

工业中的有机合成

И. Г. 烏格留莫夫 著

人民教育出版社

工业中的有机合成

П. Г. 烏格留莫夫 著

潘 旭 譯

人 民 教 育 出 版 社

П. Г. УГРЮМОВ
ОРГАНИЧЕСКИЙ
СИНТЕЗ
В ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ПОСОБИЕ ДЛЯ УЧИТЕЛЕЙ
ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ
ПРОФ. А. Л. КЛЕБАНСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
МОСКВА * 1955

本书根据俄罗斯苏维埃联邦社会主义共和国教育部教育出版社
1955 年莫斯科俄文版译出。

*

工业中的有机合成

〔苏联〕 П. Г. 烏格留莫夫 著

潘 旭 译

北京市书刊出版业营业许可出字第 2 号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

新华书店发行

北京新华印刷厂印装

统一书号：13012·13 字数：215 千
开本：850×1168 公厘 1/32 印张：8 $\frac{3}{8}$ 插页：1

1958 年 9 月第一版

1958 年 12 月第一次印刷

北京：1—8,000 册

定价 (6) 0.85 元

出版者的話

本書反映了現代有機合成工業的最新成就，介紹了現代有機合成的重要原料，如石油、天然氣、乙炔、一氧化碳、煤和頁岩的加工和利用方法，闡述了以它們為基礎的重要產品，如染料、塑料、橡膠、潤滑油、汽油、人造纖維、有機酸和化學藥劑的性質和應用。本書不但講述理論，而且講述生產過程及其依據的原理，因而可以加強化學教學中理論和實際的聯繫。

作者序言

化学教学中最本质的、难以根绝的缺陷是，教学的形式主义以及教学与实际生活缺乏足够的联系。产生这种缺陷的原因，主要是由于教师在各种书籍和杂志中选择有例证性的生产材料有困难，甚至有时得到这些所需要的书籍和杂志也是不太容易的。因此，就迫切需要供给化学教师一本扼要叙述几种最重要物质的现代工业利用方法的教学参考书。这项工作有机合成方面是特别重要的，因为苏联的有机合成工业正在突飞猛进地、富有成效地发展着，并且掌握了特别丰富的现代科学资料，但是这些资料大部分还没有在科学教学法文献中发表。

编写本书的目的就是对有机化学教科书提供这些资料。本书是介绍现代有机合成的生产过程，但是它不是化学工艺学。这本参考书的主要任务是阐明现代工业有机合成的化学反应历程；叙述在生产实际中保证反应按理想方向进行的条件和制得产品的性质以及它们的实际用途。

考虑到当前我们的文献中十分缺乏这类参考书，因此可以相信本书对中学教师和师范学院学生在提高综合技术教育方面是一本有益的读物，它也可供中等技术学校和高等学校非化学系的教师参考。

关于生产工艺原理的绪论一章主要是由化学科学硕士雅维尔布赫执笔。

编写本书时所用的参考资料目录列于书末。在每章开头均列出编写本章时所引用的文献来源（这些参考书绝大多数没有译出，原书又不易买到，所以译本中从略——译者）。

承蒙杜尔柯夫教授，斯米尔诺夫教授和杜布尔扬斯基教授分别审阅了各章原稿并给予许多宝贵指示，在此谨向他们表示深切的谢意。

作者 1953年2月14日于列宁格勒

序

苏联共产党第十九次代表大会決議在中学里实施綜合技术教育，这就給化学教师和师范学院化学专业的学生提出学习化学工艺过程和化学工艺各方面的主要成就的任务。

在化学工业发展中有有机合成具有特別重大的意义，因为在有机合成的基础上制取了一系列貴重物質，如染料，橡胶，航空汽油，潤滑油，人造纖維，脂肪酸和一系列很复杂的化学制葯的葯剂，等等。

这些成就所以能够获得，是由于有促进工业有机合成闊步前进的理論有机化学的发展；而工业有机合成又刺激理論的发展。

虽然工业合成具有如此重大意义，但是在1940年以前出版的有机化学主要教学参考书籍(乞乞巴宾，法伏尔斯基，查尔金特，蕭雷金)却没有足够地闡述現代工业有机合成的成就。

这些教科书当然不能充分地闡述工业有机合成方面的最新成就。翻譯这方面的外国教科书，如費捷尔以及其他等等的教程，均不能满足苏联讀者的要求，因为在这些参考书中不能反映出苏联科学家的工作，而且根本没有关于苏联有机合成工业发展現状的材料。

烏格留莫夫所著的这本书就弥补了有机化学教学文献中的这个缺陷。

本书是师范学院(师范学院中的化学工艺学占次要地位)的化学教师的参考书。可是由于本书叙述内容淺鮮易懂和严整性，所以也可作高等师范学校和各大学化学专业学生的参考书。

在本书中也介紹了說明近年有机化学工业最重要的部門現状的主要材料。

現代有机合成原料的主要来源是：石油加工的产物和煤，天然气，乙炔和一氧化碳。此外，还少量地利用木材、頁岩和泥煤加工的产物。

本书不論对加工方法或对加工过程制得的产物以及以这些产物

为基础的合成均有所論述。

近年来以飽和烴以及不飽和烴、乙炔和一氧化碳为基础的合成具有特別重大的意义。

这些化合物是制取人造酒精, 羧酸, 塑料, 合成橡胶, 不碎玻璃和一系列其他貴重产品的原料。

不論是利用聚合方法或是利用縮合反应制取的高分子化合物在化学方面的成就, 在本书中都加以詳尽地論述。作者也叙述了聚合的主要方法以及乙烯基聚合物和二烯聚合物最常見的类型。

本书对所有上述的高分子化合物叙述了它們的性質和应用范围, 工业上所利用的橡胶主要类型也加以扼要地叙述。

利用縮合反应可以生产出一系列最貴重的塑料和人造纖維。用这种方法也可以制取某些有专门用途的橡胶: 耐汽油的聚硫橡胶和在温度范围相差很大的情况下(-55 —— $+250^{\circ}$)仍能保持彈性的硅有机橡胶。

作者在本书内容叙述中令人信服地說明了苏联科学家在有机合成这个科学部門发展上的作用和重要地位。

由上述材料可知, 本书中包括了現代工业有机合成中基本的而又最现实的問題。

克列班斯基教授

目 录

作者序言	6
序	7
緒論 有机合成过程中的基本工艺原理	1
原料的准备	2
反应器及其装置原理	4
混和与溶解	5
加热和冷却	8
加压和抽空	11
催化剂的应用	12
反应混和物的分离和产品的净化方法	14
工艺过程的分类及其进一步改善的方法	19
第一章 石油的化学加工	23
天然石油和工业石油	23
石油的物理性质及其成分	23
石油的成因	26
石油的发现和开采的历史	27
石油的蒸馏	32
石油产物的裂化	36
热裂化	37
催化裂化	43
石油的热解	45
氧化裂化	45
石油——化学原料	46
石油的芳构化	48
能从石油中分离出的烃类	48
戊烷, 己烷和庚烷	48
高级烷属烃	50
脂环烃(环烷属烃)	52
石油的芳香烃	53

第二章 以碳氢化合物气体为基础的合成	55
天然的和工业的碳氢化合物气体	55
天然甲烷和工业甲烷	61
甲烷及其同系物的卤化	62
甲烷及其同系物的硝化	69
甲烷的氧化	73
甲烷的转化	75
甲烷的热解	77
甲烷的同系物	80
乙烷	80
丙烷	81
丁烷和异丁烷	82
气体混和物的利用	84
甲烷利用的其他方向	85
第三章 以乙烯为基础的合成	87
工业用的乙烯	87
乙烯的卤化	89
乙烯的水化	93
用硫酸使乙烯水化	93
乙烯的直接水化	96
氧化乙烯和以它为基础的合成	97
氧化乙烯的制取和性质	97
乙二醇及其衍生物	100
氧化乙烯的聚合和异构的产物	104
氨基醇	106
乙烯的同系物	107
丙烯	110
丁烯类	112

第四章 以乙炔为基础的合成	117
乙炔的性质、制法及其用途	117
乙炔的水化	125
乙醛的氢化	128
乙酸的制取	128
乙炔的氢化、氯化及氢氯化	130
乙炔的聚合及氢化聚合	131
苯的制取	132
乙烯基乙炔和二乙烯基乙炔的制取	134
乙炔的氢化聚合	135
乙炔与含氧化合物的反应	137
乙炔和醇类的加成反应	138
乙炔和醛类及酮类的加成反应	139
乙炔和酸类的加成反应	143
第五章 煤的化学加工	144
历史资料概述	144
煤的组成和成因	144
煤矿的发现	146
煤的化学加工方法	148
煤的高温干馏(炼焦)	148
煤的低温干馏(半炼焦)	153
煤的气化	154
煤的地下气化	158
煤的氢化	158
煤焦油的加工	159
煤炼焦产品的化学利用	164
苯及其化学利用	164
苯的硝化	165
苯胺的制取	169
偶氮染料的合成	170
苯的氯化 and 氯化苯的用途	175

由氯化苯制取苯酚·····	177
由氯化苯制取苯胺·····	179
苯的磺化·····	179
由磺酸制取苯酚·····	181
苯的炔化·····	181
苯的同系物·····	182
煤焦油中的苯酚·····	183
吡啶碱·····	185
第六章 油頁岩及其化学用途 ·····	186
頁岩的一般性質及其生成經過·····	186
頁岩的热分解·····	189
頁岩焦油加工的产物·····	192
頁岩煤气及其用途·····	194
第七章 以碳的氧化物为基础的合成 ·····	195
一氧化碳及其在有机合成上的利用·····	196
碳氢化合物的合成·····	197
甲醇和其他的醇的合成·····	204
醛类、酮类与酸类的合成·····	205
二氧化碳及其在有机合成上的利用·····	206
第八章 高分子化合物 ·····	208
甲、聚合反应·····	208
乙烯属烴及其衍生物的聚合反应·····	213
聚乙烯·····	213
聚苯乙烯·····	214
聚异丁烯, 丁基橡胶·····	214
聚氯乙烯·····	216
聚二氯乙烯·····	218
氟衍生物的聚合物·····	219
乙烯酯的聚合物·····	219
丙烯酸和邻甲基丙烯酸的酯的聚合物·····	221
二乙烯属烴的聚合反应·····	222

以丁二烯为基础的合成橡胶.....	223
历史資料概述.....	223
由乙醇制取合成橡胶(列別捷夫院士的合成法).....	227
丁二烯和其他物質的共聚物.....	233
用丁二烯的同系物和衍生物制取合成橡胶.....	237
乙、縮合聚合反应.....	238
塑料概說.....	238
酚醛塑料.....	242
氨基塑料.....	246
醇酸塑料.....	248
聚酰胺塑料.....	250
聚硫橡胶.....	251
高分子硅有机化合物.....	254
結語.....	255

緒 論

有机合成过程中的基本工艺原理

苏联共产党第十九次代表大会所通过的決議包括：必須保證石油精炼工业的发展；必須发展人造液体燃料的生产；必須保證进一步发展煤气工业；必須筹划迅速地增加炼焦用煤的开采量；必須保證最高速度地增加合成橡胶的生产；必須增加塑料、染料、人造絲原料的生产和扩大其他化学产品的品种；必須发展合成材料——有色金属代用品的生产。

所有这些由煤、石油和天然气制取的各种各样的产品和化合物的制备，以及它們由最簡單的物質（一氧化碳和氫气）的合成都集中在国民經济的專門部門——最近十几年在苏联突飞猛进地发展着的有机合成工业。

布特列洛夫，齐宁，門捷列夫以及俄国的其他科学家最偉大的发现是現代合成化学——每月制造三千余种新的有机化合物，从而創立起日新月异的化学生产——发展的源泉。但是在1917年以前，俄国的有机合成工业是极不发达的，許多化学工业部門根本就沒有。在偉大的十月社会主义革命以后的年代，特別是实行数个五年計劃的年代里，情形就发生了根本的改变。数百个以头等現代技术装备起来的最新型的工厂和規模宏大的联合工厂生产出各种各样的化学产品，在产量上已超过革命前化学工业产品的数十倍。

沒有有机合成产品就不能有現代的技术。

在各种各样有机合成产品的生产中，采用下列典型的有机化学反应：卤化，氫化和去氫，氧化和还原，水化和脫水，硝化，异构化，聚合，縮合，烴化等等。

在以下的几章中将叙述如何在生产条件下实现这些反应。为了避免重复和便于利用化学工艺学上的概念和術語，在叙述主要材料以前，首先讲述化学生产操作的一般手續和方法。

原料的准备

投入生产的原料有: 固态的, 液态的和气态的。原料不预先处理就利用的情况是极少的。通常天然产物必须首先除去杂质, 也就是除去在化学反应进程中可能有某些坏影响的物质。

例如, 开采煤或頁岩时的脉石, 经常含在所有天然产物中的水分, 时常沾污人造可燃性气体的灰尘、硫化氢和其他含硫化合物, 都是这类杂质。

净化固态的、液态的和气态的物质方法很多, 而主要方法则是下列各种: 机械法, 化学法, 电力法, 加热法以及其他种方法。

例如, 煤就可采用下列各种方法净化: (1) 根据煤和脉石比重的差别对煤进行净化; 这种净化法可以利用水流或空气流、重液体和悬浮液进行; (2) 根据煤块和岩石块的形状和尺寸的差别以及它们的摩擦系数的差别对煤进行净化; (3) 采用浮选法, 通常是在附加物的存在下以水洗选煤和岩石的颗粒。

至于液体里的固体杂质, 采用简单的静置法或过滤法即可除净。在后者的情况下, 液体是由真空泵吸出或由布层和其他过滤材料压滤出来。

除了净化固体杂质以外, 原料通常还要脱水和干燥。原料的脱水可采用下列主要的不同的三类方法进行: (1) 机械法——吸收, 过滤, 离心分离作用和压榨; (2) 加热法——蒸发, 采用天然热和人造热进行干燥, 冻结和冷凝(气体); (3) 物理—化学法——吸附, 化学吸收, 利用电泳现象的原理以及其他种方法。

通常, 原料中的水分首先采用机械法或物理—化学法尽可能地除去, 然后再用干燥效率较高的干燥剂来进行干燥。

固态物质采用机械方法脱水, 而后在干燥设备——各种构造的容器内进行干燥, 往干燥设备内通入灼热气体(烟道气或其他热源)或采用其他方法从外面加热干燥设备。快速干燥过程的办法是使干

干燥设备内呈真空状态。

液体脱水的方法如下：(1)采用化学干燥剂——能吸水的物质(苛性钾,氯化钙,熔融的苛性钠,氧化钙和氧化镁,活性的氧化铝等等)使液体脱水；(2)采用恒沸点混和物①蒸馏水分；(3)利用电泳使悬浮的微细颗粒沉淀。

气体内的灰尘和某些其他杂质的初步净化是采用机械方法和物理方法(过滤,通过高电压的电场)以及使它经过固态物质和液态物质来进行。例如气体在所谓旋风分离器(图1)内可以进行机械除尘。在旋风分离器内,由于气流迴旋而产生离心力的作用,灰尘就从气体或蒸汽中分出而沉在器壁上。含灰尘的气体进入管(3)就依螺旋形流动。灰尘在离心力的作用下向锥形体壁部落下,再由管(4)排出,纯净气体则由排气管(5)出来。

气体的有害杂质(常常是硫化氢)的净化是在所谓洗涤器(图2)

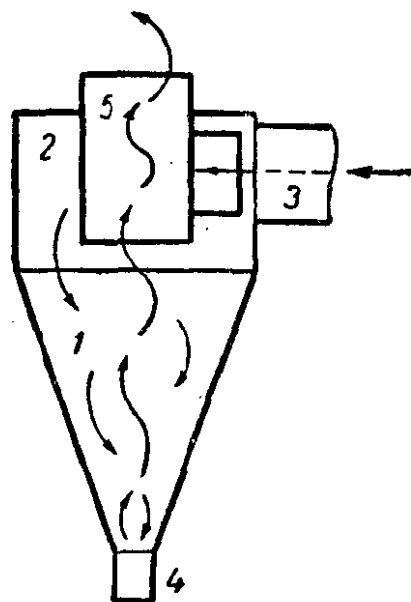


图1 旋风分离器的简图

1. 锥形体；2. 圆筒；3. 导入含灰尘的气体的管；4. 卸尘管；5. 纯净气体排出管。

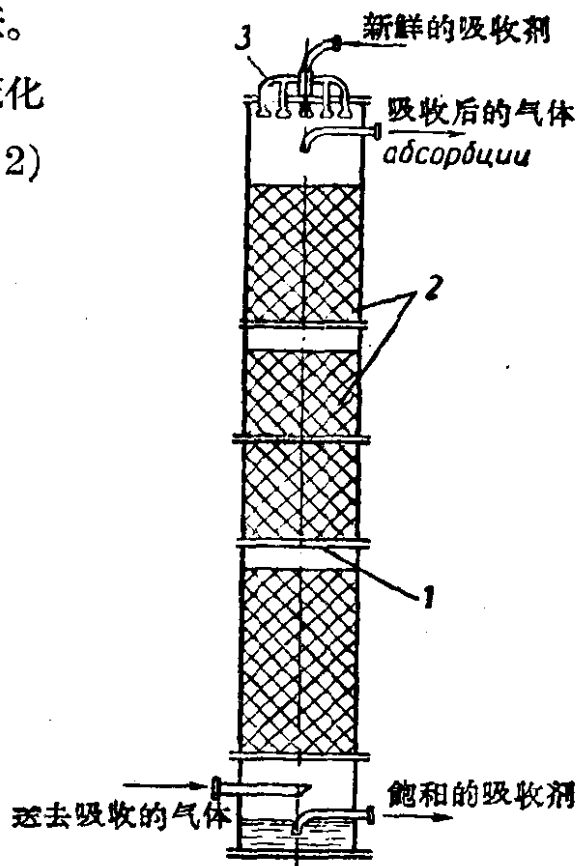


图2 填料洗涤器构造简图

1. 筛板；2. 填料；3. 分散装置。

① 在定量组成下具有恒沸点的液态混和物称为恒沸点混和物。含95.57%乙醇(按重量)和4.43%水的混和物可做为恒沸点混和物的例子。这种混和物在78.15°沸腾。

亦即用焦块或其他材料作填料并有吸收剂(水, 某种油类或特殊液体)澆着的塔中进行。将吸收剂, 例如 2-羟基乙胺, 从上部撒在填料上, 并使它流下, 气体(例如焦煤气)则由下向上流动而与液体流相接触(逆流原理)。因此, 新进入的气体与已经吸有杂质(例如硫化氢)的吸收剂相接触时, 由于这些气体所含的杂质多, 所以仍有一部分杂质被吸收剂吸收。含杂质较少的气体在塔的上部与新鲜的吸收剂相接触, 其中所含最后残余的杂质被吸收剂吸收掉。

湿法净化也是采用能吸收气体中有害杂质的溶液来洗涤气体。例如, 为了去掉酸性物质(例如硫化氢), 则用硷溶液(碱, 碳酸钠, 石灰, 2-羟基乙胺)洗涤气体, 而为了去掉碱性物质(例如氨)则用酸溶液洗涤气体。

此外, 还采用干法净化。根据吸附原理, 采用硅胶(硅酸的固态凝胶体), 活性氧化铝, 活性炭以及许多其他物质作固态吸收剂的方法, 取得了广泛的应用。

这样净化过的原料就可以取出一定量来通入反应设备。称取固态物质用自动天平。量取液态物质也用天平或常常用各种计量槽。

如要测定通入气体的量, 可采用各种仪器(温徒利管, 气体流速计(Potameter), 气表)。

反应器及其装置原理

有机合成工业中的化学反应是在各种各样的反应设备(反应器)中进行的。这种基本设备的装置不仅应保证把原料加工成中间产物^①或最终产品, 而且应保证实现反应进行所必须的条件: 温度, 压力, 热交换和根据参加反应的物质的聚集状态而使用催化剂, 等等。

最简单的反应器是圆柱形的容器, 它带有加料孔和放出反应产

① 在反应过程的某一中间阶段制得的产物称为中间产物。

品的連接管①。在腐蝕性介質(酸, 碱)存在时, 反应器要由化学性質穩定的材料鑄成, 或用鉛和其他有色金属、塑料、橡胶、耐酸磚, 搪瓷等材料嵌复一层耐腐蝕的保护面②。苏联化学工业部所属的工厂出品的搪瓷反应器是由焊接鋼制造的, 盐酸、硫酸、硝酸、醋酸、草酸和檸檬酸都可以在其中进行处理。反应器的搪瓷不耐氢氟酸和高濃度的碱溶液腐蝕。在这种类型的反应器(图 3) 上装有蒸气夹套, 錨式或环状攪拌器。在反应器的盖上装設有加料孔和两个連接管。卸料, 通常均在反应設備的底部进行。

使用高温时, 反应器壁嵌有特殊的絕热体。如果压力不超过 60—80 大气压, 反应器可以用焊接的, 但在高压下, 反应器一般要用鍛造的。

反应設備的构造要根据使用什么原料和反应过程中是否有催化剂存在而有显著的不同。例如, 使液体进行反应的設備常常是很高的鋼塔。若是用气体混和物进行操作, 則塔的尺寸往往还要大些。塔内則常常装設有放催化剂的篩板、薄板、管子等装置。

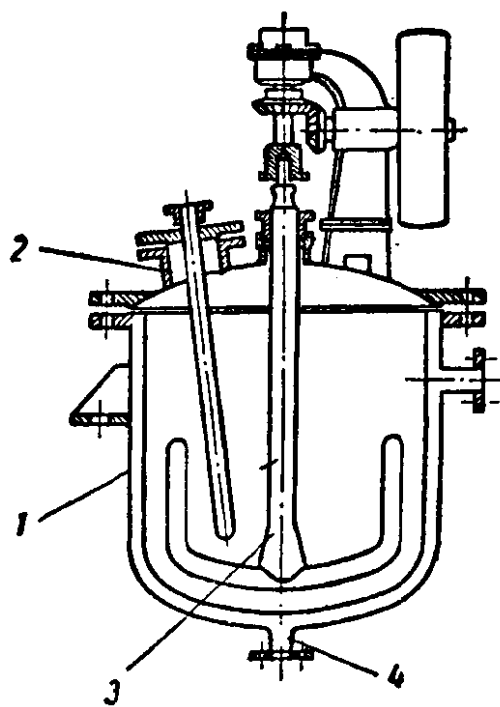


图 3 搪瓷反应器

- | | |
|-----------|---------|
| 1. 蒸汽夹套; | 2. 加料孔; |
| 3. 錨式攪拌器; | 4. 連接管。 |

混和与溶解

加入反应器的物質, 不論它的聚集状态如何, 均应混和。这时各种物質的質点相互靠近, 因而就使得化学反应較完全而又迅速地进行。混和可在反应以前在特殊的混和器内进行, 也可以在附有專門

① 連接管是用来連接其他設備或管道的帶有法兰盘的一段管子。

② 設備表面复盖一层耐腐蝕的橡胶称做胶衬里。