

石油化工
工学丛书

主编：张旭之 马润宇 王松汉 谢立凡

碳四碳五 烯烃工学



化学工业出版社

石油化工工学丛书

碳四碳五烯烃工学

主 编 张旭之
马润宇
王松汉
谢立凡

化 学 工 业 出 版 社
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

碳四碳五烯烃工学/张旭之等主编. —北京:化学工业出版社,1998.4
(石油化工工学丛书)
ISBN 7-5025-1998-X

I. 碳… II. 张… III. 二烯烃-生产工艺 IV. TQ221.22

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 16488 号

石 油 化 工 工 学 丛 书

碳四碳五烯烃工学

张旭之 马润宇 王松汉 谢立凡 主编

责任编辑:潘正安 虞 旻

责任校对:马燕珠

封面设计:郑小红

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京云浩印制厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 45¼ 字数 1141 千字

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月北京第 1 次印刷

印 数:1—3500

ISBN 7-5025-1998-X/TQ · 1004

定 价:75.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

《石油化工工学丛书》编委会委员名单

主任委员:张旭之 陈 滨 赵仁殿
委 员:王松汉 戚以政 陶志华 金彰礼 宋显细
 谢立凡 马润宇 方加禄

《碳四碳五烯烃工学》分卷 编写人员

主 编:张旭之 马润宇 王松汉 谢立凡
审稿人员:(按姓氏拼音顺序)
 陈树昌 郭锡廉 洪仲苓 黄广惠 王松汉
 武冠英 余鼎声 虞乐舜 周 游

各章编写人员:

第一章	梁日忠	马润宇	第八章	徐瑞清		
第二章	贾自成	马润宇	第九章	程 斌	马育红	
第三章	贾自成	马润宇	第十章	王 强	郭顺先	杜润梅
第四章	贾自成	马润宇	第十一章	金关泰		
第五章	贾自成	马润宇	第十二章	谢立凡	余启炎	李雨芳
第六章	谈钟骏		第十三章	易静恒		
第七章	焦书科	高正中	第十四章	洪山虎	朱行浩	
			第十五章	易静恒		

前 言

石油化学工业是我国四大支柱产业之一,在过去几十年中,石油化学工业在许多方面对世界工业的进展发挥了巨大的作用。石化工业本身在工艺技术、设备、自动控制等方面也得到了长足的进步,尤其是 60 年代末期以来,在节能、三废治理、降低消耗、节约投资等方面一直经历着深刻的变革,虽然基本的石化工业仍以初级产品及其衍生物为主,但其工艺技术的发展及产品技术的进步已呈现出叠彩纷呈的状态。

为促进我国石化事业的发展,满足同仁们的要求,我们编写了这套较为系统的《石油化工工学丛书》,共有《乙烯工学》、《乙烯衍生物工学》、《丙烯衍生物工学》、《碳四碳五烯烃工学》和《芳烃工学》5 个分册,是石油化工生产技术专著,也是国家新闻出版署“八五”出版计划中的重点科技图书。

本丛书是石油化工工艺方面具有通用性和综合性的工具书。以反映当代石油化学工业技术为主旨,以主要石化产品的生产工艺技术路线为主体,全面介绍主要石油化工产品的性质与用途、原料路线、基础理论、反应机理、工艺流程、生产方法、工艺条件选择、工艺特点分析、生产控制、主要设备与材料、技术经济指标、安全卫生与三废治理等内容。

本丛书内容都是基于当今世界先进的生产工艺水平,丛书把基础理论、工艺技术及生产过程诸要素结合起来,旨在使其能对从事石化生产、科研、设计、规划等领域的工作者提供实用的参考资料,也可作为高等院校、中等专业技术学校的参考书。

由于几十年的沿革,工业界目前存在许多不同方法的工艺流程,其先进性各异,尤其是对某些特定产品的生产工艺及一些新发展起来的工艺,我们也给以简单的介绍。但限于篇幅,本书重点论述目前世界上被普遍认可的已工业化的先进工艺及被认为是最有发展前途的新工艺。

参加本书编写的有设计、高等院校、科研和生产等十多个单位的作者。这些作者大都是有关技术领域的专家、教授。稿件经过多次修改审查,以保证丛书具有较高的水平。

在编写过程中,我们虽然力求完善,但因丛书的内容较多,涉及面很广,再则限于我们的水平和经验,书中难免会有不妥之处,希望广大读者提出宝贵意见,以便再版时修改。

张旭之

1994. 12

内 容 提 要

为配合国内大力发展石油化工和对现有石油化工企业的技术改造,国内众多科研、设计、教学单位和生产企业联合编写了《石油化工工学丛书》,包括《乙烯工学》、《乙烯衍生物工学》、《丙烯衍生物工学》、《碳四碳五烯烃工学》、《芳烃工学》5个分册。

本丛书是生产工艺技术专著,以石油化工生产工艺为主线,全面介绍石油化工生产的反应机理和催化原理、原料路线、工艺流程、生产方法、工艺条件选择与控制、主要设备的结构及材质、技术经济指标与能量消耗、环境保护、安全、生产自动控制等方面内容,力求实用。本丛书已列入国家“八五”重点图书出版规划。

本丛书介绍的生产技术力求反映当代世界先进水平,重点介绍当前国内外石油化工生产中广泛采用的先进技术,以及近年来出现的新工艺、新技术。同时,本丛书密切结合中国国情,注意总结国内石油化工科研成果和先进生产工艺,以体现中国特色。

《碳四碳五烯烃工学》分册介绍了丁二烯、异丁烯、1-丁烯等碳四烯烃和异戊二烯、环戊二烯、间戊二烯等碳五烯烃,以及甲基叔丁基醚、聚丁二烯橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶、亚乙基降冰片烯、仲丁醇、甲乙酮、甲基氯丙烯和甲基丙烯磺酸钠等碳四烯烃和碳五烯烃的重要下游产品的生产技术。

本丛书主要供从事石油化工科研、生产、设计的工程技术人员全面深入地掌握石油化工生产技术,以指导实际工作;也可供高等院校及中等专业技术学校有机化工专业师生学习参考。

目 录

第一章 碳四烯烃概论

1.1	碳四烯烃的命名及化学结构	1
1.2	碳四烯烃的性质	1
1.2.1	物理性质	1
1.2.2	化学性质	3
1.3	碳四烃的工业来源及组成	11
1.3.1	热裂解制乙烯的联产	11
1.3.2	炼厂催化裂化的联产	11
1.3.3	其它工业来源	12
1.4	碳四烃的综合利用	12
	参考文献	14

第二章 丁二烯(butadiene)

2.1	概述	15
2.2	丁二烯性质与用途	17
2.2.1	丁二烯性质	17
2.2.2	丁二烯的用途	19
2.3	从C ₄ 馏分中分离丁二烯	20
2.3.1	萃取精馏基本原理	22
2.3.2	DMF法抽提丁二烯	25
2.3.3	ACN抽提丁二烯	28
2.3.4	NMP法抽提丁二烯	31
2.3.5	几种抽提方法的比较	33
2.4	正丁烯氧化脱氢制丁二烯	36
2.4.1	反应机理	37
2.4.2	催化剂	37
2.4.3	反应器	38
2.4.4	工艺流程和工艺条件	39
2.5	丁二烯生产过程中的安全问题	41
	参考文献	42

第三章 异 丁 烯

3.1	概述	45
3.1.1	物理性质	46
3.1.2	化学性质	48
3.2	异丁烯制备	49
3.2.1	硫酸法	49

3.2.2	直接水合法(树脂法)	53
3.2.3	甲基叔丁基醚(MTBE)裂解法	56
3.2.4	叔丁醇脱水法	59
3.2.5	异丁烷脱氢法	61
3.2.6	吸附法	62
3.3	主要用途	62
3.3.1	国内外异丁烯的产量及利用情况比较	62
3.3.2	主要用途	63
	参考文献	67

第四章 1-丁烯(1-Butene)

4.1	概述	69
4.2	分子筛吸附分离	69
4.3	C ₄ 馏分加氢法	70
4.4	聚-1-丁烯	70
4.5	其它用途	71
	参考文献	71

第五章 甲基叔丁基醚

5.1	概述	73
5.1.1	MTBE物理化学性质	73
5.1.2	MTBE的用途	74
5.1.3	MTBE生产方法评述	75
5.2	生产原理	76
5.2.1	甲醇与异丁烯反应机理	77
5.2.2	催化剂	77
5.2.3	影响反应的主要因素	78
5.3	液-固相(固定床)反应器	79
5.3.1	反应器概述	79
5.3.2	反应器的结构	79
5.4	生产工艺流程	81
	参考文献	81

第六章 聚 丁 二 烯

6.1	概述	83
6.1.1	聚丁二烯发展概况	83
6.1.2	聚丁二烯结构及结构特征	85

6.1.3	聚丁二烯结构与性能的关系	86
6.1.4	聚丁二烯基本特性及用途	88
6.1.5	聚丁二烯橡胶的主要牌号	91
6.2	高顺式聚丁二烯橡胶(顺丁橡胶)	98
6.2.1	聚合引发体系	98
6.2.2	顺丁橡胶的生产工艺及主要设备	126
6.2.3	充油充炭黑顺丁橡胶	177
6.2.4	顺丁橡胶的产品规格及标准	180
6.2.5	顺丁橡胶生产技术水平与技术经济指标	184
6.2.6	顺丁橡胶的加工	188
6.3	低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶	193
6.3.1	低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的生产国家、公司和商品牌号一览表	193
6.3.2	低顺式-1,4-聚丁二烯生产工艺	194
6.4	聚丁二烯的其它品种	197
6.4.1	改性聚丁二烯	197
6.4.2	中乙烯基聚丁二烯(中1,2-聚丁二烯)	198
6.4.3	聚丁二烯树脂	204
6.4.4	无定形高1,2-聚丁二烯	214
6.4.5	丁锂、丁钠、丁钾橡胶	215
6.4.6	乳液聚合聚丁二烯和聚丁二烯胶乳	220
6.4.7	羧基丁二烯橡胶	223
6.4.8	醇烯(Alfin)橡胶	225
6.5	三废治理及安全技术	227
6.5.1	三废治理	227
6.5.2	安全技术	230
	参考文献	239

第七章 丁苯橡胶

7.1	概述	245
7.1.1	命名、分类和沿革	245
7.1.2	结构、分子参数和性能	250
7.1.3	丁-苯共聚合反应和聚合方法	251
7.1.4	用途	259
7.2	乳聚丁苯橡胶	260
7.2.1	乳聚丁苯橡胶的结构和性质	260
7.2.2	乳聚丁苯橡胶的生产工艺	264
7.2.3	乳聚丁苯橡胶的加工和应用	281
7.2.4	三废治理与安全防护	283
7.3	丁苯胶乳	284
7.3.1	丁苯胶乳的特性及应用范围	284

7.3.2	生产工艺	285
7.3.3	应用与施工	289
7.4	溶聚丁苯橡胶	290
7.4.1	溶聚丁苯橡胶的结构特征和基本性质	290
7.4.2	共聚反应与聚合方法	295
7.4.3	溶聚丁苯橡胶生产工艺	298
7.4.4	溶聚丁苯橡胶的加工及应用	307
7.4.5	三废治理及安全防护	308
7.5	热塑性丁苯橡胶	309
7.5.1	热塑性丁苯橡胶的结构和性质	309
7.5.2	SBS的合成原理和结构控制	313
7.5.3	聚合配方和生产工艺	319
7.5.4	SBS的物性	321
7.5.5	SBS的加工和应用	322
	参考文献	323

第八章 丁腈橡胶

8.1	概述	327
8.1.1	丁腈橡胶的结构特点	327
8.1.2	丁腈橡胶的基本性质	327
8.1.3	丁腈橡胶的用途	330
8.2	丁腈橡胶的生产原理及工艺	330
8.2.1	聚合原理	331
8.2.2	影响聚合反应的因素	336
8.2.3	生产工艺及控制方法	340
8.2.4	主要设备	345
8.2.5	技术经济指标	345
8.2.6	产品性能指标	346
8.2.7	三废处理及安全技术	348
8.2.8	加工应用	348
8.3	其它品种的丁腈橡胶	355
8.3.1	羧基丁腈橡胶	355
8.3.2	聚稳丁腈橡胶	358
8.3.3	氢化丁腈橡胶	360
8.4	丁腈胶乳	365
8.4.1	特性和种类	365
8.4.2	生产工艺	366
8.4.3	羧基丁腈胶乳	367
8.4.4	技术经济指标	368
8.4.5	丁腈胶乳的加工应用	368
8.5	液体丁腈橡胶	371
8.5.1	结构与特性	371
8.5.2	聚合原理与生产工艺	372

8.5.3	加工特性与应用	373
8.5.4	端羧基液体丁腈橡胶	373
8.5.5	端巯基液体丁腈橡胶	375
	参考文献	377

第九章 聚异丁烯、丁基橡胶

9.1	聚异丁烯	379
9.1.1	概述	379
9.1.2	异丁烯聚合	380
9.1.3	聚异丁烯的物理性能	384
9.1.4	聚异丁烯生产	386
9.1.5	聚异丁烯预聚物	389
9.1.6	聚异丁烯加工	394
9.2	丁基橡胶	396
9.2.1	概述	396
9.2.2	丁基橡胶的合成	397
9.2.3	丁基橡胶的生产工艺	399
9.2.4	卤化丁基橡胶	402
9.2.5	丁基橡胶的其它品种	403
9.2.6	丁基橡胶的性能和应用	404
9.2.7	丁基橡胶合成技术的进展	406
9.2.8	生产能力、安全及环保	409
	参考文献	410

第十章 氯丁橡胶

10.1	概述	413
10.1.1	发展史及现状	413
10.1.2	结构和特性	415
10.1.3	用途	419
10.1.4	产品分类	422
10.2	单体生产的原料路线	423
10.2.1	乙炔法生产 2-氯-1,3-丁二烯	424
10.2.2	丁二烯氯化法生产 2-氯-1,3-丁二烯	427
10.3	氯丁橡胶生产工艺	429
10.3.1	乳液聚合机理及聚合反应动力学	429
10.3.2	影响聚合反应的因素	431
10.3.3	工艺流程及控制	439
10.3.4	氯丁橡胶的其它品种	446
10.3.5	氯丁橡胶的硫化及其加工技术	451
	参考文献	456

第十一章 含 C₆、C₈ 的聚苯乙烯类热塑性弹性体

11.1	概 论	459
------	-----	-----

11.1.1	引 言	459
11.1.2	发展简史	459
11.1.3	结 构	461
11.1.4	物理和机械性能	464
11.2	合成原理	471
11.2.1	引发体系	471
11.2.2	聚合机理	487
11.2.3	产物的微观结构	494
11.2.4	反应动力学	499
11.3	工程开发	503
11.3.1	原料、规格及净化	503
11.3.2	SDS 及 (SD) _n R 的生产	507
11.3.3	聚合溶液的后处理	509
11.3.4	产品性能	510
11.3.5	其它	512
11.4	加工和应用	514
11.4.1	加工	514
11.4.2	应用	518
11.5	展望和建议	519
11.5.1	展望	519
11.5.2	建议	520
	参考文献	521

第十二章 其它碳四烯烃衍生物

12.1	亚乙基降冰片烯	527
12.1.1	概述	527
12.1.2	主要原料及副产物的结构与性能	529
12.1.3	反应原理	530
12.1.4	生产工艺	534
12.2	仲丁醇	538
12.2.1	概述	538
12.2.2	硫酸间接水合法	541
12.2.3	杂多酸直接水合法	543
12.2.4	树脂直接水合法	544
12.2.5	技术经济分析	549
12.2.6	三废状况	551
12.2.7	安全与卫生	552
12.3	甲乙酮	553
12.3.1	概述	553
12.3.2	仲丁醇气相脱氢制甲乙酮	557
12.3.3	其它生产方法	561
12.3.4	技术经济分析	564
12.3.5	三废问题	566
12.3.6	安全与卫生	566

12.4	甲基氯丙烯	567
12.4.1	概述	567
12.4.2	甲基氯丙烯的生产原理	568
12.4.3	甲基氯丙烯的生产工艺	570
12.4.4	甲基氯丙烯的用途	575
12.5	甲基丙烯磺酸钠	577
12.5.1	概述	577
12.5.2	甲基丙烯磺酸钠的生产工艺	578
	参考文献	586

第十三章 C₅ 烯 烃

13.1	概述	589
13.2	C ₅ 馏分组成及其资源情况	589
13.2.1	裂解 C ₅ 馏分产率和组成	589
13.2.2	裂解 C ₅ 馏分资源	590
13.2.3	炼厂 C ₅ 馏分组成和产率	593
13.2.4	炼厂催化裂化 C ₅ 馏分资源	593
13.3	C ₅ 馏分的分离	593
13.3.1	国外裂解 C ₅ 馏分的分离	593
13.3.2	国外炼厂催化裂化 C ₅ 馏分的 分离	602
13.4	国外 C ₅ 烯烃的燃料利用	604
13.5	国外 C ₅ 烯烃的化工利用	604
13.5.1	美国 C ₅ 烯烃的化工利用情况	605
13.5.2	日本 C ₅ 烯烃的化工利用情况	606
13.5.3	西欧 C ₅ 烯烃的化工利用情况	608
13.5.4	前苏联 C ₅ 烯烃的化工利用情况	608
13.6	中国裂解 C ₅ 馏分的分离及利用	609
13.7	异戊二烯	613
13.7.1	物理性质	613
13.7.2	化学性质	614
13.7.3	生产方法	614
13.7.4	产品规格	622
13.7.5	异戊二烯的贮存和运输	623
13.7.6	国外生产状况	623
13.7.7	中国生产状况	624
13.7.8	用途	624
13.8	环戊二烯	625
13.8.1	物理性质	625
13.8.2	化学性质	626
13.8.3	生产方法	627
13.8.4	产品规格和分析方法	627
13.8.5	贮存、运输和安全	628
13.8.6	国内外生产状况	628

13.8.7	用途	628
13.9	间戊二烯	634
13.9.1	物理性质	635
13.9.2	化学性质	635
13.9.3	生产方法	635
13.9.4	国外生产概况	636
13.9.5	用途	636
13.10	环氧树脂固化剂	636
13.11	C ₅ 石油树脂	639
13.12	异戊烯	647
13.12.1	性质	647
13.12.2	生产方法	647
13.12.3	生产概况	647
13.12.4	用途	647
13.13	正戊烯	648
13.13.1	性质	648
13.13.2	生产方法	648
13.13.3	生产概况	648
13.13.4	用途	648
13.14	环戊烯	648
13.14.1	性质	648
13.14.2	生产方法	649
13.14.3	用途	650
	参考文献	650

第十四章 聚异戊二烯橡胶

14.1	概述	653
14.1.1	聚异戊二烯橡胶的分类	653
14.1.2	聚异戊二烯橡胶的性质	654
14.1.3	异戊橡胶的用途	657
14.1.4	异戊橡胶与天然橡胶的差异	658
14.2	异戊橡胶	659
14.2.1	钛系异戊橡胶	659
14.2.2	稀土异戊橡胶	669
14.2.3	锂系异戊橡胶	674
14.2.4	异戊橡胶的加工	678
14.3	其它品种的聚异戊二烯橡胶	680
14.3.1	反式聚异戊二烯橡胶	680
14.3.2	1,2-(3,4-)聚异戊二烯橡胶	683
14.4	聚异戊二烯橡胶的发展趋势	684
14.4.1	生产技术	684
14.4.2	改性	684
14.4.3	共聚	689
14.4.4	应用开发	689

参考文献	689
------------	-----

第十五章 其它碳五烯烃衍生物

15.1 异戊二烯衍生物	693
15.1.1 甲基庚烯酮(6-甲基-5-庚烯-2-酮)	693
15.1.2 芳樟醇(3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇)	694
15.1.3 柠檬醛(3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛)	695
15.1.4 角鲨烯(三十碳六烯)	695
15.1.5 异叶绿醇(3,7,11,15-四甲基-1-十六烯-3-醇)	696
15.1.6 二氯菊酸乙酯	696
15.2 环戊二烯衍生物	698
15.2.1 六氯环戊二烯	698
15.2.2 硫丹(1,2,3,4,7,7-六氯双环[2.2.1]庚烯-2-双羟甲基-5,6-亚硫酸酯)	699
15.2.3 增效胺(<i>N</i> -[2-乙基己基]-双环[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二甲酰亚胺) ...	699
15.2.4 三环癸烯醇(三环[5.2.1.0 ^{2,6}]癸	

烯-3-醇-8)	700
15.2.5 金刚烷(三环[3.3.1.1 ^{3,7}]-癸烷) ...	700
15.2.6 戊二醛(1,5-戊二醛)	701
15.2.7 二茂铁(双环戊二烯基铁)	701
15.2.8 脂环族环氧树脂	703
15.2.9 降冰片二烯	705
15.2.10 三环癸烯乙醚	705
15.2.11 檀香醇	705
15.2.12 二氢茉莉酮酸甲酯	706
15.3 间戊二烯衍生物	707
15.3.1 β -大马酮	707
15.3.2 叶醇(顺-3-己烯-1-醇)	708
15.3.3 间戊二烯-丁二烯共聚物	708
15.3.4 间戊二烯-苯乙烯共聚物	709
15.3.5 间戊二烯-烯烃共聚物	709
15.4 异戊烯衍生物	709
15.5 正戊烯衍生物	709
15.6 环戊烯衍生物	709
15.6.1 反式聚戊烯橡胶	709
15.6.2 顺式聚戊烯橡胶	710
参考文献	711

第一章 碳四烯烃概论

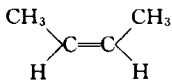
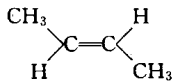
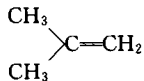
碳四烯烃是分子式为 C_4H_8 的单烯烃异构体及丁二烯的统称。没有天然来源,主要来自炼厂催化裂化、石脑油裂解及天然气的碳四馏分。烯烃分子里由于具有双键,性质非常活泼,可进行加成、取代、氧化、齐聚、聚合等多种化学反应,是现代石油化学工业重要的基础原料。

分子式为 C_4H_8 的单烯烃异构体统称丁烯,由于各异构体的物理性质及化学性质均很接近,往往放在一起讨论。而丁二烯通常指 1,3-丁二烯。

1.1 碳四烯烃的命名及化学结构

碳四烯烃的命名采用 IUPAC 系统命名法,它们的命名和烷烃相似。

丁烯共有四种异构体,它们的名称及化学结构式如下:

名 称	结 构 式
1-丁烯(1-Butene)	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$
顺-2-丁烯(cis-2-Butene)	
反-2-丁烯(trans-2-Butene)	
异丁烯(2-甲基-1-丙烯) (iso-Butene)	

丁二烯通常指 1,3-丁二烯,又名二乙烯,其异构体为 1,2-丁二烯,它们的结构式如下。

名 称	结 构 式
1,3-丁二烯(1,3-Butadiene)	$CH_2=CH-CH=CH_2$
1,2-丁二烯(1,2-Butadiene)	$CH_2=C=CH-CH_3$

1.2 碳四烯烃的性质

1.2.1 物理性质

1.2.1.1 丁烯的物理性质

丁烯的分子量为 56.80,在常温及常压下为气体,重于空气。丁烯的主要物理性质见表 1-1。

表 1-1 丁烯的物理性质

性 质	1-丁烯	顺-2-丁烯	反-2-丁烯	异丁烯
熔点(101.325kPa), °C	-185.35	-138.922	-105.533	-140.337
沸点(101.325kPa), °C	-6.25	3.718	0.88	-6.896
临界温度, K	419.60	435.55	428.6	417.89
临界压力, kPa	4.02×10^3	4.15×10^3	4.15×10^3	4.00×10^3
临界体积, L/mol	0.240	0.234	0.238	0.239
液体密度(25 °C), g/ml	0.588	0.6154	0.5984	0.5879
气体密度(0 °C, 101.325kPa), g/L	2.582	2.591	2.591	2.582
摩尔体积(0 °C, 101.325kPa), L/mol	21.73	21.65	21.65	21.73
折射率(液体), $n_D^{25.5}$	1.3792	1.3946	1.3862	1.3811
比热容(25 °C), J/(mol · K)				
气体(C_p), 理想状态	85.7835	79.0393	87.9492	89.2398
液体(C_p , 101.325kPa)	129.0652	126.3384	127.7748	131.1805
表面张力(20 °C), $10^{-5} \times \text{N/m}$	1.25	1.507	1.343	1.242
生成热(气体, 298K, 101.325kPa), kJ/mol	-0.12	-6.99	-11.17	-16.90
燃烧热(气体, 298K, 101.325kPa), kJ/mol	-2717.0	-2710.23	-2704.79	-2700.02
自由焓(气体, 298K, 101.325kPa), kJ/mol	71.50	65.86	62.97	58.07
生成焓(气体, 298K, 101.325kPa), J/mol	305.60	300.83	296.48	293.59
氢化为丁烷时的反应热(气体, 298K, 101.325kPa), kJ/mol	-126.02	-119.16	-114.98	-117.61
蒸发热(25 °C), kJ/mol	3.8505	7.3135	9.7631	5.9347
(沸点), kJ/mol	20.3897	22.1900	21.5620	20.5990
粘度(气体, 300K), mPa · s	79.24	75.49	75.69	82.63
(液体, 293K), mPa · s	0.154	0.239	0.209	0.141
热导率, $4.1868 \times 10^{-5} \text{J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$				
(气体, 300K)	3.56	3.48	3.56	4.34
(液体, 293K)	25.2	26.1	27.2	24.3
在下述温度下的蒸气压, kPa				
0 °C	127.3	87.9	98.4	130.3
20 °C	252.9	181.2	199.7	257.0
在空气中的爆炸极限				
上限, %(体积)	9.3~10	~9.7	~9.7	8.8
g/m ³	220~235	~260	~260	210
下限, %(体积)	1.6	~1.7	~1.7	1.8
g/m ³	35	~40	~40	40

不同温度下蒸气压值可按 Antoine 方程式 $\ln P = A + \frac{B}{t+C}$ (P 以 $\times 10^5 \text{Pa}$ 计) 计算

A 16.5030 16.3844 16.4765 16.6515

B -2362.9 -2358.8 -2404.1 -2456.5

C 252.622 245.564 250.827 259.150

1.2.1.2 丁二烯的物理性质

丁二烯的分子量为 54.09, 在常温下为无色略带芳香味的气体, 其异构体为 1,2-丁二烯, 工业上没有什么用途。丁二烯微溶于水, 稍溶于甲醇、乙醇, 极易溶于乙腈、糠醛、二甲基甲酰胺等有机溶剂。其主要物理性质见表 1-2。

表 1-2 丁二烯的物理性质

性 质	数 值	性 质	数 值
沸点(101.325kPa), C	-4.413	闪点, C	<-6
熔点(101.325kPa), C	-108.92	比热容, J/(g·C), 气相	
溶化热, J/g	147.71	0 C	1.3586
气化热, J/g		25 C	1.4717
25 C	386.02	100 C	1.7798
沸点下	406.46	临界温度, C	152
燃烧热, kJ/mol		临界压力, kPa	4326.58
25 C	-2245.16	临界密度, g/cm ³	0.245
生成热, kJ/mol		密度, g/cm ³	
25 C, 气体	112.4	20 C	0.6211
液体	88.80	25 C	0.6149
生成自由能, kJ/mol		50 C	0.5818
25 C, 气体	150.77	空气中爆炸极限, %	
折射率 $n_D(-26^{\circ}\text{C})$	1.4293	上限(体积)	2.0
		下限(体积)	11.5

丁二烯的饱和蒸气压值可按 Antoine 方程计算。

$$\lg P = 6.8594 - \frac{935.531}{239.554 + t}$$

P 以 133.3Pa 计, 适用温度 -80~65℃。

1.2.2 化 学 性 质

1.2.2.1 丁烯的化学性质

丁烯具有典型烯烃的化学性质, 其分子中的双键是由一个 σ 键和一个 π 键所组成, 当原子间的距离一定时, π 键的能量高于 σ 键, 因此在化学反应中, π 键比较活泼, 容易发生许多按亲电子、金属化及自由基机理进行的反应。丁烯的主要化学反应是加成反应、异构化反应和聚合反应。

(1) 加成反应 丁烯的加成反应是各种原子或原子团分别加到双键两个碳原子上的反应。不同的丁烯异构体, 具有不同的反应速度, 它们的加成反应速度次序是异丁烯 > 1-丁烯 >> 顺-2-丁烯 > 反-2-丁烯。

丁烯的加成反应规律与一般不对称烯烃化合物基本一致, 有亲电子加成反应和自由基加成反应两种类型。

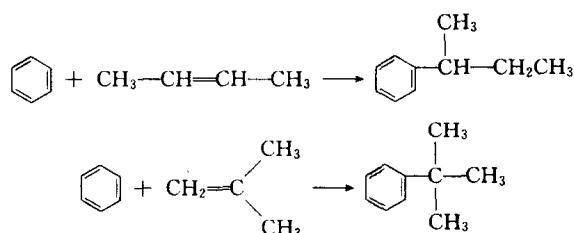
亲电子加成反应是指丁烯与 HX 型的亲电子试剂如 H_2O 、 ROH 、 HCl 等进行反应时, 氢原子总是加成到取代程度较低、电子密度较大的双键碳原子上, 这就是通常所谓的马尔柯夫尼可

夫规则。

自由基型的加成反应是指当有过氧化物存在时,有些化合物如 HBr 、 RSH 等与 1-丁烯作用时,不遵守马尔柯夫尼可夫规则,而是生成链端取代物。

在丁烯的加成反应中,主要还以亲电子加成具有实际意义,下述一些反应都属于亲电子加成类型。

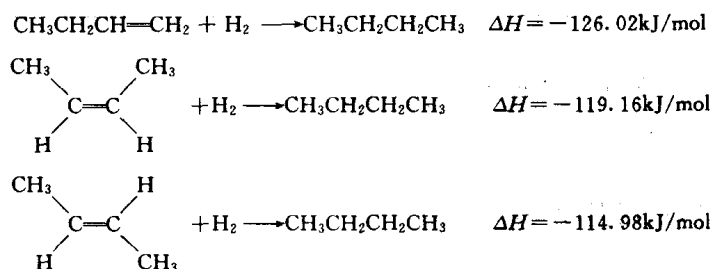
(a)烷基化反应。丁烯与芳烃的烷基化反应,多在酸性催化剂作用下进行,并服从马尔柯夫尼可夫规则。此时,正丁烯转变为仲丁基衍生物,异丁烯则形成叔丁基衍生物。



异丁烯与苯酚类化合物也可产生类似的烷基化反应。

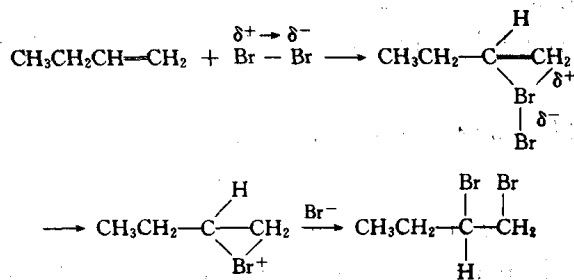
(b)加氢反应。在铂、铑、镍等催化剂的作用下,丁烯可加氢生成相应的烷烃。虽然在工业上加氢反应无实际意义,但此反应还是很重要的,在有关的石油制品中,少量烯烃的氧化和聚合都会影响油品的质量,故需进行加氢处理加以脱除。

烯烃的加氢反应为放热反应,每饱和一个双键,约放出 125kJ/mol 的热量。但不同烯烃加氢时所放出的热量也不同。如果不同烯烃异构体加氢后得到同一产物,则可利用加氢时所放热量的差异,以测量其相对稳定性。例如



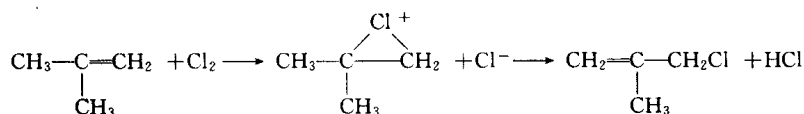
由上述数据可看出三者的稳定性次序是:反-2-丁烯 > 顺-2-丁烯 > 1-丁烯。其中顺式异构体的稳定性小于反式异构体的原因,是由于两个甲基位于双键的两侧,互相排挤而产生张力之故。

(c)卤素加成。卤素与丁烯反应,可生成二卤代丁烷,反应是分步进行的。以溴化反应为例,据认为在丁烯 π 电子的影响下,溴分子先发生极化作用,然后形成不稳定的 π 络合物,其结果使 $\text{Br}-\text{Br}$ 键减弱以至断裂,同时形成一个具有环结构的中间体,最终生成 1,2-二溴化物,其反应历程如下



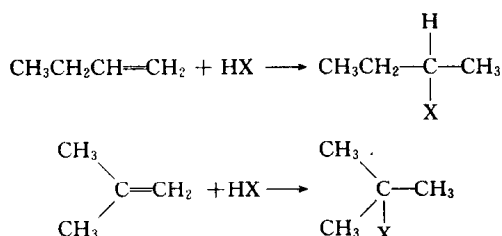
由于加成反应按反式定向进行,并且其中的 $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Br}^+ \end{array} \text{CH}_2$ 起一个刚性环结构的作用,故顺、反-2-丁烯将会形成光学活性不同的异构产物。

卤素对异丁烯的作用与上述不同。异丁烯虽然能进行正常的 HX 型亲电子加成反应,但与卤素反应时,中间产物为了自身的稳定,要舍去一个质子,而不是与一个亲核体或阴离子进行反应,这是因为分子结构中的空间阻碍,使其难以向碳原子接近的缘故。



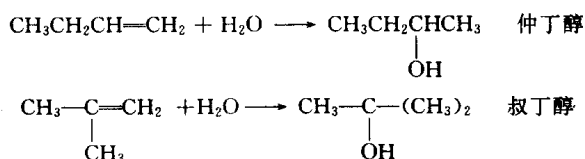
上述反应即使在常温下也进行得很迅速,它提供了一种合成这类化合物的方法。

(d)HX 型卤化氢加成反应。丁烯与 HX 型卤化氢作用时,遵守马尔柯夫尼可夫规则,其反应式如下:



其它具有 HX 型结构的酸类化合物如 HOCl 、 H_2SO_4 等都服从同样的规律。

(e)水合反应。水合反应也可视为 HX 型(HOH)加成反应。丁烯在质子催化剂(通常为 H_2SO_4 或 H_3PO_4)作用下,可直接水合为相应的丁醇。



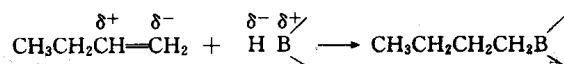
异丁烯的水合反应速率为正丁烯的 1000 倍左右。因此,利用水合反应,可由丁烯混合物中分离及精制异丁烯。

(2)氢甲酰化反应 氢甲酰化反应亦称为烯烃醛化或羰基合成,由于该反应是由德国人 Otto Roelen 所发现,故也可称为 Roelen 反应。它是指烯烃、氢和一氧化碳(合成气)在催化剂存在时,于一定温度和压力下转化为醛的反应。

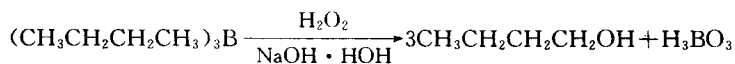
丁烯通过上述反应可生成戊醛,后者在临界状态下进一步转化为戊醇。

早期以 $[\text{Co}((\text{CO})_4)_2]$ 为催化剂,在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 及 $10.1 \sim 20.2\text{MPa}$ 下进行反应。这种以盐形式存在的钴催化剂,在反应条件下形成的四羰基氢钴 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 被认为是实质的催化剂。近年来已被低压法所取代(4.0MPa 或更低),催化剂则为钴-膦络合物或铑-膦络合物等。

(3)金属化反应 丁烯像其它烯烃一样,可与金属离子进行金属化反应,典型的例子是丁烯与氢化硼及氢化铝的反应。这种加成反应与卤化氢的加成反应不同,由于该金属原子具有空的外层轨道,故加到带部分负电荷的含氢数较多的双键碳原子上。



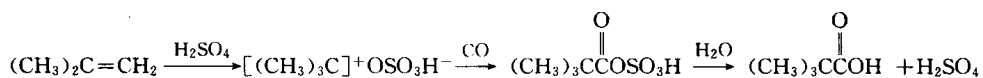
如果丁烯过量,则可继续反应直至形成三丁基硼,后者以过氧化氢及氢氧化钠水溶液处理,即生成丁醇。



硼氢反应条件缓和,操作简便,产率较高,不但是实验室中合成伯醇的重要手段,在工业上也有所应用。

丁烯与铝也能产生反应,生成的三异丁基铝在有机合成以及高分子反应中,是很重要的金属有机化合物。

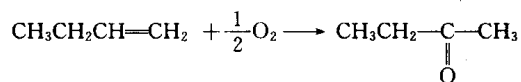
(4)羧化反应 异丁烯与 CO 及 H₂O 在浓 H₂SO₄、BF₃、H₃PO₄ 等强酸的作用下,可发生羧化反应而生成新戊酸。



(5)氧化反应 从化学反应角度看,丁烯的氧化反应分两类。一类是氧对双键的加成反应,有时还伴随碳-碳双键的断裂;另一类是丁烯分子中较活泼的 α 氢原子的氧化作用。以使用的氧化剂分类,则有过氧化物氧化、一般氧化物氧化、臭氧氧化、氧或空气氧化等等。

现将具有工业意义的几种氧化反应列举如下。

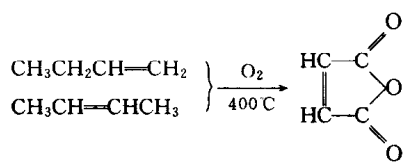
(a)正丁烯的氧化反应。在贵金属络合催化剂 PdCl₂-CuCl₂ 的作用下,于 100℃ 左右使正丁烯进行中压液相氧化,可生成甲乙酮(2-丁酮)。



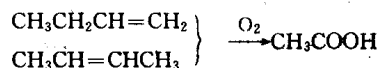
此反应与由乙烯制乙醛的反应十分相似。

2-丁烯也能进行上述反应,但反应速度较为缓慢。

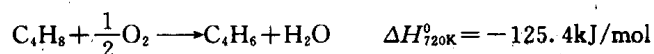
在非均相催化体系(V₂O₅-P₂O₅-TiO₂)作用下,丁烯中较活泼的 α 氢原子可发生氧化作用,生成重要的有机化工原料——顺丁烯二酸酐。



当改变催化剂体系和反应条件时,例如以钒酸钛为催化剂,在 270℃ 进行氧化反应,则生成乙酸。



(b)氧化脱氢反应。正丁烯在 400~500℃ 时,通过催化氧化脱氢反应,可生成丁二烯。



不同结构的异构体,反应速度不同,其相对速度次序如下:

1-丁烯 > 顺-2-丁烯 > 反-2-丁烯

但在反应条件下,后两种异构体迅速异构化为 1-丁烯而参与氧化脱氢反应,因此,异构体的组