第 38 卷第 3 期　　河北科技大学学报　　Vol. 38, No. 3
2017 年 6 月　　Journal of Hebei University of Science and Technology　　June 2017

文章编号:1008-1542(2017)03-0255-08　　**doi:10. 7535/hbkd. 2017yx03007**

对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯合成工艺研究进展

冯　雪[1],张丽娜[2],陈焕章[1,3]

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄　050018;2. 河北科技大学图书馆,河北石家庄　050018;3. 河北省药用分子化学重点实验室,河北石家庄　050018)

摘　要:乙烯砜型活性染料市场应用前景广阔,对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯(对位酯)是合成乙烯砜型活性染料的重要中间体,研究并探索其合成工艺非常重要。综述了以乙酰苯胺、对硝基氯苯等为起始原料合成对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯的工艺路线,指出了各种工艺路线的优缺点及改进方法,对每条工艺路线作出了客观评价。在对合成对位酯中间体酯化方法进行综合分析的基础上,指出了对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯的发展前景:重视新路线的开发,采用清洁工艺和新技术,大力发展优势产品,加快染料中间体的发展速度,向高附加值产品方向发展。

关键词:染料;对位酯;硫酸酯;乙酰苯胺;对硝基氯苯

中图分类号:TQ612.1　　**文献标志码:**A

Research progress in synthetic technology of *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone

FENG Xue[1], ZHANG Lina[2], CHEN Huanzhang[1,3]

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. Library, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 3. Hebei Key Laboratory of Molecular Chemistry for Drug, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: The *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone is one of the most important intermediates of vinyl-sulfone reactive dyes, and the demanded quantity increases gradually. The synthetic routes of *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone using acetanilide, *p*-nitrochlorobenzene, etc. as raw materials are reviewed. The advantages and disadvantages and improved method of various kinds of synthetic routes are introduced, the objective evaluation is made for each synthetic route, and the esterification for synthesis of the intermediates of β-hydroxyethylsulfone esterification is analyzed. The prospect of *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone is forecasted: Attaches great importance to the development of new routes, uses clean technology and new technology, develops the competitive products, speeds up the development of dye intermediates, and develops high value-added products.

收稿日期:2017-03-21;修回日期:2017-04-26;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省科技计划项目(15214705D)

第一作者简介:冯　雪(1990—),女,河北邢台人,硕士研究生,主要从事对位酯合成方面的研究。

通信作者:陈焕章教授。E-mail:chenhuanzhang@yeah.net

冯　雪,张丽娜,陈焕章.对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯合成工艺研究进展[J].河北科技大学学报,2017,38(3):255-262.

FENG Xue, ZHANG Lina, CHEN Huanzhang. Research progress in synthetic technology of *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2017,38(3):255-262.

Keywords: dye; *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone; sulfate; acetanilide; *p*-nitrochlorobenzene

对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯简称“对位酯”[1-2]，分子式为 $C_8H_{11}NO_6S_2$，是乙烯砜型活性染料的重要中间体之一[3-4]，需求量逐渐增加。活性染料在染色时能与纤维发生化学反应，其分子由2组分构成，一组分是母体染料，另一组分是与纤维反应的活性基。活性染料具有良好的特性[5-9]，是世界上重点发展和关注的一类染料，适用于新型纤维素产品的印染，可以采用经济的染色工艺和简便的染色操作即可获得高水平的各项坚牢性能，目前活性染料应用十分广泛。最近人们研制了多种活性染料废水的处理方法，比如微电解-催化氧化-吸附法[10]、臭氧氧化技术[11]等，废液、废水的处理也很方便。乙烯砜基具有很高的化学活性，其活性染料在生产及研究领域占据重要的地位。乙烯砜基的酯基形式较为稳定，最常用的是β-羟乙基砜硫酸酯。染色时，β-羟乙基砜硫酸酯在碱性条件下生成乙烯砜基团，该基团与纤维素纤维结合形成共价键。β-羟乙基砜硫酸酯基是暂时性水溶性的基团，能提高染料应用时的溶解度，且在染色时对纤维的亲和力较低，能够达到均染的效果。在活性染料中，对位酯既有重氮化组分的氨基，又有乙烯砜硫酸酯基反应性基团，染料的利用率、经济性都得到大幅度的提高[12-13]，对其合成路线进行深入研究意义重大。

1 对位酯的合成路线

1.1 乙酰苯胺路线

乙酰苯胺合成对位酯的工艺路线见图1。

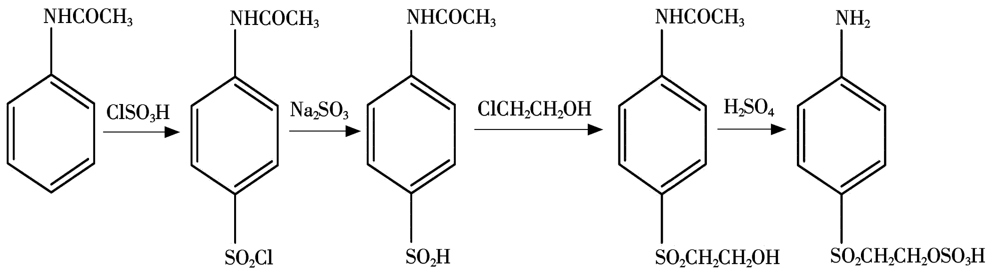


图1 乙酰苯胺合成对位酯的工艺路线

Fig. 1 Synthetic process route of *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone with acetanilide

该路线是初始生产对位酯的主要路线，以乙酰苯胺为原料，经过氯磺酸磺化、亚硫酸钠还原、与氯乙醇缩合、硫酸水解酯化得到对位酯。该路线存在如下不足之处：1)氯磺化阶段收率较低，需要大量加入氯磺酸，但反应后的回收很难，产生大量含酸废水，腐蚀设备；2)用氯乙醇作缩合剂，反应温度较高，氯乙醇易水解，副产物多，纯度偏低；3)氯乙醇的价格较高；4)使用干炒法酯化，产品质量波动大，能耗大[2-5]。

针对这些不足之处，很多研究人员对该路线进行了改进。邹晶等[14]针对该路线中的氯磺化阶段进行了改进，以乙酰苯胺为原料，通过氯磺酸磺化、五氯化磷氯化，合成对乙酰氨基苯磺酰氯。在氯磺化阶段加入溶剂氯仿，后期加入助剂氯化铵。实验结果表明：该工艺氯磺酸的用量降低了，较传统工艺收率有所提高。李工安等[15]也针对该路线的氯磺化阶段进行了改进，在反应后期加入硫酸钠，探讨了反应物物质的量比、反应温度、时间、溶剂和硫酸钠等因素对产率的影响，确定了最佳原料比，n(乙酰苯胺)∶n(氯磺酸)＝1∶4.3。改进后，氯磺化的收率得到明显提高，废弃物的排放量也得到了降低。胡章云等[16]改用连续磺化的方法，投料时将氯磺酸和熔融态的乙酰苯胺分别经雾化后接触进行反应，反应温度容易控制，避免了副产物对氯苯胺的产生；此外，原料乙酰苯胺转化率高，工艺操作简便，生产周期短，反应流程可控，人工需求量少，成本低。王利明等[17]以4-乙酰氨基苯磺酰氯为原料，与亚硫酸钠、小苏打、水等反应制备4-乙酰氨基苯亚磺酸，再与氯乙醇进行缩合反应制备4-(2-羟乙基砜)乙酰苯胺。结果表明，所采用方法获得的收率和纯度都有提高。国外相关专利也介绍了合成4-乙酰氨基苯亚磺酸的方法，将原料4-乙酰氨基苯磺酰氯加入到亚硫酸钠的水溶液中，搅拌，用氢氧化钠或硫酸水溶液调节pH值，然后经过滤、分离、洗涤、干燥等制得产品[18-20]。

乙酰苯胺路线是开发时间最长、工业化最久的路线，结合以上参考的文献可以看出研究学者都是通过加

入助剂或改变加料方式，对该路线的氯磺化阶段进行改进。虽然氯磺化阶段收率提高了，但是相比其他路线，本路线的反应条件苛刻，成本较高，产品的质量较差。目前人们对环境保护以及产品质量十分看重，使用乙酰苯胺路线生产对位酯的工厂将会愈来愈少。

1.2　环氧乙烷路线

环氧乙烷合成对位酯的工艺路线见图 2。

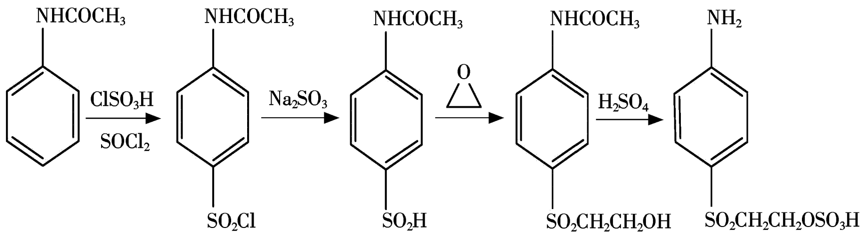


图 2　环氧乙烷合成对位酯的工艺路线

Fig. 2　Synthetic process route of *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone with oxirane

环氧乙烷路线是在乙酰苯胺路线的基础上经过改进，在氯化亚砜存在的条件下进行氯磺化，用环氧乙烷进行缩合反应。该路线的特点如下：1）氯磺酸磺化阶段，加入氯化亚砜，提高磺化率，降低氯磺酸的消耗，减少了酸性废水量；2）采用环氧乙烷作缩合剂，反应温度低，收率高，缩合物的产品质量有所提高；3）生产成本降低，环氧乙烷比氯乙醇经济[12-13]。一些研究人员对该路线也进行了改进研究：崔林[21]以苯胺为原料，经乙酰化，采用氯磺酸磺化时加入氯化亚砜，亚硫酸钠还原，环氧乙烷缩合，最后用浓硫酸液相酯化得到乳白色产品，对位酯氨基值为 98.02%，酯值为 96.78%，两值相差 1.24%，总收率为 69.42%（以苯胺计）；王国林等[22]在磺化反应中加入氯代抑制剂（发烟硫酸或三氧化硫），再加入氯化亚砜进行氯化反应，有效降低了副产物对氯苯胺的生成，然后用亚硫酸钠进行还原，与环氧乙烷进行缩合反应后，与硫酸进行酯化反应合成对位酯，整个反应的滤渣较少。

环氧乙烷路线是继乙酰苯胺路线工业化的路线，目前大多数企业运用该路线进行生产，产品收率较高。但是该路线与乙酰苯胺路线存在同样的缺点，氯磺化阶段产生废酸、废液。该路线中缩合阶段的反应易进行，是对乙酰苯胺路线改进的关键。

1.3　巯基乙醇路线

巯基乙醇合成对位酯的工艺路线见图 3。

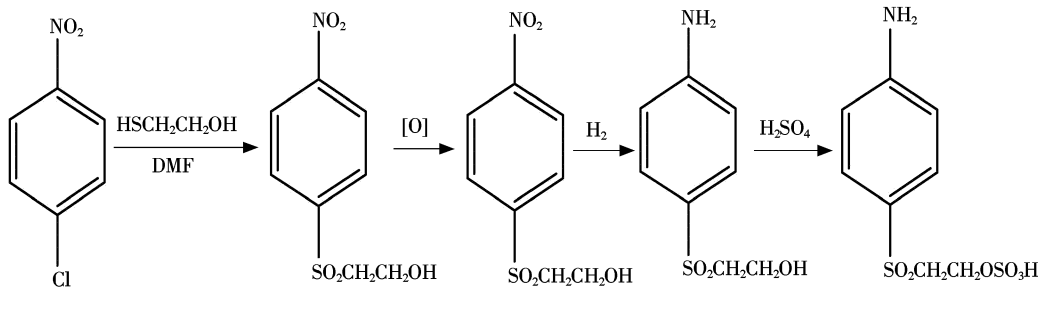


图 3　巯基乙醇合成对位酯的工艺路线

Fig. 3　Synthetic process route of *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone with mercaptoethanol

巯基乙醇路线是以对硝基氯苯为原料，与巯基乙醇缩合，再经氧化、还原、硫酸酯化得到对位酯。KOTERA 等[23-24]对该路线进行了研究，给出了每个阶段的详细控制条件。巯基乙醇路线原料成本低，对硝基氯苯的价格比乙酰苯胺价格低，但也存在一些缺点：如缩合反应使用 DMF 作为溶剂（价格高且有毒性）、废水中含有巯基乙醇（散发出刺激性气味）、采用加氢方法还原（虽然环保，但是投资比较大）[2-5]。许多人员对该路线进行了深入探究：田勇等[25]采用巯基乙醇路线，以对硝基氯苯和巯基乙醇为原料，经缩合、氧化、还原合成对-（β-羟乙基砜）苯胺，收率在 85%以上；张之翔等[26]对巯基乙醇路线中的还原阶段进行了研究，自

制 3%(质量分数)的 Pd/C 催化剂,在溶剂选择、催化剂用量、温度、压力、搅拌速率等方面得出最佳条件,并且对该阶段进行了反应机理的研究,探究了催化剂添加金属 Ba 对反应的影响;苗建三等[27]采用巯基乙醇路线合成对位酯,将对硝基氯苯与巯基乙醇缩合,用 H_2O_2 氧化,加氢还原,用硫酸进行酯化,产品收率达 85% 左右,副产物较少,废水减少到 1～2 t,此路线可降低生产成本;田勇等[28]将对硝基卤代苯和 β-巯基乙醇在溶剂中经缩合反应生成 4-硝基苯基-β-羟乙基硫醚,分离出溶剂、水和盐后,在水介质中加双氧水催化氧化生成 4-硝基苯基-β-羟乙基砜,再利用催化加氢技术将 4-硝基苯基-β-羟乙基砜的硝基还原成氨基,最后采用硫酸均相酯化得到 4-氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯。

研究人员对巯基乙醇合成对位酯的工艺进行了整个路线以及还原阶段催化剂方面的实验探究,得出了该路线的最佳反应条件。该路线已由河南新乡汇丰集团实现中试,有望实现工业化。建议在缩合阶段 DMF、巯基乙醇反应结束后进行蒸馏回收,以便下次使用。

1.4　硫醚氧化路线

硫醚氧化合成对位酯的工艺路线见图 4。

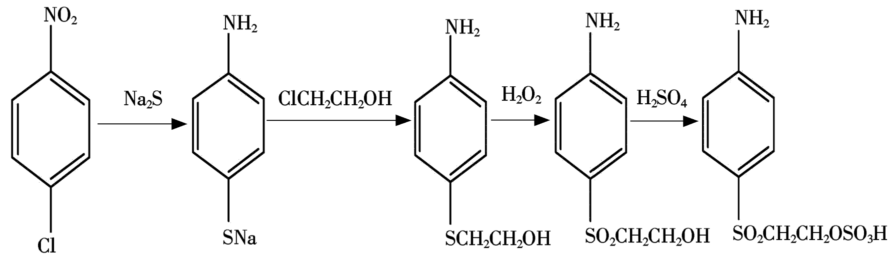


图 4　硫醚氧化合成对位酯的工艺路线

Fig. 4　Synthetic process route of *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone with sulfide oxidation

硫醚氧化路线是以对硝基氯苯为原料,经过取代、还原、缩合、氧化和酯化等反应最终得到对位酯。硫醚氧化路线存在着如下一些缺点:对硝基氯苯用硫化钠进行取代、还原,反应所需时间较长;若先发生还原反应则不能再发生取代反应,生成副产物对氯苯胺;反应体系是强碱性的,pH 值过高,在此环境下氯乙醇容易水解,不利于下一步缩合反应的进行[2-5]。张福辰等[29]用对硝基氯苯为原料,采用硫醚氧化路线合成对位酯,制备的中间体对氨基苯基-β-羟乙基硫醚收率为 82%,对氨基苯基-β-羟乙基砜收率为 92%,酯化得到的对位酯收率为 96%;刘飞等[30]对合成对氨基苯硫酚阶段的工艺进行了改进,使用多硫化钠作为取代还原的反应试剂,在取代温度为 90 ℃、反应 5 h 和还原温度为 150 ℃、反应 3 h 的条件下,产率为 85.4%,产品外观为白色粉末,熔点为 39.1～40.9 ℃;刘飞等[31]还对硫醚氧化路线进行了改进,在对氨基苯基-β-羟乙基硫醚氧化之前,用乙酸酐将对氨基苯基-β-羟乙基硫醚乙酰化,使氨基在之后的氧化过程中不被氧化,产物的氨基值高达 98.24 %,酯值高达 96.14 %,产品外观为乳白色,以硝基氯苯计总产率可达 61.26%;章文刚等[32]公开了一种对氨基苯基-β-羟乙基硫醚的制备方法,在催化剂作用下,将硫化钠、硫氢化钠与对硝基氯苯混合,进行亲核取代反应和硝基还原反应,经后处理制备得到对氨基苯硫酚钠,再将对氨基苯硫酚钠与环氧乙烷进行反应,得到对氨基苯基-β-羟乙基硫醚。

硫醚氧化路线在合成对氨基苯硫酚阶段不同的研究学者采用的取代还原剂略有不同,原理都是 S_x^{2-} 水解生产 HS^-,HS^- 取代 Cl^-,再用 S_x^{2-} 还原 NO^{3-}。但是这些研究中都没有严格控制取代、还原的界限,反应中会不可避免地产生副产物对氯苯胺。建议取代阶段直接使用硫氢化物,不用水解产生 HS^-,还原阶段使用加入碱的硫化钠溶液,使反应快速直接进行。

1.5　β-氯乙醇硫酸酯路线

β-氯乙醇硫酸酯合成对位酯的工艺路线见图 5。

β-氯乙醇硫酸酯路线是对硫醚氧化路线的改进。本路线是以氯乙醇与氯磺酸进行酯化反应,生成 β-氯乙醇硫酸酯(β-氯乙醇硫酸酯的合成也有其他的路线[33-34]),β-氯乙醇硫酸酯再与对氨基苯硫酚缩合,生成对氨基苯基-β-羟乙基硫酸酯硫醚(这两种物质缩合文献中都有类似的报道[35]),然后氧化得到对位酯。β-氯乙醇硫酸酯路线的优点是路线短,有利于提高产品的产率;此外,氯乙醇和氯磺酸的物质的量接近,较大幅度减

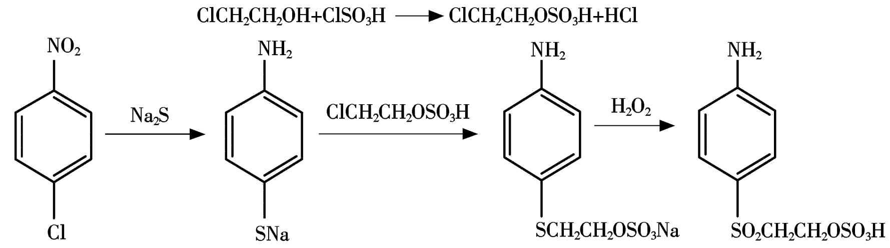


图 5　β-氯乙醇硫酸酯合成对位酯的工艺路线

Fig. 5　Synthetic process route of *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone with β-sulfate chloride ethanol

少了酸的用量，对环境造成的污染小。吴珍等[12,36]以对硝基氯苯为原料，采用 β-氯乙醇硫酸酯路线进行了初步实验探究，合成出了对位酯，*n*(氯乙醇)∶*n*(氯磺酸)＝1.01∶1，反应时间为 2 h，在 10 ℃以下，β-氯乙醇硫酸酯钠盐的收率为 95%，通过质谱表征确定合成了对氨基苯基-β-羟乙硫酸酯硫醚，在此基础上还初步考察了以水作溶剂时，pH 值对对氨基苯基-β-羟乙基硫酸酯硫醚反应的影响。

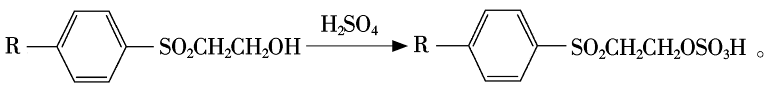
β-氯乙醇硫酸酯路线是近年来新开发的路线，过程中不会产生大量的废酸、废液，相对而言较为环保，但是该路线目前只处于实验室研究阶段，且氧化阶段还没有详细研究，今后还需对该路线进行进一步的研究。

1.6　硝基苯路线

硝基苯路线是将硝基苯经过氯磺化、还原，得到对硝基苯基亚磺酸钠，与氯乙醇经缩合、还原得到对氨基苯基-β-羟乙基砜，再使用硫酸酯化得到对位酯[11-12]。该路线收率偏低，至今没有工业化。

2　β-羟乙基砜的酯化方法

β-羟乙基砜与硫酸反应生成 β-羟乙基砜硫酸酯，反应式为



从上述合成对位酯的几种路线可知，合成对位酯的中间体有对乙酰氨基苯基-β-羟乙基砜、对氨基苯基-β-羟乙基砜等，下面介绍这些中间体的酯化方法。

2.1　干炒法

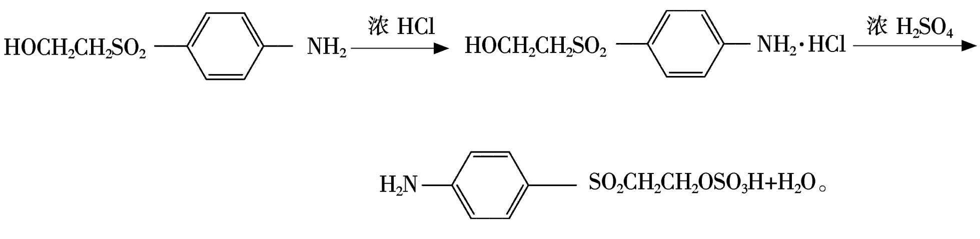
干炒法属于比较传统的酯化方法[37-41]，是对乙酰氨基苯基-β-羟乙基砜酯化的方法，采用低浓度的硫酸与对乙酰氨基苯基-β-羟乙基砜混合，逐渐升温发生水解、酯化反应，经过长时间烘焙后得到产物。该方法存在着一些弊端：污染环境，产品质量波动大，直接用火加热、铁锅熬炒，受热不均，产品外观不佳，焦化物含量高等[5]。

2.2　液相酯化法

液相酯化法是对干炒法的改进，也是对乙酰氨基苯基-β-羟乙基砜酯化的方法。其大致过程是将对乙酰氨基苯基-β-羟乙基砜、水、硫酸放入烧瓶中，加热搅拌溶解，用氢氧化钠溶液吸收释放的醋酸蒸气，加热至液体黏度变稠，降温后再次加入硫酸，进行酯化反应，加冷水搅拌冷却后经抽滤、烘干得到产品。朱路等[42]采用液相水解酯化方法，得出原料物料比 *n*(缩合物)∶*n*(硫酸)∶*n*(水)＝1∶1.6∶(30～35)、水解反应温度为 98～100 ℃、反应时间为 2～2.5 h 时，可以得到白色的对位酯，收率达到 80%。

2.3　间接酯化法

对氨基苯基-β-羟乙基砜与浓盐酸反应，生成苯胺盐酸盐。苯胺盐酸盐在盐酸中的溶解度较小，能结晶出来，将苯胺盐酸盐经干燥后用浓硫酸进行酯化，可得到对位酯产品。反应式如下：



金阳等[43]利用间接酯化法合成对位酯，酯化收率达到80%以上。与直接酯化相比，产品的外观颜色浅、光泽好。

β-羟乙基砜酯化的3种方法中，干炒法产品质量差，液相酯化法和间接酯化法产品质量好、收率高。因此，采用液相酯化法和间接酯化法来代替干炒法，是工业化发展的必然趋势。

3 前景展望

目前活性染料在中国已经成为第二大类染料品种，中间体对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯的需求量也在逐渐增加。染料中间体是染料行业的生命线，中间体生产兴旺了，染料业的发展就会兴旺。对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯原料多种，合成路线简单，用途广泛，是一种极有发展潜力的化工产品。乙酰苯胺路线是生产对位酯工厂中采用的成熟度较高的路线；巯基乙醇路线、硫醚氧化路线和β-氯乙醇硫酸酯路线成本较低、污染小，但目前还处于技术探索、完善阶段；硝基苯路线收率不高，工业化价值不大。β-羟乙基砜的酯化方法中，干炒法受热不均，产品质量不稳定，产品外观不佳，焦化物含量高；液相酯化法生产率较高，对空气的污染较小；间接酯化法具有诸多优良特性，值得深入研究。液相酯化法和间接酯化法有望在工业生产上大量应用。

活性染料自1956年问世以来，经历了60多年的发展历程。对位酯的生产地主要集中在中国和印度，近几年，中国企业开始增加生产对位酯的产量。中国行业报告网发布的2015年中国对位酯行业现状研究分析与市场前景预测报告认为：国内对位酯的产量为16～18万t/a，市场规模可达到40多亿元，预计对位酯生产量还有上涨空间，从长期来看是稳定而充足的，远未达到对位酯消费饱和的条件，精细化工工业的生产和消费仍将保持增长趋势，预计到2020年中国对位酯市场规模接近110亿元。

随着中国经济的发展，对产品的要求逐渐升高，根据GB/T 21895—2015规定，合格的对位酯产品中对位酯的含量不少于94%，其中副产物对氯苯胺的含量不应超过500 mg/kg，可见对位酯的产品质量正向含量高、杂质少的方向发展。目前环境保护形势日益严峻，亟待开发清洁生产路线，对已有的路线需要进行更深入的改进。最近的研究发现，通过二氧化碳激光照射可以改变活性染料体系的颜色[44]，活性染料对棉织物的抗菌性较好，用膨润土、壳聚糖、聚苯胺纳米复合材料等可从水溶液中吸附活性染料[45]。活性染料的发展，势必又会带动活性染料生产中间体的发展。中国要在国际市场上持续占有优势地位还必须要重视新路线的开发，采用清洁工艺和新技术，加强环保新技术的开发力度，通过染料工业的快速增长带动染料中间体的生产速度，大力发展优势产品，并向高附加值产品的方向发展[46]。

参考文献/References：

[1] 韦兰春，乔俊琴，练鸿振．反相高效液相色谱法测定对位酯工业品中的对位酯和对氯苯胺[J]．分析试验室，2016，35(5)：526-531.
WEI Lanchun, QIAO Junqin, LIAN Hongzhen. Determination of para-ester and *p*-chloroaniline in industrial para-ester by RP-HPLC[J]. Assay Laboratory, 2016, 35(5): 526-531.

[2] 田勇，刘传玉，胡永玲，等．对位酯的合成技术与生产现状[J]．化学与粘合，2011，33(1)：63-66.
TIAN Yong, LIU Chuanyu, HU Yongling, et al. Synthesis technology and present situation of manufacture of *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone [J]. Chemistry and Adhesion, 2011, 33(1): 63-66.

[3] 薄涛．乙烯砜型活性染料中间体的合成[D]．上海：东华大学，2015.
BO Tao. Study on Synthesis of Intermediatas for Vinylsulphone Reactive Dyes[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.

[4] 汪筠嵚．β-羟乙基砜硫酸酯活性染料中间体的合成及绿色工艺优化[D]．上海：东华大学，2014.
WANG Junqin. The Optimal Green Technology for the Synthesis of β-hydroxyethyl Sulfone Sulfate Intermediates for Reactive Dyes[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.

[5] CHEN W J, HUANG H C, PHILLIPS D, et al. Reactive Dyestuffs with Alkylthio Group and beta-sulfatoethylsulfone Group[P]. EP: 2009065, 2008-12-31.

[6] MIYAMOTO T, TAKAHASHI M, FUJISAKI T, et al. Dioxazine Blue Dye Compound Having Vinylsulfone Type Fiber Reactive Groups[P]. US:5486607, 1996-01-23.

[7] NAKAMATSU T, MATSUO Y, TEZUKA Y. Reactive Dye Having Both Monochlorotriozinyl and Vinylsulfone Type Reactive Groups [P]. US:4667022, 1987-05-19.

[8] PAN N, CHATTOPADHYAY S, ROY A, et al. Application of biotechnology in the colouration of jutefabric using vinyl sulphone type of reactive dyes[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 3(1): 9-12.

[9] AGRAWAL B. Improved dyeing of cotton substrate with vinyl sulfone based reactive dyes-an eco-friendly approach[J]. Progress in Chemical Engineering (PCE), 2014(1):22-30.

[10] 祁梦兰,韩兆瑞,李赶响,等.微电解-催化氧化-吸附法处理活性染料生产废水[J].河北科技大学学报,2000,21(3):62-66.
QI Menglan, HAN Zhaorui, LI Ganxiang, et al. Treatment of the wastewater from active dyestuff production by microelectrolysis-catalyzed oxidation-flyash adsorption processes[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2000, 21(3): 62-66.

[11] 赵俊娜,李贵霞,李伟,等. 臭氧氧化处理废水技术进展[J]. 河北工业科技,2014,31(4):355-360.
ZHAO Junna, LI Guixia, LI Wei, et al. Development of ozone oxidation technology in wastewater treatment[J]. Hebei Joural of Industrial Science and Technology, 2014,31(4): 355-360.

[12] 吴珍. 4-氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯的合成研究[D]. 大连:大连理工大学,2008.
WU Zhen. Researches on Synthesis of 4-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2008.

[13] 吴忠忠. 对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯的合成新工艺研究[D]. 成都:成都理工大学,2009.
WU Zhongzhong. Study on the New Synthetic Technology of 2-(4-aminophenylsulfonyl)ethyl Hydrogen Sulfate[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2009.

[14] 邹晶,魏顺安,谭世语,等.合成对乙酰氨基苯磺酰氯的新工艺[J]. 世界科技研究与发展,2012, 34(2):226-228.
ZOU Jing, WEI Shunan, TAN Shiyu, et al. New technology of synthesizing para-benezene chloride acethl[J]. World Sci-Tech R & D, 2012, 34(2): 226-228.

[15] 李工安,刘锦贵,李娟.有机染料中间体对乙酰氨基苯磺酰氯的合成工艺改进[J]. 河南师范大学学报(自然科学版),2007, 35(4): 182-184.
LI Gongan, LIU Jingui, LI Juan. Improved synthetic technology for the organic dye intermediate-p-acetamidobenzenesulfonyl chloride [J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2007, 35(4): 182-184.

[16] 胡章云,杜志超,李学坤,等.一种合成对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯的连续磺化工艺[P]. 中国专利: 104496866A,2015-04-08.

[17] 王利明,夏秋景,陈浩.一种制备 4-(2-羟基乙基砜)乙酰苯胺的方法[P]. 中国专利: 102442929A,2012-05-09.

[18] JACOBUS D. 1-[4-(4′-sulfanilyl)phenyl]urea and Derivatives for the Treatment of Leishmaniasis[P]. US: 5658952,1997-08-19.

[19] BOFF J, CLARK B, STANLEY P, et al. Photographic Material Containing Magenta Dye Forming Coupler[P]. US: 5667946, 1997-09-16.

[20] ERICKSON C, FINLEY J, BLUMBERGS J, et al. Disulfones as Peroxygen Activators[P]. US: 4120651, 1978-10-17.

[21] 崔林. 4-氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯(对位酯)工艺改进研究[J]. 染料工业,2001,38(1):12-13.
CUI Lin. Technological improvements in preparing of 4-(β-sulfatoethyl sulfonyl) aniline[J]. Dyestuff Industry, 2001, 38(1): 12-13.

[22] 王国林,蒲云秋.一种对-β-羟乙基砜硫酸酯苯胺的制备工艺[P]. 中国专利: 101633630A,2010-01-27.

[23] KOTERA N, TADA K, MASAKI S, et al. Process for Producing Aminophenyl-beta-hydroxyethylsulfone[P]. EP: 0092909, 1987-08-19.

[24] KOTERA N, TADA K, MASAKI S, et al. Process for Producing Aminophenyl-β-hydroxyethylsulfone[P]. US: 4612394, 1986-09-16.

[25] 田勇,刘传玉,张春荣,等. 对-(β-羟乙基砜)苯胺的合成[J]. 化学工程师,2001(6):16-18.
TIAN Yong, LIU Chuanyu, ZHANG Chunrong, et al. Synthesis of *p*-(β-hydroxyethyl sulfonyl)aniline[J]. Chemical Engineer, 2001 (6): 16-18.

[26] 张之翔, 曾利辉, 耿克伟,等. 4-氨基苯基-β-羟乙基砜的催化加氢工艺[J]. 工业催化,2015,23(3):239-243.
ZHANG Zhixiang, ZENG Lihui, GENG Kewei, et al. Catalytic hydrogenation process of 4- aminophenyl- β- hydroxyethyl sulfone[J]. Industrial Catalysis, 2015, 23(3): 239-243.

[27] 苗建三, 李仲军,任明安. 氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯的生产方法[P]. 中国专利: 101525309A, 2012-05-02.

[28] 田勇,韩大维,胡永玲,等. 4-氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯的制备方法[P]. 中国专利: 101255128A, 2008-09-03.

[29] 张福辰,于永鹏. 对-氨基苯-β-羟乙基砜硫酸酯合成工艺研究[J]. 丹东纺专学报,2002,9(2):11-12.
ZHANG Fuchen, YU Yongpeng. The synthetic technology research of *p*-aminobenzene-β-hychoxyethyl sulfone sulfate[J]. Journal of Dandong Textile College, 2002, 9(2): 11-12.

[30] 刘飞,梁渠. 对氨基苯硫酚的合成和表征[J]. 广州化工,2010,38(2):87-89.
LIU Fei, LIANG Qu. Synthesis and characterization of 4-aminobenzenthiol[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(2): 87-89.

[31] 刘飞,王志国,刘波,等. 对-β-硫酸酯乙基砜苯胺合成工艺改进研究[J]. 宁波化工, 2010(2):21-23.
LIU Fei, WANG Zhiguo, LIU Bo, et al. Study on a new technics of synthesizing dyestuff intermediate:2-(4-aminophenylsul-fonyl)ethyl hydrogen sulfate[J]. Ningbo Chemical Industry, 2010(2): 21-23.

[32] 章文刚,赵国生,阮海兴,等. 对氨基苯基-β-羟乙基硫醚的制备方法[P]. 中国专利:103539712B,2016-02-03.

[33] BORDWELL F, CROSBY G. Sulfonation of olefins (Ⅶ):Sulfonation of 1,1-diphenyl-2-methyl-1-propene[J]. Journal of the American Chemical Society, 1956, 78(20): 5367-5371.

[34] SUTER C, OBERG E. A quantitative study of the reaction between some primary aliphatic alcohols and sulfuric acid[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 56(3): 677-679.

[35] YOSHIMITU N. Highly stereoselective asymmetric pummerer reactions that incorporate intermolecular and intramolecular nonbonded S…O interactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(30): 9722-9730.

[36] 吴珍，郝永萍，陈宏博．对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯合成新方法[J]．染料与染色，2008，45(6)：43-44.
WU Zhen，HAO Yongping，CHEN Hongbo．Researches on synthesis of *p*-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfone[J]．Dyestuff and Coloration，2008，45(6)：43-44.
[37] 谢垣，刘嘉良．对位酯工艺改进的研究[J]．上海染料，1998(3)：26-28.
XIE Yuan，LIU Jialiang．Researches on technological improvement for *p*-amino-β-hydroxyethylene sulfone-phenyl-sulfonate [J]．Shanghai Dyestuffs，1998(3)：26-28.
[38] 朱玲玲．乙烯砜型活性基新工艺点滴[J]．染料与染色，1981(2)：37-38.
[39] SCHMITT L，BERTHOLD R，HOECHST A．Process for the Continuous Preparation of Aminoaryl or Aminoalkyl beta-sulfatoethyl Sulfones[P]．EP：0510480，1992-10-18.
[40] NISHIMURA N，SAWA U，TOKIEDA T，et al．Process for Producing Aminoaryl-β-sulfatoethylsulfone[P]．US：4346046，1982-08-24.
[41] RUPP W．Process for the Preparation of Aminoaryl β-sulfatoethyl Sulfone Compounds[P]．US：5463100，1995-10-31.
[42] 朱路，林纪辰．对羟乙基砜乙酰苯胺的液相水解酯化[J]．中州大学学报(综合版)，1994(1)：66-68.
[43] 金阳，金玫，金叶飞．对氨基苯基-β-羟乙基砜硫酸酯的间接酯化[J]．宁波大学学报(理工版)，2000，13(1)：71-73.
JIN Yang，JIN Mei，JIN Yefei．Para-amino benze-β-hydroxyl-ethyl sulphone suphate with indirect esterfication[J]．Journal of Ningbo University(Natural Science & Engineering Edition)，2000，13(1)：71-73.
[44] HUNG O，CHAN C，KAN C．Introducing variations in colour of cotton fabric-reactive dye systems through irradiation with a carbon dioxide laser[J]．Coloration Technology，2016，132(1)：35-48.
[45] CHINOUNE K，BENTALEB K，BOUBERKA Z，et al．Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite[J]．Applied Clay Science，2016，123：64-75.
[46] 方巍．中国医药、农药、染料中间体市场现状及发展趋势[J]．精细与专用化学品，2008，16(20)：14-17.

向本期载文的审稿专家致谢

本期《河北科技大学学报》共发表论文 14 篇。这些论文的发表是与有关专家的认真审读、细查资料、推敲分析、中肯评价分不开的。对此，本编辑部特向这些专家表示敬意，对他们的辛勤劳动表示感谢。本期载文的审稿专家名单如下(按姓名的汉语拼音顺序排列)：

崔振铎　顾新建　韩鹏彪　郝爱友　何明奕　胡昌勤　华常春

江少群　李洪启　李圣坤　罗小元　马正月　茅旭初　彭开萍

檀润华　童裳伦　王家喜　王荣昌　王玉奇　王珍珍　魏　强

徐建英　殷之平　张朝磊　张凤林　张捍民　张楠楠　张智勇

郑宏宇

(本刊编辑部)