

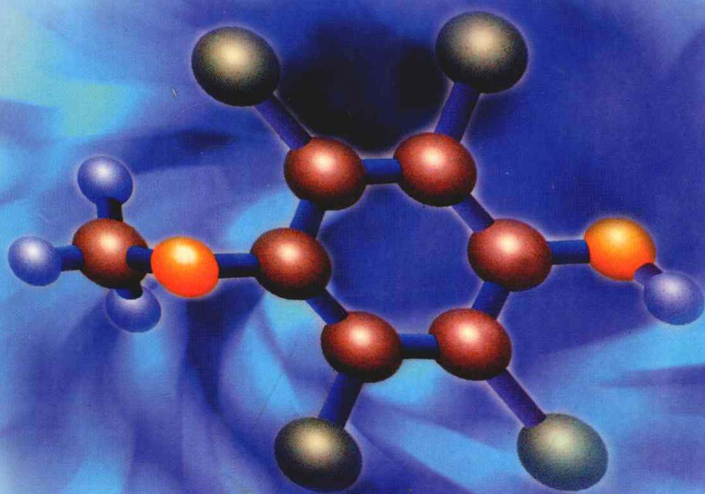
ZHIYE JISHU JIAOYU JIAOCAI

· 职业技术教育教材 ·

合成洗涤剂工艺

HECHENG XIDIJI GONGYI

· 李奠础 主编 ·



中国轻工业出版社

ZHONGGUO QINGGONGYE CHUBANSHE

职业技术教育教材

合成洗涤剂工艺

李奠础 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

合成洗涤剂工艺/李莫基础主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2001.1

职业技术教育教材

ISBN 7-5019-2817-7

I. 合… II. 李… III. 合成洗涤剂-生产工艺-技术教育-教材 IV. TQ649

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 33176 号

责任编辑: 李 颖 劳国强 责任终审: 劳国强 封面设计: 张 颖
版式设计: 丁 夕 责任校对: 燕 杰 责任监印: 崔 科

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010—65241695

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月第 1 次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 7.625

字 数: 178 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-2817-7/TQ·210 定价: 18.00 元

· 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 ·

前 言

本书是根据全国轻工中专日用化工专业建设指导委员会制定的日用化工专业“合成洗涤剂生产工艺”教学大纲编写的。受该委员会委托，由山西省轻工业学校组织编写。

本书在编写中，力求通俗易懂，并结合生产实际，对合成洗涤剂工业的发展状况、生产用原辅料、生产原理、生产过程及设备等均作了较详细的介绍，同时介绍了新技术、新工艺。全书突出介绍生产实际，并兼顾基本理论知识的论述，以便学生了解与掌握合成洗涤剂生产的基本理论、基本知识，培养学生分析问题、解决问题的能力。

李奠础担任本书的主编，并编写第一、五、六章。第二、四章由杨军编写，第三、七章由张红梅编写。太原合成洗涤剂厂原总工程师朱福如先生担任本书主审。朱先生在审阅中，对书稿的修改提出了许多宝贵意见，在此表示诚挚的谢意。

本书中凡成分、含量、浓度等以%表示的，一般均指质量分数。

由于编者水平有限，书中错误在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	1
第一节 合成洗涤剂的发展概况	1
第二节 表面活性剂的分类及基本性质	5
一、表面活性及表面活性剂	6
二、表面活性剂分子的双亲结构与分类	6
三、表面活性剂的性质	9
第三节 合成洗涤剂的分类与去污过程	17
一、合成洗涤剂的分类	17
二、合成洗涤剂的洗涤去污	18
第二章 合成洗涤剂的组成与配方	22
第一节 表面活性剂	23
一、阴离子表面活性剂	24
二、非离子表面活性剂	26
三、阳离子表面活性剂	29
四、两性离子表面活性剂	29
第二节 无机助剂	30
一、磷酸盐类	30
二、硅酸钠	32
三、碳酸钠	33
四、硫酸钠	34
五、过氧酸盐	35
第三节 有机助剂	35
一、羧甲基纤维素钠盐 (CMC)	35
二、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)	36
三、荧光增白剂	37

四、对甲苯磺酸钠	37
五、酶制剂	38
六、香精、色料及其他	39
第四节 三聚磷酸钠代用品	39
一、有机螯合物助剂	40
二、高分子电解质类助剂	40
三、人造沸石	41
第五节 表面活性剂的复配	41
一、表面活性剂的复配	42
二、添加物对表面活性剂复配的影响	46
第六节 洗涤剂配方	50
一、洗涤剂配方的基本要求	50
二、设计配方的基本原则	51
三、洗涤剂配方举例	52
第三章 烷基苯磺酸钠的生产	71
第一节 烷基苯磺化方法和基本原理	71
一、烷基苯磺化常用的磺化剂及磺化方法	71
二、磺化反应机理	73
第二节 发烟硫酸磺化工艺	76
一、概述	76
二、主要原料	78
三、工艺参数	79
四、主要设备	83
五、不正常情况及原因分析	84
第三节 三氧化硫 (SO_3) 磺化工艺	87
一、概述	87
二、化学反应	88
三、主要原料	89
四、工艺过程说明	91
五、主要设备	108

六、不正常情况及原因分析	119
七、尾气、废液治理	121
第四节 烷基苯磺酸的中和	125
一、化学反应	126
二、原料	127
三、工艺条件的选择和控制	129
四、中和工艺过程概述	132
五、中和工艺的不正常情况及原因	142
第四章 洗涤剂常用的其他表面活性剂的生产	145
第一节 脂肪醇硫酸钠	145
一、反应原理	145
二、生产工艺	147
三、产品质量指标与标准	150
第二节 烷基醇酰胺	151
一、反应原理	151
二、生产工艺	153
三、产品质量指标与标准	153
第三节 α-烯基磺酸钠	155
一、反应原理	155
二、生产工艺	156
三、产品质量指标	157
第四节 氧化胺	158
一、反应原理	158
二、生产工艺	159
第五节 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐	160
第五章 高塔喷雾干燥法生产合成洗衣粉	162
第一节 喷雾干燥工艺过程	162
第二节 料浆的配制	163
一、配料过程中的物理化学变化	164
二、配料工艺及设备	166

第三节 料浆的后处理	172
一、过滤	172
二、脱气、研磨	172
第四节 喷雾干燥成型理论	173
一、干燥塔中气、液两相的流动方向	173
二、空心颗粒状洗衣粉的形成过程	174
三、喷雾干燥过程的物料、热量变化	175
第五节 高塔喷雾干燥工艺流程和设备	177
一、热风发生系统	177
二、高压输送	179
三、料浆雾化	179
四、喷粉塔	180
五、洗衣粉的风送老化与后处理	182
六、尾气处理	185
七、干燥因素的调节与控制	187
第六章 附聚成型法生产合成洗衣粉	189
第一节 附聚成型原理	190
一、附聚成型原理	190
二、附聚成型常用粘合剂与水合盐的水合	190
第二节 附聚成型工艺过程	192
一、工艺流程	192
二、主要工艺过程	194
第三节 附聚器及工艺	196
一、立式附聚器	196
二、Zig-Zag 附聚器	198
三、其他附聚装置	199
第四节 常见的质量问题及控制	199
第七章 浆状与液体洗涤剂的生產	201
第一节 浆状洗涤剂	201
一、生产工艺简介	201

二、成品及半成品的检测指标	203
第二节 液体洗涤剂	204
一、分类	205
二、基本生产工艺及设备	211
三、主要原料	221
附录 合成洗涤剂标准目录	231
参考文献	232

第一章 绪 论

合成洗涤剂是以去污为目的按照专门拟定的配方制成的洗涤产品。配方中包括必要组分（表面活性剂）和辅助组分（助剂、增泡剂、螯合剂、填料等）两大类物质，配方的目的在于提高去污力。在美国常将表面活性剂（Surface Active Agent）名词缩写成 Surfactant 作为专用名词，把合成洗涤剂名词（Synthetic Detergent）缩写成 Syndet 作为专用名词，而欧洲则流行用 Tenside 表示表面活性剂。

表面活性剂都有两个共同特性。其一是它们的分子中含一个或几个疏水基团，同时还含有一个或几个亲水基团。这些基团的相互配合平衡，使该化合物具有不同的表面活性；另一个是表面活性剂在水溶液中均能形成胶束，使两个不相溶相间的表面张力（界面张力）有较大幅度的降低。表面活性剂其分子结构不同，则表现出的表面活性和界面活性亦不同，从而体现出各种不同的性质和作用，如去污、润湿、起泡、增溶、增稠、乳化、吸附、渗透、分散、柔软、抗静电、杀菌、消毒等等。在制备合成洗涤剂时，应合理选择表面活性剂。

合成洗涤剂由于其性能优良，使用方便，价格低廉，已成为现代家庭中必不可少的日用化学品。本书着重介绍合成洗涤剂的生产原理、生产过程、主要设备及有关的基本知识。

第一节 合成洗涤剂的发展概况

提起洗涤剂，人们便会想到肥皂。肥皂是应用最广泛的一种洗涤剂。它具有良好的去污力，具有较好的发泡、润湿、增溶、乳化等性能。但生产肥皂需耗用大量动、植物油脂，同时，肥皂抗硬水能力差，在酸性溶液中起泡力显著降低。在第一次世界大战期间，德国为节约油脂而开发了一种洗涤剂，该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。商品名为 Nekal，现称为拉开粉。该产品只有中等洗涤力，却是优良的润湿剂。现仍在大量生产作为纺织助剂。

在 20 世纪 20 年代末和 30 年代初，长链脂肪醇磺化并中和后制成的脂肪醇硫酸钠与硫酸钠混合后，成为洗涤剂工业的第一代产品。30 年代初，美国市场上出现了另一种洗涤剂，即烷基芳基磺酸盐，其中的芳环是苯。烷基部分是由煤油馏分制取的。1950—1965 年，四聚丙烯与苯缩合的烷基苯（简称四聚丙烯苯）代替了煤油苯，其间的活性物主要为四聚丙烯苯磺酸钠。同时洗涤剂中由于添加磷酸盐等助剂的配方技术的进步，使洗涤剂的生产技术得到了完善，为 60—70 年代洗涤剂工业的高速发展奠定了基础。50 年代后期洗涤剂工业得到较大发展，但遇到该产品在水中的生物降解问题。因四聚丙烯制成的烷基苯磺酸钠在水中不易被生物降解，导致含有该种烷基苯磺酸钠的河水中充满泡沫，甚至发生航运阻塞现象。为此，在 60 年代初研制出了用分子筛提蜡法，自石油中提取正构直链烷烃，再由此生产可生物降解的直链烷基苯磺酸钠（LAS）的新方法，从而解决了生物降解问题。目前世界各地均采用 LAS 生产合成洗涤剂。

我国合成洗涤剂工业起步较晚，于 1957 年开始研制。当时食用油脂严重不足，也缺乏生产肥皂所需的动、植物油脂。于是上海、天津等地科研单位研究开发了烷基磺酸钠、直链烷基苯磺酸钠及脂肪醇硫酸钠，之后在上海永星肥皂厂（现白猫公司）投产。1961 年分别在京、津、沪建合成洗涤剂厂。以后又在广州、西安、徐州、成都等地建厂。至此，除西藏外各地均能生产合成洗涤剂。

合成洗涤剂工业经过 60—70 年代的高速发展之后，欧美国家的洗涤剂生产已趋于饱和，80 年代发展速度为 5%，90 年代增长速度仅为 2%~3%，1995 年世界洗涤剂总产量达 4300 万 t，其中肥皂为 900 万 t。表 1-1 为世界家用洗涤剂产量变化。我国合成洗涤剂生产在 70—80 年代取得了较大发展。1985 年产量超过了 100 万 t，占洗涤用品总量的 50.3%，首次超过了肥皂产量。1989 年，合成洗涤剂产量为 146.56 万 t，占洗涤用品总量的 56.9%，1997 年合成洗涤剂产量已达

279.91 万 t，其中洗衣粉为 204.06 万 t。洗涤剂按年人均消费量水平为：美国 30kg，英国 25.18kg，法国 25.2kg，德国 26kg，日本 9.77kg，中国 2.91kg，我国仍低于世界平均消费水平 4kg，还有很大的市场潜力。表 1-2 为我国洗涤用品的产量。

表 1-1 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	洗涤剂占的比例/%
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 1-2 我国洗涤用品的产量 单位：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	146	165	188

目前我国已拥有 70 余套三氧化硫磺化装置，生产 LAS 能力达 100t/h，可生产合成洗涤剂 600 万 t。当洗涤剂生产数量满足了人们清洁卫生需求之后，随着社会生活的变化，市场对洗涤剂产品的要求亦发生变化。为适应洗涤剂用品市场的需求，洗涤剂品种渐趋多样化。

1. 专用合成洗涤剂

在国际市场上，洗衣物的洗涤剂品种繁多，分别用于清洗棉、麻、

丝、毛、化纤等织物。对于手洗与机洗的洗涤剂也不同。亦有助于清洗餐具、浴室、家具、炉灶、地毯、玻璃等针对性强的专用清洗剂。美国餐具洗涤剂销量占美国市场销售总额的 20%。我国合成洗涤剂主要用于洗衣物，近年来虽拓展了一些餐具、饭店台布等专用洗涤剂，但产量不大，亟待进一步开发，其市场潜力很大。

2. 液体洗涤剂

随着人们注重节能、环保、织物用纤维品的变化以及洗衣机结构的变化，液体洗涤剂产量比例不断增加。目前美国液体洗涤剂已占洗涤剂市场销售额 38%，英国占 20%，日本占 37%。我国液体洗涤剂在近几年有了较大发展，至 1994 年已达 41.57 万 t，占合成洗涤剂的 19.1%，其中主要为餐具洗涤剂。

3. 多功能洗涤剂

随着人们生活质量的提高，不仅对穿着衣服要求清洁，还希望具有手感柔和，防尘，色彩艳丽等特色。为适应此要求，已生产出了添加柔软剂、漂白剂、抗沉淀剂、酶制剂等助剂的多功能洗涤剂。我国正在开发该类产品，其中具有漂白功能的彩漂洗衣粉已投入市场。

4. 浓缩洗衣粉

它是一种高表观密度洗衣粉，其主要优点是洗净力强，同时因采用冷成型方法可节省能源约 80%，投资比喷雾法节约 20%~30%。节约包装材料，减少仓储面积，减少运输费用。1970 年由美国首次开发。浓缩粉在民用洗衣粉中所占比例日益增大，美国占 6%，欧洲占 3%~4%，日本占 70%。我国现有附聚成型装备企业 42 家，生产能力为 87.10 万 t，1996 年实际生产量为 13 万 t，约占洗衣粉总量的 6.3%。

5. 低泡洗衣粉

由于家用洗衣机的普及，重垢洗衣粉在保持原有去污力的同时，由高泡型向低泡型或抑泡型转变，以适应洗衣机泡沫少和易漂洗的要求，使排放的洗涤液易于进行废水处理。

6. 无磷洗涤剂

聚磷酸盐是合成洗涤剂配方中的重要助洗剂，在洗衣粉配方中，磷酸盐含量有的高达 40%或以上。磷酸盐的大量使用使河流过肥化，出

现了水中藻类旺长繁殖,影响水生动物生存现象,造成严重的环境污染。一些国家已颁布了限制或禁止用磷酸盐的法令或规定。美国无磷洗衣粉占总洗衣粉量的 40%,西欧为 50%,日本已达 95%以上。我国已有无磷洗衣粉投入市场。我国曾于 1995 年相继制定了“低磷无磷洗衣粉”和环境标志产品“无磷织物洗涤剂”的行业标准,现已实施。对无磷洗衣粉的推广我国本着积极、慎重的原则,因地制宜,分层次、有针对性地推进。对华东地区针对太湖流域一、二级保护区 1999 年 1 月 1 日起禁磷,并加速无磷粉的研制与开发。

7. 加酶洗涤剂

在液体洗涤剂、无磷或低磷洗涤剂、浓缩粉以及多功能洗涤剂中加入酶制剂,如碱性蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶和纤维素酶等,均可提高洗涤剂的去污速度和效果。目前世界上加酶洗涤剂的产量已占洗涤剂总量的 50%。

中国洗协于 1997 年组织进行了全国洗衣粉装置存量调查,对 84 家企业调查结果显示,其中 50 家企业有喷粉塔,生产能力为 238.5 万 t,1996 年实际产量为 170.69 万 t,设备能力发挥 71%。有附聚成型装备的企业 42 家,生产能力为 87.10 万 t,1996 年实际产量为 13 万 t,设备能力发挥 15%。可见洗衣粉生产能力,特别是浓缩粉生产能力余量很大。浓缩粉产量比例低,拟研制开发质量、功能、价值相匹配,适合消费者需求的浓缩粉产品。

目前,我国科研人员积极开发新产品,已解决了无磷洗涤剂多次洗涤后织物表面硬化的难点;阴、阳离子表面活性剂的复配,完成了复合相行为的研究,得到透明、稳定、洗涤与杀菌兼优的消毒餐洗剂。相信将会有更多的更优良的洗涤产品投放市场。

第二节 表面活性剂的分类及基本性质

合成洗涤剂是由必要组分——表面活性剂和辅料组成的混合物。表面活性剂的性能直接决定着洗涤剂的去污性能的优劣,因此我们应首先了解表面活性剂。

一、表面活性及表面活性剂

在一杯水中，内部水分子之间彼此吸引，并处于平衡状态。但在水表面的分子，与空气接触的一面，不受水分子的拉力，且被疏水的空气分子排斥。因此，表面的水分子有被拉向内部的趋势，并使水表面积最小。这种使液体表面尽量缩小的力，称为表面张力。其单位以 mN/m 表示。不同液体具有不同的表面张力。表面张力是液体表面分子和液体相分子受力不均匀所致。

当溶质加入溶剂中可以使其表面张力发生变化，有些溶质可使溶剂的表面张力增大，而有些溶质可使其减少。如图 1-1 所示，在水中加入第 I 类物质后，可使水溶液的表面张力略有升高。属于此类物质的有强电解质，如无机盐、酸、碱等无机物以及某些含 OH 基甚多的化合物，如糖类。第 II 类物质加入后可使水溶液的表面张力下降，如低碳醇、羧酸等有机化合物。第 III 类物质（如十二烷基苯磺酸钠）加入少许可使水溶液表面张力急剧下降，但随着加入量增加，其表面张力下降得很慢，或者不再发生变化。我们将能使溶液表面张力降低的性质，称为表面活性。第 III 类物质不仅具有表面活性，且溶于液体特别是水后，使表面张力或界面张力显著降低，该类物质称为表面活性剂。

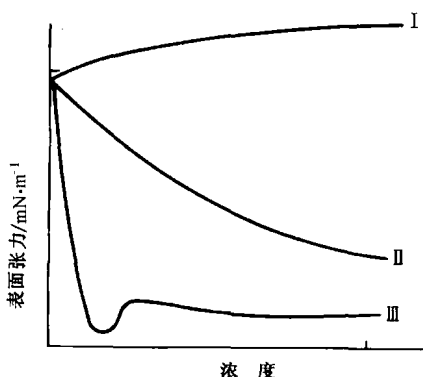


图 1-1 三种不同物质水溶液
表面张力曲线

二、表面活性剂分子的双亲结构与分类

表面活性剂的分子结构包括长链疏水基团和亲水性的离子基团两个部分，由于它的分子中既有亲油基又有亲水基，亦称双亲化合物。如图 1-2 所示。

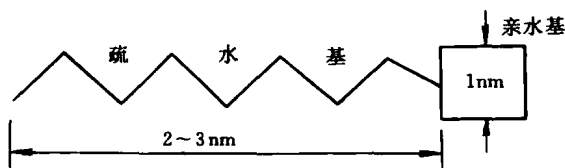


图 1-2 表面活性剂分子结构示意图

亲油部分一般由碳氢原子团（烃基），特别是由长链碳氢基构成。而亲水部分则由离子或非离子型的亲水基构成。亲油部分的差异在于碳氢链的大小及形状，而亲水部分的变化远较亲油基团大，因而表面活性剂的分类，一般依据亲水基团的特点，可分为非离子型及由离子型衍生的阴离子型、阳离子型、两性型等。尚有含氟、硅等新型表面活性剂则以其亲油基的特性来区分。

1. 阴离子型表面活性剂

阴离子表面活性剂是表面活性剂中的一个大类，占总量的 60%~75%。这类表面活性剂溶于水后离解生成的亲水基团为带负电荷的原子团，如图 1-3 所示。按其亲水基又分为：羧酸盐类 ($R-COONa$)，磺酸盐类 ($R-SO_3Na$)，硫酸酯类 ($R-O-SO_3Na$)，磷酸酯类 ($R-OPO_3Na_2$)。

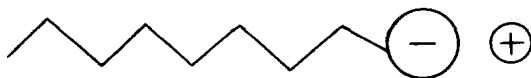


图 1-3 阴离子表面活性剂结构示意图

2. 阳离子型表面活性剂

阳离子表面活性剂含有一个或两个长链烃疏水基，并与一个或两个亲水基相连接，如图 1-4 所示。

这类表面活性剂溶于水后离解生成的亲水基团为带正电荷的原子团，又可分为：伯胺盐、仲胺盐、叔胺盐、季铵盐。

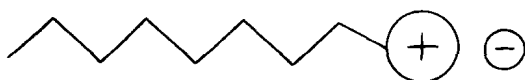
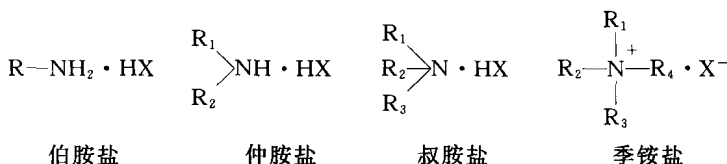


图 1-4 阳离子表面活性剂结构示意图



3. 非离子型表面活性剂

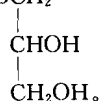
该类表面活性剂溶于水后不解离成离子，因此稳定性高，不受酸、碱、盐影响；相容性好，可与阴、阳、两性离子型表面活性剂混合使用，如图 1-5 所示。按其亲水基结构又可分为：



图 1-5 非离子表面活性剂结构示意图

(1) 醚型：其亲水基多为聚氧乙烯基 $-(C_2H_4O)_nH$, $R-O-(C_2H_4O)_nH$ 。

(2) 酯型：为多元醇的脂肪酸酯， $RCOOCH_2$



(3) 醚酯型：为多元醇脂肪酸酯的聚氧乙烯醚 $R-COOR'-(OCH_2CH_2)_nOH$ 。

(4) 醇酰胺型： $R-CONH-R'-OH$ 。

4. 两性表面活性剂

两性表面活性剂在水溶液中同一分子上有一阴离子及一阳离子，在分子内构成内盐。如图 1-6 所示。它在酸性溶液中呈阳离子性，在碱性溶液中呈阴离子性，按其化学结构可分为：氨基酸型、甜菜碱型、咪唑啉型、磺酸盐型、氧化胺型。