

卡 普 倫 生 产

苏鹏飞 李自华 孟庆海 合编

化学工业出版社

卡普綸又称新綸6，是聚酰胺类中主要品种之一。它在工业、农业、国防工业、渔业以及衣着等各方面极为需要。

本书主要介绍己内酰胺(卡普綸单体)的制造方法、卡普綸树脂的制造方法、性能和卡普綸的长纖維与短纖維的成型工艺方法。可供从事卡普綸生产的工人、工程技术人员学习参考之用。

本书經北京合成纖維实验工厂印德麟同志校閱。

卡 普 綸 生 产

苏鹏飞 李自华 孟慶海 合編

化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168毫米1/32 1959年12月第1版

印张：1 $\frac{26}{32}$

1959年12月第1版第1次印刷

字数：46千字

印数：1—2500

定价：(10) 0.31元

书号：15063·0582

目 录

序 言.....	3
----------	---

第一篇 己内酰胺(卡普纶单体)

第一章 一般介绍.....	4
第二章 制造方法.....	7
第一节 苯酚加氢制环己醇.....	7
一、原料及成品的物理化学性质.....	7
二、反应步骤.....	9
三、流程概述.....	10
四、粗环己醇精馏.....	11
五、触媒的制造.....	12
1. 硝酸镍、硝酸铝的制备.....	12
2. 沉降洗涤过程.....	13
3. 干燥粉碎成型过程.....	13
4. 还原过程.....	13
第二节 环己醇脱氢制环己酮.....	14
一、环己酮的物理化学性质.....	14
二、反应步骤及生产概述.....	15
三、环己酮精馏.....	17
第三节 己内酰胺.....	17
一、原料成品的物理化学性质.....	17
二、反应过程及工艺条件.....	20
第三章 原料成品的规格及分析.....	27
第一节 原料成品规格.....	27
第二节 成品分析方法.....	28

第二篇 聚合(卡普纶树脂的制造)

第一章 一般介绍.....	31
第二章 卡普纶树脂制造的工艺方法.....	32
一、工艺方法.....	32

二、連續聚合.....	35
第三章 原材料及成品的技術規格及分析方法.....	37
一、技術規格.....	37
二、分析方法.....	37
第四章 卡普綸樹脂的性能.....	40

第三篇 卡普綸的成型

第一章 卡普綸長纖維成型工藝方法.....	43
第一節 卡普綸切片質量要求及長纖維成型工藝流程.....	43
第二節 卡普綸長纖維的成型方法.....	45
第三節 卡普綸長纖維後處理.....	50
第四節 卡普綸廢絲及精煉水的處理.....	53
第五節 卡普綸長纖維紡絲工藝之簡化.....	54
第二章 卡普綸短纖維成型工藝方法.....	54

序 言

卡普綸（紡綸6）是聚酰胺类中主要品种之一，生产已有十五年以上的历史，但由于在纖維及塑料方面的应用范围日益扩展，因此，近年来在生产规模上正方兴未艾。我国在社会主义建設大跃进的形势下，不論工业、农业、国防工业、漁业以及衣着等各方面对于它的需要也将日益增多。这里所介紹的是制造卡普綸的一般基础技术知識。

在編写这本小册子的过程中，因時間仓促，其中难免有遺漏及欠妥善的地方，希望讀者指正。

編者

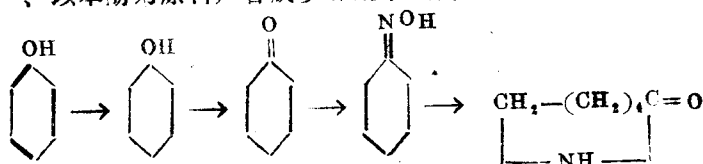
1958年12月

第一篇 己内酰胺(卡普纶单体)

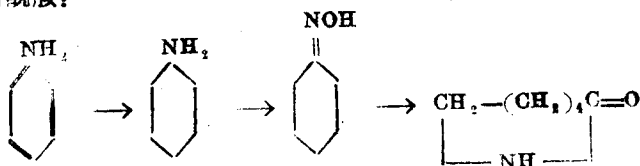
第一章 一般介绍

己内酰胺(卡普纶单体)是卡普纶纤维(锦纶6)的原料,其制备方法很多,大体可以归纳为以下几种:

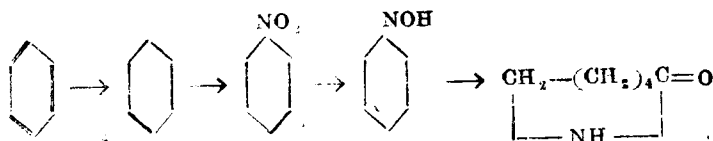
一、以苯酚为原料,合成步骤用下式表示:



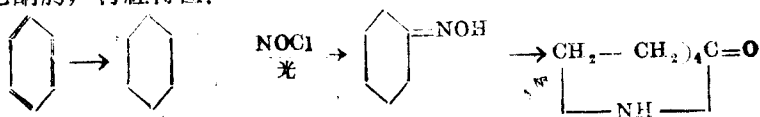
二、以苯胺为原料,先氢化为环己胺,氧化制成环己酮肟,再经转位生成己内酰胺:



三、以苯为原料制成环己烷,经硝化为硝基环己烷,继续还原制成环己酮肟,再经转位:

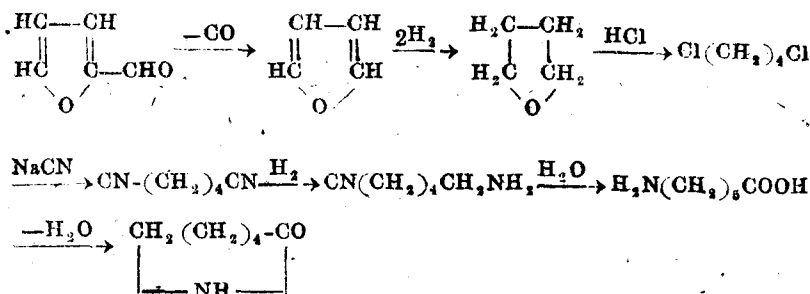


四、以苯为原料先制成环己烷,再与氯化亚砷酰借光化作用制成环己酮肟,再经转位:

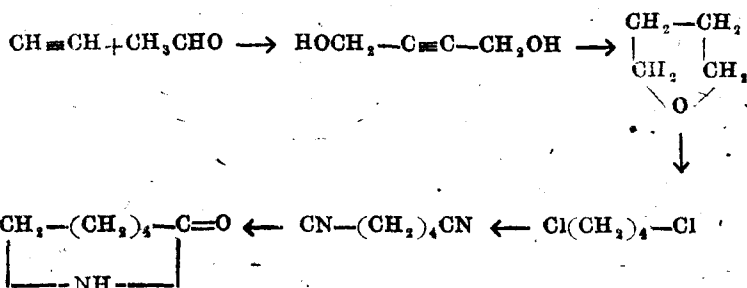


五、以苯为原料制成环己烷,经氧化制环己酮,再经肟化,转位制成

七、由农业副产品糠醛制成己内酰胺也有很大意义,



八、以乙炔为原料与甲醛作用。



制备卡普纶单体的方法虽然很多,但到目前为止,工业上最主要的方法仍系自苯酚开始。也是本书所介绍的方法。

苯酚于温度 $120 \sim 180^\circ\text{C}$,以镍为催化剂,在加压或常压下加氢生成环己醇。环己醇脱氢是以铜锌或锌铁为催化剂,在温度 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 及常压下进行。环己酮再于 90°C 与硫酸羟胺肟化制得环己酮肟,最后用20%左右发烟硫酸经贝克曼转位,并经中和、分离、减压(小于15毫米水银柱)精制等过程可以得到己内酰胺。

第二章 制造方法

第一节 苯酚加氢制环己醇

一、原料及成品的物理化学性质

1. 成品的特性

纯环己醇是一种微有醚及樟脑气味的无色油状粘性流体或固体，略有吸水性。

实验式： $C_6H_{11}OH$

结构式：OH



分子量：100.156

比重：0.947

比热：在15~18°C时为0.417仟卡/克

环己醇——水的冰点按照水的含量而定

水之重量%	0.00	0.4	0.2	0.5	1.0	1.1
冰点	22.45	21.1	18.1	10.2	1.1	-0.5

环己醇的蒸汽压与温度之关系：

温度	161	160.8	154	150.8	102	90	80
压力(以毫米水银柱计)	761.5	750	613.5	555.8	90	50	30

溶解度：

在11°C时，环己醇溶解于水中5.67%。

在11°C时，水溶解于环己醇中11.27%。

环己醇与水形成之恒沸物：

組成：水70.4%，环己醇29.6%。

粘度：4.6厘泊。

沸点：97.8°C。

折光率： n_D^{20} 1.4648。

闪点：67°C。

熔点：24°C。

沸点：161.5°C。

环己醇能溶于一般有机溶剂中，也可溶于油脂、蜡、树脂等，环己醇为可燃性液体，具有中等程度燃烧危险，无爆炸性，但能使眼膜受害，并能损害肾脏，对神经中枢的麻痹作用较苯为大，作用于人体时，可使内脏神经失去平衡，空气中浓度达100PPM时，对眼睛、鼻子、气管等均有害。

2. 原料的特性

(1) 苯酚：无色或浅褐色的结晶物质，并具有特殊气味。

实验式： C_6H_5OH 结构式：



分子量：94。

熔点：40.2°C。

比重：45°C时为1.054。

沸点：181°C。

苯酚在水中的溶解度：20°C时 83克/升。

50°C时 98克/升。

苯酚可以挥发，其蒸汽具有可燃性，苯酚是烈性神经毒药，具有刺激作用，固体或液体苯酚对于皮肤具有灼烧作用，在人体内对神经中枢、肺、肾、等有毒害效能，所以操作环境，应有良好的通风，如不慎被苯酚灼伤，应以大量清水洗涤。

(2) 氢气，为无色无臭的气体。

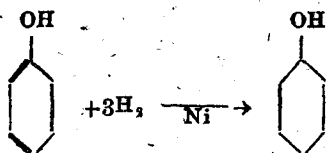
分子式： H_2 分子量：2

一升氢气在0°C和760毫米水银柱下，重0.089克，为具有高度可燃性及爆炸危险的物质，其爆炸限度，氢量在4.1~74.3% (体积百分数)

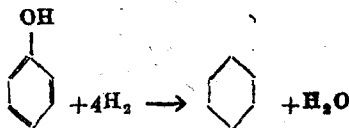
範圍內，即能形成有爆炸危險的混合物，操作或貯藏地點應保持良好的通風，以免在稍有滲漏時，亦不致與空氣形成有爆炸危險的混合物，氫氣貯器，除應保持密閉外，並須具有標籤及特殊標誌。

二、反應步驟

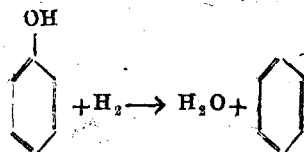
苯酚加氫反應按下式進行，



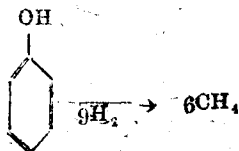
氫化系放熱反應，如觸媒表面上的溫度，因放熱而局部過熱，則不僅使反應轉向副作用，並能使觸媒的活性迅速減退，不利於接觸效應。採用金屬鎳觸媒，對苯酚氫化的適宜溫度是 180°C 以下，如溫度升高，則有下列副反應生成。



如溫度高至 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 則生成苯及水。



當溫度高於 300°C 時，苯酚甚至分解為甲烷。



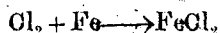
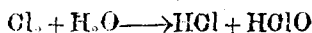
一般說來，苯酚即使在 180°C 時氫化，除去主要生成物——環己醇外，並含少量未反應物，由於脫氫、脫水伴隨發生，也有少量酮及不飽和的環己烯生成。此外，並有縮合的高沸點物產生。

三、流程概述

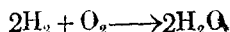
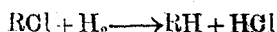
1. 氢气精制

如果氢气中含有氧、游离氯、有机氯化物等，这些物质，对有机物质氢化的触媒有毒害作用，使触媒寿命减短，甚至丧失活性。为了得到合用的氢气，须进行精制。

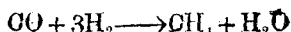
元素氯可按下式用水洗及铁屑处理：



有机氯可以将氢加热至 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ ，通过镍的接触炉氢化



有机氯化物在接触炉中，转变成 HCl 及碳氢化合物，氧与氢化合成水。如氢中含 CO，超过 0.4% 时，也须将其除去，因 CO 对触媒也有毒性。除去的方法是将氢气在 300°C 左右，通过 Ni—触媒的接触炉，使 CO 经接触作用变成甲烷：



甲烷对触媒无毒性。

2. 环己醇的制备

纯度达 97% 以上的氢气（含氧量不大于 0.2%），经缓冲器，以固定速度至预热器，预热至 100°C 以上，然后进入苯酚汽化器，原料苯酚经融化预先加至汽化器中或者连续加入汽化器中。根据加料速度，控制汽化器温度，氢气在此与苯酚的蒸气混合后进入加氢接触炉。

加氢炉为列管式的设备，外套管间用水蒸汽保温， $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 触媒则装入管内。以热电偶或其他温度计测反应层温度，氢化反应温度在 $130 \sim 180^\circ\text{C}$ 之间，可根据不同特性之触媒，在此范围内选择适当的温度。

加入触媒后，必须注意使列管阻力相同，否则混合蒸汽从阻力较小的管路通过，而造成不正常现象。

从加氢炉出来的反应物，经冷凝器、气液分离器、入环己醇贮槽，过量的氢气可循环使用（控制一定纯度），或经气液分离器，排至大气中弃掉。

氢与苯酚克分子比例可以保持在1:20~60。

苯酚加料速度，一般在0.1~0.2公斤/升触媒/小时，开始用新触媒时，可以使加料速度适当减小经过短暂时间后，再逐渐提至正常加料速度。触媒使用过程中，不宜将加料速度突然加大或温度变动过剧，否则会影响触媒活性。加氢全部设备可以用普通钢材制成。

触媒活性是氢化接触反应中保证正常生产的一个主要条件，因此操作过程中应尽量排除可能遭致中毒或使触媒活性衰退的因素。

触媒颗粒应整齐，并具有足够强度。

$\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 触媒的寿命正常情况下，一般使用3~6个月，触媒活性衰退时，可进行再生。

再生时，首先向触媒管内通入高压水蒸汽，使触媒表面净化，通入时间约20小时左右。然后在氢化反应温度下，通入氢气活化约经3~5小时即可。

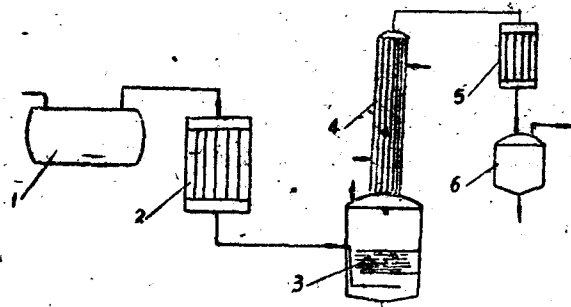


图 1 苯酚加氢制环己醇简图

1—氢气钢冲罐；2—预热器；3—苯酚汽化器；4—加氢炉；5—冷凝器；6—分离器

四、粗环己醇精馏

加氢所得之产品一粗环己醇中，除环己醇外，尚有由副反应而产生的环己烷、水份及异丙基环己烷等低沸点物，以及尚未反应的少量苯酚，粗环己醇在脱氢反应中容易炭化，致使反应阻力迅速增加，触媒活性也衰退，故应通过精馏制备成精环己醇。

含苯酚量很少的粗环己醇直接脱氢，对产品质量并无显著影响但可能缩短触媒寿命。

环己醇的精餾，可在填充式蒸餾塔中进行，首先在常压下，塔頂溫度保持70~80°C，蒸出环己烷、水、异丙基物及环己醇—水共沸物等。然后在减压下，80~120mm Hg柱，蒸出环己醇，当餾出物之含酚量高于0.05%时，即認為蒸餾完了。在蒸餾过程中应控制一定的回流比。

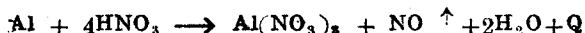
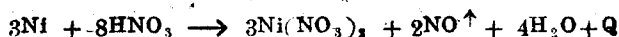
蒸餾时，除低沸点物外，采用真空蒸餾的目的是为了在較低溫度下能保証适当产率，因在高温时，能造成树脂化。

五、触媒的制造

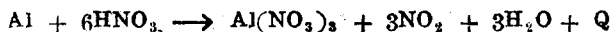
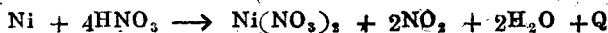
镍触媒的制备方法很多，有的采用镍的有机盐或无机盐，經加热分解和还原而得活性镍，如碳酸镍、硝酸盐或甲酸镍。也有的将镍铝合金用氢氧化鈉处理，而得銳鉍型镍触媒。此类触媒具有对苯环氢化良好的选择性。我們所叙述的是采用可溶于水的硝酸镍、硝酸铝的混合溶液，以碳酸鈉沉降，而后經洗滌、干燥、成型及还原等过程制成Ni-Al₂O₃触媒。用此法获得的镍触媒具有优良的活性及机械强度。

1. 硝酸镍、硝酸铝的制备

先采用金属镍、铝以硝酸溶解来制备硝酸镍及硝酸铝，但由于铝金属用硝酸溶解时，易在金属表面上生成氧化物的薄膜而形成鈍态，使反应进行得很緩慢，故需要較长的時間才能溶解完全。一般用20~40%浓度的硝酸，加热到80~100°C下才能較快地溶解。反应可在不銹鋼或耐酸的容器内进行，其主要反应式如下。



用浓硝酸溶解时，不但不能加快溶解速度，反而会增加硝酸的用量，因为除了浓硝酸在高温容易分解外，还有下列的反应发生。

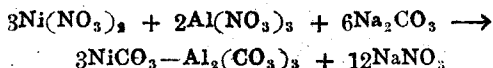


金属用硝酸溶解是比較复杂的，不可能用一个反应式就能全部表示出来，因为除了有NO和H₂O的生成外，还有NO₂、N₂O和H₂的生成，从上述的反应式可以看出，金属溶于硝酸的过程中放出大量的热和气体，致使在操作过程中，容易将物料溢出或冲出，因此宜将硝酸分批加入金属中，或金属分批加入硝酸中，俟反应减慢后，再加入新的硝酸溶液或

金属。

2. 沉降洗涤过程

硝酸镍和硝酸铝的用量按Ni:Al=3:2比例计算。沉降是将镍、铝硝酸盐的混合物向碳酸钠溶液内加入来实现的。反应式如下:

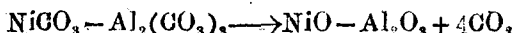


沉降过程是关系到触媒有无优良活性的重要步骤,因此在操作时需要严格的控制操作条件,如沉淀温度、时间、pH值、溶液浓度以及搅拌速度等,因为具有活性的表面结构,就是在此过程中开始形成的。沉降物呈鲜绿色带有结晶水的物质,实际上沉降物是镍铝碳酸盐、碳酸氢盐及氢氧化物的混合物,这是由于碳酸钠水解的结果。

所得的沉降物,应充分的用水洗涤至无碱性(使酚酞试剂不呈现红色)及硝酸盐,否则使触媒活性降低。因为过量碱性物质存在时,可能使触媒体形收缩,以致影响触媒的效用,但微量碱反能增加活性,有助触媒的作用。还原时如果仍有硝酸盐存在,会使温度突然上升而影响触媒活性。

3. 干燥粉碎成型过程

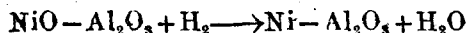
干燥的目的,主要是把沉降物的附着水和结晶水去掉,同时把碳酸盐处理成氧化物,一般在温度150~200°C下,保持八小时,若温度过高或时间过长,则使绿色的氧化镍转变为暗黑色的三氧化二镍。试验证明残留水分过多时,会大大的降低触媒活性及机械强度。沉降物的分解反应式如下:



干燥后的产品,通过 60~100 网目/cm² 的孔筛,然后用压片机成型。应该注意,不同成型方法和形状对触媒性能是有很大影响的。

4. 还原过程

活性的镍触媒是以氧化镍在氢气气流下加热还原而获得的,反应式如:



还原虽然在220°C已可开始进行,但需要较长的时间才能完成。在270°C时所得触媒虽然活性大,但寿命短易中毒,为此需在较高的温度

下还原，合适的温度为 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ ，更高的温度会使触媒活性迅速降低。

还原时应保持较大的氢气流量，以缩短反应时间，同时能将反应热带出，不致使触媒有局部过热现象。有的氢气与触媒体积之比大到 $10000:1$ ，在 $20:1$ 的情况下反应 $20\sim 30$ 小时，亦能得到优良活性之触媒。所用之氢气可以循环使用。大量还原时，反应所生成之水分不应聚集于触媒上，需迅速地排出，因水分存在会使触媒的活性及机械强度降低。

一般认为 NiO 在 300°C 左右还原，并不能完全还原为金属镍，仅能得到 Ni 及 NiO 的混合物，该混合物比完全转变成金属镍的活性为大，因为在高温时由 NiO 生成 Ni 的同时，有一部分还原完成之金属，由于半融而丧失活性，因此制成的触媒其化学成分以 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示，也是不够恰当的。

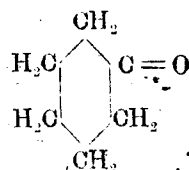
还原好的触媒呈黑色粒状，貌似密度假比重为 $0.5\sim 0.8$ 。在空气中具有自动燃烧的性能，因而与空气接触，立即迅速燃烧，甚至使触媒很快丧失活性。自动燃烧的现象是触媒在还原和冷却过程中，吸附大量活化了了的氢气，受到空气激烈氧化的原因。为了防止自动燃烧，可用氮气或二氧化碳处理钝化，使其丧失自动燃烧的能力，普通在非工作时间内，触媒应保存于氢气、氮气或二氧化碳等惰性气体中。

第二节 环己醇脱氢制环己酮

一、环己酮的物理化学性质

环己酮为无色具薄荷及丙酮味的流体。

实验式： $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ 结构式：



分子量：98.14。 比重： $d_{40}^{20}:0.9421$ 。

比热：0.433 仟卡/克。 闪点： 54°C 。

冰点： -45°C 。

折光率： n_D^{20} 1.4520。

n_D^{20} 1.4507.

水中溶解度, 10°C -10.5%.

60°C - 6.0%.

80°C - 6.1%.

水在酮中溶解度, 12°C -5.6%

51°C -6.5%

70.5°C -7.8%

蒸汽压与温度之关系:

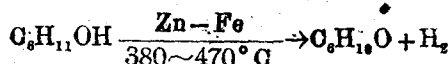
温度	157	154.5	86	72	61	58	47
压力(mmHg)	760	751.4	90	50	30	20	15

环己酮与水形成共沸物, 含55.3%水及44.7%酮, 共沸点在常压下为 97°C 。

环己酮能溶于乙醚、酒精以及多数有机溶剂中。硝化纤维素、纤维素酯类、乙烯类树脂、橡胶、蜡、脂肪以及许多天然树脂, 均能为它所溶解。环己酮能显示一般酮类有机化合物的特性反应, 与羟胺、苯肼、格氏试剂、氰化氢、亚硫酸氢钠等均能起反应, 环己酮在有接触剂存在下易于缩合, 在高压及高温下, 能自行缩合, 与苛性碱共热也能生成缩合产物。于 700°C 以上热解, 可以得到环己二烯。环己酮具有中等程度可燃性, 但不爆炸, 也不腐蚀金属。少许环己酮对人体无毒性, 但人体长期暴露于环己酮中, 可能对肾及肝脏有害, 在空气中浓度为25 p.p.m 时对人无害, 当超过50PPM 时, 伤害人的气管, 吸入环己酮蒸气, 能生成麻痺作用, 操作环己酮时, 应避免使逸出的蒸气超过容许含量。环己酮操作环境应给以适当通风。

二、反应步骤及生产概述

1. 反应步骤



环己醇脱水生成环己烯 C_6H_{10} 为脱氢之副反应。

