



工业 有机 化学 概论

[英] P.怀斯曼 著

马祝宁 刘淑蕃 朱克峰

刘延淮 苏貽勋 译

齐玉龙 宋振华 校



高等教育出版社

工业有机化学概论

[英] P. 怀斯曼 著

马祝宁	刘淑蕃	朱克峰	译
刘延淮		苏贻勋	
齐玉龙		宋振华	校

高等教育出版社

本书以有机化学反应为基础,深入浅出地介绍了有机化学工业生产过程的原理和应用规模,简明地论述了原料路线、发展沿革和工业经济等方面的内容。本书可供高等院校化学和化工专业作为学习有机化学时的补充教材和参考书,也可以作为有关工业经济管理方面师生的参考书。对于从事有关专业的工程技术人员、经济管理人员以及业务领导干部,也是一本十分有益的参考书。

P. Wiseman

AN INTRODUCTION TO INDUSTRIAL ORGANIC CHEMISTRY

Second Edition

Applied Science Publishers Ltd, London, 1979

工业有机化学概论

[英] P. 怀斯曼 著

马祝宁	刘淑著	朱克峰	译
刘延淮		苏贻勋	
齐玉龙		宋振华	校

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

二〇〇七工厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 10.75 字数 258,000

1986年7月第1版 1986年7月第1次印刷

印数 00,001—3,950

书号 13010·01101 定价 2.50 元

译 者 的 话

高等学校化学、化工专业学生在学习有机化学课程的时候，往往不大了解各种各样的有机化学反应在生产实际中有什么用途。近年来，国内外有机化学教材中又增加了分子结构、反应动力学、波谱学等基础理论方面的内容，就更难照顾到工业有机化学方面的内容。本书的特点是比较系统扼要地论述了工业上大量应用的有机化学反应，基本上概括了有机化学工业的现状；对各化学工业过程进行讨论时，还扼要地介绍了历史沿革、最新发展和经济方面的知识。因此，本书正好补充了一般有机化学教科书的不足。对学习有机化学的学生来讲，它是一本帮助联系实际和了解有机化学工业概貌的补充教材或参考书；对于学习经济管理的学生和有关工业及科技管理干部来讲，也有很大的帮助。

参加本书翻译工作的有：第一、六章由宋振华同志翻译；第二章由齐玉龙同志翻译；第三、九章由苏贻勋同志翻译；第四章由刘延淮同志翻译；第五章由马祝宁同志翻译；第七、八章由朱克峰同志翻译；第十、十一、十二章由刘淑蕃同志翻译。全书由齐玉龙同志、宋振华同志审校。原文中有错误的地方，翻译时都作了修正。由于我们水平有限，难免存在缺点和错误，希读者批评指正。

译 者

第二版序言

现代学习有机化学的学生有大量的普通教科书可供其选用，其中有很多质量是极高的。但是学生读遍这些教科书，可能在他的学科知识领域中仍然会留有很大缺陷，即对有机化学如何应用于社会，学生可能了解得极少。本书将有助于学生弥补此缺陷。

本书在此版扩大修订中要达到两个目的：第一，使讨论的内容能反映最新的科学成就；第二，在编排和内容叙述方面作一些改进。

有机化学工业总是受高速发展的科学技术所支配。实际上这是学习工业有机化学感兴趣的因素之一。因此，从第一版问世以来很多重要的科学技术有了发展，这是不足为奇的。这些发展业已收入本书，并且尽我所知收集了本版出版之前的最新材料。从1971年以来工业经济发生了巨大的变化，主要是由于从1973年10月以来石油价格猛涨以及继起的普遍性通货膨胀所引起的。因此，第一版中引用的价格和成本，现在看来，低得惊人。但是整个经济方面的这些变化对于化学过程讨论的影响要比推测的少得多，这是因为在考虑化学过程中，人们通常关心的是一些过程对另一些过程的相对经济性如何，而过程相对经济性的变化大大小于其绝对经济性的变化。鉴于成本及价格变化如此之快，总的说来，在此版中没有引用成本和价格的数据。除非介绍新的过程，在化学方面的论述几乎没有改动。

本书编排的总方针与第一版一样，即主要建立在化学的基础上，而不是在有机化学工业的工艺结构的基础上。然而，在叙述方面作了一些重要改变，原来的1、2、6和7章各分为两章，各节加上

了编号,以便于查阅大大增加的要相互参考的条款;化学工艺过程的讨论、化学生产的经济性、石油炼制和石油化学工业的生产全貌方面都有相当的扩充。

本版尽可能给出了所讨论产品的产量、产率或消耗量等数据(一般为英国和/或美国的)。这些有助于增进读者对有机化学工业生产全貌的感性认识,而生产全貌是根据其产品和过程的相对重要性确定的。也尽可能给出“典型生产规模”的数字,这些数字表明了主要发达国家(如法国、日本、英国、美国、联邦德国)中工厂规模的典型变化范围。统一用吨($1\text{ t}=1000\text{ kg}$)为单位。

我以愉快和兴奋的心情进行了第二版的修订,我期望本书能对读者有所裨益。

曼彻斯特

P. 怀斯曼

目 录

第一章 工业环境中的化学	1
1.1 引言	1
化学加工工艺	2
1.2 间歇和连续加工过程	2
1.3 间歇反应器	4
1.4 连续反应器——液相反应应用	4
1.5 连续反应器——气相反应应用	5
1.6 分离系统	7
1.7 化学过程中的产率和转化率	9
化学生产的经济性	11
1.8 经济问题	11
1.9 研究和开发费用	12
1.10 投资费用	13
1.11 生产成本	14
1.12 生产规模对成本的影响	14
第二章 基本原料和路线	17
2.1 碳的可能来源	17
2.2 基于脂肪和油的路线	18
2.3 基于碳水化合物化合物的路线	20
2.4 基于煤的路线——概论	22
2.5 由煤的干馏制取的化学品	24
2.6 碳化钙、乙炔及其衍生物	25
2.7 由煤制合成气	27
2.8 Fischer-Tropsch 合成	28
2.9 石油和天然气——分布与组成	28
2.10 石油炼制——产品	30
2.11 石油炼制——操作	31

2.12	石油化工原料	35
2.13	热解制乙烯	36
2.14	水蒸气转化	39
2.15	催化重整	39
2.16	前瞻	41
第三章	烷烃和环烷烃的反应I——炼油过程	43
3.1	引言	43
3.2	催化烷基化	43
3.3	催化烷基化的机理	45
3.4	催化异构化	48
3.5	催化重整	49
3.6	催化重整的机理	51
3.7	催化裂化	54
3.8	催化裂化的机理——一次反应	57
3.9	催化裂化的机理——二次反应	60
3.10	加氢裂化	62
第四章	烷烃和环烷烃的反应II——石油化工过程	64
4.1	热裂解生产乙烯	64
4.2	乙烷裂解的机理	66
4.3	丙烷裂解的机理	67
4.4	石脑油裂解——生产乙烯的机理	68
4.5	石脑油裂解——原料组成的影响	69
4.6	石脑油裂解——工艺条件的影响	70
4.7	石蜡裂解	74
4.8	乙炔生产过程	74
4.9	乙炔生产的经济问题	76
4.10	催化重整——生产芳烃	78
4.11	蒸汽转化——概论	79
4.12	用于制氢的蒸汽转化	82
4.13	用于其它目的的蒸汽转化——制甲醇	85
第五章	氧化	88

自由基氧化反应	88
5.1 液相自由基氧化反应一般机理	89
5.2 异丙苯的氧化	92
5.3 乙醛氧化	96
5.4 环己烷的氧化	98
5.5 丁烷和石脑油的氧化	103
5.6 甲苯氧化	105
5.7 对二甲苯的氧化	105
5.8 环氧丙烷的生产	106
5.9 异丙醇的氧化	108
5.10 自由基气相氧化	109
液相非自由基氧化反应	110
5.11 Wacker Chemie 法制乙醛	110
5.12 乙酸乙烯酯过程	114
5.13 Dow 法由甲苯制苯酚	115
5.14 Halcon 法制乙二醇	117
非均相催化气相氧化	118
5.15 乙烯氧化为环氧乙烷	118
5.16 乙酸乙烯酯——气相过程	120
5.17 丙烯氧化——丙烯醛和丙烯酸	120
5.18 丙烯的氨氧化	121
5.19 邻苯二甲酸酐的生产	122
5.20 顺丁烯二酸酐的生产	124
第六章 卤素化合物	125
6.1 引言	125
6.2 含氯化合物——概论	126
6.3 氯代甲烷	126
6.4 乙基氯	130
6.5 氯乙烯——早期方法	131
6.6 氯乙烯——氧氯化法	134
6.7 偏二氯乙烯	137

6.8	三氯乙烯	138
6.9	全氯乙烯	140
6.10	1, 1, 1-三氯乙烷	141
6.11	2-氯乙醇和1-氯-2-丙醇	142
6.12	烯丙基氯	144
6.13	氯丁二烯	146
6.14	杀虫剂	147
6.15	除草剂	150
6.16	染料和颜料	151
6.17	氟化合物——概论	154
6.18	氯氟甲烷和氯氟乙烷	155
6.19	含氟的单体和聚合物	155
6.20	溴化合物——概论	157
6.21	甲基溴	157
6.22	溴氯甲烷	157
6.23	1, 2-二溴乙烷	158
6.24	卤乙烷(2-溴-2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷)	159
6.25	碘化合物	159
第七章	芳族取代及有关反应	160
7.1	引言	160
	芳族的亲电取代反应	161
7.2	硝化——概论	161
7.3	苯的硝化	162
7.4	甲苯的硝化	163
7.5	其它硝化	164
7.6	磺化——概论	166
7.7	苯的磺化	168
7.8	甲苯的磺化	169
7.9	萘的磺化	170
7.10	烷基苯磺酸盐洗涤剂	171
7.11	Friedel-Crafts及有关反应——概论	172

7.12	乙基苯的生产	173
7.13	异丙苯的生产	175
7.14	直链烷基苯的生产	175
7.15	烷基苯酚的生产	177
7.16	醛和酮与芳族化合物的缩合	179
7.17	烷基苯的异构化——二甲苯的生产	180
7.18	苯的氯化	183
7.19	重氮盐的偶合反应	185
7.20	苯羧酸的异构化和歧化	187
	芳族的亲核取代反应	189
7.21	芳基磺酸钠的碱熔融	189
7.22	芳基氯化物的水解	191
7.23	芳基氯化物的氨解	193
第八章 水解、水合和酯化		195
8.1	水解	195
8.2	水合——概论	196
8.3	乙烯的水合	196
8.4	丙烯的水合	199
8.5	丁烯的水合	201
8.6	乙炔的水合	201
8.7	环氧乙烷水合	202
8.8	酯化——概论	204
8.9	乙酸乙酯	206
8.10	乙酸丁酯	207
8.11	醋酸纤维素	207
8.12	丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯	210
8.13	邻苯二甲酸二烷基酯	211
第九章 加氢、脱氢和临氢甲酰化		212
9.1	加氢和脱氢——概论	212
9.2	苯的加氢	214
9.3	脂肪和油的加氢	215

9.4	己二腈加氢	216
9.5	硝基芳香化合物的加氢	218
9.6	脂肪酸酯的氢解	219
9.7	加氢脱烷基化	220
9.8	正丁烷和正丁烯的脱氢	221
9.9	高级正构烷烃的脱氢	223
9.10	乙苯的脱氢	223
9.11	甲醇的脱氢	225
9.12	乙醇的脱氢	226
9.13	异丙醇的脱氢	226
9.14	仲丁醇的脱氢	227
9.15	临氢甲酰化——概论	228
9.16	常规的羰基合成过程	231
9.17	新的羰基合成过程	232
9.18	羰基合成产品	233

第十章 聚合I——链增长聚合 235

10.1	引言	235
------	----	-----

乙烯基聚合 236

10.2	自由基乙烯基聚合	236
10.3	链转移反应	239
10.4	聚合反应的抑制	241
10.5	共轭二烯的聚合	241
10.6	共聚合	242
10.7	自由基聚合过程	243
10.8	离子乙烯基聚合	247
10.9	Ziegler-Natta 及有关的聚合	249
10.10	立体定向聚合	251
10.11	线型伯醇和1-烯烃的合成	252

重要的乙烯基聚合物 254

10.12	聚乙烯	254
10.13	聚氯乙烯	256

10.14 聚丙烯	257
10.15 聚苯乙烯	258
10.16 聚醋酸乙烯酯和醋酸乙烯酯共聚物	259
10.17 聚甲基丙烯酸甲酯	259
10.18 聚四氟乙烯	260
10.19 丙烯酸系纤维	260
10.20 苯乙烯-丁二烯合成橡胶	260
10.21 聚丁二烯	261
10.22 聚异丁烯、丁基橡胶	262
10.23 聚氯丁二烯	263
其它链增长聚合	264
10.24 羰基化合物的聚合	264
10.25 1,2-环氧化物的聚合	266

第十一章 聚合II——逐步增长聚合.....269

11.1 逐步增长聚合的一般特点	269
11.2 非线型逐步增长聚合	272
11.3 聚对苯二甲酸乙二醇酯	273
11.4 聚碳酸酯	274
11.5 其它聚酯	275
11.6 尼龙-66	275
11.7 尼龙-6	276
11.8 酚醛树脂	278
11.9 氨基塑料	280
11.10 环氧树脂	283
11.11 聚氨基甲酸酯	285

第十二章 聚合物的性质和应用.....290

12.1 聚合物产品的应用	290
12.2 热塑性聚合物和热固性聚合物	291
12.3 塑料制品的制造方法	292
12.4 聚合物性质和结构	293
12.5 聚合物的增塑	297

12.6	交联聚合物	297
12.7	聚合物的氧化降解	298
12.8	抗氧化剂	300
12.9	聚氯乙烯降解	305
12.10	合成纤维——概论	307
12.11	合成纤维的性质	310
12.12	弹性体聚合物——概论	315
12.13	重要的商品弹性体	316
12.14	弹性体的硫化	318

第一章 工业环境中的化学

1.1 引言

人类在其整个历史过程中都与化学有关系，这种关系起先是被动的，因为人类生存就得依靠化学和生化过程。但当人类为了自身的利益力图控制环境时，就越来越主动了。

人类有目的地完成的第一个化学反应可以认为是燃烧。至少在公元前 300000 年以前，人类可能已经使用火，紧接着便是用火烧熟食物，从某个角度上看，这是用化学方法对食物进行改造。而人类知道用发酵法生产醇类饮料看来也有数千年的历史了。

由早期文明发展起来的较复杂的化学变化的应用有：焙烧粘土制作陶器和砖、冶炼矿石制取金属、制造玻璃、鞣革和应用天然染料的某些方法。从远古以来，我们能称之为化学制品的东西当中已供使用的数目是有限的。例如古代埃及人从各种天然沉积盐提炼出泡碱（碳酸钠和碳酸氢钠的不纯净混合物）、矾、硫磺和各种金属氧化物。

从远古时代到十八世纪末期，化学工艺稳步地向前发展，但是速度很慢。在这期间，上面列举的生产技术得到了改进，扩大了应用范围并发展了许多新工艺，能够生产的金属种类也增多了。可能是在公元一世纪第一次制造出肥皂，到中世纪，欧洲已普遍地建立了肥皂制造业。十三世纪首次制造出火药。十三世纪后半期发现了硝酸，到十六世纪就已大规模地制造了。硫酸可能是十六世纪中叶发现的，但到十八世纪已能用铅室法大规模生产。

由于工业革命的影响和化学理论的发展，化学工业发展的步伐加快了。大约从 1780 年以后，无机化学在工业上的应用迅速增

加,同时建立了制碱、硫酸和氯气工业。

有机化学在工业上的普遍应用,一般认为是在十九世纪五十年代后期开始的,此时发展了合成染料工业。在以后的三十到四十年间,合成染料和制造染料所需的中间体变成了大型工业,许多其它有机化学制品也变成了工业上的重要产品。到1900年,普遍地建立了有机化学工业。

在二十世纪,化学在工业上的应用迅速扩大,化学已深入到我们生活的各个方面。在高度发达的国家中,化学工业占有极其重要的地位,例如在英国,化学工业的产量约占整个制造工业产量的9%。我们的生活之所以能达到现代的水平,其中化学工业产品作出了很大的贡献,没有这些产品,今日的生活将是不可能的。使我们的生活更加舒适而方便的一些显而易见的代表性产品有塑料、合成纤维、药物和染料,但是工业产品所包括的范围比这些更加广泛。事实上很难想象,在现代社会中,许多商品的制造能够离开化学工业。

化学加工工艺

虽然许多化工生产上的操作与实验室合成时所用的操作在原理上是相似的,但问题在于数量上的差别很大。例如,在实验室中加热和冷却是简单的事情,但在大规模工业生产上则是很大的问题。大规模化学工业所用设备的设计,是化学工程师的职责范围,在这里不作详细讨论。但是有必要对化学加工工艺的某些方面进行扼要的介绍,以便为本书后面所要讨论的某些问题打下基础。(学化学工程的学生可越过下列各节,直接阅读1.7节。)

1.2 间歇和连续加工过程

实现化学加工过程有两种主要的方法,即间歇加工过程和连

续加工过程。间歇加工过程是实验室制备时最常采用的一种方法。在间歇过程中，将反应物加到反应器中，在给定的时间内进行反应，然后从反应器中放出，也许还要经过某种分离过程。设备的操作是间歇的，设备中各部分的作用随时间而改变。在连续加工过程中，原料连续不断地加入到反应器中，反应产物连续不断地从反应器中放出，通常还另有一些设备进行连续分离操作。

对于生产操作来讲，连续加工过程比间歇加工过程有许多优点。连续过程比较容易实现高度自动控制，而间歇过程的自动控制则相当困难而且昂贵。因此间歇加工过程比连续加工过程需要更多的劳动力。连续加工过程比间歇加工过程更容易实现节能。例如热的加工物流冷却时可以把热量传给原料或传给水产生水蒸气等，而把间歇加工过程的间歇操作组合到节能系统中去，一般是行不通的。连续加工过程很容易实现缩短反应时间，而间歇加工过程则不能。因此当需要反应时间短的时候，特别是气相反应，主要采用连续加工过程。

但是，事情往往不能象所想象的那样全是单方面的，有许多化学制备仍是由间歇加工过程进行的。由于各种各样的原因，有一些反应采用连续加工过程在技术上行不通。例如，在某些情况下，由于反应物的物理性质或反应条件，使我们很难采用连续加工过程。悬浮聚合(参看 10.7 节)就是这种过程的一例。

连续加工过程的开发通常比间歇加工过程困难得多，因此在任何特定条件下，开发连续加工过程可能会得到一定的好处，例如节省劳动力和能源费用，但必须权衡一下，看它是否抵得过进行研究和开发所需要的费用。能节省多少劳动力和能源费用这是和加工过程的规模成正比的，而研究和开发费用则不是这样。因此，对于小规模的生产来讲，开发一个连续过程往往是不值得的。

间歇装置的开工和停工一般比连续装置容易，间歇装置在产