

编号: 0187

内 部

科学技术成果报告

抗氧剂甲叉-4426-S的中型试验
及其应用效能



科学技术文献出版社

目 录

前言	(1)
一、产品简介	(1)
二、抗氧剂甲叉-4426-S的合成	(2)
1. 合成工艺路线	(2)
2. 原料规格及原料处理	(2)
3. 合成工艺条件	(3)
4. 操作过程	(5)
5. 溶剂回收	(7)
6. 产品质量指标及中、小试产品质量比较	(7)
7. 技术经济指标	(一)
三、废水处理	(10)
1. 废水的来源、数量及组成	(10)
2. 处理方法	(11)
3. 试验及结果	(12)
4. 小结	(12)
四、分析方法	(12)
1. 原料分析	(12)
2. 产品分析	(15)
3. 废水分析	(15)
五、抗氧剂甲叉-4426-S的性能鉴定与应用	(17)
1. 甲叉-4426-S 的毒性鉴定	(17)
2. 甲叉-4426-S 的抗热氧性能的评价	(17)
3. 应用实例	(22)
六、结语	(25)
附录 本文所用防老剂一览表	(26)
参考文献	(28)



抗氧剂甲叉-4426-S的中型试验 及其应用效能

化工部广州合成材料老化研究所抗氧剂专题组

前 言

甲叉-4426-S 是一种硫代双酚类的新型抗氧剂。关于它的研制和工业化,国外六十年代和七十年代^[1,2]有过报道。一九七四年至一九七七年化工部广州合成材料老化研究所先将本品在一千毫升反应瓶中进行合成试验,随后又在十升不锈钢反应釜中进行了扩大试验,对多种工艺条件进行了探索比较。在试制过程中,提供了近一百公斤产品,分送三十余个兄弟单位进行了应用试验,取得了多方面的应用数据。一九七八年二月至九月,广州合成材料老化研究所与江苏省武进轻工助剂厂协作,在50吨/年的装置上进行了中型放大试验。同年十月,在由江苏省镇江地区科委主持召开的有全国三十七个单位参加的鉴定会上通过了中试鉴定。

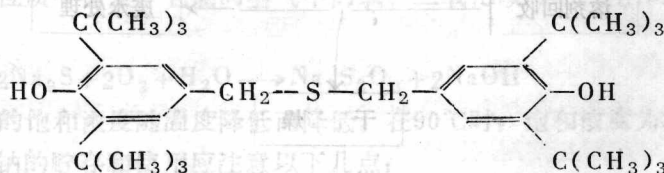
一、产 品 简 介

1. 名称

商品名: 甲叉-4426-S

化学名: 硫代双-(3,5-二特丁基-4-羟基苯)

结构式:



2. 理化性质

分子式: $C_{30}H_{46}O_2S$

分子量: 470

外观: 白色结晶粉末

熔点: 142—143°C

开始热失重温度: 252—254°C

溶解性：溶于丙酮、芳烃、石油醚、氯仿等有机溶剂；微溶于甲醇、乙醇，不溶于水。

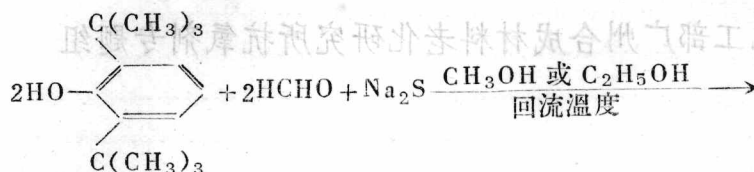
污染性：不污染

毒性：无毒

二、抗氧剂甲叉-4426-S的合成

1. 合成工艺路线

本品以2,6-二特丁基苯酚、甲醛和硫化钠为原料，在甲醇或乙醇中进行硫代缩合反应：



然后将反应物料经冷却、分离、洗涤、干燥等操作，最终获得产品。

其工艺流程示意如图1：

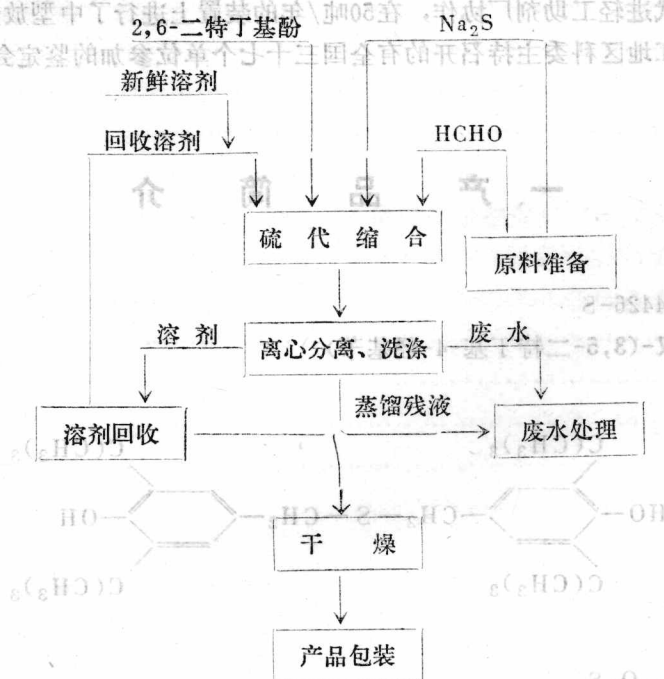


图1 抗氧剂甲叉-4426-S生产工艺流程示意图

2. 原料规格及原料处理

中试过程中所用的各种原料规格如表1。

表1 原 料 规 格

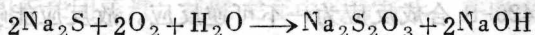
原料名称	2,6-二特丁基苯酚	Na ₂ S水溶液	甲醛水溶液	甲 醇	乙 醇	反应及洗涤水
规 格	83.5%	12—18%	36—37%	95%左右	95%	不含铁质无悬浮物

(1) **2,6-二特丁基苯酚** 2,6-二特丁基苯酚是最主要的原料。其分子量为206, 分子式C₁₄H₂₁O, 密度<1。它是由苯酚与异丁烯在催化剂存在下, 经烷基化反应, 再经精馏而得。纯度不高的2,6-二特丁基酚中还含有数量不等的邻-特丁基苯酚、2,4-二特丁基苯酚, 甚至还有2,4,6-三特丁基苯酚, 这些2,6-二特丁基苯酚的同系物一经硫代缩合, 就难于回收利用。所以2,6-二特丁基苯酚的纯度应该越高越好, 这样有利于提高产品收率, 降低产品成本。小试数据表明, 纯度大于98%的2,6-二特丁基苯酚用于反应, 产品收率(以纯的2,6-二特丁基酚为计算基准, 下同)可以达到或超过95%, 而纯度在90%左右的2,6-二特丁基苯酚用于反应, 则很难达到上述的结果。

(2) **甲醛** 甲醛分子式HCHO, 分子量30, 工业甲醛水溶液用铁桶盛装, 在贮运过程中, 会或多或少地产生一些二价和三价的铁离子, 这些铁离子必须预先除去, 以免在反应过程中生成黑色的硫化铁沉淀, 影响产品质量。对于含铁离子的甲醛水溶液, 最好经简单蒸馏后再投入反应。在中试中采用Na₂S除铁的办法, 即首先测知甲醛中含Fe⁺⁺、Fe⁺⁺⁺量, 然后将定量的硫化钠水溶液加入到甲醛中, 鼓入空气搅拌, 沉降。澄清后的甲醛水溶液即可投入反应。Na₂S加入量不宜过多, 否则容易加速甲醛的自聚合, 堵塞管道。最简便的办法, 还是从甲醛生产厂直接用非铁容器包装。

(3) **硫化钠** 硫化钠分子量78, 分子式Na₂S, 饱和水溶液中析出的结晶呈Na₂S·9H₂O形态存在。工业硫化钠含量>60%的是橙红色的半透明的块状结晶, 含量50%左右的为黑褐色坚硬块状物, 这种固体物质除含有硫化钠外, 还含有大量的水溶性无机盐和少量的不溶于水的物质。在原料准备阶段, 首先要将硫化钠破碎, 加二至三倍热水溶解, 在一长径比大、内壁光滑的耐碱容器中沉降。上层清液可以投入反应, 下层含有黑色沉淀的溶液, 需经过滤方可使用。

硫化钠的化学性质不稳定, 它能同空气中的氧、二氧化碳和水发生作用, 导致含量降低。比如:



硫化钠水溶液的饱和浓度随温度降低而降低。在90℃时, 饱和浓度为36.4%, 18℃时为15.3%。因此硫化钠的贮存和使用应注意以下几点:

①为了减少硫化钠的氧化作用, 贮槽应密闭; 硫化钠不得与酸接触, 以免产生有毒的硫化氢气体。

②贮槽应有夹套保温, 以免大气温度降低, 导致结晶堵塞管道。

③每隔3—5天, 要测定Na₂S的含量一次, 以防硫化钠氧化含量降低, 造成投料的偏差。

3. 合成工艺条件

较好的工艺条件的确定, 是和一定的生产条件、原材料和设备等具体情况相联系的, 以

达到操作平稳、产品收率高、质量稳定的目的。通过中试，确定的配料比见表2及表3，其余工艺条件为：反应温度同回流温度，反应时间30—40分钟，采用桨式或锚式搅拌器，搅拌速度80—120转/分，出料温度不大于30℃。

表2 以甲醇为溶剂的配料比

原料名称	2,6-二特丁基酚	甲 醛	硫化钠	甲 醇
公斤分子数	0.0582	0.102	0.0431	为2,6-二特丁基酚重的六倍，在反应系统中的浓度约70%
公斤分子比	1	1.76	0.74	

表3 以乙醇为溶剂的配料比

原料名称	2,6-二特丁基酚	甲 醛	硫化钠	乙 醇
公斤分子数	0.0582	0.105	0.0431	为2,6-二特丁基酚重的5倍，在反应系统中的浓度约55%
公斤分子比	1	1.80	0.74	

确立上述工艺条件的理由如下：

(1) **配料比** 首先要考虑主要的原料2,6-二特丁基苯酚的充分利用，以获得较高的产品收率。因此只有使次要原料过量的办法，才能达到收率高，经济上合理的目的。但是，次要原料过量太多，不仅造成浪费，也会加重废水处理的负担。合理的配料比，只能由实验来确定。上述配料比与文献报道的相比较，在产品收率大致相同的条件下，比文献报道的配比

(2,6-二特丁基苯酚:甲醛:硫化钠=1:2.09:0.96,克分子比)已经有了显著的降低。另外，溶剂浓度的影响，是反应中不可忽视的因素，溶剂浓度太低，产物结块，操作困难，产品质量下降；溶剂浓度太高，产品损失量增加，收率降低。

(2) **回流温度** 在上述溶剂浓度下，以甲醇为溶剂时回流温度是71—73℃，乙醇为溶剂的反应温度则为80—82℃。回流温度是常压反应可能达到的最高温度，反应温度高有利于提高反应速度，缩短反应时间，试验表明最大回流量出现在反应过程前期，只要回流冷凝器的冷却面积设计得足够大，就能保证安全生产，反应容易控制。

(3) **反应时间** 甲叉-4426-S合成反应为一不可逆反应。故反应能够进行到底，且经反复试验的取样分析表明，在规定的反应时间内，主要原料2,6-二特丁基苯酚已基本作用完毕。所以控制反应时间即是控制反应终点。

(4) **搅拌型式与搅拌速度** 对本反应的物料形态和性质来说，桨式搅拌比锚式搅拌好，前者有利于推动物料作轴向的上下运动，物料混和均匀，固体产物不会沉积，出料方便，产物不会滞留釜中；而锚式搅拌推动物料作较强的径向运动，如果速度太快的话，离心沉降的倾向加重，使固体产物在釜底沉积成较密实的一层，导致出料困难。

(5) **出料温度** 产品在溶剂中(反应条件下的浓度)的溶解损失与温度有关。实验表明：温度≤30℃，产品的溶解损失为0.5%左右；温度为40℃时，溶解损失则为4%。考虑到我国南方夏季气温较高，在不配置制冷设备的条件下，既要尽量减少产品的溶解损失，又要

不使冷却时间拖得太长，选取冷却终温 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ （夏天）是适宜的。

4. 操作过程（参看图2——工艺流程图）

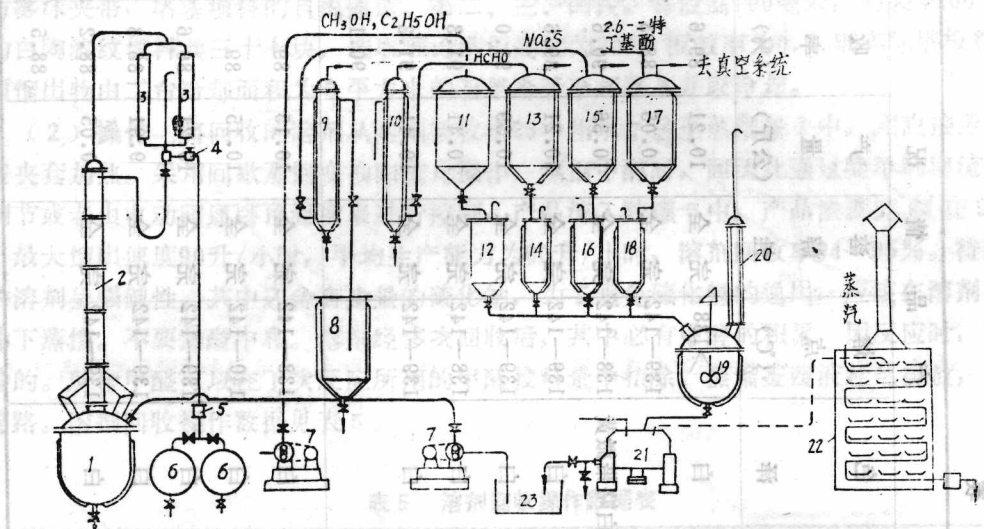


图2 抗氧剂甲叉-4426-S中试流程图

1. 蒸馏釜 2. 精馏塔 3. 石墨冷凝器 4. 电动控制阀 5. 视镜 6. 贮罐
7. 齿轮泵 8. Na₂S沉淀槽 9. 硫化钠澄清罐 10. 甲醛处理塔 11. 溶剂高位槽
12. 溶剂计量槽 13. 甲醛高位槽 14. 甲醛计量槽 15. 硫化钠高位槽 16. 硫化钠计量槽
17. 2,6-二特丁基酚高位槽 18. 2,6-二特丁基酚计量槽 19. 反应釜
20. 冷凝器 21. 离心机 22. 干燥柜 23. 回收溶剂接收槽

将由原料准备工序来的已经除 Fe^{+++} 的甲醛水溶液、硫化钠水溶液以及 2,6-二特丁基酚和溶剂（甲醇或乙醇）分别泵（或真空）送（抽）入对应的高位槽 13, 15, 17 和 11 中，对各槽中原材料进行含量分析以后，将上述四种物料分别放至计量槽 14, 16, 18 和 12 中计量后，投入 500 升的搪瓷反应釜 19 中，开动搅拌器，同时向反应釜夹套通入加热蒸汽，向回流冷凝器 20 中通入冷却水。待反应物料达到该溶剂浓度下的回流温度后（在所述的工艺条件下，以甲醇为溶剂时约 $71-73^{\circ}\text{C}$ ，乙醇为溶剂时则为 $80-82^{\circ}\text{C}$ ），开始计时，反应时蒸发的溶剂由配置于反应釜上的冷凝面积为 2 平方米的回流冷凝器冷凝后，仍回到反应釜中。反应 30—40 分钟后，即行关闭蒸汽，排除夹套中的冷凝水，并向夹套通冷水冷却。待反应物料达到或接近 30°C 时，将物料放入离心机 21 中，先分离出溶剂，导入溶剂接收槽 23 中，粗产品甩干溶剂后，用水洗涤至中性（产品呈碱性容易在贮存中变黄），然后送至蒸汽干燥柜 22 中置于 $45 \times 70 \times 8\text{cm}$ 底绷帆布的干燥盘中进行干燥（干燥柜内部为总面积为 7 平方米的多层间接蒸汽加热盘管组成，在加热蒸汽压力 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的条件下，干燥柜的生产能力为 40 公斤产品/班），经 3—3.5 小时，产物含湿量在 0.5% 以下。最后，进行产物的包装和称量。上述试验结果见表 4。

表 4 试 验 数 据 表

项 目	批 号	投 料 情 况						产 品 情 况				备 注			
		2,6-二特丁基酚		HCHO		Na ₂ S		溶 剂	色 泽	熔 点 (°C)	溶 解 性		产 量 (公斤)	收 率 (%)	
		重 量 (公斤)	含 量 (%)	重 量 (公斤)	含 量 (%)	重 量 (公斤)	含 量 (%)								
溶 剂 甲	115	12.0	83.5	8.42	36.65	29.2	11.5	72.7	99	白	>138	10.21	89.6	停电15分钟 蒸汽不足	
	116	12.0	83.5	8.42	36.65	29.2	11.5	72.7	99	白略带微黄	139—142	10.05	88.3		
	117	12.0	83.5	8.45	36.47	16.8	19.87	72.7	99		138—142	10.36	90.6		
	118	12.0	83.5	8.45	36.47	16.8	19.87	74.2	97		139—142	10.21	89.6		
	119	12.0	83.5	8.45	36.47	16.8	19.87	74.2	97		139—142	10.39	91.0		
	120	12.0	83.5	8.45	36.47	16.8	19.87	76.0	95		138—142	10.41	91.3		
	121	12.0	83.5	8.45	36.47	16.8	19.87	76.0	95		139—142	10.41	91.3		
	平均									白			90.1		
	溶 剂 乙	205	12.0	83.5	8.65	36.41	17.15	19.67	63.3	95	白	138—142	10.15	89	停电15分钟
		206	12.0	83.5	8.65	36.41	17.15	19.67	63.3	95	白	140—142	10.15	89	
		207	12.0	83.5	8.65	36.41	17.15	19.67	63.3	95	白	139—142	10.21	89.6	
		208	12.0	83.5	8.65	36.41	24.6	13.89	63.3	95	白	139—142	9.91	86.8	
		209	12.0	83.5	8.65	36.41	24.6		63.3	95	白	139—142	10.05	88.2	
平均										白			88.5		

5. 溶剂回收

(1) 回收装置 蒸馏釜1为1立方米的搪瓷釜，精馏塔2其塔径为210毫米，塔高2600毫米，共分4段。第一段高500毫米，内充30×30毫米的瓷环（乱堆），其高度为250毫米，以防雾沫夹带，堵塞填料的自由通道。第二、三、四段，每段高700毫米，内装φ200×50毫米的白陶波纹填料共三十七块，选取理论塔板高度为200，板效率为0.7，则实际塔板数>6。塔顶馏出物由二台冷却面积为5平方米的石墨冷凝冷却器3并联冷却。

(2) 操作 将回收的溶剂从溶剂接收槽23中用泵7送至蒸馏釜1中，用直接蒸汽从蒸馏釜夹套加热，采用间歇蒸馏变换回流比操作，蒸馏甲醇时，回流比通过简单的回流分配器来调节或者由电动阀通塔顶温度来进行控制，产品流入贮罐6中。产品浓度控制在95%左右，最大馏出速度90升/小时，平均生产能力为60升/小时，溶剂回收率94—95%。待蒸馏回收的溶剂呈强碱性，其中还含有少量的硫化钠，为了避免硫化氢的逸出，应该在溶剂呈碱性条件下蒸馏。不要加酸中和。溶剂经多次回收后，其中必有甲醛的积累，因反应时，甲醛是过量的。所含甲醛可以在下次反应所用的甲醛投料量中扣除。蒸馏釜残液趁热排放，以免堵塞管路。溶剂回收操作数据见表5。

表5 溶剂回收操作数据表

溶 剂 及 批 号	项 目	投 料 量 (公斤)	回 收 情 况					回 收 率 (%)	平均 生产 能力 (公斤/ 小时)	最大 生产 能力 (公斤/ 小时)	备 注
			产 品			重蒸馏分					
			浓 度 (%)	重 量 (公斤)	纯 品 量 (公斤)	浓 度 (%)	重 量 (公斤)				
甲 醇	106	290	94	291	273	未	未	94	45.6	72	投料量以纯品计
	107	288	95	287	273	计	计	95	51.3		
乙 醇	202	380	95	382	365	—	—	95	60	80	投料量以纯品计

6. 产品质量指标及中、小试产品质量比较

我们参照国内外常用的十多种非污染型抗氧化剂产品技术条件，制定了本品的产品规格如下：

- ①外观：白色或微带黄色的结晶粉末；
- ②熔点：>139℃（产品重结晶后，熔点为142—143℃，熔点用毛细管法测定）；
- ③溶解性：在苯中溶解完全（0.5克产品在10毫升苯中的溶解情况）；
- ④灰分：≤0.4%（重量法，在马福炉中灼烧）；
- ⑤水分：≤0.5%（热烘箱恒重法）；

在中试所确定的工艺技术条件下生产的产品，能十分稳定的符合上述产品质量标准。

由于本品的大多数应用数据是由小试产品的试用后所取得的，为了考察中试产品与小试产品的一致性及其应用效能的可靠性，我们除了用上述产品质量标准作认真比较外，还对中小试产品作了进一步的理化分析。方法与结果如下：

(1) 热分析

仪器：日本理学电机株式会社标准型TG-DSC热分析仪。

测试条件：TG量程 10毫克；DTA量程 100 $\pm$ 微伏；温度条件 20 $^{\circ}$ C/分；气氛 N₂ 30毫升/分；纸速 10毫米/分；坩埚用铝的。

对四种中小试产品的热分析图及特征值的比较见图4，5，6，7及表6。

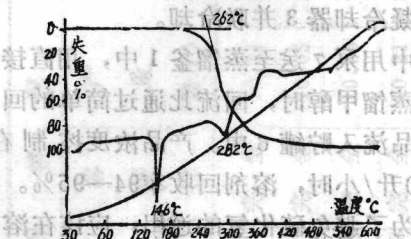


图3 甲叉-4426-S中试产品精制品的热分析图

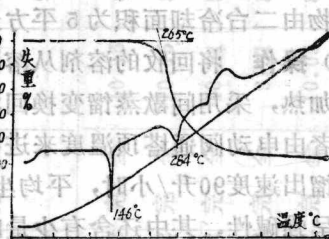


图4 甲叉-4426-S小试产品精制品的热分析图

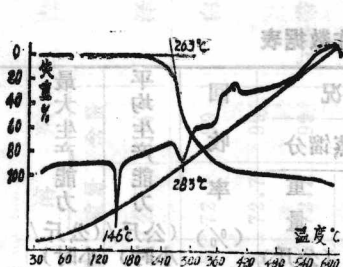


图5 甲叉-4426-S中试产品非精制品的热分析图

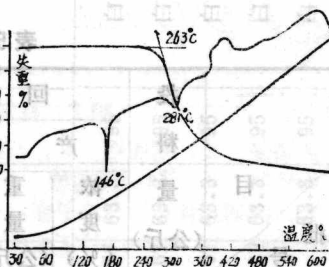


图6 甲叉-4426-S小试产品非精制品的热分析图

表6 甲叉-4426-S中、小试产品热分析结果比较

特征值	项目	精 制 品		非 精 制 品	
		中 试	小 试	中 试	小 试
熔融温度 ($^{\circ}$ C)		146	146	146	146
切线失重温度 ($^{\circ}$ C)		262	265	263	263
第二吸热峰对应温度 ($^{\circ}$ C)		282	284	283	281

(2) 红外分析

仪 器：P. E. 577型光栅分光光度

计；

测试条件：溴化钾压片法；

扫描方法：15分；

狭 缝：N；

时间常数：自动。

三种样品的红外光谱见图7。

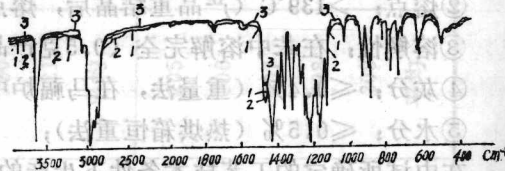


图7 甲叉-4426-S红外光谱图

图中谱线1是中试产品的精制品，谱线2是小试产品的精制品，谱线3是贮存二年以上略有变黄的小试产品。

由上述分析进一步证明了中小试产品质量的一致性，进而可以断言，由小试产品的应用所获得的各种应用数据，对于中试产品来说，其应用效果是毋庸置疑的。

7. 技术经济指标

甲叉-4426-S中试的主要技术经济指标以下列各表来简要说明之。

(1) 原材料的消耗情况

表 7 以甲醇为溶剂的原材料消耗 (吨/吨产品)

原 料 名 称	规 格	单 耗 (吨)		产 地
		工 业 品	100% 纯 品	
2,6-二特丁基苯酚	83.5%	1.16	0.975	兰化公司有机厂
硫 化 钠	50%左右	0.653	0.327	淮 阴
甲 醛	37%左右	0.823	0.300	苏州助剂厂
甲 醇	99%	0.345	0.341	常州立新综合厂

表 8 以乙醇为溶剂的原材料消耗 (吨/吨产品)

原 料 名 称	规 格	单 耗 (吨)		产 地
		工 业 品	100% 纯 品	
2,6-二特丁基苯酚	83.5%	1.18	0.985	兰化公司有机厂
硫 化 钠	50%左右	0.672	0.335	淮 阴
甲 醛	37%左右	0.860	0.310	苏州助剂厂
乙 醇	95%	0.310	0.295	常州立新综合厂

(2) 公用系统消耗量

表 9 公 用 系 统 消 耗 量

序号	系 统	技 术 条 件		最大负荷	单 耗	备 注
		温 度 (°C)	压 力 (公斤/厘米 ²)			
1	水	<30°C	3	1300公斤/小时	20.2吨/吨产品	本表系以甲醇作溶剂的条件下，实测数据整理而来。
2	蒸汽	133—158	2—5	100公斤/小时	13吨/吨产品	
3	电力	220/380伏		22千瓦/小时	282千瓦/吨产品	

(3) 主要原材料成本估算

表10 以 甲 醇 为 溶 剂

序号	原 料 名 称	规 格	单 耗 (吨)	单价 (元/吨)	金 额 (元)
1	2,6-二特丁基苯酚	83.5%	1.16	27,000	31,300
2	甲 醛	36—37%	0.823	620	510
3	硫 化 钠	50%(固)	0.653	750	490
4	甲 醇	99%	0.345	880	303
5	合 计				32,603元/吨产品

表11 以乙醇为溶剂

序号	原料名称	规格	单耗(吨)	单价(元/吨)	金额(元)
1	2,6-二特丁基酚	83.5%	1.18	27,000	31,800
2	甲 醛	36—37%	0.860	620	533
3	硫 化 钠	50%(固)	0.672	750	504
4	乙 醇	95%	0.310	892.5	277
5	合 计				33,114元/吨产品

(4) 生产周期

表12 生产周期(单位:分)

硫代缩合			离心分离		产品干燥			备 注
投料升温	反 应	冷 却	分离溶剂	水 洗	装 料	干 燥	包 装	原料准备、溶剂回收、废水处理与左列操作同时进行,未列入
20	40	40	20	30	10	180	30	合计: 6小时10分

由表10, 11的数据可知, 所用的2,6-二特丁基苯酚较贵, 使得它在产品的原料成本构成中占96%, 而2,6-二特丁基苯酚售价高又主要是由于其原料异丁烯造成的。因此, 不断改进2,6-二特丁基苯酚的生产工艺和改善其原材料供应(主要是异丁烯), 降低其成本是本品发展过程中的一个关键问题, 也是以2,6-二特丁基酚为原料的新抗氧剂开发中一个急待解决的问题。据悉最近兰化公司有机厂根据本中试资料所生产的甲叉-4426-S的售价已经降到28元/公斤。

三、废 水 处 理

1. 废水的来源、数量及组成

抗氧剂甲叉-4426-S 生产过程中的三废主要是废水, 来源有两部份, 一是溶剂回收后的釜底残液, 二是产品的洗涤废水。两部份废水合并在一起处理, 生产一吨产品大约产生九吨废水。

在蒸馏废水中, 上层为粘性油脂状物, 数量不多, 来源于原料2,6-二特丁基苯酚中所含的杂质(同系物), 反应副产物及被溶剂带走的少量产品。这部份油脂状物飘浮在液面上, 冷却后变硬, 通过隔油、分离等过程之后, 从废水中取出, 暂拟用作锅炉燃料。

洗涤废水和蒸馏残液合并后的废水中, 由于物理和化学的作用, 还会含有很少量的高级酚(邻-特丁基苯酚、未反应的2,6-二特丁基苯酚和2,4,6-三特丁基苯酚和它们的钠盐), 以及少量的甲醛和较多的碱。

经分析, 废水中主要有害物质含量如下;

表13 废水中主要有害物质的含量

总碱量	高级酚	甲醛
3.6%左右	>1000ppm	10ppm

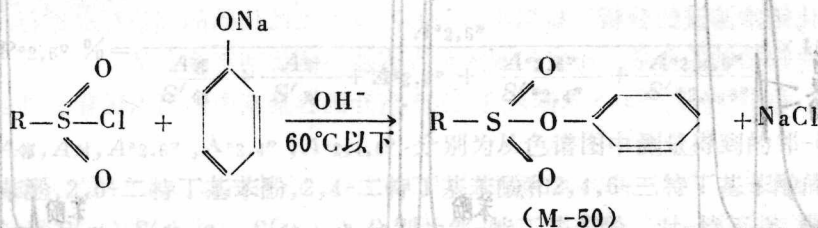
2. 处理方法

根据中试工厂的具体情况，因地制宜地将生产甲叉-4426-S所产生的含碱废水，送往本厂增塑剂M-50（即石油烷基磺酸苯酯）车间的酯化工序，作为该工序的原料——碱液的一部分，参与烷基磺酰氯与苯酚的酯化反应。并利用酯化反应和M-50的溶解作用吸收甲叉-4426-S废水中的高级酚，然后，M-50的废水再用次氯酸钠氧化处理、中和、过滤，最后稀释排放。

这样做的好处是节省了原酯化工序的用碱量，同时将抗氧化剂废水与M-50废水一道进行处理，节约了部分的设备与投资。

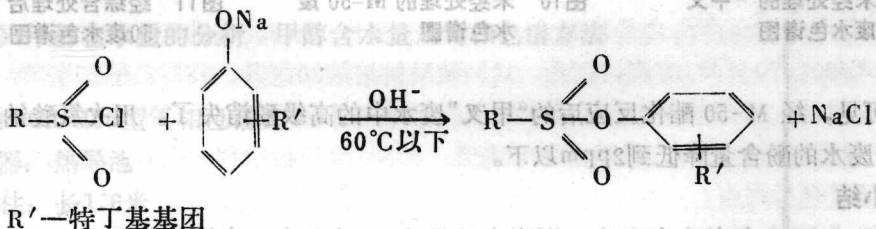
上述处理过程反应原理如下：

① M-50的反应



R—碳原子平均为15的烷基

② 废水中高级酚的反应



甲叉-4426-S废水参与M-50酯化工序的工艺流程示意如下：

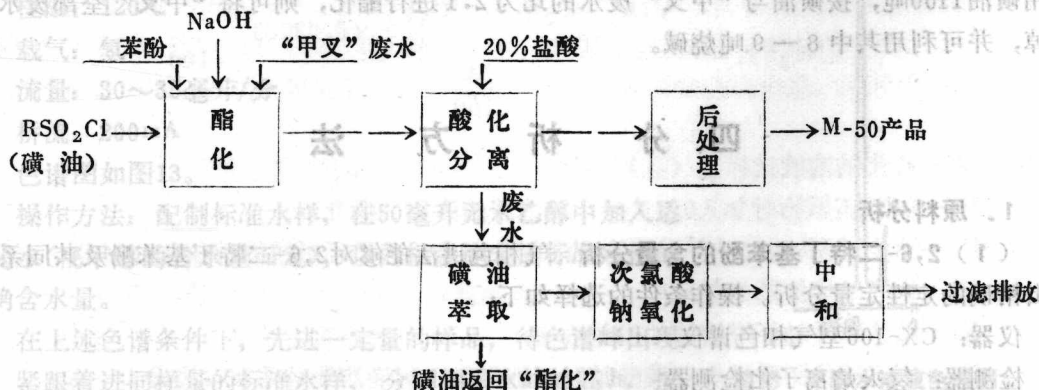


图8 甲叉-4426-S废水处理流程示意图

3. 试验及结果

投料比按生产配方加以缩小：磺油 600克，苯酚 108克；30%的烧碱溶剂 150克；“甲叉”废水 300毫升。磺油与苯酚的比例由磺油的皂化价决定。

在不断搅拌下，逐渐将磺油加入到盛有上述其他三种物料的反应器中，为防止皂化，温度控制低于60℃， $\text{pH} > 10$ ，加完磺油后升温至60℃到 pH 值在半小时內不变为止。酯化结束，加酸分层，上层为M-50半成品，继续进行原生产工序中后处理以制得产品，下层废水由磺油萃取三次，回收酚类物质。萃取后的废水用含量10%以上的次氯酸钠(NaOCl)氧化，次氯酸盐溶液的用量为废水量的10%。在 $\text{pH} = 4-5$ ，温度40—50℃下搅拌半小时，然后静置，中和沉淀，过滤，最后可以稀释排放。

重复试验表明，利用“甲叉”废水参与酯化反应制得的M-50各项指标符合质量标准。

将处理前、后各种废水用苯抽提浓缩，用色谱分析，结果如图9、10、11（分析条件见分析方法一节）。

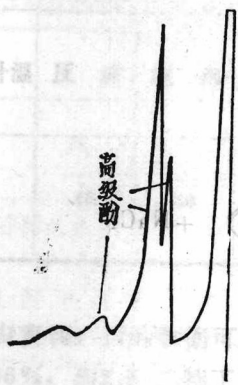


图9 未经处理的“甲叉”废水色谱图



图10 未经处理的M-50废水色谱图



图11 经综合处理后的M-50废水色谱图

由图可见，经M-50酯化反应后的“甲叉”废水中的高级酚消失了。用次氯酸钠氧化后，M-50综合废水的酚含量降低到2ppm以下。

4. 小结

若甲叉-4426-S每年生产50吨，则废水总量为450吨左右。本厂每年生产M-50 500吨，约用磺油1100吨，按磺油与“甲叉”废水的比为2:1进行酯化，则可将“甲叉”全部废水处理掉，并可利用其中8—9吨烧碱。

四、分 析 方 法

1. 原料分析

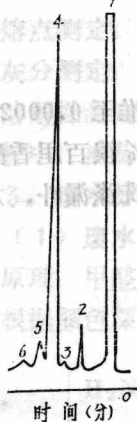
(1) 2,6-二特丁基苯酚的含量分析 气相色谱法能够对2,6-二特丁基苯酚及其同系物作出精确的定性定量分析。操作条件的选择如下：

仪器：CX-106型气相色谱仪

检测器：氢火焰离子化检测器

固定液：硅油(I)，担体6201，配比20%

2. 产品分析



色谱柱：长2.5米，内径3毫米

柱温：190℃

气化温度：300℃

鉴定器温度：60℃

载气：氮气

流速：40毫升/分

2,6-二特丁基苯酚色谱图如图12。

图12 2,6-二特丁基苯酚色谱图

1. 溶剂苯 2. 邻-特丁基苯酚

3. 对-特丁基苯酚 4. 2,6-二

特丁基苯酚 5. 2,4-二特丁基

苯酚 6. 2,4,6-三特丁基苯酚

操作方法：取有代表性的2,6-二特丁基苯酚样品，用适量的溶剂苯（分析纯）溶解，在上述色谱条件下进样，用面积归一化公式，求算2,6-二特丁基苯酚的含量。

$$P^{2,6} \% = \frac{A^{2,6}}{\frac{A_{\text{邻}}}{S'_{\text{邻}}} + \frac{A_{\text{对}}}{S'_{\text{对}}} + A^{2,6} + \frac{A^{2,4}}{S'_{2,4}} + \frac{A^{2,4,6}}{S'_{2,4,6}}} \times 100$$

式中 $A_{\text{邻}}$, $A_{\text{对}}$, $A^{2,6}$, $A^{2,4}$, $A^{2,4,6}$ 分别为从色谱图中测量得到的邻-特丁基苯酚, 对-特丁基苯酚, 2,6-二特丁基苯酚, 2,4-二特丁基苯酚和2,4,6-三特丁基苯酚的峰面积（平方毫米）； $S'_{\text{邻}}$, $S'_{\text{对}}$, $S'_{2,4}$, $S'_{2,4,6}$ 分别为邻-特丁基苯酚、对-特丁基苯酚、2,4-二特丁基苯酚和2,4,6-三特丁基苯酚相对于2,6-二特丁基苯酚的校正因子。

（2）甲醇含水量的分析

甲醇含水量用气相色谱方法测定。

仪器：CX-106型气相色谱仪

检测器：热导池

色谱柱：长1.6米

固定相：GDX-101

柱温：120℃

载气：氢

流量：30~35毫升/分

桥流：200mA

色谱图如图13。

操作方法：配制标准水样，在50毫升无水乙醇中加入适量的水（视甲醇的含水量而定），以内标法测定该标准水样的准确含水量。

在上述色谱条件下，先进一定量的样品，待色谱峰出现后，紧接着进同样量的标准水样，分别测量水峰峰高 h ，按下式计算甲醇中水的含量：

甲醇

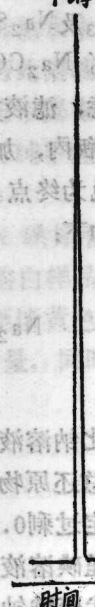


图13 甲醇水溶液色谱图

$$H_2O\% = \frac{h_{\text{样品水}}}{h_{\text{标准水}}} \times \text{标准水含量}(\%)$$

3. 试验及结果
甲文(3) 甲醛水溶液含量分析 按照GB685—65部颁标准进行分析。

将10毫升 H_2O 注入带塞锥形瓶中, 称重, 加3毫升样品, 再称重(称准至0.0002克), 加50毫升1N NaOH标准溶液, 缓缓加入50毫升3%中性过氧化氢(用0.1%溴百里香酚蓝作指示剂), 瓶中置一玻璃漏斗, 在水浴中加热15分钟, 不时振动, 冷却, 洗涤漏斗, 加2滴溴百里香酚蓝指示剂, 用1N盐酸标准溶液滴定, 同时作空白试验。

$$HCHO\% = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 0.03003}{G} \times 100$$

式中: V_1 —盐酸标准溶液的用量(毫升)

V_2 —空白试验HCl标准溶液用量(毫升)

C —HCl标准溶液之当量浓度

G —样品重量(克)

0.03003—一毫克当量甲醛的克数

(4) 硫化钠溶液的分析 根据HG1-1017-77工业硫化钠的部颁标准进行。部颁标准测的是固体工业硫化钠的含量, 而我们测的是水溶液中硫化钠百分含量。

测定方法: 称取30克 Na_2S 水溶液于1000毫升的容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

①还原物的测定: 在300毫升锥形瓶中加水50毫升, 再精确加入0.1N的 I_2 溶液25毫升和10%的醋酸溶液10毫升, 然后, 在搅动下, 用移液管慢慢滴入10毫升试液, 过剩之碘用0.1N $Na_2S_2O_3$ 滴定至微黄色, 加5%淀粉指示剂1—2毫升, 继续滴定至蓝色消失, 记下硫代硫酸钠滴定之用量。

② $Na_2S_2O_3$ 及 Na_2SO_3 含量的测定: 用移液管吸取试液200毫升, 注入500毫升容量瓶中, 再依次加入10% Na_2CO_3 溶液40毫升, 10%硫酸锌溶液80毫升, 95%乙醇25毫升, 加水至刻度, 摇匀过滤, 滤液放在干燥的锥形瓶中, 滤液之前部分弃去, 后部分滤液用移液管吸取100毫升于锥形瓶内, 加10%醋酸溶液10毫升, 0.5%淀粉指示剂2毫升, 用0.1N碘标准溶液滴定至显蓝色为终点。

计算公式如下:

$$Na_2S\% = \frac{\frac{V_1 N_1 - V_2 N_2}{10} - \frac{V_3 V_1}{40} \times 0.03903}{\frac{W}{100}} \times 100$$

式中: W —硫化钠溶液试样重(克)

V_1 —测总还原物时加入0.1N碘标准溶液的体积(毫升)

V_2 —滴定过剩0.1N碘标准溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积(毫升)

N_1 —标准碘溶液的当量浓度

N_2 —硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度

V_3 —测定硫代硫酸钠和亚硫酸钠时所消耗的碘标准溶液的体积(毫升)

0.03903—一毫克当量硫代硫酸钠的克数

2. 产品分析

：魏建宝画

熔点测定：用毛细管法测定；

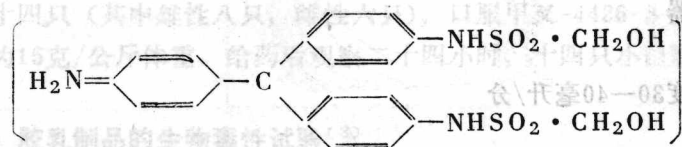
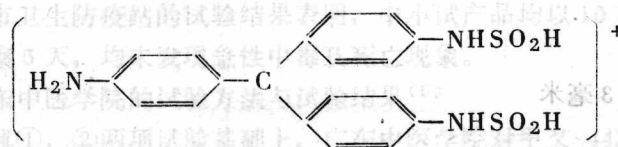
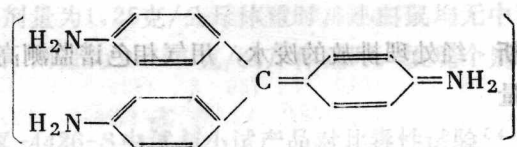
灰分测定：用马福炉灼烧法测定；

溶解性测定：称取产品0.5克左右，置于试管中，再用移液管吸取溶剂苯或丙酮5毫升加入试管中，振荡，完全溶解，即为合格。

3. 废水分析

(1) 废水中甲醛含量分析（品红—亚硫酸比色法）

原理：甲醛与品红—亚硫酸作用，显出玫瑰红颜色，当遇到硫酸后，变成浅蓝色化合物，根据颜色深浅，测定甲醛的含量，反应方程式如下：



玫瑰红颜色

试剂的配制：

①品红—亚硫酸溶液的配制：称取2克碱性品红，溶于120毫升热水中，趁热过滤，向滤液加入20毫升新配制的10%无水亚硫酸钠溶液和2毫升浓盐酸，将此溶液移到三角烧瓶中，用棉花团塞好瓶口，置于暗处至次日，此溶液呈橙黄色，置于冰箱中保存。

②甲醛标准溶液的配制和测定：取10毫升含量约36—38%的分析纯甲醛试剂，用水稀释至500毫升，用下述方法标定甲醛的精确含量。

取上述溶液5毫升于250毫升碘量瓶中，精确加入40.0毫升0.1N碘标准溶液，滴加3% NaOH溶液至颜色褪成淡黄色，放置10分钟，加入5毫升1:5 HCl酸化（空白样品应多加2毫升），置暗处10分钟，然后加水100—150毫升，用0.1N硫代硫酸钠滴定至淡黄色时，加入1毫升0.5%淀粉指示剂，继续滴定至蓝色变为无色，记下硫代硫酸钠的用量，同时作空白试验。

$$\text{甲醛浓度 毫克/毫升} = \frac{(V_1 - V_2)N \times 15}{15}$$

式中：V₁—滴定空白消耗的Na₂S₂O₃溶液的毫升数

V₂—滴定样品消耗的Na₂S₂O₃溶液的毫升数

N—Na₂S₂O₃溶液的当量浓度

15—1毫克当量的碘相当于甲醛的毫克数。使用时用水稀释成1毫升=0.01毫克甲醛的浓度。