

卞克建 编著
沈慕仲

工业化学

反应及应用



中国科学技术大学出版社

工业化学反应及应用

卞克建 沈慕仲 编著

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书根据我国化学工业的特点,精选了十一种重要的化学反应。在详细介绍每一类化学反应基本原理的基础上,联系工业实际应用,系统地介绍了与每一种化学反应相关的化工产品、化工过程及生产工艺。

该书可作为大专院校化学系、化工系等有关专业本科生与研究生的教材,也可供化工、石油等行业的科研设计与工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工业化学反应及应用/卞克建,沈慕仲编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,1999.2
ISBN 7-312-01012-1

I.工… II.①卞… ②沈… III.化学反应工程 IV.TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 00447 号

中国科学技术大学出版社出版发行
(安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026)
中国科学技术大学印刷厂印刷
全国新华书店经销

开本:787×1092/16 印张:19 字数:476 千
1999 年 2 月第一版 1999 年 2 月第一次印刷
印数:1—3000 册
ISBN 7-312-01012-1/O·206 定价:20.00 元

前 言

随着化学工业的不断发展,化工行业对专业技术人员的需求越来越大。针对综合性大学及一般理工院校化学系学生的特点,我们编写了《工业化学反应及应用》这本书。旨在使学生能够尽快熟悉工业化学过程,缩短由学生转变成化工专业科研技术人员的成长周期,同时,有助于扩大专业技术人员的知识面、信息面,使其知识结构从单一的化工产品、化工过程扩大到整个化工行业,从而增强其开发新产品、改进新工艺、推动新技术的能力。

本书共分十二章,从最基本的化工原材料到琳琅满目的最终化工产品,通览化工工业全过程,精选了十一种重要的化学反应,以每一种化学反应为主要章节来进行系统介绍。

理论联系实际,是编写本书的主要指导思想。在每一个具体章节里,本书将系统介绍每一类化学反应的基本理论、基础知识及研究方法。与此同时,紧扣工业生产过程,介绍具体的生产工艺、生产方法和影响生产过程的各种因素,对生产与控制的环节作了充分说明。在介绍具体的化工产品工业生产过程之后,由此及彼,进一步推广到同一类化工产品的生产及与该反应相关的其他类化工产品的生产,尽量使读者能够触类旁通,举一反三。

本书在编写过程中,参阅了国内近年来化工产品目录及其标准生产方法,调研了上海、江苏、安徽、山东等华东地区有关的化工厂及精细化学品工厂。本书不仅可作为化学系、化工系等专业本科生、研究生学习用书,也可作为化工行业工程技术人员的工具书,以及化工行业经济、管理等部门决策、经营人员和其他一切希望了解化学工业有关人员的参考书。本书作为专业课教材,先后于中国科学技术大学应用化学系、南京大学化学化工学院多次试用。

作者

1998年3月1日于合肥

目 录

前 言	(i)
第一章 绪 论	(1)
1.1 化学工业的特点	(1)
1.2 化工原料资源	(2)
1.2.1 煤的加工	(2)
1.2.2 石油加工	(3)
1.2.3 天然气的利用	(3)
1.2.4 农副产品加工	(4)
1.3 工业化学重要反应	(4)
1.4 工艺学的一般概念	(6)
第二章 卤 化	(8)
2.1 概 述	(8)
2.2 卤化反应动力学	(9)
2.2.1 芳环上的取代氯化	(9)
2.2.2 芳烃侧链及脂肪烃的取代氯化	(11)
2.3 卤化反应过程	(13)
2.3.1 影响芳环取代氯化的因素	(13)
2.3.2 芳烃的取代氯化实例	(16)
2.3.3 氯苄的生产	(19)
2.3.4 烷烃氯化工艺	(19)
2.3.5 氯化反应器	(20)
2.3.6 卤化物的分析	(22)
2.3.7 卤化设备的腐蚀与防护	(22)
2.4 氟化、溴化、碘化简介	(23)
2.4.1 氟 化	(23)
2.4.2 溴 化	(25)
2.4.3 碘 化	(27)
2.5 置换卤化	(28)
2.5.1 卤素置换羟基	(28)
2.5.2 卤素置换磺酸基	(30)

2.5.3 卤素置换硝基.....	(31)
2.5.4 卤素置换重氨基.....	(31)
2.6 加成卤化.....	(32)
2.6.1 卤素对双键的加成.....	(32)
2.6.2 卤化氢对双键的加成.....	(34)
2.6.3 次卤酸对双键的加成.....	(35)
第三章 磺化和硫酸化.....	(37)
3.1 概 述.....	(37)
3.1.1 磺化、硫酸化反应在精细化工中的应用.....	(37)
3.1.2 常用磺化剂、硫酸化剂.....	(37)
3.1.3 磺化和硫酸化方法.....	(38)
3.2 磺化反应机理及影响因素.....	(39)
3.2.1 芳烃磺化机理.....	(39)
3.2.2 其他有机物的磺化、硫酸化机理.....	(40)
3.2.3 影响芳烃磺化的因素.....	(42)
3.3 磺化和硫酸化方法.....	(46)
3.3.1 过量硫酸磺化法.....	(46)
3.3.2 共沸去水磺化法.....	(47)
3.3.3 三氧化硫磺化法.....	(47)
3.3.4 氯磺酸磺化法.....	(48)
3.3.5 烘焙磺化法.....	(49)
3.3.6 用亚硫酸盐磺化.....	(50)
3.3.7 硫酸化方法.....	(50)
3.4 反应实例.....	(51)
3.4.1 烷基苯磺酸钠的生产.....	(51)
3.4.2 烯烃磺酸盐的生产.....	(53)
3.4.3 脂肪醇硫酸钠的生产.....	(54)
3.4.4 2-萘磺酸的生产.....	(55)
3.5 磺化设备的腐蚀及防护.....	(55)
3.6 芳磺酸的分离和分析鉴定.....	(57)
3.6.1 磺化产物的分离方法.....	(57)
3.6.2 磺酸的分析鉴定.....	(57)
第四章 硝 化.....	(59)
4.1 概 述.....	(59)
4.1.1 硝化反应及应用.....	(59)
4.1.2 硝化剂类型.....	(59)

4.1.3 一般硝化方法	(61)
4.2 硝化反应动力学	(61)
4.2.1 活泼质点	(61)
4.2.2 均相硝化动力学	(63)
4.2.3 非均相硝化动力学	(64)
4.2.4 混酸硝化历程	(64)
4.3 影响硝化反应过程的因素	(65)
4.3.1 被硝化物性质	(65)
4.3.2 硝化剂	(65)
4.3.3 温 度	(66)
4.3.4 搅 拌	(66)
4.3.5 相比与硝酸比	(67)
4.3.6 硝化的副反应	(67)
4.4 用混酸的硝化过程	(67)
4.4.1 混酸的硝化能力	(67)
4.4.2 硝化的一般工艺	(69)
4.4.3 绝热硝化	(72)
4.4.4 硝化生产的中间控制和分析鉴定	(72)
4.4.5 硝化异构产物的分离、提纯	(73)
4.4.6 硝化设备的防腐	(74)
4.5 工业生产实例	(75)
4.5.1 硝基苯的生产过程	(75)
4.5.2 硝基甲苯	(77)
4.5.3 硝基氯苯	(78)
4.5.4 1-硝基萘	(78)
4.5.5 1-硝基蒽醌	(79)
4.6 亚硝化反应	(79)
4.6.1 概 述	(79)
4.6.2 酚类的亚硝化	(80)
4.6.3 仲胺及叔胺的亚硝化	(80)
第五章 还 原	(82)
5.1 概 述	(82)
5.2 加氢还原	(82)
5.2.1 基本原理	(82)
5.2.2 工艺过程	(83)
5.2.3 硝基化合物的加氢还原——工业实例	(91)
5.2.4 其他工业加氢还原	(94)

5.3 化学还原.....	(99)
5.3.1 在电解质溶液中用铁屑还原.....	(99)
5.3.2 用硫化碱还原.....	(103)
5.3.3 在强碱性介质中用锌粉还原.....	(106)
5.4 其他还原方法.....	(107)
5.4.1 用金属氢化物还原.....	(107)
5.4.2 用醇铝还原.....	(108)
5.4.3 用肼还原.....	(109)
5.4.4 电解还原.....	(110)
第六章 氨 解.....	(113)
6.1 概 述.....	(113)
6.2 卤素衍生物的氨解.....	(113)
6.2.1 反应历程.....	(113)
6.2.2 工艺过程.....	(115)
6.2.3 工业生产实例.....	(117)
6.3 羟基化合物的氨解.....	(118)
6.3.1 醇类的氨解.....	(118)
6.3.2 环氧烷类的氨解.....	(120)
6.3.3 酚类的氨解.....	(121)
6.3.4 亚硫酸盐存在下的氨解.....	(122)
6.4 羰基化合物的氨解.....	(125)
6.4.1 还原氨解.....	(125)
6.4.2 Hofmann 重排.....	(126)
6.5 其他氨解方法.....	(127)
6.5.1 芳环上磺基的氨解.....	(127)
6.5.2 硝基氨解.....	(127)
6.5.3 直接氨解.....	(128)
6.6 氨解设备的腐蚀和防护.....	(129)
6.7 胺类的分析鉴定.....	(129)
第七章 氧 化.....	(130)
7.1 概 述.....	(130)
7.1.1 氧化反应的应用.....	(130)
7.1.2 氧化反应的特点.....	(131)
7.1.3 主要氧化剂和氧化方法.....	(131)
7.2 液相空气氧化.....	(132)
7.2.1 反应历程.....	(132)

7.2.2	催化剂	(133)
7.2.3	液相氧化的反应器	(134)
7.2.4	甲苯氧化制苯甲酸	(135)
7.2.5	对二甲苯氧化生产对苯二甲酸	(135)
7.2.6	异丙苯氧化制过氧化物	(136)
7.2.7	丙烯液相环氧化反应	(137)
7.3	气相空气氧化	(138)
7.3.1	气相空气氧化的特点	(138)
7.3.2	氧化反应器	(138)
7.3.3	烃类气相接触氧化过程	(141)
7.3.4	烯烃气相环氧化过程	(145)
7.3.5	烃类氨氧化	(148)
7.4	化学氧化	(152)
7.4.1	特 点	(152)
7.4.2	用锰化合物的氧化	(153)
7.4.3	用铬化合物的氧化	(155)
7.4.4	用硝酸的氧化	(156)
7.4.5	用过氧化氢氧化	(157)
7.5	电解氧化	(159)
第八章	羟基化	(162)
8.1	概 述	(162)
8.2	氯化物的水解	(162)
8.2.1	概 述	(162)
8.2.2	脂链上卤基的水解	(163)
8.2.3	芳环上卤基的水解	(164)
8.3	芳磺酸盐的碱熔	(165)
8.3.1	反应历程	(165)
8.3.2	碱熔方法	(166)
8.3.3	影响碱熔过程的因素	(167)
8.3.4	反应实例	(168)
8.4	烃过氧化氢的氧化-酸解	(171)
8.4.1	异丙苯法合成苯酚	(171)
8.4.2	甲酚的生产	(172)
8.5	芳环上氨基被羟基置换	(173)
8.5.1	酸性水解法	(173)
8.5.2	碱性水解法	(174)
8.5.3	亚硫酸氢钠水解	(174)

8.6 其他羟基化方法	(174)
8.6.1 重氮基置换为羟基	(174)
8.6.2 环烷的氧化-脱氢	(175)
8.6.3 芳羧的氧化-脱羧	(176)
8.6.4 芳环上直接引入羟基	(177)
8.7 分析鉴定	(178)
8.8 烷氧基化和芳氧基化制醚	(178)
8.8.1 烷氧基化	(178)
8.8.2 芳氧基化	(180)
第九章 烷 化	(182)
9.1 概 述	(182)
9.2 C-烷化	(182)
9.2.1 反应机理	(182)
9.2.2 C-烷化剂	(185)
9.2.3 催化剂	(185)
9.2.4 芳烃的高碳烷化	(187)
9.2.5 芳烃的低碳烷化	(190)
9.3 N-烷化	(196)
9.3.1 概 述	(196)
9.3.2 用醇 N-烷化	(197)
9.3.3 用卤烷的 N-烷化	(199)
9.3.4 用酯类 N-烷化	(200)
9.3.5 用环氧乙烷 N-烷化	(202)
9.3.6 用烯烃衍生物 N-烷化	(203)
9.3.7 N-芳基化(芳胺基化)	(203)
9.3.8 N-烷基胺类混合物的分离和分析	(205)
9.4 O-烷化	(207)
9.4.1 用醇类的 O-烷化	(207)
9.4.2 用卤烷 O-烷化	(207)
9.4.3 用酯类的 O-烷化	(209)
9.4.4 用环氧乙烷 O-烷化	(210)
9.4.5 用烯烃的 O-烷化	(212)
第十章 酰 化	(214)
10.1 概 述	(214)
10.2 酰化剂	(214)
10.3 C-酰化	(215)

10.3.1	反应历程	(215)
10.3.2	C-酰化反应的影响因素	(216)
10.3.3	C-酰化制芳酮	(218)
10.3.4	C-甲酰化制芳醛	(219)
10.3.5	C-酰化制芳酸(C-羧化)	(221)
10.4	N-酰化	(223)
10.4.1	反应历程	(223)
10.4.2	用羧酸的 N-酰化	(223)
10.4.3	用酸酐的 N-酰化	(225)
10.4.4	用酰氯的 N-酰化	(225)
10.4.5	用其他酰化剂 N-酰化	(228)
10.4.6	N-酰化反应的终点控制	(230)
10.4.7	酰基的水解	(230)
10.5	O-酰化(酯化)	(231)
10.5.1	概 述	(231)
10.5.2	反应历程	(231)
10.5.3	酯化反应工艺	(233)
10.5.4	酯交换工艺	(237)
第十一章	缩 合	(240)
11.1	概 述	(240)
11.2	羰基化合物与含活泼氢化合物的缩合	(241)
11.2.1	一般反应历程	(241)
11.2.2	羟醛缩合	(242)
11.2.3	醛酮与羧酸衍生物的缩合	(244)
11.2.4	酯缩合	(248)
11.3	成环缩合	(251)
11.3.1	概 述	(251)
11.3.2	六元碳环缩合	(252)
11.3.3	杂环缩合	(255)
第十二章	重氮化与偶合	(273)
12.1	重氮化反应	(273)
12.1.1	概 述	(273)
12.1.2	反应机理及动力学	(274)
12.1.3	影响因素	(275)
12.1.4	各种芳胺的重氮化方法	(276)
12.1.5	重氮化反应的终点控制	(280)
12.1.6	重氮化的设备与防腐	(280)

12.2 偶合反应.....	(281)
12.2.1 概 述.....	(281)
12.2.2 反应机理.....	(282)
12.2.3 偶合组分的性质及定位规则.....	(282)
12.2.4 偶合反应中的介质 pH 值.....	(285)
12.2.5 影响偶合反应的其他因素.....	(289)
12.2.6 偶合反应终点控制.....	(290)
12.2.7 偶合反应设备的腐蚀及防护.....	(291)
参考文献.....	(292)

第一章 绪 论

1.1 化学工业的特点

化学工业是我国国民经济的支柱产业，化工产品种类多，涉及面广，与人民生活、工农业生产、文教卫生、国防事业都有着密不可分的联系。特别是近年来化学工业发展迅猛，一方面代表先进生产技术的大型化工企业不断发展，另一方面中小生产规模的精细化工行业迅速出现，并且在化学工业内部结构比重也在逐年上升。整个化学工业开始了由粗放型生产向集约型生产转变的新格局。低消耗，低污染，高产出，就是 21 世纪化工行业发展的潮流。在新企业、新产品不断涌现的同时，现有的化工企业正面临着前所未有的挑战与冲击。生产工艺、生产产品的更新换代，三废治理，自动控制技术的引进等已成为老企业迫在眉睫的任务。在一段时期内，化工行业对专业技术人员的需求将越来越大。

化工产品众多，归纳起来可分为 25 类：第一类：氨、电石、硫酸、化学肥料；第二类：碱工业产品；第三类：无机化工产品；第四类：高压气体；第五类：火药；第六类：芳香族及焦油产品；第七类：有机化工产品；第八类：石油化工和石油炼制产品；第九类：塑料；第十类：增塑剂及稳定剂；第十一类：合成橡胶；第十二类：橡胶助剂及炭黑；第十三类：人造纤维及合成纤维；第十四类：医药和染料中间体；第十五类：合成染料；第十六类：颜料（无机和有机）；第十七类：油脂及油剂；第十八类：涂料及粘合剂；第十九类：香料及食品添加剂；第二十类：生活化学产品；第二十一类：催化剂；第二十二类：照相药品和拔染剂；第二十三类：农药；第二十四类：天然药品及天然产物；第二十五类：各种不同用途的药剂。在这众多的化工产品中，其中精细化工产品占十一类之多，它们是：农药、染料、涂料(包括油漆及油墨)、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品)、食品和饲料添加剂、粘合剂、催化剂和各种助剂、化工系统生产的药品(原药)和日用化学品、功能高分子材料(包括功能膜、偏光材料等)。

在化学工业中，不仅精细化工产品的品种多，涉及的化学反应种类多，而且附加价值高，技术密集度高，在国民经济和人民生活中发挥了重要的作用。精细化工产品的生产，又包含三个方面，即：① 基本化工原料的生产；② 化工中间体的生产；③ 化工终端产品的生产。

其中基本化工原料是指从石油、煤、天然气或农副产品等天然资源经过一次或次数较少的化学加工而制得的化工产品。例如：乙烯、丙烯、乙炔、甲醇、乙醇和乙酸及苯、甲苯、二甲苯、萘和蒽等。化工中间体的生产是指将基本化工原料经过进一步的化学加工所制得的结构比较复杂，但还不具有特定用途的化工中间产物。例如：氯乙烷、氯乙酸、环氧乙烷、丙烯腈、硫酸二甲酯，以及异丙苯、苯酚、氯苯、硝基苯、苯胺、萘、蒽醌等。化工终端产品的生产是将化工中间体再经过化学加工而制得的具有特定用途的产品。例如：染料、医药、农药以及各种类型的塑料等。

化工中间体在现代化工生产中扮演了极其重要的角色。许多化工产品如合成染料、医药、农药和橡胶助剂等可以直接从化工中间体一步合成，这不仅增强了精细化工生产的灵活性，简化了复杂的生产工艺，而且产品利润很高，进一步刺激了精细化工产业的发展。根据日本 1984 年统计，生产主要化工产品，所涉及到的中间体数为 1371 种，表 1-1 列举了按化学结构分类的中间体情况。

表 1-1 日本主要精细化工中间体 (1984)

序 号	原料来源	中间体数	占百分比
1	乙烯衍生物	190	13.9
2	丙烯衍生物	86	6.3
3	C ₄ 衍生物	19	1.4
4	C ₅ 衍生物	9	0.7
5	苯衍生物	307	22.4
6	甲苯衍生物	139	10.1
7	二甲苯衍生物	59	4.3
8	萘衍生物	62	4.5
9	甲醇氨衍生物	36	2.6
10	天然气、油田气衍生物	8	0.6
11	正构烷烃衍生物	5	0.4
12	电石衍生物	22	1.6
13	油脂衍生物	41	3.0
14	无机系衍生物	206	15.0
15	生物化学中间体	80	5.8
16	天然物系	102	7.4
合计		1371	100.0

为了对化学工业所涉及的化学反应有一个整体认识，我们有必要了解精细化工行业所涉及的一系列化学反应，对化工中间体以及怎样通过最初的原料资源来生产化工基本原料，从化工基本原料来生产化工中间体，最后生产出终端产品的原理及过程有一个充分而全面的认识。下面我们从化学工业最初的原料资源出发，来分析、了解化工过程，归纳、总结有关的化学反应。

1.2 化工原料资源

1.2.1 煤的加工

煤在炼焦炉中在隔绝空气下进行高温炼焦(1000 ℃~1200 ℃)时，除了生成焦炭以外，

还得到粗苯和煤焦油等副产品。另外，煤在高温用空气或水蒸气处理转化为煤气($\text{CO}+\text{CH}_4+\text{H}_2$ 的混合物)时，也得到粗苯和煤焦油。

粗苯中含有 50%~70% 苯、12%~22% 甲苯和 2%~6% 二甲苯，可以用精馏法将它们分离开。由于苯酚、甲苯和二甲苯的需要量很大，炼焦工业已不能满足需要，现在已发展到以石油加工为主要来源。

煤焦油的成分非常复杂，其中含量较多而且可以分离利用的一些重要组分有：萘、1-甲基萘、2-甲基萘、蒽、菲、茚、茈、芘、苯酚、甲酚、二甲酚、氧茚、吡啶和呋喃等等。其中萘的含量最多，蒽主要用于制蒽醌，蒽醌的需要量也很大。

1.2.2 石油加工

石油的主要成分是烷烃、环烷烃和少量芳烃。石油加工的第一步是将原油经过常压蒸馏，减压蒸馏，切割成若干馏分。适当沸程的馏分在脱硫之后，再进一步加工可以得到各种基本化工原料和石油产品。加工方法有：

(1) 催化重整：重整的最初目的是将铂重整原料油(沸程 95 °C 以下)和直馏汽油(沸程 95 °C~130 °C)里的一部分环烷烃和烷烃转变为芳烃，以提高汽油的辛烷值。现在重整已成为制取苯、甲苯和二甲苯等芳烃的重要方法之一。铂重整是在氢气存在下，在 490 °C~530 °C 和 0.25MPa~0.30MPa 进行的，发生的反应很多，其中生成芳烃的反应叫芳构化，主要有：六元环烷烃脱氢生成芳烃、五元环烷烃异构化脱氢生成芳烃以及烷烃的脱氢环合生成环烷烃再脱氢生成芳烃等。重整油含 30%~50% 芳烃，经分离可得到苯、甲苯和二甲苯等。

(2) 热裂解：裂解的主要目的是制取乙烯、丙烯和丁二烯等烯烃。裂解汽油中还含有 40%~80% 的芳烃，其中主要是苯、甲苯和二甲苯。裂解法中使用最多的是管式炉裂解法，当将直馏汽油、轻柴油、减压柴油等原料油加热到 750 °C~800 °C 进行热裂解时，除了发生高碳烷烃裂解为低碳烷烃和二烯烃的主要反应以外，还发生各种芳构化反应。

(3) 催化裂化：催化裂化的主要目的是将直馏轻柴油、重柴油或润滑油等高沸程原料油中的高碳烷烃加氢裂化得低碳烷烃，同时发生异构化、环烷化和芳构化等反应而得到高辛烷值汽油。催化裂化一般用硅酸铝作催化剂，在 450 °C~560 °C 和 0.01MPa~0.25MPa 下进行。所得到的轻柴油馏分(沸程 180 °C~340 °C)中含有相当多的重质芳烃，其中主要是多烷基苯和烷基萘。

(4) 临氢脱烷基化：重整的石脑油馏分(沸程 66.5 °C~156 °C)中苯、甲苯和二甲苯的比例约为 1:5.4:3.8。由于甲苯的需要量比苯和二甲苯少，又发展了甲苯在氢气存在下用 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂脱烷基制取苯的方法。另外，从催化裂化轻柴油中分离出来的多烷基苯和烷基萘也可以通过临氢脱烷基法制取苯类产品和石油萘，但有很大的限制。

1.2.3 天然气的利用

天然气的主要成分是甲烷，可直接用来制炭黑、乙炔、氢氰酸、各种氯代甲烷、二硫化碳、甲醇、甲醛等产品。另外，天然气也可以先制成合成气($\text{CO}+\text{H}_2$ 的混合气体)，一氧化碳经各种羰基合成反应可制得甲醇、高碳醇、正丁醛、甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸、丙烯酸酯等化工产品。

1.2.4 农副产品加工

含糖或淀粉的农副产品经水解可以得到各种单糖，用适当的微生物酶进行发酵，可得到乙醇、丙酮、丁醇、丁酸、乳酸、葡萄糖酸和醋酸等。

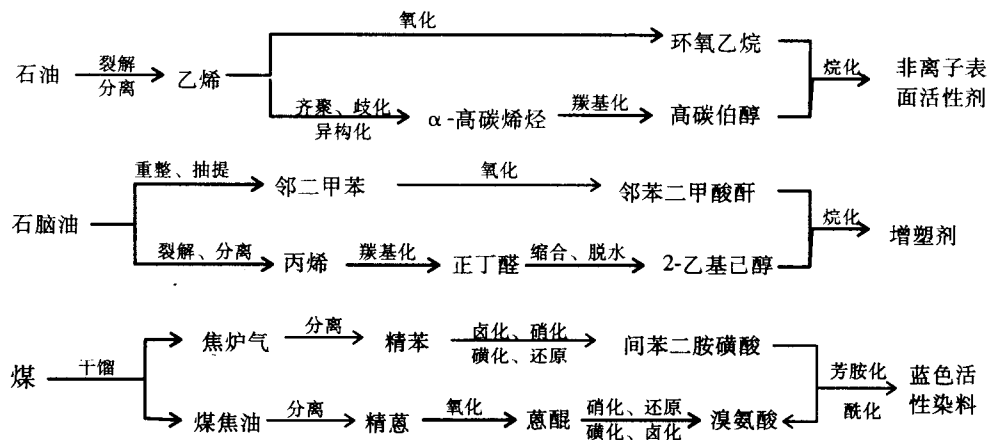
从含纤维素的农副产品经水解可以得到己糖和戊糖，己糖经发酵可得到乙醇，戊糖经水解可得到糠醛。

从含油的动植物可以得到各种动物油和植物油。它们是非常有用的化工原料。油脂经水解可以得到甘油和各种脂肪酸。

从某些动植物还可以提取药物、香料、食品添加剂以及制备它们的中间体。

1.3 工业化学重要反应

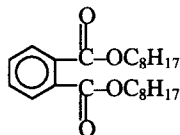
由基础原料到产品，常常要经过许多合成单元及一些化工过程，如我们从石油、石脑油及煤等基本原料出发获得最终产品可以通过下列反应路线来完成：



这三种产品的化学结构为：

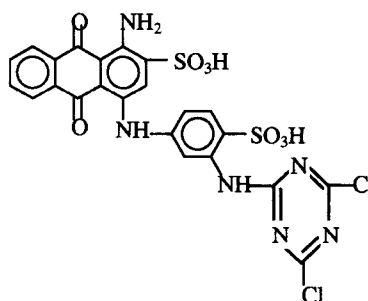


非离子表面活性剂
平平加



塑料增塑剂

邻苯二甲二辛酯(DOP)



活性蓝 X-BR

这些产品分属不同的门类，各有专门用途，在工业生产中可以有不同的生产路线及原料来实现最终产品。但我们归纳一下这些工业过程中所涉及的化学反应，它们包括：齐聚、碳化、氧化、氢化、磺化、硝化、卤化、烷化、酰化、缩合、还原、氨解、羟基化、酯化等十几个单元反应。从这几个例子可以看出，在合成不同的产品时，可以根据原料来源及合成路线的需要，往往采用其中几个单元反应，同时配合相应的分离、蒸馏、干燥等化工过程就能够达到目的。

各种单元反应，从分子结构来看大多数是引入一个或几个取代基，其中最常用的化学反应及所引入的取代基是：

反应类型：	取代基类型：
(1) 磺化	引入 $-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $-\text{SO}_2\text{Cl}$
(2) 硝化和亚硝化	引入 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{NO}$
(3) 卤化	引入卤素
(4) 硝基或其他含氮基的还原	引入 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NHOH}$ ， $-\text{NHNH}-$ ， $-\text{NHNH}_2$
(5) 氨基化、芳胺基化	引入 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NHR}$ ， $-\text{NRR}'$ ， $-\text{NHAr}$
(6) N-酰化和 N-烷化	$-\text{NH}_2$ 转变为 $-\text{NHAc}$ ， $-\text{NHR}$ 和 $-\text{NRR}'$
(7) 氧化	引入 $-\text{OH}$ ， $-\text{CH}=\text{O}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{CO}-$
(8) 羟基化、烷氧基化和芳氧基化	引入 $-\text{OH}$ ， $-\text{OR}$ 和 $-\text{OAr}$
(9) C-烷化、C-酰化和 C-羧化	C-烷化引入 $-\text{R}$ 或 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ， $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ； C-酰化用于引入 $-\text{C(O)R}$ 或 $-\text{C(O)Ar}'$ ；C-羧化用于引入 $-\text{COOH}$
(10) 成环缩合	形成杂环或新的碳环
(11) 重氮化或重氮基的转化	用于将芳环上的 $-\text{NH}_2$ 转变为 $-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ ， $-\text{N}_2^+\text{HSO}_4^-$ ， 并进一步将它们转变为 $-\text{N}=\text{NAr}$ ， $-\text{NHNH}_2$ ， $-\text{Cl}$ ， $-\text{Br}$ ， $-\text{I}$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{CN}$ ， $-\text{SH}$ 等

上述反应一般又可归纳为以下三种类型：

- (1) 第一类：在反应物分子上的氢原子被各种取代基所取代的反应。例如磺化、硝化和亚硝化、卤化、C-烷化、C-酰化和 C-羧化以及偶合反应等；
- (2) 第二类：已有取代基转变为另一类取代基的反应。例如硝基还原、氨基化和芳胺基化、N-酰化和 N-烷化、氧化、羟基化以及烷氧基化和芳氧基化、重氮化及其转化；
- (3) 第三类：形成新的杂环或新的碳环的反应，即成环缩合。

当然上述的分类并不是绝对的。例如某些氨基化(氨解)或羟基化也可以在芳环上直接引入 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{OH}$ 。又如某些氧化反应可以在芳环上直接引入 $-\text{OH}$ 或 $=\text{O}$ (醌类)，另一些氧化反应，可以形成杂环、新的碳环或新的 C-C 键，而有一些氧化反应则涉及碳环的破裂。而这三类反应之间又有着密切的联系，第一类取代反应常常是为后两类反应准备条件。第一类反应所引入的取代基的位置常常就是进行第二类反应时所形成的取代基的位置。而第三类反应又常常需要由芳环上的取代基来提供 C，N，S 或 O 原子以形成杂环或新的碳环。本书将针对这三类十一种重要化学反应，分别介绍其基本原理及在化工过程中的实际应用。读者在掌握这些基本反应及其工业过程后，便可以举一反三、灵活运用，直接服务于化工生产、设计以及新产品开发等工作。