

科研开发

脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE的生产与应用

徐铭勋

(上海喜赫精细化工有限公司 上海201108)

摘要：脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE是一种低泡沫的非离子表面活性剂。本文探讨了FMEE的生产工艺与相关应用性能，包括耐硬水、净洗性能、低温流动性、生态环保等性质，也探索了在造纸、煤炭浮选、硬表面清洗、纺织印染等领域相关应用。

关键词：FMEE 除油 除蜡 造纸 工业清洗 印染

中图分类号：TQ423

文献标识码：A

文章编号：T1672-8114(2012)12-017-05

脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)是一种低泡沫的非离子表面活性剂，具有优异的净洗性能，特别是分散力出众，在净洗过程中能够有效的防止污垢的反沾污，适用于油脂和蜡质的清洗^[1]。本文介绍了该类产品的生产现状和化学性能，以及在工业清洗、日化、煤田选矿、农业、纺织印染等领域的应用研究。

1 FMEE生产路线^[2]

FMEE的生产工艺路线有三种。一种是脂肪酸首先与环氧乙烷加成乙氧基化得到脂肪酸聚氧乙烯醚，再与甲醇酯化得到；第二种工艺是甲醇首先乙氧基化得到甲基乙二醇聚醚，再与脂肪酸发生酯化反应得到。以上两种路线均为两步法，合成路线烦琐，工业化生产成本高，属于最早期的合成工艺，而且产品中有效物含量低，含有大量的副产物，如聚乙二醇、乙酸乙酯等；第三种工艺是脂肪酸甲酯直接与环氧乙烷在催化剂与高温的条件下进行加成，工艺路线短，成本低，使得该产品的大规模产业化生产成为现实。

1.1 生产FMEE使用的催化剂

采用脂肪酸甲酯直接乙氧基化物生产FMEE，最

大的难点就是脂肪酸甲酯由于分子中不存在活泼氢，不像脂肪醇很容易发生加成反应，无法用碱催化剂如NaOH，NaOCH₃完成乙氧基化反应，否则不仅反应速度慢，而且转化率也不超过30%。因此，如何选择更适合脂肪酸甲酯乙氧基化反应的催化剂成为该工艺的关键，关系着该产品能否实现低成本、规模化生产。

目前有效的脂肪酸甲酯乙氧基化的催化剂主要有两类：MgO/Al₂O₃双核金属氧化物催化剂以及Mg/Al/Co三元有机酸盐类催化剂。与氢氧化钠作为催化剂相比，这两种催化剂体系催化效率高，得到的脂肪酸甲酯乙氧基化物成品色泽浅、透明度高、流动性较好。

1.2 FMEE合成机理

本文介绍了以Mg/Al/Co三元复合物作为催化剂，以脂肪酸甲酯直接与环氧乙烷进行加成得到脂肪酸甲酯乙氧基化物，合成得到7~12molEO的FMEE。

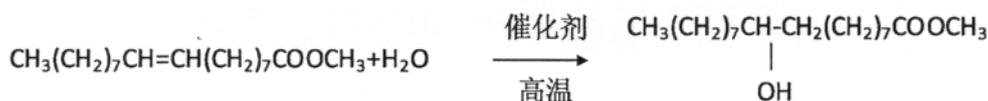
以脂肪酸甲酯为起始原料，为了提高脂肪酸甲酯的乙氧基化程度，首先引入部分羟基，在脂肪酸甲酯的羟基与酯基两个位置同时乙氧基化。合成路线如下：(见十八页)

1.3 FMEE生产工艺

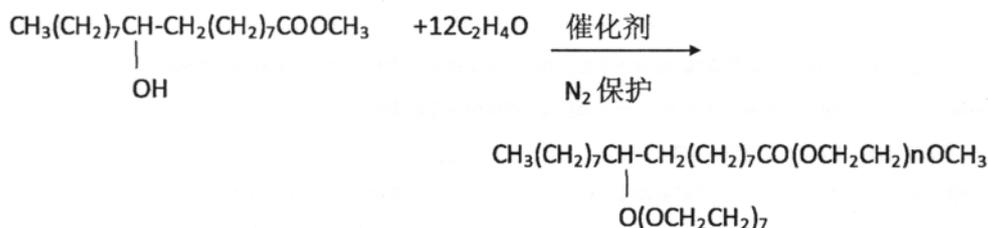
吸料过程：在一定真空度下将1840kg脂肪酸甲酯、165kg去离子水和55kg有机钼复合催化剂吸入11.7 m³的高压釜中。开搅拌，缓慢升温加热至140 (升温速率为3.5 /min)，升温结束，保持恒温，关掉搅拌

作者简介：徐铭勋(1975-)，男，本科，1997年毕业于清华大学环境学院，现任上海喜赫精细化工公司化学品质检部门经理，主要从事表面活性剂的检测与分析

反应 1:



反应 2:



反应 2 中, n=3-5

表1 表面张力与临界胶束浓度

	FMEE	AEO-7	AEO-9	TX-10	OP-10	LAS	SDS	AES
表面张力/mN/m	12.5	12.7	13.3	17.6	21.9	55	91	63
临界胶束浓度/10 ⁻⁴ mol/L	0.979	0.931	1.017	1.331	1.401	13.91	22.76	18.78

注: 表面张力采用接触式表面张力测试法, 待测物的测试溶液浓度为1 × 10⁻³mol/L

后用N₂置换反应釜内残余的空气, 为确保空气残余量为0, 二次N₂置换釜内空气。开搅拌, 吸入158kgMg/Al/Co三元催化剂, 通过计量泵缓慢加入5157kg环氧乙烷(环氧乙烷流速为28L/min)。

反应过程: 环氧乙烷加入后, 控制温度140 - 145 , 反应3h。升温至185 , 并补加约7kg的Mg/Al/Co催化剂, 继续反应2.5h。反应结束后老化至约120 , 再通冷却水冷却到80 , 同时吸入2600kg去离子水、150kg异丙醇, 搅拌10mins。

2 FMEE的化学性质

2.1 表面活性

表面活性剂的表面张力与其润湿性能或者净洗能力有很大联系。表面活性剂的洗涤作用是通过降低水洗工作液的表面张力, 使污垢结构中的亲油基(憎水基)平铺并吸附于水分子表面, 最终脱离被洗物体, 完成洗净的过程。由此可知, 只有具有较低表面张力的表面活性剂才能具有较强洗涤性能。FMEE的表面张力较小, 为12.5mN/m(溶液浓度1 × 10⁻³mol/L), 其临界胶束浓度为0.979 × 10⁻⁴mol/L, 属于低张力类表面活性剂, 因此FMEE具有较强的润湿、乳化和去污力^[3]。表1 为FMEE与几种常见表面活性剂的表面张力与临界

胶束浓度。

由表面张力与溶液浓度曲线图得出最低的浓度范围即为临界胶束浓度。

2.2 抗硬水性

水中的钙镁离子对任何一种表面活性剂均会有不良的影响。表面活性剂在硬水中的洗涤能力, 或者对钙镁离子的承受度, 也是考察表面活性剂净洗能力的重要指标。

钙镁离子对表面活性剂的性能影响机理, 目前较为认可的说法是钙镁离子与表面活性剂的亲水基发生范德华力结合, 生成表面活性剂的不解离Ca²⁺或Mg²⁺的盐类物质。这些钙盐或镁盐不仅会降低表面活性剂的有效活力, 也会提高表面活性剂的克拉夫点(Krafft point)。克拉夫点提高越多, 表面活性剂的净洗能力下降越大。可以用表面活性剂在钙镁离子溶液中的克拉夫点的数值变化 KP来表征表面活性剂的抗硬水能力, KP值越大抗硬水性越差^[4]。

表2 为FMEE与其他种类表面活性剂 KP值表。通过表2可知, FMEE在硬水中的克拉夫点变化较小, 耐硬水能力较好。

表 2 表面活性剂在硬水中的 KP

KP	FMEE	AEO	TX-10	AES	LAS
表面活性剂	12	12	15	》 48	》 71

注： KP = KP1 KP0, KP1为表面活性剂在软水中的克拉夫点, KP2为表面活性剂在500ppm硬水中测得克拉夫点。

2.3 分散力

表面活性剂的分散力是影响净洗性能的重要指标。一方面表面活性剂与水中的钙、硅离子形成钙垢、硅垢等, 会附着于被洗物体和设备的表面, 不仅影响洗涤效果, 而且影响洗涤设备的使用寿命。另一方面, 在洗涤过程中, 清洗下来的油脂污垢等也会反沾污于被洗物体的表面, 形成二次沾污, 影响洗涤效果^[5]。

表面活性剂的分散性能越好, 越能有效阻止各种杂质的反沾污, 在降低表面活性剂用量同时, 提高净洗效率。

表面活性剂的分散力取决于自身的结构。分子量, 分子式中具有支链结构的往往分散性能较好^[6], FMEE分子结构中具有18个碳的长分子碳链, 同时具有两个乙氧基团, 分子结构比AEO、TX等非离子产品更复杂, 分子量更大, 因此相对也具有更佳分散性能。

2.4 生物降解性以及对人体安全

FMEE的主体碳链具有酯基结构, 酯基结构相对不稳定, 末端更容易被氧化, 并在 碳位置发生断裂, 分解转化为微生物代谢产物, 最终降解为二氧化碳与水, 生物降解率可达99%以上^[7]。

注: COD值为20ml FMEE的0.125mol/L溶液所测数据。BOD值采用20 五天培养法的实验条件。生物降解速率与半衰期采用衰减法测定, 测试温度25 。

FMEE对环境没有危害, 对人体的刺激较小, FMEE的LD50为2700~5000mg/kg (白鼠急性口服), 完全符合人体的安全要求指标, 对人体皮肤和眼睛的刺激性较小^[8]。

2.5 FMEE的流动性

FMEE同其他非离子表面活性剂一样, 也具有凝胶化倾向, 当活性物含量45%~50%、75%~95%之间, 往往呈现胶凝区域。FMEE在凝胶状态以外的浓度范围内, 即使在较低温度条件下仍具有流动性, 低温条件下取料方便。FMEE也具有冷水可溶性, 冷水化料时间短。

3 应用现状

FMEE的乙氧基化结构存在于其分子链两个不同位置, 分别是由羟基和酯基同时乙氧基化获得, 同时具有酯 - 醚和醇 - 醚结构, 从而其净洗性能更加出众, 被广泛地应用于洗涤剂、煤矿浮选、油田驱油、农药、印染及生物化学等领域^[9]。

3.1 日化领域

脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE具有类似油脂和蜡质结构, 具有较强的除油脱脂能力, 防止二次沾污能力明显好于其他类型表面活性剂, 具有洗涤能力出众、泡沫低、易于漂洗等特点, 适用于日化洗涤剂的生产, 特别是液体洗衣剂产品。为了追求中性pH值条件下的洗涤效果, 使用去污力较强的FMEE替代传统的阴离子型表面活性剂提高洗涤力^[10]。

3.1.1 餐具洗涤剂

餐具洗涤剂中是以LAS/AEO 或AES为主体成分, 配以食盐等增稠剂, 产品多以10%左右的含固量出售, 为了降低成本, LAS或AES比例较高。

餐具洗涤剂主要针对的洗涤对象为食用油、色拉油等油脂, 因此要求其原料有很好的除油脱脂性能。阴离子原料LAS与AES虽能降低产品成本, 但是去油和脱脂不尽如人意。配方中通过复配FMEE, 可以改善产

表3 FMEE的毒理性指标

数据指标	COD值/mg/L	BOD值/mg/L	生物降解速率常数/d-1	半衰期/d
FMEE	208	77	0.58	21.3

品的去油污的能力,提高餐具洗涤剂的清洗效果^[11]。

3.1.2 洗衣液

洗衣液是洗衣粉的升级和替代品。20世纪90年代早在九十年代,洗衣液在欧美以及日本开始取代洗衣粉。洗衣液在中国经历了曲折的认可过程后,正慢慢地被中国消费者接受,目前已经广泛出现在了超市的销售柜台。

洗衣液由于配方里面少了碱性助洗剂和无机盐类助洗剂,使得洗衣液的净洗能力大打折扣。为了使洗衣液获得近似洗衣粉的净洗效果,在表面活性剂的选择上,多选择净洗力和去污力更高的产品作为配方主体成分。

脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE具有极佳的去污与分散净洗功能,净洗性能优于LAS与AEO等。在洗衣液中代替其他表面活性剂可以提高洗衣液的去污力^[12]。

3.2 硬表面清洗

硬表面清洗主要包括钢材脱脂与除油、地板清洗以及玻璃品清洗等,对化学品的乳化能力要求较高,因此该领域会大量使用含有APEO的酚类聚氧乙烯醚类表面活性剂,如NP与OP系列。随着环保的要求,也会使用脂肪醇醚AEO系列。AEO系列价格相对便宜,但对于重油污特别是蜡质的去除效果非常不理想。脂肪酸甲酯乙氧基化物有类似于石蜡的酯基结构,对蜡质去除效果较好,与其他非离子表面活性剂的复配使用,弥补其他非离子产品除蜡与分散效果差缺陷,从而提高整个产品的除蜡清洗效果^[13]。

3.3 农业领域

脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE具有良好的分散性,对高浓度电解质不敏感,与聚氧乙烯型非离子表面活性剂不同的是耐电解质、泡沫较低,因此适合农业应用。FMEE作为农药乳化和分散剂具有可生物降解、不污染农作物和土地以及吸湿性好等特点,适宜作农药乳化剂,并可调整土壤湿度,对草甘膦、毒死蜱和农用灭菌剂均有显著的增效作用^[14]。

3.4 在石油工业中的应用

脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE具有降低水活度、改变大页岩孔隙流体的流动状态作用,加入到钻井液以后,体系具备了部分油基钻井液的特点,如润滑性好、抑制能力强、抗二次沉积能力强,并有良好的储层保护作用等特点。脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE能与其他水溶性聚合物相互作用而达到最佳降滤失效果,拓宽天然聚合物钻井液使用的温度限定范围^[15]。

3.5 在煤矿浮选中的应用

煤田的细粒煤分选主要捕捉剂浮选,目前常用捕捉剂为柴油或煤油,应用机理为捕捉剂在煤炭表面形成疏水膜层,使细粒煤易于随泡沫脱离煤块并予以收集。为了提高捕捉剂的效率,减少其使用量,一般在浮选过程中添加表面活性剂改善捕捉剂和起泡剂效果。这类表面活性剂要求有较好的煤油或轻柴油的乳化能力和较好的分散力,FMEE同时具有以上两个特点,适用于浮选促进剂或与煤油等配制混合浮选药剂^[16]。

3.6 在纺织印染中的应用

纺织印染行业中也会用到净洗功能的表面活性剂。相对于硬表面清洗,纺织品的清洗很注重化学品的环保与安全性。另外,纺织品表面的油、蜡等杂质,相比钢材、地板等。相对较少,并且容易清洗。所以,对纺织品的清洗不像硬表面清洗要求那么高的乳化力,而是要求具有更全面的性能,像乳化、分散、低泡、渗透、使用方便等诸多性能的均衡体现。

脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE可用于涤纶、氨纶等化纤织物的除油,针织棉布溢流精练等清洗工艺,具有低泡沫、除油彻底、毛效高等优势。^[17]

4. 结论

与AEO系列的醇类聚氧乙烯醚相比,FMEE具有低泡沫、优秀的分散净洗以及良好的低温流动性,使用更加方便,除油脱脂能力优于AEO系列,适合用于工业清洗、日用化学品、油田驱油、煤炭浮选以及纺织印染等领域。

参考文献

- [1] 蒋庆哲,刘云天,孙寿博.各种表面活性剂设计加工生产工艺技术汇编[M].中国石化出版社,2010,05:230-232.
- [2] K.Soder. Production and Application of FMEE and FMES: Introduction of pemex-chemicals[J]. Word Organic Chemistry, 2007, 8(2): 187-191.
- [3] 张晋,杨亮,张毅,王春磊.液体表面张力产生机理及方向分析[J].石油和化工标准与质量,2012,(05):73-74.
- [4] Latifa Fekarcha, Amel Tazerouti. Surface Activities, Foam Properties, HLB, and Krafft Point of Some n-Alkanesulfonates (C14 - C18) with Different Isomeric Distributions [J]. Surfactants and Detergents. 2012 15 (04): 419-431.
- [5] J. K. Weil, F. D. Smith, W. M. Linfield. Soap-based detergent formulations: II. Oxyethylated fatty amides as lime soap dispersing agents[J]. The American Oil Chemists' Society. 1972 49 (06): 383-386.

- [6] Ki Hong Kim and Won Ho Jo. Polythiophene-graft-PMMA as a dispersing agent for multi-walled carbon nanotubes in organic solvent [J]. Macromolecular Research. 2008 16 (08) :749-752.
- [7] Semple K T, Cain R B. Biodegradation of phenols by the alga Ochromonas danica[J]. Applied and Environmental Microbiology.1996 62 (4) :1265-1273
- [8] Oubama D, Smart N, Aol David. Largescale application of membrane bioreactor technology for the treatment and reuse of FMEE [J]. Biochemistry and Environment, 2012, 11 :21-27
- [9] 刘贺. 浅谈非离子表面活性剂的特点与应用[J]. 皮革与化工, 2012, (03) : 20-26.
- [10] 赵海霞. 日化产品的绿色、环保与安全[J]. 中国洗涤用品工业.2011 (06) : 82-84.
- [11] 李兰盈,魏斌. 浓缩型餐具洗涤剂的调制[J].中国洗涤用品工业.2011 (06) : 53-54.
- [12] 蔡小芳. 我国洗衣液配方技术现状与发展趋势[J].日用化学科学.2011 (11) : 1-3.
- [13] 张建军,蔡晓君,刘湘晨. 表面活性剂在石油化工设备清洗中的应用[J].化学工业与工程技术.2010 (06) : 54-57.
- [14] 冯建国,路福绥,李伟,王秀秀.表面活性剂在农药水悬浮剂中的应用[J].中国农药.2009 (03) : 38-43.
- [15] 李干佐,徐军.表面活性剂在油田中的应用及其作用原理[J].精细石油化工进展.2004 (02):1-5.
- [16] 李宁,王海成,李建忠.驱油用表面活性剂研究现状与发展趋势[J].广东化工.2012 (02):98-99.
- [17] 刘旭峰.表面活性剂在纺织工业中的应用[J]. 日用化学工业. 2006 (02) :99-102.

Production and application of Nonionic surfactant-Fatty Methyl Ester Ethoxys

Xu Mingxun

(Xihe Shanghai Chemicals co.Ltd. Shanghai 201108 China)

Abstract : Fatty acid methyl ester ethoxyes (FMEE) is a low foam non-ionic surfactant, this paper discusses the FMEE 's production and related application performance, including resistance to hard water, cleaning property, low-temperature fluidity, ecological environmental protection and other properties. On the other hand ,Paper-making, floatation, hard surface cleaning, textile dyeing and finishing, and other fields related applications were also explored in this paper.

Key words : FMEE; oil - removing; wax - removing; paper - making; industrial cleaning; dyeing and finishing

美开发光生物法乙烯路线

美国能源部国家可再生能源实验室(NREL)日前宣布,该实验室开发了一种新的光生物过程:培养特定的细菌以二氧化碳为食物,持续生产乙烯气体。经实验室验证,应用该过程乙烯生产速率已经达到171毫克/升·天,高于生产乙醇、丁醇或其他藻类生物燃料的微生物光合成的生产速率。

目前,工业乙烯由化石燃料来生产,并且这是化学工业最大的二氧化碳排放过程。应用石油长链烃类的蒸汽裂解法,每生产1吨乙烯会产生1.5~3吨二氧化碳。相比之下,NREL开发的新方法使用二氧化碳生产乙烯,每生产1吨乙烯可减排6吨的二氧化碳。