

编委会成员(下册)

主 编:须 辑 张智亮 李合平

副主编:王延栋 秦金良 秦金杰

编 委:范保民 刘 杰 张苗青 赵小锋 刘素美

王嘉宁 常帅军 孙 青 李晶晶 郝二庞

周征月 徐 宁 从志召 刘诗新

序言一

橡胶分为天然橡胶与合成橡胶两种。天然橡胶,作为一种大自然馈赠予人类既普通又特殊的天然物质,被人们广泛利用。说它普通,是因为每个人的日常生活都能见到它的身影;而说它特殊,则是因为它在当今的轻、重工业,农林牧业等诸多领域中都发挥着巨大的作用,甚至在高端的航天工业中也少不了它的影子。由于其特殊性,它更是曾在战争时期被列为战略物资,被政府严格掌控。

但如同水泥离开水即为尘土、废物一样,橡胶的初级形态——树胶,要成为被人类所能利用的橡胶制品,也离不开一种神奇物质的帮助,这种具有“点石成金”功能的物质——橡胶助剂,是橡胶制品重要的组成部分,可以说,没有橡胶助剂就没有现代橡胶工业。近年来,我国橡胶助剂产业得到了飞速发展,不仅扭转了曾经长期依赖进口的局面,且已大量出口。据统计,2001年全国橡胶助剂产量仅为14万吨,2010年为70万吨,2020年即达132万吨,占全球橡胶助剂产量的80%,而环保型橡胶助剂更是占比达90%以上。可以说,我国已经成为全球橡胶助剂生产第一大国,但与具有先进生产技术的国家相比,还存在较大差距,如生产工艺比较落后,产品纯度相对较低,品种亦较少,这些短板在一定程度上阻碍了我国橡胶助剂生产行业高效、高质量地发展。

上海市退(离)休高级专家协会化工冶金专业委员会顾问、教授级高工须辑先生,曾长期从事橡胶助剂和药物中间体的研究,虽已退休多年,仍致力于橡胶助剂和药物中间体的研发,并取得丰硕成果,因而先后荣获2006年中国老科学技术工作者协会突出贡献奖、2016年中国老科学技术工作者协会奖。他深感我国橡胶助剂现状亟待改变,遂与鹤壁元昊新材料集团股份有限公司总经理、高级工程师张智亮及其他专家合作,编著本书。为此,

作者花了大量精力,对本书所列每种产品的制备工艺的历史演变、发展过程,都进行了精心的研究、分析和选择。

本书有三个特点:

(1)除对所列每种产品的理化性质、质量指标、用途、储存均做了一般叙述外,还列出了CAS号(美国化学文摘服务社为化学物质制定的登记号),为需要进一步查询的读者提供了方便。

(2)侧重于介绍每种产品的各种制备方法,具有较强的可操作性。

(3)对每种产品的最新制备工艺和国内尚未开发或正在开发的环保型新品种进行了重点介绍。

本书可为我国橡胶助剂企业的有关领导和科技工作者在决策、研发,以及生产、管理中提供参考。

本人深信此书的出版,将对我国橡胶助剂工业的提高、发展、创新和赶超国际先进水平作出贡献。

上海市原副市长
上海市退(离)休高级专家协会原第一副会长
研究员、博士

刘掇元

2022年1月26日

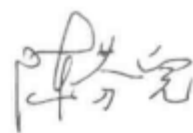
序言二

随着橡胶工艺的持续发展,世界橡胶助剂生产格局发生了巨大变化,最突出的特点是橡胶助剂生产链逐渐由欧美转向亚洲尤其是中国。据中国橡胶工业协会助剂分会统计,2021年我国橡胶助剂总产量达140万吨,占世界总量的85%以上。我国已经成为世界最大的橡胶助剂生产国和供应国。中国橡胶助剂工业正迈入由大国到强国转变的关键时期。工艺技术创新、清洁生产、环保新产品的开发已成为行业发展的重要推动力。因此汇集老牌世界助剂强国的最新工艺技术,借鉴国内外现有最新研究成果,具有十分重要的意义。

本书第一作者须辑教授级高工是我的好友、前辈,他曾经长期从事橡胶助剂、药物中间体的试验研究,并取得优异成绩。曾获得2016年度中国老科学技术工作者协会奖。他现在虽已步入高龄,然而,为本书查阅整理大量文献案头劳顿两月有余,终成此书。求序于我,我有感于他对我国精细化工领域的关心,欣然命笔,草成此序。本书可为橡胶助剂行业领导、科技人员和相关大专院校师生在决策开发新产品过程中提供参考。

深信此书的出版,将对我国橡胶工业的发展创新和赶超国际先进水平作出贡献。

中国工程院院士
上海复旦大学博导、教授



2022年2月2日

前 言

橡胶工业的飞跃发展,对促进生产、改善人们生活起了很大作用,而作为橡胶工业重要组成部分的橡胶助剂的快速发展,为橡胶工业发展提供了基础。

长期以来,在从事橡胶助剂的研发工作过程中,笔者深切感受到了了解橡胶助剂产品制备工艺的必要性,特别是了解国际上最新的制备工艺对开拓研发创新思路具有不可忽视的作用,因此编写本书,以期为我国橡胶助剂的发展尽绵薄之力。

橡胶助剂种类繁多,本书分为上册和下册,共收录国内在用的 253 个橡胶助剂产品。其中,上册主要介绍了占橡胶助剂产品用量 70% 以上的橡胶硫化促进剂、防老剂,共计 12 章,127 个品种;下册主要介绍用量相对较少但不可或缺的橡胶助剂产品,包括硫化剂、增塑剂、光稳定剂、阻燃剂、防霉剂、有机着色剂等,共计 12 章,126 个品种。

本书除了对每个品种的化学名称、英文名称、分子式、相对分子质量、结构式、理化性质、质量指标及储存等做一般性介绍外,还收录了各品种 CAS 号,为读者查阅相关参考文献提供了便利。全书重点介绍橡胶助剂产品不断创新的制备工艺,让读者了解该产品制备工艺的演变过程及当前的国际先进水平,为该产品的进一步开发提供创新思路。另外,本书在各章末收录产品制法相关的大量参考文献,以便读者查阅原文。

本书邀请上海市原副市长刘振元研究员和中国工程院院士、上海复旦大学化学系博士生导师陈芬儿教授分别写了序言,在此特别致谢! 本书制备工艺相关参考文献由华东理工大学张秋华教授提供,上海图书馆祝淳翔馆员和中国科学院上海生命科学信息中心季美云馆员为本书查阅了大量的中外文参考资料,华东理工大学出版社编辑部为本书出版付出了辛勤劳动,在此一并表示衷心感谢!

由于编著者水平所限,不足之处在所难免,请同行专家、读者给予指正。

须辑

2022 年 2 月 28 日

目 录

第一章 硫化剂	1
一、硫化剂 PDM	1
二、己二胺	4
三、硫化剂 MOCA	8
四、对醌二肟 PQD	12
五、硫化剂 DGM	14
六、四氯对苯醌 Vulklor	16
七、2402 酚醛树脂	19
八、硫化剂 BPO	21
九、硫化剂 DCBP	24
十、硫化剂 DCP	25
参考文献	27
第二章 增塑剂	30
一、增塑剂 DMP	30
二、增塑剂 DEP	33
三、增塑剂 DIBP	36
四、增塑剂 DAP	38
五、增塑剂 DIOP	41
六、增塑剂 <i>n</i> -DOP	45
七、增塑剂 DINP	49
八、增塑剂 DBA	51
九、增塑剂 DIBA	56
十、增塑剂 DOA	60
十一、增塑剂 DIOA	63
十二、增塑剂 DBS	65
十三、增塑剂 DOS	68

十四、增塑剂 DIOS	70
十五、增塑剂 TOP	73
十六、增塑剂 TPP	75
十七、增塑剂 TCP	78
十八、增塑剂 TEC	80
十九、增塑剂 ATEC	84
二十、增塑剂 TBC	85
二十一、增塑剂 ATBC	91
二十二、增塑剂 ATHC	93
二十三、增塑剂 ATOC	95
二十四、油酸甲酯	97
二十五、油酸丙酯	100
二十六、油酸丁酯	101
二十七、增塑剂 GMO	104
二十八、蓖麻醇酸甲酯	108
二十九、松香酸甲酯	111
三十、增塑剂 DOIP	114
三十一、氢化松香	116
参考文献	118
第三章 光稳定剂	127
一、紫外线吸收剂 UV-214(DHBP)	127
二、紫外线吸收剂 UV-9	130
三、紫外线吸收剂 BP-9(DS-49)	133
四、紫外线吸收剂 UV-NBC	136
五、紫外线吸收剂 UV-P	137
参考文献	141
第四章 阻燃剂	143
一、阻燃剂 DBDPO(FK-10)	143
二、阻燃剂 TBC	146
三、阻燃剂 BE-51	149
四、阻燃剂 PE-68	153
五、阻燃剂 CP-70	156
参考文献	157



第五章 防霉剂	159
一、防霉剂 PCP(PCP-Na)	159
二、防霉剂 OPP	161
三、防霉剂 O	166
四、防霉剂 TBZ(噻菌灵)	168
五、防霉剂 DDM(双氯酚)	174
六、防霉剂 MBT	176
七、棉隆(Dazomet)/必速灭(Basamid)	177
参考文献	181
第六章 防焦剂	183
一、防焦剂 NDPA(NA)	183
二、防焦剂 Retarder ASA	184
三、防焦剂 PA	188
四、防焦剂 Retarder W	192
五、防焦剂 Retarder BA	196
六、防焦剂 Malic Acid	199
七、防焦剂 CTP	201
参考文献	206
第七章 塑解剂、再生活化剂和增黏剂	210
一、塑解剂 RPA	210
二、塑解剂 DBD(劈通 22)	212
三、再生活化剂 MSP-S	221
四、增黏剂 PTBP-FR	224
参考文献	227
第八章 交联剂	229
一、交联剂 AD(DBPMH)	229
二、交联剂 BIPB(双 BP)	231
三、交联剂 DTBP	234
四、交联剂 TBPB(CP-02)	236
五、交联剂 BPC	240
六、交联剂 BPMC	242
七、交联剂 BBPV	244

八、交联剂 DBP(DIPB)	245
九、交联剂 CHP	250
十、交联剂 BDDMA	254
十一、交联剂 TMPTMA	258
十二、交联剂 EGDMA	262
十三、交联剂 TAIC	265
参考文献	272
第九章 偶联剂	277
一、偶联剂 A-174	277
二、偶联剂 A-1120(KH-792)	281
三、偶联剂 A-188	283
四、偶联剂 A-151	287
五、偶联剂 A-189(KH-590)	289
六、偶联剂 A-187(KH-560)	293
七、偶联剂 Si-69	296
参考文献	301
第十章 润滑剂	304
一、润滑剂 SR(Armid HT)	304
二、润滑剂 PDMS(DC 200)	307
三、润滑剂 DC-400A	312
四、润滑剂 DC-510	313
五、润滑剂 PMHS	317
参考文献	319
第十一章 有机发泡剂	322
一、发泡剂 AC(ADC)	322
二、发泡剂 AIBN(AZDN)	326
三、发泡剂 DIPA(DIAO)	329
四、发泡剂 TSH	332
五、发泡剂 OBSH	335
六、发泡剂 K(RA)	336
参考文献	338



第十二章 有机着色剂	341
一、联苯胺黄 G	341
二、联苯胺黄 AAMX(永固黄 G)	346
三、联苯胺黄 AAOT	349
四、汉沙黄 5GX	355
五、联苯胺黄 HR	360
六、四氯异吲哚啉酮黄 R	364
七、喹酞酮黄	366
八、苯并咪唑酮黄 H4G	369
九、苯并咪唑酮黄 H3G	371
十、钡红 2B	374
十一、钙红 2B	377
十二、锶红 2B	381
十三、立索尔红(钡盐)	384
十四、色淀红 C(钡盐)	388
十五、立索尔宝红	392
十六、喹吡啉品红(2,9-二甲基喹吡啉酮)	398
十七、萘酚红 F3RK(永固红褐 HFM)	403
十八、阴丹士林枣红 H2R(永固红 TG)	407
十九、耐晒射光青莲色淀	410
二十、吡啶紫	411
二十一、酞菁蓝(α 型)	420
二十二、酞菁蓝(稳定 α 型)	429
二十三、酞菁蓝(稳定 β 型)	431
二十四、酞菁绿 G	432
二十五、颜料绿 B(萘酚绿 B)	435
二十六、氯溴酞菁绿	439
参考文献	440

第一章 硫 化 剂

一、硫化剂 PDM

化学名称： N,N' -间亚苯基双马来酰亚胺

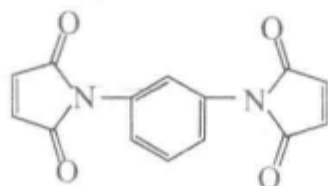
CAS号：3006-93-7

英文名称： N,N' -*m*-Phenylene bismaleimide

分子式： $C_{14}H_8N_2O_4$

相对分子质量：268

结构式：

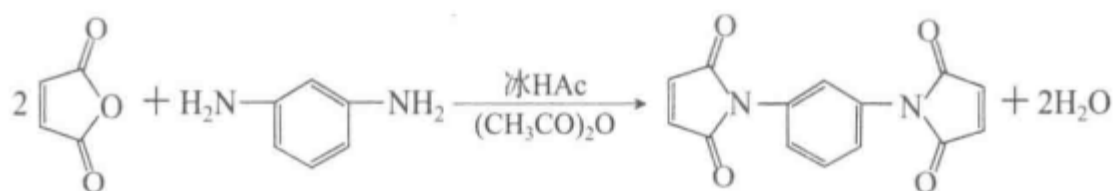


理化性质：黄色或淡褐色结晶粉末，相对密度为 1.567 ± 0.06 ，熔点为 $198 \sim 199^\circ\text{C}$ ，沸点为 $499.3^\circ\text{C} \pm 28^\circ\text{C}$ ，溶于二甲基甲酰胺、四氢呋喃、热丙酮，微溶于丙酮、己烷，不溶于水、四氯化碳、石油醚、苯。

质量指标：

项 目	指 标
加热减量(70°C , 2 h)/% ^①	<0.5
灰分/%	<0.5
熔点/ $^\circ\text{C}$	>195

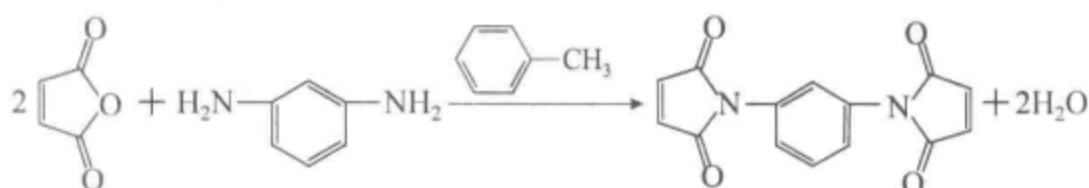
制法一^[1]



① 本书中的百分数未加特殊说明的，均指质量分数。

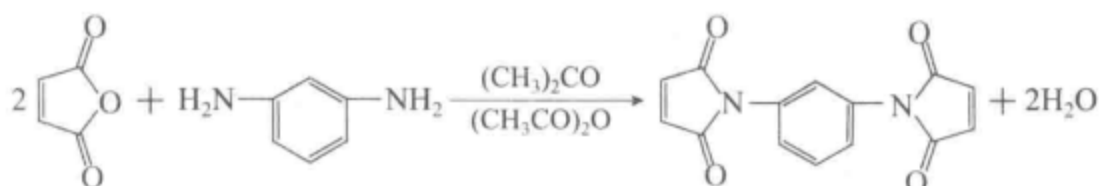
称取一定量的冰醋酸,用泵抽入搪玻璃反应釜中,开动搅拌器,加入定量间苯二胺,搅拌至全部溶解,称取定量顺丁烯二酸酐(马来酸酐、顺酐),缓慢加入反应釜中,在低于 45℃ 条件下,反应 30 min,加入催化剂乙酸酐和阻聚剂,在低于 45℃ 条件下,反应 3 h。将反应物冷却到室温,放入离心机中,进行离心过滤,收集滤液,用水将沉淀洗涤至中性,甩干,在红外线烘房中,80℃ 下,干燥 12 h,粉碎得亮黄色晶体粉末硫化剂 PDM。熔点为 200℃,高效液相色谱法(HPLC)测得纯度为 98.3%,收率为 90%。

制法二^[2]



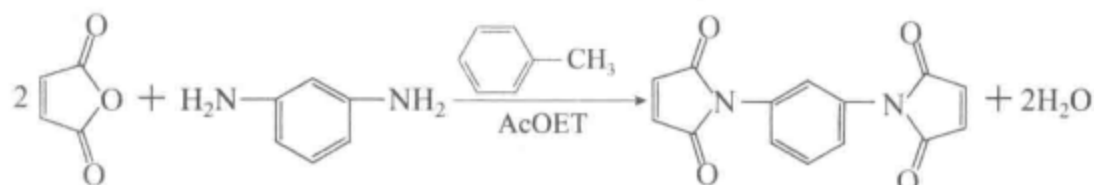
将 20.1 g 顺丁烯二酸酐和 200 mL 溶剂加入 500 mL 三口烧瓶中,搅拌溶解,然后滴加 10.8 g 间苯二胺(顺酐与间苯二胺的物质的量比为 2.05 : 1.0)和 100 mL 溶剂的溶液,控制滴加时间 0.5~1.0 h,室温搅拌熟化 1.0 h,形成浆状物。在带有分水器的 500 mL 三口烧瓶中加入催化剂(用量为 1%)、阻聚剂,于回流温度下脱水,一定时间后浆状物变为棕红色透明溶液,继续反应 0.5 h,降温沉淀出硫化剂 PDM 针状结晶,过滤,分离,水洗,烘干。纯度为 99.5%,熔点为 198~200℃,收率为 98.2%。

制法三^[3]



将 30 g 间苯二胺加入带搅拌器、温度计的 500 mL 三口烧瓶中,加入丙酮搅拌使间苯二胺完全溶解,滴加 50 g 顺丁烯二酸酐,控温滴加完毕后,在 50℃ 保温 2 h,然后加入 80 g 乙酸酐,保温 3 h 后反应完成,再蒸发回收丙酮,最后,离心洗涤得产物,干燥得成品 56 g,黄色粉末硫化剂 PDM,收率为 91.5%,熔点高于 196℃,水分低于 0.5%,灰分低于 0.2%,酸值不大于 0.3%。

制法四^[4]

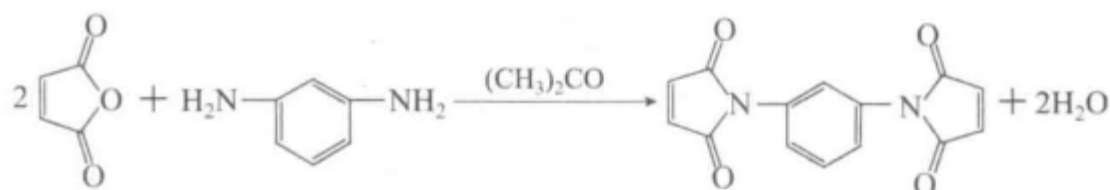


在反应瓶中,加入 10 mmol 间苯二胺、20 mL 甲苯,在磁力搅拌器上搅拌,待温度升至 60℃ 后,逐渐滴加溶有 21 mmol 顺酐的 5 mL 乙酸乙酯溶液,滴加



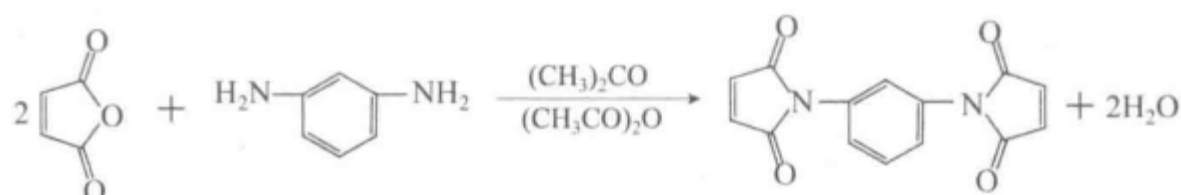
完毕后,加热回流,反应 5 h,有黄色固体生成,冷却,抽滤,干燥,得硫化剂 PDM,纯度为 97%,熔点为 202~204℃,收率为 93%。

制法五^[5]



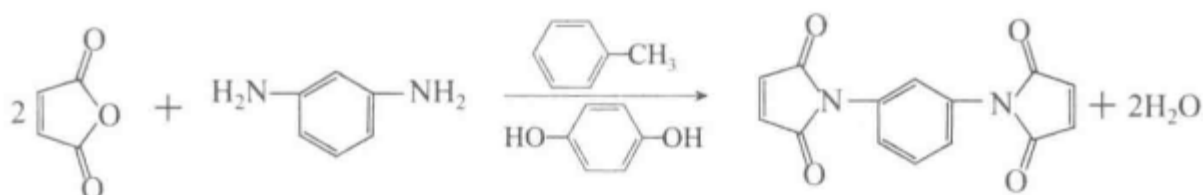
在一带搅拌器的三口烧瓶内,加入顺酐 2.0 mol,在室温搅拌条件下,30 min 内逐渐滴加间苯二胺 1.0 mol(反应以无水丙酮为催化剂),滴加完毕后继续搅拌 1.5 h,静置冷却析出目标产物,抽滤,滤饼用无水丙酮洗涤,空气干燥。

制法六^[26]



采用康宁低流量微通道玻璃反应器制备硫化剂 PDM 的方法:以 2 mL/min 的流速,依次将间苯二胺丙酮溶液(间苯二胺浓度为 0.5 mol/L)、顺丁烯二酸酐丙酮溶液(顺丁烯二酸酐浓度为 0.6 mol/L)和乙酸酐-乙酸钠丙酮溶液(乙酸酐浓度为 0.38 mol/L,乙酸钠浓度为 1.1 mol/L)加入微通道反应器,反应完毕得 PDM 物料,将其缓慢倒入水中,搅拌,析出 PDM 黄色沉淀物,用 5% 碳酸钠水溶液洗至中性,然后用甲苯进行重结晶,并在 80~100℃ 下干燥得硫化剂 PDM。转化率(以间苯二胺用量计)为 93.2%,酸值为 0.36 mg KOH/g。

制法七^[27]



在装有搅拌装置和温度计的 1 L 四口烧瓶中加入马来酸酐 60 g、甲苯 400 mL、阻聚剂(对苯二酚)0.1 g,加热至 40℃ 溶解,然后将 20 g 间苯二胺溶解于强极性溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮中,并以 1 mL/min 的速度滴加进烧瓶中进行反应,控制滴加温度为 65~70℃,滴加完成后温度不变,保温反应 1 h,加入 3 g 对甲苯磺酸和 3 g 浓硫酸,装上分水器,升温至有较大回流。从反应体系中不断分出水分,直至没有水分被分出,停止加热。继续搅拌,将反应体系冷却到 30℃,将析出的浅黄色晶体过滤后用 100 mL 清水充分洗涤,过滤,固体烘干,得到硫化剂 PDM 44.6 g,纯度(HPLC)不低于 90%。

制法八^[28]

在一具磁性搅拌器、温度计、冷凝器的 250 mL 圆底三口烧瓶内,加入间苯二胺 2.16 g(0.020 mol)、丙酮 80 mL,搅拌溶解。在搅拌条件下滴加顺丁烯二酸酐 4.312 g(0.044 mol)溶于 40 mL 丙酮溶液,加热至 50℃,反应 3 h,然后将温度升至 80℃,反应 15 min,加入三乙胺和乙酸酐 12 mL、乙酸钠 2.6 g,将其反应物在氮氛条件下回流 3 h。然后,将其产物倒入冰水中,生成硫化剂 PDM 沉淀,过滤,用 10% Na_2CO_3 水溶液洗至中性,用蒸馏水洗,真空干燥得硫化剂 PDM,收率为 86%,熔点为 199℃。

用途:本品可作为天然橡胶和合成橡胶的硫化剂,特别适合于用作氯磺化聚乙烯的硫化改性剂,以改进其电性能。本品还可用作聚合物过氧化物硫化时的助交联剂、防焦剂和增黏剂。

储存:储存于阴凉干燥的库房内,复合袋 20 kg/袋。

二、己二胺

化学名称:1,6-己二胺(六次甲基二胺)

CAS号:124-09-4

英文名称:1,6-Hexanediamine

分子式: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$

相对分子质量:116

结构式:



理化性质:白色片状结晶,有氨味,不燃,易溶于水,溶于乙醇、乙醚,在空气中易吸收水分和二氧化碳,熔点为 42℃,沸点为 205℃,相对密度为 0.93,闪点为 81℃。

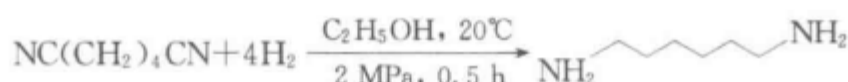
本品毒性较大,吸入高浓度己二胺可引起剧烈头痛,高浓度己二胺接触皮肤可导致干性和湿性坏死,溅入眼内引起眼睑红肿,结膜充血,甚至失明,空气中最高允许浓度为 1 mg/m³。



质量指标:

项 目	指 标
纯度/%	≥99.80
水分/%	≤0.2
凝固点/℃	≤39.5

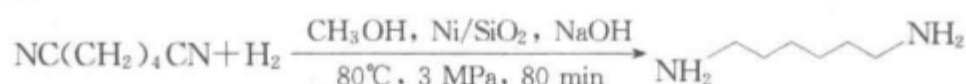
制法一^[6]



催化剂制备:49 g 镍、49 g 铝、1 g 铁、1 g 钼加入石英管中,将其在高频炉中加热至 1 300℃以上熔融,使其合金化,然后用惰性气体将合金液从该石英管下的喷嘴处喷到一转速为 800 r/min 的铜辊上,铜辊中通冷却水,合金液经快速冷却并沿铜辊切线甩出,形成鳞片状条带,条带研磨至直径为 70 μm 以下,得到母合金。母合金在氩气环境中进行热处理,热处理温度为 600℃,恒温时间为 3 h。经热处理的母合金缓慢加入盛有 1 000 g 20% NaOH 水溶液的三口烧瓶中,90℃ 恒温搅拌 1 h。去除液体,用 80℃ 蒸馏水洗涤至 pH = 7,即得催化剂 Ni₇₉Fe₂Mo_{1.8}Al_{17.2},将其保存在水中备用。

氢气与己二腈乙醇溶液的体积比为 50 : 150,温度为 50~90℃,压力为 0.3~3.0 MPa,反应可以在间歇釜式反应器中进行,也可以在磁稳定床反应器中进行。收率为 100%。

制法二^[7]



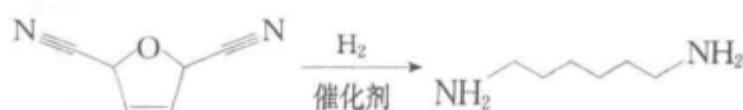
将 SiO₂在 Ni(NO₃)₂(98%)水溶液中浸泡,超声波处理 2 h,80℃干燥 12 h,然后在 450℃氢气流中进行还原反应 8 h。浸泡后将干燥的 Ni(NO₃)₂/SiO₂在 450℃焙烧 4 h,于氢气流中还原。在具有温度计、搅拌器的不锈钢压力釜中加入 5 g 己二腈、80 mL 甲醇、5 g 催化剂及 0.18 g NaOH(>96%),通入氢气(氢化条件:80℃,3 MPa,500 r/min),中控气相色谱(GC)检测,转化率为 86%。

制法三^[8]

以玉米、土豆衍生物淀粉为前体的生物合成工艺:

5-羟甲基咪唑为构体的中间体 → THFDM(咪唑二甲醇) → 1,6-HDO(1,6-己二醇) $\xrightarrow{\text{氨化}}$ 己二胺

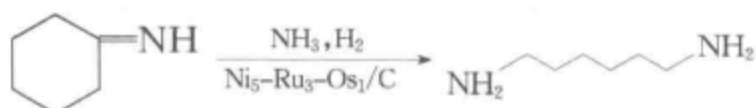
制法四^[29]



Pt/TiO₂ 催化剂制备:采用浸渍负载法,按所需质量比(1:1)将乙酰丙酮铂的水溶液(溶液中 Pt 浓度为 5%)与 TiO₂ 混合均匀并充分浸渍,80℃烘干后,通入 45 mL/min 氢气于 200℃还原 4 h,得 5% Pt/TiO₂ 催化剂。

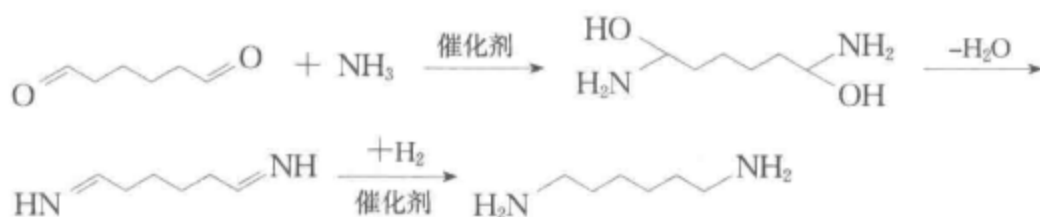
将 1 mmol 2,5-二氰基咪喃、0.005 mmol 5% Pt/TiO₂ 催化剂、5 mL 乙醇加入 15 mL 反应釜中,关釜,用氢气置换釜内空气 10 次,充入 1.0 MPa 氢气,升温至 100℃,在该温度下反应 4 h。反应结束后,将混合物自然冷却到室温,离心除去催化剂。加入 1 mL 内标均三甲苯,取样并进行气相色谱分析。经旋蒸除去溶剂,用饱和食盐水洗涤固体,抽滤,真空干燥得白色固体,GC 检测纯度达到 99%以上,收率为 98%。

制法五^[30]



取 9.1 g 20~40 目的活性炭,在氨气气氛下 150℃处理 1 h。配制 20 mL 含有 2.477 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O、0.776 g RuCl₃ · 3H₂O、0.184 g OsCl₃ · 3H₂O 的水溶液,用此水溶液浸渍上述活性炭载体,自然晾干,120℃干燥 4 h,氨气气氛中 500℃焙烧 6 h。反应前催化剂在固定床装置中进行还原活化处理,活化条件为 0.1 MPa、温度 450℃、氢气体积空速 500 h⁻¹、时间 4 h。还原过程结束后,反应器温度调至 160℃,压力为 8 MPa,系统稳定后,将环己亚胺与氨按物质的量比为 1:10 的比例混合,经 100℃预热后泵入固定床反应器中进行催化反应,其中:氢气体积空速为 40 h⁻¹,环己亚胺液体空速为 0.9 h⁻¹。产物流主要包括主产物 1,6-己二胺,副产物二聚物[N-(6-氨基己基)-1,6-己二胺、N-(6-氨基己基)-六亚甲基亚胺],以及未反应的环己亚胺、氨和氢。固定床反应 20 h 后取样分析,分析仪器为气相色谱,采用 SE-30 毛细管色谱柱,火焰离子化检测器,异丁醇为内标进行定量分析,分析结果为环己亚胺转化率为 36.6%(物质的量分数),己二胺选择性为 65.4%,二聚物收率为 34.6%。

制法六^[31]

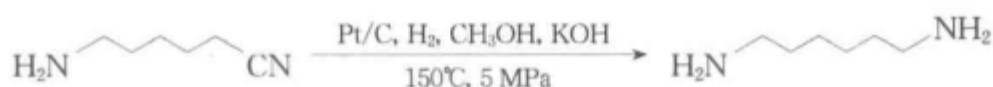


将 1 kg 己二醛投入反应釜中,再向反应釜中投入 60 g 硫酸铵,然后在 0.7 MPa、15℃下,加入 0.6 kg 液氨,加毕后升温,保持 90℃ 2 h,然后在 -0.09 MPa、70℃下蒸出混合液中的氨及水。再将混合液降温至 15℃,然后在 0.7 MPa 下加入 0.3 kg 液氨与 0.4 kg 原甲酸三甲酯,加毕后升温,保持 90℃ 2 h;然后在



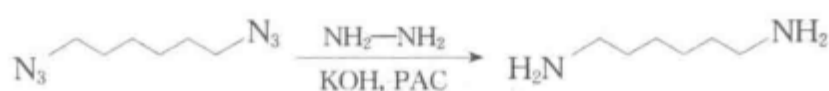
-0.09 MPa、70℃下脱去多余的氨及除水副产物；待不出馏分时，再滤出硫酸铵，制得 0.985 kg 己二亚胺液体；把液体加入高压反应釜中，再加入 60 g 雷尼镍，然后通入氢气保持 0.3 MPa，在 100℃ 下进行加氢反应，氢气通入量为 42 g，反应结束后进行过滤、精馏，即可得己二胺 1 kg，收率超过 98%。

制法七^[32]



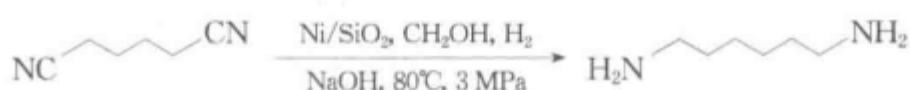
向装填有 Pt/C 催化剂的固定床反应器中泵入 6-氨基己腈、甲醇(溶剂)、KOH(助剂)，其中溶剂与 6-氨基己腈的质量比为 1:1，助剂与 6-氨基己腈的质量比为 0.03:1，同时通入氢气(氢气和 6-氨基己腈的物质的量比为 30:1)，保持连续进出。控制反应温度为 150℃，反应压力为 5 MPa，6-氨基己腈空速为 0.5 h⁻¹，反应得到的反应液蒸馏先在 100 kPa 下蒸馏回收甲醇套用至加氢反应，甲醇回收率为 99.8%、含量为 99.6%，然后在 0.1 kPa 下蒸馏得到己二胺产品，环己亚胺含量为 5 mg/kg，6-氨基己腈转化率为 99.4%，己二胺选择性为 99.88%。

制法八^[33]



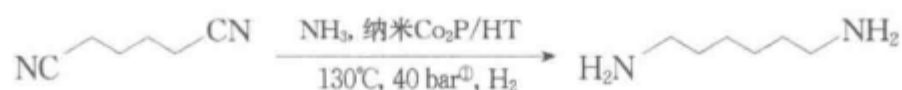
在一具搅拌器的 50 mL 不锈钢罐内加入己基叠氮 0.5 mmol、肼 15 mmol、KOH 1 mmol、碱式氧化铝(PAC)1 g，搅拌(转速为 650 r/min)1.5 h，放冷至室温，其反应物(粗制品)过滤，用二氯甲烷 10 mL 洗涤三次，再用水 10 mL 洗涤三次，通过硅胶柱色谱层析纯化(用正己烷-乙酸乙酯洗脱)，得己二胺，收率为 94%。

制法九^[34]



在一具磁性搅拌器、温度控制系统的不锈钢高压釜内加入 98% 己二胺 5 g，99.5% 甲醇 80 mL，Ni/SiO₂ 催化剂(自制)5 g 和 96% 氢氧化钠 0.1 g。在 80℃、搅拌转速 500 r/min、3 MPa 条件下通入 H₂。经气相色谱中控，反应完全，得己二胺，处理后得纯品，收率为 94%。

制法十^[35]



在一具有内涂层的 50 mL 不锈钢高压釜内，加入纳米 Co₂P/HT(催化剂)

① 1 bar=100 kPa。