

Lǜ Sè Huà Gōng Zhù Jì

绿色

◆ 汪多仁 编著

化工助剂



 科学技术文献出版社

绿色化工助剂

汪多仁 编著

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

绿色化工助剂/汪多仁编著.-北京:科学技术文献出版社,2006.1

ISBN 7-5023-5201-5

I. 绿… II. 汪… III. 助剂-无污染工艺 IV. TQ 047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 148753 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)58882909,(010)58882959(传真)

图书发行部电话 (010)68514009,(010)68514035(传真)

邮 购 部 电 话 (010)58882952

网 址 <http://www.stdph.com>

E-mail: stdph@istic.ac.cn

策 划 编 辑 孙江莉

责 任 编 辑 杨 光

责 任 校 对 唐 炜

责 任 出 版 王杰馨

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 富华印刷包装有限公司

版 (印) 次 2006 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本 850×1168 32 开

字 数 271 千

印 张 11.25

印 数 1~5000 册

定 价 18.00 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

本书系统介绍了 21 世纪的各种绿色化工助剂新产品,其具有原料易得、生产工艺简单和高性能、高附加值的发展优势。书中介绍了增塑剂、晶须、纳米粉体、抗氧剂、阻燃剂、稳定剂、催化剂等的理化性能、制备工艺技术、质量标准及实际应用。其提供的最新资料内容准确翔实,与生产实践相结合,国内外技术兼收并蓄,对推荐开发与人民生活密切相关的绿色专用化学品具有重要意义。本书是化学建筑材料、石油化工、汽车制备、电子电器、合成橡胶、塑料、生物降解材料、高分子材料等相关行业的高级管理人员、供销人员、开发人员的必备工具书和最新产品开发的实用指南。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统惟一一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

21 世纪现代化工助剂的快速发展使新产品开发的步伐在加快,在推进橡塑材料、生态环保、高分子材料等诸多行业在快速同步发展的同时,日益增长的高品级的绿色化工助剂市场需求使生态环保新产品的开发前景十分诱人。

对化学工业来说,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用化学原理和工程技术大力减少或消除造成环境污染的有害原料、催化剂、溶剂、副产品及部分产品。开发从源头根除环境污染的清洁技术。积极采取有利措施制止有毒原材料进入生产体系并在全部排放物和废物离开生产过程以前减少它们的数量和毒性。对产品而言,要减少产品在整个生产周期中对人类及环境的影响。将废物减量化、资源化、无害化,或消除于生产过程之中。为此,对环境和人体无害的生产新工艺将会获得快速发展。

用高新技术发展绿色化工助剂可以改善人们生存的环境。早在 1989 年联合国环境规划署提出:清洁生产是指将综合预防的环境策略持续地应用于生产过程和产品中,以便减少对人类和环境的风险性。为此,提出了“绿色化学”这一新概念,并把化工中的清洁技术称为绿色化工。

所谓绿色化的精细化工助剂产品是指可以采用绿色化的

原料、绿色化的催化剂、溶剂和助剂等,在最优化的反应前提下提高原料的转化率、选择性和收率,并尽量减少副产物和“三废”的排放,以此达到化学反应和绿色化工助剂生产的最佳境界和平衡。最后,将绿色化工助剂产品在国民经济相关部门和行业进行应用或经进一步反应或复配,设计最终绿色化的反应条件和复配技术,以达到全程“绿色”高新精细化工的水平。

绿色化学工业在实施结构调整中必须以保持环境作为基本原则,应该大力开展资源综合利用,达到实现“绿色”化工助剂生产的全过程以保护生态平衡。

21 世纪的环境战略已经成为各国贸易战略的一个重要组成部分,强化绿色产品的生产和营销是企业的一项战略任务。

绿色化工助剂发展最根本的出路是提高科学技术水平即开发和生产绿色产品,运用清洁工艺,尽量生产少公害、无公害的产品,运用对环境友好、原材料和能源消耗少的生产工艺。而发展清洁工艺是大势所趋,也是未来世界的发展方向。

我国工程塑料的开发、利用有近 40 年的历史,虽已具有一定的基础,但在技术水平、生产能力及产量等方面都与国外有着较大的差距。随着我国国民经济高速发展,特别是国内新兴行业和国家支柱产业及新的增长点行业,如电子、汽车、建筑材料、包装、医疗器械及人体器官等方面都需要大量性能优良的工程塑料,使我国工程塑料的需求量增长迅速,年均增长率达到 25%。工程塑料是“合成材料之王”,由于工程塑料的生产和应用的技术含量高,同时还因为工程塑料对国民经济最主要的部门和领域及日常生活的重大影响将会在 21 世纪使塑料的生

产进入全盛的发展时期。

“绿色”塑料将是赢得客户的一个重要品牌。因此,各大开发公司都在着力打造“绿色化”企业。目标是在未来实施高新技术并赋予工业新内涵,促使其升级换代。

在今后一段时期内,作为塑料等诸多高分子材料产业配套的原材料助剂的开发进程将会加快。如塑料中需加入增塑剂的量为40%,其用量也相当大,会使塑料的生产在21世纪进入全盛的发展时期,也应同时加快相应助剂产品的快速发展。作为以绿色为基础的新的化工助剂,有些具有相当巨大的市场潜力。

本书系统地介绍了21世纪的各种绿色化工助剂新产品,这些新产品具有原料易得、生产工艺简单和高性能、高附加值的发展优势,有些采用的是全新的专利技术,所开发的绿色产品具有更高的品级。应该说,具有更高更新的科技水平,由于坚持了实用性、先进性和集中了多种化学品生产最新成果,具有知识性和针对性,特别是一些新产品具有极高的潜在应用价值。

在对新技术进行概述后,本书以新兴和边缘学科的应用为重点,比如21世纪的塑料汽车化学品等,介绍的各种新产品重在适用于中小企业生产和自主经营开发,有的在篇中简述了市场需求,展望了发展前景,以此来推动新产品的开发。产品的日益国际化及人们环保意识的逐渐增强,对工业特别是化工企业的生产提出了愈来愈严格、甚至苛刻的环保要求。书中涉及无机、有机、高分子、生化、催化等多学科专业知识,作者本着

“绿色”的原则统筹全稿,认真编纂而成。

本书特别介绍了许多具有发展优势的新产品,不少产品采用了全新的工艺配方,可以促进各行业的发展,适应日益激烈的市场竞争,加速新产品的开发进程。本书作者力图将 21 世纪的新产品新技术特别是新材料尽可能完整地收入此书,希望作为知识创新和技术革新的源泉,它能够发挥更大的推动作用,为推进国内化学合成材料、石油工业等的发展进程做出贡献。

汪多仁

2005 年 8 月

目 录

第一单元 增塑剂	(1)
一、对苯二甲酸二异壬酯	(1)
二、乙二醇脂肪酸酯	(5)
三、戊二酸二辛酯	(14)
四、己二酸二丁酯	(16)
五、尼龙酸二丁酯	(20)
六、三醋酸甘油酯	(24)
七、邻苯二甲酸二(810)酯	(30)
八、聚甘油聚酯增塑剂	(34)
九、聚酯增塑剂	(38)
十、多元醇聚酯增塑剂	(44)
参考文献	(49)
第二单元 晶须	(50)
一、晶须碳酸钙	(50)
二、晶须氧化锌	(52)
三、硼酸镁晶须	(59)
参考文献	(64)
第三单元 纳米粉体	(65)

一、高品级碳酸钙·····	(65)
二、纳米氧化铝·····	(75)
三、纳米铜粉·····	(97)
四、有机蒙脱土·····	(109)
五、改性二氧化硅·····	(122)
六、纳米二氧化钛·····	(141)
七、纳米氧化锌·····	(161)
八、纳米银杀菌剂·····	(179)
九、层状硅酸盐复合材料·····	(194)
参考文献·····	(215)
第四单元 抗氧化剂·····	(217)
一、抗氧化剂 4010NA、4020·····	(217)
二、抗氧化剂 BHT·····	(228)
三、抗氧化剂 1010·····	(234)
四、维生素 E·····	(246)
参考文献·····	(254)
第五单元 阻燃剂·····	(255)
一、四溴双酚 A·····	(255)
二、微胶囊阻燃剂·····	(260)
参考文献·····	(274)
第六单元 稳定剂·····	(275)
一、有机锡热稳定剂·····	(275)
二、高效复合稀土稳定剂·····	(282)
参考文献·····	(294)

第七单元 催化剂.....	(295)
一、超强酸	(295)
二、改性沸石	(301)
参考文献.....	(314)
第八单元 其他.....	(315)
一、氯化聚乙烯	(315)
二、MBS	(325)
三、异黄酮	(333)
四、稀土多功能助剂	(337)
参考文献.....	(345)

第一单元 增塑剂

一、对苯二甲酸二异壬酯

1 理化性质

对苯二甲酸二异壬酯外观为淡黄色油状液体。酸值小于 0.18,酯含量大于 99.7%,折光率为 1.4850。对苯二甲酸二异壬酯具有高的电绝缘性、低挥发性能,耐低温、抗抽出、耐热和优良的增塑糊黏度及良好的柔软性、电性能,和 PVC 相容性好。

2 工艺技术

2.1 反应原理

由 1 mol 对苯二甲酸与 2 mol 的异壬醇反应生成对苯二甲酸二异壬酯为可逆平衡反应,由于对苯二甲酸为高熔点的固体,在辛醇中溶解性小,在液-固相反应体系内酯化较难进行。反应第一步呈非均相,生成的单酯在穿过对苯二甲酸固体表面扩散层后溶于反应体系醇相中,在均相反应条件下进一步反应生成双酯。为使反应快速进行,必须加大异壬醇用量以脱去生成的水。在醇过量后可增加反应物的浓度,醇作为带水剂可与水形成共沸,及时将生成的水带出,从而加快反应进行,通常醇酸的摩尔比为(2.5~

3.0):1。

反应过程中,在升高温度的条件下,反应速度加快,其与反应的动力学相一致。在升高 10℃下,反应速度加快 2~3 倍。

酯化的反应液为浆状,其反应速度与固体和液体界面大小扩散速度有关,在适宜的搅拌速度 130~180 r/min 条件下,随着反应的持续进行,对苯二甲酸酐的颗粒变小,直至消失,反应始终处于相对稳定的状态。

所用的复合催化剂中硅酸钠溶液的浓度以 SiO_2 质量分数约 15% 为宜,也可以使用水玻璃,但亦须稀释至适当浓度。在与杂多酸溶液混合前,硅酸钠溶液须先加入一定量的硫酸溶液进行预胶凝,以防杂多酸的结构被破坏。

由于杂多酸在强碱性条件下不稳定,所以,应在搅拌下将硅酸钠溶液滴入杂多酸溶液中。

凝胶的老化时间不宜太短,以保证凝胶骨架收缩到一定程度。凝胶经酸浸后水洗宜充分,以将硫酸根离子清除干净。此外,应在常温下适度晾干后再于 120℃ 下干燥,以提高催化剂的强度。

催化剂的活化温度以 160~180℃ 为宜,太高的活化温度对催化剂的表面结构及活性组分的稳定性不利。

选用高效催化剂,可降低活化能,最终使合成产率达到接近 100%。

2.2 操作过程

国内生产对苯二甲酸二异壬酯主要采用硫酸或钛酸丁酯为催化剂,使用硫酸作催化剂对设备腐蚀较重,常伴有副反应发生,易碳化,产品色泽较深等缺点:钛酸丁酯作催化剂,催化剂分离较困难,部分残留在产品中,致使产品在储存过程中质量易发生变化,影响产品的稳定性,研究新型催化剂,克服硫酸催化剂和钛酸丁酯催化剂的缺点,是一项很有意义和值得做的工作。其操作如下。

例 1 用钛酸酯催化剂,用量为 0.15%。于 215 ℃ 下进行酯化。醇酸用料比为 1:2.5。于 240 ℃ 下反应酯化率接近 100%。粗酯于 98.4 kPa 下减压脱醇,用活性炭脱色经过滤滤除,但使用钛酸四丁酯催化剂制成的产品不适用于电线、电缆料中,由此使它的应用受到限制。改进的方法是使用钛酸酯类复合催化剂,其用量为钛酸四丁酯 20%、钛酸四异丁酯 80%,于 210 ℃ 下反应,压力由常压降至 260 mmHg,在反应 3 h 后生成对苯二甲酸二异壬酯。

例 2 钨磷酸是酯化反应的高效催化剂,在均相条件下的杂多酸催化酯化反应,催化剂回收较困难,改用易回收的固载杂多酸催化剂钨磷酸/ SiO_2 ,用其催化合成对苯二甲酸二异壬酯。该催化剂的活性较高,对苯二甲酸的转化率可达 99% 以上,该催化剂容易回收,可以重复使用,不腐蚀设备,克服了硫酸催化剂和钛酸丁酯催化剂的一些缺点。

取一定量的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别配成水溶液,在酸性条件下 $\text{PW}_{12}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 1:2,将两种水溶液同时注入三氯乙烯介质中,形成微球凝胶,分离出的凝胶经老化,水洗后在电炉中于 120 ℃ 条件下干燥 24 h,然后将电炉升温至 350 ℃,再恒温 3.0 h,取出放入干燥器中冷却。

实验装置为带搅拌的四口瓶,装有分水器、温度计和触点温度计,触点温度计与用于加热的电加热套相连,控制加热温度。按比例加入对苯二甲酸和异辛醇,加热至沸后,停止加热。冷却 15 min 后,加入催化剂 $\text{PW}_{12}/\text{SiO}_2$,控温回流,反应中生成的水和异辛醇一起蒸出,经冷凝器冷凝进入油水分离器,上层油相为异辛醇,下层为水,上层油相溢流返回反应器,下层水相保存在分水器中。反应结束后减压蒸出过量的异壬醇,过滤分离催化剂,得到略带黄色的透明液体,对该液体进行中和、水洗、干燥,再经过减压蒸馏,即得精制的对苯二甲酸二异壬酯。

例 3 一种更新的复合催化剂为钛酸复合酯- SiO_2 体系, SiO_2

具有很高的催化活性和反应选择性,并能降低产品的色泽,作为固体复合催化剂,可大大提高反应速率,降低生产成本,提高产品的内在质量。

其中 SiO_2 的平均粒径尺寸为 2.8, 反应温度为 $210 \sim 230\text{ }^\circ\text{C}$, 先常压, 后减压, 反应大约 3 h, 得对苯二甲酸二异壬酯, 产率为 99.9%, 反应完成后稍加冷却, 于真空 40 kPa(残压)/ $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下蒸出过量的异壬醇, 粗品在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下加入 1% 的活性白土和氧化镁, 搅拌 30 min 后过滤得成品, 使用 SiO_2 可降低催化剂成本的 40%~50%, 且可以减少废水的排放量, 利于环境保护, 同时可获得显著的经济效益和社会效益。

3 实际应用

对苯二甲酸二异壬酯是一种优良的 PVC 增塑剂, 具有高绝缘、低挥发、耐热、耐寒、柔软性好等优点。就绝缘性和耐热性而言, 它的性能优于邻苯二甲酸二异辛酯(DOP), 被大量用于电缆料和 PVC 的增塑剂。

对苯二甲酸二异壬酯的电、热性能好, 在 PVC 塑料电缆护套中可替代 DOP, 也可用于人造革蜡的生产。此外也用于丙烯腈衍生物、聚乙烯醇缩丁醛, 可用于丁腈橡胶、硝酸纤维素等, 具有优良的相容性。例如用于橡胶制品, 在混炼时无黏辊现象, 其混炼速度快, 胶片表面光滑, 气混少。在丁腈-氯丁、三元乙丙橡胶等制品中, 可用于软化剂。无论在 PVC 制品, 还是在橡胶制品中使用对苯二甲酸二异壬酯, 均有降低成本, 赋予制品以新的性能、扩大使用范围的功效。特别用在电缆料上具有较好的增塑效果和低的挥发性, 广泛用于要求耐热、高绝缘的各类橡塑制品, 是生产耐温 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 电缆料及其他要求耐挥发 PVC 制品的理想原料。

对苯二甲酸二异壬酯中异壬基有足够支链度的壬基, 由此使其成为一种黏性液体, 对苯二甲酸二异壬酯分子为线型对称, DOP

分子为球型,在进行加热 2 h(于 177 ℃下)后,对苯二甲酸二异壬酯残量为 79%,而 DOP 为 35%。由此可见,对苯二甲酸二异壬酯的稳定性远远优于 DOP。由于对苯二甲酸二异壬酯的线型分子结构和 DOS,DOA 相似,其耐寒性也较好。

对苯二甲酸二异壬酯的体积电阻率较 DOP 高 10~20 倍,而且耐迁移性优异,它可与二元脂肪酸制成聚酯增塑剂。由苯二甲酸二异壬酯能替代 DOP,使它的应用范围十分广泛。

对苯二甲酸二异壬酯增塑效果优于 DOP,可与 DOP 以任一比例混合,其耐热性优于 DIOP,非常适用于 PVC 树脂的增塑剂,为由此为主增塑剂的更新换代提供了有利条件。对苯二甲酸二异壬酯作为一种性能优良的耐迁移增塑剂,已被大量应用于汽车零件、家具和装饰材料,不仅用于塑料制品、丙烯酸衍生物、乙酸纤维、硝酸纤维、丁腈橡胶中,特别适用于电线、电缆行业。开发高品级的对苯二甲酸二异壬酯可以获得极好的经济效益。其市场前景好,在我国将会获得发展。

二、二乙二醇脂肪酸酯

在乙二醇的生产中,可副产 10% 的二乙二醇,将其与绿色原料硬脂酸或脂肪酸在绿色催化剂作用下反应可生成无毒增塑剂。其优点在于是利用可再生的资源。由于生产成本低和具有优异的低温性能,可替代价格昂贵的二元酸酯,由此使其极具开发前景。

1 理化性质

以二乙二醇 $C_7 \sim C_9$ 脂肪酸酯为例,常温下为无色油状液体,相对密度为 0.960,酸值小于 0.2 mgKOH/g。

2 工艺技术

2.1 酯化催化剂

传统的生产过程是在硫酸催化下由酸和醇反应而得,在酯化生产过程中,采用硫酸等化学品作为催化剂,这些有毒的催化剂严重污染环境,腐蚀设备,危害人体健康。此外,采用浓硫酸作催化剂的酯化反应存在着副反应多、产品精制和产物后处理工艺复杂、且腐蚀设备、增加成本等缺点。

对于酯增塑剂的合成来说,催化剂是关键。增塑剂的生产工艺分为酸性酯化工艺和非酸性酯化工艺。酸性催化剂主要有浓硫酸、对苯磺酸等,酸性催化剂对工业应用产生许多不利因素;如硫酸脱水、醚化等副反应,致使生产工艺复杂,原材料消耗增加,而且,设备腐蚀严重,产品质量不稳定。

因此人们希望开发新一代的绿色催化剂来取代以往有毒的催化剂。目前取得进展较大的是用 γ 型分子筛、ZSM-5分子筛、沸石等固体催化剂来取代硫酸、氢氟酸等催化剂。在改用强酸性树脂的固体酸酯化催化剂后,就可以基本做到“三废”的“零排放”,这也是目前一种比较成熟的清洁生产工艺。

传统化学过程,特别是传统化学工业产生的“三废”,对环境产生的压力愈来愈突出。“绿色化学”的宗旨,正是为了达到既高效利用资源,又不产生污染,减小或消除化学过程对环境影响的压力。

例如采用固体酸如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 混合氧化物、金属磷酸盐硫酸盐等进行醇酸酯化,并采用反应精馏等新技术,使传统的醇酸酯化技术得以提高。

2.1.1 铝酸钠

反应用铝酸钠催化剂,其制法是:用硝酸法制成水合铝后于马