

新世纪理工系列

化学工程与工艺 综合实验



化学工程与工艺综合实验

贾丽华 郭祥峰 李金龙 主编

哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

全书包括表面活性剂、化学工程、工业催化、水溶性聚合物、香料及医药中间体和电化学6大部分共63个化学工程与工艺综合实验。内容综合了化工学科重要的实验方法和技术,反映化工学科前沿领域的发展情况;实验形式以综合性、设计性和研究性为主;有些实验详细介绍了一种化合物的多种合成方法——从传统方法到现代绿色化工合成技术,或者是产品某种性能的多种测定方法——从经典方法到现代仪器分析方法。

本书可作为高等学校高年级化学工程与工艺专业、应用化学专业和精细化工专业的实验教材,也可用作大学生的开放实验、创新实验和研究生的综合实验技能训练。对从事化学化工等领域的企事业单位、科研院所的技术人员也有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

化学工程与工艺综合实验/贾丽华主编. —哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2009.9
ISBN 978-7-81133-542-2

I. 化… II. 贾… III. 化学工程-化学实验-高等学校-教材 IV TQ016

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第156837号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街124号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 15.5
字 数 363千字
版 次 2009年9月第1版
印 次 2009年9月第1次印刷
定 价 29.00元
<http://press.hrbeu.edu.cn>
E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

化学工程与工艺专业实验是化学工程与工艺专业的必修课程。该课程是在学生学完化学与化工原理实验课程的基础上,开设的具有综合性、设计性、研究性的实验课程,力求提高学生的综合素质和创新能力。

本书结合作者的专业方向和科研工作,编写了包括化学工程、工业催化、表面活性剂、水溶性聚合物、香料及医药中间体和电化学 6 大部分共 63 个化学工程与工艺综合实验。

本书内容综合了化工学科重要的实验方法和技术,反映化工学科前沿领域的发展情况;实验形式以综合性、设计性和研究性为主;有些实验详细介绍了一种化合物的多种合成方法——从传统方法到现代绿色化工合成技术,或者是产品某种性能的多种测定方法——从经典方法到现代仪器分析方法。有利于学生掌握基本实验技术、学科的新知识和现代实验方法,同时也有利于老师结合实验室条件选择实验方法。

本书由齐齐哈尔大学的贾丽华编写实验 30、31、32、33、36 和附录 4 的 7 ~ 9、15;郭祥峰编写实验 1 ~ 15、37、38、44 和附录 1、附录 3、附录 4 的 1 ~ 6;李金龙编写实验 16 ~ 29、35;陈朝晖编写实验 39 ~ 43 和附录 2、附录 4 的 10 ~ 14;东北农业大学邢志勇编写实验 45 ~ 55;哈尔滨工业大学林宏编写实验 56 ~ 63;齐齐哈尔大学宋伟明编写实验 34。全书由贾丽华统稿。

本书编写过程中,张森、平原、闫小玲、钱琳、侯雅婷、马淳森、郑丽波、王倩倩等人做了大量的文献检索、数据收集和文字整理工作,在此表示感谢。

由于本书内容涉及广泛,限于作者水平有限,书中错误及不当之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编 者

2009 年 5 月

目 录

第一编 表面活性剂	1
实验 1 十二烷基硫酸钠	1
(一) 氯磺酸法制备十二烷基硫酸钠	2
(二) 氨基磺酸法制备十二烷基硫酸钠	3
(三) 十二烷基硫酸钠的提纯	3
实验 2 十二烷基二甲基苄基氯化铵	6
实验 3 十二烷基二甲基甜菜碱	8
实验 4 十二醇聚氧乙烯醚的合成	9
实验 5 乙二醇硬脂酸酯	12
(一) 乙二醇单硬脂酸酯的制备	13
(二) 微波辐射合成乙二醇单硬脂酸酯	14
(三) 乙二醇双硬脂酸酯的制备	15
实验 6 表面张力及临界胶束浓度	16
(一) 滴体积法测定溶液的表面张力及临界胶束浓度	17
(二) 吊环法测定溶液的表面张力	18
(三) 电导法测定表面活性剂的 CMC	19
(四) 稳态荧光法测定表面活性剂溶液的 CMC	20
(五) 稳态荧光法测定表面活性剂的胶束聚集数	21
实验 7 黏度测定	24
实验 8 表面活性剂泡沫性能测定 (Ross - Miles 法)	25
实验 9 表面活性剂可复配性能比较	27
实验 10 洗发香波的配制	29
实验 11 雪花膏的配制	32
实验 12 护发素的配制	34
实验 13 面膜的配制	36
实验 14 洗洁精的配制	37
实验 15 通用液体洗衣剂	39
第二编 化学工程	43
实验 16 二元气液平衡数据的测定	43
实验 17 三元液液平衡数据的测定	46
实验 18 活性炭吸附气体中的 VOCs 实验	49
实验 19 气体溶解度系数的测定实验	52
实验 20 气体在液体中的扩散系数的测定	54
实验 21 气体扩散系数的测定	56
实验 22 表面含浸液体膜的制备及其气体分离性能评价	58
实验 23 中空纤维超滤膜分离实验	61

实验 24	流化床反应器基本特性的测定	65
实验 25	固定床反应器乙醇脱水制乙烯	68
实验 26	内循环无梯度反应装置的甲苯歧化反应	69
实验 27	共沸精馏制无水乙醇	71
实验 28	连续反应精馏法制乙酸乙酯	76
实验 29	串联流动反应停留时间分布的测定	80
第三编	催化剂	85
实验 30	活性氧化铝的制备(沉淀法)及其酸性的测定	85
	(一) 活性氧化铝的制备(沉淀法)	85
	(二) 程序升温脱附法测定活性氧化铝的酸性	86
实验 31	Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂的制备及其还原性能的测定	90
	(一) Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂的制备	90
	(二) 程序升温还原法表征 Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂	92
实验 32	介孔分子筛 SBA-15 的制备及其表面性能的测定	95
	(一) SBA-15 分子筛的制备(水热法)	95
	(二) SBA-15 比表面积和孔隙度的测定	96
实验 33	TiO ₂ 纳米光催化剂的制备及性能测定	102
	(一) TiO ₂ 纳米催化剂的制备(溶胶-凝胶法)	102
	(二) TiO ₂ 纳米催化剂的紫外-可见光漫反射表征	103
	(三) TiO ₂ 纳米催化剂的 XRD 表征	104
	(四) TiO ₂ 纳米催化剂的性能评价	106
实验 34	Al-MCM-41 介孔分子筛的合成及酸量测定	108
	(一) Al-MCM-41 介孔分子筛的合成	108
	(二) Al-MCM-41 的酸量测定	111
实验 35	四氯化碳法测定催化剂的比孔容积	113
实验 36	固体酸催化乙酸正丁酯的合成	115
第四编	水溶性聚合物	118
实验 37	聚乙烯醇缩甲醛胶及其涂料	118
	(一) 聚乙烯醇缩甲醛胶的合成	118
	(二) 聚乙烯醇缩甲醛涂料的制备	120
实验 38	苯乙烯-马来酸酐共聚物合成及水解	121
	(一) 苯乙烯-马来酸酐共聚物的合成	121
	(二) 苯乙烯-马来酸酐共聚物的水解	123
实验 39	水溶性壳聚糖及其衍生物的制备	124
	(一) 水溶性壳聚糖的制备	124
	(二) 水溶性壳聚糖的相对分子质量测定	127
	(三) 降解壳聚糖季铵盐的制备	131
	(四) N,O-羧甲基壳聚糖的合成	133
实验 40	低分子聚羧酸的合成	135
	(一) 低分子聚马来酸的合成	135

(二) 低分子聚丙烯酸的合成	137
实验 41 N-羟甲基类树脂的合成	139
(一) N,N'-二羟甲基二羟基乙烯脲的合成	139
(二) 三羟甲基三聚氰胺的合成及整理织物表面游离甲醛的测定	141
实验 42 水溶性聚合物在亚麻织物防皱整理中的应用	144
实验 43 降解壳聚糖衍生物的织物染色应用	147
(一) 降解壳聚糖季铵盐的亚麻织物染色应用	147
(二) N,O-羧甲基壳聚糖的羊毛织物染色应用	151
第五编 香料与医药中间体	154
实验 44 乙酸苄酯	154
(一) 乙酸酯化法合成乙酸苄酯	154
(二) 微波辐射乙酸酯化法合成乙酸苄酯	155
(三) 苄基氯相转移催化法合成乙酸苄酯	156
(四) 乙酸酐酯化法合成乙酸苄酯	157
(五) 气相色谱法检测乙酸苄酯	157
实验 45 2-二甲胺甲基环己酮的合成	162
实验 46 茶叶中咖啡因的提取及其水杨酸衍生物的制备	164
实验 47 N-苯甲酰基-N'-苯基硫脲的合成	167
实验 48 1-苯基-3-咪唑基-2-丙烯酮的制备	169
实验 49 扁桃酸(苯乙醇酸)的合成	171
实验 50 安息香缩合(二苯乙醇酮的制备)	173
实验 51 阿司匹林(乙酰水杨酸)的合成	176
实验 52 3,4-二氯硝基苯的合成	179
实验 53 苯乐来(扑炎痛)的合成	180
实验 54 地巴唑的合成	183
实验 55 苯佐卡因的合成	185
第六编 电化学	189
实验 56 ABS 塑料电镀银	189
实验 57 WO ₃ 电致变色薄膜的制备及性能测试	192
实验 58 Zn 电极的制备及性能测试	193
实验 59 负载型 Pt/C 电催化剂的制备	195
实验 60 活性炭电极的制备及电容性能测试	196
实验 61 铅酸电池设计及装配	198
实验 62 异烟酸的电化学合成	200
实验 63 聚酰亚胺质子交换膜的制备及电导率的测试	201
附录	
附录 1 环氧乙烷的性质	206
附录 2 主要化合物物性参数表	207
附录 3 滴体积法测定表面张力之校正因子 F 数值表	210
附录 4 主要精密仪器的原理及使用方法	213

第一编 表面活性剂

实验1 十二烷基硫酸钠

十二烷基硫酸钠 (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS), 又称十二醇硫酸钠、月桂醇硫酸钠或 K12 等, 是一种产量较大的重要阴离子表面活性剂。由于其良好的去污力、润湿力、起泡性、乳化性、安全性及生物降解性等, 该表面活性剂在日用化学品、工业化学品、生物科学研究、新型材料制备以及胶体与界面化学基础研究中得到了广泛应用。不仅性能良好, 而且 SDS 价格较低、来源广泛、相对容易提纯, 因此, 近年来有大量相关研究报道。

SDS 的合成一般由十二醇硫酸化生成十二醇硫酸单酯, 然后用氢氧化钠中和。工业品通常由椰油酸脂肪醇为原料制备。SDS 合成工艺的不同主要是各种硫酸化试剂与脂肪醇的反应性能不同导致的。

脂肪醇与空气稀释的 SO_3 气体反应是不可逆、传质控制的快速反应, 放热量大。工业生产中采用膜式磺化器连续生产工艺, 除少量的过量 SO_3 在中和时生成硫酸盐外, 其他副产物较少。该工艺转化率高, 产品含盐量低, 色浅, 质量好。但在实验室中完成上述反应有一定困难。

发烟硫酸作为硫酸化试剂比 SO_3 使用方便, 反应也相对温和。但反应存在可逆平衡, 为使反应平衡向产物方向移动, 需加入过量的发烟硫酸。因此, 产物中无机盐残留较多, 产品质量较差, 且转化率一般都低于用 SO_3 和氯磺酸硫酸化的产品。

氯磺酸是工业生产 SDS 的一种硫酸化试剂, 优点在于操作方便, 是不可逆反应。缺点主要是反应中产生腐蚀性 HCl 气体, 需及时排出反应体系, 并捕集, 以减少副反应发生和污染环境, 影响产品的质量。

氨基磺酸也作为生产 SDS 的硫酸化试剂。其优点是操作安全, 产品中无机盐含量低。缺点是反应条件下一些物质是固态, 反应中需加入稀释剂; 转化率较低, 产品中脂肪醇含量较高; 生产原料成本较高。

硫酸酯在酸性较强的条件下, 能够发生水解。因此, 要尽可能控制原料中存在的水分; 所用反应器和相关仪器要充分干燥, 减少副反应。

氯磺酸、三氧化硫和发烟硫酸等具有强腐蚀性, 操作中要特别注意安全防护。氯磺酸等遇水会发生剧烈反应, 相关仪器必须干燥, 避免发生意外。

SDS 是典型阴离子表面活性剂, 在 303.15 K 时, 其 CMC 值为 8.6 mmol/L, 表面张力值为 37.7 mN/m。SDS 中的主要杂质有无机盐以及十二醇等极性有机物。各种杂质会不同程度地影响其 CMC 值、表面张力、起泡性、乳化性能等物化特征。在进行表面化学等实验研究时, 为获得可靠数据, 有必要对 SDS 进行纯化。一般以其溶液的 $\gamma - \lg C$ 曲线没有最低点, CMC 值和 γ_{CMC} 值与文献值相符为纯化标志。

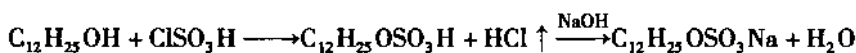
(一) 氯磺酸法制备十二烷基硫酸钠

一、实验目的

1. 了解十二烷基硫酸钠合成反应的原理及影响反应的因素。
2. 掌握氯磺酸法制备十二烷基硫酸钠的方法和操作。

二、实验原理

氯磺酸法合成十二烷基硫酸钠的反应方程式如下：



三、实验仪器与试剂

1. 仪器

四口反应瓶 (125 mL)，恒压滴液漏斗 (25 mL)，温度计 (100℃)，恒温水浴。

2. 试剂

氯磺酸 (C. P.)，十二醇 (C. P.)，氢氧化钠 (C. P.)。

四、实验步骤

在装有氯化氢吸收装置、温度计和电动搅拌器和滴液漏斗的 125 mL 四口烧瓶中加入 31 g (166 mmol，熔点 24℃) 月桂醇，控温 25℃，在充分搅拌下用滴液漏斗于 20 min 内缓慢滴加 12 mL (182 mmol，相对于水的密度为 1.77) 氯磺酸，滴加时温度不要超过 30℃，注意起泡沫，勿使物料溢出。加完氯磺酸后，于 30℃ 反应 2 h。反应中产生的氯化氢气体用稀 NaOH 溶液吸收。

反应结束后，将反应混合物缓慢倒入 150 mL 盛有 50 g 碎冰的烧杯中，并充分搅拌。然后，在搅拌下滴加质量分数 30% 的 NaOH 溶液中和至 pH 为 7 ~ 8.5。再用 100 mL 正丁醇分三次萃取，蒸出正丁醇后得到产物。

注意：硫酸化时，上述反应体系比较黏稠，产生的 HCl 气体使反应混合物中存在大量泡沫。控制好氯磺酸滴加速度，勿使物料溢出。

在下面的试验方法中，加入冰醋酸作反应溶剂。有利于降低体系黏度，使反应物均匀混合及传热，反应易于控制。

在通风橱中将 10 mL 冰醋酸放入干燥的反应瓶里，在冰浴中充分冷却，加入 3.5 mL (53 mmol) 氯磺酸，混合均匀。在 5 min 内，慢慢地将 8 g (43 mmol) 十二烷醇（以液体或细粉末状态，24℃ 时相对于水的密度为 0.831）加入到冷却的反应瓶中，搅拌 30 min 直至醇全部溶解。若醇未全部溶解，则将反应瓶从冰浴中取出，在室温下搅拌 10 min。

把反应物倒入盛有 30 g 碎冰的烧杯中，再加入 30 mL 正丁醇，搅拌均匀。搅拌下慢慢加入饱和碳酸钠水溶液至石蕊试纸呈碱性。然后，加入 10 g 固体无水碳酸钠，静置。分出上层正丁醇溶液，再向水相加入 20 mL 正丁醇，充分搅拌，分离正丁醇层。合并两次得到的正丁醇层，分出其中的水。把正丁醇蒸发，得到产品。

五、注意事项

氯磺酸和冰醋酸都具有较强的腐蚀性，如果粘在皮肤上要及时清洗。反应中要将氯化氢气体有效吸收，减少环境污染。

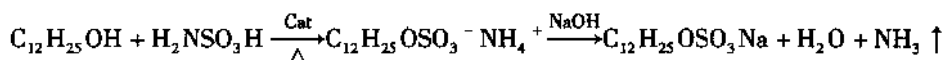
(二) 氨基磺酸法制备十二烷基硫酸钠

一、实验目的

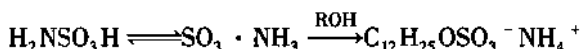
1. 了解十二烷基硫酸钠合成反应的原理及影响反应的因素。
2. 掌握氨基磺酸法制备十二烷基硫酸钠的方法和操作。

二、实验原理

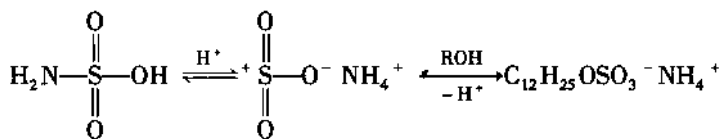
氨基磺酸法合成十二烷基硫酸钠的反应方程式如下：



反应中，氨基磺酸首先分解为三氧化硫与氨的络合物，或氨基磺酸重排生成反应活性中间体。此过程是控制反应速率的慢反应。然后，活性中间体与脂肪醇反应，生成目的化合物。可能的机理如下：



或



氨基磺酸与醇的反应速率较慢。实验发现尿素等含氮化合物有助于加速上述反应，无机酸对反应也有催化作用。为了提高产品得率，反应体系中加入尿素和无机酸等催化反应。反应温度对反应的影响十分明显，温度较低时，反应进行缓慢；而超过 110℃ 时，产品色泽较深，影响产品外观质量。当温度超过 120℃ 时，产品颜色呈黄褐色，还可引起分解和碳化。

三、实验仪器与试剂

1. 仪器

四口反应瓶 (125 mL)，温度计 (150℃)，恒温加热套。

2. 试剂

月桂醇，化学纯，氨基磺酸，尿素，浓硫酸，氢氧化钠。

四、实验步骤

在三口烧瓶中加入 18.6 g (100 mmol) 正十二醇、10.7 g (110 mmol) 氨基磺酸和 2.4 g (40 mmol) 尿素混合均匀，再滴加少量浓硫酸 (约 0.5% wt)。在 105 ~ 110℃ 下搅拌反应约 2 h，至 10% 的反应混合物在水溶液中溶解透明，即可认为反应完成。用 30% 的 NaOH 溶液处理，放尽氨气后，倒出即得到粗产品。产品的后处理可参照氯磺酸法操作。

(三) 十二烷基硫酸钠的提纯

一、实验目的

1. 了解十二烷基硫酸钠提纯的原理及重要性。

2. 掌握十二烷基硫酸钠重结晶、萃取、泡沫分离等提纯方法的操作。

二、实验原理

表面活性剂的溶液性质经常因表面活性剂中含有少量杂质而发生明显改变,尤其是具有表面活性的杂质会给测量结果带来明显偏差。例如,微量杂质会明显影响临界胶束浓度(CMC)处的溶液表面张力。通常表面活性剂在合成过程中不可避免地带来杂质,即使是符合化学试剂标准的表面活性剂,有时也不能满足表面化学研究的要求。因此,表面活性剂的提纯是使用表面活性剂开展基础研究时首先要完成的一项工作。许多胶体与界面化学及分析的工作者对此作了大量的研究。

SDS 作为阴离子型表面活性剂的典型代表经常用于各种研究工作,因此,有关该表面活性剂提纯的研究报道也比较多。SDS 中的主要杂质是未反应完的十二醇及中和时生成的硫酸钠等无机盐。如果合成 SDS 的原料十二醇中含有其他同系物脂肪醇(如工业氢化椰子油酸脂肪醇),这些不同链长的脂肪醇硫酸酯盐是很难分离的。

针对 SDS 中的杂质,目前的提纯方法主要有乙醚等有机溶剂萃取或抽提、泡沫分离和重结晶等。重结晶又分为水溶液中重结晶和醇(乙醇、丁醇等)溶液中重结晶。水溶液重结晶对无机盐去除比较有效;醇溶液重结晶对无机盐和十二醇去除都有效。但重结晶收率比较低。有机溶剂萃取和泡沫分离对去除十二醇比较有效。要想达到好的提纯效果,通常要联合使用两种,甚至更多的方法。这些方法繁简不一,并由于影响 SDS 表面张力及临界胶束浓度的因素较为复杂,加之 SDS 的提纯比较困难,故各研究者所得出的结果也不尽相同。

SDS 不溶于乙醚,但其主要杂质十二醇可溶。因此,先用乙醚溶解除去 SDS 颗粒表面上的十二醇,但包裹在颗粒内部的十二醇尚不能完全除去。SDS 的临界溶解温度(Krafft Point)为 30~40℃,在此温度以上,其溶解度急剧变大;低于此温度,其溶解度较低。而 Na_2SO_4 等无机盐杂质在室温下的溶解度很大,故降温后,亦不至析出,过滤时可随母液除去。SDS 和十二醇易溶于热的醇溶液,而 Na_2SO_4 等无机盐杂质不溶,热过滤可除去无机盐,冷却后 SDS 析出。SDS 溶液的泡沫中,十二醇的浓度远大于溶液内部,因此,可以通过不断将溶液中的泡沫分离出去使 SDS 得到提纯。

三、实验仪器与试剂

1. 仪器

索氏萃取器(250 mL),热过滤漏斗,温度计(100℃),加热器。

2. 试剂

乙醚,乙醇/丁醇,蒸馏水。

四、实验步骤

1. 水重结晶

将 10 g SDS 溶于 100 mL 蒸馏水中,加热,过滤除去不溶物。冷却滤液,结晶。滤去清液,得到的 SDS 晶体于 85℃ 真空(0.1 MPa)干燥。

2. 乙醇重结晶

将 3 g SDS 溶于 100 mL 乙醇中,加热回流,热过滤除去不溶物。冷却结晶,滤去清液,得到的 SDS 晶体于 60℃ 真空(0.1 MPa)干燥。

3. 乙醚抽提

将 10 g SDS 于索氏萃取器内, 用 200 mL 乙醚回流 8 h, 抽提后的产物于 40℃ 真空 (0.1 MPa) 干燥。

4. 泡沫分离

把 10 g SDS 用 50 mL 蒸馏水溶解在 500 mL 的具塞三角瓶中, 在 50℃ 水浴中保温 10 min, 热过滤除去不溶物。用力摇荡, 使泡沫充满三角瓶后放置 1 min, 将底部的溶液倾入另一瓶中, 重复上述操作 5 次。

在上述水溶液中加入 100 mL 正丁醇, 减压蒸馏, 当溶液由浊变清, 再由清变浊后停止蒸馏, 此时余液约为 30 mL, 蒸馏后的余液中加入 50 mL 正丁醇, 温热下过滤, 除去无机盐。将此溶液进一步冷却, 析出 SDS, 抽滤后得到的 SDS 晶体于 60℃ 真空 (0.1 MPa) 干燥。

五、产品测定

测定产品的熔点和 $\gamma - \lg C$ 曲线, 与文献比较。

六、注意事项

乙醚沸点较低 (34.6℃), 操作中要尽可能减少挥发; 要在通风良好的条件下实验, 避免引起燃烧、爆炸; 经长时间放置的乙醚要按规范处理后使用。

七、思考题

1. SDS 的临界溶解温度 (Krafft Point) 是如何产生的?
2. SDS 溶液的 $\gamma - \lg C$ 曲线在什么情况下会出现最小值?
3. 为什么将不同的提纯方法组合使用能够更好地纯化 SDS?
4. 为什么经长时间放置的乙醚要按规范处理后使用?
5. 水与正丁醇形成的最低共沸物的组成和沸点是多少?

参考文献

- [1] 强亮生, 王慎敏. 精细化工综合实验 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [2] 周春隆. 精细化工实验法 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1998.
- [3] 周艳, 黄宏志, 丁正学, 等. 十二烷基硫酸钠制备方法的探讨 [J]. 实验技术与管理, 2006, 23 (3): 41-43.
- [4] 陈敏, 崔庆飞. 氨基磺酸法合成十二烷基硫酸钠综合实验 [J]. 实验技术与管理, 2007, 24 (4): 35-37.
- [5] 张金花, 唐季安. 表面活性剂的提纯与鉴定 [J]. 化学通报, 1999, 4: 7-13.
- [6] 杨晓明, 郑庆康, 李瑞霞, 等. 十二烷基硫酸钠的提纯 [J]. 印染助剂, 2002, 19 (8): 45-47.
- [7] 方奕文, 王镜和, 郑子乔. 十二烷基硫酸钠的纯化 [J]. 表面活性剂工业, 1996, 3: 31-34.
- [8] 巩育军, 薛元英, 王升文. 泡沫分离法纯化十二烷基硫酸钠的研究 [J]. 化学世界, 2000, 41 (12): 625-627.
- [9] 赵国玺. 表面活性剂物理化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1984.

实验2 十二烷基二甲基苄基氯化铵

十二烷基二甲基苄基铵盐 (Dodecyl Dimethyl Benzyl Ammonium, DDBA) 的氯化物又称 1227 或洁尔灭、苯扎氯铵等, 其溴化物被称为新洁尔灭或苯扎溴铵等。1227 是一种季铵盐型阳离子表面活性剂和具有良好的表面活性和广谱、高效的杀菌灭藻能力, 能有效地控制水中菌藻繁殖和生长。该产品易溶于水, 并不受水硬度影响, 因此, 广泛应用于石化、电力、纺织等行业的循环冷却水系统中, 控制菌藻滋生, 对杀灭硫酸盐还原菌有特效。1227 作为纺织印染行业的杀菌防霉剂及柔软剂、抗静电剂、乳化剂、调理剂等, 也得到广泛应用。1227 毒性小, 无积累性毒性, 对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、痢疾菌、霉菌等经几分钟接触即可杀灭。可应用于医疗器械、伤口、公共餐具等的消毒杀菌。本品有轻微脱脂作用, 处理浓度范围内对人体无害, 但禁止直接消毒食品。本品的杀菌灭藻能力在有肥皂等阴离子表面活性剂存在时, 会受到很大的影响。

洁尔灭由 N, N-二甲基-十二烷基胺与苄基氯通过季铵化反应合成。新洁尔灭由 N, N-二甲基-苄基胺与 1-溴代十二烷通过季铵化反应合成。水处理剂十二烷基二甲基苄基氯化铵产品化工行业标准 (HG/T2230-2006) 的主要指标如表 1-1 所示。

表 1-1 水处理剂十二烷基二甲基苄基氯化铵的质量指标

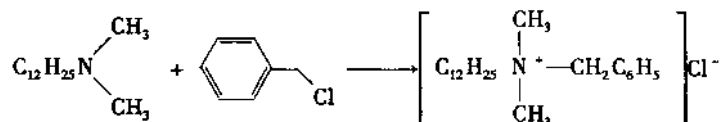
项 目	指 标		
外观	无色或微黄色透明液体	淡黄色透明液体	淡黄色蜡状固体
活性物含量 (% ≥)	44.0	80	88
胺盐含量 (% ≤)	2.0	2.0	2.0
pH 值 (1% 水溶液)	6.0~8.0 (原液)	6.0~8.0	6.0~8.0
注	常规产品	流动性好	流动性差

一、实验目的

1. 了解十二烷基二甲基苄基氯化铵合成反应的原理及影响反应的因素。
2. 掌握十二烷基二甲基苄基氯化铵合成的方法和操作。

二、实验原理

苄基氯是反应活性较高的氮烷基化试剂, 十二烷基二甲基苄基氯化铵由 N, N-二甲基-十二烷基胺与苄基氯通过季铵化反应合成, 反应方程式如下:



三、实验仪器与试剂

1. 仪器

三口反应瓶 (50 mL), 回流冷凝器, 温度计 (150℃), 电磁搅拌恒温加热套, 酸式滴定管。

2. 试剂

十二烷基二甲胺, 苄基氯, 乙醇, 蒸馏水, 标准盐酸溶液 (0.05 mol/L), 0.1% 溴酚蓝指示剂。

四、实验步骤

1. 合成

在安装温度计和回流冷凝器的三口反应瓶中加入 21.3 g (0.10 mol) 十二烷基二甲胺和 12.7 g (0.10 mol) 苄基氯。加热, 搅拌, 控制在 100 ~ 110℃, 反应约 2 h, 得到淡黄色黏稠液体, 冷却后为固体。

2. 胺转化率测定

用电子天平称取干燥的锥形瓶的质量, 然后用滴管移取适量样品, 称量, 记录。加入适量乙醇溶解样品, 然后滴加 2 ~ 3 滴 0.1% 溴酚蓝指示剂, 用标准盐酸溶液滴定溶液由蓝色至亮黄绿色, 即到终点。记录消耗盐酸的体积, 计算胺值。

胺值计算公式 $A = cV/m$

式中 A ——样品胺值 (mmol/g);

c ——盐酸浓度 (mol/L);

V ——消耗的盐酸体积 (mL);

m ——样品的质量 (g)。

反应混合物的初始胺值按测定的十二烷基二甲胺的胺值乘上实际胺投料克数再除以总投料克数计算。反应混合物的终止胺值按终止反应后的实际测定值。

$$\text{反应胺转化率 (\%)} = 100\% \times (A_{\text{初始}} - A_{\text{终止}}) / A_{\text{初始}}$$

五、产品测定

称量产品质量, 计算收率。测定产品 1% 水溶液的 pH 值。也可将产品稀释成 45% 等适当浓度的水溶液。

六、注意事项

实验前要根据十二烷基二甲胺的理论胺值、标准盐酸的浓度和滴定管的体积等估算初始胺值测定时的取样量。终止胺值测量的取样量还要估算转化率。胺值滴定如果两次平行性较好可以不测第三次。

十二烷基二甲胺对皮肤有刺激性, 如果粘在皮肤上, 应及时清洗。

七、思考题

1. 1227 为什么具有良好的杀菌性能?
2. 常用的阳离子表面活性剂还有哪些品种?
3. 季铵盐阳离子表面活性剂的活性物含量怎样测定?

参考文献

- [1] 郭祥峰, 贾丽华. 阳离子表面活性剂及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 崔淑玲, 赵立环. 季铵盐在纺织品加工中的应用 [J]. 印染助剂, 2006, 23 (4): 7-9.

- [3] 张昌辉, 谢瑜, 徐旋. 抗菌剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2007, 26 (9): 1237 - 1242.
- [4] 陈耀祖, 杜棣华. 有机微量定量分析 [M]. 北京: 科学出版社, 1978.

实验3 十二烷基二甲基甜菜碱

十二烷基二甲基甜菜碱 (Dodecyl Dimethyl Betaine) 简称 BS-12。它是具有代表性的两性离子表面活性剂, 能与各种类型的表面活性剂配伍。该产品在酸性及碱性条件下均具有优良的稳定性和配伍性。对皮肤刺激性低, 生物降解性好, 具有优良的去污杀菌性、柔软性、抗静电性、耐硬水性和防锈性。主要用于配制香波、泡沫浴、儿童清洁剂等; 也可用作纤维、织物柔软剂和抗静电剂、钙皂分散剂、杀菌消毒洗涤剂、橡胶工业的凝胶乳化剂、羊毛缩绒剂、灭火泡沫剂等, 亦是农药草甘膦的增效剂。

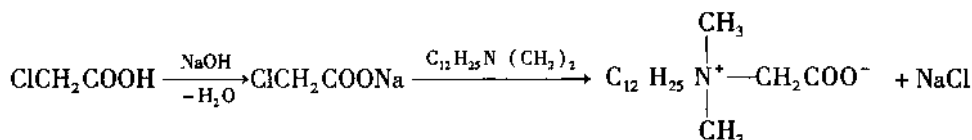
工业 BS-12 产品的烷基链长通常有一定的分布, 是活性物含量在 $30 \pm 2\%$ 的淡黄色透明中性水溶液, 含盐量小于 8%。原轻工部产品技术标准两性表面活性剂脂肪烷基二甲基甜菜碱 (QB/T 2344-1997)。

一、实验目的

1. 了解十二烷基二甲基甜菜碱合成反应的原理。
2. 掌握十二烷基二甲基甜菜碱合成的方法和操作。

二、实验原理

氯乙酸钠是反应活性较高的氮烷基化试剂, 由 N,N-二甲基-十二烷基胺与氯乙酸钠通过季铵化反应合成 N-羧甲基季铵盐的内盐。产品经重结晶可以获得无盐甜菜碱表面活性剂晶体。合成反应方程式如下:



三、实验仪器与试剂

1. 仪器

三口反应瓶 (50 mL), 回流冷凝器, 温度计 (150℃), 电磁搅拌恒温加热套。

2. 试剂

十二烷基二甲胺, 氯乙酸, 氢氧化钠, 乙醇, 浓盐酸。

四、实验步骤

在安装温度计和回流冷凝器的三口反应瓶中加入 10 mL 蒸馏水和 4.8 g (51 mmol) 氯乙酸, 搅拌溶解。然后缓慢滴加 30% 的氢氧化钠溶液, 保持溶液温度不超过 50℃, 至 pH 值为 6~7。向反应瓶内加入 10.7 g (50 mmol) 十二烷基二甲胺, 加热, 搅拌, 控制在 100~110℃, 反应约 5 h。适当降温 (约 70℃) 后, 加入 15 mL 乙醇, 回流至反应液透明。冷却后滴加浓盐酸至反应混合物出现混浊, 放置过夜, 得到晶体产品。过滤产品, 并用 10 mL 乙醇和水等体积混合物洗涤两次, 然后用乙醇-乙醚 (2:1) 的混合溶液重结晶。

得到精制产品。

称量产品质量，计算收率。测定产品熔点与文献比较。

五、注意事项

1. 用氢氧化钠溶液中和氯乙酸时，应搅拌均匀，温度不可过高，氢氧化钠不要过量，否则易导致氯乙酸水解。

2. 氯乙酸及十二烷基二甲胺对皮肤有刺激性，如果粘在皮肤上，应及时清洗。

六、思考题

1. 合成 BS-12 的反应完成后，在体系中加入浓盐酸，此时 BS-12 的分子结构式如何？

2. 两性离子表面活性剂为什么具有较好的可复配性？

参考文献

[1] 赵何为，朱承炎. 精细化工实验 [M]. 上海：华东化工学院出版社，1992.

[2] 方云. 两性表面活性剂 [M]. 北京：轻工业出版社，2001.

实验4 十二醇聚氧乙烯醚的合成

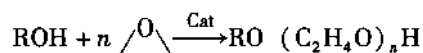
脂肪醇聚氧乙烯醚 (Aliphatic Alcohol Polyoxyethylene (n) Ether, AEO-n)，又名醇醚、脂肪醇乙氧基化物，俗称平平加 (Peregal)，是一类用途广泛的非离子表面活性剂。AEO 由含活泼氢的长链脂肪醇与环氧乙烷 (Ethylene Oxide, EO) 在催化剂存在下开环反应合成。AEO 类表面活性剂具有良好的耐硬水性及生物降解性。另外，通过在表面活性剂的分子中引入不同长度的聚氧乙烯亲水基，能使其具有灵活的 HLB 值可调性，从而获得良好的乳化、分散、润湿、去污等性能。因此，脂肪醇聚氧乙烯醚表面活性剂广泛应用于纺织、印染、纤维、造纸、皮革、涂料、选矿、石油开采、金属加工、化妆品及洗涤剂中，在表面活性剂总产量中占有较大的份额。

一、实验目的

1. 了解脂肪醇聚氧乙烯醚合成反应的原理。
2. 掌握脂肪醇聚氧乙烯醚合成的方法和操作。

二、实验原理

乙氧基化反应，即含活泼氢的有机化合物在催化剂作用下与环氧乙烷的逐级加成反应。反应方程式如下：

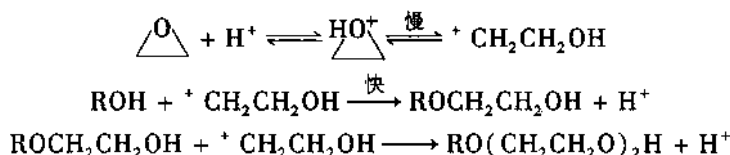


酸和碱都能催化乙氧基化反应，但酸催化与碱催化反应机理不同。一般酸催化反应较碱催化反应容易进行，反应温度低，且产物的相对分子质量分布窄，但副反应也较多。因此，一般只有在合成低环氧乙烷加成数的产品时，为了减少产品中的脂肪醇含量，或以反应活性较低的仲醇等为原料时，才使用酸性催化剂。

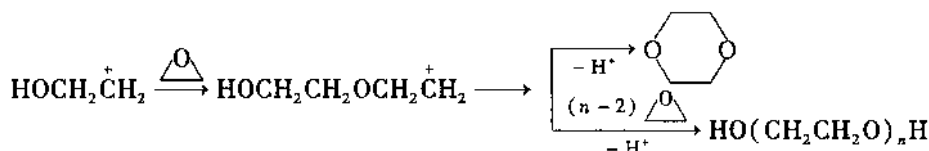
1. 酸催化机理

酸性催化剂还可分为质子酸和 Lewis 酸, 其基本原理是质子等缺电子物种与 EO 的氧原子结合, 所形成的不稳定的中间产物开环, 生成 β -羟乙基碳正离子等阳离子活性物种, 再与起始剂原料醇快速加成, 使聚氧乙烯链增长。酸催化开环为速控步骤, 原料醇快速转化为 EO 加成物, 因而可得窄分布产物。

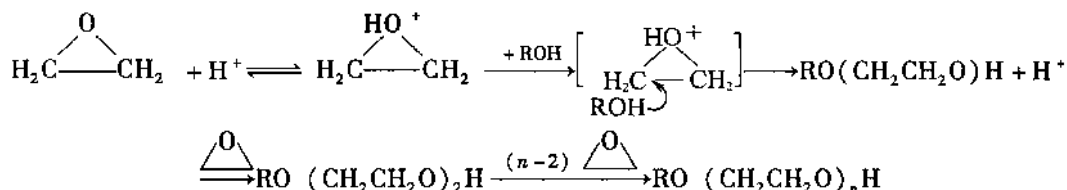
质子酸催化的 S_N1 机理:



副反应:

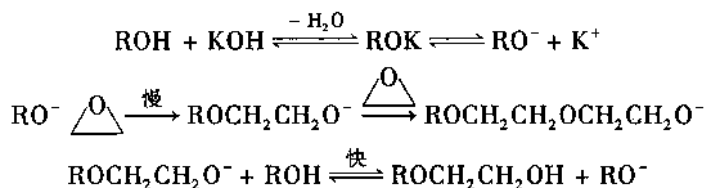


质子酸催化的 S_N2 机理:



2. 碱催化机理

强碱性催化剂是目前工业上广泛采用的传统乙氧基化催化剂, 如 NaOH, KOH, CH_3ONa 等。一般碱催化乙氧基化反应的机理为阴离子开环聚合。强碱性催化剂首先使起始剂解离出醇负离子, 醇负离子与 EO 通过 S_N2 亲核加成生成烷氧基乙醇负离子, 然后继续发生加成反应, 链增长。决定反应速率的步骤是 RO^- 进攻环氧上的碳原子的过程。



由于链引发反应速度低于链增长反应速度, 所以在所有的起始剂未转化为单加成物前, 聚氧乙烯醚链已开始增长, 导致产品相对分子质量分布较宽。

碱土金属复合氧化物催化脂肪醇乙氧基化反应, 首先也是脂肪醇解离为醇氧负离子, 然后再与环氧乙烷加成; 也有一些研究工作者认为脂肪醇不解离, 主要是环氧乙烷进攻金属复合氧化物、金属烷氧化物的缺电子活性中心, 再与脂肪醇形成聚醚。碱土金属碱性盐, 如醋酸钙、氢氧化钡、羧酸镁、烷氧基铝等, 其碱性较 KOH, NaOH 弱, 金属离子为 2 或 3 价。许多文献认为碱土金属催化脂肪醇乙氧基化有显著的窄分布效果。

三、实验仪器与试剂

1. 仪器