

● 精细化工品实用生产技术手册

溶剂与专用化学品 生产配方和合成工艺

汪多仁 主编



 科学技术文献出版社

精细化工品实用生产技术手册

溶剂与专用化学品生产 配方和合成工艺

汪多仁 主编

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

溶剂与专用化学品生产配方和合成工艺/汪多仁主编.-北京:科学技术文献出版社,2001.6

(精细化工品实用生产技术手册)

ISBN 7-5023-3776-8

I. 溶… II. 汪… III. ①溶剂-配方②溶剂-生产工艺
IV. TQ413

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 20796 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)68514027,(010)68537104(传真)

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

邮 购 部 电 话:(010)68515544-2953,(010)68515544-2172

网 址:<http://www.stdph.com>

E-mail:stdph@istic.ac.cn;stdph@public.sti.ac.cn

策 划 编 辑:庞美珍

责 任 编 辑:庞美珍

责 任 校 对:赵文珍

责 任 出 版:周永京

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:三河市富华印刷包装有限公司

版 (印) 次:2001 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

开 本:850×1168 32 开

字 数:307 千

印 张:12.375

印 数:1~4000 册

定 价:21.00 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。

31487
2704

(京)新登字 130 号

册手册对气生用实品工外联群

内 容 简 介

本书详细论述了各种溶剂的性质、原料、制备和合成路线及新产品的生产过程和生产新技术,并阐明溶剂专用化学品更新的应用和溶剂目前发展概况。

本书可供涂料、建筑、塑料、建材、石油化工、化学工业、轻工、冶金等部门的专业人员、管理人员、供销人员、开发人员和大专院校师生阅读。

我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干

科学技术文献出版社是国家科学技术部所属的综合性出版机构,主要出版医药卫生、农业、教学辅导,以及科技政策、科技管理、信息科学、实用技术等各类图书。

前 言

溶剂的生产在我国有着古老的历史。进入 21 世纪后。我国现代化建设速度在加快。

随着汽车制造、建筑行业、石油化学工业、医药、农药、纺织印染、电子电气、合成树脂、合成纤维、合成橡胶、冶金工业、水处理等工业加快发展,使溶剂的应用范围进一步拓宽;并促进了溶剂新产品的开发和应用。今后溶剂化学品的发展趋势市场潜力很大。高档溶剂发展前景看好。

溶剂与专用化学品,本身也是精细化工的重要原料,特别应用于化工反应中间体等。本书旨在不断推出溶剂新产品的同时,阐明作为专用化学品更新的应用,以此推进溶剂产品开发,使这些新产品能参与国际市场竞争,占领国内市场,增进经济效益和社会效益。

本书可供涂料、建筑、塑料、建材、石油化工、化学工业、轻工、冶金等部门的专业人员、管理人员、供销人员、开发人员和大专院校师生阅读、参考和使用,是一本十分有用的工具书。本书十分详尽地介绍了诸多溶剂新产品的生产新技术,对优化溶剂产品结构,会起到积极的推进作用。

本书著者力图将溶剂新产品尽可能完整地收入此书,使之作为难得的资料具有重要的使用价值。但限于水平,加之溶剂品种开发和应用的的发展速度较快,因此,书中难免有不足之处,热望读者指正,并在必要时予以改正、提高,实是著者的欣慰。

| | | | |
|---------------|-------|--------------|-------|
| (303) | 氯苯 | (301) | 邻硝基甲苯 |
| (302) | 硝基 | (301) | 硝基 |
| (303) | 硝基甲 | (304) | 硝基甲二 |
| (314) | 硝基丙基 | (315) | 硝基甲 |
| (316) | 硝基丙基 | (316) | 硝基甲二 |
| 目 录 | | | |
| 概述 | (1) | 氯甲烷 | (106) |
| 氯化亚砷 | (10) | 甲胺 | (108) |
| 二甲基亚砷 | (16) | 甲酚 | (111) |
| 环丁砷 | (25) | 苯酚 | (118) |
| 二甲基甲酰胺 | (33) | 苯胺 | (122) |
| 己内酰胺 | (40) | 乙醇 | (125) |
| 乙二醇 | (44) | 丁醇 | (130) |
| 聚乙二醇 | (51) | 甲醇 | (132) |
| 乙二醇-甲醚 | (65) | 乙酸乙酯 | (140) |
| 乙二醇乙醚 | (68) | 乙酸苄酯 | (144) |
| 乙二醇丁醚 | (71) | 丙酸乙酯 | (146) |
| 乙二醇苯醚 | (74) | 乳酸乙酯 | (149) |
| 乙二醇单乙醚醋酸酯 .. | (80) | 乳酸丁酯 | (152) |
| 乙二醇单烷基醚羧酸酯 | | 对二氯苯 | (154) |
| | (83) | 间二氯苯 | (159) |
| 二乙二醇丁醚 | (87) | 苯乙烯 | (162) |
| 乙二醇叔丁基醚 | (90) | 环氧丙烷 | (166) |
| 二乙二醇单丁醚醋酸酯 | | 环己烯 | (170) |
| | (94) | 二甲苯 | (175) |
| 丙二醇单乙醚 | (96) | 邻苯二甲酸酐 | (180) |
| 丙二醇甲醚 | (98) | 直链烷基苯 | (184) |
| 丙二醇丁醚 | (101) | 吡啶 | (188) |
| 二乙二醇二丁醚 | (104) | 2-甲基吡啶 | (195) |

概 述

随着石油化工、涂料、三大合成材料、医药、农药等的迅猛发展,对溶剂的需用量已在快速增加。溶剂作为有机合成的原料,专用和精细化学中间体,增塑剂、载体、催化剂、萃取剂,在石油精制、油脂萃取、选矿、冶金、建筑、医药、染料、农药等的应用已日益广泛,并在被不断开拓其新产品、新用途,具有广阔的应用和发展前景。

1 溶剂的分类

溶剂是一种能溶解固体物质生成均匀混合物体系的溶液,其溶液中过量的成分称之为溶剂或称为溶媒。

我们日常所说的溶剂种类繁多,成分也很复杂,为便于掌握,下面按其化学结构进行分类。

1.1 醇类物质

这是一类性能优良的溶剂,主要有甲醇、乙醇、丁辛、辛醇、高碳支链醇、聚乙二醇等,由于乙醇价格低,常与其他溶剂混溶以降低成本。丁醇挥发性比乙醇慢,用于油漆等,其特殊作用可溶解无胶化、沉淀的漆料。因此,可防止漆膜发白、针孔、橘皮、气泡等毛病。

近年来,随着石油工业的发展,溶剂业也在快速发展。由于芳烃类,氯代烃类溶剂的毒性和容易造成环境污染等使它的应用和发展受到限制,而醇类、酯类溶剂将会发展。

1.2 酯类溶剂

酯类溶剂代表性的品种为醋酸乙酯、醋酸丁酯,和近年发展的

乳酸乙酯、乳酸丁酯等。其中醋酸丁酯在硝基漆和聚氨酯漆中应用最为广泛。20世纪70年代后,由己二酸二甲酯、戊二酸二甲酯、DBE、丁二酸二甲酯组成的混合酯类开始取代了许多有毒溶剂,特别用于聚氨酯、丙烯酸酯类的有效溶剂,其优点是沸程宽、低毒、安全、味小,用于涂料可改善漆膜的流平性和光泽;作为酯类溶剂,最好按照技术要求进行复配。

1.3 酮类溶剂

酮类溶剂主要有丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲戊酮等。这是一类性能优良的溶剂,由于具有溶解力强、高选择性、低毒或无毒、性能稳定、无腐蚀性、作业性好、低挥发性、操作损失少、容易回收等特点,有些品种已经取得了快速的发展。

作为溶剂,它的消费领域主要用于涂料、橡胶、粘合剂、有机合成、医药及农药等行业。这类溶剂,特别适用于高固分涂料。如甲戊酮,不但粘度低,且溶解能力强,有助于改善高固分涂料流平性和流动性,但略有异味。再如环丁酮为中沸点的强溶剂,挥发性低,适用于合成树脂和硝酸纤维等,可改善漆膜流平性,易于形成光滑平整的表层,但由于挥发性低,应与其它溶剂混合使用。

1.4 石油、芳烃溶剂

石油溶剂包括低沸点的石油醚和高沸点的溶剂汽油等。芳烃溶剂有甲苯、二甲苯等,这类溶剂在涂料业中为用量最大的常用溶剂。例如二甲苯性能较好,其挥发速率比甲苯慢,毒性比甲苯低。价格较便宜,广泛用于稀释剂配方中。由于环境法规的限制。近年已开发了一些不污染环境的新溶剂用于涂料的生产。由于涂料已向水基、无溶剂或无污染型的优良溶剂发展。这类溶剂量的发展将会逐渐趋缓。但由于它们具有溶解力适宜、沸点低、闪点低的特点,加之价格较低,在低档油漆等产品中还会被继续使用。

1.5 醇醚类溶剂

这类溶剂主要是乙二醇醚类,如乙二醇乙醚、乙二醇丁醚等曾

是各行业中使用的优良溶剂,特别用于水性涂料的溶剂。但现已证明此类溶剂,如乙二醇乙醚醋酸酯有毒性,不宜长期使用。但在我国,由于经济及个人喜好等因素,其完成转变过程尚需相当的时间。

1.6 其他溶剂

氯化烃溶剂有二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烯、氯苯、四氯乙烯等,这类溶剂的溶解力强,但毒性大,因此将会被逐步淘汰。萜烯类溶剂有松香和松节油,由于化工行业和溶剂生产的发展,已被其它溶剂所代替,已很少使用。

硝化烷烃溶剂,有硝基甲烷、硝基乙烷、硝基丙烷、2-硝基丙烷等。可溶解人造树脂和天然树脂,挥发速度与醋酸酯类相近。但由于价格高,也限制了其发展和应用。

无机溶剂有水、液氨、液态二氧化碳、液态二氧化硫、强酸及熔融盐等。本节中所述的溶剂主要为有机溶剂。

国内优良溶剂开发和起步较晚,品种少,产品低,由于难于满足需求,大量的溶剂如 DMF、甲乙酮、二元醇醚、MIBK、丙酮尚需进口,国内也在逐渐扩大这些溶剂的生产能力,至 2010 年,总溶剂的供需矛盾将会趋缓。

2 溶剂的应用

2.1 涂料业

涂料业所用溶剂不但需求量大,而且需求增长最快。在涂料生产中,一般要求溶剂应具有溶解力强、无色或浅色、无毒、无臭、无馏分且挥发速度快等。为了满足综合使用要求,通常将多种溶剂混配,因此不仅能降低总成本,而且具有更良好的使用性能,如更强的溶解能力、挥发速率适宜,良好的漆溶、安全性等。

溶剂的选择,应根据溶剂和树脂的溶解参数相近,能否有溶剂形成氢键的能力来选择。通常使用的混合溶剂含溶剂 30% ~

40%，助溶剂 10%~20%。其余为稀释剂，稀释剂选用的是闪点高，价廉，毒性小的有机溶剂。

2.2 石油化工

随着乙烯工业的快速发展，我国的石油工业也已取得了快速发展。在石油工业中，精制石油烃类、芳烃萃取等已大量使用如 N-甲基吡咯烷酮、甲乙酮、DMF、MIBK 等。

在石油化工行业，选择无毒或低毒溶剂，对于确保人身健康和安​​全仍将十分重要。如苯有累积毒性；CAC 具有生理致畸作用。这些溶剂尽管溶解力强，挥发速率适中，但也不再使用。

溶剂的气味也能引起人体损伤和不适，如丙酮等，由于气味的原因，也会减少其应用。但乙醇、醋酸酯类溶剂会相应增加其应用范围。

2.3 橡胶业

橡胶有天然橡胶、合成橡胶和硫化橡胶等。在橡胶行业中使用的溶剂，一种是对橡胶精制用的增塑剂，大多为性能优良的品种。为了适宜橡胶业的发展，选用的增塑剂还应具有阻燃性和其它优良的性能；另一种加工橡胶用的溶剂可以是二甲苯、溶剂油等，一些毒性大的物质如四氯化碳等将陆续不再使用。

2.4 纤维制造业

在合成纤维、纺织、染色、印刷、纤维原料的精制等方面也大量使用有效溶剂。如用于脱脂、脱酯、脱树脂使用的是丁醇等溶剂。在染色、印刷、精加工中大量使用的熔纤剂等，用于湿润剂，软化剂的有丙三醇、乙二醇、聚乙二醇等。在纤维制造业中，磷酸酯类，二元醇醚等用量较大。

2.5 洗涤业

在洗涤业中，要求使用的溶剂应具有无毒、无臭味、对染料无影响，对织物纤维不具破坏力、化学稳定性好、无腐蚀、不具环境污染、去污力强、不易燃烧、闪点高、安全性好、与水不混溶、蒸馏范围

小及价格低廉等特点,干洗用的溶剂为有机溶剂。目前国内干洗溶剂多是四氯乙烯,其它干洗溶剂大部分靠进口。四氯乙烯和三氯乙烯对中枢神经系统、肺、肾、肝、皮肤、粘膜、消化系统等均有毒害作用,而四氯乙烯比三氯乙烯由于含有较多的氯离子,其毒性更强。四氯乙烯强烈的刺激性气味会给人以不愉快的感觉,3h内会产生轻微的头晕和身体不适反应,刺激眼睛和鼻子。因此,在2010年国内四氯乙烯等会不再使用。

2.6 日用化工

在日用化妆品的生产中也常使用各种溶剂。如用于定发型喷发胶聚合成膜物。采用溶液聚合法时溶液聚合是在溶液的沸点或接近沸点温度下进行的,所用溶剂是乙醇。乙酸乙酯具有特有的乙醚样气味,可用于复配日用香精及化妆品的溶剂。丙酸乙酯可用于高级日化用花香香精等。

2.7 医药业

在医药业,由于药物在受热时易于分解,不能用常规方法予以分离,必须采用溶剂萃取的方法。如用于从发酵液中提取分离抗菌素等。再如生产青霉素,采用的是间歇的发酵过程,将发酵液过滤之后,则须用醋酸丁酯萃取。此外,在非抗生素产品或中间体的提取、分离,如生产 V_A 、 $V_{B_{12}}$ 、 V_C 等也都采用溶剂萃取的方法进行分离。

在医药业,所用的溶剂很多。如生产咳必清、黄体酮、利复霉素等使用四氢呋喃;吡啶用于生产哌啶等几十种药物的溶剂。再如 γ -丁内酯等均广泛用于药物生产的溶剂。

2.8 生物化工

采用高新生物酶工程技术操作简单,反应条件温和、后处理简单、无“三废”污染、产品收率高,已成为未来工业的发展方向。在后处理工艺中,用溶剂萃取法进行产品的分离的研究工作已十分活跃。有机酸如柠檬酸、苹果酸等,采用传统的钙盐沉淀——酸解

法工艺复杂,提取率低,甚至生产中有 2/3 的成本消耗在后处理上,其改进的方法可以采用溶剂萃取法。如用叔胺和 TROP 等分离萃取产量最好的柠檬酸等已取得突破性进展。

在氨基酸的分离中,由于有些采用植物为原料,采用离子交换法分离往往难于奏效。且操作繁杂,难于提纯。用溶剂萃取法可分离氨基酸。例如用磷酸酯和其它溶剂采用多级逆流萃取技术分离氨基酸等。

蛋白质的分离,随着生物技术的发展,采用传统的方法如沉淀、盐析等已难于适应现代化工业生产的需要。常规的溶剂萃取技术在使用溶剂萃取时也容易发生构象变化。由此已发展了双水相萃取和反胶团萃取技术等。

2.9 提取贵金属

采用乙醚提取贵金属铀。但乙醚易燃,使用不安全,逐渐改用磷酸三丁酯用于精制铀和反应堆中运转过程的核燃料后处理。由于萃取技术的发展,已能提取各种稀有金属、贵金属、有色金属等,日前已广泛使用了 MIBK、甲基异丙基酮等。萃取技术现已成为湿法冶金工艺的重要单元操作。

2.10 化学工业

在化学工业中,常采用精馏方法予以分离,但有些化合物,由于沸点差十分相近,用此方法难于彻底分离,但当采用醚类或酮类溶剂时,则可以采用多级逆流萃取分离。如生产氯乙酸粗品组分为:氯乙酸 41.3%,多氯乙酸 50%,乙酸 5.3%, H_2O 6.8% 和 HCl 0.1% 的混合物用二丁醚在一个 4m 高的振动筛板塔中进行萃取分离后可得到纯度 99.7% 的氯乙酸。

在生产乙醇酸中,现工艺采用的是先酯化,再蒸馏、水解的方法获得成品。由于生产过程复杂,致使成本偏高,改用氧化三烷基膦—煤油混合溶剂可直接从水解液中萃取。由此缩减了工艺。

3 溶剂的性质

溶剂具有一定的溶解度、酸碱度、粘度、密度、蒸发速度等不同特性。但其中最重要的性能之一是溶解度。

任何一种树脂都有一定的溶解度参数,并有其溶解范围。溶解参数是衡量溶剂对聚合物实际溶解力的基本参数。常用溶剂的基本溶解参数 σ 等参见表1。

表1 常用溶剂的化学性质

| 溶剂 | 溶解参数 σ | 挥发速率 |
|-------|---------------|------|
| 醋酸乙酯 | 9.1 | 5.7 |
| 乙醇 | 12.7 | 2.03 |
| MEK | 9.2 | 4.12 |
| MIBK | 8.4 | 1.6 |
| 丁醇 | 11.4 | 0.45 |
| 醋酸丁酯 | 8.5 | 1.0 |
| 乙基溶剂剂 | 9.9 | 0.4 |
| 二甲苯 | 8.8 | 0.6 |
| 环己酮 | 9.3 | 0.28 |
| 丁基溶剂剂 | 8.9 | 0.07 |
| 环己烷 | 8.2 | 5.9 |

通常,溶解度参数与化学物质如合成树脂相近,两者的相容性好。在相应资料中可以查到所需要的数据,根据这些数据,可选用有效、价廉、低毒溶剂以有效地溶解化学品。

3.1 挥发速度

在溶剂配方中,可以选用不同沸点组分的溶剂,但溶剂用于涂料配方中,必须有适当的挥发速率和极少的残余物。因为溶剂从漆膜中挥发到空间去的速度,对漆膜的质量和漆膜的形成会发生

很大的影响。它影响到漆膜的干燥速度、厚度、流平性、白化性及漆膜的外观和物理机械性能等。在涂料烘烤时,其挥发速率也应恰到好处,太快或太慢直接影响涂料的品级。在配方中低沸点溶剂过量,会造成初期挥发速率快,后期缓慢。由于大量溶剂流失,使得涂料表面及早成型,阻止了剩余溶剂蒸气的逸出,涂层容易起泡,在溶剂配方组分适宜时,初期挥发速度较快,然后逐渐趋缓。此间,溶剂逐渐成型,剩余溶剂可以使树脂分子有限制地移动,使涂层呈现较佳的流平性、光泽及改善柔韧性等。

3.2 粘度

粘度是指流体在流动时所产生的内摩擦阻力。单位为帕〔斯卡〕·秒。不同溶剂的粘度会随温度和浓度的不同而发生相应的变化,溶剂的浓度越低或温度越高时粘度越小,溶剂的高粘度会对成本和环保都产生负面影响。用量太低,也会造成操作不便。实际生产中,应选用低沸点、溶解力强的溶剂为佳。

3.3 安全性

闪点是液体易燃性或火灾危险性的一种定量表征。任何溶剂都有其确定的闪点,并随分子量及沸点的升高而升高。绝大部分有机溶剂的闪点较低,使用时尤应性意。对于混于溶剂,一般闪点在两者或多组分之间,也可能比其它组分低。最好加入不燃性溶剂如氯烃-70、磷酸酯类等可提高闪点。

一些溶剂具有腐蚀性和化学毒性,其主要是因为分子中含硫或酸性基团,而造成腐蚀作用。一些溶剂性能不稳定,在光和热作用下会发生分解,致使结构发生变化,当浓度达到极限时容易发生爆炸,这些溶剂最好不要使用。

有机溶剂有毒性。例如苯可使血液中毒,卤代烃可致肝中毒,甲氯乙溶剂可致肾中毒,神经性中毒溶剂有乙-二醇甲醚等。羧酸甲酯可致肺中毒。有害溶剂有四氯化碳、甲醇、苯酚等。无毒溶剂有乙醇、乙酸、氯乙酸等。毒性通常用 LD_{50} 来表示。

氯化亚砷

1 性质

氯化亚砷(Thionyl chloride),又名亚硫酸(二)氯、氧氯二硫。分子式: SOCl_2 。分子量:119。外观为无色或淡黄色有刺激气味的液体。比重:(0℃/4℃)1.675。粘度:(℃)0.801cp。沸点:76℃。熔点:-101℃。

【毒性】

氯化亚砷为一级无机酸性腐蚀物品,遇水分解,在空气中发烟。应防潮密封贮存。其毒性大于二氧化硫。蒸气对呼吸道和眼结膜有明显的刺激作用,接触皮肤会引起灼伤。空气中最高允许浓度 5mg/kg。

2 应用

2.1 溶剂

氯化亚砷是锂电池的电解液溶剂,可与四氯化铝锂等配成电解液,制得高能电池。例如,将炭黑 90 份、石墨 10 份,加入少量聚四氟乙烯为阴极,锂为阳极,电解液为在氯化亚砷中加入四氯化铝锂配成电解液。这种电池具有高的储藏温度和长的放电时间。

再如用乙炔黑、7%聚四氟乙烯、8%尼龙极为阴极;锂为阳极,用氯化亚砷加四氯化铝锂为电解液。这种电池具有很高的使用性能。

用锂为阳极,碳为阴极,氯化亚砷中加入十氯十硼二锂($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$)为电解液制得的高能电池,性能很好。