

有机化工原料大全

第四卷

中国化工学会石油化工学会组织编写

魏文德 主编

化学工业出版社

(京)新登字 039 号

内 容 提 要

《有机化工原料大全》全书按章节编排,分四卷出版。分类叙述 400 余个有机化工原料品种的工业生产技术和应用知识。

本书是《有机化工原料大全》第四卷,分别介绍芳香族羧酸及其衍生物;芳香族含氮、含硫化合物;杂环化合物及元素有机化合物中的重要有机化工原料产品的物理性质和化学性质,生产原理和生产方法,产品质量标准和分析方法,安全卫生、三废治理和环境保护以及产品的用途、贮存和运输等内容并附全书总索引。

全书可供从事化工生产、研究开发、设计和教学等方面工程技术人员阅读参考。

有机化工原料大全

第四卷

中国化工学会石油化工学会组织编写

魏文德 主编

责任编辑:裴桂芬

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号)

化学工业出版社印刷厂印刷

东柳装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 42 字数 1066 千字

1994 年 3 月第 1 版 1994 年 3 月北京第 1 次印刷

印 数 1—4,500

ISBN 7-5025-1222-5/TQ·704

定 价 42.50 元

有机化工原料大全

编辑委员会

主 编 魏文德

副主编 朱启亨 张 式 胡 媵 林文新 朱曾惠

委 员 (按姓氏笔划排序)

王 杰	王仁杰	包文滌	白庚辛	孙文温	刘衍余
陈大义	李定一	庞 礼	周启昭	张铭澄	贺从权
贺英侃	高 榕	夏求真	陆强敏	陆德芳	黄立钧
裴桂芬	缪雪如	蔡惠林			

各卷执行主编

第一卷 胡 媵 夏求真 白庚辛

第二卷 张 式 张铭澄 孙文温

第三卷 贺英侃 高 榕 王 杰

第四卷 陆强敏 包文滌 陈大义

前 言

有机化工原料是生产合成树脂、塑料、橡胶、纤维、农药、医药、染料、粘合剂、感光材料、日用化学品、香精和香料、电子用化学品等有机化工产品的基本原料。由于他们的品种多、产量大、用途广泛、生产工艺技术更新较快，现已发展成为化学工业中的一个重要行业。他们的发展不仅可为有机化学工业提供丰富的原料来源，而且可促进有机化学产品的发展。一个国家有机化工原料的产量和技术水平，被认为是这个国家化学工业发展水平的标志，所以，主要工业国家十分重视有机化工原料的发展。为此，中国化工学会石油化工学会委托我们组成编委会，组织编写了本书。

本书是有机化工专业方面通用性、综合性的工具书。书中全面系统地介绍了有机化学工业的沿革、现状和发展趋势，原料资源，各种有机化工原料的工业生产技术、应用知识和有关基础理论。力求做到全面、准确和实用。

全书共分四卷，按章节编排，分类论述 400 多个有机化工原料品种（第四卷附有索引）。这样，既利于读者系统了解有机化工原料生产和应用的全貌，又便于读者查阅。读者只要从书中查到某一种产品，即能顺利找到其他同类产品。

参加本书编写的有科研、设计、生产和高等院校十多个单位的八十多位作者。这些作者大都是在有关技术领域工作的专家、教授。稿件也是经过多次修改、审查，尽量保证书稿具有较高质量。不过，有机化工原料工业涉及的范围很广，在编写过程中，我们虽然力求完善，但限于水平和经验，书中仍可能有所遗漏和错误之处，希望广大读者提出宝贵意见，以便再版时修正。

《有机化工原料大全》编辑委员会

1988. 6.

有机化工原料大全 总目录

第一卷

1. 绪论
2. 有机化学工业的原料
3. 有机化学工业中的催化作用和催化剂
4. 脂肪烃
5. 脂肪族含卤化合物

第二卷

6. 脂肪醇、脂肪醚和环氧化合物
7. 脂肪族羰基化合物
8. 脂肪族羧酸及其衍生物

第三卷

9. 脂肪族含氮、含硫化合物
10. 酯环化合物
11. 芳香烃
12. 芳香氯化物、醇、酚、醚、醛和酮

第四卷

13. 芳香族羧酸及其衍生物
14. 芳香族含氮、含硫化合物
15. 杂环化合物
16. 元素有机化合物

索引

有机化工原料大全第四卷

目 录

13. 芳香族羧酸及其衍生物	1	13.5.5 安全、卫生、贮存及运输	40
13.1 概论	1	13.5.6 用途	40
13.1.1 性质	1	13.5.7 衍生物	40
13.1.2 生产方法	1	13.6 芳香族羟基酸	42
13.1.3 安全、卫生	2	13.6.1 羟基苯甲酸	42
13.1.4 用途	2	13.6.2 羟基苯甲酸的衍生物	50
13.2 苯甲酸	2	13.7 芳香族氨基酸	52
13.2.1 物理性质	3	13.7.1 氨基苯甲酸	52
13.2.2 化学性质	4	13.7.2 氨基苯甲酸的衍生物	58
13.2.3 生产方法	5	13.8 苯甲酰氯	60
13.2.4 产品规格及分析测试方法	10	13.8.1 物理性质	61
13.2.5 安全、卫生、贮存及运输	11	13.8.2 化学性质	61
13.2.6 用途	11	13.8.3 生产方法	62
13.2.7 衍生物	12	13.8.4 产品规格和分析方法	64
13.3 苯乙酸	15	13.8.5 安全、卫生、贮存和运输	65
13.3.1 物理性质	16	13.8.6 用途	66
13.3.2 化学性质	16	13.8.7 衍生物	66
13.3.3 生产方法	17	13.9 邻苯二甲酸酐及酯类	69
13.3.4 产品规格及分析测试方法	19	13.9.1 邻苯二甲酸酐及邻苯二甲酸	69
13.3.5 安全、卫生、贮存及运输	19	13.9.2 邻苯二甲酸酯	88
13.3.6 用途	19	13.10 对苯二甲酸酯类	109
13.3.7 衍生物	20	13.10.1 概述	109
13.4 间苯二甲酸	25	13.10.2 物理性质	110
13.4.1 物理性质	25	13.10.3 化学性质	111
13.4.2 化学性质	26	13.10.4 生产方法	112
13.4.3 生产方法	26	13.10.5 产品规格及分析测试方法	119
13.4.4 产品规格及分析方法	28	13.10.6 安全、卫生、贮存及运输	119
13.4.5 毒性、安全、包装及运输	28	13.10.7 用途	120
13.4.6 用途	29	13.10.8 衍生物	120
13.4.7 衍生物	29	13.11 偏苯三酸酐	121
13.5 对苯二甲酸	31	13.11.1 物理性质	121
13.5.1 物理性质	31	13.11.2 化学性质	122
13.5.2 化学性质	32	13.11.3 生产方法	125
13.5.3 生产方法	33	13.11.4 产品规格及分析测试方法	129
13.5.4 产品规格和分析方法	39	13.11.5 安全、卫生、贮存及运输	129

13.11.6	用途	129	14.6	芳香族含硫化合物	265
13.11.7	衍生物	131	14.6.1	甲苯磺酸	265
13.12	均苯四酸二酐	133	14.6.2	苯硫酚	274
13.12.1	物理性质	134	15. 杂环化合物		279
13.12.2	化学性质	134	15.1	概论	279
13.12.3	生产方法	137	15.2	呋喃及其衍生物	281
13.12.4	产品规格及分析方法	142	15.2.1	概述	281
13.12.5	安全、卫生、贮存及运输	142	15.2.2	呋喃	283
13.12.6	用途	142	15.2.3	呋喃甲醛	284
14. 芳香族含氮、含硫化合物		145	15.2.4	呋喃甲醇	288
14.1	芳香族硝基化合物	145	15.2.5	四氢呋喃甲醇	289
14.1.1	概述	145	15.2.6	2,5-双(羟甲基)呋喃	290
14.1.2	硝基苯	145	15.3	咪唑及其衍生物	291
14.1.3	硝基甲苯	153	15.3.1	概述	291
14.1.4	硝基氯苯	160	15.3.2	物理性质	292
14.1.5	硝基苯酚	169	15.3.3	化学性质	292
14.1.6	硝基甲酚	181	15.3.4	生产方法	293
14.2	苯胺及其衍生物	187	15.3.5	产品规格及分析测试方法	294
14.2.1	苯胺	187	15.3.6	安全、卫生、贮存及运输	294
14.2.2	苯胺衍生物	198	15.3.7	用途	295
14.2.3	苯二胺	206	15.4	吡咯及其衍生物	297
14.2.4	二芳胺	214	15.4.1	概述	297
14.3	萘胺	220	15.4.2	物理性质	298
14.3.1	概述	220	15.4.3	化学性质	298
14.3.2	1-萘胺	221	15.4.4	生产方法	300
14.3.3	2-萘胺	222	15.4.5	产品规格及分析测试方法	301
14.3.4	1,5-萘二胺	223	15.4.6	安全、贮存及运输	302
14.3.5	1,8-萘二胺	223	15.4.7	用途	302
14.3.6	萘胺的工业衍生物 及有关化合物	224	15.4.8	衍生物	303
14.4	芳香族腈	229	15.5	吡唑及其衍生物	306
14.4.1	苯甲腈	229	15.5.1	概述	306
14.4.2	苯乙腈	233	15.5.2	物理性质	307
14.4.3	苯二甲腈	235	15.5.3	化学性质	307
14.5	异氰酸酯	245	15.5.4	生产方法	309
14.5.1	概述	245	15.5.5	产品规格及测试方法	311
14.5.2	物理性质	246	15.5.6	用途	311
14.5.3	化学性质	249	15.5.7	几种重要的吡唑啉酮	312
14.5.4	异氰酸酯的合成	251	15.6	吡啶及其衍生物	314
14.5.5	异氰酸酯的工业生产方法	253	15.6.1	概述	314
14.5.6	产品规格及分析测试方法	259	15.6.2	物理性质	314
14.5.7	安全、卫生、贮存及运输	260	15.6.3	化学性质	314
14.5.8	用途	262	15.6.4	生产方法	318
14.5.9	衍生物	263	15.6.5	产品规格及分析方法	324
			15.6.6	毒性、安全、贮存及运输	324

15.6.7	用途	325	16.2.4	合成方法	368
15.6.8	主要衍生物	325	16.2.5	工业生产方法	369
15.7	噻啉及其衍生物	328	16.2.6	分析方法	371
15.7.1	概述	328	16.2.7	毒性与安全措施	371
15.7.2	物理性质	328	16.2.8	用途	371
15.7.3	化学性质	329	16.3	有机铝化合物	372
15.7.4	生产方法	330	16.3.1	概述	372
15.7.5	分析测试方法	332	16.3.2	物理性质	374
15.7.6	用途	332	16.3.3	化学性质	374
15.7.7	噻啉的重要衍生物 及合成方法	333	16.3.4	生产方法	378
15.7.8	异噻啉	335	16.3.5	产量和用途	383
15.8	三聚氰(酰) 氨	337	16.3.6	分析方法	383
15.8.1	物理性质	338	16.3.7	安全技术	384
15.8.2	化学性质	338	16.4	有机硅化合物	386
15.8.3	生产方法	339	16.4.1	概述	386
15.8.4	产品规格及分析测试方法	340	16.4.2	硅烷及其衍生物	389
15.8.5	安全、卫生、贮存及运输	341	16.4.3	硅卤化物	400
15.8.6	用途	342	16.4.4	无官能有机氯硅烷	404
15.9	三聚氰(酰) 胺	345	16.4.5	官能有机氯硅烷	417
15.9.1	物理性质	346	16.4.6	有机硅化合物的分析方法	428
15.9.2	化学性质	346	16.5	有机磷化合物	430
15.9.3	生产方法	347	16.5.1	概述	430
15.9.4	产品规格及分析测试方法	349	16.5.2	磷	431
15.9.5	安全、卫生、贮存及运输	350	16.5.3	磷酸酯和亚磷酸酯	433
15.9.6	用途	350	16.5.4	烷基二氯化磷	438
15.10	其它杂环化合物	352	16.5.5	烷基磷酰二氯	440
15.10.1	氧茛	352	16.5.6	磷酰胺	441
15.10.2	氧茛	353	16.5.7	烷基磷酰二异氰酸酯	442
15.10.3	吡啶	354	16.5.8	不饱和有机磷化合物	442
15.10.4	咪唑	356	16.6	有机硼化合物	445
15.10.5	噻吩	358	16.6.1	概述	445
15.10.6	硫茛	360	16.6.2	硼烷的结构和键	446
15.10.7	硫茛	361	16.6.3	硼烷和有关化合物	448
16.	元素有机化合物	363	16.6.4	硼碳化合物	450
16.1	概论	363	16.6.5	硼氮化合物	460
16.1.1	元素有机化学的范围	363	16.7	有机锡化合物	466
16.1.2	元素有机化合物的重要性	364	16.7.1	概述	466
16.2	有机铅化合物	365	16.7.2	四烷基锡	467
16.2.1	概述	365	16.7.3	烷基卤化锡	468
16.2.2	物理性质	366	16.7.4	羟基有机锡	468
16.2.3	化学性质	367	索引		470

13. 芳香族羧酸及其衍生物

13.1 概 论

芳环(如苯、萘、蒽、菲……等)或芳环侧链上带有羧基的化合物,统称为芳香羧酸。芳香羧酸有单环、两环、三环等本章着重叙述单环芳香羧酸及其衍生物。

单环芳香羧酸依苯环上所带羧基数量的不同,有苯甲酸、苯二甲酸、苯三甲酸、苯四甲酸、苯五甲酸、苯六甲酸。在苯环上除羧基外,同时带有其它官能基的,即为有取代基的芳香羧酸,如烷基苯甲酸、羟基苯甲酸、氨基苯甲酸等。

单环芳香羧酸的衍生物与脂肪酸的衍生物相似,有金属盐、酯、酐、卤、酰胺、酞等。苯环上带有官能基的芳酸除有上述衍生物外,尚有各官能基反应生成的衍生物。

13.1.1 性 质

芳香羧酸都是固体。芳香羧酸及其衍生物一般具有比脂肪酸及其衍生物为高的沸点和熔点,不易挥发,在水中溶解度较低,化学性质稳定。

芳香羧酸不但具备脂肪酸的酯化、酰卤化、酰胺化、成酐、成盐等性质;还能够在芳环上发生取代、加成以及环的开裂反应。芳环上带有其它功能团的如:羟基芳酸能参与酸和酐所特有的各种反应,也能进行环上的卤代、硝化、磺化等取代反应;氨基芳酸则具有酸和胺所特有的反应以及各种取代反应。多元芳香羧酸如苯二甲酸、苯三甲酸、苯四甲酸及其酞类,除可制成酯、酰胺、酰亚胺等外,还可制成聚酰亚胺、聚酯、不饱和树脂等许多化合物。

13.1.2 生产方法^[1]

芳香羧酸多由对应的芳烃经氧化制得,也可由芳腈水解以及芳香醇、芳香醛氧化等方法制取。也有少数是从植物、木材、煤、木炭等天然产物提取的。

由芳香烃催化氧化制芳香酸有气相氧化法和液相氧化法。

气相氧化法是在催化剂存在下,由空气或氧进行氧化的方法。其反应温度一般在 350~550℃。催化剂常用五氧化二钒或其它金属氧化物,或两者的混合物。

芳香烃气相氧化可分别在固定床或流化床反应器内进行。在固定床反应器时,其反应热通常藉熔盐移出;而在流化床反应器时,则由水和反应气移出。反应过程适当控制烃空气比及反应温度,可提高收率及产品纯度。如酸酐,直接进行气相催化氧化即可制得,从酸中脱水的步骤可以省略。在冷凝温度下,可与水一同从反应混合物中分离出来。

尾气排放前,需用水或碱液洗涤,以分离回收残余的反应产物。废气可经燃烧处理,以免污染环境。为防止反应中游离的酸侵蚀,可选用特种钢或其它耐腐蚀材料制造的设备。

适于采用气相氧化法制备的产品有苯甲酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、1,3,5-苯三甲酸、均苯四酸以及相应的酸酐等。

液相氧化法是将芳香烃用氧化剂如硝酸、重铬酸钠或溴及其溶液,或在含重金属的催化剂如有机酸钴盐存在下,进行反应的。反应适于在 100~250℃,压力 0.2~3.5MPa (2~

35bar)的条件下进行。当与空气进行反应时,首先生成一元酸,因此如欲制取多元酸,必须采用两段法或再循环。由于氧化剂及反应产物的影响或当温度升高时,会造成腐蚀,故设备须用耐腐材料(如钛)制成。

适于采用液相氧化法制备的产品有:对苯二甲酸、偏苯三甲酸、1,3,5-苯三酸、均苯四酸、苯六甲酸等。

13.1.3 安全、卫生^[1]

单环芳香一元羧酸具有不同程度的毒性,如苯甲酸及酐的毒性较低,但其细粉均可刺激眼、鼻、喉。芳香多元酸则具有不同的毒性。大多数酸酐的细粉接触皮肤及粘膜时,即会引起刺激。故当处理这些产品时,应穿防护服和戴口罩。

芳环上有取代基的羧酸如邻-或对-羟基苯甲酸等,刺激性较强。

13.1.4 用途^[2,3]

芳香一元酸,如苯甲酸及其衍生物可用于制取防腐剂、农药、香料或增塑剂等。苯乙酸可用于农业、医药、香料工业等。

二元酸酐及四元酸二酐,三元酸酐以及二、三、四元酸等的酯类均可用作增塑剂,环氧树脂固化剂。增塑剂以邻苯二甲二辛酯应用最多,固化剂则以偏苯三酸的酯类效果显著。加之耐高温、绝缘性好,制成的树脂薄膜及包复制品应用较广。另外,在油漆方面也被广泛使用。邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐及均苯四酸二酐等又是不饱和树脂的重要原料。对苯二甲酸主要用于生产聚酯树脂的薄膜,合成纤维等。

氨基苯甲酸的酯类(如对氨基苯甲酸二乙胺基乙酯即普罗卡因的盐酸盐)在医药上是常用的局部麻醉药。

羟基苯甲酸及其酯类都具有强烈的抗菌和抗霉作用,可用于食品、化妆品等方面的防腐。其酯类还可用于配制香料。此外,对氨基水杨酸钠(PAS)又是著名的抗结核药物,乙酰水杨酸则是常用的解热药阿斯匹林。

由于各种芳环取代的芳香酸衍生物结构复杂,可以制成许多适应耐热、耐光、抗电、耐化学性、耐腐蚀等不同用途的产品。因其应用广泛,生产技术仍在不断改进、发展之中。

参 考 文 献

- [1] "Ullmann's Enzyklopädie der organische chemische Technologia", 4Auf1, Band 9, S149~153, Verlag Chemie, Weinheim, 1977.
- [2] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., vol. 17, pp. 732~777. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.
- [3] 马沛生,石油化工, 9, (3), 185 (1980).

(包文淦)

13.2 苯 甲 酸

苯甲酸 (Benzoic acid), 俗称安息香酸。分子式 C_6H_5COOH , 结构式 , 分子量

122.124^[1,2]。

苯甲酸是法国一位医生在 1618 年首先发现的。它以游离状态或盐和酯等形式广泛地存在于自然界中。安息香树脂含苯甲酸约 20%，其它一些天然物质如野生黑色櫻桃树的树皮中也含有少量游离苯甲酸，草食动物的尿中含有少量苯甲酸的氨基乙酸衍生物——苯甲酰氨基乙酸 ($C_6H_5CONHCH_2COOH$)。

工业规模生产苯甲酸始于 19 世纪中期。19 世纪 50 年代到 70 年代从苯甲酰氨基乙酸中提取了生产药品所需的少量苯甲酸。19 世纪 70 年代，从邻苯二甲酸与氢氧化钙加热生产的邻苯二甲酸钙盐中回收苯甲酸。19 世纪 90 年代，用三氯次甲基苯（苜川三氯）水解法生产苯甲酸。第一次世界大战后出现了一些新的生产方法，主要是邻苯二甲酸酐或邻苯二甲酸气相或液相脱羧基而成。第二次世界大战后，甲苯液相空气氧化法迅速发展，成为生产苯甲酸的主要方法。所用催化剂通常是醋酸、环烷酸、硬脂酸或苯甲酸等的钴盐或锰盐，反应温度 90~200℃，压力 0.1~5MPa (1~50atm)，甲苯转化率 40~100%，苯甲酸收率为 75~95%。70 年代末，对催化剂组成（如 Co-Mn-Br^[3~5]、Co-Mn-Li^[6]、Co-Zn-Br^[5]、Mn-Ni-Br^[7]和 V^[8]等体系），副产物回收利用和产品精制等方面进行了一些改进。从 70 年代开始研究的甲苯气相氧化（流化床）^[9]，苯甲醛空气氧化制苯甲酸，以及甲苯液相或气相氧化制苯甲酸与苯甲醛^[10~12]等仍在进行。

从 19 世纪中叶开始约一个世纪左右，苯甲酸的工业生产没有取得很大的进展。20 世纪 60 年代以来，由于开发了用苯甲酸生产苯酚，对苯二甲酸和己内酰胺的工艺，苯甲酸的产量猛增。美国 1981 年苯甲酸用途分配大致是苯酚 54%，增塑剂 18%，苯甲酰氯 13%，苯甲酸钠 8%，醇酸树脂 3%，苯甲酸丁酯 2%和其它 2%^[13]。

13.2.1 物理性质

表 13.2.1-1 苯甲酸的物理性质^[14~22]

项 目	数 据	项 目	数 据
色泽及晶体	白色，带有光泽的单斜片结晶或针状结晶	升华热, kJ/mol(kcal/mol)	95(22.7)
熔点, °C	122.4	(25°C)时	
闪点, °C	121~123	生成热, kJ/mol(kcal/mol)	
沸点, °C	249	固体	-385.2(-92.00)
自燃点, °C		气体	-295.6(-70.61)
在空气中	573	燃烧热, kJ/mol(kcal/mol)	
在氧中	556	固体	3229(771.3)
升华温度, °C	100	气体	3314.6(791.69)
折射率 n_D^{25}	1.53947	熔融热, kJ/mol(kcal/mol)	141.89(33.89)
$n_D^{31.5}$	1.504	解离常数, 25°C 时	6.339×10^{-5}
临界温度, °C	479	蒸气压, Pa(mmHg)	
临界压力, MPa(atm)	4.47(44.1)	96°C 时	133.322(1)
临界密度, g/ml	0.358	249.2°C 时	$1 \times 10^5(760)$
液体密度, g/cm ³		蒸气潜热, kJ/mol(kcal/mol)	
130°C 时	1.078	130°C 时	59.32(14.169)
比热容, 20°C 时			
固体, kJ/(kg·°C) [kcal/(kg·°C)]	1.24(0.297)		

苯甲酸在水中的溶解度随温度的升高而增大。例如 0℃时为 0.17g/100g 水，95℃时达 6.8g/100g 水。25℃时在非水溶剂中的溶解度列于表 13.2.1-2。

表 13.2.1-2 苯甲酸在非水溶剂中的溶解度

溶剂名称	溶解度 (25℃) g/100g 溶剂	溶剂名称	溶解度 (25℃) g/100g 溶剂
无水乙醇	58.4	四氯化碳	4.14
乙醚	40.8	丙酮	55.6
氯仿	15.02	苯	12.17
甲苯	10.6	己烷	0.94 (17℃)
甲醇	71.5 (23℃)		

13.2.2 化学性质^[23]

苯甲酸的化学性质主要取决于苯环和羧基。

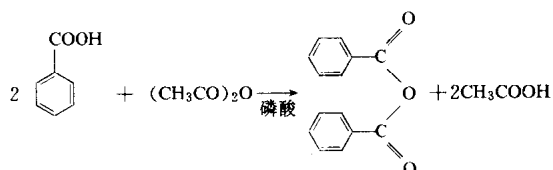
1. 在羧基上的反应

(1) 转变成盐 苯甲酸显酸性，与碱反应生成盐。

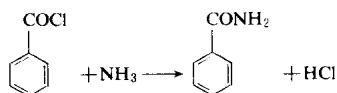
(2) 转变成酯 苯甲酸与醇（如甲醇、丁醇、苄醇等）反应，生成相应的酯。

(3) 转变成酰氯 苯甲酸中的羧基与氯化剂反应生成苯甲酰氯。氯化剂有五氯化磷，三氯化磷和亚硫酸氯。

(4) 转变成酸酐 苯甲酸与脱水剂加热时，苯甲酸脱水生成酸酐。常用乙酸酐作脱水剂，磷酸作催化剂，



(5) 转变成酰胺 苯甲酸羧基中的羟基被氨基取代生成苯甲酰胺。一般由苯甲酰氯与氨反应而成，



2. 在苯环上的取代反应 苯甲酸中苯环上的氢原子可被各种原子或原子团取代，但苯甲酸苯环上的羧基是吸电子基，是使苯环钝化的间位定位基，因此苯甲酸的磺化、硝化和氯化等取代反应比苯的相应反应要困难，应用催化剂和提高反应温度，可以克服这种钝化趋势。

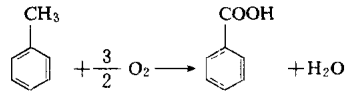
3. 苯环上的加氢反应 在金属铂作催化剂的条件下，苯甲酸氢化生成六氢化苯甲酸（环己烷羧酸）。它是生产己内酰胺的中间体。添加水可加快加氢速度。

4. 氧化反应 苯甲酸对氧不活泼。但提高温度能发生脱羧反应生成苯和二氧化碳；用苯甲酸铜盐作催化剂，用氧气氧化，可生成苯酚和二氧化碳。

13.2.3 生产方法

苯甲酸的工业生产方法有三种：甲苯液相空气氧化法，三氯甲苯水解法，邻苯二甲酸酐脱羧法。以甲苯液相空气氧化法为主。

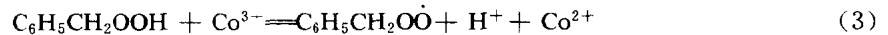
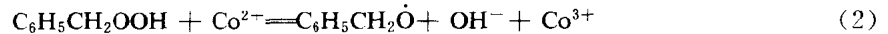
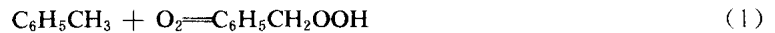
1. 甲苯液相空气氧化法 甲苯液相空气氧化生成苯甲酸



常用的催化剂为钴盐或锰盐。

(1) 反应机理^[24] 以钴盐或锰盐为催化剂，甲苯液相空气氧化生产苯甲酸的过程是自由基反应。

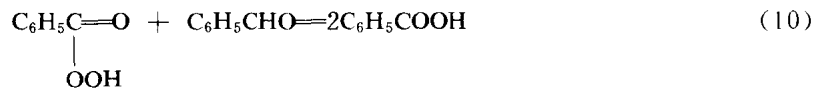
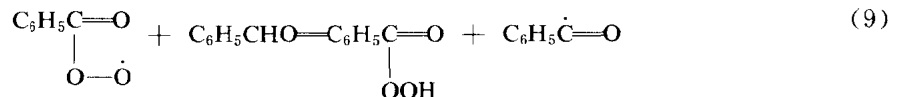
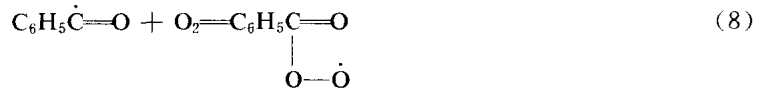
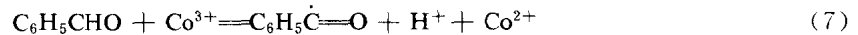
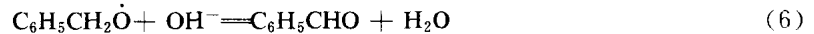
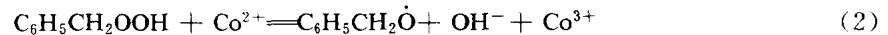
引发



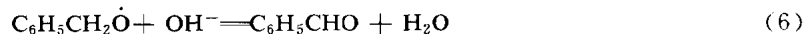
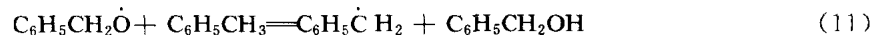
增长



产品生成



副反应



反应条件下苯甲酸与苯醇很易发生酯化反应生成苯甲酸苯酯。

反应(2)是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OOH}$ 的 $\text{O}-\text{O}$ 键断裂生成苯氧基自由基 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\dot{\text{O}}$ 的反应。 $\text{O}-\text{O}$ 键断裂需要 $25.6 \sim 167.5 \text{ kJ/mol}$ ($30 \sim 40 \text{ kcal/mol}$)的能量，所以可认为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OOH}$ 的分解是很慢的，故需加入二价钴盐作催化剂。

(2) 工艺流程^[25] 甲苯液相空气氧化生产苯甲酸的典型工艺流程如图13.2.3-1所示。

甲苯及压缩空气分别从顶部和底部进入一个带搅拌的液相反应器中，在可溶性钴盐 and (或) 锰盐的存在下，温度 165℃ 和压力 0.88MPa (9kgf/cm²) 时，甲苯发生氧化反应生成苯甲酸及副产物。

从反应器顶部溢出的反应物流进行气液分离，液体进入第一精馏塔，分离出未反应的甲苯和易挥发的组分，返回反应器。从侧线分出主要含苯甲酸的气态物流，进入第二精馏塔。塔顶得纯苯甲酸，塔底得比苯甲酸难挥发的组分，返回第一精馏塔。从塔底分出苯甲酸难挥发的组分和催化剂进入带搅拌的催化剂提取塔。提取的催化剂返回反应器，底部物料作为残渣排出。

从气液分离器的顶部排出的反应尾气在冷凝器中用水和氨等冷却，水蒸气和甲苯蒸气冷凝，凝液经气液分离器返回反应器，水从气液分离器中排出，顶部排出的未凝尾气在气体透平中膨胀，回收的部分能量用于驱动空气压缩机。从气体透平排出的反应尾气经处理后放空。

按上述工艺流程，每生产 1t 苯甲酸约耗甲苯 0.82t，乙酸钴 0.002kg (含 21% 的钴)

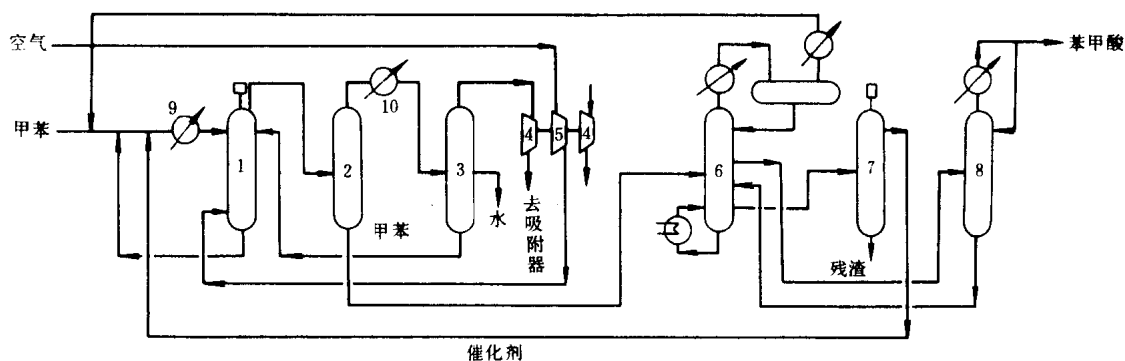


图 13.2.3-1 甲苯液相空气氧化制苯甲酸流程示意图

1—氧化反应器；2, 3—气液分离器；4—气体透平；5—压缩机；
6, 8—精馏塔；7—催化剂回收装置；9—废热锅炉；10—冷凝器

(3) 副产物的回收 以乙酸为溶剂的甲苯液相空气氧化过程的产物和所能检测到的副产物的沸点列于表 13.2.3-3。

表 13.2.3-3 甲苯液相空气氧化过程的产物和副产物的沸点

产物或副产物	沸点, C	产物或副产物	沸点, C
乙酸	111.1	邻甲基联苯	216.4
苯甲醛	179.1	苯甲酸	250
甲酸苄酯	202~203 (747mmHg)	联苯	256.1
乙酸苄酯	213.5	对甲基联苯	267
苯醇	205.4	苯甲酸苄酯	323~324

副产物中除苯甲醛可循环回反应器外，其余都予以利用或回收。

① 苯醇、甲酸苄酯和乙酸苄酯的利用^[26] 副产的苯醇、甲酸苄酯和乙酸苄酯可以用于生产苯甲酸苄酯。其示意图如图 13.2.3-2 所示。

精馏塔 2 塔顶馏分含比苯甲酸易挥发的乙酸、苯甲醛、甲酸苄酯、苄醇、乙酸苄酯和邻甲基联苯和少量苯甲酸，送入精馏塔 3，从塔顶分出比苄醇易挥发的乙酸、苯甲醛，返回反应器。塔底含甲酸苄酯、苄醇、乙酸苄酯、邻甲基联苯和苯甲酸的馏分送到酯化反应器。在此发生两种反应：即苄醇与苯甲酸酯化生成苯甲酸苄酯和甲酸苄酯、乙酸苄酯与苯甲酸作用生成苯甲酸苄酯。酯化产物进入精馏塔 5，经减压精馏后可得一定纯度的苯甲酸和苯甲酸苄酯。

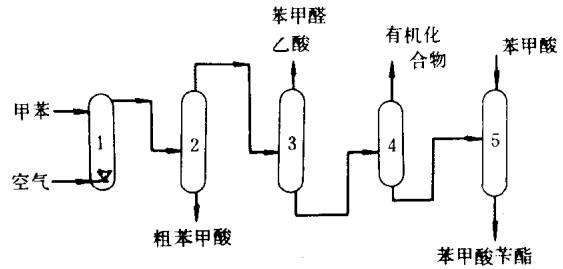


图 13.2.3-2 综合利用苄醇生产的流程示意图

1—氧化反应器；2, 3, 5—精馏塔；
4—酯化反应器

② 苯甲酸苄酯的回收^[27] 从甲苯氧化流程（图 13.2.3-1）中第一精馏塔塔釜排出的残液主要含有苯甲酸苄酯，以及部分苯甲酸和少量的催化剂，在压力 4~13.3kPa（30~100mmHg）、温度 160~190℃ 下进行减压蒸馏。除去其中的苯甲酸。然后把含苯甲酸苄酯和催化剂的物料在压力 4kPa（30mmHg）、温度 200~218℃ 下进行减压蒸馏，可得纯度为 90% 的苯甲酸苄酯。残液可送入催化剂回收装置。

（4）产品精制 用一般精馏的方法制得的苯甲酸常含有联苯等杂质，具有臭味，限制了苯甲酸的使用，因此应将苯甲酸中的联苯除去。联苯与苯甲酸沸点接近，且能生成共沸物，其沸点仅比苯甲酸低 4℃，所以不能用精馏的方法脱除苯甲酸中的联苯。比较理想的脱除方法有以下三种。

① 把含有联苯的熔融苯甲酸喷雾干燥，得粒度为 0.25~0.75mm 的球形结晶，将此结晶在填充床或流化床中用氮气或含氧 8% 的氮气、空气混合物在 70~90℃ 下处理 8~12h，可使苯甲酸中联苯含量低于 0.01%。

② 把含联苯等杂质的苯甲酸加入带加热夹套的蒸发器内，加热到 130~180℃，从蒸发器的底部通入加热过的惰性气体（如氮气等）。气化的苯甲酸随惰性气体一起进入冷却器，温度降到 80~120℃，苯甲酸析出。残存的气态苯甲酸随惰性气体一起进入一冷却器，从器顶部通入常温惰性气体，使冷却器温度降到 30~60℃，苯甲酸全部析出。所得精苯甲酸中联苯等杂质含量小于 30ppm。本精制过程的流程示意图示于图 13.2.3-3。

③ 粗苯甲酸除去未反应甲苯后，用 98% 的硫酸热处理，然后进行减压蒸馏得到含联苯较低的苯甲酸。再经减压热处理可得联苯含量极低的无臭苯甲酸。

（5）环境保护^[28] 本法生产过程中的污染源有以下几处：从气体透平排出的含甲苯反应尾气；从熔融苯甲酸贮槽通气口排出的细粒凝结物；从催化剂提取塔底部排出的残液；包装时的苯甲酸粉尘。

对这些污染源的一般防治方法：反应尾气通过吸收塔或吸附器，经水洗或活性炭吸附，脱除甲苯后再放空。

从熔融苯甲酸贮槽通气口排出的细粒凝体的污染问题可以用水洗的方法解决。水洗塔内装填料，用 82~93.5℃ 的热水洗涤可得浓度为 2~5% 的苯甲酸溶液。冷到室温，可滤出 90% 的苯甲酸，予以回收，最终排放的水含苯甲酸量极低。

从催化剂提取塔底部排出的残液可以直接焚烧掉，也可以按前述方法予以回收。

包装时散发的苯甲酸粉尘能引起喷嚏和咳嗽，应采取措施使粉尘的生成降到最低限度。在

岗位的操作人员应戴防毒面具。

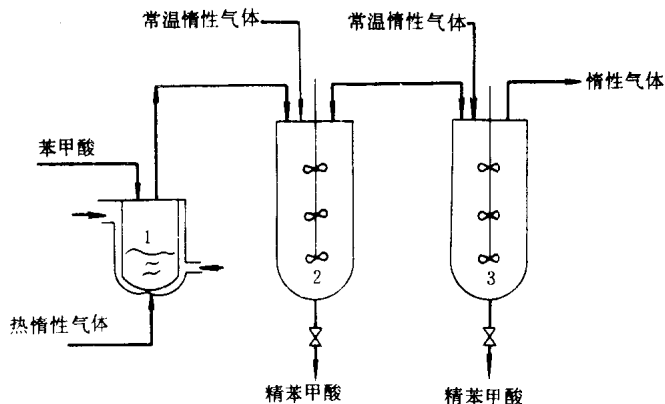


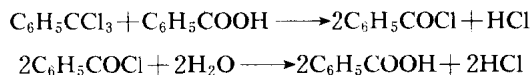
图 13.2.3-3 苯甲酸精制流程示意图

1—蒸发器；2、3—冷却器

(6) 防爆措施^[28] 甲苯与空气能形成爆炸性混合物。爆炸上下限分别为 7% 和 1.27% (重量)。在反应过程中应避免甲苯与空气形成爆炸性混合物，可采取以下具体措施：

- ① 反应器内填灌液体甲苯；
- ② 通入反应器的空气用甲苯饱和；
- ③ 反应器出口气体中氧的浓度低于 7%。

2. 苯次甲基三氯水解法^[29] 苯次甲基三氯水解生产苯甲酸的反应：



流程如图 13.2.3-4 所示。

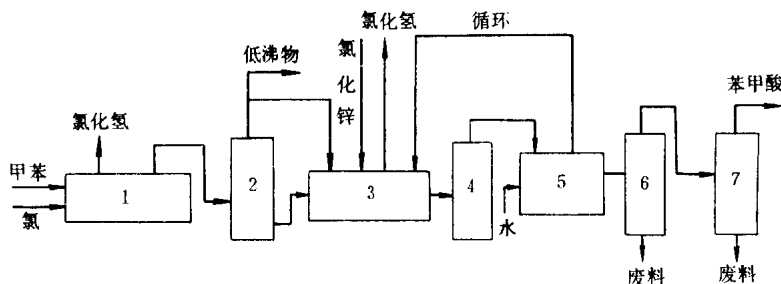


图 13.2.3-4 苯次甲基三氯水解生产苯甲酸流程示意图

1—氯化反应器；2、4、6—精馏塔；3—第一水解器；5—第二水解器；7—升华器

在玻璃衬里的反应釜中装入甲苯，以一定流速通入氯气，在光照，100~150℃下进行反应，直到溶液相对密度（20℃）达 1.375~1.385 为止。在粗苯次甲基三氯中加入少量的碱，中和残留的盐酸。反应过程中放出的氯化氢用水吸收成盐酸。

粗苯次甲基三氯用精馏提纯。精馏塔由蒸馏釜和无孔炭衬里的精馏柱组成。纯苯次甲基