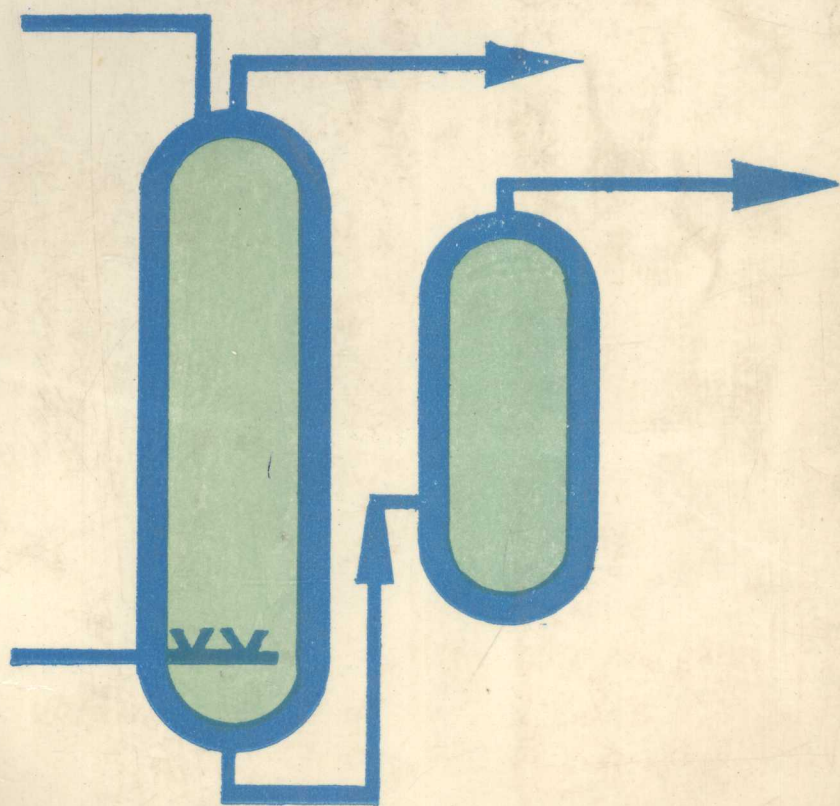


• 曾铁鼎 编著 •

仲烷基磺酸钠(SAS) 的制备、性能及应用



中国轻工业出版社

(京)新登字 034 号

内 容 提 要

本书系统介绍了磺氧化的工艺路线、引发能源、反应机制和影响反应的因素,以及反应原料、反应产物磺酸的加工, SAS 的性能,应用和有关分析方法。

本书可供从事表面活性剂或合成洗涤剂生产、研制的工人和工程技术人员参考。

仲烷基磺酸钠(SAS)的制备、性能及应用

曾铁鼎, 编著

中国轻工业出版社出版发行

(北京市东长安街 6 号)

石家庄红旗印刷厂印刷

*

850×1168 毫米 1/32 印张:11.125 字数:278 千字

1992 年 6 月 第 1 版第 1 次印刷

印数: 3000 定价: 平装 19.9 元
精装 29 元

ISBN 7-5019-1326-9/TQ·056

序 言

仲烷基磺酸钠为当今合成洗涤剂中活性物的一项主要品种，在欧洲洗涤界已形成相当大的生产规模，几乎取代了大部分的烷基苯磺酸钠，我国湖南、河北也先后试产了这种产品。

仲烷基磺酸钠以其独特的洗涤性能而被青睐，它易溶于水，性能温和，抗硬水、耐钙镁离子的能力优于烷基苯磺酸钠，去污、发泡、漂洗、耐热性能均臻上乘，尤其是毛发洗后柔软、有光泽，梳理性好，而且生物降解性强，对环境、水质污染甚微，生产工艺也不复杂，可以直接应用来源较广的正构烷烃为原料，如果用作液洗洗涤剂更为适宜，是一个值得注意开发的洗涤剂品种。此外在工业上如皮革加工、纺织印染、金属工业，在日化产品等方面也有广泛的用途。

本书编者在湖南日用化工总厂长期从事仲烷基磺酸钠的试产及技术开发，积累不少实际经验，最近将其工作经验及研究成果整理写成此书，有理论有实践，深入浅出，颇为实用，对洗涤界技术人员，很可参考。本书为我国首次在仲烷基磺酸钠生产技术方面的专著，阅后颇有收益，爰为之序。

夏纪鼎

91年9月

编著者的话

目前,我国合成洗涤剂的生产发展较快,并超过了传统的肥皂产量,花色品种也不断创新增多,基本上能满足消费者的需求。在“八五”期间,我国还将着重发展表面活性剂生产,从数量和品种上解决合成洗涤剂的原料配套问题,力求提高洗涤剂的质量和扩大应用领域。

为促进磺氧化生产工艺在我国的发展,使性能优良的新型表面活性剂 SAS 尽早造福于人民,编著者坚持用业余时间,将从事磺氧化工艺研究的十余年里所积累的资料加以系统整理,特编写本书。

本书在编著过程中,曾得到无锡轻工业学院夏纪鼎教授的两次修改、指教和倪永全副教授的指点,尤其得到河北轻工化学总厂厂长张继伟、副厂长卫华及同志们的鼎力相助,谨此表示感谢!与此同时,对曾为磺氧化试验付出过辛勤劳动的湖南日用化工总厂的领导和同志们表示感谢!

因本人学识浅薄,条件有限,书中缺点错误在所难免,希读者批评指正。

编著者

目 录

第一章 概论	(1)
第一节 磺氧化法制备烷基磺酸钠的意义及其发展	(1)
第二节 臭氧引发的磺氧化	(4)
一 工艺流程简介.....	(4)
二 磺氧化反应.....	(6)
三 臭氧法磺氧化评述.....	(8)
第三节 紫外线引发的磺氧化	(10)
一 工艺流程简介	(10)
二 紫外线引发的磺氧化反应	(11)
三 赫休斯特公司的水—光法磺氧化	(13)
第四节 X射线及γ射线引发的磺氧化	(18)
一 简单的 γ 射线法磺氧化制备SAS工艺.....	(18)
二 γ 射线法磺氧化制备SAS中间试验装置的 设计	(21)
第五节 加入促进剂的磺氧化制备SAS工艺	(24)
一 以醋酐为促进剂的磺氧化反应	(24)
二 以氯代甲烷为促进剂的磺氧化反应	(30)
三 硝酸或氮的氧化物为促进剂的反应	(35)
参考文献	(40)
第二章 磺氧化反应的引发能源	(41)
第一节 臭氧	(41)

一	臭氧的性能	(41)
二	臭氧的产生方法	(43)
第二节	紫外线	(52)
一	紫外线性能和工作原理	(52)
二	汞灯及其使用	(57)
三	磺氧化反应中试用的汞灯	(60)
第三节	X 射线和 γ 射线	(64)
参考文献	(69)
第三章 磺氧化反应	(70)
第一节	磺氧化反应机理	(70)
一	臭氧引发的磺氧化反应历程	(71)
二	紫外线、X 射线和 γ 射线引发的磺氧化反应历程	(71)
三	原料参与磺氧化反应的情况分析	(72)
四	加入促进剂的磺氧化反应机理	(81)
第二节	磺氧化反应速度方程式	(82)
一	紫外线单独激发石蜡烃而引发的磺氧化反应 速度方程式	(82)
二	紫外线单独激发二氧化硫而引发的磺氧化反 应速度方程式	(86)
三	紫外线单独激发氧气而引发的磺氧化反应速 度方程式	(86)
第三节	磺氧化反应产率的计算	(89)
一	量子效率的计算	(90)
二	G 值计算	(94)
三	纯磺酸产率的计算	(96)
参考文献	(98)

第四章 影响磺氧化反应的因素	(100)
第一节 磺氧化反应的阻滞剂	(100)
一 芳烃的影响.....	(101)
二 烯烃的影响.....	(105)
三 异构烃的影响.....	(109)
四 某些金属化合物的影响.....	(109)
第二节 磺氧化反应设备对反应速度的影响	(110)
一 反应罐尺寸的影响.....	(111)
二 气体分布器的作用和影响.....	(115)
第三节 磺氧化反应各种参数	(117)
一 反应温度.....	(117)
二 反应压力.....	(118)
三 二氧化硫和氧的配比.....	(118)
四 气体的流速.....	(119)
参考文献	(122)
第五章 磺氧化反应的原材料	(123)
第一节 石蜡烃的制备和性质	(123)
一 尿素络合法提取.....	(123)
二 分子筛筛分法提蜡.....	(126)
三 正构烃的物理性质.....	(128)
四 两种制备方法的比较.....	(129)
第二节 石蜡烃的精炼和纯水制备	(130)
一 化学精炼法.....	(131)
二 吸附精炼法.....	(142)
三 加氢精炼法.....	(143)
四 纯水的制备.....	(145)
第三节 氧气	(148)
一 氧气的物理化学性质.....	(148)

二 氧气的制取方法.....	(149)
第四节 二氧化硫.....	(151)
一 一般性质.....	(151)
二 工业制备方法.....	(152)
三 二氧化硫气体浓缩方法.....	(154)
参考文献.....	(158)
第六章 磺氧化反应产物及其中和	(159)
第一节 磺酸.....	(159)
一 磺酸的性质与分出.....	(159)
二 多磺酸的产生.....	(160)
三 多磺酸的控制.....	(162)
四 硫酸的产生.....	(162)
第二节 磺酸液的脱气及硫酸的分离.....	(164)
一 脱气.....	(164)
二 分硫酸.....	(165)
第三节 磺酸的中和.....	(171)
一 中和反应.....	(171)
二 中和用的烧碱.....	(172)
三 中和控制.....	(172)
参考文献.....	(177)
第七章 磺氧化中和单体的后处理	(178)
第一节 概述.....	(178)
第二节 蒸馏法脱未反应烃.....	(181)
一 扩散蒸馏.....	(182)
二 釜式蒸馏.....	(184)
三 闪蒸.....	(186)
第三节 溶剂法脱未反应烃及无机盐.....	(190)
一 醚类脱未反应烃.....	(190)

二 醇类脱未反应烃和无机盐·····	(190)
参考文献 ·····	(198)
第八章 磺氧化烷基磷酸钠的性能和应用 ·····	(199)
第一节 SAS 的理化性质 ·····	(199)
一 表面张力·····	(202)
二 临界胶束浓度·····	(203)
三 增溶作用·····	(209)
四 润湿性·····	(209)
五 泡沫·····	(215)
六 溶解度·····	(220)
七 粘度·····	(223)
八 去污力·····	(227)
九 配伍性·····	(231)
十 抗电解质性·····	(234)
十一 漂洗性·····	(235)
十二 化学稳定性·····	(237)
十三 安全性·····	(237)
十四 生物降解性·····	(240)
第二节 SAS 的应用 ·····	(242)
一 化学工业·····	(242)
二 皮革工业·····	(242)
三 机械工业·····	(243)
四 纺织、印刷工业 ·····	(244)
五 采矿、采油工业 ·····	(245)
六 洗涤用品工业·····	(246)
参考文献 ·····	(274)
第九章 分析方法 ·····	(276)
第一节 原料的分析 ·····	(276)

一	石蜡烃的分析	(276)
二	硫酸的分析	(289)
三	二氧化硫含量测定	(290)
四	氢氧化钠的分析(GB4348—84)	(292)
五	硫磺的分析(GB2455—81)	(296)
六	氧气的分析	(299)
第二节	磺氧化工艺控制分析	(300)
一	反应循环混合气的测定	(300)
二	磺酸液的分析	(303)
第三节	产品 SAS 的分析	(310)
一	pH 值的测定	(310)
二	水分的测定	(311)
三	未反应烃的测定	(316)
四	SAS 含量的测定	(317)
五	硫酸钠的测定[ISO6844—1983(E)]	(324)
六	氯化钠的测定	(325)
七	总盐分的测定	(328)
八	色泽的测定	(329)
	参考文献	(334)
	附表 1 液态二氧化硫的性质	(335)
	附表 2 二氧化硫水溶液上的二氧化硫和水的蒸汽压(mmHg)	(336)
	附表 3 辐射的若干化学效应	(337)
	附表 4 一个中性分子原子电离所需的最低能量	(338)
	附表 5 若干烷烃的 G 值	(340)
	附表 6 芳香烃及脂肪族化合物自由基产额	(340)
	附表 7 物质分子的键能与核间距离	(341)
	附表 8 25℃时键的离解能(W _S)	(343)

第一章 概 论

第一节 磺氧化法制备烷基磺酸钠的意义及其发展

表面活性剂与我们的生产和生活已结下了不解之缘。它们几乎存在于各个领域,并在各个领域中发挥其独特的作用。

目前,表面活性剂的种类很多,分类方法也各异,最通常的分类方法是按离子的类型分类:表面活性剂溶于水时,凡能电离生成离子的叫离子型表面活性剂;凡不能电离生成离子的叫非离子表面活性剂。而离子型还可以按生成的离子种类不同再进行分类:凡与憎水基相连的亲水基是阴离子的叫阴离子型;凡与憎水基相连的亲水基是阳离子的叫阳离子型;凡由阴、阳两种离子所组成的叫两性型。广义的两性型还包括非离子在内。

各类不同的表面活性剂都有其不同的来源、性能和用途。在洗涤用品的实际开发和应用上已从阴离子型向非离子型转化,从单一型向复配型转化。比较而言,目前使用较多的还是离子型,其中又以阴离子为最,如肥皂、烷基苯磺酸钠等。

磺氧化法生产的烷基磺酸钠属阴离子型表面活性剂,主要分子组成是仲烷基磺酸钠,简称 SAS。

磺氧化法生产 SAS 工艺的发现和研究开始于 20 世纪近 40 年代,美国、英国、德国、苏联、日本、荷兰等许多国家都竞相致力于研究、开发。至今已各自取得不同的成果,有的已开创了可行的生

产工艺。

早在第二次世界大战时,德国赫休斯特(Hoechst)公司的前身 I·G·Fabren 公司就着手了磺氧化这一工艺的试验,先后探讨了醋酐法和水—光法,战后赫休斯特公司专注水—光法研究,经过不懈的努力,于60年代中期取得了突破性进展。1965建起了45吨/年SAS的试生产装置,1969年扩大至20吨/月SAS,1968年在西德维巴登的阿尔培厂(Albert)建立了1.2万吨/年SAS的大型生产装置,经过改进后,于1973年把产量提高到1.8万吨/年,1974年再次提高到2.4万吨/年。至此,这一生产装置已基本定型,并作为该公司的技术设备出口。此后,在法国的拉莫托(Lamott)和荷兰的维林新根厂(Vlissingen)各建了一套2.4万吨/年SAS的生产装置。该公司在西欧所建的SAS的生产能力已达到7.2万吨/年。还有西德赫尔斯(HùIS)化学公司也于1985年建成了具有自己特点的一个2.4万吨/年SAS的生产装置。70年代法国ATO公司开始研究紫外线磺氧化并取得了成功。1978年在蒙塔诺(Montanoir)化学厂建有中试装置,80年代与意大利巴来斯特拉(Bellestra)合作,为意大利石油化学公司进行年产2万吨100%SAS装置的工程设计。后ATO公司把专利和财产转让给奥古斯塔(Augusta)厂。最近,日本矿业(株)也成功地进行了大规模试生产,目前正在计划工业化。

我国在艰苦奋斗,自力更生的精神指引下,自1968年起也对磺氧化法生产SAS的工艺进行了研究、试验,1970年在湖南日用化工总厂建起了15吨/年SAS的中试装置,1974年建成了300吨/年SAS的扩大中试装置,于当年在反应工序的试验中已率先达到和超过了设计所规定的技术经济指标。后来由于一些客观条件限制,使试验进展受到了一定影响。但是它却积累了十分宝贵的经验。于1990年协助河北轻工化学总厂(原石家庄化工九厂)建起了小型生产装置,并在关键技术上取得了突破性进展。

烷基磺酸钠产品并不是仅能从磺氧化工艺所获得,它最早产自于磺氯酰化工艺。磺氯酰化反应是由石蜡烃、氯、二氧化硫三种物质在紫外线或加热的情况下进行,其中的氯是作为中间接触剂。反应产物经烧碱中和及脱去未反应烃便可得烷基磺酸钠。因该工艺具有流程短、反应快、原料易得等优点,其发展非常迅速,在我国洗涤剂行业发展早期曾一度占有重要地位。后因烷基苯磺酸钠的发展,两者相比,磺氯酰化工艺存在着烷基磺酸钠中多磺含量高,吸湿性强,去污性能欠佳的固有缺点,结果不得不让位于性能较好的烷基苯磺酸钠。

磺氧化法所制备的 SAS 和磺氯酰化法制备的烷基磺酸钠,虽然有相似的分子式,但所用原料有所不同,前者有氧无氯,后者有氯无氧;反应条件亦不相同,前者反应苛刻,后者反应便利。致使两产品的性能也有明显的区别。磺氧化法制备的烷基磺酸钠无氯、毒性低、去污力较强,漂洗,溶解性和抗硬水性好、湿润性和生物降解性都较好,使之不仅远远胜过了磺氯酰化法制备的烷基磺酸钠,而且也较烷基苯磺酸钠的性能更为全面,用它生产粉状洗涤剂并无逊色,用它生产胶状和液状洗涤剂更为优异,现凡以它配制的各类产品都很受用户喜爱。因此,使磺氧化工艺迎难而上,具有越来越大的生命力。

在阴离子表面活性剂的发展进程中,第一代产品是肥皂,第二代产品是磺氯酰化法制备的烷基磺酸盐,第三代产品是烷基苯磺酸盐,有人认为 α -烯基磺酸钠将取代烷基苯磺酸钠,成为第四代产品。自磺氧化工艺投产后,SAS 大量问世,它的优越性使人们把眼光转移到磺氧化法制备 SAS 上,认为它有可能将取代 α -烯基磺酸钠成为第四代产品。从目前的发展趋势可以预料,磺氧化工艺制备的 SAS,将在表面活性剂中和人们的生活领域里发挥越来越重要的作用。磺氧化法制备 SAS 工艺,除了反应这一主要过程外,还有原料石蜡烃的精炼,反应产物磺酸液的分硫酸和中和,中和单体

液脱未反应烃等辅助处理过程,最后才能获得纯净的 SAS 产品。

磺氧化反应按反应引发剂的不同可分为臭氧法、紫外线法、X 射线和 γ 射线法。其次,视反应加水与否可分为无水法、水-光法。此外,还视在反应中加入不同微量物质作为反应促进剂而有催化法或促进法等。

第二节 臭氧引发的磺氧化

用臭氧引发磺氧化制备 SAS 工艺,是用臭氧作为反应引发剂,使石蜡烃、臭氧、空气或氧、二氧化硫相互作用生成烷基磺酸,经过后处理,得到 SAS 的工艺。臭氧引发的磺氧化工艺可分四个组成部分:①臭氧发生系统,用以产生臭氧;②反应系统,用以生成粗磺酸;③辅助系统,用以精制粗磺酸,获得最终产品;④回收系统,用以回收未反应气中的二氧化硫。从臭氧发生系统出来的臭氧并不是纯净的臭氧,而是含有一定臭氧浓度的空气或氧气。该气体参与反应时,其臭氧具有双重作用,它既是激发反应的能源,又是磺酸组成中不可缺少的氧的一部分。

从事臭氧引发磺氧化反应试验的国家有苏联、中国等国。早在 70 年代天津日用化学研究所和天津合成洗涤剂厂就联合试验臭氧法磺氧化制备 SAS 的工艺,其工艺流程如图 1-1。

一、工艺流程简介

(一)磺氧化反应和辅助系统

二氧化硫和来自臭氧发生器气体在缓冲器(1)按配比混合,尔后进入反应罐(2)和石蜡烃进行反应。反应混合液经分酸罐(4)分离,由上部得到轻质层石蜡烃,经泵(8)输入冷却罐(7)冷却后重回反应罐使用。

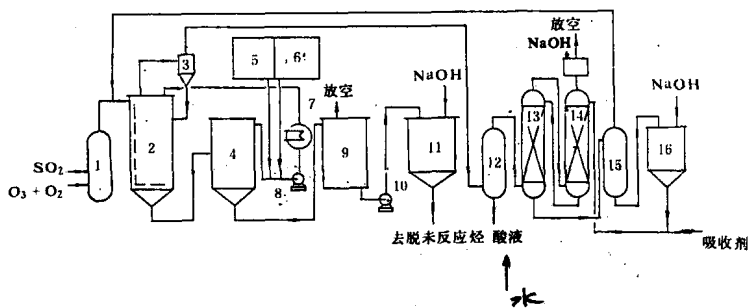


图 1-1 臭氧引发的磺氧化工艺流程图

- 1—气体缓冲罐 2—反应罐 3—气液分离器 4—磺酸罐
 5—水罐 6—石蜡烃罐 7—冷却罐 8、10—泵 9—脱气罐
 11—中和锅 12—干燥罐 13—一次吸收塔 14—二次吸收塔
 15—解吸罐 16—碱处理罐

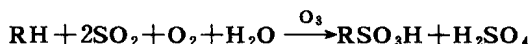
反应过程所消耗的的石蜡烃和水分可分别由(6)、(5)连续供应。由磺酸罐(4)底部分出的重质层是反应产物粗磺酸，到脱气罐(9)脱去其中溶解的二硫化硫，然后再经泵(10)到中和锅(11)中和，制得的SAS溶液，最后脱去残留的未反应石蜡烃，即得SAS产品。

(二) 二氧化硫回收系统

从反应罐出来的尾气首先经过硫酸干燥器(12)，除去夹带的水份，然后进入一次吸收塔(13)和二次吸收塔(14)，把尾气中的二氧化硫吸收在二甲苯胺里，剩余的尾气经过碱液处理再放入大气。吸收了二氧化硫的二甲苯胺由一次吸收塔抽出到解吸罐(15)解吸出二氧化硫，此二氧化硫再回反应罐重用。解吸后和二甲苯胺进入碱处理罐(16)经处理后回到二次吸收塔，形成一个循环回路。

二、磺氧化反应

臭氧引发的磺氧化反应式如下：



臭氧法磺氧化反应的反应产率除受原料质量的影响外，还与臭氧浓度、数量和二氧化硫配比等因素有关。

(一) 臭氧量、臭氧浓度对反应的影响

反应条件： $t = 30 + 2^\circ\text{C}$

空气： $\text{SO}_2 = 1.6 : 1$ (体积比)

气流量： $6.5\text{m}^3/\text{h}$

当空气量不变时，若改变空气中的臭氧浓度，同时也就等于改变了臭氧的供给量。试验证明，反应产率是随着臭氧浓度和臭氧量的增加而提高，反应情况如表 1-1。当臭氧浓度由 $5\text{g}/\text{m}^3$ 增至 $7.9\text{g}/\text{m}^3$ 时，每公斤臭氧产磺酸由 8.3kg 提高到 15.9kg ；当臭氧供给量每小时由 24g 增至 42.7g 时，磺酸量每小时由 0.2kg 提高到 0.68kg ，等于是每小时臭氧量增加到 1.78 倍，纯磺酸产量就增加到 3.4 倍。

表 1-1 臭氧浓度和臭氧量对反应产率的影响

反应时间 (h)	臭氧浓度 (g/m^3)	臭氧量 (g/h)	磺酸量 (kg/h)	纯磺酸产率 (kg 纯磺/ kg O_3)	臭氧电耗 ($\text{kWh}/\text{kg O}_3$)
12	5	24	0.2	8.3	
115	7.9	42.7	0.68	15.9	19.4
10.5	10.7	57.8	0.97	16.8	

(二) 二氧化硫与空气比率对反应产率的影响

1. 改变二氧化硫的供给量

在上述实验中，保持含臭氧的空气量不变，改变二氧化硫的供

给量,等于改变了二氧化硫与空气的比率。试验结果是反应产率随二氧化硫所占比率提高而提高。然而,当二氧化硫所占比率提高后,它的一次利用率反而随之降低,无疑还会增加尾气回收二氧化硫的负担。反应情况见表 1-2。所以,在选取二氧化硫与空气的比率条件时,应兼顾反应产率和尾气回收二氧化硫的能力,不可偏重其一。

表 1-2 SO_2 与空气比率对反应的影响

反应时间 (h)	SO : 空气 (重量比)	SO : O ₂ (相当于重量比)	磺酸产率 (kg/h)	SO ₂ 一次利用率 (%)	臭氧电耗 (kWh/kgO ₃)
6	0.16 : 1	0.7 : 1	0.87	27.4	19.6
6	0.26 : 1	1.16 : 1	1.18	22.7	
6	0.53 : 1	2.34 : 1	1.66	15.8	19.2
6	1.17 : 1	5.01 : 1	2.1	9.1	

2. 将臭氧发生用的空气改为氧气

当发生臭氧用的空气改为氧气时,在同样条件下,臭氧的浓度可以提高,而且又没有空气中大量氮气的干扰,这对反应是非常有利的。反应结果证明,用氧取代空气产生臭氧,再去进行磺氧化反应,其反应产率要高。而且试验还证实,臭氧浓度的变化对磺酸产率有一定关系。在臭氧中臭氧浓度高达 3% (重量) 时,磺酸生成速度为 0.4mol/L,若降低氧气中臭氧的含量,磺氧化反应速度也下降,但是对于消耗一分子臭氧所生产的磺酸分子数提高了。当臭氧浓度由 3% 降至 0.5% 时,磺酸产量反而提高了 33%,这说明在进行磺氧化反应时,氧中臭氧浓度以 0.5% 为宜,对反应引发作用最佳。此时,相当于每公斤臭氧能生产磺酸 41.7kg,它相当于用空气产生臭氧引发磺氧化反应产率的 2.5 倍。

(三) 二氧化硫尾气的回收

二甲苯胺回收尾气中的二氧化硫,是利用二甲苯胺能和尾气