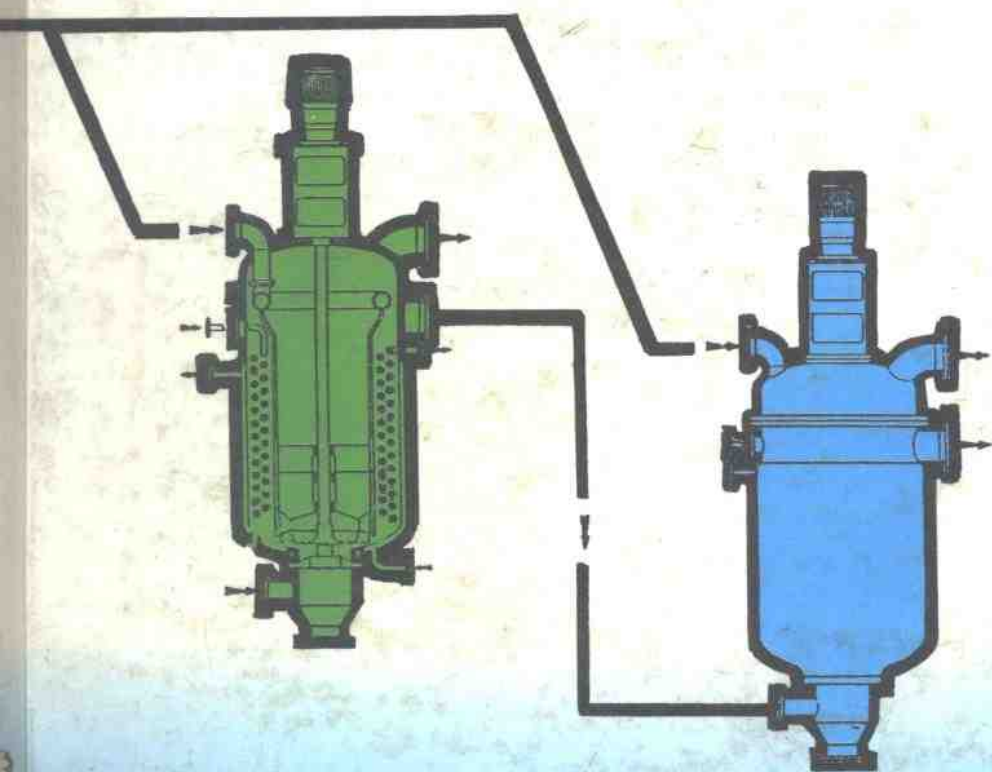


合成洗涤剂 生产技术

郑富源 编译



中国轻工业出版社

合成洗涤剂生产技术

郑富源 编译



中国轻工业出版社

内 容 提 要

本书是合成洗涤剂生产技术的专论。其特点是:从实际出发,围绕制造技术提出生产上的问题并予以解决;论述了原料的基本性能和有效的配料;提供了各种现行而新颖的实用配方。对指导和改进工艺生产,发展新的洗涤剂品种有很大的帮助。

本书可供从事合成洗涤剂工业生产和科研的技术人员使用,也可供大专院校的有关专业教师和学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

合成洗涤剂生产技术/郑富源编译.

—北京:中国轻工业出版社,1996.7

ISBN 7-5019-1916-X

I. 合… II. 郑… III. 合成洗涤剂—生产工艺 IV. TQ649.5

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第03919号

中国轻工业出版社出版

(100740,北京市东长安街6号)

责任编辑:劳国强

—河宏达印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168毫米 1/32 印张:12.375 字数:320千字

1996年7月 第1版第1次印刷

印数:1-3000 定价:35.00元

前 言

表面活性剂是一门新型的化学工业并且发展很快,其中特别是合成洗涤剂发展得更快,而且市场上品种繁多,琳琅满目,在国民经济中起到很重要的作用。

编译者一生从事于合成洗涤剂工业的生产和科研工作,参阅了国内外有关书籍和资料,特别是参考了A.Ddvidsohn and B.M.Milwidsky的*Synthetic Detergents* (第7版),编译了这本册子。编译过程中,得到了王载缙先生的赞同和支持,在此表示衷心的感谢。

本书共分七章,概述了洗涤剂中应用的四类表面活性剂及其简要分类、类别和合成方法,较详细地讲述洗涤剂中应用的无机助洗剂和有机助剂,详细地介绍洗涤剂的制造及其有关洗涤剂的实用配方,同时,针对生产中实际问题提出了许多行之有效的解决方法。

这是一本有实用价值的参考书籍,供从事洗涤剂生产的技术人员、科研工作者和大专院校的有关专业教师 and 大学生参考。

限于水平,难免有错误或不妥之处,希望读者予以批评指正。

郑 富 源

1995年12月于天津

目 录

第一章 合成洗涤剂工业的发展	(1)
第一节 合成洗涤剂的定义	(1)
第二节 合成洗涤剂工业的发展概况	(2)
第三节 助洗剂的发展概况	(5)
参考文献	(11)
第二章 合成洗涤剂的主要类别	(12)
第一节 亲水-疏水平衡	(12)
第二节 分类	(15)
一、阴离子表面活性剂	(15)
1. 烷基芳基磺酸盐	(15)
2. 高级脂肪醇硫酸钠	(20)
3. 烯基磺酸钠	(21)
4. 单甘油酯硫酸盐	(23)
5. 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠	(24)
6. 磺化琥珀酸酯钠盐	(26)
7. 磺基脂肪酸甲酯	(28)
8. 烷基磺酸钠	(29)
9. 磷酸酯类	(32)
10. 烷基乙氧基磺酸钠	(34)
11. 烷酰基甲基甘氨酸	(34)
12. 烷基牛磺酸钠	(34)
13. 含氟表面活性剂	(35)

二、阳离子表面活性剂	(36)
三、非离子表面活性剂	(37)
1. 脂肪醇和烷基酚的加成物	(37)
2. 脂肪酸和环氧乙烷的加成物	(41)
3. 脂肪胺和环氧乙烷的加成物	(42)
4. 脂肪酰胺和环氧乙烷的加成物	(43)
5. 环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物	(43)
6. 蔗糖酯	(46)
7. 失水山梨醇烷基酯	(48)
8. 脂肪醇酰胺	(49)
9. 脂肪胺氧化物	(52)
四、两性表面活性剂	(55)
第三节 生物降解性	(59)
参考文献	(62)
第三章 洗涤剂的无机助洗剂	(65)
第一节 磷酸盐	(66)
第二节 硅酸盐	(77)
第三节 沸石(4A分子筛)	(83)
第四节 碳酸盐	(86)
1. 碳酸钠或纯碱(Na_2CO_3)	(86)
2. 碳酸氢钠(NaHCO_3)	(88)
3. 倍半碳酸钠	(89)
4. 碳酸钾	(89)
第五节 释氧化合物	(90)
第六节 其它无机助洗剂	(98)
1. 硼砂	(98)
2. 氯化钠	(98)
3. 硫酸镁	(99)
4. 不溶性无机填料	(100)

5. 苛性碱—— 氢氧化钠	(100)
6. 氯	(106)
7. 胶体二氧化硅	(106)
8. 次氯酸钠	(107)
第七节 小结	(108)
参考文献	(115)
第四章 洗涤剂的有机助剂	(117)
第一节 抗再沉积剂	(117)
1. 羧甲基纤维素钠(CMC)	(117)
2. 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	(119)
第二节 增稠剂	(120)
第三节 荧光增白剂	(122)
第四节 螯合剂	(125)
1. 氨基酸	(127)
2. 羟氨基酸	(129)
3. 羟基羧酸	(130)
第五节 膦酸盐	(134)
第六节 增溶剂	(135)
第七节 酶制剂	(136)
第八节 抑菌剂	(141)
第九节 胺类	(142)
1. 烷醇胺	(142)
2. 烷基胺	(143)
第十节 溶剂	(146)
1. 松油	(146)
2. 氯化溶剂	(146)
3. 醇类、乙二醇类、乙二醇醚类、酯类	(147)
4. 烃类溶剂	(150)
参考文献	(150)

第五章 洗涤剂用表面活性剂的合成	(152)
第一节 阴离子表面活性剂用原料	(152)
一、天然和合成脂肪醇	(152)
二、烯烃	(161)
三、正构石蜡烃	(164)
四、烷基苯	(165)
五、脂肪酸甲酯	(171)
六、洗涤剂原料的磺化	(175)
1. 磺化用的无机原料	(175)
2. 硫酸或发烟硫酸磺化	(190)
3. 三氧化硫磺化	(192)
4. 磺化工艺	(198)
5. α -烯烃的磺化	(208)
6. 脂肪酸甲酯的磺化	(210)
7. 重烷基化物的磺化	(211)
8. 氯磺酸磺化	(212)
9. 氨基磺酸磺化	(214)
10. 琥珀酸酯和琥珀酰胺的磺化	(215)
11. 石蜡烃的磺化	(217)
12. 磷酸酯	(219)
第二节 非离子表面活性剂	(220)
一、聚氧乙烯型和聚氧丙烯型洗涤剂	(220)
二、脂肪酸烷醇酰胺	(234)
第三节 阳离子表面活性剂	(239)
第四节 两性离子表面活性剂	(242)
参考文献	(242)
第六章 洗涤剂产品的制造	(245)
第一节 粉剂	(245)
1. 简单的吸附	(245)

2. 吸附与中和相结合	(247)
3. 粉剂的干式混合	(255)
4. 粉剂的喷雾干燥	(255)
5. 喷雾干燥和干式混合粉剂的组合	(274)
6. 粉剂的滚筒干燥	(283)
第二节 液体洗涤剂	(283)
第三节 盥洗用品	(289)
第四节 膏状洗涤剂	(292)
第五节 烷基苯磺酸钙	(295)
第六节 固体洗涤剂	(296)
1. 盥洗用块状洗涤剂	(296)
2. 家用块状擦洗剂	(298)
3. 织物柔软剂	(300)
第七节 擦洗剂	(305)
参考文献	(307)
第七章 洗涤剂的应用和配方	(309)
第一节 洗涤剂应用的有关问题	(309)
1. 泡沫	(309)
2. 洗涤	(311)
3. 洗涤习惯和水质	(311)
第二节 各类洗涤剂配方	(312)
1. 重垢型洗涤剂	(312)
2. “控泡”洗涤剂	(319)
3. 轻垢型家庭用产品	(333)
4. 通用型洗涤剂	(340)
5. 浓缩洗衣粉	(343)
6. 冷水洗涤型洗涤剂	(344)
7. 硬表面清洗剂	(347)
8. 机洗餐具洗涤剂	(350)

9. 磨洗型清洁剂	(353)
10. 家庭通用型清洁剂	(354)
11. 洗衣房用洗涤剂	(355)
12. 溶剂型洗涤剂	(356)
13. 地毯和软垫清洗剂	(361)
14. 纺织原料的洗整	(362)
15. 丝光整理	(363)
16. 食品和乳制品工业的洗涤	(363)
17. 消毒洗涤剂	(367)
18. 金属清洗剂	(369)
19. 厕所清洗剂	(372)
20. 洗手剂	(374)
21. 无水洗手剂	(375)
22. 汽车挡风玻璃清洁剂	(377)
23. 眼镜泡沫清洗剂	(377)
参考文献	(378)
参考书籍	(380)

第一章 合成洗涤剂工业的发展

第一节 合成洗涤剂的定义

合成洗涤剂工业何时开始问世？在历史上虽不如肥皂工业那样模糊不清，但要截然划清洗涤剂工业的始创年代，确实也难。主要问题是现在所谓合成洗涤剂，究竟是指什么？这一名词本身就颇为混淆。在美国现在都用表面活性剂(Surfactant)或合成洗涤剂(Syndet)等词，而欧洲则流行用Tenside一词，系指表面活性剂。

合成洗涤剂的定义有许多说法，这些定义的内涵都很广泛。国际表面活性剂委员会(Comité International de Dérives Tensio Actifs)经过几年的慎重考虑，同意下列定义。

洗涤剂(Detergent)：是按专门拟订配方配制的产品，配方的目的在于提高去污性能。注意：洗涤剂是一种复配制品，包括必要组分(表面活性剂)和辅助组分(助洗剂、泡沫促进剂、填充剂、辅助剂)。

表面活性剂是一种化合物，溶解或分散于液体时，能很好地吸附在表面或界面上，产生许多有实用意义的物化性能或化学性能。化合物的分子中至少有一个基团明显地对极性表面有亲和力，在大多数情况下，能保证在水中有增溶作用；另一个基团对水没有亲和力。表面活性剂就其组成来说，一般是这些化合物的混合物。

两亲物质：这种产物在分子中同时含有一个或一个以上的亲水基团，和一个或一个以上的疏水基团，即表面活性剂就是两亲物质。

在本书中，将继续使用合成洗涤剂一词以代表有清洗作用的物品(或用于清洗的物品)，只是在这定义下，并不把肥皂包括在内。

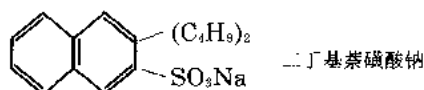
1107485

1

即使如此，这一定义的范围仍然很广，因为既可指活性组分，也可指出这些活性组分配制的固体、液体、膏体或粉剂制品。不过这样也不会导致混淆，因为工业本身迄今在基本原料和制成品两词之间还没有作出明确的区分。

第二节 合成洗涤剂工业的发展概况

按照上述合成洗涤剂一词的定义，第一个合成洗涤剂产品是在第一次世界大战期间出现的，是德国为节约油脂而开发的一种洗涤剂。这种洗涤剂属短链烷基萘磺酸钠型，由丙醇或丁醇和萘结合，再经磺化而成，总称为Nekal(商品名)，现在称为拉开粉。这种产品只有中等洗涤能力，却是优良的润湿剂。现在仍在大量生产作为纺织助剂使用。



在20年代末和30年代初，长链脂肪醇经磺化后，中和成钠盐出售。除硫酸钠成为增量剂外，不另加其它组分。

30年代初，美国市场出现了长链的烷基芳基磺酸盐，其中芳基是苯，烷基部分是煤油馏分制取的。这种产品即以钠盐出售，只添加一些硫酸钠。脂肪醇硫酸钠和烷基苯磺酸钠都只以原料作为洗涤剂出售，在市场上也没有引起很大的注意。直到第二次世界大战末期，烷基苯磺酸钠的销售则几乎以绝对的优势压倒脂肪醇硫酸钠，它作为一般洗涤用品的用量有限，却大量应用于香波。只有仲烷基硫酸钠，商品名为Teepol的除外，盛行了若干年。

总的说来，本世纪内随着其它化学品的不断开发，洗涤剂工业也朝着各个不同方向发展，限制因素则常常是某一特定国家内原料的提供情况。和上述发展相适应，美国和德国都发展了Igepon型(商品名)化合物， N,N -油酰甲基牛磺酸钠， $C_{17}H_{33}CON(CH_3)C_2H_4SO_3Na$ ，便是其中的一例。在德国还发展了Mersolate(商品

名),是烷基磺酸钠, $C_{16}H_{33}SO_3Na$ 。

这些原料,各有自己的优缺点,在考虑生产可行性时,必须注意下列因素:

原料是否容易提供;

制造是否方便;

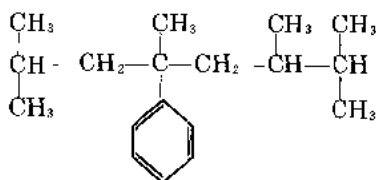
原料价格是否合理;

制造费用多少;

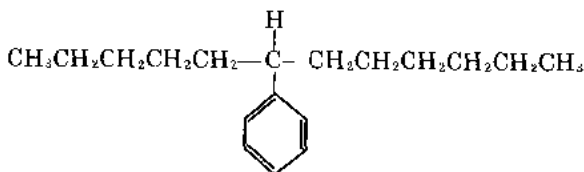
最终产品的适用性。

有意把适用性列在末位,因为最好的原料的确不是容易购得的。

烷基苯磺酸钠因为制造工艺成熟,通用性强,所以能很快立足于市场。第二次世界大战以后,原来的煤油苯很快被一种由四聚丙烯与苯缩合而成的烷基苯(简称四聚丙烯苯)所替代,在1950~1965年的一段时间内,世界上大部分洗涤剂是由这种原料制成的。



四聚丙烯苯磺酸钠(ABS)



十二烷基苯磺酸钠(LAS)

因为生物降解问题,ABS后来大部分被LAS替代。

• 为了对合成洗涤剂的巨大增长有一明确概念,表1.1列出不同年份中美国肥皂和洗涤剂的销售量(该数字是美国肥皂和洗涤

剂协会以及德国Henkel Co.提供的)。

表 1.1 美国肥皂和洗涤剂的销售量

年 份	肥皂销售量/万t	合成洗涤剂销售量/万t
1940	141	0.45
1950	134	65.5
1960	58.3	164.5
1972	56.7	444.8
1982	54.5	509.0

数字表明,第二次世界大战后,合成洗涤剂开始进入肥皂的生产领域。直到1960年以后,肥皂稳定在一定的数字上,而合成洗涤剂却仍在大量增长。

1959年,虽美国人均消耗量大致保持平衡,而产量仍在上升,见表1.2(该数字是由Henkel Co.提供的)。

表 1.2 美国合成洗涤剂生产数据比较

年份 洗涤剂	1958	1963	1972	1982/万t
民用洗涤剂(固体)	120	142.5	267.2	276.3
民用洗涤剂(液体)	35.4	64.0	177.3	232.7

从表1.2可以得出大概情况是:固体洗涤剂(当然包括粉状洗涤剂)在大步前进,液体洗涤剂的前进步伐则更快。

表1.3显示了最近几年世界上洗涤用品的数量,发现肥皂虽然在增长,而合成洗涤剂增长是惊人的。这是因为第三世界的国家应用肥皂和合成洗涤剂都在增加。

在西欧,1960到1980年每人每年消耗从9.7到18.9kg;在北美,12.8~30.1kg/人·年,在亚洲从1.0到2.1kg/人·年;我国人均每年是2.5kg。

我国洗涤剂工业起步较晚,1958年才开始建立,但发展速

表 1.3

世界家用洗涤剂产量变化

年份	总产量 万t	洗涤剂产量	香肥皂产量	洗涤剂占%
1950	1011	121	890	12
1960	1100	410	690	37
1968	1545	895	650	58
1970	1646	1036	610	63
1975	1730	1160	570	67
1985	1810	1304	506	72
1990	2080	1560	520	75

表 1.4

我国洗涤用品的产量/万t

年份 洗涤剂	1959	1965	1970	1975	1980
肥皂	41.58	31.50	47.69	61.14	85.2
洗涤剂	0.57	3.00	9.26	22.34	39.3

年份 洗涤剂	1985	1990	1991	1992	1993
肥皂	98.57	106.7	88.30	80.65	79.0
洗涤剂	100.45	151.42	142.70	154.40	169.00

度是比较快的。在1985年已超过肥皂，肥皂已稳定在一定的水平上，而合成洗涤剂仍在飞速地发展着。

第三节 助洗剂的发展概况

回顾洗涤剂工业的历史，不能不提到助洗剂，如果没有这些助洗剂，上述的显著成就无法达到。

第二次世界大战后,市场上开始出现相当多的洗涤剂,但人们注意到白色的棉织物不能洗到原来那样洁白,这种现象被解释为:尽量活性物能将污垢从衣物上洗掉,但不能使污垢在水中保持悬浮状态,因此当衣物在洗盆中或洗衣机中洗涤时,若干污垢的小斑点又重新沉积在衣物表面上,使衣物外观显示灰白色或多次洗涤后泛黄。

多年来工业上就已经知道有羧甲基纤维素的钠盐(简称CMC),1936年就有人在法国申请专利^[1],使用CMC作为洗涤用品的添加剂。但是,这一专利没有发挥多大的作用,直到第二次世界大战,德国因肥皂短缺,开始用CMC作为增量剂。后来,合成洗涤剂成为肥皂的战时的代用品,洗涤剂又以CMC作为添加剂,这样才比较大量地得到工业应用。当德国情报资料调查报告发表时,才开始注意和研究它作为粉状洗涤剂的添加剂,从而得知添加CMC确能消除污垢的再沉积问题。

尽管洗涤剂活性物的生产有了较大的进展,但在第二次世界大战末期,洗涤剂虽然已代替肥皂而大量使用于精细织物和餐具等的洗涤,但在重垢洗涤(棉织物)方面的应用,进展仍较缓慢。为提高重垢洗涤性能,洗涤剂厂亦采用肥皂工业中多年来添加碳酸盐、硅酸盐、硼砂和磷酸盐等碱性助洗剂,这些碱性助洗剂无论单独使用或联合使用,试验中都获得较好的效果。聚磷酸盐开始在市场上出现,用量逐渐上升,自1947年起,在重垢洗涤剂配方中引用,但开始时使用焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$),以后改用三聚磷酸钠($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$),取得了惊人的成功。

由于羧甲基纤维素钠和三聚磷酸钠助洗剂出现,洗涤剂工业才健康地发展而一往直前。

三聚磷酸钠应用量自1947年的10万t到1970年已超过100万t。那年发生了环境污染问题,因此产量下降了一些,同时进行三聚磷酸钠代用品的研究。但到现在为止,还没有找到性能完全满意能替代的物质。

直到60年代初期,四聚丙烯苯磺酸钠作为洗涤剂中的主要组分,一直据有无可争辩的统治地位。

英国早在1952年,其它国家晚一些,发生了污水处理问题,河流中的泡沫量不断增长,凡从家庭排水点附近的水井中汲取的水,从水截门放出时很容易产生泡沫。原因在于以丙烯四聚体制取的烷基苯磺酸钠不能被污水中天然存在的微生物完全降解。进而再归结为,烷基苯磺酸钠中的支链阻碍细菌对整个侧链的降解作用。但脂肪醇硫酸钠是很易被生物降解的,而生产脂肪醇所用的天然脂肪酸是直链的(齐格勒醇也是如此,这种醇大约也在此时开始以商品出现),似乎可推断,直链烷基苯磺酸钠也是可以被生物所降解。

确定了试验方法以后,事实证明直链烷基苯磺酸钠所生产的洗涤剂是可以被生物降解的。德国已制订了法令,禁止非生物降解的物质排入下水系统。美国洗涤剂生产厂同意,至1965年6月自动地从四聚丙烯苯磺酸钠改为直链烷基苯磺酸钠。英国也达成了同样的协议。

改用直链烷基苯磺酸钠(可认为是恢复到20年前所用的精制煤油烷基苯)取得了相当惊人的结果。曾经发现,和四聚丙烯苯磺酸钠相比,直链烷基苯磺酸钠的重垢洗涤剂配方的去污力可提高10%左右,中和后的烷基苯磺酸钠溶液有较低的浊度,在膏状和料浆中的粘度也较低,前二点是明显的优点,料浆粘度较低,对喷雾干燥或粉状产品时是很有利的,但直链烷基苯磺酸钠(LAS)作为液体或膏体洗涤剂出售时,粘度较低的问题必须克服,否则会影响销售。用直链烷基苯磺酸钠生产粉状洗涤剂也曾遇到一些问题,不论用喷雾干燥法或其它方法,粉剂都发粘而粘结成块而失去自由流动性能。Mausner和Rainer¹²曾经指出,直链烷基苯磺酸钠中的异构体分布情况对粉的粘结性影响颇大,2-苯基异构体最易使粉剂粘结,5-或6-苯基异构体的这种倾向最小。为克服这一倾向,曾研制了几种添加剂。