

有机中间体 工艺开发实用指南

YOUJI ZHONGJIAN TI
GONGYI KAIFA SHIYONG ZHINAN
CONG XUANTI DAO SHISHENGCHAN

——从选题到试生产

张胜建 ◎ 主编 林 勇 张 洪 ◎ 副主编



化学工业出版社

有机中间体 工艺开发实用指南

——从选题到试生产

张胜建 ◎ 主编

林 勇 张 洪 ◎ 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书从精细化工中重要的一大类——有机中间体合成的技术开发和技术改造的通用流程入手,详细介绍试生产过程中必需的一些岗位技巧和要求,同时介绍一些基本原理的应用技巧。

本书分两大部分。第一部分是介绍有机中间体开发过程中各个阶段的要求、特点、重点和应注意的一些问题,包括选题、小试、中试、试生产过程中要注意的一些问题 and 应用技巧;同时,还介绍了相关的方案设计报告、总结报告以及操作规程等的编写要求和主要内容。第二部分是介绍有机合成中的一些基本原理和应用,包括热力学、动力学以及有机合成原理的应用。

本书可作为化工、轻工、应用化学、精细化工、制药等相关专业的本科生、高职学生关于工艺开发课程的教材,也适用于从事有机中间体技术开发和技术改造但又缺乏相关经验的人员参考,同时也可供相关企业作为培训用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机中间体工艺开发实用指南——从选题到试生产/
张胜建主编. —北京:化学工业出版社, 2010.9
ISBN 978-7-122-09144-4

I. 有… II. 张… III. 有机化合物-中间体-生产工
艺-指南 IV. TQ612-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 137342 号

责任编辑:何丽

文字编辑:张春娥

责任校对:郑捷

装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:化学工业出版社印刷厂

720mm×1000mm 1/16 印张8½ 字数163千字 2010年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

精细化工是我国的支柱产业之一。精细化工及其相关专业的毕业生从事精细化学品生产企业技术工作的人员不在少数。但由于之前缺乏相关技术开发岗位的相应训练，在岗位上需要较长时间进行摸索和学习，往往是由经验较多的工程师对有关技能言传身教，才能适应相关岗位的要求。本书为解决此问题，从精细化工中重要的一大类——有机中间体合成的技术开发和技术改造的通用流程入手，详细介绍试生产过程中必需的一些岗位技巧和要求，同时介绍一些基本原理的应用技巧。

本书分两大部分。第一部分介绍有机中间体开发过程中各个阶段的要求、特点、重点和应注意的一些问题，包括选题、小试、中试、试生产过程中要注意的一些技巧；同时，还介绍了相关的方案设计报告、总结报告以及操作规程等的编写要求和主要内容。第二部分介绍有机合成中的一些基本原理和应用，包括热力学、动力学以及有机合成原理的应用。

本书依据作者多年的实践经验并结合相关理论对有关问题进行举例介绍，以便读者能更好更快地结合实际，学有所用。本书可用于化工、精细化工、制药、轻工、应用化学等相关专业本科生、高职学生工艺开发课程选修教材，也针对从事有机中间体技术开发和技术改造、但又缺乏相关经验的人员参考，同时也可供相关企业培训用参考书。

本书主要由浙江大学宁波理工学院的张胜建主编，宁波欧讯化学新材料技术有限公司的林勇、浙江大学宁波理工学院的张洪也负责了部分内容的编写和修改；宁波欧讯化学新材料技术有限公司的罗署、段云凤、邵振平、石园庆等参与了资料的收集和对一些内容的建议，并参与了第一部分一些内容的编写。

由于编者所从事的研究范围有限，该书可能会遗漏很多有用的相关内容。同时，可能有些企业和研究单位的实际做法比本书介绍的更加实用、正确，但是本书对学生和经验较少的化工开发技术人员还是有用的，因此推出此书，望同行批评指正。

编 者

2010年5月于宁波

目 录

概述	1
0.1 先进性	1
0.2 经济性	1
0.3 环保性	2
0.4 安全性	3

第一部分 有机中间体工艺开发常识简介

1 文献资料与选题	5
1.1 项目来源	5
1.1.1 新产品开发	5
1.1.2 老产品工艺改革	5
1.2 文献查阅和资料收集	6
1.2.1 合成相关文献	6
1.2.2 物性参数及分析方法	7
1.2.3 有关经济数据	7
1.2.4 市场资料	8
1.2.5 物料衡算和能量衡算资料	8
1.3 选题	10
2 小试	12
2.1 小试的任务	12
2.1.1 工艺路线和单元反应操作方法的确定	12
2.1.2 反应条件的研究和优化	14
2.1.3 破坏性试验	14
2.1.4 质量控制方案及方法确定	14
2.1.5 物理性质和化工常数的测定	15
2.1.6 物料衡算	15
2.1.7 生产工艺数据确定	15
2.1.8 异常情况的处理	15
2.2 小试的注意事项	15
2.2.1 小试方案的设计	15
2.2.2 实验的观察和记录	16
2.2.3 小试分析结果的数据分析	16
2.2.4 结果的分析总结和工艺修正	16
2.2.5 稳定性试验和破坏性试验	16

2.3 小试方案选择举例	17
3 中试	20
3.1 中试的重要性	20
3.2 中试的任务	20
3.3 中试的条件	21
3.4 中试放大研究的内容	21
3.4.1 生产工艺路线的复审	21
3.4.2 设备材质与类型的选择	21
3.4.3 搅拌器类型与搅拌速度的考查	21
3.4.4 反应条件的进一步研究	21
3.4.5 工艺流程与操作方法的确定	22
3.4.6 原材料和中间体的质量控制	22
3.4.7 物料衡算	22
3.4.8 试生产工艺参数的确定	22
3.4.9 试生产方案的确定	22
3.5 中试流程和方法	22
3.6 中试注意事项	23
4 试生产	25
4.1 试生产的重要性	25
4.2 试生产的任务	25
4.3 试生产必须满足的条件	25
4.4 试生产的内容	26
4.5 试生产流程	26
4.6 试生产注意事项	26
5 质检和统计	28
5.1 原料分析	28
5.2 中控分析	28
5.3 产品分析	29
5.4 统计	29
6 报告撰写简要	30
6.1 项目可行性报告	30
6.2 方案设计报告	32
6.3 总结报告	34
6.4 操作规程	36

第二部分 基本原理

7 热力学与动力学的基本原理与应用	38
7.1 热力学	38
7.2 动力学	38
7.3 应用举例	39
7.3.1 利用热力学和动力学原理控制反应	39

7.3.2 利用平衡原理控制转化率	40
8 分离原理及其应用	41
8.1 蒸馏和精馏	41
8.2 结晶分离	42
8.3 过滤和离心分离	42
8.4 干燥	42
8.5 萃取	43
8.6 中和、水析、盐析	43
8.7 其他分离方法	44
9 合成机理概述	45
9.1 亲核反应	45
9.2 亲电反应	46
9.2.1 芳环上的亲电取代反应	46
9.2.2 脂肪族化合物上的亲电反应	47
9.2.3 杂原子上的亲电反应	47
9.3 自由基反应	48
9.4 反应的主要影响因素	48
9.4.1 空间效应和电子效应	48
9.4.2 溶剂效应	50
9.4.3 催化剂	51
9.4.4 温度和时间	51
9.4.5 底物和进攻试剂	51
9.4.6 加料顺序和方式	52
9.4.7 传质和传热	52
10 常见单元反应的机理与特点分析	53
10.1 磺化反应	53
10.2 硝化反应与亚硝化反应	54
10.2.1 硝化反应	54
10.2.2 亚硝化反应	55
10.3 卤化反应	56
10.3.1 亲核取代卤化	56
10.3.2 芳环上的亲电取代卤化反应	57
10.3.3 芳烃侧链(脂肪烃)自由基取代卤化	59
10.3.4 不饱和烃的卤素加成反应	60
10.3.5 羰基化合物的卤取代反应	63
10.3.6 酰卤的制备	64
10.3.7 其他卤化反应	65
10.4 烷基化反应	65
10.4.1 C-烷基化反应	66
10.4.2 N-烷基化反应	68
10.4.3 O-烷基化反应(醚化反应)	69
10.5 酰化反应	71

10.5.1	N-酰化反应	71
10.5.2	C-酰化反应	73
10.6	羟基化反应	74
10.6.1	亲核取代的羟基化反应	74
10.6.2	亲核取代的醚化反应(烷氧基化反应)	75
10.6.3	芳环上的羟基化及烷氧基化反应	77
10.7	酯化反应	80
10.7.1	羧酸法	81
10.7.2	羧酸酐法	82
10.7.3	酰氯法	83
10.7.4	酯交换法	84
10.7.5	烯酮法	85
10.7.6	腈的醇解	86
10.7.7	酰胺法	86
10.8	还原反应	87
10.8.1	化学还原反应	87
10.8.2	催化氢化	94
10.9	氧化反应	98
10.9.1	氧及臭氧氧化	98
10.9.2	过氧化物氧化剂	101
10.9.3	金属无机化合物氧化剂	105
10.9.4	其他金属氧化剂	109
10.9.5	非金属氧化剂	111
10.9.6	其他有机氧化剂	113
10.10	缩合反应	114
10.10.1	羟醛(Aldol)缩合	114
10.10.2	醛酮与羧酸的缩合反应	115
10.10.3	醛、酮与醇的缩合反应	117
10.10.4	酯缩合反应	118
10.10.5	烯键参加的缩合反应	120
10.10.6	成环缩合反应	121
参考文献		126

概 述

有机中间体工艺开发是指应用较基本的有机化学原料，生产与合成更复杂、更高级的一些有机化学品的过程，它包括从文献论证、实验室试验、中试、试生产、形成生产工艺、生产以及到市场应用的一系列过程。这个过程的目的是形成一套可行、先进的生产工艺，工艺过程应满足先进性、经济性、环保性以及安全性的原则。

0.1 先进性

在产品开发过程中我们往往会碰到这样的情况：可能通过很多途径均能达到同样一个目的。这时考虑的第一条就是新开发的工艺在技术上是否先进。技术上的先进性表现在以较少的投资和较温和的工艺条件来达到较高的经济效益进行生产。现在的市场竞争在一定程度上就是人才和科技水平的竞争，如果在技术上不能领先他人，就不能取得比他人更好的效益，就难以发展。技术的先进性在很大程度上是表现在经济性上，但技术先进性只是经济性的一个重要条件，并不是全部。

例如，3-N,N-二烯丙基氨基-4-甲氧基乙酰苯胺在市场上刚被采用时，国内在一年内有三家企业采用从国外引进的以醇为溶剂、以氧化镁为缚酸剂的生产工艺进行生产出口。当另一个企业要上这个产品时，在时间上已不能和别的企业进行竞争，原工艺利润已经从50%降到20%左右，等再上此产品后利润还要降低，从而效益极低。为此，我们开发了以水为分散相代替醇的工艺，成本下降了约10%，从而大大提高了竞争力，同时在质量上也有所改进，因而一举打开了国内、外市场，取得了很好的效益。从这个例子可以看出，新的工艺是先进性的前提，经济效益好是工艺先进性的结果，但先进性还包括了原料、安全、环保等一系列方面的内容。

0.2 经济性

经济性是指一个产品开发后形成的工艺投入生产后能产生多大效益的问题。要得到高的效益必须在技术上先进，同时投资省，上马速度快。

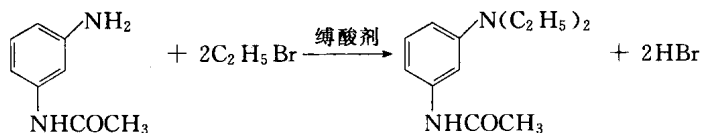
技术上落后于人难以取得好的结果，特别是在长时期投产且市场趋于正常的竞争以后。

投资必须省，投资产出比必须小，投资回收期必须合适。许多时候还应考虑到

一个投产企业的实际情况，要尽可能在原有设备上投产或尽可能少的改造原有设备达到投产的目的。这就要求开发人员必须综合考虑各种情况。

另外，经济性在很大程度上是表现在时效上。俗话说，时间就是金钱，谁能抢先一步开发投产成功就能在竞争中取得主动。经济学上有一个定理，一个新产品的生产可分为四个阶段：一是新产品研制和市场开发阶段，此时需要投入大量资金和人力，是投资阶段；二是新产品形成市场且处于供不应求阶段，此阶段可取得高额利润；三是稳定阶段，市场基本上处于稳定，此时是正常的生产经营，可获得一般的经济效益；四是老产品被新产品逐渐取代，老产品的利润逐渐降低直至被淘汰。这样的例子很多。在一般的企业行为中，产品切入点都是第二阶段，即一般企业不具备第一阶段的实力（除非是大型企业），而是在市场形成一定基础后抓紧投产希望获得第二阶段的利润份额，而当开发速度不能达到相当的程度时，就有可能落在第三甚至第四阶段，就很难取得好的经济效益。特别是在不正常的市场竞争条件下，如现在经常发生的低价倾销等情况发生时，甚至导致投资完全失败。因此，产品开发的速度在一定意义上决定了开发的经济效益。决定一个产品的开发成败的因素除了先进性、投资省外，还有很重要的一条就是时效性，这一点在一些单位还没有得到足够的重视，这是导致许多研究单位不能取得良好发展的重要原因之一。

例如，原有的 3-*N,N*-二乙基氨基乙酰苯胺是从 3-氨基乙酰苯胺进行 *N*-乙基化而得到的：



反应是在搪瓷锅中进行的。后来因市场形势变化，原料 3-氨基乙酰苯胺很紧张，价格上涨很快。为保证正常生产，就必须改变产品的生产工艺。一般通行的工艺是由间硝基苯胺先酰化再还原而得，但必须增加还原锅，改变原有车间格局，这就需要较大的投资和较多的时间。为此，我们开发了由间苯二胺一锅法生产产品的工艺，从而在不改造设备和不增加投资的基础上完成了工艺改造，使生产能正常进行，而生产成本还有所下降，大大提高了产品的竞争力。

0.3 环保性

在当前对环保要求日趋严格的形势下，产品开发的环保性已作为一个不可或缺的要求被提了出来。环保性表现在以下几个方面：首先，必须考虑到生产工艺对环境的影响，即排放的废弃物应尽可能少，同时应易治理；二是要考虑到环保要求对污染治理所需要的费用导致的成本增加，即环保设备投资费用和治理费用的增加；三是还必须考虑到综合能源资源的消耗问题，这是指不仅要考虑当前的成本效益

比, 还应考虑应用的原料和能源所将带来的环保作用。例如, 在分散染料滤饼生产的后处理过程中, 一般每吨产品要消耗约 120m^3 水。为减少水的消耗量, 可以改进洗涤工艺。工艺的改进使水的消耗量降到 60m^3 左右, 从而大大降低了环保处理的投资和运行费用, 降低了生产成本。又如, 前面提到的以水代替醇的工艺改革也减少了废物排放, 得到了同样的效果。

0.4 安全性

生产安全是一个非常重要的要求, 没有安全保障的项目是不能考虑的。同时,

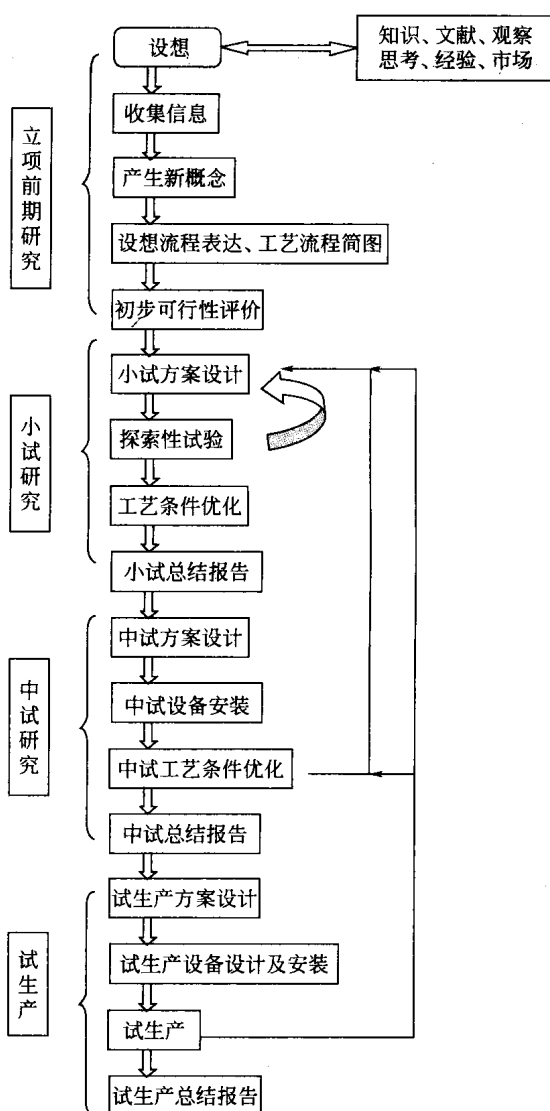


图 0-1 有机中间体工艺开发流程

对企业本身来说，安全性不好的工艺也往往带来成本的提高以及效益的下滑。项目的安全包括原料、产品及工艺过程的安全。当原料及产品的毒性大、易燃易爆，设计时安全投资越高；同样工艺温度高、压力高，投资也越大。例如，一个甲基化工艺，当能用氯甲烷作甲基化剂时就不应当用硫酸二甲酯作为甲基化剂，因为硫酸二甲酯是剧毒物质，而且两者成本相差不多；分散介质能用水时，尽量不要用有机溶剂，因为大部分有机溶剂毒性较大，且很多易燃易爆。如上述 3-*N,N*-二烯丙基氨基-4-甲氧基乙酰苯胺生产过程中，以水替代醇为分散相，生产安全得多。

有机中间体工艺开发的基本过程包括：文献查阅、资料收集、立项前期研究、课题立项、工艺小试、中试、大生产设备选择、工艺设计、试生产等，如图 0-1 所示。

本书将详细介绍有关过程在上述原则下需要注意的事项，以及一些常见的技巧和一些常用的基本原理。

第一部分 有机中间体工艺 开发常识简介

1 文献资料与选题

1.1 项目来源

有机化工或精细化工企业项目的来源经常有不同的渠道。最常见的项目来源如下所述。

1.1.1 新产品开发

因市场需求开发新产品，这是最常见的来源之一，也是企业发展的必要保障。它一般来源于下述三个渠道：

① 市场需求的新产品。这需要企业在一定期限内研制、生产，一般来说时间期限要求较高，但经济压力不大。

② 在调研过程中发现的潜在的新产品。这可能需要做许多市场的推销工作，并且要有合适的技术。这类项目往往可以申请纵向项目资助。

③ 与老产品相关联的产品。一个产品一般都有上下游或类似的产品，或是类似最终用途的产品。将与老产品相关联的产品生产工艺开发出来对企业的发展往往会有很大的促进作用。如分散染料生产企业需要将各种分散染料做全才有较好的供应地位。又如生产荧光增白剂 OB，有系列的其他荧光增白剂 OB-1 产品等才有较好的效益和销路。

另一个相关联产品的含义是：用老产品的工艺设备生产类似的系列产品。如烧氧胺系列产品，甲氧胺、乙氧胺、苄氧胺等都可以采用同一个 O-烷基酮肟醚水解的工艺生产，因此应当成系列开发。

1.1.2 老产品工艺改革

导致这种课题产生的原因很多，如：

(1) 原料市场变化导致必须进行工艺改革：如一种硝基化合物的还原工艺可采用水合肼还原或加氢还原。随着水合肼及加氢还原催化剂市场价格的波动，就有可能要将水合肼还原方法改为加氢还原，或是将加氢还原改为水合肼还原，或是改为其他还原方法。

(2) 环保、安全压力导致的工艺改革：许多 O-甲基化、N-甲基化工艺都是用硫酸二甲酯工艺，但硫酸二甲酯是剧毒物质，使用受到限制，这样就有必要开发新的甲基化工艺；又如原来常用的铁粉还原工艺由于大量铁泥的产生导致很大的环保问题，因此现在很少采用，而是采用其他更环保的工艺来替代。

(3) 设备问题导致的工艺改革：新设备的发展有时可促进改进老工艺。如现在高压加氢还原设备的发展使原来许多无法采用的工艺都可采用加氢还原的方法；另外，有时候企业已有很多老设备，而新产品生产若要重新投资一套设备就不是很经济，这时候就可能要求改进工艺适合老设备，这在产品订单要求很急或在老企业经常发生。

(4) 生产管理过程中要求的工艺改进：在生产管理过程中经常会发现某些批次产品质量特别好或产量特别高，对这些现象进行分析总结，进行试验、稳定推广也是企业中常见的工艺改进课题。其原因可能很多，如原料批次不同、升温速度不同、停电停汽（气）、少量泄漏、操作班级不同带来的操作方式的差别等都有可能造成一些意想不到的结果，都值得研究。

(5) 当新技术发展之后，老产品可用新的工艺合成时，也经常会进行研究；新工艺可能来自文献，也可能自己设计。

按项目的来源分，除企业内部形成外，还有来自于政府的纵向项目。纵向项目主要是针对远期需求的探索性研究，或是基础性研究。

1.2 文献查阅和资料收集

文献查阅一般是指产品合成工艺、物性、分析方法等资料的查阅和整理，这是工艺开发项目必须做的准备工作。只有掌握了全面的资料才可能开发出先进的工艺，且能多快好省地开发，不必做重复工作。而资料收集含义则较广，它包括有关原料和产品的市场状况，生产价格，质量，可能用到的生产设备的性能与价格，可能产生的环保问题，可能产生的安全问题的相关资料等一系列资料；这与纯粹进行科研的要求是有差别的，它必须对工艺进行生产化后的问题进行全面考虑，提供足够的资料积累。

1.2.1 合成相关文献

产品开发所需要掌握的文献中最基本的是合成工艺的文献，这是产品开发传统意义的也是最基本的文献资料，这在一般文献查阅中都用过。另外，要注意几点。

(1) 必须尽可能的完全 不要有一两篇比较详细的文献以为就可以了，要搜集不同的资料。详细的资料很有参考意义，但许多文献中的方法和结果是不能全部相信的，还需要多方面参照才可能得出一个较完整的答案。例如，有专利较详细的介绍了采用氢氧化钠作为缚酸剂在 90℃ 左右使 3-氨基乙酰苯胺进

行 *N*-乙基化的工艺, 若就以此为依据进行小试设计并进行试验则必然失败。因为在相关的资料上可看到酰胺键在碱性水溶液中很易水解的结论。若综合考虑这两篇资料就有可能进行正确的工艺设计, 即控制 pH 值进行反应。实验结果表明, 3-氨基乙酰苯胺用溴乙烷以乙酸钠为缚酸剂在 pH 6~9 左右反应就能得到很好的收率。

(2) 注意收集相关的资料 有直接的资料固然好, 但许多时候非常可能找不到直接的资料, 这时候就应查询相关的资料, 比如同系物的合成, 相同机理的合成等, 这对有直接参考资料的工艺也往往有很大的参考作用。例如, 文献中找不到直接用硫酸二甲酯对对羟基苯甲醛进行甲基化的资料, 但可找到用硫酸二甲酯进行 *O*-甲基化的许多报道, 及对羟基苯甲醛 *O*-烷基化的许多资料, 综合上述资料确定对羟基苯甲醛的甲基化小试工艺。

(3) 开发过程中不断查阅 在开发过程中往往会遇到很多新的问题, 会产生很多新的思路, 这时候就应不断查阅适应新思路的资料。例如, 作者在 *N*-乙基苯胺和丙烯酸甲酯进行 *N*-烷基化反应时发现, 在反应过程中出现丙烯酸甲酯聚合的副反应, 这时就应寻找出现此副反应的资料, 对工艺加以改进, 如采取滴加丙烯酸甲酯、加阻聚剂、对丙烯酸甲酯进行稀析、降低温度等方法。

1.2.2 物性参数及分析方法

物性参数往往有关开发的工艺过程、安全、分析、设备、运输等, 必须尽可能搜集完全。比如, 液体的沸点相差大就可考虑采用蒸馏分离; 水相有机相溶解性相差大就可考虑萃取分离等; 易气化的要考虑密封措施等; 易爆炸的特别要注意设备和操作的安全等。还有如物料密度等对投料量计算和反应设备规格类型的选择都有较大的作用。

分析是化学实验的“眼睛”。如果没有一个合适的分析方法, 往往要事倍功半。分析方法的选取要根据原料产品的性质、反应的性质以及分析要达到的目的来确定。一般有机合成反应常用的检测方法是熔点、沸点、折射率、气相色谱 (GC)、高效液相色谱 (HPLC)、薄层色谱 (TLC)、红外光谱 (IR)、气相质谱 (GC-MS)、核磁共振 (NMR) 等。有机合成用得最多的是熔点、GC、HPLC、TLC 等方法。分析资料的查阅也要根据直接和参考的原则来确定, 即能直接查到最好, 若查不到直接的分析方法, 可查类似物质的分析方法作参考。

1.2.3 有关经济数据

经济数据包括原料、产品的价格、生产现状, 生产和储存设备、能源价格, 工人工资、贷款利息等, 即要完成一篇可行性报告所必需的所有数据及考虑工艺能正常生产所需要的物质条件的信息。

在一个产品开发前对一个工艺进行初步的经济评价是非常有必要的。因为这个工作可避免走许多弯路。实际上, 这方面资料一直没有得到工艺开发人员的足够重视。

1.2.4 市场资料

市场资料与经济资料有关，但要深化和广泛，这包括有关原材料、产品、设备、动力等的价格及可能收集到的变化信息，还有劳动力价格等；可能的话还应收集有关的产供销情况，做到心中有数。这里要紧的是供求平衡问题，即市场需求问题。这不光要了解直接相关的产品的情况，还应了解较远的上下游产品的情况。这需要供应销售部门的配合。

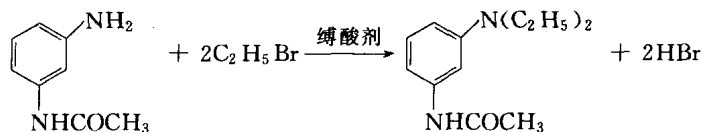
1.2.5 物料衡算和能量衡算资料

物料衡算需要知道整个过程的各种物质的输入量和输出量。一般不可能完全知道所有物质的情况（如一些副反应产生的物质），所以一般是写出可以确定的物质的量，不能确定和回收的一般放在三废中。三废中，要知道总量及大约的污染物的量，以便于三废治理方案的设计。进行物料衡算可以确定设备规格、运输量、仓储容量等，是非常关键的一个工作。

能量衡算主要指电能和热能两方面。电能的统计可以为企业供电设备的设计确定依据。热能衡算可以为企业需要多少蒸汽以及冷冻提供依据。

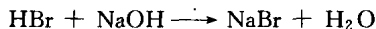
对中小企业来说，一般余量较大，因此，要求不是十分高，但是非常有必要。

物料衡算对一个工艺的完善是非常重要的，同时对相关的分析技术有相当高的要求。例如，对下述反应：

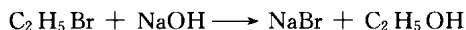


利用 3-氨基乙酰苯胺和溴乙烷反应合成 3-N,N'-二乙基乙酰苯胺的过程中，我们可以通过物料衡算得出整个体系的收率到底可以达到何种程度。譬如在 3000L 的搪玻璃反应锅中投入 1200kg 水、500kg 3-氨基乙酰苯胺、437kg 乙酸钠、834kg 溴乙烷，然后搅拌升温反应 7~8h，中控取样并用 HPLC 分析至 3-氨基乙酰苯胺的转化率为 99% 左右，然后冷却，将上述物料慢慢加入到 8000L 的溶有 306kg 氢氧化钠的 3000kg 冰水中，将产品析出。离心过滤，洗涤（洗涤水的量约 500kg），得到滤饼和母液体。滤饼烘干得到成品 3-N,N'-二乙基乙酰苯胺。计算收率。理论收率按 3-氨基乙酰苯胺计算为 686.8kg。一般产品收率在 92%~93% 左右。现在问题是产品收率有没有可能再提高呢？我们可以从物料平衡着手。这个体系是比较简单的，物料的流向如图 1-1 所示。

反应过程中还有一个中和过程，即生成的 HBr 最后与氢氧化钠反应生成了溴化钠和水：



另外，投料时溴乙烷是过量的，过量 14.8%（摩尔比），约 107.3kg，这部分溴乙烷在反应过程中会水解。我们基本上可以假设它水解完全（实际上还有少量没水解完），水解后与氢氧化钠反应生成醇：



乙酸钠在反应过程中是与溴化氢反应的，但中和水析后又变回乙酸钠，它只是起到了中介作用。因此反应后总的物质质量为：

水：1200+3000+500+120=4820 (kg)

乙醇：45.3kg

乙酸钠：437kg

产品（理论上）：686.8kg

溴化钠：788.1kg

总的重量：6777.2kg

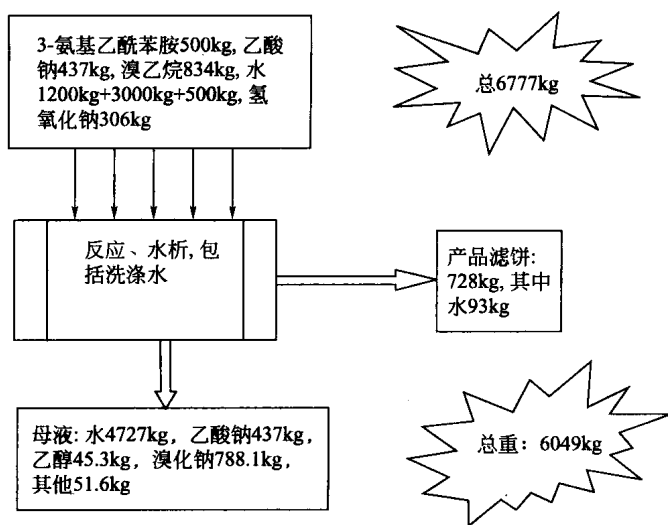


图 1-1 物料衡算

但实际上，产品可能只有 $728 - 93 = 635(\text{kg})$ 。另外约 7.5% 产品以其他方式到母液中去了。若要提高收率就必须搞清楚在母液中的这些物质。经详细 HPLC 外标法定量分析得出，这 51.6kg 其他物质中有约 34kg 产品、2kg 原料以及 10kg 3-N-乙基乙酰苯胺，即只上了一个乙基的产品，还有的是其他的杂质。要提高收率现在有两个途径，一是让 2kg 原料和 10kg 3-N-乙基乙酰苯胺都转化为产品，这就需要加大溴乙烷的用量，而溴乙烷过量太多会增加水解，从而导致原料成本上升，经济和操作上都不合理。还有一种办法是将母液中的产品分离回收出来，这就需要研究产品在水中的溶解性。结果发现，产品的溶解性与水的 pH 值、温度、溴乙烷、乙醇的量等都有较大的关系，通过控制这些因素和水的用量可以从中回收出约 20kg 产品，使收率从 92.5% 左右提高到 95.4% 左右。

上述例子实际上是物料衡算的一个最简单的例子。通过物料衡算不仅可为提高收率指明方向，而且给出了废水的量和其中的主要物质，为废水处理方案的选择提供了依据。如溴化钠回收有没有可能？乙酸钠可不可回收？等等。