

阴离子 表面活性剂

● 王载斌 张余蓉
● 王多闻 邬曼君 张荣华 译

● 轻工业出版社

阴离子表面活性剂

王载宏 张余善

王多闻 邬曼君 张荣华

译

轻工业出版社

内 容 提 要

本书是“表面活性剂丛书”第七卷——阴离子表面活性剂的部分摘译。其选译了与我国目前科研和生产关系较为密切的七章。各章分别叙述了阴离子表面活性剂的原料和几种主要品种的最新制备方法，以及磺化、硫酸化的机理，并简单论述生产现状和经济意义等。

本书引用了大量专利文献，并摘引了文献中主要内容。每章末还有大量的文献索引，便于读者深入探索。

本书主要供化工专业科研人员、工程技术人员和高校师生参考用。

阴离子表面活性剂

王载统 张余善

王多闻 邵曼君 张荣华

译

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/32 印张：12 $\frac{8}{32}$ 字数：268千字

1983年6月 第一版第一次印刷

印数：1—7,000 定价：1.40元

统一书号：15042·1775

译 序

《表面活性剂科学丛书》于1967年开始在美国出书，丛书主编 M.J 希克认为，表面活性剂科学的内容极为广泛，发展亦极迅速，特别在六十年代中期，洗涤剂工业中表面活性剂由“硬性”向“软性”过渡，变化尤大。作者们要凭个人力量，总括全面，写成综合性的专著，在精力和时间方面都难允许，因此决定以丛书形式，分题陆续出版，每题一卷。

1967年以来，丛书已出八卷，本书是其中的第七卷，于1976年出版，书名为《阴离子表面活性剂》，计十六章，分别叙述了各种阴离子表面活性剂及其原料的最新制备方法，并简要地论述了生产现状和经济意义等。现在我们选译其中和我国目前的科研和生产关系较为密切的七章，供工作中参考。译文章次改用新的顺序排列。

科技文献中，专著的优点是比较全面、系统，但难于及时；专利、期刊、文摘等，虽较及时，而又难于全面、系统。两者很难得兼。近年以来，为适应科技工作者的需要，使大家能在浩如烟海的文献中及时而又比较全面地得到所需的专业资料，出现了许多介乎两者之间的出版物。本书就是属于这类性质的。

本书的特点是引用了大量的专利文献。目前技术界普遍认为专利文献是技术文献中的精华，最有实用价值。许多专利既融汇了各自专题的最新成果，加以评论，又提出了自己新的创见或改进方法，所以很能代表当前的技术水平。本书各章在论述中摘引了有关专利的主要内容，每章末还有大量

的文献索引，便于读者深入探索。

原文中出现的一些小的差错，有的是笔误，有的是印误，我们在翻译和校对过程中已尽力予以校正，但我们的水平有限，可能还有遗漏的，而且还可能在翻译过程中添了新的差错，请读者提出批评指正。

译文是由王载弘、张余善两同志校阅的。

1980年12月

目 录

第一章 阴离子表面活性剂的石油原料	(1)
第一节 绪言.....	(1)
第二节 烷基芳烃——烷 ($C \geq 10$) 基苯.....	(1)
一、支链洗涤剂烷基苯.....	(3)
二、直链洗涤剂烷基苯 (LAB)	(7)
三、其它烷基芳基烃类.....	(13)
四、烷基酚.....	(14)
第三节 烷基芳烃的性质.....	(15)
一、烷($C \geq 10$)基苯.....	(15)
二、其它的烷基芳基烃类.....	(16)
三、烷基酚	(19)
第四节 高碳无环烃.....	(22)
一、正构烷烃.....	(22)
二、洗涤剂用单烯烃.....	(28)
第五节 高碳无环烃的性质.....	(52)
一、正构烷烃.....	(52)
二、洗涤剂用单烯烃.....	(55)
第六节 高碳直链醇.....	(59)
一、烷基铝化合物水解制取直链伯醇.....	(60)
二、烯烃醛化 (OXO法) 制取 伯 醇	(65)
三、正构烷烃氧化制取直链仲醇.....	(69)
第七节 高碳无环单羧酸.....	(70)
一、石蜡氧化制取脂肪酸.....	(71)

二、直链醇或烯烃氧化制取高碳脂肪酸·····	(71)
参考文献·····	(72)
第二章 类脂物和其它非石油化学原料·····	(88)
第一节 引言·····	(88)
第二节 来源·····	(89)
一、羧酸·····	(89)
二、木质素磺酸盐·····	(97)
三、天然油脂·····	(98)
四、脂肪醇·····	(101)
第三节 非石油化学原料的化学改性·····	(104)
一、酯和醚酯·····	(105)
二、氮衍生物·····	(106)
参考文献·····	(108)
第三章 磺化和硫酸化的机理·····	(111)
第一节 引言·····	(111)
第二节 原料·····	(111)
一、石油·····	(112)
二、油脂·····	(112)
三、其它·····	(113)
第三节 试剂·····	(113)
一、三氧化硫及其络合物·····	(113)
二、硫酸和发烟硫酸·····	(115)
三、氯磺酸·····	(115)
四、其它·····	(116)
第四节 磺化机理·····	(117)
一、芳烃的取代·····	(117)
二、链烯烃的加成·····	(122)

三、对饱和碳的取代作用·····	(131)
第五节 硫酸化机理 ·····	(135)
一、链烯烃的加成·····	(135)
二、酯化·····	(136)
参考文献·····	(138)
第四章 醇硫酸盐和醇醚硫酸盐 ·····	(142)
第一节 引言·····	(142)
第二节 硫酸盐的制备·····	(143)
一、三氧化硫作硫酸化剂·····	(144)
二、硫酸和发烟硫酸作硫酸化剂·····	(147)
三、用氯磺酸进行硫酸化·····	(151)
四、用氨基磺酸和其衍生物硫酸化·····	(154)
五、其它硫酸化剂·····	(155)
六、混合硫酸化和磺化·····	(156)
七、不饱和分子的硫酸化·····	(157)
第三节 物理性能·····	(158)
第四节 醇硫酸盐和醇醚硫酸盐的应用·····	(183)
一、化妆品和医药用品·····	(183)
二、轻垢液体洗涤剂·····	(190)
三、重垢洗涤剂·····	(192)
四、纺织品·····	(193)
五、地毯清洁剂·····	(193)
六、硬表面清洁剂·····	(193)
七、烷基硫酸盐用作化学中间体·····	(194)
参考文献·····	(195)
第五章 烷基芳基磺酸盐 ·····	(210)
第一节 引言·····	(210)

一、范围·····	(210)
二、定义·····	(210)
三、历史·····	(211)
第二节 烷基芳基磺酸盐的生产·····	(213)
一、烷化剂的生产·····	(213)
二、烷基化物的生产·····	(216)
三、磺酸盐的生产·····	(223)
四、配制洗涤剂·····	(225)
第三节 烷基芳基磺酸盐的性质·····	(226)
一、化学性质·····	(226)
二、物理性质·····	(228)
三、生物特性·····	(232)
四、表面活性·····	(233)
五、生物降解性·····	(241)
六、毒性·····	(245)
第四节 烷基芳基磺酸盐的应用·····	(247)
一、家用洗涤剂配方·····	(247)
二、工业用表面活性剂·····	(250)
三、农业应用·····	(253)
第五节 增溶性烷基芳基磺酸盐·····	(254)
参考文献·····	(257)
第六章 石油磺酸盐 ·····	(296)
第一节 石油磺酸盐·····	(296)
一、引言和定义·····	(296)
二、沿革·····	(296)
三、生产·····	(297)
四、石油磺酸盐的化学结构·····	(301)

五、分析和鉴定	(302)
六、溶解性和表面活性	(306)
七、商品	(308)
八、应用	(311)
第二节 烷基磺酸盐	(313)
一、引言	(313)
二、磺氧化	(314)
三、亚硫酸氢钠加于 α -烯烃	(316)
四、直链烷烃的磺氯化	(317)
五、烷烃氢过氧化物与亚硫酸氢钠反应	(318)
六、氯代烷与亚硫酸钠的反应	(318)
七、 α -磺基羧酸盐的脱羧基	(318)
八、硫醇的氧化	(319)
第三节 木质素磺酸盐	(319)
一、引言	(319)
二、结构和性质	(320)
三、用途	(321)
参考文献	(322)
第七章 烯烃磺酸盐	(332)
第一节 引言	(332)
一、生物降解性	(333)
二、毒性	(334)
第二节 原料	(334)
第三节 磺化剂	(338)
第四节 磺化机理	(338)
第五节 分析问题	(348)
第六节 工艺过程	(351)

一、间歇磺化·····	(351)
二、薄膜磺化·····	(353)
三、中和和皂化·····	(355)
四、产品颜色的改进·····	(357)
五、贮存稳定性·····	(358)
第七节 非水解磺内酯和磺酸盐衍生物·····	(358)
第八节 各单体化合物的制备·····	(360)
第九节 表面活性和应用·····	(364)
参考文献·····	(367)

第一章 阴离子表面活性剂的石油原料

第一节 绪 言

美国表面活性剂1973年总产量中，阴离子表面活性剂一项即占总重量的68%左右^[1]，其余三项：非离子、阳离子和两性的，仅占总重量的32%左右。

本章中所谓阴离子表面活性剂原料，包括：烷基芳烃、高碳无环烃、氯化高碳无环烃、高碳无环醇以及高碳无环单羧酸。

上列阴离子表面活性剂原料还从更基础的起始原料衍化而来，这些原料，除非在不同的制备方法或生产方法中需要提及者外，一般不包括在本章之内。这些基础的起始原料几乎全部都从石油衍化而来，例如：苯、酚、甲苯、二甲苯、萘、乙烯、丙烯、丁烯和正构烷烃。

第二节 烷基芳烃——烷 ($C \geq 10$) 基苯

阴离子表面活性剂合成中，用作起始原料的主要芳香族化学品就是苯和酚。以苯最为重要，因为苯可转化为烷基苯，而烷基苯则是一种中间体，经磺化后，便转化为烷基苯磺酸盐。此外，苯还是从对异丙苯或其它合成方法制取合成酚的起始原料。

酚经烷基化变成烷基酚，再经烷氧基化（常用氧乙烯）

而成聚氧乙烯烷基酚。1~6 聚氧乙烯烷基酚是转化成硫酸盐洗涤剂的主要原料。这些硫酸盐洗涤剂都是由酚制成的最重要的阴离子表面活性剂。

表1列出了1967^[2]、1970^[3]和1974^[4]年美国的苯和酚的生产统计数字，这些数字说明，从石油制取的苯和酚都有渐增的趋势（所有的合成酚都是由苯制取，或由从苯制成的对异丙苯制取）。

表1 1967、1970和1974年美国的苯、酚产量

	计量单位	1967	1970	1974
苯的总产量	1000加仑	969.3	1133.5	1490.6
从石油制得的苯	1000加仑	878.7	1040.0	—
酚的总产量	百万磅	1356	1755	2426
合成酚	百万磅	1297	1708	2399

侧链上含10~15个碳原子的单烷基苯，在工业上一般就叫做“洗涤剂烷基苯”。不同等级的烷基苯，每个侧链上的平均碳原子数约为11.5~13。

烷基苯是阴离子表面活性剂的重要原料，经进一步加工便成为烷基苯磺酸盐。工业上有两种烷基苯，较早的一种是支链型的，第二次世界大战后曾迅速增长达十多年之久，现称为“硬性洗涤剂烷基苯”。因为制成的烷基苯磺酸盐（即所谓ABS）在废水处理系统以及河流之中缺乏生物降解性，造成了体积庞大而又经久不逝的泡沫，所以从1965年夏以后，所有美国合成洗涤剂制造厂已自动停止使用。在西欧的大多数国家和日本，也已经停止使用或作了某些规定。其它许多国家，特别是南美却仍然使用。

自从许多国家停用 ABS 以来, 某些地区法规上要求洗涤剂能尽快降解, 有的甚至要求完全降解, 于是便出现了一种新的烷基苯磺酸盐, 由降解性能良好的“直链洗涤剂烷基苯”制成的这种“直链烷基苯磺酸盐”便是众所周知的软性 LAS。

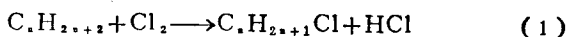
一、支链洗涤剂烷基苯

(一) 用部分氯化的油进行烷基化

支链洗涤剂烷基苯开始时是用氯化的烃和苯进行烷基化而成的, 而氯化的烃则用合适的煤油或石油中的白油馏分、或用弗-托反应产物进行部分氯化而得^[5~8]。这样制成的烷基苯通称为“煤油烷基苯”。因为取自高碳烷基原料的煤油或矿物油可能含有大量的直链成分, 所以某些煤油烷基苯也可归入直链的烷基苯类。但是在采用分子筛提取法和尿素加成法之前, 在所用的煤油馏分内仍然有相当百分数的非直链异构物存在, 经这两种方法处理后, 这些非直链的分子才可有效地除去。尽管煤油苯的侧链有一定程度的支链构形, 但和四聚丙烯烷基苯上高度支链化的侧链比较, 则又相距甚远了; ABS 就是由这种四聚丙烯烷基苯制成的。

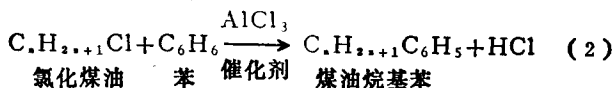
煤油苯磺酸盐被细菌降解的速度, 介乎降解很慢的 ABS 和降解较快且较完全的 LAS 两者之间。

煤油烷基苯的制备可由反应式 (1) 和 (2) 来说明:



煤油馏分 氯化煤油

($n=10-15$)



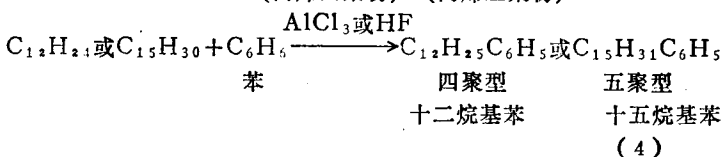
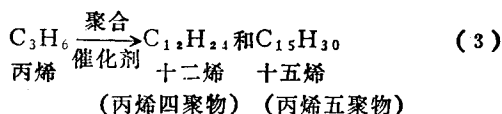
氯化煤油 苯 煤油烷基苯

费纳 (Feighner)^[9]指出, 防止煤油的过度氯化非常重要, 因为只有这样才能在以后的烷基化反应中, 大大减少生成二苯烷之类的副产物。

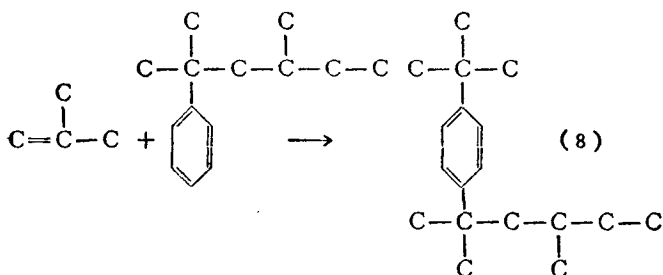
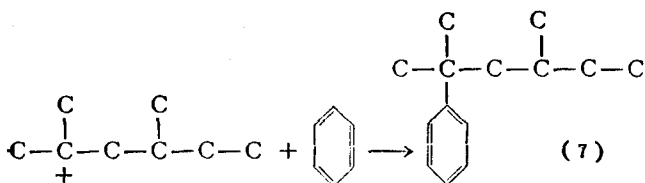
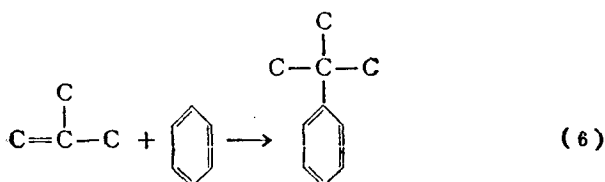
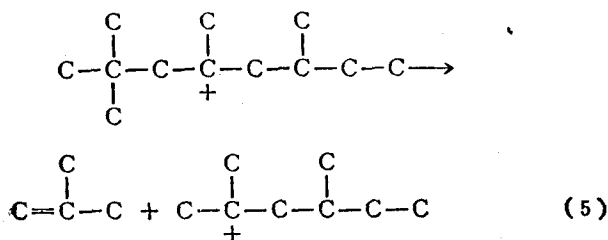
(二) 用丙烯聚合物来烷基化

第二次世界大战前不久, 催化裂化已作为制造高辛烷值汽油的方法而出现。于是如何有利地利用大量的低分子烯烃的问题也就产生了。催化裂化法的料流中, 含有约30~50%的丙烯和50~70%的丙烷和其它轻质烃类, 将其中的丙烯进行催化聚合是解决问题的有效方法。因此, 如丙烯等的低分子烯烃便都聚合成高分子烯烃作为汽油的掺合料使用。其中的某些聚合物, 特别是四聚物和五聚物, 用来制造洗涤剂烷基苯, 具有特殊的价值^[9]。有关丙烯聚合物的进一步的报道请参阅本章第四节。

反应式 (3) 和 (4) 说明由丙烯和苯制取高度支链的洗涤剂用烷基苯:



在 ABS 的实际生产中, 有两种主要的烷基苯。一种是四聚型的十二烷基苯, 如反应式 (4) 所示。这种产品的侧链上, 碳原子数平均为12。另一种是十三烷基苯, 侧链平均为 C_{13} , 是丙烯的四聚-五聚馏分和苯经烷基化而成的。



所谓烷基化就是将苯加于烯烃（四聚物或五聚物）的双键上。按反应式（4）来看，似乎是很平易的，然而却发生了竞争反应，烷基化条件必须有恰当的控制，烷基苯才能有满意的得率和良好的质量。苯和烯烃的摩尔比、反应时间和温

度都是重要的因素。

反应式 (5) 代表一种破碎反应，是烷基化阶段中不良反应的例子，必须尽量控制。破碎反应会造成反应式 (6) 和 (7) 所示的低分子单烷基苯和反应式 (8) 所示的二烷基苯。

除了破碎之外，四聚物还会异构化，生成各种各样的支链烯烃和支链饱和烃。

在上述烷基苯的工业生产方法中，美国虽然有一家大厂使用 HF 作为烷基化催化剂，但大部分都使用 AlCl_3 。两种催化剂的烷基化条件都是相同的，只不过在使用 HF 时，催化剂用量甚大，必须回收，循环使用。氯化铝则只按催化量使用，它以 H_2O 或 HCl 为促进剂，反应后因为已经钝化而失效，所以也不须回收。另外，使用 AlCl_3 时，烷基化可以在常压下进行，但使用 HF 时，则必须保持稍高的压力，使催化剂保持于液相中^[9]。

苯常过量使用，每摩尔的烯烃常需 5~10 摩尔的苯，这样才可以大大减少那些不良的副反应，特别是二烷基化反应。烷基化所用的温度一般为 20~50℃。在反应器内的停留时间，按所用方法是间歇的或是连续的^[9]，以及其它的反应条件而有较大的变化，可以自几分钟直到几小时。

生成的洗涤剂烷基苯，用分馏的方法与过量苯和副产物分离。

这种粗制品可用硫酸处理使之净化^[10]。据说这样的处理既可减少烷基苯回收设备的腐蚀，又可改善烷基苯的质量。

参考文献 11 叙述了一种烷基化方法，将烷基化的副产物分馏出来，并将其回入烷基化阶段，从而得到高得率的烷