

異 丁 烯

PNINA SPITNIK 原著

科 学 出 版 社

PNINA SPITNIK

ISOBUTYLENE

Interscience Publishers, Inc.

1949

內 容 介 紹

本書系“單體(Monomers)”叢書的中譯本十四種單行本之一(單行本出齊后合成一冊叢書)。這些單體是用於製造塑料及合成橡膠等工業原料。本書扼要地敘述異丁烯單體在實驗室中及工業上合成的方法，並列舉它的物理性質、化學反應，最後介紹了它的聚合方法。

異 丁 烯

目 录

一、制造	1
I. 实验室制备	1
II. 工业制造	2
III. 精制	3
IV. 分析	4
V. 储运及注意事项	5
二、物理性质	6
I. 一般物理性质	6
II. 液体異丁烯的比重	7
III. 蒸气压	9
IV. 四碳烴类的密度及蒸气压的比较	11
三、化学性质	11
I. 卤素的作用	11
II. 次氯酸的作用	12
III. 卤化氢的加成	12
IV. 与醛类的反应	12
V. 与三氯化氮的反应	13
VI. 水合作用	13
VII. 氧化	13
VIII. 烴化反应	14
IX. 聚合反应	14
X. 热解	14

四、聚合反应	16
I. 催化剂	17
1. 氯化铝	17
2. 氟化硼	17
II. 聚合阻化剂	18
五、文献	19

異 丁 烯

普宁納·斯宾脫尼克(Pnina Spitnik)原著

一、制 造

自从 1825 年法拉第(Faraday)^[53] 干餾动物脂肪时首先發現並鑑定了異丁烯以后, 對於異丁烯所进行的研究工作是很多的。1857 年武茲(Wurtz)^[66] 分解杂醇油制成異丁烯, 1868 年布脫累魯(Butlerow)^[3] 用稀硫酸使叔丁醇脱水制得異丁烯。工業上最重要的制备異丁烯的方法是 1875 年撥魯納(Prunier)^[55] 用石油热裂餾分的制法, 即利用热裂揮發油沸点界限 60—90°C 之間所得的气体。合成橡膠工業以及烴化烯烴方法的發展, 例如烴化異丁烯成为高辛烷值汽油, 促使这一制法在工業上显出重要性。向来当作廢物的热裂气体丁烷-丁烯, 已經認為是工業生产異丁烯的最合适的原料。1944 年全部石油热裂气餾份几乎都制成異丁烯供給美国政府制造約 132,000 吨的異丁橡膠^[1]。

环己烷在硅石管中热至 650°C^[84] 时所产生的气体中可得少量的異丁烯。異丁烯亦可由 2,2-二甲基丙烷制得, 拉伊斯(Rice)^[56] 認為在 2,2-二甲基丙烷分解作用中, 唯一可能的連鎖反应, 應該是生成甲烷及異丁烯的反应。

2-甲基-1-氯丙烷是制造異丁烯的另一原料^[59]; 使之通过氧化鋁可得产率为 95% 的異丁烯。

I. 實驗室制备

異丁烯的實驗制备方法是应用異丁醇及叔丁醇的脱水反应。使異丁醇蒸汽通过加热至 250—300°C 的活性氧化鋁可得純異丁烯^[4]。产生的气体經湿式气量計並經玻璃蛇管用冰和食鹽冷冻剂冷却, 最

后用干冰和乙醚冷冻剂冷凝之。所得異丁烯須用低温蒸餾法精制，所用的裝置將在精制一节中描述。此法能脫除水份而無生成聚合物的危險。

叔丁醇与無机酸稀溶液及氧化鋁共热或用氫氧化鉀醇溶液处理即脫水而成異丁烯^[25]。虽然这一制法尚未工業化，但在經濟立場上看，这是大有可能的，因为大量叔丁醇可由热裂精煉石油时所产生的气体制成。

II. 工業制造

蒸餾石油所得的副产品正丁烷、正丁烯、異丁烷及異丁烯餾份是制造異丁烯的主要原料。由於工業生产方法都是一些專利材料，这里的討論仅限于这些方法的一般性質。

在 500 及 600°C 之間热解異丁烷所得異丁烯系与氫、甲烷、乙烷及丙烯相混合^[27,43]，夫累 (Frey) 和胡柏克 (Huppke)^[17] 已做到控制此項热解仅产生異丁烯及氫。他們在常压下以氧化鉻凝膠作催化剂，在 350°、400° 及 450°C 进行热解。

正丁烯經異構后即成異丁烯，使正丁烯通过加热至 370—650°C 的鉄鋁氧石 (Bauxite) 历时 0.2—2.0 秒，压力不超过每平方吋 100 磅，即产生異丁烯^[20,31]。在这些条件下，聚合作用極少（在 370°C 时小於 5%），但即使是这样小量的聚合作用，亦可借同时通入水蒸汽並用抗水性催化剂如浸透 2% 氫氧化鋁溶液的鉄鋁氧石来避免。

某一法国專利記載氫鹵酸在 300—500°C 及有鋁、鉄、鉍等氯化物存在时与直鏈丁烯相作用即产生異丁烯^[32]。

当使丁烯-[1]及丁烯-[2]轉化为異丁烯时，設以三氧化二磷作催化剂，可在低得多的温度下完成。丁烯-[1]或丁烯-[2]或它們的混合物，最好在帶有水蒸汽的情况下，在高於 250°C 时与催化剂接触即轉化为異丁烯，所用的催化剂为沉积在载体上的水化三氧化二磷或五氧化二磷^[10]。制备此項催化剂可在 300°C 使磷酸和硅藻土共热而成。

正丁烷在 480—595°C 經脫氫催化剂及異構化催化剂的同时作用能轉化为高产量的異丁烯及正丁烯。脫氫催化剂是氧化鋁及选自

週期表第五、六兩族左行金屬元素的氧化物；異構化的催化劑乃是氧化硅和氧化鈦^[2]。

III. 精制

異丁烯可用低温分餾法使其从大部分的雜質中分离出来。由醇类化合物制異丁烯时的主要雜質为水份及聚合物，它們可用得維斯 (Davis)^[9] 所描述的試驗室分餾柱，或用科芬 (Coffin) 和馬斯 (Maass)^[4] 所設計的另一種裝置来分离。參閱圖 1。

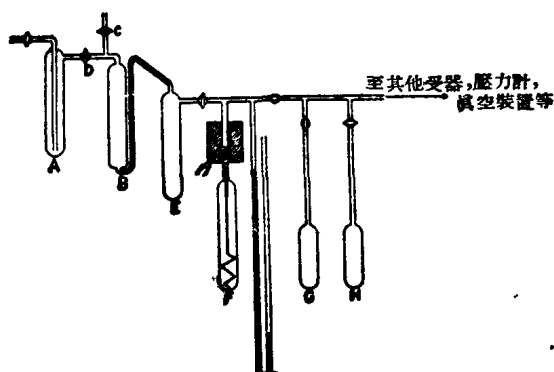


圖 1. 異丁烯的精制裝置

操作時裝置中的空氣先經活栓 *C* 抽出，用干冰及乙醚使冷凝於 *A* 的異丁烯蒸餾至 *B*。關閉活栓 *D*，將冷凍劑由 *B* 移至 *E*。當膨脹的蒸汽推動液體經過毛細管而進入 *E* 時，水份即凍結於 *B* 的壁上及底部的玻璃棉粗濾層上。當大部分液體已進入 *E* 時，將冷凍劑由 *E* 回移至 *B*，*E* 處的液體即蒸餾至 *F*。自 *F* 系統地進行真空分級蒸餾是精制手續的最后步驟。設保持 *F* 在 -60 至 -55° 之間，並使磁性攪拌器急速轉動，液體可由 *F* 管緩慢地蒸餾至 *G*、*H* 兩接受器，接受器保持在 -78°C 。如像通常的分餾一樣同蒸汽壓的餾份合併在一起。最純的異丁烯餾份在壓力為 760 毫米汞柱時沸點為 -6.9°C 。

由丁烷及丁烯石油餾份制出的異丁烯須經特殊的方法精制。飽和烴、氫和一些烯烴雜質可用低温分餾法除去之。但丁烯-[1]的沸點與異丁烯極相近，相差僅在 1°C 以內，所以即使用極緩慢的分餾也不易从異丁烯中分出。因為丁烯可能干擾異丁烯聚合，現在已有

許多除去直鏈丁稀的方法。

在上述的裝置中或麥克美蘭 (McMillan)^[40] 所設計的裝置中作初步分餾,使異丁烷、異丁烯及丁烯-[1] 分在同一餾份,其他的丁烯及丁烷另成一餾份而分開。異丁烯的更進一步精制曾有人建議採用幾種具有選擇性的反應劑,但這裡需要特別注意防止帶入更多的其他雜質。

當存有磷酸或者當元素磷於有磺酸或硫酸存在時,在 70—80°C 的汽相中,硫化氫只與異丁烯結合成叔硫醇分出^[8]。此項硫醇可以轉化為異丁烯,但其中所存在的痕跡量的硫化氫及硫醇足以阻止用氯化硼催化的聚合反應。

曾採用硫酸吸收法從烯烴中分出異丁烯^[45]。62—64% 的硫酸對於異丁烯有選擇吸收作用,但即使採用這種濃度的酸,此法仍不完全可靠,因為少量丙烯及正丁烯亦能被吸收。丁二烯也能為濃度在 50% 以上的硫酸所吸收。乾燥的氯化氫能吸收異丁烯且不和其他的丁烯起作用^[5,41]。由於這個反應是迅速而定量的,所以被應用於異丁烯的分析。

1947 年特雷能 (Drennan)^[13] 發展了一個新的精制法,能避免帶入阻礙聚合反應的雜質如硫化氫、無水鹵化氫等。使丁烯類混合物經過一種異構化催化劑,使丁烯-[1] 轉化為丁烯-[2]。所用催化劑為煅燒的氫氧化鎂石 (brucite) (即氫氧化鎂),在 93—200°C 及能使反應物在轉化區保持液相的壓力下進行之。主要作用是使 90% 的丁烯-[1] 轉化成為丁烯-[2] 後,即極易用分餾法由混合物中分離。硅膠曾被用作此項反應的有效催化劑^[67]。

IV. 分析

異丁烯的純度可用硫酸或無水氯化氫吸收法來檢定,此兩法中,只要試樣中不含有戊烯及具有叔碳鍵合的高級同系物存在,以氯化氫吸收法比較迅速且更為可靠。

用 63—68% 的硫酸吸收異丁烯可在直徑為 3.8 厘米的奧塞脫 (Orsat) 氣體分析器及普通氣體量管中進行^[42]。吸收作用系在 18.5—22°C 進行到容積不變時為止。

麥克美蘭 (McMillan) 曾描述用無水氯化氫與異丁烯的瞬息反應作為檢定異丁烯純度的方法^[41]。首先要用鹼石灰除盡異丁烯中的硫化氫，用氯化鈣干燥之，並在分析前使異丁烯液化。在已知容積的液化試樣中漸漸加入已知其容積的無水氯化氫，反應混合物容積的減數就可直接衡量吸收異丁烯的量。

1 分析正丁烯及異丁烯混合物的組份比較複雜，因為它們的沸點極相近。這種混合物的定量分析可測定它們的二溴化物的密度以及三種二溴化物在 75°C 與碘化鉀反應速度的不同來決定^[11]。溴化作用則在 -80° 至 -100°C 逐漸滴加溴素於液體烴的混合物。當顏色開始轉變時，將溫度昇至 -20°C ，繼續滴加溴素直至顏色固定不變。所得二溴化物的混合物在 60°C 以下減壓蒸餾之。

測定此三種二溴化物的密度及其反應速度即得每種二溴化物的百分比。

異丁烯的純度亦可採用紅外及紫外吸收光譜分析法來測定。

V. 儲運及注意事項

因為異丁烯在室溫及大氣壓力下是氣體，所以在液體狀態下儲運及運用最為經濟。液體異丁烯可在低溫下貯藏於絕熱的容器內，容器內保持極小甚至沒有壓力。即使在液態下貯藏異丁烯，要注意在放置過程中蒸氣壓的降低，這是由於發生二聚作用進而聚合成為高沸點液體^[57]。異丁烯貯藏在 0°C 及相當於應用時的壓力即一平方吋四磅的壓力下，就可以有效地避免這種敗壞。在這些條件下長期貯藏，異丁烯的飽和蒸氣壓下降極小，僅為 0.6%。

再者由貯藏倉庫作業的成本以及比較貯藏在其他相近溫度及相應的壓力下所需的鋼材看來；這個貯藏溫度是最經濟的。

彼茲堡-得莫埃斯鋼鐵公司 (Pittsburgh-Des Moines Steel Co.) 所編的報告中曾對貯藏中的許多問題進行詳細的討論^[52]。

貯藏異丁烯的容器需要不漏氣和與空氣、水份及灰塵等隔絕。在裝料以前此項容器如用氮或干燥的天然氣沖洗使氧得以排除，可以避免生成過氧化物聚合催化劑。

一種絕熱的和冷凍的雙壁穹頂懸底的筒形容器專用以貯藏易揮

發液体如異丁烯。用於低壓貯藏的容器(15 磅/平方吋以下)須用焊接的不銹鋼製造,或更經濟一點用軟鋼製造。這些材料不為異丁烯所腐蝕。使用容器前需清除磨屑,因為鉄化合物對於酸性介質的乳液聚合有干擾作用,所以異丁烯在用於製造合成橡膠之前,必須除去此項雜質。容器內壁軟鋼表面可塗佈一層保護塗料以減少容器內水蒸汽或其他雜質的腐蝕作用。容器外面可漆上反光油漆如鋁粉漆以保持器內液体及蒸汽空間的溫度較低。一切附件需用鍛鋼、鑄鋼、熟鉄或鑄鉄製造。要是使異丁烯冷凍到貯藏溫度頗為困難,亦可貯藏於較高的溫度和壓力之下。但此時的容器需用熔焊凸緣鋼板或鍋爐鋼板製造。

大量的異丁烯以絕熱的鋼皮車輛運輸,或如運丙烷一樣地用鋼筒運送。

運輸和使用異丁烯時,要像處理工業氣體和易揮發易燃燒液体如乙烷、丁烷、汽油及苯等一樣必須注意同樣的預防措施。

經美國礦務局測定異丁烯的爆炸限度,在空氣中的容積分比在 1.7—9.0 之間^[7]。

由於異丁烯有一定的生理毒性,在運用時須注意預防。異丁烯的毒性對於各個人的影響程度是不同的。中毒的最初症狀為嘔吐與視覺模糊。

二、物理性質

異丁烯, C_4H_8 , 在室溫時為無色有臭味的气体,其性質與丁二烯及其他四碳烯烴頗相近似。

I. 一般物理性質

表 1

		參考文獻
分子量	56.100	
沸點, °C, 760 毫米	-6.90	[48]
冰點, °C, 760 毫米	-140.4	[48]

比重, 气体, 15.6°C	2.011	[52]
比重, 饱和蒸汽压时液体, 15.6°C	0.6002	[48]
膨胀系数, -17.6° 至 10.0°C	1.832×10^{-3}	[12]
临界压力, 磅/平方吋绝对压力	582	[52]
临界压力, 大气压	39.5	[52]
临界温度, °C,	144.8	[12]
临界密度, 克/毫升	0.234	[12]
爆炸限度, 空气中的容积%,	1.7—9.0	[7]
折光率, $n_D^{25^\circ}$	1.3814	[52]
比热, 卡/克, 气体, 20° 至 140.1°C	0.366	[12]
比热, 卡/克, 液体	0.555	[12]
汽化潜热, 卡/克	95.8	[12]
气体生成热, 在 25°C, 千卡/克分子	-3.343	[48]
气体燃烧热, 在 25°C, 千卡/克分子	646.56	[48]
熔化热, 千卡/克分子	1.4175	[48]
在饱和蒸汽压时的汽化热, 25°C, 千卡/克分子	4.92	[48]

II. 液体異丁烯的比重

表 2. 比 重⁽⁴⁾

温 度 (°C)	比 重 在°C, 水=1
-48.9	0.6738
-46.9	0.6710
-44.1	0.6680
-40.4	0.6632
-34.8	0.6581
-29.7	0.6520
-22.5	0.6444
-19.1	0.6408
-13.5	0.6343
- 9.5	0.6299
- 3.7	0.6234
0.1	0.6190
2.3	0.6179
7.3	0.6095
11.5	0.6058

III. 蒸气压

表3. 蒸 气 压

蒸 气 压 (毫米汞柱)	温 度 (°C)	蒸 气 压 (毫米汞柱)	温 度 (°C)
10	-81.95	700	-8.983
20	-73.37	710	-8.626
30	-67.90	720	-8.274
40	-63.79	730	-7.925
50	-60.47	740	-7.580
60	-57.664	750	-7.238
80	-53.05	760	-6.900
100	-49.31	770	-6.565
150	-42.11	780	-6.234
200	-36.67	790	-6.906
250	-32.23	800	-5.581
300	-28.46	900	-2.497
400	-22.23	1,000	0.333
500	-17.13	1,200	5.391
600	-12.79	1,500	11.88

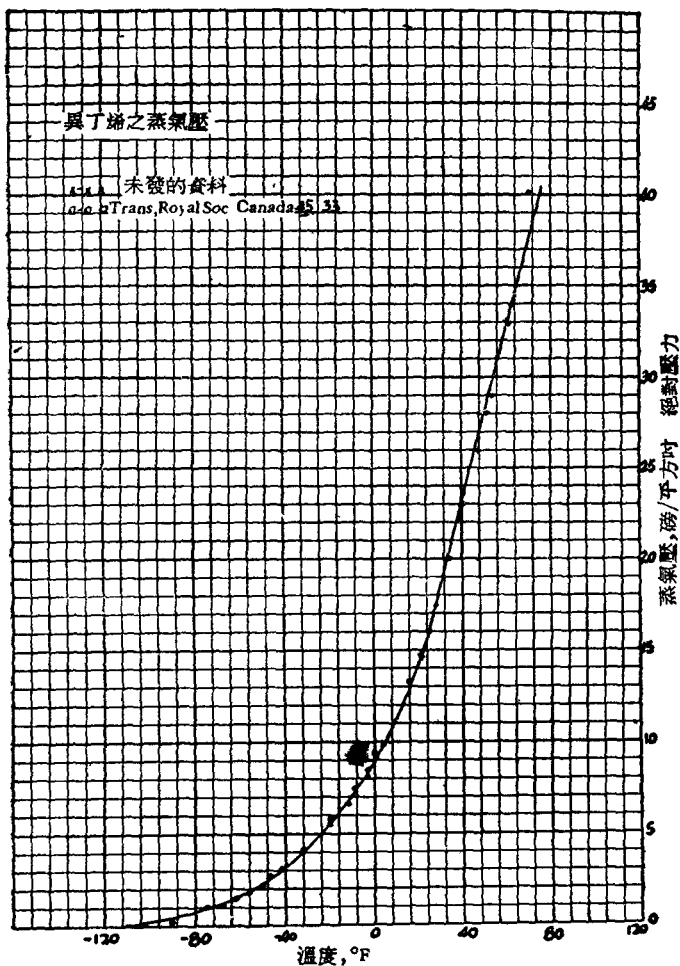


圖3. 異丁烯的蒸氣壓

IV. 四碳烴类的密度及蒸气压的比較

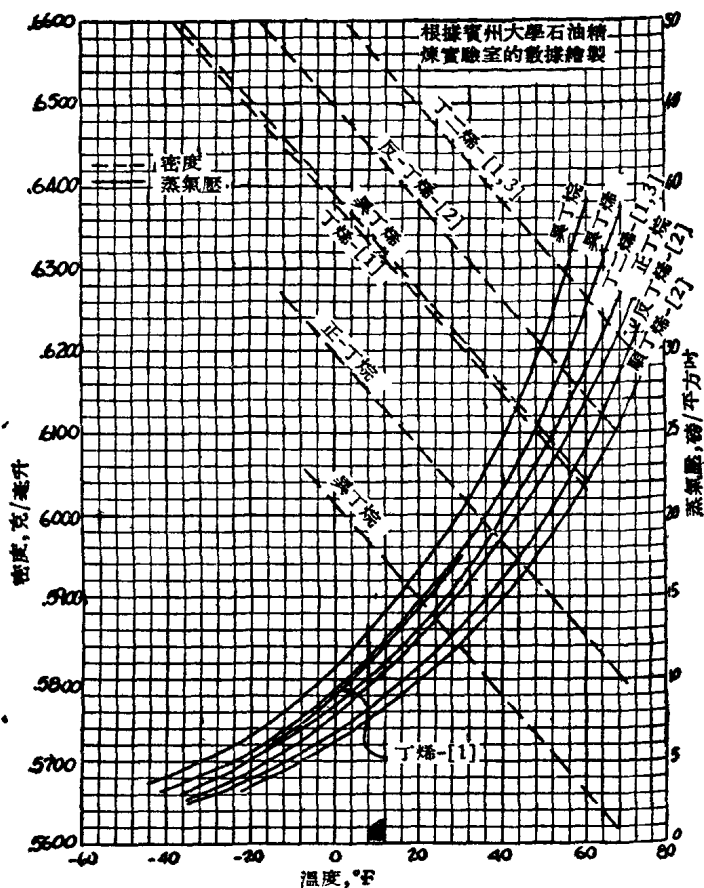


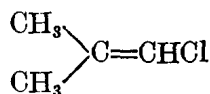
圖 4. 四碳烴类的密度及蒸气压的比較

三、化学性質

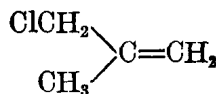
異丁烯因含有烯鍵，所以是極易反应的烴。它的主要化学反应分列如下，其中加成較之取代反应显得更为重要。

I. 鹵素的作用

加溴於異丁烯除二溴化合物外，尚有少量的 1,2,3-三溴-2-甲基丙烷及溴(代)叔丁烷。与氯的作用不是加成而是取代反应，产生两个同分異構的氯(代)丁烯混合物，其構造式如下^[62]：



沸点 6·8°C

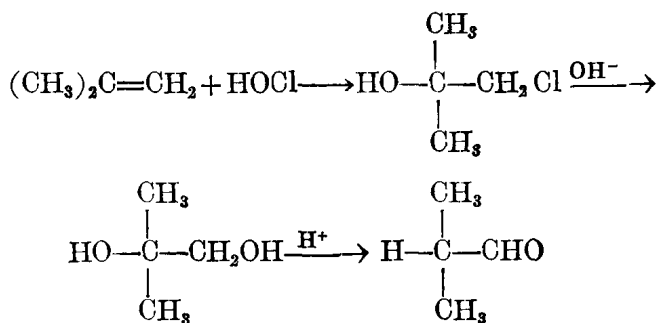


沸点 72°C

此外还产生一些氯(代)叔丁烷及氯化氢。

II. 次氯酸的作用

异丁烯与次氯酸作用生成氯异丁醇^[14]，以烯碱溶液处理，则成为异丁二醇。异丁二醇在有稀酸溶液存在时，可经分子重排而成异丁醛。



III. 氯化氢的加成

卡拉希(Kharasch)和兴克莱(Hineckley)^[35]研究过溴化氢与异丁烯在液相中的加成反应。这一反应在室温时进行颇快，在正常条件下，即没有过氧化物存在时，产物完全是溴(代)叔丁烷。但是当有过氧化物存在时，至少有80%的产物是2-甲(基)-1-溴丙烷 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ 。

异丁烯与氯化氢反应，立即生成氯(代)叔丁烷^[15]，没有副反应的存在。

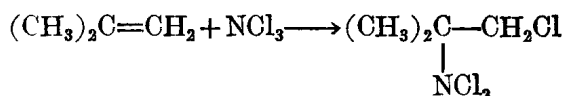
氢碘酸水溶液与异丁烯反应产生碘(代)叔丁烷及叔丁醇的混合物。应用60%氢碘酸产物全是碘化物；氢碘酸的浓度较低时，则易生成特丁醇^[14,47]。

IV. 与醛类的反应

异丁烯在345°C当有氧化铝存在时与甲醛反应产生丁二烯^[44]。

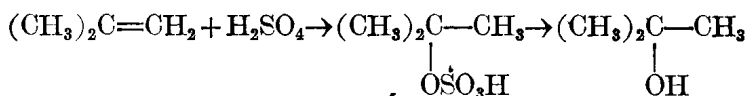
V. 与三氯化氮的反应

科尔曼(Ccleman)及其同事^[6,14]曾在干燥四氯化碳溶液中使三氯化氮与异丁烯化合,生成一种稳定的氯胺。



VI. 水合作用

异丁烯吸收於 50—70% 的硫酸中,再水解产生的烷基硫酸氢酯(alkyl sulfuric esters)則成叔丁醇。



直到現在相应的二酯还没有制成,因为在适合於制成它們的条件下,就發生相当多的聚合反应^[14]。

梅士易伏斯卡娅^[46](Mezhebovskeya)观察过叔丁醇产量最高的条件是磺化温度在 -10°C 及 $+10^\circ\text{C}$ 之間,硫酸的濃度为 65 至 75% 之間。使用更濃的硫酸則需降低反应温度,並採用有效冷却以避免聚合反应。

水化异丁烯产生相应的醇,其反应条件較正丁烯为緩和。稀硝酸及 5—10% 乙二酸的水溶液都是异丁烯水化作用的有效催化剂。

盧卡斯(Lucas)和埃盤斯(Eberz)^[39]研究过用稀硝酸催化的异丁烯的水化速率。他們报导說加入硝酸鉀可增加反应速率;硝酸汞亦有同样的作用。

VII. 氧化

空气中的氧不和异丁烯起作用;尚未見到异丁烯能产生如丁二烯及苯乙烯的过氧化物。但使用較强的氧化剂异丁烯能被氧化,用高錳酸鉀小心地氧化,主要产物是异丁二醇,並另有少許的异丁酸及丙酮^[65]。在較猛烈的条件下,用高錳酸鉀氧化异丁烯产生二氧化碳、甲酸、乙酸及乙二酸。設用氧化鉻代替高錳酸鉀除生成二氧化碳等外,尚能产生丙酮。用碘及碘化鉀的水溶液在室温下直接氧化异丁烯則生成二甲(基)环氧乙烷(isobutylene oxide)及叔丁醇。