

工业磺化 / 硫酸化 生产技术

- [荷] W. Herman de Groot 编著
- 方 云 崔正刚 刘学民 蒋惠亮 夏咏梅 译



BALLESTRA S.p.A.

● 中国轻工业出版社

工业磺化/硫酸化生产技术

〔荷〕 W. Herman de Groot 编著

方云 崔正刚 刘学民 译
蒋惠亮 夏咏梅

中国轻工业出版社

(京)新登字034号

内 容 提 要

本书是以W. Herman de Groot 所编著的Sulphonation Technology in the Detergent Industry (1991版)一书为主要蓝本翻译而成。译出了国外最新工业磺化/硫酸化生产实用技术资料,从原料规格与利用、成品质量、主反应及副产物、反应器设计及评述、流程选择、工厂安全生产、三废治理等方面进行了全面系统的阐明,还收集编入了100多张极有实际应用价值的图表。

该书是从事磺化/硫酸化生产操作及进行研究开发的工程技术人员和科研人员必备的工具资料,也可供大专院校有关专业师生参考。

Sulphonation Technology in the Detergent Industry

W. Herman de Groot

Copyright© Kluwer Academic Publishers B.V.(1991)

工业磺化/硫酸化生产技术

[荷]W. Herman de Groot 编著

方云 崔正刚 刘学民 译
蒋惠亮 夏咏梅

责任编辑 章爱娣 劳国强

*

中国轻工业出版社出版
(北京市东长安街6号)
三河市宏达印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

•

850×1168毫米1/32 印张:9.625 字数:261千字

1993年11月 第1版第1次印刷

定价:30.00元

ISBN7-5019-1510-5/TQ·070

译 者 序

多年来,磺化/硫酸化技术在我国已深入到表面活性剂合成和其它相关的精细化学品合成的多个方面,成为精细有机合成工艺中的一大重要单元反应。但是,国内尚未出版过全面系统地阐述磺化/硫酸化技术的工艺学、工程化学和工厂运用等方面的书籍,为此,本书译者以W. Herman de Groot所编著的*Sulphonation Technology in the Detergent Industry* (1991版)一书为主要蓝本,针对我国具体国情稍加增删而成,以满足我国有关工程技术人员的迫切需要。

翻译前曾与原著者W. Herman de Groot先生和版权所有者Kluwer Academic Publishers取得了联系,并正式得到惠允。对他们给予的合作与支持,值此出版中文版之际,特表示衷心的感谢!

本书是从事与磺化/硫酸化日常操作有关的工厂中、高级工程技术人员及进行研究开发的科研人员的必备资料,也可供大专院校相关专业的师生参考。

本书由集体翻译而成:第一、二、三章由崔正刚同志完成;第四、六章由刘学民同志完成;第五章由蒋惠亮同志完成;第七~十二章及附录由夏咏梅同志完成。全书由方云同志统稿。由于译者水平有限,缺点错误之处在所难免,敬请读者斧正。

译者 93.3

目 录

第一章 磺酸盐阴离子表面活性剂在家用产品中的

应用..... 1

1.1 引言 1

1.2 最重要的磺酸盐/硫酸盐..... 1

第二章 用于洗涤活性物制造的磺化工艺简述..... 5

2.1 引言 5

2.2 燃硫法 SO_3 /空气磺化 7

2.3 用20%发烟硫酸磺化10

2.4 用硫酸磺化11

2.5 用氯磺酸磺化/硫酸化.....12

第三章 原料质量、贮存、输送和安全性.....14

3.1 硫磺14

3.1.1 硫磺质量14

3.1.2 硫磺的贮存、输送和稳定性15

3.1.3 硫磺安全性数据18

3.1.4 工程数据—物理性质数据表(1).....19

3.2 二氧化硫21

3.2.1 安全性数据21

3.2.2 工程数据—物理性质数据表(2).....21

3.3 三氧化硫22

3.3.1 三氧化硫的安全性23

3.3.2 液体 SO_3 (Sulphan) 贮存和输送.....26

3.3.3 工程数据—物理性质数据表(3).....27

3.4 65%和20%发烟硫酸27

3.4.1	65%和20%发烟硫酸的安全性	28
3.4.2	发烟硫酸贮存和输送	29
3.4.3	工程数据—物理性质数据表(4)	30
3.5	硫酸和废酸	30
3.5.1	硫酸的安全性	31
3.5.2	贮存和输送	32
3.5.3	工程数据—物理性质数据表(5)	33
3.6	烷基苯	34
3.6.1	烷基苯的质量	35
3.6.2	烷基苯的安全性	37
3.6.3	贮存和输送	37
3.6.4	工程数据—物理性质数据表(6)	39
3.7	伯醇	40
3.7.1	伯醇的质量	40
3.7.2	伯醇的安全性	42
3.7.3	贮存和输送	43
3.7.4	工程数据—物理性质数据表(7)	43
3.8	伯醇乙氧基化物	44
3.8.1	伯醇乙氧基化物的质量	45
3.8.2	伯醇乙氧基化物的安全性	46
3.8.3	贮存和输送	47
3.8.4	工程数据—物理性质数据表(8)	48
3.9	α -烯烃	48
3.9.1	α -烯烃的质量	49
3.9.2	α -烯烃的安全性	51
3.9.3	α -烯烃的贮存和输送	51
3.9.4	工程数据—物理性质数据表(9)	52
3.10	脂肪酸甲酯(FAME)	52
3.10.1	FAME的质量	53

3.10.2	贮存和输送	54
3.10.3	工程数据—物理性质数据表(10)	54
3.11	氢氧化钠(烧碱)和氢氧化钠溶液(45~50% 液体烧碱)	55
3.11.1	氢氧化钠的质量	56
3.11.2	氢氧化钠的安全性	57
3.11.3	贮存和输送	59
3.11.4	工程数据—物理性质数据表(11)	61
3.12	碳酸钠(纯碱)	63
3.12.1	碳酸钠的质量	63
3.12.2	碳酸钠的安全性	63
3.12.3	贮存和输送	64
3.12.4	工程数据—物理性质数据表(12)	65
3.13	氢氧化铵(氨水)	67
3.13.1	氢氧化铵(NH_4OH)的质量	67
3.13.2	氢氧化铵的安全性	67
3.13.3	贮存和输送	68
3.13.4	工程数据—物理性质数据表(13)	70
3.14	氯(Cl_2)	71
3.14.1	氯的质量	71
3.14.2	氯的安全性	71
3.14.3	贮存和输送	73
3.14.4	工程数据—物理性质数据表(14)	74
3.15	次氯酸钠(NaClO)	75
3.15.1	次氯酸钠的质量	75
3.15.2	次氯酸钠的安全性	76
3.15.3	NaClO 溶液的贮存和输送	77
3.15.4	工程数据—物理性质数据表(15)	80
3.16	过氧化氢	80

3.16.1	过氧化氢的质量	80
3.16.2	过氧化氢的安全性	81
3.16.3	贮存和输送	82
3.16.4	工程数据—物理性质数据表(16)	83
3.17	乙醇	83
3.17.1	乙醇的质量	83
3.17.2	乙醇的安全性	84
3.17.3	贮存和输送	85
3.17.4	工程数据—物理性质数据表(17)	86
第四章	磺化/硫酸化工艺化学和原理	87
4.1	SO_3 /空气发生化学	87
4.1.1	硫同过量干燥空气燃烧生成 SO_2 /"空气"	87
4.1.2	SO_2/SO_3 转化	90
4.2	磺化反应化学	92
4.2.1	烷基苯的磺化	92
4.2.2	伯醇硫酸化	95
4.2.3	脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸化	96
4.2.4	α -烯烃的磺化(AOS)	99
4.2.5	脂肪酸甲酯(FAME)的磺化	102
4.2.6	磺化反应工艺化学小结	103
4.3	中和化学	105
4.3.1	引言	105
4.3.2	烷基苯磺酸(LABSA)的中和	106
4.3.3	脂肪醇硫酸单酯(ROSO_3H)和脂肪醇聚氧乙 烯醚硫酸单酯($\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{H}$)的 中和	109
4.3.4	烯基磺酸及磺内酯的中和/水解	110
4.3.5	α -磺基脂肪酸甲酯的中和及漂白	113
4.4	漂白化学	114

4.5 尾气处理化学	115
第五章 工艺设备	117
5.1 引言	117
5.2 SO_3 /空气发生	117
5.2.1 熔硫和精炼	118
5.2.2 空气干燥装置	121
5.2.3 燃硫炉	125
5.2.4 SO_2 /空气冷却器和热气体过滤器	127
5.2.5 SO_2/SO_3 转化塔	129
5.2.6 SO_3 吸收装置	131
5.2.7 SO_3 /空气冷却器——发烟硫酸收集和酸雾 过滤	133
5.2.8 SO_3 /空气气体的分配	134
5.2.9 小结	135
5.3 用液体 SO_3 发生气体 SO_3	136
5.4 用65%发烟硫酸发生气体 SO_3	137
5.5 磺化/硫酸化反应器系统	138
5.5.1 磺化反应器系统的化学反应工程学	138
5.5.2 Ballestra Sulphurex 连续搅拌罐组式反 应器系统	141
5.5.3 降膜式磺化/硫酸化反应器的化学反应工程 学	143
5.5.4 Ballestra多管降膜式反应器 (MT-FFR) 系统	153
5.5.5 Mazzoni多管降膜式反应器	155
5.5.6 MM降膜式反应器	157
5.5.7 Chemithon降膜式反应器	159
5.5.8 Chemithon冲击喷射式反应器	162
5.5.9 T-O磺化反应器系统	163

5.5.10	烷基苯磺酸的老化(消化)和水解(稳定) 设备	165
5.5.11	磺化反应器理想的设计标准: 兼评各供应 商提供的磺化反应器系统	167
5.5.12	磺化反应器系统小结	169
5.6	中和设备	170
5.6.1	中和反应器系统的化学工程学	170
5.6.2	Ballestra搅拌釜式中和反应器系统	174
5.6.3	Ballestra两步中和系统 (Neutrex)	175
5.6.4	MM、Mazzoni和Chemithon中和设备	177
5.7	现配NaClO稀溶液的氯气计量设备	179
5.8	磺内酯水解设备	181
5.9	尾气净化系统	182
5.9.1	静电除雾器 (ESP)	182
5.9.2	尾气中SO ₂ 的脱除, 碱吸收塔和亚硫酸盐氧 化	190
5.9.3	尾气排放管和排放尾气的组成	195
第六章	产品质量、贮存、运输和安全性	196
6.1	设备供应商保证的成品规格	196
6.2	产品质量检测的在线分析方法	203
6.3	直链烷基苯磺酸 (LABSA) 的质量、贮存、 输送和安全性	204
6.3.1	LABSA的质量	204
6.3.2	LABSA的安全性	204
6.3.3	贮存和输送	205
6.3.4	工程数据—物理性质数据表(18)	206
6.4	直链烷基苯磺酸盐单体 (LABS) 的质量、贮 存、输送和安全性	206
6.4.1	LABS单体的质量	206

6.4.2	LABS的安全性	207
6.4.3	贮存和输送	207
6.4.4	工程数据—物理性质数据表(19)	208
6.5	伯醇硫酸盐 (PAS)	209
6.5.1	伯醇硫酸盐的质量	209
6.5.2	伯醇硫酸盐的安全性	209
6.5.3	伯醇硫酸盐的贮存和输送	210
6.5.4	工程数据—物理性质数据表(20)	211
6.6	伯醇聚氧乙烯醚硫酸盐、月桂醇聚氧乙烯醚硫酸盐 (LES) 的质量、贮存、运输和安全性 ..	211
6.6.1	影响质量的因素	211
6.6.2	醇醚硫酸盐的安全性	215
6.6.3	稀释醇醚硫酸盐 (和醇硫酸盐, 27%活性物) 中微生物的控制	215
6.6.4	高活性物醇醚硫酸盐 (约60~70%活性物) 的输送和贮存	216
6.6.5	工程数据—物理性质数据表(21)	220
6.7	α -烯基磺酸盐 (AOS) 的质量	220
6.8	脂肪酸甲酯磺酸盐的质量	221
第七章	SO₃/空气磺化车间的尾气、废液治理	223
7.1	引言	223
7.2	尾气治理	223
7.2.1	磺化系统排放尾气中残余SO ₂ 的脱除	224
7.2.2	尾气中硫酸雾的脱除	224
7.2.3	尾气中有机酸雾的脱除	224
7.2.4	磺化车间排气口排放尾气的化学分析	224
7.2.5	废气含废量一览表	226
7.3	废液处理	226
7.3.1	从SO ₃ 冷却器、除雾器、旋风分离器收集到	

的发烟硫酸的处理	226
7.3.2 静电除雾器残渣的处理	227
7.3.3 SO ₂ 吸收塔排放的稀碱废液的处理	228
7.3.4 废液含量一览表	228
第八章 设备开车/停车和正常操作、磺化和中和	230
8.1 开车	230
8.2 停车	231
8.3 操作条件	232
8.3.1 磺化/硫酸化	232
8.3.2 中和	233
第九章 车间仪表和控制	234
9.1 仪表和控制的基本要求	234
9.1.1 气体发生	234
9.1.2 硫磺处理	235
9.1.3 燃硫和SO ₃ 发生	236
9.1.4 膜式磺化	237
9.1.5 中和	238
9.1.6 尾气处理	239
9.2 工艺控制方案	239
9.2.1 手控	240
9.2.2 手控/计算机辅助	240
9.2.3 监控系统	240
第十章 车间选址、平面布置、建筑结构、软件	243
10.1 总体规划	243
10.2 平面布置	243
10.3 建筑结构	247
10.4 软件	248
第十一章 用20%发烟硫酸磺化	250
11.1 用20%发烟硫酸磺化的化学、物料平衡和热	

量平衡	250
11.2 20%发烟硫酸磺化车间设备	255
11.2.1 磺化	256
11.2.2 稀释	256
11.2.3 分酸	257
11.2.4 中和	257
11.2.5 原料计量	258
11.2.6 贮酸(20%发烟硫酸和废酸)	258
11.2.7 串联磺化法	258
11.3 产品质量	259
第十二章 磺化车间设计演练	260
12.1 引言	260
12.2 物料平衡练习(燃硫法 SO_3 /空气磺化, 100kg 硫磺/h)	260
12.3 物料平衡和热量平衡练习——设备设计	262
12.3.1 燃硫	262
12.3.2 SO_2 /空气冷却器	263
12.3.3 SO_2/SO_3 转化塔	263
12.3.4 SO_3 /空气-冷却空气换热器	264
12.3.5 搅拌罐组式磺化反应器	264
12.3.6 单体泵送	265
12.3.7 废气中 SO_2 的吸收	266
12.3.8 其它	266
12.3.9 20%发烟硫酸磺化车间的物料平衡练习	267
附录1 常用缩写表	267
附录2 物理单位转换表	269
附录3 Monsanto 五氧化二钒触媒的处理及安全性 数据	272
附录4 分析方法一览表(Ballestra提供)	279

附录5	磺化车间故障排除(Chemithon提供)	287
附录6	图例索引	289
附录7	表格索引	291
附录8	原料安全性资料索引	293
附录9	工程数据—物理性质数据表索引	294

第一章 磺酸盐阴离子表面活性剂在家用产品中的应用

1.1 引言

洗涤用品中的主要成分是表面活性剂，即一种分子中含有一个亲油的油溶性“尾巴”（通常为链长 $C_{12}\sim C_{14}$ 的有机分子如 $RS-O_3^-$ ）和一个亲水的水溶性“头”（通常是离子如 Na^+ ）的物质。

用阴离子表面活性剂（洗涤活性物）进行的洗涤过程是以下列现象为基础的：

① 通过降低水/基质和水/污垢的界面张力使基质和污垢被彻底润湿。

② 从基质上除去污垢。

③ 使污垢保持在稳定的溶液或悬浮液中。

实际用于洗涤剂的原料包括许多有机分子，它们或是来源于矿物油、原油，或是来源于天然产物。最重要的有机原料有：直链烷基苯（LAB）、伯醇（PA）、伯醇醚（PAE）以及 α -烯烃（AO）。

1.2 最重要的磺酸盐/硫酸盐

① LABS（直链烷基苯磺酸盐），低分子量烷基苯（230～245）

这类阴离子是各种家用洗涤剂配方中所用的主要表面活性剂品种之一。主要用于液体餐洗中与其它阴离子表面活性剂如月桂

醇醚硫酸盐复配，用以增强去污力、稳泡性、脱脂能力和抗硬水性。

液洗产品中洗涤活性物常用浓度范围如下：

LABS(30%) 10~15%

PAS/LES (10%) 3~5%

括号中的数字为浓缩原料的最大浓度。

② LABS (直链烷基苯磺酸盐)，高分子量烷基苯 (245~260)

这是各种家用洗涤剂配方中所用的主要阴离子表面活性剂，特别是用于重垢衣用洗涤剂中，有时与非离子、牛脂基脂肪醇硫酸盐和肥皂复配使用。

重垢合成洗衣粉	高泡	低泡
LABS	20~30%	5~10%
TAS (牛脂醇硫酸盐)		2~5%
非离子		2~5%
牛脂基皂		2~5%

③PAS (伯醇硫酸盐)

PAS 类通常分为 $C_{10}\sim C_{18}$ 的椰油基脂肪醇硫酸盐 (含少量 $C_{16}\sim C_{18}$ 成分)， $C_{12}\sim C_{14}$ 的所谓“月桂”醇硫酸盐以及 $C_{16}\sim C_{18}$ 的牛脂醇硫酸盐 (TAS)。

就去污力、溶解度和发泡性而言，宽馏分 ($C_{10}\sim C_{18}$) 脂肪醇硫酸盐体现了成本/性能的兼顾。由于其良好的生物降解性和对人体组织、对高档天然及人造纤维十分重要的低脱脂能力，这种产品能部分或全部地代替液体和粉状洗涤剂配方中的其它阴离子品种。

窄馏分 ($C_{12}\sim C_{14}$) 脂肪醇硫酸盐主要应用于广泛的个人卫生用品如香波、泡沫浴产品、牙膏、液体餐洗以及高档衣用洗涤用品。月桂醇硫酸的氨盐或胺盐用于香波和泡沫浴产品中，钠盐则用于牙膏、液体餐洗和高档衣用洗涤用品中。 $C_{16}\sim C_{18}$ 脂肪醇

(牛脂醇) 硫酸盐, 以钠盐形式用于手洗或机洗重垢衣用洗涤剂中。在许多洗涤剂配方中它们的去污力可比 LAS 高约 10%。再者, TAS 泡沫力有限, 在高温下尤其显著, 在洗涤敏感的天然或人造纤维时能使其保持柔软的优点。衣用洗涤剂中 TAS 的含量随与其它表面活性剂复配的产品不同而变化:

	手洗 (中泡) (%)	机洗 (低泡) (%)
LABS	5~10	2~5
TAS	10~5	5~2
酰胺/Ninol		2~3
非离子		2~4

④ AES (醇醚硫酸盐)

就优良的去污力, 良好的抗硬水性和对手、对纤维温和性而言, AES ($C_{12} \sim C_{14}/C_{15}$ 2~3EO) 可以看作是最有效的阴离子表面活性剂。从家用洗涤用品到个人卫生用品以及化妆品中都有应用。然而, 醇醚硫酸盐在高温下水解稳定性有限, 由于喷雾干燥成型过程中出现高温, 因而限制了它在重垢洗衣粉中的应用。

AES 对钙离子的极高稳定性, 使得甚至在硬水中使用的含 AES 液洗配方中只需加入有限的“软水剂”或不加“软水剂”。为获得良好的起泡性 (低 EO 加成数时较高) 和溶解度/温和性 (高 EO 加成数时较高), 每摩尔脂肪醇的最佳折衷环氧乙烷加成摩尔数范围为 2~3。

具有 2~3 个 EO 的 LES 在世界上的最重要的应用是用于液体餐洗, 通常与 LAS 复配, 以及用于香波/泡沫浴。

	液体餐洗 (%)	香波/泡沫浴 (%)
LES ($C_{12} \sim C_{14}/_{15}$ 2~3EO)	5~10	10~30
LABS (低分子量)		15~20
CES (椰油酸醇酰胺)	2~3	2~3
水溶助长剂 (STS-SXS) 醇溶剂		1~3
其它活性物 (如两性/非离子)		5~10