

异戊二烯生产

[苏联] C.K. 奥戈罗德尼科夫 著
Г.С. 依德利斯

化学工业出版社

异戊二烯生产

C. K. 奥戈罗德尼科夫 著
〔苏联〕 Г. С. 依德利斯

吴棣华 吴祉龙 译

化学工业出版社

聚异戊二烯是合成橡胶的主要品种之一，其综合性能不劣于天然橡胶。异戊二烯是合成聚异戊二烯橡胶的单体，也是合成丁基橡胶的重要原料。本书比较详细地阐述了苏联和其它国家生产异戊二烯的主要工业化方法：烯醛法、异戊烷和异戊烯脱氢法、C₅抽提法、炔酮法、丙烯双聚法；探讨了主反应的基理及其动力学和选择催化剂的原则；介绍了单体和中间产物的制备、分离和精制的工艺流程。同时还讨论了目前尚未工业化但有发展前途的几种制取方法。

本书可供从事合成橡胶和基本有机合成科研、设计的工程技术人员阅读，也可供有关大专院校师生参考。

С. К. Огородников Г. С. Идлис
ПРОИЗВОДСТВО ИЗОПРЕНА
С Издательство «ХИМИЯ», 1973

异戊二烯生产

吴棣华 吴祉龙 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张11字数242千字印数1—8,830

1979年12月北京第1版1979年12月北京第1次印刷

书号15063·3118定价1.15元

目 录

引言	1
参考文献	7
第一章 用异丁烯和甲醛制取异戊二烯	9
一、4,4-二甲基-1,3-二氧六环的生成 动力学和机理	9
二、副产物的生成机理	26
三、4,4-二甲基-1,3-二氧六环的 催化 分解	39
1. 催化剂 的 选择	39
2. 4,4-二甲基-1,3-二氧六环分解时主要 转化反应的图式	47
四、用异丁烯和甲醛合成异戊二烯的工业方法	52
1. 苏联的 工业生产 方法	52
(1) 4,4-二甲基-1,3-二氧六环 的 制造	54
(2) 异戊二烯的制造	68
2. 法国石油 研究院 法	75
3. 西德拜耳公司法和日本可 乐丽 公司法	83
五、副产物和中间产物的利用	88
1. 高沸点副产物混合物的化学 加 工法	89
2. 利用高沸点副产物混合物作为工业用液体和 生产聚合物材料的 原料	95
3. 高沸点副产物的分馏·各化合物和 窄馏份 的 利用	98
六、用高浓度甲醛为原料合成4,4-二甲 基-1,3-二氧 六 环	101
1. 高浓度甲醛的制 备 方法	101
2. 高浓度甲醛与异丁烯 的 缩合	104

3. 向循环水相补加气态甲醛法合成4,4-二甲基-1,3-二氧六环.....	106
七、利用4,4-二甲基-1,3-二氧六环以外的其它中间产物制取异戊二烯.....	110
1. 异戊烯醇和3-甲基丁二醇-1,3的制取.....	110
2. 马拉索恩公司法.....	112
3. 异戊二烯一步合成法.....	115
参考文献.....	120
第二章 异戊烷和异戊烯脱氢制异戊二烯	127
一、异戊烷两步催化脱氢.....	127
1. 本法的热力学基础.....	130
2. 异戊烷反应(第一步)的催化剂、动力学和机理.....	135
3. 异戊烯脱氢(第二步).....	142
4. 苏联的工业生产方法.....	151
(1) 第一步.....	151
(2) 第二步.....	154
二、异戊烷一步脱氢.....	159
1. 本法的理论基础.....	159
2. 胡德利法异戊烷真空脱氢.....	166
三、从石油加工C ₅ 馏份所得异戊烯烃的脱氢——壳牌公司法.....	168
四、异戊烷和异戊烯的氧化脱氢.....	170
1. 用碘进行C ₅ 烃氧化脱氢.....	171
2. 用氯和溴进行氧化脱氢.....	187
3. 在氧参与下异戊烯的氧化脱氢.....	188
参考文献.....	201
第三章 从丙烯合成异戊二烯	209
一、在有机铝化合物存在下的丙烯双聚反应.....	211
二、2-甲基戊烯-1异构化为2-甲基戊烯-2.....	215

三、2-甲基戊烯-2的引发裂解·····	220
四、固特异和萨因基费柯基赞公司的工艺过程·····	230
五、丙烯双聚过程的一些新的发展方向·····	234
参考文献·····	240
第四章 由乙炔和丙酮制异戊二烯 ·····	243
一、主反应机理和动力学·····	246
二、斯纳姆普罗德日基公司的工艺过程·····	254
参考文献·····	257
第五章 C₅烃混合物分离法 ·····	260
一、普通精馏·····	260
二、萃取精馏和共沸精馏·····	266
1. 热力学原理与萃取剂的选择·····	266
2. 用二甲基甲酰胺萃取精馏法从异戊烷脱氢 产物中分离异戊二烯·····	280
3. 共沸精馏的应用·····	283
三、用萃取法和化学吸收法分离C ₅ 烃混合物·····	283
1. 萃取方法·巴登苯胺纯碱公司(BASF) 的工艺过程·····	283
2. 用铜盐和液态SO ₂ 化学吸收法分离异戊二烯·····	287
3. 硫酸法抽提异戊烯烃·辛克莱(Sinclear) 公司的工艺过程·····	295
四、化学法分离和净化C ₅ 烃·····	299
1. 异戊二烯中环戊二烯的去除·····	302
2. 聚合-解聚法分离不饱和和C ₅ 烃·其它化学分离法·····	303
五、用吸附法和低温技术分离C ₅ 烃混合物·····	306
参考文献·····	308
第六章 几个新的有前途的合成 异戊二烯的方向 ·····	314
一、C ₂ ~C ₆ 烯烃催化歧化法制取异戊烯烃·····	314

二、 $C_2 \sim C_4$ 烯烃催化共二聚	318
三、 C_5 和 C_6 烃共轭氧化法制取异戊二烯	321
参考文献	326
第七章 制取异戊二烯的其它方法	327
一、以 C 原子数 < 5 的化合物为基础进行合成	327
二、以 C 原子数 $= 5$ 的化合物为基础进行合成	331
三、以 C 原子数 > 5 的化合物为基础进行合成	336
参考文献	339
附表 合成异戊二烯使用的主要化合物的	
主要物理-化学常数	341

引 言

本世纪后半叶，世界各地出现的橡胶工业制品，特别是轮胎工业制品生产的飞速发展，要求为这些部门建立可靠的、不断扩大的原料基础。天然橡胶属于战略物资，这是人所共知的。近来，天然橡胶的世界市场行情不十分稳定，价格波动很大，需求往往超过供应，等等。这些情况促使大多数工业发达国家建立了自己的合成橡胶工业，以最大限度地取代短缺的、多数情况下又是进口的天然橡胶（应当指出，占地面积1.8公顷的合成橡胶厂的产量，相当于3.65万公顷橡胶种植园的收获量^[1]）。世界合成橡胶的生产，无论在数量上还是在增长速度上，近几年来都远远超过天然橡胶。根据文献〔2、3〕数据绘制的曲线图（图1）表明了这点。在不久的将来，看来，在最近一段期间仍将保持这种明显趋势。

众所周知，50年代以前，实际上没有一种合成橡胶在综合性能上有超过或者取代天然橡胶的希望。所以，特别重要的制品如飞机或大型载重汽车轮胎，甚至在合成橡胶工业发达的国家也仍然使用天然橡胶作原料。自从发表K·齐格勒和G·纳塔有重大价值的研究成果后，便从根本上改变了这种状况。K·齐格勒和G·纳塔研制成功不饱和烃有规立构聚合新型催化体系。由于许多国家科学工作者的努力，研究成功了比较简单而有效的制取顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶的方法。顺式-1,4-聚异戊二烯是作为多数工业制品的原料的天然橡胶的代用品。因此，如何保证未来生产这种合成橡胶所需要

的优质单体问题，自然也就随之提出来了。

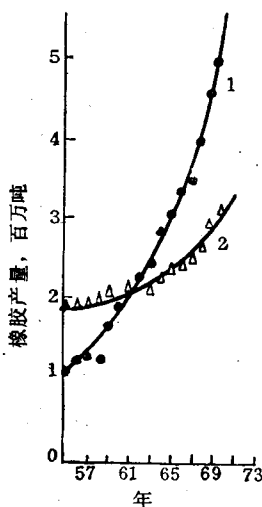


图 1 世界合成橡胶
(1) 和天然橡胶 (2) 产
量的增长情况

1959年以前，没有任何一个国家大规模地生产过异戊二烯。仅在美国恩杰化学公司 (Enjay Chemical Co.) 有两个规模不大的半工业装置运转。然而，有些国家（首先是美国和苏联，其次是意大利、西德和其它国家）没等有规立构聚合工艺获得最终研究成果，就对开发大规模的、经济的异戊二烯生产方法开展了积极的研究。后来的实践证明，这种带有某些风险地同时解决问题的方法是完全正确的。

50年代末，开发成功几种不仅工艺不同，而且原料也完全不同的制取异戊二烯的工业化方法。经过5~10年之后，异戊二烯和合成异戊二烯橡胶的生产已成为蓬勃发展的工业部门。在这一方面，美国和苏联取得了最大成就。

现将世界（苏联除外）异戊二烯工业规模生产的情况汇总于表1。美国首先于1959年在壳牌公司 (Shell Co.) 托伦斯 (Torrens) 工厂生产异戊二烯，采用该公司自己开发的技术，即从石油加工副产 C_5 馏份中抽提异戊烯，随后脱氢制取异戊二烯。该厂年生产能力为1.83万吨异戊二烯橡胶。1962年，该公司在玛里塔 (Marietta) 以及在荷兰波尼斯 (Per-nis) 又投产了两家生产能力大一倍的工厂。同年，美国另

表 1 世界(苏联除外)异戊二烯生产情况(4~8)

国 别	工 厂 地 址	公 司	生产方法	生产能力 万吨/年	投产日期 (预计或 实际)
委内瑞拉	玛拉开波	国立石油研 究院	烯醛法(?)	3.0~4.0	1971
荷 兰	波尼斯	壳牌	异戊烯脱氢 法	4.5~5.0	1962
意 大 利	腊万纳	国家燃料加 氢 (ANIC)	炔酮法	3.0	1971
美 国	托伦斯(加里 福尼亚)	壳牌	异戊烯脱氢 法	1.8	1959
	玛里塔(俄亥 俄)	壳牌	异戊烯脱氢 法	3.6	1962
	博芒特(得克 萨斯)	固特异	丙烯双聚法	4.5~6.0	1962~1968
	奥伦治(得克 萨斯)	古德里奇- 海湾	异戊烯脱氢 法	6.0	1968
	巴吞鲁日(路 易斯安那)	恩杰化学	C ₅ 馏份抽提 法	0.45	—
	贝敦(得克萨 斯)	恩杰化学	C ₅ 馏份抽提 法	0.45	—
	多尔玛根	石油化学	C ₅ 馏份抽提 法	8.0	1972
西 德	水岛	瑞翁	C ₅ 馏份抽提 法	4.5	1971
	鹿岛	可乐丽	烯醛法	3.0	1971
	鹿岛	日本合成橡 胶	C ₅ 馏份抽提 法	3.0	1972
	川崎	东燃化学	C ₅ 馏份抽提 法	2.5	1973

一家公司固特异 (Goodyear) 公司在得克萨斯州博芒特 (Baumont) 工厂采用丙烯双聚法 (也是该公司自己技术) 开始生产异戊二烯, 年生产能力约为 4.5 万吨。之后不久, 古德里奇-海湾 (Goodrich—Gulf) 公司在得克萨斯州奥伦治 (Orange) 建成异戊烯脱氢制异戊二烯的大型装置 (年产 6 万吨)。所有这些工厂生产的异戊二烯都用于生产顺式-1,4-

聚异戊二烯。恩杰化学公司两个小型装置（采用裂解副产 C_5 馏份抽提法）生产的低纯度（约95%）异戊二烯用于生产丁基橡胶。

日本和西德在新设计的工厂投产后亦将生产大量异戊二烯。

从1954年起，苏联烯（异丁烯）-醛（甲醛）法合成异戊二烯的中试装置在耶夫列莫夫（Ефремов）工厂开始运转，生产能力约1吨/天。1964~1965年期间，该法在古比雪夫（Куйбышев）和伏尔加（Волга）两个工厂工业化。1968年，第一个异戊烷两步脱氢制异戊二烯的工业装置投产。目前，该法已为几家工厂采用。

合成异戊二烯成熟的工业化方法可认为有五种：1. 异丁烯-甲醛法；2. 异戊烷两步脱氢法；3. 异戊烯脱氢法；4. 丙烯双聚法；5. 石油裂解副产 C_5 馏份抽提异戊二烯法。处于开发阶段的工业方法是乙炔-丙酮法。上述任一方法在不同国家几乎都有不同的技术方案。例如，除已工业化的苏联烯醛合成异戊二烯法外，法国石油研究院、西德拜耳（Bayer）公司，日本可乐丽（Kuraray）公司亦宣布开发成功自己的所谓《二氧六环》合成方案。从石油裂解副产 C_5 馏份抽提异戊二烯、异戊烯脱氢及其它方法也有几种技术方案。

制取异戊二烯的可能性并不限于上述方法。如果仅仅考虑到最重要的这种或那种转化方案（一步或几步转化、液相或气相转化、催化剂主要类型等等），则目前已知的异戊二烯合成法无疑就有上百种。1938年发表的文献^[9]曾提出39种异戊二烯制取方法，则足以说明问题。拜累亚（Bailey）综述文章^[8]曾谈到有48种方法，而哈腊（Hara）的文章^[10]提到有60余种方法。当然，这些方法中的某些方法尚未越出试

实验室合成范围，另一些无疑技术已陈旧，仅仅其中一部分方法才有实际应用的前景。

在讨论异戊二烯制取方法不同寻常的（对石油化学过程而言）多样化原因时，应首先考虑采用多种不同原料的可能性这个因素。

制取异戊二烯的最简单方法是从石油裂解副产 C_5 馏份中抽提， C_5 馏份一般含异戊二烯15~20%。 C_5 馏份是生产乙烯和丙烯时的副产，但数量不很大，不超过乙烯产量的15%。因此，例如，为保证年产8万吨异戊二烯的多玛根（Dormagen）工厂的原料，实际上需要从西德所有乙烯装置（乙烯总生产能力为200万吨/年）将 C_5 馏份运至该厂^[11,12]。异戊烯和异戊烷具有现成的所需产品碳骨架，但它们作为优质车用汽油高辛烷值“起动”添加剂而获得广泛的应用。这就使其在制取异戊二烯方面的应用受到限制，特别在气候温和的国家（美国和日本）更是如此。由于烯烃二聚和歧化新过程的发展，未来 C_5 异构烃原料来源将扩大，然而这些新过程尚未超出试验室装置的规模。

古德里奇（Goodrich）公司异戊二烯合成法——丙烯双聚法是与美国有足够的丙烯资源有关的。由于丙烯广泛应用于化学工业的其它部门，原料资源迅速枯竭，因而此法未获得进一步发展。

有前途的是以异丁烯和甲醛（或扩大来说，异丁烯和甲醇）为基础的方法。这两种原料是以石油和伴生气的一次加工产品为基础生产出来的，而石油和伴生气在许多国家则是作燃料用的。

现代化的异戊二烯生产具有一系列特点：1.生产规模大、产品价值高；2.产品异戊二烯质量很高（纯度不低于

98.5~99.0%)；3.工艺复杂——采用高温高压技术，介质有腐蚀性，安全技术要求苛刻，必须对污水进行净化处理等等；4.采用化学和化学工艺学最新综合成就。例如，在生产异戊二烯中广泛应用合成化学的新成就——应用复杂的均相催化体系、引发裂解、共轭氧化、氧化脱氢、烃类歧化等等。广泛应用结构最先进的反应器、(流化床反应器、流动床隧道式反应器、分段式和绝热式反应器等)；另外，还广泛采用分离和精制产品的最新方法——精密精馏法、超精密精馏法、共沸和萃取精馏法(其中包括真空精馏和加压精馏)、萃取法、精细化学净化法等。

异戊二烯各种合成法技术经济指标的比较，是个非常复杂的问题。在许多文献中曾考察过这个问题；有些文献^[4, 15~23]还是最引人注意的。必须指出，甚至极有威望、情报灵通的作者虽在评价大多数科学或技术问题方面或多或少是一致的，但在判断哪个方法最经济时则往往是相互矛盾的。产生矛盾的根本原因，除保护这个或那个公司的利益所造成的人所共知的偏见外，则是引用的原始数据不十分可靠和彼此不同，而这些原始数据又是计算对比的基础。实际上，任一开工的工厂都未发表过实际的操作指标。技术经济数据或者借用广告性技术数据，或者取自设计数据。实验室装置和中试装置取得的结果及未经工业装置检验过的结果也是很值得怀疑的。在不同的国家里，原料和设备实际费用与“平均世界”的不同。在许多情况下，计算是建筑在间接评价或类推基础上的。然而，大多数作者的结论是，经过试验装置或试验性工业装置考核过的六、七个主要方法的指标，总的说来彼此十分接近，相互之差不大于被评价数据的20~30%。往往认为二氧六环法较好，因其原料价廉易得。但丙酮

-乙炔法前途不大，尽管意大利斯纳姆 (SNAM) 公司开发此法的工程技术人员提出了不同看法。

表 2 为异戊二烯五种生产法的生产费用。考虑到上述原因，表列数据仅供参考。许多技术人员认为，在不久的将来，异戊二烯的生产成本可能达到 200~220 美元/吨的水平。

表 2 异戊二烯生产费用, 美元/吨
(依年产 3 万吨异戊二烯装置计)^(12, 23)

生产方法	原料成本	副产品回收 (按燃料价格计)	动力 费用	直接或间 接费用	生产费用 (成本)
异戊烷法	120	12	10	60	260
C ₅ 馏份抽提法	148	28	10	55	269
丙烯法	126	12	15	49	253
烯-醛法	22 } 78 56	3	10	65	250
炔-酮法	78 } 125 47	—	15	49	284

参 考 文 献

1. Osterhof H., Rev. gen. caout., 42, 523 (1965).
2. Dissanayake A. B., Rubb. Res. Inst. Ceylon Quart. J., 45, 33, 41, 49 (1969).
3. Тукачинская Э. И. и др., Пром. синт. каучука за рубежом, № 7, 3 (1971).
4. Stobaugh R. B., Hydrocarb. Proc., 46, № 7, 152 (1967).
5. Hydrocarb. Proc., 49, № 10, II (1970).
6. Лялина Н. И., Пром. синт. каучука, № 5, 14 (1970).
7. Mitsutani A., Kumano S., Chem. Econ. Eng. Rev., 3, № 2, 35 (1971).
8. Bailey W. J., High Polym., 24, (p. 2), 997 (1971).
9. Кондратьев Х., Лютина М., в кн.: Синтез и полимеризация изопрена, хлоропрена и др., М., 1938, стр. 80.
10. Haga H., Jashima T., J. Japan Petr. Inst., 12, 759 (1969).
11. Rubber World, 164, № 2, 37 (1971).
12. Лялина Н. И., Тукачинская Э. И., Пром. синт. каучука, № 8, 15 (1971).

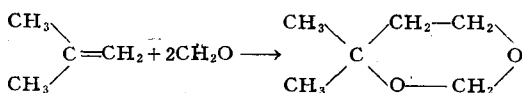
13. Anhorn V. J. и др., Chem. Eng. Progr., 57, № 5, 41 (1961).
14. Bonner L. D., Rubber Age, 101, № 1, 76 (1969).
15. Литвин О. Б. и др., Современный промышленный синтез изопрена, ЦНИИТЭНефтехим, 1968.
16. Anhorn V. J., Petr. Ref., 39, № 11, 227 (1960).
17. Giraud A., Rev. gén. caout. 38, № 7—8, 1083 (1961).
18. Asinger F., Brennst.-Chem., 46, № 10, 316 (1965).
19. Ando H., Enomoto N., Chem. Ind. (Japan), 8, 891 (1967).
20. Hart P. M. G., S. Afric. Chem. Proc., 3, № 5, 125 (1968).
21. Fowler R., Barker D., Chem. Eng., № 259, 322 (1971).
22. Reis T., Petr. Inform., 26/IV, 22 (1971).
23. European Chem. News, 18, № 453, 36 (1970).

第一章 用异丁烯和甲醛制取异戊二烯

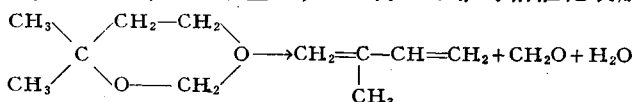
一、4,4-二甲基-1,3-二氧六环的 生成动力学和机理

生产异戊二烯的工业过程包括两步：

第一步：在硫酸存在下，异丁烯与甲醛缩合，生成4,4-二甲基-1,3-二氧六环^①。



第二步：4,4-二甲基-1,3-二氧六环非均相催化裂解。



分离出的甲醛返回第一步。

过程最复杂的工序是异丁烯与甲醛的缩合。异丁烯和甲醛具有很强的反应能力，二者在酸性介质中相互反应，同时生成多种副产物，分离和鉴定这些副产物非常困难。虽然同样的化合物可用几种方法合成，但解释所得数据并非不复杂。尽管在研究本过程（Prins 反应^[1]）的机理方面取得了重大进展，但在许多方面还需进行进一步研究^[2~6]。

烯醛缩合反应发现于 19 世纪末 20 世纪初^[7~9]。普林斯（Prins）首先于 1917~1920 年间进行了系统的研究^[10]。普

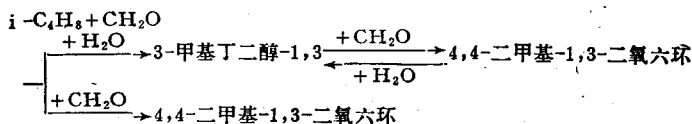
① 1,3-二氧六环或 μ -二氧六环是环状乙二醇-1,3-缩醛（二醇-1,3）。

林斯及后来的研究工作者研究结果表明，烯烃和甲醛在酸催化下相互反应生成的化合物1,3-二氧六环，二醇-1,3和不饱和醇是制取共轭二烯烃的源泉。然而，用烯烃和甲醛制取异戊二烯方法具有实际意义却是在很久以后的事情，即在苏联和法国研究工作者在50~60年代取得研究成果以后。

1. 二醇-1,3的生成 长期以来，有关普林斯反应的文献曾讨论了1,3-二氧六环的合成反应是怎样进行的——是与二醇-1,3生成反应平行进行的^[2,3,12~24]，还是二醇-1,3再与一个甲醛分子反应即串联反应进行的^[25~33]。不久以前对这个问题进行实验性研究。对C₃—C₄烯烃与甲醛缩合反应动力学研究的结果倾向于第二种观点。用硫酸（浓度为1.56克分子/升，温度为45℃）催化的异丁烯和甲醛反应的产物数据如下^[34]：

时间，分	0	15	20	30	45	60	75
[甲醛]，克分子/升	9.3	8.9	8.5	6.7	3.7	1.8	1.1
[4,4-二甲基-1,3-二氧六环]，%重量	0	0.52	1.00	3.86	11.5	14.6	15.5
[3-甲基丁二醇-1,3]，%重量	0	0.53	1.33	5.35	5.59	3.87	2.77

反应在保证烯烃呈冷凝相（液-液体系）的压力下进行。3-甲基丁二醇-1,3含量在实际过程中的变化，对反应的中间产物而言是典型的。起初该值比4,4-二甲基-1,3-二氧六环浓度增加得快，达到最大值后逐渐减小。研究液-气体系反应动力学时获得了类似的结果。严格说来，这仍未排除反应按两个方向同时进行的可能性：



然而，过程在一般条件下水的浓度比甲醛浓度高得多，反应按第二个方向（直接合成4,4-二甲基-1,3-二氧六环反应）进