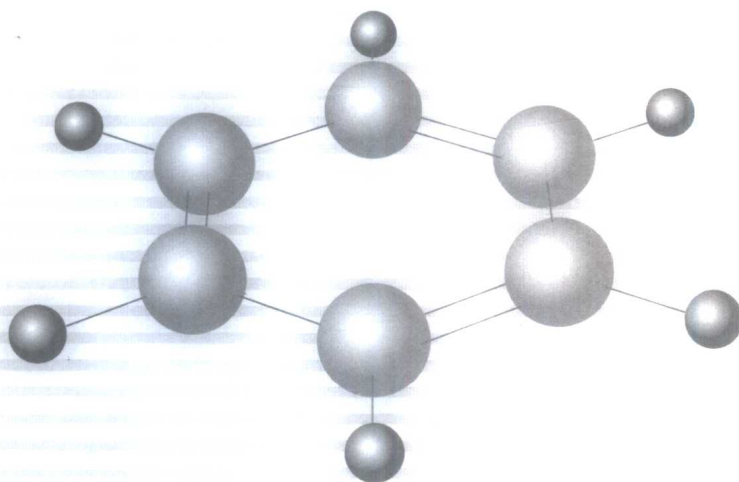


精细有机合成反应与工艺

屈撑国 张耀君 王新强 编著

JINGXI YOUJI HECHENG FANYING YU GONGYI



西北大学出版社

精细有机合成反应与工艺

屈撑固 张耀君 王新强 编著

西北大学出版社

· 西安 ·

内 容 简 介

本书系统地介绍了精细有机合成反应与工艺。按有机单元反应类型,全书共分为11章,包括芳环上的取代反应、氧化还原反应、烷基化反应、羟基化反应、酯化和胺化反应、缩合反应、重氮化和偶合反应、酰化反应;精细有机化学品的合成、功能高分子和液晶材料等单元反应及工艺过程。各章从不同侧面详细阐述了合成反应、反应机理、影响反应进行的各种因素,并列举了一些典型的精细有机合成的工业生产流程实例。

本书可作为高等学校化学工程与工艺专业,精细化工研究方向本科生的专业课教材,并可供精细化工、有机合成、石油化工、轻纺、材料、环保等类专业的科研工作者的学习参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

精细有机合成反应与工艺 / 屈撑囤、张耀君、王新强编著. —西安: 西北大学出版社, 2000.9

ISBN 7-5604-1523-7

I. 精... II. ①屈... ②张... ③王... III. ①精细化工-有机合成-化学反应
②精细化工-有机合成-生产工艺 IV. TQ2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 70410 号

精细有机合成反应与工艺

屈撑囤 张耀君 王新强 编著

*

西北大学出版社出版发行

(西安市太白北路1号)

新华书店经销 西安石油学院印刷厂印刷

*

787毫米×1092毫米 1/16开本 13印张 325千字

2000年9月第1版 2000年9月第1次印刷

印数: 1—1000

ISBN7-5604-1523-7/TQ·18 定价: 22.00元

前 言

近年来,由于精细化工产品的技术含量高,产品更新快,经济效益好,市场需求大等特点而受到化工行业的普遍关注,已成为世界性的发展趋势。为了迎接我国加入WTO对化工行业,尤其是对精细化工带来的新机遇与新挑战,大力加速我国的精细化工发展势在必行。

精细化工涉及到国民经济、人民生活的各个方面,包括制药、石油化学品等40余种专业领域,其精细化学品数以万计,不胜枚举。然而,就其精细化学品的合成原理来讲,则不外乎10多个合成单元反应。本书作者在多年讲授“精细有机合成反应与工艺”课程的基础上,结合自己的教学经验和科研工作,并参阅了大量的相关资料,经精心整理,编写了“精细有机合成反应与工艺”一书。

本书分为11章,其显著特点在于把精细有机合成单元反应与实际应用两个方面的内容有机地结合在一起。第一章至第八章分别介绍了芳环上的取代反应、氧化-还原反应、烷基化反应、羟基化反应、酯化和胺化反应、缩合反应、重氮化和偶合反应、酰化反应等基本精细有机合成单元反应,以及我国相关的精细化学品的生产工艺实例。第九章至第十一章着重从有机合成单元反应的综合性应用方面,分别简述了精细化学品的合成、功能高分子和液晶材料。

本书也从培养应用型技术人才的角度考虑,选材适度,加强应用,精选基础理论,并适当反映了当前精细有机合成单元反应操作中的新进展和我国精细化学工业的一些成熟的工艺路线,这也不失为本书的另一特点。

本书由屈撑囤任主编,并负责编写了第一、二、三、八章,张耀君编写第四、五、六、七、九、十、十一章,王新强负责全书的化学结构式、图表的绘制及部分文字的处理工作。

鉴于精细有机合成的领域广泛,精细化工产品繁多,尽管笔者作了一番精心的努力,但限于篇幅及编者的水平和能力,书中疏漏和不当之处在所难免,诚恳欢迎读者批评指正。

编 者

2000年7月

目 录

第一章 芳环上的取代反应

§ 1.1 磺化	(1)
§ 1.2 硝化	(18)
§ 1.3 卤化	(25)

第二章 还原反应及氧化反应

§ 2.1 还原反应	(34)
§ 2.2 氧化反应	(57)

第三章 烷基化反应

§ 3.1 C—烷基化反应	(73)
§ 3.2 N—烷基化反应	(83)
§ 3.3 O—烷基化反应	(92)

第四章 羟基化反应

§ 4.1 概述	(95)
§ 4.2 脂肪族卤化物的羟基化反应、机理及影响因素	(95)
§ 4.3 芳环的羟基化反应	(98)
§ 4.4 卤代化合物的水解	(102)
§ 4.5 芳伯胺的水解	(103)
§ 4.6 重氮盐水解	(103)
§ 4.7 硝基化合物的水解	(104)
§ 4.8 异丙基苯过氧化氢酸解	(104)
§ 4.9 工艺及设备	(105)
§ 4.10 酚类的分析鉴定	(108)

第五章 酯化和胺化反应

§ 5.1 酯化反应	(110)
§ 5.2 胺基化反应	(115)

第六章 缩合反应

§ 6.1 概述	(120)
§ 6.2 缩合反应的分类	(120)
§ 6.3 由苯酚制水杨酸的反应工艺	(127)

第七章 重氮化和偶合反应

§ 7.1 重氮化反应	(129)
§ 7.2 偶合反应	(135)

第八章 酰化反应

- § 8.1 C—酰化反应..... (145)
- § 8.2 N—酰化反应..... (153)
- § 8.3 酰化反应工艺设备的腐蚀与防护..... (159)

第九章 精细化学品的合成

- § 9.1 涂料..... (162)
- § 9.2 粘合剂..... (163)
- § 9.3 表面活性剂..... (165)
- § 9.4 医药..... (165)
- § 9.5 石油化学品..... (166)
- § 9.6 塑料助剂..... (167)
- § 9.7 农药..... (169)
- § 9.8 食品用化学品..... (171)
- § 9.9 增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的生产工艺..... (174)

第十章 功能高分子

- § 10.1 功能高分子的合成方法..... (177)
- § 10.2 具有分离功能的高分子..... (180)
- § 10.3 高分子试剂固相合成和模板聚合..... (186)
- § 10.4 聚烯基吩噻嗪氧化还原树脂工艺流程..... (188)

第十一章 液晶材料

- § 11.1 简述..... (191)
- § 11.2 液晶的分类..... (191)
- § 11.3 液晶分子的结构特点与使用要求..... (192)
- § 11.4 典型液晶材料..... (193)
- § 11.5 各类型液晶的技术指标..... (194)
- § 11.6 液晶膜..... (194)
- § 11.7 液晶的制备及工艺流程..... (196)

- 参考文献..... (200)

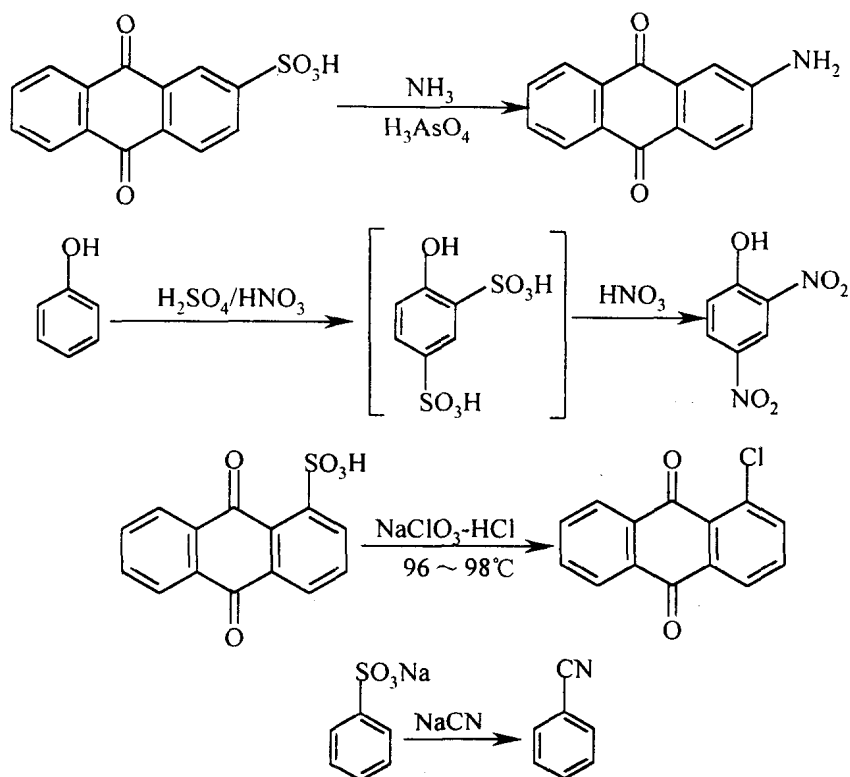
第一章 芳环上的取代反应

§ 1.1 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磺基的反应称磺基化，是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。而芳香化合物的磺化则为其特征反应之一。

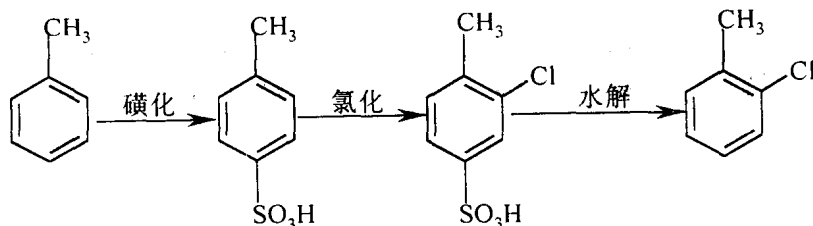
磺化的目的主要有以下几个方面：

(1) 作为有机合成的中间体，磺酸基转变为羟基、氨基、卤素原子、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：

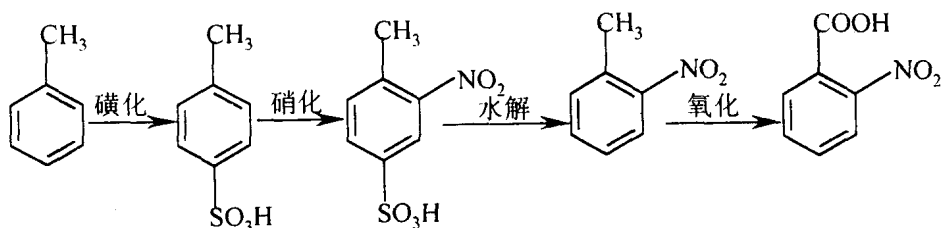


由于磺化为可逆反应，在邻位芳烃的合成中，常先在芳环的对位上暂时引入磺酸基以达到保护对位的目的，在完成了特定的反应后，再经水解除去磺酸基。例如：

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、表面活性或增强与纤维的亲合力。例如，染料和指示剂中引入磺酸基主要是增加水溶性，如常用指示剂——甲基橙结构中就含有磺酸基。

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，在硬水及酸性水溶液中能稳定存在并具有良好的去污能力。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型离子交换树脂，可用于硬水软化、去离子水制备等。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，有着广泛的用途。

(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。

1.1.1 磺化剂和主要磺化法

磺化过程中磺酸基取代烃碳原子上的氢称为直接磺化；磺酸基取代烃碳原子上的卤素、硝基或其它基团，称为间接磺化。通常用浓硫酸或发烟硫酸作为磺化剂，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。磺化机理为亲电取代反应，磺化剂不同，机理有一定区别，可参考有关文献。根据所用磺化剂的不同可区分为以下主要磺化法。

1. 燃硫法 SO_3 /空气磺化

图 1.1 为燃硫法 SO_3 磺化/硫酸化车间流程示意图。该法中磺化剂是浓度为 4%~7% 的 SO_3 /空气，工艺空气应经干燥以防止形成硫酸酸雾。过滤后的大气经压缩 (60kPa 左右)，冷冻 (约 -5°C) 通过凝结，接着用脱水剂 (硅胶，氧化铝) 干燥除去大部分水，以获得露点约为 -60°C 的工艺空气。

来自贮罐的液硫 (15°C)，经泵打入燃硫炉，用工艺空气中的过量氧气将其转化为二氧

化硫。燃硫炉 SO_2 /空气出口温度随空气中 SO_2 浓度不同在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 范围内变化。 SO_2 /空气气流经一个间接空气冷却器从 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 冷却至 420°C 。

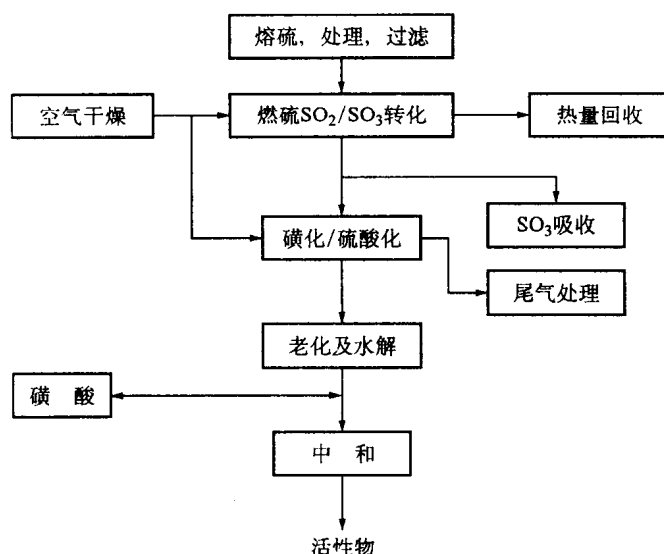


图 1.1 燃硫法 SO_3 磺化/硫酸化车间流程示意图

二氧化硫在所谓的转化塔中转化为三氧化硫，塔中的催化剂为载于石英载体上的五氧化二钒。反应是强放热的，需要在各床之间用间接空气冷却器使工艺气流适度冷却。目前不同结构的降膜反应器广泛用于磺化反应。在反应器之后，三氧化硫尾气与有机酸分离。有机酸在中和前可能还需要进一步的反应步骤，取决于有机原料和所产生的有机酸的类型。经老化和水解后的是稳定的磺酸产物，可以贮存或运输。中和反应可用多种碱性化学品如氢氧化物、氨水和碳酸钠来进行。用得最普通的是将有机酸与稀碱液反应得到活性物含量为 $40\%\sim 70\%$ 的单体。

磺化反应具有如下特性：

- (1) SO_3 与有机原料之间几乎是瞬时反应。
- (2) 可能发生不希望的平行反应或连续反应，特别是温度较高时。
- (3) 反应强放热。
- (4) 有机酸的粘度 ($500\sim 1000\text{mPa}\cdot\text{s}$) 远高于所用有机原料的粘度 ($5\sim 10\text{mPa}\cdot\text{s}$)。

从以上对 SO_3 /空气磺化操作的简述可知：

(1) SO_3 /空气气体发生工段是一例重化工操作。在高温下产生强腐蚀性和危险性化学品如 SO_2 、 SO_3 以及 SO_3 /发烟硫酸/硫酸酸雾。这一工艺过程最好采用每周 7 天，每天 24h 的全连续运行模式。

(2) 磺化和中和反应本身对操作要求很严格，不正确的操作导致大量副产物，产品色泽差，原料转化率低。

(3) 操作控制不当可能会对现场人员和周围环境造成损害。

(4) 错误和低劣的操作标准不仅将导致产品质量低劣和转化率差，而且将严重地缩短整个设备的寿命。

2. 用 20% 发烟硫酸磺化

20% 的发烟硫酸是在吸收塔中用浓硫酸洗涤 SO_3 /空气（大约在空气含 10% 由硫酸产生的 SO_3 ）制取的。

用 20% 发烟硫酸连续磺化为一个四段工艺（图 1.2）。

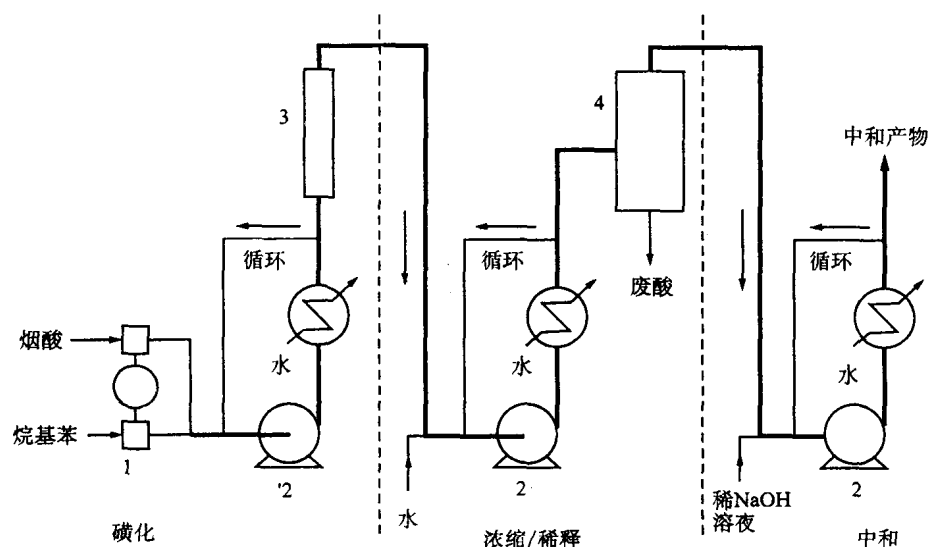


图 1.2 四段 20% 发烟硫酸磺化工艺

1. 计量泵 2. 混合泵 3. 阻滞盘管 4. 分离器

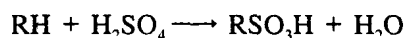
烷基苯先与过量（以重量计）的 20% 发烟硫酸在一个环路反应器中反应，反应器包括一个使进料原料烷基苯和 20% 发烟硫酸与循环反应混合物混合的大容量循环离心泵，一个使反应温度维持在约 50°C 的换热器和一个产品出口。所得产物—磺化物和残余硫酸的混合物经过一个“阻滞盘管”，使未磺化的烷基苯反应完全。在第二个环路反应器中用水将磺化后的产物稀释，以降低硫酸的浓度（75%~80% 左右）。稀释过程中放出的大量热在稀释环路即稀释器中被除去，稀释产物分成两层，下层的含水酸层作为废酸除去。

磺化过程中产生的颜色大部分包含于废酸中。分酸器的上层为含 90% 烷基苯磺酸，在离开分酸器时并用氢氧化钠溶液或碳酸钠溶液中和即得到活性物单体。这一步在工艺过程中第三个环路反应器和中和换热器（也称为中和器）中进行。若使用碳酸钠，则中和放出的热少得多，因而无需换热器。

活性单体的典型组成为 40%~50% 洗涤活性物，5%~9% 硫酸钠和不足 1% 的未磺化物。

3. 用硫酸磺化

用硫酸磺化时，化学反应式如下：



从反应式可见反应中有水生成。水的存在阻碍了磺化反应,甚至阻碍它们的均相混合。这就是为什么要使用大大过量的硫酸才能使反应进行完全的原因。

间歇反应的最佳条件为:

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AB}$ (Alkyl Benzene) 比	1.6~1.8
总反应时间	1.0~1.5h
温度	55°C

工业上几乎不再使用硫酸磺化 LAB (Linear Alkyl Benzene)。

4. 用氯磺酸磺化/硫酸化

氯磺酸磺化/硫酸化,特别是间歇操作,最适合小规模生产。氯磺酸仍用于脂肪醇、脂肪醇乙氧基化物以及相关的能提供—OH基以连接— SO_3H 基的洗涤剂原料的磺化。

现以月桂醇与氯磺酸的反应为例说明化学反应过程:



氯化氢作为副产物必须被吸收,制成30%的盐酸溶液。

用氯磺酸磺化需要专门的防腐设备,或玻璃衬里的钢质设备或全玻璃设备。后者特别适用于小型间歇磺化。盐酸吸收器也是采用钢质玻璃衬里或全玻璃设备。

Bozzetto (意大利 Bergamo) 提供了一种氯磺酸连续磺化工艺,由供磺化和中和用的两个带水夹套的玻璃容器和一个 HCl 吸收塔组成。有机原料与氯磺酸在一个转盘上混合,在转盘的离心作用下,反应混合物呈薄膜状被喷至反应容器的壁上。酸性产物落于反应器底部,然后在另一个类似的转盘系统中与碱混合并喷至中和容器的壁上。该系统在微负压下操作以便从反应区域除去 HCl 气体。HCl 气体在一个塔中吸收制成 35% 的盐酸。

氯磺酸磺化在工业上仅用于相对少量的洗涤剂特制品的生产。

1.1.2 磺化反应的影响因素

1. 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,磺酸基进入的位置如下:

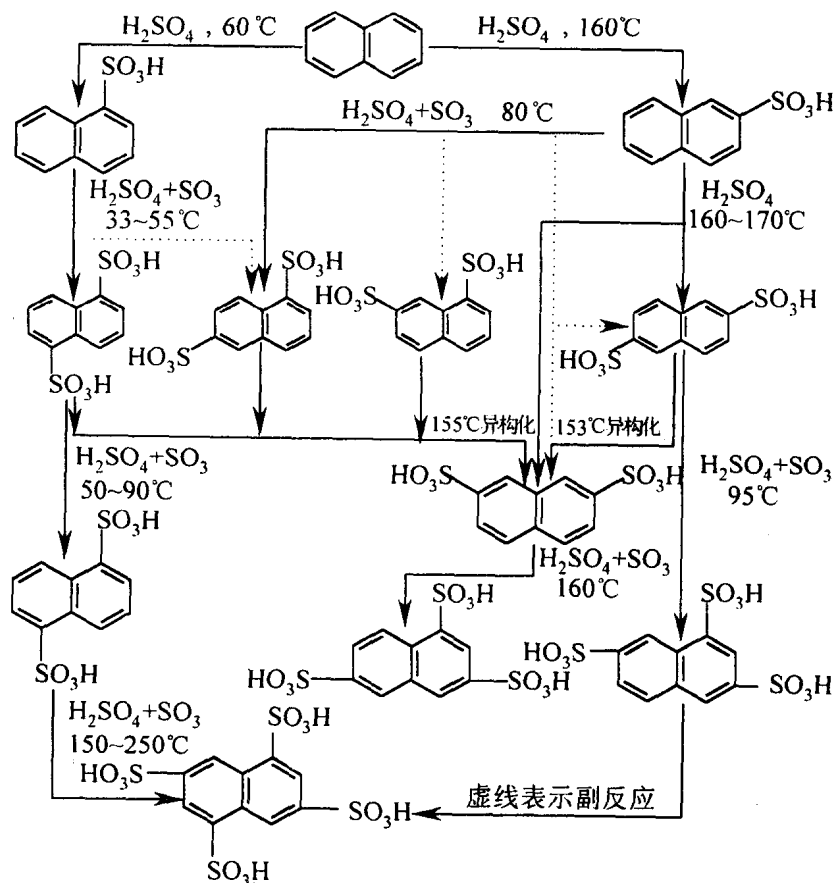
1) 苯系 苯环上已有取代基— NO_2 , — SO_3H , — COOH 时,磺酸基进入间位;已有取代基—Cl, — CH_3 , —OH, — NH_2 时,磺酸基进入邻对位。磺酸基所占的空间较大,所以磺化时的空间效应比硝化、卤化大得多,特别是当芳环上的取代基所占空间也较大时尤为显著。从表 1.1 可以看出,在烷基苯的磺化时,邻位磺酸的生成量随烷基的增大而减少。

2) 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,不生成邻位或对位多磺酸。

表 1.1 烷基苯—磺化时的异构产物生成比例 (89.1% H₂SO₄, 25℃)

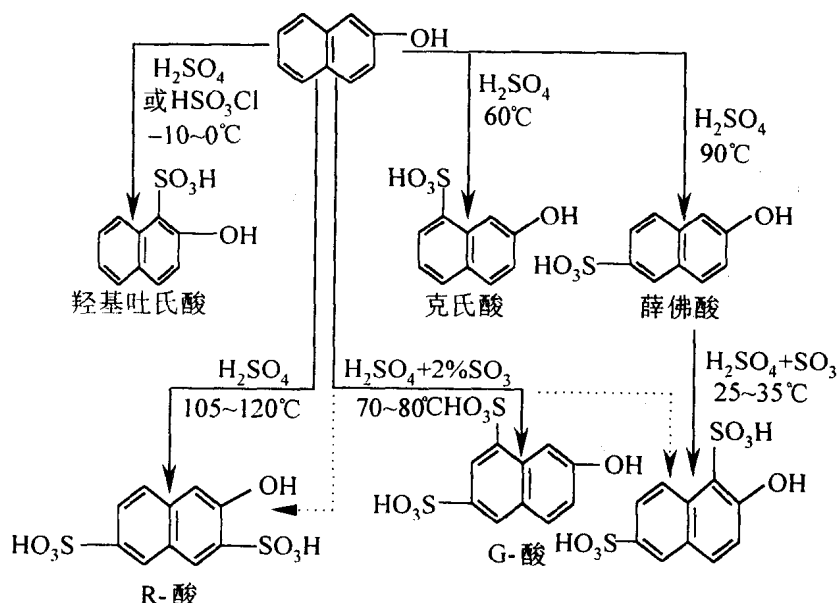
烷基苯	异构产物比例(%)			邻/对
	邻 位	间 位	对 位	
甲苯	44.04	3.57	50	0.88
乙苯	26.67	4.17	68.33	0.39
异丙苯	4.85	12.12	84.84	0.057
叔丁苯	0	12.12	85.85	0

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



蒽和非极易磺化，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。蒽醌很不活泼，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。

2. 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	废硫酸浓度(%)
苯单磺化	64	78.4
蒽单磺化	43	53
萘单磺化(60℃)	56	68.5
萘二磺化(160℃)	52	63.7
萘三磺化(160℃)	79.8	97.3
硝基苯单磺化	82	100

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单磺化时所需要的硫酸或发烟硫酸的用量的计算公式：

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

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, 需要通过条件实验而得到优化选择。

3. 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°C 以下主要生成 α -萘磺酸, 而在 160°C 主要生成 β -萘磺酸。将低温磺化物加热到 160°C , 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°C 条件下得到的邻甲苯磺酸占 42.7%, 在 150°C 的产物组成中对甲苯磺酸占 83.2%, 而在 200°C , 则间甲苯磺酸占 54.1%。

磺化反应时间可通过终点控制。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色谱分析, 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。

4. 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。

5. 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。

1.1.3 磺化工艺

1. 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，则在反应锅中选加入磺化剂，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，以保证磺酸基都进入到需要的位置。

2. 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，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。

3. 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℃，加完后升温至150℃，保温3h，然后稀释中和即得到间硝基苯磺酸钠。

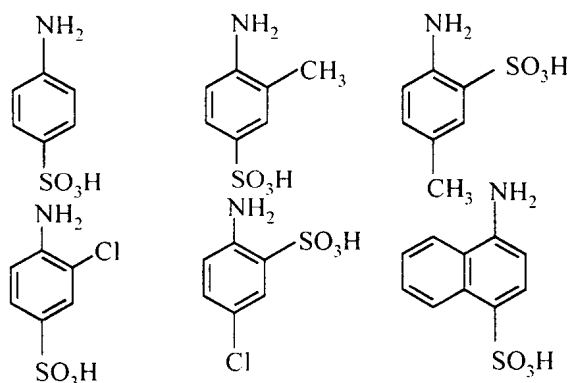
3) 用无机溶剂（例如硫酸）的磺化方法 反应时先将有机物溶于无水硫酸中，通入气体三氧化硫或滴加液体三氧化硫逐步进行磺化。此法技术简单，通用性大，可代替一般的发烟硫酸磺化法。例如将萘溶于无水硫酸中，通入 SO_3 ，得1, 5-萘二磺酸，收率75%，

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。

4. 烘焙磺化法

此法适应于芳伯胺的磺化, 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), 且可得到几乎定量的收率。

在工业中, 烘焙磺化可以采用烘盘在 $180\sim 230^\circ\text{C}$ 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。

5. 磺化产物的分离方法

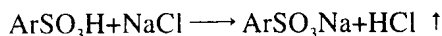
磺化产物的后处理有两种情况。一种是磺化后不分离出磺酸, 接着进行硝化和氯化等反应; 另一种是需要分离出磺酸或磺酸盐, 再加以利用。

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中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:

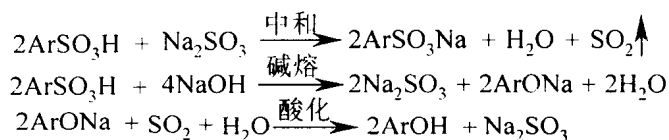
1) 稀释盐析法 某些芳磺酸在 50%~80% 硫酸中的溶解度很小, 磺化结束后, 往磺化液中加入水, 稀释到适当浓度, 磺酸即可析出。例如对硝基邻氯苯磺酸、对硝基邻甲苯磺酸、1, 5-萘醌二磺酸等可用此法分离。

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入食盐、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。



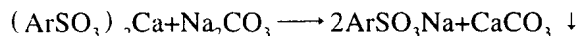
利用磺酸盐溶解度的不同还可以分离异构体。例如，2-萘酚-6, 8-二磺酸（G—盐）与2-萘酚-3, 6-二磺酸（R—盐）的分离。前者溶解度小，向稀释的磺化液中加入氯化钾后，G—盐先析出，向母液中再加入食盐时R—盐再析出。有时也有加入氨水，使其以铵盐形式析出。

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—碱溶法制β-萘酚时，可以利用碱溶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溶物的酸化：



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，用过滤除去硫酸钙沉淀后，得到不含无机盐的磺酸钙溶液。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溶液。它可以直接用于下一步反应，或是蒸发浓缩成磺酸钠固体。

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。例如将萘高温磺化、稀释水解除去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%，Na₂SO₄ 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。

1.1.4 磺化 / 硫酸化反应器

1. 磺化反应器系统的化学反应工程学

要了解各种磺化反应器的设计，必须对磺化的总体特性有深入的了解：①上述已经对磺化的有关问题进行了讨论，该反应相当迅速，几乎属瞬时反应，而且是强放热反应。②除了生成预期的有机磺酸的主反应外，同时还有平行反应和连串反应发生，生成副产物，并使反应物料色泽加深。③反应期间尤其在转化率为70%~100%之间时，有机相的粘度增加。

根据上述这些总体特性，可以得出评判各种磺化反应器类型的标准。从磺化反应既是瞬时反应，又是强放热反应，并且产物粘度增大50~100倍，可以清楚地看出反应时控制有