

韩长日 宋小平 主编



PRODUCTION METHOD
FOR LITTLE COMMODITY
OF CHEMICAL

化工小商品生产法
(第十七集)

化工小商品生产法 (第十七集)

主 编：韩长日 宋小平

编写者：韩长日 宋小平

陈传锋 王仁章

张胜民 吴锦泽

罗四清 陶 涛

李厚新 万其进

余新武 张 灏

范炳基 吴莉宇

湖南科学技术出版社

化工小商品生产法 (第17集)

主 编：韩长日 宋小平

责任编辑：罗盛祖 陈一心

出版发行：湖南科学技术出版社

社 址：长沙市展览馆11号

印 刷：常德滨湖印刷厂

(印装质量问题请洽本厂)

经 销：湖南省新华书店

厂 址：常德市临江路

邮 码：415000

出版日期：1996年8月第1版第1次

开 本：787 × 1092毫米 1/32

印 张：23.25

字 数：533,000

印 数：1—3100

征订期号：地科171—25

ISBN 7-5357-1688-1 / TQ·38

定 价：29.00 元

(版权所有·翻印必究)

前 言

本集分别详细介绍了三十烷醇、有机异氰酸酯、合成不饱和聚酯、合成聚合乳液、38种高分子材料、白油、凡士林、鞋油、明胶、微胶囊、油脂化工产品、催化剂及24种无机化工产品的制造技术及生产工艺。对每个产品的物化性能、用途、生产原理、主要原料、质量标准(质量检验)等作了较为详尽的阐述。本集是在广泛搜集国内外化工技术资料的基础上精编而成的,许多资料来自于生产第一线,具有内容丰富、新颖、实用等特点。本集不仅可为从事中小型化工生产的单位和技术人员开发研制产品提供实用的技术资料,而且对于应用化学、精细化工专业的大中专师生也具有重要的参考价值。

本集在撰写中引鉴了大量中外参考资料,书末列出了主要的参考书目,作者在此向各文献的作者表示衷心感谢。本集在编写过程中,得到了有关院校、工厂、科研院所的大力支持,在此,一并表示衷心的感谢!

编 者

一九九四年一月

目 录

第一章 三十烷醇	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 三十烷醇的化学性质	(2)
1.3 三十烷醇的毒性	(3)
1.4 制备三十烷醇的天然原料	(4)
1.5 三十烷醇的制法	(12)
1.6 三十烷醇的检测方法	(22)
1.7 三十烷醇的剂型	(24)
1.8 施用三十烷醇增产的原因	(26)
第二章 有机异氰酸酯	(29)
2.1 概述	(29)
2.2 有机异氰酸酯的制备方法	(37)
2.3 伯胺-光气化工艺	(38)
2.4 重要的有机异氰酸酯的制备	(51)
2.5 有机异氰酸酯的安全措施	(69)
第三章 合成不饱和聚酯	(73)
3.1 制造不饱和聚酯的主要原料	(73)
3.2 投料配方及配方设计	(86)
3.3 不饱和聚酯的生产设备	(97)
3.4 生产工艺	(106)
3.5 质量控制	(113)
3.6 不饱和聚酯的应用	(125)
第四章 合成聚合物乳液	(144)

4.1	乳液聚合中的乳化剂	(144)
4.2	引发剂	(150)
4.3	单体及乳液聚合物配方	(156)
4.4	调节剂	(198)
4.5	聚合物乳液的应用实例	(201)
第五章 高分子材料		(238)
5.1	甲基丙烯酸甲酯的铸板聚合	(238)
5.2	苯乙烯的乳液聚合	(240)
5.3	乙酸乙烯酯的分散聚合	(243)
5.4	丙烯酰胺的负离子聚合	(245)
5.5	尼龙 66 与尼龙 6 的制备	(247)
5.6	双酚 A 型环氧树脂	(251)
5.7	聚氨酯泡沫塑料的制备	(255)
5.8	聚醚氨酯的接枝共聚合	(259)
5.9	双异丁烯-马来酸二钠共聚物	(262)
5.10	酚醛层压树脂	(264)
5.11	二环氧丙基醚树脂	(265)
5.12	脂环族环氧树脂	(266)
5.13	高聚丙烯腈铸塑片	(269)
5.14	不饱和聚酯与烯酸酯的共聚物	(270)
5.15	聚酯-氨基甲酸酯	(271)
5.16	聚甲基丙烯酸酯塑料	(271)
5.17	MMA 共聚物	(272)
5.18	交联大孔球	(273)
5.19	聚苯乙烯塑料	(274)
5.20	可发性聚苯乙烯球	(275)
5.21	苯乙烯-丙烯腈共聚物	(276)
5.22	甲基丙烯酸系水溶性聚合物	(277)
5.23	聚酰胺酸	(278)

5.24	固体聚亚酰胺	(279)
5.25	苯乙烯与聚丁二烯的接枝共聚物	(279)
5.26	ABS 的乳液共聚物	(280)
5.27	丙烯酸酯的接枝共聚物	(281)
5.28	离子交联型抗冲击塑料	(282)
5.29	耐候性高冲击塑料	(282)
5.30	透明性接枝共聚物	(283)
5.31	高邻位线型酚醛树脂	(283)
5.32	脲醛模塑料树脂	(284)
5.33	三聚氰胺-甲醛树脂	(285)
5.34	间苯二酚-甲醛树脂	(286)
5.35	三聚氰胺树脂	(287)
5.36	二甲氧基脲醛树脂	(287)
5.37	苯并胍胺树脂	(288)
5.38	丁基化的脲醛树脂	(289)
第六章 白油和凡士林		(291)
6.1	白油	(291)
6.2	凡士林	(314)
6.3	三废处理及利用	(335)
第七章 鞋油的制造技术		(341)
7.1	概述	(341)
7.2	主要原料	(343)
7.3	溶剂型皮鞋油的制造	(356)
7.4	乳剂型皮鞋油的生产方法	(359)
7.5	自亮型液体皮鞋油的制造	(362)
第八章 明胶的制造技术		(366)
8.1	概述	(366)
8.2	制造明胶的原料	(370)
8.3	明胶的制造技术	(375)

8.4	照相明胶的生产	(406)
8.5	明胶的质量指标与检验	(414)
第九章 微胶囊的制造技术		(434)
9.1	概论	(434)
9.2	微胶囊的界面聚合法	(438)
9.3	微胶囊的原位聚合法	(443)
9.4	锐孔-凝固浴法	(446)
9.5	水相分离法制备微胶囊	(448)
9.6	油相分离法制备微胶囊	(456)
9.7	干燥浴法制备微胶囊	(462)
9.8	微胶囊化的熔化分散法与冷凝法	(469)
9.9	囊心交换法	(475)
9.10	微胶囊制备中的粉末床法	(479)
9.11	喷雾干燥法微胶囊化	(484)
第十章 油脂化工产品		(490)
10.1	油脂的成分与性质	(490)
10.2	脂肪酸的制备	(497)
10.3	酸化水解法制脂肪酸	(500)
10.4	硬脂酸的分离	(505)
10.5	脂肪醇的制造	(509)
10.6	脂肪醇磷酸酯	(513)
10.7	聚氧乙烯醚	(515)
10.8	硬脂酸单甘油酯	(518)
10.9	脂肪醇硫酸酯	(521)
10.10	油脂制皂	(523)
10.11	制皂液回收甘油	(538)
10.12	大豆油的综合利用	(547)
10.13	蓖麻油的深加工	(557)
第十一章 催化剂的制造		(569)

11.1	合成气制备用催化剂	(569)
11.2	甲醇合成催化剂	(578)
11.3	加氢反应催化剂	(581)
11.4	氨合成催化剂	(585)
11.5	氨氧化反应催化剂	(586)
11.6	石油加工催化剂	(587)
11.7	氧化反应催化剂	(595)
11.8	氧氯化反应催化剂	(599)
11.9	钯催化剂	(600)
11.10	脱水反应催化剂	(604)
11.11	脱氢反应催化剂	(606)
11.12	聚合反应催化剂	(609)
11.13	汽车尾气催化剂	(611)
第十二章 无机化工产品		(615)
12.1	红磷	(615)
12.2	溴	(620)
12.3	碘	(626)
12.4	二氧化钛	(630)
12.5	高锰酸钾	(639)
12.6	氰化钠	(645)
12.7	二水氯化钙	(653)
12.8	无水氯化铝	(657)
12.9	氯酸钠	(663)
12.10	氯化钡	(671)
12.11	氯化钾	(675)
12.12	氯酸钾	(682)
12.13	亚硝酸钠	(690)
12.14	硝酸钠	(693)
12.15	硝酸铵	(698)

12.16	氯酸钙		(703)
12.17	氯酸镁		(706)
12.18	氯酸钡		(708)
12.19	氯酸银		(710)
12.20	次氯酸锂		(712)
12.21	次氯酸镁		(714)
12.22	亚氯酸钠		(715)
12.23	高氯酸钠		(723)
12.24	高氯酸钾		(729)

参考文献

第一章 三十烷醇

1.1 概 述

三十烷醇的纯品是白色鳞片状晶体，熔点是 86.5°C ，用苯重结晶，熔点可达 $85\sim 86^{\circ}\text{C}$ ，几乎不溶于水（在室温时，水中溶解度约为 10ppm ），难溶于冷的乙醇、苯，可溶于乙醚、氯仿、二氯甲烷及热苯中。三十烷醇的密度 (d_4^{25}) 0.777 。

1933 年人们已经提取了三十烷醇，但由于不知道它的重要用途，以致几十年来很少研究。近年来，才发现它是一种具有很强生理活性的新型植物激素，能促进多种作物的增产，具有用量少，作用大，无毒无公害的优点，因而引起了人们广泛的兴趣和重视，是目前较为理想的一种天然植物激素。

三十烷醇除主要用作植物激素外，尚可用作高级化妆品和增塑剂。最近有些人拿来喂家畜家禽也有一定的作用。

医学家们发现，它在改善人的心脏机能，增强人体的耐力等方面，也具有特殊的生理作用。医学上用它及二十八烷醇的混合物做了许多有趣的动物和人体试验。如用一定浓度的这种化合物喂养鼠类约 20 天，进行耐缺氧试验，平均生存时间比未服用这种化合物的鼠类延长 31.6% ；又如对人的跑步速度改善试验，结果表明，服药 8 周后，进行 600 米跑步，平均所需时间比未服药前，缩短了 1.27% 。关于三十烷醇对人体的作用机

理，尚未完全弄清楚。但不少生化及生理学家认为，可能是三十烷醇参加了人体能量代谢作用。在缺氧时，加速三羧酸的循环，促进体内乳酸迁移。

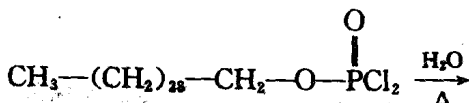
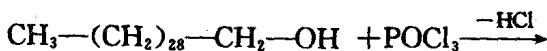
三十烷醇是一种高级脂肪醇，由于碳链较长，有很多异构体。就其羟基而言，由于位置的不同，而出现位置异构现象，例如三十烷醇-1、三十烷醇-2、三十烷醇-3……直至三十烷醇-15、等等，多种直链碳醇。就其碳架而言，三十烷醇由于其碳骼的改变，也可能出现多种带支链的碳骼异构现象。由于以上两种原因，所以三十烷醇的异构体多种多样。但是作为植物生长刺激剂的三十烷醇指的是直链的三十烷醇-1，或称三十伯碳醇。其分子式为： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ，只有它对农作物的生长和发育才有特殊的调节和控制作用，这就是三十烷醇作用的专一性表现。

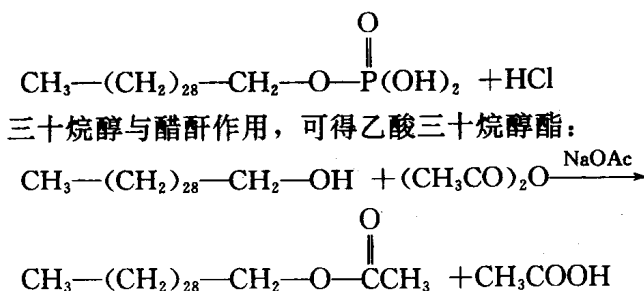
1.2 三十烷醇的化学性质

三十烷醇对光、空气、热及碱均稳定。与浓硫酸（或磺酰氯）反应，则得到三十烷醇硫酸酯：



三十烷醇与三氯氧磷（ POCl_3 ）作用，然后水解，可得酸性磷酸酯：





三十烷醇具有伯醇的性质，可被氧化生成三十碳酸（熔点 93.1~93.7℃）；与金属钠作用，得到三十烷醇钠；再与氯乙酸钠反应，可得到羧甲基衍生物。三十烷醇与氢卤酸作用，可生成相应的卤代烷。

三十烷醇在一定条件下与环糊精作用，生成环糊精三十烷醇包结物，可大大地提高三十烷醇的水溶性，为充分发挥三十烷醇的生理活性，更有效地使用三十烷醇开辟了新的途径。

1.3 三十烷醇的毒性

在日常生活中，人们常常接触和食用三十烷醇的动植物。例如，含有游离三十烷醇约 80ppm 的蜂蜡自古以来就被用作药物，中外药典均收载；治疗皮肤皴裂的尿素软膏处方中就含有蜂蜡 4%。

短链碳醇如己醇等，对兔眼有剧烈刺激作用。随着碳链的增长，刺激作用减缓。十二碳醇对兔眼刺激已缓和，十六碳醇、十八碳醇则已较微。十六碳以上饱和脂肪醇对人皮肤初次刺激为零。在化妆用乳霜及软膏等日用工业品中，十六碳醇，十八碳醇在中外各国几十年来一直使用。近年用含有三十烷醇在内的二十碳以上特长链脂肪醇制作的高级化妆品更受欢迎。未反

映有刺激等副作用。

六个碳原子以上高级醇的毒性随碳数增多而下降。 C_{12} 以上各醇急性口服半数致死量 LD_{50} 在 20 克/公斤以上。而国际上公认 LD_{50} 达到 15 克/公斤时是实际无毒的。如蔗糖的 LD_{50} 为 14 克/公斤, 近年来一些单位专门进行了三十烷醇毒性试验, 将三十烷醇粉末用羧甲基纤维素钠溶液制成混悬液以 18.5 克/公斤剂量给 10 只 17~20 克的小鼠灌胃, 7 天后均存活, 表明三十烷醇导致受试动物半数致死量远大于 18.5/公斤, 处于很安全的剂量范围内。国外曾对成年天竺鼠以 2% 三十烷醇添食 28 天, 对幼鼠喂药数月, 都反应正常。对人每天口服 150 毫克三十烷醇, 连续两个月, 对心脏和其他部位生理功能均未发现不良反应。

大量事实和实验说明, 作为植物生长调节剂的三十烷醇, 对人和禽畜接触无刺激, 口服无毒。三十烷醇和其它长链脂肪醇一样, 能被生物降解, 不会产生环境污染。三十烷醇对益鸟、益虫无害, 长期使用对生态平衡亦无影响, 对农业生产无副作用。使用三十烷醇是安全无害的。

1.4 制备三十烷醇的天然原料

三十烷醇的资源非常丰富, 广泛存在于自然界。三十烷醇是以高级脂肪酸酯的形式存在于许多植物蜡及一些动物蜡, 甚至褐煤之中。蜂蜡, 卡拉巴蜡、糠蜡、蔗蜡、白蜡等都含有相当多的三十烷醇; 玉米、棉花、白日葵、苜蓿、草莓、茶、竹叶等植物以及我们日常吃的水果、蔬菜也都含有不少的三十烷醇。土壤中也含有不少游离的三十烷醇。甘蔗茎部表面层蜡质物中含有 3.5% 的三十烷醇。在葡萄干表层脂质中, 其 40% 的

游离醇中三十烷醇占 3.3%。在其它不少植物的根、茎、藤、叶、花、果及种子的表层，在一些昆虫的体表和分泌物中，都发现有三十烷醇及其同系物的存在。由此可见，三十烷醇在自然界里是普遍存在的。

1. 蜂蜡

蜡是由工蜂腹部的蜡腺分泌出来的物质，是构成蜂巢的主要成分。蜂蜡有多种，如黄蜂蜡、印度蜂蜡、日本蜂蜡、中国蜂蜡等等。蜂蜡的成分很复杂，常因蜂种，地区气候不同而异。蜂蜡中的三十烷醇是与棕榈酸形成酯的形式存在的。高级脂肪酸和高级脂肪醇类所成的酯（约占蜂蜡的 70%）成为蜂蜡的主要成分，其中主要是棕榈酸三十烷醇酯。此外尚含有十四碳酸至二十六碳酸与二十六烷醇至二十三烷醇所成的酯类。

高级脂肪烃约占 15%，主要为二十七烷烃，二十九烷烃和三十一烷烃等。游离酸约占 14.6%，主要是二十五碳酸，二十七碳酸，二十九碳酸和三十一碳酸等。当然，蜂蜡中，也含有少量游离的高级脂肪醇类和糖类以及色素等。

现将黄蜂蜡的成分列于表 1-1 中。

表 1-1

黄蜂蜡成分表

成 分 名 称	分 子 式	含 量 (%)
1. 蜡酸酯类		71
① 棕榈酸三十烷醇酯	$C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$	23
② 棕榈酸三十二烷醇酯	$C_{16}H_{33}COOC_{32}H_{65}$	2
③ 蜡酸三十烷醇酯	$C_{26}H_{51}COOC_{30}H_{61}$	12
④ 花生油酸三十烷醇酯	$C_{15}H_{29}COOC_{30}H_{61}$	12
⑤ 14-羟基十六碳酸二十六烷醇酯	$C_{15}H_{30}(OH)-COO$ $C_{26}H_{53}$	8-9

续表

成 分 名 称	分 子 式	含 量 (%)
⑥酸性酯类		4—4.5
⑦二酯类		6—6.5
2. 异戊酸胆甾酯		1
3. 色素 (1,3-二羟基黄酮)		0.3
4. 内酯 (W-三烷酸内酯)		0.6
5. 游离醇 (三十四、三十六烷醇)		1—1.2
6. 游离蜡酸		13.5—14.5
①二十七碳酸	$C_{26}H_{53}COOH$	3.8—4.4
②三十碳酸	$C_{29}H_{59}COOH$	2
③三十二碳酸	$C_{31}H_{63}COOH$	1—1.5
④三十三碳酸	$C_{32}H_{65}COOH$	1.3—1.5
⑤十六碳烯-7-酸	$C_6H_{13}CH=CHC_7H_{14}COOH$	1.5
7. 烃类		10.5—13.5
①二十五烷	$C_{25}H_{52}$	0.3
②二十七烷	$C_{27}H_{56}$	0.3
③二十九烷	$C_{29}H_{60}$	1—2
④三十一烷	$C_{31}H_{64}$	8—9
⑤三十碳烯烃	$C_{30}H_{60}$	2.5
8. 水分与矿物质		1—2
9. 糖分		少量

蜂蜡的质量与皂化值, 酸值有很大关系, 而蜂蜡与其它蜡掺合则又直接影响到皂化值和酸值的变化, 结果见表 1-2。

表 1-2

蜂蜡掺合后皂化值的变化

掺合成分	皂化值	备 注
纯蜂蜡	87.01	当蜂蜡掺石蜡的量增加，其皂化值减少，加的石蜡越多，皂化值越小。
10%石蜡	76.10	
20%石蜡	70.94	
30%石蜡	49.83	
纯蜂蜡	87.01	蜂蜡掺硬脂酸的量越多，其皂化值越大。
10%硬脂酸	101.77	
20%硬脂酸	120.18	
30%硬脂酸	141.28	
纯蜂蜡	87.01	蜂蜡掺松香越多，其皂化值越大。
10%松香	101.16	
20%松香	262.12	
30%松香	301.98	
纯蜂蜡	87.01	掺牛油量越多，其皂化值越大。
10%牛油	105.09	
20%牛油	112.04	
30%牛油	125.96	
纯蜂蜡	87.01	蜂蜡掺地蜡的量越多，其皂化值就越小。
10%地蜡	83.41	
20%地蜡	69.46	
30%地蜡	44.23	