

脂肪醇译文集

• 全国日用化学工业科技情报站 •

• 轻工业出版社 •

脂 肪 醇 译 文 集

全国日用化学工业科技情报站

轻工业出版社

内 容 提 要

本书收集了高碳醇,特别是洗涤剂醇的译文共二十八篇,取材于近期国外期刊和专利。书中分别叙述了高碳醇的原料路线和制备路线,原料路线包括乙烯齐聚烯烃、脱氢和脱氯化氢烯烃、石蜡裂解烯烃和谢尔公司的高碳烯烃;制备路线包括羰基合成法、齐格勒聚合法、液蜡氧化法和脂肪酸加氢法。另外还介绍了各条生产脂肪醇的技术经济指标,脂肪醇在工业上的应用、分析方法及国外高碳醇当前的技术水平和发展趋势。

本书可供表面活性剂行业、特别是洗涤剂行业的科研、生产、设计人员阅读,亦可供有关院校师生参考。

脂 肪 醇 译 文 集

全国日用化学工业科技情报站

轻工业出版社出版

(北京阜成路8号)

轻工业出版社印刷厂印刷

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 15 24 32 字数 403 千字

1982 年 11 月 第一版第一次印刷

印数: 1—1,600 定价: 2.50 元

统一书号: 15042·1707

前 言

合成高碳脂肪醇是表面活性剂的重要原料之一，用它作起始原料，不仅可以制得非离子型的，而且也可以制得阴离子型和阳离子型的表面活性剂。高碳脂肪醇的这种泛用性正是它近十年来在欧美等国迅速发展的原因。当然，脂肪醇系活性剂具备去污良好、易生物降解以及比烷基苯磺酸盐更为安全等优良特性，则是高碳脂肪醇取得重要地位的根本原因。

为了向国内表面活性剂行业的科研、生产、设计和教学人员介绍国外有关合成高碳醇方面的科学技术，我站商得轻工业部日用化学工业科学研究所、黑龙江省轻工业研究所、沈阳油脂化学厂、上海合成洗涤剂厂等单位的同意，组织孙以宽、邬曼君、刘有才、蔡方、王多闻等同志选译了国外近几年来发表的有关技术报告、专利等文献共 28 篇，汇成一集，供作参阅。

在编译和审校过程中，曾蒙俞福良、肖安民、张余善、唐鸿鑫、顾季寅、顾良莪等同志给予指导。完稿后，邬曼君同志又对书稿进行了认真的整理。于此，特向上述诸同志专致谢忱。

由于我们水平所限，本集必然存在错误或欠妥之处，恳请读者给以指正。

全国日用化学工业科技情报站

目 录

国外洗涤剂脂肪醇的技术水平和发展趋势	1
(一)洗涤剂脂肪醇有成为第三代表面活性剂原料的趋向	1
(二)国外洗涤剂脂肪醇的工业化路线	7
(三)从技术经济指标和建厂动态评价国外洗涤剂脂肪醇 各条路线的发展趋势	60
高分子 α-烯烃的合成和化学特性	93
(一)高分子直链 α -烯烃的合成	93
(二)高分子烯烃的化学特性	102
合成洗涤剂和增塑剂中间体用直链烯烃的生产方法	111
(一)前言	111
(二)洗涤剂用直链烷基化物的生产方法	112
(三)Pacol-Olex 脱氢分离工艺过程概述	119
(四)直链烯烃的利用	123
(五)结束语	126
附:直链烯烃生产装置的运转和实况	126
α-烯烃的生产(镍盐催化法)	131
烯烃的制造	138
α-烯烃的生产(碘代烷法)	146
烯烃歧化工艺	152
洗涤剂醇在肥皂和洗涤剂工业中的作用	163
国外羰基合成洗涤剂醇	171
(一)羰基合成方法的发展历史	171
(二)羰基合成醇的工艺技术路线	173
(三)羰基合成洗涤剂醇的一些不同品种	177

(四)几种醇质量的评定	181
(五)几种工业生产流程	182
(六)由几个主要公司专利来看羰基合成的发展	195
(七)关于我国羰基合成洗涤剂醇发展的几点看法	203
羰基合成(OXO 合成)	214
(一)日本羰基合成的现状	214
(二)羰基合成技术	215
(三)各种羰基合成工艺	221
(四)羰基合成的安全	223
(五)今后的展望	225
醛化催化作用的新进展	226
(一)导论	226
(二)改良钴催化剂	227
(三) $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{PBU}_3)_2$ 作为醛化催化剂	229
(四)改良铑催化剂	239
(五)改良铱催化剂	249
(六)改良钨、铁和钼催化剂	251
(七)非均相催化剂	251
(八)结论	253
羰基化反应及其催化剂(第一报)	254
羰基化反应及其催化剂(第二报)	267
法国库曼公司羰基合成工艺	281
(一)尤琴·库曼化学产品公司(PCUK)羰基合成工艺 之一	281
(二)PCUK OXO 脂肪酸工艺	288
(三)尤琴·库曼化学产品公司羰基合成工艺之二	291
铑催化剂羰基合成	304
选择最佳的羰基合成(OXO) 催化剂循环	319
洗涤剂用高级醇“Dobanol”开始投产	327

Alfene 法制烯及 Alfol 法制醇	339
国外仲醇非离子型洗涤剂的现状和展望	347
(一)发展概况	347
(二)仲醇的制备	353
(三)仲醇乙氧基化物的制备	366
(四)产品的性能和特征	370
(五)成本与投资	378
氧化正构石蜡制仲醇	387
醇的新途径	398
工业条件下合成脂肪酸甲酯在锌铬铝催化剂上还原得到	
$C_{10\sim 18}$ 伯醇的质量	408
工业装置上 $C_{10\sim 18}$ 合脂酸直接加氢制醇	411
脂肪醇聚氧乙烯醚	414
(一)脂肪醇聚氧乙烯醚的制备	414
(二)脂肪醇聚氧乙烯醚的性质	424
(三)应用	451
洗衣用洗涤剂中的脂肪醇醚硫酸盐	451
洗衣用洗涤剂中的脂肪醇醚硫酸盐	
与直链烷基苯磺酸盐的一般表面活性比较	473
洗涤剂配方中仲醇非离子表面活性剂的应用评价	481
毛细管色谱法分析 $C_{12\sim 16}$ 醛和醇的混合物	491

国外洗涤剂脂肪醇的技术水平 和发展趋势

邬曼君

随着合成洗涤剂工业的迅速发展，以及要求洗涤剂原料软化倾向的日益高涨，近年来洗涤剂脂肪醇的产量有突进之势。本文所指的洗涤剂脂肪醇其碳数范围主要为 $C_{12\sim 15}$ ，最早是从动植物油脂加氢而得，由于天然油脂的生产常受自然条件等因素的影响，供应和价格有较大的波动，远远不能满足日益发展的洗涤剂工业的需要，目前已逐渐被石油为原料的合成脂肪醇路线所取代。以下分三个问题叙述国外洗涤剂脂肪醇的技术水平和发展趋势。

（一）洗涤剂脂肪醇有成为第三代 表面活性剂原料的趋向

从 1930 年德国用烷基苯生产洗涤剂起，合成洗涤剂工业的原料已完成了二次重大转变。在二次世界大战后，随着四聚丙烯的大量发展，又在配方中引用了聚合磷酸盐和羧甲基纤维素，至五十年代初期，以四聚丙烯为原料的十二烷基苯（简称 DDB）经配方后由于成本比肥皂低、去污力比肥皂好，而致逐渐取代了大部分肥皂，完成了第一次洗涤剂原料的转变。六十年代初，随着十二烷基苯的普遍使用，由于这种支链烷基苯不易生物降解，而致污染水源，引起公害，至六十年代中期又逐渐被易生物降解的直链烷基苯（简称 LAB）取代，完成了第二次洗涤剂原料的转变。但是直链烷基苯经过十几年的工业生产和广泛使用后，亦逐渐暴露了它的一

些弱点,如 LAB 的生物降解度仅为 85~90%^[10],国外称为半软性原料^[4],大量使用排入水源后,仍有环境污染问题。特别是 LAB 只能制成烷基苯磺酸盐单一产品;只有配用大量的三聚磷酸钠的条件下才能显示出优越的综合表面活性性能等。为此,国外许多杂志评论^[2~11、14、195、215~216],最近洗涤剂原料有再一次转变的可能,而洗涤剂脂肪醇在性能、品种、价格上所处的优越地位,将有逐渐取代 LAB 成为第三代表面活性剂原料的趋向。其理由如下。

1. 增长迅速

1950 年 $C_{12\sim 18}$ 脂肪醇系表面活性剂的市场销售量只占 1%,到 1975 年已猛增至 24%。六十年代后,每年平均增长率为 15%,西欧 1965~1975 年间每年平均增长率为 17%,预计醇系表面活性剂在 1975~1985 年中每年平均增长速度仍将保持 15%^[11],而相比之下,LAB 今后增长率仅为 1~2% 之间,只是保持稳定状态^[1、12]。以美国为例,1975 年洗涤剂原料中,LAB 为 25.9 万吨,洗涤剂醇为 23 万吨,两者数字接近,而预计 1980 年洗涤剂脂肪醇将上升至 37.6 万吨,LAB 仅为 27.7 万吨,醇的数量将超过 LAB^[11]。据报道,1985 年的市场比例预测为:肥皂 29% (1975 年为 39%),LAS 为 21% (1975 年为 25%), $C_{12\sim 18}$ 醇表面活性剂为 38% (1975 年为 24%)。又据称美国到 1990 年醇系洗涤剂由 1975 年的 24% 上升至 48%,LAS 则由 1975 年的 25% 下降到 17%。从绝对数量看,至 1990 年全世界 LAS 预计由 1975 年的 240 万吨左右增至 280 万吨,而醇系洗涤剂预计由 1975 年 180 万吨增至 400 万吨^[219]。总之,洗涤剂脂肪醇目前有突飞猛进之势^[3~4],世界各国正采用不同合成路线竞相生产洗涤剂醇,以迎接合成高级醇时代的到来,而 LAB 虽然仍是当前主要的活性物,但今后则有下降之势。

2. 性能优良

(1) 生物降解性好。随着洗涤剂用量的不断增加,对单体的降解度也有了进一步严格要求,而直链醇系表面活性剂几乎能迅

速完全地生物降解^[1,61],是全软性的洗涤剂原料,符合环境要求。

(2) 适于合成纤维的洗涤。当前合成纤维产量增长很快,美国已占纤维总数的 69~80%。美国棉纤维的人均消耗量由每年 11 公斤下降至 7 公斤,而人造纤维的人均消耗量由今年 0.5 公斤上升至 16 公斤。目前世界上的织物已从棉织物为中心的亲水性纤维时代进入以合成纤维为中心的疏水性纤维时代。据称 LAS 和三聚磷酸钠组成的洗涤剂最适合于棉织物的洗涤,而非离子型的醇乙氧基化物则是洗涤合成纤维的最理想组成^[14, 15]。

(3) 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,使用于无磷或低磷的洗涤剂配方中也有很好的表面活性^[12],当前磷酸盐争端尖锐,禁磷和限磷已成为一些国家和地区法规^[25],并且热法生产三聚磷酸钠电能耗费大。据国内外资料报导,热法制的三聚磷酸钠,有二分之一至三分之一的成本是电价,因此少用和不用三聚磷酸钠可节约能源。又醇系非离子型表面活性剂临界胶束浓度低,少量使用就能达到足够的表面活性,也符合节约资源的要求^[16]。

(4) 醇系表面活性剂适合于低温洗涤。欧美洗涤机均备有电加热装置,以使用热水洗涤,欧洲在习惯上甚至在沸腾下洗涤。由于能源成本的增加,目前国外逐渐趋向采用低温洗涤机,而醇系表面活性剂在低温下也呈现良好的洗涤性能^[26~27]。再者对于合成纤维织品也要求低温洗涤。

(5) 当前国外重垢液体洗涤剂和浓缩洗涤剂增长很快,1977 年美国重垢液体洗涤剂已上升到 19.3%。浓缩小包装是符合节约能源、节约资源、减少污染的要求,是洗涤剂发展的方向^[22, 24]。这些新型品种的活性物多采用脂肪醇聚氧乙烯醚。就在一般的家用洗涤剂配方中,脂肪醇硫酸钠、醇乙氧基化物、醇醚硫酸盐亦逐渐部分取代直链烷基苯磺酸盐(简称 LAS),以改善粉状配方的性能。表 1 为直链烷基苯磺酸钠和醇乙氧基化物(AEO)的性能比较。

表 1 直链烷基苯磺酸钠和醇乙氧基化物性能比较

	LAS	AEO		LAS	AEO
制造成本	+	-	硬水性能	-	+
洗涤剂综合性能	-	+	用于合纤	-	+
低碱配方	-	+	泡沫控制	-	+
低温性能	-	+	加工性能	+	-

3. 品种多样,应用广泛

洗涤剂醇的化学性质十分活泼,能制取阴离子型、非离子型和阳离子型等多种表面活性剂,其产品广泛应用于各个领域。表 2 列出了醇系洗涤剂的各种中间体,表 3 为直链醇的工业应用。

1974 年醇系表面活性剂的应用比例如图 1 所示,其中家用计 60%,个人生活用为 13%,工业应用为 27%。

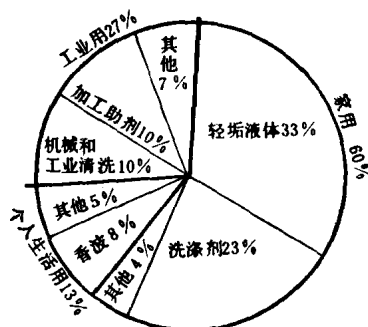


图 1 1974 年醇系表面活性剂的主要应用

在家用品中轻垢液体占 33%，主要用于洗涤餐具、玻璃器皿以及其它的家用洗涤。家用洗涤剂占 23%，是第二个最大的应用市场,美国最近重垢液体洗涤剂已从 1975 年的 13% 上升至 19.3%。个人生活用占 13%，这类产品有香波,其次则是泡沫浴和浴皂。工业清洗占 10%，如旅馆、医院、洗衣坊等以及飞机、汽车等运输工具的清洗。余下 10% 用于纺织、塑料、皮革、造纸和其他工业。农业占 7%^[1]。

表 2 醇系洗涤剂中间体 [20]

类 别	醇 硫 酸 盐 ROSO_3M^+ (阴离子型)	醇 磷 酸 酯 盐 $(\text{RO})_2\text{POO}^-$ Na^+ (阴离子型)	醇硫代琥珀酸盐 $\text{NaO}_2\text{SCHCOOR}$ CH_2COOR (阴离子型)	乙氧基化合物 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$ L/CH	乙氧基硫酸盐 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ SO_3^-M^+ (阴离子型)	氧 化 胺 $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{N}\rightarrow\text{O}$ (两性离子)
反应物	醇、碱、三氧化硫	醇、三氯化磷、碱	醇、马来酐、亚硫酸氢钠	醇、环氧乙烷	醇乙氧基化物 (3EO) 三氧化硫、氢氧化钠	醇、氯化氢、二甲胺 基胺氧化物
原料醇	油脂加氢醇、 $\text{C}_{12}\sim 14$ 齐格勒醇	$\text{C}_6\sim 10$ 直链醇	$\text{C}_6\sim 13$ 醇	$\text{C}_{12}\sim 16$ 直链 OXO 醇或直链仲醇	$\text{C}_{12}\sim 16$ 直链伯醇 或直链仲醇	$\text{C}_8\sim 18$ 直链伯醇
作洗涤剂方面的 主要应用	香波、洁齿用品 化妆品 高泡香波 香皂	纺织品渗透剂 抗静电剂	聚台用乳化工剂 纺织品加工剂	纺织品用表面活性剂、家用合成洗涤剂、除锈湿润剂、化妆品乳化工剂	家用合成洗涤剂组成	家用洗涤剂 配方香皂 泡沫稳定剂

注：R 在任何情况下均表示直链烷基。

表 3

直链醇的工业应用	→药用、化妆品
	→溶剂→醇酸树脂、墨水
	→具有香料香气→香料
	→黄原酸酯→泡沫浮选剂→矿石
	→蒸发抑制剂→池塘、湖泊、槽
	→乙氧基化物 {
	→乙氧基硫酸盐→阴离子表面活性剂→家用
	→非离子表面活性剂→家用、工业用
	→烷基磷酸盐→金属的溶剂萃取
	→邻苯二酸盐→最早的增塑剂→高性能乙烯基产物
	→癸二酸、己二酸酯 {
	→增塑剂→乙烯基化合物
	→用以制合成润滑脂
	→烷基异丁烯酸盐→粘度指数改进剂、倾点抑制剂→润滑油
	→烷基锡化合物→热稳定剂→PVC
	→硫代丙酸酯→抗氧化剂→聚乙烯、聚丙烯
	→烷基苯酮→紫外线光吸收剂→增塑剂、纤维
	→硫醇→分子量调节剂→合成橡胶
	→汽油代用品、掺和物→汽车
	→脂肪醇硫酸盐→香波、牙膏、香皂

4. 价格下降

脂肪醇作为洗涤剂原料,其优良性能早为大家所熟知,但由于脂肪醇价格较高,长期以来在经济上不能与 LAB 相竞争,因而这是醇系表面活性剂不能快速发展的主要原因。近年来随着石油化学工业的发展,为各种合成脂肪醇提供了廉价的烯烃原料,羰基合成(OXO)技术又有了重大的突破,反应压力降低,成品的正、异构比提高,合成醇的价格正在日益下降;而 LAB 则几经涨价,据最近杂志报道^[21],洗涤剂醇和 LAB 的价格已趋接近,这为洗涤剂醇在市场上取得优势地位具备了有利的条件。1978 年 12 月美国洗涤剂醇和 LAB 的市场价格如下:

$C_{12\sim13}$ 醇	29 美分/磅
$C_{14\sim15}$ 醇	29 美分/磅
LAB	29.5 美分/磅

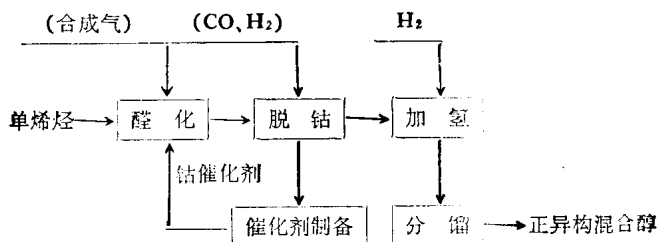
综上所述,醇系表面活性剂从其增长迅速、性能优良、品种

多样、价格下降等因素来分析,已大大胜过当前洗涤剂的主要活性物——LAB,并且更符合当前节约能源、节约资源、原料软化、环境保护的时代要求,故洗涤剂醇有继 DDB 和 LAB 之后成为第三代表面活性剂原料的趋向,是今后合成洗涤剂发展的主要方面。

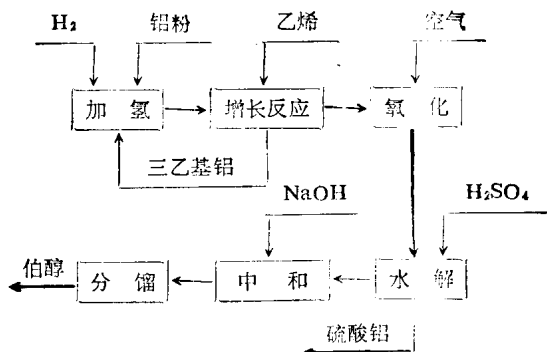
(二) 国外洗涤剂脂肪醇的工业化路线

国外洗涤剂脂肪醇的制备路线很多,但目前已工业上达到大吨位生产的脂肪醇的路线仅有四条。其制备方法、原料路线和生产公司如图 2、3 和表 4 所示。

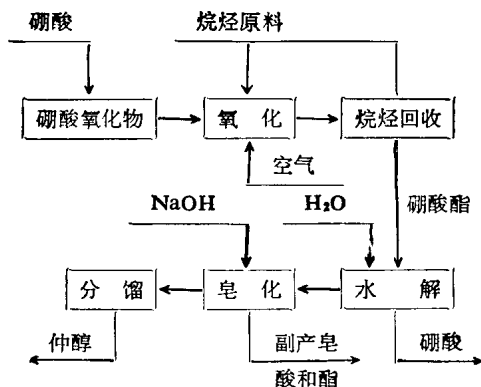
1. 羰基合成醇



2. 齐格勒合成醇



3. 正构烷烃氧化的仲醇



4. 油脂和脂肪酸还原醇

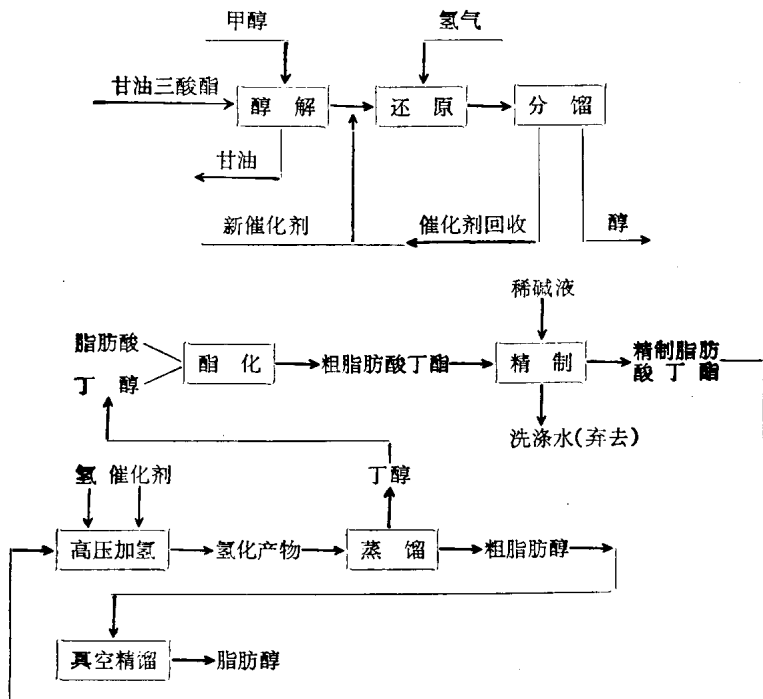


图2 (1、2、3、4) 洗涤剂醇的主要制备路线^[30.205]

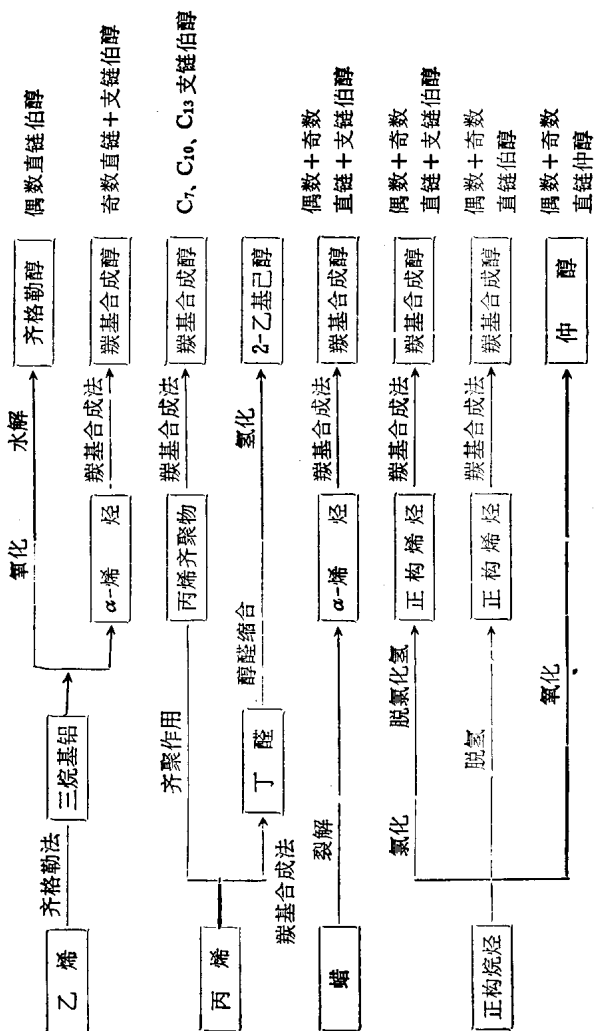


图 3 高级醇的原料路线 [28]

表 4 世界各国洗涤剂醇的生产公司和生产能力^[49]

国别	厂 商	能 力 (万吨/年)	原 料	技 术	流 程
西德	Henkel	6.0	天然油脂	高压加氢	BASF BASF
	Condea	3.5	乙烯	Ziegler	
	BASF	5.0	聚合烯或裂解烯	OXO 合成	
	Hüls	2.0/16.5	煤油蜡	氯化, 脱 HCl	
英国	玛昌公司	2.5	天然油脂	高压加氢	Shell ICI
	Shell	4.0	蜡裂解烯	中压OXO合成	
	ICI	5.0/11.5	蜡裂解或其他烯	OXO 合成	
法国	Kuhlmann	4.5		OXO 合成	Kuhlmann
意大利	Liquichimica	5.0	烷烃脱氢	OXO 合成	Kuhlmann
	Liquichimica	10/15.0	天然油脂	高压加氢	
美国	Shell	8	①烷烃氯化脱氯化氢	中压OXO合成	Shell
	Shell	13.8	②Shop 法烯烃		
	Conoco	4.2	乙烯	Ziegler 法	UCC
	Ethyl	8.7	乙烯	Ziegler 法	
	UCC	2.7	低分子蜡	氧化	
	P&G	4/41.4	天然油脂	高压加氢	
日本	花王	2.2	天然油脂	高压加氢	Kuhlmann
	日产石化	2.0	蜡裂解烯	中压OXO合成	
	三菱化成	1.3	乙烯聚合	OXO 合成	三菱法
	三菱油化	2.0	烷烃脱氢	中压OXO合成	Shell
	日本触媒	1.2	低分子蜡	氧化	日本触媒
	日本ニントル	1/9.7	低分子蜡	氧化	UCC
	总 计	98.6万吨			

由表 4 可见, 羰基合成法制洗涤剂醇约占 63.7%, 羰基合成醇中采用钴磷催化剂的 Shell 中压法又约占羰基合成醇的 45.3%。据称, 目前世界上最大的洗涤剂醇工厂是美国 Shell 化学公司在路易斯安娜州的盖斯玛工厂, 该厂于 1977 年扩建完成后, “Neodol”醇的年生产能力将增至 22 万吨以上, 原料是采用新建厂 Shop 法烯烃和正构烷烃氯化、脱氯化氢的内烯烃。