

生态安全环保产品系列

精细化工中间体

汪多仁
著



海洋出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

精细化工中间体 / 汪多仁著. —北京: 海洋出版社,
2008. 1

(生产安全环保系列)

ISBN 978 - 7 - 5027 - 6962 - 8

I. 精… II. 汪… III. 精细化工 - 中间体 IV. TQ073

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 202496 号

责任编辑: 郑珂

责任印制: 刘志恒

海洋出版社 出版发行

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

(100081 北京市海淀区大慧寺路 8 号)

北京华正印刷有限公司印刷

2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月北京第 1 次印刷

开本: 787 mm × 1092 mm 1/16 印张: 25

字数: 410 千字 印数: 3000 册

定价: 42.00 元

发行部: 62147016 邮购部: 68038093 总编室: 62114335

海洋版图书印、装错误可随时退换

前 言

21 世纪是绿色的世纪，日益增长的绿色市场需求使生态环保新产品的开发前景十分诱人。

进入 21 世纪后，工业将在 20 世纪发展的基础上向更高更新的水准发展。随着社会工业化进步的同时，对工业来说，清洁生产是刻不容缓的重要课题。革新现有技术和产品的最好办法就是大力减少或消除造成环境污染的有害原料、副产品及部分产品，开发从源头根除环境污染的绿色生态环保技术，实现“零排放”的循环利用策略。

绿色精细化工中间体与人民生活健康和国民经济各部门的发展息息相关，必须在进一步推进现代工业生产与各行业协调发展的同时，加速开发绿色中间体的应用进程，通过设计绿色化的反应条件，以达到生产“全程化绿色”高新精细化工中间体的水平，这是占领现代市场的前提。

精细化工中间体是生产化学医药、农药、合成树脂、橡胶、塑料、化学纤维等精细化工产品的重要原料。目前我国用到的精细化工中间体有 3 000 种以上，年需求量为 1 250 万吨，而生产能力仅为 800 万吨，供需缺口较大，所需大多是脂肪族有机化合物、芳香族有机化合物、杂环化合物等。

精细化学品用中间体品种在世界市场上不少于 7 000 个，亚洲国家供应国际市场的有机中间体品种虽然有 700 个，但不到 10%，而且在一些精细化工领域如橡胶化学品、塑料添加剂、洗涤剂、特种纸添加剂和皮革化学品等用的中间体还控制在欧美一些国家手中，其中有技术上的原因，也有市场的问题，这就要求亚洲国家在技术不断更新的情况下进一步发展有机中间体品种。

化学中间体绿色生产技术的关键在于可生产更高品级的产品。清洁或绿色卫生是促进化工清洁生产的关键，也是化学工业今后发展的方向。目前，某些化学产品只能生存于本土，由于国内绿色产品开发不力和环境所造成的危害及绿色技术没有得到推广等原因，致使一些企业难于生存。

本书旨在提出采用最新的绿色技术进行生产, 这些技术包括生物技术、电化学法、酶催化、非光气法、新催化剂的制备、纳米技术等, 它们在 21 世纪技术领域占有举足轻重的地位。

本书的特点在于所阐述的绿色中间体具有原料易得, 生产工艺简单和具有高性能、高附加值的发展优势。由于这些技术具有投资少、见效快的特点, 易于推广应用, 特别适合中小企业自主开发。本书坚持了实用性、先进性, 可以作为化工企业技术、科研、管理部门的新产品开发指南, 是其技术开发人员、高级管理人员等必备的一部工具书。

本书致力于技术开发, 主要包括新工艺的研制、发展以及旧工艺的改进, 三者相辅相成, 以实用技术为主, 产、学、研结合, 可以适应未来技术发展的趋势, 集中体现了现代最新科技成果。本书涉及的内容广泛, 详略得当, 并有较高的深度, 紧密结合社会 and 经济发展需求, 面向市场发展, 可作为相关专业学生及科技人员的自学用书, 也可以有针对性地用于实验教学, 以增强学生理论知识的应用, 找到理论与实践的差距, 适应生产实践发展, 提高学生的创新能力与分析问题、解决问题的能力, 对培养技术应用型人才、复合型人才、高新人才具有积极意义。

本书力图尽可能多地将 21 世纪的新产品、新技术收入, 希望本书能作为知识创新和技术革新的源泉, 发挥更大的推动作用, 为推进化工行业的发展进程做出积极的贡献。

由于本书涉及产品种类繁多, 限于著者水平, 疏漏之处在所难免, 敬请广大读者指正, 不胜感激。

著者

2007 年 12 月

目 录

第1章 多元醇	(1)
1.1 三羟甲基丙烷	(1)
1.2 季戊四醇	(7)
1.3 乙二醇	(18)
1.4 聚甘油	(30)
1.5 1, 3 - 丙二醇	(37)
1.6 山梨醇	(46)
参考文献	(52)
第2章 精细化工中间体	(54)
2.1 丙二醇	(54)
2.2 偏苯三酸酐	(59)
2.3 精对苯二甲酸	(65)
2.4 2, 6 - 萘二甲酸	(73)
2.5 2 - 乙基己酸	(78)
2.6 衣康酸	(83)
参考文献	(89)
第3章 精细有机中间体	(90)
3.1 顺丁烯二酸酐	(90)
3.2 己二酸	(95)
3.3 邻苯二甲酸酐	(103)
3.4 均苯四酸二酐	(110)
参考文献	(114)
第4章 精细石油化工中间体	(115)
4.1 环氧氯丙烷	(115)
4.2 己内酰胺	(118)
4.3 环丁砜	(128)
4.4 丙烯酰胺相关产品	(133)
4.5 丙酮及其衍生物	(142)

4.6 2, 6 - 二氯苯甲醛	(154)
参考文献	(158)
第5章 乙醛、醋酸衍生产品	(159)
5.1 乙二醛	(159)
5.2 山梨酸	(164)
5.3 羟基乙酸	(171)
5.4 醋酸丁酯	(176)
5.5 醋酸乙烯	(181)
参考文献	(187)
第6章 四氢呋喃、丁内酯衍生物	(188)
6.1 聚四甲撑醚二醇	(188)
6.2 α - 乙酰 - γ - 丁内酯	(197)
6.3 N - 甲基吡咯烷酮	(201)
参考文献	(206)
第7章 碳酸酯	(208)
7.1 碳酸二乙酯	(208)
7.2 碳酸二苯酯	(213)
参考文献	(219)
第8章 表面活性剂与中间体	(221)
8.1 乙氧基脂肪酸甲酯	(221)
8.2 脂肪醇聚氧乙烯醚	(226)
参考文献	(233)
第9章 甲壳素衍生物	(234)
9.1 甲壳胺	(234)
9.2 改性甲壳胺	(246)
参考文献	(254)
第10章 氨基酸	(255)
10.1 L - 赖氨酸	(255)
10.2 氨基酸	(266)
参考文献	(276)
第11章 农副衍生产品	(278)
11.1 乳酸正丁酯	(278)
11.2 癸二酸癸二胺盐	(284)

11.3	大豆异黄酮	(293)
11.4	木质素	(304)
11.5	改性松香	(310)
	参考文献	(316)
第 12 章	丙烯酸酯	(317)
12.1	丙烯酸高级酯	(317)
12.2	二缩三丙二醇二丙烯酸酯	(324)
	参考文献	(326)
第 13 章	纳米粉体	(327)
13.1	羟基磷灰石	(327)
13.2	纳米永磁铁氧体	(337)
13.3	纳米铜粉	(347)
13.4	超细碳酸钙	(357)
	参考文献	(367)
第 14 章	其 他	(368)
14.1	甲醛	(368)
14.2	超临界二氧化碳	(373)
14.3	2-乙基蒽醌	(378)
14.4	邻苯二甲酸二(810)酯	(383)
14.5	乙二醇单烷基醚羧酸酯	(386)
	参考文献	(390)

第 1 章 多元醇

1.1 三羟甲基丙烷

三羟甲基丙烷是一种用途广泛的有机化工中间体，能够提高树脂的坚固性、耐腐蚀性和密封性，对于水解、热解以及氧化有良好的稳定性，主要用作醇酸树脂、聚氨酯树脂以及高档油漆涂料的原料，也可用于增塑剂、表面活性剂、高级润滑剂、合成革以及保温材料等。三羟甲基丙烷的生产是采用绿色催化剂，或经氢化后生成高纯产品。国内曾长期供应不足，作为性能优良多元醇，可替代市场紧缺的甘油和用于合成高品级的聚氨酯丙烯酸酯等，新领域的开拓，更使之具有发展前景。在我国，有原料优势的厂家应不失时机地进行开发。

1.1.1 理化性质

三羟甲基丙烷又名三甲醇基丙烷或 2, 2' - 二羟甲基丁醇，简称为 TMP。外观为无色或白色结晶粉末。无臭、有甜味，易吸潮，吸湿性约为甘油的 50%。密度 (20℃) 134.17 g/cm³，沸点为 292℃，熔点为 61℃。TMP 易溶于水、乙醇、甘油、低碳醇、N、N' - 二甲基丙烯酰胺等，部分溶解于乙酸乙酯和丙酮，微溶于四氯化碳、乙醚和氯仿，但不溶于脂肪烃和芳烃、氯代烃。

TMP 是一种稳定的三元醇，对人和动物基本无毒，对皮肤也无刺激性。

1.1.2 工艺开发

目前 TMP 的工业生产是用正丁醛和甲醛为原料，在碱性缩合剂作用下，利用正丁醛分子中两个活泼氢与甲醛发生羟醛缩合反应，具体工艺可分为两种：一种是康尼扎罗缩合法，另一种是醛加氢还原法。

1.1.2.1 缩合歧化法

将正丁醛、甲醛和碱性缩合剂（如氢氧化钠、氢氧化钙或氧化钙）、

有机叔胺（三甲胺、三乙胺等）和碱性离子交换树脂等按一定比例分别加入反应器中反应，产物进入中和器用酸（甲酸、乙酸、硫酸或磷酸等）中和，再经蒸馏、冷凝、蒸发得到精制的 TMP。或者是在中和后再经蒸馏，在萃取塔中用戊醇、环己醇和乙酸等溶剂萃取分离出 TMP。

此法是世界上生产 TMP 的传统方法，具有简单易行，不需要高温、高压和特殊催化剂的特点，适宜于小批量间歇法生产，我国的 TMP 生产厂家均采用此法。但由于在生产过程中要生成与 TMP 几乎同等数量的甲酸盐，使分离操作变得复杂，脱除掉甲酸盐是提纯 TMP 的关键所在，而且在 TMP 粗品中混有的甲酸盐能导致 TMP 在蒸馏精制时发生分解，使收率和质量降低，所以脱盐是蒸馏前必不可少的步骤。目前脱盐的方法主要有萃取法和水蒸气蒸馏法。缩合歧化法工艺成熟，容易掌握，但副产物较多，产品收率仅为 60% ~ 70%，另外后处理较繁琐，副产大量利用价值低的甲酸钠，产品精制困难，生产成本低，这不如用氢氧化钙或氧化钙为催化剂，因为氢氧化钙和氧化钙在水中溶解度很小，可自行沉淀出一大部分，其余少量可用离心分离及薄膜分离法分出，得到的甲酸钙直接用于饲料添加剂、保鲜剂，且市场畅销，供不应求。而甲酸钠不易直接利用，需转化，易造成废渣污染问题。如采用有机胺作催化剂，反应混合物中的 HCOONH_4 较容易与 TMP 分离，但有机胺比氢氧化钠或氢氧化钙、氧化钙价格要高，经济上不合算。

1.1.2.2 缩合氢化法

醛加氢还原法于 20 世纪 70 年代开始研究开发，20 世纪 80 年代实现工业化生产。方法是由正丁醛与甲醛在三烷基胺（如三乙胺）催化作用下反应得到羟醛缩合产物 2, 2'-二羟甲基丁醛，然后在催化剂存在下，2'-羟甲基丁醛在 115℃、6 MPa 条件下进行水相加氢反应，水和过量的三乙胺通过真空蒸馏分离出去后，加入甲醇形成甲酸甲酯，在 200℃ 条件下可分离出来。再对 2, 2'-二羟甲基丁醛进行水系加氢生产 TMP。

在羟醛缩合时，用三乙胺作羟醛缩合反应的催化剂能控制反应的选择性，抑制副反应的发生，减少甲酸盐的生成。

该法甲醛利用率高，加氢技术性强，可以节省大量的甲醛和碱，副反应产物相对较少，产品质量好，提纯精制较为简单，设备少，生产成本低，但需采用高压设备，对加氢设备和催化剂要求较高，生产技术要求也较高，比较适合大规模的连续化生产。目前欧美国家的一些 TMP 生产厂家主要采用此法进行生产。

催化氢化法的第一步与康尼扎罗反应法基本相同,也是醇醛缩合反应,只是选择的催化剂有所不同。若用 NaOH 作催化剂,用量少,所需反应温度低,但易引发康尼扎罗、基辛科等副反应,即使生成少量的钠盐,也将会影响到后一步的催化氢化反应,因为钠盐在镍基催化剂中的积累是使后者活性下降的主要因素。德国 BASF 公司采用叔胺(如三乙醇胺)作醇醛缩合反应的催化剂,控制反应选择性高,可抑制副反应。采用离子交换树脂作缩合反应的催化剂,由于催化剂可以循环使用,在大规模生产中可大大降低成本。

第二步为催化加氢反应,即对 2, 2' - 二羟甲基丁醛进行水系加氢生成 TMP, 根据目前发表的一些专利来看,催化氢化的温度一般在 200℃ 以下,压力为 5 ~ 10 MPa,使用的催化剂主要是分布于载体上的镍或氧化镍,以氧化铜或铜 - 铬为助催化剂,日本三菱公司最新报道采用 Cu - Zn - Zr 催化剂具有高活性和使用寿命长等特点。

生产过程:将甲醛、正丁醛和三乙胺送入高压釜中,在 90 ~ 95℃ 氮气氛围中反应 20 min,反应完成后,在 0.2 MPa 压力下除去反应产物中的甲醛、水和三乙胺,然后把浓缩物加入装有 Kaney 镍催化剂的加氢反应器中,在 3.0 MPa 氢压和 100℃ 下反应。加氢完毕,冷却分离催化剂。溶液经离子交换树脂处理后,减压蒸水得 TMP 产品,收率 99%,纯度 99.40%。

催化加氢反应条件为温度 200℃,压力 5 ~ 10 MPa,加氢催化剂一般选用 NiO - Al₂O₃ 体系、Cu - Cr 体系、Ni - Cr 体系或 Cu - Zn - Zr 体系等。其中德国 BASF 公司就采用催化加氢路线在路德维希港建有年产 2 万吨的工业化装置。催化加氢路线作为新发展起来的技术,与康尼扎罗路线相比可以节省 1/3 的甲醛和大量的碱,副产物少,提纯精制容易,产品质量好,工艺路线紧凑,无三废产生,加氢催化剂寿命一般为 2 ~ 3 年,适合大规模工业化生产,是非常具有发展前景的合成路线。

1.1.2.3 操作过程

例 1 将含 0.43% 甲醇的 20% 甲醛液 4.8 kg 投入带搅拌器的 6 L 烧瓶内,加入 NaOH 溶液 704 g (含 176 g NaOH),在 30℃ 下用 1 h 时间滴入正丁醛 300 g (浓度 97%),然后再将液温升到 48℃,在此温度下加热反应 1 h。反应结束后用色谱分析,得产物 TMP,产品收率按甲醛为原料计为 82.5%。未反应的甲醛经回收后再重复使用。

例 2 将 216 g 正丁醛、1.2 kg 甲醛(浓度 30%)、450 g 三乙胺投入装有搅拌器、温度计的三口烧瓶内。再加入 1 kg 水,搅拌均匀后,将液温

加热到 70℃, 在 70℃ 下反应 4 h, 再在 2 kPa 下减压蒸馏脱水, 脱除游离的三乙胺与生成的三乙胺甲酸盐 (沸点 110℃、2.7 kPa)。向残余液中加入等量的水, 在 120℃、6 MPa 下连续氢化 (加氢催化剂为 Cu 与 Al 原子比为 0.75:1 的 CuO 与 Al₂O₃ 复合体), 在沸点 153℃、0.4 kPa 下蒸馏得 TMP。产物按正丁醛计, 收率 85%; 副产双-TMP (沸点 185℃、0.4 kPa) 28 g, 按正丁醛为原料计, 收率 76%。

例 3 向装有悬吊式搅拌器、惰性气体吹洗装置和回流冷凝器的三口烧瓶中投入正丁醛 1 069.3 g (14.89 mol)、多聚甲醛 1 223.4 g (37.07 mol)、水 132.4 g (7.35 mol) 和三乙胺 75 g (0.74 mol)。将烧瓶置于 50℃ 温度的水浴中, 用 2 h 时间将浴温升到 80℃, 直到 99% 以上的正丁醛反应掉。用甲醇稀释产物, 使甲醇溶液中醇醛缩合反应产物的含量为 50% (质量分数)。操作条件: 温度 160℃、液体空速 0.5 h⁻¹, 在压力 6.9 MPa 的氢压下, 采用使醇醛缩合产物的甲醇溶液向上穿过亚铬酸铜固定床的方法进行连续加氢。然后用长度为 0.2 m 的填充柱将加氢产物进行间歇蒸馏, 回收高纯度的 TMP 产品。纯度 99.18%, 回收率 73.3%。

例 4 向装有悬吊式搅拌器、惰性气体吹洗装置和回流冷凝器的三口烧瓶中, 投入正丁醛 600 g (8.32 mol)、多聚甲醛 686.4 g (20.80 mol)、水 74.31 g (4.12 mol) 和三乙胺 42.1 g (0.42 mol), 将烧瓶置于温度为 50℃ 的水浴中, 用 2 h 时间将水浴加热到 80℃, 此时 99% 的正丁醛发生了反应。稀释反应混合物, 使 1-甲基-1-丁醇溶液中醇醛缩合反应产物在温度为 160℃、液体时空速率为 0.5 h⁻¹ 和氢压 6.9 MPa 下, 向上穿过稳定的亚铬酸铜固定床进行连续加氢。然后用长度为 0.2 m 的填充柱将所得的加氢产物进行间歇蒸馏, 回收高纯度 TMP 产品。纯度 99.49%, 回收率 72%。

1.1.2.4 TMP 的分离回收

例 1 TMP 的合成产物分离提取了结晶的 TMP 后, 母液经过蒸发浓缩得到一种富含副产物馏分。取此馏分 10 g, 溶于 100 g 乙腈中, 置于一分液漏斗中, 添加 400 g 二氯甲烷, 并用少量甲醛的 TMP 溶液振荡分离, 水相中含 TMP 11.34%。将含水的上相在减压下蒸发浓缩, 再加 30 g 乙腈后进行离心分离。最后, 在与洗涤沉淀物的乙腈混合后再次蒸发浓缩。

将二氯乙烷/乙腈相进行蒸发浓缩, 水相中 TMP 含量为 86%。

例 2 将 21.8 g 含有 TMP 与高沸点和挥发副产物的蒸馏残液溶于 100 g 乙腈放入漏斗中, 添加 400 g 二氯乙烷, 并用 100 g 10% 的甲酸钙溶

液振荡分离。

将水相进行蒸发浓缩，残留物溶于 30 g 乙腈，并再次蒸发浓缩，然后向蒸发残液中添加 50 g 乙腈，进行离心分离。再与两部分沉淀物洗涤的乙腈化合后进行蒸发浓缩，剩留部分再溶于乙腈，加以离心分离，并且再与两部分来自容器洗涤和沉淀物洗涤的乙腈合并后再次蒸发浓缩，上相（水相）中含 TMP 92.9%，二氯乙烷/乙腈相中含 TMP 7%。

此工艺的特点在于分离过程具有很高的选择性，该法选用普通的工业溶剂，按普通方法进行 TMP 稀溶液中的产品回收，从含 TMP 很少的残液中回收 TMP，避免了因化学转化引起的产品损耗，较采用蒸发或真空精馏法分离 TMP 工艺的技术装备和能量费用低。TMP 由于采用密闭容器，可称之为清洁工艺，具有广泛的适应性。在消费利用比上，可达到最佳的优化效果。

1.1.3 应用拓展

TMP 的分子结构有 3 个羟甲基，是一种新戊结构的三元醇，性能优于新戊二醇及季戊四醇，具有类似于甘油的多元醇性质。但与其他三元醇相比，以 TMP 为原料的合成产品热稳定性及与有机溶剂的相容性更好，因此，TMP 已广泛应用于涂料工业、聚氨酯泡沫塑料、高级润滑油等许多精细化工领域。

TMP 用途广泛，而且许多用途均处于市场成长期，因此非常具有发展前景。主要用途如下。

1.1.3.1 水性光油

皮革表面最后处理的传统方法是用溶剂型或含溶剂的乳液型光亮剂进行处理，以达到防黏、固色、光亮、抗摩擦等效果。使用最多的是硝化棉漆，虽然效果基本令人满意，但存在着易燃、有毒、污染环境等缺点。采用外乳化剂乳化的水包油型乳液污染及危害程度有所降低，相对优于前者。完全无溶剂的水性光油是一种新型的环保型产品，它不仅消除了对环境的污染，而且对使用者的健康毫无损害，是一种很有发展前景的新型材料。

1.1.3.2 合成聚氨酯

TMP 与二元醇制成聚酯多元醇，与环氧丙烷合成聚醚多元醇，可用于生产聚氨酯泡沫塑料。TMP 与环氧乙烷或环氧丙烷反应合成带有游离基的聚醚多元醇，可进一步生产软性聚氨酯泡沫塑料，该材料性能介于橡胶和

塑料之间,具有优异的耐磨耗、耐老化性能,广泛应用于汽车、航空航天、交通、建筑等多个行业。由 TMP 和甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,3-丁二醇生产的氨基甲酸酯,具有硬度高、弹性好、耐磨和抗老化等优点,以它为原料合成的高回弹、高负载模型制品,可用于制作飞机、汽车、火车等的坐垫和靠背;以它为原料制作的整皮模型制品,可用于制作汽车的方向盘、仪表、扶手等;以它为原料制作的整皮微孔制品,可用作鞋底、汽车前后保险杠;TMP 和甘油马来酸合成的聚酯,具有耐气候性、抗辐射性、柔软性及降低聚酯自染性等特点,广泛用作建筑材料及皮革业的代用品。

聚氨酯丙烯酸树脂是综合性能优良的感光性树脂,为一种新型复合材料,具有优良的耐磨性、耐高低温性能和力学性能,广泛应用于磁性材料黏合剂,油墨的载色剂,塑料、电子产品等。将含羟基的丙烯酸酯和二异氰酸酯反应生成带异氰酸酯(-NCO)封端的丙烯酸酯,再与多羟组分合成聚氨酯丙烯酸树脂。由于原料来源很多,可根据最终用途,通过改变组分制成各种需用的产品。随着辐射固化技术的发展,聚氨酯丙烯酸树脂已成为低聚物中最有发展前途和应用覆盖面最广的一类合成树脂。

用于合成聚氨酯丙烯酸树脂所使用的二异氰酸酯可以是甲苯二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯和二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(HMDI)、六次甲基二异氰酸酯(FIDI)等。用 IPDI 低聚物制成的涂料耐候性好,不变黄。除异氰酸酯对涂膜性能有决定性影响外,聚氨酯丙烯酸树脂的性能也受多羟基组分的组成和分子量的制约。在通常情况下,聚氨酯丙烯酸酯的固化特性好、干燥快,涂膜有韧性、强度高、附着力好,为综合性能优良的一种涂料。

1.1.3.3 高级润滑油

酯类合成油具有优良的生物降解性、热稳定性、低挥发性、水害级为 0 及黏度指数高等优点,TMP 的酯类大多用于合成高级润滑油。

多元醇主链,可以是聚酯多元醇、聚酯多元醇、聚四亚甲基乙二醇醚或聚碳酸酯等,结构和相对分子质量可以变化。最好是使用三羟基的聚酯多元醇。将 TMP 与六氢邻苯二甲酸酐在 MIBK(甲基异丁基酮)溶剂存在下回流 6 h,再与异丁基乙烯醚和 1,4-丁二酸环乙烷二甲醇二乙烯酯在二甲苯中加热制成聚合物,配成液状树脂,具有优良的物理化学性。以 TMP 为基础的润滑油具有熔点低,黏度高、燃点高、抗氧化性强等优点,主要用于飞机发动机的润滑,使用温度可达 200℃ 以上。用 TMP 为基础组

分合成的润滑油可用于汽车发动机、空气压缩机、电冰箱等的润滑。

将 1 mol TMP 与 2 mol 正丁酸反应生成双酯, 再与 1 mol 己二酸制成复合酯改性后, 是优良的润滑剂。

此外, 用 TMP 制成的合成油可用于金属加工及轴承钢的加工。TMP 的酯类衍生物可用于生产高级润滑油, 该类润滑油有熔点低、黏度高、抗氧化性能强等特点。主要用于飞机发动机、空压机、汽车、冰箱压缩机的润滑等, 使用温度可以高达 200℃。用 TMP 合成润滑油优于目前使用的以新戊二醇为原料的润滑油。

1.1.4 生产现状及市场展望

TMP 为重要的化学中间体和精细化学品, 主要用于生产醇酸树脂和聚氨酯, 亦可作甘油的替代品, 是合成高档醇酸树脂涂料的重要原料。

由于国内厂家生产的产品质量较差, 我国几乎全部从国外进口, 每年进口量在 1.5 万吨以上。

在我国, TMP 主要用作合成高档醇酸树脂漆的原料, 随着我国汽车工业、家电行业(如电冰箱、洗衣机、自行车等)消费档次的提高和船舶、交通业的发展, 对高档涂料的需求量将大幅度增加, 相应地, TMP 的需求量也将有较大的增加。我国在此领域对 TMP 的需求量每年约 160 000 t。

TMP 在我国的另一个重要消费领域是用作增塑剂。2005 年我国聚氯乙烯对增塑剂的需求量达 75 万吨, 加上 TMP 在代替异癸醇生产高级增塑剂邻苯二甲酸二异癸酯以及用作合成不饱和聚酯高分子增塑剂的需求量, 我国增塑剂行业对 TMP 的总需求量每年约 2 300 t。

加上 TMP 在其他方面的用量, 2006 年, 我国各个行业对 TMP 的总需求量约 21 000 t。而目前我国的生产能力只有每年 5 000 t 左右, 远远不能满足实际需要, 因而发展前景十分广阔。

1.2 季戊四醇

1.2.1 理化性质

季戊四醇(pentaerythritol, 简称 PE)化学名称为四羟甲基甲烷, 为一种四元新戊醇, 即由 5 个碳原子组成的一种高级多元醇, 4 个甲醇分子环绕着中央的 1 个碳原子对称地排布, 为白色八角形粉末状晶体。密度

1.399 g/cm³, 沸点, 276℃, 折射率 1.54 ~ 1.56。

PE 溶于水, 微溶于乙醇, 不溶于苯、四氯化碳、乙醚和石油醚等。

1.2.2 生产工艺

1938 年前后, 美国由甲醛与乙醛在碱性介质中缩合制 PE 实现了工业化生产。随着 PE 用途的不断扩大, 国内外对 PE 的合成研究一直没有停止, 生产技术由此获得快速的发展。

国内生产工艺为低温缩合法。在碱性条件下, 由甲醛和乙醛发生康尼扎罗反应生成 PE, 同时生成甲酸盐。根据采用缩合剂的不同可分为钠法和钙法两种工艺。两法的滤液都经减压浓缩、结晶、离心、干燥得成品。

PE 的合成分两步进行, 第一步阿尔德反应是吸热反应, 第二步康尼扎罗反应是放热反应, 缩合过程最好在等温条件下进行, 否则易发生不必要的副反应。尤其当温度超过 20℃ 时, 反应速率增加, 由于反应热难以及时移出, 副反应加快, 副产物增多, 使 PE 的收率下降, 还增加了后分离工序的难度, 影响产品的产量和质量。在反应后期, 由于副产物污染主产品, 生产的关键是必需有效抑制副反应产生的有色羟基醛、羟基酮和甲醛与醇缩合物。

传统的生产中, 结晶方法存在不足, 大量的产品尚未结晶分离下来就随二次或三次母液排放, 造成了资源的浪费, 且有机废水排放量大, 污染了环境。

由于与 PE 等物质量的副产物甲酸钠价值低且难以分离, 该副产物市场需求极为有限, 价值也低, 成为 PE 扩产的制约因素, 不利于产品规模的扩大。

针对传统 PE 生产合成工艺所存在的问题, 20 世纪 90 年代以来, 国外采用不同途径以改进工艺。国内则采用管式反应器代替传统工艺中的釜式反应器, 由敞口常压操作改为密闭压力 (0.4 MPa) 下操作, 在反应器内乙醛和过量甲醛全部反应, 提高了转化率。反应温度提高, 反应速率增加, 提高了生产能力。

1.2.2.1 钙法

以氢氧化钙作为碱性催化剂, 简称钙法。钙法原材料成本低廉, 但后处理必需增加沉淀和过滤步骤以除去钙离子。此外, 产品中残余“钙灰”在高温下对 PE 的分解有催化作用。2 价钙离子也会催化甲醛缩合为甲醛聚糖的副反应, 对提高 PE 收率不利。

钙法是将摩尔比为 6:1:0.6 的甲醛、乙醛和氢氧化钙及 0.002 5% MnSO_4 在 30 ~ 57℃ 下反应, 制成 83% 的 PE。

工业化制法是将甲醛: 氢氧化钙: 乙醛: 水按 5:0.6:1:40 的摩尔比连续通入温度为 25℃、30℃、33℃、35℃ 及 45℃ 的 5 个反应器内, 在最后一个反应器内控制甲醛浓度为 1 mg/mL, 产品收率按乙醛计为 75%。苏联曾采用最优化方法, 准确计算了各种原料的配比并选用了最佳反应条件, 使 PE 产率提高到 87%。使用 27% 的甲醛 40.0 份, 乙醛 9.0 份及 15% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 液 6.87 份 (以质量计) 的原始配比, 其生成产率为 88.71%。

德国在钙法生产中, 过滤除去碳酸钙, 滤液结晶两次, 生成 PE 产率为 85%。

保加利亚利用增大甲醛比乙醛摩尔比的方法生产 PE, 使产品质量大为提高, 在甲醛: 乙醛: 氢氧化钙的摩尔比为 8:1:0.8 的条件下, 于 48 ~ 50℃ 下缩合反应 20 min, PE 的含量为 98.0% ~ 98.5%, 且收率最好。

钙法产品质量较好, 但操作步骤较长, 易发生甲醛聚糖副反应, 对提高 PE 的收率不利。

1.2.2.2 钠法

以氢氧化钠作为碱性催化剂, 简称钠法。钠法正在逐步取代钙法, 反应是甲醛和乙醛缩合生成反应中间物五碳赤丝藻糖 (季戊四糖), 五碳赤丝藻糖与甲醛反应, 以还原生成 PE。

在反应过程中伴随有副反应发生, 副产物主要有聚季戊四醇、季戊四醇甲醚类、季戊四醇缩甲醛、树胶和甲醛聚糖。通过合理选择和严格控制反应条件可以抑制这些副反应的发生。

反应物是甲醛和乙醛混合物水溶液, 反应原料配比决定了最终反应产物的比例。使用氢氧化钠 (NaOH) 作催化剂, 副产物是甲酸钠, 随着原料配比中甲醛对乙醛的比例增加, 相应的产物中二季戊四醇量增加, 单季戊四醇量减少。

理论上 4 个甲醛分子与 1 个乙醛分子反应, 消耗 1 个分子当量的碱, 但是, 为了抑制乙醛自身缩合反应发生, 一般采用过量的甲醛。反应放热, 反应系统温度升高是引起副反应发生的主要原因。当反应温度超过 80℃ 时, 大量副反应发生影响产品纯度, 产品质量降低。因此, 反应温度一般控制在 40 ~ 70℃, 反应时间为 0.5 ~ 3 h。

PE 的生产历史经历了由“钙法”向“钠法”转变的过程。氢氧化钠的价格虽然较高, 但由于副产物甲酸钠易溶于水, 使后处理步骤减少。此

外, 产品中“钠灰”的存在抑制了 PE 的分解反应。根据反应温度的不同, 钠法又可分为高温法和低温法。高温法是使反应温度控制在 $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$, 在反应终了时升温至 85°C , 以甲醛自身的康尼扎罗反应破坏过量甲醛。低温法则将反应温度控制在 $25 \sim 30^{\circ}\text{C}$, 以减少副反应。但无论哪种方法均存在不合理的方面。

在工业生产中, 主要采用间歇法, 以石灰乳形态的氢氧化钙作为催化剂, 活性和选择性主要取决于石灰石的化学组成。但容易产生固体废物和污染废水。

钠法实验举例如下:

例 1 将 203 g 水加入到保持在流水的三口烧瓶中, 将 2 044 g 22.0% 甲醛水溶液, 325.5 g 40.6% 乙醛水溶液及 300 g 48% 的氢氧化钠水溶液以等速同时滴入, 滴入时间为 3 h, 滴入期间反应温度为 $24 \sim 26^{\circ}\text{C}$ 。甲醛与投入反应系的甲醛与水总量的比例为 17.3%。滴入完成后, 在 45°C 下保持 1 h, 反应在搅拌下进行。将获得的反应液冷至室温, 用 16 g 甲酸中和后浓缩, 减压蒸馏, 产物用气相色谱仪分析, 产率以乙醛计, PE 为 72.3% (摩尔分数), 双季戊四醇 11.9% (摩尔分数), 双季戊四醇缩醛 6.5% (摩尔分数)。

例 2 将 2 250 g 20% 甲醛溶液 (15 mol) 预先投入与上述相同的装置中, 在温度 $20 \sim 24^{\circ}\text{C}$ 下, 用 3 h 时间边搅拌边同时等速滴入 325.5 g 40% 乙醛水溶液及 300 g 48% 氢氧化钠水溶液。甲醛与投入反应系的甲醛与水总量的比例为 17.3%。反应液经后处理 (按例 1 的方法), 生成产物按乙醛计, PE 79.5% (摩尔分数), 双季戊四醇 5.0% (摩尔分数)、双季戊四醇缩醛 65% (摩尔分数)。

钠法工艺则使用 30% 的甲醛水溶液 30.3 份、98% 乙醛 1.7 份以及含氢氧化钠的首次反应循环液, 限定甲醛流量为 9.1 kg/h 和水 15 kg/h , 在 150°C 下, 加热反应 60 min, 生成 PE, 产率 88.5%, 纯度为 95.4%。与钙法相比, 钠法则更优越。

研究甲醇对反应过程的影响, 在甲醛: 乙醛: 氢氧化钠的摩尔比为 5:1:1.05 的条件下, 系统中甲醇含量在 0.64% ~ 5% 的范围内变化, 根据试验计算, 生成 PE 产率大于 80%, 溶液中甲醇含量应小于 2%。在此条件下, 水对反应体系的稀释度对 PE 产率的影响是当水模量为 86 时, 目的产物的产率最大。

工艺过程: 将 10% 甲醛水溶液、20% 乙醛水溶液和 16% 氢氧化钠水溶