

Lū Se Rì Yòng Hua Xue Pǐn

绿色

◆ 汪多仁 编著

日用化学品



科学技术文献出版社

绿色日用化学品

编著 汪多仁

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北京

图书在版编目(CIP)数据

绿色日用化学品/汪多仁编著. -北京:科学技术文献出版社,2007.4
ISBN 978-7-5023-5597-5

I. 绿… II. 汪… III. 日用化学品-无污染工艺 IV. TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 024861 号

出 版 者 科学技术文献出版社
地 址 北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038
图书编务部电话 (010)51501739
图书发行部电话 (010)51501720,(010)68514035(传真)
邮 购 部 电 话 (010)51501729
网 址 <http://www.stdph.com>
E-mail: stdph@istic.ac.cn
策 划 编 辑 孙江莉
责 任 编 辑 孙江莉
责 任 校 对 唐 炜
责 任 出 版 王杰馨
发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销
印 刷 者 富华印刷包装有限公司
版 (印) 次 2007 年 4 月第 1 版第 1 次印刷
开 本 850×1168 32 开
字 数 234 千
印 张 9.5
印 数 1~5000 册
定 价 15.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

我国加入 WTO 后,清洁卫生化学品生产和市场将与国际接轨,全球经济一体化的大趋势要求我国日用化学工业朝着绿色工艺技术方向发展。

本书详细介绍了多种日用化学品的理化性质、绿色工艺、质量标准、应用前途等内容。本书与生产实践紧密结合,普及与提高并重,国内外技术兼收并蓄,对开发和发展高新产品具有重要意义。

本书可供相关行业的管理人员、研发及技术人员阅读参考。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统唯一一家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干。

前 言

21 世纪是与时俱进、生态环保的世纪,日益增长的市场需求使绿色生态环保新产品的开发前景十分诱人。

在社会工业化进步的同时,清洁生产是刻不容缓的重要课题。革新现有技术和产品的最好办法就是大力减少或消除造成环境污染的有害原料、副产品及部分产品,开发从源头根除环境污染的绿色生态环保技术,实现“零排放”的循环利用策略。

绿色日用化学品与人民生活健康和国民经济各部门的发展息息相关,必须在进一步推进现代工业生产与各行业协调发展的同时,加速开发绿色产品的应用进程。通过设计绿色化的反应条件,以达到全程化“绿色”高新精细化工中间体的水平,这是占领现代市场的前提。

中国在加入 WTO 后,清洁卫生化学品生产与市场的国际化不可避免,全球经济一体化的大趋势将对我国日用化学工业的发展产生重要影响。在 21 世纪,绿色技术的发展与应用将会营造出一个全新的日用化学品世界。

绿色日用化学品是人们生活中一种非常重要的生活消费品。而日用化学品发展的历史又是伴随着人类文明和科技的发展而不断进步。近年,各种动植物提取物、中草药、生物工程高科技产品越来越多地应用于日用清洁卫生化学品中,形成发展的主流。“重返大自然”已成为当今世界化妆品发展的一个

新趋势。

日用化学产品的绿色化是基于化学反应的高效原子经济性,理想的原子经济反应是原料分子中的原子全部转化为产物,最大限度地利用资源,从源头不产生任何副产物或废物,实现废物的“零排放”。可以说,21世纪的环境战略已成为各国贸易战略的一个重要组成部分,强化绿色产品的生产和营销是企业的一项战略任务。

当今日用化学工业发展最根本的出路就是提高科学技术水平,即开发和生产绿色产品,运用清洁工艺,尽量生产少公害、无公害的产品,花大力气建立出口产品的绿色包装体系。而发展清洁工艺是大势所趋,也是未来世界的发展方向。

石油和天然气是不可再生的能源,为保证经济的持续发展,各国都在积极寻找和开发可再生能源,使现代物质文明高度发达。石油的原料并非取之不尽,终有一天会枯竭,人类要继续向更高的文明方向发展,就必须寻求可用的其他原料,这是实现国家经济持续发展的重要一环。

我国是世界上的农业大国,有着得天独厚的、十分丰富的农业、副业产品的原料资源,这些资源还远没有被充分开发利用。采用全新的绿色工艺,开发绿色产品将具有广阔的发展前景。

日用化学品的绿色生产技术的关键在于生产更高品级的产品。目前,国内由于绿色产品开发不力、对环境所造成危害,以及绿色技术没有得到推广,致使一些企业难于生存,而清洁或绿色卫生是促进化工清洁生产的关键,也是化学工业今后发展的方向。

目 录

第一单元 多元醇	(1)
一、丙二醇	(1)
二、甘油	(8)
第二单元 脂肪酸酯	(25)
一、聚丙三醇棕榈酸酯	(25)
二、双硬脂酸曲酸酯	(30)
第三单元 酯类	(35)
一、磷酸酯	(35)
二、肉桂酸酯	(44)
三、尼泊金酯	(53)
四、苹果酯	(63)
第四单元 酸 类	(69)
一、巯基乙酸	(69)
二、山梨酸	(75)
三、乙醛酸	(87)
四、苯醋酸	(97)
第五单元 硅化合物	(105)
一、改性氨基硅油	(105)

二、复合硅油	(109)
第六单元 维生素	(118)
一、维生素 PP	(118)
二、L-抗坏血酸	(126)
第七单元 植物油脂衍生物	(141)
一、蓖麻油脂肪酸烷醇酰胺	(141)
二、高级脂肪酸	(148)
三、蓖麻油衍生物	(158)
第八单元 淀粉衍生物	(174)
一、单细胞多糖	(174)
二、淀粉改性高吸水树脂	(182)
三、羧甲基淀粉醚	(189)
第九单元 其他	(202)
一、超临界二氧化碳	(202)
二、L-半胱氨酸-水化合物	(210)
三、紫罗兰酮	(217)
四、改性甲壳胺	(222)
五、改性磷脂	(233)
六、纳米化妆品	(244)
七、微胶囊	(251)
八、改性胶原蛋白	(260)
九、香草醛	(267)
十、二氧化钛微粉	(281)
十一、复合抗菌剂	(289)

第一单元 多元醇

一、丙二醇

丙二醇在国内近年用量很大,新工艺也在被不断开发出来。可以根据不同的原料来源情况选用最适宜的生产路线,将会取得高的经济效益,市场发展前景很好。

1 理化性能

1, 2-丙二醇, 又名丙二醇 (Propyleneglycol, 1, 2-Dihydroxypropane), 分子量: 76. 09, 外观为无色、透明、黏稠状液体, 熔点: $-59. 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。闪点: (开口) $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。沸点: $187. 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 自燃点大于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 折光率: 1. 4326, 液体密度 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1. 0381。

丙二醇的化学性质体现了醇和二醇的典型性质, 即能与酸酯化生成酯类, 与二元酸反应生成聚酯。丙二醇在加热条件下能转化成丙醛, 与醛反应生成缩醛。丙二醇脱水能生成氧化丙烯与聚醇。

丙二醇能与水、乙醇、乙醚、氯仿、丙酮等多种有机溶剂混溶。对烃类、氯代烃、油脂的溶解度虽小, 但比乙二醇的溶解能力强。

毒性: 经对大鼠静脉注射和腹腔注射, 半数致死量 (LD_{50}) 分别为 $7\sim 8\text{ g/kg}$, $LD_{50} 28\text{ g/kg}$, 毒性和刺激性都非常小。

2 生产工艺

丙二醇的工业化生产方法有三种,为合成气氧化法、环氧丙烷水合法与二氯丙烷法。

2.1 合成气氧化法

此法使用的主要原料为烯烃,使烯烃与 O_2 、 CO 和水在溶液中有催化剂存在下,在 $70\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 和较高的压力下合成。进料的原料气组分为: O_2 、 CO 、丙烯、 N_2 和水,在有压力的反应器内,加上含 $CaCl_2$ 、 CuI 、 Ga_2O 的复合催化剂组分,载体为 MnO_2 ,在 $146\text{ }^\circ\text{C}$ 、相应的压力下反应 10 h,生成 1,2-丙二醇,选择性 91.5%。

2.2 环氧丙烷水合法

环氧丙烷直接水合法为当前世界各国普遍采用的工艺。主要反应副产物为一缩丙二醇和二缩丙二醇。由于沸点差较大,可用常规蒸馏法予以分离提纯。

环氧丙烷水合法是使环氧丙烷与 4.5 mol 的水,在回流比为 33 和回流温度及 10MPa 的条件下,制成 96.7% 的丙二醇,纯度大于 99%。

使用磷酸、丙酮、水为反应介质,在物料比环氧丙烷:水:丙酮:磷酸为 10:50:40:0.21 时,于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 15 min,环氧丙烷转化率为 100%。

使用甲酸钠催化剂,加量为 6.7 g,环氧丙烷为 58 g, H_2O 36 g,于 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 水合 1 h 后,环氧丙烷转化率为 100%,生成 1,2-丙二醇 90.8%、二丙二醇 8.7%、三丙二醇 0.5%。

改用乙酸 3.0 g、乙酸钠 2.5 g 复合催化剂,于上述条件下水合,环氧丙烷转化率 100%,生成物组分含:丙二醇 93.2%,二丙二醇 6.3%,三丙二醇 0.5%。

非催化剂的管式反应器水合法是在管式反应器内设置静态混合器,能使物料均匀混合,并可达到最佳反应状态,反应器长 1.56 m,直径 8 mm。物料流量、环氧丙烷 3.9 g/min,水:38.4 g/min。反应温度:195 °C,转化率 99.9%,生成丙二醇选择性 94.7%,收率 94.6%。

2.3 二氯丙烷法

二氯丙烷为生产环氧丙烷和环氧氯丙烷的主要副产物,随着我国环氧丙烷和环氧氯丙烷产量的增加,开发二氯丙烷下游产品已势在必行。用二氯丙烷价廉易得的原料生产 1,2-丙二醇,产品附加值高,经济效益好,具有开发前途。

丙二醇可由丙烯和氯气在氯乙醇的参与下生成氧化丙烯,再经脱水而成。商业生产的 PG(丙二醇)是通过 PO(环氧丙烷)的水合作用制得,PO 与水在 200 °C 和 1 200 kPa 下进行反应,同时还产生二、三丙二醇以及少量的分子量较高的二元醇。为了限制分子量较高的二元醇生成的数量,可控制加水量以利于 PG 的生产。使用酸或碱能加速反应进行,但最终会使产品分离较为困难。在真空下蒸发反应混合物,使其脱水,再经蒸馏分离出二元醇。

1,2-二氯丙烷过去曾用于制备四氯乙烯和四氯化碳、丙二胺,或直接用作农药或溶剂,但到目前为止,用量很少,大量的该副产物不得不进行焚烧处理。

目前,我国的环氧丙烷和环氧氯丙烷装置还在增加,副产物 1,2-二氯丙烷的产量也随之增加,该副产物未能充分利用,不但造成资源的浪费,而且使得环氧丙烷和环氧氯丙烷生产成本提高,因此有必要对 1,2-二氯丙烷进行开发利用。

使 1,2-二氯丙烷在碱性条件下反应制成 1,2-丙二醇,可取得较好效果,收率高达 85% 以上。此法生产丙二醇,附加值较高,经济效益较好。其操作例如下。

例 1 向高压釜中投入 25%NaHCO₃ 水溶液 6 000 g,在搅拌下升温至 160 ℃,在 160 ℃下投入 1,2-二氯丙烷 1 230 g,加料完毕后继续保温反应 30min,冷至室温,将反应液浓缩、脱盐、精馏得成品,收率为 85%,纯度为 99%。

例 2 向带桨式搅拌器的 10L 高压釜中加入含碳酸氢钠 25% 的水溶液 6 000 g,开启搅拌电机,升温至 160 ℃,用计量泵在 11.5 h内连续加 1,2-二氯丙烷(以下简称 DCP)1 230 g,加料完后,继续反应 30 min,冷却至室温,放料;将反应混合液浓缩,脱盐,精馏,用气相色谱分析,产品收率为 85%,产品纯度为 99%。

在合成工艺中,在同样实验条件下,半连续加料方式效果明显好于一次性加料方式,因此采用半连续性加料。

对合成工艺来说,反应温度是一个很重要的参数。在其他工艺条件不变的情况下,温度高于 160 ℃时,提高反应温度,产品收率降低,但变化不是很大,温度低于 160 ℃时,随着反应温度的降低,产品收率明显下降,不利于反应的进行。实验表明最佳反应温度为 160 ℃。

本工艺是在碱性条件下进行反应的,不同的碱性物质对反应的影响很大,在其他条件不变的情况下,在弱碱性物质中反应有利于丙二醇的生成,因此选择弱碱性物质 NaHCO₃。最佳工艺条件为:反应温度 160 ℃,反应时间 11.5 h,产品质量可靠,产品纯度高达 99%。

目前,1,2-丙二醇的生产主要采用高温、高压直接水合的方法,优点是设备腐蚀性小,生成物后处理过程简单,废物排放量小。但反应条件较苛刻,设备投资大。而对于采用传统的硫酸作催化剂的水解法,虽然反应温度较低,但精制过程较复杂,对环境造成一定的污染,收率也较低。采用新型的固体催化剂全氟磺酸,在较低的温度和压力下,由环氧丙烷水解制取 1,2-丙二醇,收率达 95%以上。

在 5L 高压釜内,加入一定量的催化剂、环氧丙烷和水。环氧丙烷与水的体积按 1 : 7 加入,然后加热到一定温度,反应一定的时间后,取水解反应产物进行蒸馏,对产物进行分析,并计算 1,2-丙二醇的收率。

环氧丙烷与新鲜水及循环水按一定配比混合并预热后进入水解反应器,反应在 150~200 °C 和低于 0.1MPa 下进行。产品混合物在多效蒸发中蒸发提纯,经脱水、真空蒸馏分离出丙二醇与丙二醇缩聚物。大多数装置采用塔顶和侧线出料,又分别回收药用级和工业级产品。丙二醇,一缩和二缩丙二醇的总收率可达 98% 以上。除 ArcoChemical 采用管式水解反应器外,大多数的工艺均为塔式和釜式反应器。整个过程,除蒸馏塔和热交换器宜用不锈钢材质外,其他设备可用碳钢制造。由于该法工艺简单、技术成熟,无废水和废气问题,今后一段时期内仍是丙二醇的主要生产方法。

由环氧丙烷催化水合法使用磷酸催化剂,用环氧丙烷直接水合,物料的配比为环氧丙烷 : 水 : 丙酮 : 磷酸为 10.2 : 49.6 : 40.1 : 0.1,在常压和 100 °C 下用丙酮、磷酸、水为反应介质,生成 1,3-丙二醇的转化率为 96.9%,选择性为 98.9%,收率为 95.8%。主要副产物为一缩二丙二醇。

丙二醇的合成是在碱性条件下进行的。不同的碱性物质会对实验结果产生不同的影响。在强碱性条件下,反应收率甚微,故使反应在弱碱性下进行,可以获得理想收率。国外丙二醇工业生产,目前只有环氧丙烷水合法。

丙二醇生产工艺:环氧丙烷和水经管道混合,预热后送至水合反应器进行反应,生成丙二醇水溶液(16%)经双效蒸发器提浓。来自二蒸发器底部溶液先脱水,后精馏,从精馏塔顶得到丙二醇产品,从精馏塔侧线得医药级丙二醇产品,精馏塔底为二丙二醇产品。

3 实际应用

丙二醇在日用化妆品中用于化妆水,如清洁用化妆水、柔润性化妆水、收敛性化妆水、多层式化妆水,脱臭用化妆水中常用丙二醇作为保湿剂,加量 1%~15%,主要功能是角质层的保湿、溶解组分。

在新型润肤剂配方中,也使用丙二醇,并加入氨基葡糖聚糖和雌性激素,用于改善皮肤的柔软性和弹性,配方如下:

配方 1 润肤剂

蜂蜡	5.00%
十六烷醇	4.00%
角鲨烯	35.00%
硬脂酸甘油酯	2.00%
polysorbate 20	2.00%
对羟基苯甲酸甲酯	0.10%
乙炔基雌二醇	0.004%
对羟基苯甲酸乙酯	0.100%
香精	0.100%
透明质酸钠	0.3%
丙二醇	5.00%
甘油	8.00%
水加至	100%

配方 2 春黄菊护手霜

A 方:

甘油椰油酸酯、氢化椰油和十六~十八

烷基聚氧乙烯(25)醚的混合物	38.00%
琥珀酸辛酸癸酸二甘油酯	6.00%
石蜡	3.0%

B方:

山梨醇	5.0%
丙二醇	3.0%
防腐剂	适量
水加至	100%

C方:

香精	适量
春黄菊萃取液	2.0%

制法:分别将 A 方和 B 方加热至 75~80 °C,将 B 方加至 A 方中,在 40 °C 下加入 C 方。

配方 3 护手霜

A方:

甘油三肉豆蔻酸酯	6.0%
甘油硬脂酸柠檬酸酯	5.0%
甘油硬脂酸酯	6.0%
甘油三辛酸-癸酸酯	10.0%
丙二醇三辛酸-癸酸酯	5.0%

B方:

甘油	8.0%
防腐剂	适量
水加至	100%

C方:

香精	0.2%
----	------

制法:将 A 方加热至 75~80 °C,B 方同时加热至上述温度乳化至 A 方中,约 30 °C 下加入 C 方。

配方 4 油包水型 AHA 膏霜

A方:

水	73.5%
---	-------

天然乳酸	5.00%
丙二醇和咪唑烷基脲和羟苯甲酸甲酯	1.00%
氯化钠	1.00%
B方:	
聚甘油基-4 油酸酯(和)PEG-B 丙酸酯	2.00%
辛基二甲基硅氧烷共聚物	3.00%
硬脂酸酰胺单乙醇胺硬脂酸酯	2.00%
异辛醇	3.00%
二异丙基己二酸	2.00%
环二甲基硅氧烷	7.50%

将B方加热至80℃,在室温下混合A方,缓慢地将A方加入B方中。然后加速搅拌15 min,最后冷至25℃。

丙二醇作为日用化妆品中有用的原料和溶剂,可用于生产系列日用化妆品。此外,已开发用于生产聚酯,应用前景广阔。此品由于新应用领域的拓展,未来供需将趋于紧张,生产将会获得快速发展。

二、甘油

1 理化性能

甘油学名丙三醇($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$),为无色无臭而有甜味的黏滞透明液体。相对密度(20℃/4℃)1.2613,沸点290℃(分解),熔点17.9℃。闪点177℃(闭式),燃点520℃,折光率 n_D^{20} :1.4746,蒸气压0.195毫米汞柱(100℃),蒸发热21.1千卡/摩尔(55℃),比热(液体)0.600卡/g·℃(50℃),燃烧热396.8千卡/摩尔,表面张力63.4达因/cm²(20℃)。甘油与水以任何比例混溶,不溶于苯、氯仿、四氯化碳,二硫化碳、挥发和不挥发的油中。

1 份甘油能溶解在 500 份的乙醚或 11 份的醋酸乙酯中。甘油有极大的吸湿性,失水时生成聚甘油等,氧化时生成甘油醛。甘油与硫酸等共热,生成丙烯醛,并能起硝化和乙酰化等作用。

2 生产工艺

2.1 丙烯氯化法

丙烯在高温氯化成 3-氯丙烯或水解成烯丙醇,再氯化成 1,2-二氯丙醇和碱水解;或经次氯酸化成 1,2-二氯丙醇,脱氯化氢成环氧氯丙烷和碱水解,或水解成丙烯醇再与过氧化氢作用而制得。

丙烯经催化氧化成丙烯醛或经还原或与异丙醇作用成丙烯醇再与过氧化氢或过乙酸作用而制得。

最新专利介绍两种新型发酵甘油的生产方法是加入了大量的盐类,工艺过程如下:于 500~530 °C,在催化剂存在下使丙烯氯化成为氯丙烯,加入次氯酸并与石灰乳混合,在 60 °C 以下去除盐酸即得环氧氯丙烷,再用 NaOH 水溶液脱除盐酸后即得含甘油 5%~10% 的甘油水溶液,最后经浓缩得甘油成品。

2.2 Shell 丙烯法

该法工业化时间最早,技术成熟,是合成甘油最重要的工业方法。

该法于 1948 年首先实现工业化,是以丙烯为起始原料经由烯丙基氯、二氯甘油和表氯醇的氯化法-表氯醇法。

反应第一步使用丙烯过量,按氯与丙烯为 1.5 的流速,在氯化反应器内,在 407 °C,滞留时间为 1.9 s 的操作条件下,生成氯丙烯的产率为 84.6%。

改进的方法是使丙烯预热至 315 °C,通入线速度为 40 m/s 和氯气至预热 550 °C,连续通入线流速为 200 m/s,在经预混后由双