

国外表面活性剂

国外表面活性剂编辑组编

第一辑

2

上海科学技术情报研究所

国外表面活性剂

国外表面活性剂编辑组编

第一辑

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 5.5 字数: 139,000

1972年11月出版

代号: 1634079 定价: 0.50元

(只限国内发行)

毛主席语录

中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平。

对于外国文化,排外主义的方针是错误的,应当尽量吸收进步的外国文化,以为发展中国新文化的借镜;盲目搬用的方针也是错误的,应当以中国人民的实际需要为基础,批判地吸收外国文化。

前 言

随着科学技术的发展,表面活性剂在金属表面清洗、机械加工、石油采掘、纺织印染、合成纤维、涂料油漆、杀菌消毒、农药配制及日常洗涤等方面的应用愈来愈广泛。

由上海合成洗涤剂厂、上海合成洗涤剂二厂、上海制皂厂、上海日用化学研究所和上海科学技术情报研究所等单位组成的国外表面活性剂编译组,遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导,编译出版了《国外表面活性剂》(今后不定期出版),介绍国外在研制各种类型表面活性剂方面所采用的新原料、新品种、新工艺、新技术以及该领域中的发展水平和动向,供我国发展表面活性剂工业参考。对合成脂肪酸及甘油方面也作适当的报道。

由于我们对毛主席著作认真学习得不够,水平有限,在编译过程中肯定会有缺点错误,希望读者加以指正。

国外表面活性剂编译组

1972年9月

目 录

七十年代世界合成洗涤剂中间体的发展.....	(1)
粉状合成洗涤剂生产工艺概述.....	(4)
三氧化硫连续磺化.....	(20)
α -烯烃和气体三氧化硫反应工艺.....	(25)
α -烯烃磺酸盐及其制造和性能.....	(33)
各种无机电解质的助洗作用.....	(44)
民用洗涤剂分析.....	(49)
皂基连续制造工艺.....	(53)
一种新的广谱抗菌皂(性质部分).....	(60)
用分解-裂解-蒸馏法处理棉油脚.....	(68)
世界肥皂和洗涤剂产量.....	(71)
文摘	(83)、(3)、(52)、(59)、(67)、(82)

七十年代世界合成洗涤剂中间体的发展

现在洗涤剂配方中主要的活性物质是肥皂, 烷基苯磺酸盐, 醇的硫酸盐、乙氧基化合物或乙氧基硫酸盐。

1. 肥皂

由海格尔 (Henkel) 公司最近发表的数字来看, 1968 年, 肥皂和皂粉仍占世界肥皂、洗涤剂和清洗剂市场的 42%; 合成洗涤剂占 48%; 羊毛洗涤剂和其它助洗剂占 10%。但是, 在美国, 合成洗涤剂占市场的 67%, 在西欧, 虽然英国仍继续大量使用肥皂, 而合成洗涤剂还是占 59%。

在七十年代肥皂的比例将继续下降。目前对磷酸盐的指控, 在小型的以肥皂为主要成分的洗衣粉制造厂看来, 此带来了一些希望, 无疑软水剂制造厂也持同样的看法, 因为阻碍肥皂用途发展的正是肥皂在水中的溶解度低和从肥皂的不溶性钙、镁盐产生的浮渣 (特别是在硬水中)。然而, 肥皂在表面活性剂经遇的各种条件下的效能是不满意的。制皂原料的供应方面也是如此: 使用肥皂可能影响对人类食品和动物饲料的油脂供应。为什么没有合成肥皂呢? 至今还没有找到经济的制造合成肥皂即月桂基 ($C_{12} \sim C_{14}$) 或动物油脂 ($C_{16} \sim C_{18}$) 的直链伯碳酸的路线。许多厂商在这方面作了努力, 有些可能接近成功。似乎在 1980 年, 远东的椰子油和动物油脂将仍是制造皂粉、特别是皂块的主要原料。由于考虑到西方的不同原料、经济和质量, 苏联的催化法空气氧化石蜡制脂肪酸, 被认为还不能解决问题。苏联生产混合的合成脂肪酸 ($C_5 \sim C_{21}$) 的能力约 24 万吨/年。

2. 烷基苯

在三十年代, 对不受硬水影响的洗涤剂物质和制皂原料供应限度的研究是活跃的。

到四十年代后期, 已广泛使用由四聚丙烯和苯制造的十二烷基苯, 此原料已能大量供应。十二烷基苯用发烟硫酸或三氧化硫磺化后, 再用有机碱或无机碱中和, 制得烷基苯磺酸盐, 它在过去的二十多年中是合成洗涤剂工业的支柱。烷基苯磺酸盐可以加工成优良的洗衣粉和普通清洗用粉状洗涤剂。也能加工成洗餐具和洗硬表面的液体洗涤剂。烷基苯磺酸盐是容易加工和喷雾干燥的, 在加工后仍是“自由流动”的。

当初欧洲和美国同时开始制造上述的支链烷基苯, 而现在世界上大部分地区都设有工厂, 总的生产能力约 40 万吨/年。由于大规模生产, 每磅价格约 7 分美币。

但是, 支链烷基苯有其缺点, 它在污水处理厂和河湖中抗生物降解, 会发生在河湖中泡沫泛滥和氧不平衡等问题, 也是造成世界水源污染复杂问题的一个方面。在以往十年中, 这一问题迫使大多数欧洲国家, 以及美国、加拿大、南非和澳大利亚大量停止采用由四聚丙烯和苯制造的烷基苯。在日本, 支链烷基苯也在逐步淘汰。

一般来说, 在这些地区中支链烷基苯由直链烷基苯所取代, 直链烷基苯的磺酸盐是易迅速生物降解的, 经此失去它们的表面活性剂的性能。制造直链烷基苯可用正构烷烃和苯或正构烯烃和苯。目前已知的世界直链烷基苯的总生产能力约 80 万吨/年, 价格的变化是从美国的高于 0.11 美元/磅到欧洲的低于 0.09 美元/磅。直链烷基苯磺酸盐是支链烷基苯磺酸盐的较好的取代物: 由于它的高溶解度, 配制液剂也许是优良的, 但是从加工观点看配制粉剂却并不太有吸引力。

直链烷基苯由于它的生物降解度达

80~95%，乃能继续发展以取代支链烷基苯和肥皂，尤其是在欧洲和北美以外的地区。在欧洲和北美，直链烷基苯的发展前途受到污染/生物降解度问题的考虑和新的活性物质的限制。

今后的目标是朝着迅速和完全可生物降解的活性物质发展。污水中残剩的直链烷基苯磺酸盐，在需要几天时间的完全分解之前，仍会引起若干麻烦，虽然在河湖或污水处理厂中的泡沫已大量减少。直链烷基苯磺酸盐和非离子的残剩物，对它们各自的发泡能力能有协合作用。在无氧条件中，直链烷基苯磺酸盐的降解更慢。

为使重垢型粉剂达到最好的洗涤效能，在配方中并入大量的三聚磷酸钠以螯合水中的钙和镁。用直链烷基苯为基础配制的洗涤剂中，通常所含的三聚磷酸钠的浓度，依据当地水的硬度而变化。但是，在有些国家，尤其是在瑞典和加拿大，对三聚磷酸钠的污染作用，特别是在污水排入湖中的地方，表示了相当的忧虑。例如在加拿大，从1970年8月开始，规定重垢型粉剂中所含磷酸盐必须低于20%。认为磷酸盐促进藻类迅速生长的程度造成破坏氧的平衡，终久使湖河中的动植物在死水中死亡。虽然在将来直链烷基苯所占的比重和需要量的增长可能起变化，但解决此问题的可能性，似乎是通过用新的螯合剂，而不是不用直链烷基苯。某些两性表面活性剂在不含磷酸盐的情况下是不受硬水影响的，但是在现阶段没有一个可进入工业化生产的程度。

总之，烷基苯磺酸盐和“第二代”洗涤剂直链烷基苯磺酸盐以后将继续大量采用。尽管在欧洲生产能力已大量过剩，但还是有新厂投产。也有人认为在欧洲直链烷基苯的发展还要看更加新的所谓“第三代”或“第四代”洗涤剂中间体的挑战，并也取决于因待洗的人造纤维所占百分比增加而引起在洗涤剂配方中可能发生的变化。

3. 醇

新的所谓“第三代”表面活性剂一般是指醇的衍生物。

从天然月桂醇类衍生的醇硫酸盐，长期用来制造洗发香波，它们的优点是具有温和洗涤性能的奶油状泡沫。动物油脂的醇硫酸盐，在一些国家已采用多年，那里广泛用温水洗衣，而不是热水洗衣。动物油脂的醇硫酸盐确是开始几种主要的粉状合成洗涤剂之一的基础原料。

醇的乙氧基硫酸盐，几年来用于配制餐具洗涤剂。它像硫酸盐一样是迅速和完全可生物降解，由于合成脂肪醇在1963年大量生产而迅速增加。天然月桂醇是用椰子油制造的，它的价格是从0.12美元/磅到大大超过0.20美元/磅。洗涤剂制造厂商明显地企求价格稳定的原料，合成脂肪醇具备此条件，而且价格又低，结果替代了许多天然醇。

醇的乙氧基化合物也颇具前途。基于它们的生物降解性，它们将不断地取代生物降解的非离子型表面活性剂——传统上是指辛基和壬基苯酚与环氧乙烷的缩合物。非离子型表面活性剂具有广泛的用途，特别是在工业加工中，而在民用液状洗涤剂方面，用途较小。在民用液剂类中，非离子型表面活性剂现在让位给了乙氧基硫酸盐，在粉剂中，醇的乙氧基化合物，特别是用高分子醇制造的乙氧基化合物，用途不断增加，尤其是用于低泡沫洗衣。随着采用卧式旋转鼓型自动洗衣机，对洗涤剂要求的是效能而不是泡沫，在用手洗涤时，大多数人们仍认为需要产生泡沫，泡沫被认为是良好的去污力的同义语。合成纤维用途的迅速增长，也一定引起非离子洗涤剂用途的增长。但是配方，加工和处理上的困难，向中间体供应厂商和粉状洗涤剂制造厂商提出了现实的问题。

合成醇的世界生产能力现在约16万吨/年，合成月桂醇的价格是0.16~0.19美元/磅。此价格将决定合成醇能力的发展速

度：只是那些在经济上行得通的工艺才能很有把握地发展。

4. “第四代”表面活性剂

除了上述的合成肥皂外，在七十年代下半期中将兴起的，用量不断增加的新的洗涤剂中间体还可以包括 α -烯烴磺酸盐。这就是所谓的“第四代”洗涤剂。

支链烷基苯和直链烷基苯的苯核的主要化学功用是提供一种容易连接磺酸盐基团的手段。通过采用特殊的工艺，是可能直接磺化直链 α -烯烴生产可同直链烷基苯磺酸盐的性能相比的合成洗涤剂，而此种洗涤剂是完全和迅速可生物降解的。 α -烯烴磺酸盐的发展，因适宜的烯烴提供量低而受到阻碍，目前世界上仅在日本有一定数量的应用。另一方面，整个欧洲和世界有许多合成洗涤剂制造厂商正积极研究制造 α -烯烴磺酸盐。这将需要大量的 SO_3 磺化设备，目前只有少数厂商具备。但即使是这样，由于缺乏原料，仍不能达到目的。在现在，还得不到相当数量的价格较便宜和质量较好的烯烴。预料此情况会改变的，但是这只有对各种直链烯烴作出统盘计划才将可能。

通过采用特别的工艺，磺化正构石蜡的可能性是存在的。西德的 Hoechst 公司有一

个大量生产正构链烷磺酸盐的工厂；Esso 公司在这方面也有专利。由于原料正构链烷的价格为 0.03~0.04 美元/磅，这种完全可生物降解的合成洗涤剂具有高度发展的可能性。但是主要的缺点是碳链磺化倾向于无规，其硫酸盐是吸湿的，因此正构链烷磺酸盐可能局限于配制液体洗涤剂；同直链烷基苯或 α -烯烴相比，链烷磺化的成本还是较高的。如果能找到成本较低的方法在链端取代，和获得别的诸如浅色和低臭这类理想的性能，这种产品在七十年代可能有大量用途。

5. 结论

到七十年代末，某些工业国家可能大量采用由 100% 可生物降解的、不含环状结构的、制造时对水和空气不引起污染问题的中间体制造的洗涤剂。或许，磷酸盐将淘汰，但是将添加别的螯合剂；而人们只能希望它们将在七十年代后期不至于淘汰。支链烷基苯磺酸盐，直链烷基苯磺酸盐，醇的衍生物， α -烯烴磺酸盐和也许正构链烷磺酸盐仍是讨论的主题。天然肥皂在洗脸洗浴中仍将使用，但在洗衣机和洗餐具机方面的使用，同合成洗涤剂和合成肥皂相比，要占第二位。作者认为，到 1980 年人们不会仅使用现有的品种。

译自《Tenside》1971, 8 (1), 23~24

0015 胶体二氧化硅的应用

——“Soap Chem. Spec.” 1971, 47 (6),
42, 44, 46, 48, 56, (英文)

胶体二氧化硅溶胶被推荐替代磷酸盐，以作助洗剂，在 pH 为 7.6~10.6 时洗净作用很好，不会被钙和镁离子干扰。放入下水道后不会成为藻类的营养剂。

0016 防止洗衣粉结块的添加剂

——西德专利 1,959,568

在直链烷基苯磺酸盐配制的洗涤剂中加入 2~2.5% 重量(以直链烷基苯磺酸盐为基数)的磺基丁二酸，溶液 pH 8.5~10，可防止发粘结块。例

如喷雾干燥后的洗涤剂含 25% 活性物和 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ，水玻璃等会使设备阻塞，倘若在喷粉前加入 2.5% 磺基丁二酸溶液，那就会避免这些麻烦。

0017 化学清洗设备装置的溶液

——苏联发明 283,772

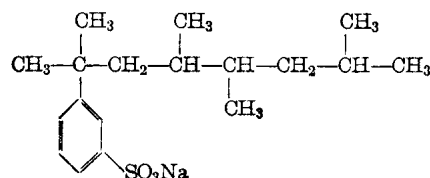
化学清洗设备装置的溶液含有乙二胺四乙酸二钠盐 (Trilon B) 和柠檬酸。为了增加溶液的去垢和防锈能力，可加入含水肼和氨。这样溶液的组成转变为 Trilon B 0.5~1.5，柠檬酸 0.5~1.5，含水肼 0.1~0.2，最后用氨调整到 pH 7~9，其余的重量%是水。

粉状合成洗涤剂生产工艺概述

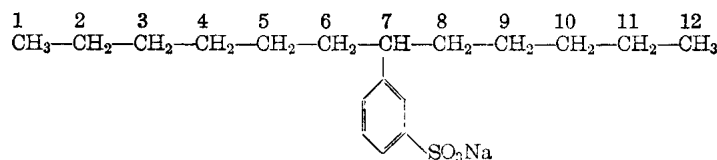
粉状合成洗涤剂的生产,目前是以正构烷烃经过烷基化(缩合)和磺化而得的直链烷基苯磺酸钠为基础。商业上的配方还包括大量的助剂,如三聚磷酸钠、硫酸钠等。最近,配用酶制剂则对家用洗衣粉具有很大的影响。

早在1950年,四聚丙烯苯磺酸盐的流行及合成洗涤剂的扩大发展,很快就发生了在内河水道上形成讨厌的泡沫。这主要是由于没有很好处理过的污水进入内陆河道所致。在城市污水处理厂的进口,含四聚丙烯苯磺酸盐为10~15毫克/立升,这样的浓度在清水面上不会发生稳定的泡沫,在这种水上的发泡,主要是由于四聚丙烯苯磺酸盐和泡沫稳定剂(特别是没有充分净化的家庭污水中的蛋白质成份)的相互作用而成。四聚丙烯苯磺酸盐的稳定性,对洗涤性能是有利的,但由于在生物净化工厂中难以为微生物所降解是其一大缺点。这种高度的降解抗拒

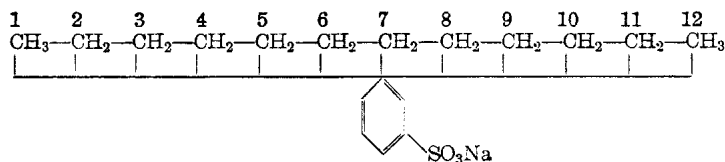
性是由于烷链的高度歧化,四聚丙烯苯磺酸盐是多种异构体的混合物,下式系其中的一例:



好多研究规划对几种代用品进行了研究,表明这一问题只有以直链烷基苯磺酸盐代替支链化合物才能经济地和迅速地加以解决。下列结构式是直链化合物的一个典型例子:



注:原文的结构式为



这些直链化合物可由几种途径制取(图1)。其最常用的是以石油馏份中C₁₀~C₁₃碳链的正构烷烃为原料。

这一由直链物质代替支链的改变,使净化工厂的分解量从15~34%增至60~80%。80%这一数值成为这些化合物的标准值,其

中27%可认为在进入污水厂之前已在阴沟中自行分解,其余53%则在污水厂进行。这些直链物质的生物分解速度约与蛋白质和其他同类污物的相同,因此只须改进工业和家庭废水的生物净化,就能进一步改善地面水的纯度。

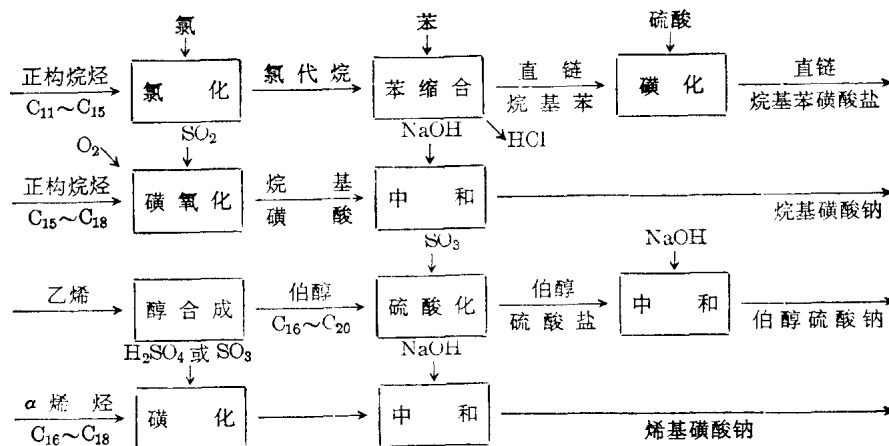


图1 洗涤剂原料四种不同的合成工艺路线

正构烷烃

石油原油根据油田的起源，可含有相当比例的石蜡系烃，正构烷烃则从原油中提取。原油的初步炼制是按照沸点分割成各种馏份，正构烷烃存于初馏塔的煤油和粗柴油的馏份中，自这些馏份中提取正构烷烃工业上是采用分子筛吸附。分子筛是晶型结构的沸石，晶穴内具有大量的容积，吸附作用则在这些孔穴的内面进行，进出这些内表面是通过晶型结构中的孔隙，它的大小可以选定为使细小的分子通过而其它的分子被阻隔。正构烷烃分子的临界直径约为 $4.9\text{\AA}$ ，提取这类分子所使用的分子筛是能阻隔大小在 $5\text{\AA}$ 以上的分子的。异构烷烃和芳香烃留于分子筛的外面而吸附于外表面积上，由于这是比1%内面积还要小，因此分子筛是一个强力优选正构烷烃吸附器。在1962年首次使用分子筛时是为了脱除 $C_5\sim C_{10}$ 正构烷烃以提高汽油品质为目的，但是由于喷气飞机发动机的迅速发展，可用较粗的燃料，从而限制了这一需求。在1964年后，长链烷基苯磺酸盐的迅速发展，分子筛方法很快就被采用以满足对正构烷烃的需求。

上面提及的方法是联合碳化物公司的

“Isosiv”法，此法是在高压下使正构烷烃吸附于分子筛床层上，完全充载后，清洗床层以去除在外面空隙间的非正构烃，然后减低压力使正构烷烃脱吸。采用二套分子筛床交替使用，可使操作连续化。这一方法的缺点是床层上重烷烃浓度与压力变化间的平衡不够敏感。

其他四种方法(德士古公司的TSF法、英国石油公司的BP法、环球油品公司的Molex法和艾索法)是使用脱吸剂以顶替正构烷烃，而脱吸剂则在加料充载过程中被置换掉。TSF法和BP法是用戊烷之类作为脱吸剂以洗脱床上的烷烃。Molex法是只用液相进行，较为特殊，在同一塔中交替进行吸附和脱吸；操作也是连续的。艾索公司有一专利是用氨作为脱吸剂，脱吸时间可以缩短不少，因而提高了分子筛的能量。

最近，民德 VEB 工厂发展了一个新方法(GDR法)，采用高效脱吸剂——具有高的偶极矩和亲质子的化合物混合物，由于这一方面和其它方面的技术改进，分子筛的有效能量可增加50~100%；选择性改善；在须以氧化再生之前生产周期可达到80,000~100,000小时。下表列出了其消耗成本降低的情况，正构烷烃的得率是在90~95%之间。

(产量: 50,000 吨/年 $C_{10} \sim C_{18}$ 正构烷烃)

每吨正构烷烃消耗量	常 法	GDR 法
燃料油(吨)	0.34~0.49	0.09
冷却水(米 ³)	51~265	80.0
电力	370~432	394.0
脱吸剂(公斤)	10~20	6.0
辅助气体(N 米 ³)	100~150	30.0
5Å 分子筛(公斤)	1.6~2.0	0.35
4Å 分子筛(公斤)	0.10~0.15	—

分子筛粒子装于反应室内，排列成固定床，在床的区段之间具有入口烃的分配器或出口烃的收集器。原料和脱吸剂经加至同一的控制温度后进入作用室，同时残留物和提出物如流程图中所示的那样进行收取。四条流体的流速加以适当控制使其稳定和连续，

残油通常作为喷气燃料的混合成分之用。这一方法的成本列于表 3, 由环球油品公司提供, 单位为美元。

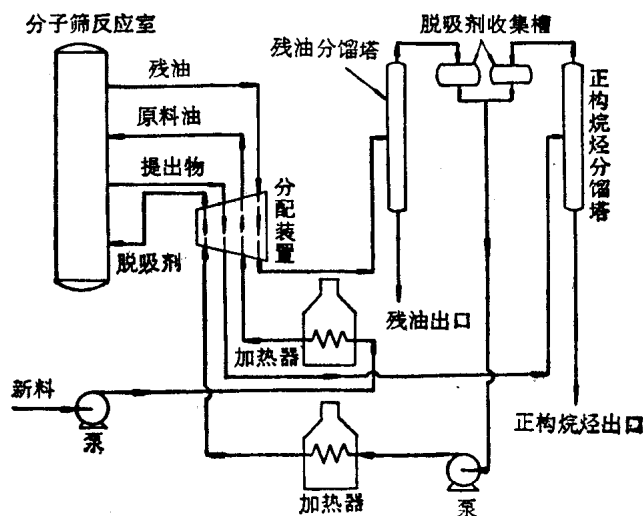


图2 Molex 法提取正构烷烃

表2 工业 Molex 法处理 C₁₁~C₁₅ 煤油的结果

项 目	原 料	提 出 物
比 重 (°API)	41.8	53.6
ASTM 馏程 (°C)		
初馏点	214.5	215
10% 沸点	212.2*	213.2*
50% 沸点	224.5	222.2
90% 沸点	243.3	241.1
终点	257.8	254.4
气液色谱分析 (%) (重量)		
n-C ₁₀	0.5	3.5
n-C ₁₁	1.5	10.9
n-C ₁₂	4.0	25.7
n-C ₁₃	4.7	25.3
n-C ₁₄	3.3	21.3
n-C ₁₅	1.4	7.7
n-C ₁₆	0.1	0.9
合计	15.5	95.3
芳烃 (荧光指示剂吸附分析, %容量)	12	—
溴指数	124	—

* 10% 沸点较初馏点为低, 原文如此, 恐有错误。

表3 Molex 法工厂的投资与生产成本 (1970 年)

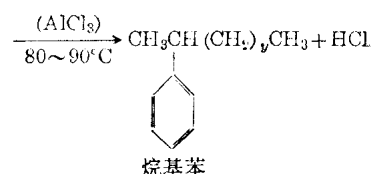
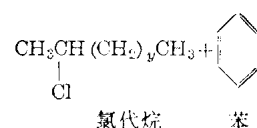
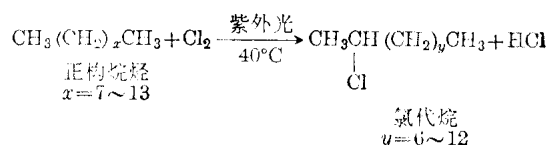
生 产 规 模 (桶/天)	3,000	10,000
投资: 包括设备与工人费, 设计、工程和承包商费用以及首批分子筛费用 (美元)	1,785,000	3,280,000
生产费用 (美元/天)		
动力等费用:		
燃料 (0.5 美元/百万 B.t.u.*)	360	1,200
冷却水 (升至 30°F) (0.01 美元/1,000 加仑)	4	11
电力 (0.01 美元/度)	72	240
工资与管理费:		
工人工资 (每班二人, 5 美元/小时)	240	240
管理费 (每班 0.5 人, 7 美元/小时)	85	85
总管理费 (工资和管理费的 10%)	33	33
实验室费用	75	75
分子筛更换费	143	475
维护及保险等费	365	685
折旧	440	750
总计	1,817	3,794
产品 (提出物) (加仑/天)	22,300	74,400
生产成本 (美分/加仑提出物)	8.25	5.1

* 系英国热单位。

缩合 (烷基化)

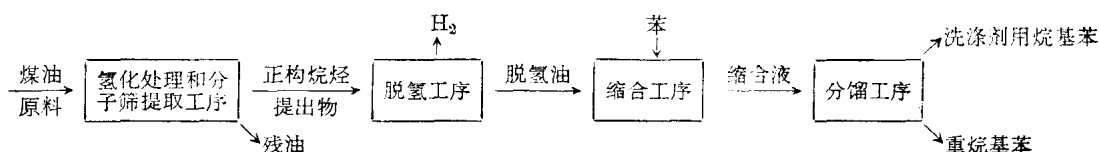
生产合成洗衣粉的第二步是将正构烷烃制成烷基苯。直链烷基苯是仲位烷基苯, 其侧链是由联接的正构烷烃或正构烯烃而起。分子筛出来的 C₁₀~C₁₄ 产物必须接上一个官能链, 方能使烷链接于苯环上, 这可以氯化或脱氢达到。烯烃或氯代烷 (脱 HCl 后可变为烯烃) 以通常的弗瑞迪-克来福特烷基化方法与苯缩合, 为了抑低副反应, 采用浅度氯化 and 脱氢的工艺, 未作用烷烃一起进入缩合工序, 然后进行蒸馏分离, 循环使用。

缩合工序有几种工艺, 联合碳化物公司生产“Ucane”烷基苯的工艺路线过程反应式如下:



正构烷烃与气相氯在紫外光照射和温度 40°C 下进行氯化反应制取氯代烷, 氯代烷以三氯化铝为催化剂在 80~90°C 温度下与苯缩合则得粗烷基苯, 再经蒸馏和脱色即得最终的烷基苯产品。

另一工艺途径如下, 系环球油品公司所发展。



在这一方法中，其基本反应是通过正构烷烃直接催化脱氢生成同一碳数的正构单烯烃而使烷烃活化。获得正构烯烃后即进入缩合工序，脱氢油与苯缩合，在酸性催化剂（一般用HF）存在下，缩合成烷基苯，最后是分馏工序，分离出直链烷基苯及一小部分副产物重烷基苯。另外，有一缩合酸液的再浓缩和去除酸渣的净化工序。这一方法生产的直链烷基苯纯度高，其磺酸盐具有良好去污力和生物降解性能，其成本如表4所示，年产50,000吨的规模，其产品成本为0.0675美元/磅。

表4 环球油品公司烷基化法
投资及生产费用(1970年)

洗涤剂用烷基苯产量(百万磅/年)	75	125
资本投资(百万美元)	3.9	5.2
流动资本(以总销售值的20%计)	1.5	2.4
总制造成本	7.10	6.75
原料费按 正构烷烃 0.04 美元/磅, 苯 0.032 美元/磅计, 再有催化剂、水、电、燃料、税款、工资、管理费、维护费、保险费等		

这些方法可用来生产2-苯基异构体含量不同的烷基苯，向洗涤剂配制者提供分子量分布不同的产品。

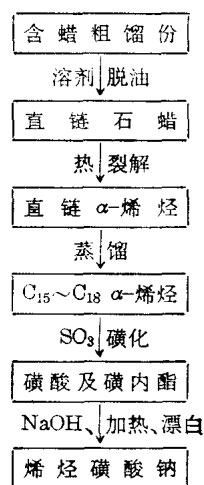
如果计入副产品的价值，这二条主要工艺路线的成本是很接近的，环球油品公司法生产的烷基苯为157美元/吨，而氯代烷法为159美元/吨（1968年数字年产56,000吨规模），主要副产品重烷基苯和盐酸的出路，对工艺路线的选择有影响，重烷基苯作为增塑剂有很好的出路，而盐酸的销售则需投入氯化烃类的生产，有如氯乙烯之类。

迄今为止，采用氯代烷法的工艺路线较广，但是二所环球油品公司工厂已在1968年建立，这一方法无疑将能与其他工艺路线竞

争而获得成功。

直链 α -烯烃

最后的一个重要方法是生产直链 α -烯烃作为磺化原料。 α -烯烃的生产不作为出售的商品，而直接在一连续降膜磺化器中进行 SO_3 磺化，生成的 α -烯烃磺酸盐(AOS)是一类生物降解度高的洗涤剂，具有优于直链烷基磺酸盐的去污性能。早期存在的转化不完全和色泽深的问题，现在大半已克服。其主要工艺过程如下：



这一工艺路线在工业上发展较多，各种石油蜡均可作为原料，如为了改进润滑油粘度性能而从润滑油料中提出的蜡亦可应用；结晶型或支链微晶型的蜡都可以。蜡可以是精制过基本上是纯净的蜡，熔点为40~70℃的石蜡或74~93℃高熔点的精制微晶蜡；反之，也可以是未精制过含有30%（重量）同一沸点范围油料的蜡馏份。由于要求的产品是直链烯烃，因此所用的蜡必须经过溶剂脱油的预处理，以去除在裂解过程中将生成支链

烯烃的支链组份。蜡料的分子量范围以选取裂解生成物主要是 $C_5 \sim C_{21}$ 烯烃为目标。

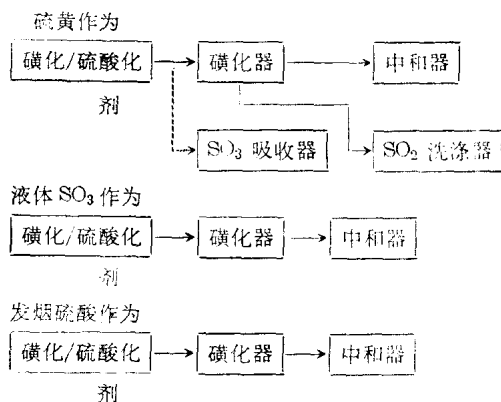
另一可行的制取直链 α -烯烃的途径是以齐格勒催化剂进行乙烯的齐聚(齐分子量聚合作用),则得主要是 $C_4 \sim C_{30}$ 的偶碳数的烯烃,这一方法要求高纯度的乙烯作为原料,而获得的烯烃亦是高纯度的。

由 $C_{15} \sim C_{18}$ α -烯烃制得 α -烯烃磺酸盐,其去污性能和洗涤泡沫方面均可和高泡沫的 $C_{11} \sim C_{14}$ 直链烷基苯磺酸盐相媲美,而比由双键在链内的直链烯烃制得的同样产品为优。 α -烯烃磺酸盐毒性低,生物降解性稍优于直链烷基苯磺酸盐。目前估计 α -烯烃磺酸盐的消耗量不到磺酸总耗量的 1%,尚未大量渗入磺酸盐的市场,但广泛看来它是直链烷基苯磺酸盐的竞争者。在给定的某些条件下,以蜡为原料的工艺路线具有相等的价格。成本方面,以 90% 得量计,则烯烃价格为 0.105 美元/磅时,几乎和直链烷基苯磺酸盐的价格 0.115 美元/磅相平。生产成本变动的余地很小,较纯的齐格勒烯烃成本高是这第二条工艺路线的缺点。对价格另一要考虑的因素是工业生产上开拓所有 $C_4 \sim C_{30}$ 各段馏份的利用和采用适当的生产规模。早期的估计,认为至少年产 40,000 吨,才行。

磺 化

直链烷基苯和磺化剂的作用是制取洗涤

剂活性物的次一步骤。稳定的三氧化硫,发烟硫酸或硫黄均可作为磺化剂:



磺化剂的选择是根据每一种磺化剂发生一吨 SO_3 的成本,打算操作的方法,以及对洗涤剂活性物性质的要求而定。不论选用哪一种磺化剂, SO_3 /空气混合物的比例采用 4% (容量)左右,反应压力为 1.0~1.3 大气压,温度为 40~60°C,露点为 -50°C,且必须不带有酸雾。

自液体 SO_3 发生 SO_3 (图 3)——起始物质是稳定的液体 γ 型 SO_3 ,熔点为 16.8°C,沸点为 44.8°C,由于 γ 型 SO_3 在少量水汽存在下,可转化为 α 型和 β 型的聚合体,尤其在低温之下是如此,因此它是贮存于 30~40°C 温度下和干燥的大气中。

液体 SO_3 从贮槽用一膜片活塞泵定量注入一蒸汽加热蒸发器中,将其连续地蒸发,混于压缩到最高为 1.3 大气压且经过吸附系统干燥的空气流中。

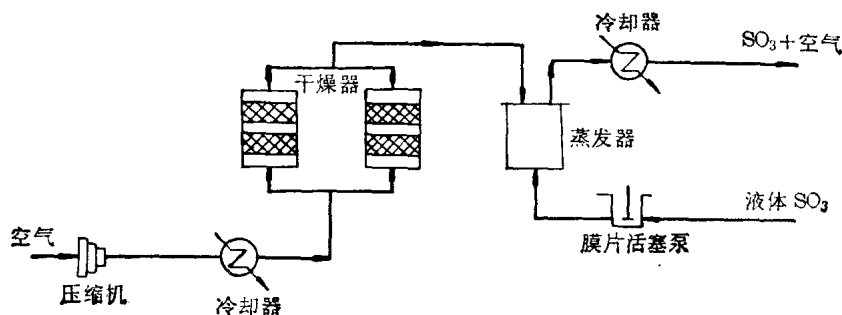


图 3 自液体三氧化硫发生 SO_3 气体

于一中间槽内, 此后的过程与用液体 SO_3 的相同。有些工厂的设计, 这一步骤被省去, 直接以发烟硫酸投入进行磺化, 如图 5 所示, 主要包括原料计量系统, 磺化反应器, 冷却系统, 分离系统以及水解装置。

由硫黄制取三氧化硫 (图 6)——固体或

图 4 由发烟硫酸制取三氧化硫

图5 以发烟硫酸磺化制取低浓度和高浓度活性物

图 6 由硫黄制取三氧化硫

熔硫均可用作原料,如系固体硫黄,可将其置于蒸汽加热的蛇管槽内熔融,通过滤器转入称量槽,其内浸置两台定量活塞泵,使用一台以转注硫黄进入燃硫炉,在炉内,硫黄即和已加压至1.0~1.3大气压的干燥空气进行燃烧。空气是在交替使用的二只并列吸收器内进行干燥,硫黄燃烧后的SO₂/空气混合气通过双夹层或辐射式的冷却器冷却,大约自720°C冷至430°C,然后进入转化器。SO₂用五氧化钒催化剂转化为SO₃。转化器通常分三层,转化层之间注射冷空气以调节至最适宜的反应温度。热的SO₃气体通过冷却设备冷至40~60°C,以适于磺化操作的要求。

费用比较

上述三种方法之间,影响成本的因素有如下几方面:

对液体SO₃和发烟硫酸而言,须用特殊运输槽和加热贮槽,而硫黄的转运和贮存费用则较少。

采用发烟硫酸时,则有废酸要处理。发烟硫酸的浓度取决于洗涤剂制造者的需求。一般而言,使用30% (游离SO₃) 以上的浓度时,产生特殊的贮存问题,尤其是在气候较冷的地区。本文论述的是以25% (游离SO₃) 浓度为准。

使用硫黄为原料时,从SO₂转化为SO₃是不完全的,有少量SO₂带入,则在磺化出口处须有脱除废气的装置。

投资费用方面,以硫黄转化为100%而言,则发烟硫酸制取SO₃是65~70%,液体SO₃发生SO₃是55~60%;但是,最重要的因素还得看磺化方面所需要的操作条件。由硫黄产生SO₃的场合,起始开车时间长,需要温度高,因此必须尽可能使作业连续不停,如采用其他二种物料,作业则可以比较机动灵活。

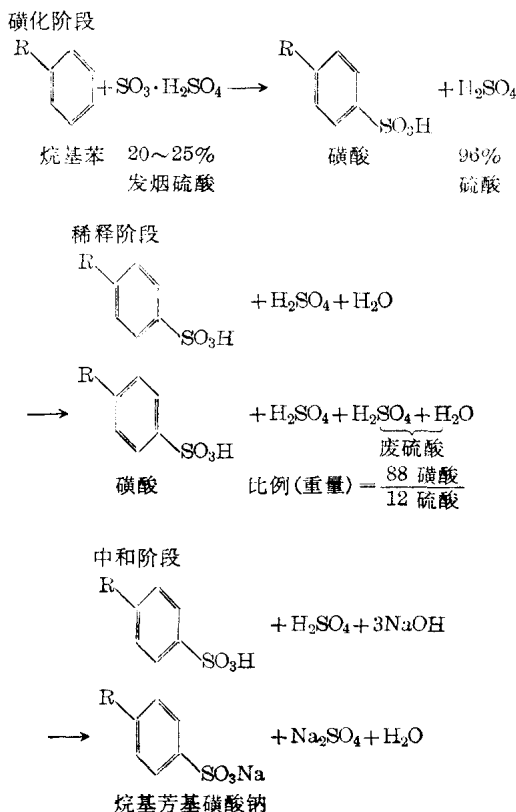
反应

在反应器内,计量的直链烷基苯和SO₃/空气的混合气相接触,SO₃/原料的分子比在

1.0~1.1之间,视原料的品级而定。反应在剧烈混和与冷却下于很短的时间内进行,各种方法的转化率均应达到98%以上。反应是放热的,必须将热量迅速移去以免成品变色。反应时间延长和温度提高都会使有色物体增多。在温度方面如加以控制地提高,则磺化深度和反应速率可以得到改进。

反应热循环通过热交换器 (配有自动温度控制) 而移去。反应器出来的溢流物,流经反应盘管,在此反应则进行完全。

磺化过程的化学反应如下 (以发烟硫酸磺化剂为例):



浓化(分酸)

磺化烷基苯中过量的硫酸,常须脱除,以满足配方方面的需求。磺酸浓化后可减低中和时碱的用量。过量硫酸与磺酸的分离是在混酸中加水稀释降低硫酸的浓度,这样二者的相互溶解度显著下降,由于二者的密度相差很大,足以使它们很快分层离析。如果不

表 5 以发烟硫酸磺化的原料和产品的规格

原料: 直链烷基苯——溴 价=0.02, 比重($^{\circ}$ API)=32.2 苯胺点=69.1 $^{\circ}$ F 色泽(Saybolt)=+27.0	
中间体: 磺化反应(烷基芳基磺酸) 磺酸=87.7~90.0%, 硫酸(最低)=8.5%, 游离油(以活性物为基础)(最高)=0.6~1.0%, 色泽(Klett)*=良好 烟酸/烷基苯比(重量)=1.1~1.0	
产品: 低活性物洗涤剂料浆	产品: 高活性物洗涤剂料浆
总固体(%) 46~76 游离油(活性物计)(%) 0.6~1.0 色泽(Klett)* 60~80 活性物/硫酸盐比 56/44 烟酸/烷基苯比(重量) 1.1~1.0	总固体(%) 46~60 游离油(活性物计)(%) 0.6~1.0 色泽(Klett)* 35~50 活性物/硫酸盐比 87/13~90/10 烟酸/烷基苯比(重量) 1.1~1.0
(* Klett 色泽是在 5% 活性物溶液, 40 毫米光径, *42 蓝色滤片下测定)	

需要浓化,这一步骤即可省去。

中和(连续进行)

中和剂以采用在反应过程中不产生气体物质 (CO_2) 者为佳, 如苛性钠溶液、苛性钾溶液、三乙醇胺或氨等。由于反应迅速高度放热, 因此必须密切混和及适当冷却, 以防止局部过热。在加碱于中和器时, 正确的 pH 控制是需要的, 全部中和物循环通过冷却器。

苛性碱的浓度影响浆料的固体含量，通常约为 46%，这一浓度的流动性，足以防止在泵送和贮存过程中发生的输送问题，而且这也是用于大多数干燥作业中的恰当浓度。

由这种方法制得的典型产品规范示于表5。

低活性物一般用于大多数干燥洗涤剂的配制，高活性物产品则作为配制液体洗涤剂之用。

未反应的烷基苯总合起来是一很大的数值。连续式产品含游离油 0.7% (以活性物为基础), 而老式的间歇反应则达 1.3%。图 7 是费用对比的图解, 以年产 5 百万磅活性物, 估定烷基苯费用为 11.5d/磅为基础 (d = 辨士, 英币名)。

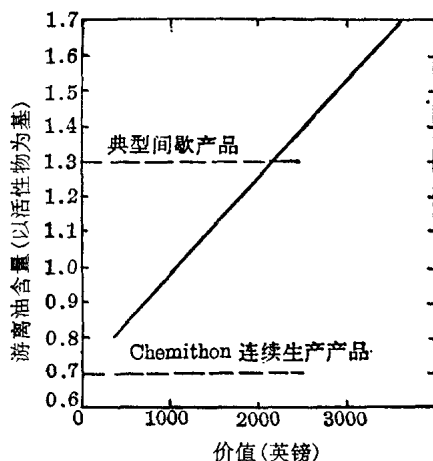


图7 磺化反应中未反应烷基苯的价值

α -烯烃磺化

前已提及， α -烯烃不是以商品直接供给洗涤剂配制者，而是随即进行磺化作为整个制造过程中的一环。化学反应如下：

