



ZHONGJIAN TI HUAXUE JI GONGYI XUE

中间体化学及工艺学

唐培堃 主编

化学工业出版社

中间体化学及工艺学

唐培堃 主编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书以原高等学校统编教材为基础,补充了国内外科技新成就及发展动态而写成的。

本书按单元反应共分为十四章,介绍了磺化、硝化、卤化、氨基化、酰化、氧化、缩合等反应的原理、历程、影响因素及其应用,以络合理论来解释了亲电取代的反应历程及定位规律,还介绍了环境保护、三废治理和中间体工业的发展趋势。

本书除作为高等学校染料专业教材外,还可供化工、化学系师生以及从事有机合成、精细化工的科技人员、干部参考。

中间体化学及工艺学

唐培堃 主编

责任编辑:江 莹

封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本850×1168¹/₃₂印张13¹/₄插页1字数350千字印数1—8,770

1984年10月北京第1版1984年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3631定价2.10元

编者的话

本书是以天津大学、大连工学院和华东化工学院的统编教材为基础，补充了国内外近年来科技成就及发展动态而写成的。本书可作为中间体和有机合成专业的大专院校教材，科研、生产单位科技人员和干部的参考书。本书每章之末都附有主要参考文献，便于读者查阅有关资料。

根据中间体合成的特点及有利于内容的系统化和条理化，本书体系按单元反应分章，全书共分十四章。第二章用络合物理论解释亲电取代的一般反应历程和定位规律，还扼要介绍了芳香族亲核取代的一般情况。第三至第十二章讨论了磺化、硝化和亚硝化、卤化、硝基还原、氨基化和芳胺基化、N-酰化和N-烷化、非成环缩合、氧化、羟基化、成环缩化等十个重要单元反应的化学基本原理，影响因素，以及这些单元在生产上的应用；另外还扼要介绍了国内外新工艺、新技术等方面的成就和发展动态。第十三章简单介绍环境保护和三废治理的基本知识。第十四章扼要介绍中间体工业的发展趋势。

本书第一、二和十二章由天津大学唐培堃编写；第四、五和七章由大连工学院姚蒙正编写；第三、十一和十三章由华东化工学院王贤教编写；第十四章由高榕编写；第九和十章由天津大学唐培堃和邢文康合写；第六和八章由大连工学院姚蒙正和程侶伯合写；唐培堃主编。沈阳化工研究院高榕主审，王震、方如馨也参加了审查。

本书在编写过程中得到有关单位和三校有关教师的大力支持，特此表示感谢。

本书存在的缺点和错误，望读者予以批评指正，以便修改、完善。

编者 82年1月

目 录

第一章 结 论

1.1. 中间体的概念和重要性	1
1.2. 中间体工业的芳香族原料	2
1.2.1. 从炼焦副产回收芳烃	2
1.2.2. 从石油加工制取芳烃	3
1.2.2.1. 催化重整	4
1.2.2.2. 热裂解	5
1.2.2.3. 催化裂化	6
1.2.2.4. 临氢脱烷基制取苯和萘	6
1.3. 中间体合成的单元反应	7
参考文献	10

第二章 芳香族取代反应理论

2.1. 芳环上取代反应的分类	12
2.2. 芳香族的两类络合物	13
2.2.1. π -络合物	13
2.2.2. σ -络合物	14
2.2.3. 两类络合物的平衡	16
2.3. 亲电取代反应历程	17
2.3.1. 反应历程	17
2.3.2. 动力学同位素效应	18
2.3.3. 中间产物的分离	21
2.3.4. σ -络合物的相对稳定性	21
2.3.5. 亲电取代的可逆性	23
2.4. 亲电取代的定位规律	25
2.4.1. 影响定位的主要因素	25

2.4.2. 两类定位基	25
2.4.3. 苯环的定位规律	28
2.4.3.1. 已有取代基的极性效应	28
2.4.3.2. 已有取代基的空间效应	32
2.4.3.3. 反应剂的极性效应	33
2.4.3.4. 新取代基的空间效应	35
2.4.3.5. 反应的可逆性	35
2.4.3.6. 反应条件的影响	36
2.4.3.7. 已有两个取代基的定位规律	37
2.4.4. 萘环的定位规律	39
2.4.5. 蒽醌环的定位规律	42
2.4.6. 分速度因数	44
2.5. 其他类型的亲电取代	45
2.5.1. 已有取代基的亲电置换	45
2.5.2. 氨基氢和羟基氢的亲电取代	46
2.6. 芳香族亲核取代	48
2.6.1. 环上氢的亲核取代	48
2.6.2. 已有取代基的亲核置换	49
2.6.2.1. 重要性	49
2.6.2.2. 反应历程	51
2.6.2.3. 其他取代基的影响	51
参考文献	53

第三章 磺 化

3.1. 概述	55
3.1.1. 重要性	55
3.1.2. 磺化剂	55
3.1.3. 磺化方法	56
3.2. 理论解释	57
3.2.1. 磺化剂的性质	57
3.2.2. 磺化动力学	57
3.2.3. 反应历程	58
3.2.4. 磺基的水解	59

3.2.5. 磺酸的异构化	66
3.3. 影响因素	62
3.3.1. 被磺化物的性质	62
3.3.2. 磺化剂的浓度和用量	66
3.3.3. 温度和时间	67
3.3.4. 添加剂	68
3.4. 过量硫酸磺化法	69
3.4.1. 加料次序	69
3.4.2. 2-萘磺酸钠	70
3.5. 共沸去水磺化法	71
3.6. 三氧化硫磺化法	72
3.6.1. 用气体三氧化硫	73
3.6.2. 用液体三氧化硫	73
3.6.3. 用三氧化硫的溶剂法	74
3.6.4. 有机络合物法	74
3.7. 氯磺酸磺化	75
3.7.1. 制芳磺酸	75
3.7.2. 制芳磺酰氯	76
3.8. 芳胺的磺化	77
3.9. 用亚硫酸盐磺化	78
3.10. 芳磺酸的分离	79
3.10.1. 稀释酸析法	79
3.10.2. 直接盐析法	80
3.10.3. 中和盐析法	80
3.10.4. 脱硫酸钙法	80
3.10.5. 萃取分离法	81
3.11. 磺酸的分析鉴定	81
参考文献	82

第四章 硝 化

4.1. 概述	84
4.2. 理论解释	85
4.2.1. 活泼质点	85

4.2.2. 均相硝化动力学	87
4.2.2.1. 在有机溶剂中硝化	87
4.2.2.2. 在浓硝酸中硝化	87
4.2.2.3. 在硫酸存在下硝化	88
4.2.2.4. 在其他介质中硝化	89
4.2.3. 非均相硝化动力学	89
4.2.3.1. 缓慢型	90
4.2.3.2. 快速型	91
4.2.3.3. 瞬间型	91
4.2.4. 硝化反应历程	91
4.2.4.1. 混酸硝化	91
4.2.4.2. 活泼芳烃用硝基盐硝化	92
4.2.4.3. 稀硝酸硝化	94
4.2.4.4. 其他硝化反应历程	94
4.3. 影响因素	95
4.3.1. 被硝化物的性质	95
4.3.2. 硝化剂	95
4.3.3. 温度	97
4.3.4. 搅拌	98
4.3.5. 相比与硝酸比	98
4.3.6. 硝化的副反应	98
4.4. 混酸硝化	99
4.4.1. 混酸的硝化能力	99
4.4.1.1. 硫酸脱水值	100
4.4.1.2. 废酸计算浓度	101
4.4.2. 混酸配制	103
4.4.2.1. 配酸计算	103
4.4.2.2. 配酸工艺	104
4.4.3. 硝化操作	104
4.4.4. 硝化锅	105
4.4.5. 硝化产物的分离	105
4.4.6. 废酸处理	107
4.4.7. 在二氯甲烷中硝化	108

4.5. 硝化异构产物的分离	108
4.5.1. 化学法	108
4.5.2. 物理法	108
4.6. 硝基苯的生产	109
4.7. 其他实例	110
4.7.1. 邻、对硝基氯苯	110
4.7.2. 1-硝基蒽醌	111
4.7.3. 2,5-二乙氧基-4-硝基-N-苯甲酰苯胺	112
4.7.4. 二硝基甲苯	113
4.8. 分析控制和产品鉴定	113
4.8.1. 硝化过程的控制	113
4.8.2. 产物的分析鉴定	114
4.9. 亚硝化	115
4.9.1. 适用范围	115
4.9.2. 酚类的亚硝化	116
4.9.3. 仲胺及叔胺的亚硝化	116
参考文献	117

第五章 卤 化

5.1. 概述	121
5.2. 芳环上的取代氯化	122
5.2.1. 理论解释	122
5.2.1.1. 反应动力学	122
5.2.1.2. 反应历程	125
5.2.1.3. 芳香氯化物的异构化	127
5.2.2. 影响因素	127
5.2.2.1. 被卤化物的性质	127
5.2.2.2. 原料纯度	128
5.2.2.3. 氯化深度	128
5.2.2.4. 混合作用	128
5.2.2.5. 温度	129
5.2.2.6. 介质	130
5.2.2.7. 催化剂	131

5.2.3. 氯苯	131
5.2.4. 其他实例	133
5.3. 溴化、碘化与氟化	134
5.3.1. 溴化	134
5.3.1.1. 溴化剂	134
5.3.1.2. 实例	134
5.3.2. 碘化	136
5.3.2.1. 碘化剂	136
5.3.2.2. 实例	136
5.3.3. 氟化	137
5.3.3.1. 氟化方法	137
5.3.3.2. 实例	138
5.4. 卤基置换芳环上的取代基	140
5.4.1. 氯基置换硝基	140
5.4.2. 氯基置换磺酸基	140
5.4.3. 卤基置换重氮基	142
5.5. 侧链氯化	143
5.5.1. 理论解释	143
5.5.2. 影响因素	145
5.5.2.1. 催化剂	145
5.5.2.2. 温度和光	145
5.5.2.3. 氯化深度	146
5.5.3. 实例	146
5.5.4. 氯甲基化	146
5.6. 环上加成氯化	147
5.7. 分析鉴定	149
参考文献	149

第六章 硝基还原

6.1. 概述	153
6.2. 在电解质溶液中用铁屑还原	154
6.2.1. 理论解释	154
6.2.1.1. 化学历程	154

6.2.1.2. 电子历程	156
6.2.2. 影响因素	156
6.2.2.1. 铁屑的质量及用量	156
6.2.2.2. 电解质	156
6.2.2.3. 水量	157
6.2.3. 实际操作	157
6.2.3.1. 适用范围及芳胺的分离	157
6.2.3.2. 还原工艺过程	159
6.3. 液相加氢还原	160
6.3.1. 理论解释	160
6.3.1.1. 动力学	160
6.3.1.2. 反应历程	162
6.3.1.3. 取代基的影响	164
6.3.2. 催化剂	164
6.3.2.1. 分类	164
6.3.2.2. 几种重要催化剂	165
6.3.2.3. 中毒与再生	167
6.3.3. 影响因素	167
6.3.3.1. 催化剂的选择及用量	167
6.3.3.2. 硝基物的纯度	169
6.3.3.3. 混合作用	169
6.3.3.4. 温度与压力	170
6.3.3.5. 溶剂	171
6.3.4. 实际操作	171
6.3.4.1. 氢气来源	171
6.3.4.2. 反应器	171
6.3.4.3. 实例——二氨基甲苯	173
6.4. 气相加氢还原	174
6.4.1. 适用范围	174
6.4.2. 催化剂	174
6.4.3. 影响因素	175
6.4.3.1. 催化剂负荷	175
6.4.3.2. 温度与压力	175

6.4.3.3. 氢油比	176
6.4.4. 实际操作	177
6.5. 用硫化碱还原	177
6.5.1. 适用范围	177
6.5.2. 理论解释	178
6.5.3. 实际操作	180
6.5.3.1. 多硝基化合物的部分还原	180
6.5.3.2. 硝基化合物的完全还原	180
6.5.4. 还原母液的利用与废水处理	182
6.6. 在强碱性介质中还原	182
6.6.1. 理论解释	182
6.6.2. 实际操作	183
6.7. 其他还原方法	184
6.7.1. 用亚硫酸盐还原	184
6.7.2. 电化还原	185
6.7.3. 用肼还原	186
6.8. 分析鉴定	186
6.9. 安全技术	187
参考文献	188

第七章 氨基化和芳胺基化

7.1. 概述	192
7.2. 氨基置换卤基	192
7.2.1. 理论解释	192
7.2.1.1. 非催化氨解	192
7.2.1.2. 催化氨解	194
7.2.1.3. 用 KNH_2 的氨解	195
7.2.2. 影响因素	196
7.2.2.1. 卤化物的性质	196
7.2.2.2. 温度	196
7.2.2.3. 氨水浓度和用量	197
7.2.2.4. 搅拌	198
7.2.3. 实例	199

7.2.3.1. 邻位和对位硝基苯胺	199
7.2.3.2. 邻位和对位苯二胺	200
7.2.3.3. 2-氨基蒽醌	201
7.2.3.4. N-甲基苯胺	201
7.2.4. 安全技术	202
7.3. 氨基置换羟基	202
7.3.1. 气相催化氨解	202
7.3.1.1. 苯胺	202
7.3.1.2. 间甲苯胺	203
7.3.2. 液相催化氨解	204
7.3.3. 亚硫酸盐存在下的氨解	204
7.3.3.1. 反应历程	204
7.3.3.2. 适用范围	205
7.3.3.3. 实例	206
7.3.4. 羟基蒽醌的氨解	207
7.4. 氨基置换磺酸基	208
7.5. 氨基置换硝基	210
7.6. 羧基转变为氨基	210
7.6.1. 理论解释	210
7.6.2. 邻氨基苯甲酸	211
7.6.3. 对苯二胺与间苯二胺	212
7.7. 环上直接氨解	212
7.7.1. 酸式法	213
7.7.2. 碱式法	213
7.8. 芳胺基化	214
7.8.1. 卤化物的芳胺基化	214
7.8.2. 羟基物的芳胺基化	216
7.8.3. 氨基物的芳胺基化	217
7.8.4. 磺酸的芳胺基化	218
参考文献	219

第八章 N-烷化和N-酰化

8.1. 概述	223
---------------	-----

8.2. N-烷化	223
8.2.1. 烷化剂	223
8.2.2. 用醇类或醚类烷化	223
8.2.2.1. 理论解释	224
8.2.2.2. 实例	225
8.2.3. 用卤烷烷化	227
8.2.3.1. N-烷芳胺的制备	227
8.2.3.2. N,N-二烷芳胺的制备	228
8.2.4. 用酯类烷化	229
8.2.4.1. 用硫酸酯烷化	229
8.2.4.2. 用磷酸酯烷化	230
8.2.4.3. 用芳磺酸酯烷化	230
8.2.5. 用环氧乙烷烷化	230
8.2.6. 用烯烃衍生物烷化	231
8.2.6.1. 用丙烯腈烷化	232
8.2.6.2. 用丙烯酸或丙烯酸酯烷化	233
8.2.7. 用醛或酮烷化	233
8.2.8. N-烷基芳胺混合物的分离	234
8.2.8.1. 物理法	234
8.2.8.2. 化学法	234
8.2.9. N-烷基芳胺混合物的分析	235
8.3. N-酰化	235
8.3.1. 酰化剂	235
8.3.2. 反应历程	236
8.3.3. 用脂肪酸酰化	237
8.3.4. 用酸酐酰化	239
8.3.5. 用酰氯酰化	241
8.3.5.1. 用脂肪酸酰氯酰化	241
8.3.5.2. 用芳羧酰氯及芳磺酰氯酰化	242
8.3.5.3. 用光气酰化	243
8.3.5.4. 用三聚氯氰酰化	245
8.3.6. 用乙酰乙酸乙酯或二乙烯酮酰化	246
8.3.7. 用芳羧酸和三氯化磷酰化	247

8.3.8. 酰化终点控制	249
8.3.9. 酰基的水解	249
参考文献	251

第九章 非成环缩合

9.1. 概述	253
9.2. Freidel-Crafts反应的催化剂	253
9.2.1. 酸性卤化物	254
9.2.1.1. 无水三氯化铝	254
9.2.1.2. 三氟化硼	256
9.2.1.3. 其他酸性卤化物	256
9.2.2. 质子酸	257
9.2.2.1. 硫酸	257
9.2.2.2. 氢氟酸	257
9.2.2.3. 磷酸和多磷酸	258
9.2.2.4. 阳离子交换树脂	259
9.2.3. 酸性氧化物	259
9.2.4. 烷基铝	260
9.3. Freidel-Crafts反应的历程	261
9.3.1. C-烷化的反应历程	261
9.3.2. C-酰化的反应历程	263
9.4. 用烯烃的C-烷化过程	266
9.4.1. 芳烃的C-烷化	266
9.4.1.1. 异丙苯	266
9.4.1.2. 异丙基甲苯	267
9.4.1.3. 2-异丙萘	268
9.4.1.4. 十二烷基苯	269
9.4.2. 酚类的C-烷化	269
9.4.3. 芳胺的C-烷化	270
9.5. 用醇类、醛类和酮类的C-烷化过程	271
9.5.1. 用醇类的C-烷化	271
9.5.2. 用醛类的C-烷化	272
9.5.3. 用酮类的C-烷化	273

9.6. C-酰化过程	274
9.6.1. 概况	274
9.6.2. 用无水三氯化铝作催化剂的C-酰化	274
9.6.2.1. 苯甲酰基苯甲酸及其衍生物	275
9.6.2.2. 4-特丁基-2,6-二甲基苯乙酮	275
9.6.2.3. 1,5-二苯甲酰基萘	276
9.6.2.4. α -萘乙酮	276
9.6.3. 用其他催化剂的C-酰化过程	277
9.7. C-羧化	278
9.7.1. 概况	278
9.7.2. 反应历程	279
9.7.3. 2,3-酸	280
参考文献	281

第十章 氧 化

10.1. 概述	284
10.1.1. 讨论范围和重要性	284
10.1.2. 氧化剂和氧化方法	285
10.2. 液相空气氧化	286
10.2.1. 概况	286
10.2.2. 反应历程和影响因素	287
10.2.2.1. 链的引发	287
10.2.2.2. 链的传递	289
10.2.2.3. 链的终止	290
10.2.3. 反应器	292
10.2.4. 甲苯氧化制苯甲酸	292
10.3. 气相接触氧化	293
10.3.1. 概况	293
10.3.2. 生成苯酐的化学反应	294
10.3.3. 催化剂	297
10.3.4. 氧化器	299
10.3.4.1. 固定床氧化器	300
10.3.4.2. 流化床氧化器	302

10.3.4.3. 固定床和流化床的比较	303
10.3.5. 粗苯酚的冷凝和精制	303
10.3.6. 氨氧化法制芳腈	304
10.4. 化学氧化	305
10.4.1. 概况	305
10.4.2. 高锰酸钾	306
10.4.3. 二氧化锰	307
10.4.4. 三价硫酸锰	308
10.4.5. 重铬酸钠	308
10.4.6. 硝酸	309
10.4.7. 电化学氧化	310
参考文献	311

第十一章 羟 基 化

11.1. 概述	314
11.2. 芳磺酸盐的碱熔	314
11.2.1. 碱熔剂和碱熔方法	315
11.2.2. 反应历程和动力学	315
11.2.3. 影响因素	316
11.2.3.1. 磺酸的结构	316
11.2.3.2. 无机盐的影响	317
11.2.3.3. 碱熔的温度和时间	317
11.2.3.4. 碱的浓度和用量	318
11.2.4. 用熔融碱的常压碱熔	319
11.2.5. 用浓碱液的常压碱熔	320
11.2.6. 用稀碱液的加压碱熔	321
11.3. 羟基置换卤素	322
11.3.1. 碱性水解法	322
11.3.2. 气相接触催化水解	323
11.4. 羟基置换氨基	324
11.4.1. 酸性水解法	324
11.4.2. 碱性水解法	325
11.4.3. 用亚硫酸氢钠的水解	325