

化工工人技术理论培训教材



有机化学反应(一)

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心

化学工业出版社

化工工人技术理论培训教材

有机化学反应(一)

化学工业部人事教育司
化学工业部教育培训中心 组织编写

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学反应(一)/化学工业部人事教育司,化学工业部教育培训中心组织编写. -北京:化学工业出版社,1997

化工工人技术理论培训教材

ISBN 7-5025-1960-2

I. 有… II. ①化… ②化… III. 有机化工-化学反应工程-技术培训-教材 IV. TQ203

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 10393 号

化工工人技术理论培训教材

有机化学反应(一)

化学工业部人事教育司
化学工业部教育培训中心 组织编写

责任编辑:王秀鸾

责任校对:吴桂萍

封面设计:于兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 8 $\frac{7}{8}$ 字数 249 千字

1997 年 8 月第 1 版 1997 年 8 月北京第 1 次印刷

印数:1—5000

ISBN 7-5025-1960-2/G·566

定价:15.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

前 言

为了适应化工系统工人技术等级培训的需要,提高工人的技术理论水平和实际操作技能,我们依据《中华人民共和国工人技术等级标准》和《化工系统工人技术理论培训教学计划 and 教学大纲》的要求,组织有关人员编写了这套培训教材。

在教材编审过程中,遵循了“坚持标准,结合实际,立足现状,着眼发展,体现特点,突出技能,结构合理,内容精炼,深浅适度”的指导思想,以“等级标准”为依据,以“计划和大纲”为蓝图,从有利于教师教学和方便工人自学出发,力求教材内容能适应化工生产技术的发展 and 现代化生产工人培训的要求。

按照“中华人民共和国工人技术等级标准”规定的化工行业 168 个生产工种的有关内容,在编制教学计划和划定大纲时,在充分理解等级标准的基础上,吸取了国外职业教育的成功经验,对不同工种、不同等级工人围绕技能所要求掌握的技术理论知识进行分析和分解,作为理论教学的基本单位,称之为“单元”。在计划和大纲中,168 个工种按五个专业大类(及公共课)将不同等级的全部理论教学内容分解为 301 个教学单元。为了方便各单位开展培训教学活动,把教学计划中一些联系较为密切的“单元”合在一起,分成 112 册出版。合订后的全套教材包括以下六部分。

无机化工类单元教材共 25 册:《流体力学基础》、《管路的布置与计算》、《物料输送》、《气相非均一系分离》、《液相非均一系分离》、《物料混合》、《固体流态化与应用》、《加热与冷却》、《蒸发》、《结晶》、《浸取与干燥》、《制冷》、《焙烧与工业炉》、《粉碎与筛分》、《电渗析》、《吸附分离》、《离子交换》、《常见的无机化学反应》、《电解及其设备》、《物料衡算与热量衡算》、《合成氨造气》、《合成氨变换》、《合成氨净化》、《合成氨压缩》和《氨的合成》。

有机化工类单元教材共 7 册:《吸收》、《蒸馏》、《萃取》、《有机化学反应(一)》、《有机化学反应(二)》、《有机化学反应(三)》和《化学反应器》。

化工检修类单元教材共 43 册:《电镀》、《腐蚀与防护》、《机械传动及零件》、《液压传动与气动》、《金属材料热处理知识》、《机械制造工艺基础》、《化工检修常用机具》、《工程力学基础》、《测量与误差》、《公差与配合》、《化工机器与设备安装》、《化工压力容器》、《展开与放样》、《化工管路安装与维修》、《钳工操作技术》、《装配和修理》、《钢材矫正与成型》、《电工材料及工具》、《焊工操作技术》、《焊接工艺》、《阀门》、《化工用泵》、《风机》、《压缩机》、《化工分析仪表(一)》、《化工分析仪表(二)》、《化工测量仪表》、《电动单元组合仪表》、《化工自动化》、《集散系统》、《仪表维修工识图与制图》、《仪表常见故障分析与处理》、《过程分析仪表》、《化工检修钳工工艺学》、《化工检修铆工工艺学》、《化工检修管工工艺学》、《化工检修焊工工艺学》、《化工防腐橡胶衬里》、《化工防腐金属喷涂》、《化工防腐金属铅焊》、《化工防腐砖板衬里》、《化工防腐塑料》以及《化工防腐玻璃钢》。

化工分析类单元教材 6 册:《化学分析的一般知识及基本操作》、《化学分析》、《电化学分析》、《仪器分析》、《化验室基本知识》和《有机定量分析》。

橡胶加工类单元教材共 11 册:《橡胶、配合剂与胶料配方知识》、《再生胶制作机理、工艺及质量检验》、《橡胶加工基本工艺》、《轮胎制造工艺方法》、《力车胎制造工艺方法》、《胶管制造工艺方法》、《胶带制造工艺方法》、《橡胶工业制品制造工艺方法》、《胶鞋制造工艺方法》、《胶乳制品制造工艺方法》和《炭黑制造工艺方法》。

另外还有公共课及管理课类单元教材共 20 册:《电工常识》、《电工基础》、《电子学一般常识》、《电子技术基础》、《机械识图》、《机械制图》、《化工管路识图》、《工艺流程与装备布置图》、《工厂照明与动力线路》、《电气识图与控制》、《电机基础及维修》、《工厂电气设备》、《工厂电气技术》、《安全与防护》、《三废处理与环境保护》、《化工计量常识》、《计算机应用基础知识》、《化工应用文书写》、《标准化基础知识》和《化工生产管

理知识》。

按照“单元”体系组织编写工人培训教材,尚是一种尝试,由于我们经验不足和教材编审时间的限制,部分教材在体系的合理性、内容的先进性、知识的连贯性和深广度的准确性等方面还不尽如人意,为此建议:

一、各单位在组织教学过程中,应按不同等级的培训对象,根据相应的教学计划和教学大纲的具体要求,以“单元”为单位安排教学。

二、工人技术理论的教学应与操作技能的培训结合起来。技术理论的教学活动除应联系本单位生产实际外,还应联系培训对象的文化基础、工作经历等实际情况,制订相应的教学方案,确定相应的教学内容,以提高教学的针对性和教学效率。

三、在教学过程中发现教材中存在的问题,可及时与我们联系,也可与教材的编者或出版单位联系,使教材中的问题得到及时更正,以利教学。

本套教材的组织编写,得到全国化工职工教育战线各方面同志的积极支持和帮助,在此谨向他们表示感谢。

化学工业部人事教育司

化学工业部教育培训中心

1996年3月

目 录

缩聚反应(有 014)	1
第一节 概述	2
第二节 影响缩聚反应的因素	11
第三节 缩聚反应的实施方法	15
习题	18
聚合反应(有 015)	20
第一节 聚合反应的特征及分类	21
第二节 聚合反应的机理	23
第三节 影响游离基聚合反应的因素及聚合速度	31
第四节 游离基的共聚反应	35
第五节 聚合反应的实施方法	38
习题	42
加氢反应(有 016)	44
第一节 概述	45
第二节 加氢反应的一般规律	53
第三节 一氧化碳加氢合成甲醇	65
脱氢反应(有 017-1)	77
第一节 概述	78
第二节 脱氢反应	84
第三节 乙苯催化脱氢生产苯乙烯	94
丁烯脱氢反应(有 017-2)	107
第一节 概述	108
第二节 丁烯脱氢制备丁二烯	112
第三节 生成气的分离	123
第四节 丁二烯生产展望	146
脱水反应(有 018)	152
第一节 概述	153

习题	156
第二节 醇、酸脱水反应原理	157
习题	167
第三节 醇、胺脱水反应原理	168
习题	176
第四节 脱水反应工艺	177
习题	189
参考文献	190
加成反应(有 020)	191
第一节 碳-碳重键的亲电加成反应	194
习题	212
第二节 碳-氧双键的亲核加成反应	213
习题	228
第三节 不饱和烃的加成反应	228
习题	240
第四节 脂环烃的加成	240
习题	244
第五节 羰基化合物的加成反应	244
习题	248
第六节 单环芳烃的加成反应	248
习题	249
参考文献	249
卤化反应(有 021)	250
第一节 概述及芳烃的取代定位规律	251
第二节 取代卤化	254
第三节 其他卤化反应及有关计算	267
习题	272

缩 聚 反 应

(有 014)

西北油漆厂 李倩蓉 编
西北油漆厂 沈安林 审

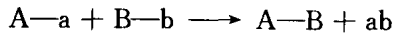
第一节 概 述

合成高分子化合物最基本的反应有两类：一类叫缩合聚合反应(简称缩聚反应)，另一类叫加成聚合反应(简称加聚反应)。人们所熟悉的一些聚合物，如酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、氨基树脂以及尼龙(聚酰胺)、涤纶(聚酯)等，都是通过缩聚反应合成的。特别是近年来，近代技术所需要的一些数量虽然不多，但性能要求特殊而严格的产物，例如聚碳酸酯、聚砜、聚苯撑醚、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、吡龙等性能优异的工程塑料或耐热聚合物等，都是通过缩聚反应制得。缩聚反应的研究不论在理论上，还是在实践上都有新的发展，新方法、新品种、新反应、新工艺的不断出现，反映了这一领域十分活跃的现状。

一、缩聚反应的特点

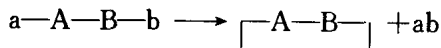
1. 缩合与缩聚反应

由两个或多个分子相互作用形成新分子，同时失去其他比较简单的无机或有机小分子如水、醇、盐等等的一类反应称为缩合反应。反应示意式如下：

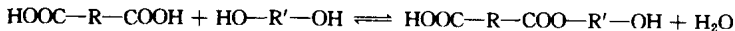


式中 a、b 是进行缩合反应的官能团；ab 为生成的小分子。

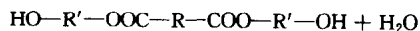
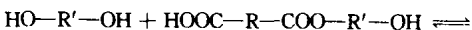
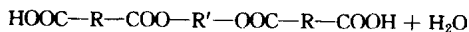
当然，如果在一个分子内部有两个基团处于适当的位置，并可以互相反应，失去一个小分子，也称为缩合反应：



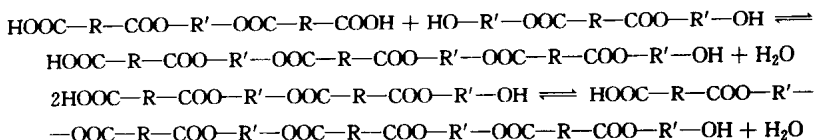
缩合聚合反应是由多次重复的缩合反应形成聚合物的过程。例如一个二元酸分子与一个二元醇分子在适当条件下缩合脱水：



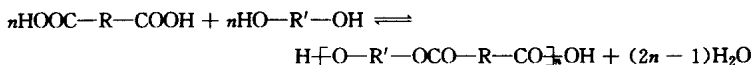
所得酯分子的两端，仍有未反应的羧基和羟基，可再进行反应：



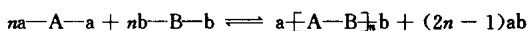
生成物仍有继续反应的能力：



如此反复脱水缩合,形成聚酯分子链。它说明了缩聚反应形成大分子过程的逐步性。这一系列反应过程,可简要表示如下:



对于一般缩聚反应,可写成如下式:



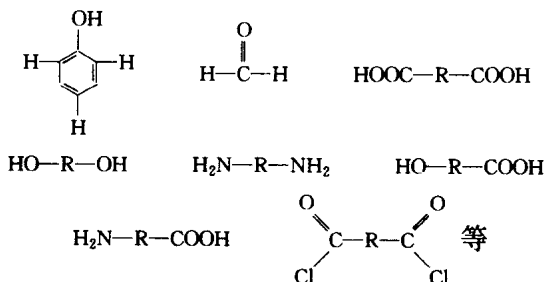
式中 a、b 表示能进行缩聚反应的官能团; ab 表示缩聚反应的小分子产物; —A—B— 表示聚合物链中的重复单元结构。

既然缩聚反应是一系列缩合反应,因此两者的区别仅在于反应物的官能度及生成物的性质不同而已。几乎所有的缩合反应都可以利用来合成聚合物。

2. 缩聚反应的特点

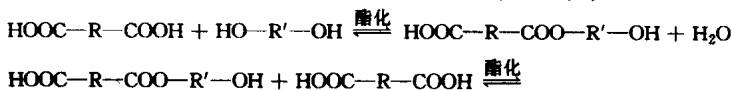
缩聚反应具有如下两个特点:

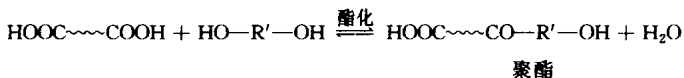
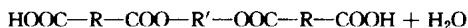
(1) 缩聚反应所用的单体是带有 —OH、—COOH、—NH₂、卤素和活泼氢等原子或基团的化合物。如:



而且它们都是带有两个或两个以上的反应基团。若分子中只有一个反应基团则不可能缩聚成高分子。

(2) 缩聚反应是通过一连串的缩合反应来完成的:





所以缩聚反应和低分子的缩合反应一样,都是可逆平衡反应。分子量随反应时间的增加而逐渐增大,但单体的转化率却几乎与反应时间无关。

上述两个特点就是缩聚反应与加聚反应最显著的区别。见表 1、图 1、图 2。

表 1 加聚反应与缩聚反应的比较

加聚反应	缩聚反应
1. 绝大多数是不可逆反应	1. 绝大多数是可逆反应
2. 绝大多数是连锁反应	2. 全是逐步反应
3. 增长的反应主要通过单体逐一加到生长链的活性中心上去	3. 大分子的形成主要通过大分子与大分子、大分子与单体的反应,而主要是前者
4. 在整个反应中单体浓度逐渐减少	4. 反应初期,单体浓度很快下降,而趋近于零
5. 反应过程中迅速生成高聚物,分子量很快达到定值,变化不大	5. 反应过程中分子量逐渐增大
6. 反应时间增加,产率增大,分子量不变	6. 反应时间增加,分子量亦随之增大

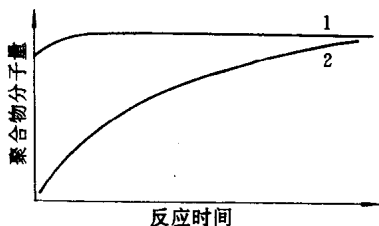


图 1 分子量与反应时间的关系
1—加聚反应; 2—缩聚反应

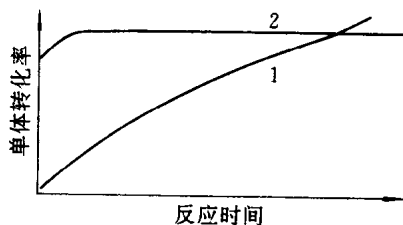
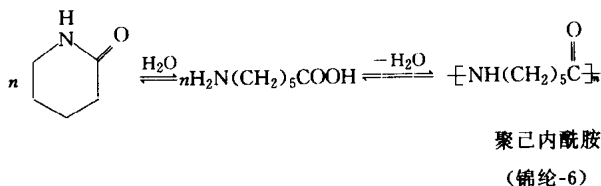


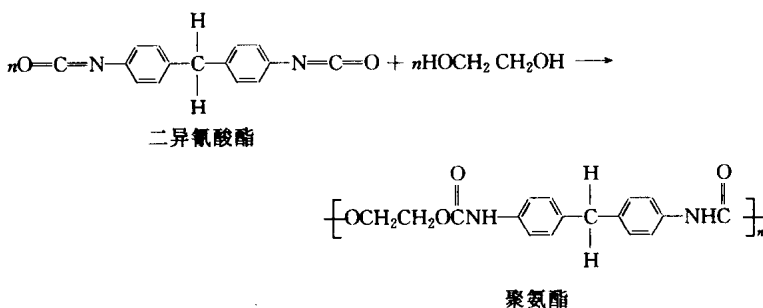
图 2 单体转化率与反应时间的关系
1—加聚反应; 2—缩聚反应

应该指出,有些单体缩聚成高聚物时,并不析出低分子物质,但在反应过程中,也是分子量随反应时间而逐渐增大,单体转化率与反应时

间无关,这种反应也属缩聚反应。例如,己内酰胺通过开环,然后再聚合成锦纶-6 的反应:



又如,聚氨酯的合成反应(亲核加成):



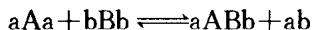
由于缩聚反应的特征是分子量随反应时间而逐渐增大,而单体转化率几乎与反应时间无关,故缩聚反应又称为逐步增长聚合反应。

二、缩聚反应的历程

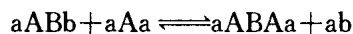
在缩聚反应中,由低分子单体变为高分子化合物的过程要经过三个阶段:链的开始、链的增长和链的终止。

1. 链的开始(即反应的开始阶段)

缩聚反应和低分子缩合反应一样,一般需要用酸或碱作催化剂,并需要加热使反应容易进行。单体在这些条件下便开始反应:



由于生成物 aABb 仍带有反应基团,所以能继续和单体分子作用:

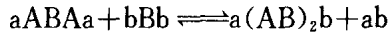


这样便进入了链增长阶段。

2. 链增长(即大分子链生成的阶段)

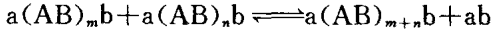
链增长就是生成物不断与反应物或者生成物与生成物之间反复作

用,使分子链不断增长,分子量不断增大的过程:



二聚体

.....



实际上反应开始后,不同的官能团碰在一起,使大部分单体都参加了反应而变成二聚体或其他低聚体了。所以链增长反应的主要方式是靠低聚物分子间的相互作用来完成的。

3. 链终止(即分子链停止增长阶段)

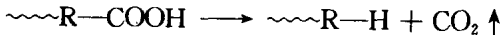
在链增长阶段生成的大分子链末端总是带有反应基团 $a(AB)_{m+n}b$ 。因此,理论上反应要进行到反应基团完全消耗时才会终止,得到的是一条无限长的大分子链 $a(AB)_{\infty}b$,只留下二个基团在这条大分子链的两端。但事实并非如此,而是反应进行到一定程度后,链增长就会终止下来。

为什么链增长到一定程度后就会终止下来? 原因有两个:

第一,物理方面的原因。链增长到一定程度后,官能团的浓度减小,而反应体系的粘度增大,使得剩下的官能团相互碰撞而起反应的机会减少,促使反应逐渐终止下来。但这不是主要因素。

第二,化学方面的原因。这是促使反应终将要停止下来的主要原因。这个原因包括:

(1) 官能团的分解(如脱羧反应),使增长着的分子链失去活性:



活性大分子链

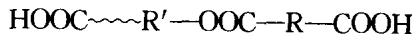
稳定大分子链

(2) 单体组分的非摩尔比,使分子链末端带的是相同的官能团,发生“链端封闭”作用,而使增长着的分子链不能继续反应:



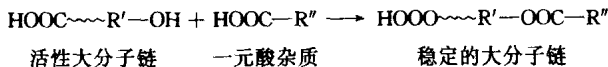
活性大分子链

过量的二元酸

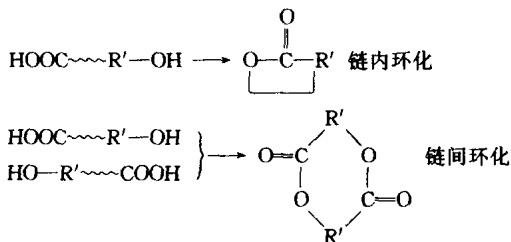


稳定的大分子链

(3) 原料中混有单官能团杂质也会发生“链端封闭”作用:



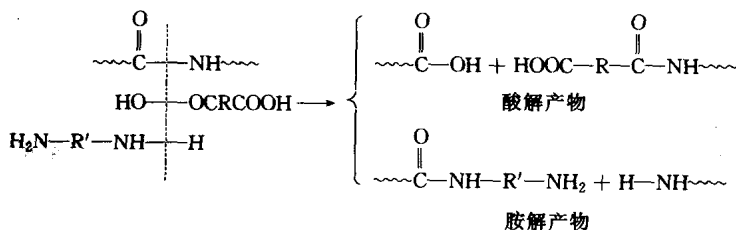
此外,分子链内部发生环化反应或分子间发生环化反应等都会发生链端封闭作用,而使反应终止下来:



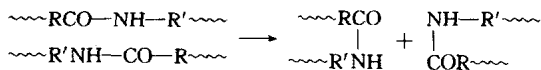
可见,链终止的主要原因是链端封闭作用。要使缩聚反应能比较顺利进行的话,一定要注意控制以上影响链终止的各种因素,特别是要注意反应温度、单体的纯度和摩尔比问题。在实际工作中,常常利用单体组分非摩尔比(某一组分适当过量)或加入适量单官能团物质的方法,使反应终止在某一阶段,得到分子量符合要求的产物。这就是所谓分子量的控制。

缩聚反应除了上述生成缩聚物的反应外,还有许多副反应发生,主要的副反应有:

(1) 分子链的裂解反应。例如,聚酰胺的胺解和酸解:



(2) 链交换反应。即两条分子链相互交换部分组成:



链的裂解和链的交换结果,可以使高聚物分子量的分散性减小(长

链变短,短链变长),这就是缩聚物分子量的分散性一般比加聚物分子量的分散性小的原因。

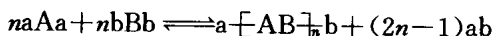
由于缩聚反应是可逆平衡反应,影响链终止的因素又很多,因此缩聚物的分子量一般比加聚物的分子量小,通常只有几千至一万左右,很少有超过四、五万的。

三、缩聚反应分类

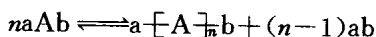
缩聚反应可按不同情况分成不同类型,主要有下面两种。

1. 按生成聚合物分子的结构分类

(1) 线型缩聚反应。如参加缩聚反应的单体都含两个官能团,反应中形成的大分子向两个方向增长,得到线型分子的聚合物,那么这类反应称线型缩聚反应。如二元酸与二元醇生成聚酯的反应;二元酸与二元胺生成聚酰胺的反应。其反应通式如下:

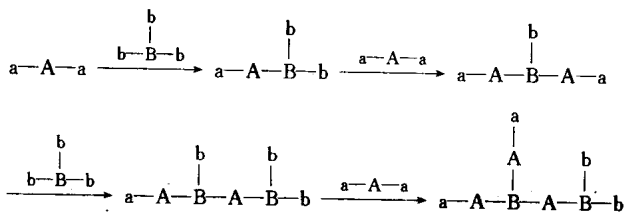


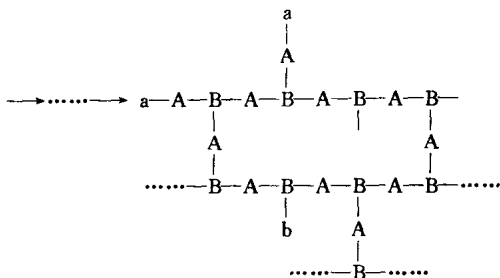
同一种单体,如果含有两种能相互作用的不同官能团时,也能进行缩聚反应。这类反应的通式为:



在线型缩聚反应中,体系的粘度逐渐变稠,产物具有可溶和可熔性。涤纶、尼龙、聚碳酸酯等就是按此类反应来制成的。

(2) 体型缩聚反应。如参加缩聚反应的单体至少有一种含两个以上的官能团,反应中形成的大分子向三个方向增长,得到体型结构的聚合物,则此种反应称体型缩聚反应。如丙三醇与邻苯二甲酸酐的反应。这类反应的通式可大致表示如下:





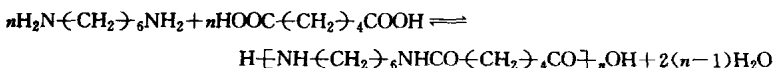
在此类反应中,体系的粘度到一定反应程度之后突然增加,产生凝胶,产物失去可溶与可熔的性能。酚醛树脂、脲醛树脂等就是按此类反应进行生产的。

2. 按参加缩聚反应单体的种类分类

(1) 均缩聚。只有一种单体进行的缩聚反应。如



(2) 混缩聚。也称杂缩聚,是两种单体的缩聚反应,这类单体中任何一种都不能进行均缩聚。如



(3) 共缩聚。有两种情况,一种是相对于均缩聚而言,若在均缩聚中再加第二单体进行的缩聚反应叫共缩聚。另一种是相对于混缩聚而言,即在混缩聚中加入第三单体进行的缩聚反应也称共缩聚。

除以上分类方法外,缩聚反应还可按照反应后所形成键合基团的性质分为聚酯、聚酰胺、聚醚、聚砜等。或按反应的热力学特征分为平衡缩聚与不平衡缩聚等等。

四、凝胶化现象

当体型缩聚反应进行到一定程度,反应系统粘度忽然增加很高,并出现具弹性的凝胶,这种现象叫凝胶化。此时系统中可分为两部分,一部分即凝胶,是巨型网状结构,它在升高到不使聚合物分解的温度时不熔融,并且在各种溶剂中也不溶解;一部分是溶胶,其分子量较小,被笼罩在凝胶的网状结构中,溶胶能溶解,故可由抽提的方法从凝胶中分离