



青江市化工研究所編

龍尼制麻油

燃料化学工业出版社

蓖麻油制尼龙

清江市化工研究所 编

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

本书内容包括：由蓖麻油为原料制尼龙9、尼龙11、尼龙810、尼龙1010等各种尼龙原料的生产过程，原料、中间控制及成品的分析，生产过程中常见的异常情况及处理方法，生产安全防护知识等，同时还简单介绍了各种尼龙制品的性能、应用及技术经济指标。书中仅一般地讲些理论，而以介绍生产过程为主。可供有关生产单位的工人及技术人员阅读。

蓖 麻 油 制 尼 龙

(只限国内发行)

清江市化工研究所 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安门外和平北路16号)

北京印刷八厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $4^{11/16}$

字数 101 千字 印数 1—9,400

1973年9月第1版 1973年9月第1次印刷

* * *

书号15063·内549 (化-118) 定价 0.33 元

目 录

前言	1
第一章 蓖麻油碱裂制癸二酸	5
第一节 蓖麻油酸的制取	5
第二节 蓖麻油酸碱裂制癸二酸	10
第三节 癸二酸生产的异常情况及其处理方法	15
第四节 副产品的利用	16
第五节 癸二酸原料、中间控制及成品分析	26
第二章 癸二酸制尼龙 9	39
第一节 癸二酸单酰胺的制取	39
第二节 9-氨基壬酸的制取	43
第三节 9-氨基壬酸的聚合	49
第四节 尼龙 9 生产中异常情况及其处理	52
第五节 尼龙 9 的中间控制及成品分析	53
第三章 癸二酸制尼龙 810	58
第一节 癸二酸双酰胺的制取	58
第二节 辛二胺的制取	60
第三节 尼龙 810 盐的制取	66
第四节 尼龙 810 盐的聚合	68
第五节 尼龙 810 的中间控制和成品分析	69
第四章 癸二酸制尼龙 1010	73
第一节 癸二腈的制取	73
第二节 癸二胺的制取	76
第三节 尼龙 1010 盐的制取	80
第四节 尼龙 1010 盐的聚合	82
第五节 尼龙 1010 生产中的异常情况及其处理	84

第六节	尼龙1010中间控制和成品分析	85
第五章	蓖麻油制尼龙11	89
第一节	蓖麻油的酯化	89
第二节	十一烯酸甲酯的制取	93
第三节	十一烯酸的制取	97
第四节	溴代十一酸的制取	100
第五节	11-氨基十一酸的制取	104
第六节	11-氨基十一酸的聚合	108
第七节	尼龙11生产中的异常情况处理	109
第八节	尼龙11原料、中间控制、成品分析	110
第六章	尼龙9、11、810、1010的性能、应用及 经济技术指标	114
第一节	尼龙9、11、810、1010的性能	114
第二节	尼龙9、11、810、1010的应用	115
第三节	尼龙的经济技术指标	129
第七章	安全防护知识	130
第一节	联苯一二苯醚的安全使用常识	130
第二节	中毒的防护及急救	133
第三节	高压操作须知	139
第四节	火灾、触电、机械损伤的防护	139
附录		141

前 言

蓖麻油是化学工业上的一种重要原料。我国化工战线上广大工人、革命技术人员根据伟大领袖毛主席“综合利用大有文章可做”的伟大教导，充分利用蓖麻油的特点，生产了多种化工产品，用途十分广泛。

蓖麻油可以直接用来做润滑油。由于具有凝固点低（约 0°F ）的特点，可以作为飞机引擎的润滑油。它还可以用做电气绝缘用油和医用泻药等。

蓖麻油经磺化即成土耳其红油，在纺织工业上作为印染助剂、表面活性剂，农药上为乳化剂。

蓖麻油氢化即成优质高温人造蜡，可用作润滑蜡、磨光剂、制药、油墨、保护性涂料。

蓖麻油脱水后即成优良的干性油，是快干和防水清漆、磁漆中的桐油代用品，也可用在油布、油毡、皮革、油墨中。

蓖麻油最主要的用途是经过碱裂制得重要的有机化工原料——癸二酸，利用癸二酸进而生产尼龙9、尼龙11、尼龙810、尼龙1010等优良的工程塑料。

随着我国社会主义建设的飞跃发展，对钢铜等金属材料的需要量越来越大，因此必须大搞节约代用的群众运动，积极寻找新的代用材料。尼龙因其具有比重小、良好的化学稳定性、很好的耐磨减磨和自润滑性、相当高的比强度、优越的电气绝缘性和突出的成型工艺性和可以回收再用等优点，是一种十分理想的代用材料。一吨尼龙能代替六吨不锈钢

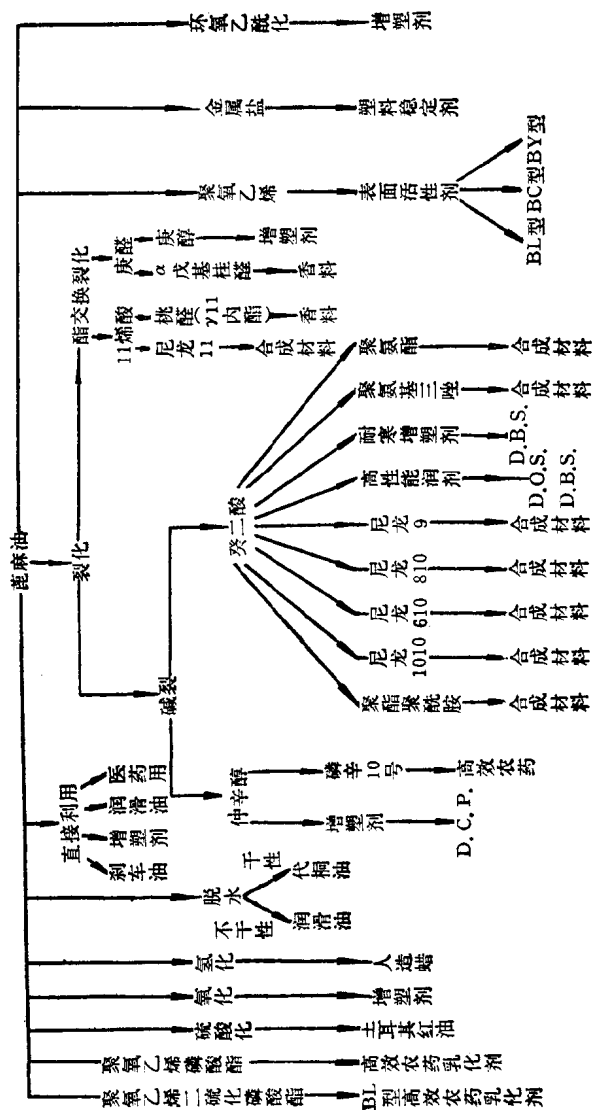


图 1 蓖麻油的综合利用

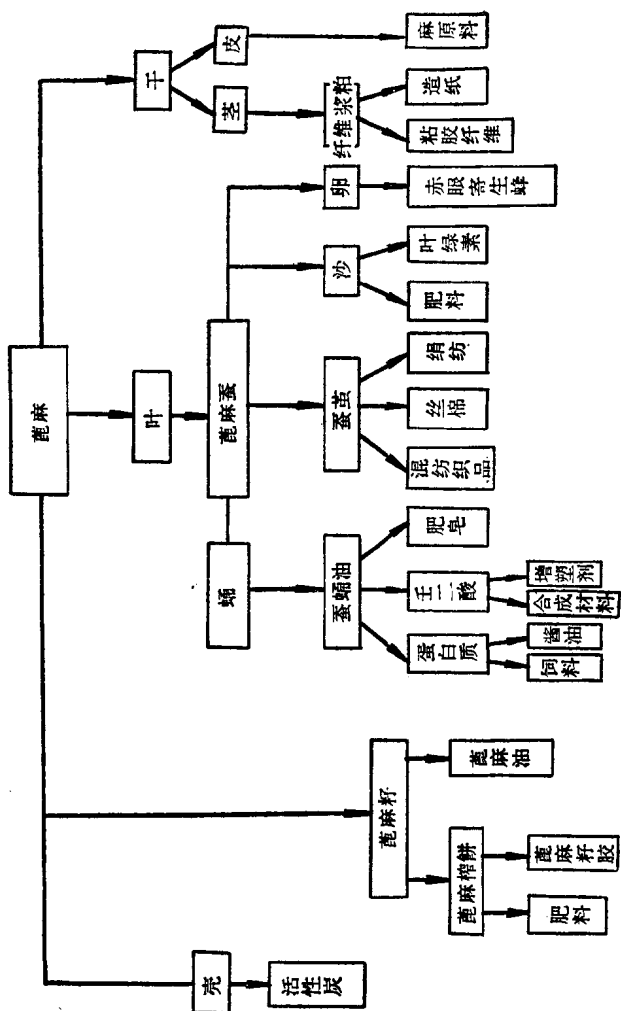


图 2 蓖麻的综合利用

或七到八吨铜。随着广泛应用工程塑料的群众运动在我国各条战线上蓬勃展开，尼龙在国民经济和国防的各个部门，发挥着越来越显著的作用。

由于蓖麻油具有如此重要的用途，蓖麻油作为化工原料的需要量亦日益增加。不抓原料，便是搞无米之炊。我们必须更广泛、普遍地种植蓖麻，以增加原料来源。

蓖麻是一种重要的经济作物，它能生长在全国各地。生存力很强，对种植条件要求不高，甚至在盐碱地上也能很好的生长。可以利用盐碱地、零星地、十边地种植。而且种后基本上不需管理。因此种植蓖麻既不跟粮棉争土地，又不跟粮棉争劳力。蓖麻的壳、籽、叶、杆都能利用。每种植一亩蓖麻可收蓖麻籽100—200斤，可榨油40—90斤，得40—80斤榨饼。在一亩蓖麻地里可采集一千斤蓖麻叶，供养2万条蓖麻蚕。蓖麻杆的皮含有强韧的纤维，剥去皮层的纤维是很好的干麻，每亩能收200—300斤。蓖麻浑身都是宝，是一种应该广泛种植的经济作物。

本书主要介绍利用蓖麻油作原料，制取一些尼龙产品，所需设备简单，工艺路线较短，操作便利，因而具有投资省，上马快，便于遍地开花的特点。在蓖麻油丰富，基本化工原料较全的地区都能生产这些尼龙产品。

由于我们对马克思列宁主义和毛主席著作学习得不够，各方面资料收集得也不够全面，因此本书中难免存在不少错误缺点，希望同志们不吝予以指正。

在编写过程中，我们得到了上海、天津、济南、苏州、连云港等地有关单位的大力支持，在此特表感谢。

编者

一九七二年十二月

第一章 蓖麻油碱裂制癸二酸

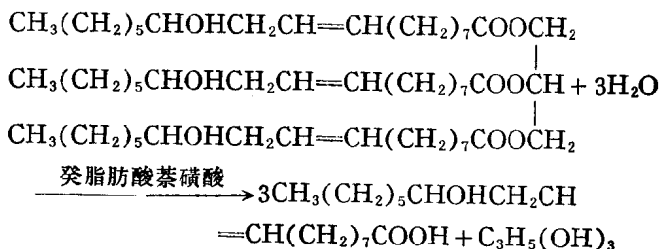
第一节 蓖麻油酸的制取

一、原 理

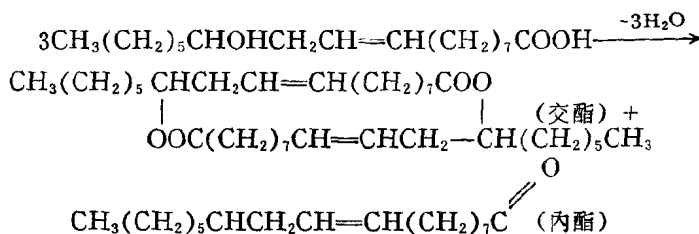
制取蓖麻油酸目前一般采用两种方法：常压水解法和皂化酸化法。下面分别谈一下这两种方法的原理。

1. 常压水解法

常压水解法是利用水解剂使蓖麻油进行水解，生成蓖麻油酸和甘油的一种方法。反应方程式如下：

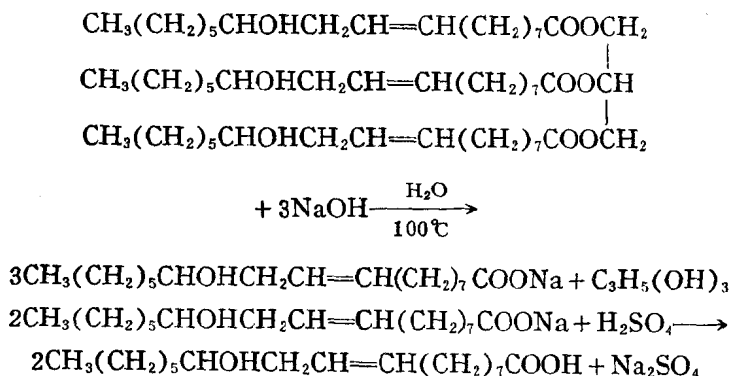


油脂分解为脂肪酸和甘油的必要条件是和水接触，导入氢或氢氧根离子。水解剂癸脂肪酸萘磺酸起着促进油水乳化，增加水在油中的溶解度，使水解反应不但在两相接触表面进行，而且也在均匀的油相中进行，因而使水解速度大大加快。在水解过程中，约40%的蓖麻油酸脱水生成交酯和内酯，但以交酯为主，因而油酸的酸值较皂化酸化法的油酸低，在裂化反应时交酯内酯又水解而成蓖麻油酸，所以对裂解得率没有影响。



2. 皂化酸化法

蓖麻油在加碱加热的条件下进行水解，生成的脂肪酸立即和碱生成钠皂，因而反应进行十分迅速和顺利。生成的钠皂用硫酸酸化后，蓖麻油酸立即浮于上层。用此法生产油酸虽然得率较常压水解法高，但缺点是需消耗大量的酸和碱，而且所得的甘油水中含有大量的硫酸钠，精制亦较困难。反应方程式如下：



二、制取蓖麻油酸的原料

蓖麻油 外观淡黄色透明油状液体。

乙酰值：143—156 折光率：1.477—1.474

比重：0.952—0.964 皂化值：176—187

碘 值: 80—90

酸 值: 10以下

氢氧化钠 液体, 含量 30% 以上, Na_2CO_3 含量愈少愈好;

硫酸 工业用, 含量 92.5—98%;

癸脂肪酸 系蓖麻油酸碱裂的下脚癸脂经酸洗、蒸馏而得;

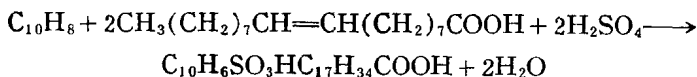
精萘 工业用。

三、制取蓖麻油酸的生产流程和操作

1. 常压水解法

水解剂的制取

反应方程式如下:



配料比	癸脂肪酸	1
	精 萘	0.25
	硫 酸	1.80

生产流程 (见图 3)

生产过程

将已预热至 50℃ 左右的癸脂肪酸从高位槽放入搪瓷磺化反应锅中, 然后从磺化锅的手孔里倒入精萘, 关闭手孔, 开搅拌和夹套冷却水。将浓硫酸从高位槽加入磺化锅, 从视镜中观察硫酸的加入速度。开始 1/3 量的硫酸以较快速度加入, 余下的 2/3 硫酸以细线状徐徐加入。因为磺酸根在 80℃ 以上的温度下要被破坏, 所以反应温度应控制在 80℃ 以下。待酸投完后继续搅拌半小时, 反应完毕。整个反应时间约为 3 小时左右。最后将癸脂肪酸萘磺酸用压缩空气压入水解剂萘磺酸

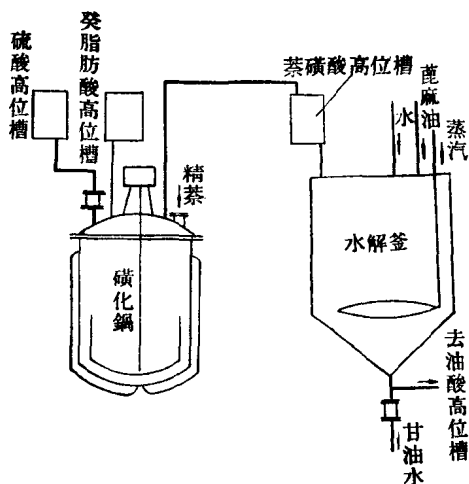


图 3 癸脂肪酸萘磺酸生产流程图

高位槽内待用。

蓖麻油的水解

配料比	蓖麻油	1
	水	1
	水解剂	0.05

生产过程（见图 3）

将蓖麻油经计量后用泵打入水解釜内，然后从水解剂萘磺酸高位槽按配比放入癸脂肪酸萘磺酸。开直接蒸汽加热搅拌，同时加入水。待料液被直接蒸汽加热到沸腾后保持沸腾 8—10 小时，水解完成，关闭蒸汽，静置分层 6 小时，把下层甘油水分出。蓖麻油酸用泵打到高位槽中供碱裂用。

2. 皂化酸化法

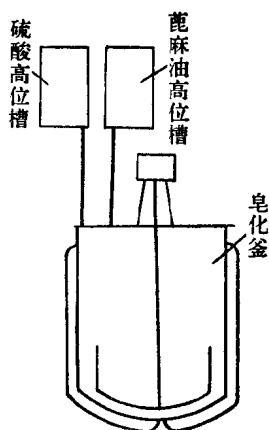
配料比	蓖麻油	1
-----	-----	---

液 碱	0.45
浓硫酸	0.23
水	1

生产流程(见图 4)

生产过程

皂化 将计量的液碱用泵打入搪瓷水解锅中，然后再打一些水清洗一下碱管，不足量的水从水龙头加入。开夹套蒸汽，料液温度到80℃时开启搅拌，将计量的蓖麻油从高位槽加入皂化釜中，加完蓖麻油后，皂化反应在90—100℃温度下维持2—3小时。在皂化时操作应十分注意，防止料液溢出。然后停止搅拌，保温



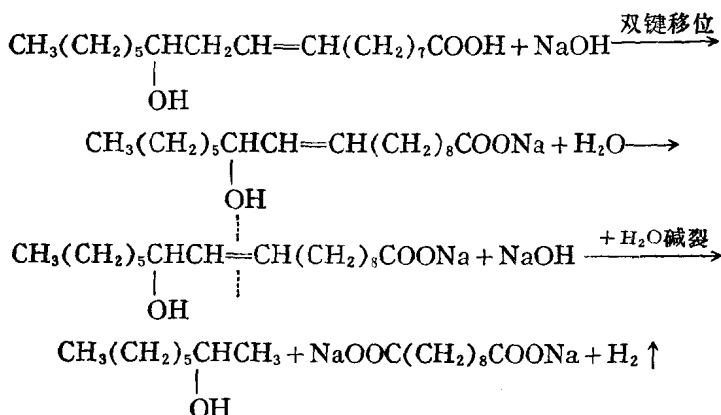
(温度80℃)取样分析酸值，酸值达 170 以上即为皂化终点。

酸化 开冷却水，待皂液冷却到50—60℃时开启搅拌，由硫酸高位槽加入已将计量的浓硫酸稀释至50%的稀硫酸进行酸化，酸加完后测得 pH=3—5 时酸化结束。停止搅拌，冷却静置 4 小时后分去下层甘油水。加入油酸体积50%的水加热至沸，冷却分层，放出洗涤水，蓖麻油酸打入高位槽供碱裂用。

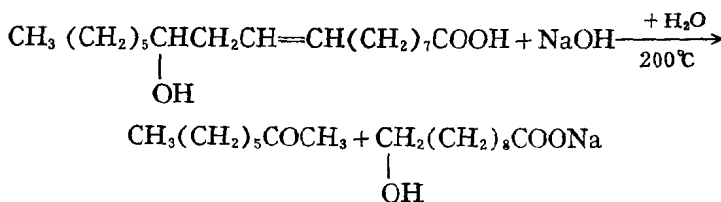
第二节 蓖麻油酸碱裂制癸二酸

一、原 理

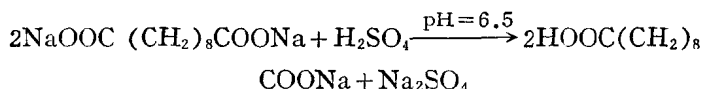
碱裂 蓖麻油酸在碱性情况下，甲酚作为稀释剂，在高温（260—280℃）条件下，双键发生移位，自9、10位移到10、11位，随后碱裂成癸二酸双钠盐、辛醇-2和氢气，第10位的碳原子进行氧化反应，前段第8位上的碳原子进行还原反应，水在碱裂中参加反应。反应方程式如下：



如果在200℃左右进行碱裂时，则裂解产物为10-羟基癸酸钠盐和辛酮-2。

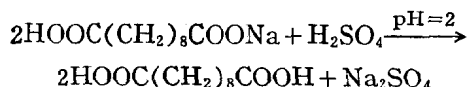


中和 裂解物加入硫酸中和到中性时，癸二酸双钠盐（包括少数形成的单钠盐）溶解于中性液中，而脂肪酸及低碳酸钠盐成脂肪酸和低碳酸与未裂解的蓖麻油酸一起从中和液中浮出分离之。甲酚钠成甲酚部分溶于中和液，部分在浮出的癸脂中。



脱色结晶 中和液加入活性炭煮沸脱色后，溶于中和液中的部分甲酚气化挥发，余下的甲酚、少量的碳化物、色素、机械杂质、微量的脂肪酸及金属皂均被活性炭吸附，从中和液中分离出。

脱色液加入硫酸后，癸二酸单钠盐生成癸二酸。反应式如下：



在酸液至 pH=2、温度在 35℃ 时，癸二酸在母液中全部结晶析出。

癸二酸在 100 毫升水中的溶解度

0℃	50℃	65℃	100℃
0.004克	0.22克	0.42克	2克

二、碱裂制癸二酸的原料

蓖麻油酸 水解而得 水份 < 2%；
 氢氧化钠 固体 含量 98% 以上；
 液体 含量 30% 以上 Na_2CO_3 含量愈低愈好；

甲酚 混合工业甲酚 馏程190—205℃；

硫酸 工业 含量98%以上；

活性炭 pH=4.4—7.5 水份<10%。

三、碱裂制癸二酸的生产流程和操作

生产流程(见图5)

生产过程

碱裂

配料比 蓖麻油酸 1

氢氧化钠(100%) 0.5

甲酚 0.0825

先将液碱事先浓缩到含量45%，或将固碱用蒸汽溶化成含量60%的液碱，然后将反应所需碱量的1/3压入裂化釜，电感应加热升温，将蓖麻油酸和2/3量的碱分别打入高位槽预热至110℃等候投料。裂化釜温度到220℃时加入甲酚。料液温度升到280℃时，关闭放空阀，开启辛醇出口阀和搅拌，开始投料。调节油酸和液碱的流速比为2:3，如果液碱比油酸先投完应继续投热水进行油水投料。裂解温度控制在260—280℃之间，温度超过280℃时不必停止加热仍可投料，并加快投碱量以降低温度，温度低于260℃时应停止投料。投料完毕后，保温投热水15分钟以使反应完全和充分带出辛醇。最后关闭辛醇出口阀，开启出料阀，关闭搅拌，放入热水溶解裂化物，稍启搅拌使料液自行冲溢至中和釜。冲溢结束后用压缩空气将裂化釜中的残余料液全部压入中和釜。同时待辛醇接受器里的料液分层后把下层的水份分去，放出辛醇-2。

中和 进入中和釜之裂解物料若升沫冒锅时，加稀硫酸将泡沫压下，待裂解物料全部进入中和釜后继续加水，使稀