

反应-结晶法生产对甲苯磺酸

徐 亮, 俞迪虎, 陈新志

(浙江大学材料与化学工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 运用部分结晶选择性原理制备对甲苯磺酸。甲苯与浓硫酸在甲苯沸腾回流(110 ℃)的条件下反应 5 h 后在 80 ℃ 下加水使对甲苯磺酸结晶水合物从磺化混合液中析出, 而间位和邻位两种异构物留在体系中, 补充原料后继续反应, 体系重新达到化学平衡状态, 再析出产品。如此循环反应-结晶过程, 即抑制了新的间位和邻位异构物进一步产生, 又使较纯的对位产物分离出体系。优化了工艺条件, 结果表明, 该生产工艺路线为硫酸定量反应, 无废酸或甲苯排放, 产品纯度大于 98%, 循环反应 8 次, 收率可达 90% 以上。对于高选择性生产对甲苯磺酸和清洁磺化过程具有重要的意义。

关键词: 甲苯; 磺化; 对甲苯磺酸; 合成

中图分类号: TQ 218

文献标识码: A

文章编号: 0367-6358(2004)12-0647-03

Preparation of *p*-Toluenesulfonic Acid

XU L iang, YU D i-hu, CHEN X in-zhi

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Zhejiang Hangzhou, 310027, China)

Abstract: *p*-Toluenesulfonic acid was prepared by the reaction-crystallization method. It was formed when toluene and sulfuric acid were refluxed at 110 ℃. At the end of the reaction the mixture was cooled to 80 ℃ and water was added. The monohydrate *p*-toluenesulfonic acid was crystallized while the *o* and *m*-isomers remained in the solution. Then, the reagents were added again and the reaction was recycled. This process does not discharge waste acid or toluene, and the yield and purity of the product reaches 90% and 98%, respectively.

Key words: toluene; sulfonation; *p*-toluenesulfonic acid; synthesis

对甲苯磺酸为白色单斜晶体, 可燃。易溶于醇, 醚和水。熔点 107 ℃, 沸点为 140 ℃ (2.67 kPa)。具有中等毒性。是医药, 农药, 染料及有机合成等工业的重要中间体原料, 也是酯化反应的良好催化剂和铸造树脂的固化剂。

目前, 国内对甲苯磺酸的生产, 主要是甲苯的直接磺化, 磺化剂有硫酸, 三氧化硫, 氯磺酸。根据磺化时甲苯的状态, 可分为气相磺化法和液相磺化法^[1]。在甲苯磺化时, 生成对甲苯磺酸的同时, 伴有邻间位产物生成。工业生产中, 一般采用控制反应温度来影

响三种异构体的分布比例。选择适当反应温度使反应向有利于生成对位产品的方向进行, 以提高反应转化率, 收率只在 60% 左右, 纯度只有 90% 左右^[2], 必须对磺化产品进行精制, 才能得到高纯度的对甲苯磺酸, 如真空精馏法, 水稀释法, 苯-乙醇法等, 但这些方法势必产生大量的间位和邻位异构体的废料, 污染大, 收率低, 成本高。

若能控制反应体系, 减少副产物的产生, 则可以从根本上解决以上问题。奥村学等研究了反应-结晶法生产对甲苯磺酸的方法^[3], 但该专利的后处理过

收稿日期: 2003-08-25; 修回日期: 2003-12-01

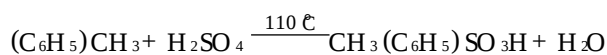
作者简介: 徐 亮(1980~), 男, 硕士生, 主要从事精细化工有机合成的研究

于复杂,生产周期延长。本文对此提出了改进的方法,设计了一套更高效的高纯度对甲苯磺酸的工艺路线,经多次正交实验,找到了最佳制备条件,得到了含量在 98% 以上的对甲苯磺酸,并使循环 8 次的总收率提高到 90% 以上,具有重要的理论和实际意义。

1 原理

在过量且沸腾的甲苯中滴加浓硫酸,甲苯蒸汽通过冷凝分水装置将反应生成的水分离,保持较高的硫酸浓度,维持一定的磺化速度,并抑制逆向的水解反应。

主反应



生成邻、间、对三种异构物,其中对位占 85%,而磺化反应是一个可逆反应,一定温度下达到化学平衡时,体系中的三种异构体的比例是定值^[4]。根据三种异构物在反应体系中的含量不同,控制在合适的温度下,加入适量的水,使部分对甲苯磺酸形成一水合物而析出结晶。当大部分对甲苯磺酸水合结晶物被移出体系后,剩余对甲苯磺酸,及邻位和间位异构物留在体系中,参与下一次平衡。从表观上来看,使得以后加入的反应剂完全生成对位产物。

在反应进行时,应将生成的水除尽,否则影响产品的品质。同时在过滤产品结晶物时,应注意温度的控制。防止磺化混合物中邻间位异构物的析出。操作过程流程图如图 1 所示。

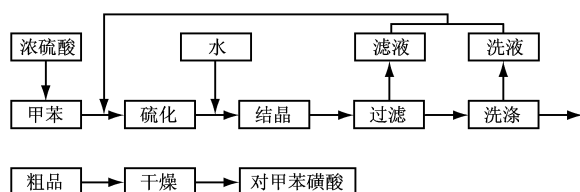


图 1 反应-结晶法生产对甲苯磺酸流程图

品质检测的方法:对可能含有水,硫酸的甲苯磺酸的纯度测定,在气相色谱分析前须先行转化为更易挥发或极性较少的化合物。可以和原甲酸三乙酯反应制得对甲苯磺酸酯。加试剂前样品中的水在甲苯中共沸除去,酯化物直接进样分析^[5]。气相色谱分析图见图 2。

2 原料、仪器设备和分析方法

2.1 原料

硫酸:化学纯,98%,浙江巨化集团公司试剂厂;甲苯:化学纯,≥99.5%,杭州化学试剂有限公司;自制蒸馏水。

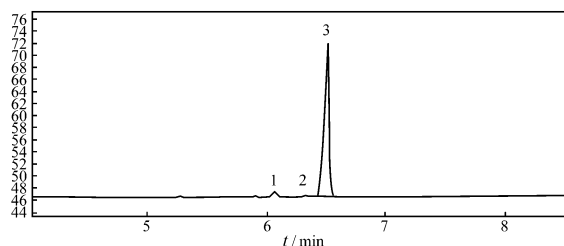


图 2 甲苯磺酸的色谱图

1、2、3 分别是邻、间、对甲苯磺酸。

2.2 仪器设备

套式恒温器:TC-15,浙江新华医疗器械厂;自动双量纯水蒸馏器:D1810c,上海申胜生物技术有限公司;真空干燥箱:DZF-6050,上海精宏实验设备有限公司;强力电动搅拌机:JB90-D,上海标本模型厂。带有搅拌、滴液、回流脱水、加热-控温的玻璃反应器一套。气相色谱:GC7890 II,上海天美公司;熔点仪:WRR,上海物理光学仪器厂。

3 实验过程

在带有搅拌,回流,滴液漏斗,温度计的四口烧瓶中加热 322 g 的甲苯至沸腾,1 h 内滴加 98% (质量分数)的浓硫酸 100 g 后继续加热,用甲苯蒸汽将反应生成的水和浓硫酸中的水带走,甲苯冷凝回流。当回流液中不再分出水时,终止反应,约 5 h。

将磺化混合物 1 h 匀速冷却到 80 ℃,一边搅拌一边滴加 10 g 的水,形成晶体析出,固液充分搅拌后,趁热过滤,并用 80 ℃的甲苯淋洗,得白色滤饼,经真空干燥后,即得对甲苯磺酸晶体,滤液洗液合并后,补充甲苯到 322 g,53 g 浓硫酸,其他条件相同,重复反应。除第一次外,以后每次加入 53 g 浓硫酸,如此循环。

4 主要影响因素及正交试验

在该反应体系中,影响对甲苯磺酸的品质和收率的因素有:磺化剂用量,磺化时间,磺化温度,晶体析出温度,加入生成结晶的水的量,其中,磺化时间,加入结晶水量,晶体析出温度,这三个因素对结果的影响需要从实验来确定,其它两个因素定为磺化剂用量(摩尔比 3.5:1)和磺化温度(110 ℃)较合适。为了准确获得合适的条件数据,采用正交试验方法。

正交试验结果见表 1,投料:甲苯 332 g,硫酸 100 g,110 ℃下进行磺化。

根据正交试验的极差分析,影响较大的因素依次为:加入水的量,对甲苯磺酸析出时温度,磺化反应的时间。为了获得更准确的结果,防止偶然性的出现,进行平行验证试验,见表 2。

表 1 第一次正交试验L 9(3³)

实验号	因素				
	时间/h	温度/℃	水的质量/g	产量/g	纯度/%
1	4	60	10	93	94 0
2	4	70	11	90	88 3
3	4	80	11 7	95	96 8
4	5	60	11	102	93 5
5	5	70	11 7	95	97 9
6	5	80	10	97	98 1
7	6	60	11 7	112	89 4
8	6	70	10	98	96 2
9	6	80	11	92	95 6
k ₁	278 6	2769	288 1		
k ₂	289 5	282 6	277 1		
k ₃	281 2	289 8	283 8		
K ₁	92 8	95 3	96 0		
K ₂	96 5	94 2	92 5		
K ₃	93 7	96 6	94 6		
极差 R	3 7	4 3	3 5		

表 2 优惠条件试验¹⁾

实验号	时间/h	温度/℃	水的质量/g	产量/g	纯度/%
10	5	80	10	98	98 5
11	5	80	10	100	98 4
12	5	80	10	97	98 8
13	5	60	10	102	98 2

1) 由优惠条件试验得出最佳条件: 加入水的量 10g, 析出时的温度 80 ℃, 磺化反应的时间 5 h。

从理论上, 循环反应的次数越多, 总的收率越高。但是随着循环反应次数的增加, 甲苯的氧化产物和其他副产物在体系中不断积累, 导致反应体系条

件恶化, 影响了产品的纯度。在保证产品纯度的前提下尽可能增加循环反应的次数, 经过实践论证, 在以上的实验条件中, 循环 8 次, 则效果最佳, 总的收率可达到 90% 以上。

5 结论

运用反应-结晶法生产对甲苯磺酸, 硫酸的用量大大减少, 避免了废酸的排放, 该反应在 110 ℃ 下反应, 使用定量的硫酸, 相对于传统工艺条件更温和。可知, 这套工艺路线可以在较短的生产周期内, 使进行循环反应的总收率达到 90% 以上, 较少副产物产生, 且反应完全, 无废酸排放, 有利于环境保护。同时, 通过简单的过滤和洗涤等过程, 就可以得到纯度为 98% 以上的, 主要杂质为邻间位异构物的对甲苯磺酸, 呈白色片状晶体。该工艺路线对于开发环保型的磺化过程有重要的现实意义, 对于反应的选择性控制也具有参考价值。

参考文献:

[1] Trujillo J I, Gopalan A S Facile esterification of sulfonic acids and carboxylic acids with triethylorthoacetate[J]. Tetrahedron Letters, 1993, 34 (46): 7355-7358

[2] 熊 刚 气相磺化法研制对甲苯磺酸[J]. 泸天化科技, 2001, 3; 243-245

[3] Manabu O, Futoshi N, Teruo Y. The method of manufacture p-toluenesulfonic[P]. JP. Kokai: 01 261 359 [89261359], CA 122: 138749p

[4] 姚蒙正, 程佰柏, 王家儒 精细化工产品合成原理(第二版)[M]. 北京: 中国石化出版社, 1999 227-228

[5] Napolillo A M, Castels R C, A rancia E L, et al Determination of toluenesulfonic acid isomers by gas chromatography[J]. Chromatographia, 1988, 25 (7): 618-620

(上接第 658 页)

2-甲基-6-硝基苯胺为起始物制备 2-氨基-6-甲基苯甲酸的关键步骤, 在重氮化反应中, 2-甲基-6-硝基苯胺与盐酸的最佳摩尔比为 1 2 2 在 Sandmeyer 氰化过程中必须严格控制反应温度, 在室温反应 3 h 后, 升温至 60 ℃ 反应 30 min 氰化过程收率最佳。

(2) 所设计的四步反应都是经典反应, 易于实施工业化。每步反应的收率都较高, 总收率达 38 1%。

参考文献:

[1] Nishi S, Komatsu M, Ueda R. Process for producing isatoic anhydrides[P]. US: 5 981 749, 1999

[2] Bartoli J, Tundo E, Anguita M. New pyrimidone derivatives with antifungal activity [P]. EP: 0 783 501B9, 2001

[3] Sadhn C, Treiberg J, Dick K. Inhibitors of human phosphatidylinositol 3-kinase delta[P]. US: 6 518 277, 2003

[4] Newman M S, Karnnan R. Reactions of 3-methylbenzyl with 2-substituted furans steric effects[J]. J Org Chem, 1976, 41 (21): 3356-3359