

郑 开 耕 编 著

聚氧乙烯型非离子洗涤剂

轻工业出版社

T0649

2178

聚氧乙烯型非离子洗涤剂

郑开耕 编著

轻工业出版社

内 容 提 要

本书对聚氧乙烯型非离子洗涤剂的种类、特性、品种以及生产聚氧乙烯型非离子洗涤剂的原料、生产工艺、分析方法、应用等都作了较详细的介绍。可供从事合成洗涤剂特别是非离子洗涤剂行业的广大工人、技术人员参考。

聚氧乙烯型非离子洗涤剂

郑开耕 编著

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 1/32 印张: 4 $\frac{9}{32}$ 字数: 91 千字

1980年2月第一版第一次印刷

印数: 1—4,300 定价: 0.31元

统一书号: 15042·1513

目 录

第一章 绪论	1
第二章 环氧乙烷	4
第一节 环氧乙烷的性质	4
第二节 环氧乙烷的贮存和安全技术	8
第三节 环氧乙烷的生产过程	9
第四节 环氧乙烷的分析方法	20
第三章 环氧乙烷的加成聚合反应	24
第一节 反应机理	24
第二节 同系聚合物分子量的分布	32
第三节 工业生产方法	34
第四章 聚氧乙烯型非离子洗涤剂的性质	40
第一节 理化性质	40
第二节 表面活性	52
第三节 生物作用	68
第五章 聚氧乙烯型非离子洗涤剂的种类	71
第一节 聚氧乙烯烷基酚醚	71
第二节 聚氧乙烯脂肪醇醚	76
第三节 聚氧乙烯脂肪酸酯	82
第四节 聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物	87
第五节 烷基醇酰胺	92
第六节 其他聚氧乙烯型非离子表面活性剂	97
第六章 聚氧乙烯型非离子洗涤剂的分析方法	102
第一节 非离子型洗涤剂的分离和定量	102

第二节	聚氧乙烯型非离子洗涤剂的定性方法·····	104
第三节	聚氧乙烯型非离子洗涤剂的定量方法·····	108
第四节	聚氧乙烯化合物中环氧乙烷加成分子数的 测定·····	112
第五节	聚氧乙烯化合物中游离聚乙二醇含量的测 定·····	117
第七章	聚氧乙烯型非离子洗涤剂的应用·····	119
第一节	液体洗涤剂的生产·····	119
第二节	纺织工业·····	121
第三节	金属加工·····	124
第四节	其他工业部门·····	126

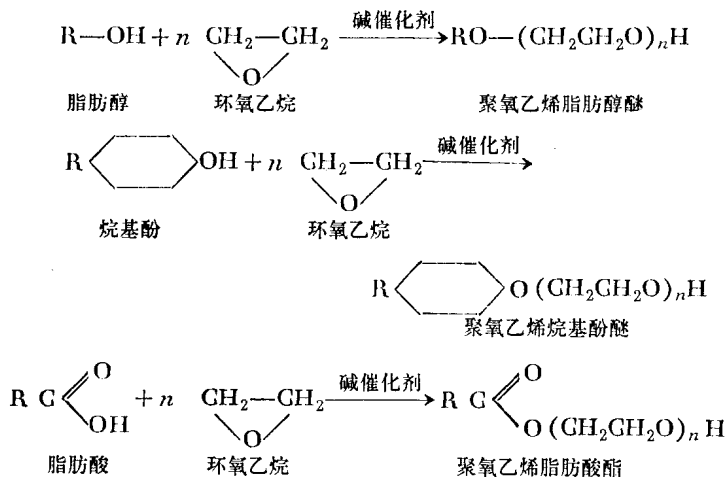
第一章 绪 论

非离子型洗涤剂是合成洗涤剂的重要品种之一，大多以液体形状配制成产品，和以烷基苯磺酸钠为活性成分的洗衣粉相比，具有质量好、不需要助剂、工艺简单、使用方便等优点。因此在世界上获得了较大的发展，目前约占洗涤剂总产量的四分之一左右，仅次于阴离子型产品。由于家用和工业用低泡沫洗涤剂需要量的增加，预计今后非离子型洗涤剂的产量仍有逐步增长的趋势。

非离子型产品具有优良的洗涤、渗透、乳化和分散能力；和离子型洗涤剂产品不同，它们在水中溶解时不发生电离作用，在酸、碱和盐水溶液中是稳定的，可与阴离子、阳离子溶液组配，对硬水不敏感，并有极高的抗热性。因而除了民用洗涤之外，还在纺织、印染、农药、化妆品、食品、造纸、皮革、橡胶、涂料、金属加工和石油工业等各个领域中得到广泛的应用。

非离子型洗涤剂是含有在水中不离解的羟基和醚键，并以它们为亲水基的表面活性剂。几乎绝大部分非离子型洗涤剂是用亲水性原料环氧乙烷与含有活泼氢原子的憎水性原料通过加成聚合而制成的。这一类产品，通常叫作聚氧乙烯型非离子表面活性剂。所谓活泼氢原子系指羟基（ $-\text{OH}$ ）、羧基（ $-\text{COOH}$ ）、氨基（ $-\text{NH}_2$ ）和酰胺基（ $-\text{CONH}_2$ ）等基团中的氢原子，化学活性比较强，容易发生反应。工业生产中常用的憎水性原料有高碳脂肪醇、烷基酚和高碳脂肪酸

等，一般反应式如下：



这些聚氧乙烯型非离子表面活性剂，其亲水基是由醚键和羟基两者所组成的。由于分子一端的羟基只有一个，因此主要由醚键来发挥其亲水性。这样，憎水基上加成的环氧乙烷克分子数（ n ）越多，醚键（—O—）数就越多，亲水性就越强。显而易见，变换不同的憎水基或者调整环氧乙烷的克分子数，就可以获得一系列不同性质的非离子型产品。

实验证实，聚氧乙烯链的亲水性是由于醚键的氧原子能结合水分子的缘故。然而这种结合不是很牢固的，在将聚氧乙烯型非离子表面活性剂的水溶液加热时，随着温度的上升，结合的水分子逐渐脱离，亲水性也逐渐减弱，最后表面活性剂从溶液中析出，使开始时的透明溶液变成白色混浊的乳液。溶液呈现混浊时的温度称之为浊点。当温度下降到浊点以下时，混浊的水溶液立刻又恢复为原来的透明溶液。浊点是聚氧乙烯型非离子表面活性剂的一项十分重要的指标，常

作为生产控制指标或产品规格来看待。

综上所述，在水溶液中不发生电离、品种的多样性和具有浊点，是非离子型洗涤剂的主要特点。

我国自一九五八年开始试验和生产聚氧乙烯型非离子洗涤剂，近年来在品种和数量上都有初步发展。随着我国石油化学工业的迅速发展，环氧乙烷也大幅度增产，它将为液体洗涤剂的生产提供廉价的原料，也为非离子型表面活性剂工业的进一步发展开辟了广阔的前景。

第二章 环氧乙烷

第一节 环氧乙烷的性质

一、物理性质

环氧乙烷的分子式为 C_2H_4O ，分子量 44.05，是带有乙醚气味的无色透明液体，能与水按任何比例混合，易燃，空气中环氧乙烷的浓度在 3~100% (体积) 时会引起爆炸。

环氧乙烷的物理化学常数如下^[1]：

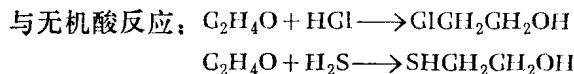
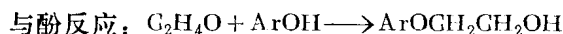
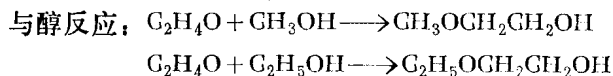
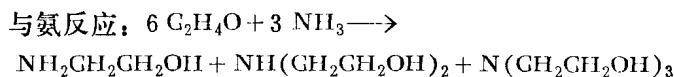
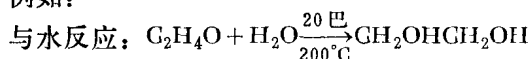
沸点(760 毫米汞柱)	10.7°C
凝固点	-111.3°C
熔点	-112.51°C
闪点(开杯)	-17.8°C
在空气中的自燃温度(760 毫米汞柱)	429°C
纯净蒸气的分解温度(760 毫米汞柱)	571°C
临界温度	195.8°C
临界压力	73.3 公斤/厘米 ²
比重 ($d_4^{10.7}$)	0.892
粘度 (0°C)	0.32 厘泊
折射率 (7°C)	1.3597
表面张力 (20°C)	24.3 达因/厘米
焓(10.5°C, 760 毫米汞柱)	57.38 卡/°C·毫升
生成热(气态)	17 千卡/克分子
(液态)	23.3 千卡/克分子

燃烧热(25°C, 760 毫米汞柱)	312.55 千卡/克分子
汽化热(760 毫米汞柱)	6.1 千卡/克分子
溶解热(760 毫米汞柱)	1.5 千卡/克分子
比热(液态)	0.466 卡/克·°C
(气态, 34°C, 760 毫米汞柱)	0.262 卡/克·°C
聚合热(液态)	22 千卡/克分子
分解热(气态)	20 千卡/克分子
蒸气压 10.7°C	760 毫米汞柱
30°C	1560 毫米汞柱
50°C	2967 毫米汞柱
109°C	12720 毫米汞柱

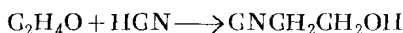
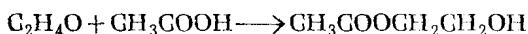
在 10°C 时, 1 公斤液态环氧乙烷的体积约 1.12 升。根据满载容积规定, 1 公斤液化环氧乙烷应占有 1.3 升的容积。

二、化学性质

环氧乙烷具有三节环的结构: $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$, 无论是聚合作用还是与其他化合物的相互作用, 都表现出极高的反应能力, 例如:

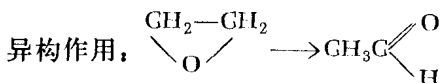


与有机酸反应：

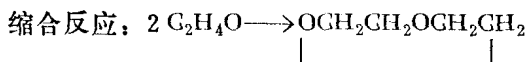


与乙炔作用： $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{CH}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

与芳烃作用： $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[0\sim 5^\circ\text{C}]{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



还原反应： $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2[\text{H}] \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



三、爆炸危险性

液态环氧乙烷对爆炸剂是稳定的。当甘油炸药在特制的器皿中爆炸时，液态环氧乙烷仅仅遭受部分分解；但是在常压下将赤热的白金电阻丝引入 100% 的环氧乙烷蒸气中时，立即引起爆炸分解。把环氧乙烷加热到 571°C （分解温度），甚至在无空气时，也会引起爆炸。这时，环氧乙烷分解生成氧、甲烷、乙烷、乙烯、一氧化碳和二氧化碳。

防止环氧乙烷爆炸最可靠的办法，是用氮气、二氧化碳或者甲烷稀释它的蒸气，使环氧乙烷在各种稀释剂中的蒸气浓度保持在爆炸极限之下：

稀释剂	爆炸浓度下限(%)
氢气	75
氮气	75
二氧化碳	82
甲烷	85
乙烷	93

丙烷 95

丁烷 97

在环氧乙烷蒸气和氮气的混合物中，当环氧乙烷的含量低于75%时，就不会发生爆炸。实际上，为了安全起见，环氧乙烷在氮气中的含量还要降低10%，也就是不超过65%。混合物不应该含有空气，因为有空气存在时，环氧乙烷的爆炸浓度将大大降低。例如，当含3%空气时，70%环氧乙烷和27%氮气的混合物是可爆的；当含15%空气时，爆炸浓度降低到50%环氧乙烷和35%氮气；含50%空气时，爆炸浓度降低到10%环氧乙烷和40%氮气。所以对于充满环氧乙烷的容器，必须仔细地排除其中的空气。

四、生理性质

浓的环氧乙烷对人的呼吸道和眼睛有强烈的刺激性。对于干燥的皮肤来说，无水的环氧乙烷是不起作用的；含40~80%环氧乙烷的水溶液会引起泡疹或灼伤。

车间内有时可能会含有相当数量的环氧乙烷蒸气，人们由于对它的气味已经习惯而没有觉察。这样，通过呼吸器官，大量环氧乙烷吸入体内，会引起中毒，发生恶心和呕吐。这种症状有时会持续24~36小时，同时可能伴有头痛、呼吸困难、腹泻、血液组成改变以及失眠等现象。当室内空气中的浓度低于0.025%，逗留时间不超过1小时，环氧乙烷的一次性中毒不会使人体遭受严重的损害。

环氧乙烷虽有麻醉作用，但因有许多不良的副作用，所以不能作为麻醉剂使用。

第二节 环氧乙烷的贮存 和安全技术

由于环氧乙烷在空气中具有易燃性和爆炸性，因此它属于一种危险的物品，但是只要严格地执行操作规程，仍然可以安全地贮存和使用它。

工业生产中，环氧乙烷贮存在能承受 5 巴表压以上压力的钢制容器中，通过外部冷却使保持 -10°C 温度，同时充入 2~3 巴表压的氮气。

在实验室中，环氧乙烷通常贮存在带压力表、防爆膜、调节阀和止逆阀的钢瓶内。

环氧乙烷的生产车间应该具备防燃防爆的全部必要的设施。静电、过热或明火都会招致环氧乙烷蒸气的分解，应绝对禁止。与环氧乙烷有接触的生产设备，决不能采用能生成乙炔化合物的金属作为结构材料，如铜、银、镁以及它们的合金。也不能采用含碳高的材料。

在液态环氧乙烷中不能有可按常量法检出的酸、碱或铁、铝和锡的无水氯化物存在，因为它们会促使环氧乙烷的聚合。聚合反应是高度放热反应，如果温度控制不当，反应就会自动加速，最后导致爆炸。 40°C 时，对于 10 毫升液态环氧乙烷来说，0.02 克氢氧化钠和 1 毫升水是极限值，在此极限值以下，才能防止剧烈的聚合作用发生。铁锈也是聚合作用的助催化剂。

不大的火灾必须迅速用二氧化碳扑灭。伴有大火爆炸想用水来扑灭是很困难的，因为 1 份液态环氧乙烷需用 25 倍体积的水来稀释后，亦即环氧乙烷水溶液浓度在 4% 以下

时才不会继续燃烧。

室内每立方米空气中环氧乙烷的允许含量不应超过 1 毫克，遇特殊情况需要检修设备时，应带上有过滤器的防毒面罩和橡皮手套来防护。因环氧乙烷中毒发生恶心和呕吐的病人应该立即转移到空气新鲜的地方，静卧休息，并多喝温开水。如果有呼吸困难等症候，须采用人工呼吸并及时送医院治疗。

遇环氧乙烷沾到皮肤上时，可以用大量的肥皂水洗净；当眼睛中滴进环氧乙烷时，须立即用大量的水冲洗，至少冲洗 10 分钟，然后请眼科医生诊治。

第三节 环氧乙烷的生产过程

一、原料

工业上生产环氧乙烷的原料是乙烯，一般由下面两种方法制得。

1. 从石油产品蒸气裂解制取乙烯^[1]

大多数乙烯是通过气态烷烃（如乙烷、丙烷、丁烷）和液态石油产品（如汽油、煤油、柴油）于管式炉中经高温裂解而得到的。也有用重质石油产品作为裂解的原料，但由于容易结焦，它们的热裂解加工工艺还存在许多困难。

裂解时，为了增加乙烯的产率，应采用高温、短接触时间和低的分压。当一定种类的原料裂解时为了得到最大的产率，对每一个所选定的温度要有一个相应的接触时间。温度越高，最适宜的接触时间越短。在裂解过程中，为了减低所得产物的分压，可向反应区域通入水蒸气。

工业上气态烷烃的裂解是在 780~850°C 下进行的。表 1

中所列为当接触时间为 1 秒时，乙烷、丙烷和丁烷馏分裂解过程的各项指标。在液态石油产品裂解时，同样也能得到大量的乙烯(见表 2)。

表 1 气态烷烃裂解的各项指标

指 标		乙 烷 馏 分	丙 烷 馏 分	丁 烷 馏 分
温 度, °C		830	800	800
水蒸气消耗率, %		15	20	20
单程转化率, %		60	85	90
气态烃产率, %		97	94	91
烯 烃 产 率	乙 烯, %	78	40	42
	丙 烯, %	2	24	17
	丁 烯, %	1.7	1.8	5.8
液体产品产率, %		2	4	4.2

表 2 液体石油产品裂解的各项指标

指 标		汽 油 馏 分		煤 柴 油 馏 分	重 质 石 油 馏 分
温 度, °C		785	720	750	680
水蒸气消耗率, %		75	30	60	60
单程转化率, %		62	58	60	48
气态烃产率, %		27	21	23	18
烯 烃 产 率	乙 烯, %	12	13	12	5
	丙 烯, %	3	5.5	4.8	2.2
	丁 烯, %	1.6	4	2.7	0.8
液体产品产率, %		17.8	32	27	20

在裂解气中除了乙烯外，还含有氢、甲烷、乙烷、丙烷以及更多碳原子数的碳氢化合物。通常采用下面两种方法将乙烯从上述气体混合物中分离出来。

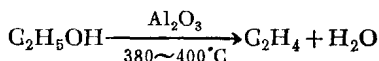
(1) 深冷分离法 此法借助于乙烯-氮冷冻循环,在压力为 35~40 巴, $-100\sim-110^{\circ}\text{C}$ 温度下, 能使除了甲烷、乙烷以外的所有组分均转变成液体状态, 然后再用精馏法分离为各个单独的馏分。

(2) 吸收-精馏法 此法是用 C_4 馏分作为吸收剂, 用氮或者丙烷-丙烯馏分冷冻循环, 于 30~40 巴, $-20\sim-30^{\circ}\text{C}$ 温度下吸收除了甲烷、氢以外的所有气体组分, 然后再用精馏法分离成各个单独的馏分。

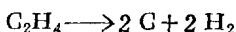
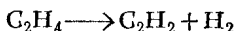
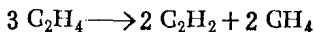
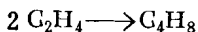
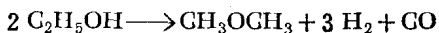
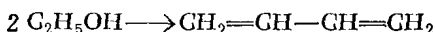
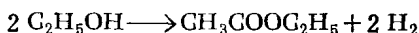
这样分离出来的乙烯浓度约 85~90%, 经过进一步的净化处理, 可得到纯度在 99% 以上的乙烯。

2. 从乙醇脱水制取乙烯

乙醇在 $380\sim400^{\circ}\text{C}$ 时通过活性氧化铝 催化剂即脱去一分子水而生成乙烯。反应式如下:



同时有下列副反应产生:



工业生产时, 将乙醇用泵压入蒸发器中气化并加热至 130°C 左右, 乙醇蒸气由保温管道送至乙烯发生炉中, 发生

炉由一系列直径 125 毫米、高 3500 毫米的炉钢管组成，管内填充压制成条状的氧化铝催化剂，列管外用熔融的硝酸盐加热，温度控制在 450~500℃。盐浴组成为硝酸钾 53%，硝酸钠 7%，亚硝酸钠 40%。乙醇流量为 0.5 公斤乙醇/公斤催化剂·小时。乙烯与水蒸气及副反应所生成的杂质一起由发生炉底部出来进入蛇形冷凝器中，水及未反应之乙醇冷凝下来，在气液分离器中分去废液，气体则进入洗涤器中，再用 10% 的氢氧化钠溶液或清水洗去乙醛及乙醚等杂质。由此可获得纯度为 96% 以上的乙烯。

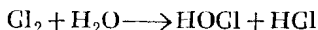
反应温度可由废水中乙醇含量来掌握。一般新催化剂在使用 5~10 天以后，废水中乙醇含量逐渐增加，当乙醇含量达 5% 时，升高温度至 390℃，此时乙醇含量即降低。当乙醇含量第二次上升至 5% 时再提高温度至 400℃。当第三次乙醇含量到达 5% 时，则认为催化剂已失效。该催化剂可以通入水蒸气加以活化，于 550℃ 再生后继续使用。

二、环氧乙烷的生产方法

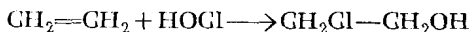
1. 氯乙醇法^[三]

这个过程可以简单地用下述反应式表示。

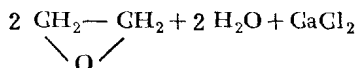
将氯通入水中生成次氯酸：



乙烯和次氯酸反应生成氯乙醇：



通过氯乙醇和石灰的相互作用而获得环氧乙烷：



1,2-二氯乙烷是乙烯与氯直接反应所形成的主要副产