



化工技工学校教材

染料中间体化学

秦传生 主编

化学工业出版社

Y261-43/1

化工技工学校教材

染料中间体化学

秦传生 主编

苏工业学院图书馆
藏书章

化学工业出版社

内 容 提 要

本书根据化工技校“染料中间体”教学大纲编写而成。全书按单元反应分十三章,介绍了磺化、硝化、卤化、碱熔、还原等各单元反应的反应机理、影响因素,重点讲述了工艺方法和技术条件、典型品种。本书还包括环境保护、各类中间体合成途径。

本书适作化工技校中间体合成专业教材,也可作为中专、职工培训、技术人员参考书。

化工技工学校教材 染料中间体化学

秦传生 主编

责任编辑:叶 露

封面设计:于 兵

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

通县电子外文印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $9^{3/8}$ 字数 210 千字

1989年4月第1版 1991年3月北京第3次印刷

印数 7,201—8,150

ISBN 7-5025-0388-9/G·63(课)

定价 3.90元

目 录

第一章 绪论	1
第一节 染料中间体的概念	1
第二节 从炼焦副产品回收芳烃	4
一、粗苯	4
二、煤焦油	5
第三节 从石油加工制取芳烃	7
一、铂重整制取芳烃	8
二、石油烃的热裂解制取芳烃	9
三、石油烃的催化裂化制取芳烃	9
四、临氢脱烷基法制取苯和萘	9
习题	10
第二章 芳香族亲电取代反应和亲核置换反应	11
第一节 芳香族亲电取代反应概述	11
一、反应历程	11
二、两类定位基	12
三、取代基的定位作用	13
第二节 定位效应及影响因素	16
一、已有取代基的空间障碍	16
二、新取代基的空间障碍	16
三、取代反应剂活性的影响	17
四、取代反应可逆性的影响	18
五、反应条件的影响	19
六、苯环上已有两个取代基的定位规律	20
第三节 萘和蒽醌的亲电取代规律	22

一、萘环的定位规律·····	22
二、蒽醌的定位规律·····	24
第四节 芳香族的亲核置换反应·····	26
一、重要性·····	26
二、反应历程·····	29
习题·····	30
第三章 磺化·····	32
第一节 概述·····	32
一、重要性·····	32
二、磺化剂·····	32
三、磺化方法·····	34
四、磺化反应的特点·····	34
第二节 磺化反应机理·····	34
第三节 影响磺化反应的因素·····	36
一、被磺化物的性质·····	36
二、磺化剂浓度及用量·····	40
三、反应温度和时间·····	41
四、添加剂·····	42
五、搅拌·····	43
第四节 磺化方法·····	44
一、液相磺化法·····	44
二、气相磺化法·····	46
三、三氧化硫磺化法·····	49
四、烘焙磺化法·····	50
五、氯磺酸磺化法·····	51
六、亚硫酸盐磺化法·····	53
第五节 磺化物的分离和分析·····	54
一、磺化物的分离·····	54
二、磺化物的分析·····	56

习题	57
第四章 硝化	59
第一节 概述	59
一、重要性	59
二、硝化剂	59
三、硝化方法	59
四、硝化反应的特点	59
第二节 硝化反应机理	60
一、硝化剂的性质	60
二、硝化反应历程	60
第三节 影响硝化反应的因素	61
一、被硝化物的性质	61
二、反应温度	62
三、硝化剂	62
四、搅拌	63
第四节 混酸硝化	64
一、混酸硝化概述	64
二、硝化过程	66
三、硝化产物的分离	72
四、硝化异构体的提纯	72
第五节 硝酸硝化	73
一、浓硝酸硝化	73
二、稀硝酸硝化	74
第六节 工业生产实例	75
一、间歇硝化	75
二、连续硝化	76
三、绝热硝化	78
第七节 硝化过程的控制及安全技术	79
一、硝化过程的控制和分析	79

二、硝化过程安全技术	80
习题	81
第五章 卤化	82
第一节 概述	82
一、重要性	82
二、卤化剂	83
三、氯化反应的类型	83
第二节 反应机理	85
一、苯环上卤化反应机理	85
二、侧链卤化反应机理	86
第三节 氯化	87
一、苯氯化反应的影响因素	87
二、氯苯的生产	91
三、侧链氯化影响因素	92
四、甲苯侧链氯化	93
第四节 溴化、氟化、碘化	94
一、溴化	94
二、氟化	97
三、碘化	99
第五节 芳环上引入卤素的其它方法	100
一、卤原子置换芳环上已有的取代基	100
二、芳环上氯甲基化及其它	102
第六节 卤化物的分析	103
习题	103
第六章 碱熔	105
第一节 概述	105
一、重要性	105
二、碱熔剂和碱熔方法	105
第二节 影响碱熔反应的因素	106

一、磺酸分子结构	106
二、碱熔剂的浓度和用量	107
三、温度、时间及无机盐的影响	107
第三节 常压碱熔法	108
一、熔融碱常压碱熔	108
二、浓碱溶液常压碱熔	111
第四节 加压碱熔法及其它	112
一、加压碱熔法	112
二、氧化碱熔法和石灰碱熔法	114
第五节 酚类的分析	115
习题	116
第七章 硝基还原	117
第一节 概述	117
第二节 催化加氢还原	118
一、概述	118
二、液相加氢还原	118
三、气相加氢还原	122
第三节 铁屑还原法	126
一、概述	126
二、还原反应机理	126
三、影响还原的因素	127
四、适于用铁屑还原法生产的胺类	128
五、对氨基苯酚的制备	129
第四节 硫化碱还原法	130
一、概述	130
二、还原剂及其选择	130
三、生产实例	131
第五节 锌粉还原法	133
一、概述	133

二、生产实例	134
第六节 氨基化合物的分析和生产安全技术	136
一、氨基化合物的分析	136
二、芳胺生产中的安全技术	137
习题	137
第八章 氨基化和羟基化	139
第一节 氨基化概述	139
一、定义及重要性	139
二、反应机理及影响因素	140
第二节 氨基化实例	143
一、氨基置换卤素	143
二、氨基置换磺酸基	144
三、羧基转变为氨基	145
四、芳胺基置换卤素	146
第三节 羟基化概述及实例	147
一、定义及重要性	147
二、芳族卤素衍生物的水解	148
三、烷基芳烃的氧化-酸解	150
四、烷氧基化和芳氧基化	152
习题	155
第九章 羟基和氨基的互换	158
第一节 概述	158
一、氨基置换羟基概述	159
二、羟基置换氨基概述	159
第二节 氨基置换羟基	160
一、气相催化氨基化	160
二、液相催化氨基化	160
三、亚硫酸盐存在下氨基化	162
第三节 羟基置换氨基	166

一、酸性水解和碱性水解	166
二、重氮盐水解	167
三、亚硫酸盐存在下水解	168
习题	170
第十章 芳环上氨基的反应	171
第一节 概述	171
第二节 <i>N</i> -芳基化反应	172
第三节 <i>N</i> -烷基化反应	174
一、 <i>N</i> -烷基化反应和烷基化剂	174
二、用醇的烷基化反应	176
三、用卤烷的烷基化反应	180
四、用环氧乙烷的烷基化反应	184
五、用丙烯腈和丙烯酸酯的烷基化反应	185
六、伯、仲、叔胺的分离	188
第四节 <i>N</i> -酰化反应	190
一、 <i>N</i> -酰化与酰化剂	190
二、用羧酸酰化	193
三、用酸酐酰化	194
四、用酰氯酰化	195
五、二乙烯酮酰化	199
习题	199
第十一章 氧化	202
第一节 概述	202
第二节 液相空气氧化	202
一、概况	202
二、反应历程和影响因素	203
三、生产实例	205
第三节 气相接触氧化	206
一、概况	206

二、催化剂	207
三、生产实例	207
第四节 化学氧化	209
一、高锰酸钾氧化法	209
二、二氧化锰氧化法	210
三、重铬酸钠氧化法	211
习题	212
第十二章 环化	213
第一节 概述	213
一、染料工业常用的芳香环状化合物	213
二、环化反应的基本规律	214
第二节 稠环化合物	216
一、蒽醌及衍生物制法	216
二、苯绕蒽酮的制备	219
第三节 杂环化合物	220
一、杂环化合物的分类和命名	221
二、五元杂环化合物	223
三、六元杂环化合物	234
习题	240
第十三章 环境保护及“三废”治理	241
第一节 环境保护	241
一、染料工业主要污染物的来源	241
二、污染环境的途径	242
三、主要污染物	242
四、污染的预防	243
第二节 污染参数与排放标准	245
一、污染参数	245
二、排放标准	247
第三节 三废治理	249

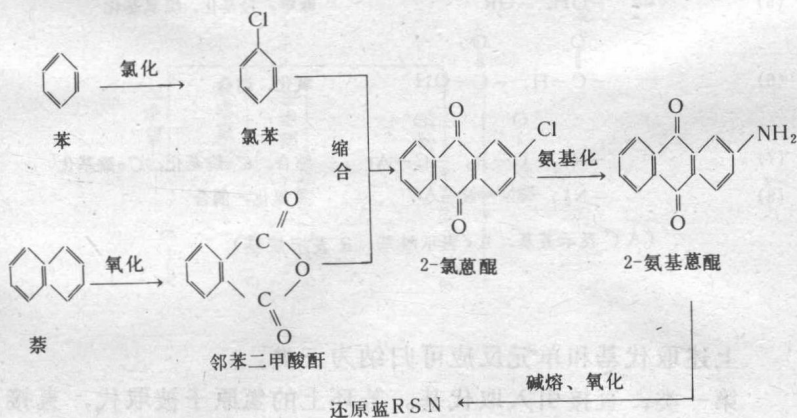
一、废水治理方法	249
二、废气和废渣的治理方法	255
第四节 废水处理工程	257
一、废水治理深度	257
二、工业实例	257
习题	261
附录1 苯磺酸及苯酚衍生物合成途径	263
附录2 硝基苯和苯胺衍生物合成途径	267
附录3 氯苯衍生物合成途径	271
附录4 甲苯衍生物合成途径	275
附录5 萘系中间体合成途径	279
附录6 2-萘酚中间体合成途径	282
附录7 蒽醌衍生物合成途径	285

第一章 绪 论

第一节 染料中间体的概念

染料（包括有机颜料）品种繁多，结构复杂。它们是由基本有机原料——苯、甲苯、萘、蒽等几种芳烃，经过一系列化学反应制成的。先将基本有机原料制成各种芳烃衍生物，然后进一步合成为有色物质，再经商品化加工后即成为染料。通常我们将这些还不具备染料特性的芳烃衍生物叫作“染料中间体”，简称“中间体”。

例如，由苯、萘合成还原蓝 R S N 时，先将苯氯化制成氯苯、萘氧化制得邻苯二甲酸酐，然后将氯苯和邻苯二甲酸酐缩合得 2-氯蒽醌，2-氯蒽醌氨基化后生成 2-氨基蒽醌，最后经碱熔、氧化生成还原蓝 R S N。



在上例中，苯和萘为基本有机原料，氯苯、邻苯二甲酸酐、2-氯蒽醌、2-氨基蒽醌等为染料中间体，还原蓝RSN为染料。氯化、氧化、缩合、氨基化、碱熔等为化学反应。

总之，有机原料需经一系列化学反应生成染料中间体，再进一步合成染料或有机颜料。

中间体是重要的精细化工原料，它的用途极其广泛，除用于生产染料和有机颜料外，还大量用于农药、医药、香料、塑料、感光材料、炸药、橡胶用助剂等的制备。

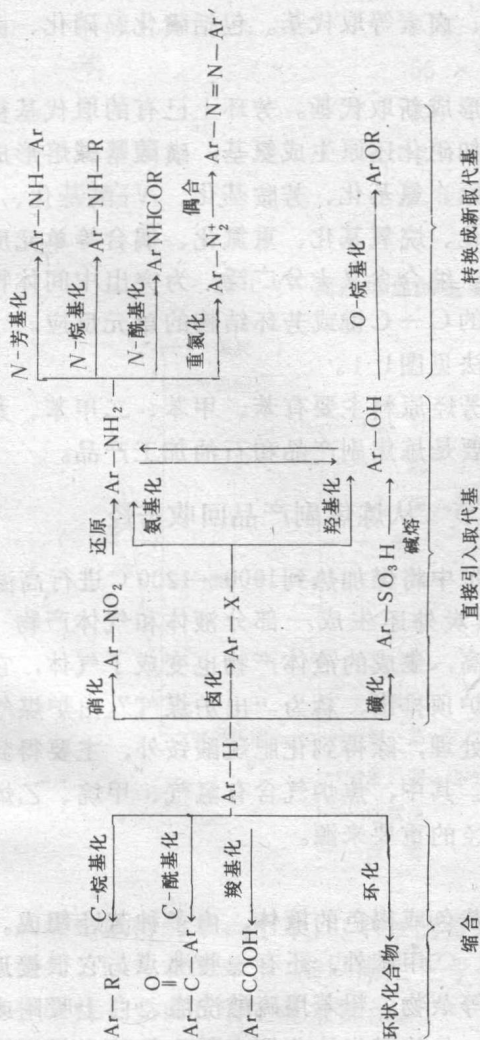
芳烃衍生物中间体，通常在苯环上含有一个或几个取代基。引入或形成这些取代基的各个化学反应，叫单元反应。中间体的主要取代基和单元反应及它们的对应关系为

	取 代 基	单 元 反 应
(1)	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺 化
(2)	$-\text{NO}_2$	硝 化
(3)	$-\text{Cl}, -\text{Br}$	卤 化
(4)	$-\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{NHAc}$	还原, 氨基化, <i>N</i> -烷基化, <i>N</i> -酰基化
(5)	$-\text{OH}, -\text{OR}$	碱熔, 羟基化, 烷氧基化
(6)	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ -\text{C}-\text{H}, -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	氧化, 缩合
(7)	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ -\text{R}, -\text{C}-\text{R}, -\text{C}-\text{Ar} \end{array}$	缩合, <i>C</i> -烷基化, <i>C</i> -酰基化
(8)	$-\text{N}_2^+, -\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$	重氮化, 偶合

(Ar' 表示芳基, Ac 表示酰基, R 表示烷基)

上述取代基和单元反应可归纳为三类。

第一类，直接引入取代基。芳环上的氢原子被取代，直接



Ar 和 Ar' 表示芳基, X 表示卤原子

图 1-1 中间体合成方法

引入磺酸基、硝基、卤素等取代基。包括磺化、硝化、卤化等单元反应。

第二类，转换形成新取代基。芳环上已有的取代基被转换成为另一取代基。如硝化还原生成氨基，磺酸基碱熔形成羟基等。这一类包括还原、氨基化、芳胺基化、*N*-酰基化、*N*-烷基化、碱熔、羟基化、烷氧基化、重氮化、偶合等单元反应。

第三类，缩合。缩合含义十分广泛，为突出中间体特点，本书只涉及形成新的C—C键或芳环结构的单元反应。

中间体合成方法见图1-1。

染料中间体的芳烃原料主要有苯、甲苯、二甲苯、萘和蒽等，它们的来源主要是炼焦副产品和石油加工产品。

第二节 从炼焦副产品回收芳烃

在密封的炼焦炉中将煤加热到1000~1200℃进行高温炼焦时，除生成固体焦炭外还生成一部分液体和气体产物（见表1-1）。由于温度很高，生成的液体产物也变成了气体，它和气体产物一起从炼焦炉顶排出，称为“出炉煤气”。出炉煤气经水洗、油吸收、硫酸处理，除得到化肥硫酸铵外，主要得到煤焦油、粗苯和焦炉气。其中，焦炉气含有氢气、甲烷、乙烯等，粗苯和煤焦油是芳烃的重要来源。

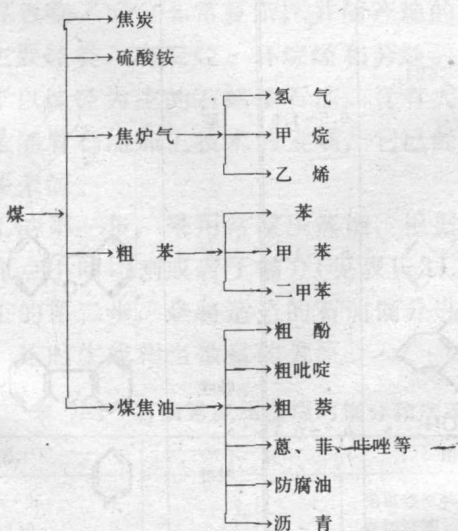
一、粗苯

粗苯是一种浅黄色或褐色的液体，由多种芳烃组成。粗苯中除含有苯、甲苯、二甲苯外，还有一些沸点与它很接近的烯烃、炔烃和硫化物等杂物。粗苯用硫酸洗涤、白土吸附或用加氢方法去掉杂质后，与从煤焦油蒸馏中所取得的少量轻油组分一起用精馏法将苯系芳烃一一分离出来。

粗苯组分大致为：

二硫化碳	0.5 ~ 2 %
苯	55 ~ 76 %
甲苯	12 ~ 22 %
二甲苯	2 ~ 6 %
其它	6.5 ~ 10 %

表 1-1 高温炼焦的主要产品



从煤中取得的苯、甲苯、二甲苯的量是很少的(如由 1t 煤仅能得到 7 kg左右的苯), 难以满足化学工业发展的需要。目前这些原料主要由石油工业来提供。

二、煤焦油

煤焦油的成分极为复杂, 已经鉴定出来的芳香族化合物就在 400 种以上, 而将其分离出来并加以利用的却为数不多。表