

学校编码: 10384

分类号_____ 密级_____

学 号: 20620131151475

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

乙氧基喹啉高效低成本生产工艺开发

Study on High-efficiency and Low-cost Process
Development of Ethoxyquin

崔 宇

指导教师姓名: 吐 松 副教授

企业导师姓名: 毛永生 高 工

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2016 年 月

论文答辩日期: 2016 年 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

乙氧基喹啉 (EMQ) 作为一类性能优良、价格低廉的酮胺类抗氧化剂, 广泛应用于饲料抗氧化、橡胶防老化、水果保鲜等领域, 是目前饲料行业首选的抗氧化剂。国内外报道的 EMQ 合成工艺存在诸多不足, 如反应时间长、后处理工序繁杂、工艺成本高等。针对目前以对氨基苯乙醚和丙酮为原料生产 EMQ 工艺存在的不足, 本论文提出以原料对氨基苯乙醚的转化率及单耗、产物 EMQ 的选择性及产物收率为优化目标, 通过考察各种因素对反应结果的影响, 选择较佳的 EMQ 合成工艺进行优化, 确定最适宜的合成工艺条件, 在提高产物收率的同时降低对氨基苯乙醚单耗, 从而降低工艺成本, 简化工艺流程, 为开发工业化高效生产 EMQ 工艺奠定基础。

在以对氨基苯乙醚和丙酮为原料, 以碘催化、对甲苯磺酸 (PTSA) 催化和 PTSA/碘复合催化剂催化合成 EMQ 的三种工艺探索中, 考察了原料配比、溶剂用量、催化剂用量、反应温度和反应时间对反应的影响, 确定不同催化合成 EMQ 工艺的较佳反应条件。通过比较分析发现, PTSA 催化合成 EMQ 工艺在产物收率、催化剂成本等方面具有明显的优势, 但工艺总成本偏高 (主要涉及反应时间长、原料对氨基苯乙醚单耗高), 故进一步对 PTSA 催化合成 EMQ 工艺进行了系统的优化。综合考虑各种因素对反应的影响, 确定 PTSA 催化合成 EMQ 较佳的工艺条件为: 以甲苯为溶剂, 对甲苯磺酸为催化剂, 反应温度 180℃, 丙酮与对氨基苯乙醚的摩尔比 3.12:1, 反应时间 21 h。在此反应条件下, 目标产物 EMQ 的收率可达 71.0% 以上, 产物选择性可达 0.93 以上, 原料对氨基苯乙醚的转化率可达 77.0% 以上, 而所需原料对氨基苯乙醚单耗仅为 0.649。

针对目前 EMQ 生产后处理工艺存在的问题 (主要为原料对氨基苯乙醚回收过程能耗过高, 且产物 EMQ 在精制过程中损耗较多, 从而增加了工艺成本), 本文设计了低能耗、高效率的原料对氨基苯乙醚回收方案, 初步确定以 PTSA 水溶液对反应液 (已脱除过量的原料丙酮) 进行洗涤萃取的方式对原料对氨基苯乙醚进行回收 (PTSA 与对氨基苯乙醚反应后成盐, 溶于水相中与反应液进行萃取分离, 对氨基苯乙醚的 PTSA 盐溶液可回收套用), 经优化后对氨基苯乙醚回收率可达 90.9% 以上。此方法有效简化了传统的 EMQ 生产后处理工序, 降低了工

艺成本。

同时，本论文设计了 PTSA 催化年产 2400 吨 EMQ 的工业化方案，在工艺流程确定、物料平衡图绘制、物料衡算、能量衡算以及主要设备的工艺计算等方面进行了深入的探讨，为工业化高效、低成本生产 EMQ 提供了可靠依据。通过成本核算，确定在本论文提出的工艺条件下，EMQ 的工艺成本为 20392 元/吨。与传统工艺相比，新增利润约为 1000 元/吨。

关键词：乙氧基喹啉；合成工艺；PTSA 催化；工业化方案

ABSTRACT

As a preferred antioxidant in industries of feed, ethoxyquin (EMQ) is widely applied in many industries with excellent performance and low cost. Considering the defects in the synthetic process of EMQ as reported, for instance, long reaction time, complex post-treatment and high process cost, a simple, low-cost and optimal synthetic process of EMQ with *p*-phenetidine and acetone is proposed by investigating main factors which affects the reaction and optimizing process conditions in this paper.

The three synthetic process of EMQ from *p*-phenetidine and acetone were explored in the presence of iodide, PTSA and PTSA/iodide as catalyst respectively. And the effects of molar ratio of acetone to *p*-phenetidine, solvent dosage, catalyst amount, reaction time and reaction temperature were investigated to determine the optimal reaction conditions. By comparison and analysis, the synthesis of EMQ in the presence of PTSA as catalyst stood out high yield of product and low cost of catalyst. But the synthetic process should be optimized and improved aiming at the long reaction time and high unit consumption of *p*-phenetidine. The results showed that the optimal reaction conditions were as follows: the reaction temperature, 180 °C; the molar ratio of *p*-phenetidine, 3.12:1; the reaction time, 21 h. The conversion of *p*-phenetidine reached to 77.0%, the unit consumption of *p*-phenetidine was 0.649, the selectivity of EMQ reached to 0.93 and the yield of EMQ reached to 71.0% under the optimal conditions.

Meanwhile, a recovery scheme of *p*-phenetidine washed and extracted by PTSA aqueous solution with low cost and high efficiency was determined to simplify the traditional post-treatment and reduce the process cost in this paper. The optimized rate of *p*-phenetidine recovery reached to 90.9%.

Finally, the industrialized scheme (the synthesis process optimization of EMQ catalyzed by PTSA) which could produce 2400 tonnes EMQ product per year was designed including process flows, calculation of material balance and energy balance,

and the basic data of major equipments. The design result in this industrialized scheme could provide the basis for industrialized production of EMQ. The unit cost of EMQ production was 20392 yuan/t and new profit was 1000 yuan/t compared with traditional process.

Keywords: Ethoxyquin; Synthesis process; PTSA; Industrialized scheme

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要	I
ABSTRACT	III
第一章 绪论	1
1.1 抗氧化剂	1
1.1.1 抗氧化剂的简介	1
1.1.2 抗氧化剂的分类	1
1.1.3 抗氧化剂的作用机理	2
1.2 喹啉衍生物	3
1.2.1 Skraup-Doebner-Von Miller 合成法	4
1.2.2 Combes-Conrad-Limpae 合成法	8
1.2.3 Friedländer-Pfitzinger 合成法	9
1.2.4 Camps 合成法	10
1.2.5 Niementowski 合成法	11
1.2.6 Gould-Jacobs 合成法	11
1.2.7 电环化合成法	12
1.3 乙氧基喹啉	13
1.3.1 乙氧基喹啉概述	13
1.3.2 乙氧基喹啉的应用	15
1.3.3 乙氧基喹啉的行业现状	17
1.3.4 乙氧基喹啉的合成工艺	19
1.4 论文的研究内容及意义	21
1.4.1 研究意义	21
1.4.2 研究内容	21
第二章 乙氧基喹啉合成工艺探索	23

2.1 乙氧基喹啉合成方法研究	23
2.1.1 乙氧基喹啉合成路线确定	23
2.1.2 反应机理	24
2.2 实验部分	25
2.2.1 实验试剂与实验仪器	25
2.2.2 实验装置	26
2.2.3 实验步骤	27
2.3 结果与讨论	27
2.3.1 碘催化合成 EMQ 工艺	28
2.3.2 PTSA 催化合成 EMQ 工艺	31
2.3.3 PTSA/碘复合催化合成 EMQ 工艺	34
2.4 催化剂回收	38
2.5 工艺对比	40
2.6 产品测定	41
2.6.1 薄层色谱 (TLC) 分析	41
2.6.2 核磁共振波谱表征	42
2.6.3 红外表征	43
2.6.4 气相色谱检测	44
2.7 小结	48
第三章 PTSA 催化合成乙氧基喹啉生产工艺优化	50
3.1 合成工艺优化目标的确定	50
3.2 实验部分	51
3.2.1 实验试剂与实验仪器	51
3.2.2 实验装置	52
3.2.3 实验步骤	53
3.3 结果与讨论	53

3.3.1 反应时间对反应的影响.....	53
3.3.2 反应温度对反应的影响.....	54
3.3.3 原料配比（酮氨比）对反应的影响.....	55
3.3.4 催化剂用量对反应的影响.....	55
3.3.5 溶剂（甲苯）量对反应的影响.....	56
3.4 原料对氨基苯乙醚的回收	57
3.4.1 原料对氨基苯乙醚回收工艺探索.....	57
3.4.2 原料对氨基苯乙醚回收工艺确定.....	60
3.5 产品含量分析	61
3.6 小结	66
第四章 乙氧基喹啉合成工艺工程计算.....	68
4.1 工艺过程探讨	68
4.1.1 原料储存单元.....	68
4.1.2 反应单元.....	68
4.1.3 后处理精制单元.....	69
4.1.4 “三废”处理单元.....	69
4.2 各工序物料衡算	69
4.2.1 反应工序.....	70
4.2.2 后处理精制工序.....	72
4.3 能量衡算	77
4.3.1 反应釜热负荷计算.....	82
4.3.2 反应釜冷凝器的热负荷计算.....	83
4.3.3 精馏釜热负荷计算.....	83
4.3.4 精馏塔冷凝器的热负荷计算.....	84
4.4 主要设备工艺计算及结构设计	85
4.4.1 反应釜的工艺计算及结构设计.....	85
4.4.2 反应釜冷凝器的计算与选择.....	88

4.4.3 回收釜的工艺计算及结构设计.....	89
4.4.4 精馏釜的工艺计算及结构设计.....	90
4.4.5 精馏塔的工艺计算及结构设计.....	92
4.4.6 精馏塔冷凝器的工艺计算及结构设计.....	92
4.5 公用工程计算	95
4.5.1 循环水总量计算.....	95
4.5.2 0.8 MPa 蒸汽总量计算.....	95
4.5.3 重油用量计算.....	95
4.6 环境标准及包装储存	96
4.6.1 工艺环境保护与安全.....	96
4.6.2 设计采用的环境保护标准.....	96
4.6.3 工艺三废情况.....	96
4.6.4 安全.....	96
4.6.5 原料、产品的储存、包装及运输.....	98
4.7 成本估算	99
第五章 结论	102
参考文献	103
攻读硕士学位期间发表的论文.....	111
致 谢	112

ABSTRACT in Chinese	I
ABSTRACT in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Antioxidant	1
1.1.1 Introduction of antioxidant	1
1.1.2 Classification of antioxidant	1
1.1.3 Mechanism of antioxidant.....	2
1.2 Quinoline derivatives.....	3
1.2.1 Skraup-Doebner-Von Miller synthesis.....	4
1.2.2 Combes-Conrad-Limpae synthesis	8
1.2.3 Friedländer-Pfitzinger synthesis	9
1.2.4 Camps synthesis.....	10
1.2.5 Niementowski synthesis.....	11
1.2.6 Gould-Jacobs synthesis.....	11
1.2.7 Electrocyclic synthesis.....	12
1.3 Ethoxyquin (EMQ)	13
1.3.1 Introduction of EMQ.....	13
1.3.2 Application of EMQ.....	15
1.3.3 Present situation of EMQ.....	17
1.3.4 Synthesis of EMQ	19
1.4 Research importances and contents.....	21
1.4.1 Research importances	21
1.4.2 Research contents.....	21
Chapter 2 Synthesis process exploration of EMQ	23
2.1 Research on synthetic method of EMQ	23

2.1.1 Synthetic route	23
2.1.2 Reaction mechanism	24
2.2 Experimental section	25
2.2.1 Reagents and apparatus	25
2.2.2 Experimental devices	26
2.2.3 Experimental steps	27
2.3 Results and discussion	27
2.3.1 Synthesis of EMQ catalyzed by iodide	28
2.3.2 Synthesis of EMQ catalyzed by PTSA	31
2.3.3 Synthesis of EMQ catalyzed by PTSA/iodide	34
2.4 Recovery of catalyst	38
2.5 Comparisons of synthesis process	40
2.6 Determination of production	41
2.6.1 TLC	41
2.6.2 NMR	42
2.6.3 IR.....	43
2.6.4 GC	44
2.7 Summaries	48
Chapter 3 Synthesis process optimization of EMQ catalyzed by PTSA	50
3.1 Optimization objectives.....	50
3.2 Experimental section	51
3.2.1 Reagents and apparatus	51
3.2.2 Experimental devices	52
3.2.3 Experimental steps	53
3.3 Results and discussion	53

3.3.1 Effect of reaction time on the reaction.....	53
3.3.2 Effect of reaction temperature on the reaction.....	54
3.3.3 Effect of raw material ratios on the reaction.....	55
3.3.4 Effect of catalyst amount on the reaction	55
3.3.5 Effect of solvent dosage on the reaction	56
3.4 Recovery of <i>p</i>-phenetidine.....	57
3.4.1 Recovery process exploration of <i>p</i> -phenetidine.....	57
3.4.2 Recovery process results of <i>p</i> -phenetidine	60
3.5 Content analysis of production.....	61
3.6 Summaries	66
Chapter 4 Engineering calculation of synthesis process of EMQ	
.....	68
4.1 Technical process discussions.....	68
4.1.1 Raw materials storage unit.....	68
4.1.2 Reaction unit	68
4.1.3 Aftertreatment and purification unit.....	69
4.1.4 Waste treatment unit.....	69
4.2 Material balance calculation of each process.....	69
4.2.1 Reaction process	70
4.2.2 Aftertreatment and purification process.....	72
4.3 Energy Balance Calculation.....	77
4.3.1 Heat load of reaction kettle	82
4.3.2 Heat load of condenser of reaction kettle	83
4.3.3 Heat load of rectifying still	83
4.3.4 Heat load of condenser of distillation column	84
4.4 Process calculation and structure design of major equipments	

.....	85
4.4.1 Reaction kettle	85
4.4.2 Condenser of reaction kettle	88
4.4.3 Recovery kettle	89
4.4.4 Rectifying still.....	90
4.4.5 Distillation column.....	92
4.4.6 Condenser of distillation column	92
4.5 Utilities calculation	95
4.5.1 Circulating water dosage caculation	95
4.5.2 0.8 MPa steam dosage caculation	95
4.5.3 Heavy oil dosage caculation	95
4.6 Environmental Standard,Packaging and Storage	96
4.6.1 Protection and safety of process in industry	96
4.6.2 Environmental standard	96
4.6.3 Three industrial wastes	96
4.6.4 Security	96
4.6.5 Storage,packaging and transport	98
4.7 Cost Estimating.....	99
Chapter 5 Conclusions	102
References.....	103
List of publications	111
Acknowledgements	112

第一章 绪论

饲料、橡胶、食品等行业常常会因为氧化而导致商品质量受损，可通过真空脱气、充惰性气体、加热灭菌、低温贮存和加入抗氧化剂等方法抑制、阻止或延缓氧化现象^[1-3]。其中，通过添加抗氧化剂防止或延缓氧化分解是最为便捷的，该方法不需要增加额外设备和改变原有生产工艺，便于产业化。目前抗氧化剂行业迅速发展，有关抗氧化剂的开发和研究已成为近年来生物、医药、食品、饲料等行业的研究热点。其中，EMQ 由于具有良好的抗氧化性能和市场盈利能力而备受人们的广泛关注^[4]。

1.1 抗氧化剂

1.1.1 抗氧化剂的简介

美国食品药品监督管理局（FDA）将抗氧化剂定义为能够有效延滞因氧化而引起的劣变、酸败或变色的物质^[5]。人类很早就开始使用抗氧化剂了，日常生活中一些香料和树脂都能起到抗氧化的作用^[6,7]。1898 年，S.L. Bigelow 等人发现亚硫酸钠可用于保护易氧化材料^[8]，并最早提出了“Antioxidant”的概念。此后抗氧化剂行业发展迅速，并广泛应用于材料加工、食品防腐和饲料抗氧化等领域，尤其能够有效延缓油脂及富脂物质的氧化酸败。

1.1.2 抗氧化剂的分类

抗氧化剂通常按其来源进行分类^[9]，可分为人工合成抗氧化剂和天然抗氧化剂。除此外，还可按照其结构（黄酮类、维生素类、含氮化合物和蛋白质等）、溶解性（油溶性、水溶性和兼容性）、作用方式（自由基吸收剂、金属离子螯合剂、氧清除剂、过氧化物分解剂、酶抗氧化剂、紫外线吸收剂结构以及单线态氧淬灭剂等）与作用部位（预防性抗氧化剂和锻炼性抗氧化剂）等。

常见的天然抗氧化剂有前花青素、茶多酚、香辛料提取物、维生素以及天然黄酮类等。该类抗氧化剂安全无毒，无副作用，但价格较为昂贵，热稳定性差，大面积推广使用存在较大困难^[10]。常见的合成抗氧化剂有丁基对羟基茴香醚（BHA）、没食子酸丙酯（PG）、2,6-二叔丁基甲苯（BHT）、乙氧基喹啉（EMQ）

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库