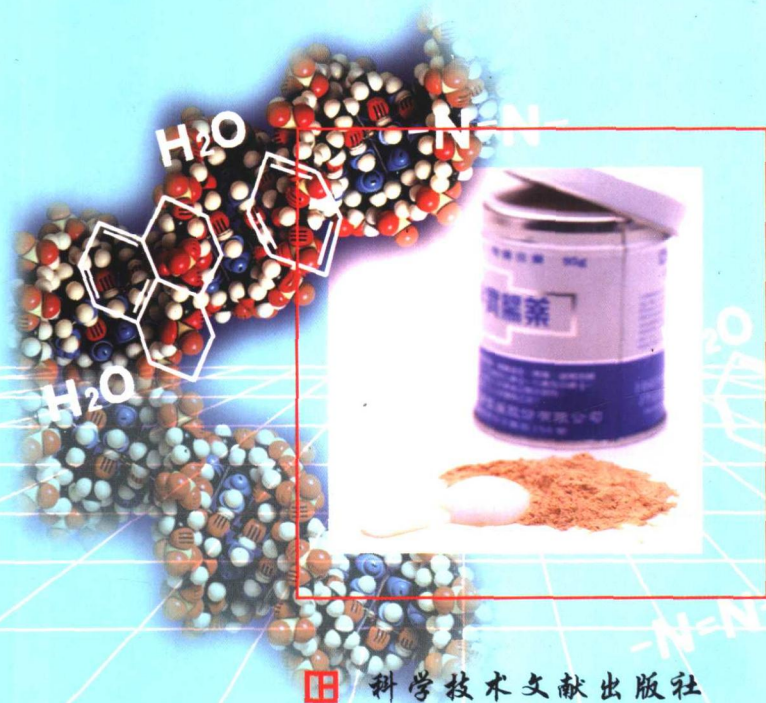


精细化工品实用生产技术手册

精细有机中间体 制造技术

JING XI YOU JI ZHONG JIAN TI ZHI ZAO JI SHU

韩长日 宋小平 [主编]



科学技术文献出版社

精细化工品实用生产技术手册

精细有机中间体制造技术

韩长日 宋小平 主编

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

精细有机中间体制造技术/韩长日,宋小平主编. -北京:科学技术文献出版社,2004.2

(精细化工品实用生产技术手册)

ISBN 7-5023-4446-2

I. 精… II. ①韩… ②宋… III. 有机体:中间体-精细加工-技术手册 IV. TQ207-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 090947 号

出 版 者 科学技术文献出版社
地 址 北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038
图书编务部电话 (010)68514027,(010)68537104(传真)
图书发行部电话 (010)68514035(传真),(010)68514009
邮 购 部 电 话 (010)68515381,(010)58882952
网 址 <http://www.stdph.com>
E-mail: stdph@istic.ac.cn
策 划 编 辑 陈家显
责 任 编 辑 陈家显
责 任 校 对 唐 炜
责 任 出 版 王芳妮
发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销
印 刷 者 北京金鼎彩色印刷有限公司
版 (印) 次 2004 年 2 月第 1 版第 1 次印刷
开 本 850×1168 32 开
字 数 492 千
印 张 20.125
印 数 1~5000 册
定 价 31.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书介绍了 235 种精细有机中间体的制造技术。对每种产品的产品性能、生产方法、生产配方(主要原料)、生产流程、生产工艺、产品标准和产品用途都作了全面而系统的阐述。

本书对于从事精细有机中间体产品研制开发的科技人员、生产人员以及高等院校应用化学、精细化工等相关专业的师生都具有参考价值。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统惟一——
家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为
了使您增长知识和才干。

— 前 言 —

《精细化工品实用生产技术手册》是一部有关精细化工品的实用技术系列丛书。它包括精细有机化学品、精细无机化学品和复配型精细化学品,按照印染与橡塑助剂、日用化工品、涂料、药物、农药、香料与食品添加剂、染料、颜料与色料、电子与信息化学品、胶黏剂、精细有机中间体、皮革纺织及造纸化学品、表面活性剂与表面处理剂、建筑用化学品等分册出版。

本书为精细有机中间体分册,介绍了 235 种精细有机中间体的制造技术。对每种产品的产品性能、生产方法、生产配方、生产流程、生产工艺、产品标准和产品用途都作了全面系统的阐述。

本书在编写过程中,参阅和引用了大量国内外专利及技术文献,书末列出了主要参考文献,少量产品中还列出了相应的专利号或原始研究文献,以便读者进一步查阅。

应当特别强调的是,在进行精细有机中间体产品的开发生产时,应遵循先小试,再中试,然后进行工业性试产的原则,以便掌握足够的生产经验和控制参数。同时,要特别注意生产过程中的防火、防爆、防毒、防腐以及生态环境保护等相关问题,并采取相应有效的防范措施,以确保安全顺利地生产。

本书由韩长日、宋小平主编,参加本书编写的有韩长日、宋小平、陈思浩、彭明生、舒火明、陈光英、杨细文、张胜民和陈贵池。

本书的出版,得到了科学技术文献出版社、国家自然科学基金

项目、教育部《高等学校骨干教师资助项目》、海南师范学院和上海工程技术大学的大力支持,陈家显对全书的组稿进行了精心策划,在此,一并表示衷心感谢。

限于编者水平,错漏和讹误在所难免,欢迎广大同仁和读者提出意见和建议。

目 录

一画

1. 2-乙基己醇 (3)
2. 2-乙基己酸 (7)
3. 乙二胺 (9)
4. 乙二醛 (11)
5. 乙酰乙二胺 (13)
6. 乙酰丙酮 (15)
7. 乙酰丙酸 (17)
8. 乙酰苯胺 (20)
9. 1-乙酰氨基-7-萘酚 (23)
10. 2-乙酰呋喃 (25)
11. 乙酰哌嗪 (27)
12. 乙醛酸 (28)
13. 乙脒盐酸盐 (30)
14. 4-乙烯基吡啶 (32)
15. 乙烯硫脲 (35)
22. *N,N*-二甲基十八胺 (57)
23. 3,4-二甲基苯胺 (59)
24. *N,N*-二甲基苯胺 (61)
25. 4,6-二甲基-2-嘧啶胺
..... (64)
26. 二苯甲酮 (66)
27. 二苯甲酮四甲酸 (69)
28. 2-丁炔二醇 (71)
29. 二氧化硫脒 (74)
30. 4,4'-二氨基二苯醚 (76)
31. 4,4'-二氨基二苯胺
 硫酸盐 (80)
32. 4,4'-二氨基二苯胺-2-
 磺酸 (83)
33. 2,4-二氨基甲苯 (86)
34. 4,4'-二氨基三苯基甲烷
..... (89)

二画

16. 3-二乙氨基苯酚 (41)
17. 4-二乙氨基苯胺 (42)
18. *O,O'*-二乙基二硫代
 磷酸酯 (44)
19. 二甲亚砷 (46)
20. 1,4-二甲氧基苯 (51)
21. 2,5-二甲氧基苯胺 (54)
35. 2,4-二氨基苯磺酸钠
..... (91)
36. 1,4-二羟基蒽醌 (93)
37. 2,3-二羟基萘-6-磺酸钠
..... (96)
38. 2,4-二羟基苯乙酮 (98)
39. 二羟基酒石酸钠 (99)

40. 2,3-二羟基吡嗪	(101)	63. 4,6-二硝基苯并氧化	
41. 3,4-二氟硝基苯	(104)	呋咱	(157)
42. 4,4'-二氯二苯砜	(105)	64. 丁酰胺	(160)
43. 2,6-二氯二苯胺	(109)	65. 丁酮酰胺	(162)
44. 2,4-二氯苯甲醛	(111)	三画	
45. 2,5-二氯苯胺	(113)	66. 三甲基乙酸	(167)
46. 3,3'-二氯联苯胺	(115)	67. 2,3,6-三甲基酚	(169)
47. 2,4-二氯-5-氟苯甲酰		68. 3,4,5-三甲氧基苯甲醛	
乙酸甲酯	(118)		(172)
48. 3,4-二氯硝基苯	(121)	69. 2,4,6-三叔丁基苯基锂	
49. 3,5-二氯水杨酸异戊酯			(174)
.....	(124)	70. 三氟一氯嘧啶	(175)
50. 4,4'-二氯二苯砜	(126)	71. 三氟醋酸	(179)
51. 3,5-二氯-1-甲基-4-		72. 三氯乙醛	(183)
吡唑羧酸	(129)	73. 三聚氯氰	(185)
52. 3,6-二氯吡嗪	(130)	四画	
53. 2-(二氯甲基)苯并咪唑		74. 六碳醇	(193)
.....	(132)	75. 水杨醇	(194)
54. 2,4-二氯苯甲酸	(134)	76. 水杨酸	(197)
55. 2,5-二氯苯甲酸	(136)	77. 双 J 酸	(200)
56. 2,4-二氯苯胺	(139)	五画	
57. 2,4-二氯氟苯	(142)	78. 甘油	(205)
58. 3,5-二硝基苯甲酸	(147)	79. 丙炔酰胺	(211)
59. 2,4-二硝基间苯二酚		80. 丙烯酰胺	(213)
.....	(149)	81. β-丙氨酸	(216)
60. 2,4-二硝基氟苯	(150)	82. 丙酮缩氨基脲	(218)
61. 2,4-二硝基乙酰苯胺		83. O-甲基异尿素盐	(219)
.....	(153)	84. 2-甲基咪唑	(222)
62. 2,4-二硝基氯苯	(155)	85. 2-甲基吡嗪	(224)

86. <i>N</i> -甲基哌嗪····· (227)	109. 对硝基邻甲苯胺····· (279)
87. 2-甲基喹啉····· (228)	110. 对硝基苯乙酮····· (282)
88. 2-甲基-5-硝基苯胺····· (230)	111. 对硝基苯甲醛····· (285)
89. 甲氧基乙酸甲酯····· (232)	112. 对硝基苯甲酸····· (290)
90. 2-甲氧基吡嗪····· (234)	113. 对硝基苯甲酰氯····· (293)
91. 2-甲氧基-5-硝基苯胺 盐酸盐····· (236)	114. 对硝基苯胺····· (295)
92. 2-甲氧基-5-氯苯胺 盐酸盐····· (239)	115. 对硝基苯酚····· (298)
93. 6-甲氧基-2-萘乙酮····· (241)	116. 对硝基邻甲氧基苯胺 ····· (300)
94. 甲烷磺酸····· (243)	117. 对硝基苄基溴····· (304)
95. 甲烷磺酰氯····· (245)	118. 对硝基氯苯····· (306)
96. 四氢呋喃····· (246)	119. 对氯苯氧乙酸····· (308)
97. 2,3,4,5-四氟苯甲酸 ····· (249)	120. 对氯苯酚····· (310)
98. 对乙酰氨基苯磺酰氯 ····· (252)	121. 对氯邻硝基苯胺····· (314)
99. 对甲苯磺酰胺····· (254)	122. 对溴苯酚····· (315)
100. 对甲邻硝基苯胺····· (256)	
101. 对甲氧基苯甲酸····· (259)	
102. 对苯二酚····· (260)	
103. 对氨基- <i>N,N</i> -二乙基苯 胺硫酸盐····· (263)	
104. 对氨基苯甲酸····· (266)	
105. 对氨基苯酚····· (269)	
106. 对氨基苯甲酸乙酯 ····· (273)	
107. 对羟基苯乙酮····· (275)	
108. 对羟基苯乙酰胺····· (277)	
	六画
	123. 亚油酸乙酯····· (321)
	124. 亚磷酸二乙酯····· (324)
	125. 吐氏酸····· (325)
	126. 吗啉····· (328)
	七画
	127. 苄胺····· (335)
	128. 2-呋喃甲酰氯····· (337)
	129. 吡咯····· (339)
	130. 4-吡啶乙硫醇····· (341)
	131. 邻甲氧基苯甲醛····· (345)
	132. 邻苯二酚····· (347)
	133. 邻苯二甲酸酐····· (349)
	134. 邻苯甲酰苯甲酸····· (353)

- | | | | |
|----------------------------|-------|--|-------|
| 135. 邻联甲苯胺 | (355) | 160. 苯并咪唑 | (414) |
| 136. 邻硝基氯苯 | (358) | 161. 苯并蒽酮 | (416) |
| 137. 邻氨基苯磺酸 | (360) | 162. 苯基吡啶 | (418) |
| 138. 邻氨基苯甲酸 | (363) | 163. 苦味酸 | (420) |
| 139. 邻氨基苯硫酚 | (365) | 九画 | |
| 140. 邻氨基对甲苯酚 | (367) | 164. 顺丁烯二酸酐 | (425) |
| 141. 邻硝基酚 | (370) | 十画 | |
| 142. 辛酸亚锡 | (372) | 165. 原甲酸三乙酯 | (433) |
| 143. 间甲苯酚 | (374) | 166. 2-氨基吡啶 | (435) |
| 144. 间氨基苯酚 | (375) | 167. γ -氨基- α -羟基丁酸 | |
| 145. 间氨基苯磺酸 | (378) | | (437) |
| 146. 间氨基苯甲酸 | (380) | 168. <i>DL</i> - α -氨基苯乙酸 | (438) |
| 147. 间氯苯胺 | (383) | 169. 2-氨基苯酚-4-磺酰胺 | |
| 148. 间硝基肉桂酸 | (384) | | (442) |
| 149. 间硝基苯甲酸 | (386) | 170. 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸 | |
| 150. 间硝基苯甲醛 | (388) | | (444) |
| 八画 | | 171. 2-氨基-5-萘酚-7-磺酸 | |
| 151. 环己基氯 | (393) | | (447) |
| 152. β -苯乙醇 | (394) | 172. 2-氨基-8-萘酚-6-磺酸 | |
| 153. 苯乙酸 | (398) | | (449) |
| 154. <i>N</i> -苯基-2,6-二氯苯胺 | | 173. 4-氨基-3-硝基苯磺酸 | |
| | (400) | | (452) |
| 155. 苯基三甲氧基硅烷 | | 174. 1-氨基蒽醌 | (454) |
| | (402) | 175. 2-氨基蒽醌 | (458) |
| 156. 苯硫酚 | (404) | 176. 2-氨基噻唑 | (461) |
| 157. 苯基硫脲 | (408) | 177. 2-氨基噻唑啉 | (463) |
| 158. 苯醌 | (410) | 178. 2-氨基-1,3,4-噻二唑 | |
| 159. 1,3-苯并二氧杂环戊烯 | | | (465) |
| | (412) | 179. 氨基脲酸 | (468) |

十一画

180. 萘乙酸 (479)
 181. 1-萘酚 (481)
 182. 1-萘酚-4-磺酸 (484)
 183. 1-萘胺-6-磺酸 (486)
 184. 1-萘胺-7-磺酸 (490)
 185. 1-萘胺-4-磺酸钠 (493)
 186. 2-萘胺-4,8-二磺酸
 (495)
 187. α -羟基苯乙酸..... (498)
 188. 1-羟基-2-萘甲酸 (502)
 189. 2-羟基-3-萘甲酸 (504)
 190. 2-羟基-1-萘甲醛 (507)

十二画

191. 硝基甲烷 (513)
 192. 2-硝基咪唑 (515)
 193. 硝基苯 (517)
 194. 5-硝基糠醛 (519)
 195. 硝酸胍 (521)
 196. 硝酸正丙酯 (523)
 197. 氰乙酸 (525)
 198. 3-氰基-2-丁酮 (527)
 199. 氯乙醛 (530)
 200. 氯乙酸 (532)
 201. 氯乙酸乙酯 (535)
 202. 氯乙酸异丙酯 (537)
 203. α -氯甘油..... (539)
 204. 2-氯-5-甲基吡啶 (541)

205. 3-氯-4-氟苯胺 (544)
 206. 2-氯-4-硝基苯胺 (548)
 207. 4-氯-2-硝基苯胺 (550)
 208. 4-氯萘-1,8-二甲酸酐
 (551)
 209. 1-氯蒽醌 (553)
 210. 2-氯蒽醌 (555)
 211. 猩红酸钠盐 (558)
 212. 富马腈 (560)
 213. 3-巯基丙酸 (562)
 214. 5-巯基-1-甲基四唑
 (564)

十三画

215. 蒽醌 (571)
 216. 蒽醌-1,5-二磺酸 (575)
 217. 蒽醌-1-磺酸铵 (576)
 218. 蒽醌-2-磺酸铵 (579)
 219. 碘苯 (581)
 220. 溴乙酰溴 (583)
 221. 1-溴丙烷 (585)
 222. 2-溴戊酮-3 (588)
 223. 3-溴苯绕蒽酮 (589)
 224. 溴氨酸 (591)
 225. 4-溴萘-1,8-二甲酸酐
 (594)
 226. 2-溴-4,6-二硝基苯胺
 (595)
 227. 2-溴噻吩 (597)
 228. 新戊酰氯 (598)

十四画

229. DSD 酸 (605)

230. H 酸单钠盐 (609)

231. G 酸钾盐 (612)

十六画

232. 2-噻吩乙酰氯 (617)

233. 3-噻吩乙酸乙酯 (619)

十七画

234. 糠醛 (623)

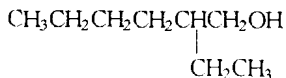
235. 糠酸乙酯 (626)

参考文献



1. 2-乙基己醇

2-乙基己醇 (2-Ethylhexanol) 又称异辛醇、辛醇, 分子式 $C_8H_{18}O$, 分子量 130.23。结构式为:



【产品性能】

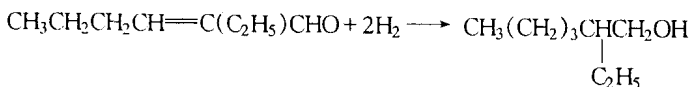
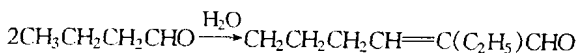
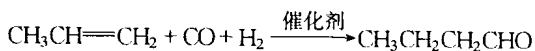
有特殊气味的无色可燃液体。密度 0.831 g/cm^3 , 沸点 184.7°C , $84\sim 86^\circ\text{C}$ ($15\times 133.3 \text{ Pa}$), 凝固点 -75°C , 闪点 77°C , 折光率 1.4313。不溶于水, 可溶于有机溶剂如醇类和醚类。与水能形成共沸物, 其沸点为 99°C , 有毒。

【试剂级制法】

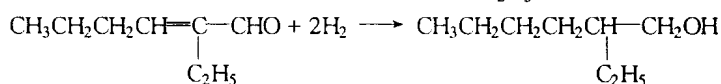
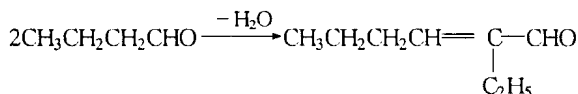
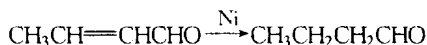
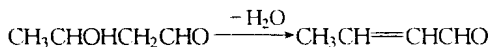
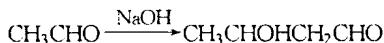
将工业级 2-乙基己醇加适量金属钠处理, 以除去水分。蒸馏一次后, 再真空精馏, 取 $82\sim 88^\circ\text{C}/15\times 133.3 \text{ Pa}$ 馏分, 得到试剂级 2-乙基己醇。

【生产方法】

目前世界上几乎全是采用丙烯腈基合成法生成丁醛, 再经醛缩合、加氢精制得到。

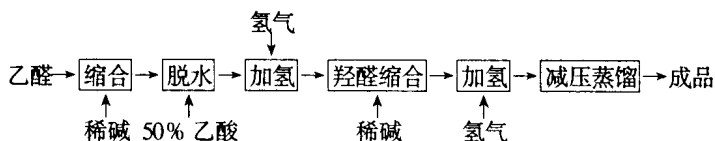


另一种常用方法是乙醛缩合法, 以乙醛为原料, 在碱性条件下进行缩合反应, 得到丁醇醛, 将丁醇醛脱水生成巴豆醛, 再在雷内镍存在下, 将巴豆醛加氢得到正丁醛, 然后在氢氧化钠存在下, 反应温度为 100°C , 将两分子正丁醛缩合脱水, 得到 2-乙基己烯醛, 最后将 2-乙基己烯醛加氢制得 2-乙基己醇。其反应式如下:



这里介绍乙醛缩合法。

【生产流程】



【生产配方】/kg·t⁻¹

乙醛 1 624

氢气/m³ 1 000

【主要设备】

乙醛缩合反应釜 丁醇蒸馏塔 乙醛蒸馏塔 丁醛缩合反应釜
加氢反应器 丁醛回收塔 高压加氢反应器 初馏塔 精馏塔
再沸器(7台)

【生产工艺】

(1) 乙醛加入缩合釜, 在冷却下加入 5% 稀碱缩合成丁醇醛, 缩合碱度控制在 0.05%~0.07%, 温度为 46℃, 缩合液用 50% 乙酸钠酸化后脱水生成丁烯醛。粗丁烯醛在蒸馏除去乙醛后进行常压蒸馏, 丁烯醛和水在 84~85.5℃ 共沸馏出, 冷凝后经过分离器, 水回入塔内, 除去高沸物后的丁烯醛再用于继续加氢。

(2) 丁烯醛气相加氢生产丁醛是在列管氢化器中进行的, 采用

镍-浮石作催化剂,管间通以 0.5 MPa 以下的高压水,控制反应温度在 145~165 ℃。出料粗丁醛和丁烯醛的总醛量应小于 2%。氢化冷凝液在常压蒸馏塔中蒸馏,塔顶温度 68 ℃,馏出的丁醛含量 93% 以上,丁烯醛含量小于 1%。塔底料流入丁烯醛回收塔,回收的丁烯醛含量大于 75% 作为氢化原料。

(3) 丁醛用 8%~10% 的稀碱进行缩合,保持缩合液的碱度为 1.9%~2.1%,缩合温度控制在 60~75 ℃,缩合液经过水洗除去钠离子,水洗后的 2-乙基己烯醛的 pH 为 7~8,含量在 95% 以上。

(4) 将 2-乙基己烯醛加入气化塔,与氢气混合,塔顶温度维持 75~80 ℃,混合气预热到 160 ℃ 后进入列管氢化器。列管氢化器内装置铜-硅藻土催化剂,反应温度为 155~165 ℃,氢化液中醛含量一般小于 1%,双键含量小于 2%,经减压蒸馏分去掉低沸物和高沸物后得到粗 2-乙基己醇。粗品质量除双键含量外都可以达到产品标准规定的指标。为了降低双键含量,须进行一次补充氢化,用镍-硅藻土为催化剂,在 2 MPa 压力下,在填料式氢化塔中进行液相加氢,温度控制在 150 ℃,这样得到的 2-乙基己醇即符合标准。

(5) 丙烯羰基合成法

高压钴羰基合成法采用四羰基氢钴 $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ 作催化剂,原料丙烯、一氧化碳和氢气在 130~175 ℃ 和 19.6~29.4 MPa 下反应。反应液中的钴催化剂脱除回收后,反应物主要是正丁醛和异丁醛[比例为 (3~4):1],以及少量的醇、甲酸酯及醛的缩合物,在蒸馏工序中获得高纯度的正丁醛和副产物的异丁醛。

改良铑低压羰基合成法用含铑络合物的三苯基膦溶液为催化剂。经预处理净化过的原料丙烯和合成气混合后进入羰基合成反应器,在 1.57~1.77 MPa, 100~120 ℃ 温度下反应,反应产物中正丁醛与异丁醛的比例为 1:1 左右。

丙烯羰基合成法获得丁醛以后,继续缩合、脱水,加氢得 2-乙