

中等职业学校“十三五”规划教材

# 精细化工概论

向杰 录华 主编

第三版



化学工业出版社



# 目 录

绪论	1
一、精细化学品概念、特点及分类	1
二、精细化工生产的特点	2
三、精细化工的经济特性	3
四、精细化工在国民经济中的作用及发展趋势	4
五、着眼绿色节能、推动技术进步	5
六、本课程的性质、任务与基本内容	5
思考题	6
第一章 单元反应原理	7
第一节 磺化反应	7
一、磺化	7
二、磺化方法	10
三、磺化反应在精细化学品生产中的应用	11
第二节 硝化反应	11
一、硝化	11
二、硝化方法	14
三、硝化反应在精细化学品生产中的应用	15
第三节 卤化反应	16
一、氯化	16
二、溴化	18
三、碘化	18
四、氟化	19
第四节 缩合反应	20
一、缩合	20
二、缩合反应在精细化学品生产中的应用	24
第五节 氨解反应	25
一、氨解	25
二、氨解方法	26

三、氨解反应在精细化学品生产中的应用 .....	29
第六节 羟基化反应 .....	30
一、羟基化 .....	30
二、羟基化反应在精细化学品生产中的应用 .....	33
第七节 烷基化反应 .....	34
一、烷基化 .....	34
二、烷基化方法 .....	35
三、烷基化反应在精细化学品生产中的应用 .....	39
第八节 重氮化反应 .....	39
一、重氮化 .....	39
二、重氮化方法 .....	40
三、重氮基的转化 .....	41
四、重氮化反应在精细化学品生产中的应用 .....	44
第九节 酰基化反应 .....	44
一、酰化剂 .....	44
二、N 酰化 .....	44
三、C 酰化 .....	46
四、酰基化反应在精细化学品生产中的应用 .....	48
思考题 .....	49
第二章 分离提纯技术 .....	51
第一节 分离提纯与精细化工 .....	51
一、作用及目的 .....	51
二、分离提纯基本工艺过程 .....	52
三、分类 .....	52
第二节 精细化学品生产中常用的分离提纯技术 .....	52
一、过滤 .....	52
二、沉淀和共沉淀 .....	53
三、溶剂萃取 .....	54
四、精馏 .....	56
五、膜分离技术 .....	60
六、结晶 .....	62
七、离子交换技术 .....	63
八、干燥 .....	66
第三节 分离提纯技术发展近况 .....	69
思考题 .....	72
第三章 表面活性剂 .....	73
第一节 导言 .....	73
一、表面活性剂的定义及用途 .....	73
二、表面活性剂的结构 .....	73
三、表面活性剂的分类 .....	73
四、表面活性剂工业的现状与发展趋势 .....	75
第二节 表面活性剂的性质与应用 .....	75
一、表面活性剂的物理性质 .....	75
二、表面活性剂的亲水亲油平衡 (HLB) 值 .....	77

三、表面活性剂的作用 .....	77
四、表面活性剂性质的应用 .....	78
第三节 烷基苯磺酸钠的合成方法及应用 .....	82
思考题 .....	83
<b>第四章 涂料</b> .....	84
第一节  引言 .....	84
一、涂料的定义及作用 .....	84
二、涂料的分类及组成 .....	85
三、涂料工业的展望 .....	86
第二节  水性印刷涂料 .....	86
一、水性上光油 .....	86
二、水性油墨 .....	93
第三节  水性工业涂料 .....	98
一、水性建筑涂料 .....	98
二、其他水性工业涂料 .....	102
思考题 .....	104
<b>第五章 胶黏剂</b> .....	105
第一节  引言 .....	105
一、胶黏剂的定义、组成及作用 .....	105
二、胶黏剂的分类 .....	106
三、粘接原理与工艺 .....	106
四、胶黏剂工业的现状与发展趋势 .....	107
第二节  常用合成胶黏剂 .....	108
一、树脂型胶黏剂 .....	108
二、橡胶型胶黏剂 .....	111
三、复合型结构胶黏剂 .....	112
四、特种胶黏剂 .....	112
第三节  聚醋酸乙烯酯胶黏剂的合成方法及应用 .....	113
思考题 .....	114
<b>第六章 化妆品</b> .....	115
第一节  引言 .....	115
一、化妆品的性能要求 .....	115
二、化妆品的分类 .....	115
三、化妆品的原料 .....	116
第二节  化妆品生产的主要工艺 .....	118
一、混合与搅拌 .....	118
二、乳化技术 .....	119
三、分离与干燥 .....	119
第三节  皮肤用化妆品 .....	119
一、清洁皮肤用化妆品 .....	120
二、保护皮肤用化妆品 .....	120
三、营养皮肤用化妆品 .....	120
四、祛斑美白化妆品 .....	120
五、抗衰老化妆品 .....	121

第四节 毛发用化妆品	121
一、洗发化妆品	122
二、护发化妆品	122
三、整发化妆品	122
四、染发化妆品	122
五、烫发化妆品	123
六、剃须化妆品	123
第五节 美容化妆品	123
一、脸部美容化妆品	123
二、眼部美容化妆品	123
三、唇部美容化妆品	124
四、指甲美容化妆品	124
思考题	124
第七章 香料	125
第一节 导言	125
一、香料的定义及种类	125
二、香料工业的现状与发展趋势	126
第二节 天然香料	127
一、动物性香料	127
二、植物性香料	128
第三节 合成香料	129
一、合成香料的分类	129
二、各类香料的基本特征	129
第四节 调和香料	132
一、基本组成	132
二、食用香精	132
三、日用香精	133
第五节 洋茉莉醛的合成方法及应用	134
思考题	135
第八章 食品添加剂	136
第一节 食品添加剂的定义和分类	136
一、食品添加剂的定义	136
二、食品添加剂的分类	137
第二节 食品添加剂的作用及危害	138
一、食品添加剂的有益作用	138
二、食品添加剂的危害性	139
第三节 食品添加剂的安全使用	140
一、食品添加剂的一般要求	140
二、食品添加剂的选用原则	140
三、食品添加剂的毒理学评价	141
四、食品添加剂的使用标准	141
第四节 食品添加剂的现状与发展趋势	142
第五节 食品生产过程中使用的添加剂	143
一、乳化剂	143

二、增稠剂	143
三、膨松剂	144
第六节 提高食品品质用的添加剂	144
一、防腐剂	144
二、抗氧化剂	145
三、调味剂	146
四、食用色素	148
五、营养强化剂	148
第七节 特定食品生产过程中使用的添加剂	149
一、酿造剂	149
二、品质改良剂	150
第八节 山梨酸的合成方法及应用	150
思考题	151
第九章 合成材料助剂	152
第一节 导言	152
一、合成材料助剂概念	152
二、合成材料助剂分类	152
第二节 功能助剂	153
一、功能助剂的作用	153
二、常用功能助剂	153
第三节 工艺助剂	159
一、工艺助剂的作用	159
二、化学合成工艺助剂	159
三、物理成型工艺助剂	161
思考题	164
第十章 染料与颜料	165
第一节 导言	165
一、染料的定义及分类	165
二、染料的命名	166
三、染料工业的现状与发展趋势	167
第二节 纺织工业用染料	168
一、羊毛用染料	168
二、纤维素纤维用染料	169
三、合成纤维用染料	173
第三节 染料的其他应用	174
一、液晶显示染料	174
二、压、热敏染料	174
三、有机光导材料用染料	174
四、近红外吸收染料	174
五、荧光增白剂	174
第四节 合成方法及应用示例	174
一、分散红 3B	174
二、活性艳红 X-3B	175
第五节 颜料概述	175

一、颜料的定义及其分类	175
二、颜料性能	176
三、颜料工业的现状与发展趋势	177
第六节 有机颜料的应用	177
一、偶氮类颜料	177
二、非偶氮类颜料	179
第七节 无机颜料的应用	182
一、二氧化钛	182
二、炭黑	182
三、镉系颜料	182
四、氧化铁颜料	182
五、铬系颜料	182
六、金属氧化物混相颜料	183
思考题	183
第十一章 电子材料化学品	184
第一节  引言	184
一、电子材料化学品的定义和种类	184
二、电子材料化学品工业的国内外现状及发展趋势	185
第二节  半导体材料	186
一、概述	186
二、半导体材料的分类	187
三、重要的半导体材料及其发展现状	188
第三节  打印材料化学品	189
一、油墨	189
二、清洗剂	190
三、导电胶	191
四、光刻胶	192
五、贴片胶	192
第四节  电子工业用塑料	193
一、概述	193
二、绝缘材料用塑料	193
三、导电塑料	194
四、压电塑料	194
五、磁性塑料	195
第五节  其他电子材料化学品	195
一、导电涂料	195
二、磁性记录材料	196
三、显示材料	197
思考题	200
第十二章 油田化学品	201
第一节  引言	201
一、油田化学品的定义及种类	201
二、油田化学品的工业现状及发展趋势	201
第二节  采油输油添加剂	202

一、钻浆添加剂	202
二、清蜡防蜡剂	202
三、强化采油添加剂	203
第三节 油田水处理化学剂	204
一、破乳剂	204
二、缓蚀剂	204
三、杀菌剂	204
四、阻垢剂	205
第四节 油品添加剂	205
一、燃料油添加剂	205
二、润滑油添加剂	206
第五节 抗氧化剂——2,6-二叔丁基对甲苯酚的合成方法及应用	209
思考题	210
<b>第十三章 皮革化学品</b>	<b>211</b>
第一节 导言	211
一、皮革化学品的定义、种类及作用	211
二、皮革化学品工业的现状与发展趋势	212
第二节 合成鞣剂	213
一、合成鞣剂的分类	213
二、酚醛类合成鞣剂	213
三、萘醛类合成鞣剂	214
四、木质素合成鞣剂	214
五、合成树脂鞣剂	214
六、磺酰氯鞣剂	216
第三节 金属鞣剂	216
一、金属鞣剂的特征	216
二、单金属鞣剂	216
三、金属络合鞣剂	217
第四节 涂饰剂	217
一、涂饰剂的组成和分类	217
二、乳酪素涂饰剂	218
三、丙烯酸涂饰剂	218
四、硝化纤维涂饰剂	219
五、聚氨酯涂饰剂	219
第五节 酚醛鞣剂的合成方法及应用	219
一、砜桥型酚醛鞣剂	219
二、亚甲基桥型酚醛鞣剂	220
思考题	220
<b>第十四章 水处理剂</b>	<b>221</b>
第一节 导言	221
一、水处理剂的定义和分类	221
二、水处理剂的工业现状及发展趋势	221
第二节 给水处理剂	222
一、阻垢剂及分散剂	222

二、缓蚀剂.....	224
三、复合水处理剂.....	227
第三节 废水处理剂.....	228
一、絮凝剂.....	228
二、杀菌灭藻剂.....	230
第四节 合成方法及应用示例.....	231
一、聚合氯化铝.....	231
二、马来酸酐-丙烯酸共聚物.....	231
思考题.....	232
第十五章 感光材料.....	233
第一节 导言.....	233
第二节 常见感光材料简介.....	234
一、银盐感光材料.....	234
二、重氮感光材料.....	236
三、光致变色成像材料.....	237
四、自由基成像材料.....	238
五、光聚合成像材料.....	238
六、静电复印材料.....	239
思考题.....	239
第十六章 纸张化学品.....	240
第一节 导言.....	240
第二节 纸张用添加剂.....	241
一、功能性添加剂.....	241
二、过程添加剂.....	242
三、涂布剂.....	242
四、废纸处理用化学品.....	244
五、功能纸用化学品.....	244
思考题.....	245
第十七章 药物和农药.....	246
第一节 导言.....	246
一、药物的定义、起源及分类.....	246
二、医药工业的现状与发展趋势.....	246
第二节 天然药物.....	248
一、天然药物化学成分.....	248
二、天然药物分离提取.....	248
第三节 人工合成药物.....	250
一、化学合成制药.....	250
二、生物技术制药.....	254
第四节 药物制剂.....	255
一、定义、作用及分类.....	255
二、液体制剂.....	256
三、固体制剂.....	257
四、其他制剂.....	258
第五节 农药.....	258

一、定义、作用及分类.....	258
二、杀虫剂.....	259
三、杀菌剂.....	261
四、除草剂.....	261
五、植物生长调节剂.....	262
思考题.....	262
参考文献.....	263

... (faint text) ... 农业化学... 农药... 植物生长调节剂... 定义... 作用... 分类... 杀虫剂... 杀菌剂... 除草剂... 植物生长调节剂... 思考题... 参考文献...

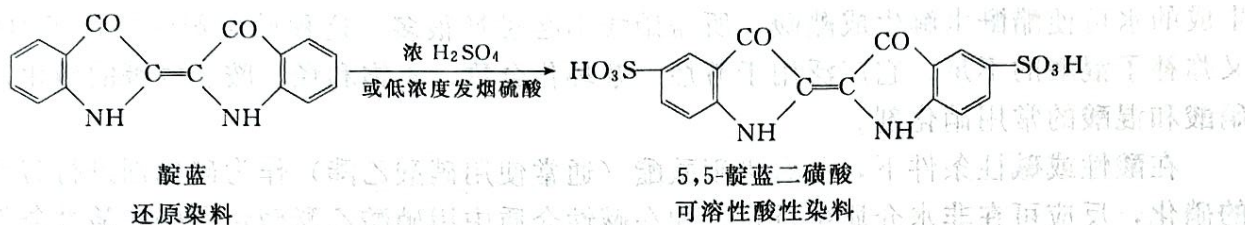
### 一、 绪论 农业化学 特点及分类

1. 农业化学的定义  
 农业化学是研究农业生产中化学问题的科学。其研究范围包括：(1) 植物营养与肥料；(2) 植物病虫害防治；(3) 植物生长调节剂；(4) 农产品加工与贮藏；(5) 农业环境保护等。农业化学的研究成果对于提高农业生产效率、保障农产品质量安全、促进农业可持续发展具有重要意义。

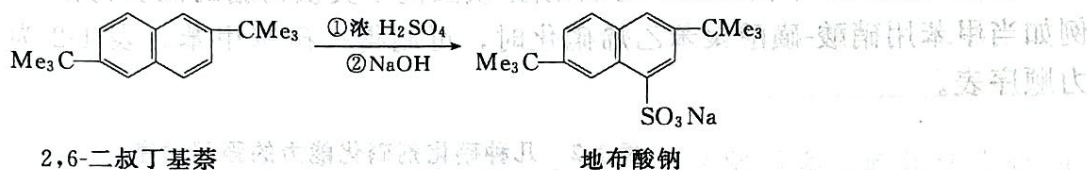
### 三、磺化反应在精细化学品生产中的应用

磺化反应在有机合成中应用广，在精细化工生产中占有重要地位。例如，当有机化合物分子引入磺酸基后，便具有了乳化、润湿、发泡等多种表面活性，故被广泛用于合成表面活性剂。磺酸盐是目前应用最广、产量最大的阴离子表面活性剂。合成洗涤剂的主要成分是十二烷基苯磺酸钠。同时磺化反应还广泛用来合成水溶性染料、皮革加脂剂、药物等。

由于磺化可赋予有机化合物水溶性和酸性，故工业上用以改进染料、指示剂等的溶解度和提高酸性。如在染料工业中靛蓝磺化后制得的5,5-靛蓝二磺酸为可溶性酸性染料。



当药物中引入磺酸基后易被人体吸收，并可提高水溶性。配制成针剂，其生理药理作用改变不大，故常被应用，如

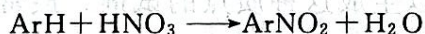


选择性磺化常用来分离异构体。如二甲苯有邻位、对位、间位三种异构体，且三者沸点十分接近，难以用分馏法分离。若将它们磺化，则间二甲苯最先磺化并溶于水层中，使之与邻、对位二甲苯分离。

另外，引入磺酸基还可得到一系列的中间产物，如磺酸基可以进一步被取代成羟基、氨基或氰基，或将其转化为磺酸的衍生物，如磺酰胺、磺酰氯等。磺化反应还可用于磺酸型离子交换树脂的制备、香料的合成等多种精细化工产品的生产。

## 第二节 硝化反应

向有机分子中的碳原子上引入硝基的反应称为硝化反应，生成的产物为硝基化合物。



在硝化反应中，硝基往往取代有机化合物中的氢原子，除氢原子外，有机化合物中的卤素、磺基、酰基和羧基等也可以被硝基取代。这些产物中有C-硝基、N-硝基、O-硝基化合物。

在精细化工生产中，芳香族化合物的硝化反应得到广泛的应用，对其理论和生产工艺的研究也比较深入。故本节将重点讨论芳香族化合物的硝化反应。

### 一、硝化

#### 1. 硝化剂

硝酸是主要的硝化剂，单独使用硝酸作硝化剂时，硝化反应产生的水会使硝酸稀释，甚至失去硝化能力。除非是反应活性较高的酚、酚醚、芳胺及稠环芳烃的硝化，一般很少采用单一的硝酸作硝化剂。

由于被硝化物的性质和活泼性不同，硝化剂常是硝酸与各种质子酸、有机酸、酸酐及各种路易斯酸的混合物。如混酸是浓硝酸或发烟硝酸与浓硫酸按一定比例组成的混合物，混酸是应

用得最为广泛的硝化剂。

氮的氧化物除  $\text{NO}_2$  以外，都可以作为硝化剂。如三氧化二氮 ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) 在路易斯酸存在的情况下，在一定条件下具有硝化能力，能将硝基引入芳环；四氧化二氮 ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) 在 45% 的发烟硫酸中能将苯硝化为二硝基苯，将 2,4-二硝基甲苯硝化为 2,4,6-三硝基甲苯；五氧化二氮 ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) 在高介电常数的溶剂（如硫酸）中会离子化，其溶液是很有效的硝化剂。



用硝酸的醋酐溶液作硝化剂，硝化反应可在低温下进行，适用于易被氧化和易被混酸所分解的物质的硝化。一些容易被混酸中的硫酸破坏的有机物，可用此硝化剂进行硝化。硝化反应生成的水可使醋酐水解生成醋酸，所需硝酸不必过量很多。这种硝化剂既保留了混酸的优点，又弥补了混酸的不足。它广泛用于芳烃、杂环化合物、不饱和烃、胺、醇等的硝化，是仅次于硝酸和混酸的常用硝化剂。

在酸性或碱性条件下，用有机硝酸酯（通常使用硝酸乙酯）作为硝化剂进行芳香族化合物的硝化，反应可在非水介质中进行。如在碱性介质中用硝酸乙酯硝化那些在酸性条件下不能进行硝化的酮、腈、酰胺、甲酸酯等有机物。

自 20 世纪 60 年代以来，对以硝酸-磺酸离子交换树脂的混合物作硝化剂的研究逐渐增多。例如当甲苯用硝酸-磺酸聚苯乙烯硝化时，可制得一硝基甲苯。表 1-2 为几种硝化剂的硝化能力顺序表。

表 1-2 几种硝化剂硝化能力的强弱顺序

硝化剂	硝化反应时的存在形式	$\text{X}^-$	HX
硝酸乙酯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
硝酸	$\text{HONO}_2$	$\text{HO}^-$	$\text{H}_2\text{O}$
硝酸-醋酐	$\text{CH}_3\text{COONO}_2$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
五氧化二氮	$\text{NO}_3 \cdot \text{NO}_2$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HNO}_3$
氯化硝酰	$\text{NO}_2\text{Cl}$	$\text{Cl}^-$	$\text{HCl}$
硝酸-硫酸	$\text{NO}_2^+ \text{OH}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+$
硝酰硼氟酸	$\text{NO}_2 \cdot \text{BF}_4$	$\text{BF}_4^-$	$\text{HBF}_4$

## 2. 反应原理

硝化反应中必须存在一个活泼的进攻质点，依靠该质点与芳香族化合物反应，才能完成硝化。前面所介绍的硝化剂都是可以生成这种质点的试剂。最常见的活泼质点是  $\text{NO}_2^+$ ：



硝化剂的离解能力越大，硝化能力越强。而离解能力的大小取决于硝化剂分子中 X 的吸电子能力的大小，即 X 部分形成共轭酸后的酸度强弱。

当用浓硝酸或混酸作硝化剂时，以苯的硝化为例，其反应机理如下：



在芳烃硝化过程中，首先是  $\text{NO}_2^+$  向芳烃进行亲电攻击生成  $\pi$  络合物，然后再转变为  $\sigma$  络合物，最后脱去质子得到硝化产物。其中转变成  $\sigma$  络合物的一步速率最慢，是反应速率的控制步骤。

## 3. 反应影响因素

影响硝化反应的因素较多，主要有反应物的性质、介质的性质、催化剂、反应温度、硝化剂、副反应的发生等。对于非均相硝化，搅拌也是主要的影响因素之一。为了控制反应顺利进行，应了解上述各因素对硝化反应的影响。

(1) 被硝化物的性质 被硝化物的性质和结构对硝化剂的选择、硝化反应速率大小以及产物组成有十分重要的影响。例如,芳烃硝化的难易程度就取决于芳核上取代基的性质。当苯环上存在供电子基时,硝化反应速率快,较易进行,可选择较温和的硝化剂和反应条件,其产物分布常以邻、对位硝基化合物为主;而当苯环上存在强吸电子基时,则硝化速度慢,需选择较强的硝化剂和剧烈的硝化条件,产物分布常以间位异构体为主,其次是邻位异构体。这是由于带有一 $\text{NO}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等吸电子取代基的芳烃,其间位上的原子更易与硝基形成 $\sigma$ 络合物。但卤苯的情况例外,引入卤素虽使苯环钝化,得到的产品却几乎都是邻、对位异构体。

(2) 硝化剂 不同的被硝化物质,所采用的硝化剂亦不同。而当相同的被硝化物质采用不同硝化剂时,则会得到不同的产物组成。例如乙酰苯胺用不同的硝化剂硝化时,产物组成相差很大,如表 1-3 所示。

表 1-3 乙酰苯胺用不同硝化剂一硝化的产物组成

硝化剂	温度/ $^{\circ}\text{C}$	邻位/%	间位/%	对位/%	邻位/对位
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	20	19.4	2.1	78.5	0.25
$\text{HNO}_3$ (90%)	-20	23.5		76.5	0.31
$\text{HNO}_3$ (80%)	-20	40.7		59.3	0.69
$\text{HNO}_3$ (在醋酐中)	20	67.8	2.5	29.7	2.28

在用混酸作硝化剂时,混酸的组成是重要的影响因素,其中含硫酸越多,硝化能力越强。对于极难硝化的物质,可采用三氧化硫与硝酸的混合物作硝化剂,以提高硝化反应速率,用三氧化硫代替硫酸,可使硝化废酸量大幅度下降。

不同的硝化介质,常常能够改变异构体组成的比例。例如,1,5-萘二磺酸在浓硫酸中硝化,其主要产品是1-硝基萘-4,8-二磺酸;在发烟硫酸中硝化,其主要产品则是2-硝基萘-4,8-二磺酸。带有强供电子基的芳烃,如苯甲醚、乙酰苯胺,在非质子化溶剂中硝化时,常生成较多的邻位异构体;而在可质子化的溶剂中硝化时,则得到较多的对位异构体。这是由于在可质子化溶剂中硝化时,电子富有的原子容易被溶剂化,从而增大了取代基的体积,使邻位进攻受到空间障碍。

某些添加剂也能够改变异构体的组成比例,如甲苯硝化时,向混酸中加入适量的磷酸,可增加对位异构体的比例。

(3) 温度 对于均相硝化反应,温度不仅影响生成异构体的相对比例和反应速率,而且还涉及安全生产问题。一般对于易硝化和易被氧化的活泼芳烃,如酚、酚醚、乙酰芳胺可在低温下硝化;而不易硝化的稳定芳烃,如硝基芳烃、磺基芳烃则应在较高温度下硝化。

对于非均相硝化反应,温度对芳烃在酸相中的溶解度、乳化液的黏度、界面张力和总反应速率都有影响。但由于非均相反应过程复杂,温度对其影响是不规则的。

硝化反应是强放热反应。用混酸硝化时,反应生成的水稀释硫酸还有稀释热放出。例如苯的一硝化反应,其总热效应达  $134\text{kJ/mol}$ 。所以在生产中要及时移出热量,严格控制硝化反应温度,这一点至关重要。否则温度过高会引起多硝化、氧化等副反应,严重时会发生硝酸大量分解,造成生产事故。因此在硝化设备中一般都带有夹套或蛇管等大面积的换热装置。

(4) 搅拌 大多数硝化过程属于非均相硝化,搅拌对非均相硝化十分重要。良好的搅拌不仅有利于两相的分散,增大两相接触面积,减少传质阻力,而且可以提高转化率。

在硝化过程中,特别是在间歇硝化反应的加料阶段,停止搅拌或由于搅拌器桨叶脱落而导致搅拌失效是非常危险的。因为这时两相会很快分层,大量活泼的硝化剂在酸相积累,一旦搅拌再次开动,就会发生激烈反应,瞬间释放大量的热,使温度失去控制,从而导致事故发生。

因此要求在硝化设备上配有自控装置，一旦设备停止搅拌或温度超过规定范围就报警，并自动停止加料。

(5) 相比与硝酸比 相比是指混酸与被硝化物的质量比，也称酸油比。非均相硝化选择适当的相比十分重要。增大相比，被硝化物在酸相中的溶解量增大而容易分散，有利于提高反应速率；但是相比过大，设备生产能力下降，废酸量增多，相比太大时反应初期酸的浓度太高导致反应激烈，温度不易控制。在生产中采用定量循环部分废酸的办法来调节相比，有利于反应热的分散和传递。

硝酸比是指硝酸和被硝化物的物质的量，也叫硝酸过量百分率。若使硝化反应进行完全，硝酸的实际用量往往高于理论量。通常，当用混酸作硝化剂时，对于易硝化的物质硝酸过量1%~5%，对于难硝化的物质则应过量10%~20%。20世纪70年代开发的绝热硝化法是使芳烃过量的一种方法，其特点是硝酸利用率高，并且能降低多硝基物的生成，该工艺已越来越受到人们的重视。

(6) 硝化的副反应 硝化过程若副反应多，则产品收率低，分离精制费用增加，产品质量低，同时还会增加不安全生产因素和造成环境污染。

在副反应中，影响最大的是氧化副反应。活泼芳烃较易发生氧化副反应，主要生成硝基酚。例如，甲苯硝化时副产硝基甲酚，萘硝化时副产2,4-二硝基萘酚等。硝化过程中另一主要的副反应是生成有色络合物，该络合物的生成可使反应在后期接近终点时，出现硝化液颜色变深、发黑发暗的现象。其原因一般是硝酸用量不足。这可用在45~55℃下及时补加硝酸的办法将络合物破坏掉。

许多副反应的发生是因为体系中存在氮的氧化物，因此生产中应设法减少氮氧化物的含量，严格控制反应条件，以防止硝酸分解，减少副反应的发生。

## 二、硝化方法

硝化方法按不同的分类方法有间歇和连续方法或气相、气-液相、液相硝化方法。对每一个工艺过程，根据生产方式和被硝化物的性质不同，都有不同的工艺要求和操作方法。

### 1. 混酸硝化

工业上芳烃的硝化常用混酸作硝化剂。其优点是硝化能力弱，反应速率快，产率高；硝酸用量接近理论量，硝化后废酸可回收利用；硫酸的比热容大，可吸收硝化反应热，且硫酸还能溶解有机物，使硝酸与被硝化物接触好，有利于反应顺利进行。

对不同的硝化过程，要求混酸有适当的硝化能力。硝化能力弱，反应慢且反应不完全；硝化能力太强，易发生多硝化副反应，且硫酸耗量增大。目前常用来表示混酸硝化能力的技术指标有两种，即硫酸脱水值和废酸计算浓度。有关计算方法可参阅其他文献，此处不作赘述。混酸硝化的过程如图1-1所示。妥善处理硝化后的废酸是硝化生产要解决的重要问题。废酸中含有大量硫酸及少量未反应的硝酸和硝基化合物，通常是利用原料芳烃先在一定温度下对废酸进行萃取，再加以脱硝，然后蒸发浓缩，使硫酸的质量分数增到92.5%~95%后，再用于配制混酸。

### 2. 硝酸硝化

硝酸硝化的优点是不需要处理废酸，且硝酸浓度越高，硝化反应进行得越好，副反应越少，但反应生成的水会使硝酸浓度降低，故生产上必须解决保持硝酸浓度的问题。常采用的方法是让硝酸过量许多倍。硝酸硝化的方法有气相法、液相法和高分子薄膜法。由于单独使用硝酸硝化对设备要求高，设备投资大，故目前工业上应用得并不普遍。

### 3. 氮的氧化物硝化

由于传统的混酸硝化存在废酸浓缩问题，硝酸硝化又存在设备腐蚀和安全问题，近来以氮

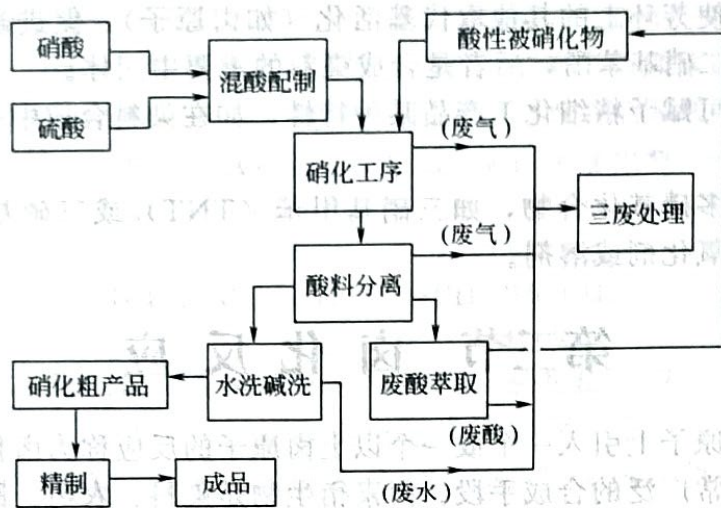


图 1-1 混酸硝化的过程

的氧化物为硝化剂的研究很受重视，并已取得一定成绩，只是目前还未能付诸工业化生产。

#### 4. 有机硝酸酯硝化

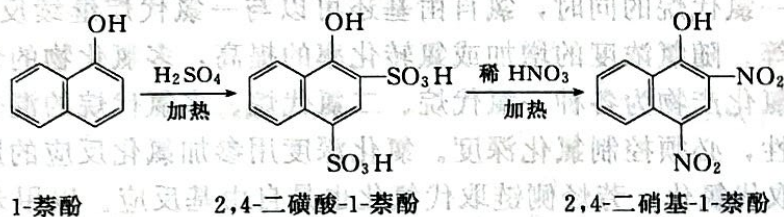
单一的有机硝酸酯没有硝化能力，硝化反应必须在酸性介质或碱性介质中进行。例如甲苯与乙酰硝酸酯混合，在搅拌下逐渐加入浓硫酸，保持反应温度在 40℃，得到一硝基甲苯的收率接近理论量。但应注意的是纯乙酰硝酸酯易发生剧烈爆炸，故严禁制取和使用纯乙酰硝酸酯。

#### 5. 硝酸与磺酸离子交换树脂硝化

该法是以硝酸和磺酸离子交换树脂混合物为硝化剂。例如，甲苯用该法硝化，与其他方法相比，所得到的对硝基甲苯比例更高。

#### 6. 间接硝化法

(1) 磺酸基的取代硝化 处在活化位置的磺酸基很容易被硝基取代，利用此性质来制备所需要的硝基化合物，比无磺酸基的直接硝化法更为有利。酚类化合物用该法可以减少副产物。例如，2,4-二硝基萘酚的制备。



当由 α-萘酚直接硝化时，很难获得质量好的二硝基萘酚，主要是容易发生氧化副反应。

(2) 重氮基取代硝化 芳烃的重氮盐用亚硝酸钠处理，可分解生成芳烃硝基化合物。



一些特殊取代位的硝基化合物可采用此法硝化，如邻二硝基苯和对二硝基苯的制取均可用此法。

### 三、硝化反应在精细化学品生产中的应用

硝化反应是精细化学品生产中重要的单元反应之一，其应用范围极广，芳烃、烷烃、烯烃及它们的胺、酰胺、醇等衍生物可在适当的条件下进行硝化。其主要用于以下方面。

硝化反应是制备氨基化合物的一条主要途径。例如由苯硝化制硝基苯，硝基苯再还原制取苯胺，苯胺在农药、医药和染料工业中都有广泛的应用；用混酸进行甲苯的连续二硝化，制二

硝基甲苯，二硝基甲苯是制二异氰酸酯的重要中间体，后者用于制聚氨酯泡沫塑料。利用硝基的极性，使芳环上的其他取代基活化（如卤原子），促进亲核取代反应。例如由2,4-二硝基氯苯制2,4-二硝基苯酚，后者是合成染料的重要中间体。利用硝基的极性，可赋予精细化工产品某种特性，如在染料合成中引入硝基，常常可以加深染料的颜色。

此外，有的芳香族多硝基化合物，如三硝基甲苯（TNT）或三硝基苯酚是烈性炸药。有的硝基化合物还可用作氧化剂或溶剂。

### 第三节 卤化反应

向有机分子中的碳原子上引入一个或一个以上卤原子的反应称为卤化反应。卤化是在制备卤素衍生物中的应用非常广泛的合成手段。卤素衍生物是染料、农药、医药、香料的重要中间体。在某些精细化工产品中引入卤素，可改进产品性能。例如，含氟氯嘧啶活性基的活性染料，具有优异的染色性能。

引入卤原子的方法主要是加成和取代。卤族元素F、Cl、Br、I中，各元素性质相近，但其化学活性存在着较大差异，故在卤化方法上也有很大区别，下面分别予以介绍。

#### 一、氯化

##### 1. 氯化剂

氯化反应最重要的氯化剂是氯气，也可采用盐酸加氧化剂、光气、硫酰氯等化合物作氯化剂。

##### 2. 取代氯化

取代氯化是合成有机氯化物最重要的途径，主要包括脂肪烃取代氯化、芳烃侧链取代氯化及芳环取代氯化。被取代的氢的位置与C—H键断键的能量有关，其能量顺序如下：



而取代氢的相对活泼性顺序正好相反。

(1) 脂肪烃的取代氯化 脂肪烃的取代氯化为自由基反应，包括链引发、链传递、链终止三步。烷烃氯化生成一氯代烷的同时，氯自由基还可以与一氯代烷继续反应，生成二氯代烷、三氯代烷、四氯代烷等。随氯浓度的增加或氯转化率提高，多氯化物的含量将逐渐增加。由于上述的反应特点，氯化产物为各种一氯代烷、二氯代烷、多氯代烷的混合物。工业生产中为提高一氯代烷的选择性，必须控制氯化深度。氯化深度用参加氯化反应的原料百分数表示。

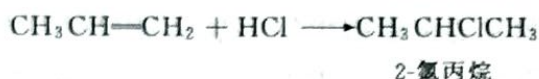
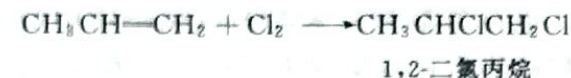
(2) 芳烃侧链的取代氯化 芳烃侧链取代氯化也是自由基反应。以甲苯侧链氯化为例，其产品有苯氯甲烷也称之为苄基氯（ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$ ），苯二氯甲烷（ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCl}_2$ ）和苯三氯甲烷（ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_3$ ）。苄基氯是常用的烷基化剂。苯二氯甲烷和苯三氯甲烷可以用来制苯甲醛和苯甲酰氯，它们是合成香料、染料等的重要中间体。由于其属于自由基反应，在生产中要求被氯化的原料尽可能纯净，且要求采用搪瓷、搪玻璃或衬镍的设备。另外，进行侧链氯化时，能产生环上加成氯化副反应，低温时尤为明显，因此一般侧链氯化均在高温下进行。

(3) 芳环上的取代氯化 芳环上的取代氯化是在催化剂存在下，芳环上的氢原子被氯原子取代的反应，通常是以路易斯酸为催化剂，如 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 等，向芳烃中通入氯气进行的。芳香化合物的性质对氯化条件和产物组成有直接影响。而对胺类和酚类的氯化，则不需要加催化剂，反应可以在水介质中室温条件下完成。多数氯化反应是在溶剂存在下完成的。除原料和产物在反应温度下都是液态、可直接进行氯化外，在进行氯化时选择适当的介质亦十分重要，较常用的介质有水、硫酸和有机溶剂。



### 3. 加成氯化

(1) 烯烃的加成氯化 烯烃与卤素或卤化氢加成，是制备卤代烷的一种方法。加成氯化是在溶剂存在的条件下进行的。当烯烃与氯反应时，氯原子与双键的两个相邻碳原子连接；若与氯化氢作用，则服从马尔科夫尼科夫 (Markovnikov) 规则，即卤原子连接在含氢较少的不饱和碳上，氢加到双键另一端的不饱和碳原子上，并常以  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$  或  $\text{ZnCl}_2$  为催化剂。例如：



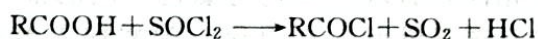
由乙烯氯化制 1,2-二氯乙烷，有液相法和气相法。液相法是以产物二氯乙烷为介质，以  $\text{FeCl}_3$  为催化剂，于  $40^\circ\text{C}$  进行反应。气相法是在铜或铁的存在下，于  $80\sim 100^\circ\text{C}$  进行气相反应。将乙烯、氯化氢和空气在高温下一同通过  $\text{CuCl}_2/\text{KCl}$  催化剂，使氯化氢氧化成氯，随之发生氯化反应。该方法称为氧氯化法，该法是目前制备 1,2-二氯乙烷的重要工业方法。

(2) 苯环的加成氯化 苯环的加成氯化是通过在光照下产生氯自由基而实现的。它与侧链取代氯化的主要区别是苯与氯自由基反应时，一般不会停止在中间阶段，即当自由基的攻击一旦破坏了环的芳香性，反应便会迅速进行下去，直到生成六氯环己烷为止。

### 4. 取代已有取代基的氯化

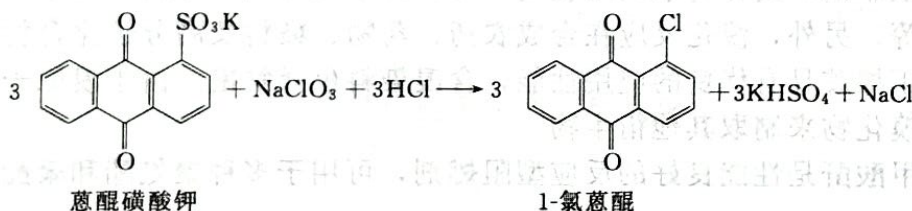
利用卤原子取代已有取代基是合成有机卤化物的另一条重要途径。可被取代的基团较多，常见的有羟基、磺酸基、硝基和重氮基等。

(1) 取代羟基 醇羟基、酚羟基和羧羟基都能被氯取代，但后两者需用较强的氯化剂。常用的氯化剂有  $\text{HCl}$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{POCl}_3$ 、 $\text{COCl}_2$  等。氯化亚砷 ( $\text{SOCl}_2$ ) 是进行醇羟基取代的优良卤化剂。另外，用  $\text{SOCl}_2$  与  $\text{PCl}_3$  或  $\text{PCl}_5$  与羧酸反应是制取酰氯最常用方法。



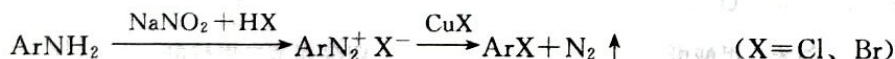
在用氯化亚砷作氯化剂时，反应生成的副产物都是气体，容易从酰氯中除去；同时氯化亚砷的沸点低，未参与反应的可以蒸馏回收，故在生产上被广泛采用。

(2) 取代磺酸基 蒽醌磺酸的稀盐酸溶液与氯酸盐作用，磺酸基可被氯取代，工业上常采用这一方法制 1-氯蒽醌以及由相应的蒽醌磺酸制备 1,5-二氯蒽醌和 1,8-二氯蒽醌。该反应速率较慢，但在光或引发剂的存在下可加快反应速率。



(3) 取代硝基 间二硝基苯在  $222^\circ\text{C}$  时与氯反应可制得间二氯苯，由于属自由基反应，故通氯的反应器应当是搪瓷或搪玻璃的。若反应在铁制容器内进行，由于生成的  $\text{FeCl}_3$  为极性催化剂，将使离子型反应与自由基型反应同时发生，会得到一部分环上取代氯化产物。

(4) 取代重氮基 用卤原子取代重氮基是制取芳香卤化物的方法之一。先由芳胺制取重氮盐，再在亚铜盐催化剂作用下得到卤化物，该反应称作桑德迈耶尔 (Sandmeyer) 反应。



在反应过程中同时有偶氮化合物和联芳基化合物生成，芳香氯化物的生成速率与重氮盐及一价铜的浓度成正比。增加氯离子浓度可减少副产物生成。

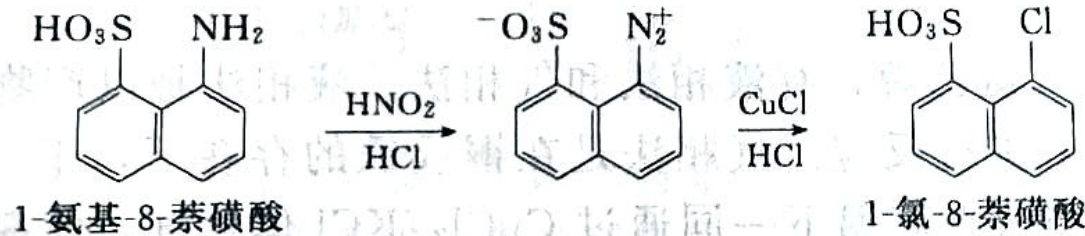
### 5. 氯化反应在精细化学品生产中的应用

卤化反应在染料、医药、农药等有机合成中占有重要地位。在卤化反应中氯化反应是应用

最广的。例如，石蜡氯化是脂肪烃取代氯化的一个重要应用，其中氯含量为12%~14%的氯化石蜡，是由煤油或石油中的 C<sub>12</sub>~C<sub>16</sub> 馏分氯化得到的，用于合成烷基芳基磺酸盐型表面活性剂；液体氯化石蜡的氯含量在 40%~49%，用作塑料的增塑剂和润滑油的添加剂；固体氯化石蜡的含氯量在 70%~72%，用作塑料和合成橡胶的阻燃添加剂。

芳环的取代氯化是合成芳烃氯衍生物的重要方法。例如，苯氯化制氯苯是制农药、染料和其他有机产品的重要中间体，也可作溶剂。苯酚的氯化产物中最重要的是 2,4-二氯苯酚和五氯苯酚，前者是制备除草剂和植物生长激素的中间体，后者及其钠盐被广泛用作抗菌剂。

用卤原子置换重氮基制得的重要卤素衍生物 1-氯-8-萘磺酸是合成染料硫靛黑的中间体。



## 第七节 烷基化反应

在有机化合物分子中的碳、氮、氧等原子上引入烃基的反应称为烃基化反应。所引入的烃基包括烷基、烯基、炔基、芳基等。其中最为重要的是引入烷基，即烷基化反应，尤其以甲基化、乙基化和异丙基化最普遍。广泛的烷基化定义还包括在有机化合物分子中的碳、氮、氧原子上引入羧甲基、羟甲基、氯甲基、氰乙基等基团的反应。

### 一、烷基化

#### 1. 芳环上的 C-烷基化

在催化剂作用下，用卤烷、烯烃等烷基化剂直接将烷基接到芳环上的反应称为 C-烷基化反应，亦称为傅-克（Friedel-Crafts）烷基化反应。



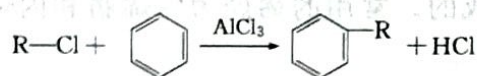
(1) C-烷基化剂 C-烷基化反应中常用的烷基化剂有卤烷、烯烃和醇类，有时也用醛、酮、环烷烃等。不能用卤代芳烃（如氯苯）等代替卤烷，因为连接在芳环上的卤原子反应活性较低，不能进行烷基化反应。

烯烃是常用的烷基化剂，广泛用于工业上芳烃、芳胺和酚类的 C-烷基化。常用的烯烃有乙烯、丙烯、长链  $\alpha$ -烯烃。

醇、醛和酮都是反应能力较弱的烷基化剂，它们只适合于活泼芳香族衍生物的烷基化。醛、酮常用于合成二芳基或三芳基甲烷衍生物。

(2) 催化剂 C-烷基化反应是在催化剂存在下进行的。经常采用的催化剂有路易斯酸、质子酸、酸性氧化物。其中无水三氯化铝是在各种 Friedel-Crafts 反应中使用最广泛的催化剂。

(3) 反应原理 用各种烷基化剂进行的 C-烷基化反应都属于芳香族亲电取代反应。催化剂的作用是使烷基化剂强烈极化，成为活泼的亲电质点，这种亲电质点进攻芳环生成  $\sigma$  络合物，再脱去质子而变成最终产物。以卤烷烷基化的反应为例，其反应如下：



烷基是供电子基团，芳环上引入烷基后因电子云密度增加而被活化，有利于其进一步反应生成二烷基芳烃，甚至多烷基芳烃；但另一方面引入烷基后会产生空间效应，阻碍着第二个烷基化剂的进攻。两种效应的综合结果与催化剂种类和反应条件有关。为了减少二烷基和多烷基化物的生成，必须选择适宜的催化剂和反应条件，其中重要的是控制反应原料芳烃和烷基化剂的用量比，常使用芳烃过量较多，反应后再加以回收利用的方法。

C-烷基化反应是可逆反应，当芳烃过量多时，有利于多烷基芳烃向单烷基芳烃转化。利用这一性质，可以使多烷基芳烃与过量芳烃反应，生成单烷基芳烃，以增加单烷基芳烃的总收率。

## 2. 氨或胺上的 N-烷基化

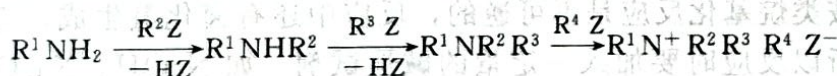
氨、脂肪族胺或芳香族胺中氨基的氢原子被烷基取代，或者通过直接加成而在氮原子上引入烷基的反应，均称为 N-烷基化反应。例如



(1) N-烷基化剂 取代型烷基化剂有醇、醚、卤烷和强酸酯类，如甲醇、乙醇、氯甲烷、碘甲烷、硫酸二甲酯等；加成型烷基化剂有烯烃衍生物和环氧化合物，如丙烯腈、丙烯酸、环氧乙烷、环氧氯乙烷等；缩合-还原型烷基化剂是醛和酮。

(2) 反应原理 N-烷基化反应分为取代型、加成型和缩合-还原型三种。

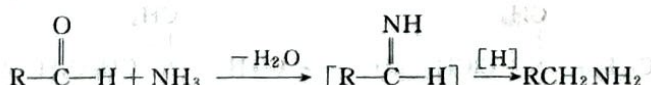
取代型离去基团 (Z) 主要是卤素离子、羟基和强酸的酸根。



加成型反应如下：



缩合-还原型反应如下：



## 二、烷基化方法

### 1. 烯烃的烷基化

(1) C-烷基化 以丙烯和苯生产异丙苯为例，丙烯为烷基化剂，所用的催化剂是三氟化