

高职高专“十二五”规划教材

精细化学品 小试技术

桑红源 主编
李平辉 主审

邓玉美 副主编

JINGXI HUAXUEPIN
XIAOSHI JISHU



化学工业出版社

高职高专“十二五”规划教材

精细化学品小试技术

桑红源 主 编

邓玉美 副主编

李平辉 主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要介绍了各类精细化学品的合成原理、制备方案、操作步骤。共安排了 12 个教学项目, 涵盖表面活性剂、医药和染料中间体、防腐剂、化工中间体、合成香料、皮革等多个领域。全书涉及的典型单元反应包括磺化、硝化、酰化、酯化、氧化、卤化、胺化、重氮化、偶合、甲基化、还原、缩合、聚合等。

本书可作为高职高专应用化工技术、精细化学品生产技术等专业学生的教材, 也可供从事精细化工产品开发和生产人员阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

精细化学品小试技术/桑红源主编. —北京: 化学工业出版社, 2011. 11

高职高专“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-12362-6

I. 精… II. 桑… III. 精细加工-化工产品
高等职业教育-教材 IV. TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 194382 号

责任编辑: 旷英姿 于立宣

文字编辑: 林 媛

责任校对: 王素芹

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15½ 字数 385 千字 2011 年 12 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

“精细化学品小试技术”是为高职高专应用化工技术、精细化学品生产技术等专业学生学习化工产品合成，各类精细化学品合成的基础原理、基本手段、操作方法而编写的专业教材。

全书共安排了三个学习情境共 12 个教学项目，分别选择了 12 个真实的化工产品作为学习的载体。涵盖了化工中间体、涂料、表面活性剂、合成香料、医药等多个领域。全书涉及的典型单元反应包括磺化、硝化、酰化、酯化、氧化、卤化、胺化、重氮化、偶合、甲氧基化、还原、缩合、聚合等。12 个项目的安排由单一到综合，学习情境一包括十个项目，主要完成精细化学品合成典型单元的学习，都是单一型项目；学习情境二是一个综合项目，同时包含了正交试验方法和工艺改进方法；学习情境三也是一个综合项目，是技术开发型项目。

另外，根据教材编写团队的理解，项目化教学更应该是一种研究型的教学实施手段，要给参加学习的学生足够的探索空间，因此，项目一到项目十一同时推荐了十一个和教学项目同类的自主项目，建议教师安排学生以完成自主项目的过程来学习相关知识，训练相关技能与能力，本书详细讨论的项目可作为学习的样例以及重要的资讯。以这样的形式完成高质量的项目化教学工作。

本教材是在建立工作过程系统化的人才培养模式过程中，通过教学实践活动而获得的结果。教材素材的积累是在对应课程建设成为天津市级精品课程的基础上完成的，编写团队还包括了国家级精品课程建设团队的主创人员。课程内容经过了两个轮次的项目化教学实践。教学过程参考了 MIT 化学类课程的设计经验。

本书由天津渤海职业技术学院桑红源主编，邓玉美副主编。其中，项目一、项目四、项目五由邓玉美编写；项目二、项目三由天津渤海职业技术学院佟妍编写；项目六、项目七、项目九由天津渤海职业技术学院李娜编写；项目八、项目十二及附录部分由天津渤海职业技术学院涂郑禹编写；项目十、项目十一由桑红源、中山火炬职业技术学院谷雪贤编写。桑红源、邓玉美负责全书编写内容的总体规划和统稿、校验审核。中山职业技术学院李平辉教授为全书主审并提供了有价值的修改意见。

本项目化教材的编写，其实也是对我们前期教学工作的一个总结，体现了我们对课程建设的一些理解，肯定存在许多认识的缺失和不足之处，恳请读者批评指正，我们将虚心接受，在教材使用过程中逐步改正和完善，不断丰富教学内容，提高教学品质。

编者

2011 年 6 月

目 录

学习情境一 典型精细化学品的实验室制备

项目一 小试岗位岗前培训	1
1.1 认识小试岗位	1
1.1.1 小试的主要任务	1
1.1.2 小试研究的具体内容	1
1.2 混合物分离和提纯方法	2
1.2.1 普通蒸馏	2
1.2.2 分馏	4
1.2.3 减压蒸馏	5
1.2.4 水蒸气蒸馏	7
1.2.5 重结晶	9
1.2.6 萃取	11
1.2.7 升华	12
1.3 认识正交试验法	13
1.3.1 正交试验设计中的基本概念	13
1.3.2 正交表的构造及选用原则	14
1.3.3 正交试验法数据处理	19
1.4 化学品小试开发流程	27
1.4.1 化学品开发的基本原则	27
1.4.2 化学品开发的一般程序	28
1.4.3 选题和立项	28
1.4.4 成果保护——知识产权	30
知识点考核	32
项目二 表面活性剂十二烷基苯磺酸钠的制备（磺化）	33
2.1 认识十二烷基苯磺酸钠	33
2.1.1 产品性能	33
2.1.2 主要用途	34
2.1.3 合成原理及工艺	34
2.1.4 产品指标及分析检测方法	35
2.1.5 撰写产品调研报告	36
2.2 任务驱动下理论知识	37
2.2.1 磺化剂	37
2.2.2 磺化反应原理	39
2.2.3 磺化反应的影响因素	40
2.3 十二烷基苯磺酸钠的制备方案确定	43
2.3.1 原料选择	43

2.3.2	小试设备选择	43
2.3.3	工艺条件选择	43
2.3.4	分离方法选择	43
2.3.5	质量分析	43
2.4	产品制备及效果评价	44
2.4.1	操作步骤流程图	44
2.4.2	具体操作步骤	44
2.4.3	操作要点	44
2.4.4	产品评价	44
2.5	撰写产品合成报告	45
	自主项目 对甲苯磺酸钠的制备	46
	知识点考核	46
项目三	医药和染料中间体硝基苯的制备（硝化）	47
3.1	认识硝基苯	47
3.1.1	产品性能	47
3.1.2	主要用途	48
3.1.3	合成原理及工艺	48
3.1.4	产品指标及分析检测方法	49
3.1.5	撰写产品调研报告	51
3.2	任务驱动下理论知识	51
3.2.1	硝化反应的特点及方法	51
3.2.2	硝化剂	52
3.2.3	硝化反应原理	52
3.2.4	硝化反应的影响因素	54
3.2.5	硝化产物的分离	58
3.3	硝基苯的制备方案确定	58
3.3.1	原料选择	58
3.3.2	小试设备选择	59
3.3.3	工艺条件选择	59
3.3.4	分离方法选择	59
3.3.5	质量分析	59
3.4	产品制备及效果评价	59
3.4.1	操作步骤流程图	59
3.4.2	具体操作步骤	59
3.4.3	操作要点	60
3.4.4	合成效果评价	60
3.5	撰写产品合成报告	61
	自主项目 间二硝基苯的制备	61
	知识点考核	61
项目四	医药和染料中间体乙酰苯胺的制备（N-酰化）	63
4.1	认识乙酰苯胺	63
4.1.1	产品性能	63

4.1.2	主要用途	64
4.1.3	合成原理及工艺	64
4.1.4	产品指标及分析检查方法	65
4.1.5	撰写乙酰苯胺调研报告	67
4.2	任务驱动下理论知识	67
4.2.1	N-酰化反应机理及其影响因素	68
4.2.2	N-酰化方法	68
4.2.3	酰基的水解	71
4.2.4	N-酰化终点的控制	72
4.3	乙酰苯胺的制备方案确定	72
4.3.1	原料选择	72
4.3.2	合成反应装置选择	72
4.3.3	操作条件的控制	73
4.3.4	产物的分离精制	73
4.3.5	质量分析	74
4.4	产品制备及效果评价	74
4.4.1	操作步骤流程图	74
4.4.2	具体操作步骤	74
4.4.3	操作要点	75
4.4.4	合成效果评价	75
4.5	撰写产品合成报告	76
	自主项目 色酚 AS 制备	76
	知识点考核	76
项目五	医药阿司匹林的制备 (O-酰化)	77
5.1	认识阿司匹林	77
5.1.1	产品性能	77
5.1.2	主要用途	78
5.1.3	合成原理及工艺	78
5.1.4	产品指标及分析检测方法	80
5.1.5	撰写产品调研报告	82
5.2	任务驱动下理论知识	82
5.2.1	羧酸法	82
5.2.2	羧酸酐法	84
5.2.3	酰氯法	86
5.2.4	酯交换法	87
5.3	阿司匹林的制备方案确定	87
5.3.1	原料选择	87
5.3.2	小试设备选择	88
5.3.3	工艺条件选择	88
5.3.4	分离方法选择	88
5.3.5	质量分析	89
5.4	产品制备及效果评价	89

5.4.1	操作步骤流程图	89
5.4.2	具体操作步骤	89
5.4.3	操作要点	89
5.4.4	合成效果评价	90
5.5	撰写产品合成报告	90
自主项目	邻苯二甲酸二丁酯的制备	90
	知识点考核	90
项目六	防腐剂苯甲酸的制备（氧化）	92
6.1	认识产品苯甲酸	92
6.1.1	产品性能	92
6.1.2	主要用途	93
6.1.3	合成原理及工艺	93
6.1.4	产品指标及分析检测方法	96
6.1.5	撰写产品调研报告	100
6.2	任务驱动下理论知识	101
6.2.1	空气液相氧化	101
6.2.2	空气气-固相接触催化氧化	103
6.2.3	化学氧化剂及其类型	103
6.2.4	电解氧化法	105
6.3	苯甲酸的制备方案确定	105
6.3.1	原料选择	105
6.3.2	小试设备选择	106
6.3.3	工艺条件选择	106
6.3.4	分离方法选择	106
6.3.5	质量分析	106
6.4	产品制备及效果评价	106
6.4.1	操作步骤流程图	106
6.4.2	具体操作步骤	107
6.4.3	操作要点	107
6.4.4	产品合成效果评价	107
6.5	撰写产品合成报告	108
自主项目	对氯苯甲酸的制备	108
	知识点考核	108
项目七	化工中间体正溴丁烷的制备（卤化）	109
7.1	认识正溴丁烷	109
7.1.1	产品性能	109
7.1.2	主要用途	110
7.1.3	合成原理及工艺	110
7.1.4	产品指标及分析检测方法	111
7.1.5	撰写产品调研报告	112
7.2	任务驱动下理论知识	113
7.2.1	取代卤化	113

7.2.2 加成卤化	116
7.2.3 置换卤化	118
7.3 正溴丁烷的制备方案确定	120
7.3.1 原料选择	120
7.3.2 催化剂选择	120
7.3.3 小试设备选择	121
7.3.4 工艺条件选择	121
7.3.5 质量分析	121
7.4 产品制备及效果评价	121
7.4.1 操作步骤流程图	121
7.4.2 具体操作步骤	122
7.4.3 操作要点	122
7.4.4 产品合成效果评价	122
7.5 撰写产品合成报告	123
自主项目 2,6-二氯-4-硝基苯胺的制备	123
知识点考核	123
项目八 107 胶水的制备 (缩合)	125
8.1 认识 107 胶水	125
8.1.1 产品性能	125
8.1.2 主要用途	126
8.1.3 合成原理及工艺	126
8.1.4 产品指标及分析检测方法	127
8.1.5 撰写产品调研报告	127
8.2 任务驱动下理论知识	127
8.2.1 醛酮与醇的缩合反应	128
8.2.2 聚乙烯醇与甲醛的缩合反应	128
8.3 107 胶水的制备方案确定	129
8.3.1 原料选择	129
8.3.2 催化剂选择	133
8.3.3 小试设备选择	134
8.3.4 工艺条件选择	134
8.3.5 质量分析	134
8.4 产品制备及效果评价	135
8.4.1 操作步骤流程图	135
8.4.2 具体操作步骤	135
8.4.3 操作要点	136
8.4.4 合成效果评价	136
8.5 撰写产品合成报告	137
自主项目 肉桂酸的制备	137
知识点考核	137
项目九 指示剂甲基橙的制备 (重氮化、偶合)	138
9.1 认识甲基橙	138

9.1.1	产品性能	138
9.1.2	主要用途	139
9.1.3	合成原理及工艺	139
9.1.4	产品指标及分析检测方法	140
9.1.5	撰写产品调研报告	142
9.2	任务驱动下理论知识	142
9.2.1	重氮化反应	142
9.2.2	重氮盐的偶合反应	144
9.2.3	重氮盐的置换	146
9.2.4	重氮盐的还原	148
9.3	甲基橙的制备方案确定	149
9.3.1	原料选择	149
9.3.2	工艺条件选择	149
9.3.3	分离方法选择	149
9.3.4	质量分析	149
9.4	产品制备及效果评价	149
9.4.1	操作步骤流程图	149
9.4.2	具体操作步骤	150
9.4.3	操作要点	150
9.4.4	合成效果评价	150
9.5	撰写产品合成报告	151
自主项目	分散深蓝 S-3BG 的制备	151
知识点考核		151
项目十	皮革涂饰剂——水性丙烯酸乳液的制备（聚合）	152
10.1	认识丙烯酸乳液	152
10.1.1	丙烯酸树脂涂料简介	153
10.1.2	产品性能	153
10.1.3	主要用途	153
10.1.4	合成工艺	154
10.1.5	产品指标及检测方法	158
10.1.6	产品调研报告	158
10.2	任务驱动下的理论知识	158
10.2.1	丙烯酸树脂的基本化学反应——自由基聚合	158
10.2.2	自由基聚合引发体系	163
10.2.3	聚合速率	166
10.2.4	自由基聚合反应的特征	166
10.2.5	水性丙烯酸树脂聚合方法——乳液聚合	167
10.3	丙烯酸水性涂料制备方案	176
10.3.1	反应体系的确定	176
10.3.2	制备装置选择	178
10.3.3	工艺条件选择	178
10.3.4	产品的质量分析——聚丙烯酸酯乳液性能测试	179

10.4 产品制备及效果评价	180
10.4.1 操作步骤流程图	180
10.4.2 操作步骤	180
10.4.3 操作要点	181
10.4.4 合成效果评价	181
10.5 产品合成报告	182
自主项目 聚氨酯木器漆制备	182
知识点考核	182

学习情境二 精细化学品合成的工艺改进

项目十一 香兰素的制备与合成条件改进（甲氧基化、还原、重氮化、羟基化、C-甲酰化）	183
11.1 认识香料香兰素	183
11.1.1 产品性能	184
11.1.2 主要用途	184
11.1.3 合成原理及现有工艺	185
11.1.4 产品指标及分析检测方法	190
11.2 任务驱动下的理论知识	195
11.2.1 愈创木酚合成过程	195
11.2.2 香兰素合成（Reimer-Tiemann 反应）	196
11.3 确定原有工艺改进方案	197
11.3.1 原有工艺过程中各步骤反应的影响因素	197
11.3.2 设计工艺改进方案（正交试验设计）	201
11.4 摸索小试优化条件	203
11.4.1 香兰素合成各步反应操作要点	203
11.4.2 香兰素合成最优条件的确定	205
11.5 邻硝基氯苯为起始原料制备香兰素的实施方案	206
11.5.1 邻甲氧基苯胺的合成	206
11.5.2 目标产物香兰素的合成	208
11.6 评价优化新工艺	210
11.6.1 评价过程	210
11.6.2 评价合成工艺主要考虑的方面	210
11.7 撰写项目总结报告	211
自主项目 磺胺类药物 SMZ 合成	211

学习情境三 新型精细化学品的研发

项目十二 染整助剂——N,N-三乙醚二胺的研发	212
12.1 撰写立项书	212
12.1.1 项目课题选择	212
12.1.2 文献检索与研究	212

12.1.3	撰写立项书	215
12.2	拟定小试方案	215
12.2.1	反应原理	215
12.2.2	原料及工艺路线选择	216
12.2.3	分析测试方法	216
12.3	实验室合成路线	218
12.3.1	主要仪器及试剂	218
12.3.2	实验方案实施	219
12.4	改进合成路线	219
12.4.1	构造因素水平表	219
12.4.2	选用正交表安排实验	220
12.4.3	实验验证	220
12.5	确定最终工艺	220
12.6	撰写项目总结报告	220

附 录

附录一	产品调研报告	221
附录二	产品合成报告	222
附录三	项目立项书	223
附录四	项目总结报告	227
附录五	多因素试验常用正交表	231

参考文献	235
------	-----

学习情境一

典型精细化学品的实验室制备

项目一 小试岗位岗前培训

学习目标及要求



知识目标：

1. 了解小试岗位的基本要求；
2. 掌握小试研究的具体内容；
3. 掌握化学品开发的基本程序；
4. 掌握正交试验设计的基本内容；
5. 掌握混合物分离提纯的方法。



能力目标：

1. 能够适应小试岗位要求；
2. 能够按照产品合成要求按照一定的程序进行工艺改进和开发；
3. 能够根据实际要求选用正交试验表，利用正交试验表设计需要试验的因素和位级，并能在实际工作中灵活运用；
4. 能够对合成过程中间产物、粗产品进行分离和提纯的基本操作。

1.1 认识小试岗位

小试是对精细化工生产的小型模拟试验，这是进行精细化工产品开发不可缺少的基本步骤。小试一般在实验室中进行，采用小量的原材料和小型的仪器设备，通过研究提示出工业化生产的基本原理和规律，并加快研究的速度，降低研究的费用。

1.1.1 小试的主要任务

(1) 对设计方案进行可行性研究，对原材料配方进行筛选；确定工艺流程和操作条件；考察影响产品制备的因素；得出产品精细纯化的方案；完成物料衡算及热量衡算；并尽可能认识产品制备的机理。

(2) 建立产品的质量检测方法及工艺过程监测方法，并测定和收集研究过程中的各种物理化学数据。

(3) 在完成小型实验的基础上，写出产品开发的可行性研究报告。

1.1.2 小试研究的具体内容

1.1.2.1 原料的筛选

原料是生产的物质基础，选择何种起始原料进行研究，不仅在一定程度上决定着小试的成败，也直接对后面的生产过程产生深远的影响，因此，应充分考虑原料的价格、利用率、来源供应、稳定性、毒性和安全性等因素。对于选用的原料路线，进行实验筛选，并计算各种原辅材料的单耗、成本和总成本，比较技术经济可靠性和合理性，否则，实验室的小试研

究成果就很难实现工业转化。

小试原料通常应先采用纯度较高的试剂（如分析纯或化学纯），因纯试剂的杂质少，可真实地反映出操作条件与原料配比对产品性能和收率的影响，容易得出可靠的结果，以减少研制新产品的阻力。在采用纯试剂研究取得成功的基础上，再逐一改用工业原料进行试验。工业原料中含的杂质，若对产品质量影响很小，则可不加处理而直接使用；有的杂质会严重影响工艺过程和产品质量，就应纯化处理以后才能使用。

1.1.2.2 确定工艺流程和操作条件

当原料路线和生产方法确定之后，就需要进一步研究产品制备的工艺流程。工艺流程的可行性、可靠性和先进性，是确保产品优质、高产、低耗的关键。无论是研制新产品，还是改进旧工艺，都应该对其中的多种工艺进行实验选择。在确定了工艺路线以后，还需对影响过程的因素进行比较实验，如温度、压力、时间、催化剂和某些工艺单元操作条件，都应该逐一考察。通过对实验结果的分析 and 总结，得出最佳的工艺条件范围和产品指标。

1.1.2.3 毒性实验

许多精细化工产品由于使用的需要，常常应该做毒性实验。 LD_{50} 表示产品的急性毒性，即进行动物实验，一次口服、注射或皮肤用药后，到 50% 动物死亡的半数用药致死量，其单位为 mg/kg 。 LD_{50} 的值越小，药剂的毒性越大。对于食品、饮料添加剂、医药、农药及与人类健康密切相关行业使用的精细化工产品，还应该增加亚急性和慢性毒性实验。

1.1.2.4 质量分析

无论是小试、中试还是全面的工业实验，都需要对原料、中间控制过程及“三废”处理利用进行准确的分析检测，才能得出有价值的结果。分析检测的方法，一般应根据需要按照现有的标准选定，如果没有标准可以借用，还应该进行分析方法的研究。

1.2 混合物分离和提纯方法

1.2.1 普通蒸馏

在精细化学品合成过程中，原辅材料、中间体以及粗产品往往是混合液体，为满足反应对纯度的要求，需要将混合液分离。蒸馏是分离和提纯液态有机化合物的最常用的重要方法之一。应用这一方法，不仅可以把挥发性物质与难挥发性物质分离，还可以把沸点不同的物质以及有色的杂质分离。

普通蒸馏是在常压下进行的，又叫常压蒸馏。较适用于分离沸点差 $>30^{\circ}C$ 的液态混合物。纯净的液体物质，在蒸馏时温度基本恒定，沸程很小，所以通过常压蒸馏，还可测定液体物质的沸点或检验其纯度。

1.2.1.1 蒸馏装置

蒸馏装置主要包括蒸馏烧瓶、冷凝管和接收器三部分。

蒸馏烧瓶是蒸馏最常用的容器。选用蒸馏烧瓶的大小应由所蒸馏液体的体积来决定。通常所蒸馏的原料液体的体积应占蒸馏烧瓶容量的 $1/3 \sim 2/3$ 。如果装入的液体量过多，当加热到沸腾时，液体可能冲出或者液体泡沫被蒸气带出，混入馏出液中；如果装入的液体量太少在蒸馏结束时相对地会有较多液体残留在瓶内蒸不出来。图 1-1 是用冷水作为冷却介质的蒸馏装置。图 1-2 是用空气作为冷却介质的蒸馏装置，一般用于高沸点物质的蒸馏。

安装普通蒸馏装置时，先根据被蒸馏物的性质选择合适的热源。然后以热源高度为基准，按照由下至上，由左至右的顺序依次安装，整套装置要求准确、端正、稳固，装置中各

仪器的轴线应在同一平面内,铁架、铁夹及胶管应尽可能安装在仪器背面,以方便操作。

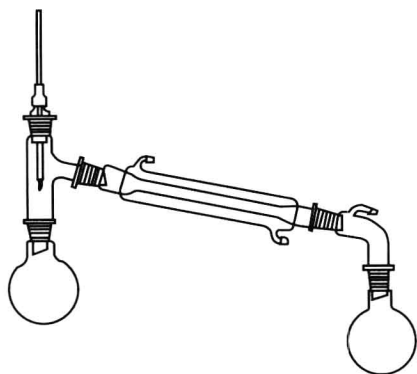


图 1-1 水冷凝蒸馏装置

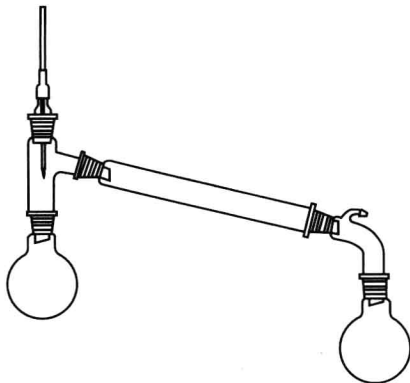


图 1-2 空气冷凝蒸馏装置

安装蒸馏装置时应注意以下几点。

(1) 温度计水银球的上端与蒸馏头侧管的下沿处同一位级线上,保证水银球能被蒸气完全包围所测温度准确。如图 1-3 所示。

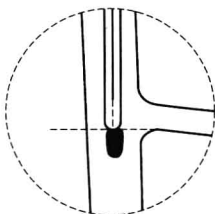


图 1-3 温度计的位置

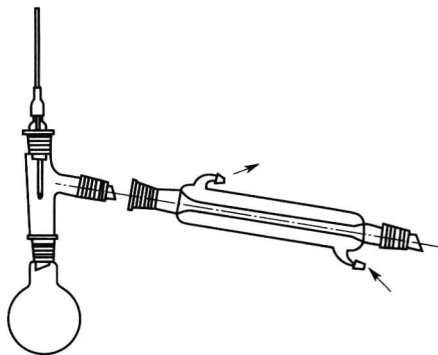


图 1-4 烧瓶与冷凝管的连接

(2) 冷凝管和蒸馏头侧管的中心线成一条直线,若采用水冷凝管,冷凝水应从下口进入,上口流出,并使上端的出水口朝上,以使冷凝管套管中充满水,保证冷凝效果。如图 1-4 所示。

(3) 必须与大气相通,若接液管不带支管,切不可与接收器密封,以防系统内部压力过大而引起爆炸。

(4) 在同一实验台上装置几套蒸馏装置且相互间的距离较近时,每两套装置的相对位置必须是蒸馏烧瓶对蒸馏烧瓶,或者接液管对接液管;避免蒸馏烧瓶对着另一套装置的接液管,发生火灾危险。

1.2.1.2 蒸馏操作

(1) 普通蒸馏操作程序

① 加入物料 蒸馏装置装好后,把要蒸馏的液体经长颈漏斗倒入蒸馏烧瓶里,漏斗的下端须伸到蒸馏头下面,加入 1~2 粒沸石(防止暴沸),再装好温度计。若液体里有干燥剂或其他固体物质,应在漏斗上放滤纸,或一小撮松软的棉花或玻璃毛等,以滤去固体。也可把蒸馏烧瓶取下来,斜拿住,把液体小心地沿器壁倒入瓶里。

② 通冷却水 检查装置的气密性和与大气相通处是否畅通后,打开水龙头,缓缓通入冷却水。

③ 温度控制 开始加热时,可以让温度上升稍快些。开始沸腾后应密切注意蒸馏烧瓶中发生的现象;当冷凝的蒸气环由瓶颈逐渐上升到温度计水银球的周围时,温度计的水银柱就很快地上升。调节热源使从冷凝管流出液滴的速度约为 $1\sim 2$ 滴/s,此间应使温度计水银球下部始终挂有液珠,以保持汽液平衡,确保温度计读数的准确。

④ 观察温度,收集馏分 如果所蒸馏的液体中含有低沸点的前馏分,待前馏分蒸完,温度趋于稳定后,应更换接收器,收集所需要的馏分,并记录所需要的馏分开始馏出和最后一滴馏出时的温度,即该馏分的沸程。

⑤ 停止蒸馏 如果维持原来的加热温度,不再有馏出液蒸出时,温度会突然下降,这时应停止蒸馏,即使杂质含量很少,也不能蒸干,以免烧瓶炸裂。

(2) 蒸馏操作注意事项

① 若事先忘记加沸石,绝不能在接近沸腾的液体中直接加入,应停止加热,待液体稍冷后再补加。若因故中断蒸馏,则原有的沸石即行失效,因而每次重新蒸馏前,都应补加沸石。

② 蒸馏过程中,加热温度不能太高,否则会使蒸气过热,水银球上的液珠消失,导致所测沸点偏高;温度也不能过低,以免水银球不能充分被蒸气包围,致使所测沸点偏低。

③ 蒸馏过程中若需添加物料,必须停止加热后进行,但不要中断冷却水。

④ 蒸馏低沸点易燃液体时(例如乙醚)附近应禁止有明火。

⑤ 当烧瓶中仅残留少量(约 $0.5\sim 1$ mL)液体时应停止蒸馏。结束蒸馏时,应先停止加热,稍冷后再关冷却水。拆卸蒸馏装置的顺序与安装顺序相反。

1.2.2 分馏

液体混合物中的各组分,若其沸点相差很大可用普通蒸馏法分离开;若其沸点相差不太大,用普通蒸馏法就难以精确分离,而应当用分馏的方法分离。

1.2.2.1 分馏的基本原理

如果将两种挥发性液体的混合物进行蒸馏在沸腾温度下其气相与液相达成平衡出来的蒸气中则含有较多易挥发物质的组分。将此蒸气冷凝成液体其组成与气相组成相同即含有较多的易挥发物质的组分而残留物中却含有较多量的高沸点组分。这就是进行了一次简单的蒸馏。如果将蒸气凝成的液体重新蒸馏,即又进行一次汽液平衡再度产生的蒸气中所含的易挥发物质组分又有所增高,将此蒸气再经过冷凝而得到的液体中易挥发物质的组成当然也高。通过多次重复蒸馏最后可得到接近纯组分的两种液体。值得指出的是,这种蒸馏既浪费时间又浪费能源,所以,通常利用分馏柱来进行分离。

利用分馏柱进行分馏,实际上就是在分馏柱内使混合物进行多次汽化和冷凝。当上升的蒸气与下降的冷凝液互相接触时,上升的蒸气部分冷凝放出热量使下降的冷凝液部分汽化相互之间发生了热量交换。其结果上升蒸气中易挥发组分增加,而下降的冷凝液中高沸点组分增加。如果继续多次,就等于进行了多次的汽液平衡,即达到了多次蒸馏的效果。这样,靠近分馏柱顶部易挥发物质组分的比率高,而在烧瓶里高沸点组分的比率高。当分馏柱的效率足够高时从分馏柱顶部出来的几乎是纯净的易挥发组分,而在烧瓶里残留的则几乎是纯净的高沸点组分。

1.2.2.2 分馏装置

简单分馏装置如图 1-5 所示。

分馏柱的种类很多,实验室中常用的有填充式分馏柱和刺形分馏柱(又叫韦氏分馏柱)。填充式分馏柱内装有玻璃球、钢丝棉或陶瓷环等,可增加气液接触面积,分馏效果较好;刺

形分馏柱结构简单,黏附液体少,但分馏效果较填充式低。分馏柱效率与柱的高度、绝热性和填料类型有关。柱身越高分馏效果越好,但操作时间也相应延长,因此选择的高度要适当。

1.2.2.3 分馏操作

简单分馏操作的程序与普通蒸馏大致相同。将待分馏液倾入圆底烧瓶中,加1~2粒沸石。安装并仔细检查整套装置后,先开通冷却水,再开始加热,缓缓升温,使蒸气约10~15min后到达柱顶。调节热源,控制分馏速度,以馏出液每2~3s一滴为宜。待低沸点组分蒸完后,温度会骤然下降,此时应更换接收器,继续升温,按要求接收不同温度范围的馏分。

操作注意事项如下。

(1) 待分馏的液体混合物不得从蒸馏头或分馏柱上口直接倾入。

(2) 为尽量减少柱内的热量损失,提高分馏效果,可在分馏柱外包裹石棉绳或玻璃棉等保温材料。

(3) 要随时注意调节热源,控制好分馏速度,保持适宜的温度梯度和合适的回流比。回流比是指单位时间内由柱顶冷凝回柱中液体的数量与馏出液的数量之比。回流比越大,分馏效果越好。但回流比过大,分离速度缓慢,分馏时间延长,因此应控制回流比适当为好。

(4) 开始加热时,升温不能太快,否则蒸气上升过多,会出现“液泛”现象(即柱中冷凝的液体被上升的蒸气堵在柱内,而使分馏难以继续进行)。此时应暂时降温,待柱内液体流回烧瓶后,再继续缓慢升温进行分馏。

1.2.3 减压蒸馏

1.2.3.1 减压蒸馏的基本原理

液体物质的沸点是随外界压力的降低而降低的。利用这一性质,降低系统压力,可使液体在低于正常沸点的温度下被蒸馏出来。这种在较低压力下进行的蒸馏叫做减压蒸馏(又称真空蒸馏)。一般的液体化合物,当外界压力降至2.7kPa时,其沸点可比常压下降100~120℃。因此,减压蒸馏特别适用于分离和提纯那些沸点较高、稳定性较差,在常压下蒸馏容易发生氧化、分解或聚合的有机化合物。

1.2.3.2 减压蒸馏装置

减压蒸馏装置如图1-6和图1-7所示。由蒸馏、减压、测压和保护等部分组成。

(1) 蒸馏部分 在圆底烧瓶上,安装克氏蒸馏头,在克氏蒸馏头的直管口插入一根末端拉成毛细管的厚壁玻璃管,毛细管末端距圆底烧瓶底部约1~2cm,玻璃管的上端套上一段附有螺旋夹的橡胶管,用来调节空气进入量。其作用是在液体中形成汽化中心,防止暴沸。温度计安装在克氏蒸馏头的侧管中,位置与普通蒸馏相同。常用耐压的圆底烧瓶作接收器。当需要分段接收馏分而又不中断蒸馏时,可使用多尾接液管(如图1-7所示)。转动多尾接液管,便可将不同馏分收入指定的接收器中。

(2) 减压部分 实验室中常用水泵或油泵对体系抽真空来进行减压。

水泵所能达到的最低压力为室温下水的蒸气压(25℃, 3.16kPa; 10℃, 1.228kPa)。这样的真空度已能满足一般减压蒸馏的需要。使用水泵的减压蒸馏装置较为简便,见图1-6(a)。

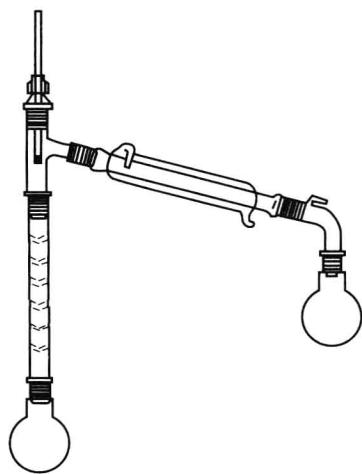


图 1-5 简单分馏装置