

● 蒋登高 章亚东 周彩荣 主编

精细有机合成反应及工艺



化学工业出版社
精细化工出版中心

精细有机合成反应及工艺

蒋登高 章亚东 周彩荣 主编

化学工业出版社
精细化工出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

精细有机合成反应及工艺/蒋登高,章亚东,周彩荣
主编. —北京:化学工业出版社,2001.8
ISBN 7-5025-3353-2

I.精… II.①蒋… ②章… ③周… III.精细化
工-有机合成 IV.TQ203

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 041292 号

精细有机合成反应及工艺

蒋登高 章亚东 周彩荣 主编

责任编辑:高 钰

责任校对:顾淑云

封面设计:田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 19 字数 470 千字

2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月北京第 1 次印刷

印 数:1—5000

ISBN 7-5025-3353-2/G·906

定 价:32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

精细有机合成是化工学科近十多年来得到迅速发展的领域之一,该领域涉及面广,新的合成理论(包括催化理论)发展很快,新的、先进的合成技术和工艺也在迅速涌现。精细有机合成反应及工艺是化工类精细化工专业学生必修的专业基础课。

本书编写的指导思想:力求做到理论严谨、内容丰富、重点明确,实用性强,深入浅出,便于自学,适用于化工类本、专科生及化工专业自学考试教材,以及精细有机合成领域生产、技术人员及研究人员的参考书。

本书在编写中,注意弥补现有图书理论论述过于深奥,内容过多,重点不明确以及工艺介绍较少等方面的不足,采取如下手段进行编写:①在分章上,注意整体与局部的划分和衔接,内容编写上先总述有机反应基本理论,然后再用这些基本理论指导并引深至单元反应。②为使学习者便于掌握重点,每章篇首都编写内容提要,使学习者尤其是自学者能一目了然,便于抓着重点。每章末尾均有小结,以帮助对该章重点内容的掌握和难点部分的消化,达到便于自学的目的。③在内容上,注意吸收本学科相关图书的精华,同时又把本学科最新理论和技术编入教材,注意剔除陈旧的理论或已淘汰的合成技术。④在内容结构上,注意把反应类型相同或相近的单元反应编在一起,使学习者能做到触类旁通,在教学时也能适当缩短学时。⑤在语言上达到表述清晰、准确、逻辑性强。

本书由蒋登高、章亚东、周彩荣主编,并负责审稿和定稿。蒋登高编写第10、12、13章,章亚东编写第1、2、3、6、16章,周彩荣编写第4、7、8章,王雷编写第9、11章,李雯编写第14、15章,韩志慧编写第5章。

在编写过程中,由于时间仓促及编者水平有限,书中不当之处在所难免,诚恳欢迎广大读者批评指正。

编者

2001年3月

内 容 提 要

本书主要论述了精细化学品研制和生产过程常用的基本单元反应,详细阐明了各单元反应理论、影响反应的诸多因素、合成设计技巧以及工业生产实例。全书共分 16 章,即精细化学品合成原料来源,精细有机合成反应理论,磺化与硫酸化,硝化反应,卤化反应,烷基化反应,酰化反应,重氮化与偶合,加氢反应,还原反应,氧化反应,氨解,羟基化反应,酯化反应,缩合反应和有机合成设计原理和方法。

本书可作为化工工艺专业、精细化工专业以及制药工程专业等本科生教材,也可作为高等教育自学考试化工类专业学生自学教材。此外,本书也可作为从事化工、轻工、环保、化学、制药、功能材料等领域教学、科研和工程技术人员的参考书。

目 录

1 精细化学品合成原料来源	1	3.2.4 其他	64
1.1 天然气和石油	1	3.3 磺化及硫酸盐化反应历程	65
1.1.1 石油蒸馏	1	3.3.1 磺化反应历程	65
1.1.2 石油加工反应	2	3.3.2 硫酸盐化反应历程	68
1.1.3 天然气	3	3.3.3 磺氧化和磺氯化反应历程	69
1.1.4 重要的烯烃——乙烯、丙烯和 丁烯	3	3.4 影响因素	70
1.1.5 重要的芳烃——苯、甲苯、二甲苯 ..	7	3.4.1 有机化合物的结构	70
1.2 煤	10	3.4.2 磺化剂的浓度和用量	72
1.2.1 煤焦油化工产品	10	3.4.3 磺基的水解与异构化	73
1.2.2 费-托反应	10	3.4.4 添加剂	74
1.2.3 煤的氢化	11	3.5 磺化方法及硫酸化方法	75
1.2.4 碳化物	11	3.5.1 磺化方法	75
1.3 蜡和油脂	11	3.5.2 硫酸化方法	78
1.4 碳水化合物	13	3.6 磺酸的分离	79
1.4.1 糖类和糠醛	14	3.6.1 加水稀释法	79
1.4.2 淀粉	15	3.6.2 直接盐析法	80
1.4.3 纤维素	16	3.6.3 中和盐析法	80
1.4.4 树胶	17	3.6.4 脱硫酸钙法	80
2 精细有机合成反应理论	18	3.6.5 萃取分离法	80
2.1 有机反应基础知识	18	3.7 反应实例	81
2.1.1 共价键及其特性	18	3.7.1 用三氧化硫磺化生产十二烷基 苯磺酸钠	81
2.1.2 电子效应及空间效应	20	3.7.2 用氯磺酸或三氧化硫硫酸盐化 生产脂肪醇硫酸钠	82
2.1.3 酸碱理论与亲电、亲核试剂	24	3.7.3 用共沸去水磺化法生产苯 磺酸	83
2.1.4 有机活性中间体稳定性原理及 应用	25	3.7.4 萘系磺酸化合物的生产	84
2.1.5 催化剂与溶剂	29	4 硝化反应	85
2.2 有机反应理论	30	4.1 概述	85
2.2.1 饱和碳原子上的亲核取代反应	30	4.1.1 硝化特点	85
2.2.2 脂肪族亲电取代反应	41	4.1.2 硝化的方法	85
2.2.3 芳香族化合物亲电取代反应	43	4.2 硝化反应理论	86
2.2.4 芳香族亲核取代反应	54	4.2.1 硝化剂的活性质点	86
3 磺化及硫酸化	62	4.2.2 硝化反应机理	86
3.1 概述	62	4.2.3 硝化动力学	87
3.2 磺化剂、硫酸化剂	62	4.3 硝化反应的影响因素	88
3.2.1 三氧化硫	63	4.3.1 被硝化物的性质	88
3.2.2 硫酸和发烟硫酸	64	4.3.2 硝化剂	88
3.2.3 氯磺酸	64		

4.3.3	温度	89	5.5.1	卤素置换羟基	114
4.3.4	搅拌	89	5.5.2	卤素置换磺酸基	115
4.3.5	相比与硝酸比	89	5.5.3	卤素置换重氮基	115
4.3.6	硝化副反应	90	5.6	氟化、溴化和碘化	116
4.4	工业硝化	90	5.6.1	氟化	116
4.4.1	硫酸的脱水值	90	5.6.2	溴化	117
4.4.2	废酸计算浓度	91	5.6.3	碘化	118
4.4.3	混酸配制	92	6	烷基化反应	120
4.4.4	硝化操作	92	6.1	概述	120
4.4.5	硝化反应器	92	6.2	烷基化反应的基本原理	120
4.4.6	硝化产物的分离	93	6.2.1	芳环上的 C-烷基化反应	120
4.4.7	废酸处理	93	6.2.2	氨或胺上的 N-烷基化反应	126
4.4.8	硝化异构产物分离	93	6.2.3	O-烷基化反应	129
4.5	反应实例	94	6.3	相转移烷基化反应	131
4.5.1	硝基氯苯的合成	94	6.3.1	概述	131
4.5.2	硝基苯的合成	95	6.3.2	相转移催化原理及烷基化反应	131
4.5.3	用浓硝酸的硝化-1-硝基萘醌的制备	96	6.4	工业应用实例	133
4.5.4	用稀硝酸的硝化——蓝色基 BB 的制备	96	6.4.1	长链烷基苯的生产	133
4.6	其他引入硝基的方法	96	6.4.2	异丙苯	135
4.6.1	磺基的取代硝化	96	6.4.3	2-异丙基萘	137
4.6.2	重氮基的取代硝化	97	6.4.4	其他	138
4.7	亚硝化反应	97	7	酰化反应	139
4.7.1	亚硝化反应机理	97	7.1	概述	139
4.7.2	典型的亚硝化反应	98	7.1.1	酰化反应的定义	139
5	卤化反应	100	7.1.2	酰化剂	139
5.1	概述	100	7.1.3	酰化反应历程	139
5.2	脂肪烃及芳香烃侧链的取代卤化	100	7.1.4	酰化剂和被酰化物的反应活性	140
5.2.1	卤化热力学	100	7.2	氮酰化反应	140
5.2.2	卤化动力学	101	7.2.1	用羧酸的氮酰化	141
5.2.3	反应历程	102	7.2.2	用酸酐的氮酰化	141
5.2.4	影响因素	103	7.2.3	用酰氯的氮酰化	141
5.2.5	反应实例	104	7.2.4	用其他酰化剂的氮酰化	143
5.3	芳环上的取代卤化	105	7.2.5	氮酰化反应终点	143
5.3.1	反应动力学	105	7.2.6	酰基的水解	144
5.3.2	反应历程	107	7.2.7	反应实例	144
5.3.3	影响因素	108	7.3	碳酰化反应	145
5.3.4	反应实例	109	7.3.1	碳酰化影响因素	145
5.4	加成卤化	111	7.3.2	用羧酸酐的碳酰化	146
5.4.1	卤素对双键的加成	112	7.3.3	用酰氯的碳酰化	146
5.4.2	卤化氢对双键的加成	112	7.3.4	用其他酰化剂的碳酰化	146
5.4.3	次氯酸对双键的加成	113	7.4	反应实例	147
5.5	置换卤化	114	7.4.1	米氏酮的合成	147
			7.4.2	α -萘乙酮的合成	147
			8	重氮化及偶合反应	148

8.1 概述	148	10.1 概述	179
8.1.1 重氮化反应定义和特点	148	10.2 在电解质溶液中的铁屑还原	179
8.1.2 重氮盐的结构及性质	148	10.2.1 反应历程	180
8.1.3 偶合反应的定义和特点	150	10.2.2 影响因素	180
8.2 重氮化反应	150	10.2.3 适用范围	181
8.2.1 重氮化反应机理	150	10.2.4 工业实例	182
8.2.2 重氮化反应动力学	151	10.3 锌粉还原	182
8.2.3 影响重氮化反应的因素	151	10.3.1 反应历程	183
8.2.4 重氮化方法	152	10.3.2 工业实例	183
8.3 偶合反应	153	10.4 含硫化合物还原	184
8.3.1 偶合反应的机理	153	10.4.1 硫化物还原	184
8.3.2 偶合反应动力学	153	10.4.2 含氧硫化物还原	186
8.3.3 影响偶合反应的因素	155	10.5 水合肼还原	187
8.3.4 偶合反应终点控制	157	10.5.1 W-K-黄鸣龙还原	187
8.4 反应实例	157	10.5.2 水合肼催化还原	188
8.4.1 酸性橙 II 的合成	157	10.6 其他还原方法	188
8.4.2 酸性嫩黄 G 的合成	158	10.6.1 金属氢化物还原	188
9 加氢反应	159	10.6.2 醇铝还原	189
9.1 概述	159	10.6.3 硼烷还原	189
9.2 加氢反应历程和动力学	160	10.6.4 电化学还原	189
9.2.1 加氢反应历程	160	11 氧化反应	190
9.2.2 加氢反应动力学	161	11.1 概述	190
9.2.3 加氢反应影响因素	162	11.2 空气液相氧化反应	191
9.3 加氢催化剂	164	11.2.1 反应历程	191
9.3.1 催化剂的种类	164	11.2.2 烃类自动氧化的产物	192
9.3.2 催化剂制备	165	11.2.3 自动氧化的主要影响因素	192
9.3.3 催化剂的使用	166	11.2.4 液相空气氧化反应	194
9.4 不饱和烃的加氢	167	11.2.5 有机过氧化氢物的制备	194
9.4.1 碳-碳双键加氢	167	11.2.6 醇的制备	196
9.4.2 芳烃加氢	168	11.2.7 羧酸的制备	197
9.5 含氧化合物加氢	169	11.2.8 络合催化氧化	198
9.5.1 脂肪醛、酮的加氢	169	11.2.9 空气液相氧化的优缺点	199
9.5.2 脂肪酸及其酯的加氢	170	11.3 空气气固接触催化氧化反应	199
9.5.3 芳香族含氧化合物的加氢	171	11.3.1 催化剂	200
9.6 含氮化合物的加氢	172	11.3.2 气固催化氧化反应器	200
9.6.1 腈的加氢	172	11.3.3 芳烃气相空气氧化	201
9.6.2 硝基化合物的加氢	173	11.3.4 烯烃气相环氧化	203
9.7 液相加氢工艺	173	11.3.5 烃类氨氧化	206
9.7.1 液相加氢反应器	174	11.4 化学氧化反应	208
9.7.2 液相加氢生产过程	175	11.4.1 化学氧化法的特点	208
9.8 气相加氢工艺	176	11.4.2 化学氧化剂类型	208
9.8.1 气相加氢反应器	176	11.4.3 高锰酸钾	208
9.8.2 气相加氢过程	176	11.4.4 二氧化锰	210
10 还原	179	11.4.5 三价硫酸锰	210

11.4.6	重铬酸钠	210	13.5.3	金属-氧络合物	239
11.4.7	硝酸	211	13.6	烃类氧化法制酚	239
11.4.8	过氧化氢	212	13.6.1	异丙苯法合成苯酚	239
12	氨解反应	214	13.6.2	间甲酚的生产	240
12.1	概述	214	13.7	由芳羧酸合成羟基化合物	241
12.2	氨解反应的基本原理	214	13.8	烷氧基化与芳氧基化	242
12.2.1	脂肪族化合物氨解动力学及 反应历程	214	13.8.1	烷氧基化	242
12.2.2	芳香族化合物氨解动力学与 反应历程	215	13.8.2	芳氧基化	243
12.3	影响因素	218	13.9	酚类的变色原因及其防止	244
12.3.1	胺化剂	218	13.10	醇类和酚类的分析鉴定	244
12.3.2	卤化物的活泼性	219	14	酯化反应	246
12.3.3	溶解度与搅拌	220	14.1	概述	246
12.3.4	温度	220	14.2	羧酸法	246
12.4	氨解方法	220	14.2.1	反应类型	246
12.4.1	卤代烃氨解	221	14.2.2	反应历程	247
12.4.2	醇与酚的氨解	221	14.2.3	影响因素	247
12.4.3	硝基与磺基的氨解	223	14.2.4	酯化反应装置	249
12.4.4	芳环上的直接氨解	224	14.2.5	工业实例——乙酸乙酯的连续 酯化工艺	250
12.4.5	羰基化合物的氨解	224	14.3	羧酸酐法	251
12.5	应用实例	226	14.4	酰氯法	252
12.5.1	脂肪胺的制备	226	14.5	酯交换法	252
12.5.2	环胺的制备	227	14.5.1	影响因素	253
12.5.3	芳胺的制备	227	14.5.2	工业实例	253
12.6	胺类化合物的分析与鉴定	229	14.6	羧酸盐与氯烷的酯化法	254
13	羟基化反应	230	14.7	直接由羧酸及烯烃制取酯	255
13.1	概述	230	14.8	腈的醇解	255
13.2	卤化物的水解羟基化	230	14.9	烯酮法	256
13.2.1	氯化物的水解	230	15	缩合反应	257
13.2.2	氯化物水解过程与反应选择 性的控制	231	15.1	概述	257
13.2.3	应用实例	232	15.2	醛酮缩合反应	258
13.3	芳磺酸盐的碱熔	233	15.2.1	羟醛缩合	258
13.3.1	碱熔工艺概述	233	15.2.2	Mannich 缩合	260
13.3.2	碱熔的反应历程和动力学	234	15.3	醛酮与羧酸及其衍生物的缩合反应	260
13.3.3	影响因素	234	15.3.1	Perkin 反应	260
13.3.4	应用实例	235	15.3.2	Knoevenagel-Doebner 反应	261
13.4	芳伯胺和重氮盐的羟基化	237	15.3.3	Darzens 反应	262
13.4.1	羟基置换氨基	237	15.4	醛酮与醇的缩合反应	262
13.4.2	羟基置换重氮基	238	15.5	酯的缩合反应	263
13.5	芳环上直接羟基化	238	15.5.1	酯-酯缩合	264
13.5.1	亲电取代	239	15.5.2	酯-酮缩合	264
13.5.2	自由基取代	239	15.6	烯键参加的缩合反应	265
			15.6.1	Prins 缩合	265
			15.6.2	Diels-Alder 反应	265

15.7 成环缩合反应	267	16.4.6 利用分子的对称性切断	282
15.7.1 蒽醌及其衍生物的制备	267	16.4.7 常见几种物质的逆向切断	
15.7.2 苯绕蒽醌的制备	269	方法	283
16 有机合成设计基本原理和方法	270	16.5 官能团的保护	286
16.1 概述	270	16.6 导向基的作用	287
16.2 有机合成与工业合成	270	16.6.1 活化导向	287
16.2.1 有机合成的任务和意义	270	16.6.2 钝化导向	288
16.2.2 工业合成	271	16.6.3 封闭特定位置进行导向	288
16.3 有机合成基本知识	271	16.7 立体化学的选择性和控制	288
16.3.1 基础有机合成反应	271	16.8 合成设计路线的评价标准	290
16.3.2 合成设计常用术语	275	16.8.1 合成步数和反应总收率	290
16.4 逆向合成路线设计技巧	278	16.8.2 原料和试剂的选择	291
16.4.1 优先考虑碳架的形成	278	16.8.3 中间体的分离与稳定性	292
16.4.2 碳-杂键优先切断	280	16.8.4 过程装备条件	292
16.4.3 靶分子活性部位应先切断	280	16.8.5 安全度	292
16.4.4 添加辅助基团再切断	281	16.8.6 环境保护	293
16.4.5 回推到适当阶段再切断	282	主要参考文献	294

1 精细化学品合成原料来源

提要：本章着重介绍从石油和天然气中获得的七种基本化工原料，从这些原料出发，便可生产出大批现代工业所需要的有机化工产品。这七种基本原料最重要的是乙烯、丙烯和苯，其次则是甲烷、丁烯、甲苯、二甲苯。精细化学品合成原料除以上渠道来获得外，另还有一些重要来源，如：煤、脂肪、油类及碳水化合物等。

1.1 天然气和石油

从天然气和石油制得的七种基本化工原料是庞大的有机化学工业的基础，这七种基本原料是乙烯、丙烯、丁烯、苯、甲苯、二甲苯和甲烷。乙烯、丙烯和丁烯都是烯烃，可以由天然气和石油中得到。苯、甲苯、二甲苯都是芳烃，主要来自石油，少部分由煤中取得。甲烷则来自天然气。就世界范围而言，由天然气还是由石油中取得烯烃，取决于天然气的资源和对汽油的需求量。据统计，当前约占90%的世界有机化工产品，其原料系来自天然气和石油。

1.1.1 石油蒸馏

从油田开采出来未经加工的石油称为原油，原油一般为褐红色至黑色的粘稠液体，具有特殊气味，相对密度为0.75~1.0，不溶于水。虽然它的成分复杂，其组成也因产地而异，但主要成分是烃类（烷烃和环烷烃，个别产地还有芳香烃）。原油一般按沸点的不同分馏成不同的馏分，如汽油、煤油、柴油、润滑油、石蜡、凡士林、沥青等石油产品。由于原油的组成不同，对加工产品的需要也不同，所以所分馏的石油馏分也不同，大致情况可见表1-1。

表 1-1 石油的分馏产物

名 称		大致组成	沸点范围 /℃	用 途
石油气		C ₁ ~C ₄	40 以下	燃料、化工原料
粗 汽 油	石 油 醚	C ₅ ~C ₆	40~60	溶 剂
	汽 油	C ₇ ~C ₉	60~205	内燃机燃料
	溶 剂 油	C ₉ ~C ₁₁	150~200	溶剂(溶解橡胶、油漆等)
煤 油	航空煤油	C ₁₀ ~C ₁₅	145~245	喷气式飞机燃料油
	煤 油	C ₁₁ ~C ₁₆	160~310	民用、燃料、工业洗涤剂
柴 油		C ₁₆ ~C ₁₈	180~350	柴油机燃料
机 械 油		C ₁₆ ~C ₂₀	350 以上	机械润滑
凡 士 林		C ₁₈ ~C ₂₂	350 以上	制药、防锈涂料
石 蜡		C ₂₀ ~C ₂₄	350 以上	制皂、蜡烛、蜡纸、制脂肪酸等
燃 料 油			350 以上	船用燃料，锅炉燃料
沥 青			350 以上	防腐绝缘材料、铺路及建筑材料
石 油 焦				制电石、碳精棒，用于冶金工业

1.1.2 石油加工反应

(1) 裂解和重整 这类反应都是在催化剂存在下完成的。用于裂解的催化剂是硅胶-氧化铝，用于重整的催化剂是载在氧化铝上的铂或铂-铼。所谓催化裂解就是在催化剂存在下将石油裂解成小分子，其中有部分是脱氢产物，所用温度大约在 450~550℃。典型的重石脑油（沸点 150~200℃）和粗柴油（沸点 200~400℃）原料在裂解以后主要得到适宜作汽油的异烷烃，此外还有正、异烯烃和 C₃ 以上的正烷烃，仅生成丙烯和少量的乙烯。催化重整时原料分子的碳原子数不变，例如可以由环己烷得到苯。这一过程比催化裂解复杂，不仅取代环己烷可被转化成取代苯，直链烷烃如正己烷也可环构化成芳烃，如甲苯，而且还可以从取代环戊烷得到环增大的芳烃。如果以重石脑油为重整原料，则生成甲基萘。与催化裂解相似，催化重整也是碳正离子反应，只是后者有利于形成芳烃。

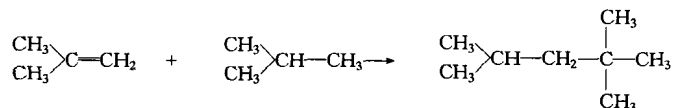
加氢裂解所用的是另一种催化剂。裂解反应在氢气环境中在 6~10MPa 条件下进行，氢的存在可以防止催化剂“焦化”，因而可允许采用较宽范围的原料，如可以采用重馏分，并且可以使不需要的硫、氮、氧的化合物转化成 H₂S、NH₃ 和 H₂O。加氢裂解所得到的产物是烷烃而不是烯烃，其中芳烃的含量不多，硫的含量也很低，可用来作为喷气式飞机和柴油机的燃料，这些内燃机都要求使用少含芳烃和不含硫的燃料。

热裂解始于 1912 年，它不加催化剂，温度高达 800℃，当以石脑油为原料时，得到的是 C₂、C₃ 与 C₄ 烯烃和相对低收率的汽油，直到被催化裂解法取代以前，长时期以来一直沿用此法生产汽油。目前无论是石脑油，还是烷烃原料，均已广泛采用新的裂解方法。

新老裂解法的差别很大，老法使用的是重原料，需要相对低的温度和高的压力，以最大限度减少气体生成和提高汽油产量；新法使用的是轻液体原料或气体原料，需要高温（850~900℃）和低压，以最大限度提高气体收率。在低于大气压力下操作是不利的，因为一旦发生小量泄漏会导致形成烃类/空气爆炸混合物。催化剂的焦化是潜在的主要问题，作为惰性稀释剂通入蒸气，即可降低反应物的分压，也可发生水-煤气反应而减少催化剂的焦化。另外，缩短反应时间也可减轻焦化。需要指出，热裂解法乃是将天然气中的乙烷、丙烷转化成烯烃的惟一途径。粗柴油的裂解采用的也是热裂解法。催化裂解与热裂解的裂解历程不同，前者的中间体是正离子，而热裂解属于自由基反应。

(2) 聚合 由裂解所产生的低分子量烯烃发生二聚和三聚，即得到可作为汽油使用的产物，第二次世界大战时这一方法在生产航空燃料方面曾起过重要作用，近年来该方法被用于进行丙烯的三聚和四聚，得到的聚合物作为烷化剂引入苯环中，再经磺化即制成洗涤剂。

(3) 烷化 由两分子烯烃发生的聚合反应已经被更为先进的烷化反应所取代。烷化反应是在一分子烷烃与一分子烯烃之间进行的，在付列德尔-克拉夫茨反应（简称付-克反应）催化剂（如 H₂SO₄、HF）存在下，烯烃（如异丁烯）和支链烷（如异丁烷）发生烷化反应：



同时得到 2,3,4- 与 2,3,3-三甲基戊烷，2,2,4-三甲基戊烷（异辛烷）。反应过程中，由于碳正离子中间体将优先攻击叔碳原子，得到的产物是高度支链化的，因而具有高的辛烷值。辛烷值是表示汽油在引擎中燃烧时的抗震性指标。将汽油样品与用抗震性很大的异辛烷（辛烷值规定为 100）和抗震性很小的正庚烷（辛烷值规定为 0）配成的混合液在标准引擎中进行

比较，抗震性与样品相等的混合液中所含异辛烷的体积分数，即为该样品的辛烷值。例如，一种汽油样品的抗震性与 78% 异辛烷和 22% 正庚烷的混合液相等，则该样品的辛烷值为 78。

(4) 脱氢、异构化、焦化和氢化处理 脱氢这个术语可用来描述所有形式的裂解与重整，不过一般在炼油厂中则常常是指由乙苯制苯乙烯，或由丁烯制丁二烯的脱氢反应。如果将裂解和重整都作为脱氢反应归类，无疑它将成为已实现工业化的最重要的化学反应。

异构化是指把直链化合物转化为支链化合物的反应。需要说明的是，异构化中不涉及碳原子数的改变，只涉及结构的异化。

焦化用于从炼油厂蒸气中除去金属。在隔绝空气条件下加热，可“裂解脱去”烃类，金属则留在“焦炭”上。

氢化处理使石油馏分中的硫、氧、氮的化合物转化成挥发性气体 H_2S 、 H_2O 和 NH_3 。其他炼制过程如重整反应中也需要通入氢气。

1.1.3 天然气

天然气是蕴藏在地层内的可燃气体。根据甲烷含量的不同，天然气可分为两种，一种称为干天然气，含甲烷 86%~99%（体积）；另一种称为湿天然气，除含甲烷 60%~70% 外，还含有一定量的乙烷、丙烷、丁烷等气体。天然气是很好的气体燃料，也是重要的化工原料。

甲烷是天然气的主要成分，可以用它经“蒸气重整”得到合成气。乙烷也是天然气的成分，可用来生产乙烯。

1.1.4 重要的烯烃——乙烯、丙烯和丁烯

乙烯、丙烯和丁烯都是最重要的烯烃，它们是有机关成中的重要基本原料，都是高分子合成中的重要单体，也是合成树脂、合成纤维和合成橡胶中的最主要原料。石油裂解工业提供和保证了乙烯、丙烯和丁烯作为重要工业原料的来源。反过来说，因为有了可靠和充沛的工业原料来源，它们在工业上的应用就得到了越来越多的研究和开发。这些烯烃在一个国家的产量往往代表着这个国家化学工业的水平和规模。但是发展还是不平衡的，乙烯的需求量更多些，因此在石油裂解工业的设计中，丙烯、丁烯以及戊烯等往往作为副产品生产。在实际生产过程中还要根据各种产品需求量的变化来调整生产的工艺过程。

(1) 由乙烯得到的化工产品 由乙烯得到的产品可分为三大类，第一类包括乙烯的聚合和齐聚，大约占乙烯产量的 60% 用于生产聚合物。乙烯的聚合物按反应条件及产品规格又分为低密度聚乙烯和高密度聚乙烯，前者是在氧或过氧化物催化剂存在下按自由基历程在高压下聚合（约 12MPa 和 200℃）得到的，后者是在烷基金属催化剂或是载于二氧化硅或氧化铝上的金属氧化物催化剂存在下于 0.1~0.5MPa 低压聚合得到的。三乙基铝与乙烯反应得到三烷基铝，链的分子量分配在某种程度上是可以控制的。由三烷基铝与氧反应得到烷氧基铝，进一步水解则得到含偶数碳原子的直链脂肪醇。另一方面，在乙烯存在下将三烷基铝加热到 280~300℃，则得到直链 α -烯烃，这类化合物对于生产低磷酸盐含量可生物降解的洗涤剂是重要的。 α -烯烃的齐聚三聚体则是合成润滑剂的重要成分。齐聚是指含不饱和键的化合物在催化剂作用下反应生成低分子量聚合物亦即齐聚物的过程。它与高分子化学中的聚合反应基本相似。随所用单体不同，可分为采用同一单体的均齐聚与采用不同单体的共齐聚，得到的都是齐聚物。齐聚物与

高聚物的主要区别是产品的分子量远较高聚物低。齐聚在工业上已得到广泛应用，它主要应用于生产各种不同结构的高碳烯烃，包括直链和支链烯烃。

由乙烯得到的第二类产品是乙烯的加成反应产物及其衍生物，第三类产品是乙烯的其他反应如氧化、烷基化、羰基化等反应产物，其基本的化学过程见图 1-1。

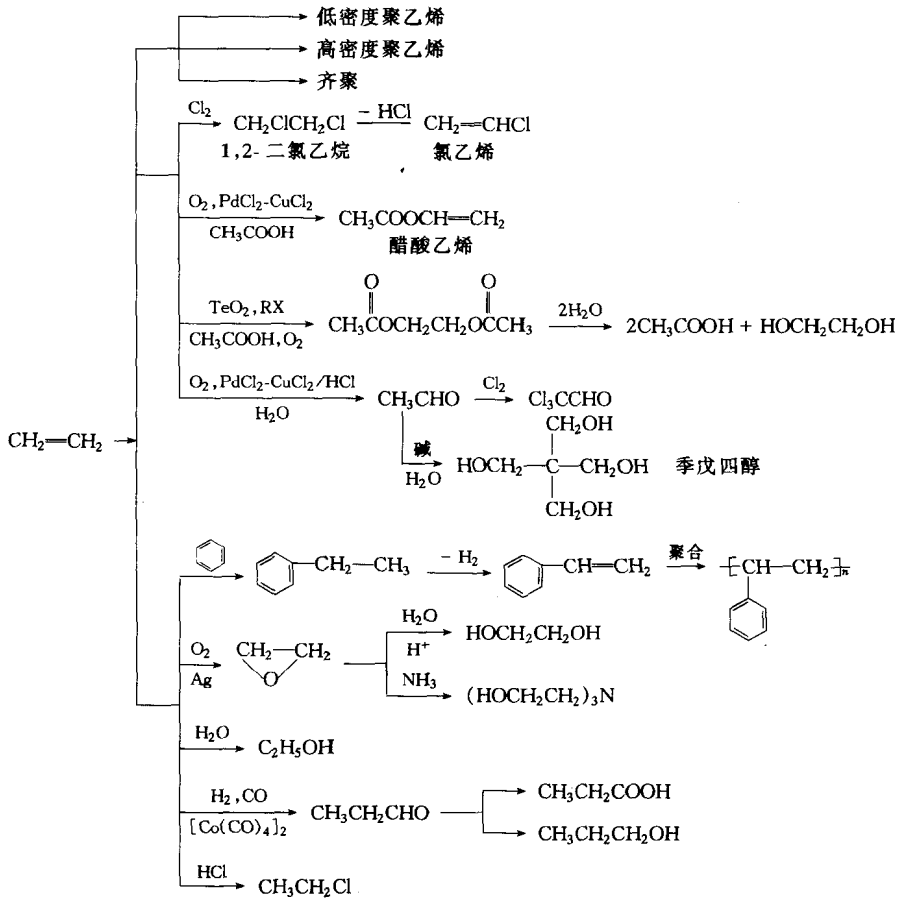


图 1-1 由乙烯得到的若干化学品

此外，由乙烯还可得到其他有机化工原料，如图 1-2 所示。

(2) 由丙烯得到的化工产品 丙烯是仅次于乙烯的另一重要脂肪族原料，它是由乙烷与丙烷热裂解生产乙烯时得到的副产物，或是催化裂解其他炼油产品时的副产物。许多年来未曾找到丙烯的重要用途，因而仅能以副产品出售，甚至作为燃料处理。这样低的使用价值刺激了化学家的创造性，经过努力，开发了许多化工产品（见图 1-3），虽然如此，目前丙烯的价格仍低于乙烯。

(3) 由 C_4 馏分得到的化工产品 从数量上来看，由 C_4 馏分提供的化工产品要比乙烯、丙烯小的多，然而利用 C_4 馏分可获得重要的合成橡胶原料。天然气裂解馏分中的脂肪族化合物仅有 5% 是正丁烷，因此只有少量 C_4 烃来自天然气，其余则是来自石油的催化裂解，石脑油的蒸气裂解，以及在炼油厂的催化重整和催化分解过程中作为副产物所排出的气体。 C_4 馏分中的主要组成是正丁烷，1-丁烯，2-丁烯及 1,3-丁二烯，这些化合物在某种程度上可以相互转换。其用途分别为：丁烯是烷化汽油的原料，并可用于有机合成；异丁烷也可用于

烷基化，1-丁烯、2-丁烯的混合物可被用来脱氢制成1,3-丁二烯。

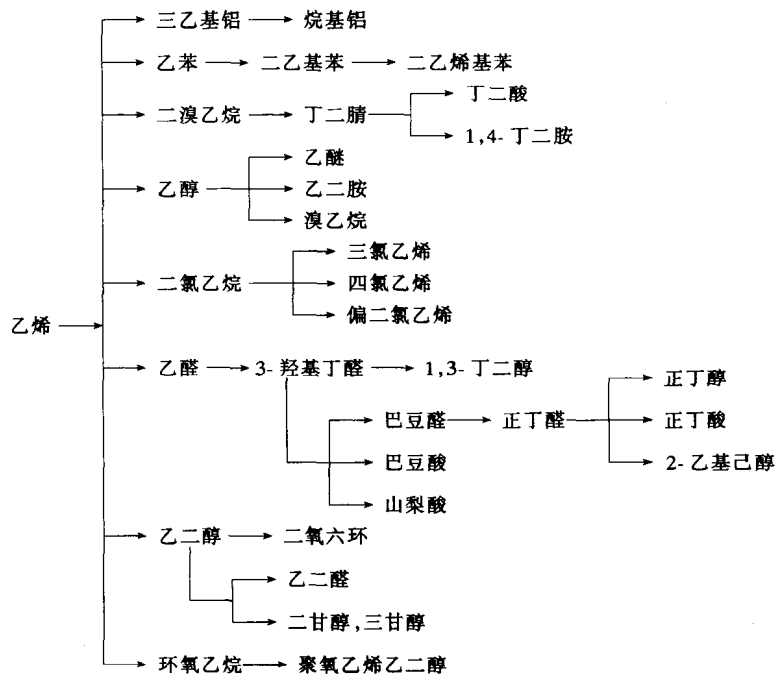


图 1-2 由乙烯可得到有机化工原料

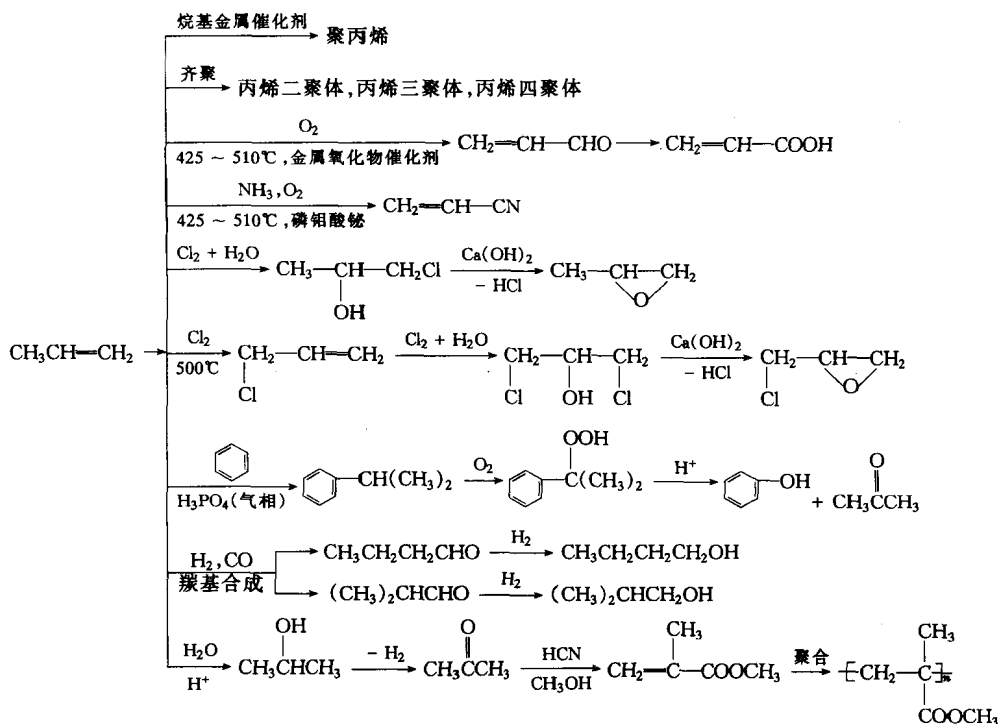
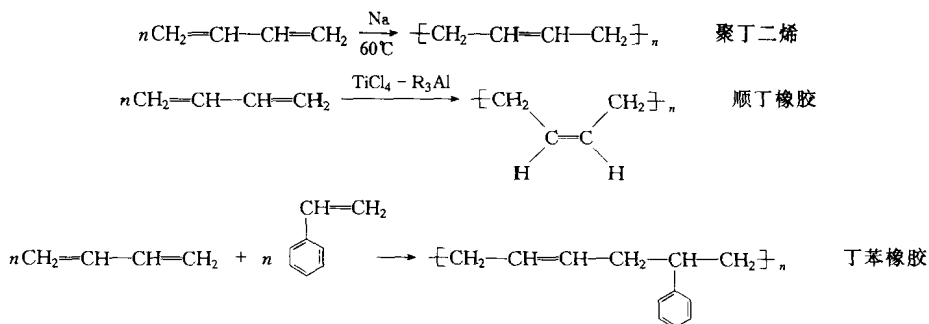


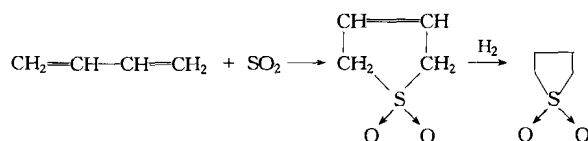
图 1-3 由丙烯得到的化工产品

① 由丁二烯得到的化工产品。丁二烯是最重要的 C_4 烃，它的最重要用途是合成橡胶。



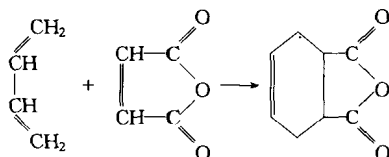
丁二烯还可以与丙烯腈共聚制备丁腈橡胶，还可以与丙烯腈、苯乙烯共聚制备 ABS 树脂^①。

丁二烯与二氧化硫作用，接着加氢制得四亚甲基砜（环丁砜），可用来从石油加工厂的馏分中萃取芳香化合物。



2mol 或 3mol 丁二烯环构化分别得到 1,5-环辛二烯和 1,5,9-环十二三烯，后者是香料中间体，也可加氢得到环十二烷。当以亚硝酰氯处理时得到十二烷基内酰胺，它是尼龙 12 的单体。如果采用相同方法可以由环己烷得到己内酰胺，它是尼龙 6 的单体。

丁二烯是发生狄尔斯-阿尔德反应典型的二烯。例如，丁二烯与顺丁烯二酸酐反应生成的四氢化邻苯二甲酸酐被用于聚酯和醇酸树脂。



也可用丁二烯与环戊二烯作用制备亚乙基降冰片烯。

② 由丁烯得到的产品。异丁烯和异戊二烯共聚得到丁基橡胶。在无内胎的轮胎问世以前，这种橡胶由于它对空气的气密性好，被用来制作内胎，它现仍被用在特种载重汽车上作为无内胎轮胎的衬里，制造载重汽车的内胎，以及作为轮胎侧壁的构件、气垫和皮老虎。由于它是饱和化合物，具有抗老化性，还可用来建造可活动的顶盖。异丁烯的低分子量聚合物是润滑油的添加剂。

如：异丁烯可水解成相应的醇，得到的叔丁醇可用来制叔丁基苯酚，后者可用于合成油溶性酚醛树脂等。

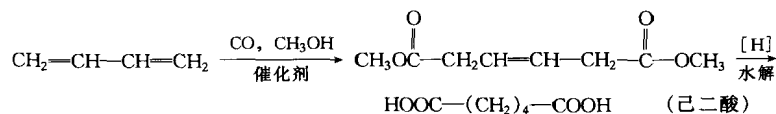
异丁烯和丙烯一样，都含有活泼 α -H，异丁烯液相氯化可制得 2-甲基烯丙基氯，还可发生氧化反应制备甲基丙烯腈，进而制出甲基丙烯酸。异丁烯也可作为烷化剂与苯酚制备重要的抗氧化剂——2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚（BHT），异丁烯与铝及氢作用可得到三异丁基铝及二异丁基铝，二者都是进行齐格勒-纳塔聚合的重要催化剂。

1-丁烯或 2-丁烯可用硫酸水解得到异丁醇或 2-丁醇，少部分 2-丁醇作为溶剂使用，大部

① ABS 是单体丙烯腈（Acrylonitrile）、丁二烯（Butadiene）和苯乙烯（Styrene）的英文第一个字母缩写。

分则脱氢制备甲乙酮，甲乙酮是乙烯基漆、硝基纤维素漆和丙烯基树脂的重要溶剂。

鉴于 2-丁烯的两个甲基都含活泼的氢原子，在 Mo、V 和 P 的氧化物存在下可选择性氧化得到顺丁烯二酸酐；目前还有文献报道丁二烯在甲醇存在下羰基化，可得到己二酸的不饱和前身产物，反应是在 Pd-Cu 催化剂存在下温和的条件下进行的。



目前已二酸和顺丁烯二酸酐都是由苯制成的，因此，上述两种方法的成功开发，减轻了苯原料压力。

1.1.5 重要的芳烃——苯、甲苯、二甲苯

(1) 由苯得到的化工产品 由轻石脑油或重石脑油催化重整得到苯-甲苯-二甲苯混合物，是获得苯的重要来源。由煤加工制焦炭时的副产物是得到苯的另一来源。焦油苯的量取决于钢铁工业对焦炭的需要量，因而在苯的需求扩大时不能起调节作用，再就是焦油苯中含有杂质，如噻吩，这些杂质较难除去，因而限制了它在许多方面的应用。

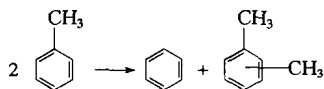
典型的催化重整得到的苯-甲苯-二甲苯混合物中含甲苯约 50%（质量，下同），二甲苯 35%~45%，含苯仅有 10%~15%，然而对苯的需求量却最大，要生产足够量的苯则势必同时得到大量过剩甲苯与二甲苯，当然可以把它们加到汽油中以提高辛烷值，这是不经济的，因而开发出了将甲苯转化为苯的氢化脱烷基方法。

苯的最大用途是与乙烯反应制得乙苯，由乙苯过氧化氢可以制得环氧乙烷和苯乙烯；第二位用途是与丙烯反应制取异丙苯，然后再将异丙苯转化为苯酚和丙酮；第三个大宗用途是制造环己烷，环己烷是合成尼龙的原料。据统计，在工业发达国家，前两项用苯占苯总消耗量的 65% 以上。由苯得到的化工产品见图 1-4。

(2) 由甲苯得到的化工产品 甲苯也像苯一样，一度由煤中获得，而现在则主要来自石油。甲苯的重要用途是加氢脱烷基制苯，通过歧化反应得到苯和二甲苯的生产规模较小，再有一项用途便是制苯酚。

甲苯加氢脱烷基化制苯的反应条件是在铬-氧化铝或铂-氧化铝催化剂催化下 550~620℃ 通氢气。在任何时候该反应的重要性都取决于苯和甲苯的相对价格。

歧化反应是一个重要的反应，它是得到混合二甲苯的一个来源，从中可分离得到最需要的对位异构体，2mol 甲苯可以反应生成 1mol 苯和 1mol 混和二甲苯



本反应是在非贵金属催化剂的存在下在气相中进行的，对此反应的动力学测定表明其平衡常数接近 1，因此大量的原料必须由产品的回收系统重新回到反应器去。这一方法的优点是反应物中不含乙苯，因而异构体的分离比较容易。

还有一些重要的歧化反应如经甲苯氧化得到的苯甲酸钾盐，在温度超过 400℃ 和 1~1.5MPa 条件下能歧化生成苯和对苯二甲酸钾盐，所用的催化剂是苯甲酸钨。

