

● 李英春 李 祺 编著

XIUHUAHEWU
ZHIBEI SHOUC

溴 化合物

制备手册

Br

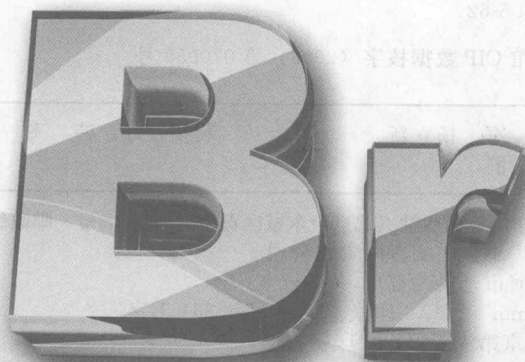


化学工业出版社

● 李英春 李 祺 编著

溴化合物 制备手册

XIUHUAHEWU
ZHIBEI SHOUCE



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统介绍了常见溴化合物品种的其他名称、结构式、分子式、分子量、性状、制备方法、用途、毒性,其中在制备方法中有的还收录了小试、中试生产工艺等。另外,还介绍了溴化物的合成理论基础、反应设备、质检分析、安全生产以及三废治理与环境保护等内容。

可供从事精细化工科研生产、有机合成、药物合成等特别是从事溴及溴化合物研究开发与生产的工程技术、管理人员阅读,也可供大专院校有机化学等相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

溴化合物制备手册/李英春,李祺编著. —北京:化学工业出版社, 2008. 6
ISBN 978-7-122-02902-7

I. 溴… II. ①李…②李… III. 溴化合物-制备-手册 IV. TQ124.5-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 070059 号

责任编辑: 刘 军 杨立新
责任校对: 吴 静

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市延凤装订厂
850mm×1168mm 1/32 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 331 千字
2008 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

图书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

前言

溴素通过深加工可得到多种技术含量高,附加值高的溴系精细化学品。目前可人工合成的溴化合物已超过 4500 种,常用的有 1800 多种,如溴代烃、溴代醚、溴代胺、溴代杂环、溴代酚、溴代酸、溴系阻燃剂等。它们在国民经济建设中发挥着重要的作用,其应用涵盖了医药、农药、兽药、染料、感光、电子、电器、电力、冶金、矿业采选、机械、宇航、液晶、日化、食品添加剂、化工助剂、纺织印染、建材、交通、涂料、塑料、橡胶、环境保护、能源、军事工业等各个领域,如石油工业的汽油抗爆剂、钻井清洁剂、填充液等石化产品,农业熏蒸剂、杀虫剂、除草剂等各种杀虫灭菌除草产品,医药中间体和多种医药合成,印染纺织行业的染料、中间体、着色剂、还原剂,橡胶、塑料等制品的阻燃剂,化工合成的催化剂、制冷剂及有机合成反应的中间体,消防及国防工业的催泪弹、飞行器耐热罩、高效灭火剂以及水处理剂、化学试剂、摄影及感光材料、液晶材料、香料、高分子材料、表面活性剂、食品添加剂、固体电源、等离子导体材料、电动汽车制造等。

随着各种高新精细化工新产品的问世,对溴系精细化学品的需求无论在品种还是数量上都将迅速增加,其市场行情呈不断上升趋势。大力开发技术含量高,附加值高的含溴系列深加工产品,缩小我国在溴资源深加工生产方面与国际水平的差距,是“发展高科技,实现产业化”在海洋化工领域的具体实施。

本书面向科技开发与产业化实际,对所列溴系精细化学品的性质、制备方法、用途作了详细介绍,并对工业化生产所应考虑的设备、环保、安全、质检等相关内容做了介绍。所涉及的产品工艺技术路线实用性强,可以满足各类企业实验室小批量研制或规模生产

的不同需要。所提供的生产工艺、制备路线的思路，对提高生产和科研人员的理论水平和实际能力，具有一定的实用性和参考价值。可为从事溴系精细化学品生产的技术人员及科研人员更进一步研究与开发提供一个平台，也可作为大专院校化工、化学等专业师生的参考资料。

本书编写力求遵循科学性、实用性、先进性的原则，做到内容翔实、数据可靠、查阅方便。由于溴系精细化学品品种多、用途广、发展快，限于编者专业知识和业务水平所限，书中疏漏与不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2008年5月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 溴的性质	2
1.1.1 溴的物理性质	2
1.1.2 溴的化学性质	3
1.1.3 溴的质量标准	3
1.1.4 溴的包装储运	3
1.1.5 溴化工产品的主要用途	4
1.1.6 全球溴资源状况及开发利用	6
1.2 溴的制备方法	13
1.2.1 蒸馏法制溴	14
1.2.2 空气吹出法制溴	17
1.2.3 离子交换法提溴	19
1.2.4 溶剂萃取法制溴	21
1.2.5 电解法制溴	21
1.2.6 液膜法制溴	21
1.2.7 气态膜法制溴	22
1.3 溴化化合物的种类	22
1.3.1 无机溴化合物	22
1.3.2 有机溴化合物	23
1.4 溴化学工业的现状和发展前景	26
1.4.1 溴化化合物的生产现状	26
1.4.2 开发溴化化合物的意义	27
1.4.3 工程技术研发趋向及前景	28

1.5 文献检索及情报收集	31
参考文献	32

第2章 溴化合物合成的理论基础 33

2.1 加成反应	37
2.1.1 离子型加成	37
2.1.2 自由基加成	39
2.2 取代反应	40
2.2.1 直接取代	40
2.2.2 置取代	41
2.3 重氮化反应	41
2.4 光化学反应	42
2.5 水解反应	44
2.6 溴化反应热力学	45
2.7 溴化反应中的溶剂效应	47
2.8 溴化反应中的催化作用	48
参考文献	52

第3章 溴化合物的分析及质量检测 53

3.1 溴化合物的纯度分析	58
3.2 溴化合物含溴量的分析	60
3.3 溴化合物结构的确定	61
3.4 工业生产的在线分析	63
参考文献	63

第4章 溴化反应设备、工程产业化及安全防护 65

4.1 溴化反应设备的特殊性	65
4.2 溴系精细化学品生产工程化与产业化	67
4.2.1 工艺条件的最终优化确定	67
4.2.2 溴化反应设备装置的设计与选定	68

4.2.3	参数检测及各类仪表	68
4.2.4	物料远程自动监控系统	69
4.2.5	微反应器在溴化合物生产中的应用	70
4.3	溴化生产过程中的安全防护	71
	参考文献	73

第5章 溴化合物与环境保护 74

5.1	溴及溴化合物的毒性	74
5.2	溴及溴化合物的毒性防护	76
5.3	溴化生产过程的三废处理	77
5.4	溴化副产物的循环利用与环境保护	79
5.5	臭氧在溴化废水处理中的特殊应用	80
5.5.1	溴化废水水处理工艺过程工作原理	80
5.5.2	臭氧和溴化废水中无机物和有机物反应原理及 处理技术	81
5.5.3	臭氧深度处理溴化废水工程设计	83
	参考文献	84

第6章 溴化合物制备 85

6.1	无机溴化合物	85
6.1.1	溴代盐	85
6.1.2	溴酸及溴酸盐	99
6.1.3	溴的卤素间化合物	104
6.2	溴代烃	106
6.2.1	溴代脂肪链烃	106
6.2.2	溴代脂肪环烃	135
6.2.3	溴代芳烃	143
6.3	醇、酚、醚	172
6.4	醛、酮	194
6.5	羧酸、酯、酸酐、酰卤	217

6.6	硝基、胺、氨基	259
6.7	腈、异氰酸酯	286
6.8	杂环、稠环	295
6.9	元素有机化合物	327
6.10	其他含溴化合物	342
	参考文献	366

附录 1	国内溴化合物生产单位及主要产品	367
附录 2	沸点与压力的关系	373
附录 3	密度与波美度关系	375
附录 4	氢溴酸的相对密度和含量的关系	378
附录 5	各种温度单位对照表	379
附录 6	各种压力单位换算表	380

中文索引	381
英文索引	389

第1章 绪论

溴素是重要的精细化工基础原料，溴系精细化工中间体通过深加工可得到多种系列下游产品，如溴代烃、溴代醚、溴代胺、溴代杂环、溴代酚、溴代酸、溴系阻燃剂等。溴系精细化学品的应用涵盖了各个领域，在国民经济建设中发挥着重要作用。

溴系精细化学品及其深加工系列产品技术含量高，附加值高，广泛应用于医药、农药、兽药、染料、感光、电子、液晶、日化、食品、添加剂、化工助剂、纺织、建材、交通、电器、涂料、塑料、橡胶等多个领域。目前可人工合成的溴化物已超过 4500 种，常用的有 1800 多种，主要品种有 400 个，吨位较大的有 50 多个。世界上主要制溴厂家，除生产溴素外，都极为重视溴化物的生产和应用。如英国的海洋化学集团溴化合物产品达 600 多种，可供应从千克到吨的产品。美国大湖化学公司溴化合物产品超过 150 种，死海溴业集团可生产溴化物品种近百余种。我国溴素资源丰富，但多年来大多以溴初加工原料形式出售，经济效益低，产品技术含量低，未能形成产业优势。加速开发高科技含量、高附加值的溴深加工新品种，变出售初级原材料为深加工精细化学品，将低附加值、低科技含量的原料产业变为高附加值、高科技含量的精细化工产业。对于提高溴资源利用水平，促进国内精细化工事业的发展，缩小我国在溴资源深加工生产方面与国际水平的差距，为中国溴化工争得应有的国际地位，全面提高企业经济效益，增强面向国内外市场的竞争力，都具有十分重要而深远的意义。

大力开发技术含量高、附加值高的含氟、碘、氮、磷、氯等元素和氰基的溴系列深加工产品（价格是溴素的数倍、数十倍，甚至数百倍，经济效益十分可观）是“发展高科技，实现产业化”在海

洋化工领域的具体实施。

近几年来,发达国家相继将化学工业的战略重点转向精细化工。新技术革命的挑战和对药物种类需求量的增长,使各国政府和企业界对医药工业的发展更为关注,并推动与其相关的医药、农药、染料、电子化学品等行业新产品的开发。随着各种高新精细化工产品特别是新医药、新农药、新染料等新产品的不断更新和创新,对溴系深加工产品的需求无论是在品种上还是数量上都迅速增加。溴系精细化工产品市场行情呈不断上升趋势。近年来,国内外多家客商纷纷寻购各种溴系深加工产品,尤以多取代基芳烃溴化合物最为活跃。国内许多制药企业也在多个溴深加工产品方面表现出强烈兴趣。溴化合物系列产品的开发无论在经济效益,还是社会效益方面都具有非常重要的现实意义。因此,应构建有效的产、学、研平台,加强溴生产企业和用户之间的沟通,做好协调,大力发展我国的溴化合物产业,尽快赶上世界先进水平。

1.1 溴的性质

1.1.1 溴的物理性质

溴是一种自然形成的元素,由法国化学家 Antoine Balard 于 1826 年发现。溴与其他元素相结合,以溴化物的形式广泛存在于自然界尤其是海水、盐湖、内陆和海洋地壳中。

溴是唯一的常态下为深红棕色发烟液体的非金属元素,室温时挥发,生成红棕色蒸气,有强烈的腐蚀性,20℃时相对密度为 3.12。溴气质量为空气质量的 5.515 倍,凝固点 -7.3℃,沸点 58.8℃。溴的原子序数是 35,通常氧化态的溴是+1 价。由于强烈的核的电子屏障,溴的电负性比氟和氯要弱一些。溴有两种稳定的同位素,分子量分别为 79 和 81,以 50.5 : 49.5 的比例存在。

液态溴的红棕色是由于其最大吸收波长范围为 417nm 到 421nm,气态溴的橙色则是由于最大吸收波长位于可见光区的 405nm,摩尔消光系数为 162。固态溴几乎是黑色的。溴微溶于

水,在水中的溶解度随着氯化物的加入或更稳定的溴化物的加入而增加;易溶于苯、乙酸乙酯、乙醚、氯仿、二硫化碳等有机溶剂,其溶液均呈褐色。溴也易溶于盐酸、氢溴酸和溴化物溶液中。溴在低温固化为带有金属光泽的暗红色针状晶体。溴水是溴的饱和水溶液,棕黄色,在 -200°C 时也不冻结。游离溴不稳定,而溴水化物成为稳定相。溴水中溴蒸气分压可由于溶解盐的存在而降低。加热时溴蒸气即从溶液中逸出,在日光作用下能形成氢溴酸。在接近水的冰点时,溴可以生成带有1、7或8分子水的溴水化合物。

1.1.2 溴的化学性质

溴的化学性质特别活泼,几乎能与所有元素起反应,生成相应的化合物。除一些贵金属外,溴几乎能与其他所有金属反应,并放出大量的热。溴为强氧化剂,在有水存在时,氧化二氧化硫成硫酸,并生成溴化氢;在碱性介质中,氨、尿素等氮化物被溴氧化,产生氮气;在气相中,溴将氨氧化成游离氮,并生成溴化铵白色烟雾,生产上常应用此反应来检查设备及管路是否漏溴。溴在碱性或弱酸性溶液中容易水解,生成次溴酸盐或溴酸盐,增强酸性则可抑制溴的水解。溴的氧化电位大于碘而小于氟、氯,故能将碘化物氧化。而溴化物则易被氟、氯氧化,游离出溴。溴与碳氢化合物作用,可取代氢,生成氢溴酸。与不饱和的有机物可直接起加成反应。溴可通过格氏反应使低级有机物生成同系列的高级有机物。也可以参与霍夫曼反应等,用于制备胺类或使酰胺降级。

1.1.3 溴的质量标准

我国现执行1994年修订的中华人民共和国行业标准(GB/T 2021—1994)。表1.1为我国溴素标准,表1.2则为美国和以色列企业溴素相关标准。

1.1.4 溴的包装储运

溴有毒,易挥发,对金属有强腐蚀性,储存时应密封保存,防止日晒与高温。国内常用包装储运容器为30kg瓷坛装和1~20t卧式搪玻璃罐装。国外常用的包装储运容器:1L及5L玻璃瓶装,

表 1.1 我国溴素标准

项目名称		指 标		
		优级	一级	二级
溴(Br_2)/%	$\geq$	99.7	99.0	98.5
氯(Cl_2)/%	$\leq$	0.10	0.15	0.25
不挥发物/%	$\leq$	0.05	0.10	0.15

表 1.2 美国 and 以色列企业溴素标准

标 准	Br_2 /%	Cl_2 /(mg/kg)	H_2O /(mg/kg)	非挥发 残渣 /(mg/kg)	有机物 /(mg/kg)	硫酸盐 /(mg/kg)	碘 /(mg/kg)	重金属 /(mg/kg)
以色列死海溴业集团原规格	99.9	300	50	100		30	1	2
以色列死海溴业集团新规格	99.98	60	30	30	30	30	1	1
美国道化学公司规格	99.98	100	30	30	100			

125~140L 轻便桶形罐装, 1250L 轻便罐装 (国际海事组织、ADR 和 RID 规格), 5300、6250、8000L 罐装 (国际海事组织、ADR、RID、US-DOT 和 ISO 规格)。

1.1.5 溴化工产品的主要用途

溴系精细化学品的应用涵盖了医药、农药、兽药、染料、感光、电子、液晶、日化、食品、添加剂、化工助剂、纺织、建材、交通、电器、涂料、塑料、橡胶等多个领域。如石油工业的汽油抗爆剂、钻井清洁剂、填充液等石化产品, 农业熏蒸剂、杀虫剂、除草剂等农化产品, 医药中间体和多种医药合成产品, 印染纺织行业的染料中间体、着色剂、还原剂, 橡胶、塑料等制品的阻燃剂, 化学工业的催化剂、制冷剂及有机合成反应的中间体, 消防及国防工业的催泪弹、飞行器耐热罩、高效灭火剂以及水处理剂、化学试剂、摄影及感光材料、液晶材料、香料、高分子材料、食品添加剂等 (见表 1.3)。

表 1.3 溴化工产品的主要用途

类别	主要用途	备注
溴素	溴化工基础原料:含溴有机化合物制备、有机合成、溴化剂、溴的无机化合物制备。军工及国家战略储备:溴素、液、气态溴、氢溴酸等	占溴化工产品总量的10%左右
无机溴化合物	化学工业:无机和有机化工合成、溴化剂、氧化剂、制溴化合物、烷化剂、烯烃聚合催化剂、聚酯纤维触媒、有机纤维泡胀剂,含溴有机化合物制造 科学研究:重要化学试剂、化工工业试验强氧化剂、催化剂、精细化工中间体 冶金工业:提炼高纯度金属及半导体工业材料、有机硼及高纯硼材料提炼 矿业采选:金、银、铂等贵金属浸滤、钻井液添加剂、矿石浮选 机械工业:工业电镀、机械润滑添加剂、工程材料聚合 军工宇航:潜艇、舰船、宇航飞行器温度调控,地下军事建筑空调,阻燃防爆工程材料制造 电力交通:固体电源、等离子导体材料、电动汽车制造 建材工业:阻燃防火建筑材料制造、特种平板玻璃制造 食品工业:环境卫生消毒剂、水处理剂、防腐剂、原料储存杀虫剂 制药工业:药物提纯剂、神经镇静剂、麻醉剂、抗痉挛药品、农药制造、消毒灭菌剂 印染工业:染料合成、照相制版、显影剂、电影拷贝、摄影胶片及相纸制造 环境保护:生产环境温湿调控、大型公用建筑空调、环卫消毒、工业水处理	占溴化工产品总量的30%左右。包含金属溴化物、非金属溴化物、溴的含酸盐类等产品共约400余种
有机溴化合物	化学工业:有机化工合成、溴化剂、催化剂、氧化剂、化工中间体、有机溶剂及低沸点溶剂制造、含溴有机化合物制造 科学研究:化学分析试剂、显色剂、化工催化剂、氧化剂、有机化工中间体 矿业采选:浮选剂、比重剂、油气田水处理剂、钻井液添加剂、贵金属浸滤剂 能源工业:石油产品添加剂、汽油防爆剂、等离子导体制造、固体电源 农业:农用熏蒸杀虫剂、消毒剂、农产品储存杀虫剂、抗病虫害浸种剂 军事工业:毒气、催泪弹、阻燃剂、油料电器灭火剂、寄生虫防治、农药、特效药品 制药工业:制药中间体、药品提纯、灭菌剂、寄生虫防治、农药、特效药品 食品工业:原料储存杀虫保鲜剂、水处理剂、消毒灭菌剂、防腐剂 日用化工:香料制造中间体、去污剂合成剂、化妆品及卫生用品制造 精细化工:离子交换剂、表面活性剂、发泡剂、树脂产品 橡塑工业:溴异丁类橡胶制品、工程塑料制品阻燃添加剂 环境保护:大型公共建筑及生产环境空调、水处理、环卫消毒、防火阻燃	占溴化工产品总量的60%以上,包含饱和烃、芳香烃、环烃及醇、醛、酯、醚、酸、酮、酚、胺等含溴有机化合物产品共约1500余种

1.1.6 全球溴资源状况及开发利用

(1) 世界主要产溴国及产量的分布

世界上溴及溴化物的生产高度集中，主要集中在美国、以色列、英国、法国等少数几个国家的几个大公司：美国的大湖化学公司 (Great Lakes Chemical Corporation)；奥伯玛尔公司 (Albemarle Corporation)；以色列化学有限公司 ICL-IP (Israel Chemicals Limited Industrial Product)；死海溴业集团 [Dead Sea Bromine Group (DSBG)]；英国的海洋化学集团 (Ocean Chemicals Group)；约旦溴业公司 (Jordan Bromine Co.)；乌克兰的 JSC 溴业公司等。

这些知名制溴公司都具有每年数万至十万吨的产溴能力，同时生产和销售数十至数百个品种的溴系精细化工产品。

现世界每年溴总产量近 100 万吨。其中：美国为 38 万吨（盐湖卤水），以色列 30 万吨（死海水），中国 16 万吨（地下卤水），英国、日本、西班牙、法国 6.6 万吨（海水），其他国家 8 万吨，世界各国溴的储量分布和产溴能力分别见表 1.4 和表 1.5。

表 1.4 世界各国溴储量分布

国 家	储 量/kt
以色列、约旦(死海)	1×10^6
美国	1100
中国	350
法国	160
西班牙	140
土库曼斯坦	70
乌克兰	40
阿塞拜疆	30
波兰	3600
德国	来自钾盐生产卤水
印度	来自海盐生产卤水
英国	来自海盐生产卤水
日本	来自海水和制盐卤水

表 1.5 世界各国产溴能力

国家、公司	所在城市	产能/(kt/a)	资源
阿塞拜疆,那夫特查拉公司	巴库	4.0	地下卤水
中国莱州溴厂	山东	30.0	地下卤水
法国 Atochem	法国布克港	12.0	海水
法国 MDPA 公司	法国牟罗兹	2.3	钾矿卤水
印度斯坦盐业有限公司	斋普尔	1.5	海盐生产卤水
Mettur 化学	米图坝	1.5	海盐生产卤水
Tata 化学	米萨普	1.5	海盐生产卤水
以色列死海溴集团	斯道姆	190.0	死海钾盐生产卤水
意大利 Societ Azionaria 工业溴公司	Marghetita di Savoia	0.9	海盐生产卤水
日本东曹公司	德山	20.0	海水
西班牙 Derivadosdel Etilo S. A. 公司		0.9	海水
土库曼斯坦 Nebitag 碘厂	Vyshka	3.2	地下矿
Cheicken 化工厂	巴尔干	6.4	地下矿
乌克兰 Perekopskry 溴厂	Krasnoperckopsk	3.0	地下矿
英国 Octel 联合有限公司	阿姆卢赫	30.0	海水

美国是溴素和溴系精细化工产品生产的主要国家之一,溴产量占当前世界产量的 38% (表 1.6)。以色列溴素产业迅速发展,已成为世界溴的主要生产国和输出国之一,其生产的溴素及溴产品的 90% 用于出口,占溴产品国际贸易总量的 80%,产品销往 100 多个国家和地区。2003 年约旦成为溴素产品新的生产商之一,年产量已超过 2 万吨。中国近年溴生产快速发展,年产量已超过 10 万吨。

表 1.6 美国溴生产能力

公 司	所在城市	工 厂	能力/(kt/a)	原 料
阿肯色州				
雅宝公司	哥伦比亚	马格诺利亚(a)	140.0	地下卤水
雅宝公司	哥伦比亚	马格诺利亚(b)	12.0	地下卤水
雅宝公司	Union	玛利维尔	25.0	地下卤水
大湖化学公司	Union	那维尔	93.0	地下卤水
密歇根州				
道化学公司	Union	South	59.0	地下卤水
	Union	埃尔多拉多	20.0	地下卤水
	Union	West		
	Mason	Ludington		
合 计			349.0	

溴是分散元素，含溴的固体矿物很少发现并且几乎没有工业开采价值。目前，可用于工业化生产溴的原料主要有：地下卤水、海水、盐湖卤水、提钾母液。

自然界中，呈多组分盐类溶液的地下卤水分布极广，很多地下卤水中溴的含量比海水高很多。

美国得克萨斯州地下卤水含溴 $4800\text{g}/\text{m}^3$ ，密执安州卤水含溴 $2000\text{g}/\text{m}^3$ ，是美国溴生产的主要原料之一。俄罗斯新斯卡亚卤水含溴达 $7200\text{g}/\text{m}^3$ 。我国四川及山东莱州湾地下卤水含溴不足 $200\text{g}/\text{m}^3$ 。

石油和盐产地也常伴生多组分盐类地下卤水。

利用地下卤水生产溴素的国家：美国 26.2 万吨，中国 8 万~9 万吨，土库曼斯坦 0.96 万吨，阿塞拜疆 0.4 万吨，乌克兰 0.3 万吨。

海水是所有溴产地的本原，溴又有“海洋元素”之称。海水所含的大量元素组成的化合物中，含溴化合物占第九位。海水中溴的浓度平均为 $67\text{g}/\text{m}^3$ 。在气候温暖的地区，海水是提取溴元素取之不尽的源泉。