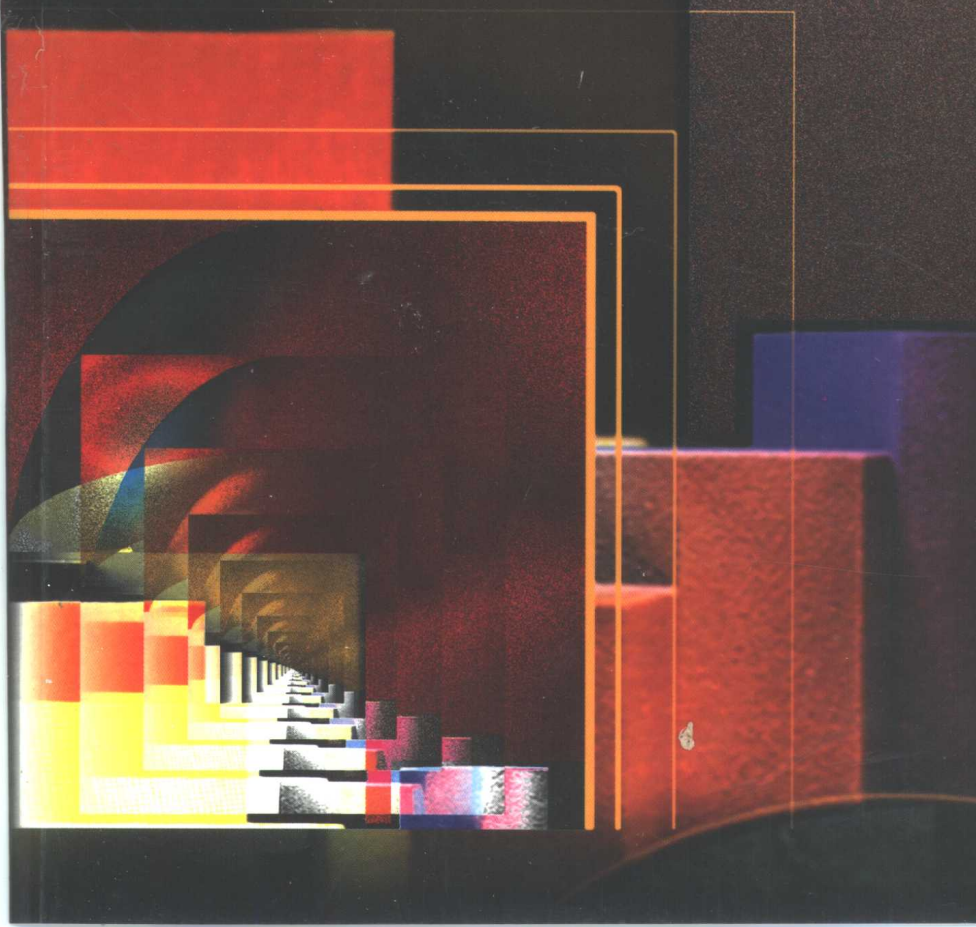


表面活性剂 生产技术与应用

彭民政 编著

广东科技出版社



表面活性剂生产技术与应用

彭民政 编著

广东科技出版社
广 州

1456610p.07

图书在版编目 (CIP) 数据

表面活性剂生产技术与应用/彭民政编著. —广州: 广东科技出版社, 1999.6

ISBN 7-5359-2142-6

I. 表…

II. 彭…

III. 表面活性剂-技术-应用

IV. TQ 423.9

Biaomian Huoxingji Shengchan Jishu yu Yingyong

出版发行: 广东科技出版社

(广州市环市东路水荫路11号 邮码: 510075)

E-mail: gdkjwb@ns.guangzhou.gb.com.cn

出版人: 黄达全

经 销: 广东省新华书店

印 刷: 广东省韶关新华印刷厂

(广东省韶关市新华北路50号 邮码: 512026)

规 格: 787mm×1092mm 1/32 印张15.5 字数310千

版 次: 1999年6月第1版

1999年6月第1次印刷

印 数: 1~6 000册

定 价: 22.00元

如发现因印装质量问题影响阅读, 请与承印厂联系调换。

内 容 简 介

本书系统地介绍了表面活性剂原料的生产、表面活性剂的合成与生产、表面活性剂的基本性质与派生性质、表面活性剂的应用和表面活性剂的常用分析方法。

本书内容丰富，特别是在表面活性剂的合成与生产，以及表面活性剂在各个领域中的应用这两部分中，介绍了许多详细的方法和实例。它们对表面活性剂的研究、开发、生产与应用，都有参考价值。

本书供洗涤剂、纺织、化妆品、食品、冶金、农药、制革、机械、石油开采等行业的科技人员、管理人员和各类院校上述专业的师生阅读。

前 言

表面活性剂除了大量应用于洗涤剂之外，还作为乳化剂、润湿剂、分散剂、匀染剂、柔软剂、食品添加剂等广泛应用于日用化工、纤维、食品、农药、涂料、金属加工、皮革、造纸、颜料、塑料、橡胶等行业。可以毫不夸张地说，在日常生活及许多现代工农业生产中，没有表面活性剂是不可想象的。

表面活性剂既可单独作为产品，亦可与其他助剂配合后作为产品。这些产品可以用于工农业生产的各个部门，也可以作为最终产品进入消费领域。许多表面活性剂产品的生产，具有规模小、附加值高、利润大的特点。为了推进表面活性剂的研究、开发、生产与应用，作者综合整理了表面活性剂的基本生产知识，并多方收集与整理了其在各个应用领域的实际素材而编成此书，希望能对读者有所裨益。

本书的主要特点是较为详细地介绍了表面活性剂的系统知识，特别是书中列举了大量实际生产和应用的例子。读者只要认真阅读、领会基本方法、举一反三、融会贯通，就能提高自己的技术水平，进而生产出各种表面活性剂产品。

本书分五章叙述。第一章介绍表面活性剂原料的生产；第二章详细介绍表面活性剂的生产技术；第三章介绍表面活性剂溶液的基本性质，包括表面性质和内部性质，它是认识表面活性剂本质及其作用的基础，了解这部分内容，能对表面活性剂的生产和应用起指导作用；第四章详细介绍表面活

性剂在各个领域中的应用，其中的许多实例可供读者在实践中参考；第五章简明介绍表面活性剂常用的分析方法，这些方法容易掌握且准确度高，是把握表面活性剂质量所不可缺少的。

本书内容较系统、完整，且实用性强，除了可供从事洗涤剂、纺织、化妆品、食品、冶金、农药、制革、机械、石油开采等行业的科技人员、管理人员，以及上述专业的院校师生阅读外，还可供其他行业有关的生产人员参考。

本书的出版，得到广东省高教厅科学研究著作出版基金的资助。

彭民政

1998年8月

目 录

第一章 表面活性剂原料的生产	(1)
第一节 高级脂肪醇的生产.....	(1)
第二节 高级烯烃的生产	(22)
第三节 直链烷烃的生产	(26)
第四节 高级脂肪酸的生产	(27)
第五节 高级脂肪胺的生产	(34)
第六节 环氧乙烷的生产	(36)
第七节 环氧丙烷的生产	(39)
第八节 烷基酚的生产	(41)
第二章 表面活性剂的生产	(43)
第一节 阴离子表面活性剂的生产	(43)
第二节 阳离子表面活性剂的生产	(90)
第三节 非离子表面活性剂的生产.....	(104)
第四节 两性表面活性剂的生产.....	(138)
第五节 特殊类型表面活性剂的生产.....	(146)
第三章 表面活性剂的性质	(153)
第一节 表面张力和表面活性.....	(153)
第二节 界面吸附和形成胶束.....	(163)
第三节 表面活性剂的亲水亲油平衡 (HLB)	(190)
第四节 增溶作用.....	(203)
第五节 起泡和消泡	(206)
第六节 乳化和破乳	(215)

第七节	洗涤	(229)
第四章	表面活性剂的应用	(234)
第一节	在洗涤剂工业中的应用	(234)
第二节	在纺织工业中的应用	(301)
第三节	在化妆品工业中的应用	(345)
第四节	在食品工业中的应用	(405)
第五节	在农药工业中的应用	(417)
第六节	在制药工业中的应用	(422)
第七节	在制革工业中的应用	(425)
第八节	在塑料、橡胶和涂料工业中的应用	(431)
第九节	在石油工业中的应用	(435)
第十节	表面活性剂的其他应用	(439)
第五章	表面活性剂的分析	(451)
第一节	表面活性剂溶液物化性能的测定	(451)
第二节	表面活性剂的化学分析	(468)
主要参考文献		(487)

第一章 表面活性剂原料的生产

表面活性剂的原料主要包括脂肪醇、烯烃、直链烷烃、脂肪酸、脂肪胺、烷基酚、环氧乙烷等，这些原料是由更基础的天然油脂和石油衍化而来的。

油脂经皂化可制得肥皂；油脂经酯交换后再加氢或直接加氢可得脂肪醇；油脂经水解可得脂肪酸，而脂肪酸又可制得脂肪酰胺和脂肪胺。以石油为起始原料，经裂解、聚合、氧化、脱氢等一个或几个化学反应，也可生产出上述表面活性剂原料。

在石油原料发展以前，表面活性剂的基本原料是天然油脂。以后，由于石油工业的大发展，石油原料逐渐取得了优势。但由于世界石油资源有限，加上人们对生态环境的日益关注，目前采用油脂、糖类、淀粉、纤维素等天然可再生资源作为表面活性剂的原料，已越来越引起人们的重视。

第一节 高级脂肪醇的生产

高级脂肪醇在本书中是指碳原子数在 $C_{12} \sim C_{18}$ 范围内的脂肪醇。 $C_{12} \sim C_{18}$ 醇的主要应用方向是生产表面活性剂。高级脂肪醇具有一般醇的典型反应，如酯化、乙氧基化、卤化及硫酸化。高级脂肪醇在工业上最重要的反应是乙氧基化和硫酸化，前者生成非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚，后者则生成阴离子表面活性剂脂肪醇硫酸盐。此外，高级脂肪

醇还作为原料而生产阳离子表面活性剂和两性表面活性剂。

作为表面活性剂原料的高级脂肪醇，特别是 $C_{12} \sim C_{18}$ 直链醇生产规模的不断增长，是由两个具有生态性质的因素决定的。第一，随着洗涤剂用量的不断增加，对洗涤剂配方中表面活性剂的生物降解性能的要求越来越严格，而直链醇系表面活性剂几乎能迅速完全的生物降解，是全软性的洗涤剂原料；第二，醇系非离子表面活性剂对硬水不敏感，有很好的抗钙皂作用，使其用于无磷或低磷的洗涤剂配方中也有很好的表面活性，而在洗涤剂配方中禁磷和限磷已成为一些国家和地区的法规定。此外，与十二烷基苯磺酸盐相比，醇系表面活性剂还具有性能、品种上的优势。

一、油脂和脂肪酸加氢制醇

此法所用的原料有天然动植物油脂和合成脂肪酸两大类。在天然动植物油脂中主要以椰子油、棕榈油、棕榈仁油、牛油、猪油为主，它们可分为天然油脂（三甘油酯）直接加氢制醇和天然油脂经过酯交换（油脂的醇解）生成脂肪酸甲酯后再加氢制醇。合成脂肪酸主要来自石蜡氧化合成酸，它们也可分为脂肪酸甲酯加氢制醇、脂肪酸直接加氢制醇、深度氧化石蜡加氢制醇。加氢制醇工艺，由于所选用的原料不同，它的加氢工艺条件、所用的催化剂、对设备的要求等都不同。

1. 油脂

(1) 椰子油 (coconut oil)

椰子油是从椰子干（由椰子肉晒干）中得到的。椰子干一般含油 65% ~ 68%，合水分 4% ~ 7%，有的样品含油高达 74%。在产油率方面，椰子干占油料的首位。世界各国生产月桂醇（十二醇）历来都以椰子油为主要原料。

椰子油含有很多种脂肪酸，其中约 90% 的脂肪酸是饱和酸，主要有月桂酸（十二酸）、肉豆蔻酸（十四酸）及棕榈酸（十六酸）。它在常温时呈凝固状态，熔点是 24 ~ 27℃，凝固点约为 5℃。椰子油的低熔点不像一般油脂那样由于不饱和程度较高而使熔点较低，而是由于椰子油三甘油酯的平均分子质量较低之故。

(2) 棕榈仁油 (palm kernel oil)

棕榈仁油得自油棕 (*elaeis guineensis*) 的果仁，干棕榈仁含油 40% ~ 53%。棕榈仁油以月桂酸为主 (40% ~ 45%)，其次是肉豆蔻酸 (14% ~ 18%)。它与椰子油相似，并可部分代用。棕榈仁油含不饱和脂肪酸较椰子油多，故前者的碘值较高，但棕榈仁油含有少量的短链脂肪酸，如己酸和辛酸。这些脂肪酸是高级饱和脂肪酸系列中熔点最低的几种酸，所以棕榈仁油的脂肪酸凝固点与椰子油相仿，而熔点则稍高 2 ~ 3℃。

(3) 棕榈油 (palm oil)

油棕和椰子是世界上最重要的两种木本油料树种。油棕果实中含有两种不同的油脂，这种情况在一般油料植物中是比较少见的。从棕榈仁中得到棕榈仁油，从棕榈果肉中得到棕榈油 (含油约 50%)，但两种油中棕榈油更为重要。棕榈油与棕榈仁油不同，它以棕榈酸 (32% ~ 47%) 和油酸 (40% ~ 45%) 为主，不饱和程度较棕榈仁油为高。棕榈油在 21 ~ 26.7℃ 时是半固体，它的稠度和熔点与油中所含游离脂肪酸的多少有关，因为游离脂肪酸的熔点比甘油酯高，故一般把游离脂肪酸含量低的棕榈油称为软油，而游离脂肪酸含量较高的则称为硬油。

(4) 山苍子油

山苍子树广泛分布于我国南方各省，多生长于丘陵、山地。其籽中含油率为 40% ~ 60%，油中月桂酸含量在 60% 以上，超过椰子油。如能解决这种油的综合利用问题，它是很有发展潜力的。

(5) 妥尔油

妥尔油，又称木浆浮油，是造纸副产油脂。妥尔油的质量随硫酸盐制浆工艺、木材种类和树木生长地的不同而有很大差异。精制后的妥尔油主要含有脂肪酸（50% ~ 70%）和松香酸（25% ~ 42%），而脂肪酸又以油酸和亚油酸为主。

(6) 猪油

猪油（又称猪脂）由于品种、产地的不同，特别是由于熔炼部位和来源的不同，其组成和质量的差异较大。肉类加工厂熔炼的板油和花油质量较好，凝固时为白色或浅黄色；皮革厂回收的称为刮皮油，质量较差，成分比较复杂，常含有蛋白质和骨髓。其主要脂肪酸含量为棕榈酸（20% ~ 28%）、硬脂酸（5% ~ 14%）、油酸（41% ~ 45%）和亚油酸（2% ~ 15%）。

(7) 牛油、羊油

牛油（又称牛脂）由熬煮牛的内脏脂肪组织而得，因含有胡萝卜素而略呈黄色。它以棕榈酸（27% ~ 29%）、硬脂酸（24% ~ 29%）和油酸（43% ~ 45%）为主。

羊油（又称羊脂）主要由熬煮羊的内脏脂肪组织而得。其组成和性质与牛油相近，饱和脂肪酸的含量稍高，碘值略低，主要的脂肪酸组成为棕榈酸（25% ~ 27%）、硬脂酸（25% ~ 31%）和油酸（36% ~ 43%）。

由于牛、羊品种、生长地、饲养方法、油脂制取季节和方法等的不同，牛、羊油的脂肪酸组成是不同的，油的质量

也有差异。常以色泽、酸值、碘值、凝固点等区分其质量优劣，一般以色泽浅、酸值小为质优。

牛脚油 (neatsfoot oil) 是一种低熔点的特种非食用脂肪，在常温时为液体。它是从牛脚熬制而成的，以棕榈酸 (19.0% ~ 25.3%) 和油酸 (48.3% ~ 60.5%) 为主。

表 1-1 列出了主要的动植物油脂及其组成。

表 1-1 天然油脂中脂肪酸的组成^① (%)

名称	双键	俗称	分子式	植 物									
				蓖麻油	椰子油	棕榈仁油	棕榈油	花生油	棉子油	豆油	葵花油		
饱和脂肪酸													
己酸	0	羊油酸	$C_6H_{12}O_2$		0.5	0.5							
辛酸	0	羊脂酸	$C_8H_{16}O_2$		0.2~0.8 微量~1.6	4							
癸酸	0	羊蜡酸	$C_{10}H_{20}O_2$		6~9	8~10							
十二酸	0	月桂酸	$C_{12}H_{24}O_2$		7	5							
十四酸	0	肉豆蔻酸	$C_{14}H_{28}O_2$		8~10	3~14							
各种异构体					48	50							
十六酸	0	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$		44~51	37~52							
					17	15	2			1	微量		微量
					13~18	7~17	0.5~5			0.5~2			
					2	7	42	10		21	8	6	
					1~2	2~9	32~47	7~12		20~27	7~10	4~8	

(续表)

名称	双键	俗称	分子式	植 物							
				蓖麻油	椰子油	棕榈仁油	棕榈油	花生油	棉子油	豆油	葵花油
各种异构体 十八酸	0	硬脂酸	C ₁₇ 范围 C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1 1~2	2 1~3	2 1~3 痕量 痕量~0.6	5 2~8	3 2~6 3 2~4 0.4~3	2 1~3 0.5 0.2~1 0.4~1.5	4 3~6 0.5 0~2	4 2~5 0.5 0~1
二十酸	0	花生酸	C ₂₀ H ₄₀ O ₂								
各种异构体 二十二酸	0	山萘酸	C ₂₀ 范围 C ₂₂ H ₄₄ O ₂								
二十四酸	0	木焦油酸	C ₂₄ H ₄₈ O ₂				痕量	2 微量~3 2 1~3			0.5 0~1
不饱和脂肪酸 十二烯酸	1	月桂烯酸	C ₁₂ H ₂₂ O ₂								
十四烯酸	1	肉豆蔻脑酸	C ₁₄ H ₂₆ O ₂								
十六烯酸	1	棕榈油酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂		0.2 痕量~0.4	0.5 痕量~0.4		痕量	0.5 0~2	0.5 痕量~1	痕量
十八烯酸	1	油 酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	7 痕量~8.5	7 5.5~7.5	15 11~23	41 40~52	50 35~70	29 22~35	28 20~35	28 20~40
二十烯酸	1	鳕油酸	C ₂₀ H ₃₈ O ₂								

(续表)

名称	双键	俗称	分子式	植 物										
				蓖麻油	椰子油	棕榈仁油	棕榈油	花生油	棉子油	豆油	葵花油			
二十二烯酸	1	芥酸	$C_{22}H_{42}O_2$											
12-羟基-十八烯酸	1	蓖麻油酸	$C_{18}H_{34}O_3$	87										
十八碳二烯酸	2	亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	3 86-92	13	1	10	30	45	53				61
十八碳三烯酸	3	亚麻酸	$C_{18}H_{30}O_2$	3-6	痕量~2.5	1~3	5-11	20~35	42~52	40~57				45-68
二十碳四烯酸	4	花生四烯酸	$C_{20}H_{32}O_2$						1	6				痕量
二十二碳五烯酸	5	鲛鱼酸	$C_{22}H_{34}O_2$						痕量~2	5-14				
油类分析值														
油脂中纯甘油含量(%)				8.8-9.8	13.2-13.5	12.2-12.8	5.5-10.0	8.7-9.9	10.6	10.2				10-12
碘值(按 Wijs 法)				81-91	7.5-10.5	14-23	44-54	84-100	99-113	120-141				128-136
皂化值				177-177	250-264	245-255	195-205	188-195	189-198	189-195				186-194
熔点(°C)				-10--15	23-26	24-26	30-40	-2	-2±2	-20--23				15
脂肪酸冷点(°C)					20-24	20-28	40-47	26-32	30-37	20-21				16-20

(续表)

名称	双键	俗称	分子式	植 物			动 物		海 洋 动 物	
				亚麻油	菜籽油 ^②	菜籽油 ^③	猪油	牛油	鲸蜡油	鲱鱼油
饱和脂肪酸										
己 酸	0	羊油酸	$C_6H_{12}O_2$							
辛 酸	0	羊脂酸	$C_8H_{16}O_2$				痕量	0.5	3	
癸 酸	0	羊蜡酸	$C_{10}H_{20}O_2$					0~1	16	
十二酸	0	月桂酸	$C_{12}H_{24}O_2$					3	14~18	
十四酸	0	肉豆蔻酸	$C_{14}H_{28}O_2$		0.5	0.5	1	3	13	7
各种异构体			C_{15} 范围		0~1.5	0.7~1.1	痕量	12~14	5~10	
十六酸	0	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	5	2	4	0~0.5	1	1	0.5
各种异构体			C_{17} 范围	4~7	1~4	1~5	0~1	0~1	0.5~1	0~1
							28	25	9	14
							26~32	20~33	8~10	12~17
							1.5	2	2	2
							1~2	1~3	0.5~2	1~3