



二甲基亚砜的制造

3.2

二甲基亚砷的制造

(DMSO)

天津市跃进化工厂编

天津人民出版社

二甲基亚砷的制造

天津市跃进化工厂编

*

天津人民出版社出版

(天津市赤峰道124号)

天津人民出版社印刷厂印刷 天津市新华书店发行

*

开本787×1092毫米 1/32 印张 6 3/8 字数 131,000

一九七三年四月第一版

一九七三年四月第一次印刷

印数1—10,600

统一书号:14072·40

定价: 0.47元

毛主席语录

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

自力更生，艰苦奋斗，破除迷信，解放思想。

坚持政治挂帅，加强党的领导，大搞群众运动，实行两参一改三结合，开展技术革命。

序 言

二甲基亚砜(DMSO)是近年来出现的一种优良溶剂,用途非常广泛。目前仅就我国应用于丙稀腈的聚合和抽丝溶剂、裂化轻柴油中芳烃的抽提、工程塑料二氯二苯砜(即聚砜)的缩聚、维尼龙生产过程中乙炔的提浓等,二甲基亚砜的用量之大,就足以说明它的重要意义。最近期间,许多单位已把它用作染料的溶媒来提高着色牢度,利用它的强渗透力来提高某些医药的药效。随着我国工农业生产的发展,二甲基亚砜的应用,将得到进一步推广。

特别值得提出的是,二甲基亚砜和石油工业有着十分密切的关系。我国石油工业在毛主席“独立自主”、“自力更生”的正确方针指引下,正迅速的发展着。二甲基亚砜能用于乙炔的提浓,能够以良好的选择性能抽提轻柴油中的芳烃,这对于我国石油工业突破“三烯三苯一炔一萘”八大基本有机原料,将起着积极的促进作用。

我国二甲基亚砜的生产,虽然处于萌芽时期,但发展的速度是很快的。全国已有许多地区、许多单位从事二甲基亚砜的生产和研究。尤其是各个单位根据本地区本单位的具体条件,制定了各种不同的工艺路线,既解决了物料的综合利用问题,又促进了二甲基亚砜生产的迅速发展。

为了同兄弟单位交流经验,我们编写了这本资料。但是,我们对二甲基亚砜的认识还是十分粗浅的,生产经验也是不

足的。这里我们只着重讨论甲醇——硫化氢合成的工艺路线和制造方法,对于其它制造方法,只略加提及。在应用方面,我们只搜集了国内有限几方面情况。由于我们的水平有限,学习马列主义、毛主席著作不够,编写上可能有不妥之处,希望同志们给予批评和指正。

本书在编写过程中曾得到湖南湘衡盐矿李业詠同志,及北京大学、青岛东风化工厂、天津人民图书馆、中国人民解放军 2348 部队、天津碱厂等兄弟单位和有关同志的大力协助,在此表示感谢。

天津市跃进化工厂

目 录

序 言	1
第一篇 二甲基亚砜的基本性质	
第一章 概述	1
第二章 二甲基亚砜的物性常数	3
第三章 二甲基亚砜的化学性质与反应	7
第一节 化学性质	7
第二节 重要反应及应用	9
第四章 二甲基亚砜的保存	14
第二篇 二甲基亚砜的生产方法	
第一章 概述	15
第二章 硫酸二甲酯法	16
第一节 硫酸二甲酯的基本性能	16
第二节 硫酸二甲酯法生产二甲硫醚工艺过程	17

第三章 二硫化碳法.....18

第一节 二硫化碳的基本性能18

第二节 二硫化碳制造二甲硫醚的工艺流程20

第四章 造纸黑液法.....21

第一节 制造原理21

第二节 造纸黑液生产二甲基亚砷流程简介23

第三节 几点初步认识和讨论23

第四节 有关兄弟单位的试制情况24

第五章 利用甲醇生产中的副产品二甲醚制造

二甲硫醚.....30

第一节 二甲醚的基本性质30

第二节 二甲醚制造二甲硫醚的过程30

第三篇 硫化氢法制造二甲基亚砷工艺

第一章 基本原料的性质及来源.....32

第一节 硫化氢.....32

第二节 硫化钠.....32

第三节 硫氢化钠或硫氢化钙33

第四节 亚硝酸钠34

第五节 硫酸35

第六节 甲醇36

第七节 氧气	38
第八节 活性氧化铝	39
第二章 二甲基亚砷的小型试验	41
第一节 试验流程和装置	41
第二节 二甲硫醚试验方法叙述	42
第三节 合成二甲硫醚试验条件的探讨	43
第四节 二甲硫醚氧化试验	46
第三章 硫化氢的发生	51
第一节 工艺流程	51
第二节 硫化氢发生器结构	53
第三节 硫化氢发生的正常操作	55
第四节 安全注意事项	56
第四章 二甲硫醚的合成	56
第一节 二甲硫醚的基本性质	56
第二节 二甲硫醚合成的工艺流程	57
第三节 二甲硫醚合成的正常操作条件	59
第四节 二甲硫醚合成系统的主要设备	64
第五节 不正常现象及处理方法	88
第五章 二甲硫醚的氧化	89
第一节 各种氧化方法简介	89

第二节	二氧化氮氧化二甲硫醚的基本原理	91
第三节	操作条件分析	93
第四节	氧化前的物料准备	98
第五节	氧化操作过程	100
第六节	氧化过程的不正常现象及其处理方法	101
第七节	消耗定额概略计算	103
第八节	二甲硫醚氧化过程中爆炸事故分析	104
第六章	二甲基亚砷的精制	106
第一节	原理	106
第二节	二甲基亚砷的精制流程	110
第三节	精制二甲基亚砷的主要设备	116
第四节	二甲基亚砷精制过程的不正常现象 及处理方法	123
第七章	二甲基亚砷的生产检验	124
第一节	甲醇分析	124
第二节	烧碱分析	130
第三节	硫化钠分析	134
第四节	硫氢化钠分析	136
第五节	硫化氢气体的测定	137
第六节	二甲硫醚的分析	139
第七节	二甲基亚砷分析	142

第四篇 二甲基亚砜的具体应用

第一章 芳烃的抽提	149
第一节 芳烃对国民经济的意义	149
第二节 芳烃分离的各种方法简介	150
第三节 二甲基亚砜抽提芳烃的工艺流程	153
第四节 二甲基亚砜抽提芳烃的工艺特点	155
第二章 二甲基亚砜在工程塑料聚砜制造 上的应用	158
第一节 聚砜的基本性能	158
第二节 聚砜的制造	162
第三章 二甲基亚砜在合成纤维方面的应用	165
第四章 二甲基亚砜在其它方面的应用	167

第五篇 安全技术

第一章 概述	169
第二章 防火技术	170
第三章 灭火方法与器材	173
第四章 中毒及防治	176
第一节 概述	176
第二节 二甲基亚砜生产中各种毒物及防救	177

第三节 综合利用、变害为利、变废为宝	185
第五章 车间安全制度	188

附录1. 甲醇——硫化氢路线生产DMSO工艺流程 总图	190
附录2. 年产100吨DMSO设备一览表	191
附录3. DMSO的目前消耗定额	192

第一篇 二甲基亚砷的基本性质

第一章 概 述

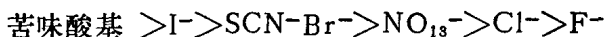
二甲基亚砷是亚砷中最简单的一种化合物。虽在1866年就已制备出来,但是,由于原料和制备方法上的困难,许多年来,一直未得到推广和受到人们的重视。直到二十世纪五十年代,随着石油和造纸工业的发展,为低级脂肪亚砷、尤其是二甲基亚砷提供了大量的原料,这样,对于二甲基亚砷的研究才越来越多,其应用也更广泛了。二甲基亚砷不仅具有宝贵的溶剂性质,是一种良好的非水溶剂,而且在有机合成中,可以用来进行烷基化、酰基化、卤化、氧化、消去、环氧化和成环等反应。其他如对于反应机理的研究也很有价值。近几年来,在保存机体组织防护射线灼伤以及农药药剂等医药生物科学方面,也获得不少应用。

根据二甲基亚砷(DMSO)的各种优良性能,无疑它会在我国轻、化、纺、医药与石油等工业部门起到积极作用。但DMSO的生产在我国远远满足不了需要。为此,我们应该在自力更生的基础上,因地制宜,大搞综合利用,多快好省地增产DMSO,以满足社会主义建设的需要。

DMSO是一种极性高、吸湿性很强的有机液体物质。无色、微臭、无毒,具有弱碱性。它对许多物质具有很强的溶解能力。

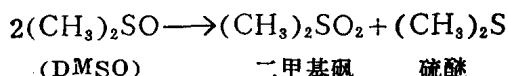
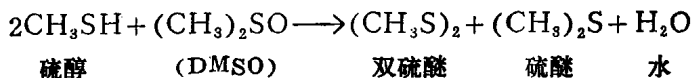
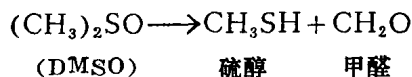
二甲基亚砷在液态或在苯中均有分子间缔合,在水溶液

中则与水分子有较强缔合。二甲基亚砜为非质子极性溶剂。除某些烷烃外，对多数极性有机化合物（包括聚合物）、极性气体等有良好的溶解能力。二甲基亚砜对离子的溶剂化与无机物的溶解、离解、离子反应以及一些有机反应的进行有密切关系。据电导研究，DMSO对阳离子溶剂化相当强，对负离子则较弱。故负离子在二甲基亚砜中活性较高，负离子在二甲基亚砜或其他非质子极性溶剂中溶剂化，决定于离子可极化性。其溶剂化次序为：



这与负离子在水中溶剂化次序恰好相反。这种性质可解释一些化合物在DMSO中及在水中的相对酸碱强度，仅由于负离子不同而有很大差别。例如苦味酸在DMSO中的 K_a 比在水中大500倍；而乙酸在水中 K_a 为在DMSO中之 10^7 倍。

二甲基亚砜对热稳定性很好。但在 189°C 长期回流则显著分解。反应如下：



二甲基亚砜对于碱是稳定的。而在有酸的条件强烈加热，会生成少量的甲基硫醇、甲醛、二甲基硫醚等化合物。无水的二甲基亚砜对于金属无腐蚀性。但含水的二甲基亚砜在加热情况下，对铁、铜等有腐蚀的倾向。而铝对它却是稳定的。

第二章 二甲基亚砷的物性常数

结构式 $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$
 $\parallel$
 O

分子式 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

简 写 DMSO

分子量 78.13

沸 点 (760mmHg) 189°C

融 点 18.45°C

比重 (20°C) 1.1014

折射率 (20°C) 1.4783

粘 度 (25°C) 1.98[厘泊]

比 热 (29.4°C) 0.47卡/克°C

(18.4°C的固体) 0.5卡/克°C

汽化热 (189°C) 175卡/克

熔化热 (18.4°C) 20卡/克

燃烧热 6050[千卡/公斤] 25°C

溶解热 (20°C) 60[千卡/公斤]

生成热 (25°C) 46.9[千卡/克分子]

燃 点 (敞口) 95°C

着火点 (氧气气流中) 304°C

膨胀系数 0.00088

表面张力 (25°C) 42.9[达因/厘米]

介电常数 (20°C) 48.9

偶极矩 3.9 ± 0.1 [德拜单位]

水溶液凝固点 DMSO(浓度%) 凝固点($^{\circ}\text{C}$)

30	- 14
40	- 25
50	- 44
75	- 44
90	- 4 $^{\circ}\text{C}$

表 (1-1) 二甲基亚砷对一些物质的溶解性能

溶 质	溶解度 *	溶 质	溶 解 度 克/100ml		
			20~30 $^{\circ}\text{C}$	90~100 $^{\circ}\text{C}$	130~180 $^{\circ}\text{C}$
O_2	0.2容积	二 甲 胺	任意混溶		
N_2	0.06 *	甲 醚	*		
CO_2	4 *	乙 醇	*		
CO	不 溶	异 丙 苯	*		
He	不 溶	蓖 麻 油	*		
NH_3	約40容积	二 甲 醚	4.4		
SO_2	600 *	潤 滑 油	0.4		
C_2H_2	約30 *	椰 子 油	0.3	1.3	136 $^{\circ}\text{C}$, 22, 160 $^{\circ}\text{C}$ 任溶
C_2H_4	1.1 *	NaCl	0.5		
环氧乙烷	可 溶	AlCl_3	反 应		
异 丁 烯	2.5~3	CaCl_2	10		
弗里昂-12	不 溶	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40	>50	
氯 甲 烷	任意混溶	HgCl_2	115		

表 (1-1)

续

溶 质	溶解度 *	溶 质	溶解度 克/100ml		
			20-30°C	90-100°C	130-180°C
Br ₂	反 应	H ₂ O	不 溶	不 溶	
CS ₂	90	AgNO ₃	>30		
CCl ₄	任意混溶	硫 磺	微 溶	> 1	3
冰 醋 酸	•	碘	可 溶		
甲 酸	•	硼 酸	45		
甲 醛	•	樟 脑		易 溶	
甲醛37%	•	赛 璐 玢	不 溶		
CHCl ₃	•	纤 维 素	•		
丙 酮	•	羊 毛		不 溶	
苯 胺	•	蔗 糖	30	100	>130
苯	•	软 木	变 软	变 软	变 软
甘 油	•	茶	40(吸热)	任 溶	
DMF	•	氯丁橡胶	不 溶	不 溶	
乙 醚	•	尿 素	40	110	
		石 蜡	—		
		涂 料	软化可溶		
		苯 酚	易 溶		
		苦 味 酸	•		
		醋酸纤维		>33	
		尼 龙	不 溶	1	130°C 150°C 沉 淀 溶 解