

合成洗涤剂生产基本知识

轻工业出版社

合成洗涤剂生产基本知识

《合成洗涤剂生产基本知识》编写组

轻工业出版社

合成洗涤剂生产基本知识

《合成洗涤剂生产基本知识》编写组

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路8号)

重庆新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 $\frac{1}{32}$ 印张: $18\frac{4}{32}$ 字数: 400千字

1986年5月 第一版第一次印刷

印数: 1—5,000 定价: 3.30元

统一书号: 15042.2014

前 言

本编写组根据全国合成洗涤剂行业制订的工人技术等级标准编写了大纲，经两次集体讨论后分头进行了编写。

本书是根据我国合成洗涤剂的生产现状编写的，力求通俗易懂。鉴于目前我国合成洗涤剂仍以烷基苯磺酸钠为主体活性物的洗衣粉为主，所以在本书第二章到第四章将详细介绍烷基苯磺酸钠的生产，第六章介绍合成洗衣粉的生产。为使读者对合成洗涤剂有较全面的了解，我们在第一章介绍了合成洗涤剂的组成、性质及发展概况，以及活性物的制备技术，第五章介绍了配方技术，第七章叙述了合成洗涤剂的工业分析，供化验人员参考。为扩大视野，我们对国外有关的先进技术和设备也作了概略介绍。

鉴于组织编写本书时，南京烷基苯厂尚在建设之中，缺乏生产实践知识，因此，脱氢法生产烷基苯未列入本书编写计划之中。

本书由西安日用化学工业公司马振华工程师编写第一章，天津合成洗涤剂厂郑富源工程师编写第二章，北京燕山石油化学工业公司曙光化工厂安国忠工程师编写第三章，上海合成洗涤剂厂高希青工程师编写第四章，北京日用化工二厂董盛福工程师编写第五章和第六章，马振华工程师和南京烷基苯厂熊慧君工程师合编第七章。初稿完成后，由马振华同志统编，最后由轻工业部设计院王载铨高级工程师审定。

因编者水平有限，本书缺点必多，欢迎同志们批评指

正。

本书在编写过程中，又得到编者所在公司、厂以及轻工业部日用化工局、轻工业部设计院等单位的支持和鼓励，特此深致谢意。

编 写 组

目 录

第一章 总论	(1)
第一节 合成洗涤剂的基本知识	(1)
一 表面活性剂	(1)
二 去污理论	(16)
三 洗涤剂的种类及其质量指标	(24)
第二节 洗涤剂活性物的制备技术	(28)
一 烃类化学的基本知识	(28)
二 原料及中间体的制备技术	(42)
三 阴离子活性物的制备技术	(53)
四 非离子活性物的制备技术	(58)
第三节 合成洗涤剂的发展概况和动向	(61)
一 发展概况	(61)
二 活性物品种发展概况	(64)
三 产品形式	(66)
四 新技术和新设备	(67)
五 八十年代展望	(69)
第二章 氯化法生产烷基苯	(71)
第一节 烷烃的氯化	(71)
一 基本原理	(72)
二 原料	(74)
三 工艺	(76)
四 氯化反应器	(85)

五 操作方法	(87)
六 常见故障分析	(90)
第二节 缩合	(92)
一 基本原理	(92)
二 原料	(98)
三 工艺	(106)
四 烷基化反应器	(110)
五 操作方法	(111)
六 缩合过程中常见事故分析	(113)
第三节 烷基苯的分离和精制	(114)
一 粗烷基苯中催化剂的去除	(114)
二 脱苯	(121)
三 脱油和精馏	(125)
四 烷基苯的精制	(130)
第四节 副产物的处理和利用	(132)
一 氯化氢气体的吸收和利用	(132)
二 泥脚的处理和利用	(136)
三 高沸物的利用	(139)
第三章 石蜡裂解法制烷基苯	(142)
第一节 石蜡裂解	(142)
一 基本原理和化学过程	(142)
二 裂解原料蜡	(144)
三 裂解工艺	(147)
四 主要设备及其操作方法	(156)
五 蜡裂解装置的运转	(165)
六 裂解过程中的生焦和抑制	(170)
第二节 烯烃与苯的烷基化反应	(174)

一 基本原理	(174)
二 原料	(177)
三 烷基化工艺	(185)
四 罐组式连续烷基化的主要设备	(194)
第三节 精烷基苯的提取	(195)
一 烷基化液的净化	(195)
二 蒸馏法脱苯	(196)
三 粗烷基苯的精馏	(199)
四 蜡裂解烷基苯的质量	(209)
第四节 副产品综合利用	(213)
一 轻烯烃的利用	(213)
二 裂解气的利用	(217)
三 重烯烃的利用	(218)
四 轻油的利用	(220)
第四章 单体的生产	(221)
第一节 概述	(221)
第二节 发烟硫酸磺化	(222)
一 磺化	(222)
二 分酸	(241)
第三节 三氧化硫磺化	(246)
一 空气干燥	(246)
二 三氧化硫发生	(257)
三 三氧化硫磺化	(274)
四 尾气处理	(299)
第四节 中和	(309)
一 基本原理	(309)
二 原料	(313)

三	中和工艺和设备	(314)
四	工艺条件的选择和控制	(319)
五	操作方法	(321)
六	不正常情况及原因	(323)
第五章	洗涤剂配方	(326)
第一节	表面活性剂	(327)
一	阴离子表面活性剂	(328)
二	非离子表面活性剂	(330)
三	聚醚	(333)
第二节	助剂的性质和作用	(335)
一	无机助剂	(335)
二	有机助剂	(346)
三	其它助剂	(349)
第三节	洗涤剂的配方	(354)
一	配方技术	(354)
二	配方实例	(358)
三	国外配方的新动向	(370)
第六章	洗衣粉的生产	(374)
第一节	配料	(374)
一	料浆的性质	(375)
二	间歇配料	(377)
三	连续配料	(385)
第二节	料浆的后处理	(388)
一	过滤	(388)
二	脱气	(390)
三	研磨	(392)
第三节	洗衣粉干燥成型	(393)

一	空气的性质	(393)
二	洗涤剂中的水分	(395)
三	洗衣粉的干燥过程	(396)
四	洗衣粉的喷雾干燥成型	(398)
五	高塔喷雾干燥工艺	(401)
六	高塔干燥成型的主要设备	(412)
七	洗衣粉成型方法的新进展	(433)
第四节 洗衣粉的后处理		(436)
一	洗衣粉的输送与老化	(436)
二	洗衣粉的筛分	(439)
三	加香、加酶、加过氧化盐	(440)
四	洗衣粉的包装	(440)
五	洗衣粉包装塑料袋的几个问题	(445)
六	洗衣粉的运输和贮存	(448)
第七章 洗涤剂的工业分析		(452)
第一节 概述		(452)
一	工业分析的特点	(452)
二	取样及样品处理	(453)
三	误差与数据处理	(455)
四	洗涤剂工业分析的内容	(460)
第二节 重量分析		(468)
一	概述	(468)
二	沉淀重量法	(469)
三	气化法	(472)
四	萃取法	(473)
五	蒸馏法	(479)
第三节 容量分析		(481)

一 概述	(481)
二 中和法	(492)
三 氧化还原法	(495)
四 络合滴定法	(497)
五 沉淀滴定法	(501)
第四节 仪器分析	(503)
一 电位分析法	(504)
二 色谱分析法	(510)
三 吸收光谱法	(521)
第五节 物理常数测定	(532)
一 折光率(折射率)	(532)
二 馏程	(535)
三 比重	(536)
四 粘度	(537)
五 凝固点	(539)
第六节 特性测定	(540)
一 表面张力	(540)
二 界面张力	(542)
三 润湿力	(543)
四 泡沫力	(544)
五 乳化力	(546)
六 分散力	(547)
七 去污力	(548)
八 生物降解率	(551)
第七节 洗涤剂组分割析	(554)
一 系统分析方法梗概	(554)
二 洗衣粉组分分析实例	(561)

第一章 总 论

第一节 合成洗涤剂的基本知识

洗涤剂是指能够去除污垢的物质。天然界有些物质，如皂荚、菜籽饼具有洗涤去污性能，称为天然洗涤剂。肥皂是我们常用的一种洗涤剂，肥皂的发现已有两千多年的历史，但是大量生产肥皂还是近一个多世纪的事。从天然洗涤剂到肥皂是人类在使用和改造洗涤剂方面的一个飞跃。

除天然洗涤剂和肥皂以外，随着工业的进步，特别是石油化工工业的飞速发展，人类又用合成的方法生产了各种合成表面活性剂，用合成表面活性剂配制成的洗涤剂通常称为合成洗涤剂。

合成洗涤剂一般是由多种成分组成的混合物，其中起主要洗涤去污作用的物质是表面活性剂，其含量一般在10~40%，它是洗涤剂的主要成分。此外，还含有一些可以增强和提高合成洗涤剂各种效能的物质，这些物质称为助剂。加入助剂的种类和数量要视洗涤剂的不同用途以及污垢和织物性质的差异而有变化。其中最主要的助剂有三聚磷酸钠、硅酸钠、羧甲基纤维素钠盐、碳酸钠和荧光增白剂等。

一 表面 活 性 剂

表面活性剂，它是指这样一类物质：将少量这种物质加入溶液中以后，能降低原来溶液的表面张力。

(一) 分子结构

表面活性剂的分子结构，都有一个亲油基团和一个亲水基团，这两个基团通过直接连接或通过其它中间键（如酯键、酰胺键、醚键等）连接。由于亲油的基团一般呈细长状，形似一根棒，而亲水基团呈粗圆状，因此有人把表面活性剂的分子看成一根火柴，亲油基好比火柴梗，亲水基好比火柴头，以烷基苯磺酸钠为例如图1-1所示。

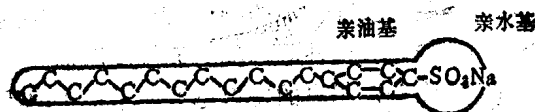


图1-1 表面活性剂烷基苯磺酸钠的分子结构

凡具有上述结构的分子一般都具有表面活性，但是作为配制合成洗涤剂用的活性物其亲油基团一般由10~18个碳原子的长链烷烃或脂肪族一芳香烃以及它们的衍生物组成。亲油基团的种类及其来源主要有：

- (1) 直链烷烃：从天然或合成煤油馏分中提取。
- (2) 烯烃：由高分子烷烃裂解，同分子烷烃脱氢或低分子烯烃聚合而得。
- (3) 脂肪醇：包括天然或合成脂肪醇，主要由油脂氢化、石蜡氧化及低分子烯烃聚合氧化而成。
- (4) 脂肪酸：由油脂水解或石蜡氧化而成。
- (5) 石油炼制或化学合成工业的副产物，主要是芳香烃及其衍生物。

亲油基团具有亲油性，能溶入油中，但不能溶入水中，因此亲油基又称为疏水基或憎水基。表面活性剂的亲油基决定了它具有亲油性。

由于表面活性剂又有亲水基团（它能溶入水中，而不能溶入油中），便使表面活性剂具有亲水性。表面活性剂的主要亲水基团见表1-1。

各种亲油基和不同的亲水基结合就形成了各种各样的表面活性剂。

（二）分类

国际上，合成表面活性剂的商品种类和名称很多，但按照它的性质、结构或用途来区分却只有几类。目前，广泛应用的分类方法是根据离子类型来分类的。这种分类法是指表面活性剂溶于水时，凡能离解生成离子的叫做离子型表面活性剂，凡不能离解成离子的叫非离子表面活性剂。离子型表面活性剂视其离解后具表面活性离子的电荷不同又可分为阴离子型、阳离子型和两性型三类。

阴离子表面活性剂在水溶液中其亲水基团离解成一个具表面活性的阴离子和不具表面活性的金属阳离子（主要是钠离子）。因为具表面活性的是阴离子，所以称为阴离子型活性剂。阴离子型表面活性剂产量最大，应用最广，是表面活性剂中主要的一大类，约占总量的65~80%。主要品种有：烷基苯磺酸钠、烷基磺酸钠、肥皂、脂肪醇硫酸钠、烯基磺酸钠等。

阳离子型表面活性剂在水溶液中离解成一个具表面活性的阳离子，同时还有一个不具表面活性的阴离子（氯、溴等），因具有表面活性的离子为阳离子，故称阳离子型表面活性剂。该活性物只有在织物纤维带阳电荷的情况下才可使用，而一般织物是带阴电荷的，故在民用洗涤剂中一般不配用，主要用于工业。作为杀菌剂、柔软剂、抗静电剂、匀染剂等，主要包括胺盐、季铵盐、咪唑啉等类型。

表1-1

表面活性剂的分类

类别	亲水基团	结 构	典 型 代 表 产 品
阴离子型 活性剂	羧酸盐	$R-COONa$	肥皂, 胰加胰A, 雷米邦 A
	硫酸盐	$R-OSO_3Na$	磺化油, 脂肪醇硫酸钠, 仲烷基硫酸钠
	磺酸盐	$R-SO_3Na$	烷基苯磺酸钠, 烷基磺酸钠, 拉开粉, 胰加胰T, 渗透剂OT
	磷酸盐	$R-OPO_3Na$	高级醇磷酸酯盐
阳离子型 活性剂	伯仲叔胺盐	$ \begin{array}{c} R-NH_2-HX \\ \\ CH_3 \\ \\ R-NH-HX \\ \\ CH_3 \\ \\ R-N-HX \\ \\ CH_3 \end{array} $	沙明朋类, 胺220 脂肪族高级胺
	季铵盐	$ \left(\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-CH_3 \cdot H \\ \\ CH_3 \end{array} \right) X^- $	新洁而灭, 柔软剂 DOD, 威兰AP, 泽兰FP
两性型 活性剂	氨基酸型	$R-NHCH_2CH_2COONa$	十二烷基氨基丙酸钠, 梯垢
	甜菜碱型	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-CH_2COO^- \\ \\ CH_3 \end{array} $	烷基二甲基甜菜碱
非离子型 活性剂	聚氧乙烯型	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$	脂肪醇聚氧乙烯醚, 烷基酚聚氧乙烯醚, 聚醚
	多元醇型	$ RCOOCHC \begin{array}{l} \nearrow CH_2OH \\ \searrow CH_2OH \\ \searrow CH_2OH \end{array} $	斯盘, 吐温, 甘油脂肪酸酯, 脂肪酰醇胺

主要特性及用途一览表

主 要 特 性	主 要 用 途
在碱性或中性溶液中使用，具良好的去污性，泡沫性和乳化性，价格较低	广泛用作洗涤剂，此外，还可作乳化剂，泡沫剂，渗透剂等
不具去污能力，需在酸性溶液中使用。具芳香基的季铵盐有强烈的杀菌作用，具两个长链的季铵盐有良好的柔软作用	石油工业防腐剂，肥料抗结块剂，纺织柔软剂，杀菌剂，矿物浮选剂，抗静电剂，助染剂，防水剂等
视其溶液的pH值不同，具阴、阳及非离子型活性剂的性质，具水溶性及油溶性，甜菜碱型在等电点发生沉淀	洗涤剂，杀菌剂以及柔软剂，抗静电剂等
在水中不解离，由多个羟基和醚键连结而成，调节这些基团的数量，可改变产品性质，一般地说，发泡力小，去污、乳化、分散、渗透性均好，但价格较贵	配制低泡和液体洗涤剂，并可作乳化剂，渗透剂，匀染剂，泡沫稳定剂等

两性离子型表面活性剂在水中可以离解成阴、阳两种离子。在酸性溶液中，阳离子具表面活性，在碱性溶液中，阴离子具表面活性，在中性溶液中则呈非离子型性质，目前这种活性物在织物洗涤上还很少应用。

非离子型表面活性剂在水溶液中不离解成离子，而是以分子或胶束状存在于溶液中。它们大部分为环氧乙烷(CH_2CH_2)的加成物。该活性物可以在弱酸-弱碱溶液中洗



涤织物。近年来这一类活性物的产量和品种增长很快，几乎达总产量的 $\frac{1}{3}$ 左右，并在不断发展中。主要品种有：脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、烷基醇酰胺、脂肪酸聚氧乙烯醚、聚醚等。

各类表面活性剂的性质、主要特性及用途可参见表1-1。

(三) 性质

从上面我们知道，由于表面活性剂分子的特殊结构，使其具有表面活性及胶体性能。

1. 表面活性

绝大多数表面活性剂都是能溶解于水的。表面活性剂水溶液具有的表面活性是怎样产生的呢？

我们知道液体内部分子间的吸引力是向着各种方向的，而且是互相平衡的。但在液体表面的分子受内部液体的拉力远远大于外部空气分子的拉力，因而表面分子受力处于不平衡状态（见图1-2甲），内部液体分子有将液体表面分子拉向内部的趋向，同时使表面面积最小，这种沿着表面本身，并与表面平行的、力图使表面缩小的力称为表面张力，其大小用达因/厘米表示。