

精细有机化工制备手册

章思规
辛 忠
黄德音

主编
主审

科学技术文献出版社

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书内容分为二部分:单元反应(含实例)和附录。单元反应部分共十二章,分章介绍磺化、硝化、卤化、还原、胺化、烷基化、氧化、酰化、羟基化、酯化、成环缩合、重氮化与偶合,从工业实用角度介绍这些单元反应的一般规律和工业应用。

实例部分收入大约 1200 个条目,大体上按上述单元反应的顺序编排。实例各条目以产品为中心,每一条目按条目标题(中文名称、英文名称),结构式,分子式和分子量,别名,性状,生产方法,产品规格,原料消耗,用途,危险性质,国内生产厂,参考文献等顺序作介绍,便于读者查阅。

本书是从事化工,特别是从事精细化工的专业技术人员及院校 师生学习、科研生产时的重要参考工具书。

责任编辑:晓 则

精细有机化工制备手册

章思规 辛忠 主编

科学技术文献出版社出版

(北京复兴路 15 号 邮政编码 100038)

天津静一胶印厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 16 开本 74. 印张 3066.3 千字

1994 年 4 月第 1 版 1994 年 4 月第 1 次印刷

印数:1—3200 册

科技新书目:300—201

ISBN 7-5023-1997-2/TQ·34

定价:133 元

编写说明

《精细有机化工制备手册》按内容分为二部分：单元反应(含实例)和附录。

单元反应部分共十二章，分章介绍磺化、硝化、卤化、还原、胺化、烷基化、氧化、酰化、羟基化、酯化、成环缩合、重氮化与偶合，从工业实用角度介绍这些单元反应的一般规律和工业应用。

实例部分收入大约 1200 个条目，大体上按上述单元反应的顺序编排。实例各条目以产品为中心，每一条目按条目标题(中文名称、英文名称)，结构式，分子式和分子量，别名，性状，生产方法，产品规格，原料消耗，用途，危险性质，国内生产厂，参考文献等顺序作介绍。

1. 条目 全部条目按顺序编号，顺序号下面带方括号的是化学文摘登录号。

2. 分子式 依据希尔体系(Hill convention)，即先排 C、H，然后按其他原子的字母顺序排列。

3. 性状 除注明外，沸点是指 760 毫米汞柱下的数据，折光率是指 20℃、对钠 D 线的数据，闪点是闭环式数据，相对密度是熔点时液体的数据。

4. 危险性质 对很多物质提供了美国国家职业安全与保健研究所(NIOSH)所编写的《化学物质毒性效应记录》(Registry of Toxic Effects of Chemical Substances)的编号。例如乙醛的编号为：RTECS[#] AB1925000。

5. 参考文献 以介绍产品合成、制造、分离、衍生物、应用和综述性文章为主，列出了重要工具书和期刊。期刊缩写与化学文摘资料来源索引(CASSI)一致。较多出现的几种工具书的表示方法如下。

Beil. ,7(4),505 指 Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie(拜耳斯坦有机化学手册)，第 7 卷，第 4 补编，第 505 页。黑体字为卷号。

Fieser 指 Fieser and Fieser's Reagents for Organic Synthesis(有机合成试剂)，之后标出卷号(黑体)和页码。

Org. Synth. 指 Organic Syntheses (Wiley 有机合成丛书)。

Merck Index 指 The Merck Index (默克索引)，第 10 版，之后标出条目号。

附录部分编入工艺流程图选编、中间体合成路线表、常见化学危险品危害性一览表、化学危险品混存禁忌表、实例索引。

本手册由章思规、辛忠主编，黄德音主审。参加编写的主要人员有郑晓宇、徐根良、祁国珍、蓝闽波、章伟、何斌、陈模样、黄温文、郑士根、吴小女、任典河。武汉市科协的常海昆、刘若利、王芳、方汉斌、郭静兰、冯引娣、雷宝香、岳素兰、巴九红等同志也为该书的编辑出版做了大量工作。由于编写人员分布在不同地区和行业，编写时间较匆促，不妥之处一定很多，欢迎读者提出批评和建议。

目 录

第一章 磺化	(1)	(一) 磺基的取代硝化	(33)
一、磺化剂和主要磺化法	(2)	(二) 重氮基的取代硝化	(33)
(一) 硫酸磺化法	(2)	四、亚硝化	(34)
(二) 三氧化硫磺化	(2)	五、混酸硝化工艺	(35)
(三) 共沸去水磺化	(3)	(一) 配酸工艺	(35)
(四) 烘焙磺化	(3)	(二) 硝化操作	(36)
(五) 氯磺酸磺化	(3)	(三) 硝化产物的分离	(36)
(六) 用二氧化硫加氯气或加臭氧磺化	(3)	(四) 废酸处理	(36)
(七) 加成磺化	(3)	(五) 硝化设备的防腐	(36)
二、磺化反应的影响因素	(4)	六、硝化生产中的分析	(37)
(一) 被磺化物的结构	(4)	(一) 硝化过程的控制分析	(37)
(二) 磺化剂的浓度和用量	(5)	(二) 硝化产物的分析	(37)
(三) 温度和时间	(6)	工业产品分析实例	(38)
(四) 添加剂	(6)	第三章 卤化	(65)
(五) 搅拌	(6)	一、芳环上的取代氯化	(66)
三、磺化工艺	(6)	(一) 苯系的环上取代氯化	(66)
(一) 液相磺化法	(6)	(二) 萘系和蒽醌系环上取代氯化	(67)
(二) 气相磺化法	(6)	二、芳烃的侧链氯化	(67)
(三) 三氧化硫磺化法	(7)	(一) 烷基苯的侧链氯化	(67)
(四) 烘焙磺化法	(7)	(二) 氯甲基化	(68)
(五) 氯磺酸磺化法	(7)	三、氟化、溴化、碘化	(68)
(六) 磺化产物的分离方法	(8)	(一) 氟化	(68)
(七) 磺化设备的腐蚀及防护	(9)	(二) 溴化	(70)
四、磺化物的分析	(9)	(三) 碘化	(70)
(一) 滴定法	(10)	四、烷烃的取代卤化	(71)
(二) 色层法	(10)	五、卤素置换已有取代基	(71)
工业产品分析实例	(10)	(一) 卤素置换羟基	(71)
第二章 硝化	(28)	(二) 氯置换硝基	(73)
一、硝化反应的影响因素	(28)	(三) 卤素置换重氮基	(74)
(一) 被硝化物的结构	(28)	六、卤化设备的腐蚀与防护	(74)
(二) 硝化剂	(29)	七、卤化物的分析	(75)
(三) 温度	(31)	工业产品分析实例	(75)
(四) 搅拌	(31)	第四章 还原	(163)
(五) 硝化的副反应	(31)	一、还原剂和化学还原反应	(163)
二、直接硝化法	(31)	(一) 金属还原剂	(163)
(一) 稀硝酸硝化法	(31)	(二) 金属氢化物还原剂	(164)
(二) 浓硝酸硝化法	(32)	(三) 醇铝还原剂	(165)
(三) 混酸硝化法	(32)	(四) 含硫还原剂	(166)
(四) 硝酸乙酰法	(32)	二、催化氢化	(168)
三、间接硝化法	(33)	(一) 被还原物的结构与性质对催化氢化的影响	(169)

(二) 催化剂	(170)
(三) 氢化反应影响因素	(171)
三、硝基化合物的还原工艺	(172)
(一) 铁粉还原法	(172)
(二) 硫化碱还原法	(173)
(三) 催化氢化还原	(174)
四、氨基化合物的分析	(174)
工业产品分析实例	(175)
第五章 胺化	(210)
一、C—N 化合物还原法	(210)
(一) 肟和亚甲胺的还原	(211)
(二) 腈的还原	(211)
(三) 酰胺的还原	(212)
(四) 偶氮化合物的还原	(213)
二、卤素的氨基置换	(213)
三、羟基的置换	(215)
(一) 醇类和环氧烷类的胺化	(216)
(二) 酚类的胺化	(216)
四、还原胺化法	(217)
(一) 氢化还原胺化	(217)
(二) Leuckart 反应	(218)
五、分子重排法	(219)
(一) 霍夫曼重排	(219)
(二) Beckmann 重排	(220)
(三) Curtius 重排	(221)
六、纯净的各级胺的制备方法	(222)
(一) Del'epine 反应	(222)
(二) Gabriel 反应	(222)
(三) Hinsberg 合成法	(223)
(四) N,N—二烷基对亚硝基苯胺水 解法	(223)
(五) 席夫碱的烷基化水解法	(223)
七、胺化设备的腐蚀和防护	(224)
八、胺类的分析鉴定	(226)
工业产品分析实例	(227)
第六章 烷基化	(257)
一、C-烷基化反应	(257)
(一) 催化剂	(257)
(二) C-烷基化剂和烷基化方法	(260)
(三) C-烷基化反应的影响因素	(265)
二、N-烷基化反应	(267)
(一) N-烷基化剂	(268)
(二) N-烷基化方法	(268)
(三) N-烷基化工艺	(274)
(四) N-烷基化胺类混合物的分析	(276)

三、相转移催化烷基化	(277)
(一) 相转移催化 C-烷基化	(277)
(二) 相转移催化 N-烷基化	(303)
(三) 相转移催化 O-烷基化反应	(310)
工业产品分析实例	(320)
第七章 氧化	(349)
一、概述	(349)
二、液相空气氧化	(349)
(一) 液相空气氧化的影响因素	(350)
(二) 液相氧化的设备及其腐蚀与防护	(352)
(三) 生产实例之一: 甲苯氧化制苯甲酸	(352)
(四) 生产实例之二: 异丙苯氧化制异丙苯 过氧化氢	(353)
三、气相空气氧化	(354)
(一) 催化剂	(356)
(二) 芳烃气相空气氧化	(356)
(三) 烯烃气相环氧化	(359)
(四) 烃类的氮氧化	(361)
四、化学氧化	(362)
(一) 用高锰酸盐氧化	(363)
(二) 用重铬酸盐氧化	(367)
(三) 次氯酸氧化	(367)
(四) 用硝酸氧化	(369)
(五) 化学氧化设备的腐蚀与防护	(369)
工业产品分析实例	(370)
第八章 酰化反应	(410)
一、C-酰化反应	(410)
(一) 酰化剂	(410)
(二) 酰化方法	(410)
(三) 影响因素	(412)
(四) C-酰化产物的分析鉴定	(414)
二、N-酰化反应	(415)
(一) 酰化剂	(415)
(二) N-酰化方法及影响因素	(415)
(三) 酰化基的水解	(419)
(四) N-酰化产物的分析鉴定	(419)
三、酰化反应工艺及设备的腐蚀与防护	(419)
(一) 芳羧酸和三氯化磷的酰化——色酚 AS	(420)
(二) 在水介质中用光气酰化——猩红酸钠盐 的生产	(421)
(三) 用酸酐进行酰化——分散红玉 S-RGFL	

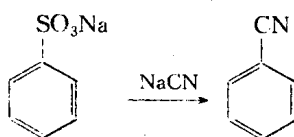
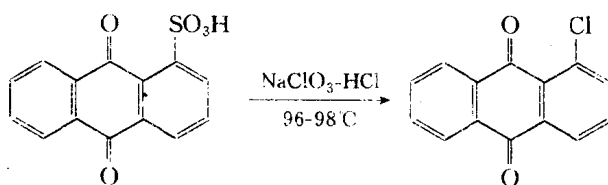
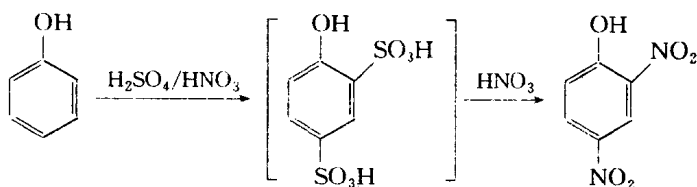
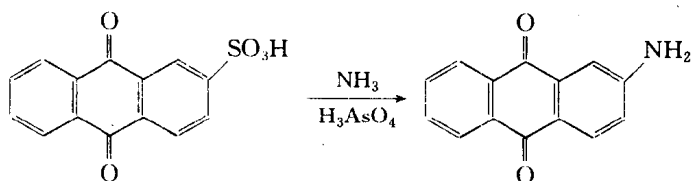
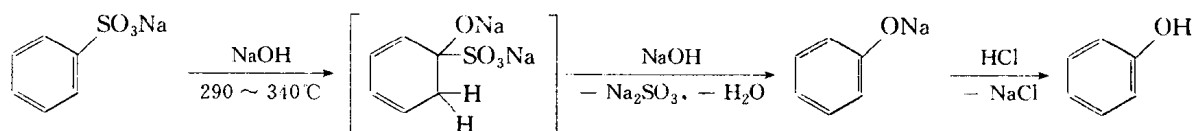
及分散藏青中间体	(421)	(一)香豆素的合成法	(543)
(四)酰化尾气的吸收设备——光气酰化尾气	(423)	(二)嘧啶合成法	(544)
工业产品分析实例	(426)	(三)吡唑合成法	(547)
第九章 羧基化反应	(440)	(四)Michael 二环(多环)合成反应	(549)
一、羧基化反应	(440)	(五)实例——嘧啶型活性染料	(550)
(一)芳磺酸盐的碱熔	(440)	三、傅——克酰化反应	(554)
(二)卤素化合物的水解	(443)	四、其他环化反应	(557)
(三)芳伯胺的水解	(445)	(一)苯绕蒽酮的制备	(557)
(四)重氮盐的水解	(446)	(二)苯并咪唑衍生物的制备	(558)
(五)硝基化合物的水解	(446)	(三)三聚氰氨的制备	(562)
(六)异丙基过氧化氢物的酸解	(447)	五、基本分析方法	(563)
(七)环烷的氧化——脱氢	(449)	(一)杂环氮基团的测定	(564)
(八)芳羧酸的氧化——脱羧	(449)	(二)总氮量的测定	(568)
(九)芳环上直接羟基化	(450)	六、闭环反应的基本设备及防护	(570)
(十)其他	(451)	工业产品分析实例	(572)
二、烷氧基化和芳氧基化	(452)	第十二章 重氮化与偶合	(633)
(一)烷氧基化	(452)	一、重氮化	(633)
(二)芳氧基化	(455)	(一)重氮化方法	(633)
三、羧基化设备的腐蚀与防护	(456)	(二)重氮化反应的影响因素	(635)
(一)芳族磺酸盐的碱熔	(456)	(三)重氮化合物的性质	(637)
(二)芳伯胺的酸性水解	(458)	(四)重氮化反应的终点控制	(639)
四、酚类的分析鉴定	(459)	二、偶合反应	(639)
(一)苯酚的测定	(459)	(一)偶合反应的定位规则	(640)
(二)甲基苯酚异物体分析	(460)	(二)偶合反应的影响因素	(643)
(三)邻硝基对甲酚的分析	(461)	(三)偶合反应终点控制	(649)
(四)1-萘酚的分析	(462)	三、重氮化偶合反应设备的腐蚀与防护	(649)
(五)2-萘酚含量分析	(463)	(一)重氮化设备的腐蚀与防护	(649)
工业产品分析实例	(463)	(二)偶合设备的腐蚀与防护	(654)
第十章 酯化	(482)	工业产品分析实例	(665)
一、酯化的主要方法	(483)	其他单元反应综合实例(一)	(673)
(一)羧酸和醇的直接酯化法	(483)	其他单元反应综合实例(二)	(766)
(二)酸酐和醇的酯化法	(487)	附录:	
(三)酯交换法	(488)	一、工艺流程图选编	(876)
(四)酰氯法	(490)	二、常见化学危险品危害性一览表	(1032)
(五)加成酯化法	(491)	三、化学危险品混存禁忌表	(1064)
(六)羧酸盐和卤化物酯化法	(493)	四、400 种有机化学品在水中的溶解度	(1066)
(七)腈的醇解	(496)	五、污染源数据	(1075)
二、酯的分析	(496)	六、废水处理方法和运行条件	(1089)
(一)定性分析	(496)	七、大气污染控制技术	(1123)
(二)定量分析	(497)	实例索引	(1129)
工业产品分析实例	(499)	一、中文品名索引	(1129)
第十一章 成环缩合	(540)	二、分子式索引	(1150)
一、环化加成	(540)		
二、羰基化合物与路易斯碱的反应	(542)		

第一章 磺 化

磺化 (Sulfonation) 是在有机化合物分子中引入磺酸基的反应。有机化合物分子中引入氯磺酰基的反应称氯磺化，可作为磺化反应的一种特殊形式。

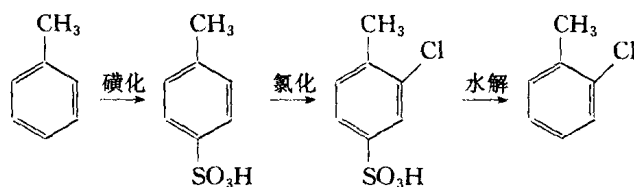
烷烃 (除含叔碳原子者外) 很难磺化，且收率很低。而芳香族化合物的磺化则为其特征反应之一。磺化的目的主要有如下几个方面：

1. 作为有机合成的中间体，磺基转变为羟基、氨基、氯基、硝基、氰基等，从而制得像酚、胺、卤代物、硝基化合物、腈等一系列中间体。例如：

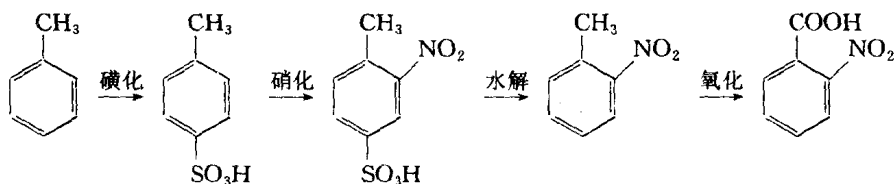


由于磺化为可逆反应，在邻位物合成中，常先在芳环上暂时引入磺基以达到阻塞的目的，在完成了特定的反应后，再经水解除去磺基。例如：

邻氯甲苯的制备



邻硝基苯甲酸的制备



2. 使产物具有水溶性、酸性、表面活性或对纤维的亲合力。例如，染料和指示剂中引入磺酸基主要是增加水溶性。在可溶性染料中，除极少数含有羧基或季铵盐外，90%以上其水溶性是磺酸基赋予的。常用的指示剂甲基橙结构中也含有磺酸基。

合成药物中引入磺酸基能增加水溶性，易为人体吸收，并可配成针剂。合成磺胺类药物中，氯磺化则为必要的步骤。

十二烷基苯磺酸钠是合成洗涤剂的主要成分，具有在硬水及酸性水溶液中稳定与良好去污能力的特点。由苯乙烯-二乙烯苯共聚体在二氯乙烷中用硫酸磺化剂制成的磺酸盐型离子交换树脂，可用于硬水软化、去离子水制备等等。磺酸盐作为洗涤剂、乳化剂、渗透剂、润湿剂、分散剂、离子交换树脂等等，这类产品的产量极大。

3. 氯磺酰基是活泼基团，从芳磺酰氯可制得芳磺酰胺和芳磺酸酯等一系列产物。

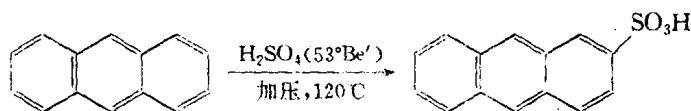
一、磺化剂和主要磺化法

磺化过程中磺酸基取代碳原子上的氢称为直接磺化；磺酸基取代碳原子上的卤素或硝基，称为间接磺化。通常用浓硫酸或发烟硫酸作为磺化剂，有的过程也采用三氧化硫、氯磺酸、二氧化硫加氯气、二氧化硫加氧以及亚硫酸钠等作为磺化剂。根据所用磺化剂的不同可区分为以下主要磺化法。

(一) 硫酸磺化法

常用硫酸有两种规格，即 92—93% 的绿矾油和 98—100% 的一水合物，也可看作是三氧化硫与水以 1:1 的比率组成的络合物。如果有过量的三氧化硫存在于硫酸中就成为发烟硫酸。发烟硫酸也有两种规格，即含游离 SO_3 20—25% 和 60—65%。发烟硫酸的凝固点和浓度有一定的关系，20—25% 的发烟硫酸凝固点有 -11 — -4.4°C ，60—65% 的发烟硫酸凝固点为 1.6 — 7.7°C 。

易磺化的化合物可采用稀硫酸磺化法，如：



大多数芳香族化合物采用过量硫酸磺化。例如苯磺化时可将苯蒸气导入浓硫酸中于 100 — 140°C 制备苯磺酸。难磺化的芳烃要用发烟硫酸磺化，这时主要利用其中的游离三氧化硫。

(二) 三氧化硫磺化

三氧化硫以 α 、 β 和 γ 三种形态存在。 α 态在室温下呈固体，较为稳定。当不存在抑制剂时，则液体的 β 态和 γ 态也将转化成 α 态。用少量的抑制剂，如硼酸衍生物（约 0.5%），并严格地排除水分，则可以制得液相形态的三氧化硫。常用的工业产品是 β 态和 γ 态的液体混合物。

采用三氧化硫磺化的优点是不生成水，三氧化硫用量可接近理论量，反应快、废液少。但三氧化硫过于活泼，在磺化时易于生成砜类等副产物，因此常常要用空气或溶剂稀释使用。主要用于由十二烷基苯制十二烷基苯磺酸钠等表面活性剂的磺化过程。

(三) 共沸去水磺化

在从苯和氯苯制苯磺酸和对氯苯磺酸的过程中,将过量6~8倍的苯蒸气在120—180℃通入浓硫酸中,利用共沸原理由未反应的苯蒸气将反应生成的水不断地带出,使硫酸浓度不致下降太多,此法硫酸的利用率高。因磺化时用苯蒸气,又简称气相磺化。

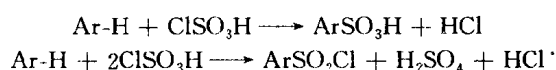
(四) 烘焙磺化

该法用于某些芳伯胺的磺化。特点是将芳伯胺与等摩尔比的浓硫酸先制成固态硫酸盐,然后在180—230℃烘焙,或是将芳伯胺与等摩尔比的硫酸,在三氯苯介质中180℃下加热,并蒸出反应生成的水。例如由苯胺制对氨基苯磺酸。

(五) 氯磺酸磺化

氯磺酸(ClSO_3H)可以看作是 $\text{SO}_3 \cdot \text{HCl}$ 的络合物,在-80℃时凝固,152℃沸腾,达到沸点时则离解成 SO_3 和 HCl 。

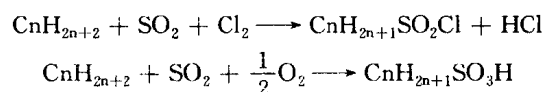
用等摩尔比的氯磺酸使芳烃磺化可制得芳磺酸。用摩尔比为1:4—5或更多的氯磺酸,可制得芳磺酰氯:



氯磺化具有反应温度低,同时进行磺化与氯化的优点,适于难以磺化的场合,但氯磺酸的价格较高。通过氯磺化可从2-萘酚制2-萘酚-1-磺酸,从乙酰苯胺制对乙酰氨基苯磺酰氯,后者是合成磺胺类药物的重要中间体。

(六) 用二氧化硫加氯气或加臭氧磺化

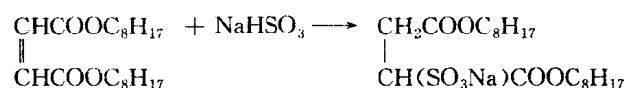
脂肪族化合物一般不能用三氧化硫或其水合物进行磺化,因为它或是不起作用,或是使脂肪族化合物发生氧化分解,从而生成复杂的混合物。烷烃可用二氧化硫加氯气或加臭氧的混合物作磺化剂,在紫外光照射下进行磺氯化或磺氧化:



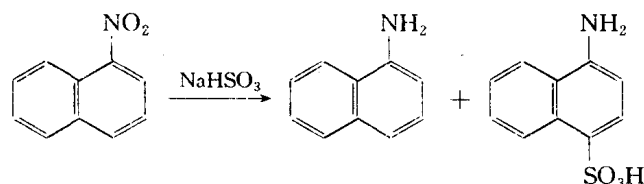
生成的磺酰氯用碱皂化后得到相应的烷基磺酸盐可用作洗涤剂。

(七) 加成磺化

某些烯烃化合物可以与亚硫酸氢盐发生加成磺化。例如顺丁烯二酸二异辛酯与亚硫酸氢钠在水介质中,在110—120℃反应而得琥珀酸二辛酯-2-磺酸钠盐(渗透剂T):



间接磺化也有重要的价值。含有活泼卤原子的有机化合物与 Na_2SO_3 、 K_2SO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 NaHSO_3 等在高温加压条件下作用,则卤素被 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 置换生成磺酸盐,此谓Strecker合成。许多芳香族硝基化合物与 NaHSO_3 反应,同时发生还原及磺化反应,例如



该反应称为Piria反应。利用间接磺化,可从2,4-二硝基氯苯制2,4-二硝基苯磺酸,从1-硝基萘制萘-1-磺酸,从1,2-二氯乙烷制2-氯乙磺酸钠。

二、磺化反应的影响因素

(一) 被磺化物的结构

磺化反应是亲电取代反应。当芳环上有供电子基时，磺化反应较易进行；芳环上有吸电子基时则对反应不利。在一定浓度的硫酸中，苯的一磺化反应速度比二磺化反应速度大 1000 倍左右，因此苯系化合物一磺化时只有少量的二磺化物生成。

芳烃磺化活泼顺序为萘>甲苯>苯>蒽醌。在芳环上有取代基时，磺基进入的位置如下：

苯系 苯环上已有取代基-NO₂、-SO₃H、-COOH 时，磺基进入间位；已有取代基-Cl、-CH₃、-OH、-NH₂ 时，磺基进入对位。磺基所占的空间较大，所以磺化时的空间效应比硝化、卤化大得多，特别是当芳环上的取代基所占空间也较大时尤为显著。从表 1-1 可以看出，在烷基苯的磺化时，邻位磺酸的生成量随烷基的增大而减少。

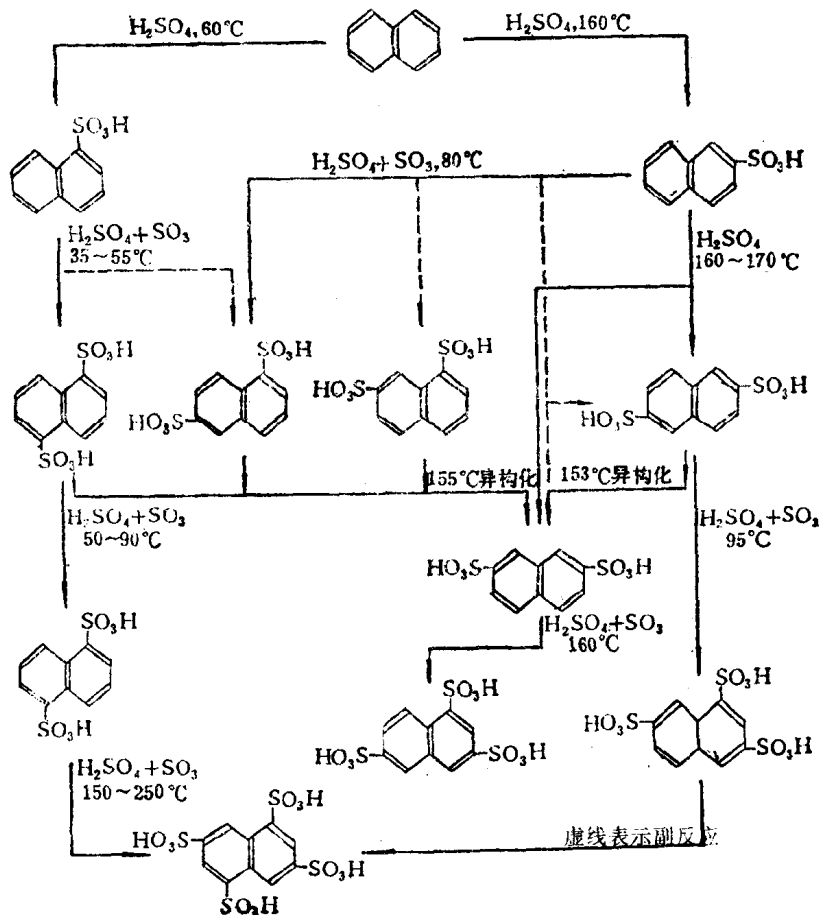
表 1-1 烷基苯一磺化时的异构产物生成比例

(89.1% H₂SO₄, 25℃)

烷基苯	异构产物比例, %			邻/对
	邻位	间位	对位	
甲苯	44.04	3.57	50	0.88
乙苯	26.67	4.17	68.33	0.39
异丙苯	4.85	12.12	84.84	0.057
叔丁苯	0	12.12	85.85	0

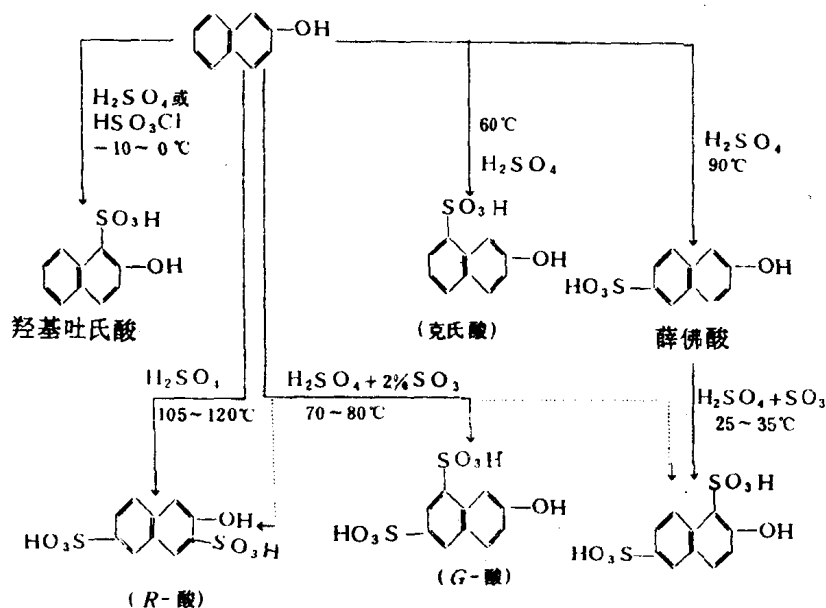
萘系 萘在磺化时有 α 及 β 两种异构体，二和三磺化时可能生成的异构体数目更多。其定位主要取决于温度，低温有利于进入 α 位，高温时有利于进入 β 位。根据温度、硫酸浓度和用量以及反应时间的不同，可以制得萘的各种单磺酸和多磺酸，如表 1-2 所示。从表中可以看出，萘磺化时由于空间障碍，不生成邻位或迫位 (1, 8) 多磺酸，也不生成对位多磺酸。

表 1-2 萘在不同条件下磺化的主要产物



β -萘酚在不同条件下磺化，可制得羟基吐氏酸、薛佛酸、G 酸和 R 酸等重要中间体，如表 1-3 所示。

表 1-3 β -萘酚磺化时的主要产物



虚线表示副反应

萘和非极易磺化，甚至在低温下与温和的磺化剂作用就生成多磺酸基化合物。萘醌很不活泼，磺化时需用 20~25% 发烟硫酸。呋喃、吡咯、吲哚和噻吩类杂环化合物在浓的强酸作用下变为树脂，因此不应采用硫酸来磺化。将 SO_3 吸收于吡啶中制成 N-吡啶磺酸，然后用作磺化剂，容易制得这些杂环化合物的磺酸衍生物。

(二) 磺化剂的浓度和用量

磺化动力学研究指出，硫酸浓度稍有变化对磺化速度就有显著影响。在 92~99% 浓硫酸中，磺化速度与硫酸中所含水分浓度平方成反比。采用硫酸作磺化剂时，生成的水将使进一步磺化的反应速度大为减慢。当硫酸浓度降低至某一程度时，反应即自行停止。此时剩余的硫酸叫做废酸，习惯把这种废酸以三氧化硫的重量百分数表示，称之为“ π 值”。显然，对于容易磺化的过程， π 值要求较低。而对于难磺化的过程， π 值要求较高。有时废酸的浓度高于 100% 硫酸，即 π 值大于 81.6。各种芳烃的 π 值见表 1-4。

表 1-4 各种芳烃化合物的 π 值

化 合 物	π 值	H_2SO_4 浓度 (%)
苯单磺化	64	78.4
萘单磺化	43	53
萘单磺化 (60°C)	56	68.5
萘二磺化 (160°C)	52	63.7
萘三磺化 (160°C)	79.8	97.3
硝基苯单磺化	82	100.1

利用 π 值的概念可以定性地说明磺化剂的开始浓度对磺化剂用量的影响。假设在酸相中被磺化物和磺酸的浓度极小，可以忽略不计，则可以推导出每摩尔被磺化物在一磺化时所需要的硫酸或发烟硫酸的用量 X 的计算公式：

$$X = \frac{80(100 - \pi)}{a - \pi}$$

式中 a 表示磺化剂中 SO_3 的重量百分数。由上式可以看出：当用 SO_3 作磺化剂 ($a=100$) 时，它的用量是 80，即相当于理论量。当磺化剂的开始浓度 a 降低时，磺化剂的用量将增加。当 a 降低到废酸的浓度 π 时，磺化剂的用

量将增加到无限大。由于废酸一般都不能回收,如果只考虑磺化剂的用量,则应采用三氧化硫或65%发烟硫酸,但是浓度太高的磺化剂会引起许多副反应,磺化剂用量过少常常使反应物过稠而难于操作。因此磺化剂的开始浓度和用量,以及磺化的温度和时间等都需要通过条件实验而得到优化选择。

(三) 温度和时间

温度是影响磺化反应的主要因素,它不仅影响反应速率而且影响磺酸基引入的位置。某些化合物磺化温度过高还将导致氧化缩合及形成砜等副反应。萘用浓硫酸磺化时,在60℃以下主要生成 α -萘磺酸,而在160℃主要生成 β -萘磺酸。将低温磺化物加热到160℃, α -萘磺酸大部分转变成 β -萘磺酸,这种现象称为“磺酸的异构化”。

对于苯系磺酸也有类似现象,例如甲苯用98%硫酸磺化时,在0℃条件下得到的邻甲苯磺酸还占42.7%,在150℃的产物组成中对甲苯磺酸占83.2%,而在200℃,则间甲苯磺酸占54.1%。

磺化反应时间可以通过终点控制。常用方法为:①通过实验找出合适的反应时间;②取样放在水中观察有无油珠存在,因为磺化产品溶于水,所以水面无油珠表示到达反应终点;③色层分析,一般磺化产物在紫外灯下出现带荧光的斑点。

磺化反应是可逆反应,到达反应终点后不应延长反应时间,否则将使磺化物组成发生变化。

(四) 添加剂

磺化过程中加入少量添加剂,有以下两方面作用。

1. 改变定位 例如蒽醌的磺化,添加汞盐时主要生成 α -蒽醌磺酸,没有汞盐时主要生成 β -蒽醌磺酸。应该指出,只有在使用发烟硫酸时汞盐才有定位作用,用浓硫酸则无定位作用。除汞外,钼、铈和铈等在蒽醌的磺化中对 α -位具有更好的定位作用。

又如萘在高温磺化时加入10%左右的硫酸钠或S-苄基硫脲,可使 β -萘磺酸的含量提高到95%以上。

2. 抑制副反应 芳烃磺化的主要副反应是多磺化、氧化和砜的生成。高温时,磺化剂对有机物的氧化作用会增加芳烃及磺化剂的消耗。当反应物料中磺酸含量很高,温度及磺化剂的浓度也较高时,有利于砜的生成。向磺化物中加入无水硫酸钠,可以抑制砜的生成。在萘酚进行磺化时,加入硫酸钠可以抑制硫酸的氧化作用。羟基蒽醌磺化时加入硼酸,使羟基转变为硼酸酯基,也可抑制氧化副反应。

(五) 搅拌

由于磺化反应初期芳香族化合物与硫酸不能很好互溶形成均相体系,反应后期反应混合物的粘度又变得很大。为了避免磺化剂浓度局部过高和可能发生局部过热现象而导致副反应,必须充分搅拌,使反应物混合均匀,并有利于热量传出。

液态反应物(例如苯)磺化时,可用推进式搅拌器。中等粘度的反应物(例如 β -萘磺酸)生产时,可用锚式或推进式搅拌器。粘稠反应物(例如 α -萘磺酸)生产时,只宜使用锚式搅拌器。

三、磺化工艺

(一) 液相磺化法

液相磺化是指在过量的硫酸或发烟硫酸中进行磺化的过程。随着磺酸的生成,反应中逐步生成水,因此需要大量的硫酸。硫酸在反应体系中起到磺化剂、溶剂和脱水剂三种作用。这种方法的适用范围广,但生产能力较低。液相磺化一般用铸铁锅,连续磺化时用多锅串联法。

加料次序取决于原料的性质、反应温度、磺基引入的位置及数目等。若反应物在反应条件下为液体,通常先加入被磺化物,然后逐渐加入磺化剂,以免生成较多的二磺化物。若被磺化物(例如 β -萘酚)在反应温度下是固态的,则在反应锅中先加入磺化剂,然后在低温下加入被磺化物,再升温反应。

制备多磺酸(例如由萘制1,3,6-萘三磺酸)时,常采用“分级加酸法”,以使每一磺化阶段都能选择最适宜的磺化剂浓度及反应温度,以保证磺基都进入到需要的位置。

(二) 气相磺化法

气相磺化法只适用于沸点较低、易挥发的有机物,例如苯和甲苯的磺化。将有机物蒸气通入浓硫酸中进行磺化,用过量的有机物蒸气将反应生成的水带出,可使硫酸得到充分的利用。如苯采用气相磺化,硫酸的利用率可达到91%。

气相磺化器用铸铁或钢制成,外有夹套,用蒸汽或油浴加热。磺化器的长径比为1.5—2,比普通反应锅大,可以保持较高的液层使有机物蒸气与液相增加接触机会。

(三) 三氧化硫磺化法

用三氧化硫磺化时不生成水，三氧化硫的用量可接近于理论量，反应迅速，“三废”少，经济合理。随着工业和技术的发展，采用此工艺的日益增多。用三氧化硫磺化时，由于它的反应活性高，易生成砒。可以加入磷酸、羧酸等与三氧化硫反应生成硫酸氢根阴离子，从而抑制砒阳离子的生成。三氧化硫磺化可以采用以下方法。

1. 气体三氧化硫磺化法 例如洗涤剂十二烷基苯磺酸钠的制备。为了使反应容易控制，减少副反应，需将硫磺燃烧法制得的含 SO_3 7—10% 的转化气，先用干燥空气稀释到 SO_3 浓度为 4—5%，再送入双膜式磺化器中进行磺化。这种方法的优点是生产能力大，产品质量好，它已经代替发烟硫酸法在工业上得到广泛应用。

2. 直接加入液体三氧化硫的磺化方法，例如间硝基苯磺酸钠的制备。这种方法主要用于不活泼的液态有机物的磺化。要求生成的磺酸在反应温度下为液体。将微过量的液体三氧化硫慢慢加到硝基苯中，温度控制在室温到 90°C ，加完后升温至 150°C ，保温 3 小时，然后稀释中和即得到间硝基苯磺酸钠。

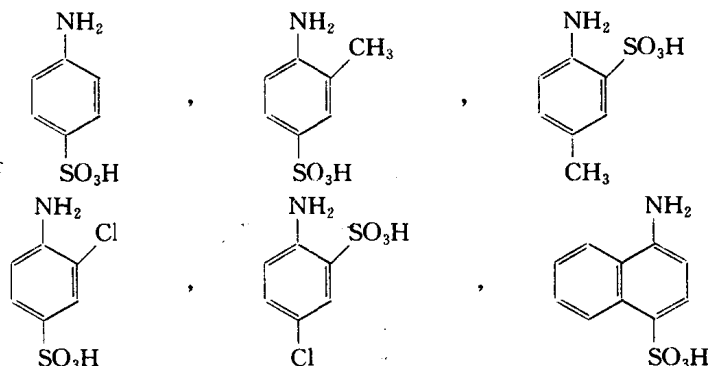
3. 用无机溶剂（例如硫酸）的磺化方法。反应时先将有机物溶于无水硫酸中，通入气体三氧化硫或滴加液体三氧化硫逐步进行磺化。此法技术简单，通用性大，可代替一般的发烟硫酸磺化法。例如将萘溶于无水硫酸中，通入 SO_3 ，得 1, 5-萘二磺酸，收率 75%，比在同样条件下用发烟硫酸磺化法收率高 15% 左右。

4. 使用有机溶剂（例如氯甲烷、二氯乙烷、石油醚、硝基甲烷等）的磺化方法。这些溶剂能与有机物混溶，三氧化硫在这些有机溶剂中的溶解度也在 25% 以上，但生成的磺酸一般都不溶于这类有机溶剂，反应物常变得很粘。磺化时可以把有机物加到溶剂—三氧化硫中，也可以先将有机物溶于溶剂中，再加溶剂—三氧化硫或通气体三氧化硫。后法三氧化硫浓度小，有利于反应的控制。有机物的选择取决于被磺化物的化学活泼性和磺化工艺条件。

(四) 烘焙磺化法

此法适于芳伯胺的磺化，有二种操作方式。

1. 将等摩尔的芳胺和硫酸先制成酸式硫酸盐，再烘焙成芳胺磺酸。 $-\text{SO}_3\text{H}$ 主要导入氨基的对位，若对位已被占据，则导入邻位。该法节省硫酸（仅用理论量），且可得到几近定量的收率。用烘焙法制得的氨基芳磺酸有：

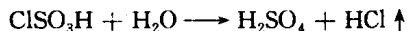


在工业中，烘焙磺化可以采用烘盘在 $180—230^\circ\text{C}$ 烘焙。此法劳动强度大，温度不均匀，容易生成焦油状物，设备生产能力低，少量芳胺蒸气会引起中毒。

2. 芳胺和等摩尔硫酸在三氯苯介质中，于 180°C 磺化，并蒸出反应生成的水。

(五) 氯磺酸磺化法

氯磺酸的磺化能力很强，仅次于三氧化硫。氯磺酸遇水立即水解为硫酸和氯化氢：



水解时大量放热，因此氯磺酸突然加水会引起爆炸。当用氯磺酸进行磺化时，所用溶剂及设备在使用前必须干燥。

用氯磺酸进行氯磺化时，氯磺酸必须过量，例如制取：



等 KN 型活性染料中间体时, 均可由相应的原料与氯磺酸以 1 : 3.5—4.0 摩尔比进行氯磺化。

在用氯磺酸进行磺化或氯磺化时, 都产生氯化氢气体。工业上为了延长设备的使用寿命, 常用搪瓷玻璃锅作为反应器。排出的氯化氢气体用水吸收成盐酸, 作为副产品回收。

芳磺酰氯在水中溶解度小, 温度较高时易水解成相应的磺酸。分离磺酰氯通常采用水析法。

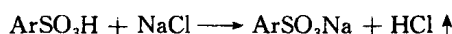
(六) 磺化产物的分离方法

磺化产物的后处理有两种情况。一种是磺化后不分离出磺酸, 接着进行硝化和氯化等反应; 另一种是需要分离出磺酸或磺酸盐, 再加以利用。

芳磺酸多为固体, 无确切的熔点, 磺酸不能蒸馏, 加热到高温时会分解、焦化。磺酸易溶于水, 制得的磺酸通常含结晶水, 无水磺酸很难贮存。磺酸的钾、钠、钙、镁盐都易溶于水。磺化物的分离可以利用磺酸或磺酸盐在酸性溶液或无机盐溶液中溶解度的不同来完成。分离方法主要由磺化产物的性质决定, 主要有以下几种:

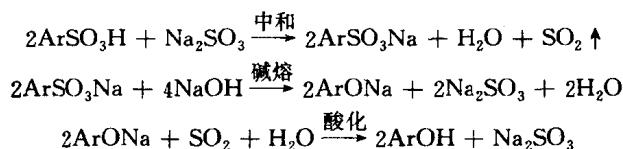
1. 稀释盐析法 某些芳磺酸在 50—80% 硫酸中的溶解度很小, 磺化结束后, 往磺化液加入水, 稀释到适当浓度, 磺酸即可析出。例如对硝基苯磺酸、对硝基甲苯磺酸、1, 5-萘醌二磺酸等可用此法分离。

2. 直接盐析法 将磺化产物加至食盐溶液中, 或向稀释的磺化物中直接加食盐、氯化钾或硫酸钠, 使磺酸成盐析出。但盐析过程中有氯化氢气体放出, 对设备腐蚀性很强, 使这种方法的应用受到一定的限制。



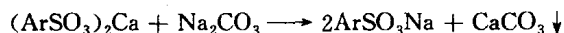
利用磺酸盐溶解度的不同还可以分离异构体。例如 2-萘酚-6, 8-二磺酸 (G-盐) 与 2-萘酚-3, 6-二磺酸 (R-盐) 的分离。前者溶解度小, 向稀释的磺化液中加入氯化钾后, G-盐先析出, 向母液中再加入食盐时 R-盐再析出。有时也有加入氨水, 使其以铵盐形式析出。

3. 中和盐析法 为了减少母液对设备的腐蚀性, 常常采用中和盐析法。稀释后的磺化物用氢氧化钠、碳酸钠、亚硫酸钠、氨水或氧化镁进行中和, 利用中和时生成的硫酸钠、硫酸铵或硫酸镁可使磺酸以钠盐、铵盐或镁盐的形式盐析出来。例如在用磺化—碱熔法制 β-萘酚时, 可以利用碱熔过程中生成的亚硫酸钠来中和磺化物, 中和时产生的二氧化硫气体又可用于碱熔物的酸化:



从总的物料平衡看, 此法可节省大量酸碱。

4. 脱硫酸钙法 某些磺酸, 特别是多磺酸, 不能用盐析法将它们很好地分离出来, 这时需要采用脱硫酸钙法。磺化物在稀释后用氢氧化钙的悬浮液进行中和, 生成的磺酸钙能溶于水, 用过滤法除去硫酸钙沉淀后, 得到不含无机盐的磺酸钠溶液。将此溶液再用碳酸钠溶液处理, 使磺酸钙盐转变为钠盐:



再过滤除去碳酸钙沉淀, 就得到不含无机盐的磺酸钠盐溶液。它可以直接用于下一步反应, 或是蒸发浓缩成磺酸钠盐固体。例如扩散剂 NNO 的制备。

脱硫酸钙法操作复杂, 还有大量硫酸钙滤饼需要处理, 因此在生产上尽量避免采用。

5. 萃取分离法 除了上述四种方法外, 近年来为了减少三废, 提出了萃取分离法。例如将萘高温一磺化、稀释放解除去 1-萘磺酸后的溶液, 用叔胺 (例如 N, N-二苄基十二胺) 的甲苯溶液萃取, 叔胺与 2-萘磺酸形成络合物被萃取到甲苯层中, 分出有机层, 用碱液中和, 磺酸即转入水层, 蒸发至干即得到 2-萘磺酸钠, 纯度可达 86.8%, 其中含 1-磺酸钠 0.5%, Na_2SO_4 0.8%。2-萘磺酸钠以水解物计, 收率可达 97.5—99%。叔胺可回收再用。这种分离法为芳磺酸的分离和废酸的回收开辟了新途径。

(七) 磺化设备的腐蚀及防护

磺化反应过程中起主要腐蚀作用的是磺化剂。碳钢在硫酸中腐蚀特性是：当硫酸浓度较小时，腐蚀速度随浓度的增加而加大，当硫酸的浓度为 47—50%（重量）时，其腐蚀速度达到最大值。硫酸浓度再增大，由于发生钝化，腐蚀速度逐渐降低。当硫酸的浓度在 70—100% 时，腐蚀速度很小。可以用碳钢容器贮存 80—96% 的硫酸溶液。在发烟硫酸中碳钢的腐蚀速度比在硫酸溶液中小得多。游离的三氧化硫的浓度在 18—20% 时，腐蚀速度较大，这是由于形成的保护膜被破坏的缘故。

在浓度小于 60% 的硫酸中，铸铁的腐蚀速度很大。当浓度大于 65% 时，由于铸铁表面形成了不溶性的硫酸亚铁保护膜，因而使其耐蚀性提高。在浓度大于 65% 的硫酸中，铸铁是较适用的材料。在发烟硫酸中，铸铁中的硅与游离的 SO_3 作用生成 SiO_2 ，同时体积增大，使铸铁出现裂缝，因此灰铸铁不适于作以发烟硫酸为磺化剂的磺化设备。磺化过程中铸铁设备的耐蚀性关键在于铸件的质量及铸铁的成分。一般推荐磺化锅用的铸铁成分（以%计）为：

总碳量	2.94	磷	0.1
游离碳量	0.5	硫	0.1
硅	1.56	铬	0.14
锰	1.58	镍	0.4

硫酸耐蚀材料见表 1-5。

表 1-5 硫酸耐蚀材料表

序 号	材 料 名 称	温 度 $^{\circ}\text{C}$	浓 度 %	耐 蚀 程 度
1	聚四氟乙烯	100	8	耐
2	聚三氟氯乙烯	140	95	耐
3	化工搪瓷	沸	任	耐
4	玻璃	100	任	耐
5	水玻璃胶泥	800	98	耐
6	聚氯乙烯塑料	50	50	耐
7	酚醛树脂	95	50	耐
8	环氧树脂	25	50	耐
9	糠酮树脂	50	40	耐
10	糠醇树脂	80	50	耐
11	聚酯树脂	50	5	耐
12	硬橡胶	60	60	耐
13	软橡胶	60	50	耐
14	高硅铸铁	沸	≤ 100	耐
15	Fe-Cr-Ni	140	98	耐
16	含钼铸铁	沸	≤ 100	耐
17	铜及合金	60	发烟	耐
18	铅	120	80	耐
19	硬铅	95	30	耐
20	海氏合金	65	50	耐
21	银	100	> 25	耐
22	聚丙烯塑料	100	10	耐

四、磺化物的分析

中间体磺化化合物的含量，大部分是用分析磺化合物中其它取代基来测定的。例如，硝基或氨基磺酸可用重氮化法，羟基磺酸可用偶合法来测定其含量。

在磺化过程控制中，通常遇到的是分析磺化物中磺酸总量的问题，分析方法有滴定法和色层法两种。

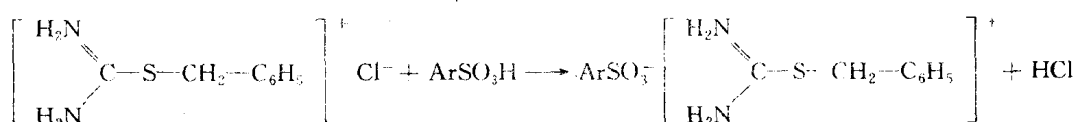
(一) 滴定法

将磺化物试样用 NaOH 标准溶液滴定,可测定硫酸和磺酸的总量,将它完全按硫酸计算时,称为总酸度。向上述滴定液中加入过量的 BaCl₂ 标准溶液,使硫酸阴离子转变为硫酸钡沉淀,过量的钡离子用 K₂Cr₂O₇ 标准溶液滴定,可测得硫酸的含量。由总酸度和硫酸含量之差,即可计算出试样中磺酸的总量。

(二) 色层法

磺化时生成的磺酸常常是几种异构芳磺酸或是一、二和多磺酸的混合物。为了测定每一种芳磺酸或主要芳磺酸的含量,一般都采用色层法。纸色层主要用于芳磺酸的定性鉴定,薄板色层和柱色层主要用于芳磺酸的定量测定。层析的展开剂多是弱碱性溶剂系统,常用的弱碱有碳酸氢盐、氨水和吡啶,有时可加入乙醇、丙醇、丁醇等。另外也可用酸性展开剂,例如丁醇-盐酸-水、丁醇-乙酸-水等。高压液相色谱仪配合紫外分光光度计可用于芳磺酸快速分析。

大多数磺酸没有特定的熔点,芳磺酸的定性鉴定常常是将它们转变为容易精制并具有固定熔点的磺酸盐或磺酸衍生物。可用于鉴定的磺酸衍生物主要是芳磺酰氯和芳磺酰胺。许多芳磺酸的结晶状 S-苯基硫脲盐也具有固定的熔点,使 S-苯基硫脲与磺酸在水溶液中生成沉淀,然后测定熔点。



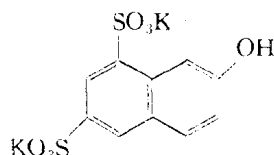
工业产品分析实例

G 盐

(摘自 沪 Q/HG15-1001-82)

G 盐(即 2-羟基萘-6,8-二磺酸钾盐),主要用作生产偶氮酸性染料和活性染料的中间体,由 2-萘酚磺化制得。

结构式:



实验式: C₁₀H₆O₇S₂K₂

分子量: 380.5 (按 1979 年国际原子量)

1 技术要求

1.1 G 盐主要质量指标应符合下表规定

指 标 名 称	指 标
外 观	银灰色浆体(允许略带微红色)
含量, % (以 G 酸计) ≥	50.0
R 盐含量, % (以 G 酸计) ≤	1.0
游离酸含量, % (以硫酸计) ≤	2.0

2 试验方法

2.1 外观: 以肉眼直接观察产品外观及颜色。

2.2 G 盐含量的测定:

2.2.1 试剂和溶液

氯化钠 (GB1266-77), 饱和溶液。

无水碳酸钠 (GB639-77)。

盐酸 (GB622-77): 比重 1.19。

间硝基苯胺: 熔点 112-114℃, 化学纯。

亚硝酸钠 (GB633-77)。

H 酸: 化学纯; 1% 碱性溶液。

淀粉碘化钾试纸。

2.2.2 溶液的配制

2.2.2.1 0.1N 间硝基苯胺盐酸盐的配制:

称取化学纯间硝基苯胺 14 克(称准至 0.001 克), 在搅拌下逐滴加入预先盛有 125 毫升盐酸的 500 毫升三角烧瓶中, 约 1 小时加完, 再维持 1 小时, 并稍微加热, 使间硝基苯胺全部变成盐酸盐后(外观呈乳白色), 用蒸馏水稀释过滤于 1000 毫升棕色容量瓶中, 再加蒸馏水稀释至刻度摇匀, 备用。

2.2.2.2 0.1N 间硝基苯胺盐酸盐的标定: