


“十四五” 高等教育课程思政改革系列教材

精细化工工艺设计

JINGXI HUAGONG GONGYI SHEJI

张珍明 李润莱 李树安 著



 南京大学出版社

“十四五”高等教育课程思政改革系列教材

精细化工工艺设计

JINGXI HUAGONG GONGYI SHEJI

张珍明 李润莱 李树安 著



配套电子资源

 南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

精细化工工艺设计 / 张珍明, 李润莱, 李树安著.

—南京: 南京大学出版社, 2023. 1

ISBN 978-7-305-26069-8

I. ①精… II. ①张… ②李… ③李… III. ①精细化
工—工艺设计 IV. ①TQ39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2022)第 147930 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号

邮 编 210093

出 版 人 金鑫荣

书 名 精细化工工艺设计

著 者 张珍明 李润莱 李树安

责任编辑 刘 飞

编辑热线 025-83592146

照 排 南京南琳图文制作有限公司

印 刷 丹阳兴华印务有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 18 字数 405 千

版 次 2023 年 1 月第 1 版 2023 年 1 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-26069-8

定 价 59.00 元

网址: <http://www.njupco.com>

官方微博: <http://weibo.com/njupco>

官方微信号: njupress

销售咨询热线: (025) 83594756

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

前 言

精细化工是当今化学工业中最具活力的新兴领域之一,是新材料的重要组成部分。精细化工产品种类多、附加值高、用途广、产业关联度大,直接服务于国民经济的诸多行业和高新技术产业的各个领域。大力发展精细化工已成为世界各国调整化学工业结构、提升化学工业产业能级和扩大经济效益的战略重点。世界精细化工正在向着产业集群化,工艺清洁化、节能化,产品多样化、专用化、高性能化的方向发展。进入二十一世纪以来,化工工业更加关注安全、绿色、可持续发展,精细化工工艺技术发展可谓一日千里。例如相转移催化、不对称催化和微波照射等有机合成新技术的出现给精细化工带来很大的进步;随着反应器型式由间歇反应釜过渡到了连续化管道反应器,引起操作方式由间歇向连续化转变;研发设备也在更新,很多实验室配备了微管道反应器;借助动力学方程及相关数据,实现反应器设计与选型、加料方式选择和反应工艺条件确定等工作化繁为简;利用溶度差分离异构体、使用“产物”制造产物等方法,促使产品分离提纯及晶型制备等后处理手段变革。同时,我国在精细化工领域涌现出许多追求真理、勇于创新、为民族复兴、为科学献身的可歌可泣的科学家。本书将我国科学家的创新精神和家国情怀以及著者在工作中的一点浅显经验和实验心得分享给读者。

本书分为 10 章,包括 30 个实战案例,另外还贯穿了 8 个思政元素案例,这些案例与每一章节的理论知识相得益彰。本书内容及特色包括:

1. 精细化工工艺开发方法概论、化学化工文献检索与应用以及人名反应,这能帮助读者理清精细化工工艺开发的基本方法、基本原理,了解可利用的精细化工各种文献资源,更能帮助读者继承和借鉴前人的成果,避免重复研究而少走弯路,加速化学化工等科学研究工作的进程。

2. 以理论为先导,并通过实战案例向读者展示连续化技术、联产技术、管道化等精细化工生产的前沿技术;实战案例还把概念、技术和方法转化为精细化工的实用技术,如书中不仅阐述产品的技术背景、反应机理,还介绍工艺流程、实验材料和设备选型以及后处理等技术,将知识迁移形成相关案例、衍生物工艺和拓展案例,著作格式和内容由浅入深,如叙述故事引人入胜,带着问题展开,读者通过学习,既



可以找到问题答案,还能够知晓科学研究的方法,读者由被动阅读变为主动学习。

3. 根据动力学方程及相关数据,巧妙用于选择和设计工业化的反应器、判断加料方式和优化反应的工艺条件。

4. 举例说明水蒸气蒸馏法、溶解度差法如何用于产品分离、萃取和重结晶等后处理过程。

5. 采用反应“产物”来制造产物,以促进析晶或生成期望的晶型。

6. 课程思政元素几乎贯穿每一章,以激发读者的科研素养和科学创新,对读者植入“责任关怀”和“双碳理念”。

本书既可作为广大从事精细化工产品研发和生产人员的实用参考书,也可以作为高等院校精细化工专业方向硕士研究生和本科生的专业教材,还可作为其他化工类的硕士研究生和本科生或高职高专化工技术类专业学生的选修教材。

本书由江苏海洋大学张珍明、李树安,四川大学李润莱著。本书得到江苏海洋大学张明星、张东恩等老师大力支持和帮助,在此深表谢意! 鉴于精细化学品合成工艺及应用涉及面广、品种繁多,理论研究和应用技术发展迅速,在写作过程中,本书还参阅国内外已出版专利、专著和专业期刊等,吸取了许多专家学者宝贵经验,在此一并感谢! 限于作者的水平,书中定有不妥或谬误之处,恳请读者批评指正。

著 者

2022年12月

目 录

第 1 章 精细化工工艺开发方法概论

1

- 1.1 化工工艺开发案例及其启示 / 1
 - 1.1.1 高压聚乙烯工艺的开发 / 1
 - 1.1.2 尼龙-66 的开发 / 2
 - 1.1.3 异丁烷与正丁烯烷基化反应 / 3
 - 1.1.4 数学模型的应用——丙烯二聚 / 5
 - 1.1.5 丁二烯氯化制备氯化丁烯 / 7
- 1.2 克服和回避热力学障碍的方法 / 10
 - 1.2.1 操作条件对平衡的影响 / 10
 - 1.2.2 反应耦合 / 10
 - 1.2.3 分步反应 / 10
 - 1.2.4 苏尔威群 / 11
- 1.3 反应与装置是工艺开发的核心 / 11
- 1.4 化工工艺的开发方法 / 14
 - 1.4.1 逐级经验放大方法 / 15
 - 1.4.2 数学模型放大方法 / 15
 - 1.4.3 反应过程强化 / 16
 - 1.4.4 化工过程放大效应 / 16
- 1.5 绿色化工 / 18
 - 1.5.1 绿色化工的定义 / 19
 - 1.5.2 绿色化学的十二条原则 / 20
 - 1.5.3 原子经济性 / 20
- 1.6 循环经济 / 21
 - 1.6.1 精细化工的原料资源 / 21



1.6.2 循环经济理论 / 22

1.6.3 可再生资源 / 23

习题 1 / 25

参考文献 / 25

第 2 章 化学化工文献检索与应用

26

2.1 化工工艺研发相关的参考文献 / 26

2.1.1 期刊 / 26

2.1.2 工具书和专著 / 29

2.2 精细化工相关的网上资源 / 32

2.2.1 有机合成常备网址 / 32

2.2.2 免费外文文献全文 / 33

2.2.3 专利网站 / 33

2.2.4 查文献的万全之法 / 34

2.2.5 化合物(原料)查询 / 34

2.2.6 谱图与键能等查询 / 34

2.2.7 顶级期刊 / 35

2.2.8 有机化学相关资源 / 35

2.3 化工文献查阅、评价和应用的方法和技巧 / 36

2.3.1 引言 / 36

2.3.2 文献查阅的方法 / 37

2.3.3 评价 CA 上所列条目的方法 / 38

2.3.4 综合评价所查阅文献的方法 / 39

2.3.5 SciFinder 数据库 / 40

习题 2 / 40

参考文献 / 40

第 3 章 连续化技术——甲苯氯化生产氯化苧

42

3.1 化工连续化技术 / 42

3.1.1 连续生产工艺的特征 / 42

3.1.2 连续反应器的类型 / 43

3.1.3 连续反应工艺的应用 / 44

3.2 实战案例 | 连续氯化甲苯生产氯化苧 / 48

3.2.1 氯化苧的生产技术 / 48

3.2.2 工业化的生产工艺 / 50



- 3.2.3 氯化苳技术开发的建议 / 53
- 3.2.4 稳定化氯化苳 / 53
- 3.3 相关案例 | 邻氰基氯苳制造工艺 / 57
 - 3.3.1 实验操作 / 58
 - 3.3.2 结果与讨论 / 58
 - 3.3.3 中试放大 / 60
 - 3.3.4 结论 / 61
- 3.4 衍生物工艺 | 间接法制备苯甲醇 / 61
 - 3.4.1 原理与工艺流程 / 61
 - 3.4.2 结果与讨论 / 62
- 3.5 衍生物工艺 | 苯乙腈生产 / 64
 - 3.5.1 实验操作 / 64
 - 3.5.2 结果与讨论 / 65
 - 3.5.3 苯乙腈衍生产品的开发 / 67
 - 3.5.4 建议 / 68
 - 3.5.5 结论 / 68
- 3.6 责任关怀 / 69
 - 3.6.1 化学工业的负面社会形象 / 69
 - 3.6.2 “责任关怀”理念 / 69
 - 3.6.3 “责任关怀”国外研究现状 / 70
 - 3.6.4 “责任关怀”国内研究现状 / 71
- 习题 3 / 73
- 参考文献 / 73

第 4 章 联产技术——苯甲醛和酰氯联产工艺

75

- 4.1 化工联产技术与应用 / 75
 - 4.1.1 联产技术的设计技巧及特点 / 76
 - 4.1.2 联产技术的发展趋势及建议 / 77
- 4.2 实战案例 | 苯甲醛和酰氯联产工艺 / 78
 - 4.2.1 苯甲醛现有生产技术 / 78
 - 4.2.2 氯化苳存在下二氯苳催化水解反应研究 / 80
 - 4.2.3 苯甲醛生产的新工艺 / 83
 - 4.2.4 苯甲醛和酰氯联产工艺 / 88
- 4.3 实战案例 | 苯甲醛和乙酰氯的联产工艺 / 91
 - 4.3.1 实验操作 / 92
 - 4.3.2 结果与讨论 / 92



- 4.3.3 结论 / 93
- 4.4 拓展案例 | 氯乙酰氯和苯甲酰氯联产工艺 / 93
 - 4.4.1 实验部分 / 94
 - 4.4.2 结果与讨论 / 95
 - 4.4.3 结论 / 96
- 4.5 拓展案例 | 乙酰氯和对氯苯甲酰氯联产工艺 / 96
- 习题 4 / 97
- 参考文献 / 97

第 5 章 管道化技术——二苯甲酮生产技术开发

99

- 5.1 管道化反应器与应用 / 99
 - 5.1.1 管式反应器的特点 / 99
 - 5.1.2 管式反应器的分类 / 100
 - 5.1.3 管式反应器的应用 / 100
 - 5.1.4 连续流反应器的应用 / 103
- 5.2 实战案例 | 二苯甲酮管道化生产技术开发 / 104
 - 5.2.1 二苯甲酮类光敏材料简介 / 104
 - 5.2.2 二苯甲酮的合成方法 / 105
 - 5.2.3 二苯甲酮的制造技术 / 107
- 5.3 相关案例 | 4-氯二苯甲酮的绿色制造技术 / 112
 - 5.3.1 4-氯二苯甲酮工艺概述 / 112
 - 5.3.2 实验部分 / 113
 - 5.3.3 结果与讨论 / 114
 - 5.3.4 结论 / 117
- 5.4 衍生物工艺 | 改进 Zagoumenny 还原法制二苯甲醇 / 117
 - 5.4.1 实验部分 / 117
 - 5.4.2 结果与讨论 / 118
 - 5.4.3 反应条件对产物收率的影响 / 119
 - 5.4.4 结论 / 121
- 5.5 拓展案例 | 二苯甲胺生产工艺 / 121
 - 5.5.1 反应合成路线 / 121
 - 5.5.2 实验部分 / 122
- 习题 5 / 123
- 参考文献 / 123



第6章 人名反应方法——8-羟基喹啉制备技术

126

- 6.1 人名反应的应用 / 126
 - 6.1.1 Wolff-Kishner-Huang Minlon 反应 / 127
 - 6.1.2 Darzens 反应的应用拓展 / 130
- 6.2 实战案例 | 8-羟基喹啉的生产工艺 / 132
 - 6.2.1 8-羟基喹啉的制备方法综述 / 132
 - 6.2.2 8-羟基喹啉的制备工艺 / 135
- 6.3 相关案例 | 8-羟基喹哪啶的合成工艺 / 139
 - 6.3.1 实验部分 / 139
 - 6.3.2 结果与讨论 / 140
 - 6.3.3 结论 / 142
- 6.4 衍生物工艺 | 7-烷基-8-羟基喹啉的制备工艺 / 142
 - 6.4.1 研究现状 / 142
 - 6.4.2 实验部分 / 144
 - 6.4.3 表征分析 / 148
 - 6.4.4 结果与讨论 / 155
 - 6.4.5 小结 / 169
- 6.5 衍生物工艺 | 抗哮喘药物中间体的合成 / 170
 - 6.5.1 实验部分 / 171
 - 6.5.2 结果与讨论 / 173
 - 6.5.3 结论 / 174
- 6.6 拓展案例 | 7-氯喹哪啶的制备与分离工艺 / 174
 - 6.6.1 工艺技术概述 / 174
 - 6.6.2 实验部分 / 175
 - 6.6.3 结果与讨论 / 176
 - 6.6.4 中试放大 / 177
 - 6.6.5 结论 / 178
- 6.7 实现“双碳”战略的方法 / 179
 - 6.7.1 温室效应 / 179
 - 6.7.2 “双碳”战略 / 179

习题 6 / 183

参考文献 / 184



第7章 水蒸气蒸馏法——吡啶硫酮工艺

189

- 7.1 水蒸气蒸馏在化工中的应用 / 189
 - 7.1.1 水蒸气蒸馏的应用领域 / 189
 - 7.1.2 水蒸气蒸馏的操作方式 / 190
 - 7.1.3 水蒸气蒸馏在化学品生产中的应用 / 190
 - 7.1.4 水蒸气蒸馏技术的应用前景和展望 / 191
- 7.2 实战案例 | 2-巯基吡啶-N-氧化物的制备工艺 / 191
 - 7.2.1 实验基本原理与过程 / 192
 - 7.2.2 成品含量分析法 / 193
 - 7.2.3 实验操作 / 193
 - 7.2.4 影响因素的讨论 / 193
- 7.3 相关案例 | 酸酐(I)催化过氧化氢氧化 2-氯吡啶 / 195
 - 7.3.1 实验部分 / 195
 - 7.3.2 结果与讨论 / 197
 - 7.3.3 结论 / 198
- 7.4 衍生物工艺 | 吡啶硫酮铜的制备工艺 / 199
 - 7.4.1 实验部分 / 199
 - 7.4.2 结果与讨论 / 200
 - 7.4.3 结论 / 202
- 7.5 衍生物工艺 | 2,2'-二硫代二(吡啶-N-氧化物)的改进制备方法 / 202
 - 7.5.1 实验部分 / 202
 - 7.5.2 结果与讨论 / 203
 - 7.5.3 结论 / 207
- 7.6 拓展案例 | 4-甲基-5-(2-羟乙基)噻唑的合成工艺 / 207
 - 7.6.1 实验部分 / 207
 - 7.6.2 结果与讨论 / 208
 - 7.6.3 中试放大 / 210
 - 7.6.4 结论 / 211
- 习题 7 / 211
- 参考文献 / 211

第8章 动力学在精细化工工艺开发中的应用

213

- 8.1 动力学方法 / 213
 - 8.1.1 动力学基本概念 / 213



- 8.1.2 转化率、选择性和收率 / 214
- 8.1.3 温度效应 / 215
- 8.1.4 浓度效应 / 216
- 8.1.5 应用实例 / 217
- 8.2 实战案例 | 3-羟基吡啶的制备工艺 / 218
 - 8.2.1 3-羟基吡啶衍生物的应用 / 218
 - 8.2.2 3-羟基吡啶的合成方法 / 219
 - 8.2.3 重要3-羟基吡啶衍生物的合成 / 222
 - 8.2.4 3-羟基吡啶的制备工艺 / 224
- 8.3 相关案例 | 2-甲基-3-羟基吡啶的制备 / 227
- 8.4 拓展案例 | 2-甲基-5-硝基苯酚的制备 / 228
 - 8.4.1 温度效应 / 229
 - 8.4.2 浓度效应 / 229
 - 8.4.3 实验操作 / 229

习题 8 / 230

参考文献 / 230

第 9 章 溶解度差方法——对硝基氯化苄工艺

232

- 9.1 溶解度在工艺研发中的应用 / 232
 - 9.1.1 分离异构体 / 233
 - 9.1.2 分离与纯化反应中间体 / 234
 - 9.1.3 优化反应 / 236
- 9.2 实战案例 | 定向制备对硝基氯化苄 / 240
 - 9.2.1 实验部分 / 241
 - 9.2.2 结果与讨论 / 242
 - 9.2.3 滤液循环套用对产物收率的影响 / 246
 - 9.2.4 产物性质和结构的表征 / 248
 - 9.2.5 合成对硝基氯化苄的环境效益评价 / 249
 - 9.2.6 小结 / 251
- 9.3 拓展案例 | 3-甲基-6-硝基苯酚的制备工艺 / 251
 - 9.3.1 3-甲基-6-硝基苯酚的合成工艺 / 251
 - 9.3.2 操作方法 / 252
- 9.4 拓展案例 | 间甲苯酚的合成工艺 / 253
 - 9.4.1 甲苯的硝化 / 253
 - 9.4.2 废弃物的变废为宝 / 254

习题 9 / 254



参考文献 / 255

第 10 章 反应产物应用——3-苄基-4-甲基-5-噻唑乙醇工艺

257

- 10.1 反应产物在精细化工中的应用 / 257
 - 10.1.1 晶种 / 257
 - 10.1.2 反应溶剂 / 258
 - 10.1.3 反应催化剂 / 258
 - 10.2 实战案例 | 3-苄基-5-(2-羟乙基)-4-甲基氯化噻唑鎓的合成工艺 / 260
 - 10.2.1 实验部分 / 261
 - 10.2.2 结果与讨论 / 262
 - 10.2.3 结论 / 263
 - 10.3 相关案例 | 3-对氰基苄基-4-甲基-5-(2-羟乙基)氯化噻唑鎓的合成工艺 / 263
 - 10.3.1 反应式 / 263
 - 10.3.2 实验部分 / 264
 - 10.3.3 结果与讨论 / 264
 - 10.4 拓展案例 | 千克级非布司他晶型 A 放大制备的工艺 / 265
 - 10.4.1 实验部分 / 267
 - 10.4.2 结果与讨论 / 268
 - 10.4.3 结论 / 274
- 习题 10 / 274
- 参考文献 / 274



第 1 章

精细化工工艺开发方法概论

未来的化学工程师在化工工艺开发中不仅需要克服和回避热力学障碍,掌握逐级经验放大、数学模型放大、反应过程强化和化学过程放大效应;还应该具备绿色化工、循环经济和责任关怀的理念和素养。

1.1 化工工艺开发案例及其启示

合成化学的特点:反应复杂,有时还需要催化剂、溶剂、高压、高温、分离、拆分才能得到纯的化合物。无论是合成大宗的基础化工产品、精细化学品、医药产品,还是合成具有功能的分子器件和分子机器,都不可避免地伴生三废。原子经济性反应要求反应物中的原子最大限度地出现在产物的分子结构中,原子经济性通常用原子利用率衡量,原子利用率与收率是不同的概念,收率高的反应不一定是原子经济性反应。化工工艺特别是工业化的化工工艺设计,是依靠化学家对化学、数学、物理、材料和生物的研究,做出正确的评价、估算和假设而创造出来的。所以,成功的化工工艺设计既是科学,又是艺术。

1.1.1 高压聚乙烯工艺的开发

受到 20 世纪 30 年代在高温、高压下,催化 H_2 和 N_2 反应合成氨的启发^[1],1933 年英国帝国化学工业公司福西特和吉布森在 1.013×10^8 Pa, $170^\circ C$ 条件下试图引发乙烯和苯甲醛的反应,希望获得新的物质。不幸的是乙烯和苯甲醛在高温和高压下并没有发生反应,但意外发现在反应器壁上有一些白色蜡状的固体薄膜,经过化验分析是聚乙



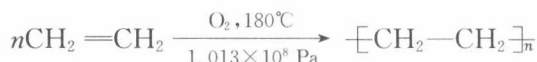
烯。后来又重复试验了多次,始终没有得到预期的结果。到了年底,该公司使用了一个 80 mL 反应器,在 1.013×10^8 Pa 和 180°C 高温下进行乙烯聚合反应,由于密封性不好,漏掉了一些乙烯,补充乙烯后又继续试验,意外地获得了成功。研究者分析:试验条件都一样,以前多次试验都没有成功,而这次因乙烯泄漏,补加部分乙烯才得以成功,是什么物质起到了催化作用?原因可能是在补加乙烯时,带进了微量的氧气而引发了乙烯的聚合反应,这个推论在后续的试验中得到了证实。



类比反应:



意外成功:



1839 年,橡胶之父、硫化橡胶发明人查尔斯·固特异(Charles Goodyear)用相似的方法开发了硫化橡胶产品。初期的橡胶制品遇冷则硬脆,遇热则软粘。当时正值英国工业革命,钢铁工业突飞猛进,固特异从铁改性成为钢的方法中得到启发,尝试类推到在橡胶中添加某种物质以改造其性能,但屡遭失败。有一天,当在加热的橡胶中加入硫时,立即放出难闻而窒息的气体,他不得不停止试验,并将试样抛入垃圾箱。事后,他在炉边发现了一块在忙乱中散落的橡胶,由于他长期对试样的观察,立即意识到这一样品与其他样品的差异,进一步试验表明,硫化橡胶高温不粘,低温不脆,具有良好的弹性。在此基础上,他继续优化配比、加热时间、反应时间,并确定在有铅化合物存在时,硫化效果更好。

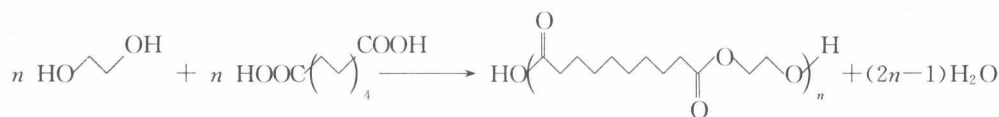
从方法论角度看聚乙烯的开发过程,有两个方面的价值:其一,使用了类推法。虽然乙烯与苯甲醛的反应失败了,但乙烯聚合反应成功了。其二,使用了观察法。氨的合成使过去认为不能进行的反应实现了,打破了认识上的局限。开阔视野后,人们开始有计划、有目的地收集材料,试图回答高压可以使本来不能进行的反应变成现实,所以对试验现象细致入微地观察,才发现了白色蜡状薄膜。后来在因密封不良而意外获得成功后,又进行抽象思维与推理判断,得出了是微量氧的催化作用,并在实验中得到证实。

1.1.2 尼龙-66 的开发

1927 年,美国杜邦公司为了在激烈的市场竞争中占有优势,决定推进基础研究,如每年划出 25 万美元作为专项经费,并招聘优秀人才加盟。华莱士·卡罗瑟斯(Wallace Carothers)后来应聘,他的研究工作从二元醇和二元羧酸缩合开始。虽然醇和羧酸缩合生成酯是人们熟知的常规反应,但他的研究不同于常规的有机合成,通过严格配比,醇和酸的摩尔比为 1:1,其误差不超过 1%,反应程度要求超过



99.5%，突破了有机合成的常规，进而发现了二元醇和二元羧酸的缩合聚合规律^[2]。反应式如式1-1所示。



式 1-1 二元醇和二元羧酸缩合聚合为聚酯的反应式

有趣的是熔融的聚酯具有非常奇妙的性质，如能拉成丝，具可纺性。这种聚酯丝在冷的状态还可拉伸，且强度和弹性均增加。出于职业的敏感性，卡罗瑟斯立即意识到聚酯这一特性的商业价值（也就是后来的合成纤维）。此后研究扩展到当时能获得的所有脂肪酸和醇的缩合，后因脂肪酸和醇的缩合物熔点偏低，易于水解，不适合于商业目的而放弃了这一路线，之后转向结构比聚酯稳定的聚酰胺的研究。他将二元醇替换为二元胺，和二元酸合成了上百种聚酰胺，最终发现己二胺和己二酸合成的聚酰胺最为理想，但从实验室到产业化（如原料的生产、计量、控制、喷丝等），经历了11年，先后有230名专家参加了该项研究，总耗资约2200万美元。1941年，英国的温菲尔德（T. R. Whinfield）和迪克森（J. T. Dickson）用对苯二甲酸替代脂肪二元酸，即用乙二醇和对苯二甲酸进行缩合反应，获得了另外一个新产品，就是众所周知的“涤纶”（Dacron）。

启发 突破常规往往会有意想不到的结果。走不通的路线，换一种思维，也是走向成功的捷径。

1.1.3 异丁烷与正丁烯烷基化反应

1930年，美国环球油品公司（UOP）的 H. Pines 在分析室里从事测定热裂解产生汽油中不饱和烃的含量的日常控制分析，分析步骤：先将汽油样品与定量的96%的硫酸加入带有活塞的刻度量瓶，再把量瓶浸入冰水中，振荡一段时间后从量瓶读取油层减少的体积，计算出与硫酸反应的烯烃量。

然而发生了一件奇怪的事情，他有一次把量瓶长时间放置在冰水中，发现油层增加了，他认为这是由于与硫酸反应的烯烃或者原来溶解于硫酸中的烷烃进入油层的缘故。为了证实自己的解释，他又将量瓶放置一段时间，但并没有发现油层体积的变化。他认为多年用于分析烷烃中烯烃含量的方法有误差，并向领导汇报，但当时没有被领导重视和接受。1930年9月，新任领导伊帕蒂耶夫（V. N. Ipatieff）上任，Pines 向他汇报了自己的发现后便得到了支持，Ipatieff 决定用纯烯烃和含有烯烃和烷烃的混合物做实验，结果导致了烷基化反应的发现。

用烯烃如丁烯等与96%的硫酸实验。烯烃进入硫酸中形成均匀的一层，放置一段时间后，意外发现产生了油层，分离出的油层主要是烷烃。这是因为丁烯在此条件下发



生了歧化反应,一部分烯烃把氢转移到另外一些烯烃上,将它饱和;同时自己生成高度不饱和的烯烃,之后与硫酸生成酸溶性化合物。在发现硫酸能引发烯烃歧化反应后,又考察了其他酸是否也能引发歧化反应。最终发现用其他酸,例如 HF、BF₃/HF、AlCl₃/HCl 也能引发同类反应。

Ipatieff 从烯烃歧化反应的发现,意识到烯烃可以生成烷烃,于是设想在强酸存在下,烷烃可能也是不稳定的,逆反应可能发生。进而设想在强酸存在下,烯烃还可能与烷烃反应。于是在搅拌情况下,将乙烯和盐酸通入戊烷和三氯化铝中,结果发现乙烯被吸收,产物是烷烃。后来的试验发现只有异构烷烃才与烯烃反应,而正构烷烃不反应,恰巧本反应是正戊烷和异戊烷的混合物。上述比较系统的研究,使得他们发现了异构烷烃与正构烯烃之间的烷基化反应^[3,4]。

在烷基化反应发现后,以此为基础,开发了硫酸法和氢氟酸法下异丁烷-正丁烯烷基化制高辛烷值汽油组分的新工艺。具体原理如下:正丁烯与硫酸中的 H⁺ 反应生成的仲丁基碳正离子,进一步异构化为叔丁基碳正离子,分别脱质子为 2-丁烯和异丁烯;叔丁基碳正离子与异丁烯发生加成反应生成 8 个 C 的异构烷烃碳正离子,然后,再与异丁烷发生离子交换,生成 8 个 C 的异构烷烃(烷基化汽油)和叔丁基碳正离子。由于烷基化汽油的各种优点,使得烷基化工艺蓬勃发展。至今,世界上已有数百套烷基化反应装置,在运行中烷基化反应已成为石油加工的主要过程之一,也成为炼油工业中提高汽油辛烷值的一种重要工艺。

拓展 其他酸是否可行? HF、AlCl₃/HCl 都可以。

推理 烷烃在强酸下也是不稳定的。例如实验:乙烯和 HCl 通入戊烷中,发现乙烯被吸收,产物是烷烃。幸运的是使用的戊烷中含有异戊烷,进一步研究发现正构烷烃不发生反应^[1,2]。在石油炼制过程中,副产大量的异丁烷和正丁烯,在当时并没有实际用途。异丁烷与正丁烯烷基化反应的发现,启发人们用异丁烷与正丁烯通过烷基化反应制备高辛烷值的油品。以异丁烷-正丁烯为起始原料制备烷基化汽油的反应机理如式 1-2 所示。

