

全國第五次油脂工業會議資料選輯

合成洗滌劑 与皂粉生产經驗

輕工業部食品局油脂處 編

輕工業出版社

內 容 介 紹

合成洗滌劑與皂粉，不僅是一種日常生活必需品，而且還是一種工業用品。隨工業發展，積極地發展合成洗滌劑與皂粉的生產，有其更重要的意義。合成洗滌生產的原料不受限制，生產效率高、去污率高，因此它將有其廣闊的發展前途，將會大部分地代替肥皂成為一種主要的日用品和工業用品。

洗滌劑與皂粉工業在我國來說，還是一種新興工業。在工農業大躍進以來，創出了不少的先進技術經驗，本選輯所介紹的都是試制的經驗和生產洗滌劑與皂粉的技術經驗總結。這些資料都是本專業的工程技術人員、科學研究人員，以及有關專業院校的師生等有價值的參考材料。

全國第五次油脂會議資料選輯
合成洗滌劑與皂粉生產經驗
輕工業部食品局油脂處 編

*

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可証出字第009號

輕工業出版社印刷廠印刷

新華書店發行

*

787×1092 公厘1/32 • 2 $\frac{16}{32}$ 印張 • 54,000 字

1959年4月第1版

1959年4月北京第1次印刷

印數：1—5,200 定價：(10.0, 87分)

統一書號：15043·604

全国第五次油脂会議資料選輯

合成洗滌剂与皂粉生產經驗

輕工業部食品局油脂處 編

輕工業出版社

1959年·北京

目 录

仲烷基硫酸鈉實驗室工作小結

..... 輕工業部上海食品工業科學研究所... (3)

金屬鈉還原試制脂肪醇硫酸鈉小結

..... 輕工業部上海食品工業科學研究所... (15)

合成洗滌劑試制情況..... 上海油脂化學工業公司 ... (34)

合成洗滌劑烷基磺酸鈉試制總結... 沈陽油脂化學廠... (41)

合成洗滌劑雷米幫A..... 上海制皂廠... (48)

土法合成洗滌劑（仲烷基硫酸鈉）試驗經過

..... 重慶永新化學廠... (68)

合成洗滌劑雷米幫A試制報告..... 江西化工廠... (70)

人人洗衣粉..... 上海制皂廠... (78)

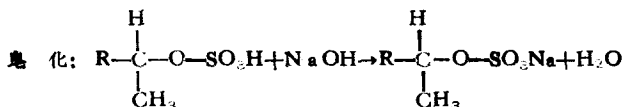
仲烷基硫酸鈉實驗室工作小結

一、引 言

仲烷基硫酸鈉是陰離子型洗滌劑的一種，廣泛應用於印染、紡織、造紙、制革、農藥等工業中，在歐洲大陸有大量生產。一般採用分裂頁岩油或熱裂化石油所得的烯烴為原料，經過硫酸化、皂化、中和而成。工藝過程以及設備要求均較其他洗滌劑品種簡單，原料供應亦為便利，為較有發展前途的一種。

我們曾以上海煉油廠側塔油為原料進行實驗，由於原料中含有雜質較多，所得成品雖去污力及泡沫力尚佳，但色、臭不能滿足要求，尤其考慮作為肥皂代用品洗滌粉使用，更難使人滿意，須進一步摸索。

製備方法如下：



我們再以上海煉油廠二號煤油為原料，先經過氯化、脫氯將烷烴變為烯烴，然後再經過硫酸化以及皂化，所得成品不僅去污力及泡沫力能達到要求，而且色、臭亦均能使人滿意，工藝過程較利用天然烯烴略為複雜，但與其他製備仲脂肪醇硫酸鹽工藝相比較為簡單。

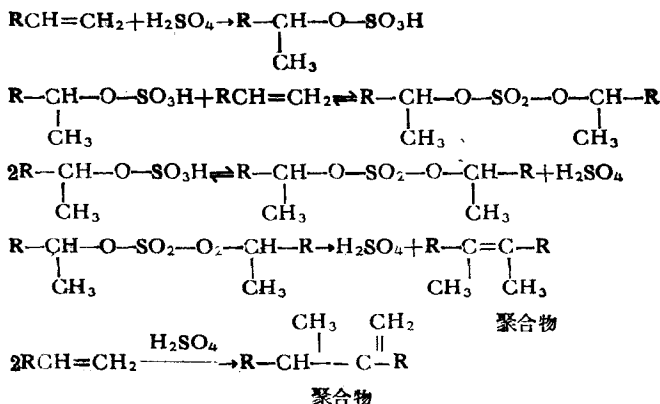
二、以側塔油為原料試制仲烷基硫酸鈉

甲、原料來源：我們所用側塔油為上海煉油廠產品（裂化汽油時塔側所得者），供應無問題，但缺乏分析數據：一般估計烯烴含量在30~40%之間。我們曾進行過碘價分析，由於其中雜質較多，影響分析結果碘價在52左右，根據碘價不能說明烯烴實際含量。

恩氏蒸餾：	初餾	206°C
	10%	214.5°C
	20%	—
	30%	219.5°C
	40%	221°C
	50%	222.5°C
	60%	224.5°C
	70%	226.5°C
	80%	229.5°C
	90%	235°C
	95%	241.5°C
	終點	258.5°C
	全餾%	99
	硫酸膠質(體積%)	8.0
	苯胺點°C	45.2
	粘度20°C	2.29(即1.13°E)
	酸度mgKH/100ml	4.32
	閃點(馬)°C	81
	硫分燃燒%	0.071

原料最初餾出時顏色淡黃，但由於其中含有烯烴以及其他雜質置於空氣中後，色澤逐漸變深，最後變為深褐色。我們曾以酸性白土以及活性炭漂白，但無效果。後用硅胶處理，可漂成淡黃色，但所得成品與未經硅胶處相同。同時硅胶處理後碘價略有降低，一般減低10%左右，而且損耗很大，硅胶回收很困難，所以不考慮處理。

乙、硫酸化过程：一般烯烴炭鏈在 5 以上者，硫酸化即感困难，12 以上者更为不易。随脂化反应進行的同时，发生一系列的平行反应，生成中性硫酸脂聚合反应、氧化反应等，反应产物又進行复杂的二次反应，随烯烴分子量增大或支鏈增多，烯烴与硫酸的反应能力增高，特别是聚合反应增大，影响副反应進行的因素很多，包括原料性質反应条件等：



一般硫酸化反应，在低温下進行，采用 90~98% 濃度硫酸，反应時間也希望控制得較短，以避免副反应的進行。

(1) 操作方法：

我們的实验系在 1000ml 燒杯內進行，燒杯外以冰浴冷却，杯內加攪拌，每批投料約 200 克左右，硫酸自分液漏斗中徐徐加入，分別采用 90%、96%、98% 以及 20% 发烟硫酸進行比較，硫酸用量与原料重量比分別在 0.5:1、0.7:1、1:1 以及克分子比 1:1.15、1:1.5 之間，溫度分別維持在 10°C、20°C 左右。

(2) 實驗結果

編號	投料(克)	硫 酸		反應溫度(°C)	反應時間	分出油重量(克)	有效物質(克)
		濃度	克				
T ₄	250	98%	250	15°C以下	1小時50分	198	40
T ₃	268	98%	61.2	18°C以下	1小時16分	234	9
T ₁₆	260	90%	130	18°C以下	1小時30分	212	23
T ₁₇	260	90%	130	20°C以下	1小時50分	286	24
T ₁₉	260	104%	130	11°C以下	1小時50分	214	
T ₁₉	270	90%	44.2	15°C以下	2小時	220	36
T ₂₀	260	90%	130	24°C以下	2小時30分	230	34
T ₂₂	536	90%	268	22°C以下	4小時	468	83
T ₂₄	410	104%	328	25°C以下	2小時	242	—
T ₂₅	530	104%	532	25°C以下	3小時	322	

(3) 討 論

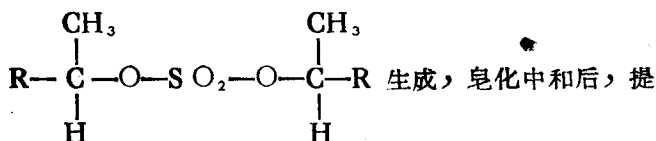
①採用發煙硫酸進行硫酸化，雖然分出油數量減少，但副反應進行劇烈，最後根據物理性測定，有效物質極少，發泡力幾乎無。

②我們曾採用沈陽化工研究院實驗結果增加三壓硬脂酸，收率稍有提高，但僅能增加7~8%左右，同時成品凝固成一塊，呈膠狀，但去污力尚佳，雖發泡力大減。

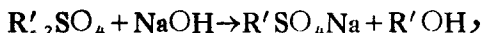
實驗時由於硫酸濃度控制不夠嚴格，數據參差較大，同時冷卻效應不好，反應時間很難控制，一般拖延時間過長，影響收率。

④為進一步提高硫酸化收率，應從設備上改進，一般皆採用連續硫酸化方法。

丙、皂化中和及水解過程：資料所載，一般估計硫酸化過程中約有20%。



高溫度進行水解，則按照下列方式分解：



而在鹼性介質中仲烷基硫酸鹽可保持不分解，如此可提高成品質量。

(1) 操作方法 為避免副反應之進行，將已硫酸化之混合液立即進行皂化中和，先將比重1.3左右之燒鹼溶液置於燒杯中，然後將已硫酸化混合液自分液漏斗徐徐加入，溫度控制在40~50°C之間。所用燒鹼數量須先加計算，控制在過量情況下。否則在酸性介質中仲烷基硫酸鈉本身又行分解，過量燒鹼再用酸中和，最後pH值維持在10~12之間。中和后加熱進行水解，加熱到80°C，維持半小時左右，水解即告完畢。水解時須時時注意pH值，最後pH值須維持在10~12之間，否則成品烘乾時仍有發黑分解現象發生。水解后加入100~200ml 95%工業用酒精，保溫在60°C左右，即分為三層，上層為澄清油，乾燥后可繼續進行硫酸化，中層酒精溶液，蒸去酒精后，即成成品，下層飽和鹽溶液，棄去勿用。但其中往往含有少量有效物質，共同帶走，此部損失往往難以計算，影響物料平衡之計算。

(2) 所得成品深褐色，我們曾以次亞氯酸鈉進行漂白，開始顏色有顯著轉變，由深褐變為深紅，但放置時間過久后，顏色又轉暗，成品臭味難聞。雖脫油較好，不皂化物含量較低，但臭味仍甚顯著，成品雖進行脫鹽，但成品中鹽含量仍在有效物質50%左右，去污力一般在140~150之間，

发泡力較好，稳定性較差泡沫力根据罗司密尔 (Ross Mile) 方法測定，在18~7之間。

三、以天然石油、煤油馏分为原料試制仲烷基硫酸鈉

甲、氯代反应：根据最后成品要求，氯代产品要求单氯化物，所以所有氯代条件，完全按照(7)所得情况進行，最后氯化程度到含氯量15~18%为止。

操作方法：氯化瓶容量約15公升，广口平底，实验时每批投料5~6公升，瓶外以未塗荧光粉之普通日光灯管照射供給光能，光波波长在4,000Å左右，氯气通过多孔分散器（細菌过滤漏斗）通入液体底层，瓶口有（1）排气管，通至室外，排出盐酸气及反应氢气。（2）取样管，反应中途抽取样品。（3）溫度計管：瓶外有自来水噴淋，作为冷却之用。

氯代試驗开始前，先根据所用石油原料，進行不同程度之氯代，測定各氯代阶段含氯量，比重及折光率相互关系，作出曲綫，作为以后实验終点之依据。我們要求最后含氯量在15%左右。此时氯代石油比重約在0.89~0.90²¹/4左右。

实验开始前，先将石油原料投入，同时开放日光灯，先以热水加热至瓶內石油溫度升到56°C左右，然后通氯入內。氯气通入速度大約維持在2.5公升/分左右，反应开始后，溫度即开始上升，以自来水冷却，維持溫度在56°C左右。反应至一定時間后，抽取样品，測定比重，达到要求后，即停止通氯气入內。然后通入空气，驅除盐酸气及未反应之氯气，脫氯時間大約1小时余，反应即算完毕。取样作含氯量分析，即可進行脫氯試驗。

乙、脫氯实验 氯代反应后之氯代物極不稳定，受热即行分析，放出盐酸气，由烷烴变为烯烴，但生成之烯烴若不立即

分离，在加热情况下，又行叠合，生成叠合物，所以我們的脫氯試驗系以爐灰为催化劑，加热使其脫除鹽酸气，同时餾出烯烴。

(1) 操作方法：實驗室內系在2,000 ml 蒸餾瓶中進行，并以硫酸鈉硝酸鉀混合鹽液加热，用量分別采用15%、20%以及30%(重量)進行比較，加热到140°C后即开始有餾出，220~260°C时餾出物較多，實驗室內由於加热面不够，保温不好，270°C以后即餾不出，損失較大。一般收率在85%左右，脫氯后石油進行含氯量及碘价測定，一般含氯量在2%左右，碘价在60左右。

由於考虑到扩大實驗后脫氯設備材料問題，根据資料干燥鹽酸气在300°C以下。一般低碳鋼能耐腐蝕，所以我們初步進行了五批脫氯試驗，以普通鋼管進行，管外繞电爐絲加热，容積約在10公升左右，每批投料2.5~3.5公升。由於時間短促，一时尚难肯定結果，但初步觀察，情况尚好，由於加热及保温情况良好，餾出較快，收率在90%以上。

(2) 實驗数据

編號	投 資		爐 灰		餾 出 物		備 注
	克	含氯量	克	含氯量%	含氯量	碘价	
P ₄	1500	16%	450	30%	2.34%	71.0	
P ₁	1700	12.77%	340	20%	2.1%	54.0	
P ₀	1640	6%	246	15%	3.17%	69.6	
K·P ₁	2500	16%	500	20%	3.25%	58.0	
K·P ₂	2500	16%	—	—	3.5%	57.3	未加爐灰繼續用前一步
K·P ₃	3500	16%	700	20%	4.0%	63	
K·P ₅	3500	16%	—	—	—	57	未加爐灰繼續用前二批

(3) 討論

① 根据實驗初步觀察，氯代液加热到70°C，通入空气干

燥，除去水分后在低碳鋼容器內進行脫氯試驗，腐蝕情況尚好，實際情況須進一步試驗証實。

② 爐灰使用量15%（原料重量）已足夠，再提高用量，無顯著效果，每批爐灰可連續使用二次，是否再可繼續使用，尚未進行實驗，須進一步証實。

③ 若僅加熱脫氯，而不將生成之烯烴脫去，則顏色深黑粘厚，不僅無法漂白，而且聚合情況嚴重。

丙、硫酸化反應：

（1）操作方法：與側塔油完全相同，見（二）。

（2）實驗數據

編號	投料		硫酸		三壓硬脂酸 (克)	反應溫度 (°C)	反應時間	分出油 (皂化后)		成 品	
	克	濃度 (%)	克	濃度 (%)				克	濃度 (%)	有效物質 (克)	色 澤
T ₇₁	270	69.6	92	150	—	25-30	30分	14	35	46	淡黃
T ₇₂	270	69.6	92	200	—	25-30	30分	138	41	45.5	淡黃
T ₇₃	270	69.6	92	200	16	25-30	30分	147	36	47	膠狀物
T ₇₆	270	68	98	150	—	25-30	1.5小時	135	38	80	淡黃
T ₇₃	270	54.2	98	200	10	25-30	2.75小時	157	—	84	淡黃
T ₇₆	270	69.6	98	150	—	27	1.5小時	150	33.2	—	淡黃
T ₇₆	270	71	98	150	18	10-15	30分	153	53	82	淡黃
T ₅₁	270	54.2	98	200	—	25°C以下	2小時	170	—	16	淡黃
T ₅₃	274	54.2	98	204	—	35°C左右	1.5小時	168	—	不溶于水	粘稠
T ₄₆	160	71	104	37	—	15-20	3小時	92	—		

（3）討 論

① 採用發煙硫酸進行硫酸化，雖然分出油數量減少，但副反應進行劇烈，最後根據物理性測定，有效物質極小，發泡力幾乎無。

② 採用92~98%硫酸進行硫酸化，情況較好，但若溫度超過30°C，則副反應劇烈，疊合物生成較多。

④增加三压硬脂酸后，成品凝固成块状，虽去污力尚佳，但发泡力大减，几乎无。

丁、皂化中和及水解过程：完全与侧塔油相同，见（二）。

成品最后色泽淡黄，无特殊臭味，一般去污力在160左右。发泡力较好，稳定性较差，泡沫力根据 Ross Mile 方法测定在18~7之间。

四、分析方法

1. 含氯量分析

（1）称取样品0.3克於250毫升三角烧瓶中，加入60毫升异戊醇摇动，使样品溶解。

（2）加入5克切除氧化层的金属钠。

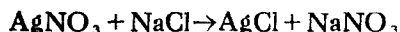
（3）装上迴流冷凝管在油浴上加热迴流（110°C）使充分反应至过量钠浮於表面时为止。

（4）撤去热源，在冷凝管上部加入30毫升无水甲醇，再迴流半小时（油浴温度110°C）。

（5）冷却后，加入75毫升蒸馏水，再迴流15分钟（110°C）。

（6）冷却后，加入硝酸（HNO₃）1:1使呈酸性。

（7）以滴定管准确加入0.1N的AgNO₃25毫升，然后加入30毫升摇动使AgNO₃悬浮於异戊醇中。



（8）加入5毫升硫酸高铁氨作指示剂，以0.1N NH₄CNS滴定至呈永久性浅红棕色。

$$\text{計算: } \text{Cl}_2 = \frac{(25 - \frac{A n_1}{n_2}) n \times 3.546}{W}$$

式中: A = 所用 NH_4CNS 毫升數

n_1 = 所用 NH_4CNS 濃度

n_2 = 所用 AgNO_3 濃度

W = 樣品重

2. 不皂化物分析:

(1) 称取样品25克於150毫升燒杯中, 加入50毫升50% 中性酒精溶解, 此时有部分盐分析出, 过滤除去未溶解盐分再以20毫升50% 中性酒精洗滌, 共洗三次, 直至有效物質全部溶解为止。

(2) 滤液傾入500毫升分液漏斗中, 以每批各30毫升石油醚抽提, 共抽提四次。

(3) 石油醚合并后, 以无水硫酸鈉干燥(至少2小时)。

(4) 然后将石油醚傾入事先已恒重之250毫升平底燒瓶中, 干燥剂以少量石油醚洗二次。

(5) 在水浴鍋上回收石油醚, 然后在105°C烘箱中烘取称至恒重。

$$\text{計算: 不皂化物}\% = \frac{\text{增重}}{\text{樣品重}} \times 100$$

3. 总固体分析:

(1) 称取样品1.5克於恒重之100毫升蒸发瓶中, 先置於水浴鍋上烘干。

(2) 然后放入105°C烘箱中烘称至恒重。

$$\text{計算：总固体}\% = \frac{\text{增重}}{\text{样品重}} \times 100$$

4. 盐分分析：

(1) 将分析总固体所得之恒重物，作为盐分分析之用，加入50毫升无水酒精，微热溶解。

(2) 然后移至150毫升平底烧瓶中，置於水浴鍋上，迴流加热1~2小时，直至全部有效物質溶解为止。

(3) 然后在已恒重之古氏坩埚过滤(Gooch Cmcible)滤渣，以10~20毫升无水酒精洗涤。

(4) 放入105°C烘箱中烘称至恒重。

$$\text{計算：Na}_2\text{SO}_4\% = \frac{\text{增重}}{\text{样品重}} \times 100$$

5. 碘价（快速法）：

甲、操作程序

- (1) 精确称取样品（重量随碘价变更）見附表。
- (2) 加入10c.c.氯仿，使其溶解。
- (3) 用吸管吸取25ml溴甲醇溶液，加於碘价瓶內。
- (4) 当时作空白試驗一个。
- (5) 經5分鐘后量取10%10毫升碘化鉀溶液於碘价瓶內。
- (6) 用0.1N硫代硫酸鈉滴定析出的碘，并用碘淀粉溶液作指示剂。

(7) 計算結果如常法。

乙、溴甲醇溶液的制备

- (1) 先将溴化鈉在120~130°C下烘干后碾碎。
- (2) 取該无水溴化鈉粉700公分加於5公升不含磷酸的无水甲醇內，时时搖动，使达到饱和。

(3) 經一夜时飽和后加入15ml溴水搖勻之，使其完全溶解。

丙、注意事項

(1) 溴化鈉必須烘干。

(2) 甲醇必須無水，當量至少為99.5%。

(3) 甲醇必須先用溴化鈉飽和，然後將溴水加入其中，加後搖勻，略經片刻，溶液應清晰透明，不應有不完全溶解現象（混濁）。

(4) 甲醇中必須遺留不溶解的溴化鈉，以保證其飽和。

〔附〕說明：

(1) 溴甲醇溶液製備後，比較穩定，可耐久貯藏。

(2) 其他所用的試劑製備方法與常用相同。

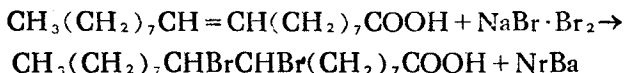
附表：	碘 價	應稱取樣品重量
	3	6.0
	5	3.5
	10	1.85
	20	0.90
	40	0.45
	60	0.30
	80	0.20
	100	0.18
	120	0.16
	140	0.13
	160	0.11
	180	0.10
	200	0.09

碘價接近200時，最好多稱樣品50%，隨時增加溴量50%，所用碘化鉀亦多用50%，如是誤差幅度易於保證。

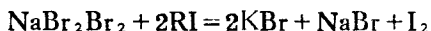
本法所根據的原理：本法系以溴能與不飽和化合物作用

为依据，并将溴的活性削弱，使其不能取代脂肪酸內的氢，溴系在化合物状态下存在溴化鈉的飽和溶液內，在此混合物內，生成加合物 $\text{NaBr} + \text{Br}_2 = \text{NaBr} \cdot \text{Br}_2$ 。

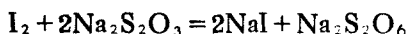
在加合物內溴与溴化物結合不堅强，遇油脂內有双鍵存在时溴逐漸分解离去，与双鍵化合，但不致取代油脂分子內的氢，作用如下：



在 5 分鐘的作用時間过后，加入碘化鉀，用多余的 $\text{NaBr} \cdot \text{Br}_2$ 使碘析出，作用如下：



以硫代硫酸鈉滴定析出的碘制取，反应如下：



輕工业部上海食品工业科学研究所

1958年12月

金屬鈉还原試制脂肪醇硫酸鈉小結

一、前 言

脂肪醇硫酸鈉是一种比較高級的阴离子表面活性剂。它具有高度发泡力、去污力、及湿润力等，一般性能都超过了目前国际产量最广的烷基苯磺酸鈉盐，能广泛地应用在洗涤剂、医药、化妆品等各方面。

● 目前国际工业上制造脂肪醇根据客观不同的要求約有下面五条路綫：(1) 高压氢化；(2) 石蜡氧化；(3) 金屬鈉还原；(4) 鯨油分解；(5) 奥克沙法。

这五条路綫各有利弊。金屬鈉还原法有下列优点：(1)