

环戊二烯及双环戊二烯	2
碳五分离双环戊二烯的情况	3
1.2 双环戊二烯在有机合成中的应用现状	3
1.2.1 合成不饱和聚酯树脂	3
1.2.2 合成石油树脂产品	4
1.2.3 合成戊二醛	4
1.2.5 合成反应注塑成型聚合物	5
1.2.6 合成环烯共聚物	6
2. 异戊二烯 (IP)	6
2.1 国内异戊二烯利用状况	7
2.2 异戊二烯市场需求及前景分析	8
2.2.1 异戊二烯在精细化工领域应用	8
2.2.2 异戊二烯在聚合物领域应用	8
2.2.3 国内生产情况	12
3. 间戊二烯	13
3.1 间戊二烯用途	13
3.1.1 间戊二烯树脂	13
3.1.2 固化剂	14
3.1.3 香料	15
3.1.4 间戊二烯共聚物	15
3.1.5 不饱和醇与酯	15
3.2 市场分析	15
4. 国内碳五分离技术及其进展	16
4.1 DMF 法分离工艺	17
4.2 ACN 法分离工艺	17
4.3 热二聚工艺	18
4.4 新型工艺的开发	19
4.4.1 碳五馏分的加氢分离工艺	19
4.4.2 反应精馏技术	20
4.4.3 共沸超精馏/萃取蒸馏耦合工艺	20

碳五烃类中具有三种双烯烃类：环戊二烯，异戊二烯 15%~20%，间戊二烯 10~20%，近年来，碳五馏分的运用已由初期的混合运用转向分离单组分的运用，同步向制备精细化工产品方向发展。

碳五是一种宝贵的资源，可以通过它生产一系列高附加值的化工产品，世界各国普遍关注碳五的开发运用。环戊二烯和双环戊二烯可从乙烯装置碳五馏分中分离出来，是碳五运用的重要内容。日本是碳五综合运用最佳的国家，尤其是在开发碳五系列精细化学品方面更为明显。将碳五馏分的 80%~85%用于分离异戊二烯，然后再将其用于生产合成橡胶和香料、化妆品、药物、杀虫剂等。还将碳五馏分分离后用于生产石油树脂、制造路标漆、热熔胶、印刷油墨和橡胶增黏剂等。其中日本瑞翁企业是碳五综合运用的经典代表，其碳五运用率达 80%以上，是世界上碳五运用率最高的企业。

环戊二烯及双环戊二烯

我国有丰富的环戊二烯/双环戊二烯（CPD/DCPD）资源，重要来自乙烯裂解副产品 C_5 馏分和 C_9 馏分。伴随我国乙烯工业生产能力与产量的迅速增加，裂解 C_5 馏分和 C_9 馏分的资源量亦不停的增加， C_5 馏分产能占裂解乙烯总产量的 14~20%， C_9 馏分产能占乙烯总产量的 10~20%；其中 C_5 馏分中的环戊二烯/双环戊二烯（CPD/DCPD）含量占 15%左右， C_9 馏分中的环戊二烯/双环戊二烯（CPD/DCPD）含量占 20~25%。DCPD 的综合运用是合理运用石油资源的一种重要方面，也是降低石化生产成本的有效途径之一，因此，DCPD 的开发运用品

碳五分离双环戊二烯的状况

国内 C_5 分离装置产能 168 万吨，双环戊二烯产量 21.55 万吨左右，出口量约为 6 万吨。其中精分离装置产能 127 万吨，双环戊二烯产量 15.65 万吨；粗分离装置产能 41 万吨，双环戊二烯产量 5.9 万吨。国内 C_5 分离 DCPD 的厂家主要有淄博鲁华(纯度 85%左右)、山东玉皇(纯度 84%左右)、上海金山(纯度 85-87%)、宁波金海德旗(纯度 85%左右)、茂名鲁华(纯度 85%左右)、抚顺伊科斯(纯度 85%左右)、南京源港(纯度 83-85%)、燕山石化(纯度 85%左右)。

1.2 双环戊二烯在有机合成中的应用现实状况

从空间构造上看，DCPD 有桥环式 (Endo-form) 和挂环式 (Exo-form) 两种异构体，在室温下环戊二烯二聚生成桥环式，加热到 150℃ 以上的高温时二聚生成挂环式，工业上使用的重要是桥环式 DCPD。从分子构造上看，DCPD 分子构造中的共轭双键，其化学性质很活泼，可以进行加成或聚合反应。可以通过它生产一系列高附加值的化工产品。

1.2.1 合成不饱和聚酯树脂

环戊二烯及其二聚物双环戊二烯可用来生产不饱和聚酯树脂。不饱和聚酯树脂 (UPR) 由高分子线性聚酯与低分子不饱和单体缩合而成，是热固性玻璃钢或浇铸体的基体材料，是高分子材料领域的一种重要品种，用途广，用量大。双环戊二烯改性的不饱和聚酯树脂具有诸多的长处，如：很好的气干性、耐高温、耐化学腐蚀、低苯乙烯挥发、低收缩等。

改性 UPR 的大规模工业化生产始于 20 世纪 80 年代，替代顺酐、苯酐，降低了 UPR 生产成本。因为 DCPD 是部分替代苯酐来使用，因此当苯酐和 DCPD 价格差较大时，就使用 DCPD，价差较小时就使用苯酐。DCPD 在需求增加的同步，也面临着某些不利的原因，例如环境保护、颜色较深不能用于浅色树脂、其他原料的竞争等。因此我国 DCPD 生产须提高产品质量，消除污染，加大 DCPD 在高端 UPR 领域的应用开发，只有这样才能在巨大的 UPR 市场中占稳一席之地，并有所发展。

合成石油树脂产品

DCPD 和 CPD 在一定条件下是可以相互转化的。当 DCPD 在 270℃ 左右的高温下进行热聚合，可以得到 DCPD 石油树脂。该热聚过程是一连串的双烯加成反应，通过控制聚合温度，溶剂油的加入，调整分子空间构造，控制热聚时间，可以得到不一样相对分子质量的 DCPD 石油树脂。其重要反应是 DCPD 与它解聚得到的环戊二烯反复进行 Diels-Alder 反应。此外，DCPD 石油树脂还可通过加氢，改善其理化性能，进一步扩大应用范围。

1.2.3 合成戊二醛

以 DCPD 为原料合成戊二醛的工艺，合成途径甚多，但均需把 DCPD 解聚为 CPD，CPD 再经选择性加氢制得关键中间体环戊烯(Cyclopentene, 简称 CPE)，然后再经多种途径制得所需产品戊二醛。戊二酸醛是一种有机交联剂，在现代化工领域是一种非常重要的精细化工产品和化工中间体，广泛应用于皮革鞋剂、杀菌消毒剂、组织固化剂等方面。

二氧化双环戊二烯在六元环内存在一种稳定的甲撑桥，环氧基直接连接在脂环构造上，固化后成为交联紧密的刚性高分子构造，因此热变形温度可达 150°C 以上并且有较高的强度。由于分子构造中没有苯环存在，不受紫外线的影响，因此具有优越的耐候性。

二氧化双环戊二烯环氧树脂重要原料是 DCPD，由于我国石油化工的迅速发展，使 DCPD 原料易得。同步，二氧化双环戊二烯树脂价格较低，合成工艺不复杂，使用简便、性能优秀，是一种极有发展前途的产品，已在我国各行业中得到广泛应用。

DCPD 通过过氧化物（如过氧化苯甲酰）进行氧化反应即可得到二氧化双环戊二烯。

1.2.5 合成反应注塑成型聚合物

反应注塑成型聚双环戊二烯（简称 PDCPD）是一种兼具高抗冲和高弯曲模量双重特性的工程塑料，合适做汽车零部件、体育器材等。

1983 年美国 Hercules 企业首先开发成功；其后日本帝人-Hercules、美国 Goodrich，Goodrich-瑞翁企业又相继开发出数十种特性各异的产品。近年来，这些企业仍致力于改善催化剂、加入共聚单体及弹性体增塑等方面的研究，使产品性能不停提高。而我国在此方面处在起步阶段。

其聚合机理为：根据开环聚合机理，用 Ziegler-Natta 催化剂能使其在一定条件下开环聚合形成一种交联聚合物——PDCPD。

环烯共聚物（ α -OLEF），简称 COC）是由环烯烃与 α 烯烃聚合而成的一种高附加值的热塑性工程塑料。它性能卓越，具有很高的透明度、优良的耐热性、化学稳定性、溶体流动性及尺寸稳定性。被广泛地应用于制造多种光学镜头、棱柱、汽车头灯、LCD 用光学薄膜、隐形眼镜，及电气部件、电子的制造，同步，因其良好的隔湿性，而成为新兴的医药、食品包装材料之一。

2. 异戊二烯（IP）

异戊二烯重要用于生产异戊二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIS)、丁基橡胶，也用于生产医药化学品、杀虫剂和香料等精细化学品。目前世界生产的异戊二烯有两个重要来源，一是以美国、日本和西欧为代表的采用抽提法路线从乙烯装置副产 C_5 中分离获得；二是采用合成工艺路线，包括俄罗斯的异戊烷和异戊烯脱氢以及俄罗斯和日本的异丁烯-甲醛法法合成生产工艺。

以合成法制备的异戊二烯因成本高、能耗高，因此目前采用合成路线工艺的装置半数被关闭；抽提法生产异戊二烯工艺的投资及生产成本低，美国、日本和西欧等以抽提法生产异戊二烯的装置具有竞争力，一直处在生产状态。我国迅速发展的乙烯工业可提供大量含异戊二烯的 C_5 馏分资源，为大规模抽提法生产异戊二烯发明了条件。

表 1 我国异戊二烯开发研究及应用状况

开发运用项目	研究开发单位	规模/t.a ⁻¹	备注
顺式聚异戊二烯橡胶	中石油吉林石化等	50	
反式聚异戊二烯	中石油吉林石化等	100	
液体聚异戊二烯	中石油吉林石化	10	中试
丁基橡胶	上海合成橡胶厂等	32	中试

	中科院长春应化所		小试
苯乙烯 异戊二烯-苯乙烯	中石化巴陵石化		中试
嵌段共聚物 (SIS)	中石化燕山石化		
甲基庚烯酮	上海医药研究所等	1200	
芳樟醇	西南化工研究院		中试
维生素 E	西南化工研究院	500	
萨利麝香	江苏靖江溶剂厂	15	
麝香	中科院大连化物所等		小试
牻牛儿醇	中科院上海有机所		小试
法尼醇、异植物醇	中科院上海有机所		小试
二氯菊酸二酯	中石化上海石化等	400	
氯苯醚菊酯	中科院上海有机所		中试
脂环族 C5 石油树脂	中石化上海石化		中试
改性不饱和树脂	华东理工大学		小试
乙丙橡胶第三单体	中石化金陵石化等	1000	

国内异戊二烯运用状况

我国早在上世纪 60 年代就开始对异戊二烯运用进行开发研究,在合成橡胶、合成石油树脂、香料、医药与农药等领域进行了开发研究应用。但在合成橡胶等领域进展缓慢。我国异戊二烯开发研究及应用状况见表 1。

1966 年由吉化化工研究院、长春应用化学研究所共同开发了钛系催化体系的异戊橡胶 (IR)。于 1970 年又开发了稀土催化体系 IR,并在吉化建立了年产 500 吨的中试装置,进行了长时间的运转,提供了几十吨的产品。1973 年在北京燕山万吨级 BR 装置上进行了放大及工业考察试验,1975 年通过了部级初步定型鉴定,1987 年完成了年产 1.3 万吨 IR 基础设计,同年《稀土催化体系合成异戊橡胶技术开发》通过化工部技术鉴定。1992 年,上海高桥石化也提出了《年产 1 万吨 IR 装置予可行性研究》。北京橡胶工业研究设计院从 60 年代开始,对 IR 的应用研究也进行了大量的工作,已初步形成一套应用技术。这也为近期从俄罗斯进口 IR 的顺利使用提供了良好基础。后来还有部门对 IR 项目先后进行过多次论

在我国仍是空白。原因有多方面，但有两点谈论的最多，一是异戊二烯单体问题，二是 IR 的价格能否与 NR 竞争的问题。

异戊二烯市场需求及前景分析

2.2.1 异戊二烯在精细化工领域应用

目前我国异戊二烯还大部分应用在精细化工领域。其中，两个方面用量较大：一是经甲基庚烯酮、芳樟醇最终合成芳樟酯等香精香料、维生素 E 等；二是经异戊烯醇合成高效低毒农药拟除虫菊酯类杀虫剂的中间体贲亭酸酯（重要是甲酯、乙酯）及其下游二氯菊酸酯、DV 菊酰氯（二氯菊酰氯）。

我国政府已出台政策规定，自起全面停止使用高毒有机磷农药，要以高效低毒的新型杀虫剂进行替代。拟除虫菊酯类杀虫剂是高效低毒、低残留的广谱性杀虫剂，能防治百余种害虫，是国际市场上重要的一大类农药。而贲亭酸酯和 DV 菊酰氯是拟除虫菊酯类杀虫剂的重要中间体，国内产局限性需，重要依托进口，每年进口数千吨。目前国内多家农药企业正在建、拟建年产量千吨级贲亭酸酯/DV 菊酰氯装置，建成投产后年需异戊二烯数千吨。

2.2.2 异戊二烯在聚合物领域应用

相比精细化工领域，我国异戊二烯在聚合物领域的发展空间更大，目前我国 IR、IIR、SIS 产局限性需。尤其是 IR 作为 NR 的替代产品，需求潜力巨大。

2.2.2.1 异戊二烯在 IR 领域应用

异戊二烯橡胶因其分子构造与 NR 相似，俗称合成天然橡胶，是世界上通用 SR 中仅次于丁苯橡胶（SBR）顺丁橡胶（BR）的第三大品种，但凡使用 NR 的

伴随我国国民经济的增长，汽车工业的高速发展，大大增进了橡胶轮胎和多种汽车橡胶配件的需求，目前我国橡胶年耗量已达 500 万吨（其中天然橡胶耗量约为 230 万吨，合成橡胶耗量约为 270 万吨），居世界第一位。而目前橡胶资源已呈紧缺态势，价格攀升。国内 NR 的生产增速缓慢，无法满足需求的增长已成定局。橡胶是战略物质，它将成为制约我国橡胶工业、汽车工业乃至整个国民经济发展的资源之一。

NR 的生产因受我国地理条件的限制，有关部门预测，缺口很大。而 SR 的生产，可随我国石油化工的发展而增加。SR 的七大品种中，目前我国已能生产 SBR、BR、IIR、EPDM（三元乙丙橡胶）、CR（氯丁橡胶）、NBR（丁腈橡胶）等六大品种，唯有 IR 生产仍是空白，而其他六大品种均不能完全取代 NR，只有 IR 可以取代 NR 弥补 NR 的资源局限性。因此，在我国积极开发 IR，具有战略意义。

如前所述，我国橡胶资源尤其是 NR 形势严峻，已摆在面前，此后将更为突出，发展 IR 是补充 NR 资源局限性的最佳途径。目前全钢丝载重子午线轮胎某些部件需用的 IR 是从俄罗斯引进的，近几年已超过万吨，但其价格逐渐在上升，在初期价格较低时，斜交轮胎也积极使用进口 IR，轮胎生产企业获得了很好的效益。

实际上，近年来由于 NR 供应问题突出，我国将开发 IR 再次提上日程。中科院长春应化所和中石油吉林石化分企业再度合作，在原成果基础上成功开发出

并通过中石油组织的专家验收，该项目为国家科技部科技支撑计划项目、立升全流程试验已完成，各项指标到达或超过国外同类技术SKI 3 的指标；千吨级 IR 中试装置正在紧张建设中；万吨级软件包已经完成，4 万吨软件包前期工作全面展开。由青岛伊科思新材料股份有限公司完成的稀土异戊橡胶生产新技术及产业化开发项目，也通过了山东省科技厅组织的专家鉴定，该企业以自主开发技术为支撑的年产 3 万吨稀土异戊橡胶建设项目，业已完成征地及前期准备工作。青岛科技大学也成功开发出杜仲胶(反式-1,4-聚异戊二烯)，简称 TPD 合成技术，于建成 500 吨/年装置并投产。我国七大基本胶种中唯一未工业化生产的 IR，有望实现工业化。IR 生产技术成功开发被列为中国橡胶工业十大新闻。IR 生产技术成功开发，为我国大规模生产 IR 奠定了基础。

2.2.2.2 异戊二烯在 SIS 领域应用

SIS 是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)的姊妹产品，都是苯乙烯类热塑性弹性体中的重要品种。SIS 是美国菲利普斯石油企业和壳牌化学企业分别于 20 世纪 70 年代同步开发并实现工业化生产的新一代热塑性弹性体。它具有优秀的波纹密封性和高温保持力，其独特的微观分相构造决定了其用作粘合剂时具有优越性，配制成的压敏胶和热熔胶广泛应用于医疗、电绝缘、包装、保护掩蔽、标志、粘接固定等领域，尤其是其生产热熔压敏胶(HMPSA)，具有不含溶剂、无公害、能耗小、设备简朴、粘接范围广的特点，深受顾客欢迎，近年来发展速度很快。SIS 生产工艺与 SBS 基本相似，因此世界上许多 SBS 装置同步具有生产 SIS 的能力。但从生产过程讲，生产 SIS 难度高于 SBS，因而并非所有 SBS

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/846140135222010121>