线（四象限特性曲线）。如把泵作为水轮机用，带动发电机发电就需用全特性曲线。见参考文献［14，15］。

2.6.　驱动和传动

离心泵的驱动型式主要决定于泵的使用工况和工况变化情况以及流量调节方法。

当泵操作工况稳定，不需频繁调节泵的流量和扬程时，一般是采用固定转速的原动机驱动，如电动机。这时泵的转速与电机转速相同，中国电动机的同步转速最高为 3000r/min，以下为 1500、1000 和 750r/min 等。化工用泵一般均采用异步电动机驱动，这时泵的额定转速决定于电动机的转差率。采用固定转速驱动机时，泵的流量调节采用调节排出阀门，改变泵工作点和旁路调节。

当操作工况经常变化，需频繁调节泵的流量或扬程时，如化工生产中根据化学反应的情况自动调节泵的流量，应采用可调转速原动机驱动，如汽轮机、内燃机等调速，并可与反应器的工况联锁自动调节，用改变泵的转速来调节流量。采用可调转速原动机驱动离心泵时，应注意泵运行的转速不要超过最大连续转速。

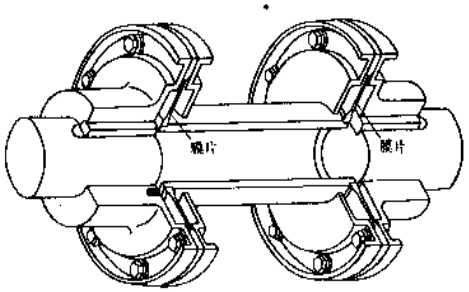


图 33　薄膜连轴节

离心泵一般用弹性联轴节如塞销、蛇形弹簧、弹簧片以及十字滑块等联轴器传动，大功率泵可用齿轮联轴节。图 33 是近年出现的薄膜联轴节，它的补偿能力很强，又无需润滑，对大、小功率均适合，已开始得到广泛应用。当离心泵的转速与原动机转速不同时，用增速器或减速器传动，当需调速时，采用可调速液力耦合器、液力变距器或调速离合器传动，用液力联轴器传动，可减少启动电流，是一种节能的传动装置。图 34 为液力联轴器示意图。

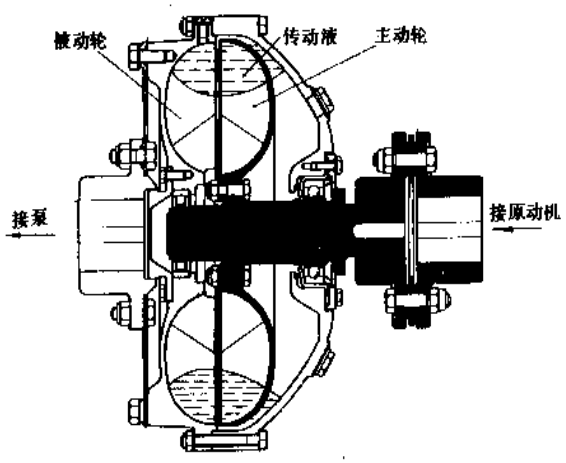


图 34　液力联轴器示意图

2.7. 安　装

在生产装置上安装离心泵的关键是确定泵的安装高度，它将影响泵能否正常运行。在安装前必须根据泵的吸入系统参数、泵的必需汽蚀余量或允许吸上真空高度计算出安装高度，计算公式为：

$$h_g=\frac{p_c}{g\rho}-h_c-\frac{p_v}{g\rho}-\mathrm{NPSH} \tag{30}$$

$$h_g=H_{ss}-\frac{U_s^2}{2g}-h_c \tag{31}$$

式中　p_c——吸液面上压力，Pa；

p_v——液体饱和蒸气压力，Pa；

NPSH——允许汽蚀余量，

NPSH＝（1.1～1.3）NPSH$_r$，m；

H_{ss}——允许吸上真空高度，m；

h_c——吸入管路流动阻力损失，m；

ρ——液体密度，kg/m^3；

U_s——泵进口的平均速度，m/s；

g——重力加速度，m/s^2。

h_g 是正值时为吸上式，即泵安装在吸液池上部；h_g 是负值时为灌注式，即泵需安装在吸液池下面。计算中流量按其可能达到的最大值代入。为防止泵运行中产生汽蚀，需使装置汽蚀余量大于泵汽蚀余量 0.5m 以上，即泵工况点 P 必须落在 A 点左边，使 NPSH－NPSH$_r$≥0.5m，见图 35。

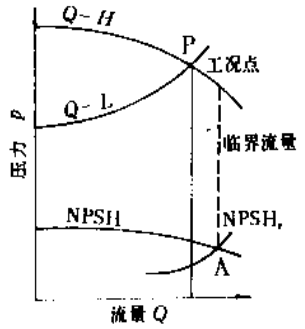


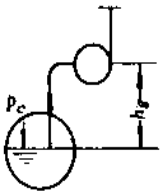
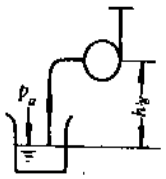
图 35　运转特性和 NPSH 的关系

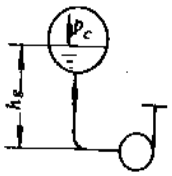
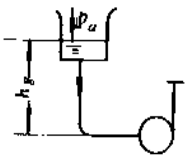
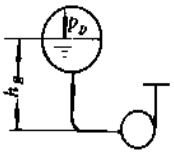
各种泵装置吸上真空高度 H_s、汽蚀余量 NPSH 和安装高度 h_g 的计算见表 6。

3. 轴流泵

叶片泵的比转数 n_s＞500 的泵属轴流泵范围。轴流泵由吸入室、叶轮、导叶、泵体、排出管和轴封等组成，见图 36。轴流泵的叶轮近似螺旋桨，其叶片的截面为适

表 6　各种泵装置汽蚀余量 NPSH 和吸上真空度 H_s 安装高度 h_g 计算图表

装置	吸上装置	
液面压力	任意压力 p_c	大气压力 p_a
简图		
$\frac{p_s}{g\rho}$	$\frac{p_m}{g\rho}-h_g-h_c-\frac{U_s^2}{2g}$	$\frac{p_a}{g\rho}-h_g-h_c-\frac{U_s^2}{2g}$
NPSH	$\frac{p_c}{g\rho}-h_g-h_c-\frac{p_v}{g\rho}$	$\frac{p_a}{g\rho}-h_g-h_c-\frac{p_v}{g\rho}$
h_g	$\frac{p_c}{g\rho}-h_c-\frac{p_v}{g\rho}-\mathrm{NPSH}$ 或 $H_s-\frac{p_a}{g\rho}+\frac{p_c}{g\rho}-h_c-\frac{U_s^2}{2g}$	$\frac{p_c}{g\rho}-h_c-\frac{p_v}{g\rho}-\mathrm{NPSH}$ 或 $H_s-h_c-\frac{U_s^2}{2g}$

装置	倒灌装置		
液面压力	任意压力 p_c	大气压力 p_a	汽化压力 p_v
简图			
$\frac{p_s}{g\rho}$	$\frac{p_c}{g\rho}+h_g-h_c-\frac{U_s^2}{2g}$	$\frac{p_a}{g\rho}+h_g-h_c-\frac{U_s^2}{2g}$	$\frac{p_v}{g\rho}+h_g-h_c-\frac{U_s^2}{2g}$
NPSH	$\frac{p_c}{g\rho}+h_g-h_c-\frac{p_v}{g\rho}$	$\frac{p_c}{g\rho}+h_g-h_c-\frac{p_v}{g\rho}$	h_g-h_c
h_g	$\mathrm{NPSH}-\frac{p_c}{g\rho}+h_c+\frac{p_v}{g\rho}$ 或 $\frac{p_a}{g\rho}-\frac{p_c}{g\rho}-H_s+\frac{U_s^2}{2g}+h_c$	$\mathrm{NPSH}-\frac{p_a}{g\rho}+h_c+\frac{p_v}{g\rho}$ 或 $h_c+\frac{U_s^2}{2g}-H_s$	$\mathrm{NPSH}+h_c$ 或 $\frac{p_a}{g\rho}-\frac{p_v}{g\rho}+\frac{U_s^2}{2g}+h_c-H_s$

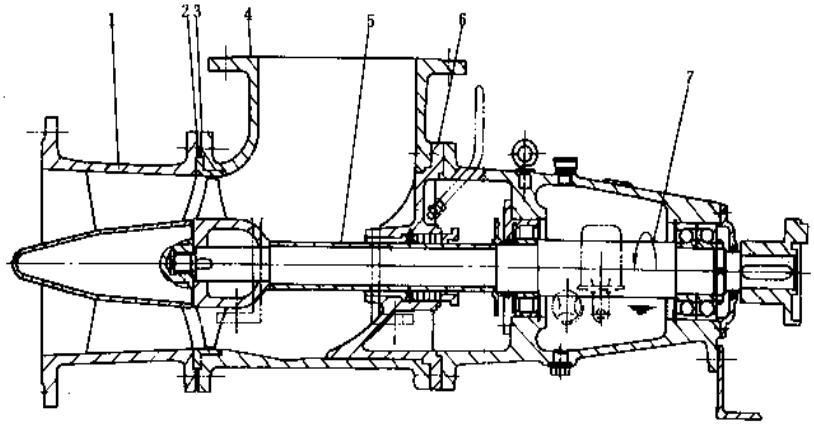


图 36　轴流泵

1—导流壳；2—防磨套；3—叶轮；4—泵体；
5—轴套；6—密封箱；7—轴

用于轴流泵的翼型，当叶轮旋转时，液体流过叶片产生的升力，与被送流体经导叶，将旋转速度能转换成的压力能之和，为轴流泵的总压头。

轴流泵适于大流量低扬程的工况，其流量范围为180～18000m³/h，单级扬程1～25m。在化工生产中主要用作物料蒸发的循环泵，如磷铵料浆循环泵；烧碱膜式蒸发的循环泵等。

轴流泵一般为单级泵。其叶轮轴（转子）有悬臂式和简支式两种结构型式。化工生产中蒸发循环泵多采用悬臂式结构，这种结构的泵可作为物料循环管路的一部分。它既减少了循环系统的阻力损失，又减少泵的占地面积。这种结构的轴流泵可按管路的具体位置卧装、立装或斜装于管路中。简支结构的轴流泵运行较平稳，但泵与管路连接的接管较长，还需弯头，增加了循环系统的阻力。

轴流泵叶轮的叶片有固定式和可调安装角两种。可调安装角叶片，可经手动或液压式机械传动来调整叶片安装角，从而调节轴流泵的流量和扬程，见图37。

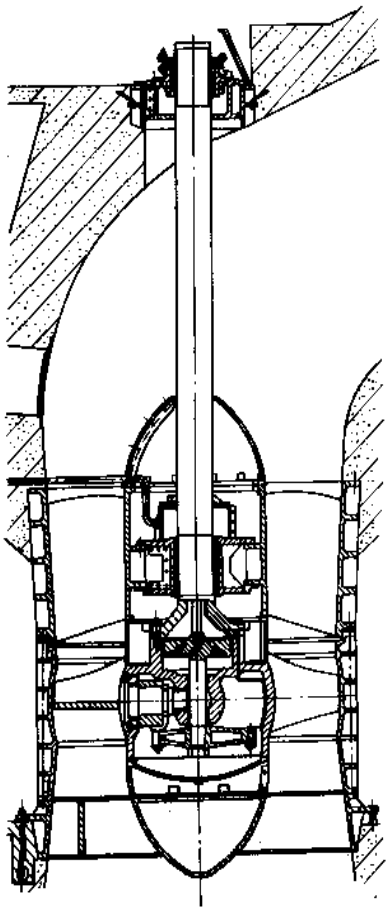


图37　可调叶片安装角的立式轴流泵

4. 旋涡泵

旋涡泵是由叶轮、壳体和轴封等组成，见图38。旋涡泵叶轮与泵壳及泵盖之间构成流道。叶轮和流道构成泵的工作腔，被送液体由吸入管进入泵腔，当叶轮旋转时，由于叶轮中运动液体的离心力，大于流道中运动液体的离心力，在离心力差的作用下，产生纵向旋涡，见图39。叶轮旋转与纵向旋涡的共同作用下，液体由叶轮流出进入流道，又由流道进入叶轮，在叶轮旋转一周内，上述过程多次重复，液体每进出一次叶轮，便获得一次能量。液体由叶轮至流道时与流道的液体进行能量交换，使流道内液体的能量增加，当达到排出压力时，由径向的排出管排出，并进入管路。

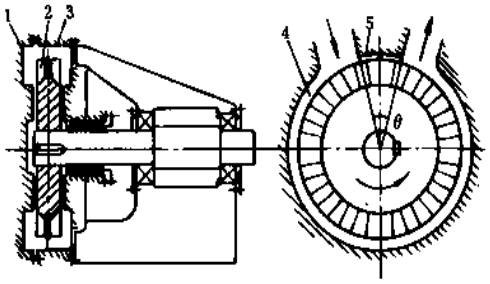


图38　旋涡泵示意图

1—泵盖；2—叶轮；3—泵体；4—流道；5—隔板

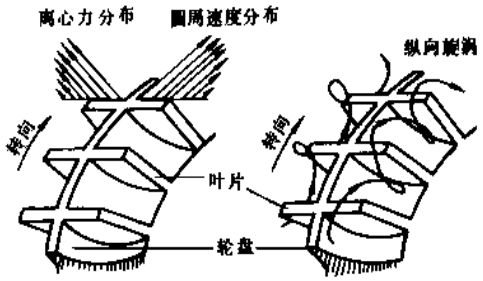


图39　旋涡泵工作原理

当旋涡泵流量减小时，其纵向旋涡的作用增强，液体由叶轮流出进入流道，又由流道进入叶轮的次数增加，液体获得的能量增加，泵的扬程提高。因此旋涡泵适于小流量、高扬程的工况。在相同的叶轮直径和转速下，旋涡泵的扬程比离心泵高2～4倍。

旋转泵的比转数为 $n_s=10\sim40$；其流量为0.4～40m³/h；扬程为5～250m；效率为25～50%。

由于旋涡泵叶轮与泵体轴向间隙很小(0.1～0.15mm)，闭式旋涡泵叶轮外缘与隔板之间的间隙为0.15～0.30mm，如有颗粒进入泵内将使间隙磨大，泵流量和效率降低，因此旋涡泵适于输送不含颗粒的清洁液体。

旋涡泵分为开式泵和闭式泵两种，图40为两种泵的示意图。

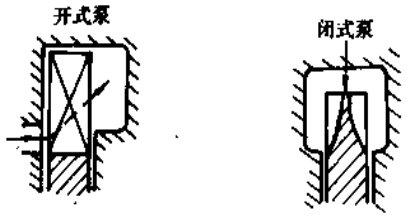


图 40　开式泵和闭式泵的示意图

开式泵叶轮为全开式叶片，叶片较长，叶片内径小于流道内径，液体由轴向吸入，经过叶片后进入流道，增压并从径向排出；闭式泵叶轮为半开式、双面叶片，液体由径向进入泵内，经流道进入叶片。开式泵的抗汽蚀性能较好，能自吸，可输送液气混合物，效率 20～40%。闭式泵扬程为开式泵的 1.5～3 倍，不能输送液气混合物料，效率 30～50%，安装附件后也能自吸，即在排出口安装一个气液分离罩。

旋涡泵的特性适用于化工生产需要，在化工装置中得到广泛的应用。

5. 部分流泵

部分流泵由叶轮、泵壳、锥形扩压管、轴封等组成，见图 41。

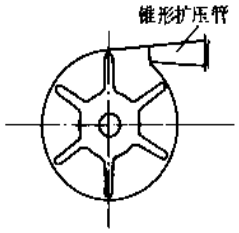


图 41　部分流泵示意

被送液体由泵的轴向进入泵内，在叶轮的带动下高速旋转，液体的圆周线速度很高，高速流动的液体经过锥形扩压管，将液体的速度能转化为压力能，被送液体压力升高，进入管路。

部分流泵内的液体只有一部分经锥形扩压管，沿壳体切向输出，其余大部分液体仍随叶轮在泵内旋转。被送液体经过泵后的能力增加量主要决定于旋转液体的圆周线速度（叶轮的切线速度），即：

$$H=\frac{U_2^2}{g} \tag{32}$$

式中　H——扬程，m；

U_2——叶轮线速度，m/s。

所以，部分流泵又称部分流泵式切向泵。

单级部分流泵的主要参数范围是：

流量　0.1～370m³/h；

扬程　≤1750m；

泵送温度　－130～260℃；

转速　3000～25000r/min。

部分流泵采用全开式叶轮，无前后盖板，与液体的摩擦损失较小，适于在高转速下运行，采用体积很小的环形泵壳和锥形扩压管，液体在泵壳内几乎无扩压过程，高压液体在泵体之外，因此，泵体的最大设计压力较低，轴密封腔的密封压力也较低；由于叶轮高速旋转，部分流泵的吸入性能较差，抗汽蚀性能不好，为提高其抗汽蚀能力，可在叶轮入口处安装诱导轮，见图 42。部分流泵的效率偏低，但在低比转数范围其效率明显高于离心泵，一般可高 5～10%。



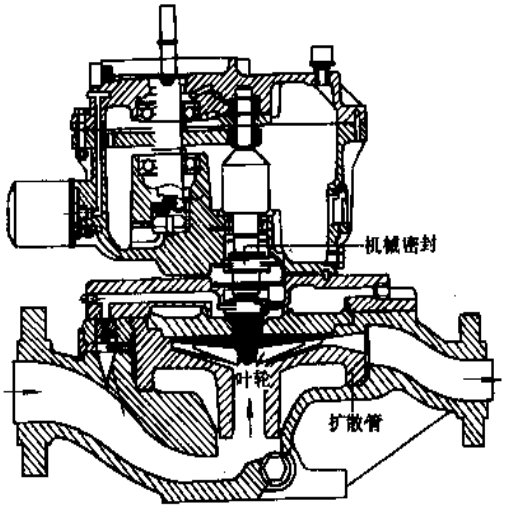


图 42　带诱导轮的立式部分流泵

部分流泵一般为立式结构，当功率大于 150kW，电动机体积和重量较大，则采用卧式结构，且电机和泵以联轴器相连接。小型部分流泵将增速器装于电机上（电机大于增速器和泵），也采用卧式结构。

部分流泵在一定范围内代替往复泵用于化工生产，

具有使用寿命长、维修工作量少，占地面积小等优点。但因其效率低（部分流泵效率最高55%，往复泵可达80%以上），价格贵，未能广泛采用。

在输送特种物料时，如在尿素生产中输送氨基甲酸铵（俗称甲铵液），采用部分流泵可消除因往复泵压力脉动引起的腐蚀疲劳，故部分流泵寿命长，又因占地面积小，泵体材料等级低（由锻材改为铸材）等因素，故可减少维修费、基建投资和材料费，总体经济性是好的。用部分流泵或其它叶片式泵（如多级离心泵）代替往复泵是合适的。

6. 往复泵

6.1. 组成和工作原理

往复泵的工作部分由泵体、柱塞（活塞）、吸入阀、排出阀和密封填料箱等组成。当柱塞或活塞向填料箱方向移动时，泵腔内压力降低，当泵腔内压力低于吸入系统的压力时，吸液阀打开，被送液体经吸入阀进入泵腔。柱塞向阀方向移动时，柱塞向液体施加压力，当液体压力大于排出侧系统压力时，排出阀打开，被送液体排出泵腔，进入管路，如此循环，往复泵连续地吸入和排出被送液体。

6.2. 性能特点

（1）瞬时流量 这是脉动量。由于液体的吸入和排出过程是交替进行的，流量从零增加到最大值，然后又减到零，呈脉动不均匀状，脉动量随柱塞或活塞的数目而变化。一般说来，数目越多，流量变化越小，柱塞数量与排液的波动量比较见图43。综合各项因素考虑，以选用三柱塞泵比较合适。

（2）平均流量 这是恒定量。往复泵的流量取决于泵的主要结构参数：n——每分钟柱塞（活塞）往复次数，r/min；s——柱塞（活塞）的行程，m；D——柱塞（活塞）直径，m；Z——柱塞（活塞）数目。在理论上流量与排出压力无关，且与输送液体的温度、粘度等物理化学性质无关。

（3）泵的压力 取决于管路特性且与流量无关，即不论管路有多大的水力阻力，原则上泵都按恒定流量排出，可根据管路特性建立任何所需的泵的排出压力。实际上泵在出厂时，排出压力是规定的，它是根据配带原动机的额定功率、泵本身材料强度决定的。

（4）输送液体介质的适应性较强 特别对粘度较大或受温度变化而粘度变化很大的液体。

（5）有自吸能力 往复泵是由柱塞（活塞）在液缸中往复运动，改变容积而吸入和排出液体的，泵启动后能把吸入管内的空气逐步抽上和排出，因此具有自吸能力，往复泵不需设底阀和启动前灌泵。

往复泵的性能曲线见图44。

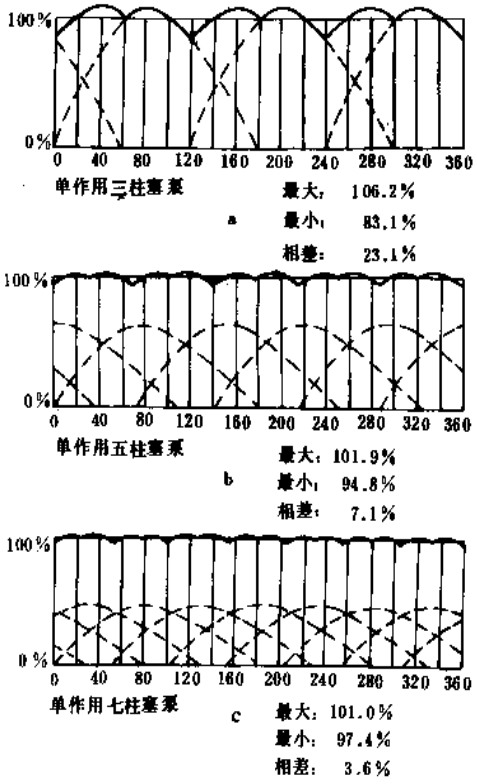


图43 往复泵柱塞数与排液量比较

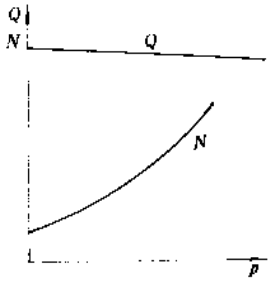


图44 往复泵的性能曲线

6.3. 主要结构型式

（1）电动往复泵 图45是卧式三柱塞化工用泵，电动机通过齿轮减速箱带动曲轴-连杆-十字头-柱塞作往复运动。曲轴上有三个曲轴颈，每个曲轴颈互相错开120°，三柱塞交错吸入、排出液体，使流量均匀提高。

立式往复泵组成与卧式泵基本相同，只是其柱塞在垂直方向作往复运动。立式往复泵占地面积较小，且因其惯性为垂直方向故基础体积也较小，立式泵也可制成单柱塞或多柱塞泵，多柱塞泵可减少输送液体流量的脉动。

（2）蒸汽往复泵 图46是卧式双缸双作用的高温蒸汽往复泵，主要适用于输送温度较高的石油和石油化工

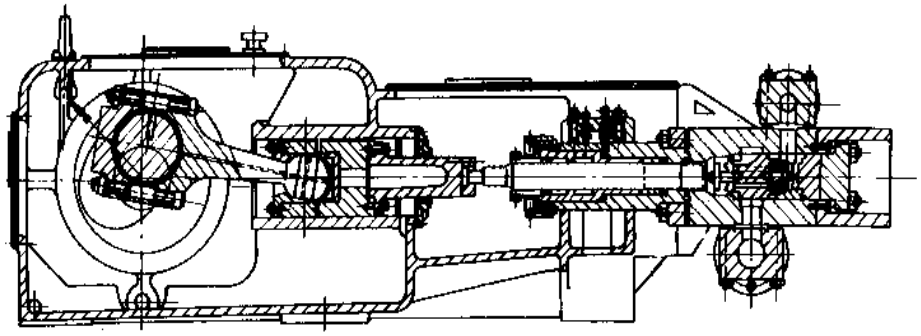


图45　卧式三柱塞单作用电动泵

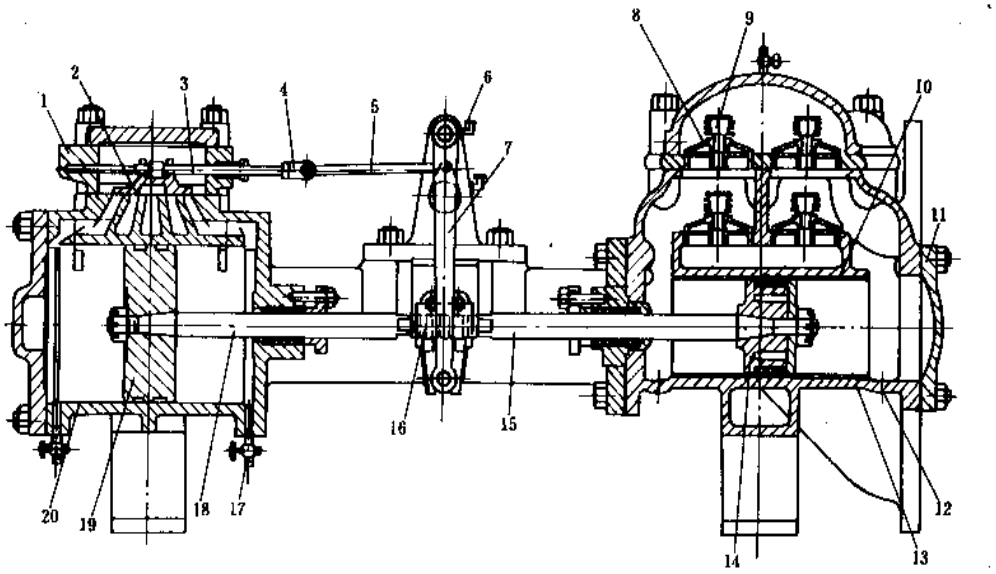


图46　双缸双作用高温蒸汽往复泵

1—蒸汽室；2—滑阀；3—阀杆；4—阀杆头；5—阀杆连接杆；6—十字架；7—杠杆；8—金属阀；9—阀导杆；10—液缸套；11—液缸套；12—液力端排放旋塞；13—液缸；14—液体活塞体；15—液体活塞杆；16—蒸汽活塞连接杆；17—蒸汽端排放阀；18—蒸汽活塞杆；19—蒸汽活塞；20—汽缸

产品，左端为蒸汽机，右端为液力端泵体。两者活塞杆直接相连，通过连杆带动联接器调节蒸汽进出口的开启和关闭。泵的进出口阀位于泵体上部，分两层布置，上层为排出阀，下层为吸入阀。由于采用蒸汽作为动力，运行中不易发生电火花，在防火上较安全，但效率较低，如无高压蒸汽一般不采用。

6.4.　主要零部件及其结构

往复式泵由两部分组成，一部分是直接输送液体，把机械能转换为液体压力能的液力端；另一部分是将原动机的能量传给液力端的动力端（传动端）[16,17,19]。液力端由液缸、柱塞（活塞）、吸入阀、排出阀、缸盖、填料函等组成；动力端由原动机、减速装置、曲轴、连杆、机架、十字头、轴承等组成。

（1）液缸　是往复泵承压的零件。当液缸体包容一个柱塞的称为单缸。包容两个的为双缸，两缸以上的为多缸。一般活塞式缸体经铸造而成，柱塞式缸体经锻造而成。缸体材料与输送的液体性质和压力有关，常用铸铁或铸钢。锻造材料用35号钢、45号钢、合金钢35Cr、40Cr、35CrMo等。输送腐蚀性液体（如尿素生产的甲铵液）应选用超低碳（含碳量0.03%以下）不锈钢或双相钢。由于腐蚀和脉动载荷的作用，液缸常因腐蚀疲劳而开裂失效。为防止产生腐蚀疲劳，要求泵缸材料没有缺陷和夹杂物极少，制造后其内表面应修磨镜面，不应有

任何缺陷和损伤。在结构上，吸、排液孔应沿柱塞轴向错开安排，且吸、排液孔与缸内壁的相贯线应修磨成良好圆角或采用组合的排液阀，置于液缸端部（见图47），液缸侧壁上没有开孔，以消除应力集中，减少液缸的应力。

(2) 柱塞（活塞） 是用来传递动力端的力使液体增加压力的柱状（盘状）零件，运动件上有密封元件的为活塞，无密封元件的为柱塞。柱塞直径一般在3～150mm，有的达到200mm。柱塞（活塞）在小直径时是实心的，直径大时可以做成空心。柱塞表面粗糙度与硬度要求较高，材料为锻钢或合金钢，使用于较高压力的泵。活塞由铸铁或铸钢制造，也可用钢板焊接，并用活塞环保持与缸体的密封作用，用于低、中压力泵，流量较大。填料函用来密封缸体与活塞杆或柱塞之间的泄漏，单作用活塞不使用填料函。活塞两面均对液体作功的为双作用活塞，一面作功的为单作用活塞，活塞可用于双作用泵，柱塞大多用于单作用泵。

(3) 阀 泵阀的作用是轮流地把泵的吸入管和排出管及时与液缸相连或分隔开来。泵阀包括吸入阀和排出阀，是往复泵的直接组成件，最重要的易损件之一，又分为自动阀和强制阀，自动阀又分单向阀和组合阀[18,20]，图48为单向阀，图47为组合阀。

阀通常由阀座、阀板、弹簧、升程限制器等零件组成，自动阀（单向止回阀）依靠阀内外的液压差开启，并靠阀的自重或弹簧力关闭。自动阀有两种型式：弹簧自动阀（盘状阀）及重量阀（大多为球阀）。盘状阀又分为平板阀和锥形阀，平板阀适用于输送常温清水、低粘度油或类似于清水的介质，在大流量，低、中压往复泵中应用较多；锥形阀适用于输送粘度高或含有磨损性的介质，锥形阀的刚度较大，密封性能好，在计量泵中得到广泛应用。重量阀大多是自重球阀结构，适用于流量较小、往复次数较低的泵，通常$n \leqslant 150r/min$。球阀在工作时，密封面具有“自洁”作用，可以不加弹簧。强制阀一种是自动开启，依靠气压强制关闭；另一种是依靠气压或机械控制实现强制开启和关闭，适用于输送高粘度介质[16,18,19]。

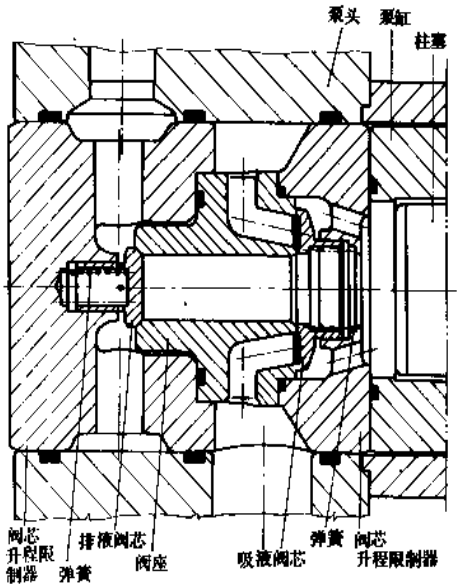


图47 组合阀

(4) 填料 往复泵的柱塞（活塞杆）与液缸之间设有填料箱，箱内装有填料，在柱塞往复运动时，保持与液缸的密封。

填料的种类有皮碗、塑料“V”型环以及编织填料等。目前采用较多、效果较好的是编织填料，一般由石棉编织成矩型截面的条状物，再浸以机油、石墨或聚四氟乙烯等润滑性能较好的材料。对密封要求较高和使用寿命长时，采用碳纤维编织后浸以聚四氟乙烯。当泵送温度较高时，采用柔性石墨制成的填料环。

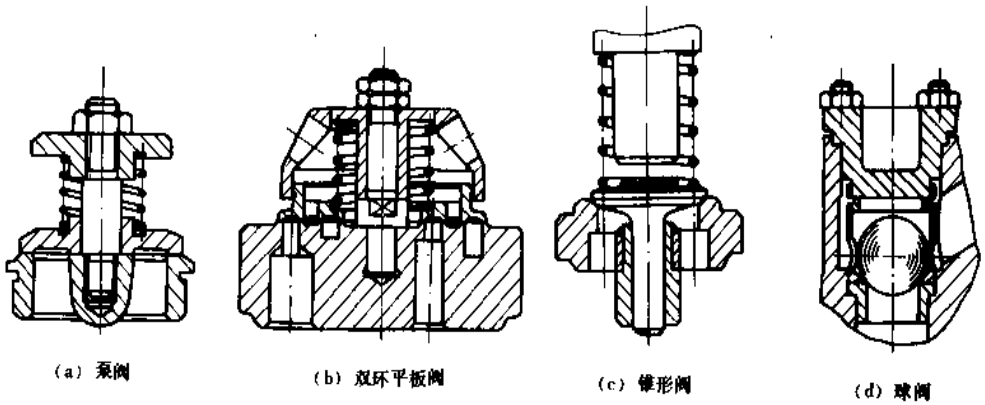


图48 阀的种类

往复泵柱塞和液缸间的密封，可采用间隙密封，即柱塞和液缸之间装有密封套，密封套与柱塞间有很小的间隙（一般为0.02mm），以此间隙产生的压力降实现密封。为提高寿命，柱塞喷涂陶瓷后修磨成镜面。密封套用碳化钨或碳化硅制造，后者耐热冲击性能好。

(5) 空气室　是一个内部充有空气的密闭容器，利用气体的压缩和膨胀来贮存或放出一部分液体，达到减小管路中流量不均匀的目的[16,20]。空气室分为常压式和预压式两种。吸入空气室置于泵进口处前，排出空气室置于泵出口处。有些往复泵只有排出空气室。由于采用了空气室，减小了惯性水头的影响，使液体得到稳定流动，在吸入和排出过程中，活塞表面上的压力接近于稳定，改善了往复泵的工作条件。设置空气室后不能完全消除流量脉动，只是将脉动减小到允许的范围内。由于空气量的变化，在排出空气室中需设置补气装置，吸入空气室需加抽气的附加装置，以保证空气室内正常的空气量。一般吸入空气室的直径不小于2倍吸入管内径，吸入空气室容积为行程容积的10倍[16]。

(6) 安全阀　由于往复泵的排出压力取决于泵装置的管路特性，如出现管路堵塞等情况，排出压力升高将引起密封处泄漏，若压力超过泵与管路的强度还会造成机毁人亡的事故。因此，在往复泵出口排出管路上应设置安全阀或其它超压保护装置，在规定的起跳压力下，安全阀应正确动作。一般由制造厂根据产品技术文件规定，校正安全阀起跳压力，试验合格后铅封。往复泵常用的安全阀有两种类型，弹簧式安全阀和一次动作安全阀。弹簧式安全阀动作（开启）后可自行回复，继续起安全保护作用，不必停车，操作方便，一般只用于纯净无杂质的液体。一次动作安全阀开启后不能自行回复，必须停车并更换易损件（销钉或膜片）或扳动复位手柄使其回复再使泵运转，操作不便，但压力几乎全部释放较安全可靠，多用于有磨损性颗粒的泥浆、水泥浆、矿浆等杂质液体。

6.5. 安装与操作

往复泵的安全高度不应大于允许吸上真空高度，以防发生汽蚀，其计算公式为：

$$Z_s < \frac{P_c}{g\rho} - \left(\frac{P_v}{g_o} + \Delta h_s + L_1 \frac{A}{A_1} \cdot \frac{n^2 \cdot R}{900}\right) \quad (33)$$

式中　Z_s——安装高度，m；

P_c——吸液池表面的压力，Pa；

P_v——吸入温度下液体的饱和蒸气压，Pa；

Δh_s——吸入阀的水力损失，m；

L_1——吸入管长度，m；

A_1——吸入管路的过水断面积，m^2；

A——活塞面积，m^2；

n——活塞往复次数，r/min；

R——曲柄半径，m。

该方程适合于吸入管路上设有空气室的单作用、双作用和差动往复泵[19]。

安装中必须注意防振问题，需设置一定的基础或采用弹性防振装置。排出管路上必须设置安全阀以保证泵的排出压力不高于额定值[16]。在启动前必须把管路上的排出阀门全部打开且不允许排出管路堵塞，避免发生事故。往复泵的流量调节不能用出口阀门来调节，而是通过改变冲程和转速来达到，或采用装设回流支路的办法（见图49），使一部分排出液重新由支路流回贮槽或吸液管路，缺点是造成能量的无益损耗。

往复泵具有自吸能力，一般不设底阀，不需灌泵。

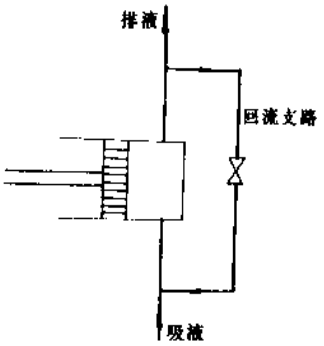


图49　回流支路调节流量示意图

7. 计量泵

计量泵是一种可调节流量的小型往复泵，又称比例泵。主要用于要求精确控制流量的场合，例如输送和注入催化剂、助剂、添加剂等，并可根据化学反应的工况变化反馈，自动调节计量泵的流量，以达到正常反应。

计量泵通常是在往复泵的基本结构上增加了流量调节装置，最常用的是调节行程，流量从0～100%的范围内进行无级调节。常用的调节机构有弹簧顶杆式，Z型轴式，可动蜗轮式等，图50为计量泵。

调节可用手动或借助于各种伺服机构（气动或电动）进行遥控、半自动或全自动控制。通过调节行程到额定值，流量就得到控制。计量泵的精度一般可达到±1%，有的精度可达±0.3%。

计量泵的压力通常可达10～400MPa，温度-100～500℃，粘度从0.05mPa·s到数十毫帕·秒，流量从每小时数毫升到几十立方米。还可用来输送强腐蚀性液体、悬浮液、熔融液等。

计量泵通常可分为柱塞式和隔膜式两种。隔膜式计量泵的液力端是借助于隔膜将被输送的介质隔开，使其不与柱塞和填料直接接触，从而具有不泄漏的优点。它有一片或两片隔膜，当机械或液压力往复作用在隔膜上

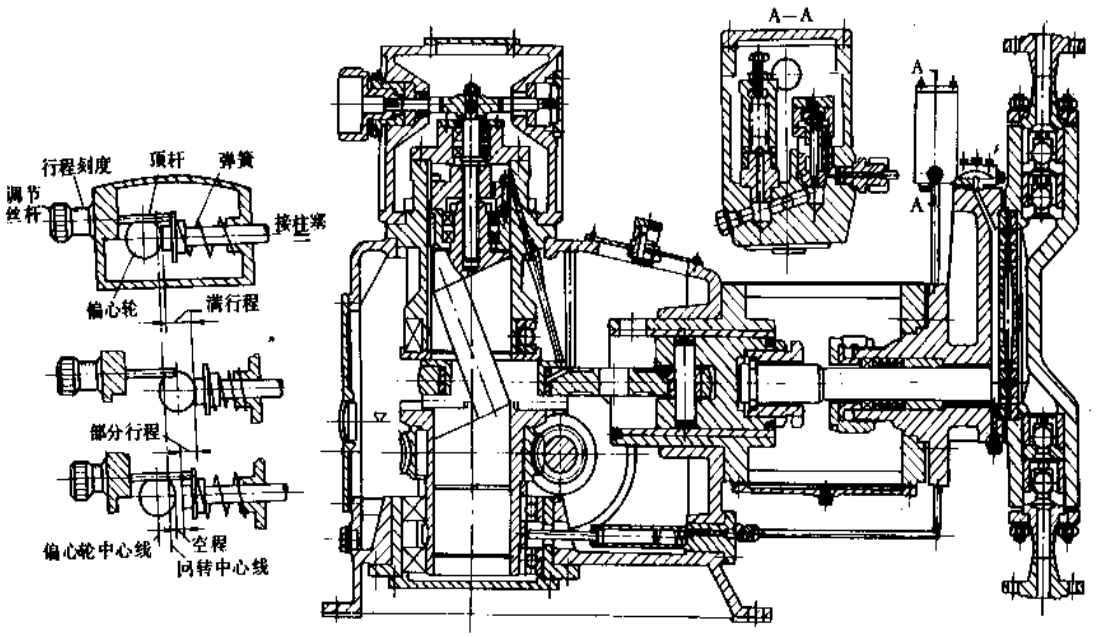


图50 计 量 泵

时，使被输液体吸入与排出。柱塞式计量泵中柱塞直接与液体接触，不能完全消除漏损，但精度比隔膜式高，适用于高压场合。

化工生产中有时化学反应要求参加反应的瞬时进料量是恒定的，而往复泵流量呈余弦曲线周期性变化，瞬时排出量不是恒定的。为达到泵的排出量近似恒定，采用特殊设计的凸轮传动的两柱塞泵。每个凸轮的形状保证活塞在相当长的排出行程内作匀速运动，只在排出行程开始和终了的很短一段行程内作等加速和等减速运动，排出行程对应的转角 $\varphi>180°$，并利用两柱塞运动的相位差使加速段和减速段重合以获得无脉动流量，见图51。

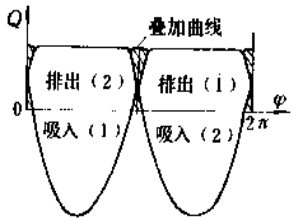


图51 无脉动泵流量曲线

8. 转子泵

转子泵主要由转子作回转运动与固定泵体间相对产生容积变化，达到输液作用。转子泵可分为齿轮泵、螺杆泵、滑片泵、旋转活塞泵等。转子泵设有吸入阀和排出阀。主要工作部件是泵体和转子。转子一般与原动机直接连接，转速较高，适于输送粘性、变粘性液体、非牛顿型液体及含有空气或废气的液体，特别适合于高粘度液体。齿轮泵按齿轮啮合方式可分为外啮合齿轮泵和内啮合齿轮泵，图52为内啮合齿轮泵。

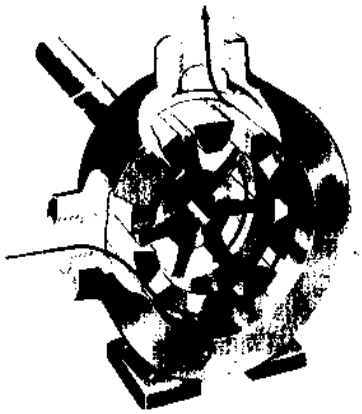


图52 内啮合齿轮泵

齿轮泵一般指外啮合齿轮泵，是两个外啮轮啮合而输送液体，其中一个由主动轮由原动机带动旋转，另一个从动轮与主动齿轮相啮合而转动。外啮合齿轮结构简单、重量轻、造价低、工作可靠、应用范围广。内啮合齿轮泵的主要零件是一对互相啮合的内齿轮和外齿轮，以及其间的一个月牙形件。月牙形件的作用是将吸入腔和压出腔隔开。当主动的内齿轮旋转时，在轮齿脱开啮

合处形成部分真空，液体在大气压作用下进入泵的吸入口填满各齿间，而在轮齿啮合处，存在于齿间的液体被挤压入排出管，转速一般为1200～4000r/min，流量为0.75～500L/min，压力为0.7～20MPa。

螺杆泵是利用一根或数根螺杆的相互啮合空间容积变化来输送液体，其特点是液体沿轴向移动，流量连续均匀，脉动小。单螺杆泵的适用范围广，能输送清水、粘稠物料[粘度可达1×10^5mPa·s(cP)]和带有颗粒的物料等，在化工生产中应用较多，排出压力为1MPa。当输送带颗粒物料时，能不破坏其颗粒。双螺杆和三螺杆泵只适于输送洁净和润滑性能较好的液体，一般用于机器的润滑油泵，排出压力可达20MPa。图53为单螺杆泵。

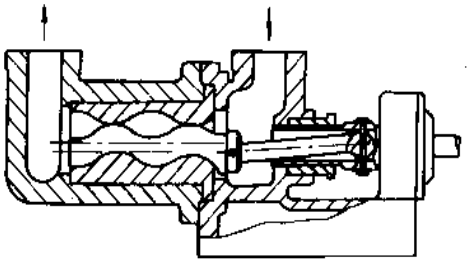


图53　单螺杆泵

旋转活塞泵由两个转子和泵腔、轴封等组成，依靠转子和泵腔形成空间的变化吸入和排出物料。旋转活塞泵输送物料的范围较广，从清水到1×10^6mPa·s(cP)的高粘度液体，特别适合于高粘度液体。旋转活塞泵的活塞（转子）分单叶、两叶和多叶，叶数越多泵的排出量越稳定。旋转活塞泵的最大流量可达300m³/h，最大排出压力3.9MPa。图54为旋转活塞泵结构示意图，图55为双叶转子旋转活塞泵。后者多用于输送合成橡胶胶液、树脂、涂料原料、沥青、石蜡并用在轻工、食品行业。近年来也用于油田输送原油，由于泵效率高（80%以上），寿命长，在输油方面得到广泛应用。

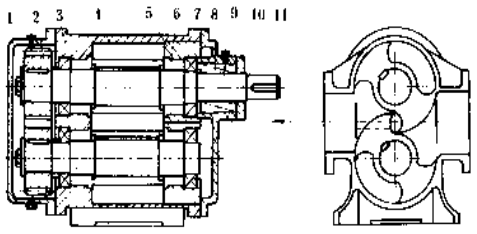


图54　旋转活塞泵示意图

1—泵盖；2—转子；3—泵体；4—机械密封；5—滚子轴承；6—轴承箱；7—油塞；8—轴；9—油标；10—齿轮箱盖；11—同步齿轮

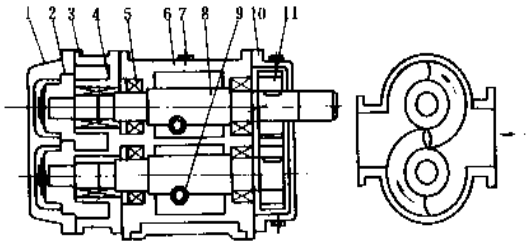


图55　双叶转子旋转活塞泵

1—齿轮箱盖；2—同步齿轮；3—泵体；4—转子；5—轴承外套；6—节流衬套；7—泵盖；8—机械密封；9—主动轴；10—从动轴；11—滚子轴承

转子泵属容积式泵，均有自吸能力，其安装要求同往复泵。

转子泵一般均用电动机驱动，当输送粘度较低的液体时一般采用电机直联驱动，当输送高粘度液体时需选择较低转速，因而采用减速器或调速器（齿链式、摩擦盘式、液力变矩器等）传动。图56为物料粘度与旋转活塞泵转速的关系。

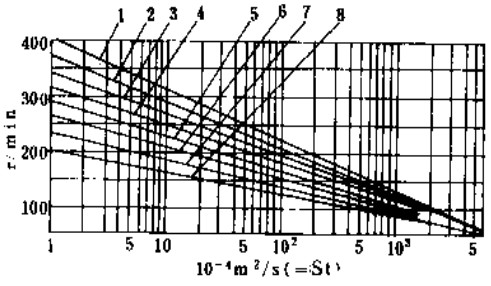


图56　物料粘度与旋转活塞泵转速的关系

曲线号	排　压 0.8MPa	排　压 2MPa
	工　作　容　积,L/r	
1	0.75	0.38
2	1.10	0.55
3	1.90	0.95
4	3.60	1.80
5	7.00	3.50
6	14.00	7.00
7	28.00	14.00
8	56.00	28.00

9. 泵的选择

9.1. 装置系统阻力

在选择离心泵之前，要根据系统中管道长度、阀门、弯头等计算系统阻力，并根据液体或液体混合物的类型、物理性质（温度、密度、粘度、液体中固体颗粒的直径和含量、气体的含量等）和流量选定合适的液体流动速度，确定管道直径。计算管径时推荐的经济流速大致范围为：水及一般液体 $U=1\sim3m/s$，粘度较大的液体 $U=0.5\sim1m/s$，在选择具体数值时应考虑液体的性质。粘度较大或密度较大的液体流速应取低值；含有固体悬浮物的液体，为防止管路的堵塞，流速不能取得太低。计算公式见 2.5.1.，要求装置扬程 H 大于装置系统阻力。

选择往复泵时必须计算泵的排出压力，即泵出口法兰处的液体压力，单位为 Pa，样本或技术文件中规定的排出压力是指往复泵允许的最大排出压力 p_2，计算公式为[17]：

$$\frac{p_2}{g\rho}=\frac{p_d}{g\rho}+(z_d-h_2)+\Sigma\Delta h_{h_2}-\frac{C_2^2}{2g} \qquad (34)$$

式中 p_d——排出液面上的压力，Pa；

z_d——通过泵缸中心线的基准面到排出液面的高度，m；

h_2——泵出口法兰到基准面的高度，m；

$\Sigma\Delta h_{h_2}$——排出管路中的水力损失和液体惯性损失，m；

C_2——泵出口法兰处管路中液体的流速，m/s；

ρ——液体密度，kg/m^3；

g——重力加速度，m/s^2。

9.2. 选型步骤

泵选型的主要依据是装置系统阻力（装置扬程），流量及液体的物理性质和化学性质[13]。首先根据流量、装置阻力数据（为留有余量，在没有最大流量时以正常流量的 1.1 倍，装置阻力的 1.15～1.2 倍作为选型依据）同时结合物理性质进行，粗略地确定选用泵的类型（见图 2）。其次选择泵系列和过流部件的材料，如选离心泵，还要根据液体性质、流量大小、扬程高低等确定泵过流部件的材料、结构型式。第三确定泵的具体型号，在选定泵的系列后根据考虑了安全裕量后的流量、扬程，在泵型谱图上确定泵的具体型号。对动力式泵需再到有关产品目录或样本上根据该型号泵的性能表或性能曲线，进行单独性能校核，保证正常工作点能落在泵的高效工作区。根据公式 (32)、(33)，按泵的允许吸上真空高度或允许汽蚀余量校核几何安装高度，也可根据安装高度校核允许吸上真空高度或汽蚀余量。如果输送的是粘性液体，应进行性能换算，看是否符合要求，若校核后不符合要求就得重选。第四确定泵的台数和备用率，作为正常运行使用的泵一般只用一台，也可根据具体情况确定串联或并联操作，选用数台泵。按泵在工艺流程中的重要程度，连续或间歇操作、泵的运转可靠性以及维修能力、价格等因素考虑泵的备用台数。

表 7 为泵类特性比较，可供选泵时参考。

表 7　泵类特性比较

比　较	叶片式泵			容积式泵	
项　目	离心泵	轴流泵	旋涡泵	往复泵	转子泵
流量与扬程(压力)的稳定性	稳　定	稳　定	稳　定	脉动，不均匀	脉动小
流量与扬程(压力)范围	流量、扬程范围较大	大流量、低扬程	小流量，较高扬程	中小流量，压力范围大，可达很高压力	流量不大，中压或较高压力
转　速	转速范围大，可达很高转速	一般转速较低	转速较高	低　速	转速较高
效　率	高，较往复泵低		较　低	高	较　高
启动与流量调节	启动前需灌泵起动时关闭出口阀流量一般用出口阀调节	启动时全开出口阀用改变叶片安装角调节	启动时全开出口阀，用旁通阀调节	出口阀全开下启动，一般用旁通阀调节，可计量	
适宜输送液体介质	不宜输送较大粘度液体可输送污水、泥浆等杂质		清洁液体	允许较大粘度液体不宜含较大颗粒液体	允许很高粘度，具有润滑性液体，不宜含固体颗粒液体
自吸能力	除自吸泵外无自吸能力	无自吸能力	开式泵能自吸	能自吸	能自吸
结　构	简单，零件少	简单，零件少	简单，零件少	复　杂	紧　凑
体积重量	体积小　　重量轻			体积大，重量重	体积小，重量轻
操作管理	操作方便　　管理容易			较复杂	操作简单
造　价	较　低			较　高	比离心泵高

10. 泵的试验

泵的试验分为型式试验、抽查试验、出厂试验。新产品首制样机应进行型式试验；成批生产的老产品及设计、工艺有重大变化的产品进行抽查试验；一般每台泵均需进行出厂试验。对于批量较大、工艺过程及质量稳定的产品允许抽试。

10.1. 型式试验

包括运转试验、性能试验和汽蚀试验等。运转试验是检查泵、轴承和填料的温升、填料函的泄漏和噪声、振动等运转状态的试验；性能试验是确定泵的扬程（往复泵是全压力）、轴功率、效率、转速与流量相互关系的试验。对往复泵按JB 1054—81试验[21]，动力式泵采用GB 3216—82试验方法试验[11]。这些标准对测试装置、温度、介质、仪表精度等级都作了严格规定，测试液体通常是水，转子泵通常用油。一般都由制造厂完成测试，但对一些重大泵的生产试验，允许由购买者在场。汽蚀试验是确定临界汽蚀余量与流量之间的关系，或者检证泵的临界汽蚀余量小于或等于规定的必须汽蚀余量[22,23]，若制造的离心泵在额定流量下产生压头过小，不能满足额定条件点时，制造厂可锉削一下叶轮叶片出口的背面，略微提高其压头或效率，在锉削后必须再做一次试验。泵零件加工过程中对受压部件如壳体、液缸体必须进行水压试验，压力控制在设计所允许的最大工作压力的150～200%，确认有无渗漏。对叶轮需进行静平衡或动平衡试验[13,24]，出厂试验是对泵工作范围内包括小流量点、规定流量点、大流量点等三个以上流量点进行试验，检查泵的扬程和轴功率。

10.2. 现场测试

必须对实际用泵系统经常或定期作现场测试，以判定泵是否工作良好。但是在现场不可能有按测试标准要求的理想测试条件，如泵前、泵后、管道布置可能提供不足所需的直线长度；现场仪器可能不具有测试台上仪器的高精度或可能未经过适当校正，因此在与制造厂测试结果比较时应考虑上述影响因素。在泵工作一段时间后需要在真实负载下估测其性能，以决定是否需要进行维修。一般从操作记录可以观察泵的性能并可估测泵何时需要维修或更换。

11. 泵的更新

泵经过一定时期运行后，性能减退或给定用泵系统的负载条件变化已不能满足要求，需要对现有泵进行更新。一般在维修车间可以做到更换泵的叶轮或密封环，以恢复原始性能或满足新的性能要求。如尚不能满足要求则需更换新泵。

参考文献

[1] 机械工程手册电机工程手册编辑委员会，《机械工程手册》，77-1～77-5页，机械工业出版社，北京，1980年。

[2] 沈阳水泵研究所，中国农业机械化科学院主编，《叶片泵设计手册》，192页，机械工业出版社，北京，1983年。

[3] ISO 3069—1974(E), End Suction Centrifugal Pumps-Dimensions of Cavities for Mechanical Seals and for Softpacking.

[4] 同[1]，第23篇。

[5] "Centrifugal Pumps for General Refinery Service", API Standard 610, 6th ed., American Petroleum Institute, Washington, D. C., 1981.

[6] 兰州石油机械研究所，《石油化工用泵》，第一分册，1页，兰州石油机械研究所，兰州，1973年。

[7] Stepanoff, A. J., "Pumps and Blowers Two Phase Flow", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.

[8] GB 3215—82，《炼厂、化工及石油化工流程用离心泵通用技术条件》。

[9] GB 3216—82，《离心泵混流泵轴流泵和旋涡泵试验方法》。

[10] 同[1]，77～14页。

[11] GB 7021—86，《离心泵名词术语》。

[12] 同[1]，77～24页。

[13] 黄世桥编，《化工用离心泵》，294页，化学工业出版社，北京，1982年。

[14] 查森编著，《离心式和轴流式水泵》，57页，中国工业出版社，北京，1961年。

[15] 刘竹溪、刘光临，水泵技术，1，32～39，(1983)；3，45～50，(1983)。

[16] 往复泵设计编写组，《往复泵设计》，机械工业出版社，北京，1983年。

[17] 同[1]，77～55页。

[18] 同[1]，77～63页。

[19] 朱俊华主编，《往复泵及其它类型泵》，2页，机械工业出版社，北京，1982年。

[20] 同[1]，77～61页。

[21] 化学工业部设备设计技术中心站全国压力容器标准化技术委员会，《化工设备标准手册》，第2卷，164页，1987年(内部发行)。

[22] ISO 3555—1977(E), Centrifugal, Mixed Flow and Axial Pumps—Code for Acceptance Tests-Class B.

[23] ISO 2548—1973(E), Centrifugal, Mixed Flow and Axial Pumps—Code for Acceptance Tests-Class C.

[24] GB 5656—85，《单级单吸化工离心泵技术条件》。

基本参考文献

1. 关醒凡编著，《泵的理论与设计》，机械工业出版社，北京，1987年。

2. Karassik, I. J., Krutsch, W. C., Fraser, W. H. and Messina, J. P., "Pump Handbook", McGraw-Hill Book Co., New York,

1976.

3. Fraser, W. H., "Materials of Construction of Fluid Machinery and Their Relation to Design and Performance", American Society of Mechanical Engineers, 1981.
4. Karassik, I. J. and Carter, R., "Centrifugal Pumps —— Selection, Operation and Maintenance", McGraw-Hill Book Co., New York, 1960.
5. Taylor, I., "The Most Persistent Pump —— Application Problem for Petroleum and Power Engineers", ASME Paper 77-Pet-5, American Society of Mechanical Engineers.
6. Perry, R. H. and Green, D. W., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 6th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1984.
7. 机械工程编辑委员会,《中国大百科全书·机械工程》, Ⅰ, Ⅱ,中国大百科全书出版社,北京,1987年。
8. Stepanoff A. J., "Centrifugal and Axial Flow Pumps", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957.
9. "Hydraulic Institute Standards", 14th ed., Hydraulic Institute, Cleveland, Ohio, 1983.
10. 丁成伟主编,《离心泵与轴流泵》,机械工业出版社,北京,1981年。

bisefa

比色法 Colorimetry

见颜色:分析方法。

biding ji qi yanshengwu

吡啶及其衍生物　Pyridine and Its Derivatives

杨楚耀　　上海医科大学

1. **物理性质** …… 578
2. **化学性质** …… 579
2.1. 在氮原子上的反应 …… 579
2.1.1. 酰化反应 …… 579
2.1.2. 季铵化反应 …… 579
2.1.3. *N*-氧化反应 …… 580
2.2. 环上的反应 …… 580
2.2.1. 与亲电子试剂反应 …… 580
2.2.2. 胺化 …… 580
2.2.3. 氯化 …… 581
2.2.4. 自由基反应 …… 581
2.2.5. 还原 …… 581
2.3. 侧链的反应 …… 581
2.3.1. α-H反应（碱催化反应） …… 581
2.3.2. 卤化 …… 582
2.3.3. 氧化 …… 582
2.4. *N*-氧化物的反应 …… 583
3. **制造** …… 584
3.1. 从炼焦副产物回收 …… 584
3.2. 合成法 …… 585
3.2.1. 醛（酮）与氨反应 …… 585
3.2.2. 乙烯与氨反应 …… 587
3.2.3. 酮与丙烯腈反应 …… 588
3.2.4. 炔烃与腈反应 …… 588
3.2.5. 乙酰乙酸酯与醛及氨的反应 …… 588
3.2.6. 瓜列斯基反应 …… 588
3.2.7. 1,3-二芳基丙酮二甲酰化再胺环化 …… 589
3.2.8. 由其它杂环化合物转化 …… 589
4. **经济概况** …… 589
5. **分析、贮运** …… 590
6. **毒性和防护** …… 591
7. **衍生物** …… 591
7.1. 季铵盐类 …… 591
7.2. 氨基化合物 …… 591
7.3. 氯化物 …… 592
7.4. 氧化物 …… 593
7.5. 哌啶 …… 593
7.6. 乙烯基吡啶及其衍生物 …… 593
7.7. 吖啶化合物 …… 594
7.8. 吡啶及哌啶系的生物碱 …… 594
参考文献 …… 594
基本参考文献 …… 597

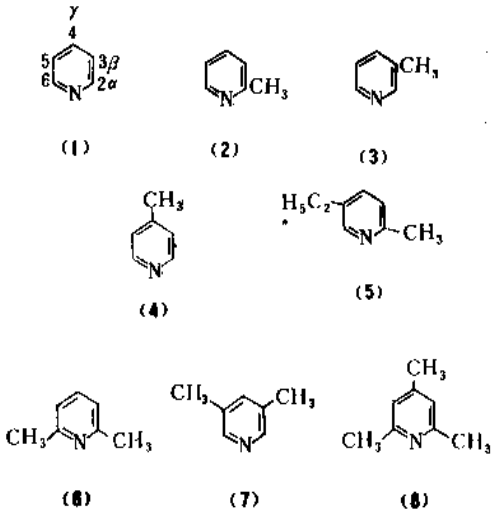
吡啶（1）（分子量79.10）及其衍生物广泛分布在自然界中，许多植物成分如生物碱等的结构中都含有吡啶环化合物，简单的吡啶及其衍生物还存在于煤焦油和骨油中。吡啶在药物、农业及工业化学上占有重要地位，也是生产许多重要化合物的基础。与其它杂环化合物类似，多取代基的吡啶化合物可由带官能团的非环状化合物来合成，而它的大部分衍生物都由吡啶及其简单的同系物转化而来，这与苯环型的芳香族化合物类同。

吡啶结构是苯环的1个CH换成1个氮原子，5个C和1个N处于同一平面，以sp^2杂化轨道相互重叠形成6个σ键，另外，每个原子还各有1个p轨道（其中有1个电子）垂直于环面相互重迭组成$4n+2$（$n=1$）个电子的大π键。吡啶具有3个可能的一元取代异构体，6个具有2个相同取代基的化合物。3个甲基吡啶化合物为2-或α-甲基吡啶（2），3-或β-甲基吡啶（3）及4-或γ-甲基吡啶（4）。

除了吡啶及甲基吡啶在吡啶衍生物的化学上占有极重要的地位外，2-甲基-5-乙基吡啶（MEP，（5））也是很重要的。二甲基吡啶中以2,6-（6）及3,5-（7）较易取得。三甲基吡啶中最普通的是对称的2,4,6-三甲基吡啶（8）。有关吡啶化学的综述可见参考文献[1～6]。

吡啶及其简单的同系化合物中，最早被发现的是2-甲基吡啶，1846年由英国的Anderson自煤焦油中分

离得到，1851年Anderson又从骨油中分离出吡啶并作了鉴定。以后才陆续有人从煤焦油和石油中分离出吡啶。

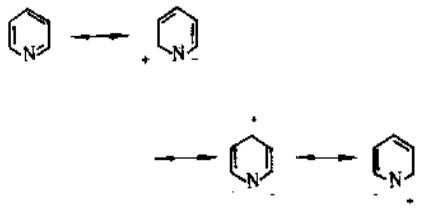


1860年以后，合成吡啶的方法陆续出现并有评述[2]。

在实验室规模的反应中，用吡啶作为典型溶剂，而在农药、医药卫生、食品、胶粘剂等领域中，则广泛使用吡啶的各种衍生物。

1. 物理性质

由于吡啶环上不存在一般的单双键，而且它的C—C与C—N的键长相近，说明平均化程度较高，与苯环相似也有一定的芳香性。吡啶环上的氮原子的电负性大于碳原子，对分子中电子云密度的分布情况有很大影响。氮原子上电子云密度增高，环上2，4位降低，3位变化不大。这与共振论概念得到的定性结果相符合。



简单吡啶化合物的物理性质见表1[7~12]，吡啶的其它性质见表2[8]。

表1 吡啶及其衍生物的性质

化合物	CAS登录号	结构式编号	凝固点 ℃	沸点 ℃	密度(20℃) g/cm³	pK_a[8] (25℃水中)	溶解度[6~9] (20℃水中),g/100g	水恒沸物[10] 沸点,℃	水恒沸物[10] H_2O %(重量)
吡啶	[110-86-1]	(1)	−41.6	115.3	0.9830	5.22	互溶	93.6	41.3
2-甲基吡啶	[109-06-8]	(2)	−64	129.5	0.9462	5.96	互溶	93.5	48
3-甲基吡啶	[108-99-6]	(3)	−18.3	143.9	0.957	5.63	互溶	96.7	63
4-甲基吡啶	[108-89-4]	(4)	3.7	144.9	0.9558	5.98	互溶	97.4	63.5
2,3-二甲基吡啶	[583-61-9]		−15.5	161.5	0.9491	6.57	13.3①		
2,4-二甲基吡啶	[108-47-4]		−64	158.7	0.9325	6.63	互溶②		
2,5-二甲基吡啶	[589-93-5]		−15.7	157	0.9331	6.40	10.0③		
2,6-二甲基吡啶	[108-48-5]	(6)	−6.1	143.7	0.923	6.72	互溶	93.3	51.5
3,4-二甲基吡啶	[583-58-4]		−10.6	179.1	0.9534	6.46	5.2		
3,5-二甲基吡啶	[591-22-0]	(7)	−6.6	172.7	0.944	6.15	3.3		
2,4,6-三甲基吡啶	[108-75-8]	(8)	−44.5	170.4	0.913		3.6		
5-乙基-2-甲基吡啶	[104-90-5]	(5)	−70.9	178.3	0.9208		1.2	98.4	72
2-乙烯基吡啶	[100-69-6]	(55)		110(20kPa)	0.9746	4.98	2.75	97	62
4-乙烯基吡啶	[100-43-6]	(56)		121(20kPa)	0.988		2.91	98	76.6
哌啶	[100-89-4]		−11.0	106.3	1.063	11.12	互溶	92.8	35

① 低于16℃互溶。
② 低于23℃互溶。
③ 低于13℃互溶。

表2 吡啶的性质[6]

性　　质	数　值
熔融焓 ΔH_{fus}(−41.62℃),kJ/mol	8.2785
气化焓 ΔH_{vap},kJ/mol(25℃)	40.2
(115.26℃)	35.11
临界温度 T_c,℃	346.8
临界压力 P_c,MPa	5.63
生成焓 $\Delta H°_f$(气体,25℃),　kJ/mol	140.37
吉布斯(Gibbs)生成自由能	
$\Delta G°_f$(气体,25℃),kJ/mol	190.48
定压摩尔热容 $C°_{p,m}$(气体,25℃),J/(mol·K)	78.23
表面张力 γ(液体,25℃),mN/m(dyn/cm)	36.6
粘度 η(液体,25℃),mPa·s(cP)	0.878
电离常数 pK(液体,25℃)	13.5
热导率 λ(液体,25℃),W/(m·K)	0.16

尽管吡啶的结构及分子量与苯相当接近,但吡啶的沸点比苯高35℃,且可与水互溶。在简单的吡啶化合物中,它们的沸点随着取代烷基数的增多而升高,但对于处在α位的影响却较小。如3-、4-甲基吡啶与2,6-二甲基吡啶的沸点相差很小,它们之间用分馏的方法不能公开。吡啶化合物具有叔胺的结构都呈碱性,在溶液中它们的碱性比典型的脂肪胺要小得多。随着吡啶环上给电子基团的引入,碱性就增加,吸电子基团的引入,碱性则下降。

大部分烷基吡啶与水都形成恒沸物。利用形成的水恒沸物或与其它简单化合物能形成恒沸物的特点,进行分离,而后进行恒沸物的脱水,达到纯化的目的[7]。

2. 化学性质

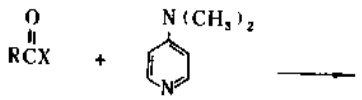
吡啶环具有一种6个π电子芳香族结构,氮原子上的自由电子对,不能与环上的π电子相作用。与碳原子相比,氮原子的电负性较大,使分子内的电荷分布不匀称,2及4位上的电子密度较小,而3位上的电子密度稍高,芳香族的典型亲电子取代反应,主要在3位上发生,例如卤代、磺化、硝化等反应。亲核反应则生成2-、4-及6-吡啶取代物。主要化学反应分述如下。

2.1. 在氮原子上的反应

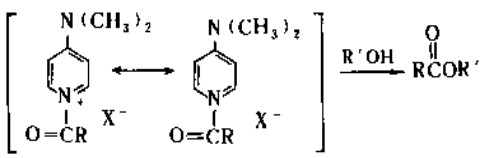
2.1.1. 酰化反应

吡啶呈叔胺结构的碱性,但比脂肪胺的碱性要小得多。这是由于吡啶环上的未共用电子对处于sp^2杂化轨道,而且是不等性杂化,其s成分较sp^3杂化轨道要高,受原子核束缚较强。吡啶及其衍生物在用酸酐或酰氯进行酰化反应时,作为有效的酸接受体。

当有给电子取代基出现在吡啶环时,吡啶氮原子的亲核性就增加,可以观察到酰化反应的加快。在这方面表现最明显的是4-二甲基氨基吡啶 [1122-58-3] (DMAP) (9),DMAP是近年来用于化学合成的新型高效酰化催化剂[11],不仅对有空间位阻的酸和醇,而且对酚、胺类的酰化亦具独特效能。在间氨基苯胺的酰化反应中,其活性是吡啶的一万倍。DMAP酰化反应的突出催化作用是由于与吡啶相比提高了亲核性,这就更大程度促进N-乙酰基吡啶盐 (10) 发生[12]。



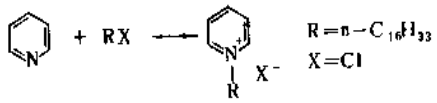
(9)



(10)

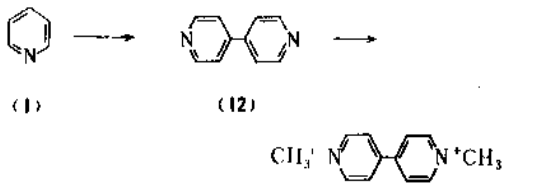
2.1.2. 季铵化反应

吡啶及其大部分衍生物与烷基化试剂,典型的是卤代烷或烷基硫酸酯,反应生成季铵盐 (11)[13~15]。如吡啶与氯化十六烷生成氯化1-十六烷基吡啶 [123-03-5]。



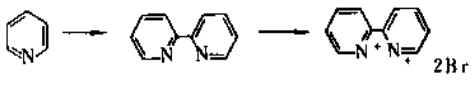
(I)　　(II)

吡啶与金属钠反应,继而空气氧化、水解,产生4,4'-联吡啶 [553-26-4] (12)[16],用甲基化试剂处理得对季铵盐 [4685-14-7] (13)。



(I)　　(12)　　(13)

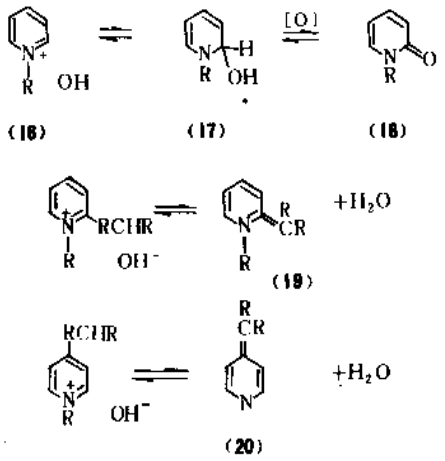
吡啶用镍或其它金属催化脱氢得到2,2'-联吡啶 [366-18-17] (14)[17],再用二溴乙烷季铵化,产生二季铵盐 [2764-72-9] (15)。



(I)　　(14)　　(15)

吡啶的季铵碱 (16) 由于季铵化后增加了对吡啶环亲核进攻的敏感性,使与它的少量共价假碱 (17) 建立

了平衡[18,19]。这个假碱的中间过程说明了用温和的氧化剂或电氧化容易使季铵盐形成相应的吡啶酮(18)。当在2或4位有取代基的吡啶季铵碱，而取代基带有α-H时，它就与相应的无氢的碱(19)或(20)建立平衡。后者说明了当与醛缩合及其它碱催化反应中提高季铵盐反应活性的原因(见季铵化合物)。



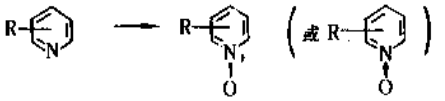
(16) (17) (18)

(19)

(20)

2.1.3. N-氧化反应

大部分吡啶衍生物与过酸(也可用过乙酸或过氧化氢)，在催化剂下得到相应的N-氧化物(21)(见氧化胺)，这些N-氧化物的反应活性明显高于相应的吡啶碱。



(21)

2.2. 环上的反应

2.2.1. 与亲电子试剂反应

吡啶环可以发生亲电子取代反应，但亲电子取代的活性不如苯环。理由有二：首先环上的氮从环上的碳吸取电子，由此得共振式(22)、(23)及(24)；这样，吡啶中的环碳对于亲电子试剂几乎没有反应活性，正如硝基苯中的情况一样[1]。

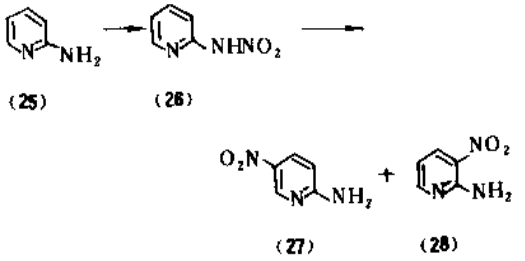


(1) (22) (23) (24)

第二，大多数亲电子试剂优先和可逆地与吡啶的碱性氮原子反应，这样就会进一步减低环碳的反应活性。关于亲电子反应的叙述见参考文献[20, 21]。

吡啶唯有在激烈条件下才能进行硝化，如在300℃时与发烟硝酸反应得到3-硝基吡啶[2530-26-9]，产率很低。用硫酸及硫酸汞在230℃对吡啶进行磺化得吡啶-3-磺酸[636-73-7]，产率较好。吡啶的弗里德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts)反应，不能得到C-烷基化和酰基化产物。将碱性的氮原子转变成N-氧化物，能部分克服这些影响的作用。至少对硝化反应的情况有所改善。

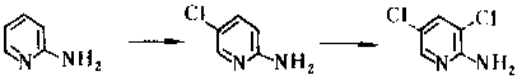
引进给电子基团，可部分克服进行亲电子反应的阻力。如2-氨基吡啶(25)很易与冷的混合硝酸-硫酸反应，首先生成N-硝基-2-吡啶胺[26482-54-2](26)。将反应混和物温热，发生重排，主要得到2-氨基-5-硝基吡啶[4214-76-0](27)及少量的2-氨基-3-硝基吡啶[4214-75-9](28)[22~24]。



(25) (26)

(27) (28)

2-氨基吡啶的氯化在酸中进行，优先得到2-氨基-5-氯吡啶[1072-98-6](29)，随后为2-氨基-3,5-二氯吡啶[4214-74-8](30)。

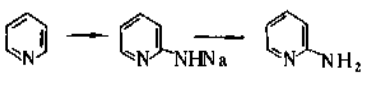


(25) (29) (30)

与此有关的，诸如3-氨基-吡啶[462-08-8]，4-氨基-吡啶[504-24-5]，2-吡啶酮[142-08-5]，4-吡啶酮[108-96-3]及3-羟基吡啶[109-00-2]等具有典型的邻对位效应。

2.2.2. 胺 化

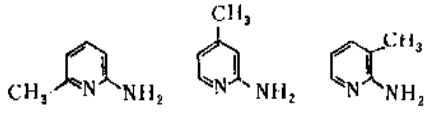
与亲电子取代反应相反，吡啶环易发生亲核取代反应在合成上是有用的方法。氨基钠与吡啶在甲苯或二甲苯中回流进行齐奇巴宾(Чичибабин)胺化反应，而后将中间体钠盐(31)水解，得到高产率的2-氨基吡啶(25)[25~28]。



(1) (31) (25)

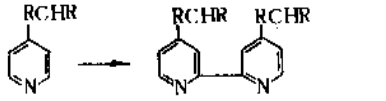
同样，用2-及4-甲基吡啶得到2-氨基-6-甲基吡啶[1824-81-3](32)及2-氨基-4-甲基吡啶[695-34-1](33)。3-甲基吡啶的胺化优先得到2-氨基-3-甲基吡啶[1603-40-3](34)及很少量2-氨基-5-甲基吡啶[1603-

41-4]。



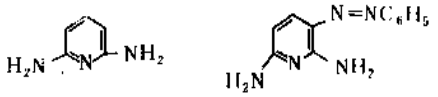
(32)　(33)　(34)

许多其它含简单取代基的吡啶能正常地胺化，但具有较大烷基团时会偶合，得到相应的 2,2′-联吡啶。4-(5-壬基)-吡啶 [2961-47-9] (35) 与氨基钠反应，得到 4,4′-双-(5-壬烷基)-2,2′-联吡啶[72230-93-4](36)[28]。有关齐奇巴宾胺化反应及该偶合反应的详细机理和恰当假说仍不清楚。



(35)　(36)　R = n-C$_4$H$_9$

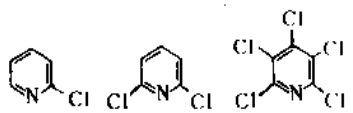
吡啶或 2-氨基吡啶在更强烈的条件下胺化，得到 2,6-二氨基吡啶 [141-86-6] (37)。它与苯基重氮盐偶合，得到苯（基）偶氮吡啶 [136-40-3] (38)。



(37)　(38)

2.2.3. 氯　化

氯化反应的描述可见参考文献 [30～34]。吡啶用稀释剂在 300℃以上直接氯化，得到 2-氯吡啶 [109-09-1] (39) 和副产物 2,6-二氯吡啶 [2402-78-0] (40)。吡啶及其大多数的烷基衍生物经剧烈氯化，最后得到五氯吡啶 [2176-62-7] (41)。



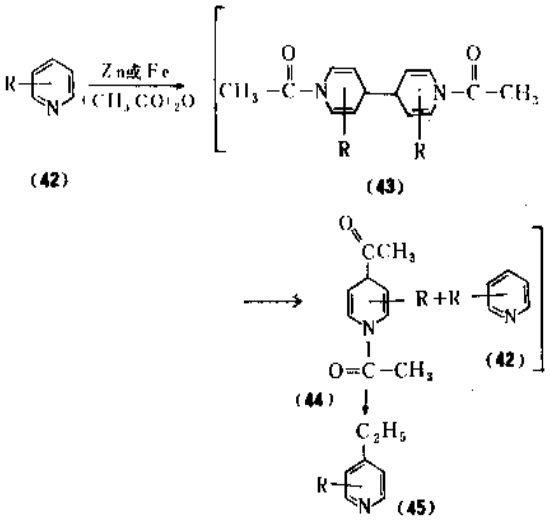
(39)　(40)　(41)

2-氯吡啶的氯能被亲核试剂所取代，芳乙腈衍生物在强碱下引入吡啶基，随后进一步烷基化，水解及脱羧得到抗组胺。

2.2.4. 自由基反应

烷基及芳基自由基与吡啶反应得到的是分别占有 3 个位置的衍生物[36]，如由硝基苯与氯化重氮苯或过氧化苯甲酰反应，产生的苯自由基与吡啶反应得到以 2-苯基吡啶 [1008-89-5] 为主，并有 3-苯基吡啶 [1008-88-4] 及 4-苯基吡啶 [939-23-1] 的反应产物。在强酸溶液中，亲核自由基优先在 2 及 4 位反应。

吡啶或烷基吡啶与甲醇或更高级伯醇在镍催化剂下反应，得到 2 位甲基化产物。3-烷基吡啶优先在较小位阻的地方反应，得 2-甲基-5-烷基吡啶[36]。在维博-阿伦斯 (Wibaut-Arens) 反应中，对于烷基不在 4 位取代的吡啶 (42) 与锌或铁及乙酐反应，得到 4-乙基的相应吡啶 (45)，设想 (43) 及 (44) 为反应中间体[37～38]。



(42)　(43)　(44)　(42)　(45)

2.2.5. 还　原

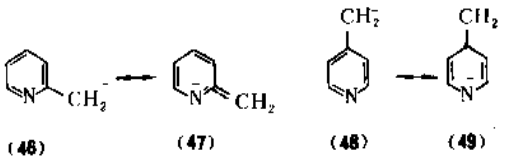
吡啶及其大多数衍生物，用 Ni，Pd，或 Ru 催化剂还原，Pd 在乙酸中是极有效的催化剂，提高温度及压力促进反应进行。季铵盐比游离的碱更易还原[39～43]。吡啶也能用电化学方法还原[44～45]。

2.3. 侧链的反应

与吡啶相连的烷基能发生许多典型的烷基芳香性化合物的氧化及取代反应[37,38]，此外与环相连的碳上的 H，具特有的酸性，能发生另一类的反应。

2.3.1. α-H 反应（碱催化反应）

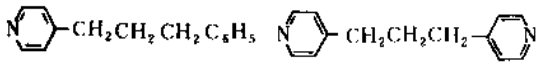
甲基吡啶及有关化合物侧链碳上的 H 的酸性是由于环内电负性较大氮原子的吸电子诱导效应，在 2 及 4 位形成负电荷共轭稳定的共振碱 (46) ～ (49)[46]。毗连 3 位甲基不可能有这种共振结构，因此，降低了 3-烷基吡啶形成负阴离子的反应活性。



(46)　(47)　(48)　(49)

在 2,3 或 4 位的甲基或有关的烷基的烷基化或酰基化是由悬浮碱的溶液，连续加入烷基吡啶及烷基化或酰

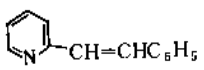
基化试剂来完成。通常选用的强碱是在液氨中的氨基钠，酰化剂一般为酯，典型的烷基化试剂为伯、仲卤代烷及环氧化物。在用2-或4-甲基吡啶进行迈克尔(Michael)反应时，常用金属钠作为催化剂。如4-苯基丙基吡啶[2057-49-0] (50) 及1,3-二 (4-吡啶基) 丙烷 [17252-51-6] (51) 可用这个方法来制取。



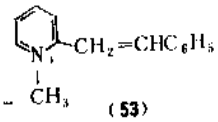
(50)

(51)

2-及4-甲基吡啶的酸度足够使它们参与羟醛缩合。与芳香醛在乙酐中回流发生反应，得到苯乙烯基吡啶，或芪唑，即2-(2-苯乙烯基) 吡啶 [714-08-9] (52)。



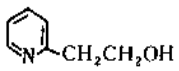
(52)



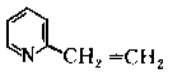
(53)

季铵盐作为吡啶类化合物的共轭碱，在温和条件下发生羟醛缩合。甲基吡啶季铵盐与芳香醛以胺作催化剂很快反应得芪唑的季铵衍生物，即碘化反式1-甲基-2-(2-苯乙烯基) 吡啶 [1718-64-5] (53)。

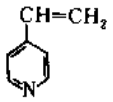
2-或4-甲基吡啶或MEP与甲醛在加热下，最初形成相应的醇醛，即2-(2-羟乙基) 吡啶 [103-74-2] (54)。用碱脱水分别产生2-乙烯基吡啶 [100-69-6] (55)，4-乙烯基吡啶 [100-43-6] (56) 或5-乙基-2-乙烯基吡啶 [5408-74-2] (57)。



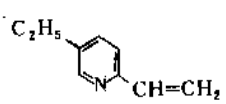
(54)



(55)



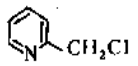
(56)



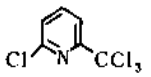
(57)

2.3.2. 卤 化

2-甲基吡啶在四氯化碳、碳酸钠存在下进行氯化得到2-氯甲基吡啶 [4377-33-7] (58)，将它制成盐酸盐 [6959-47-3][47]，适于贮存。



(58)

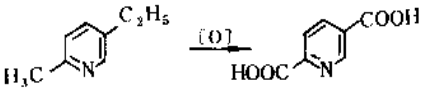


(59)

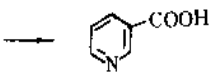
若在更强烈的条件下氯化，得到2-三氯甲基-6-氯-吡啶 [1929-82-4] (59)。

2.3.3. 氧 化

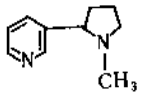
(1) 氧化成羧酸 用一般实验室方法，烷基吡啶的氧化生成羧酸，其物理性质见表3[48,49]。羧基在2或4位易失去。MEP (5) 用硝酸氧化，由反应的中间体 (60) 脱羧[50]得到烟酸 (61)。烟酸的首次命名是因为由烟碱 (62) [54-11-5] 的降解而制得的。



(5)　　(60)

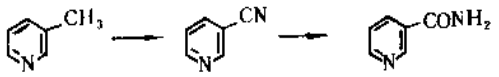


(61)



(62)

甲基吡啶在气相催化下通空气和氨进行氨氧化反应得到氰基吡啶[51]。这个反应对制备3-氰基吡啶 [100-54-9] (63) 在工业上最重要，因为在碱催化下它很快部分水解得烟酰胺 (64)，也能进一步水解得到烟酸[52]。



(3)　　(63)　　(64)

表3 吡啶羧酸的物理性质①

名　　称	CAS 登录号	结构式编号	羧基的位置	熔点，℃	溶解度 (20℃) g/100g H_2O
吡啶羧酸	[98-98-6]		2	134～136	>90
烟酸	[59-67-6]		3	236	1.7
异烟酸	[55-22-1]		4	314～315	0.5
喹啉酸 (吡啶二酸)	[89-00-9]		2，3	190	0.5
2,4-吡啶二酸	[499-80-9]		2，4	243，248～250②	0.6③

续表

名　　称	CAS 登录号	结构式编号	羧基的位置	熔点，℃	溶解度（20℃） g/100g H_2O
异吡啶二酸	[100-26-5]	(60)	2，5	254，257②	
二皮考啉酸	[499 83-2]		2，6	237	0.5③
3,4-吡啶二酸	[490-11 9]		3，4	256，266～268②	
二尼古丁酸	[499-81-0]		3，5	320～323	

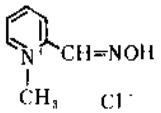
①见 [47]，[112]。

②出自不同的文献。

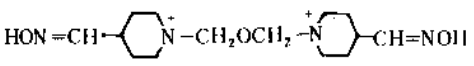
③在 25℃。

（2）氧化成醛酮　甲基吡啶以水作稀释剂，经气相催化空气氧化得到 2-吡啶甲醛[1121-60-4]，3-吡啶甲醛[500-22-1] 或 4-吡啶甲醛 [872-85-5]。它们的肟的季铵盐，尤其氯化 2-甲醛肟基-*N*-甲基吡啶[51-15-0]（65）及双复磷 [114-90-9]（66），都是用于由有机磷乙酰胆碱酯酶抑制剂引起中毒的解毒剂（见胆碱酯酶抑制剂）。

在液相中乙基吡啶的催化空气氧化产生 2-乙酰基吡啶 [1122-62-9]，3-乙酰基吡啶 [350-03-8] 及 4-乙酰基吡啶[1122-54-9][53]。这些化合物具有典型的甲基酮反应，性质特别活泼。由于吡啶环的吸电子使得甲基能与羰基进行缩合反应。有关醛酮的反应可见参考文献[54，55]。



(65)

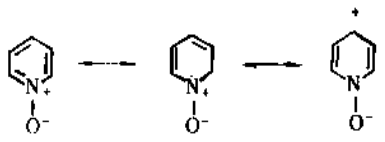


(66)

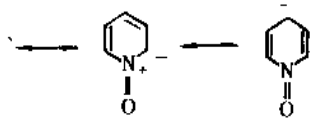
2.4. *N*-氧化物的反应

N-氧化物基团改变了吡啶环的反应活性，这是十分有用的。因为 *N*-氧化物基团如有必要可以除去[56～59]。吡啶氧化物的共振结构（67）～（71）说明在环的 2 及 4 位吸电子体恰似吡啶本身，同时氧又能提供 π 电子给吡啶环。可用相关的共振形式说明吡啶 *N*-氧化物衍生物在亲电子、亲核取代反应和侧链反应活性的增加。吡啶的 *N*-氧化物是稳定的固体（见表 4），它们的大多数都能进行蒸馏而不会分解，但要注意不让过氧化物存在，以免发生危险。

吡啶 *N*-氧化物及 2-或 3-甲基吡啶 *N*-氧化物在相当温和的条件下，如用硫酸和硝酸混合物在 100℃下进行硝化，得到较好产率的 4 位取代物[59]。得到的硝基化合物，利用亲核基团可将硝基取代。也可将硝基还原，还原过程中使 *N*-氧化物基团保留，也可选择不同条件去掉 *N*-氧化物的基团，如图 1 所示。磷（Ⅲ）试剂在一般温和条件下可以除去 *N*-氧化物中的氧，常用的试剂是三氯氧磷等，如（80）～（88）的生成。没有还原性的活泼无机氯化物一般在吡啶环或环的侧链引进氯原子的同时失去氮上的氧。



(67)　(68)　(69)



(70)　(71)

表 4　工业上能得到的吡啶 *N*-氧化物

化 合 物	CAS 登录号	结构式编号	凝固点，℃	溶解度 g/100g H_2O
吡啶 *N*-氧化物	[694-59-7]	(67)	67.0	>100
2-甲基吡啶 *N*-氧化物	[931 19 1]	(87)	49.5	>100
3-甲基吡啶 *N*-氧化物	[1003-73-2]	(81)	40.5	>100
4-甲基吡啶 *N*-氧化物	[1003-67-4]		186.3	>100
2,6-二甲基吡啶 *N*-氧化物	[1073-23-0]		23.3	>100
3,5-二甲基吡啶 *N*-氧化物	[3718-65-8]		105.6	>100
烟酸 *N*-氧化物	[2398-81-4]	(85)	260～261①	0.7
异烟酸 *N*-氧化物	[13602-12-5]		270～271①	1.1

①熔点。

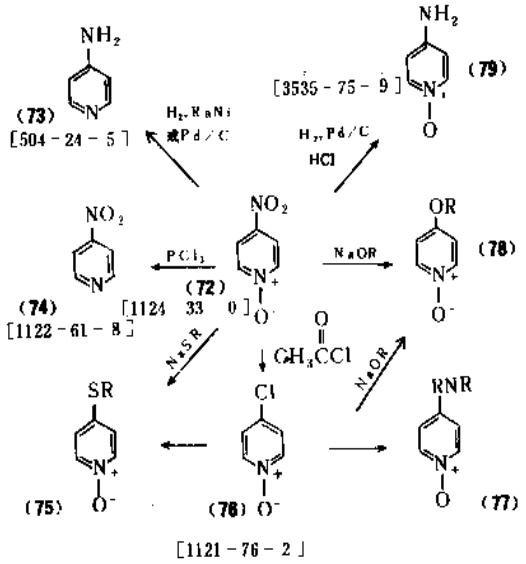
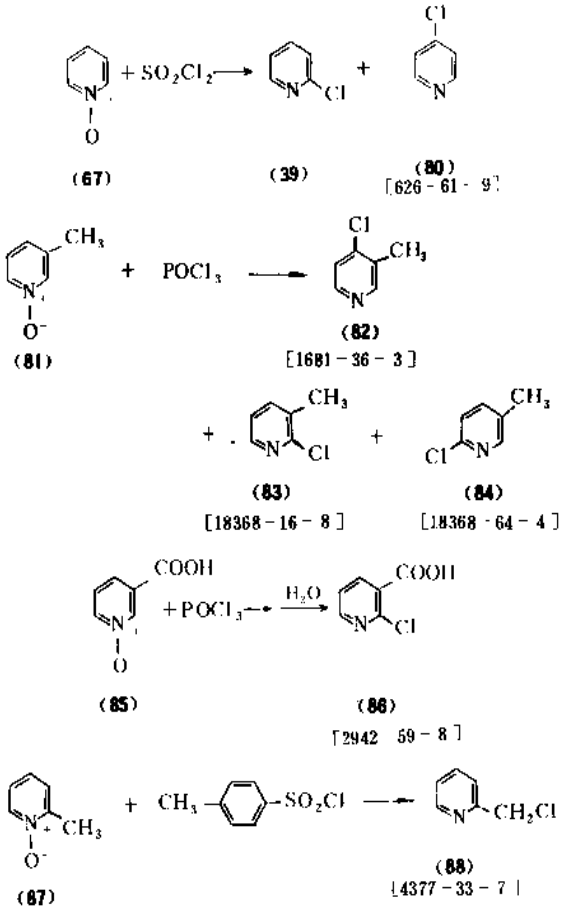
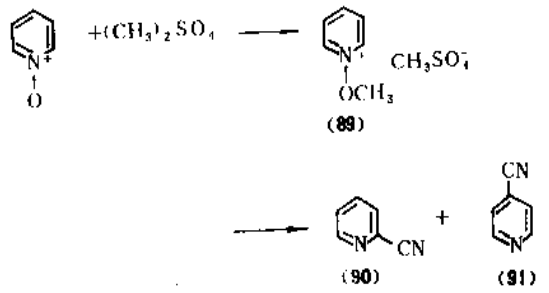


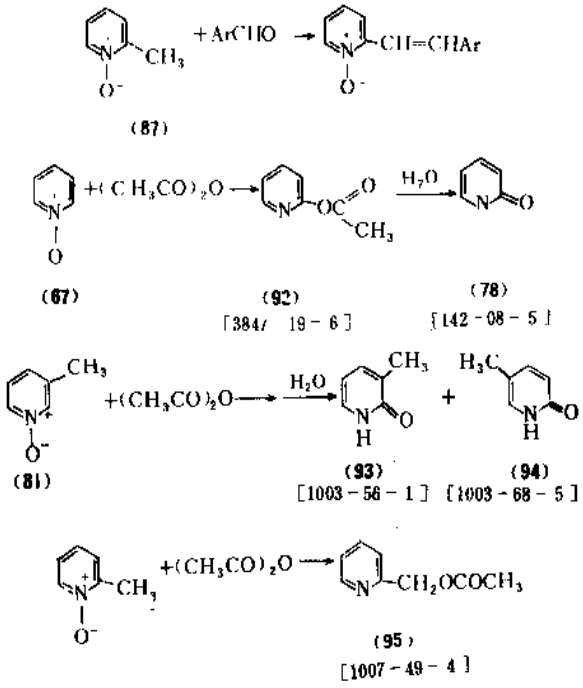
图1 4-硝基吡啶N-氧化物的反应



吡啶N-氧化物的衍生物中的氧能被活泼的烷基化试剂烷基化，如硫酸二甲酯甲基化，得到N-烷氧吡啶盐(89)[51342-19-9]，可以分离出来。用氰基负离子与(89)发生亲核反应得到2-及4-氰基吡啶衍生物(90)[100-70-1]和(91)[100-48-1]，通常得到的是异构体的混合物。



在吡啶N-氧化物衍生物的氧原子上酰化，得到N-酰氧基吡啶盐，一般不予分离。吡啶N-氧化物或3-甲基吡啶N-氧化物与乙酐共热随后水解得到吡啶酮，相似条件下，2-或4-甲基吡啶N-氧化物得到主要是吡考基乙酸酯。用碱金属氢氧化物或烷氧化物为催化剂，2-或4-甲基吡啶N-氧化物与芳醛缩合得到苊唑N-氧化物。这个反应条件要求严格的程度与估计的一致，介于烷基吡啶(2-或4-位甲基)与芳醛缩合和甲基吡啶盐与芳醛缩合之间。即大于烷基吡啶，小于甲基吡啶盐。



3. 制 造

3.1. 从炼焦副产物回收

由煤的高温干馏得到挥发性的副产物——煤焦油和焦炉气中分离出吡啶及其同系物，统称为吡啶碱(见煤；

染料及染料中间体)。在炼焦过程中的非冷凝气体,包含了氨及生成的大部分吡啶碱。这些碱性化合物用硫酸吸收,中和硫酸吸收液,得到的吡啶碱与从煤焦油取得适当沸程范围的馏分并经酸-碱分离得到的碱合并,进一步分馏精制。这样得到包含吡啶,2-甲基吡啶及3-甲基吡啶的馏分。在3-甲基吡啶馏分中还包含3-,4-甲基及2,6-二甲基吡啶。再用各种方法来分离最后得到的混合物。自从吡啶合成方法工业化后,由炼焦副产回收吡啶碱只占较小比重。但中国的生产仍主要采用此法[63]。

焦炉气中轻吡啶碱的含量约为0.4～0.6g/m³,焦炉气进入硫酸吸收器(饱和器),在生成硫酸铵的同时,使吡啶碱成盐,通过饱和器,吡啶碱的回收量为90～95%,尾气中吡啶碱含量仅为0.02～0.05g/m³。

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

$$C_5H_5N + H_2SO_4 \longrightarrow C_5H_5NH \cdot HSO_4$$

轻粗吡啶的生产流程见图2[61],随着母液内吡啶硫酸盐含量的增加,将母液进母液沉降槽,沉降除去硫铵结晶后进入中和器,用来自蒸氨塔的10～12%氨气中和,使吡啶游离出来。从中和器蒸出吡啶,进入冷凝冷却器,冷至30～40℃,冷凝液进入油水分离器,上层即为轻粗吡啶,流入计量槽。

$$C_5H_5NH \cdot HSO_4 + 2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + C_5H_5N$$

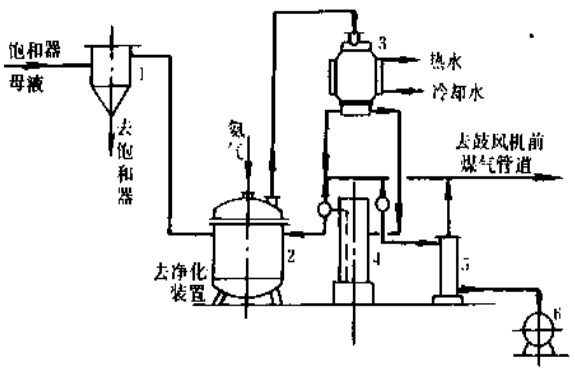


图2　从饱和器母液中生产轻粗吡啶的流程
1—母液沉淀槽;2—中和器;
3—冷凝冷却器;4　油水分离器;
5—计量槽;6—贮槽

由此得到的轻粗吡啶碱,含吡啶碱约60～63%,含水不大于15%,其余为焦油。用纯苯共沸蒸馏除水再精馏,取下列沸程得各吡啶化合物。

114.5～116.5℃	吡啶
126～131℃	2-甲基吡啶
131～138℃	中间馏分(吡啶溶剂)
138～145℃	3-甲基吡啶馏分

3-甲基吡啶馏分系3-、4-甲基吡啶及2,6-二甲基吡啶之混合物,含量各约30%。因它们沸点相近,用精馏法不能分离。用硅藻土10X分子筛选择吸附,分离其中的2,6-二甲基吡啶[82],纯度达95%,回收率约70%。

3.2. 合成法

3.2.1. 醛(酮)与氨反应

这是制造吡啶化合物最重要的合成反应。对这个反应的探索始于19世纪,对其详细的研究由齐奇巴宾在本世纪的前半期进行,50年代开始工业生产,对本合成法的叙述可参见参考文献[63～65]。

用乙醛,更可取的是用三聚乙醛(98)与氨水在230℃,5.6～20.8MPa(800～3000psig),用铵盐如乙酸铵作催化剂,反应得MEP(5)[66]。

此法颇有经济价值[67]。用醋酸铵作催化剂先把乙醛转化成三聚乙醛,再加入35%氨水在高温和加压下反应生成MEP,生产流程见图3。

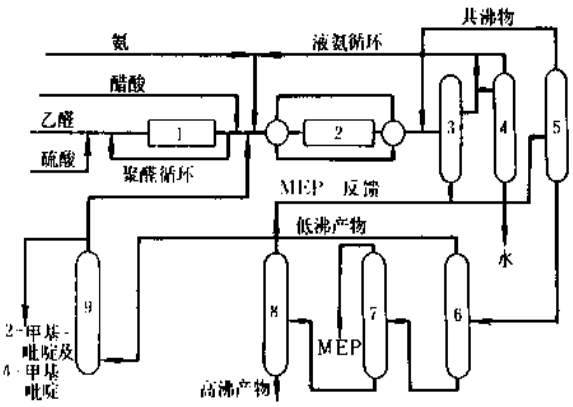
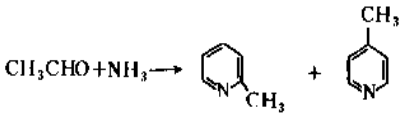


图3　MEP生产流程
1—聚醛反应器;2—吡啶反应器;
3—分离器;4—汽提塔;
5—脱水塔;6,7,8,9—精馏塔

在反应器1内,用硫酸作催化剂,将乙醛反应生成三聚乙醛。三聚乙醛与醋酸及30～40%氨水混和,用高压泵输入反应器2内进行反应。反应后冷却、分层,将部分水层引送至蒸氨塔蒸出氨后,掺入水相返回反应器2,油层经脱水塔脱水、精馏,得产品,纯度98.5%。从塔9间隙蒸出三聚乙醛,2-,及4-甲基吡啶。

气相下,用非均相催化剂,乙醛与氨反应,也可得到

等比例的2-及4-甲基吡啶。乙炔的反应与此类同，反应在350～550℃进行，通常用氧化铝或硅-氧化铝掺杂了二或三价金属的氧化物、卤化物或磷酸盐作催化剂。

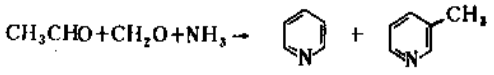


(2) (4)

尽管对反应机理，尤其是催化剂作用还不清楚，但反应可用一系列的缩合及亚胺和烯胺的迈克尔反应(见图4)来合理解释[63]。虽然最后一步甲基吡啶的形成，要求包含脱氢的过程，但在气相产物中没有观察到氢，据认为可能已转变为其它中间体。

在基本相同的气相反应条件下，乙醛、甲醛及氨反应生成吡啶及3-甲基吡啶的混合物，其中往往加入甲醇来提高产率。其工业生产流程如图5。

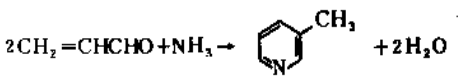
乙醛与氨预热后进入反应塔的催化床，反应可在常



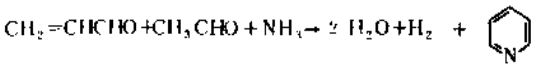
(1) (3)

压下进行，反应温度为350～500℃，以Al_2O_3作催化剂并以金属氧化物作助催化剂。产品为2-甲基吡啶和4-甲基吡啶，经提纯后纯度达99.2～99.5%，产率40～60%。

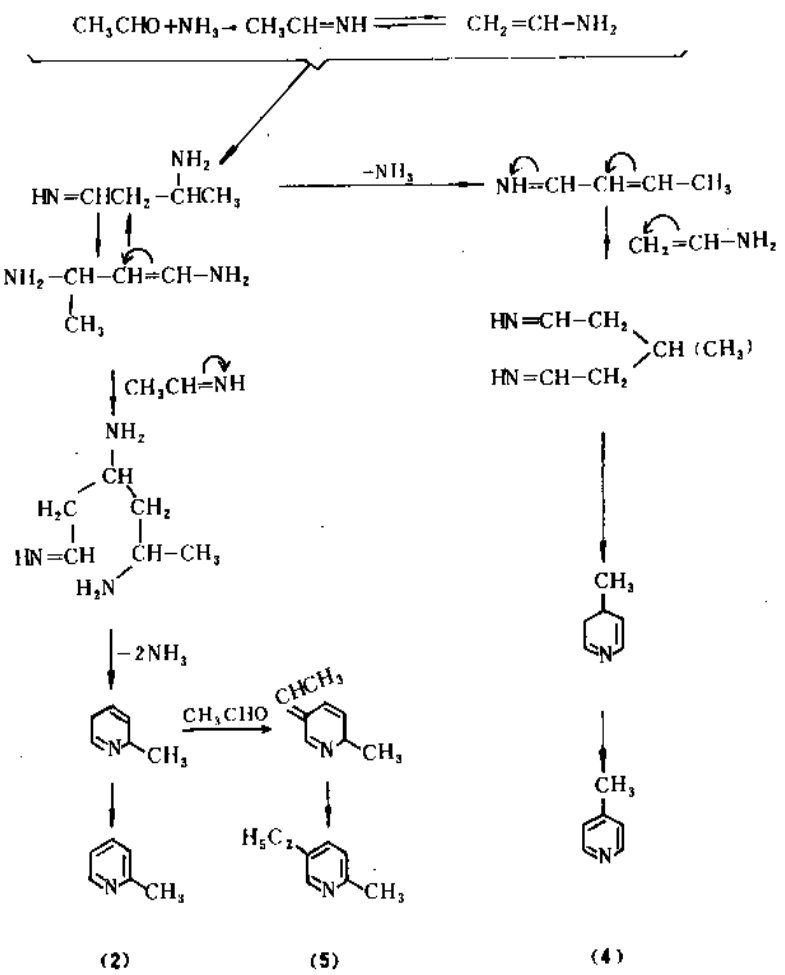
丙烯醛及它的衍生物可能是上述反应的中间产物，在相似条件下主要产生3-甲基吡啶及少量吡啶[68]。



(3)



(1)



(2) (5) (4)

图4 乙醛与氨的反应

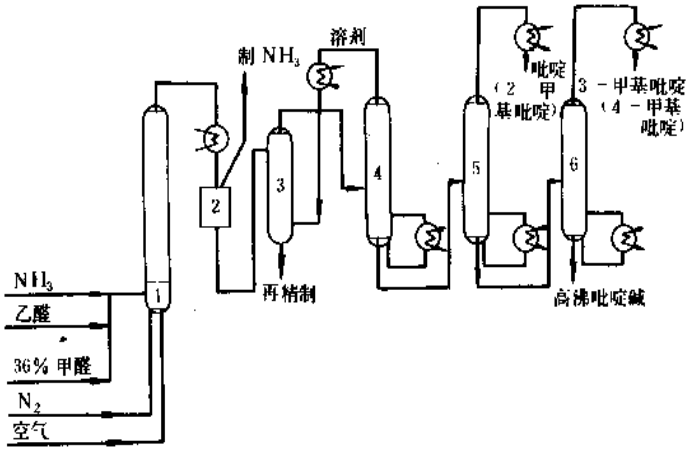
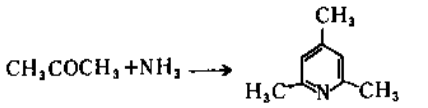


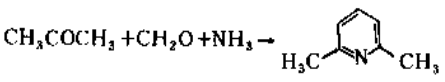
图5　甲醛、乙醛与氨反应生产吡啶与甲基吡啶流程
1—反应塔；2—贮槽；3—萃取塔；4—溶剂蒸馏塔；5,6—精馏塔

图5的流程也可用于乙醛和氨与甲醛的气相反应，吡啶和3-甲基吡啶的总收率在60%左右，其中3-甲基吡啶为20～30%，吡啶为40～50%，如用丙烯醛代甲醛和乙醛则3-甲基吡啶可达40～50%。意大利的M-E公司用一套装置，进行两种反应的生产[68]。

其它的醛及酮或是它们的混合物，进行同样反应，得到烷基吡啶。例如丙酮、甲醛及氨反应得到2,6-二甲基。若只用丙酮与氨反应时，失却甲烷得到2,4,6-三甲基吡啶[69]。



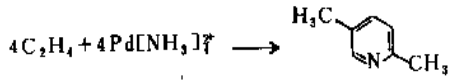
(8)



(6)

3.2.2.　乙烯与氨反应

日本钢铁公司[70]将乙烯通入含二价钯盐的氨水中，生成2-甲基吡啶及2-甲基-5-乙基吡啶的混合物。



$$+4Pd+8NH_4^{+}+7NH_3$$

析出的金属钯，由于反应液中添加的二价铜盐使其氧化成二价钯盐。

$$8Cu(NH_3)_4^{2+}+4Pd\longrightarrow 4Pd(NH_3)_4^{2+}+8Cu(NH_3)_2^{+}$$

形成的亚铜复盐，经加氨后遇空气氧化成二价铜的复盐。

$$8Cu(NH_3)_2^{+}+8NH_4^{+}+8NH_3+2O_2\longrightarrow 8Cu(NH_3)_4^{2+}+4H_2O$$

生成的1t产物中含2-甲基吡啶0.8t，2-甲基-5-乙基吡啶0.2t。所需原料为：乙烯1.5t，氨0.6t及合理消耗的钯用量。

生产流程如图6所示。

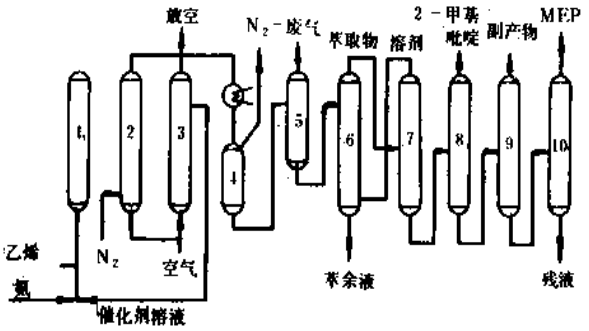


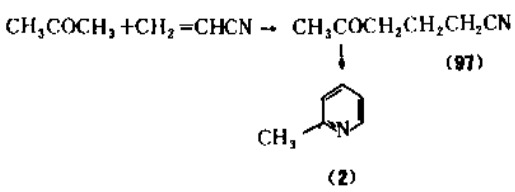
图6　钯催化剂生产吡啶流程
1—反应塔；2—气提塔；
3—催化剂再生塔；4,5—氮排出器；
6—萃取塔；7,8,9,10—精馏塔

2-甲基吡啶与2-甲基-5-乙基吡啶生成的比例与反应时间、压力及催化剂的浓度有关。形成的产物连同氨、水进入气提塔，通入氮气气提，经冷却分出氮气及氨，催化剂溶液去再生塔再生循环使用。由气提经冷却得到的反应液在6号塔内萃取。自塔7至10依次精馏出吡啶溶

剂，2-甲基吡啶，4-甲基吡啶与二甲基吡啶及2-甲基-5-乙基吡啶。

3.2.3. 酮与丙烯腈反应

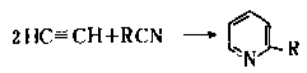
丙烯腈与过量丙酮以伯胺及弱酸催化，在180℃及2.2MPa(300psi)(表压)条件下发生液相反应，主要得到单氰乙基产物(97)。后者在氢气流下经过含钯催化剂的气相反应，似经历了氰基的还原、环化及脱氢，得到2-甲基吡啶。同样，2,3-二甲基吡啶可由丁酮制取；喹啉[91-22-5]可由环己酮来制取。



(97) (2)

3.2.4. 炔烃与腈反应

乙炔与腈(98)在120～180℃，0.8～2.5MPa(100～350psig)下反应得到2-取代吡啶(99)[71]。反应由钴化合物作催化剂，适用于吡啶和简单烷基吡啶的制备。

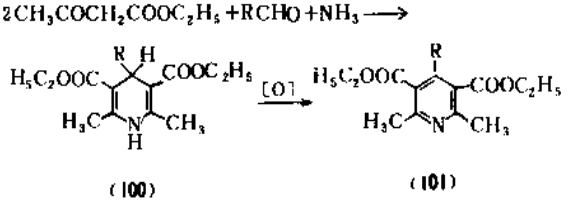


(98) (99)

以上所述的合成适用于吡啶及简单的烷基吡啶制备；通过上述化合物的取代反应或官能团处理可得到所需的最终产品。3.2.5.～3.2.7.叙述了有关多官能团直接引进的方法。

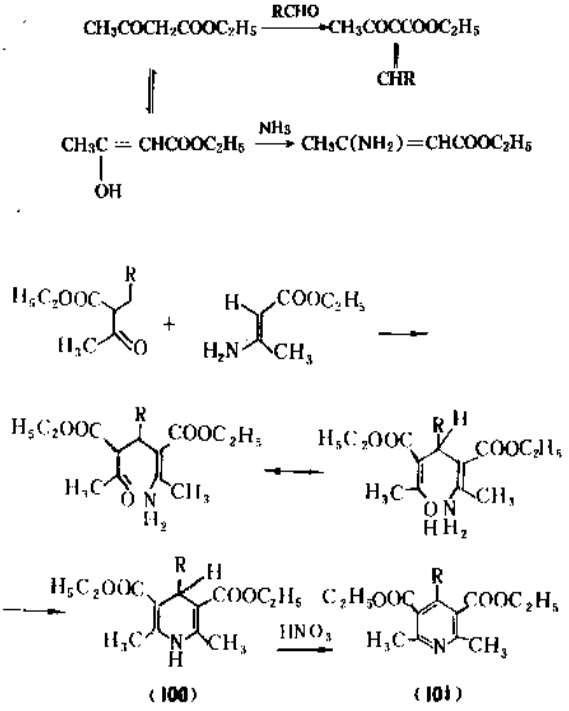
3.2.5. 乙酰乙酸酯与醛及氨的反应

这是合成吡啶同系物的最重要方法，称为汉奇(Hantzsch)合成法。两分子的β-羰基酸酯，如乙酰乙酸乙酯，一分子的醛和一分子的氨发生缩合反应。



(100) (101)

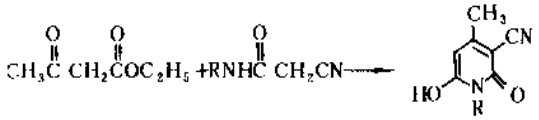
反应过程可能是一分子的β-羰基酸酯和醛发生反应，另一分子β-羰基酸酯和氨反应生成β-氨基酸酯。这两个中间物发生迈克尔反应，尔后闭环，得到较高产率的1,4-二氢吡啶衍生物(100)[72～74]。



(100)经脱氢或氧化，产生相应的吡啶衍生物(101)。当(100)中的R为o-$NO_2C_6H_4$时，称为硝苯啶[21829-25-4]是一个治疗冠心病的药物[75](见心血管疾病药物)。

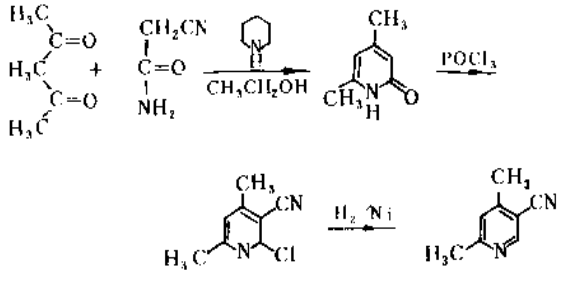
3.2.6. 瓜列斯基反应

瓜列斯基(Guareschi)反应是β-酮酸酯与氰基乙酰胺的反应，典型反应是β-羰基酸酯与氰基乙酰胺或其衍生物进行环化得(102)。后者的5-位与重氮盐偶合形成染料[76]。



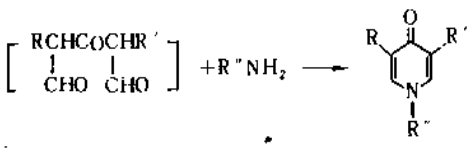
(102)

当用β-二羰基化合物与氰乙酰胺在碱作用下合成3-氰基-2-吡啶酮，然后易转变为吡啶。



3.2.7. 1,3-二芳基丙酮二甲酰化再胺环化

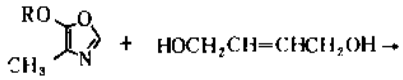
1,3-二芳基丙酮的完全甲酰化得到三羰基化合物(103)的双烯胺或烯醇化合物;经胺环化产生 4-吡啶酮衍生物(104)。



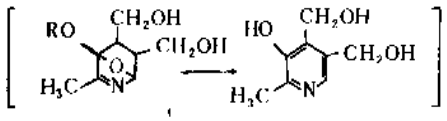
(103)　　(104)

3.2.8. 由其它杂环化合物转化

由其它杂环化合物制备吡啶衍生物可见参考文献[77]。噁唑与亲二烯体反应,而后脱氢或芳烃化[78],得到吡啶衍生物。其中已工业化的是 4-甲基-5-烷氧基噁唑(105)与丁烯-1,4-二醇(106)或其衍生物反应,产生吡哆醇[58-56-0](107),是维生素 B_6 衍生物。美国利用这个反应建设了年产 204t 的生产装置。在未发现此反应前,吡哆醇 1940 年的售价约为 7600 美元/kg,而用此反应生产的产品,1979 年的售价为 43 美元/kg。可见这个反应的意义所在(见维生素——维生素 B_6)。

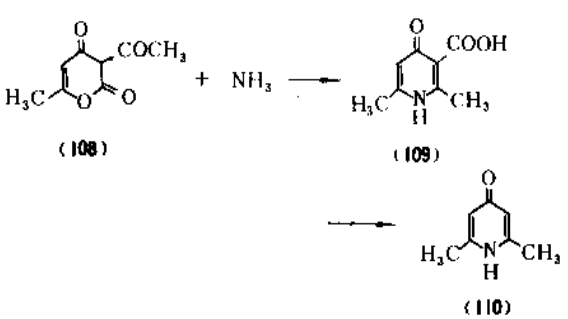


(105)　　(106)



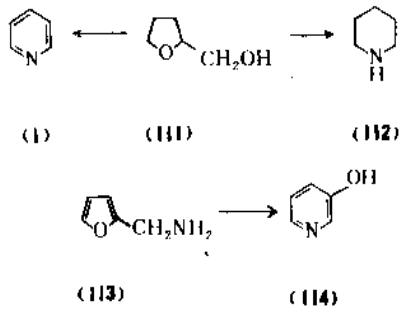
(107)

吡喃及其相应的化合物与氨反应得到吡啶。工业上得到应用的是脱氢乙酸(108)(由双烯酮衍生)与氨反应得到 2,6-二甲基-4-吡啶酮[13603-44-6](110);在温和条件下形成 2,6-二甲基-4-吡啶酮-3-羧酸[52403-25-5](109)。



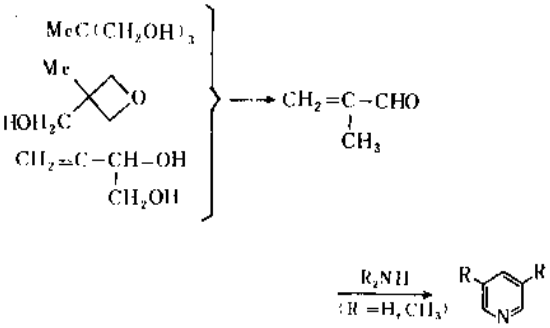
(108)　　(109)　　(110)

糠醛衍生物扩环(见呋喃及其衍生物)可得吡啶化合物,如四氢化糠醇(111)与氨反应,再脱氢得吡啶,在还原条件下得哌啶(112),糠胺(113)与过氧化氢及酸反应得 3-羟基吡啶[109-00-2](114)。



(1)　　(111)　　(112)　　(113)　　(114)

1973 年发表了一种基于简单的石油化学品合成 3,5-二烷基吡啶的新方法[79]。



2-甲基吡啶还可以通过其它与氨反应的途径实现工业化生产[80]。

4. 经济概况

合成吡啶和烷基吡啶的生产工厂有:美国印第安那州 Indianapolis 的 Reilly 焦油和化学品公司及纽约州 Harriman 的 Nepera 化学公司(Schering 公司的附属厂,属联邦德国);比利时的 Reilly 化学品公司(Reilly 焦油和化学品公司的分公司)制造吡啶及烷基吡啶;瑞士的 Lonza 公司,制造甲基乙基吡啶;荷兰的 DSM(Stamicarbon 公司),生产 2-甲基吡啶。日本广荣化学工业公司及大赛珞公司生产吡啶和烷基吡啶;中国的北京第二制药厂、上海第五制药厂、沈阳试剂厂及上海试剂厂也采用合成法生产。

由炼焦副产生产吡啶碱的工厂有美国宾夕法尼亚州匹兹堡的 Koppers 公司,欧洲和日本也均有一些从钢铁厂回收焦油碱再生产吡啶碱的工厂,中国的北京炼焦化学厂、上海焦化厂、辽宁鞍山钢铁公司化工总厂、抚顺石油二厂和南京梅山工程指挥部焦化厂等。

与所有石油产品一样,吡啶化学品的价格正在迅速

上升，1981年3月合成吡啶(2°)的价格为4.48美元/kg，烟酸及烟酰胺(饲料级)7.00美元/kg[81]。吡啶化学品价格的上涨与石油原材料的涨价成正比。

5. 分析、贮运

一般得到的吡啶有二个级别。合成吡啶(2°)指包括吡啶标准沸点在内的沸程为2℃，实际上的沸点范围小于1℃。经气相色谱法分析，纯度大于99.8%。吡啶的ACS规格和中国国标见表5[82]。

烟酸及烟酸胺是按照USP说明书，分别按人用维生素添加剂[83]及饲料级动物饲料添加剂的规格。其它工业吡啶衍生物一般以98%或更高的纯度，用气相层析，酸滴定或凝固点法来检定。水分用卡尔-费歇尔(Karl Fisher)试剂或迪安-斯达克(Dean-Stark)方法来滴定，往往有时候这是一个重要的鉴定方法。

吡啶化合物用桶、卡车、槽车及散装容器，按照规定装运。运输部门的标记规格见表6。建议运输和贮存2-及4-乙烯基吡啶时，要冷至4.0℃以下，以防止聚合。

在美国出售哌啶受药品实施管理局(Drug Enforcement Agency)管制，因为它可用于非法合成受控药品[84]。

吡啶及烷基吡啶对许多物质是极好的溶剂，选择贮存容器的衬里，密封圈及其它封闭材料时必须考虑到接触液体的这一情况。通常只有采用聚四氟乙烯，石墨等材料是合适的，大部分的橡胶制品会被液体的烷基吡啶所溶胀或溶解。

表5 吡啶的规格

项　　目	ACS试剂级[82]	中国标准 GB 689—78
沸点范围，℃	2.0℃包括115.3±0.1	114～116℃
水中溶解度	通过10%（重量）溶液30分钟不出现混浊	
蒸发后残留物，%≤	0.002	0.002
水，%（重量）≤	0.1	0.1
氯化物，%（重量）≤	0.001	0.001
硫酸盐，%（重量）≤	0.001	0.002
NH_3，%（重量）≤	0.002	0.004
铜，重量	约5ppm通过试验	合格
还原物	在30分钟内5ml吡啶不使0.5ml的$KMnO_4$完全褪色为合格	

表6 毒性以及运输部门分级[85,87]

化　合　物	CAS 登录号	结构式编号	闪　点 ℃	闪　点 方法①	DOT标记	LD_{50} 鼠(口服) mg/kg	LC_{50} 鼠(吸入) ppm/h	阈限值 mg/m³	最近可测气味[88] ppm
吡啶			20	TCC	红(易燃)	891	4000/4	15	0.012
2-甲基吡啶			27	TCC	红(易燃)	790	4000/4		0.014
3-甲基吡啶			38	TCC	无	400～800	8700/2(LC_{100})		
4-甲基吡啶			39	TCC	无	1290	1000/4		
5-乙基-2甲基吡啶			74	TCC	白(腐蚀)②	1540	1700/3.7(LC_{100})	2(苏联)	0.006
2-乙烯基吡啶			50	TCC	无	100～200		0.05(苏联)	<0.3
4-乙烯基吡啶			56	TCC	白(腐蚀)	100～200			
烟酸	[59-67-6]	(61)	>150	TOC	无	5000(家鼠)			
烟酰胺	[98-92-0]	(64)	>150	TOC	无	3500			
哌啶			12	TCC	红(易燃)	400	4000/4		
2-氨基吡啶	[504-29-0]	(25)	110	COC	有毒B	200		0.5(ppm)	

① TOC指Tag开杯式闪点仪；TCC指Tag闭杯式闪点仪；COC指Cleveland开杯式闪点仪。

② 引起皮炎，但不腐蚀金属。

6. 毒性和防护

许多吡啶衍生物对于实验动物的急性毒性反应可见表5。所有的吡啶化学品必须根据实验室及生产安全措施的最高标准进行管理和操作[85]。有些烷基吡啶本来就少量存在于食物中，有些化合物用于食品添加剂[86]，对于商品化的产品的安全数据应由厂商方面提供。

曾按照国际总署试验委员会（Inter-Agency Testing Commitee）对吡啶毒性物质控制作用（TSCA）的选定做了广泛的影响健康的长期试验[89]。除吡啶由美国国家肿瘤研究所（National Cancer Institute）做致癌试验尚无结论外[90~91]。所有的诱变试验，包括埃姆斯（Ames）试验对吡啶都是负结果。

除了处理工业化学品一般的预防措施外，对于吡啶及烷基吡啶还要求附加以防蒸气逃逸的保护条例。因为这类化合物具有特殊的强烈恶臭，在极低的浓度下也能察觉，使人憎恶。2-或4-乙烯基吡啶应避免与皮肤接触，即使短暂接触也能引起灼伤。个别人对于乙烯基吡啶可能引起特殊过敏，可用新橡皮手套、围裙、面罩来防护[85]。

烟酸及烟酰胺与用于治疗的 VB_3 形式相当，具有较低毒性。这两种产品都会引起微血管松弛伴随血压下降。尤其是吸收或接触烟酸尘埃，许多人可能引起讨厌的皮肤发红或昏厥[92]。

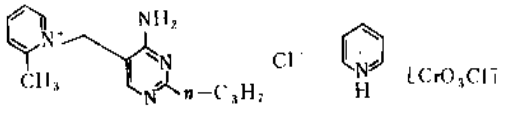
7. 衍生物

7.1. 季铵盐类

吡啶的季铵盐常用于农药、医药。氯化1-十六烷基吡啶是一种防腐剂（见消毒剂和防腐剂），2,2′-及4,4′-双吡啶基的季铵盐是有效的杀菌剂（见杀菌剂），而对季铵盐为接触除莠剂，二季铵盐也是除莠剂和作物干燥剂。

2-甲基吡啶与带有取代基的咪啶环组成的季铵盐[93]，叫氨丙嘧吡啶［121-25-5］（115），是一种杀球虫药。

氯代铬酸吡啶盐（PCC）（116）虽早在1899年合成，但直到1975年Corey等首先将它成功地用于有机合成，是将醇氧化为羰基化合物的极佳选择性氧化剂[94]。

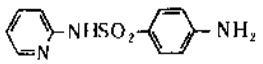


（115）

（116）

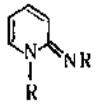
7.2. 氨基化合物

吡啶最简单的氨基化合物是氨基吡啶，有关氨基吡啶的反应可见参考文献[24~25]。2-氨基吡啶与*N*-乙酰氨基-苯磺酰氯反应，随后水解得到磺酰吡啶胺［144-83-2］（117）（见抗生素）。

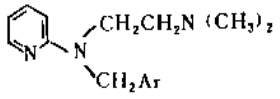


（117）

一般说来，氨基吡啶与烷基化试剂在环氮上发生反应，得到衍生物（118）。然而，它的金属盐（31），是由2-氨基吡啶与氨基钠反应（齐奇巴宾胺化反应）得到中间体，这时烷基化发生在环外的氮上。这类反应能用于生产一般抗组胺类型化合物（119）（见组胺和组胺拮抗药）。

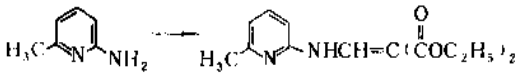


（118）

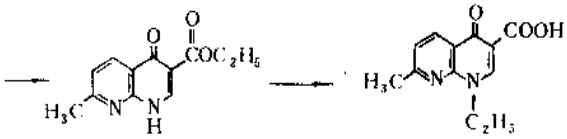


（119）

2-氨基-6-甲基吡啶与烷氧基亚甲基丙二酸酯反应，得到氨基亚甲基化合物［13250-95-8］（120），环化反应得到萘啶酮酸酯［35482-56-5］（121），它可转变成萘啶酮酸［389-08-2］（122）[95]（见抗生素）。

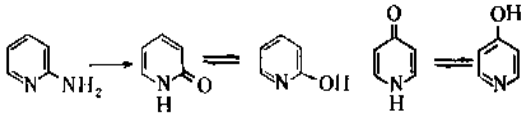


（32）　　（120）



（121）　　（122）

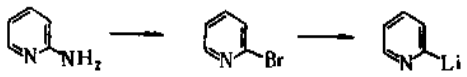
在吡啶环上的氨基可用一般试剂重氮化，然而在2及4位的重氮基团极易水解，必须选择特殊的条件以期达到合意的取代产物。而另一方面，3-氨基吡啶在寻常条件下能进行重氮化和取代反应[96]。如用 $NaNO_2$ 和盐酸处理2-氨基吡啶得到产率很好的2-吡啶酮［142-08-5］（123），也可命名它的互变异构体为2-羟基吡啶［142-08-5］（124）。同样，4-氨基吡啶重氮化得到4-吡啶酮［626-64-2］（125）或4-羟基吡啶［626-64-2］（126）。



（25）　（123）　（124）　（125）　（126）

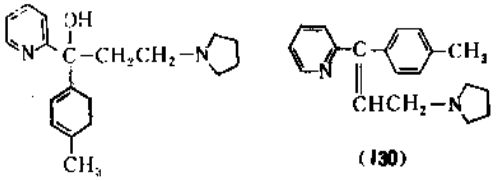
有关这些结构的互变平衡讨论可见参考文献［97~99］。

2-氨基吡啶在含溴的氢溴酸中进行重氮化后得到2-溴吡啶［109-04-6］（127）。



(25) (127) (128)

用丁基锂对 (127) 进行金属-卤素交换，得到 2-吡啶基锂 [17624-36-1] (128)，它通常与亲电子试剂反应[100,101]。(128) 与恰当的曼尼期 (Mannich) 酮反应，得到醇 [70708-28-0] (129)，是一个工业化反应 (129) 脱水产生抗组胺曲普立啶，即 2-[3-(1-吡咯烷基) 对甲苯基丙烯基] 吡啶 [486-12-4] (130)[102]。



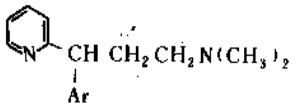
(129) (130)

2,6-二氨基吡啶与苯基重氮盐偶合得到的苯偶氮吡啶可用作防腐剂[103]。

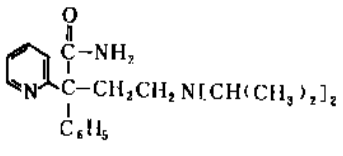
7.3. 氯化物

由 2-氯吡啶反应得抗组胺，如非尼拉敏 [86-21-5] [(131)，Ar=C_6H_5]，是组胺拮抗药，用同样方法合成的吡二丙胺 [3737-09-5] (132)，是抗心律不齐药物[104] (见心血管疾病药物)。

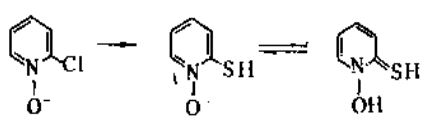
2-氯吡啶-*N*-氧化物 [20295-64-1] (133) 与氢硫化钠反应，得吡啶硫酮 [1121-31-9] (134)，其锌盐广泛用作抗真菌剂，是抗头屑香波中用的活性剂[105] (见化妆品——护发用品)。



(131)

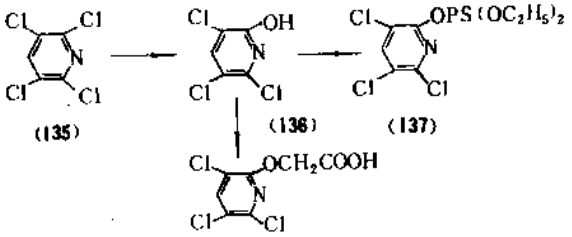


(132)



(133) (134)

五氯吡啶的 4 位最活泼，用锌粉或电化还原法产生 2,3,5,6-四氯吡啶 [2402-79-1] (135)[106,107]，经部分水解和磷酸化，得到毒死蜱 [2921-88-2] (137)[108] (见杀虫剂)，中间体三氯羟基吡啶 [6515-38-4] (136)，也可转变为杀菌剂 3,5,6-三氯-2-氧乙酸吡啶 [55335-06-3] (138)[109]。

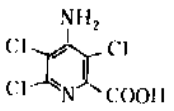


(135) (136) (137)

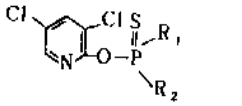
(138)

2-甲基吡啶或其衍生物的彻底氯化，随后氨解、水解得除草剂毒莠定 [1918-02-1] (139)[110]。

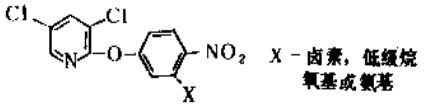
由 2,3,5-三氯吡啶开始，可制备杀虫剂 (140)，除草剂 (141)、(142) 及 (143)[111]。



(139)

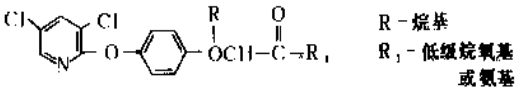


(140) R_1 低级烷氧基
R_2 低级取代氨基



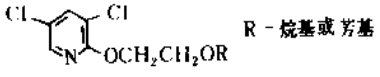
X - 卤素，低级烷氧基或氨基

(141)



R - 烷基
R_1 - 低级烷氧基或氨基

(142)

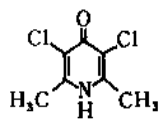


R - 烷基或芳基

(143)

2-三氯甲基-6-氯吡啶用于农业可以阻止由于细菌代谢致使土壤中氨的流失[112]。

2,6-二甲基-4-吡啶酮 (108) 氯化得到 3,5-二氯-2,6-二甲基吡啶酮 (144)，是治疗球虫病药物 (见抗原虫化疗药物)[113,114]。



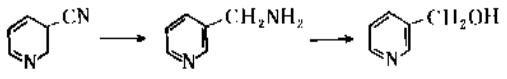
(144)

7.4. 氧化物

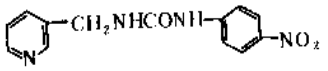
烟酸及其衍生物是吡啶氧化物中最重要的衍生物。

烟酸或其衍生物存在于所有的细胞中，对所有活着的细胞是必需的。如烟酰胺作为个别辅酶的一部分，致力于氧化-还原反应。虽然烟酸可从某些动物组织内的色氨酸合成，但烟酸及烟酰胺在非反刍动物的食物中是必需的；对反刍动物的食物也同样有好处。烟酸或烟酰胺有时候也叫抗癞皮维生素亦称 Vpp 或 VB_3，制成饲料级、惯例加入猪及家禽的饲料中。其中烟酰胺比烟酸效果更佳，这可由检测鸡的生长速度得到验证[116]。烟酰胺 70 年代的世界生产能力约为 21900t/a。烟酸最主要的生产工艺是 2-甲基-5-乙基吡啶的液相氧化法[68]。美国用烟酸和烟酰胺作食品和饲料添加剂，十年来增加了 230%以上，平均年增长大于 10%。随着饲料工业的迅速发展，中国这两个产品的产量也将会增加。

3-氰基吡啶、烟酰胺及烟酸可作为合成中间体，(63) 氢化得 3-吡啶甲基胺 [3731-52-0] (**145**)。再重氮化得 3-吡啶甲醇 [100-55-0] (**146**)，它作为末梢血管扩张药物[116~118]。脲类化合物 [53558-25-1] (**147**) 是杀鼠药[119,120]。



(63)　　(145)　　(146)



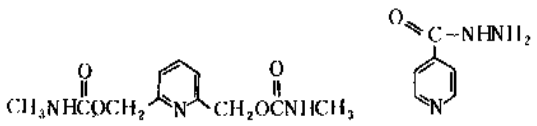
(147)

烟酸的一些酯化物在体内作血管扩张药，体外用于活血化淤的药物。2，6-吡啶二醇 [84753-20-8]（由吡啶二甲酸酯还原得到）的双（甲基氨基甲酸酯）(**148**) 用于降低血清胆固醇及血脂水平[121]。

烟酰胺的霍夫曼反应产生 3-氨基吡啶[122]。同样，由异烟酰胺 [1453-82-3] 得到 4-氨基吡啶，在农业上它作为驱虫剂及使毁坏作物的鸟类中毒[123]。

异烟酸酯与肼反应得异烟酰肼[54-83-3]，(**149**)，是治疗肺结核最有效的药物[124]。然而已经测定该化合物对试验动物是致癌的，因此在美国，它的生产及用途已经衰退[125]。

4-吡啶酮衍生物 (**104**) 中当 $R=C_6H_5$，$R'=m-CF_3C_6H_4^-$，$R''=CH_3$ 时，称为氟草同 [59756-60-4]，是水草的除草剂（见除草剂）[126]。

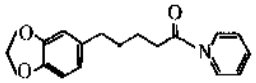


(148)

(149)

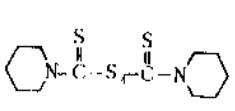
7.5. 哌啶

最早由胡椒碱 [94-62-2] (**150**) 分解得到，(**150**) 存在黑椒中。甲基哌啶，2-，3-，及 4-哌啶甲酸[535-75-1]，[498-95-3] 及 [498-94-2] 还有 2，3-二甲基哌啶，都是其主要衍生物。

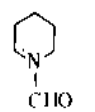


(150)

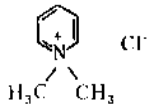
哌啶的一个主要用途是制造四硫化双五亚甲基秋兰姆 [120-54-7] (**151**)，它是橡胶硫化促进剂。还可制造哌啶烯胺及其它特殊化学品。



(151)



(152)



(153)

非质子的极性溶剂 1-甲酰基哌啶 [2591-86-8] (**152**) 是非常有用的，因为它与水及有机溶剂的互溶性，故有较高的沸点 (220℃) 而不形成恒沸物。氯化 *N*，*N*-二甲基哌啶 (mepiquat chloride) [24307-26-4] (**153**)，可调节棉花的生长[127]。个别的哌啶化合物用于药物[68,128,129]。

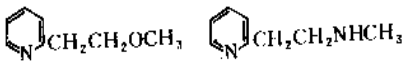
7.6. 乙烯基吡啶及其衍生物

最早用于工业的是 2-乙烯基吡啶或 2-甲基-5-乙烯基吡啶与丁二烯、苯乙烯的乳液共聚物——丁吡胶乳。在橡胶工业中，广泛用于轮胎帘布和粘合强度要求高的传动带、高压胶管用的骨架材料的浸胶，以提高帘布的粘合强度。由于丁吡胶乳价格昂贵，一般常与其它胶乳如天然胶乳、丁苯胶乳、间苯二酚甲醛胶乳[130] (resorcinol-formaldehyde latex，简称 RFL) 等混用。

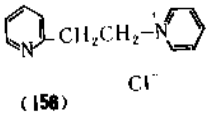
乙烯基吡啶的均聚物很易由阴离子或自由基作引发剂来制备。它通常溶于许多有机溶剂及含水的酸中，这是因为吡啶本身的碱度没有改变。含有交联剂即二乙烯基苯的共聚物是固体，不溶于包含酸在内的所有溶剂。这些不溶性的聚合物可方便地取代吡啶和其它单体的胺类用于酰化及其它生成酸的反应，由于它们可用过滤或离心分离除去，再用碱处理重现碱的性质。该聚合物也可用于催化缩合反应以取代吡啶。

由于吡啶环对吡连碳的 2 或 4 位的负电荷起稳定作用，2-及 4-乙烯基吡啶是活泼的米歇尔(Michel)受体。甲醇加到 2-乙烯基吡啶产生 2-甲氧乙基吡啶[114-91-0] (**154**)，是兽医驱虫药[131] (见兽药)。甲胺与 2-乙烯基吡啶加成得到 2-甲基氨基乙基吡啶 [5638-76-6] (**155**)，它的盐酸盐 [5579-84-0] 是扩张血管药物[132]。在盐酸下吡啶加到 2-乙烯基吡啶，得到氯化 1-[2-(2-吡啶基) 乙

基]吡啶[41067-53-2](156)[133]。乙烯基吡啶在狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应当作亲二烯体，在1，3-偶极环加成中作亲偶极体(见乙烯基聚合物)。

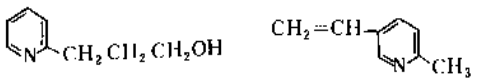


(154) (155)



(156)

杨石先等[134]用苯基钠与2-甲基吡啶及环氧乙烷反应制得3-(2'-吡啶基)丙醇，亦称PGG-1，784-1(157)。每亩用该化合物1g可使大豆增产22%，花生增产16%，是有效的植物生长调节剂。



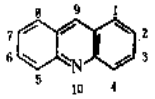
(157) (158)

陈茹玉等[135]合成了一系列的吡啶醇类及其衍生物。交联的聚乙烯基吡啶，是工业规模常用的溶剂(见乙烯基聚合物)。

由MEP脱氢得到2-甲基-5-乙烯基吡啶[140-76-1](158)，这也是普通乙烯基吡啶衍生物。

7.7. 吖啶化合物

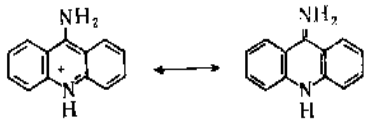
吖啶[260-94-6](159)是两个苯环稠合于吡啶环的两边的环系，骨架和位次编号如下：



(159)

此处位次编号是IUPAC1957年建议的。从外表看吖啶很象蒽，吖啶的共振能与蒽相近，前者为443.6kJ/mol(106kcal/mol)后者为439.4kJ/mol(105kcal/mol)，两个化合物都是平面的。吖啶有荧光，可作荧光指示剂。

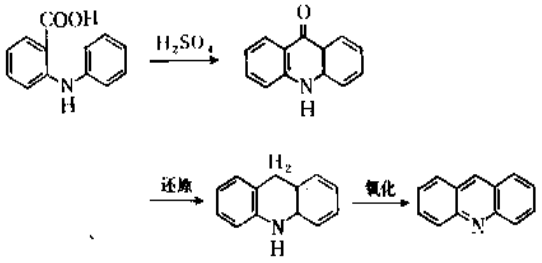
吖啶不容易发生亲电子取代，所以多数的取代吖啶是从相应的苯衍生物合成的。它容易发生亲核取代反应，由于受到氮原子的吸电子作用大都发生在9位。9-氨基吖啶在吖啶的单氨基衍生物中由于其特有的离子共振式而性质特殊——碱性最大且杀菌力最高。



(1) 物理性质 吖啶为淡黄色固体，沸点345～346℃，在100℃时升华，可在乙醇、苯中再结晶。微溶于液氨、液体二硫化碳和水中，但随水汽挥发。

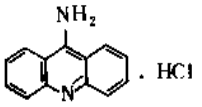
吖啶及其衍生物的偶极矩见参考文献[137]，红外吸收光谱见参考文献[138]，质谱见参考文献[139]，其它紫外吸收光谱及核磁共振等见参考文献[140]。

(2) 合成 最常用的方法是从二苯胺-2-羧酸出发，用硫酸环化得二氢吖啶-9-酮，经还原、氧化即得吖啶。

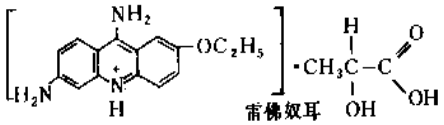


(3) 用途 用于染料，称为吖啶类染料[141][见染料及染料中间体]。从结构来说分两类：二苯甲烷衍生物与三苯甲烷，前者只有吖啶的三环系，后者在吖啶的9位还接着一个苯环。

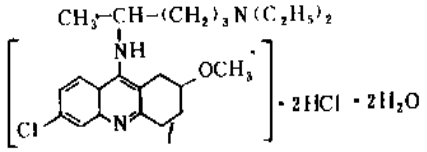
吖啶衍生物作为合成药的有氨氮息、雷佛奴耳和阿的平。



氨氮息



雷佛奴耳



阿的平

三个化合物都属于9-氨基吖啶的衍生物[142]。氨氮息是局部防腐药；利凡诺用于消毒防腐；阿的平是一种抗疟药。

7.8. 吡啶及哌啶系的生物碱

吡啶及哌啶系的生物碱[见生物碱]，最近较详细的综述可见参考文献[143]。

参考文献

[1] Mosher, H. S., in Elderfield R. C. (ed.), "Heterocyclic Compounds", vol. 1, p. 397, John Wiley & Sons, Inc., 1950.

[2] Klingsberg, E. (ed.), "Pyridine and Its Derivatives", Interscience Publishers, Inc., New York, 1960.
[3] Abramovitch, R. A. (ed.), "Pyridine and Its Derivatives, Supplement", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974.
[4] Palmer, M. H., in Coffey, S. (ed.), "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", 2nd ed., vol. IV, Part F, pp. 1～26, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, The Netherlands, 1976.
[5] Smith, D. M., 同[4], pp. 27～226.
[6] Kudchadker, A. P. and Kudchadker, S. A., "Pyridine and Phenylpyridines", API Publication 710, American Petroleum Institute, Washington, D. C., 1979.
[7] Riddick, J. A. and Bunger, W. B., "Organic Solvents", 3rd ed., in Weissberger, A. (ed.), "Techniques of Chemistry", vol. 2, pp. 438～439, 441～442, Wiley Interscience, New York, 1970.
[8] Andon, R. J. L., Cox, J. D. and Herington, E. F. G., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 918(1954).
[9] Andon, R. J. L. and Cox, J. D., *J. Chem. Soc.*, 4601(1952).
[10] Horsley, L. H., "Advances in Chemistry Series 116", American Chemical Society, Washington, D. C. 1973.
[11] 倪弘洁, 化学世界, (2), 72～73, (1987).
[12] Hoefle, G., Steglich, W. and Vorbrueggen, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 569(1978).
[13] Shaw, E. N., 同[2], vol. 2, p. 1, 1961.
[14] Duffin, G. F., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **3**, 1(1964).
[15] Rodig, O. R., 同[3]vol. 1, p. 309.
[16] Hodgson, M. A. E., "Modern Chemistry in Industry", p. 49, Society of Chemical Industry, London, UK, 1968; Summers, L. A., "The Bipyridinium Herbicides", Academic Press, Inc., New York, 1980.
[17] Badger, G. M. and Sasse, W. F., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2**, 179(1963).
[18] Beke, D., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1**, 167(1963).
[19] Bunting, J. W., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1(1979).
[20] Illuminati, G., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **3**, 285(1964).
[21] Abramovitch, R. A. and Saba, J. G., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **8**, 229(1966).
[22] Deady, L. W., Grimmett, M. R. and Potts, C. H., *Tetrahedron*, **35**, 2895(1979).
[23] Mizzoni, R. H., 同[2], vol. 2, p. 469, 1961.
[24] Mizzoni, R. H., 同[3], vol. 3, p. 1.
[25] Leffler, M. T., *Organic Reaction*, 1, 91(1942).
[26] Pozharskii, A. F., Simonov, A. M. and Doron'kin, V. N., *Russ. Chem. Rev.*, **47**, 1042(1978).
[27] Tomcufcik, A. S. and Starker, L. N., 同[2], vol. 3, p. 1, 1962.
[28] Giam, C. S., 同[3], vol. 3, p. 41.
[29] US 4177349(1979), McGrill, C. K. (Reilly Tar and Chemical Corporation).
[30] Mertel, H. E., 同[2], vol. 2, p. 299, 1961.
[31] Eisch, J. J., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **7**, 1(1966).
[32] Iddon, B. and Suschitzky, H., in Suschitzky H. (ed.), "Polychloroaromatic Compounds", p. 197, Plenum Publishing Corp., New York, 1974.
[33] Green, M., 同[32], p. 403.
[34] Boudakian, M. M., 同[3], vol. 2, p. 407; US 3920657 (1975), Beschke, H. and Schuler, W. A. (Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt Vormals Rossler).
[35] Minisei, F. and Porta, O., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **16**, 123 (1974).
[36] DiGiovanna, C. V., Cislak, P. J. and Cislak, G. N., in Albrighf, L. F. and Goldsby, A. R. (eds), "Industrial and Laboratory Alkylations", ACS Symposium Series No. 55, p. 397, Amercian Chemical Society, Washington, D. C., 1977.
[37] Tenenbaum, L. E., 同[2], vol. 2, p. 155, 1961.
[38] Micetich, R. G., 同[3], vol. 2. p. 263.
[39] Mosher, H. S., 同[1], p. 617.
[40] Rylander, P. N., "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", pp. 375～384, Academic Press, Inc., New York, 1967.
[41] Freifelder, M., "Practical Catalytic Hydrogenation", pp. 582～600, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.
[42] Freifelder, M., "Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis Procedures and Commentary", pp. 152～162, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.
[43] Rylander, P., "Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis", pp. 213～219, Academic Press, Inc., New York, 1979.
[44] Lund, H., *Adv. Heterocycl. Chem.* **12**, 213(1970).
[45] Katritzky, A. R., TRS(ed.), "Adv. in Heterocyclic Chem." vol. 37, pp. 167～203, Academic Press, Inc., New York, 1984.
[46] Pines, H. and Stalick, W. M., "Base Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds", pp. 309～382, Academic Press. Inc., New York, 1977.
[47] Mathes, W. and Schuely, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2**, 144(1963).
[48] Oliveto, E. P. 同[2], vol. 3, p. 179, 1962.
[49] Pollak, P. I. and Windholz, M., 同[3], vol. 3, p. 257.
[50] DE 2046556(1971), Stocker, A., Marti, O., Pfommatter, T., Schreiner, G. and Brerder, S. (Lonza Ltd.).
[51] Beschke, H., Fridrich, H., Schaefer, H. and Schreyer, G., *Chem. Ztg*, 101, 384(1977).
[52] Rosas, C. B. and Smith, G. B., *Chem Eng. Sci.*, **35**, 330 (1980).
[53] Mizzoni, R. H., 同[2], vol. 4, p. 123, 1964.
[54] Mizzoni, R. H., 同[3], vol. 4, p. 115, 1975.
[55] US 3979400(1976), Rieger, W. H. and Crowe, E. W. (Reilly Tar and Chemical Corporation).
[56] Shaw, E. N., 同[2], vol. 2, p. 97, 1961.
[57] Ochiai, E., "Aromatic Amine Oxides", Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1967.
[58] Katritzky, A. R. and Lagowski, J. M., "Chemistry of the

Heterocyclic *N*-oxides", Academic Press., Inc., New York, 1971.

[59] Abramovitch, R. A. and Smith, E. M., 同[3], vol. 2, p. 1.

[60] 上海市化轻公司第二化工供应部编,《化工产品应用手册·有机化工原料》,588页,上海科技出版社,上海,1988年。

[61] 朱洪钧,"吡啶及吡啶衍生物",载于《有机化工原料大全》(魏文德主编),第四卷,化学工业出版社,北京,(待出版)。

[62] US 3064002(1962), Fleck, R. N.

[63] Brody, F. and Ruby, P. R., 同[2], vol. 1, p. 99.

[64] Boodman, N. S., Hawthorne, J. O., Masciantonio, P. X. and Simon, A. W., 同[3], vol. 1, p. 183.

[65] Lazdin'sh, I. Ya. and Avots, A. A., *Khim Geterotsikl Soedin*, 1011(1979).

[66] Frank, R. L., Pilgrim, F. J. and Riener, E. F., "Org. Synth. Coll.", vol. 4, p. 451. 1963.

[67] Nenz, A. et al., *Hydrocarbon Processing*, **47**(11), 139～144 (1968).

[68] 林超然,化学世界,**27**(7),320～322(1986).

[69] Beschke, H. and Friedrich, H., *Chem.-Ztg* **101**, 377(1977); US 4701509, 4701530, Swearingen, L. L. and Latulip, R. J. (Dow Chemical Co.); *CA* 108 114864 e. 114864 f (1987).

[70] Kusunoki, Y. et. al., *Hydrocarbon Processing*, **53**(11), 129～131(1974).

[71] Boennemann, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 505 (1978); US 4006149(1974), Studienges, Kohle MBH, BE 846350(1975), (Lonza).

[72] Eisner, U. and Kuthan, J., *Chem. Rev.*, **72**, 1(1972); Bossert, F., Meyer, H. and Wehinger, E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 762(1981).

[73] Simo. A. and Smith, *Proc. Chem. Soc.*, 282(1958).

[74] Traber, W. and Karrer. P., *Helv. Chim. Acta*, **41**, 2066 (1958).

[75] US 3485847(1969), Bossert, F. and Vater, W. (Bayer AG).

[76] GB 1256095 and 1256340(1971), Berrie, A. H. and Hughes, N. (Imperial Chemical Industries Ltd.).

[77] Van der Plas, H. C., "Ring Transformations of Heterocycles", Academic Press., Inc., New York, 1973.

[78] Karpeiskii, M. Ya. and Florent'ev, V. L. *Usp khim.*, 38, 1244(1969).

[79] Dieterich, et al., *Annual Report*, 70(13), 501(1973).

[80] *Chem. Mark. Rep.*, (Oct. 17, 1977); US 3780082(1973), Deumens, J. M. and Groen, S. H., Stamicarbon, N. V.; GB 1378464(1974), Stamicarbon, N. V.; GB 1304155 (1973), Stamicarbon, N. V.

[81] *Chem. Mark. Rep.*, (March 23, 1981).

[82] "Reagent Chemicals", p. 520, American Chemical Society, Washington, D. C., 1974.

[83] "The United States Pharmacopeia XX", pp. 548～549. The United States Pharmacopeial Convention Inc., Rockville, Md., 1980.

[84] *Title I of Public Law* 95-633, *Fed Regist.*, **43**, 57922(Dec. 11, 1978).

[85] Reinhardt, C. F. and Brittelli, M. R., in Clayton G. D. and Clayton, E. E. (eds.), "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", 3rd ed., vol. 2 A, pp. 2688～2690, 2719～2745, 2751～2761, John Wiley & Sons., Inc., New York, 1981.

[86] "Scientific Literature Review of Pyridine and Related Substances in Flavor Usage", PB-296005, Food and Drug Administration, U. S. Department of Commerce, Washington, D. C., 1979.

[87] Lewis, R. J. (ed.), "Registry of Toxic Effect of Chemical Substances", U. S. Department of Health, Education and Welfare, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1978.

[88] Verschueren, K., "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals", pp. 95, 455～456, 537, 556～558, 635, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1977.

[89] Fed. Regist., **43**, 16684(Apr. 19, 1978), 24907(June 8, 1978).

[90] "National Cancer Institute Carcinogenesis Bioassay, Agent number C 55301", 1978.

[91] United States Environmental Protection Agency, Fed. Regist. 02 Sept 117(171) 38780-99, 1982; *CA* **97** 157628 m.

[92] 同[85], p. 1836.

[93] Rogers, E. F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2974(1960).

[94] 陈文致,化学试剂,**6**(3),169(1984)。

[95] US 3149104(1964), Lesher, G. Y. and Gruett, H. D. (Sterling Drug Inc.).

[96] Butler, R. N., *Chem. Rev.*, **75**, 241(1975).

[97] Meislich H., 同[2], vol. 3, p. 509, 1962.

[98] Tieckelmann H., 同[3], vol. 3, p. 597.

[99] Katritzky A. R. and Lagowski, J. M., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1**, 311, 339(1963); Beak, P., *Acc. Chem Res.*, **10**, 186(1977).

[100] Yale, H. L., 同[2], vol. 2, p. 421, 1961.

[101] Yale, H. L., 同[3], vol. 2, p. 489.

[102] US 2712020, 2712022, 2712023(1955), Adamson, D. W. (Burroughs Wellcome and Co., Inc.).

[103] US 1680108, 1680109, 1680111(1928), Ostromuislenskii, I. (Pyridium Corporation).

[104] US 3225054(1965), Cusic, J. W. and Sause. H. W. (Cr. D. Searle and Co.).

[105] US 2745826(1956), Semenoff, S. and Dolliver, M. A. (Olin Mathieson Chemical Corp.); 轻工科技情报所,香料、香精、化妆品,(1),25～29,32(1985); 张海峰,日用化学工业,(4),16～18(1986)。

[106] US 3993654(1976), Dean, N. L., Embrey, W. E. and Marshall, J. T. (Dow Chemical Co.).

[107] US 3694332(1972), Parker, V. D. (Dow Chemical Co.).

[108] US 3244586(1966), Rigterink, R. H. (Dow Chemical

Co.).
[109] US 3862952(1975), Markley, L. D. (Dow Chemical Co.).
[110] BE. 628487(1963), Johnston, H. and Tomita, M. S. (Dow Chemical Co.).
[111] 梁晓禽,农药,24～26,(1984)。
[112] BE. 624800(1963), Johnston, H., Tomita, M. S., Norton, F. H. and Taplin, W. H. Ⅲ (Dow Chemical Co.).
[113] US 3206358(1965), Stevenson, G. T. (Dow. Chemical Co.).
[114] Reid, W. M. and McDougald, L. R., *Feedstuffs*, **53**, 27 (1981).
[115] Baker, D. H., Yen, J. T., Jensen, A. H, Teeter, R. G., Michel, E. N. and Burns, J. H., *Nutr. Rep. Int.*, **14**, 115 (1976).
[116] Brown, E. V., 同[2], vol. 4, p. 1.
[117] Brown, E. V., 同[3], vol. 4, p. 1, 1975.
[118] US 2547048(1951), Schlaepfer (Hoffmann-La Roche).
[119] DE 2409686(1974), Ware, J. E., Peardon, D. L. and Kilbourn, E. E. (Rohm and Hass).
[120] Peardon, D. L., *Pest. Contr.*, **42**, 14(1974).
[121] JP 22185(1966), Matsumoto, I. (Banyu).
[122] Allen, C. F. H. and Wolf, C. N., "Org. Synth. Coll.", vol. 4, p. 45, 1963.
[123] Besser, J. F., *Proc Vertebr. Pest. Conf.*, **7**, 11(1976).
[124] Kauffman, G. B., *J. Chem. Ed.*, **55**, 448(1978).
[125] "IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man", vol. 4, p. 159, International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, Geneva, 1974.
[126] DE 2537753(1976), Taylor, H. N., (Eli Lilly and Co.); Waldrep, J. W. and Taylor, H. M., *J. Agr. Food Chem.*, **24**, 1250(1976).
[127] DE 2207575(1973), Zech, B., Jung, J., Rentzea, C. and Koenig, K. H. (BASF); Zech, B., Koenig, K. H. and Jung, J. *Kem-Kemi*, 621(1974).
[128] Lyle R. E., 同[3], vol. 1, p. 137.
[129] Couts, R. T. and Casy, A. F., 同[3], vol. 4, p. 445, 1975.
[130] Wootton, D. B., *Dev. Adhes.*, **1**, 181(1977).
[131] US 3223710(1965), Arnall, P. and Greenhalgh, N. (Imperial Chemical Industries Ltd. and Midland Tar Distillers Ltd.).
[132] Watter, L. A., Hunt, W. H. and Foshinder, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2771(1941).
[133] US 2512789(1950), Cislak, F. E and Sutherland, L. H. (Reilly Tar and Chemical Corporation).
[134] CN-GK 8512587(1986年2月9日), 杨石先等;农药, (1), 52(1985)。
[135] 陈茹玉等,高等学校化学公报,**6**(9), 321(1985)。
[136] Acheson, R. M. (ed.), "Acridine", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
[137] 同[136], p. 12.
[138] 同[136], p. 671.
[139] 同[136], pp. 710～711.
[140] 同[136], pp. 687～689.
[141] 同[136], p. 579.
[142] 同[136], p. 109.
[143] Strunz, G. M. and Findlay, J. A., "Alkaloids", vol. 26, pp. 89～183, Academic Press, 1985; *Chemical Abstract*, 104, 225063(1986).

基本参考文献

1. Joule J. A. and Smith G. F., "Heterocyclic Chemistry", 2nd ed., Van Nostrand Reinhold Company, Ltd., 1978.

biduochun

吡哆醇　Pyridoxine

见维生素。

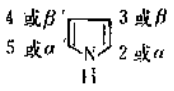
biluo ji qi yanshengwu

吡咯及其衍生物　Pyrrole and Its Derivatives

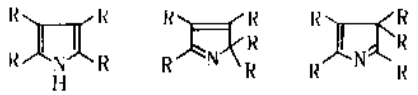
杨楚耀　上海医科大学

1. **物理性质** …… 600
2. **化学性质** …… 600
2.1. *N*-烷基化及 *N*-酰化反应 …… 600
2.2. 硝化反应 …… 601
2.3. 卤化反应 …… 601
2.4. 亲电取代反应 …… 601
2.5. 氧化反应 …… 601
2.6. 与羟胺的开环反应 …… 602
2.7. 扩环反应 …… 602
3. **制备方法** …… 602
3.1. 呋喃氨化法 …… 602
3.2. 丙烯醛法 …… 602
3.3. 吡咯烷脱氢法 …… 602
3.4. 克诺尔反应 …… 602
3.5. 汉奇及菲斯特反应 …… 603
3.6. 帕耳-克诺尔反应 …… 603
3.7. 其它方法 …… 603
4. **二氢吡咯及四氢吡咯** …… 604
5. **分析及测试方法** …… 604
6. **吡咯衍生物** …… 604
6.1. 羟基吡咯化合物 …… 604
6.2. 吡咯类的醛酮化合物 …… 605
6.3. 吡咯羧酸及其酯 …… 605
6.4. 吡咯类的缩合物 …… 605
6.4.1. 联吡咯类化合物 …… 605
6.4.2. 二吡咯基甲烷类化合物 …… 605
6.4.3. 次甲基二吡咯类化合物 …… 605
6.4.4. 聚吡咯 …… 606
6.5. 天然产物 …… 606
6.5.1. 灵菌素类 …… 606
6.5.2. 胆汁色素 …… 606
6.5.3. 酿青类 …… 606
6.6. 吡咯烷酮及其衍生物 …… 606
6.6.1. 2-吡咯烷酮 …… 606
6.6.2. *N*-甲基-2-吡咯烷酮 …… 608
6.6.3. *N*-乙烯基-2-吡咯烷酮 …… 609
6.6.4. 其它吡咯烷酮 …… 610
参考文献 …… 610
基本参考文献 …… 612

吡咯[109-97-7]，C_4H_5N，分子量 67.09，属五元杂环体系，是许多最重要的生物分子如正铁血红素、叶绿素、胆汁色素、某些氨基酸、许多生物碱及个别酶的基本结构的亚单元。最早引起人们兴趣的吡咯化学始于吲哚(苯并吡咯)的发现，它是靛蓝的基本母核。吡咯最先在 1834 年由煤、骨或蛋白质的分解蒸馏得到[1]，1858 年曾有报道，1870 年确定了其组成[2,3]。吡咯的结构及环上的位次用阿拉伯数字或希腊字母表示如下：



吡咯化合物经确定，有如下三类：



1*H*-吡咯类　2*H*-吡咯类　3*H*-吡咯类

1*H*-吡咯类具有芳香性，2*H*-及 3*H*-吡咯类则不属芳香体系。后二者在早期称为异吡咯类(pyrrolenines, isopyrroles)，它们在化学性质上与其对应物 1*H*-吡咯类很不相同。2*H*-及 3*H*-吡咯环体系通常在吡咯化学中作为中间体来对待[4]。2*H*-吡咯类的存在涉及了生物合成，如 2*H*-吡咯类是尿卟啉Ⅲ这个带有四个吡咯基色素的前体[5]。20 世纪开始对 2*H*-吡咯类有一些认识和描述，但对 3*H*-吡咯类的确切描述还是近十年的事[6]，这是由于

它的不稳定性，同时在合成上也缺乏认真的探索。吡咯本身的直接用途不多，但从60年代至今已从食物中鉴定出50多个吡咯的衍生物，批准作为食品香料用的有8个[7]。在工业上，吡咯烷和吡咯烷酮及其衍生物较为重要。

1. 物理性质

吡咯是无色、稍具吸湿性的液体，新鲜时会散发象氯仿的气味，暴露在空气中呈褐色，久之成为棕褐色树脂。最好用氮排除容器中的空气，以阻止其酸催化的聚合反应。吡咯的主要物理性质列于表1，一般性质可参考文献[6]。

表1 吡咯的物理性质

性 质	数 值
熔点，℃	−18.5
沸点，℃	130
临界温度，℃	366
密度(20℃)，g/cm³	0.9698
折射率 n_D^{20}	1.5085
电离常数(20℃)	8.00
闪点(闭杯法)，℃	39

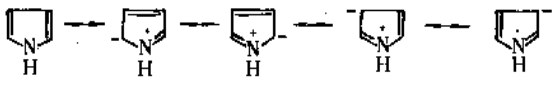
吡咯的许多物理特性表明它至少是部分缔合，尤其从沸点看，吡咯高于呋喃98℃，这就说明由于氢键存在，导致了二聚结构甚至更多分子的缔合结构[8~9]。

吡咯可以任何比例溶于乙醇、苯及乙醚，但仅微溶于水或碱性水溶液。在稀酸中溶解并分解。β位有取代基的吡咯在极性溶剂中的溶解度小于相应的α取代吡咯。

偶极矩随溶剂不同而异，纯吡咯约为 5.14×10^{-30} C·m(约1.54debye)，在非极性溶剂如苯或环己烷中约为 6.0×10^{-30} C·m(约1.8 debye)[10~11]，在可与之形成氢键的溶剂中时，会使偶极矩提高。偶极的方向由正性的氮指向环，与它相反，饱和非芳香族同系物吡咯烷[123-75-1]的偶极矩为 5.24×10^{-30} C·m(1.57debye)，其方向由环指向氮。

2. 化学性质

吡咯具有平面五角形结构，因是六电子体系，在反应中具芳香性。它与环戊二烯负离子基是等电子的。π电子通过环体系离域，反映出吡咯具有共振杂化结构(1)~(5)。这些结构说明它缺乏碱性并弱于吡啶。



(1) (2) (3) (4) (5)

吡咯的共振能约为100kJ/mol(24kcal/mol)，约相当于苯的2/3[12]，介于呋喃和噻吩之间。噻吩的共振能最高。可从典型结构式算出它们的作用，等价极性结构式(2)及(3)大于(4)及(5)[13]。这样，亲电取代反应预期会发生在α位，这一点在大多数情况下已被实验所证明。亚硝化及硒氰化(selenocyanation)发生在β位[14,15]。氮原子上无取代基的吡咯极易失去质子而形成共振稳定的吡咯阴离子。在液氨中，吡咯与碱金属反应形成金属盐。然而吡咯的 pK_a 约为17.5，是比甲醇还弱的酸[16]。吡咯氮原子上氢的酸度的增加取决于吸电子基团，如2,5-二硝基吡咯[32602-96-3]的 pK_a 为3.6[17,18]。

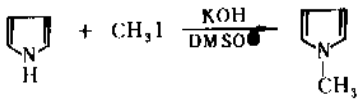
吡咯及其烷基衍生物有丰富的π电子可与接受体分子如碘、四氰基乙烯等形成电荷转移，得到有色的复合物[19]。

关于吡咯及其衍生物的IR谱，已有详细报道[6]。非缔合吡咯的N-H吸收随取代基的不同及吡咯的酸度而变化。这也可证明分子间缔合是由吡咯间的氢键造成的。用NMR对吡咯进行的研究为分子内的环电流提供了依据，同时估计出吡咯的芳香性为苯的59%[20,21]，不过对此结果有不同评论[22]。受环上取代基的影响可出现不同的化学位移[23]。吡咯在质谱上出现明显的分子离子，而一些较小的碎片则是由环的开裂引起的。

与明显的芳香特性相一致，吡咯的氢化是相当困难的；在狄尔斯 阿尔德(Diels-Alder)反应中一般不能以之作为二烯烃；并且它也不发生典型的烯烃反应。它的最有特征性的反应是亲电取代反应。吡咯的反应活性常可与苯酚或苯胺相比。可与吡咯成盐的酸类破坏它的芳香性并引起聚合反应。

2.1. N-烷基化及N-酰化反应

N-烷基吡咯除由克诺尔(Knorr)合成法得到外，也能由吡咯的金属盐如Na，K及Tl盐与卤代烷的反应生成：



(1) 1-甲基吡咯 (6)[96-54-8]

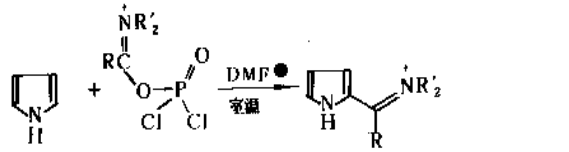
在温和条件下吡咯能在环的不同位置与活泼的卤代物如烯丙基及苄基卤化物发生烷基化反应。与碘甲烷则要在较激烈(100~150℃)的条件下进行，不过，除非环的大部分位置被占，否则会发生多烷基化和聚合反应。

吡咯的碱金属盐与合适的酰氯反应，易发生氮原子上的酰化反应。花文廷等[24]合成了N-乙酸基或N-β-羟乙基吡咯化合物，使一些过去认为不能或很难直接合成的都有可能合成，如空间阻碍特大的多取代吡咯和含有很活泼的官能团的取代吡咯。由于所用条件较温和，对于

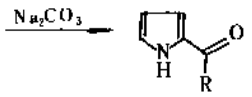
❶ DMSO——二甲基亚砜。

生源合成的研究也有一定意义。吡咯环上碳原子的酰化要在带有负性取代基的情况下，并用弗里德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts)催化剂才能进行。吡咯及烷基吡咯也可在无催化剂情况下用酰氯及酸酐进行酰化。先生成三氯甲基-2-吡咯基甲酮(7，R＝CCl_3)是一种特别有用的方法，因为带有这样羰基的产物只要用碱的水溶液或醇溶液处理即可分别转变为相应的吡咯羧酸或酯[25]。

通常最有用的吡咯类的酰化或甲酰化的方法是维斯迈尔-哈克(Vilsmeier-Haak)反应[26~28]。吡咯先用 *N*，*N*-二烷基酰胺的磷酰氯复合物(8)处理，再将中间产物亚胺盐进行水解，如下式：



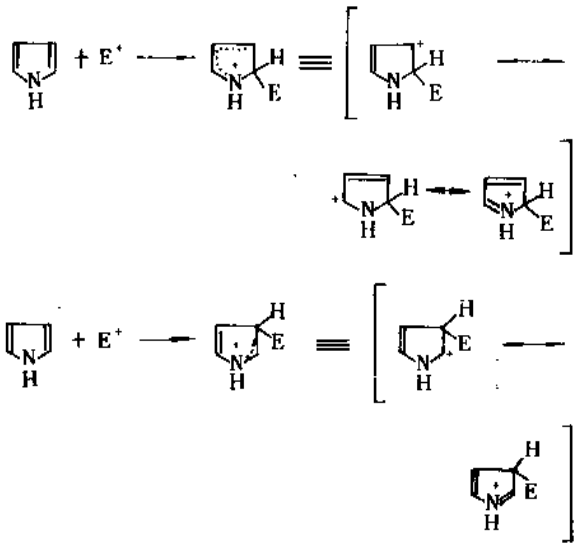
(6)　　(8)



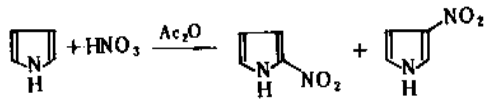
(7)

2.2. 硝化反应

吡咯化合物用正常方法硝化会导致完全分解，但如在低温下用硝酸乙酰酯-乙酸酐溶液则硝化反应可以顺利进行。硝酸乙酰酯是由发烟硝酸与乙酸酐混合取得的，但混合时要十分小心。吡咯的硝化，α位的反应性比苯大 1.3×10^5 倍，β位比苯大 3×10^4 倍[29,30]。α位比较活泼的原因在于反应中形成的中间体正离子有三个共振式参与共振。而β位形成的只有两个共振式参与共振。参与共振的共振式愈多，杂化体愈稳定，稳定的中间体正离子的过渡态能量低，反应速度快，因此硝化易在α位发生。



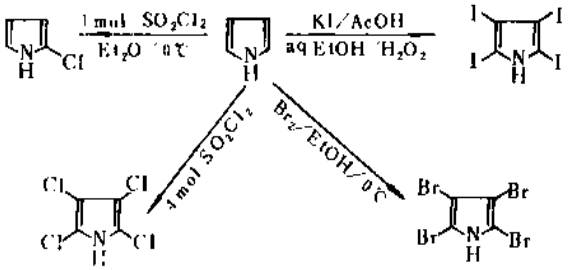
吡咯的硝化在α位的2-硝基吡咯[5919-26-6]占51%，β位的3-硝基吡咯[5930-94-9]占13%。当氮原子烷基化后，β位取代比例增加，*N*-甲基吡咯硝化得到的 α∶β＝2∶1[29,30]。



(1)

2.3. 卤化反应

只有在极温和条件下并采用特殊试剂方可制得2-氯吡咯，但该化合物极不稳定，唯一能得到的是四卤化吡咯：



简单烷基吡咯的单卤化未能成功，据估计所生成的似苄基型的卤具有极大的反应活性[29,30]。

2.4. 亲电取代反应

以下是关于吡咯类化合物进行亲电取代反应的规则[31]：

(1)在α位有吸电子基团时，取代反应指向β′及α′位(4,5位)。

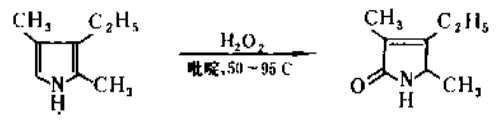
(2)在α位有给电子基团时，取代反应指向β位或α′位(3,5位)。

(3)在β位有吸电子基团时，取代反应发生在α′位(5位)。

(4)在β位有给电子基团时，取代反应发生在相邻的α位。

2.5. 氧化反应

吡咯在空气中氧化生成红色或黑色颜料，无一定组成。将吡咯化合物(9)用 H_2O_2 在吡啶中进行氧化则取得2-氧-Δ^3-吡咯啉化合物(10)[32,33]：

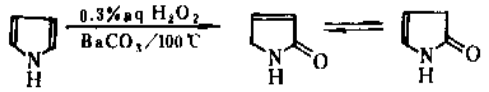


(9)
2,4-二甲基-3-乙基吡咯
[517-22-6]

(10)
3,5-二甲基-4-乙基-3-吡咯啉-2-酮
[4030-24-4]

❶ DMF——二甲基甲酰胺。

吡咯经 H_2O_2 氧化以较好产率得到吡咯啉-2-酮的互变异构体[33,34]：



9 : 1

5*H*-吡咯啉-2-酮 3*H*-吡咯啉-2-酮

以过苯甲酸氧化 *N*-甲基吡咯，开环生成 *N*-甲基丁二酰亚胺[35]。

2.6. 与羟胺的开环反应

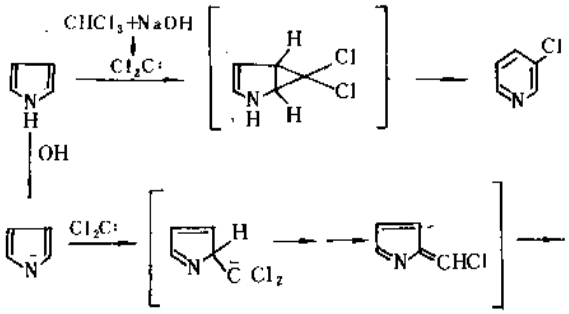
吡咯的开环一般发生在C—N键，吡咯或2,5-二甲基吡咯[625-84-3](11)(R=CH_3)用羟胺处理引起开环，生成2,5-二肟(12)[36]：



(11) (12)

2.7. 扩环反应

吡咯与二氯卡宾的反应是熟知的合成2-甲酰基吡咯[1003-29-8]的主要方法[37]。令人感兴趣的是还可进行扩环生成3-氯吡啶，这与茚和二氯卡宾反应生成2-氯萘类同。吡咯与一氯卡宾(:CHCl)反应，扩环产率约32%。与 :CH_2 的反应未见报道。



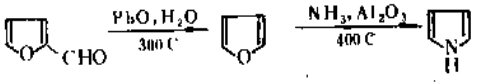
[1003-29-8]

3. 制备方法

吡咯最早由煤焦油或骨油制备。当时是将煤焦油或骨油的115～130℃的馏分转变成吡咯钾盐。在实验室制备时，可通过粘酸铵或蔗糖二酸铵的蒸馏取得[38]。工业上可由下列方法制备。

3.1. 呋喃氨化法

先由糠醛与水蒸气在催化下转化为呋喃，而后在铝、铪或钒的氧化物催化下与氨反应，于400℃左右脱水而成吡咯[39,40]：



也可将二步反应合并为一步[41]。

3.2. 丙烯醛法

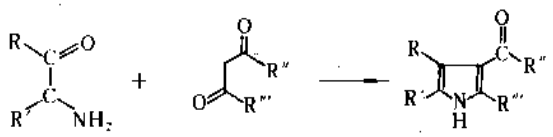
丙烯醛氯化后与肼、甲醇、氢氧化钠在25～30℃反应，经回流得吡咯[42]。

3.3. 吡咯烷脱氢法

吡咯烷用铑或钯催化剂在650℃脱氢可得吡咯，产率超过90%[43,44]。

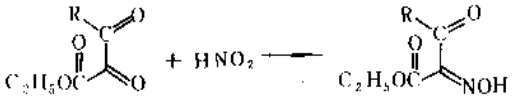
3.4. 克诺尔反应

克诺尔反应是合成吡咯类化合物(13)最重要和最广泛采用的方法。



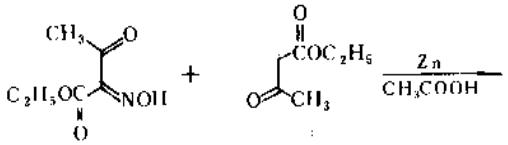
(13)

由于 α-氨基酮会自缩合，因此通常它与 β-二羰基衍生物(14)的缩合要通过它的前体，α-肟基-二羰基化合物(15)的还原而进行。冰醋酸与锌用作还原剂[45～47]。(15)是由以下反应取得的：

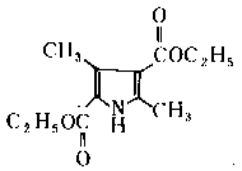


(15)

(15)的还原与(14)的缩合同时进行，反应式如下：

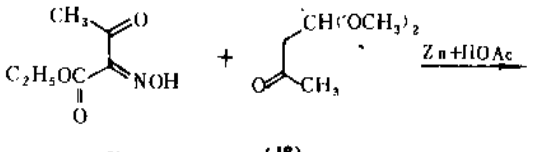


(15) (14)

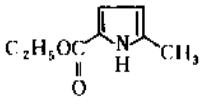


克诺尔吡咯 [2436-79-5]

为改进这个反应，可将使用的 β-羰基醛做成缩醛(16)，然后在反应中失去乙酰基[48,49]。



(15)　　(16)

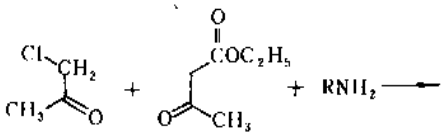


[3284-51-3]

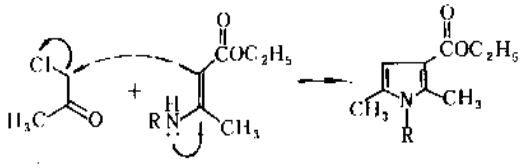
克诺尔反应对 R 及 R″的形式并不特别灵敏，它们可以是烷基、酰基、芳基或烷酯基，对产率没有明显影响。但当 R′及 R″为酰基或烷酯基时可得到好的产率，若是烷基或芳基时得到的产率较低。

3.5. 汉奇及菲斯特反应

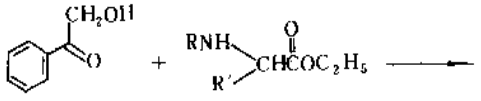
吡咯的汉奇(Hantzsch)合成法涉及 α-卤代酮(17)与 β-酮基酸酯(14)在胺或氨下的缩合反应[50]。



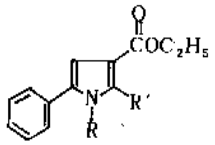
(17)　　(14)



与汉奇方法相似的菲斯特(Feist)合成包括酮醇类(18)与氨基丁烯酸酯(19)在氯化锌下的缩合[61]。

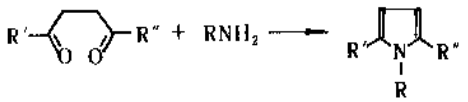


(18)　　(19)



3.6. 帕耳-克诺尔反应

1,4-二酮(20)与氨或伯胺缩合一般可得到较好产率的吡咯类化合物，许多化合物已采用帕耳-克诺尔(Paal-Knorr)法合成[52]：

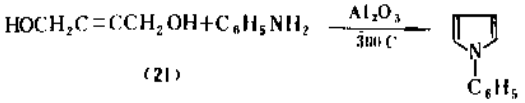


(20)

但由于适当的 1,4-二酮类化合物不易得到，因此限制了该反应的应用。花文廷对克诺尔-鲍尔(Knorr-Pall)缩合反应中的邻近基团效应作了综述[53]。

3.7. 其它方法

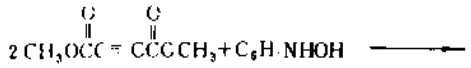
合成吡咯化合物时，常用炔类化合物作为前体，例如以钍-铝作催化剂，2-丁炔-1,4-二醇(21)与氨反应得吡咯[54,55]，也可用乙炔与氨在氯化亚铜存在下直接反应制取吡咯[56]。(21)与苯胺在氧化铝催化下反应生成 1-苯基吡咯(22)[57]。



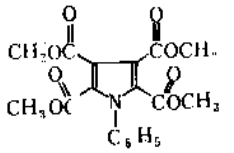
(21)

(22)[635-90-5]

乙炔二羧酸酯(23)与苯基羟基胺(24)反应也能得到吡咯化合物[58]。

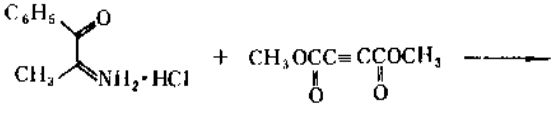


(23)　　(24)

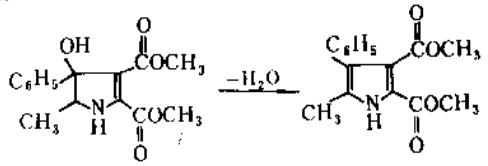


[37802-39-4]

α-氨基酮类(25)和乙炔二羧酸酯(26)通过迈克尔(Michael)加成、环化、脱水，可得到高产率的吡咯化合物[59]。



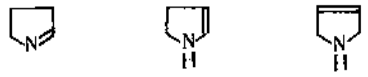
(25)　　(26)



[53252-73-6]

4. 二氢吡咯及四氢吡咯

二氢吡咯或称吡咯啉有三个异构形式：



(27) (28) (29)

1-吡咯啉 2-吡咯啉 3-吡咯啉
[5724-81-2] [638-31-3] [109-96-6]

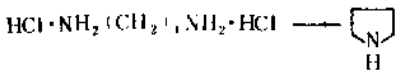
1-吡咯啉(27)(3,4-二氢-2*H*-吡咯)是个不稳定的物质，暴露于空气中呈树脂状。2-吡咯啉(28)(2,3-二氢-1*H*-吡咯)更不稳定，只有3-吡咯啉(29)(2,5-二氢-1*H*-吡咯)是稳定的。其沸点为91℃，密度(28℃)为0.9097g/cm³，折射率(n_D^{25})为1.4664。四氢吡咯或称吡咯烷(30)是水溶性的，具有一般仲胺性质的强碱。其结构式如下：



(30)

吡咯烷
[123-75-1]

吡咯烷的一个重要合成法是四氢呋喃与过量的胺或氨用氧化铝作催化剂，在气相中于400℃下反应。当四氢呋喃环上存在不稳定基团时，可能形成吡咯[60]。吡咯烷化合物还可由1,4-二羟基烷烃于高温下在脱水剂存在下与胺反应，或由伯胺与1,4-二卤化物反应而取得。干馏1,4-丁二胺的二盐酸盐(31)也可生成吡咯烷：



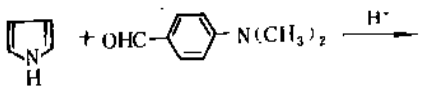
(31) (30)

此外，通过吡咯化合物的催化氢化可取得吡咯烷。

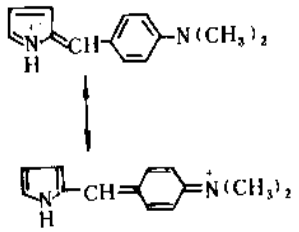
5. 分析及测试方法

除了用现代波谱方法探测和鉴定吡咯化合物外，尚有几种化学测试法。经典的龙格(Runge)试验法是用氯化氢生成吡咯红，它是一个无定形聚合物的混合物。此外，所有α,β位无取代基，或带有酯基的吡咯类，在酸性条件下与对二甲氨基苯甲醛(32)发生埃尔利希(Ehrlich)反应生成紫色产物。

吡咯及吲哚都能与二氧化硒在硝酸存在下反应，得到紫色溶液，只要有极微量(约4×10^{-5}g)的吡咯就可检出。



(1) (32)



6. 吡咯衍生物

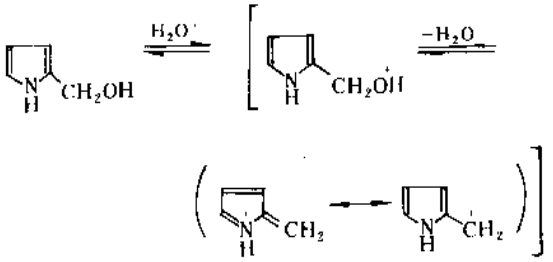
6.1. 羟基吡咯化合物

具有*N*-取代，侧链含有羟基的吡咯类化合物最好的制备方法是帕耳-克诺尔环化反应。而侧链碳上带有羟基的吡咯化合物，则可用氢化物还原适当的羰基化合物得到。也可用格利雅(Grignard)合成法，环氧乙烷或甲醛的插入法等制得。

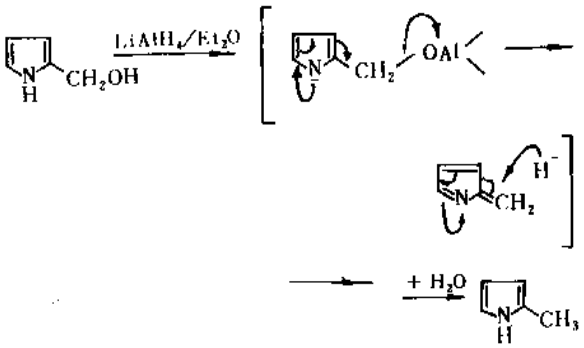


(1) 2-羟甲基吡咯
[27472-36-2]

羟甲基吡咯化合物不发生正常伯醇的反应。它们在中性和碱性条件下是稳定的，在酸性条件下经脱水后可形成不止一个共振稳定的正碳离子：



氢化铝锂可将羟甲基吡咯还原成甲基吡咯：



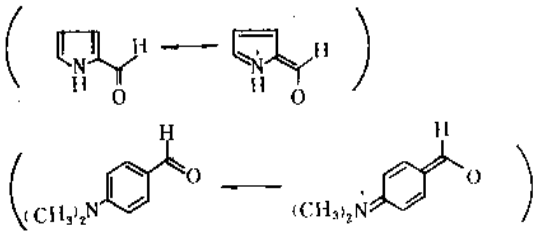
α-羟基吡咯，主要以互变异构的吡咯啉-2-酮的形式存在。它可由α位无取代基的吡咯通过氧化制取，也可直接由环化加成制取[61]。β-羟基吡咯化合物也主要是酮式，但没有一般酮的反应，这是由于它的极性形式的影

响。它们易进行 *O*-烷基化及 *O*-酰基化反应[61]：

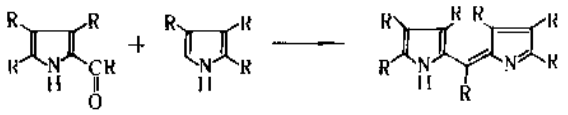


6.2. 吡咯类的醛酮化合物

吡咯类醛及酮的反应活性略小于相应的芳香族衍生物，因它们是插烯的酰胺。α位的醛酮，由于受到羰基 δ^+ 的影响，出现包括氮环在内的共振式，这一情况恰与对二甲氨基苯甲醛相似。



吡咯的醛类不发生坎尼扎罗(Cannizzaro)或珀金(Perkin)反应。但能与含有活泼次甲基的各种化合物缩合。它们在酸性条件下与无取代的吡咯反应，形成次甲基二吡咯(**33**)。



(**33**)

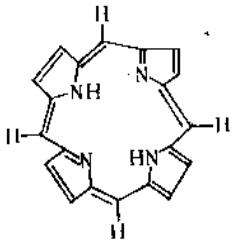
它的醛类化合物能被氢硼酸钠还原为甲醇基结构，或进行沃尔夫-基施纳(Wolff-Kishner)反应成为相应的烷基。但酮类没有正常的羰基反应。

6.3. 吡咯羧酸及其酯

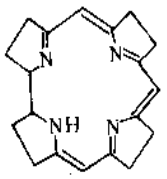
吡咯羧酸的稳定性远低于苯甲酸，加热下容易脱羧。进行卤化反应时，卤原子可顺利地替代羧基。当环上有吸电子基团时，不易脱羧。吡咯羧酸酯在合成方面很重要，它能使环稳定并起到保护基团的作用。用在合成方面时往往最后使它水解成酸，再加热脱羧。这在克诺尔合成法中常可见到。一般 β 酯比 α 酯更易水解。

6.4. 吡咯类的缩合物

吡咯类能缩合成含有二、三及四个吡咯环的化合物，这些化合物对于合成四吡咯基的卟吩、咕咯、胆汁色素及三吡咯基灵菌素甚为重要。卟吩是由四个吡咯环与四个碳原子相联的化合物，咕咯则由四个吡咯环与三个碳原子相联，是维生素 B_{12} 的母核。因此吡咯环的联结可以隔开一个碳，也可以吡咯—吡咯直接相联。



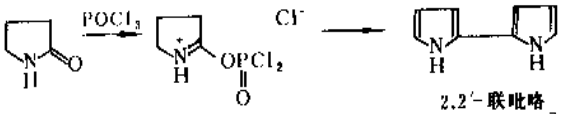
卟吩 (porphin)



咕咯 (corrole)

6.4.1. 联吡咯类化合物

虽然有四个不同类型的联吡咯化合物，即 1,1′-、2,2′-、2,3′-及 3,3′-，但最重要的是 2,2′-类型。它的母体化合物可由 2-吡咯烷酮[616-45-5](**34**)通过维斯迈尔缩合制取[62,63]。



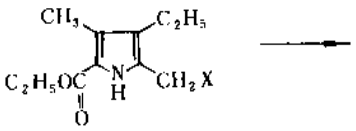
(**34**)

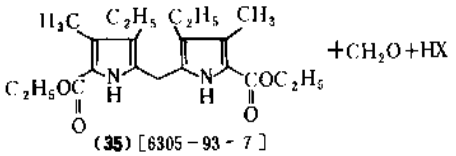
2,2′-联吡咯
[10087-64-6]

也可用其它方法制取，如用其 α-溴化或碘化物与铜共热缩合[64]。

6.4.2. 二吡咯基甲烷类化合物

最重要的二吡咯基甲烷类化合物是 2,2′-衍生物。它的母体化合物不很稳定，但如有吸电子取代基存在时，可大大地增加其稳定性。对称的二吡咯基甲烷类化合物如(**35**)及(**36**)，可由 α-氯甲基，α-乙酰甲基或 α-甲氧甲基吡咯类化合物经酸催化自缩合得到[65,66]。



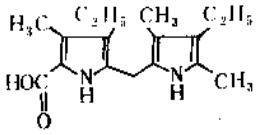


(**35**) [6305-93-7]

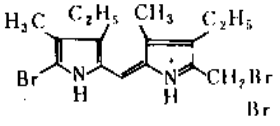
不对称的二吡咯基甲烷类是通过 α-溴甲基或 α-羟甲基吡咯类化合物与 α 或 β 位无取代的吡咯缩合取得的。

6.4.3. 次甲基二吡咯类化合物

二吡咯基甲烷类化合物可用溴或硫酰氯氧化生成次甲基二吡咯类化合物如(**33**)及(**37**)。



(36)[26030-65-9]



(37)[80294-31-1]

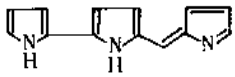
6.4.4. 聚吡咯

以适当的吡咯单体通过电解氧化[67],可取得高稳定性的聚吡咯弹性薄膜。该薄膜不受空气影响,加热到250℃时,才稍有变化。可以认为吡咯以α碳原子相互连结的方式完整地保留了吡咯单元。吡咯可与*N*-甲基吡咯(6)进行共聚反应,根据单体的比例生成多种不同电导性能的共聚物,其电导率可高达$10^4\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$[68]。

6.5. 天然产物

6.5.1. 灵菌素类

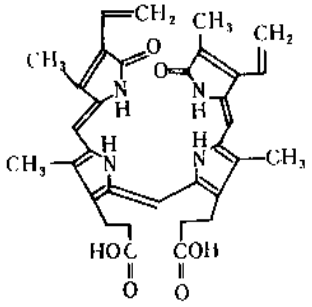
灵菌素是杀菌及杀真菌的橙红色色素,具有吡咯一次甲基二吡咯的基本单元(38)。



(38)[22187-69-5]

6.5.2. 胆汁色素

胆汁中存在的一些色素称为胆汁色素。它是由血红素氧化降解产生的开链四吡咯化合物,是人及高等动物的排泄物。患黄疸病者皮肤的黄色是由胆红素(39)(胆汁素中最重要的一种色素)引起的。



(39) 胆红素
[635-65-4]

6.5.3. 酞菁类

它是含吡咯环体系的一类重要颜料,一般为蓝色或蓝绿色,称为酞菁(见颜料)。

6.6. 吡咯烷酮及其衍生物

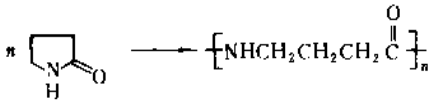
6.6.1. 2-吡咯烷酮

2-吡咯烷酮(34)首先于1889年由4-氨基丁酸脱水制得(69)。1936年首次报道用于工业生产的合成法是丁内酯与氨的缩合[70]。其它合成方法有烯丙胺的一氧化碳插入[71,72]、丁二腈的水解氢化[73,74]及顺丁烯二酸或丁二酸的氨溶液的氢化[75~77]。2-吡咯烷酮的性质见表2。2-吡咯烷酮与水、低级醇、低级酮、醚、乙酸乙酯、氯仿及苯互溶。在脂肪烃中可溶解约1%(重量)。

表2 2-吡咯烷酮的性质

性 质	数 值
熔点,℃	25.6
沸点,℃	
0.133kPa	103
1.33kPa	122
13.2kPa	181
101.3kPa	245
密度(液体),g/cm³	
25℃	1.107
50℃	1.087
折射率n_D^{30}	1.4840
粘度(25℃),mPa·s(=cP)	13.3
闪点(开杯法),℃	129.4

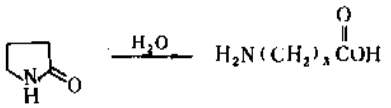
(1)化学反应 2-吡咯烷酮(34)可发生典型内酰胺的各种反应,如开环、羰基上的进攻以及与羰基呈α位的氢的取代等。许多反应还涉及氮原子上的氢。2-吡咯烷酮可通过阴离子聚合生成聚吡咯烷酮[尼龙4(40)],它是高分子量的链状聚合物,具有作为纺织纤维,成膜材料及模塑料的潜在重要性[78,79](见聚酰胺;聚酰胺纤维)。



(34) (40)

2-吡咯烷酮可用强酸或碱催化水解成4-氨基丁酸[即γ-氨基丁酸(GABA)(41)]。后者与脑和神经系统的

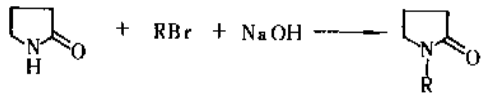
功能有关，因此有可能作为日常食物的补充物[80]。



(34)　　(41)

2-吡咯烷酮的碱金属盐可由2-吡咯烷酮与碱金属直接反应制得，或与碱金属的烷氧或氢氧化物反应并及时移去反应中生成的水而制得。它的汞盐可由*N*-Br及*N*-Cl的衍生物取得[81,82]。

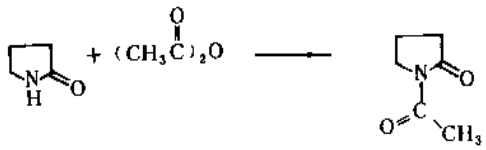
2-吡咯烷酮可用卤代烷或硫酸二烷基酯在碱存在下烷基化[83,84]，如用相转移催化剂则更有助于反应的进行[85](见相转移催化)。



(34)

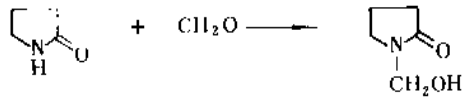
烷基化也可用醇在亚铬酸铜或非匀相的酸催化剂存在下完成[86,87]。

2-吡咯烷酮以酸酐或酰卤处理，可在氮原子上酰化，其生成物如(42)[11]。



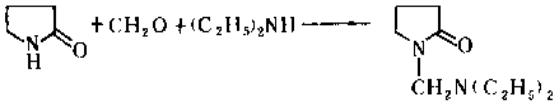
(34)　　(42) [932-17-2]

2-吡咯烷酮氮原子上的氢容易加到醛的羰基上，生成*N*-羟烷基取代的吡咯烷酮(43)[88]。

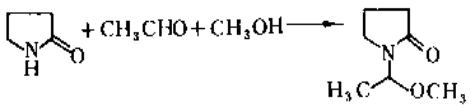


(34)　　(43) [15438-71-8]

当有仲胺或醇存在时，羟烷基的羟基被氨基或烷氧基取代，生成(44)及(45)[89,90]。

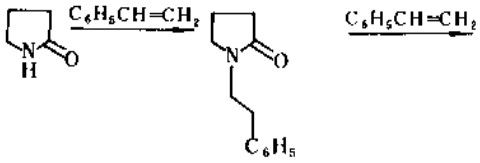


(34)　　(44) [66297-50-5]

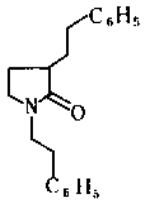


(34)　　(45) [51576-82-0]

2-吡咯烷酮易与苯乙烯进行*N*-烷基化反应，得到(46)。如进一步反应则在3位烷基化得到(47)[91]。

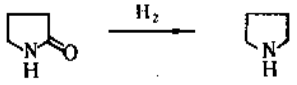


(34)　　(46) [10135-23-6]



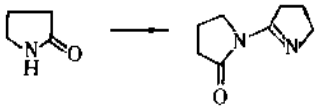
(47) [60549-73-7]

高温下用钴催化剂对吡咯烷酮进行氢化，可得到吡咯烷(30)[92]。



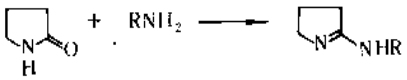
(34)　　(30)

在脱水条件下，2-吡咯烷酮自身缩合生成1-(*Δ*$^{1'}$-2-吡咯啉基)-2-吡咯烷酮(48)[93]。



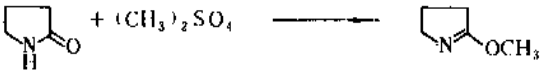
(34)　　(48) [7060-52-8]

2-吡咯烷酮也能与伯胺或仲胺缩合：



(34)

在合适的条件下，会进行*O*-烷基化而不进行*N*-烷基化，其生成物如(49)[94~96]。

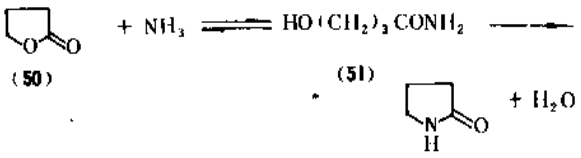


(34)　　(49) [5264-35-7]

(2)生产情况　有两家主要生产2-吡咯烷酮的工厂。一家是GAF，生产装置设在美国肯塔基州Calvert城及得克萨斯州Texas城。另一家是BASF，厂址在联邦德国的路德维希港。这两家工厂生产的2-吡咯烷酮几乎全

用于制造 1-乙烯基-2-吡咯烷酮。

将丁内酯(50)及适当过量的氨通过大约 250℃以及 8～9MPa(80～90atm)的反应器,所生成的吡咯烷酮的产率可达 90～95%[97]。反应分两步进行,但中间体 4-羟基丁酰胺(51)一般不予分离。



(50) (51) (34)

(3)运输及贮存 2-吡咯烷酮可装于各种规格的钢桶以及铝制或不锈钢制火车槽车及汽车槽拖车中运输。由于它凝固点高,大批运输时,槽内应装加热盘管以便于装卸。建议用热水而不用蒸汽作加热介质以避免产品变色。可用钢、不锈钢及铝制容器作为贮存容器。吡咯烷酮易吸潮,必须采取保护措施使之不受潮气侵蚀。

(4)规格及分析方法 2-吡咯烷酮的纯度用气相色谱法测定。规定的最低纯度为 98.5%(重量),最大含水量为 0.5%(重量)。一般的纯度大大高于此标准。

(5)影响健康及安全的因素 白鼠及豚鼠口服 2-吡咯烷酮的毒性试验表明 LD_{50}为 6.5ml/kg。200 人的皮肤接触试验表明,吡咯烷酮是一种皮肤刺激剂,但未发现过敏作用[98]。

(6)用途 由于在氮原子上有不稳定的氢,2-吡咯烷酮作为溶剂显然不如 1-甲基吡咯烷酮(52),不过仍有适量作为溶剂出售。还有一些用作增塑剂及聚合物乳液涂料的聚结剂。此外,令人注目的是以 2-吡咯烷酮作为聚吡咯烷酮的单体及制取 4-氨基丁酸的原料。2-吡咯烷酮主要的用途是制造 1-乙烯基-2-吡咯烷酮的中间体(见乙烯基聚合物)。

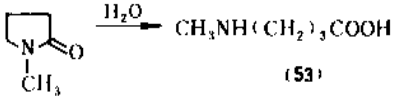
6.8.2. *N*-甲基-2-吡咯烷酮

该化合物又称 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)(52),首次在 1907 年由 2-吡咯烷酮用碘甲烷进行烷基化制得[99]。现在的工业生产路线为丁内酯与甲胺反应,首次于 1936 年发表[70]。其它路线有:丁二腈在甲胺存在下进行氢化及顺丁烯二酸或丁二酸的甲胺溶液的氢化[100,101]。*N*-甲基-2-吡咯烷酮的性质见表 3。该化合物与水、低级醇、低级酮、醚、乙酸乙酯、氯仿及苯完全互溶。它可在脂肪烃中适度溶解,并能溶于多种有机及无机化合物。

(1)化学反应 *N*-甲基-2-吡咯烷酮是一个稳定而不活泼的溶剂,但能发生特有的化学反应。尤其是开环、羰基的化学反应或与羰基呈 α 位的氢的取代等。它在中性条件下不能水解,但在强酸或碱性条件下能顺利水解,生成 4-甲基氨基丁酸(53)。

表 3 *N*-甲基-2-吡咯烷酮的性质

性 质	数 值
凝固点,℃	−24.4
沸 点,℃	
0.133kPa	41
1.33kPa	79
13.3kPa	136
101.3kPa	202
密度(25℃),g/cm³	1.028
折射率 n_D^{25}	1.4690
粘度(25℃),mPa·s(=cP)	1.65
闪点(开杯法),℃	95
溶度参数	11



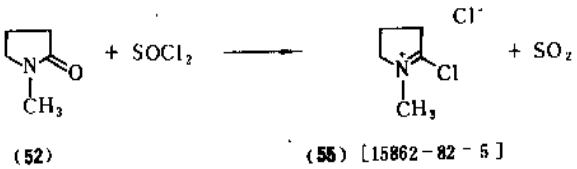
(52) [872-50-4] (53)

在合适条件下用氢硼化物还原,生成 1-甲基吡咯烷(54)[102]。

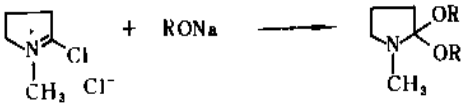


(52) (54)[120-94-5]

N-甲基-2-吡咯烷酮与氯化剂如 $COCl_2$,$SOCl_2$,$POCl_3$,PCl_5等形成氯化物[103],后者依次与各种不同取代基反应如下所示[104～106]:



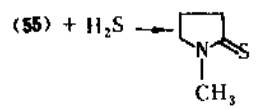
(52) (55)[15862-82-5]



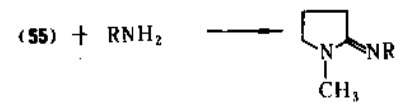
(55)



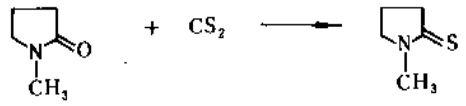
(55) (56)[35197-40-1]



(55) (57)[10441-57-3]

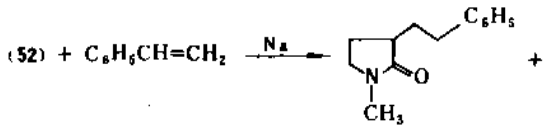


1-甲基-2-硫代-吡咯烷酮(57)又可由 *N*-甲基-2-吡咯烷酮与硫或二硫化碳在高温及压力下反应制得[107,108]。

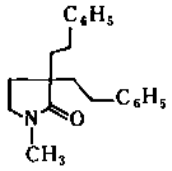


(52)　　(57)

用阴离子催化剂时，与羰基呈 α 位的氢原子能与苯乙烯进行加成反应[109]：

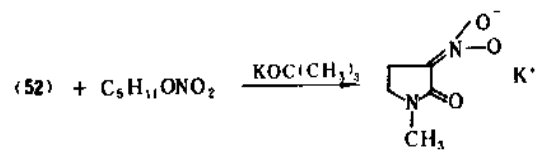


(58) [21053-47-4]



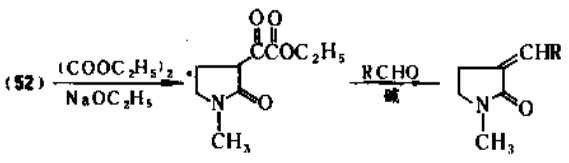
(59) [21053-48-5]

低温下，*N*-甲基-2-吡咯烷酮可用硝酸戊酯及叔丁醇钾进行硝化[110]。



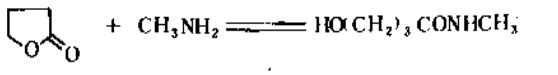
(60)
[80294-30-0]

用草酸酯使 *N*-甲基-2-吡咯烷酮的3位烷基化，生成的酮基酯用醛处理可得到烯烃化合物[111]。

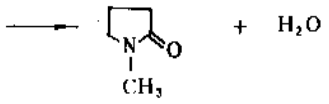


(61)
[36821-26-8]

(2)生产情况　*N*-甲基-2-吡咯烷酮(52)的生产过程与2-吡咯烷酮(34)基本相同，并且是在相同的工厂生产。通常二者采用的设备容量也相同，只是在辅助设备上略有差异。



(50)



(52)

(3)运输及贮存　*N*-甲基-2-吡咯烷酮可用火车槽车或汽车槽拖车运输，也可用桶装。运输容器通常是用无衬里的钢材制成。装卸时要用标准钢管或钢质挠性管，不得用橡皮管。1020碳钢(0550)一般可作贮存容器用材料，也可用不锈钢304或316、镍及铝。*N*-甲基吡咯烷酮易吸潮，必须严防湿气。

(4)规格及分析方法　*N*-甲基-2-吡咯烷酮的纯度用气相色谱法测定，规定的最低纯度为99.5%(重量)，最大含水量为0.005%(重量)，后者用红外光谱法测定。

(5)影响健康及安全的因素　*N*-甲基-2-吡咯烷酮的毒性低于许多可与之颉颃的极性非质子传递溶剂。对白鼠的 LD_{50} 是4.2ml/kg。它虽不引起过敏，但应避免长期与皮肤接触。此外，它对眼睛有强烈刺激性。

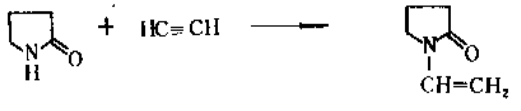
(6)用途　*N*-甲基-2-吡咯烷酮是一种极性非质子传递溶剂，介电常数高，而且不会形成氢键。主要的工业用途在于利用它的出众的溶解能力。近年来它已取代了其它稳定性差，蒸气压较高，毒性较大又极易渗入皮肤的溶剂。

大量的 *N*-甲基-2-吡咯烷酮被用来从润滑油中萃取芳香物，并已替代了苯酚及一定程度的糠醛。另外，它还可应用在石油化工方面，包括从混合的原料中分离和回收芳烃、回收及纯化乙炔、烯烃及二烯烃以及天然气的除硫及脱水等等。

它还大量用于聚合物工业，作为聚合反应的介质及聚合物的溶剂。可溶于 *N*-甲基-2-吡咯烷酮的高聚物有：聚醋酸乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、芳香族聚酰胺及聚酰亚胺、聚酯、聚丙烯酸类、聚碳酸酯、纤维素衍生物及合成橡胶等等。它还可溶脱封接树脂，如环氧树脂。

6.6.3. *N*-乙烯基-2-吡咯烷酮

美国的GAF及联邦德国的BASF用2-吡咯烷酮与乙炔直接乙烯基化的方法生产 *N*-乙烯基-2-吡咯烷酮(VP)(62)，化学反应式如下：



(34)　　(62) [88-12-0]

6.6.4. 其它吡咯烷酮

还有许多其它 *N*-取代的 2-吡咯烷酮已在加速开发使其成为产品。这些化合物具有不同的甚至是独特的溶解性能。它们全由丁内酯与适当的伯胺反应制得。主要品种见表 4。

表 4 *N*-取代的 2-吡咯烷酮

N-取代基	CAS 登录号	沸点(670Pa) ℃
乙 基	[2687-91-4]	85
异丙基	[3772-26-7]	84
环己基	[6837-24-7]	138
脂肪烷基①		190～255
2-羟乙基	[3445-11-2]	154
N-二甲氨基丙基	[7375-15-7]	132

① 来自椰油及动物油脂。

参 考 文 献

[1] Runge,R. ,*Ann. Physik.* ,**31**,67(1834).

[2] Anderson,T. ,*Ann.* ,**105**,349(1858).

[3] Baeyer,A. and Emmerling,H. ,*Ber.* ,**3**,517(1870).

[4] Katritzky A. R. and Lagowaski,J. M. ,"The Principles of Heterocyclic Chemistry",Academic Press,New York, 1968.

[5] Akhtar,M. and Jordan,P. M. ,in Barton,D. H. R. and Ollis,W. D. (eds),"Comprehensive Organic Chemistry", vol. 5,p. 1131,Pergamon,Oxford,1979.

[6] Katritzky,A. R. ,"Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 11,p. 234,Academic Press,New York,1982.

[7] 金其璋,化学通报,(1),31～37(1984)。

[8] Marinangelli,A. ,*Ann. Chim.* ,**44**,211 Rome(1954).

[9] Josien,M. L. ,Paty,M. and Pineau,P. ,*J. Chem. Phys.* , **24**,126(1956).

[10] Janelli,L. ,and Orsini,P. G. ,*Gazz. Chim. Ital.* ,**89**,1467 (1959).

[11] Kofod,H. ,Sutton,L. E. and Jackson,J. ,*J. Chem. Soc.* , 1467(1952).

[12] Jones,R. A. in Katrizky,A. R. and Boulton,A. J. (eds), "Advances in Heterocyclic Chemistry",vol. 11,p. 386, Academic Press,New York,1970.

[13] Bak,B. ,*Acta Chem. Scand.* ,**9**,1355(1955).

[14] Fischer,H. und Orth,H. ,"Die Chemie des Pyrrols",Bd. 1, Akad. Verlagsges. ,Leipzig,FRG,1934.

[15] Agenas,L. B. and Lindgren,B. ,*Arkiv. Kemi.* , **28**,145 (1968).

[16] Yagil,G. ,*Tetrahedron*, **23**,2855(1967).

[17] Gossauer,A. ,"Die Chemie der Pyrrole",S. 130, Springer-Verlag,Berlin,FRG,1974.

[18] 同[17],pp. 60～77.

[19] Albert,A. ,"Heterocyclic Chemistry",University of London,UK,1959.

[20] Elvidge,J. A. and Jackman,L. M. ,*J. Chem. Soc.* ,859 (1961).

[21] Elvidge,J. ,*Chem. Comm.* ,160(1965).

[22] Abraham,R. J. and Thomas,W. A. ,*J. Chem. Soc.* ,part B, 127(1966).

[23] Jones,R. A. ,Spotswood,T. Mc. L. and Chenychit,P. , *Tetrahedron*, **23**,4469(1967).

[24] 花文廷,陈立佛,北京大学学报,(2),35～39(1984)。

[25] Clementi,S. and Marino,G. ,*Tetrahedron*,**25**,4599(1969).

[26] Rothemund,P. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**58**,625(1936).

[27] Anthony,W. C. ,*J. Org. Chem.* ,**25**,2049(1960).

[28] Burbridge,P. A. ,Collier,G. L. ,Jackson,A. H. and Kenner, G. M. ,*J. Chem. Soc.* ,part B,930(1967).

[29] Cooksey,A. R. ,Morgan,K. J. and Morrey,D. P. , *Tetrahedron*,**26**,5101(1970).

[30] Joule,J. A. and Smith,G. F. ,"Heterocyclic Chemistry", 2nd ed. ,p. 196, Van Nostrand Reinhold Company Ltd. , London,1978.

[31] Treibs,A. and Fritz,G. ,*Ann.* ,611,162(1958).

[32] Atkinson,J. H. ,Atkinson,R. S. and Johnson,A. W. , *J. Chem. Soc.* ,5999(1964).

[33] 同[30],p. 203。

[34] Gardini G. P. ,"The Oxidation of Monocyclic Pyrroles",in Katritzky,A. R. and Boulton,A. J. (eds),"Advances in Heterocyclic Chemistry",vol. 15,p. 67,Academic Press, New York,1973.

[35] Nabih,I. and Helmy,E. ,*J. Pharm. Soc.* ,**56**,649(1967).

[36] Findlay,S. P. ,*J. Org. Chem.* ,**21**,644(1956).

[37] Hine,J. and Van der Veen,J. M. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**81**, 6446(1959).

[38] McElvain,S. ,M. et al. ,"Org. Syn. Coll. ",vol. 1,p. 461, 1932.

[39] Bak,B. et al. ,*Acta Chem. Scand.* ,**18**,275(1964).

[40] Hatada,K. ,*Chem. Lett.* ,(5)439～442(1974).

[41] Meszaios,L. et al. ,*Acta Phys. Chem.* ,**13**,121(1967).

[42] DE 3122261(1982),(Bayer AG).

[43] Patterson,J. M. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**24**,878(1959).

[44] US 3008965(1961),(Ansul. Chem. Corp.).

[45] Knorr,L. and Lange,H. ,*Ber.* ,**35**,2998(1902).

[46] Fisher,H. ,*Org. Syn.* ,**15**,17(1935).

[47] 同[46],17, 96(1937)。

[48] Fisher,H. and Fink,E. ,*Z. Physiol. Chem.* ,**280**,123(1944).

[49] 同[48],**283**, 152(1948).

[50] Hantzsch,A. ,*Ber.* ,**23**,1474(1890).

[51] Feist,M. and Stenger,E. ,*Ber.* ,**35**,1558(1902).

[52] Broadbent,H. S. ,Burnham,W. S. ,Olsen,R. K. and Shelley,R. M. ,*J. Heterocycl. Chem.* ,**5**,757(1968).

[53] 花文廷,化学通报,**10**,31(1984)。

[54] Reppe,W. ,*Ann.* ,**596**,155(1955).

[55] US 2421650(1947),(GAF Corp.).

[56] Schulfe, K. E. et al., *Ber.*, **98**, 98(1965).
[57] Yurev, Yu. K., Karobitsyma, I. K., Ben-Yarik, R. D., Savina, L. A. and Akeshin, P. A., *Vestn. Mosk. Univ.*, **6**(2); *Ser. Fiz. Mat. Estestv. Nauk*, (1)37(1951); *CA*, **47**, 124 (1953).
[58] Huntress, E. H., Lesslie, T. E. and Hearon, W. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 419(1956).
[59] Hendrickson, J. B. and Rees, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1250(1961).
[60] Yurev, Yu. K. and Levi, I. S., *Vestn. Mosk. Univ. Ser. Mat. Mekh. Astron. Fiz. Khim.*, 11(2), 153(1956); *CA*, **52**, 355 (1958).
[61] Chong, R. and Clezy, P. S., *Aust. J. Chem.*, **20**, 935(1967).
[62] Rapaport, H. and Castagnoli, G., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2178(1962).
[63] Rapaport, H. and Bordmer, J., *J. Org. Chem.*, **29**, 2727 (1964).
[64] Dolphin, D., Grigg, R., Johnson, A. W. and Leng, J., *J. Chem. Soc.*, 1460(1965).
[65] Johnson, A. W., Kay, I. T., Markham, E., Price, R. and Shaw, K. B., *J. Chem. Soc.*, 3416(1959).
[66] Ellis, J., Jackson, A. H., Vain, A. C. and Kenner, G. W., *J. Chem. Soc.*, 1935(1964).
[67] Diaz A. F., Kanazawa, K. K. and Gardini, G. P., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 635(1979).
[68] Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Geiss, R. H., Gill, W. D., Kwak, J. F., Logan, J. A., Rabalt, J. F. and Street, G. B., *J. Chem. Soc. Chem Comm.*, 854(1979).
[69] Gabriel, S., *Ber.*, **22**, 3335(1889).
[70] Späth, E. and Litner, J., *Ber.*, **69**, 2727(1936).
[71] US 4110340(1978), Knifton, J. F. (Texaco Inc.).
[72] US 4111952(1978), Knifton, J. F. (Texaco Inc.).
[73] US 4036836(1977), Green, J. L. (Stand Oil Co.).
[74] US 4181662(1980), Sweeney, W. A. (Chevron Research Co.).
[75] US 3812148(1974), Hollstein, E. J. and Butte, W. A., Jr. (Sun Research and Development Co.).
[76] US 3812149(1974), Hollstein, E. J. (Sun Research and Development Co.).
[77] US 3884936(1974), Hollstein, E. J. (Sun Research and Development Co.).
[78] US 2638463(1953), Ney, W. O., Jr., Nummy, W. R. and Barnes, C. E. (GAF Corp.).
[79] US 2739959(1956), Ney, W. O., Jr. and Crowther, M. (Arnold, Hoffman and Co.).
[80] ES 398322(1974), Hebron, S. A.; *CA*, **83**, 43755(1975).
[81] Tafel, J. and Stern, M., *Ber.*, **33**, 2228(1900).
[82] US 3850920(1974), Waltes, W. E. (Dow Chemical Co.).
[83] Tafel, T. and Wassmuth, O., *Ber.*, **40**, 2835(1907).
[84] Gaffield, W., Keefer, L. K. and Roller, P. P., *Org. Prep. Proced. Int.*, **9**(2), 49(1977).
[85] Palecek, J. and Kuthan, J., *Z. Chem.*, **17**(7), 260(1977).
[86] JP-Kokai 74117459(1974), Ayusawa, T. and Fukami, S. (Mitsubishi Petroleum Co.).
[87] JP-Kokai 7616657(1976), Enomoto, S. and Takahashi, Y. (Asahi Chemical Industry Co.).
[88] US 3073843(1963), Buc, S. R. (GAF Corp.).
[89] ES 447346(1977), Surroca, A. and Jose, J. (Farma-Lepori S. A.); *CA*, **88**, 169962(1978).
[90] JP 7326753(1973), Asai, S. and Nomura, S. (Kao Soap Co.).
[91] Malkhasyan, A. T., Sukiasyan, G. G., Matinyan, S. G. and Martirosyan, G. T., *Arm. Khim. Zh.*, 29(5), 458(1976); *CA*, **85**, 142966(1976).
[92] Kamiyama, T., Inoue, M. and Enomoto, S., *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **36**(1), 165(1978).
[93] Dannhardt, G., *Arch. Pharm. Weinheim, Ger.*, **311**(4), 294(1978).
[94] Granik, V. G., Zhedkova, M. A., Kuryatov, N. S., Pakhomov, V. P. and Glushkov, R. G., *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, (11), 1132(1973); *CA*, **80**, 82016(1974).
[95] US 3816454(1974), Wu, Y. H. and Lobeck, W. G. (Mead Johnson and Co.).
[96] US 3706766(1972), Hershenson, F. M. (G. D. Searle and Co.).
[97] Copenhaver, J. W. and Bigelow, M. H., "Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry", pp. 163～164, Reinhold, New York, 1949.
[98] "2-Pyrrole Technical Bulletin 7543—120", rev. 1, GAF Corp., New York.
[99] Tafel, J., and Wassmuth, O., *Ber.*, **40**, 2839(1907).
[100] US 4152331(1979), Meijer, P. J. N. and Geurtz, L. H. (Stamicarbon B. V.).
[101] US 3448118(1964), Chickery, G., Benite, P. and Perras, P. (Rhône-Poulenc S. A.).
[102] Basha, A., Orlando, J. and Weinreb, S. M., *Syn. Commun.*, **7**(8), 549(1977).
[103] Eilingsfeld, H., Seefelder, M. und Weidinger, H., *Angew. Chem.*, **72**, 836(1960).
[104] Eilingsfeld, H., Seefelder, M. and Weidinger, H., *Chem. Ber.*, **96**, 2671(1963).
[105] US 3787576(1974), Enders, E. and Stendel, W. (Bayer AG).
[106] Jen, T., Van Hoeven, H., Groves, W., Mclean, R. A. and Loev, B., *J. Med. Chem.*, **18**(1), 90(1975).
[107] US 3306911(1967), Doss, R. C. (Phillips Petroleum).
[108] Meslin, J. C. and Duguay, G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (7-8 pt. 2), 1200(1976).
[109] Sukiasyan, G. G. and Malkhasyan, A. T., "Tezisy Dokl. Molvdezhnaya Konf. Org. Sint. Bioorg. Khim.", pp. 47～48, 1976; *CA*, **88**, 169867(1978).
[110] Feuer, H., Blecker, L. R., Jans, R. W., Jr. and Frost, W., *J. Heterocycl. Chem.*, **16**(3), 481(1979).
[111] Ksander, G. M., McMurray, J. E. and Johnson, M., *J. Org.*

Chem., **42**(7), 1180(1977).

基本参考文献

1. Joule, J. A. and Smith, G. F., "Heterocyclic Chemistry", 2nd ed., pp. 184～217, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1978.
2. Patterson, M., *Synthesis*, 281(1976).
3. Jackson, A. H., *Compr. Org. Chem.*, **4**, 275(1979).

bizuo bizuolin he bizuolintong

吡唑、吡唑啉和吡唑啉酮　Pyrazoles, Pyrazolines and Pyrazolones

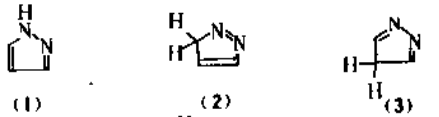
杨楚耀　上海医科大学

1. **概述**…… 613
2. **吡唑**…… 614
2.1. 物理性质…… 614
2.2. 化学性质…… 614
2.2.1. 卤化…… 614
2.2.2. 氮及环上的取代…… 615
2.3. 合成…… 615
2.3.1. 由β-二羰基化合物和肼反应…… 615
2.3.2. 由不饱和羰基化合物和肼反应…… 615
2.3.3. 由重氮化合物反应…… 616
2.3.4. 由吡唑啉及其它杂环体系的转变…… 616
2.4. 与人体健康的关系…… 616
2.5. 用途…… 616
3. **吡唑啉**…… 616
3.1. 三个互变体…… 616
3.2. 物理性质…… 616
3.3. 化学性质…… 617
3.3.1. 脱氮…… 617
3.3.2. 氧化…… 617
3.3.3. 其它反应…… 617
3.4. 合成…… 617
3.4.1. α,β-不饱和羰基化合物与脂肪或芳香肼类反应…… 617
3.4.2. 重氮烷烃与碳—碳双键环化…… 617
3.4.3. 由其它杂环化合物转化…… 617
3.5. 用途…… 617
3.5.1. 作荧光增白剂…… 617
3.5.2. 作杀虫剂…… 618
4. **吡唑啉酮**…… 618
4.1. 互变异构体及其结构…… 618
4.2. 物理性质…… 619
4.3. 化学性质…… 619
4.3.1. 3-及5-吡唑啉酮的4位缩合反应…… 619
4.3.2. 烷基化和酰化等反应…… 619
4.4. 合成…… 619
4.4.1. 一取代或无取代的β-酮酸酯与一取代肼的反应…… 619
4.4.2. α,β-不饱和酸酯或酰胺与肼的反应…… 619
4.4.3. 由其它杂环化合物的转化…… 619
4.4.4. 取代丙二酸酯与二取代肼反应…… 620
4.5. 对人体健康的影响…… 620
4.6. 用途…… 620
4.6.1. 作为退热止痛药物…… 621
4.6.2. 作为染料…… 621
参考文献…… 621
基本参考文献…… 623

1. 概　述

吡唑又名邻二唑或邻二氮茂，$C_3H_4N_2$，分子量68.05。是由两个氮原子以1，2相连的五元杂环化合物。通常有三个异构体，除1*H*-吡唑（1）外，还可写出两个吡唑结构。即3*H*-吡唑（2）及4*H*-吡唑（3），可以称之为异吡唑。3*H*-，4*H*-与1*H*-吡唑在化学性质上很不相同。（2）可作为环状的不饱和偶氮化合物，（3）为环状连氮化合物。有关3*H*-吡唑（2）的化学性质可见参考文献[1]，4*H*-吡唑的综述可见参考文献[2]。

（2）及（3）结构都极不稳定，虽由波谱特征证明它们的存在，但它们只是重排反应中瞬变的中间体。



（1）1*H*-吡唑　（2）3*H*-吡唑　（3）4*H*-吡唑

吡唑在自然界是十分罕见的，而两个氮以1，3相连的咪唑类却存在于很多生命体系中。吡唑啉（21）即二

氢吡唑，不如吡唑稳定，它有三个互变异构体，以2-吡唑啉为最常见。吡唑啉酮（27）即氧代吡唑啉，存在三种异构体，它们也同时出现酮式-烯醇式互变异构体。在这三类化合物中最具有工业应用价值的是吡唑啉酮，主要用于药物（见药物）及染料（见染料的应用和评价）[3~4]。吡唑啉主要用作纺织品的增白剂。吡唑用于农药及药物。

2. 吡　唑

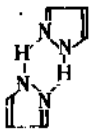
在吡唑环的互变异构结构中，以（4）及（5）为主。当氮原子不带取代基时，只有一个结构形式，氮上有取代基后，则产生两个异构体。而除去取代基后的两个异构体又成为同一结构形式。有关吡唑互变异构及对它们进行研究方法的论述见参考文献[5]。经NMR研究，吡唑（R=H）[288-13-1]（4）及（5）的互变体系通过环状二聚体（6）的相互转化而成。由于转化反应发生很快，3及5位的H是等价的。对吡唑的论述有许多很好的著作[6~8]，有关综述见参考文献[9~11]。



(4)



(5)



(6)

2.1. 物理性质

吡唑是高沸点、极稳定的化合物。其沸点随着碳原子上取代基的增加而升高。而氮原子上的取代反使沸点及熔点降低。如3-甲基吡唑[1453-58-3]的沸点为205℃，而1-甲基吡唑[930-36-9]的沸点为127℃[12]。这一性质反映了氮上有氢的吡唑具有缔合作用。

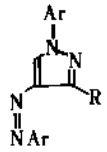
吡唑及其低级同系物溶于水及大多数有机溶剂。相对密度为0.8~1.02，折射率为1.46~1.48[13]。吡唑类化合物的低偶极矩（吡唑为8.0×10^{-30}C·m，即2.4 debye），一般是由于强的缔合作用引起的。氮上有氢的吡唑是弱酸，又是弱碱。它们与强酸成盐，用金属可取代氮上的氢[14]。吡唑的pK_a为2.53，而氮取代吡唑不呈酸性。

对吡唑的UV光谱已作了研究[15~16]，烷基吡唑的最大吸收在210~225 nm处（$\lg\varepsilon=3.5\sim4.0$），芳基吡唑在250~280 nm处（$\lg\varepsilon=3.4\sim4.2$）。带负电取代基的吡唑吸收光谱会红移25~40nm。吡唑的IR谱显示了预期的吸收波段[17]。若有NH，在3500~3100 cm^{-1}处有吸收，对C=N在1590 cm^{-1}显示有强吸收，C=C在1660及1550 cm^{-1}处有弱吸收。

对吡唑的^1H NMR谱已有全面的综述[18]。对于1位取代的吡唑最常用的方法是测定在3及5位的峰值。5位的氢在改变溶剂的极性时，会引起适当的迁移，而3位的氢则不会。4位的氢一般处于较高场。4及5位氢之间的偶合常数一般大于3及4位氢之间的偶合常数。许多吡唑衍生物的化学位移可详细参见上述文献。^{13}C NMR是区别异构体的一个较有用的方法[19]，吡唑化合物的^{13}C NMR发表的很少[20~22]。吡唑的甲基化使与甲基化的氮邻接的碳向高场迁移。而与非甲基化的氮相连的碳则处于低场。1-甲基吡唑氟取代化合物的^{19}F NMR研究见参考文献[23]。

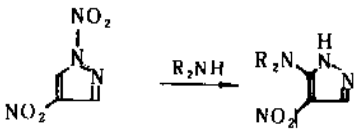
2.2. 化学性质

吡唑是具有6个π电子的芳香性分子。由于受两个氮原子较大核电荷影响，3及5位的电荷密度降低，使4位有较大的电荷密度，因此亲电进攻时趋向于这个位置。相反，亲核进攻发生在5位的可能性大。吡唑环不易被氧化破坏，也不易被还原。只有臭氧化或电氧化才能破坏吡唑环[24]。用高锰酸或铬酸可使支链的烷基氧化成羧酸。吡唑的磺化只有在激烈的反应条件下才能进行。硝化反应通常发生在4位，得到的4-硝基吡唑用酸或加热重排得到3(5)-硝基吡唑[25~26]。降低吡唑环的碱性可提高硝化速度。硝基化合物可用很多试剂还原得氨基吡唑。在形成偶氮的吡唑化合物中，偶氮基一般位于3、4及5位，如（7）所示。



(7)

要实现在环上或氮上亚硝化也很困难，4-亚硝基吡唑的最好制备方法是从β-二酮肟开始[27]。用其它亲电反应可在吡唑的4位生成甲酰吡唑，如用DMF（二甲基甲酰胺）作溶剂的弗里德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）反应可在吡唑环引进酰基或芳酰基。当1，4-二硝基吡唑（8）与仲胺反应使吡唑环发生芳香基亲核取代[28]。

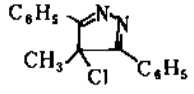


(8) [35852-77-8]

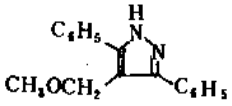
2.2.1. 卤　化

吡唑可用很多试剂使之进行氯化而生成4-氯吡唑[15878-00-4]。在乙酸中3-甲基吡唑氯化产生3-(三氯甲烷)-4，5-二氯吡唑[80294-32-2]。1位带有苯基的吡唑只在4位上氯化，而吡唑的氯化物导致自身聚合[29]。对用吡唑的银盐进行卤化也作过研究[16]。1-羟基吡唑用*N*-

卤代丁二酰亚胺反应可得到在4位上有卤素取代的衍生物，用次氯酸叔丁酯反应时，得到4，4-二氯-4*H*-吡唑-1，1-氧化物[30]。4-氯-4*H*-吡唑衍生物（9）是由相同的方法由3，5-二苯基吡唑制得的，它容易转变成烷基甲基吡唑（10）[31]。



(9) [61355-01-9]



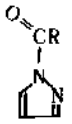
(10) [61355-04-2]

吡唑经溴化可引进1～3个溴原子，在氢氧化钠溶液中进行溴化几乎能定量地产生三溴吡唑 [17635-44-8][32]。当用*N*-苯基吡唑时，溴化发生在苯环上。吡唑化合物的碘代与溴代十分相似，取代遍及所有位置[33]。1-溴吡唑通常可在碱性介质中被Pd-C氢解。氢化锂铝能除去5位的溴原子。三溴吡唑用丁基锂处理，而后用二氧化碳加热脱羧，得到3，5-二溴吡唑 [67460-86-0][34]。卤原子也可由氢碘酸、红磷、锌和盐酸及醇钠除去。

2.2.2. 氮及环上的取代

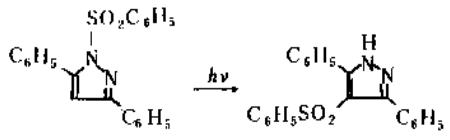
吡唑的*N*-烷基化最好在甲苯或四氢呋喃中用氢化钠来完成。若烷基为不对称基团时得到两个产物，其比例既取决于环上的取代基，有时也取决于烷基化的试剂。

吡唑氮上的其它反应，如酰化反应，是由酰氯（11，R=Alk、Ar）及氯甲酸酯（11，R=*O*-Alk）来完成的。一般甚至R为不对称基团时，也只产生一种产物。

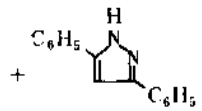


(11)

若用异氰酸及氨基甲酰氯时，产生氨基甲酰基吡唑 [11，R=*NH*-Alk 或 *N*(Alk)$_2$]。当(12)光解时，$C_6H_5SO_2$基团由1位移至4位[35]。1-对硝基苯基-3，5-二取代吡唑在乙酸盐或异氰酸离子存在下进行光照，可使4位甲酰化。



(12) [52762-74-0]　　[52762-75-1]



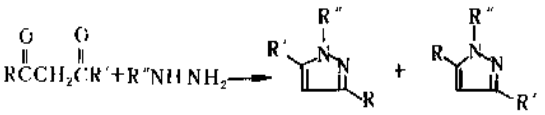
[1145-01-3]

2.3. 合　成

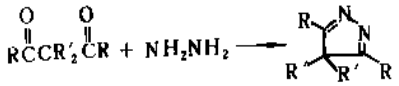
合成吡唑衍生物的方法不下20种，但最重要的有以下几种。

2.3.1. 由β-二羰基化合物和肼反应

β-二羰基化合物包括分子中至少含有一个三碳原子团连接在3位碳原子和官能团，能产生β-二羰基体系的衍生物。该体系为缩醛、烯胺及烯醇、烯醚等。对称的或不对称的（R=R′，R≠R′）β-二酮与肼反应只产生一个产物。若以取代肼与不对称的β-二酮反应得到两个产物。



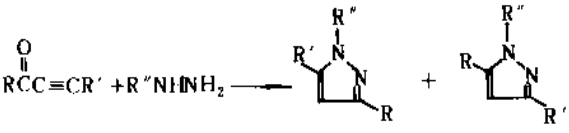
这个反应极易进行，然而二酮上有庞大的取代基时，则明显减慢反应的速度。亚甲基上有两个取代基时产生4*H*-吡唑。这个反应不一定限制在简单的肼。磺酰肼、氨基脲、氨胍及酰肼等都能用于吡唑衍生物的合成，最后氮上的酰基基团很易用水解除去。

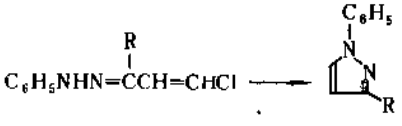


β-羰基腈与肼反应产生氨基吡唑。有关1，3-二官能团化合物与肼反应的详细讨论，见参考文献 [36]。

2.3.2. 由不饱和羰基化合物和肼反应

α，β-炔属的羰基化合物与取代肼类反应，得到吡唑的混合物。β-氯乙烯基酮与苯肼反应只得到一个异构体，估计首先生成的是腙（13），尔后环化成3-取代吡唑（14）。

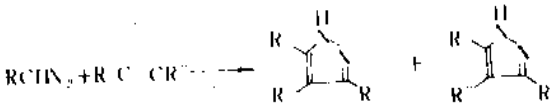




(13)　　(14)

2.3.3. 由重氮化合物反应

重氮衍生物与炔烃反应可以合成吡唑化合物，与非对称的炔烃反应时，可得到两个产物的混合物。

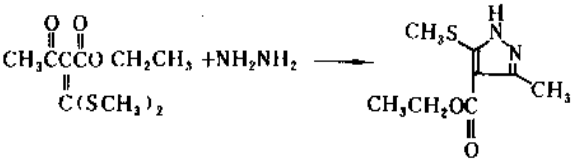


当三键的碳连接羰基、羧基等基团时，活化了不饱和键，使反应容易进行。烷基炔烃在加压条件下也能反应。也能发生重氮甲烷与α-炔醇的加成反应[37]。烯烃也可取代炔烃，但必须含有易脱除的基团。

2.3.4. 由吡唑啉及其它杂环体系的转变

吡唑可从吡唑啉经脱氢、氧化及消去反应得到。烷基、芳基及氮取代吡唑化合物一般用硫、硒脱氢。吡唑化合物也可由脱水或脱卤化氢的消去反应得到。根据环上不同的取代基，吡唑啉可用溴、四乙酸铅、高锰酸钾等来氧化，有时支链的基团也会被氧化。1，3，4-噁二唑啉的盐及咪唑并咪啶也能转变成吡唑[38~39]。

由2-乙酰基-2-乙基氧甲酰基乙烯酮的*S*，*S*-二缩醛(15)制取3，4，5-三取代吡唑(16)的新合成法见参考文献[40]。



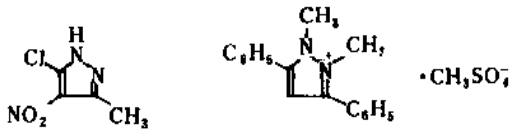
(15)　　(16)[65551-58-8]

2.4. 与人体健康的关系

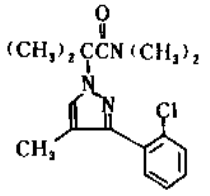
4位上有烷基或环烷基的吡唑化合物强烈地抑制人体肝内乙醇脱氢酶的活性，可用于治疗酒精中毒[41]。它们也有可能用于治疗甲醇中毒[42]。有关吡唑化合物的副作用及其它情况见参考文献[43]。

2.5. 用 途

虽然近十余年来大量有关吡唑的专利已被转让，但市场上却很少出现登录产品。吡唑化合物有一定的生物活性，如(17)用于果实的脱落，(18)及(19)有除莠的活性[44~46](见除草剂)。此外，吡唑化合物还可作为杀菌剂(见杀菌剂)、抗菌剂及催眠药，在纺织工业中作为染料。



(17)[6814-58-0]　　(18)[43222-48-6]



(19)[59845-24-8]

3. 吡 唑 啉

3.1. 三个互变体

吡唑啉即二氢吡唑，已知的有三种互变异构体：1-吡唑啉[2721-43-9](4，5-二氢-3*H*-吡唑)(20)，2-吡唑啉[109-98-8](4，5-二氢-1*H*-吡唑)(21)及3-吡唑啉[6569-23-9](2，5-二氢-1*H*-吡唑)(22)。



(20)　　(21)　　(22)

当吡唑啉在取代后结构不稳定时，仅出现最稳定的结构，不存在互变异构平衡。然而能发生从一种形式转变为另一种形式异构体的可逆变化。氮原子上的取代反应会增加可能的互变异构体的数目。从对于氨基吡唑啉互变异构的研究表明，亚氨基(=NH)的互变异构体是存在的[47]。

3.2. 物理性质

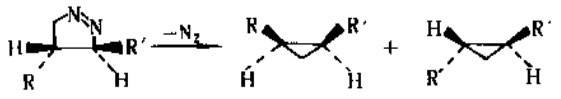
吡唑啉为无色，高沸点的液体或是低熔点的固体。当氮上有取代基时，它的熔点较低。低分子量的吡唑啉是水溶性的，随着分子量的增大，它们更加溶于有机溶剂。吡唑啉是弱碱，但能被质子化。这是由于双键位置的原故。简单吡唑啉的UV光谱吸收在240 nm处显示，引入苯基后则在280 nm处，3-烷氧羰基-2-吡唑啉大约在292 nm处。2-吡唑啉具有强烈的荧光。当3-吡唑啉用双键与苯环共轭相连，在229及289 nm处出现吸收。带有芳香族取代基的1-吡唑啉，在327~329 nm处有吸收。无取代基的2-吡唑啉的IR光谱显示在2.87~2.93 cm^{-1}有NH的吸收；在6.37~6.39 cm^{-1}有C=N的强吸收谱带[48]。

3-吡唑啉的^{1}H NMR及所有质子的化学位移表见参考文献[49]。吡唑啉的^{13}C NMR谱可用于测定四个取代基的吡唑啉中氮氧官能团的位置及确定4-次烷基(RCH=)-1-吡唑啉的*E*及Z异构体[50~51]。取代的1,3-二苯基-2-吡唑啉的质谱碎片数据见参考文献[52]。

3.3. 化学性质

3.3.1. 脱　氮

1-吡唑啉逐出氮后主要产生丙烷，也可能产生烯烃。一般，反式-1-吡唑啉脱氮后产生顺式和反式环丙烷的混合物。顺式和反式的比例决定于取代基的本质及采用的光化学或热化学的分解方式。



2-吡唑啉的脱氮不如1-吡唑啉那么容易。热异构化使2-异构体转化为1-异构体，而后脱氮，最后产物环丙烷的立体化学是由中间体1-吡唑啉控制的。有证据证实光化学的脱氮反应是通过同样的途径进行的。有关吡唑啉的立体化学见参考文献[53]。

3.3.2. 氧　化

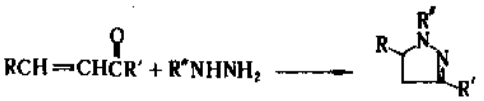
吡唑啉可用溴或高锰酸钾等试剂氧化成为吡唑。如用空气氧化1-吡唑啉，则开环产生丙烯及氮气。有关二氧化硒使吡唑啉氧化成查耳酮的反应见参考文献[54]。

3.3.3. 其它反应

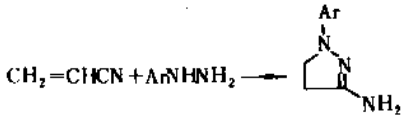
从吡唑啉得到的初级还原产物是吡唑烷。不过，可能发生开环作用产生胺类化合物。在高压釜内和碱性条件下，吡唑啉以高产率生成β-氨基酸[55]。一些1,3-二苯基-2-吡唑啉在光照下脱氢，生成1,3-二苯基吡唑[56]。2-吡唑啉在1位没有取代时易被乙酰化、苯甲酰化、氨基甲酰化、烷基化，偶而也发生重排。*N*-芳基-2-吡唑啉经阳极氧化反应的产物是吡唑及吡唑-苯基二聚体[57]。

3.4. 合　成

3.4.1. α，β-不饱和羰基化合物与脂肪或芳香肼类反应

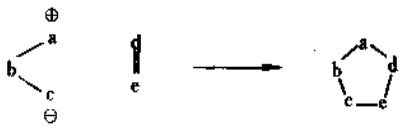


这是最为普通的合成法，反应是在酸性或碱性介质中，有或无溶剂，低温或高温下进行。反应过程中先形成腙，但在环化前要与脂肪肼分离是困难的。这个合成也可用曼尼期(Mannich)碱、β-卤和β-季铵盐的醛和酮以及带有环氧丙烷或哌嗪的α-羰基衍生物。α,β-不饱和腈类和肼反应得到3-氨基-2-吡唑啉。



3.4.2. 重氮烷烃与碳—碳双键环化

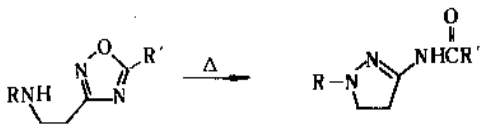
合成吡唑啉的第二个重要方法是碳—碳双键与重氮甲烷的环化。这个化学反应见参考文献[58,59]。这是一个[2+3]的环化反应，用字母作图解如下：



在1-吡唑啉的合成中，环化是顺式的和立体有择的。但两个试剂的接近取决于烯烃的极性及取代基的大小程度。产物的数目受反应的区域专一性及亲偶极的选择性限制[60]。作为偶极的主要是重氮甲烷，而采用的烯烃可以是多品种的。重氮甲烷与具有一个吸电子取代基的烯烃反应，产生2-吡唑啉。另外，这个反应是顺式和区域专一的。对于它们环化的描述见参考文献[60,61]。

3.4.3. 由其它杂环化合物转化

含有一个氨基乙基的1,2,4-噁二唑(23)经加热得到酰化的3-氨基-2-吡唑啉(24)[62]。

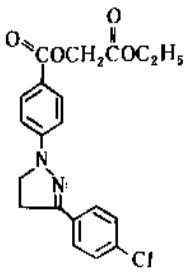


(23)　　(24)

3.5. 用　途

3.5.1. 作荧光增白剂

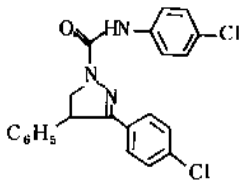
吡唑啉作为荧光增白剂可见参考文献[63](见荧光增白剂)。化合物(25)是这类吡唑啉化合物的代表。



(25)[31874-76-7]

3.5.2. 作杀虫剂

衍生物(26)也有杀虫活性[64](见杀虫剂)。有些磺酰脲吡唑在鼠类中有低血糖的活性。



(26)[59074-27-0]

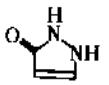
4. 吡唑啉酮

4.1. 互变异构体及其结构

吡唑啉酮又称吡唑酮是吡唑啉的氧化产物，通常有如下互变异构式：



(27)
5-吡唑啉酮
[137-44-0]
(或2-吡唑啉-5-酮)



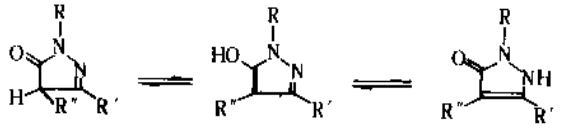
(28)
3-吡唑啉酮
[137-45-1]
(或3-吡唑啉-5-酮)



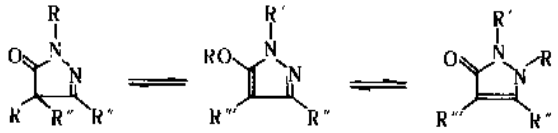
(29)
4-吡唑啉酮
[27662-65-3]
(或2-吡唑啉-4-酮)

5-吡唑啉酮(27)及3-吡唑啉酮(28)是最常见的互变异构体。有关吡唑啉酮的综述见参考文献[65]，该书虽早在1964年出版，但仍有较大价值。

吡唑啉酮的互变异构体的综述见参考文献[66]。研究互变异构现象的四个主要技术是：碱度测定、^{1}H NMR、IR及UV。对于1-取代-吡唑啉-5-酮的三个互变异构体分别叫做CH，OH及NH，这是讨论互变异构所采用最方便的卡特里茨基(Катрицкий)命名法[66]。用类推法确立它们三个相应的形式称为CR，OR及NR。



CH　　OH　　NH



CR　　OR　　NR

在^{1}H NMR研究中，CH式可由4位质子来区别。在^{13}C NMR研究中可观察4位的碳。在IR中CH及CR形式在1700～1720 cm^{-1}处出现强的C=O谱带；在UV中约在240～250 nm处有最大吸收。OH及NH两个形式之间的区分是困难的，倘若3及4位无取代基时，可利用偶合常数作为特征。用^{13}C NMR可区分OR及NR。有关1-取代-吡唑啉-5-酮互变异构体的性质可见参考文献[67]。溶剂效应对于许多1-取代-吡唑啉-5-酮互变异构的组成是重要的[67]。1-取代-吡唑啉-5-酮主要以CH或NH形式存在。

对于1位取代的吡唑啉-3-酮来说只存在两种互变形式：OH及NH。



OH　　NH

核磁共振用于测定起主要作用的互变形式并不十分有效，因为观察到的信号只是平均的信号。在IR分析中，OH形式没有C=O的吸收峰，出现1560～1570 cm^{-1}谱带，这是吡唑的特征。NH形式在1650～1670 cm^{-1}出现C=O的吸收。根据UV的显示，OH形式的1-甲基取代吡唑啉酮在220 nm出现吸收峰；NH形式在245 nm出现吸收(都以水为溶剂)。偶极矩及pK_a的测定对于决定互变异构各形式的比例也是十分有用的。几个类似的互变异构比例的表格可见参考文献[68]。

1位取代的吡唑啉-3-酮一般以OH形式，而从不以CH形式存在。氮上无取代的吡唑啉-3-酮以较多的互变异构形式存在，它们主要以NH或OH形式存在，由于其

不溶性造成分析上的困难。对3-及5-吡唑啉酮的核磁共振研究结果见参考文献 [69]。

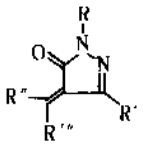
4.2. 物理性质

吡唑啉酮一般是没有特定熔点的结晶，通常易溶于包括水在内的极性溶剂中。5-吡唑啉酮既呈酸性又显碱性，pK_a 值为6.2～11.0。3-吡唑啉酮的碱性比5-吡唑啉酮强，前者可形成盐酸盐。

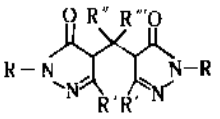
4.3. 化学性质

4.3.1. 3-及5-吡唑啉酮的4位缩合反应

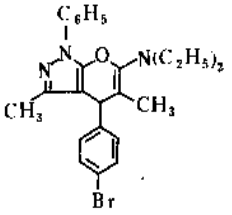
5-吡唑啉酮的4位具有高度的反应活性，显示活性次甲基的典型反应。与酮及醛类形成缩合产物 (30) 及二聚体 (31)，但与甲醛反应则在4位引入一个羟甲基。3-吡唑啉酮与芳香醛反应产生双吡唑啉酮化合物，恰似5-吡唑啉酮一样。(30) 类型的化合物可发生环加成反应，得到各种杂环化合物如 (32)[70]。



(30)



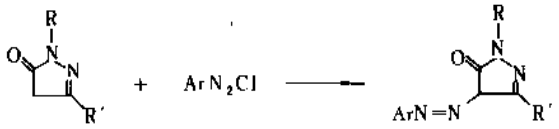
(31)



(32)[71327-19-9]

4.3.2. 烷基化和酰化等反应

吡唑啉酮在4位发生碳烷基化，也能在氧及氮上发生烷基化形成一个混合产物。在4位的酰化及氨基甲酰化可用普通的试剂来完成。在4位发生曼尼期反应，可作为引入芳基重氮基的方法，利用这个反应可制备偶氮染料。1-芳基吡唑-5-酮的乙酰化反应，通常得到5-乙酰氧基吡唑，一般产率较高。

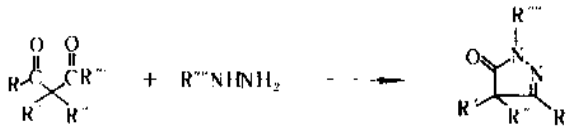


2-吡唑啉-5-酮 (5-吡唑啉酮) 在100℃烷基化，生成2-烷基-3-吡唑啉-5-酮 (2-烷基-3-吡唑啉酮)。这个反应用于安替比林的合成。3-吡唑啉酮和5-吡唑啉酮的化学性质是相似的，都是在4位直接进行下列取代：诸如酰化、氯甲酰化、卤化、曼尼期反应、亚硝化及甲酰化等反应。在4位引进卤原子是容易做到的，吡唑啉酮的溴化可见参考文献 [71]。5-吡唑啉酮与氧氯化磷反应，5位的羰基被氯原子取代，与五硫化磷反应则引进硫原子。3-吡唑啉酮与氧氯化磷或五硫化磷反应，则氧原子同样可被取代。强氧化剂能使吡唑啉酮开环，相反，催化还原对环是稳定的。若在高压或用热酸条件下还原也能引起开环。

4.4. 合　成

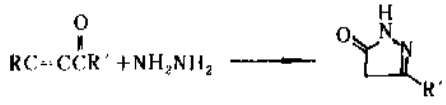
4.4.1. 一取代或无取代的 β-酮酸酯与一取代肼的反应

5-吡唑啉酮最通常采用的合成方法是无取代的或一取代的 β-酮酸酯 ($R''=O$-Alk) 与一取代肼的反应。酯基也可以被酰胺或酰苯胺 ($R''=N$-Alk 或 N-Ar) 取代，R'' 可以是乙酰基，在环化时被脱除。

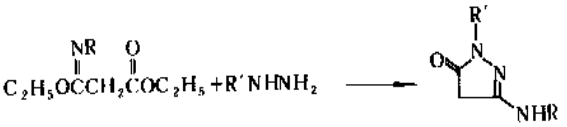


4.4.2. α,β-不饱和酸酯或酰胺与肼的反应

这在吡唑啉酮的合成中也是极有用的方法。



[$R'=O$-Alk 或 N $(Alk)_2$]。70年代末期报道了制造3-苯基氨基-5-吡唑啉酮 (33) ($R=C_6H_5$) 的步骤[72]。

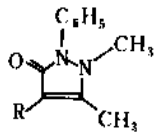


(33)

4.4.3. 由其它杂环化合物的转化

各种不同的杂环体系如异噁唑啉，吡喃酮以及2，3-二氢呋喃都能转化为5-吡唑啉酮[73]。吡唑的5位上带有适当的取代基如烷氧基，也能转变为吡唑啉酮。3-吡唑啉酮主要是通过5-吡唑啉酮化合物的烷基化合成。不过，该反应也产生氧烷基化的产物。

表 1 3-吡唑啉酮衍生物药物



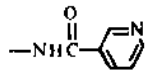
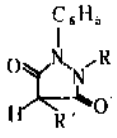
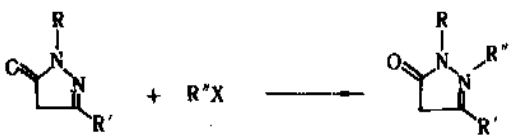
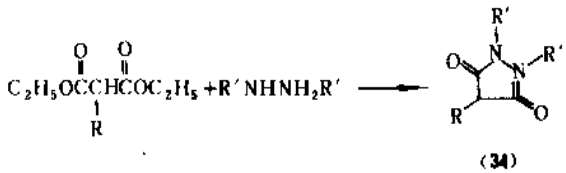
R	CAS登录号	属 名	商 品 名
H	[60-80-0]	二甲基苯基吡唑啉酮	安替比啉(Antipyrine)
$N(CH_3)_2$	[58-15-1]	氨基吡啶	匹拉比酮(Pyramidon)
$CH(CH_3)_2$	[479-92-5]	异丙基二甲基苯基吡唑啉酮	非那西汀(Saridon)
$N(CH_3)CH_2SO_3Na$	[68-89-3]	二吡喃酮	安乃近(Novalgin)
	[2139-47-1]	4-烟酰胺基安替比林	烟胺比林(Nicopyron)

表 2 吡唑烷二酮药物



R	R′	CAS登录号	属 名	商 品 名
C_6H_5	n-C_4H_9	[50-33-9]	苯基丁氮酮	保泰松(Butazolidin)
p-HOC_6H_4	n-C_4H_9	[129-20-4]	羟基丁氮酮	羟基保泰松(Tanderil)
C_6H_5		[59-96-5]	4-苯亚磺酰乙基-1,2-二苯基-3,5-吡唑烷二酮	苯磺唑酮(Antutrane)
H	C_6H_5	[3426-01-5]	苯吡唑啉酮	氨基比林(Osadrin)





(34)

4.4.4. 取代丙二酸酯与二取代肼反应

取代的丙二酸酯与二取代的肼反应得到3,5-吡唑啉二酮(34)。

4.5. 对人体健康的影响

吡唑啉酮被怀疑为致癌物,由于它易亚硝化产生烈性的致癌物质二甲基亚硝胺。从研究表明,氨基比林与亚

硝酸钠结合物有高度的致癌性，很易产生肝的淋巴肉瘤[75]。而双吡喃酮与亚硝酸盐的结合不是致癌的，单独的亚硝酸也不是致癌物质。这就说明即使药物具有非常相近的结构，但它们亚硝化反应的毒理结果也不尽相同。因此，每个药品必须加以分别对待[74]。

对四种常用吡唑啉酮与亚硝酸盐的反应活性以及它们的体外诱变已作过研究[76]。安替比林和氨基比林得到阳性结果，而异丙基安替比林为阴性结果。有关各种不同吡唑啉酮进行亚硝化的可能性以及形成亚硝胺的详尽机理已有综述，见参考文献[76]（见 *N*-亚硝胺）。

4.6. 用　途

吡唑啉酮主要用于药物、染料及彩色照相（见药物；染料的应用和评价；摄影　3. 彩色摄影）。

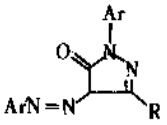
4.6.1. 作为退热止痛药物

有关重要的吡唑啉酮药物见表1及表2[76]，主要用作退热剂、止痛药及关节炎药物。

苯基丁基吡唑啉酮多年来是由丙二酸酯与二苯肼反应得到的(**34**)(R=H，R′=C_6H_5)，随后再与丁醛反应，经还原得到苯基丁基吡唑啉酮(**34**)(R=C_4H_9，R′=C_6H_5)。它是一个极优良的消炎药物，但服后可能发生严重的副作用，如胃肠紊乱及造成粒细胞缺乏症，为此对该药在合成上作了某些改进[77,78]（见镇痛、退热、消炎剂）。

4.6.2. 作为染料

吡唑啉酮广泛用于染料，它们的通式如(**35**)所示：

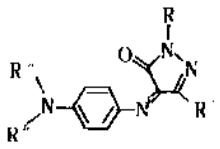


(**35**)

此处 R 主要是甲基或羧基，Ar 及 Ar′主要是苯磺酸衍生物。这些吡唑啉酮可以是酸性染料，直接应用于织物，或与金属络合沉积于织物上。它们的最大优点是对光及湿处理的稳定性。

酒石黄(**35**)(CI 19140)[1934-21-0](R=COONa；Ar=Ar′=4-$NaSO_3C_6H_5$)是一种食品色素，由吡唑啉酮与对氨基苯磺酸的重氮盐反应制得（见食品、药品及化妆品用色素）。

吡唑啉酮在彩色照相上的应用是根据它们与苯二胺在氧化剂作用下产生甲亚胺染料(**36**)[79]。吡唑啉酮在照相业的第二个用途是作为彩色胶卷的滤光材料。吡唑啉酮的其它用途有：在农业上作为杀菌剂（见杀菌剂），降低水溶液中金属离子含量，用于钚的分离及作为利尿剂等[80~83]。



(**36**)

参考文献

[1] Sammes, M. P. and Katritzky, L. R., "The 3 *H*-Pyrazoles", in Katritzky, A. R. (ed.), "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 34, p. 1, Academic Press, Inc., New York, 1983.

[2] 同[1], p. 54.

[3] Willy, R. H. et al., "Pyrazolones, Pyrazolidines and Derivatives", Interscience Publ., New York, 1964.

[4] "Ullmann's Encyklopedie der technischen Chemie", 4 Aufl., Bd. 19, S. 583, 1979.

[5] Elguero, J., Marzin, C., Katritzky, A. R. and Linda, P., "The Tautomerism of Heterocycles", in Katritzky, A. R. and Boulton, A. J. (eds), "Advances in Heterocyclic Chemistry", Supplement 1, pp. 269~278, Academic Press, Inc., New York, 1976.

[6] Jacobs, T. L., in Elderfield, R. C. (ed.), "Heterocyclic Compounds", vol. 5, p. 45, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957.

[7] Kost, A. N. and Grandberg, I. I., in Katritzky, A. R. and Boulton, A. J. (eds), "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 6, pp. 347 ~ 429, Academic Press, Inc., New York, 1966.

[8] Behr, L. C., Fusco, R. and Jarboe, C. H., in Wiley, R. H. (ed.), "Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings", in Weissberger, A. (ed.), "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", vol. 22, Wiley-Interscience, 1967.

[9] Deis, F. H. and Lester, D., *Biochem. Pharmacol.*, *Ethanol*, 303 (1979).

[10] Saharia, G. S. and Sharma. H. R., *Rasayan Samiksha*, **4**, 71 (1977).

[11] Orth, R. E., *J. Pharm. Sci.*, **57**, 537(1968).

[12] Loudon, J. D., in Rodd, E. H. (ed.), "Chemistry of Carbon Compounds", vol. 4, part A, p. 251, Elsevier, North Holland, Inc., Amsterdam, The Netherlands, 1957.

[13] 同[7], p. 352.

[14] 同[7], p. 353.

[15] Delmonte, Casoni D., Mangini, A. and Passerini, R., *Gazz. Chim. Ital.*, **86**, 797(1956).

[16] Grandberg, I. I., *Zh. Obshch. Khim.*, **33**, 518(1963).

[17] 同[7], p. 356.

[18] Battermam, T. J., "NMR Spectra of Simple Heterocycles", in Taylor, E. C. and Weissberger, A. (eds), "General

Heterocyclic Chemistry Series", p. 165, Wiley-Interscience, New York, 1973.

[19] Agnew, M. C., Bauer, V. J. and Effland, R. C., *J. Heterocycl. Chem.*, **17**, 1573(1980).

[20] Weigert, F. J. and Roberts, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3543(1968).

[21] Rees, R. G. and Green, M. J., *J. Chem. Soc.* B, 387(1968).

[22] Levy, G. C., Lichter, R. L. and Nelson, G. L., "Carbon- 13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", 2nd ed., p. 119, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.

[23] Fabra, F., Vilarrasa, J. and Coll, J., *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 1447(1978).

[24] 同[7], p. 427.

[25] Huttel, R. and Buchel, F., *Chem. Ber.*, **88**, 1586(1955).

[26] Janssen, J. W. A. M., Koeners, H. J., Kruse C. G. and Habrakern, C. L., *J. Org. Chem.*, **38**, 1777(1973).

[27] McNew, G. L. and Sundholm, N. K., *Photopathology*, **39**, 721 (1949).

[28] Habraken, C. L. and Poels, E. K., *J. Org. Chem.*, **42**, 2893 (1977).

[29] 同[7], p. 392.

[30] Hansen, J. F. et al., *J. Org. Chem.*, **45**, 76(1980).

[31] Freeman, J. P. and Lorence, J. F., *J. Org. Chem.*, **42**, 177 (1977).

[32] Kornis, G. and Nidy, E., *Org. Prep. Proced. Int.*, **5**, 141 (1973).

[33] 同[7], p. 395.

[34] Huttel, R. and Schor, M. E., *Ann.*, **625**, 55(1959).

[35] Lablache-Combier, A., in Buchardt, O. (ed.), "Photochemistry of Heterocyclic Compounds", p. 191, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.

[36] Coispeau, G. and Elguero, J., *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 2717 (1970).

[37] Bastide, J. and Lematre, J., *C. R. Acad. Sci.*, Ser. C, **269**, 358(1969).

[38] Boyd, G. V. and Dando, S. R., *J. Chem. Soc.*, C, 225(1971).

[39] Clark, J. and Curphey, M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 184(1974).

[40] Taylor, E. C. and Purdum, W. R., *Heterocycles*, **6**, 1865 (1977).

[41] Tolf, B. R. et al., *Acta. Chem. Scand.* (Ser. B), **33**, 483 (1979).

[42] Blomstrand, R. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **76**, 3499(1979).

[43] Villiaumey, J. and Larget-Piet, B., *Therapie*, **31**, 299 (1976).

[44] US 4025530(1977), Cyovetti, A. J. et al. (Abbott Labories).

[45] DE 2441504(1975), Garber, M., Stepek, W. J. and Ross, L. J. (American Cyanamid Co.).

[46] CA 1053231(1979), Moon, M. W. and Kornis, G. (Upjohn Co).

[47] Barascut, J. L., Elguero, J. and Jacquier, R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1571(1970).

[48] 同[8], p. 224.

[49] 同[8], pp. 197～213.

[50] Abushanab, E. et al., *J. Org. Chem.*, **43**, 2017(1978).

[51] Crawford, R. J. et al., *Can. J. Chem.*, **56**, 992(1978).

[52] Srzic, D., Klasinc, L., Seitz, W. and Guesten, H., *Croat. Chem. Acta.*, **53**, 33(1980).

[53] Armarego, W. L. F., "Stereochemistry of Heterocyclic Compounds", in Taylor, E. C. and Weissberger, A. (eds), "General Heterocyclic Chemistry Series", pp. 103～112, Wiley-Interscience, New York, 1977.

[54] Berge, D. D. and Kale, A. V., *Chem. Ind. London*, 662(1979).

[55] Ioffe, B. V. et al., *Dokt. Akad. Nauk USSR*, **197**, 91(1971).

[56] Evans, N. A., Rivett, D. E. and Wilshire, J. F. K., *Aust. J. Chem.*, **27**, 2267(1974).

[57] Pragst, F., *Z. Chem.*, **14**, 236(1974).

[58] Huisgen, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2**, 565633(1963).

[59] Huisgen, R. et al., *Angew. Chem.*, **92**, 198(1980).

[60] 同[54], p. 104.

[61] 同[8], p. 200.

[62] Korbonits, D., Bako, E. and Horvath, K., *J. Chem. Res. Synop.*, 64(1979).

[63] GB 1209631(1970), Keats, G. H. (Imperial Chemical Industries).

[64] Grosscurt, A. C., Vanhes, R. and Wellinga, K., *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 406(1979).

[65] Wiley, R. H. and Wiley, P., "Pyrazolones, Pyrazolidines and Derivatives", in Weissberger, A. (ed.), "The Chemistry of Hetercyclic Compounds", vol. 20. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc. N. Y. (1964).

[66] 同[5], pp. 313～352.

[67] 同[5], pp. 326～328.

[68] 同[5], p. 345.

[69] 同[18]. pp. 198～201.

[70] Desimoni, G. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 856 (1979).

[71] Elguro, J. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 328(1967).

[72] US 4113954(1978), Tracy, D. J. and Hoffstadt, W. F. (GAF Corp.).

[73] Venturello, C. and D'Aloisio, R., *Synthesis*, 283(1979).

[74] Berscheid, H. G. et al., in Coulston, F. T. and Dunne, J. F. (eds), "The Potential Carcinogenicity of Nitrosatable Drugs WHO Symposium", p. 121, Geneva, Switzerland, June 1978, Ablex Publishing Corporation, Norwood, N. J., 1980.

[75] Arisawa, M., Fujiu, M., Suhara, Y. and Marujama, H. B., *Mutat. Res.*, **57**, 287(1987).

[76] Rath, H., *Pharm. Ztg.*, **123**, 625(1978).

[77] HU 14331(1977), Odor, J. and Szentpeteri, I. (Vegyterv).

[78] DE 1814649(1970), Klemm, K. and Langescheid, E. (BYK-Gulden Lomberg).

[79] JP 76-112341(1976), Kojima, T. et al. (Konishiroku Photo

Industry Co.).
[80] JP 76-86130(1976), Shimada, K. et al. (Otsuka Chemical Drugs).
[81] EP 5859(1979), Spaziante, P. M. et al. (DeNora, Oronzio).
[82] Chmutova, M. K., Palei, P. N. and Zolotov, Yu. A., *Zh. Anal. Khim.*, **23**, 1476(1968).
[83] DE 2363138(1975), Moeller, E. et al. (Bayer AG).

基本参考文献

1. Wiley, R. H., "Chemistry of Heterocyclic Compounds", vol. 22, Wiley (Interscience), N. Y. 1967.
2. Katritzky A. R., "Advance in Heterocyclic Chemistry", vol. 6. Academic Press, Inc., New York, 1966.

bi he bihejin

铋和铋合金　Bismuth and Bismuth Alloys

汪立果　株洲冶炼厂
刘振亚　中国有色金属工业总公司

1.　**铋** …… 625
1.1.　赋存 …… 625
1.2.　性质 …… 626
1.2.1.　物理性质 …… 626
1.2.2.　化学性质 …… 627
1.3.　提取 …… 627
1.3.1.　从铋精矿中提取铋 …… 627
1.3.2.　从铅阳极泥中回收铋 …… 627
1.3.3.　从铋钙镁浮渣中回收铋 …… 627
1.3.4.　从铜熔炼烟尘中回收铋 …… 627
1.3.5.　从锡精矿中回收铋 …… 627
1.4.　精炼 …… 628
1.4.1.　火法精炼 …… 628
1.4.2.　电解精炼 …… 628
1.4.3.　高纯铋的提取 …… 628
2.　**铋合金** …… 628
2.1.　易熔合金 …… 628
2.2.　铋基合金 …… 629
2.3.　熔铸与加工 …… 629
3.　**用途** …… 629
3.1.　制药 …… 629
3.2.　合金添加剂 …… 629
3.3.　低熔点合金 …… 629
3.4.　其它用途 …… 630
4.　**规格与分析方法** …… 630
4.1.　质量标准与规格 …… 630
4.2.　分析方法 …… 630
5.　**安全与环境保护** …… 630
6.　**经济状况** …… 630
6.1.　产量 …… 630
6.2.　消费 …… 631
6.3.　价格 …… 631
参考文献 …… 632

1.　铋

铋 [7440-69-9]，Bi，原子量 208.980，银白而略带玫瑰红色，有强烈的金属光泽，性脆。

铋的名称来源于德文 Wismut，意为白色金属，拉丁文为 *Bismutum*。早在 16 世纪至 17 世纪就已发现铋在低熔点合金和医药方面的用途，但直到 1739 年，Pott 等人才从其它金属矿中分离出元素铋。1830 年英国开始组织工业生产，1867 年在欧洲扩大生产，1930 年由于在易熔合金应用上的发展，铋的生产也得到进一步发展。

1.1.　赋　存

铋在地壳中的丰度约为 0.0043～1 g/t。铋的主要矿物有自然铋 Bi^0；辉铋矿 [12233-37-3] Bi_2S_3；铋华 [1304-76-3] Bi_2O_3，[12514-14-6] $Bi_2O_3 \cdot nH_2O$；泡铋矿 [18288-22-7] $(BiO)_2CO_3 \cdot H_2O$；铜铋矿 [70816-53-4] $3Cu_2S \cdot 4Bi_2S_3$ 等，其中以辉铋矿与铋华最为重要。铋的矿物大多伴生在钨、钼、铅、铜、锡等金属矿中，很少有单独开采价值的矿床，所以常在其它金属的采选过程中分离出铋精矿。

由岩浆花岗岩形成的矿床几乎总含少量铋。地球化学研究表明，铋是一种亲铜元素，在成矿期间较后的岩浆期，从热液中结晶或沉淀时，铋便被富集。

世界铋的资源分布如图 1[1]。铋的资源主要分布在南美洲、亚洲和大洋洲等地区。秘鲁 Centromin 公司Oroya 厂的铜、铅和锌精矿中含铋；玻利维亚 Comibol 公司的铋

和锡或钨矿共生；中国的铋主要与钨或钼矿共生，含铋矿床主要分布在湖南、广东、江西等省，在广西壮族自治区、云南、甘肃等地也有发现[2]。

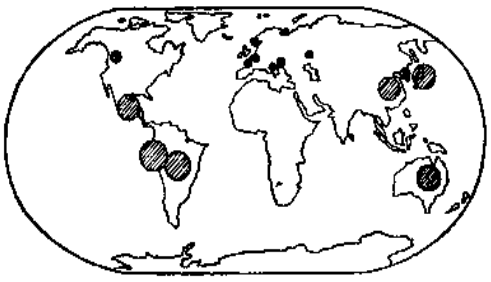


图1　世界铋的资源（阴影部分）分布

1.2. 性　质

1.2.1. 物理性质

铋在元素周期表中属于第Ⅴ类主族，原子序数为83，原子轨道的电子排列顺序为：2，8，18，32，18，5。铋的原子价有－3，＋1，＋2，＋3，＋4，＋5，常见的原子价为＋3[3]。铋的电子构型是$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$。已知铋只有一种稳定同位素$^{209}Bi$，但有几种不稳定同位素（$^{189}Bi$～$^{215}Bi$）。质量数大于210的同位素在放射性元素的天然衰变链中可以找到，而质量数小于或等于208的同位素是在核转变中形成的[4]。

铋属斜方晶系，固态铋既具有共价键又具有金属键的特性，所以铋原子不可能有最紧密排列。25℃时固态铋的密度为9808kg/m³，并随温度升高而增加，在熔点时为最大值。铋由固态转变为液态时，共价键完全转变为金属键，出现最紧密排列，体积收缩3.32%，液态铋的密度随温度升高而下降。

铋是抗磁性最强的金属，磁化率为-1.35×10^{6}；金属的热导率，除液态汞外，以铋为最低；当铋及其合金与某些其它材料接触时，具有很高的热电敏效应。即使两种晶向不同的铋片接触，或熔体铋与固体铋接触，也会产生明显的热电势；铋的硒化物或碲化物具有半导体性质；金属中除铍外，铋的热中子俘获截面最小；固态铋的电阻大于液态铋的电阻。现将铋的物理性质列于表1。

表1　铋的物理性质

原子半径，nm	0.18
原子量（^{12}C=12.00）	208.980
原子体积，cm^3/mol	21.3
熔点，℃	271.4
沸点，℃	1564

续表

晶系	菱形		
晶格常数，nm	a=0.47457		
	轴角 $\alpha=57°14.2'$		
熔解热，J/mol	11280		
汽化热，J/mol	178632		
线膨胀系数，$℃^{-1}$	13.3		
热中子俘获截面			
（2200m/s），m^2/atom	$(3.4\pm0.2)\times10^{-30}$		
热中子活化截面，m^2/atom	$(1.9\pm0.2)\times10^{-30}$		
凝固时体膨胀，%	3.32		
拉伸强性模量，MPa	31700		
剪切弹性模量，MPa	12400		
泊松比	0.33		
霍尔（Hall）系数（18℃），$m^3/(A\cdot s)$	-6.33×10^{-7}		
磁感应强度，T	0.393		
硬度（HB）	7		
抗拉强度（20℃），mPa			
软态	5		
硬态	20		
密度，kg/m^3			
25℃	9808	271℃（固）	9740
271℃（液）	10070	300℃	10030
400℃	9910	600℃	9660
962℃	9200	802℃	9400
电阻率，μΩ·cm			
－100℃	75.6	0℃	105
100℃	160.2	300℃	128.9
400℃	134.2	600℃	145.2
冲击强度（无缺口），kg·m			
18℃	0.013	65℃	0.020
93℃	0.041	149℃	0.071
204℃	0.061	232℃	0.061
摩尔热容，J/(mol·K)			
25℃	25.5	217.4℃	30.5
327℃	29.4	427℃	28.7
527℃	28.1		
热导率，J/(s·m·K)			
0℃	8.2	300℃	11.3
400℃	12.3	500℃	13.3
600℃	14.5		
蒸汽压，Pa			
893℃	1.013×10^{2}	1053℃	1.013×10^{3}
1266℃	1.013×10^{4}	1564℃	1.013×10^{5}
表面张力，mN/m			
300℃	376	400℃	370
500℃	363		
动力粘度，mPa·s			
300℃	1.65	350℃	1.49
400℃	1.37	500℃	1.19
600℃	1.06		

1.2.2. 化学性质

铋的化学性质不活泼，比铅更具惰性，但比银活泼。常温下铋不与空气作用；加热熔化时，铋的液体表面形成一层灰黑色的氧化铋膜，这层膜保护液态铋不再进一步氧化。在817～821℃时氧化铋熔化，此时金属铋迅速氧化，因此可用灰吹法（采用氧化吹炼，向熔体鼓入空气，使贱金属氧化挥发或入渣，而实现贱金属与银分离的方法）使铋与贵金属分离。水汽仅在高温时对铋有氧化作用。铋的氧化物有 BiO、Bi_2O_3、Bi_2O_4、Bi_2O_5，其中 BiO 与 Bi_2O_4 不稳定；只有 Bi_2O_5、铋的卤化物和铋的有机化合物中，铋才呈+5价（见铋化合物——有机铋化合物）；铋的氧化物中最重要的是 Bi_2O_3。铋可直接同卤素和硫化合。盐酸对铋的作用缓慢，但热的浓硫酸可使铋生成硫酸盐而释出 SO_2。铋和硝酸作用释出氮氧化物，生成铋的硝酸盐。铋在电动序中位于氢之后，不能置换酸中的氢。铋的标准电势为+0.28V，介于锑与铜之间，用电解法可使铋与铅分离。铋电极不论在碱性或酸性电解液中均有钝化倾向[3]。

1.3. 提　取

提取铋的原料主要是铋精矿和冶炼过程中含铋的副产物。世界上铋主要是从铜熔炼烟尘、铅电解阳极泥、铅火法精炼铋钙镁浮渣中回收。仅有中国、玻利维亚等少数几个国家用铋精矿生产铋。

铋的冶炼一般经粗炼与精炼两个阶段。粗炼是将含铋原料通过火法或湿法冶炼，提取粗铋；精炼是将粗铋采用火法或电解法提纯。

1.3.1. 从铋精矿中提取铋[2]

在钨、钼、锡、铜、铅等矿床中，常含有少量辉铋矿、铋华、自然铋等形态的铋矿物，在主金属的选矿过程中，经重选、磁选、浮选等过程，铋被分离和富集，而产出铋精矿。铋精矿含铋量一般在15%以上，也有含铋量高于60%的铋精矿。铋精矿由于其共生矿物的不同和选矿方法的差异，其杂质含量极不相同，其中常见的有价金属及杂质有银、铜、铅、锡、钨、钼、锑、碲及砷、铁、硫等。将铋精矿与还原剂煤粉、置换剂铁屑、熔剂纯碱等配料混合后，加至反射炉或旋转炉中进行混合熔炼，产出物为渣、冰铜与粗铋。

混合熔炼法就是在同一冶金炉内对铋的硫化矿、氧化矿与含铋的渣料进行混合熔炼，即硫化矿被铁屑置换的沉淀熔炼、氧化矿被煤粉还原的还原熔炼、以及硫化铋与氧化铋之间的反应熔炼等均在同一炉内进行。

目前中国从铋精矿中提炼的金属铋约占金属铋全部产量的50～60%。

1.3.2. 从铅阳极泥中回收铋[2]

在铅电解精炼（又称 Betts 电解过程）中，杂质铋进入阳极泥；在阳极泥还原熔炼中，铅和铋与金、银形成贵铅［贵金属和金属形成的合金（见铅合金）］；贵铅在分银炉吹炼时，铋富集在氧化渣中；氧化渣经还原熔炼产出粗铋，然后再用火法精炼产出精铋。

从铅阳极泥中回收铋的工厂主要有加拿大 Cominco 公司 Trail 厂、意大利 SAMMI 公司、日本三井公司神冈厂和东邦锌公司契岛厂、秘鲁 Centromin 公司 Oroya 厂等。这些厂的年生产能力约1200t，占世界铋产量的三分之一。中国从铅阳极泥中回收的金属铋约占金属铋产量的20～25%[4]。

1.3.3. 从铋钙镁浮渣中回收铋[2]

在粗铅的火法精炼中，采用加钙和镁除铋工艺（又称 Betterton-Kroll 过程）。钙和镁与铅中铋形成相对密度小且难熔的钙-镁-铋多元化合物，呈铋钙镁浮渣与铅分离。从铋钙镁浮渣中回收铋的方法有两种：一种方法是将铋钙镁浮渣碱熔后，铸成铅铋阳极，采用电解法分离铅与铋。分离后的铋富集在阳极泥中，熔铸成粗铋后进行火法精炼；另一种方法是将铋钙镁浮渣碱熔后通入氯气脱铅，产出含铋为65%左右的粗铋，再进行火法精炼，制取出精铋。而脱铅产物氯化铅渣，与分离铋后的钙镁浮渣反应产出粗铅。

从钙镁浮渣中回收铋的工厂主要有比利时 Hoboken 公司、联邦德国 Norddeutsche Affinerie 公司、美国熔炼公司（ASARCO）等。这些工厂的铋年生产能力约800t，占世界铋产量的四分之一[4]。

1.3.4. 从铜熔炼烟尘中回收铋[5]

铜精矿中的杂质铋，在炼铜过程中，大部分在吹炼时进入转炉烟尘，烟尘浸出脱铜后将所得的铅铋浸出渣进行还原熔炼，即可产出铅-铋合金。当合金含铋约40%时，可直接进行铋的火法精炼；当合金含铋低时，可先经电解分离铅与铋，使铋富集在阳极泥中，然后熔铸成粗铋进行火法精炼。

从铜熔炼烟尘中回收铋的工厂主要有澳大利亚 Peko Wellsend 公司、日本腊萨公司宫占厂、住友公司国富厂和同和公司小坂厂等。这些工厂的铋年生产能力约1500t[4]。

1.3.5. 从锡精矿中回收铋[2]

一般有两种方法：一种方法是焙烧后的锡精矿用盐酸浸出，铋以 $BiCl_3$ 形式进入浸出液，然后可以用水解法产出 BiOCl，再将 BiOCl 还原为粗铋；也可用铁或锌置换，从浸出液中置换出的铋呈海绵状，再碱熔为粗铋。另一种方法是用 $FeCl_3$ 浸出含铋约10%、含锡约3%的铋锡中矿，其中铋进入浸出液，用铁粉置换，产出海绵状金属铋，再碱熔为粗铋。置换后的 $FeCl_2$ 溶液，通氯气使 $FeCl_2$ 再生为 $FeCl_3$，再返回浸出用。产出的粗铋可直接用火法精

炼为精铋。

从锡精矿中回收铋的有玻利维亚 Vinto 公司、中国云南锡业公司等。

1.4. 精 炼

经火法粗炼或湿法处理产出的粗铋，还含有铅、铜、银、砷、锑、碲、锡等杂质，必须进一步精炼提纯为精铋。精炼方法一般有两种：火法精炼与电解精炼。

1.4.1. 火法精炼

由于铋的火法精炼设备简单，流程紧凑，对粗铋质量要求不高，所以得到广泛应用。铋的火法精炼与铅的火法精炼类似，在铸钢材质的精炼锅中进行，产出的精铋纯度可达 99.99～99.999%。火法精炼一般包括如下工序：(1) 凝析及加硫除铜；(2) 氧化除砷、锑；(3) 碱熔除碲、锡；(4) 加锌除银；(5) 氯化除锌、铅；(6) 最终精炼。

除铜采用凝析法，先升温使粗铋熔化，然后降温凝析捞铜浮渣；再继续降温至 280～330℃，加硫，生成黑色的硫化铜渣，而使铜与铋分离。

氧化除砷、锑工艺是基于砷、锑的氧化势较铋高，当向熔体鼓入空气时，砷、锑优先氧化，生成三氧化物挥发，或生成五氧化物入渣，而使砷、锑与铋分离。碱熔除碲、锡工艺是向熔体加入氢氧化钠，待碱熔后鼓入空气搅动熔体，碲和锡经空气氧化后被碱吸收，生成亚碲酸钠和亚锡酸钠碱渣，而使碲、锡与铋分离。加锌除银工艺是由于银与锌可形成稳定的金属间化合物，该化合物的相对密度小，熔点高，上浮呈银锌壳而使银与铋分离。氯化除锌、铅工艺是基于锌、铅较铋优先氯化，当向熔体通入氯气时，熔体中的锌与铅生成氯化锌与氯化铅渣上浮，而使锌、铅与铋分离。最终精炼为碱性氧化过程，是为了除去残留在熔体中的氧化势较铋高的痕量元素，如氯、锌、锑、碲、铁、铅等，以获得符合标准的精铋。

1.4.2. 电解精炼

铋的电解精炼已逐渐被火法精炼所取代，一般电解精炼产出的析出铋，还需经火法精炼进一步提纯。

电解精炼因采用的电解液不同，又分为氯化溶液电解与氟硅酸 [16961-83-4] 溶液电解两种。

氯化溶液电解是使用盐酸和三氯化铋电解液，粗铋作阳极，纯铋作阴极。电解过程中，提纯后的铋在阴极析出，杂质进入电解液或阳极泥。

氟硅酸溶液电解是使用氟硅酸与六氟硅酸铋电解液。电解过程中阳极粗铋不断溶入电解液，而提纯后的铋不断在阴极析出，杂质主要进入阳极泥。

处理铅-铋合金，常采用氟硅酸溶液电解使铅与铋分离，电解液由氟硅酸与六氟硅酸铅 [25808-74-6] 组成，电解过程中铅在阴极析出，铋进入阳极泥，然后将阳极泥熔铸成粗铋，再进行火法精炼产出精铋。

1.4.3. 高纯铋的提取

高纯铋是指含铋的纯度大于 99.999%，一般采用含铋大于 99.99%的精铋作原料，应用真空蒸馏与区域熔炼相结合的方法提取。

真空蒸馏法是根据金属在不同真空度下杂质挥发的难易程度不同而分离提纯。通过控制蒸馏温度与真空度，可蒸馏出高纯铋。

区域熔炼法是基于熔融铋在冷却结晶时，由于杂质较铋先冷凝，而使杂质富集在容器边缘，通过电热器的缓慢移动，对石英管内石墨舟中的精铋进行区域熔炼。经多次反复区熔后，使杂质富集在铋棒头尾端，将棒中部切下后即为高纯铋。

2. 铋 合 金

铅、锡、镉、铟、钍等金属都较易与铋配制成用途广泛的合金，一般分为易熔合金与铋基合金两类。

2.1. 易熔合金

一般将熔点在 200℃以下的合金称为易熔合金，又称低熔点合金[6,7]。易熔合金有两个特点：一是低熔点性质；另一个是凝固时体积变化的可控制性质。易熔合金含铋小于 48%时，凝固时体积收缩；含铋大于 55%时，凝固时体积膨胀；含铋 48～55%时，凝固时体积变化不大[8]。常见的含铋的易熔合金列于表 2。

表 2 含铋的易熔合金[9,10]

合金系	共晶组成，%	共晶温度 ℃
Cd-Bi	Cd 40,Bi 60	144
In-Bi	In 66.3,Bi 33.7	72
	In 33,Bi 67	109
Pb-Bi	Pb 43.5,Bi 56.5	125
Sn-Bi	Sn 43,Bi 57	139
Tl-Bi	Tl 23.5,Bi 76.5	198
	Tl 52.5,Bi 47.5	188
Pb-Sn-Bi (牛顿合金)	Pb 32,Sn 16,Bi 52	96
Pb-Cd-Bi	Pb 40,Cd 8,Bi 52	92
Sn-Cd-Bi	Sn 26,Cd 20,Bi 54	102
Sn-Zn-Bi	Sn 40,Zn 4,Bi 56	130
Tl-Pb-Bi	Tl 11.5,Pb 33.3,Bi 55.2	91
	Tl 48,Pb 9.8,Bi 22.2	186
Tl Sn-Bi	Tl 14.3,Sn 35.7,Bi 50	124
	Tl 25,Sn 31,Bi 44	167
In-Sn-Bi	In 16,Sn 26,Bi 58	79
Pb-Sn-Cd Bi	Pb 26.7,Sn 13.3,Cd 10,Bi 50	70

续表

合金系	共晶组成,%	共晶温度℃
(伍德合金)	Pb 25,Sn 12.5,Cd 12.5,Bi 50	68
In-Pb-Sn-Bi	In 21,Pb 18,Sn 11.6,Bi 49.4	57
Tl-Sn-Cd-Bi	Tl 9.2,Sn 23.5,Cd 18.2, Bi 49.1	94.6
Cd-Sn-Pb-Te-Bi	Cd 9.5,Sn 12.3,Pb 25.65, Te 6,Bi 46.55	66
In-Cd-Pb-Sn-Bi	In 19.1,Cd 5.3,Pb 22.6, Sn 8.3,Bi 44.7	47
	In 4.0,Cd 9.6,Pb 25.6, Sn 12.8,Bi 48.0	64

表2列出的易熔合金是共晶型易熔合金,还有一些非共晶型易熔合金,虽然它们的开始凝固温度和终了凝固温度之间有一个温度区间,但由于它们的一些特殊用途也受到重视。

2.2. 铋基合金

铋基合金是指熔点高于200℃,以铋为主要成分的合金。因为它们凝固后对焊接材料有良好的紧固性能,因此主要用作低熔点焊料。常见的铋基合金列于表3。

表3　常见的铋基合金

合金系	共晶组成,%	共晶温度,℃
Ag-Bi	Ag 2.5, Bi 97.5	262
Au-Bi	Au 18, Bi 82	240
Li-Bi	Li 0.5, Bi 99.5	243
Mg-Bi	Mg 41, Bi 59	551
Na-Bi	Na 3, Bi97	218
Zn-Bi	Zn 2.7, Bi 97.3	254

表3列出的铋基合金是共晶型铋基合金,还有一些铋与其它金属形成的金属间化合物,也由于其特殊性能而得到应用。

2.3. 熔铸与加工

铋熔体在300～400℃范围内不易氧化,因此熔化精铋需在铸钢或铸铁容器中进行。

铋性脆,在常温下对金属铋进行塑性加工(如轧制、锻压或挤压)时易碎,而在250℃以上至熔点以下的温度范围内,金属铋具有一定塑性,可以采用挤压变形工艺制成棒材和丝材。

3. 用　途

铋和铋合金主要用于制药、合金添加剂、化合物(见铋化合物)、低熔点合金等方面。

3.1. 制　药

常见的含铋药物分两大类:无机物和有机物。无机铋化合物药类如次硝酸铋(碱式硝酸铋)、次碳酸铋(碱式碳酸铋);有机铋化合物药类如次没食子酸铋(碱式没食子酸铋)、二柠檬酸铋三钾、柠檬酸铋铵等(见铋化合物)。

3.2. 合金添加剂

铋用作合金添加剂获得了越来越广泛的应用。钢中加入0.1～0.4%的铋,可改善钢的切削性能。目前铋已大量用于不锈钢,预计很快会发展到其它钢种。因为当铋均匀分散在钢中时,微粒铋一旦与切削工具接触就会熔化,起润滑作用,并使切屑断裂,故可避免过热,提高转速[8,11,12]。铝中加入0.2～0.6%的铋,可改善铝的加工性能;Al-Mg合金中加入0.2～0.4%的铋,合金轧制性能得到改善,并增加了合金抗蚀能力[13,14]。青铜中加入铋,可用来制作耐磨的轴承和齿轮[15,16]。可锻铸铁中加入0.006～0.015%的铋,可改善可锻铸铁的铸造性能,增强白口倾向和缩短退火时间,零件的塑性变优[17,18]。锡中加入0.2%的铋可防止发生锡疫(见锡和锡合金),这种合金用于汽车或拖拉机的内燃机或联轴器镀层,可以保证在寒冷气候下正常使用。

3.3. 低熔点合金

铋与铅、锡、镉、铟、锑、铊等组成一系列用途广泛的铋基低熔点合金。

(a)配制易熔元件与焊料。易熔元件主要用于电器保险器、防火安全装置、自动装置讯号器材。易熔焊料主要用于半导体等电子元件的焊接组装。表2列出的含铋的易熔合金可根据作业温度选用。

(b)制作印刷铅字。由于铋冷凝时体积膨胀,所以使用铋配制的铅字合金铸字,细微的图形笔划都能清晰显示,且铅字的使用寿命延长。

(c)制作模具合金。低熔点模具合金用于制作薄板冷冲压模具,能压制铜、铝、钢、不锈钢等薄材,用于薄板的拉伸、弯曲和成型。与传统钢模比较,它成模简单迅速,模具成本低,更新快,模具不需调整加工,模具用完可重熔,合金可反复使用[6]。

常用的低熔点模具合金为Bi-Sn二元合金,具有熔点低、强度高、流动性好、膨胀收缩率小、重熔后金属氧化损失少等优点。

合金中常添加镉、铟、铅、锑、锌等金属元素:镉能细化合金晶粒,提高强度;铟能降低合金熔点;铅虽也能降低合金熔点,但使合金导热性能降低,流动性变坏;锑能提高合金的强度,但使熔点升高;锌有提高合金强度的作用,但易氧化,熔化后不易控制合金成分。

3.4. 其它用途[8]

由于铋具有非常小的热中子俘获截面，所以用于核反应堆作热交换介质和冷却剂。人造硫化铋(Bi_2S_3)可制作光电自动设备中的光电阻，增大可见光谱区域内光谱的灵敏度。铋-锰磁性合金是将铋、锰粉末在300℃下使用高压压制成具有高矫顽力的永磁性材料。铋与碱金属、碱土金属所形成的合金在低温下的超导性能，其转变温度为：LiBi 2.47K；NaBi 2.22K；$CsBi_2$ 4.75K；$BaBi_3$ 4.69K。Cs-Bi 合金由于传导率低而导致好的量子产额，用于光电阴极。Bi-Sb 合金用于光电红外探测仪。Te-Bi 与 Se-Bi 合金用于温差致冷材料[19]。

4. 规格与分析方法

4.1. 质量标准与规格

根据中华人民共和国国家标准 GB 915—84 铋锭标准，适用于火法精炼或电解精炼所生产的铋锭，供医药、合金、合金添加剂和化学试剂用。按化学成分铋品号规定如表4。

表4 精铋的国家标准，%

铋品号	一号铋	二号铋
代号	Bi-1	Bi-2
主成分 Bi 不小于	99.99	99.95
杂质不大于		
Cu	0.001	0.003
Pb	0.001	0.01
Fe	0.001	0.001
Zn	0.0005	0.005
Ag	0.004	0.02
Sb	0.0005	0.002
As+Te	0.0005	0.001
Cl_2	0.0015	0.005
总和	0.01	0.05

国家铋锭尺寸规格为 375×140×30mm，允许偏差为 5mm。采用立模浇铸，每锭重约 15.6kg。铋锭表面不得有熔渣及外来杂质。

国际铋学会药用铋标准列于表5。

表5 国际铋学会药用铋标准，%[20]

主成分 Bi 不小于	99.997
杂质不大于	
Ag	0.0005
Pb	0.0007
As	0.00005
Hg	0.00005
Cd	0.0001
Zn	0.0001
Cu	0.0003
Sb	0.0003
Sn	0.0003
Fe	0.0005
Ni	0.0005

国际铋锭尺寸规格为 230×55×50mm，锭底部有槽，分为四小块。采用平模浇铸，每锭重约 4.6kg。

4.2. 分析方法

根据中华人民共和国国家标准 GB 916—76 铋化学分析标准（另见铋化合物）。

对于铋锭中所含微量杂质铜、铅、铁、锌、银、锑、碲、砷，可采用比色法，硫采用燃烧法，氯采用标准色阶比色法测得。铋含量以100%减去上述杂质总量求得。

5. 安全与环境保护

迄今为止，铋的生物效应尚未确定，亦未见到有关铋毒性的报道。然而，在接触铋和铋合金时，要特别注意避免摄入和吸入粉尘和烟雾。

在铋和铋合金的生产过程中采用火法与湿法工艺，而火法工艺存在砷、铅、氯、二氧化硫的污染问题，湿法工艺则存在氮氧化物、砷化氢的治理问题。

相应的环保措施一般用袋式过滤器解决火法工艺产生的白砷、氧化铅问题；二氧化硫用以制硫酸或高烟囱排放；废氯气采用碱液洗涤法；氮氧化物采用碱液吸收法；砷化氢则控制工艺条件，尽量避免产生，并加强现场通风措施。

根据国家标准 GBJ 4—73 工业“三废”排放试行标准与 TJ 36—79 工业企业设计卫生标准规定：

铅：车间空气中含铅量最高容许浓度为铅烟 0.03mg/m³，铅尘 0.05mg/m³；工业“废水”含铅量最高容许排放浓度为 1mg/L。

砷：车间空气含氧化砷最高容许浓度 0.3mg/m³；工业“废水”含砷量最高容许排放浓度为 0.5mg/L；生产现场砷化氢最高容许浓度为 0.2mg/m³。

氯：车间空气中含氯最高容许浓度为 1mg/m³。

二氧化硫：车间空气中含二氧化硫最高容许浓度为 15mg/m³。

氮氧化物：车间空气中含二氧化氮最高容许浓度为 5mg/m³。

6. 经济状况

6.1. 产 量

近十年来，世界铋的产量出现了一次先下降后上升

的波动，1982年产量为最低点，1987年产量接近1978年水平。现将1978～1987年的世界铋产量列于表6。

预计1988～1990年世界铋的年产量高值为4426～4321t，低值为3941～3836t。据估计，近年来中国的铋年产量约700t，苏联的铋年产量约160t。

6.2. 消　费

世界铋的消费，仅美国和日本有较系统的资料报道。美国和日本的消费量约占世界消费量的一半，现将美国和日本近十年来的铋消费情况列于表7和表8。

中国的铋消费，主要用于制药、合金添加剂、低熔点合金和电子工业。

6.3. 价　格

国际市场铋的价格，近十年来波动较大，1982年出现最低点，1984年出现高峰，1986年底又降至低值，以后又继续保持上升趋势[23]。现将1969～1987年西方国家金属铋的价格示于图2[22]。

表6　1978～1987年的世界铋产量[21]，t

国　别	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987
比利时	620	444	356	281	453	429	392	614	989	847
玻利维亚	116	206	58							
联邦德国	575	364	315	275	0	100	70	179	34	257
意大利	10	12	40	20	28	22	29	50	69	60
日本	615	438	320	471	482	568	558	641	636	546
南朝鲜	110	95	123	97	91	111	162	160	174	190
秘鲁	611	527	503	639	604	526	651	738	605	413
英国	115	148	131	162	131	107	17	63	184	431
北美(加拿大，墨西哥，美国等)	880	1096	710	736	734	869	957	822	789	841
其它国家	41	36	10	126	54		71	75	60	93
合　计	3693	3366	2566	2807	2577	2732	2907	3342	3540	3678

表7　美国的铋年消费量[22]，t

用　途	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987
易熔合金	380	298	296	298	259	282	276	276	289	379
合金添加剂	221	311	213	139	57	237	192	303	349	498
其它合金	10	10	12	12	10	9	9	10	13	7
化学品	523	526	507	629	519	500	713	602	662	661
实验用						1	1			
其它用途	8	7	12	7	5	6	9	9	9	15
合　计	1142	1152	1040	1085	850	1035	1200	1200	1322	1553

表8　日本的铋年消费量[22]，t

用　途	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987
易熔合金	65	67	62	48	27	45	61	35	31	53
合金添加剂	99	110	88	81	94	146	182	120	138	85
制　药	27	20	30	22	22	21	26	28		15
催化剂	11		4				63	55	235	
铁氧体	46	56	64	56	73	91	111	53		261
其　它	32	33	41	55	50	54	97	27	62	67
合　计	280	296	289	262	266	357	520	318	466	481

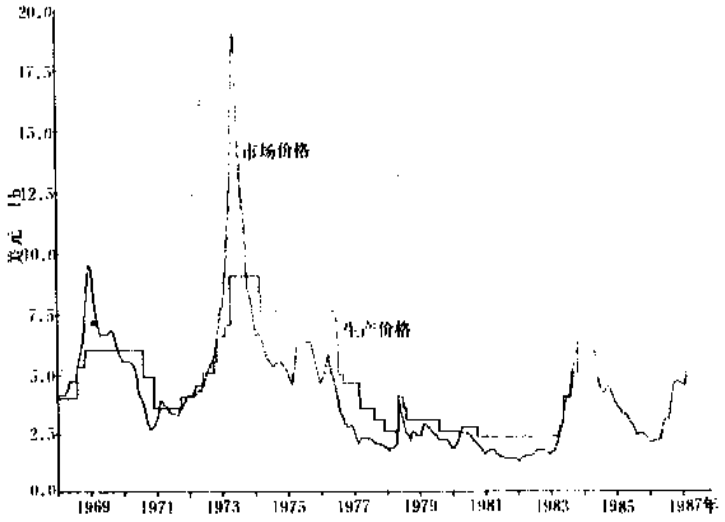


图 2 1969～1987年西方国家金属铋的价格
(1lb=0.4536kg)

参考文献

[1] Carlin, J. F. Jr., "Bismuth", Mineral Commodity Profiles, p. 216, U. S. Government Printing Office, 1979.

[2] 汪立果编著,《铋冶金》,3,17,157～178页,冶金工业出版社,北京,1986年。

[3] Лопьянный, И. Р. и др., "Металлургия висмута", Алма-Ата Изд. Наука Казаской ССР, стр. 185, 1973.

[4] "Minor Metals Survey", *Metal Bulletin*, (1977).

[5] Shoichi Asahina, Kenitsu Hosokura et al., "Bismuth Recovery from Copper Smelting Dust", World Mining and Metals Technology, pp. 856～874, 3rd MMIJ and AIME Joint Meeting, Denver, Colorado, 1976.

[6] Darnell, Robert S., "Bismuth Alloy and Their Uses" *BBI* (*The Bulletin of the Bismuth Institute*), **10**(1～2), 7(1975).

[7] Strauss, R. and Smernos, S., "Low Temperature Soldering", *BBI*, **49**(1986).

[8] Palmieri Yves, "Review of Applications", Bismuth Institute, XXXVI Meeting of the Board, Mexico, 1988.

[9] Б. Н 尼科里斯基主编,陶坤译,《苏联化学手册》,Ⅱ,1014页,科学出版社,北京,1963年。

[10] Г. И. 包哥金-阿列克谢耶夫著,杜明等译,《苏联有色金属及其合金手册》,384～388页,中国工业出版社,北京,1963年。

[11] Abom, Robert H., "Bismuth: A Trace Alloy Additive in Iron and Steel", *BBI*, 7(1975).

[12] Reh, B., Finger, U., "Bismuth-Alloyed Steels with Improved Machinability", *BBI*, **55**(1988).

[13] Talbot, D. E. J., Ransley, C. E., "The Addition of Bismuth to Aluminum-Magnesium Alloys to Prevent Embrittlement by Sodium", *Metall. Trans.*, *A*, **8A**(7), 1149～1154(1977).

[14] Dichsel, H., "Bismuth as an Alloying Element in Aluminum Alloys", *BBI*, **19**(1978).

[15] Enevich, V. G., Karpinos, D. M., et al., "Sintered Titanium Base Bearing Materials", *BBI*, **34**(1981).

[16] Subramanyam, Dilip K., Hoag, J., "Anti-Galling Alloy with Bismuth", *BBI*, **47**(1985).

[17] Burdese, A., Pradelli, G., Firrao, D., "Bismuth in Cast Iron. Mechanism of the Action of Bismuth as a Cementite Stabilizer", *BBI*, **18**(1977).

[18] Korzhenevskii, L. I., "Cementation of Bismuth with Iron", *BBI*, **29**(1980).

[19] Goldsmid, H. J., "Materials for Low-Temperature Electronic Refrigeration", *BBI*, **46**(1985).

[20] Bismuth Institute, "Certificate of Quality", 1988.

[21] Bismuth Institute, "Word Report of Bismuth Production", 1988.

[22] Bismuth Institute, "Salient Bismuth Statistical Data", 1988.

[23] Fickling, M., "Bismuth Market Report", Bismuth Institute, XXXVI Meeting of the Board, 1988, Mexico.

[24] MCP-PEKO Bismuth Metal Price in US $ per lb from 1969 to 1988.

bihuahewu

铋化合物　Bismuth Compounds

姜泰万　化学工业部天津化工研究院
张　晶　中国科学院上海有机化学研究所

1. **无机铋化合物**…… 633
1.1. 碱金属和碱土金属铋化物…… 634
1.2. 硫化物、硒化物和碲化物 …… 635
1.2.1. 三硫化二铋…… 635
1.2.2. 三硒化二铋…… 635
1.2.3. 三碲化二铋…… 636
1.3. 卤化物…… 636
1.3.1. 三氟化铋…… 636
1.3.2. 五氟化铋…… 636
1.3.3. 三氯化铋…… 636
1.3.4. 三溴化铋…… 637
1.3.5. 三碘化铋…… 637
1.4. 卤氧化物…… 637
1.4.1. 氟氧化铋…… 637
1.4.2. 氯氧化铋…… 637
1.4.3. 溴氧化铋…… 638
1.4.4. 碘氧化铋…… 638
1.5. 氢化铋…… 638
1.6. 氧化物…… 638
1.6.1. 三氧化二铋…… 639
1.6.2. 五氧化二铋…… 640
1.7. 盐…… 640
1.7.1. 高氯酸铋…… 640
1.7.2. 硫酸铋…… 640
1.7.3. 硝酸铋…… 640
1.7.4. 碱式硝酸铋…… 641
1.7.5. 碳酸氧铋…… 641
1.7.6. 铋酸盐…… 642
2. **有机铋化合物**…… 642
2.1. 胂…… 642
2.2. 卤化胂和二卤化胂及有关化合物…… 643
2.3. 铋和其它金属键合的化合物…… 643
2.4. 二卤化三烷基铋和二卤化三芳基铋及有关化合物…… 643
2.5. 季铋化合物…… 644
2.6. 五芳基铋化合物…… 644
2.7. 铋杂苯…… 644
3. **分析**…… 644
4. **毒性**…… 645
5. **用途**…… 645
参考文献…… 646
基本参考文献…… 647

在大多数铋化合物中，铋的氧化态为+3。只在少数无机化合物和一些有机化合物中显+5氧化态，但至今未发现以Bi^{5+}离子态存在的化合物。铋的其它氧化态+2、+1、−3等只在极少数化合物中存在，如在气态物质BiCl、BiO及类合金化合物BiS中铋具有+1或+2氧化态，在金属间化合物Li_3Bi、Mg_3Bi_2中铋以−3氧化态存在。铋可形成多核离子，它在其中的氧化态为+1～−1。据文献报道还存在+4价铋。

铋（Ⅲ）化合物具有还原性，而铋（Ⅴ）化合物具有氧化性，铋（Ⅴ）化合物的酸性比铋（Ⅲ）化合物强。

1. 无机铋化合物

在自然界中铋化合物主要以辉铋矿（Bi_2S_3）、铋华（Bi_2O_3）以及泡铋矿［$(BiO)_2CO_3 \cdot H_2O$］的形式存在，以各种方法将它冶炼为金属铋（见铋和铋合金）。工业上一般以金属铋为原料制备各种无机铋化合物，目前只有少数无机铋化合物在工业上生产。较为重要的无机铋化合物的衍生关系如图1，它们的主要物理性质列于表1[1]。

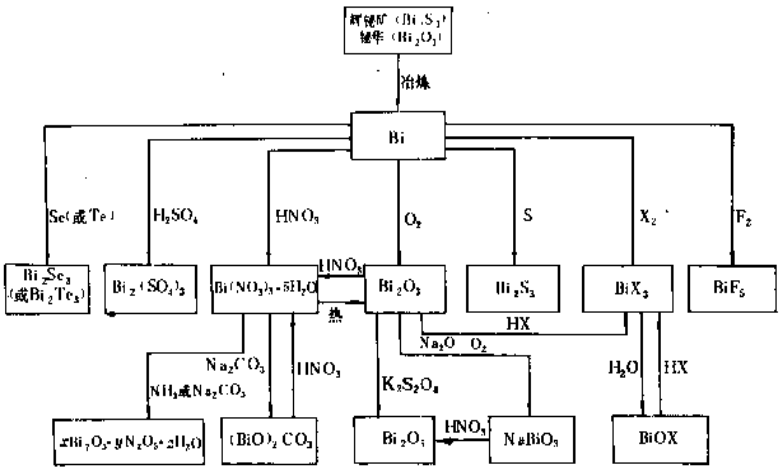


图 1 重要无机铋化合物的衍生关系

X=F, Cl, Br, I

表 1 无机铋化合物的物理性质

化合物	CAS 登录号	分子式	分子量	生成自由能，kJ/mol	密度，g/cm³	熔点，℃	沸点，℃
三溴化铋	[7787-58-8]	$BiBr_3$	448.71	−263.8	5.72	219	461
碳酸氧铋	[5892-10-4]	$(BiO)_2CO_3$	509.97		8.15		
三氯化铋	[7787-60-2]	$BiCl_3$	315.34	−379.3	4.76	233.5	440.1
氯氧化铋	[7787-59-9]	BiOCl	260.4	−374.3	7.72	232.5	447
三氟化铋	[7787-61-3]	BiF_3	266.0	−883.4	7.90	227	405
五氟化铋	[7787-62-4]	BiF_5	304.0		5.40	151.4	230
三碘化铋	[7787-64-6]	BiI_3	589.7	−333.5	5.80	408.5	542
五水合三硝酸铋	[10035-06-0]	$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$	484.1		2.80	75	
三氧化二铋	[1304-76-3]	Bi_2O_3	465.96	−575.7	9.32	824	1890
三硫化二铋	[1345-07-9]	Bi_2S_3	514.15	−176.7	6.81	747	

1.1. 碱金属和碱土金属铋化物

铋与正电性强的碱金属以及碱土金属可形成金属间化合物。此类化合物的原子间距离与金属近似，具有金属导电性，而不显盐类的特性。但能少量溶于熔融的盐(如NaCl-NaI)中，这种特性从熔盐的熔点下降可得到证实。

碱金属和碱土金属铋化物的一般型式为 M_3Bi 和 M_3Bi_2 (M 为碱金属或碱土金属)，但亦有如下型式：

碱金属铋化物：M_3Bi_2 M_5Bi_4 MBi MBi_2

碱土金属铋化物：MBi_3 MBi M_2Bi

碱金属和碱土金属铋化物的熔点见表 2 和表 3。

表 2 和 3 表明，M_3Bi 型碱金属铋化物的熔点随金属原子量增加而降低，但 M_3Bi_2 型碱土金属铋化物的熔点，则随碱土金属原子量增加而增加。MBi 型和 MBi_2 型碱金属铋化物以及 MBi_3 型碱土金属铋化物为超导体，其临界转变温度见表 4。而 KBi、RbBi 和 CsBi 以及 Mg_3Bi_2 为半导体。

表 2 碱金属铋化物的熔点，℃

体 系	M_3Bi	M_3Bi_2	M_5Bi_4	MBi	MBi_2
Li-Bi	1145			415① 超导体	
Na-Bi	775			446① 超导体	
K-Bi	671 半导体	442①	381①		565 超导体
Rb-Bi	642 半导体	455①	400①		605 超导体
Cs-Bi	635 半导体	501①	418①		595 超导体

①为分解温度。

表3　碱土金属铋化物的熔点，℃

体系	MBi_3	MBi	M_2Bi	M_3Bi_2
Mg-Bi				823 半导体
Ca-Bi	507① 超导体			928
Sr-Bi	683 超导体	720①	858	945
Ba-Bi	447① 超导体			

①为分解温度。

表4　碱金属和碱土金属铋化物超导体的临界转变温度

化合物	CAS登录号	临界转变温度，K
LiBi	[12048-27-0]	2.47
NaBi	[12258-63-8]	2.22
KBi_2	[12431-17-3]	3.58
$RbBi_2$	[55127-10-1]	4.25
$CsBi_2$	[12233-24-8]	4.75
$CaBi_3$	[66271-89-4]	1.7
$SrBi_3$	[12589-81-0]	5.62
$BaBi_3$	[12047-02-8]	5.69

碱金属和碱土金属铋化物的晶体结构见表5。

表5　铋化物晶体结构

化学式	结　构	晶格常数，Å				密度，g/cm^3	
		a	b	c	c/a	比重瓶法	X射线
α-LiBi	正方晶系	3.368		4.256	1.264	7.39	
Li_3Bi	立方晶系	6.722				4.98	
Na_3Bi	六角晶系	5.459		9.674	1.772	3.479	
NaBi	正方晶系	3.47		4.81	1.39	6.68	
K_3Bi	六角晶系	6.191		10.955	1.770		
KBi_2	立方晶系	9.501				6.908	
$RbBi_2$	立方晶系	9.609				7.536	
$CsBi_2$	立方晶系	9.745				7.903	
Ca_5Bi_3	斜方晶系	12.722	9.666	8.432		5.298	5.21
$SrBi_2$	立方晶系	5.042				9.25	
$BaBi_3$	正方晶系	5.188		5.157	0.994		9.14
Ba_2Bi	正方晶系	5.263		18.700			6.04

注：1Å＝10nm。

制备碱金属和碱土金属铋化物一般采用金属铋与碱金属或碱土金属加热熔融的方法。为避免在加热熔融时碱金属被空气氧化和碱土金属与空气中的水蒸气反应，须采用特殊的容器和有效的密封措施。

1.2.　硫化物、硒化物和碲化物

1.2.1.　三硫化二铋

三硫化二铋 [1345-07-9]，Bi_2S_3，为暗褐色乃至黑色的、有金属光泽的结晶体，属斜方晶系，与Sb_2S_3同晶，晶格常数a＝39.81nm（3.981Å），b＝11.47nm（11.147Å），c＝113.05nm（11.305Å）[2]。

用铋与硫加热、三氧化二铋与硫的化合物加热、将H_2S通入铋（Ⅲ）盐的水溶液等方法制备Bi_2S_3。

Bi_2S_3几乎不溶于水或碱性溶液中，但可溶于浓硝酸或热浓盐酸中。Bi_2S_3与浓硫酸共热，产生二氧化硫；与三氯化铁或硫酸铁（Ⅲ）按下式反应：

$$Bi_2S_3 + 6FeCl_3 = 2BiCl_3 + 6FeCl_2 + 3S \quad (1)$$

$$Bi_2S_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 = Bi_2(SO_4)_3 + 6FeSO_4 + 3S \quad (2)$$

碱金属硫化物的浓溶液或熔融物能溶解Bi_2S_3，结晶出硫代铋（Ⅲ）酸钾 [12506-13-7]，$KBiS_2$。该物质在空气中易被氧化。Bi_2S_3同铋的卤化物熔融时，生成硫氯化铋 [19264-19-8]，BiClS、硫溴化铋 [14794-86-6]，BiBrS和硫碘化铋 [15060-32-9]，BiIS[5]，这些物质在空气中均稳定。

BiClS也可由$BiCl_3$与H_2S反应制得，为灰色的、有金属光泽的针状结晶（粉末为暗红色），加热时被分解，常温下与稀酸不反应，但能与浓盐酸、浓硝酸反应。BiIS的制备方法是用Bi_2S_3溶于熔融的BiI_3，也可用Bi_2S_3与碘和硫强烈加热。BiIS为带金属光泽的灰色针状物，不能与水或稀无机酸反应，能与浓酸反应。

含硫与溴的铋化物还有$Bi_{19}S_{27}Br_3$ [51185-13-8][6]，属六角晶系的结晶。用金属铋与硫的原子比为4∶11的混合物，在高温（1250℃）高压（5000MPa）下可制得二硫化铋 [12323-18-1]，BiS_2。它是柔软的灰色针状结晶，在真空中加热到300℃时变为Bi_2S_3。

Bi_2S_3所具有的光电和热电性能很引人注目。

1.2.2.　三硒化二铋

三硒化二铋 [12068-69-8]，Bi_2Se_3，为黑色、六角晶系结晶。

加热金属铋和硒或将硒化氢通入硝酸铋的稀硝酸溶液可制得Bi_2Se_3。在空气中加热Bi_2Se_3时，放出硒，它即与氧结合变成黑色无光泽的粉末，在浓硝酸、王水以及溴水中迅速溶解。

铋的硒化物还有Bi_2Se_3中的部分Se被S所取代的化合物（如Bi_2Se_2S）和含有铋或硒多于化学当量的化合物。

这些铋的硒化物都具有半导体特性。

1.2.3. 三碲化二铋

三碲化二铋 [1304-82-1]，Bi_2Te_3，由熔融金属铋与碲制得，为灰色的六角晶系结晶。如在氢气中加热三碲化二铋水合物，则最后分解为碲和铋。

铋的碲化物还有 Bi_2Te_3 中的部分 Te 被 Se 或 S 所取代的化合物，如 Bi_2Te_2Se [12010-72-9]、Bi_2Te_2S [1304-78-5]，也有含有 Bi 或 Te 多于化学当量的化合物。

这些铋的碲化物也都具有半导体特性。

1.3. 卤化物

铋可形成+1、+2、+3、+4、+5价的卤化物。以+3价卤化物最稳定，用途较广，并已有工业生产。Royle 早在1663年加热铋与升汞得到三氯化铋。其它价态的卤化物，除氟化铋（V）外，尚研究不多，而且有些化合物是否确实存在尚无充分的依据。将三卤化铋溶于熔融的铋中，在所产生的蒸气中存在 BiX 和 (BiX)。(其中 X 为 Cl、Br 或 I)[6]。在323℃以下，将三氯化铋溶于熔融的铋中，可游离出一种黑色的、抗磁性的、正交晶系的固体，其平均组成为 $BiCl_{1.167}$[6,7]。

1.3.1. 三氟化铋

三氟化铋 [7787-61-3]，BiF_3，为白色乃至灰白色的粉末。BiF_3 是铋的卤化物中离子性最强的化合物。

制备 BiF_3 的方法是：将 Bi_2O_3 或 BiOF 溶解于氢氟酸中，生成 BiF_3 与 HF 的加成化合物 $BiF_3 \cdot 3HF$ 或 $H_3(BiF_6)$ [66184-11-0]，小心蒸发水分，析出灰色固体，再加热除去 HF 即得到 BiF_3。因得到的 BiF_3 含有杂质，常在500℃下置于 HF 气流中升华加以精制。BiF_3 的制备也可采用硝酸铋溶液与 KF 或 NaF 反应、金属铋直接氟化、Bi_2O_3 与四氟化硫反应、在350℃下以 HF 处理金属铋、在 CO_2 中用 H_2 还原 BiF_5 等方法。

BiF_3 为铋的卤化物中最稳定者，在空气中加热到200～300℃时，产生氧化物和氟氧化物；在600～800℃时，BiF_3 中的氟被氧逐渐取代，产生 $BiO_{0.1}F_{2.8}$、BiOF 等；在670℃时加热60h以上转变为 Bi_2O_3。

BiF_3 几乎不溶于水，在pH＝1.15时的溶解度只有 $5.03\pm0.05\times10^{-3}$mol/L，也不易水解。它可溶于热的盐酸、硫酸、硝酸以及丙酮和液体有机酸中。它在液态无水氢氟酸中12.4℃时只溶解0.010g/100g，但在氢氟酸溶液中则易溶解，并生成 $BiF_3 \cdot 3HF$，此化合物易水解为 BiOF。BiF_3 与氟化铵可形成络合物，在新析出的三氧化二铋沉淀所饱和的热氟化铵溶液中可结晶出四氟合铋(III)酸铵 [13600-76-5]，$NH_4[BiF_4]$，这种络合物易水解。

1.3.2. 五氟化铋

五氟化铋 [7787-62-4]，BiF_5，为白色的针状结晶，其结构与六氟化铀的 α-晶体相似，为体心四方晶系。密度为 5.4g/cm³（25℃）。

BiF_5 的制备方法是在500～600℃下将金属铋或三氟化铋氟化，然后在120℃下升华加以精制（加热温度不可太高，否则 BiF_5 分解成 BiF_3）[8]。金属铋的氟化可在流化床反应器（纯镍的垂直管）内进行[9]。

BiF_5 与干燥的氧气无明显反应，但若在潮湿的空气中加热时，高温水解和分解两种反应同时发生，最终变为 Bi_2O_3[10]。

BiF_5 为极强的氟化剂，如在50℃以上能氟化石蜡油为碳氟化合物，在150℃时能使四氟化铀氟化为五氟化铀；在180℃时使 Br_2 氟化为三氟化溴 [7787-71-5]，BrF_3 和五氟化溴 [7789-30-2]，BrF_5，也能使 Cl_2 氟化为氟化氯 ClF。BiF_5 与水的反应极为剧烈，甚至发生爆炸，放出臭氧和二氟化氧，并生成巧克力色沉淀，该沉淀可能是水合的氟氧化铋（V）。在室温下放置 BiF_5 时，它缓慢被还原为三价铋化合物。BiF_5 与碘或硫接触，即使在室温下也能剧烈地反应。

当用三氟化溴处理 BiF_5 时，生成六氟合铋（V）酸氟溴 [36608-81-8]，$[BrF_2][BiF_6]$，在真空下除去过量的 BrF_3 即可得到吸湿性的白色结晶。该化合物比较稳定，但在减压下分解为 BrF_3 和 BiF_5。将 $[BrF_2][BiF_6]$ 溶解于 BrF_3 后同金属银一起微热时，生成六氟合铋（V）酸银 [66184-08-5]，$AgBiF_6$。$AgBiF_6$ 可溶于 HF，有吸湿性，与水反应生成巧克力色沉淀，还可能生成臭氧。当 BiF_5 与等摩尔的锂、钠、钾、银等的氟化物加热到85～150℃时，形成该金属的六氟合铋（V）酸盐，比 BiF_5 更稳定，不易被还原。

本世纪70年代以来，BiF_5 的研究日益得到重视。因为它为强氟化剂，且以它为原料可简便地制得 NF_4BiF_6，该物质为制备 NF_4^+ 衍生物的重要中间化合物。由 BiF_5 与其它卤素元素氟化物组成的络合物，如 ClF_2BiF_6，是一种高能火箭燃料的氧化剂成分，美国于1972年获得此项专利[11]。ClF_2BiF_6 亦是 ClF_3 的贮存剂。

B. Ф. Суховерхов 和 A. B. Шарабарин 研究了 ClF_2BiF_6 的两种简便合成法[10]。一种是使 BiF_5 与过量液体 ClF_3 反应后除去未反应的 ClF_3；另一种是将气体 ClF_3 通入 BiF_5 中使其饱和，产率近100%。在空气中加热 ClF_2BiF_6 至90～215℃时，发生如下反应：

$$ClF_2BiF_6 \longrightarrow ClF_3 + ClF_2Bi_2F_{11} \quad (3)$$

在215～310℃时，发生如下反应：

$$ClF_2Bi_2F_{11} \longrightarrow ClF_3 + BiF_5 \quad (4)$$

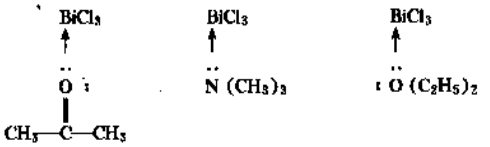
1.3.3. 三氯化铋

三氯化铋 [7787-60-2]，$BiCl_3$，为白色的、易潮解的结晶，常因混有杂质而呈黄色或灰白色，受光照射逐渐变为褐色。$BiCl_3$ 为角锥形分子[12]，最近邻的 Bi—Cl 距离为0.3216和0.3450nm。固体的密度为4.76g/cm³；254℃时熔融态的密度为3.851g/cm³。$BiCl_3$ 在乙醚的稀溶液中

以单体形式存在，当$BiCl_3$浓度大于0.1mol/L时发生缔合。熔融的三氯化铋在250℃时电导率为0.406S/cm，427℃时为0.58S/cm，近似于离子型化合物的电导率。

通常制备$BiCl_3$的方法：①将Bi_2O_3溶解于盐酸或将铋溶于王水，蒸发溶液得二水合三氯化铋[66172-88-1]，$BiCl_3 \cdot 2H_2O$，将其蒸馏而得到不含结晶水的$BiCl_3$；②氯化熔融的金属铋[18]。比利时和联邦德国专利[14]报道：将干燥的氯气通入熔融的铋与$BiCl_3$混合物（三氯化铋可提高氯在熔融铋中的溶解度）中，保持325～400℃的温度，当混合物的颜色由黑色变为橙色时，表明反应完全。得到的$BiCl_3$产品纯度（以Bi计）达66.5±0.5%，产率99.5%。

$BiCl_3$在丙酮、三甲胺、二甲胺、乙醚、硝基苯等多种有机溶剂中溶解，可能形成如下类型络合物：



在空气中加热$BiCl_3$，则生成氯氧化铋；$BiCl_3$在水中几乎完全水解为BiOCl沉淀。$BiCl_3$可溶于盐酸，冷却$BiCl_3$的浓盐酸溶液，到0℃时，析出在室温下稳定的结晶，它是七氯合铋酸三水合物[66214-39-9]，$HBi_2Cl_7 \cdot 3H_2O$。加热$BiCl_3$溶液，并通入H_2S，温度较低时得BiSCl，而在较高温度下生成三硫化铋。$BiCl_3$可形成加成化合物，如：与氨形成一氨络合物$BiCl_3 \cdot NH_3$；二氨络合物$BiCl_3 \cdot 2NH_3$[15]；三氨络合物[66172-89-2]，$BiCl_3 \cdot 3NH_3$和半氨络合物[66172-90-5]，$2BiCl_3 \cdot NH_3$（该化合物为红色，加热时易分解）。含氧化氮的化合物，如：$BiCl_3 \cdot NO$，$BiCl_3 \cdot 2NO_2$，$BiCl_3 \cdot NOCl$等在干燥空气中稳定，而在湿空气中分解。

由铋的氯化物形成的络合物还有：五氯合铋（Ⅲ）化钠[66184-10-9]，Na_2BiCl_5；七氯合铋（Ⅲ）化钠[66184-09-6]，$NaBi_2Cl_7$；六氯合铋（Ⅲ）化钠[66114-82-7]，Na_3BiCl_6等。$BiCl_3$在盐酸溶液中与二价金属（碱土金属、锰、铁、钴、镍等）的氯化物也生成$H[BiCl_4]$，$H_2[BiCl_5]$和$H[Bi_2Cl_7]$的相应络盐。

1.3.4. 三溴化铋

三溴化铋[7787-58-8]，$BiBr_3$，是金黄色的结晶（α-$BiBr_3$为立方晶系），吸湿性较强。三溴化铋由角锥形分子所组成，经X射线分析确定，分子内溴与铋原子间距离为0.263±0.002nm，Br—Bi—Br间夹角为100±4°，但后来核四极矩共振测定表明[16]，三个溴原子在分子中的情况不同。

$BiBr_3$制法有：金属铋和溴在250℃时反应[13]或在甲醇中反应；铋与熔融的溴化碘反应[17]；将Bi_2O_3溶解于过量的浓氢溴酸，所生成的浆液在空气中经干燥后，再在氮气流中缓慢加热除水，最后在氮气流中蒸馏。

$BiBr_3$固体的密度为5.72g/cm³，271.5℃时熔融的液态密度为4.572g/cm³。

$BiBr_3$可溶于HCl、KCl、KBr和KI的水溶液，也可溶于丙酮、乙醚、冰醋酸、乙酸乙酯，但不溶于乙醇和二硫化碳中；在水中易水解生成溴氧化铋[7787-57-7]，BiOBr；与NH_3形成络合物。加热$BiBr_3$与硫化氢溶液，当温度较低时生成BiBrS，而温度较高时生成硫化铋（Ⅲ）。$BiBr_3$可溶于氢溴酸中，在－10℃时从溶液中析出四水合五溴合铋（Ⅲ）酸结晶[66214-38-8]，$H_2BiBr_5 \cdot 4H_2O$。$BiBr_3$与氰离子生成络离子$[Bi(CN)_3Br_3]^{3-}$。

1.3.5. 三碘化铋

三碘化铋[7787-64-6]，BiI_3，是暗绿色的结晶粉末，碘原子构成六角密堆积排列，铋原子与邻近的6个碘原子间距离为0.31nm[18]。BiI_3具有一定的离子性。

BiI_3的制法有：①将金属铋细粉与过量碘混合，于封闭的管中加热[19]；②浓的氢碘酸溶液与三氯化铋的盐酸溶液反应；③碘和三氧化二铋在氯化锡（Ⅱ）的浓盐酸溶液中反应。

BiI_3无潮解性，不溶于冷水，在沸水中水解为BiOI。BiI_3溶于无水乙醇、苯、甲苯或二甲苯，在液氨中形成红色的氨络合物而溶解。BiI_3与碱金属氢氧化物在常温下反应缓慢，但加热时反应加快，生成三氧化二铋和碘酸铋。加热到500℃时BiI_3部分分解，700℃时几乎全部分解，但在3.3kPa下只升华而不分解。BiI_3同硫共热或在加热下通硫化氢均不反应。BiI_3溶于氢碘酸，从其中可析出结晶四水合四碘合铋（Ⅲ）酸[66214-37-7]，$HBiI_4 \cdot 4H_2O$，它溶于碘化钾溶液，生成红色四碘合铋（Ⅲ）酸钾[39775-75-2]，$KBiI_4$，称为Dragendorff试剂，用以沉淀生物碱。当加碘化钾至BiI_3溶液并加热时，生成红色的六碘合铋（Ⅲ）酸钾[66214-36-6]，K_3BiI_6。

1.4. 卤氧化物

1.4.1. 氟氧化铋

氟氧化铋[13520-72-4]，BiOF，也称氟化氧铋，为白色结晶状粉末，密度为7.5g/cm³（20℃）。制取氟氧化铋的方法：①用热氢氟酸中和新析出的氢氧化铋沉淀；②以沸水水解$BiF_3 \cdot 3HF$；③在空气中加热三氟化铋。BiOF不溶于水，可溶于酸中。BiOF在高温下分解。

1.4.2. 氯氧化铋

氯氧化铋[7787-59-9]，BiOCl，也称氯化氧铋，为有光泽的白色晶状粉末（正方晶系），密度为7.72g/cm³（15℃）。

以水解$BiCl_3$的方法制备BiOCl。即将$BiCl_3$直接加入大量水中，或先溶于盐酸加热至沸，再加入水中，使$BiCl_3$水解较完全。

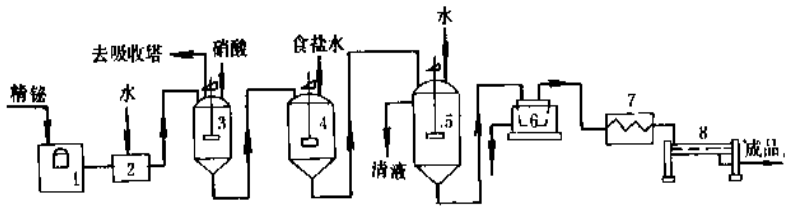


图 2 氯氧化铋生产流程

1—熔融炉；2—水淬池；3—硝酸溶解釜；4—食盐转化槽；5—水解槽；6—离心机；7—干燥器；8—筛分机

以金属铋为原料制取 BiOCl 的工艺流程如图 2。

在水淬池中水淬后的铋粒至硝酸溶解釜中用 1+1 的硝酸溶解，在食盐转化槽中用饱和食盐水（其密度为 1.2g/cm³）转化为三氯化铋溶液，在水解槽中加入四倍于 $BiCl_3$ 溶液体积的热水（95℃），再加入与 $BiCl_3$ 溶液等体积的 0.7～0.8%稀盐酸，然后在搅拌下加入 $BiCl_3$ 溶液，再用热水稀释至 pH＝2.3，所得 BiOCl 沉淀用蒸馏水洗至 pH>5，分离后在 95～100℃下干燥，过 80 目筛，即得成品[20]。

BiOCl 不溶于水，可溶于浓硝酸、浓盐酸，难溶于硫酸中。BiOCl 与热的浓碱溶液反应生成 Bi_2O_3。将 BiOCl 加热到700℃以上时变为复杂的氯氧化物，其组成为 $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$。

1.4.3. 溴氧化铋

溴氧化铋 [7787-57-7]，BiOBr，也称溴化氧铋，为白色无定形粉末，密度为 8.082g/cm³（150℃）。

将 $BiBr_3$ 直接水解，或先溶解于氢溴酸后，加入大量水并加热，可制得 BiOBr。按 1984 年苏联专利[21]，以硝酸铋溶液与碱金属溴化物反应可制得 BiOBr。反应时控制 pH 为 5.0～5.2（缓冲溶液由六亚甲基四胺和氢溴酸配制而成）。该专利指出：若硝酸铋与甘露糖醇混合，而且六亚甲基四胺与氢溴酸的比为 1∶0.008～0.012 时产品收率高达 100%。

BiOBr 不溶于水，几乎不溶于硫酸，但可溶于盐酸、氢溴酸及硝酸。BiOBr 与炭混合后在溴中加热，则变为 $BiBr_3$。与 BiOCl 相似，将 BiOBr 加热到 700℃以上时，生成组成为 $Bi_{24}O_{31}Br_{10}$的复杂溴氧化物。

1.4.4. 碘氧化铋

碘氧化铋 [7787-63-5]，BiOI，也称碘化氧铋，为砖红色的无定形粉末，密度为 7.922g/cm³。

BiOI 可用如下方法制备：①长时间煮沸三碘化铋溶液；②在空气中加热三碘化铋；③将 Bi_2O_3 溶解于氢碘酸；④用碱式碳酸铋与热的氢碘酸反应。

BiOI 不溶于水，可溶于盐酸，与硝酸和硫酸反应游离出碘。

1.5. 氢化铋

氢化铋 [18288-22-7]，BiH_3，为无色气体，在室温下不稳定，在低温时方能以无色液体分离出来。以－116～－43℃的蒸气压数据，用外推法得到的沸点为＋16.8℃，根据相同数据计算出的蒸发焓为25.15kJ/mol (6.01kcal/mol)。

Meuer 早在 1843 年报道，在三氯化铋溶液中由锌与盐酸或硫酸作用时生成氢化铋气体。但直到 1918 年 Paneth 利用放射性示踪法才确证了氢化铋的生成。含有^{212}Bi 放射性同位素的镁板用酸处理时，所释放出的氢气中含有放射性化合物，虽然其量甚微，但能作出放射性的金属铋镜。此后，Paneth 等人用一般的金属铋成功地制得了氢化铋。用不含硅的镁与铋制成合金，然后用盐酸或硫酸处理，所生成的气体中含有氢化铋，经称量发现，只有二万分之一的 Bi 变为氢化铋。

制备氢化铋较好的方法是利用甲基胂或二甲基胂的歧化[22]：

$$(CH_3)_{3-n}BiH_n=\frac{n}{3}BiH_3+\frac{(3-n)}{3}(CH_3)_3Bi \qquad (5)$$

在－45℃下保持数小时后，从 389.1mg 甲基胂得到 241.1mgBiH_3，收率较高。

将 BiH_3 通入碱溶液或硝酸银溶液中则被分解。

虽可形成苯基衍生物 $(C_6H_5)_4Bi^+$，但尚未发现 BiH_4^+ 类化合物。

1.6. 氧化物

已报道的铋的氧化物有多种，如 BiO [1332-64-5]、BiO_2 [12048-50-9]、BiO_3 [12323-17-0]、Bi_2O_2 [39326-72-2]、Bi_2O_3 [1304-76-3]、Bi_2O_5 [35984-07-7]、Bi_3O_3 [39326-77-7]、Bi_3O_4 [60861-87-2]、Bi_4O_2 [39326-78-8]、Bi_4O_4 [39326-79-9]、Bi_4O_5 [11078-75-4] 等，但能分离出纯化合物并已在工业上生产者仅有 Bi_2O_3。Bi_2O_5 虽确实存在，但对其性能研究甚少。至于其它氧化物则研究更少，而且有些报道相互矛盾。

1.6.1.、三氧化二铋

三氧化二铋[1304-76-3]，Bi_2O_3，为黄色固体。一般认为它有四种晶型，其结晶结构与转变温度见表6[23]。温度低于710℃时α-Bi_2O_3稳定，而高于此温度时δ-Bi_2O_3稳定。有些作者指出[24]，除表6中四种晶型外，尚有第五种，称之为*C*-相，是简单立方晶系，晶格常数$a=52.550nm$（5.2550Å）。

Bi_2O_3不溶于水，因具碱性，能与无机强酸作用生成铋盐。Bi_2O_3在碱性溶液中的溶解度随碱浓度增加而增加，并形成$Bi(OH)_6^{3-}$，表明Bi_2O_3亦具有极微弱的酸性。Bi_2O_3可溶于含甘油的浓碱液中。在710℃以上时，熔融的Bi_2O_3能侵蚀或溶解各种金属氧化物，甚至能腐蚀金属铂。在氢气流或氨中加热Bi_2O_3，它被还原为金属铋。Bi_2O_3与CaO、SrO、BaO或PbO熔融，形成各种不同组成的复合氧化物。

表6　各种变体Bi_2O_3的晶体结构和转变温度

变体	晶系	晶格常数，Å①			转变	转变温度，℃	
		a	*b*	*c*		t_e②	t_m③
α	单斜晶系	5.8496	8.1648	7.5101	α→δ	729	730
δ	立方晶系	5.6595			δ→β	648	649
β④	正方晶系	7.738		5.731	β→δ	663	667
γ	立方晶系	10.268			δ→γ	641	643
					γ→δ	650	652

① 1Å＝10nm。

② t_e为根据电导的突变测定的转变温度。

③ t_m是用量热计测定的转变温度。

④ β=112.977°。

Bi_2O_3的制备方法有：①在750～800℃用氧气氧化熔融的金属铋；②在600～800℃使硝酸铋、碱式碳酸铋等热分解；③将碱金属氢氧化物加于铋（Ⅲ）盐溶液中，生成Bi_2O_3的水合物沉淀，然后煅烧脱水。Bi_2O_3的水合物沉淀生成初期为凝胶状，放置一段时间则变为结晶状，以化学式$Bi(OH)_3$表示，称为氢氧化铋[10361-43-01]，但不能分离出固定组成的化合物。碱金属氢氧化物与铋（Ⅲ）盐溶液的反应，在一定条件下可直接析出Bi_2O_3沉淀，经干燥即得成品。

以热分解$Bi(NO_3)_3$生产Bi_2O_3的流程如图3。

将熔化的精铋缓慢以细流加入水淬池中，得到粒度8mm以下的疏松多孔的铋粒。在常温下加入硝酸溶解釜中溶解。所得到的硝酸铋溶液，在蒸发器中蒸发浓缩，再在结晶器中冷却结晶出硝酸铋。母液再经浓缩后结晶出硝酸铋。二次母液中的少量硝酸铋经水解后，以碱式硝酸铋的形式回收，返回硝酸溶解釜中。制得的硝酸铋结晶用少量含酸水洗涤、风干后，至煅烧炉中煅烧（温度约600℃），得Bi_2O_3，再经球磨、过筛得到小于60目的成品[25]。

该流程的缺点是产生粉尘和有毒的氧化氮。

株洲冶炼厂作了改进[26]，他们以NaOH中和硝酸铋溶液，直接得到Bi_2O_3。该流程较简单，产品质量好，环境污染少，成本低。其流程如图4。

在水淬池中得到的铋粒在硝酸溶解槽中以5～7.5 mol/L的硝酸溶解，得到硝酸铋饱和溶液，再在中和罐中用氢氧化钠溶液中和，这时可发生如下两种反应：

$$2Bi(NO_3)_3 + 6NaOH = Bi_2O_3 + 6NaNO_3 + 3H_2O \quad (6)$$

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 + 3NaNO_3 \quad (7)$$

为保证反应按(6)式进行，将硝酸铋饱和溶液以1∶2的体积比缓慢加至约90℃的30%NaOH溶液中，同时搅拌

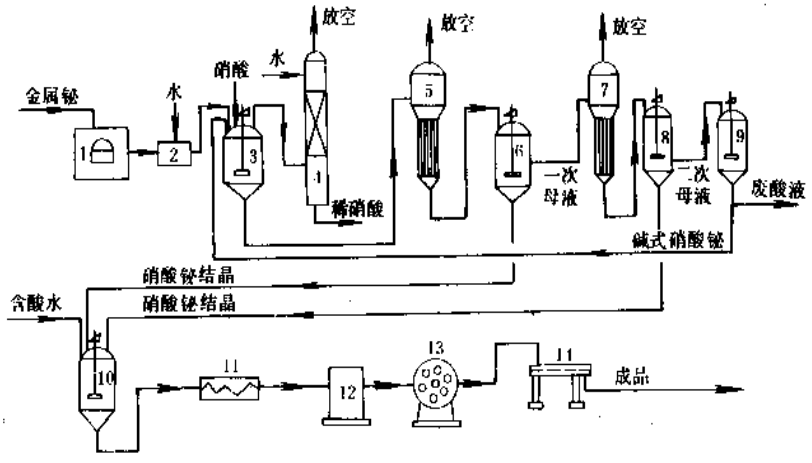


图3　热分解法生产三氧化二铋的流程

1　熔融炉；2—水淬池；3　硝酸溶解釜；4—吸收塔；5—蒸发器；6—结晶器；7　蒸发器；8—结晶器；9　水解槽；10—洗涤器；11　干燥器；12—煅烧炉；13　球磨机；14—筛分机

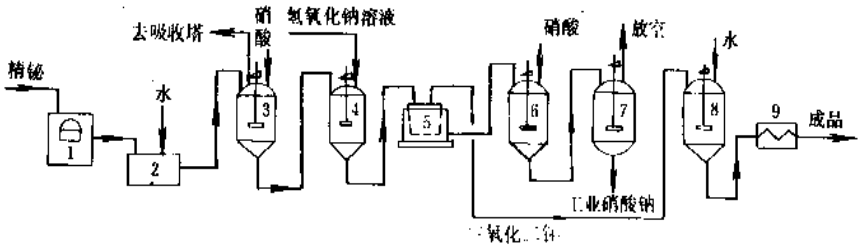


图 4 湿法生产三氧化二铋的流程

1—熔融炉；2—水淬池；3—硝酸溶解槽；4 中和罐；5—离心机；6—转化器；7—浓缩结晶罐；8—洗涤器；9 干燥机

和加热，母液中仍保留约 5mol/LNaOH，生成的沉淀由淡黄色逐渐变为橙黄色，最后呈暗黄色，经过滤、洗涤、干燥即得到成品（约 200 目）。滤液在转化器中用硝酸中和后，经浓缩结晶，得硝酸钠。

Bi_2O_3 产品质量如表 7。

表 7 三氧化二铋产品质量，%

	Bi_2O_3 ≥	碱金属硫酸盐，≤	盐酸不溶物，≤	Fe_2O_3 ≤	NO_3 ≤
化学纯	99.5	0.03	0.005	0.005	0.005
工业纯	99.5	0.1	0.1	0.01	0.01

1.6.2. 五氧化二铋

五氧化二铋［35984-07-7］，Bi_2O_5，用两种方法制备[31]：①使铋（Ⅲ）化合物在碱性介质中被氧化；②用酸处理铋（Ⅴ）酸盐。

①法中的铋（Ⅲ）化合物为三氧化二铋、氢氧化铋、硝酸铋、碱式硝酸铋；碱性介质为氢氧化钠、氢氧化钾、浓氨水；氧化剂为过氧化氢、过氧化钠、过硫酸的钠、钾或铵盐等。反应生成物中的氧含量随反应温度、氧化剂种类及其浓度以及碱浓度等反应条件而不同。

②法中铋（Ⅴ）酸盐为 $NaBiO_3$ 或 $KBiO_3 \cdot 1/3H_2O$；酸为硝酸或高氯酸。在反应温度较低、酸浓度较高时，生成物中的氧含量较高。如 0℃时以 $NaBiO_3$ 为原料，硝酸浓度为 6.5～7.2%时，得到 $BiO_{2.33}$（25℃时，密度为 5.115g/cm³），而硝酸浓度为 27%时，得到 $BiO_{2.48}$（25℃时，密度为 5.152g/cm³）。

经 X 射线衍射法测定表明[31]：$BiO_{2.5}$ 具有 α、β、γ、和 δ 四种形态。

Bi_2O_5 为强氧化剂，不溶于水，但可溶于 KOH 溶液，溶于浓酸则被还原为三价铋，并释放出氧。

水合五氧化二铋加热时的变化过程如下[27]：

$$BiO_{2.5} \cdot xH_2O \xrightarrow{90\sim110℃} BiO_{2.5} \xrightarrow{150\sim180℃} BiO_2$$

$$\xrightarrow{350℃} \alpha\text{-}BiO_{1.5} \xrightleftharpoons{710\sim740℃} \delta\ BiO_{1.5} \xrightleftharpoons{824\pm2℃} 熔化$$

1.7. 盐

铋可形成各种酸的正盐和碱式盐。若高浓度的强含氧酸与三氧化二铋反应时，生成该含氧酸的正铋盐，而低浓度的强含氧酸或弱的含氧酸与三氧化二铋反应时，生成铋的碱式盐。

所有正铋盐均易水解。五价铋可形成铋酸盐。

1.7.1. 高氯酸铋

常见的是五水合高氯酸铋［66172-92-7］，$Bi(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$。其制备方法：将三氧化二铋分多次加入 70%的高氯酸中（浓度超过 70%时会爆炸，但浓度过低时生成高氯酸氧铋），并依次蒸出水分，最后进行真空蒸发。

于 80～100℃加热一水合高氯酸氧铋［66172-93-8］，$BiOClO_4 \cdot H_2O$，得不含结晶水的高氯酸铋［14059-45-1］，$Bi(ClO_4)_3$。

高氯酸铋吸湿性强，在空气中吸收水分又变为一水合高氯酸氧铋。

1.7.2. 硫酸铋

硫酸铋［7787-68-0］，$Bi_2(SO_4)_3$，无色针状结晶，与钇、镧、镨的硫酸盐同晶，15℃时的密度为 5.08g/cm³。

$Bi_2(SO_4)_3$ 的制备方法是：将金属铋或三氧化二铋溶解于硫酸，或先溶解于硝酸之后加入硫酸中，在 380℃下加热至硫酸蒸气逸出。

$Bi_2(SO_4)_3$ 可溶于酸，在空气中极易潮解，在冷水中水解缓慢，在热水中快速水解生成黄色的硫酸氧铋［12010-64-9］，$(BiO)_2SO_4$。加热 $Bi_2(SO_4)_3$ 至 405℃以上时，先生成硫酸氧铋，最后变为三氧化二铋。

1.7.3. 硝酸铋

常见的为五水合硝酸铋［10035-06-0］，$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$，为无色的圆柱状结晶，属三斜晶系。其制备方法为：将金属铋、二氧化二铋或碱式碳酸铋溶解于硝酸，在

常温下结晶。虽然硝酸铋还有二水合物和倍半水合物，吸水后均变成稳定的五水合物。将五水合物置于有 P_2O_5 的干燥器中，脱水后又变为倍半水合物。

当加热五水合硝酸铋时，在较低温度下变为碱式硝酸铋，而继续提高温度时，最终变为三氧化二铋[28]。用 X 射线法和其它方法证实，在这种热分解过程中存在着两种碱式硝酸铋，即 $[Bi_6O_6]_2(NO_3)_{11}(OH)\cdot 6H_2O$ 和 $[Bi_6O_6](NO_3)_6\cdot 4H_2O$。其热分解和转变过程如下：

$$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O \xrightarrow{50\sim 60℃} (Bi_6O_6)_2(NO_3)_{11}(OH)\cdot 6H_2O$$

$$\xrightarrow{77\sim 130℃} [Bi_6O_6](NO_3)_6\cdot 4H_2O$$

$$\xrightarrow{400\sim 450℃} \alpha\text{-}Bi_2O_3 \xrightarrow{710\sim 740℃} \delta\text{-}Bi_2O_3$$

G. Kiel 和 G. Gattow[29]原拟借加热除去结晶水得到 $Bi(NO_3)_3$，但却得到半水合硝酸氧铋 [10361-64-3]，$BiONO_3\cdot \frac{1}{2}H_2O$ 属单斜晶系。

五水合硝酸铋可溶于无机强酸、冰醋酸和甘油中，在镁、锌、铜、镍、锰等的硝酸盐溶液中形成络合物。五水合硝酸铋易水解为碱式盐。

1.7.4. 碱式硝酸铋

根据制备条件不同，所得到的碱式硝酸铋的组成各异，可以通式 $xBi_2O_3\cdot yN_2O_5\cdot zH_2O$ 表示。将五水合硝酸铋加入到碱中，所得到的碱式硝酸铋组成为 $6Bi_2O_3\cdot 5N_2O_5\cdot 9H_2O$，俗称次硝酸铋，广泛用于医药。

厦门第三制药厂（原为厦门冰醋酸厂）生产次硝酸铋的流程见图 5[30]。

金属铋与硝酸在反应罐中反应，产生的二氧化氮经冷却器和气液分离器，在水喷淋的两座吸收塔中被吸收，得到的稀硝酸作为反应罐补加用水。尾气再在碱液槽中被吸收。反应罐中制得的硝酸铋溶液密度为 1.6g/cm³。如果金属铋的纯度不高，则需将硝酸铋溶液浓缩结晶，以提高其纯度。

将硝酸铋溶液稀释 10 倍后，在氨中和釜中通入氨，使 pH 值达到 1.8～2.0 以避免 Pb^{2+}、Ag^{+}、Cu^{2+}、Fe^{3+} 等杂质形成沉淀而混入产品中。生成的次硝酸铋经热水洗涤后分离，于 65～70℃下干燥，在粉碎机中粉碎为成品。

也可用碳酸钠溶液中和硝酸铋溶液，但必须使 Cl^- 降至 0.14%以下方可使用。

中国有厦门第三制药厂、广东新宁制药厂、东北第六制药厂、湖南制药厂生产碱式硝酸铋，1986 年约生产 370t。

1.7.5. 碳酸氧铋

常见的为半水合碳酸氧铋[5798-45-8]，$(BiO)_2CO_3\cdot \frac{1}{2}H_2O$，也称碱式碳酸铋或次碳酸铋。为白色或微黄色粉末，遇光逐渐变为褐色。密度为 6.86g/cm³。它不溶于水、乙醇及其它有机溶剂，易溶于硝酸、盐酸和浓乙

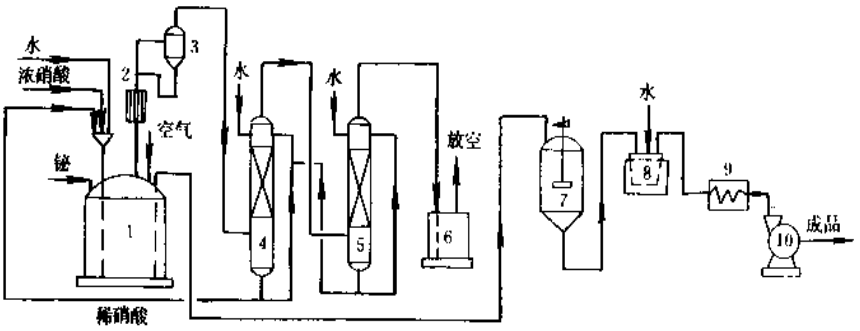


图 5　次硝酸铋生产流程

1—反应罐；2—冷却器；3—气液分离器；4，5—吸收塔；6—碱液槽；7—氨中和釜；8—离心机；9—干燥机；10—粉碎机

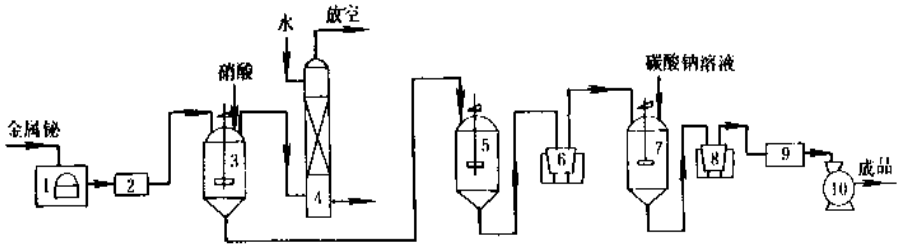


图 6　半水合碳酸氧铋生产流程

1—熔融炉；2—水淬池；3—反应器；4—吸收塔；5—结晶器；6—离心机；7—复分解罐；8—离心机；9—干燥机；10—粉碎机

酸，也溶于氯化铵溶液中。灼烧时分解为二氧化碳和三氧化二铋。

半水合碳酸氧铋是由硝酸铋与碳酸钠或碳酸氢钠（或碳酸氢铵）复分解而成。以金属铋为原料生产半水合碳酸氧铋的工艺流程如图6[31]。

将含量为99.95%以上的金属铋熔融造粒成20目大小的颗粒，在反应器中用72%硝酸溶解，得到的硝酸铋溶液在结晶器中冷却结晶。分离后，用5%硝酸溶液淋洗两次，在复分解罐中加1.5倍的水制成悬浮液迅速加已除去Cl^-的碳酸钠溶液进行复分解反应。其反应式如下：

$$4Bi(NO_3)_3+6Na_2CO_3+H_2O=2(BiO)_2CO_3\cdot\tfrac{1}{2}H_2O+12NaNO_3+4CO_2\uparrow \quad (8)$$

反应中控制pH为8.5～9.0，温度50～55℃。生成的碳酸氧铋经洗涤，分离，烘干，粉碎，即得成品。

在硝酸溶解铋粒时产生的氧化氮，用水吸收为稀硝酸回收。

此法生产碳酸氧铋的原料消耗定额（t/t）如下[32]：

铋（99.95%）	0.85
碳酸钠（98%）	0.95
硝酸（98%）	1.103

以碳酸氢铵进行复分解反应时的原料消耗定额（t/t）如下[33]：

铋	0.85
硝酸（98%）	1.7
碳酸氢铵	0.339
水	326.1
电（kW·h/t）	652.2

按中华人民共和国药典（1985年版），碳酸氧铋的质量标准为[89]：

纯度：干燥品含量以铋（Bi）计80.0～82.5%
杂质：氯化物≤0.14%
　　硫酸盐≤0.02%
　　铜盐≤0.005%
　　铅盐≤0.005%
　　砷盐≤0.0002%
　　干燥失重≤1.5%

除湖南制药厂外，中国尚有厦门第三制药厂、新宁制药厂生产碳酸氧铋。1986年约生产88t。

1.7.6. 铋酸盐

用空气或氧氧化三氧化二铋与过量氧化钠的熔融混合物，在0℃时用甲醇萃取以除去过剩的碱，即得到偏铋（Ⅴ）酸钠[12232-99-4]，$NaBiO_3$。市售的约为$NaBiO_3\cdot 2H_2O$，其颜色从黄色到褐色以至黑色。$NaBiO_3$不溶于冷水，在热水中被分解放出氧。它是强氧化剂，在酸性溶液中使锰（Ⅱ）化合物氧化为高锰酸盐，其反应如下：

$$2Mn^{2+}+5NaBiO_3+14H^+=5Na^++5Bi^{3+}+7H_2O+2MnO_4^- \quad (9)$$

该反应应用于锰的分析。

除上述正盐和碱式盐外尚有：醋酸铋[22306-37-2]，$Bi(C_2H_3O_2)_3$、碘酸铋[13702-39-1]，$Bi(IO_3)_3$，磷酸铋[10049-01-1]，$BiPO_4$、砷酸铋[13702-38-0]，$BiAsO_4$、硫氰酸铋[43384-63-0] $Bi(CNS)_3$、钨酸铋[13595-86-3] Bi_2WO_6、半水合亚硝酸氧铋[66172-94-9] $BiO(NO_2)\cdot\frac{1}{2}H_2O$等。

2. 有机铋化合物

有机铋化合物的数量相比第Ⅴ主族的其它元素磷、砷、锑化合物少，例如，象R_4MX、R_3MX和RMX_4（其中M是第Ⅴ主族元素，X是卤素）几种形式的化合物，对磷、砷、锑来说均已有合成，而铋却仅合成了前两种形式。另外，有机铋化合物的热稳定性也相应差些。有关有机铋化合物的化学可以在已发表的许多综述性文章[34～41]中查到，最新文献可从年度回顾[42]中检索。

2.1. 胂

三取代基的叔胂R_3Bi（R是烷基或芳基）是了解较多以及最大一类已知的有机铋化合物。它们可以方便地通过格氏试剂、有机锂或有机铝试剂与无水$BiCl_3$反应制取。以甲基溴化镁与三氯化铋反应。可以得到三甲基胂[593-91-9]；由苯基溴化镁与三氯化铋反应，可合成三苯基胂[603-33-8]，产率达82%[43]。如果用$RBiX_2$或R_2BiX代替$BiCl_3$，则该反应可用来合成非对称的叔胂，但这类化合物的数量很少[44,45]。

二甲基烷基胂可由下列反应制得：

$$Me_2BiNa+RBr\longrightarrow Me_2BiR+NaBr$$

（R＝乙基，丙基，丁基，烯丙基或异丙基）而非对称的烷基芳基胂则几乎极少有合成。

三芳基胂还有一些其它合成方法[46～48]，包括重氮盐与金属铋的反应[49,50]：

$$3ArN_2^+BiCl_4^-+2Bi\longrightarrow Ar_3Bi+3N_2+4BiCl_3$$

三烷基胂是无色液体，在空气中冒烟，它们大部分可在减压下蒸馏。三芳基胂是具有明显熔点的固体，比三烷基胂稳定得多。

三烷基胂与卤素作用时，烷基可被取代：

$$R_3Bi+X_2 \longrightarrow R_2BiX+RX \quad (X=Cl 或 Br)$$

三芳基铋可经氯或溴氧化生成二卤化三芳基铋。三芳基铋中的碳—铋键可用其他无机化合物如$AsCl_3$、PCl_3、$AlCl_3$、$HgCl_2$、$TiCl_3$或活泼的金属如钾[51]而使之断裂。在无氧条件下，也可经乙酸或三氯乙酸作用按下列反应分解[52]：

$$Ar_3Bi + nRCOOH \longrightarrow Ar_{3-n}Bi(OOCR)_n + nArH$$

(Ar = Ph, p MeC$_6$H$_4$, p MeOC$_6$H$_4$, p EtOC$_6$H$_4$, C$_6$H$_5$; n = 1, 2)

与相应的磷、砷、锑化合物相比，三芳基铋和三烷基铋都是较弱的给电子体，因此已知的铋络合物很少，如$(C_6H_5)_3Bi \cdot AgClO_4$ [66214-35-5][53]，$(C_6H_5)_3BiNbCl_5$ [18726-18-6][54]。这些化合物中除了有叔铋外，有些还含有羰基，如$(C_6H_5)_3BiM(CO)_5$(M为Cr, Mo或W)[55]，$R_3BiFe(Co)_4$[56]。

已知的单取代的伯铋和二取代的仲铋化合物有甲基铋[66172-95-0]，CH_3BiH_2和二甲基铋[14381-45-4]，$(CH_3)_2BiH$，可从相应的氯化物经氢化铝锂还原制得[22]。它们在室温下不稳定，会发生歧化反应。

2.2. 卤化铋和二卤化铋及有关化合物

前面已经提到，烷基铋或芳基铋的一卤化物或二卤化物可由三取代铋与卤化铋作用制得：

$$2R_3Bi+BiX_3 \longrightarrow 3R_2BiX$$

其中R可以是烷基，也可以是芳基。如要合成二卤化物，则需用过量的卤化铋：

$$R_3Bi+2BiX_3 \longrightarrow 3RBiX_2$$

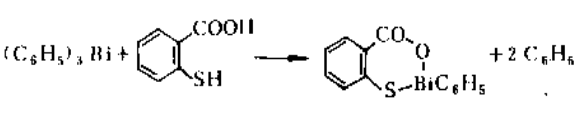
碘化铋[66172-97-2]和二碘化铋[66172-98-3]可通过相应的氯化物或溴化物与碘化钠置换而制得。氟化铋至目前尚未见报道。

有机铋的卤化物通常是高熔点的晶状固体，如二溴化苯基铋[39110-02-6]，$C_6H_5BiBr_2$，熔点205～206℃，氯化二苯基铋[5153-28-6]，$(C_6H_5)_2BiCl$，熔点184～185℃。在水溶液中这类化合物很容易水解，室温下置于干燥空气中也常会分解。

除卤化物外，还有一些结构为R_2BiY和$RBiY_2$类型的铋化合物，其中Y为NO_3, CN, $N(SiMe_3)_2$, N_3, $O_2SC_6H_5$, SC_6H_5等。例如，下列反应可以合成二甲基叠氮化铋：

$$Me_2BiN(SiMe_3)_2+HN_3 \xrightarrow[0℃]{Et_2O} Me_2BiN_3+HN(SiMe_3)_2$$

三苯基铋与硫代水杨酸反应可得到一个有趣的环状化合物[57]2-苯基-4-氧代-4H-3,1,2-苯并氧硫铋杂环己烷[66172-99-4]。



二氯化苯基铋[7205-00-7]或二溴化物，用氢化硼锂或氢化铝锂在乙醚溶液中还原，可得到分子式被认为是$(C_6H_5Bi)_n$的黑色聚合物[58]，但对这种物质的结构尚未确定。

2.3. 铋和其它金属键合的化合物

在砷试剂被广泛用于治疗梅毒的年代，曾制得结构被认为是具有砷—铋键合的物质[59]，但现在认为这是一个未知组成的复杂混合物。

已知有少数的铋和第ⅣA族金属元素键合的化合物，如三乙基锗基(二乙基)铋$(C_2H_5)_3GeBi(C_2H_5)_2$[60] [3916-55-0]和二(三乙基锗基)乙基铋[4268-74-0]，$[(C_2H_5)_3Ge]_2BiC_2H_5$。

含硅—铋键的化合物已有论述[61]，含磷—铋键的化合物可按下式反应合成[62]，这主要是用来研究Te　Bi键化合物的热色效应。

$$Pr_2BiBiPr_2 + (p-CH_3C_6H_4)_2Te \xrightarrow{Ar} 2p-CH_3C_6H_4TeBiPr_2$$

2.4. 二卤化三烷基铋和二卤化三芳基铋及有关化合物

已知的二卤化三烷基铋化合物不多，如顺式二溴化二丙烯基铋[66173-00-0]和反式二溴化二丙烯基铋[66212-22-4]。二卤化二芳基铋是最重要的一类有机铋化合物，这类含五价的有机铋化合物，特别是芳基衍生物，可由相应的铋在冰浴温度下以计量的氯或溴作用而得。虽然也有用其它氯化剂如磺酰氯、亚磺酰氯、三氯化碘等，但这些化合物常导致碳—铋键断裂。二氟三芳基铋可由相应的二氯化物经氟化钾置换制得。许多非对称的二卤化三芳基铋也已有报道[44]。

二卤化二芳基铋是稳定的高熔点结晶，经X射线研究以及对传导性和其它物理性质的测试表明，这类化合物中的铋原子呈三角双锥的几何构型。

除Ar_3BiX_2类型外，还有许多Ar_3BiY_2类型的化合物，其中Y为NO_3, N_3, CN, CH_3CO_2, CF_3CO_2, CCl_3CO_2, OCN, $\frac{1}{2}CO_3$, $\frac{1}{2}SO_4$等。它们的制备方法通常是以二卤化二芳基铋与相应负离子的银、钾或钠盐作用而合成。例如，叠氮化钠与二氯化三苯基铋[594-30-9]在水溶液中反应可得到二叠氮化三苯基铋[66173-01-1][63]。这类化合物大多数是稳定的结晶，可溶于有机溶剂，在苯中显示正常的分子量。

氧化三苯基铋[7173-99-1]是通过三苯基二氯基铋[41083-16-3]与氧化汞反应而生成的，但该化合物仅是以红外光谱进行鉴定。三芳基二羟基铋和卤化二芳基羟基铋，例如三苯基二羟基铋[4663-81-4]和氯化二苯基羟基铋[66214-57-1]，在较早期的文献中就已有报道，然而，对它们并没有进行深入的研究。三苯基二烷氧基铋可通过二氯化三苯基铋与烷氧基锂反应而得[64]：

$Ph_3BiCl_2 + 2ROLi \longrightarrow Ph_3Bi(OR)_2 + 2LiCl$(R 为异丙基，丁基，异丁基，叔丁基，环乙基)

这些化合物很不稳定，因而不能分离得到。

一些二卤化三芳基铋及有关化合物已在工业中得到了应用。二氯化三苯基铋、二溴化三苯基铋[7065-17-0]，以及羧酸酯、羟基氯化物等作为塑料和纤维的抗菌剂和抗真菌剂均已有专利报道[65]。具有$(C_6H_5)_3Bi(O_2CR)_2$类型的化合物，如三苯基二(甲基丙烯酸)铋[3371-98-0]和二(对乙烯基苯甲酸)铋[2181-48-8]被认为是对抗金黄色酿脓葡萄球菌的传染有效[66]。

由二卤化三芳基铋衍生的六共价铋化合物也已有研究[67]，例如$(C_6H_5)_3BiX(Ox)$，其中 Ox 是 8-羟基喹啉，X 为 Cl 或 Br。在这类化合物中，8-羟基喹啉的氧和氮原子都与呈八面体几何构型的铋原子络合。

此外，尚有$[(C_6H_5)_3BiOBi(C_6H_5)_3]X$类型的化合物，其中 X 为 ClO_4 [35183-05-02]，NO_3 [36026-45-6]，NCO，Cl [35952 85-3]等基团[68]。这些化合物是非离子型的，含有单配位的硝酸基、高氯酸基或类似的基团。

2.5. 季铋化合物

虽然早就有人试图合成季铋化合物，但直到 1952 年才报道由五苯基铋 [3049-07-8] 与溴在 −70℃下反应而得到溴化四苯基铋 [66173-02-2][69]；溴化四苯基铋在室温下很不稳定。

$$(C_6H_5)_5Bi + Br_2 \longrightarrow (C_6H_5)_4BiBr + C_6H_5Br$$

以后又发现了二氯化三苯基铋[594-30-9]或二溴化三苯基铋的丙酮溶液与高氯酸银的乙醇溶液作用可得到高氯酸四苯基铋 [43047-28-5][70]。采用相同的方法还合成了四氟硼酸四苯基铋[36682-02-7]和六氟磷酸四苯基铋 [43119-01-3][71]。

四烷基铋化合物是通过三乙基铋-三乙基铝络合物而制得[72]：

$$(C_2H_5)_3Bi \cdot Al(C_2H_5)_3 + CH_3Cl \longrightarrow [CH_3(C_2H_5)_3Bi]^+ [(C_2H_5)_3AlCl]^-$$

$$[CH_3(C_2H_5)_3Bi]^+ [(C_2H_5)_3AlCl]^- + NaBF_4 \xrightarrow{C_6H_5CH_3} CH_3(C_2H_5)_3Bi^+BF_4^-$$

季铋化合物通常是不稳定的，当负离子基团为氯、溴等时，它们会自行分解；为叠氮和硝代氰酸酯时分解很快；只有含高氯酸根、四氟硼酸基或六氟磷酸基时才相对地较为稳定，而合成含有氟、羟基、碳酸酯、硫酸酯或其它负离子基团的尝试都未成功。

2.6. 五芳基铋化合物

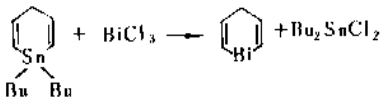
五共价的铋化合物如二氯化三苯基铋或氯化四苯基铋 [42967 53-3] 与苯基锂相互作用可得到五苯基铋 [3049-07-8][69]。

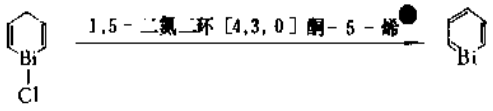
五苯基铋是紫色晶体，在干燥氮气中可存放数天，而后自行分解。与许多试剂如盐酸、卤素、三苯基硼等发生反应，可使其一个苯基断裂而形成季铋化合物。虽然尚已知有几种五芳基铋化合物，如 2，2-联苯三苯基铋 [21885-39-2] 和二-对氯苯基三苯基铋 [66173-03-3]，但它们的化学所知甚少。

五烷基铋化合物尚未见报道。

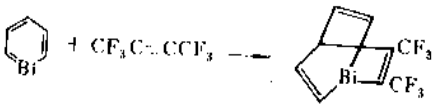
2.7. 铋杂苯

采用类似合成砷杂苯和锑杂苯的反应，可以表明有铋杂苯 (bismin；bismabenzene) [289-52-1] 存在，但未被分离出来[73]：





曾获得上述反应中的含氯中间体，而铋杂苯的生成只是根据其与六氟-2-丁炔的 Diels Alder 加成产物的分离而予以证明的。



3. 分 析

因分析铋的许多方法选择性差，故进行定性或定量分析时，首先使铋以 Bi_2S_3、BiOCl 或 $BiPO_4$ 沉淀，以与干扰物分离[74]。

鉴别铋的最简单的方法是用吹管试验；也可用亚锡酸盐还原的方法鉴别，此法灵敏度较高；更灵敏的方法是在铋化物的硝酸溶液中加次磷酸和碘化钾溶液，再用甲基异丁基酮萃取[75]。用辛可宁 (Cinchonine，$C_{19}H_{22}ON_2$) 与碘化钾进行点滴试验，可检出 0.1μg 级的铋。痕量铋的鉴别可用发射光谱法。

可在样品中加入少量盐酸和大量水，形成氯氧化铋沉淀，或在 pH 值为 0.5～0.7 的稀硝酸溶液中用磷酸铵

❶ 1，5 diazabicyclo [4，3，0] non-5-ene。

沉淀出磷酸铋；或用碳酸铵溶液沉淀出碱式碳酸铋，在500℃下转变为三氧化铋等方法作铋的定量测定。

EDTA滴定法因快速、简便、准确，最常用于铋的常量和半微量测定[77]。终点可用硫脲、碘化钾、二甲酚橙等试剂指示，也可用电位法、库仑法、光度法指示。对28种金属离子的试验[78]表明，只有镍、锡、钒、锆有干扰。

以硫脲、碘化钾、双硫腙、二乙基二硫代氨基甲酸盐等试剂，用分光光度法可测出500ppm以下的铋。痕量铋可用发射光谱法，质谱法和原子吸收分光光度法测定，其检测范围达1ppm以下。

4. 毒　性

接受铋药剂治疗的病人较接触铋化合物的操作者易中毒。口服不溶于水的铋化合物，因不易被吸收，不致严重中毒。较大毒性的硝酸氧铋（$BiONO_3$）中毒并非由铋引起，而是由于硝酸盐还原为亚硝酸盐，并经肠道细菌作用后产生高铁血红蛋白（methemoglobin）所致。溶于水的铋化合物因很快被吸收，可引起严重中毒。

铋化合物的主要危险是慢性中毒，其初期症状为唾液增多、口腔发炎、牙龈出现暗灰色痕（类似铅中毒）。长期口服铋化合物会引起脑损伤，大多数表现为精神错乱、痉挛、头痛等[79,80]，甚至最终导致死亡。

铋中毒亦可引起肩胛骨的关节炎[81]，也损伤眼睛[82]。人吸入三甲基铋则引起呼吸器管和眼球结膜发炎[85]。目前尚未发现铋化合物致癌和引起畸胎的证据[84]。

铋和铋化合物的部分毒性数据如下：

铋的最低致死剂量：221mg/kg（人，口服）[85]

氯氧化铋：LD_{50} 22g/kg（鼠，口服）

三甲基铋：LD_{50} 484mg/kg（兔，口服）

LD_{50} 182mg/kg（兔，皮下注射）

LD_{50} 11mg/kg（兔，静脉注射）[83]

在瑞士的毒物一览表中硝酸氧铋和三苯基铋的毒性为三级，钛酸铋的毒性为五级。

5. 用　途

（1）用作医药　自17世纪始，铋化合物曾被用于治疗梅毒、淋病、阿米巴痢疾以及一些由螺旋体病源引起的疾病等。但自抗生素药剂问世后，这些用途已被抗生素药剂取代。

碳酸氧铋有制酸、保护胃肠及收敛止泻作用，可用于治疗胃和十二指肠溃疡及腹泻；也可外用于治疗轻度烧伤溃疡及湿疹。美国出版的国家处方第十四版（National Formulary XIV）记载的铋制剂中的铋乳（milk of bismath），是碳酸氧铋和氢氧化铋的水性悬浮液，用于治疗腹泻和肠道炎症。碱式硝酸铋虽也有与碳酸氧铋相同的治疗作用，但由于内服后被肠道细菌还原而引起中毒，已不多用。

次没食子酸铋［12552-60-2］是一种黄色粉末。这种称为“Dermatol”的口服药用于控制结肠手术后的排泄物的气味。据报道，此药物对神经系统有害，其原因尚不清楚。二柠檬酸铋二钾［57644-54-9］称为“De-Nol”，是一种不溶于水的经缓冲水悬浮液组成的铋化合物。据动物和临床试验，此药物对治疗胃及十二指肠溃疡不但有效，且未发现副作用[86,87]。柠檬酸铋铵［31886-41-6］制剂，称为“Ulcerine”，据观察少数病例，对促进消化性溃疡的愈合有很好的疗效[88]。

由于长期使用大剂量的含铋药物引起中毒，药用铋化合物的趋势明显下降。美国药典从第九版起已删去药用铋化合物。中华人民共和国药典1985年版仅保留了碳酸氧铋[89]。

（2）用于化妆品中　氯氧化铋珠光粉可取代价格昂贵的乌嘌呤（guanine），用于制造眼影膏、发蜡、脂粉、指甲油等化妆品中。

碳酸氧铋可用作化妆品的附着剂。

（3）用作催化剂和助剂　大量铋盐用作生产丙烯腈、丙烯醛、丁二烯的钼铋系催化剂。

以三氧化二铋或碳酸氧铋取代三氧化二锑作塑料阻燃剂，能对聚烯烃起阻燃作用，对聚氯乙烯起阻烟作用。不但阻燃效果好，其用量可比三氧化二锑减少5倍。三氧化二铋还可用作防火纸。

氯氧化铋可用作珠光塑料的添加剂。

三氯化铋可用来还原燃烧性的柏油、杂酚油和非干性油。

二氯化三苯基铋［594-30-9］、二溴化三苯基铋［7065-17-0］、羧酸酯、羧基氯化物等作为塑料和纤维的抗菌剂和抗真菌剂已有专利报道[63]。

（4）用作颜料　近年来，已将氯氧化铋制成对紫外线稳定的珠光颜料（见颜料），可作紫外线或热吸收用涂层。

钒酸铋基的黄色和红色颜料虽无珠宝光泽，但对紫外线稳定，且毒性较镉颜料低，故可取代镉颜料。

（5）用于玻璃、陶瓷及光电器件中　三氧化二铋可提高玻璃的折射率，用于制造高折射玻璃。

有些精细陶瓷中如加入少量三氧化二铋可显著改善材料的性能。如近年开发的ZnO压敏电阻，由于加入了少量三氧化二铋，其性能提高约100倍。

在光自动设备的光电阻中加入三硫化二铋，可增大可见光谱的灵敏度。

硅酸铋单晶可做成光信息处理技术中的重要光学器件[90]。

铋化合物还用于电子元件表面涂层，可记录磁、声、光信号，用于电子计算机和摄影技术。

铋的硫化物、硒化物、碲化物可用于半导体材料中。

参考文献

[1] "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th ed., vol. A4, p. 184, 1985.

[2] Банищева, А. С., Михайлов, Ю. Н. и Триллеть, А. Ф., Извест. АН СССР Неорг. матер. **17**(11), 972(1981).

[3] Döges, E. Z., *Anorg. Allg. Chem.*, **263**, 112(1950).

[4] Mariolacos, K., *Acta Crystallogr.*, Sect. B, **B32**(7), 1947～1949(1976).

[5] Cubicciotti, D., *J. Phys. Chem.*, **64**(6)791～794(1960); **65**(3), 521～523(1961).

[6] Corbett, J. D., *J. Phys. Chem.*, **62**(9), 1149～1150(1958).

[7] Corbett, J. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4757(1958).

[8] Fischer, J. and Rudzitis, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6375(1959).

[9] Roesky, H. W., Glemser, O. and Hellberg, K. H., *Chem. Ber.*, **98**(6), 2046～2048(1965).

[10] Суховерхов, В. Х. и Шарабарин, А. В., Журн. неорг. хим., **28**(3), 629～633(1983).

[11] US 3663183(1972), James, W. (Monsanto Research Corp.).

[12] Nyburg, S. C., Ozin, G. A. and Szymanski, J. T., *Acta Crystallogr.*, Sect. B, **B27**(12), 2298(1971); **B28**(9), 2885(1972).

[13] Skinner, H. A. and Sutton, L. E., *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 681(1940).

[14] BE. 876428(1979), (Warman Intern. Ltd.); DE-OS 2920, 998(1979), Geraldi, B. T. and Irwin, B. A. (Warman Intern. Ltd.).

[15] Gallais, F. and Familiades, J., *Bull. Soc. Chim. France*, 469～470(1954).

[16] Furukawa, Y., *J. Sci. Hiroshima Univ.*, Ser. A. *Phys. Chem.*, **37**(2), 357(1973).

[17] Gutmann, V., *Monatsh. Chem.*, **82**, 280(1951).

[18] Trotter, J. and Zobel, T., *Z. Krist.*, **123**(1), 67～72(1966).

[19] Yosim, S. Y., Ransom, L. D., Sallach, R. A. and Topol, L. E., *J. Phys. Chem.*, **66**(1), 28(1962).

[20] 汪立果编著,《铋冶金》,186页,冶金工业出版社,北京,1986年。

[21] SU 1116011(1984), Конюшка. Л. И. и Кавриго, Г. Е. (Белорусский Ордена Трудового Красного Знамени Государственный Университет им. В. И. Ленина.)

[22] Amberger, E., *Chem. Ber.*, **94**(6), 1447～1452(1961).

[23] Лазрев, В., Б., Соболев, В. В, и Шаплыгин, И. С., "Химические физические свойства простых оксидов металлов", стр. 17. Наука, Москва, 1983.

[24] Фомченков, Л. П., Майер, А. П, и Трачева, Н. А., Извест. АН СССР Неорг. матер., **10**(11), 2020(1974).

[25] 汪立果编著,《铋冶金》,183～184页,冶金工业出版社,北京,1986年。

[26] 汪立果,化学世界,25(2),42～43(1984)。

[27] Gattow, G. and Klippel, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **470**(11), 25～34(1980).

[28] Gattow, G. and Kiel, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **335**(1-2), 61～73(1965).

[29] Kiel, G. and Gattow, G., *Naturwissenschaften*, **54**(1), 18(1967)and **55**(8), 389(1968).

[30] 厦门冰醋酸厂,无机盐工业,(2),54～55(1977)。

[31] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,上册,320页,化学工业出版社,北京,1979年。

[32] 化学工业部天津化工研究院等编,《化工产品手册·无机化工产品》,82～83页,化学工业出版社,北京,1982年。

[33] 化学工业部计划司主编,《全国主要化工产品原材料燃料动力消耗定额》,55页,成都科技大学出版社,成都,1987年。

[34] Gilman, H. and Yale, H. L., *Chem. Rev.*, **30**, 281(1942).

[35] Harrison, P. G., *Organometal. Chem. Rev.*, Sect. A. 5, 183(1970).

[36] Aylett, B. J., "Organometallic Compounds" Groups IV and V, vol. I, Part I. Chapman and Hall, London, 1979.

[37] Samaan, S., "Houben-Weyls, Methoden der Organischen Chemie, Metallorganische Verbindungen, As, Sb, Bi" Bd. B, Teil 8. Thieme Verlag, Stuttgart, 1978.

[38] Goddard, A. E., "Derivatives of Phosphorus, Antimony and Bismuth", in Friend, J. N. (ed.), "A Textbook of Inorganic Chemistry", vol. XI, Part II, Charles Griffin and Co., Ltd., London, Eng., 1936.

[39] Poller, R. C., "Organic Compounds of Antimony and Bismuth", in Barton, D. H. R. and olfis, W. D. (eds), "Comprehensive Organic Chemistry" vol. 3, Chap. 15. 5. Pergamon, Oxford, 1979.

[40] Wieber, M., "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 47 Bismut-Organische Verbindungen", Springer-Verlag, Berlin, 91(1977).

[41] Cullen, W. R., "Organobismuth Compounds", in "Dictionary of Organometallic Compounds", Chapman and Hall, vol. 1, pp. 440～449, 1984; 2nd Supplement, 1986.

[42] Doak, G. O. and Freedman, L. D., *J. Organometal. Chem.*, vol. 324, 39(1987).

[43] Manulkin, Z. M. and Tatarenko, A. N., *Zh. Obshch. Khim.* **21**, 93(1951).

[44] Barton, D. H. R., Bhatnagar, N. Y., Finet, J. P. and Motherwell, W. B., *Tetrahedron*, **42**, 3111(1986).

[45] Wieber, M. and Sauer, I., *Z. Naturforsch.*, B; Anorg. Chem., 40B, 1476(1985).

[46] Ziegler, K. and Steudel, O. W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **652**, 1(1962).

[47] Müller, R. and Dathe, C., *Chem. Ber.*, **99**, 1609(1966).

[48] Deacon, G. B. and Fallon, G. D., *Aust. J. Chem.*, **25**, 2107(1972).

[49] Kozminskaya, T. K., Nad, M. M. and Kocheshkov, K. A.,

Zh. Obshch. Khim. **16**,891(1946).

[50] 同[49],p. 897.

[51] Rossi,R. A. and Bunnett,J. F. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**96**, 112(1974).

[52] Deacon,G. B. ,Jackson,W. R. and Pfeiffer,J. M. ,*Aust. J. Chem.* ,**37**,527(1984).

[53] Nuttall,R. H. ,Roberts,E. R. and Sharp,D. W. A. ,*J. Chem. Soc.* ,2854(1962).

[54] Desnoyers,J. and Rivest,R. ,*Can. J. Chem.* ,**43**,1879 (1965).

[55] Brown,R. A. and Dobson,G. R. ,*Inorg. Chim. Acta.* ,**6**,65 (1972).

[56] Breunig,H. J. and Gräfe,U. ,*Z. Anorg. Allg. Chem.* ,**510**, 104(1984).

[57] Gilman,H. and Yale,H. L. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**73**,2880 (1951).

[58] Wiberg,E. and Mödritzer,K. ,*Z. Naturforsch.* ,12b,128 (1957).

[59] Ehrlich,P. and Karrer,P. ,*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* ,**46**,3564 (1913).

[60] Krugtaya,O. A. ,Vyazankin,N. S. and Razuvaev,G. A. , *Zh. Obshch. Khim.* ,**35**,394(1965).

[61] Armitage,D. A. ,*Organomet. Chem.* ,**13**,83(1985).

[62] du Mont,W. W. and Severengiz,T. ,*Z. Naturforsch.* , *Anorg,Chem.* ,*Org. Chem.* ,**40B**.848(1985).

[63] Goel,R. G. and Prasad,H. S. ,*J. Organomet. Chem.* ,**50**,129 (1973).

[64] Dodonov, V. A. , Gushchin, A. V. , Grishin, D. F. and Brilkina,T. G. ,*Zh. Obshch. Khim.* ,**54**,100(1984).

[65] US 3239411(1965),Leebrick,J. R. ,(M & T Chemicals Inc.).

[66] NL 6405309(1964),(M & T Chemicals Inc.).

[67] Faraglia,G. ,Rivarola,E. and Di Bianca,F. ,*Atti. Accad. Sci. ,Lett. Arti. Palermo.* Parte 1. **31**,91(1972).

[68] Goel,R. C. and Prasad,H. S. ,*J. Organomet. Chem.* ,**36**,323 (1972).

[69] Wittig,G. and Claus,K. *Justus Liebigs Ann. Chem.* ,**578**, 136(1952).

[70] Doak,G. O. et al. , ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**88**,2342(1966).

[71] Beaumont,R. E. and Goel,R. G. ,*J. Chem. Soc.* ,A 1972, (1973).

[72] Dotzer,R. ,"Abstracts of Papers of the 3rd International Symposium on Organometallic Chemistry",p. 196,Aug. 28-Sept. 1,1967.

[73] Ashe III,A. J. ,*Acc. Chem. Res.* ,11,153(1978).

[74] Morries,P. ,"Comprehensive Analytical Chemistry",vol. I, Part C,pp. 265～276,Elsevier Scientific Publishing Co. , Amsterdam,1962.

[75] West,P. W. ,Senise,P. and Carlton,J. K. ,*Anal. Chim. Acta*,**6**,488(1952).

[76] Silverman,L. and Shideler,M. ,*Anal. Chem.* ,**26**(5),911 ～914(1954).

[77] Fritz,J. S. ,in Kolthoff,I. M. and Elving,P. J. (eds.), "Treatise on Analytical Chemistry",Part I ,vol. 8,pp. 147 ～175,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1963.

[78] Fritz,J. S. ,*Anal. Chem.* ,**26**(12),1978(1954).

[79] Buge A. ,Rancurel G. and Dechy H. *Rev. Neurol*,**133**,401 (1977).

[80] Viterbo,V. S. ,Sicard,C. and Cathala,H. P. ,*Rev. Electroencephalogr. Neurophysiol. Clin.* ,7(2),139(1977).

[81] Buge,A. ,Hubault,A. and Rancurel,G. ,*Rev. Rhum. Mal. Osteo-Articulaires*,**42**,721(1975).

[82] Neetens,A. ,Martin,J. ,Hendrata,Y. and Rubbens,M. C. ,*Bull. Soc. Belge Ophtalmol.* ,**178** 51(1975).

[83] Sollmann,T. and Seifter,J. *J. Pharmacol,Exp. Ther.* ,**67**, 17(1939).

[84] Fowler,B. A. and Vouk,V. B. ,"ISS/EPA-600/1-77-022, Toxicol. Met." vol. 2,Pb 268 324,p. 110,1977.

[85] Arena,J. M. ,"Poisoning;Toxicology,Symptoms,Treatments",2nd ed. ,p. 73,Thomas,C. C. ,Springfield,Ill. , 1970.

[86] Wilson,T. R. *Postgrad. Med. J.* ,*Suppl.* ,**51**(5),18 (1975).

[87] Salmon,P. R. et al. ,*Gut*,**15**,189(1974).

[88] Sobotka,J. J. ,*Curr. Ther. Res. Clin. Exp.* ,**12**,47(1970).

[89] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中华人民共和国药典》1985年版,二部 138～139 页,化学工业出版社、人民卫生出版社,北京,1985 年。

[90] 李培俊著,《无机功能材料》,100 页,上海科学技术出版社,上海,1981 年。

基本参考文献

1. Самсонов,Г. В. и Абдусалямова,М. Н.,"Висмутиды", Наукова думка,Киев,1977.
2. 内海誓一郎,"无机化学全书·Ⅳ(窒素族)-5 Bi",丸善出版株式会社,东京,1951 年。
3. Doak,G. O. and Freedman,L. D. ,"Organometallic Compound of Arsenic,Antimony and Bismuth",John Wiley & Sons,Inc. , New York,1970.
4. Dub, M. , "Organometallic Compounds", vol. 3,2nd ed. , Springer-Verlag,Inc. ,New York,1968.
5. Dub,M. ,"Organometallic Compounds",vol. 3,2nd ed. ,1st Supplement,Springer-Verlag,Inc. ,New York,1972.

bimayou

蓖麻油 Castor Oil

居滋善　化学工业部化工司

1. 油的提取…… 649
2. 性质…… 650
3. 化学改性…… 651
3.1. 脱水…… 651
3.2. 磺化…… 652
3.3. 碱熔…… 652
3.4. 加氢…… 653
3.5. 热分解…… 653
3.6. 氧化…… 653
3.7. 烷氧基化…… 653
4. 经济概况…… 654
5. 用途…… 654
5.1. 生产癸二酸…… 654
5.2. 生产聚氨酯树脂…… 654
5.3. 表面活性剂及分散剂…… 654
5.4. 润滑油…… 655
5.5. 纺织助剂…… 655
5.6. 化妆品…… 655
5.7. 涂料…… 655
5.8. 其它…… 655
参考文献…… 655

蓖麻油［8001-79-4］是从蓖麻籽中获得的。

蓖麻属大戟科，一年或多年生草本植物，品种有秘鲁种、墨西哥种、中国种和非洲种等。原产非洲，中国各地如西北的陕西、甘肃，东北的吉林以及内蒙古等省、区，栽培较多。蓖麻适应性强，只要排水良好之处都能生长，可以大田栽培，也可利用宅旁或路边隙地分散种植[1]。

表1　中国产蓖麻籽含油量及其理化性质[2]

样品来源	分析部位	含油量%	折射率(20℃)	相对密度	碘　值	皂化值
四川泸定	蓖麻籽仁	50.5	1.4643		79.0	164.7
湖北武汉	蓖麻籽仁	47.5			87.8	181.4
广西凌云	蓖麻籽仁	62.0	1.4725(28℃)	0.9672(25℃)		
四川泸定	蓖麻籽	48.4	1.4688		82.3	170.9
云南大理	蓖麻籽	51.6	1.4760	0.9517(20℃)	82.5	174.0
吉林长春	蓖麻籽	58.0			85.8	185.1
广东广州	蓖麻籽	45.0			85.4	187.3

蓖麻籽是生长在成簇的蒴果中的，蒴果有刺，内有三颗蓖麻籽。蒴果的外皮大约是整个蒴果重量的三分之一。蓖麻籽呈长圆形，有明显的种阜，表皮光滑呈浅棕色并有深棕色的斑驳花纹。蓖麻籽的大小，从1kg有250颗到1680颗不等。虽然在试验室里，能从蒴果中提取平均为49%的蓖麻油，但在工厂中，通常只能收得45%。中国各地所产蓖麻籽含油量约在45～58%之间，详见表1。

蓖麻油是一种甘油三脂肪酸酯。油脂中含有87～90%的蓖麻油酸，这是它的独特之处。因此，蓖麻油有时被直接叫做甘油三蓖麻油酸酯，它几乎是一种纯的化合物，一种少有的天然生产的甘油酯。蓖麻油酸即顺式-12-羟基-9-十八烯酸，是一种极为稀有的十八羟基脂肪酸 $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$，有一对双键[2～7]。

1. 油的提取

从蓖麻籽中提取蓖麻油的工艺，和一般的油脂提取工艺相似，用水压机或螺旋榨压榨，并辅之以溶剂浸出，是较普遍采用的工艺（见植物油）。直接用去皮的或不去皮的蓖麻籽进行溶剂浸出，在文献中也有过报道[8]。

冷榨法生产的蓖麻油质量高、色泽浅、含游离脂肪酸

少、没有毒蛋白，不需进一步处理就适合于多种用途。

从水压机或螺旋榨中制得的热榨油，则需要采取精制的步骤以除去毒蛋白，改善色泽，降低游离脂肪酸含量等。这个方法能将蓖麻籽中总含油量75～85%的油提取出来，还有10～20%的油，则残留在油饼之中。

溶剂浸出法（间歇或连续），是用来提取残留在油饼中大部分蓖麻油的，剩下的粕还含油1～2%。通常使用的溶剂是庚烷，这些溶剂要从油和粕中回收后循环使用。用浸出法制取的产品，多数是三号蓖麻油。

从蓖麻籽提取蓖麻油的工艺过程见图1。

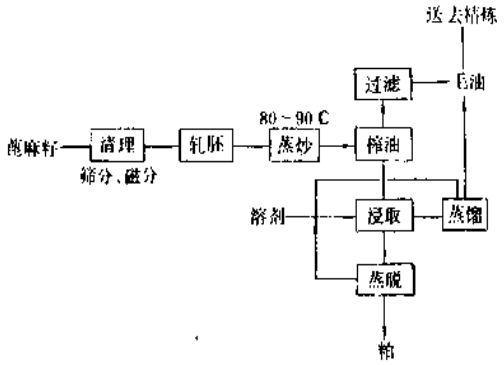


图1　从蓖麻籽提取蓖麻油工艺示意图[7]

蓖麻籽的粕含蛋白质约35%，一般可用作肥料。因为粕是非常毒的，未经进一步处理是不能当作动物饲料的[9,10]。蓖麻籽及蓖麻籽粕的毒性是由一种剧毒的热分解型蛋白叫做蓖麻籽白蛋白和一种有毒的植物碱——蓖麻碱所造成的。蓖麻籽白蛋白的含量相当高，可以用蒸汽处理蓖麻籽或蓖麻籽粕，使它分解而失去毒性。蓖麻碱虽有毒性，因含量甚小，没有显著的害处[11]。此外，蓖麻籽粕中还含有约12.5%很烈性的和耐热的敏感素[12～15]。据文献报道，曾经用氨、氢氧化钠、石灰和加热等处理方法，为脱除蓖麻籽粕中的毒素和敏感素做过大量工作[16～22]。

处理热榨油的工艺操作步骤如下：

脱胶　用沉降或离心过滤的方法除去溶解的或分散在油中的蛋白质。

脱酸（必要时采用）　游离脂肪酸用氢氧化钠溶液处理。对蓖麻油来说，这一步是特别困难的，因为蓖麻油很容易同碱液形成稳定的乳液而难于分离。也有用静止接触反应器进行连续逆流工艺的[23]。在碱处理时加入溶剂是有效的方法[24]。

脱色　可用0.5～1.0%活性炭或活性白土，也可两者并用，在90℃以及真空的条件下进行脱色，使油的色泽得到改善。

脱臭　气味及其它挥发性成分可用蒸汽在160℃和小于1.5kPa（11mmHg）压力下加以脱除。

最近，报道了一种新的除去游离脂肪酸的工艺方法，那是在一个特别的反应釜中，在减压下，使蒸汽充分与蓖麻油接触，以回收蓖麻油中的脂肪酸[25]。报道说，这项新工艺可以取代上述碱处理工艺。

1987年2月，中国专利公开介绍了一套综合利用蓖麻籽的好办法，先将蓖麻籽脱皮，蓖麻籽仁和乙醇经一磨、二浸、二压，浸出后用水蒸汽水化处理，静置分离。水溶液浓缩干燥后，可得3%食用磷脂；油层脱水后，用活性炭和硅藻土脱色、脱臭，可得到45%以上的工业级和医药级蓖麻油。粕用石灰水或酸、碱加甲醛处理，再经煮沸、脱水、烘干，能得到17～20%的去毒蛋白质，可作饲料。籽皮经磨碎、筛分分级，可得到25～30%的模塑粉填料，这种填料经模塑试验，其机械性能及介电性能都较好[26,27]。

2. 性　质

据美国的资料报道，蓖麻油的平均脂肪酸组成如表2所示。

表2　蓖麻油的平均脂肪酸组成，%

蓖麻油酸（12-羟基-9-十八烯酸）	89.5
二羟硬脂酸	0.7
硬脂酸	1.0
棕榈酸	1.0
油　酸	3.0
亚油酸	4.2
亚麻酸	0.3
花生酸	0.3

中国蓖麻油的油样抽查分析，其平均脂肪酸组成如表3所示。

表3　中国蓖麻油的脂肪酸组成[2]

油　样	脂肪酸组成，%							
	蓖麻油酸	硬脂酸	棕榈酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	花生酸	未鉴定酸
四川蓖麻籽仁油	88.2	0.8	0.9	4.0	4.8	0.8		0.5
湖北蓖麻籽仁油	77.1	1.4	2.4	7.4	9.7	1.0	1.0	
广西蓖麻籽仁油	73.5	0.2	1.8	10.8	9.6	1.1	1.6	1.4
四川蓖麻籽油	78.2	2.2	2.0	8.1	8.6	0.9		
云南蓖麻籽油	77.1	1.6	3.4	9.4	8.5			
吉林蓖麻籽油	87.0	1.1	0.8	4.7	5.1	0.9		0.4
广东蓖麻籽油	86.6	0.6	1.2	5.6	6.0	微量	微量	

蓖麻油酸的酸值为180，皂化值186，维伊斯（Wijs）碘值89，熔点5.5℃。分子中第十二个碳原子是不对称的，造成$[\alpha]_D^{25}+6.67$的旋光。加德纳（Gardner）色度为5，

25℃时的粘度为 4cm²/s，凝固点－12℃，相对密度 d_{25}^{25} 0.940，折射率 n_D^{25} 1.4699。蓖麻油酸在蒸馏时会发生分解，除非通过生成衍生物把羟基保护起来。

蓖麻油的工业质量标准在 ASTM 中有规定，见表 4。另外，蓖麻油的综合性质，见表 5。

表 4　ASTM 规定的蓖麻油性质[28]

性　　质	数　　据
酸值，≤	2.0
透明度	清澈
加德纳色度，≤	2
羟值	160～168
热损失，≤	0.2
折射率（25℃）	1.4764～1.4778
醇溶解度①	完全
相对密度 d_{25}^{25}	0.957～0.961
不皂化物，%，≤	0.7
运动粘度，cm²/s	6.5～8.0
碘值	84～88

①在 20℃，1∶2 溶于 95%乙醇 3A（SDA）。

表 5　蓖麻油的综合性质

性　　质	数　　据
加氏-霍氏（Gardner and Holdt）粘度（25℃）	U土½
闪点，℃	
塔杰（Tag）闭杯法	230
克利夫兰（Cleveland）开杯法	285
着火点，℃	449
表面张力，N/m	
20℃	3.9×10^{-2}
80℃	3.52×10^{-2}
赖克特-迈斯耳（Richert-Meissl）值	<0.5
Polenske 值（不溶解挥发脂肪值）	<0.5
乙酰值	144～150
旋光（200mm）	+7.5～+9.0
凝固点，℃	－23
膨胀系数，$℃^{-1}$	0.00066

蓖麻油的相对密度、粘度、羟值都很高，这是区别于其它三甘油酯的标志。此外，还有一个特征是它在乙醇中的溶解度，在室温下蓖麻油可以溶解在二倍于其体积的 95%乙醇之中，而与无水乙醇可以任何比例混溶。蓖麻油很易溶于极性有机溶剂，而在脂族碳氢化合物溶剂中，则溶解较少。蓖麻油微溶于石油醚，这是区别于其它脂肪的又一特征。

3. 化学改性

蓖麻油是一种工业原料，用于制造许多复杂的有机化合物[29,30]。从蓖麻油转化成其它化合物的有关单元操作包括：脱水、磺化、碱熔、氧化、烷氧基化、热分解、皂化、加氢以及其它更为复杂的步骤。蓖麻油的化学反应及其产物详见表 6 所示。

3.1. 脱　水

催化脱水可使蓖麻油转化成为一种很好的干性油，叫做脱水蓖麻油（见干性油）。这种油广泛用于涂料工业。虽然中国人早就弄清了该化学反应，但这项工艺直到第二次世界大战期间，因为中国的桐油很难运往美国，才被有效地用于桐油代替品的制造。在脱水反应时，蓖麻油酸分子上第 12 个碳原子上的羟基，同邻近碳原子上的氢原子结合在一起，成为水分子而脱落下来，而在蓖麻油酸的分子上留下了一对双键[30]，进一步反应生成共轭和非共轭的亚油酸异构体。这是一级反应，需用 188J/mol（43 cal/mol）的活化能[32]。

表 6　蓖麻油的化学反应[31]

参入反应的官能团	反　应	加入的反应物	产物类型
酯　键	水　解	酸、酶或特威切耳（Twitchell）试剂催化剂	脂肪酸
	酯　化	一元醇	酯
	醇　解	丙三醇、乙二醇等	甘油一酸酯 甘油二酸酯 酯
	皂　化	碱、碱加金属盐	可溶解皂 不溶解皂
	还　原	钠还原物	醇
	酰胺化	烷基胺、烷烃醇胺等	酰胺
	卤　化	亚硫酰氯	酰卤化脂肪酸
双　键	氧化聚合	空气、氧（加热）	聚合油
	加　氢	氢（中压）	羟基硬脂酸甘油酯
	环氧化	过氧化氢	环氧化油
	卤　化	氯、溴、碘	卤化油
	加成反应	硫、马来酸	聚合油
	磺　化	硫酸	磺化油

续表

参入反应的官能团	反　应	加入的反应物	产物类型
羟　基（—OH）	脱　水	催化剂(加热)	脱水蓖麻油
	碱　熔	氢氧化钠	癸二酸、辛醇
	热分解	(高温)	十一烯酸、庚醛
	卤　化	五氯化磷、三氯氧化磷	卤化蓖麻油
	烷氧基化	环氧乙烷或环氧丙烷	环氧基化蓖麻油
	酯　化	醋酐 马来酸酐 苯酐	酯化蓖麻油
	胺　化	氨	胺化蓖麻油
	磺　化	硫酸	磺化蓖麻油（土耳其红油）
	氨基甲酸酯化反应	甲苯二异氰酸酯	聚合油

对工业脱水蓖麻油分析结果表明，用硫酸作为催化剂，有大约30%亚油酸的双键是在9、11位置上形成共轭。有许多文献谈到实用的蓖麻油脱水工艺，涉及到色泽的改善，减少漆膜干后的回粘性和增加共轭双键等等。最常用的催化剂是硫酸及其盐类、氧化物和活性白土[33~36]。硫酸氢钠为蓖麻油脱水反应的最佳催化剂，采用硫酸氢钠时，最佳工艺条件为240±2℃，催化剂用量为1.5%，真空度66.7kPa(500mm Hg)，反应时间为2h。典型的工艺是将蓖麻油在真空下加热到230～280℃，以适当速度加入3～5%稀硫酸。产品的粘度可根据脱水的程度、反应温度和时间等来控制调节。在美国，已有连续脱水工艺申请专利[37~39]。

表7　脱水蓖麻油规格

规　格	未聚合的	聚合的(高粘度)	检验方法(ASTM)
粘度(25℃)	F到I	Z_2到Z_4	D1545，D445
相对密度 d_{25}^{25}	0.926～0.937	0.944～0.966	D1963，D1475
酸　值	6	6	D1639
皂化值	188～195	188～195	D1962
维伊斯碘值	125～145	≥100	D1959
加德纳色度	6	7	D1554
凝胶化时间(315℃)，min	145	63	D1955
指触干燥时间，h	2.5	1.4	
折射率(25℃)	1.4805～1.4825	1.4860～1.4890	

注：本表摘自ASTM D961，1976。

两种商品级脱水蓖麻油的规格见表7。

脱水蓖麻油以它在防护涂料中能形成不泛黄的涂膜、户外保色性、柔韧性和附着力等性能而著称[40]。

脱水蓖麻油的脂肪酸是将脱水蓖麻油经水解或皂化以后，接着酸化而制得的。产品中的共轭酸数量与脱水蓖麻油保持相同。50%或者更高含量的共轭酸是用蓖麻油酸脱水制得的[41]。通常，粗制酸在真空下进行蒸馏，可以得到色浅质高的产品。

脱水蓖麻油酸的技术要求，见表8。

表8　对脱水蓖麻油酸的技术要求

要求项目	I型	II型	ASTM检验方法
酸　值	195～200	187～195	D1980
皂化值	195～200	193～199	D1962
碘　值	150～156	138～143	D1959
加德纳色度	≤1	5～8	D1544
分光仪测二烯值	28～35	25～32	D1358

注：本表摘自ASTM D1539-60，1974。

3.2. 磺　化

磺化蓖麻油俗称土耳其红油，是最早的蓖麻油化学衍生物之一。土耳其红油的传统生产方法是将浓硫酸加到蓖麻油中，经过若干小时反应，冷却到25～30℃，接着就洗涤以除去过剩的硫酸，然后用氢氧化钠、氢氧化钾、氨水或胺(例如乙醇胺)进行中和。

磺化的结果，使蓖麻油酸上的羟基大部分被酯化。可能发生作用于双键而生成酯或羟基磺酸的副反应[42]。当反应进行时，酯的水解和进一步处理而生成的硫酸和醇酸都能使羟基重新硫酸化。尽管存在着许多副反应，大部分工业产品的性质都很相似。

硫酸化蓖麻油商品含有8.0～8.5%化合的SO_3，说明在不饱和的、带有羟基的三甘油酯上，只有一个反应点同硫酸发生反应。硫酸化的基团，具有很好的润湿、乳化、分散的特性。产品用于纺织印染业，使纤维有湿润力，或当作染料的助剂，以求得到鲜明、纯净的颜色。

用无水三氯化硫在高于硫酸处理温度下使蓖麻油磺化，其产品仍然只含有8.0～8.5%的结合SO_3，有较好的水解稳定性，含无机盐和游离脂肪酸也较少[43]。

3.3. 碱　熔

蓖麻油经过常压水解或皂化酸化，生成蓖麻油酸和甘油。蓖麻油酸在碱性情况下，以甲酚作为稀释剂，在260～280℃的高温条件下，双键发生移位，自9、10位移到10、11位。随后，碱裂成癸二酸双钠盐、2-辛醇和氢气。如果在200℃左右进行碱裂时，则裂解产物为10-羟基癸酸钠盐和2-辛酮。以硫酸中和时癸二酸双钠盐溶解于中

和液中，其余成分都从中和液中分出。再将中和液脱色、酸化，便得癸二酸。在母液的酸度达到 pH 为 2、温度在 35℃时，癸二酸全部从母液中结晶析出。

3.4. 加 氢

蓖麻油可以采取不同途径进行加氢，得到相同的衍生物。加氢蓖麻油最大的用途是制造各种润滑脂。

蓖麻油在雷尼镍催化剂存在下，温度为 140℃，进行简单双键加氢生成三(12-羟基硬脂酸)甘油酯，熔点 86℃[44,45]。为了避免羟基的分解，必须小心操作。这种合成的脂肪蜡，一般用作地板蜡、打光蜡、化妆品和纸张涂层。即使没有天然蜡那么光亮，但它却适用于需要具有防油脂性能的特殊用途方面。部分加氢可以使蜡得到改性。

蓖麻油或其甲酯的定量还原为 12-羟基-9-十八烯醇 $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)_7CH_2OH$，主要是采用二次还原，醇在有悬浮钠的二甲苯中进行回流。用 Cu-Cd 为催化剂，在 220℃温度和 26MPa(约 250atm)压力下进行蓖麻油酸的加氢，生成 70%12-羟基-9-十八烯醇[46]。

从蓖麻油酸甲酯制造 12-羰基硬脂酸甲酯，可通过用铬酸铜催化剂或者雷尼镍催化剂的二步法来完成[47,48]。

硬脂酸酯是以加氢蓖麻油脱水或蓖麻油脱水后接着再全部加氢而制得[49]。

最终产品的硬度、屈挠性、熔点和碘值是以加氢的程度来调节的。蓖麻油的酯，在加氢过程中，从流体逐渐转变为软性的蜡，熔点范围为 45～65℃。这种产品用于涂敷需要耐油的、不透水的皮革的表面，还可用于轧制金属箔，因为这种蜡对金属颗粒有极佳的浸润吸附能力和溶于醇类的特性。

3.5. 热 分 解

蓖麻油在 340～400℃进行热分解，使蓖麻油酸酯分子在羟基部位断裂，成为庚醛和十一烯酸。庚醛可用于合成香精和香味剂(见香精和香料)。也可氧化成庚酸或经催化加氢而成为庚醇。当庚醛同苯甲醛进行醛醇缩合反应时，即生成 α-戊基肉桂醛 $C_6H_5CH=C(C_5H_{11})CHO$。10-十一碳烯酸和它的衍生物最早是因为他们具有杀真菌和杀细菌的能力而得到应用的(见抗霉菌和抗立克次药物)。十一烯酸及其锌盐的混合物，可以用来防止脚癣的传染。它的铜盐配成油膏，可用于防止面部和身体上的感染。

曾有许多人进行研究，以蓖麻油酸甲酯为原料进行热裂解，以取得十一烯酸甲酯，同时得到庚醛，其中具有实用意义的是法国 Organico 公司的专利。中国有小规模生产十一烯酸甲酯，主要用于医药及香料工业。蓖麻油酸甲酯的裂解，主要发生在 C_{11} 和 C_{12} 之间。双键发生移位，C_{12} 上的羟基和氢原子与 C_9 形成一个碳氢键，羟基的氢氧键同时断裂，生成十一烯酸甲酯与庚醛。蓖麻油酸甲酯的裂解，分为催化裂解与热裂解。实验证明：以制取十一烯酸甲酯为目的时，适宜的操作条件为 580℃；空速 28.30mol(原料＋水)/(h·L)(反应器体积)；配料比(原料与水的摩尔比)为 1∶26。以制取庚醛为目的时，适宜的操作条件为 560℃；空速 31.44mol(原料＋水)/(h·L)(反应器体积)；配料比(原料与水的摩尔比)为 1∶24.27[50]。

3.6. 氧 化

氧化(吹气)蓖麻油是清澈的粘稠油脂，是将蓖麻油在 80～130℃吹入空气或氧气，有时还用催化剂进行有控制的氧化而制得的。这个反应是铁、铜或锰等过渡金属所引起的氧化和聚合反应[51,52]。粘度、酸度、色泽和其它性能同反应的条件密切相关，改变反应条件可以生产出各种不同的产品。氧化蓖麻油是纤维素树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚酰胺、虫胶、天然橡胶和合成橡胶等的优异的、不迁移、不挥发的增塑剂。高粘度的氧化蓖麻油，因为它有良好的抗油和抗溶剂的能力，也用作垫圈的胶粘剂。氧化蓖麻油是上好的颜料研磨介质以及作为润滑油和液压油的基础材料[53]。氧化蓖麻油的性能见表 9。

表 9　氧化蓖麻油的性能

性　　能	数　　值
加德纳色度	2～15(浅到深棕)
粘度(25℃)，cm^2/s	11～2000
相对密度(25℃)	0.970～1.028
酸　值	5～25
皂化值	188～230
碘　值	80～50
羟　值	160～125

3.7. 烷氧基化

环氧乙烷和环氧丙烷同蓖麻油分子上的羟基反应，生成一系列不同的聚烷氧基衍生物。反应是在 120～180℃和 0～405kPa(0～4atm)下，用氢氧化钠之类的碱性催化剂催化进行的。在低温和低压下也可用酸催化剂的游离基[54]。

蓖麻油的乙氧基化衍生物和氢化蓖麻油是非离子型表面活性剂，有不同程度的亲水-憎水的特性。低度乙氧基化的衍生物，可以水乳化，也可用作石油乳液的消泡剂和破乳剂。高度乙氧基化的衍生物是化妆品配料中水不溶性油的优异助溶剂[55～57]。它们也用于洗涤剂、润滑剂、切削油、液压流体[58]、纺织整理剂的配制，还可作为尼龙

地毯和服装的防静电剂[59,60]。蓖麻油的丙氧基衍生物能溶于矿物油，用作润滑油和液压流体(见液压流体)。

此外，用蓖麻油还可以生产其相应的环氧乙酰化衍生物、聚氧乙烯磷酸酯、聚氧乙烯二硫化磷酸酯、金属盐等。

4. 经济概况

世界上蓖麻油的主要来源是巴西和印度，中国年产约180kt，居世界第三位。据中国商业部门介绍，中国蓖麻的种植，以散种为主，一般都利用地头宅边空地种植，东北与内蒙古也有个别地方进行大田栽培的。产量以哲里木盟较为集中，每年产蓖麻籽100kt左右，占全国产量的40%。世界各国蓖麻籽的产量情况见表10。

表10 世界各国蓖麻籽的产量表[91]，kt

年度	1980～1981	1981～1982	1982～1983	1983～1984	1984～1985
印度	204	310	345	370	360
巴西	281	280	192	172	250
中国	113	137	160	180	180
苏联	31	30	50	60	65
泰国	35	36	33	32	33
巴基斯坦	18	18	21	22	
其它	98	90	75	82	
合计	780	901	876	918	888

5. 用途

蓖麻油可以直接用来做润滑油，还可以用来做电气绝缘用油和医用泻药。

蓖麻油经磺化而成的土耳其红油，在纺织工业上作为印染助剂、表面活性剂，也可作为农药的乳化剂。

蓖麻油经氢化即成氢化蓖麻油，是一种优质的人造蜡，可用作润滑脂、磨光剂，以及制药、油墨和涂料的原料。

蓖麻油脱水后即成脱水蓖麻油，脱水使蓖麻油酸的分子中形成双键结构，赋予蓖麻油以干性，成为优良的干性油，可以作为桐油的代用品，用于生产涂料，也可用在油布、油毡、皮革、油墨中。

目前，蓖麻油被当作生产化学衍生物的工业原料，最主要的用途是生产癸二酸。

5.1. 生产癸二酸

蓖麻油经碱熔裂解可以制得重要的化工原料——癸二酸。利用癸二酸可以制得尼龙9、尼龙610、尼龙810以及尼龙1010等性能优良的工程塑料和纤维材料(见聚酰胺)，癸二酸的酯类还可用作增塑剂(见增塑剂)，癸二酸二乙基己酯(即二异辛酯)是一种用于喷气式发动机的高级润滑剂。

5.2. 生产聚氨酯树脂

聚氨酯树脂是用多羟基化合物与多官能团的异氰酸酯反应而制得的。蓖麻油可以通过多种途径制得多羟基的聚酯或聚醚，而成为制造聚氨酯树脂的重要原料。蓖麻油的脂肪酸分子上都带有羟基，实际上，蓖麻油就是天然的三元醇。用三羟甲基丙烷或丙二醇等多元醇同蓖麻油进行酯交换醇解，结果在蓖麻油中就有了高低不同的羟基官能度的多元醇(见醇酸树脂)。通过聚合、化合、氧化，可得到高粘度或聚合的蓖麻油，这种油作为多元醇用于聚氨酯涂料的生产，效果比没有聚合的蓖麻油好得多[61]。乙酰化、脱水、环氧化和加氢等也是制造蓖麻油基多元醇的方法。从蓖麻油基的多元醇制得的聚氨酯，具有优良的水解稳定性、吸收振动、电绝缘性能、低温下抗屈挠的性能等[62～71]。蓖麻油及其多元醇衍生物在制造刚性、半刚性和柔韧的聚氨酯泡沫方面很有用处(见胶粘剂；涂料；聚氨酯)。

蓖麻油的聚氨酯，具有抗水解力、颜料分散力以及和聚醚多元醇的混溶性，用于改进聚醚基泡沫体的性能是很好的。蓖麻油基的泡沫体，在低密度时是半刚性的。密度升高，刚性也随之提高。这种泡沫体是开孔泡沫结构[72]。超刚性聚氨酯泡沫，可用蓖麻油酸的聚醚多元醇经羟甲基化而制得[73]。最近对开发阻燃聚氨酯泡沫方面颇为重视，正在研究开发溴化的蓖麻油，作为阻燃聚氨酯泡沫的改进剂(见泡沫塑料)[74,75]。

国外有用固体硅酸盐与蓖麻油反应后再与异氰酸酯聚合发泡制作有机无机泡沫材料的报道，该材料可用于隔热保温。中国在1987年也报道了类似发明，是以固体碱金属硅酸盐、聚多元醇醚、醇胺、有机锡、氯里昂和硅油进行搅拌混合，再同异氰酸酯制成泡沫塑料。这种泡沫塑料用于输油管道的保温。当管内油温为50℃，环境温度为14℃，风速为0.2m/s时，未保温的沥青管道热损失为795.5kJ/(m²·h)[190kcal/(m²·h)]，用有机无机复合聚氨酯泡沫保温以后，热损失降到了51.5kJ/(m²·h)[12.3kcal/(m²·h)]，节能效果显著[76,77]。

5.3. 表面活性剂及分散剂

蓖麻油的硫酸化衍生物是熟石膏的分散剂。它能减少使石膏粉调成浆状物所需要的水分[78]。硫酸化和磺化的衍生物用于电镀锌，作洗涤材料的柔软剂和玻璃的洗洁剂[79～81]。

在农药生产中，乙氧基化的蓖麻油可以作为乳液的稳定剂[82]，使一种极易水解的杀虫剂得到稳定。烯氧化改性的蓖麻油，在油墨生产中作为颜料分散剂[83]。

聚氧乙基化的蓖麻油，已被美国食品和药物管理局(FDA)批准同意作为硝化纤维素涂料的乳化剂。这种涂料最高固体含量为8%，是涂在直接同油脂食品接触的

纸张和纸板上的[84]。

有一种表面活性剂是以乙氧化的蓖麻油和碱金属的氢氧化合物经部分皂化反应而制得的。产品具有优异的去垢力和低泡沫的特性，在酸碱中稳定，完全溶于水，在惯用的水溶液中没有混浊点(见表面活性剂和洗涤剂；分散剂)[85]。

5.4. 润滑油

蓖麻油及其衍生物可配制金属切削用润滑油，高温滚筒轧钢用润滑油、金属加工用(铝管冲压)润滑油、航空润滑油、高度稳定的轧钢油等[86]。

5.5. 纺织助剂

为了克服阳离子染料对不同聚酰胺纤维的不同吸附能力，使混纺织物得到均一的染色效果与色光，可用含有硫酸化蓖麻油的酸性水溶液将织物进行预处理而达到目的[87]。

聚氧烷基化的加氢蓖麻油和草酸二烷基酯或丙二酸二烷基酯反应，可制成分散性很好的抗静电剂[88]。

硫酸化蓖麻油可使聚酯针织品有亲水性。

5.6. 化妆品

蓖麻油可加工成为化妆品香精的助溶剂。加氢蓖麻油经乙氧基化后，是最好的助溶剂。乙氧基化的蓖麻油对维生素A棕榈酸酯也是很好的助溶剂[89]。在多组分配方中，其助溶效果很好，还赋予化妆品以软化及润滑皮肤的性能。蓖麻油和加氢蓖麻油使油膏和化妆品都具有润肤的效果[90]。蓖麻蜡是制造发蜡、唇膏及鞋油的主要原料。

5.7. 涂料

蓖麻油是一种不干性油，最初被用于硝酸纤维素涂料(喷漆)中作为增塑剂，同苯二甲酸酯、磷酸三甲苯酯等配合使用效果很好。蓖麻油经脱水处理后，分子上出现不饱和双键而成为干性油。脱水蓖麻油常用于生产醇酸树脂涂料(见醇酸树脂)。

脱水蓖麻油(DCO)脂肪酸与丙烯酸酯共聚或与六甲氧基羟甲基化的三聚氰胺树脂反应并用乙胺中和，得到一种水溶性的树脂溶液，这种溶液可用于电沉积涂料的生产[91]。

硫酸化的蓖麻油和一种能乳化的聚乙烯，用于制造膏状颜料浆的分散剂。这种浆状物同以树脂、颜料、高闪点的石油醚等做成的糊可以相互混溶，制成一种白色烘干磁漆，放置三个月也不会有沉淀[92]。

蓖麻油与三亚乙基四胺缩合得到二酰胺，用磷酸中和后用作硝酸纤维素涂料(喷漆)的乳化剂[93,94]。

聚氧乙烯化的蓖麻油可当作表面活性剂来提高聚苯硫醚涂料的质量(如Emulphor EL-620或Emulphor EL-719)[95]。

用钛酸四异丙酯作催化剂，使蓖麻油脂肪酸同五倍子酸反应形成加成物，再与二亚乙基三胺(DETA)制成酰胺固化剂。这种固化剂可与Epikote 1001环氧树脂涂料组分相混合，制成耐腐蚀涂层[96]。加成物也可与环氧树脂和三乙胺等配成的溶液一起用，制成具有良好抗盐水性的耐腐蚀涂料[97]。

氯乙烯-丙酸乙烯共聚清漆，固体含量40%，同钛白、滑石粉、重晶石粉、邻苯二甲酸二辛酯溶于醋酸乙酯-二甲苯，能和Castor wax和Gelton 50(酸处理过的$CaCO_3$)制成稳定的涂料，可喷在玻璃板上，得到30μm厚、不流挂的涂膜[98]。

5.8. 其它

其它用途还很多，譬如在香烟过滤嘴里的醋酸纤维素，在喷上三醋酸甘油酯后，再用蓖麻油和75%的聚乙烯醇处理，可以改善对尼古丁和焦油的吸收，减少对人体的危害[99]。随着蓖麻油加工和应用开发的研究，特别是在精细化工领域中的广泛应用，蓖麻油将成为一种重要的再生性资源，为发展国民经济作出更大的贡献[100,101]。

参考文献

[1] 清江市化工研究所编，《蓖麻油制尼龙》，燃料化学工业出版社，北京，1973年。

[2] 贾良智、周俊主编，《中国油脂植物》，279～280页，科学出版社，北京，1987年。

[3] 辞海编辑委员会主编，《辞海》(1979年版)缩印本，605页，上海辞书出版社，1980年。

[4] 江少怀著，《油类作物全书》，中国农业书局，1936年。

[5] 《西北油脂植物》，陕西人民出版社，西安，1977年。

[6] "介绍几种新油源植物"，中国油料，(1)，(1981)。

[7] 《从蓖麻籽中提取蓖麻油》，吉林省石油化工设计研究院。

[8] DD'Aquin, E. L. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 93 (1960).

[9] Mourgne, M. et al., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **40**, 1465(1958).

[10] Altschul, A. M., "Processed Plant Protein Foodstuff", 1st ed., pp. 835～844, Academic Press, Inc., New York, 1958.

[11] Jones, M. A., *Chemurgic Dig.*, **15**, 1(1957).

[12] Spies, J. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1720(1943).

[13] Spies, J. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 748(1944).

[14] Coulson, E. J. et al., *J. Allergy*, **21**, 34(1950).

[15] "Health Aspects of Castor Bean Dust", Public Service Pub. No. 999-AP-36, U. S. Dept. of Health, Education and Welfare, Washington, D. C., 1967.

[16] Gardner, H. K., Jr. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 142 (1960).

[17] Mottola, A. C. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 101(1972).

[18] 同[10]，p. 662.

[19] Hinkson, J. W. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 195 (1972).

[20] Mottola, A. C. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 510(1971).

[21] Mottola, A. C. et al., *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 725(1968).
[22] Mottola, A. C. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 458(1970).
[23] US 2125544(1938), Colbeth, I. M. (Baker Castor Oil Co.).
[24] US 2739164(1956), Weber, H. M. (Sherwin-Williams Co.).
[25] US 3469917(1969), Palmason, E. H. (Parkson Industrial Equipment Co.).
[26] 张久华,吉林石油化工,1(13),40(1988)。
[27] CN 86 100706A(1987).
[28] "1976 Annual Book of ASTM Standards", D960-73, pt. 29, pp. 525～526. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. Pa.
[29] Naughton, F. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 65(1974).
[30] Achaya, K. T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 759(1971).
[31] 韩国斌、阎儒峰、马福林,太原工业大学学报,(3),95(1986)。
[32] Tomama, Y. et al., *Fette Seifen Anstrichm.*, **71**, 195(1969).
[33] US 2140271(1938), Schwarcman, A. (Spencer Kellogg & Sons, Inc.).
[34] US 2484328(1949), Agster, M. and Terrill, R. L. (Spencer Kellogg & Sons, Inc.).
[35] US 2330181(1943), Schwarcman A. (Spencer Kellogg & Sons, Inc.).
[36] US 1979495(1934); US 1942778(1934), Scheiber, J.
[37] 阎儒峰、韩国斌、马福林,太原工业大学学报,(1),36(1987)。
[38] US 2392119(1946), Colbeth, I. M. (Baker Castor Oil Co.).
[39] Radlove, S. B., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **25**, 268(1948).
[40] Frank F., *Am. Paint J.*, **53**(1), 17(July 29, 1968).
[41] Achaya, K. T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 759(1971).
[42] Burton, D. and Robert-Shaw, G. F., "Sulphated Oils and Allied Products", Chemical Publishing Co., New York, 1942.
[43] Kremers, F., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 314(1971).
[44] Shripathi, R., Chari, K. S. and Aggarwal, J. S., *J. Sci. Ind. Res.*, 21D, 89(1962).
[45] Shripathi, R. et al., *Indian J. Technol.*, **1**, 320(1963); **2**, 21(1964).
[46] Pantulu, A. J. and Achaya, K. T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 511(1964).
[47] Freedman, B. and Applewhite, T. H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 125, 342(1961).
[48] Freedman, B. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 340(1965).
[49] Modak, S. N. and Kane, J. G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 428(1965).
[50] 马福林、阎儒峰、韩国斌,太原工业大学学报,(3),65(1987)。
[51] *Fette Seifen Anstrichm.*, **62**, 496(1960).
[52] Anantakrishnam Sekharipuram V. et al., *Indian J. Chem.*, **9**(11), 1304(1971).
[53] Kolomatskii, D. Ya., *Otkrytiya, Izobret. Prom. Obraztsy. Tovarnye Znaki*(USSR), **52**(11), (1975).
[54] US 2542550(1951), McDermott, J, P. (Standard Oil Development Co.).
[55] Selg, K., *Seifen Oele Fette Wachse*, **101**(11), 299(1975).
[56] Fr 1554539(1969), (Badische Anilin-und Soda-Fabrik AG).
[57] Muller, K. *Tenside*, **3**(2), 37(1966).
[58] US 3661782(1972), Smith, M. K. (Baker Castor Oil Co.).
[59] US 3475898(1969), Magat, E. E. and Sharkey, W. H. (E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.).
[60] US 2542550(1951), McDermott, J. P. (Standard Oil Development Co.).
[61] Frank, F. M., *Paint Varn. Prod.*, **60**(1), 43(1970).
[62] US 3483150(1969), Ehrlich, A., Hayes, J. W. and Patton, T. C. (Baker Castor Oil Co.).
[63] US 3345311(1967), Ehrlich, A., Smith, M. K. and Patton, T. C. (Baker Castor Oil Co.).
[64] US 3362921(1968), Ehrlich, A., Patton, T. C. and Smith, M. K. (Baker Castor Co.).
[65] Korplinski, T. F., "Polyurethane Casting Compounds Based on Castor Oil", S. P. E. 33rd ANTECH, pp. 242～245, S. P. E. Greenwich, Conn., 1975.
[66] Ehrlich, A., "Thermal and Hydrolytic Stability of Urethane Resin", in "IEEE Proceedings of the 9th Electrical Insulation Conference", Sept. 8～11, 1969, Institute of Electrical and Electronic Engineers.
[67] Sherburne, A. J., *Insulation*, (July 1965).
[68] Olsen, O. K. et al., *Insulation*, (Dec. 1966).
[69] Mellon, J. J., *Insulation*, (1968).
[70] Kaufman, S. and Sabia R., "Reclamation of Water-Logged Buried PIC Cable". pp. 64～74, Wire and Cable Symposium, U. S. Army Electronics Command, Washington, D. C., Dec. 1972.
[71] Brauer, M. and Sabia, R., "Design Considerations, Chemistry and Performance of a Reenterable Polyurethane Encapsulant", pp. 104～111, International Wire and Cable Symposium Proceedings, U. S. Army Electronics Command, Washington, D. C., 1975.
[72] Ehrlich, A. and Patton, T. C., *Mod. Plast.*, **41**, (Mar. 1964).
[73] Lyon, C. K., Garrett, V. H. and Frankel, E. W., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**(8), 331(1974).
[74] US 3704256(1972), Shone, R. T. and Findley, T. W. (Swift & Co.).
[75] Lyon C. K. and Fuller G., *Plast. Aust.*, **20**(9), 78(1969).
[76] CN 86 103319A(1987)。
[77] 《关于聚氨酯、表面活性剂在北京、天津两地调研报告》,吉林省石油化工设计研究院。
[78] JP 76 73527(1976), (Misubishi Chemical Industries Co.).
[79] DE 2600216(1976), Passal, F. (M & T Chemical).
[80] JP 76 10807(1976), Mori, A. (Lion Fat and Oil Co.).
[81] US 3915738(1975), Willard, J. W. (CAW Industries).
[82] DE 2503768(1976), Stenger, W., Grossmann, M. and Oano, Z. (Hoechst AG).
[83] JP-Kokai 75 152808(1975), Funahashi, T.
[84] *Fed. Reg.*, **40**(100), 22251(May 22, 1975).
[85] US 3663583(1972), Haynes, G. M. (Whitesone Chemical Corp.).

[86] JP 74 00965(1974),Hirai,K. et al.,(Daido Chemical Industrial Co.).
[87] CH 571611(1976),Mikula,A. (Sandoz Ltd.).
[88] DE 2400906(1974),Fisher,I.S. and McIntyre,J.E. (Imperial Chemical Ind. Ltd.).
[89] Seig,K.,*Seifen Oele Fette Wachse*,101(11),299(1975).
[90] Windholz, M.,"The Merck Index", 9th ed.,p. 242, Merck & Co.,Inc.,Rahway,N.J.,U.S.A.,1976.
[91] JP 76 32654(1976),(Dainippon Ink & Chemicals).
[92] US 3985568(1976),Swenson,C.,Naughton,F. and Franco,A. (NL Industries Inc.).
[93] PL 80751(1976),Rapuszynski,S. and Matyschok,H. (Politechnika Wroclawska).
[94] 原燃料化学工业部涂料技术训练班编写,《涂料工艺》,第二、第四分册,新第1版,化学工业出版社,1982年。
[95] US 3968289(1976),Higbee,D.E. (Phillips Petroleum Co.).
[96] JP-Kokai 76 68633(1976),Sato,T. (Kansai Paint Co. Ltd.).
[97] JP-Kokai 76 68632(1976),Sato,T(Kansai Paint Co. Ltd.).
[98] JP-Kokai 76 65138(1976),Nishimura,T. (Nippon Paint Co. Ltd.).
[99] DE 2140346(1973),Nakatsuka,E.
[100] 《蓖麻油生产及加工利用概况》,吉林省石油化工设计研究院。
[101] 魏连吉,日用化学工业,(4),26(1988)。

biyunyao
避孕药 Contraceptives

见计划生育药物。

bianjilü
苄基氯 Benzyl Chloride

见氯代烃。

biaomianfenxi

表面分析　Surface Analysis

吴念祖　北京大学化学系

1. **概述**…… 660
2. **表面分析仪器**…… 662
3. **光子和物质相互作用**…… 662
3.1. 光电子能谱…… 663
3.1.1. 基本原理…… 663
3.1.2. 光电子能谱仪…… 664
3.1.3. 样品分析…… 665
3.2. 表面扩展X射线吸收精细结构 …… 667
4. **电子和物质相互作用**…… 668
4.1. 俄歇电子能谱…… 670
4.1.1. 基本原理…… 670
4.1.2. 俄歇电子能谱仪…… 671
4.1.3. 样品分析…… 671
4.2. 低能电子衍射…… 672
4.2.1. 基本原理…… 672
4.2.2. 低能电子衍射仪…… 672
4.2.3. 样品分析…… 673
4.3. 电子能量损失谱…… 673
5. **离子和物质相互作用**…… 674
5.1. 次级离子质谱…… 674
5.1.1. 基本原理…… 674
5.1.2. 次级离子质谱仪…… 676
5.1.3. 样品分析…… 676
5.2. 离子散射谱…… 677
5.2.1. 基本原理…… 677
5.2.2. 离子散射谱仪…… 678
5.2.3. 样品分析…… 679
5.3. 离子中和谱…… 679
6. **场和物质相互作用**…… 679
6.1. 场发射显微镜…… 680
6.2. 扫描隧道显微镜…… 680
7. **各种表面分析方法的比较**…… 681
8. **应用**…… 682
8.1. 催化剂…… 682
8.2. 电子工业…… 683
8.3. 金属材料…… 683
8.4. 高分子材料…… 683
8.5. 环境保护…… 683
参考文献…… 684
基本参考文献…… 684

常用表面分析方法的简称和全称

AEAPS　Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy
俄歇电子出现电势谱

AES　Auger Electron Spectroscopy
俄歇电子能谱

AFM　Atomic Force Microscope
原子力显微镜

APFIM　Atomic Probe Field Ion Microscope
原子探针场离子显微镜

APS　Appearance Potential Spectroscopy
出现电势谱

ARPES　Angular Resolved Photoelectron Spectroscopy
(或 Angular Resolved Photoemission Spectroscopy)
角分辨光电子能谱(或角分辨光电发射谱)

DAPS　Disappearance Potential Spectroscopy
消隐电势谱

EELS　Electron Energy Loss Spectroscopy
电子能量损失谱

ESCA　Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
(=XPS)
化学分析用电子能谱

ESD　Electron Stimulated Desorption
电子诱导脱附

EXAFS　Extended X-ray Absorption Fine Structure
扩展X射线吸收精细结构

FABMS Fast Atom Bombardment Mass Spectroscopy
快速原子轰击质谱
FEM Field Electron Microscope
场电子显微镜
FIM Field Ion Microscope
场离子显微镜
IEXS Ion Excited X-ray Spectroscopy
离子激发X射线谱
ILS Ionisation Loss Spectroscopy
电离(能量)损失谱
INS Ion Neutralisation Spectroscopy
离子中和谱
IR Infra-red Spectroscopy
红外光谱
IRAS Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy
红外反射-吸收光谱
ISS Ion Scattering Spectroscopy
离子散射谱
LEED Low Energy Electron Diffraction
低能电子衍射
NEXAFS Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (=XANES)
近边X射线吸收精细结构
PES Photoelectron Spectroscopy (或 Photoemission Spectroscopy)
光电子能谱(或光电发射谱)
PhD Photoelectron Diffraction
光电子衍射
PSD Photon Stimulated Desorption
光子诱导脱附
RBS Rutherford Backscattering Spectroscopy
卢瑟福背散射谱
RHEED Reflection High Energy Electron Diffraction
反射(式)高能电子衍射
SAM Scanning Auger Microprobe
扫描俄歇(显)微探针
SEELFS Surface Extended Energy Loss Fine Structure (或 Surface Electron Energy Loss Fine Structure)
表面扩展能量损失精细结构
(或表面电子能量损失精细结构)
SEM Scanning Electron Microscope
扫描电子显微镜
SERS Surface Enhanced Raman Scattering
表面增强拉曼散射
SEXAFS Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure
表面扩展X射线吸收精细结构
SIM Scanning Ion Microscope
扫描离子显微镜
SIMS Secondary Ion Mass Spectroscopy
次级离子质谱(或二次离子质谱)
SNMS Secondary Neutral-Particle Mass Spectroscopy
次级中性粒子质谱(或二次中性粒子质谱)
SRPES Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy (或 Synchrotron Radiation Photoemission Spectroscopy)
同步辐射光电子能谱(或同步辐射光电发射谱)
SSIMS Static Secondary Ion Mass Spectroscopy
静态次级离子质谱(或静态二次离子质谱)
STEM Scanning Transmission Electron Microscope
扫描透射电子显微镜
STM Scanning Tunneling Microscope
扫描隧道显微镜
SXAPS Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy
软X射线出现电势谱
TEM Transmission Electron Microscope
透射电子显微镜
UPS Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
紫外光电子能谱
XANES X-ray Absorption Near Edge Structure (=NEXAFS)
X射线吸收近边结构
XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy(=ESCA)
X射线光电子能谱

1. 概 述

物体与真空或气体所构成的界面称为表面。这里所指的物体可以是固体,也可以是液体。然而,在目前的表面分析中,液体样品是极为罕见的,因此,表面分析的范畴一般为固体表面以及表面可能存在的吸附层。在进行表面分析过程中,对于不同的分析技术,它所涉及的深度可以从一个单原子层的真正表面到几个原子层或更深的亚表面,甚至达到几μm的表层。

固体从内部体相延伸到表面,在表面出现了原子及其电子分布的终端,从而使表面有着内部体相所不具备的特殊的物理化学性质。在很多物理化学作用中,首先接触的是表面,因此,各种过程(例如催化,腐蚀,氧化,钝化,吸附,扩散等)常常首先发生在表面,甚至仅仅发生在表面。另外,对于一些电子工业的超薄膜或微型器件,以及化学工业高分散、高比表面的催化剂等,常常表面原子所占比例很高,在这种情况下,表面和界面的情况对材料的特性将起着决定性作用。相对体相而言,由于表面的特

殊性和重要性，以及考虑到它本身具有一定的组成和结构，在二维表面的不同部位以及不同深度，情况变化多种多样，为此，人们常常专门称它为“表面相”。表面科学就是研究表面的物理化学性质，以及在表面发生的现象和过程。它广泛应用于催化、电子、冶金、有机高分子、环境保护等化学和化工领域。

表面分析作为一种实验技术，就是借助各种手段研究表面相。它所提供的信息大致有以下三个方面：①表面化学状态。包括元素种类、含量、化学价态以及化学成键等；②表面结构。从宏观的表面形貌、物相分布以及元素分布等一直到微观的表面原子空间排列，其中微观结构包括原子在空间的平衡位置，也包括原子的振动结构；③表面电子态。涉及到表面的电子云分布和能级结构。

表面分析的方法很多（见表1），总的来说，就是激发源（如光子，电子，离子，中性原子或分子，电场，磁场，热或声波等）和样品相互作用产生各种现象，同时发射出粒子或波，这些粒子和波既可以是与样品作用后的激发束，也可以是来自样品本身，通过检测这些信号，就可以得到反映样品表面特征的各种信息。

表面分析除了应用于表面、界面和薄膜以外，某些样

表1　常用的表面分析方法原理

激发手段	检测粒子	分析方法	缩略语	原理
$h\nu$	$\underline{e}$	X射线光电子能谱	XPS或ESCA	光电效应
	$\underline{e}$	紫外光电子能谱	UPS	光电效应
	$\underline{e}$	同步辐射光电子能谱	SRPES	光电效应
	$\underline{e}$	光电子衍射	PhD	光电子衍射
	$\underline{e}$	表面扩展X射线吸收精细结构	SEXAFS	体内光电子衍射
	$h\nu$	红外光谱	IR	振动能级跃迁中的光吸收
	$\underline{h\nu}$	表面增强拉曼散射	SERS	拉曼散射
	$\underline{I^+}$	光子诱导脱附	PSD	光子诱导脱附
e	$\underline{e}$	俄歇电子能谱	AES	俄歇效应
	e	低能电子衍射	LEED	电子衍射
	e	反射高能电子衍射	RHEED	电子衍射
	e	电子能量损失谱	EELS	电子非弹性碰撞
	e	表面扩展能量损失精细结构	SEELFS	体内电子衍射
	$\underline{e}$	俄歇电子出现电势谱	AEAPS	俄歇效应
	$\underline{h\nu}$	软X射线出现电势谱	SXAPS	电子去激发过程的光辐射
	e	消隐电势谱	DAPS	电子非弹性碰撞
	$\underline{I^+}$	电子诱导脱附	ESD	电子诱导脱附
	$\underline{e}$	扫描电子显微镜	SEM	慢次级电子的扫描象
	e	透射电子显微镜	TEM	透射电子聚焦成象
	e	扫描透射电子显微镜	STEM	透射电子聚焦成象
I	$\underline{I}$	次级离子质谱	SIMS	次级离子溅射
	I	离子散射谱	ISS	离子与原子间弹性散射离子与原子
	I	卢瑟福背散射谱	RBS	核间弹性散射
	$\underline{e}$	离子中和谱	INS	俄歇中和现象
ε	$\underline{e}$	场电子显微镜	FEM	场电子发射，点投影成象
	I	场离子显微镜	FIM	场电离，点投影成象
	$\underline{I}$	原子探针场离子显微镜	APFIM	场解析或场蒸发产物的质谱检测，点投影成象
	e或$\underline{e}$	扫描隧道显微镜	STM	隧道效应，扫描成象

注：$h\nu$、e、I、n和ε分别为光子、电子、离子、中性粒子和电场，画横线者代表接收的信号出自样品。

品经过处理后，非表面问题也可以化为表面问题，从而扩大了表面分析的应用范围。例如，气体或液体冷冻形成固体；固体在真空中断裂，使体相转化为表面相；溶液中组分通过电解沉积和离子交换等附着在固体表面；气体悬浮微粒吸滤到过滤膜上等。

2. 表面分析仪器

不同的表面分析技术所使用的仪器各不相同，归纳起来，大致可由下列几个部分组成。

(1) 激发源。常见的有光子、电子、离子以及电场等。

(2) 信号收集、检测和显示系统。

(3) 电子学系统和计算机系统。用以实现仪器自动控制、信号自动记录以及数据快速处理等。

(4) 真空系统。对于大多数的表面分析技术，仪器的分析室和样品制备室通常为超高真空或高真空。首先，这可以有效地防止大气中的氧、水、二氧化碳以及有机物等对固体表面的污染；其次，可以保证电子和离子等在入射以及出射的路径上，不会由于碰撞气体，偏离原来的运动方向和使能量损失；第三，为激发源（如X射线管、电子枪、离子枪等）和检测器（如电子倍增管等）提供正常的工作条件。常用的超高真空泵有离子泵、升华泵、扩散泵、涡轮分子泵以及液氦低温泵等。

(5) 进样系统。样品从大气进入超高真空分析室，必须能快速恢复到所要求的真空度。在真空系统中，样品架必须能以足够的精度和良好的重复性对样品位置进行调整，通常要求能在 X、Y、Z 方向上进行平移，并且能绕其中一个或两个垂直轴进行旋转，形成四维，甚至五维调节。为了研究信号在空间不同方位的分布，除了样品转动外，有时激发源或信号收集系统也可以转到空间不同方位。

(6) 附属装置。根据分析的不同要求，整个系统可以安装有高压气体室、样品断裂台、离子刻蚀枪、电子中和枪和样品加热冷却器等，用以制备样品以及控制实验条件。

目前使用的表面分析仪器往往为多功能的测试系统，根据不同目的，将XPS、UPS、AES、SIMS、ISS和LEED等项技术互相组合，安装在一个系统中，以便发挥各自特长，使各种信息互相印证和补充。

3. 光子和物质相互作用[1,2]

光子和物质相互作用除了可以产生一般光学的反射、折射和偏振状态变化以外，对表面分析而言，更为重要的是发生能量转移的过程，光子的能量用于电离样品中的电子（光电效应）以及使样品中的电子能级、振动能级和转动能级激发跃迁。

在表面分析中，最为常见的是光致电离后所形成的光电子能谱（PES），随着激发光源的不同，它可以分为X射线光电子能谱（XPS）、紫外光电子能谱（UPS）和同步辐射光电子能谱（SRPES）。对于XPS，较高能量的光子可以使样品内壳层电子电离，此时留下来的激发态并不稳定，它在去激发过程中可以产生X射线荧光辐射和俄歇（Auger）电子发射。

光子和物质在相互作用后，光的传播方向可以发生变化，形成光的散射。在这整个过程中，如果光子和物质相互作用时没有能量的交换，则散射前后光子的能量（或波长）不发生变化，称为弹性散射，反之称为非弹性散射。

在表面分析中，利用散射原理的方法有拉曼（Raman）光谱（见分析方法——激光拉曼光谱），这原来是一项体相分析技术，然而，在某些情况下，经过适当改进，便可以用于表面分析。最常用的方法是通过各种技术将样品制成含有粗糙金属（例如银）的表面，使表面拉曼散射增加几个数量级，称为表面增强拉曼散射（SERS）。

当光束通过样品时，由于光电效应和各种能级跃迁，光子被“俘获”，以及光子散射后偏离原入射方向，从而使入射光强度衰减，形成光的吸收。对于表面分析，涉及光子吸收的方法有红外吸收光谱（IR）（见分析方法——红外吸收光谱）和X射线吸收光谱。

对于固体样品，红外光谱和拉曼光谱主要提供表面振动能级跃迁信息。为了使红外光谱这个体相分析技术用于表面研究，可以通过多重反射-吸收［红外反射吸收光谱（IRAS）］等技术[3,4]获取表面信息。

X射线吸收光谱主要涉及的是光电吸收，当光子能量不断增加，由于轨道电子的光致电离，从而形成相应的光吸收，同时又由于光电子具有波性，可以产生体内光电子衍射，从而使X射线吸收系数出现特殊结构，称为扩展X射线吸收精细结构（EXAFS）。

另外，光电子波性也表现在光电子的直接波和光电子散射波相干叠加，称为光电子衍射（PhD）。

光子和物质相互作用可以发生光化学反应和催化作用。在吸附现象中，光子可以诱导吸附或脱附。对于后者，光子和电子有相似的作用，当它们入射到吸附表面，由于样品电子的跃迁，导致键的断裂，使吸附质点以各种形式的中性粒子或带电离子脱附，检测这些脱附碎片粒子的能量、质量和电荷等，称为光子诱导脱附（PSD）。

除此之外，光子通过物质可以引起原子和分子的热运动加剧，产生热效应。

综上所述，光子和物质相互作用后，光子的能量（或波长）、强度、偏振和传播方向都可能发生变化，并且还从样品中发射出光子、电子和各种粒子。随着光源和样品的不同，各种现象发生几率很不一样，从而形成多种可供选择的分析方法。另一方面，上述很多现象又可以使表面发生变化，甚至损伤，特别是光化学反应和吸附分子的分解与脱附，从而在分析过程中又可能使某些样品的表面信息失真。

3.1. 光电子能谱

3.1.1. 基本原理

光电子能谱（PES）所根据的原理是光电效应。当具有足够能量（$h\nu$）的入射光子同样品相互作用时，每一个光子都有一定几率把它的全部能量转移给原子、分子或固体的某一束缚电子，产生光致电离。其中一部分能量用来克服轨道电子结合能（E_B），余下的能量成为发射光电子（e^-）所具有的动能（E_K）。这一光电过程可表示为：

$$A+h\nu \longrightarrow A^{+\cdot}+e^- \qquad (1)$$

式中的 A 表示中性原子、分子或固体；$A^{+\cdot}$表示光致电离使内层轨道空位后所形成的激发态离子。

光子与原子或分子相互作用时，由于原子或分子的静止质量远比电子的静止质量大，发射光电子后，原子或分子产生的反冲能量（E_r）通常可以忽略不计。上述过程满足爱因斯坦（Einstein）能量守恒关系式：

$$h\nu=E_B+E_K \qquad (2)$$

对于固体样品，E_B 和 E_K 通常以费米（Fermi）能级为参考能级。

由于处在轨道运动的电子能级是量子化的，因此各能级发射的光电子动能都是不连续的，通过能量分析器，把不同动能的光电子分别计数［$N(E_K)$］，就可以得到分立的谱峰或具有特征结构的谱带，称为光电子能谱图［$(N(E_K)-E_K$］。不难看出，在光电子能谱的测量中，$h\nu$ 为已知值，E_K为测量值，E_B为特征值。由于 E_B反映着样品的特性，因此光电子能谱常用 E_B 来标度，表示为 $N(E_B)-E_B$图（图1）。

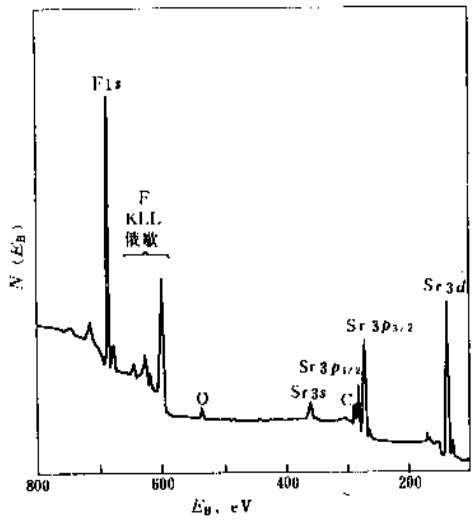


图 1　SrF_2光电子能谱图

在原子或分子中，光电子能谱为电子结构的轨道模型提供了最直接和最有说服力的证据。因此往往把上述中性体系 A 的单电子轨道和光电子峰一一对应，用电离电子所处的轨道命名峰。然而，在结合能和电子轨道的关系中应注意以下几点：首先，结合能绝不等于原子或分子的电子轨道能的负值，这是由于电子在原子或分子中的运动并不是孤立的，它们之间存在着各种相互作用，电离一个轨道电子将影响整个原子或分子体系，因此必须对电子轨道能进行一系列修正，才等于电子结合能；其次，严格地讲，当把原子或分子看成一个整体，光致电离过程实际是一个涉及多电子体系初态和终态问题，由于

$$A+h\nu \rightarrow A^{+\cdot}+e^- \qquad (3)$$

$$(T_i)(h\nu)(T_f^+)\ (E_K)$$

从初态和终态能量守恒关系，可以得出：

$$T_i+h\nu=T_f^++E_K$$

即

$$h\nu=(T_f^+-T_i)+E_K \qquad (4)$$

根据式(2)，可以得出：

$$E_B=T_f^+-T_i \qquad (5)$$

因此，结合能的真正含义是终态电离体系的能量 T_f^+与初态中性体系能量 T_i之差。一般情况下，各个光电子峰有着共同的初态 A(往往处于能量基态)和固定的 $h\nu$，于是不同动能 $E_K(=h\nu-(T_f^+-T_i))$的光电子峰就与不同能量 T_f^+的单电离体系终态相对应。终态的个数决定光电子峰个数。因此，除了用单电子轨道标识光电子峰，表示光电子来自哪一个轨道，有时还要用上述代表电离体系终态能量的谱项符号，进一步标识光电子峰；第三，在光电子能谱中，结合能仅与原子或分子轨道的能量本征值有关，对于解释分子几何形状的杂化轨道和等价轨道，它们不是电子能量的本征函数，因此不适用于光电子能谱。例如气体 CH_4分子，它的所有光电子峰仅对应于 CH_4的各个分子轨道[5]，谱图中绝不会有在四个能量上简并的 sp^3杂化轨道所对应的光电子峰。

光电子能谱的光源主要为软 X 射线、紫外线和同步辐射，它们分别称为 X 射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)和同步辐射光电子能谱(SRPES)，其中 XPS 往往也称为化学分析用电子能谱(ESCA)。

对于激发源来说，以穿透能力较强的软 X 射线为例，它可以穿透大约1000nm，然而从固体内部出射具有特征能量(即无碰撞能量损失)的光电子，一般仅仅涉及＜10nm 的深度，使光电子能谱成为表面分析的有力工具。

光电子的发射与很多因素有关，于是可以按各种不同方式进行检测。从广义上讲，光电子能谱是用一束已知

的光(已知参数为能量、强度、偏振状态和传播方向)作为激发源,在少数情况下,还从外界施加电场(例如光助场发射)或磁场(如自旋极化光电子发射),选定以上参数和条件,然后检测从样品中出射的光电子,检测项目除了上述的能量分布以外,还有动量分布、空间强度分布和自旋特性,从而获得有关样品的各种信息。

3.1.2. 光电子能谱仪

光电子能谱仪是由激发光源、能量分析器和信号检测器等组成。

(1)激发光源 有以下三种。

a. 软X射线源 一般采用Mg及Al的双阳极靶,通过切换开关,在同一个X射线管中可以任意选择$MgK\alpha_{1,2}$辐射($h\nu=1253.6$ eV)或$AlK\alpha_{1,2}$辐射($h\nu=1486.6$ eV),能量相近而重叠在一起的$K\alpha_1$和$K\alpha_2$分别对应着$2p_{3/2}\longrightarrow 1s$和$2p_{1/2}\longrightarrow 1s$跃迁。为了提高光源强度和能量分辨率,可以采用更为先进的细聚焦旋转阳极靶以及石英单色器。

b. 紫外辐射[6] 来自气体直流放电、微波放电和高电容火花等。最常用的是气体直流放电。惰性气体在放电灯内成为受激的自由原子或离子,在去激发过程中,可以产生紫外线。通常最常用的$He I\alpha$($h\nu=21.2175$ eV)是由$1s^1 2p^1(^1P_1)\longrightarrow 1s^2(^1S_0)$跃迁而产生。

c. 同步辐射光 是高速运动的电子受磁场力作用,在真空贮存环中沿着圆形轨道作向心加速运动时,在切线方向上所发射的电磁波,由于它首先是在电子加速器运行过程中发现的,因此称为同步辐射。对于高能物理来说,它是不希望的"寄生"光源,因为在发生过程中,要不断对电子补充因辐射而损失掉的能量,但由于这种光源有很多特点,利用它可以解决常规光源所无法解决的问题。它的主要特点是:① 能量范围宽,并且连续可调,从而填补了软X射线和真空紫外线之间的能量空白;② 光子通量大;③ 光束准直性好;④ 光子束经单色化后,辐射线中无杂线辐射;⑤ 具有良好的偏振性;⑥ 有特定的时间结构,辐射光由一系列脉宽很窄的光脉冲组成,可研究瞬变产物和短寿命现象;⑦ 光源的波谱特性可准确计算。用于光电子能谱,最重要的特点是上述①和⑤两点。

以上三种激发源各有优缺点。就最常用的X射线和紫外线而言,有如下差别:① X射线光子能量大,既可电离外壳层电子,也可电离内壳层电子,并且还能经常激发出俄歇电子。然而,紫外线的光子能量较小,它仅能电离外壳层价轨道电子和固体价带电子;② X射线谱线能量较宽,光电子峰的分辨率差。然而,紫外线能量较窄,对于某些气体样品,甚至可以分辨出振动能级跃迁以及个别情况下的转动能级跃迁;③ X射线和紫外线都可以电离外层电子,但是电离几率并不一样,紫外线的电离几率较大,相应有较强的光电子峰信号;④ 晶体能态的态密度实验数据和激发源能量有关,对于光子能量较低(如<35 eV)的紫外光电子能谱,它的谱图强度分布不能直接反映出实际能带的态密度,很难进行理论处理;⑤ 一般情况下,X射线光电子比紫外线光电子的取样深度大,因此,紫外线光电子提供的信息可以更好地反映样品的表面特征,然而,另一方面,它也更容易受到表面污染的干扰。至于同步辐射光,由于仪器复杂,价格昂贵,一般只用于上述激发光源所不能胜任的工作。

(2)能量分析器 能量分析器是用来分开不同动能的带电粒子,可用于XPS、UPS、AES、EELS和ISS等。虽然能量分析的外形结构各不相同,但从原理上可分为三类:空间色散型(磁式和静电式);减速电势型(见4.2.低能电子衍射)和阈值电子检测器。目前广泛采用的是静电式空间色散型能量分析器,其中最常见的结构型式为偏转式半球形(或球扇形)能量分析器(图2)和反射镜式筒镜型能量分析器(图3)。

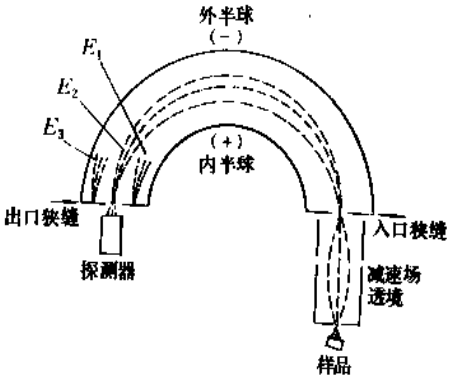


图2 静电偏转式半球形能量分析器示意图
(光电子动能$E_3>E_2>E_1$)

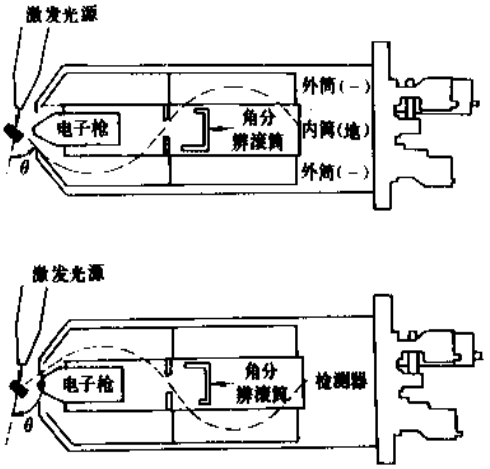


图3 装有角分辨滚筒的筒镜型
能量分析器示意图

半球形能量分析器中的带电粒子受电场作用在两球面间运动，其中沿中心等位面运动的粒子在偏转过程中无能量变化；而筒镜型能量分析器在内外套筒之间运动的带电粒子受电场作用，先减速后加速，粒子运动类似镜面反射。目前一般认为，在高分辨情况下，半球形能量分析器比筒镜型能量分析器的灵敏度高，而在低分辨情况下则相反。

为了专门研究出射光电子在空间的角分布，要求分析器能运行到空间不同方位收集信号，或在筒镜型能量分析器中利用旋转滚筒的遮盖作用，收集不同方向出射信号。

(3)检测器　检测器一般为通道电子倍增管，其功能相当于连续的倍增电极(打拿极，dynode)，带电粒子入射到倍增管后，逐级产生越来越多的次级电子，由于这种"雪崩"现象，从而达到高增益效果，使微弱信号放大。如果将单通道电子倍增管换成微通道电子倍增板，放在分析器光电子出口 的聚焦平面处(图2)，构成二维平面接收系统，此时可以同时检测不同动能的聚焦电子，从而提高接收效率。

3.1.3.　样品分析

(1)元素定性分析　分子中各原子轨道成键形成分子轨道时，内层轨道基本上仍保留原子轨道特征，因此利用X射线光电子能谱中的内层光电子峰以及俄歇峰的"指纹特性"，可以进行元素鉴定。测试中一般只需收集一次全谱图数据，便可知除H和He(对于XPS而言，它们的光电离几率极小，H的1s电子通常在化合物中参与形成分子轨道或电离成H^+)以外的所有元素。一般情况下，XPS并不是痕量元素的分析方法，但表面灵敏度很高，有时覆盖度很低的单原子层覆盖也可以检出。

(2)化学价态和化学结构的鉴定　光电子能谱图可以从各个不同角度提供这方面信息[7]。原子之间形成不同化合物主要反映在涉及价电子的谱峰发生变化，从而提供了"分子指纹"以供鉴定。然而，内层电子也会或多或少地受到影响。同一种元素，由于本身化学价态的不同(例如Mo^0,Mo^{2+},Mo^{4+},Mo^{6+})，或在化学结构式中所处的环境不同(例如羰基碳、羧基碳等)，使结合能数值相对某个标准物的数值产生位移，叫做化学位移。一般来说，原子所带正电荷越多，或周围相连原子的电负性越大，其结合能数值就越高，绝对结合能和化学位移的数值除了用于化学鉴定以外，还可以扩大用于同分异构和互变异构的工作[8]，以及在络合物和吸附现象中提供络合点、吸附位置、电子受授过程[4]、轨道能级变化等信息。

当样品为绝缘物时，由于光电子的发射，在其表面会引起电荷积累，产生荷电现象，改变光电子动能，使谱图整体位移。此时，谱图间距(即相对结合能数值)特别适合于表征元素的化学状态。其中用途最广的是俄歇参数。俄歇参数α通常定义为最强光电子峰结合能与最尖锐的俄歇电子峰结合能读数之差，即

$$\alpha=(E_B)_P-(E_B)_A=(E_K)_A-(E_K)_P \quad (\text{因为 } E_B=h\nu-E_K) \tag{6}$$

式中下标P和A分别代表光电子峰和俄歇电子峰。对于分析中最常用的是改进型俄歇参数，定义为：

$$\alpha'=\alpha+h\nu=(E_B)_P+(E_K)_A \tag{7}$$

由于$(E_B)_P$和$(E_K)_A$都是与样品有关的特征值，α涉及的是峰间距，因此α'是一个与绝缘样品荷电位移、激发源能量以及参考能级选择无关的物理量，它仅仅是一个表征样品特性的特征值，并且总是正数。在俄歇参数图(图4)中，斜率为1的对角线方向就代表一个个$(E_B)_P+(E_K)_A$为一固定值的α'线，使鉴定工作从一维$(E_B)_P$值变成二维图，对原来$(E_B)_P$值相近而无法分辨的峰，可以进一步利用α'的不同加以区别。

除此之外，某些伴峰和分裂峰也可以用于元素化学态的鉴定。

当属于不同化学基团的同种元素光电子峰结合能相近而无法分辨时，可以通过化学反应进行基团标记[9]。对于导体和非导体的混合物相，由于各物相表面荷电情况不同，当样品加偏压或用电子中和表面电荷，不同物相结合能对外界条件的响应也不一样，从而可以鉴定导体中的绝缘畴物相[10]。

(3)半定量分析　从X射线入射到最后光电子检测，对每一步物理过程和影响因素进行分析后[11,12]，某个特定轨道光电子峰强度可以表达成下式：

$$I^\infty=KFnA\,\sigma\Omega\lambda\,TD \tag{8}$$

式中　K——比例常数；

F——样品单位面积上的光子通量；

n——表面单位体积内待分析元素的原子数；

A——分析器接受狭缝有效面积；

σ——轨道电子光致电离横截面(代表某轨道电子电离几率)；

Ω——分析器的接收立体角；

λ——电子衰减常数；

T——分析器的传输效率；

D——检测器的检测效率。

式(8)要求样品表面清洁无覆盖、物相均匀、半无限厚(相对λ值而言)和非单晶等[11]。

光电子峰强度I^∞与表面单位体积内的原子数n成正比，这是定量分析的基础。式(8)中除n以外的其它各影响因素可归纳为一个元素灵敏度因子：

$$S=KFA\,\sigma\Omega\lambda\,TD \tag{9}$$

此S值概括了特定实验条件下，各种因素合起来对强度的总供献，它反映了不同元素的每个原子对峰强度相对贡献的大小($S=I^\infty/n$)，这种相对灵敏度因子一般来自成分已知的标准化合物所提供的实验值，或者对S中的

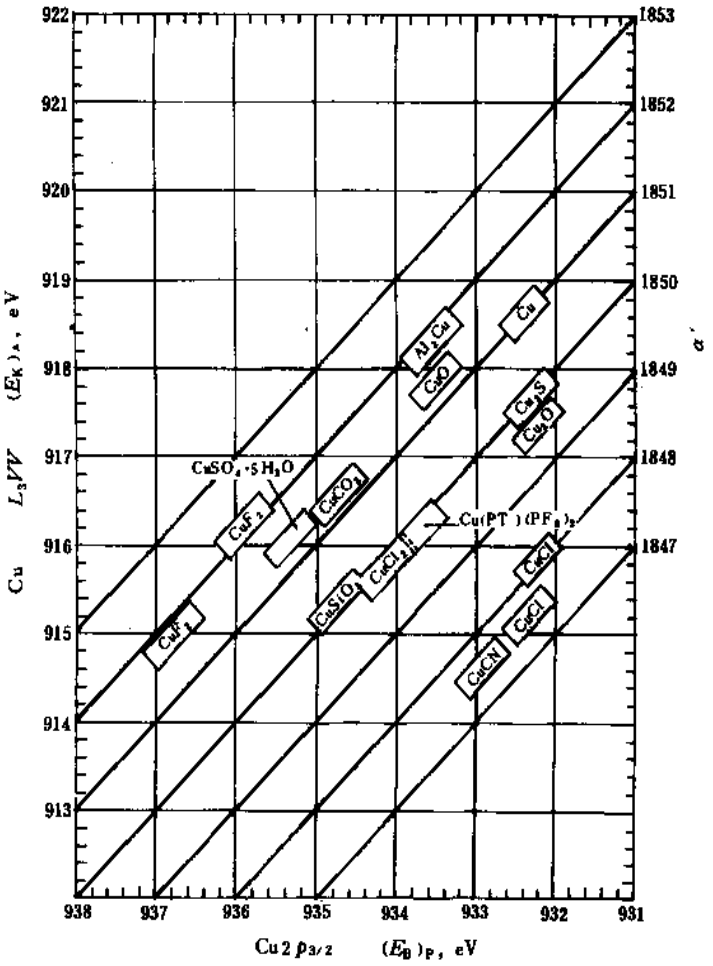


图 4 铜的改进型俄歇参数图

各个因素(如σ、λ以及仪器参数等[12~16])分别进行考虑，然后计算出相对灵敏度因子。一旦已知S，便很容易从实验值I^∞求出表面不同元素的原子数之比：

$$\frac{n_1}{n_2}=\frac{I_1^\infty/S_1}{I_2^\infty/S_2}$$

除此之外，在少数情况下，还可以从X射线荧光数据[17]或X射线激发的俄歇峰[18]进行半定量分析。

在XPS的半定量分析中，由于仪器型号、操作条件、元素化学态、表面粗糙度[11]以及样品荷电等情况的变化，都可能影响光电子峰强度，因此目前只能得到半定量结果。

(4) 深度分布和厚度测量 当厚度为t的材料A均匀地覆盖在厚衬底材料B上，覆盖层A的光电子峰强度为：

$$I_A=I_A^\infty\left\{1-\exp\left(-\frac{t}{\lambda_A^A\sin\theta}\right)\right\} \qquad (10)$$

厚衬底B产生的光电子被覆盖层A衰减后的光电子峰强度为：

$$I_B=I_B^\infty\exp\left(-\frac{t}{\lambda_B^A\sin\theta}\right) \qquad (11)$$

λ的数值与光电子动能及光电子所通过的材料有关，这种影响分别注明在λ的下标和上标。θ为光电子的出射角（图5)。

根据式(10)，当样品厚度取不同数值时，例如$t=m\lambda\sin\theta$，其中$m=1,2,3,\cdots$，此时光电子峰强度I_A分别占无限厚样品全部信号I_A^∞的63.2%，86.5%，95.0%…。因此，可以认为光电子能谱所涉及的取样深度仅为$3\lambda\sin\theta$。

从以上讨论可以看出，在光电子能谱的全部信息中，不同深度所做的贡献并不一样，越是接近表面，所占权重系数越大。另外，θ和λ值较小时，可以更突出来自表面的信息。

为了研究深度分布，可采用下面几种方法[14]：① 转动样品，改变出射角θ，研究样品各种信息随取样深度的变化；② 测量同一元素不同动能(即λ值不同)的光电子

峰强度比，例如 Mg$K\alpha$ 辐射产生的 F1s 和 F2s 光电子峰动能分别约为560eV 和1220eV，显然 F1s 取样深度较大。当研究聚乙烯表面氟化时，由于氟的受控扩散，越是深层，氟越少，因此这种样品要比均匀样品具有更高的强度比 I_{F1s}/I_{F2s}。③分析光电子峰的峰形。某元素越是分布在深层，越是有更多的出射光电子遭受非弹性散射，使能量损失，于是光电子峰低动能侧背景越高；④离子刻蚀，逐层剥离表面，然后一一进行分析，称为深度剖面分析，然而这种方法对表面有破坏损伤作用，常使信息失真。

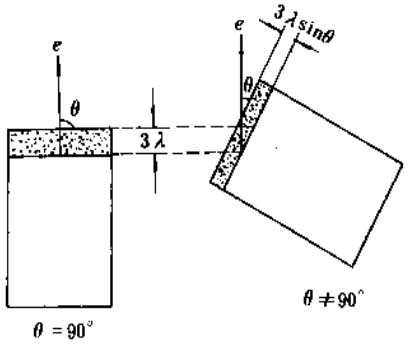


图 5　光电子能谱取样深度示意图

为了测量样品覆盖层厚度，将式(10)除以式(11)并假设 $\lambda_A^A \approx \lambda_B^B$，从而得到：

$$\ln\left[\frac{I_A/I_B}{I_A^\infty/I_B^\infty}+1\right]=\frac{t}{\lambda}\cdot\frac{1}{\sin\theta} \tag{12}$$

从实验中可以得到不同 θ 值下的强度比 I_A/I_B，利用作图或最小二乘可以得到 t/λ[11,19]，即以 λ 为单位的覆盖层厚度。

(5)理论研究　同步辐射光电子能谱(SRPES)的光源能够连续变化，利用这一特点可以研究一般光电子能谱难于解决的问题，特别是在理论研究方面开创了很多新局面。其中有固体的态密度、光致电离几率与 $h\nu$ 关系、表面能带弯曲、表面原子结构和表面电子态等。

普通的光电子能谱仪属于角积分形式，即采用大的立体接受角收集光电子，这样虽然可以保证有足够强的信号，但是这种强度数据仅仅是一定角度范围内的平均结果。如果接收信号的立体角变小，并且可以在空间任意选取接收方位，便称为角分辨光电子能谱(ARPES)。它不仅可以测量光电子动能，而且还可以测量光电子动量，从而用于研究固体能带结构；如果采用偏振光，从偏振方向和光电子发射方向的关系，可以了解电子轨道特性和吸附分子取向；当转动样品或连续改变入射光波长，从固定方位的光电子衍射强度，可以了解表面原子的空间结构。

除上述各种信息外，通过自旋极化光电子能谱还可以了解电子自旋特性。

3.2.　表面扩展 X 射线吸收精细结构

X 射线通过物质后，由于光电效应和散射[2][如相干散射和康普顿(Compton)散射]，使入射光强度衰减。在 X 射线吸收谱中，当入射光子能量逐渐增加，内层电子被激发到外层时，产生强烈光电(真)吸收，吸收系数骤增，随着 $1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$，…电子激发，分别形成 K, L_1, L_2, L_3，…吸收边，而在两个吸收边之间，吸收系数 μ 随入射 X 射线光子能量 $E(=\frac{hc}{\lambda})$ 的增加(即光子波长减小)而下降，此时：

$$\mu=AE^{-3}+BE^{-4}=C\lambda^3+D\lambda^4 \tag{13}$$

式中 A、B、C 和 D 对于一定的吸收体和吸收边分别为常数。然而，通过细致观测，除了单原子气体符合上述关系以外，在吸收边高能一侧往往并不是单调变化，而是出现振荡(图6)。

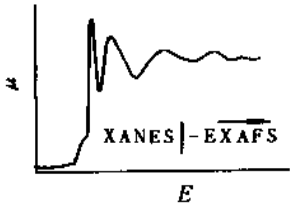


图 6　X 射线吸收谱中的振荡结构

从吸收边开始到吸收边以上大约30～50eV 的范围称为科塞尔(Kossel)结构，即 X 射线吸收近边结构(XANES)；当距离吸收边大约30～50eV 一直高到大约1000eV，称为克朗尼希(Kronig)结构，或扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)。

目前应用较多的是 EXAFS。X 射线吸收过程是轨道电子电离以及同时光子"湮没"的过程，吸收系数和光致电离几率成正比，而电离几率与电子初态及终态有关，初态即是未电离的束缚态轨道电子，终态则是出射的光电子。光电子作为波可以产生干涉，当从中心原子出射的光电子经近邻原子弹性背散射返回，此时光电子出射波和返回的散射波在中心原子处产生干涉，使终态发生变化。如果两个波位相不同，互相抵消，即光电离几率减少，反

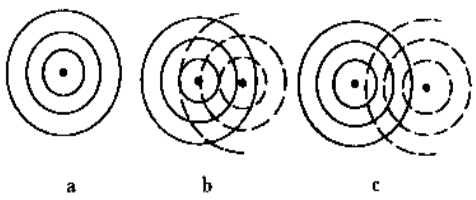


图 7　EXAFS 的终态效应
a—无近邻的单原子体系；b—多原子体系的相长干涉；c—多原子体系的相消干涉

之，即光电离几率增加(图7)。显然，波的干涉情况涉及到光电子波长以及中心原子近邻的空间原子结构，而光电子波长(或能量)与入射X射线的能量有关，于是当入射光子能量增加时，在吸收边高能一侧，形成光电离几率(即吸收系数)随着终态变化而产生振荡，这种振荡反映了近邻原子空间结构。理论分析表明：近邻配位原子距中心原子越远，吸收系数曲线振荡频率越大；然而，近邻配位原子数越多，吸收系数曲线振荡起伏越大。不难看出，EXAFS相当于体内光电子衍射过程。

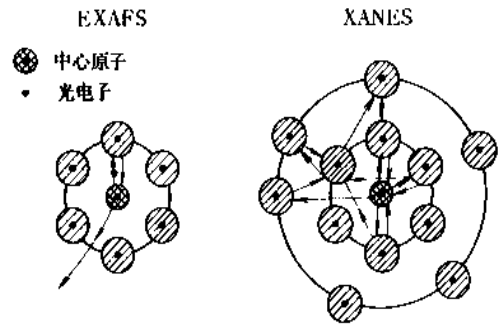


图 8 EXAFS和XANES原理示意图

EXAFS和XANES不同(图8)，近边涉及的是低能光电子，它往往要经历多重散射，而不是一次单散射，然后返回影响中心原子的电子终态，情况更为复杂，一般可用于研究近邻结构和化学态问题。

EXAFS和PhD(光电子衍射)同属于光电子衍射，它们之间的区别示于图9。PhD表现为光电子(或俄歇电子)的直接波和近邻原子的弹性散射波在出射过程产生干涉，检测信号为光电子，而不是光子。

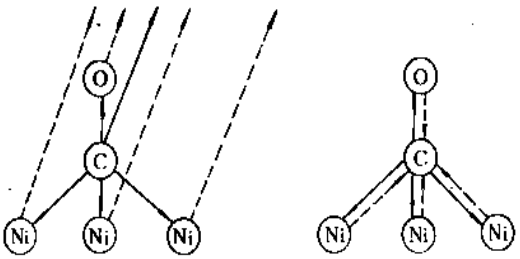


图 9 PhD(左)和EXAFS(右)的原理示意图
(实线为C1s光电子直接出射波；虚线为C1s光电子散射波。)

EXAFS的激发源是能量连续可变的X射线，较为理想的情况是采用同步辐射源。EXAFS的样品可以是单晶体、多晶体、非晶体、液体和非单原子气体。几乎周期表中所有元素都可以对其近邻结构进行研究。测试过程不要求真空条件，样品可暴露于不同气氛中，并可以控制在不同温度。

EXAFS可以提供近程结构信息，它包括中心原子和周围原子配位距离(精度为0.001～0.002nm)，以及配位原子数目，甚至还可以从近邻原子背散射特性区别出近邻原子种类。如果把偏振光用于单晶体，还可以得到原子方位和键角的信息。由于X射线穿透样品较深，原则上它是体相分析技术。然而，对于催化剂等比表面很大的样品，所研究活性组分仅在表面，利用活性组分吸收边仍然可以提供表面信息。

在进行EXAFS分析过程中，光电吸收后伴随有去激发过程，它可以产生X射线荧光、俄歇电子和次级电子。由于这些信号与吸收系数成正比，因而可以用它们代替吸收系数。当利用俄歇电子或次级电子作为接收信号时，由于具有特征能量的俄歇电子(即无能量损失而逃逸出表面的俄歇电子)以及低能次级电子所涉及样品深度很浅，因此接收俄歇电子或次级电子可以获得有关表面的信息，称为表面扩展X射线吸收精细结构(SEXAFS)。此外，还可以接收光子诱导脱附产生的碎片离子。尽管SEXAFS对表面信息很灵敏，但很少有实例。显然，SEXAFS必须在真空条件下才能收集所需的电子信号。

4. 电子和物质相互作用[1,20]

入射电子和样品的原子或分子相互作用，可以产生弹性散射和非弹性散射。在弹性碰撞中，电子受原子核及核外电子势场的作用，这相当于电子和整个原子的碰撞。由于电子质量远远小于原子质量，弹性碰撞引起的电子散射只改变电子运动方向，而能量的改变可以忽略不计，称为弹性散射。在非弹性碰撞中，电子和物质相互作用，可以引起样品中电子的激发和电离、等离子体激元的激发、声子激发以及韧致辐射(产生连续波长的光辐射)等，入射电子损失掉相应的能量，这种散射称为非弹性散射。

在非弹性碰撞中，样品受电子轰击后，内层电子电离，从而成为不稳定的激发态离子，在去激发过程中，可以产生俄歇电子和特征X射线。对于前者，将不同动能的俄歇电子分别进行计数，则为俄歇电子能谱；对于后者，实际上就是X射线谱和X射线管的工作原理。在上述情况中，入射电子的能量为固定值，如果将样品作为类似于X射线管的阳极，采用不断增加阳极电位等方法，使入射电子能量连续增加，一旦达到样品某个轨道电离阈值，其内层轨道电子就开始激发到费米能级以上的未占能级(如固体中的导带)，同时留下内层空位，并且由此引起上述的去激发过程，这样随着阳极电位的增加，“突然”会出现与去激发过程有关的软X射线和俄歇电子。另外，由于更多的入射电子参与了这种非弹性散射，使得从固体表面反射回来没有能量损失的弹性散射电子减少。如果将上述的软X射线、俄歇电子和弹性散射电子信号分别对样品电位作图，即为软X射线出现电势谱

(SXAPS)、俄歇电子出现电势谱(AEAPS)和消隐电势谱(DAPS)。

入射电子通过物质除了有散射和对薄样品的透射以外，最后残留的电子被样品吸收。在导电样品所构成的回路中，它可以形成样品吸收电流；在绝缘样品中，它可以使表面产生荷电现象。对于表面分析，后者引起检测的带电粒子动能发生变化，谱图整体位移。

在电子的轰击下，样品表面可以发生化学变化，甚至产生表面损伤[21]。对于吸附表面，吸附分子可以激发、电离、分解和脱附。与光子作用相似，对脱附的带电离子和中性粒子进行检测，称为电子诱导脱附(ESD)。

除此之外，电子和物质相互作用后，很大一部分能量要转化为热能，从而使电子轰击技术成为表面分析中高温加热样品的一种手段。然而在分析中，伴随着不同程度的温度升高，可以引起某些样品熔化、热分解和热扩散等现象。

从以上可以看出，在电子束作用下，可以产生各种现象，并且从样品表面发射出电子、光子、带电离子和中性粒子。在表面分析中，接收电子信号最为常见。检测的参数包括电子数目、能量及其空间各方位的强度分布。图10为电子作用于样品产生的电子能谱(电子数目-电子动能)示意图。

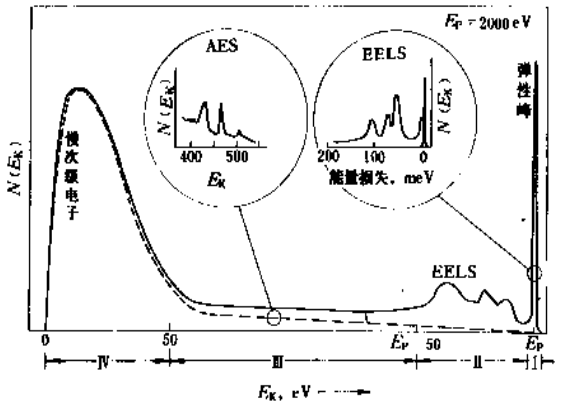


图 10　电子能量分布曲线
(右上图为声子激发形成的特征能量损失峰；左上图为俄歇电子峰。)

图10右侧(I区)尖峰是和入射电子能量一样的弹性散射峰，在表面分析中，可以用于晶体样品的衍射，例如低能电子衍射(LEED)、反射高能电子衍射(RHEED)；另外，还用于谱图能量定标和仪器能量分辨率的确定。弹性峰左侧(II和III区)有一些能量较低的峰，它是入射电子经非弹性散射形成的特征能量损失峰(少数情况下，在弹性散射峰右侧可以接收到能量增值峰)。由于损失掉的能量是由样品性质所决定的特征值，当入射电子能量改变时，弹性峰和损失峰一起移动，其间距(即特征损失能量)保持不变，这些损失峰构成了电子能量损失谱(EELS)。近年引人注意的是电离损失峰低能侧的精细结构，称为表面扩展能量损失精细结构或表面电子能量损失精细结构(SEELFS)，它可以提供原子近邻空间结构。

入射电子称为初级电子，而在非弹性散射过程，从样品中轰击出的电子称为次级电子(或二次电子)，其中最为重要的是上述的俄歇电子(III区)，它的动能由样品性质决定，与入射电子能量无关。当入射电子能量改变时，仅影响俄歇峰强度，而不影响峰位置。另外，俄歇电子和入射电子相似，也可以和样品相互作用，有时在其低能侧也会伴有特征能量损失峰。除此之外，有时在其高能侧还会出现精细结构[22]。

图10左侧(IV区)有一个半高宽为几十 eV 的低能电子峰，它是各种电子在固体内经多次非弹性碰撞，连锁式地诱发出越来越多的低能次级电子，称为慢次级电子或真次级电子。这种电子是扫描电子显微镜(SEM)最为常见的成象信号。图10中的虚线为所有次级电子的贡献，它在谱图中构成俄歇峰、次级电子背景和慢次级电子峰。

电子束的能量和强度可以大幅度调整，并且可以扫描、聚焦以及成象。扫描电子显微镜采用的是扫描成象系统，接收信号除了上述的慢次级电子以外，还可以是高能背散射电子、俄歇电子、特征X射线、样品吸收电流、阴极荧光或感应电动势等[20]，在这些特殊工作模式中，由于接收的信号不同，可以提供各种含义的表面分布信息。

上述各种分析方法的微区分辨率和检测深度互不相同，这一方面是由于入射电子在样品内的散射，于是在样品内一定深度的入射电子束斑有效直径要比入射时增大；另一方面，所产生的信号是否能被接收，还要由出射的电子、光子在样品内的衰减情况所决定。各种信号发射范围示意于图11。

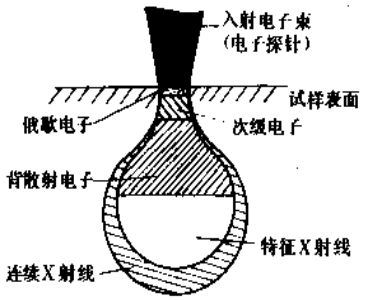


图 11　信号发射范围示意图[20]

电子束作为探针可以提供多种多样的信息，同时也

可能使表面发生变化和损伤[21]，电子束的破坏作用远比光子束更为严重，这在表面分析中要特别注意。

4.1. 俄歇电子能谱

4.1.1. 基本原理

俄歇电子的激发源通常为电子束、X射线，除此之外，还有离子束以及放射性同位素等[23]。

样品在激发源作用下，原子内壳层电子可以被击出，于是在内层留下一个空位，这时产生的离子处于激发态。这种激发态离子不稳定，有两种去激发过程(图12)：① 外层电子由高能级填补到低能级空位，发射特征X射线(经X射线辐照所形成的特征X射线又称为X射线荧光)；② 外层电子由高能级填补到低能级释放的能量，不是以上述光子形式出现，而是用于激发该原子或分子的另一个轨道电子，并使之电离，发射俄歇电子。在这个过程中，其内部并无特征X射线产生，它是一个受激离子的无辐射重新组合过程。这两个去激发过程可表示为：

$$A^{+*} \longrightarrow A^{+} + h\nu(\text{特征X射线}) \qquad (14)$$

$$A^{+*} \longrightarrow A^{2+} + e(\text{俄歇电子}) \qquad (15)$$

因此，俄歇过程的初态是一个内层有空位的单电离的离子激发态A^{+*}，终态是双电离的离子A^{2+}。以上两个过程是一个相互竞争的过程，原子序数越小，俄歇去激发过程越占优势。

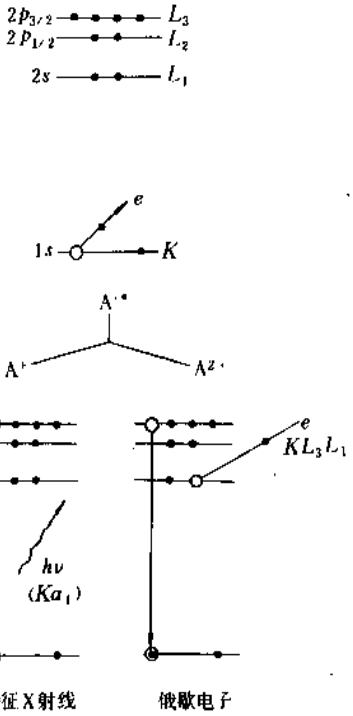


图 12　离子激发态的去激发过程

俄歇现象为三个电子参与的过程。表达俄歇跃迁可以借用X射线能级符号，并以空位出现的顺序来标识。符号$K,L,M,N,O,\cdots$分别表示电子轨道主量子数是$1,2,3,4,5,\cdots$，下标用罗马数字或阿拉伯数字进一步区分同一主量子数下各轨道电子经自旋-轨道相互作用所形成的不同状态。符号$K,L_1,L_2,L_3,\cdots$分别对应于空位的单电子状态为$1s,2s,2p_{1/2},2p_{3/2},\cdots$。用X射线能级符号表示的俄歇电子如图12所示，按空位顺序，KL_3L_1的K为激发源所电离的电子，L_3为填补K空位的电子，L_1为去激发过程所发射的电子，即俄歇电子。

对于俄歇过程，内壳层电子电离可以在小于10^{-16}s的时间里完成，而内壳层空位的寿命典型值大于10^{-15}s，比电离时间长10倍，因此俄歇电子动能与入射电子的能量无关，而由俄歇跃迁的初态和终态所决定，它是反映样品原子或分子特性的特征值。为了提高俄歇电子产额，激发源往往采用电子枪。此时由于各种电子的多次非弹性散射，有着很高的次级电子背景，一般采用微分法把俄歇峰和背景区分开。因此，俄歇电子能谱图往往是以动能E_K标度的微分谱图$\frac{dN(E_K)}{dE_K}-E_K$(图13和14)。

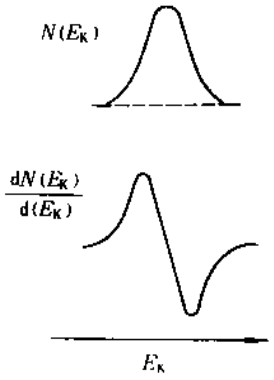


图 13　俄歇峰微分曲线示意图

俄歇电子能谱的基本问题是跃迁的类型、数目、能量和强度。

俄歇电子能谱首先关心的是俄歇电子能量，俄歇电子的动能由跃迁的初态和终态所决定，它可以从轨道电子结合能来估算。如果把俄歇过程看成"内部X射线光电效应"，根据能量守恒关系，WXY型俄歇跃迁的电子动能E_{WXY}可以表达为：

$$E_{WXY} = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+\Delta Z) \qquad (16)$$

式中$E_W(Z)$和$E_X(Z)$分别是在原子序数为Z的原子中W和X轨道上的电子结合能。从产生X射线的初态和终态来看，$E_W(Z)-E_X(Z)$为俄歇第一步跃迁所应释放的特征X射线能量，这部分能量用于发射轨道Y上的电子。由于

此时 X 轨道上已有一个空位，轨道 Y 上的电子将受到近于$(Z+1)$个原子核正电荷的引力，因此 $E_Y(Z+\Delta Z)$所代表的轨道 Y 的结合能，应大于结合能 $E_Y(Z)$，而小于结合能 $E_Y(Z+1)$，即$0<\Delta Z<1$，从而

$$E_Y(Z+\Delta Z)=E_Y(Z)+\Delta$$
$$=E_Y(Z)+\beta[E_Y(Z+1)-E_Y(Z)] \quad (17)$$

式中的修正系数 β 在0～1之间，对于不同的元素和不同的跃迁，β 的取值各异。然而，最后的修正量 Δ 永为正值。

在实际工作中，俄歇电子动能基本上是取自实验值，各种计算值仅处于理论探讨阶段。

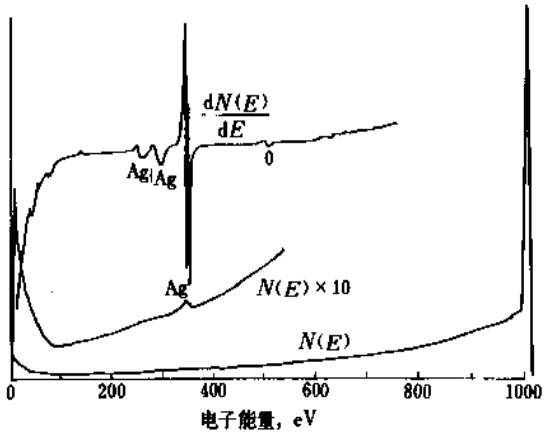


图 14　俄歇电子能谱的积分谱和微分谱

在俄歇电子能谱中，为了识别俄歇峰，首先应该明确俄歇跃迁的类型和数目，这在高分辨的工作中尤为重要。

例如，对于 KLL 的各种型式俄歇跃迁，初态是共同的，即有一个空位在 K 壳层，终态有两个空位，分别在 LL 壳层，此时可以有各种组合方式。由于不同的终态对应于不同的俄歇峰，似乎应有6种不同的 KLL 俄歇跃迁，然而实际情况远比这种估计要复杂得多(图15)。俄歇跃迁是否发生，除了要求初态和终态在能量上要有足够保证(对于 WXY 型俄歇跃迁，X 能级上的电子填补 W 能级上的空位后，必须有足够能量电离 Y 能级的电子)，还要考虑电子的各种相互作用，特别是不同的耦合方式，以及泡利(Pauli)不相容原理和一些选择对跃迁的约束[23,24]。如果忽略外层价电子可能有空位参与耦合，而仅对双电离终态进行详尽分析，最后可以得出 j-j 耦合共6条线。

俄歇跃迁 KLL 等是借用X射线能级符号，这种符号来源于单电离能级，每个能级都包含一个自旋-轨道相互作用$(l,s_i)\longrightarrow j_i$。由于俄歇跃迁符号属于 j-j 耦合范畴，因此仅适用于重元素内层以 j-j 耦合为主的情况。对于高分辨率的谱图，为了更好地描述 L-S 耦合和中间耦合，有时在俄歇跃迁符号后面附加终态 L-S 耦合谱项符号，例如 $KL_2L_3(^1D_2)$、$KL_1L_3(^3P_2)$等。

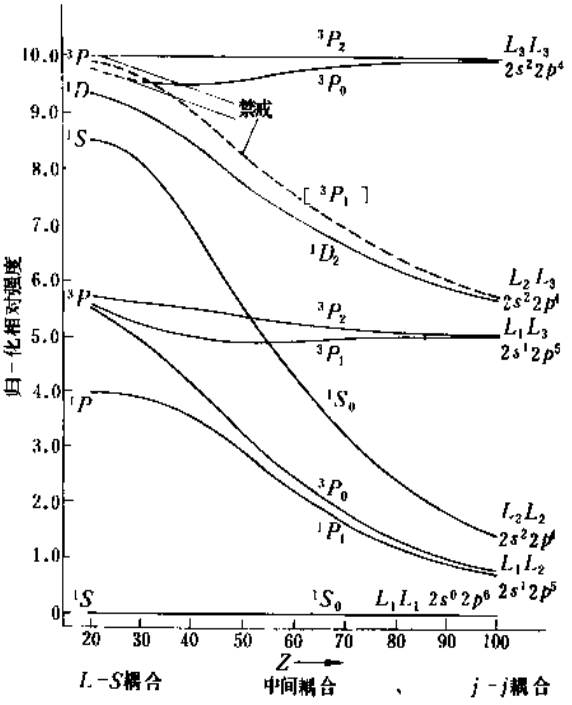


图 15　KLL 俄歇峰归一化相对能量和原子序数的关系

最后一个基本问题是俄歇峰强度。对此，除了考虑俄歇跃迁几率以外，还要涉及电子(入射电子和俄歇电子)在固体样品中与物质的相互作用以及仪器检测效率等。已对影响强度的各种因素做了大量理论工作[13]，然而在半定量工作中，各种原子对峰强度的贡献基本上来自一定实验条件下的实测结果[13,25]。

4.1.2.　俄歇电子能谱仪

俄歇电子能谱仪和光电子能谱仪有很多共同之处，只不过激发源由X射线管换成电子枪，以及增加了与谱图微分有关的电子线路和用于扩大功能的成象系统。

入射电子的束斑直径最小可达35nm左右，然而，为了得到所要求的强度等，通常要比这个数值大。另外，从上述分析，俄歇电子动能和入射束能量无关，然而入射电子动能要影响俄歇峰强度，以及影响电子枪用于其它分析工作，如电子能量损失谱，为此，通常还是尽量采用单色束。

4.1.3.　样品分析

俄歇电子能谱主要应用于元素定性、化学态鉴定和半定量分析等。

在元素定性分析中，俄歇电子微分谱图的负峰(微分值为负值)峰位和相对强度可以作为元素定性的"指纹"

依据。俄歇过程涉及3个电子，Li 原子尽管有3个电子，然而 L 壳层却只有1个电子，因此对于独立的原子而言，Be 是检出俄歇电子的最轻元素。然而，在固体中，由于价电子共有，Li 可以有 KVV 型俄歇电子（V 是固体价带能级），甚至 He 嵌入到固体里也可以产生这类俄歇电子。

在化学态的鉴定中，俄歇峰的峰位、峰形以及伴峰都可以作为与标准物参考对比的依据。

在半定量分析中，俄歇微分谱的正、负峰形成的峰－峰高可以作为俄歇峰强度：

$$I = KI_p nB\sigma\gamma\lambda TD \tag{18}$$

式中 K 为比例常数；I_p 为入射电子束流；n 为表面待分析元素的原子数；B 为背散射因子，它表明入射电子进入固体样品后，经反向散射可以进一步使表面原子的电子电离，从而在样品表面产生更多的俄歇电子；σ 为内层电子电离几率；γ 为与光辐射相竞争的俄歇跃迁几率；T 为能量分析器传输效率；D 为检测器的检测效率。除此之外，样品的粗糙度以及表面荷电都会对强度产生影响。由于存在着众多的复杂因素，目前普遍可行的办法是灵敏度因子法，即事先提供出各种元素相对灵敏度因子的系统实验数据，然后用于半定量分析[13,25]。

对于化学态鉴定和半定量分析，俄歇电子能谱一般不如 X 射线光电子能谱，并且电子束对表面的损伤远比 X 射线严重；但是电子束的能量和强度可以大幅度调整，并且可以聚焦、扫描以及成象。因此，俄歇电子能谱的特点是微区分析、选区分析。在固体表面任意选择点、线、面进行分析。如果配合离子刻蚀表面技术，还可以了解深度剖面信息。俄歇电子能谱的另一特点是成象技术。当聚焦电子束在样品表面进行光栅式逐点快速扫描，入射电子和样品相互作用产生各种电子，除了在一般扫描电子显微镜中接收次级电子以外，也可以利用能量分析器仅接收某元素具有一定动能的俄歇电子，并把它转化成荧光屏上的亮度信号。当入射电子束在样品表面的扫描和显象管电子束在荧光屏上的扫描完全同步，这时样品上“物点”和荧光屏上“像点”一一对应，由于不同时间显示的亮点余辉在快速扫描中不会立即消失，从而构成一幅显微放大像，这种分析方法称为扫描俄歇显微探针（SAM）。这种图象反映了元素在平面内的分布，因此特别适于研究合金表面物相分布、微电子线路分布、腐蚀区分布等。

4.2. 低能电子衍射

4.2.1. 基本原理

电子束入射到样品上时，与样品原子碰撞，可以产生弹性散射，由于运动着的电子具有波性，它与长程有序的样品（例如单晶或多晶）相互作用后，经样品原子弹性散射的电子波可以相干叠加，在空间特定方向上形成衍射束。

在电子衍射中，依照入射电子能量的不同，可划分为低能（10～500eV）、中能（500～5000eV）和高能（5～50keV）三种情况。在表面分析中，主要应用低能电子衍射（LEED）。

当电子能量不同，它的德布罗意（de Broglie）波的波长也就不同，波长 λ 为：

$$\lambda = \left(\frac{150}{V}\right)^{1/2} \times 0.1\text{nm} \tag{19}$$

式中的 V 为电子加速电压，V；其数值等于电子能量，eV。对于 LEED，在上述低能范围内的电子波长大约在0.1nm左右，与原子间距同一数量级，可以产生衍射。另外，处于上述能量范围的低能电子在固体内衰减长度也是最小（0.5～1nm 左右），这样从固体内部反射出来而没有碰撞能量损失的弹性散射电子仅仅涉及表面几个原子层，因而使 LEED 成为表面分析的有力工具。LEED 在单晶表面或带有吸附层单晶表面原子结构的研究中起着重要作用。

衍射方法不同于电子显微镜技术，它不能直接显示结构图象。在 LEED 的实验中，首先观测的内容是衍射束方向和衍射束强度，然后需要建立一个假想的表面结构模型，中间再经过一系列计算，最后得到符合观测数据的原子结构。不难看出，在 LEED 的研究中，衍射束方向和衍射束强度是两个最基本的问题。

LEED 的衍射方向可以用电子在二维晶面网格的弹性背散射来解释，然而对于 LEED 的衍射强度只考虑这一点是不够的，衍射强度的分析涉及到具体的散射过程及各种因素的影响，其中有单重散射的运动学理论和多重散射的动力学理论等[26]。

除了低能电子衍射以外，高能电子衍射也可以用于表面分析。当电子束的入射方向和衍射束的接收方向均为掠射时，称为反射（式）高能电子衍射（RHEED），此时尽管高能电子在样品内穿透距离较长，然而掠射所涉及的表面深度却很浅，从而突出了来自表面的信息。

4.2.2. 低能电子衍射仪

低能电子衍射仪是由电子枪、球形栅和荧光屏等所组成（图16）。

为了更好地满足低能电子衍射的要求，除了电子束是低能以外，还要求电子束具有良好的单色性（ΔE 约为0.2eV）和极小的发散度（约1°）。

在衍射仪内，为了保证入射电子和衍射电子是在无场区运动，需将衍射仪的第一个栅极（G_1）接地。为了将衍射电子与其它电子分离，第二个栅极（G_2）通常加负偏压，滤过弹性背散射电子，挡住大量能量较低的非弹性散射电子。这样，衍射束的弹性散射电子经过这个栅极后，能

量减少很多，不足以撞击到荧光屏 S 上产生亮斑，于是在荧光屏上加一个对地 5～7kV 的正电位，具体数值和荧光屏性质有关。与此同时，荧光屏上很高的正电位可以直接影响 G_2，于是在荧光屏与 G_2 之间安排一个接地栅极 G_3。荧光屏和每个栅极都是以样品为中心的球面。在这个装置内，如果栅极 G_2 上的偏压大范围连续变化，便成为减速 栅能量分析器，用于滤过不同动能的俄歇电子。两种功能互相配合，俄歇电子能谱可用于鉴定表面元素成分，而低能电子衍射则可测定各种元素原子所形成的表面结构。

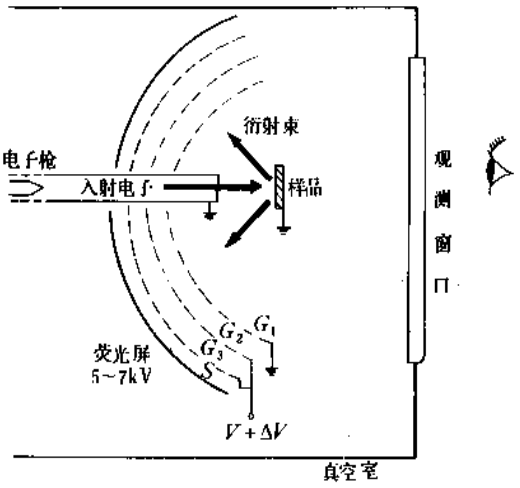


图 16　低能电子衍射仪示意图

为了记录衍射束强度，可以用照相机、微光斑光度计或高灵敏摄象机测量束斑亮度，另外也可以用法拉第(Faraday)杯直接测量衍射束电流。

4.2.3.　样品分析

低能电子衍射主要用于研究单晶表面结构。从衍射图中的衍射点位置和强度，可以研究表面晶格的大小、形状和对称性；从衍射点强度 I 随入射电子能量 E 或加速电压 V 变化的 I-E 或 I-V 曲线，可以得到表面原子的空间排列结构；从衍射斑点本身强度的角分布，可以研究表面的缺陷结构。

4.3.　电子能量损失谱

电子能量损失谱(EELS)的基本过程可表示为：

$$A+e^-(E_P)\longrightarrow A^*+e(E_K) \qquad (20)$$

当一定能量(E_P)的入射电子和样品的原子或分子(A)相碰撞时，可以发生非弹性散射，使入射电子能量降至(E_K)(少数情况也有增值)，由于碰撞前后能量守恒，因此入射电子损失掉的能量(E_P-E_K)，正好等于原子或分子经碰撞后的激发态(A^*)能量和碰撞前基态(A)能量之差。碰撞后的电子经过能量分析器使不同能量的电子分离开，这样可以得到能量为 E_P 的弹性散射峰以及能量为各种不同 E_K 的非弹性散射峰(图 10)。通过测量入射电子束的损失峰能量和相对强度，以及它们随入射角和散射角不同而变化的情况，可以得到表面原子或分子激发跃迁的信息。

特征能量损失有以下几种情况：①激发晶格振动或吸附分子振动，使之产生振动能级跃迁。这属于声子激发或吸收，其相应损失或增值能量极少，仅为几十至几百 meV 范围，只有高分辨仪器才能得到这种信息；②激发表面等离子体激元或体等离子体激元。晶体是由带正电的原子实和价电子云组成的中性体系，就这一点来说它和等离子体类似。金属中的价电子可以自由运动，半导体和绝缘体的价电子容易极化，如果入射电子通过样品，在其路径近旁较大范围内排斥价电子，产生带正电区域，同时在较远处出现带负电区域。由于正负电之间的库仑作用，负电区多余的价电子会向正电区运动，当运动过头时，正电区变为负电区，而负电区则变为正电区，于是引起价电子集体振荡。由于等离子体的振荡能量是量子化的，并且入射电子经常激发不只一个等离子体激元，从而形成一系列等间距的能量损失峰，能量损失值约为 5～30eV；③激发价电子产生带内和带间跃迁，或者激发吸附分子的价电子使之跃迁，能量损失值约为 3～20eV；④激发内层电子，使它跃迁至费米能级以上的未占满能级，这种能量损失谱称为电离(能量)损失谱(ILS)。损失能量通常为 100～1000eV。如果内层电子恰好跃迁到费米能级，则可以得到损失能量最小的电离阈值，即内层电子结合能 E_B；⑤表面扩展能量损失精细结构或表面电子能量损失精细结构(SEELFS)[22,27,28]。这是在 EXAFS 和 SEXAFS 基础上发展起来的。在上述电离(能量)损失谱中，远离电离阈值处，内层电子彻底电离，此时有两种电子，一种是从样品内层轨道电离出的电子(动能 E_f)，另一种是激发源非弹性散射电子[动能 $E_P-(E_B+E_f)$]。激发源电子损失掉的能量用于内层电子电离所需的结合能 E_B，以及电离电子所具有的动能 E_f，这时随着电离电子动能的增加，损失能量(E_B+E_f)相应增加，在电子能量损失谱图中形成拖尾，并且因电子波体内衍射，出现振荡的精细结构(图 11)，这段区域即为 SEELFS。其原理类似于 EXAFS 和 SEXAFS。实验研究表明，此时可用激发源非弹性散射电子的电子波去分析所出现的振荡结构[22,28]。这种方法和 EXAFS 及 SEXAFS 之间最主要的区别是将能量连续可变的光子激发源改换成能量固定的电子激发源，从而不再需要使用复杂庞大的同步辐射源或旋转靶强光源，并可以用电子束进行微区分析。尽管这方面工作刚刚起步，然而对于获得表面的近程结构方面已初露头角。

5. 离子和物质相互作用[1]

在表面分析中，入射离子能量大致从 1eV 到 MeV，即高于粒子热运动能量，而又低于发生核反应的能量。在这段能量范围内，入射离子和表面的相互作用，包含一系列基本过程。例如，入射离子的散射，入射离子的注入，样品表面各种粒子以不同机率的溅射，表面结构损伤(从宏观的形貌和粗糙度的变化到微观的晶格产生缺陷、位错和分子断键)，表面原子移位(水平迁移，深层嵌埋，原子混合和平衡扩散等)，表面化学反应(例如 Cu^{2+} 还原，SO_4^{2-} 分解，形成有机游离基等)，绝缘样品表面带电，表面热效应，以及伴随样品轨道电子激发，电离和入射离子本身的电中和等，都可以引起电子发射和光波辐射。随着情况的变化，以上各种过程发生的几率和程度很不一样。由于在这些过程中有粒子、电子和光子的发射，从而形成种类繁多的分析技术。例如，检测从样品表面溅射出来的次级离子，称为次级离子质谱或二次离子质谱(SIMS)；检测弹性散射离子，低能情况时称为离子散射谱(ISS)，高能情况时称为卢瑟福(Rutherford)背散射谱(RBS)；检测电子，如离子中和谱(INS)；检测光子，如离子激发 X 射线谱(IEXS)等。

离子对表面的轰击，除了用于表面分析以外，也常用于表面清洁处理、表面刻蚀、粒子溅射、离子注入、材料掺杂、离子束曝光以及表面改性等加工工艺。

入射离子与固体表面的相互作用示于图 17。

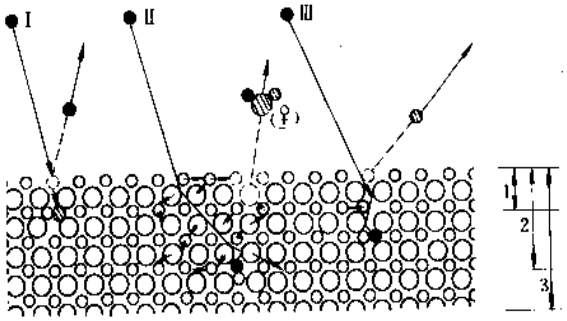


图 17 离子与固体表面的相互作用
1—发射区；2—注入区；3—晶格扰动波及区

图中 I 表示入射离子与表面原子弹性碰撞或非弹性碰撞后，引起入射离子背散射，而样品原子因碰撞产生振动、激发或反弹注入；II 表示入射离子注入样品的过程中，形成一系列级联碰撞，以及引起样品表面次级粒子的溅射；III 表示入射离子和样品原子一次碰撞产生高能的反弹溅射粒子。

在离子注入样品的减速过程中，当它把能量交给样品时，其中包括核能损和电子能损两种机理。入射离子能量较低时，核能损为主，此时入射离子把部分能量转移给靶原子，它属于弹性相互碰撞。随着能量的增加，入射离子有足够能量导致靶原子的电子激发和电离，称为电子能损，此时入射离子把部分能量转移给靶原子中的电子，它属于非弹性碰撞。显然，能损情况和入射离子能量有关，对原子量为 A 的入射离子而言，两种过程大致以 A keV 为界，低于此值，核能损为主，高于此值，电子能损为主。对于能量达到更高的 MeV 的卢瑟福背散射，入射离子和样品的作用又转化为与靶原子核的弹性背散射。如果入射离子能量再进一步提高，它会与原子核产生非弹性碰撞，最终引起原子核的激发。

从以上讨论可以看出，当离子轰击表面落在某个点时，造成损伤的部分却是一个区域。它使表面元素成分、结构、化学态都可能发生变化。因此，和入射离子有关的分析技术常常是破坏性分析技术，后面谈到的"静态"模式也只不过是损伤面积小到可以忽略而已。

5.1. 次级离子质谱

5.1.1. 基本原理

当初级离子束(如 Ar^+，O_2^+，N_2^+，O^-，F^-，N^- 或 Cs^+ 等)轰击固体样品表面时，它可以从表面溅射出各种类型的次级离子(或称为二次离子)，通过质量分析器，利用离子在电场、磁场或自由空间中的运动规律，可以使不同质荷比(m/e)的离子得以分开，并且分别计数，于是得到次级离子强度-质荷比关系曲线(图 18)，这种分析方法称为次级离子质谱或二次离子质谱(SIMS)。

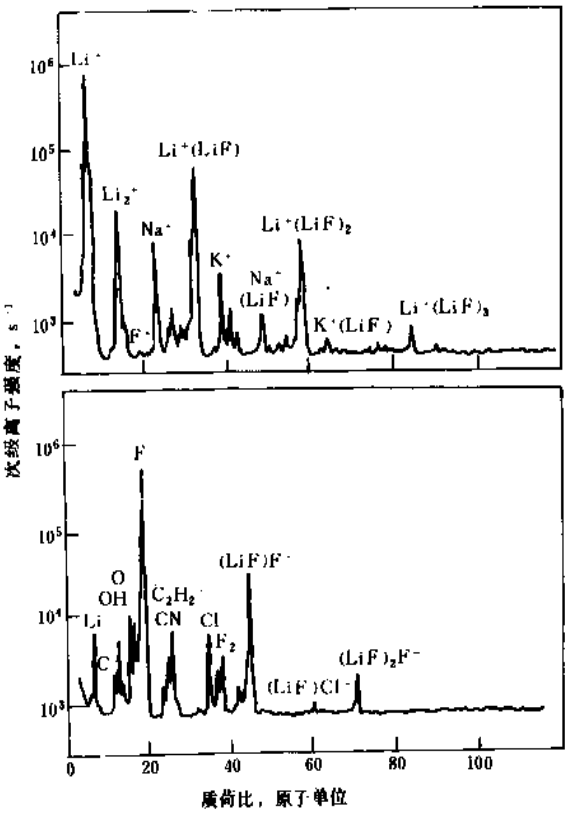


图 18 LiF 的正负次级离子质谱图

溅射出的粒子通常多为中性，其中只有一部分或一小部分为带正、负电荷的离子。粒子的溅射和多种因素有关，首先，入射离子必须具有一定的足够能量，以便克服表面对这些粒子的束缚，这种开始出现溅射所需的入射离子最低能量，称为阈值能量，对于一般金属元素大约为10～30eV。其次，在不同情况下，入射离子的溅射能力并不一样，每个入射离子平均从表面溅射的粒子数，称为溅射产额(S)。一般来说，入射离子为阈值能量时开始有溅射，然后随着入射离子能量增加，溅射产额增加。当入射离子能量较高时，它会直接进入固体深处，而深处移位原子并不容易从表面逸出，此后溅射产额趋于饱和，然后下降，最后到MeV的卢瑟福背散射时，入射离子仅仅与原子核进行弹性碰撞，几乎观察不到溅射和表面损伤，其检测深度达μm级。

元素种类或化合物类型不同时，溅射产额不同，大约为0.1～10原子/离子，一般情况下，彼此相差不到一个数量级。这样对于多组分溅射常常表现出或多或少对某些组分的择优溅射，这在离子刻蚀的深度剖面工作中会引起信息失真。除此之外，入射离子的种类、入射角以及样品的晶面取向、表面氧化、表面粗糙度等因素都会对溅射产额产生影响。

常规的次级离子质谱仅仅收集正离子或负离子，为此定义正负离子产额($S^{\pm}$)分别为溅射产额与电离几率β^{+}和β^{-}的乘积，其示意式为：

$$S^{\pm}=S\beta^{\pm} \tag{21}$$

次级离子产额和入射离子、样品以及真空气氛等因素有关。

入射离子的种类和能量可以影响次级离子产额。次级离子质谱通常采用Ar^{+}等惰性气体离子作为入射离子。如果选用电负性的入射离子，如O^{-}、F^{-}、Cl^{-}、I^{-}，可以极大地提高正的次级离子产额；如果选用电正性的入射离子，如Cs^{+}等，则可以极大地提高负的次级离子产额。在分析中，可以选择不同的入射离子，以使某个成分的灵敏度增加。

不同样品的次级离子类型和产额是不同的，即使同一种元素处于不同的化合物或基体中，由于其它成分的存在，次级离子产额也会发生变化，产生基体效应。次级离子溅射与中性粒子溅射不同，它要涉及电子转移，当其它成分影响到原子的电子状态，次级离子产额就会发生变化。因此，对于同一种元素，由于形成的化合物不同，甚至同一种金属元素处于不同的合金中，其灵敏度都可能发生变化，这给定量工作造成严重困难。

样品表面氧化或向分析室的样品附近注入少量氧，除了可以产生新的含氧的次级离子以外，还可以显著地提高和稳定正的次级离子产额，减少不同元素相对灵敏度差别，从而减少基体效应的影响。

除此之外，绝缘样品表面电荷积累，电子中和枪及样品偏压的应用都会对次级离子产额产生影响。

次级离子具有一定的能量分布和空间分布。对于前者，单原子离子通常比分子离子具有更多的高动能分布，当m/e相同而无法进行质量分离时，可以安排一个能量窗口，只允许具有某种能量的离子通过，然后再进行质量分析，从而可以利用次级离子能量分布分辨不同的离子。

实验中得到的次级离子峰强度，除了与次级离子产额有关以外，还要受收集信号条件的影响。当仪器种类和实验条件不同时，次级离子接收情况也就不同。

一般来说，样品的粒子溅射产额差别并不太大，而某一特定离子的产额随着化合物的不同，却可以存在几个数量级的差别。另外，同一个化合物的各种不同次级离子的产额也存在几个数量级的差别，因此质谱图中的次级离子流强度通常用对数坐标表达。

溅射出的粒子种类很多，可以是原子、分子或原子簇，它们既可以是电中性的粒子，也可以是带正、负电的次级离子，其所带的电荷数除了常见的±1价的单电荷以外，也可能有±2、±3等多电荷情况，另外还可能处于受激状态。在次级离子质谱中出现的离子类型有分子离子(如M^{+})，准分子离子[如$(M+H)^{+}$，$(M-H)^{-}$]，碎片离子，原子簇离子(如Si_2^{+})，多电荷离子以及高能亚稳离子。这些离子不论化学成分，还是所带的电荷数，往往并不同于一般化学所涉及的离子(图18)。在次级离子的形成过程中，由于可能存在亚稳离子的分解，溅射粒子出射后互相复合，再加上入射离子或气氛同表面相互作用，所接收到的次级离子并不一定总是保持原样品分子或晶体结构中原子的相邻关系。这在决定样品化学成分和结构式时一定要注意。

在质谱图中，不同质荷比的峰不但反映化学成分的不同，而且同时也提供了不同质量的同位素信息。

次级离子质谱有"静态"和"动态"两种。在静态次级离子质谱(SSIMS)中，入射离子能量低(<5keV)，束流密度小(nA/cm^2量级)，以此尽量降低对表面的损伤百分比，使单层寿命延长几小时，并且每个入射离子对表面作用不会重叠或互相干扰，这样接收的信息可以看作是来自未损伤的表面。动态次级离子质谱(DSIMS)，入射离子能量较高，束流密度大，表面剥离速度快，分析的深度深，在表面分析过程中，它会使表面造成严重损伤。离子探针即属于典型的动态情况，其入射离子能量可以高达20keV，束流密度为mA/cm^2量级。

为了克服次级离子质谱的某些不足，现已出现了一些有关的分析技术。当用高速中性原子束代替初级离子束，同样可以从样品表面溅射出离子，并且在分析绝缘样品时，可以避免表面出现荷电效应，这种改进的次级离子质谱称为快速原子轰击质谱(FABMS)。

在上述常规的次级离子质谱中，不同元素的溅射产

额差别比次级离子产额差别小，并且溅射的粒子中有很大比例的中性粒子。如果能使溅射的中性粒子进一步电离，再进行质谱分析，这样由于中性粒子的后电离和基体无关，从而在一定程度上可以避免次级离子发射的基体效应，这就是次级中性粒子质谱(SNMS)。

除此之外，还有激光束以及粒子加速器技术所形成的有关质谱技术。

5.1.2. 次级离子质谱仪

次级离子质谱仪主要由离子枪、次级离子分析系统、检测系统、成像系统、真空系统、计算机系统以及电子中和枪、注氧系统等辅助设备组成(见 2. 表面分析仪器)。

(1)离子枪 离子枪产生的离子束可以用于表面分析(如 SIMS，ISS 等)、扫描成像、表面逐层剥离的深度剖面分析、表面清洁处理等。不同的功能对离子枪的要求很不一样。在静态次级离子质谱中，入射离子能量低于5keV，束流密度为 nA/cm² 量级。为了获得较强的信号，束斑直径通常较大。离子束一般具有扫描功能，在扫描成像过程中，束斑越小，成像越清晰。在定量分析及各种机理的研究中，入射离子纯度、能量分散度和束流稳定性都必须达到较高的水平。为了满足上述各种功能的要求，通常束流能量为 200eV～5keV，束流密度为 10^{-10}～10^{-3}A/cm²，束斑直径从 mm 级到 μm 级或更小。

离子枪的类型很多，有热阴极电子轰击、双等离子体和液态金属场致发射等。

(2)次级离子分析系统[29] 次级离子具有一定能量分布，而且伴随次级离子的产生还有散射离子、中性粒子以及电子和光子等，因此，次级离子分析系统的设计采用能量过滤与质量分离相结合，并配合各种措施，最大限度地排除其它粒子在检测器上产生信号，而将具有一定能量范围的次级离子一一进行收集检测。

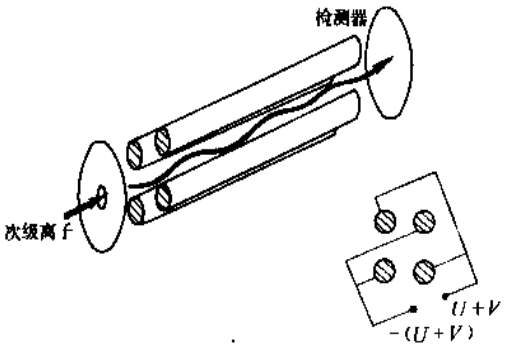


图 19 四极滤质器示意图

质量分析器是次级离子质谱的核心部件，早期多采用双聚焦磁式质谱分析器。目前广泛采用四极滤质器(图19)。它是由截面呈双曲面的四根平行杆组成。四杆分别排列在正方形四角位置，其中两个对角电级所加电压为 $U+V$，另外两个对角电极所加电压为 $-(U+V)$，这里 U 为直流电压，V 为交流射频电压，$V=V_0\cos\omega t$。在所形成的四极电场中，改变 U 和 V_0，但维持 U/V_0 值及射频频率不变，便可以实现质量扫描，分别收集质量数不同的次级离子。

与磁质谱分析器比较，四极滤质器不用庞大的磁铁，结构简单，操作方便，缺点是分辨率较低，并且存在"质量歧视"，即质量越大，离子传输效率越低。

另一个正在发展中的是飞行时间质量分析器。在漂移管内，质量 m、电荷 ne 的离子在加速电压 V 的作用下，动能为：

$$\frac{1}{2}mv^2=neV \tag{22}$$

于是，离子的运行速度为：

$$v=\left(\frac{2neV}{m}\right)^{1/2} \tag{23}$$

离子进入长度为 L 的自由空间，飞行时间为：

$$T=L\left(\frac{m}{2neV}\right)^{1/2} \tag{24}$$

次级离子在漂移管中的飞行时间与离子质荷比(m/ne)的平方根成正比，质荷比越大，到达检测器的时间越长，从而将不同质荷比的次级离子分开接收。增加长度 L，可以提高分辨率。由于它是采用脉冲工作方式(以脉冲触发作为计时起点)，扫描速度极快，并且没有质量限制，一次脉冲便能依次检测到所有次级离子。因此，特别适合研究极快过程。另外，次级离子传输率也高。然而，由于次级离子初始运动状况各不一样等原因，也限制了分辨率。

在质量分析器前面附加一个真空气体电离装置，便可对分析室内残余气体进行质谱分析，用于研究不同条件下(如加热升温)样品分解或脱附的气体产物，监测真空室中残留气体状况以及进行真空检漏。

5.1.3. 样品分析

次级离子质谱可用于化学成分分析及同位素分析。它可以分析周期表中的所有元素，包括 X 射线光电子能谱及俄歇电子能谱所不能检测的 H 和 He。次级离子质谱的灵敏度和信噪比极高，检测能力可达 ppm，甚至 ppb，特别是对 K、Na、Al、Mg 等元素极易检出，可进行痕量杂质分析。次级离子质谱除了提供元素信息以外，同时还可提供不同质量原子的同位素信息，从而可以用于分析同位素标记的样品。

次级离子质谱的样品可以是无机物、有机物以及生

物高分子等。对于有机分析，可以提供分子式、分子量、有机基团以及化学结构式等方面的信息（见分析方法——质谱分析）。对于不易蒸发、热稳定性差的固体有机样品，在一般有机质谱中会受到很大限制，然而在次级离子质谱中却得到迅速发展。次级离子质谱的谱线往往十分复杂，尽管谱峰的识别和解释有很多规律可循[30]，但是从各种次级离子质量推断出分子式或结构式并不是一件简单的工作。目前由于计算机技术的普及，为谱图存贮和破译创造了一些方便条件。

离子束和电子束一样，可以聚焦和扫描，从而可以在样品表面任意选择点、线、面，进行选区分析和微区分析，微区范围可达 μm 级，甚至更小。另外，由于离子束有剥离表面的作用，还可以对样品进行深度分析。然而，采用动态次级离子质谱模式时，往往表面受到极大破坏，如果离子束固定一个点不扫描，则刻蚀后在样品表面形成凹面弧坑，更难提供真实的逐层均匀剥离的信息。尽管如此，对各种干扰因素进行估计和判断后，还是可以提供一些深度剖面信息。次级离子质谱的深度剖面结果与光电子能谱、俄歇电子能谱的深度剖面结果有一个显著区别，次级离子质谱分析的是溅射离子，而后两者分析的是粒子溅射后留下来的剥离表面。多组分样品的择优溅射等干扰因素，对这些不同分析方法的影响也很不一样。

离子束扫描成象类似于扫描电子显微镜和扫描俄歇显微探针。当接收入射离子诱导出的电子信号，可以得到表面物理形貌的放大像；另外，如果通过质量分析器接收特定的次级离子信号，还可以得到表面化学成分的分布图。从而构成了扫描离子显微镜（SIM）的不同功能。

次级离子质谱的定量工作受到多种因素的干扰（如基体效应，仪器型号，实验条件等），然而，对于某些样品，采用经验公式或标准样品进行校准，还是有可能提供一些定量结果。

5.2. 离子散射谱

5.2.1. 基本原理

低能（0.2～3keV）惰性气体离子（He^+，Ne^+，Ar^+等）入射到固体表面时，入射离子与表面原子之间的相互作用，可以简单地看成是两个“孤立”的自由粒子间的弹性碰撞。这是由于：①运动着的微观粒子虽然具有波粒两重性，但是对于入射离子而言，其波长远比样品晶格常数为小（例如 1keV 的 Ne^+，$\lambda=0.0002nm$），这样的入射离子完全可以被看成是粒子；②尽管晶格中的原子并不处于自由状态，但是由于入射离子能量远远大于靶原子在晶格中的结合能，这样靶原子可以被看成是自由的、非束缚的粒子。当靶原子的结合能相对较大时，可以把这种影响归结为靶原子“有效质量”增加；③对于惰性气体离子，由于活性差，在固体表面无化学反应。另外，从碰撞的能损角度来看，在上述低能情况下，可以忽略靶原子中电子的激发和电离。基于以上三点原因，可以将入射离子和靶原子之间的碰撞视为自由粒子间的弹性碰撞。

当低能、单色的惰性气体离子入射到固体表面时，由于入射离子与表面原子之间为弹性碰撞，因此碰撞前后能量和动量守恒，同时考虑到室温下固体原子的晶格振动能很小（仅为 $10^{-2}eV$ 量级），可以认为碰撞前靶原子是静止的，初速度为零，由此可得入射离子一次弹性碰撞条件下能量关系式（图 20）：

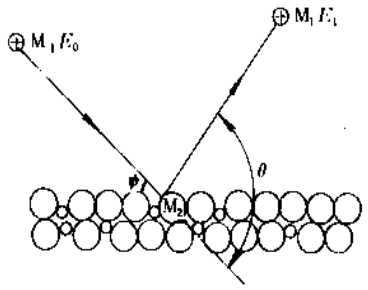


图 20　入射离子在固体表面弹性散射示意图

$$\frac{E_1}{E_0}=\left(1+\frac{M_2}{M_1}\right)^{-2}\left\{\cos\theta\pm\left[\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2-\sin^2\theta\right]^{1/2}\right\}^2 \tag{25}$$

式中　E_0，E_1 ——碰撞前入射离子动能和碰撞后散射离子动能；

M_1，M_2 ——入射离子质量和靶原子质量；

θ ——入射离子的散射角。

当$\frac{M_2}{M_1}$由大到小，上式可划分为三种情况：$\frac{M_2}{M_1}\geqslant 1$ 时，上式仅取正号形式，这是低能离子散射谱经常遇到的情况；$1>\frac{M_2}{M_1}\geqslant\sin\theta$ 时，上式带正负号；$\frac{M_2}{M_1}<\sin\theta$ 时，上式无解。

当 $\theta=90°$ 时，上式可简化为：

$$\frac{E_1}{E_0}=\frac{M_2-M_1}{M_2+M_1} \tag{26}$$

此时，样品靶原子质量：

$$M_2=M_1\frac{1+E_1/E_0}{1-E_1/E_0} \tag{27}$$

显然，上式仅在 $\frac{M_2}{M_1}\geqslant 1$ 时才有意义。以上各物理量的相互关系示于图 21，其中 $A=\frac{M_2}{M_1}$。

低能离子散射谱就是借助于能量分析器，将某一固定散射角 θ 下各种不同动能的散射离子一一分离，然后分别计数，从而得到散射离子能量分布图(图 22)，即散射离子束强度或 I-散射离子动能 E_1(或 E_1/E_0)关系曲线。由于 E_0、M_1、θ 为已知值，因此通过式(25)可以从散射离子峰动能 E_1 得出样品靶原子质量 M_2。

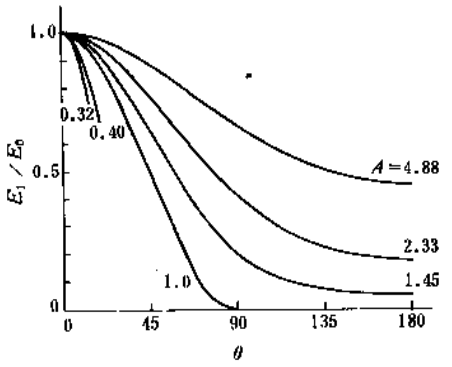


图 21　不同 $A\left(=\frac{M_2}{M_1}\right)$ 值下相对能量 $\frac{E_1}{E_0}$ 随散射角 θ 变化的关系曲线

散射离子峰的动能还可能受其它因素影响。除了一次碰撞的单散射以外，在某些情况下，入射离子还可能受到不只一个靶原子的排斥作用，从而产生多重散射峰，改变峰位，特别是低能、低入射角的重离子呈向前的小角度散射更容易发生。另外，当 E_0 低到一定程度，靶原子结合能不能忽略，或者 E_0 值过高，非弹性散射增加，以及绝缘样品的表面荷电效应都会使峰位发生变化。

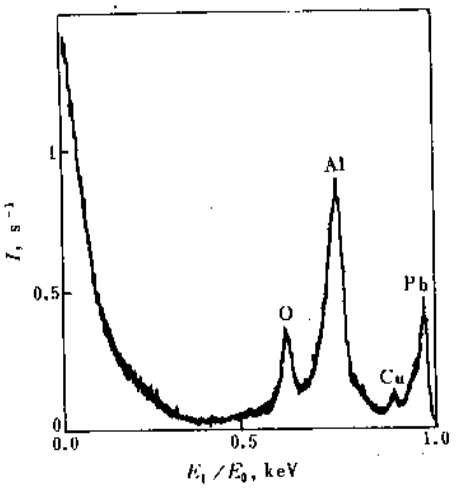


图 22　合金表面离子散射谱图
(左侧大峰为溅射次级离子峰)

式(25)可以写成函数形式 $E_1(\theta, E_0, M_1, M_2)$，将 E_1 对 M_2 求取偏导数，最后得到：

$$\frac{M_2}{\Delta M_2}=\frac{E_1}{\Delta E_1}\cdot\frac{2A}{A+1}\left[\frac{A+\sin^2\theta_1-\cos\theta_1(A^2-\sin^2\theta_1)^{1/2}}{A^2-\sin^2\theta_1+\cos\theta_1(A^2-\sin^2\theta_1)^{1/2}}\right] \tag{28}$$

上式表达了离子散射谱中质量分辨本领 $\frac{M_2}{M_1}$ 与仪器固有的能量分辨率 $\frac{\Delta E_1}{E_1}$ 的关系，当 $\frac{\Delta E_1}{E_1}=100$ 时，式(28)中各物理量的关系可表达成图 23。

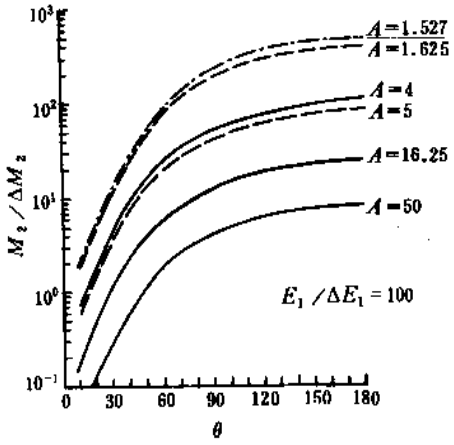


图 23　不同 $A\left(=\frac{M_2}{M_1}\right)$ 值下质量分辨本领随散射角 θ 变化的关系曲线

从式(25)和(28)[3]，以及相应的图 21 和 23 可以得出：① $\frac{M_2}{M_1}<1$ 时，θ 会有一个无数学解的盲区，$\frac{M_2}{M_1}$ 越小，这个盲区越大；② 在仪器 θ 固定的情况下，入射离子质量 M_1 越小，靶原子 M_2 可被检测的质量范围越大(即更小的 M_2 也满足 $\frac{M_2}{M_1}\geqslant\sin\theta$)；③ $\frac{M_2}{M_1}$ 越大以及 θ 越小，入射离子碰撞后能量转移小，谱峰 E_1 向 E_0 靠拢集中，分辨率下降，特别是当 $\theta<90°$ 时，分辨率下降更快；④ 仪器能量分辨率好，有助于质量分辨本领的提高。

在低能离子散射谱中，所接收到的散射离子强度与多种因素有关。由于散射离子强度正比于表面原子密度，因此低能离子散射谱可以用于元素的定量分析。另外，在某些情况下，由于入射离子和样品之间可能存在着电荷交换，使得散射离子强度随着入射离子能量的不同而波动变化，这一方面对定量工作造成困难，而另一方面又可以利用离子强度波动变化规律，区分质量相同的不同元素以及原子的不同化学环境。除此之外，所接收到的散射离子强度还受各种仪器因素影响，某些较小的入射角 ψ 和较小的 θ 角对应于较大的散射离子强度。

5.2.2.　离子散射谱仪

(1)离子源　要求入射离子束纯度高、单色性好、发散度低。为了获得高质量的谱图，在入射离子到达样品前先经过一个质量分析器，以保证入射离子具有单一质量

数及电荷，并通过离子光学系统，保证离子能量单色性好和发散度低。常用离子源有热阴极电子轰击型或双等离子体型等。

(2)能量分析器　能量分析器的形式与光电子能谱等相似，然而由于接受的粒子情况不同，偏转电极所加电压和极性等操作条件要做相应的调整。另外，离子轰击靶面产生溅射离子后，有时可以引起严重的本底噪音，为此在进入分析器前可以加一个质量分析器，滤掉其它质量的离子，以减少本底噪音。

(3)检测器　可用电子倍增器接收信号，当它和光电子能谱等用同一个电子倍增器时，仅需对操作条件做相应调整。

5.2.3.　样品分析

在离子散射谱的工作中，低能弹性散射一般主要发生在表面一二个原子层，这是由于入射离子在碰撞时，样品的上层原子明显对下层原子有遮盖屏蔽作用，当入射离子越深入样品底层，被中和的几率就越大，因此 ISS 提供的信息有着很强的表面特征。

在表面分析中，ISS 可以提供多种信息[32]：① 利用 ISS 峰位和表面原子质量有关，进而得到表面元素的组成；② 利用散射离子强度和入射离子能量的关系，以及原子结合方式对有效质量的影响，可以得到化学态和化学结合方面的信息；③ 利用弹性散射过程中上层原子对下层原子的遮盖屏蔽效应，以及多重散射与表面结构的关系，可以得到表面结构信息[33]，特别是吸附层原子或分子所处位置的结构信息；④ 利用散射强度和表面原子密度成正比，在某些情况下，通过校准可以进行表面定量分析。

5.3.　离子中和谱

入射离子到达固体表面附近，可以有三种途径得到电子进行电中和：一种是样品表面的一个电子跃迁到离子上，并放出光子，然而以这种光辐射形式释放能量的几率很小；另外两种出现几率较大的过程是共振中和与俄歇中和。

当低能惰性离子，如 5～10 eV 的 He^+、Ne^+、Ar^+ 入射到固体表面附近时，能级关系如图 24 所示。每个图的左侧均以金属为例，阴影表示填满到费米能级的导带，右侧是入射离子的局域位井。在 a 中离子的空位态有一个宽化的能级，跨在费米能级上下，此时金属表面的电子由于隧道效应可以穿过势垒，到达离子同一水平的能级，使离子成为一个激发态的中性粒子。此时电子的迁移没有能量变化，叫做共振中和(图 24 中的 1)，它的逆过程是电子从原子激发态进入到费米能级以上的未填充能级，称为共振电离(图 24 中的 2)，通过电荷交换最后达到平衡。

如果导带的一个电子经隧道效应跃迁到离子更深的空位能级上(图 24 中的 b)，则所应释放的能量并不以光辐射形式放出，而是经非辐射重新调整，引起金属导带的另一个电子发射出去。测量出射电子的能量和相对强度，称为离子中和谱 (INS)。这个中和过程与俄歇过程 WVV (V 为价带能级) 很相似，只不过空位 W 不是由样品原子内层提供，而是由入射离子提供，故称为俄歇中和过程，因此离子中和谱实质上是属于电子能谱的范畴。

当样品表面附近产生内层有空位的受激原子 (如共振中和)，或者入射的离子换成内层有空位的受激原子(图 24 中的 c)，样品导带电子可以跃迁填入受激原子内层空位，同时将受激原子的外层电子首先去激发，退到基态空位能级，而样品导带的一个电子发射出去，称为俄歇去激发。这两个过程的初态和终态是一样的，发射出的电子动能也一样，只是不同过程发射电子的几率不同。

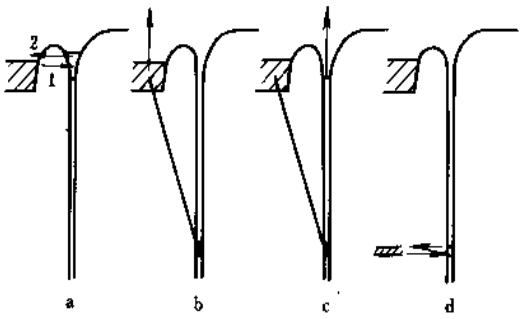


图 24　入射离子在表面的电荷交换
a－共振电荷交换(1－共振中和，2－共振电离)；
b－俄歇中和；c－俄歇去激发；d－准共振电荷交换

上述过程可以表示为下式：

$$B^{\dagger}+A[ne^-]\underset{\text{共振中和}}{\overset{\text{共振电离}}{\rightleftharpoons}}B^*+A^+[(n-1)e^-] \qquad (29)$$

$$B+A^{2+}[(n-2)e^-]+e^-$$

式中 B、B^+、B^* 分别为入射束的原子、离子和激发态原子；A 为样品；方括号表示电子数的情况。俄歇中和涉及到样品 A 中有两个电子变动，而俄歇去激发涉及到样品 A 中仅有一个电子变动，它们的电子能量分布的谱带形状不同，从而可以判断哪些是所需的俄歇中和谱。

离子中和谱的信息具有很强的表面特征，全过程仅涉及固体表面的最上层原子，从离子中和谱可以获得固体表面占据态的电子态密度。

6.　场和物质相互作用

在表面分析领域中，场和物质相互作用所产生的各种现象，主要应用于各种特殊类型的显微镜。这些显微技

术与衍射技术相比较，虽然都可以提供原子结构的信息，但是显微技术可以直接显示表面各个不同部位原子排列情况，可以观察动态变化及局部结构；而衍射技术由于样品往往是有序晶体，必须经过各种复杂的数学运算，才能进一步推算出原子的空间结构，因而它所反映的是表面一定探测范围内统计平均的结果。

6.1. 场发射显微镜

在室温或室温以下，从金属表面发射出电子的几率完全可以忽略不计，然而在足够强的电场强度下（10^7～10^8V/cm），它可以使固体表面的势垒变薄，势垒顶点降低，根据量子力学的隧道效应，在这种情况下，虽然电子没有被激发到更高的能级，但是固体中的电子仍然有一定几率穿透势垒，发射到真空中去，称为场电子发射。利用这种原理制造的场电子显微镜（FEM）如图25所示。为了获得足够强的电场，将样品制成针尖形状（曲率半径<100nm），处于中心的样品为阴极，同心的荧光屏为阳极，在强电场作用下，电子就从样品尖端发射出去，并且沿径向电力线方向加速到荧光屏上，随即产生亮点，从而以点投影的方式形成样品尖端的放大象。发射电流对逸出功（即功函数）的变化非常敏感，而逸出功与样品种类、发射方位的晶面、表面的吸附有关，再加上样品表面非均匀性引起各部位场强的变化，从而使样品表面不同部位有不同的发射电流。这种技术除了用于测量不同晶面的逸出功以外，它特别适合于研究不同晶面的吸附现象，并且可以对吸附粒子在表面的扩散过程进行动态观察。

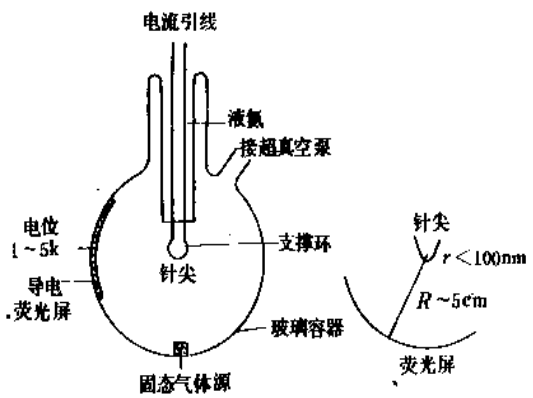


图 25 场电子显微镜示意图

将FEM的阴极和阳极对调，并且在样品周围充以压强约10^{-1}Pa的“成像气体”，如H_2、He、Ar或Ne等，这时反向的强电场（如10^8V/cm）可以使气体的电子经隧道效应进入金属，从而使成像气体电离，称为场电离。场电离形成的气体正离子和FEM发射的电子类似，它以同样的点投影方式在荧光屏上形成样品尖端的放大像，这就是场离子显微镜（FIM）。由于原子排列伸出的凸缘位置场强度较强，在它的上方容易引起电离，从而亮点对应于这类原子位置。这种方法特别适用于研究晶体微观缺陷结构，以及表面吸附、重构、外延和气-固相互作用等，它同样也可以用于过程现象的动态观测。

上述方法的空间分辨率受发射电子或气体离子各自横向运动所限，FEM的分辨率可以达到2.0nm左右，而FIM在低温下，气体离子横向运动减弱，分辨率可以达到0.25nm。

在反向强场作用下，样品尖端的吸附质点或样品本身的原子也可以呈正离子形式发射出去，分别称为场解析和场蒸发。为了进一步搞清样品吸附粒子或杂质的种类以及数量等，可以利用质量分析器，对上述正离子的发射亮点进行质谱分析，称为原子探针场离子显微镜（APFIM）。除了逐点进行质谱分析外，经过技术改进，甚至可以得到有特定质荷比的亮点分布像。

在上述方法中，特别是FEM和FIM，其设备非常简单，但是由于样品必须能加工成一个极细的针尖，并且还要有足够强度承受强场的拉力（特别是FIM），这使得场发射显微镜的应用受到极大的限制。

上述原理除了用于表面分析以外，还可以用于制造高性能的电子枪和离子枪，产生束斑小、强度高的电子束和离子束。

6.2. 扫描隧道显微镜[34~38]

以金属针尖为一电极，而固体表面为另一电极（图26），当它们之间的间隙缩小到原子尺寸数量级（<1nm）时，其间的势垒将减薄，从而产生电子的隧道效应。电子以一定几率穿透势垒，从一个电极到达另一个电极，这样两个导体以及之间的薄绝缘层便构成了隧道结。

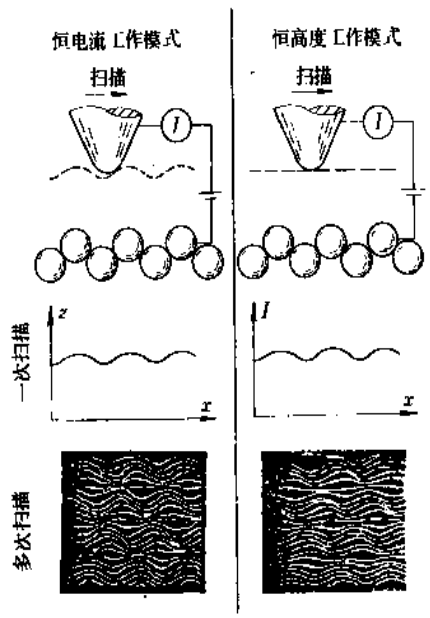


图 26 扫描隧道显微镜两种工作模式示意图

在两个电极之间加一个很小的直流电压(2×10^{-3}～2V)，便可以测量隧道电流。对于针尖探针，隧道电流被限制在针尖和表面之间的一条线状通道内。由于隧道电流与两个电极的有效间隙成指数关系，因此它对两电极之间的间隙十分敏感，每增加0.1nm，隧道电流就大约减少一个数量级。扫描隧道显微镜(STM)就是利用这个原理记录表面形貌和原子排列结构。

探针在样品表面移动进行扫描时，可以采取两种不同的工作模式。图26左侧为两电极电压不变的条件下恒电流工作模式，在扫描过程中，为了维持电流恒定，反馈系统必须迅速调整探针高度，从而描绘出与表面原子轮廓有关的高度变化轨迹；图26右侧为恒高度模式，探针在样品表面永远沿着一个平均高度进行扫描，当电极电压不变时，可以得到扫描过程电流变化的曲线。第一种扫描方式最为常见，它不要求样品表面呈原子水平平整；第二种扫描方式不要求探针做 z 方向的机械运动，从而可以依靠电子学系统进行快速扫描，但是它要求样品表面必须呈原子水平平整。最后结果除了表达成曲线图以外，还可以将高度或电流的变化表达成不同灰度或颜色，以图象形式显示出来。STM 的曲线和图象直接描绘了表面电子云态密度的分布，它除了反映表面形貌和原子空间排列情况以外，还可以反映出表面电子分布的变化，从而得到表面原子种类的信息。

目前，STM 在最佳情况下，横向分辨率为0.1nm，垂直表面分辨率为0.01nm。为了获取高分辨率图象，探针的针尖必需极细，甚至顶端只能有1个原子，并且要在严格的防震措施下，以极高的精度在样品表面定位和移动扫描。

STM 是一种无损的分析方法，表面各部位能以原子尺度直接显示。样品温度可高可低，气氛条件可以是真空、常压气体，甚至可以用水或液氮作为隧道结的绝缘层。将 STM 与电子显微镜在内的所有显微技术相比较，它可以选择在更接近实际的工作环境下进行测试。

STM 的缺点是要求样品具有导电性。针对这一问题，在 STM 的基础上最近又发展出一种原子力显微镜(AFM)，测量表面原子与扫描探针尖上原子之间存在的极其微弱的原子间力，通过控制原子间力恒定等工作模式，扫描得到表面的原子结构。

在表面分析中，STM、AFM 等是一些正在迅速发展、并具有广泛应用前景的方法。

7. 各种表面分析方法的比较

表面分析方法种类繁多，各有其特点，为了合理地选择实验方法，在表2中针对一些基本情况进行了大致

表 2　各种表面分析方法的比较

分析方法	信息种类①							取样范围		样品要求	表面损伤	实验条件
	结构						表面态	深度	微区			
	衍射法		显微成象法			振动结构						
	长程	短程	物理形貌像	化学成分像	原子或晶体结构							
XPS (或 ESCA)								亚表面	差	不能检测 H,He	不易	
UPS							*	表面	中		不易	
SRPES							* *	表面 亚表面	中		不易	
PhD		*						亚表面	差		不易	
SEXAFS		* *						亚表面	差		不易	EXAFS，不要求真空
IR						* *		体相表层	差		不易	不要求真空
SERS						*		体相表层	中	含 Ag,Cu,Au 粗糙表面	不易	不要求真空
PSD								吸附层	差	含吸附层	必有	
AES				* *				亚表面	优	不能检测 H	易	
LEED	* *							表面	中	单晶	易	
RHEED	*							表层	差	表面平整晶体	易	
EELS						*	* *	亚表面	优		易	
SEELFS		*						亚表面	优		易	
AEAPS								亚表面	差	各元素检测灵敏度变化大	易	
SXAPS								亚表面	差	各元素检测灵敏度变化大	易	

续表

分析方法	信息种类①							取样范围		样品要求	表面损伤	实验条件
	结构						表面态	深度	微区			
	衍射法		显微成象法			振动结构						
	长程	短程	物理形貌像	化学成分像	原子或晶体结构							
DAPS								亚表面	差	各元素检测灵敏度变化大	易	
ESD			*					吸附层	中	含吸附层	必有	
SEM			* *					表面	优		易	
TEM			*		*			薄层	优	超薄样品	易	
STEM			*		*			薄层	优	超薄样品	易	
SIMS			*	*				表面表层	优		必有 SSIMS 可忽略损伤	
ISS					*			表面	中	特别适合轻基体中重元素	必有	
RBS								表层	中		无	
INS							*	表面	中		无	
FEM				* 功函分布				表面	优	针尖样品	针尖易断	
FIM					*			表面	优	针尖样品	针尖易断	
APFIM				*	*			表面	优	针尖样品	针尖易断	
STM			*		* *			表面	优	导电样品	无	不要求真空

① 各种分析方法通常所能提供的信息用 * 表示，其中有代表性或具有发展前景的项目用 * * 来表示。

比较。由目前情况来看，在化学和化工方面应用较多的是XPS、AES、SIMS、ISS、LEED、SEM等，在实际工作中，往往同时选用几种方法，以便互相印证，互相补充，从而获得可靠完整的信息。随着新技术的开发，高水平工作的不断出现，其性能和指标将远远超出表2中的一般情况。

8. 应 用[4,8,39]

表面分析技术的应用范围很广，现今在基础理论研究和工业产品测试中，发挥着越来越重要的作用。

8.1. 催化剂

多相催化反应发生在催化剂表面，催化剂的表面特征直接影响着催化性能。过去对催化剂的研制，往往是采用不同配方和在不同实验条件下反复进行对比实验，盲目性很大。自从开发了表面分析技术以后，人们可以直接获得催化剂表面元素组成、化学状态、化学结构和分散状态等多种信息，从而解决了催化过程的机理、催化剂的筛选、催化剂再生和中毒等问题。

多相催化剂用于气体反应，不可避免地涉及到气体分子吸附在固体表面。以CO在金属表面的吸附为例，在ISS中，样品表面的上层原子对下层原子有屏蔽遮盖作用，利用下层原子散射信号衰减，可以得到吸附结构。当把铜-镍合金吸附CO前后的谱图进行对比，发现镍峰比铜峰的衰减比例更大，说明CO优先吸附在镍原子上。另外，以氧峰与碳峰的强度比高于正常值，说明CO是以分子形式垂直吸附在镍原子上，且氧原子朝上。在LEED中，从CO吸附在Ni(001)上的衍射数据，同样也得到了ISS的结论，并且进一步得出Ni－C间距为0.172nm，C－O间距为0.115nm[4]。在UPS中，将气相CO的谱图与吸附在镍上的CO的谱图进行对比，从结合能的变化得到电子授受过程，CO的碳原子孤对电子进入到镍的空位d轨道，形成σ配键，与此同时，金属镍原子的d轨道电子又反馈到CO的反键空轨道，形成反馈π键，其总效果是键的协同强化[4]。在XPS中，CO吸附在铁上，C1s峰位和温度有关，当温度升高至290K时，新出现的C1s峰说明C－O之间开始断键，形成金属碳化物[4]。由于几种表面分析技术的互相配合，因此可以从不同角度得到各种信息。

多相催化剂往往把催化组分分散在比表面很大的γ-Al_2O_3或SiO_2等载体上，在制备和应用过程中，可能产生各种物理化学变化，此时常规的XPS可以提供表面元

素组成、化学状态、成分比例以及分散状况等。如果将不同性能的催化剂进行对比，很容易查出催化剂失活和中毒的原因，如砷中毒、表面积炭、活性组分吸附污染、活性组分组成或化学价态发生变化等。

8.2. 电子工业

随着电子工业的发展，电子元器件日益趋于微型化和薄膜化，这就使得各种不同材料形成了大量表面和界面，在表面和界面产生的各种现象，如腐蚀、污染、互扩散、偏析等，都会对材料组成和结构产生影响，从而改变元器件特性，并且产生一些新的工艺问题，如接触电阻、焊接性能、薄膜附着强度等。

在电子工业中，表面分析技术不但可以用于研究材料结构、能带、电子态等理论问题，而且在元器件的细加工工艺过程中，如晶体生长、切片、抛光、清洗、氧化、刻蚀、注入、扩散、钝化和封装等方面提供各种分析手段。

在分子束外延中，外延材料以分子束形式射向高温基片表面，使其在原衬底结构的基础上连续沉积，从而生长出具有一定性能和完整结构的单晶薄膜，对于这个工艺过程，RHEED可以监测外延层的晶体生长。AES和SIMS可以用于表面分析和深度剖面分析，其中AES适合于分析不同深度的元素组成，STMS适合于检出不同深度下极其微量的掺杂和污染。

在微电子学中，为了制造电阻器，首先可以把镍-铬合金制成薄膜，然后通过氧化处理调整电阻值，经XPS分析，镍-铬合金的氧化并不是镍、铬同时氧化，其氧化膜只有Cr_2O_3。如在氧化膜上镀铝，可以观察到氧化态的铬峰和元素铝峰减少，而元素铬峰和氧化态的铝峰增加，即：

$$Cr_2O_3+2Al \longrightarrow 2Cr+Al_2O_3 \qquad (30)$$

从而解释了这种电阻器有铝接触点存在时，可以产生高电阻的Al_2O_3，从而使薄膜电阻失效[39]。从这个例子可以看出表面相具有特殊性，它可以发生体相所不能发生的现象。

8.3. 金属材料

金属材料的表面和界面经常会发生吸附、化学反应、偏析和扩散等物理化学过程，使表面或界面的元素组成和物相分布等明显不同于金属体相的情况。通过表面分析获得这方面的信息，可以研究表面的腐蚀、钝化、磨损、镀层、涂层、焊接以及脆化断裂等问题。

表面分析技术用于研究金属材料存在着一些有利条件。如表面分析通常要在超高真空的条件下进行，金属在谱仪制备室经过机械刮磨或离子刻蚀，一般均成为未氧化和未污染的新鲜表面。为了研究金属吸附、腐蚀、扩散等过程和机理，可以分别引入O_2、H_2O、CO_2等，或在真空条件下镀膜，然后选择不同压力和温度制备样品，以供研究。当金属材料在真空中断裂，可以把体相问题转化为表面相问题，新鲜的断口集中显露出金属材料的最薄弱部分，由于断口处没有受到大气气氛的干扰，因此利用AES等可以找出断裂原因，如有易脆物相、晶界间氧化、晶界间硫或磷偏析，并且还可以进一步提供有害成分在断口处的分布。例如WO_3经H_2还原可以制备灯泡的钨丝，利用AES可以发现质量差的钨丝晶粒交界处有大小不等的气泡，气泡处有过量的钾偏析，如果在生产过程中稍加过量的钙和铝，便可以影响钾的分布，减少断丝，延长灯丝寿命。

金属材料通常具有良好的导电性，即使电子束和离子束入射到样品表面也不产生荷电效应，常见的AES和SIMS等技术可以充分发挥作用。利用入射束的聚焦扫描性能，可以在表面任意选择点、线、面，进行分析，特别是对表面的细微处，如腐蚀斑，进行分析。另外，通过扫描成像技术，还可以得到表面形貌和元素分布，并进一步推断出表面物相分布和金相分布。也可以利用各种技术的探测深度不同，取得深度分布信息。如ISS可提供表面一两个原子层信息，AES和XPS可提供几nm亚表面信息，RBS则可提供μm级表层信息。

8.4. 高分子材料

高分子材料的性质虽然通常是体相问题，然而在某些情况下，表面相的信息常更为人们所关注，如表面老化、表面氧化、表面氟化、表面接枝、表面改性、表面基团偏析、表面静电现象以及聚合物涂层的附着和互扩散等。

以医用高分子材料为例，人造心脏和人造血管的机械性能要由材料的体相性质所决定，然而，重要的抗凝血性能却是由表面性质所决定。在各种化学、物理、生物因素中，表面的化学组成和结构最为重要。例如，在线性多嵌段结构的聚醚型聚氨酯中，二异氰酸酯与扩链剂反应形成硬段，聚醚为软段。通过SEM可以观察到微观的相分离，硬段聚集成岛状分散相，处于软段所形成的连续相中。通过XPS分析，可以得到高分子链段和基团在表面的组成。从中总结出高分子链段的组成、配比、原子量、溶剂等因素对表面的影响以及抗凝血作用的关系。

8.5. 环境保护

在环境保护中，为了研究污染物的生成机理，除了要了解污染物的元素成分及含量外，还应该着重考虑污染元素的化学状态，即这些元素形成了何种有害化合物，以及这些化合物在一定条件下所发生的变化，如光化学反应、粉末催化作用等。

例如，空气中的浮尘表面吸附有氮化物，从XPS的N1s峰结合能数据，可以鉴定出氮的化学态为硝酸盐、铵

盐、氨基、吡啶等。对一天内不同时间和不同颗粒度的浮尘分别取样，可以总结出吸附污染规律，以及与上下班汽车高峰时排气的关系。

烟雾灰尘中含有硫，硫吸附在某些氧化物表面会产生变化。经 XPS 分析表明，过渡金属氧化物如 Fe_2O_3 和 MnO_2 表面有催化作用，硫很快氧化成硫酸盐，而吸附在碱土金属如 CaO 和 MgO 上，硫的氧化作用就慢得多。

总之，表面分析技术的迅速发展，为各个学科的发展开辟了新的领域，同时也为工业测试提供了新的手段。同时，科学技术的发展对表面分析技术也提出了更高的要求。例如，在微电子学中，样品越来越小，掺杂和杂质的浓度越来越低。为此，提高仪器空间分辨率和检出灵敏度，无疑是今后电子产品分析中的重要课题。

参考文献

[1] A. W. 赞德纳主编，强俊、胡兴中译，《表面分析方法》，26～44页，国防工业出版社，北京，1984年。

[2] 谢有畅、邵美成编，《结构化学》，下册，55～57页，人民教育出版社，北京，1979年。

[3] 同[1]，283～296页。

[4] Gasser, R. P. H., "An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals", pp. 129～172, Clarendon, Oxford, 1985.

[5] Rabalais, J. W., "Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", p. 89, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.

[6] 同[5]，p. 22。

[7] Dwight, D. W., Fabish, T. J. and Thomas, H. R. (eds), "Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties", pp. 203～219, American Chemical Society, Houston, 1981.

[8] Yoshida, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**(2), 498～501 (1980).

[9] Windawi, H. and Ho, F. F. L. (eds), "Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis", in "Chemical Analysis", vol. 63, pp. 37～208, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1982.

[10] Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F. and Muilenberg, G. E., "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", pp. 3～31, Perkin-Elmer Corp., Minnesota, 1978.

[11] Fadley, C. S., "Progress in Solid Chemistry", vol. 11, pp. 265～343, 1976.

[12] Jablonski, A., Ebel, M. F. and Ebel, H., *J. Electron Spectrosc. Relate. Phenom.*, **40**, 125～140 (1986).

[13] Seah, M. P., *Surf. Interface Anal.*, **8**, 85～88 (1986).

[14] Powell, C. J., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(3), 1532～1539 (1986).

[15] Ebel, H., Zuba, G. and Ebel, M. F., *J. Electron Spectrosc. Relate. Phenom.*, **31**, 123～130 (1983).

[16] Hughes, A. E. and Phillips, C. C., *Surf. Interface Anal.*, **4** (5) 220～226 (1982).

[17] Ghosh, P. K., "Introduction to Photoelectron Spectroscopy", pp. 214～226, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.

[18] Cazaux, J., *Applications of Surface Science*, **10**, 124～140 (1982).

[19] Ebel, M. F., *J. Electron Spectrosc. Relate. Phenom.*, **14**, 287～322 (1978).

[20] 清华大学分析化学教研室编，《现代仪器分析》，下册，658～695页，清华大学出版社，北京，1983年。

[21] ASTM Standard E 983－84, in *Surf. Interface Anal.*, **10**, 173～175 (1987).

[22] Derrien, J., Chainet, E., Crescenzi, M. D. and Noguera, C., *Surf. Sci.*, **188/190**, 590～604 (1987).

[23] Siegbahn, K. (ed.), "Alpha-, Beta-, and Gamma Ray Spectroscopy", vol. II, pp. 1523～1532, North-Holland, publ. Co. Amstertam, 1965.

[24] Sevier, K. D., "Low Energy Electron Spectroscopy", p. 145, Wiley-Interscience, New York, 1972.

[25] Davis, L. E., MacDonald, N. C., Palmberg, P. M., Riach, G. E. and Weber, R. E., "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", 2nd ed., pp. 1～18, Physical Electronics Industries Inc., Minnesota, 1976.

[26] Somorjai, G. A., "Chemistry in Two Dimensions Surfaces", p. 50, Cornell University Press, New York, 1981.

[27] Woodruff, D. P., *Surf. Interface Anal.*, **11**, 25～35 (1988).

[28] Fei, L., Zheng, Y., Zhang, Q. J. and Hua, Z. Y., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(4), 879～881 (1987).

[29] 同[20]，351～361页。

[30] 同[20]，381～396页。

[31] Taglauer, E. and Heiland, W., *Appl. Phys.*, **9**, 261～275 (1976).

[32] Barr, T. L. and Davis, L. E. (eds), "Applied Surface Analysis", *ASTM STP*, **699**, 111 (1980).

[33] 同[1]，47～62页。

[34] 白春礼、傅亨，百科知识，(3)，总231～235 (1987)。

[35] Hansma, P. K. and Tersoff, J., *J. Appl. Phys.*, **61**(2), R1～R23 (1987).

[36] Binnig, G. K. and Rohrer, H., *IBM J. Res. Develop.*, **30**(4), 355～369 (1986).

[37] Golovchenko, J. A., *Science*, **232**, 48～53 (1986).

[38] Calvin, F. Q., *Physics Today*, **39**(8), 26～33 (1986).

[39] 潘承璜、赵良仲编，《电子能谱基础》，165～251页，科学出版社，北京，1981年。

基本参考文献

1. 陆家和等编著，《表面分析技术》，电子工业出版社，北京，1987年。

2. Ertl, G. and Küpper, J., "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", 2nd ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.

3. Woodruff, D. P. and Delchar, T. A., "Modern Techniques of Sur-

face Science", Cambridge University Press, Cambridge, 1986.

4. Czanderna, A. W. (ed.), "Methods of Surface Analysis", Elsevier, New York, 1975.
5. Ibach, H. (ed.), "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", Springer-Verlag, Berlin, 1977.
6. Kane, P. F. and Larrabee, G. R. (eds), "Characterization of Solid Surfaces", Plenum, New York, 1974.
7. Prutton, M., "Surface Physics", 2nd ed., Clarendon, Oxford, 1983.
8. Briggs, D. and Seah, M. P. (eds), "Practial Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1983.
9. Briggs, D. (ed.), "Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", Heyden, London, 1977.
10. Carlson, T. A., "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Plenum, New York, 1975.
11. Brundle, C. R. and Baker, A. D. (eds), "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications", vol. 1, 1977; vol. 2, 1978; vol. 3, 1979; vol. 4, 1980; vol. 5, Academic Press, London, 1984.
12. Mehlhorn, W. (ed.), "Encyclopedia of Physics", vol. XXXI, Springer Verlag, Berlin, 1982.
13. Teo, B. K., "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis", Springer-Verlag, Berlin, 1985.
14. Bianconi, A., Incoccia, L. and Stipcich, S. (eds), "EXAFS and Near Edge Structure", Springer Series in "Chemical Physics", vol. 27, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
15. Furtak, T. E. and Chang, R. K. (eds), "Surface-Enhanced Raman Scattering", Plenum, New York, 1982.
16. Thompson, M., Baker, M. D., Christie, A. and Tyson, J. F., "Auger Electron Spectroscopy", Wiley-Interscience, New York, 1985.
17. Pendry, J. B., "Low Energy Electron Diffraction", Academic Press, London, 1974.
18. van Hove, M. A. and Tong, S. Y., "Surface Crystallograph by LEED", Springer Series in "Chemical Physics", vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
19. Ibach, H. and Mills, D. L. (eds), "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations", Academic, New York, 1982.
20. Benninghoven, A., Werner, H. W. and Rüdenauer, F. G., "Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications & Trends" in "Chemical Analysis", vol. 86, Wiley-Interscience, New York, 1987.
21. Fiermans, L., Vennik, J. and Dekeyser, W. (eds), "Electron and Ion Spectroscopy of Solids", Plenum Press, New York, 1978.
22. Gomer, R., "Field Emission and Field Ionization", Harvard Monographs in Applied Science 9, Harvard University Press, Cambridge, 1961.
23. Müller, E. W. and Tsong, T. T., "Field Ion Microscopy", Elsevier, New York, 1969.

biaomianhuoxingji he xidiji

表面活性剂和洗涤剂　Surfactants and Detergents

俞福良　轻工业部
谢安君　中轻原材料开发公司

1. **表面活性剂**…… 688
1.1. 概述…… 688
1.2. 物化性质…… 688
1.2.1. 界面现象…… 688
1.2.2. 表面活性剂溶液的性质…… 691
1.2.3. 表面活性的测量…… 693
1.3. 阴离子表面活性剂…… 693
1.3.1. 羧酸盐…… 694
1.3.2. 酰基氨基酸盐…… 694
1.3.3. 磺酸盐…… 694
1.3.4. 硫酸盐…… 699
1.3.5. 磷酸酯…… 701
1.3.6. 全氟阴离子表面活性剂…… 701
1.4. 非离子表面活性剂…… 701
1.4.1. 乙氧基化合物…… 701
1.4.2. 羧酸酯…… 703
1.4.3. 链烷醇胺缩合物…… 704
1.4.4. 聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚醚…… 705
1.4.5. 烷基聚苷…… 705
1.5. 阳离子表面活性剂…… 705
1.5.1. 脂肪胺…… 705
1.5.2. 氧化叔胺…… 706
1.5.3. 聚氧乙烯脂肪胺…… 706
1.5.4. 季铵盐…… 706
1.5.5. 聚乙烯基吡啶衍生物…… 706
1.6. 两性表面活性剂…… 706
1.6.1. 烷基甜菜碱…… 707
1.6.2. 咪唑啉羧酸盐…… 707
1.7. 生产与经济概况…… 707
1.8. 用途…… 708
1.8.1. 纺织工业…… 709
1.8.2. 食品、饲料和发酵工业…… 709
1.8.3. 造纸工业…… 709
1.8.4. 皮革工业…… 709
1.8.5. 化妆品工业…… 710
1.8.6. 矿石浮选…… 710
1.8.7. 金属加工业…… 710
1.8.8. 电镀…… 710
1.8.9. 建筑材料…… 710
1.8.10. 农业和园艺…… 711
1.8.11. 其它用途…… 711
2. **洗涤剂**…… 711
2.1. 经济概况…… 711
2.2. 去污…… 712
2.2.1. 污垢…… 713
2.2.2. 基材…… 713
2.2.3. 去污机理…… 714
2.2.4. 影响去污作用的因素…… 716
2.3. 洗涤剂配方组分…… 718
2.3.1. 表面活性剂…… 718
2.3.2. 助剂…… 718
2.4. 去污力测定…… 723
2.4.1. 织物去污力测定…… 724
2.4.2. 硬表面去污力测定…… 724
2.5. 洗涤剂类型…… 724
2.5.1. 家用洗涤剂…… 724
2.5.2. 工业用洗涤剂…… 725
2.6. 制备方法…… 725
2.6.1. 液体产品…… 725
2.6.2. 粉状产品…… 725
2.7. 分析…… 726
2.8. 环境保护…… 727
参考文献…… 728

1. 表面活性剂

1.1. 概 述

表面活性剂是一种有双亲性结构 (amphipathic structure) 的有机化合物，至少含有两种极性与亲液性迥然不同的基团部分。表面活性剂分子的非极性基对极性强的溶液有较小的亲和力，称为亲油基或憎水基。分子的极性基是极性相当强的亲水基或憎油基。亲溶剂的基团也称为亲液基，而疏溶剂的基团则称为憎液基。表面活性剂的这种双亲性结构特征，使它即使在浓度很低的溶液中，也能选择性定向吸附在气-液，液-液或液-固系统的表面或界面，使表面能或界面能有显著改变。当表面活性剂溶液的浓度超过一定浓度，即超过临界胶束浓度 (cmc) 时，体相内的表面活性剂分子或离子生成聚集体，称为胶束。表面活性剂往往有润湿、乳化、分散、发泡、增溶、去污等多种界面过程与作用。

人类最早发现的表面活性剂是肥皂，公元前2500年苏美尔人 (Sumerian) 从油脂与木灰混合加热得到肥皂。到2世纪罗马人用肥皂作为发膏与清洁人肤。18世纪20年代 Leblanc 开发了纯碱技术，并进入工业化生产，肥皂制备开始走上近代化生产，广泛用于洗净与纺织工业。1917年 H. Günther 合成了有良好润湿性能的烷基萘磺酸盐，企图代替肥皂，由于缺乏去污性能没有成功。1928年 H. Bertsch 将脂肪醇硫酸化制得的脂肪醇硫酸盐，有良好去污性能。这个发现促进了 W. Schrauth 在德国氢化厂 (Deutsche Hydrierwerke AG) 开发成功催化高压加氢脂肪酸酯生成脂肪醇工艺，同时美国 (Procter & Gamble Company) 公司也取得同样成果，1932～1933年在德国、美国开始以脂肪醇硫酸钠为主要组成的合成洗涤剂问世。天然油脂作为多种表面活性剂的起始原料进一步受到重视，当今由油脂衍生而制备的各种阴、阳、非、两性表面活性剂已为人们所熟知。

进入本世纪30年代后，特别是50年代后，石油化学工业兴起，为表面活性剂工业发展提供另一重要原料来源，促进了表面活性剂品种与数量大大的增加。1938年 O. Roelen 开发了将烯烃经过羰基合成法制备脂肪醇，1944年鲁尔化学公司(Ruhrchemie AG)建成第一个装置。1954年齐格勒(Ziegler)开发齐聚法生产类似天然醇的脂肪醇，1964～1965年美国大陆石油公司 (Continental oil Co.) 与乙基公司 (Ethyl Co.) 采用此法建厂。壳牌化学公司 (Shell Chemical Co.) 于1977年在美国盖斯马 (Geismar) 建成年产200 kt 脂肪醇的壳牌高级烯烃法 (SHOP) 的装置，促使以脂肪醇为原料的各种表面活性剂有很大发展。另一重要品种是烷基苯磺酸钠。美国在本世纪40年代利用丙烯四聚体与苯烷基化合成烷基苯，它的磺酸盐有优良的去污、乳化性能，是合成洗涤剂的主要原料。它的问世促使合成洗涤剂工业的兴起。1987年世界直链烷基苯磺酸盐的耗用量近1800 kt，几乎是表面活性剂量(不包括肥皂)的25%[1]。由于石油化学工业可提供大量环氧乙烷，使在30～40年代开发的聚乙氧基加合物的非离子表面活性剂在60年代后迅速地发展起来，已成为除阴离子表面活性剂外的第二大类。

1987年世界表面活性剂产量约15Mt[1]，其中肥皂是8.3Mt，其它合成法的表面活性剂是6.7Mt，广泛用于洗涤剂、纺织、皮革、造纸、塑料、选矿、食品、化工、金属加工、采油、建筑、化妆品、农药等工业。

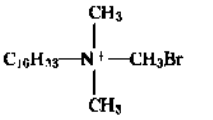
表面活性剂的品种大于2500多种，按照亲水基在水中的电离负荷不同，分为以下四类。

(1) 阴离子表面活性剂　分子的水溶性表面活性部分带有负电荷，例如肥皂（羧酸盐）、烷基苯磺酸钠。

$C_{16}H_{33}COO^-Na^+$　棕榈酸钠

$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na^+$　十二烷基苯磺酸钠

(2) 阳离子表面活性剂　水溶性亲水基带有正电荷，例如常见的季铵盐——溴化十六烷基三甲基铵，十二烷基吡啶盐酸盐（或称十二烷基氯化吡啶镓）。



溴化十六烷基三甲基铵

$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)^+Cl^-$　十二烷基吡啶盐酸盐

(3) 非离子表面活性剂　亲水基在水中不电离，往往是由一定数量的含氧基团构成，例如十二醇聚氧乙烯醚。

$$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$$

(4) 两性表面活性剂　分子既含有碱性基又含有酸性基，溶液在酸性时（小于等电点）显示阳离子表面活性剂性质；溶液在碱性时（大于等电点），表现为阴离子表面活性剂性质；接近等电点时，可以两性离子 (Zwitter ion) 形式存在。两性表面活性剂的水溶性基是带负电荷的亲水基与带正电荷的亲水基共同存在，例如 *N*-烷基甜菜碱。

$$RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$$

表面活性剂的亲油基通常是 C_{10}～C_{20} 的烃基，也可是含有苯、酯、醚、胺、酰胺等基团以及双键烃基。亲油基也可以是聚氧丙烯基、长链全氟烷基、聚硅氧烷基。亲水基一般是羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐、磷酸酯盐、季铵盐、聚氧乙烯基等。

1.2. 物化性质

1.2.1. 界面现象

表面活性剂溶液即使在较低浓度时，能使体系的界面化学性质发生很大变化，如表面活性剂在界面的富集，

改变表面或界面能，改善润湿、乳化、分散等性能，这种发生在界面层与体相不一样的界面现象，是由表面活性剂的物化特性所决定的。

1.2.1.1.　气-液界面与液-液界面的吸附　表面活性剂在液-液、液-气与液-固之间的界面以正吸附存在，随着表面活性剂浓度的增大，表面的定向吸附由疏散状态变为饱和紧密状态，如图 1 所示。表面活性剂分子或离子在界面的富集，意味着表面活性剂分子或离子间的引力小于溶剂分子间的引力。表面活性剂在界面的吸附量不易直接测出，吉布斯（Gibbs）公式是普遍用来计算表面或界面吸附过程的定量公式[2,3a]。

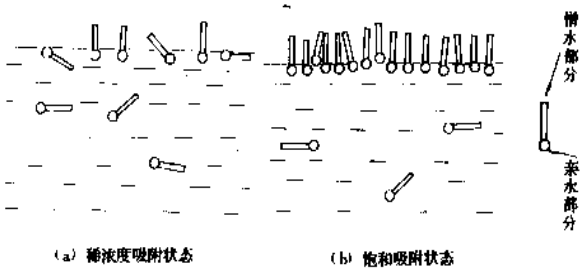


图 1　阴离子表面活性剂溶液在界面的吸附

$$d\gamma = -\Sigma \Gamma_i d\mu_i \qquad (1)$$

式中　γ——溶液的表面或界面张力；

Γ_i——体系中任何组分表面过剩量；

μ_i——体系中 Γ_i 组分化学势。

式中 $d\mu_i = RT d\ln a_i$，a_i 是组分 i 在体相中的活度。在稀溶液中（$\leqslant 10^{-2}$mol/L），溶质的活度系数可作为常数，这样吉布斯公式可近似地为[2,3]

$$d\gamma = -\Gamma RT d\ln C$$

或

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\gamma}{dC} \qquad (2)$$

(2) 式中 γ 是 mN/m (dyn/cm, erg/cm^2)，R 是 8.315 J/(mol·K)，C 是表面活性剂在溶液中浓度 (mol/L)，Γ 是 mol/cm^2。图 2 是将 γ 对 lg C 作图，按公式 (2) 可计算出表面活性剂在表面的吸附量。

表面活性剂的每个分子在界面所占的平均面积 A（Å，即 10^{-10}m）可以下式计算，

$$A = 10^{16}/N_A\Gamma \qquad (3)$$

(3) 式中，N_A 是阿伏伽德罗常数。从面积 A 与分子结构可了解表面活性剂在界面的吸附排列、紧密程度以及吸附状态。表面吸附量随表面活性剂在溶液中的浓度增大而增加，表面活性剂在表面的吸附，从平躺状态逐步转向到基本直立、定向排列状态，所以，含直链烃基的离子表面活性剂同系物，在最大吸附时分子面积基本接近，形成凝聚膜。这时，溶液具有最低的表面张力，有较好的润湿、乳化、分散、悬浮、发泡性能等。因此，表面活性好的表面活性剂，在稀浓度时就应达到吸附饱和状态。离子表面活性剂的同系物如亲油基的烃基碳原子数增多，则易在表面吸附，表面活性也增大。亲油基相同而聚氧乙烯链长度不同的非离子表面活性剂，聚氧乙烯链越长，则表面吸附量越小，吸附的表面分子面积越大[4]。当溶液含有不同表面活性剂或有机极性物（如脂肪醇）时，不同溶质在界面产生选择性吸附，形成混合吸附层[5]，常对稳定溶液的分散相与泡沫有关。

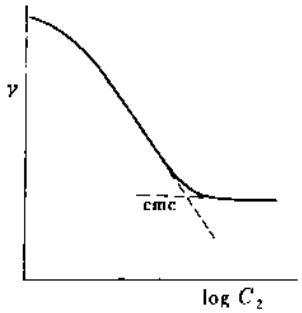


图 2　表面活性剂在水溶液体相浓度与表面张力曲线

1.2.1.2.　液-固界面吸附　表面活性剂在液-固界面吸附的同时伴随着界面能的变化，表面活性剂在液-固界面的吸附一般按下述几种方式进行：a. 离子交换吸附，表面活性剂离子取代了固体表面原来吸附的带有与表面活性剂相同电荷的相反离子[6]。b. 离子对吸附，表面活性剂离子自溶液中被吸附在有相反电荷的固体表面形成离子对吸附。c. 氢键吸附，吸附是由于固体表面的极性基团与表面活性剂之间形成氢键，例如非离子表面活性剂的聚氧乙烯链在固体表面的吸附。d. 色散力吸附，属于兰格缪尔（Langmuir）类型。例如表面活性剂对非极性或憎水性固体表面的吸附，主要是色散力吸附[7]。此种吸附一般是随着吸附物的分子大小而增加。

同系物的表面活性剂亲油基的碳氢链越长，表面活性剂越易在固体表面吸附。而亲油基相同的非离子型表面活性剂聚氧乙烯链越长则吸附量越小。离子表面活性剂在液-固界面上的吸附量，一般随温度升高而降低，这可能是表面活性剂与水的亲合性随温度增加有关。与离子表面活性剂不同，非离子表面活性剂随温度的升高吸附在固体表面的量增加，这与温度上升非离子表面活性剂溶解度下降有关，温度升高时非离子表面活性剂逸离水的趋势加强。加入中性电解质如 NaCl 于洗涤剂水溶液中，由于增加了离子强度，使阴离子表面活性剂在相反电荷的固体表面吸附量减少，而在相同电荷表面吸附量增加，使吸附效率增大。因为离子强度的增加，减少了

与相反电荷表面的吸引力，也减少了与相同电荷表面的斥力。Ca^{2+}离子存在于水溶液中使阴离子表面活性剂吸附量增加，这与固体表面吸附Ca^{2+}离子形成带正电荷表面有关[6]。

表面活性剂在液-固界面吸附常受固体表面性质不同而有差别，对有强电位的固体表面，离子型表面活性剂的吸附主要是通过离子交换与离子对形成而吸附，聚氧乙烯类非离子表面活性剂是形成氢键而吸附。对没有强电荷的固体表面，表面活性剂的吸附主要是色散力吸附和形成氢键吸附，表面活性剂在非极性表面的界面吸附主要是由于分子间的色散力。

在界面附近的两相经常存在不相等电荷的分布，这种不相等电荷分布使界面的一侧有静电荷而另一侧则有相反的静电荷，形成双电层如图3 (a) 所示。固体表面的正电荷被液相的负电荷所中和，两相之间电势随离电荷表面距离增大而下降。固体表面的电场使附近的水偶极化，形成带有相反电荷离子的斯特恩 (Stern) 层固定吸附层，接着是液相的疏散相反离子的扩散层如图3 (b) 所示。双电层的Stern层电势与扩散层的ζ电势，对稳定固体颗粒的悬浮与油滴的乳化是非常重要的[9]。

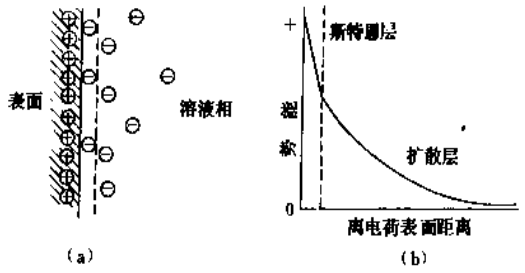


图3 扩散双电层模型
(a) 电荷表面附近反离子的分布；
(b) 电势随离电荷表面距离的变化

1.2.1.3. 表面张力与界面张力 两相互相接触的面称为界面层，表面是指两相之一是空气或气体的界面。图4是气-液与液-液两相处于平衡状态的界面。$I\,I$与$I'\,I'$是它们的界面，AB与$A'B'$是它们的界面层。在平衡状态时，图4 (a) 从液相分子蒸发到气相与从气相分子冷凝到液相的速率是相等的。两个互不相溶的液相如图4 (b) 有一界面层$A'B'$，也可进行与气-液界面层相同的分析。

液相体相的分子受到四周的引力是相等的，而液体表面的分子所受的引力却是不相等的，因为在平衡状态下，从气相冷凝返回到液体表面的分子引力与体相相比是很小的，致使液体表面如图5所示，好似被一弹性膜包围，有向体相收缩趋势。如果一滴液滴不受外界力的影响是完整的球形，以达到最小的自由能。液体表面分子就比体相分子有较高的自由能，称为自由表面能，等于将体相分子带到表面扩展新面积需要耗用的功。单位自由表面能是以mJ/m² (=erg/cm²) 表示。两种互不相溶的液体同样存在自由界面能，是液-液界面产生一个新单位面积需要的功，也以mJ/m² (=erg/cm²) 表示。

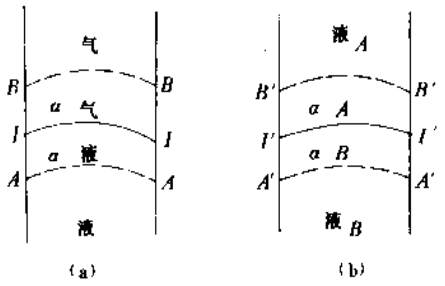


图4 两相处于平衡状态的界面

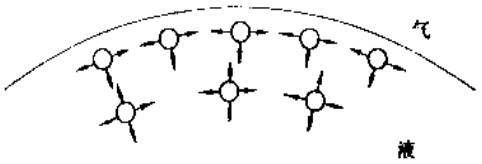


图5 液体内部与表面分子间的吸引力

表面张力是作用于液体表面、力图缩小表面的力，表面分子由于受体相分子的引力拉向内部。此力为垂直通过液体表面在一单位长度与液面相切的缩小表面的力，可以mN/m (=dyn/cm) 定量表示。表面张力是液体的内在性质，不同成分的液体有不同的表面张力。界面张力相似于表面张力，是在两液相界面之间发生的张力。

表面活性剂的重要特性之一，是降低体系的表面张力或界面张力，从表面或界面张力的降低，按照吉布斯公式可计算表面或界面的表面活性剂吸附量。因此，测定表面或界面张力，可以知悉表面活性剂的表面活性及其效率，这对解释有些界面过程是很有帮助的。

1.2.1.4. 粘附能 图6是两个互不相溶的液体A



图6 液体A与B的粘附能示意

与B粘附在一个单位面积柱内，现将A与B分离所耗的能量称为粘附能，所耗的功称为粘附功W_{AB}，它们在数值上是相等的。按照Dupre公式，粘附功可以下式表

示[11]。

$$W_{AB}=\gamma_A+\gamma_B-\gamma_{AB}$$

上式 γ_A、γ_B 是液体 A、B 的表面张力，γ_{AB} 是 A-B 的界面张力。当 γ_{AB} 越小，液体 A 与 B 的粘附能越强，也就是液体 A 与 B 的可混溶性就越大。如 γ_{AB} 越大，则液体 A 与 B 的粘附能就越小，它们之间可混溶性就小。

Dupre 公式也适用于表示液体 L 与其不相溶的固体 S 之间的粘附能，

$$W_{SL}=\gamma_{SA}+\gamma_{LA}^{*}-\gamma_{SL}$$

式中的 γ_{SA}、γ_{LA} 是固体 S 与液体 L 的表面张力，γ_{SL} 是液-固的界面张力。W_{SL} 是液-固间的粘附功，是衡量两个不同相分子间的相互引力。考虑到 γ_{SA} 与 γ_{SL} 不易直接测出，可用液－固之间的接触角 θ 计算粘附功，其公式如下。

$$W_{SL}=\gamma_{LA}\ (1+\cos\theta)$$

W_{SL} 越大，则固－液界面粘附越牢固。

1.2.1.5.　接触角　当液滴滴在一个均匀、平坦的固体表面，液滴很快展开或停留在固体表面。在气、液、固三相交界处，固-液界面与气-液界面形成的夹角称做接触角 θ。如图 7 所示。这时，液-固、气-液、气-固的界面张力处于平衡状态，可以 Young 氏方程式表示，

$$\gamma_{SA}=\gamma_{SL}+\gamma_{LA}\cos\theta$$

式中 γ_{SA}、γ_{LA} 是气-固、气-液的表面张力，γ_{SL} 是液-固的界面张力。将上式与 Dupre 公式合并，可得下式。

$$W_{SL}=\gamma_{LA}\ (1+\cos\theta)$$

当接触角等于零时，$\cos\theta=1$，$W_{SL}=2\gamma_{LA}$，液体将完全铺展在固体表面，即液-固之间的引力等于液体本身内聚力。当接触角大于 90°，固体将不被液体所润湿。如 $\theta=180°$，表示固-液之间毫无粘附能。所以接触角是衡量固-液界面现象的重要参数。

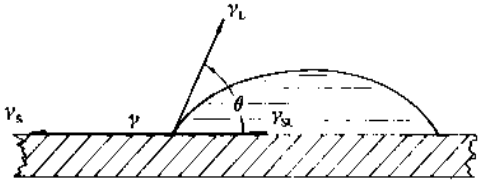


图 7　平衡状态下液-固界面的接触角

1.2.1.6.　铺展与润湿　铺展是液体在固体表面或在另一不相溶的液体表面展开，形成液膜。在铺展过程中，不同相分子间的吸引力大于同一相分子间的吸引力，体系总的表面自由能将减少。铺展系数 s 可用于表达体系总表面自由能的减少，可以下式表示[3]。

$$s=\gamma_{SA}-\gamma_{LA}-\gamma_{SL}$$

当 $s\geq0$ 时，液体可以自动在固体表面展开。如将上式与 Dupre 公式合并，则

$$s=W_{SL}-2\gamma_{LA}$$

说明体系中总表面自由能的减少等于固-液间的粘附功减去液体本身的内聚能。

在液-液体系中，铺展系数 s，如油在水面的铺展，可以下式表示。

$$s'=\gamma_W-\gamma_O-\gamma_{WO}$$

式中，γ_O、γ_W 分别表示油、水的表面张力，γ_{WO} 是油-水界面张力。$s'\geq0$，油就容易在水面上自行展开。

润湿是指固体表面的一种流体被另一种流体所取代。例如织物表面的空气或油污被洗涤液所取代。润湿是一种界面过程，一般可分为三种类型[2,12]，即沾湿、浸湿与铺展。

(1)沾湿是固体与液体从互不接触而转变为相互接触，液体沾附在固体表面，使气-液表面和气-固表面改变为液-固界面。体系表面自由能的降低可用粘附功表示。

$$W_a=\gamma_{SA}+\gamma_{LA}-\gamma_{SL}$$

或　　$W_a=\gamma_{LA}\ (\cos\theta+1)$

W_a 是沾湿功，也是液-固界面的粘附功，此值越大则固体表面越易被液体沾湿，液-固界面粘附越牢。

(2) 浸湿是将固体完全浸入液相，气-固界面全被液-固界面所取代，而液体表面却无变化，在此过程中体系表面自由能的降低可以下式表示。

$$W_i=\gamma_{SA}-\gamma_{SL}$$

或　　$W_i=\gamma_{LA}\cos\theta$

W_i 是浸湿功，又称粘附张力，当 $W_i\geq0$ 固体就易被液体所浸湿。

(3) 铺展如前文所述，决定于铺展系数 s，$s\geq0$ 时，液体可以在固体表面轻易展开，固体就被液体润湿。

1.2.2.　表面活性剂溶液的性质

1.2.2.1.　临界胶束浓度　表面活性剂在低浓度时，就有明显的表面活性，各种表面性质随着浓度的增大而变化，当浓度增加到一狭小范围时，表面活性剂的表面活性有一突变，图 8 是十二烷基硫酸钠水溶液的物化性质变化曲线[13]。表面活性剂分子或离子在此浓度时聚集缔合成胶束 (micelle)，此浓度称为临界胶束浓度 (CMC)。CMC 是指体系在某一限定条件下，表面活性剂分子或离子在溶液中开始生成胶束的浓度。CMC 可以作为表面活性剂表面活性的一种量度。溶液的物理性质在 CMC 有一转折点，说明溶液的本体性质与表面现象有相互的关联。CMC 越小则表面活性剂形成胶束的浓度越低，在表面的饱和吸附浓度越低，也是表面活性剂的吸附效力越高；表面活性越好。

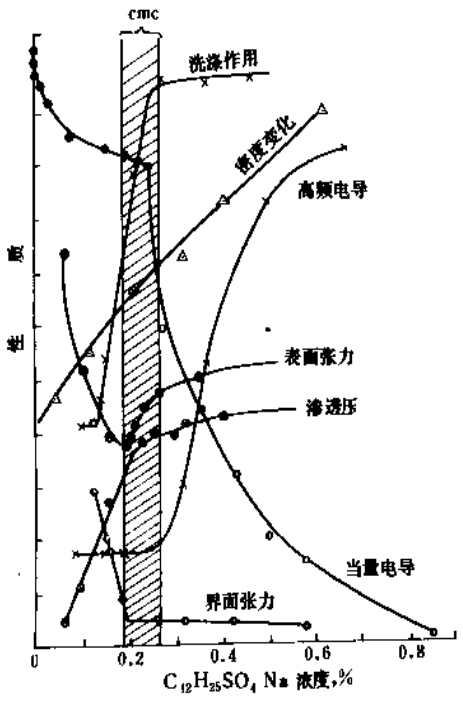


图8 十二烷基硫酸钠水溶液的物化性质变化曲线

在常温下，离子表面活性剂的CMC为10^{-3}～10^{-2} mol/L[14]，非离子表面活性剂的CMC约为10^{-5}～10^{-4} mol/L[15]。

表面活性剂的分子结构对CMC有很大影响，其影响的因素有：

(1) 表面活性剂的烃链长　在同系物中，表面活性剂憎水基的烃链长对CMC有很大影响，随着碳原子数增多CMC对数下降，可用下述经验公式来表示两者的关系[16]。

$$\lg CMC = A - Bm \qquad (4)$$

式中，A与B是对某同系物的经验常数，m是烃链的碳原子数。一般离子表面活性剂的B值为0.3左右，非离子型表面活性剂为0.5左右[2]。

(2) 烃链支链与极性基位置的影响　表面活性剂的极性基从烃链的终端移向烃链内部，或者说直链烷基成为支链时，同系物极性基越靠近烃链中间，CMC就越大，式(4)的B值下降越多，意味着形成胶束时每个CH_2基的自由能减少较小。例如十四烷基硫酸钠的CMC，硫酸基在烃链第7位碳的CMC就比在第1位的几乎大4倍[17]。

(3) 烃链上其它取代基的影响　表面活性剂的烃链含有苯基时(如十二烷基苯磺酸钠)，CMC就增大，一个苯基相当于3.5个CH_2基[14]。烃链上含有不饱和键时，表面活性剂的溶解度与CMC都增大，如硬脂酸钾与油酸钾相比，前者的CMC是4.5×10^{-4}mol/L，后者是1.2×10^{-3}mol/L。反映烃链的取代基对CMC的影响。

(4) 亲水基的影响　离子型表面活性剂在水中的电离往往是完全的，所以不同亲水基对CMC影响就很少。但二价离子表面活性剂的CMC要比一价的大。憎水基相同时，离子表面活性剂的CMC比非离子表面活性剂的CMC约大两个数量级。非离子型表面活性剂的CMC随聚氧乙烯链段数的减少而降低[18]。

1.2.2.2.　胶束　自McBain于本世纪初提出肥皂胶溶有胶束存在后，就有不少学者对胶束的结构、形状、形成机制予以研究，但不同论点至今尚未完全解决。

Hartley于1936年提出，溶液浓度超过CMC不很大时，胶束是一个表面不平的球状结构，憎水基朝向内核以液体状态存在，球的外层区域被水化的亲水基与结合水所包围。如是离子表面活性剂胶束，此外层成为胶束双电层的内层即Stern层，为了维持整个体系的中性，在胶束-水界面之外还有一扩散层，其厚度是Debye长度$1/\kappa$。κ是Debye Hückel常数，它是离子强度的函数[19]。非离子表面活性剂胶束不存在外部区域的反离子层。用光散射法测得在CMC以上一定浓度范围内，胶束的缔合度不变，如十二烷基硫酸钠的胶束聚集数为73[20]。

表面活性剂溶液浓度大于CMC10倍以上时，胶束不是球状而是棒状结构，如图9所示。内核由憎水基构成，外层由亲水基排列而成，胶束的这种构成使表面活性剂的烃链与水的接触面积缩小，使胶束有更好的热稳定性。随着溶液浓度的增大，棒状胶束聚集成束，当浓度更大时成为层状胶束，如图10所示[21]。

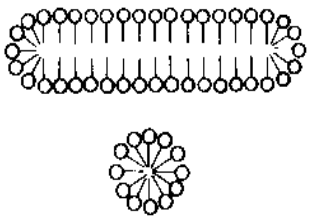


图9 棒状胶团

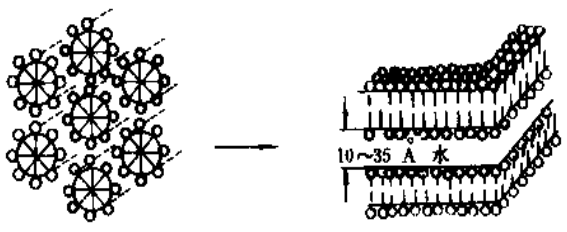


图10 层状胶束的形成

胶束的大小是与胶束的表面活性剂分子或离子的聚集数量有关，胶束聚集数既受浓度影响也与表面活性剂

憎水基的碳原子数有关，憎水基的碳原子数增多，胶束的聚集数就增大，也就是表面活性剂与溶剂之间不相似性越大。非离子表面活性剂也受亲水基影响，聚氧乙烯链增长可使胶束聚集数减少。离子表面活性剂加入无机盐，胶束聚集数随盐浓度增大而增加，但无机盐对非离子表面活性剂无影响，这可能与压缩胶束的双电层有关。温度变化对离子表面活性剂胶束影响不大，而非离子表面活性剂当温度接近其浊点时，胶束聚集数就大大增加，如 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$ 的胶束聚集数在15℃是140，在45℃高达4000。对有机物的增溶可使胶束胀大，聚集数增多，直至到达有机物的增溶极限为止。

对胶束生成的机制有不同的解释[2,14]，假相分离模型认为胶束形成是由于一个新相分离，使表面活性剂溶液特性在cmc以上与稀溶液有很大差别。质量作用模型则把胶束形成看作是一种缔合过程，用质量来找出单分子与胶束之间的关联。

1.2.2.3. 增溶　表面活性剂的增溶作用是指含有超过临界胶束浓度的表面活性剂溶液，能使不溶解或微溶于溶剂的物质溶解度显著增大，胶束自发地与被溶解物质形成热力学稳定的各向同性溶液，如图11所示[22]。例如乙基苯是不溶于水的，但在100ml 0.3mol/L的十六酸钾水溶液中，它的溶解度是5g。

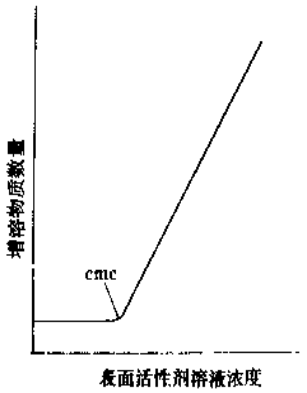


图11　增溶物质量与表面活性剂体相浓度的曲线

通过X射线衍射、紫外光谱研究表明，胶束的增溶作用可有以下四种形式：(a) 对非极性物质，如烃类，增溶作用发生于胶束的内核，烃类进入核内使胶束直径有所增大，如图12 (1) 所示。(b) 对较长的极性分子如高碳醇，增溶发生于胶束的分子或离子之间，溶质的非极性基插入胶束内核，极性基存在于表面活性剂的极性基之间，如图12 (2)。(c) 较小的极性分子如苯二甲酸二甲酯以及一些染料，增溶是吸着于胶束的外层，如图12 (3)。(d) 聚氧乙烯类非离子表面活性剂，将易极化的短链芳香烃溶于聚氧乙烯基之间如图12 (4)。有相同憎水基的不同类型表面活性剂对烃类与极性有机物的增溶作用，其大小顺序是非离子表面活性剂＞阳离子表面活性剂＞阴离子表面活性剂[23]。

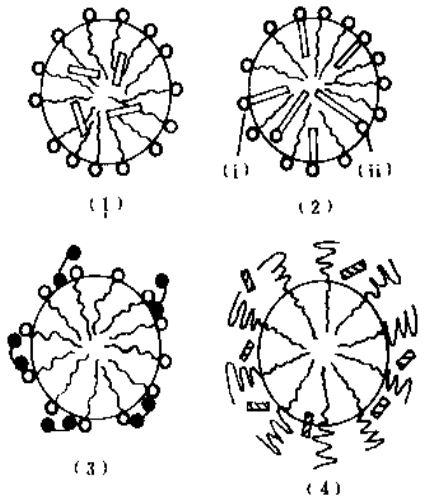


图12　几种增溶作用方式

1.2.3. 表面活性的测量

表面活性剂的表面活性可用临界胶束浓度、表面张力或界面张力来表达。临界胶束浓度越低，表面活性越大；相同浓度的表面活性剂溶液，表面张力或界面张力越低，则表面活性越大。因此，人们经常以测定临界胶束浓度、表面张力与界面张力有关的接触角衡量表面活性。

(1) 表面张力与界面张力　测出静表面张力与界面张力[24~26]常用的仪器是一种扭力丝天平，如Dunouy表面张力仪。其它的方法有滴重法、毛细管上升法、悬滴法，最大气泡压力法[25]。通过表面张力的动态测定，可以很快了解体系表面张力的变动情况。振荡射流法[27]与改进动态滴重法[28]常用于动态表面张力测定。

(2) 接触角　测定接触角的准确性与重复性常受固体表面粗糙程度、前进接触角与后退接触角之间差异的影响，致使测定结果不令人满意。测定接触角的常用方法是斜板法[29]与处理过的固体表面滴放液滴直接测量法[30]。

(3) 临界胶束浓度 (CMC)　根据表面活性剂在临界胶束浓度时的物理化学性质有突变的特点，测定CMC的方法有表面张力法[30]、电导法[31]、染料吸附法[32]、增溶法[14]与折射率法[33]等。

1.3. 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂是应用最广的表面活性剂。它的憎水基通常是C_{12}~C_{18}的烃基或含有其它基团的烃基。它的亲水基可以是羧酸基、磺酸基、硫酸基与磷酸基。与极性基结合的阳离子通常是水溶性的钠、钾、铵。多价

金属离子如钙、钡、镁、钴的阴离子表面活性剂是油溶性的。阴离子表面活性剂的三乙醇胺盐有良好的乳化性能。

1.3.1. 羧酸盐

1.3.1.1. 脂肪酸盐 肥皂是最早知悉与使用的阴离子表面活性剂。本世纪初 McBain 就是以肥皂为对象研究胶体电解质的各种物化性能的。肥皂是直链 C_9～C_{21}烃基羧酸盐，它的分子式是 $RCOO^-M^+$，M 通常是钠、钾或铵。肥皂是由天然动植物油脂或它的脂肪酸与碱皂化制得[34]，用天然油脂为原料制备的肥皂，其脂肪酸是直链 C_8～C_{22}的偶碳数脂肪酸混合物，脂肪酸中的不饱和酸量决定于油脂来源，因此选择合适的油脂配方对肥皂性能与应用是非常重要的[35]。第二次世界大战期间德国以空气氧化正构石蜡生产合成脂肪酸。目前苏联、中国仍有用此法生产的脂肪酸制皂。石蜡氧化法生产的脂肪酸是奇、偶混合酸与少量带有羟基、醛酮酸[36]，制成的肥皂有异味，具可塑性、泡沫性不如天然油脂皂。

肥皂在软水中是良好的洗涤剂，但在硬水中肥皂的表面活性就减弱甚至丧失，由于肥皂是长链羧酸盐，在水中离解生成弱酸基，与硬水的钙、镁离子相遇生成水不溶解脂肪酸钙、镁盐（俗称皂垢），皂垢附在衣服纤维上易发黄并产生不愉快气味。在肥皂内加入适量的钙皂分散剂（LSDA）可防止钙、镁皂的沉积与改善肥皂在硬水中的洗涤性能，因为 LSDA 与脂肪酸钙盐生成混合胶束将钙皂保持在溶液内[37]。由于有些国家对使用合成洗涤剂后的含磷污水有富营养化的非议，因此在肥皂中加入 LSDA 以改善肥皂性能引起了人们的注意。

肥皂主要用于家用和个人洗涤用品如香皂、洗衣皂、皂粉等。肥皂也是纺织工业常用的洗涤剂，煤油的胶凝剂，与蜡基烃类酸制润滑剂，以及油漆的干燥剂。

1.3.1.2. 脂肪醇聚烷氧基醚羧酸盐 脂肪醇聚烷氧基醚羧酸盐的典型代表是脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐，它的分子式是 $R-(OC_2H_4)_nOCH_2COOH$，R 是 C_{10}～C_{18}烷基或烷基芳基，n 是大于 1 的整数，它是非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚的衍生物。

脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐的制备是在粉状 NaOH 存在下将等摩尔的氯乙酸加至脂肪醇聚氧乙烯醚内，在 50～55℃搅拌下进行反应[38]。

$$R-(OC_2H_4)_2OH+ClCH_2COOH \xrightarrow{NaOH} R-(OC_2H_4)_2OCH_2COONa+NaCl$$

脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐的溶解度要比其前身脂肪醇聚氧乙烯醚好，脂肪醇聚氧乙烯醚不溶于 10%NaOH 液，但它却能溶解，由于分子中有氧乙烯键，羧酸盐多少带有非离子表面活性剂性质，它与阳离子表面活性剂有较好的配伍性。脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐的碱稳定性、润湿、去污力良好，是纺织工业的良好助剂，用于棉花与羊毛的漂煮、洗净。它也是制备化妆品的良好表面活性剂。

1.3.2. 酰基氨基酸盐

市场供应的酰基氨基酸盐主要是酰基肌氨酸盐（商品名为 Medialans）与酰基多肽（商品名为 Lam epon）[39]，*N*-酰基氨基酸的碱金属盐有良好的润湿、去污、发泡、分散性，在硬水中对钙离子稳定。

1.3.2.1. *N*-酰基肌氨酸盐 结构式是：

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ RCONCH_2COO^-M^+ \end{array} \qquad R \text{ 是 } C_9\sim C_{17} \text{烃基}$$

将肌氨酸钠水溶液在碱性介质中 pH 控制在 10.5 温度 50℃与酰氯反应，可制得 *N*-酰基肌氨酸钠，反应式如下[40]：

$$CH_3NHCH_2COONa+C_{11}H_{23}COCl+NaOH \longrightarrow C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2COONa+NaCl+H_2O$$

椰油酸、油酸、棕榈酸与硬脂酸的酰氯常用于生产各种 *N*-酰基肌氨酸盐。

N-酰基肌氨酸盐兼有肥皂与脂肪醇硫酸盐的优良性能，去污力强，对人的皮肤与头发的亲和性好，可用于化妆品配方。椰油酰基肌氨酸钠有较强的抑菌性。牙膏或牙粉中加 0.2～0.5%兼有去污与抑菌作用。酰基肌氨酸盐加至脱臭的煤油中可形成凝胶，是一种洗涤油污的手用清洗剂。

N-硬脂酰基肌氨酸金属盐或碱土金属盐是润滑脂的增稠剂，可增加润滑脂的抗氧与防锈性能。*N*-酰基肌氨酸碱金属盐也是金属电镀的添加剂，可增加金属电镀后的光亮度。

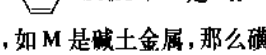
1.3.2.2. 酰基多肽 酰基多肽是脂肪酸与水解蛋白的缩合物，其分子式是 RCONH-(肽)$_n$COOM，R 是 C_{11}～C_{17}烃基，M 可以是钠、钾、铵或二乙醇胺。工业生产是将猪鞋碎皮或其它蛋白质如畜皮用碱液加热水解，得到蛋白质水解物，再与脂肪酰氯反应成为酰基蛋白质水解物[39,40]。蛋白质水解物的多肽聚合度对生成的表面活性剂性质有影响，适宜的聚合度是 2～5。因为聚合度过大虽然抗硬水性能增大，但会削弱表面活性剂的表面活性，如过低则使表面活性剂抗硬水性能减弱。

酰基蛋白质水解物通常是以含 40～50%活性物水液作为商品出售，它有良好的去污、分散、发泡与抗硬水性能，是纺织工业的优良助剂。它的多肽氨基酸组成对羊毛亲和，不损害羊毛纤维，对皮肤既亲和又有护肤作用，可用于化妆品制备。它也是良好的乳化剂。

1.3.3. 磺酸盐

磺酸盐表面活性剂是阴离子表面活性剂的主要品种，其憎水基可以是长链烃基、烃基芳基、以及含有酯、醚、酰胺基的烃基，其亲水基磺酸的 C—S 键对氧化与

水解都较稳定，在硬水中不易生成钙、镁磺酸盐沉淀物。它是生产洗涤剂的主要原料并广泛用作工业助剂。

1.3.3.1. 烷基苯磺酸盐　烷基苯磺酸盐是合成洗涤剂的主要表面活性物，它的结构式是  ，R是C_{10}～C_{15}烷基，M通常是钠、钾、铵，如M是碱土金属，那么磺酸盐是油溶性表面活性剂。

本世纪30年代德国虽然利用煤油生产煤油苯磺酸盐作为洗涤剂，但没有得到发展。第二次世界大战期间美国以丙烯聚合制备汽油的廉价副产物四聚丙烯为原料，生产支链型烷基苯磺酸盐(ABS)的方法得到了很快发展，ABS制备的合成洗涤剂代替了肥皂。由于四聚丙烯是一个复杂的不同异构体混合物，它的烷基苯磺酸盐在水中不易生物降解[41]，受到了环境保护的指责。从60年代开始，易生物降解的直链烷基苯(LAB)替代了支链烷基苯[42,42a]，目前只生产少量支链烷基苯磺酸盐供工业用。

直链烷基苯磺酸盐的制备分为三个步骤。

(1) 烷基苯的合成　烷基苯是烷基苯磺酸盐的亲油基，烷基是C_{10}～C_{15}，平均碳数是C_{12}或C_{13}。从煤油馏分以4A分子筛吸附分离或尿素络合分离得到纯度>98%的C_{10}～C_{15}正构烷烃[43,44]。作为烃基的烷化剂有以下几种常用的工业生产方法。

a. 氯化法　C_{10}～C_{15}正构烷烃分馏成四个连续碳数的烷烃如C_{10}～C_{13}或C_{12}～C_{15}馏分，主要使精烷基苯与未反应的烃容易分馏。一般采用热氯化法，烷烃的氯化温度是130～165℃，氯化反应器可以是搪瓷塔或搪瓷管道，为了减少二氯代烷的产生，烷烃氯化深度在20%，单氯代烷得率在90%。氯化反应式如下：

$$RCH_2CH_2CH_3+Cl_2\longrightarrow RCHClCH_2CH_3+HCl$$

氯化反应物是未反应烷烃与氯代烷的混合物。

b. 脱氢法　C_{10}～C_{13}正构烷烃在氢压0.2MPa和450～485℃下进行脱氢反应，以氧化铝为载体的锡、铂催化剂，氢/烃摩尔比在7～8之间，脱氢反应深度为10%[46,47]，单烯烃选择性是90%，其余主要是双烯烃。脱氢反应式如下：

$$RCH_2CH_2CH_3\longrightarrow RCH{=}CHCH_3+H_2$$

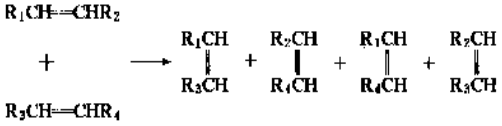
单烯烃的双键位置是沿着长链随机率平均分配的，α-烯烃约占10%，主要是内烯烃。

c. 壳牌高碳烯烃法(SHOP)　SHOP是乙烯齐聚法的改进与发展，乙烯经过催化低聚生成不同碳数的α-烯烃[48,49]，取其C_{10}～C_{18}烯作为生产表面活性剂的原料。SHOP克服了通用乙烯齐聚法有很大一部分烯烃不能用于制备表面活性剂的缺点，能将价值较低的较低、较高碳数的烯烃转变为洗涤剂用范围的内烯烃[50]。SHOP包含两个主要技术，一是乙烯催化低聚生成α-烯烃，反应温度为80～120℃，压力6.6～13.3MPa，反应速率可用加入催化剂的速率来控制。生成的α-烯烃用分馏方法分出各种馏分。取出C_{10}～C_{18}烯烃用于制备表面活性剂。另一主要技术是α-烯烃的催化异构化与歧化，首先α-烯烃经过异构化转变为内烯烃，然后内烯烃加以催化歧化，将低碳与高级烯烃转变为C_{10}～C_{15}内烯烃。以上两种反应是在80～140℃，压力0.3～1.6 MPa进行的，从歧化反应器的出料中，只有10～15%的烯烃可用于制备烷基苯，其余的物料在生产过程中循环。

异构化反应式是：

$$RCH{=}CH_2\longrightarrow R_1CH{=}CHR_2$$

歧化反应式是：



可用调节低级烯烃与高级烯烃之间的不同比例来求得所需反应烯烃的碳数。

d. 蜡裂解法　原料是含正构烷烃≥92%的馏程为330～495℃的石蜡，与水蒸汽一起送入管式炉裂解生成α-烯烃。进料经过裂解炉的气化段，在458℃将物料气化，气化物进入裂解炉的裂解段发生热裂解反应，裂解段出口温度控制在538～573℃，裂解气体经过急冷器(340℃)降温后得到不同碳数的α-烯烃，取出C_{10}～C_{15}α-烯烃作为生产烷基苯的烷化剂[51]。蜡裂解法所得的α-烯烃纯度不如SHOP的高[52]。

以上各种方法所得的氯代烷或烯烃与过量苯进行烷基化反应，无水三氯化铝或氟代烃是常用的催化剂，其反应式如下。

$$RR'CHCl+C_6H_6\xrightarrow{AlCl_3}RR'CHC_6H_5+HCl$$

$$RCH{=}CHR'+C_6H_6\xrightarrow{HF}RC(CH_2R')C_6H_5$$

两种不同催化剂催化生成的烷基苯分子结构不同，如表1所示[53]。

表1　$AlCl_3$和HF催化剂得到的平均分子量$C_{11.5}$烷基苯的苯基异构体分布百分数

烷基化方法	烷基苯异构体，%				
	2-苯基	3-苯基	4-苯基	5-苯基	6-苯基
HF法	19	20	20	21	20
$AlCl_3$法	29	22	18	16	15

以$AlCl_3$为催化剂制备的烷基苯含有较高的2-苯基异构体，它的磺酸盐的溶解度要比HF制备的烷基苯磺酸盐稍好，但发泡性能却比后者略差。

(2) 烷基苯的磺化　含有10～22%游离SO_3的发烟硫酸与经干燥空气稀释的小于5%SO_3气体以及氯磺酸，

常用于磺化或硫酸化表面活性剂的中间体制备其磺酸盐或硫酸盐。磺化剂是发烟硫酸与SO_3气体。由于烷基苯在磺化过程中是放热反应，产物的热敏性很强，易产生有色物质，影响磺酸盐的质量[54]。因此，磺化剂的比例，反应器的结构与反应条件的选择，都会影响产品的色泽与纯度。发烟硫酸是常用的磺化剂，但由于磺化反应时间长，对热敏性高的物料尚存在产品色泽不够理想。近年来SO_3膜式磺化反应工艺与设备有了很大进展[54a]，各种形式的SO_3膜式磺化器得到广泛推广。

烷基苯的磺化反应式如下：

$$RC(CH_2R')C_6H_5+SO_3(\text{或发烟硫酸})\longrightarrow RC(CH_2R')C_6H_4SO_3H$$

SO_3磺化工艺包含两部分，即：

a. SO_3气体发生　在熔化罐将纯度99%硫磺加热熔化，用定量泵在150℃（硫粘度最低）将液态硫送入焚硫炉喷雾燃烧，经过硅胶与分子筛干燥的空气（露点−30℃）进入焚硫炉与硫燃烧生成SO_2，空气的送入量决定最终的SO_3气体浓度，一般SO_3气体浓度在4～5%。SO_2气体冷却到420℃后进入SO_3转化塔，在钒催化剂存在下SO_2转化为SO_3，将出转化塔的SO_3气体从450℃经过热交换器冷却到70℃以上。

b. 烷基苯磺化　烷基苯的SO_3连续磺化工艺有以下特点：磺化反应瞬间完成，SO_3气体在膜式反应器的停留时间小于0.2秒，反应物料正确分布，反应热迅速除去；耗能少。如图13所示。将烷基苯从贮罐由定量泵送入膜式反应器头部与SO_3按1∶1.03（摩尔比）比例地进入。

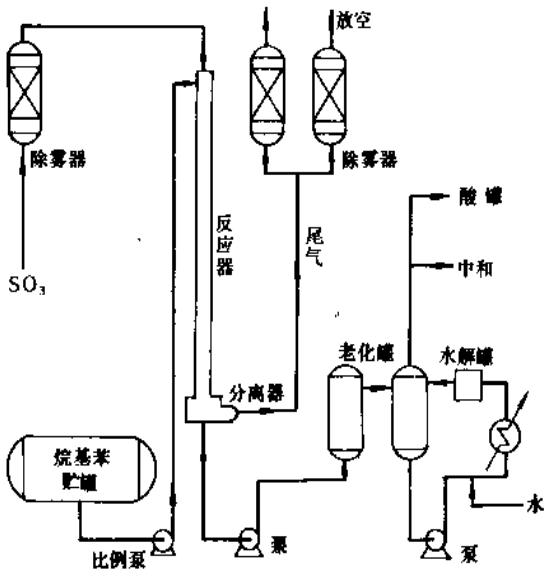


图13　SO_3膜式磺化流程

膜式反应器可以是同心双管式或列管式。图14是列管式反应器示意图，液体烷基苯沿列管管壁成膜流下，SO_3气体在管中通过与烷基苯反应，反应热给管外冷却水除去，反应温度控制在小于50℃。从反应器流出的反应物料分离出反应后的尾气，液体反应物经过老化罐与水解罐，前者是让未反应完的酸与烷基苯继续反应，后者是加入少量水，让磺化反应中生成的酐水解。烷基苯磺酸可作为商品出售或进入中和工序。

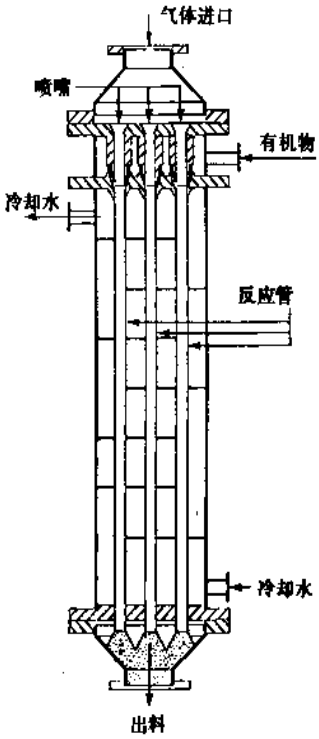


图14　Ballestra多管膜式反应器

制备1t　100%烷基苯磺酸钠需耗用725 kg烷基苯与105 kg硫，如用发烟硫酸磺化，则需消耗750 kg，中和用的氢氧化钠也相应增加。

(3) 烷基苯磺酸的中和　烷基苯磺酸可用液碱、氨或二乙醇胺中和，其反应式如下。

$$RC(CH_2R')C_6H_4SO_3H+NaOH\longrightarrow$$

$$RC(CH_2R')C_6H_4SO_3Na+H_2O$$

中和反应是放热反应，为了保证产品色泽，中和反应温度控制在45℃。中和后烷基苯磺酸钠是近白色浆状物，它的5%溶液的Klett色度值是25。

烷基苯磺酸盐是生产家用洗涤剂的主要表面活性剂，也是广泛用于生产液体洗涤剂、洗发香波的主要原料。它也广泛用于工业加工，是高分子聚合的乳化剂，农药乳化剂，纺织工业助剂，以及化肥的抗结块剂等。

1.3.3.2.　烷基芳基磺酸盐　低碳烷基芳基磺酸盐包括甲苯、二甲苯、乙基苯、异丙基苯的磺酸盐。由于与芳基接合的烷基链太短，这种低碳烷基芳基磺酸盐几乎没有什么表面活性，但它们是很好的水溶助长剂

(hydrotrope)与增溶剂。通常可用100%H_2SO_4磺化低碳烷基芳烃生成磺酸再经碱中和。低碳烷基芳基磺酸盐是配制合成洗涤剂的水溶助长剂，特别是配制均匀清晰的液体洗涤剂与其它组成的配比合理，可起到较好的水溶助长作用[56]。洗衣粉中加入适量的甲苯磺酸钠或二甲苯磺酸钠可减少粉的结块与粘着。

1.3.3.3.　木质素磺酸盐　木质素磺酸盐是生产亚硫酸纸浆的副产物，从亚硫酸废液可回收粗磺酸盐。自1930年后，特别是第二次世界大战后，高活性木质素磺酸盐的提纯取得了工业化进展。木质素磺酸盐大部分是4-羟基-3-甲氧苯基丙烷单元的缩聚物，分子量在200到100 000之间变化，通常是4 000，磺酸基在分子内最多可到8。低分子量的木质素磺酸盐接近线型，在溶液内缔合。高分子量的木质素磺酸盐大多是支链，在水液中表现聚电解质性能[58]，不同于一般磺酸盐。木质素磺酸盐相对讲具有弱表面活性，表面活性在有限范围内随着分子量的增加而增大。

采用石灰沉淀法制备的木质素磺酸盐是廉价的分散剂。精制木质素磺酸盐大量用于石油钻井的泥浆配方，可将矿物质与无机土悬浮，防止泥浆凝聚，以保持泥浆的流动性。其次，较多用于动物饲料造粒，它也是矿石的浮选剂与粘土的分散剂，制造橡胶的炭黑分散剂。

1.3.3.4.　萘磺酸盐　萘、四氢萘、烷基萘与二萘基甲烷的磺酸盐，是主要的萘磺酸盐。早在第一次世界大战期间，德国就以异丙基萘磺酸盐作为肥皂的代用品使用，常见的萘磺酸盐是异丙基与丁基萘磺酸盐。无水丁醇与萘的混合物用硫酸与发烟硫酸的混合酸磺化，弃去废酸用碱中和就可得到所需丁基萘磺酸盐[30]。市场出售的烷基萘磺酸盐为90%纯度的干粉或70%纯度的浆状物。

碳数低于5时烷基萘磺酸盐的表面活性不显著；碳数大于5时，则有较好的表面活性，如单辛基萘磺酸盐就有去污作用，异丙基与丁基萘磺酸盐是良好的润湿剂、分散剂。

萘磺酸盐广泛用作分散剂、润湿剂与悬浮剂，它是良好的纺织助剂，有助于染料的分散与润湿，也是炭黑、颜料的分散剂与悬浮剂。由于萘磺酸盐对玻璃、陶瓷有润湿作用，是家用擦洗剂的配方组分。

1.3.3.5.　石油磺酸盐　石油磺酸盐是以硫酸、发烟硫酸、SO_3精炼矿物油或白油的副产物。从酸渣回收的石油磺酸盐，按照色泽与油相溶性，可分为上层油溶性棕色（石油）磺酸盐（Mabogany sulfonate）与下层油不溶性绿色（石油）磺酸盐（Green Sulfonate）。有实用价值的是油溶性磺酸盐，而油不溶性磺酸盐由于杂质多、质量与其它方法制备的优质水溶性磺酸盐不能相比，故无实用价值。

石油磺酸盐的制备，是将沸点大于260℃的含有5～30%芳烃与可磺化烃的石油馏分以发烟硫酸或SO_3磺化精制，温度维持在60℃以防止氧化[56]，酸渣按照相对密度不同分离出绿酸与残渣。油溶性石油磺酸盐用碱中和，得到10～20%磺酸钠，如用酒精抽提，磺酸盐含量可上升到60～80%。

石油磺酸盐的分子结构复杂，随着原料油成分的不同而变化。Sperling测得油溶性磺酸主要是单芳烃或二芳烃稠合数个5圆环数的环烷烃单磺酸$C_{23}H_{38}SO_3H$至$C_{31}H_{48}SO_3H$[57]。

商品石油磺酸盐主要是钠盐与钙盐，其次，是钡、镁、铵与胺盐。石油磺酸盐的主要用途是加在不同种类发动机润滑油中作为清洗与防锈剂，也是润滑油内碱性无机物的有效分散剂，石油磺酸盐配制的金属切削乳化油，可延长油的使用寿命。石油磺酸盐可用于油田的三次采油与矿石的浮选捕集，它也是纺织加工用的润滑剂与乳化剂。由于石油磺酸盐产量有限，往往以制备烷基苯所得的高沸物磺化得到的油溶性磺酸盐来代替。

1.3.3.6.　烷基磺酸盐　烷基磺酸盐是C_{13}～C_{18}的仲烷烃磺酸盐，分子式是$CH_3(CH_2)_nCHSO_3M(CH_2)_nCH_3$。它的制备方法是$C_{13}$～$C_{18}$正构烷烃经过磺氧化或磺氯酰化合成的。联邦德国Hoechst公司采用磺氧化法将正构烷烃与水在紫外光照射下，温度30℃下通入SO_2与氧反应[58]，其反应式如下。

$$RH+2SO_2+O_2+H_2O\longrightarrow RSO_3H+H_2SO_4$$

$$RSO_3H+NaOH\longrightarrow RSO_3Na+H_2O$$

磺氯酰化法是在紫外光下通入SO_2与Cl_2与烷烃反应[59]。

$$RH+SO_2+Cl_2\longrightarrow RSO_2Cl+HCl$$

$$RSO_2Cl+2NaOH\longrightarrow RSO_3Na+NaCl+H_2O$$

以上两种方法SO_2基可随机接在烃基任一碳上。Hoechst公司出售的产品有无水93%活性物的固体片状物、60%浆液与30%水液。

烷基磺酸盐有良好的去污、润湿与水溶解性，它的生物降解性好，对皮肤亲和性也较好，是配制液体洗涤剂、洗发香波、浴液的有效表面活性剂，也是工业清洗剂的良好原料与纺织助剂。

1.3.3.7.　烯烃磺酸盐　烯烃磺酸盐（也称烯基磺酸盐）是烯基磺酸盐与羟烷基磺酸盐混合物的阴离子表面活性剂。1930年虽然发现直接磺化烯烃可制备表面活性剂，但α-烯烃的磺化是瞬时放热反应（−175.73 J/mol C_{15}～C_{18}烯烃）[60]，由于受到磺化技术的限制，没有实现工业化，直到1960年后SO_3膜式磺化技术的发展，烯烃磺酸盐才成为工业产品。

C_{12}～C_{18}α-烯烃是生产烯烃磺酸盐的原料。几种工业规格的α-烯烃见表2[61]。

SO_3磺化α-烯烃除主要生成烯烃磺酸外，也同时生成10～25%砜，其反应式如下[62,63]。

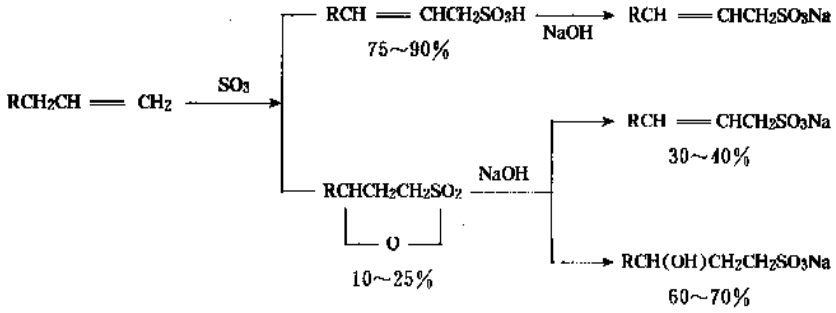


表2　几种工业规格的典型α-烯烃

名　称	含　量,%（重　量）		
	C_{15}～C_{18} 蜡裂解法	C_{14}～C_{16} 齐格勒法	C_{14}～C_{16} SHOP法
组　成			
总烯烃	98	98.6	＞99.5
直链α-烯烃	89	93.4	95.0～96.0
支链烯烃	7	5.1	＜2.5
二烯烃	2		
烷　烃	2	1.2	＜0.2
内烯烃		0.2	＜1.5
典型碳数分布,%			
C_{12}			＜1.75
C_{14}	1	74.6	64±2
C_{15}	27		
C_{16}	28	25.2	33±2
C_{17}	27		
C_{18}	14	0.2	＜1.5
C_{19}	1		

砜与碱水解中和生成羟烷基磺酸盐与烯烃磺酸盐。膜式反应器的磺化温度控制在26～27℃，砜水解温度在150℃左右[84]。中和后的产品含有约65%烯烃磺酸盐与约18%羟烷基磺酸盐以及少量二磺酸盐与未反应油。

烯烃磺酸钠有良好的去污、润湿、泡沫性能，随着分子量增大溶解度逐步下降。羟烷基磺酸钠有相似的表面活性，但溶解度不如烯烃磺酸钠。二磺酸盐有良好的溶解度，但去污力差。烯烃磺酸盐常用于制备重垢型洗涤剂与液体洗涤剂，高分子的磺酸盐可用作干洗剂。烯烃磺酸盐对皮肤亲和，可用于化妆品配方。它也是纺织工业的助剂，适用于棉布、羊毛、丝光煮漂，是造纸、皮革工业的润湿剂。

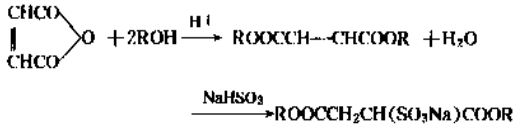
1.3.3.8.　含酯基、酰胺基的磺酸盐

(1) 酯基磺酸盐　常见的是酯基羟乙磺酸盐，其憎水基是脂肪酸酯基，它的分子式是$RCO_2CH_2CH_2SO_3Na$，R是C_9～C_{17}烃基。Hoyt将油酰氯与羟基乙磺酸钠在115℃反应，以Na_2CO_3为催化剂[55]。

$$RCOCl+HOCH_2CH_2SO_3Na \longrightarrow RCO_2CH_2CH_2SO_3Na+HCl$$

得到85%纯度粉状产品，含有10%脂肪物质与少量盐。此类表面活性剂对皮肤亲和，可用于制备块状合成洗涤剂，供个人清洗用。由于—C—O—C键对水解稳定性差，因此，大量使用受到限制。

(2) 琥珀酸酯磺酸盐　1939年在美国生产了琥珀酸二烷酯磺酸钠，其分子式是$ROOCCH_2CH(SO_3Na)COOR$，是由2 mol脂肪醇与1 mol马来酐用甲苯磺酸或硫酸催化酯化，精制后的二酯在酒精液内与亚硫酸氢钠或亚硫酸钠反应[66]，反应式如下。



琥珀酸二烷酯磺酸盐是无定形蜡状固体物。当R小于C_9时，琥珀酸酯磺酸盐是水溶性吸湿固体；如R大于C_{10}，则磺酸盐的水溶性减弱；当R＝R′，含有$C_{14\sim18}$，磺酸盐的润湿性能最好。表3是不同烷基的琥珀酸二烷酯磺酸盐的溶解度与润湿力[97]。

表3　不同烷基的琥珀酸二烷酯磺酸钠的溶解度与润湿力

R	分子量	溶解度(30℃),g/L	润湿力①
$C_3H_7(CH_3)CH$	360	530	10.5
$C_{15}H_{11}$	360	460	4.4
$C_3H_7CH(CH_3)CH_2$	388	310	1.1
C_6H_{13}	388	270	1.1
$C_5H_{11}(CH_3)CH$	416	142	0.53
C_7H_{15}	416	65	0.25
$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$	444	15	0.20
C_8H_{17}	444	14	0.32
$(C_4H_9)_2CH$	472	4.7	1.1
$C_{10}H_{21}$	500	1.5	

① Draves试验，在30℃沉降25 s所需的量g/L单与琥珀酸二烷酯磺酸盐在酸性与碱性介质中易水解，如R基来自仲醇，对碱水解稳定性要比来自伯醇高得多。

琥珀酸烷基酯磺酸盐有优越的润湿性能，也是较好的乳化剂、分散剂与发泡剂。R是支链烃基或来自环状醇

时可作防雾剂。琥珀酸单烷酯磺酸盐是洗净剂与发泡剂，常用于化妆品如香波的配方。

(3) *N*-酰基 *N*-甲基牛磺酸盐　*N*-酰基 *N*-甲基牛磺酸盐[$RCON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$]是酰胺磺酸盐的典型品种。它的制备是酰氯与 *N*-甲基牛磺酸钠酰化反应，用 NaOH 调节 pH 至 9，其反应式如下。

$$RCOCl+HN(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na \xrightarrow{NaOH}$$

$$RCON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na+NaCl+H_2O$$

产品得率可达 95%[68]。

N-酰基 *N*-甲基牛磺酸盐的 C—N—C 键使它的水解稳定性大于 C—O—C 键，故有良好的抗硬水性能，在硬水中有良好的去污、润湿性能。油酰基甲基牛磺酸盐是良好的纺织助剂，用于煮洗生羊毛、合成纤维、染后洗涤，使纤维有柔软性。*N*-酰基 *N*-甲基牛磺酸盐是矿石浮选剂，也用于农药配方。给人以肥皂感，常与肥皂混合制合成皂。

1.3.4.　硫酸盐

硫酸盐是重要的阴离子表面活性剂，其憎水基可以是 C_{10}～C_{18}烃基、烷基聚氧乙烯基、烷基酚聚氧乙烯基、甘油单酯基等。硫酸盐是硫酸的半酯盐，因此比磺酸盐更具亲水性，它的 C—O—S 键合要比磺酸盐的 C—S 键合更容易水解，在酸性条件下硫酸盐不宜长期保存。它的生物降解性好，并有良好的表面活性。近年来不少国家要求合成洗涤剂的生物降解好与限磷配方，因此脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐与脂肪醇硫酸盐得到较快发展。

1.3.4.1.　脂肪醇硫酸盐　脂肪醇硫酸盐是硫酸的半酯盐 $ROSO_3M$，R 是 C_{12}～C_{18}烃基。1928 年德国首先采用脂肪酸甲酯或丁酯加氢制备脂肪醇[69]，椰子油、棕榈仁油、牛油是主要的油脂原料。加氢是在氢压 19.6～29.4MPa、200～250℃下进行，以铜锌或铜铬为催化剂，其反应式如下。

$$RCOOCH_3+2H_2 \longrightarrow RCH_2OH+CH_3OH$$

固定床或悬浮床反应器常用于加氢反应。用油脂为原料制备的醇又称为天然醇。

1938 年 Roclen 以羰基合成法用羰基钴 $HCo(CO)_4$ 为催化剂[70]，将烯烃与 H_2、CO 在温度 150～180℃、压力 19.6～29.4MPa 反应，其反应式如下。

$$RCH{=}CH_2+CO+H_2$$

$$\xrightarrow{H_2} \begin{cases} RCH_2CH_2CHO \xrightarrow{H_2} RCH_2CH_2CH_2OH \\ RCHCHO \xrightarrow{H_2} R{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2OH \end{cases}$$

羰基醇含有 40%左右 2-烷基支链的伯醇。壳牌化学公司以二烷基膦改进了羰基合成的催化剂，可将支链醇降低到占醇的 20%。

1954 年齐格勒通过乙烯低聚合，将链增长的三烷基铝通过氧化与水解，制备了类似天然油的偶碳脂肪醇，商业上称为阿尔福尔醇(Alfol alcohol)[71]。由于在生产过程中的副反应阿尔福尔醇含有<5%的支链醇。

以石油产品为原料制备的脂肪醇通常称为合成醇[71]。美国、西欧与亚洲各地的天然脂肪醇产量是 495 kt (1983 年)、合成醇产量是 673 kt (1982 年)[72]。80 年以来，天然脂肪醇有较快发展趋势，1980 年天然脂肪醇产量是 360 kt，1983 年就比 1980 年增长了 37.5%。

常用的脂肪醇硫酸化剂是氯磺酸、氨基磺酸与 SO_3，为了取得色泽浅、纯度高的硫酸盐，SO_3 膜式磺化技术被广泛用于生产。市场供应的商品有 25～40%浆状物与>90%的粉状或片状物。在常温下脂肪醇硫酸盐随着憎水基碳链的增长水溶解度逐步减小。图 15 是同系物奇、偶碳数脂肪醇硫酸钠的 Krafft 点，Krafft 点是一定浓度硫酸盐混浊液转变清液时的温度。同系物的碳数越大，则 Krafft 点越高。其次，奇碳数的 Krafft 点较偶碳数的高。在低温时 C_{12}～C_{14}脂肪醇硫酸盐有优良的表面活性，而 C_{16}脂肪醇硫酸盐只有在较高温度下才有显著的表面活性。

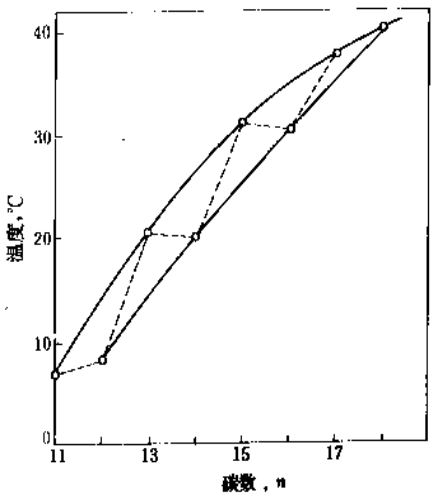


图 15　脂肪醇硫酸钠同系物的 Krafft 点

脂肪醇硫酸盐有良好的去污、乳化、分散、润湿、泡沫性能，在硬水中稳定，所以脂肪醇硫酸盐是生产合成洗涤剂、洗发香波、牙膏、地毯香波、化妆品的主要表面活性剂，也可作纺织工业用助剂和聚合反应的乳化剂。

1.3.4.2.　脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐　脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐是近 15 年来发展较快的硫酸盐，主要用于洗涤剂生产。它的分子式是 $R(OCH_2CH_2)_nOSO_3M$，R 是 C_{12}～C_{18}烃基，通常是 C_{12}～C_{14}烃基，n≈3，M 是钠、钾、铵或胺盐。脂肪醇聚氧乙烯醚的膜式 SO_3 硫酸化是工业上常用的生产方法。脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐含有数个

聚氧乙烯基，所以它的抗硬水性能与水溶解性要比脂肪醇硫酸盐好。从表4可见，烷基上连结3～4氧乙烯基的脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠要比同碳数脂肪醇硫酸钠的Krafft点低得多，或者说溶解度大幅度增加，同样cmc也大大降低[73]。

表4 脂肪醇硫酸钠与脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠的溶液性质

名 称	Krafft点①/℃	cmc②/m mol/L
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	16	6.8
$C_{16}H_{33}OSO_3Na$	45	0.42
$C_{18}H_{37}OSO_3Na$	56	0.11
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_3OSO_3Na$	<0③	
$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_3OSO_3Na$	19	0.12
$C_{18}H_{37}(OC_2H_4)_3OSO_3Na$	32	0.07
$C_{18}H_{37}(OC_2H_4)_4OSO_3Na$	18	0.07

① 1%混浊液逐渐加热转变为清液时温度。

② 氯化烷哪氧醇法。

③ 浊点，Henkel公司产品。

硫酸盐的氧乙烯基数增多，可提高水溶性与对皮肤的亲和性。

脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐常以30～60%溶液出售。椰子醇聚氧乙烯醚硫酸钠、钾、铵、钙与镁盐是在室温下自由流动的30%浓度清液，加入少量电解质可生成高粘度的溶液。脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐大量用于制备液体洗涤剂、洗发香波、餐具洗涤剂，也用于乳胶发泡剂、纺织工业助剂与聚合反应的乳化剂。

1.3.4.3. 烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐 烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐的分子式是$RC_6H_4(OC_2H_4)_nOSO_3M$，R是C_8～C_{12}烷基，通常是壬基，氧乙烯基的聚合度$n=4$。当$n<4$，则硫酸盐的水溶解性下降。$n>4$，则硫酸盐的抗硬水性增大，但泡沫性开始减弱。烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐的商业产品是30～60%浓度的水溶液。

烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐有良好的去污、润湿、乳化、发泡性能。由于它的生物降解性能比脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐差，它的用途仅限于工业，可用作纺织工业助剂，聚合反应的乳化剂，以及配制工业清洗剂与公共机用的洗涤剂。

1.3.4.4. 酰胺、酯、油脂的硫酸盐

(1) 脂肪酸烷醇酰胺与脂肪酸低碳多元醇酯硫酸盐 分子式是$RCOXR'OSO_3Na$，其中R是C_{11}～C_{17}烷基，R'是$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CHOHCH_2-$，X是O、NH或*N*-烷基。典型的脂肪酸烷醇酰胺硫酸盐是月桂酸乙醇酰胺硫酸钠$C_{12}H_{23}CONHCH_2CH_2OSO_3Na$。工业生产是采用30～35℃以硫酸、发烟硫酸或氯磺酸硫酸法，按照产品用途要求调节硫酸化深度，未硫酸化的月桂酸乙醇酰胺对硫酸盐有协同作用可增加去污力与泡沫力[74]。表5是各种脂肪酸乙醇酰胺硫酸盐的表面活性[75]。

表5 各种脂肪酸乙醇酰胺硫酸盐的表面活性

脂肪酸乙醇酰胺硫酸盐	Krafft点 1%液，℃	cmc m mol/L	去污力① ΔR
$C_{11}H_{23}CONHCH_2CH_2OSO_3Na$	14	10.1	16
$C_{15}H_{31}CONHCH_2CH_2OSO_3Na$	42	0.56	30
$C_{17}H_{35}CONHCH_2CH_2OSO_3Na$	53	0.16	32
$C_{17}H_{35}CONHCH_2CH(CH_3)OSO_3Na$	27	0.14	30
$C_{17}H_{35}CON(CH_3)CH_2CH_2OSO_3Na$	21	0.11	22

①活性物0.05%＋助剂0.20%在60℃，300ppm硬水中测定 ΔR越大去污力越大。

脂肪酸烷醇酰胺的钙皂分散力、去污力与发泡性能都是显著的，它对皮肤温和，可用于制备香波、合成洗涤剂的助泡剂，也用作纺织工业助剂与配制工业清洗剂。

(2) 脂肪酸甘油酯硫酸盐 结构式是$RCOOCH_2CHOHCH_2OSO_3M$，R是C_{11}～C_{17}烃基。它的制备方法是将2mol甘油与1mol油脂和大于化学计量硫酸反应，也可将椰子油、发烟硫酸与甘油硫酸化反应[76]，后法可得高活性物产品。

椰油酸、牛油酸或其它单脂肪酸硫酸盐有较好的去污与泡沫性能，曾被用于制备洗涤剂，其缺点是易水解。它有润湿性能，可用作纺织工业助剂。

(3) 天然油脂硫酸盐 是最早的非肥皂表面活性剂，1875年蓖麻油的硫酸化物是用于纺织品土耳其红染料的媒染剂，商业称为土耳其红油。天然油脂的硫酸化反应，包含两种反应，不饱和酸（如油酸）的加成反应，与羟基酸（如蓖麻油酸）的酯化反应。

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3(CH_2)_7CH(CH_2)_8COOH \quad (OSO_3H)$$

$$CH_3(CH_2)_5CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3(CH_2)_5CHCH_2CH{-}CH(CH_2)_7COOH + H_2O \quad (OH;\ OSO_3H)$$

反应温度控制在25℃以下[77,78]，要尽量防止甘油酯的水解，氢氧化钠或钾经常用来中和硫酸半酯。高含量的二烯酸或多烯酸油脂的硫酸化，会产生聚合物与深色产品。通常工业生产油脂硫酸盐的硫酸化并不完全，但高度硫酸化油脂的硫酸盐有高润湿、发泡性能，并对酸碱稳定。天然油脂硫酸盐广泛用作润湿剂、渗透剂、乳化剂，

是纺织品的染色助剂、柔软剂。

1.3.5. 磷酸酯

磷酸酯表面活性剂是磷酸的单酯与二酯以及它们的盐，它们的结构式是



式中R可以是C_8～C_{20}烃基、烷基酚基、聚氧乙烯基烷基或烷基酚基。P_2O_5、$POCl_3$与PCl_3用作磷酰化剂。工业生产常将P_2O_5与脂肪醇反应，生成产物是单酯与二酯的混合物[79]。

$$P_2O_5+4ROH\longrightarrow 2(RO)_2PO(OH)+H_2O$$

$$P_2O_5+2ROH\longrightarrow 2ROPO(OH)_2$$

$$P_2O_5+3ROH+H_2O\longrightarrow (RO)_2PO(OH)+ROPO(OH)_2$$

单酯与二酯的比例受反应中水量多少与P_2O_5和醇分子比例的影响，产物中二酯含量可在35～65%之间变动。脂肪醇与三氯氧化磷反应同样也产生单酯与二酯的混合物[80]。

磷酸酯的水溶解度小，对硬水与酸有较大的敏感性[81]，它的钙与镁盐不溶于水。但磷酸酯的无机盐或有机盐对水稳定性大大提高并增大水溶解度。含有聚氧乙烯基的磷酸酯，具有前身非离子表面活性剂的特性，所以，它的阴离子特性要比一般磷酸酯温和，在加有电解质助剂的配方中，要比非离子表面活性剂更易溶解并有好的配伍性能。

磷酸酯和它的盐可用作乳化剂、润湿剂、助溶剂、分散剂、洗涤剂。烷基、烷基酚基、烷基聚氧乙烯磷酸酯盐是良好的油溶性乳化剂，可用于化妆品配方。聚氧乙烯醚磷酸盐是乳液聚合的乳化剂。磷酸酯还是良好的干洗剂，也是合成纤维的抗静电剂。

1.3.6. 全氟阴离子表面活性剂

全氟阴离子表面活性剂的憎水基是碳氟烃，即烃基上所有的氢原子由氟原子取代。全氟表面活性剂水溶液的表面张力很小；可低至15mN/m（=dyn/cm）以下，其表面活性大于相同碳数的烃类表面活性剂，这与碳氟键能大于碳氢键能有关[82]。全氟化合物的羧酸盐、磺酸盐的化学性质稳定，耐酸、碱，耐热性好，抗氧化和抗硬水性好。它的碳氟链不但憎水同时也憎非极性烃油。碳氟链的碳数一般不超过10，否则将影响在水中的溶解度。

Simon法用于合成长链碳氟化合物[83]，电解无水HF与烃反应，所用电压应不使电解时氟游离出来。

$$C_8H_{17}SO_2F+17HF\longrightarrow C_8F_{17}SO_2F+17H_2$$

也可将醇与四氟乙烯进行调聚反应[84]，然后转化为阴离子或阳离子表面活性剂等。

$$CH_3OH+nC_2F_4\longrightarrow H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$$

全氟阴离子表面活性剂是优越的润湿剂、铺展剂、洗涤剂，常用于扑灭有机溶剂火灾的灭火剂。是电镀工业添加剂，在强酸中降低表面张力，防止酸雾的飞散。它也是纺织工业与造纸工业的添加剂，使纸的表面兼有憎水性与憎油性。

1.4. 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂不同于离子型表面活性剂，它的亲水基在水中不电离，是由含氧基团组成，主要是醚基和羟基，其它含氧基有羧酸酯与酰胺基。非离子表面活性剂的亲水性是由醚基氧原子及羟基与水的氢原子很快形成氢键，酯及酰胺虽也形成氢键，但不如醚基及羟基。这种氢键作用使非离子表面活性剂溶解于水。非离子表面活性剂与阴、阳或两性离子表面活性剂有很好的相容性，可复配使用。非离子表面活性剂产品一般是粘性液体或浆状物。

1.4.1. 乙氧基化合物

19世纪20年代德、美等国根据环氧乙烷易与有机物的活性氢原子反应，相继以乙二醇、脂肪酸、脂肪醇和脂肪胺与环氧乙烷进行乙氧基化反应制成的有表面活性的物质[85]。有润湿、乳化、分散、悬浮、去污等性能。它们的发展是较快的，1960年非离子表面活性剂占整个表面活性剂耗用量的17%，而到1970年则是29%[86]。

乙氧基化合物的亲水基是聚氧乙烯基，其醚键上氧原子与水分子的氢键合产生水合作用增加亲水性，对大多数憎水基约需要分子的60～75%的聚氧乙烯基量才能使分子在室温下溶解于水。当水溶液温度升高，乙氧基化合物的溶解度下降，胶束的大小增加，溶液产生向异混浊，水合作用的氢键结合能因受热破坏了平衡。乙氧基化合物水溶液（1%浓度）产生混浊的温度称为浊点，浊点是衡量不同乙氧基化合物的水溶解度[85]。在温度接近浊点时乙氧基化合物的表面活性往往最大。加碱性电解质，对乙氧基化合物起盐析效应，使其溶解度下降，但钙离子却能增加其溶解度。

如憎水基相同，乙氧基的加成数起着平衡分子的亲油性与亲水性，作为选择乳化剂的亲水-亲油平衡值(HLB)常用于表达这种性能HLB是用来表示非离子表面活性剂极性值的人为尺度。HLB值随分子极性增加而增大。两种表面活性剂混合物的HLB值可叠加。如同一憎水基乙氧基加成数小则HLB值小，加成数大则HLB值大，表6是不同HLB值与用途的关系。HLB值可以经过实验实测，也可按经验公式通过官能团计算[87]，一元醇聚氧乙烯醚的HLB值的算式如下。

$$HLB=E/5$$

E是环氧乙烷在分子中的重量百分比。

表 6 表面活性剂的 HLB 值与用途

HLB 值范围	用途
1～4	在水中不分散，溶于油
3～6	在水中分散不好，是水在油中（W/O）的乳化剂
7～9	润湿剂
8～15	油水中（O/W）的乳化剂
13～15	透明溶液，洗涤剂
15～18	增溶剂

1.4.1.1. 乙氧基化 乙氧基化可在碱性或酸性催化剂存在下进行，工业上常用的是碱性催化剂，反应分两步，首先是环氧乙烷与具酸性 OH 基的脂肪醇、烷基酚与脂肪酸形成单氧乙烯加成物，然后进一步与环氧乙烷反应生成聚氧乙烯加成物[88,89]，其反应如下。

$$RO^- + CH_2\text{—}CH_2 \xrightarrow{\text{慢}} ROCH_2CH_2O^- \quad (5)$$

$$ROH + ROCH_2CH_2O^- \xrightarrow{\text{快}} ROCH_2CH_2OH + RO^- \quad (6)$$

$$ROCH_2CH_2O^- + CH_2\text{—}CH_2 \xrightarrow{\text{快}} ROCH_2CH_2OCH_2CH_2O^- \quad (7)$$

反应（5）是决定反应速率的，不同憎水基的反应速率减弱顺序是伯醇＞苯酚＞羧酸[90]。但苯酚与羧酸的酸性要比伯醇大，全部单乙烯化后，反应（7）才开始。而伯醇却不同，反应（5）尚未完时，已开始反应（7）。碱性催化剂的效力决定于催化剂的碱性大小，通常催化剂钠、NaOH、$NaOCH_3$、KOH 的投入量为醇重的0.1～0.5%，反应温度常在130～180℃，为了缩短反应时间，可在0.05～0.5MPa 压力下反应。乙氧基化可采用间歇反应或连续反应。乙氧基化得到的产物是不同的聚氧乙烯加成数的同系物。图16表示 $R(OCH_2CH_2)_nOH$ 中不同 n 数的分布曲线，n 常以平均数表示，实际上它的物化性质是数个同系物的综合性能。

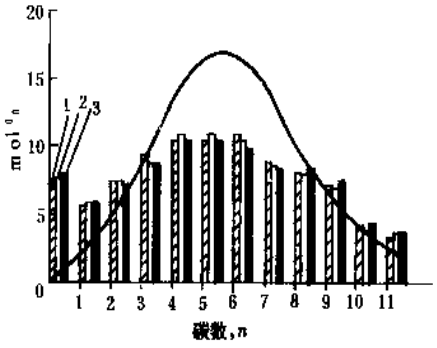


图 16 乙氧基化合物分布曲线，碱性催化剂
1—平均 n=6的 EO-乙醇；2—平均 n=6的 EO-己醇；
3—平均 n=6的 月桂醇

酸性催化剂或新型催化剂可使乙氧基化合物分布曲线变窄[91,92]。但用酸性催化剂乙氧基化易产生有毒的二噁烷，在产品使用前必须除去。

1.4.1.2. 脂肪醇聚氧乙烯醚 脂肪醇聚氧乙烯醚是1970年来发展较快的非离子表面活性剂，它的生物降解性好，有较好的抗硬水性与耐电解质性。它的结构式是 $RO(CH_2CH_2O)_nH$，憎水基 R 可以来自天然脂肪醇、合成 C_{12}～C_{18}伯醇与仲醇[92a]。

环氧乙烷与脂肪醇的乙氧基化是放热反应，反应热是80kJ/mol（环氧乙烷），反应热的及时去除对乙氧基反应的安全是至关重要的。乙氧基化反应可以是间歇带有搅拌的罐式反应，也可以是连续反应，温度控制在120～200℃之间，压力在205～410 kPa，催化剂通常使用 NaOH 或 CH_3ONa。图17是制备脂肪醇聚氧乙烯或其它乙氧基化合物的气/液接触反应器的连续装置。首先按照计算机程序控制的少量带有催化剂的脂肪醇送入气液反应器，用真空泵抽真空，用开车加热器加热物料与开动循环泵将物料循环。在此过程将物料与系统除去空气与水分，因为水分的存在易产生聚乙二醇。然后用氮吹洗系统，开始按程序控制的环氧乙烷量进入反应器，液体脂肪醇与气体环氧乙烷充分接触，并用控制反应热的热交换器移去反应热。俟反应完毕，乙氧基化合物经该热交换器冷却进入冷却罐，因脂肪醇碳数与氧乙烯基数不同，脂肪醇聚氧乙烯醚的形态可以从液体到蜡状，密度约为0.8～1.2g/cm³。

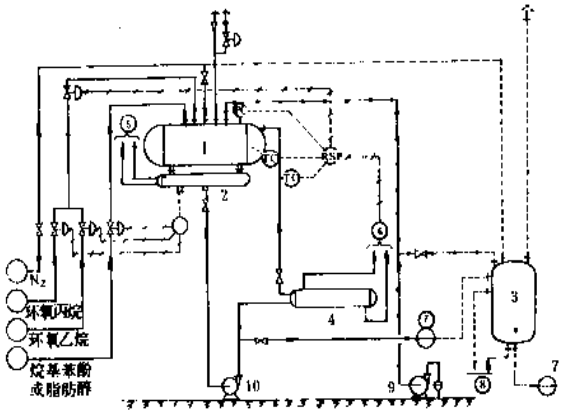


图 17 制备环氧乙烷加成物的 Pressindustrial 装置流程
1—气液反应器；2—开车用的加热器；3—反应产物冷却罐；4—控制反应热的热交换器；5—热媒用于开车；6—冷却环行；7—最终产品出口；8—产品最后冷却罐；9—真空泵；10—循环泵

脂肪醇聚氧乙烯醚有良好的乳化、润湿、分散、增溶、去污性能。大量用于合成洗涤剂制备，是配制洗衣粉、液体洗涤剂的重要原料，也广泛用于纺织品加工、化妆品配制、金属清洗、乳液聚合等方面。

1.4.1.3. 烷基酚聚氧乙烯醚　烷基酚聚氧乙烯醚其结构式为$RC_6H_5O(CH_2CH_2O)_nH$的R是辛基、壬基或十二烷基，n可以是4～25或更大。如烷基含支链，乙氧基化合物的水溶解性增大，但生物降解度下降。烷基酚聚氧乙烯醚的聚氧乙烯基链分布服从正态分布曲线，但曲线较窄，并不含有游离酚的毒性问题。但烷基酚的纯度影响产品的色泽与气味，可采用真空精馏提纯烷基酚。烷基酚聚氧乙烯醚在酸、碱溶液中稳定，不受次氯酸盐、过氧化物等氧化剂的影响，但生物降解度差。

由于烷基酚聚氧乙烯醚的生物降解性差，被限用于家用与个人用产品，仅限于工业应用。它是优良的油/水或水/油的乳化剂，是农药、油漆、乳胶的乳化剂，它对酸碱的稳定与良好的去污性能是配制金属清洗剂、医院用清洗剂的主要组分，也是油田开采助剂。

1.4.1.4. 聚氧乙烯脂肪酸酯　聚氧乙烯脂肪酸酯$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$的憎水基主要是C_{12}～C_{18}天然脂肪酸与硫酸盐纸浆的副产物妥尔油或松香酸。乙氧基化反应在碱性催化剂存在下进行，同时也存在酯基转移反应，

$$2RCOO(CH_2CH_2O)_nH \rightleftharpoons RCOO(CH_2CH_2O)_nOCR+HO(CH_2CH_2O)_nH$$

生成的产品是聚氧乙烯脂肪酸单酯、二酯与聚乙烯乙二醇的混合物，它们之间的比例决定于反应物料的比例与反应条件。以等摩尔比脂肪酸与聚乙烯乙二醇在酸性催化剂下酯化[93]可得到聚氧乙烯脂肪酸单酯为主的产品。对以上两种方法得到的产品都需要脱色脱臭处理以提高其质量。聚氧乙烯脂肪酸酯可以是液体、浆状物或蜡状物。

油溶性聚氧乙烯脂肪酸酯的氧乙烯数n一般是1～8，如n增大到12～15酯从水分散性转变到水溶性。聚氧乙烯脂肪酸酯液的粘度随n数的增加而增大，但随温度的升高而降低。它在酸、碱液中敏感易水解，在碱液中皂化为脂肪酸皂与聚乙烯乙二醇，但聚氧乙烯松香酸酯在碱液中是稳定的。

聚氧乙烯脂肪酸酯有良好的乳化、润湿、分散、去污性能，但泡沫性差。在纺织工业中是油剂的乳化剂、抗静电剂、软化剂与纤维润滑剂，也是农药的乳化剂与造纸工业的再润湿剂和脱墨剂。

1.4.1.5. 天然油脂聚乙氧基化物　蓖麻油聚乙氧基化物是天然油脂聚乙氧基化物的主要产品，在美国占总量的53%。蓖麻油含有85%以上的蓖麻醇酸(12-羟基-9-十八烯酸)的三甘脂，在碱性催化剂存在下与环氧乙烷反应过程中，除发生在OH基上的乙氧基化，同时发生酯转移反应，产生乙氧基化酸与乙氧基化甘油脂，因此所得产品是复杂混合物。蓖麻油聚乙氧基化物有良好乳化性能，与其它乳化剂共用时有良好的配伍性。它是纺织工业的匀染剂，医药加工用的增溶剂，化妆品制备用的乳化剂。

羊毛醇聚乙氧基化物是羊毛脂通过皂化获得的羊毛醇，与环氧乙烷反应的加成物。调节环氧乙烷的加成数，可得到亲油性或亲水性的乳化剂。它是制备化妆品的重要乳化剂。

1.4.1.6. 脂肪酸酰胺聚乙氧基化物　脂肪酸酰胺聚乙氧基化物的制备有两种方法，第一种方法是脂肪酸酰胺在碱性催化剂存在下的乙氧基反应。

$$RCONH_2+n\ CH_2\text{—}CH_2 \longrightarrow RCONH(CH_2CH_2O)_nH$$

第二种方法是脂肪酸单乙醇酰胺或二乙醇酰胺的乙氧基化。

$$RCONHCH_2CH_2OH+n\ CH_2\text{—}CH_2 \longrightarrow RCONH(CH_2CH_2O)_{n+1}H$$

$$RCON(CH_2CH_2OH)_2+(x+y)\ CH_2\text{—}CH_2 \longrightarrow RCON[(CH_2CH_2O)_{x+1}H][(CH_2CH_2O)_{y+1}H]$$

椰油、棕榈油、与牛油酰基是常用的酰基。

脂肪酸酰胺聚乙氧基化物的性质与氧乙烯数n有关，如n为1～4，有优良的发泡性能，可用作助泡剂；如n为8～12，去污作用显著，常用作乳化剂、分散剂、润湿剂、抗静电剂与金属防锈剂。

1.4.2. 羧酸酯

羧酸酯是多元醇的部分脂肪酸酯，它的憎水基是脂肪酸的烃基，而多元醇的未反应羟基与氧结合的酯基给分子以亲水性。它溶于有机芳香烃溶剂与矿物油，是水/油与油/水的良好乳化剂。羧酸酯的泡沫性能差，在酸、碱液中易水解。

1.4.2.1. 甘油酯　甘油酯是甘油单脂肪酸酯或双脂肪酸酯及其混合物。甘油酯的工业制法是将油脂与甘油醇解。油脂与甘油在碱性催化剂存在下加热到180～250℃[94]反应，催化剂是NaOH、CH_3ONa、K_2CO_3等。反应所得的甘油酯含约90%单酯与双酯，经过分子蒸馏，可取得>90%甘油单酸酯[95,96]。

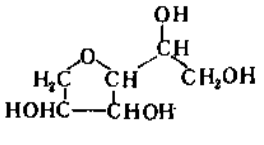
甘油单饱和脂肪酸酯与双酯在常温下是浅色固体(熔点25～85℃)带有微量原有油脂的气味，1-甘油单酸酯熔点比2 甘油单酸酯熔点高，如1-甘油单油酸酯的熔点是35℃而2-甘油单酸酯是23.5℃。

甘油单脂肪酸酯与双酯是良好乳化剂、增溶剂、润湿剂、润滑剂、可塑剂。它是食品工业面包、糕点、焙烤食品的添加剂，使面包等焙烤食品保鲜，增强食品的可塑性。它是食用香精油、化妆品精油的良好乳化剂与增溶剂。它与阴离子表面活性剂配伍，是金属加工的乳化剂，防锈剂与润滑剂。

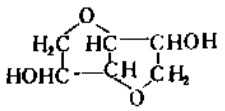
1.4.2.2. 脂肪酸二元醇酯 脂肪酸二元醇酯的二元醇是乙二醇、丙二醇、二乙二醇，常用的脂肪酸是月桂酸、棕榈酸、硬脂酸与油酸。二元醇酯可以是单酯或双酯。脂肪酸二元醇酯的制备是将酸与醇在170～210℃酯化，可用碱性或酸性催化剂进行酯化反应[97,98]，产品是单酯与二酯的混合物。在常温下饱和脂肪酸二元醇酯是固体，不饱和酸二元醇酯是液体。

脂肪酸二元醇酯是亲油乳化剂，不透明剂、增稠剂，可用于化妆品膏体的制备与液体洗涤剂的配方。

1.4.2.3. 失水山梨醇酯 失水山梨醇酯是失水山梨醇的单脂肪酸酯、双酯与三酯。山梨醇在硫酸中140℃下形成的失水山梨醇，主要是1，4-失水山梨醇与异失水山梨醇的混合物，常用的脂肪酸是月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸与妥尔油脂肪酸等。酯化反应可直接将脂肪酸与失水山梨醇在225～250℃与以碱性或酸性催化剂催化反应[99,100]。失水山梨醇饱和酸酯是固体，失水山梨醇不饱和酸酯是液体。



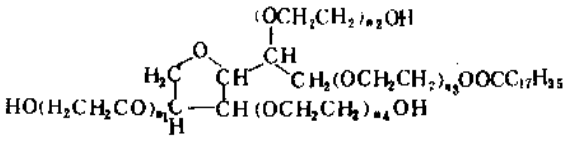
1,4-失水山梨醇



异失水山梨醇

失水山梨醇酯是油溶性乳化剂、增溶剂，应用于食品、饮料、医药、化妆品加工。它也是纺织品加工的纤维润滑剂与柔软剂。

1.4.2.4. 失水山梨醇聚氧乙烯醚酯 失水山梨醇聚氧乙烯醚酯是重要的多元醇聚氧乙烯醚羧酸酯。失水山梨醇酯的乙氧基化是在130～170℃以 CH_3ONa 为催化剂进行的[101]，在反应过程中，酯基经过酯转移到聚氧乙烯基尾端重新排列，其结构式如下。



$(n_1+n_2+n_3+n_4=20)$

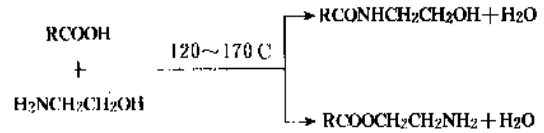
失水山梨醇聚氧乙烯醚酯一般含有5～20个氧乙烯基，在常温下是黄色液体，但含4～5个氧乙烯基的硬脂酸酯是浅黄色固体。

失水山梨醇聚氧乙烯醚酯是乳化剂、增溶剂、抗静电剂、润滑剂、柔软剂，应用于纺织工业、食品加工与化妆品制备，与甘油酯、失水山梨醇酯混合使用，可改善 HLB 值，得到良好的乳化性能。

1.4.3. 链烷醇胺缩合物

链烷醇胺缩合物是脂肪酸与链烷醇胺的缩合物。通常使用的脂肪酸是椰油酸、月桂酸、油酸、硬脂酸。链烷醇胺是单乙醇胺、二乙醇胺与异丙醇胺。单乙醇酰胺是蜡状物，而二乙醇酰胺是液体或浆状物。它们对碱液稳定不水解，但对酸液稳定性略差。

1.4.3.1. 单乙醇胺缩合物 单乙醇胺缩合物是脂肪酸单乙醇酰胺与脂肪酸氨基乙酯的混合物。脂肪酸与单乙醇胺以1:1反应，反应式如下。



得到脂肪酸单乙醇酰胺与脂肪酸氨基乙酯；脂肪酸氨基乙酯与脂肪酸或脂肪酸氨基乙酯再反应，生成脂肪酸酰胺基酯（或称酯基酰胺）。适当控制反应时间，脂肪酸单乙醇酰胺的得率可提高到90%[102]。

$$RCOOCH_2CH_2NH_2+RCOOH\longrightarrow RCOOCH_2CH_2NHCOR+H_2O$$

$$2RCOOCH_2CH_2NH_2\longrightarrow RCOOCH_2CH_2NHCOR+H_2NCH_2CH_2OH$$

脂肪酸单乙醇酰胺不溶于水，可借助亲水性表面活性剂溶于水，它是泡沫稳定剂与增稠剂，可用于配制合成洗涤剂与洗发香波。

1.4.3.2. 二乙醇胺缩合物 二乙醇胺缩合物的组成与性质，随制备方法不同而变化。Kritchevsky[103]，将摩尔比为2:1二乙醇胺与脂肪酸，在160～180℃加热反应2～4 h，得到的酰胺组成见表7，除脂肪酸二乙醇酰胺 $RCON(CH_2CH_2OH)_2$ 外，尚有酰胺酯 $RCON(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2OOCR$、氨基酯（二乙醇胺单脂肪酸酯）$RCOOCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$、胺皂 $RCOOH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ 与二乙醇胺 $NH(CH_2CH_2OH)_2$。另一种二乙醇酰胺称为超级酰胺，是以等摩尔量的脂肪酸甲酯与二乙醇胺在100～110℃反应2～4小时，产品组成见表7，主要是90%的脂肪酸二乙醇酰胺与少量二乙醇胺。超级酰胺不溶于水，但溶于有机溶剂与脂族烃，借助其它水溶性表面活性剂可溶于水。酰胺是棕黄色粘液，在水中溶解。

表 7 不同方法制的二乙醇胺缩合物的组成[104]

组成	酰胺,%		超级酰胺,%
二乙醇胺	29	(25)[105]	7
脂肪酸	4	(5)①	0.5
酰胺酯	3.5	(10)	2.5
二乙醇酰胺	63.5	(50)	90
氨基酯		(10)	

①为胺皂。

脂肪酸二乙醇酰胺是优良的泡沫稳定剂与泡沫促进剂，广泛用于粉状洗涤剂与液体洗涤剂的配方中，它也是液体洗涤剂与液体香波的增稠剂。它具有防锈、乳化、润湿、柔软性能，应用于润滑油制备和纺织加工。它也是良好的钙皂分散剂。

1.4.4. 聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚醚

聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚醚　聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚醚这类表面活性剂的分子结构，决定于引发剂醇与两种环氧烷加入的顺序与数量。如果丙二醇作为引发剂醇，在120℃以NaOH为催化剂，通入环氧丙烷与丙二醇，进行加成反应，达到所需要的分子量。然后加入环氧乙烷，继续反应直至达到规定量[106]，它的结构式是：

$$HO(C_2H_4O)_n-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_nH$$

其中聚氧丙烯基是亲油部分，两端聚氧乙烯基是亲水部分。亲油部分的分子量可达到900或大于此数，加入的环氧乙烷量，可占整个分子量的20～90%。如果引发剂醇是乙二醇，可先与环氧乙烷加成反应，生成亲水的聚氧乙烯，然后与环氧丙烷反应，两端的聚氧丙烯基是亲油部分，其分子结构是：

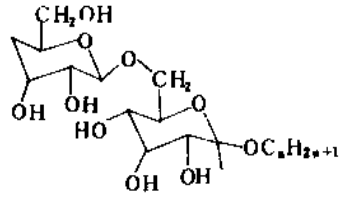
$$HO(C_3H_6O)_n-(C_2H_4O)_m-(C_3H_6O)_nH$$

聚氧丙烯部分的分子量至少是900，其中聚氧乙烯占30～60%(重量)。三官能团引发剂醇，如甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷作为起始原料，则表面活性剂有三个聚(氧乙烯、氧丙烯)嵌段链。

聚(氧乙烯、氧丙烯)表面活性剂可以是液体、浆状与固体，水溶解性可从微溶到完全溶解，浊点大于100℃。通常溶于芳香溶剂，不溶于矿物油。对皮肤刺激性小，毒性小，对酸碱液稳定。这类表面活性剂具有较好的润湿、去污、乳化、破乳、消泡、分散与增溶作用。

1.4.5. 烷基聚苷

烷基聚苷的典型结构是：



它是脂肪醇与直链淀粉醚化而成的[107]，是在烷基糖苷基础上进一步发展的非离子表面活性剂。它的表面活性能与众所周知的脂肪醇聚氧乙烯醚相媲美，表8是它与其它表面活性剂的表面活性比较[107]。

表8　各种表面活性剂的表面活性比较

表面活性剂	Draves法(0.1%溶液)润湿时间/s	临界胶束浓度,%(重量)	表面张力(0.01%溶液) mN/m(=dyn/cm)	界面张力矿物油(0.01%溶液) mN/m(=dyn/cm)
C_{12-5} 烷基低分子聚苷	28	0.006	28.2	0.9
C_{12-5} 烷基高分子聚苷	24	0.004	27.7	1.1
$C_{12\sim17}$ 醇7-聚氧乙烯醚	12	0.004	27.2	4.6
C_{12} 烷基苯磺酸钠	8	0.060	29.2	7.2
C_{12-15} 醇聚氧乙烯(3)醚硫酸盐	20	0.015	42.8	7.4

烷基聚苷是吸潮性固体，有优良的水溶性，对硬水不敏感，在酸碱溶液中仍有较好的表面活性[108]。烷基聚苷水溶液不会由于温度升高而产生浊点，导致溶解性降低，这是与一般聚氧乙烯化合物所不同之点。但粘度与温度有关，升温到65℃时的粘度可比常温时降低8～10倍，加入少量醇也可降低粘度。

烷基聚苷有良好的泡沫、去污、润湿、分散性能，对人体皮肤柔和不刺激，生物降解性好。它可用于配制液体洗涤剂、洗发香波，配制粉状洗涤剂能降低喷粉干燥前的料浆粘度，可提高料浆的总固体含量，节约干燥热能。

1.5. 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂的表面活性部分带有正电荷，脂肪胺与季铵盐是主要的阳离子表面活性剂。它们的氨基与季氮基带有正电荷，氨基低碳烷基取代的仲、叔胺水溶解度增大。季铵是强碱，溶于酸或碱液，胺、季铵与盐酸、硫酸、羧酸形成中性盐。阳离子表面活性剂通常不与阴离子表面活性剂混合使用，两者易生成水不溶性高分子盐，只有少数有弱阳离子特性的才可与阴离子表面活性剂相互配伍。阳离子表面活性剂除有一般表面活性外，还具有杀菌消毒性，对织物、染料、金属、矿石有强吸附作用。它是织物的柔软剂、抗静电剂、染料固定剂、金属防锈剂、矿石浮选剂与沥青乳化剂。

1.5.1. 脂肪胺

长链脂肪族的单胺、二胺和多胺属于此类表面活性剂，C_{12}～C_{18}烷基的伯胺、仲胺、叔胺是主要的脂肪胺，结构式是：$R-N\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}$，R是$C_{12}$～$C_{18}$烷基，R′、R″可以是氢、$CH_3$或其它低碳烷基。伯胺可从天然动植物油脂或妥尔油制得[109]。从油脂分解得到的脂肪酸与氨反应生成脂肪腈，反应式如下。

$$RCOOH+NH_3 \longrightarrow RCO_2NH_4 \longrightarrow RCONH_2+H_2O$$

$$RCONH_2 \cdots \rightarrow RCN+H_2O$$

反应在240～360℃下进行，常用的催化剂是氧化铝、硅胶等，酸与氨经过胺化、酰胺脱水成脂肪腈。工业上常用脂肪腈加氢制备伯胺[109a,109b]，以雷尼镍为催化剂，在温度150℃、压力1.5～4MPa下进行。长链二烷基仲胺可将伯胺在镍催化剂与氢存在下、温度250℃转化制得[109c]。

$$RCN+2H_2 \longrightarrow RCH_2NH_2$$

$$2RCH_2NH_2 \longrightarrow [RCH_2]_2NH+NH_3$$

仲胺也可在氢与镍催化剂存在下，将脂肪醇与氨反应制取[109d]。叔胺可从伯胺或仲胺衍生得到。脂肪胺溶解于酸生成盐，以醋酸盐、油酸盐、环烷酸盐等商品出售。

脂肪胺在金属表面形成紧密的憎水基膜，是金属的防锈剂，加在燃料油与润滑油内可防止管道泵、贮罐的腐蚀。它也是矿石浮选剂、肥料的防结块剂、沥青乳化剂。

1.5.2. 氧化叔胺

氧化叔胺 $R(CH_3)_2N \longrightarrow O$，是烷基二甲基叔胺或烷基二羟乙基叔胺氧化的产物，烷基为 C_{16}～C_{18}烃基。过氧化氢是常用的氧化剂，叔胺在60℃与略过量的35%过氧化氢反应[110,111]，反应式如下：

$$RN(CH_3)_2+H_2O_2 \longrightarrow R(CH_3)_2N \longrightarrow O+H_2O$$

氧化叔胺的胺氧基是极性的，对 H^+ 有强结合势，形成羟基铵(hydroxyammonium)离子 $R(CH_3)_2N^+-OH$，所以它在酸溶液中是阳离子，在中性与碱性溶液是非离子[112]，在酸液中与阴离子表面活性剂相遇，会产生沉淀物。在中性与碱性溶液中能与阴离子表面活性剂配伍。

氧化叔胺具有优良的发泡与泡沫稳定性，用于洗发香波、液体洗涤剂、手洗餐具洗涤剂。它的润湿、柔软、乳化、增稠、去污作用，除用于洗涤剂制备外，还用于工业洗净、纺织品加工、电镀加工。

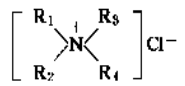
1.5.3. 聚氧乙烯脂肪胺

聚氧乙烯脂肪胺，$RN\begin{matrix}(CH_2CH_2O)_mH\\(CH_2CH_2O)_nH\end{matrix}$ 的非离子性与亲水性和加成的聚氧乙烯基的 $m+n$ 数有关，当加成数小，表面活性剂仍表现氨基的阳离子特性，当加成数增大，表面活性剂的非离子性就增大。一般脂肪胺加成15个以上环氧乙烷开始溶解于水。

聚氧乙烯脂肪胺具有乳化、润湿、分散、抗静电、防腐蚀、织物柔软性能。它是合成纤维的抗静电剂，是配制除草剂、杀虫剂乳油的乳化剂，是金属加工与石油加工业在酸性介质中的防腐剂。

1.5.4. 季铵盐

季铵盐是主要的阳离子型表面活性剂，有强碱性，它使表面活性剂有强亲水性，能溶于水与碱液。它的结构式是：

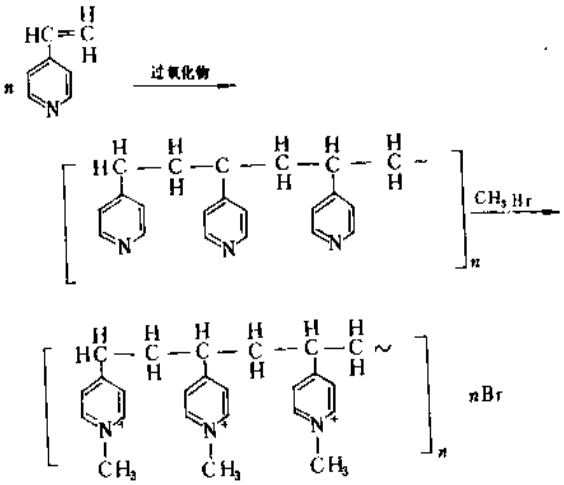


其中 R_1 是高碳烷基(C_{12}～C_{18})，R_2 可以是高碳烷基或甲基，R_3 是甲基，R_4 可以是甲基、苄基、烯丙基等。*N*-烷基三甲基氯化铵、*N*,*N*-二烷基二甲基氯化铵与烷基苄基二甲基氯化铵是常见的季铵盐表面活性剂。它们的制备方法，是将烷基伯胺或二烷基仲胺与一氯甲烷，在极性溶剂如乙醇或水中、于60～95℃下反应，反应中加入碳酸钠或钾作为中和剂促使反应顺利进行[113,114]。

N-烷基三甲基氯化铵类阳离子型表面活性剂是金属的防锈剂，钾、磷矿的浮选剂，沥青乳化剂。*N*-烷基二甲基苄基氯化铵具有优越的抗菌活性，用于消毒抗菌。*N*-二牛油基二甲基氯化铵是优良的织物柔软剂，织物吸附0.1%量的季铵盐有松柔感觉，用于纺织加工的助剂与洗涤剂配方助剂，它也是洗发香波的调理剂。

1.5.5. 聚乙烯基吡啶衍生物

聚乙烯基吡啶衍生物是聚合型阳离子表面活性剂，在大分子聚合物主链上有季铵离子，表现出聚电解质与聚合物的特性。聚乙烯基吡啶镓，是将聚乙烯基吡啶以甲基溴或丁基溴季铵化[115]，反应式如下。溴化聚乙烯基吡啶镓盐的分子量在40000～650000。



溴化聚乙烯基吡啶镓盐，几乎没有润湿、起泡、去污性能；但它可作分散剂与凝絮剂，用于水处理，使水中固体胶粒絮凝聚集而沉降。也可作造纸加工的促凝剂。当分子量合适似胶束结构时，对有机物起增溶作用。也可作抗静电剂。

1.6. 两性表面活性剂

两性表面活性剂的亲水部分含有至少一个阳离子基

与一个阴离子基，理论上它在酸性介质中表现为阳离子性，在碱性介质中表现为阴离子性，实际上受阴离子基或阳离子基强弱的影响。它不像阴离子与阳离子表面活性剂相互配伍时会形成电荷中性的沉淀复合物，它可与阴离子表面活性剂或阳离子表面活性剂混合使用。两性表面活性剂的阳离子基，通常是仲胺、叔胺或季铵基、阴离子基，通常是—COOH、$-SO_3H$、$-OSO_3H$。有些两性表面活性剂，如 *N*-烷基氨基丙酸盐 $RNHCH_2CH_2COONa$ 加入最适量酸，使其阴离子与阳离子性能相互平衡，达等电点，$RN^+H_2CH_2CH_2COO^-$，形成两性离子，溶液处于最小润湿力、发泡力与溶解度状态。这种两性表面活性剂也称为两性离子表面活性剂。

两性表面活性剂，在四种表面活性剂中，产量最小，成本最高，一般作为特殊用品使用。

1.6.1.　烷基甜菜碱

烷基甜菜碱，$R(CH_3)_2N^+CH_2COO^-$，是有一个季铵阳离子与一个羧基阴离子的内铵盐，R 是 C_8～C_{18}的饱和或不饱和烷基。烷基甜菜碱在 pH 值较低时，呈阳离子性，但在碱性溶液中并不显示阴离子性质。在水中有较好的溶解度，在等电点也不显示较大降低，遇强酸如盐酸，生成"外盐"$[R(CH_3)_2NCH_2CH_2COOH]^+Cl^-$。

磺基甜菜碱，$R(CH_3)_2N^+CH_2CH_2CH_2SO_3^-$的阴离子部分是强酸根，在酸溶液中有较好的溶解度，不形成"外盐"。

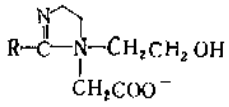
烷基甜菜碱常用的制备方法，是将等摩尔的十二烷基二甲胺慢慢加入以 NaOH 中和的氯醋酸水溶液中，在 70～80℃反应数小时[116,117]，反应式如下。

$$C_{12}H_{25}(CH_3)_2N+ClCH_2COONa \xrightarrow{70\sim80℃} C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+CH_2COO^- +NaCl$$

烷基甜菜碱在硬水、酸碱液中都有良好的泡沫性能，与其它阴离子表面活性剂如月桂醇硫酸钠合用，有增效作用。它是钙皂分散剂，与肥皂混合使用起协合作用，提高去污力。它对皮肤柔和刺激性小，用于家用与个人洗涤剂，也是氯代烃为溶剂的干洗剂。它是合成纤维的抗静电剂、织物柔软剂；纺织品加工的匀染剂、润湿剂与洗涤剂。

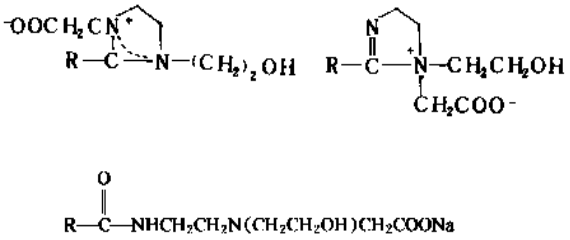
1.6.2.　咪唑啉羧酸盐

咪唑啉羧酸盐是咪唑啉的衍生物，它的典型代表是 2-烷基-1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉乙酸盐。

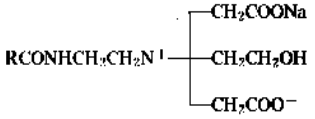


R 是 C_{11}～C_{17}烷基

它的制备方法，是将咪唑啉与氯醋酸钠烷基化，反应温度 60～100℃，用 NaOH 为催化剂[118,119]。在水溶液中咪唑啉羧酸盐的分子结构有以下几种形式[120]。



如烷基化时引入 2mol 氯醋酸钠，可生成



咪唑啉二羧酸盐，是粘性胶状液体，含 35～45%浓度的是可流动性液体。

咪唑啉羧酸盐对皮肤亲和无毒，对眼不刺激，用于制备婴儿香波、洗发香波、调理剂与化妆品。它有温和杀菌性能、毒性比阳离子表面活性剂小，也是沥青乳化剂。

1.7.　生产与经济概况

1982 年美国、西欧与日本的表面活性剂耗用量是 4.80Mt[121]，其中美国是 2.50Mt，西欧是 1.70Mt，日本是 600kt。1985 年美国、西欧与日本的表面活性剂产量是 5.00Mt[122]，1985 年表面活性剂用于家用洗涤用品的销售额，美国是 68 亿美元、西欧是 146 亿美元、日本是 18.5 亿美元。

中国在 50 年代表面活性剂主要是羧酸盐肥皂，60 年代后逐步发展了烷基磺酸钠、烷基苯磺酸钠、脂肪醇硫酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚以及脂肪胺、季铵盐等。现有表面活性剂产量约 700kt，其中羧酸盐占 80%，其它各类表面活性剂占 20%。

在世界上阴离子表面活性剂是表面活性剂的主要组成，其次是非离子表面活性剂，再次是阳离子表面活性剂，两性表面活性剂仍占较小比例。以美国、日本为例，各类表面活性剂的比例见表 9。

表 9　美国、日本各类表面活性剂产量，%

国　别	阴离子	非离子	阳离子	两　性	参考文献
美　国	68.39	25.52	5.87	0.49	[123]
日　本	59.95	35.28	6.54	1.23	[124]

表 10、11 是美国、日本的各种表面活性剂产量。

表10 1980年美国表面活性剂产量[123]

类别与品种	产量,kt
阴离子型	
羧酸盐	384.2
磺酸盐	
木质素磺酸盐	399.1
烷基苯磺酸盐	294.2
低碳烷基芳基磺酸盐	34.0
萘磺酸盐	9.7
石油磺酸盐	191.9
含酯、醚、酰胺基的磺酸盐	34.2
其它磺酸盐	9.8
硫酸盐	
脂肪醇硫酸盐	108.9
脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐	108.4
烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐	2.5
含酸、酰胺、酯基的硫酸盐	10.6
天然油脂硫酸盐	5.9
磷酸酯盐	
脂肪醇与烷基酚的聚氧乙烯醚磷酸酯(盐)	9.9
其它磷酸与聚磷酸酯(盐)	7.1
阴离子型合计	1641.5
非离子型	
脂肪醇聚氧乙烯醚	254.6
烷基酚聚氧乙烯醚	156.7
脂肪酸酯	
聚氧乙烯基化物	
脂肪酸甘油酯	30.8
脂肪酸聚乙二醇酯	27.6
脂肪酸失水山梨醇酯	13.2
失水山梨醇酯与山梨醇酯的聚氧乙烯基化物	11.9
天然油脂聚氧乙烯基化物	8.5
脂肪酸乙二醇与二乙二醇酯	3.4
脂肪酸丙二醇酯	1.1
其它脂肪酸酯	16.4
脂肪酸烷醇酰胺聚氧乙烯基化物	28.3
其它非离子型	53.5
非离子型合计	606.0
阳离子型	
无氧胺	36.0
含氧胺	34.3
酰胺基胺	18.0
季铵盐	43.4
其它阳离子型	9.3
阳离子型合计	141.0
两性型	11.7
总 计	2400.2

表11 1986年日本表面活性剂产量[124]

类别与品种	产量,t
阴离子型	
硫酸盐	
油脂、脂肪酸硫酸盐	13372
脂肪醇硫酸盐	62466
脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐	74730
磺酸盐	
烷基苯磺酸盐	268309
烷基萘磺酸盐	48346
其它磺酸盐	9493
其它	46762
合计	523478
非离子型	
酯型	
多元醇酯	40552
其它酯	16927
醚型	
脂肪醇聚氧乙烯醚	141333
多元醇聚氧乙烯醚	19190
其它醚	49687
其它	56557
合计	324246
阳离子型	60145
两性型	11305
总 计	919174

1.8. 用 途

表面活性剂的用途,主要在三个领域,即家用洗涤、个人护理用与工业用,表12是美国、西欧、日本在三个领域使用表面活性剂的百分比[121]。

表12 美国、西欧、日本表面活性剂应用范围,%

	美 国	西 欧	日 本
家用洗涤用	29	41	43
个人护理用	18	20	22
工 业 用	53	39	35

家用洗涤,主要是粉状洗涤剂、轻垢型液体洗涤剂,占家用洗涤所用的表面活性剂量的80%,其它是重垢型液体洗涤剂与各种用途的硬表面擦洗剂。个人护理用品,主要是香皂、液体皂、洗发香波、化妆品的乳化剂与其它表面活性剂配制的个人护理用品。

1982年用于工业方面的表面活性剂约2.20Mt,主要用在两个方面,即公共机构与工业用洗净剂,与操作助剂(processing aids)。公共机构洗净剂,是为旅馆、医院、食堂、饭店、学校等单位生产的洗净剂;工业洗净剂是指用

于工厂、交通运输、金属清洗的洗涤剂。表面活性剂的一个重要用途，是被广泛用于各个工业的操作助剂，如食品工业焙烤食品的保护剂、乳化剂，饮料工业的香精增溶剂，纺织工业的匀染剂、抗静电剂、柔软剂、润滑剂，造纸工业的脱墨剂、纤维分散剂、消泡剂，皮革工业的脱脂剂、润湿剂、加脂剂，石油开采的分散剂、二次与三次采油的化学助剂，矿石开采的选矿剂、消泡剂，化学工业的聚合乳化剂、涂料、油漆的乳化剂、分散剂和塑料抗静电剂，建筑工业的沥青乳化剂、水泥发泡剂，金属加工的润滑剂、防锈剂、铸模剂等。

1.8.1. 纺织工业[121a]

原毛煮炼时为使碱渗入，可加烷基芳基磺酸盐、异十三醇聚氧乙烯醚作助剂。用高碳醇和非离子表面活性剂的混合液处理，能明显提高生丝的柔软性。亚麻杆用异辛基酚聚氧乙烯醚或二丁基酚聚氧乙烯醚溶液浸泡，膨胀度高。叔胺聚乙氧基化物可用于原毛洗涤后的加油工序中。

烷基酚聚氧乙烯醚可用作聚酯纤维上油剂，印花和防皱整理的乳化剂，棉纤维上浆和酶法退浆、合成纤维单纱和绞纱上浆、毛纤维和织物上浆和定型以及退浆、毛织物缩绒和羊毛炭化时加速硫酸渗入、高级棉麻织物高光泽整理、不引起织物脱色永久性定型整理等用的润湿剂；棉纱苯胺偶氮酚染色的匀染剂；非永久性抗静电剂；与脂肪酸聚乙二醇酯或与阴离子表面活性剂混用可作为毛油的乳化剂；与烯烃磺酸盐复配洗印花织物，可提高印花耐洗干磨牢度。

聚乙二醇单油酸酯是人造丝的抗静电剂，与聚乙二醇单月桂酸酯、三乙醇胺和 C_{12}～C_{14}醇聚氧乙烯醚可复配成合成纤维的络筒油剂。

羊毛染色常用的助染剂有醚类和胺类聚氧乙烯加成物和两性离子型聚乙二醇醚衍生物。

二烷基二甲基氯化铵、烷基磷酸铵可作合成纤维非永久抗静电剂，但不耐洗。目前用非离子表面活性剂和树脂型高分子物作抗静电剂，如英国 ICI 的聚乙烯对苯二甲酸酯和对苯二甲酸聚乙二醇酯的嵌段共聚物，聚氨酯类抗静电剂，还能防止聚酯纤维起毛、起球、钩丝，两性离子型环氧乙烷加成物的镁、钙、钡、锌盐是尼龙、聚酯、聚丙烯腈的良好抗静电剂。

脂肪酸酰胺聚乙氧基化物是纤维素纤维和合成纤维的良好柔软抗静电剂。直链脂肪酸聚乙二醇酯能改善棉及合成纤维起绒、手感和抗静电性。脂肪酸酰胺与磺酸盐混合物是各种织物的防尘处理剂。

1.8.2. 食品、饲料和发酵工业[121a～b]

甘油单酸酯可用于制起酥油，制炼乳和豆腐的消泡剂，防止人造奶油水滴分离，对奶粉中非脂肪成分有润湿作用，与甘油二酸酯和失水山梨醇聚氧乙烯(20)醚单油酸酯混用可使冰淇淋形成细密气孔、体积增大、成型稳定。

用蔗糖脂肪酸酯可用于制造高粘性咖啡奶酪、双层乳化型人造奶油，防止糖液析出蔗糖，防止巧克力和羊羹起霜，阻止油脂结晶。

大豆磷脂可作人造奶油乳化剂，能防止巧克力起霜、太妃糖发烊、冰淇淋中糖析出，降低某些作物地上茎淀粉的凝胶化温度。

失水山梨醇聚氧乙烯(20)醚单硬脂酸酯可缩短焦糖化时间 1/3，提高其结晶速度，改进不透明度；与失水山梨醇硬脂酸酯混用能改进糕点松软性、强度和保鲜期，增大烘烤食品体积；作咖啡澄清剂，起速溶稳定作用。

饲料中加异辛基酚聚氧乙烯醚(纯品)能促进牛犊生长。苜蓿中加环氧乙烷环氧丙烷嵌段聚醚能防治牛肠胃气胀病。

聚二甲基硅氧烷(用乳化剂配成 O/W 型乳液使用)、环氧丙烷环氧乙烷嵌段聚醚是微生物发酵的消泡剂。

烷基苄基二甲基氯化铵、烷基三甲基溴化铵、溴化烷基吡啶鎓与非离子表面活性剂复配是良好的杀菌洗涤剂，用于食品工业贮罐、容器和饮料杯的洗涤杀菌。

1.8.3. 造纸工业[121a]

使用十二烷基苯磺酸钠、鲸蜡醇硫酸钠和壬基酚聚氧乙烯醚(1∶2∶5)除去木浆中树脂最有效。为防止残留树脂附聚，可用脂肪醇聚氧乙烯醚、甲醛-萘磺酸缩合物作树脂分散剂。

蓖麻油酸聚乙二醇酯是抄纸时的消泡剂。

环氧乙烷环氧丙烷嵌段聚醚用作纸张涂布用高浓度胶乳的降粘剂和稳定剂。

烷基酚聚氧乙烯醚用于洗浆和筛浆可加速碱液分离和树脂脱除，改善纸浆脱水；用作毛布洗涤剂；润湿破布、棉短纤维，缩短蒸煮装料时间并加速蜡、油脂和污垢的溶解和分散；作餐巾和卫生纸的润湿剂，改进其吸水性。

1.8.4. 皮革工业[121a]

脂肪胺聚乙氧基化物是生皮浸灰的润湿剂和鞣制后皮革的处理剂。

脂肪醇聚氧乙烯醚是脱灰裸皮浸水软化的润湿剂，生皮脱脂助剂，酶法脱毛和酶法软化的助剂，生皮浸酸、去酸和皮革涂饰用聚合物乳液的渗透剂，鞣革助剂，皮革染色的匀染剂。

亚甲基双萘磺酸钠用作鞣革助剂、皮革匀染剂、皮革填充剂的分散和渗透剂。

皮革加脂剂主要是硫酸化油脂。铬鞣革用硫酸化鱼油和非离子表面活性剂混合加脂剂。

月桂醇硫酸盐、失水山梨醇单油酸酯及其乙氧基(20)化物可作皮革涂饰用聚合物乳液的渗透剂。

1.8.5. 化妆品工业[121a~b]

表面活性剂在化妆品中主要用作乳化、分散、增溶、去污、润湿、起泡剂等。

膏霜类 O/W 和 W/O 型化妆品的乳化剂主要是脂肪酸皂、甘油单酸酯、聚甘油脂肪酸酯、失水山梨醇脂肪酸酯、脂肪醇聚氧乙烯醚、失水山梨醇聚氧乙烯醚脂肪酸酯、环氧乙烷环氧丙烷嵌段聚醚、脂肪醇聚氧乙烯醚的硫酸盐和磷酸盐等。羊毛脂聚乙氧基化物也可作护肤膏和发用化妆品的乳化剂、增溶剂、凝胶化剂或起泡剂、O/W 型乳液的稳定剂、香皂富脂剂，经乙酰化后可用作香精油和矿物油的增溶剂。

用亲水性强的非离子表面活性剂可将非水溶性香精、油类、药物溶解在化妆水中，能有效利用少量香精发挥赋香效果。

香波一般用脂肪醇硫酸盐和月桂醇聚氧乙烯醚硫酸盐，或失水山梨醇聚氧乙烯醚脂肪酸酯和琥珀酸酯磺酸盐配制。有疗效作用的香波中加去头屑药物，或有杀菌和去头屑作用的琥珀酸十一烯酸单乙醇酰胺酯磺酸二钠，有调理作用的香波一般加季铵盐类阳离子表面活性剂。

其它如口红、扑粉等也需用表面活性剂作分散剂。

1.8.6. 矿石浮选[121a~b]

氧肟酸、磺基琥珀酸可作锡石的捕集剂。长链胺是岩盐中氯化钾和氯化钠的浮选分离捕集剂。

大于 20 碳脂肪酸聚乙二醇酯是赤铁矿的有效浮选助剂、鲸蜡醇-油醇聚氧乙烯(20)醚是从电气石、氟石和赤铁矿提取不同成色锡矿的浮选剂。

含铜量低于 50%的黄铜矿和青铜矿分别用 *Thiobacillus ferrooxidants* 和 *T. Thiooxidants* 菌微生物选矿时，以失水山梨醇聚氧乙烯(20)醚单月桂酸酯为助剂，分选率均达 76%。

1.8.7. 金属加工业[121a~b]

金属洗涤剂已在本条目 2.5.2. 工业洗涤剂部分作了阐述。

金属上光蜡中加氢化牛油胺聚乙氧基(50)化物，用冷水即可冲净。用二硬脂酸聚乙二醇酯可配制对金属表面成膜的上光剂。

缓蚀剂中加 0.2～0.1%烷基酚聚氧乙烯醚或脂肪醇聚氧乙烯醚能提高二苄基硫酸盐和二苄基亚砜对钢条和铸铁的防腐蚀性。对铜、锌、铅、银等机械部件的缓蚀剂是双(二烷基二硫代磷酸)锌、2,5-双(烷基多硫代)-1,3,4-噻二唑等。

防锈剂中添加的油溶性表面活性剂主要是烯基丁二酸的乙二醇部分酯，脂肪酸或环烷酸的碱土金属盐或铅、锌、铝盐、磺酸的钠、钙、钡盐，二油酸牛油二胺盐，失水山梨醇单油酸酯，石蜡氧化剂的酸，酰基肌氨基酸，磷酸酯衍生物等。

润滑油中所加表面活性剂的 HLB 值低，油溶性高，高碳的亲油基。

其中清洁剂常用的是高碱性磺酸盐、苯酚钙和镁、水杨酸盐、膦酸盐等。

分散剂使用最多的是丁二酰亚胺、加有丁二酸酯的耐热性丁二酰亚胺、苄胺。

破乳剂是丁二酰亚胺、壬基酚聚氧乙烯醚。

增稠剂主要是 12-羟基硬脂酸和硬脂酸锂皂，其次是钙皂。

1.8.8. 电 镀[121b]

高速氧化铜电镀液中加硬脂酸聚乙二醇酯起光亮作用，加油醇聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚等可防止产生凹痕。硫酸铜电镀液中加月桂醇硫酸钠、琥珀酸二辛酯磺酸钠等起降低极化、促进 Cu^{2+} 还原为铜的效果。

光亮镍电镀液中加月桂醇硫酸钠 0.2g/L 以上，有二次光亮作用。锌酸盐电镀液中加十二烷基二苯醚二磺酸钠有光亮效果。

酸性电镀液镀镉、锡时，用含烷基或芳基的长链聚醚代替明胶或酪蛋白，可得到光亮镀层。

硫酸亚锡电镀液中光亮剂木焦油是以磺化辛醇为分散剂，光亮剂甲醛-邻甲苯胺缩合物是以辛醇硫酸钠、壬基酚聚氧乙烯醚或异辛醇聚氧乙烯醚作分散剂。

高浓度酪酸电镀液中加含氟磺酸盐或含氟季铵盐能减少铬酸烟雾生成量。

Ni-Al_2O_3 和 Ni-TiO_2 分散电镀中使用十二烷基三甲基氯化铵，可使镀镍中 Al_2O_3 和 TiO_2 的共析量增多。

氨基磺酸镍溶液中加聚氯乙烯(PVC)、十六烷基三甲基溴化铵，可得到 PVC 均匀分散的 Ni-PVC 分散镀镍膜。

1.8.9. 建筑材料[121a~b]

制阴离子沥青乳液大多用妥尔油碱金属盐或环烷酸金属盐为乳化剂。阳离子型乳液以牛油丙烯二胺或椰油丙烯二胺为乳化剂。如要求沥青乳液延缓破乳，可在牛油丙烯二胺中加牛油丙烯二胺的聚乙氧基化物。除二胺类外，可用的乳化剂有脂肪胺聚乙氧基化物、卤化季铵盐、卤化双季铵盐、含苄基卤化季铵盐、木素胺等阳离子表面活性剂，脂肪酸钠皂、烷基磺酸钠脂肪醇硫酸钠、甘油脂肪酸酯硫酸钠、木素磺酸钠、α-烯烃磺酸钠等阴离子表面活性剂，以及脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪酸酰胺聚乙氧基化物、聚氧乙烯脂肪酸酯、脂肪醇聚氧乙烯硫醚等非离子表面活性剂。

混凝土用阴离子加气剂主要是松香皂、饱和或不饱和脂肪酸、羟基硬脂酸钠等皂类，月桂醇硫酸盐，烷基苯磺酸盐，烷基磺酸盐，烷基萘磺酸盐，烷基或烷基芳基聚

氧乙烯醚磺酸盐或磷酸盐，木素磺酸盐等。目前松香皂被公认为各国标准试验的标准加气剂。

混凝土预制板中加水泥重0.06%壬基酚聚氧乙烯醚减水剂，可缩短预制板的干燥时间，减少裂纹，耐压强度提高25%。加水泥重0.08%环氧丙烷环氧乙烷嵌段聚醚，混凝土加水量减少10～11%，耐压强度增大15～20%。

将异辛基酚聚氧乙烯醚0.1或0.01%游离石油磺酸的混合物加至煤油中，调制成水泥涂抹料，涂抹性好，可涂抹至厚度达20cm。

塑性混凝土中加异辛基酚聚氧乙烯醚，构筑物养护28天后强度提高11%，硬化速度变慢。

1.8.10. 农业和园艺[12]a～b]

农药水合剂用的润湿剂有脂肪醇硫酸盐、十二烷基苯磺酸盐，分散剂有烷基萘磺酸盐及萘磺酸钠-甲醛缩合物。

配制含农药有效成分高的乳油用的乳化剂可用磷酸酯、双酚聚氧乙烯醚、烷基酚、失水山梨醇烷基酯、环氧乙烷环氧丙烷嵌段聚醚、油溶性烷基苯磺酸盐，溶剂比例高的乳油可用土耳其红油铵盐、烷基苯磺酸铵，以及上述后四种表面活性剂为乳化剂。

有机磷类乳油的乳化剂是HLB值高的苯乙烯酚聚氧乙烯醚等为主成分，配加其它醚型非离子表面活性剂和油溶性烷基苯磺酸钙。

含有效成分低的农药乳油，用含烷基酚聚氧乙烯醚或其它醚型非离子表面活性剂、油溶性烷基苯磺酸盐的乳化剂。

机械油乳油用的乳化剂可由烷基酚聚氧乙烯醚、高碳醇聚氧乙烯醚和油溶性烷基苯磺酸盐配制。

烷基苯磺酸盐、脂肪醇硫酸盐、烷基萘磺酸盐对硫酸铵、硝酸铵有防结块作用，与高岭土等混用，可作尿素、复合肥料的抗结块剂。阳离子活性剂中的脂肪胺盐对硝酸铵有效，烷链越长，效果越大。

脂肪酸及其衍生物对尿素、硫酸铵、硝酸铵、复合肥料等，也起抗结块作用。

用十二烷基苯磺酸钠增溶的聚醋酸乙烯溶液处理尿素、硫酸铵等，防结块效果显著。

表面活性剂的添加量，对粒状肥料约为0.05%，对粉状肥料约为0.15%。

抑制稻田水分蒸发的脂肪醇聚氧乙烯(1～3)醚的化学稳定性高。C_{22}脂肪醇聚氧乙烯醚的阻蒸发效率高于含C_{16}～C_{18}醇的，且无毒。

用C_{22}脂肪醇聚氧乙烯醚配制的、日本产商品名为"Well-Me"的制剂，喷在花朵上，形成的薄膜能阻止水分蒸发，可使切花短期保鲜。

1.8.11. 其它用途

配制石油钻井泥浆、原油破乳、注水法二次和三次采油、石油产品的添加剂、泄漏海面石油的处理等。

可作重油乳化剂，使重油乳化降粘，便于管道输送，用于制煤-油混合燃料、低粘度高浓度煤-水浆等。

提高柴油十六烷值，防内燃机喷嘴堵塞的汽油添加剂，提高燃料油流动性等。

在化学反应中用作相转移催化剂和胶束催化剂。

作为液体离子交换剂，用于金属离子萃取和色谱分析，以及金属离子、无机离子、有机离子分析用离子选择电极。

塑料加工中的脱模剂、抗静电剂、防雾剂、发泡剂、泡沫稳定剂、增塑剂，PVC稳定剂等。

也可用于制防水和乳液型炸药，木材防腐，杀白蚁，尺寸稳定剂，制纤维板和胶合板。

陶瓷坯体助剂、陶瓷器成型模具润滑剂。

感光材料抗静电剂、乳化剂、润湿剂，快速显影，改进图象清晰度，降低雾灰度，使感光涂料能快速涂覆等。

印刷电路板阻焊剂，磁记录介质中磁性氧化铁分散剂，用于制造大型集成电路基板，绝缘线导体处理，机、电半导体部件去污等。

制平印预涂感光版，平印版版面保护剂，重氮复印材料高速涂覆涂层，印刷、喷印、记录和圆珠笔油墨用颜料的研磨促进剂、分散剂、润湿剂、防凝聚剂等。

作药物载体，促进体内和皮肤对药物的吸收，控制药物释放延长药效，加速片剂溶解和崩解，降低药物苦味，稳定药物悬浮，乳化和增溶药物。用于肺表面活性剂，可改善损伤肺的功能等。

在生化研究中用于制造人造生物膜，破坏脂质双层，从生物体膜分离磷脂，破坏细胞膜、微细体、线粒体，核酸的分离和精制，生物膜脂质双层中蛋白质的分离和精制，不失活酶精制，不需要蛋白质的溶解除去。脂质体能与癌细胞发生特异结合，并可作为细胞内容物注入细胞，利用合成表面活性剂制取脂质体可望得到快速发展。

2. 洗涤剂

洗涤剂是指按照配方制备的有去污洗净性能的产品，它以一种或数种表面活性剂为主要组分，并配入各种无机、有机助剂等，以提高与完善去污洗净能力。有时为了赋予多种功能，也可加入杀菌剂、织物柔软剂或有其它功能的物料。洗涤剂也称合成洗涤剂，以区别于传统惯用的以天然油脂为原料的肥皂。市场上供应的洗涤剂，常以粉状、液状、浆状或块状形式出售，其中以颗粒粉状量为最多。

2.1. 经济概况

1982年世界洗涤剂与肥皂产量是30070 kt，其中洗涤剂与各种洗净剂是21370 kt，占71%，肥皂、皂粉是8700 kt，占29%。肥皂在世界洗涤用品中的比重自1960年的63%下降到1982年的29%，从1980年后开始略有

表 13 1982 年世界各地区肥皂与洗涤剂产量，kt

地区	肥皂			皂粉	洗涤剂			擦洗剂	其它洗净剂①	合计
	洗衣皂	香皂	小计		固体	液体	小计			
西欧	226.0	364.4	776.0		3664.6	1949.5	5853.9	349.9	997.4	7977.2
东欧	948.5	258.5	1346.2	70.1	1115.8	300.0	1941.6		8.0	3365.9
北美	39.0	438.0	574.0	106.0	2988.0	2347.0	5335.0	529.0	1445.0	7989.0
拉美	1047.1	312.2	1431.8	26.0	1258.0	149.7	1461.2	18.5	53.2	2990.7
大洋洲	13.3	38.0	65.5	5.8	110.3	151.6	261.9	9.4	14.0	356.6
非洲	595.1	142.1	975.8	12.0	468.4	64.0	356.8	10.3	42.4	1597.3
亚洲	1536.8	507.8	3236.6	79.6	909.2	324.7	2479.1		2.0	5797.3
世界总计	4405.8	2061.0	8405.9	299.5	10514.3	5286.5	17889.5	917.1	2562.0	30074.0

① 在欧洲主要是织物柔软剂，在美国主要是漂白剂。

回升。表 13 是 1982 年世界各地区洗涤剂与肥皂的产量[125]。1978 年世界洗涤剂与肥皂产量是 25850 kt，其中洗涤剂与各种洗净剂是 17520 kt，肥皂与皂粉是 7880 kt。洗涤剂与各种洗净剂 1982 年的产量比 1978 年增加 22%。表 14 是世界各地区洗涤剂、肥皂的人均消耗量。世界洗涤剂、肥皂人均消耗量从 1960 年的 3.8 kg 上升到 1980 年的 6.3 kg，这与洗涤剂工业的迅速发展和家用洗衣机的普遍采用是密切相关的。表 15 是世界主要工业发达国家的 1985 年洗涤剂产量。1987 年美国洗涤剂、肥皂的销售额是 100 亿美元[21]。

表 14 1960～1980 年世界各地区洗涤剂、肥皂量人均消耗，kg

地区	1960	1966	1970	1976	1980
西欧	9.7	11.5	13.8	16.9	18.9
东欧	6.5	7.5	6.5	8.1	8.6
北美	12.8	18.2	20.2	26.8	30.1
中美	4.1	4.5	6.9	6.2	7.8
南美	4.6	4.7	4.7		
大洋洲	13.1	14.1	15.4	15.3	16.1
非洲	2.3	2.2	2.3	2.5	3.2
亚洲	1.0	1.1	1.2	1.9	2.1
世界平均	3.8	4.4	4.6	5.8	6.3

表 15 1985 年世界主要工业发达国家洗涤剂产量，kt

国名	洗涤剂产量		
	固体	液体	餐具洗涤
联邦德国	722.5	41.7	166.6
法国	65.9	44.6	75.9
英国	56.0	4.5	190.2
美国①	5900，其中洗衣用 4100，餐具用 1450		
日本	619.4	363.6	（包括餐具洗涤）
苏联①	1192		

① 为 1986 年产量。

中国自 1959 年开始建立洗涤剂工业，特别是近十年得到了较快的发展，见表 16。1987 年洗涤剂产量是 1190 kt，肥皂是 1110 kt。

表 16 1960～1987 年中国洗涤剂、肥皂产量，kt

产品	1960	1970	1980	1987
洗涤剂	9.5	93.0	392.5	1192.0
肥皂	360.7	477.6	828.2	1118.0

洗涤剂品种的发展是与家用洗衣机的普及、环境保护、能源节约、消费者对产品多功能要求是紧密相关的。为了避免河湖的富营养化，西欧、美、日各国除限制聚磷酸盐在洗涤剂配方中的使用量外，液体洗涤剂得到了较快发展，1986 年美国各种液体洗涤剂量，已占洗涤剂量的 40%。70 年代以来，西欧各国受能源危机的冲击，将惯用的高温洗涤（90℃）的洗涤剂，逐步由在 60℃以下洗涤的洗涤剂代替。含有织物柔软剂的产品，在西欧各国产量不断上升[127]，酶在粉状与液体洗涤剂中的配用也有了新进展[128]。反映了洗涤剂的配方技术的提高与新产品的开发的发展。

2.2. 去污

去污是将固体表面的污垢，借助洗涤浴从固体表面去除的过程，这种洗涤过程是一种物理化学作用过程。洗涤浴可以是有机溶剂也可以是水溶液，汽油、三氯乙烯等是金属清洗、毛料服装干洗的洗涤浴，在日常生活中使用最普及的洗涤浴是含表面活性剂的水溶液。去污是一个动态效应，首先要将污垢从固体表面脱除，然后是悬浮、乳化、分散在洗涤浴中，防止污垢从浴液中再沉积到固体表面，经过漂洗，得到预期的洁净表面。

在去污过程中，洗涤体系有以下三个要素：(1)被清洗的固体物，称为基材；(2)粘附在固体物上的污垢；(3)洗净用的洗涤浴。每个要素本身都是一个复杂的体系。例

如，被洗净的固体或基材可以是金属表面、非金属表面、织物等，表面结构可以是平滑、粗糙、各种几何形状的；污垢可以是固体污垢、液体污垢及其混合物；洗涤浴可含有不同组分的助剂与表面活性剂。因此，去污作用决定于三个要素之间的相互作用。

2.2.1. 污　垢

污垢可分为固体污垢与液体污垢两类，在实际生活中经常遇到的污垢，是液体污垢粘附固体污垢的混合物。各类污垢的物理与化学性质，是不同的，它们可以是极性或非极性的，可与洗涤浴起化学反应或惰性的，可以是微粒或粗粒的。因此，在洗涤过程中，它们从基材表面的去除也是有区别的。基材与污垢的粘合，通常是通过范德华引力[129]，而静电引力是很弱的，在水浴中这对固体污垢更为显著。

2.2.1.1. 液体污垢　日常生活中常遇到的液体污垢，是动植物油脂、脂肪醇、脂肪酸、烃类矿物油以及化妆品的液体组分等。人体排泄的皮脂与脂肪酸、餐具表面的动植物油脂、金属表面遗留的矿物油或润滑脂都是液体油污的来源。皮脂是沾污衣服的主要油污，它是一种复杂的类脂混合物[130,131]，其组成见表17。皮脂的不饱和化合物，易受空气氧化，生成聚合物，促使沾油污的衣服发黄[130,131]。内衣经过洗涤，不能全部除去类脂类污垢，有1～2%的类脂残留在内衣上[132]。游离脂肪酸易与硬水的钙、镁离子生成不溶性钙、镁皂，以凝胶状物沉积在织物上，织物干燥后，给人一种粗糙感。了解不同性质的液体油污，有助于将它从基材上去除。

表17　皮脂组成

类　脂	组成，%
烃	1～3
角鲨烯	10～12
蜡　酯	12～16
胆甾烯基酯	1～3
胆甾醇	1～3
甘油三酸酯	30～50
甘油单、二酸酯	5～10
游离脂肪酸	15～30

2.2.1.2. 固体污垢　固体污垢常决定于周围环境的污垢来源，空气中的尘土，可以是无机含硅物，也可以是燃烧不完全的烟灰微粒与有机质，从化学惰性的炭黑到化学活性强的白垩。有人将城市街道尘污作了分析，其结果见表18[133]。可以看出含硅化合物在城市尘土中占较大比重。炭末、铁锈与有机污垢常构成自然固体污垢的黑色物质。

表18　城市街道固体尘污分析结果

项　目	城市1	城市2	城市3
1. 成分，%			
水溶性物质	15.4	15.9	14.9
乙醚可溶物	10.8	7.1	12.8
水　分		3.0	
总　炭	26.4	24.0	25.6
灰　分	53.8	56.3	51.2
SiO_2(总)	25.6	26.4	24.2
①$Fe_2O_3+Al_2O_3$	11.6	11.1	9.4
①CaO(总)	6.2	7.7	7.4
①MgO(总)	1.7	1.7	1.6
CaO(水溶性)	0.3	0.7	0.4
MgO(水溶性)	0.1	0.2	0.2
2. pH(10%浆)	7.0	6.7	7.0

① 主要以硅化物形式存在。

另一重要固体污垢是人体排泄的直径为25～30μm的上皮细胞碎片，与随汗水排泄的蛋白质和无机盐。这些污垢陷附在内衣，特别是在衣领、袖口上，是一种较难洗净的棕色污垢，这是由皮肤细胞的色素、类脂与其它固体污垢所形成的。

固体污垢的颗粒大小，对洗涤效果有较大影响，硅质颗粒污垢如大于50μm，就容易从织物表面刷下，或在洗涤时将织物摇动就可掉入水浴中。当颗粒≤10μm，就不易将陷嵌在纤维间的颗粒污垢去除。如颗粒小于2μm，就很难从织物上除去，所以小的颗粒泥土是难于从织物表面洗净的，也是织物经多次洗涤逐步变灰的原因。

2.2.2. 基　材

固体物或基材通常分为两种，一种是纤维织物与纤维构成的材料；另一种是有硬表面的固体物，例如：金属、玻璃、陶瓷、聚合物与有涂层的表面。

2.2.2.1. 织物　织物是由纤维纺织而成的，织物的物化性质与几何形状，是由不同化学组成与不同纤维的外形所决定的。棉花的卷绕表面有细小的原纤维结构，有约1/3量的纤维素链露在表面，而羊毛的鳞片结构，使纤维有高度的锯齿状，而聚酯、聚丙烯腈、聚烯烃等合成纤维的表面通常是平滑的，所以棉花与羊毛要比合成纤维容易沾污。纤维的极性与亲水性与污垢的沾污有关，棉纤维是极性与亲水性较强的天然纤维，羊毛与丝比棉花的亲水性略差，所以羊毛比棉纤维容易被油脂沾污。合成纤维的憎水性大于天然纤维，纤维的憎水性越强，则对污垢的保持性就越大，即难于洗净，这是由于纤维与水之间存在高能界面的缘故。

2.2.2.2. 硬表面　硬表面基材很多，大致可分为四大类：(1)金属表面；(2)玻璃、陶瓷类与其它非金属的无机表面；(3)有机硬表面，例如塑料、涂料等；(4)敏感性

物质，如食物表面，是容易渗透和损坏的。前三类是洗涤中经常遇到的硬表面。硬表面基材的表面，一般不是多孔性的，而是平滑或粗糙的，它们的表面积相对要比织物小得多。金属与玻璃、陶瓷表面是极性的，而涂料、塑料、油漆表面是憎水性的，不易被水润湿。非极性表面的润湿决定于洗涤浴的表面张力，是否等于或小于润湿非极性表面的临界表面张力 γ_c。例如润湿聚乙烯的 γ_c 是 31mN/m (=dyn/cm)，聚四氟乙烯是 18mN/m(=dyn/cm)[7]。

2.2.3. 去污机理

去污包含两个方面，一是从基材表面将污垢脱除，另一是将脱除的污垢分散、悬浮在洗涤浴中，防止污垢再沉积返回到基材。不少学者长期研究了去污机理[83,134~136]，但仍有一些问题尚不清楚，需待进一步研究。

2.2.3.1. 固体污垢去除 基材表面固体污垢的去除，主要借助洗涤浴的表面活性剂对表面的润湿与界面吸附作用，改变了颗粒污垢与基材之间的界面能，降低相互之间的引力，使两者分离。

固体颗粒污垢与基材的粘附，主要借助范德华引力，当基材与颗粒污垢浸入水浴时，由于介质的改变，两者的引力在水中要比在空气中降低较多[137]。图 18 是球状金颗粒与聚酯箔在空气与水中的粘附力(范德华引力)曲线，在水中的粘附力(2)要比在空气中的(1)明显低。

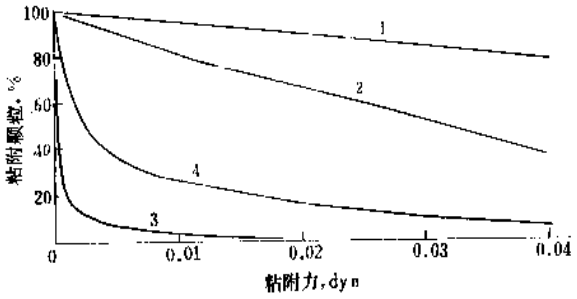


图 18 球形金颗粒(3μm)粘附在聚酯箔上的粘附引力
1—65%湿空气；2—固体—固体已接触后浸入水；
3—固体分别浸入水然后接触；4—如(3)固体侵入水
12 天后接触(1dyn=10^{-5}N)

其次，基材与颗粒污垢被水包围后，在基材-水与颗粒污垢-水的界面形成扩散双电层，双电层带有相同的电荷，它们之间形成了斥力，使粘附强度减弱。如以 V_A 代表范德华引力，V_R 代表双电层之间的斥力，它们都随着颗粒污垢与基材间的距离增大而减弱，如图 19 所示。V_A 与 V_R 的合力 $V=V_A+V_R$，V 随着 x 的增大很快上升到最高点 E，然后下降接近横坐标。E 的高度决定于双电层的势能，E 表示颗粒污垢脱离基材后，再返回到基材必须克服的能垒。V_1 是在颗粒污垢与基材浸入水浴表面被润湿后的合力，于是液体渗入颗粒污垢与基材之间有一厚度 δ 的薄层，δ 的距离能使界面吸附表面活性剂，形成双电层，但 V_A 与 V_R 还相当大，V_{III}是它们的合力。V_{III}是颗粒污垢与基材之间的距离已足够大，它们之间的引力已不起多大作用。

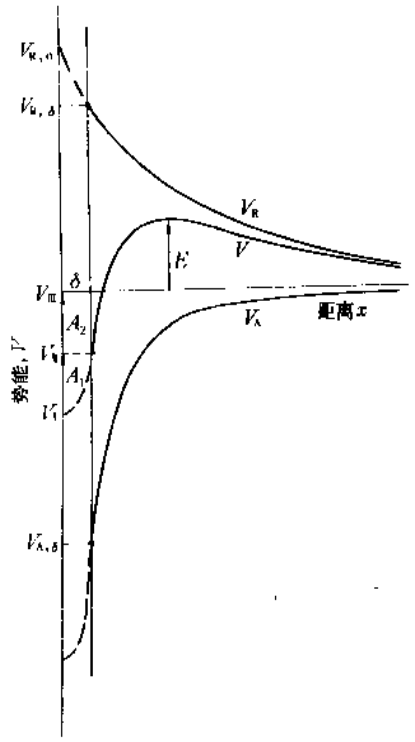


图 19 颗粒—基材体系的势能 V 与距离 x 的关系
V_R—双电层斥力；V_A—范德华引力

所以要改变 V_A 与 V_R 首先要润湿基材与颗粒污垢，而水浴是否能润湿它们，决定于基材-水浴与颗粒污垢-水浴的铺展系数 s 与润湿功 W_i，s 与 W_i 可以下式表达。

$$s_{W/P}=\gamma_{PA}-\gamma_{PW}-\gamma_{WA},W_i=\gamma_{PA}+\gamma_{PW}$$

$$s_{W/S}=\gamma_{SA}-\gamma_{SW}-\gamma_{WA},W_i=\gamma_{SA}+\gamma_{SW}$$

式中下标 W/P、W/S、PA、SA、WA 是指水-颗粒污垢、水-基材、颗粒污垢-空气、基材-空气与水-空气。当铺展系数与润湿功是正数，则水浴在固体表面自发铺展，润湿固体。如基材与颗粒污垢是憎水性的，γ_{PA}或 γ_{SA}会相当低，只有水浴含有表面活性剂以降低 γ_{WA}、γ_{PW}与 γ_{SW}，才有利于基材与颗粒污垢的润湿。同时降低了基材与颗粒污垢之间的粘附功 W_a，使两者易于分离。

表面活性剂在基材与颗粒污垢表面的吸附，增加了基材与颗粒污垢的表面电势 ζ，尤其是阴离子表面活性剂显得更有效，多价无机盐也有增强颗粒污垢从基材去除的趋势。非离子表面活性剂吸附在基材与颗粒污垢表面却不明显增加斯特恩层的电势。图 20 是炭黑颗粒在阴、非、阳三种表面活性剂水溶液中的电泳淌度 μ，电泳淌度可定性测量表面电势 ζ，从图中可看出三种表面活

性剂对炭黑表面电势的影响[138]。非离子表面活性剂对表面电势没有多大影响，而阳离子表面活性剂的正电荷，使基材与颗粒污垢负电势下降，甚至"反相"，这就是为什么盛过阳离子表面活性剂水溶液的玻璃器皿不易洗涤之故。所以阳离子表面活性剂一般不用作洗净的洗涤剂。

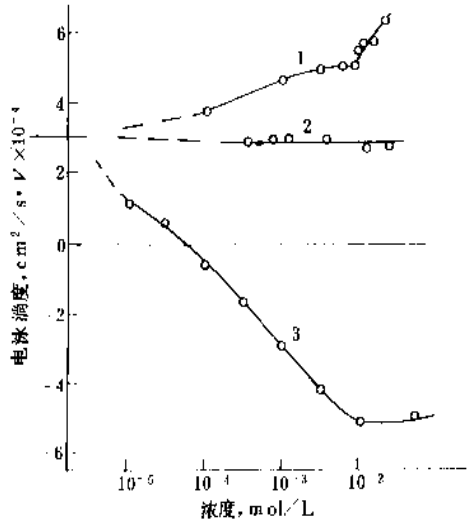


图20　炭黑颗粒在不同表面活性剂浓度的电泳淌度
1—阴离子十二醇硫酸钠；2—非离子十二醇聚氧乙烯醚；
3—阳离子十二烷氯化吡啶镓

2.2.3.2.　液体污垢去除　液体污垢从固体表面的去除，主要是洗涤浴的润湿与卷缩(Rolling up)机制。基材表面的液体油污，一般是铺展的薄层油膜，油膜润湿的基材被洗涤浴润湿是一种选择性润湿的过程。图21是带有油污的基材与水浴相遇时有一接触角θ，基材-水、油污-水与基材-油污的界面张力，分别为γ_{sw}、γ_{wo}与γ_{so}，θ_o是在油中测出的接触角，θ_w是在水中测出的接触角，在平衡时，在三相接触点p的合力是零，当水浴含有表面活性剂时，通常表面活性剂不溶于油膜，对γ_{so}无影响，但吸附在基材-水与水-油界面，降低了γ_{sw}与γ_{wo}。在新的平衡状态下，$\cos\theta_w$必须增大或$\cos\theta_o$必须变小，也就是θ_w变小直至接近零，相反θ_o变大到180°，这样油污可以完全被水顶替，基材表面被油润湿转复到被水润湿，而油污卷缩成为油滴脱离基材进入水相中，如图22所示。

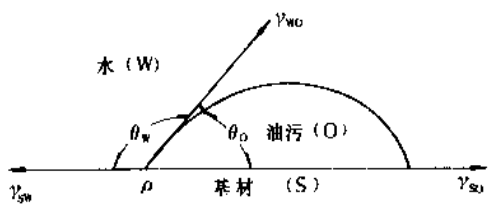


图21　基材-水浴-油污界面之间力平衡

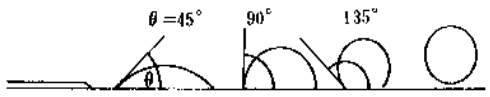


图22　油污从基材去除的不同阶段示意

它们的界面张力关系如下式。

$$\gamma_{sw}=\gamma_{so}+\gamma_{wo}\cos\theta_o$$

$$\gamma_{so}=\gamma_{sw}+\gamma_{wo}\cos\theta_w$$

$$\cos\theta_o=\cos(180-\theta_w)=-\cos\theta_w$$

按照Dupre公式，基材与水及基材与油的粘附功是

$$W_{sw}=\gamma_s+\gamma_w-\gamma_{sw}$$

$$W_{so}=\gamma_s+\gamma_o-\gamma_{so}$$

式中γ_s、γ_w和γ_o分别为固体、水及油污的表面张力，W_{sw}和W_{so}分别为基材与水及基材与油污的粘附功。将以上二式相减，可得下式：

$$(W_{sw}-\gamma_w)-(W_{so}-\gamma_o)=\gamma_{so}-\gamma_{sw}$$

$$=\gamma_{wo}\cos\theta_w$$

如以粘附张力A代入上式，则得下式[135]，

$$A_{sw}-A_{so}=\gamma_{wo}\cos\theta_w=\gamma_{so}-\gamma_{sw}$$

当基材上的油污完全被水所顶替，则油污将被水浴彻底洗净，也即θ_w是零，或$\cos\theta_w$是1，则得下式。

$$A_{sw}-A_{so}\geq\gamma_{wo}$$

通过直接测出油-水界面张力或接触角，可以计算出上式粘附张力之差。

因此，当基材与油污的接触角是180°，水自发地取代在基材上的油污，如$180°>\theta>90°$，油污就不能自发地从基材上脱去，但可被液流的水力带入水浴如图23所示。当$\theta<90°$，即使有液流的水力冲击，仍然有小部分油污残留在基材上如图24所示。留在基材表面的少量油污有可能通过表面活性剂的增溶作用而进入洗涤浴[140]。

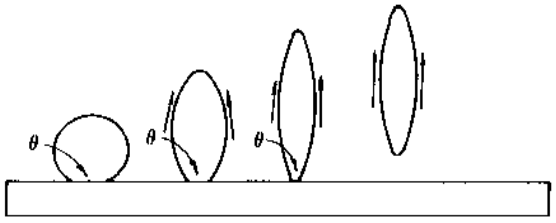


图23　油滴被水力(箭头)从基材完全去除，
当θ恒定$>90°$

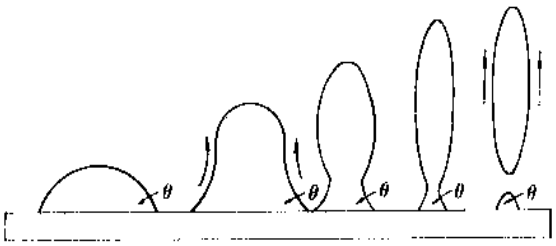


图24 大油滴被水(箭头)破裂与不完全去除，当 θ 恒定$<90°$

2.2.3.3. 胶体稳定与防止再沉积 污垢从基材表面去除后，以胶体状态悬浮在洗涤浴中，，如何使分散体系稳定与防止污垢再沉积到基材，对取得良好洗涤作用是至关重要的。

悬浮在洗涤浴的固体污粒，由于界面吸附了表面活性剂或无机盐离子，增加了颗粒污垢表面斯特恩层的电势，增强了污粒之间斥力，这种电势垒阻止了微小颗粒的聚集，防止了再沉积。非离子表面活性剂在界面的吸附，虽然不能明显增大颗粒污垢的表面电势，但由于聚氧乙烯链与水以氢键结合，排列伸向水相，形成了空间障垒，减弱了颗粒污垢间的范德华引力，同样起了阻止污粒的聚集与再沉积[136]。在洗涤 浴中加入能产生同样的电势或起空间障垒作用的其它组分，都可防止污粒再沉积[141,141a]。例如羧甲基纤维素是一种高分子物，作为洗涤剂助剂[142]，用来防止污粒的再沉积。

由于吸附了表面活性剂降低了油-水的界面张力，加上洗涤时的机械作用，从基材脱离的油污液滴以乳液状态分散在洗涤浴中。同样，表面活性剂在界面的吸附增强了 ζ 电势，阻止了相互之间凝聚。如果洗涤浴中有两种合适的双亲合性物质，一种溶解于油相(如十六醇)，另一种溶解于水(如十六醇硫酸盐)，可生成分子配合物(molecular complex formation)，它的界面能是极低的，有利于乳液的稳定[9]，并对非极性物增大了增溶作用[143]。

2.2.3.4. 增溶作用[144] 表面活性剂胶束对非水溶性油污有增溶作用，使污垢从基材表面除去。有关增溶作用参见 1.2.2.3. 增溶一节。

2.2.4. 影响去污作用的因素

去污作用是一个复杂的物化过程，涉及面较广，常受到洗涤剂组成的配比、机械力、水硬度、洗涤温度等的影响，要取得满意的去污程度，就要很好了解与处理好各种因素。

2.2.4.1. 表面活性剂结构 表面活性剂是洗涤剂的重要组成，虽然表面活性剂的种类非常多，但通常用于配制洗涤剂的主要是阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂，因为这两种表面活性剂有良好的去污性能。一个适用于洗涤剂的表面活性剂，应具有以下特点。

(1)吸附作用 表面活性剂在基材与污垢的界面吸附，对改变界面能，使污垢从基材表面去除与悬浮在水浴中起了重要作用。有支链憎水基的表面活性剂，由于支链憎水基的空间位置，在界面吸附层的排列就不如直链那末紧密而是疏松的，影响表面活性剂的去污力。表19是以 C_{13} 与 C_{15} 的脂肪醇硫酸钠为例，当羟基与甲基向烷基链中心移动，脂肪醇硫酸钠的去污与泡沫力明显下降[145,146]。通常仲醇硫酸钠有较好的润湿性能。

表19 C_{13} 与 C_{15} 脂肪醇硫酸钠的羟基与甲基位置对其性能的影响

基团位置	C_{13}醇硫酸钠			C_{15}醇硫酸钠		
	表面张力 mN/m(=dyn/cm)	下降，%		表面张力① mN/m(=dyn/cm)	下降，%	
		洗净度	泡沫		去污程度	泡沫
羟基						
1	33.1	基数	基数	33.4	基数	基数
2	35.0	34	72	24.3	5	34
7	28.2	51	88	24.5	33	98
甲基						
1	33.1	基数	基数	33.4	基数	基数
2	35.7	31	63	34.3	6	34
6	34.2	29	77	34.0		

① 在50℃。

(2) 表面活性剂憎水基链长度 选择用作洗涤剂的表面活性剂的烷链长度，最好是 C_{12}～C_{18}，烷链低于 C_{12} 的，去污力差，而大于 C_{18}，水溶解性差，两者都降低了表面活性。图25是不同碳链长度烷基硫酸钠的去污曲线。可以看出，C_{16}，C_{18} 烷基硫酸钠对污布的去污程度要比 C_{12}，C_{14} 好。但烷基碳链越长水溶解度越小。因此，选择合适的烷链长度时也要考虑采用的洗涤温度。

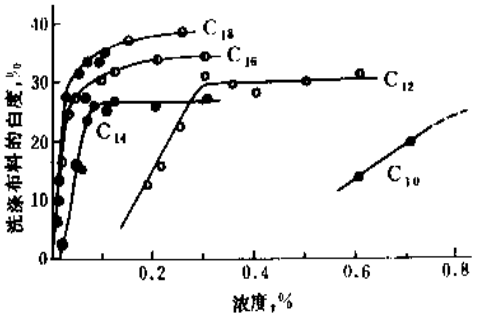


图25 不同碳链长度烷基硫酸钠的去污曲线 (55℃)

非离子表面活性剂的憎水基与亲水基的平衡是至关重要的。以脂肪醇聚氧乙烯醚为例，如用 C_{10}～C_{18} 脂肪醇聚氧乙烯醚配制洗涤剂，聚氧乙烯链需占分子重量的2/3以上，这样它的水溶解性就较好。反之，憎水基越大，就

需要氧乙烯链越长，才能改善水溶解性。但氧乙烯链过长，降低了在界面的吸附，也降低了去污性能。

表面活性剂与无机、有机助剂（添加剂）配合使用，可改善与提高表面活性剂的去污效果，产生协合作用。

2.2.4.2. 水硬度　硬水含有钙、镁等多价金属离子，水的硬度越大，水中的钙、镁离子浓度也越大。钙、镁离子会降低去污力。多价金属离子可压缩污垢质点的双电层，使ξ电势下降，削弱质点之间与质点对基材的斥力V_R。其次，弱酸性阴离子表面活性剂如肥皂，与钙、镁离子反应生成不溶性钙、镁皂，沉积在织物上成为皂垢，使织物发黄。强酸性阴离子表面活性剂如十二烷基苯磺酸钠的去污力也有所下降[147,148]，图26是不同浓度的十二烷基苯磺酸钠，在不同硬度水中的去污力。水硬度越大则去污效果越差。

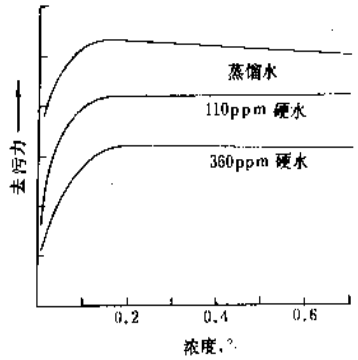


图26　不同浓度十二烷基苯磺酸钠在不同硬度水中的去污力

非离子表面活性剂在硬水中虽然不与钙、镁离子反应，是惰性的，但同样受钙、镁离子对去污负作用的影响，去污效果也有所下降，但比阴离子表面活性剂缓和[85]。

因此，要取得满意的去污效果，必须设法降低水硬度，或使用螯合剂将钙、镁等离子螯合。

2.2.4.3. 织物类型　织物的类型不同对去污效果有一定影响。亲水性与极性强的纤维如棉花，对极性污垢（如油脂、粘土）的去除要比非极性污垢（如矿物油、炭黑）难，相反，憎水性强的纤维如聚烯烃纤维对非极性污垢的去除要比极性污垢难[7]。棉花虽是亲水性与极性较强的天然纤维，但未经精制的棉花纤维表面往往带有蜡状物，表面活性剂对它的去污程度，就要比精制过的棉花差，如图24的2a>1a。在硬水中棉纤维表面对钙离子的吸附要比合成纤维大[149]，所以棉织物的洗净一般要难些。单使用烷基苯磺酸钠，就不如有协合作用的三聚磷酸钠与烷基苯磺酸钠混合物的去污效果。合成纤维中的聚酰胺与聚丙烯腈纤维的亲水性与极性要比其它合成纤维大，洗涤液对它们的去污程度就较好，如图27所示。当合成纤维的憎水性逐步增大时，表面活性剂的去污作用就显得是主要的，聚酯/棉与聚酯纤维的去污程度表现出此倾向，聚烯烃纤维则显得更突出。

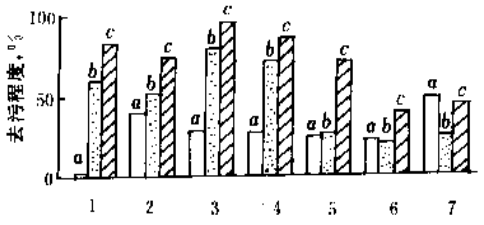


图27　不同纤维织物对去污程度的影响

1—棉花；2—精炼过棉花；3—聚酰胺；4—聚丙烯腈；5—聚酯/棉花；6—聚酯；7—聚烯烃

a　1g/L烷基苯磺酸钠＋2g/L硫酸钠

b　2g/L三聚磷酸钠

c　1g/L烷基苯磺酸钠＋2g/L三聚磷酸钠

2.2.4.4. 温度　适宜的洗涤温度对去污有正作用，当洗涤温度大于油污的熔点，促使油污熔化或软化，有利于油污从基材的去除，但水温大于45℃后，去污效果就不显著[150]。酶在洗涤剂中的最佳功能是在40～60℃，为了发挥酶的最佳作用，洗涤温度应在40℃以上。欧洲各国常在洗涤中加入过硼酸钠作漂白剂，它的最佳漂白温度是在60～80℃，近年来加入漂白活化剂，可使温度低于60℃。

不同纤维织物的允许洗涤温度是不同的，过高洗涤温度对织物是有损害的，表20是各种织物的允许洗涤温度[119]。

表20　织物洗涤温度

纤　维	白　色		有　色	
	温度，℃	洗涤浴①	温度，℃	洗涤浴①
天然纤维				
棉　花	95	少	40～60或95②	少
麻	95	少	40，60或95②	少
羊　毛	冷～30	多	冷～30	多
丝	冷～30	多	冷～30	多
纤维素人造纤维				
人造丝	60	多	60或40	多
醋酸纤维	40	多	40	多
合成纤维				
聚　酯	30～60	多	30或40	多
聚丙烯腈	冷～30	多	冷～30	多
聚酰胺	60	多	30或40	多
聚氯乙烯	30	多	30	多

① 少是指织物与洗涤浴比1∶5，正常机械力洗涤。多是指织物与洗涤浴比1∶20～1∶30，弱机械力洗涤。

② 不退色织物。

2.2.4.5. 机械作用 机械作用在洗涤过程中是一个重要因素，对污垢的去除是有利的，特别是固体污垢借助机械力使洗涤浴渗透到固体污垢与基材之间，污垢质点越大所受的水力冲击越大，容易从基材表面去除，小于0.1μm的质点不易从织物上洗净。越近基材表面液体流速越小，只有借助突然改变液速和流动方向，产生涡流增强近基材表面的水力，才可使质点小的固体污垢脱除。图28表明粘附在基材表面大小不同的质点受液体水力的影响。

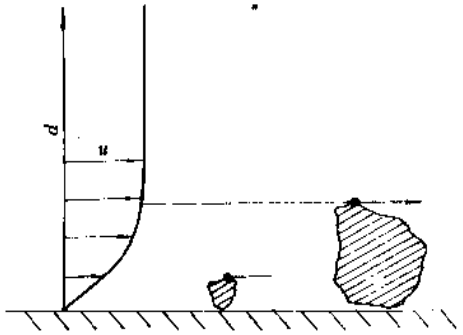


图28 液体流动对粘附固体表面不同大小颗粒的影响
u—流动速度；d—离开固体表面的距离

洗涤过程中，去污程度与机械作用的关系可以下式表示[151]。

$$S=K\ (CFT)^n$$

式中 S——去污程度；

C——洗涤浴中洗涤剂浓度；

F——机械力因素；

T——是时间；

K与n是常数，(n是小于1正数)。

应用以上公式有一定限度，特别是C与T不应超过实际使用范围。有人以洗净力测试仪(Loander-Ometer)用人工污布作去污试验，发现污垢去除速率是一级化学反应[152]，即与织物可洗净的污垢成比例。

2.2.4.6. 泡沫 泡沫与去污作用没有直接关系，使用洗衣机时，过多泡沫常不受欢迎，因此低泡或无泡洗涤剂常用于洗衣机洗涤。有时消费者对泡沫感兴趣，特别是手洗洗涤剂，把有无泡沫看作稀洗涤浴内有无表面活性剂的存在。泡沫间的薄层能吸入已从基材分离出来的液体污垢或固体污垢[153]，防止再沉积。地毯香波，就是靠产生的泡沫，把已洗脱的污垢带出。

2.3. 洗涤剂配方组分

洗涤剂是由表面活性剂和助剂按照一定比例配制而成的。洗涤剂配方的原则是要适合洗净污垢的要求和洗涤条件，以及洗涤剂成型要求，尽量降低生产成本。

衣用洗涤剂配方的组分是表面活性剂、无机盐、碱以及其它助剂。这些组分不仅使洗涤剂具有去污性能，而且也调节粉状洗涤剂的相对密度和有利于成型等。有机助剂可以提高去污力、泡沫力、乳化力或使污垢悬浮。特殊的添加剂如漂白剂、荧光增白剂等等也是洗涤剂的配方组分。

在1950年前后，国际上通用洗涤剂的配方基本上是定型的，通用型洗涤剂的表面活性剂以烷基苯磺酸钠为主，含量为15～30%，助剂主要是焦磷酸钠，以后改用三聚磷酸钠、碳酸钠、硅酸钠、硫酸钠和羧甲基纤维素等。到60年代末期，市场上出现了加酶、含过氧酸盐的洗涤剂。70年代又为防止水域的富营养化，出现了低磷或无磷洗涤剂，以后为适应洗衣机要求，出现了低泡洗涤剂与各种专用洗涤剂，因此洗涤剂配方组分也有很大的变化和发展。

2.3.1. 表面活性剂

表面活性剂是合成洗涤剂的主要成分，大多数表面活性剂都具有去污、润湿、分散、乳化、增溶能力。

2.3.2. 助 剂

2.3.2.1. 无机助剂 助剂是增强表面活性剂去污力的物料。最重要的作用是从洗涤浴中除去钙、镁离子，使其螯合成可溶性的螯合物，从而防止钙、镁离子对表面活性剂的负作用。助剂还能减少不溶性沉淀在织物和机器部件上的沉淀，以及减少多次洗涤不溶性沉淀物在织物和机器上的积壳。

通常助剂提供洗涤液的碱度，促进油污乳化和提高去污力等，并发挥悬浮、抗再沉积的作用，使污垢悬浮在洗涤液中。总之助剂是洗涤剂的重要组成部分。

(1) 磷酸盐 合成洗涤剂的助剂，其种类很多，性能也不相同，现将洗涤剂用的六偏磷酸盐、三聚磷酸盐、焦磷酸盐的性能列表21。

表21 六偏磷酸钠、三聚磷酸钠和焦磷酸钠的特性[154]

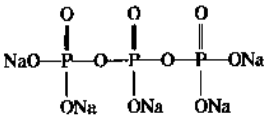
特 性	六偏磷酸钠	三聚磷酸钠	焦磷酸钠
P_2O_5含量,%	约67	约57	约52
pH (溶液，5g/L)	约6.8	约9.6	约10
软化水能力	良好	好	差
溶解钙盐能力	良好	好	差
同镁结合	良好	好	良好
同铁结合	良好	好	良好
吸湿性	大	不大	很小
悬浮力	中等	好	良好
防止污垢在纤维上沉积作用	良好	好	差
热稳定性	差	好	良好
对含氧漂白剂的稳定性	差	中等	良好
对钢的腐蚀	弱	弱	强

六偏磷酸钠的吸湿性很强，在粉状洗涤剂配方中不宜采用。

1948年三聚磷酸钠开始成为以烷基苯磺酸钠为主体的合成洗涤剂的组分，因而得到迅速发展。当时美国和欧洲的洗涤剂配方是表面活性剂10～40%、三聚磷酸钠20～50%、硅酸钠5～10%、羧甲基纤维素1～3%。上述配方表明三聚磷酸钠在洗涤剂中的重要性。实际上是三聚磷酸钠在洗涤剂中的优异性能，促进了合成洗涤剂的发展，合成洗涤剂产量不断上升，又反过来推动了三聚磷酸钠的发展。

进入70年代，工业发达国家提出了含氮、磷污水对水域的富营养化问题。从1972年起，美国、日本就制订了限磷法规，到1987年西欧国家除英国外，均已实行禁磷或限磷法规[155]。因而使三聚磷酸钠的产量大大降低，日本三聚磷酸钠产量由1979年的135 kt下降到1984年的60 kt，5年间下降了56%。世界各国都在寻求取代三聚磷酸钠的新助剂，但是由于性能、价格、安全性方面不够理想，现在还未能实现。预计1990年世界洗涤剂用三聚磷酸钠的产量为2.9～3.0Mt[156]。

a. 三聚磷酸钠的性质　三聚磷酸钠的分子式为$Na_5P_3O_{10}$，结构式为



通常三聚磷酸钠是无水物和六水物。无水物又有两种不同的晶型：Ⅰ型在较高温度450～650℃下稳定，也称高温型；Ⅱ型在较低温度400℃下稳定，又称低温型。Ⅰ型和Ⅱ型三聚磷酸钠均能在水中水合，Ⅰ型很快地水合成六水合物，其水合热为54.4 kJ[157]。Ⅱ型水合成六水合物的速度慢，水合热为4.36 kJ。三聚磷酸钠在水中的溶解度是温度的函数，Ⅰ型和Ⅱ型的无水物比六水合物更易溶解见图29。三聚磷酸钠作为助剂在配制洗衣粉料浆时，由于Ⅰ型与Ⅱ型的比例不同，对料浆稠度与形成六水合物速度都会有影响。

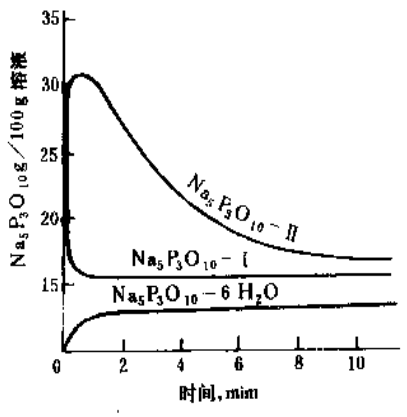


图29　三聚磷酸钠的溶解度

聚磷酸盐在水中都有降解特性，能还原到正磷酸盐。六偏磷酸盐降解最快，焦磷酸盐最慢，三聚磷酸盐介于两者之间。三聚磷酸钠在降解过程中转变为焦磷酸钠与正磷酸钠，焦磷酸钠除稳定性好外，它的水溶解度也大，所以是配制液体洗涤剂的良好助剂。三聚磷酸钠在pH8～10是相当稳定的，它的水溶解度是15%，因此也常用于配制轻垢与半重垢液体洗涤剂[157]。

b. 三聚磷酸钠在合成洗涤剂中的作用　三聚磷酸钠在合成洗涤剂中的作用有以下五点。

(a) 对金属离子的螯合作用，使水软化。三聚磷酸钠和水中的钙、镁、铁等金属阳离子生成可溶性的环状螯合物，并保持惰性使水软化。其反应式如下：

$$Na[Na_4(P_3O_{10})]+Ca^{+2}\longrightarrow Na[Na_2Ca(P_3O_{10})]+2Na^{+1}$$

表22是三聚磷酸钠和其它聚磷酸钠对钙、镁、铁等阳离子的螯合能力。

表22　室温下100g聚磷酸钠螯合的阳离子量，g

磷酸盐种类	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Fe^{+2}
焦磷酸钠	4.7	8.3	0.273
三聚磷酸钠	13.4	6.4	0.184
四聚磷酸钠	18.5	3.8	0.092
六偏磷酸钠	19.5	2.9	0.031

三聚磷酸钠和其它聚磷酸钠可把钙离子的沉淀物分散、悬浮或溶解于水，这有助于织物纤维间嵌有皂垢的去除。

(b) 对污垢的乳化、分散和胶溶作用。三聚磷酸钠对水中不溶物具有反絮凝作用，使不溶解物分成小颗粒悬浮、分散而不凝聚三聚磷酸钠对润滑脂与脂肪有很好的乳化作用，对粘土分散力强，使粘土悬浮在水液中。

(c) 对洗涤液pH的缓冲作用。三聚磷酸钠是多元酸的正盐，有优良的缓冲pH作用，甚至在硬水中仍可维持pH在9左右。

(d) 助洗作用。三聚磷酸钠与表面活性剂共同使用时去污力有所提高，起协合效应[54]。将标准污布分别用三种洗涤浴洗涤：1g/L十二烷基苯磺酸盐；1g/L三聚磷酸钠；0.5g/L十二烷基苯磺酸钠与0.5g/L三聚磷酸钠。洗涤浴(3)洗涤污布后的去污程度最高，如图30所示，表现了两者之间的协合效应。

(e) 使粉状洗涤剂具有良好的流动性。三聚磷酸钠水合后形成六水物，在室温下水蒸汽压力很低仅66.67Pa(0.5mmHg)，所以很稳定。在制备洗涤剂料浆过程中三聚磷酸钠与水结合，完全水合，经喷雾干燥制得的粉状洗涤剂，有较好的粒度，流动性良好，不结块。三聚磷酸钠的制备方法不赘述（见磷酸、磷酸盐和磷肥）。

(2) 硫酸钠 又称芒硝，分子式为Na_2SO_4，是白色固体结晶或粉末，有吸湿性，在空气中吸湿易生成一水盐，加热时易发生一系列同质多晶变化。

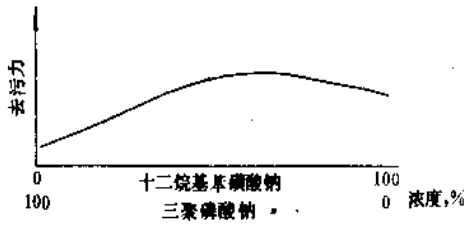


图30 三聚磷酸钠与十二烷基苯磺酸钠的协合效应

硫酸钠是合成洗涤剂的无机助剂与粉状洗涤剂的填充料，在粉状洗涤剂中加入量20～40%。硫酸钠是电解质，能改进表面活性剂的表面张力，改善洗涤液的润湿性能。硫酸钠与十二烷基苯磺酸盐混合使用，要比十二烷基苯磺酸盐的去污力大[154]，如图31所示。

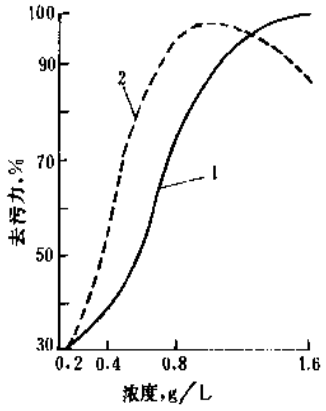


图31 硫酸钠对十二烷基苯磺酸盐去污力的影响
1—十二烷基苯磺酸盐；2—同上+硫酸钠

(3) 碳酸钠 分子式Na_2CO_3，为白色粉末或结晶细粒，易溶于水。若长期暴露在空气中能吸收空气中的水分及二氧化碳，生成碳酸氢钠结成硬块。

碳酸钠是洗涤剂的助剂，它有软化水的作用，与硬水的钙、镁离子反应生成不溶性碳酸钙、镁盐，从而提高洗涤剂的去污力。碳酸钠在洗涤液中水解产生的OH^-离子使溶液呈碱性，可保持洗涤液的pH在9以上，碱性洗涤液对油垢的去除有利。

倍半碳酸钠，$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$的碱性较低，具有软化水的作用，由于分子内含有碳酸氢钠也可起调节洗涤液pH的作用。

(4) 硅酸盐 硅酸钠可以分成以下几种：

原硅酸钠$2Na_2O \cdot SiO_2$或Na_4SiO_4，

单硅酸钠$Na_2O \cdot SiO_2$或Na_2SiO_3，

硅酸钠$Na_2O \cdot nSiO_2$或$Na_2Si_nO_{2n+1}$ ($n=2$, 3)。

硅酸钠是洗涤剂的助剂，由碱金属硅酸盐所组成，又称水玻璃、泡花碱。SiO_2与Na_2O的比例大于1时的硅酸钠呈胶体状。水玻璃是一种透明的玻璃状熔合物产品，化学组成：$Na_2O \cdot nSiO_2$，商品水玻璃的Na_2O：SiO_2比例从1：1到1：4，但应用最多的是比值1：3范围内的水玻璃。硅酸钠的用途很广，美国用于洗涤剂配方约占产量的30%。

硅酸钠是呈灰色透明或淡黄色、青灰色的粘稠液体，碱性pH=11～12。加热或煮沸时不稳定，析出无定形二氧化硅絮状沉淀，当冷却到0℃以下，溶液的粘度剧烈增大，变成白色粘状物质。若长时间恒温加热，溶液粘度会降低。硅酸钠具有良好的乳化能力，能够乳化多种天然或合成树脂以及沥青等。

硅酸钠在洗涤剂浴液中起缓冲作用，其水溶液经水解能产生游离的氢氧离子，因而使pH值几乎不变。用标准酸滴定常用的碱时，只有水玻璃在接近耗尽前，还能维持比较稳定的pH值。水玻璃有悬浮污垢的作用，防止污垢沉积在织物上。它能增大洗涤溶液的乳化能力，使乳液稳定；也能提高洗涤液的发泡性能，使泡沫稳定。水玻璃在金属表面上生成一层薄的保护层，抑制腐蚀的发展，因而对铝和钢材有保护作用。

水玻璃用于粉状洗涤剂的配方中，能使粉状洗涤剂保持疏松、防止结块，保持粉的水分，并增加粉的颗粒强度、均匀性和流动性。

制备方法（见硅化合物）。

(5) 沸石 又名分子筛。1954年美国联合碳化物公司（Union Carbide Co.）开始试制，1957年开始作为三聚磷酸钠的代用品。现在全世界洗涤剂用的4A沸石的生产能力为592 kt。

4A沸石具有较强的钙离子交换能力，经与钙离子交换生成钙沸石。按理论计算，交换能力为352mg$CaCO_3$/g。钙交换能力一方面取决于通常的反应参数，如粒度、浓度、温度、时间和pH值等等，另一方面也和被交换的阳离子的原子价、原子量和水合层及其它特性有关。

进入70年代，为了减轻水质的富营养化，一些工业发达国家对洗涤剂中三聚磷酸钠进行了限制，用4A沸石代替三聚磷酸钠。但是4A沸石交换Mg^{+2}的能力弱，也不具备三聚磷酸钠对污垢的分散、乳化、悬浮作用。如将4A沸石与三聚磷酸钠共同使用，则洗涤效果可以提高。图32表明4A沸石与三聚磷酸钠作为洗涤剂二元助剂的去污力要比单独使用4A沸石优越[156]。

4A沸石与三聚磷酸钠作为洗涤剂二元助剂可起互补作用。这是由于三聚磷酸钠能够自固体表面螯合多价阳离子Ca^{+2}、Mg^{+2}，并通过水为介质传递给沸石表面，作为载体与Ca^{+2}、Mg^{+2}离子解离，4A沸石晶体中的Na^+与Ca^{+2}、Mg^{+2}交换，图33所示的载体再次吸着于织物纤维与污垢的界面，形成循环过程[155]。

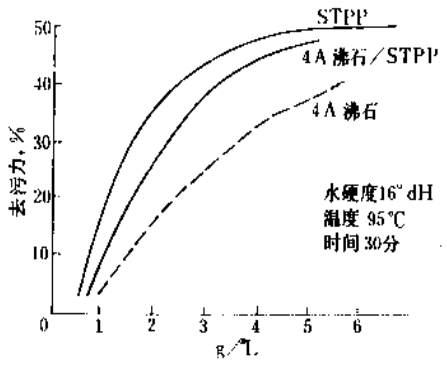


图 32　4A 沸石、三聚磷酸钠(STPP)、4A 沸石与 STPP 混用去污力的比较

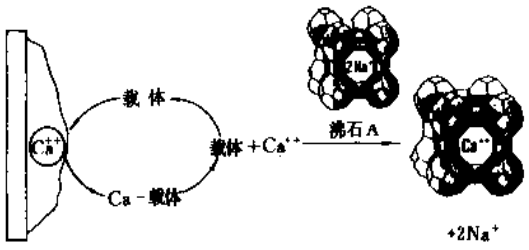


图 33　三聚磷酸钠作为载体传递污垢的作用

联邦德国 Degussa 公司生产的洗涤剂用 4A 沸石(HABA－40)的规格如表 23。

表 23　联邦德国 Degussa 公司生产的洗涤剂用 4A 沸石规格

项　　目	数　量	备　注
平均粒度，μm	约 4	
最大粒度，μm	约 20	
密度，g/L	约 450	DIN 53、194
表观密度，g/L	约 350	
光反射活化值，%	94	DIN 53、163
pH	＜12	DIN 53、200
痕量元素杂质，ppm	＜3	
As，ppm	＜10	
Pb，ppm	＜150	
钙交换能力，mg/g	≥160	干基

4A 沸石经试验对人体、动物、水生物均无毒害。

(6) 次氨基三乙酸钠　次氨基三乙酸钠(NTA)曾称氮川三乙酸钠，是用丙烯腈的副产品氢氰酸为原料制成的氨基多羧酸盐，分子式为 $N(CH_2COONa)_3 \cdot H_2O$，产品的典型规格如下[160]。

外观和气味：白色结晶粉末，具有典型氨基醋酸味。

含量，%	99.2（含水物）
	92.7（无水物）
氰含量，以 HCN 计，ppm	＜5
总水分，%	200℃　6.5
表观密度，g/ml	0.68
密度，g/ml	1.782
溶解度（25℃水），%	48.4
游离碱以 NaOH 计，%	0.4
碳酸钠，%	0.3
游离水，%	＜0.2
pH 值（1%浓度）	10.6～11.0
筛析	
8 号筛，%	＜0.5
6 号筛，%	1
通过 200 孔，%	15～25

NTA 的主要性能是[161]在溶液中能够螯合金属离子使水软化。三聚磷酸钠和 NTA 螯合钙能力的比较见图 34，在碱性范围内 NTA 的螯合能力要比三聚磷酸钠好。

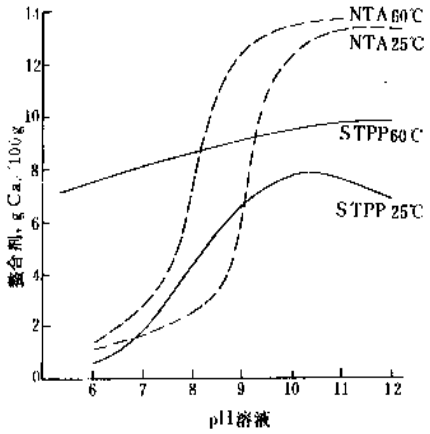


图 34　NTA 与 STPP 的螯合能力

由于 NTA 在水中的溶解度大，因此可用于固体和液体洗涤剂。NTA 反絮凝作用强，可分散污垢防止再沉积，与表面活性剂混合使用可提高去污力。但 NTA 易潮解，容易使粉状洗涤剂结块，给包装和使用带来困难。

70 年代加拿大用 NTA 代替三聚磷酸钠，但对 NTA 的毒性仍有疑问，美国现仍限制使用[160]。

(7) 漂白剂　合成洗涤剂中配入的漂白剂主要是次氯酸盐和过酸盐两大类（另见漂白和漂白剂）在美国合成洗涤剂中主要用次氯酸盐，约占漂白剂总量的 90%；西欧各国主要用过酸盐，约占总量的 60%，其余为次氯酸盐[159]。

(a)过酸盐　主要是过硼酸钠和过碳酸钠。过硼酸钠四水合物的分子式是 $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$，为白色单斜结晶颗粒或粉末，可溶于酸、碱或甘油中，微溶于水，溶

液呈碱性（pH10～11）。在水溶液中不稳定，极易放出活性氧，在空气温度较高和有游离碱的情况下，容易分解。

过硼酸钠一水合物的分子式是 $NaBO_3 \cdot H_2O$。与四水合物相比，过硼酸钠一水合物在低温溶解性好，并能与洗涤剂的其它组分相容。图35是两种过硼酸钠水合物在15℃时的溶解性[159]。

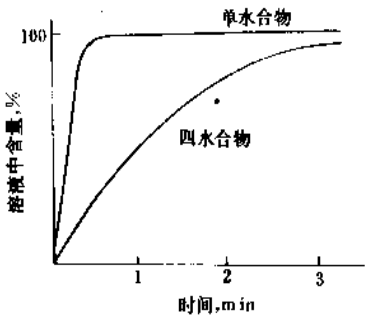


图35 过硼酸钠水合物在15℃的溶解性

过碳酸钠的分子式是 $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$，它的稳定性和与洗涤剂其它组分的相容性差，能迅速溶解于水。在洗涤剂配方中的应用不如过硼酸钠。

过酸盐是在粉状洗涤剂生产的后配料工序混入，用量一般占粉量的10～30%。

(b) 次氯酸盐 主要用次氯酸钠，分子式NaClO，白色粉末，稳定性差，易受光、热与重金属和pH值的影响。次氯酸钠易溶于水，生成氢氧化钠和新生态氧，氧化力很强，因此次氯酸钠是强氧化剂，具有刺激性。次氯酸钠是单独加入洗涤浴或漂洗液中，用量为50～400mg/L活性氧（洗涤浴比是1∶15～1∶30）。

洗涤剂的漂白剂溶于水后，经反应生成新生态氧，使污渍氧化，起到漂白和化学除污作用。各种漂白剂在水中的化学反应：

① 过硼酸钠

$$NaBO_3 \cdot xH_2O + H_2O \longrightarrow NaBO_2 + H_2O_2 + xH_2O$$
$$\downarrow H_2O + [O]$$

② 过碳酸钠

$$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 + H_2O \longrightarrow 2Na_2CO_3 + 3H_2O_2 + H_2O$$
$$\downarrow 3H_2O + 3[O]$$

③ 次氯酸钠

$$2NaClO + H_2O \longrightarrow 2NaOH + 2HClO$$
$$\downarrow 2HCl + 2[O]$$

近年来由于合成纤维和有色织物的增多和节约能源，要求洗涤温度低于60℃，因此在西欧采用活化剂以促进过硼酸钠的低温放氧，常用活化剂是四乙酰乙二胺(TAED)。

(8) 碱 用于配制洗涤剂的碱主要是氢氧化钠，常用于配制金属清洗剂、机洗餐具洗涤剂，它可提高洗涤浴的pH值，皂化含油污垢，去除硬表面的油污。

2.3.2.2. 有机助剂 洗涤剂组分除了大部分是表面活性剂与无机助剂外，为了更好的完备产品性能常加入各种有机辅助剂，它们有各自的功能，加入量却并不大。

(1) 羧甲基纤维素钠 结构式 $(C_6H_9O_5COONa)_n$，$n=100\sim200$。它是白色纤维状或颗粒粉末，无嗅无味，有吸湿性。1∶1000水悬浮液的pH为6.5～8.0，易分散于水中成胶体，对热不稳定。

羧甲基纤维素钠的理化指标是：

含量,%	55±2	取代度	>0.7
水不溶物,%	<1	pH值	10～12
含水率,%	<6	外观	白至微黄色粉末
粘度(2%溶液),mPa·s	20～50		

羧甲基纤维素钠是用碱性纤维素和一氯醋酸钠反应制成，反应式如下。

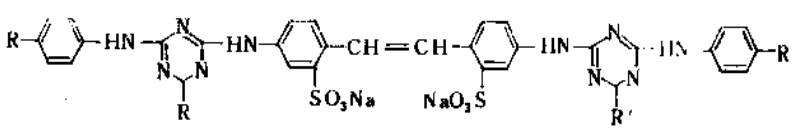
$$ROH + ClCH_2COONa + NaOH \longrightarrow ROCH_2COONa + NaCl + H_2O$$

式中R是纤维素基团。

羧甲基纤维素钠的作用是基于它的胶体特性以及带负电荷的亲水基容易为污垢或织物所吸附，在吸附表面形成空间障碍，这种大分子的空间障碍作用，可使水浴中的微粒污垢不能凝聚，悬浮分散在溶液中，不沉积到织物上去。它在水溶液中的粘胶还可抑制表面活性剂对皮肤的刺激。

(2) 荧光增白剂 一种具有荧光性的无色染料（另见荧光增白剂），吸收紫外光线后发出青蓝色荧光。使用加有荧光增白剂的洗涤剂洗衣服后，荧光增白剂被吸附在织物上，能将光线中肉眼看不见的紫外线部分转变为可见光反射出来，因而使白色衣服显得更加洁白。

洗涤剂用的荧光增白剂主要是二胺基芪二磺酸盐衍生物[162,163]，它的化学结构是：



其中R、R′取代基可见表24。

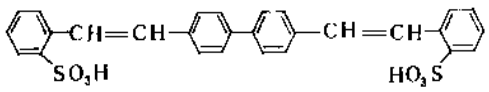
表24　二胺基芪二磺酸盐衍生物结构式中的R、R′

序号	R	R′	应用的织物类型
1	—H		纤维素
1a	$-CH_3$		纤维素
2	—H	$-N(CH_2CH_2OH)_2$	纤维素
3	—H	$-N(CH_3)CH_2CH_2OH$	纤维素
4	—H	$-NHCH_3$	纤维素
5	—H		纤维素、聚酰胺
6	—H	$-NHC_2H_5$	纤维素
7	$-SO_3^-$	$-N(CH_2CH_2OH)_2$	纤维素

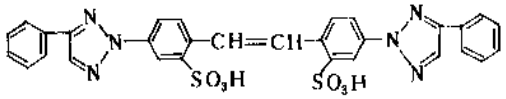
注：序号1、6是洗涤剂常用的荧光增白剂。

大多数荧光增白剂对过酸盐类漂白剂稳定，对含氯漂白剂不稳定，近年来开发了对氯漂白剂与光稳定性较高的荧光增白剂，它们是：

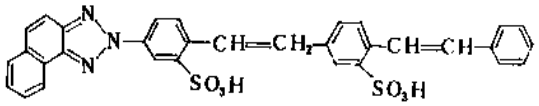
二苯乙烯联苯基衍生物



三唑芪衍生物



与萘三唑芪衍生物



以上三种化合物的衍生物不仅适用于次氯酸钠，并且也适用于含有活化剂的过酸盐[164]。吡唑啉衍生物与香豆素衍生物类荧光白增白剂可用于羊毛与纤维素织物。

荧光增白剂用于聚酯与聚丙烯腈纤维时，温度必须高于聚合物的玻璃化温度才能扩散进入纤维，显示增白效果。但此温度会造成织物折痕，所以自70年代后，荧光增白剂一般在聚合物抽丝生产过程中已加入，就不需再在洗涤浴中加荧光增白剂[164]。

洗衣粉中荧光增白剂的配入量为0.1～0.3%，最高用量也有达0.5%的。荧光增白剂的溶解度较低，往往是分散在水中，制备液体洗涤剂就需用透明的溶液。序号7的二胺基芪的四磺酸盐有较高的溶解性，在市场上有17%浓度的溶液供应，可用于配制液体洗涤剂。

近年来织物柔软剂在市场上增长较快，将阴离子的荧光增白剂与阳离子的柔软剂配伍使用，是生产厂所关注的问题，因为荧光增白剂受阳离子柔软剂的影响而降低或损失增白效应。目前二苯乙烯苯基的两性型的荧光增白剂在研究开发中取得了新成就[164]。

(3) 酶　一种生物催化剂，是由生物活细胞产生的蛋白质组成。1963年荷兰首先将酶用于洗涤剂，80年代后洗涤剂用酶已占世界酶产量的25%，发展十分迅速，西欧加酶洗涤剂占洗涤剂量的75%，日本占55%，美国约占30%，并有增加趋势[165]。

用于洗涤剂的酶可以是蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶。碱性蛋白酶是洗涤剂常用的酶。碱性蛋白酶是从枯草杆菌或链丝菌发酵制得。这种碱性蛋白酶对碱类、过氧化物、阴离子表面活性剂都较稳定。配入洗涤剂中的蛋白酶，对蛋白质污垢有消化或降解作用，在pH4～12范围内均有效[165]，最好在pH7.5～10，温度在20～70℃范围。

为了防止酶离析和保持其稳定性，须将酶附着在载体上，可以硫酸钠、三聚磷酸钠、氯化钠等作为载体，也有与熔点38℃的非离子表面活性剂形成颗粒。酶活力为5～40万单位/g，粒度为100目。制备加酶洗涤剂是将颗粒酶在后配料工序中掺入洗衣粉中。

(4) 泡沫稳定剂与泡沫调节剂　高泡沫洗涤剂在配方中常加入少量泡沫稳定剂，使洗涤水浴的泡沫稳定而持久，常用的泡沫稳定剂有脂肪酸单乙醇酰胺、脂肪酸二乙醇酰胺或氧化叔胺。而低泡洗涤剂在配方中需加入少量泡沫调节剂，常用的有二十二烷酸皂或硅氧烷，使水浴消泡或低泡。因此泡沫稳定剂或泡沫调节剂都是洗涤剂的有效组分。

(5) 香精　一个受消费者乐用的洗涤剂，不仅具有优良的性能，并且使人有愉快的香味，使织物洗涤后留有清新香味。香精是由多种香料组成，与洗涤剂组分有良好配伍性，在pH9～11是稳定的。洗涤剂中加入香精的量一般小于1%。

2.4.　去污力测定

测定与评价去污力（也称洗净度）主要是着重于实际应用，特别是通过评价不同配方的洗涤剂的去污力，来指导生产与市场应用。测定去污力要考虑以下四个因素：选择合适的污垢组成，污垢可以天然污垢或人工污垢；选择合适的测试基材；基材上污的方法；测试数据接近实际洗衣机洗涤效果，并且重复性高。

2.4.1. 织物去污力测定

测定对织物去污力通常是测定织物洗涤前后的白度，白度可以光对织物的反射率来计算。如果织物吸附了荧光增白剂可选用合适的滤色片来校正。使用的仪器是白度计，以 MgO 为标样校正 100%白度。来自吸尘器的尘土或炭黑，配以矿物油、脂肪酸与脂类物作为污垢，经过配方、溶剂溶解或悬浮在溶剂中，上污在碱煮过的白布，选择相同反射率的污布作为人工污布[167~169]。以实验室通用的去污机 Launder-Ometer 或 Terg-O-meter 洗净污布，去污力 D 以下式计算。

$$D\%=\frac{R_2-R_1}{R_0-R_1}\times 100$$

式中 R_1——污布洗涤前的反射率；

R_2——洗涤后的反射率；

R_0——布样上污前的反射率。

除上述方法外，用带有 ^{14}C 示踪原子的油污上污布样，经过洗涤，测定洗涤前后的放射粒子数，以测出去污力[170,171]。

在纺织厂污垢对织物的精制或染色有较大影响，去污力的测定往往是用实物小样测试，用定量分析方法测出洗涤前后的污垢量。

2.4.2. 硬表面去污力测定

对硬表面去污力测定可分为两类。

(1) 玻璃、陶瓷制品与餐具 将餐具平滑表面的油污去除是评价洗涤剂对玻璃、陶瓷制品去污力的方法。去除油污有两种方法，一种方法是将玻璃薄片浸入配制的油脂、蛋白质与淀粉的混合油污中，然后将薄片放入洗涤浴中，在温和的机械搅拌下洗涤，测出玻璃薄片洗涤前后的透光度，计算去污力 D。另一种方法是以洗涤浴的泡沫稳定性来评价对餐具的去污力，即将定量的洗涤浴加至洗涤槽中，在固定温度与机械强度下逐个洗涤有定量油污的餐具(盘子)，当洗涤浴由于油污而消去泡沫时，所洗净的盘子数即可作为相对的去污力[172,174]。

(2) 金属 洗涤金属主要是从金属表面去除污垢，使金属件洗涤后表面无不需要的异物，能直接用于下一工序。洗涤剂水浴对金属的去污力测试方法有：

a. 水破裂法 (water-break test)[174] 是一种常用的测试方法。按照完全洗净后的金属表面能完全润湿的原理，在洗涤后的金属表面放一滴蒸馏水，如水滴在表面不铺展而破碎，说明表面没有洗净。此法的缺点是无定量概念。

b. 喷雾法 (atomizer test)[175] 先将洗涤后的金属干燥，用喷雾器将细水雾喷在金属表面，洗净的金属表面应有一薄层水膜，不干净表面不能完全被水膜覆盖。此法可测出金属表面 2×10^{-8} g/cm² 油酸，小于单分子厚层。

c. 浸泡试验 (Soaking test)[176] 将洗净的金属试样表面用人工油污上污，悬放在带搅拌的杯内浸泡洗涤，称量洗涤前后的重量，计算出去污力。

2.5. 洗涤剂类型

洗涤剂按其应用范围可以划分为家用和工业用洗涤剂，其主要组分和洗涤原理基本相同。

2.5.1. 家用洗涤剂

家用洗涤剂主要包括织物用、餐具用洗涤剂以及硬表面清洗剂。家用洗涤剂中重垢洗涤剂仍保持领先地位。美国、日本采用上部装料 (toploading) 的搅拌式洗衣机，而西欧各国采用前方装料 (front-loading) 的滚筒式洗衣机和 60℃洗涤温度，因此重垢洗涤剂的配方有所不同，见表 25[149]，近年来由于限磷和低温洗涤原因，重垢液体洗涤剂有较大的发展。美国 1985 年重垢液体洗涤剂占重垢洗涤剂的 30%，表面活性剂含量由原来的 15%提高到 20~50%。

表 25 重垢洗涤剂配方

组 成	美 国,%	西 欧,%
烷基苯磺酸钠	9~20	0~8
脂肪醇聚氧乙烯醚	1~2	3~11
肥 皂		0.1~3
三聚磷酸钠	5~33	20~40
4A 沸石	0~25	0~30
过硼酸钠		0~15
乙二胺四乙酸钠(EDTA Na)		0.1~0.5
硅酸钠、碳酸钠	5~25	2~6
羧甲基纤维素	0~1	0.2~2
酶	0~1.5	0.2~1.0
荧光增白剂	0.1~0.3	0.1~0.3
硫酸钠	平衡	5~20
香 料	少量	少量

羊毛织物以及其它精细织物和多色织物的洗涤剂要求不含漂白剂，以免损害纤维与色泽。

家用洗涤剂除衣用洗涤剂外，另一大宗使用的是硬表面清洗剂，它可以是液体或粉状的，用于除去门、窗、墙壁的油污、烟尘、泥土等。通常硬表面清洗剂显碱性，可加入碱性盐或氨以保持碱性与水溶性溶剂，如单丁基乙二醇醚以提高除油污性能。典型配方如下[157]：

烷基苯磺酸钠,%	15
EDTA Na,%	4
氨 (100%),%	5

单丁基乙二醇醚，%	7
硅酸钠（$Na_2O:SiO_2=1:2$），%	3
水	平衡

2.5.2. 工业用洗涤剂[177]

工业洗涤剂的品种很多，根据应用情况大体上可以分为金属、纺织、食品加工、车辆、船舶、纸与纸浆工业等洗涤剂。

(1) 金属洗涤剂　清洗金属通常采用碱性洗涤与酸性洗涤，碱性洗涤剂是用表面活性剂与碱性盐配制而成，主要是去除金属表面的油污。酸洗是去除金属表面的锈，表面活性剂在酸洗中促进酸液的浸透作用，还可提高洗涤浴中缓蚀剂的作用[157]。

(2) 食品工业洗涤剂　食品工业用的洗涤剂，不仅要保持食品的鲜美，而且要符合卫生条件，要求表面活性剂低毒或无毒。洗涤剂在食品工业中主要用于三个方面：禽蛋、鱼类、蔬菜、水果的清洗，家禽、猪皮的脱毛；洗涤餐具、瓶子；洗涤设备与机器。次氯酸钠、过氧化氢、季铵盐阳离子表面活性剂可用于容器、器具等的杀菌[178]。

(3) 纺织工业洗涤剂　在毛纺、棉纺、合纤的制造过程中都必须进行一次或几次洗净操作，这些洗净作业很大程度上决定产品质量和作业效率。原棉的表面有棉蜡、果胶、蛋白质、灰分等杂质，都必须在漂白、染色工序前除掉，精炼洗涤就是完成此项任务。其次是除去纺纱时使用的油剂，捻纱时使用的糊料和油分。

(4) 其它工业用洗涤剂　其它有车辆洗涤剂，主要是铁路车辆和机动车辆的外部洗涤，去除油污和尘土[178]。造纸工业洗涤剂需要考虑木材含有的多量树脂在制浆时常以细微的粒子残留在纸浆中，使纸浆质量恶化，一般用非离子表面活性剂脱除，效果很好。此外，洗涤剂还广泛用于制革、医药、化工、建筑、机电等部门，而且应用领域还在不断扩大。由于使用的环境和要求不同，所以配方也各不相同。

2.6. 制备方法

洗涤剂根据需要可以制成粉状、液体和块状等形式。

2.6.1. 液体产品

主要是重垢液体洗涤剂、丝毛液体洗涤剂与餐具液体洗涤剂，产品中的总固体物为20～50%，软水或无离子水作为稀释剂。

液体洗涤剂生产流程[157]如图36。

各种液体原料经配料泵送入液体洗涤剂配料罐，加入小量固体组分、液体组分，经充分混合后送入成品包装。液体洗涤剂必须符合下述质量要求：必须是透明、清晰的均相溶液；放置时不应有沉淀或絮状物出现；要有一定的稠度及其它规定的指标要求。

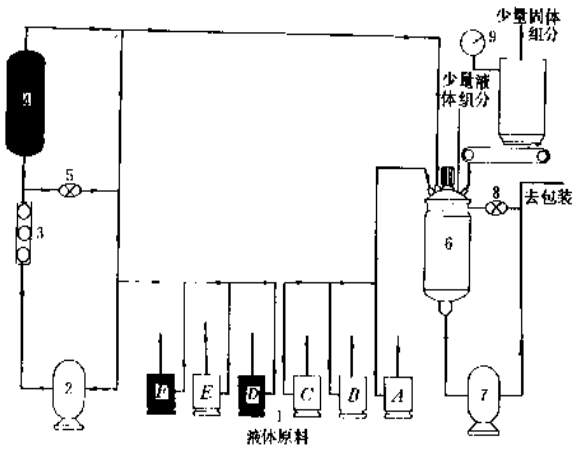


图36　液体洗涤剂生产流程

1—配料泵；2—循环泵；3—在线静态混合器；4—热交换器；5—pH控制仪；6—液体洗涤剂配制罐；7—循环和输送泵；8—pH控制仪；9—固体配料设备

2.6.2. 粉状产品

2.6.2.1. 喷雾干燥法　生产粉状洗涤剂的主要方法，其特点是将溶液很细的分布在热空气中，水在短时间内被蒸发掉，溶质变成固体。其优点是，干燥过程迅速，保持物料的性质，具有规定的相对密度，外形一致，工艺连续化，设备的单位面积生产能力高。

喷雾干燥生产洗衣粉的方法最早有两种形式，一种是箱式压力喷雾法，另一种是离心转盘法。这两种方法制的成品，一般表观密度小，有细粉飞扬的缺点，现已基本淘汰。目前工厂采用的高塔喷雾干燥法，可制得空心颗粒洗涤剂，粉的外观均匀，能自由流动，没有细粉，溶解性好。

高塔喷雾干燥是将有一定物理性质含约60%固体物的料浆经喷嘴喷成比较大的液滴，从干燥塔顶经过较长行程与塔底进入的250～400℃热空气接触，将水分蒸发，液滴内部水分向外扩散。膨胀成空心颗粒[179]。图37是喷雾干燥法的流程。

喷雾干燥流程可以分为料浆制备、喷雾、细粉回收和空气加热等工序。料浆制备是将经计量的液体和固体在混合器中混合，然后经过中间贮罐进入低压泵，再进入高压泵，将液体料浆送入喷雾塔。喷雾塔是一个圆柱体，高30～35m，下部为锥形底。热空气在锥形底上部的分配室进入，与雾状的浆液进行热交换后排出。雾状液滴和空气可顺流或逆流操作，顺流操作得到的成品相对密度约0.2～0.4，逆流操作相对密度约0.4～0.6。

2.6.2.2. 干混法　是将干燥的表面活性剂与助剂、添加剂在干式混合机内混合。适当混合后，粉经贮

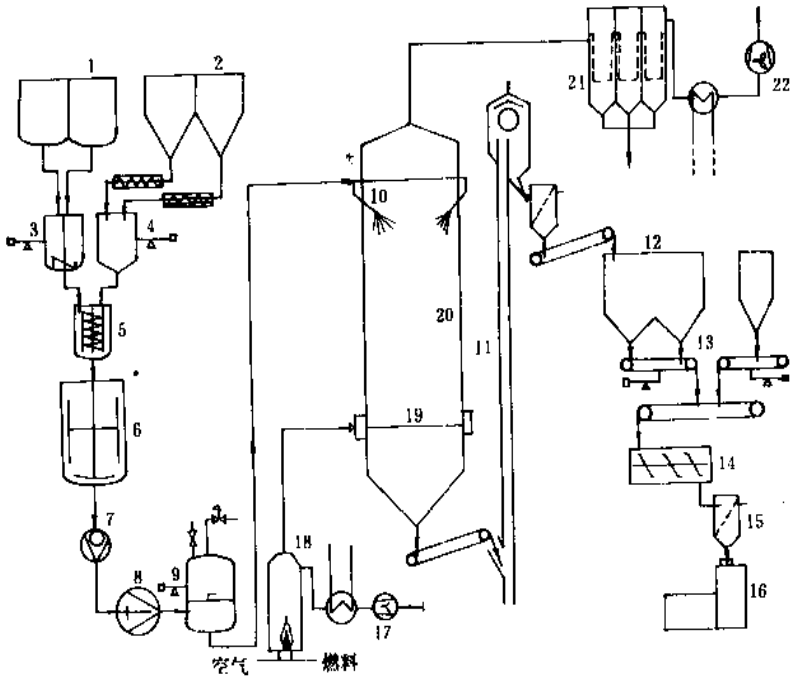


图37 喷雾干燥法流程

1—液体原料贮罐；2—固体原料贮罐；3—液体原料计量器；4—固体原料计量器；5—混合器；6—中间贮罐；7—加压泵；8—高压泵；9—空气贮罐；10—喷嘴；11—气升器；12—粉贮槽；13—皮带计量输送器；14—粉混合器；15—筛子；16—包装机；17—送风机；18—燃烧器；19—环状通风道；20—喷粉塔；21—袋式过滤器；22—排风机

存均匀干燥，即可将粉包装。干混法的工艺流程示意见图38。

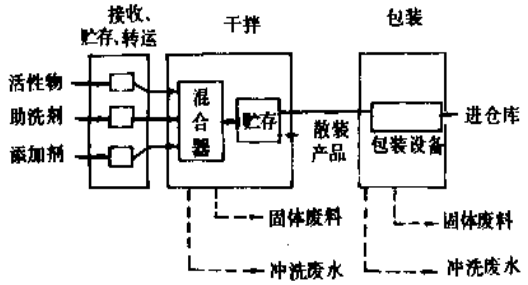


图38 干法混合流程示意图

干混法的优点是 工艺、设备简单；由于生产中不加水，无废水产生；生产过程不需加热，节约能源。

2.6.2.3. 附聚法[180] 附聚法生产粉状洗涤剂，在50年代开始用于生产机用餐具洗涤剂。进入80年代，也用于生产洗衣粉。附聚成型是用喷雾状硅酸盐溶液来粘结移动床上的干物料。可水合的 $Na_5P_3O_{10}$ 和 Na_2CO_3 能使硅酸盐溶液失去水分而干燥，形成干硅酸盐粘合剂。通过粒子间的桥接形成近手球状的附聚物，机械因素影响颗粒的性质。

根据不同的工艺要求，洗涤剂附聚成形可分成4～7个工序，这些工序可作为一种标准设计，用于不同产品。基本工序是附聚、调理（老化）、筛分和包装。其它工序是预混合、干燥和后配料。附聚前将某些原料进行预混合，使液体原料能够分批加到干组分上，以增加接触时间，并保证被干燥颗粒完全吸附。

附聚器的种类有多种，但都必须具备两个主要的特性：(1) 设备要使固体组分保持恒速运动，使所有颗粒的表面都能与液体接触；(2) 液体硅酸盐是由喷嘴喷到移动床上的干物料，使其形成颗粒。

调理就是把附聚器出来的物料再停放一定时间，使水合反应完全，以防止产品结块。

2.7. 分 析

洗涤剂通常是由表面活性剂和各种助剂与有机添加剂配制而成的，它们之间的组成可以不断变化，而且相当复杂，选用合适的分析方法对产品质量控制与市场商品鉴定都是非常重要的。

洗涤剂的分析方法按其使用范围可以分成以下几个方面。

(1) 原料分析 作为原料的表面活性剂要分析活性物含量、无机盐含量、中性油含量，分析方法有乙醇分离法、两相滴定法、溶剂萃取法[181～185]。无机助剂如碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、氯化物，以及羧甲基纤维素可用滴定法或重量法分析[184]。原料分析还包括荧光增白剂分析[186,187]与酶的分析[188]。

(2) 产品分析 用酸度计检测样品 pH 值与沉淀法

测定机械杂质[182,184]，用乙醇分离法将表面活性剂与无机不溶物分离[194]，阴、阳离子表面活性剂与两性表面活性剂可用两相滴定法分析[181,186~191]，用离子交换法单离出非离子表面活性剂[192,193]。乙醇不溶无机物可用通常分析方法测定。

(3) 表面活性剂的结构分析　常用的有红外光谱分析法[194]、紫外光谱分析法[182]、核磁共振法[184]。表面活性剂混合物的分析，有薄层色谱法[195]、液体色谱法[196~198]、气液色谱法[199,200]。

2.8. 环境保护

50年代合成洗涤剂原料主要是支链烷基苯磺酸钠(ABS)，这种表面活性剂价格低廉，洗涤性能良好，在重垢洗涤剂中占有很大比例，但是随着合成洗涤剂的普及，洗涤后排出的废水所含的ABS不能被细菌分解，流入河流后产生大量泡沫，致使河水污染，影响水生生物与居民的饮用水。欧美国家把石油系洗涤剂引起的公害作为主要研究课题，从而导致了从硬性洗涤剂向软性洗涤剂转换。硬性是指不易被生物降解，软性是指易被生物降解。1961年以来首先是联邦德国，而后是欧洲共同体和其它国家制定了法规。由于环境对某些物质的生物降解性有具体的要求，所有这些法规把生物降解性作为主要生物生态学参数加以控制。联邦德国1975年的洗涤剂法规和1977年的洗涤剂法规都要求在配制洗涤剂中，阴离子和非离子表面活性剂的生物降解性至少为80%，以MBAS和BiAS表示[201]。MBAS是甲基蓝活性物质，活性物是指阴离子表面活性剂；BiAS是铋活性物质，活性物是指非离子表面活性剂。

1965年欧、美国家又提出洗涤剂中大量使用聚磷酸盐会使湖泊、河流中的藻类、水生植物过量繁殖、造成水质严重污染。针对此问题开展的新型助剂的开发工作，并不局限于生产厂家，而是世界范围内的化学工业领域所面临的一项研究课题。70年代有的国家大量采用4A沸石作为三聚磷酸钠的代用品，各国也制订了限磷法规。

表面活性剂的安全性。洗涤剂与表面活性剂是人们日常生活中经常接触的，在通常情况下，洗涤剂对消费者是无害的。表面活性剂的毒性虽小，人若误食后易引起呕吐、头晕，对人的皮肤与眼睛有轻微刺激，但对人无长期累积性毒害。表26是表面活性剂对生物的急性毒性试验结果[202]。

表26　表面活性剂的急性毒性

表面活性剂	鱼类 LC_{50} mg/L	水蚤 LC_{50} mg/L	海藻（生长延缓）NOEC① mg/L
$C_{11.6}$直链烷基苯磺酸钠	3～10	8～20	30～300
$C_{14\sim18}$ α-烯烃磺酸盐	2～20	5～50	10～100
脂肪醇硫酸盐	3～20	5～70	60
烷基磺酸盐			
$C_{13\sim15}$到$C_{16.3}$	2～10	4～250	
$C_{15\sim18}$和C_{18}	1～2	0.7～6	
肥皂类			
0°d②	6.7		
5°d	20～150		10～50
脂肪醇聚氧乙烯醚			
$C_{9\sim11}$到$C_{14\sim18}$醇			
加2～10 EO③	0.25～4	2～10	4～50
加10 EO	1～40	4～20	
$C_{16\sim18}$醇			
加2～4 EO	100	20～100	
加5～7 EO	3～30	5～200	
加10～14 EO	1.7～3	4～60	
壬基酚聚氧乙烯醚			
加2～11 EO	2～11	4～50	20～50
加20～30 EO	50～100		
环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚醚	100	100	
脂肪醇的环氧乙烷/环氧丙烷加成物（>80%生物降解）	0.5～1	0.3～1	
二甲基双十八烷基氯化铵	1.5～40	4～100	

① NOEC＝未检出的有效浓度；

② 水硬度，德国硬度；

③ EO＝摩尔环氧乙烷。

表27是用筛析法测得的表面活性剂的生物降解性[202]。

表27　筛析法测定的表面活性剂生物降解性

表面活性剂	最初生物降解 DECD筛析法 MBAS/BiAS %①	最后生物降解	
		密闭法 ThOD %②	改良OECD筛析法碳除去率 %
阴离子表面活性剂			
烷基苯磺酸盐	95	65	73
四聚丙烯基苯磺酸盐	8～25	0～8	10～13
$C_{14\sim18}$ α-烯烃磺酸盐	99	85	85
$C_{13\sim18}$仲烷基磺酸盐	96	73	80
$C_{16\sim18}$脂肪醇硫酸盐	99	91	88
$C_{12\sim15}$羰基醇硫酸盐	99	86	
$C_{12\sim14}$脂肪醇二氧乙烯醚硫酸盐	98	100	
$C_{16\sim18}$ α-磺化脂肪酸甲酯	99	76	
非离子表面活性剂			
$C_{16\sim18}$脂肪醇聚氧乙烯(14)醚	99	86	80
$C_{12\sim14}$脂肪醇聚氧乙烯(30)醚	99	27	

续表

表面活性剂	最初生物降解 DECD 筛析法 MBAS/BiAS %①	最后生物降解	
		密闭法 ThOD %②	改良 OECD 筛析法碳除去率 %
$C_{12\sim14}$脂肪醇聚氧乙烯(50)醚	98		
$C_{12\sim15}$脂肪醇聚氧乙烯(6)聚氧丙烯(2)嵌段共聚物	95	83	69
$C_{12\sim15}$脂肪醇聚氧乙烯(5)聚氧丙烯(8)嵌段共聚物	70	15	
$C_{12\sim14}$脂肪醇聚氧丙烯(10)醚	50～63	21	11
$C_{13\sim15}$羰基醇聚氧乙烯(7)醚	93	62	
异壬基酚聚氧乙烯(9)醚	6～78	5～10	8～17
正构 $C_{8\sim10}$烷基酚聚氧乙烯(9)醚	84	29	
$C_{12\sim18}$胺聚氧乙烯(12)化物	88	33	
环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚醚	32	0～10	18

① MBAS/BiAS-rem%—阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂的去除率，%。

② 理论耗氧量，%。

西欧、美国、日本等国均已先后制订了环境化学品法规[203]，同样适用于表面活性剂。

有关聚磷酸盐的富营养化问题，西欧、美国、日本各国都有解决水域富营养化的对策[201,203,204]，实际上所有国家都实施限制洗涤剂含磷量的法规，联邦德国、瑞士规定了洗涤液中磷的限量。

各国洗涤剂生产厂采取不同措施以执行限磷法规。加拿大厂采用 NTA 代替大部分三聚磷酸钠。美国厂是将重垢液体洗涤剂的表面活性剂含量由20～25%增加到45～50%，并减少或不用聚磷酸盐。重垢液体洗涤剂产量近年来增加较快，1987年已占家用洗涤剂量的40%。在五大湖区禁磷，并用4A 沸石代替三聚磷酸钠。在西欧(除英国外)主要用4A 沸石代替部分三聚磷酸钠，近年来配入少量有螯合钙、镁离子作用的有机聚合物。在日本主要用4A 沸石代替三聚磷酸钠。现无磷重垢洗衣粉占家用洗涤剂总量的90%，并采取改变配方措施，表面活性剂的含量由15～23%提高到17～25%，在50%的重垢洗衣粉中加酶。也有人加聚丙烯树脂，防止离子化合物在织物上的沉积。

参考文献

[1] Berth, P. and Jeschke, P., *Tenside Detergents*, **26**(2), 75 (1989).

[2] Moilliet, J. L., Collie, B. and Black, W., "Surface Activity", chapt. 3, E. & F. N. Spon Ltd., London, 1961.

[2a] 赵国玺，《表面活性剂物理化学》，第二章，北京大学出版社，北京，1984年。

[3] Bikerman, J. J., "Surface Chemistry", p. 92, Academic Press, New York, 1958.

[4] Lange, H., in Schick, M. J. (ed.), "Nonioic Surfactants", chapt. 14, Marcel Dekker, New York, 1967.

[5] Matalon, R., *J. Colloid Science*, **8**, 53(1953).

[6] Rosen, M. J., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **52**, 431(1975).

[7] Rosen, M. J., "Surfactant & Interfacial Phenomena", pp. 48～54, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.

[8] Van Senden, K. G. and Koning, J., *Fette Seifen Anstrich.*, **70**, (1968).

[9] Durham, K., in "Surface Activity & Detergency", chapt. 5, Macmillan & Co. Ltd., London, 1961.

[10] 傅鹰，《化学热力学导论》，333～334页，科学出版社，北京，1963年。

[11] Zisman, W. A., in "Contact Angle, Wettability, & Adhesion", p. 3, Amer. Chem. Soc., Washington, 1964.

[12] Osterhof, H. J. and Bartell, F. E., *J. Phys. Chem.*, **34**, 139 (1930).

[13] Preston, W. C., *J. Phys. Chem.*, **52**, 84(1948).

[14] Nakagawa, T. and Shinoda, K., in "Colloidial Surfactants", chapt. 2, Academic Press, New York, 1963.

[15] Becher, P., in Schick, M. J. (ed.), "Nonlonic Surfactants", pp. 479～486, Marcel Dekker, New York, 1967.

[16] Klevens, H. B., *J. Amer. Oil Chemists Soc.*, **30**, 74, (1953).

[17] Evans, H. C., *J. Chem. Soc.*, 579(1956).

[18] Crook, E. H., Fordyce, D. B. and Trebbi, G. F., *J. Phys. Chem.*, 67, 1987(1963).

[19] Jones, G., in "Surface Activity & Detergency", p. 109, Macmillan & Co. Ltd., London, 1961.

[20] Mysels, K. J. and Princen, L. H., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1696 (1959).

[21] Bansal, V. K. and Shah, D. O., in "Micellization, Solubilization & Microemulsion", vol. 1, p. 87, Plenum, New York, 1977.

[22] McBain, M. E. L., Hutchinson, E., "Solubilization & Related Phenomena", chapt. 4, Academic Press, New York, 1955.

[23] Saito, H. and Shinoda, K., *J. Colloid Interfacial Sci.*, **24**, 10, (1967).

[24] Harkins, W. D. and Jordan, H. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 1751(1930).

[25] Fox, H. W. and Chrisman, C. H., *J. Phys. Chem.*, **56**, 264 (1952).

[26] Sosis, P., in Cutler, W. G. and Davis, R. C. (eds.), "Detergency Part II", chapt. 15, Marcel Dekker, New York, 1975.

[27] Netzel, D. A., Hock, G. and Max, T. I., *J. colloid Sci.*, **19**, 774 (1964).

[28] Addison, C. C. and Elliott, T. A., *J. Chem. Soc.*, 2789 (1949).

[29] Hiemenz, P. C., "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 2nd ed., pp. 288～292, Marcel Dekker, New York, 1986.

[30] Shinoda, K., in "Colloidal Surfactants", pp. 9～15, Academic Press, New York, 1963.

[31] Walton, H. F., Hiebert, E. N. and Sholtes, E. H., *J. Colloid Sci.*, 1, 385(1946).

[32] Corrin, M. L. and Harkins, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 679(1947).

[33] Klevens, H. B., *J. Phys. & Colloid Chem.*, **52**, 130 (1948).

[34] Davidsohn, J., Better, E. J. and Davidsohn, A., "Soap Manufacture", vol. I, chapt. 2, Interscience Publishers, New York, 1953.

[35] Woollatt, E., "The Manufacture of Soaps, Other Detergents & Glycerine", pp. 140～142, Ellis Horwood, Chichester, 1985.

[36] Маньковоская, Н. К., "Синтетические жирные кислоты", Глава 2, Издательство Химия, Москва, 1965.

[37] Borghetty, H. C. and Bergman, C. A., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **27**, 88(1950).

[38] US 2623900(1952).

[39] Schwartz, A. M. and Perry, J. N., "Surface Active Agents", vol. I, pp. 34～38, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1949.

[40] Lindner, K., "Tenside-Textilhilfmittel, Waschrohstoffe", S. 604～613, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1964.

[41] *Soap Cosm. & Chem. Specialties*, **39**(7), 43(1963); Swisher, R. D., *Soap Cosm. & Chem. Special.*, **39**(8), 57(1963); Perlman, J. L., *Soap Cosm. & Chem. Special.*, **39**(9), 68(1963).

[42] Berna, J. L., *Tenside Dertergents*, **22**, 11(1985).

[42a] Schöberl, P., *Tenside Detergents*, **26**(2), 86(1989).

[43] Cooper, D. E., Griswold, H. E., Lewis, R. M. and Stokeld, R. W., in "European Chemical News, Normal Paraffin Supplement", p. 23, Dec. 1966.

[44] Frits, B., in "European Chemical News, Normal Paraffin Supplement", p. 29, Dec., 1966.

[45] Asinger, F., "Chemie und Technologie der Paraffin Kohlenwasserstoffe", Kapitel 3, Akademie Verlag, Berlin, 1956.

[46] Pujado, P. R.; Vora, B. V. and Venet, L. E., *Tenside Detergents*, **23**, 150(1986).

[47] 南京烷基苯厂编,《烷基苯装置工艺说明》,57～80页。

[48] Freitas, E. R. and Gum, C. R., *Chem. Eng. Prog.*, **75**, 73 (1979).

[49] Spitzer, E. L. T. M., *Seifen Öle Fette Wachse*, **107**, 141 (1981).

[50] Warwel, S., Hachen, G., Kirchmeyer, H., Ridder, H. and Winkelmüller, W., *Tenside Detergents*, **19**, 321(1982).

[51] Paulis, B., in "European Chem. News, Normal Paraffin Supplement", p. 33, Dec. 1966.

[52] Turner, H., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **60**, 623(1983).

[53] Matheson, K. I., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **60**, 1693 (1983).

[54] Tavss, E. A., Santalucia, J., Robinson, R. S. and Carroll, D. L., *Tenside Detergents*, **26**(1), 8(1989).

[54a] Davidsohn, A. S. and Milwidsky, B., "Synthetic Detergents", 7th ed., pp. 149～166, Longman Scientific & Technical, Harlow (U. K.), 1987.

[55] Mausner, M. and Sonis, P., *Soap Cosm. Chem. Special.*, **38** (2), 47(1962).

[56] Bluestein, C. and Bluestein, R., in Linfield, W. M. (ed.), "Anionic Surfactants Part II", pp. 335～336, Marcel Dekker, New York, 1976.

[57] Sperling, R., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 890 (1948).

[58] Beerman, C., in "European Chem. News, Normal Paraffin Supplement", pp. 36～40, Dec. 1966.

[59] Asinger, F., "Paraffins Chemistry & Technology", chapt. 5, 7, Pergamon Press, Oxford, 1967.

[60] Baumann, I., Stein, W. and Voss, M., *Fette Seifen Anstrich.*, **72**, 247(1970).

[61] Green, H. A., in Linfield, W. M. (ed.), "Anioic Surfactants Part II", p. 349, Marcel Dekker, New York, 1976.

[62] Pueschel, F., *Tenside Detergents*, **4**, 286(1967).

[63] Marquis, D. M., Sharman, S. H., House, R. and Sweeney, W. A., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **43**, 607 (1966).

[64] Tomiyama, S., Takao, M., Mori, A. and Sekiguchi, H., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **46**, 208 (1969).

[65] GB 3868; US 3040073(1962).

[66] Linfield, W. M., in Linfield, W. M. (ed.), "Anionic Surfactants", Part II, pp. 408～411, Marcel Dekker, New York, 1976.

[67] Caryl, C, R., *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 731 (1941).

[68] Kastens, M. L.; Ayo, J. J., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1626 (1950).

[69] Komp, H. D.; Kubersky, H. P., "Fatty Alcohols", pp. 50～72, Published by Henkel KGaA, Düsseldorf, 1982.

[70] Hofmann, P. and Müller, W. H. E., *Hydrocarbon Processing*, **60**(10), 151 (1981).

[71] Lobo, P. A., Coldiron, D. C., Vernon, L. N. and Ashton, A. T., *Chem. Eng. Prog.*, **58**(5), 85(1962).

[72] Houston, C. A., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **61**, 179(1984).

[73] Shore, S. and Berger, D. R., in Linfield, W. M. (ed.), "Anionic Surfactants", Part I, pp. 160～161, Marcel Dekker, New York, 1976.

[74] Dutton, K. R. and Reinisch, W. B., *Mfg. Chemist*, **28**, 124 (1957).

[75] Weil, J. K., Parris, N. and Stirton, A. J., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **47**, 91(1970).

[76] US 2868812(1959).

[77] Sunderland, A. E., *Soap.* 11(10), 61(1935); (11), 61 (1935); (12), 67(1935).

[78] Bertsch, H., Reinheckel, H. and Czichocki, G., *Fette Seifen Anstrich.*, **67**, 677(1965).

[79] Cooper, R. S., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **40**, 642(1963).

[80] Häupka, K. and Wolf, F., *J. Prakt. Chem.*, **33**(4), 206 (1966).

[81] Mayhew, R. L. and Krupin, F., *Soap Cosm. Special.*, **38**(4), 55(1962); 38(5), 80(1962).
[82] 小野祐资, 油化学, **34**(12), 39(1985).
[83] Schwartz, A. M., Perry, J. W. and Berch, J., "Surface Active Agents & Detergents", vol. II, pp. 150～152, Interscience Publishers, New York, 1958.
[84] Kokenberg, H. and Pullet, R., *Tenside Detergents*, **22**(1), 22 (1985).
[85] Schönfeldt, N., "Surface Active Ethylene Oxide Adducts", chapt. 2, 3, Pergamon Press, Oxford, 1969.
[86] Wirth, W., *Tenside Detergents*, **12**, 245(1975).
[87] Griffen, W. C., *J. Soc. Cosmetics Chemists*, **1**, 311(1949).
[88] Shachat, N. and Greenwald, H. L., in Schick, M. J. (ed.), "Nonionic Surfactants", chapt. 2, Marcel Dekker, New York, 1967.
[89] Satkowski, W. B., Hsu, C. G., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1875 (1957).
[90] Schechter, L. and Winstra, J., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 86 (1956).
[91] Boeva, R. S. and Markov, K. M., *Tenside Detergents*, **18**, 37 (1981).
[92] US 4210764(1980).
[92a] Kurata, N. and Kosida, K., *Hydrocarbon Processing*, **57**(1), 145(1978).
[93] Satkowski, W. B., Huang, S. K. and Liss, R. L., in Schick, M. J. (ed.), "Nonionic Surfactants", chapt. 5, Marcel Dekker, New York, 1967.
[94] Benson, F. R., in Schick, M. J. (ed.), "Nonionic Surfactants", pp. 252～254, Marcel Dekker, New York, 1967.
[95] Kuhrt, N. H., Welch, E. A. and Kovarik, F. J., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **27**, 310(1950).
[96] US 2634278(1953).
[97] Brandner, J. O. and Birkmeier, R. L., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **37**, 390(1960).
[98] Hilditch, T. P. and Rigg, J. G., *J. Chem. Soc.*, 1774 (1935).
[99] Kubie, W. L., Donnell, J. L., Teeter, H. M. and Cowan, J. C., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **40**, 105(1963).
[100] Mueller, E. R., Enees, P. L. and McSweeney, E. E., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1532(1950).
[101] Iino, S. J., *Yukagaku* **10**, 427, 488(1961).
[102] Jungermann, E. and Taber, D., in Schick, M. J. (ed.), "Nonionic Surfactants", p. 214, Marcel Dekker, New York, 1967.
[103] US 2089212(1937).
[104] Pugh, A. T., *Mfg. Chemist*, **28**, 557(1957).
[105] Lennon, W. J. and Rosenbaum, I. M., *Am. Perfum.*, **72** (4), 76(1958).
[106] Schmolka, I. R., in Schick, M. J. (ed.), "Nonionic Surfactants", chapt. 10, Marcel Dekker, New York, 1967.
[107] Urfer, A. D., Malik, A. H., Kickle, H. L., Howell, G. M. and Borys, N. F., in Am. Oil Chem. Soc. (ed.), "Proceedings of Second World Conerence on Detergents", pp. 268～271, Champaign IL, 1986.
[108] Putnik, C. F. and Borys, N. F., *Soap Cosm. Chem. Special.*, **62**(6), 34(1986).
[109] Harwood, H. J., in "Progress in the Chemistry of Fats & Other Lipids", pp. 132～146, Pergamon Press, London, 1952.
[109a] 小田良平, 寺村一広, "界面活性剂合成篇1", pp. 233～236, 槙书店, 1964.
[109b] DE 1259899(1965).
[109c] DE 2923686(1979).
[109d] DE 2255701(1972).
[110] Lake, D. B. and Hoh, G. L. K., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **40**, 105(1963).
[111] US 3215741(1965).
[112] Herrmann, K. W., *J. Phys. Chem.*, **66**, 295(1962).
[113] Linfield, W. M., in Jungermann, E. (ed.), "Cationic Surfactants", pp. 29～31, Marcel Dekker, New York, 1970.
[114] Schwitzer, M. K., *Chemistry Industry*, 1, 11(1979).
[115] Longley, K., in Jungermann, E. (ed.), "Cationic Surfactants", chapt. 5, Marcel Dekker, New York, 1970.
[116] Moore, C. D., *J. Soc. Cosm. Chem.*, **11**, 13(1960).
[117] US 2082275(1937).
[118] Christiansen, A., in Bluestein, B. R. and Hilton, C. L. (eds.), "Amphoteric Surfactants", pp. 16～18, Marcel Dekker, New York, 1982.
[119] US 2999069(1961).
[120] Koeber, A., Melloh, W. and Bloch, M., *Soap Cosm. Chem. Special.*, **48** (5): 86, 88, 173(1972).
[121] Haupt, D. E., *Soap Cosm. Chem. Special.*, **60**(9), 42 (1984).
[121a] 翁星华等译, 《非离子表面活性剂的应用》, 第2、4、6、8、9、12章, 轻工业出版社, 北京, 1983年。
[121b] 北原文雄等著, 孙绍曾等译, 《表面活性剂——物性、应用、化学生态学》, 第4、9章, 化学工业出版社, 北京, 1984年。
[122] Schlaudt, C. M. and Pierce, H. F., in *Am. Oil Chem. Soc.*, "Proceedings of Second World Conference on Detergents", pp. 40～44, Champaign IL, 1986.
[123] "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd. ed., vol. 22, p. 388, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
[124] 油脂, **40**, 10(1987).
[125] *Soap Cosm. Chem. Special.*, **60**(7), 29(1984).
[126] Carson, H. C., *Household & Personal Products Ind.*, Jan, 32(1984).
[127] *Soap Cosm. Chem. Special.*, **60**(1), 30(1984).
[128] Moffett, J. G., *Soap Cosm. Chem. Special.*, **61**(11), 40 (1985).
[129] Durham, K., *J. Applied Chem.*, **6**, 153(1956).

[130] Oldenroth, O., *Fette Seifen Anstrich.*, **61**, 1220(1959).
[131] Walter, E., *Fette Seifen Anstrich.*, **61**, 188(1959).
[132] Bay, K., *Fette Seifen Anstrich.*, **66**, 579(1964).
[133] Sanders, H. L. and Lambert, J. M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **27**, 153(1950).
[134] Harris, J. C., in "Nonionic Surfactants", chapt. 20, Marcel Dekker, New York, 1967.
[135] Niven, W. W., Jr., "Fundermentals of Detergency", pp. 127～133, 204～223, Reinhold Publishing Corp., 1950.
[136] Lange, H., in Shinoda, K. (ed.), "Solvent Properties of Surfactant Solution", chapt. 4, Marcel Dekker, New York, 1967.
[137] Böhme, G., Kling, W., Kupp, H., Lange, H., Sanddstede, G. and Water, G., *Z. Angew. Phys.*, **19**, 265(1965).
[138] Kling, W. and Lange, H., *Kolloid Z.*, **127**, 19(1952).
[139] Schott, H., in Culter, W. G. and Davis, R. C. (eds), "Detergency Theory & Test Methods", Part I, pp. 122～124, Marcel Dekker, New York, 1972.
[140] Schwartz, A. M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 566(1971).
[141] Gresser, R., *Tenside Detergents*, **22**, 4(1985).
[141a] Vaeck, S. V., *Tenside Detergents*, **19**, 6(1982).
[142] Trost, H. B., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 669(1963).
[143] Klevens, H. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3780(1950); **74**, 4624(1952).
[144] Mankowich, A. M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 206 (1962).
[145] Finger, B. M., Gillies, G. A., Hartwig, G. M., Ryder, W. W., Jr. and Sawyer, W. M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 525(1967).
[146] Shore, S. and Berger, D. R., in Linfield, W. M. (ed.), "Anionic Surfactants", Part I, p. 168, Marcel Dekker, New York, 1976.
[147] Vitale, P. T., Ross, J. and Schwartz, A. M., *Soap Cosm. Chem. Special.*, **32**(6), 41(1956).
[148] Vaeck, S. V. and Marken, G. V., *Tenside Detergents*, **19**, 255(1982).
[149] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4., Aufl. Band 24, S. 79, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1984.
[150] Powe, W. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 290(1963).
[151] Bacon, O. C. and Smith, J. E., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2361 (1948).
[152] Vaughn, T. H., Vittone, A. and Bacon, L. R., *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1012(1941).
[153] Bikerman, J. J., Perri, J. M., Booth, R. B. and Currie, C. C., "Foams: Theory & Industrial Application", pp. 171～291, New York, 1953.
[154] H. Stüpel 著，王载纮等译，《合成洗涤剂》，269～295页，轻工业出版社，北京，1965年。
[155] Andree, H., Krings, F., Upadek, H. and Verbeek, H., in Am. Oil Chemists Soc. (ed.), "Proceedings of Second World Conference on Detergents", pp. 148～152, Champaign IL, 1986.
[156] Bresson, G., in Am. Oil Chemists, Soc. (ed.), "Proceedings of Second World Conference on Detergents", pp. 60～62, Champaign IL, 1986.
[157] Davidson, A. and Milwidsky, B. M., "Synthetic Detergents", 6th ed., pp. 42, 176, George Godwin, London, 1978.
[158] Berth, P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 52(1978).
[159] Smith, A., Smith E. and Mackirdy, I., in Am. Oil Chem. Soc. (ed.), "Proceedings of Second World Conference on Detergents", pp. 177～179, Champaign IL, 1986.
[160] "Monsanto NTA Technical Product Data Sheet", June 1983.
[161] "Monsanto NTA IC/DP-510", p. 3.
[162] 荻野圭三著，尚尔和译，《合成洗涤剂实用知识》，125～126页，轻工业出版社，北京，1986年。
[163] Schuessler, U. in Am. Oil Chem. Soc. (ed.), "Proceedings of Second World Conference on Detergents", pp. 187～190, Champaign IL, 1086.
[164] Findley, W. R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 679(1988).
[165] Chrilensen, P. N., Thomsen, K. and Branner, S., in Am. Oil Chem. Soc. (ed.), "Proceedings of Second World Conference on Detergents", pp. 182～184, Champaign IL, 1986.
[166] M. Sittig 著，夏纪鼎等摘译，《洗涤剂制造》，360～364页，轻工业出版社，北京，1986年。
[167] Harris, J. C., "Detergents Evaluation & Testing", pp. 100～111, Interscience Publishers, New York, 1954.
[168] Diehl, F. L. and Crowe, J. B., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 404(1954).
[169] Cramer, J. J., in Cutler, W. G. and Davis, R. C. (ed.), "Detergency Theory & Test Methods", Part I, chapt. 9, Marcel Dekker, New York, 1972.
[170] Gordon, B. E. and Buston, E. L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 754(1968).
[171] Shebs, W. T. and Gordon, B. E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 377(1968).
[172] Mizuno, W. G., Lanners, F. T. and Wilson, J. L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 437(1955).
[173] Segesser, A. V. and Stüpel, H., *Seifen Öle Fette Wachse*, **80**, 686(1954).
[174] Week, L. E., Harris, J. C. and Brown, E L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 254(1954).
[175] Saubestre, E. B., in Cutler, W. G. and Davis, R. C. (ed.), "Detergency Theory & Test Methods", Part II, chapt. 19, Marcel Dekker, New York, 1972.
[176] ZBY 43003—86.
[177] 上海高桥石油化工公司编，《精细化工产品调研报告——工业清洗剂》。
[178] 川宫富士雄著，张秀启译，《工业与商业用化学洗净技术》，57～69页，化学工业出版社，北京，1984年。

[179] 唐鸿鑫编著,《合成洗涤剂生产工艺》,250页,中国财经出版社,北京,1962年。
[180] Dolan, M. J., *Soap Cosm. Chem. Special.*, **63**(4), 45 (1987).
[181] Rosen, M. J. and Goldsmith, H. A., "Systemetic Analysis of Surface Active Agents", 2nd ed., chapt. 3, Wiley Interscience, New York, 1972.
[182] Longman, G. F., "The Analysis of Detergents and Detergent Products", John Wiley & Sons, Inc., London, 1975.
[183] "Die Analytik der Tenside", Chemische Werke Hüls AG, 1977.
[184] Milwidsky, B. M. and Gabriel, D. M., "Detergent Analysis, A Handbook for Cost-Effective Quality Control", chapt. 5, George Godwin, London, 1982.
[185] ISO 2271 (1972); 2871(1973); 3206(1975).
[186] Figge, K., *Fette Seifen Anstrich.*, **70**, 680(1968).
[187] Bloching, H., Holtmann, W. and Otten, M., *Seifen Öle Fette Wachse*, **105**, 33～38, 82～83, (1979).
[188] Van Raay, H. G., Saren, H., Verbeek, H., *Tenside Detergents*, **7**, 125(1970).
[189] Reid, V. W., Longman, G. F. and Heinarth, E., *Tenside Detergents*, **4**, 292(1967).
[190] Cross, J. T., *Analyst*, **90**, 315(1965).
[191] Rosen, M. J., Zhao, F. and Murphy, D. S., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 439(1987).
[192] Voogt, P., in Boekenoogen, H. A. (ed.), "Analysis & Characterization of Oil, Fat Products", vol. I, pp. 354～394, Interscience Publishers, London, 1964.
[193] 肖安民译自 Henkel KGaA 资料(1984),日用化学工业译丛,1,25(1985)。
[194] Hummel, D., "Identification & Analysis of Surface Active Agents by Infrared & Chemical Method", chapt. 4, Interscience Publishers, New York, 1962.
[195] Brüschweiler, H., Sieber, V. and Weishaupt, H., *Tenside Detergents*, 17, 126(1980).
[196] Mcclure, J. D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 550(1987).
[197] Nakamura, K. and Morikawa, Y., *J. Am Oil Chem. Soc.*, **59**, 64(1982).
[198] Yoshimura, H., Sugiyama, T. and Nagai, T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 550(1987).
[199] Carnes, W. J., *Analy. Chem.*, **36**, 1197(1964).
[200] Link, E., Hickman, H. M. and Morrissette, R. A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **36**, 20～23, 300～303(1959).
[201] Fischer, W. K., in "Fatty Alcohols", pp. 187～194, Henkel KGaA, Düsseldorf, 1982.
[202] Falbe, J. (ed.), "Surfactants in Consumer Products Theory, Technology and Application", pp. 455～464, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
[203] Winkhaus, H. D., in *Am. Oil Chem. Soc.*, "Proceedings of Second World Conference on Detergents", pp. 15～20, Champaign IL, 1986.
[204] Dinkloh, L. and Au, I., *Tenside Detergents*, 17, 236(1980).

biaomianyinghua
表面硬化 Case Hardening
见金属表面处理。

bingranranliao
冰染染料 Ice Colors
见显色染料。

bing'an
丙 胺 Propylamines
见胺。

bingchun

丙　醇　Propyl Alcohols

魏文德　化学工业部北京化工研究院
白庚辛　化学工业部北京化工研究院

1. **物理性质**…… 733
2. **化学性质**…… 734
2.1. 与活泼金属反应…… 734
2.2. 与卤化氢反应…… 734
2.3. 酯化反应…… 735
2.4. 醚化反应…… 735
2.5. 脱氢反应…… 735
2.6. 氧化反应…… 735
2.7. 胺化反应…… 735
3. **生产方法**…… 735
3.1. 正丙醇…… 736
3.2. 异丙醇…… 736
3.2.1. 丙烯间接水合法…… 736
3.2.2. 丙烯直接水合法…… 738
3.2.3. 不同生产方法的比较…… 740
4. **产品规格和分析测试方法**…… 741
5. **毒性、安全和贮运**…… 742
6. **用途**…… 742
参考文献…… 743

丙醇（propyl alcohols；propanols）是含三个碳的饱和脂肪醇，包括正丙醇（$CH_3CH_2CH_2OH$），[71-23-8] 和异丙醇 [$(CH_3)_2CHOH$] [67-63-01]，后者又名仲丙醇。二甲基甲醇。按 IUPAC 命名则分别为 1-丙醇及 2-丙醇。丙醇是无色、易流动、具有醇味、凝固点较低的易燃液体，是重要的工业溶剂和有机化工原料。

自然界没有单独的丙醇存在，但以一定化合物的形式存在于一些有机物质中。1853 年 Chancel[1] 首先由粮食发酵制酒的副产杂醇油中发现正丙醇，后来证实其含量可高达 24%，但商品的正丙醇最早是由一氧化碳、氢合成甲醇的副产。后来丙烷、丁烷等低级烷烃空气氧化生产的脂肪族含氧化物中分离出的正丙醇一度成为其主要工业来源[2]。1948 年美国利用德国技术建设以乙烯为原料，经羰基合成生产正丙醇的装置，50 年代始用此法生产正丙醇，逐渐成为正丙醇的主要工业生产方法[3]。

1855 年法国人 M. Berthelot 首先报道用丙烯和硫酸经水合制得异丙醇[4]，1919 年美国人 C. Ellis 对此法进行了工业开发，1920 年美国新泽西州的美孚石油公司（Standard Oil Co.）采用该法以丙烷-丙烯馏分为原料，用硫酸水合生产异丙醇，后来该法被誉为石油化工开始的标志。1951 年英国的 ICI 公司开发成功丙烯直接水合法生产异丙醇，采用氧化钨为催化剂，后被各国所采用并对催化剂组成及工艺作了许多改进，成为异丙醇的主要工业生产方法[5]。

正丙醇主要用作溶剂及有机化工原料，由正丙醇可以合成正丙胺、二正丙胺、丙醇化尿素等。异丙醇的用途和产量远比正丙醇大，世界最大生产国美国 1987 年的产量为 590kt[6]。中国 1986 年异丙醇产量为 57.4kt[7]其中台湾省产量为 40kt[8]。异丙醇的最大用途是生产丙酮，用作溶剂及合成异丙胺等的原料，自 60 年代中期过氧化异丙苯法生产苯酚、丙酮工业化以后，这一用途的比重逐渐下降。正、异丙醇的产量每年仍以较缓慢的速度增长。

1. 物理性质

丙醇可溶于水及乙醇、乙醚等有机化物，由于—OH 基在分子结构中位置的不同，使正丙醇和异丙醇有不同的物理性质，异丙醇的沸点和燃点均较正丙醇低，而蒸气压和凝固点又较正丙醇为高。无论正丙醇或异丙醇都能和水及许多有机化合物形成共沸物，丙醇的一些物理性质见表 1～3。

丙醇的其它一些物理性质，例如不同组成的折光指数曲线、异丙醇-水混合物的密度、不同温度下的粘度曲线等可由一些手册查找[11～13]。

表1 丙醇的物理性质[9]

物理性质	正丙醇	异丙醇
沸点(101.3kPa),℃	97.2	82.3
冰点,℃	−126.2	−88.5
蒸气压,kPa		
20℃	1.987	4.4
40℃	6.986	
60℃	20.292	
80℃	50.756	
密度(20℃),g/cm³	0.80375	0.7849
折射率 n_D^{20}	1.38556	1.3772
粘度(20℃),mPa·s(=cP)	2.256	2.4
表面张力(20℃),mN/m	23.75	
临界温度,℃	263.56	253.2
临界压力,kPa	5169.60	4760
临界密度,g/cm³	0.275	0.268
比热容(液体,25℃),J/(mol·K)	141	149.6(20℃)
摩尔蒸发热,kJ/mol		
25℃	47.53	
97.20℃	41.78	40.23(82.3℃)
摩尔燃烧热(液体,25℃),kJ/mol	−201.08	
生成热(液体,25℃),kJ/mol	−304.01	
闪点(开杯),℃	29	11.7(闭杯)
自燃温度,℃	371.1	455.6
空气中爆炸极限,%(体积)		
下限	2.1	2.2
上限	13.50	7.99

表2 丙醇形成的二元共沸物的组成[10]

第二组分 B	正丙醇 A		异丙醇 A	
	B %(重量)	共沸点 ℃	B %(重量)	共沸点 ℃
水	28.3	87.7	12.2	79.5
苯	83.1	77.1	66.7	71.9
甲苯	47.5	92.4	31	80.6
正己烷	96	65.7	77	62.7
四氯化碳	88.5	73.1	82	67.0
1-氯丁烷	82	74.8	77	70.8
2-氯丁烷	91	67.2	82	64
1-氯-3-甲基丁烷	69	89.4	57	79.2
1-氯-2-甲基丁烷	78	67.7		
氯苯	17	96.9		
二氯乙烷	81	80.7	60.8	72.7
二正丙醚	70	85.7		
正庚烷			49.5	76.4
丙烯酸甲酯	94.6	70.9	53.5	76.0
正戊烷			94	35.5
正辛烷			16	81.8
甲基环戊烷			75	63.3
甲基环己烷			47	79.6
丙酸乙酯	49	93.4		
醋酸丙酯	60	94.2		
醋酸异丙酯			47.7	80.1

表3 丙醇形成的三元共沸物的组成[10]

第二和第三组分	正丙醇		异丙醇	
	含量,%(重量)	共沸点,℃	含量,%(重量)	共沸点,℃
水	7.6	67.0	7.5	66.5
苯	82.3		73.8	
水	5	65.4		
四氯化碳	84			
水	9	63.2	7.5	64.8
环己烷	79.5		24	
水			13.1	76.3
甲苯			48.7	
水	17.5	82.3	6	78.0
硝基甲烷	55.9		32	
水	9	63.2	7.5	61.1
环己烯	79.5		71	

2. 化学性质[9]

丙醇具有低分子脂肪醇的一般化学性质，参与的化学反应包括三种类型；其一为氢氧键 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-H$ 的断裂，其二为碳氧键的断裂，$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-H$ 其三为碳氢键的断裂。$(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH)$ 由于正丙醇和异丙醇分子中羟基位置不同，发生上述反应所需条件及所得产品也不同，一般来说，异丙醇要比正丙醇的化学性质活泼。

2.1. 与活泼金属反应

无水丙醇与活泼金属钾、钠等反应置换出丙醇中的氢而生成醇钠。金属铝块在碘或氧化汞催化作用下与异丙醇一起加热回流，可定量地生成三异丙氧基铝 [555-31-7]。

$$6\ (CH_3)_2CHOH+2Al \xrightarrow{\text{加热}} 2\ [\ (CH_3)_2CHO]_3Al+3H_2$$

有的专利报道，不用催化剂该反应也能得到定量的三异丙氧基铝收率[14]。三异丙氧基铝广泛用作催化剂及有机合成的中间体，同时还是合成缓冲剂二羟基铝甘氨酸酯 $[NH_2CH_2COOAl(OH)_2]$ 的原料。

2.2. 与卤化氢反应

丙醇和卤氢酸一起沸腾回流可以得到正丙基或异丙基的卤化物，羟基被卤素取代，其活性顺序为 HI>HBr>

HCl。当HCl反应时可以$ZnCl_2$水溶液为催化剂

$$(CH_3)_2CHOH+HCl \xrightarrow{ZnCl_2} (CH_3)_2CHCl+H_2O$$

2.3. 酯化反应

丙醇与有机酸、无机酸、卤化亚磷等在有催化剂或无催化剂作用下可生成相应的酯。例如异丙醇在硫酸催化作用下与醋酸反应生成醋酸异丙酯。反应呈可逆平衡，用甲苯作共沸剂蒸出反应生成的水，可使反应向生成酯的方向进行。一般酯化反应是在常压，醇过量及100～160℃的反应温度下进行。

异丙醇与肉豆蔻酸（十四烷酸）反应生成肉豆蔻酸异丙酯，商品名为Estergel [MSD]，在多种化妆品及局部使用的药物中用作润肤剂[15,16]。异丙醇与二硫化碳反应生成黄原酸异丙酯，广泛用作矿物的浮选剂，其钠盐可作为豆田的除草剂[18]。异丙醇与三氯化磷反应生成亚磷酸三异丙酯。

$$3\ (CH_3)_2CHOH+PCl_3 \longrightarrow [\ (CH_3)_2CHO]_3P+3HCl$$

反应需在较低的温度及吡啶作为除酸剂的条件下进行。异丙醇和四氯化钛反应生成钛酸四异丙酯，和硝酸反应生成硝酸异丙酯，后者可作为内燃机的点火剂及炸药。和亚硝酰氯反应生成亚硝酸异丙酯，用作喷气发动机的推进剂[17]。

2.4. 醚化反应

丙醇与环氧乙烷或环氧丙烷等在碱催化作用下生成醇醚，醇醚还可进一步与环氧化物反应生成低聚物，醇醚可用作溶剂，例如“Propasol Solvent P”即$C_3H_7OCH_2CH(CH_3)OH$[18]。

$$(CH_3)_2CHOH+\ CH_2\!-\!\underset{\diagdown\,\diagup}{O}\!-\!CH\ -CH_3 \xrightarrow{KOH}$$

$$(CH_3)_2CHOCH_2\ -\underset{|}{\overset{OH}{CH}}-CH_3$$

$$n(CH_3)_2CHOCH_2-\underset{|}{\overset{OH}{CH}}-CH_3\ +n\ CH_2\!-\!\underset{\diagdown\,\diagup}{O}\!-\!CH-CH_3$$

$$\xrightarrow{KOH} (CH_3)_2CHO\ (\ CH_2-\underset{|}{CH}-O\ )_nH$$

$$\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

在脱水剂存在下两个分子丙醇脱一个水生成二正丙醚或二异丙醚。反应可在液相或气相下进行，在液相可采用硫酸作脱水剂，在气相可采用酸性氧化铝作催化剂。主要副产物是丙烯，丙烯可以通过丙醇脱水制造，但反应条件远比生成醚的条件苛刻，反应是在气相、高温条件下进行。

2.5. 脱氢反应

异丙醇在催化剂存在下进行脱氢反应生成丙酮。如下式：

$$(CH_3)_2CHOH \longrightarrow (CH_3)_2CO+H_2$$

反应是在300～500℃，100～200kPa下气相进行。温度是影响异丙醇转化率的重要因素，反应温度为225℃时，转化率为84%，325℃时为97%，525℃时为100%。但反应温度较高时副反应较多，一般采用380℃为宜。催化剂为氧化锌或金属铜及其合金。这是异丙醇的最重要工业用途之一，是以前生产丙酮的主要方法。由于苯酚—丙酮法的出现，采用此法生产丙酮降至次要地位。

2.6. 氧化反应

正丙醇可被氧或空气氧化生成丙醛，进一步氧化生成丙酸。异丙醇则被氧化成丙酮，该反应可在400～600℃高温下，采用与脱氢相同催化剂，该反应也可在液相，低温下进行，除生成丙酮外，还生成过氧化氢，但反应起始要采用一过氧化物作引发剂，例如过氧化氢。

$$(CH_3)_2CHOH+O_2 \xrightarrow[253kPa]{90\sim140\ ℃} (CH_3)_2CO+H_2O_2$$

2.7. 胺化反应

丙醇在脱水催化剂存在下与氨或胺反应生成胺，一般是伯胺、仲胺和叔胺的混合物。在加氢催化剂和氢气存在下，可在较缓和的条件下与氨或胺进行氢氨化反应，也生成伯胺、仲胺和叔胺的混合物。异丙醇只能生成伯胺和仲胺。

$$CH_3CH_2CH_2OH+NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NH_2+H_2O$$

$$CH_3CH_2CH_2OH+CH_3CH_2CH_2NH_2$$

$$\longrightarrow (CH_3CH_2CH_2)_2NH+H_2O$$

$$CH_3CH_2CH_2OH+\ (CH_3CH_2CH_2)_2NH$$

$$\longrightarrow (CH_3CH_2CH_2)_3N+H_2O$$

丙醇的胺化反应一般在300～500℃高温下气相进行，反应压力一般为700～2800kPa，反应副产物较多，有腈、丙烯、甲烷等，所用催化剂有氧化铝、氧化硅等，胺的收率大于80%。丙醇的氢氨化反应是在载于氧化铝载体上的Ni、Cu、Co等催化剂存在下进行，反应温度一般在150～250℃，比胺化压力稍低的条件下进行，液体空速为$0.5h^{-1}$，丙醇的单程转化率＞85%，胺的收率＞90%。伯、仲和叔胺的生成比例可借助醇/氨比及反应条件调节。如果反应在液相进行，反应温度会降低，但要求催化剂有较高的活性，需要贵金属催化剂。

丙醇的重要用途之一就是生产各种丙胺，丙胺是多种除草剂，医药生产的中间体，尤其是异丙胺，它是生产除草剂如Atrazine（阿特拉津）、Ametryne（莠灭净）等的中间体。二正丙胺是生产除草剂Treflan（氟乐灵）的中间体[19,20]。

3. 生产方法

工业上正丙醇和异丙醇采用不同的原料和方法生产。正丙醇以乙烯为原料经氢甲酰化反应（羰基合成）生产。异丙醇则以丙烯水合的方法生产，目前工业上尚没有一种方法能同时生产两种丙醇异构体。

3.1. 正丙醇

乙烯羰基合成正丙醇有两种方法，最早是由一氧化碳和乙烯直接合成正丙醇，即由德国 BASF 公司开发的雷佩法（Reppe process），该法以金属的羰基化物为催化剂，例如羰基铁氢化物[$Fe(CO)_4H_2$]，以及二甲基甘氨酸钠叔胺存在下乙烯一步羰基合成正丙醇[21-24]。

$$C_2H_4+3CO+2H_2O\longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH+2CO_2$$

反应是在 90～110℃、1.01～1.52MPa 下进行，原料乙烯和一氧化碳经预热后进入含有上述催化剂及反应介质的反应器中，反应产物经蒸馏去除所含的少量催化剂及水得到粗正丙醇产品，不凝气体脱除二氧化碳后循环使用。该法可得到较高的正丙醇产率，但操作条件比较苛刻，经济效益不好。

另一种方法是采用高活性的 Co 和 Rh 等的高活性络合催化剂，以乙烯、氢、一氧化碳为原料，经氢甲酰化反应第一步首先合成丙醛，丙醛再经催化加氢反应，得到正丙醇，其反应方程式如下（见丙醛）：

$$C_2H_4+H_2+CO\longrightarrow CH_3CH_2CHO$$

$$CH_3CH_2CHO+H_2\longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH$$

按 Eastman Kodak 方法生产正丙醇工艺流程如图 1 所示[25,26]，乙烯在二乙基酮溶剂中于 130～150℃、2.07MPa 压力下与 CO 与 H_2 进行氢甲酰化反应，所用催化剂为 $HCo(CO)_4$，是气-液相反应，Co 用量为 0.1～1.0%；约有 90%的乙烯转化为丙醛，约有 2～3%的丙醛转化为高沸点副产品，如果反应热能很好地移除，丙醛的收率可达 99%。丙醛加氢生产丙醇采用 Ni 或 Cu 等催化剂，可以采用气-固、气-液-固反应，固定床、淤浆床及滴流床反应器。气-固相反应一般在 790kPa 较低的压力下操作，气-液相反应一般在 2.17～4.24MPa 高压下操作，95%的丙醛可以转化为正丙醇，主要的副反应产物为乙缩醛、乙醚、酯、二醇等[27,28]。

铑-三苯基膦催化剂具有较高的反应活性，较大的稳定性及生成直链醛的选择性，代替钴催化剂可大大降低氢甲酰化反应的压力。乙烯经氢甲酰化反应生成丙醛的反应可在 2.17～3.55MPa 压力及 90～120℃温度、H_2：CO=1：1～1：10，1-10m mol/L 铑，0.02～0.4mol/L 三苯基膦的条件下进行。98%以上的乙烯转化为丙醛，附产物为乙烷及重组分。1975 年美国 UCC 公司和 Johnson Matthay 公司、Davy Powergas 公司合作建设了以铑-三苯基膦催化剂合成正丙醇的工业生产装置，年生产能力为 70kt（见丙醛）[24]。

此外，丙烷等低级烷烃气相氧化可得到甲醇、乙醛及少量的正丙醇，但产品组成复杂，分离非常困难，仅美国 Celanese 公司在得克萨斯州 Bishop 曾建立一套装置，1973 年已关闭[29,30]。粮食发酵生产乙醇副产杂醇油中含有少量的正丙醇，丙烯氧化及环氧丙烷加氢均能得到正丙醇，由于无法和乙烯氢甲酰化法竞争，均未形成生产能力。

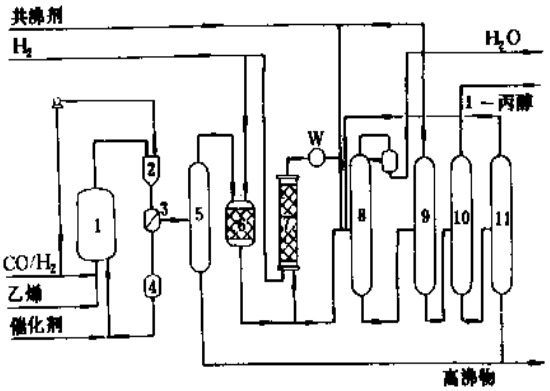


图 1 乙烯氢甲酰化生产正丙醇工艺流程图

1－氢甲酰化反应器；2—气-液分离器；3—催化剂分离器；4－催化剂加工回收设备；5，8～11—蒸馏塔；6，7－加氢反应器

3.2. 异丙醇

工业生产异丙醇的原料为丙烯，丙烯经水合生成异丙醇，根据是否生成中间产品而分为间接法和直接法两种工艺路线和多种生产方法。

3.2.1. 丙烯间接水合法

自 1920 年美国建立第一套丙烯间接水合合成异丙醇装置以来，直到 1951 年是异丙醇工业生产的唯一方法。至今虽经多方改进，但仍是工业上沿用的异丙醇生产方法之一。

（1）基本原理 间接水合法采用硫酸为吸收剂，首先丙烯与硫酸反应生成硫酸异丙酯，后者水解得到异丙醇，主要反应如下[31]：

酯化反应：

$$CH_3-CH=CH_2+H_2SO_4\longrightarrow(CH_3)_2CHOSO_3H$$

硫酸氢异丙酯

$$CH_3-CH=CH_2+(CH_3)_2CHOSO_3H\longrightarrow(CH_3)_2CHOSO_2OCH(CH_3)_2$$

硫酸二异丙酯

水解反应：

$$(CH_3)_2CHOSO_3H+H_2O\longrightarrow CH_3CH(OH)CH_3+H_2SO_4$$

$$(CH_3)_2CHOSO_2OCH(CH_3)_2+2H_2O\longrightarrow 2CH_3CH(OH)CH_3+H_2SO_4$$

此反应生成的中间体与异丙醇反应生成二异丙醚，由于硫酸的存在丙烯发生低聚，中间产品热解等副反应。

$$(CH_3)_2CHOSO_3H+(CH_3)_2CHOH\rightleftharpoons[(CH_3)_2-CH]_2O+H_2SO_4$$

二异丙醚

$$(CH_3)_2CHOSO_2CH(CH_3)_2+(CH_3)_2CHOH \rightleftharpoons (CH_3)_2CHOSO_2OH+[(CH_3)_2CH]_2O$$

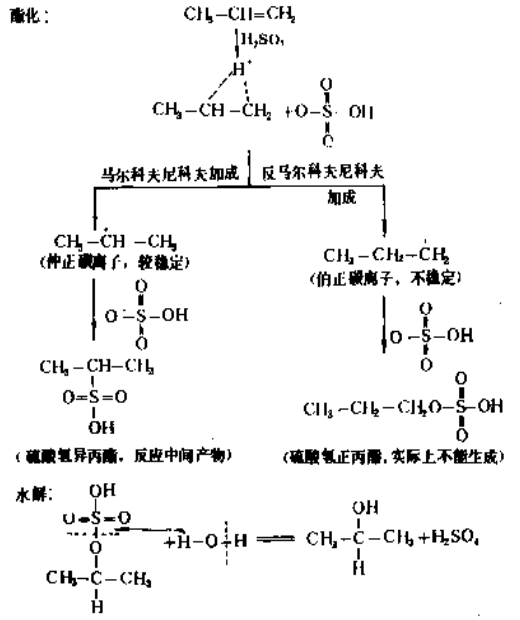
$$n(CH_3-CH=CH_2)\longrightarrow CH_3(C_3H_6)_{n-1}CH=CH_2 \quad (n=2\sim5)$$

$$(CH_3)_2CHOSO_3H \xrightarrow{\triangle} CH_3COCH_3+SO_2+H_2O$$

$$2CH_3COCH_3 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2C-CHCOCH_3+H_2O$$

亚异丙基丙酮

主反应的机理是按马尔科夫尼科夫（Марковников）的加成定则进行，反应方程如下[32]：



影响酯化反应的关键因素是反应温度、压力、酸浓度、原料中丙烯的浓度及烯和酸的比例。

硫酸间接水合法生产异丙醇可以采用含丙烯50～90%的粗丙烯或丙烯-丙烷馏分，丙烯的浓度过高会引起反应器局部温度过高。丙烯浓度低于50%，使吸收过程及酯化反应缓慢，降低转化率及设备效率。要求丙烯中其它杂质含量少，因为乙烯及丁烯也会起反应而生成相应的乙醇及丁醇，炔烃和二烯烃会形成高聚物，增加了回收硫酸的困难。

反应温度和所用吸收酯化硫酸浓度有关，反应温度较高可以加快反应速度，同时也加快了副反应的速度，使腐蚀问题严重。反应压力要足以维持反应物保持液体状态，便于流体输送，一般在1～2.5MPa。提高硫酸浓度可以改善烯烃的吸收速度，但同时也增加了副反应的速度。例如在温度为125℃和75℃下，当酸浓度分别为75%和85%时，丙烯几乎完全生成醚和聚合物。硫酸浓度低于65%时使腐蚀速度加快，同时稀酸在加热时易使异丙醇脱水生成丙烯，增加硫酸提浓的费用。不同烯烃水合适宜的硫酸浓度及相应的适宜吸收温度如表4[33]：

表4　低级烯烃硫酸吸收条件

烯　　烃	硫酸浓度，%（重量）	吸收温度，℃
乙　烯	90～98	<85
丙　烯	70～85	25～40
正丁烯	70～85	20～30
异丁烯	50～60	15～25

酸烯比一般采用生成硫酸二乙酯所需理论量的0.6～1.0，根据硫酸的浓度作调整，使丙烯吸收量符合要求。

（2）工艺过程[9,21,24,31～37]　丙烯硫酸法间接水合合成异丙醇，因采用的硫酸浓度不同有两种过程，一为浓硫酸两步法，一为稀硫酸法，主要区别在酯化过程。浓硫酸两步法采用>80%（一般为92%）的硫酸，在20～30℃较低温度下，1～1.2MPa反应压力，采用两个反应器吸收丙烯，得到硫酸异丙酯。稀酸一步法采用60～80%的低浓度硫酸在60～65℃及2.5MPa压力下进行吸收酯化反应。两种过程异丙醇的选择性均>90%。由于浓硫酸两步法酸提浓及本身损失以及冷冻能耗较高，约占成本⅓，因此一般认为稀酸法在经济上更为有利。

稀酸一步法的工艺流程图如图2。原料丙烯-丙烷馏分压缩至2.5MPa，液化，进入反应器与75%的硫酸进行酯化反应。反应器可以是由强烈搅拌容器与冷却器组成的单级、二级或三级反应装置，也可以是装有分布器的塔式反应器，丙烯和硫酸逆流接触，反应生成可溶于硫酸的酯，经分离器与丙烷等未反应的组分分离，后者经碱液中和后排入燃料系统。含有酯的硫酸用水冲稀至60%进入水解塔，由塔顶得到含异丙醇、异丙醚和水的混合物，经中和后进行分离。首先分出副产品异丙醚返回酯化反应器，通过下列反应生成异丙醇和硫酸氢异丙酯，以增加丙烯的利用率。

$$[(CH_3)_2CH]_2O+H_2SO_4 \rightleftharpoons (CH_3)_2CHOSO_3H+(CH_3)_2CHOH$$

脱去异丙醚等轻组分的异丙醇的水溶液经蒸馏由塔顶得到异丙醇和水的共沸物组成［含异丙醇87%（重量），91%（体积）］。如果要求得到纯的异丙醇产品，可以采用异丙醚或苯、环己烷等作第三组分或溶剂进行萃取蒸馏或共沸蒸馏，得到>99%含量的异丙醇产品[38]。

由水解塔釜得到40～60%浓度的废硫酸一般经真空蒸馏脱除水分及酸渣后，浓缩至75%，循环使用。每生产1t异丙醇平均需要循环1.2t 100%的硫酸，稀酸的提浓需要除去0.8t的水、腐蚀、污染、能耗均是可观的。为了改善此过程，Tatsuo Horie等提出在水解时加入少量的稀释水，由水解塔顶蒸出85%的异丙醇，塔釜得到70%浓度的硫酸循环作为吸收用酸，从而简化酸的提浓

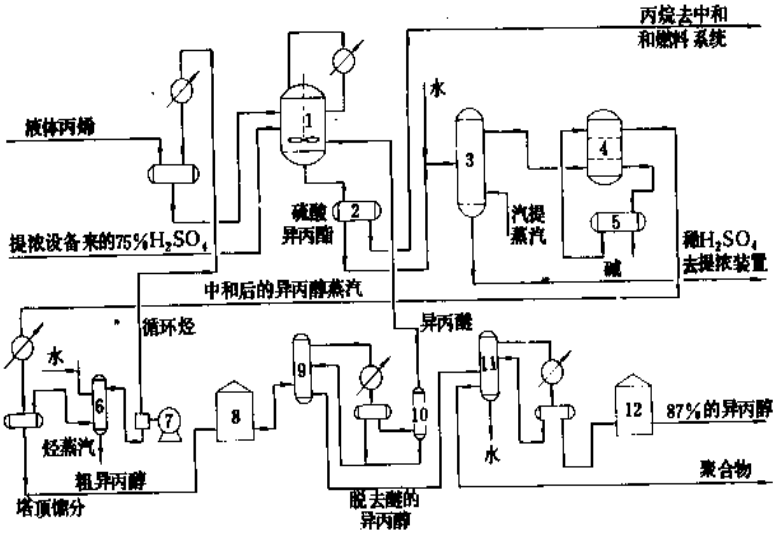


图2　硫酸间接水合生产异丙醇流程图

1—丙烯反应器；2—酸沉降槽；3—水解汽提塔；4—粗异丙醇中和器；5—碱槽；6—循环气体洗涤器；7—压缩机；8—粗异丙醇贮槽；9—脱醚塔；10—脱盐器；11—异丙醇精馏塔；12—产品贮罐

净化操作，此工艺曾进行过中间试验[39]。

3.2.2.　丙烯直接水合法

早在第二次世界大战期间，德国就已经研究成功采用固体催化剂由丙烯直接水合生产异丙醇的方法，1951年英国ICI建立了第一套直接水合法生产异丙醇装置，采用氧化钨为催化剂，直接水合法是目前工业合成异丙醇的主要方法，工业上有三种生产方法。

(1) 基本原理　丙烯在催化剂的作用下直接与水反应生成异丙醇：

$$CH_3-CH=CH_2+H_2O \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} (CH_3)_2CHOH+50kJ$$

该反应为强放热反应。反应物体积缩小，显然增加压力，降低温度有利于反应向生成醇的方向进行。根据热力学数据计算的不同温度和压力下丙烯水合反应平衡组成如表5[40,41]。图3示不同温度及压力下丙烯转化率[25]。

由表5及图3可以看出，增高温度使反应速度增加，但却降低了平衡浓度，降低了丙烯的转化率。提高压力使平衡浓度及转化率增加，虽然副反应也增加，但对反应仍是有利的。此外水与丙烯的摩尔比过低将使聚合物增加，反之又会降低设备效率，使操作费用增加。反应停留时间要有利于使反应达到平衡。

为了有利于生成异丙醇反应的进行，需要采用高活性及高选择性的催化剂。曾被研究过的催化剂有氧化钨、氧化锌、氧化锆[42~48]，阳离交换树脂[49~54]、磷钼酸[55]、

表5　不同温度和压力下丙烯与水的汽-液平衡组成计算值

温度℃	压力MPa	液相醇的浓度%(摩尔)	汽相组成,%(摩尔)			
			异丙醇	水	丙　烯	异丙醚
200	10.13	3.8	17.3	23.3	54.8	4.6
	20.26	5.5	24.0	18.9	48.8	8.3
	30.39	6.2	28.3	18.2	43.6	9.9
	40.52	6.3	31.2	18.8	37.6	12.4
	50.65	5.7	35.3	19.8	31.9	13.0
250	10.13	1.2	7.9	49.3	42.5	0.3
	20.26	2.1	13.0	37.6	48.6	0.8
	30.39	2.6	14.5	36.1	48.5	0.9
	40.52	3.2	15.3	36.1	47.5	1.1
	50.65	3.7	15.2	37.8	45.7	1.3
275	10.13	0.9	3.9	69.7	26.3	0.1
	20.26	1.6	8.1	52.0	39.7	0.2
	30.39	2.0	9.5	49.2	41.0	0.3
	40.52	2.3	9.8	48.5	41.3	0.4
	50.65	2.4	9.7	51.0	38.9	0.4

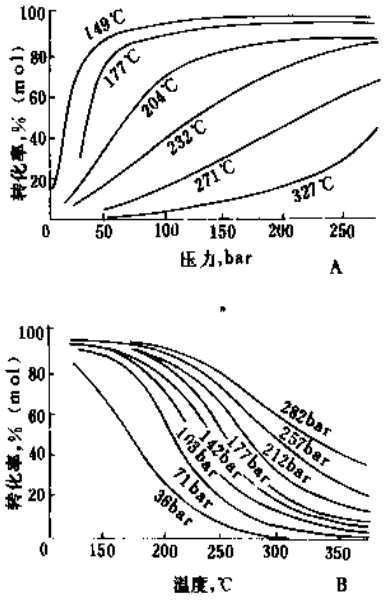


图3　压力（A）和温度（B）对丙烯直接水合制异丙醇反应丙烯转化率的影响（1bar=100kPa）

硅钨酸[56,57]及分子筛等[58]。因采用催化剂不同，在工业上产生了不同的生产方法。

（2）气相丙烯直接水合法[9,21,22,24,25,31,36]　本法由德国法本公司开发，以活性硅藻土为载体，氧化钨为催化剂，氧化锌为助催化剂，制成丸状，采用气相固定床，反应温度为230～240℃，压力为20.3～25.3MPa，丙烯和水的摩尔比为1∶10到3～5∶10。丙烯的总选择性为95%，但时空收率较低，每升催化剂每天只能得到100%纯度异丙醇0.8kg。自1951年英国ICI公司在Billingham建成年产45kt的工业装置以来未见其它装置的报道。

1964年联邦德国Veba Chemie公司开发出载于SiO_2上的磷酸的第二代催化剂，建成一套能力为年产110kt的生产装置。英国Power Gas公司及美国Scientific Design公司获得设计和建设生产装置的专利权。该法又名Veba法，工艺流程如图4。

液体丙烯（60～100%）和软化水与由旋转式压缩机来的循环气混合，再与由反应器出来的气体进行热交换，再用过热蒸汽加热到170～190℃，送入反应器，在2.5～4.5MPa压力下反应，单程丙烯转化率为5～6%，异丙醇选择性约96%。由反应器出来的气体与进料进行热交换，冷却进入汽提塔，分出反应生成的异丙醇，未反应的丙烯由塔顶分出经压缩机循环回反应器。根据进料丙烯浓度，将丙烯部分送入浓缩塔，分出丙烷。丙烯进料以>99%为最好。由汽提塔釜得到的粗异丙醇经共沸蒸馏得到纯度为87.5%的异丙醇-水共沸物，如果需要可再经苯、异丙醚等萃取蒸馏得到100%纯度的无水异丙醇[59]。

（3）液相丙烯直接水合法[9,21,24,25,61,62]　该法由日本德山曹达公司（Toknyama Soda）开发，1972年工业化，其工艺流程见图5。

该法采用水溶性的硅钨酸盐如$Na_3H[Si(W_3O_{10})_4]$为催化剂，采用化学纯丙烯为原料，若用炼厂的液体丙烯，还需设预精制过程。丙烯、软水及循环的催化剂水溶液加压、预热进入反应器。反应温度为270℃，压力为20.3MPa，丙烯单程转化率为60～70%，异丙醇的选择性为98～99%（mol）。反应液为含异丙醇、催化剂的水溶液，流出反应器并在减压塔中闪蒸出未反应的丙烯，循环使用，如系炼厂丙烯，需部分提纯。塔釜分出的含水溶液进入共沸塔，分出粗异丙醇，塔底分出催化剂的水溶液再循环回反应器。粗异丙醇经蒸馏除去异丙醚等轻组分后再经苯等共沸蒸馏脱水，得到纯度为99.9%的异丙醇产品。

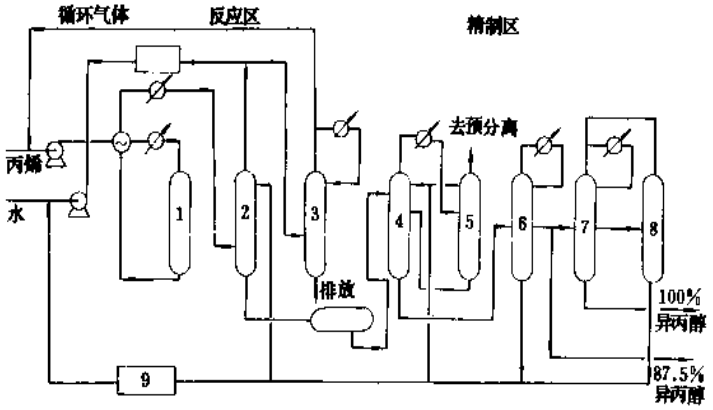


图4　Veba法直接丙烯水合生产异丙醇工艺流程
1—反应器；2—汽提塔；3—补充塔；4～8—分馏塔；9—脱盐器

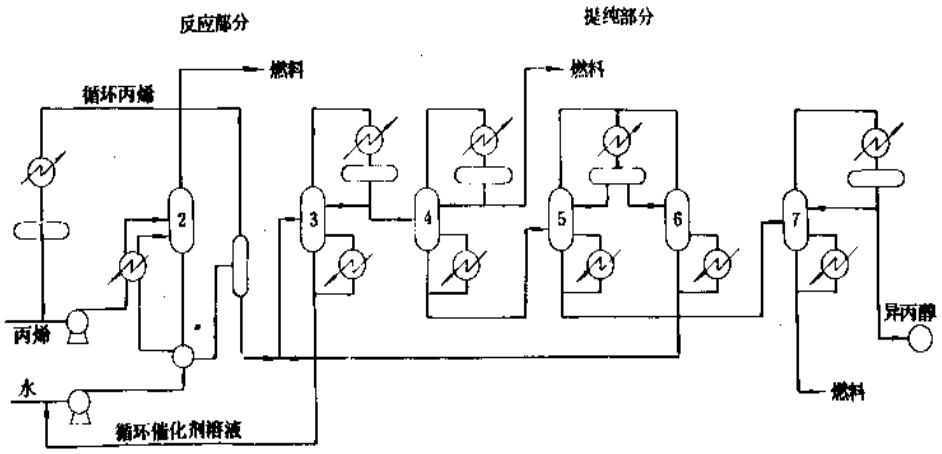


图5 德山曹达液相丙烯直接水合生产异丙醇工艺流程图
1—预热器；2—反应器；3—共沸蒸馏塔；4—脱轻组分塔；
5—苯共沸蒸馏塔；6—回收塔；7—脱重组分塔

(4) 气-液相丙烯直接水合法[9,21,24,25,63~65] 该法由德士古公司联邦德国分公司(Deutsche Texaco AG)开发，1977年工业化，采用高压、低温和强酸性离子交换树脂为催化剂使丙烯直接水合成异丙醇，工艺流程如图6。

含丙烯92%的原料气、脱离子水(水与丙烯的摩尔比为12~15∶1)直接进入反应器，反应器为强酸性离子交换树脂滴流三相床。反应温度为130~160℃，一般保持在150℃，压力8.24~10.13MPa，丙烯单程转化率约为75%，异丙醇选择性93%，生成2~4%的异丙醚及由丙烯齐聚物生成的酵副产品。催化剂的寿命和离子交换树脂中磺酸基的水解速度有关，但最短也有八个月之久。

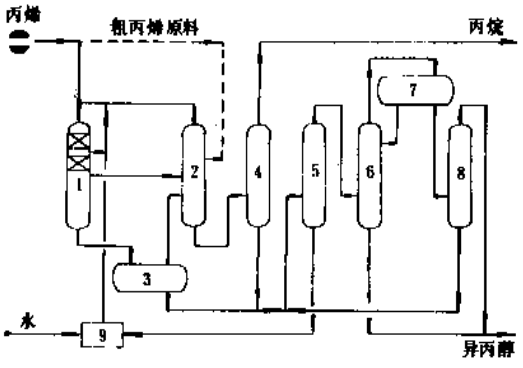


图6 气-液相丙烯直接水合生产异丙醇工艺流程图
1—反应器；2—分馏塔；3—闪蒸器；4—丙烷塔；5，6—异丙醚共沸脱水塔；7—分离器；8—汽提塔；9—水处理系统

3.2.3. 不同生产方法的比较

间接法和直接法相比，其最大优点是可以利用廉价的低浓度丙烯，以及廉价的硫酸，效率也令人满意，90%以上的丙烯可转化为异丙醇。其最大的缺点是对设备有腐蚀，废水和废气难以处理。自开发成功已有60多年的历史，多方面经过改进和发展。目前虽然有多种异丙醇生产装置开发成功。但硫酸间接水合法仍不失为异丙醇的工业生产方法之一，而且目前100kt/a的装置仍在运转。

直接法基本上克服了间接法存在的缺点，得到了一定的发展，新建装置，特别是规模较大的生产装置，一般均采用直接法。采用直接法的装置规模及公司如表6所示[9]：

表6 异丙醇直接水合法的生产装置

公司	国别	能力 kt/a	技术	建成时间
British Petrochemical	英国	50	Veba Chemie	1974
Deutsche Texaco		80	Deutsche Texaco AG	1972
ICI	英国	45	ICI	1951
Nippon Petro chemical	日本	60	Veba-Chemie	1973，1974①
Petroleos del Peru	秘鲁	10	Deutsche Texaco AG	1977
Petroleos Mexicanos	墨西哥	75	德山曹达	1983
Petrosul CA	委内瑞拉	30	德山曹达	1980
德山曹达	日本	30	德山曹达	1972
Veba-Chemie		110	Veba-Chemie	1965

①1974年生产能力扩建为年产60kt。

三种直接法丙烯水合合成异丙醇的主要反应参数如表7所示。

表7　丙烯直接水合法制异丙醇主要反应参数

主要参数	Veba法	德士古联邦德国分公司法	德山曹达法
原料丙烯浓度,%（体积）	60～99	75～99	95
丙烯：水（摩尔比）	1：0.6	1：12.5～15	
反应形式	汽相	汽-液相	液　相
反应温度,℃	180～260	130～150	240～270
反应压力，MPa	2.53～2.63	6.08～10.13	15.2～20.27
丙烯单程转化率,%	5～6	75	60～70
异丙醇选择性,%	98	97	99
催化剂	硅藻土载磷酸	磺酸型苯乙烯阳离子交换树脂	钨酸系多阴离子溶液状均相催化剂
粗异丙醇含量,%	20～30	6	10

在直接水合法中Veba-Chemie法采用硅藻土载磷酸固体催化剂，选择性好，副产品少，无严重的腐蚀问题，且可稍加改进用于乙醇生产，因此被广泛采用。其缺点是丙烯单程转化率低，需将大量未反应的丙烯进行循环。德士古公司联邦德国分公司法除具有上述Veba-Chemie法的优点外，单程转化率可达75%，无需高纯度丙烯及大量未反应丙烯循环，缺点是催化剂的价格昂贵，寿命较短。德山曹达法的寿命长是其最大优点。各种方法的经济性指标如表8。

表8　不同异丙醇生产方法的经济性比较[19]

项　目	硫酸水合法	直接水合法		
		Veba-Chemie法	德士古联邦德国分公司法	德山曹达法
生产能力,kt/a	40	100	100	100
投资费,亿元(1973年)	20	40	34	33
消耗定额(每t异丙醇)				
丙烯,t	0.8	0.72	0.75	0.72
电力,kW·h	30	28	128	200
蒸汽,t	2.5	3.5	6.8	3.5
燃料,MJ	6276	6276		
工艺水,t			0.7	0.31
冷却水,t	150	150	46	15

4.　产品规格和分析测试方法

正丙醇的规格如表9。

表9　正丙醇标准及分析方法[66]

[ASTM D3622-77（83）]

项　目	指　标	分析方法
色度 APHA	≤10	ASTM D1209 铂-钴比色法
相对密度 d_{20}^{20}	0.804～0.807	ASTM D268
d_{25}^{25}	0.801～0.804	
馏程	2℃内（包括97.2℃）全馏出	ASTM D1078
水,%（重量）	≤0.1，1ml试样与19ml正庚烷（99%）相混合（20℃）不混浊	ASTM D1364和ASTM D1476
酸度,%(重量)（乙酸计）	≤0.003 相当0.028 mgKOH/g样品	ASTM D1613
不挥发物,mg/100ml	≤5	ASTM D1353
气味	正丙醇味、无异味（经用户同意）	ASTM D1296
取样		ASTM E300

异丙醇的国际标准化组织分析方法标准见表10，不同国家异丙醇标准见表11，中国异丙醇标准见表12。

表10　异丙醇的国际标准化组织分析方法标准

(ISO756/1-3-81)[66]

项　目	方　法
密度测定：ISO756/1	用ISO758方法
蒸馏试验：ISO756/1	用ISO918方法
蒸发残渣测定：ISO756/1	用ISO759方法
酸度测定：ISO756/2	酚酞、氢氧化钠滴定
醛、酮测定：盐酸羟胺法	参看ISO1843/3
水混溶性（20℃）：ISO756/3	将95ml水与5ml样品相混，检查有无乳光和混浊

表11　不同国家异丙醇标准[66]

美　国	联邦德国	日　本
ASTM D770-80	DIN 53245	JIS K1522-63
相对密度 d_{20}^{20}，0.785～0.787 d_{25}^{25}，0.782～0.784（ASTM D268）	密度（20℃），0.784～0.788g/cm³（DIN 51757）	相对密度，d_{20}^{20} 0.785～0.788
馏程：在1.5℃间隔范围内全部分馏出（包括82.3℃）（ASTM 1078）	馏程：81～83℃间1.5℃内馏出95%（体积）（DIN 53171）	蒸馏试验：初馏点：>81.5℃ 干点：≤83.0℃ 81.5～83.0馏出97%体积

续表

美　国	联邦德国	日　本
不挥发物，≤5mg/100ml样品	蒸发残渣：≤5mg/100ml样品	蒸发残渣%：≤0.002
(ASTM1353)	(DIN53172)	105～110℃
105±5℃	105±5℃	干燥恒重
酸度（乙酸计）%，≤0.002	酸值，≤0.1mg KOH/g样品	酸度%，≤0.002
(ASTM D1613)	(DIN53402)	酚酞-NaOH滴定
	酚酞、KOH滴定	
色度，≤10号（铂-钴标度）	色度，≤10	
(ASTM D1209)	(铂-钴标度)	
	(DIN53409)	
水混溶性（25℃）：用10倍体积水稀释样品，不混浊，	挥发性，11	水混溶性，5ml样品加45ml的水，
(ASTM D1722)	(以乙醚=1)	不显混浊
	(DIN 53170)	
水%，≤0.2	水%，≤0.2	水%，≤1.0
(ASTM D1364)	[DIN 51771	(JISK4101
(卡尔-费休法)	(卡尔-费休法)]	卡尔-费休法)
气味，无异味	折射率（20℃），1.377～1.381	外观，无色透明
(ASTM D1296)	(DIN 53491)	
	闪点℃，15℃	
	(DN51755或DIN51758)	

表12　中国异丙醇标准（GB 7814-87）[67]

指标名称	质量指标		
	优级品	一级品	合格品
外观	透明液体，无机械杂质		
色度铂-钴标度≤	5	10	15
密度 ρ_{20}，g/cm³	0.784～0.786	0.784～0.787	0.784～0.789
水溶性试验	澄　清		
纯度，%（重量）	99.7	99.5	98.5
馏程（101.3Pa）			
初馏点，℃≥	81.8	81.5	81.5
干点，℃≤	82.8	83.0	83.5
水含量，%（重量）≤	0.15	0.20	0.25
酸含量(以乙酸计)，%（重量）≤	0.002	0.002	0.003
蒸发残渣，%（重量）≤	0.002	0.005	0.010
羰基含量（以丙酮计），%(重量)≤	0.02	0.05	0.10
硫化物含量（以S计），ppm≤	1	2	实测

丙醇与其它杂质的混合物分析方法可采用色谱法、或比重测定等方法。一些杂质含量的分析如各种规格产品标准中给出的测定方法。色谱法采用聚乙二醇-400作固定液，可分析出丙醇中丙酮、丁醇、己烷等杂质[9]。异丙醇和水的混合物也可采用电导法分析其含量[68]。

5. 毒性、安全和贮运

丙醇是低毒物质，和少量的丙醇蒸气及含丙醇的水溶液接触会引起眼睛、皮肤刺激。高浓度时正丙醇可以引起麻醉作用，是不容忽视的，用老鼠试验正丙醇毒性的结果如表13。

表13　正丙醇的毒性试验结果[9]

类　型	LD_{50}
剧烈的单一口服剂量（老鼠），g/kg	5.4
剧烈的单一皮试剂量（兔子），g/kg	6.7
对眼刺激（兔子）ppm	43/110（适度）
TLV，ppm	200

异丙醇的毒性是乙醇的两倍，吸入大量的异丙醇蒸气能引起脸红、头昏、恶心、呕吐、昏迷，直至死亡。人的口服致死量大约为166ml，对老鼠的 $LD_{50}=5.8g/kg$。致死的原因是神经中枢系统的瘫痪。进入体内的异丙醇70～90%要氧化成丙酮，不会累积中毒，异丙醇进入体内大约在15min后呼吸中就会发现丙酮。异丙醇毒性试验结果见表14。异丙醇的TLV为400ppm（0.098mg/L）。这种浓度对眼、鼻、咽喉能引起轻微的刺激[9,68,69]。

正丙醇生产采用的原料为CO、H_2和乙烯，异丙醇生产采用的原料是丙烯，强酸催化剂等，均为易燃，易爆，有毒的化学品，因此生产装置要符合安全要求，生产过程的安全问题也是不容忽视的。

丙醇在常温下是易挥发和易燃的液体，因此贮存和运输要密闭，避开火源。无水异丙醇可用碳钢容器贮运。含水异丙醇由于腐蚀性需在容器内衬酚醛树脂。由于异丙醇和铝反应可生成三异丙氧基铝，因此特别是无水异丙醇不能采用铝制容器贮运。贮运容器要有危险品标志[9]。

6. 用　途

正丙醇的主要用途是用作溶剂及化学中间体。用作苯胺印刷油墨的特殊溶剂，特别是用于聚烯烃及聚酰胺薄膜的印刷。此外正丙醇还用作纤维素羧甲基化的溶剂，醋酸纤维素的胶凝剂和增塑剂、金属脱垢剂、喷气燃料中用来控制胶凝体形成的抗微生物剂。由正丙醇生产的主要产品是醋酸正丙酯、正丙胺及二正丙胺、丙醇化尿素等。

表14　异丙醇的毒性试验结果[8]

醇	单一口服 LD_{50} 老鼠	单一皮肤渗透 LD_{50} 兔子	单一吸入以 ppm 表示的蒸气浓度，老鼠	初期皮肤刺激① 兔子	眼睛损伤，兔子②
91%（体积）的异丙醇	10.7g/kg	>20ml/kg		没有	中等
无水的异丙醇	6.48ml/kg	8.0ml/kg	8000ppm8h，12只无一死亡	没有	中等

① 初期皮肤刺激是指 0.01ml 异丙醇用于无覆盖皮肤上，24h 后的感受。

② 眼睛损伤系指异丙醇对表面的损伤。

异丙醇远比正丙醇用途广泛，主要用作溶剂和中间体。美国和日本异丙醇主要用途分配如表15。

表15　美国和日本异丙醇主要用途分配，%[21]

美国		日本	
用途	%	用途	%
丙酮	41	涂料、墨水，硝化纤维洗涤剂	61
涂料和溶剂	35		
化学用途	10	药物和农业化学品	11
药物和化妆品	5	有机合成	5
其它（包括出口）	9	其它（包括出口）	23

由于过氧化异丙苯法生产丙酮的开发成功，异丙醇脱氢生产丙酮的方法日趋减少使用。此外，异丙醇经胺化反应合成异丙胺，它是合成三吖嗪类农药的中间体。二异丙胺可进一步合成亚硝酸二异丙基胺，用作钢铁气相腐蚀缓蚀剂。

异丙醇是一种廉价、低毒溶剂，它对油品、树胶、蜡、树脂和生物碱等都有很好的溶解性。可用于底漆、清漆、油漆、印刷油墨等的调制溶剂。异丙醇还可作为诸如洗涤剂、香水、洗发剂、皮肤清洁剂、指甲亮光剂等一类化妆用品的溶剂[70]。此外，有多种空气溶胶含有异丙醇溶剂[73]，例如毛发喷洗剂[71]、地板清洗剂[70]、皮鞋油等[9,72]。

参考文献

[1] "The Merk Index", 10th ed., 7743, 1983.

[2] *Chem. Eng.*, 55(7), 36(1948).

[3] DE 914375(1954); 891245(1953); 1080535(1960).

[4] Berthelot, M., *Ann. Chim. Phys.*, 43(3), 399(1855).

[5] Wisseman, P., "An Introduction to Industrial Organic Chemistry", 2nd ed., Applied Science Pub., 1979.

[6] *Chem. Mark. Rep.*, 1987. 1. 5.

[7] 化学工业部科学技术情报研究所，《世界化学工业年鉴》，北京，1988年。

[8] 董福根，石油化工技术经济，5 (4)，59(1989).

[9] "Kirk-Othmer", 3rd ed, vol. 19, p200. 1982.

[10] Horsley, H, "Azeotropic Data Ⅱ", American Chemical Society. 1973.

[11] Ibert Mellan, "Industrial Solvents Handbook", 2nd ed, pp. 188～194, pp552～562, New Jersey, Noyer Data Corporation, 1977.

[12] Robert, W. Gallant, "Physical Properties of Hydrocarbons", Part 8; *Hydrocarbon Process.*, 45 (10), 171(1966).

[13] Robert, W. Gallant, *Hydrocarbon Process.*, 46 (1), 183 (1967).

[14] US 2965663(1960).

[15] "Isopropanol, Brochure F-42437", Union Carbide Corp, New York, Apr, 1969.

[16] 同[1], 5063, 8472.

[17] Korublum et al, *J. Am. Chem. Soc.* 775531(1955); 同[1], 5064.

[18] 同[11], p. 346.

[19] DE 28 39134(1978), Mainurch. K. et al.

[20] US 3412158(1968).

[21] 刘冲等，《石油化工手册》，(3)140，360页，化学工业出版社，北京，1987年。

[22] 王锦惠等，《羰基合成》，化学工业出版社，北京，1985年。

[23] J. 法本著，王杰等译，《一氧化碳化学》，化学工业出版社，北京，1985年。

[24] 白凤娥等译，《工业有机化学》，79，126页，化学工业出版社，北京，1988年。

[25] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4., Aufl., Bd. 5, S. 128, 1974; Bd. 19, S. 446, 1980.

[26] US 2748167(1956), Eastman Kodak.

[27] US 3491159(1970), Rich, M. and Schneider, K.

[28] GB 1182797(1970), Fowlass, M. W. and Wilson, T. M. B.

[29] Aibrigth, L. F., *Chem. Eng.*, 74(17)165(1967).

[30] US 3081312(1963)(ESSO Res & Eng Co.).

[31] E. G. 汉考克著，王杰等译，《丙烯及其工业衍生物》，228页，化学工业出版社，北京，1982年。

[32] Solomons, J. W. G., "Organic Chemistry", Revised Printing,

p. 51,194,1990,1978.
[33] Goldstein, R. F., "The Petroleum Chemicals Industry", 3rd ed., E & F. N Spon, 1967.
[34] Asinger, F., in Hazard, B. J(ed.), "Monoolefins Chemistry and Technology", Pergaman, 1968.
[35] Кренцев, Б. А., "Основы синтеза алифамических спиртов из нефтяных углеводородов", Изд. Ан СССР., 1954.
[36] 《化工生产流程图解》(增订二版),164～168页,化学工业出版社,北京,1985年。
[37] *Hydrocarbon process.*, **48**(11),260(1961); **48**(11),193(1969).
[38] JP 77012166(1977), Sato T. et al.,
[39] Tatsuo Motie et al., *Hydrocarbon Process.*, **49**(3),119(1970).
[40] Cope, C. S., *J. Chem. Eng. Data*, 11(3),379(1966).
[41] Majewski, F. M. and Marek, L. F., *Ind. Eng. Chem*, **30**,203(1938).
[42] GB 622937(1949), Reynolds, P. W. et al.
[43] GB 2683753(1954), Dowden, D. A.
[44] US 2725403(1955), Levy, N. et al.
[45] US 2755309(1956), Renolds, P. W. et al.
[46] US 2725405(1955), Hodgson, M. A. G.
[47] JP 4727523(1972), Tabe, K. et al.
[48] US 3450727(1969), Mizutani, Y.
[49] US 3256250(1966), Frilette, V. J.
[50] GB 1238556(1971), Scott, R. H. et. al.
[51] DE 2147737(1973), Brands, G. et. al.
[52] DE 2147739(1973), Brands, G. et al.
[53] DE 2147740(1973), Brands, G. et al.
[54] DE 2147738(1973), Brands, G. et al.
[55] US 3644497(1972), Mesick, F. G.
[56] GB 1281120(1972), Izumi, Y. et al.
[57] US 3758615(1973), Izumi, Y. et al.
[58] US 4214107(1980), Chan, C. D. et al.
[59] *Hydrocarbon Process.*, **46**(11),195(1967); **54**(11),103(1975), **56**(11),176(1977).
[60] Yasuharu Ohoue et al, *Chemtech*, **8**(7),432(1978).
[61] *Hydrocarbon Process.*, **52**(11),143(1973).
[62] *Hydrocarbon Process.*, **51**(11),113～116(1972).
[63] *Hydrocarbon Process.*, **52**(11),141(1973); **54**(11),151(1975); **58**(11),181(1979); **62**(11),107(1983); **66**(11),85(1987).
[64] Neier, W. and Wöllner, J., *Erdöl Kohle Ekgas Petrochem Brennst chem.*, **28**(1),19(1975).
[65] *Chem. Ing. Teck.* **45**, A 1319(1973).
[66] 毛华燊,《主要有机产品各国标准对照手册》,14,19页,化学工业出版社,北京,1986年。
[67] GB 7418-7815-87.
[68] Clayton, G. D. and Clayton, F. E, "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", vol. Ⅱ, p. 853, Interscience Publishers, Inc., a division of John Wiley & Sons. Inc, New York, 1979.
[69] Nelson, K. W. et al, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, **25**,282(1943).
[70] Lechnitz, V, *Kosmet Aerosole*, **44**,65(1971).
[71] DE 2239690(1973), Hsing, D. Y.
[72] US 3231397(1966), Stand, D. L. et al.
[73] Gleason, M. N. et al, "Clinical Toxicology of Commercial Products" Williams and Wilkins, Baltimore, Md, 1969.

bingchun'an

丙醇胺 Propanolamines

见链烷醇胺。

bingersuan jiqi yanshengwu

丙二酸及其衍生物　Malonic Acid and Its Derivatives

郭绣薇　上海石油化工研究所

1. 丙二酸 …… 745
1.1. 物理性质 …… 745
1.2. 化学性质 …… 746
1.2.1. 脱羧反应 …… 746
1.2.2. 脱水反应 …… 746
1.2.3. "成盐"反应 …… 746
1.2.4. 卤化反应 …… 746
1.2.5. 缩合反应 …… 746
1.2.6. 氧化反应 …… 746
1.3. 生产方法 …… 746
1.3.1. 氰化 …… 747
1.3.2. 水解 …… 747
1.4. 分析方法 …… 747
1.4.1. 定性分析 …… 747
1.4.2. 定量分析 …… 747
1.5. 毒性、贮存及运输 …… 747
1.6. 用途 …… 747
2. 丙二酸衍生物 …… 748
2.1. 丙二酸酯 …… 748
2.1.1. 物理性质 …… 748
2.1.2. 化学性质 …… 748
2.1.3. 制备方法 …… 751
2.1.4. 分析方法 …… 753
2.1.5. 毒性、贮存及运输 …… 753
2.1.6. 用途 …… 753
2.2. 丙二腈 …… 754
2.2.1. 物理性质 …… 754
2.2.2. 化学性质 …… 755
2.2.3. 制备方法 …… 756
2.2.4. 分析方法 …… 756
2.2.5. 毒性及贮存 …… 756
2.2.6. 用途 …… 756
参考文献 …… 757
基本参考文献 …… 759

丙二酸[141-82-2]，俗名缩苹果酸或胡萝卜酸是由Dessaignes在分离苹果酸的氧化产品时首先发现的[1]，从而英文取名"malonic acid"（化学命名：propanedioic acid或methanedicarboxylic acid）。结构式$CH_2(COOH)_2$，分子式$C_3H_4O_4$，分子量104.06。

丙二酸在自然界极少以游离状态存在，其钙盐为甜菜汁的一种组成。工业上，丙二酸可由氯乙酸经氰化和水解反应制取。此法由Kolbe与Müller发明，迄今仍是合成丙二酸的主要工业技术。

由于丙二酸的分子结构中有 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 基团存在，兼具羧基和活性亚甲基两种官能团，因而能参与多种化学反应。但因其热稳定性欠佳，使游离丙二酸的工业用途有限，而衍生物如酯、腈、酰胺、酸腈、酯酰胺和酯腈等都是合成高碳羧酸、药物、杀虫剂、染料和香料等的重要中间体，具有重要工业意义。

目前世界丙二酸及其衍生物的总产量约10kt/a，其中丙二酸二乙酯约占一半左右。国外，丙二酸及其衍生物的主要生产者有Ciba-Geigy、Dynamit-Nobel、Lonza、Rhône-Poulenc和日本大喜产业及立山化成等。产品大部分作为中间体由公司内部加工，仅部分供应市场。中国南通制药厂、上海第十五制药厂、山东新华制药厂、重庆卫生材料厂、兰州合成制药厂和吉林怀柔县红光制药厂等也有小量生产。

1. 丙二酸

1.1. 物理性质

丙二酸为无色、无味、易吸湿的固体。在室温下有三种晶形，但在94℃以上仅一种单斜晶形存在，于135℃

左右开始熔化并分解。丙二酸易溶于醇类，可溶于吡啶和醚，微溶于苯。丙二酸的碱金属盐类的水溶性极佳，但钡盐和铅盐难溶于水，化学分析中常用来测定丙二酸含量。丙二酸物理性质如表1[2]。

表1 丙二酸的物理性质

性 质	数 值
熔点，℃	133.9～135.6（分解）
密度，g/cm³	1.618
在水中的溶解度，g/100ml水	
0℃	61.1
20℃	73.5
50℃	92.6
解离常数，pK_a	
水	2.83
甲醇	7.5
乙醇	7.91
异丙醇	8.3
叔丁醇	9.7
乙腈	15.3
二甲亚砜	7.2

1.2. 化学性质

丙二酸除具有一般脂肪族二羧酸的典型反应性能外，作为β-二羰基化合物，其分子结构中的活性亚甲基尤能进行缩合和取代等反应，合成多种有机化合物。

1.2.1. 脱羧反应

$$CH_2(COOH)_2 \xrightarrow[uv]{\triangle} CH_3COOH+CO_2$$

脱羧反应是β-酮酸的典型反应。丙二酸加热易脱羧而分解为醋酸和CO_2，水溶液中脱羧反应在70℃左右开始进行，纯丙二酸则在熔点以上脱羧。由于热稳定性欠佳，影响了丙二酸在工业上的广泛应用。带有C-取代基的丙二酸的脱羧条件虽较苛刻，但常用于制备高碳单羧酸。

1.2.2. 脱水反应

$$CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{P_2O_5} C_3O_2+2H_2O$$

丙二酸与P_2O_5在加热下反应，形成具有刺激性气味的有毒气体二氧化三碳（C_3O_2），而非丙二酸酐[3a]。此反应是有别于其它二羧酸的丙二酸特性反应。C_3O_2遇水激烈反应为丙二酸。

丙二酸酐为极活泼的化合物，可由二烯酮以臭氧分解的方法制备。在－30℃，1h内分解为烯酮和CO_2而非C_3O_2[3b]。

1.2.3. “成盐”反应

丙二酸可与多种金属生成“盐”类，包括复盐或络盐。它与Pd、Fe、Al、Cr、U、Be、Ti和Cu等可形成具有极牢固共价键性质的络合物，在工业上广泛应用。例如，丙二酸铜络合物可用于抑制铜所引起的聚丙烯等材料在含氧气氛中的热降解作用[4]。丙二酸铱铂是抗癌药[5]，丙二酸（1，2-二氨基环己烷）铂（Ⅱ）是治疗鼠类白血病的有效药物[6]。

某些金属与丙二酸的络合物已用红外光谱进行了研究[7]。

1.2.4. 卤化反应

丙二酸的卤化反应在有机合成中十分重要。卤化反应的产物卤代酸是制备带有各种取代基羧酸的母体。

在不同的反应介质和试剂存在下，丙二酸卤化的产物各异。例如，在磺酰氯（SO_2Cl_2）存在下，丙二酸卤化为一氯或二氯代丙二酸的混合物，但亚硫酰氯存在能使丙二酸转化为单一的一氯或二氯代丙二酸。

在氯仿中丙二酸与溴反应生成一溴或二溴代丙二酸，但在水中于100℃下反应的生成物为三溴代醋酸和溴仿。二溴代丙二酸可用于制取丙酮二酸（中草酸）。

带有C－取代基的丙二酸则可按同样方法溴化为带有C－取代基的溴代丙二酸，用作合成α-氨基酸（如异亮氨酸和苯丙氨酸等）的原料[8]。

1.2.5. 缩合反应

$$CH_2(COOH)_2+RCHO \longrightarrow RCH=C(COOH)_2$$

与醛或酮的缩合反应是丙二酸分子中活性亚甲基的典型反应。

丙二酸与醛在低温下缩合为芳基或烷基丙二酸。在较高温度下缩合，则同时发生脱羧而形成肉桂酸或丙烯酸的同系物。

丙二酸可与苯甲醛缩合为苯甲基丙二酸或肉桂酸，与乙醛缩合得乙基丙二酸。在热的巴豆酸中丙二酸与糠醛反应形成呋喃基丙烯酸，并可进一步转化为庚二酸[9]。在吡啶中丙二酸与巴豆醛反应则形成山梨酸（$CH_3CH=CHCH=CHCOOH$）。

丙二酸与丙酮反应的产物为β-二甲基丙烯酸（异戊烯酸）。

1.2.6. 氧化反应

丙二酸在酸性溶液中以$KMnO_4$氧化为CO_2和甲酸，但其铜盐在同样条件下氧化的产物仅为CO_2[10]。

1.3. 生产方法

丙二酸及其重要衍生物工业上大多以卤代醋酸（氯乙酸）为原料经氰化、水解和酯化等步骤合成。丙二酸一般不经分离而直接用于酯化合成二烷基酯类。此外，过程的中间产物——氰乙酸也可用于合成氰乙酸酯类或氰基乙酰胺等。

$$ClCH_2COOH \xrightarrow{NaCN} NCCH_2COOH \xrightarrow{NaOH} HOOCCH_2COOH$$

$$NCCH_2COOH \xrightarrow{C_2H_5OH} NCCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{NH_3} NCCH_2CONH_2$$

$$HOOCCH_2COOH \xrightarrow{C_2H_5OH/H_2SO_4} C_2H_5OOCCH_2COOC_2H_5$$

$$NCCH_2CONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{POCl_3 \text{ 或 } PCl_5} NCCH_2CN$$

氯乙酸法合成丙二酸的工艺过程一般包括氰化和水解两步。

1.3.1. 氰　化

$$2ClCH_2COOH + Na_2CO_3 \xrightarrow{30℃} 2ClCH_2COONa + CO_2 + H_2O$$

$$2ClCH_2COONa + NaCN \longrightarrow NCCH_2COONa + NaCl$$

在带搅拌不锈钢制的容器中加入浓度为25%左右的NaCN水溶液并加热至65～70℃，然后在搅拌下慢慢加入氯乙酸钠水溶液，控制反应温度不超过90℃，并在此温度下搅拌1h。反应为放热反应，宜小心控制反应液浓度和温度以获得最高的氰乙酸钠产率。

1.3.2. 水　解

$$NCCH_2COONa + NaOH + H_2O \longrightarrow CH_2(COONa)_2 + NH_3\uparrow$$

氰乙酸钠溶液经真空蒸发浓缩至含水量为10%（重量）左右的氰乙酸钠糊状物，然后以NaOH水溶液皂化为丙二酸钠与氯化钠的混合物。丙二酸钠一般需转化为钙盐沉淀后，再与酸反应为游离的丙二酸[11]。

此外，丙二酸也可由氰乙酸钠直接酯化为丙二酸二乙酯再水解的方法合成。近年来以磺酸型阳离子交换树脂为催化剂，二乙酯水解制丙二酸的产率可达85～88%[12]。

氯乙酸法不仅技术成熟，而且具有生产多种产品的灵活性。但此法所用原料和中间产物大多有毒，总收率也较低。此外，腐蚀和污染问题严重，设备需特殊材质制造，厂址选择也较严格。

为解决氯乙酸法存在的问题，各国研究者近年来正探索多种以无毒物质为原料的合成新工艺。例如，日本油脂、三井东压和三菱油化等多家公司正进行催化氧化法合成丙二酸的研究。过程以丙烯[13,14]、3-羟基丙酸[15～18]或丙烯酸为原料[19,20]，在Ⅷ族贵金属催化剂（例如Pd-C或Pd-Al_2O_3等）存在下进行。其中尤以3-羟基丙酸法之反应条件缓和，丙二酸选择性较高，正引起广泛重视。

日本东丽工业公司等以醋酸钾为原料在K_2CO_3存在下，由CO羰基化合成丙二酸。反应一般在200～300℃（一般280℃）和7.85MPa（80kgf/cm²）左右的压力下进行，但目前丙二酸收率尚不够理想[21]。

丙二酸也可由3-羟基丙腈[$HO(CH_2)_2CN$]与$Ba(OH)_2$水溶液在雷尼铜存在下加氢制取[22]。

此外，甲酸、乙酸或丙酸以H_2O_2水溶液光催化氧化[23]或利用生物法等也是近年来广泛研究的新动向。

1.4. 分析方法

1.4.1. 定性分析

丙二酸与肉桂醛的喹啉溶液反应可生成亚肉桂基丙二酸的金黄色针状沉淀。此沉淀在208℃熔化分解。加醋酐则出现强烈的黄绿色荧光[24]。

1.4.2. 定量分析

常规分析可采用标准碱液滴定法[25]或以高锰酸盐、碘酸（HIO_3）或高氯酸盐氧化法测定。

重量分析采用钡盐或铅盐测定法。

在无水溶剂中丙二酸可用四甲基铵氢氧化物溶液滴定[26]。

薄层色谱可用于由其它二元酸中分离丙二酸。气相色谱法也已用于定量分析[27～28]。

傅里叶红外光谱法（FTIR）可用于检测丙二酸含量低达2ng的样品[30]。

在100K下固态[31]或溶液[32]中的丙二酸含量可由红外和拉曼光谱测定。

紫外光谱和质谱分析技术也已进行研究[33,34]。

1.5. 毒性、贮存及运输

丙二酸是强酸，对皮肤和粘膜有强烈的刺激作用，但不如草酸严重[35]。游离酸对于鼠类的经口半数致死量LD_{50}为1310mg/kg。丙二酸单钠盐对于鼠的腹腔内注射半数致死量LD_{50}为1100mg/kg[36]。

丙二酸能引起兔心脏的收缩减慢。浓度为0.1mol/L丙二酸可使隔离了的青蛙心脏立即停止跳动，注入狗中如乳酸一样排泄。丙二酸的生物耗氧量为理论氧耗量的38%[37]。

丙二酸可按一般化学品要求贮存和运输。

在以氯乙酸为原料的生产过程中有少量HCN逸出，宜采取通风措施除去游离氢氰酸，以防止严重事故发生。此外，大多数原料有毒，宜小心处理。氯乙酸的pK_a=2.85，对肺和皮肤有害[38]，可通过皮肤吸收[39]，对于兔的经口半数致死量为LD_{50}=76mg/kg[40]。

氰乙酸pK_a=2.45，对于鼠的腹腔内注射半数致死量LD_{50}=200mg/kg[41]。

NaCN人体经口致死剂量LD为570μg/kg，人体吸入致死剂量LD为120mg/(m³·h)[42]。

1.6. 用　途

丙二酸的工业用途较少，仅少量用于香料、胶粘剂和树脂添加剂等生产，也可用作皮革制品或铝制品的表面处理剂．泡沫塑料发泡剂和核反应器化学清洗剂[43]

表 2 一些重要丙二酸酯的主要物理性质

化合物	结构式	分子量	熔点,℃	沸点,℃①	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}	偶极矩 C·m(D)
丙二酸单乙酯	$HOOCCH_2COOC_2H_5$	131.17	−13.2	134			
丙二酸二甲酯②	$CH_2(COOCH_3)_2$	132.12	−61.9	181.4	1.1528	1.4138	7.97×10^{-30} (2.39)
丙二酸二乙酯	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	160.17	−49.8	198.9	1.0551	1.4142	5.24×10^{-30} (1.57)
甲基丙二酸二乙酯	$CH_3CH(COOC_2H_5)_2$	174.20		201	1.018	1.4137③	
正丁基丙二酸二乙酯	$n\text{-}C_4H_9CH(COOC_2H_5)_2$	216.28		235～240	0.9764,	1.4229	
乙氧亚甲基丙二酸二乙酯	$C_2H_5OCH{=}C(COOC_2H_5)_2$	216.23		280	1.086④	1.4600	
二乙基丙二酸二乙酯	$(C_2H_5)_2C(COOC_2H_5)_2$	216.16		230～230.5	0.985～0.999	1.42516⑤	
苯基丙二酸二乙酯	$C_6H_5CH(COOC_2H_5)_2$	236.26		158～159	1.0950	1.4977	

① 在 101.3kPa 下沸点。

② 在二甲基亚砜中解离常数 $pK_a=15.7$[45]。

③ 为 n_D^{19} 值。

④ 为 d_4^5 值。

⑤ 为 $n_D^{18.9}$ 值。

等。皮革以丙二酸和甲醛处理发生 Mannich 反应形成一种能以优异性能粘结无机鞣革剂的表面[44]。在镀银工艺中以丙二酸为电解质可增加镀银表面的光泽度[45]。此外，关于丙二酸铜和含铂络合物等的应用可参考 1.2.3.。

2. 丙二酸衍生物

丙二酸的主要工业衍生物有丙二酸酯、丙二腈、丙二酰胺以及具有混合官能团的丙二酸酯腈、酸腈、酯酰胺等。这些化合物的分子结构中都具有化学性质活泼的活性亚甲基，能参与多种反应如烷基化、酰基化、Knoevenagel 缩合和环化加成等，是有机合成的重要中间体。

2.1. 丙二酸酯

丙二酸酯类(malonic esters)包括丙二酸单烷基酯、二烷基酯和带有取代基的丙二酸酯等，其中尤以丙二酸二烷基酯（二甲酯、二乙酯等）在工业生产中最为重要。

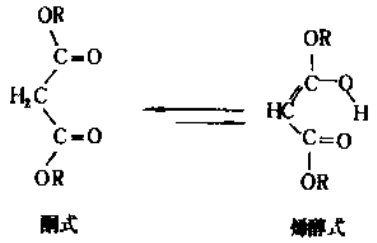
2.1.1. 物理性质

大多数丙二酸酯类在室温下为液体，一般难溶于水，易溶于多种有机溶剂（如氯仿、苯、醇及醚等）。真空蒸馏不发生分解。表 2 为一些重要丙二酸酯的物理性质。

二甲酯、二乙酯及多种丙二酸二烷基酯的紫外光谱和二甲酯的高分辨率质谱可分别参阅文献 [46]，[47]。丙二酸二乙酯的质子和 ^{13}C 核磁共振谱也已研究[47,48]。

2.1.2. 化学性质

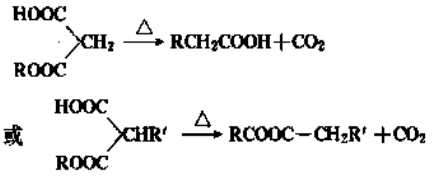
丙二酸酯在室温下几乎完全以酮式而非烯醇式存在，在 β-二羰基化物中丙二酸酯最少有烯醇化现象。



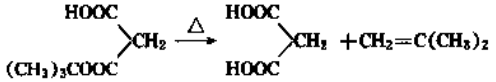
酮式 烯醇式

由于兼具活性亚甲基和酯基两种官能团，使丙二酸酯类能参与多种化学反应，而成为最重要的丙二酸衍生物。关于活性亚甲基 $-OCCH_2CO-$ 反应机理的理论基础参见基本参考文献 4。

(1) 脱羧反应 丙二酸酯的热稳定性优于丙二酸。丙二酸单烷基酯一般需在较苛刻的条件下发生脱羧，丙二酸二烷基酯受热则不易分解。



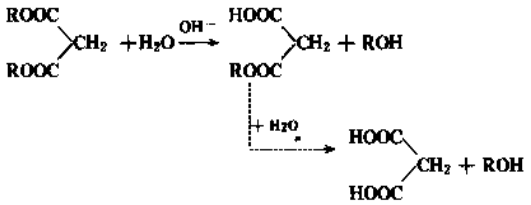
当 R 为叔丁基时，缓慢加热产生异丁烯[50]。



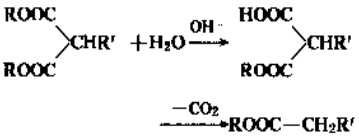
酰基丙二酸单叔丁酯在受热过程中同时发生脱羧和脱叔丁基而生成 $RCOCH_2COOR$ 型 β-酮酯[51]。

丙二酸单烷基酯的脱羧反应在有机合成中极为重要，是合成高碳单羧酸或高碳酯类的重要反应。

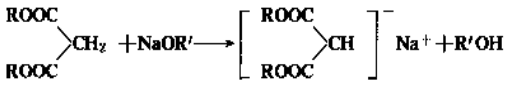
(2) 水解反应　丙二酸二烷基酯的水解反应一般在碱金属氢氧化物存在下分两步进行，由于两步的反应速度不同，因而可适当控制条件使部分水解为丙二酸单烷基酯：



对于带有取代基的丙二酸酯经水解再脱羧则可直接形成高碳酯类。



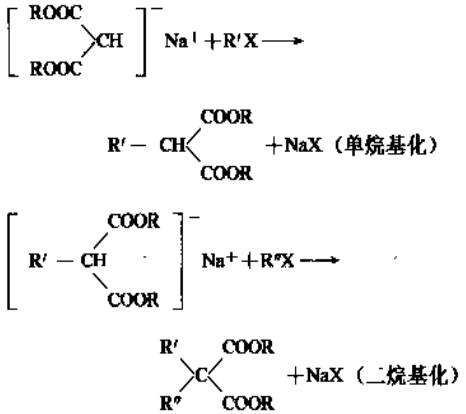
(3) 成“盐”反应　丙二酸二烷基酯具有微弱的酸性，在无水醇类或对质子有惰性的极性溶剂中可与强碱（如：甲醇钠或乙醇钠）作用而形成“盐”类：



丙二酸酯的“盐”类具有良好的亲质子性质，一般不经分离，直接用于烷基化、酰基化、加成或缩合反应合成多种有机化合物。

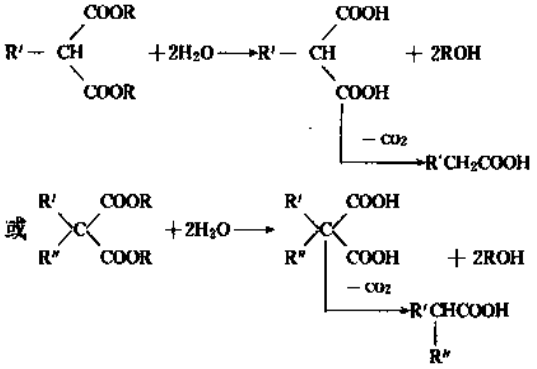
(4) 烷基化反应[52~54]　丙二酸二烷基酯的钠盐与卤代烷烃间的烷基化反应是合成烷基丙二酸酯的重要有机反应。烷基丙二酸酯是制备巴比妥盐、高碳羧酸、环状羧酸和氨基酸等的重要中间体。

a. 与单卤代烷烃反应



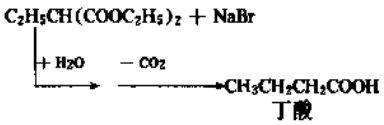
式中 R′、R″为烷基、烯基、环烷基、芳基。

反应产品烷基丙二酸酯可进一步水解和脱羧为高碳羧酸或 α-碳原子上带有侧链的羧酸：



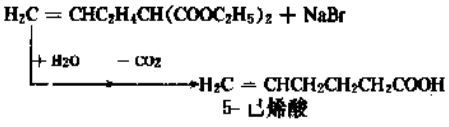
实例：

(a) $NaCH(COOC_2H_5)_2+C_2H_5Br\longrightarrow$



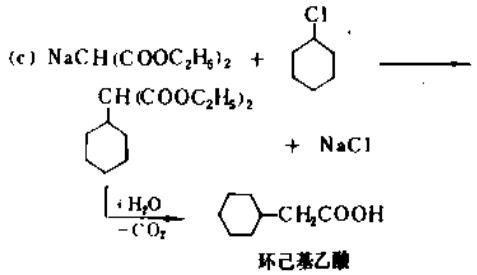
丁酸

(b) $NaCH(COOC_2H_5)_2+H_2C{=}CHCH_2CH_2Br\longrightarrow$



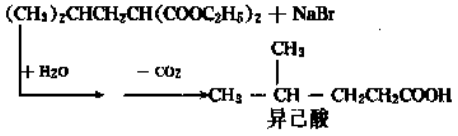
5-己烯酸

(c)



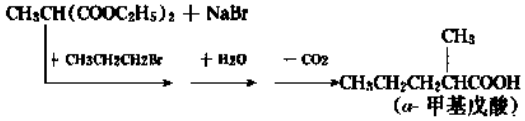
环己基乙酸

(d) $NaCH(COOC_2H_5)_2+(CH_3)_2CHCH_2Br\longrightarrow$



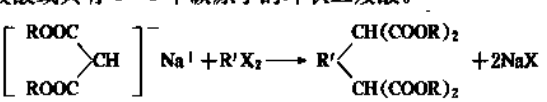
异己酸

(e) $NaCH(COOC_2H_5)_2+CH_3Br\longrightarrow$

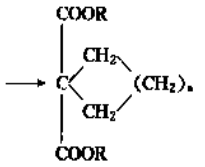


(α-甲基戊酸)

b. 与二卤代烷烃反应　丙二酸二烷基酯钠盐与二卤代烷烃经烷基化反应并进一步水解、脱羧的产物为二元羧酸或具有 3～8 个碳原子的环状二羧酸。

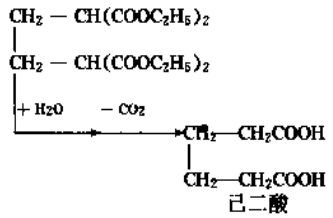


或



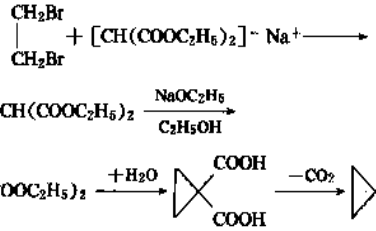
实例：

(a) $CH_3Br+2[CH(COOC_2H_5)_2]^-Na^+\longrightarrow$



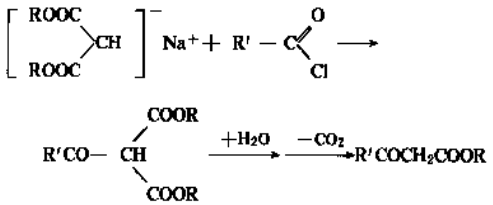
已二酸

(b)

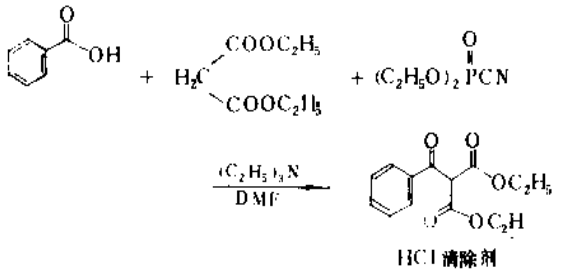


1,1-环丙烷二羧酸 1,1-环丙烷羧酸

(5) 酰基化反应 丙二酸二烷基酯钠盐与酰卤反应的产物为 β-酮酯(酰基丙二酸酯)[55]，β-酮酯可进一步水解和脱羧为酰基醋酸酯：

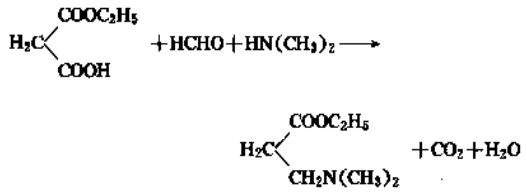


酰基化反应也能以羧酸及膦酰基氰化二乙酯作试剂来实现[56]。例如：



HCl 清除剂

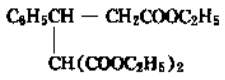
(6) 氨甲基化反应(Mannich 反应) 含有活性氢原子的化合物与甲醛及胺类(伯胺、仲胺或氨)反应，化合物中的活性氢原子为氨甲基所取代而生成 β-氨基化合物，这一过程称为 Mannich 反应。丙二酸单烷基酯分子结构中活性亚甲基可经历 Mannich 反应形成 β-二烷基氨基酸酯[57,58]，在合成氨基酸等过程中有重要作用。



(7) Michael 加成反应 在碱(如乙醇钠)催化作用下，与 α、β-不饱和酮、酯或腈分子的 C=C 双键间的 Michael 加成反应是丙二酸酯的又一重要化学性质，广泛用于合成高碳羧基化合物和环状化合物。例如：

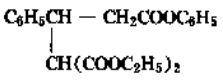
(a) $C_6H_5-CH=CHCOOC_2H_5+CH_2(COOC_2H_5)_2\longrightarrow$

肉桂酸乙酯

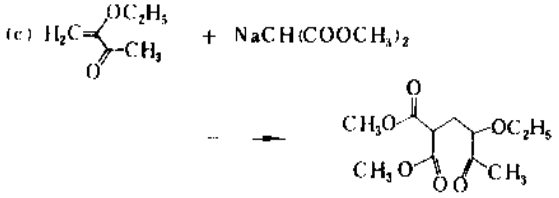


(b) $C_6H_5CH=CHCOC_6H_5+CH_2(COOC_2H_5)_2\longrightarrow$

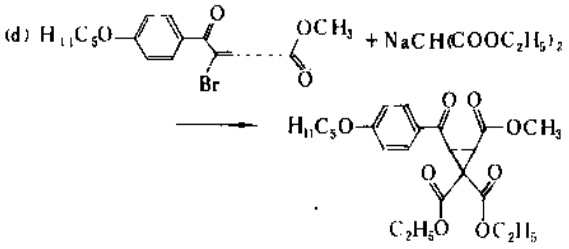
查尔酮



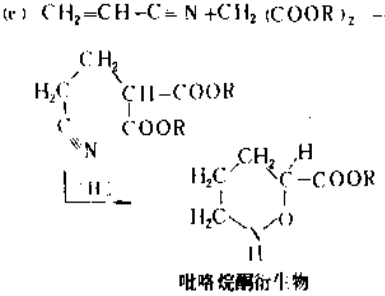
(c)



(d)

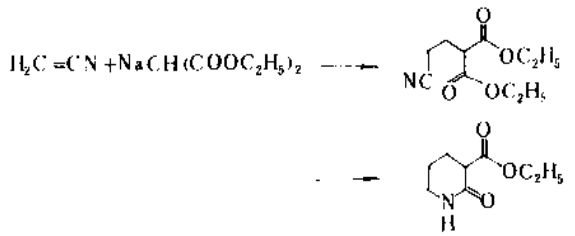


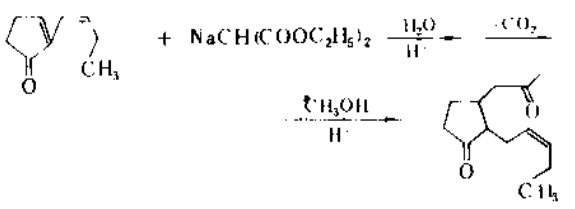
(e)



吡咯烷酮衍生物

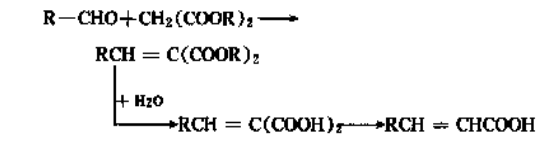
若与 2mol 丙烯腈反应(二氰乙基化)则产品更为复杂[59]。



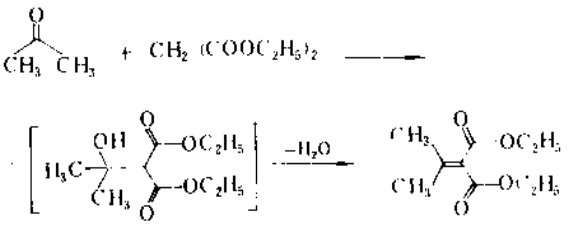


(Z) 茉莉酸甲酯

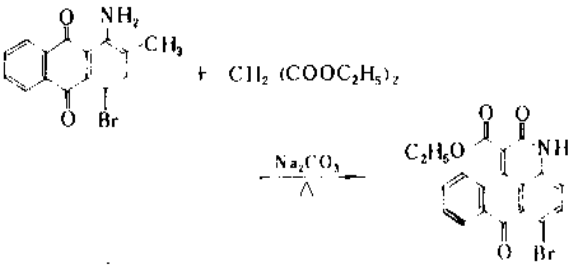
(8) Knoevenagel 缩合反应　丙二酸酯与不含 α-氢原子的醛或酮在少量弱碱催化剂（氨、伯或仲胺、吡啶、氮杂环己烷或喹啉）存在下，可缩合为 α、β-不饱和羧酸或酯类，因而 Knoevenagel 缩合是由丙二酸二烷基酯合成带取代基丙二酸酯的重要反应[60,61]。



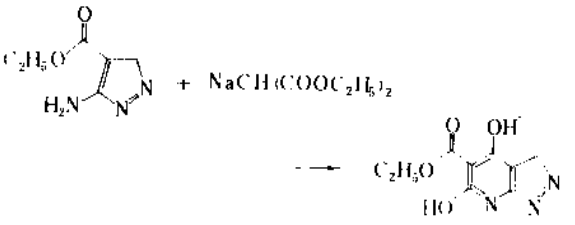
例如：



若同时在酯基上反应则可形成环状结构[62]。



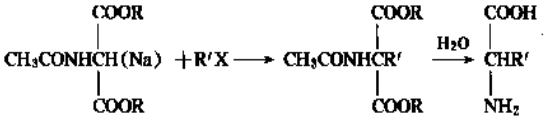
若与一个酯基缩合并形成内酯再芳构化则形成带取代基的吡啶环[63]。



(9)亚硝基化反应　亚硝基化反应是由丙二酸酯合成 α-氨基酸的重要反应。

$$CH_2(COOR)_2+HONO\longrightarrow HON=C(COOR)_2$$

丙二酸酯与亚硝酸钠溶液低温(20℃以下)反应生成肟基丙二酸酯[64]，肟基丙二酸酯可还原为 α-氨基丙二酸酯[65,66]或在酸酐存在下酰化还原为乙酰氨基丙二酸酯[67]，然后进一步烷基化、水解和脱羧得到氨基酸。



此法可用于合成乌氨酸、尤尿氨酸、γ-羟基亮氨酸、色氨酸、谷氨酸等。

2.1.3.　制备方法

(1)丙二酸二烷基酯　与丙二酸的制法相似，丙二酸二烷基酯的工业生产方法迄今仍以氯乙酸法为主。

$$2ClCH_2COOH+Na_2CO_3\xrightarrow{30℃}2ClCH_2COONa+CO_2+H_2O$$

$$ClCH_2COONa+NaCN\xrightarrow{90\sim95℃}CNCH_2COONa+NaCl\quad(氰化)$$

$$CNCH_2COONa+NaOH+H_2O\longrightarrow CH_2(COONa)_2+NH_3\uparrow\quad(水解)$$

$$CH_2(COONa)_2+2ROH\xrightarrow{浓\ H_2SO_4}H_2C(COOR)_2+2H_2O+2NaHSO_4\quad(酯化)$$

氯乙酸氰化合成氰乙酸工序与生产丙二酸的工艺相同(参见 1.3.1.)，但氰化产物——氰乙酸钠可不经水解直接酯化为二烷基酯。现以丙二酸二乙酯的合成为例简要说明酯化工序的操作方法[68~71]。

在有耐酸衬里的带搅拌的容器中，氰乙酸钠与 95% 的乙醇溶液混合，然后在一定时间内慢慢加入一定配比的浓硫酸。反应温度为反应混合物的沸腾温度并在此温度下保持适当时间以保证过程的中间产物丙二酸酯单酰胺全部转化为二烷基酯类。反应混合物冷却至 65℃左右，并以苯、甲苯或二甲苯萃取三次。萃取液以 12.5% NaOH（或 $NaHCO_3$）溶液和水洗涤。洗涤后的萃取液以无水硫酸钠干燥，然后经常压和减压蒸馏除溶剂得高纯度的丙二酸二乙酯其收率在 77.3%左右。但若将第一批的碱洗液加于下一批蒸发前的氰乙酸钠溶液中以回收未反应物料，则可使第二批的收率提高到 85.2%左右。第三批收率则达 90.4%。如此碱液回用，三批生产的二乙酯平均收率可达 87.8%。

其它二烷基酯（如二甲酯或二丁酯等）的制法与此相似。

多年来，各国生产者正不断改进工艺以提高收率和改善生产环境。例如，日本电气化学公司以酸性离子交

换树脂代替硫酸为催化剂实现了酯化工艺的连续化生产，从而大大提高装置的生产能力和排除了硫酸法的腐蚀和污染问题[72]。此外，旨在避免使用氰化钠等剧毒物质的新工艺开发也是近年来研究的重点。例如美国 Dynamit Nobel 公司[73]和意大利 ANIC 公司[74]等正进行由卤乙酸与 CO 和醇类在各种催化剂（如金属羰基化物、贵金属卤化物等）存在不直接转化为丙二酸酯的研究。

日本三井东压和法国 Rhône-Poulenc 公司[75]等以醋酸钾代替氯乙酸为原料在 K_2CO_3 存在下由 CO 羰基化合成丙二酸然后酯化为丙二酸酯。

意大利 Montecatini Edison 公司[76]和日本三井东压等[77,78]以醋酸酯为原料与 CO_2 在碱金属酚盐存在下合成丙二酸单烷基酯中间体。但此法使用了有毒、价贵且难于从产品中除去的二甲基甲酰胺（DMF）和价贵、易爆并且致癌的重氮甲烷（CH_2N_2）为试剂。

此外，丙烯选择性氧化法[79]、醋酸乙酯与碳酸二乙酯合成法以至于以异氰酸磺酰酯（$R\text{-}SO_2\text{-}NCO$）与烯酮反应并进一步醇解等工艺也正由各国研究。

但上述各项新工艺大多由于收率偏低或使用价格昂贵的有毒试剂而迄今均未实现工业化。其中如瑞士 Lonza 公司等研究的异氰酸磺酰酯法的二乙酯收率虽可达到 92.3%，纯度在 99%以上[80]，但由于原料的毒性和价格问题而难于在工业上应用。

$$R-SO_2-NCO \xrightarrow[C_2H_5NO_2]{+CH_2=C=O} R-SO_2-N\begin{matrix}CO\\ \diagup\ \diagdown\ CH_2\\ CO\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{+2R'OH} R-SO_2-NH_2 + \begin{matrix}R'OOC\\ \diagup\ \diagdown\ CH_2\\ R'OOC\end{matrix}$$

（收率 85%）　　（收率 92.3%）

式中 R—芳基，R′—烷基

（2）其它丙二酸酯　带有各种取代基的丙二酸酯一般可由丙二酸二烷基酯的钠盐经烷基化、酰基化、亚硝基化或 Knoevenagel 缩合等反应合成：

$$NaCH(COOR)_2 + R'X \longrightarrow R'CH(COOR)_2 \quad \text{（烷基化）}$$

$$NaCH(COOR)_2 + R'COCl \longrightarrow R'COCH(COOR)_2 \quad \text{（酰基化）}$$

$$CH_2(COOR)_2 + HONO \longrightarrow HON=C(COOR)_2 \quad \text{（亚硝化）}$$

或 $R'CHO + CH_2(COOR)_2 \longrightarrow R'CH=C(COOR)_2$

（Knoevenagel 缩合）

丙二酸单烷基酯则由丙二酸二烷基酯部分水解或 Knoevenagel 缩合再水解等方法制备。

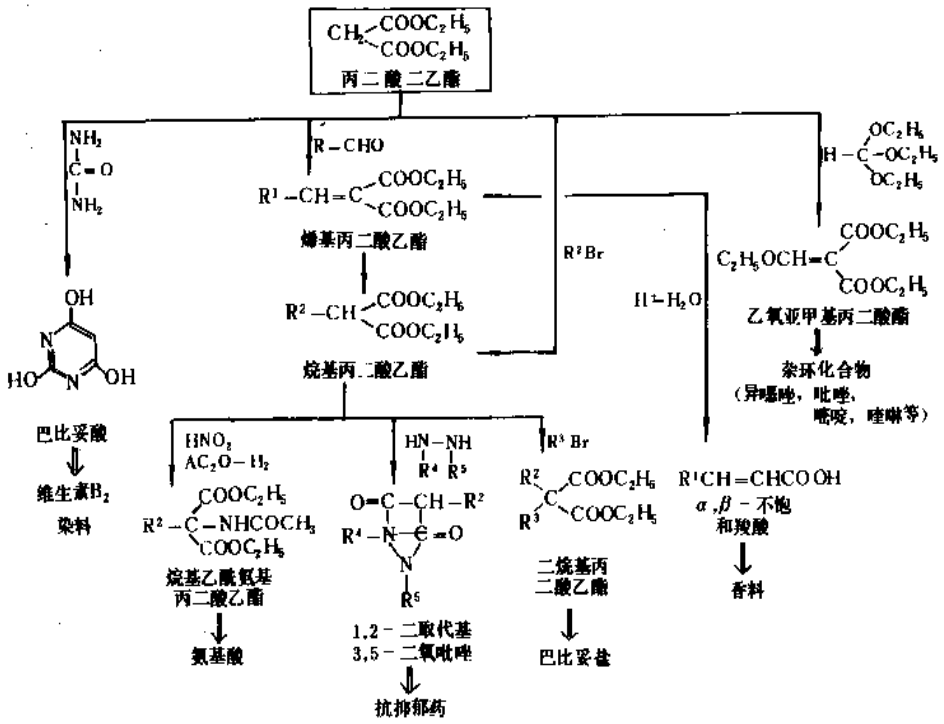


图 1　丙二酸酯的主要工业应用

2.1.4. 分析方法

(1)定性分析　工业纯丙二酸酯为无色澄清液体，加入浓硫酸应无变色现象发生。在丙二酸酯与苦味酸的水溶液中低温下加入稀苛性钠溶液呈红色反应。

(2)定量分析

a. 化学分析　活性氢含量可按 Zerealtinoff 法测定。酯含量可由碱皂化的方法测定。

b. 色谱分析　气相色谱常用于定量分析，可检测总杂质含量<1%的样品。

气相色谱法也能用于鉴别各类丙二酸酯。例如：各种C-烷基和C-乙酰基丙二酸酯[81]以及丙二酸的二芳基酯[82]等，检测器为热导或火焰离子检测器。

薄层色谱已用于分离各种性能接近的C-取代基丙二酸二乙酯[83]。

2.1.5. 毒性、贮存及运输

丙二酸二甲酯经口半数致死量 $LD_{50}=4.7g/kg$，二乙酯经口半数致死量 LD_{50} 高达 15g/kg。由于丙二酸酯有较高的闪点和致命剂量，因而可按一般可燃化学品规定贮运。容器和槽车材质可选用不锈钢、橡胶衬里或镀锌铁桶。这些酯类对皮肤有轻微刺激作用，但水解可形成丙二酸，因而仍宜慎重对待，防止重复持久的吸入或与皮肤接触。

2.1.6. 用　途

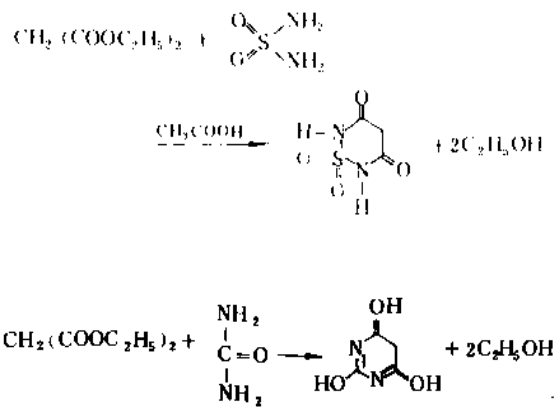
各种丙二酸酯类是医药工业的重要原料，也是合成香料、染料、抗氧剂、光稳定剂等多种精细化学品的主要中间体，在有机合成领域具有重要意义。

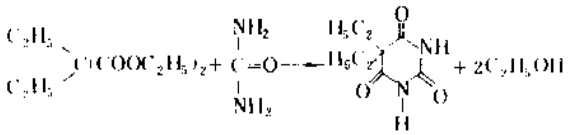
图1简要介绍以丙二酸二乙酯为基础丙二酸酯在化学工业中的主要应用。

(1)药物

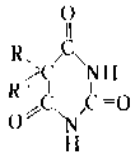
a. 巴比妥类衍生物　巴比妥酸以及其硫代或亚氨基衍生物是合成阿脲(四氧嘧啶)、高效安眠药和染料等的重要原料。可由丙二酸酯或烷基丙二酸酯与尿素、硫脲或胍等经缩合反应制取(见尿素)。

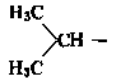
例如：

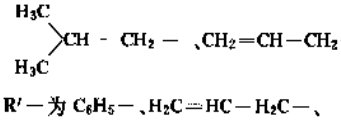


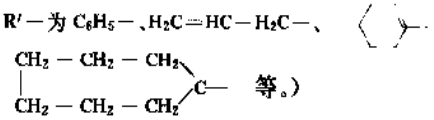


其它巴比妥酸衍生物也可按相似方法由烷基丙二酸酯合成：



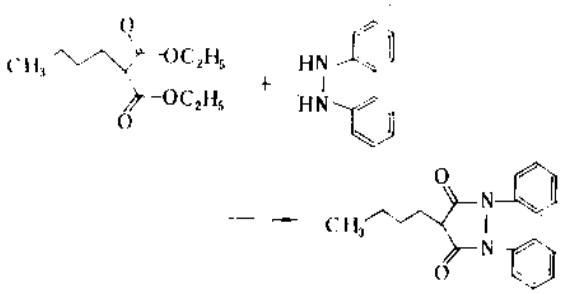
(式中：　R—为 CH_3-、C_2H_5-、  、



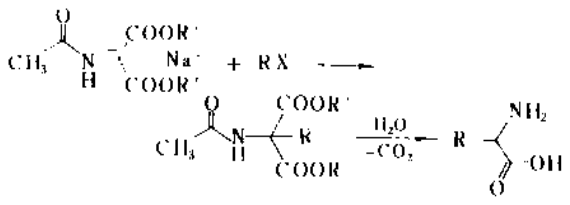


R′—为 C_6H_5-、$H_2C=HC-H_2C-$、

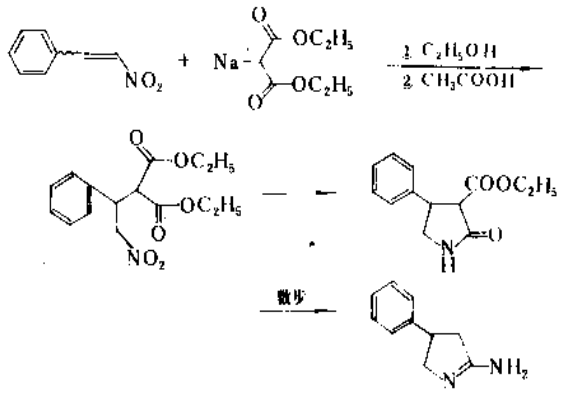
b. 苯基保泰松[84]　苯基保泰松为抗风湿性关节炎的主要药物之一，一般由正丁基丙二酸二乙酯与二苯肼经缩合反应制取：



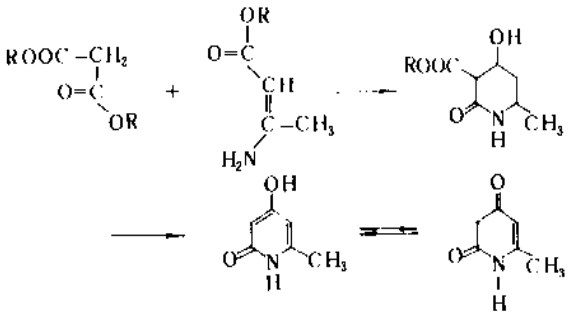
c. 氨基酸　氨基酸(如乌氨酸[85]、γ-羟基亮氨酸[86]和色氨酸等[87,88])可由酰氨基丙二酸酯经烷基化、水解和脱羧等反应合成。



d. 抗抑郁剂 2-氨基-4-苯基-*N*'-吡咯啉为有效的抗抑郁剂[89],可由丙二酸二乙酯为原料合成。

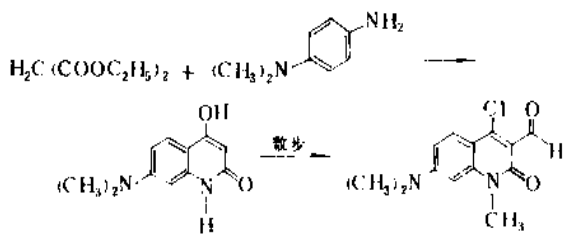


e. 安眠药 丙二酸二乙酯与β-氨基巴豆酯反应为羟基吡啶羧酸酯并进一步水解、脱羧的产物为强烈的安眠药。



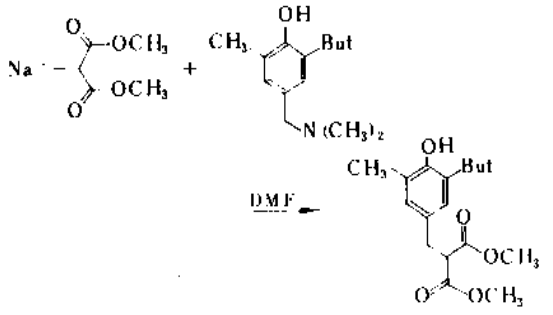
f. 其它药物 尿道杀菌剂(如萘啶酮酸)可由乙氧亚甲基丙二酸酯为原料合成。丙二酸二丁酯则可用于合成磺胺-6-甲氧基嘧啶等。

(2)染料 4-氯-7-二甲氨基-1-甲基-喹诺酮-2-醛是制备特种染料的重要中间体,可由丙二酸酯与苯二胺反应合成(见染料及染料中间体)。

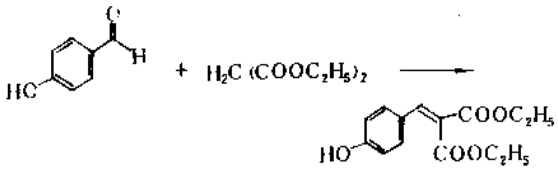


其它自丙二酸酯合成的染料尚有三嗪衍生物、聚蒽醌和苯并咪唑等。

(3)添加剂 抗氧剂可由丙二酸二烷基酯与三烷基-4-羟基苯甲基叔胺在碱催化剂存在下合成[90](见抗氧剂和抗臭氧剂)。



丙二酸二乙酯与对羟基苯甲醛缩合所得产品薄膜可用作防紫外光辐射的光稳定剂[91]:



(4)其它 除上述主要领域外,各类丙二酸酯衍生物尚能用作香料、除臭剂、熏蒸剂、烟草的香味剂和防水剂等的原料。

2.2. 丙二腈

丙二腈(malononitrile)是性能十分活泼的化合物,NC—CH_2—CN,分子量66.06。自70年代以来有关丙二腈的文献逐年增加,表明这一化合物在化学工业中的应用正日益引起重视。

2.2.1. 物理性质

丙二腈为无色结晶,可溶于水、低碳醇、乙醚和乙腈,不溶于四氯化碳、石油醚和二甲苯,其主要物理性质如表3所示。

表3 丙二腈的主要物理性质

性 质	数 值
熔点,℃	30~31
沸点,℃	218~219
折射率 $n_D^{34.2}$	1.41463
密度 $d_4^{34.2}$	1.0494
解离常数 pK_a	
水	11.4
二甲基亚砜	11.1~11.0
生成热,kJ/mol	265.9

续表

性　质	数　值
比热容,J/(mol·K)	
0℃	100
38℃	130
溶解度(室温),g/100ml 溶剂	
水	13.3
乙醚	20
乙醇	40
偶极矩[92,93],C·m(D)	11.87×10^{-30}(3.56)

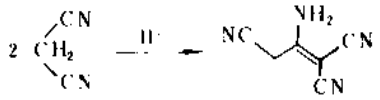
红外和拉曼光谱表明,丙二腈的低至中强度伸缩频率在 2270～2250cm^{-1}[94]。质子核磁共振光谱为位于 3.56δ 处的单线,但不同溶剂存在下可在 55Hz 范围内变化[95]。丙二腈在^{14}N-原子核磁共振化学位移为+128(±2)δ[96]。

2.2.2. 化学性质[84,97]

丙二腈分子中具有氰基和活性亚甲基两种官能团,活性亚甲基之反应性能与丙二酸酯相似,能经历"成盐"、"烷基化"、"酰基化""Michael 加成"和"Knoevenagel 缩合"等反应。此外,尚能参与下列反应。

(1)齐聚反应　丙二腈之二聚或三聚物常是丙二腈在各种反应中之副产物。在不同催化剂和反应条件下,丙二腈齐聚的产品组成有极大的差异,仅举数例介绍如下。

在酸、碱或路易斯酸存在下,丙二腈二聚的主要产物为 2-氨基-1,1,3-三氰基-1-丙烯以及多种三聚物[98,99]。



在乙醇和二乙胺中,丙二腈在硫存在下二聚之主要产物为含硫的杂环化合物[100]。



与乙醇钠或二乙基胺一起加热,产物主要为三聚丙二腈$(C_3H_2N_2)_3$,并在 290～300℃分解。

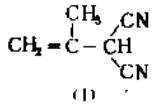
丙二腈二聚物的结构已由核磁共振谱测定[101]。

(2)缩合反应　丙二腈与甲醛或乙醛缩合的产品为 2,2-二氰基-1,3-丙二醇或 1,1,3,3-四氰基丙烷[102],而与具有邻羟基或邻氨基的芳香族醛类缩合环化则形成 2-亚氨基-3-氰基香豆素或 2-氨基-3-氰基喹啉[103,104]。

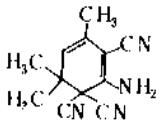
丙二腈与丙酮反应的产物随反应条件而异。在碱性介质且丙酮略为过量的条件下,反应的主要产物为 1,1-二氰基-2-甲基丙烯(1);但在有利于丙二腈二聚的条件下与丙酮缩合的产物则具氨基环己二烯结构(2)[105]。丙二腈与茚三酮反应的产物为二氰亚甲基二氢茚二酮。

丙二腈与尿素缩合的产物为胞嘧啶(3)而与 2mol 联胺水合物反应则可得到高收率的 3-氨基-5-联氨吡唑(4)[106]。若在有利于丙二腈二聚的条件下反应则产物具吡唑结构(5)[98]。

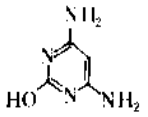
丙二腈与 1-氨基蒽醌在 $TiCl_4$ 和叔胺存在下环化缩合的产品(6)可用作染料、涂料和聚酯纤维的原料[107]。



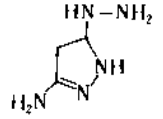
(1)



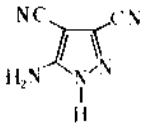
(2)



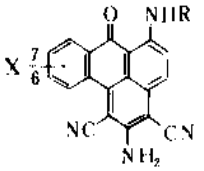
(3)



(4)



(5)



(6)

(3)加成反应　丙二腈与 H_2S 反应形成氰基硫代乙酰胺:

$$NCCH_2CN+H_2S\longrightarrow NCCH_2\overset{S}{\overset{\|}{C}}NH_2 \quad (收率约\ 80\%)$$

若与 2molH_2S 加成则得到二硫代丙二酰胺[$CS_2=(CONH_2)_2$],2mol 丙二腈与 CS_2 在碱性水溶液中反应,经二聚物中间体最终形成 4,6-二氨基-3,5-二氰基-2*H*-1-噻喃-2-硫酮[108]。

(4)其它反应　丙二腈也能形成氰化衍生物[109]或经卤代丙二腈合成四氰基乙烯。

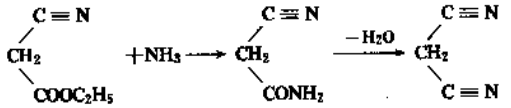
酰基丙二腈可由酸性氯化物与丙二腈反应制备。

丙二腈与原甲酸酯反应则获得乙氧亚甲基丙二腈,而与草酸酯反应则得到二氰羟基丙烯酸酯的钾盐,与甲醇和 HCl 反应则形成氰基原酸酯。

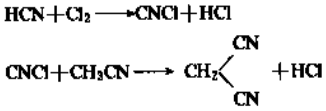
其它化学性质见参考文献[94]及[97]。

2.2.3. 制备方法

丙二腈可由氰乙酸乙酯经氰基乙酰胺以氧氯化磷或五氯化磷脱水的间歇法少量合成。



但当今工业制备主要采用以氯化氰和乙腈为原料的高温连续法(Lonza 法)[110]。



Lonza 法的流程示意图如图 2 所示。

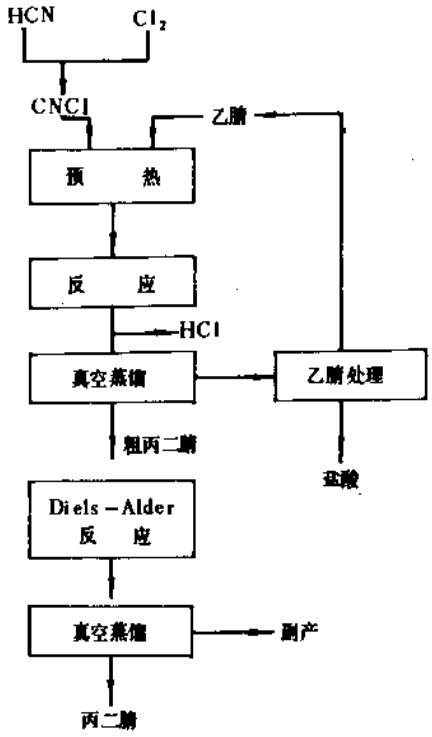


图 2 Lonza 法合成丙二腈示意流程

氯化氰与乙腈按摩尔比 1∶4.69 混合并预热至 700℃以上,在流速为 0.77kg/(h·L)下通入内径为 90mm,长 2.03m 的石英管反应器,在 t=900℃和停留时间为 2.13 s 的条件下反应,反应产物以盐水急冷至 40~80℃,然后以水吸收法连续除去 HCl 并真空蒸馏(薄膜蒸发)回收未反应乙腈,含微量 HCl 的乙腈可循环回反应器。

分离乙腈后的反应产物尚含少量马来酰二腈及富马酸二腈等杂质,可通过与蒽或丁二烯的 Diels-Alder 缩合反应除去[111]。经二次真空蒸馏分离轻、重副产物后,丙二腈产品的纯度大于 99%,凝固点在 30℃以上。按氯化氰或乙腈计的丙二腈收率在 66%左右。

此法几乎无环境问题,但试剂和产品的毒性和腐蚀性问题需在过程设计中解决。目前 Lonza 公司在瑞士 Visp 的生产规模估计超过 250 t/a。关于产品的回收和净化等流程,瑞士 Lonza 公司[112]和联邦德国 Goldund Silber Scheideaustalt 公司[113]等已作了进一步改进,丙二腈产品纯度可达 99.8%。

2.2.4. 分析方法

(1)定性分析 9,10-菲醌可与微克量的丙二腈反应,并用作检测丙二腈的定性分析方法[114]。

(2)定量分析 可采用气相色谱法和薄层色谱法快速并方便地分析产品中杂质含量,但在使用气相色谱时,某些杂质如水解产物不易自色谱柱中带出。

2.2.5. 毒性及贮存

丙二腈为剧毒化合物,能通过皮肤吸收、吸入或吞咽而中毒,经口半数致死量 LD_{50}18.6mg/kg[115],因而操作场所宜具有良好的通风措施,操作者应佩戴橡胶或聚氯乙烯手套以防止直接与丙二腈接触。心脏病等患者不宜从事丙二腈工作。丙二腈的中毒症状与其它氰化物相似,在 10~20min 后吸收,可用硫代硫酸钠作为解毒剂。

丙二腈在空气中存放较长时间(数月)或在紫外光照射下,色泽将由淡黄色转变为深褐色,并析出 HCN 引起脑损伤[116]。当温度在 100℃以上,尤其在杂质存在下丙二腈可自发分解,因而丙二腈宜存放于阴凉和通风地方的密闭容器中。

此外,Lonza 法所采用的物料均对健康有害:氯化氰对于兔、鼠和狗的半数致死浓度分别为 LC_{50}=118ppm/30min、LC_{50}=117ppm/30min 和 LC_{50}=79ppm/8h。

CNCl 也刺激眼睛和咽喉,对于人体的最低中毒剂量为 10mg/m^3[30]。

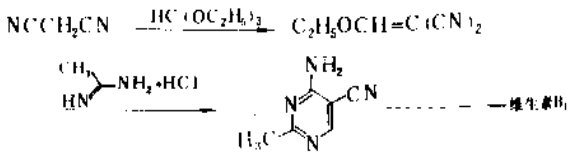
乙腈对人经口半数致死量 LD_{50}=3800mg/kg,对于兔的 LC_{50}=8000ppm/4h。按 OSHA 标准,乙腈在空气中的计时平均重量浓度为 40ppm[36]。此外,HCl 也是有毒和腐蚀性试剂,操作人员和设备均宜有防护措施。

2.2.6. 用 途

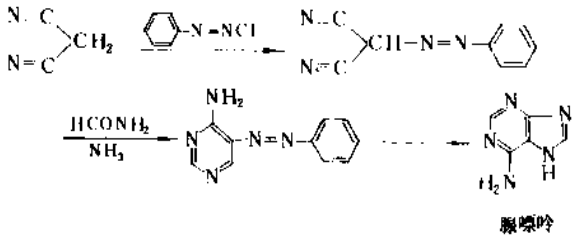
丙二腈可代替氰化钠用于自耐熔含碳矿石中抽提金[117]。在有机合成领域,丙二腈广泛用于合成各种杂环化合物,从而成为制造药物、染料、涂料、杀虫剂和除草剂等的重要中间体。

(1)药物

a. 维生素 B_1[118] 丙二腈与原甲酸乙酯反应经乙氧亚甲基丙二腈再与乙脒缩合的方法可制备维生素 B_1 的主要中间体——4-甲基-2-氨基-5-氰基嘧啶[119],然后经多步反应合成维生素 B_1(见维生素)。



b. 腺嘌呤(6-氨基嘌呤)　植物生长调节剂6-氨基嘌呤(腺嘌呤)可由丙二腈为原料合成[120]。



腺嘌呤

除上述两项重要工业应用外,丙二腈也用于合成氨甲喋呤、氨喋呤和治关节炎药物硫嘌呤和利尿剂等,预期今后丙二腈在生物化学制品的合成方面将有更广泛的应用。

(2)染料　丙二腈可用于生产部花菁染料作为彩色照相的感光剂[121,122],也是合成活性染料的主要组成3,5-二氯-4-氰基异噻唑和分散染料的重氮化组成2-氨基-3-氰基-1-甲基噻吩等的原料。此外,由丙二腈合成的氰基亚甲基喹啉用于聚酯纤维和三醋酸酯纤维的染色,具有良好的不褪色性能[123]。

(3)涂料　由丙二腈合成的具有二氰乙烯基结构的化合物常用作涂料组分。此外,某些丙二腈衍生物,如3,5-二叔丁基-4-羟基亚苄基丙二腈和对氯苯基丙二腈是船舶漆的有效防污剂[124],含汞航海漆的代用品[125](见涂料)。

(4)其它　丙二腈也是合成杀虫剂、低毒除草剂等[126]催泪毒气"CS气"等的原料。

丙二腈与1,4-环已二酮合成的四氰基对醌二甲烷(TCNQ)常用作制备有机化合物的脱水剂[127]。

参考文献

[1] *Liebigs Ann. Chem.* **107**, 215(1858).

[2] Verschueren, K., "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals", p. 422, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1977.

[3a] Diels, O. and Wolf, B., *Chem. Ber.*, **39**, 689(1906).

[3b] Perrin, C.L. and Arrhenius, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5249(1978).

[4] 大澤,松山奇,工業化学雑誌 71,1536(1968).

[5] NL-A 7307863(1973), (Research Co.).

[6] Marx, J.L., Science, 774(1976).

[7] Schmeltz, M.J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 287 (1959).

[8] Marvel, C.S., *Org. Syntheses*, **21**, 60, 99(1941).

[9] Gardner, P.D., Rand, L. and Haynes, G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3425(1956).

[10] Mishra, H.C. and Jaladhar, P., *J. Indian Chem. Soc.*, **55**, 655(1978).

[11] Weiner, N., in Blatt, A.H. (ed.), "Organic Syntheses, Coll.", vol. **II**, pp. 376～378. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1943.

[12] Ларина А.А, Тарковский и др., Хим. технол., (2), 11～12(1987).

[13] DD 106 557(1974), Kinzacd, H., Alscher, G.; DD 107 257(1974), Kinzacd, H., Alscher, G..

[14] 特許公報 昭 56-49334, (三菱油化株式会社).

[15] 特許公報 昭 52-151 117, (三井東圧化学株式会社).

[16] 特許公報 昭 54-76518, (日本油脂株式会社).

[17] 特許公報 昭 55-167 246, (三洋化成工業株式会社).

[18] 特許公報 昭 55-05433, (三洋化成工業株式会社).

[19] 特許公報 昭 52-57113, (三井東圧化学株式会社).

[20] 特許公報 昭 52-106 811, (三井東圧化学株式会社).

[21] 特許公報 昭 46 26026, (東レ株式会社).

[22] 特許公報 昭 37-39542, (三井東圧化学株式会社).

[23] *Can. J. Chem.*, **59**, (1), 14～18(1981).

[24] *J. Pharm. Sci.*, **76** (10), 834～838(1987).

[25] Astrom, O., *Anal. Chim. Acta*, **97**, 259(1978).

[26] Van Meurs, N. et al., *Anal. Chim. Acta*, **21**, 10(1959).

[27] Buchbauer, G., *Sci. Pharm.*, **40**, 259, 263(1972).

[28] Mori, S. and Takeuchi, T., *J. Chromatogr.*, **48**, 137 (1970).

[29] Waechter, M.J., Pfaff, D. et al., *J. Chromatogr.*, **204**, 245～253(1981).

[30] Kuehl, D. and Griffiths, P.R., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **5** (2), 103(1978).

[31] Pigenet, C., Lucazeau, G. and Novak, A., *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, **73**(2), 141(1976).

[32] Maury, L. and Bardet, L., *J. Raman Spectrosc*, **7**, 197 (1978).

[33] Holmes, J.L. and St. Jean, T., *Org. Mass Spectrum.*, **3**, 1505(1970).

[34] Ito, A., Matsumoto, K. and Takeuchi, T., *Org. Mass Spectrom.*, **7**, 1279(1973).

[35] Sax, N.I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", p. 887, Reinhold Book Co., New York, 1968.

[36] Fairchild, E.J. (ed.), "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances," vol. **II**, p. 522, U.S. Department of Health, Education and Welfare [DHEW pub. (NIOSH) 78－1040B], Cincinnati, Ohio, 1977.

[37] Verchueren, K., "Handbook of Environmental Data of Organic Chemicals", p. 422, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1977.

[38] Watrous, R.M., *Brit. J. Ind. Med.*, **4**, 111(1947).

[39] Fasset, D.W. and Irish, D.D. (eds.), "Industrial Hygiene

and Toxicology", vol. Ⅱ, 2nd ed., p. 1797, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
[40] 同[36], p. 17.
[41] 同[36], p. 18.
[42] 同[36], p. 470.
[43] 特許公報 昭 62-127483,(栗田工業株式会社).
[44] US 3557078(1971), (U. S. A. Secretary of Agriculture).
[45] Bordwell, F. G., *Pure Appl. Chem.*, **49**,963(1977).
[46] Морозова, У. Р., идр., Известия высших Ученных заведений Энергетика, **17**(5), 159(1974).
[47] Howe, I. and Williams, D. H., *J. Chem. Soc.* (*C*), 202 (1968).
[48] Radeglia, R. et al., *Z. Naturforsch.*, **24b**, 283(1969).
[49] Radeglia, R. et al., *Z. Chem.*, **14**(1), 20(1974).
[50] Baumgarten, E. and Hauser, C. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1037(1944).
[51] Breslow, D. S., Baumgarten, E. and Hauser, C. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1286(1944).
[52] Schwyzer, J., "Die Fabrikation pharmazeutischer und chemischer Produkte", S. 102, Springer-Verlag, Berlin, 1931.
[53] Raha, Ch., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4098(1953).
[54] Cope, A. C., *Org. React.*, **9**, 107(1957).
[55] Harser, C. R., *Org. React.*, **8**, 59(1954).
[56] Shioiri, T. and Hamada, Y., *J. Org. Chem.*, **43**, 3631 (1978).
[57] Mannich, C. and Ganz, E., *Chem. Ber.*, **55**, 3486 (1922).
[58] Mannich, C. and Ritsert, K., *Chem. Ber.*, **57**, 1116 (1924).
[59] Koelsch, C. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2093,2458 (1943).
[60] GB 586127(1947), (Soc. pour l'ind, chim. à Bâle).
[61] FR 1555338(1969), (Lonza Ltd.).
[62] US 4088672(1978), (Dynapol).
[63] Schneller, S. W. and Moore, D. R., *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 319(1978).
[64] Shaw, K., and Nolan, C., *J. Org. Chem.*, **22**, 1668 (1957).
[65] Redemann, C. E. and Dunn, M. S., *J. Biol. Chem.*, **130**, 341(1939).
[66] Shaw, K. and Nolan, C., *J. Org. Chem.*, **22**, 1668 (1957).
[67] Ochoa, C. and Stud, M., *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 221 (1978).
[68] US 2337858(1943), (Dow Chemical Co.).
[69] Ross, A. A. and Bibbins, F. E., *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1341(1937).
[70] 特許公報 昭 51-143612, (日本ノヒアク株式会社).
[71] NL 6613168(1968), (N. V. Koriondlijke Nederlandshe Zoutindustrie).
[72] 特許公報 昭 61-122247.
[73] DE 2359963(1975); DE 2553931(1977); DE 2606655 (1976); DE 2603026(1977); El-chawi, M., Prange, U., Richtzenhain, H. and Vogt, W., (Dynamit Nobel A. G.).
[74] DE 2807625(1978), (Anic S. p. A.).
[75] DE 2038725(1971), (Rhône-Poulenc); FR 2055880(1971), (Rhône-Poulenc).
[76] IT 802 693(1968), (Montecatini Edison S. p. A.).
[77] 特許公報 昭 49-56911, (三井東圧化学株式会社).
[78] 特許公報 昭 49-36612 (1974), (三井東圧化学株式会社).
[79] DD 107257(1973), Kinza, H..
[80] CH 602554(1978), (Lonza A. G.).
[81] Binder, H. and Groke, K., *J. Chromatog.*, **47**, 479 (1970).
[82] Parihar, D. B. et al., *J. Chromatog.*, **27**, 276(1967).
[83] Walker, H. et al., *J. Chromatog.*, **45**, 322(1969).
[84] CH 267222(1950), (J. R. Geigy A. G.).
[85] Hellmann, H. et al., *Z. Physiol. Chem.*, **287**, 235 (1951).
[86] Fillmann, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**,171 (1948).
[87] Warner, D. T. and Moe, O. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**,2765(1948).
[88] Greenstein, J. P. and Winitz, M., "Chemistry of The Amino Acids", vol. I, chapt. 8, pp. 697～714, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1961.
[89] Langlois, M. et al., *Eur. J. Med. Chem. Chim. Therapeut.*, **13** (2),161(1978).
[90] US 4081475(1978), (Ciba-Geigy Co.).
[91] DE 1087902 (1960), (Bayer).
[92] Herman, M. A. et al., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84**,439 (1975).
[93] Eckhat, Z. et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **10**, 401(1963).
[94] Fatiadi, A. J., *Synthesis*, **165**, 241(1978).
[95] Matsuo, T. and Kodera, Y., *J. Phys. Chem.*, **70**,4087 (1966).
[96] Witanowski, M., *Tetrahedron*, **23** (11),4299(1967).
[97] Freeman, F., *Chem. Rev.*, **69**, 591(1969).
[98] Taylor, E. C. and Hartke, K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2452(1959).
[99] Inoue, H., Hare, K. and Osugi, J., *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **46**(2), 64(1976).
[100] CH 583224(1976), (Lonza Ltd).
[101] *Liebigs Ann. Chem.*, (12), 1131～1132(1987).
[102] US 2541350(1951).
[103] Woods, L. L. et al., *J. Org. Chem.*, **30**, 312(1965).
[104] Schirmenz, G. P., *Chem. Ber.*, **95**, 483(1962).
[105] Williams, J. K., *J. Org. Chem.*, **28**, 1054(1963).
[106] Grey, E. J. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, I (8), 885(1978).
[107] EP 238433(1987), (Ciba Geigy AG).
[108] Takeshida et al., *J. Org. Chem.*, **35**, 2434～2440 (1970).
[109] Bishop, B. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1606 (1963).

[110] US 3655721(1972); US 3683003(1972); DE 1946429 (1970),DE 1921662 (1969); US 3541133 (1970), (Lonza Ltd.).
[111] CH 493475(Lonza Ltd).
[112] NL 8004516 (Lonza Ltd).
[113] DE 3006492(Deutsch Gold-und Silber-Scheideaustalt Vorm Roessler).
[114] Junek, H. and Hamböck, H., *Mikrochim. Acta.*, 523 (1966).
[115] Панов, *J. Europ. Toxicol.*, **2**, 292 (1969); *J. Europ. Toxicol.*, **3**, 58(1970).
[116] Jones, G.R.N., *Nature*, **235**, 257(1972).
[117] US 3635697(1972), Schneider, B.J. and Lindstrom, R.E..
[118] DE 2535769(1976); DE 2800764(1978); DE 2800740 (1978); (CibaGeigy AG).
[119] US 3116319(1963), (Hoffman-La Roche, Inc.).
[120] DE 2443076(1974), (Merck).
[121] GB 789136(1958), (ICI).
[122] BE 519732(1953), (Gevaert Photo-Production N.V.).
[123] US 3240783(1966), (Eastman Kodak).
[124] 特許公報 昭 49-103930, (住友化学工業株式会社).
[125] *Chem. Eng. News*, 14(Jan. 14, 1971).
[126] US 3781446(1973); US 3825663(1974); US 3890360 (1975) (Gulf).
[127] Krieger, J.H., *Chem. Eng. News*, 14～17(July 4, 1977).

基本参考文献

1. Beilsteins, F.K., "Handbuch der organisher Chemie", Bd **1**, Springer-Verlag, Heidelberg, 1961.
2. Henecka, H., "Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen", Springer-verlag, Berlin, 1950.

binglun

丙　纶　Polypropylene fiber

见聚烯烃纤维。

bingquan

丙　醛　Propionaldehyde

刘光宏　化学工业部北京化工研究院

1.　概　述…… 761
2.　物理性质…… 761
3.　化学性质…… 762
4.　生产方法…… 763
4.1.　原理…… 763
4.2.　生产工艺…… 764
5.　产品规格及分析测试…… 765
6.　包装和贮运…… 765
7.　安全、保健和毒性…… 765
8.　用途…… 765
9.　衍生物…… 765
参考文献…… 765

1.　概　述

丙醛（propionaldehyde；propanal）　[123-38-6]，CH_3CH_2CHO，C_3H_6O，分子量58.078。它是重要的有机化工原料，是一种低沸点可燃性液体，具有刺激性气味。

丙醛存在于洋葱和其它一些植物的花以及干酪和其它奶制品中。低碳烷烃馏分（如丙烷—丁烷）经氧化，所得产物中含有少量丙醛[1]，经复杂的多级蒸馏可得到丙醛产品。

正丙醇在铜化合物或氧化铁存在下脱氢可以得到丙醛[2,3]。因为醇比醛更有使用价值，所以工业上不用此法生产丙醛。

另一些制备丙醛的方法，在特殊情况下也具有一定的实际意义。如缩醛裂解[4]，环氧丙烷异构化[5]，1，2-丙二醇蒸气在氧化硅上脱水[6]，以及烯丙醇在五羰基铁存在下重排[7]等。中国曾采用过环氧丙烷异构化法小规模生产丙醛。

丙醛的主要工业生产方法是羰基合成法。1938年Rölen等人首先发现，在150℃、10.1～20.3MPa（100～200atm）下，乙烯、CO和H_2的混合物，通过费-托合成所用的钴催化剂时，可反应生成丙醛，并指出这个反应对各种烯烃都适用，产物是比原料烯烃多一个碳原子的醛[8,9]。以后许多国家相继开展了羰基合成制丙醛的开发研究[10～13]。50年代起，羰基合成技术由试验阶段转入工业化，许多公司先后建立了生产装置，当时都是采用以钴为催化剂的高压法。

随着农业、医药、食品、轻纺等工业的发展，对除草剂、杀虫剂、防霉剂等的需用量迅速增加，对丙醛的需求量亦相应增加。同时，从60年代起，很多国家加强了改进羰基合成催化剂体系的探索，以达到降低反应压力的目的。用含有各种类型配位体的贵金属羰基络合物取代传统的羰基钴催化剂，取得了重大突破，使烯烃氢甲酰化反应的压力下降为高压法的十分之一左右，投资下降[14～15]。乙烯羰基合成法的优点是选择性高，生成丙醛时没有异构体。

近年来，均相催化体系非均相化亦有不少研究报道[16～18]，低压羰基合成工艺的均相络合催化剂载于固体载体上，有可能扩大催化剂的应用范围和简化催化剂回收工艺。

中国从60年代开始，系统地研究以羰基钴为催化剂的高压羰基合成技术，根据丙烯为原料的中间试验数据设计建设了生产装置[19]。以后开展了低压法的开发研究，成功地研制出丙烯低压羰基合成制丁醛[123-72-8]的铑膦络合催化剂，并将该催化剂应用于乙烯低压羰基合成制丙醛的工艺开发[20,21]。

此外，还在铑膦络合催化剂失活机理[22]、均相催化剂载体化[23～26]及用铂代替铑作为络合物的中心原子[26]等方面进行了研究。

2.　物理性质

丙醛的沸点较低，它能与醇、醚及许多有机溶剂完全互溶。其物理数据列于表1。

表1 丙醛的物理数据

项目	数据
凝固点(熔点),℃	−81
沸点,℃	
101.3kPa(760mmHg)	47.9
1.33kPa(10mmHg)	−38
蒸气压(20℃),kPa(mmHg)	34.4(258)
相对密度	
d_4^{20}	0.7970
d_4^{30}	0.7982
d_4^{25}	0.79664
折射率 n_D^{20}	1.3619
粘度,mPa·s	
0℃	0.430
25℃	0.320
比热容(20℃),J/(g·℃)	2.1856
汽化热 101.3kPa(latm),J/g	896
燃烧热,J/g	19679
闪点,℃	
Tag 开杯法	−7.22～−9.44
Tag 闭杯法	−34.4
燃点,℃	220
表面张力(20℃),mN/m(=dyn/cm)	21.8
介电常数(20℃)	17.8

丙醛在不同温度的蒸气压可用下式计算[27]。

$$\lg p = 7.07980 - \frac{1166.99}{t+230}$$

式中 p——压力,mmHg(1mmHg=133.322Pa);

t——温度,℃。

气态和液态丙醛随温度变化的物理性质可参阅文献[28]。

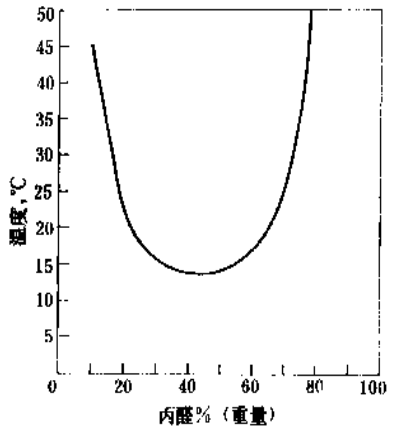


图1 丙醛-水混合物与其沸点的关系

丙醛能溶于许多溶剂,然而它与水互溶的情况是很特殊的,它们完全互溶时,形成一个具有最低沸点的混合物。不同含量的丙醛与水的混合物的沸点变化曲线如图1所示。

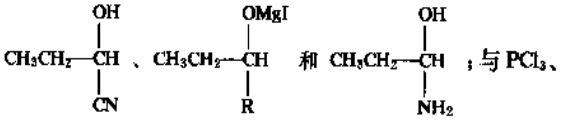
丙醛与醇、醚、氯代烷及其它许多溶剂不形成最低沸点混合物[29]。它与水及某些化合物形成二元共沸物的一些数据列于表2。

表2 丙醛与其它化合物的二元共沸物性质

其它化合物	丙醛,%(重量)	沸点 ℃	相应的饱和蒸气压 kPa(mmHg)
水	99.8	25	40(300)
	98	47.5	101.3(760)
	95.7	80	267(2000)
二硫化碳	40	40	101.3(760)
亚硝酸正丙酯	约82	47.3	101.3(760)

3. 化学性质

丙醛和其它醛类一样,是含有一个羰基官能团的有机含氧化合物,能进行醛类的一般典型反应。羰基是很活泼的基团,所以丙醛在很缓和的条件下,甚至不需要加热和其它催化剂的作用,就能和其它化合物反应[30]。各种不同分子与羰基能进行加成反应。例如,丙醛与HCN,RMgI和NH_3反应生成相应的化合物:



;与PCl_3、NH_2OH和NH_2-NH_2反应则生成$CH_3CH_2CHCl_2$、$CH_3CH_2CH=NOH$和$CH_3CH_2CH-N-NH_2$等。

丙醛能被空气[31,32]、次氯酸盐[33]、溴[34]及其它氧化剂氧化成丙酸 [64-18-16]。

$$CH_3CH_2CHO \xrightarrow{\frac{1}{2}O_2} CH_3CH_2COOH$$

在空气和醋酸钴 [71-48-7] 或醋酸铜 [142-71-2] 的存在下[35],丙醛能直接转化成丙酸酐。

$$2CH_3CH_2CHO \xrightarrow{\frac{1}{2}O_2} (CH_3CH_2CO)_2O + H_2O$$

在适当的催化剂存在下,丙醛加氢生成正丙醇[36,37]。

$$CH_3CH_2CHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2OH$$

当丙醛在紫外线照射、加热或在碘的作用下即分解,主要生成一氧化碳和乙烷[38]。它与2mol醇在酸性条件下生成缩醛,后者热解生成不饱和醚。例如,丙醛的二丁基缩醛可热解成丁基丙烯基醚[39]。

$$CH_3CH_2CHO + 2HOC_4H_9 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2CH(OC_4H_9)_2$$

$$CH_3CH_2CH(OC_4H_9)_2 \longrightarrow CH_3CH=CHOC_4H_9 + C_4H_9OH$$

丙醛与醋酸酐反应能生成酯,例如与醋酐反应可得到亚丙基二醋酸酯[40]。在三乙醇铝 $Al(OC_2H_5)_3$ 的存在下,丙醛也能发生 Tishchenko 反应,生成丙酸正丙酯[41]。

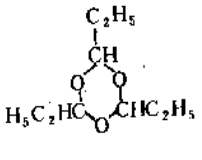
$$2CH_3CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$$

无水丙醛在氮气中是稳定的[27]，但它能生成本体聚合物，与其它醛也能生成共聚物[42]。在碱性条件下，2mol丙醛进行醇醛缩合反应，生成物进一步脱水后可得到2-甲基戊烯醛。

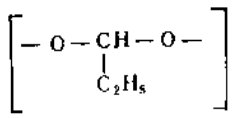
$$2CH_3CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)CHO$$

$$CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)CHO \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CHO + H_2O$$

在三氟氯乙烯和丁基锂存在下，丙醛优先生成三聚体 (1)[43]，而在阳离子交换树脂存在时，生成聚合物 (2)[44]。



(1)



(2)

在碱性介质中，丙醛与过量甲醛 [50-00-0] 反应生成三羟甲基乙烷[45~47]，与甲乙酮反应生成 4-羟基-3-甲基-2-己酮[48]。

氧化铝 [1344-28-1] 作催化剂，氨和丙醛在200℃反应生成吡啶碱，其中有3,5-二甲基吡啶和2,3,5-三甲基吡啶[49]；在负载于氧化铝上的氧化铬 [1308-38-9]存在下，500～700℃反应能生成丙烯腈 [107-13-1][50]；铜锌催化剂存在下，300～500℃时反应生成丙腈[51]。丙醛与尿素或硫脲在酸性条件下反应，能生成白色缩合产物[52]。

丙醛与乙基溴化镁按格氏机理进行反应得到三种产物：加成产物3-戊醇 [$(C_2H_5)_2CHOH$]，还原产物正丙醇 [$CH_3CH_2CH_2OH$] 和叔醇3-乙基-3-戊醇 [$(C_2H_5)_3COH$][53]。

4. 生产方法

4.1. 原　理

丙醛虽然有多种制备方法，但直至50年代初才开始工业化生产。烯烃羰基合成工艺制取相应的醛和醇开发成功后，利用此法生产丙醛的工厂才得以迅速发展。在世界丙醛生产中，羰基合成法已占绝对优势，而且主要集中在美国，1985年美国丙醛产量约占世界产量的90%以上。

乙烯与合成气进行氢甲酰化反应，按下式生成主产品丙醛。

$$C_2H_4 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CHO$$

$$\Delta H = -146kJ/mol$$

此外，还发生一系列副反应，主要有

$$2C_2H_4 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2COCH_2CH_3$$

$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow CH_3CH_3$$

$$CH_3CH_2CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH$$

$$C_2H_4 + H_2O + CO \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

烯烃氢甲酰化反应现有两种催化体系，即早期的羰基钴体系和近年开发成功的铑膦络合物催化体系。这两种催化体系的反应机理另有论述（见氢甲酰化）。

羰基钴催化体系的烯烃氢甲酰化反应机理，R. F. Heck 等人进行过研究[54~57]。在此类催化剂的存在下乙烯氢甲酰化制丙醛的反应机理综合表示如下。

$$2Co(\text{金属、氧化物、盐等}) + 8CO \longrightarrow Co_2(CO)_8 \underset{-H_2}{\overset{+H_2}{\rightleftharpoons}}$$

$$2HCo(CO)_4 \underset{+2CO}{\overset{-2CO}{\rightleftharpoons}} 2HCo(CO)_3$$

$$CH_2{=}CH_2 \downarrow$$

$$HCo(CO)_3 \rightleftharpoons C_2H_5Co(CO)_3 \overset{CO}{\rightleftharpoons} C_2H_5Co(CO)_4 \rightleftharpoons$$

$$C_2H_5COCo(CO)_3 \overset{H_2}{\rightleftharpoons} C_2H_5COCo(H)_2(CO)_3 \longrightarrow$$

$$C_2H_5CHO + HCo(CO)_3$$

以铑膦络合物为催化剂的低压羰基合成反应机理，G. Wilkinson等人进行过系统的研究[58~62]，在此类催化剂存在下乙烯氢甲酰化反应机理可综合表示如下。

$$HRhCO[P(C_6H_5)_3]_3 \underset{P(C_6H_5)_3}{\overset{CO}{\rightleftharpoons}} HRh(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$$

$$\underset{+P(C_6H_5)_3}{\overset{-P(C_6H_5)_3}{\rightleftharpoons}} HRh(CO)_2P(C_6H_5)_3$$

$$CH_2 = CH_2 \downarrow$$

$$HRh(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2 \overset{CH_2=CH_2}{\rightleftharpoons} HRh(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$$

$$\rightleftharpoons C_2H_5Rh(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2 \rightleftharpoons C_2H_5CORhCO[P(C_6H_5)_3]_2$$

$$\overset{H_2}{\rightleftharpoons} C_2H_5CORh(H)_2CO[P(C_6H_5)_3]_2 \longrightarrow$$

$$C_2H_5CHO + HRhCO[P(C_6H_5)_3]_2$$

$$HRhCO[P(C_6H_5)_3]_2 \overset{CO}{\rightleftharpoons} HRh(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$$

关于乙烯氢甲酰化反应的热力学问题，已有不少作者进行过研究和论述[63~66]。该反应的自由能与按方程式 $\Delta F = -RT\ln K$，求得的平衡常数 K，见表3。反应如下式所示。

$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2(g) + CO(g) \rightleftharpoons CH_3CH_2CHO(g)$$

表 3 乙烯氢甲酰化反应的自由能变化与平衡常数①

温度 ℃	ΔF			K_p		
	A	B	C	A	B	C
0		−16.310			1.15×10^{12}	
25	−17.473	−14.460	−17.434	6.5×10^{12}	4.05×10^{10}	6.17×10^{12}
50		−12.660			3.70×10^{8}	
75		−10.840			6.46×10^{6}	
100	−13.116	−8.930		4.8×10^{7}	1.71×10^{5}	3.8×10^{7}
125		−7.060			7.55×10^{3}	
150	−10.211	−5.220		1.9×10^{5}	4.99×10^{2}	1.41×10^{5}
175		−3.330			42.2	
200	−7.306	−1.39		2.4×10^{3}	4.39	1.62×10^{3}
225		−0.48			0.615	
250						45.71

① 表中 A、B、C 表示其数据来源不同，参见文献 [63]、[64]、[65]、[66]。

4.2. 生产工艺

以羰基钴为催化剂的高压羰基合成工艺的真正催化剂是八羰基二钴和氢羰基钴[67]，它们在高温或低一氧化碳分压的情况下很容易分解。因此，在一定的温度下，为保持它们的稳定，必须使一氧化碳分压高于下式[68]计算值大约 25MPa。

$$\lg P_{co}=7.94-\frac{2660}{T}$$

式中 T——绝对温度，K；

P_{co}——一氧化碳分压，MPa。

乙烯高压羰基合成制丙醛的反应温度通常为 100～150℃，合成气的组成为 $CO:H_2=1:1$，压力约 14.7～25MPa (150～250kgf/cm²)。来自造气工段的合成气，经压缩机升压后与乙烯输送泵送来的乙烯和含钴溶剂一起进入羰基合成反应塔底部，在适宜的温度和压力下进行乙烯氢甲酰化反应，生成丙醛。反应液和未反应的气体由塔顶逸出，经冷却后进入分离器，进行气液分离。气相由分离器顶部排出，大部分循环回反应系统，小部分放空；液相由塔底部排出，经脱钴后送精馏系统分离出产品丙醛。由液相脱出的钴，经处理再生后返回羰基合成反应系统循环使用。

该流程中的主要设备是羰基合成反应塔，亦称合成塔，它是按受压容器制造规范制造的高压设备，有不锈钢衬里以防止醛腐蚀。内部有冷却管束，用来去除反应热，达到控制反应温度的目的。

乙烯羰基合成制丙醛流程与丙烯制丁醛流程大致相同，详细流程图可参见丁醛。但乙烯氢甲酰化生成丙醛时无异构体，所以分离系统较为简单。

以铑膦络合物为催化剂的低压羰基合成工艺，目前多采用三苯基膦乙酰丙酮羰基铑作为催化剂。这种情况下，乙烯氢甲酰化反应生成丙醛所需温度约为 100℃，压力约为 1.27～1.47MPa (13～15kgf/cm²)。来自造气工段的合成气经精制后与聚合级乙烯和循环压缩机送来的气体汇合，一起进入反应器，在催化剂作用下进行乙烯氢甲酰化反应。反应粗产品与残余气体经冷凝后进入闪蒸罐，气体由顶部排出，大部分循环回反应系统，小部分放空送火炬；液体由闪蒸罐下部排出，直接进入精馏塔，塔顶排空气体亦送火炬，塔上部侧线出丙醛产品，塔底排出少量重组分可作燃料或回收有用产品。UCC 工艺流程见图 2。

该流程比传统的高压法流程大大简化了，首先由于催化剂稳定性好，废催化剂的回收再生工作量大幅度减少；再就是反应压力不高，加压气化制得的合成气压力已能满足需要，不必借助于压缩机升压，省去了压缩工段；此外，设备在低压下操作，加工维护方便。因此装置投资低压法比高压法节省 30%，操作费用降低 10%[14,15]。

该流程的主要设备是蒸发型氢甲酰化反应器，不锈钢制成，带搅拌器和冷却换热系统。

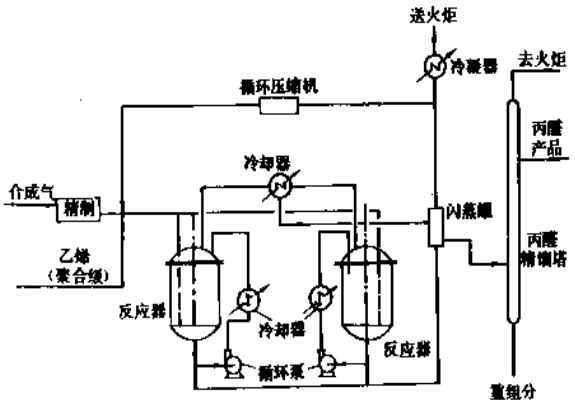


图 2 UCC 低压羰基合成制丙醛流程图

如果将丙醛和丁醛生产装置综合在一起考虑，能收到更好的经济效果。因为乙烯氢甲酰化反应比其它烯烃

容易进行，所以丁醛生产装置中排出的铑膦络合催化剂，其活性虽已下降到不能满足丙烯氢甲酰化反应的要求，但还可以在乙烯低压羰基合成制丙醛的生产装置中继续使用，使丙醛的生产成本降低。

Celanese 公司研制的低压羰基合成制丙醛流程，操作压力为 3.43MPa (35kgf/cm²)，亦采用了不同的铑催化剂体系和溶剂[69,70]。

5. 产品规格及分析测试

商品丙醛含量为 97～98%，含水量约 2%。如果有特殊需要，可先用工业干燥剂干燥，然后进行蒸馏的方法精制脱水，得到纯度更高的丙醛。但对于一般性的工业应用，往往无此必要。表 4 为丙醛的质量标准（1985 年）。

表 4　丙醛质量标准

项　　目	指　　标①
相对密度 d_4^{20}	0.7935
含量，%（体积）	≥96
水分，%（重量）	≤0.3
乙醛，%（体积）	≤0.2
丙酮，%（体积）	≤0.5
酸度，%（重量）	≤0.2
色相	≤20

① 摘自化学工业部标准化研究所编译，《化工产品质量标准》p. 437，1985.8.

丙醛可用经典的化学方法分析，也可以用光谱法测定，现在使用得最广泛的是气相色谱法，它能快速准确地测定水中[71]及其它有机物中的醛[72,73]。

6. 包装和贮运

丙醛易氧化成酸，腐蚀钢材，应避免接触空气，在氮气保护下贮存[74]。通常采用铝质或不锈钢容器，也可以用酚醛树脂衬里的碳钢容器。丙醛是易燃液体，运输时应有红色标记。

7. 安全、保健和毒性

丙醛具有刺激性气味，对皮肤、眼、口、鼻腔粘膜有刺激作用。长期吸入或大量吸入丙醛会有窒息性症状，应当在充分通风的条件下装卸和处理，避免与皮肤、眼睛和衣服等接触，空气中最大容许浓度不得超过 8000ppm。有人曾研究过丙醛的毒性，下面是试验结果[31]：经口 LD_{50}，老鼠是 1.41g/kg(体重)；一次经皮 LD_{50}，兔子是 0.54ml/kg (体重)。浓蒸气吸入情况，5min 内 6 只老鼠中有 2 只死亡，眼睛损坏。

8. 用　途

丙醛是重要的有机原料，用于一系列有机合成[63,75]。它是制取醇酸树脂，高效低毒除草剂、杀虫剂、防霉剂、橡胶硫化促进剂等的原料。由它制得的有机产品，广泛应用于涂料、塑料、农药、医药、食品、轻纺、饲料等方面。丙醛还能用作乙烯聚合的链终止剂，表 5 是丙醛的用途分配。

表 5　丙醛的用途分配（美国）

	1979 年 % (重量)	1980 年 % (重量)	1985 年 % (重量)
丙醇	68.6	67.9	65.6
丙酸	27.1	27.6	30.3
三羟甲基丙烷	2.5	2.6	2.5
其它	1.8	1.9	1.6
总量	100 (125.6kt)	100 (120.2kt)	100 (144.5kt)

9. 衍 生 物

丙醛能很容易地氧化成丙酸，加氢成正丙醇[36,37,76]。这是丙酸和正丙醇主要工业生产方法。丙醇与丙酸反应又可制得很有使用价值的丙酸丙酯。由丙酸也能制取丙酸酐，是丙酸纤维素的原料。

丙醛与甲醛一起，很容易进行羟甲基化反应，生成三羟甲基乙烷[46,47]，它广泛用于合成各种树脂，用作发泡剂和增塑剂等。

参 考 文 献

[1] US 2776317(1957).
[2] US 2173111(1939).
[3] Комаров, В. А. и Маслов, Л. В., Жур. прик. хим., 38(2), 394～398(1965).
[4] US 2759979(1956).
[5] US 2855370(1958).
[6] US 2501042(1950).
[7] US 2548171(1951).
[8] US 849548(1938).
[9] US 2327066(1944).
[10] US 2763693(1956).
[11] Bosshard, E., *J. Appl. Chem.*, 15(3), 1-259(London)(1965).
[12] DE 863653(1953).
[13] Рудковский, Д. М. и Трифель, А. Г., Хим. и технология топлив и масел, 5, 18～24(1957).
[14] *Chem. Eng.*, 82(23), 59(1975).
[15] *Chem. Eng.*, 84(26), 110～115(1977).
[16] Jarrell, M. S. and Gates, B. C., *J. Catal.*, 40(2). 255 (1975).
[17] Bayer, E. and Schurig, V., *CHEMTECH.*, 6(3), 212(1976).
[18] 公開特許　昭 49-91095(1974).
[19] 淄博石油化工厂，石油化工，4(1)，44(1975)。
[20] 刘光宏，石油化工，10(8)，584(1981)。
[21] 北京化工研究院，丙醛系列产品技术开发鉴定资料，1985 年。
[22] 刘金尧等，石油化工，12(12)，732(1983)。
[23] 何炳林、周启昭等，中国科学，B 辑，(3)，201(1985)。

[24] 何炳林、周启昭等,中国科学,B辑,(6),593(1986)。
[25] 何炳林、周启昭等,中国科学,B辑,(8),799(1987)。
[26] 王琪、田在龙,石油化工,11(4),256(1982)。
[27] Smith,T. E and Bonner,R. F., *Ind. Eng. Chem.*,43,1169~1173(1951).
[28] 卢焕章等编著,《石油化工基础数据手册》,600~601页,化学工业出版社,北京,1982年。
[29] Horsley,L. H.,"Advances in Chemistry Series • No6 • Azeotropic Data,"ACS,Washington,D. C.,1952.
[30] Чичибабин,А. Е.,"Основные начала органической химии",стр. 227~238,ГХИ,1953.
[31] Langdon,W. K. and Schwoegler,E. J.,*Ind. Eng. Chem.*,43,1011~1012(1951).
[32] 刘光宏,石油化工,12(1),59(1983).
[33] Suknevich,I. F. and Chilingaryan,A. A.,*Chem. Ber.*,68B.1210~1216(1935).
[34] Cox,B. G. and Mctigue,P. T.,*Australian J. Chem.*,17(11),1210~1216(1964).
[35] US 2491572(1949).
[36] Oldenburg,C. C. and Rase,H.,*AIChE J.*,3,462~466(1957).
[37] DE 1076109(1960).
[38] Blaedel,W. J. and Blacet,F. E.,*J. Am. Chem. Soc.*,67.1283~1285(1945).
[39] GB 776056(1957).
[40] Man,E. H.,Sanderson,J. J. and Hauser,C.,*J. Am. Chem. Soc.*,72,847~848(1950).
[41] Child,W. C. and Adkins,H.,*J. Am. Chem. Soc.*,45,3013(1923).
[42] GB 981289(1965).
[43] Meier,R. and Boehler,F.,*Chem. Ber.*,90,2344~2349(1957).
[44] Astle,M. J. and Pinns,M. L.,*J. Org. Chem.*,24,56~60(1959).
[45] US 2292926(1942).
[46] Laemmle,G. J.,Milligan,J. G. and Peppel,W. J.,*Ind. Eng. Chem.*,52,33~36(1960).
[47] Кецлах,М. М., Рудковский,Д. М. и Эпштель,Ф. А.,"Получение кислородсодержащих продуктов из непредельных углеводородов методом оксосинтеза и вторичных продуктов на их основе", стр. 125~150, Гостоптехиздат, 1960.
[48] Powell,S. G.,Murray,H. C. and Baldwin,M. M.,*J. Am. Chem. Soc.*,55,1153~1154(1933).
[49] Oparina,M. P.,*J. Russ. Phys. Chem. Soc.*,61,;2001~2010(1929).
[50] US 2412437(1946).
[51] US 2452187(1948).
[52] NL 6404923(1964).
[53] Hamelin,R.,*Bull. Soc. Chem. France*,926~930(1961).
[54] Heck,R. F. and Breslow,D. S.,*J. Am. Chem. Soc.*,83(19),4023(1961);*Chem. Ind.*,17,467(London)(1960).
[55] Picher, H., Firnhaber, B. and Kioussis, O., *Brennstoff-Chemie*,44(11),337~338(1963).
[56] Betrand,J. A.,et al.,*J. Org. Chem.*,29(4),790(1964).
[57] Orchin,M. and Rupilius,W.,*Catal. Rev.*,6,85(1972).
[58] Evans,D.,Osborn,J. A. and Wilkinson G.,*J. Chem. Soc.*,Sec. A,(12),3133(1968).
[59] Baird,M. C.,Nyman,C. J. and Wilkinson,G.,*J. Chem. Soc.*,Sec. A,(2),348(1968).
[60] Brown,C. K. and Wilkinson,G.,*Tetrahedron lett.*,22,1725(1969).
[61] Yugupsky,G.,Brown,C. K. and Wilkinson,G.,*J. Chem. Soc.*,Sec. A,(9),1392(1970).
[62] Brown,C. K. and Wilkinson,G.,*J. Chem. Soc.*,Sec. A,(17),2753(1970).
[63] 古贺雄造,石油と石油化学,11(5),71(1967).
[64] Natta,G.,Pino,P. and Matica,E.,*Chimica e Industria*(Milan),32,201(1950).
[65] Wenner,R. R.,*Chem. Eng. Prog.*,45,194(1949).
[66] Bhattacharyya,S. K.,*Petroleum*,19,119(1956).
[67] Kirch,L. and Orchin,M.,*J. Am. Chem. Soc.*,81(14),3597(1959).
[68] Ганкин,В. Ю.,Рудковский Д. М. и Трифель,А. Е.,Хим. и техн. топл. и масел,10,12~14(1966).
[69] US 4110404(1978).
[70] US 4158020(1979).
[71] Schwenk,V. et al.,*Brennstoff-Chem.*,42,192~199(1960).
[72] Hughes,K. J.,Hurn,R. W. and Edwards,F. G.,"Gas Chromatog. Intern. Symp.",2nd ed.,pp. 171~182,East lansing,Mick,1961.
[73] Кутуасов,G.,Menapace,H. and Boord,C.,*Anal. Chem.*,31,222~225(1959).
[74] 同[47],стр. 110~120.
[75] Рудковский,Д. М.,Клименко,В. Л. и Цыркин,Ф. Б.,"Оксосинтез",стр. 196~204,Гостефиздат,1963.
[76] Левин, С. З., Гуревич, Г. С., Седова, И. Г. и Батенина А. Д.,Жур. прик. хим.,38(6),1414(1965).

bingque

丙 炔 Propine

见乙炔衍生物。

bingsuan

丙　酸　Propionic Acid

张建侯　天津大学化工系

1. 概　述…… 767
2. 物理性质…… 767
3. 化学性质…… 768
3.1. 氯化反应…… 768
3.2. 缩醛反应…… 769
3.3. 分解成酮反应…… 769
3.4. 羧基还原反应…… 769
4. 生产方法…… 769
4.1. 羰基合成法…… 769
4.2. 雷佩法…… 769
4.3. 烷烃氧化法…… 770
4.4. 其它方法…… 770
4.4.1. 发酵法…… 770
4.4.2. 乙酸增碳法…… 770
4.4.3. 乙醇羰化法…… 770
5. 用途及产需情况…… 770
6. 产品规格和分析…… 771
7. 毒性和贮运…… 771
参考文献…… 771

1. 概　述

丙酸 [79-09-4]，CH_3CH_2COOH，分子量 74.08，为无色透明有刺激性气味的液体，溶于水、乙醇、乙醚和氯仿等[1]。具有低碳脂肪一元酸的典型化学性质，可生成酰氯、酰胺、腈、酯、酸酐和盐等。

丙酸早在 19 世纪中叶就已发现[2]，存在于某些动植物，如反刍动物胃液和银杏树果实等中[3,4]。在自然领域，如海水冲积层、油田深井盐水以及湖水等中也时有发现[5~9]。牛奶、奶油及其它奶制品中也含有少量丙酸[1]。丙酸也产生于各种发酵过程和化学过程，如糖类和淀粉的发酵液、纸浆厂废液、以及煤干馏和木材干馏的焦油等，都含有不同程度的丙酸[1,10~13]。

丙酸本身的用途较少，可用作防霉剂和酸化剂等，其它用途是根据应用要求，制备各种盐和合成各种有机产品等。

2. 物理性质

丙酸的主要物理性质，以及部分物理化学性质，列于表 1。在不同温度下液体丙酸的密度列于表 2。

表 1　丙酸的物理以及物理化学性质

性　　质	数　　值	参考文献
沸点，℃	141.3	[14]
熔点，℃	−20.7	[15]
密度（20℃），kg/m³	993.49	[14]
折射率 n_D^{20}	1.3865	[16, 17]
蒸气压（55.1℃），kPa	2.89	[18]
等压膨胀系数（20℃），K^{-1}	1.090×10^{-3}	[14]
临界压力，MPa	5.37	[17]
临界温度，K	612	[17]
临界摩尔体积，cm³/mol	230	[17]
摩尔热容，J/(mol·K)		
液，20.6℃	151.5	[19]
液，20～137℃	173.6	[20]
气，150℃	117.1	[2]
熔化热 ΔH_m（熔点），kJ/mol	7.531	[17]
蒸发热 ΔH_v（沸点），kJ/mol	32.28	[17]
燃烧热 ΔH_c（液，25℃），kJ/mol	−1527.3	[21]
生成焓 ΔH_f，kJ/mol		
气，25℃	−455.0	[20]
液，25℃	−509.2	[20]
生成自由焓 ΔG_f，kJ/mol		
气，25℃	−369.3	[20]

续表

性　　质	数　值	参考文献
液，25℃	−383.5	[20]
粘度（液，20℃），mPa·s	1.10	[22]
热导率，W/（m·K）		
液，20℃	0.1572	[2]
气，100℃	0.01643	[2]
表面张力（蒸气界面，20℃），mN/m	26.7	[17, 21]
介电常数（10℃）	3.30	[17]
闪点，℃	51	[17]
着火点，℃	513	[23, 24]
空气中爆炸极限，%（体积）		
上限	12	[2]
下限	2.1	[2]

表2　不同温度下的液体丙酸密度[14]

温度 T，K	密度 ρ，kg/m³	温度 T，K	密度 ρ，kg/m³
288.15	998.86	380	898.98
293.15	993.49	400	876.26
298.15	988.08	420	852.75
303.15	982.64	440	828.15
310	975.28	460	802.01
320	964.49	480	773.92
340	942.84	490	758.93
360	921.07		

丙酸水溶液的密度可按下式计算[25]：

$$\rho=\rho_w+Ap_t+Bp_t^2+Cp_t^3 \quad (1)$$

式中　ρ——溶液的密度，g/ml；

ρ_w——水的密度，g/ml；

p_t——丙酸在溶液中的含量%（重量）；

A，B，C——经验常数。

在25℃和 $p_t=0\sim40$ 的区间内，各经验常数的数值分别为：$A=0.9245\times10^{-3}$，$B=-0.99\times10^{-5}$，$C=0.361\times10^{-7}$。丙酸水溶液的密度也可由丙酸-水体系的过剩体积数据[26]进行计算。

丙酸在不同温度下的饱和蒸气压可用下式计算：

$$\lg p_v=A+B/(T+C) \quad (2)$$

式中　p_v——饱和蒸气压，kPa；

T——热力学温度，K；

A，B，C——经验常数：$A=6.6433$，$B=-1594.3$，$C=-70.55$[16]。

丙酸的饱和蒸气压，也可用较复杂的关联式进行计算，见参考文献[22]。

下列方程式表示液体丙酸的摩尔热容与温度的关系：

$$C_p=A+BT+CT^2 \quad (3)$$

式中　C_p——摩尔热容，J/(mol·K)；

T——热力学温度，K；

A，B，C——经验常数。

经验常数在不同温度区间的数值如下[19]：

温度区间	A	B	C
255～350K	139.42	−0.1996	8.19×10^4
305～445K	51.29	0.3357	0.161×10^4

对不同温度的液体丙酸的粘度和表面张力可分别用方程式（4）和（5）进行计算。

$$\ln\eta=A+B/T \quad (4)$$

式中　η——粘度，mPa·s（=cP）；

T——热力学温度，K；

A，B——经验常数。

在5～150℃温度区间，经验常数的数值为 $A=-4.116$，$B=1232$[22]。

$$\gamma=A-Bt \quad (5)$$

式中　γ——表面张力，mN/m；

t——温度，℃；

A，B——经验常数，其数值为 $A=28.68$，$B=0.0993$[17]。

丙酸与多种物质形成二元和多元恒沸溶液[21]，其中丙酸与水的恒沸溶液含丙酸17.7%（重量），沸点为99.9℃[21]。丙酸与水[27]、低碳脂肪酸[28]、丙酸乙酯[29]的二元溶液汽-液平衡数据，丙酸与水[26]、低碳脂肪酸[30]、低碳脂肪醇等[31,32]的二元溶液过剩性质数据，以及丙酸在水与其它溶剂中的分配系数[28]可分别见有关文献。

3. 化学性质

丙酸是弱酸，在20℃的离解常数为 1.338×10^{-5}[21]，由于氢键作用，可形成双分子缔合物。丙酸和乙酸相似，可反应生成盐、酯、酰氯、酰胺、酸酐等化合物（见酰酸及其衍生物）。丙酸还可进行其它多种反应，下面列举了反映一定特点的几种反应。

3.1. 氯化反应

丙酸具有 α 和 β 两种氢原子。在 PCl_3 的存在下，随着温度的升高，丙酸与氯反应，两个 α 氢原子逐次被氯取代：

$$CH_3CH_2COOH \xrightarrow{Cl_2} CH_3CClHCOOH \xrightarrow{Cl_2} CH_3CCl_2COOH$$

在有光照的情况下，β 氢原子被取代：

$$CH_3CH_2COOH \xrightarrow{Cl_2} ClCH_2CH_2COOH$$

在有丙酸酐存在下，无光及无自由基存在，温度为130℃，丙酸氯化为 α-氯丙酸的转化率达97.5%；如有光

照，则在约 110℃，氯化为 α-氯丙酸的转化率为 63.4%，氯化为 β-氯丙酸的转化率为 20.0%[33,34]。

3.2. 缩醛反应

丙酸的 α 氢原子能与醛类进行缩醛反应。在 280～350℃，磷酸硼-二氧化硅催化剂的存在下，丙酸与甲醛可进行气相反应，得甲基丙烯酸[35,36]：

$$CH_3CH_2COOH + HCHO \longrightarrow \underset{\displaystyle CH_2OHCHCOOH}{\overset{\displaystyle CH_3}{|}} \longrightarrow \underset{\displaystyle CH_2{=}C{-}COOH}{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}$$

在 $C_{6\sim12}$ 脂烃的存在下，可提高产率[37]。

3.3. 分解成酮反应

在高沸点有机溶剂如石蜡中，以氧化锆为催化剂，温度为 330℃，丙酸分解生成二乙酮，产率达 96%[38]：

$$2CH_3CH_2COOH \longrightarrow (CH_3CH_2)_2C{=}O + CO_2 + H_2O$$

3.4. 羧基还原反应

在催化剂的作用下，丙酸与氢进行气相还原反应得丙醇：

$$CH_3CH_2COOH + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH + H_2O$$

催化剂为载于 $ZnAl_2O_4$ 上的 CuO，温度为 175～350℃，压力为 0.45～35MPa[39]；也可用 Cu-ZnO 催化剂[40]。这反应也可用固体钌催化剂在液相中进行[41]。

4. 生产方法

早期制造丙酸的方法，有丙腈水解法和丙醇氧化法[3]等，但它们并未成为后来工业生产中常用的方法。近期来，用于工业生产的主要方法，属于羰化反应的有羰基合成法和雷佩（Reppe）法，属于氧化反应的有丙醛氧化法和烷烃氧化法。此外，还有发展中的其它方法。

4.1. 羰基合成法

这一方法包括两步：第一步由乙烯、一氧化碳和氢气以羰基钴或羰基铑为催化剂，在压力下进行羰基合成反应，生成丙醛（见氢甲酰化）：

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CHO$$

第二步由丙醛氧化生成丙酸：

$$CH_3CH_2CHO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

从第二步看，又可说是丙醛氧化法，而是由羰基合成获得所需的反应原料丙醛，再进一步氧化。

丙醛氧化制丙酸本身是一个独立的工业生产方法，它以空气为氧化剂，以丙酸钴或丙酸锰为催化剂，在液相进行丙醛氧化反应。反应温度为 70℃，压力为 0.35MPa，产率可达 90%[42,43]。这一氧化反应还可在其它条件下进行[44～46]。

采用羰基合成法制丙酸需要有适宜的原料来源，同时宜与由羰基合成生产其它产品相结合。本法是美国生产丙酸的主要方法之一。

4.2. 雷佩法

按雷佩合成，乙烯、一氧化碳和水在过渡金属羰基化合物的存在下进行反应，可直接制得丙酸[47]：

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

雷佩提出了一系列属于这一类型的反应，并对其催化剂进行了研究[47～52]。上述反应是这类反应的一例。对这类反应及其催化剂的研究仍在继续[53～62]。

在工业生产中，上述反应在酸性水溶液中进行，采用羰基镍为催化剂，温度为 250～320℃，压力为 10～30MPa，按乙烯计的产率可达 95%。羰基钴催化剂会增多副反应，羰基铁催化剂的活性较差，均不及羰基镍催化剂[63]。

图 1 为本法简要生产流程图。经过压缩的原料乙烯和一氧化碳混合后进入高压反应器，其中装有含羰基镍催化剂的反应溶液。反应后的混合物由反应器顶部流出，进入冷却器，冷却后一部分返回反应器起直接冷却作用，其余进入降压槽，在其中进行气液分离。分出的气体经回收镍后可用作燃料，液体则进入催化剂回收精馏塔。由塔底部所得高浓度催化剂溶液循环返回反应器。塔顶冷凝液进入脱水精馏塔，在塔底部得到粗丙酸，脱除的水分在塔顶冷凝，也返回反应器。返回的各物流都与新加的水一同进入反应器。粗丙酸再进入产品精馏塔进行精馏分离，由塔顶可得产品丙酸，塔底可得高沸点副产物。

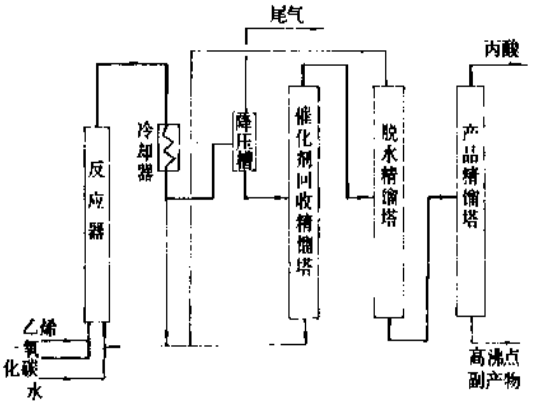


图 1　雷佩法流程图
（粗线表示主物流）

本法是由联邦德国 BASF 公司在雷佩反应的基础上进行开发并采用的。本法反应条件较其它方法要求苛刻，由于丙酸水溶液在反应温度下的强烈腐蚀作用，需要采用内壁衬银的反应器。

4.3. 烷烃氧化法

烷烃氧化法以石油和天然气工业副产烷烃为原料，可以是丁烷或石脑油，有时也用丙烷。不用催化剂或用均相催化剂乙酸钴或乙酸锰，在压力下用空气或氧气进行液相氧化。主要反应产物为乙酸，丙酸为其副产物，是生产乙酸的重要方法之一(见醋酸及其衍生物)，也是获得丙酸的一种较重要的工业方法。丙酸在所得反应产物中的成分随原料烃的组成和反应条件而有所不同[2,64~67]。

4.4. 其它方法

正在发展中的下列各法，有可能成为重要的工业生产方法。

4.4.1. 发酵法

由发酵法获得乙酸、丙酸和丁酸是很早就有的方法[3]。由于生物技术的发展，发酵法制丙酸也在技术上获得提高。一般间歇发酵器的生产能力较低，连续发酵器可以提高生产能力[68,69]，固定细胞反应器具有明显优点[68]。

发酵法制丙酸可利用各种生物物质为原料[68~72]。以玉米秸为例，先粉碎至约6mm后，与硫酸或盐酸混合，然后送入水解器。由于丙酸菌*Propionibacterium acidipropionici*同样适用于葡萄糖和木糖，所以木质纤维物如玉米秸的水解可无需分两步进行，而是可以用较浓的硫酸或盐酸进行一次水解，获得葡萄糖与木糖的混合溶液[68]，再经过滤，分离残渣后，即可用于发酵过程。

固定细胞反应器可采用填充管式，管中充以填料如拉西环。用浸入法使预先经过灭菌的填充环表面覆盖一层经过灭菌的含20%明胶和1.5%虫胶的溶液，干后用2.5%戊二醛水溶液喷淋，再用灭菌蒸馏水冲洗，最后以乙二醇进行灭菌，排放乙二醇后再用灭菌氮气吹净。至此即可向管中送入丙酸菌培养液，使在一定时间内在填充环上形成一层固定细胞膜，然后即可连续加料进行发酵。为了保持膜层厚度稳定，需定期用经过灭菌的氮气或二氧化碳进行吹净。发酵温度为36℃，pH值为7.1，加料总糖浓度为30g/L，停留时间为28h，约有总糖量的67%转化为有机酸，其中丙酸与乙酸的重量比约为1.8[68]。

生物技术的发展和生物物质的利用，使发酵法制丙酸具有新的意义和发展前景。

4.4.2. 乙酸增碳法

本法以乙酸和合成气为原料，经还原羰化反应以获得丙酸：

$$CH_3COOH+CO+2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2COOH+H_2O$$

这是羧酸同系增碳反应的一例。这类反应在酸性溶液中进行，催化剂主要为铑、钌、钯或镍的化合物，再加碘化物为促进剂，钯和镍的催化效果一般较差[73~76]。

对于乙酸增碳反应，铑催化剂的催化效果较好。制备时可采用Rh_2O_3、$RhCl_3$或$Rh(CH_3COCH_2COO)_3$等。促进剂可用碘化氢或碘甲烷。在用$Rh(CH_3COCH_2COO)_3$与碘甲烷的组合时，反应温度为220℃，压力为40MPa，当停留时间为2h时，乙酸转化率为22%。按每公斤消耗的乙酸计，可得丙酸1.05kg，还可得少量丁酸等高级酸，主要副产物为二氧化碳和甲烷[73]。

因乙酸可由甲醇羰化制得，而甲醇可由合成气制得，所以本法的重要意义在于丙酸也可由合成气制得，未来的发展是可以预期的。

4.4.3. 乙醇羰化法

与甲醇羰化制乙酸相似，丙酸也可由乙醇羰化制得[79~83]：

$$CH_3CH_2OH+CO \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

用铑或钌催化剂，以碘化物和钛化物为促进剂，在酸性溶液中进行反应的条件为：温度150~250℃，压力14~69MPa[79]。过程步骤与由甲醇制醋酸相似(见醋酸及其衍生物)。上列反应也可在气相进行，即在250~370℃。压力约20MPa时，将乙醇蒸气与水蒸气及CO的混合物通过含有少量磷酸铜的磷酸催化剂进行气相反应[81]。

在发展生物物质原料路线，有廉价的发酵法乙醇供应的情况下，由乙醇制丙酸是可供选择的方法。

5. 用途及产需情况

丙酸的直接用途较少，主要用于制备盐、酯及其它专用产品。

丙酸有灭霉菌性能，主要用于谷物和饲料等的贮存防霉[84~88]，也用作木材防护剂。丙酸是有机弱酸，用于配制锅炉去垢剂[88]、表面处理剂[89,90]、防腐蚀剂[91]、染色剂[92]、润滑剂[93]、乳化剂[94]等。丙酸也用作催化剂[95~97]。

由丙酸可制备多种盐。丙酸钠和丙酸钙用作食品添加剂，也用作饲料等的防霉剂。

丙酸是多种有机合成的原料，用于合成各种低碳醇酯，以制备香料和调味剂以及用作溶剂；用于制备丙酸乙烯和丙酸纤维素等；用于制药和合成植物保护剂、增塑剂及其它化合物。

丙酸在各项用途的分配中，以谷类、饲料防腐剂和食品添加剂占首位，其次为纤维素酯、塑料和植物保护剂，其它用途用量较少。

丙酸的需要量和年产量远小于乙酸。以美国为例，90年代初期，丙酸产量约110kt，约为乙酸产量的6%，与其它低碳脂肪酸相比，丙酸需求量的增加最快[75]。由于丙酸对谷物贮存的防霉性能良好，加以新用途的继续开发，丙酸是属于很有发展前景的产品。

6. 产品规格和分析

通常，高纯度商品丙酸浓度大于99.8%，含硫酸盐、氯化物等无机杂质在1ppm以下[2]。按食品化学品规格要求，丙酸浓度为99.0%[94]。一般商品的规格，丙酸浓度≥96%[98,99]。

丙酸一般用酸碱滴定法测定。对于混合酸稀水溶液、污水、空气、食品等中的丙酸含量的分析检测，用气相色谱分析或高效液相色谱分析[100~104]。

7. 毒性和贮运

由于丙酸被广泛地用于食品、谷物和饲料中，因此曾深入研究丙酸的毒性，丙酸为具有特殊刺激性和腐败气味的油状液体。属低毒类，与冰醋酸相似，在高浓度接触时可引起皮肤、眼和粘膜表面的局部损伤。饮用水中丙酸的允许浓度应为1mg/L以下。丙酸在生物代谢中能快速分解，无生态负作用[2]。它的急性毒性，大鼠经口LD_{50}为4.92g/kg，兔子经皮LD_{50}为0.5g/kg[105]。

丙酸可燃，有发生火灾的危险。贮存处应保持阴凉通风，远离明火和高热，应与氧化剂和碱等分开存放。处理时应穿戴防护手套、防护服和防护面具，被溅时用水冲洗。灭火剂可用泡沫、二氧化碳、砂土等。

丙酸可用铝、不锈钢或有聚乙烯衬里的钢罐贮存和运输，保持密封。对丙酸水溶液，则铝罐也不适用。运输中应保持包装完好[24,98,106]。

参考文献

[1] Markley, K. S., "Fatty Acids", 2nd ed., part I, p. 36, Interscience Pub., 1960.

[2] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 19, S. 453, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.

[3] "Beilstein's Handbuch der organischen Chemie", 4. Auft., Hll, S. 234, Verlag-Springer, Berlin, 1920.

[4] Shatar, S., "Symposium Papers—IUPAC Int. Sym. Chem. Nat. Prod., 11th", 2, 461(1978); *CA*, 91, 207424r (1979).

[5] Sansone, F. J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50(1), 99~105 (1986); *CA*, 104, 115635u(1986).

[6] Workman, A. L. and Hanor, J. S., *Trans-Gulf Coast Assoc. Geol. Soc.*, 35, 293~299(1985); *CA* 104, 189302e(1986).

[7] Miller, D. et al., *Mar. Biol.* (Berlin), 50(4), 375~383 (1979); *CA*, 90, 192257s(1979).

[8] Lawless, J. G. and Yuen, G. U., *Nature* (London), 282 (5737), 396~398(1979); *CA*, 92, 1504936(1980).

[9] Hama, T. and Handa, N., *Arch. Hydrobiol.*, 90(1), 106 (1980); *CA*, 94, 108913e(1981).

[10] Krochta, J. M. et al., *Fundam Thermochem. Biomass Convers.* [Pap.-Int. Conf.], 1073~1086(1982, pub. 1985); *CA*, 103, 56706x(1985).

[11] Chum, H. L. and Baizer, M. M., "The Electrochemistry of Biomass and Derived Materials," pp. 72~74, p. 82, ACS, Washington, D. C., 1985.

[12] Hendrichs, B. et al., *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 15, 241~245 (1986); *CA.*, 105, 41186v(1986).

[13] US Appl. 600824(1984) Mays, T. D. and Farnili, P. N.; *CA*, 104, 67534m(1986).

[14] Hales, J. L. et al., *J. Chem. Thermodynamics*, 15(3), 211 (1983).

[15] Gallant, R. W., *Hydrocarbon Processing*, 47(6), 139(1968).

[16] Dreisbach, R. R. and Martin, R. A., *Ind. Eng. Chem.*, 41 (12), 2875(1949).

[17] Dean, J. A., "Handbook of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, (1987).

[18] Ambrose, D. et al., *J. Chem. Thermodynamics*, 13(8), 795 (1981).

[19] Martin, J. F. and Andon, R. J. L., *J. chem. Thermodynamics*, 14(7), 679(1982).

[20] "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1984.

[21] Weast, R. C. et al., "Handbook of Chemistry and Physics", 66th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985.

[22] Reid, R. C. et al., "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York 1987.

[23] Steere, N. V., "Handbook of Laboratory Safety", 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1971.

[24] 《化学危险物品手册》，上海科技出版社，1983年。

[25] "International Critical Tables", vol. III, p. 111, McGraw-Hill, New York, 1928.

[26] Casanova, C. et al., *J. Chem. Thermodynamics*, 13(3), 241 (1981).

[27] Dakshinamurtz, P. et al., *J. Applied chem.* (London), 11, 226 (1961).

[28] Tamir, A. et al., *Fluid Phase Equilib.*, 10 (1), 9(1983).

[29] *Am. Inst. Chem. Engineers, Symp. Series*, 81(244), 65(1986).

[30] Haase et al., *Zeitschrift für Naturforschung*, 38A(12), 1400 (1983).

[31] 同[30], 40A(9), 947(1985).

[32] Ventateawarlu, P. and Raman, G. K., *J. Chem. Eng. Data*, 30 (2), 180(1985).

[33] Fuson, R. C., "Reactions of Organic Compounds", p. 136, John Wiley, New York, 1962.

[34] DE 3442672(1985) Landuer, F.; *CA*, 105, 6185x(1986).

[35] US Appl. 624040 (1984), (Amoco Corp.); *CA*, 104, 209163r(1986).

[36] US Appl. 623945(1984), (Amoco Corp.); *CA*, 105, 43526e (1986).

[37] US Appl. 624050(1984), (Amoco Corp.); *CA*, 105, 43528g (1986).

[38] JP-Kokai 61207354(1986), Tagawa, K.; *CA*, 106, 52127y (1987).

[39] US Appl. 650947(1984), Moy, D.; *CA*, 104, p209171s

(1986).
[40] Vedage, G. and Klier, K., *J. Catal.*, 77(2), 558(1982); *CA*, 98, 53113u(1983).
[41] US Appl. 615026(1984), Allen, B. R.; *CA*, 104, 151694(1986).
[42] Bakshi, A. S., *Oil and Gas J.*, 83(47), 99(1985).
[43] Langdon, W. K. and Schwoegler, E. J., *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1011(1951).
[44] RO 84438(1984), Valceanu, R. and Gazdac, V. D.; *CA*, 103, 104559a(1985).
[45] EP Appl. 128713(1984), Yamada, M. et al.; *CA*, 102, 131540y(1985).
[46] US Appl. 79884(1979), Fiato, R. A. and Pruett, R. L.; *CA*, 95, 80182k(1981).
[47] Reppe, W. und Kröper, H., *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 582, 38(1953).
[48] 同[47], 582, 1(1953).
[49] 同[47], 582, 72(1953).
[50] 同[47], 582, 87(1953).
[51] 同[47], 582, 116(1953).
[52] 同[47], 582, 133(1953).
[53] Bird, C. W., *Chem. Rev.*, 62 (4), 286(1962).
[54] US 4372889(1983), Rizkalla, N.
[55] US 2739169(1956), Hagemeyer, H. J. Jr.
[56] US 3151155(1964), McKoy, J. W. H. et al.
[57] Kniften, J. F., *J. Org. Chem.*, 41(5), 793(1976).
[58] 同[57], 41(5), 2885(1976).
[59] Kniften, J. F., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 496(1978).
[60] US 4588834(1986), Larkin, J. M.; *CA*, 105, 42340c(1986).
[61] GB Appl. 2140004(1984), Cook, J.
[62] US 3989748(1976), Roth, J. F. et al.
[63] US 3835185(1974), Hohenschutz, H. et al.
[64] Broich, F., *Chem-Ing. Tech.*, 34, 45～61(1962).
[65] "1959 Petroleum Handbook", *Petroleum Ref.*, 38(11), 235(1959).
[66] Lowry, R. P. and Aguilo, A., *Hydrocarbon Processing*, 53(11), 103(1974).
[67] Saunby, J. B. and Kiff, B. W., *Hydrocarbon Processing*, 55(11), 247(1976).
[68] Clausen, E. C. and Gaddy, J. L., *Chem. Eng. Prog.*, 80(12), 59(1984).
[69] Blanc, P. and Goma, G., *Bioprocess Eng.*, 2(3), 137(1987); *CA*, 107, 132555x(1987).
[70] Vorobjeva, L. L. et al., "Eu. Congr. Biotechnol., 3rd", 690 1984; *CA*, 105, 23036s(1986).
[71] Blanc, P. et al., *Biomass*, 12(1), 49(1987); *CA*, 107, 132557z(1987).
[72] Najafpour-Darzi, G., *Diss. Abstr. Int. B*, 45(8), 2624(1985); *CA*, 102, 147492v(1985).
[73] Kniften, J. F., *Hydrocarbon Processing*, 60(12), 113(1981).
[74] Kniften, J. F., *Chemtech*, 11(10), 609(1981).
[75] McGarney et al., *J. Org. Chem.*, 47(27), 5422(1982).
[76] US 4007130(1977), Leach, C. S. et al.; *CA*, 86, 111643g(1977).
[77] US Appl. 164629(1980), Kniften, J. F.; *CA*, 98, 180797d(1982).
[78] US Appl. 164632(1980), Kniften, J. F.; *CA*, 98, 180798e(1982).
[79] US 4514336(1985), Ryan, R. C. and Slaugh, L. H.
[80] Dekleva, T. W. and Forster, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3565(1985).
[81] Hardy, D. V. N., *J. Chem. Soc.*, 358(1936).
[82] US Appl. 219786(1980), Rizkalla, N.; *CA*, 97, 162382f(1982).
[83] DE－OS 3429179(1986), Erpenbach, H. et al.; *CA*, 105, 45246n(1986).
[84] Singh, P. P. et al., *J. Stored Prod. Res.*, 23(3), 169(1987); *CA*, 107, 216396j(1987).
[85] DD 161131(1985), Riedmann, W. D. et al.; *CA*, 103, 122051h(1985).
[86] Ghosh, J. et al; *Acta Agric. Scand.*, 35(3), 245(1985); *CA*, 104, 87266d(1986).
[87] DE－OS 3220233(1983), Gipp. W.; *CA*, 100, 67366a(1984).
[88] DD 226908(1985), Mueller, W. et al.; *CA*, 104, 73467h(1986).
[89] CS 221383(1986), Leeb, J. et al.; *CA*, 105, 62365t(1986).
[90] DD 242620(1985), Mueller, W. et al.; *CA*, 107, 60830h(1987).
[91] Hori, Y. et al., *Electrochim. Acta*, 31(5), 555(1986); *CA*, 105, 50759m(1986).
[92] Bendak, A. and Ibrahim, I. T., *Tinctoria*, 83(2), 47(1986); *CA*, 104, 226244k(1986).
[93] DD 151959(1981), Buechner, R. et al.; *CA*, 96, 202384w(1982).
[94] Hawley, G. G., "The Condensed Chemical Dictionary", 9th ed., Reinhold, V. N., New York., 1977.
[95] EP Appl. 2749(1979), Shigeyasu, M. et al.; *CA*, 91, 211098e(1970).
[96] US 4218386(1980), Hogen, T. J. et al.; *CA*, 93, 185789a(1980).
[97] Kleimann, H., *Angew. Makromol. Chem.*, 98, 185～194(1981); *CA*, 95, 169876n(1981).
[98] 《化工产品手册》, 208 页, 化工出版社, 北京, 1985 年。
[99] 《化工产品应用手册》, 上海科技出版社, 上海, 1988 年。
[100] Larson, M. et al., *Chromatographia*, 17(4), 185(1983); *CA*. 99, 7021k(1983).
[101] Gilland, J. C. Jr. et al., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 42(8), 630(1981); *CA*, 95, 137458m(1981).
[102] Hoshika, Y., *Anal. Chem.*, 54(14), 2433(1982); *CA*, 97, 187318c(1982).

[103] Ng, L. L. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **19**(11), 1082 (1985); *CA*, **103**, 153002x(1985).

[104] Tsai, C. P. et al., *Anal. Chem.*, **58**(1), 2(1986); *CA*, **104**, 81315x(1986).

[105] 董华模主编,《化学物的毒性及其环境保护参数手册》,534页,人民卫生出版社,北京,1988年。

[106] 邓健民,张志纯译,《工业化学品安全手册》,徐氏基金会,台北,1978年。

bingtong

丙　酮　Acetone

曹　钢　北京燕山石油化工公司化工二厂
陈洪钫　天津大学化工系

1. **物理性质**…… 775
2. **化学性质**…… 776
3. **生产方法**…… 777
3.1. 异丙苯法…… 777
3.2. 发酵法…… 780
3.2.1. 菌种培养…… 780
3.2.2. 发酵原料的配制…… 780
3.2.3. 发酵…… 781
3.2.4. 产品分离…… 781
3.3. 异丙醇法…… 782
3.3.1. 直接脱氢法…… 782
3.3.2. 催化氧化法…… 782
3.3.3. 两步法…… 782
3.4. 烃类氧化法…… 783
3.5. 其它方法…… 783
4. **产品规格、分析方法和包装贮运**…… 784
5. **经济概况**…… 784
6. **毒性和工业卫生**…… 784
7. **用途**…… 785
参考文献…… 785

丙酮 [67-64-1] 又称二甲基酮，结构式 CH_3COCH_3，分子式 C_3H_6O，分子量 58.081，是酮类中结构最简单，也是最重要的化合物。它是一种微带甜味的无色透明液体，易燃。丙酮与水以及大部分有机液体如醚、甲醇、乙醇、酯类均能完全互溶，亦能溶解 25 倍体积的乙炔，是一种用途广泛的溶剂。它也是一种重要的有机化工原料，主要用于生产甲基丙烯酸甲酯、双酚 A、二丙酮醇及其衍生物。在医药、农药和香料行业中，丙酮是生产乙烯酮、丁烯酮、异丙胺、异佛尔酮、β-紫罗兰酮等的主要原料。1984 年世界丙酮总产量达 1677kt[1]。

世界上最早出现的制备丙酮的方法是将醋酸钙干馏。当时醋酸钙是采用木材干馏的方法先得到醋酸，再将其用石灰中和而得的。1914 年出现了发酵法生产丙酮的工艺。以碳水化合物如淀粉为原料，经细菌发酵得到丙酮、丁醇和乙醇，再经分离制取丙酮。随着石油化学工业的发展，1936 年在美国开始采用异丙醇脱氢法生产丙酮。60 年代以前发酵法和异丙醇脱氢法是生产丙酮的主要方法。到了 70 年代随着异丙苯法生产苯酚、丙酮工艺的完善和发展，异丙苯法生产的丙酮的比例不断增加，该方法已成为生产丙酮的主要方法。1980 年异丙苯法生产的丙酮占总产量的 67.9%。

1. 物理性质[2]

在常温下，丙酮是无色透明、易挥发的液体，有关物性数据见表 1。

表 1　丙酮的有关物性数据

项　目	数　据
沸点 (101.3kPa)，℃	56.2
凝固点，℃	−94.7
临界温度，℃	235
临界压力，MPa	4.6
临界密度，g/cm³	0.278
折射率 n_D^{20}	1.35868
体积膨胀系数 (18℃)，K^{-1}	1.43×10^{-3}
压缩系数 (18℃)，kPa^{-1}	1.286×10^{-6}
液体介电常数 (25℃)	20.70
蒸气相对密度	2.0025 (空气为 1)
自燃点，℃	538
闪点 (闭杯法)，℃	−18
空气混合物爆炸范围 (20℃)，%	
(丙酮，体积)，上限	13
下限	2.13

丙酮的相对密度、粘度和表面张力的数据可见表2。有关热性质及蒸气压数据见表3及表4。

表2 不同温度下丙酮的相对密度、粘度和表面张力数据

温度,℃	粘度,mPa·s	相对密度	表面张力 mN/m
0	0.40	0.807 (d_{20}^{20})	26.2
20	0.32	0.783 (d_{20}^{20})	23.7
40	0.27	0.759 (d_{20}^{40})	21.2

表3 丙酮的热性质数据

项 目	数 值
液体比热容,(20℃),kJ/(kg·K)	2.135
熔融热 (−95℃),kJ/kg	98.47
蒸发潜热 (56.2℃),kJ/kg	520.41
摩尔熵,kJ/mol·K	0.2001
摩尔燃烧热,kJ/mol	1804
摩尔生成热 (20℃),kJ/mol	235.3
液体导热系数,W/(m·K)	1.976

表4 丙酮的蒸气压数据

温度,℃	20	30	40	50
蒸气压,kPa	24.0	37.3	56.0	82.8
温度,℃	60	80	100	140
蒸气压,kPa	114.8	214.8	372.8	929.6

丙酮不与水形成二元共沸物，但与其它有机化合物可形成二元和三元共沸物，见表5，6[3,4]。

表5 丙酮二元共沸体系

第二组分	共沸物中丙酮含量 %(重量)	共沸点 (101.3kPa),℃
四氯化碳	88.5	56.08
2-氯丁烷	80	55.75
己 烷	53.5	49.70
醋酸甲酯	49	55.65
二乙胺	38	51.55
二硫化碳	33	39.25
叔丁基氯	25	49.20
异戊二烯	20	30.5
1-氯丙烷	15	45.8
甲 醇	14	55.59

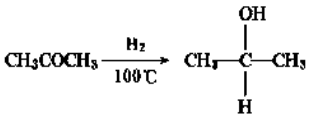
表6 丙酮三元共沸体系[5]

其它两组分名称	组成,%(重量)	共沸点 (101.3kPa),℃
水 二硫化碳	0.81 75.21	38.04
水 异戊二烯	0.4 92.0	32.5
氯仿 甲醇	46.7 23.7	57.5
氯仿 乙醇	70.2 6.8	55.0
甲醇 环己烷	16 40.5	51.1
醋酸甲酯 己 烷	5.6 43.3	49.7

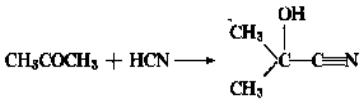
2. 化学性质

丙酮分子含有非常活泼的羰基，具有典型的脂肪族酮类的性质。其主要化学反应如下。

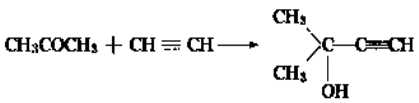
(1) 还原反应 丙酮经催化加氢或在还原剂（如锌和醋酸）存在下发生还原反应，生成异丙醇。



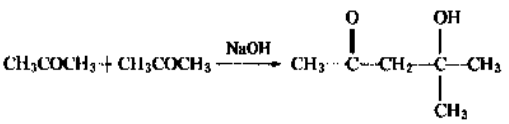
(2) 加成反应 在强碱条件下，与氰化氢反应生成丙酮氰醇，这一反应进行很快，产率高。

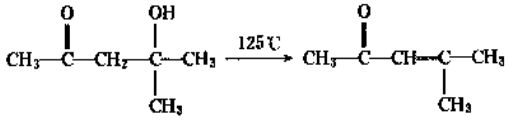


由于丙酮氰醇是生产甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸酯类的中间体，因此这一反应在工业上有重要意义。在氢氧化钾存在下，丙酮和乙炔反应生成二甲基乙炔基甲醇，后者可以用来合成异戊二烯。

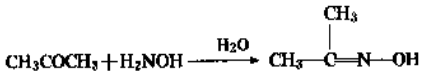


(3) 缩合反应 在酸或碱的催化作用下，两个分子的丙酮发生缩合反应生成二丙酮醇，后者脱水生成异亚丙基丙酮。

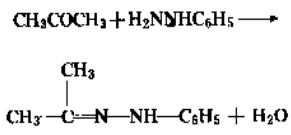




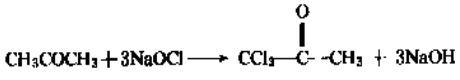
(4) 与胺类化合物的反应　丙酮与羟胺反应生成酮肟。



丙酮与肼和肼的衍生物作用：

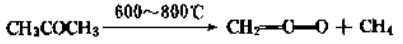


(5)取代反应　由于羰基影响，α-碳原子上的氢原子趋于活泼，易发生取代反应。

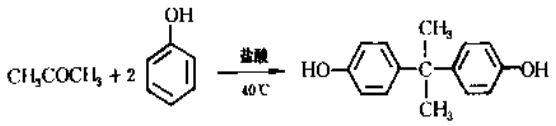


这一反应也叫作卤仿反应。

(6) 热裂解　丙酮蒸气加热到 600～800℃时生成烯酮，后者是一种重要的有机合成原料。



(7)丙酮与苯酚反应生成二酚基丙烷(又称双酚 A)。



这一反应生成的双酚 A 是生产环氧树脂和聚碳酸酯的重要原料。

3. 生产方法

在第一次世界大战以前，丙酮是采用醋酸钙热分解的方法生产，醋酸钙是由焦木酸(木材干馏的冷凝物)用石灰处理得到的。战争期间由于需要大量的丙酮制造无烟火药，从而促进了丙酮其它生产方法的研究，自 1920 年美国 C. Weizmann 等人发现可用糖蜜发酵制丙酮、丁醇和乙醇[6]以后，发酵法在美国和其它国家得到了迅速的发展。战后因为丁醇无销路曾一度停产。后来发现丁醇可用于硝酸纤维素、涂料、助剂等方面，发酵法又有了新的发展。直到 50 年代后期，由于其它生产方法的工业化，发酵法才失去竞争力。

由异丙醇脱氢法生产丙酮是在 1936 年由美国 Shell 化学公司实现了工业化。从此以后异丙醇脱氢法便逐步取代发酵法成为生产丙酮的主要方法。然而由于异丙苯法生产苯酚联产丙酮的迅速发展，使异丙醇法又降到次要地位。

采用异丙苯法生产苯酚并联产丙酮是在 1953 年由英国 Distillers 公司和美国 Hercules 炸药公司提供技术，在加拿大 B. A. Shawinigan 化学公司实现了工业化生产。据报道，苏联也于 1949 年实现了工业化。到 60 年代中期异丙苯法生产的苯酚已占苯酚总产量的 50%，随之而来的是在丙酮生产中，由异丙苯法联产得到的丙酮的比例迅速增加。美国丙酮生产中不同方法所占比例的变化充分证明了这一点，见表 7。

表 7　美国丙酮不同生产方法的产量

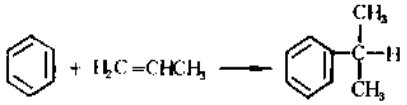
年份	异丙醇法		异丙苯法		其它方法		总产量
	产量，kt	比例，%	产量，kt	比例，%	产量，kt	比例，%	kt
1960	278	80.6	47	13.6	20	5.8	345
1965	339	66.5	152	29.8	19	3.7	510
1970	378	51.6	328	44.8	26	3.6	732
1975	312	41.9	432	58.1			744
1980	300	30.2	694	69.8			994
1981	271	27.9	702	72.1			973

与异丙苯法相似，在生产间甲酚和对苯二酚时也联产丙酮。除此之外还有丙烯氧化法和液化石油气氧化法等生产方法。

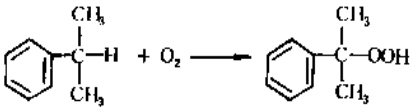
3.1. 异丙苯法[7]

有关异丙苯法生产苯酚联产丙酮的详细论述可见苯酚生产方法（见苯酚）此法包括以下三个化学反应。

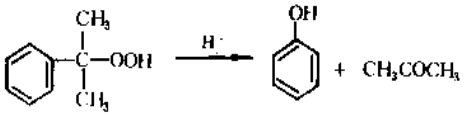
苯用丙烯烷基化生成异丙苯：



异丙苯氧化生成过氧化氢异丙苯：



过氧化氢异丙苯分解生成苯酚和丙酮：



异丙苯法生产丙酮的工艺流程见图 1。

从图 1 可以看出丙酮精制采用两个精馏塔，其作用是脱除丙酮中的杂质，主要是水和还原性物质（如乙醛）。

丙酮与水不形成共沸混合物，因此可以用一般的精馏方法脱水，只要精馏塔有足够的塔板数并保证适当的操作条件（如回流比）即可。研究丙酮-水二元体系汽液

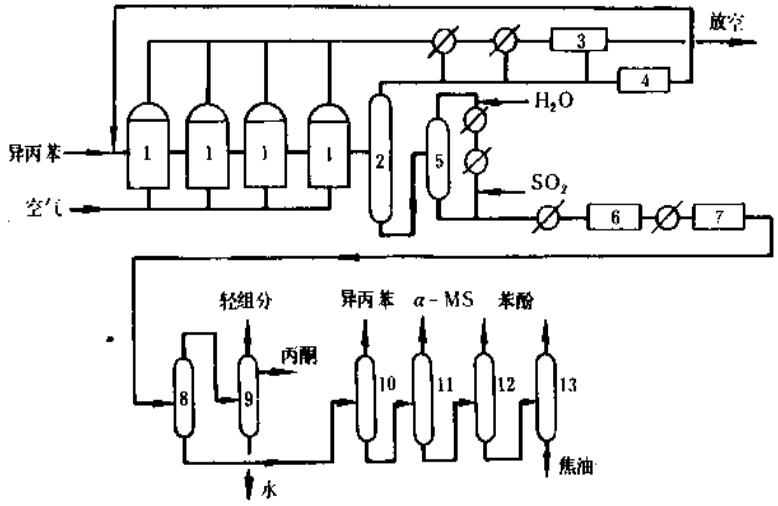


图1 异丙苯法生产丙酮流程图

1—氧化反应器；2—提浓塔；3—活性炭吸附器；4—异丙苯碱洗器；5,6—分解反应器；7—离子交换除盐器；8—粗丙酮塔；9—丙酮精制塔；10—异丙苯塔；11—α-甲基苯乙烯（α-MS）分离塔；12—苯酚成品塔；13—苯酚回收塔

平衡数据，特别是高浓度区的数据（见表8）[8]表明，在高浓度区平衡曲线迅速接近对角线。这表明当要求丙酮含水量低时（例如小于0.2%），需要增多塔板数，加大回流比，从而使建设费用和操作费用增多。

表8 高浓度区丙酮-水二元系平衡数据

液相丙酮含量	气相丙酮含量
0.8990	0.9245
0.9625	0.9680
0.9771	0.9801
0.99726	0.99738

改变这一状况的有效方法是使过程在减压下进行。减压时丙酮和水的相对挥发度见表9。从表中数据可以看出，减压时二者的相对挥发度明显增大，因此丙酮易与水分离。计算表明，当采用70块塔板的精馏塔精制丙酮时，为了得到含水0.2%（重量）的丙酮，在常压下精馏时回流比为5～6，而减压（40kPa）操作时回流比仅为2～3。显然，减压操作可以使能耗大大降低，这也是国外绝大部分装置采用减压精馏的原因。

表9 不同压力下丙酮-水的相对挥发度

操作压力 kPa	丙酮-水相对挥发度	
	丙酮浓度95%	丙酮浓度接近100%
101.3	1.22	1.09
66.7	1.52	1.29
46.7	1.61	1.43
26.7	1.82	1.67

丙酮中的另一类杂质是还原性杂质，主要是乙醛。不论采用何种工艺路线生产丙酮，脱除醛类杂质都是其精制过程中的一个关键问题，而且都是在丙酮精馏脱水的过程中进行的。目前，在工业上采用的脱醛方法主要有物理方法和化学方法两种。物理方法是根据醛类杂质与丙酮的沸点不同，利用精馏的办法加以分离。而化学方法是借助化学品与醛类反应的方法将其除去。有时也采用两者相结合的办法，以得到高质量的产品。现将该两种方法分述如下。

（1）物理方法脱醛 乙醛沸点（20.2℃）远低于丙酮，所以在工业上常常采用精馏的方法分离。最简单的办法是在丙酮精馏脱水过程中，塔顶设置分凝器（见图2）。

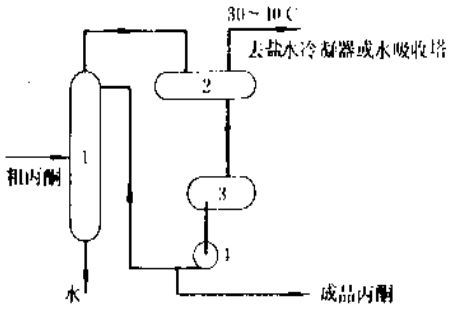


图2 物理法丙酮精制流程图

1—丙酮精制塔；2—分凝器；3—回流槽；4—泵

如图2所示，控制分凝器出口温度在30～40℃，可

以使乙醛在其中保持气态，从而达到与丙酮分离的目的。这种方法流程简单，但缺点是未冷凝的尾气温度高，丙酮损失大。为提高收率，还要回收尾气中的丙酮。回收的方法很多，例如在发酵法生产丙酮时，可以采用低温水洗涤尾气的办法。洗涤后富含丙酮的水可以返回发酵工序循环使用。

在异丙苯法生产丙酮时，常常设置一个脱醛塔，见图3。

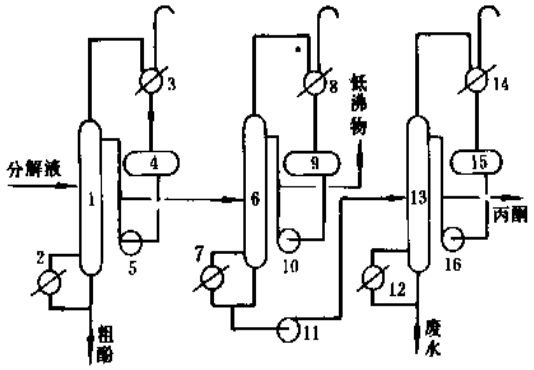


图3　物理法丙酮精制流程图

1—粗丙酮塔；2，7，12—再沸器；

3，8，14—冷凝器；4，9，15—回流罐；

5，10，11，16—泵；6—脱醛塔；13—精丙酮塔

采用脱醛塔可使丙酮中醛类杂质脱除得比较彻底。但如果要求图3中脱醛塔顶部的低沸物中不含丙酮，则须采用较大的塔板数和回流比。因此，为了降低基建投资和操作费用，设计脱醛塔时其塔顶馏分组成含有一定量丙酮。这一馏分可以返回到分解反应系统。但是，这样又造成了醛在系统中的积累，所以还要辅之以化学脱醛的方法。

(2) 化学方法脱醛　化学方法脱醛是借助化学品的作用将醛类杂质氧化或缩合成高沸点物质，进而与丙酮分离。工业上一般加碱（氢氧化钠）使醛缩合成高沸点物质。乙醛在碱催化作用下发生如下反应：

$$2CH_3—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—H \rightleftharpoons CH_3—\overset{OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—H \longrightarrow$$

$$CH_3—CH=CH—CHO + H_2O$$

第一步是缩合反应生成丁醇醛，它可进一步脱水生成丁烯醛，两者沸点均高于丙酮，很容易与丙酮分开。在反应过程中碱起催化作用。为使缩合反应进行得更完全，要求碱与丙酮混合均匀。最佳条件是使丙酮和碱互溶，呈均相存在。

缩合反应是在丙酮、水和碱三种物质组成的体系中进行的。由于各种物质的数量不同，这一体系可以形成两相，也可能是均相，见图4[9]。在形成两相时，其中含丙酮多的一相称为富丙酮相，含碱多的一相称为富碱相。体系呈两相对缩合反应不利，因为富丙酮相中碱量很少，不能充分地使醛类缩合，而富碱相中由于碱浓度高，又会促使丙酮缩合而造成损失。因此，为了减少丙酮损失，应控制在图4的均相区内，并以此为依据，计算出加碱量和加水量。

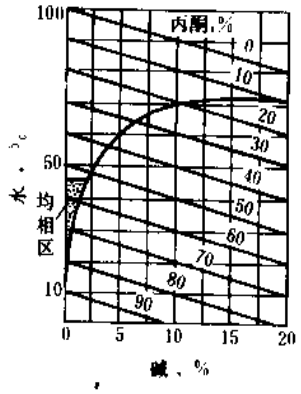


图4　丙酮-碱-水三元相图

从醛缩合反应式还可以看出，缩合反应是可逆的。在碱性介质中当温度升高时，逆反应速度加快，为了防止缩醛在丙酮精制过程中分解，要严格控制塔釜温度。化学法精制丙酮的流程见图5。

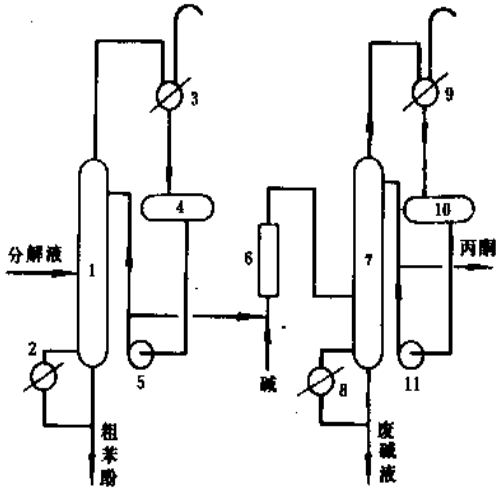


图5　化学法丙酮精制流程图

1—粗丙酮塔；2，8—再沸器；3，9—冷凝器；

4，10—回流罐；5，11—泵；

6—碱洗混合器；7—丙酮精制塔

分解液进入粗丙酮塔，蒸出的粗丙酮经冷凝后部分回流，其余送入碱洗混合器与碱充分混合。丙酮中大部分醛缩合成高沸点物。反应后，丙酮和碱一起进入丙酮精制塔，由塔顶采出成品丙酮，塔釜液经适当处理后排放。为防止缩合物在丙酮精制塔中再次分解生成醛，有

时在塔进料板以上第10块板处还要加入少量碱液。

除了加碱脱醛以外，还可以采用加入氧化剂的方法将醛类氧化，这种办法不仅可以除醛，还可以除去其它的还原性杂质。例如在图5的混合器中加入过氧化钠的水溶液代替碱，可以达到同样效果。过氧化钠加入量不超过丙酮进料量的0.1%（以100%过氧化钠计）。

3.2. 发酵法

在19世纪中叶，Pasteur观察到由乳酸及乳酸钙发酵制丁酸时丁醇作为副产物出现。以后很多科学家致力于发酵菌种的研究，直到1914年C. Weizmann分离出一种菌，能使各种谷物原料发酵得到丙酮。这种细菌被叫作醋酪酸梭菌。人们发现在采用不同的菌种时，所得到的发酵产物也不相同，见表10[10]。

表10 各种梭菌的产物组成

细菌名称	产物组成，%				美国专利号
	丁醇	乙醇	丙酮	异丙醇	
C. Saccharobutylacetonicum -liquefaciens-gamma, -delta	58～74	2～6	24～36		2139108
C. granulobacter-acetobutylicum	60～75	1～10	25～30		2195629
C. propylbutylicum alpha	65～70	3～4	5～10	16～20	2132039

1914年世界上第一座以谷物为原料采用Weizmann发酵法生产丙酮的工厂建成投产。第二次世界大战期间，日本研究以糖蜜为原料发酵生产丙酮的工艺，并实现了工业化。这一方法由于糖蜜原料来源广泛，价格便宜因而引起重视，1945年美国首家以糖蜜为原料生产丙酮的工厂投产。从此发酵法成为生产丙酮的重要方法之一，直到50年代后期，随着石油化工的发展才逐渐被异丙醇法和异丙苯法所取代。但是由于发酵法所用的原料除谷物以外还有糖蜜、碳水化合物（如亚硫酸盐废液、木材糖水解液等）甚至野生植物，所以在这些资源丰富的国家和地区，发酵法仍有一定的竞争能力。

发酵法生产丙酮大致由菌种的培养、发酵原料的配制、发酵和产品分离几部分组成。

3.2.1. 菌种培养

丙酮、丁醇发酵所采用的菌种是醋酪酸梭状芽孢杆菌，俗称丙酮丁醇菌。它是一种厌气性有鞭毛的杆状菌，可以用于淀粉质原料（如玉米）和糖质原料（如糖蜜）的发酵。发酵后生成丙酮、丁醇和乙醇。

在自然界中，尤其是在生长谷物的土壤中，以及粮食和蔬菜的表面都带有丙酮丁醇菌。可以利用孢子的厌气性和耐热性采用热淘汰法或单细胞分离的方法进行分离和选取，获得供生产用的菌株。在工厂中大都采用引进的国内外先进菌种或采用本厂菌种复壮的办法获取生产用的菌种。

菌种培养要求无菌，一般工厂都设有无菌操作的培菌室。培菌室的主要工作是配醪、接种、菌种的保管和贮存、选种育种等。有关菌种培养的具体步骤和条件可以参见微生物学方面的著作[11～14]。

3.2.2. 发酵原料的配制

现以玉米作原料为例，介绍发酵原料的配制过程。原料玉米在脱除机械杂质以后，经打碎、轧压和筛选脱除胚芽。剩下的胚乳在磨粉机中磨碎，控制其粒度在1.2～1.5mm以下即可送去配料。习惯上把配料过程叫作蒸煮。连续蒸煮的工艺过程可见图6。

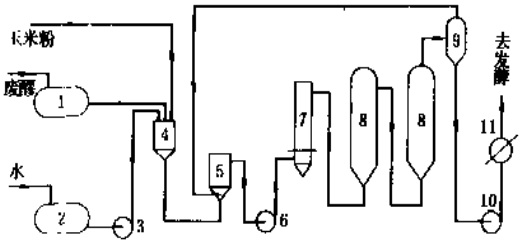


图6 连续蒸煮流程图

1—废醪罐；2—水罐；3—水泵；4—混合槽；5—糊化锅；6—进醪泵；7—蒸煮器；8—后熟器；9—汽液分离器；10—出醪泵；11—冷却器

从图6可以看出，破碎后的玉米粉与水和废醪（从精馏工序返回）一起进入混合槽，配成一定浓度的料液，再送到糊化锅蒸煮。蒸煮温度控制在85～90℃，然后将料液用泵送到蒸煮器，将其加热到136～142℃，并在其中停留5～10min。蒸煮后的料液送入后熟器然后进入汽液分离器。从汽液分离器下部得到浓度7～8%的无菌蒸煮醪，经冷却后送到发酵工序。为保证发酵工序正常运转，从蒸煮器到冷却器的整个系统必须作到完全无菌操作。

蒸煮醪应符合下述要求：

浓度 7～8%

温度 38～41℃

pH值 5～7

在采用马铃薯或甘薯等其它淀粉质原料进行配制时，其工艺过程和图6相似。而采用糖蜜作原料时情况就完全不同。这是由于糖蜜原料中含有50%左右的糖分，所以只要补充一些氮和磷（如加入硫酸铵和过磷酸

钙）即可，其配制过程比较简单[15]。

3.2.3. 发 酵

丙酮、丁醇发酵过程是一个极其复杂的生物化学反应过程。有关发酵机理的研究很多，至今尚没有完全清楚。在工业上为便于计算，采用下述的反应方程式表示：

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6$$

淀粉　　葡萄糖

$$12C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 6C_4H_9OH + 4CH_3COCH_3 + 2C_2H_5OH +$$

$$CH_3COCHOHCH_3 + 18H_2 + 28CO_2 + 2H_2O$$

在工业上发酵工艺流程可见图 7。

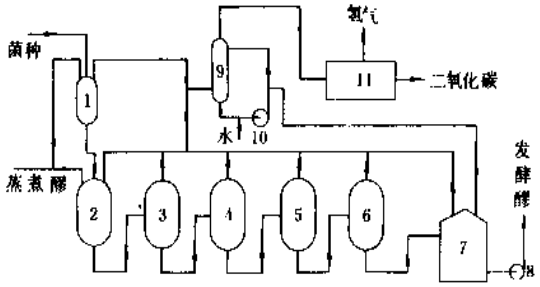


图 7　发酵工艺流程图

1—种母罐；2—活化罐；3～6—发酵罐；
7—发酵醪罐；8—送料泵；9—尾气吸收塔；
10—循环泵；11—尾气回收装置

整个发酵工序由 3 部分组成，即种母培养、发酵和尾气处理和回收。种母的培养是将培菌室培养的菌种和蒸煮醪加入种母罐中，扩大培养，以增加菌种数量。罐温控制在 38～39℃。为防止杂菌进入，保持正压操作。种母醪液由罐底部采出送到活化罐，蒸煮醪液也加入此罐。活化罐底采出的物流依次进入各发酵罐。由最后一个发酵罐采出发酵完毕的发酵醪，送到发酵醪罐，再用泵送到分离工序。发酵温度为 30～40℃，pH 值控制在 5～6。

在发酵过程中产生大量的发酵废气，其主要成分是二氧化碳和氢气。将各罐产生的废气汇集起来送到尾气吸收塔，采用水喷淋吸收的方法回收其中的产品（以丙酮为主）。该塔是填料塔，喷淋水可通过泵循环使用。吸收了产品的水可送到发酵醪罐。从塔顶部出来的气体进入尾气回收装置，采用高压水吸收的方法将二氧化碳和水分离。氢气可外销，二氧化碳经解吸后，进行压缩，冷冻可制成干冰出售。

每 100kg 淀粉经发酵可以得到丙酮 11kg，丁醇 22kg，乙醇（包括杂醇）2.7kg，，二氧化碳气 36m³，氢气 24m³[10]。

3.2.4. 产品分离

发酵工序所得到的发酵醪是一个多元混合物，其组成见表 11。

表 11　发酵醪组成

成　分	含量，%	沸点，℃	备　注
丙　酮	0.55～0.65	56.2	
乙　醇	0.15～0.25	78.3	乙醇和水形成共沸物，共沸点 78.5℃
丁　醇	1.1～2.1	117.8	丁醇与水形成共沸物，共沸点 92.4℃
水	94～96	100	
固体物	2.5～3.8		主要含淀粉、糖、细菌尸体和蛋白质
有机化合物	0.15～0.2		主要含丁酸、醋酸、醛类、异丙醇和酯类

从表 11 可以看出，发酵醪的组成十分复杂，其中还有一些成分形成共沸体系，造成分离的困难。产品分离的原则流程见图 8。

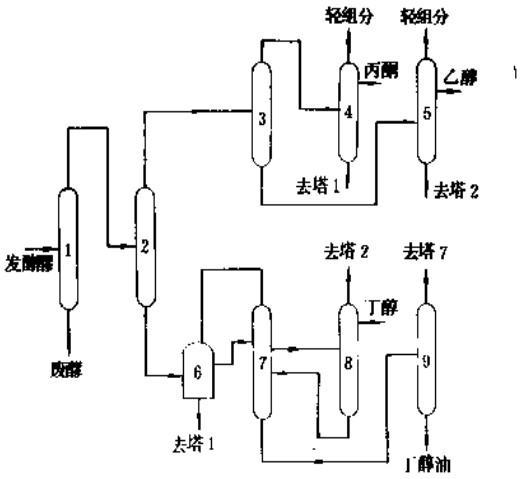


图 8　产品分离原则流程图

1—醪塔；2—乙醇、丙酮塔；3—丙酮塔；
4—脱醛塔；5—乙醇塔；6—分层器；
7—第一丁醇塔；8—第二丁醇塔；9—丁醇油塔

发酵醪进入醪塔，塔顶所得馏分中含水 40～50%，其余为丙酮、乙醇和丁醇；塔釜液为废醪，排到废醪池。含醇的丙酮馏分进入乙醇、丙酮塔，把乙醇、丙酮馏分与丁醇和水分开。塔顶得到的馏分送到丙酮塔其将丙酮和乙醇分开。采出的丙酮送入脱醛塔脱除少量醛类，侧线采出成品丙酮。脱醛塔釜液含有丙酮返回醪塔回收。丙

酮塔的釜液送到乙醇塔，由塔顶采出部分轻组分，侧线得到乙醇产品。

乙醇、丙酮塔釜液主要组分是丁醇和水，经过第一和第二丁醇塔精馏，分离出成品丁醇。丁醇塔的釜液进入丁醇油塔回收丁醇，返回第一丁醇塔；釜液为丁醇油，可直接外销，也可进一步精制分离回收有用成分。

在工业生产应用中，以上流程可以有所调整。例如有些工厂将乙醇、丙酮塔和丁醇塔合二为一，也有些厂将丙酮塔和脱醛塔合并成一个，以简化流程。

采用发酵法生产丙酮时，1t 丙酮消耗玉米 10～12t，显然，这样大量的粮食消耗限制了它的发展。但是在其它发酵原料（如糖蜜）容易得到的国家或地区，发酵法仍有生命力，例如中国广东省、广西省和台湾省有很多糖厂副产糖蜜，可用于发酵。每 100kg 糖蜜（含糖 57%）可以得到 4.9kg 丙酮、11.5kg 丁醇、0.5kg 乙醇以及 32.1kg 二氧化碳和 0.8kg 氢气[15]。特别值得提出的是 70 年代以来，固定化细胞和固定化酶已经成功地用于溶剂生产和其它领域[16]。由固定化丙酮丁醇菌发酵制取丙酮、丁醇比传统的发酵法有明显的优越性，已引起各国科学家的关注。美国、日本、联邦德国和中国都开展了这方面的研究[17]，这是值得密切注意的动向。

3.3. 异丙醇法[18]

异丙醇在金属或金属氧化物催化剂上脱氢生产丙酮的研究始于 1920 年前后，这一方法在 60 年代以前是生产丙酮的主要方法。采用异丙醇为原料生产丙酮有两种工艺路线。

3.3.1. 直接脱氢法

异丙醇直接脱氢的反应方程式如下：

$$CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow[330℃]{Cu} CH_3COCH_3 + H_2 - 66.9kJ/mol(16kcal/mol)$$

这一反应是在高温及中压下于气相中进行的。一般来说，高温有利于生成丙酮的吸热脱氢反应，低压有利于化学平衡，但为减少投资和便于操作，必须取一适中数值。该方法的反应总收率大于 95%（摩尔），主要的副产物是异丙醚和丙烯。工艺流程见图 9。

这一流程所采用的原料是异丙醇（约 88%）和水的共沸混合物，它是异丙醇生产过程的中间产物。所以选用共沸物作原料是因为水可以在反应器中起稀释剂作用，并可减少由于局部结炭造成的热点。原料经过预热达 300～350℃进入反应器。图 9 流程采用的是 Petrochem 公司的循环炉反应器。反应器分 3 段，上部是对流段，中部是辐射段（其中心有耐火陶瓷锥形管），下部是反应段，利用直接气体燃烧加热。炉管内压力 0.5～0.7MPa（表压），炉子出口处物料温度达 400～500℃。反应产物经两次换热冷凝后，进入粗丙酮中间罐。不凝气体经洗涤后可以得到产品氢。粗丙酮送到脱除轻组分塔，脱除低沸点物如醛类；塔釜液送到脱除重组分塔，从塔顶得到产品丙酮；塔釜采出异丙醇和水的混合物，送到回收部分，将异丙醇水溶液浓缩到 88%，返回系统循环使用。

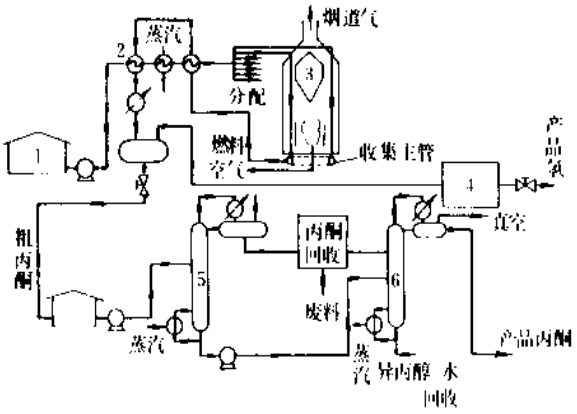


图 9 异丙醇脱氢法生产丙酮流程图

1—原料贮槽；2—换热器；3—反应炉；4—洗涤器；5—脱除轻组份塔；6—脱除重组份塔

脱氢反应所用的催化剂是铜-锌合金或载于二氧化硅载体上的铜和锌的氧化物。反应初期温度较低，当催化剂活性下降时，可以适当提高反应温度，达到 500℃时停止反应，进行再生，以烧掉催化剂表面的有机化合物和积炭。每批催化剂可以使用半年。

3.3.2. 催化氧化法

异丙醇氧化生成丙酮的反应方程式如下：

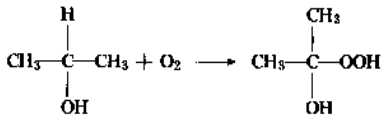
$$CH_3CHOHCH_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[500\sim600℃]{Cu} CH_3COCH_3 + H_2O$$

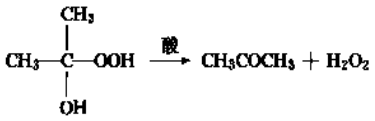
这一反应所用的催化剂是金属铜或银，反应温度为 500～600℃。这一反应的第一步也是异丙醇脱氢，只是氢随即反应生成水，从而有利于提高反应的转化率。氧化法的反应条件和工艺流程均与脱氢法相似。主要区别是反应器中反应物料和燃料气流采用并流方式，反应区在炉内温度最低的部位。反应副产物主要是异丙醚和聚合物以及微量一氧化碳、甲烷和氢等。

氧化法的收率低于脱氢法，加上氧化反应放热量大，对反应器的控制要求严格，因此限制了它的工业化。

3.3.3. 两步法

这一工艺是在研究合成甘油的时候开发的方法。反应式如下：





第一个反应是异丙醇的直接氧化，反应生成的是羟基氢过氧化物，后者经酸分解得到丙酮和过氧化氢。这一过程与异丙苯法生产丙酮类似。此法于1948年在美国的Norco炼油厂投产，1952年由欧洲Shell公司投产。以后未见到新建厂的报道。

在以异丙醇为原料生产丙酮的三种方法中，以脱氢法应用最为普遍。美国Shell公司于1936年采用此法实现了工业化生产，1945年异丙醇脱氢法生产的丙酮占丙酮总产量的87.9%，1955年达到95.1%。50年代以后，随着异丙苯法生产装置的建成投产，异丙醇法生产丙酮的比例不断下降，如表7所示，1970年美国异丙醇法生产丙酮的比例已下降到51.6%，1980年下降到30.2%。西欧的趋势也大体如此，1972年异丙醇法所占比例约20%。但异丙醇脱氢法目前仍是仅次于异丙苯法的生产丙酮的主要方法。

3.4. 烃类氧化法

某些烃类氧化可以制取丙酮，早在1955年就有采用液化石油气（丙烷、丁烷）氧化生产丙酮的报道[19]。由于副产物多，经济效益低而停产。具有工业意义的是石脑油直接氧化法。该法以生产醋酸为主产品，联产甲醛、甲酸、丙酸和丙酮。英国British Petroleum Chemicals公司现有年产90kt的醋酸生产装置，其丙酮产量为9kt。工艺流程可见图10[18]。

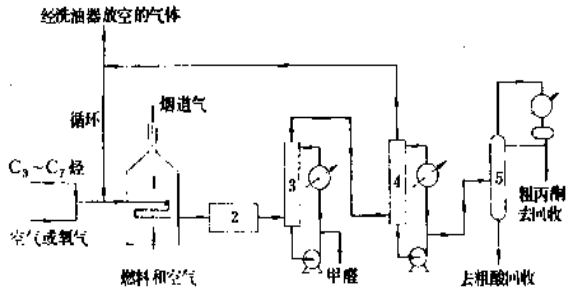


图10　烃类氧化法生产丙酮流程图
1—预热炉；2—反应器；3—急冷和水洗装置；4—尾气水洗塔；5—粗丙酮塔

反应所用的C_3~C_7烃类由新鲜和循环烃两部分组成。氧化所用的气体是空气或氧气。原料配比要控制在混合气体爆炸范围以外（在采用空气时，通常控制空气中含7%的烃类蒸气）。混合气体经预热炉预热后进入反应器。当反应器中加有催化剂（如铂、银等）时，反应温度为130~240℃，而非催化反应时，温度则为280~380℃。反应压力控制在0.5~12.4MPa（表压）。反应生成复杂的混合物，含有丙酮、一氧化碳、二氧化碳以及醋酸、丙酸、甲醛等。反应产物经急冷和水洗脱除甲醛，未凝气体进入水洗塔，未反应的烃类从塔顶分出循环回反应器，而其它产物则溶于水中从塔釜采出，送入粗丙酮塔。由塔顶采出粗丙酮，经过精制即得到产品丙酮，而塔釜的粗酸组分则送去进一步精制得到其它产品。

近年来又开发了由丙烯直接氧化生产丙酮的工艺，它与乙烯直接氧化生成乙醛的工艺路线类似，已于1963年实现工业化。其氧化和回收部分的流程可见图11[18]。

这一反应采用金属钯和氯化亚铜作催化剂。丙烯、空气和再生后的催化剂从反应器底部进入。反应控制在110~120℃和0.9~1.4MPa下进行。反应产物从塔顶采出进入汽提塔。从汽提塔顶采出粗丙酮，汽提塔釜液含有水、氯化钯、氯化铜、盐酸、金属钯和少量重有机化合物。将釜液用泵送到催化剂再生器，并补加部分盐酸。再生器底部通入空气，把氯化亚铜氧化为氯化铜，并在此设备中吸收存在的大部分盐酸。再生的催化剂从顶部采出送到反应器。粗丙酮的精制采用常规方法（见3.1.）。

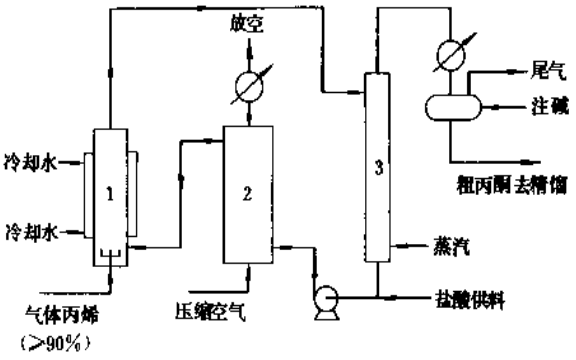
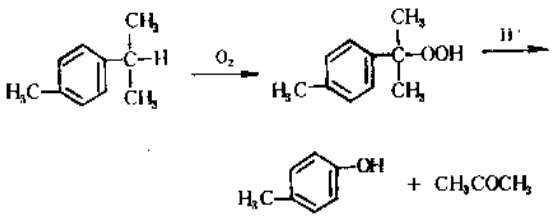


图11　丙烯直接氧化法生产丙酮流程图
1—反应器；2　催化剂再生器；3—汽提塔

丙烯直接氧化法的优点是流程简单，投资少，生产成本低。但是由于催化剂溶液腐蚀性大，因而限制了它的推广应用。据报道[20]，1986年日本采用此法生产丙酮的装置能力占丙酮总生产能力的25.9%，生产厂家为三菱化成（年产55kt）和协和油化（年产36kt）。

3.5. 其它方法

与异丙苯法相似，在生产间（对）甲酚时也可联产丙酮，反应过程如下：



该法的工艺过程和异丙苯法完全相同(见3.1.),但由于间(对)异丙基甲苯氧化副反应多,因此副产物较多。中国北京燕山石化公司,日本三井石油化学公司等均有万吨级工业装置。

在以对二异丙苯为原料生产对苯二酚时亦联产丙酮,其反应过程和工艺过程与异丙苯法生产丙酮完全相同,仅将氧化反应的原料由异丙苯改为对二异丙苯而已。

4. 产品规格、分析方法和包装贮运

(1) 产品规格 中国工业丙酮应符合GB 6026—89中提出的各项指标,见表12。

表12 工业丙酮的产品规格(中国标准)

项目	指标		
	优等品	一等品	合格品
色度(铂-钴),号 ≤	5	5	10
密度(20℃),g/cm³	0.789～0.791	0.789～0.792	0.789～0.793
沸程(包括56.1℃)(101.325kPa),℃≤	0.7	1.0	2.0
蒸发残渣,% ≤	0.002	0.003	0.005
酸度(以乙酸计),% ≤	0.002	0.003	0.005
高锰酸钾时间试验(25℃),min ≥	100	60	15
醇,% ≤	0.2	0.3	1.0
水分,% ≤	0.30	0.40	0.60

注:异丙苯法丙酮免测醇含量。

(2) 分析方法 丙酮质量指标的分析方法可以参见工业丙酮中国国家标准GB 6026—89中所规定的方法和步骤。这里仅补充有关丙酮纯度的分析。丙酮纯度较早的传统分析方法是盐酸羟胺法[21]。其原理是丙酮与盐酸羟胺反应生成丙酮肟和盐酸,再用氢氧化钠滴定(以溴酚兰作指示剂)。化学反应式如下:

$$CH_3COCH_3 + NH_2OH \cdot HCl \longrightarrow$$

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=N-OH + HCl + H_2O$$

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

由于盐酸羟胺法分析误差较大,近几十年来改用色谱法[22]。工业丙酮的纯度一般在99.5%以上,所以直接用色谱法进行纯度的定量分析误差亦大,目前都采用色谱法测定丙酮中杂质的含量(主要是醇和水),再用100%减去杂质的办法间接测定丙酮的纯度。

(3) 包装贮运 丙酮应当使用干燥清洁的专用铁桶或其它保证质量的容器包装。包装后的产品应贮存在干燥、通风、温度保持在35℃以下的防火、防爆仓库或其它场所。要防止日晒雨淋,包装桶不得卧放,在装卸和运输时均应防止猛烈撞击。

5. 经济概况

世界上主要国家的丙酮产量见表13。

表13 主要国家的丙酮产量[1], 10kt

年份	中国	美国	苏联	日本	英国	法国
1980	3.46	94.4	34.0	23.5	12.3	9.9
1981	3.53	97.3	33.6	22.5	11.1	10.3
1982	3.79	76.9	31.4	22.9	13.3	10.9
1983	3.69	90.8	32.7	23.7	12.2	10.8
1984	3.63	84.4	34.4	24.6	16.1	
1985	4.00	81.7	33.6	23.7	14.6	
1986	4.59	87.9	34.7	22.8	12.3	
1987	5.49	94.3	36.9	26.0	11.8	

丙酮的市场需求和技术经济分析与其它化工产品有所不同。这主要是因为异丙苯法生产的丙酮占丙酮总产量50%以上(1980年为67.9%),而异丙苯法的主产品是苯酚,丙酮仅仅是联产品。所以异丙苯法丙酮的产量不仅受到市场上对丙酮需求的影响,也受到市场上对苯酚需求的影响。在苯酚因需求量下降而减产时,丙酮的产量也随之下降,这就破坏了丙酮市场供需的平衡。这种苯酚和丙酮之间产量与需求量的矛盾仅靠异丙苯法本身是无法解决的。所以世界各国在丙酮生产上除了普遍采用异丙苯法以外,还采取其它的方法。以美国为例,除异丙苯法之外主要是异丙醇脱氢法。近些年来,异丙醇法丙酮生产厂家的开工率很低,但仍然保持其装置以保证丙酮市场变化的需要。

6. 毒性和工业卫生

丙酮是毒性最低的有机溶剂之一。当空气中丙酮浓度高时,有麻醉作用并引起眼、鼻、咽喉发炎和疼痛。大量吸入丙酮蒸气可能引起急性中毒,在丙酮浓度为23mg/L时,最多能忍受5分钟,在浓度为10mg/L时,经过60min出现头痛、昏迷不醒等症状。丙酮不会引起慢性中毒,曾经用猫作过实验,使反复吸入浓度为3～5mg/L的丙酮蒸气,几乎没有中毒症状[23]。

液体丙酮溅入眼睛可能引起炎症和短时间的角膜损坏。丙酮液体长时间与皮肤接触将引起皮肤干燥,脱脂严重时会引起皮炎。关于丙酮毒性的研究可参考有关文献[24]。各国对于工作场所中丙酮的允许浓度都有明确规

定（见表14）[25,26]。

表14　工作场所中丙酮最高允许浓度

国　家	最高允许浓度，g/m³
澳大利亚	2.40
中　国	0.40
联邦德国	2.40
民主德国	1.00
日　本	0.48
苏　联	0.20
美　国	1.78

7. 用　途

丙酮是一种基本有机化工原料，可以加工成一系列衍生物用于国民经济各部门。作为溶剂广泛用于涂料、医药、合成纤维、油脂等行业。在表15和表16中分别列出美国和中国丙酮的用途分配比例。

表15　美国丙酮用途和消费量[27]，kt

用　途	1980年		1983年		1988年	
	消费量	比例%	消费量	比例%	消费量	比例%
甲基丙烯酸甲酯	247	29.7	241	28.3	299	30.2
其它丙烯酸酯	39	4.7	62	7.3	18	1.8
甲基异丁基酮	95	11.4	82	9.6	91	9.2
双酚A	67	8.0	82	9.6	111	11.2
甲基异丁基甲醇	20	2.4	23	2.7	23	2.3
2羟基丁醛	55	6.6	54	6.3	54	5.4
溶　剂	193	23.3	193	22.7	191	19.3
其　它	117	13.9	115	13.5	204	20.6
总　计	833	100	852	100	991	100

表16　中国丙酮用途分配比例[27]

用　途	比　例，%
甲基丙烯酸甲酯	27.6
双　酚A	8.3
医　药	30.1
溶　剂	15.3
合成纤维溶剂	2.9
其　它	15.8

（1）由丙酮生产甲基丙烯酸系列产品　丙酮与氢氰酸反应生成丙酮氰醇，后者经硫酸催化生成甲基丙烯酰胺，这是一个重要的化合物，它与甲醇反应可制取甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃的原料），与丁醇反应生成甲基丙烯酸丁酯，自身水解生成甲基丙烯酸，这些中间体统称甲基丙烯酸系列产品，除用于生产有机玻璃以外，还可作为共聚单体，用于制造其它树脂，也可用来制造涂料、胶粘剂、润滑剂、皮革和纺织品的整理剂、乳化剂、上光剂和防锈剂等。

（2）生产双酚A系列产品　丙酮是生产双酚A的主要原料之一，后者是生产聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜和不饱和聚酯的原料。

（3）生产二丙酮醇及其衍生物　丙酮在碱催化作用下，发生缩合反应生成二丙酮醇，它是一种很好的溶剂，也可用于涂料、木材防腐剂、着色剂和金属清洁剂。二丙酮醇脱水生成的异亚丙基丙酮用于硝酸纤维素和多种树脂、药物、精细化学品及除虫剂的中间体。由异亚丙基丙酮经过选择加氢可以制取甲基异丁基甲酮，它是一种优良的溶剂，也是分离某些无机盐的分离剂，可以用于从铀中分离钚，从钍中分离铌等。

（4）生产有机合成中间产品　以丙酮为原料经高温裂化可以制取乙烯酮。它是一种很好的乙酰化剂，与巴豆醛反应生成β-己内酯，后者是生产山梨酸的重要的中间产物。

丙酮与甲醛在碱存在下缩合脱水生成甲基乙烯基甲酮，可用于制取阴离子树脂、烷基化剂、甾族和维生素A等。

以丙酮为原料还可以生产异佛尔酮、频哪酮（3，3-二甲基丁酮）、甲基苯乙烯基甲酮和乙酰丙酮等。这些中间产品可以用于医药、香料、农药等部门。

（5）生产橡胶助剂　丙酮与苯胺反应生成橡胶防老剂RD，丙酮与二苯胺缩合生成丙酮二苯胺，这就是防老剂BLE。这两种防老剂适用于天然及合成橡胶，防老剂RD还可以用于聚乙烯、ABS树脂和润滑油等。

（6）工业溶剂　丙酮是一种重要的有机溶剂，除了广泛用于涂料工业以外，还用于制药工业（如提取维生素C）及合成纤维工业（如用于过氯乙烯纤维湿法纺丝的溶剂）等方面，此外，还可以丙酮为原料合成很多其它的优良溶剂，如前所述的二丙酮醇就是一种，它可以用作硝酸纤维素、醋酸纤维素、油脂、树脂、石蜡和染料的溶剂。由三个丙酮分子合成的异佛尔酮是油脂、树脂的优良溶剂。

参考文献

[1]　《世界化学工业年鉴》编辑部编，《1989世界化学工业年鉴》，661页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1989年。

[2]　Ernest, W. Flick, "Industrial Solvent Handbook", 3rd ed., pp. 469～473, Noyes Data Corporation, New Jersey., 1985.

[3]　"Beilstein", 1 (3), S. 2707, 1958.

[4]　コーガン著，平田光穂訳，"気液平衡データブック"，p. 351，講談社株式会社，東京，1974.

[5]　Horsley, L. H., "Azeotropic Data-Ⅱ", in "Advances in Chemistry Series No. 116", Americal Chemical Society, Washington, D. C., 1973.

[6]　US 1329214 (1920), Weizmann, C. and Hamlyn, A..

[7] 曹钢主编，《异丙苯法生产苯酚丙酮》，10页，化学工业出版社，北京，1983年。
[8] Вострикова, В. Н., Хим. пром., (9), 27 (1977).
[9] FR 2058237 (1971), (Allied Chemical Corp.).
[10] H. J. 李博著，徐浩译，《工业微生物学》，105页，科学出版社，北京，1975年。
[11] 陈驹声，《近代工业微生物学》，上册，30页，上海科学技术出版社，1979年。
[12] 朝井勇宜等编，平安译，《细菌利用工业》，45页，轻工业出版社，北京，1966年。
[13] 无锡轻工业学院编，《工业发酵》，上册，106页，中国财政经济出版社，北京，1962年。
[14] 郭质良，《溶剂发酵化学》，205页，台湾商务印书馆，1983年。
[15] 郭质良，《制糖副产品大全》，141页，徐氏基金会出版社，台湾，1972年。
[16] 陈驹声，《近代工业微生物学》，下册，388～449页，上海科学技术出版社，1982年。
[17] 孙志浩，化工科技动态，(12)，(1988)。
[18] Hancock, E. G., "Propylene and Its Industrial Derivatives", p. 234, Ernest Benn Limited, London, 1973.
[19] Meyer, R. E., *Oil, Gas, J.*, **54** (7), 82 (1955).
[20] "化学工業年鑑", p. 236, 化学工業日報社, 昭和61年 (1986).
[21] Morosco, M., *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 701 (1926).
[22] Zweig, G. and Sherma, J. (eds), "Handbook of Chromatography", vol. 1, p. 56, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1972.
[23] 堀口博著，"公害と毒・危険物（有機編）", p. 582, 三共出版株式会社，昭和46年 (1971).
[24] Patty, F. A. and Fasset, D. W., "Industrial Hygiene and Toxicology", 2nd ed., vol. 2, p. 1726, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
[25] U. S. Department of Health, "Education and Welfare Criteria for a Recommended, Occupational Exposure to Ketones", No 78～173, p. 162, GPO Publication, 1978.
[26] TJ 36—79.
[27] 周邦荣，石油化工技术经济，**4** (2)，68 (1988)。

bingwan

丙 烷 Propane

见烃。

bingxi

丙　烯　Propylene

马因明　化学工业部北京化工研究院

1. **物理性质**…… 788
2. **化学性质**…… 788
2.1. 二聚…… 789
2.2. 齐聚与共齐聚…… 789
2.3. 聚合…… 789
2.4. 歧化…… 789
2.5. 加氢…… 789
2.6. 水合…… 789
2.7. 烷基化…… 790
2.8. 氢甲酰化…… 790
2.9. 羰基化…… 790
2.10. 环氧化…… 790
2.11. 催化氧化…… 790
2.12. 与氧和氨反应…… 790
2.13. 与氧化氮反应…… 790
2.14. 与卤素反应…… 790
2.15. 与溴化氢反应…… 791
3. **生产方法**…… 791
3.1. 从炼厂气中回收丙烯…… 791
3.2. 从裂解气中回收丙烯…… 793
3.2.1. 乙烯工厂中影响丙烯收率的因素…… 794
3.2.2. 乙烯装置生产丙烯的工艺流程…… 794
3.3. 丙烷催化脱氢制丙烯…… 795
3.3.1. 影响脱氢反应的因素…… 795
3.3.2. 生产流程…… 796
3.4. 异丙醇脱水制丙烯…… 798
3.5. 由合成气制烯烃…… 798
3.5.1. 由甲醇制烯烃…… 798
3.5.2. 由合成气经费-托反应制烯烃 …… 798
3.6. 由乙烯制丙烯…… 798
4. **产品规格及分析方法**…… 798
4.1. 产品规格…… 798
4.2. 分析方法…… 799
5. **安全、卫生及贮运** …… 799
5.1. 安全、卫生 …… 799
5.2. 贮运…… 799
5.2.1. 带压贮存…… 800
5.2.2. 冷冻贮存…… 800
5.2.3. 贮于天然洞穴…… 800
5.2.4. 运输…… 800
6. **用途**…… 800
6.1. 聚丙烯…… 801
6.2. 丙烯腈…… 801
6.3. 环氧丙烷…… 801
6.4. 异丙苯…… 801
6.5. 异丙醇…… 801
6.6. 丙酮…… 801
6.7. 正丁醇…… 803
6.8. 丙烯酸…… 803
6.9. 丙烯的三聚和四聚体…… 803
6.10. 烷基化汽油…… 803
6.11. 叠合汽油…… 803
6.12. 二聚汽油…… 803
参考文献…… 803

丙烯 (propylene; propene) [115-07-1]，其结构式为 $CH_3-CH=CH_2$，分子式 C_3H_6，分子量 42.081。

丙烯是最早被采用的石油化工原料，也是生产石油化工产品的重要烯烃之一。它是除乙烯以外最重要的烯烃。在所有石油化工原料中丙烯产量的增长速度最快，甚至超过乙烯的增长速度。全球丙烯需要量将以 4.1%的年增长率延续到 1995 年[1]。1988 年世界丙烯年消耗量约 25.5Mt[2]。

丙烯一方面广泛用于制取烷基化合物(见烷基化)和叠合汽油（见汽油）以提高汽油辛烷值，另一方面大量

用于制取石油化工产品，如聚丙烯（见聚烯烃）、环氧丙烷、异丙醇（见丙醇）、丙烯腈和异丙基苯等。

丙烯一般不作为单一产品生产，通常是石油炼制过程和乙烯生产过程中重要的联产品（见乙烯）。一般在乙烯生产过程中联产的丙烯可全部回收和精制，而催化裂化装置生产的丙烯仅能部分回收，因此欲增加丙烯来源主要靠提高炼厂的回收量。中国各炼厂精制丙烯能力也在增加，特别是从催化裂化装置中回收更多的丙烯，以增加聚丙烯的生产能力。

1. 物理性质

丙烯在常压下是一种无色气体，比空气略重，有轻微芳香味。与其它烯烃相比，在同样温度时丙烯的传递性质比乙烯要低，而比丁烯要高。液态时，在相同温度和各自沸点温度下，丙烯比丁烯或更重烯烃具有较高的粘度、表面张力和密度。以每克物料计，丙烯的焓和熵比丁烯要高得多，而焓仅为乙烯的一半。表1和表2分别列出了丙烯的物理性质。

表1 丙烯的物理性质[3]

性质	数值
凝固点,K	87.9
沸点,K	225.5
临界温度,K	364.9
临界压力,MPa	4.6
临界体积,cm^3/mol	181.0
临界压缩因子	0.274
Pitzer's 偏心因子	0.144
液体密度(223K),g/cm^3	0.612
偶极矩,c·m(D)	1.33×10^{-30}(0.4)
标准摩尔生成焓(298.2K),kJ/mol	20.43
标准摩尔吉布斯(Gibbs)生成能(101.3kPa,298.2K),kJ/mol	62.76
在沸点时的摩尔蒸发潜热,kJ/mol	18.41
理想气体定压摩尔热容,J/(mol·K)	
$Cp=A+BT+CT^2+DT^3$	$A=3.710$
	$B=2.345\times10^{-1}$
	$C=-1.160\times10^{-4}$
	$D=2.205\times10^{-8}$
蒸气压,bar(1bar=10^5Pa)	
$\ln(Pvp/P_c)=(1-x)^{-1}[(VP_A)x+(VP_B)x^{1.5}+(VP_C)x^3+(VP_D)x^5]$	
$x=1-T/T_c$	$VP_A=-6.64231$
	$VP_B=1.21857$
	$VP_C=-1.81005$
	$VP_D=-2.48212$
溶解度(20℃,101.3kPa),ml气体/100ml溶剂	
在水中	44.6
在乙醇中	1250
在醋酸中	524.5
折射率 n_D	1.3567

表2 丙烯的 P-V-T 关系式

SRK 方程(Soave-Redlich-Kwong equation)[4,5]

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{Q_{SRK}}{V(V+b)}$$

$$Q_{SRK}=\alpha[1+(0.480+1.574\omega-0.176\omega^2)(1-T^{1/2})]^2$$

$$\alpha=\frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b=\frac{0.08664RT_c}{P_c}$$

式中 P——压力,MPa;

T——热力学温度,K;

V——摩尔体积,cm^3/mol;

P_c——临界压力,MPa;

T_c——临界温度,K;

R——摩尔气体常数,J/(mol·K);

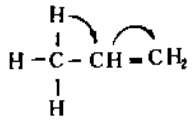
ω——偏心因子.

丙烯的其它物理常数可参考文献[6]。

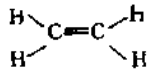
2. 化学性质

丙烯是乙烯的同系物，它具有烯烃的一般反应特性，能与卤素、卤化氢、硫酸和次氯酸等进行反应，但由于丙烯与乙烯的分子结构不同，故化学性质也有差异，在乙烯分子结构中，C=C键是在一个对称的 sp^2-sp^2 杂化轨道上，其它的C—H键都在 sp^2-1s 杂化轨道上，而在丙烯分子结构中，这些C—H键中的一个已被 sp^2-sp^3 杂化轨道上的C—C键所取代，这样就增加了它的 s 轨道特性，使邻近的C=C键受力而引起轨道杂化，产生了超共轭效应。

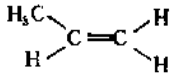
按照Dewar理论[7]，丙烯的稳定态摩尔能为10.3 J/mol，丙烯含有C-H键与不饱和双键的共轭，称为C—H超共轭，示意图为：



应用超共轭的概念来解释丙烯的各种反应是很方便的，乙烯和丙烯的结构式如下：



乙烯



丙烯

二者在结构式上的差别是—H与$-CH_3$之分，在双键碳原子上π电荷也不相同，它们分别为：

$$H-\overset{1}{C}H=\overset{1}{C}H_2 \qquad H_3C-\overset{0.972}{C}H=\overset{1.043}{C}H_2$$

乙烯的一个氢原子被甲基取代生成丙烯后，两个双键碳原子上的电荷不再相等，其中一个双键碳原子上的电荷密度比较大，而另一个则比较小，这说明$-CH_3$取代了—H后，乙烯基上的电荷进行了重新分配，在丙烯的$=CH_2$双键碳原子上有较大的电荷密度，这一事实说明了甲基连在不饱和碳原子上时，具有给电子性，如上述示意图中所示。故丙烯及其它不对称烯烃与极性试剂加成时，试剂中的正离子加到带有部分负电荷的双键碳原子上。由于这原因，丙烯与过乙酸，溴和硫酸反应时要比用乙烯反应快25倍左右。

2.1. 二　聚

丙烯分子可以彼此打开双键进行自身加成反应，当用磷酸、氟化硼或硫酸载于固体上作催化剂时，反应按正碳离子机理进行，在低温下，丙烯二聚的主要产物是4-甲基-2-戊烯[8]，反应历程如下：

$$CH_3CH=CH_2+H^{\oplus} \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$$

$$(CH_3)_2-\overset{\oplus}{C}H+CH_3CH=CH_2 \longrightarrow CH_3\overset{\oplus}{C}H-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}$$

$$\xrightarrow{-H^{\oplus}} CH_3CH=CH-CH(CH_3)_2$$

如用烷基碱金属和某些碱金属化合物作共催化剂，使丙烯进行二聚反应[9,10]，反应按负碳离子方向进行，产物主要是4-甲基-1-戊烯。由于丙烯分子的不对称性和同时进行着双键的位移，顺反结构的转换，在进行低聚反应时，其产物组成可能包含各种己烯异构体和C_9以上的烯烃。C_9烯烃可作为合成高聚物的原料，汽油掺和剂等。

2.2. 齐聚与共齐聚

纯丙烯在酸性催化剂上齐聚后生成壬烯和十二烯，当丙烯与丁烯混合物共齐聚时，其共齐聚合物含有大量的庚烯，表3指出了以丙烯为原料时各齐聚物的含量。

表3　丙烯在固体磷酸催化剂上的齐聚物[11]

原　料	聚合物，%（摩尔）						
	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}/C_{11}	C_{12}	高聚物
丙烯（49%丙烯，51%饱和物）	16	5	5	53	6	20	
丙烯-丁烯混合物（19%丙烯，30%C_4烃，51%饱和烃）	4	33	17	9	20	12	4

2.3. 聚　合

丙烯和乙烯同样也可以聚合成高分子化合物，以烷基铝和三氯化钛作催化剂，在温度约50℃、压力为2MPa情况下，以汽油为溶剂，丙烯进行聚合，则得聚丙烯：

$$n\ \begin{matrix}CH=CH_2\\ |\\ CH_3\end{matrix} \xrightarrow[50℃,\ 2MPa,\ 汽油]{烷基铝-三氯化钛} \left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right]_n$$

2.4. 歧　化

丙烯以钼或钨-氧化铝为催化剂，在反应温度为430℃，压力为3.1MPa下进行歧化反应，生成乙烯和丁烯，按热力学计算其平衡转化率为45%左右，反应后产物组成（以重量计）如下：乙烯35%、1-丁烯20.9%、顺-2-丁烯25.6%、反-2-丁烯18.2%[12~14]。

2.5. 加　氢

丙烯与其它含有一个双键的烯烃一样，在加氢反应中每摩尔放出的热量是一样的，约为12.56kJ/mol[15]。但丙烯加氢反应无工业价值。

2.6. 水　合

丙烯在酸的作用下可间接水合，在固体催化剂存在时，可直接水合得异丙醇。

以硫酸为催化剂进行水合时，丙烯首先与硫酸反应生成硫酸酯，硫酸酯水解得异丙醇，反应方程表示如下[16,17]：

$$CH_3-CH=CH_2+H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_2CH-O-SO_3H$$

$$CH_3-CH=CH_2+(CH_3)_2CH-O-SO_3H \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2CH-O-SO_2-O-CH(CH_3)_2$$

$$(CH_3)_2CH-O-SO_3H+H_2O \longrightarrow$$

$$CH_3-CH(OH)-CH_3+H_2SO_4$$

$$(CH_3)_2-CH-O-SO_2-CH(CH_3)_2+2H_2O \longrightarrow$$

$$2CH_3-CH(OH)-CH_3+H_2SO_4$$

上述反应异丙醇收率可达95%。

也可直接水合得异丙醇，其反应方程为：

$$CH_3CHCH_2+H_2O \xrightarrow{催化剂} (CH_3)_2CHOH$$

以上两种方法目前均有工业化生产[18]。

2.7. 烷基化

丙烯在用硫酸或氢氟酸作催化剂时，与异构烷烃如异丁烷进行烷基化反应，生成的烷基化产物辛烷值高达90以上，是良好的发动机燃料。同样，丙烯与苯进行类似的反应得异丙苯[19]。

2.8. 氢甲酰化

丙烯与一氧化碳和氢在催化剂存在时反应生成醛，称为氢甲酰化反应，在通常的反应条件，即用羰基钴作催化剂，在110～180℃、20～30MPa下，反应主要产物是正丁醛和异丁醛，反应方程如下[20]：

$$H_3C-CH=CH_2+CO/H_2 \xrightarrow{催化剂} H_3C-CH_2-CH_2-CHO$$

$$H_3C-CH=CH_2+CO/H_2 \xrightarrow{催化剂} H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO$$

反应产物的正、异构比取决于反应条件，通常正丁醛与异丁醛之比为3～4/1，为了减少异丁醛，壳牌公司(Shell Co.)采用钴膦络合物作催化剂，其优点是正丁醛比例高，反应压力低，但由于副反应和连续反应使大量醛加氢成醇，降低了醛的选择性，此法适用于生产醇作为目的产品。由联合碳化物公司(Union Carbide Co.)开发的铑膦催化剂，具有正构醛含量高、反应压力低、工艺简单等优点。

2.9. 羰基化

雷佩法(Reppe Process)合成醇与氢甲酰化反应有密切关系，它一般在$Fe(CO)_5$催化剂存在下于碱性介质中进行直接反应得到醇，不同之处是用水代替了氢，反应方程如下[21]：

$$CH_3-CH=CH_2+3CO+2H_2O \xrightarrow{催化剂}$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH+2CO_2$$

除了用羰基金属催化剂外，可用无机酸如硫酸等强酸作催化剂，丙烯与一氧化碳和水反应得酸，反应方程如下[22]：

$$H_3C-CH=CH_2+CO+H_2O \longrightarrow CH_3CH_2 \cdot CH_2COOH$$

2.10. 环氧化

丙烯由于烯丙基上甲基的氢易于氧化得丙烯醛，因此目前尚不能用直接氧化法由丙烯制得环氧丙烷。

传统的氯醇法是工业生产环氧丙烷的主要方法[23]，较新的共氧化法是利用有机过氧化物产生氧自由基，在催化剂的作用下将过氧部分的氧转移到丙烯上生成环氧化物，这样使得氢过氧化物转化成醇或酮，将过酸转化成酸，反应方程如下[24]：

$$CH_3CH=CH_2+\begin{matrix}R-O-O-H\\ R'-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-O-O-H\end{matrix} \xrightarrow{催化剂}$$

$$H_3C-\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\ \diagup}{CH}}-CH_2+\begin{matrix}ROH\\ R'COH\\ \|\\ O\end{matrix}$$

2.11. 催化氧化

丙烯催化氧化制丙烯醛[25]：

$$H_2C=CH-CH_3+O_2 \xrightarrow{催化剂} H_2C=CH-CHO+H_2O$$

Sohio法采用钼酸铋或磷钼酸盐作催化剂是丙烯醛生产在经济上的新突破，很多公司还开发了高选择性多组分催化剂体系，选择性以丙烯计可达到75～84%。

用氯化钯作催化剂氧化丙烯得到丙酮，收率达92%，反应方程如下[26]：

$$CH_3CH=CH_2+PbCl_2+H_2O$$

$$\xrightarrow{100℃,\ 1.03MPa} CH_3COCH_3+Pb+2HCl$$

2.12. 与氧和氨反应

丙烯、氨和氧以1∶1∶2摩尔比加入装有催化剂的沸腾床中，在450℃、0.2MPa下反应，接触时间1s，可将丙烯转化为丙烯腈73%（重量），乙腈11%（重量），氰化物11%（重量）及其它副产物，反应方程为[27]：

$$C_3H_6+NH_3+1\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2=CHCN+3H_2O$$

近年来，以P-Mo-Bi-O催化剂为基础开发了P-Mo-Bi-Fe-Co-Ni-K-O七组分催化剂(简称C-41)，使丙烯腈单程收率提高到74%左右。

2.13. 与氧化氮反应

高温下丙烯和氧化氮在含银的催化剂上反应也能生成丙烯腈，反应方程如下[28]：

$$4C_3H_6+6NO \longrightarrow 4CH_2=CH-CN+N_2+6H_2O$$

2.14. 与卤素反应

丙烯与卤素在不同条件下可进行两种加成反应。

在室温下或在气相光照作用下或有催化剂的情况下，丙烯与卤素反应：

$$X_2+CH_3CH=CH_2 \longrightarrow CH_3CHXCH_2X\ (1,2\text{-二卤丙烷})$$

在水中的反应[29]：

$$CH_3CH=CH_2+Cl_2+H_2O\longrightarrow CH_3CHOHCH_2Cl+HCl$$

$$\longrightarrow CH_3CHClCH_2OH+HCl$$

其中一氯丙醇占 90%，二氯丙醇占 10%，除了氯醇产物外，还生成许多氯代副产物如二氯丙烷、二氯二丙醚等。

高温氯化反应。含有 α-氢原子的丙烯与氯在 500℃ 高温下反应主要生成氯丙烯[30]：

$$CH_3-CH=CH_2+Cl_2\xrightarrow{500℃}ClCH_2CH=CH_2$$

2.15. 与溴化氢反应[31]

不对称烯烃与卤化氢加成，虽然都按不对称加成规律进行，但在反应时，若有过氧化物存在，溴化氢与氯化氢、碘化氢不同，生成的是 1-溴丙烷而不是 2-溴丙烷，反应方程如下：

$$CH_3CH=CH_2+HBr\xrightarrow{过氧化物}CH_3CH_2CH_2Br$$

$$CH_3CH=CH_2+HBr\longrightarrow CH_3CHBrCH_3$$

3. 生产方法

到目前为止，在工业生产上丙烯的取得主要是通过联产品的形式实现的。由于美国对汽油的需要量比西欧、日本多得多，故催化裂化生产能力大，从炼厂得到的丙烯量也大，大部分石油化工用丙烯由炼厂气中获得。在欧洲，石脑油一度几乎完全用于裂解，每生产 2t 乙烯大约可得到 1t 丙烯，但随着裂解原料灵活性增加和裂解深度的改变，影响了丙烯产量。同时为了适应无铅汽油的要求，必须提高调和汽油的辛烷值，催化裂化在这方面正起着越来越大的作用，这将使欧洲的炼厂生产出越来越多的丙烯。因而西欧和日本的大部分丙烯来自乙烯装置，其余来自炼油厂。

70 年代世界油价上涨，同时世界天然气和油田伴生气产量很大，其中主要成分丙烷和丁烷等轻质烷烃都未得到合理的利用，在这种情况下，促进了对轻质烷烃脱氢技术的开发。目前丙烷催化脱氢制丙烯的工业装置，在计划建设之中，这项技术的开发将为丙烯的生产提供新的工业生产方法。

3.1. 从炼厂气中回收丙烯

石油加工工业最重要的任务是提高原油的加工深度，即提高每单位数量原油的发动机燃料油和石油化工原料的产率。在石油加工过程中产生的全部气态烃产物称为炼厂气。炼厂气的组分因原油组成、炼制方法不同而有很大差异。催化裂化过程对于提高原油加工深度，生产高辛烷值汽油和增加烯烃产量具有重大意义，故从催化裂化装置出来的烯烃气体占炼厂气很大比例。表 4 列出了各种裂化法装置中各个气体成分的典型产率。从表中可以看出催化裂化法产生气体总量并不比热裂化多，但在 C_3、C_4 馏分中，烯烃含量比烷烃含量则要高得多，故更具有经济价值。催化裂化过程在 60 年代和 70 年代获得快速改进是同含沸石催化剂的发现分不开的。1968 年初，美国有 90%左右的催化裂化装置使用了含沸石催化剂，70 年代，苏联有 80%以上催化裂化装置也使用含沸石催化剂，这种催化剂使催化裂化工艺非常灵活，需要时可大幅度改变产品的产率，以提高其最理想产品的产量。表 5 列出了各种产品产率的实例。从表 5 中可以看出气体产率最高可达 45%左右，C_3 馏分产率达 15%，其中丙烯与丙烷之比约为 100∶33[32]。

表 4　炼厂各种裂化装置气体的组成和收率[32]

装置名称	产　品	液态烃收率，%(重量)	组　成，%(重量)											
			C_1^0	$C_2^=$	C_2^0	$C_3^=$	C_3^0	i-C_4^0	n-C_4^0	n-$C_4^=$	i-$C_4^=$	$C_4^=-$	C_5	H_2
热裂化	富　气	7	11.24	5.82	25.72	16.53	26.86	6.97				6.15	1.48	0.23
催化裂化	干　气	2.5	28.88	30.78	8.2	0.58	0.22	1.6	0.3	0.52		9.50	18.67	1.10
	气态烃	1		0.34	5.72	40.67	17.56	17.65	3.25	8.03		5.36	1.29	0.20
	液态烃	10.5		0.6	1.36	21.48	8.38	23.10	6.18	8.1	10.07	16.46	2.06	
重　整	富　气	5	0.6		45.2		26.9	21.9					0.9	1.87
焦　化	液态烃	7	0.006	0.032	15.25	14.319	32.79	3.11	23.87	15.87		5.90	2.42	
加氢裂化①	富　气	4.2	16.75	12.55	5.69	9.62	8.46	4.26	2.53	1.17				39
	液态烃	3.2	0.38		0.98		18.96	44.22	24.66				6.1	
延迟焦化	干　气	3.06	48.39	6.79	36.85	2.97	3.43	0.03	0.29	0.14	0.03	0.06	0.28	0.89
	液态烃	3.24	0.008	0.036	1.53	14.32	32.81	3.11	23.87	15.87	1.67	4.25	2.43	

① 此栏数据除液态烃为重量百分比，其余均为体积百分比。

表5 含沸石催化剂催化裂化的不同利用方向[33]

指标	过程的目的			
	多产锅炉燃料	多产汽油少产气体	生产汽油和烷基化原料	大量生产汽油
原料特性				
相对密度 d_4^{15}	0.890	0.890	0.876	0.882
50%(体积)沸点,℃	354	441	385	371
原料转化率,%	43.0	65.8	79.6	90.0
产品产率				
气体				
C_2,%(重量)	1.6	1.9	4.5	2.4
ΣC_3,%(体积)	7.5	4.8	15.0	9.9
ΣC_4,%(体积)	11.2	8.2	21.9	17.1
汽油,%(体积)	32.5	60.0	45.9	75.0
炉用燃料,%(体积)	43.5	29.0	18.0	5.0

目前国外炼厂气主要来自催化裂化装置，随着热加工能力的增长，热加工气体所占的比例也将逐步增加。如美国预计从1982年到1995年，焦化过程产丙烯和减粘裂化过程产丙烯量将增加一倍，即使这样催化裂化丙烯产量仍占炼厂丙烯的92%[34]。

国外不少炼厂将全厂的炼厂气集中分离，按组分分别利用。表6列出炼厂气平均组分，美国有些炼厂则是将蒸馏、催化裂化、催化重整和减粘裂化气体集中于一个气体回收装置进行脱硫和分离，并将全炼厂的C_3和C_4进一步回收利用。中国目前仅对催化裂化气体进行分离，得到的C_3、C_4馏分一部分作为石油化工原料，一部分作为民用或工业燃料。

表6 炼厂气平均组分[32]

组成	气体1 %（摩尔）	气体2 %（摩尔）
氢	4.0	1.0
甲烷	11.0	9.0
乙烯	5.0	5.0
乙烷	22.0	25.0
丙烯	11.0	9.0
丙烷	45.0	46.0
各种丁烯和丁烷		1.0
一氧化碳、二氧化碳、氮	2.0	4.0

炼厂气中乙烯和丙烯的含量远远低于乙烯工厂裂解气，回收炼厂气中的丙烯及其它馏分，采用吸收精馏法比深冷精馏法经济，一般C_3、C_4回收率可达70%到90%。利用重质液态烃馏分或C_3、C_4馏分作吸收油，吸收炼厂气中的丙烯及较重组分，然后将丙烯从富油中分馏出来，这是最简单的回收方案。

在吸收精馏塔中，吸收过程的汽液相平衡关系与精馏是一致的，可用下式表示：

$$Y_i = K_i X_i$$

$$K_i = f(P, T)$$

式中 Y_i，X_i——组分i在汽液相中摩尔分率；

K_i——组分i汽液相平衡常数；

P——过程总压力；

T——过程温度。

由上式可以看出欲降低Y_i/X_i，使汽相中C_2或C_3馏分尽量被吸收到液相中去，应使K_i值变小，即降低过程温度增高过程压力对吸收是有利的，相反K_i值越大，被吸收量越少。当温度在−60～−70℃、压力为3～3.5MPa时，气体中的氢和甲烷基本上不被吸收，呈汽相从吸收塔顶逸出，比甲烷重的其它组分基本上都被吸收下来。在相同温度和压力下，i组分碳原子数越大，K_i值越小，在吸收油中的溶解度越大，对于相同碳原子数，则烷烃的溶解度比烯烃的溶解度大。

应用吸收法的现代工厂一般使用吸收精馏或吸收-汽提塔，而不使用简单的吸收塔。现在一般采用C_3馏分作吸收剂，它比C_4或其它重组分吸收能力强，同时由于其沸点低，蒸出温度也低，又是分离过程的产物，不需将吸收剂与产物分开，所以工艺流程简单。C_3吸收剂中含C_3馏分80～90%，其中丙烯约占70～80%，采用此法最低操作温度为−60～−70℃，不需要−100℃的深度冷冻，故又称中冷油吸收法，图1为吸收精馏分离流程图，既适用于炼厂气分离，也可用于乙烯裂解气分离。

由于催化裂化装置出来的炼厂气中含有大量的轻质烃类和裂化汽油。因此从裂化炉出来的气态反应产物必须先进入一个主分馏塔，从中分出轻、重柴油，塔顶蒸气冷却后得到的凝液回流到塔内，塔顶蒸气与其它装置来的炼厂气（或裂解气）经压缩，脱除酸性气体并干燥后进脱丙烷塔，C_4及轻、重汽油由塔釜分出，塔顶得到的C_3馏分进入吸收-蒸出塔，进料上部为吸收段，下部为蒸出段。一般吸收剂的用量是进料量的1.1～1.2倍，冷却到−40～−50℃后从塔顶进入，未被吸收的甲烷，氢气从塔顶逸出，尾气在塔顶冷凝器中冷却至−70℃左右，冷凝部分作为回流，以回收尾气中的乙烯和丙烯。吸收-蒸出塔釜液经脱乙烷塔，塔顶C_2馏分进乙烯精馏塔可得产品乙烯，塔釜液为C_3馏分，一部分作为吸收-蒸出塔的吸收剂循环使用，一部分可以作为产品或进一步加工净化。此法可根据需要，将C_3和C_4烃作为主体保留在吸收剂内，而将氢、甲烷和碳二馏分排出作为燃料气。通过温度与压力的调节，吸收油循环量的变化，也可将碳二馏分保留在吸收油内，再依次分离，得到所需组分。流程中脱酸性气体工艺与乙烯分离工艺相同。

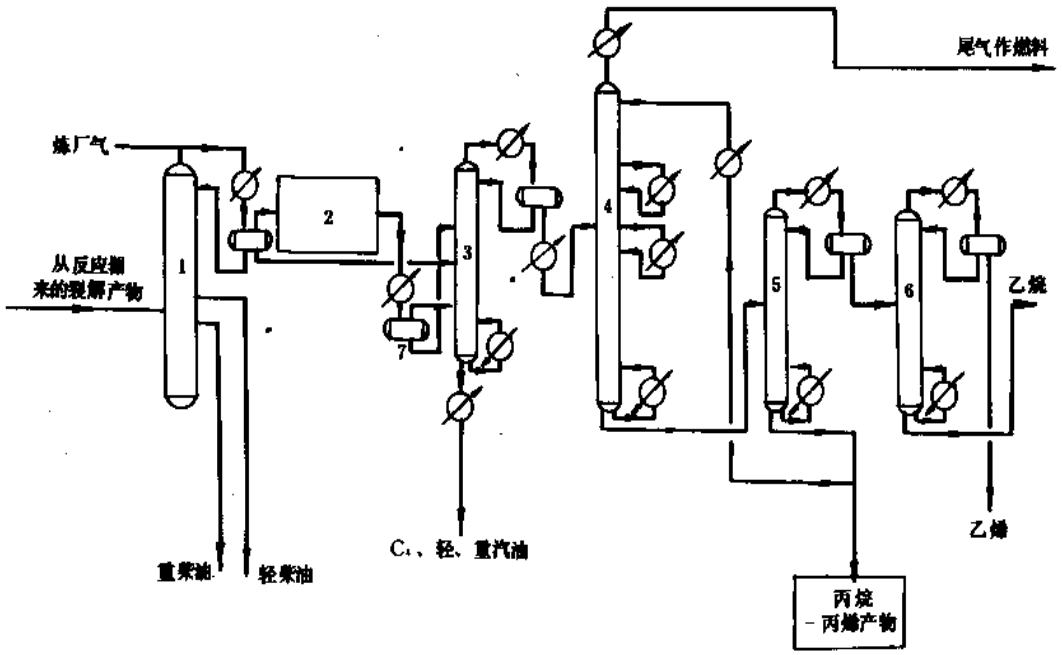


图1　吸收精馏分离流程图

1—主分馏塔；2—裂解气压缩机；3—脱丙烷塔；4—吸收-蒸出塔；5—脱乙烷塔；6—乙烯塔；7—干燥器

上述流程所生产的丙烷-丙烯馏分适用于作催化叠合和大多数烷基化过程的原料或以液化气形式出售。如果由炼厂气分离的丙烷-丙烯馏分含硫化氢和硫醇，则必须脱除后才能用作催化叠合或烷基化装置的原料，如需用作石油化工某些产品的原料，更需进一步净化与提纯，图2表示了丙烯精制流程。

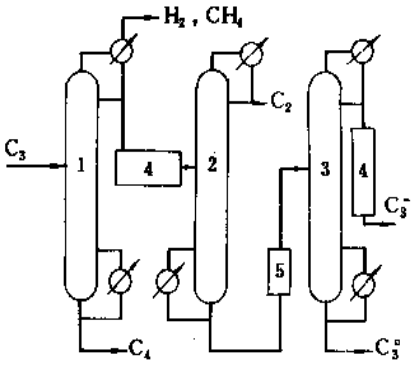


图2　丙烯精制流程图

1—脱丙烷塔；2—脱乙烷塔；3—丙烯精馏塔；4—脱硫干燥器；5—脱炔器

由炼厂气或催化裂化气分离出来的丙烷-丙烯馏分，如果含C_4量不多，可不经脱丙烷塔直接进脱硫装置，用15%的苛性碱与液烃充分混合，脱去硫化物，然后碱与烃分层，碱液循环使用，液烃经干燥器脱水后进入二次脱乙烷塔，将C_3馏分中含有的少量C_2及比其轻的组分从塔顶除去，釜液进入丙烯精馏塔，塔顶得到纯度大于99.5%的丙烯产品。如果后加工要求严格控制原料中杂质，产品丙烯需再一次经过干燥器和脱硫器，进行微量水分干燥和常温液相脱硫催化剂脱硫，以保证丙烯达到聚合级要求，特别是满足聚丙烯高效催化剂对原料丙烯中杂质含量的要求。

一个年产1200kt催化裂化装置，约可副产丙烯38kt、异丁烯12kt、正丁烯45kt左右，此外所含的大量烷烃则是液化气燃料和生产乙烯、丙烯的裂解原料。

3.2.　从裂解气中回收丙烯

由乙烯工厂裂解气中回收丙烯和乙烯，一般有两种加工方案：一种较老的方法是压缩后采用吸收精馏法脱除氢和甲烷馏分，此法与炼厂中回收丙烯方法相似；另一种是压缩后进行低温精馏，此法已广泛用于现代乙烯工厂中。

裂解原料的选择，与各国的石油、天然气资源，开采情况以及炼油厂的炼制类型，裂解技术水平等有密切关系，在选择原料时，还应考虑原料来源的稳定性、原料价格、联产品综合利用的经济效果等因素。

70年代以前，乙烯工厂都着重于获得尽可能高的乙

烯收率，副产的丙烯多数作为燃料烧掉，然而在70年代以后，由于对丙烯衍生物需要量的剧增，现代乙烯工厂对丙烯的生产极为重视，工业发展趋势表明需要裂解装置丙烯收率最佳化。增加裂解气中丙烯与乙烯的比例已变得越来越重要了。

3.2.1. 乙烯工厂中影响丙烯收率的因素

(1)原料的影响[35]　蒸汽裂解最佳的原料是正构烷烃，如丙烷裂解时丙烯/乙烯的产品灵活性很好，若以生产乙烯为主时，丙烯/乙烯的最低比例可控制在0.32，当裂解原料转化率为65%时，包括乙烷再循环时丙烯和乙烯的最经济比约0.69，丙烯的最大收率约28%（重量）。以正丁烷作原料时也有较好的丙烯/乙烯产品灵活性，在转化率为80%时，丙烯的最大收率是21.5%。但如果目的产物是丁二烯，那么正丁烷一般是在单程转化率为95%的情况下裂解，此时丙烯/乙烯之比就大大降低。高于C_4的正链烷烃也是极好的蒸汽裂解原料，丙烯/乙烯最高可达0.5，而且副产物少。支链烷烃比直链烷烃产生的丙烯多而乙烯少，如果异丁烷裂解，乙烯单程收率低，只有10～12%（重量），而丙烯收率高达16～24%（重量）。表7列出了不同原料裂解时丙烯收率的变化。链烷烃石脑油比环烷烃石脑油生产丙烯和乙烯产品的灵活性大。全馏分、链烷烃石脑油典型丙烯最高收率约18%，典型的中东脱硫常压柴油的丙烯/乙烯产品灵活性只有0.53～0.5%，而利比亚，中国大庆油的链烷烃和加氢处理柴油比典型的中东粗柴油丙烯/乙烯产品灵活性高。

表7　深度裂解条件下各种原料的丙烯典型收率[36]

原　料	%（重量）	单位乙烯副产丙烯
乙　烷	3.1	0.04
丙　烷	16.8	0.41
正丁烷	21.8	0.59
石脑油	16.5	0.66

(2) 裂解深度　蒸汽裂解丙烷或者较重的原料时，如果要增加丙烯和乙烯的比例，传统方法是降低裂解炉出口温度 即改变裂解深度，乙烯收率降低，丙烯收率增加。如用液体原料时，情况较复杂，降低炉管出口温度，丙烯收率增加，但乙烯和芳烃收率均降低，裂解汽油的质量下降。石脑油裂解的丙烯与乙烯之比约为0.45，炉子出口丙烯和乙烯比例一般不超过0.65，为了使丙烯和乙烯之比较高，又不影响热解汽油质量，可以不裂解乙烷。表8列出了石脑油在不同裂解深度时，对丙烯及其它产品的影响。

表8　石脑油裂解深度对主要产品收率的影响，%（重量）[6]

组　分	低深度	中等深度	高深度
氢	0.8	1.0	1.2
甲烷	12.0	14.3	16.5
乙烯和乙炔	24.0	27.0	29.5
乙烷	3.5	3.6	3.4
丙烯、C_3炔烃	17.3	15.2	13.0
丙烷	0.8	0.5	0.3
C_4烃	12.0	10.0	8.0
汽油	28.1	25.9	23.1
燃料油	1.5	2.5	5.0

(3) 稀释蒸汽　除炉管出口温度外，蒸汽稀释比是控制裂解选择性最常用的参数。虽然生产乙烯和丙烯的基本反应是单分子反应，不受烃分压的限制，但是乙烯和丙烯缩合反应是通过降低烃分压来消除的，当丙烯与一个氢原子反应生成乙烯和甲基时，低分压有利于此反应进行，即有利于乙烯收率提高。当需要以生产丙烯为主时，虽然丙烯收率对分压不太敏感，降低蒸汽稀释比并不增加丙烯，但许多操作者仍然降低蒸汽稀释比，以节约能量。

(4) 停留时间　在裂解时停留时间短比停留时间长时烯烃收率高，但丙烯最大收率不仅对烃分压不敏感，而且对裂解炉管停留时间也不敏感，高温短停留时间可增加乙烯收率，但高温却使丙烯进一步裂解，丙烯收率有所降低，过去十几年中出现的许多新型裂解炉（见乙烯），对提高乙烯收率有利，却没有提高丙烯收率。

3.2.2. 乙烯装置生产丙烯的工艺流程

裂解气是很复杂的混合气体，要从中分离出高纯度的乙烯和丙烯，需进行一系列的净化与分离过程，工业上都采用深冷分离方法，就其分离过程来说可以概括成四大部分。

(1) 气体净化系统　包括脱酸性气体和脱水干燥。

(2) 压缩与冷冻系统　使裂解气加压降温，为分离创造条件。

(3) 精馏分离系统　包括一系列精馏塔，以便分离出甲烷、乙烯、丙烯、C_4馏分以及C_5等馏分。

(4) 丙烯精制过程　包括加氢除炔与丙烯精馏过程。

前三部分与乙烯分离过程相同（见乙烯），在此着重介绍第四部分。

无论是采用顺序流程、前脱乙烷流程、前脱丙烷流程，C_3馏分可从脱乙烷塔釜液或脱丙烷塔顶得到，其中所含的丙炔和丙二烯，一般均采用加氢方法脱除，有C_3馏分气相加氢反应和液相加氢反应，前者在温度为65～120℃和压力为2.4MPa下进行，后者在温度为10℃左

右、压力为1MPa下进行，现在大多数流程采用液相加氢除炔法，由于其反应温度低，节省能量、反应器体积小，比气相加氢优越。液相加氢除炔流程可采用法国石油研究院（IFP）两段加氢法，即在第一反应器中除去70%的炔烃，余下的炔烃在第二反应器中除去。也可采用化学工业部北京化工研究院与美国鲁姆斯公司（C. E. Lummus）共同开发的一步加氢除炔催化剂与加氢新工艺，使炔烃通过一个绝热式滴流床反应器除至10ppm以下，反应压力为2.3～2.6MPa，物料进口温度30～45℃，用冷却水作冷剂，此法已用于工业生产。反应过程中的反应热可借部分C_3馏分汽化移出，由于反应温度低，反应后的物料中含重组分极少，无需设置重组分分离塔即可直接进入下一塔。当丙烯中含炔烃0.8～2.5%，氢炔比为1～2时，加氢后丙烯中炔烃含量小于5ppm，丙烯可增收0.6～2.2%。一般均采用钯作为催化剂的活性组分。

加氢后的C_3馏分进入第二脱乙烷塔，除去C_2及比它轻的组分，釜液送至丙烯精馏塔，在这个塔中也能除去部分炔烃如甲基乙炔、丙二烯等，由于丙烯、丙烷相对挥发度甚小，分离非常困难，丙烯塔是整个分离过程中塔板数最多，回流比最大的一个塔，此塔可根据操作压力分低压丙烯塔、高压丙烯塔和低压热泵丙烯塔三种，表9列出丙烯塔的操作条件，从表9可以首先看出压力

表9　丙烯塔的操作条件[37]

塔压，MPa	温度，℃		回流比	实际塔板数
	塔　顶	塔　釜		
0.88	13.7	24.1	10.6	200
1.93	46.3	57.6	14	277

对丙烯相对挥发度的影响，丙烯塔基本上可按二元系统处理，在塔顶组成一定时，一定塔压下温度也随之而定了。图3为丙烯、丙烷相对挥发度，由图3可见相对挥发度受操作压力和丙烯在液相中浓度的影响是很大的。由于塔压不同，相应的相对挥发度也就各异，如果回流比差别不大，塔板数就会有很大的差别，如表9所示。由于塔的操作压力高低不同，可分为高压法和低压法，塔压在1.7MPa以上称高压法，在1.2MPa以下称低压法。高压法由于顶温高于40℃，可以用冷却水冷凝产生回流，塔釜可用低压蒸汽或热水加热，设备简单，缺点是回流比大，塔板数多。采用低压法，丙烯丙烷相对挥发度高，从而减少一些塔板数和回流比，但塔顶温需采用比冷却水低的冷剂冷凝，此时往往采用热泵系统，即以塔顶蒸出的低温烃蒸气作为制冷循环冷剂，经压缩提高压力和温度后送去塔釜换热，放出热量而凝成液体，部分出料，部分回流，这种流程较复杂。近年来丙烯塔大多采用高压及冷却水系统，系统通常有一个备用釜，以防止釜温高而产生不可避免的结垢问题，此外还可以添加阻聚剂以减少结垢。

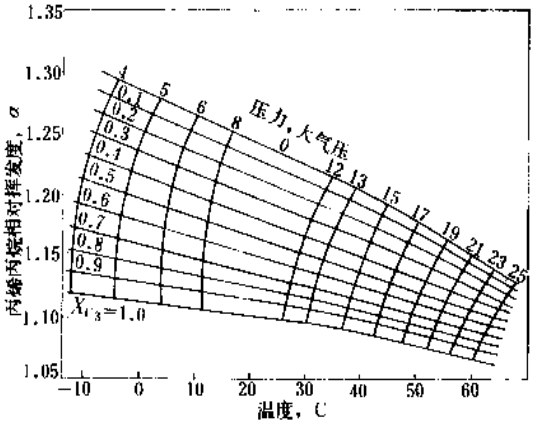


图3　丙烯、丙烷相对挥发度
1atm（大气压）=101.325kPa

3.3.　丙烷催化脱氢制丙烯

烷烃催化脱氢生产烯烃，近年来已有工业化报道，该法可制备与烷烃碳数相同的烯烃，如丙烷主要生产丙烯，丁烷主要生产丁烯。当用丙烷裂解生产丙烯时，丙烯收率最多只有33%，而用催化脱氢法生产丙烯，总收率可达74～86%[38]，催化脱氢的设备投资比热裂解低33%，因此采用选择脱氢方法，能有效的利用液化石油气使之转变为有用的烯烃。工业上可单独或结合生产其它烯烃脱氢工艺，将脱氢工艺与丙烯精馏塔组合在一起生产高纯度丙烯，用于生产聚丙烯、丙烯腈及其它丙烯衍生物。

脱氢反应机理一般理解是氢从一个有机化合物中裂解出来，生成同一碳数的烯烃，在实际操作中，烷烃脱氢是在一定催化剂存在下通过加热完成的，丙烷脱氢反应方程如下：

$$C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6+H_2-125.6kJ/mol$$

3.3.1.　影响脱氢反应的因素

（1）反应温度　气态烷烃需要较高的温度进行脱氢反应，相反在较低的温度下与氢化合生成烷烃：

$$C_nH_{2n+2}\xrightleftharpoons[\text{温度降低}]{\text{温度增加}}C_nH_{2n}+H_2$$

上述反应是可逆的，其反应平衡随温度上升而向右方移动，表10列出了各种烷烃在不同温度下脱氢生成烯烃的平衡浓度[32]。

从表10可以看出，要想在脱氢反应中得到最多的烯烃，反应温度必须在600～650℃范围内，并随原料分子量的增加而降低，过高过低都不利于烯烃的生成，烯烃的平衡浓度充其量可达理论量的40～50%。

表 10　各种烷烃在不同温度下脱氢生成烯烃的平衡浓度

（表中数值是指反应尾气中的烯烃含量）

温度	乙烷		丙烷		正丁烷		异丁烷	
℃	K①	P①	K	P	K	P	K	P
427	1.6	1.6	5.5	6.5	8.3	11.4	9.1	12.5
450		2.4		9.1		15.2		16.4
500	5.4	4.9	14.9	16.4	20.6	24.5	22.0	26.3
525						29.2		28.7
550				26.1		34.3		35.9
575				31.1				
600	17.4	15.2	36.4	35.3	40.3	41.9	41.0	42.7
727	38.5	34.5	47.4	47.3	48.7	48.7	48.7	48.7

① K、P 分别为卡塞尔（L.S.Kassel）和皮采（K.S.Pitzer）两人计算结果[39]。

（2）压力　从反应方程式可以看出，脱氢反应是在体积增大情况下进行的，而理论上反应过程中体积的增加为100%，因此降低压力有利于反应向脱氢方向进行，在工业上可用真空泵产生所需低压，但也可在欲脱氢的烷烃内混入惰性气体如水蒸汽和氢气，这时烃的压力就相对下降了，水蒸汽还可抑制催化剂表面的结焦并作为吸热反应的热载体。

（3）热量　脱氢反应是吸热反应，1mol 丙烷脱出1mol 氢所需热量为 125.58kJ，故在反应中必须大量补充热量，工业上往往采用反应器段间加热以补充热量，或者用高度过热的水蒸汽作为热载体与脱氢气体一同吹入反应器。

（4）接触时间　根据烯烃的最佳收率选取适宜的接触时间，不同催化剂有不同的最佳接触时间，从表 11 可以看出接触时间和所产气体混合物组成之间的关系[40]。

表 11　接触时间对丙烷在 600℃时催化脱氢反应产物组成的影响

组分	丙烷与催化剂的接触时间，s			
	2.7	8.9	17.5	36.0
	反应后气体分析结果%（体积）			
丙烷	59.0	41.0	32.0	6.0
丙烯	20.0	21.0	14.0	9.0
氢	20.5	24.0	27.5	29.0
乙烯	0	0.3	0.2	1.0
乙烷	0	5.0	7.5	29.0
甲烷	0.5	3.0	13.5	19.0

根据表 11 所示数值，如果不发生副反应，则在600℃达到平衡浓度时，应有 34～35%的丙烯存在。对于丙烷来说，在温度为 600℃，接触时间为 2.7s 时，生成等量的氢和烯烃，此时几乎没有副反应发生。由实验测得的最高烯烃产率与相应温度下烯烃平衡浓度的计算值不一致，而且比后者总是低得多，延长接触时间，副反应增加，目的产物收率更低。

（5）催化剂　烷烃脱氢反应催化剂必须能选择性地脱氢而不发生裂化，容易再生，使用寿命长，廉价易得。工业上脱氢反应催化剂可分为非贵金属催化剂和贵金属催化剂二类，非贵金属催化剂中以氧化铬-氧化铝催化剂为主，其它有 Zn-Ti-Cu、$W(VO_4)_2$、$Mo(VO_4)_2$、$Cr(VO_4)$等；贵金属催化剂以 Pt、Rh、Ru、Ir、Pd 为主催化剂，Cr、Mo、W 等为助催化剂，载体可选用氧化铝，$MeAl_2O_4$尖晶石等。

3.3.2.　生产流程

由于所采用催化剂和反应器的不同，工业流程也略有不同。

（1）Catofin 催化脱氢流程　由美国空气产品和化学品公司胡得利分部（Houdry Division of Air Products and Chemicals, Inc.）开发的 C_3-C_5 烷烃脱氢生产单烯烃的技术称为 Catofin 技术。图 4 为此工艺流程图，原料丙烷与循环丙烷经与产品换热器和加热炉加热后进入催化反应器。反应是在减压（30kPa）下进行，反应器入口温度 621℃，出口温度 566℃，反应器流出的热物料经过蒸汽

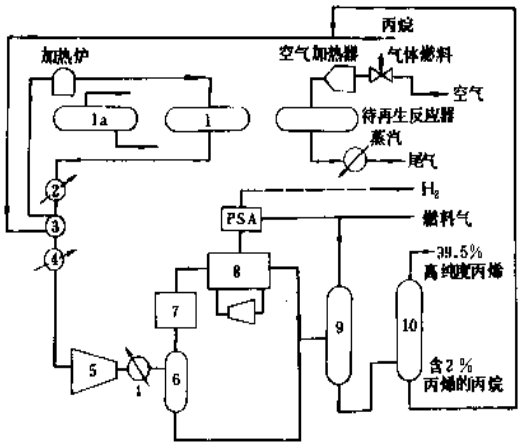


图 4　Catofin 催化脱氢流程图

1—催化反应器；1a—备用反应器；2—蒸汽发生器；3—换热器；4—冷却器；5—压缩机；6—闪蒸罐；7—干燥器；8—透平膨胀机；9—脱乙烷塔；10—C_3 塔；PSA—变压吸附器

发生器并与原料换热后再经水冷进入压缩机，提高压力至 2.35～2.64MPa，送至闪蒸罐进行气体回收，气体经干燥器冷却和透平膨胀机进行低温气液分离，部分 C_2 以下轻质烷烃和氢气从顶部逸出。冷冻回收的液体进入脱乙烷塔，脱除残留的小部分 C_2 以下产物，然后进入 C_3

塔，塔顶分出纯度为99.5%的高纯度丙烯，塔底为含2%丙烯的丙烷，打循环回至反应器。

Catofin流程的特点是非贵金属为催化剂，其组分含18%以上的氧化铬，载于γ-氧化铝上，强度好，无粉尘和严重的污染问题，抗水，抗硫，原料不需精制，同时不产生碳链异构化反应，其脱氢性能稳定，烷烃转化率高，循环量少，每100t丙烷原料可得76～86t丙烯。此装置设计上有一定灵活性。设计生产220kt丙烯的装置也可用于生产100kt丁二烯或350kt异丁烯或200kt正丁烯加40kt丁二烯或75kt异戊二烯。空气产品和化学品公司曾将C_3 Catofin脱氢与C_3蒸汽裂解进行经济上的比较，表12列出了比较的结果。很显然，在相同处理量的情况下采用Catofin脱氢技术比蒸汽裂解法投资低，投资回收要快。其缺点是催化反应装置多，为了进行反应和再生，至少需两个反应器轮换操作，反应器占地面积大，效率低。反应时要减压操作，产品回收部分要加压操作，导至能耗增加。

(2) Oleflex工艺流程[42]　Oleflex烷烃脱氢工艺是由美国UOP开发的，反应部分的流程如图5所示。

Oleflex工艺的催化剂特点为高选择性、高稳定性和低磨损率，生成丙烯的选择性为84%（重量），丙烷单程转化率为35～40%，催化剂寿命估计为2.5年或更长。由丙烷脱氢生产聚合级丙烯的物料平衡如表13所示[43]。

此法另一特点是装置能耗很低，包括反应器加热器、反应器流出物压缩和产品回收部分，直至得到聚合级丙烯需要的全部热能约159MJ/h，大部分能量可在装置内得到。在高选择性方法中，氢和轻质馏分的净热值为140MJ/h，假如装置在高转化率和较低的选择性下操作，氢气和轻质馏分的热值和需要输入装置的全部燃烧热能可以平衡或略有超过。

表12　加工408kt丙烷经济比较[41]

	C_3蒸汽裂解法	C_3 Catofin法
原料丙烷，kt	408	408
产品，kt		
氢	6	10
燃料气	110	89
乙　烯	179	
丙　烯	67	300
丁二烯	12	
渣　油	34	9
总　计	408	408
投资，10^6美元		
固定资产	216	216
流动资金	15	15
总　计	231	141.8
年利润，10^6美元	128.2	141.8
年生产成本，10^6美元		
原　料	97.9	97.9
加工费	26.0	18.5
总　计	123.9	116.4
税前及其它分配前年收入，10^6美元	4.3	25.4
税后及其它分配前投资回收率，%	1.9	18.0

注：产品单价：

氢800美元/t；乙烯440美元/t；丁二烯700美元/t；燃料气1美元/10^6Btu；丙烯440美元/t；渣油200美元/t。

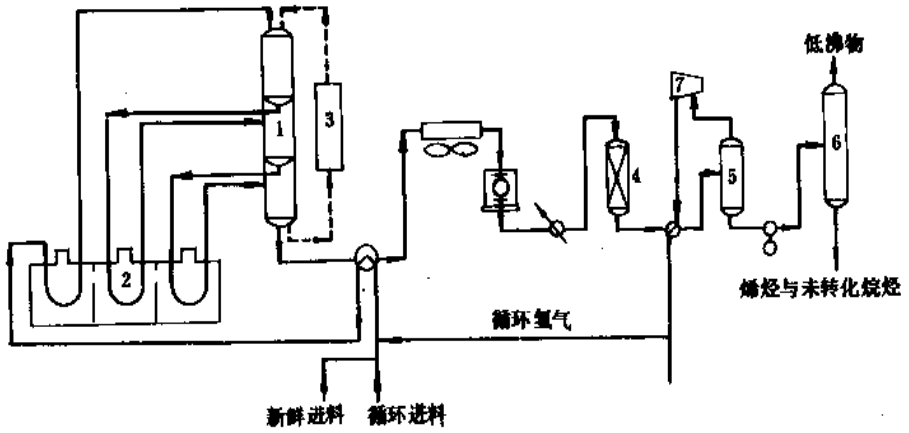


图5　Oleflex工艺流程图

1—叠置式反应器；2—进料及中间加热炉；3—催化剂再生装置；4—干燥器；5—分离器；6—汽提塔；7—膨胀机

泰国石油化工公司利用美国UOP的Oleflex技术建设一套年产105kt丙烯的丙烷脱氢装置，这是世界上首次采用Oleflex法的工业装置，计划1989年12月建成[44]。

表13 丙烷脱氢生产聚合级丙烯物料平衡

组 分	乙烷加乙烯	丙烷	丙烯	异丁烷	总计
原料,kg/h	18	14397		55	14470
产品,kg/h	3	52	12245		12500

3.4. 异丙醇脱水制丙烯

18世纪就发现由丙烯制备的异丙醇与浓硫酸一起加热，可重新生成丙烯。用同样方法也可使正丙醇脱水生成丙烯，以后又发现活性氧化铝能使异丙醇在440～450℃温度下催化脱水，生成含96%丙烯和4%氢气的混合气体，而正丙醇则需较高的脱水温度。

德国在第二次世界大战期间，曾以氧化铝为催化剂，在350℃正丙醇脱水生产丙烯，以满足合成甘油的需要。但是正丙醇或异丙醇脱水制丙烯，在大规模生产中价值很小，而在小型生产或制造丙烯衍生物的中试工厂或实验室中供应少量丙烯，采用此法则是极方便的。

3.5. 由合成气制烯烃

80年代石油化学工业仍以石油裂解为中心，由于供需形势的变化，原油涨价使煤与石油的价格差距缩小。从长远看，世界石油资源不如煤炭乐观，因此目前正在进行研究以重质石油或煤等原料转化为合成气，直接生产或经甲醇转化生产乙烯、丙烯等轻质烯烃。

3.5.1. 由甲醇制烯烃

在用甲醇合成汽油过程中发现C_2～C_4烯烃是其中间产物，控制反应条件（如温度等）和调整催化剂的组成，就能使反应停留在生产乙烯等低级烯烃这一阶段。甲醇制烯烃的反应过程如下：

$$2CH_3OH \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} CH_3—O—CH_3 \xrightarrow{H_2O} C_2\sim C_3\text{烯烃}$$

据报道采用ZSM-34或ZSM-5改良型沸石催化剂，甲醇通过催化剂床层的空速为1000～4000h^{-1}，反应温度为300～400℃，转化率为100%，乙烯和丙烯的重量收率为70%[45]。日本开发的固定床多组分催化体系，甲醇转化率为100%，乙烯、丙烯选择性为60%以上[46]。1980年联邦德国BASF用ZSM-5沸石催化剂已建成一套日处理30t甲醇生产轻质烯烃的中试装置[47]。

表14为BASF以两种原料技术路线的对比结果。

表14 甲醇制乙烯技术与常规石脑油裂解技术的对比[45]

	甲醇原料	石脑油原料
乙烯收率,%	30～60	26～32
乙烯+丙烯收率,%	70～80	44～50
反应温度,℃	325～425	850
蒸汽, t/t	0～1.0	0.5～0.8

3.5.2. 由合成气经费-托反应制烯烃

以一氧化碳和氢为原料的费-托合成（见合成气化学）最有前途的方向是制取低级烯烃，正在研制的一种新型催化剂是在硅酸盐沸石上载铁和钾的化合物[48]，反应温度200℃，反应压力0.1MPa，氢和一氧化碳的比例为2∶1，反应产物中乙烯和丙烯的比可高达65%（重量）。如使用A型含钴沸石时[49]，在151℃，0.6MPa，一氧化碳与氢的比为1∶1时，反应产物只得丙烯，但此法生产低级烯烃尚无工业化装置。

3.6. 由乙烯制丙烯

由于世界丙烯需要量比乙烯增长快，开发一种由乙烯制丙烯的方法，正合时宜，尤其对一些富产乙烯的国家如沙特阿拉伯、马来西亚、加拿大、新西兰等，可通过此法调整烯烃的供给结构。

美国菲利普石油公司(Phillips Petroleum Co.)首创烯烃转化技术，由乙烯通过二聚得到丁烯再制丙烯。乙烯首先在均相催化的反应系统中二聚，除去催化剂后，在固定床中用催化剂将乙烯和2-丁烯重新排列成丙烯。目前美国得克萨斯州的Lyondell石油化工联合企业正用这方法生产聚合级丙烯[50]。

IFP也开发了一种新的由乙烯和丁烯制丙烯的复分解方法[51]，丙烯单程转化率为55%。

4. 产品规格及分析方法

4.1. 产品规格

化工用丙烯规格一般有二种：化学级和聚合级。由于聚合工艺中，高效催化剂的发展和应用，对丙烯原料中杂质含量的要求也日趋严格，表15列出了丙烯的各种产品规格，其中高级聚合级丙烯适用于采用高效催化剂的聚丙烯生产。

表15 丙烯的产品规格[6,52]

组 分	单 位	化学级	聚合级	高级聚合级
丙烯	%(体积)	93.00	99.5	99.6
氢	ppm(体积)	300	300	<5

续表

组　分	单　位	化学级	聚合级	高级聚合级
甲烷	ppm(体积)	300	300	
乙烯	ppm(体积)	300	300	<10
乙烷	ppm(体积)	1000	1000	
丙烷	%(体积)	余额	余额	余额
甲基乙炔	ppm(体积)	10	10	<5
丙二烯	ppm(体积)	30	30	
丁二烯	ppm(体积)	10	10	<1
氧气	ppm(体积)			<1
二氧化碳	ppm(体积)			<3
硫	ppm(体积)	5	5	<1(重量)
水	ppm(体积)	5	5	2.5(重量)
乙炔	ppm(体积)			<1(体积)
丁烯	ppm(体积)			<1
一氧化碳	ppm(体积)			<1
氯(以 HCl 计)				<1
醇(以甲醇计)				<1(重量)
C_4 以上烃				
绿油				

4.2. 分析方法

确保丙烯产品合格的分析工作是在化验室进行的。乙烯工厂采用在线分析仪监测丙烯产品中是否有杂质存在，分析仪一般采用气相色谱，另外也用同样方式控制在分离精制过程中各部分馏分的合格率，表16列举了乙烯工厂中分析丙烯馏分的位置，表17和表18列出了丙烯某些标准测试方法。

表16　乙烯工厂中分析丙烯馏分的连续分析仪位置

位　置	分析组分
脱乙烷塔釜液	乙烯、乙烷
脱丙烷塔塔顶	混合 C_4
加氢反应器出口	甲基乙炔、丙二烯
二次脱乙烷塔釜液	乙烷
高纯丙烯产品	乙烯、乙烷、甲基乙炔、丙二烯

表17　丙烯分析方法[6]

分析项目	ASTM 试验方法
物性分析	
蒸气压	D-1267-67
相对密度	D-1257-64
挥发度	D-1837-64
铜条腐蚀	D-1837-64
灰分	D-2158-65

续表

分析项目	ASTM 试验方法
组分分析	
丙烯	D-2163
乙烷及比乙烷轻的组分	D-2163
乙烯	D-2723
C_4 及比 C_4 重的烃	D-2712
C_5 及比 C_5 重的烃	D-2162
丙烷	D-2163
乙炔＋甲基乙炔＋丙二烯	D-2712
总氢、氧、一氧化碳、二氧化碳和氮	D-2504
总醛类、酮类和醇类	D-2504
硫	D-3120
水　<50ppm(重量)	D-2713
<10ppm(重量)	UOP 312-59

表18　中国的丙烯分析方法[63]

项　目	分析方法
聚合级丙烯中烃类杂质的测定	GB 3392—82
聚合级丙烯中微量氢的测定	GB 3393—82
聚合级丙烯中CO和CO_2的测定	GB 3394—82
聚合级丙烯中微量氧的测定	GB 3396—82
聚合级丙烯中微量硫的测定	GB 3397—82
聚合级丙烯中微量水的测定	GB 3727—83

5. 安全、卫生及贮运

5.1. 安全、卫生

丙烯是一种易燃易爆的化合物，它的毒性并不大，空气中最大允许浓度为4000ppm，在空气中的爆炸极限浓度为2～11%（体积），当丙烯的体积浓度大于60%时，吸入人体有麻醉作用，在浓度为110ml/L时，人体吸入2.5min后引起轻度麻醉，知觉异常，浓度增至260 mg/L时，吸入4min后，人体麻醉并呕吐，过多的吸入还可引起人或动物窒息，所以必须在存放丙烯的周围保持良好的通风，一旦吸入过量丙烯后而引起窒息时可施行人工呼吸。液体丙烯触及人体时，由于液体丙烯骤然蒸发引起人体皮肤烧伤。

丙烯的自燃点为497℃，此时如碰到氧化物，它能自动燃烧，在特殊情况下即9.95MPa、327℃时，它将自动爆炸。

5.2. 贮　运

丙烯的贮存，通常采用地面贮存方法。

5.2.1. 带压贮存

多年来，贮存丙烯类的液化气几乎都采用压力贮罐，在常温下丙烯的蒸气压很高，如15℃为0.91MPa（绝压），以液体形式贮存的容器必须按贮存地点最高温度下所产生的蒸气压来设计，如在热带地区，设计标准选用40℃，并且在贮罐上附设遮阴或冷却水装置，以确保在较低温度下安全贮存，为保持贮罐在设计压力以下而又能在环境温度变高时不造成气体损失，常把贮罐的蒸气空间与生产厂的管线连起来以便回收丙烯蒸气。当贮罐位于乙烯工厂附近时，常把贮罐的放空管线与脱丙烷塔或丙烯分离塔连起来，贮罐泄漏的蒸气在塔顶冷凝器内冷凝，然后返回贮罐。

丙烯加压贮罐可以是球形的，也可以是圆柱形的，要求符合下面两种设计规范中的任一种："ASME Ⅷ部分"或"美国标准1500"。至于在罐区贮罐的布置，有关两个贮罐之间的最小间距和整个贮罐安装方面可参考有关的设计规范[54,55]。

贮罐中可以贮存液体的体积必须保留足够空间供受热膨胀用，有关资料给了计算该体积的方法[56]。

对于任何带压贮罐，无论是球形的还是圆柱形的都必须有安全阀保护，这样用来防止因灌装过量或可能外部着火的紧急情况下造成罐内丙烯超压。后一种情况，安全阀的负载能力取决于可能暴露于火焰中罐的表面积和能够传递给罐内物料的热量大小，中国劳动人事部推荐了一种计算安全阀的方法[57]。在贮罐入口和出口管线上也必须装安全阀，如果不装，当周围温度升高引起压力增加时，就会造成管线超压损坏。

5.2.2. 冷冻贮存

当贮存大量的液体丙烯（如超过400t）时，采用冷冻贮存方法比较经济，用这种方法，液体丙烯贮存压力仅略高于大气压约70kPa（表压），在相应的沸点（−42.8℃）下贮存，贮罐可以是单层结构，外面用带外壳的泡沫玻璃块或聚氨酯泡沫绝热材料保温，也可用双层结构，两层之间充填绝热材料，上述二种结构皆采用碳钢材料，为了避免地面结冰和隆起，贮罐必须与地面之间留有空气间隙。

在典型的冷冻贮存系统中，在贮罐中生成丙烯蒸气有二种情况：一种是丙烯进料压力和温度一般要比罐内高，故必须放出蒸气使丙烯压力降到与贮罐原来压力一样；另一种由于外界温度的变化使罐中丙烯蒸发，这二种情况下产生的蒸气通常都重新经压缩液化后再返回贮罐，该系统的流程见图6，贮罐的压力采用调节压缩机能力的方法自动控制，为了使贮罐压力稳定，最好把进入贮罐的丙烯冷却到尽可能低的温度，罐顶的安全阀只是在压缩系统出故障或贮罐产生蒸气量超过压缩系统时才能排入大气。

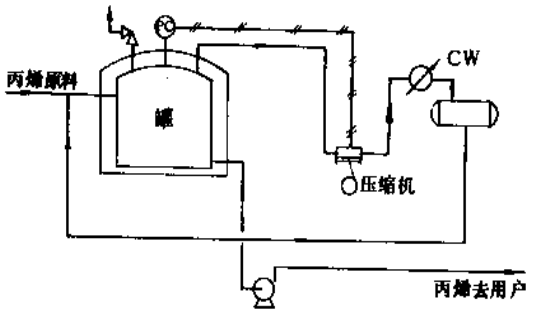


图6 丙烯冷冻贮存系统流程图

丙烯气比空气重，无论是气体还是液体跑料后都沉在地面上或积聚在低洼处。气体会弥散相当远并且有可能遇到火源，万一发生这种情况，火种将回闪到泄漏地点，结果引起罐区发生极严重事故，因此对于丙烯的放料，排空，取样等等操作是极为严格的。

5.2.3. 贮于天然洞穴[52]

可以采用天然地下洞穴如矿石开采后的矿石洞、盐洞等进行乙烯、丙烯的贮存。丙烯泵出口压力10MPa，以液态送入洞穴。

5.2.4. 运 输

液体丙烯可以用汽车、火车或船运输，用管线输送的情况较少。

公路运输槽车的丙烯罐通常要设计得必须能耐相当于常温下丙烯的蒸气压，即约1.5MPa（表压），罐呈圆筒形，用碳钢制造，内有挡板分成大致相等的几个空间，以限制液体在罐内的流动。罐上要安装压力表、温度表、流量表以及安全阀。

丙烯罐可以直接放在载重汽车的车箱底上或放在拖车上运输。

火车槽车的设计与汽车槽车相似。

运输液体丙烯或液化石油气的船一般设计成圆筒形，同样必须可以耐相当于常温下丙烯蒸气压那样大的压力。

6. 用 途

丙烯是仅次于乙烯的最重要的基本有机化工原料之一，其中约有37%的丙烯用于生产聚丙烯，其次是丙烯腈、环氧丙烷、羰基合成醇、异丙苯、异丙醇等。表19列出了美国和西欧丙烯的用途分配。

从表中可以看出，丙烯用于化工产品和油品的数量接近，它既是石油馏分热裂解生产汽油的重要副产物，又是烷基化和叠合汽油生产的关键原料之一。

丙烯的主要用途如下[6,58]。

表 19　美国和西欧丙烯用途分配[34,58]

产品	1985年				1990年			
	美国		西欧		美国		西欧	
	kt	%	kt	%	kt	%	kt	%
化工产品								
聚丙烯	2166	17.76	2438.9	34	2493	18.89	2996.4	40
丙烯腈	696	5.71	1219.4	17	762	5.78	973.8	13
环氧丙烷	735	6.03	789.1	11	807	6.12	824.0	11
异丙苯	753	6.17	573.9	8	896	6.79	674.2	9
异丙醇	381	3.13	430.4	6	413	3.13	449.5	6
羰基合成醇	442	3.62	932.5	13	479	3.63	824.0	11
油品								
液化石油气	318	2.61			272	2.06		
燃料	1996	16.36			1950	14.79		
叠合汽油	408	3.34			318	2.41		
二聚汽油	862	7.06			1089	8.26		
烷基化油	2359	19.34			2495	18.92		
其它	1082	8.87	789.0	11	1216	9.22	749.1	10
总计	12198	100.00	7173.2	100	13190	100.00	7491	100.0

6.1. 聚丙烯

丙烯的双键可以在催化剂存在下加压聚合制得聚丙烯[60]。

聚丙烯作为通用热塑性树脂，用途很广，与高密度聚乙烯有相似的性能，其特点是密度在合成树脂中最小，机械强度比聚乙烯更为优良，软化温度在热塑性树脂中最高，其耐低温性、耐氧化性、耐光性略差，但可用共聚和添加稳定剂加以改进。

聚丙烯广泛用于纺织工业、包装薄膜、汽车零件、电器外罩、塑料管道和管件等领域。展望在90年代的前五年中，聚丙烯将以4～6%的年增长率增长，仍是所有商品塑料中增长率最高的一种产品。新的聚丙烯催化剂和工艺方法的开发使得生产新型的均聚物和共聚物成为可能。混合料与复合材料的开发，使聚丙烯成为越来越重要的工程塑料的原料（另见聚烯烃）。

6.2. 丙烯腈

丙烯氨氧化可制得丙烯腈，其主要用途是生产纤维、橡胶和树脂，如聚丙烯腈纤维（见丙烯腈系纤维），丁腈橡胶（见橡胶 2. 合成橡胶），ABS和SAN树脂（见苯乙烯系塑料）等，其中约有70%的丙烯腈生产聚丙烯腈纤维，由于它的手感非常柔软、温暖，在许多产品中可以代替羊毛，从而促使世界丙烯腈的需求量逐年增长。

也有用丙烯腈转化为丙烯酰胺，进而生产聚丙烯酰胺的，它是常用的水处理剂（见丙烯酰胺；丙烯酰胺聚合物）。

丙烯腈最有潜力的用途是生产己二腈，采用丙烯腈直接电解加氢二聚反应的方法。己二腈是生产尼龙66的原料（见聚酰胺）。

6.3. 环氧丙烷

丙烯氧化或氯化、水解可制环氧丙烷，其主要用途是生产软质泡沫塑料和丙二醇，其用量分别占环氧丙烷的48%和25%，其余的环氧丙烷用于生产硬质泡沫塑料、非泡沫塑料、一缩二丙二醇、聚丙二醇和异丙胺，还可制杀虫剂、除草剂，由于环氧丙烷具有杀菌力，还可用于保存药品。

6.4. 异丙苯

丙烯与苯进行烷基化反应生成异丙苯，其主要用途是生产苯酚并副产丙酮，有时粗异丙苯也可作为汽油掺合料[61]。

6.5. 异丙醇

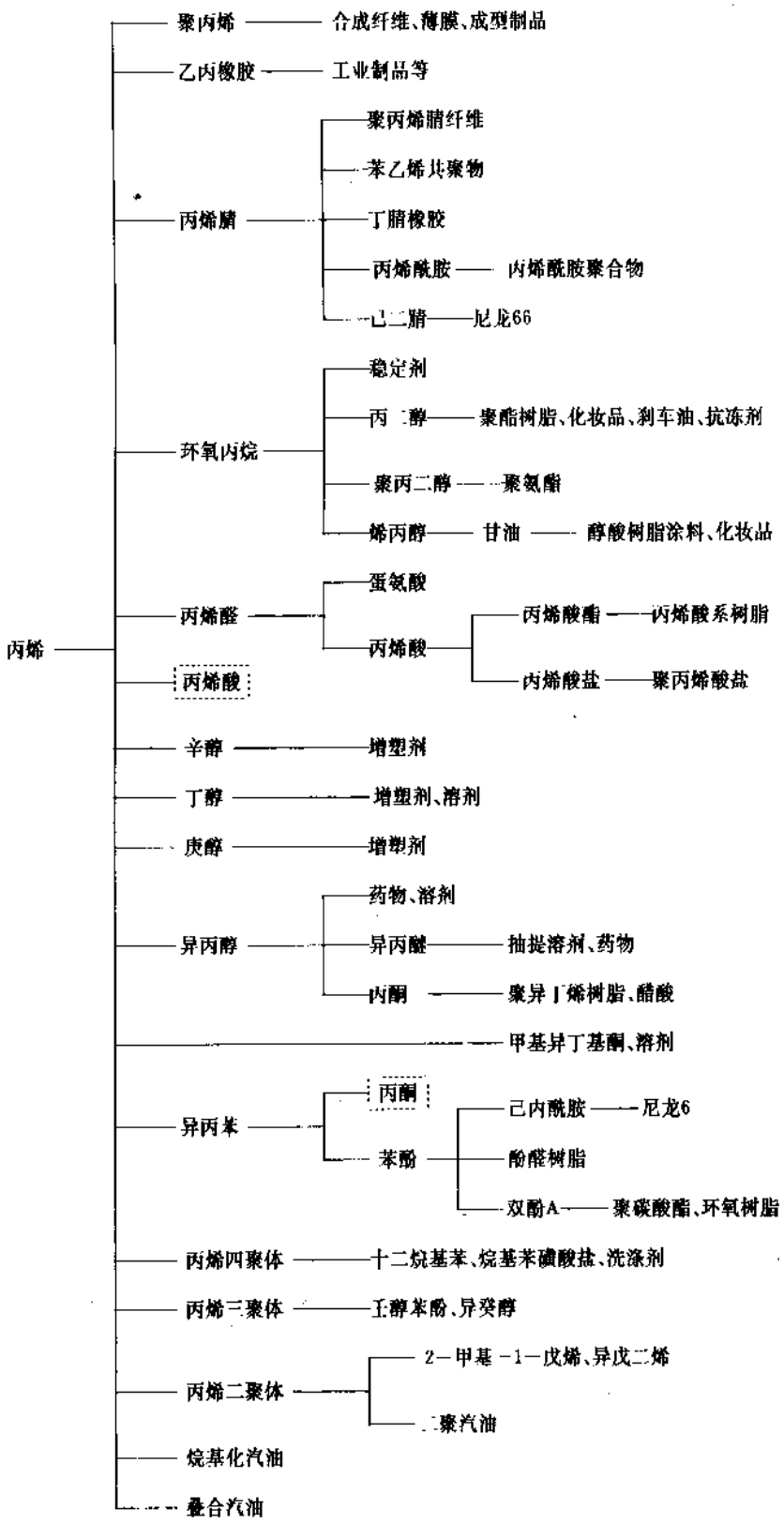
丙烯通过硫酸酯化、水解或直接水合制异丙醇（见丙醇），它的主要用途是生产丙酮，约占异丙醇用量的50%以上[62]。其它用于合成醋酸异丙酯、异丙胺、异丙基黄原酸盐、十四烷酸异丙酯和油酸异丙酯等。异丙基黄原酸盐是常用的浮选剂，油酸异丙酯用于化妆品、药物和消毒（70%溶液）、防冻及溶剂等。

6.6. 丙酮

丙烯直接氧化，或通过异丙醇脱氢和异丙苯法均可得到丙酮。

丙酮的主要用途是作为溶剂，广泛用于天然树脂、油漆、染料、醋酸纤维素、硝酸纤维素以及脂肪和油类（另见丙酮）。此外，还可生产很多化工原料，如甲基异

表 20 丙烯系统主要产品



丁基酮，甲基异丁基甲醇，甲基丙烯酸甲酯、双酚A、乙烯酮、二丙酮醇、异亚丙基丙酮和佛尔酮等。

6.7. 正丁醇

丙烯和一氧化碳经氢甲酰化反应制得醛，再加氢制得正丁醇（见丁醇）。它用作溶剂和萃取剂，并用于生产增塑剂。

6.8. 丙烯酸

丙烯直接氧化或通过丙烯腈水解可生产丙烯酸（见丙烯酸及其衍生物）。丙烯酸是重要的有机化工原料，它和由它生产的丙烯酸酯是70年代以来增长速度最快的有机酸和酯，它是生产均聚物和共聚物的重要单体，主要用于油漆和胶粘剂生产，造纸和纺织后处理及皮革加工工业（见丙烯酸系聚合物）。

6.9. 丙烯的三聚和四聚体

以磷酸为催化剂，丙烯经聚合得四聚丙烯、副产三聚丙烯。四聚丙烯主要用于生产工业用洗涤剂三聚丙烯绝大部分用以生产壬醇苯酚及异癸醇。所有三聚体及四聚体的生产厂都是石油公司，因为催化叠合汽油装置容易生产这方面的产品。

6.10. 烷基化汽油

烷基化是指异丁烷和各种轻质烯烃之间的酸催化反应，轻质烯烃包括丙烯、1-丁烯，2-丁烯和戊烯。烷基化产品是高度支链化的烷烃，可用于调合汽油，以提高汽油的辛烷值（见石油炼制），烷基化汽油是所有动力燃料中性能最好的燃料，除了它有优良的稳定性和高辛烷值外，还具有高燃烧热值，低蒸气压和理想的沸程范围（见烷基化）。以美国UOP在氢氟酸存在下生产烷基化汽油为例，用丙烯为原料，产品的研究法辛烷值为90～93。

6.11. 叠合汽油

当气态的低级烯烃乙烯、丙烯、丁烯等在压力下被加热或在适当的催化剂作用下就会有两个或几个分子聚集在一起，产生在常温常压下是属于汽油沸点范围内液态烃类化合物。叠合汽油是将烯烃叠合成高辛烷值的发动机燃料，其调合辛烷值为98（见汽油）。

6.12. 二聚汽油

催化裂化气体经分馏、脱硫、脱水后，C_3馏分在丙烯二聚装置中进行二聚反应生成二聚油，二聚油的无铅研究法辛烷值为97，调合辛烷值高达113[34]。

丙烯系统主要产品见表20。

参考文献

[1] Brucef. F. G., *Chem. Eng. News*, **66**(29), 19(1988).

[2] *Chem. Week*, **142**(3), 59(1988).

[3] Reid R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed, p. 679, McGraw Hill, Inc., New York, 1987.

[4] Smith, J. M. and Van Ness, H. C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., p. 491, McGraw-Hill Book Co. 1987.

[5] Soave G., *Chem. Eng. Sci.*, **27**(6), 1197(1972).

[6] Hancock, E. G., "Propylene and Its Industrial Derivatives", Ernest Benn Limited, London & Tonbridge, 1973.

[7] Dewar, J. S., "Hyperconjugation", pp. 50, 62～64, The Ronald Press Co., New York, 1962.

[8] Terres, E., *Brennstoff-Chem.*, **34**, 355(1953).

[9] Wilkes, J. B., "Paper PD22(1)", World Petrol Congr, 7th, Mexico City, April 2～8, 1967.

[10] US 3340323(1967).

[11] Jones, E. K., "Advances in Catalysis", vol. Ⅶ., pp. 221～231, Academic Press, Inc., New York, 1956.

[12] Heckelsberg, L. F., Banks, R. J. and Gailey, G. C., "Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem." (Preprints, General Paper), p. 91, ACS Nall Meeting, April 2～5, 1968.

[13] Johnson, P. H., "Paper 21(4)", World Petrol. Congr., 7th, Mexico City, April 2～8, 1967.

[14] *Chem. Week*, **100**, 51(April 15, 1967).

[15] Roberts, J. D. and Caserio, M. C., "Basic Principles of Organic Chemistry", pp. 174, 762, Benjamin, W. A, Inc., New York, 1965.

[16] Sherwood, P. W., *Ind. Eng. Chem.*, **54**(10), 37(1962).

[17] Hatch, L. F., "Isopropyl Alcohol", p. 9, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1961.

[18] Kaiser, J. R., *Ind. Eng. Chem.*, Prod. Res. Develop., **1**(4), 296(1962).

[19] Lafferty, W. L. and Stokeld, R. W., "Origin and Refining of Petroleum, Advances in Chemistry Series 103", p. 134, ACS, Washington, D. C., 1971.

[20] Neck, R. F and Breslow, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4923(1961).

[21] *Hydrocarbon Process.*, **46**(11), 154(1967).

[22] US 1924766(1933), Carpenter, G. B(Du Pont); DE 1226557(1966), Pawlenko, S. (Schering A. G.).

[23] Stobaugh, R. B., Caloro, V. A., Morris, R. A and Stroud, L. W., *Hydrocarbon Process.*, **52**(1), 99(1973).

[24] Kazuo Yamagishi, Osamu Kageyama, Hiroshi Haruki and Yoshiaki Numa., *Hydrocarbon Process.* **55**(11), 102(1976).

[25] US 3098102(1963), Bethell, J. R and Hadley, D. J. (The Distillers Co. Ltd.).

[26] *Chem. Eng. News*, **41**(27), 50(1963).

[27] *Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner*, **41**(11), 187(1962); US 2904580(1959), Idol, J. D., Jr(Standard Oil Co. of Ohio).

[28] US 2736739(1956), England, D. C and Mock(Du Pont);

US 3338953(1967),Malhotra,S. C. (Du Pont).
[29] Fyvie,A. C. ,*Chem. and Ind.* ,7 March,384(1964).
[30] Fairbairm,A. W. ,Cheney,H. A. and Cherniavsky,A. J. , *Chem. Eng. Progr.* ,43(6),280(1947).
[31] US 2740800(1956),Mention,M. and Codet,P. (Usines de Melle).
[32] 陈滨等编著,《石油化工手册·1·原料资源篇》,132页,化学工业出版社,北京,1987年。
[33] Luckenbach,E. C. ,*Chem. Eng. Prog.* ,75(1),56(1979).
[34] 中国石油化工总公司科学技术情报研究所,石油化工动态,(23),(1987)。
[35] Alfred,M. ,*Oil & Gas J.* ,81(13),79(1983).
[36] Tarrillion,T. B. ,*Chem. Eng.* ,89(26),30(1982).
[37] Wolf,W. ,*Chem. Eng. Pro.* ,72(7),53(1976).
[38] 中国石油化学总公司科学技术情报研究所,石油化工对外技术交流,(6)(1985)。
[39] Kassel,L. S. ,*J. Chem. Physics*,4,276~282(1936); Pitzer,K. S. ,*J. Chem. Physics*,5,473~479(1937).
[40] Grosse,A. V,Ipatieff,V. N. ,*Ind. Eng. Chem.* ,32(2),268 (1940).
[41] Crarg,R. G. and Penny,S. I. ,*Oil & Gas J.* ,81(30),161 (1983).
[42] Pujado,P. K. ,Vora,B. V. and Berg,R. C. ,*Oil & Gas J.* ,81 (13),71(1983).
[43] Vora,B. V. and Pujado,P. R. ,*Energy Progress.* ,6(3),171 (1986).
[44] 化学工業日報,(16054),8(1987).
[45] Lunl,T. and Takeganol,Y. ,*Hydrocarbon Process.* ,61(11), 117(1982).
[46] 石油化学新報,(2120),12(1986).
[47] 化学工業時報,(1916),4(1986).
[48] *Chem. Eng.* ,91(21),18(1984).
[49] Тюкова,О. А. ,Химическая промышленность за рубежом, (10),21(1984).
[50] *Chem. Week*,137(21),54(1985).
[51] *Chem. Eng.* ,94(13),9(1987).
[52] 化学工业部科学技术情报研究所,《国外乙烯工业手册》,199,250,280,585页,1980年。
[53] 化学工业部科技局编,《化学工业标准汇编·第二册·有机化工产品》,91,97,100,106,110,121页,中国标准出版社,北京,1988年。
[54] 国家医药管理局上海医药设计院,《化工工艺设计手册》,上册,11页,化学工业出版社,北京,1985。
[55] 公安部人民警察干部学校,《石油和化工企业防火》,379页,群众出版社,北京,1980年。
[56] K. 纳伯尔特著,李合德译,《可燃性气体和蒸汽的安全技术参数》,64页,机械工业出版社,北京,1983年。
[57] 《国家劳动总局压力容器安全监察规程》,46页,劳动出版社,北京,1981年。
[58] Dermot,A. ,*Chem. and Eng. News*,64(44),21(1986).
[59] Hatch,L. F. ,"From Hydrocarbons to Petrochemicals", p. 106,Gulf Publishing Company,Houston,1981.
[60] Boor,J. ,Jr. ,"Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press,Inc. ,New York,1979.
[61] Persale,R. A. ,Pollitzer,E. L. ,Ward,D. J and Pujado, P. K. ,*Chem. Econ. Eng. Rev.* ,10(7),25(1978).
[62] Brownstein,A. M. ,"U. S. Petrochemicals",p. 324,The Petroleum Publishing Co. ,Tulsa,Okla. ,1972.

bingxiqing

丙烯腈 Acrylonitrile

关兴亚 上海石油化工研究所

1. 概述…… 805
2. 性质…… 806
2.1. 物理性质…… 806
2.2. 化学性质…… 807
2.2.1. 氰基反应…… 807
2.2.2. 双键反应…… 808
2.2.3. 氰乙基化反应…… 809
2.2.4. 聚合反应…… 810
3. 生产方法…… 810
3.1. 基本原理…… 810
3.2. Sohio 法 …… 811
3.2.1. 工艺…… 811
3.2.2. 技术特点…… 811
3.3. BP-Ugine 法…… 813
3.4. SNAM 法…… 814
3.5. O.S.W. 法 …… 815
3.6. Montedison-Uop 法 …… 815
4. 经济概况…… 815
5. 三废处理…… 816
5.1. 废气处理…… 816
5.2. 污水处理…… 816
5.2.1. 工艺产生的污水…… 817
5.2.2. 非工艺产生的污水…… 817
5.2.3. 污水处理方法…… 817
5.3. 固体废物的处理…… 817
6. 分析检验和产品质量标准…… 817
6.1. 生产控制分析方法…… 817
6.2. 产品质量标准…… 819
7. 毒性与安全生产…… 819
7.1. 毒性…… 819
7.2. 安全生产…… 819
8. 丙烯腈的重要衍生物和用途…… 820
参考文献…… 820

1. 概 述

丙烯腈[107-13-1](Acrylonitrile; Propenenitrile),结构式 $CH_2=CHCN$,分子式 C_3H_3N,分子量 53.06。

1893 年法国化学家 C. Moureu 从丙烯酰胺或氰乙醇用五氧化二磷脱水首先制得丙烯腈,但长期未得到应用。1930 年发现丙烯腈可以用于制造耐油性合成橡胶。第二次世界大战时期,为了满足航空工业的需要在美国和德国开始制造这种橡胶。战时德国又发现用乙炔和氢氰酸可以制造丙烯腈,称为乙炔法。因此乙炔法和以环氧乙烷为原料经过氰乙醇制造丙烯腈是当时两种主要生产丙烯腈的方法。战后由于对耐油橡胶需求量的下降,丙烯腈转为用于制造民用合成纤维。

第二次世界大战时期,德国主要用氰乙醇法和乙炔法生产丙烯腈,而美国则以氰乙醇法为主。氰乙醇法的特点是丙烯腈精制容易,纯度高,但生产成本较高。乙炔法生产成本虽然较低,但生产中丙烯腈精制困难,特别是副产物二乙烯基乙炔和氰基丁二烯很难除去,从而影响了丙烯腈的质量。战后美国对乙炔法生产丙烯腈的技术进行了改进。1954 年美国氰氨公司(American Cyanamid Co.)建成了第一个年产 50kt 丙烯腈的大型工厂。直到 1960 年为止,美国生产丙烯腈以乙炔法为主,装置的最大生产能力曾达到 200kt/a。其它国家也大致相同。

1960 年美国标准油公司(Standard Oil Co.)开发成功以丙烯、氨和空气为原料,通过铋-铋催化剂制造丙烯腈的新方法称为氨氧化法或 Sohio 法。由于丙烯来源于炼油厂副产的大量石油气,因此价格低,又不需要剧毒的氢氰酸为原料,因此,发展很快。据估算 Sohio 法丙烯腈的生产成本仅为氰乙醇法的 45%,乙炔法的 75%。因此原有方法无法与 Sohio 法竞争,1967 年最后一家乙炔法工厂关闭,至此氨氧化法成为丙烯腈生产的唯一方法。

自从 1960 年 Sohio 法投产以来,受到各国的极大重视,许多公司都开展了氨氧化法制丙烯腈的研究。

英国 Distillers 公司最初采用丙烯首先氧化为丙烯

醛，再进一步与氨反应制成丙烯腈的两步法。以后与法国Ugine公司合作开发成功一步法由丙烯直接制造丙烯腈。此法称为BP-Ugine法，自60年代投入生产以来到目前仍在使用。

意大利Montedison公司也开发了自己的氨氧化法生产丙烯腈的技术。以后与美国UOP公司合作，改进了原有生产工艺，称为Montedison-UOP法。1976年Montedison公司曾用此法建成了大型工厂，但这时国际上发生了第一次石油危机，原油价格猛涨，因此工厂虽已建成但没有能够投产。

奥地利O. S. W.公司所发展的方法是在催化剂上采用特殊的制造工艺并进行了年产15t丙烯腈的中间试验。在此基础上曾计划建设3家工厂，但除在中国兰州的一个厂已开工投产外，其它并无开工报道。60年代末期，O. S. W.法在国外已被淘汰。

美国Du Pont公司开发的氨氧化法是由氨首先氧化为一氧化氮，再与丙烯反应生成丙烯腈，实质上也是两步法。据报道在1962年曾建成投产，在1967年关闭。

60年代还有一些丙烯腈新合成方法被试验过但均未能实现工业化，主要有乳腈法、烯丙基胺法、丙醛法和丙腈法。

70年代曾受到重视的另一种氨氧化法制造丙烯腈的新工艺是以乙烯或烷烃为原料。

丙烷或丁烷在丙烯氨氧化催化剂上不发生反应。英国Power Gas公司和ICI公司开发了一类新催化剂，以锡和钨的氧化物为催化剂基本组分，可使丙烷或丁烷、氨和空气发生氨氧化反应生成丙烯腈，反应温度在500℃以上。由于丙烷价格低于丙烯，因而引起丙烯腈生产公司的注意，特别是美国。美国Monsanto公司也进行了丙烷氨氧化的研究，从其结果来看丙烷法具有与丙烯法竞争的可能性。

80年代有些氨氧化法生产丙烯腈的公司也发表了丙烷氨氧化法制丙烯腈的专利，例如美国Sohio公司，日本宇部兴产公司等。虽然这些新催化剂的丙烯腈收率比过去Power Gas公司有所提高，但距达到工业化的要求尚有不小的差距。70年代曾预测丙烷氨氧化法在80年代能实现工业化，但目前情况表明，1995年以前是没有工业化的可能性，除非催化剂的研究上出现重大突破。

70年代初期日本旭化成公司开发了由乙烯和氢氰酸通过钯催化剂合成丙烯腈的新工艺，并进行了中间试验和达到可以出售技术的水平。但目前情况不详。此法的优点是可以与丙烯氨氧化法联合，利用丙烯氨氧化法副产的氢氰酸(约占丙烯腈产量的10%左右)和乙烯反应生成丙烯腈以增加丙烯腈的总产量。此法应当引起重视的另一个原因是由于世界总丙烯腈生产能力已接近5000kt/a，而副产的大量氢氰酸的利用成为日益突出的问题。

2. 性 质

2.1. 物理性质

(1) 物理常数 丙烯腈是无色，易挥发，剧毒性液体，具有桃仁气味。主要物理常数见表1。

表1 丙烯腈物理常数[1]

项 目	数 据
沸点，℃	77.3
沸点变化(大气压附近)，℃/mm Hg	0.043
熔点，℃	−83.55±0.05
临界温度，℃	246
临界压力，MPa(atm)	3.12(34.9)
相对密度	0.8004(25℃) $d=0.8281-0.001106t$($t=0$～30℃)
比热容，J/(kg·K)	20.92±0.03
蒸气相对密度	1.83(空气=1.0)
折射率 n_D^{20}	1.3888 $n_D^t=1.4022-0.000539t$($t=$10～35℃)
粘度(25℃)，MPa·s	0.34×10^{-3}
表面张力，mN/m	27.3
闪点，℃	0
燃烧温度，℃	481
在空气中爆炸范围(25℃)	(3.05～17.0)±0.05%

(2)热力学常数 丙烯腈燃烧热 $\Delta H=-1760.63$kJ/mol (−420.8kcal/mol)(25℃，液态)，汽化热 $\Delta H=32.64$kJ/mol (7.8kcal/mol)(0～77℃)，聚合热为72.38kJ/mol (17.3kcal/mol)，生成热为151.46kJ/mol (36.20±0.13kcal/mol)(25℃，液态)。其它热力学常数见表2。

(3) 蒸气压 丙烯腈在不同温度下的蒸气压如下[1]：

温度，℃	8.7	23.6	45.5	64.7	77.3
蒸气压，kPa	6.67	13.33	33.33	66.66	101.32
mmHg	50	100	250	500	760

丙烯腈蒸气压(−20～140℃)[3]的Antoine方程为：

$$\lg p=A+\frac{B}{t+C}$$

式中 $A=7.03855$，$B=1232.530$，$C=222.470$

丙烯腈与水的二元共沸物的蒸气压与温度的关系如

表2　丙烯腈气体热力学常数[2]

T,K	C°_p	S°	$-(G^\circ-H^\circ_{298})/T$	$H^\circ-H^\circ_{298}$	ΔH°_f	ΔG°_f	log K_p
	J/(mol·K)[cal/(mol·K)]			J/mol(cal/mol)			
298	63.76(15.24)	273.93(65.47)	273.93(65.47)	0.00	184.93(44.20)	195.31(46.68)	−143.156(−34.215)
300	64.02(15.30)	274.34(65.57)	273.97(65.48)	0.13(0.03)	184.89(44.19)	195.35(46.69)	−142.315(−34.014)
400	76.82(18.36)	294.55(70.40)	276.60(66.11)	7.20(1.72)	183.05(43.75)	199.16(47.60)	−108.809(−26.006)
500	87.65(20.95)	312.88(74.78)	282.09(67.42)	15.44(3.69)	181.42(43.36)	203.38(48.61)	−88.889(21.245)
600	96.70(23.11)	329.70(78.80)	288.61(68.98)	24.69(5.90)	180.04(43.03)	207.90(49.69)	−75.718(18.097)
700	104.18(24.90)	345.18(82.50)	295.60(70.65)	34.73(8.30)	178.82(42.74)	212.63(50.82)	66.383(15.866)
800	110.58(26.43)	359.53(85.93)	302.71(72.35)	45.48(10.87)	177.82(42.50)	217.53(51.99)	59.421(14.202)
900	116.11(27.75)	372.88(89.12)	309.78(74.04)	56.82(13.58)	176.98(42.30)	222.55(53.19)	54.036(12.915)
1000	120.83(28.88)	385.35(92.10)	316.73(75.70)	68.66(16.41)	176.40(42.16)	227.65(54.41)	49.748(11.890)

下：

$$\log p = 7.518 - 1644.7/T$$

式中　p 是蒸气压，mmHg(1mmHg=133.322Pa)

T 是热力学温度，K。

丙烯腈与其它组分形成的二元共沸物的沸点和组成见表3。

表3　丙烯腈二元共沸物[1]

共沸组分	沸点，℃	丙烯腈含量，%(重量)
水	71	88
苯	73.3	47
四氯化碳	66.2	21
三甲基氯硅烷	57	7
甲醇	61.4	39
异丙醇	71.7	56
四氯化硅	51.2	89

(4) 汽-液平衡[4]　有关丙烯腈的二元，三元和四元组成汽液平衡见有关文献。二元汽-液平衡：丙烯腈-水[5]；丙烯腈-乙腈[5]；丙烯腈-氢氰酸[6]；丙烯腈-丙烯醛[7]；丙烯腈-丙酮[8]；丙烯腈-丙腈[9]。三元汽-液平衡：丙烯腈-乙腈-水[10]；丙烯腈-丙烯醛-水[11]；丙烯腈-丙腈-水[12]。四元汽-液平衡：丙烯腈-乙腈-丙烯醛-氢氰酸[13]；丙烯腈-丙烯醛-氢氰酸-水[13]。

(5) 液-液平衡　有关丙烯腈与其它组分的二元，三元和四元系统的液-液平衡数据见有关文献。

二元系统液-液平衡：丙烯腈-水[14]；丙烯腈-乙腈[14]。三元系统液-液平衡：丙烯腈-乙腈-水[10]；丙烯腈-丙腈-水[15]；丙烯腈-甲醇-水[16]。四元系统液-液平衡：丙烯腈-乙腈-氢氰酸-水[17]。

(6) 溶解度　丙烯腈可与许多有机溶剂互溶，包括丙酮、苯、四氯化碳、乙醚、乙酸乙酯、石油醚、甲醇及煤油等。丙烯腈和水的相互溶解度见表4。

表4　丙烯腈和水的相互溶解度[3]

温度，℃	水在丙烯腈中的溶解度，%（重量）	丙烯腈在水中的溶解度，%（重量）
−50	0.4	
−30	1.0	
0	2.1	7.2
10	2.6	7.25
20	3.1	7.35
30	3.9	7.50
40	4.8	7.80
50	6.3	8.3
60	7.7	9.0
70	9.1	9.8
80	10.7	10.8

2.2.　化学性质

丙烯腈是化学性质很活泼的有机化合物。它与含有活泼氢原子的化合物反应可以引入氰乙基，称为氰乙基化反应。丙烯腈还可以发生双键的反应，氰基的反应和聚合反应。

2.2.1.　氰基反应

(1) 水解和水合反应　丙烯腈与84.5%硫酸反应生成丙烯酰胺硫酸盐，中和得丙烯酰胺。

$$CH_2=CHCN + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow CH_2=CHCONH_2 \cdot H_2SO_4$$

$$CH_2=CHCONH_2 \cdot H_2SO_4 + CaO \longrightarrow CH_2=CHCONH_2 + CaSO_4 + H_2O$$

丙烯腈在碱性条件下与醇类加成得氰丙基醚，再于

酸性介质中水解酯化得丙烯酸酯。

$$CH_2=CHCN+ROH \xrightarrow{OH^-} ROCH_2CH_2CN \xrightarrow{H^+}$$

$$ROCH_2CH_2COOR \longrightarrow CH_2=CHCOOR$$

丙烯腈或丙烯酰胺在无机酸中水解得丙烯酸。

丙烯酰胺或丙烯酸酯都是重要的化工原料，广泛用于制造油漆、建筑和油田开采用化学品等方面。

(2) 丙烯腈与烯烃的反应　丙烯腈与烯烃在硫酸中反应生成 *N*-烷基丙烯酰胺。例如，丙烯腈与2-甲基丁烯反应得 *N*-叔戊基丙烯酰胺。

$$CH_2=CHCN+(CH_3)_2C=CHCH_3+H_2O \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$CH_2=CHCONHC(CH_3)_2CH_2CH_3$$

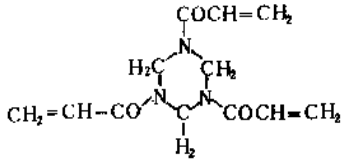
Du Pont 公司提出丙烯腈与异丁烯在压力下反应可得不饱和庚腈，也可用叔丁醇代替异丁烯制得相同产物。

$$CH_2=CHCN+(CH_3)_2C=CH_2 \longrightarrow$$

$$CH_2=C(CH_3)-CH_2CH_2CH_2CN$$

(3) 丙烯腈与甲醛反应　无水甲醛（或三聚，多聚甲醛）在浓硫酸作用下与丙烯腈反应则生成氮杂环化合物。

$$3CH_2=CHCN+3HCHO \xrightarrow{H_2SO_4}$$



此生成物聚合可得具有高度网状结构的针状结晶并易溶于热水。另外，生成的氮杂环化合物在水中也容易与氨或硫化氢加成。

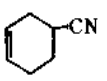
丙烯腈与甲醛在85%硫酸作用下，可生成亚甲基二丙烯酰胺。

$$CH_2=CHCN+HCHO+H_2O \longrightarrow CH_2(CH_2=CHCONH_2)_2$$

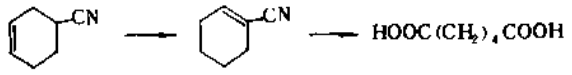
2.2.2.　双键反应

(1) 双烯加成反应　丙烯腈与共轭双烯化合物加成可得环状烯烃化合物。例如丁二烯与丙烯腈可定量生成1，2，5，6-四氢环己烯腈。生成物用50%硝酸氧化得

$$CH_2=CHCN+CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow$$



1，2，4-庚三甲酸。如果与60%氢氧化钾在320℃加压反应则生成己二酸。



丙烯腈与四氯乙烯于150℃长时间加热则生成2,2,3,3-四氯环丁烷甲腈。

丙烯腈在190～300℃加压可自身加成为二聚物。

$$2CH_2=CHCN \xrightarrow{\triangle} \begin{matrix} CH_2-CH_2-CN \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2-CN \end{matrix}$$

(2) 加氢反应　丙烯腈用铜、镍或铑为催化剂加氢，首先生成丙腈，再进一步还原为丙胺。但丙烯腈不能加氢制成丙烯基胺。

丙烯腈在碱性条件下还原，例如用无水甲醇和镁或钠汞齐为还原剂可制成具有重要工业价值的己二腈。在后一种条件下直接加水分解可得己二酸，同时副产较多量的 β,β'-氧二丙腈。

$$2CH_2=CHCN+2CH_3OH+Mg \longrightarrow CN(CH_2)_4CN+(CH_3O)_2Mg$$

丙烯腈在乙醇溶液中用乙醇钠还原，可得30%收率的氨基醚。

$$C_2H_5OCH_2CH_2CH_2NH_2$$

迄今还不能将聚丙烯腈中的氰基还原，但是含有67～84%丁二烯和16～33%丙烯腈的共聚物，可以被还原为分子量在1000～10000范围的聚胺，可用作羊毛的防缩剂。

(3) 与卤素反应　丙烯腈的卤化尚未充分进行研究，卤素与丙烯腈的加成反应很慢，需长时间反应方可得到二卤丙腈。

少量卤化氢能加速丙烯腈的卤化反应。在吡啶溶液中丙烯腈与氯加成，可定量地生成 α,β-二氯丙腈。如果在光的照射下，丙烯腈与卤素在常温反应即可得较高收率的 α,β-二氯丙腈。在此卤化反应中，如果卤素用量小于理论量，则产物主要是 β-氯丙腈。卤素过量则主要产物是 α,α,β-三氯丙腈。

丙烯腈与氯在水溶液中反应，则生成次氯酸的加成产物，α-氯-β-羟基丙腈。

$$CH_2=CHCN+HOCl \longrightarrow HOCH_2CHClCN$$

如果丙烯腈水溶液加入乙醇和硫酸再进行氯化，可同时发生氯化和酯化反应生成 α,β-二氯丙酸酯。用此方

$$CH_2=CHCN+Cl_2+ROH+H_2O+H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$ClCH_2CHClCOOR+NH_4HSO_4$$

法也可相应制成甲基、乙基、正丙基和异丙基的酯类。

丙烯腈和氯通过活性炭高温氯化，则同时发生氯化和脱氯化氢反应，生成 α-氯代丙烯腈。

$$CH_2=CHCN+Cl_2 \longrightarrow CH_2=CClCN+HCl$$

(4) 与重氮盐反应　丙烯腈与重氮盐在低温下反应可得 α-氯-β-芳基丙腈。用丙酮为溶剂，铜盐为催化剂。

$$CH_2=CHCN+C_6H_5N_2^+Cl^- \longrightarrow C_6H_5CH_2CHClCN+N_2$$

按此反应提供了一个合成桂皮酸的新方法。

$$C_6H_5CH_2CHClCN \longrightarrow C_6H_5CH_2CHClCOOH \xrightarrow{HCl} C_6H_5CH=CHCOOH$$

2.2.3. 氰乙基化反应

含有活泼氢的有机或无机化合物很容易与丙烯腈的双键加成，制成一系列氰乙基化产物。这些产物包括，胺类、酰胺、醇类、硫醇、醛、酮、酯和酸类。

(1) 与羟基化合物的反应　醇或其它含有羟基的化合物和丙烯腈反应，生成 β-烷氧基丙腈。β-烷氧基丙腈

$$CH_2=CHCN+ROH \rightleftharpoons ROCH_2CH_2CN$$

在水中加硫酸水解得 β-烷氧基丙酸。如果此反应同时加入醇类则生成 β-烷氧基丙酸酯。

$$ROCH_2CH_2CN \xrightarrow{ROH+H_2SO_4} ROCH_2CH_2COOR$$

丙烯腈与伯醇或仲醇在 20～80℃和碱性催化剂存在下，比较容易发生反应。但叔醇需要在更激烈的条件下方能反应。例外的是叔丁醇，它容易进行氰乙基化反应。

丙烯腈和水也可发生氰乙基化反应，生成 β,β′-氧二丙腈。

丙烯腈与甲醛水溶液或二元醇类反应生成醚类化合物。

$$2CH_2=CHCN+HO(CH_2)_nOH \longrightarrow (CH_2)_n(OCH_2CH_2CN)_2$$

但是，丙烯腈与甲醛和醇类共同反应时，则反应如下：

$$ROH+HCHO \longrightarrow ROCH_2OH \xrightarrow{CH_2=CHCN} ROCH_2OCH_2CH_2CN$$

丙烯腈与乙二醇反应可生成高沸点聚醚（沸点 138℃/133.322Pa）。

丙烯腈与酚类的反应需在更高的温度下进行，例如丙烯腈和苯酚在 120～140℃方能进行反应。

$$CH_2=CHCN+C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5OCH_2CH_2CN$$

丙烯腈和乳酸酯或乳腈分子中的羟基也可反应，生成相应的氰乙基化产物。

醛肟或酮肟在常温下即可与丙烯腈反应得高收率的氰乙基化产物。

$$CH_2=CHCN+R_2C=NOH \longrightarrow RC=NOCH_2CH_2CN$$

有机过氧化物也可发生氰乙基化反应。

$$CH_2=CHCN+C_2H_5OOH \longrightarrow C_2H_5OOCH_2CH_2CN$$

(2) 与氨基化合物的反应　丙烯腈与氨基化合物反应生成烷氨基丙腈。此类反应在多数情况下不需要催化剂。低温时伯胺与丙烯腈反应生成单氰乙基化合物。在高温下可进一步反应生成叔胺类，即 β,β′-烷基亚氨基二丙腈。

丙烯腈与氨很容易发生氰乙基化反应，可以得到 3 种产物。

$$CH_2=CHCN \xrightarrow{NH_3} H_2NCH_2CH_2CN \longrightarrow NH(CH_2CH_2CN)_2 \longrightarrow N(CH_2CH_2CN)_3$$

这 3 种产物的比例取决于丙烯腈和氨的摩尔比。此反应特别适用于制造 β′-亚氨基二丙腈，因三丙腈的生成量很少。

β,β′-亚氨基二丙腈与磷酸氢钠混合，于 200～250℃真空下热分解，可得收率达 85%的 β-氨基丙腈。

$$NH(CH_2CH_2CN)_2 \longrightarrow NH_2CH_2CH_2CN+CH_2=CHCN$$

β-氨基丙腈是一种用途广泛的有机物。用盐酸水解再经离子交换树脂处理可得氨基丙酸。也可用氢氧化钡水解为氨基丙酸。β-氨基丙腈还原很易制得 1，3-二氨基丙烷。

β-氨基丙腈与光气反应得异氰酸酯［沸点 104℃/1.6kPa (12mmHg)］，它与硝基苯胺反应能制成一种甜味剂，它比砂糖甜 350 倍。

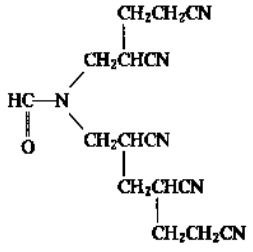
$$NH_2-CH_2-CH_2-CN+COCl_2 \longrightarrow NC-CH_2CH_2N=C=O$$

$$NC-CH_2CH_2N=C=O+O_2N-C_6H_4-NH_2 \longrightarrow O_2N-C_6H_4-NHCONHCH_2CH_2COONa$$

脂肪族、脂环族、芳香族和杂环族烃类均可与丙烯腈发生氰乙基化反应，生成一系列有应用价值的 β-烷氨基丙腈，通过水解、酯化、还原等化学反应得到相应的衍生物。

(3) 与酰胺的反应　酰胺的氰乙基化与胺类相同，可生成 N-管换单氰乙基和二氰乙基产物。

丙烯腈和甲酰胺中加入少量金属钠，在 80℃反应得收率为 85%的甲酰基氨基-β-丙腈。甲酰胺不仅可与 1mol 或 2mol 丙烯腈加成，在 110～130℃能与 5～6mol 丙烯腈加成，得到一种具有以下“树枝”状分子结构的粘性油状物。



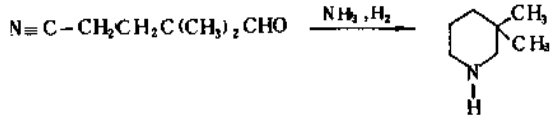
(4) 与活泼亚甲基化合物的反应　含有一个以上与碳原子连接的活泼氢原子的化合物，可与丙烯腈发生氰乙基化。此反应是著名的 Michael 反应的一个例子。通常可用具有 X-CH-Y 型结构的化合物，其中 X 是羰基、酯基或硝基等带有负电荷的一类基团，Y 也是负电性基团，与 X 可相同或不同。催化剂是碱性物质。例如：

$$CH_2=CHCN+RXYCH\longrightarrow RXYCCH_2CH_2CN$$
$$CH_2=CHCN+XYCH_2\longrightarrow XYC(CH_2CH_2CN)_2$$
$$CH_2=CHCN+XCH_3\longrightarrow XC(CH_2CH_2CN)_3$$

(5) 与醛类的反应　在 α-碳原子上至少含有一个氢原子的醛类与丙烯腈反应，生成 γ-氰基丁醛衍生物。

$$CH_2=CHCN+RR'CHCHO\longrightarrow RR'C(CH_2CH_2CN)CHO$$

异丁醛与丙烯腈的反应产物，在氨中加氢，则主要产物是具有樟脑气味的 β，β'-二甲基六氢吡啶。



(6) 与酮类的反应　在羰基 α 位置的碳原子只有一个氢原子的酮类，在碱性催化剂存在下与丙烯腈反应，得相应的氰乙基化产物。

$$CH_2=CHCN+RR'CHCOR''\longrightarrow RR'-CCH_2CH_2CN$$

2.2.4. 聚合反应

聚合反应是丙烯腈具有重要工业意义的反应。丙烯腈在引发剂存在下迅速发生均聚或与其它化合物共聚生成一系列具有重要工业价值的聚合物（见丙烯腈系纤维）。

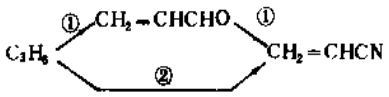
3. 生产方法

3.1. 基本原理

丙烯氨氧化制造丙烯腈有 Sohio 法，SNAM 法，BP-Ugine 法，Montedison-UOP 法和 O. S. W. 法等 5 种。它们的区别是在生产工艺方面，而基本原理是相同的。

丙烯氨氧化制丙烯腈的生产过程中，除了主产物丙烯腈之外，还生成一定数量的副产物，包括氢氰酸、乙腈、丙烯醛、丙烯酸、一氧化碳、二氧化碳和少量羰基化合物。

丙烯氨氧化为丙烯腈的反应途径有两种可能，目前尚未取得一致看法。一种可能是丙烯首先生成丙烯醛，再进一步氨氧化为丙烯腈，即以下的①途径。另一种可能是丙烯直接生成丙烯腈，即②途径。



丙烯氨氧化为丙烯腈的动力学研究结果表明，总反应速度对氨是零级，对丙烯为一级反应。氧的反应级数与氧在反应气中的分压有关，当氧分压大于最低氧分压时，对氧是零级反应。

丙烯氨氧化制丙烯腈是强放热反应，其主、副反应的反应式和反应热如下[18] [460℃，kJ/mol (kcal/mol)]。

$$C_3H_6+NH_3+\tfrac{3}{2}O_2\longrightarrow CH_2=CHCN+H_2O$$
$$\Delta H=-512.54\ (-122.5)$$
$$\tfrac{2}{3}C_3H_6+NH_3+O_2\longrightarrow CH_3CN+2H_2O$$
$$\Delta H=-362.33\ (-86.6)$$
$$\tfrac{1}{3}C_3H_6+NH_3+O_2\longrightarrow HCN+2H_2O$$
$$\Delta H=-315.06\ (-75.3)$$
$$\tfrac{1}{3}C_3H_6+\tfrac{3}{2}O_2\longrightarrow CO_2+H_2O\quad \Delta H=-640.99\ (-153.2)$$
$$\tfrac{1}{3}C_3H_8+O_2\longrightarrow CO+H_2O\quad \Delta H=-357.73\ (-85.5)$$
$$C_3H_6+O_2\longrightarrow CH_2=CHCHO+H_2O$$
$$\Delta H=-353.13\ (-84.4)$$
$$\tfrac{2}{3}C_3H_8+\tfrac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3CHO\quad \Delta H=-180.33\ (-43.1)$$
$$C_3H_6+NH_3+O_2\longrightarrow CH_3CH_2CN+H_2O$$
$$\Delta H=-411.71\ (-98.4)$$
$$C_3H_6+\tfrac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3COCH_3\quad \Delta H=-237.23\ (-56.7)$$
$$C_3H_6+\tfrac{3}{2}O_2\longrightarrow CH_2=CHCOOH+H_2O$$
$$\Delta H=-613.37\ (146.6)$$
$$\tfrac{2}{3}C_3H_6+O_2\longrightarrow CH_3COOH\quad \Delta H=-455.64\ (108.9)$$
$$2NH_3+\tfrac{3}{2}O_2\longrightarrow N_2+3H_2O\quad \Delta H=-632.62\ (-151.2)$$

丙烯氨氧化反应的主、副产物的相对生成量取决于所用催化剂的性质，但氨氧化反应的工艺条件也有一定影响。

(1) 反应温度　丙烯氨氧化反应温度为 410～480℃ 提高反应温度则丙烯转化率升高，副产乙腈量下降，氢氰酸和二氧化碳生成量增加。因此，反应温度过高将使丙烯腈选择性降低，是不利的。过高的反应温度也不利于催化剂使用寿命。例如多数丙烯氨氧化催化剂是钼酸盐或氧化钼系统，氧化钼的挥发量与温度有如下关系[18]。因此，氧化钼损失过多将影响其活性。

$$\lg\left(p_{MO}/p_{H_2O}\right)=-6450/T+3.80$$

其中 p 为分压，T 为温度 (K)。

(2) 反应压力　反应压力高则反应器生产能力大。但是，反应压力提高会使丙烯腈收率下降，增加了丙烯原料的消耗，是不利的一面。因此要选择适当的反应压力，使反应器的生产能力和丙烯消耗保持在最经济的状态。

目前多采用 39.2～49kPa [0.4～0.5kgf/cm²] (表压)。

(3) 线速度　如果反应器是流化床，则线速度是影响反应的一项因素。通常使用 0.5～0.7m/s 的线速度，如果低于 0.4m/s，则不利于流化床反应器的流化质量，从而影响反应效果。

(4) 接触时间　接触时间过短则丙烯转化率低，从而影响丙烯腈的单程收率。反之，如果过长则二氧化碳增加，不利于丙烯腈的选择性。一般采用的接触时间为 6～15s。

(5) 丙烯负荷　丙烯负荷的大小主要决定于催化剂活性的高低。用固定床反应器时，常用空速表示负荷的大小。在流化床反应器情况下，通常使用重量小时空速表示，又简称 *WWH*。其定义是每吨催化剂，每小时通过的丙烯重量 (t)。*WWH* 与催化剂活性有关，新鲜催化剂可采用较大的 *WWH*，使用若干时间后可适当降低。通常采用的 *WWH* 为 0.05～0.09。

(6) 空气比　空气与丙烯的摩尔比例称为空气比。丙烯氨氧化反应的空气比，如果按氧计算，理论量为 1.5。但由于生成其它副产物也要消耗氧气，所以实际上对 1mol 丙烯需 1.7～2.5mol 氧。如果按空气计算，多数采用 9.0～12 的空气比。空气比高则丙烯转化率、氢氰酸和二氧化碳生成量均会增加。如果空气比过高则造成丙烯腈单程收率下降，也会影响反应器的生产能力。空气比对催化剂使用寿命也有重要关系。一般要求反应后的气体中含有 0.5～3%的氧，防止造成催化剂被还原从而影响寿命。

(7) 氨比　丙烯与氨的摩尔比理论量为 1∶1，实际为 1∶1～1.3。氨比低于理论量则副产物丙烯醛明显增加，造成丙烯腈回收精制的困难，同时加剧了对回收精制设备的污染程度。氨比过量虽然对反应没有不利影响，但要多消耗硫酸中和未反应氨，也是不经济的。

二氧化碳是氨氧化反应产生的主要无利用价值的产物。研究二氧化碳的生成途径，对选择反应器类型和反应工艺条件有重要意义。试验结果表明，大部分二氧化碳直接来自丙烯，少量是由丙烯腈经二次反应生成。

3.2.　Sohio 法

目前国际上丙烯腈总生产能力中，有 90%以上是采用 Sohio 法。Sohio 法是 1950 年开始研究的。最初的设想是类似于催化裂化 (FCC) 工艺，在氧化反应器中，丙烯和氨与催化剂中的晶格氧发生反应，生成丙烯腈。被还原的催化剂输送到另一台再生器中用空气再生，以后再送回氧化反应器。但经计算表明催化剂本身供氧量较小，因此需要大量催化剂在氧化反应器和再生器之间循环，是不经济的。

Sohio 化学公司进行了大量筛选合适的催化剂的工作，发现了以铋、铋氧化物为主体的优良氨氧化催化剂，打下了 Sohio 法的技术基础，申请了国际上第一个氨氧化催化剂专利[19]。

3.2.1.　工　艺

自从 1960 年 Sohio 化学公司第一个工厂投产以来，已经进行了许多改进，其基本工艺流程如图 1 所示。

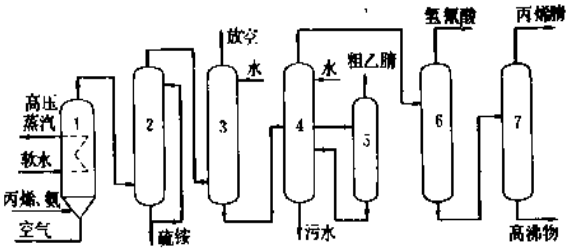


图 1　Sohio 法工艺流程

1—反应器；2—中和塔；3—吸收塔；4—萃取解吸塔；5—汽提塔；6—脱氰塔；7—成品塔

丙烯，氨和空气送入流化床反应器，反应中产生的大量反应热，用设置在反应器内的冷却水管移出并发生高压蒸汽。离开反应器的高温反应气体去急冷塔用水喷淋冷却。为了除去反应气中的未反应氨，在喷淋水中加入硫酸。冷却后的反应气体进入吸收塔，用低温水将反应气中的全部可凝性有机物吸收下来，不吸收的尾气放空。放空的尾气中主要成分是氮，还有一氧化碳、二氧化碳，原料中带入的丙烷和少量未反应丙烯。

水吸收液去萃取解吸塔，用水作为萃取溶剂进行萃取蒸馏。由萃取蒸馏塔顶蒸出几乎全部丙烯腈和氢氰酸，也含有一定量水，送到脱氰塔精制。由萃取塔下部侧线抽出，其中含有 3～8%乙腈，微量氢氰酸，其余是水。萃取解吸塔釜液主要是水和少量高沸物，大部分作为循环水回到吸收塔，一部分用作萃取解吸塔的萃取溶剂水，多余水作为污水排放。

来自萃取解吸塔顶的粗丙烯腈在脱氰塔进行脱除氢氰酸和水分。由脱氰塔顶可分离出高纯度氢氰酸，用于制造丙酮氰醇或氰化钠。由脱氰塔中部分出水分，塔釜液去成品塔进一步精制。

在成品塔中，来自脱氰塔的粗丙烯腈中残存少量低沸物和高沸物，分别自本塔顶和塔釜排出，从塔侧线抽出成品丙烯腈。

3.2.2.　技术特点

Sohio 法丙烯腈生产技术，由 Sohio 化学公司独自开发成功后在各国被普遍采用，各公司对 Sohio 法作了不少改进，因此目前的 Sohio 法生产技术已包含了其它公司的改进成果。

(1) 催化剂　1959 年 Sohio 化学公司研究成功第一

个氨氧化法催化剂，组成是钼、铋和少量磷的氧化物，载体是硅胶。制造方法是喷雾成型，制成微球型流化床用催化剂。1966年开发成功第二代催化剂，称为C-21型，基本组分是锑和铀的氧化物。由于C-21存在微量放射性和某些其它缺点，仅在一些工厂中使用而未完全代替第一代钼铋催化剂。1972年在其它公司改进钼铋催化剂的基础上，Sohio化学公司开发了第三代催化剂，称C-41型。C-41型催化剂的基本组分是钼、铋、铁，过渡族元素和碱金属元素。与前两代催化剂相比，C-41催化剂具有明显优点：反应温度低，空气比低，丙烯腈单程收率高等，到目前仍有部分工厂在使用。1978年出现了第四代催化剂C-49，丙烯腈单程收率比C-41有所提高，但也存在缺点，例如氨比较高等。因此C-49催化剂的推出不如C-41催化剂投产后受到的重视，一些工厂仍用C-41。近几年据称Sohio化学公司又推出第五代催化剂C-89，其特点是空气比较低，可以提高反应器的生产能力。但目前尚未推广使用。

日本日东化学公司是Sohio法技术的使用者，但也开发了新催化剂并已自成系统。从60年代中期开始，日东化学公司研究了以锑和铁的氧化物为基本组分的NS型催化剂。从1969年开始先后推出NS-691，NS-702，NS-733A和NS-733B。其中NS-733B的活性水平与上述的C-49催化剂相当，其特点是副产物乙腈生成量很少。近年来据称又推出新一代的NS-733C型，但结果无报道。

日本旭化成公司也是Sohio技术使用者，是日本最大的丙烯腈生产厂，1969年完成了以钼、铋、铁的氧化物为基本组分的催化剂A-112，其活性相当于Sohio公司的C-41催化剂。近几年据称旭化成在催化剂研究方面取得显著进展，丙烯腈单程收率可达80%以上，空气比也较低，超过了Sohio公司催化剂水平。

1981年曾报道日本三菱化成公司研制成一种以钼、铋、铅为基本组分的催化剂，并正在该公司的丙烯腈工厂试用。但迄今未见试用结果的报告。

(2) 反应器　使用流化床反应器是Sohio法第二个技术特点。流化床的设计是技术关键之一，应保证反应器有良好的流化质量，有效和灵敏的温度控制系统和使用高效率的旋风分离器。

60年代，由于丙烯腈催化剂的水平不高，因而曾在流化床反应器内加若干块水平多孔挡板，以改善气固相接触效率，提高丙烯转化率和丙烯腈单程收率。随着丙烯腈催化剂水平的不断提高，已不再采用这一措施，目前丙烯转化率已达97%以上。

流化床与固定床相比，单台反应器生产能力很大，是丙烯腈生产大型化以降低生产成本的有效措施。60年代初期每台流化床反应器的生产能力为5000t/a，直径约3m。目前每台流化床反应器的生产能力可达100000t/a，直径约9m以上。

(3) 丙烯腈的回收系统　Sohio法丙烯腈回收系统的主要目的包括热的反应气体的冷却和除去未反应氨；用水将气体中的有机物吸收下来；最后将丙烯腈和乙腈分离得到粗丙烯腈。

反应气体经急冷塔降温和除去未反应氨虽然不是Sohio法的专有技术，但急冷塔的设计是十分重要的。一旦发生故障就将被迫全部停车。急冷塔应达到的要求有：使高温(200～250℃)反应气体冷却到常温；要能分离掉反应气体中的聚合物和固体杂质(例如带出的催化剂粉尘)和全部除去气体中的未反应氨。氨的存在不仅使丙烯腈受到损失，也会造成氢氰酸的聚合。

水吸收塔的基本要求有两点：用较少量的水吸收反应气体中的有机物，得到高浓度吸收液以节省能量消耗。另外是应保证从吸收塔顶排出的尾气中氰化物含量应保持在最低限度，以防止污染大气。因此，吸收塔应有足够的塔板数，吸收水应保持较低的温度，例如最好低于10℃。设计良好的吸收塔塔顶放出的尾气，氰化物含量应小于50ppm。

吸收液用水萃取蒸馏分离丙烯腈和乙腈是Sohio法与其它氨氧化法不同点之一。丙烯腈和副产物乙腈的沸点相差仅4.2℃，用精馏方法分离十分困难。而采用水为萃取溶剂进行萃取蒸馏，可增大两者相对挥发度而实现两者的分离。本塔的分离效率对丙烯腈成品质量有直接影响。通过萃取蒸馏不仅使丙烯腈中的乙腈含量达到要求(低于300ppm)，也能除去大部分丙烯醛，有利于粗丙烯腈的精制。影响本塔分离效率的主要参数包括：塔板数，萃取溶剂水与进料丙烯腈的重量比和操作温度。通常萃取水比为6～15，塔顶温度为70℃左右。

早期的Sohio法工艺中，丙烯腈，氢氰酸和一定量水由塔顶蒸出，乙腈和大量水则从塔底排出，去乙腈解吸塔回收其中的乙腈。由于排出的乙腈水溶液浓度仅1000ppm左右，因此回收乙腈将消耗大量蒸汽。图1的流程示意图是改进后的Sohio方法：从萃取解吸塔下部侧线而不是塔底抽出乙腈气相，其中乙腈浓度可到5～8%去乙腈回收塔。从回收塔顶蒸出高浓度乙腈，釜液仍返回萃取解吸塔[20]。

(4) 丙烯腈的精制系统　丙烯腈的精制主要作用是除去丙烯腈中的水分，轻组分和重组分以得到高纯度丙烯腈产品。同时得到高纯度副产物氢氰酸。

早期的Sohio法精制系统有3个塔，即脱氰塔、脱水塔和成品塔。粗丙烯腈首先在脱氰塔蒸出氢氰酸。塔釜液再于脱水塔处理。

新的改进是将脱氰塔和脱水塔合并为一个塔。氢氰酸仍由塔顶抽出，而水从本塔侧线引出，分去水相达到脱水目的。采用本工艺可以进一步降低能耗。

(5) 副产乙腈的回收精制　近年Sohio化学公司完成了乙腈的回收和精制工艺的开发并已用于工业生产。

由乙腈回收塔得到的粗乙腈，含有氢氰酸、水、少量丙烯腈和高沸点杂质。其中的关键是乙腈的脱水。困难所

在是乙腈和水可无限互溶。虽然乙腈和水可形成共沸物，但冷凝后不会分为油水两相，因而不能如丙烯腈那样分去水分。

Sohio法的新工艺是利用在不同压力下乙腈和水共沸物组成的不同实现水的分离[21]。来自乙腈回收塔的粗乙腈首先在脱氰塔蒸出氢氰酸并在塔釜排出污水，使乙腈同时完成脱氰和进一步浓缩的目的。由乙腈脱氰塔侧线抽出的乙腈，浓度由原来的50%左右提高到70～80%。

脱氰后的乙腈还含有少量丙烯腈和残存的氢氰酸，不能用精馏方法除去，而采用化学方法破坏氢氰酸和丙烯腈。通常加碱或再加甲醛，使氢氰酸与丙烯腈反应生成高沸点丁二腈和氰醇。由于此化学反应速度较慢，不能连续进行处理，而采用两个反应釜并联，切换使用。

除去氢氰酸和丙烯腈后的乙腈，在两个塔内进行脱水。首先在减压塔蒸馏，由于在负压下操作，由塔顶蒸出的乙腈-水共沸物中含水量较低，例如可使乙腈含量达到90%，水为10%。塔釜主要是水，作为污水排放。塔顶馏出含水10%的乙腈在加压塔中蒸馏。由于在压力下操作，由塔顶蒸出的乙腈-水共沸物，其中水含量高于常压共沸物组成。因此从塔顶可蒸出全部水分，从塔下部侧线抽出脱水的成品乙腈。塔釜是高沸物。

(6) 副产物硫铵的回收　从急冷塔釜排出的硫铵污水中回收结晶硫铵，是近几年才得到解决。

从急冷塔底排出硫铵污水中含有大量有机物、高聚物和焦油，给硫铵的浓缩和结晶造成很大困难。另外，硫铵污水中硫铵浓度不高，蒸发结晶将消耗大量蒸汽是不经济的。因而过去均送到污水燃烧炉中烧掉。

硫铵污水燃烧后的废气含有大量二氧化硫，对大气造成二次污染。目前各国对三废污染要求日益严格，迫使丙烯腈工厂解决硫铵污水问题。

Sohio化学公司的回收硫铵方法是将急冷塔分为几个部分。首先用水洗去高温反应气体中的聚合物和催化剂粉尘。再用硫酸中和气体中未反应氨，生成硫铵污水[22]。这样得到的硫铵污水中聚合物，焦油等含量很少，以后按常规方法进行蒸发、结晶、离心分离制得结晶硫铵。其质量可以达到肥料级硫铵的要求。因此，回收硫铵的主要关键是急冷塔的结构。需指出的是，第一步用水洗涤反应气体并不是Sohio首先提出的，而是多年以前联邦德国一家丙烯腈工厂首先提出并取得专利权(现已失效)的[23]。

(7) 丙烯腈生产的节能　70年代的石油危机造成能源价格猛涨，为了降低生产成本，有利于竞争，各丙烯腈生产公司均着重进行了节能的改进。Sohio法在节能方面的主要改进是：改进急冷塔系统以降低吸收塔负荷[24]；利用丙烯腈工艺中产生的高温循环污水加热蒸馏塔的再沸器以代替蒸汽[25]；采用四效蒸发器浓缩排放污水，减少污水燃烧炉的重油消耗[26]；在污水燃烧炉中设置废热锅炉以回收高温烟道气中的热量和简化工艺流程等。目前丙烯腈生产所需的蒸汽不仅不需外供，反而可以输出。

3.3. BP-Ugine法[27]

英国石油公司所属Distillers公司于1959年开始丙烯氨氧化法制丙烯腈的研究。最初采用丙烯首先氧化为丙烯醛，再氨化为丙烯腈的两步法工艺路线。后因经济上原因也改成一步法。1960年Distillers公司与法国Ugine公司合作，使用Distiller公司开发的催化剂和Ugine公司的生产工艺，在法国建成一个反应能力为200～300t/a，精制能力为750t/a的中间试验装置，反应器是固定床。根据中试结果，分别在英国建一个40kt/a和在法国建两个能力均为25kt/a的工厂，均在1965年投产。其工艺流程如图2，主要工艺条件如下。

(1) 反应器　反应器是列管式固定床恒温反应器，每台反应器生产能力为5000t/a。固定床内装有许多列管，管径有两种，即19.05mm (3/4in)，12500根列管和直径为30.16mm (13/16in)，7500根列管。反应器用熔盐加热，反应热被熔盐(HTS)移出用于发生高压蒸汽。反应管内催化剂层的最大温差约30℃。每台反应器的直径为3.66m (12ft)，高度为3.05m (10ft)。

(2) 催化剂　初期催化剂主要成分是锑和锡的氧化物，是浅灰色ϕ3×4mm的圆柱体。丙烯腈单程收率为50～55%，与Sohio法第一代催化剂水平相似。催化剂使用寿命在1年以上。以后曾对催化剂进行多次改进，在锑和锡基本组分中加入少量铜和铁的氧化物，使催化剂的活性和选择性接近Sohio化学公司的C-41催化剂水平。

(3) 丙烯腈回收精制　工艺流程见图2。丙烯、氨、空气和水蒸气混合后进入固定床反应器。反应后的高温气体进入中和塔，用硫酸水溶液喷淋冷却并中和未反应氨。中和塔釜液是硫铵污水，经过滤后去回收结晶硫铵。除去氨并冷却后的反应气体去吸收塔，将全部可凝性有机物吸收下来。吸收液再去解吸塔，由塔顶蒸出全部有机物得粗丙烯腈。以后去脱氰塔，由塔顶蒸出几乎全部氢氰酸。釜液去萃取蒸馏塔，用水为萃取溶剂将丙烯腈与乙腈分离。由塔顶分出丙烯腈和一定量的水，塔釜是稀乙腈水溶液，去乙腈解吸塔回收粗乙腈。来自萃取塔顶的丙烯腈和水的混合物去脱水塔，利用恒沸蒸馏原理由塔顶分离掉水分，釜液去最后一个成品塔，分离掉丙烯腈中含有的高沸物得产品丙烯腈。

与Sohio法相比较，本法有以下特点。

(1) 采用固定床反应器。

(2) Sohio法是丙烯腈水吸收液首先进行萃取蒸馏，将乙腈分离；而本法是将水吸收液解吸蒸出全部有机物，这种有机物油相脱氢氰酸后再进行萃取蒸馏分离乙腈。因此Sohio法又称为部分解吸法，BP-Ugine法称为全解吸法。

(3) 所用的氨氧化催化剂不同，因此副产物的生成

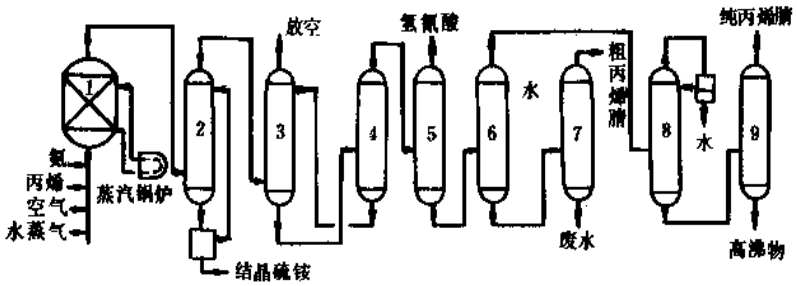


图2 BP-Ugine法工艺流程

1—反应器；2—中和塔；3—吸收塔；4—全解吸塔；5—脱氢氰酸塔；6—抽提蒸馏；7—丙烯腈解吸塔；8—丙烯腈脱水塔；9—成品塔

量也有程度上的差别。本法副产的乙腈较少，但丙烯醛生成量较大。

BP-Ugine法存在的问题是：

(1) 由于采用固定床反应器，单台设备生产能力无法与流化床相比，给工厂的大型化造成不利条件。

(2) 由于固定床传热效果差，对催化剂活性有更严格的要求，活性不能过高或过低。如果活性过高，反应原料气进入反应管后很快达到高转化率，产生的反应热无法全部移去，从而发生局部催化剂温度过高，产生过大的热点，使反应器无法控制最佳反应温度。催化剂活性过低，则离开反应管后尚未达到最大转化率，从而使丙烯腈单程收率较低。

(3) 用流化床反应器，丙烯、氨和空气是分开进入反应器在催化剂层内混合并立即反应。但固定床不可能按此方式进料，只能将丙烯、氨和空气预先混合再进入反应器。这三种原料混合后，基本在爆炸界限范围内，因此必需加入水蒸气以确保安全。水蒸气的加入不仅会影响催化剂的强度，增大反应器出口冷却器的热负荷，也使反应器的生产能力下降，是不利的。

(4) 丙烯醛虽然生成量不大，但对丙烯腈分离精制和丙烯腈成品质量却有重要影响。在Sohio法中，生成的丙烯醛在急冷塔有一部分聚合而除去。残余的丙烯醛在萃取塔基本上被萃取水洗下由塔釜排出。但在本流程采用全解吸方式，残余的丙烯醛被带入丙烯腈中。在液相时丙烯醛能与氢氰酸缩合成高沸点氰醇，与丙烯腈物料同时进入脱氰塔。在蒸馏时，氰醇被分解为丙烯醛和氢氰酸，但在塔顶冷凝后，又缩合成氰醇回流到塔内。结果无法全部除去氢氰酸和丙烯醛，使成品丙烯腈的氰化物和醛含量不合格。

(5) 能量消耗较大 由图2可知，乙腈在解吸塔已被浓缩，但在后面加水萃取蒸馏时又被萃取水稀释为稀水溶液，还要在乙腈解吸塔再一次浓缩，浪费了热量。

BP-Ugine法的开发过程中也有其贡献，即发现反应中生成的微量噁唑，如果存在于丙烯腈成品中，则使聚合成纤维的聚丙烯腈容易变黄色而影响外观。并规定成品丙烯腈中噁唑含量应小于10ppm，而Sohio对此并无规定。

3.4. SNAM法

SNAM法生产丙烯腈是意大利SNAM公司60年代初开始研究的，1963年建成了一个日产50kg丙烯腈的中试装置。1965年扩大为年产20kt的工业装置[28,29]。目前已无SNAM法工业装置在运转。

SNAM法与BP-Ugine法很相似，也是采用固定床反应器和全解吸分离精制流程。

与Sohio法和BP-Ugine法相比，SNAM法有以下特点：

(1) 可用含有正丁烯等杂质的丙烯作为原料，甚至可用正丁烯或石油混合气为原料。这是与以上两个方法或其它氨氧化法不同之处。但不希望原料丙烯中含有异丁烯。通常氨氧化法制丙烯腈对原料丙烯的质量要求是，丙烯纯度在85%以上即可，也允许含有乙烯和低分子烷烃。但对丁烯类要求较严格，一般不应大于1000ppm。因为正丁烯在氨氧化过程中会生成甲基乙烯基酮，这是一种与丙烯腈很难分离，同时又会影响丙烯腈聚合的有害杂质。而异丁烯则会转化为甲基丙烯腈。而SNAM法却允许丙烯中含有大量正丁烯，但其成品丙烯腈中却检不出甲基乙烯基酮。

(2) 催化剂。SNAM法的催化剂含有钒、钼和铋的氧化物，也是与众不同的。通常氨氧化催化剂均不用钒为主要成分，至多是作为助催化剂加入很少量。因钒的氧化能力过强会产生大量有机酸和二氧化碳等过度氧化产物。

(3) 反应器。SNAM法反应器是固定床。最初是采用一般管式恒温反应器，但又进行了多层绝热式固定床的工业化试验。

(4) 萃取蒸馏的溶剂水与一般不同，不是一般采用循环水而是在水中加入一定比例高沸点羰基化合物，例

如苯乙酮等，据称可以明显增大乙腈和丙烯腈的相对挥发度。

3.5. O.S.W. 法[30]

O. S. W. 法是奥地利 Linz 公司开发的一种氨氧化技术。1961 年开始实验室研究，1962 年建成了每天 50kg 丙烯腈规模的中间试验。中试采用列管式固定床恒温反应器，管径 25mm，长 3m。根据中试结果，由联邦德国 Lurgi 公司进行了大厂设计。

O. S. W. 法的工艺过程与 BP-Ugine 法很相似，也是采用固定床反应器和全解吸分离精制流程[31]，该法技术特点如下：

(1) 催化剂　氨氧化法制丙烯腈催化剂与其它催化反应所用的催化剂有一个明显不同，即催化剂主体或称有效成分在催化剂中所占比例很高。O. S. W. 法催化剂的独到之处是主体含量很小。为了改善固定床催化剂导热性，O. S. W. 法选用孔隙度很小的石英砂为载体。主体仍是铜、铋的氧化物，制成溶液喷到石英砂表面形成一层薄膜，因此主体用量很少。其主要缺点是活性表层的脱落，影响其使用寿命。

(2) 萃取解吸塔的设计　一般萃取解吸塔均要求达到丙烯腈和乙腈的完全分离。但 O. S. W. 法技术中的萃取解吸塔仅要求塔顶分离出的丙烯腈中乙腈含量达到要求，而塔底排出的乙腈中却含有一定量丙烯腈。主要目的是为了乙腈脱水之用。当乙腈中含有丙烯腈时，馏出的丙烯腈、乙腈和水的共沸物冷凝后可以分为油水两相，从而达到脱水的目的。

由于 O. S. W. 法用丙烯腈作为回收副产乙腈的脱水剂，因此得到的成品乙腈质量较差，丙烯腈含量较高。

3.6. Montedison-UOP 法[32]

本法介于 Sohio 法和 BP-Ugine 法之间，反应器采用流化床反应器，而分离精制流程则与 BP-Ugine 法相似。此法在意大利建了工厂，但后来并未投产。

目前世界丙烯腈总生产能力中 90%采用 Sohio 法；BP-Ugine 方法除在英、法两国使用外，其它方法均已被淘汰。

4. 经济概况

表 5　世界各国丙烯腈 90 年代中期计划生产能力

国家或地区	公　司	生产能力，10kt/a
美国	Sohio Chem. Co.	36.2
	Du Pont	21.7
	American Cyanamid	7.9
	B. F. Goodrich	2.0
	Monsanto	39.3
		合计　107.1
日本	旭化成	23.5
	日东化学	14.9
	住友化学	12.7
	三菱化成	11.2
	昭和电工	7.8
	三井东压	6.1
		合计　76.2
英国	BP Chemicals	28.0
	Monsanto	20.0
法国	Ugine Kuhlmann	15.0
联邦德国	Erdolchemie	10.0
	Hoechast	9.0
意大利	Montedison	12.0
	Rumianca	10.0
	ANIC	8.0
奥地利	Chemie Linz	7.5
荷兰	DSM	15.0
葡萄牙	CNP	5~7
土耳其	Petkim	7.0
西班牙	CEPSA	8.0
	ERT	8.0
	Paular	13.5
加拿大	Esso Chemical	1.0
巴西	Acrinor	6.0
墨西哥	Pemex	15.0
秘鲁	Petroperu	5.0
保加利亚	Technoimport	2.0
罗马尼亚	Romchim	10.0
民主德国	Chemieaustrustungen	2.5
苏联	Techmashimport	25.0
中国	金山石油化工总厂	5.0
	大庆石油化工总厂	5.0
	抚顺石油化工公司	5.0
	兰州化学工业公司	2.5
	淄博石油化工厂	2.5
	茂名化工纺织联合总厂	3.0
	安庆石油化工总厂	5.0
	台湾石油化工公司	13.2
	其　它	2.1
南朝鲜		17.7
印度		6.0
全世界总计　4878 kt/a		

由于对丙烯腈的广泛需求，丙烯腈的生产能力发展很快，特别是在 70 年代初期大量丙烯腈新厂投产，1975 年世界丙烯腈生产能力已达 2750kt。1975 年以后已建成和计划建设的新厂使丙烯腈生产能力猛增到 4900kt 左右。表 5 为预计到 90 年代中期各国丙烯腈生产能力统

计。

由于丙烯腈的主要原料是石油，因此石油市场的变化对丙烯腈生产具有重大影响。如70年代中期发生的世界性石油危机，造成了丙烯腈产量和价格的剧烈波动。

表6为世界一些国家丙烯腈产量。

表6 一些国家丙烯腈产量，kt

国家或地区	1979	1980	1981	1982	1983	1984
墨西哥	23.3	54.3	54.0	53.0	55.0	49.0
美国	915.3	830.1	905.5	923.2	973.6	998.5
北美合计	939.4	885.1	960.3	976.9	1029.3	1048.3
巴西	3.0	49.7	56.5	57.1	57.6	69.6
南美合计	3.0	49.7	56.5	57.1	57.6	69.6
日本	578.7	468.6	477.2	488.6	459.1	522.5
南朝鲜等	80.1	56.5	50.1	42.7	44.7	47.6
亚洲合计	658.8	525.2	527.4	531.2	503.8	570.1
联邦德国	452.9					
意大利	135.4	137.5	118.5			
西欧合计	669.2	720.1	733.1	778.9	806.9	834.8
保加利亚	27.5	26.9	26.3	27.0	25.0	26.3
波兰	12.2	12.4	9.5	9.7	12.8	13.1
罗马尼亚	58.3	46.2	60.8	57.1	61.6	
东欧合计	97.9	85.5	96.6	93.8	99.4	106.3
欧洲其它国家	79.2	65.2	58.6	58.6	63.2	83.5
世界合计	2447.7	2330.8	2432.6	2496.5	2560.2	2712.7

注：没有列入数字是因为该国没有公布产量。此表数字来源于1985年联合国工业统计年鉴。

表7是美国、日本和西欧丙烯腈用途的分配，虽然资料是70年代的统计仍可表明这种倾向。

在美国丙烯腈的其它用途，除ABS树脂之外，也发展了以丙烯腈为主体的热塑性树脂，如Vistron公司的Barex-210，Monsanto公司的Cycle-Safe和Du Pont公司的NR16等。这些氰基塑料特别适用于食品和化学品的瓶装容器和饮料的软包装材料。预计美国此类塑料的产量有可能超过ABS树脂，占丙烯腈消费量的第二位。此外，美国和日本也用丙烯腈生产尼龙-66。

中国丙烯氨氧化法生产丙烯腈的开发与国外基本上同时起步。60年代开始北京化工研究院、上海石油化工研究所等单位对氨氧化法催化剂、反应器和分离精制工艺进行了大量研究并建成年产60t采用固定床反应器的中间试验装置和年产200t丙烯腈的流化床中间试验装置。

中国丙烯腈生产发展很快，1985年以前，总生产能力达70kt，“八·五”计划结束将增长4倍多。

5. 三废处理

丙烯腈及其主要副产物均是剧毒性化合物，因此丙烯腈的三废处理十分重要。

5.1. 废气处理

丙烯腈工厂中的废气主要有三个来源：吸收塔放空尾气，污水燃烧炉的烟道气和各贮槽、油水分离器的放空气体。

大量的废气来自吸收塔顶尾气，一个年产50kt的丙烯腈工厂自吸收塔顶每小时可排出40t尾气。当吸收塔设计良好，操作正常，丙烯腈含量约40ppm，氢氰酸含量约20ppm。如果通过60m以上高度的排气筒放空，可以保证地面氰化物浓度小于0.05ppm的国家标准。有毒物落地浓度均按沙顿大气扩散公式计算。

第二种数量较大的废气来自污水燃烧炉烟道气。当炉温在1000℃左右可以保证氰化物完全燃烧。问题是工厂是否回收硫铵污水中的硫铵，如果不回收而在污水炉中烧掉，则要计算二氧化硫落地浓度是否高于规定的小于0.05ppm的值。但是，即使落地浓度低于规定值，也会污染大气，因此最好设置回收硫铵装置以减少烟道气中二氧化硫含量。

第三种废气是来自各贮槽、分离器的放空气体。因这些槽、器均通入氮气保护，因此这类气体含有氮和氰化物。虽然此类废气数量较少，但有毒物浓度很高。比较简单的处理方法是将放空气体与吸收塔尾气一同排放。也可设置一台小型水吸收塔，将放空气体中的氰化物吸收再送回丙烯腈回收系统。

5.2. 污水处理

丙烯氨氧化为丙烯腈的化学反应同时也有水生成。一个年产50kt丙烯腈的装置每小时可生成10t水。这10t

表7 美国、日本和西欧一些年份丙烯腈用途分配，%

	美国				日本				西欧		
	1966	1969	1973	1983	1967	1970	1975	1980	1966	1970	1975
纤维	63	64	58	43	79	70	74	62.5	82	77	76
树脂	16	17	22	29	9	16	14	19.7	8.5	15	18
橡胶	9.4	6	6	3	3	3	2.5		8.5	7	5
其它	11.6	13	14	25	9	11	9.5	17.8	1	1	1

水均作为污水排出。如果精制系统的蒸馏塔部分用直接蒸汽加热，则污水排放量还要增加。

还有一类污水不是工艺本身产生的，例如换热器切换时的清洗水，装置停车时各设备的清洗水，以及落雨产生的界区内地面水等。

5.2.1. 工艺产生的污水

前述的10t水并不是从1个排放点排出的，因此污水性质各不相同。一般情况这10t水至少由4个部位排出，其特点如下：

(1) 中和塔排出的污水，其含有大量氰化物和聚合物，COD_{Cr}可高达30～50g/L，pH是中性或微酸性。

(2) 回收硫铵时，浓缩蒸出水。特性是无聚合物，比较清洁，但含有一定浓度氰化物，pH不定，可以是微酸性，中性或碱性，视硫铵浓缩条件而定。

(3) 乙腈解吸塔或萃取解吸塔釜排出污水。特点是氰化物含量一般，聚合物含量约1%，pH为微酸性。

(4) 乙腈回收工艺中产生的污水。特点是碱性，含有聚合物和一定浓度氰化物，但数量很少。

以上四类污水中，数量最大是(1)和(3)类。目前最新的生产工艺已将(1)和(3)类污水合并在一个点，即均由中和塔釜排出。

5.2.2. 非工艺产生的污水

(1) 设备清洗水，大多数是中性或微酸性，氰化物和聚合物视清洗程度而不同。有时也会产生碱性污水，主要是某些塔或再沸器被聚合物严重污染无法用水清洗，而需用热碱水处理时产生的。

(2) 界区内的地面水。丙烯腈装置界区均设有围堤，当落雨或某些贮槽夏季喷淋冷却水均在堤内汇集于污水沟而不直接排放。这类地面水氰化物含量很低，比较容易处理。

5.2.3. 污水处理方法

目前污水的处理有3种方法比较成熟。即加压水解和生化处理法，湿式氧化法及燃烧法。

加压水解和生化处理二级处理法是最常用的方法。基本上不含聚合物和硫铵的含氰污水，加碱调节pH为10左右进入加压水解塔，在1.96MPa (20kgf/cm²)压力和平衡温度下进行水解。加压水解对除去氰化物十分有效，但不能除去COD_{Cr}。水解后加硫酸调节pH为中性，并加工业水稀释使污水中COD降到600～800mg/L，以后进入生化处理池，利用细菌的作用消除COD和残余的氰化物，COD的除去率一般为60～80%。当COD降到国家或地区允许的浓度以下后，排放到界区外。

含有一定浓度，例如1%左右聚合物的含氰污水能否采用上述方法有不同意见。主要是生化处理能否使聚合物降解消除。一些工厂将此类污水，主要是乙腈解吸塔或萃取解吸塔釜产生的污水先经过浓缩，蒸出水送到加压水解和生化处理，蒸发残液则去污水炉烧掉。这种处理方法还有一个优点，即浓缩后COD主要集中在残液中，蒸出水的COD值基本稳定以保证生化处理能正常进行。因生化处理是一个生物化学反应，污水负荷变化太大，使细菌“时饱时饥”不能取得正常稳定的效果，即抗冲击力比较差。

生化处理的主要缺点是占地面积大，管理不易，COD除去率也不易长期保持较高水平。

湿式氧化法适用于含高浓度聚合物、氰化物和呈碱性的污水。其原理是用空气或氧气与污水混合，于高压下进行氧化，温度在250℃以上，压力应保持氧化反应器内呈液相，故称湿式氧化。因此，上述的各种含高浓度有机物和硫铵的污水均可用此法处理。污水的COD允许达到30～50g/L。氧化时产生的大量反应热可用于产生高压蒸汽。反应后排出的高压废气还可以利用其动力推动透平压缩机。湿式氧化后，含氰物变为氨，将氧化液蒸馏可回收氨水。湿式氧化法对氰化物十分有效，几乎可以完全消除。COD的除去率为50～60%，如果以铜离子为催化剂，可提高到85%左右，但要用离子交换树脂回收铜离子，不能从污水中排出。近几年出现一种液固相湿式氧化法，即采用含有铜或铁的氧化物固体催化剂代替铜离子的均相湿式氧化，可省去回收铜离子的工艺过程。湿式氧化法的主要缺点是设备投资费较高，因氧化后产生醋酸等低分子有机酸，反应温度和压力均很高，因而反应器材质要用钛材。

含有高浓度聚合物的上述污水另一种处理方法是烧掉，由于聚合物燃烧时也可提供一部分热量，能降低一些燃料油消耗量。但是，燃料油的消耗仍是可观的。由于污水燃烧炉的温度应保持在1000℃左右方可完全消除氰化物，因此产生的高温烟道气应回收其热量。目前多设置废热锅炉以产生高压或过热蒸汽。

一般的污水燃烧炉不能处理碱性污水，因碱性物质对炉内耐火材料有腐蚀。需用特殊的碱性污水燃烧炉，其耐火材料用含高氧化铝的材料制成。

碱性污水是丙烯腈工厂不希望有的一类污水，不仅处理困难，也有安全方面的问题。

5.3. 固体废物的处理

工厂中产生的固体废物主要是各设备清理出的聚合物，生化处理中产生的增殖污泥和由中和塔釜污水在沉降槽分离出的催化剂泥浆。处理方法均是烧掉，可设置一台固体废物燃烧炉，温度约700～800℃。燃烧后的废气中还有一些氰化物，可送到污水燃烧炉中进一步烧掉。

6. 分析检验和产品质量标准

6.1. 生产控制分析方法

以下仅介绍分析方法的原理，具体操作方法可见有

关分析专业书刊。

(1) 丙烯腈的分析 在水溶液中浓度不高的丙烯腈可用化学滴定法分析。

① BAL醇法 BAL醇是一种医药解毒剂，学名是2，3-二巯基丙醇。BAL醇溶解于乙醇中，在碱性条件下与丙烯腈发生氰乙基化反应：

$$CH_2{=}CHCN + CH_2SHCHSHCH_2OH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2{-}S{-}CH_2CH_2CN \\ | \\ CH{-}S{-}CH_2CH_2CN \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

因此，用过量BAL醇与丙烯腈反应，再用标准碘液滴定多余的BAL醇，即可计算出丙烯腈量。

$$CH_2SHCHSHCH_2OH + I_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2{-}CH{-}CH_2OH \\ | \quad | \\ S \quad S \end{matrix} + 2HI$$

本法是从国际上采用的十二硫醇法改进而来，用BAL醇代替价格极高的十二硫醇，而反应原理相同。

一种改进方法是用一巯基乙二醇代替BAL醇，主要优点是它可溶于水，而BAL醇需溶解于乙醇中使用。

② 亚硫酸钠法 本方法也适用于含高浓度丙烯腈的样品。丙烯腈与亚硫酸钠水溶液反应，可定量地生成氢氧化钠，用标准盐酸滴定生成的氢氧化钠即可算出丙烯腈量。

$$CH_2{=}CHCN + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2CH_2CN \\ | \\ SO_3Na \end{matrix} + NaOH$$

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

(2) 色谱分析 生产中产生的丙烯腈、乙腈、丙烯醛、丙腈、丙酮等，常用色谱法分析。所测定的组成在样品中的浓度不宜过高，主要适合于少量或微量杂质的测定。

根据被测物料的浓度可用热导法或氢焰法测定，前者适用于常量，后者用于微量分析。常用的色谱分析柱及其特性汇总于表8。

表8 常用色谱柱及其特性（分离系数以丙烯腈为1.0）

色谱柱	柱温，℃	乙醛	氢氰酸	丙烯醛	丙酮	乙腈	甲基丙烯腈	丙腈	水
丁二腈	60	0.20	0.33	0.44	0.57	1.72	1.01	1.98	
己二腈	70	0.1	0.26	0.50	0.57	1.30	1.10	1.90	
氧二丙腈	70		0.21	0.45	0.50	1.50	0.93	1.95	
苯二甲酸二壬酯	70		0.29	0.34	0.66	0.92	1.60	1.63	
聚乙二醇己二酸酯	70		0.35		0.47	1.30	1.00	3.10	
甘油三氧丙腈	80	0.26	0.56	0.47	0.56	1.54	0.97	1.75	2.16
Porapak N	140			0.66		0.73	1.95		0.19
Porapak P	120	0.34		0.73	0.43	0.43	1.90		0.18
Porapak Q	120	0.29		0.80	0.83	0.65			0.12
Porapak R	140	0.23		0.72	0.76	0.70	0.90		0.19

表9 各国丙烯腈成品质量标准

	奥地利 O.S.W.	意大利 Montedison	罗马尼亚	美国 Sohio	英国 Courtaulds	日本 旭化成	中国		
							优级品	一级品	二级品
外观	无色透明			清晰	清晰	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明
色度	5	<10	<5	<5	<15	≤5	<5	≤10	≤20
含量，%	>99		>99.5		>99	≥99.5	>99.5	≥99	≥98
乙腈，ppm	<300		<300	<300	<500	≤300	<300	≤300	≤500
丙烯醛，ppm	<5			<10	<10	≤15	<15	≤50	≤100
丙酮，ppm	<300		<200	<300	<300	≤100	<100	≤300	≤500
总氰，ppm	<5		<5	<5		≤5	<5	≤10	≤20
水分，%	0.25～0.45	0.4～0.8	<0.45	0.2～0.5	0.2～0.7	0.25～0.45	0.25～0.45	≤0.5	≤0.8
铁，ppm	<0.1		<0.1	<0.1	<0.2	≤0.1	<0.1	≤0.3	≤0.5
铜，ppm	<0.1		<0.1	<0.1	<0.1	≤0.1	<0.1		
馏程，℃	74.5～78.5	74.0～78.0	74.5～78.5	74.2～78.8	74.5～78.5	74.5～78.5	74.5～78.5		
阻聚剂，ppm		35～45	<45	35～45	100 (NH_3)	35～45	35～45		

续表

	奥地利 O. S. W.	意大利 Montedison	罗马尼亚	美国 Sohio	英国 Courtaulds	日本 旭化成	中国		
							优级品	一级品	二级品
酸度，ppm		<20	<20	<20		≤20	<20		
总醛，ppm	<20	<30	<50	<50	<50	≤50	<50		
过氧化物，ppm	<5	<0.2	<0.2	<0.2	<5	≤0.2	<0.2		
不挥发物，ppm	<100		<100	<100	<300	≤100	<100		
相对密度，25℃/15.5℃	0.799～0.802		0.799～0.802	0.799～0.804	0.800～0.804	0.799～0.802	0.799～0.802		
pH	6～9	6～7	6～7.5	6～9		6～9	6～9		
折射率	1.3882～1.3892	1.3875～1.3895	1.3882～1.3892	1.3882～1.3891	1.3880～1.3894	1.3882～1.3891	1.3882～1.3891		
滴定值，ml				0～2		≤2	<2		
氧安定性，h	>4		4	4	4	≥4	>4		
甲基乙烯基酮，ppm	<300			0	<300	0			
氯基丁二烯，ppm			0	0		0			
二乙烯基乙炔，ppm	<5			0	<10	0			

(3) 氢氰酸的分析　用色谱法分析氢氰酸，因其响应值较低，故分析结果误差较大。因此多用化学法分析其含量。

化学法均采用硝酸银滴定法，本法是经典方法可参见有关分析书刊，需指出是，本法测定的氢氰酸含量也包括样品中的氰醇含量，故测定值称为总氰含量。

(4) 氰醇分析　生产中有时需要测定氰醇而不是总氰含量，上述银量法需进行修改。主要利用氰醇在酸性条件下比较稳定而在碱性下可迅速分解为氢氰酸和羰基化合物的特性。

样品首先酸化到pH约为4，通入空气或氮气将样品中游离的氢氰酸吹出并吸收在水中，用银量法测定水吸收液中的氰化物，即代表样品中氢氰酸含量。吹气后的样品加碱使氰醇分解，再用银量法测定，即为氰醇含量。

6.2. 产品质量标准

表9是中国和其它一些国家的丙烯腈成品质量标准。各项指标的测定方法见国家标准说明书。

7. 毒性与安全生产

7.1. 毒　性

丙烯腈是剧毒物质，一般空气中丙烯腈最大允许浓度为15～20ppm。

丙烯腈与人体皮肤接触，易通过皮肤吸收，引起瘙痒，使皮肤发红，起水泡和脱皮造成烧伤。丙烯腈也可通过人体消化道、呼吸道进入体内。进入人体后的丙烯腈一部分代谢为氰离子，但数量不多也较缓慢。多数丙烯腈仍以丙烯腈的形态通过呼吸道、尿液和其它体液排出，排泄速度较快。

暴露在含丙烯腈的空气中会导致眼睛发炎并引起头痛和打喷嚏，以至乏力、呕吐和头晕。这类似于轻度氢氰酸中毒。在较差的通风条件下，长时间接触含丙烯腈空气能引起深度乏力、烦燥、窒息甚至死亡。

目前还没有报道说明氰化物在人体内累积。

丙烯腈蒸气的LC_{50}，小白鼠为0.35mg/L，大白鼠为0.47mg/L，吸入浓度为2.2～2.75mg/L连续7～8h可出现死亡。对豚鼠致死浓度为1.25mg/L，LD_{50}为0.99mg/kg。对家兔暴露4h的致死浓度为0.56mg/L，对狗暴露7h的致死浓度为0.22mg/L，对猴子，当浓度为0.33mg/L时，可在染毒时或染毒后数小时死亡。

7.2. 安全生产

丙烯氨氧化法制丙烯腈所用原料和主副产物均是可燃或剧毒性物质，因此丙烯腈装置属于一级防爆防毒车间。丙烯腈安全生产应注意的事项很多，主要如下。

(1) 由于丙烯腈蒸气密度为1.9，大于空气。因此在车间通风不良处易沉积在地面而引起中毒。所以车间应通风良好，各种生产设备应采用框架式露天安装。在北方寒冷地区为了保温需要放在室内时，要有通风设备。

(2) 丙烯腈，氢氰酸的水溶液或成品很易聚合而发生爆炸。特别在碱性时更易发生。因此要加强碱性物料，如碱性污水、粗乙腈等的管理，绝对禁止将碱性物料送到含有氰化物的容器或废水槽中。

(3) 由于丙烯腈受热也会聚合，因此含高浓度丙烯腈的贮槽应有喷水降温设备。长期贮存时要加阻聚剂。含有氢氰酸的物料应加入醋酸，保证在酸性下贮存。

(4) 车间内应在多处设急救喷水龙头，便于操作人员被毒物沾染时冲洗之用。也应设解毒用水槽，如硫代硫酸钠，硫酸亚铁等，以便及时处理泄漏的有毒物料。

车间内应有了解丙烯腈毒性和急救方法的医生全天值班。也应有直通消防、安全部门的电话。

(5) 严格按规定进行生产操作是保证安全生产的重要前提，所有人员均应熟习操作原理和方法。

8. 丙烯腈的重要衍生物和用途

本节主要介绍具有工业价值的非纤维用重要衍生物。

(1) L-谷氨酸钠　又称味精，是一种重要调味品，可从丙烯腈制造。由日本味之素公司1963年开发并投入生产。

丙烯腈在高压下进行羰基化得氰基丙醛：

$$CH_2=CHCN+CO+H_2 \longrightarrow NCCH_2CH_2CHO$$

再与氰化铵反应得1-氨基戊二腈：

$$NCCH_2CH_2CHO+NH_4CN \longrightarrow NCCH(NH_2)CH_2CH_2CN$$

产物用碱性水溶液水解，再用过量硫酸中和到pH=3.2则得DL-谷氨酸。以后分离出L-谷氨酸，加碳酸钠中和，蒸发结晶即得L-谷氨酸钠。

$$NCCH(NH_2)CH_2CH_2CN \xrightarrow{NaOH} NOOCCH(NH_2)CH_2CH_2COONa$$

$$\xrightarrow{H^+} HOOC\text{-}CH(NH_2)CH_2CH_2COOH$$

(2) 丙烯酰胺　结构式为$CH_2=CHCONH_2$，过去采用浓硫酸与丙烯腈在90～100℃反应制得。由于需要大量硫酸和氨，同时腐蚀、污染严重，因此在1969年出现了丙烯腈用铜作为催化剂水解制丙烯酰胺的方法，丙烯腈转化率大于50%，选择性接近100%（见丙烯酰胺）。

丙烯酰胺是高聚物的重要单体和有机合成原料。它与其它单体的共聚物是良好的絮凝剂，用于选矿、石油开采、造纸和污水处理等方面。

(3) 亚甲基戊二腈　结构式为$NC-CH_2CH_2C(CH_2)-CN$，丙烯腈二聚可得亚甲基戊二腈，用于丙烯腈纤维和ABS树脂的改性。产物完全加氢可得2-甲基-1,5-戊二胺，是生产聚酰胺和聚氨基甲酸酯的主要原料。丙烯腈二聚物也可用于丁腈橡胶的改性。

(4) 丙烯酸酯类　丙烯腈、水和相应醇类混合，用硫酸作催化剂加热，可得相应的丙烯酸酯。丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯是高聚物重要原料。例如腈纶中就加入约10%丙烯酸甲酯作为共聚物第二单体。

(5) α,α-二氯丙酸和α,α,β-三氯丙酸　它们的钠盐都是重要高效除草剂。

丙烯腈首先选择氢化为丙腈，再氯化为二氯丙腈，最后用硫酸水解，中和得相应的钠盐。

$$CH_2=CHCN \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CN \xrightarrow{Cl_2} CH_3CCl_2CN \xrightarrow{H^+} CH_3CCl_2COOH$$

$$\xrightarrow{NaOH} CH_3CCl_2COONa$$

(6) 己二腈　己二腈是尼龙-66的原料，美国Monsanto公司开发成功用丙烯腈为原料，电解二聚制成己二腈并已工业化。

(7) 其它　丙烯腈的主要用途是制造丙烯腈纤维，ABS树脂和丁腈橡胶，消耗量占丙烯腈产量的绝大部分。

参考文献

[1] 神原周,"アクリロニトリル",p.34(1958).
[2] Stull,D.R.,"The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds",p.474,1967.
[3] Funk,C.E.,*IEC*,**43**,1152(1951).
[4] Sokolov,N.M.,*Rev. Chim.* (*Bucharest*),**20**(3)169(1969).
[5] Sevryugova,N.N.,*Z. Prikl. Khim.*,,**37**(9)1989(1964).
[6] Sokolov,N.M.,*Z. Fiz. Khim.*,**40**(5),1086(1966).
[7] 同[6],**39**(4),1008(1965).
[8] Serebryakov B.R.,同[6],**40**(6),1384(1966).
[9] Serafimov L.A.,同[6],**38**(6),1662(1964).
[10] Volpicelli,G.,*J. Chem. Eng. Data*,**13**,150(1968).
[11] Sokolov,N.M.*Teor. Osn. Khim. Tekhnol*,3,449(1969).
[12] Marco,T.,*Chim. Ind.* (*Milan*),**51**(3),253(1969).
[13] Sokolov,N.M.,*Teor. Osn. Khim. Tekhnol*,**3**(2),288(1969).
[14] Volpicelli,G.,*Chim. Ind.* (Milan),**49**(7),720(1967).
[15] Prokhorova,V.V.*Z. Fiz. Khim.*,**38**(6),1448(1964).
[16] Novikova,K.E.,同[15],**39**(6),1432(1965).
[17] Badalov,V.V.,*Khim. Prom*.**44**(2),115(1968).
[18] Buiten,J.,*J. Catal.*,**10**(2),188(1968).
[19] US 2904580 (1959),(Sohio).
[20] US 4377444(1983),(Sohio).
[21] US 4362603(1982),(Sohio).
[22] US 3936360(1976),(Sohio).
[23] GB 1051080(1966),(Farbenfabriken Bayer).
[24] US 4234510(1980),(Sohio).
[25] US 4238295(1980),(Sohio).
[26] US 4334965(1982),(Sohio).
[27] Lichtenberger M.R., *Rev. Ass. Fr. Tech. Petrole*, (183), 29 (1967).
[28] Ginnasi,A.,*Chim e Ind.*,**46**(11),1311(1964).
[29] Guccione,E.,*Chem. Eng.*,**72**(6),150(1965).
[30] Schonbeck,R.,*Chem. Ing. Tech.*,**38**(7),701(1966).
[31] Robert,B.Stobaugh,*H.P.*(1),109(1971).
[32] Andrew,Heath,*Chem. Eng.*,**79**(6),80(1972).

bingxiqing juhewu

丙烯腈聚合物　Acrylonitrile Polymers

见丙烯腈系纤维；苯乙烯系塑料。

bingxiqing xi xianwei

丙烯腈系纤维　Acrylic Fibers

金离尘　纺织工业部化学纤维工业司

1. **概述**…… 821
2. **结构和性能**…… 822
2.1. 结构…… 822
2.2. 物理性能…… 822
2.3. 化学性能…… 823
3. **制造**…… 825
3.1. 丙烯腈聚合物的制造…… 825
3.2. 溶剂及纺丝溶液的制备…… 826
3.3. 纺丝及纤维的后处理…… 828
3.3.1. 湿法纺丝…… 828
3.3.2. 干法纺丝…… 830
3.3.3. 熔体纺丝…… 831
3.3.4. 干-湿法纺丝 …… 832
3.3.5. 凝胶纺丝…… 833
3.4. 溶剂回收…… 833
4. **经济概况**…… 833
5. **产品标准及其分析鉴别**…… 833
5.1. 产品标准…… 833
5.2. 分析和鉴别…… 834
6. **新品种聚丙烯腈纤维**…… 834
6.1. 双组分纤维…… 834
6.2. 有色及特殊染色纤维…… 835
6.3. 高吸水纤维…… 835
6.4. 高收缩纤维…… 836
6.5. 抗静电及导电纤维…… 837
6.6. 阻燃纤维…… 837
6.7. 耐高温和作为碳纤维原丝的纤维…… 837
6.8. 其它新品种纤维…… 837
7. **用途**…… 838
8. **改性聚丙烯腈纤维**…… 838
8.1. 性能…… 838
8.1.1. 物理性能…… 838
8.1.2. 化学性能…… 839
8.2. 制造…… 839
8.2.1. 丙烯腈共聚物的制造…… 839
8.2.2. 纺丝…… 839
8.3. 用途…… 839
参考文献…… 839

1. 概　述

聚丙烯腈纤维是三大合成纤维之一，具有其它合成纤维不可比拟的特性。这类纤维的色泽鲜艳、手感柔软、质轻、保暖性强，并能防霉及防蛀。它的许多性能近似羊毛，素有合成羊毛之称，而目前其价格仅为羊毛的五分之一，深受消费者欢迎。

国际上把丙烯腈含量大于85%的纤维称为聚丙烯腈纤维[1]，中国的商品名为腈纶。中国国家标准GB 4146—84指出：聚丙烯腈纤维是由聚丙烯腈或丙烯腈共聚物的线型大分子构成的合成纤维，大分子链中至少有85%的丙烯腈链节。

改性聚丙烯腈纤维是丙烯腈含量为50～85%的纤维（欧洲对改性聚丙烯腈纤维的原定义是纤维内的丙烯腈含量为35～85%），而对其它组成并未作特殊规定[2]。中国对改性聚丙烯腈纤维的定义为：由丙烯腈及其它单体共聚成的线型大分子构成的合成纤维，其大分子链中至少有35%但不到85%的丙烯腈链节。在商业上，改性聚丙烯腈纤维通常是指含有25～60%含氯单体的合成纤维，例如：由氯乙烯、偏二氯乙烯等和丙烯腈共聚而成的纤维。

用聚丙烯腈制造纤维，最早是由德国在1930年开始研究的，以后美国也进行了研究。由于聚丙烯腈的熔融温度高于它的分解温度，所以通常不能采用熔体法来纺丝，而是将聚丙烯腈溶于适当的溶剂中，制备成纺丝溶液，然后进行湿法或干法纺丝。在1938年Rein发表了将

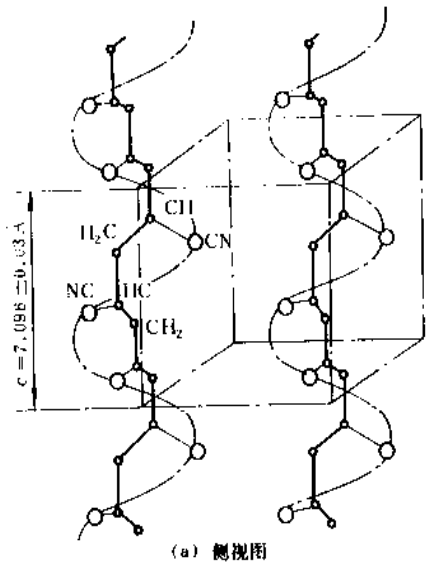
聚丙烯腈溶解在某些盐溶液内（例如硫氰酸钠的水溶液），制备丙烯腈纺丝溶液，然后将这种溶液纺制成纤维[3]。美国杜邦（Du Pont）公司研究了许多溶剂对聚丙烯腈的溶解效果[4]，并在1942年实验性制造了聚丙烯腈纤维。最早商品化的聚丙烯腈纤维是在1950年由美国杜邦公司制造的，商品名为Orlon。继而美国Chemstrand公司（现已改名Monsanto公司）制造了聚丙烯腈纤维Acrilan。随之，西欧、日本也开始制造聚丙烯腈纤维。60年代中国兰州石油化工公司建立了以硫氰酸钠水溶液为溶剂的一步法制造工艺，直到1987年中国主要还是采用该法制造聚丙烯腈纤维。在初期制造的纤维中粉末纤维多，纤维不匀率高，所制造的织物疵点多，毛粒、毛片多。此后，中国对使用的硫氰酸钠一步法的制造工艺及设备进行了多次技术改造，使聚丙烯腈纤维的产品质量有了较大的提高。其后，中国大庆腈纶厂建成了硫氰酸钠二步法装置，以及以二甲基甲酰胺（DMF）为溶剂的干法纺丝装置。

2. 结构和性能

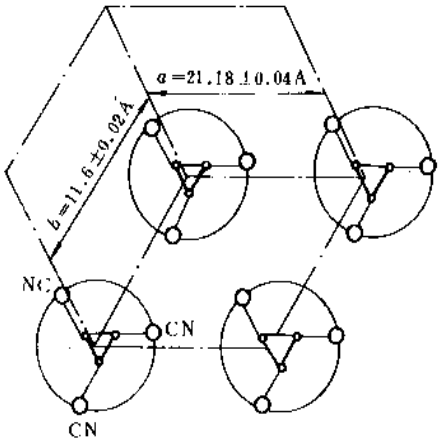
2.1. 结 构

因为聚丙烯腈纤维中至少含有85%以上的丙烯腈，所以其主链可以看作为聚丙烯腈链结构。而聚丙烯腈大分子链内丙烯腈链段的连接方式有三种，即反向并行排列、平行排列和首尾相接排列[5]。通过光谱研究证实，这三种排列方式都存在，而以首尾相接为主。由于氰基的极性作用，只有当聚丙烯腈大分子具有螺旋棒状的构象时，才能使氰基在空间分布中造成最小的总排斥力，而使体系能量较低，处于稳定状态。相邻的棒状大分子由于偶极力的相互作用，使大分子主链的活动受到很大的阻碍，成为有规则的螺旋体，但其局部可以扭曲。当温度升高到一定程度时，这类螺旋形分子也可以具有柔韧性。当在丙烯腈内加入第二、第三单体共聚后，大分子侧基有了很大的变化，更增加其结构和构象的不规则性。有证据表明，可以制得聚丙烯腈的单晶，通过对X射线图及电子衍射图的研究，发现其结构非常均匀[6~8]，并且单晶是一个两维正交晶胞，而不是六方晶胞。其晶胞参数$a=2.118\pm0.004$nm（21.18 ± 0.04Å），$b=1.16\pm0.002$nm（11.6 ± 0.02Å）。Colrin和Storr认为高取向聚丙烯腈纤维可能是三维正交晶胞，晶胞常数为：$a=2.148\pm0.002$nm（21.48 ± 0.02Å），$b=1.155\pm0.003$nm（11.55 ± 0.03Å），$c=0.7096\pm0.003$nm（7.096 ± 0.03Å）。图1表示聚合烯腈的单元晶格及其螺旋棒状构象。

常规聚丙烯腈纤维的X射线衍射图的赤道线上有强烈的反射弧线，而在纬向则没有明显的反射点或弧线。这说明原子沿纤维轴排列无序，大分子纵向无序而侧向有极性很强的氰基相互作用造成有序结构[10]。



(a) 侧视图



(b) 俯视图

图1 聚丙烯腈的单元晶格及其螺旋棒状构象

2.2. 物理性能

商品聚丙烯腈纤维一般为短纤维或丝束形式，少量也以长丝形式出售。短纤维的切断长度根据用途而异。一般棉型纤维要求长度在30～40mm，要具有良好的整齐度；毛型纤维要求纤维较长，一般粗梳毛纺产品希望在64～76mm之间，精梳毛纺产品长度则在89～114mm之间较合适，对纤维长度的整齐度无严格要求，希望纤维长度能形成一个不等长的分布。对于某些特殊用途，例如作植绒及在水泥制品内代替石棉短纤维作增强材料用时，要求切断长度在2～5mm范围内，而用于制造人造毛皮、毯子及地毯时，要求切断长度达150mm左右。

纤度直接影响到纱线及织物的挺直性、手感、柔软性、光的反射、纤维的抱合和加捻等性能，对聚丙烯腈纤维的应用很重要。在用于棉纺和毛纺或制造人造毛皮、地毯、床毯时，对纤维的纤度有不同的要求。棉型聚丙烯腈纤维的纤度一般控制在0.133～0.167tex（1.2～1.5den），毛型则一般控制在0.333～1tex（3～9den）。对于其它用途，例如制造地毯、人造毛皮、假发等时，纤度可达1.667tex（15den）以上。

大多数聚丙烯腈纤维的密度为1.170g/cm³，如果丙烯腈共聚物内含有卤族元素的化合物，则其密度随卤素含量的增加而增加。

聚丙烯腈纤维的截面形状见图2。狗骨形截面通常是由干法纺丝造成的；湿法纺丝的纤维截面形状是圆形或豆形的，某些双组分纤维的截面是有裂口的圆形或蘑菇状。

聚丙烯腈纤维的吸湿性，是指在标准温度及湿度下，纤维的吸水率，聚丙烯腈纤维的吸水率较低，在合成纤维内属于中等，其回潮率范围在1.0～2.5%。

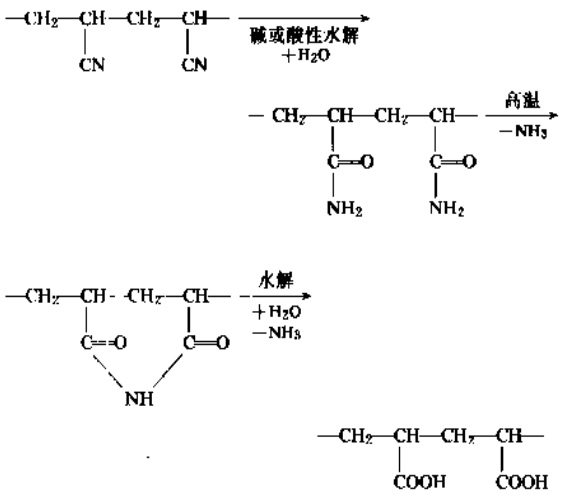
聚丙烯腈纤维的强度和伸长率是十分重要的指标，在不同的最终用途时，对这些指标的要求也是不同的。

根据测定条件及方法的不同，纤维强度可分为干态强度及湿态强度两种。Morton和Hearle汇编了各种天然及合成纤维的性能[11]，其中包括了聚丙烯腈纤维。表1列出了各类聚丙烯腈纤维的物理性能。

一般情况下纤维的纤度粗，则其强度低，而伸长率高。表中初始模量是指纤维在抵抗外力下的变形能，通常是从纤维负荷-延伸曲线中的负荷和相对伸长率的比值求得。常规聚丙烯腈纤维的沸水收缩率很小，而某些特殊品种，例如高膨化纤维的沸水收缩率可达15～30%。某些双组分纤维经湿热处理后，可成为螺旋状永久卷曲的纤维。

2.3. 化学性能

聚丙烯腈纤维具有很好的耐化学性，受弱酸、弱碱有机溶剂和氧化剂的影响很小。仅在浓碱作用下会热分解，并可溶解在浓硫酸及硝酸内。浓碱、浓酸对聚丙烯腈纤维的作用可分为两类，一类是纤维溶解在某些酸内，使纤维的结构及性能有很大的变化，但聚丙烯腈大分子不起化学变化；另一类则发生化学变化，例如在浓硝酸、浓硫酸或强碱作用下，使聚丙烯腈的氰基水解，最后生成羧基盐，其反应如下：



一般情况下，氰基仅水解到酰胺基，只有在非常激烈的条件下，才水解到羧基[12]。可以利用这一反应来处理聚丙烯腈纤维制造过程中所得到的聚丙烯腈废料，使之水解成水溶性浆料而加以利用。

聚丙烯腈纤维的耐晒性或称耐光性是十分优良的。这是由于聚丙烯腈的氰基中的碳、氮原子间以一个σ键，二个π键连接。这种结构能吸收能量较高的紫外光的光子，并转化为热能，从而保护了主链不降解。与其它纤维相比，具有突出的耐晒性。图3比较了粘胶纤维、丙纶、羊毛、棉织物、涤纶、经过特殊处理的丙纶、锦纶、醋酯纤维及聚丙烯腈纤维置于户外经日晒雨淋使其强度损失50%的半衰期情况。

图3中的各种短纤维除了丙纶添加防老剂外，其它均没有添加过防老剂。为了进行日晒老化的比较所使用的粘胶、涤纶、锦纶、醋酯纤维及Acrilan纤维，其切断长度为6.35cm，制成30/2纱；羊毛的切断长度为6.35cm，制成64s纱；棉花制成30/2纱。从图3可见聚丙烯腈纤维最耐老化。按强度损失一半的半衰期来比较，为其它纤维的3～7.6倍[13]。

聚丙烯腈纤维不仅耐日晒、雨淋、同时也具有优良的防霉、防菌的特性[13]。能抵抗来自空气、土壤、污水和海水中的霉菌。曾把聚丙烯腈纤维埋在热带气候

表1　各类聚丙烯腈纤维的物理性能

性　能	Acrilan B 16型	棉型腈纶	Orlon 42型	Courtelle	毛型腈纶	Dow 500型	Acrilan B-96型	Zefran 253A型
纤度，tex	0.13	0.17	0.38	0.50	0.63	0.67	1.67	1.67
强度，N/tex	0.32	0.26	0.26	0.22	0.24	0.31	0.19	0.20
伸长率，%	42	34.2	33	64	30	33	56	62
相对结节强度，%	90		81	93			80	82
初始模量，N/tex	3.9		4.0	3.3			1.9	1.8
沸水收缩率，%	1.0		0.7	1.2		<1.0	1.0	1.0

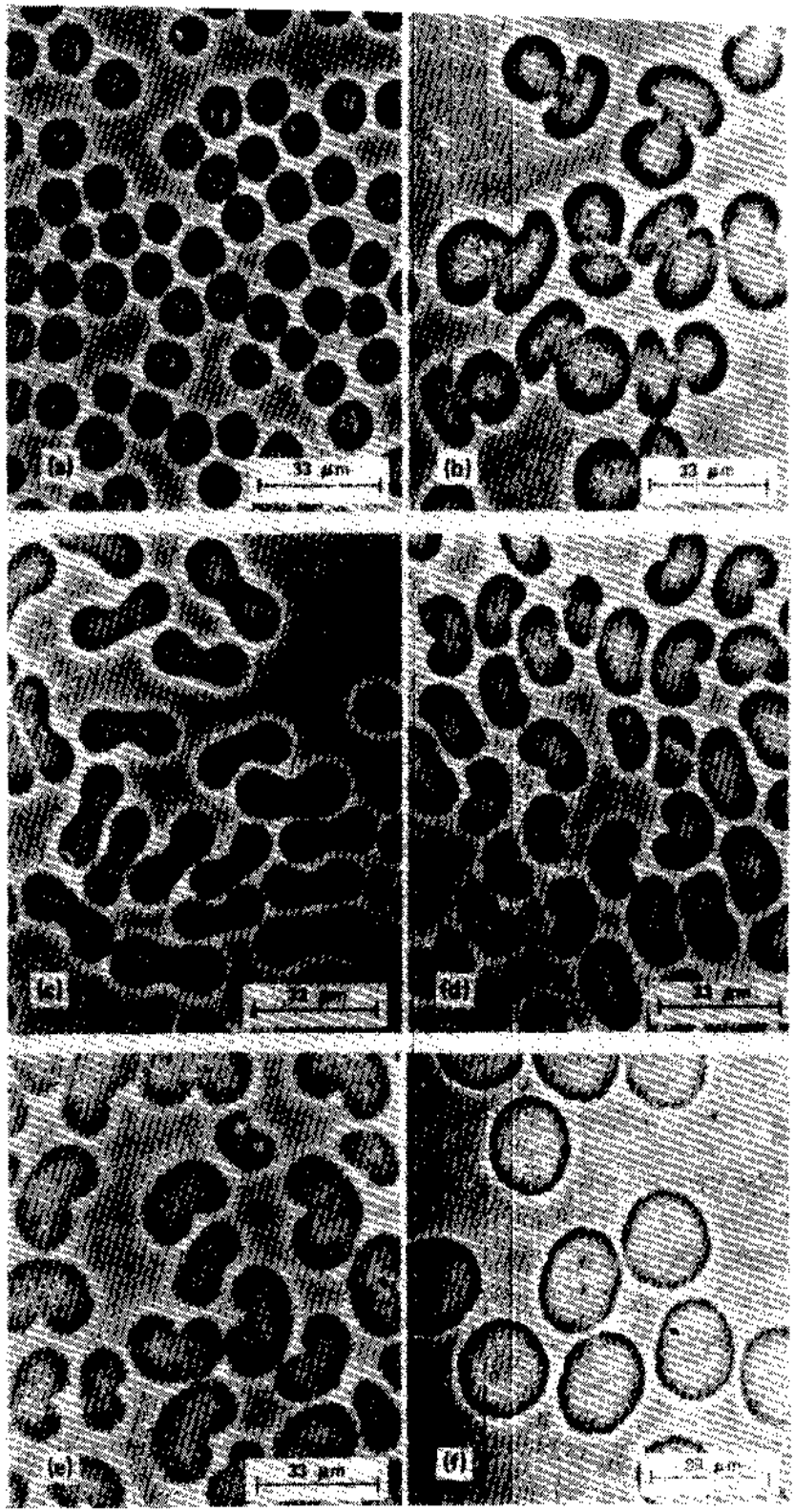


图2 聚丙烯腈纤维截面照片（放大600倍相衬显微照片）

(a) Creslan61 型，纤度 0.17tex；(b) Orlon21 型，纤度 0.33tex；(c) Dralon，纤度 0.33tex；(d) Crylor，纤度 0.33tex；(e) Leacril，纤度 0.33tex；(F) Acrilan B-96 型，纤度 1.7tex（放大 225 倍）

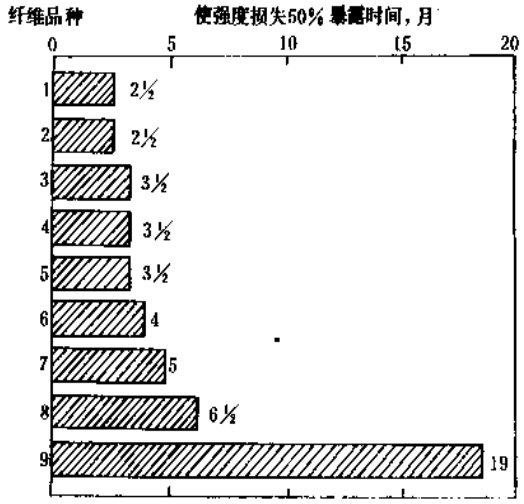
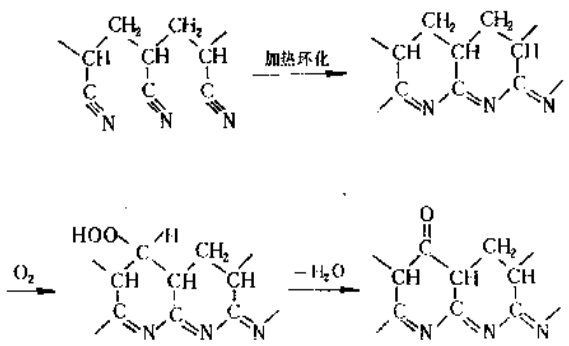


图3　各种纤维耐晒性的半衰期比较
（在美国佛罗里达州室外暴露）
1—0.333tex(3den)半消光粘胶短纤维；2—标准稳定化丙纶；3—羊毛；4—棉花；5—0.333tex(3den)半消光涤纶短纤维；6—特殊稳定化丙纶；7—0.333tex(3den)半消光锦纶短纤维；8—0.333tex(3den)半消光醋酯纤维；9—0.333tex(3den)半消光 Acrilan 短纤维

(31℃，相对湿度97%）的土壤中，6个月后未发现损坏的痕迹。除特殊的蛀虫外，聚丙烯腈纤维一般不会发生虫蛀现象。

耐热及耐燃性也是聚丙烯腈纤维的重要性能。耐热性包含两方面意义，一是指纤维经高温处理后，保持原有白度的能力；二是指纤维耐高温处理的性质。聚丙烯腈纤维的白度主要与制造工艺有关，与聚合时的温度、pH值、选用第三单体的种类，以及是否加有浅色剂密切有关。聚丙烯腈纤维在150℃以下处理时，纤维的物理性能变化不大；但在230～250℃处理时，就会发生热裂解。在高温及空气的作用下，聚丙烯腈纤维会氧化，这时其大分子内的氰基会发生环化。常见的环化反应如下：



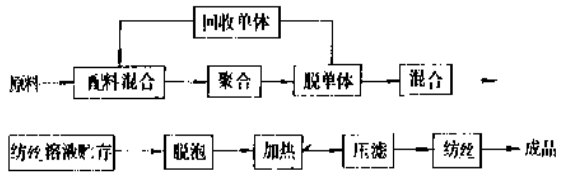
聚丙烯腈的预氧化是制备高强度、高模量碳纤维的重要步骤。如进一步在惰性气体中进行热处理可制得碳纤维。在更高温度下进行石墨化处理，可制得石墨纤维。

聚丙烯腈纤维在未经特殊的耐燃处理前是能燃烧的，但不会像锦纶或涤纶那样在燃烧时发生熔体粘流，也不会粘附在皮肤上造成严重的灼伤。因此，通常不用锦纶或涤纶制作军服，而是采用聚丙烯腈纤维。当大量聚丙烯腈纤维或聚丙烯腈燃烧时，会产生氮的氧化物，一般不产生氯化氢气体，但在氧气不足时，聚丙烯腈受热分解也有可能产生氰化氢[14]。在救火时也要注意防毒。

3. 制　造

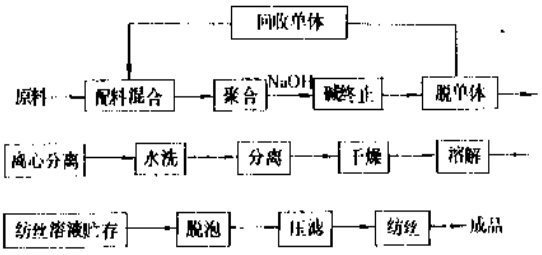
聚丙烯腈纤维的制造可分为一步法和二步法两种。一步法是指将丙烯腈及共聚单体溶解在溶剂内进行溶液聚合，又称为均相聚合。所得的聚合溶液只要经过简单的过滤就可以直接纺丝，省去了聚合物的溶解工序。二步法是将聚合和纺丝溶液的制备分两步进行。聚合反应是在水相介质内进行的，所得的聚合物不溶于水，而是悬浮于水中，因此这类聚合又称为悬浮聚合或非均相聚合。

一步法工艺流程如下[15]：



原料包括丙烯腈、第二单体、第三单体、链终止剂、链引发剂、溶剂、其它添加剂等。

二步法工艺流程如下[16]：



原料包括丙烯腈、第二单体、第三单体、氧化-还原引发体系、pH调节剂、水。

3.1. 丙烯腈聚合物的制造

最初，制造的聚丙烯腈是均聚物，由于在聚丙烯腈的分子内存在着氢原子和氰基，可以形成氢键使其结构高度有序。这样，溶剂或染料分子很难进入聚丙烯腈的

大分子，造成溶解和染色的困难。为此，后来研究制造了丙烯腈和其它单体的共聚物。共聚单体主要可分两类。一类是可以改善大分子的柔软性，降低共聚物的玻璃化温度，改善纤维的力学性能，提高染色基团的可及性以及影响纺丝溶液的凝固成形，这类单体称为第二单体；另一类是可以使聚丙烯腈纤维具有染料亲和力，同时对纤维的白度、耐热性、吸湿性及纺丝成形有影响，这类单体称为第三单体。

可作为第二单体的有：烃类、醇类、酮类、醚类、丙烯酸酯类、乙烯酯类、卤化物、酰胺类等。

目前在聚丙烯腈纤维制造中最常用的第二单体为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯及醋酸乙烯酯。主要是由于丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的竞聚率与丙烯腈最为接近，而醋酸乙烯酯的价格较便宜。

可作为第三单体的有两类：一类是含有碱性基团的单体，另一类是能在丙烯腈共聚物内引进酸性基团的单体。

使用含有碱性基团的单体的目的，是为了使共聚物对酸性染料有亲和力，如 α-乙烯基吡啶，α-甲基-5-乙烯基吡啶，丙烯基二甲胺，α-乙烯基喹啉，*N*，*N*-二甲基丙烯酸-β-氨基乙基酯及其季铵盐[17]等。虽然含碱性基团单体的丙烯腈共聚物对酸性染料有亲和力，但这些物质易使纤维着色，而且价格昂贵，所染纤维的色泽不够鲜艳，热稳定性也差。设法在丙烯腈共聚物内引进酸性基团，是由于这些基团可和阳离子染料的染色基团生成盐，从而改进了染色牢度。属于这类的第三单体，主要是含磺酸基团或羧酸基团的单体。其它还有 *N*-（β-磺乙基）-*N'*（β-甲基丙烯羟乙基）-尿素[18]，对磺乙氧基苯乙烯[19]，4-乙烯基磺基-2-氨基甲氧苯[20]，磺基二甲铵乙内酯等[21]。

常用的第二单体为丙烯磺酸钠、甲基丙烯磺酸钠、对苯乙烯磺酸钠等。

硫氰酸钠一步法常以丙烯腈为第一单体，丙烯酸甲酯为第二单体，衣康酸为第三单体。后因衣康酸的耐热性较差，中国的一些腈纶厂将第三单体改为甲基丙烯磺酸钠或丙烯磺酸钠[22,23]。

通常，丙烯腈共聚物内第二单体的含量为5～10%，第三单体的含量为0.5～1.0%。不同制造工艺所用第二、第三单体的量略有不同。丙烯腈的聚合或共聚一般是采用自由基型聚合反应，可以采用有机及无机的过氧化物以及偶氮化合物作为引发剂。在悬浮聚合中，一般采用水溶性氧化-还原体系作为引发剂；对于溶液聚合，则大多采用偶氮化合物作为引发剂。

二步法制造聚丙烯腈纤维的第一步，是通过悬浮聚合首先制造聚丙烯腈，其工艺流程见图4。

各种物料必须按工艺要求严格计量，从而保证纤维的质量稳定。配料有间歇法和连续法两种。

悬浮聚合所得的聚合物不溶于水，不断从水相中析出，经脱水、回收单体、水洗、干燥后可得聚丙烯腈。将聚丙烯腈溶于合适的溶剂内可制备其纺丝溶液。

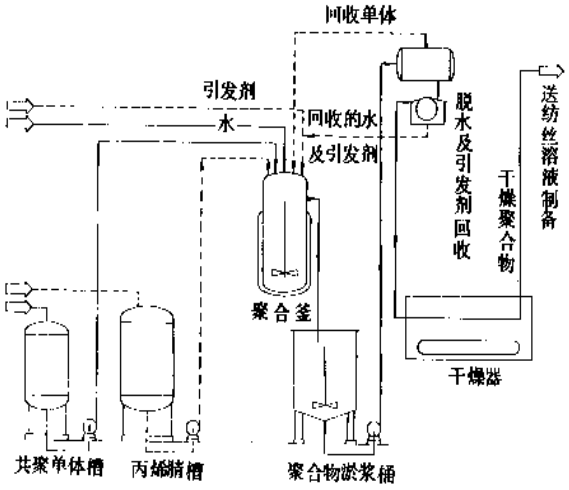


图4 丙烯腈悬浮聚合工艺流程图

在悬浮聚合工艺中要解决的关键问题是聚合物在聚合釜壁及搅拌器上的粘结，俗称“结疤”。解决的办法可采用纯铝制造聚合釜或用电极“抗疤”[24]。由于采用水溶性氧化-还原引发剂，该体系只有在酸性条件下才有活性，而纯铝在酸性介质内要被腐蚀，故纯铝聚合釜需定期补焊。

悬浮聚合所得到的聚合物呈白色颗粒状，粒径主要在10～120μm范围内，其粘均分子量可由 Cleland 和 Stockmayer 所示关系式来计算[25]：

$$[\eta] = 2.33\times10^{-4}\overline{M}_\eta^{0.75}$$

式中 $[\eta]$——特性粘数；

$\overline{M}_\eta$——共聚物的粘均分子量。

中国许德成等人也提出丙烯腈，丙烯酸甲酯及衣康酸三元共聚物的粘均分子量关系式如下[26]：

$$[\eta] = 2.89\times10^{-2}\overline{M}_\eta^{0.71}$$

对不同工艺及不同溶剂，所要求聚合物的分子量有所不同。对于一般有机溶剂湿法纺丝，其分子量控制在100000～150000范围内；而对于以硫氰酸钠水溶液为溶剂的纺丝，因其溶解能力不如有机溶剂，为了不使在过滤和成形时困难，聚合物的分子量不宜太高，一般控制在50000～80000范围内；对于二甲基甲酰胺（DMF）干法纺丝，因纺丝溶液浓度高达28～30%，故要求聚合物的分子量稍低一些，约在25000～40000范围内。

3.2. 溶剂及纺丝溶液的制备

聚丙烯腈的溶剂有14种[27]，在工业上应用的约为7种。表2列出了工业上所用聚丙烯腈的溶剂，纺丝工艺，纺丝溶液的浓度以及占世界总产量的比例。

表2　工业上所用聚丙烯腈的溶剂，纺丝工艺，纺丝液浓度以及占世界总产量的比例[28]

溶　剂	纺丝工艺	纺丝溶液的浓度，%	占世界总产量的比例，%
DMF	干法纺丝	25～32	22
DMF	湿法纺丝	20～28	11
二甲基乙酰胺（DMA）	湿法纺丝	20～28	23
NaSCN(51.7%)水溶液	湿法纺丝	10～15	23
HNO_3(68～70%)水溶液	湿法纺丝	14～18	12
$ZnCl_2$(60%)水溶液	湿法纺丝	8～12	4
二甲基亚砜（DMSO）	湿法纺丝	20～28	3
碳酸亚乙酯（EC）	湿法纺丝	20～28	2

从表2可见各种溶剂溶解聚丙烯腈的能力是不同的，根据Hildebrand的溶解度理论，溶解时溶剂的溶解度参数(δ_1)和溶质的溶解度参数(δ_2)愈接近愈好，聚丙烯腈的δ_2估计为31.52$(J/cm^3)^{\frac{1}{2}}$[15.4$(cal/cm^3)^{\frac{1}{2}}$][29]。而丙烯腈共聚物的δ_2可能比此值略低一些。表3列出聚丙烯腈的部分溶剂的性质。

表3　聚丙烯腈的部分溶剂的性质

溶　剂	分子量	密　度 g/cm³	δ_1	
			$(J/cm^3)^{\frac{1}{2}}$	$(cal/cm^3)^{\frac{1}{2}}$
DMA	87.1	0.938(25℃)	22.61	11.05
DMF	73.1	0.943(25℃)	23.63	11.55
DMSO（二甲基亚砜）	78.1	1.101(20℃)	26.46	12.93
γ-丁内酯	86.1	1.124(25℃)	24.66	12.05
EC	88.1	1.322(40℃)	26.70	13.05

聚丙烯腈分子属于刚性高分子链，对于刚性高分子链的溶解，主要取决于热焓的贡献，因此溶剂分子与高分子的分子间作用力必须大于高分子基团间的凝聚力以及溶剂分子间的凝聚力时，才能发生溶解。极性溶剂分子和聚丙烯腈的极性基团可以互相吸引产生溶剂化作用。氢键是溶剂化过程中相互作用的特例。在上述溶剂和聚丙烯腈中含有各种类型的极性基团，彼此之间有较强的相互吸引力，使聚丙烯腈溶剂化。已被溶剂化的聚丙烯腈大分子之间联系减弱，从而溶剂的δ_1正适合于已溶剂化的聚丙烯腈的δ_2。无机溶剂溶解聚丙烯腈时，也是由于溶剂化作用和氢键的相互作用。能溶解聚丙烯腈的硫氰酸钠水溶液的浓度上限为55～57%，下限为44%，超出这一浓度范围就不适于作纺丝溶剂。能溶解聚丙烯腈的氯化锌水溶液的浓度下限为50%，上限为85%，一般应用60%的氯化锌水溶液作为溶剂。可用65～70%浓度的硝酸水溶液作溶剂，其下限为53%。如在硝酸溶液中加入一定量的硝酸盐（硝酸锌、钙、镁等），则更可降低硝酸浓度的下限。使用硝酸水溶液作溶剂时，必须在低温下进行溶解和凝固，以避免强酸使聚丙烯腈中的氰基水解。

在溶液聚合（一步法工艺）中，溶剂的种类对聚合有很大的影响。当在溶剂中进行聚合时，溶剂对丙烯腈的聚合度的关系如下：

$$\frac{1}{P}=\frac{1}{P_0}+\frac{K_u[S]}{K_p[M]}=\frac{1}{P_0}+C_s\frac{[S]}{[M]}$$

式中　P——丙烯腈的聚合度；

P_0　相当于不用溶剂聚合时的聚合度，在一定的实验条件下为常数；

K_u——与溶剂的反应速度常数；

K_p　链增长反应速度常数；

C_s——溶剂的链转移常数，$C_s=K_u/K_p$；

$[S]$——溶剂浓度；

$[M]$——单体浓度。

在50℃进行聚合时，DMF的链转移常数为28.33×10^{-5}，DMA为49.45×10^{-5}，DMSO为7.95×10^{-5}，EC为4.74×10^{-5}。所以丙烯腈在这些有机溶剂内聚合时，由于溶剂的链转移常数大，所得聚合物的分子量过低不能符合要求，或者必须延长聚合时间，甚至采用多级聚合釜串联方式才能满足聚合物的分子量要求。而无机溶剂的链转移常数低，例如60%氯化锌水溶液为6.0×10^{-7}，所以丙烯腈在其中的聚合反应速度很快，聚合时间仅为1～2h即可。

从一般规律来看，使用有机溶剂可制得质量较好的纤维，溶剂回收过程也较简单，但这类溶剂的成本较高。无机溶剂的成本虽较低，但腐蚀性强需要使用大量特种不锈钢，一般要求用含钼、含钛的不锈钢，这将使基本建设的投资增加。

纺丝溶液的制备方法各不相同，对于一步法工艺来说单体经聚合后形成的是聚合物溶液，只要脱除单体，过滤除去杂质及脱泡即可供纺丝。而悬浮聚合得到的粒状聚合物，则要经脱水、水洗烘干后，制得干燥的聚合物颗粒，再溶于有机溶剂中，方可制备纺丝溶液。对于无机溶剂来说，可将悬浮聚合物的水溶液先脱水，得到湿树脂，再经水洗脱水后，不必干燥直接加入到较浓的无机溶剂内制备纺丝溶液。目前也有将湿聚合物直接溶于有机溶剂中，通过真空薄膜蒸发器[30]，或先通过一个管式加热器，再通过蒸发器除去其中水分后，再制备纺丝溶液[31]。

制造消光、半消光或有色纤维时，可以将经过磨细的二氧化钛粉末或颜料粉末和聚合物及溶剂一起加入到混合器内。制造某些差别化纤维，例如：耐燃、阳离子可染、高吸湿、防菌防霉等特殊品种时，也可在混合器内加入某些特殊添加剂。

总之，对于不同聚合方法制造的聚合物均可进行干法及湿法纺丝，干法纺丝所用溶剂为DMF。而湿法纺丝则随聚合方法不同使用不同的溶剂，对于悬浮法聚丙烯腈可用DMF、DMA、DMSO、EC、硝酸，硫氰酸钠为溶剂；对于溶液法聚丙烯腈可用DMF、DMSO、硫氰酸钠及氯化锌为溶剂。

从一步法和二步法的工艺路线比较，可以认为一步法消耗第三单体及溶剂多，回收溶剂量大，但蒸汽和水的消耗较少，易于进行连续化和自动化生产，但难以实现多品种生产。由于在一步法的聚合反应中加入溶剂，要求溶剂的纯度高，且溶剂的链转移常数较高，需要庞大的聚合设备，三废处理量亦较多。一步法可使聚合和纺丝连续操作，但由于采用溶液聚合，不易散热，随着生产能力增大，就得扩大聚合釜。为了提高散热效果，只能采用多个小聚合釜，这样虽然提高了散热效果，但又增加了成本；而二步法因采用悬浮聚合，聚合热容易散发，聚合釜生产能力可扩大，一台釜每天生产能力可达100t。

对于用不同工艺路线制造聚丙烯腈纤维的能耗，已有专门的研究[32]。DMF干法纺丝的能耗较大一些，一般来说比用硫氰酸钠纺丝的能耗大20%左右，比DMA湿法纺丝的能耗大50%左右。

3.3. 纺丝及纤维的后处理

由于聚丙烯腈的熔点比分解温度高，因此聚丙烯腈纤维主要是采用溶液纺丝法制造。溶液纺丝可分为干法及湿法纺丝两种。目前世界上聚丙烯腈的纺丝主要是采用湿法纺丝，约占总产量的78%，生产品种是短纤维；干法纺丝占22%，主要是用来生产长丝，也可生产短纤维。

纺丝及后处理工序是将聚合后的纺丝溶液用计量泵压入烛形过滤器，并由喷丝头喷出。制造短纤维所用的喷丝头孔数：湿纺常用24000～40000孔，干纺常用600～1500孔，孔径也随纤度而变。喷出的纺丝溶液细流在凝固浴或热气流中凝固成形。初生的纤维经适当的拉伸后，再在蒸汽加热下进行高倍拉伸，拉伸后的纤维再经水洗、上油、干燥、热定形、卷曲、切断和打包等后处理工序，即可制成聚丙烯腈短纤维，有时也可将丝束直接牵切成条，供纺织加工用。

不同溶剂制备的聚丙烯腈纺丝溶液的浓度及凝固浴条件列于表4[38]。

上述各种纺丝体系都已有20～30年历史，均具有一定竞争能力，可纺制性能良好的最终产品，工艺已趋成熟。

表4　不同溶剂制备的聚丙烯腈纺丝溶液的浓度及凝固浴条件

溶剂种类	常用纺丝溶液浓度%	凝固浴条件	
		组成，%	温度，℃
100%DMF	20～25	DMF 40～60 H_2O 60～40	5～25
100% DMA	20	DMA 40～65 H_2O 60～35	20～30
100% DMSO	20	DMSO 50 H_2O 50	10～40
50%NaSCN 50% H_2O	10～15	NaSCN 10～15 H_2O 90～85	0～20
54%$ZnCl_2$ 4%NaCl 42%H_2O	10	$ZnCl_2$ 14 NaCl 1 H_2O 85	25
70% HNO_3 30% H_2O	14～18	HNO_3 30 H_2O 70	3
90% EC 10%H_2O	15～20	EC 20～40 H_2O 80～60	40～90

工业生产中主要采用的纺丝方法分别予以介绍[33]。

3.3.1. 湿法纺丝

(1) DMF为溶剂的湿法纺丝　DMF为溶剂的干法及湿法纺丝约占世界聚丙烯腈总产量的三分之一。由于DMF对聚丙烯腈有优良的溶解性能，所以可制备浓度较高的纺丝溶液。DMF是高沸点（153℃）的溶剂，它的吸水性很大，溶剂中少量水分对于聚丙烯腈的溶解及其纺丝溶液的稳定性有很大的影响。水分过高将使溶液产生凝胶化，溶液的粘度也会随着改变。当聚丙烯腈在纺丝溶液中的浓度愈高时，则水分的影响愈显著。如在高温（80℃以上）时，易使纺丝溶液颜色变暗，因此一般规定DMF中水分含量不超过0.5%。以DMF为溶剂的湿法纺丝工艺流程见图5。

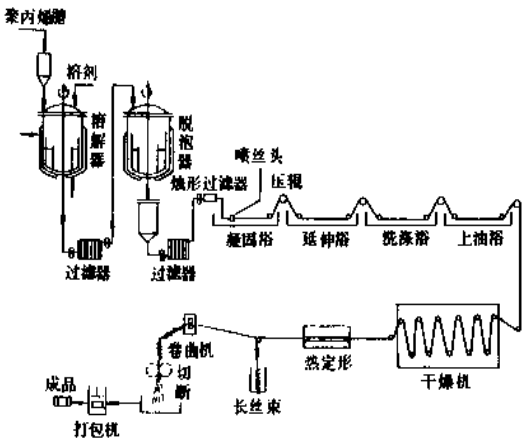


图5　以DMF为溶剂的湿法纺丝工艺流程图

纺丝溶液一般在50～70℃温度下最为稳定，为了防止溶液变黄，通常在溶解过程中添加少量的草酸作为退色剂。从图5可见颗粒状的聚丙烯腈按一定配比和DMF混合，再加热到80～90℃进行溶解。所制备的溶液，经过滤器除去杂质，送至脱泡器脱除气泡，最后再经过滤送纺丝。通常，湿法纺丝是将纺丝溶液由计量泵送出，经烛形过滤器后，再经喷丝头挤出，呈细流进入凝固浴。纺丝溶液细流在凝固浴内迅速凝固成细丝束，再将刚成形的丝用蒸汽进行一次拉伸或用沸水进行二次拉伸，拉伸倍数达5～10倍。出拉伸浴后的丝束在60～80℃热水中洗涤，洗涤水以逆流方向流动。最后，将洗涤后的水溶液和多余的凝固浴液送DMF回收车间。为了改善纤维的手感及消除静电，纤维需要上油，然后进行干燥及热定形。为了使纤维具有羊毛般的卷曲形状以及增加纤维的抱合性能，把热定形后的纤维进行卷曲，最后切断及打包。如要直接成条，则纤维不必经卷曲和切断，可直接以长丝束形式送毛条车间。

(2) DMSO为溶剂的湿法纺丝　DMSO对聚丙烯腈同样具有很好的溶解能力，能制备浓度较高的纺丝溶液。除采用二步法外，也可用一步法工艺。可以将丙烯腈在DMSO内聚合，制得的聚合物溶液可直接纺丝。它的链转移常数比DMF及DMA小，有可能制得分子量大于100000的聚丙烯腈。丙烯腈在DMSO中连续聚合，直接纺丝的工艺流程见图6。

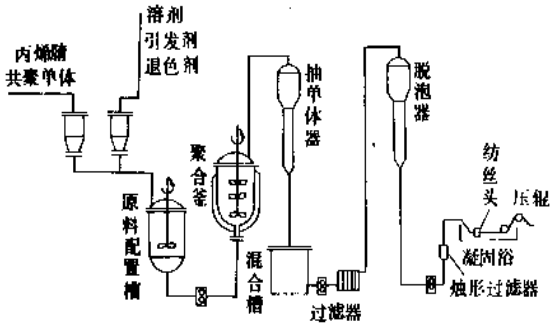


图6　丙烯腈在DMSO中连续聚合、直接纺丝的工艺流程图

原料按一定配比在配制槽中混合，然后送至聚合釜。聚合后的溶液脱去其中单体，经过滤、脱泡，由计量泵将纺丝溶液压经烛形过滤器，通过喷丝头至凝固浴内凝固。其后的纺丝、后处理工艺过程和DMF湿法纺丝基本相似。该法的缺点是DMSO在高温下易氧化、分解和变色，影响纤维白度。

(3) 硫氰酸钠为溶剂的湿法纺丝　该纺丝方法基本上与DMSO方法相似。聚合后的浆液经脱除单体，在贮槽中混匀，脱泡过滤后送纺丝。

聚丙烯腈的纺丝一般采用卧式（或称水平浴式）纺丝机，用10～14%的稀硫氰酸钠水溶液作为凝固剂，浴温控制在10℃以下。从喷丝孔挤出的纺丝溶液细流进入凝固浴凝固成丝，达到第一导辊的表面线速度一般为5～10m/min。为了使可纺性好，往往采用喷丝头拉伸率为负值，也就是说第一导辊的线速度低于纺丝溶液从喷丝孔喷出速度的方法。然后，纤维进入预热浴，浴温为50～60℃，纤维在其中起到进一步凝固作用。纤维在热水中进行二次拉伸，或在蒸汽中进行一次拉伸，拉伸倍数达5～10倍。拉伸过的纤维通过洗涤浴，洗去纤维上残留的硫氰酸钠，再经过上油处理，使纤维柔软及抗静电。这样制得的纤维还必须通过热处理，使纤维的形态结构和超分子结构进一步发生变化，改善纤维的性能。热处理包括干燥致密处理和热定形。丝束经水洗压辊挤压后，送入干燥机。干燥机有帘板式和圆网式。目前通常使用圆网式，因圆网式干燥机中丝束展平贴紧辊筒，干燥时间短而且均匀。纤维的热定形通常是采用间歇的热定形锅，热板温度达200～240℃，纤维表面温度为135～150℃。热定形的时间很短，由于在热定形过程中，纤维呈松弛状态，而使纤维收缩。现已开始采用连续热定形机[34]，使纺丝和后处理完全连续进行。为了增加聚丙烯腈短纤维自身以及与棉、毛混纺时的抱合性能，改善纤维的柔软性、弹性和保暖性，必须将纤维进行卷曲加工。卷曲加工一般在热定形之前，也可以在热定形之后进行。纤维可以经卷曲处理后，在保持卷曲状态下再进行定形，这有利于提高卷曲的稳定性。为了使产品能很好与棉或羊毛等混纺，须将纤维切断成适应的长度，棉型纤维要求切断长度为36～40mm。而毛型产品，一般用于粗梳毛纺的纤维切断长度为64～76mm；用于精梳毛纺的纤维切断长度为89～114mm。纤维也可不经切断，采用丝束直接牵伸成条子，这就称为纺丝直接成条。

(4) 硝酸为溶剂的湿法纺丝　此湿法纺丝法，于1959年开始工业化生产。由于硝酸是常用的化工原料，价廉易得，而且回收过程简单，或可不回收而直接送往肥料厂制造氮磷复合肥料。硝酸对聚丙烯腈有较大的溶解能力，易于制备可纺性好的纺丝溶液。一般是用悬浮聚合法制成的颗粒状聚丙烯腈，配制成浓度为14～18%的纺丝溶液。制得的纺丝溶液冷却到0～2℃，以防止聚合物水解。纺丝溶液由计量泵送至喷丝头，在较稀的硝酸凝固浴内（浓度一般为30～35%），以0℃左右的浴温进行凝固。如温度升高，硝酸中游离的氧化氮含量随之提高，会影响纤维成形，在凝固浴中丝束的浸长为1～4m，第一纺丝导辊的线速度为4～8m/min。喷丝头拉伸为负值。纤维出硝酸凝固浴后，通过二次酸洗，再经水洗，把丝束洗至中性后，进入沸水拉伸浴中进行拉伸，出拉伸浴后的丝束，经上油、干燥、热定形、卷曲、切断、打包等一系列工序制成短纤维。

(5) DMA及EC为溶剂的湿法纺丝　以DMA为溶剂的湿法纺丝和DMF湿法纺丝相似，所不同的是DMA

的链转移常数较大，无法采用一步法工艺。

以EC为溶剂的湿法纺丝，也是采用类似DMF为溶剂的二步法纺丝工艺。EC溶剂必须在40～50℃时才能起到溶解作用，在较长时间的高温作用下，纤维的白度会受影响，目前仅罗马尼亚采用EC溶剂制造聚丙烯腈纤维。

(6) 纤维的凝固成形 湿法纺丝时，纤维主要在凝固浴中成形，所以凝固在纺丝过程中具有重大意义。凝固浴内溶剂的浓度对所成形纤维的结构及性能有较大的影响，凝固浴温度也是一个重要的影响因素。凝固速度是由凝固浴温度和浓度来决定的。纺丝溶液细流在经过凝固浴时，通过扩散使其溶剂含量最终低于凝固临界浓度而凝固。随着纺程的增加，纺丝溶液细流中的溶剂含量不断下降，水的含量不断上升。

湿法纺丝是一个聚合物-溶剂-沉淀剂的三组分体系。溶剂从纺丝溶液细流扩散到凝固浴中。使纺丝溶液细流中的聚合物浓度逐渐上升而凝固，这称为浓缩凝固，同时也发生凝固剂中的沉淀剂向纺丝溶液细流内扩散，降低其中溶剂浓度，使聚合物沉淀出来，这称为稀释凝固。当凝固剂向纺丝溶液细流内部扩散显著时，将导致生成凝胶，并发生相分离。Paul发现纺丝溶液的胶凝化倾向随着纺丝溶液细流中，所含聚合物的浓度增加而增加[35]，也随着温度的增加而大大加速。Knudsen对以DMF为溶剂的聚丙烯腈湿法纺丝溶液的扩散过程进行了系统的研究[36]。Craig等采用了不同实验技术，研究以DMA、硫氰酸钠、氯化锌为溶剂所纺制纤维的结构[37]，发现同一种聚合物用不同溶剂所纺制的纤维其结构基本相似。

Knudson等人的实验结果认为，凝固浴的温度、组成、拉伸速度和卷绕速度都会影响初生纤维的截面形状、密度和孔隙的结构。密度高而内部结构均匀的初生纤维，可以在较低拉伸率时获得较高强度，在高倍拉伸比下可得到很高的强度和模量，而且耐疲劳性和耐摩性都有改善[38]。

关于孔隙形成的原因已作了不少研究，发现凝胶丝内存在两种不同大小和类型的孔隙。第一种是在电子显微镜下才能被观察到的孔隙，其平均直径约在40～50nm范围内[39]；第二种是用普通光学显微镜就能观察到的径向呈辐射状的孔隙。关于这两类孔隙的形成，Gröbe[40,41]，Knudson[36]，Пакшвер[42]等人都作了较深入的研究。Paul也研究了丙烯腈共聚物在DMA的高浓度溶液中，所形成的可逆性凝胶及其结晶性的关系[43]，并建立了数学模型。Ziabicki观察到纺丝时相分离和结构变化的作用[44]，发现如要形成致密和均匀的纤维结构，则凝胶的形成须在相分离之前进行。

纺丝溶液的流变性能对最终成品纤维的结构以及纺丝速度，可纺性等均有很大的影响。现已有很多报道，聚丙烯腈纺丝溶液是一种粘弹体，当纺丝溶液进入喷丝孔后，由于切变应力和法向应力差的存在，它在孔道中作粘性流动的同时，还会发生弹性形变[44]。在流出喷丝孔口后，纺丝溶液细流显现出体积膨胀的现象，其最大直径随着纺丝溶液细流所受切变速率($\dot{\gamma}$)的增加而增加。在毛细管内的$\dot{\gamma}$可用下式来计算[45]：

$$\dot{\gamma}=\frac{4Q}{\pi R^3}$$

式中 R——毛细管半径；

Q——单位时间内从毛细管流出的溶液量。

为了衡量纺丝溶液细流在孔口的膨胀程度，可用自由流出的纺丝溶液细流膨胀后的直径(D_f)与孔径(D_0)之比进行量度。这比值叫做自由流出纺丝溶液细流膨胀比(W_f)，即

$$\frac{D_f}{D_0}\equiv W_f\sim\lg\dot{\gamma}$$

在用硫氰酸钠湿法纺丝时，W_f值约在1.4～3之间。W_f的大小对纺丝溶液细流的可纺性和成形稳定性具有相当大的影响。

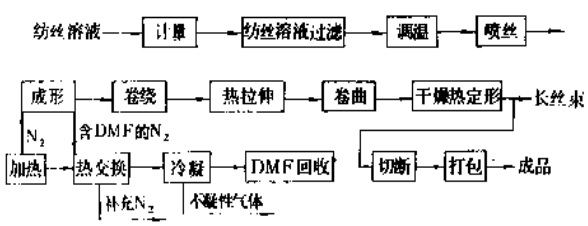
若纺丝速度增高时，为了保持纤维的物理性能和纺丝过程的稳定性，可减小喷丝孔的孔径。中国对聚丙烯腈纺丝溶液的流变性质及其与纺丝速度的关系作了大量的研究[46,47]。

3.3.2. 干法纺丝

干法纺丝宜采用易挥发的有机溶剂，目前只有DMF用于聚丙烯腈干法纺丝。长期以来，干法纺丝技术主要被美国杜邦公司和联邦德国拜耳(Bayer)公司所垄断，产品主要是短纤维及长丝束。近年来，日本一些公司相继开发了干法纺丝技术，主要用于生产聚丙烯腈长丝。

其工艺过程如下。

将丙烯腈共聚物和DMF经计量后，由混合器混合，可采用连续法或间歇法使其溶解成浓度较高的溶液。再经过滤后即可纺丝。由于溶解过程时间短，几乎没有空气混入溶液内，所以可省略脱泡过程。干法纺丝是在热气流内成形，一般可用热氮气或烟道气作为热气流，也可直接用热空气[48]。联邦德国Faurne-Bown公司推荐的干法纺丝工艺流程如下[49,50]：



其喷丝及成型的流程示意图见图7。纺丝溶液从顶部贮槽经计量泵定量送出，过滤后送至喷丝头。热气流

经整流板整流后，由顶部送入甬道。甬道有热媒夹套或用电加热调节温度。溶剂及热气流可回收使用。

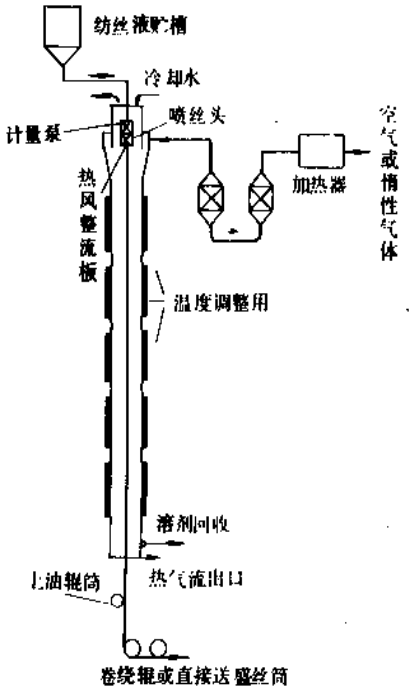


图7　聚丙烯腈干法纺丝

干法纺丝的基本要求之一是纺丝溶液的浓度较高，一般为25～32%。这样在纺丝成形时，溶剂才能迅速被热气流所蒸发，使纺丝溶液细流很快固化形成纤维。在纺丝甬道内的热气流将纤维内的大部分溶剂蒸发，含有DMF饱和蒸气的热气流送至溶剂回收装置。纺出的纤维内还含有10～20%的DMF，须用水洗，再将这部分水送溶剂回收工序，干法纺丝的纺速为300～600m/min，纤维根数（即每一喷丝头的孔数）为600～1500根。水洗后，纤维经集束送后处理。集束是将装在条筒内的丝束通过集束架集束，集束丝的总量为222ktex（2Mden），再通过在蒸汽或热空气介质中拉伸4～10倍，然后进行上油、卷曲、热定形、切断、打包等工序。

由于干法纺丝成形的条件比较缓和，所制得纤维的结构较均一、密实。纤维截面呈狗骨形、它的膨胀性和回弹性较好，手感柔和。一般都认为用干法纺丝所纺制的聚丙烯腈纤维比湿法纤维的性能更优良。售价也可比湿法聚丙烯腈纤维高10%以上。与湿法纺丝所纺制的聚丙烯腈纤维相比，干法纺丝所纺制的纤维具有以下优点[51]。

（1）由于干法纺丝所纺制的聚丙烯腈纤维截面形状是狗骨形，所以它的弯曲模量仅为一般湿法纺丝纤维圆形截面的一半。用干法纺丝所纺制的聚丙烯腈纤维制成的绒线或织物手感更柔软。

（2）狗骨形截面的单丝不易挤在一起，它们之间的孔隙要比圆形或豆形截面的湿法纺丝纤维大，所以干法纺丝纤维的蓬松性和绝热效果较好。干法纺丝纤维制得绒线的膨松度比湿法纺丝所得纤维高30%，其织物的膨松度高10%。在相同覆盖率和保温效果时，用干法纺丝所得纤维制造的衣服，纤维用量可减少10%，使衣服重量减轻。

（3）干法纺丝纤维截面均匀、密实、纤维表面光滑，因而染色后的纤维色泽鲜艳、光泽优雅、外观漂亮。湿法纺丝所得纤维的截面有孔隙，纤维表面粗糙并有皱纹。

（4）干法纺丝纤维的单丝之间存在着较大的毛细管区，所以能更好的吸收水分，织物能更快地将汗水传导出去。与湿法纺丝所得纤维相比，水分传导率要高25%。水分传导率是服装舒适性的关键指标之一，对贴身穿着的内衣及袜类，这一指标更为重要，水分传导率高的纤维织物可避免穿着时的湿冷感觉。棉及羊毛类天然纤维织物的水分传导率也只有干法纺丝所得聚丙烯腈纤维的一半。

（5）织物的尺寸稳定性好，洗涤后其颜色、外形没有明显的变化。

（6）具有独特的热收缩性能，它与山羊绒、安哥拉兔毛、马海毛及驼马毛绒等性能相近，可制造有竞争力的高档产品。它与天然毛混纺的适应性强。

干法纺丝所得聚丙烯腈纤维的最终用途十分广泛，主要用于针织品，包括服装、手编绒线、家具布、窗帘、毛毯及地毯等。

3.3.3.　熔体纺丝

近年来，在美国、日本、联邦德国及苏联等国先后进行了熔体纺丝法制造聚丙烯腈纤维新工艺的开发研究。为了避免在熔体纺丝过程中聚丙烯腈的分解，必须采取某些技术措施。目前采取的技术措施如下。

（1）添加一定量溶剂，例如：DMF[52]、DMA[53]、DMSO[54]、乙腈与γ-丁内酯的混合物[54]进行增塑，溶剂用量在30～60%范围内。这样的溶液可采用同干法纺丝一样的纺丝及后处理的工艺和设备，溶剂也可回收。

（2）将丙烯腈与能增加链段活动，降低熔点的单体进行共聚[55,56]，也可采用新的引发体系合成热稳定性高的聚丙烯腈，再进行熔体纺丝。

（3）以水作为增塑剂和聚丙烯腈在升温、加压下进行熔体纺丝[57,58]。

目前认为第三种加水增塑的方法最有前途，美国氰氨（American Cyanamid）公司已进行了中试生产，并愿出售专利技术。但从纤维样品来看，略带黄色，说明还是有少量聚丙烯腈发生分解。

日本Exlan公司对这项技术也进行过较深入的研究[59～62]。其工艺简要情况如下。

以水增塑的熔体纺丝法所需聚丙烯腈的分子量比常

规聚丙烯腈的分子量低[63,64]，使用第二单体的含量比一般的高，这样才能降低熔体的粘度[65,66]，使纺丝过程比较顺利，纤维性能也较好。作为增塑剂-水的含量必须低于35%的临界值。制备含水聚合物的方法很多，有干燥加水法、部分干燥法、溶剂置换法、压榨脱水法、造粒干燥法及沉析法等，后两种方法有可能实现工业化。也有人研究加入少量降粘剂可以使用常规聚丙烯腈为原料，以水作为增塑剂进行熔体纺丝[67,68]。由于纺丝时喷丝头前的熔体温度大大高于水在常压下的沸点，如果将经水增塑的熔体在高温下喷入常压空气中，熔体内的水分就会急剧汽化，产生大量气泡，甚至使纺丝中断。所以要将高温含水的聚丙烯腈熔体喷入保持一定压力和温度的蒸汽甬道内，抑制水分蒸发，确保其塑性流动状态，然后再以较高的喷拉比收集丝束[67,68]（见图8）。

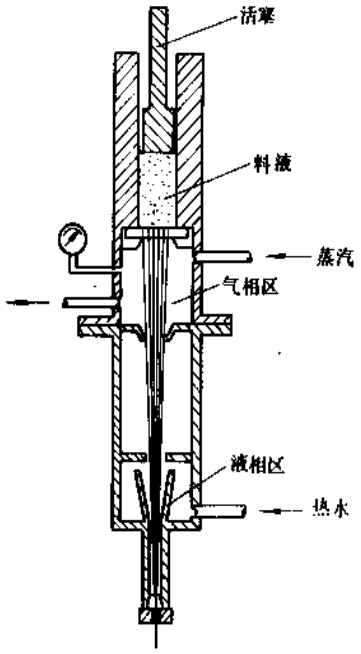


图8 水增塑熔体纺丝甬道结构图

其纤维和一般干法及湿法纺丝纺制的聚丙烯腈纤维的力学性能列于表5[69]。

表5 不同纺丝方法纺制的聚丙烯腈纤维的力学性能

性 能	熔体纺丝纤维	干法纺丝纤维	湿法纺丝纤维
纤度，tex	0.33	0.33	0.33
den	3.0	3.0	3.0
干态强度，N/tex	0.363	0.239	0.214
gf/den	4.11	2.71	2.43
干态伸长率，%	38.2	34.3	37.6
湿态强度，N/tex	0.246	0.169	0.172
gf/den	2.79	1.92	1.95
湿态伸长率，%	49.2	36.1	35.3
结节强度，N/tex	0.167	0.134	0.091
gf/den	1.89	1.52	1.03
结节伸长率，%	27.4	27.5	14.7
弹性回复，%	73.2		73.7
卷曲弹性率，%	83.6	79.7	94.7
残留卷曲率，%	14.6	12.3	36.9
动摩擦系数	0.3667	0.2916	0.3278
静摩擦系数	0.4477	0.3886	0.4191
密度，g/cm³	1.1764		1.1880
耐疲劳次数	>20000		>20000

不同纺丝方法所纺制聚丙烯腈纤维的超分子结构见表6。

表6 不同纺丝方法所纺制聚丙烯腈纤维的超分子结构

纤维种类	取向度 %	d nm（100Å）	高序区大小 nm（Å）	结晶度 %
熔体纺丝纤维	76.0	53.0（5.30）	5.90（59.0）	32.9
干法纺丝纤维	78.9	52.8（5.28）	7.43（74.3）	35.4
湿法纺丝纤维	75.8	53.7（5.37）	8.10（81.0）	33.9

3.3.4. 干-湿法纺丝

该方法既不同于干法纺丝也不同于湿法纺丝，具有许多优点[70]，可用各种溶剂以此法制造丙烯腈纤维。现以硫氰酸钠水溶液为溶剂的干-湿法纺丝技术为例加以说明。

该纺丝方法是将纺丝溶液由计量泵送至喷丝头。喷丝头垂直向下，当纺丝溶液通过喷丝孔后，先经空气浴再进入通常的凝固浴内，然后再按一般湿法纺丝的工艺进行后处理。其工艺流程见图9。

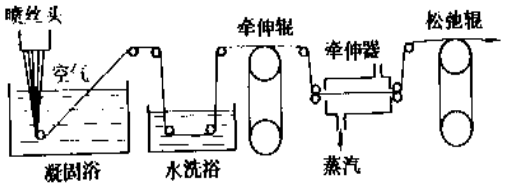


图9 干-湿法纺丝工艺流程示意图

从图9可见，干-湿法纺丝除了纺丝溶液出喷丝头后要经过一般5～50mm的空气间隙外，其余和湿法纺丝工艺一样。

因此为了改善纺丝溶液的可纺性，必须将纺前溶液粘度控制在30℃时为40～2000Pa·s（4×10^4～2×10^5cP）的范围内[71]，由于出喷丝孔的纺丝溶液细流没有被凝固浴迅速凝固，处于可塑状态，可以被拉伸几倍，甚至10倍以上，而不必采取喷丝头负拉伸。这就有可能大大提高纺丝速度，干-湿法纺丝的纺丝速度可达到300m/min以上[72,73]，要比湿法纺丝高几倍，同时可以生产很细的聚丙烯腈纤维，单丝纤度可达0.8dtex。其它性能和干法纺丝或湿法纺丝所得纤维十分接近。

这种纺丝方法的缺点是出喷丝孔的纺丝溶液细流容易互相粘连，因此喷丝头相邻孔之间距离不能太接近，从而减少了喷丝头的总孔数。在制造短纤维时会影响产量，较适用于制造长丝。由于在干-湿法纺丝的喷丝头处拉伸倍数较大，要求纺丝溶液在通过喷丝孔时有较大的流量，因此一般采用较大孔径的喷丝头。采用干-湿纺法所纺制的纤维性能优良、强度高、纤维表面光滑、无孔隙，纤维表面具有丝绸光泽，所以这种纺丝方法适宜纺制长丝，作为仿真丝纤维。用干-湿纺法所纺制的纤维较均匀，日本几家公司已试验用这类聚丙烯腈纤维作为碳纤维的原丝。碳化后制得的碳纤维强度可以达到4.93GPa（503kgf/mm²），强度离散系数为2.2，模量为250GPa（25.4tf/mm²），模量离散系数为1.0[74]。

3.3.5. 凝胶纺丝

这是近年来研究成功的新的纺丝方法。采用一种高聚合度的聚丙烯腈溶液作为纺丝溶液，固化是通过改变温度进行的。在最近的专利中介绍聚丙烯腈纤维的凝胶纺丝采用的溶液浓度较低，为2～15%（重量），一般控制在5～8%（重量），但其分子量很高，重均分子量至少达500000[75]。热的纺丝溶液挤出喷丝孔后，经过一个低于其凝胶温度的凝固浴，再经拉伸制得高强度、高模量的聚丙烯腈纤维。强度可达45g/tex（5g/den）以上，一般在63g/tex（7g/den）以上，其模量大于1125g/tex（125g/den）。其优点是纺丝速度高，一般在100～1600m/min范围内，能纺制特别细的纤维，以及用其它方法不能制造的特种纤维。

3.4. 溶剂回收

配制纺丝液和凝固浴所用的溶剂，例如无机溶剂硫氰酸钠[76]及有机溶剂DMF等，在纺丝及后处理过程中不断析出，用水洗方法回收，集中处理后重新利用[77]。

从车间各部分收集的硫氰酸钠混合液浓度约为12～14%。但作为聚合溶剂时，硫氰酸钠的浓度应达51.8%。所以必须将较稀的硫氰酸钠溶液蒸发浓缩，蒸发操作一般分为单效蒸发和多效蒸发两种。净化过程主要是去除硫酸根离子和铁离子。硫酸根离子是通过加入适量的碳酸钡使其生成硫酸钡沉淀过滤去除。铁离子则采用强碱性阴离子交换树脂去除。

干法纺丝需回收的DMF有两类，一类是由纺丝甬道中冷凝下来的高浓度溶液，其中含DMF达99%，可直接送贮槽贮存，另一类是从水洗牵伸机下来的洗涤水，含DMF20～25%，需提浓及纯化。回收DMF的主要设备是蒸馏塔，又称溶剂回收塔，一般采用筛板塔。经过蒸馏的DMF由塔中部抽出，再经分离器进一步提纯处理。如果在回收纯化后的DMF内DMA的含量较高，则需经阳离子交换剂去除其中的DMA。其它有机溶剂的回收方法与此相类似。

4. 经济概况

世界各地区聚丙烯腈及改性聚丙烯腈纤维的产量，1960年只有110kt，1970年为1Mt，而1980年已超过2Mt，到1985年接近2.5Mt。自1965年至1985年期间每年增加聚丙烯腈纤维约100kt。1986年世界各地区聚丙烯腈纤维的生产能力为2.77Mt，而其产量为2.47Mt，占设备能力的89%。世界各地区聚丙烯腈纤维的生产能力分布如下：西欧34%、东欧13%、亚太地区18%、日本14%、美国10%、其它地区占11%。从1986年世界各地区聚丙烯腈纤维的消耗量来看，西欧第一、日本第二、美国第三、中国第四。

自1980年起西欧、美国以及日本等16家公司减产15%，而同时发展中国家却新建20家聚丙烯腈纤维生产厂，其生产能力和发达国家减少的产量相当，所以世界各地区聚丙烯腈纤维产量保持不变。总的来说，近几年，世界各地区聚丙烯腈纤维产量按年增长率2%的速率继续发展，其中西欧、日本、美国的增长率仅1%，而其它地区增长率为3%。但发展也是不平衡的，某些地区生产能力增长将达10～20%。

世界各地区生产聚丙烯腈纤维的主要工厂及工艺路线见表7。

5. 产品标准及其分析鉴别

5.1. 产品标准

有关聚丙烯腈短纤维的规格和标准可参见中国纺织工业部部颁的FJ 533-82标准；聚丙烯腈毛条的质量标准可参见FJ 533-85标准。但上述标准主要是根据硫氰酸钠一步法工艺生产的产品制定的。今后在发展硫氰酸钠二步法，尤其DMF干法纺丝技术后，须根据实际情况分别制订出相应的纤维标准。不同方法制造的纤维不能采用同一标准。

世界各国对聚丙烯腈纤维没有统一的标准，而是由供需双方按要求鉴订合同，具体规定产品指标。国际标准化组织只对纤维性能的测试方法、测试仪器、数据处

表7 世界各地区生产聚丙烯腈纤维的主要工厂及工艺路线[78]

(1987年)

国家或地区	生产厂	商品名	品种	主要工艺路线	产量，10kt
中国	上海金山石化总厂腈纶厂	腈纶	短纤	NaSCN一步法	5.0
中国	大庆石化总厂腈纶厂	腈纶	短纤	NaSCN二步法	5.0
日本	Exlan公司	Exlan	短纤	NaSCN二步法	6.76
			长丝		
日本	三菱人造丝公司	Silpalon	长丝	DMF干法	9.1
		Finel			
		Vonnel	短纤	DMA二步法	
日本	旭化成化学公司	Cashmilon	短纤	HNO_3二步法	8.9
		Seaista	长丝	DMF干法	
南朝鲜	韩合纤	Hanilon	短纤	HNO_3二步法	11.75
		Cashmilon			
南朝鲜	泰光合纤	Acelan	短纤	NaSCN二步法	5.18
		Exlan			
土耳其	Akrilik Kimya Sanayii公司 (AKSA)	Aksa	短纤	DMA二步法	10.0
英国	Courtaulds	Courtelle	短纤	NaSCN一步法	14.9
		Neochrome			
法国	Courtaulds	Courtelle	短纤	NaSCN一步法	5.8
联邦德国	Bayer公司	Dralon	短纤	DMF干法	13.0
		Dunova	长丝		
联邦德国	Hoechst公司	Dolan	短纤	DMF干法	7.8
意大利	Mont纤维公司	Leacril	短纤、长丝	DMA二步法	10.0
意大利	SNIA纤维公司	Velicren	短纤	DMA二步法及DMF一步法	6.5
意大利	ENICHEM纤维公司	Euroacril	短纤	DMA二步法及HNO_3二步法	12.4
		Sironil			
美国	Monsanto	Acrylan	短纤	DMA二步法	13.0
美国	Du Pont	Orlon	短纤	DMF干法	13.1

理等方面作出统一的规定或建议，对质量指标不作具体规定。

5.2. 分析和鉴别

关于聚丙烯腈以及改性聚丙烯腈纤维的分析方法已有许多文章和书籍介绍[79,80]。对其所含元素及元素的含量可用常规的元素分析方法测定，对组成和化学键的种类，可用红外及紫外吸收光谱法或常规分析方法测定。

许多文献系统介绍了合成纤维的试验和鉴别的方法[81~83]。Stratmann提出用5种溶剂的溶解能力来鉴别各种纤维[84]。聚丙烯腈纤维能溶解于热DMF，其密度为1.120～1.200g/cm³改性聚丙烯腈纤维也能溶解于热DMF内，而其密度为1.240～1.400g/cm³，卤素总量在10～35%范围内。氯乙烯共聚纤维也有类似性能，但含氯量大于48%。聚丙烯腈纤维或改性聚丙烯腈纤维因在2240cm⁻¹处有—腈基的特征吸收峰，可与其它纤维加以区别。

6. 新品种聚丙烯腈纤维

这类新品种纤维又称为差别化纤维，主要是通过对常规聚丙烯腈纤维进行改性而开发的。现将主要的聚丙烯腈纤维新品种介绍如下。

6.1. 双组分纤维

双组分聚丙烯腈纤维或称复合纤维，自1960年起已成为聚丙烯腈纤维产品中的主要品种之一[85]。最早的Orlon Sayelle双组分聚丙烯腈纤维出现至今已有20年历史，现已商品化。这类纤维是由两种不同组成的丙烯腈共聚物经过复合纺丝而制成的。从纤维截面来看，两种共聚物是彼此分离但紧密粘结在一起的，由于这两种共聚物的热收缩或溶胀性不同而产生内应力，形成螺旋状类似羊毛的稳定卷曲。Gupta对双组分纤维产生卷曲的机理进行了分析[86]。

双组分聚丙烯腈纤维的纺丝和常规聚丙烯腈纤维纺

丝的不同之处。主要是喷丝头的结构不同。一般在每一喷丝孔上有两个彼此隔开的通道。每一种丙烯腈共聚物的纺丝溶液从各自的通道加压输送到出喷丝口前才相遇，然后共同进入凝固浴或热气流内进行凝固。Belck 和 Siedschlag 阐述了干法聚丙烯腈复合纺丝的纺丝技术[87]。湿法双组分聚丙烯腈纤维的纺制可采用不同的溶剂路线，也可用孔数较多的喷丝头。也有采用在出喷丝孔前的通道内就汇集在一个共同的射流中的方法，但两种纺丝液射流并不混合。Fitzgerald 和 Knudson 利用这原理，用较便宜的混合纺丝头生产了复合纤维[88]。也有专利介绍允许在喷丝头前一段距离采用简单混合的方法来纺制复合纤维[89]。

双组分聚丙烯腈纤维分两类，一类为在两种不同组成的聚合物溶液内含有不同量的亲水型离子基团，当纤维经湿热处理时，含亲水基团一侧在水蒸汽中膨胀多，另一侧膨胀少或基本不膨胀，造成永久性的卷曲，卷曲是不可逆的；另一类是两种组成所含非离子共聚物的量不同，螺旋状卷曲是双组分复合纤维经加热后，由于两种组分收缩不同造成的。如果两个组分的成分相同，仅由于纺丝溶液的浓度或分子量不同，也能因造成两侧应力不同，而得到螺旋形卷曲，但卷曲力较小[90]。复合纤维的性能与聚合物的组成、两种组成的混合比以及纺丝工艺都密切相关[91~93]。另外，也可用同一组成纺丝溶液纺制具有永久性螺旋形卷曲的纤维[94,95]。这可用二段凝固法或用其它方法生成不同皮芯结构的聚丙烯腈纤维，使纤维产生不对称结构。已取向的纤维，经松弛后能显示出螺旋状卷曲。也可用两种分别含有酸性与碱性基团的纺丝溶液纺制复合纤维，它具有更优越的染色性能。

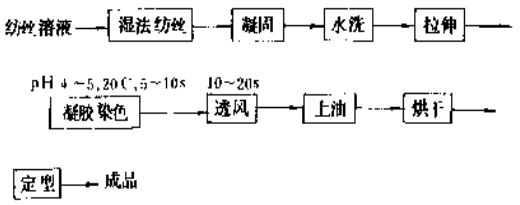
中国自 70 年代初，就开始采用硫氰酸钠一步法工艺试验研究复合聚丙烯腈纤维。以并列型喷丝头纺丝，低温成形，汽蒸定形等工艺，成功地纺制了热缩并列型复合纤维。中国山西榆次腈纶厂以 DMSO 为溶剂，系统研究了两组分单体的配比以及后处理工艺等对复合纤维的影响。于 1980 年正式投产[96]。此外在大庆腈纶厂每年可生产 5000t 随机型复合纤维。

由于双组分纤维受湿热后产生不同收缩，形成三维空间螺旋形卷曲，它的纱和织物具有较高的弹性和膨松性，改善了手感，增加织物的毛感，扩大织物的覆盖能力，使织物不易变形，因此复合聚丙烯腈纤维特别适于制造手编绒线、针织套衫、毛毯等。一般加入量仅占总纤维量的三分之一，用量过多会使手感变硬，效果反而不佳。

6.2. 有色及特殊染色纤维

一般化学纤维往往采用纺丝溶液着色法来纺制有色纤维，也就是将磨细的颜料和溶剂混合后加入纺丝溶液中。纺丝溶液着色技术已普遍应用于锦纶、涤纶、维纶和丙纶的工业生产中。纺丝溶液着色特别适用于染深色，但其缺点是换色不方便，在换色时必须彻底清洁所有盛放过有色纺丝溶液的设备，浪费大量纺丝溶液。为了改进上述缺点，普遍改用注射法，即将色粉定量送入纺前管道，经过混合器使色粉和纺丝溶液充分混合来纺制有色丝。

聚丙烯腈纤维除了在纺丝溶液内加入颜料生产有色纤维外，还可以用染料在水洗后对湿丝束进行染色，一般称为凝胶染色。这种染色方法已经实现工业化。它不同于常规聚丙烯腈纤维的染色，常规纤维染色是纤维经过干燥、热定形后再染色，这时纤维结构趋于紧密，孔隙缩小，比表面大大下降而造成染料渗透困难，故必须采用长时间沸染工艺，消耗染料量多。而凝胶染色是在纤维纺制过程中进行的，在聚丙烯腈纤维湿法纺丝过程中，初生纤维在拉伸后处于凝胶状态，内部有许多孔隙，比表面大，而且 85% 磺酸基团处于孔隙表面，用阳离子或其它染料在极短时间内就可完成染色过程[97]。但这一工艺不适用于干法纺丝的纤维，因其结构紧密，染料不易渗入，其工艺流程如下：



如使用阳离子染料，一般采用非离子型溶剂为宜。这种染色方法的特点是染色时间短，仅几秒种就完成，染色牢度高，纤维生产和染色在同一台纺丝机上连续完成。采用这一染色工艺可节约染料，减少污染，并因采用低温染色，节约了能源[98]。目前英国 Courtaulds 公司有 70% 的聚丙烯腈纤维采用凝胶染色，全世界大约有 30% 的聚丙烯腈纤维采用凝胶染色。为了降低成本，增加经济效益，也可采用复合染色法。这方法是将含有一定量炭黑的着色纺丝溶液，在纺丝过程中改变染浴的组成，纺制不同颜色的纤维。其结果是减少了染料耗量，也减少用水量。此法特别适宜于染深色纤维。

聚丙烯腈纤维的染色，既可用散纤维，也可用筒子或绞纱染色；既可在纤维纺丝过程中进行凝胶染色，也可在特殊的染色设备内进行，也有采用织物染色或匹染。

6.3. 高吸水纤维

常规聚丙烯腈纤维的吸水量在 5% 以下，而高吸水聚丙烯腈纤维的吸水量可达 30～50%[99]。联邦德国拜耳公司在 1976 年首先研究成功高吸水聚丙烯腈纤维 "Dunova"[100,101]。这种纤维克服了常规聚丙烯腈纤维吸水性差的缺点，使该类织物的内衣或运动服穿着时的闷热和出汗粘身等问题得到了解决，深受消费者的欢迎。此

表 8 高吸水聚丙烯腈纤维和天然纤维性能比较

性 能	Donova	Aqualon	常规聚丙烯腈纤维	棉花	羊毛
密度，g/cm³	0.800	0.790～1.070	1.170	1.540	1.320
tex		0.165	0.165	0.171	0.474
纤度，den		1.5	1.5	1.55	4.31
N/tex	0.229～0.274	0.247～0.335	0.265～0.353	0.265～0.432	0.088～0.094
干态强度，gf/den	2.6～3.1	2.8～3.8	3.0～4.0	3.0～4.9	1.0～1.07
干态伸长率，%	40～55	28～40	30～42	3～7	25～35
回潮率，%	1～2	2.5	1.6	7	16
吸水率，%	30	27	6～10	41	30
湿感极限水分率，%	19	20	10	16	26
吸水速度（水滴法），min	瞬时	瞬时	瞬时	瞬时	>10
保温率					
标准态，%		51	51	45	54
湿润态，%		12	6	6	3
干燥速度，min		66		117	
空气透过率					
干态，L/（m²·s）	975		865	690	
湿态，L/（m²·s）	960		835	500	

后，日本钟纺公司的 Aqualon[102]，旭化成公司的莎茜，美国杜邦公司的 Bi-Nell[103]等，也先后研究成功高吸水聚丙烯腈纤维。高吸水聚丙烯腈纤维具有吸湿、吸水、快干、通风透气性好以及轻柔、保温等优点（见表 8）。由于高吸水纤维内部含有大量孔隙，所以密度小，其密度比常规聚丙烯腈纤维小 25～30%，一般为 0.8～0.9g/cm³。高吸水聚丙烯腈纤维特别适合做内衣、运动服、睡衣、毛巾和床单等床上用品。在日本高吸水聚丙烯腈纤维的售价约比普通纤维贵一倍。

高吸水聚丙烯腈的主要制造方法如下。

（1）添加扩孔剂　在制备纺丝溶液时加入一定量扩孔剂，然后再在纤维成形时或成形后将扩孔剂除去，从而形成有孔隙及毛细管型的高吸水纤维。常用的扩孔剂为甘油、二甘醇、三甘醇、四甘醇等[104,105]。

（2）引入亲水性基团　在丙烯腈共聚物内引入亲水性基团，例如：羟甲基丙烯酰胺，将该类共聚物配制成纺丝溶液进行湿法纺丝。纤维经牵伸、水洗后，再放入 60～100℃浓度为 15～60%硫酸水溶液中浸渍 10min 即可[106,107]。

（3）与亲水性物质混合纺丝　在常规聚丙烯腈纺丝溶液中，混入一定量的亲水性物质，例如：醋酯纤维素或 AS 树脂（丙烯腈与苯乙烯的共聚比例为 27∶46）然后再进行纺丝[108]。

（4）在纤维表面进行后处理　聚丙烯腈纤维用 10%聚乙二醇水溶液或 60%硫酸和 0.01%甲醛的混合水溶液在 90℃下处理 50min[109]。

虽然有许多方法能生产高吸水纤维，但目前大多还是采用物理改性法，使聚丙烯腈纤维具有多孔的芯层。高吸水聚丙烯腈纤维有密实的皮层和多孔的芯层，皮层有细缝，和芯层的孔是相通的，水可由细缝吸入。这种良好的毛细管结构是高吸水、高吸湿、保持良好透气性和渗水性的基本原因[110,111]。

6.4. 高收缩纤维

常规聚丙烯腈纤维的收缩率在 4%以下，而高收缩聚丙烯腈纤维的收缩率为常规的 5～10 倍。在制造人造毛皮、毛毯和地毯时，需在常规纤维中混入不同比率的高收缩纤维。这种纤维所织成的织物，在进行染色或热处理时，由于纤维收缩率的差异，可使织物变得紧密，表面蓬松丰满。

制造高收缩纤维的主要工艺路线有两种。

（1）改变后处理工艺条件　在高于聚丙烯腈的玻璃化温度下，将纤维进行多次拉伸，再骤冷固定其分子链的伸长状态。拉伸可以在热板加热或在热水浴内用饱和蒸汽加热下进行[112,113]。

（2）改变第二单体的种类与含量　由于丙烯腈共聚物的玻璃化温度和第二单体的种类及含量直接有关，可用改变第二单体的种类和含量来制造高收缩纤维。

其主要产品有联邦德国拜耳公司的 Dralon X550；日本旭化成公司的 Cashmilan A25；日本 Exlan 公司的 Exlan F29 以及日本钟纺公司的 Kanekalon SE、SP、KCE、KCD 和 KDL；此外还有美国杜邦公司的 Orlon 38、Acrilan Hi-Shrink 等品种，均为高收缩聚丙烯腈纤维，其收缩率一般在 20～40%范围内[114]。

中国已有高收缩聚丙烯腈纤维的生产[115]，如上海金山石化总厂腈纶厂，山东淄博合成纤维厂等。其制造方

法是将常规聚丙烯腈丝束加热并拉伸到一定倍数，然后卷曲、切断制成的。其主要用途是和常规聚丙烯腈纤维混纺，在中长纤维纺纱设备上纺制针织绒。

6.5. 抗静电及导电纤维

聚丙烯腈纤维是疏水性高分子化合物，电阻率高达$10^{13}\Omega \cdot cm$，穿着时容易产生并积累静电，造成吸尘沾污和产生火花放电。为了消除合成纤维的静电，通常是在纤维内掺入少量导电物质以防止静电的局部积累。聚丙烯腈纤维的抗静电问题也可用类似方法来解决，主要有下列三种方法。

(1) 织物表面用抗静电剂处理　这属于暂时性的方法。随着洗涤次数增加，抗静电效果逐渐减弱。

(2) 采用共聚或水解的方法　使聚丙烯腈大分子中含有较多的亲水性基团，吸附较多的水而产生抗静电效果。但在高分子链中引进过多的亲水性基团会影响纤维的力学性能，尤其是对耐湿热性能会产生不良影响。

(3) 在纤维表面或内部掺入导电物质　使纤维成为导体或半导体。再将少量这类纤维掺入织物就可使织物有抗静电性能。常用的导电物质主要是炭黑、金属硫化物、氧化物和纯金属。该方法在制造抗静电及导电纤维中较为普遍。使如：日本东丽公司研制的SA-7聚丙烯腈纤维[116]和日本蚕毛染色公司的桑达纶（サンダーロン）[117]均属这类产品。

抗静电纤维的主要用途是制作医院和其它特殊场合用的工作服，工业消防水管，安全带以及地毯等。抗静电聚丙烯腈纤维的价格为普通纤维的几倍。

6.6. 阻燃纤维

近年来美国、西欧及日本等国家对化学纤维提出阻燃要求，并有法律规定。其主要制造方法有三种[118]。

(1) 共聚法。在聚合物制备过程中，让含有阻燃基团的单体参加共聚，可得到永久性的阻燃纤维。

(2) 在纤维制造过程中加入阻燃剂。

(3) 对纤维和织物进行化学试剂处理。此法虽然方便，但不能持久。为此，可采用化学变性法，使丙烯腈和乙烯醛的共聚物与磷酸二烷基酯作用生成含磷化合物，如磷含量在2.5%以上时即不能燃烧，生成物以二乙胺处理，以增加其对水解的稳定性。

表9列出几种不同聚丙烯腈纤维商品的极限耗氧指数（LOI），以表示其阻燃程度。

表9　几种聚丙烯腈商品的LOI

商　品　名	LOI,%
Walpryla-65	17.2
Walpryla-SE	23.7

续表

商　品　名	LOI,%
Acrilan SEF	28.6
Kanekalon	24.1
Dynel	26.7
Teklan	27.0
Lufnen	28～29
Lufnen-H	32
常规聚丙烯腈纤维	18

从表9可见阻燃纤维Lufnen的LOI在28～29，高阻燃纤维Lufnen H的LOI可达32。另外Courtaulds公司在法国的子公司已开始销售一种新型阻燃聚丙烯腈纤维Inidex，其LOI高达43%[119]。

6.7. 耐高温和作为碳纤维原丝的纤维

聚丙烯腈在空气中热处理时，通过氧化-环化反应可转化为含六元环的大共轭体系的梯形聚合物，它具有半导体性能和很好的耐热性能。将聚丙烯腈纤维经预氧化、碳化、石墨化处理可分别制成耐1000℃的碳纤维和耐3000℃的石墨纤维。

普通碳纤维是指只经过纺丝、前拉伸和稳定化，在碳化时不再拉伸而制得的碳纤维。

目前制造碳纤维所用的原丝以聚丙烯腈的丝束为主。原丝丝束可分两类，一类为10000～360000根单丝的大丝束，另一类为1000～6000根单丝的小丝束。大丝束一般用来制造普通碳纤维，而小丝束则用来制造高强度（>300kg/mm²）的特殊碳纤维品种。原丝所用共聚物的组成也和常规聚丙烯腈的纤维不同，一般只含两种单体，第二单体的含量较低。碳纤维的质量和原丝质量关系很大，在一定范围内碳纤维的模量和强度都随着原丝的模量和强度的增加而增加。碳纤维是脆性材料，结构缺陷对强度很敏感，因此原丝的缺陷直接影响碳纤维的强度。在制造高强度碳纤维原丝时，一定要十分注意不使纤维在拉伸过程中受损伤。

碳纤维可满足一些特殊工业的要求[120]。可作为结构和功能复合材料，亦可用于绝热体。目前碳纤维价格昂贵，还难应用于民用工业。

6.8. 其它新品种纤维

室外使用的纤维制品必须具有优异的耐光性和耐气候性、高强度、防霉不易腐烂、不易受环境的影响、颜色鲜艳，而且要求颜色的耐晒牢度好。聚丙烯腈纤维最符合上述要求。目前聚丙烯腈纤维制造的户外使用制品有遮阳篷、野营帐篷、车篷、艇帆、遮阳伞及花园内的家具布等。这类产品往往采用纺丝溶液着色的聚丙烯腈纤维来制作。联邦德国拜耳公司生产的Dralon dorcolor

X270就是这类产品，其产品指标可见参考文献[121]。

由于石棉纤维是致癌物质，某些国家和国际组织提出要求禁止使用石棉。除了维纶可取代石棉外，某些国家也生产改进了拉伸强度以及耐碱性、耐晒性能的高模量聚丙烯腈纤维来代替石棉作为水泥增强材料。一般是用丙烯腈含量较高或纯聚丙烯腈的纤维来代替石棉作为水泥增强材料。目前商品化的产品有 Sekril 100 (Courtaulds/Fodcus) Do lanit-10 和-VF 11 (Hoechst)。其切断长度为6～12mm，强度可达60～65cN/tex，初始模量为800～1200cN/tex。

除了上述聚丙烯腈纤维的新品种外，还有抗起球、异形截面（包括中空）、防污、防菌、防臭、细袋长丝、离子交换型等聚丙烯腈的差别化纤维，以及具有多功能的聚丙烯腈纤维。中国也曾研制过聚丙烯腈中空纤维可作为人工肾脏透析器的材料。

7. 用 途

聚丙烯腈纤维在服装及室内家具织物方面有广阔的市场，而工业用量相对要少得多。在服装领域主要用于套衫、单层或双层平针织物、针织袜类、手编绒线以及起毛、起绒织物等。室内家具织物主要指地毯、床毯、窗帘以及其它悬垂织物。1986年美国聚丙烯腈纤维的用途分配中，针织物占所有纤维量的75%。在聚丙烯腈纤维制造的针织物中，套衫占35.6%，上衣及裤子占34.3%，手编绒线占12.3%，袜类占12.2%，长毛绒织物占5.6%。由于聚丙烯腈纤维的保暖性和回弹性好，以及具有良好的手感，其套衫可以和羊毛衫相媲美。聚丙烯腈纤维和聚酯纤维混纺可增加织物的抗皱性能，不必熨烫。由于聚丙烯腈纤维的高光泽度和回弹性，使其特别适用于起绒和长毛绒织物，这些织物类似天然兽皮，被用作男女外套以及作为保暖性很好的衬里，凝胶染色的纤维特别适用于这一领域。

在美国主要把聚丙烯腈纤维用于地毯及床毯，由于这类纤维的蓬松性和回弹性好，具有毛型手感，防污性能好，是最早用来代替羊毛的合成纤维。尤其聚丙烯腈阻燃纤维，特别适用在有阻燃要求的公共场所。用聚丙烯腈纤维制造的毯子保温性好、重量轻、洗涤方便、染色容易，而且可以防霉、防蛀。

8. 改性聚丙烯腈纤维

聚丙烯腈纤维的改性技术最早是由美国联合碳化物(Union Carbide)公司研究，并于1950年开始商品化生产，其短纤维商品名为 Dynel[122]。接着美国 Eastman 化学产品公司在1956年推出产品 Verel，这是丙烯腈和偏氯乙烯共聚物[123]。同年，日本钟渊化学公司开始生产名为 Kanekalon 的改性聚丙烯腈纤维[124]。英国 Courtaulds 公司也于1962年介绍它们生产的 Teklan[125]。此外，联邦德国、苏联、民主德国以及意大利和法国都有改性聚丙烯腈纤维的生产厂。

8.1. 性 能

因为改性聚丙烯腈纤维通常含丙烯腈高于50%，所以其性能也和常规聚丙烯腈纤维相近。其不同之处主要是改性聚丙烯腈纤维存在大量含卤素的单体，从而使其保持形态稳定的最高温度有所下降，对回潮率、耐光性、耐热分解能力等物理性能也有所影响。

8.1.1. 物理性能

改性聚丙烯腈纤维以短纤维和丝束形式出售。作为纺织纤维的纤度范围为0.13～1.67tex(1.2～15den)，用于假发的纤度一般为3.33～5.56tex (30～50den)。7种改性聚丙烯腈纤维的商品名、生产厂和物理性能列于表10。

从表10的数据可见，不同的改性聚丙烯腈纤维其强

表10 改性聚丙烯腈纤维的商品名、生产厂和物理性能

商品名	Verel	Kanekalon SE	SEF S-06	Teklan	Orlon 775F	Oralon MA	S-32
生产厂	Tennessee Eastman	Kanegafuchi	Monsanto	Courtaulds	Du Pont	Bayer	Monsanto
纤度，tex	0.33	0.36	0.32	0.42	0.36	0.32	5.6
den	3.0	3.2	2.9	3.8	3.2	2.9	50.0
强度，N/tex	0.24	0.24	0.19	0.22	0.19	0.22	0.22
gf/den	2.7	2.7	2.2	2.5	2.2	2.5	2.5
伸长率，%	35	32	52	40	47	35	28
相对结节强度，%	54	58	87	77	90	65	
沸水收缩率，%	4.3	2.0	1.4	5.2	1.4		2.8
干热收缩10%时的温度，℃	187	173	206	175	184	181	
回潮率，%	2.7	1.2	2.5	0.9	1.2		
密度，g/cm³	1.360	1.250	1.350	1.360	1.240		

度和伸长率有所差别，但都能满足纺织或假发的要求。各种商品的密度范围变化很宽，为1.240～1.360g/cm³。这是由于在共聚物内有不同含量及不同种类的卤素。在室温时，改性聚丙烯腈纤维的强度很少受到水分的影响。

大多数改性聚丙烯腈纤维是有光泽的。半消光纤维可通过添加二氧化钛或氧化锑粉末制造。在沸水处理以及添加消光剂时，纤维结构中的孔隙是开放的。当染色纤维在110～130℃干燥后，会重现它们原有的光泽。某些较新型号的改性聚丙烯腈纤维，在染色后光泽有所减弱。

8.1.2. 化学性能

大多数改性聚丙烯腈纤维是阻燃的，并具有很好的防虫蛀及微生物发霉等性能。随着广大消费者的要求和某些国家政府的规定，阻燃纤维在商业上越来越现出其重要性。它们在大多数酸、碱、盐的溶液内是稳定的，也可耐干洗，但能溶解在丙酮及乙烯酮内，其耐光性虽不如常规聚丙烯腈纤维，但也较好。在长期加热时，大多数改性聚丙烯腈纤维会变黄，同时失去卤化氢。但短时间加热对纤维强度影响不大。

8.2. 制　造

改性聚丙烯腈纤维的制造主要包括丙烯腈共聚物的制造及纺丝两部分。

8.2.1. 丙烯腈共聚物的制造

改性聚丙烯腈纤维在聚合时所采用的两种主要单体是丙烯腈和含卤素的单体。含卤素的单体通常是采用氯乙烯或偏二氯乙烯[126]，也可采用溴乙烯或偏二溴乙烯、二溴丙烯等[127]。为了改善染色性能，和聚丙烯腈纤维一样需加入第三单体。可采用苯乙烯磺酸钠、甲基丙烯磺酸钠[128]、对甲基丙烯氧基苯磺酸钠[129]；也可用衣康酸或含磺酸根以及含不饱和烃的磺酰胺[130]作为第三单体。而其它添加剂主要是为了增加染料的扩散效果。通常是采用乳液聚合法进行共聚，聚合温度45～55℃，反应6～8h即可达到70～80%的转化率。所制得的共聚物内丙烯腈含量为42～45%，密度为1.054～1.060g/cm³。制得的共聚乳液加入11%硫酸钠溶液，使树脂凝聚出来，再经水洗及干燥即可。由于丙烯腈及含卤素单体的竞聚率相差很大，要控制共聚组成，必须严格控制投料时单体的比例及补加丙烯腈的速度。

8.2.2. 纺　丝

由于共聚物内丙烯腈和氯乙烯的含量不同，在溶剂内的溶解性能也不同。常用的溶剂有丙酮[131]、乙腈、DMF[132]、DMA[133]，DMSO[134]等。当共聚物内丙烯腈含量在40～50%时，可采用丙酮作溶剂，其溶解及可纺性能均良好。纺丝时将共聚物溶于丙酮或其它溶剂中，此时可添加消光剂或着色剂，以制造各种消光和纺丝溶液着色纤维。溶解后的纺丝溶液再经湿法或干法纺丝及后处理。改性聚丙烯腈纤维的纺丝和后处理过程和常规聚丙烯腈纤维相类似。

8.3. 用　途

改性聚丙烯腈纤维的单丝纤维不易粘着，粗丝纤维手感好，适合做人造毛皮的刚毛，纤维卷曲后易伸直，有利于人造毛皮的电烫加工整理，极限耗氧指数高，可用于制造阻燃织物和阻燃人造毛皮，包括刚毛、中刚毛和绒毛。人造毛皮所需改性聚丙烯腈用量很大，中国的需要量至少在4kt以上。另外也可用作绒毛织物，包括室内用的地毯、绒毯、床上用品（毛毯、被子、床罩、床单）、衣料、（大衣里子、领子、防寒服）等。还有用作填充料，制造玩具、皮鞋衬里、拖鞋等。作为阻燃纤维，可用作窗帘、家具罩布、儿童睡衣以及公共场所、公共交通运输使用的各种织物，也大量用作油漆的辊筒、电池隔板和防护工作服。假发是另一项重要用途，由于改性聚丙烯腈纤维的光泽、手感、热定形性能和卷发保持性能非常良好，所以是人类头发最好的代用品。假发纤维通常采用有色、小丝束的形式出售。

改性聚丙烯腈纤维除了含有卤素化合物外，还有丙烯腈和蛋白质接技共聚的纤维。这种纤维在日本已有小规模生产，商品名为Chinon。其各项性能十分接近蚕丝，可以成为蚕丝的代用品。中国也已试制成功。

参考文献

[1] "Rules and Regulations Under the Textile Fiber Products Identification Act", p. 4, effective March 3, 1960, U. S. Federal Trade Commission, Washington, D. C., 1960.

[2] "Man-Made Fibres —— Generic Names", ISO-2076, 1977(E) International Organization for Standardization Switzerland.

[3] US 2140921(1938).

[4] Houtz, R. C., *Text. Res. J.*, **20**, 786(1950).

[5] Lewin, M. and Pearce, E. M. et al., "Handbook of Fiber Science and Technlgy", vol. Ⅳ, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.

[6] Klement, J. J. and Geil, P. H., *J. Polym. Sci.*, **A-2 6**, 1381 (1968); Bohn, C. R., *J. Polym. Sci*, **55** (162), 531 (1961).

[7] Undemnayer, P. H., *J. Appl. Phys.*, **34**(1), 42(1963).

[8] 张桂永，合成纤维工业，(1)，23(1987)。

[9] Colvin, B. G. and Storr, P., *Mar. Polym. J.*, **10**, 337(1974).

[10] Mark, H. F., Gaylord, N. G. and Bikales, N. M. et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 1, p. 344, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.

[11] Morton, W. E. and Hearle, J. W. S., "Physical Properties of Textile Fibers", 2nd ed., p. 643, John Wiley & Sons, Inc.,

New York, 1975.
[12] 张作武，合成纤维工业，(3)，23(1982)；Hunyar, A. and Reichert, H., *Faserforsch. Textiltechnik*, 7, 213 (1956).
[13] "Acrylic Outdoors", bulletin, Monsanto, Oct., 1967.
[14] 堀口博著，刘文宗等译，《公害与毒物、危险物(有机篇)》，474页，石油化学工业出版社，北京，1980年。
[15] 史松如，合成纤维，(4)，60 (1982)。
章华，合成纤维工业，(6)，27(1987)。
[16] 赵贞媛、成晓旭、沈协人，合成纤维，(2)，78(1981)；古太荣，合成纤维，(6)，63(1986)。
[17] GB 1181355 (1970).
[18] BE 702060 (1968).
[19] NL 6710260(1968).
[20] Пеницкая, М. П., Хим. волокна, 3, 12(1965).
[21] CA 793394(1968); NL 6409012(1968).
[22] 上海合成纤维研究所，合成纤维通讯，1，6(1976)。
[23] 上海第二化纤厂，合成纤维通讯，1，25(1976)。
[24] 黄洁等，合成纤维，(5)1，(1981)；US 3505186 (1970).
[25] Cleland, R. L. and Stockmayer, W. H., *J. Polym. Sci.*, 18, 473(1955).
[26] 贝聿洸、汪维良，《我国腈纶工业的现状与展望》，中国纺织工程学会化纤专业组论文，1986年。
[27] Fester, W., *Macromolecules*, 1, 79(1968).
[28] Teige W., *Frankfurt/Main*, 11, 636(1983); *Chemiefasern/Textilindustrie* 9, E78(1983).
[29] Walker, E. E., "Fibers from Synthetic Polymers", chap. 13, Elsevier, Amsterdam, 1953.
[30] US 3251796(1966).
[31] US 3630986(1971).
[32] 任铃子，合成纤维工业，(3)，44(1984).
[33] 合成纤维研究所，《合成纤维工业》，185页，燃料化学工业出版社，北京，1971年。
[34] 金离尘，合成纤维，4(58)，62(1984)。
[35] Paul, D. R., *J. Appl. Polym. Sci*, 11, 439(1967); 11, 1719 (1967).
[36] Knudsen, J. P., *Text Res. J.*, 33, 13(1963).
[37] Craig, J. P., Knudsen, J. P, and Holland, V. F., *Text. Res. J.*, 32, 435(1962).
[38] US 3124629(1964); 3088188(1963).
[39] Gröbe V. and Gensrich, H. F., *Faserforsch. Textiltechnik*, 20 (118), 425 (1969).
[40] Gröbe V. and Heyer, H., *Faserforsch. Textiltechnik*, 19, 313 (1968).
[41] Gröbe V. and Meyer, K., *Faserforsch. Textiltechnik*, 10, 214 (1959); 20, 30(1969).
[42] Наккшер, Б. А., Хим. волокна, 3, 13(1968).
[43] Paul, D. R., *J. Appl. Sci*, 13, 817(1969).
[44] Ziabiski, A., *Sen'i Gakkaishi*, 26, 156(1970).
[45] Han, C. D. and Segal, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 2973 (1970); 14, 2999(1970); 15, 1091(1971).
[46] 卜乃铨等，合成纤维，(5)，8(1980)。
[47] 赵琪、何启瑞等，合成纤维，5，15(1984)。
李静、向国英，合成纤维，3，1(1982)。
[48] Wagner, W., "Comparision and Future Development of Wet and Dry Spinning Processes for Acrylic Fibre"，第二次北京国际化纤会议论文，1987.
[49] 孟志刚，合成纤维，(5)，25(1983)。
[50] 洪振亚，合成纤维，(6)，21(1986)。
[51] 金离尘，纺织导报，14，14(1987)。
[52] 特許公報 昭 49-11337(1974)；昭 49 11338(1974).
[53] 公開特許公報 昭 50-29822(1975).
[54] US 3940405(1976).
[55] Gröbe, V. and Shmolke, R., *Faserforsch. Textiltechnik*, 18(4), 206(1967).
[56] DD 64145(1970).
[57] GB 790107 (1966).
[58] 公開特許公報 昭 49 71216(1974).
[59] US 4163770(1979).
[60] 公開特許公報 昭 56-112311(1980).
[61] US 4237256 (1980).
[62] GB 1565272 (1980).
[63] Walczak, Z. K., "Formation of Synthetic Fibres", 1977.
[64] US 421523 (1980).
[65] 公開特許公報 昭 53-52730(1978).
[66] DE-AS 2931439.
[67] 公開特許公報 昭 53 52731(1978).
[68] DE 2403947.
[69] 朴东旭等，合成纤维，(2)，13(1985).
[70] East, G. C., McIntyre, J. E. and Patel, G. C., *J. Text. Inst.*, 3, 196(1984).
[71] GB 1276533 (1969).
[72] GB 409530; 888496; 977942 (1968).
[73] US 3686210 (1972).
[74] 罗益锋，产业用纺织品，1，3(1988).
[75] EP 0144793; 0144983(1985).
[76] 马志发编，《硫氰酸钠溶剂的回收和净化》，纺织工业出版社，北京，1983年。
[77] 孟志刚、王殿惠，合成纤维，(2)，40(1985)。
[78] 日本化学繊維協会；"繊維ハンドブック"，1988.
[79] Heidner, R. H. and Gibson, M. E., "Acrylic and Modacrylic Fibers", in Snell, F. S. and Hilton, C. L. (eds)", Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 4, pp. 219～360, Interscience Publishers, a adivison of John Wiley & Sons., Inc., New York, 1967.
[80] 赵贞媛等编，《腈纶生产分析检验》，纺织工业出版社，北京，1983年。
[81] East, G. C., *Text. Prog.*, 3(1), 67(1971).
[82] Ford, J. E., Pearson, G. and Smith, R. M. et al., "Identification of Textile Material", 6th ed., Textile Institute, Manchester England, 1970.
[83] Moncrieff, R. W., "Man-Made Fibers", 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
[84] Stratmann, M. and Gesamte, Z., *Textile*, 72, 13(1970).
[85] Hicks, E. M., Jr., Ryan, S. F. and Taylor, R. B., Jr., et al.,

Text. Res. J., **30**,675(1960).
[86] Gupta, B. S. and George, W., *Text. Res. J.*, **45**, 338 (1975).
[87] US 3039525 (1962).
[88] Fitzgerald, W. E. and Knudson, J. P., *Text. Res. J.*, **37**,447 (1967).
[89] US 3295552(1967).
[90] Виноградов Ю. А. и др., Хим. волокна 1,16 (1983).
[91] US 3038326(1962).
[92] US 3547763(1970).
[93] US 3864447 (1975).
[94] US 3737504 (1973).
[95] NL 1369951 (1974).
[96] 刘则明,合成纤维,(3),37(1988)。
[97] 赵贞娥,合成纤维,(6),78(1981)。
[98] 徐悦悦,合成纤维,(2),15(1985)。
[99] *Chem. Eng. News.*, **54**(50),22(1976).
[100] Nonym, A., *Chemiefasern/Textil-Industrie*, **26/18**(12),1045 (1976).
[101] Korner, W., *Chemiefasern/Textil-Industrie*, **29/81**(6),452 (1979).
[102] 合成纤维,(1),59(1982)。
[103] 消费科学,**20**(7),(1979)。
[104] 公開特許公報 昭 53-78324(1978).
[105] 公開特許公報 昭 53-98414(1978).
[106] 特許公報 昭 51-45695(1976).
[107] 特許公報 昭 51-33209(1976).
[108] 特許公報 昭 54 101920(1979).
[109] 特許公報 昭 51-45695(1976).
[110] 李繁亭等,合成纤维工业,(4),1(1983)。
[111] 毛萍君等,合成纤维,(2),47(1985)。
[112] DE 1660328 (1967).
[113] 公開特許公報 昭 49-102928(1974).
[114] US 4011294(1977).
[115] 任铃子、成晓旭,合成纤维,(6),25(1984).
[116] 工业技术,**21**(5),34(1980)。
[117] 特許公報 昭 56-12831](1981).
[118] 成晓旭,合成纤维,(5),29(1982)。
[119] 海外化纖速報,**13**(10),157(1984).
[120] McIntyre, J. E., 合成纤维,(3),51(1986)。
[121] Müller, G., 合成纤维,(2),42(1982)。
[122] Adams, F., *Rayon Synth. Text.*, **31**(1),63(1950).
[123] Coover, H. W., Jr., Ivey, W. R. and Wooten, W. C., *Text. Res. J.*, **27**,745(1957).
[124] *Textile Organon*, **27**,93(1963).
[125] *Daily News Record*, 1(31),31(1962).
[126] GB 1090580(1965)。
[127] 公開特許公報 昭 43-7131807(1968).
[128] DE-OS 2128004 (1971).
[129] GB 1130000(1965).
[130] DE OS 2043402 (1970).
[131] Rugeley, E. W., Feild T. A., Jr. and Fremon. G. H., *Ind. Eng. Chem.*, **40**,1724(1948).
[132] US 3748302(1971).
[133] GB 1099845(1968).
[134] 公開特許公報 昭 43-7208771(1968).

bingxiquan ji qi yanshengwu

丙烯醛及其衍生物　Acrolein and Its Derivatives

陶子斌　北京东方化工厂
朱传荣　北京东方化工厂

1. 性质…… 843
1.1. 物理性质…… 843
1.2. 化学性质…… 843
1.2.1. 双键的反应…… 844
1.2.2. 醛基的反应…… 844
1.2.3. C=C和C=O基同时反应 …… 845
1.2.4. Diels-Alder反应 …… 846
1.2.5. 还原…… 848
1.2.6. 氧化…… 848
1.2.7. 聚合…… 848
2. 制造方法…… 848
2.1. 早期制法…… 848
2.2. 丙烯氧化法…… 849
2.2.1. 氧化机理…… 849
2.2.2. 催化剂的发展…… 849
2.2.3. 生产工艺…… 850
3. 产品规格和分析检验…… 851
4. 经济概况…… 851
5. 应用…… 852
5.1. 丙烯醛用作有机合成中间体…… 852
5.2. 丙烯醛的直接应用…… 852
5.3. 丙烯醛聚合物的应用…… 852
6. 毒性…… 853
7. 安全和贮运…… 853
参考文献…… 854

丙烯醛[107-02-08]是一种最简单的不饱和醛，其结构式为$CH_2=CHCHO$，分子式为C_3H_4O。早期是用乙醛和甲醛经气相催化缩合而成，目前工业丙烯醛皆由丙烯氧化法合成。

丙烯醛是一种无色、易挥发、有强烈刺激气味、有毒、能催泪的液体。其蒸气刺激眼睛粘膜，使人大量流泪，因此在第一次世界大战期间曾用以制作催泪弹。丙烯醛因分子内有碳碳双键和醛基，并形成共轭体系，因而化学性质极为活泼。目前丙烯醛多半在化工生产中用作中间体，用量最大的是制备动物饲料添加剂，即蛋氨酸。它还用于制备甘油、戊二醛和水处理剂等等。近一个世纪以来，人们致力于研究丙烯醛使之成为既廉价而又高度活泼的聚合物单体，但迄今不能象其它单体那样大量用于聚合物生产，其发展速度、生产量和需求量远不及其它的主要石油化工产品。例如在产量及规模方面显然都比环氧乙烷小。全世界丙烯醛产量1975年为59kt，1980年也只在100kt左右。Shell公司的一家工厂曾年产丙烯醛24kt，在1980年停止了生产。但Degussa公司为满足制蛋氨酸的原料要求，计划在90年代初扩建在美国的丙烯醛工厂，年产可达36kt[1]。

中国丙烯醛生产规模较小，过去主要用于制备甘油等。北京东方化工厂1984年曾批量生产丙烯醛，产量100t左右。近年有些厂家正在试制或规划用丙烯醛制备蛋氨酸、戊二醛、以及甲基吡啶等，但尚未形成规模较大的生产能力。

丙烯醛的主要衍生物为甲基丙烯醛[78-85-3]，$CH_2=C(CH_3)-CHO$。甲基丙烯醛亦是无色、有刺激性、有毒、易挥发的液体。

1. 性　质

1.1. 物理性质

丙烯醛在常温下为无色、易挥发液体，能溶于许多有机溶剂。丙烯醛极毒，其催泪性可作为接触丙烯醛的警告。丙烯醛和甲基丙烯醛的物理性质列于表1。

1.2. 化学性质

化学性质数据列于表2。

表1 丙烯醛和甲基丙烯醛的物理性质

项 目	丙烯醛	甲基丙烯醛
分子量	56.06	70.09
相对密度 d_4^{20}	0.8427	0.8474
熔点，℃	−87.0	−81.0
沸点（101.3kPa），℃	52.69	68.4
折射率 n_D^{20}	1.4013	1.4169
蒸气压（20℃），kPa	29.3	16.1
摩尔热容，kJ/mol·K		
液态（17～44℃）	0.120	
气态（27℃）	0.067	
溶解度，%（重量）		
醛在水中（20℃）	20.6	5.9
水在醛中（20℃）	6.8	1.7
恒沸物		
沸点，℃	52.4	
水含量1%	2.6	
膨胀系数（20℃），$℃^{-1}$	0.00140	
蒸发热（101.3kPa），kJ/kg	93	76.6
临界状态		
温度，℃	233	257
体积，mL/mol	189	
压力，MPa	5.07	4.36
粘度（20℃），mPa·s	0.35	0.49

表2 丙烯醛和甲基丙烯醛的化学性质

项 目	丙烯醛	甲基丙烯醛
闪点，℃		
开杯	−18	2
闭杯	−26	
空气中燃烧极限，%（体积）		
上限	31	
下限	2.8	6.0
空气中自燃点，℃	234	280
燃烧热（25℃），kJ/kg	5383	6061
聚合热（乙烯基），kJ/mol	71.1～79.5	
缩合热（醇醛），kJ/mol	41.8	

丙烯醛兼含有双键和醛基，因此具有两种官能团的典型反应，同时二者又相互影响，呈现若干特有的性质[1,3]。

1.2.1. 双键的反应

丙烯醛的双键可以与醇、硫醇、水、胺、有机酸和无机酸、活泼的亚甲基化合物等亲核试剂在酸或碱催化下发生加成反应[1~8]。

$$CH_2=CHCHO+ROH\longrightarrow ROCH_2CH_2CHO$$

$$CH_2=CHCHO+H_2O\longrightarrow HOCH_2CH_2CHO$$

$$CH_2=CHCHO+H_2O+H_2\longrightarrow HOCH_2CH_2CH_2OH$$

$$CH_2=CHCHO+HX\longrightarrow XCH_2CH_2CHO,X=Cl,Br$$

$$CH_2=CHCHO+X_2\longrightarrow XCH_2CHXCHO\longrightarrow CH_2=CX-CHO$$

$$CH_2=CHCHO+CH_3SH\longrightarrow CH_3SCH_2CH_2CHO$$

$$CH_2=CHCHO+CH_2(COOR)_2\longrightarrow (ROOC)_2CHCH_2CH_2CHO$$

$$CH_2=CHCHO+HAc\longrightarrow AcCH_2CH_2CHO$$

上式R代表烷基，X代表卤素。

在进行上述这些反应的同时会有一定的副反应。为了减少不必要的副反应，需严格控制反应条件。

丙烯醛与醇的反应是可逆的，在酸性条件下可以得到3-烷氧基丙醛。

丙烯醛与水反应得到产物3-羟基丙醛，通常3-羟基丙醛是很不稳定的，在水相中进一步氢化生成1，3-丙二醇。

与卤化氢反应，是按反马尔柯夫尼柯夫规则进行的，可得3-氯丙醛［19434-65-2］或3-溴丙醛。与卤素反应可得2，3-二氯丙醛，后者进一步脱HX可得2-卤丙烯醛[9,10]。

丙烯醛与醋酸在酸催化下可得3-醋酸基丙醛[11,12]。

甲基硫醇与丙烯醛在碱（如吡啶）催化剂存在下反应生成3-甲基硫醇丙醛[3268-49-3]，可进一步制得蛋氨酸[13,14]。

丙烯醛在碱性条件下与亚甲基化合物反应如与丙二酸衍生物缩合，可得到外消旋的赖氨酸[15]。

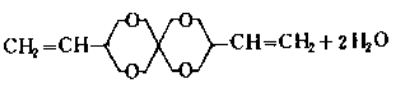
1.2.2. 醛基的反应

丙烯醛与醇或多羟基物质在温和的酸性条件下进行缩醛反应，醛基与单官能的醇反应占主导，主要副反应的产物是3-烷氧基丙醛及其缩合物。用1，2或1，3-二元醇与之反应则主要生成环状缩醛产物[16,17]。

这些缩醛和其它乙烯单体可聚合生成硬的类似瓷性的物质[18]。与1，2，6-己三醇生成的缩醛与甲基丙烯酸酯共聚，可得成膜性良好的热固性树脂[19,20]。

由丙烯醛与季戊四醇生成的二缩醛，已引起人们的关注[21,22]。

$$2CH_2=CH-CHO+C(CH_2OH)_4\xrightarrow{H^+}$$



$$CH_2=CH-\qquad -CH=CH_2+2H_2O$$

生成3，9-二乙烯基-2,4,8,10-四氧代螺接(5,5)十一烷。该螺接产物能形成坚硬的膜。与乙烯或其它单体聚合可得螺环树脂[23]。

丙烯醛与乙酐反应，在酸性条件下能得到二醋酸缩

丙烯醛[2]，产物双键可用铑催化加氢得到4，4-二乙氧基丁醛和3，3-二乙氧基丙醛，两者比率为1∶2。

$$CH_2=CHCHO+(CH_3CO)_2O \xrightarrow{H^+}$$

$$CH_2=CHCH(COOCH_3)_2 \xrightarrow{+CO+H_2}$$

$$CH_2(CHO)CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

$$+CH_3CH(CHO)CH(OC_2H_5)_2$$

醛基与HCN加成可生成氰醇[24]，反应在碱性催化剂作用下进行，可达90%以上的产率，氰醇丙烯醛是一种杀虫剂，痕量酸化条件下稳定，但受碱作用剧烈分解。与酸酐反应生成氰醇丙烯酸乙酯，它是一个很有用的中间产物，用于医药制备[25]。

1.2.3.　C=C和C=O基同时反应

双键与醛基的相互影响，使丙烯醛表现出若干特有性质。如上述与卤化氢反应的反马尔柯夫尼柯夫(Markownikoff)规律，又如一分子丙烯醛与两分子的亚硫酸氢钠加成生成一个稳定的1-羟基丙烷-1，3二磺酸二钠盐[25]，该钠盐不象亚硫酸氢钠与饱和醛加成产物那

$$CH_2=CHCHO+2NaHSO_3 \longrightarrow CH_2CH_2CH(SO_3Na)(OH)SO_3Na$$

样，不能经中和重新生成丙烯醛。这可以解释为丙烯醛中二个π键构成共轭体系。

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O \longrightarrow {}^{\delta}C=C-C=O^{\delta}$$

因为π_2中氧原子接收电子能力较强，因此共轭体系中电子云偏向于氧原子，并产生正负电荷中心，所以可与亲电性HBr加成，与亲核性试剂$NaHSO_3$产生亲核加成。

从共振观点可作如下描述：

$$H-C=C-C=O+H^+ \longrightarrow [H-C=C-C-OH]$$

$$\longrightarrow H-C-C=C-CH=H-C=C-C-OH$$

(Ⅰ)

$$1+Br^+ \text{（亲电试剂）} \longrightarrow H-C(Br)-C=C-OH \longrightarrow H-C(Br)-C-C=O$$

（Ⅱ）烯醇式　　（Ⅲ）酮式

结果发生反马尔柯夫尼柯夫规则亲电加成。

$$1+:SO_3 \longrightarrow H-C(SO_3)-C-C=O \longrightarrow$$

$$[H-C(SO_3H)-C=C-O^-] \leftrightarrow H-C(SO_3H)-C=C=O \longrightarrow$$

$$H-C(SO_4)-C=C-OH \overset{\text{互变异构}}{\rightleftharpoons} H-C-C-C=O \quad (SO_3Na)$$

$$\xrightarrow{NaHSO_3} H-C(SO_3Na)-CH_2-C(SO_3Na)-OH$$

同样原理，在碱性条件下甲醛可与丙烯醛加成生成季戊四醇[27]，但产率不及工业上由乙醛与甲醛合成季戊四醇的方法高。

$$CH_2=CHCHO+HCHO \longrightarrow C(CH_2OH)_4$$

在Al_2O_3或$SiO_2-Al_2O_3$等催化下，丙烯醛与氨可在高温(400～500℃)气相缩合生成45%的3-甲基吡啶和副产20～25%的吡啶[29～30]：

$$2CH_2=CHCHO+NH_3 \longrightarrow \text{(3-甲基吡啶)} + 2H_2O$$

如在同样条件下，有氧存在时，有利于生成吡啶，3-甲基吡啶与吡啶的比例约为1.5∶1此外也有工艺可使该比例达10∶1。经反应机理研究表明，反应中间历程既无丙烯醛的二聚体，也无其二聚体的异构体，生成吡啶是按1，2加成，而不是成环的机理。

芳胺与甘油合成喹啉的著名Skraup反应，据认为是历经丙烯醛中间过程，若干喹啉类化合物的合成是以丙烯醛为基础的[2]。

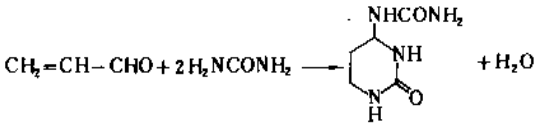
$$R_1-C_6H_3(NH_2) + R_2-CH=CH-CHO \longrightarrow \text{(喹啉衍生物)} + H_2O$$

式中　R_1，R_2=H，烷基

在碱性条件下，丙烯醛与氰乙酸缩合生成3-氰基-5-甲基-2-(5*H*)呋喃酮，用作外科接骨粘合剂[31]：

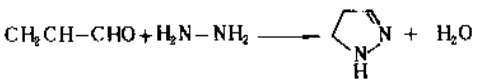
$$CH_3-CH(CH=C(CN)-)-O-C=O$$

丙烯醛与尿素能生成六氢环己酮基脲基嘧啶，为一种缓慢释放的肥料[32]：



丙烯醛在酸的催化下，与过量的酚反应可生成邻和(或)对位取代的三元酚，可用作制备具有特殊性能的环氧树脂[33]。

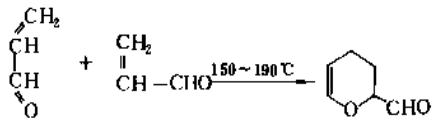
丙烯醛与联胺或其取代物缩合可得到80%以上的吡唑啉[34]：



此外，在低温氢化条件下，用Ni作催化剂，丙烯醛与氨能生成1，3-丙二胺，1-丙胺和聚合物，与伯胺与仲胺在100℃下反应也可相应得到*N*-取代的1，3-丙二胺[35,36]。

1.2.4. Diels-Alder反应

丙烯醛兼有二烯和亲二烯的特性，二分子的丙烯醛经Diels-Alder反应生成环状二聚体，2-甲醛基-3，4-二氢-2*H*-吡喃 [100-73-2][37,38]：



二聚反应无需催化剂，只需加热丙烯醛至150～190℃，产率在90%以上。

二聚体分子量为112.13，相对密度（20℃）为1.0775，沸点为151.3℃（1atm），n_D^{20}为1.4631，凝固点为－100℃与水可以互溶，二聚体可用来合成许多有机中间体[2,39]。

另外二聚体本身是一个很有用的中间体，可以合成许多有机化合物[1～2,111～117]。

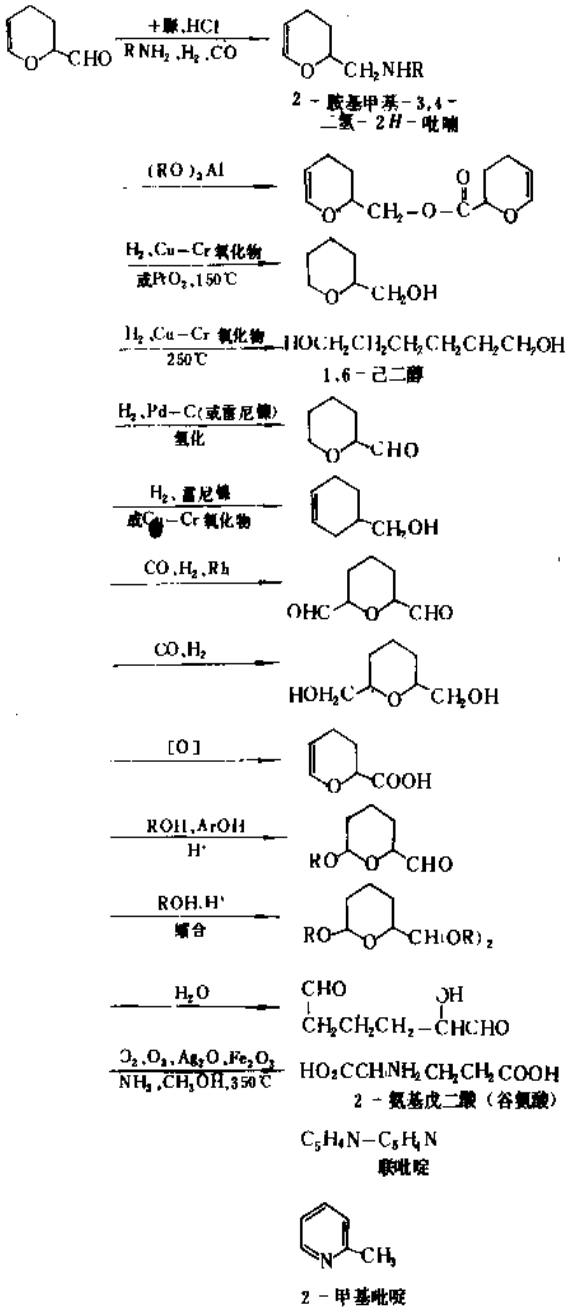
二聚体水解得羟基己二醛，后者可与多羟基物质，如纤维素交联，也可与酪朊（蛋白质）和动物胶进行交联，皆可提高耐水性[118]。羟基己二醛氢化可得三元醇，这种三元醇可用作天然和合成聚合物的润湿剂和增塑剂，也可用来制备醇酸和聚酯。

二聚体的醛基氧化为羧酸可进一步得到赖氨酸或谷氨酸[119]。

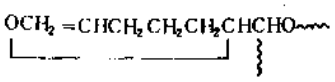
二聚体与尿素的缩合产物已用作缓慢释放的化肥[111]。

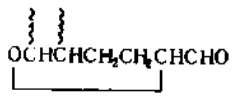
二聚体与甲醛的缩合物可用于聚氨酯工业[2]。

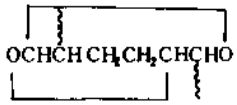
二聚体可直接用作棉织物的防皱剂和偶氮染料显影剂的硬化剂[120]。



二聚体的均聚合可以自发发生也可用阴离子或阳离子聚合。有二类聚合物：







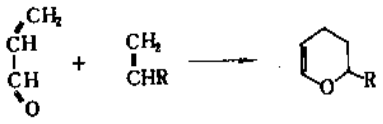
用 SO_2Cl 或 HCl 的阳离子聚合物可用来调整油井含沙量而不影响液体的渗透性[121]。

二聚体与苯基异氰酸酯共聚，在阴离子催化下可得交替共聚物[122]。

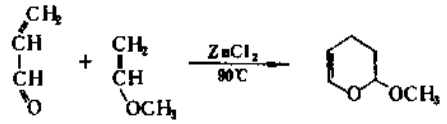
环己酮、聚碳酸酯或 Tischenko 反应产物皆可与二聚体共聚，产物为泡沫树脂[123~125]。加拿大工业公司用二聚体阳离子聚合发展了一种热塑性泡沫塑料，商品名为"Kayfax Pyrangl"[126]。

甲醛与二聚体按乙酰化历程可得坚韧的共聚物硬膜[127]。

生成二聚体的反应可以看作丙烯醛起双烯作用的一个特例，一般可以有如下的反应[4]：

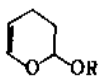


丙烯醛有类似于 1，3-二烯烃的作用，与取代烯烃反应时，因取代烯烃在 C=C 键上的电子云密度增加，易于加成，因此取代烯烃与之加成产率高，而烯烃与丙烯醛加成则产率低。例如乙烯基甲醚与丙烯醛的加成易于生成二氢吡喃[40]。



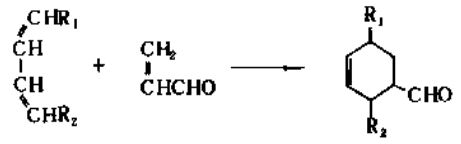
生成 3，4-二氢-2-甲氧基-2*H*-吡喃，产率可达 80～90%。也有报道[41]用锌盐催化，90℃下经 30min 产率可达 95%，如无催化剂反应在 180～200℃经 1～2h 才行。这是一个很有用的工业化例子，产物水解可得戊二醛。

许多烷基取代的乙烯基或芳基醚与丙烯醛反应皆可得 3，4-二氢-烷氧基（芳氧基）-2*H*-吡喃[42,43]。

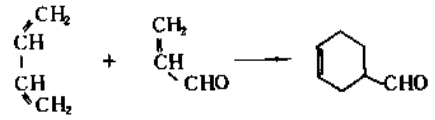


乙二醇单醚、乙二醇二乙烯基醚，也可以是取代的乙烯基如 2-乙氧基丙烯酸乙酯与丙烯醛可得 3，4-二氢-2-乙氧基-2*H*-吡喃-2-羧乙酯。

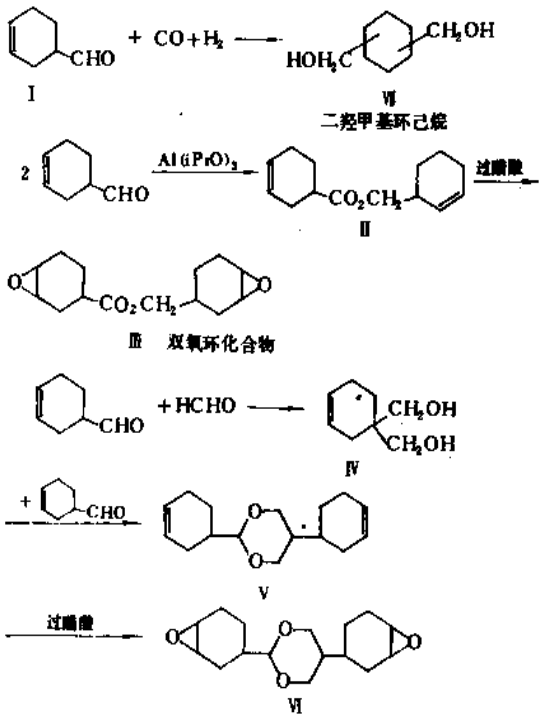
丙烯醛的亲双烯反应[44]：



由于丙烯醛 C=C 双键缺乏电子，因此在 Diels-Alder 反应中作为亲双烯的活性部分，例如丙烯醛与丁二烯反应可以生成 3-环己烯甲醛[46~47]。



3-环己烯甲醛能反应生成许多有机化合物。



I 经 Meerwein-Pondorf 反应生成 II。UCC(Union Carbide Co.) 公司的 ERL-4221 双环氧化合物（即 III）用于制造电绝缘体、耐候、耐电弧、在高温热畸变体系中其它电性能保持不变。

二羟甲基环己烷与苯二甲酸缩合可以制造合成纤维[132]。

异戊二烯和丙烯醛在 150℃下可以生成 3-甲基-3-环己烯-1-甲醛和 4-甲基-3-环己烯-1-甲醛，其比率为 41∶59而如用一定量催化剂 $SnCl_4$ 则可使两者比率变为 4∶96。

环二烯亦易于与丙烯醛进行 Diels-Alder 反应，例如1，3-环戊二烯与丙烯醛可以生成环内- 环外桥接的双环(2，2，1) 5-戊烯-2-甲醛[1]。

1.2.5. 还 原

丙烯醛的还原可以有选择地进行，如在液相进行的 Meerwein-Ponndorf 反应，仲醇（如2-丙醇）上的氢原子发生转移，使丙烯还原为丙烯醇[48~50]。

$$CH_2=CHCHO+CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{MgO} CH_2=CH-CH_2-OH+CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

醛基还可以用还原剂有选择的还原，如用氢化锂铝、氢化硼钠或 Cd-Ag 气相氢化皆可还原为丙烯醇，而且产率颇高。由醇上羟基的氢原子转移所产生的还原反应伴随较少副反应[51,52]。

在酸性介质中，用锌-铜作催化剂，双分子的丙烯醛还原生成1,5-己二烯-3,4-二醇[53~54]。

1.2.6. 氧 化

丙烯醛在液相或气相氧化条件下皆生成丙烯酸[55~57]。

$$CH_2=CHCHO \longrightarrow CH_2=CHCOOH \longrightarrow CO+CO_2+H_2O$$
$$CH_2=CHCHO \longrightarrow HCHO \longrightarrow HCO_2H$$

气相氧化是大规模生产工业丙烯酸的基础（见丙烯酸及其衍生物）。

丙烯醛的液相氧化，亦可用银进行催化。C=C 双键可用加醇的方法进行保护，然后在硫酸存在下，利用烷氧丙酸的分解脱去醇。

丙烯醛 C=C 双键在液相介质(pH=8~8.5)中用过氧化氢氧化可生成环氧丙醛，产率可达 80~90%[58]。

$$CH_2=CHCHO+H_2O_2 \xrightarrow{OH} CH_2\overset{O}{\diagup\diagdown}CH-CHO+H_2O$$

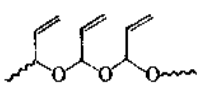
丙烯醛水解可得甘油醛。甘油醛能直接氧化生成甘油[59]。不过制造甘油的丙烯醇路线更有吸引力。

1.2.7. 聚 合

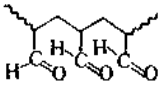
丙烯醛的聚合已有若干报道[60,61]，但一般在无阻聚剂存在下，游离基引发聚合的产物为不溶且高度交联的固体，而阴离子聚合的产物能溶于许多有机溶剂。丙烯醛受光、热及其它引发剂作用皆易于聚合，聚合物性能取决于聚合工艺条件，如引发剂类型、反应温度和引发条件等等。

丙烯醛的聚合分均聚与共聚两种。

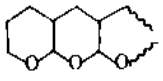
(1) 均聚 丙烯醛的 C=C 双键和 C=O 键皆可单独或同时进行聚合。如醛 C=O 键为1,2键合，乙烯基C=C为3，4键合，则可得如下四类聚合物。



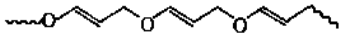
1，2聚合物



3，4聚合物



醛 乙烯聚合物



1，4聚合物

氧化还原催化剂、UV 照射、γ射线照射三烷基膦、碱类、过氧化物、金属衍生物及阴离子催化剂皆可促进丙烯醛的聚合反应。丙烯醛聚合物可能进一步反应如 Cannizzaro 反应（醇醛缩合），氧化、缩醛化、还原、衍生及水解等，这样可进一步扩充其有用的性能范围[62]。

丙烯醛聚合热约 79.9±1.6kJ/mol，但在不同溶剂中该值有些变化，一般是单体分子间的相互作用程度下降时，该值增加。

丙烯醛均聚可以在水相或非水介质中进行，也可在乳胶体系（非均相）中反应[63]。用有机碱促进聚合已有人进行了研究[64~66]。

用阴离子基的芳酰化合物，如二苯甲酮，通过电子转移至单体上可以进行催化聚合反应[67]。所得本体聚合物主要是1，2和3，4聚合，还有少量1，4聚合，反应以四氢呋喃为介质[68]。萘钠、三苯甲基钾及丁基锂等作阴离子聚合催化剂现也有研究[69]。

如用 Fe、Co、Mn 等金属螯合物为催化剂，则丙烯醛主要是烯键打开聚合[70]。

(2) 共聚合 丙烯醛可以与许多单体进行共聚，如共聚单体是另一种不饱和化合物，如丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯醛、或烯烃，则主要是3，4聚合。而用另一类醛、环氧、胺、酚等作共聚单体，则以醛基反应（1，2键合）为主导[71~73]。

用γ射线照射丙烯醛可以接枝到聚苯乙烯或其它聚合物上[74]。

2. 制造方法

2.1. 早期制法

早在 1898 年，Deniges[75]用丙烯在硫酸汞催化下于水溶液中氧化制得丙烯醛，后来试图用此方式进行工业

化生产，结果未能成功。在1938年，Degussa公司用乙醛与甲醛经气相催化缩合而制得丙烯醛，并在1942年实现工业化生产，这是最早的工业生产方法。而后在法国、美国一直沿用此法以中等规模生产丙烯醛，并主要用于制造蛋氨酸[76~78]。

$$CH_3CHO+CH_2O \xrightarrow[\text{催化剂}]{300\sim320℃} CH_2=CHCHO+H_2O$$

最好的催化剂是用硅酸钠浸渍过的硅胶。甲醛水溶液和乙醛（稍微过量）通过管式反应器中的催化剂层，反应温度控制在300～320℃，未反应的甲醛和乙醛可以回收循环使用，总收率约65%（以甲醛计）或75%（以乙醛计）。

此法一直沿用至丙烯氧化法臻于完善为止。

2.2. 丙烯氧化法

2.2.1. 氧化机理[79~82]

一般认为具备所需碳骨架的丙烯应该是制造丙烯醛的最理想原料，只要找到合适的催化剂使丙烯的甲基部分氧化即可：

$$CH_3CH=CH_2+O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_2=CHCHO+H_2O$$
$$\Delta H=-340.8kJ/mol$$

副反应产物有丙烯酸、CO_2、少量乙醛、甲醛、醋酸和聚丙烯醛等。

丙烯氧化的动力学并不复杂，以氧化亚铜作催化剂，当丙烯过量时，丙烯转化速度对于氧为一级反应而与丙烯无关。用钼酸铋作催化剂时，对丙烯为一级反应，而对氧为零级反应。在Sb-Sn催化剂上的结果与在钼酸铋上的结果相似，但和氧有一定的关系。Adams等[80]认为，在钼酸铋上反应不受产物丙烯醛的抑制。而Gelbstein[82]等人认为在可以循环的反应器中，产物对反应有一定的抑制作用。

Shell公司的Voge等人[83]首先将$CH_2=CHC^{13}H_3$中的C^{13}作研究，氧化亚铜为催化剂，用质谱仪分析产物，推导出最初反应发生在甲基上生成完全对称的稳定的异构体烯丙基。

$$CH_2=CHCH_3 \xrightarrow{-H} CH_2=CHCH_2 \rightleftharpoons$$
$$\cdot CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{[O]} CH_2=CHCHO$$

其它的研究也同样支持经由烯丙基中间体的历程[84,85]。即丙烯分子中两个末端碳原子，同样可以形成丙烯醛羰基的碳原子，这说明中间体具有内在的对称性，而且对催化剂表面亦是对称的。

丙烯和氧在氧化物催化剂催化下常经烯丙基历程，但如条件改变，也可能经由异丙基游离基历程。例如，当进料中包含大量的水，在某些催化剂上，反应温度又低于300℃，则产物以丙酮为主，此时丙烯的中心碳原子起反应，水提供了丙酮中的氧，中间体是异丙基游离基[86]。

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{+H} CH_3-\dot{C}H-CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

所以要使丙烯醛产率高，必须注意严格控制反应条件及进料组成。

2.2.2. 催化剂的发展

1942年，Shell公司使用氧化铜为载体催化剂[76]，丙烯经气相氧化制得丙烯醛。1946年又改为氧化亚铜为催化剂[77]。于1959年在美国路易斯安娜州（Louisiana）实现第一个丙烯氧化制造丙烯醛的工业化生产。年产丙烯醛15～20kt。大部分用于合成甘油的中间体。但氧化亚铜催化剂性能差，而且要大量丙烯循环使用。

Montecatini[87]对上述Shell方法进行修改，用铜管或铜衬里作管式反应器。

1942年Battelle纪念研究所的Chark和Shutt等人[88]发现以氧化铜稳定的亚硒酸银或亚碲酸盐作催化剂，使丙烯氧化，可得到较高的丙烯醛产率，但催化剂寿命较短，难于在实际生产中采用。

后来Distillers公司认为亚硒酸银不是催化剂而是亚硒酸铜，其催化作用如下[89]：

$$CuSeO_3+C_3H_6 \longrightarrow CuO+C_3H_4O+H_2O$$
$$Se+O_2 \longrightarrow SeO_2$$
$$CuO+SeO_2 \longrightarrow CuSeO_3$$

用分布于高比表面载体（如SiO_2，Al_2O_3）上的亚硒酸铜作催化剂，浴温300℃，接触时间约2s，此反应的单程收率达80%，采用含Se和SeO_2的空气流通过有载体的氧化铜方法，易于制备催化剂。缺点是操作中硒有挥发损失，要加以补充。硒在自然界中不是一种丰富的元素。在50年代初Distillers公司成功地建成一个大型装置。

1957年Sohio[90]在丙烯氧化催化剂方面取得了重要发展，即用氧化铋和氧化钼作催化剂，没有挥发组分。氧化收率为41%，转化率72%，接触时间8s，反应温度430℃。虽然收率不如亚硒酸铜，但反应器出口气体中丙烯醛的浓度约4%（体积），而用亚硒酸铜时，浓度仅为1.6%，用Shell公司法其浓度甚而更低。该法催化剂制备简单，把硝酸铋、磷酸、钼酸和硅溶胶的含水量蒸干即可。并于60年代初在美国俄亥俄州（Ohio）实现工业化。其后十年，若干公司对含铋、钼等金属的催化剂进行大量改性，使催化剂选择性提高，可使丙烯转化率达90%。表3[90]为各种催化剂的组成和开发单位。

表3 丙烯氧化催化剂组成

时间,年	组 成	公 司
1957	Bi、Mo	Sohio
1959	Bi、Mo、Fe	Knapsack
1964	Bi、Mo、Fe、P、Ni、Co	日本化薬
1968	Bi、Mo、Fe、P、Ni、Co、Sn	Degussa
1970	Bi、Mo、Fe、Co、W、Si、K	日本触媒
1987	Mo、Bi、Co、Ni、Fe、Cu、Si、Al、P	(CS 242227 (1987.9.15))
1988	Bi、Fe、Mo	(EP 279374 (1988.8.24)

1959年 Distillers 公司发现一族新型催化剂,用氧化锑与其它金属氧化物来氧化丙烯制丙烯醛,催化剂性能与氧化铋催化剂相近。法国的 Vgilor 公司采用这类催化剂已实现工业化生产,年产丙烯醛几千吨。1969年美国 UCC 于路易斯安娜州也用此法投入生产。关于含锑等金属氧化物催化剂,已有若干专利文献,兹综述于表4。

表4 含锑的催化剂

组 成	公 司	专利号
Sb 与 Mo、W、Cu、Te、Sn、Co 中的一种	Distillers	GB 864666(1964)
Sb 与 V、Co、Fe、Mn、Ni、Zn、Ga、Ge、Se、Rb、Y、Ir、Nb、Ru、Pa、Us、U 中的一种	Distillers	GB 991085(1965)
Sb、Sn、U	Distillers	GB 1026477(1966)
Sb、Sn 和 Fe、Cu、Co、Mn、Ti、Mo、V、W、Co、U、Ni 中的一种	Distillers	US 3408400(1968)
Sb、Mo 和 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种	三菱人造丝	JP 13963(1968)
Sb、Mo 和 Mn、Ni、U 中的一种	三菱人造丝	JP 27848(1968)
Sb 和另一种金属	日本化学工业	NL 6911897
Sb、Fe、Te 和 P 或 B 和 V 或 Mo 或 W	日本化学工业	BE 730696(1969)
Sb、Mo、Cr	大阪瓦斯	JP 26285(1967)
Sb、Fe	Sohio	GB 1265731(1972)

续表

组 成	公 司	专利号
Sb 与 V、Fe、Mn 中的一种	Sohio	US 3428674(1969) 3468958(1969) 3445520(1969)

上述含硒催化剂因为硒有挥发性,而碲的挥发性较小,人们试图以碲取代硒,因而又出现若干专利文献报道含钼和碲的催化剂,见表5。但碲也属稀有元素,如大量使用会受到限制。

表5 含钼和碲的催化剂

催化剂组成	公 司	专利号
Mo、Te、P、Si	ICI	BE 671437(1968)
Mo、Te、P、Ti	ICI	GB 1146870(1969)
Mo、Te、Cr	东亚合成	FR 1579839(1966)
Mo、Te、Ti	三菱油化	FR 1530334(1966)
Mo、Te、Cu	Rhom & Haas	US 3441613(1969)
Mo、Te、Co、Fe	UCC	US 3467716(1969)
Mo、Te、Ni、Cr		US 3497553(1970)
Mo、Te、Ni、Re		US 3492247(1970)
Mo、Te 和磷酸盐		BP 1146637(1969)
Mo、Te、W 和 Fe、Ni、Cu、Mn 中的一种或几种	BASF	NL 6908212
Mo、Te 等	旭电化工业	JP 24645(1968)
Te 和 Mo、Cr、W 中的一种	Shell	FR 1342903(1964)

其它混合氧化物催化剂的专利文献有:JP 23605 (1968);JP 7765 (1968);CA 588908;US 3381571 (1968);FR 1426166 (1968);GB 998465 (1965);GB 1015180 (1965);GB 981134 (1964)。要注意的是专利文献中的多数实例为小型试验结果,不一定已用于工业化生产。在投产的丙烯醛工厂中,所用催化剂多以含锑或铋和钼为主。用丙烯的最高含量,即10%进料,一般收率皆可达50%以上。

2.2.3. 生产工艺

丙烯醛简化的工艺流程如图1所示[92~94]。除产品丙烯醛外,还有副产醋酸、乙醛、二氧化碳和丙烯酸。丙烯酸要视经济效益可弃之亦可取之。

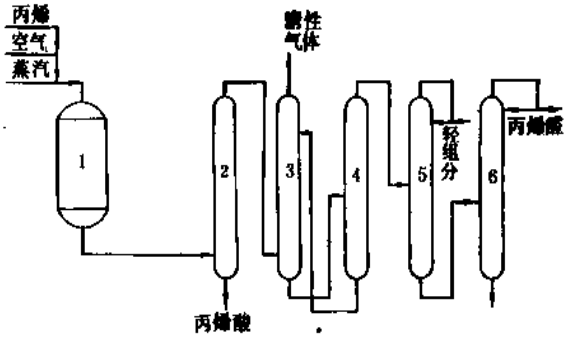


图1　丙烯醛生产工艺流程示意
1—反应器；2—洗涤塔；3—吸收塔；
4—分馏塔；5，6—精馏塔

丙烯和氧可以预热并在300～400℃，205～308kPa压力下反应，反应物中可引入蒸汽，其含量可达40%，用于控制反应温度，并可适当提高催化剂的选择性。丙烯可以在低转化率下导出循环使用。反应大量放热，包括副反应放热，如

$$C_3H_6+\frac{3}{2}O_2\longrightarrow CH_2=CHCHO+2H_2O$$

$$\Delta H_{298}=-347.77\ kJ/mol$$

$$C_3H_6+4\frac{1}{2}O_2\longrightarrow 3CO_2+3H_2O$$

$$\Delta H_{298}=-1927.40\ kJ/mol$$

因此需热交换器导走热量。反应器出来的气体经冷却并用大量水骤冷以除去酸性副产物。气体进入吸收塔，溶解可溶性产物丙烯醛。吸收塔出来的气体含N_2、O_2、CO_2、丙烷及未反应的丙烯，此外含微量的丙烯醛，如转化率足够高，洗涤的气体就不再循环，经除去微量丙烯醛再排入大气中[95]。

把含丙烯醛的溶液用苯送至汽提塔进行蒸馏。大部分丙烯醛以与水共沸的形式从塔顶蒸出。在这里首次进行浓丙烯醛的处理。并加对苯二酚等阻聚剂以防丙烯醛聚合。所得丙烯醛水溶液在某些地方可以应用了。如要高纯，可以进一步精制，一般用分馏方法，可直接分出乙醛，但要除去挥发性的丙醛和丙酮，就必须采用萃取蒸馏。除水以外，可用多羟基化合物等作萃取剂，并加酸至萃取液中以促进饱和醛和不饱和醛的分离[96]。

这样得到的丙烯醛是与水的共沸物，冷凝时并不分层，要除去水，可用夹带剂（如烃、或醚）。在夹带剂的存在下进行蒸馏可以完全脱水。也有文献提出可把水选择萃取至甘油中，以分离丙烯醛和水[97～98]。

3.　产品规格和分析检验[1]

Shell公司与UCC公司的丙烯醛市售产品指标如表6所示[92,96,99]。

表6　丙烯醛产品指标

项　目	东方化工厂	Shell公司粗丙烯醛	UCC公司精制丙烯醛
丙烯醛，%(重量)	>95	80～90	>95.5
乙醛，%(重量)	<1.5	3～10	
丙醛，%(重量)		0.5～3	<0.5
丙酮，%(重量)		1～5	
阻聚剂	2000±200ppm		
高沸物，%(重量)		1～2	
水，%(重量)	<1.5	2.4～6.0	2.5
相对密度			0.842～0.846
10%水溶液pH值(25℃)			6.0

(1) 纯度测定　丙烯醛产品纯度用气相色谱法测定，可用F和M500型色谱仪。用程序升温，色谱柱外径为6.35mm，长为4m，充填20%Tergitol非离子E—25(45～60目)。

(2) 水分测定　气相色谱法，选铝质柱长0.61m，外径6.35mm，装填Porapak Q(50～60目)，程序升温每分钟升10℃，由60℃至260℃。

(3) pH值　丙烯醛的稳定性与pH值关系很大，碱性条件下可促进生成复杂的产物，因此产品指标中要求pH值不超过6(按10%水溶液，在25℃下测定pH值)。

(4) 阻聚剂测定　为抑制丙烯醛烯键的聚合，常加0.1～0.25%(重量)的氢醌。可用紫外光谱法分析氢醌含量。测定时注意把样品蒸干，残留氢醌用甲醇吸收，否则丙烯醛在UV光谱中也有吸收峰。

4.　经济概况

Shell、UCC、Distillers等公司对丙烯醛应用作了大量研究，已有综述，但这当中实现工业化的尚只少数。早期想使之成为主要的聚合物单体之一，与诸如环氧乙烷等相媲美，但至今尚未成现实。

目前世界丙烯醛的年产量(t)为：

UCC	27000	Ohita Chem.	4500
Atochem	30000	Ugilor	24900
Degussa	30000	Shell	20400
Sumitomo Chem.	2300	Daicel	9000

美国有两套装置如UCC公司在路易斯安娜州的Taft有年产27kt生产能力并可扩大至年产45kt的丙烯醛生产装置，1988年该装置大约生产了40kt。其次在法国如Ugilo公司年产24.9kt现要增至年产45.4kt的装置。其余在联邦德国、日本、苏联与东欧等也有，中国也有一套生产丙烯醛的装置，但规模较小。

5. 应 用

丙烯醛的应用大致可分为三个方面。

5.1. 丙烯醛用作有机合成中间体

(1) 制备蛋氨酸 这是丙烯醛最大的应用领域，目前世界丙烯醛产量大多用作制备蛋氨酸。美国、法国和苏联等都已有工业化规模由丙烯醛制备蛋氨酸[10,100~102]。制备反应如下。

在化学反应中已谈到甲基硫醇与丙烯醛生成3-甲基硫醇丙醛。该产物用KCN作催化剂，在－OH存在下进行氰化氢加成，生成氰醇。

$$CH_3SCH_2CH_2CHO+HCN \xrightarrow{KCN} CH_3SCH_2CH_2CH(OH)CN$$

氰醇与氨一起加热时，其OH基被氨基取代。

$$CH_3SCH_2CH(OH)CN+NH_3 \longrightarrow CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)CN+H_2O$$

最后CN被热的稀酸水解。

$$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)CN \xrightarrow{H_2O,HCl} CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH+NH_4Cl$$

上述反应的中间物可以分离出来，所有反应也可以一步法实现，产率可达87%。蛋氨酸是一种生物所不可缺少的促进生长的氨基酸，常用作家禽和牲畜饲料的添加剂，需要量不断增加，并可能用于人类的某些食物中。

也可制成羟基蛋氨酸$CH_3SCH_2CH_2CH(OH)COOH$，它可以制成88%的水溶液或加氢氧化钙制成钙盐，但其生理效能低于蛋氨酸[102]。

(2) 制备甲基吡啶和吡啶 在化学性质中谈及丙烯醛与氨气反应生成吡啶及其同系物。由丙烯氧化反应出来的含丙烯醛气体，不必进行液化等处理，可直接和氨一起通过催化剂生成甲基吡啶，这是一个优点。Daicel公司用丙烯醛合成了3-甲基吡啶并已经工业化。其它吡啶的同系物亦可从丙烯醛或取代的丙烯醛制得[104]。

3-甲基吡啶是制备烟酸的一条合成路线的原料，烟酸（亦称尼克酸）是一种抗糙皮病的维生素。

(3) 制备戊二醛 丙烯醛与乙烯基醚通过Diels-Alder反应可得  ，进一步水解可提供工业上用25%或50%的戊二醛水溶液。无水的戊二醛是不稳定的。戊二醛主要用作皮革的鞣料，使皮革具有优良耐久性、均一性和良好的触感。水溶性戊二醛可作蛋白质和多羟化合物的交联剂，也可作油品回收中毒杀微生物试剂及医院设备的消毒剂和杀菌剂[105~107]。

戊二醛的醛基可加氢得戊二醇，后者可用作制备醇酸树脂及聚氨酯，也可作增塑剂。

(4) 制备甘油 从丙烯制甘油的一条合成路线是经由丙烯醛（见1.2.），如异丙醇的氢转移至丙烯醛，使之变成丙烯醇，反应可以在烷基铝催化下在液相中进行，或用氧化锰为催化剂在气相中进行。但是不能用分子氢加成，否则很难避免C=C双键的加成[108]。

在钨酸的存在下，丙烯醇与过氧化氢的温水溶液反应生成甘油，再用真空蒸馏法予以提纯[109]。

$$CH_2=CHCH_2OH+H_2O_2 \longrightarrow CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$$

Shell公司于1959年开始用此法生产甘油[110]。

(5) 制备丙烯酸和丙烯腈 工业上丙烯酸的制备是由丙烯氧化，经丙烯醛而得。丙烯酸经酯化得各种丙烯酸酯（见丙烯酸及其衍生物）。

丙烯也可经由丙烯醛中间过程合成丙烯腈（见丙烯腈）。

5.2. 丙烯醛的直接应用

在生物体系中，丙烯醛能与N—H、S—H、O—H或C—H等迅速反应，从而改变生物的分子量。商业上丙烯醛是一种很有效的生物体毒杀剂，用量只需10ppm[133~135]。例如，在废水表层以下打入6～10ppm丙烯醛，可以控制微生物生长，从而防止结底阻塞或腐蚀。因而也用之于排灌水道中控制水草、藻类及软体动物的生长。

丙烯醛控制微生物生长的能力还可用于液体燃料使其免受微生物侵害，如在喷气燃油中其用量小于500ppm。

油田盐水区丙烯醛也是很好的微生物毒杀剂，既可促进水的有效流动，又可使废盐水易于处理，同时还可以消除油田水中含硫氢化合物的异味[136]。

在造纸工业中也常出现粘质体的增长，用丙烯醛亦可消除粘质体[137]。

丙烯醛作为组织固定剂而受到器重，已有评论将其与普通固定剂甲醛、戊二醛作比较[138]。丙烯醛已用在血液红细胞的贮存[139~140]。

丙烯醛在pH＝7时可以聚合交联转化酶使之生成不溶产物，即有固酶作用。在蔗糖转化周期（12周）中，固酶作用恒定[141]。

氧化的精素（一种补药）能产生细胞毒量的丙烯醛、丙烯醛转变为聚合物或共聚物起固定酶的作用[142]。

5.3. 丙烯醛聚合物的应用

丙烯醛均聚物的大规模应用有待进一步开发研究，而用其均聚物或共聚物来改性已有可观的专利文献发表。

在照相工业中，添加聚丙烯醛可以增加照相胶的硬度而不变脆，同时增加胶的耐沸水性[145]。

丙烯醛的亚硫酸盐加成物聚合或共聚后可以用来改进胶片或卤化银胶乳的粘结力[146]。用含丙烯醛聚合物及共聚物制成的胶片不发粘、抗划伤而且柔性优良[147]。

织物用丙烯醛处理也有研究，丙烯醛与棉织物经辐照引发交联，可以改进耐润滑脂的性能和杀菌性[148]，但抗张强度有损失[149]。

聚酯、聚丙烯腈或部分乙酰化的纤维素等作成的织物用丙烯醛-醋酸乙烯共聚物处理，不仅改进耐润滑脂性，而且改进污垢的释放性[150]。尼龙6纤维能防火是用丙烯醛-2-哌啶酮（己内酰胺）共聚物接枝，然后用二甲基亚磷酸酯处理[151]。

羊毛用丙烯醛处理可以有效地防虫蛀。

丙烯醛聚合物在造纸工业中有潜在的用途。加丙烯醛-丙烯酰胺共聚物于纸浆中可以改进干燥强度[152]。纸张涂以渗有丙烯醛聚合物与多元胺的水性淀粉溶液可以提高光滑度和耐磨性[153]。

加丙烯醛于苯乙烯-丁二烯；苯乙烯-丙烯腈或苯乙烯-丙烯酸的纸张涂料中可以改进湿擦性和耐水性[154]。还可合成此类共聚乳液作纸张、木材和金属涂料[155]。

聚丙烯醛亚硫酸氢盐已由美国FDA（食品和药物管理局）批准为食品容器纸或纸板用的淀粉和淀粉胶的改性剂[156]。

丙烯醛-丙烯酸共聚物已用作合成洗涤剂，以部分或全部取代磷酸酯。洗涤剂作洗衣或洗碗碟等用[157,158]。

以聚酯为基料的低温固化涂料加丙烯醛以改进性能、涂于铝材或钢板的涂层提高了耐溶剂、硬度、光亮度及柔性[159]。

丙烯醛聚合物及共聚物还可用于石板印刷[160]，快干油墨中[161]，微胶囊酶粒子中，毛皮染色[162]，皮革褪光、污水纯化、泥渣控制[164]，改进灰浆变定时间[165]、粘接石墨构件[166]和木屑刨花板等[166]。

丙烯醛在金属表面聚合成膜具有防腐、耐磨和附着力强等特点[167]。

丙烯醛与二乙烯基苯等共聚可制成耐热材料[171]。

6. 毒　性

丙烯醛是一种具有高度刺激性、极毒的液体，在空气中最高安全极限为0.1ppm（0.25mg/m³）。直接与丙烯醛接触首先会损伤眼睛，它是一种很强的催泪毒气，对多数人来说眼鼻受刺激，即可警告你已接触丙烯醛。刺激反应取决于其浓度和接触时间[168]：

1ppm	1min 鼻子轻微受刺激
1ppm	5min 眼睛受刺激已很难受
5.5ppm	1min 显著催泪
22ppm	立即难于忍受
153ppm	10min 致死

一些生理效应数据如下：

老鼠半数致死量（口服）LD_{50}=46mg/kg；

小老鼠半数致死量浓度（吸入）LC_{50}=165mg/m³，6h内；

兔子半数致死量（皮下）LD_{50}=562mg/kg；

如吸入人体会引起胃肠不适，肺充血和水肿[169]。

7. 安全和贮运[170]

丙烯醛生产区域或必须与之接触的现场应有防护措施，首先要保证通风，确保工作区域丙烯醛气体浓度在0.1ppm以下，也可以采用露天建筑以防止气体的积聚。

如需与丙烯醛气体或液体接触，必须戴防气眼镜、全封面罩或送风面罩、手套及穿防护服等。同时设有眼浴和安全淋浴等设施。

消防器材宜用醇型泡沫及CO_2泡沫灭火剂。因丙烯醛极毒，现场要求有吸气袋或呼吸空气装备。

丙烯醛遇光或热迅速聚合，所以贮存时一般加氢醌作为阻聚剂，无机盐、碱或胺皆催化其聚合反应，因此贮存中要加醋酸调节pH值在5～6范围内。

在贮存中如遇少量无机酸或碱会进行反应，反应放热略有温升，此时可加缓冲液加以控制，缓冲液组成如下：

	含量，%（重量）
醋酸，冰醋酸	84.0
氢醌	8.0
无水醋酸钠	8.0

缓冲液相对密度1.105（28.5℃），冰点9℃。

丙烯醛遇水在与水界面处反应加速，而氢醌等阻聚剂在此时难于起阻止作用，可以小心谨慎地把污染的水层除去以避免反应。如果除去一定量的丙烯醛，则要加其量的20倍以上的水方能溶解丙烯醛，并吸收反应热。

丙烯醛一般贮于钢罐、大多结构材料皆可使用，但铜、锌除外。可用烘烤型酚醛涂层保护贮罐，但不宜用聚乙烯及其它有机涂层。玻璃、特氟隆、陶瓷、硅橡胶、石棉层压密封圈皆可使用，但构件要按ASTM等标准。

反应设备如有碱性物质等也必须冲洗干净，或用稀醋酸冲刷体系，进行干燥后再使用。所有桶、操作容器（包括反应釜、泵、热交换器）需有紧急排气装置，因丙烯醛气体是不能阻聚的。

如发生溢漏可用泡沫等盖住以防挥发，然后用5～10%Na_2CO_3水溶液使之聚合。亚硫酸氢钠水溶液只用于少量滴漏情况下。

含丙烯醛的废水对大多生物皆极毒，任何泄漏会严重污染空气及水。含丙烯醛浓度较高的废水对鱼类有害，因此要加$NaHSO_3$或稀NaOH水溶液处理，亦可把废丙烯醛在工厂中焚烧除去。

参考文献

[1] Weigert, W. and Haschke, H., *Chem. -Ztg*, **98**, (2), 61 (1974); *Chem. Mark. Rep.*, **233**(7), 3(Feb. 15, 1988).

[2] Smith, C. W., "Acrolein", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.

[3] Isard, A., Lakodey, A. and Weiss, F., *Chim. Ind. Genie Chim.*, **103**(11), 1341(1970).

[4] Hancock, E. G., "Propylene and Its Industrial Derivatives", Ernest Benn Ltd., London & Tonbridge, 1973.

[5] Hall, R. H. and Stern, E., *J. Chem. Soc.*, **490**(1950).

[6] JP 04204(1974); US 2694732(1954).

[7] DE 2054601(1970), (Ruhrchemie).

[8] Krishtal, G. V., *Synthesis*, (2), 107(1979).

[9] Sato, Y., *Sugisawa. Proc. Jpn, Acad.*, Ser. B, **56**, 573(1980).

[10] Berlande, A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **37**(4), 1385(1925).

[11] Inoue, H., Kimura, K. and Sato, M., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74** (1), 55(1971).

[12] JP 07089(1973).

[13] US 2485236(1949).

[14] JP 39021(1972).

[15] Warner, D. T. and Moe, O. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3918 (1948).

[16] US 2687950(1954).

[17] Radhmenkulor, D. L. et al., *Zh. Prikl. Khim.*, **47**, 1428 (Leningrad) (1974).

[18] JP 37031(1970).

[19] US 3468857(1969).

[20] BE 588471(1960).

[21] US 2913435(1959).

[22] GB 992989(1965).

[23] Zimmerman, R. and Reiners, F., *Kunststoffe*, **56**, 395 (1966).

[24] JP 05917(1974); JP 18733(1971).

[25] 王惠忠主编,《有机化学与试剂》,中国建筑工业出版社。

[26] Palm, R., Ohse, R. and Cherdron, H., *Angew. Chem.*, **78**, 1093(1966); Mcintosh, *Can. J. Chem.*, **55**, 4200(1977).

[27] DE-OS 1947419(1970).

[28] Vebel, H. I., *J. Prakt. Chem.*, **312**, 849(1971).

[29] JP 7622(1982).

[30] *Chem. Ztg*, **101**, 377(1977).

[31] US 3729488(1973).

[32] JP 57183(1973).

[33] US 2885385(1959).

[34] EP 48373(1980), (Bayer); *CA*, **96**, 120742g(1978).

[35] US 2652430(1953).

[36] US 2452602(1948).

[37] US 2479284(1949).

[38] JP 86373(1974).

[39] *Chem. Abstra.*, **68**, 6781750c(1967).

[40] GB 698736(1953), (Distillers); GB 739128(1955).

[41] JP 05588(1973).

[42] Javrov, V. I. et al., *Khim. Geterotsikl. Soedin*, 333(1974).

[43] Mochalin, V. B., *Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Technol.*, **1**(1), 92(1970).

[44] US 2479284(1949).

[45] Schirmann, D. P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3326(1968).

[46] Watanabe, S., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 27, 423(1977).

[47] Alston, P. V., *J. Org. Chem.*, **40**, 322(1975).

[48] JP-Kokai 18560(1978); US 4072727(1978).

[49] US 2767221(1953).

[50] Shigaki, A., *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **2**(8), 47(1970).

[51] Johnson, M. R., *J. Org. Chem.*, **35**, 1041(1970).

[52] Broadbent, H. S., *J. Org. Chem.*, **24**, 1847(1959); US 4292452(1978).

[53] Wiemann, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2**, 1290(1953).

[54] US 3240822(1966).

[55] US 2930801(1960).

[56] US 2694733(1954).

[57] Hucknall, D. J., "Selective Oxidation of Hydrocarbons", 1974.

[58] Payne, G. B., *J. Am. Chem Soc.*, **80**, 6461(1958).

[59] US 2941006(1960).

[60] Suzuki, S., *Kobunshi Kako*, **18**, 630, 646(1968); **22**, 725 (1973).

[61] Schultz, R. C., *Vinyl Polym.*, **1**, 403(1967).

[62] Joshi, R. M., *Makromol. Chem.*, **55**, 35(1969).

[63] US 3624036(1971).

[64] Yamashita, N. et al., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 2367 (1971).

[65] 同[64], 2153(1971).

[67] Panaiotov, I. M., *Makromol. Chem.*, 154, 29(1972).

[68] Calvayrac, H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1631 (1973).

[69] Medvedev, Yu. V., "Sint. Struk. Svoistva Polim, Tr. Nauchn. Konf. 15th", p. 49, 1970.

[70] Yamamote, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **45**, 1111(1972).

[71] Mateo, J. L. and Stastre, R., *Makromol. Chem.*, **157**, 141 (1972).

[72] Mateo, J. L. and Stastre, R., *Rev. Plast. Mod.*, **27**, 850 (1974).

[73] Shim, J. S. and Jun, Y. S., *Hwahak Konghak*, **10**, 311(1972).

[74] Miyauchi, S. and Ohnishi, S., *Kobunshi Kagaku*, **29**, 207 (1972).

[75] *Ann. Chim. Phys.*, **18**, 389(1899).

[76] Schulz, H. and Wagner, H., *Angrew. Chem.*, **62**, 105(1950).

[77] US 2606932(1952); US 2606585(1952); US 2614125 (1953); US 2620385(1953); US 2659758(1953); US 2690457(1954).

[78] "BIOS Final Report No. 783"; "FIAT Final Report No. 1157".

[79] Isaev and Margolis, *Kinet. Kata.*, **7**, 237(1960).

[80] Adams et al., *J. Catal.*, **3**, 379~386(1964).

[81] Godin et al., "Paper 20, 4th International Congress on Catalysis", Moscow, 1968.

[82] Geldstein et al., *Kinet. Kata.*, **6**, 1025~1032(1965).

[83] Voge et al., *J. Catal.*, **2**, 58~62(1963).

[84] Adams et al., *J. Catal.*, **3**, 549～558(1964).
[85] Godin et al., "Symposium on Catalytic Oxidation", London, 1970.
[86] Yoshihiko, Moro-Oka et al., *J. Catal.*, **12**, 291～297 (1968).
[87] GB 847564(1964).
[88] US 2383711(1945).
[89] GB 625330(1953); GB 658179(1953); GB 694362 (1953).
[90] GB 821999(1961); US 2941007(1960), Callahan J. L.; US 3171859(1971); US 3639269(1972); US 3576764 (1971).
[91] GB 864666(1961); GB 906328(1964).
[92] "丙烯醛生产", 北京东方化工厂资料, 1979年; "丙烯醛企业标准(1983)", 北京东方化工厂资料; "丙烯酸及酯生产装置概况", 北京东方化工厂资料, 1988年10月。
[93] JP 19958(1963); JP 24970(1965).
[94] GB 975686(1964).
[95] GB 693187(1953).
[96] US 2514966(1950); US 2514967(1950); GB 664414 (1952).
[97] US 3220932(1965); US 2476391(1949).
[98] US 2542752(1950); US 2562846(1951).
[99] US 2767216(1955).
[100] US 4335257(1982).
[101] *Chem. Week*, **127**, (3), 37(July 16, 1980).
[102] US 4335257(1980).
[103] JP 39021(1980).
[104] GB 1187347(1969); DE 2639701(1976); DE 2639702 (1976); DE 2712694(1977); DE 2819196(1978).
[105] US 2941859(1960).
[106] US 4244876(1978).
[107] DE 3032794(1980).
[108] US 2779801(1955).
[109] US 2767221(1955).
[110] *Chem. Eng. News*, **40**, 42(Oct. 25, 1965).
[111] DE 1468541(1973).
[112] NL-A 6501213(1966); NL-A 6412925(1965).
[113] US 3192233(1965).
[114] GB 1020856(1966).
[115] Misono, A. et al., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **70**, 1131(1967).
[116] 同[115], **71**, 137(1968); FR 1427433(1966).
[117] *J. Chem. Soc.*, 1398(1953).
[118] Fedorova, V. V. et al., *Neftekhimiya*, **3**, 259(1963).
[119] *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5280(1951).
[120] Jones et al., *J. Soc. Dyer's Colour*, **81**, 108(1965).
[121] US 3537521 (1970); US 3537522(1970).
[122] Kitahama, Y., *J. Polym. Sci.*, Part A1, **17**, 935(1969).
[123] GB 1092103(1967).
[124] GB 1168866(1969).
[125] DE-OS 2031758(1971).
[126] Morrison, *J. Cell. Plast.*, 364～368(Aug. 1967).
[127] JP 23648(1968).
[128] US 2716123(1955).
[129] "Bakelite Cycloaliphatic Epoxides", UCC, 1970.
[130] Batzer, H., *Chem. Ind.*, London, 179(1964).
[131] Lutz, E. F. and Bailey, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 38899 (1964).
[132] *Brennstoff Chem.*, **47**, 207(1966).
[133] US 2959476(1969).
[134] Oppel, C. V., *Energie*, **26**, 175(1974).
[135] Brady, J. L., "Acrolein in Irrigation Waterways, 1st Symposium", Denver, Colo., 1982.
[136] US 4215147(1978); US 4215148(1978).
[137] US 3250667(1966).
[138] Reale, E., *Histo Chimie*, **23**, 144(1970).
[139] SU 338221(1972).
[140] Carstensen, E. L. et al., *J. Cell. Biol.*, **50**, 529(1971).
[141] DE-OS 2246002(1973).
[142] Alarcon, R. A., *Arch. Biochim. Biophys.*, **137**, 365(1970).
[143] Cater, C. W., *J. Soc. Leather Trades Chem.*, **47**, 259 (1963).
[144] US 3346324(1967).
[145] US 3595663(1971); US 3615623(1971).
[146] DE 1422819(1973).
[147] DE OS 2338050(1973).
[148] Ishanov, M. M. et al., *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **9**, 1013 (1971).
[149] DE OS 2018172(1971).
[150] DE 1444122(1972).
[151] Moncrieff, R. W., *Int. Dyer Text. Printer Bleacher Finish*, **151**, 132(1974).
[152] US 3819555(1974).
[153] US 3597374(1971).
[154] US 3733286(1973); US 3772073(1973); DE OS 2161408 (1972).
[155] JP 6272742(1987).
[156] *Fed. Reg.*, **38**(156), 21921(1973); *CA* **79**, 114050c (1972).
[157] DE-OS 1962125(1971); DE-OS 2101508(1972).
[158] Haschke, H. et al., *Chem.-Ztg*, **96**, 199(1972).
[159] US 3475512(1969).
[160] FR 2115682(1972).
[161] US 3823110(1974).
[162] US 3730841(1973).
[163] Baramboim, N. K. et al., *Kolloidn Zh.*, **36**, 126(1974).
[164] JP 25492(1973).
[165] SU 4412447(1974).
[166] DE 3463746(1969).
[167] Lews, Fredrick et al., *Tetrahedron.*, **43**(7), 1635 1643 (1987).
[168] "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", 3rd ed., vol. 2, p. 2649, London, 1981.
[169] "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances 1980", NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1980.
[170] Manufacturing Chemists Association, "Acrolein, Chemical Safety Data Sheet, SD-85", 1961.
[171] SU 1381124(1988).

bingxisuan ji qi yanshengwu

丙烯酸及其衍生物　Acrylic Acid and Its Derivatives

朱传荣　北京东方化工厂
路敏俊　北京东方化工厂

1. **物理性质**…… 857
2. **化学性质**…… 860
2.1. 加成反应…… 860
2.2. 官能团反应…… 861
2.3. 酯交换反应…… 861
3. **生产方法**…… 861
3.1. 丙烯氧化法…… 861
3.2. 乙炔羰基合成法…… 864
3.3. 丙烯腈水解法…… 864
3.4. 其它合成方法…… 864
4. **某些主要官能单体和特种单体的合成**…… 864
4.1. 丙烯酸羟基酯…… 865
4.2. 丙烯酸缩水甘油酯…… 865
4.3. 氰基丙烯酸酯…… 865
5. **产品规格和分析方法**…… 865
6. **贮运**…… 866
7. **毒性和安全**…… 866
8. **经济概况**…… 867
9. **应用**…… 868
9.1. 丙烯酸的应用…… 868
9.2. 丙烯酸酯的应用…… 868
9.3. 丙烯酸系官能单体的应用…… 868
参考文献…… 868

丙烯酸（CH_2=CHCOOH）[79-10-7]及其衍生物是制备聚合物，主要是加成型聚合物的重要原料。

丙烯酸衍生物主要是指丙烯酸的各种酯类衍生物，最重要的有丙烯酸甲酯（MA），丙烯酸乙酯（EA），丙烯酸正丁酯（n-BA）和丙烯酸2-乙基己酯（2-EHA）。它们被认为是丙烯酸系单体中的基干单体。

从其它饱和一元醇衍生而得的酯类，如从异丁醇和十二烷醇的衍生物得到的丙烯酸异丁酯(i-BA)和丙烯酸十二烷基酯（DDA）等，其产量虽然不大，但往往有特定用途，常被称为丙烯酸系单体中的特殊单体。

基干单体和特殊单体的结构特征是一样的，都只有碳-碳双键一个活泼位置。之所以区分为两个类别，只是因为它们的生产规模不同。当然，每一个单体，无论属哪一类，均具有各自的独特性质。

丙烯酸系单体除了基干单体和特殊单体外还有官能和多官能单体。

官能单体的结构特征是，除有活泼的碳-碳双键而外，还在分子中拥有一个活泼的官能团，如羧基、羟基、缩水甘油基等。丙烯酸本身就是一个最重要的含羧基官能单体。丙烯酸羟乙酯（CH_2=CHCOOCH$_2$CH$_2$OH，HEA）、丙烯酸羟丙酯（CH_2=CHCOOCH$_2$CHOHCH$_3$，HPA）则为含羟基官能单体。

丙烯酸与多元醇的反应产物分子中含有两个或两个以上的碳-碳双键，被称为多官能单体。这类单体，品种很多，从降低其对皮肤的刺激性出发，已开发了所谓第二代乃至第三代的品种。季戊四醇三丙烯酸酯[C（CH_2OH）（CH_2OOCCH=CH_2）$_3$，PETA]即为较老而仍得到广泛应用的品种。

已知的丙烯酸衍生物已在千种以上。其中有工业生产和应用的达数十种。品种有继续增多之势。

1847年，通过丙烯醛的空气氧化，首次制得丙烯酸。1931年，美国罗姆-哈斯公司（Rohm & Haas Co.）开始小批量生产丙烯酸、丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯。

丙烯酸酯类主要用于丙烯酸系或非丙烯酸系乳液和溶液聚合物的制备。它们被广泛应用于涂料、建筑材料、织物和非纺织物、造纸、皮革、胶粘剂等众多工业部门。

丙烯酸是水溶性聚合物的重要原料之一。聚丙烯酸及其盐类被许多工业部门广泛用作分散剂、增稠剂、絮凝剂、胶粘剂、涂层剂、超吸水剂和洗涤剂的增量剂等。

商品丙烯酸系单体中通常含有10～500ppm的对苯二酚甲基醚（MEHQ）阻聚剂以防止在贮存中发生自聚。

1. 物理性质

丙烯酸为无色透明液体。沸点141.0℃（101.3kPa），

熔点13.5℃。固体丙烯酸呈针状结晶，其重要物理性质如表1所示[1~6]。

表1 丙烯酸的物理性质

性 质	数 据
分子量	72.06
折射率	
n_D^{20}	1.4224
n_D^{25}	1.4185
密度，g/cm³	1.060（10℃），1.040（30℃），1.018（50℃）
粘度（25℃），mPa·s	1.149
临界温度，℃	380
临界压力，MPa	5.06
汽化热（101.3kPa），kJ/mol	45.6
燃烧热，kJ/mol	1376
熔融热（13℃），kJ/mol	11.1
中和热，kJ/mol	58.2
聚合热，kJ/mol	77.5
离解常数（25℃）	$pKa=4.26$
蒸气压力，kPa	
0℃	0.31
20℃	1.03
40℃	2.93
60℃	7.2
100℃	33.2
120℃	63.3
141℃	101.3

丙烯酸与水、醇类、酯类以及许多其它有机溶剂有高度混溶性。图1为以含水量为函数的丙烯酸水溶液密度曲线，图2为丙烯酸的红外吸收光谱[2]。表2为不同浓度丙烯酸水溶液的冰点，表3为四种基干酯类和一种特殊酯类（i-BA）的物理性质。

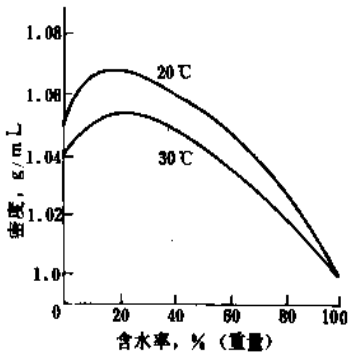


图1 丙烯酸水溶液含水率与其密度的关系

表2 不同浓度丙烯酸水溶液的冰点

含水率 %（重量）	冰点[5] ℃
0	13.5
5	5.5
10	1.0
20	−5.5
30	−10.3
40	−12.0
60	−8.0
80	−4.0
100	0

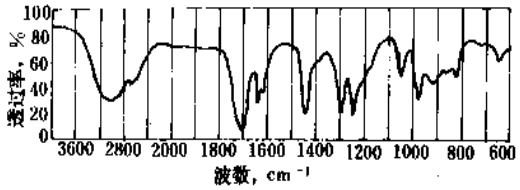


图2 丙烯酸的红外吸收光谱（池厚0.005mm）

表3 重要的丙烯酸酯物理性质

性 质	MA	EA	n-BA	i-BA	2-EHA
CAS登录号	[96-33-3]	[140 88 5]	[141-32-2]	[106-63-8]	[103-11-7]
分子式	$C_4H_6O_2$	$C_5H_8O_2$	$C_7H_{12}O_2$	$C_7H_{12}O_2$	$C_{11}H_{20}O_2$
分子量	86.09	100.12	128.17	128.17	184.28
熔点，℃	−76	−72	−64.6	−61	−90
沸点（101.3kPa），℃	80.3	99.4	147.4	138	216
摩尔热容，kJ/（mol·K）	0.48	0.47	0.46	0.46	0.46
溶解度（25℃），g/100g					
酯在水中	5	1.5	0.2	0.2	0.01
水在酯中	2.5	1.5	0.7	0.6	0.15
共沸物					
与水，沸点，℃	71	81.1	94.5		
含水量，%（重量）	7.2	15	40		
与甲醇，沸点℃	62.5	64.5			
甲醇含量，%（重量）	54	84.4			
与乙醇，沸点，℃	73.5	77.5			

续表

性　质	MA	EA	n-BA	i-BA	2-EHA
乙醇含量，%（重量）	42.4	72.5			
与正丁醇，沸点，℃			119		
正丁醇含量，%（重量）			89		
汽化热（沸点），kJ/mol	33.2	34.8	36.5	38.1	47.0
聚合热，kJ/kg	84.7	77.9	77.3		60.1
蒸气压，kPa					
0℃	4.2	1.2	0.14		
20℃	9.3	3.9	0.44		
50℃	35.9	17.3	2.82		0.16
100℃			21.9		2.1
150℃					14.6
折射率 n_D^{20}	1.4040	1.4068	1.4190	1.4150	1.4365
相对密度					
d_4^{20}	0.9535		0.8998		0.8852
d_4^{25}	0.9565	0.9231	0.9015	0.8900	0.8869
粘度，MPa·s					
20℃	0.53	0.69	0.90	0.78	1.7
25℃	0.49	0.55	0.81		1.54
40℃		0.50	0.70		1.2
自燃点，℃	393	355	267	340	230
空气中可燃范围，%（体积）	2.8～25	1.8～饱和	1.5～9.9	1.9～8.0	0.6～1.8
闪点，℃					
闭杯法	−3	9	41	33	87
开杯法	−2	19	47		92

表4为若干特种、官能和多官能丙烯酸酯类的物理性质。

表4　特种、官能和多官能丙烯酸酯类的物理性质

化合物	沸点 ℃	沸点 kPa	折射率 n_D^{20}	相对密度 d_4^{20}	CAS 登录号
正烷基酯					
丙酯	44	5.3	1.4130	0.9078	[925-60-0]
戊酯	48	0.9	1.4240	0.8920	[2998-23-4]
己酯	40	0.15	1.4280	0.8882	[2499-95-8]
庚酯	57	0.13	1.4311	0.8846	[2499-58-3]
辛酯	57	0.007	1.4350	0.8810	[2499-59-4]
壬酯	76	0.03	1.4375	0.8785	[2664-55-3]
癸酯	120	0.67	1.4400	0.8781	[2156-96-9]
十二酯	120	0.11	1.4440	0.8727	[2156-97-0]
十四酯	138	0.05	1.4468	0.8700	[21643-42-5]
十六酯	170	0.20	1.4470（30℃）	0.8620	[13402-02-3]
仲烷基和支链烷基酯					
乙二醇二酯	70	0.13	1.4529		[2274-11-5]
丙二醇二酯	63	0.04	1.4470		[999-61-1]
1,3-丙二醇二酯	65	<0.13	1.4529		[25151-33-1]
1,4-丁二醇二酯	83	0.04	1.4538		[31442-13-4]
二甘醇二酯	94	0.03	1.4572		[4074-88-8]
1,5-戊烷二醇二酯	94	0.04	1.4551		[36840-85-4]
三甘醇二酯	125	0.03	1.4609		[1680-21-3]

续表

化合物	沸点 ℃	沸点 kPa	折射率 n_D^{20}	相对密度 d_4^{20}	CAS 登录号
二（丙二醇）二酯	95	0.04	1.4488		[106-62-7]
2,5-己二醇二酯	85	0.03	1.4496		[2935-44-6]
2,2-二乙基-1，3-丙烷二醇二酯	90	0.01	1.4589		[115-76-4]
2-乙基-1,3-己烷二醇二酯	106	0.11	1.4542		[94-96-2]
1，10-癸二醇二酯	145	0.01			[13048-34-5]
多元醇酯					
羟基酯					
β-羟乙酯	82	0.67	1.4505（25℃）	1.1038（25℃）	
β-羟丙酯	77	0.67	1.4448（25℃）	1.0560（25℃）	
卤代醇酯					
异丙酯	52	13.7	1.4060	0.8932	[689-12-3]
仲丁酯	60	6.7	1.4140	0.8914	[2998-08-5]
烯醇酯					
烯丙酯	47	5.33	1.4320	0.9441	[999-55-3]
2-甲基烯丙酯	68	6.67	1.4372	0.9285	[818-67-7]
糠酯	93	2.13	1.4800	1.1125	[10525-17-4]
氨烷基酯					
2-(二甲氨基)乙酯	61	1.47	0.9434	1.4375	[2439-35-2]
2-(二乙氨基)乙酯	70	0.67	0.9251	1.4425	[2426-54-2]
2-(二丁氨基)乙酯	82	0.04	0.8977	1.4460	[7709-10-6]
醚醇酯					
2-甲氧基乙酯	59	1.60	1.4272	1.0131	[3121-61-7]
2-乙氧基乙酯	78	3.07	1.4282	0.9819	[106-74-1]
四氢糠酯	87	0.12	1.4580	1.0643	[2399-48-6]
环烷酯					
环己酯	75	1.47	1.4600	0.9796	[3066-71-5]
4-甲基环己酯	55	0.27	1.4550	0.9537	[16491-65-9]
缩水甘油酯	83	2.67	1.4472		
二元醇酯					
乙二醇单酯	40	0.001	1.4482（25℃）		[818-61-1]
2-溴代乙酯	53	5	1.4770	1.4774	[4823-47-6]
2-氯代乙酯	74	29	1.4477		[2206-89-5]
2,3-二溴代乙酯	105	0.80	1.5520	1.7803	[19660-16-3]

2. 化学反应

丙烯酸及其酯类可以被看成是乙烯的一个氢原子为羧基和酯基所取代而形成的乙烯衍生物。它们进行的化学反应具有不饱和化合物和烷基羧酸及酯的双重特征。

文献［4～6］中对丙烯酸及酯类的化学反应有详细论述。它们的化学反应可分为两类：一类是涉及其碳-碳双键的加成反应；一类是涉及其羧基或酯基的反应。

既涉及碳-碳双键，又涉及羧基官能的联合反应，特别是与双官能试剂的联合反应，常是制备多环和杂环化合物的便利途径。

2.1. 加成反应

（1）加成聚合 这是丙烯酸及其酯类最重要的反应。绝大部分丙烯酸及其酯类通过加聚，可被制成某种形态的加聚物而加以应用（见丙烯酸系聚合物）。

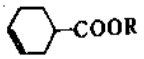
（2）二聚反应 二聚体常出现于商品丙烯酸中。丙烯酸的二聚反应如下式：

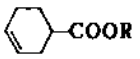
$$2CH_2=CHCOOH \xrightarrow{160℃} CH_2=CHCOOCH_2CH_2COOH$$

β-丙烯酰氧基丙酸

二聚反应在常温下亦有发生。在大多数情况下，少量二聚体的存在不致对丙烯酸产品构成危害。

（3）二烯加成 丙烯酸及酯类可与一系列二烯化合

物进行加成，形成环脂酸或酯类。以丁二烯为例，经 Diels-Alder 反应可生成  。

$$CH_2=CHCOOR + CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow$$ 

式中　R 为氢或烷基。

(4) 与含活泼氢的化合物的反应　丙烯酸及酯类容易与一系列含活泼氢的化合物反应，形成 β 取代丙酸酯类。以 HA 代表含活泼氢化合物，反应通式如下：

$$HA+CH_2=CHCOOR \longrightarrow A\cdot CH_2CH_2COOR$$

式中　R=H 或烷基

HA=卤化氢、醇、酚、巯基物、氨、胺、氨基醇、硝基烷烃、磷化合物和氢氰酸等。

在这些加成反应中，有些反应具有重要的实用意义。例如，氨与丙烯酸酯的加成反应是制备氨基丙酸的潜在途径之一。β-氨基丙烯酸是合成维生素 B_1 的起始原料。

$$NH_3+CH_2=CHCOOR \longrightarrow NH_2\cdot CH_2CH_2COOR$$

$$\longrightarrow H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$$

2.2.　官能团反应

在不导致聚合的适当条件下，丙烯酸可进行一系列的羧酸反应，转化为下列衍生物。

(1) 盐类　在水介质中与适当的碱反应，许多反应产物（如丙烯酸钠）都有重要的实际用途。

(2) 丙烯酸酐

$$CH_2=CHCOONa+CH_2=CHCOCl \longrightarrow (CH_2=CHCO)_2O+NaCl$$

(3) 丙烯酰氯

$$CH_2=CHCOOH+C_6H_5COCl \longrightarrow CH_2=CHCOCl+C_6H_5COOH$$

(4) 酯类　绝大部分丙烯酸酯类是以丙烯酸与相应醇类直接酯化而制成的。酯化反应是丙烯酸系单体工业的基本反应之一。

(5)丙烯酰胺　商品丙烯酰胺由丙烯腈水解制成，并不经由羧酸反应。

(6) 丙烯酸羟基酯　它由丙烯酸与环氧化合物反应制成。

$$CH_2=CHCOOH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CHR} \longrightarrow CH_2=CHCOOCH_2\underset{R}{\underset{|}{C}}HOH$$

式中　R=H 或 CH_3

丙烯酸羟基酯是最重要的官能单体之一。

(7) 丙烯酸缩水甘油酯　它是由丙烯酸钠与环氧氯丙烷反应而得到的产物。

丙烯酸缩水甘油酯也是重要的官能单体。

$$CH_2=CHCOONa + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CHCH_2Cl} \longrightarrow CH_2=CHCOOCH_2\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}+NaCl$$

2.3.　酯交换反应

依靠酯交换反应，可以制得高级丙烯酸酯。

$$CH_2=CHCOOCH_3+ROH \longrightarrow CH_2=CHCOOR+CH_3OH$$

式中　R=CH_3 以上的烷基、烯丙基等，例如：

$$CH_2=CHCOOCH_3+CH_2=CHCH_2OH$$

烯丙醇

$$\longrightarrow CH_2=CHCOOCH_2CH=CH_2+CH_3OH$$

丙烯酸烯丙基酯

3.　生产方法

丙烯酸及酯类有多种制备方法。这些方法分别以甲烷、乙炔、乙烯和丙烯作为起始原料。

目前，绝大多数生产装置使用的是丙烯二步气相氧化法。个别装置使用乙炔羰基合成法。一些小型装置仍在使用丙烯腈水解法。

丙烯二步氧化法开发较晚，其所以能够后来居上，靠的是流程比较简单，反应条件相对温和，影响环境的因素较少，另外石油裂解又为之提供了充足的原料——丙烯。

其它丙烯酸及酯类的制备方法，包括氰乙醇法这个最老的方法均又遭淘汰。

已有的生产方法如图 3 所示。

3.1.　丙烯氧化法

70 年代以前，不同厂家使用不同的方法合成丙烯酸及酯类。70 年代中，几乎所有拥有大型装置的厂商，包括罗姆-哈斯公司和 BASF 公司都全部或局部转而采用丙烯氧化法。其原因除前述外，所开发的高度活泼和具高度选择性的催化剂是重要的因素。目前，在提高催化剂使用寿命方面继续取得显著进展。

丙烯氧化法分两步进行。第一步，丙烯被氧化为丙烯醛（见丙烯醛及其衍生物）；第二步，丙烯醛被进一步氧化为丙烯酸[7~9]。

$$CH_2=CHCH_3+O_2 \longrightarrow CH_2=CHCHO+H_2O$$

$$\Delta H=-340.8kJ/mol$$

$$CH_2=CHCHO+1/2O_2 \longrightarrow CH_2=CHCOOH$$

$$\Delta H=-254.1kJ/mol$$

虽对丙烯一步氧化为丙烯酸的方法有过研究，但分

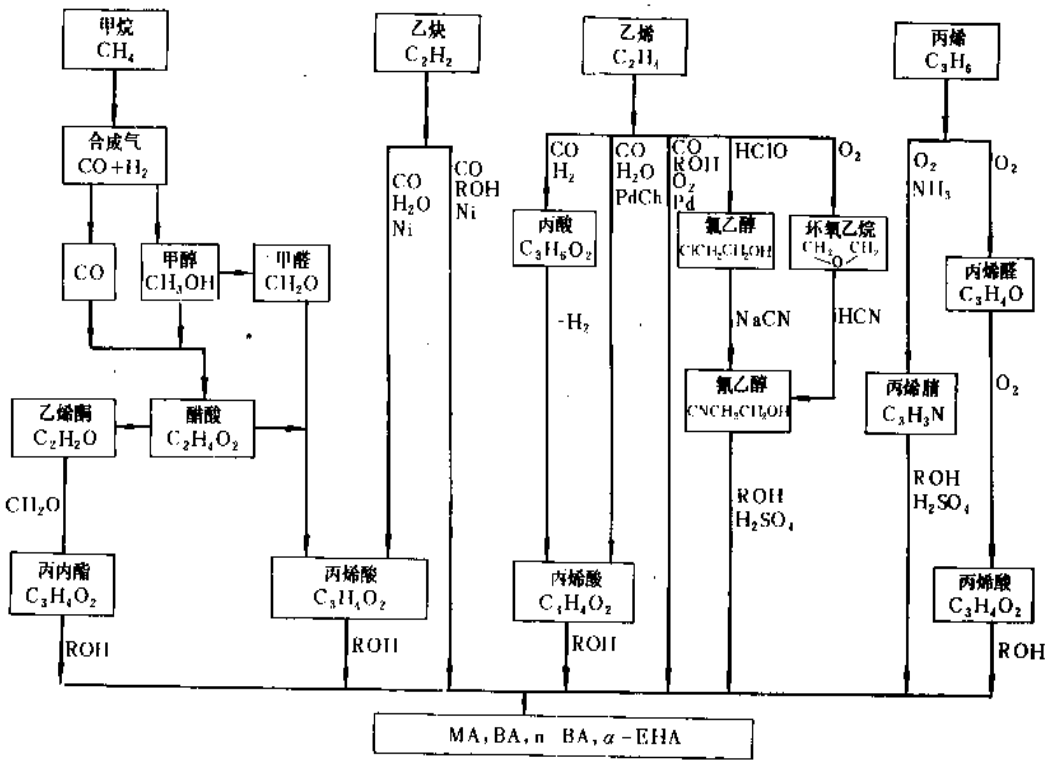


图3 丙烯酸及酯类制造工艺流程综合图

两步进行有助于通过优化催化剂的组成和反应条件而提高催化剂的选择性[10]。

丙烯经一步氧化为丙烯醛，不经分离，直接进行第二步氧化的方法是由日本东洋曹达公司首先宣布的[11]。其典型流程如图4所示。

丙烯，空气和蒸汽之混合物在第一反应器转化为丙烯醛。第一反应器产物直接进入第二反应器，在其中转化为丙烯酸。第二反应器反应产物在吸收塔中被淋水吸收为大约含丙烯酸50%的水溶液。按丙烯计算，产率约为70%。

(1) 氧化催化剂 第一步氧化催化剂见丙烯醛中的有关部分。早期的第二步氧化催化剂基本上以钴-钼氧化物为主[12~13]，目前，已转化为使用钼-钒氧化物型。最早的钼-钒型催化剂两种元素的原子比为1∶1[14]。经深入研究，不但钒量可大大减少，而且如加入其它成分，且选配得当，则还有助于增加活性，提高产率。以铜、砷、铀、铝、钨、银、锰、锗、金、钡、钙、镉、硼、锡、钴、铁和镍等元素的氧化物中的一种或多种加入多元催化剂内，负载于铝海绵上，其活性和产率均佳[15]。

表5是一些获专利的第二步氧化催化剂。所有催化剂都是金属氧化物制成的，它们都具有较高的活性和产率。

(2) 氧化流程 图4所示为氧化工艺流程图。

流程中的第一步氧化参见丙烯醛中有关论述。两个反应器均为列管式固定床型。两个反应器均可用流动于

表5 丙烯氧化制丙烯酸第二步氧化催化剂

(在丙烯醛转化成丙烯酸的过程中使用)

催化剂组成（载体）	反应温度℃	丙烯醛转化率,%	丙烯酸单程收率%(摩尔)	参考文献
$Mo_{12}V_{1.9}Al_{1.9}Cu_{2.2}$ (铝海绵)	300	100	97.5	[15]
$Mo_{12}V_3W_{1.2}$ (SiO_2)	240	98.0	87.0	[16]
$Mo_{12}V_3W_{1.2}Mn_3$	255	99.0	93.0	[17]
$Mo_{12}V_2W_2Fe_3$	230	99.0	91.0	[18]
$Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_1Sb_6$	272	99.0	91.0	[19]
$Mo_{12}V_{4.6}Cu_{2.2}W_{2.4}Cr_{0.6}$ (Al_2O_3)	220	100.0	98.0	[20]
$Mo_{12}V_2$ (Li_2SO_4)$_2$	300	99.8	92.4	[21]
$Mo_{12}V_{4.8}Cu_{2.2}W_{2.4}Sr_{0.5}$ (Al_2O_3)	255	100.0	97.5	[22]
$Mo_{12}V_{2.4}Cu_{0.24}$ (SiC)	290	99.5	94.8	[23]
$Mo_{12}V_3W_{1.2}Ce_3$	288	100	96.1	[24]
$Mo_{12}V_{4.7}W_{1.1}Cu_{6.3}$	260	99.0	96.0	[25]

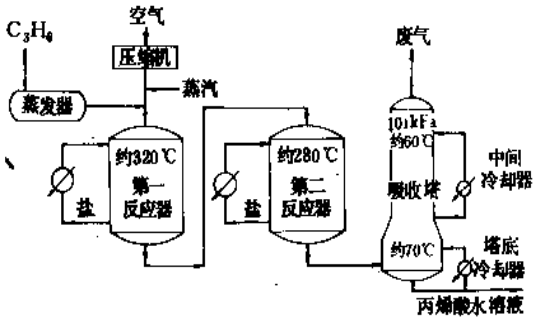


图4　氧化流程

管间的熔盐加热。由于第二反应器反应温度较低，亦可用热媒（如联苯二苯醚）加热。管中填以催化剂。接近管口处封以小量惰性材料作为进料的预热区。第一反应器产成气中富含丙烯醛，也含有少量丙烯酸。这一混合气直接进入第二反应器，通过醛-酸催化剂进行选择转化。反应温度通常低于300℃。

反应温度太高会影响催化剂的使用寿命，因此，通常的做法是在使用新装催化剂时，尽可能降低反应温度，只要能保证转化率达到要求的水平即可。不要以高温追求更高的转化率。只要反应温度不过低，选择性一般也不会下降太多。一个好催化剂是能够在一定的温度范围内保证高转化率的。

随着催化剂的老化，它的活性将逐步下降。这时，就可以逐步提高反应温度。这样，就可以使产率和选择性仍保持在离初始值不远的水平上。

从第二反应器流出的气体进入吸收塔底，气体在这里与丙烯酸水溶液相接触，其温度从约250℃下降到80℃以下。吸收塔顶注入温度为50℃左右的水，以便最大限度地吸收丙烯酸。塔顶溢出气体送焚烧炉。从塔底流出的丙烯酸水溶液浓度可达50%左右，随即将其送入精制流程处理。

两步氧化的总收率在80%左右。

(3) 精制流程　典型精制流程如图5所示。

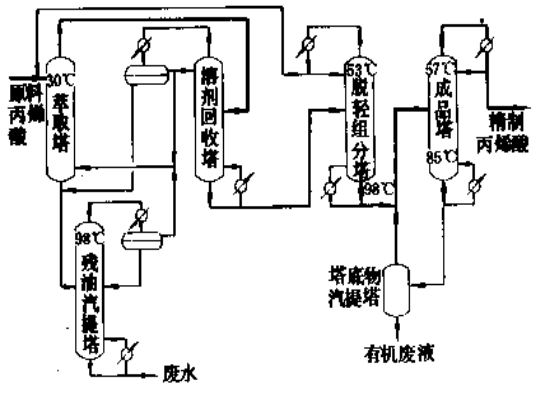


图5　精制流程

精制流程的第一步骤是以有机溶剂萃取水溶液中的丙烯酸，可使用的溶剂很多，包括芳烃，如二甲苯等；醋酸酯类，如丙酯、异丙酯、丁酯、异丁酯等；高级酮类，如二异丁酮，异佛尔酮等，或其混合物。

可把这些溶剂分为三类：a. 萃取剂之沸点低于丙烯酸者[26]，以上提到的醋酸酯类和丁酮或其混合物属此；b. 萃取剂之沸点高于丙烯酸者[27]，二甲苯，异佛尔酮等属此；c. 萃取剂由重于和轻于丙烯酸的溶剂混合而成[28~29]。图5流程使用的是轻溶剂萃取法。

选择萃取剂的原则是，对丙烯酸有高选择性，而水和副产物在其中的溶解度则力求其低。

萃取过程可在塔中进行，亦可在离心萃取器中完成[30~35]。萃取过程分5~10级（理论）进行。

精制的第二步是用蒸馏的方法回收萃取剂。为防止丙烯酸在过程中聚合，蒸馏在减压下进行。塔顶流出物为萃取剂，循环使用。为保证过程不受干扰，循环使用的萃取剂中不得含有丙烯酸。

萃取剂回收塔塔底物进入脱轻组分塔中以脱除醋酸、水和溶剂，有少量丙烯酸伴随而出。脱除的这些轻组分与丙烯酸水溶液一起循环到萃取塔中。脱轻塔塔底物进入成品塔。丙烯酸自塔顶蒸出。

精制过程中发生聚合是导致丙烯酸损失的原因。因此，精制条件要尽可能温和，物料在过程中停留时间要尽可能短，要使用阻聚剂以防止或减少损失。

丙烯酸精制回收率可达95%或以上。冰丙烯酸纯度可达99%以上。

(4) 酯化过程　几乎所有丙烯酸酯类均可通过丙烯酸与相应醇类的酯化反应制成。酯化过程多数在液相进行。反应在酸性催化剂存在下发生。催化剂品种可以是硫酸或对甲苯磺酸[36]，也可以是固体酸如阳离子交换树脂[37]。前者用于高级酯类的合成，后者一般用于MA和EA的制备。

酯化反应可连续（在塔或反应器中）或半连续（在釜式或釜-塔式中）进行，酯化流程常有变化。文献报道很多[38~46]。典型半连续釜-塔式酯化流程如图6所示。

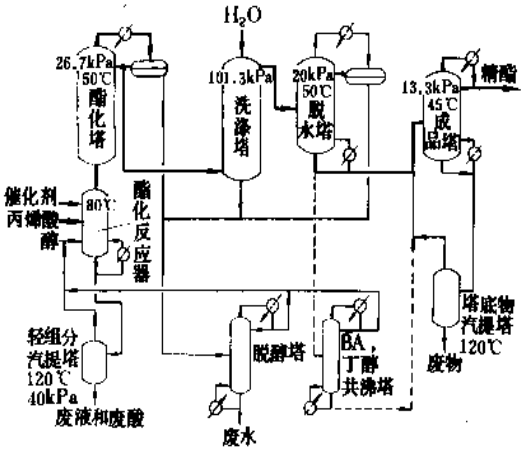


图6　典型半连续釜塔式酯化流程

此流程可用于 MA、EA 和 BA 的合成。

原料入釜，酯化塔顶得到酯、过量醇和反应水的混合物。酯化产物进水洗塔，加水除醇，同时除去挟带进来的丙烯酸。水洗塔塔顶得到的“湿”酯，进入脱水塔。在这里，以大回流比脱出水相组分。塔底物进入成品塔，蒸出纯度为 99.0%以上的成品酯。

过量醇在脱醇塔中蒸出后循环使用（MA、EA 和 BA 分别用不同的塔）。

根据情况，废酸可浓缩后循环使用，或中和排放，或用以制造硫酸铵。

废水浓缩后与废液合并焚烧。

所有蒸馏过程在减压下进行，使各塔塔底温度维持在尽可能低的水平，从而可减少聚合损失。在各塔塔顶喷淋常规阻聚剂，进一步防止聚合。成品中亦添加 15～50ppm 的对苯二酚甲基醚（MEHQ），用以阻聚。对大多数聚合物的工业生产来说，这样的阻聚剂含量不构成聚合过程的障碍，不必脱除。

(5) 酯交换反应　MA、EA 和 BA 以上的丙烯酸高级酯类，可以用大致如上述的直接酯化法制备，也可以用酯交换法从丙烯酸甲酯出发合成[2]。

$$CH_2=CHCOOCH_3+ROH \longrightarrow CH_2=CHCOOR+CH_3OH$$

硫酸、对甲苯磺酸，烷氧基钛酸酯、醇铝，醇钠等均可用作酯交换反应的催化剂。反应在 MA 过量下进行。生成的甲醇与过量 MA 形成共沸物，蒸馏而出。

3.2. 乙炔羰基合成法

W. Reppe 发现了羰基镍与乙炔和水或醇类作用生成丙烯酸或酯类的反应[47～48]。以之为基础，罗姆-哈斯公司和 BASF 公司分别开发了各自的制法。

罗姆-哈斯法可称为改良的 Reppe 法。它是一个半催化的过程。过程中，60～80%的一氧化碳有其单独的来源，其余的一氧化碳则来自羰基镍。用此法建成的装置已于 1977 年关闭。

BASF 法可称之为高压 Reppe 法。这个过程是在镍催化剂催化下，使乙炔、一氧化碳、水在约 200℃和 10MPa 下反应，产生丙烯酸。

催化剂为溴化镍和溴化铜（促进剂）的复合物。

$$CH\equiv CH+CO+H_2O \xrightarrow{NiBr_2+CuBr_2} CH_2=CHCOOH+2.2\times10^5J$$

BASF 公司在增设丙烯氧化法装置后，保留了高压 Reppe 法装置。BASF 公司在美国的丙烯酸及酯类装置亦曾使用此法生产[51]，但于 1982 年改造为丙烯氧化法装置。

3.3. 丙烯腈水解法

$$CH_2=CHCN \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=CHCONH_2\cdot H_2SO_4$$
$$\xrightarrow{KOH} CH_2=CHCOOR+NH_4HSO_4$$

本法工艺简单，反应条件平缓，设备投资不大，小型装置尚有采用者。缺点是副产硫酸铵的处理问题。中国在北京东方化工厂丙烯氧化装置投产前，曾有丙烯腈水解法装置运行。北京东方化工厂投产后绝大多数这类装置已经停产。

3.4. 其它合成方法

和丙烯氧化法相比较，下列诸方法在技术、经济等方面均欠合理，已丧失实用价值。

(1) 氰乙醇法[54～55]

$$HOCH_2\cdot CH_2CN \xrightarrow[H_2SO_4]{ROH} CH_2=CHCOOR+NH_4HSO_4$$

氰乙醇可从氯乙醇或环氧乙烷制备：

$$CH_2CH_2+HClO \longrightarrow ClCH_2CH_2OH$$

$$ClCH_2CH_2OH+NaCN \longrightarrow HOCH_2CH_2CN+NaCl$$

或

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \diagdown\ \diagup\\ O\end{matrix} + HCN \longrightarrow HOCH_2-CH_2CN$$

(2) 丙酸法[56～66]

$$CH_2CH_2 \xrightarrow{CO,\ H_2} CH_3CH_2COOH$$

$$CH_3CH_2COOH \xrightarrow{-H_2} CH_2=CHCOOH$$

(3) 氯化钯催化法

$$Pd+2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2+2CuCl$$

$$PdCl_2+CH_2=CH_2+H_2O+CO$$

$$\longrightarrow Pd+CH_2=CHCOOH+2HCl$$

(4) 烯酮法[6,61]

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{-CH_4} H_2C=C=O \xrightarrow[\text{催化剂}]{+CH_2O} \begin{matrix}CH_2-C=O\\ |\quad\ |\\ CH_2-O\end{matrix}$$

$$CH_3COOH \xrightarrow{-H_2O} H_2C=C=O$$

丙内酯

$$\xrightarrow[H_2SO_4]{ROH} CH_2=CH\cdot COOR$$

另外还有醋酸甲醛气相缩合法[62～69]，反应式如下：

$$CH_3COOH+HCHO \longrightarrow CH_2=CHCOOH+H_2O$$

反应在碱或金属盐催化剂催化下，在常压、350～400℃下进行。

不同于以上各种制法的是，这个反应属 C_1 化学范畴。如能解决高效催化剂的开发，未反应物的最大限度回收再用等问题，这个方法是有希望的，联系到中国石油化工和煤化工的相对位置，对这个方法的深入研究更有其实际意义。

4. 某些主要官能单体和特种单体的合成

丙烯酸酯类品种繁多。随着聚合物化学的发展，很

多属于这一范畴的单体产品，其产量虽不象丙烯酸和四种主要酯类产量之多，但其重要性却与日俱增。

属这一范畴的多数丙烯酸酯类均可以用相应醇类与丙烯酸直接酯化或与丙烯酸甲酯进行酯交换的方法合成，与主要酯类合成方法并无二致。然而，受生产规模和产品性质之局限，这些品种多采用间歇法制备，简单蒸馏法提纯。

当然，若干种很重要的丙烯酸酯类，其合成方法与前述有所不同。

4.1. 丙烯酸羟基酯

丙烯酸羟基酯包括丙烯酸羟乙酯（HEA），丙烯酸羟丙酯（HPA）等两种。它们是除丙烯酸以外最重要的官能单体。

丙烯酸羟基酯是以丙烯酸与环氧化合物环氧乙烷 CH_2-CH_2（O） 环氧丙烷 CH_3CH-CH_2（O） 加成制得的。

在由叔胺类、季铵盐类、金属盐类和碱性离子交换树脂等组成的复合催化剂的催化下，环氧乙烷与丙烯酸加成得到丙烯酸羟乙酯，反应几乎等量地进行。

$$CH_2=CHCOOH + CH_2-CH_2\text{（O）} \longrightarrow CH_2=CHCOOC_2H_4OH$$

经简单减压蒸馏，可得纯度达96%以上的单体。使纯度再有提高是很困难的。所含杂质主要是丙烯酸和二酯（$CH_2=CH-COOCH_2CH_2OOCHC=CH_2$）等。二酯含量过高将产生聚合交联，并给聚合产品的稳定性带来不利影响，因此应控制在最低水平。

构成蒸馏提纯障碍的是HEA的端基聚合。HEA很容易在精馏中发生这种反应，成为所谓"爆玉米花型"聚合物。在生产过程中，它们会迅速积累聚结在冷凝器器壁上，终至堵塞，极难清除，成为持续生产的主要障碍。据报导，水合肼或β-羟乙肼能够有效地防止端基聚合。

HEA产品也是高度活泼的。因此，成品中需添加高达600ppm的MEHQ（苯二酚甲基醚）来阻聚。即使如此，在贮存中也仍难免发生自聚。

相比之下，HPA较易生产和贮存。HPA是按以下反应生成的：

$$CH_2=CHCOOH + CH_3CH-CH_2\text{（O）} \longrightarrow CH_2=CHCOOCH_2CHOHCH_3$$

上述两个产品的生产过程，使用催化剂的情况都是类似的。

4.2. 丙烯酸缩水甘油酯[72]

丙烯酸缩水甘油酯的合成反应方程式如下：

$$CH_2=CHCOONa + CH_2-CHCH_2Cl\text{（O）} \longrightarrow CH_2=CHCOOCH_2CH-CH_2\text{（O）}+NaCl$$

制备缩水甘油酯的关键在于防止环氧基的开环。为做到这一点，有人提出用两步法合成缩水甘油酯[73]。

4.3. 氰基丙烯酸酯

氰基丙烯酸酯是系列品种，包括甲酯、乙酯、丁酯、烯丙酯等。它们都是合成多用途粘合剂的重要原料。

氰基丙烯酸酯是用相应的氰基醋酸酯与甲醛反应，生成氰基丙烯酸酯齐聚物和水以及其它副产物，再使齐聚物经热裂解，并经蒸馏提纯而制成的。

氰基丙烯酸酯经添加阻聚剂后低温贮存后有适当的稳定性。

文献中记载了大量的含其它官能团的丙烯酸衍生物的制备方法。如，3-丙烯酰氧基-2-羟丙基三甲基氯化铵，磺基丙烯酸酯[74-76]，异氰酸酯加成物[77]，丙烯酸β-氨乙酯等[78~79]。

5. 产品规格和分析方法

商品丙烯酸及其主要酯类的纯度与其生产方法有关。日本丙烯酸工业协会的质量标准如表6所示[6]。

表6　丙烯酸和酯类的质量规格

项目	丙烯酸 99% 80%	MA	EA	n-BA	2-EHA
纯度（气-液色谱法）% （重量）	99.0 80.0	99.0	99.0	99.0	99.0
丙烯酸含量 % （重量），≤		0.005	0.005	0.005	0.005
水分，%（重量），≤	0.20	0.05	0.05	0.05	0.05
色度（APHA），≤	20　20	20	20	20	20
阻聚剂 (MEHQ)，ppm	200　200	15±5	15±5	15±5	15±5

丙烯酸羟基酯的主要规格如表7所示[80]。

表7　丙烯酸羟基酯主要规格

项　目	$CH_2=CHCOOC_2H_4OH$	$CH_2=CHCOOCH_2CH(OH)CH_3$
外观	透明流动性液体	同左
色度（APHA）	＜100	
相对密度（25℃）	1.1038	1.0560
折射率（25℃）	1.4505	1.4448
纯度，%	97	97
酸度（丙烯酸），%	1.8	1.8
阻聚剂 MEHQ%	0.04	0.04

纯度以用气液色谱法分析为佳。亦可用常规方法，即溴化法等方法，测定其不饱和度，然后折算纯度。

酸度可用气液色谱法分析或用滴定法测定。二聚体则用气液色谱法或皂化法分析。

规格中未加规定的聚合特性也是很重要的项目。可在既定的聚合条件（温度、浓度、催化剂等）下考查其聚合表现，如引发期、温升等情况，加以判定。

文献中对有关分析方法有详尽报道[81]。

6. 贮 运

丙烯酸及酯类商品中均加有少量阻聚剂。加入量以在常规贮存条件下，在一段规定时间内，不形成聚合物，且保持安全为度。在稳定、安全前提下，阻聚剂含量越少越好。最常用的阻聚剂为MEHQ。酯类用阻聚剂量以15～50ppm为宜。散装货可使用低限阻聚剂。因丙烯酸较活泼，阻聚剂量可提高到200ppm。丙烯酸羟基酯更易在贮存中聚合，阻聚剂量应提高到300～600ppm。

酚类阻聚剂的有效性取决于氧的存在。因此，单体必须在空气而不是在惰性气体的覆盖下贮存。贮存温度越低，过氧化物形成的机会越少，聚合现象越难于发生。丙烯酸和四个基干酯类在有上述数量的阻聚剂存在的条件下，半年内不会有聚合现象，因此并不一定要求冷库贮存，只要贮存温度不超过30℃即可。但是，羟基酯太活泼，宜在冷库中贮存。贮存温度应在20℃以下。

水分的存在也是导致贮存中聚合的因素。

丙烯酸冰点较高（13℃）。当冻结的酸融化时，阻聚剂在酸中的分布可能有不均匀的情形，易排除在冰晶之外，条件适当，整体就有可能猛烈地聚合。因此，必须有措施使酸保持液态。但又要防止温度过高，以免产生二聚体。如发生冻结，则化冻必须在室温（25℃）下缓缓进行。整体完成化冻前，不要急于从中抽取液态酸。须待整体化冻，缓慢地混合，使阻聚剂重新分布均匀后再予使用。化冻中切忌有局部过热现象。

对大多数用途来说，丙烯酸中可能含有的小量二聚体对酸的应用不构成任何妨害。所谓的二聚体也包括通过进一步的加成反应而形成的齐聚物。齐聚物的浓度相对低于二聚体的含量。

冰丙烯酸具有腐蚀性，应贮存于玻璃、不锈钢、铝或有聚乙烯衬里的容器中，其合理贮存温度为16～29℃。在大多数情况下，含有前述数量阻聚剂的丙烯酸及其各种酯类，不必脱除其阻聚剂即可投入聚合用途。

通常，一个聚合体系可容忍含量为200ppm以下的MEHQ。满足这个条件聚合过程不会受到干扰，羟基酯阻聚剂含量虽远高于这一水平，但在任何一个共聚体系中羟基酯的用量都不会超过单位总量的10%，而共聚体系中的主单体，其阻聚剂量则远低于这一水平，两相弥补，整体阻聚剂含量仍存200ppm以下。

制备超高分子量聚丙烯酸或盐类时，须脱除阻聚剂和其它杂质。

采用离子交换树脂或其它吸附剂，通过吸附过程可去除阻聚剂，亦可用减压蒸馏法脱除阻聚剂，但后一方法能耗大，损失多。

某些丙烯酸酯闪点较低，有火灾危险。MA的爆炸上下限分别为25和28%（体积）。EA的相应数据分别为饱和和1.8%（体积）。因此，防火是很重要的。

7. 毒性和安全

普通丙烯酸系单体有轻度到中度毒性，只要使用恰当，它们是安全的[82]。丙烯酸和主要酯类的毒性数据参见表8。

在啊下，与眼和粘膜接触或经皮肤吸收的情况下，MA和EA有中度毒性。与皮肤和粘膜接触可造成刺激，

表8 主要丙烯酸系单体的毒性

单体名称	急性口服毒性 LD_{50}, mg/kg	吸入毒性 时间, h $LC_{50}^{①}$, mg/L, ppm①	急性经皮毒性 LD_{50}, mg/kg	急性腹膜内毒性 LD_{50}, mg/kg	其它问题	工作地点暴露时限② 空气中时-重平均值 ppm
MA	大白鼠 300 小白鼠 840 兔 180～280	大白鼠 38 1000 4 兔 8.7 2300 1	兔 1235		液体和蒸气对眼有腐蚀性，经皮肤吸收	10 (皮肤 10)
EA	大白鼠 760～1020 小白鼠 1800 兔 280～420	大白鼠 7.4 1800 4	兔 1800	小白鼠 600	液体对眼有腐蚀性，经皮肤吸收	10 (皮肤 10)
n-BA	大白鼠 3730	大白鼠③ 5.3 1000 4	兔 3000		液体对眼有腐蚀性	10
AA	大白鼠 1250 兔 250	大白鼠④ 6～12 2000～4000 4	兔 290	大白鼠 24	对眼有腐蚀性对皮肤有强烈刺激	10

①空气中浓度，　②罗姆-哈斯公司建议标准：一班（8小时内）空气中时-重平均浓度，

③杀死所有动物，　④不致死。

眼角膜特别敏感。它们是皮肤的激敏物。敏感个体的过敏反应可能有眼部刺痛，头痛和出现皮疹。暴露于其蒸气中对眼和呼吸道粘膜有刺激。长时间接触，即使空气中含量50～75ppm，亦可导致严重后果。对角膜的损害和全身毒性反应的症候是嗜睡，头痛或恶心。美国政府工业卫生工作者会议推荐8小时工作的工人能接受的MA和EA允许浓度（TLV）为10～25ppm。更高级的酯类则不象MA和EA那样富有刺激性。

关于慢性中毒动物反复暴露于半致死量或致死量（10TLV以上）之中，其肝、肾和心肌将产生退化性变化；长时间经口摄入亦产生同样损害，但涉及到生产性接触历40年的人，则没有类似的周身效应的报道。

丙烯酸对皮肤和眼有强刺激性。口服毒性与丙烯酸甲酯类似，但它会对肠造成严重灼伤并损害胃系统。皮肤吸收试验呈中度毒性，表面组织将遭到损害但随后可痊愈。高蒸气浓度对眼睛和鼻道有强刺激性。

在不掌握资料的情况下，处置任何丙烯酸酯都必须小心，不去接触液体，也不要过分地暴露于其蒸气下。

处置丙烯酸及酯类的安全防护措施一般是穿戴不渗手套、鞋套、防护眼和护目镜，工作地点有良好通风等。

一旦触及丙烯酸系单体应迅速以大量水冲洗接触部位，继之以肥皂洗，水冲。如发现前述任何症候，则应就医诊治。

有些特殊的丙烯酸酯，不象普通的丙烯酸酯那样仅具轻到中度的毒性。例如，α-氯代丙烯酸烷基酯，它就是一个强糜烂剂，对眼部可造成严重损害。因此，凡带有化学性质不同的官能团的单体要特殊对待（见工业卫生、毒理学）。

8. 经济概况

在丙烯酸及其众多的衍生物中，大规模工业生产的仅有一酸四酯。四酯是MA，EA，n-BA，2-EHA，丙烯酸-2-乙基已酯。个别厂商将i-BA纳入大规模生产范畴。

其它衍生物，除羟基酯有适中生产规模外，其生产批量、规模均甚小，通常是一套设备，间歇切换生产多个品种。

（1）丙烯酸系单体的生产规模　80年代，世界上拥有能力在年产300kt以下的一酸四酯生产装置约20套。总生产能力大致是年产1400kt。其中，美国罗姆-哈斯公司，联邦德国BASF公司各拥有约年产300kt的能力，两家生产能力之和，约占世界能力的半数弱。生产能力达年产100kt以上的有美国联合碳化物公司（Union Carbide Corporation）、Celanese公司（1987年，为联邦德国Hoechst公司兼并），美国BASF和法国Norsolor等四家。其余装置能力均在年产30～50kt之间，有的只有年产10kt左右。

（2）特种和官能单体的生产规模　已投入工业生产的特种和官能单体有50种左右。据零散材料推断，估计在年产200kt左右。其中羟基酯能力占半数弱。

因应用日多，其品种数和产量都在以较快速度增长。

生产特种和官能单体的厂商往往是一些小公司。即使是生产丙烯酸系基干单体的同一个公司，也用单独的装置从事它们的生产。这是由特种和官能单体的品种多，生产量小的性质所决定的。

（3）丙烯酸系单体生产的发展　60年代末至80年代中期是世界丙烯酸工业淘汰旧制法，普及丙烯二步气相氧化法的时期。除联邦德国BASF公司在建设丙烯二步气相氧化法装置的同时，有意保留了老的Reppe法装置。除少数的装置保留了丙烯腈水解法外，整个行业实现了向新法的转变。在完成转变的同时，也扩大了生产规模。产量成倍增长。表9为15年来丙烯酸和酯类产量发展情况。

表9　1969～1984年世界丙烯酸及其酯的产量

年份	丙烯酸，10^4t			丙烯酸酯，10^4t		
	美国	西欧	日本	美国	西欧	日本
1969	3.9			15.5	0	
1975	9.8			22.5		6.7
1977		2.1			20.0	9.1
1980	27.8	2.4		34.0	22.0	11.1
1984	38.1	3.0	2.0	42.7	25.0	10.6

据CEH（Chemical Economy Handbook）估计，1984年，美国装置开车负荷为约90%，西欧为约63%，日本为约72%。

80年代中期以来，受聚丙烯酸盐新用途（超吸水剂和洗涤剂增量剂）开拓的影响，1989年，中国丙烯酸和酯类产量达32kt，开车负荷亦超过90%。在装置开车负荷提高，市场需求旺盛，价格上扬，从而出现了世界性的扩（新）建热潮。

90年代初，新（扩）建装置陆续投产后，单体市场将会松动，出现价格稳中有降的趋势。这个时期新增加的至少年产200kt的生产能力将能满足本世纪内丙烯酸聚合物以及其它体系聚合物生产发展的需要。

1984年，主要产区四种酯类相对产量见表10。

表10　丙烯酸四种基干酯类的产量比例，%

	MA	EA	n-BA	2-EHA	其它
美国	6.6	32.6	45.2	9.4	6.2
西欧	20～25	20～25	35.0	15～20	2
日本	18.2	16.7	34.7	30.4	
中国	34.7	18.0	45.1	2.1	

西欧、日本和中国MA生产量较大，是由聚丙烯腈（腈纶）生产较为发达所致。西欧、日本的2-EHA比例较

高则是醋酸乙烯共聚物需求较多而使然。

9. 应 用

9.1. 丙烯酸的应用

绝大部分丙烯酸被作为制备各种丙烯酸酯的原料。

其次丙烯酸用于制备水溶性聚合物：聚丙烯酸及其各种金属盐，主要是钠盐；阴离子型聚丙烯酰胺，即丙烯酰胺-丙烯酸共聚物；以丙烯酸接枝的共聚物，主要是与淀粉接枝的共聚物等。

聚丙烯酸及其盐类主要以分散剂、增稠剂和絮凝剂的助剂形式应用于众多行业在合成洗涤剂配方中作为助洗剂，取代磷酸盐，是这类应用在近年中的一大发展（见丙烯酸系聚合物）。

丙烯酰胺-丙烯酸共聚物是聚丙烯酰胺产品系列中的重要产品之一，具有比聚丙烯酸及其盐类更广泛的用途（见丙烯酰胺聚合物）。

近年来，超强吸水剂的生产蓬勃发展。聚丙烯酸，特别是与淀粉接枝的共聚物成为最重要的超强吸水剂品种。这类品种的发展引起了丙烯酸生产能力的竞相扩充。

丙烯酸以微量共聚单体形式进入许多共聚物中，可给共聚物带来种种特性。例如，增加极性，改善附着力，具备水敏性和水溶性，反应性，增稠性和乳液稳定性等，还能用作内催化剂。在众多的低含量丙烯酸的共聚物中，值得突出提及的是羧化丁苯胶乳和羧化丁腈胶乳。对丁苯和丁腈弹性共聚物进行羧化的结果，大大地扩展了它们的应用，改善了它们的性能。

丙烯酸可以作为单元不饱和羧酸参与聚酯化反应，用于光固化丙烯酸树脂的制备。

丙烯酸与乙烯共聚可制成良好的胶粘剂和有特色的包装材料。

9.2. 丙烯酸酯的应用

大部分丙烯酸甲酯用作第二单体与丙烯腈进行共聚，应用于腈纶纤维原料——聚丙烯腈树脂的生产（见丙烯腈系纤维）。

小部分 MA 通过酯交换反应转化为丙烯酸高级酯类。

大部分其它基于酯类，特别是丙烯酸乙酯和丙烯酸正丁酯，应用于聚合物，首先是乳液型聚合物，其次是溶液型聚合物的生产。一些乳液和溶液型聚合物属于丙烯酸系聚合物（见丙烯酸系聚合物）。一些则分属不同聚合物类型，如甲基丙烯酸酯-丙烯酸酯共聚物（与丙烯酸酯共聚物一起，俗称纯丙共聚物），醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚物（俗称醋丙共聚物），苯乙烯-丙烯酸酯共聚物（俗称苯丙共聚物）等。纯丙、苯丙和醋丙等多种共聚物乳液或溶液均具有同一广泛范畴的用途，即用于涂料、建筑材料、土木材料的制备和用作织物和无纺织物胶粘剂、整理剂、皮革涂饰剂、纸张涂复剂，压敏粘合剂等（见丙烯酸系聚合物）。

基于丙烯酸酯以聚合物形式在各领域的应用分布参见表 11。

表 11 美国、西欧、日本的基于丙烯酸酯类在聚合物各应用领域的分配比例，%（重量）

	美国	西欧	日本
腈纶纤维	6	7	14
涂料	42	35	34
纺织	23	18	16
粘合剂	5	15	20
其它	24	25	16

中国的丙烯酸工业起步于 60 年代初，但发展较缓慢。自北京东方化工厂单体装置投产后，聚合物应用得到了多方面的重视和开发。当前消耗单体最多的为纺织工业、皮革工业、压敏胶行业和建筑材料行业。在中国，由于政府的鼓励和支持丙烯酸系涂料有较快的发展，相继建成总规模从年产 80kt 到 100kt 的生产能力。

9.3. 丙烯酸系官能单体的应用

丙烯酸系官能单体，除上述丙烯酸外，主要是指含羟基单体，其应用也在扩充。

羟基酯应用于乳液或溶液共聚以制备热固型、交联型聚合物。引入羟基酯的聚氨酯树脂是性能最好的聚氨酯涂料。

许多官能单体，特别是多元醇多丙烯酸酯类则是光固化树脂的重要活性溶剂和稀释剂。它们比苯乙烯更活泼，更接近于完全地参与光固化反应，并导致更好的固化后性能。

参考文献

[1] Lenonard, E. C., "Vinyl and Diene Monomer", part 1, p. 148, Wiley Interscience, New York, 1970.

[2] Ohmori, E., "Acrylic Acid and Its Polymers", vol. I and II, Shokodo, Tokyo, 1973 and 1975.

[3] Riddle, E. H., "Monomeric Acrylic Esters", Reinhold, New York, 1954.

[4] Rauch-Puntigam, H. and Völker, T., "Acryl und Methacrylverbindungen", Springer Verlag, Berlin, 1967.

[5] Sittig, M., "Vinyl Monomers and Polymers", Noyes Dev. Corn., Park Ridge, N. J., 1966.

[6] Luskin, L. S., *High Polym*, **24**, 105(1970).

[7] Adams, C. R., *Chem. Ind.*, **26**, 1644(1970).

[8] Adams, C. R., Voge, H., Morgan, C. and Armstrong, W., *J. Catal.*, **3**, 379(1964).

[9] Adams, C. R. and Jennings, T. J., *J. Catal.*, **2**, 63(1963); **3**,

549(1964).
[10] Sakuyama,S. ,Ohara,T. ,Shimizu,N. and Kubota,K. , *Chem. Tech.* ,350(June,1973).
[11] *Hydrocarbon Process.* ,**48**(11),145(1969).
[12] Hucknall,D. J. ,"Selective Oxidations of Hydrocarbons", p. 52,Academic Press,London,1974.
[13] JP 20838(1963);GB 915799(1963),Hadley,D. J. and Jenkins,R. H. (Distillers).
[14] GB 903034(1962),Bethell,J. R. ,Hadley,D. J. ,Gasson,E. J. and Neale,R. F. (Distillers).
[15] JP 26287(1969);US 3567772(1971),Yanagita,M. and Kitahara,M. (Rikagaku Kenkyusho).
[16] BE 698273(1967),Takenaka,S. (Nippon Kayaku).
[17] GB 1267189(1972); US 3644509(1972), Allen, G. C. (Celanese).
[18] FR 2032915(1970);US 3845120(1974),Krabetz,R. and Engelback,H. (BASF).
[19] JP-Kokai 8360(1972);DE OS 2055155(1972),Hensl,H. (Degussa).
[20] JP 11371(1974);DE 2152037(1972),Wada,M. ,Yanagisawa,I. ,Ninomiya,M. and Ohara,T. (Nippon Shokubai).
[21] JP-Kokai 31923(1972),Shiraishi,T. ,Kishiwada,S. , Shimizu,S. and Honmaru,S. et al. (Sumitomo Chemical).
[22] JP Kokai 11741(1974);DE 2413206(1974),Wada,M. , Yanagisawa, I. , Ninomiya, N. and Ohara, T. (Nippon Shokubai).
[23] JP 169(1974);DE 2164905(1972),Kadowaki,Y. and Koshikawa,T. (Mitsubishi Petrochem.).
[24] JP-Kokai 83280(1975);DE 2448804(1975),Dolhyi S. R. and Milberger,E. C. (Sohio).
[25] JP 28889(1977);DE 2456100(1975),Ferlazzo,N. (Società Italiana).
[26] US 3553261(1971),Sennewald,K. et al. (Knapsack); JP 18967(1971);DE 1950750(1970),Honda,M. et al. (Asahi Kasei).
[27] JP 11896(1982);US 4219389(1980),Biola,G. et al. (Rhône-Poulenc);JP 32843(1974);DE 1965014 (1971),Sennewald,K. (Knapsack).
[28] GB 1427223(1972);US 3968153(1976),Ohrui,T. et al. (Sumitomo Chemical Co.).
[29] US 3962074(1976);JP-Kokai 18412(1975);DE 2323328 (1974),Schropp,W. K. et al. (BASF).
[30] GB 915799(1963);GB 915800(1963),Hadley,D. J. and Jenkins,R. H. (Distillers Co. ,Ltd.).
[31] GB 997325(1965),Newaman,F. C. (Distillers Co. ,Ltd.).
[32] JP 18728(1971),(Toa Gosei Chemical Industry).
[33] Krolikowski,W. ,*Soc. Plast. Eng. J.* ,1031(Sept. 1964).
[34] US 3968153(1976),Ohrui,T. et al. (Sumitomo Chemical Co.).
[35] US 3962074(1976),Schropp,W. K. (BASF).
[36] US 3639461(1972),Ito,H. et al. (Toa Gosei Chemical).
[37] JP 6131(1978),Kominami,N. et al. (Asahi Kasei).
[38] US 3875212(1975),Ohrui,T. et al. (Sumitomo Chemical Co.).
[39] JP 37404(1972),Kubota,K. et al. (Nippon Shokubai);*CA* **78**,16746u.
[40] JP 35883(1972),Kita,T. et al. (Mitsubishi Rayon);*CA* 78,85047d.
[41] US 3914290(1975),Otsuki,S. and Miyanohara,I. (Rohm & Haas Co.).
[42] US 2916512(1959), Fischer, G. J. and Mclean, A. F. (Celanese Corp.).
[43] US 3087962(1963),Bortnick,N. M. (Rohm and Haas Co.).
[44] US 3882167(1975),Lohmar,E. ,Ohorodnick,A. ,Gehraman,K. and Stutzke,P. (Hoechst AG).
[45] US 2947779(1960),Idol,J. D. ,Foreman,R. W. and Veach,F. (Standard Oil Co. ,Ohio).
[46] GB 923595(1963),Bellringer,F. J. ,Brown,C. J. and Brindley,P. B. (Distillers Co. ,Ltd.).
[47] Reppe,W. ,*Justus Liebigs Ann. Chem.* ,**582**,1(1953).
[48] US 2806040(1975);US 2809976(1957);US 2925436 (1960);US 3023237(1962),Reppew,W. et al. (Badische Anilin-und Soda Fabrik AG).
[49] US 2582911(1952);US 2613222(1952);US 2773063 (1956),Neher,H. T. ,Specht,E. J. ,and Neuman,A. (Rohm & Haas Co.).
[50] Salkind,M. ,Riddle,H. and Keefer,R. W. ,*Ind. Eng. Chem.* , **51**,1232,1328(1959).
[51] Forbath,T. P. ,*Chem. Eng.* ,**69**(5),96(1969).
[52] Mcketta,J. J. ,"Encyclopedia of Chemical Processing and Design",vol. 1,p. 401,Marcel Dekker 1976.
[53] Hadley,D. J. and Evans,E. M. "Propylene and Its Industrial Derivatives",p. 476 497,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1963.
[54] US 1829208(1931),Bauer,W. (Rohm & Haas Co.).
[55] Heck,R. F. ,"Organotransition Metal Chemistry",ch. IX, Academic Press,Inc. ,New York,1974.
[56] Becker,E. I. and Tsutsui,M. (eds),"Organometallic Reactions",vol. 3,Interscience Publishers,a division of John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1972.
[57] US 3346625(1967);US 3397225(1968);US 3349119 (1967);US 3381030(1968),Fenton,D. M. et al. (Union Oil Co. of California).
[58] US 3920736(1975); US 3876694(1975), Gaenzler, W. (Röhm GmbH Chemie Fabrik).
[59] US 3579568(1971),Heck,R. F. and Henry,P. M. (Hercules Inc.).
[60] Fenton, D. M. and Olivier, K. L. , *Chem. Tech.* ,220(Apt. 1972).
[61] US 2820058(1958),Luke,O. V. ,Robeson,M. O. and Taylor,W. E. (Celanese Corp.).
[62] US 2821543(1958),Etherington,R. W. (Celanese Corp. of America).

[63] US 3014958(1961),Koch,T. A. and Robinson,I. M. (E. I. du Pont de Nemours & co. ,Inc.).

[64] GB 1107234(1968),Vitcha,J. F. and Frantz,R. K. (Air Products Ltd.).

[65] US 3051747(1962),Leathers,J. M. and Woodward,G. E. (Dow Chemical Co.).

[66] US 358702(1971);US 3574703(1971),Snapp,T. C. ,Jr. , Blood, A. E. and Hagemeyer, H. J. , Jr. (Eastman Kodak Co.).

[67] US 3247248(1966),Sims,V. A. and Vitcha,J. F. (Cumberland Chemical Co.).

[68] US 38405987(1974),Pearson,A. J. C. (Monsanto Co.).

[69] US 3933888(1976),Schlaefer,F. W. (Rohm & Haas Co.).

[70] US 2484487(1949),Caldwell,J. R. (Eastman Kodak Co.).

[71] US 3059024(1962),Goldberg,A. I. ,Fertig,J. ,and Stanley,H. (National Starch and Chemical Corp.).

[72] JP-Kokai 35933(1980), Idemitsu, H. , Kichida, M. , Nishikubo,T. and Ukai,S. (Nippon Oil Seal Industry.); *CA*,**78**,158964x.

[73] De Beneville,P. L. ,Luskin,L. S. and Sims,H. J. ,*J. Org. Chem.* ,**23**,1355(1958).

[74] Brun,P. ,Tenaglia,A. and Waegell,B. ,*J. Organomet. Chem.* , **194**,C39(1980).

[75] Aeheson, R. M. and Poulter, P. W. , *J. Chem. Soc.* , No. 2,2138(1960).

[76] Etienne,A. ,Louchambon,G. ,Givaudeen,P. and Acad,C. R. ,*Sci. Ser.* ,**283**,No. 9,C289(1979).

[77] US 2647923(1953),Burton,C. (Rohm & Haas Co.);*Org, Synth. coll.* ,**3**,576(1955).

[78] Madhav,R. ,Snyder,C. A. and Southwick,P. L. ,*J. Heterocycl. Chem.* ,**17**,No. 6,1231(1980).

[79] Thiele,K. Possett,K. and Offermanns,H. ,*Arzneim. Forsch.* , **28**,No. 11,2047(1978).

[80] Luskin,L. S. ,Snell,F. D. and Hilton,C. L. (eds),"Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis",vol. 4,p. 181ff,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1967.

[81] "Manufacturing Chemists' Association Bulletin SD-79".

bingxisuan xi juhewu

丙烯酸系聚合物　Acrylic Polymers

朱传荣　北京东方化工厂

1. **丙烯酸酯聚合物**…… 872
1.1. 物理性质…… 872
1.1.1. 玻璃化温度…… 872
1.1.2. 机械性能和热性能…… 873
1.1.3. 溶液性质…… 874
1.2. 化学性质…… 874
1.2.1. 化学稳定性…… 874
1.2.2. 交联反应…… 874
1.3. 聚合原理…… 875
1.3.1. 溶液聚合…… 875
1.3.2. 乳液聚合…… 876
1.3.3. 共聚…… 877
1.4. 制造工艺和装置…… 877
1.4.1. 生产步骤…… 877
1.4.2. 装置…… 878
1.4.3. 乳液聚合和溶液聚合实例…… 878
1.5. 分析方法…… 879
1.6. 保健与安全…… 881
1.7. 经济概况…… 881
1.8. 应用…… 881
1.8.1. 涂料…… 881
1.8.2. 织物加工…… 882
1.8.3. 造纸…… 882
1.8.4. 建材…… 882
1.8.5. 皮革…… 883
1.8.6. 胶粘剂…… 883
1.8.7. 其它用途…… 883
2. **丙烯酸及其盐类的聚合物**…… 883
2.1. 物理性质…… 883
2.2. 化学性质…… 884
2.3. 制造方法…… 884
2.3.1. 水溶液聚合法…… 884
2.3.2. 乳液聚合法…… 884
2.3.3. 皂化法…… 884
2.3.4. 喷雾干燥聚合法…… 884
2.3.5. 连续滚筒聚合法…… 884
2.3.6. 逆相乳液聚合法…… 884
2.3.7. 接枝共聚法…… 884
2.4. 毒性与安全…… 885
2.5. 经济概况…… 885
2.6. 应用…… 885
2.6.1. 分散剂…… 885
2.6.2. 洗涤剂、助洗剂…… 885
2.6.3. 防垢剂…… 885
2.6.4. 增稠剂…… 885
2.6.5. 絮凝剂…… 885
2.6.6. 吸水剂…… 885
2.6.7. 涂层剂…… 885
2.6.8. 粘结剂…… 885
参考文献…… 885

丙烯酸系聚合物是丙烯酸聚合物、丙烯酸酯聚合物以及丙烯酸盐类聚合物的总称。由于丙烯酸系单体能与多种其它含乙烯基的单体共聚，丙烯酸又能与环氧、聚氨酯、不饱和聚酯等合成树脂进行缩聚反应，使丙烯酸系单体成为生产多种合成树脂的原料。区分丙烯酸系聚合物同含丙烯酸系单体的其它合成树脂，主要以单体在聚合物构成中所占比例的多寡（一般不低于50%）以及性能方面是否居于主导地位而定。

丙烯酸系聚合物都是自由基加成型聚合物。

丙烯酸酯聚合物的产量大，应用广是丙烯酸系聚合物的主体；聚丙烯酸及其盐类，是水溶性聚合物中的一员。

1880年，Kahlbaum 在他的报告中第一次提到聚丙烯酸甲酯[1]。1901年 O. Röhm 以《关于丙烯酸的聚合产

物》为题，撰写了博士论文[2]。1914年，他还以丙烯酸酯聚合物作为橡胶代用品以及代替干性植物油作为生产油漆的原料等研究成果，申请到了专利注册[3]。但是，直到1926年，O. Röhm和W. Bauer合作开发的氰乙醇法丙烯酸甲、乙酯的生产流程投入小规模生产[4]以后，丙烯酸系聚合物才开始工业生产，并在涂料、皮革整饰和织物整理等有限范围内得到应用[5]。

1952年，乙炔羰基合成（Reppe）法丙烯酸大型生产装置投产[6]，丙烯酸系聚合物的生产开始有了比较扎实的原料基础。

1969年，美国联合碳化物公司（Union Carbide Corp.）等开发了丙烯两步氧化法生产丙烯酸的工艺流程[7]，数年内，使世界丙烯酸生产在70年代达到年产60kt的生产规模，推动了丙烯酸聚合物的迅速发展。由于丙烯酸系聚合物同其它聚合物的界限很难划清，根据从不同来源的数据和不太精确统计，目前世界生产规模，当在2000kt/a左右[8~10]。

1. 丙烯酸酯聚合物

丙烯酸酯聚合物的产品以共聚物居多，这与一些乙烯基聚合物很不相同，后者往往以均聚物占主要地位，如聚氯乙烯。

纯丙烯酸酯聚合物，都有玻璃化温度低、质地柔软等弱点，使应用受到了局限，为克服其不足，常在共聚时引入非丙烯酸系“硬”单体，主要是甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯。根据共聚体中所含非丙烯酸系第二单体的不同，丙烯酸酯聚合物，可分为纯丙（甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸酯共聚物），苯丙（苯乙烯-丙烯酸酯共聚物）和醋丙（醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚物）等不同系列。由于苯丙共聚物的重要地位，有些国家如日本，近年来，又将其单独列出，加以统计。

丙烯酸酯聚合物可以通过自由基加成聚合和离子型加成聚合[11~17]而制得。但离子型加成聚合的产物，迄今未发现有任何实际意义，故这里的叙述，仅限于自由基加成聚合部分。

1.1. 物理性质

丙烯酸酯聚合物的性质，首先决定于其分子量[18]。聚合物的性状与分子量变化的关系见表1。

表1 不同分子量的聚丙烯酸乙酯的物理性质[18]

分子量	性质
2200	粘稠无色油状物，可溶于苯，粘度低
7800	坚韧固体，有一定程度流动性，对玻璃有附着力，可拉伸成丝
24500	坚韧固体，对玻璃有强附着力，在苯中先溶胀，后溶解
41000	极坚韧，非流动性
17500	有弹性，橡胶状物质，在苯中先溶胀、后溶解，粘度高
>175000	非常坚韧，不溶于苯，可溶胀到体积增大50倍

当聚合物分子量超越一临界值时，各种性质的改变渐趋平缓。通常为无定形聚合物的丙烯酸系聚合物，这一临界值大约是10万至20万。

1.1.1. 玻璃化温度

丙烯酸酯聚合物的玻璃化温度（T_g值）决定于丙烯酸酯烷氧基碳原子数和碳链的结构。无定形丙烯酸酯聚合物在玻璃化转变区域内，其物理性质有明显变化，这与局部松弛速率有关。高于或低于转变区域，化学性质也有明显不同。玻璃化温度的测定方法和数据可查阅有关文献[19,24,25,26]。

各种丙烯酸酯均聚物的T_g值及其它性质见表2。为了比较，表3中还列出了某些甲基丙烯酸酯类、苯乙烯和丙烯腈等硬单体均聚物的T_g值。

许多物理性质在转变期内将产生很大的变化[28~30]。这些性质指的是：扭转模量[25,27,31~38]、载荷容量，硬度、

表2 丙烯酸酯均聚物的物理性质

均聚物	CAS登录号	T_g值[19,20] ℃	密度[21] g/cm³	溶解度参数[21] (J/cm³)^1/2	折射率 n_D^{25}
聚丙烯酸甲酯	[9003-21-8]	6	1.22	4.7	1.479
聚丙烯酸乙酯	[9003-32-1]	−24	1.12	4.5	1.464
聚丙烯酸正丙酯	[24979-82-6]	−45		4.4	
聚丙烯酸异丙酯	[26124-32-3]	−3	1.08		
聚丙烯酸正丁酯	[9003 49 0]	−55	1.08	4.3	1.474
聚丙烯酸仲丁酯	[30347 35-4]	−20	1.05		
聚丙烯酸异丁酯	[26335-74-0]	−43			
聚丙烯酸叔丁酯	[25232-27-3]	43	1.00		

续表

均聚物	CAS登录号	T_g值[19,20] ℃	密度[21] g/cm³	溶解度参数[21] (J/cm³)^1/2	折射率 n_D^{25}
聚丙烯酸己酯	[27103-47-5]	−57（脆化温度）			
聚丙烯酸庚酯	[29500-72-9]	−60			
聚丙烯酸2-庚酯	[61634-83-1]	−38			
聚丙烯酸2-乙基己酯	[9003-77-4]	−50			
聚丙烯酸十二烷酯	[26246-92-4]	−30（脆化温度）			
聚丙烯酸十六烷酯	[25986-78-1]	35			
聚丙烯酸2-乙氧基乙酯	[26677-77-0]	−50			
聚丙烯酸异冰片酯	[30323-87-6]	94			
聚丙烯酸环己酯	[27458-65-7]	16			

表3　硬单体均聚物物理性质

均聚物	CAS登录号	T_g值[22,23] ℃	密度[24] g/cm³	溶解度参数 (J/cm³)^1/2	折射率[19,24]
甲基丙烯酸甲酯	[9011-14-7]	105	1.17	4.5	1.490
甲基丙烯酸乙酯	[9003-42-3]	65	1.12	4.4	1.485
甲基丙烯酸正丁酯	[9003-63-8]	20	1.055	4.3	1.483
苯乙烯	[9003-53-6]	100	1.13	4.6	
丙烯腈	[25014-41-9]	105	1.184		

发粘性、抗冲击性、流动性、蠕变性、结晶性、热容、成膜性、热膨胀性和介电性能等。

图1所示为无定形和交联丙烯酸酯聚合物的扭转模量随温度变化的曲线。其中曲线1为软均聚物曲线；曲线2为硬均聚物曲线。两条曲线非常相似，只是处于温度轴的不同位置而已。共聚物的曲线必将位于两条均聚物曲线之间。共聚物中硬单体量大，则共聚物曲线趋近于曲线2。反之，则趋近于曲线1[34~41]。

聚合物的交联将能抬高并延伸橡胶态平台，但是，除非交联深度很大，T_g值的影响是很小的[36,38,41]。交联可以把两个以上聚合物主链连在一起。在实践中，丙烯酸酯聚合物的交联被运用以降低其热塑性和溶解度并提高其回弹性。有时，可使交联发生在聚合物与基材之间的反应中[32]。

1.1.2.　机械性能和热性能

聚丙烯酸甲酯，在室温下不发粘或很少发粘，是一个坚韧的、有一定硬度的橡胶态聚合物。与聚丙烯酸甲酯比较起来聚丙烯酸乙酯则更象橡胶，要软一些并更富于延展性。聚丙烯酸正丁酯则更软，而且发粘的程度也高得多。表4综合了这些聚合物的机械性能数据[42]。

在丙烯酸正烷基酯系列中，随着烷基的加长、均聚物逐渐变软。这种倾向到丙烯酸正辛酯发生逆转。烷基碳原子数再增加，就要出现侧链结晶倾向，使聚合物变脆[43]。聚丙烯酸正十六烷基酯在室温下是一个硬的蜡状物。但在其软化点以上，则又是软而发粘。

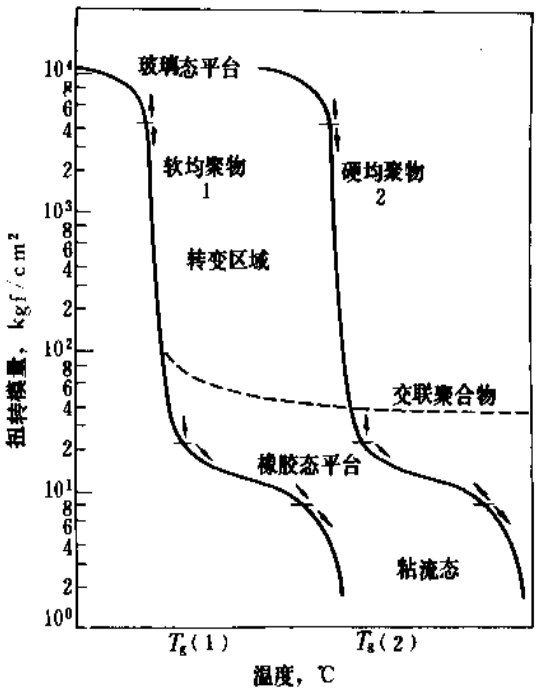


图1　无定形和交联丙烯酸酯聚合物的扭转模量-温度曲线
(1kgf/cm²=98.0665kPa)

表4 丙烯酸酯聚合物的机械性能

	伸长率,%	拉伸强度, kPa (psi)
聚丙烯酸甲酯	750	6895 (1000)
聚丙烯酸乙酯	1800	23 (33)
聚丙烯酸正丁酯	2000	2 (3)

丙烯酸酯聚合物通常是耐久的。除非条件过于严酷，其降解是缓慢的。聚甲基丙烯酸甲酯在受到强热时将会解聚，聚丙烯酸甲酯则不然。在减压下将其加热到292～399℃也只能发现小量单体[44~45]。

1.1.3. 溶液性质

丙烯酸酯聚合物的溶解性受含羟基的侧基团性质的影响。短支链丙烯酸酯聚合物相对富于极性，可溶解于极性溶剂如酮类、酯类或醇醚类中。支链加长，极性减弱，这样的聚合物可溶解于极性相对较弱的溶剂如芳香或脂肪烃中。关于聚合物溶解度问题论述的文献较多[24,49~52]。

表5和表6分别列出一些均聚物和一些溶剂的溶解度参数。

聚合物溶液的粘度，决定于聚合物溶液的浓度、分子量和组成，也决定于溶剂的组成，还决定于温度[24,53~56]。

表5 丙烯酸酯均聚物的溶解度参数

(用Small法计算数据)[36,51]

均聚物	δ, $(J/cm^3)^{1/2}$
聚丙烯酸甲酯	4.7
聚丙烯酸乙酯	4.5
聚丙烯酸正丁酯	4.3

表6 溶剂的溶解度参数[36,51,52]

	δ, $(J/cm^3)^{1/2}$	氢键强弱
石油溶剂油	3.4	弱
乙醚	3.6	中
四氯化碳	4.2	弱
甲苯	4.4	中
二甲苯	4.4	弱
甲乙酮	4.5	中
乙醇	6.2	强
水	11.4	强

1.2. 化学性质

1.2.1. 化学稳定性

丙烯酸酯聚合物具有优良的保色，耐光和耐候性。它们不易氧化，对紫外线的降解作用也不敏感[46]。在聚合物中添加如邻羟基苯酮之类的紫外线吸引剂，还可以进一步改善其紫外线稳定性[46]。

但是，它们的这些性质逊于相应的甲基丙烯酸酯聚合物。后者中α-甲基的存在使分子链的抗氧化性更佳。

丙烯酸酯聚合物比聚醋酸乙烯和醋酸乙烯-叔碳酸乙烯共聚物以外的各种醋酸乙烯共聚物有更强的耐酸、耐碱性。在丙烯酸酯系列中，最易水解的聚丙烯酸甲酯，其耐碱性也远胜于聚醋酸乙烯[57]。含丙烯酸丁酯的共聚物比含丙烯酸乙酯的共聚物更抗水解[58]。

丙烯酸酯聚合物有良好的耐油性。聚丙烯酸酯弹性体是广泛用于内燃机密封环垫的特种橡胶，它们可在180℃的温度下长时间的保持其密封性，是丁腈橡胶以后的新一代耐油耐热橡胶。

在氧的存在下，当聚合物产生自由基时，将会有氢过氧化物形成，它会造成丙烯酸酯聚合物的氧化降解。但是，除非条件严酷，氧化速度是极慢的。只有在高温、高压下遇氧，降解才会加快[44~48]。

丙烯酸酯聚合物中所含的酯基，有时含有的羧基、羟基等官能团，具有很强的氢键结合性质，因而被广泛应用于胶粘剂配方中。因同样理由，也在涂料中得到应用。

1.2.2. 交联反应

交联可以改变聚合物的热塑性质，也可以降低聚合物的溶解度。丙烯酸系聚合物可以通过一系列方法进行交联。

(1) 引入官能团于聚合物链上，通过官能团实现交联。

以各种官能单体与丙烯酸酯类共聚即可把羧基、羟基、酰胺基、环氧基等以不同密度带到分子链上。借助于热，或外加交联剂，使官能团进入某种反应，构成不溶不熔的聚合物。

热固性丙烯酸涂料就是利用这种交联机制而制成的。主要反应机理如表7所示[60]。

表7 丙烯酸酯聚合物交联机理

(1)聚合物链上的羟基（或羟甲基）+多甲氧甲基三聚氰胺

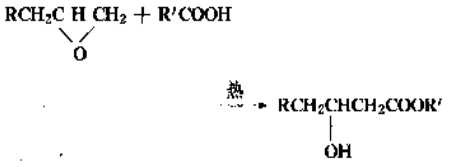
$$ROH + MeOH_2CMCH_2OMe + R'OH \xrightarrow{热} ROH_2CMCH_2OR' + 2MeOH$$

(2)聚合物链上的羧基+多甲氧甲基三聚氰胺

$$RCOOH + MeOH_2CMCH_2COMe + HOOCR' \xrightarrow{热} RCOOH_2CMCH_2OOCR' + 2MeOH$$

续表

③聚合物链上的环氧基+有机羧酸



④酰胺自交联

$$RCONHCH_2OH + R'CONHCH_2OH \xrightarrow{热} RCONHCH_2OH_2CHNOCR' + H_2O$$

⑤异氰酸酯交联

$$R'NCO + ROH \xrightarrow{室温} R'NHCOOR$$

式中　R 代表丙烯酸酯聚合物

M 代表三聚氰胺

R′ 代表丙烯酸酯聚合物(①,②,④)或烷基(③,⑤)

(2) 引入不饱和基团于聚合物链上，通过二次聚合实现交联。

把丙烯酸通过聚酯化反应引入不饱合聚酯、聚氨酯等大分子中，在大分子中引入碳碳双键，或制备丙烯酸酯齐聚物。

以多丙烯酸酯官能单体作为聚合物或齐聚物的活性稀释剂。

用以上组分组成液态无挥发分聚合物体系（涂料中称为“无溶剂涂料”）。

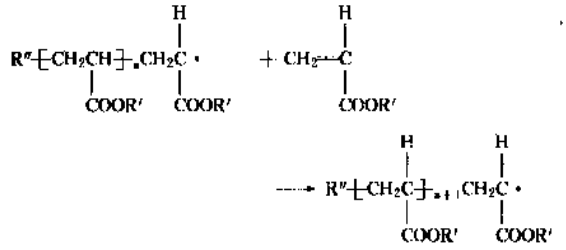
a. 常规固化　引入常规引发剂系统于体系中，实施二次引发聚合。

b. 辐射固化　引入光敏剂于体系中，成膜后以紫外光照射或以电子束辐照，实现瞬间聚合固化[59,60]。

丙烯酸酯聚合物的交联技术，仍在发展中。通过催化化学交联，实现室温固化是发展的方向之一。有关丙烯酸酯聚合物的交联化学是众多论述的主题[20,23,49,61~84]。

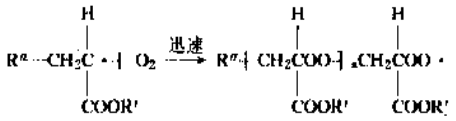
1.3. 聚合原理

丙烯酯的聚合，主要是自由基加成聚合。聚合遵循典型的连锁反应机制。链增长为头尾相接型。

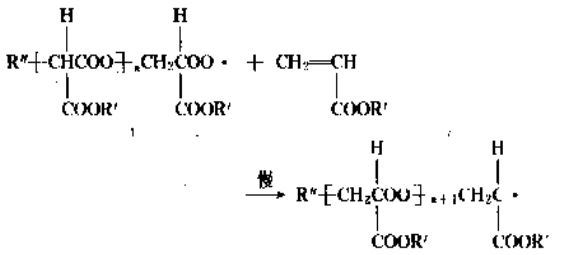


链终止既可通过偶合，亦可通过歧化。这要取决于过程的具体条件[85,86]。

丙烯酸酯的聚合显著地受到氧的阻碍。因此，在聚合中必须小心除氧。存在的氧可能与单体发生反应[87,88]，反应相当迅速。



反应生成的过氧化自由基与单体的反应都是缓慢的。



而自由基终止速度却又相对迅速，其整体结果就不仅使聚合物组成有了变化，而且单体反应速度、动力学链长、聚合物分子量都下降了[89]。

丙烯酸酯的聚合反应为放热反应。主要丙烯酸酯的聚合热如表 8 所示。

表 8　丙烯酸酯的聚合热

单　体	聚合热	
	kJ/mol	kJ/g
丙烯酸甲酯	78.7	0.912
丙烯酸乙酯	77.8	0.778
丙烯酸正丁酯	77.4	0.602
丙烯酸-2-乙基乙酯	60.7	0.331
丙烯酸	66.1	0.918

在聚合过程中，必须使聚合热及时转移散逸，否则，聚合反应将难于控制。换热是聚合物制造过程中的重大工程因素之一。

自由基加成聚合可以以多种方法进行。对丙烯酸系聚合物而言，本体聚合、悬浮聚合在实践中应用不多。重要的是乳液聚合和溶液聚合，而以乳液聚合尤为重要。

1.3.1. 溶液聚合

对丙烯酸系聚合物来说，至今，溶液聚合仍是合成涂料和胶粘剂用均（共）聚物的一个重要方法。

溶液聚合通常是间歇进行的。把单体或单体混合物加入有机溶剂中，在可溶性过氧化物或偶氮化合物引发剂的存在下，加热并维持到适当温度，聚合即得以顺利进行直到反应完成。

为了便利换热，单体可以部分地延迟而连续地添加到溶剂中。

溶液聚合法适宜制备分子量在 2000～50000 之间的

聚合物。用此法制备分子量再高的聚合物，不仅相当困难，而且所得产物粘度太高，难以处置。

一般来说，由低级醇类构成的聚丙烯酸酯可溶于芳烃、酯类、酮类和氯代烃类；不溶或微溶于脂肪烃、醚类和醇类。得自碳四以上高级醇类的聚丙烯酸酯则可溶于脂肪烃中。

溶液聚合中，溶剂的选择首先决定于上述溶解性质，然后就是毒性，挥发速度，可燃性，链转移活性和价格。

向溶剂的链转移是溶液聚合中控制聚合物分子量的一个重要因素。聚丙烯酸乙酯在各种溶剂中的链转移常数见表9[86,90~91]。

表9 聚丙烯酸乙酯在常用溶剂中的链转移常数

溶　剂	$C_s\times10^5$ (80℃)
苯	5.2
甲　苯	26.0
异丙醇	26.0
异丁醇	46.5
三氯甲烷	14.9
四氯化碳	15.5

溶液聚合中，引发剂的选择决定于引发剂在已选定溶剂中的溶解度，在聚合反应温度（通常是溶剂回流状态下）的分解速度等。

引发剂用量在单体的1～5%之间。引发剂量越小，单位重量单体被引发的链越少，聚合物分子量越高。

丙烯酸酯聚合常用引发剂包括有机过氧化物，氢过氧化物，偶氮化合物等。最常用的品种是过氧化苯甲酰，偶氮二异丁腈，叔丁基过氧化氢等。

除引发剂浓度外，引发剂品种，单体浓度，溶剂类型、反应温度都可以影响分子量。

从表9可明显看出，不同溶剂有不同的链转移性质。但是链转移剂可以提供更强的链转移性质。当要求把聚合物分子量控制在更低的水平上时，就可以在配方中使用链转移剂。硫醇类和氯代脂肪族化合物是对丙烯酸酯聚合物特别有效的链转移剂[92]。

在制备压敏胶粘剂时，在制备后交联热固性丙烯酸酯共聚物时，配方中往往使用链转移剂。压敏胶的性能须低分子量聚合物才能满足。热固性共聚物由于有二次交联因素，分子量在二次交联中可进一步提高。因而，在其制备中适当压低分子量，也是可以容许的。分子量低，则粘度低，固含度高。这对应用是有利的。还可以节省能源，节约溶剂。

1.3.2. 乳液聚合

对丙烯酸酯聚合物来说，乳液聚合最为重要。乳液聚合物广泛应用于涂料、胶粘剂和密封剂、造纸、皮革整饰，织物整理等领域。

在已成独立行业的乳液聚合物工业中，丙烯酸酯聚合物，产量上仅次于醋酸乙烯系，居第二位，质量上在许多领域是居首位的。

乳液聚合的基本组分是单体或单体混合物、脱离子水、表面活性剂（乳化剂）和水溶引发剂或引发体系。在有的乳液聚合体系中，并不单独使用乳化剂，而是靠具有表面活性的单体，引发剂的残基来发挥乳化剂的作用。

乳液聚合的最终产物为乳白到半透明的聚合物水分散系。聚合物含量可达60%或更高。常见丙烯酸酯乳液聚合物，包括苯丙和纯丙系列，其粒子的粒度范围在0.1～1.0μm之间。

按照Harkins[103]所提出的理论，在一个乳液聚合体系中，单体是以液滴状悬浮于水中的。乳化剂的主体部分，即超过临界胶束浓度的部分，在水中形成胶束。单体通过胶束的增溶作用而进入胶束。引发剂在水相中进行热分解，生成自由基进入胶束，在那里引发聚合。随着胶束中单体的消耗，在单体滴到胶束之间形成了一个单体的供应渠道。这个过程一直进行到单体滴和胶束消逝，被乳化剂包围的聚合物粒子形成而告结束。

Harkins的理论是以水不溶的非极性单体为对象而推导的。对日益繁杂的乳液聚合体系是不能普遍适用的。对水溶的极性单体乳液聚合体系，这个理论必须修正[104~105]。实际上，每一个乳液聚合体系，其机制都有其各自的特点。

乳液聚合的共同特点是聚合速度快，产物分子量高，浓度高、低粘高。聚合过程中遇到的在搅拌-传热、传质等方面的困难，比起在溶液聚合中所遇到的要小的多。乳液聚合相对于溶液聚合的又一优点是不使用有机溶剂，从而节省资源，无火灾危险，有益于人身安全和环境保护。

在丙烯酸系乳液聚合物的制备中，所用乳化剂有阴离子型和非离子型两类。前者有用量小，粒度细的优点，但以之制成的乳液稳定性差；后者用量多，粒度粗，单用于聚合物性能不利，但他们却可以补阴离子型乳液稳定性的不足。因此，在实践中，以阴离子和非离子混合使用的情况很多[93~96]。

常用阴离子型乳化剂有烷基硫酸钠、烷基苯磺酸钠，二烷基-2-磺基琥珀酸钠、烷基烯丙基聚氧乙烯磷酸钠、聚氧乙烯烷基酚醚顺酐加成物钠盐等。常用非离子型乳化剂有聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚等[97~101]。

对丙烯酸酯聚合物来说，乳化剂按单体计算的常规用量为：阴离子型0.1～1.0%；非离子型5～10%；混合使用时酌减。乳化剂浓度低，则粒度细；浓度高，则粒度粗。

调节乳化剂的用量和添加方式（一次或多次添加），不仅可以左右平均粒度，而且可以调节粒度分布的宽狭。

常用水溶性引发剂有过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠等。

过硫酸盐通过热分解而产生阴离子自由基，从而引发单体的聚合。热分解在恒温下是一级反应[102]。在某些还原剂和小量多价金属盐存在下，反应会大大加速[93]。由引发剂、还原剂、多价金属盐组成的引发剂体系叫做氧化还原体系。以之作为引发剂，聚合可在比热引发低得多的温度下进行。而且聚合速度更快，聚合物分子量更高。

过硫酸盐对单体的常规用量在0.1～3%之间。用量大时，分子量低，用量小时，分子量大。

1.3.3. 共　聚

丙烯酸酯聚合物以共聚物居多。聚合技术，特别是交联型聚合技术的发展，使共聚物的单体构成，日益复杂化。四元、五元共聚物，十分普遍；也有多达七元、八元的。重要的丙烯酸系和非丙烯酸系单体的共聚参数见表10。

表10　重要单体的共聚参数

单体(M_1)	共聚参数			
	竞聚率		Q	e
	r_1	r_2(苯乙烯)		
丙烯酸甲酯	0.14	0.68	0.43	0.73
丙烯酸乙酯	0.16	1.01	0.34	0.58
丙烯酸正丁酯	0.21	0.80	0.43	0.53
丙烯酸-2-乙基乙酯	0.26	0.94	0.41	0.39
丙烯酸	0.25	0.23	1.14	0.90
甲基丙烯酸甲酯	0.46	0.52	0.74	0.40
丙烯腈	0.06	0.42	0.51	1.14
甲基丙烯酸	0.61	0.20	1.59	0.66
苯乙烯			1.0	−0.8
醋酸乙烯	0.01	55	0.026	−0.22

丙烯酸酯类单体与其它乙烯基单体共聚的结果，使共聚物的玻璃化温度得以调节，软、硬程度符合需要，共聚物的性能，如耐水、耐碱、耐光性等，也都可得以改善。与甲基丙烯酸甲酯、氯乙烯之类“硬”单体共聚，共聚物具有内增塑性质，使“硬”单体均聚物在应用时不必再外加增塑剂，避免了外增塑均聚物因增塑剂迁移、挥发而出现的性能下降的缺陷。丙烯酸酯与其它乙烯基单体易共聚的特点见表11。

在进行共聚时，对参与共聚的各个单体的共聚性质，必须充分了解。易共聚单体的共聚结果，其分子中单体单元的分布，虽然是随机的，但大致是均匀的。反应性相差悬殊的单体，共聚时，反应性强的单体消耗快，弱的消耗慢，这样，单体的组成就会随着反应进行的时间而变化，导致了共聚物组成的相应变化。极端的情况下，最晚形成的聚合物也很可能是均聚物。而共聚产物，实际上是不同分子结构的共聚物的混合物。

表11　丙烯酸酯与其它单体（按1∶1比例）共聚的相对易发生性

单体2	单体1		
	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸正丁酯
丙烯腈	53	46	74
甲基丙烯酸甲酯	50.3	30.6	14.6
苯乙烯	21	16	26
醋酸乙烯	1.1	0.7	0.6
偏氯乙烯	100	52	55
氯乙烯	2.7	2.1	1.6
丁二烯	6.6	4.7	8.1

注：表中数据在25以上者，均可望有良好的共聚发生。数据低则意味着共聚性质不够理想。

为防止出现这种情况，在进行共聚时就可以采用特殊的投料方式：反应快的单体慢速添加，反应慢的则快速添加[106,107]。

但是，也有特意追求某种组成不均匀状况的，其目的是平衡聚合物的性能。这时，单体混合物可以连续添加，也可分阶段添加，连续添加的单体混合物，其组成可以因时变化；分阶段添加的单体混合物，其组成各不相同[108～110]。这样进行聚合就可以构成所追求的差异。乳液聚合中的核壳共聚技术，种子聚合技术等，就是为此发展起来的。投料方式上的变化，有时甚至可导致接枝和嵌段共聚的效果[111]。

丙烯酸系单体在多种合成的[112～113]或天然的[114～116]聚合物上的真正接枝共聚，也在许多文献中提到。

1.4. 制造工艺和装置

由于丙烯酸酯聚合物多数是共聚物，故产品品种多，组分杂，其制造过程只能是间歇过程。

丙烯酸酯聚合物中，乳液聚合物产量最大，溶液型次之。两者生产过程大致相同，设备亦类似。

无论乳液聚合或溶液聚合，其主体步骤都是聚合步骤，主体设备是聚合釜。

主体步骤前的准备步骤是按配方配料。

主体步骤的后处理步骤是使生成聚合物在所有指标方面符合成品规格。

1.4.1. 生产步骤

(1) 前准备　配方中的固体原料须加以溶解或稀释，使成液态。有的配方组分从贮罐直接计量后投入聚

合釜；有的配方组分须经混合后，按一定速度流量，连续地或分批地投入聚合釜。对乳液聚合来说，混合过程通常是预乳化过程。由于聚合物，特别是乳液聚合物，组分繁杂，投入量相差悬殊，组分单独投入的情况多，因此，前处理步骤要求使用较多的大大小小的容器。

(2) 聚合 聚合过程是放热过程，要求在一定温度下进行。进行中，不断地接受配方组分的投入，当参与聚合反应的全部组分投入完了，反应混合物经历了操作过程要求的温度-时间聚合过程处理后，聚合过程终结。

(3) 后处理 在后处理过程中，大致包括调节聚合过程产物 pH 值的步骤，包括调节产物固体含量的步骤，包括残余单体消除的步骤，包括过滤的步骤，包括二批或更多批混合，使成品性能规格更为恒定的步骤。

1.4.2. 装 置

典型乳液聚合过程装置如图 2 所示。

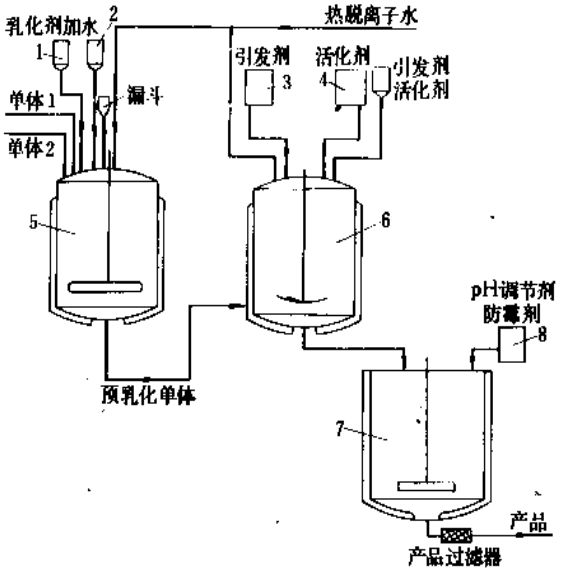


图 2 乳液聚合装置

1，2，3，4，8—高位槽；5—预乳化罐；6—聚合釜；7—成品调节罐

图 2 所示为预乳化氧化还原乳液聚合的流程装置图。这是当代丙烯酸系乳液聚合装置中应用较为普遍的一种典型布置。这种布置是可以改变的，或繁或简。例如，当不使用预乳化法时，一部分单体就将有必要从贮罐直接进入聚合釜，至少配管上要有变化。又如，当使用单体混合物组成连续变化的梯变投料法时[107]，就有必要布置更复杂的投料体系以取代预乳化罐等等。当不使用氧化还原聚合方法时，活化剂投料系统就是多余的。

全部设备管道要求使用普通不锈钢。这主要是为了保证产品颜色，避免污染产品和对聚合过程的干扰。配方组分中不存在强腐蚀性成分。

为保障反应过程精确进行，在过程的计量方面应作较大改进。例如，前准备系统中的所有向聚合釜投料的容器可支撑于电子秤的压敏元件上。引发剂、活化剂等微量成分的添加使用微动作的重量或容量流量计等。

包括聚合釜自动控温和投料速度自动调节在内的整个工艺过程可实现计算机程序控制。

聚合釜搅拌器形式和转速是一个对聚合过程有重大影响的因素。图 2 显示的是三翼后掠式搅拌器。这是一种对乳液聚合较为适用的搅拌器形式。但是，搅拌器形式并无定型，四或六翼推进式等类型式搅拌器亦多样采用。不同的搅拌器型式，在聚合反应的不同阶段，要求不同的转速。当代聚合釜，多装备特定转速范围内的无级变速器。使用变频电机最为便利。

乳液聚合是一个精细过程。在整个投料系统中须遍设在线过滤器以防止杂质进入反应体系，管线阻塞，保证反应正常进行。成品过滤，滤除反应中出现的团、块、渣以及偶然进入的杂质，尤为重要。过滤器类型甚多。以布袋过滤最为简便有效。振动筛使用亦较广泛。

象其它间歇过程装置一样，乳液聚合设备也大型化了。当前，50m³ 聚合釜已不罕见。大型釜换热成为更艰巨的问题。于是，釜外循环换热就成了大型釜的附加设备。以冷媒代替冷却水亦属有效措施。冷媒的使用对氧化还原聚合反应尤其重要。

但是，丙烯酸系乳液聚合物品种太多。5m³ 的釜仍有其存在价值。10～20m³ 中等容量聚合釜使用最为普遍。

过程中传输物料，除利用重力外，泵是必须的。前准备系统，处置的属于一般有机品或无机物溶液，所用的是一般的不锈钢离心泵，无特殊要求。

后处理系统，处置的是非均相的乳液，存在稳定性问题。要求使用低剪力泵。如隔膜泵。

应用于丙烯酸系乳液聚合物制备的聚合釜，因聚合反应迅速，且在沸点以下进行，不要求配备回流冷凝器。但是丙烯酸系溶液聚合物的制备，多数在回流状态下进行。聚合釜必须配备回流冷凝器。这是两种聚合过程对设备要求的第一个不同点。

丙烯酸系溶液聚合物成品的过滤也不同于乳液的过滤，要求使用密闭式板式过滤机。

当然，溶液聚合过程对安全有更高的要求。

此外，乳液聚合过程设备可适用于溶液聚合。溶液聚合过程专用设备，与乳液聚合设备相比较，可以简单得多。

1.4.3. 乳液聚合和溶液聚合实例

1.4.3.1. 丙烯酸系乳液聚合物的制备 以应用较普遍的丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸聚合物乳液的制备为例，说明如下。在此项制备中，使用氧化还原，预乳化液逐步添加的聚合方法。过程叙述参见图 2。

表12　EA/MMA/MAA乳液聚合物制备过程中的物料衡算，kg[117]

物料	单体预乳化	聚合釜投料	一次引发	二次引发活化	三次引发活化	引发剂连续添加	活化剂连续添加	追加引发剂	产品调整	成品
丙烯酸甲酯（EA）	16051									
甲基丙烯酸甲酯（MMA）	1932									
甲基丙烯酸（MAA）	454.5									
聚氧乙烯壬基酚醚（70%）（40mol/氧化乙烯）	1295.5	133								
脱离子水	10954.5	8634	151	151	2.4	659	645.5		1418	
过硫酸铵			3.5			23.6				
亚硫酸氢钠				2.8			35.9			
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$					0.3					
叔丁基过氧化氢								7.3		
KOH（45%）									232	
防霉剂									20.5	
合计	30687.5	8767	154.5	153.8	2.7	682.6	681.4	7.3	1670.5	42807.3

配方和技术规格 EA：MMA：MAA＝87.0：10.5：2.5；T_g 计算值　约－10℃；固体含量　45.9%；产率　97%；单体：乳化剂（非离子）＝100：5.4；单体：引发剂＝100：0.15。

将单体、乳化剂和水送至预乳化罐搅拌、冷却至10～15℃；将催化剂和活化剂在高位槽3和4中配成溶液；将部分水和乳化剂送入聚合釜内。将预乳化罐中部分预乳化液送入聚合釜。调整温度，氮吹扫（见图2）。

经三次引发剂-活化剂添加，聚合反应发生，反应混合物温度从10℃升至58℃。开始逐渐添加预乳化罐中余下的预乳化液；同时连续添加引发剂-活化剂。连续添加时间，视聚合釜换热能力而定，大致在4h左右。添加完了，继续搅拌半小时，聚合完成，产物排至成品调节罐中。调整固体分，pH，添加防霉剂。过滤产物，成为成品。过程终了。

以50m³聚合釜为例，上述乳液聚合物之物料衡算如表12所示。在有效生产时间按80%计算，单体添加按4h计算的情况下，聚合釜日生产能力约为100t。

1.4.3.2.　丙烯酸系溶液聚合物的制备　与乳液聚合物相比，丙烯酸系溶液聚合物的制备要简单得多。举例如下[118]。

溶剂和引发剂

醋酸乙酯	61.4
过氧化苯甲酰	0.1

单体

丙烯酸乙酯	36.5
丙烯酸	2.0

将溶剂和引发剂投入聚合釜中，加热至回流（约80℃）。投入相当于单体总量的40%的单体。余量单体分四批于2h内间隔添加。保持回流24h，冷却、过滤，即得产品。

1.5.　分析方法

丙烯酸系乳液和溶液聚合物的分析检测有常规和非常规之分。前者涉及产品规格，后者涉及产品的基本性质。一些项目针对产品（乳液或溶液）自身，另一些项目针对聚合物及其游离膜。所有检测项目和每一检测项目的适用方法见表13。

丙烯酸系乳液和溶液聚合物为精细化工产品。经配方、加工后在不同领域应用。某一具体产品之质量如何，只有根据应用领域的特定要求进行专门测试才能最后决定。有机化合物的纯度和杂质分析直接地表现其质量水平；聚合物众多检测项目检测结果只能间接地指导聚合物应用性能的提高。

丙烯酸系聚合物分析方法有许多论述[119～122]。

聚丙烯酸酯产品中，乳液型聚合物为主导品种。因共聚组成变化大，应用领域广，品种可多达数百种。通常，按其膜的软硬分为极软、软、中、硬、极硬五类。五类之相应 T_g 值（或最低成膜温度）大致为：

极软	软	中	硬	极硬
<－20℃	0℃左右	5～10℃	20℃左右	>30℃

表 13 丙烯酸系乳液和溶液聚合物检测项目和方法

项 目	乳液聚合物	溶液聚合物
产品性质检测		
外观（常规）		目测
颜色（常规）		格氏（Gardner）比色
粘度（常规）	Brookfield 回转粘度计	格氏粘度计
固体分（常规）		烘箱或红外灯干燥至恒重
pH（或酸值）（常规）	pH 试纸或 pH 计	碱滴定
离子性质（产品说明）	制造商根据聚合物配方性质说明	
残余单体含量（非常规）		气相色谱（GC）
含渣量（非常规）	过滤、烘干至恒重	
表面张力（非常规）	表面张力计	
粒度和粒度分布（非常规）	超离心或光散射粒度分布仪或电镜	
冻融稳定性（非常规）	-10（或 20℃）16h/常温 8h	
机械稳定性（非常规）	不破乳循环数强剪力搅拌出渣率	
化学稳定性（非常规）		
对颜/填料	测试物实际混合后均匀度和稠度稳定性	测试物实际混合后均匀度和稠度稳定性
对电解质	$Ca(OH)_2$ 破乳现象观察	
对有机物（溶剂、添加剂）	测试物实际混合后观察破乳现象	测试物实际混合后混浊度
相容性	测试物实际混合后观察破乳现象	测试物实际混合后混浊度
贮存稳定性（非常规）	长周期观察粘度变化结皮、破乳、析水	结皮、混浊沉淀
最低成膜温度（非常规）	MFT 测定仪	
聚合物性质检测（非常规）		
T_g 值		示差扫描量热计（DSC）
分子量和分子量分布		凝胶渗透色谱仪（GPC）
官能团种类、含量或分布密度		红外光谱
膜性质检测（非常规）		
拉伸强度		Instron 非金属材料试验机
伸长率		Instron 非金属材料试验机
耐水性（冷、热、沸）		游离膜浸渍
耐化学品性（酸、碱、盐、有机化学品，动、植物油、矿物油等）		游离膜浸渍
透（吸）湿性		透湿计
透气性		气体渗透仪
光泽		多角光泽计

按 T_g 值区分的五类品种，各有所用。总括起来，可覆盖从压敏胶粘剂（极软）经建筑密封剂、织物、皮革、纸张整理剂（软到中）到建筑和工业涂料（硬到极硬）等全部应用领域。

供不同用途的典型聚丙烯酸酯乳液，其规格如下所列。

	硬	软
聚合物类型	热塑	胶膜
总固体份，%（重量）	45	58
pH	8.5	4.3
粘度(25℃)，Pa·s	9.0×10^{-2}（Brookfield 粘度计，3号转子，60r/min，）	0.400（Brookfield LVT 型粘度计，2号转子，60r/min）
相对密度（20℃）	1.046	1.08
表面张力，N/m	3.8×10^{-2}	4.6×10^{-2}
粒度，μm	0.15	
玻璃化温度，℃	25	-16
最低成膜温度，℃	21	
稳定性		

机械性能		优
抗电解质		优
抗冻融		抗
膜性能		
拉伸强度，Pa（psi）		2.21×10^6（320）
伸长率，%		600（烘干）1750（常温干）
用途	维护涂料用胶粘剂	织物整理剂 建筑密封剂

1.6. 保健与安全

丙烯酸酯聚合物本身是没有毒性的。若干国家，如美国食品和药物管理局（FDA），明文允许其用于食品包装物中。但是，在乳液和溶液聚合物的生产和二次加工中涉及到保健与安全问题。问题在于单体或残余单体在生产和加工过程中的影响。安全与保健须知与单体同（见丙烯酸及其衍生物）[123]。

因溶剂存在，丙烯酸系溶液聚合物易燃易爆，生产与应用中，应按甲级防爆处理。

1.7. 经济概况

目前全世界乳液聚合物产量约为 5.00×10^6t/a（以50%含固量计），其中丙烯酸系约占40%左右，即产量约 2.00×10^6t/a[124]。

根据美国化学经济手册数据预测，1989年，美国、西欧、日本的丙烯酸系乳液产量分别为 8.36×10^5t/a、6.96×10^5t/a、1.76×10^5t/a。三地区总产量达 1.708×10^6t/a。占世界预计产量的85.4%。

中国丙烯酸系乳液聚合物的研制始于60年代，受原料来源限制，直到80年代中，生产和应用始获迅速发展。1989年，全国估计产量为50kt左右。本世纪末，生产规模将达 1.0×10^5t/a或更多。

丙烯酸系溶液型聚合物的世界生产规模总量不足 5.0×10^5t/a，远低于乳液型聚合物的产量。根据美国化学经济手册数据测算[125]，美国、西欧、日本1986年的产量分别为 1.88×10^5t、约 1.0×10^5t、1.08×10^5t。三地区合计为 3.96×10^5t/a。占世界生产规模的80%以上。

中国丙烯酸系溶液型聚合物有20年以上的生产历史。受资源和应用需求限制，产量很小。80年代中期以来，在资源扩大，需要增加的刺激下，目前生产规模已突破每年万吨。

溶液型聚合物的生产和应用带来资源、能源的浪费，以及保健、安全、环保等问题。若干年来，以水溶性、乳液型以及其它无溶剂型聚合物取而代之的呼声甚高。但是取代工作的进展很不理想。在可以展望的未来，溶液型聚合物将继续存在。不过，在选用溶剂品种、降低用量和提高聚合物溶液的固含量等方面，将有进展。

丙烯酸酯聚合物具有保光、保色、耐候、耐水等一系列优点，这是这类聚合物取得今日之地位的主导因素。但是，丙烯酸酯价格较昂贵，与其它加聚型单体比较，价格高出一倍或以上。这无疑是限制其发展的因素。

1.8. 应　用

丙烯酸酯聚合物，主要是乳液聚合物，有极广泛的用途。有较大应用规模的用途有：涂料、织物和无纺布、造纸、皮革、建材和压敏粘合剂。

不同国家，应用各有侧重，但倾向是一致的，即占第一位的用途为涂料，约为35%左右。织物占第二位，约30%，建材约20%，其余三领域均在5%左右。

中国情况有所不同。占首位的应用为织物加工。涂料应用尚处于后列，这与消费水平和消费结构有关。

1.8.1. 涂　料

聚丙烯酸酯涂料是目前合成树脂涂料中仅次于醇酸树脂涂料的一个大类。但其应用领域之广，应用方式之多，则又超过醇酸树脂涂料，人们有理由期望，有朝一日，聚丙烯酸酯涂料会全面超过醇酸树脂涂料而居首位[176]。

首先，聚丙烯酸酯乳胶漆已成为最重要的乳胶漆品种之一。建筑内外墙装修兼宜。这一点胜过仅供内用的聚醋酸乙烯乳胶漆。有光聚丙烯酸酯乳胶漆正在逐步取代醇酸磁漆，被广泛用作门窗涂料。近年来，在开发室温交联型乳液聚合物方面不断取得进展，门窗漆的一项关键性能——抗压粘性将不再成为乳胶漆推广的障碍。

以聚丙烯酸酯乳液为基础，可制得乳胶型金属防锈漆和相配套的金属维护面漆。这个配套体系，除不宜应用于重腐蚀场合外，可用于船舶的上层建筑内外、工业区塔器、贮槽、管架的保暖，以及各种轻至中度防腐蚀用途。

聚丙烯酸酯涂料的又一重大应用为工业制成品涂装。

热塑性溶液型涂料是最早开发的汽车漆品种，迄今仍有使用。与早期品种相比，当代品种其喷涂时之含固量已有成倍提高。溶剂消耗相对下降。

热固型溶液涂料是60年代出现的令人瞩目的汽车漆品种。它以极其优越的耐久性，配用特种铝粉制成的闪光漆而得到世界汽车工业的青睐。迅速动摇了氨基醇酸型汽车漆的地位。当代，在汽车、家用电器、仪器仪表、彩色预涂钢板等领域，它是与聚酯、醇酸并列的重大品种。这类涂料有数种热交联机制。不同机制在涂料配方中均有应用。应用最为普遍的是含羟-羧基官能聚丙烯酸酯与改性三聚氰氨树脂配伍的外交联氨基丙烯酸型。

环氧丙烯酸外交联型，含酰氨基、羟甲基、环氧基的自交联型也有不同程度应用。

含羟基丙烯酸酯共聚物可充当聚氨酯涂料的交联

剂。丙烯酸-聚氨酯涂料可常温干燥。这对大型车辆、飞机、设备的涂装有很大吸引力。

在新型光固化和电子束固化涂料中，丙烯酸系单体既是树脂的重要成分，又是取代苯乙烯传统地位的新型活性稀释剂。这类涂料在预涂（漆）木材工业中有极重要的地位。

丙烯酸系粉末涂料，其涂层的耐久性最佳，但开发的历史不如聚酯、环氧粉末涂料悠久，应用也还不普遍。丙烯酸树脂粉末是通过乳液聚合，经后处理而制成的。

丙烯酸酯热塑性溶液聚合物还是良好的多功能增塑剂，广泛应用于硝酸纤维涂料，过氯乙烯和氯乙烯共聚物涂料等多种涂料之中。

中国聚丙烯酸酯涂料近来有很快发展，1989年，产量已接近30kt/a的规模[127]。预期在本世纪末，产量将超过50kt/a。

1.8.2. 织物加工

变化丙烯酸酯单体的比例，使用不同的官能性丙烯酸系单体，可使聚丙烯酸酯出现从极软到甚硬的变化。加上它们的牢度优良，使之在（编）织物，包括无纺（织）物领域拥有广泛用途，应用于这些领域的主要是乳液聚合物[128]。

以乳液为整理剂，可赋予织物以不同的手感，从柔软而滑腻，到坚挺而富于弹性；可使毛织物防缩，可增加织物的耐磨性质。

聚合物乳液是无纺布、喷胶棉的最重要的胶粘剂[129]，也是最重要的织物涂料印花胶粘剂，又是同样重要的织物或非织物植绒胶粘剂。

聚丙烯酸酯橡胶的溶液被广泛用作织物的涂层剂[130]。以之制成的涂层织物是雨伞、防寒服、帐篷、苫布的面料。近年有以乳液取代橡胶溶液的不断尝试以减少资源的浪费和环境的污染。但是，涂层的耐水效果欠佳仍是一个障碍。

涂层剂配方中可加入相当数量的填料、颜料及其它成分。这类涂层剂可用于地毯贴背。织物阻燃、窗帘遮光、沙发面料等用途。

除常规涂层织物外，还有稳定泡沫涂层，压碎泡沫等新的涂装技术得到普及，并从而出现了许多新的织物产品。使用涂层剂的优点是使涂层织物具有种种功能，如斥水、透气、导电、闪光等等而扩大了织物的应用范围，得到人们的喜爱。

在北美、西欧、日本，聚丙烯酸酯乳胶是重要的织物整理剂。例如，85%左右的花布和相当数量的染色布是使用以聚丙烯酸酯乳胶制成的涂料印花浆进行。涂料印花或染色技术印制而成的。涂层织物在装饰布、服装面料中也已经普及。

中国聚丙烯酸酯乳液在织物领域的应用开发较早，迄今已有20余年历史。80年代以来，应用得到了较快发展，各种用途都得到了不同程度的开发，从事织物整理用乳液生产的厂家数以百计，相当数量的印染厂家，其它类型织物整理厂家配备了新型整理设备，以所生产的，数量已达近30kt/a的织物整理用乳液，生产了众多的织物新产品。在中国，纺织工业已是丙烯酸工业的第一大用户。但是，与发达国家相比，普及程度仍有较大差距，发展的潜力仍是巨大的。

在纺织工业所用乳液聚合物中，以交联型，特别是含丙烯酰胺衍生物的自交联型为主。

1.8.3. 造 纸

聚丙烯酸酯乳液在造纸工业中有三大用途：(1) 涂布纸涂层胶粘剂，(2) 干浸渍增强剂，(3) 湿添加增强剂。

涂布纸和纸板是造纸工业的重大品种。发达国家，其产量可达造纸工业总量的1/3。为此，消耗巨大数量的涂层胶粘剂。

为造纸工业所采用的涂层胶粘剂有聚丙烯酸酯乳液和丁苯乳胶两大系列，性能上互有短长。聚丙烯酸酯保色性优良是一大优势，丁苯乳胶价格较为低廉[131]。

中国涂布纸生产近年发展较快，聚丙烯酸酯乳液的应用已有所普及。

1.8.4. 建 材

聚丙烯酸酯乳液作为建筑材料有四大用途：(1) 墙体装修，(2) 嵌缝密封，(3) 饰面材料粘贴，(4) 混凝土和砂浆增强。

作为装修材料之胶粘剂，与聚丙烯酸酯涂料有所交叉。通常以厚涂层，有花纹，加颗粒状骨料之涂料品种列为建筑装修材料。

在西欧、日本，此类装修相当普及，在中国，此类涂料装修近年也已蔚然成风。对建筑物的美化和保护，这种装修起到了重要的作用。其使用寿命之长逐渐为人们所认识。

聚丙烯酸酯乳液密封材料是与有机硅，聚氨酯、聚硫、丁基橡胶并列的五大密封材料之一。五种之中，以聚丙烯酸酯型价格最为低廉，耐久性亦佳。适用于门框、窗框、壁板以及玻璃、金属之间的密封[132]。

聚丙烯酸酯乳液胶粘剂被广泛应用于室内瓷砖等饰面材料之粘贴。与水泥砂浆，沥青胶粘剂等传统胶粘剂相比，粘贴效率高；粘接层薄，能大大降低建筑物之荷重；属于无害作业，有利于建筑工人的保健、安全和环境保护。而且，水泥砂浆不能粘贴的饰面材料如玻璃、塑料，人造和天然大理石等，均可用这种乳液型胶粘剂粘贴。

以乳液增强之混凝土和水泥砂浆，其强度和附着力均有很大提高。

1.8.5. 皮　革

在轻革（铬鞣面革）的生产中，加脂和饰面作业均有聚丙烯酸酯用于其中，饰面是主要用途。

中国制革工业以聚丙烯酸酯乳液为轻革饰面已有25年以上历史。从普及程度看，居各应用领域之首。

1.8.6. 胶 粘 剂

α-氰基丙烯酸酯聚合物对一系列的基材如金属、塑料、橡胶等，无论同种或异种材料之间来说，都是强力胶粘剂。而且，只须把单体涂在粘接层面上，不必加催化剂，不必加热，就可以快速完成粘接，达到很高的粘合强度。由于它们的这种独特性能，α-氰基丙烯酸酯聚合物已成为极重要的胶粘剂品种。在中国，被泛称为502胶。构成胶粘剂的酯类主要是甲酯或乙酯。对有些用途来说，无需加入任何其它成分，即以单体为胶。但通常是把单体与若干种添加剂配成产品后出售。常用添加剂组分有阻聚剂（阳离子和自由基型兼用），增粘剂、增塑剂等。

丙烯酸乳液或溶液聚合物是目前最重要的压敏胶品种[133]。其地位已超过传统的橡胶型压敏胶，由于环保法规的限制，乳液型压敏胶呈发展趋势，溶液型则逐步趋于萎缩。同样理由，无溶剂液态型和热熔型丙烯酸系压敏胶也在发展。

使用丙烯酸系压敏胶的主要制品是双向拉伸聚丙烯（OPP）封箱胶带。此外，自粘商标，双面粘接胶带，发泡材料胶带，绝缘胶带，荧光标志金属箔等特种胶带，铝合金制品的保护膜以及医生、药用等卫生材料的制造也广泛地使用着聚丙烯酸酯乳液。

1.8.7. 其它用途

丙烯酸系树脂乳液与各种乳化蜡配合可制成地板光亮剂和水基皮鞋油；在陶瓷生产中当作临时粘合剂。

通过乳液聚合制成的丙烯酸酯型（ACR）聚氯乙烯抗冲添加剂，加工助剂在同类产品［MBS、（甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物）、EVA（乙烯-醋酸乙烯共聚物），CPE（氯化聚乙烯）］中性能最佳，用量已占各类之首。

聚丙烯酸酯乳液可喷涂在柠檬科树叶和果实表面以控制油点病[134]。

聚丙烯酸酯橡胶之耐热性可达约180℃，远优于丁腈橡胶（约120℃），可用以制造内燃机系统的密封环、垫，胶管等，是最重要的特种耐油橡胶之一（见橡胶2. 合成橡胶）[135]。

此外，聚丙烯酸酯乳液和溶液还可用于聚氯乙烯和聚氨酯人造革的表面处理；用作片剂药品的包衣剂；用于静电摄影感光纸的生产等。

2. 丙烯酸及其盐类的聚合物

聚丙烯酸及其盐类为水溶性树脂（见水溶性树脂）的成员之一。这个成员，也是由不同分支和系列的产品构成的。

首先是均聚物，包括聚丙烯酸，也包括众多的盐类，如钠、铵、钡、锌、钙、镁、盐等。盐类中，成为一个产品，具有其重要性的是钠盐，在一定程度上还有铵盐。

均聚物又以不同的分子量而成系列。分子量范围从10^3到10^7不等。不同分子量段的产品有不同的性质和用途。

其次是共聚物。在丙烯酸酯聚合物乃至其它乙烯基以及其它类型聚合物中，几乎普遍有少量丙烯酸存在。这不属于现在所讨论的范畴。属于此类的共聚物必须是水溶的，或者是所谓的碱溶的，即，产品可能以乳液状态出现，经加碱中和后成为水溶。符合此条件的共聚物，其丙烯酸含量须高到一定的水平，例如，50%以上。

常用共聚单体有丙烯酸甲酯、丙烯腈、丙烯酰胺等。聚丙烯酰胺自身亦为水溶性聚合物，因此在共聚时，丙烯酸含量可不受上述限制。聚丙烯酰胺-丙烯酸共聚物是重要的产品。

丙烯酸接枝于淀粉可成为具有吸水性的接枝共聚物。近年，这类产品得到极迅速的发展，号称为超吸水剂。

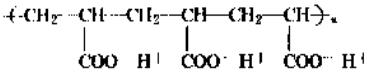
作为水溶性树脂，聚丙烯酸及其盐类既能够改变水溶液或水分散体系的性质，又能成膜。其应用是发挥了此种性质。

聚丙烯酸及其盐类作为分散剂、增稠剂、絮凝剂、涂层剂、吸附剂、胶粘剂在涂料，织布和织物整理、水处理和废水治理、日用化学品、采油采矿、冶金、园艺绿化、铸造、农药化肥制剂等众多领域中得到极广泛的应用。

2.1. 物理性质

聚丙烯酸为透明、硬、脆固体，其T_g值为106℃。它遇水膨胀，软化，在潮湿空气中迅速吸水。

聚丙烯酸及其钠盐可溶于水和极性溶剂。在水中离解为链状离子。



聚合物水溶液为非牛顿流体。溶液粘度因聚合物分子量、浓度、中和度和离解度的不同而有特异变化。高聚合度聚丙烯酸水溶液更具有触变性。聚丙烯酸及其盐类的一些重要应用正是利用了这种变化。

聚丙烯酸钠对聚合物乳液有增稠作用，其作用机制是一个水溶性聚合物分子可以吸附几个乳液粒子，导致分散体系整体地形成三维网状结构。对这一机制，宫井有详细的论述[139]。

低聚合度（分子量10^3～10^4）聚丙烯酸钠有分散作用。在分散中起作用的是离子键力，范德华力和氢键力。关键是分散剂吸附于被分散固体粒子之表面，通过静电斥力导致了分散体系的稳定化[140,141]。

高分子量（10^6以上）聚丙烯酸钠有絮凝作用。这是聚丙烯酸钠对悬浮于水介质中的细粒子产生非离子性吸附，使粒子之间产生交联的结果。絮凝剂用量十分重要。用量过多，久而会导致絮凝粒子的再分散，并使分散体系稳定化。见图3[142]。

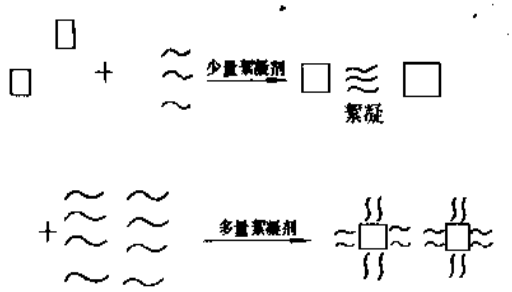


图3 高分子絮凝剂絮凝机制模型

聚丙烯酸还有良好的成膜性，这是其做为涂层剂应用的基础。

聚丙烯酸盐对金属及其它多种表面有极强附着力、粘合力。这一性质涉及其作为涂层剂和粘结剂的应用。

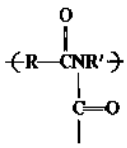
2.2. 化学性质

聚丙烯酸或其盐类，可以与醇类、环氧化合物等反应，生成相应的聚丙烯酸酯。当使用多元醇时，则可以导致聚合物的交联。

在聚丙烯酸水溶液中，添加钙、钡、锶、镁、锌、铝的氯化物，在特定pH下成盐并产生不溶性凝胶。

聚丙烯酸能与某些物质，例如粘土、聚醚、聚酰胺等形成络合物。这种性质既可以导致某种应用（例如，与粘土络合形成土壤中的团粒结构从而可作土壤改良剂），亦可构成对某种应用的妨害（例如，作为上浆剂与聚酰胺生成的络合物在过度受热时，会因形成不溶性膜而致无法退浆）。

与聚酰胺树脂可以发生反应，导致酰亚胺，



的形成或反酰胺化的发生[155]。这个反应对织布时经纱上浆效果的影响值得注意。

2.3. 制造方法

2.3.1. 水溶液聚合法

在25%（重量）或稍高的丙烯酸或先经中和的丙烯酸钠的水溶液中，加入对单体量1%的过硫酸盐，加热至100℃，反应约半小时，即可完成聚合。由于聚合时放热量大，为防止反应过于激烈，可以以较稀薄的溶液开始反应，然后逐步添加丙烯酸于反应混合物中，随添加，随聚合。据此生产的是低分子量聚丙烯酸或聚丙烯酸钠。直接以溶液状态出售。

制备高分子量聚合物则须使反应在50℃或更低温度下进行。可以使用相当于单体量的200ppm的过硫酸盐/还原剂引发体系，并从反应系统中排除分子态氧（降至0.03ppm以下）。聚合可以在薄层状态下静态进行。约2h聚合终了。终了后进行热风干燥，经粉碎可得分子量达10^6以上的粉末状聚丙烯酸钠。

2.3.2. 乳液聚合法

以丙烯酸酯或其它乙烯基单体与丙烯酸（含量50%以上）进行乳液共聚，然后中和转相，亦可制得水溶或水溶胀性共聚物。碱溶乳液即此种产品。

2.3.3. 皂化法

以丙烯酸甲酯进行乳液聚合。所得乳液聚合物与烧碱水溶液在100℃下共热数小时，可得聚丙烯酸钠。

2.3.4. 喷雾干燥聚合法

以溶有过硫酸盐的丙烯酸钠的35%水溶液，在加热到150～480℃的气体介质中喷雾可得粉末状聚丙烯酸钠[143]。

2.3.5. 连续滚筒聚合法

以丙烯酸钙15份和丙烯酸钠85份溶成约40%的水溶液。对100份单体添加0.5份过硫酸铵，将溶液滴入两个反向运动的加热滚筒的缝隙中。滚筒表面温度约为120℃。滚筒将物料携带到运动的最高点，物料被设置该处的刮刀刮下，即为产品[144]。

2.3.6. 逆相乳液聚合法

借O/W型乳化剂如山梨醇单硬脂酸酯之助，将50%丙烯酸水溶液乳化于二甲苯中，以过氧化苯甲酰为引发剂，在60℃下聚合18h，以浓盐酸使乳液凝聚，经过滤、干燥，可得高分子量聚丙烯酸钠[145]。

以微量二官能单体与丙烯酸共聚，并使之适度交联，可得超吸水性树脂[146]。

亦可用逆向悬浮聚合法制备自交联型超吸水树脂[147]。

2.3.7. 接枝共聚法

以淀粉与丙烯酸钠、二官能单体进行接枝共聚[148]，或先以淀粉与丙烯酸钠共聚，后加交联剂[149]的作法，均可制得超吸水剂。

2.4. 毒性与安全

以有代表性的聚丙烯酸商品对家兔进行 3g/kg 剂量皮肤试验无不正常表现和系统反应[150]。进行注射时对眼部有临时性刺激。

大鼠口服急性 LD_{50}为 10.25g/kg。低剂量下观察到皮下反应和腹泻；高剂量下有额外微泛。死鼠解剖发现肝、肾和脾颜色变暗。

2.5. 经济概况

在丙烯酸系聚合物中，聚丙烯酸及其盐类虽有众多用途，但作为一种添加剂，用量甚微，其生产规模，与聚丙烯酸酯乳液相比较，一直是不大的。直到 80 年代初，世界总产量约 50kt/a。其中，1983 年美国产量为 37604t[136]。日本为 5020t[137]，据报道，在丙烯酸系单体生产中，1984 年，仅 18%粗丙烯酸直接加工为聚合级丙烯酸[138]。

80 年代中期以来，聚丙烯酸的应用在超吸水剂和洗涤剂助洗剂（无磷或少磷）方面获重大突破。这个突破引发了世界性扩充聚合级丙烯酸生产能力的热潮。据估计，90 年代，粗丙烯酸转化为聚丙烯酸的比例将增大到 30%以上。可以肯定，90 年代，聚丙烯酸及其盐类在丙烯酸系聚合物中的地位将发生巨大变化。据报道[151~153]仅此两项用途，北美、西欧、日本之消耗已超过 100kt/a。且继续以两位数之速率增长。而生产能力之建设则又远超过实际消耗数。

聚丙烯酸及其盐类的传统用途近年亦有增长。

在中国，随着聚丙烯酸酯乳液应用的扩展，分散剂、增稠剂、絮凝剂都得到不同程度的应用。聚丙烯酸及其盐类生产也有所起步。

受国际潮流影响，中国亦正在扩充聚合级丙烯酸的生产能力。预期 90 年代，聚丙烯酸及其盐类的生产和应用将获得突破性进展。

2.6. 应　用

2.6.1. 分 散 剂

平均分子量 10^4 左右的聚丙烯酸钠是钛白、磁土以及多种颜/填料的良好分散剂。可单独或与磷酸盐配合使用于乳胶漆、涂布纸涂料等配方中。可有助于在保持高固体份的情况下求得较低粘度。

2.6.2. 洗涤剂、助洗剂

在洗涤中，有助洗、分散污物，防止其再沉积之功能。洗涤剂配方中传统使用磷酸盐为增量剂。磷酸盐的大量使用加重了城市污水治理之负担。在许多国家，已禁用或限用。以聚丙烯酸钠取代有良好效果，其应用前景十分光明。

2.6.3. 防 垢 剂

锅炉、热交换器以及管道结垢会造成导热能力大幅度降低，并构成腐蚀，危害甚大。低分子量聚丙烯酸钠可封闭金属离子，防止其沉积，是优良的防垢剂。

2.6.4. 增 稠 剂

均/共聚的聚丙烯酸在酸性状态下，其水溶液粘度较低，遇碱则粘度急剧增大。利用此一特性可使聚合物乳液大幅度增稠，因而聚丙烯酸溶液广泛应用于乳胶漆制造，地毯贴背、静电植绒、织物涂层、涂料印花、无纺布粘结、化妆品之生产中。

2.6.5. 絮 凝 剂

高分子量（10^6 以上）聚丙烯酸钠有强絮凝作用，而且无毒，具有如下用途。

用　途	作　用
氧化铝精制	除铁
液碱精制	除杂质
糖液精制	脱色
供水净化	净化水
食品工业废水治理	回收蛋白质
土壤改良	产生团粒结构

2.6.6. 吸 水 剂

局部交联的聚丙烯酸钠或淀粉接枝共聚物可吸收自重 1000 倍的水或近百倍的生理食盐水。此性质使之在妇女卫生巾、成人失禁带、急救包、农林园艺保水等用途中广泛应用，是又一个超速发展的聚丙烯酸系品种。

2.6.7. 涂 层 剂

共聚型聚丙烯酸锌是具有耐水耐磨性能的地面涂层剂。共聚型聚丙烯酸钠与淀粉，聚乙烯醇并列为供经纱上浆的三大浆料之一。共聚型聚丙烯酸铵则是供喷水织布机使用的耐水经纱浆料。

聚丙烯酸钠稀薄水溶液喷涂于鱼、肉、蛋类表面，可起保鲜作用。

2.6.8. 粘 结 剂

聚丙烯酸铵是很好的型砂粘结剂，适宜于精密铸造。

大森英三对聚丙烯酸及其应用具有详述论述[154]。

参 考 文 献

[1] Kahlbaum, G. W. A., *Ber.*, 13, 2348(1880).

[2] Hochheiser, S., "Rohm and Haas　History of a Chemical Company", p. 55, University of Pennsylvania Press, Phila., 1986.

[3] US 1121134 (Dec. 15, 1914), Röhm, O.

[4] Riddle, E. H., "Monomeric Acrylic Esters", Reinhold

Publishing Corp, New York, 1954.
[5] 同[2], p. 97.
[6] 同[2], p. 98.
[7] 大森英三,"アクリル酸エステルとそのポリマー[I]主として工業的用途について",昭晃堂,1975年.
[8] "CEH Report", SRI International, Inc., 1986.
[9] Calvert, K. O., "Polymer Latices and Their Applications", Applied Science Publishers, Ltd., 1982.
[10] 奥田平,合成樹脂エマルジョン,高分子刊行会,1978年.
[11] Miller, M. L., *J. Polym. Sci.*, **38**, 63(1959).
[12] Garret, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1007(1959).
[13] Kawasahi, A., *Makromol. Chem.*, **49**, 76(1961).
[14] Smets, G., *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **1**, 1227(1963).
[15] Overberger, C. G., "Macromolecular Synthesis", vol. I, p. 25, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
[16] 同[15], p. 30.
[17] Yuki, H., *Appl. Polym. Symp.*, **26**, 39(1975).
[18] Staudinger, H., *Ann.*, **502**, 201(1933).
[19] Bradrup, J., "Polymer Handbook", 2nd ed., Interscience Publishers, 1975.
[20] Shetter, J. A., *J. Polym. Sci.*, Part B, **1**, 209(1963).
[21] Garden, J. L., in Mark, H. F. (eds), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 3, pp. 833～862, Interscience Publishers, 1965.
[22] Martin, J. R., *J. Macromol. Sci., Revs Makromol. Chem.*, Part C, **8**(1), 57(1972).
[23] US 2931749(Apr. 5, 1960)Kine, B. B. (Rohm & Haas Co.).
[24] Van Krevelen, D. W., "Properties of Polymers", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1976.
[25] Burrell, H. B., *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, 131 (1962).
[26] Fox, T. G., Jr., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**(3), 123(1956).
[27] Williamson, I., *Br. Plast.*, **23**, 87(1950).
[28] Clash, F. R., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1218(1924).
[29] ASTM D1043 61T.
[30] Gehman, S. D., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1108(1947).
[31] ASTM D1053 61.
[32] Nuessle, A. C., *Ind. Eng. Chem.*, **45**(6), 1287(1953).
[33] Nuessle, A. C., *Amer. Dyestuff Rep.*, **50**(26), 13, (1961).
[34] 同[33], Moser, V. J., **53**(38), 11(1964).
[35] Lindemann, M. K., *Appl. Polym. Sympos.*, **10**, 73(1969).
[36] Brandley, W. H., Jr., *Paint Varn. Prod.*, **63**(3), 23(1973).
[37] Zdanewski, R., *Resin Review*(Rohm & Haas Co.), **9**, (1), 19(1959).
[38] Bakule, R. D., *Tappi*, **56**(4), 70(1973).
[39] Tobolsky, A. V., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, Part C, **9**, 157 (1975).
[40] Hughes, L. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**(15), 337(1961).
[41] Krause, S., *J. Polym. Sci.*, Part A, **3**, 1631(1965).
[42] Craemer, A. S., *Kunststoffe*, **30**, 337(1940).
[43] Rehberg, C. E., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1429(1948).
[44] Strauss, S., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **50**, 165(1953).
[45] Madorsky, S. L., *J. Polym. Sci.*, **11**, 491(1953).
[46] Burgess, A. R., *Chem. Ind.*, **78**, (1952).
[47] Stelle, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**(4), 86(1959).
[48] Achhammer, B. G., *Mod. Plast.*, **35**, 131(1959).
[49] CA 593825(Mar. 8, 1960), Kine, B. B. (Rohm & Haas Co.).
[50] Hildebrand, J. H., "The Solubility of Non-Electrolytes", 3rd ed., Rheinhold Publishing Co., New York, 1949.
[51] Small, P. A., *J. Appl. Chem.*, **3**, 71(1953).
[52] Burrell, H., *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technology*, **43**(559), 39 (1971).
[53] Rudin, A., *J. Paint Technol.*, **43**(559), 39(1971).
[54] Forbarth, T. P., *Chem. Eng.*, **69**(5), 96(1962).
[55] Salkind, M., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1328(1959).
[56] "Storage and Handling of Acrylic and Methacrylic Esters and Acids", CM-17, Rohm & Haas Co.
[57] Warson, H., "The Applications of Syn. Resin Emul.", Ernest Benn, Ltd., London, 1972.
[58] Davies, R. F. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 47(1968).
[59] "Preparation, Properties and Uses of Acrylic Polymers, CM-19", Rohm & Haas Co.
[60] 大森英三,"機能性丙烯酸樹脂",技报堂,1985.
[61] 同[60], pp. 439～474.
[62] Gerhart, H. L., *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, 680(June, 1961).
[63] Curistenson, R. M., *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, 684 (June, 1961).
[64] Vogel, H. A., *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, 699(June, 1961).
[65] Murdock, J. D., *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, 709(June, 1961).
[66] Petrolpoulons, J. D., *Off. Dig. Soc. Paint Technol.*, 719(June, 1961).
[67] Applegath, D. G., *Off. Dig. Soc. Paint Technol.*, 739(June, 1961).
[68] US 2719072(1955), Kme, B. B. (Rohm & Haas Co.).
[69] US 2754280(1956), Brown, G. L. (Rohm & Haas Co.).
[70] US 2780567(1957), Kine, B. B. (Rohm & Haas Co.).
[71] US 2883304(1859), Kine, B. B. (Rohm & Haas Co.).
[72] US 2886474(1959), Kine, B. B. (Rohm & Haas Co.).
[73] US 2923653(1960), Martin, N. A. (Rohm & Haas Co.).
[74] Klein, D. H., *J. Paint Technol.*, **42**(545), 335(1970).
[75] Rider, S. H. "Advanced Chemistry. Series. 34. Polymerization and Polycondensation Processes" Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1962.
[76] 公開特許公報 昭 62-104887(1987).
[77] Baxter, J. E., *Eur. Polym. J.*, **24**(6), 551～556(1988).
[78] 公開特許公報 昭 63-23909(1988).
[79] 方绪生,涂料工业,1,10 16(1988)。
[80] Parekh, G. G., "Prog. Water-Borne Higher-Solids Coat.

Symp. 14th", pp. 492～507, 1987.
[81] Takahashi, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**(3), 613～633 (1988).
[82] FR 2606775(May 20, 1988), Fourgnier, D. (Societe Chemigue des Charbonnages).
[83] 公開特許公報 昭 62-72742(1987).
[84] DE 3628122(1988), Bederke, Klaus(Herberts GmbH).
[85] OBrien, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4757(1955).
[86] Bonsall, E. P., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 686(1953).
[87] Scbulz, G. V., *J. Macromol., Chem.*, **18/19**, 473(1956).
[88] Mayo, F. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2493(1956).
[89] Mogilevich, M. M., *Russ. Chem. Rev.*, **48**, 199(1979).
[90] Maduga, L., *An. Quim.*, **65**, 993, (1969).
[91] Griffiths, P. F., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **17**, 45(1982).
[92] Kloosterboer, J. G., *Polym. Bull.*, **2**, 205(1982).
[93] Brown, G. L., *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, **28**, 456 (1956).
[94] BP 940366(1963), Ven Ess, P. R. (Shell International research).
[95] US 3080333(1963), Kray, R. J. (Celanese Corp.).
[96] Azad, A. R. M., "Micellar Behavior of Colloidal Dispersions", ACS Symposium Series no. 9, ACS, Washington D. C.
[97] "Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers", CM-104, Rohm & Haas Co., Phila., PA.
[98] Mast, W. C., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 790(1949).
[99] Alexander, A. E., *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **42**, 12 (1962).
[100] Mccoy, C. E. Jr., *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, **35**, 327(1963).
[101] Sirianni, A. F., *Can. J. Chem.*, **42**, 682(1964),
[102] Fikentscher, H., *Angew., Chem.* **72**, 856(1960).
[103] Harkins, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428(1947).
[104] Eliseeva, V. L., "Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry", pp. 3～143, Consultants Bureau, New York, 1981.
[105] Purma, I., "Emulsion Polymerization", p. 247, Academic Press, New York, 1982.
[106] BP 821035(Sep. 32, 1959), Fremor, G. H. (Union Carbide Corp.).
[107] Zutty, U. L., *J. Polym. Sci.*, Part A1, 2289(1963).
[108] US 2537016(1951), Barrett, G. R. (Monsanto Corp.).
[109] US 2767153(1956), Sutton, E. A. (Monsanto Corp.).
[110] US 2739137(1956), Fowler, W. F. (Eastman Kodak.).
[111] Buntant, W. J., "Block and Graft Polymers", p. 15 Reinhold, New York, 1962.
[112] Cooper, W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 329(1959).
[113] Cooper, W., *J. Polym. Sci.*, **34**, 651(1959).
[114] Swift, P. M., *J. Appl. Chem.*, **6**, 803(1958).
[115] Mansour, O. Y., *J. Polym. Sci.*, Part A1, 2795(1975).
[116] Nagabhushanam, T. M., *J. Polym. Sci.*, Part A1, 507 (1976).
[117] Mc Ketta, J. J., "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", vol. 2, p. 436, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel.
[118] "The Manufacture of EA-AA Copolymers", TMM-48, Rohm & Haas Co., Phila., PA.
[119] Hamm, G. E., "Copolymerization", pp. 653-693, Interscience Publishers, New York, 1964.
[120] Yoshiahi, O., *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **42**(1), 34(1972).
[121] 特許公報 昭 46-32874; 昭 47-34833.
[122] 同[97].
[123] Harmon, M., AD Rep. "AD-A017443", U. S. N. T. I. S., p. 142, 1974.
[124] 同[8], 606, 4032 S-W.
[125] "Acrylic Surface Coatings", in "CEH Market Research Rep. -1987".
[126] 袁保厘,《涂料工艺》,第四分冊,77～150頁;第七分冊,158～170頁,石油化学工业出版社,1975。
[127] 林淑文,中国涂料信息,**5**,23(1989)。
[128] 由良政昭,"入門,エマルジンの応用", pp. 133～144, 高分子刊行会, 1973.
[129] 三浦義人,"不織布要義", pp. 80～92, 高分子刊行会, 1973.
[130] 紙屋南海夫,"アクリルゴム", p. 55, 大成社, 1980.
[131] Harper, D. T., "Paper Coatings", pp. 298～370, Noyes Data Corp., 1976.
[132] 大浜嘉彦,"高分子防水", pp. 189～198, p. 228, 高分子刊行会, 1971.
[133] 福沢敬司,"粘着技術", p. 41, 高分子刊行会, 1978.
[134] Cohen, M., *Proc. Fla. State Hortic. Soc.*, **75**, 56(1959).
[135] 古川淳二,"高性能エラストマーの開発", pp. 273～290, 大成社, 1979.
[136] 木金鎮朗,高分子加工,**401**,30(1982).
[137] 同[8], 606, 4033 A-E.
[138] Goldbaum, E., *Chem. Weeks*, 8～9(June 21th 1989).
[139] Muroi, "The Chemistry of High Polymer Latex", 1970.
[140] Matsumura, *Ind. Chem.*, **58**(11), 903(1955).
[141] 山本,色材協会誌,**39**(5), 223(1966).
[142] 大森英三,"高分子凝集剤", pp. 162～166, 高分子刊行会, 1973.
[143] 特許公報 昭 32-10196; 昭 48-8756.
[144] 特許公報 昭 36 1289.
[145] 特許公報 昭 34 10644.
[146] Chen Yu Sheng, *Chem. Ind. and Eng. Progress*, 21(6), 27 (1985).
[147] 公開特許公報 昭 53-80493.
[148] 特許公報 昭 53-46199;
特許公報 昭 52 25886;
特許公報 昭 53-130788;
特許公報 昭 54-53165.
[149] 公開特許公報 昭 53-46200.
特許公報 昭 53-130789.
[150] "Carbopol Water Soluble Resins". Bulletin GC-67,

Goodrich, B. F. Co., Cleveland, Ohio, 1980.
[151] Brockinton, L., *Chem. Week*, 6(Oct. 15, 1986).
[152] *Jpn. Chem. Economics*, Aug., Supplement 51, (1989).
[153] 木橋忠一, 高分子加工, 33(9), 32～38(1984).
[154] 大森英三, "アクリル酸とそのポリマー[I]主として工業的用途について", 昭晃堂, 1973.

bingxisuanzhi xiangjiao

丙烯酸酯橡胶 Acrylic rubbers

见橡胶 2. 合成橡胶。

bingxixian'an

丙烯酰胺　Acrylamide

刘家祺　天津大学化工系

1. **概述** …… 889
2. **性质** …… 889
2.1. 物理性质 …… 889
2.2. 化学性质 …… 890
2.2.1. 酰氨基参加的反应 …… 890
2.2.2. 双键参加的反应 …… 890
2.2.3. 聚合反应 …… 891
3. **生产方法** …… 891
3.1. 硫酸水合法 …… 891
3.2. 催化水合法 …… 891
3.3. 生化法 …… 892
3.4. 其它方法 …… 892
4. **经济概况** …… 892
5. **包装、贮存和运输** …… 892
6. **产品规格** …… 893
7. **分析测试方法** …… 893
8. **安全和毒性** …… 893
9. **用途** …… 893
参考文献 …… 894

1. 概　述

丙烯酰胺 [79-06-1] $H_2C=CHCONH_2$，白色片状结晶，是最简单和最重要的酰胺类化合物。19世纪末，由丙烯酰氯与氨反应首次合成了丙烯酰胺。1954年，美国Cyanamid公司采用丙烯腈硫酸水合法实现了工业化生产，并被各国广泛采用。该法投资大、原料消耗定额高并污染环境，从20世纪60年代开始，美国、日本等国积极研制开发无公害的工艺路线。1971年美国道(Dow)化学公司建成采用亚铬酸铜作为催化剂的丙烯腈催化水合装置[1]；1972年日本三井东压化学公司建成利用雷尼铜催化剂的催化水合制丙烯酰胺的工业装置[2]；1977年美国Cyanamid公司建立了还原铜催化丙烯腈水合制丙烯酰胺的生产装置。与此同时，各国相继开发了不同类型的催化剂。从70年代中期起，用生化工程方法生产丙烯酰胺的技术得到重视。美国、日本和联邦德国等都在大力研究和筛选转化腈类的菌种或生物酶，以便有效地处理含氰或含腈废水。在此基础上，联邦德国和日本都筛选和分离出转化丙烯腈成为丙烯酰胺的菌种。1985年日本日东化学工业公司实现了用生化工程转化丙烯腈制丙烯酰胺的生产工艺[3,4]。

丙烯酰胺主要用于制造聚合物或共聚物，作为水处理剂及造纸、钻井等的助剂或添加剂[5,6]。丙烯酰胺的衍生物则可作为涂料、胶粘剂、表面处理剂和润滑剂等[6]。

2. 性　质

2.1. 物理性质

丙烯酰胺的重要物理性质汇总于表1和表2。50%丙烯酰胺水溶液是丙烯酰胺产品的一种重要形式，其物理性质见表3。

表1　丙烯酰胺的物理性质[7]

性　质	数　值
分子量	71.08
熔点，℃	84.5±0.3
蒸气压	
固体，Pa(mmHg)	
25℃	0.9(0.007)
40℃	4.4(0.033)
50℃	9.3(0.070)
液体，Pa(mmHg)	
87℃	0.27(2.0)
103℃	0.67(5.0)

续表

性质	数值
116.5℃	1.4(10)
125℃	3.3(25)
密度(30℃),kg/L	1.122
平衡水含量(颗粒尺寸45目,在22.8℃,相对湿度50%),g水/kg干丙烯酰胺	1.7
结晶体	单斜或三斜
晶形	薄片至层状
折射率	
n_x	1.460(计算值)
n_y	1.550±0.003
n_z	1.581±0.003
光轴角	2E98°,2V58°
旋光符号	(—)

表2 丙烯酰胺的溶解度(30℃)[7]

溶剂	溶解度 g/100ml	溶剂	溶解度 g/100ml
乙腈	39.6	二氧杂环己烷	30
丙酮	63.1	乙醇	86.2
苯	0.346	乙酸乙酯	12.6
乙二醇丁醚	31	正庚烷	0.0068
氯仿	2.66	甲醇	155
1,2-二氯乙烷	1.50	吡啶	61.9
N,N-二甲基甲酰胺	119	水	215.5
二甲基亚砜	124	四氯化碳	0.038

表3 50%丙烯酰胺水溶液的物理性质

性质	数据
折射率(48~52%溶液,35℃)	1.4080~1.4146
粘度(25℃),mPa·s	2.71
相对密度 d_4^{25}	1.038
蒸气压(25℃),kPa(mmHg)	2.5(19)
结晶温度,℃	8~13
沸点,℃	105.5[7] 104[8]
比热容(20~50℃),J/(g·K)	3.5
稀释热(稀释到20%),J/g	—4.5
可燃性	无
溶解度	与水互溶

2.2. 化学性质

丙烯酰胺中有酰氨基和双键两个反应中心。

2.2.1. 酰氨基参加的反应

丙烯酰胺在碱或酸催化剂的作用下很容易水解，分别生成丙烯酸盐和丙烯酸。碱催化剂对水解作用更有效[7]。这些反应几乎没有实用价值，但经常使丙烯酰胺的其它反应复杂化。

丙烯酰胺中的酰氨基表现出弱酸性和弱碱性。当丙烯酰胺与浓硫酸反应时生成丙烯酰胺硫酸盐，该化合物是硫酸法生产丙烯酰胺的中间体。丙烯酰胺硫酸盐与醇反应生成酯[7]。丙烯酰胺与叔丁醇钾在叔丁醇中反应生成丙烯酰胺钾盐。

丙烯酰胺同醛反应能得到几个重要的丙烯酰胺衍生物。在碱性条件下丙烯酰胺与甲醛很容易进行加成反应，生成 *N*-羟甲基丙烯酰胺[9,10]：

$$CH_2{=}CHCONH_2+HCHO \xrightarrow[\text{水溶液}]{\text{pH7}\sim9} CH_2{=}CHCONHCH_2OH$$

在加酸酸化时，上述加成物将再与丙烯酰胺进行反应生成 *N*，*N*′-亚甲基双丙烯酰胺：

$$CH_2{=}CHCONH_2+CH_2{=}CHCONHCH_2OH \longrightarrow (CH_2{=}CHCONH)_2CH_2+H_2O$$

该反应产物也可由2mol丙烯酰胺与1mol甲醛在酸催化剂作用下反应得到[11]：

$$2CH_2{=}CHCONH_2+HCHO \longrightarrow (CH_2{=}CHCONH)_2CH_2+H_2O$$

但 *N*、*N*′-亚甲基双丙烯酰胺的工业制备方法是由丙烯腈与甲醛进行反应，而不是上述反应。在碱性条件下，乙二醛与丙烯酰胺可生成 *N*，*N*′-(1，2-二羟基乙烯)双丙烯酰胺[12,13]。丙烯酰胺与乙醛酸反应分别得到丙烯酰胺-*N*-羟基乙酸和二丙烯酰胺乙酸[14,15]

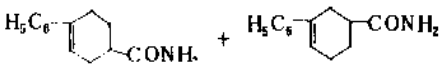
$$CH_2{=}CHCONH_2+CHOCOOH \xrightarrow{NaHCO_3} CH_2{=}CHCONHCH(OH)COOH$$

$$2CH_2{=}CHCONH_2+CHOCOOH \xrightarrow{H^+} (CH_2{=}CHCONH)_2CHCOOH+H_2O$$

2.2.2. 双键参加的反应

丙烯酰胺的双键是缺电子的，故亲核试剂容易与双键起加成反应。可与丙烯酰胺生成加成衍生物的化合物有氨、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、磷化氢、氧化膦、二硫代氨基甲酸盐、醇、硫醇、脂肪族胺、芳香族胺、*O*，*O*-二烷基二硫代磷酸、硝基甲烷和二硝基甲烷。

$$CH_2{=}C(C_6H_5){-}CH{=}CH_2+CH_2{=}CHCONH_2 \longrightarrow$$

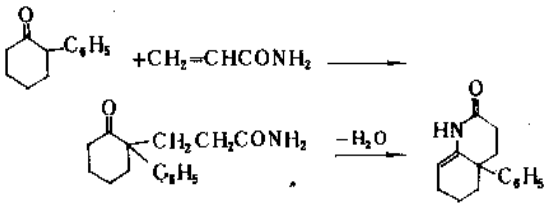


氯和溴与丙烯酰胺在水溶液中反应得到 α，β-二卤代丙酰胺[7]。在酸性条件下，丙烯酰胺可通过氢化作用从

水中分离出来[16]。

二烯烃与丙烯酰胺反应生成 *Diels-Alder* 型加成产物[17]。

丙烯酰胺也可与酮在碱性条件下进行加成反应[18]，



用磷氢化物、硼化镍或羰基铑还原的钯可使丙烯酰胺的双键还原得到丙酰胺。采用四氧化锇为催化剂时双键可被次氯酸钠氧化为二醇。

丙烯酰胺在非质子传递溶剂的作用下产生首尾相接的二聚物——3-丙烯酰胺丙酰胺[19]。丙烯酰胺经电解氢化二聚作用得到尾尾相接的加成物——己二酰胺[20]。

$$2CH_2{=}CHCONH_2+2H_2O+2e \longrightarrow (H_2NCOCH_2CH_2)_2+2OH$$

2.2.3. 聚合反应

常温下，丙烯酰胺的热稳定性好。当加热到熔点以上时，丙烯酰胺即发生激烈的聚合反应，同时伴随放热，聚合热为 −82.8kJ/mol（另见丙烯酰胺聚合物）。

电解丙烯酰胺溶液时得到两种产物：在阳极区分离出聚丙烯酰胺，阴极区生成可溶性聚 β-氨基丙酸。含有电解质的 *N*，*N*-二甲基甲酰胺是较好的反应介质。

3. 生产方法

3.1. 硫酸水合法

丙烯腈在硫酸存在下水合成丙烯酰胺的硫酸盐，然后用液氨中和即生成丙烯酸胺和硫酸铵。

$$CH_2{=}CHCN+H_2O+H_2SO_4 \longrightarrow CH_2{=}CHCONH_2\cdot H_2SO_4$$

$$CH_2{=}CHCONH_2\cdot H_2SO_4+2NH_3 \longrightarrow CH_2{=}CHCONH_2+(NH_4)_2SO_4$$

将丙烯腈慢慢地加入到与之等摩尔的硫酸和等摩尔水的溶液中，混合温度约 60℃。反应在搪瓷设备中进行，混合物缓慢升温至 80℃，反应时间为 1h。过长的停留时间和过高的反应温度会增加副产物的收率，特别是聚合物和丙烯酸。必须严格控制反应物的比例，以便抑制副反应。常用的抑制剂有铜、铜盐、硫黄和吩噻嗪，其中以铜盐最好。

从反应混合物中回收丙烯酰胺是整个过程中成本最高和最困难的一步。在大规模生产中采用两种方法。(1) 生产结晶的丙烯酰胺。丙烯酰胺硫酸盐用经结晶分离后的循环母液稀释，加入化学计量的氨进行中和，生成的硫酸铵在 40～50℃下呈结晶析出，过滤除去。冷却滤液至 10℃以下，丙烯酰胺结晶，母液循环使用，晶体用苯进行重结晶提纯。这一生产工艺由美国 Cyanamid 公司所开发。(2) 采用离子交换柱排除法生产丙烯酰胺的水溶液。丙烯酰胺硫酸盐用来自离子交换柱的洗涤液稀释，间歇送入磺酸离子交换树脂柱内。水通过离子交换柱，首先排出硫酸溶液，然后排出约 10%的丙烯酰胺稀溶液，该溶液可用于聚合或进行真空提浓成液体产品。该工艺为美国道化学公司所采用。

硫酸水合法需要的投资大，丙烯腈等原料消耗定额高，并产生大量含丙烯酰胺的硫酸盐或硫酸废液污染环境，目前已趋于淘汰。

3.2. 催化水合法

该过程的工艺流程示意图如图 1 所示。将 50%（重量）的丙烯腈水溶液与催化剂（以雷尼铜为例）混合成浆状在 120℃下反应 2.5h，丙烯腈的转化率大于 50%，生成酰胺的选择性接近 100%。由于反应中需要大量水，该工艺过程以生产 30～50%（重量）丙烯酰胺水溶液产品为宜。

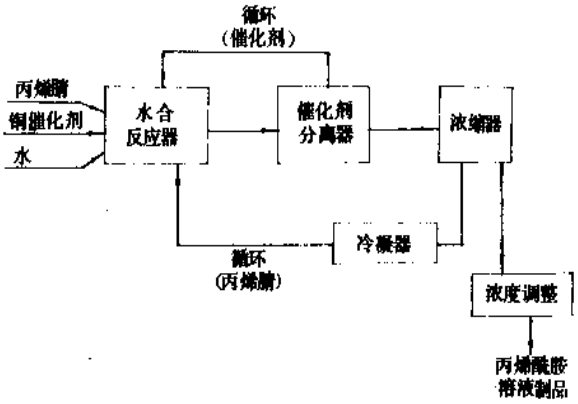


图 1　催化水合流程示意图

在丙烯腈催化水合工艺中，生产技术发展集中在提高催化剂活性和产品质量上。从 60 年代初开始至今，研究工作一直没有停止过。在早期的专利中，道化学公司开发了多种不同配方的还原铜催化剂[21]。BASF 开发了以锰离子作为添加剂的铜-铬-硅酸盐复合体催化剂[22]。

日本三井东压化学公司开发了雷尼铜、Ullmann 铜或载于金属载体上的铜等悬浮催化剂[23]。该公司还发表了不少用离子交换树脂和用活性炭处理丙烯酰胺以提高产品质量的专利[2]。美国 Nalco 化学公司也使用雷尼铜催化剂[24]。在工艺上，Nalco 公司阐述了使用多级串联反应器系统，可抑制副反应，提高丙烯腈的加料量和产品浓度[25,26]。国家蒸馏及化学品公司（National Distillers and Chemicals Co.）的一项专利叙述了钌、铑、钯、锇、铱或

铂离子的均相催化剂[27]。美国 Cyanamid 公司提出了铑与各种磷化氢的络合物[28,29]，铱与各种磷化氢的络合物[28]，二氢磷酸铜[30]等均相催化系统。该公司还公布了多种非均相催化剂，它们是氧化钴及其混合物[31]，用强酸处理的二氧化锰，乙炔铜和氮化铜[32]，用氯离子改性的铜-铬催化剂。

催化水合法工艺流程简短，投资少，技术成熟，设备腐蚀小，丙烯腈等原料消耗定额低，系统封闭无公害产生。

3.3. 生化法

日本的渡边一郎等人 1979 年申请了由丙烯腈通过生化法生产丙烯酰胺的专利[33]，使用的菌属于棒状杆菌属（*Corynebacterium*）和诺卡氏菌属（*Nocardia*），反应温度在 15℃以下，丙烯酰胺浓度可达 20～30%，菌体酶的使用寿命增加[34]。在游离菌体实验的基础上，对固定化菌体的间歇、连续反应也做了研究[35～38]发现用二醛处理菌体或固定化菌体，或是在连续反应中让一部分反应液循环，使生成的溶液得到稀释的方法，均可得到稳定的高浓度的丙烯酰胺溶液。当反应液中有碱金属的碳酸盐或碳酸氢盐存在，或这两种盐之一与水溶性羧酸如一元、二元、三元及不饱和羧酸共同存在时，可防止固定化菌体溶胀，使反应得以顺利进行[39,40]。当菌体用阳性的聚丙烯酰胺胶固化时，固定化菌体就可在不含盐类的水溶液中生产丙烯酰胺，这样也可防止菌体溶胀，保持酶活性，得到高质量的丙烯酰胺溶液[41]。发明者还进行了菌体所含腈水合酶的提取、性质以及游离酶、固定化酶用于反应等方面的研究[42]，在实验中还发现，当反应在金属的大容器中进行时，腈水合酶的活性不能完全显示出来，但用光对菌体进行照射可解决上述困难[43]，这对工业化生产有重要意义。1986 年渡边一郎等人又发现了几种属于红球菌属（*Rhodococcus*）、分节孢子杆菌（*Arthrobacterium*）和细杆菌（*Microbacterium*）属的菌株，它们可使 2～6 个碳原子的腈生成相应的酰胺，收率在 99%以上。日本山田秀明等人[44]利用两步筛选的方法，筛选出了异丁腈分解菌“色菌绿素假单胞菌属 B_{23}”（*Pseudomonas chlororaphis* B_{23}），他们又与渡边一郎等人合作，对该菌的培养作了研究[45～47]，发现在培养基中加入某些氨基酸（如胱氨酸，半胱氨酸，谷氨酸等）、丙腈、丙酰胺等腈类酰胺类化合物或水溶性羧酸等，可显著增加单位体积培养基中的菌体酶活性。

1985 年日本日东化学工业公司在横滨厂建成年产 4kt 丙烯酰胺的装置，开始了丙烯酰胺的生化法工业生产，采用的酶催化剂为腈水合酶“棒状杆菌属 774”，采用遗传育种的技术和控制酶生成条件，提高了腈水合酶的形成及其活性，应用细胞固定化技术，使丙烯腈水溶液直接通过含固定化酶的连续式柱状生物反应器生产丙烯酰胺，反应温度可自介质的冰点到 15℃或 30℃左右，转化率可达 100%，反应液中酰胺浓度可达 10～30%，且酰胺纯度高，产物中未反应产物丙烯腈和副产物丙烯酸含量几乎为零[48]。最近日东化学工业公司的横滨工厂生产丙烯酰胺的酶催化剂已换用一种叫做“*Chlororaffice* B_{23}”的高效率新菌种，它是由日本京都大学农艺化学教授山田秀明发现的，这种菌体内含有一种诱导酶[49]，可得到高纯度的丙烯酰胺。1988 年 9 月，新催化剂换入后，不用改进任何设施，年生产能力从 4kt 提高到 6kt。

3.4. 其它方法

丙烯酰胺及其衍生物还可用很多其它方法制造[50,51]。但是丙烯酰氯及丙烯酸酐与氨的反应是比较典型的方法，氨也可用伯胺及仲胺代替。丙烯酰异氰酸酯可以裂解得丙烯酰胺，但收率很低。

丙烯酸甲酯和脂肪胺的 Michael 型反应加成物可以进一步反应生成 *N*-烷基或 *N*，*N'*-二烷基丙烯酰胺衍生物，它们可以热裂解成相应的丙烯酰胺的烷基或二烷基取代物。*N*-取代的丙烯酰胺可以从乙炔、一氧化碳和胺用羰基镍或铁为催化剂制得。然而，生产 *N*-烷基取代丙烯酰胺的最佳方法是 Ritter 反应。用该反应可制造二丙酮丙烯酰胺，2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸及 *N*-异丙基丙烯酰胺，*N*-叔丁基丙烯酰胺，以及其它的 *N*-烷基丙烯酰胺[52,53]。

$$CH_2=CHCN+R^1R^2R^3COH \longrightarrow CH_2=CHCONHCR^1R^2R^3$$

$$CH_2=CHCN+CH_2=C(CH_3)R^3 \longrightarrow CH_2=CHCONHC(CH_3)_2R^3$$

式中 R^1 为 H 或烷基，R^2 为烷基，R^3 为烷基或烷基取代基，除了 R^3 为苯甲基时 R^1 与 R^2 均为 H。

4. 经济概况

生产丙烯酰胺的主要生产厂有美国 Cyanamid 公司，道化学公司，Nalco 化学公司，英国 Allied Colloids 公司，日本三菱化成公司，三井东压化学公司和日东化学工业公司等。除日东化学工业公司采用生化法外，其它公司主要采用催化水合法和硫酸水合法。产品有固体和溶液两种。据美国化学市场报告 1988 年报道，美国丙烯酰胺的年生产能力为 61.24kt，国内需求量 1987 年为 49.9kt，1988 年为 45.36kt，预计 1992 年的需求量为 54.43kt。

中国 1986 年丙烯酰胺的年总产量约为 3kt，生产方法主要为铜催化法，用于生产聚丙烯酰胺干粉及乳液。

5. 包装、贮存和运输

由于固态丙烯酰胺在熔融状态或与氧化剂接触时会激烈聚合，所以固态丙烯酰胺的贮存区应清洁、干燥，温度保持在 10～25℃，最高不得超过 50℃。固态丙烯酰胺的包装袋或桶必须有聚乙烯袋作内衬。贮存场所应设置有包装发生破裂后的处理设备。

50%丙烯酰胺水溶液切忌混入氧化剂或还原剂，从

而引发其聚合反应，因此贮存和运输丙烯酰胺水溶液的设备不得挪作它用。必须实行严格的保护措施，确保运输容器的清洁。容器材质可用304或316不锈钢，若采用钢制容器需衬聚丙烯或聚偏氯乙烯。避免与铜、铝及它们的合金接触。

50%丙烯酰胺水溶液应保存于15.5～38℃温度范围内，最高不超过49℃。低于14.5℃丙烯酰胺会从溶液中结晶出来，与抑制剂分离。高于50℃聚合速度明显加快。抑制剂选用25～30ppm的铜离子和氧。抑制剂要按使用说明定期检查和保存，丙烯酰胺水溶液保存期限不得超过6个月。

6. 产品规格

丙烯酰胺有固体产品和液体产品两种形式。固体丙烯酰胺的规格如表4所示。

表4　美国Cyanamid公司固体丙烯酰胺规格

项　　目	指　　标
外观	白色，高流动性结晶
丙烯酰胺含量，%（重量）	≥98
水分，%（重量）	≤0.8
铁，ppm	≤15
色度（20%溶液，APHA）	≤50
水不溶物，%	≤0.2
丁醇不溶物，%	≤1.5

固体丙烯酰胺可压制成片状或丸状，其纯度为98%和95%。

自1971年起由于市场的需求，50%丙烯酰胺水溶液迅速改成更好的产品形式，其规格见表5。水溶液产品的主要优点是免去了固体加工过程，降低了生产成本。丙烯酰胺水溶液几乎适用于全部最终用途制品的生产。

表5　丙烯酰胺水溶液规格

项　　目	指　　标
丙烯酰胺含量，%（重量）	48～52
pH值	5.0～6.5 5.2～6.0
聚合物含量，%（重量）	≤0.05
Cu^{2+}含量，ppm	25～30
颜色	无色到淡黄色

7. 分析测试方法

溴酸盐-溴化物法是分析丙烯酰胺最通用的方法。测定折射率是确定含20～60%丙烯酰胺水溶液中丙烯酰胺含量的简便方法。表6汇总了常用的测试方法及其应用。

表6　丙烯酰胺测试技术[6]

方　　法	灵敏度	应　　用
折射率法	50000ppm	质量控制
溴酸盐-溴化物法	1000ppm	工业品检测
火焰离子化法	40ppm	测定聚合物中丙烯酰胺
直流极谱法	10ppm	测定工业产品；痕量检测
微分脉动极谱法	>1ppm	痕量检测生产环境监测
分光光度法	0.1ppm	尿分析；痕量检测工业品测试
高效液相色谱法	0.1ppm	痕量及空气样品检测
电子俘获气相色谱法	0.1ppb	河水痕量检测

8. 安全和毒性

丙烯酰胺是高毒性物质，它对人体和动物的毒性已有广泛研究[54,55]。它容易通过皮肤和粘膜被人身吸收和累积，引起神经系统的症状，TLV为0.3mg/m³。丙烯酰胺中毒症状是感觉疲劳，皮肤出现红斑，手掌及脚掌脱皮；呕吐，腹痛，盗汗，食欲不振。周围神经系统的反应为手臂麻木无力，言语紊乱，小便失禁。中枢神经系统的症状为共济失调，颤抖和瞌睡。检验表明：中毒者肌动电流图和脑电图异常，但血液、尿、脑脊髓液以及肝功能在正常范围。

安全处理中最基本的一条是避免丙烯酰胺与人身接触，防止皮肤对其粉尘或蒸气的吸收。个人防护用品包括防护服装、头部防护罩、不透性手套和胶鞋。工作人员下班后淋浴，被污染的衣物马上处理。工作场所要安装有良好的排气设备。当发现有丙烯酰胺中毒症状出现时，当事人应立即脱离接触，并请医生检查。

9. 用　途

大部分丙烯酰胺用于制造水溶性聚合物（见丙烯酰胺聚合物），它可用作絮凝剂、造纸助剂（见纸张；纸浆）、增稠剂、表面涂料和钻井时的泥浆添加剂（见油田化学品）等[6,6]。

丙烯酰胺的衍生物*N*-羟甲基丙烯酰胺用于涂料和无纺织物胶粘剂；*N*,*N*′-亚甲基双丙烯酰胺用于涂料、胶粘剂、醇酸树脂交联剂和水凝胶；*N*-异丁氧基甲基丙烯酰胺用于涂料、涂饰胶粘剂；*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺用于涂料、纸张和织物处理剂；2-丙烯酰胺-2-甲基磺酸用于表面活性剂和润滑剂[6]。

参考文献

[1] Dow Chemical Company, *Chem. Eng.*, **80**(27), 68(1973).

[2] Otsuka, E. and Takahashi, T., *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **7**(4), 29(1975).

[3] *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **16**(4), 20(1984).

[4] *Chem. Eng.*, **91**(8), 10(1984).

[5] Volk, H. and Friedrich, R. E., in Davidson, R. L. (ed.), "Handbook of Water Soluble Gums and Resins", chapt. 16, McGraw Hill, Inc., New York, 1980.

[6] Thomas, W. M., in Mark, H. F. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 1st ed., vol. 1, pp. 195～200, Wiley-Interscience, New York, 1985.

[7] Wayne, N. J., "Chemistry of Acrylamide", Process Chemicals Department, American Cyanamid Co., 1969.

[8] "Aqueous Acrylamide", Designed Products Department, The Dow Chemical Co., Midland, Mich, 1976.

[9] US 3064050(1962), Saunders, K. W. and Lento, L. L., Jr.

[10] Fener, H. and Lynch, V. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5027 (1953).

[11] US 2475846(1949), Lundberg, L. A.

[12] US 3185539(1965), Madison, R. K. and Van Loo W. J.

[13] JP 15816(1964), Oshima, T. and Suzuki. M.

[14] US 3422139(1969), Talet, P. and Behar, R.

[15] FR 1406594(1965).

[16] Croll, B. T., Srkell, G. M. and Hodge, R. P. J., *Water Res.*, **8**, 989(1974).

[17] Meez, J. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2669(1952).

[18] Elad, D. and Ginsberg, D., *J. Chem. Soc.*, (6), 4137(1953).

[19] Leoni, A. and Franco, S. *Macromol. Synth.*, **4**, 125(1972).

[20] US 3193476; US 3193483(1965).

[21] US 3597481(1971); US 3631104(1971); US 3642894(1972); US 3642643(1972); US 3642913(1972); US 3696152(1973); US 3767706(1972).

[22] DE 2320060(1974), Dockner, T. and Platz, R.

[23] GB 1324509(1973).

[24] US 3932506(1976), Hunter, W. E. and Hoffman, K. H.; US 3941720(1976), Hoffman, K. H. and Anderson, D. R.

[25] US 3900516(1975), Werges, D. L.

[26] US 3901943(1975), Werges, D. L.

[27] US 3670021(1973), Goetz, R. W. and Mador, I. L.

[28] US 3844975(1975), Fanelli, A. J. and Rauch, F. C.

[29] US 3673250(1972), Rauch, F. C. and Nachtigall, E. W.

[30] US 3679745 (1972), Schoenbrum, E. F.

[31] US 3794682(1974), Barber, W. A.

[32] US 3963502(1976), Barber, W. A.

[33] 公開特許公報 昭 54-129190(1979).

[34] 公開特許公報 昭 54-143592(1979).

[35] 公開特許公報 昭 54-143593(1979).

[36] 公開特許公報 昭 55-108290(1980).

[37] 公開特許公報 昭 55-144889(1980).

[38] 公開特許公報 昭 56-1888(1981).

[39] 公開特許公報 昭 56-51987(1981).

[40] 公開特許公報 昭 56-51988(1981).

[41] 公開特許公報 昭 57-39792(1982).

[42] 公開特許公報 昭 56-48889(1981).

[43] 公開特許公報 昭 60-19496(1985).

[44] Asano, Y., Yasvda, T., Tani, Y. and Yamada, H., *Agric Biol-Chem.*, **46**, 1183(1982).

[45] 公開特許公報 昭 59-130182(1984).

[46] EP-A 109083(1984), H. Yamada, K. Enomato and I. Watanabe.

[47] 公開特許公報 昭 60-83580(1985).

[48] 上海化工, (1), 41(1988)。

[49] 化学工業時報(日)1950(1987).

[50] Bikales, N. M. and Kolodny, E. R., in A, Standen, (ed.), "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., vol. 1, pp. 274～284, Interscience Publishers, a divison of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

[51] MacWilliams, D. C., in Yocum, R. H. and Nyquist, E. B., (eds), "Functional Monomers", vol. 1, pp. 1～197, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973.

[52] Ritter, J. J. and Minieri, P. P., *J. Am. Chem. Soc*, **70**, 4045 (1948).

[53] Plaut, H. and Ritter, J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4076 (1951).

[54] Spencer, P. S. and Schaumburg, H. H., *EHP Environ. Health Perspect*, **11**, 129(1975).

[55] McCollister, D. D., Oyen, F. and Rowe, V. K., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **6**, 172(1964).

bingxixianan juhewu

丙烯酰胺聚合物　Acrylamide Polymers

哈润华　天津大学应用化学系
方道斌　天津大学应用化学系
刘庆普　天津大学应用化学系
胡金生　天津大学应用化学系
曾文江　广州南中塑料厂
曹　辞　广州南中塑料厂

1.　物理性质…… 896
1.1.　固体聚合物的性质…… 896
1.2.　水溶液的性质…… 896
1.2.1.　流动性质…… 896
1.2.2.　稳定性…… 897
1.3.　共价凝胶的性质…… 897
2.　化学性质…… 897
3.　制造方法…… 898
3.1.　溶液聚合法…… 898
3.2.　反相乳液聚合法…… 900
3.3.　悬浮聚合法…… 901
3.4.　其它聚合法…… 902
3.5.　共聚…… 902
3.5.1.　无规共聚…… 903
3.5.2.　接枝与嵌段共聚…… 903
3.6.　衍生物的制造方法…… 904
4.　产品规格及分析方法…… 905
5.　毒性及安全…… 905
6.　包装及贮运…… 906
7.　经济概况…… 906
8.　应用…… 906
8.1.　水处理…… 906
8.2.　造纸…… 906
8.3.　采油…… 907
8.4.　矿冶…… 907
8.5.　水敏性凝胶…… 907
8.6.　其它应用…… 908
参考文献…… 908
基本参考文献…… 910

丙烯酰胺聚合物是丙烯酰胺(acrylamide,简称AM)[79-06-1],$CH_2=CHCONH_2$及其衍生物的均聚物和共聚物的统称。AM实际上是一大类单体的母体化合物,其中包括甲基丙烯酰胺和*N*-取代丙烯酰胺的化合物。工业上,凡含有50%以上AM单体的聚合物,都泛称作聚丙烯酰胺(polyacrylamide,PAM)[9003-05-8]。

过去20多年中,PAM在许多领域都获得了广泛的应用,其生产也随之迅速发展。1989年世界上PAM产量已逾200kt,中国产量为6kt。它的发展基于如下一些有利因素:该类产品具有的水溶性及某些功能,无污染的催化水合法制备单体的工艺,易于调控的反相乳液聚合技术的开发以及最近它在提高石油采收率方面的应用潜力等。PAM随着组成不同,可得透明状水溶胶,橡胶状弹性体和硬质塑料等形态的产物,也可将聚合物转变成聚电解质或热固性树脂。PAM的产品形式有胶液(水溶胶),粉粒及胶乳,并可有阴离子、阳离子和非离子等类型。PAM主要用于水处理、矿业和造纸工业。随各国国情不同,应用方面亦各有侧重。

有关AM的聚合反应,PAM的生产方法,应用及技术经济等方面的问题,均有较详细的文献报道[1~5]。80年代初,道化学公司(Dow Chemical Co.)已有万吨级生产线。一些具有特殊性能的衍生物也已实现工业化,但多属小批量生产品种。当今普遍关注的领域是聚合物溶液的流变性能和聚合物制造中的许多工程问题。

1. 物理性质

1.1. 固体聚合物的性质

非离子固体PAM的物理性质列于表1。由于PAM的应用主要视其水溶液性质，因此一般对固体聚合物物性不甚重视，对其机械性能和电性能所知更少。由于PAM分子链上含有酰氨基，有时还有离子基团，使其在干燥时具有强烈的水分保留性，在干燥后又具有强烈的吸湿性，因此在引用已发表的固体聚合物物性数据时，须特别注意这点。

表1 非离子PAM的物理性质

性 质	数 值	文献
密度(23℃),g/ml	1.302	[6]
临界表面张力,mN/m	35～40	[7]
玻璃化温度T_g,℃	188	[8]
软化温度,℃	210	[9]
热失重,℃	初失重,约290	[10]
	失重70%,约430	
	失重98%,约550	
热分解气体		
<300℃	NH_3	[11]
>300℃	H_2、CO、NH_3	
溶解性		
溶剂	水、乙二醇、二甲基甲酰胺、吗啉、熔融尿素	[12]
θ溶剂	水(59)/甲醇(41)(体积比)	[13]
非溶剂	烃类、醇类、醚类、酯类、四氢呋喃	

PAM是一种线型聚合物，链的键接具有正常的头-尾结构，但还含有少量的头-头结构。链的立体结构以无规立构为主。干的固体PAM室温下是一坚硬的玻璃态聚合物。固体PAM的外观因制造方法而异。冷冻干燥得到的产物是白色松散的非晶固体；由溶液沉淀后干燥得到的是玻璃状的半透明固体；在玻璃板上浇铸干燥得到的是半透明、硬脆的薄片。

PAM的热稳定性优于其它聚电解质，尽管长期在高温下受热也发生分解。它在210℃以下因脱水有轻微失重；在氮气中加热到210～300℃时相邻酰氨基间分解失水，且有酰亚氨基生成，放出氨气，温度升至500℃，变成黑色粉末。若经充分干燥，则温度高达280℃时仍保持稳定[10]。

PAM实际上不溶于大多数有机溶剂，只溶于一些酸(醋酸、丙烯酸)、羟基化合物和含氮化合物，如表1所列。水是PAM的最好溶剂。实用中很重视PAM的水溶性，它与产品形式、大分子结构、溶解方法、搅拌、温度及pH等有关。粉粒产品若能防止结团，比水溶胶产品易溶。胶乳产品溶解性最好。提高溶解温度能促进溶解，但一般不宜超过50℃，以防降解及产生其他反应。粉粒产品在制造时适量添加一些无机盐(如硫酸钠等)、尿素和表面活性剂等，能减弱PAM大分子间的缔合，防止结团，有助溶解。

1.2. 水溶液的性质

PAM能以任何比例溶于水，溶解温度没有上限和下限，外推法得到的PAM-水体系的θ温度约－40℃[14]。PAM水溶液是均一清澈的溶液。经过滤的极稀纯聚丙烯酰胺溶液仅含单个无缔合的大分子线团。浓度稍高时(千分之几到百分之几)，链间的缠结和氢键结合使PAM溶液呈凝胶行为(水溶胶)。

PAM均聚物的溶液粘度与pH无关。在该溶液中加入大量的某些无机盐时，不发生相分离。加入NaCl，增加溶液的比浓粘度，加入$CaCl_2$时这一作用更明显。水解聚丙烯酰胺(HPAM)水溶液的粘度与pH及聚合物的浓度、分子量、羧基含量和中和度有关。它随中和度的增加出现一极大值。加入一价盐，大分子线团收缩，溶液粘度降低。二价盐(Ca^{++}、Ba^{++}、Mg^{++})的作用较复杂[15]，在低羧基含量时，随盐的加入，溶液粘度降至最低值后又回升；在高羧基含量时，溶液粘度迅速下降直至聚合物沉淀。在溶液性能测定中，加入少量无机盐可防止聚电解质效应。HPAM可与溶液中的许多多价金属阳离子(Al^{3+}、Cr^{3+}、Tb^{3+})作用，导致生成凝胶，其性状由胶体粒子到均相的橡皮状固体(见1.3.)。

PAM水溶液能容纳相当多的与水互溶的有机化合物，因此有些情况使用混合溶剂较为有利。例如，PAM均聚物在6*N*尿素中比在水中溶解快，因尿素能破坏氢键。加2%异丙醇到水溶液中能防止在陈放期间溶液粘度变化[6]。采用沉淀剂(丙酮、甲醇)可使PAM从溶液中析出。这是提纯商品PAM的常用方法。41%(体积)的甲醇水溶液是PAM的θ溶剂[13]。

1.2.1. 流动性质

PAM水溶液的粘度是反映其流动性质的重要参数，它随聚合物分子量和浓度的增大而增大，随温度的增高而降低。此外，还依赖于剪切速率、溶液的历史、测定方法中的力学作用等。这种复杂性常使得难于评价和比较文献上不同来源的结果。

以零切变粘度对分子量作图，为一折线，在临界分子量处(折点)直线斜率突增。通常用临界缠结概念来解释，在高于临界分子量后，大分子能缠结成连续网络。PAM的临界分子量约为0.44×10^6，随浓度的增加，此值减小[6]。

PAM水溶液为假塑性流体，其粘度随剪切速率增加而下降。在很低的剪切速率（零切变范围内）下，粘度与剪切速率无关；当剪切速率增大到临界值 $\dot{\gamma}_c$ 以上时，粘度明显下降，即剪切变稀。这是由于在剪切下大分子链伸展，堆积密度降低的结果。在一定温度下，$\dot{\gamma}_c$ 随聚合物分子量和浓度的增加而降低[6]。

1.2.2. 稳定性

PAM水溶液的稳定性已能满足许多应用方面的要求，但溶液粘度随时间、温度和剪切力而有变化。这是由于物理应力、化学反应、甚至微妙的链构象重排的结果。

像其它水溶性高分子一样，在陈放几天或几星期内，其粘度越来越小。这将会降低它的使用效能并增加溶液性能测定的难度。对于均聚物，分子量在 1.5×10^6 以下者，在制造和贮运时细心控制条件，并在≤50℃下放置，粘度下降现象不明显；当贮存温度≥75℃，起始分子量在 0.5×10^6 以上的聚合物，粘度将降低。曾提出许多理由来阐明粘度下降是由链构象变化使流体力学体积变小所引起[6]。刚溶解的聚合物含有环结构和螺旋结构构成的刚性链段，这些结构由分子内氢键束缚，是稳定的。但是熵的作用，使氢键缓慢解离和再形成，使大分子变得柔顺，线团变小，流体力学体积和粘度也变小。

在缺少良好条件的实验室或野外贮存聚合物时，溶液稳定性问题较复杂。溶液如在高温下暴露几星期或几个月，则粘度损失严重。一般认为这是大分子链被氧化断裂的结果。当氧遇铁盐或铜盐时可使氧化加速。使用稳定剂可抑制氧化断链，如 *N*，*N'*-二甲基二硫代氨基甲酸、2-巯基苯并咪唑和苯酚联用。

溶液在高剪切应力如高速搅拌下使用时，PAM将发生降解，使溶液粘度降低（见1.2.1.）。在这些过程中产生的大分子自由基能与溶液中的剩余单体反应生成各种聚合物和聚集体。

微生物是否消耗溶液中的PAM，尚缺乏充分证据。但微生物却常在其溶液中生长，特别是被污染时，溶液由起初的透明变浊，甚至出现沉淀，加入少量（10ppm）的杀菌剂可以避免此现象。

1.3. 共价凝胶的性质

AM与多官能单体如 *N*，*N'*-亚甲基双丙烯酰胺和二丙烯酸酯共聚或AM聚合物经化学后处理（如PAM与醛或强酸反应，HPAM与高价金属离子反应）交联，生成不溶性共价交联凝胶。虽然高分子量PAM水溶液的外观和物理性质与凝胶一样，但在高频作用力下，前者的链缠结结构可被解开，分子间可恢复自由移动（尽管有氢键的约束），而共价凝胶则为无规网状结构。从较大的尺度看，PAM凝胶是清澈均匀的，但在分子尺度上则是不均匀的[16]，交联密度有起伏，网孔大小有分布。最新的模型认为它是两相结构：非穿透相和稀溶液相[17]。随着交联密度和聚合物含量增加，凝胶的刚性增加，透过性减低。当交联单体甚少时，共聚物可能为高支化而非交联物。含 *N*，*N'*-亚甲基双丙烯酰胺 $1\sim6\times10^{-3}$% 的共聚物溶液被用作油井驱油流体。

凝胶的热力学性质最近受到重视。部分水解的凝胶，当介质的组成、温度、pH、膜厚或电位在某一范围内变化甚小时，发生体积的剧变，由溶胀转变到孔的并合结构[18,19]。这一有用的性质正被注意利用。

2. 化学性质

PAM分子链上的侧基为活泼的酰氨基，它能发生丙烯酰胺的多种典型反应（见丙烯酰胺）。通过这些反应可获得多种功能性的衍生物。PAM的化学反应具有大分子反应的一般特点：一是产物为一种共聚物，转化了的链节无规分布在主链上，衍生物的性质与相应单体的共聚物相近。二是反应过程中因邻近基团效应，反应速率和产率不断降低，反应不能进行完全；另外，采用的反应介质通常是水或油包水乳液。在某些情况下，利用这些反应制取产物较之共聚反应更方便、经济。PAM的转化反应一般是为了制取水溶性良好的离子型衍生物和水不溶的交联聚合物——水凝胶。PAM在水溶液中的各种化学反应见表2。

表2　PAM在水溶液中的化学反应

反应类型	反　应　式	文　献
水解	$\sim CH_2CR\sim \xrightarrow[或\ H^+]{OH^-} \sim CH_2CR\sim + NH_3$（$CONH_2$ → $COOH$）	[20a~21]
羟甲基化	$\sim CH_2CR\sim + R'CHO \xrightarrow{OH^-} \sim CH_2CR\sim$（$CONH_2$ → $CONHCHR'OH$）	[22,23]

续表

反应类型	反应式	文献
曼尼希(Mannich)反应	$\sim CH_2CR\sim$ (CONH$_2$) $+R'CHO+HNR''_2 \xrightarrow{OH^-} \sim CH_2CR\sim$ (CONHCHR'NR''$_2$) $+H_2O$	[24~27]
磺甲基化	$\sim CH_2CR\sim$ (CONH$_2$) $+HCHO+NaHSO_3 \xrightarrow{OH^-} \sim CH_2CR\sim$ (CONHCH$_2$SO$_3$Na) $+H_2O$	[24]
霍夫曼(Hofmann)降解	$\sim CH_2CR\sim$ (CONH$_2$) $+NaOX+2NaOH \longrightarrow \sim CH_2CR\sim$ (NH$_2$) $+Na_2CO_3+NaX+H_2O$	[28a,28b]
交联	$2\sim CH_2CR\sim$ (CONH$_2$) $\xrightarrow{H^+} \sim CH_2CR\sim$ (CONHCO, $\sim CH_2CR\sim$) $+$ 酰亚胺结构	[29]
	$2\sim CH_2CR\sim$ (CONH$_2$) $+HCHO \xrightarrow[\text{或加热}]{H^+}$ 亚甲基桥连结构 $+H_2O$	[22,23]

注：R=H或CH_3；R′=H或烷基；R″=烷基。

3. 制造方法

工业上AM及其衍生物的单体都是通过自由基聚合制造均聚物和共聚物。而AM的自由基聚合又可采用溶液聚合法，反相乳液聚合法，悬浮聚合法和固态聚合法，以获得各种剂型的产品。对产品的共同要求是分子量可控，水易溶及残余单体少。使产品质量均一、稳定、便于使用和降低生产成本，是当今PAM生产技术发展的方向。

3.1. 溶液聚合法

水溶液聚合是PAM生产历史最久的方法，现仍占很大比重。同时对水溶液聚合的研究也在不断深入，诸如引发剂系统、介质pH、添加剂、溶剂和温度等对聚合反应特性和产物性能的影响等[30,31]。

AM水溶液在适当温度下，几乎可使用所有的自由基聚合的引发方式进行聚合。聚合过程也遵循一般自由基聚合机理的规律。在工业上最常采用的是引发剂的热分解引发和氧化还原引发。随引发剂种类的不同，聚合产物结构和分子量有明显差异。常用引发剂是过硫酸盐，过硫酸盐/亚硫酸盐，溴酸盐/亚硫酸盐和水溶性偶氮化合物。不同引发剂系统引发AM聚合反应的总活化能见参考文献[1]。

AM聚合中，介质pH影响反应动力学及聚合物的结构和性质。在较低pH下(<7)聚合易伴生分子内和分子间的酰亚胺化反应，形成支链或交联型产物。在较高pH下(>7)，单体分子或聚合物分子中的酰氨基(—$CONH_2$)会发生水解反应，使均聚物变成含有羧基的共聚物。关于pH对AM聚合动力学参数的影响可见参考文献[32~36]。

AM水溶液聚合中，50℃以下活性增长链向水和聚合物分子的链转移少，而向引发剂和单体的链转移多。

AM水溶液聚合中添加无机盐或表面活性剂，可显著影响聚合过程。如Fe^{3+}盐的链转移常数为4.26×10^4，它可大幅度改变产物分子量。所以生产中聚合装置上忌用铁器[37,38]。

AM聚合反应放热量大，约82.8kJ/mol(1170kJ/kg)，而PAM水溶液的粘度又很大，所以散热较困难。工业生产中根据产品性能和剂型要求，可采用低浓度(8~12%)，中浓度(20~30%)或高浓度(>40%)聚合。

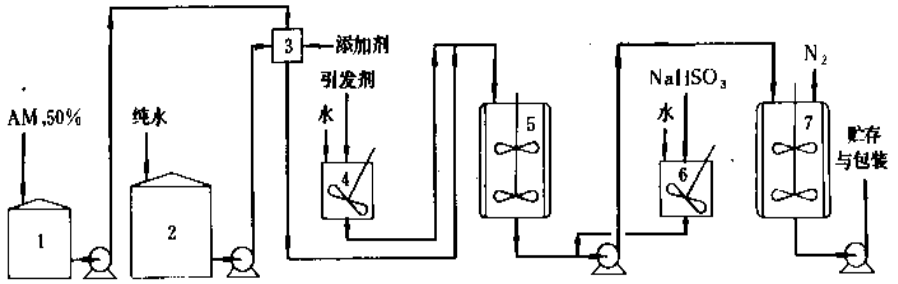


图1　制造水溶胶型聚丙烯酰胺的溶液聚合工艺流程图

1—AM溶液贮罐；2—纯水贮罐；3—混合器；4—引发剂溶解槽；5—聚合反应釜；6—$NaHSO_3$溶液配制槽；7—后反应釜

低浓度聚合主要用于制备水溶胶产品、中浓度或高浓度聚合用于生产粉状产品[39,40]。

低浓度聚合可在塑料袋、聚合槽或聚合釜中进行，搅拌或不搅拌。于经离子交换精制的8～10%AM水溶液中在N_2或CO_2气流保护下，加入过硫酸钾溶液和亚硫酸钠溶液，于20～50℃，聚合4～8h，得水溶胶产品。聚合率可达95～99%。为控制聚合物分子量，加入EDTA、氨水或链转移剂如异丙醇等。欲制得高分子量产品，须单体纯度高，聚合反应起始温度低（20℃），引发剂活性高，用量少。聚合反应完成后，向反应物中加入添加剂，目的是清除未聚合的残留单体或提高干燥过程中的热稳定性和产品的贮存稳定性。添加水溶性引发剂或亚硫酸氢钠，可使残余单体继续聚合，或使AM与亚硫酸氢钠进行加成，形成无毒的3-磺酸丙酰胺钠。生产中最常见的制备水溶胶产品的溶液聚合工艺流程如图1所示[41～43]。

中、高浓度聚合通常是将单体水溶液与引发剂置于槽式或管式反应器中进行。聚合后得到橡胶状粘性凝胶。然后在0.3～0.5MPa压力下挤出造粒，经干燥、粉碎、过筛得粉状产品。也可将低聚合率的反应物挤出，流延在转鼓式或薄钢带上继续进行聚合，并干燥，刮下，粉碎。造粒后产物在管形耙式干燥器、带式干燥器或多级串联的Z形捏合机中进行干燥。粉碎一般采用搅碎机、气流粉碎机或Z形捏合机等。粉碎与干燥过程也可同时进行。这些过程可采用间歇式或连续式。所得粉状产品的粒度在20～40目。过细的粒子可重新造粒增大粒度，干燥中要认真控制干燥温度和时间，以免聚合物发生降解或交联，导致聚合产品难溶或不溶。为此，还须在聚合前或造粒前加入较多量的添加剂无机盐或有机物（如硫酸钠、尿素）和防粘剂。生产流程如图2。

为克服干燥过程中的热降解、机械降解和交联，可将凝胶状聚合物连续挤入PAM的沉淀剂如甲醇中进行脱水干燥。此法另一优点是产品含残余单体量极少。缺点是耗用大量溶剂，回收溶剂费用高[44]。溶剂沉析法生产流程如图3。

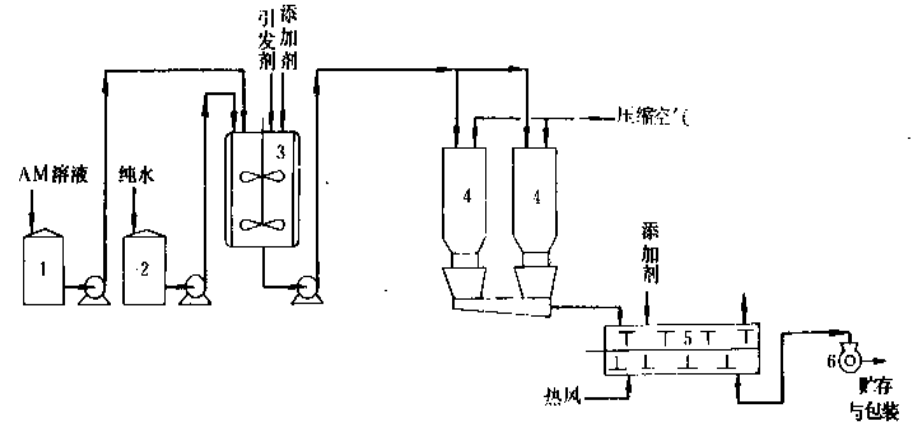


图2　采用造粒干燥制备粉末状聚丙烯酰胺的溶液聚合工艺流程图

1—AM溶液贮罐；2　纯水贮罐；3—配料槽；4—聚合-挤出造粒装置；5—耙式干燥器；6—粉碎机

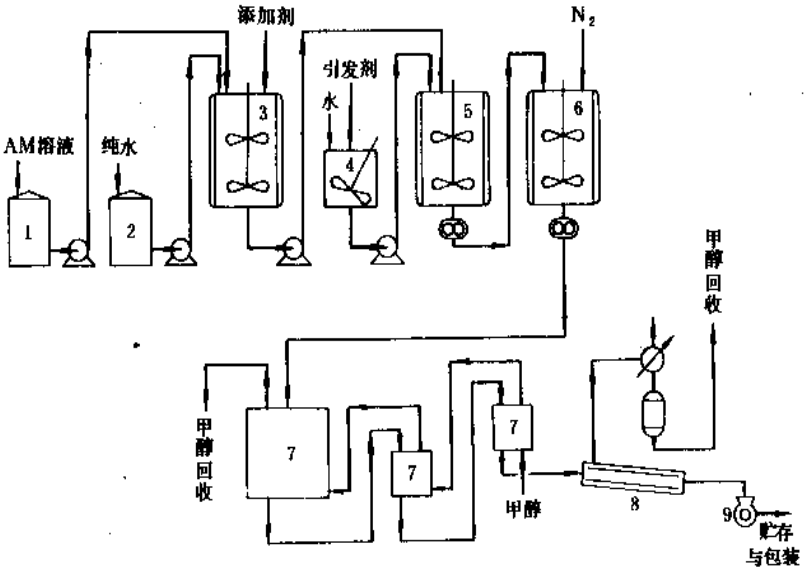


图 3 采用溶剂沉析制造粉状聚丙烯酰胺的溶液聚合工艺流程图

1 AM溶液贮罐；2--纯水贮罐；3—混合槽；4--引发剂溶解槽；5—聚合反应釜；6--后反应釜；7- 三级逆流沉析器；8--干燥器；9 -研磨机

AM 水溶液在辐射线作用下也可进行聚合。辐射聚合的优点是消耗能量低，反应易控制，产品纯度好，缺点是难获得高线型分子和高聚合率的产品。以^{60}Co γ-射线引发的 AM 水溶液辐射聚合已实现工业化，但规模很小。此法所得产品适用于沙漠改造[5,45]。

AM 水溶液辐射聚合中，当剂量率在 0.16～75rad/s 时，聚合速率的剂量指数为 0.5。剂量率<0.16rad/s 时，剂量指数为 0.58，在 0.008～0.09rad/s 时则为 0.62。产物分子量与 AM 浓度关系密切，对剂量率依赖性不大。25℃和 40℃下 AM 水溶液辐射聚合的总活化能可见参考文献 [46a]。

为改善溶解性，常加入氨水。氨加入量变化对聚合速率无大影响，但分子量随氨量的增加而降低。如 10～55%AM 溶液中含有 1.3～10%NH_3 时，则产物分子量为 5×10^6～2×10^7。

用 20%AM 溶液，以 NaOH 调节 pH 至 12 进行辐射聚合，聚合率达 91.7%，聚合物 $[\eta]$ =2180ml/g；50% AM 溶液加 0.5%NaOH，剂量率为 2.5rad/s 时，聚合率达 99.9%，分子量 9×10^6[46b]。此外，采用辐射聚合法也可制备 PAM 水解物和 AM 的阴离子或阳离子共聚物。值得注意的是欲制备高分子量产品时，应严格控制单体中杂质含量[46c]。

在 AM 水溶液中加入有机溶剂，甚至完全是有机溶剂时，AM 可进行沉淀聚合，所得产物分子量远低于水溶液聚合者，但分子量分布窄，残余单体少。沉淀聚合体系粘度小，聚合热易散除，反应物可用泵送，产物经离心分离，气流干燥得疏松粉末[47,48]。此方法现在工业上已较少采用。

3.2. 反相乳液聚合法

反相乳液聚合 (inverse emulsion polymerization) 是将单体的水溶液借助油包水型 (W/O) 乳化剂分散在油的连续介质中，引发聚合后，所得产品是被水溶胀着的亚微观聚合物粒子 (100～1000nm) 在油中的胶体分散体，即 W/O 型胶乳。

反相乳液聚合和常规乳液聚合一样，具有聚合速率高，产物分子量高的特点，此外，还较其他聚合法的产物凝胶少，在水中易溶。因此胶乳型产品在 PAM 各种产品中的比重正逐年增加，有关 AM 的反相乳液聚合理论和实践，也正在迅速发展。

反相乳液聚合时，乳液或胶乳的稳定性对聚合和产品都是十分重要的指标也是该方法的难点。解决此问题的关键是选择适当的乳化剂系统，因为乳化剂在胶乳粒的最外层构成吸附膜，通过吸附膜的阻隔或空间位障作用，可防止粒子粘并，以实现乳液稳定。反相乳液聚合中常根据乳化剂的亲水亲油平衡值 (HLB) 和内聚能比 (CER) 来筛选乳化剂系统。AM 聚合可选用 HLB=4～6 的乳化剂。当制备阴离子共聚物时，则应选用 HLB 值稍高者。AM 反相乳液聚合常采用的乳化剂是非离子型表面活性剂，如有机低分子物质和有机高分子物质，后者稳定效果较好，其中又以梳形高分子乳化剂的乳化效果最好。

反相乳液聚合机理的研究表明，采用非离子型乳化剂，油溶性和水溶性引发剂，在脂肪烃或芳烃中进行聚

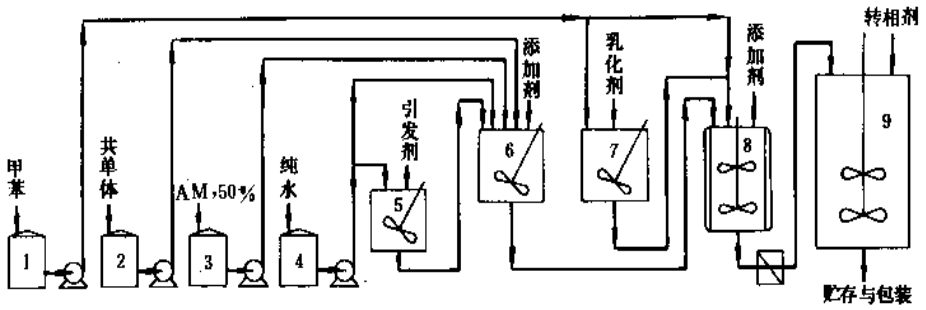


图 4　制造胶乳型聚丙烯酰胺的反相乳液聚合工艺流程图

1—甲苯贮罐；2—共单体贮罐；3—AM 溶液贮罐；4—纯水贮罐；5- 引发剂溶解槽；6—水相混合槽；7—油相混合槽；8—聚合反应釜；9—性能调节釜

合反应时，其反应地点都是在单体液滴中。AM 反相乳液聚合动力学研究表明，随所用连续相、乳化剂、引发剂不同，聚合速率对各因素的依赖关系也不同[49~52]。研究还表明乳液粒子和胶乳粒子的大小影响聚合速率和产物分子量。

AM 反相乳液共聚的配方举例如下[53]：丙烯酰胺 14.6 份，甲基丙烯酸 1.1 份，顺丁烯二酸酐 0.13 份，水 12.6 份，氢氧化钠 1.2 份，甲苯 67.3 份，Span 80 2.3 份，过硫酸钾（1%水溶液）0.14 份，亚硫酸氢钠（1%水溶液）0.56 份。聚合反应在 70℃进行 1h。体系粘度不大。聚合完毕后加入 $NaHSO_3$ 以除去残余单体，再经过滤，并在常温下加入转相剂进行胶乳性能调节，即得产品。转相剂多用高 HLB 值的非离子型表面活性剂。过滤目的是除去反应中产生的凝胶。凝胶含量与设备材质和加料方式有关。通常凝胶含量在 0.5%以下。经过适当的脱水和脱油工序，胶乳产品固含量可达 50%左右，甚至不含水分。产品也稳定。反相乳液法生产 PAM 胶乳的工艺流程见图 4[54,55]。

反相乳液法生产的 PAM 胶乳与溶液聚合法生产的水溶胶和干粉比较，胶乳的溶解速度快，分子量高且分布窄，残余单体少，聚合反应中粘度小，易散热也易控制，宜于大规模生产。但本法生产成本稍高，技术较复杂。

近年来，在反相乳液聚合理论与技术的基础上又出现了反相微乳液聚合法，目前已有 AM 和 AM 与丙烯酸钠共聚的反相微乳液聚合报道[56,57]。所谓微乳液通常是指一种各向同性，清亮透明（或半透明），粒径在 8~80nm 的热力学稳定的胶体分散体系。通过反相微乳液聚合法制造的水溶性聚合物微胶乳，具有粒子均一、稳定性好等特点。

有关微乳液的制备方法和稳定原理已有许多论述[58~60]。乳化剂的选择至关重要。F. Candau 等将 CER 观点推广应用于 AM 反相微乳液聚合，使常规半经验法选择乳化剂系统的过程更加科学合理。采用阴离子和非离子表面活性剂都可形成稳定的微乳液。

使用 Aerosol OT [琥珀酸双（2-乙基已酯）磺酸钠] 做乳化剂，甲苯做连续相制备 AM 反相微乳液，其乳液聚合过程按胶束机理进行。实验中发现，AM 在体系中起到了助乳化剂的作用。在非离子表面活性剂构成的 AM 反相微乳液中，加入电解质可大幅度改变它的浊点。凡具有强盐析效应的电解质（NaCl，CH_3COONa）有助于形成稳定而透明的微胶乳。该胶乳通过适当方法浓缩，可得高固含量的产品[61~63]。

微乳液聚合是一个新兴的迅速发展的领域。关于其聚合理论的研究虽刚刚起步，但微胶乳产品已经开始投入市场。

3.3.　悬浮聚合法

AM 水溶液在分散稳定剂存在下，可分散在惰性有机介质中进行悬浮聚合。产品粒径一般在 1.0~500μm。而产品粒径在 0.1~1mm 时，则称为珠状聚合。

在悬浮聚合中，AM 水溶液在 Span 60，无机氨化物，C_{12}~C_{18}脂肪酸钠或醋酸丁酸纤维素等分散稳定剂存在下，在汽油、二甲苯、四氯乙烯中形成稳定的悬浮液，引发后聚合。聚合毕，经共沸脱水，分离，干燥，得到微粒状产品。聚合过程中添加无机盐如 NaCl、$NaNO_3$ 或 Na_2CO_3 可调节体系的表面张力增加悬浮稳定性而对聚合过程影响不大。但加入少量一元、二元或多元羧酸盐，则通常可使产物分子量增加，聚合率下降[64~66b]。工业上用悬浮聚合法生产粉状产品的工艺流程见图 5。其生产方法的实例如下：将 400L120 号汽油与 4kg Span60 加入油相混合槽中，于 45℃下溶解，然后加至聚合釜中。另将 300kg 33%AM 溶液加在水相混合槽中，并加 1L 氨水和 EDTA 溶液，于搅拌下通入 CO_2，15min 后，再加 5L 10%尿素溶液和 5L 1%$K_2S_2O_8$ 溶液，搅匀后将此混合溶液加到聚合釜的油相中，维持 40℃，通 CO_2 并逐步升温。当高峰出现，控制内温为 62~74℃。高峰过后于 60℃下保温 2h。再补加 100L 汽油，升温到 78±2℃，进行共

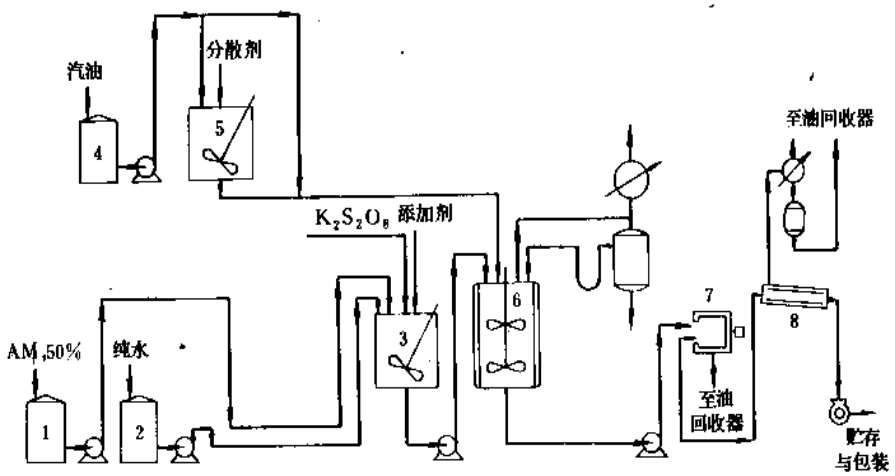


图 5 制造粉状聚丙烯酰胺的悬浮聚合工艺流程图

1—AM 溶液贮罐；2—纯水贮罐；3 水相混合槽；4—汽油贮罐；5—油相混合槽；6 聚合反应釜；7—离心机；8—干燥器

沸脱水。当脱水量达到理论量的 90%，即告结束，冷却到 50℃出料，经离心分离，热风干燥后，得白色颗粒状产品。固含量＞90%，聚合率＞99.5%，残留单体＜0.5%。产品有良好的水溶性[66a~66c]。

珠状聚合物的生产举例[67]：用 1%醋酸丁酸纤维素作分散剂，氯苯作连续相，加入 30%AM 水溶液，以偶氮烷基脒盐酸盐引发，于 60℃聚合，用溶剂法或共沸蒸馏法脱水，干燥，得无色透明小球。产品纯度好，易溶。

AM 水溶液的珠状聚合难度较大，该类产品上市较晚。

不同聚合方法及不同剂型产品的比较见表 3。

表 3 不同聚合方法及不同剂型产品的比较

	水溶液聚合		悬浮聚合		反相乳液聚合	
	干粉	水溶胶	干粉	珠粒	胶乳	高浓度胶乳
聚合工艺	简单		复杂		很复杂	
散热	难		易		易	
自动化程度	低		低		高	
有效物含量,%	90	<10	>90	>50	>25	>50
室温下溶解性	差		好		很好	
溶解设备	复杂	简单	简单		不需要	
设备投资	稍大	小	小		大	
贮运费用	小	大	小	小	较大	相对较小
产品价格	较高	低	中		较高	

3.4. 其它聚合法

(1) 固态聚合法[68] AM 可用辐射法引发进行固态聚合反应。自 1954 年起已有很多报道，当初试图通过固态聚合获得高立构规整性聚合物，但未达所愿。

AM 晶体在 0～60℃或在－78℃用 γ-射线连续辐照，然后移去辐射源，可使之在较高一些的温度下进行聚合。在紫外线照射下也可聚合，聚合反应发生在晶体表面，因而其厚度便成为控制因素。聚合速率较 γ-射线照射要低，所得聚合物是高度支化的。

AM 及其衍生物与金属卤化物可形成固体络合物。不同氮取代 AM 络合物用 γ-射线可进行固态聚合。此外，AM 在高压（350MPa）下辐射引发固态聚合也有研究。

固态聚合法至今未工业化。

(2) 离子聚合法[69] AM 在非水溶液中受强碱作用可进行阴离子聚合，形成主要结构为 $+CH_2CH_2CONH+_n$ 的聚合物。该聚合物称为尼龙-3。通常是以醇钠或类似的化合物作为催化剂，用乙醇或吡啶作反应介质，并在自由基阻聚剂存在下，于 80～200℃进行 AM 的聚合。此法制造的聚合物分子量为 10^5 或更高。产物呈结晶状，在 325～340℃熔融并分解。现在尼龙-3 尚没有工业使用价值，也未工业化。

3.5. 共 聚

3.5.1. 无规共聚[1,39]

AM 易与许多乙烯基单体共聚，聚合速率和产物分子量比 AM 均聚时低。共聚物中 AM 含量一般比投料中 AM 含量高。AM 常与一些离子性单体共聚，形成具有阴离子、阳离子或两性离子的水溶性共聚物。这些共聚物都有重要的用途。常见的共聚单体有：丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸酐、苯乙烯磺酸、乙烯磺酸、丙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯、丙烯酸二甲氨基乙基酯以及它们的季铵盐和二

烯丙基二甲基氯化铵等。AM也可与苯乙烯及一些氮杂环类单体共聚。

AM与其它单体共聚的竞聚率示于表4中。AM在Alfrey-Price图中的共聚参数$Q=0.23$，$e=+0.54$。温度在25～60℃范围内对竞聚率影响很小。在选用竞聚率值时，应特别注意AM共聚反应条件。因为pH、溶剂和盐对竞聚率有较大影响。例如，AM与丙烯酸（AA）共聚时，pH对竞聚率影响很大，见表5。

表4　单体竞聚率①

共单体（M_2）	介　质	℃	r_1	r_2
丙烯醛	水	20	0.76±0.02	2.0±0.05
丙烯腈	二甲基甲酰胺	60	0.870	0.899
烯丙胺	2-丙醇	40	13.35±0.26	0.08±0.02
顺3-溴丙烯酸	水	20	12±0.5	0
反3-溴丙烯酸	水	20	6.5±0.6	0
顺肉桂酸	水	20	6.7±0.6	0
反肉桂酸	水	20	3.0±0.2	0
顺巴豆酸	水	20	4.0±0.3	0
反巴豆酸	水	20	6.5±0.4	0
二烯丙基二甲基氯化铵			1.95	0.3
N-异丙基丙烯酰胺	水	25	1.00	0.5
甲基丙烯酰胺	水	25	0.74±0.11	1.1±0.20
顺丁烯二酸	水	25	2.2	0
顺丁烯二酸酐		70	0.25	0.3
甲基丙烯酸甲酯	二氧六环	70	0.53	3.00
甲基丙烯酸甲酯	水	70	2.292	2.345
2-甲基-1-乙烯基咪唑	丙酮		2.5	0.22
2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸钠	水	30	1.02±0.01	0.50±0.01
乙烯基磺酸钠	水	50	14.9	0
苯乙烯	二氧六环	70	1.27	1.27
苯乙烯	乙醇	70	0.30	1.44
氯乙烯		40	19	0
异硫氰酸乙烯酯			0.68	0.47
N-乙烯基吡咯烷酮	水	60	0.66	0.17
碳酸乙烯酯	水		13.8±0.5	0.05±0.02

① M_1为AM。

表5的数据说明，pH在3.8～5.3之间AM与AA共聚合时，只能得到它们各自均聚物的混合物，而不能获得共聚物。

表5　AM-AA共聚中的竞聚率

pH	AA解离度，%	r_{AM}	r_{AA}	方法
2.5±0.2	2	0.48±0.05	1.37±0.1	ML①
		0.65	1.50	FR②
3.83±0.2	27	3	80	CF③
4.71±0.1	75	1	70	CF
5.31±0.01	92	1.48±0.3	1.19±0.3	ML
		1.42	1.18	FR
9.00±0.55	100	1.75±0.15	0.58±0.15	ML
		1.70	0.54	FR

① ML——Mayo Lawis法。

② FR——Finenan Ross法。

③ CF——曲线致合法。

生产AM共聚物常可采用生产均聚物的方法。PAM系的产品中应用最广泛，产量最大的是共聚物，其中最主要的是与丙烯酸及其盐类制成的阴离子型共聚物和与甲基丙烯酸乙酯基三甲氨基氯化铵制成的共聚物。近年来阳离子型共聚物的产量增长较快。

阴离子型AM共聚物，特别是离子度在30%以上的共聚物大多是通过共聚而得。虽然共聚方法和设备与均聚相似，但共聚物聚合度低于相应的均聚物。与丙烯酸钠共聚时，可将浓度为25%的丙烯酸钠溶液与AM进行混合，取该混合单体溶液100份，加入EDTA溶液（1.0%）0.025份，调节pH至9.3，然后加入浓度为10%的$(NH_4)_2S_2O_8$和$NaHSO_3$溶液，前者0.0125份，后者0.025份，于40℃反应1h，挤出，造粒，干燥后得阴离子型PAM。

阳离子型AM共聚物绝大多数也由共聚而得，方法同上。

3.5.2. 接枝与嵌段共聚[70a,70b]

在工业上AM共聚物主要应用的是其线型无规共聚物，然而接枝与嵌段共聚物的研究与应用也在发展。已有专利报道[70c]，并有小批量生产。

AM可接枝到多类有机或无机物质上，以增加它们的亲水性，改善结晶性，降低被生物分解的敏感性或提供反应位置。一类是在底物表面上接枝一薄层PAM，使原材料增加亲水性质。如在天然或合成纤维，薄膜，玻璃板及微珠，印刷底板等上面接枝PAM，使之易于粘接，防雾，增加手感和抗静电性，抗凝血以及改善亲水亲油性质等。另一类接枝共聚物是制成溶液，乳液或凝胶使用。如在亲水化合物主链上接枝PAM。淀粉、纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮或纤维素醚等接枝PAM后，可作絮凝剂、油田化学剂、胶粘剂和吸水剂等。在AM接枝到主链聚合物上时，为了尽可能少生成均聚物，通常须采用铈离子（Ⅳ）为引发剂，或用前辐照方法。

PAM与低亲水性聚合物链形成接枝、梳形或嵌段共

聚物后，可具有既亲水又亲油的双亲性表面活性剂的性质，这类产品可作乳化剂或分散稳定剂。

PAM的嵌段共聚物很少，嵌段共聚可通过机械的或超声波降解的方法，在碎的短链末端的自由基上进行链增长反应。也可用具有反应活性的端基聚合物与AM共聚合的方法。近年来，聚合物引发剂技术的发现和应用为制备这类具有双亲性质的聚合物提供了新方法。

3.6. 衍生物的制造方法

AM聚合易得高分子量（$\bar{M}_w>1\times10^7$）PAM。而AM与其它任何单体共聚，都不能获得其均聚物那样高聚合度的产品。因此，工业中为制备高分子量的AM共聚物，常采用PAM的化学改性方法，以得到含有阴离子（如$-COO^-$，$-SO_3^-$）、阳离子（$-CH_2\overset{+}{N}R_3$）以及非离子（$-NH_2$）的AM共聚物。这些反应可在聚合物的水溶液或胶乳中进行。有时也可在溶胀着的聚合物粒子中进行，但反应只能进行在聚合物粒子表面，产品离子化程度很低且不均匀。为达到较高的化学转化，并克服介质过于粘稠的现象，须在稀溶液中（5%以下）反应，所得产品中有效物含量较低。这类改性物一般贮存稳定性较差，易自发进行交联或分解，所以产品中常须加入稳定剂。

（1）水解聚丙烯酰胺[20a~21] PAM在碱作用下，酰氨基（$-CONH_2$）水解形成羧基。此反应可在聚合的同时进行，也可在聚合以后进行。但由于存在邻基效应，因此这些方法所得HPAM的理论水解度只能达到70%。如欲得到水解度更高的产物，则须用共聚方法。

PAM进行水解时，其水解速率随所加碱的碱性强度和温度的增加而增加。如：$NaOH>Na_2CO_3>NaHCO_3$。在使用NaOH为水解剂时，反应体系粘度大，产物分子量较高，而使用Na_2CO_3或$NaHCO_3$时，反应体系粘度较小，产物分子量有明显降低现象。

工业生产中，聚合同时水解的典型工艺过程如下。在配料釜中加入浓度为27%的AM水溶液500kg，于搅拌下加入30.2kg Na_2CO_3（相当于30%水解度产品），氨水5.6L。调节溶液温度为25~28℃。将该溶液加入到聚合釜内，通N_2 15min，加入10% $(NH_4)_2S_2O_8$和10% $NaHSO_3$溶液各1.48L，0.5h后出现放热高峰，并有氨气排出，聚合2h后，向聚合釜内压入0.3MPa的压缩空气，将物料挤出造粒，进行干燥，得ϕ5mm粒珠，经过粉碎和过筛得40~60目粉粒状HPAM产品。为使产物分子量增高和减少粘釜现象，通常要加入特殊添加剂。

HPAM也可用腈纶（聚丙烯腈）废丝经碱水解形成含有羧酸盐基、酰氨基和氰基的聚合物。该产品生产工艺简单，成本低廉，但分子量不高（$<0.5\times10^6$）。用作钻井泥浆添加剂。

HPAM主要作为增稠剂和絮凝剂用于石油钻采、洗煤和水处理工业。

（2）磺甲基聚丙烯酰胺[24] PAM在碱性条件下可与甲醛和亚硫酸氢钠反应生成磺甲基聚丙烯酰胺（SPAM），它是一种阴离子型PAM衍生物。

PAM的磺甲基化速度随温度和pH值升高而加快。但当温度在70℃以上，pH在13以上时，伴随发生Cannizarro反应，并有部分酰氨基水解为羧基。温度低于50℃，产物磺甲基化度较低。原料比中，HCHO和$NaHSO_3$量愈大，产物磺甲基化度愈高。但随着磺甲基化反应的进行，聚合物分子链上阴离子浓度逐渐增大，静电作用和空间作用变得明显，导致反应速度变慢，使磺甲基化反应只能达到一定程度（50%）。

SPAM已工业化生产。其典型方法是在2%PAM水溶液中，按AM/HCHO/$NaHSO_3$=1（摩尔比）加入HCHO和$NaHSO_3$溶液，然后用10%NaOH溶液调节反应物的pH至12.5~13.0，于65~70℃下反应2h。得到含有50%磺甲基AM结构单元的磺甲基聚丙烯酰胺溶液。

SPAM是具有抗钙、镁离子能力的增稠剂和絮凝剂。在地质和石油钻井中用于调节泥浆性能，对抑制水敏地层，防止井壁坍塌有特殊效果。

（3）氨甲基聚丙烯酰胺[24~27] PAM和甲醛及二甲胺通过曼尼希反应可得到*N*-氨甲基聚丙烯酰胺（APAM）。再与硫酸二甲酯或氯甲烷反应生成季铵盐，它是一种含有阳离子侧基的丙烯酰胺共聚物。

APAM的氨甲基化度对其使用性能有较大影响，因此它是产物质量的一个重要指标。原料配比、反应温度和时间是影响氨甲基化度的主要因素。温度增高或时间增长会导致交联物增加，一般在40℃，反应2h即可。原料配比中，常采用胺/醛大于1的条件，即胺相对于醛过量，这样既可保持体系的pH值，又可减少游离醛和羟甲基丙烯酰胺含量，以利于产物稳定。为此，在工业中先将甲醛和二甲胺预混，使反应生成羟甲基二甲胺，而后加入到PAM溶液中。各种原料配比对氨甲基化度的影响如表6。

表6 原料配比对PAM氨甲基化度的影响

原料配比（摩尔）			氨甲基化度
AM	HCHO	$HN(CH_3)_2$	%（摩尔）
1.0	0.3	0.5	20~24
1.0	0.5	0.8	28~33
1.0	1.0	1.0	43~50

生产方法举例：在2%PAM水溶液中，按AM/HCHO/$HN(CH_3)_2$=1/0.5/0.8（摩尔），加入经预先混合并反应而生成的甲醛-二甲胺加成物溶液，于40℃反应2h，然后降温到20℃，加入硫酸二甲酯直到体系pH降到5，即得APAM溶液。为防止存放过程中凝胶化，可加入

SO_2，SO_3^{2-}，醋酸-羟胺混合物或磷酸盐作稳定剂。

为克服APAM溶液浓度低的缺点，可用高含量的PAM水溶胶，胶乳或粉粒悬浮液进行氨甲基化反应。

APAM是一种阳离子聚电解质，除大量用于污水处理外，还可用作纤维织物的匀染助剂。

(4) 聚氨基乙烯[28a,28b]　PAM经过霍夫曼降解反应可得到含有氨基乙烯结构单元的AM共聚物。PAM在NaOH和NaOCl溶液中于−15～0℃反应15h，得到含有95.6mol%氨基乙烯的聚合物。此反应须在NaOH大过量和NaOCl稍过量情况下才能完成。例如可将40份5.25%NaOCl溶液和2.3%NaOH溶液在20min内加到355份20%PAM水溶液中，反应体系温度由35℃升到37℃，保持0.5h以上后，用HCl中和到pH为6.9。这时可得到含1%以上氨基乙烯结构单元的AM共聚物。

含氨基乙烯的PAM衍生物在酸性介质中可成为阳离子聚电解质，它主要用于造纸中作纸力增强剂。该产品只有小规模工业生产。

4. 产品规格及分析方法

PAM的应用范围广泛，为了适应各种应用条件，要求制造厂商提供各种不同型号规格的产品，不仅化学组成、分子量、离子类型和离子度上有差异，而且产品形式（胶液、胶乳或干粉）等上也有所差别。鉴别产品通常根据生产厂商提供的一般性能指标和特殊要求，有如聚合物的有效含量、残留单体含量、外加盐（一般是碳酸盐和硫酸盐）浓度、聚合物组成（羧基、酰氨基及其他官能团，如季铵氮的含量）、规定条件下的水溶液粘度、pH值、本体密度、溶解速度及溶液的耐盐性等。实际上，产品的应用性能对应用者比其理化性能更有用，如水的纯化度、泥浆稠度和滤除能力等。

PAM的分析及表征可见参考文献[6,71～75]。与之有关的中国国家标准见表7。

表7　与PAM分析方法有关的中国国家标准

项　目	方　　法	文　献
残留丙烯酰胺	≥0.5%，甲醇水(80∶20)提取，溴化法	GB 12005.3—89
	≥0.01%，甲醇水(80∶20)提取，气相色谱法	GB 12005.5—89
	≥0.01%，甲醇水(80∶20)提取，液相色谱法	GB 12005.4—89
总氮量	克氏(Kjeldahl)定氮法	
水解度	中和滴定	GB 12005.2—89
分子量	特性粘数	GB 12005.1—89
粒度	筛分法	GB 12005.7—89
溶解速度	电导法	GB 12005.8—89

常见的PAM分子量M与特性粘数$[\eta]$间的MHS(Mark-Houwink-Sakurada)方程式列于表8[6]。粘度测定应在旋转粘度计中进行，以减少粘度对剪切速率的依赖。为了避免陈化效应的影响，待测溶液应先作稳定性处理。不同聚合物样品和不同的测定方法，常使实验结果有差异。

表8　PAM的MHS方程　$[\eta]$:cm³/g

方程式	溶剂	温度℃	分子量范围 $M\times10^{-6}$
$[\eta]=4.9\times10^{-5}M_w^{0.8}$	水	25	0.5～6
$[\eta]=1.00\times10^{-2}M_w^{0.775}$	水	25	0.04～9
$[\eta]=7.19\times10^{-3}M_w^{0.77}$	0.5N NaCl	25	0.5～6
$[\eta]=3.73\times10^{-2}M_w^{0.66}$	1N $NaNO_3$	30	0.5～3

使用GPC测定PAM的分子量分布存在二大难题即缺少有效的填料和缺少水溶性高分子量的标样。含有羧基的聚合物，由于在凝胶填料表面有吸附，使分辨率难于重现，因而更为困难。场流分级[74,75]、水力学色谱[76]和中子相关能谱法[77]等新技术可提供超高分子量宽范围的分子量信息，最近正发展中。

5. 毒性及安全

纯净的PAM和HPAM本身对环境仅有小的不利影响，不存在燃烧和爆炸方面的问题。对哺乳类动物、水产生物和农田作物是无毒性的[78]，即使聚合物浓度高达2%，对人的刺激也极微。

PAM的毒性来自残留的丙烯酰胺单体（见丙烯酰胺）和生产过程中夹带的有毒重金属。丙烯酰胺为神经性致毒剂[79～80b]。聚丙烯酰胺工业产品中残留丙烯酰胺的含量各国卫生部门均有规定，一般为0.2～0.05%。用于水的一般纯化处理时，如食品包装纸用水，丙烯酰胺含量在0.2%以下[81]；用于直接饮用水处理时，在0.05%以下[82]。排放水中丙烯酰胺含量在0.01ppm以下[83]。同时对产品中重金属的含量也有规定：镉<2ppm，铅<20ppm，汞<1ppm。

由水溶液聚合生产聚丙烯酰胺干粉会产生粉尘污染和氨气污染。氨气的最高允许浓度不超过35mg/m³[80a,80b]。溅落的聚合物水溶液易使人滑倒。生产车间应有良好的通风设备，最好采用密封式粉碎及包装设备，操作工应穿戴长袖工作服、帽、口罩、防护眼镜、不渗透手套和胶靴工作，避免丙烯酰胺通过皮肤接触和呼吸吸入人体。

在反相乳液聚合和悬浮聚合制造聚丙烯酰胺胶乳或干粉、珠粒过程中，使用易燃、易爆的有机烃类液体，应按相应规定采取安全防范措施。

6. 包装及贮运

PAM有不同的产品形式，所选包装也不同。水溶胶产品以聚乙烯塑料袋封装后装于纤维板桶或木桶、铁桶内，每桶净重25kg，粉粒产品封装在内衬塑料膜的编织袋内，每包净重25kg[84]。胶乳产品以塑料桶或塑料衬里的铁桶包装，每桶净重20kg或200L。每个包装件上应有牢固的产品标志和“防热”、“防晒”图示标志，粉粒产品还应有“防潮”图示标志。

PAM不需要特殊的贮存条件。在通常的贮存条件下，固体PAM有良好的稳定性，未启封的原装贮存期为1年。液体产品贮存期较短。胶液PAM一般在6个月内，胶乳PAM一般在3～6个月内，使用前需轻微搅拌。1%的PAM溶液不宜存放1个月以上。溶液越稀、贮存期越短。贮存温度勿超过70℃，并应防止日晒雨淋。

在装卸和输送胶液和胶乳产品时，避免PAM与铁、铜类金属接触。输送泵优先选用隔膜泵和活塞泵。

PAM在使用前，常稀释成0.02%或更低浓度的水溶液，使用时多点加入流程中，缓慢搅拌，以达到最佳使用效果。

7. 经济概况

自从50年代从丙烯腈制取AM实现工业化后，丙烯酰胺聚合物的生产和应用才相应得以建立、并获得迅速发展。1986年美国丙烯酰胺的产量为51kt，日本为49kt，西欧为40kt，据估计，在美国，90%的丙烯酰胺用来生产PAM。1985年美国，日本及西欧的PAM用途分配见表9[84]。1986年日本PAM用途分配与1985年相近[85]。

表9 1985年美，日及西欧的PAM用途分配，%

	美国	日本	西欧
水处理	43	35	56
造纸	21	55	17
石油生产	26		5
矿冶	7	10	22
其它	3		

世界上主要的生产厂家有美国的Dow Chemical Co.、Cyanamid Co.、Nalco Chemical Co.、日本的三菱、三井等公司，欧洲的BASF、Baeyer及Allied Colloid公司等20～30家。

中国1965年建立PAM水溶胶的生产。1987年年产量约6kt[96]。主要用于油田、选矿方面，近年水处理、造纸、纺织方面的应用有所增长。主要生产厂家有广州南中塑料厂，白银选矿药剂厂，大连同德化工厂，淄博化工厂，新乡化工厂及天津大学化工实验厂（主要生产胶乳产品）等。

8. 应 用

PAM最有价值的性能是分子量很高（10^5～10^7），水溶性强，可以制作出亲水而水不溶性的凝胶，可以引进各种离子基团并调节分子量以得到特定的性能，对许多固体表面和溶解物质有良好的粘附力。由于这些性能，因而PAM能广泛应用于增稠、絮凝、稳定胶体、减阻、粘结、成膜、阻垢、凝胶及生物医学材料等[27,87～91]。PAM最大的用途是在水处理、造纸、采油（中国目前用量最大）、矿冶等领域。

8.1. 水处理[92～95]

PAM的酰氨基可与许多物质亲和、吸附、形成氢键。高分子量PAM在被吸附的粒子间形成“桥联”，生成絮团，有利于微粒下沉。PAM可以通过化学转化或AM的共聚制成非离子、阴离子、阳离子和两性离子的系列完整的絮凝剂用于水处理（见絮凝剂）。非离子型PAM类絮凝剂由于不带离子型官能团，因此，与阴离子型PAM类絮凝剂相比具有如下特征：絮凝性能受废水pH值和盐类的影响小；在中性或碱性条件下，其絮凝效果（沉降速度）不如阴离子型，但在酸性条件下却优于阴离子型。阳离子型PAM类絮凝剂的功能主要是絮凝带负电荷的胶体，具有除浊、脱色等功能，适用于有机胶体含量高的废水，例如染色、造纸、纸浆、食品、水产加工与发酵等工业废水[95]。和阳离子型PAM类絮凝剂相比，阴离子型PAM类絮凝剂分子量较高，而且，由于同一个分子内离子型基团间的相互排斥，在水中的分子伸展度比较大，因而具有良好的粒子絮体化性能。

PAM类絮凝剂能适应多种絮凝对象，其用量小，效率高，生成的泥渣少，后处理容易，对某些情况有特殊的价值。应用中最重要的问题是选型、剂量和絮凝工艺。

处理饮用水的PAM有严格的质量标准[86]，用量在0.05～10ppm以下；用以处理食品工业用水如洗菜洗水果，或用于食品用纸或纸板等方面时，必须经专门机关批准和保证。PAM高分子絮凝剂可以单独使用，也可以与无机类絮凝剂并用。

工业用水除絮凝悬浊物外常有更多的要求，因此，应把PAM类高分子絮凝剂与无机类絮凝剂和一些其他添加剂，如阻垢剂、杀菌灭藻剂等配合使用。低分子量（10^4）阴离子型PAM能阻止盐类晶体析出和成长，使固体颗粒悬浮而不致沉积，对锅炉、冷却塔及热交换器能起到阻垢作用。

城市与工业污水常用活化污泥法处理，生化污泥常常是亲水性很强的胶体，所含水极难脱去，若采用阳离子型PAM类絮凝剂，能收到良好的脱水效果。

8.2. 造 纸[96～98]

在纸料中加入PAM，能提高细小纤维和填料粒子在

网上的留着率，加速纸料本身的脱水，这在脱水的最初阶段特别明显。PAM的作用机理是浆料中的颗粒靠电中和或架桥而絮凝，使固体颗粒相互团集，得以在滤布上保留下来。同时絮块的形成也能使浆料中的水更易滤出，此外，也减少纤维在白水中的流失量，有利于提高过滤和沉淀等回收设备的效率。加入PAM还可降低纸料的打浆度。

PAM的使用效果受许多因素影响，如本身的分子量，离子度，加入量以及和纸浆的接触时间，抄造时介质的pH值，纸料中硫酸铝的含量，生产用水的性质等等。

一般用作助留、阻滤作用的PAM多为阳离子型，如丙烯酰胺与二烷氨基烷基酯生成的共聚物，其他阳离子单体有二烯丙基胺或二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)等。近来认为非离子和两性离子PAM也很有效。阴离子型PAM需与少量明矾共用，PAM用量为100～300ppm，阳离子型PAM则不必再加明矾，其用量为150～300ppm。

PAM加入纸浆内可提高纸的湿强度和干强度(抗张强度、耐破度、耐折性等)，前者可提高纸机的抄纸速度。通常采用含10～20%羧基的低分子量($0.2\sim1.0\times10^6$)共聚物。

使用PAM还可以促进上胶，提高纸的表面性质(如孔隙、光学性、印刷性等)，促进长纤维抄纸时的分散，增加纸浆液的稳定性及填料和颜料的粘结等。

8.3. 采　油[99]

PAM的增稠、絮凝和对流体流变性的调节等作用，在石油钻井、堵水、酸化、压裂、洗井、固井、减阻、防垢及二次，三次采油中正广泛采用，其应用前景很大(见油田化学品)。应用关键在于结合使用的条件和要求，合理设计并选用其组成结构，如分子形态、分子量、离子度等，以及正确的施工工艺。

作为泥浆性能调整剂，经常使用的是部分水解聚丙烯酰胺，它由PAM或聚丙烯腈水解而得。其作用是调节钻井液的流变性，携带岩屑，润滑钻头，减少流体流失等。用PAM调制的钻井泥浆比重低，固含量少，能减轻对油气层的压力和堵塞，容易发现油气层，并有利钻进。钻进速度比钙处理泥浆高19%，机械钻速高45%左右。此外，还可大大减少卡钻事故，减轻设备磨损，并能防止发生井漏和坍塌，使井径规则[100a,100b]。

为提高石油采收率的二次采油(EOR)诸方法中，聚合物驱油技术占有重要地位[101]。聚合物的作用是调节注入水的流变性，增加驱动液的粘度，改善水驱波及效率，降低地层中水相渗透率，使水与油能匀速地向前流动。采用胶束/聚合物驱油时，先将表面活性剂与助活性剂配成具有超低界面张力的微乳液注入注水井中，再注聚合物溶液，最后注水，水则呈柱塞流动向前推进，驱替分散在孔隙内的残余油，提高原油的采收率。用于EOR的PAM一般含10～50%羧基，分子量从几十到千余万。这是一个很活跃的研究领域，已经研制出许多改性聚合物。EOR已成为世界上PAM的最大市场之一。

在油田生产过程中，由于地层的非均质性，常产生水浸问题，需要进行堵水，其实质是改变水在地层中的渗流状态，以达到减少油田产水，保持地层能量，提高油田最终采收率的目的[102]。PAM类化学堵水剂的发展甚快，用量大，具有对油和水的渗透能力的选择性，对油的渗透性降低最高不超过10%，而对水的渗透性减少可超过90%。选择性堵水这一特点是其它堵水剂所没有的。通常视地层类型选择合适的PAM分子量，均质性好平均渗透率高的，可选用中等分子量($5\sim7\times10^6$)；基岩渗透率低的裂缝性油层或渗透率变化大的油层，可选用高分子量(1.0×10^7)。使用时可不交联使用，也可与铝盐、铬盐、锆盐等交联生成凝胶使用，还可添加某些树脂以形成互穿聚合物网络(IPN)，使之具有更高耐温性。已在中国碳酸岩底水油藏高含水油田堵水中应用，并取得了明显的效果。采用PAM还可调整地层内吸水剖面及封堵大孔道，实践中已见到良好效果。

压裂工艺是油田开发致密层的重要增产措施，其作用是开通岩石的通道，让油流过。亚甲基聚丙烯酰胺交联而成的压裂液，由于具有高粘度、低摩阻、良好的悬砂能力、滤失量低、固体残渣少、配制方便和成本低等优点而被广泛应用。压裂液通常配成0.01～1%浓度的水溶液，以泵送入井下。

8.4. 矿　冶[103,104]

采矿过程中，通常使用大量的水，最后常须回收水中有用固体物，并将废水净化回收使用。应用PAM絮凝，可促进固体的下沉，液体的澄清和泥饼的脱水，从而可提高生产效率，减少尾矿流失和水消耗，降低设备投资和加工成本，并免除环境污染。

铀矿提取是PAM最早的重要应用领域之一。用酸或磺酸盐溶液沥取铀矿石时，在沥取物的浓缩和过滤中，添加PAM处理非常有效。PAM还有效地应用于处理钾碱矿的矿泥，使之分出澄清的盐水。在拜尔(Bayer)法提炼铝矿石中，可用PAM由热苛性钠水溶液中分离不溶性氧化铁(红泥)。

此外PAM也可应用于洗煤过程。

8.5. 水敏性凝胶[105,106]

PAM水凝胶的特点之一是，它在水中的溶胀性在某一临界温度，随温度的微小变化发生激剧的突变，体积变化可达几十至几百倍。利用这一性质可用于某些水溶液的提浓，而免除使用高温，对一些有机物质或生物物质的提取很有价值。除可用来分离保持生物活性的物质外，PAM水凝胶还可用于药物的控制释放和酶的包埋、

蛋白质电泳、人工器官材料、接触眼镜片、凝胶炸药、电池的凝胶电解液、火箭燃料中使用的凝胶联氨、色谱柱填料等。

8.6. 其它应用[91]

制糖过程中添加1～4ppm高分子量HPAM，可加速蔗汁中微细粒子下沉，促进过滤和提高滤液清澈度。采用PAM季铵盐能有效地脱除糖水溶液的颜色。在建材工业中可用来提高湿法水泥制造中沉降槽的生产能力和水泥的可滤性，改善窑料均一性，改进无机材料和木质纤维为基础的绝热板中纤维和添加剂的留着率；加入清水墙带子粘结水泥的复合配方中，可提高施工质量。在建筑中用作墙板（纸）、石棉制品等的胶粘剂。PAM凝胶可用于建筑物的填缝、修复及堵漏，在土壤改良中PAM可以增强土壤团粒结构的坚固性，增加土壤的含水量[5]及土壤结构的承载负荷；还可用作矿床、池塘、水坝、地基等的灌浆材料。在电镀液中，添加PAM能使金属沉淀匀化，使镀层更加光亮。PAM可用作保护胶体，提高乳液稳定性。在纺织、印染工业中，PAM用作上浆剂、织物整理剂，利用其吸湿性强的特点，能减少纺细纱时的断线率。用作涂料印花助剂时，牢度大、鲜艳度高，还可用作匀染剂等[107]。利用线型大分子在液体流动中的剪切取向，可抑制湍流发展，减少能耗，因而用于流体输送中管路减阻[108]。PAM涂于船舶表面，可降低航行阻力。此外，PAM尚可用作金属铸造中的砂模胶合剂，陶瓷工业中的暂粘剂，金属的防锈保护膜，化肥结团剂以及油墨、涂料、药物、乳胶漆中的稳定剂等。

参考文献

[1] Thomson, R. A. M., in Finch, C. A. (ed.), "Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymer", pp. 31～70, Plenum Press, New York, 1983.

[2] Molyneux, P., "Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior", 2nd ed., vol. 1, pp. 84～91, CRC Press Inc., Bocan Raton, Florida, 1984.

[3] Николаев, А. Ф., "Водорастворимые полимеры", глава 3, 1979.

[4] Kulicke, W. M. and Klein, J., *Angew. Makromol. Chem.*, **69**, 169(1978).

[5] Azzam, R. A. I., *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.*, **11**(8), 767, (1980).

[6] Kulicke, W. M., Kniewske, R. and Klein, J., *Prog. Polym. Sci.*, **8**, 373(1982).

[7] Brandrup, J. and Immergut, E. H., (eds), "Polymer Handbook", 2nd ed., p. Ⅱ-222, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.

[8] Klein, J. and Hietzmann, R., *Makromol. Chem.*, **179**, 1895 (1978).

[9] Miller, M. L., *Can. J. Chem.*, **36**, 309(1958).

[10] Minsk, L. M., Kotlarchik, C., Meyer, G. N. and Kenyon, W. O., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 133(1974).

[11] Conley, R. T. and Mallo, E., in Conley, R. T. (ed.), "Thermal Stability of Polymers", vol. 1, p. 254, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.

[12] 同[7], p. Ⅳ-245.

[13] Schwartz, F., Sabbadin, J. and Francois, J., *Polymer*, **22**, 609(1981).

[14] Silberberg, A., Eliassaf, J. and Katchalsky, A., *J. Polym. Sci.*, **23**, 259(1957).

[15] Schwartz, F. and Francois, J., *Makromol. Chem.*, **182**, 2775(1981).

[16] Geisser, E., Hecht, A. M. and Duplessix, R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 225(1982).

[17] Janas, V. F., Rodriguez, F. and Cohen, C., *Macromolecules*, **13**, 977(1980).

[18] Ilavsky, M. and Hrouz, J., *Polym. Bull.*, **9**, 159(1983).

[19] Zhifen, L., Shenguo, W. and Zu, X., "Proceedings of the 28th IUPAC Macromolecular Symposium Preprints", pp. 598, 874, 5101, IUPAC, University of Mass., Mass., 1982.

[20a] Went, P. M., *J. Polym. Sci. Symps.*, **49**, 1599(1975).

[20b] Коростелева Е. А. и Мищенко К. П., ЖПХ, **53**(5), 1921 (1980).

[21] US 3022279(1962), Proffitt, A. C. (Dow Chemical Co.).

[22] US 3214420(1965), Hunt, R. H. (American Cyanamid Co.).

[23] 广瑞瑄等，《水溶性聚合物》，93页，化学工业出版社，北京，1988年。

[24] Schiller, A. M. and Suen, T. J., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 2132 (1956).

[25] US 3332927(1967), Hoover, M. F. (Calgon Corp.).

[26a] McDonald, C. J. and Beaver, R. H., *Macromolecules*, **12**, 203(1979).

[26b] Сабунаев, М. Н., Высокомол. соед., **6**(3), 493(1964).

[27] US 4137165(1979), Cosbia, A. T. and O'Connor, N. D. (American Cyanamid Co.).

[28a] CA 579222(1959), Jen, Y. (American Cyanamid Co.).

[28b] Tanaka, H. and Senju, R., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2821(1976).

[29] Arcus, C. L., *J. Polym. Sci.*, **8**, 365(1952).

[30] Schulz, R., Renner, G., Henglein, A. and Kern, W., *Makromol. Chem.*, **12**, 20(1954).

[31] Kurenkov, V. F. and Myagchenkov, V. A., *Eur. Polym. J.*, **16**, 1229(1980).

[32] Currie, D. J. and Dainton, F. S., *Polymer*, **6**, 451(1965).

[33] Gromov, V. F. and Abkin, A. D., *Eur. Polym. J.*, **16**, 529(1980).

[34] Suen, T. J., Jen, Y. and Lockwood, J. V., *J. Polym. Sci.*, **31**, 481(1958).

[35] Suen, T. J., Schiller, A. M. and Russell, W. N., *Adv. Chem. Ser.*, **34**, 217, (1963),.

[36] Suen, T. J. and Rossler, D. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 126(1960).

[37] Куренков, В. Ф., Высокомол. соед., Б **20**, (9), 647 (1978).

[38] Cavell, E. A. S. and Gilson, I. T., *J. Polym. Sci.*, A-1, **4**, 541(1966).

[39] Meltzer, Y. L., "Water-Soluble Polymers Recent Developments", p. 140, Noyes Date Corporation, 1979.

[40] 哈润华、胡金生，石油化工，**14**，370(1985)。

[41] US 3332922(1967), Hoover, M. F. (Calgon Corp.).

[42] US 3414547(1968), Thompson, R. B. and Jursich, M. J. (Nalco Chemical Co.).

[43] US 3002960(1961), Kolodny, E. R. (American Cyanamid Co.).

[44] US 3042970(1962), Terenzi, J. F. (American Cyanamid Co.).

[45] 李谦，化工进展，(6)，19(1985)。

[46a] Collinson, E. et al., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 476; 489 (1957).

[46b] Громов, В. Ф. и др., Высокомол. соед., А **16**(2), 365 (1974).

[46c] 许寒生、张桂琴、李鸿渐，黑龙江化工，(1)，12(1982)。

[47] US 2749331(1956), Breslow, D. (Hercules Powder Co.).

[48] US 2486191(1949), Minsk, L., Kenyon, W. and Van Campen, J. (Eastman Kodak Co.).

[49] Vanderhoff, J. W., "Polymerization and Polycondensation Processes, Adv. Chem. Ser.", vol. 34, p. 32, ACS, Washington, D. C., 1962.

[50] 胡金生、哈润华、顾汉卿，高分子材料科学与工程，(1)，340(1985)。

[51] 哈润华、唐佩虹、胡金生，《1987年全国高分子学术论文报告会预印集》，第一分册，44页。

[52] Graillat, C., Pichot, C. and EL Aasser, M., *J. Polym. Sci., Polym Chem. Ed.*, **24**, (2), 427(1986); **25**(4), 1127(1987).

[53] US 3450680(1969), Jursich, M. J. and Randich, G. T. (Nalco Chem.).

[54] US 3284393(1966), Vanderhoff, J. W. and Wiley, R. M. (Dow Chemical Co.).

[55] DE-OS 2226143(1973), Anderson, D. R. (Nalco Chemical Co.).

[56] Candau, F., in Mark, H. F. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering", 1st ed., vol. 9, pp. 718～724, Wiley-Interscience, New York, 1987.

[57] Candau, F., Leong, Y. S., Pouyer, G. and Candau, S., *J. Colloid Interface Sci.*, **101**(1), 167(1984).

[58] Friberg, S. and Venable, R. L., "Encyclopedia of Emulsion Technology", vol. 1, chapter 4, Marcel Dekker, Inc., 1983.

[59] Bascall, R., Corner, T. and Stageman, J. F., "Polymer Colloids", chapter 5, p. 141, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1985.

[60] Shinoda, K. and Friberg, S., *Adv. Colloid and Interface Sci.*, **4**, 281(1975).

[61] FR 2524895(1984), Candau, F., Leong, Y. S., Kohler, N. and Dawans, F. (IFP-CNRS).

[62] Candau, F., Zekhnini, Z. and Duvand, J., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **73**, 33(1987).

[63] Holtzscherer, C. and Candau, F., *J. Colloid and Interface Sci.*, **125**(1), 97(1988).

[64] Baade, W. and Reichert, K. H., *Eur. Polym. J.*, **20**(5), 505(1984).

[65a] Reichert, K. H. and Baade, W., *Angew. Makromol. Chem.*, **123/124**, 361(1984).

[65b] US 3336269(1967), Monagle, D. J. and Shyluk, W. P. (Hercules Incorporated).

[66a] 天津大学高分子教研室，塑料工业，(3)，14(1978)。

[66b] 刘庆普、哈润华、刘宏荣、胡金生，塑料工业，(3)，36(1989)。

[66c] 刘庆普、哈润华、刘宏荣、胡金生，精细石油化工，(5)，22(1989)。

[67] JP-Kokai 87-104804(1987), Sato, J. and Nakayama, K. (Lion Corp.).

[68] Baysal, B., Adler, G., Bullantine, D. and Columbo, P., *J. Polym. Sci.*, **44**, 117(1960).

[69] Kennedy, J. P. and Otsu, T., *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem.*, **8**, 237, (1972).

[70a] Mccormick, C. L. and Lin, K. C., *J. Macromol Sci., Chem.*, **16**, 1441(1981).

[70b] Nuyken, O. and Weidner, R., *Adv. Polym. Sci.*, **73～74**, 145(1986).

[70c] DE 1082408(1960), Mino, G. et al. (American Cyanamid Co.).

[71] Crummett, W. B. and Hummel, R. A., *J. Am. Water Works Assoc.*, **55**(2), 209(1963).

[72] 许德恒、胡金生，石油化工，(1)，(1983)。

[73] 方道斌、陈丹，高等学校化学学报，**8**(2)，183～186 (1985)。

[74] Giddings, J. C., *J. Chromatogr.*, **125**, 3(1976).

[75] Kirkland, J. J., Dilks, C. H. and Yau, W. W., *J. Chromatogr.*, **255**, 255(1983).

[76] Hoagland, D. A., Larson, K. A. and Prud'homme, R. K., in Berth, H. (ed.), "Modern Methods of Particle Size Analysis", American Chemical Society Symposium Series, in Press.

[77] Dinapoli, A., Chu, B. and Cha, C., *Macromolecules*, **15**, 1174(1982).

[78] 高分子凝集剂懇話会，工業用水，**236**，42(1978)。

[79] 谷川秀治，橘本和夫，日本衛生学雑誌，**34**(1)，183 (1979); **35**(1)，158(1980).

[80a] "Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents in the Work Environment with Intended Changes for 1982", ACGIH, Cincinnati, Ohio, 1982.

[80b] "Documentation of Threshold Limit Values for Substances in Workroom Air", ACGIH, Cincinnati, Ohio, 1982.

[81] "Code of Federal Regulations", 21 CFR-573. 120; 21 CFR-

176. 110.
[82] 同[81], 21 CFR-173. 6; 21 CFR-173. 310; 21 CFR-173. 315; 21 CFR-172. 255.
[83] 宮永幸信,水处理技術,20(4),65(1979).
[84] "Chemical Economics Handbook",606. 2000,SRI International,1987.
[85] 化学工業日報社,《日本化学工業年鑑》,1986.
[86] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界精细化工产品技术经济手册》,726 页,1988 年。
[87] 阿久根顕一等,有機合成化学協会誌,36(4),314～317(1978).
[88] Halverson, F. and Panzer, H. P., in Kirk-Othmer(ed.), "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 10, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.
[89] 大森英三,"高分子凝集剤",pp. 26～86,高分子刊行会(株),京都,1972.
[90] Willian, L. K., "Polyelectrolyte for Water and Wastewater Treatment", chapter 4～6, 8, Chemical Rubber Co., Cleveland, 1982.
[91] Derry, D. S., *World Oil*, 198(6), 63～66; 199(6), 137～142(1984).
[92] Flock, H. G. and Rausch, E. G., in Bikales, N. M. (ed.), "Water Soluble Polymers", pp. 21～73, Plenun Press. New York, 1973.
[93] Goodman, B. L. and Mikkelson, K. A., *Chemical Engineering Deskbook Issue*, (9), 77(1970).
[94] 马青山等编著,《絮凝化学和絮凝剂》,62～135 页,中国环境科学出版社,北京,1988 年。
[95] 永沢満等著,陈振兴译,《高分子水处理剂》,9～101 页,化学工业出版社,北京,1985 年。
[96] 武兆园,精细化工信息,(5),18(1989)。
[97] Приманов, С. Ф. и Баданина, С. П., Бумажная промсть., (1), 14(1968).
[98] 陈有庆等编著,《纸的性能》,91 页,轻工出版社,北京,1985 年。
[99] Mccormick, C. L. and Chen, G. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20, 817(1982).
[100a] 王果庭等编著,《聚丙烯酰胺不分散低固相泥浆》,7 页,地质出版社,北京,1980 年。
[100b] 张春光等编著,《聚丙烯酰胺泥浆的成分和性能的研究》,107 页,地质出版社,北京,1981 年。
[101] 陈立滨,油田化学,1(1),39(1984)。
[102] 刘翔鄂等,油田化学,1(1),17(1984)。
[103] 冯汉桥等,金属矿山,(9),42(1988)。
[104] Nummela, W. and Iwasaki, I., "Advances in Mineral Processing", p. 322, SME, 1986.
[105] Trank, S. T. and Cussler, E. L., *Chem. Eng. Sci.*, 42(2), 381(1987).
[106] 余锡胜等,高分子通报,(2),46(1988)。
[107] 丁忠传等编著,《纺织染整助剂》,38 页,化学工业出版社,北京,1988 年。
[108] 刘鹤年等,石油学报,8(3),104(1987)。

基本参考文献

1. Volk, H. and Friedrich, R. E., in Davidson, R. L. (ed.), "Handbook of Water-Soluble Gums and Resins", chapter 16, McGraw-Hill, Inc., New York, 1980.

凡　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平—、阳平／、上声∨、去声＼）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形一（横）、丨（竖）、丿（撇）、丶（点）、乛（折，包括亅、𠃌、乚、𠂇等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

2. 主词条由条目标题（上标汉语拼音并附常用英文名称）、目录、释文和文献组成。有下列情况之一者，设立参见条：(1) 其内容已在主词条中作了较详细阐述，但读者需要经常寻检者。例如“碳酸氢铵”已在主词条“铵化合物”中作了全面、详细的阐述，但鉴于碳酸氢铵是中国一个常用的肥料品种，读者检索频率较高，故另设“碳酸氢铵”参见条。(2) 同一产品、名词术语或概念的其它称谓。如“乙醇”列为主词条，“酒精”列为参见条。

3. 当主词条所述内容涉及其它条目内容并需其它条目释文补充时，采用文内“参见”方式。所参见的条目标题用楷体字排印，用圆括号加“见”或“另见”标出。

例如：“金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

4. 本书采用中华人民共和国法定计量单位。表达量值时，图、表、公式及正文叙述中一律采用单位的国际符号。括号内的数据系原引用的非法定计量单位的量值，某些原引的非法定计量单位的图未换算，仅在图注中给出了换算系数。

5. 文献分参考文献和基本参考文献。参考文献指明释文引述的论点、方法、数据、图、表等的出处和根据，并可指引读者进一步查阅详细资料，用加方括号的阿拉伯数字顺序编号，与正文内容相呼应；基本参考文献为涉及主题的综合性基本文献，不与正文内容呼应，用不加括号的阿拉伯数字表示。

6. 作为主词条名称的化合物以及在释文中出现的该化合物的重要衍生物均用方括号注出 CAS 登录号，以便于用 CA 检索。

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1 (CI 53050) [1326-49-4]

7. 化合物命名采用中国化学会 1980 年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》。其它专业名词术语按国家标准。没有国家标准的按行业标准称谓，力求全书统一。

用于构成十进倍数和分数单位的词头

词头符号	词头名称	所表示的因数	词头符号	词头名称	所表示的因数
E	艾［可萨］	10^{18}	d	分	10^{-1}
P	拍［它］	10^{15}	c	厘	10^{-2}
T	太［拉］	10^{12}	m	毫	10^{-3}
G	吉［咖］	10^{9}	μ	微	10^{-6}
M	兆	10^{6}	n	纳［诺］	10^{-9}
k	千	10^{3}	p	皮［可］	10^{-12}
h	百	10^{2}	f	飞［母托］	10^{-15}
da	十	10^{1}	a	阿［托］	10^{-18}

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4 m	
英尺	ft	0.304 8 m	12 in
英里	mile	1 609.344 m	1.609 km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6} m	10^{-3} in
埃	Å	10^{-10} m	0.1 nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}$ m^2	
平方英尺	ft^2	0.092 903 m^2	144in^2
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}$ m^2	2.590 km^2
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-6}$ m^3	
立方英尺	ft^3	0.028 316 8 m^3	1 728 in^3
英加仑	UK gal	4.546 09 dm^3	
美加仑	US gal	3.785 41 dm^3	
石油桶	bbl	158.987 dm^3	42 US gal
温度			
华氏度	°F	$x\ °F=\frac{5}{9}(x-32)℃$	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37 kg	
短吨		907.185 kg	2000 lb
长吨		1 016.05 kg	2240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9tex	1tex=1g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5} N	1 g·cm/s^2

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
千克力	kgf，kp	9.806 65 N	
磅达	pdl	0.138 255 N	1 lb·ft/s²
磅力	lbf	4.448 22 N	32.174 0 pdl
压力、应力			
达因每平方厘米	dyn/cm²	0.1 Pa	
巴	bar	10^5 Pa	10^6 dyn/cm²
千克力每平方厘米	kgf/cm²，kp/cm²	98.066 5 kPa	又称工程大气压 at
磅力每平方英寸	lbf/in²（psi）	6 894.76 Pa	144 lbf/ft²
工程大气压	at	98 066.5 Pa	1 kgf/cm²，1 kp/cm²
标准大气压	atm	101 325 Pa	760 mmHg
毫米汞柱	mmHg	133.322 Pa	1 Torr（在 0℃）
毫米水柱	mmH_2O	9.806 65 Pa	1 kgf/m²，1 kp/m²
托	Torr	133.322 Pa	
表面张力			
达因每厘米	dyn/cm	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
尔格每平方厘米	erg/cm²	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
动力粘度			
泊	P	10^{-1} Pa·s	
厘泊	cP	10^{-3} Pa·s	mPa·s
运动粘度			
斯托克斯	St	10^{-4} m²/s	1 cm²/s
厘斯	cSt	10^{-6} m²/s	1 mm²/s
功、能、热			
尔格	erg	10^{-7} J	1 dyn·cm
千克力米	kgf·m，kp·m	9.806 65 J	
国际蒸汽表卡	cal，cal_{IT}	4.186 8 J	
热化学卡	cal_{th}	4.184 0 J	
英热单位	Btu，Btu_{IT}	1 055.06 J	
热化学英热单位	Btu_{th}	1 054.35 J	
功率			
尔格每秒	erg/s	10^{-7} W	1 dyn·cm/s
千克力米每秒	kgf·m/s	9.806 65 W	
英马力	hp	745.700 W	
千卡每小时	kcal/h	1.163 W	
米制马力		735.499 W	75 kgf·m/s
电工马力		746 W	
其它			
伦琴（röntgen）	R	2.58×10^{-4} C/kg	照射量
拉德（rad）	rad，rd	10 mGy	吸收剂量
雷姆（rem）	rem	10 mSv	剂量当量
居里（curie）	Ci	37 GBq	放射性活度
德拜（debye）	D	$3.335\,64\times10^{-30}$ C·m	电偶极矩
麦克斯韦（maxwell）	Mx	10^{-8} Wb	磁通量

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
高斯（gauss）	G，Gs	10^{-4} T	磁通密度
奥斯特（oersted）	Oe	79.577 5 A/m	磁场强度
吉伯（gilbert）	Gb	0.795 775 A	磁通势
尼特（nit）	nt	1 cd/m^2	光亮度
辐透（phot）	ph	10^4 lx	光照度

常见缩略语

ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
ACS	American Chemical Society 美国化学学会
Alk	alkyl 烷基
ANSI	American National Standard Institute 美国国家标准学会
APHA	American Public Health Association 美国公共卫生协会
aq	aqueous 水溶液
Ar	aryl 芳基
ASTM	American Society for Testing and Materials 美国材料和试验学会
Bé	Baume 波美度
BOD	biochemical (biological) oxygen demand 生化需氧量
BS	British Standard 英国标准
Bu	butyl 丁基
CA	Chemical Abstract 化学文摘
CI	Colour Index 染料索引
cis-	顺（式）
COD	chemical oxygen demand 化学需氧量
d-	dextro-；dextrorotatory 右旋（的）
DIN	Deutsche Industrie-Norm (Federal-Republic of Germany) 德国工业标准（联邦德国）
dl-；DL-	racemic 外消旋的
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸
EPR	electron paramagnetic resonance 电子顺磁共振
ESR	electron-spin resonance 电子自旋共振
Et	ethyl 乙基
FAO	Food and Agriculture Organization (United Nations) 联合国粮农组织
FDA	Food and Drug Administration 食品和药物管理局（美国）
GLC	gas-liquid chromatography 气-液色谱
GPC	gel-permeation chromatography 凝胶渗透色谱
i-	iso- 异
ICT	International Critical Table 国际标准数据表
IR	infrared spectroscopy 红外（线）光谱
ISO	International Organization for Standardization 国际标准化组织

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯化学和应用化学联合会
JIS	Japanese Industrial Standard 日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全
l-	levo-, levorotatory 左旋（的）
LC_{50}	concentration lethal to 50% of the animals tested （试验动物）半数致死浓度
LD	lethal dose 致死剂量
LD_{50}	dose lethal to 50% of the animals tested （试验动物）半数致死量
m-	meta- 间（位）
max	maximum 最大
Me	methyl 甲基
MIC	minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度
min	minimum 最小
MLD	minimum lethal dose 最小致死量
MS	mass sepctrum 质谱
N	normal concentration 当量浓度
N-	表示与氮原子连接
n-	normal 正
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
O-	表示与氧原子连接
o-	ortho- 邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克（石油输出国组织）
OSHA	Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局（美国）
O/W	oil in water 水包油
p-	para- 对位
Ph	phenyl 苯基
PMR	proton mangnetic resonance 质子核磁共振
ppb	parts per billion (10^{-9}) 十亿分率
ppm	parts per million (10^{-6}) 百万分率
Pr	propyl 丙基
R	一价烃基
S-	表示与硫原子连接
sec-	secondary 仲
sym-	symmetric(al) 对称的，均
t-, *tert-*	tertiary 叔
TLG	thin layer chromatography 薄层色谱
TLV	threshold limit values 阈极限值，允许浓度
trans-	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全
UV	ultroviolet 紫外
WHO	World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织
W/O	water in oil 油包水

专利文献中的国家、地区和组织缩写

AT	Austria	奥地利
AU	Australia	澳大利亚
BE	Belgium	比利时
BG	Bulgaria	保加利亚
BR	Brazil	巴西
CA	Canada	加拿大
CH	Switzerland	瑞士
CN	China(1)	中国
CS	Czechoslovakia	捷克斯洛伐克
DD	German Democratic Republic	德意志民主共和国
DE	Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949)(2)	德意志联邦共和国 (以及1949年前的德国)
DK	Denmark	丹麦
EP	European Patent Office(2)	欧洲专利组织
ES	Spain	西班牙
FI	Finland	芬兰
FR	France	法国
GB	United Kingdom	英国
GR	Greece	希腊
HU	Hungary	匈牙利
ID	Indonesia	印度尼西亚
IL	Israel	以色列
IN	India	印度
IT	Italy	意大利
JP	Japan(3)	日本
LU	Luxembourg	卢森堡
NL	Netherlands(2)	荷兰
NO	Norway	挪威
NZ	New Zealand	新西兰
PL	Poland	波兰
PT	Portugal	葡萄牙
RO	Romania	罗马尼亚
SE	Sweden	瑞典
SU	Soviet Union	苏联
US	United States of America	美国
WO	World Intellectual Property Organization	世界知识产权组织
YU	Yugoslavia	南斯拉夫
ZA	South Africa	南非

(1) 中国发明和专利分为发明专利、实用新型专利和外观设计专利三种，其表示方法分别为CN-ZL（专利申请授权），CN-GK（专利申请公开），CN-SD（专利申请审定）和CN GG（专利申请公告）。

(2) 欧洲、联邦德国和荷兰专利的表示方法分别为：EP（专利），EP A（公开）；DE（专利），DE-OS（公开），DE-AS（展出）；NL（专利），NL A（公开）。

(3) 西文中出现的日本专利的表示方法为：JP（特許公報）；JP-Kokai（公開特許公報）。