

中等专业学校教学用书

基本有机合成工艺学

〔苏〕И. И. 尤凯尔逊 著



化学工业出版社

中等专业学校教学用书

基本有机合成工艺学

〔苏〕 И. И. 尤凯尔逊 著

徐 荣 达 译

馬 玉 甲 校

化学工业出版社

12-2065

本书介绍基本有机合成工业中主要产品的现代生产工艺；除对基本有机原料的生产做了详细的讨论外，书中对从这些原料出发的进一步合成的工艺，也做了系统的介绍。

原书经苏联高等教育部中等专业教育司批准为化工中等专业学校教学参考书。

本书除可供中等专业学校做为教学用书外，亦可供各化工部门的工程技术人员和化学工作者阅读。

И. И. ЮКЕЛЬСОН
**ТЕХНОЛОГИЯ ОСНОВНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

ГОСХИМИЗДАТ-1959-МОСКВА

中等专业学校教学用书

基本有机合成工艺学

徐荣达 译

馬玉甲 校

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第 092 号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168毫米¹/₃₂ 1960年1月第1版

印张：15 插页：2 1960年1月第1版第1次印刷

字数：400千字 印数：1—5,300

定价：(9) 1.63 元 书号：15063·0587

目 录

前 言	5
緒 論	6

第一篇 烃 类

第一章 由石油制取烃类	9
石油的組成	9
石油的直餾和裂化	13
从石油餾出物中分离烃类	20
第二章 由天然气及工业气体中分离烃类	32
可燃天然气	32
石油加工厂的废气	34
焦炉气	35
烃类气体混合物的分离	36
第三章 乙炔	51
用碳化鈣法制取乙炔	52
由烃类制取乙炔	59
乙炔制法的比較	74
乙炔的加工	74
第四章 烃类的相互轉化	76
烃类的脫氢	76
脂肪烃的脫氢	76
不飽和烃的聚合	91
芳香烃的脫氢	99
环烷烃的脫氢和脂肪烃的脫氢环构化	108
烃类的烷基化	111
烃类的异构化	124

第二篇 以一氧化碳和氢为基础的合成

第五章 由一氧化碳和氢合成烃类	131
-----------------------	-----

合成气	131
催化剂	137
由一氧化碳和氢合成烃类的条件	139
在低压和中压下合成烃类	140
高压下合成烃类(异构合成)	144
第六章 以一氧化碳和氢为基础合成含氧化合物	146
甲醇的合成	148
羧基合成	160
羧酸的合成	162

第三篇 含卤素有机化合物

第七章 烃类的氯化	166
石蜡烃的氯化	166
烯烃的氯化 and 氯化氢加成反应	177
乙炔的氯化 and 氯化氢加成反应	192
氯乙烯的聚合	200
过氯乙烯树脂的制备	201
偏氯乙烯的制备	203
芳香烃的氯化	205
第八章 烃类的氟化	211
全氟化烃	211
氟氟化合物	217
第九章 植物保护剂	221
六氯环己烷	222
二氯二苯基三氯甲基甲烷(滴滴涕)	225
有机磷杀虫剂	233
有机化合物中各类有毒化学制剂	235

第四篇 含氧有机化合物

第十章 烃类的氧化和水合	239
石蜡烃的氧化	239
烯烃的氧化	247
芳香烃的氧化	248

不飽和烴的水合	252
第十一章 醇和酚	258
乙醇	258
異丙醇	277
丁醇	279
戊醇	282
醇類脫水	284
苯酚	286
環己醇	301
第十二章 醛和酮	308
甲醛	308
乙醛	319
高級飽和醛	330
不飽和醛	332
烯酮	335
丙酮	337
甲乙酮	345
環己酮	347
第十三章 環氧化合物和多元醇	355
環氧乙烷	355
環氧丙烷	370
環氧苯乙烷	375
乙二醇	376
甘油	380
季戊四醇	391
第十四章 有機酸、醚和酯	395
醋酸	395
醋酐	404
高級羧酸(合成脂肪酸)	408
合成洗滌劑	413
醚	424
酯	425
乙烯基醚	428
乙烯基酯	432

第五篇 含氮有机化合物

第十五章 氢氰酸和腈类	434
氢氰酸	434
羟基丙腈(氰基乙醇)	443
丙烯腈	444
2-甲基-2-羟基丙腈	452
合成纤维的树脂	453
第十六章 尿素	456
附录: 以烃类及重要有机中间体为基础直接合成的示意图	465
参考文献	477
中俄文人名对照表	479

前 言

在现有的文献中缺少关于基本有机合成工艺学方面的新书，在为这一正在迅速发展的化学工业部门培养专门人材的工作中就会遇到很大困难。于1936和1940年分别出版的 И. Ф. 苏克涅維奇著的“脂肪族有机化合物的化学及工艺学”（Химия и технология органических соединений жирного рода）和 Ю. П. 魯杰克著的“脂肪族重要有机合成产物工艺学通論”（Введение в технологию основных продуктов органического синтеза жирного ряда）是非常珍贵的书，但是现在它们已不能全面反映有机合成工业的状况。

作者在本书中试图簡縮地对有机合成中最重要的产品的生产以及原料制备的新方法加以叙述。精密有机合成过程（合成染料、药物等生产）和生物化学方面的产品生产在本书内并不探讨。关于高聚物工艺学的问题只能簡略地加以介绍，因为它应该有专书来讨论。硅有机化合物及硝基化合物具有它们的特殊性，在合成材料中对这些问题也未加探讨。

在编写此书时，感到把有机合成化学产品工艺学方面的大量资料（产品数量现已达数万种）加以系统化，是一个艰巨的任务。有机合成工艺学问题与固体燃料、石油和天然气（这些都是有机合成工业主要的原料来源）加工问题紧密地交织在一起，这就更使困难加重。作者很清楚地知道，并不是所有困难的解决都是很成功的，因而，怀着感激的心情来接受读者的希望和意见。

作者衷心感谢 А. А. 維諾格拉道夫、С. Г. 古烈維奇和 Г. А. 沙文斯科姆的重要建議和在选择材料方面的帮助，衷心感谢 Т. В. 奥尔洛夫斯卡娅 和 М. А. 茨別尔什杰恩 在编写方法上給予的宝贵指示。作者认为也应该感谢 Л. И. 哥云杰尔、О. Ф. 尤尔格列維奇、Р. М. 杰列欣、А. И. 泽尔尼科和 Ю. С. 庫列肖夫在编写工作中給予的帮助。

И. И. 尤凱尔逊

緒 論

基本有机合成工业是化学生产中最重要部門之一。

“基本有机合成”的概念在很大程度上是有一定条件的，因为在现代工业所生产的合成有机物的多种多样的情况下，石油化学、煤炭化学以及化学工业本身互相紧密交織的情况下，很难确定哪些生产应该属于基本有机合成范畴。因此，通常将大量进行生产的，主要是脂肪族的有机合成产物的生产，或者是为了进一步进行化学加工的半成品的生产（用于合成橡胶、生产塑料、合成纤维、染料、医药等），或者在国民经济中有着独立用途的，如作为农药、溶剂、洗涤剂、高沸点载热体、冷冻剂、抗冻剂、燃料的添加物等产品的生产都算做基本有机合成。

基本有机合成产品生产规模宏大的特点决定了进行这些过程的方法及所需设备的选择。在基本有机合成工业中主要是采用連續过程，为了强化連續过程，就需要采用高度活性的催化剂、高温和高压，必要时，还采用深度冷冻和真空。反应过程是在生产能力很大的设备中，常常是在很高的塔中进行，輸送反应物时則需采用高效压缩机和泵等。

大量的基本有机合成产品进一步加工成为塑料和橡皮——这些是近代机器制造中最重要的构件材料。由基本有机合成产品中可以制得电絕緣材料；如果没有絕緣材料，电动机、电机、无綫电和电视装置就无法运轉或工作；合成的防腐蚀涂层可以节省大量金属和延长机器零件的寿命。

許多工业部門的技术进展在很大程度上取决于是否研究出并掌握使用新的合成材料、电絕緣材料和耐腐蚀材料。合成燃料添加剂对近代发动机的有效运轉有决定性的意义。

有机合成工业还为国民经济各部門提供溶剂、萃取剂、脱脂剂、高沸点载热体、冷冻剂和抗冻剂等。

在农业进一步的发展中，有机合成产品起着很大的作用。合成橡胶和橡皮工业的发展使拖拉机和农业机器改用橡皮輪胎，广泛采

用拖拉农具成为可能。基本有机合成工业所生产的防治农业病虫害的农药可以减少农作物的损失。由于采用了除莠剂，大大减少了消耗在除草上的劳动力，而除草又是农业劳动中最繁重的操作。采用合成植物生长刺激素，在农业上产生了很好的效果。

在日用品的生产中，基本有机合成产品也有很大作用。以有机中间体为基础可制得坚牢而又美观的合成纤维、电影软片、多种的塑料制品、胶鞋和日用橡胶制品、用于丝毛织品的优质洗涤剂、各种染料等。

由于化学科学所取得的成就和生产过程的改进，合成材料不仅是天然材料有价值的代用品，而且在其性质方面还超过了天然材料。例如，由合成橡胶所制得的橡皮就把坚牢度和耐寒性、耐热性、耐油性结合起来，而这是由天然橡胶制得的橡皮所不具备的。人造及合成纤维生产在迅速发展，我们现在所制得的织物在技术条件上许多方面已超过了由天然纤维所制得的织物。

基本有机合成产品的生产，尤其在最近十年，发展的非常迅速，现在它已是化学工业最重要的部门之一。许多合成有机物的产量每年达数十万吨。

表1中列举了美国几种合成有机产品的生产动态，美国的基本有机合成工业比其他资本主义国家得到较快的发展。

美国某些基本有机合成产品生产的动态 (千吨) 表 1

产 品	1950年	1953年	1956年	产 品	1950年	1953年	1956年
甲 醇	409	507	635	丙 酮	219	235	249
乙 醇	—	482	617	环 氧 乙 烷	—	201	363
异 丙 醇	393	409	454	乙 二 醇	235	283	318
福 马 林	379	538	674	洗 涤 剂	168	323	—
乙 醛	—	363	363	聚 乙 烯	30	65	204

苏联工业在继续发展基本有机合成产品生产方面有着意义重大的任务。

苏联共产党中央委员会全体會議于1958年7月5日根据尼·謝·赫魯曉夫同志的“关于加速发展化学工业，特别是合成物质及其制品的生产以满足居民的需求及国民经济的需要”报告所通过的决

議中，提出了发展塑料、化学纖維（人造纖維和合成纖維）及合成橡胶生产的宏伟計劃。这一計劃，在1959~1965年发展苏联国民經济的控制数字中又得以具体化；控制数字规定化学工业产品的总产量約增加2倍，化学纖維的生产增加2.8倍到3倍，合成纖維增加11倍到13倍，塑料和合成树脂增加5.7倍。

为了完成这一任务就需要新建許多大规模的基本有机合成企业，改建一系列的现有企业，并建立用石油伴生气、天然气、石油加工气等各种原料进行綜合加工的规模巨大的联合企业。

聚合材料生产的发展将以新型的原料来源为基础，即以广泛利用石油伴生气和天然气为基础。石油和天然气的加工产品应能全部代替食用原料（谷物，馬鈴薯，食用植物油等），而目前食用原料尚大量用于工业目的。

控制数字中规定要大规模地生产新型合成材料，从而可以迅速发展人民所需的价廉而質优的产品生产，并能提高技术水平和发展各个国民經济部門。

第一篇 烃 类

第一章 由石油制取烃类

石油的組成

石油中含有烷烴、环烷烴和芳香烴，在粗石油（未蒸餾的）中，实际上沒有烯烴、二烯烴和炔烴[●]。石油中石蜡烴的組成是多种多样的，从甲烷直到其高分子同系物、固体石蜡。

不同石油的餾分中，烷烴类 C_nH_{2n+2} 的相对含量极不相等。石油的气体餾分仅由甲烷的低分子同系物組成。低沸点液体石油餾分中烷烴的含量比較多，但因石油原料产地的不同，其变化范围也是很大的。随石油餾分沸点的升高，其中烷烴含量减少。在沸点高于 250° 的石油餾分中，固体（在室温下）烷烴便要溶解于餾分中。

根据固体石蜡烴的含量不同，石油分为无石蜡石油、含少量石蜡石油（1~2%的固体烴类）和含石蜡石油（約10~12%的固体烴类）。

石油的凝固点与其中溶解的固体烷烴的含量有重大关系。例如格罗兹內的含石蜡石油在 $+11^\circ$ 时凝固，而同地的含少量石蜡石油却在 -20° 时凝固。某些石油，例如鄂兴石油（庫頁島省），在严寒下仍是流体。

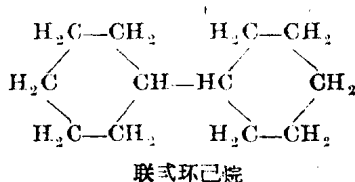
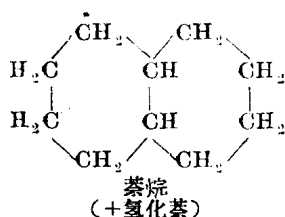
Ф.Ф.拜尔斯坦、A.A.庫尔巴托夫、特别是 B.B.馬尔可夫尼可夫的研究工作确定，在 C_nH_{2n} 組分的单环环烷烴中，石油仅含有五碳环和六碳环的烴类，即环戊烷和环己烷系的烴类。在石油中沒有发现三碳环烷烴或四碳环烷烴（环丙烷和环丁烷）和在环上碳原子多于六个的烷烴（环庚烷等），显然，这是因为五碳或六碳环烷

● 在石油餾分中有微量不饱和烴存在是由于飽和烴热解而生成的。

烴非常穩定。

除了石油的气体餾分外，在所有石油餾分中均含有环烷烴。通常，环烷烴是高沸点石油餾分的基本組分，但在某些石油的輕組分中，这种烴类也是主要部分。

石油中含有的环烷烴是由异构体混合物組成的。除了单环烷烴外，在各种石油中还有含两个或几个已經縮合或沒縮合的环烷环的多环烷烴，例如：



多环烷烴和有很长側鏈（烷烴的）的单环烷烴是高沸点石油餾分的組成部分。

在石油中所发现的芳香烴有苯、萘、蒽族的烴类。

各种石油的相似餾出成分中，芳香烴含量的变化范围很大。例如，巴庫石油的輕餾分中，苯系烴类的含量为 0.5~5%，而在迈柯普石油的同样餾分中，苯系烴类数量达16%。楚索沃产地的石油中芳香烴含量最多。

表 2 中列举了苏联某些产地的石油中所含烴类的組成。

根据这种或那种烴类含量的不同，石油可以分为三种主要类型：烷烴石油、环烷烴石油和芳香烴石油。决定石油属于某种类型的烴类，其含量必須超过50%。如果另一种烴类在石油中的含量不少于25%，則該种石油属于混合类型的：烷烴-环烷烴石油，环烷-烷烴石油，芳烴-环烷烴石油，环烷-芳香烴石油，芳香-烷烴石油，烷烴-芳香烴石油。

除了烴类而外，在石油中还有含氧、硫和氮的有机化合物，并有少量的无机物。

石油中氧的含量是0.1~5.7%，主要是含于有机化合物中（环烷酸、苯酚等），也有是溶解状态的。

苏联石油的組成

表 2

(根据B. H. 艾利赫和B. K. 巴日特諾夫的数据)

石 油	按寬馏分*計算的烴类含量, 重量%		
	石蜡烴(包括固体石蜡)	环 烷 烴	芳 香 烴
巴庫石油			
蘇拉罕石油	23	64	13
畢畢-艾巴特石油	19	61	20
巴拉赫-薩布奇石油	9	73	18
格罗茲內石油			
不含石蜡石油	16	56	28
含石蜡石油	45	42	13
恩別依斯基石油			
多索尔石油	13	76	11
馬卡特石油	7	76	17
甯依斯克石油	52	41	7
拜依秋納斯石油	12	73	15
第二巴庫石油			
伊申拜石油	32	33	35
突依馬茲石油	43	23	34
布古魯斯兰石油	36	26	38
北卡姆石油	43	35	22
楚索沃石油	16	22	62
中亞細亞石油			
紹爾新石油	35	33	32
涅弗阿巴特石油	32	48	20
庫頁島石油			
鄂興石油	0.05	66	33.95

*沸点范围为60~550°

环烷酸是环烷族的一元酸，它容易酯化，也容易生成盐类、酰氯、酰胺等。它是具有特殊嗅味的液体。石油中环烷酸的含量在0.1~2.0%之間。

在沸点低于250°的石油馏分中，含有分子量为200~275，組成为 $C_nH_{2n-2}O_2$ 和 $C_nH_{2n-1}O_2$ （分子中碳原子数目是由7至14）的环烷酸。在高沸点馏分中（沸点高于250°），有分子量比較高的（250~400）环烷酸，基本上是二环烷烴和三环烷烴的衍生物（分子中碳原子数目由14至30）。这些化合物組成的变化为由 $C_nH_{2n-1}O_2$ 到 $C_nH_{2n-19}O_2$ 。

由石油产品中以碱式盐（环烷酸皂）或未淨制的酸（阿西多耳）的形式将环

烷酸分离出来。这些化合物应用于制造洗涤剂、潤滑脂、干燥剂、枕木防腐用油等。

石油还含有少量(占环烷酸重量的4~10%)的酚类和脂肪酸。石油中含有的酚类有邻-, 間-, 对-甲酚, 二甲苯酚, 二乙基-和三乙基苯酚, β -萘酚等。

苏联某些产地的石油中(巴庫的、格罗茲內的、杰盖斯坦的等)硫的含量不超过0.3%, 其他的石油(烏拉尔的、中亚細亚的、第二巴庫产地的等)含3.5~5.0%的硫, 甚至更多。

一部分硫溶解于石油中, 一部分則是各种化合物的組成: 硫化氢, 硫醇 RSH , 硫醚 RSR , 二硫化物 R-S-S-R , 硫茛 S : $\begin{array}{c} \text{CH=CH} \\ | \\ \text{CH=CH} \end{array}$ 以及其同系物等。

含氮化合物和含氧及含硫化合物一样, 是石油的固定組成部分, 主要是以有机碱的形式存在于石油中。氮在石油中的含量并不多(百分之几, 而0.3~0.4%是少见的)。

所有的石油均含有高分子化合物——即所謂的瀝青-树脂物质, 其組成是碳、氢、氧以及硫和氮。这种化合物的結構, 大部分到现在还没有弄清楚。瀝青-树脂物质分为:

1) 中性树脂——它是密度約等于1的粘稠液体, 溶解于石油醚和苯中;

2) 瀝青酸及其酐——粘滯或固体物质, 溶于乙醇和碱的水溶液中;

3) 瀝青质——固体脆性物质, 密度大于1, 不溶于石油醚中, 但溶于苯。

各种石油中瀝青-树脂物质含量的变化范围很大。例如, 在中亚細亚的石油中这些物质的含量达39~40%, 而在一些其它的石油中其含量就很少(在某些情况下不超过1%)。

石油中經常含有少量的无机物(千分和百分之几, 十分之几是少见的)。石油燃烧后剩下的无机混合物称之为石油灰。

石油的直餾和裂化

最简单而且也是基本的石油加工方法是将它蒸馏，分成单独的馏分（馏出物），工业中称之为直餾。

石油直餾后，得到下列馏出物：

沸騰范围，℃		
汽油.....	約180~200	含C ₄ ~C ₁₂ 烴类
粗石油.....	120~200	
煤油.....	180~300	含C ₉ ~C ₁₆ 烴类
油.....	300以上	
重油(蒸餾的残渣)		

重油可作为燃料，并用以制取潤滑油和做裂化原料。

直餾是在防止石油烴类分解的条件下进行的；为了降低高沸点馏出物的沸点，将它在真空中用直接蒸汽蒸餾。因此，直餾的馏出物的組成与原料石油的組成相符合。采用这种加工方法时，輕餾分的数量不多。例如，直接蒸餾时汽油馏分只占原料石油的5~20%。为了增加苯及其他所謂灯用产品（粗石油、煤油等）的产率，直餾的馏出物和重油还要进行第二次处理，此时烴类发生部分（破坏性）分解。由于以巨大工业规模来进行石油原料的分解加工，从各个产地的石油中可得到大量的輕餾分。

1909年，那时直接蒸餾是唯一的加工石油方法，由100立升被加工的石油中平均能得到11立升的汽油。

1945年，加工100立升石油所得汽油的数量已增加到49立升。现在我們已經知道可将汽油的产率提高到占被加工原料重量的60~70%（或更高）的分解加工方法。

与直接蒸餾馏出物不同的是分解加工的产物的化学組成与原料石油的組成不同。这种产物含有大量的不饱和烴（烯烴、二烯烴）和更多的芳香烴。不饱和烴和芳香烴作为各种合成的原料具有很大的价值。

根据原料組成及对加工产物的要求不同，采用各种不同的石油分解加工过程。这些过程中主要的有：

1. 温度为 $450\sim 500^{\circ}$ ，在 $20\sim 70$ 大气压作用下的热裂化（液相裂化^①），热裂化过程中的原料是重馏分和石油蒸馏后的残渣以及轻馏分——粗石油（里格罗因油），煤油和粗柴油。重馏分的加工是在 20 大气压（或更高）的压力下在 $450\sim 480^{\circ}$ 时进行，轻馏分的加工则是在 $60\sim 70$ 大气压和 500° 时进行。

2. 低压（ $3\sim 5$ 大气压）和温度为 $550\sim 600^{\circ}$ 时的裂化。在这种条件下被加工的原料（直馏的馏出物）全部汽化，过程是在汽相中进行（汽相裂化）。

3. 在 700° 和常压下进行的热解。热解所用的原料是重石油残渣或灯用馏出物（煤油等）。

4. 催化裂化。最常用天然或合成的活性硅酸铝作为催化剂。过程是在 450° ，常压下进行。

也采用其他的石油原料破坏性的加工过程，例如氧化裂化（有氢存在下的热裂）；氢化裂化（在各种压力下于 440° ，有催化剂存在时于氢气中进行）；采用各种催化剂的催化裂化（石油窄馏分加工时采用）等。

进行裂化过程采用各种不同的反应设备——管式炉，固定床催化剂反应器，有流动粒状载热体或流动床催化剂的反应器（термо-флор-过程，见81頁），有流态化粉状催化剂的反应器（“沸腾层”或“流态化”过程，见111頁）。

裂化过程的反应

在裂化时首先进行的基本反应是分解反应。伴随该反应的有迭合（缩合）、异构化、环化等从生反应进行。从生反应的产物又再行分解。因此，石油原料的裂化是个很复杂的过程，是烃类许多种反应的总和。

烷烃的转化 石蜡烃以及芳香烃和环烷烃的长侧链（石蜡烃的）的热稳定性很小，因此裂化时它们首先分解。

烷烃热分解时，C—C 键可能断开（断裂反应）

① 这一过程常常叫做液相裂化。但是这并不十分确切，因为裂化过程的温度（ $450\sim 500^{\circ}$ ）大大超过了许多生成的烃类的临界温度，因此这些物质不可能处于液相。