

5 - 1 烃类热裂解

1. 烃类热裂解的定义

裂解又称裂化，指有机化合物受热分解和缩合生成相对分子质量不同的产品的过程。

2. 烃类热裂解的分类

按照是否使用催化剂，裂化可分为热裂化和催化裂化。

按照存在介质不同，裂化可分为加氢裂化、氧化裂化、加氢裂化和蒸汽裂化。

3. 一次反应的定义

由原料烃类热裂解生成目的产物乙烯和丙烯等低级烯烃为主的反应

4. 二次反应的定义

由一次反应生成的低级烯烃进一步反应生成多种产物，直至最后生成焦或碳的反应

5. 烷烃热裂解一次反应规律

- ① 断链比脱氢容易；
- ② 分子量大的烷烃比分子量小的容易裂解；
- ③ 叔氢最易脱去，仲氢次之，伯氢最难；
- ④ 支链烃容易断链或脱氢。

6. 环烷烃热裂解一次反应规律

- ① 带有侧链的环烷烃，首先进行脱烷基反应。若为长链，则先在侧链中央的 C-C 链断裂，并一直进行到侧链全部与环断链为止。然后残存的环再进一步裂解，裂解产物是烷烃和烯烃等。
- ② 五元碳环比六元环稳定，较难断裂。
- ③ 由于伴有脱氢反应，有些碳环（如六元碳环）可转化为芳烃；

7. 芳烃热裂解反应规律

在一般的裂解温度下不易发生芳烃开环反应，但会发生芳烃脱氢缩合、侧链断裂和脱氢反应。

8. 热裂解规律总结

- ① 正构烷烃 — 易得乙烯、丙烯等低级烯烃，相对分子质量愈小，烯烃总收率愈高；
- ② 异构烷烃 — 裂解时低级烯烃收率比同碳数的直链烷烃低，随着相对分子质量增大，差别减小；
- ③ 环烷烃 — 热裂解易得芳烃，含环烷烃较多的裂解原料，丁二烯、芳烃收率较高，乙烯则较低
- ④ 芳烃 — 不易裂解为烯烃，主要发生侧链断裂
- ⑤ 烯烃 — 热裂解易得低级烯烃、少量脱氢生成二烯烃，后者进一步反应生成芳烃和焦；

9. 烃类热裂解难易程度（从易到难）

正构烷烃 > 异构烷烃 > 环烷烃 (C6>C5) > 芳烃

10. 为什么降低压力对裂解反应有利。

裂解反应一次反应是体积增大、反应后分子数增多的反应；二次反应是反应后分子数减少的反应

12. 裂解反应不允许在负压下操作，为什么？解决方案是什么？

原因：① 高温不宜密封，一旦空气漏入真空操作的裂解系统，易发生爆炸

② 真空操作对后续的分馏工序的操作也不利

解决方案：将裂解原料和水蒸气混合，使混合气总压大于大气压，而原料烃的分压降低。

13. 裂解原料和水蒸气混合的优点

优点：① 水蒸气可事先预热至较高温度，作热载体将热量传递给原料烃，避免原料在预热器中结焦；

② 混入水蒸气也有助于防止碳在炉管中沉积 ($C + H_2O = CO + H_2$)

③ 易于从裂解气中分离

④ 稳定裂解温度

14. 烃类热裂解的产品

低级烯烃（乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯和丁二烯）、芳烃（苯、甲苯、二甲苯、萘）

15. 炼厂气的定义

炼厂气是炼油厂各生产装置（如常减压、催化裂化）所产气体的总称。

16. 裂解气的分离方法

深冷分离法、吸收（精馏）法、吸附分离法、络合物分离法等。

17. 深冷分离法的组成

① 气体净化系统 ② 压缩和冷冻系统 ③ 低温精馏分离系统

18. 深冷分离流程

深冷分离流程按馏分切割不同可以分为顺序分离流程、前脱乙烷分离流程和前脱丙烷塔流程

19. 气体净化系统的作用

脱除酸性气体、脱水、脱 CO₂ 和脱炔。

20. 乙烯工厂热量回收的三条路径

① 急冷废热锅炉能回收 30% 的高能位热量，用以发电或驱动水蒸气透平

② 烟道气回收 50%~60% 低能热量主要用作预热原料和过热水蒸气

③ 初馏塔系统回收约 10%~20% 的低能位热量，用作热源

21. 在裂解气的深冷分离中广泛采用 蒸汽压缩法制冷 和 节流法制冷。

22. 分离流程中常见的制冷流程

① 复叠制冷 ② 多级制冷循环 ③ 热泵 ④ 中间冷凝器和中间再沸器 ⑤ 冷箱

23. 甲烷氧化制乙炔中，从裂解气中分离乙炔为什么不能采用精馏方法？

因精馏法要将裂解气压缩，并在操作中使乙炔处于液体状态，受压下的乙炔气体或处于液态的乙炔都不安定，容易发生爆炸事故，因此工业上通常都采用溶剂吸收法。

5 - 2 氯化

1. 卤化的定义

在有机化合物分子中引入卤原子反应

2. 氯化反应的分类

按反应类型分类：取代氯化、加成氯化、氧氯化、氯化物裂解

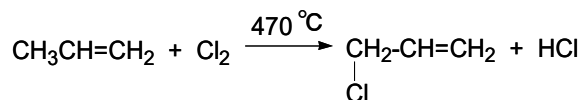
按促进氯化反应的方式分类：热氯化法、光氯化法、催化氯化

3. 常用的氯化剂

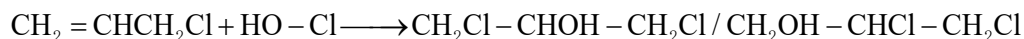
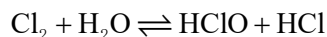
常用的有氯气、盐酸、次氯酸和次氯酸盐

4. 氯丙烯生产环氧氯丙烷

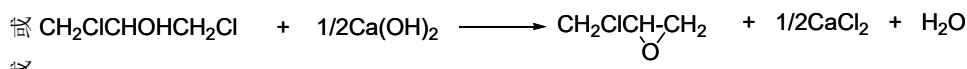
① 丙烯高温氯化



② 二氯丙醇的合成

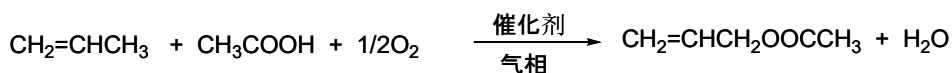


③ 环氧氯丙烷制取

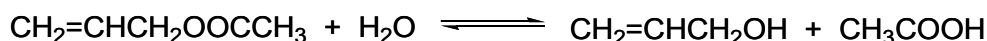


5. 醋酸丙烯酯法生产环氧氯丙烷工艺

① 乙酰氧基化反应



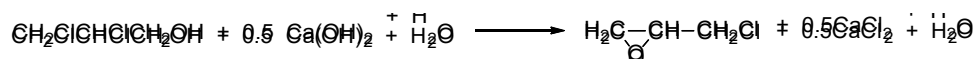
② 水解反应



③ 氯化反应



④ 环氧氯丙烷的合成



6. 氯丙烯法和醋酸丙烯酯法的比较

- ① 氯丙烯法皂化用的原料为 1, 3-二氯-2-丙醇和 2, 3-二氯-1-丙醇，反应速率较高，而醋酸丙烯酯法仅是 2, 3-二氯-1-丙醇皂化，反应速率要比 1, 3-二氯-2-丙醇慢得多，需适当延长反应时间；
- ② 氯丙烯法用的是二氯丙醇的稀溶液，而醋酸丙烯酯法则是浓溶液。

5 - 3 烷基化

1. 烷基化的定义

利用取代加成反应，在有机化合物分子中的 N、O、C、金属或非金属 Si、S 等原子上引入烷基 R-或者芳烃基[如苄基(C₆H₅CH₂-)]的反应。

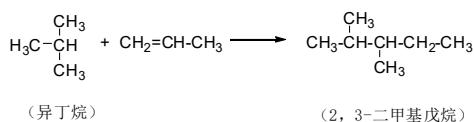
2. 烷基化的种类

烷基化有热烷基化法和催化烷基化法两种

3. 常用的催化剂

硫酸、氢氟酸

4. 烷基化汽油反应式



5. 浓硫酸的浓度

当循环酸 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) < 85\%$ 时，需要更换新酸

硫酸浓度不能太低，以保证反应的顺利进行。

硫酸浓度又不能太高，因具有氧化性，会促使烯烃氧化。

同时，在浓酸中烯烃的溶解度比烷烃高得多，使烷烯比严重失调，副反应激烈，副产物增多。

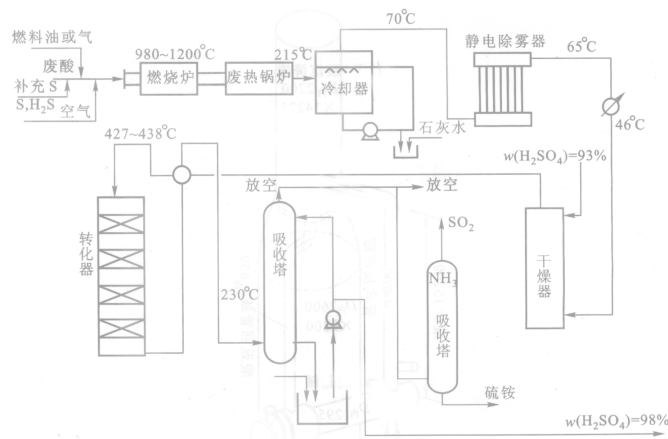
6. 氢氟酸的浓度与处理

氢氟酸浓度一般保持在 $\omega(\text{HF})=90\%$ 左右，水分在 $\omega(\text{水})<2\%$ 。目的产物收率比硫酸高

由于生成有机氟化物和水，降低氢氟酸的浓度，故催化剂需用蒸馏方法再生。

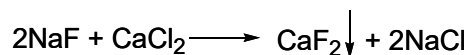
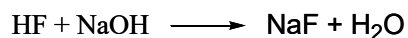
7. 硫酸法废酸的处理

目前绝大多数工厂还是采用将废酸焚烧重新制成硫酸的办法



8. 氢氟酸法烷基化三废治理

一般都按照清污分流、分级处理的原则进行。相关化学反应：



9. 甲基叔丁基醚（MTBE）的作用

汽油添加剂（提高汽油辛烷值，降低排气中 CO 的含量）；与乙二醇反应生成乙二醇甲基叔丁基醚；制取高纯异丁烯

10. 合成原料

反应中甲醇是烷基化原料，异丁烯是烷基化剂。

常以 C4 混合烃做为烷基化剂，异丁烯含量 10%~50%

由于反应转化率非常高，反应尾气分离可得到高纯度的正丁烯

11. 合成技术分类

按照异丁烯在 MTBE 装量中达到的转化率及下游配套工艺的不同，可分为

类型	下游用户
标准转化型	烷基化
高转化型	丁烯氧化脱氢
超高转化型	聚合物单体

12. 产品分离流程

前水洗流程 反应产物先经甲醇水洗塔除去甲醇，然后再经分馏塔分出 C₄ 混合馏分和 MTBE。

后水洗流程 反应产物先经 C₄ 分离塔进行 MTBE 与甲醇-C₄ 混合馏分共沸物的分离，塔底为 MTBE 产品。

共沸物进入水洗塔，用水抽提出甲醇以实现甲醇与 C₄ 馏分的分离。

13. 超高转化型特点

- ① 采用上流筒式膨胀床反应器，与列管式固定床反应器相比，造价低。
- ② 主反应器中催化剂负荷大，而且最易受原料中阳离子的毒害而失活。
- ③ 异丁烯转化率高、操作容易、灵活，可适应不同异丁烯含量的 C₄ 馏分。

5 - 4 水解和水合

1. 水解的定义

无机或有机化合物与水作用起分解反应的过程。

2. 水解的分类

纯粹水解、酸水解、碱水解、碱熔融水解和酶水解

3. 常用的水解剂

酸、碱、酶

4. 水合的定义

指将水分子加入到反应物分子内的过程。

5. 油脂水解制甘油和脂肪酸的工艺条件

油脂的水解速率取决于温度，压力影响不大

高温（200℃以上）使反应物碰撞机会增大，油脂在水中溶解度增大，水的解离速率也明显增加。

6. 油脂水解的生产方法

热压无触媒法和高温无触媒法

7. 环氧乙烷水合制乙二醇

环氧乙烷加压水合制乙二醇工艺流程分成反应、浓缩和精制三个工序

CHAP 7 精细化工

1. 精细化学品的定义

对基本化学工业生产的初级或次级化学品进行深加工而制取的具有特定功能、特定用途、小批量生产的系列产品。

2. 精细化工的定义

是生产精细化学品的工业，指一些具有特定应用性能的、合成工艺中步骤繁多、反应复杂、产量小、品种多、产品附加值高的商品

3. 磺化的定义

有机化合物分子中引入磺酸基($-\text{SO}_2\text{OH}$ 或 $-\text{SO}_3\text{H}$)，或其相应的盐或磺酰卤基的任何化学过程。

4. 磺化的作用

- ① 赋予产品水溶性、酸性、表面活性，或对纤维素具有亲和力；
- ② 许多磺酸衍生物是制备医药、农药等的重要中间体；
- ③ 利用各组分磺化难易程度的不同，可以进行分离和纯化；
- ④ 利用磺酸基可以水解脱去的特点，可作为有机合成中的保护基。

5. 磺化反应主要采用的磺化剂

三氧化硫、硫酸、发烟硫酸、二氧化硫加氯气、二氧化硫加氧气等

6. 芳环的磺化反应是典型的亲电取代反应

7. 硫酸在磺化中作磺化剂、溶剂和脱水剂

8. 采用三氧化硫磺化的优缺点

优点：不生成水，三氧化硫的用量可接近理论量，反应快、三废少

缺点：三氧化硫过于活泼，磺化时易形成砜（常用空气或溶剂稀释）

9. 脂肪族化合物一般采用二氧化硫加氧、臭氧或氯气在紫外光作用下进行磺化。

10. 磺化反应的影响因素

当芳环上有供电子基团时，磺化反应较易进行；芳环上有吸电子基团，对磺化反应不利

空间位阻也是影响磺化速度的因素 烷基苯用硫酸磺化相对速率顺序为：甲苯>乙苯>异丙苯>叔丁苯

11. 磺化产物分离方法

稀释酸析法、直接盐析法、中和盐析法、脱硫酸钙法、萃取分离法

12. 硝化的定义

在有机化合物中引入硝基($-\text{NO}_2$)而生成硝基化合物的过程。

13. 硝化作用

- ① 作为制备氨基化合物的重要途径；
- ② 促进亲核取代反应的进行
- ③ 制备各种有用的有机化合物或中间体
- ④ 利用硝基的极性，赋予精细化工产品某种特性

14. 硝化反应中的活性质点是 NO_2^+

15. 混酸中硫酸起酸的作用，硝酸起碱的作用

16. 混酸中浓硫酸的作用

- ① 提供质子
- ② 接受从苯环上移走的质子
- ③ 除去反应过程中生成的水

17. 硝酸和乙酸酐混合硝化剂要现混现用的原因

混合物放置时间太久会生成催泪物质四硝基甲烷

18. 硝化产物的分离

废酸中的硝基化合物有时用有机溶剂萃取。

19. 废酸处理

混酸硝化后废酸组成是硫酸、硝酸、亚硝酰硫酸及硝基物。

硝化废酸的回收主要采用浓缩的方法。

20. 重氮化反应的定义

芳香族伯胺和亚硝酸（或亚硝酸盐）作用生成重氮盐的反应称为重氮化。

21. 重氮化反应中酸的作用

- ① 与胺成盐，溶解于水中
- ② 与亚硝酸盐作用成亚硝酸
- ③ 用来维持溶液的酸性使生成的重氮盐稳定

22. 重氮化反应的特点

重氮化是放热反应

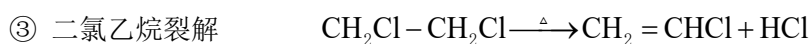
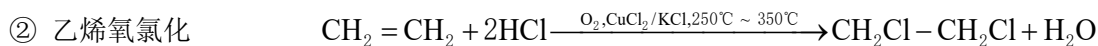
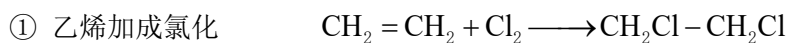
重氮化反应是由亚硝酸产生的亲电质点对游离芳伯胺基进行亲电取代反应

23. 重氮化反应中盐酸和硫酸的用量

理论用量为反应底物的 2 倍，实际要更多，酸绝对不能少

氧氯化法生产氯乙烯

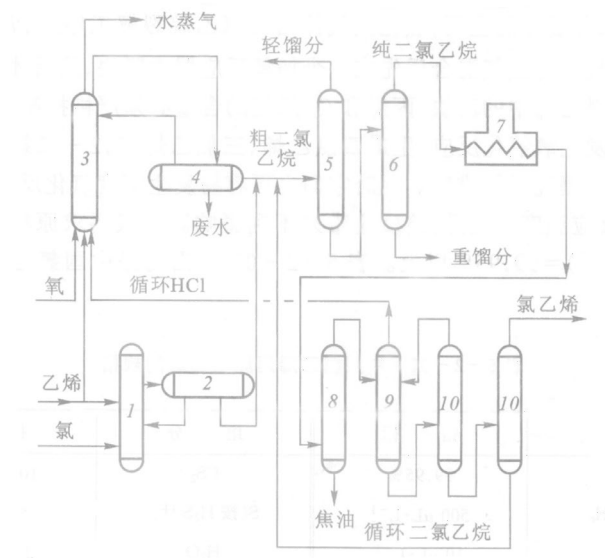
1. 反应式



2. 工艺条件

适宜温度、低压、乙烯和氧过量、氯化氢不能过量、先脱炔

3. 工艺流程图



1 - 直接氯化反应器；2 - 气液分离器；3 - 氧氯化反应器；4 - 分离器；5 - 脱轻馏分塔

6 - 脱重馏分塔；7 - 裂解炉；8 - 急冷塔；9 - 氯化氢回收塔；10 - 氯乙烯精馏塔

4. 流程特点：采用氧气而非空气作氧化剂

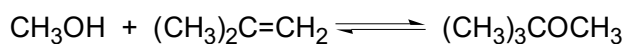
- ① 反应后多余的乙烯经冷却、冷凝和分离后仍可回氧氯化反应器循环使用，乙烯利用率高。
- ② 排出的尾气少，乙烯浓度高，焚烧法处理不需外加燃料。
- ③ 乙烯在原料气中的浓度提高，反应速率和催化剂的生产能力提高，节省设备制造费用。
- ④ 1, 2-二氯乙烷的选择性高、氯化氢的转化率亦高

5. 注意事项

- ① 反应器的保温非常重要：温度过低的部位会让反应产生的水凝结溶氯化氢产生盐酸，腐蚀设备
- ② 催化剂的贮存、输送设备以及管路不能用铁质材料：催化剂表面黏附的氧化铁会转化为氯化铁，催化乙烯加成氯化，生成副产物氯乙烷；

催化蒸馏 MTBE 工艺

1. 反应式



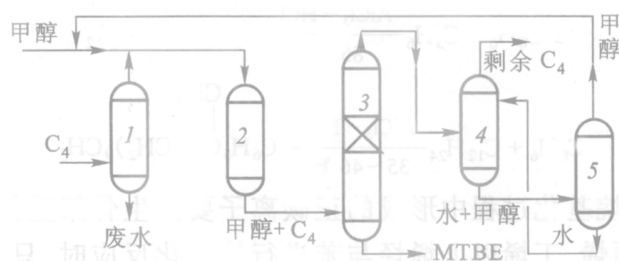
只有异丁烯能发生反应

2. 工艺条件

配比影响转化率和选择性；异丁烯质量分数低于 10% 转化率急剧下降；较佳反应温度范围 60~70℃。

压力能把反应物维持在液相状态即可

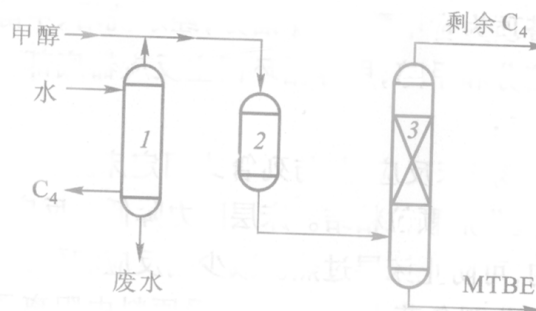
3. 工艺流程



MTBE 工艺流程

$n(\text{甲醇})/n(\text{异丁烯}) > 1$

- 1 - 水洗塔：主要除去 C₄ 馏分中的铵盐等；
- 2 - 保护床：主要除去 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 等杂质；
- 3 - 催化反应、精馏在一个区域发生，迅速移除 MTBE，平衡打破；



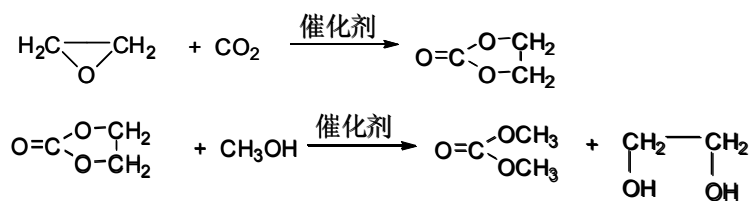
$n(\text{甲醇}):n(\text{异丁烯}) < 1$ — MTBE-PLUS 工艺流程

4. 工艺特点

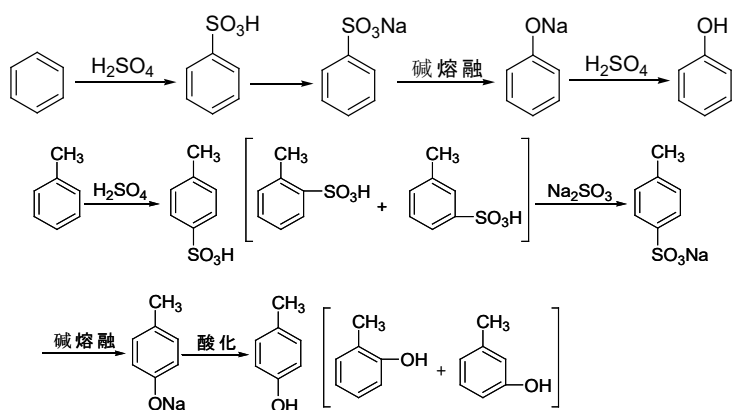
- ① 将反应器与蒸馏相结合
- ② 催化剂采用特殊的“捆包”和支撑，不和设备直接接触。
- ③ 只需一个反应器，省去了一个反应器和中间脱 C₄ 馏分塔，投资省。

有机合成路线设计专题

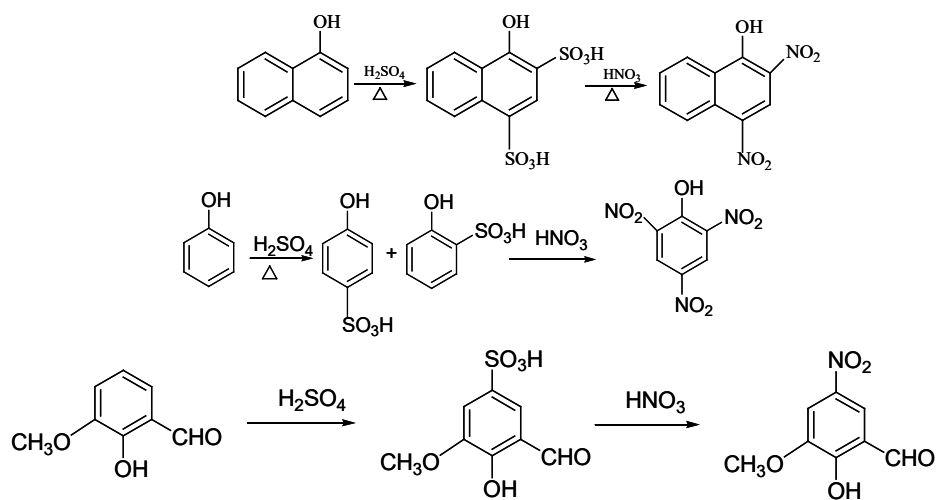
1. 乙二醇和碳酸二甲酯联产法



2. 磺化制酚



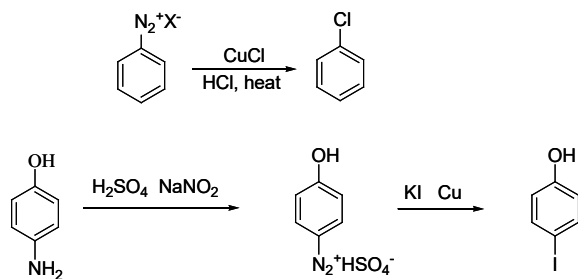
3. 间接硝化法



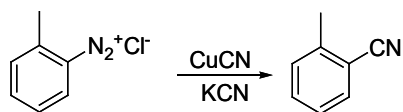
4. 重氮化反应

5. 重氮盐的转化

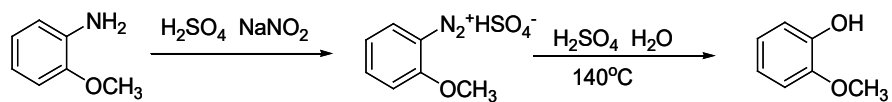
① 氯/溴、碘



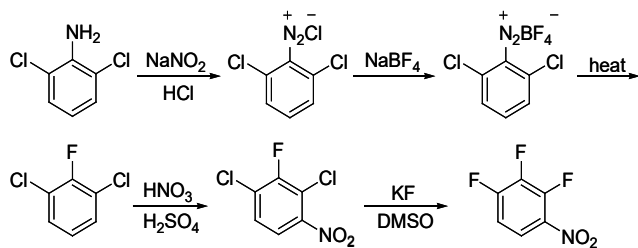
② 氰基



③ 羟基



④ 氟



⑤ 氢

