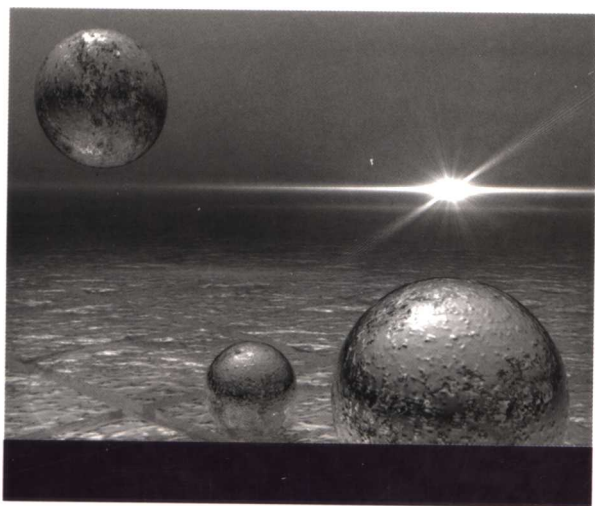


黎钢 编

合成助剂 清洁生产工艺



Chemical Industry Press



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

合成助剂清洁生产工艺

黎钢 编



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

合成助剂清洁生产工艺/黎钢编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 6

ISBN 7-5025-5670-2

I. 合… II. 黎… III. 助剂-生产工艺
IV. TQ047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 063076 号

合成助剂清洁生产工艺

黎钢 编

责任编辑: 王秀鸾 刘俊之

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 凌亚男 战河红

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行

环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9 1/4 字数 259 千字

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5670-2/X·483

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

在当代国民经济的各个行业，广泛使用着各种助剂。在许多技术领域里或在许多特定条件下，助剂的应用对于提高经济效益或达到既定的技术目标（如满足产品的质量标准和改善产品的加工性能等），往往起着不可忽视的，甚至是关键的作用。

关于合成助剂生产工艺技术的介绍，已有一些国内外公开发表的专著和综论为国内有关人士所熟知，但近年来，新技术和新品种的研发，生产流程改进和清洁生产工艺方面都有了新的发展。为了促进我国合成助剂工业的持续快速发展，以实施清洁生产推动本行业走向文明的工业生产，以清洁生产观念提升企业的整体素质，最终给企业带来社会、经济和环境效益，我们编写了本书。

本书是借鉴国内外近期有关合成助剂技术的新发展，重点介绍了产量较大的纺织后整理助剂、塑料增塑助剂、橡胶硫化助剂、橡塑光稳定助剂、橡塑抗氧化助剂和食品加工助剂的生产工艺、基本化学反应。并在清洁工艺中或技术改进工艺中较详细地介绍了助剂合成方法、工艺控制条件、合成效率、工艺流程模式图等。可适合于本领域的研究人员选用和生产企业工程技术人员参考。

清洁生产工艺是比较新的绿色化工领域，正是方兴未艾，许多技术问题还有待进一步探索。本书的目的就是为读者提供一些帮助，以期引起读者对合成助剂的清洁生产和工艺改进产生兴趣。限于作者的水平，在内容选取、归纳论述方面必然存在不足之处，欢迎各方读者批评指正。

编 者

2004年5月于天津

目 录

第 1 章 纺织后整理助剂	1
1001 聚乙烯醇	3
1002 醋酸乙烯酯与顺丁烯二酸酯的聚合物	7
1003 聚丙烯酰胺浆料	8
1004 聚丙烯酸甲酯浆料	16
1005 N,N' -二羟甲基-二羟基亚乙基脲	16
1006 六羟甲基三聚氰胺树脂	18
1007 二羟甲基乙基脲	19
1008 三羟甲基三聚氰胺	20
1009 乙烯基单体共聚物	22
1010 六羟甲基三聚氰胺	23
1011 聚乙二醇	24
1012 聚氧化乙烯树脂	25
1013 聚乙烯吡咯烷酮	27
1014 羧甲基纤维素	34
1015 甲基纤维素	37
1016 羟丙基甲基纤维素	40
1017 羟乙基纤维素	43
1018 交联淀粉	47
1019 磷酸酯化淀粉	50
1020 醋酸酯化淀粉	53
1021 羟乙基淀粉	56
1022 羟丙基淀粉	57
1023 羧甲基淀粉	59
1024 接枝淀粉	61
参考文献	64

第 2 章 塑料增塑助剂	66
2001 邻苯二甲酸酯	68
2002 邻苯二甲酸二异辛酯	69
2003 邻苯二甲酸二甲酯	78
2004 邻苯二甲酸二乙酯	79
2005 邻苯二甲酸二丁酯	80
2006 邻苯二甲酸二异丁酯	83
2007 邻苯二甲酸二庚酯	84
2008 邻苯二甲酸二异癸酯	84
2009 邻苯二甲酸丁基月桂酯	86
2010 丁基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯	87
2011 乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯	88
2012 邻苯二甲酸丁苄酯	89
2013 邻苯二甲酸丁辛酯	90
2014 邻苯二甲酸丁·十四酯	91
2015 邻苯二甲酸两个十三烷基酯	92
2016 邻苯二甲酸二烯丙酯	92
2017 邻苯二甲酸二环己酯	94
2018 邻苯二甲酸二苯酯	95
2019 间苯二酸二苯酯	96
2020 偏苯三酸三辛酯	97
2021 均苯四酸四(2-乙基己基)酯	98
2022 丁基邻苯二甲酰基乙醇酸丁酯	98
2023 4,5-环氧四氢邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	99
2024 四氢邻苯二甲酸二辛酯	101
2025 四氯邻苯二甲酸二辛酯	101
2026 马来酸二辛酯	102
2027 己二酸二辛酯	103
2028 己二酸二(2-乙基己基)酯	104
2029 癸二酸二(2-乙基己基)酯	106
2030 二丁基油酰胺	106
2031 磷酸三甲苯酯	107
2032 磷酸三丁酯	108

2033	二辛基磷酸	109
2034	磷酸三氯乙酯	110
2035	磷酸二苯基异辛酯	111
2036	磷酸二苯-2-乙基己酯	112
2037	亚磷酸二辛基苯酯	113
2038	4,5-环氧四氢邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	114
2039	环氧大豆油	115
2040	环氧油酸丁酯	117
2041	环氧乙酰蓖麻油酸甲酯	119
2042	氯代甲氧基油酸甲酯	121
2043	聚酯增塑剂	121
	参考文献	122
第3章 橡胶助剂的生产工艺		124
3001	4,4-二硫化二吗啉	127
3002	脂肪族醚的多硫化物	128
3003	2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己烷	129
3004	过氧化二异丙苯	131
3005	2,4-二氯苯酰过氧化物	132
3006	对苯醌二肟	134
3007	二苯甲酰对醌二肟	135
3008	四氯苯醌	136
3009	3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷	137
3010	双咪喃亚甲基己二胺	139
3011	对叔丁基苯酚甲醛树脂	139
3012	溴化对叔辛基苯酚甲醛树脂	141
3013	轻质氧化镁	142
3014	二甲基二硫代氨基甲酸锌	144
3015	二乙基二硫代氨基甲酸锌	145
3016	五亚甲基二硫代氨基甲酸锌	146
3017	连二异丙基黄原酸酯	147
3018	乙基苯基二硫代氨基甲酸锌	148
3019	异丙基黄原酸锌	149
3020	丁基黄原酸锌	150

3021	二硫化二正丁基黄原酸酯	151
3022	二硫化四甲基秋兰姆	152
3023	四硫化双五亚甲基秋兰姆	154
3024	2-硫醇基苯并噻唑	154
3025	N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺	157
3026	N,N-二异丙基苯并噻唑基-2-亚磺酰胺	159
3027	N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺	160
3028	2-(4-吗啉基二硫代)苯并噻唑	162
3029	苯并噻唑-2-亚磺酰替吗啉	163
3030	二苯胍	164
3031	二邻甲苯胍	167
3032	N,N'-二苯基硫脲	169
3033	乙烯硫脲	170
	参考文献	171

第4章 橡塑光稳定助剂	172
4001 酞菁蓝	173
4002 酞菁绿	175
4003 2,4-二羟基二苯甲酮	177
4004 苯并三唑类光稳定剂	180
4005 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑	181
4006 三丙酮胺	183
4007 光稳定剂 Mark LA-57	185
4008 光稳定剂 770	186
4009 光稳定剂 GW-540	187
4010 光稳定剂 944	188
4011 三嗪-5	189
4012 UV-1084	192
4013 AM-101	194
4014 Irgastab 2002	195
4015 光稳定剂 NBC	197
4016 双酚 A 双水杨酸酯 BAD	198
4017 紫外线吸收剂 UV-9	199
4018 紫外线吸收剂 UV-531	201

4019	紫外线吸收剂 UV-P	202
4020	紫外线吸收剂 UV-326	203
4021	紫外线吸收剂 UV-327	205
4022	紫外线吸收剂 UV-328	207
4023	紫外线吸收剂 UV-5411	208
4024	紫外线吸收剂 LA-31	208
4025	光稳定剂 120	209
4026	光稳定剂 622	211
4027	光稳定剂 UV-3346	211
4028	光稳定剂 119	212
	参考文献	214
第 5 章 橡塑抗氧化助剂		215
5001	防老剂 RD	216
5002	防老剂 Aw	218
5003	防老剂 BLE	219
5004	防老剂丁	219
5005	防老剂甲	220
5006	防老剂 KY-406	221
5007	防老剂 288	222
5008	防老剂 4030	223
5009	防老剂 H	223
5010	防老剂 DNP	224
5011	防老剂 4010	225
5012	防老剂 4010NA	226
5013	防老剂 4020	227
5014	抗氧化剂 264	229
5015	防老剂 SP	230
5016	抗氧化剂 1076	230
5017	抗氧化剂 2246	233
5018	抗氧化剂 CA	235
5019	抗氧化剂 1010	236
5020	抗氧化剂 330	239
5021	3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸双十八酯	240

5022	防老剂 2246-S	240
5023	抗氧剂 300	241
5024	抗氧剂亚甲基-4426-S	242
5025	防老剂 DTBHQ	243
5026	对苯二酚二苄醚	243
5027	抗氧剂 DLTP	245
5028	抗氧剂 DSTOP	248
5029	抗氧剂 TNP	249
5030	抗氧剂 ODP	250
	参考文献	251

第 6 章 食品加工助剂

6001	乙酰磺胺酸钾	252
6002	天门冬酰苯丙氨酸甲酯	254
6003	环己基氨基磺酸钠	257
6004	糖精钠	259
6005	三氯蔗糖	260
6006	异麦芽酮糖	264
6007	棉籽糖	265
6008	木糖	267
6009	果糖	268
6010	甜菊糖苷	271
6011	罗汉果甜甙	272
6012	甘茶叶素	273
6013	甘草甜素	274
6014	二氢查耳酮	277
6015	对羟基苯甲酸丁酯	278
6016	富马酸二甲酯	280
6017	山梨酸	282
6018	双醋酸钠	284
6019	抗坏血酸(钠、钙)	286
6020	丁基羟基茴香醚	287
6021	没食子酸丙酯	288
6022	茶多酚	290

6023 柠檬酸	291
6024 乳酸	296
参考文献	298

第 1 章 纺织后整理助剂

纺织品染整助剂的应用不仅历史悠久，而且源远流长。据史籍记载，中国在春秋末期就出现了“石染”，即采用蛋白、热漆和树脂等作为胶黏剂，将朱砂、黑墨等矿物颜料涂染在织物上，制成绚丽多彩的纺织品。1870 年合成土耳其红油，即硫酸化蓖麻油，被公认为第一个近代意义上的纺织品染整助剂。20 世纪 20~40 年代是作为纺织品染整助剂的表面活性剂得到大发展的时期。20 世纪中叶，高分子科学的进步促使合成聚合物不断出现，丙烯酸系聚合物和乙烯类聚合物在纺织工业中得到广泛应用，与随后发展的聚硅氧烷和聚氨酯成为纺织品染整中最重要的四大聚合物。20 世纪 80 年代以来，聚合物类纺织品染整助剂得到了巨大发展，应用领域逐渐扩大，遍及纤维、织造、染整及其他纤维的化学加工中，大有与表面活性剂产品并驾齐驱之势，在纺织工业中受到越来越广泛的重视。20 世纪 90 年代，随着全民环境保护意识的增强和政府环境污染法规的颁布，环保型纺织品染整助剂的开发成为热点，欧洲和日本率先研究制造，商品化程度逐渐提高。

我国的纺织助剂生产是随着纺织及印染工业的发展而进步的。在 20 世纪 70 年代以前我国纺织工业以生产棉布为主，印染工艺及所用染料均较落后和单一，除印花浆料和漂白剂外很少使用其他助剂。20 世纪 70 年代以后随着我国石油化工的发展，开始生产以涤棉混纺为主的各种混纺织物、中长纤维织物和合纤长丝织物等类纺织品，前处理、印染加工及后整理工艺随之发展，所需配套的各种助剂也开始陆续生产，至 20 世纪 80 年代中期形成高潮。纺织工业技术的发展、消费水平的提高和出口量的增加迫使纺织工业寻求新

的助剂，从开始进口到全国性的研制和生产，逐步形成化工、石化和纺织工业相互交叉的纺织助剂生产行业。目前我国已能生产前处理剂、印染加工助剂及后整理剂约 12 大类^[1]（见表 1.1），满足了我国纺织工业的基本需求。

表 1.1 中国 12 类纺织助剂的产能与产量

种 类	产能(1996 年)/t	产量(1995 年)/t
化纤油剂	37400	19700
渗透剂	19796	5780
匀染剂	81607	12254
分散剂	68440	34113
荧光增白剂	17183	10362
固色剂	5700	1746
抗静电剂	11500	3565
柔软整理剂	10500	3520
阻燃整理剂	600	300
树脂防皱防缩整理剂	5186	862
卫生整理剂	160	60
防水整理剂	100	试产

据调查^[1,2]，我国生产纺织助剂的企业已接近 400 家，以表面活性剂和油剂构成的化纤油剂、匀染剂和分散剂的生产主要在少数大型企业，并且技术依靠引进，如嘉兴汉邦化学有限公司就依靠从德国汉高公司进口原料复配生产各种柔软剂。纺织助剂其他品种的生产主要分布在中小型生产企业和乡镇企业，生产规模多在千吨级或数百吨级。

织物整理从广义上说，包括织物离开织机以后为改善和提高织物质量所经过的全部加工过程，因而纺织厂的织物修补及印染加工的全部过程都属于整理的范畴。但从狭义看，仅指染色和印花以后的加工过程，所以又称织物后整理。

后整理的目的是通过物理的、化学的和物理-化学的加工来改进织物外观与内在质量，改善手感，稳定形态，提高使用性能或赋予织物某些特殊功能，如防缩、防皱、阻燃、抗静电、防霉防菌、防油污等。早期的织物后整理仅采用简单的化学整理剂和机械加

工，赋予织物暂时性整理效果，因此在整个印染和中后整理处于不重要的从属地位。20 世纪三四十年代以来，合成纤维工业迅速发展，纺织纤维的类型和纺织品的种类发生了巨大变化，从而对织物的后整理提出了更高的要求。而随着高分子化学和精细化工的发展，许多新的具有优异性能的后整理助剂不断问世也正适应了这种要求。因而后整理科学的内容从理论和实践上都不断得到充实和提高，逐步发展成一个独立的分支，后整理工艺也成为纺织染整工业中一个重要的工艺过程。

作为棉织物的防皱防缩和使涤棉混纺织物手感丰满整理用的树脂防皱防缩整理剂，以及用于针织内衣裤及袜子的整理，使其吸湿、透气及防霉的卫生整理剂，相对于其他助剂品种来说就更少了，除有机硅类卫生整理剂外，20 世纪 90 年代中期能够生产的产品只有氨基树脂和丙烯酸树脂两种类型。近年来，随着人们对棉织物的喜好程度愈来愈大，必然给棉织物后整理剂的研发和生产带来发展契机。因此，本章主要介绍在后处理工序中可以作为纺织品染整助剂的水溶性高分子的生产工艺。

1001 聚乙烯醇

性能及应用

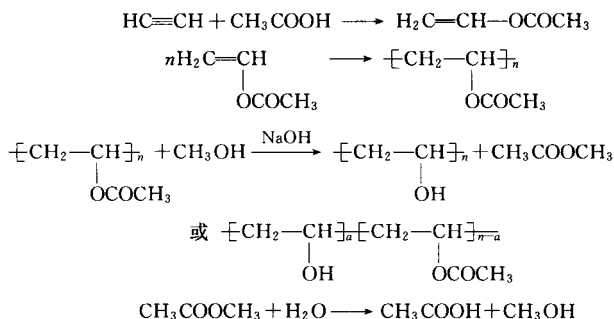
聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)，可作织物整理上浆剂。由于聚乙烯醇具有很高的膜强度、挠曲性、耐磨性和黏附性，又有良好的水溶性相配合，使它成为丝和线的有效经纱浆料，可作聚酰胺纤维织物手工印花胶黏剂，也可作无纺布的黏着剂，还可用于聚酰胺纤维代替淀粉糊，因淀粉糊难黏着在光滑的纤维上，淀粉糊干后要结硬块，剥去时容易造成聚酰胺纤维抽丝，另外淀粉糊遇潮后会发霉，并失去黏着作用，而使用 PVA 就可避免这些缺点。本品还可用作织物硬挺整理剂。

聚乙烯醇最早是由德国化学家 W. O. Herrmann 和 W. Haehnel 博士于 1924 年首先发现的。第一篇有关聚乙烯醇的论文发表于 1927 年。直到 1938 年，日本仓敷公司、钟纺公司才以电石为原料

研制成合成纤维。东京大学的樱田一郎教授发表了聚乙烯醇纤维的第一份研究报告。美国的第一家聚乙烯醇生产厂家是杜邦公司，它于1939年开始生产。而第一家初具工业规模并用以生产维尼纶的聚乙烯醇工厂是日本仓敷公司在富山建立的日产5t的工厂，它于1950年投产。此后相继有不少聚乙烯醇工厂投入生产，其生产能力和产量逐年都有所提高，产品的价格则逐年下降。日本的聚乙烯醇生产能力约为全世界生产能力总和的一半。同时，日本的生产技术水平也居领先地位。

合成方法

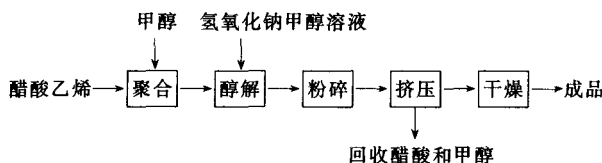
聚乙烯醇不能直接由乙烯醇聚合而得，因为乙烯醇极不稳定，不可能存在游离的乙烯醇单体。聚乙烯醇的制备，首先由醋酸乙烯聚合生成聚乙酸乙烯，然后，聚醋酸乙烯醇解生成聚乙烯醇。



生产工艺

(1) 原生产工艺 醋酸乙烯经预热后与溶剂甲醇及引发剂偶氮二异丁腈混合，送入两台串联聚合釜，于66~68℃及常压下进行聚合。聚合4~6h后，有2/3的醋酸乙烯聚合为聚醋酸乙烯。借甲醇的蒸发以带走聚合产生的热量，甲醇经冷凝后返回聚合釜中。聚合液送单体吹出塔，用甲醇蒸气将其中未聚合的醋酸乙烯吹出后，以甲醇调节浓度至聚醋酸乙烯含量为33%的甲醇溶液，送醇解工段进行醇解。单体吹出塔中吹出的醋酸乙烯及甲醇经分离精馏，回收循环使用。聚醋酸乙烯与氢氧化钠甲醇溶液以聚醋酸乙烯：甲醇：氢氧化钠：水为1：2：0.01：0.0002的比例同时加入高速混

合器经充分混合后进入皮带醇解机，在 50℃ 的温度下进行醇解，皮带以 1.1~1.2m/min 的速度移动，约 4min 醇解结束得到固化聚乙烯醇，经粉碎、压榨、干燥脱除溶剂后得到成品聚乙烯醇。挤压脱出的液体中含有大量的醋酸甲酯和甲醇。先在共沸蒸馏塔中蒸出醋酸甲酯与甲醇的共沸物，塔底为甲醇水溶液。醋酸甲酯与甲醇共沸物进入水萃取蒸馏塔与水混合，塔顶分离出醋酸甲酯，塔底为甲醇水溶液。醋酸甲酯在水解器中经离子交换树脂水解得到醋酸及甲醇的混合物。混合物送至水解液蒸馏塔，将甲醇与未水解的醋酸甲酯蒸出，返回水萃取蒸馏塔。水解液蒸馏塔底为稀醋酸，送至稀醋酸浓缩塔中脱去水分后即得醋酸。共沸蒸馏塔及水萃取蒸馏塔底得到的甲醇水溶液在甲醇蒸馏塔中蒸出的甲醇可重复使用。



(2) 技术改进生产工艺^[3] 在新型催化剂的研究方面，湖南维尼纶厂和中科院成都分院有机化学研究所共同研制的醋酸乙烯 (VAC) 合成反应新型催化剂使 VAC 的生产能力提高 21.3%，年经济效益达 512 万元。福建维尼纶厂与吉林化纤研究所共同开发的 ZnO-ZnCl₂ 新型催化剂，于 1973 年由后者取得小试成果，1985 年通过中试鉴定，其 STY 比醋酸锌催化剂提高 30%。1993 年又进行工业试验。该项目试验已达 20 多年之久，取得了一定成果。由于反应器内催化剂的高内存是提高 VAC 生产能力的最有效途径之一，因此国内一些部门仍在该领域进行着研究工作。

流化床合成 VAC 的催化剂一直采用椰壳炭和杏核炭为载体，资源少且价格高，工业上大量应用受限，行业内不少靠进口解决。福建化纤化工厂和宁夏化工研究所合作开发新型载体煤质炭，利用当地丰富的无烟煤为原料，其成本比进口椰壳炭和国产椰壳炭分别降低 1.6 万元/t 和 0.6 万元/t，VAC 生产能力提高 15%。对 20kt/a 的 VAC 反应器来说，每年可增产 4200t VAC，创产值 3332

万元，节省载体费用约 60 万元/月。该载体也有强度较低、干燥减量较大的缺点，目前正在改进。

改变反应器内部结构是清华大学与国内企业合作的成果，在原空床内采用新型内置构件和旋风分离器回收催化剂专利技术，克服流化床内的腾涌和气泡等缺点，提高了流化质量并回收催化剂细粒。使 VAC 的单程转化率达 42%，STY 达 1.15，生产能力提高 20%，单列年增产值 1600 万元。通过工业实践，该技术已经在国内推广应用。

实现乙炔与醋酸在流化床内进行气-固相催化加压反应是一个体积缩小的反应，从反应原理来说，加压显然对反应有利。在工业实践中，兰州维尼纶厂和贵州有机化工总厂所在地海拔较高，大气压力低，在相同反应器尺寸条件下，VAC 产量低。为了提高 VAC 的生产能力，将进口乙炔的压力适当提高。实践证明，其在生产中提高生产能力 7%。具体做法是，将反应器出口管上加一个调节阀或缩小出口管的管径就可以控制反应器的压力。如果需要将压力提得较高，目前鼓风机出口压力 0.085~0.095MPa 就偏小，要通过试制和生产高压头的鼓风机来满足生产要求。

采用低碱醇解替代高碱醇解工艺是技术改进的另一个重要方面。国内至今有约 170kt/a 的生产能力采用高碱醇解工艺。只有近年来扩建的新系列采用低碱醇解，该工艺的主要优点如下。

① 降低原料消耗 低碱法和高碱法每生产 1t PVA 消耗的烧碱分别为 14.86kg 和 128.25kg，如高碱法 PVA 按年产 160kt 计，烧碱成本按 2000 元/t 计，一年可以节约烧碱费用 363 万元。低碱法比高碱法节约硫酸 98%，高碱法每吨 PVA 平均消耗硫酸 105kg，硫酸价格按 450 元/t 计，每年可节约硫酸费用 74.2 万元。

② 生成醋酸钠的量大大减少 由于醇解废液中的醋酸钠含量由原来的 2%降低到 0.2%，因此回收工段的酸解反应和芒硝回收工艺就可以取消，从而简化了流程，节约投资，节省操作费用。

③ 降低能耗和提高环境质量 低碱无水醇解工艺使每生产 1t PVA 的 8.3t 醇解废液降低到 5.1t，使能耗最大的回收工段节能