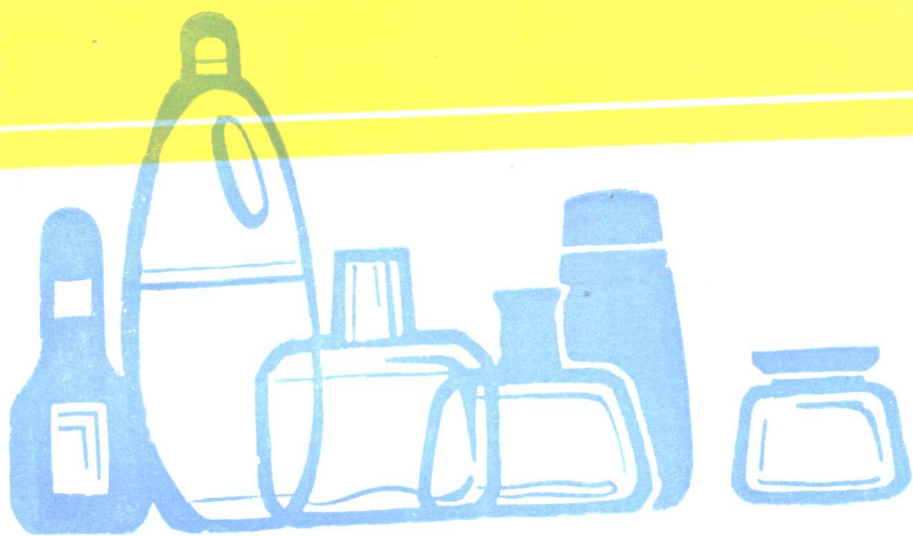


圣恒编著



HUAGONGXIAOSHANGPIN
SHENGCHANFA

化工小商品生产法
(第五集)

7.257

化工小商品生产法 (第五集)

黄圣恒编著

湖南科学技术出版社

内 容 简 介

本集内容包括农药乳化剂、综合利用、涂料及溶剂的生产方法。资料详细、实用可靠，均是作者根据亲身实践体验写成。读者可按自己的条件，选择适合的项目生产。也可作为学生的学习材料，以充实自己化工知识水平。

化工小商品生产法

(第五集)

黄圣恒 编 著

责任编辑：罗盛祖

*

湖南科学技术出版社出版发行

(长沙市展览馆路3号)

湖南省新华书店经销 湖南省新华印刷一厂印刷

*

1990年4月第1版 第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：7.125 字数：159,000

印数：1——20,100

ISBN7—5357—0683—5

TQ·8 定价：2.70 元

地科89—46

前 言

本集内容包括农药656型乳化剂生产、应用和检验方法；利用苯酐渣和混酸酐渣生产196*不饱和树脂；涂料106*、107号及RT-170~177氯偏涂料的生产方法；以及无苯香蕉水、增塑剂厂废活性炭回收；废液废渣提取金属铜等。

656型乳化剂是近年来出现的一种较新型乳化剂。我国土地辽阔，又是一个农业大国，农药乳化剂需要量很大，每年需从国外进口大量乳化剂，因此，发展这种乳化剂生产是十分必要的。该种乳化剂生产，需要一定投资，但是，是乡镇企业所能承受的，而生产出来的产品有销路，经济效益较好，希望投资决策者能加以考虑。

其余几种产品，有的是变废为宝，有的是市场需要量大，产品有销路，生产技术不复杂，我们将其收入本集，也是为了向读者提供实用可靠又能有较好经济效益的生产门路，也希望读者认真阅读，发展产业，收到实效。目前反映具体产品生产方法的书还不太多。因此，这一集也是学校学生具体学习化工技术的好教材，对于从事其它化工生产亦有借鉴作用。

由于编者水平有限，错误之处，请读者指正。

编者

1990年2月22日

目 录

第一篇 656型乳化剂的生产、应用和检验

第一章 概述	(1)
第一节 名词解释	(1)
第二节 我国农药常用乳化剂品种简介	(5)
第二章 656型乳化剂生产过程的反应机理及原材料	(10)
第一节 反应机理	(10)
第二节 原材料性能简介	(15)
第三章 苯乙基苯酚——中间体的制造	(21)
第四章 苯乙基苯基聚氧乙基醚——600 [#] 的制造	(24)
第一节 601 [#] 的生产	(24)
第二节 602 [#] 的生产	(27)
第三节 603 [#] 的生产	(30)
第五章 十二烷基苯磺酸钙——钙盐(500 [#])的制造	(32)
第六章 656型乳化剂的合成	(36)
第一节 656 H 型乳化剂的配制	(36)
第二节 656 L 型乳化剂的配制	(38)
第三节 6502型乳化剂的配制	(40)
第七章 利用 α -甲基苯乙烯生产656型乳化剂	(41)
第一节 α -甲基苯乙烯来源及处理	(41)

第二节	异丙苯基苯乙基苯酚 (中间体) 的合成	(44)
第八章	656型乳化剂在农药中应用实例	(47)
第一节	656 H型乳化剂应用实例	(47)
第二节	656 L型乳化剂应用实例	(50)
第三节	656 H、L型乳化剂混合使用实例	(52)
第四节	6502型乳化剂应用实例	(59)
第九章	原材料、中间体及成品检验方法	(61)
第一节	原材料的检验方法	(61)
第二节	中间体的检验方法	(79)
第三节	600* 的检验方法	(82)
第四节	500* 的检验方法	(87)
第五节	成品的检验方法	(93)
第十章	农乳1656* 乳化剂情况简介	(103)
第十一章	农乳 B S 和 B C 的生产、分析和应用	(107)
第一节	B S 型乳化剂的生产	(107)
第二节	B C 型乳化剂的生产	(112)
第三节	原材料、中间体和成品的检验	(117)
第四节	农乳 B S 和 B C 应用实例	(121)
第十二章	废旧聚苯乙烯塑料裂解制苯乙烯	(127)
附录		
附表一	656型乳化剂主要生产设备一览表	(130)
附表二	656型乳化剂原材料消耗定额及成本表	(132)
附表三	656 L 乳化剂原材料消耗定额及成本表	(133)
附表四	6502型乳化剂原材料消耗定额及成本表	(134)
附表五	农乳 B S、B C 主要生产设备一览表	(135)
附表六	B S—H 型乳化剂成本估算表	(136)
附表七	B S—L 型乳化剂成本估算表	(137)

附表八	B C—H型乳化剂成本估算表	(138)
附表九	B C—L型乳化剂成本估算表	(139)
参考文献		(140)

第二篇 利用苯酐渣和混酸渣生产 196^{*} 不饱和聚酯树脂

第一章	概述	(142)
第二章	原材料简介	(142)
第三章	生产基本原理和工艺流程	(145)
第一节	196 [*] 不饱和聚酯树脂生产基本原理和工 艺流程	(145)
第二节	苯酐渣提取苯酐生产的基本原理和工 艺流程	(146)
第三节	混酸渣提取混酐生产的基本原理和工 艺流程	(148)
第四章	主要生产控制指标及工艺控制技术条件	(149)
第五章	岗位操作法和工艺操作规程	(151)
第一节	196 [*] 不饱和聚酯树脂岗位操作法和工 艺操作规程	(151)
第二节	苯酐渣制苯酐岗位操作法和工艺操作规程	(158)
第三节	混酸渣制混酐岗位操作法和工艺操作规程	(163)
第六章	主要技术经济指标	(166)
第七章	主要生产设备	(171)

第八章	产品包装和贮运·····	(176)
第九章	原材料、中间体和产品的检验方法·····	(176)
第一节	原材料检验方法·····	(176)
第二节	中间体检验方法·····	(180)
第三节	产品检验方法·····	(181)
第十章	国内原材料生产厂家·····	(185)

第三篇 涂料生产方法

第一章	106 [#] 内墙涂料生产方法·····	(190)
第二章	107 [#] 建筑胶水生产方法·····	(192)
第三章	R T—170~177 氯偏涂料生产方法·····	(195)

第四篇 香蕉水、活性炭回收、废液提铜

第一章	硝基漆稀释剂和无苯香蕉水生产方法·····	(210)
第二章	以增塑剂厂废活性炭回收技术·····	(212)
第三章	废液废渣提铜·····	(215)

第一篇 656型乳化剂的生产、 应用和检验

第一章 概 述

第一节 名词解释

在述及乳化剂具体生产方面的问题之前，先就几个有关方面的名词解释一下。

一、表面活性剂

表面活性剂是由憎水基和亲水基所组成的化合物。它能吸附在不同两相（比如油和水）相互排斥的界面上，从而降低它们之间的界面张力，这时只要把它们加以搅拌，使这互不相溶和相混的两相中的一相均匀地变成微小的粒子分散于另一相中。能起这种作用的物质就叫做表面活性剂。

举个日常生活的例子来讲就容易理解了：在烧杯中倒入油和水，稍微静置一下，就会很明显地分为二层，上层是油层，下层是水层。二层分界线处形成明显的接触膜。即使将它们加以强烈搅拌，但一经静置，又会分成两层。但这时只要我们再往烧杯中加入一些合成洗涤剂或肥皂后再经搅拌均匀，这时两种溶液就会均匀地混合在一起呈牛奶状而不容易分开了。此时的油变成微小的粒子比较稳定地均匀地分散于水中。我们就称“合成洗涤剂”或“肥皂”为表面活性剂。

二、乳化剂

乳化剂的定义和表面活性剂一样，即：原来是互不相溶的两种液体，当加入一种溶剂，能使其中的一种液体很容易地形成很细小的液珠均匀地分散在另一种液体中的助剂就叫乳化剂。农药乳油倒入水中时呈乳白色均匀地分散于水中，就是由于农药乳油中配有表面活性剂——乳化剂的缘故。

一般农药工业中常用的国产乳化剂有磷辛10^{*}，宁乳0203，宁乳0204，宁乳6201，657型，656型等等乳化剂。

三、非离子型乳化剂

某种乳化剂溶于水中时，不会产生电离——即不会生成离子的乳化剂就是非离子型乳化剂。非离子型乳化剂中含有在水中不解离的羟基—OH和醚键—O—，并以它们为亲水基的乳化剂。

四、聚乙二醇型非离子乳化剂

就是用亲水基原料——环氧乙烷同憎水基原料进行加成反应而制得的非离子型乳化剂。农药工业中所使用的非离子型乳化剂一般都属于这个类型。

五、阴离子型乳化剂

某种乳化剂溶于水时，能电离生成离子，与其憎水基相连的亲水基是阴离子时，这种类型乳化剂就叫阴离子型乳化剂。它常用于同非离子型乳化剂复配成优良的农药用乳化剂。本文所介绍的656型、6502型、1656型、BS、BC型乳化剂都是属于这类复合型的乳化剂。

六、HLB值

HLB值即是亲水亲油平衡值，也叫亲水值。HLB值是表面活性剂的重要性质。工业生产中各种不同的用途，对表面活性剂的HLB值要求也不同，大致范围如下：

HLB 值

应 用 范 围

- 3 ~ 6 W/O型乳化剂(油包水型乳化剂, 如用于“护肤脂”等油型化妆品等中)
- 7 ~ 9 润滑剂 (纺织工业中应用)
- 8 ~ 18 O/W型乳化剂(水包油型乳化剂、如农药用乳化剂, 日常用洗涤剂)
- 15 ~ 18 增溶剂

直接测定乳化剂的 HLB 值是很麻烦的。而且即使将 HLB 值测定的很准确, 也不一定就能配好农药乳油。还需要经过多次配比试验才行。所以一般先用简单的测定方法, 或用计算的方法求得大概的 HLB 值范围。然后就可以在配比中再进一步探讨后再应用之。

(一) 由乳化剂在水中的溶解情况, 可粗略估计 HLB 值的范围:

乳化剂加入水中的现象

HLB值大约范围

不分散	1 ~ 4
分散的不好	3 ~ 6
激烈振荡后成乳状分散体	6 ~ 8
稳定的乳状液	8 ~ 10
半透明→透明分散体	10 ~ 13
透明溶液	>13

(二) 由环氧乙烷加成的非离子型乳化剂 (如本书所介绍的几种乳化剂), 则只要知道环氧乙烷占乳化剂中重量百分比 (E) 即可按下式求出 HLB 值来:

$$HLB = \frac{E}{5}$$

七、浊点

浊点是由环氧乙烷合成的非离子型乳化剂的特有性能, 也是一项重要指标。此种性能是由于这类乳化剂分子中的环氧乙

烷链上的氧原子与水中的氢原子形成氢键，在温度未达到一定值时，此键较稳定而使溶液透明，当溶液温度达到一定值时，此键断开游离出来而使溶液发生浑浊现象。也就是说当此类型乳化剂的水溶液（一般用1%水溶液）徐徐提高到开始发生浑浊时的温度就是“浊点”。“浊点”用“℃”来表示。

环氧乙烷的链愈长，浊点也就越高。由于浊点高低与平均加成的环氧乙烷克分子数有对应关系。所以在同类型的乳化剂中测得浊点就可得知环氧乙烷的加成数。也就可用 $HLB = \frac{E}{5}$ 公式计算出它的HLB值来。也正因为如此，所以实际生产中一般都是利用测定浊点的方法来控制反应终点的，即快速简单，又比较可靠准确。

八、乳状液

乳状液是一个多相体系，一般为两相体系所组成。其中至少有一种液体以细小的液珠形式均匀地分散于另一种不和它相溶的液体之中。液珠直径一般在0.1微米左右。这种混合液就叫乳状液。比如前面举过的加有合成洗涤剂的油和水的均相牛乳状混合液就是乳状液。

一般乳状液均呈乳白色，乳状液只有在有乳化剂存在时才会比较稳定。下面就液珠大小对乳状液外观的影响列表如下：

液 珠 大 小	外 观
大 滴	可分辨两相的存在
大于1微米	乳白色乳状液
1至约0.1微米	蓝白色乳状液
0.1至0.005微米	灰色半透明
0.005微米或更小	透 明

第二节 我国农药常用乳化剂品种简介

农药工业是保证我国农业生产年年丰收必不可少的一个重要支农工业。在农药品种中油剂型农药占有很大的比例，乳化剂是油剂型农药的最基本原料。

乳化剂是属于表面活性剂的一种，一般农药工业用乳化剂都是由一种或几种非离子型乳化剂和阴离子型乳化剂复配而成的。目前我国农药工业中常用的国产乳化剂单体主要有下面几种。

一、非离子型乳化剂

(一) 烷基苯酚聚氧乙烯醚

此类产品的化学通式为： $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

式中 $R=\text{C}_8\sim\text{C}_9$ 烯烃；如： $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

这类产品主要是用选合汽油与苯酚合成烷基酚后再与环氧乙烷进行缩合反应而得到的。

这类乳化剂在某些农药中使用结果说明性能较好，但还存在适用性不够广，用量较大等缺点。我国生产的这类型乳化剂的商品名称为：农乳100*、磷辛10*、OP乳化剂等。

这类型品种除用作乳化剂外，还广泛应用于非离子型合成洗涤剂的配方中。以及在纺织工业中做为合成纤维纺丝油剂的组分。在印染工业中做为匀染、扩散、润湿、洗涤之用等等。

(二) 烷基聚氧乙基醚

又叫脂肪醇聚氧乙基醚。

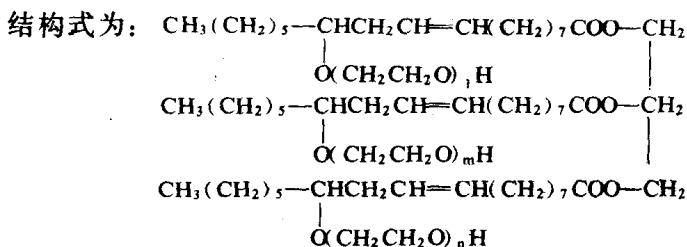
此类产品的化学通式为 $R-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

式中 $R=\text{C}_8\sim\text{C}_{12}$ 和 $\text{C}_{16}\sim\text{C}_{18}$ 二种

这类产品是高级脂肪醇和环氧乙烷的缩合物。

这类品种乳化性能不好，不能单独用于配制农药乳化剂，而在乳化剂配方中主要是用C₈~C₁₂的，此化合物有很强的表面活性，在乳油配方中用少量此化合物即可增加乳剂的展着性。所以本品种在乳化剂中只起配角作用。我国商品名称为：匀染剂102；乳化剂O；平平加O；平平加X—102；平平加O—20等；主要用途有：在纺织工业中广泛用做各类染料的匀染剂、剥色剂，一般用量为0.2—1克/升，在玻璃纤维工业中用作润滑油、蜡等的乳化剂。

(三) 蓖麻油聚氧乙烯酯



这类乳化剂在我国农药工业中应用历史最久，它是乐果的优良乳化剂。在好几种农药中均可适用，乳化性能也很良好。但同样也存在在有些农药中用量比较大的缺点。我国这类型乳化剂的商品名称为：乳化剂EL、BY乳化剂；也是宁乳0203、0204的主要成份。

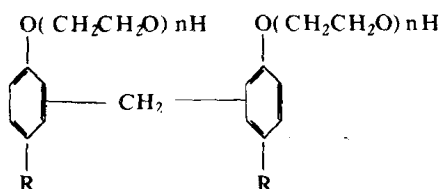
这类型乳化剂除用作农药乳化剂外，还用于聚丙烯腈、聚乙烯醇等合成纤维纺丝油剂组份中，用量一般为油剂总量的7~10%，起抗静电及乳化作用。在毛纺工业中，用作和毛油的乳化剂，一般用量为1~3克/升。还可用作高分子单体乳液聚合时用的乳化剂组分之一。

(四) 松香酸聚氧乙烯酯

本品是用松香制取的，原料来源广泛是其优点，性能也与BY型乳化剂相似，但其产品粘度大，因此应用较少，商品名称为Be型乳化剂。

(五) 烷基酚甲醛树脂聚氧乙基醚

这类产品的化学结构式如下：

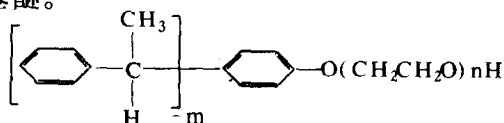


这类产物是由烷基苯酚与甲醛缩合反应后的产物再与环氧乙烷缩合而成的。它是农药的优良乳化剂。它与农乳600*及500*混配而成的乳化剂，是目前比较优良的一种乳化剂。在农药工业中这种乳化剂具有适用性广，用量少的优点。商品名称为农乳700*。

(六) 苯乙基苯基聚氧乙基醚

又叫多芳核聚氧乙基醚。

其化学结构式为：

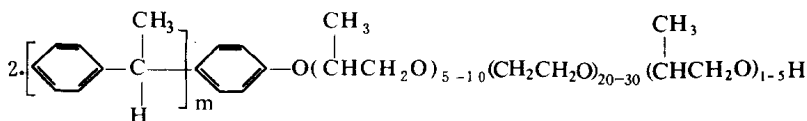
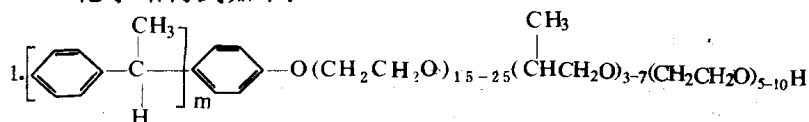


式中 m 主要为 2 ~ 3。

这类品种主要是由苯乙烯与苯酚反应后再与环氧乙烷缩合而成。它与500*复配而成的656型乳化剂是目前最优秀的乳化剂品种之一。可代替进口的AC—2、2585Y、LT—560、海玛尔PP₂等乳化剂使用。这类乳化剂具有适用性广、用量少、生产过程无三废生成等优点。它的无机性强，很适合用在无机性强的农药中，商品名称为BP乳化剂，农乳300*、农乳600*等，是本文介绍的主要品种。

(七) 苯乙基苯基聚氧乙基聚氧丙基醚

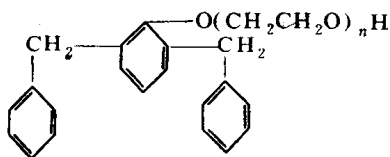
化学结构式如下:



式中 m 主要为 2~3

这类品种是我国去年又研制成功的一种更优良的乳化剂新品种,它的生产原料和方法与农乳600*基本相同,它与农乳500*混配而成的1656型乳化剂具有适用性广、用量少、而且外观流动性良好的优点。是其它乳化剂比不上的。已赶上和接近日本ToxanonP8型的水平。它的商品名称为农乳1600*。

(八) α -甲基苄基复酚聚氧乙基醚和苄基复酚聚氧乙基醚结构式为:



(苄基复酚聚氧乙基醚)

这类品种是我国于1973年研制成功的。它是利用“枯茗法”苯酚生产下脚料——酚焦油中提取的“复酚”为原料来合成的。

用它代替了宝贵的化工原材料——苯酚和部分苯乙烯、氯化苯等工业短线物资，因此对于三废治理利用、化害为利、节约重要工业原材料等都具有重大的意义。该品种乳化性能较好，在有机磷农药中适用性也较广，而且乳化剂成本较低，但颜色较深是该品种的缺陷。它与500*复配后制得的乳化剂商品名称为农乳BS和农乳BC。

二、阴离子型乳化剂

(一) 硫酸化蓖麻油

也叫土耳其红油、莫诺皂等。是古老的乳化剂，因其含水量高，而且要在pH8以上才能有较好的乳化性能，所以在有机磷农药中很少使用，只能用在DDT、敌稗等乳油中，此种乳化剂用量很大，需要耗用大量蓖麻油，目前农药工业中已基本不用它。但很容易生产是它的优点。

(二) 十二烷基苯磺酸钙

化学结构式为： $\text{[C}_{12}\text{H}_{25}\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—SO}_3\text{]}_2\text{Ca}$

它是用合成洗涤剂十二烷基苯磺酸钠同氯化钙复分解反应而制得的。主要用于同非离子型乳化剂复配成优良的乳化剂用。因为它具有油溶性、又具有很强的无机性，所以它和亲水性强的非离子型乳化剂适当的混配，即可满足亲水亲油平衡值，又能满足适当的无机性值，能得到比较合理的配方。它与农乳600*、农乳700*、农乳1600*等复配而成的乳化剂是目前最优良的乳化剂。它的商品名称为“钙盐”，农乳500*；商品一般是含“钙盐”60~65%左右的乙醇溶液。