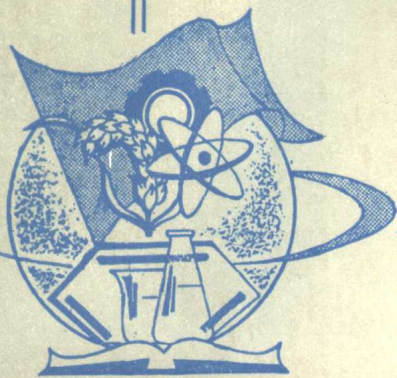


中等专业学校试用教材



基本有机合成工艺学

(下 册)

兰州化学工业公司化工学校等合编

吴章枏 主编

化学工业出版社

中等专业学校试用教材

基本有机合成工艺学

(下 册)

兰州化学工业公司化工学校等 合编

吴 章 枏 主编

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本册内容包括第六章芳烃的转化、第七章均相催化氧化、第八章非均相催化氧化、第九章催化水合、第十章碳基合成、第十一章氯化、第十二章基本有机化学工业的污染与防治、第十三章化工车间工艺设计等共八章。各章后附有复习思考题。本书为中等专业学校基本有机化工专业的试用教材,也可供有关工程技术人员、技术工人和生产管理人员参考。

中等专业学校试用教材 基本有机合成工艺学 (下 册)

兰州化学工业公司化工学校等合编

吴章奶 主编

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 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $20^{3/4}$ 字数514千字印数 31,001—44,000

1982年10月北京第1版1987年3月北京第4次印刷

统一书号15063·3422(K-266)定价3.00元

目 录

第六章 芳烃的转化	1
第一节 概述	1
一、芳烃的来源	2
二、芳烃转化及工业应用	4
复习思考题	5
第二节 芳烃转化的反应原理	5
一、芳烃转化反应的机理	5
二、芳烃转化反应的催化剂	7
复习思考题	8
第三节 芳烃歧化与烷基转移	8
一、歧化反应的历程	8
二、歧化反应的催化剂	10
三、歧化过程的最佳反应条件	11
四、甲苯歧化与烷基转移方法	12
复习思考题	14
第四节 二甲苯的异构化与分离	14
一、异构化反应的历程	14
二、异构化反应的催化剂	16
三、异构化过程的最佳反应条件	17
四、二甲苯异构化方法	18
五、二甲苯的分离	20
复习思考题	23
第五节 烷基芳烃的脱烷基反应	23
一、烷基芳烃脱烷基的反应历程	23
二、脱烷基过程的催化剂及反应条件	24
三、甲苯脱甲基制苯的工艺	26
四、重要的脱烷基方法	26
复习思考题	26
第六节 芳烃的烷基化	28
一、烷基化剂与烷基化方法	28
二、烷基化反应的热力学分析	29
三、烷基化催化剂	33
四、烷基化反应的机理	34
五、烷基化反应的影响因素	35
六、乙苯的生产	37

七、异丙苯的生产	52
复习思考题	53
第七章 均相催化氧化	54
第一节 概述	54
一、催化氧化在有机合成工业中的重要地位	54
二、氧化反应分类	54
三、氧化反应过程的共同特点	56
四 氧化剂的选择	56
五、均相氧化技术的进展	57
第二节 自由基均相催化氧化	57
一、自动氧化反应原理	57
二、烷烃、环烷烃和芳烃的均相催化氧化	59
三、醋酸的生产	69
四、过氧化氢异丙苯的生产及其应用	84
第三节 络合催化氧化	88
一、重要的络合催化氧化反应	89
二、在钨盐催化下, 乙烯在水溶液中络合催化氧化生产乙醛	90
第四节 均相氧化过程的新发展	95
一、乙烯直接氧化生产乙二醇	95
二、在一氧化碳存在下, 乙烯直接氧化生产丙烯酸	97
复习思考题	97
第八章 非均相催化氧化	98
第一节 概述	98
一、非均相催化氧化的特点	98
二、在多相氧化催化剂上的化学过程	99
三、金属氧化物的催化性能	101
第二节 烯烃的环氧化	102
一、乙烯环氧化的反应过程	104
二、乙烯环氧化的工艺条件	112
三、环氧乙烷的生产	117
四、氧气氧化法生产环氧乙烷	127
五、空气氧化法与氧气氧化法的比较	132
六、环氧乙烷生产的安全技术	135
复习思考题	137
第三节 丙烯氨氧化合成丙烯腈	137
一、丙烯氨氧化的反应原理	139
二、丙烯腈合成的工艺条件	140
三、合成反应器	146
四、丙烯腈生产的工艺流程	149
五、丙烯腈生产的安全技术	156

六、丙烯腈生产中的有关计算	157
复习思考题	159
第四节 氧化偶联反应	160
一、乙烯与醋酸氧化偶联生产醋酸乙烯	160
二、乙炔、醋酸气相合成醋酸乙烯	165
复习思考题	168
第五节 芳烃的催化氧化	168
一、芳烃催化氧化的反应过程	168
二、催化剂	170
三、反应机理和动力学	170
四、邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐的工艺流程	172
复习思考题	173
第六节 甲醇催化氧化生产甲醛	173
一、由甲醇直接制备低醇浓甲醛	174
二、“铁-钼”催化剂	175
三、工艺条件	175
四、低醇浓甲醛生产的工艺流程	176
复习思考题	179
第九章 催化水合	180
第一节 概述	180
一 烯烃的水合反应	180
二、炔烃水合	181
三、乙醚水合生产乙醇	181
四、环氧化合物水合	182
五、丙烯腈水合	182
第二节 乙烯气相水合制乙醇	183
一、反应机理	183
二、催化剂	183
三、主反应与副反应	184
四、水合反应条件	185
五、乙烯气相水合的工艺流程	187
六、反应器	188
第三节 以硫酸为催化剂乙烯液相水合制乙醇	189
一、催化剂和水合反应条件	189
二、工艺流程	191
第四节 乙炔水合	195
一、乙炔液相水合生产乙醛	195
二、乙炔气相水合生产乙醛	198
三、乙炔水合生产丙酮	198
第五节 环氧乙烷水合生产乙二醇	199

一、反应原理	199
二、环氧乙烷加压水合的工艺流程	200
三、水合反应器	201
四、水合反应器计算举例	201
复习思考题	204
第十章 羰基合成	205
第一节 羰基合成的反应原理	206
一、反应机理和动力学分析	206
二、主反应与副反应	207
第二节 羰基合成的影响因素	208
一、催化剂	208
二、烯烃结构对反应速度和正/异醛比例的影响	210
三、羰基合成的工艺条件	211
第三节 羰基合成法生产丁辛醇	213
一、高压法羰基合成生产丁醛	213
二、丁、辛醇的生产	216
第四节 羰基合成法的发展趋势及新的合成方法	219
一、阿尔道克斯法生产辛醇	219
二、低压法	220
三、气相醛化和一步法的研究	221
四、甲醇低压法合成醋酸	222
复习思考题	224
第十一章 氯化	226
第一节 概述	226
第二节 烃的热氯化	228
一、烷烃热氯化	228
二、烯烃热氯化——加成反应和取代反应的竞争	230
三、丙烯热氯化合成氯丙烯	232
第三节 乙烯氧氯化合成氯乙烯	234
一、氧氯化反应的含义及其工业应用	234
二、催化剂和反应历程	236
三、氧氯化反应条件	237
四、工艺流程	238
第四节 乙炔与氯化氢加成生产氯乙烯	239
一、乙炔法生产氯乙烯	239
二、由乙炔和乙烯联合法生产氯乙烯	246
第五节 氯丁二烯的生产	250
复习思考题	252
第十二章 基本有机化学工业中的污染和防治	253
第一节 概述	253

第二节 基本有机化学工业的污染	254
一、污染参数	255
二、废水和废气的特征	256
三、污染物的来源	257
第三节 防治污染的主要措施	259
一、改革工艺和设备	259
二、综合利用和回收利用	262
第四节 污染的处理方法	263
一、污水处理	264
二、废气处理	268
三、固体废弃物(废渣)的处理	269
复习思考题	270
附表	270
第十三章 化工车间的工艺设计	273
第一节 概述	273
一、编制设计任务书	273
二、总体设计	273
三、初步设计阶段	274
四、技术设计阶段	274
五、施工图设计阶段	274
第二节 化工车间的工艺设计	274
一、设计方案的确定	274
二、生产工艺流程设计	276
第三节 工艺设计的内容	277
一、说明书	277
二、表格	280
三、图纸	280
复习思考题	281
第四节 物料衡算	281
一、物料衡算的目的和意义	281
二、物料衡算的方法和步骤	282
三、物料衡算实例	283
复习思考题	300
第五节 热量衡算	300
一、单元设备热量计算	300
二、系统热量平衡计算	304
三、热量衡算实例	305
复习思考题	315
第六节 设备工艺计算	315
一、设备设计的内容	315

二、化工设备选择和计算分类	315
复习思考题	316
第七节 车间布置设计	316
一、设计的基本条件和基础数据	316
二、车间布置组成内容	317
三、厂房整体布置设计	317
四、车间布置设计原则	317
五、车间设备布置设计	318
六、车间布置设计程序与方法	318
复习思考题	319
第八节 管路设计	319
一、管路设计的依据和步骤	319
二、管路设计内容	319
复习思考题	320
第九节 概算	320
一、概算依据	320
二、概算内容及文件说明	320
复习思考题	320
第十节 给非工艺专业提供设计条件	321
一、设计条件的作用	321
二、设计条件的内容	321
复习思考题	321

第六章 芳烃的转化

第一节 概 述

芳烃主要是指分子中含有一个或几个苯环的碳氢化合物，如苯、甲苯、二甲苯、萘等。芳烃是性能优良的合成纤维、合成树脂、合成橡胶的重要原料，同时也是合成洗涤剂、增塑剂、炸药、染料和农药等的重要原料。苯、甲苯和二甲苯的化工利用途径如图6-1，图6-2和图6-3所示。萘大部分是用来作为生产邻苯二甲酸酐的原料，也是生产 β -萘酚和防虫剂的原料。由它制得的邻苯二甲酸酐，不仅是很好的增塑剂，而且是涤纶纤维和染料工业的重要原料，还可制造糖精、红汞、酚酞等产品。

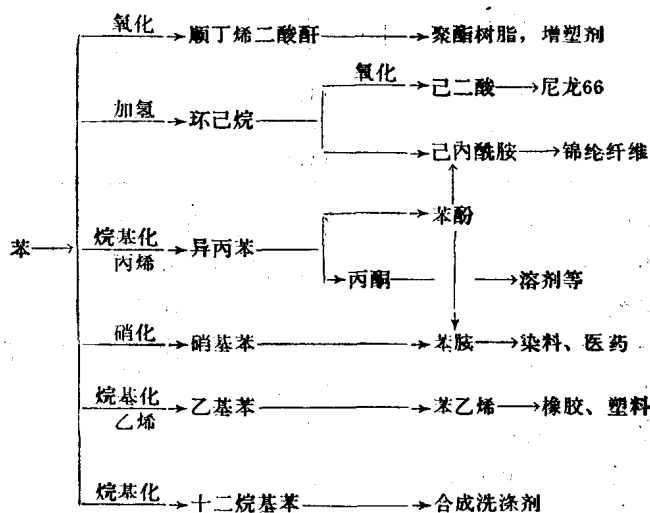


图 6-1 苯的化工利用图

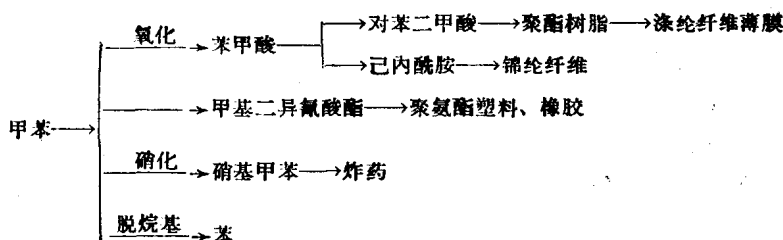


图 6-2 甲苯的化工利用图

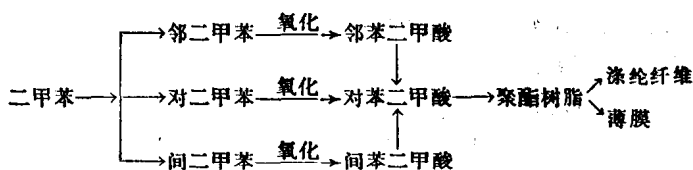


图 6-3 二甲苯的化工利用图

一、芳 烃 的 来 源

芳烃主要来自煤焦油，裂解制乙烯的副产汽油与催化重整油。随着各工业部门对芳烃需要量的增加，以及石油炼制、石油化工的发展和芳烃分离技术的广泛应用，为获取高纯度芳烃提供了广泛的途径。目前以石油为原料制取的芳烃已占芳烃总量的90%。从表 6-1 所示日本1966年至1969年芳烃生产的变化情况，可看出目前芳烃来源的变化。

表 6-1 日本芳烃生产变化

单位：万吨

类 别	原 料	1966年	1967年	1968年	1969年
苯	石 油	27.9	37.1	54.1	88.1
	煤焦油	25.0	28.2	32.1	33.8
	合 计	52.9	65.3	86.2	121.9
甲 苯	石 油	20.0	25.4	30.1	53.6
	煤焦油	5.3	5.5	5.9	5.4
	合 计	25.3	30.9	36.0	59.0
二甲苯	石 油	13.8	18.4	27.9	53.2
	煤焦油	1.1	1.1	1.1	1.0
	合 计	14.9	19.5	29.0	54.2

炼焦工业副产粗苯中含有大量轻质芳烃。将粗苯脱除烯烃和噻吩等杂质后，再经精馏分离即可得到苯、甲苯和二甲苯。炼焦副产煤焦油中尚含5~10%的萘，是工业上获取萘的主要来源。据统计，一万吨煤炼焦后可得65吨苯、13吨甲苯、3吨二甲苯。随着石油化工的发展，从石油中提取芳烃是一个重要方面。但是，在当前世界能源紧张而我国煤产量又相当丰富的情况下，如何合理地利用资源，以煤为起始原料，对它进行综合利用以获取我们所需要的重要化工原料，是当前化学工作者应当十分重视的问题。

石油芳烃即是以石油为原料获得的芳烃。原油中芳烃含量随石油的资源不同而异，一般含量在5~20%的范围内。工业上从石油获取芳烃的主要途径仍以铂重整为主，即将石油轻馏分经铂重整制得含芳烃高达30~50%的重整油。此外，裂解制乙烯过程中副产裂解轻油约占裂解原料油五分之一，其中含有40~80%的芳烃。随着裂解生产乙烯工业的发展，裂解轻油的产量很大，所以它是制取芳烃的又一重要原料。

除上述两个主要途径外，近年来世界各国都十分重视开发新的原料和采用新的方法以增产芳烃。例如低级烯烃和烷烃的芳构化，即用低分子烯烃和烷烃为原料生产芳烃，将重整油和裂解轻油进一步加工，使其中的非芳烃转化为芳烃，以提高芳烃含量等。芳烃起始原料的组成如表6-2所示。

重整油和裂解轻油中都含有烯烃，尤其是裂解轻油的组成极其复杂，不但含有大量烯烃，还含有O、N、S等化合物的杂质，这些物质的存在，容易引起聚合，所以用它们做生产芳烃的原料时，必须首先把这些烯烃和杂质除掉，这一过程称为预处理。脱除烯烃的方法有加氢法、硫酸白土法、聚合法三种。

经脱烯烃的重整油或裂解轻油，基本上是三苯（苯、甲苯、二甲苯）和烷烃的混合物。要制得高纯度的芳烃，须进一步将这些烃类分开。由于芳烃与烷烃可形成恒沸物，因此用一般方法很难使它们完全分开。目前广泛采用的是液-液萃取法，又称溶剂抽提法来分离三苯与烷烃。

表 6-2 芳烃起始原料的组成(重量%)

组 成	重 整 油	管式炉裂解轻油	蓄热炉裂解轻油	煤焦油粗苯
烷 烃	38.2	5	0.7	0.6~1.5
环烷烃	1.8		4.6	
芳 烃	60.0	73	72.7	75~95
其中：苯	9.9	34	51.4	55~75
甲苯	36.3	1.5	11.9	11~22
C ₈ 芳烃	20.8	12	6.3	3~5
>C ₉ 芳烃	3.0	12	3.1	1~25
烯烃及其它	22.1	22.0	22.0	4~14
其中：单烯烃	8	8	1.8	≤1
双烯烃	14	14	5.9	3~9
含硫氮物			0.4	0.7~4
未知杂质			13.9	

通过液-液萃取得到的芳烃是一种混合物，其中有C₆、C₇、C₈以至C₉等芳烃，成分相当复杂。表6-3所示的是此混合物中主要芳烃的组分及其性质。

从表中可以看出苯、甲苯、C₈芳烃和C₉芳烃之间的沸点相差很大，可用精馏的方法将它们分离成纯苯、纯甲苯、C₈芳烃及重苯（即C₉以上芳烃）四个馏分，这四个馏分的含量随不同的芳烃来源而异，如表6-4所示。

表 6-3 三苯混合物主要组分及其性质

组 分		分 子 式	分子量	比 重	沸点 (℃)	熔点 (℃)
苯		C ₆ H ₆	78.06	0.879	80.1	5.35
甲苯		C ₆ H ₅ CH ₃	92.06	0.867	110.6	-95.0
C ₈ 芳 烃	(混二甲苯)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.08	—	—	—
	间二甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.08	0.864	139.1	-47.9
	对二甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.08	0.861	138.4	13.3
	邻二甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.08	0.880	144.4	-25.3
	乙 苯	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	106.08	0.867	136.2	-94.9
	C ₉ 芳 烃	(混三甲苯)	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120.09	—	—
1,3,5-三甲苯		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120.09	0.865	164.6	-51.7
1,2,4-三甲苯		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120.09	0.876	169.3	-43.8
1,2,3-三甲苯		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120.09	0.865	176.	-25.5
正丙苯		C ₆ H ₅ C ₃ H ₇	120.09	0.861	159.	-99.5

表 6-4 不同来源的三苯混合物各馏分产率(w/w)

三苯混合物的来源	纯 苯	纯 甲 苯	C ₈ 芳烃	重 苯
重整油 (以宽馏分拔头油为重整原料)	17~30%	45~55%	18~35%	0.5~2.5%
管式炉裂解轻油 (以石脑油为裂解原料)	55~65%	15~30%	7~10%	1~2%
煤化工粗苯	55~75%	10~25%	3~7%	0.5~1%

分离出来的纯苯、甲苯可直接作产品使用。重苯数量不多，利用价值也不大，一般作溶剂或进一步加工用。 C_8 芳烃由二甲苯的三个异构体——对、间、邻二甲苯和乙苯组成，除用作溶剂及燃料外，主要用于合成纤维及塑料的生产。

从煤和石油中提取芳烃的过程可用图6-4粗略表示。

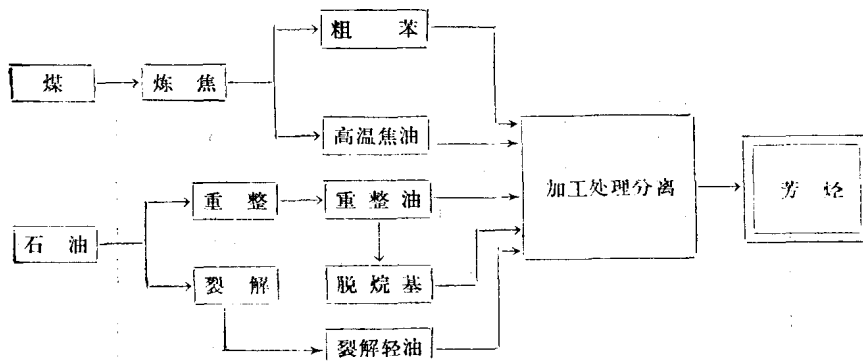


图 6-4 由煤和石油制取芳烃示意图

二、芳烃转化及工业应用

1. 芳烃转化反应

从芳烃来源可见，苯、甲苯和二甲苯的产量受原料组成影响，在炼焦副产粗苯中苯含量最多，二甲苯含量较少。在重整油中则是甲苯和 C_9 芳烃含量较多，一般占芳烃总重量的40~50%，如表6-5所示。

表 6-5 各种石油馏分中芳烃浓度及组成（重量%）

组 分	重整石脑油 102~146.5(℃)	催化重整石脑油 66.5~156(℃)	热裂解汽油 63.5~154.5(℃)	催化热裂解汽油 51~168(℃)
苯	2.02	5.35	28.14	5.72
甲 苯	24.74	28.9	27.43	10.0
邻二甲苯	9.4	7.62	5.89	5.91
间二甲苯	18.12	16.1	9.63	12.5
对二甲苯	7.16	7.49	4.19	5.43
乙 苯	8.52	6.54	10.51	3.64
C_9 芳烃	26.84	23.3	13.61	33.4
C_{10} 芳烃	3.2	4.7	0.6	23.4
共 计	100	100	100	100
原料油中芳烃浓度	14.0	60.1	56.6	20.4

随着三大合成材料工业的飞速发展，对苯和二甲苯的需要量日益增长，以至造成供不应求的局面。而甲苯、间二甲苯等芳烃却有过剩现象，为了解决苯和二甲苯的供需矛盾，并考虑对甲苯和 C_9 芳烃的综合利用，提出了如何调整芳烃各产品比例的课题，芳烃转化反应就是用来解决这一课题的手段。

由于芳烃分子中苯环具有较高的稳定性，在一般条件下可在保留苯环的同时使与苯环相连的碳-氢键或碳-碳键发生断裂。芳烃转化反应就是利用这一特性将一种芳烃在一定条件下转化为另一种芳烃的化学过程。

芳烃转化反应是指一个芳烃分子或芳烃分子间（包括相同或不同分子间）发生转化而生成另一种或几种芳烃分子的反应，它包括芳烃分子中的烷基沿苯环的转移（异构化、歧化、烷基化转移等），碳链增长（烷基化、聚合）和碳链断裂（裂解、脱烷基）等。这些反应相互都有联系并具有共性。烷基转移反应的逆反应即为歧化反应，歧化产物中的二甲苯又会发生异构化而成为邻、间、对二甲苯的混合物，歧化的另一种产物——苯在有烷基化剂存在下又会发生烷基化反应生成烷基苯。所生成的烷基苯仍会发生歧化和烷基转移反应等等。同时这几类反应都能在酸性催化剂上进行（除脱烷基外）。由于在进行某一反应时其它反应也可能发生，因此，这几类反应是相互影响的，反应产物也是相当复杂的。

2. 芳烃转化反应的工业应用

a. 甲苯和 C_8 芳烃同时进行歧化与烷基转移生产苯和二甲苯。此法不仅为对二甲苯生产扩大了原料来源，而且为甲苯和 C_8 芳烃的综合利用开辟了新的途径。

b. 间二甲苯异构化为对二甲苯。不同来源的 C_8 芳烃组成如表 6-6 所示，其中对二甲苯含量仅为20%左右。为了扩大对二甲苯来源，工业上将 C_8 芳烃中邻二甲苯和对二甲苯先进行分离，然后再将所剩间二甲苯和乙苯异构化为对二甲苯，或将乙苯分离，仅将间二甲苯异构为对二甲苯。

c. 甲苯脱甲基生产苯，甲基萘脱甲基生产萘等。

d. 苯烷基化生产乙苯、异丙苯和十二烷基苯，分别为生产苯乙烯、苯酚、丙酮和合成洗涤剂提供了主要原料。

芳烃转化反应可以有选择地生产某些特定的芳烃，达到控制各种芳烃生产，满足工业生产的需要。

表 6-6 C_8 芳烃的来源和组成（重量%）

组 分	来 源			组 分	来 源		
	重整油	裂解轻油	焦油(粗苯)		重整油	裂解轻油	焦油(粗苯)
乙 苯	16~21	53	15~23	间二甲苯	35~45	25	42~44
对二甲苯	16~20	10	15~17	邻二甲苯	16~26	12	14~20

复 习 思 考 题

1. 芳烃主要是指哪些有机化合物？其主要用途有哪些？
2. 芳烃的来源如何？目前发展趋势主要从何种原料获取？何谓石油芳烃？
3. 何谓芳烃转化反应？芳烃转化反应主要包括哪些反应？各反应的含义如何？有何工业价值？

第二节 芳烃转化的反应原理

一、芳烃转化反应的机理

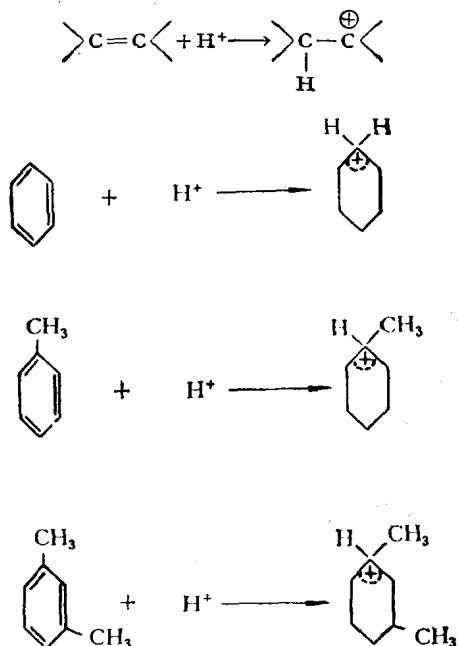
除脱烷基反应外的芳烃转化反应都是在酸性催化剂存在下进行的，它们具有相同的离子反应机理（在特殊条件下也可发生游离基反应）其历程如下。

1. 正碳离子 R^+ 的生成

各种酸性催化剂都能提供质子（ H^+ ），质子只有一个正电荷，其转移速度极快，很容易与其它极性分子中带负电的一端形成化学键。又因质子半径特别小，故呈现很大的电场强度，

容易极化接近它的分子，利于新键的形成。

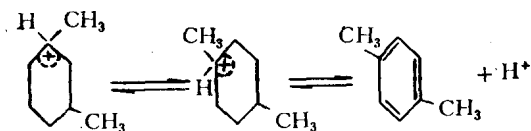
另一方面，芳烃转化反应中的反应物是芳烃和烯烃，它们是对质子具有一定亲和力的弱碱，因此反应物易与催化剂提供的质子亲合而形成正碳离子。例如：



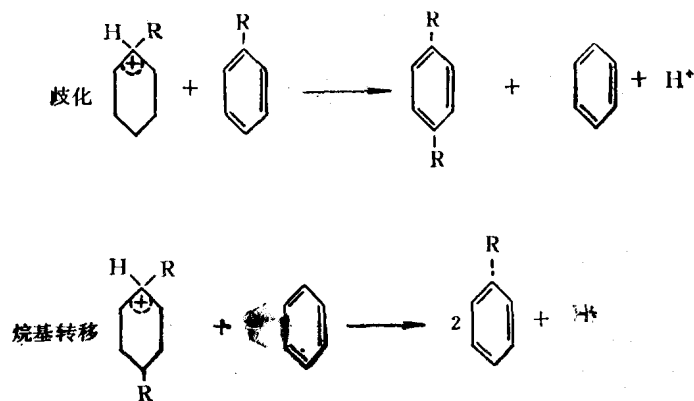
2. 正碳离子的进一步反应

离子化的反应物具有强的电荷中心，所以具有较高的反应活性，从而能进一步发生各种类型的反应。

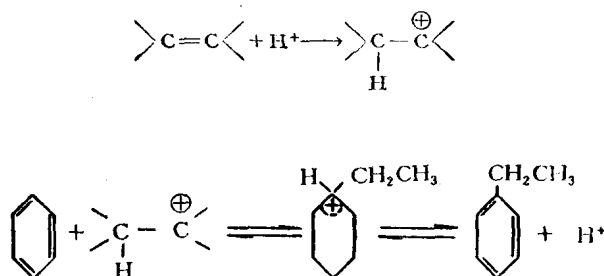
(1) 异构化反应 在正碳离子寿命的期限内，与苯环相连的烷基可以转移到芳核的另一位置上形成平衡物，最后脱去质子形成异构烃混合物。



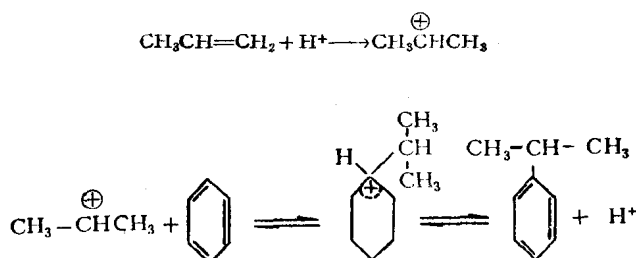
(2) 歧化与烷基转移反应 一个烷基芳烃正碳离子上的烷基转移到另一个烷基芳烃上去，然后此烷基芳烃再脱去质子，生成与原来不同烷基数的两种芳烃。



(3) 烷基化反应 首先烷基化剂在催化剂上形成正碳离子, 然后此正碳离子再加成到苯环上去形成 σ 络合物, 最后中间络合物脱去质子生成烷基芳烃。



若用其它烯烃为烷基化剂, 其正碳离子的稳定性次序为 $(CH_3)_3C^+ > (CH_3)_2CH^+ > CH_3CH_2^+$, 因此主要是生成支链化的烷基苯。例如:



由于芳烃的异构化、歧化、烷基转移和烷基化反应都是在酸性催化剂上按离子机理进行的, 正碳离子非常活泼, 在其寿命期限内可以参加多种反应, 这就是造成各类芳烃转化反应产物相当复杂的原因。至于不同转化反应之间的竞争, 则取决于离子寿命和它在有关反应中的活性。

二、芳烃转化反应的催化剂

芳烃转化反应是酸碱型催化反应。酸式催化反应是反应物分子首先在酸性催化剂作用下形成正碳离子。催化剂的活性往往与催化剂表面的酸浓度、酸强度和酸存在的形态有关。

在芳烃转化反应中, 芳烃分子中的苯环具有电子云密度较大的部位, 因而有给出电子的可能, 故芳烃是具有碱性的物质。在酸性催化剂存在下, 芳烃和催化剂相互结合而促成转化反应的进行, 所采用的催化剂主要有以下几种。

(1) 无机酸 如 H_2SO_4 、 HF 、 H_3PO_4 等, 此种催化剂活性较高, 反应可在低温液相中进行, 缺点是腐蚀性大。

(2) 酸性卤化物 如 $AlBr_3$ 、 $AlCl_3$ 、 BF_3 等, 这类催化剂一般都与该卤化物相对应的酸共同使用。主要用于芳烃烷基化和异构化等反应, 反应在较低温度和液相中进行, 缺点也是具有强腐蚀性。

(3) 固体酸催化剂

1) 浸附在载体上的质子酸 常用的有磷酸-硅藻土、磷酸-硅胶几种催化剂, 主要用于烷基化反应, 活性不如液体酸高。

2) 浸附在载体上的酸性卤化物 如载于载体上的 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 BF_3 、 $FeCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等, 应用这类催化剂时必须以相应的卤酸作助催化剂。

3) 混合氧化物催化剂 常用的是 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 也称硅酸铝催化剂。主要用于异构化和烷基化反应, 价格便宜, 但活性较低需在高温下进行。

4) 贵金属-氧化硅-氧化铝催化剂 主要有 $\text{Pt-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 它不仅具有酸功能, 也具有加氢、脱氢功能。主要用于异构化反应。

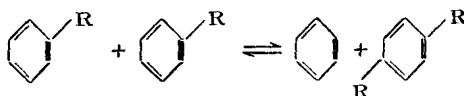
5) 分子筛催化剂 分子筛又称泡沸石, 为结晶形的硅铝酸盐, 具有一定的几何构型, 其通式为 $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 随着金属氧化物 $\text{M}_{2/n}\text{O}$ 、 Al_2O_3 、 SiO_2 三者的数量比例不同, 分子筛类型也不同。目前研制成功的有A型、X型、Y型和ZSM系列分子筛。分子筛催化剂广泛应用于异构化、歧化与烷基转移和烷基化等芳烃转化反应。

复习思考题

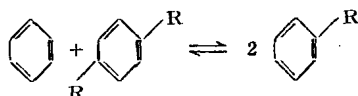
1. 简述芳烃转化反应的机理。
2. 芳烃转化反应的催化剂主要有哪几种? 各催化剂由哪些组分组成? 主要用于何种反应?

第三节 芳烃歧化与烷基转移

芳烃歧化是指两个相同芳烃分子在酸催化剂作用下, 一个芳烃分子上的侧链烷基转移到另一个芳烃分子上去的反应。



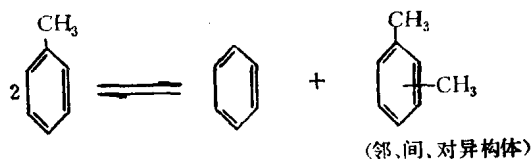
烷基转移则是指两个不同的芳烃分子之间发生烷基转移的过程。



由此可见, 歧化和烷基转移实际互为逆反应。这类反应能被许多酸催化剂催化, 在基本有机化工中广泛应用, 其中工业化意义最大的是甲苯歧化制苯和二甲苯, C_9 芳烃的烷基转移制二甲苯。

一、歧化反应的历程

甲苯歧化通常是指两个分子的甲苯, 在固体酸性催化剂存在下进行气相反应, 生成一分子苯和一分子二甲苯。



主要副反应是生成的二甲苯歧化生成甲苯和三甲苯、甲苯又生成苯

