

脂肪酸甲酯乙氧基化物及其 磺酸盐的生产与应用探讨

徐铭勋

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201108)

摘要: 探索和研究新型的表面活性剂一直是人们感兴趣的课题, 本文探讨了一种高效的表面活性剂——脂肪酸甲酯乙氧基化物 (FMEE) 及其磺酸盐衍生物 (FMES) 的生产工艺与相关应用性能, 包括渗透性、耐碱性、低温流动性等性质, 也探索了其在造纸、煤炭浮选、硬表面清洗、纺织印染等领域的相关应用。

关键词: 脂肪酸甲酯乙氧基化物; 脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐; 造纸; 浮选; 工业清洗; 印染

Production and application of fatty methyl ester's derivatives

XU Ming - xun

(Xihe Shanghai Chemicals Co., Ltd., Shanghai 201108, China)

Abstract: Study of new type surfactant is always an interest in recent years, this paper focuses on a new kind of surfactants——fatty acid methyl ester ethoxylates (FMEE) and its derivatives sulfonate (FMES), its production process and related application performance, including permeability, alkali resistance, low temperature flow property were expounded. On the other hand, papermaking, floatation, hard surface cleaning, textile dyeing and finishing, and other fields related applications were also explored in this paper.

Key words: FMEE; FMES; papermaking; floatation; industrial cleaning; dyeing and finishing

脂肪酸甲酯乙氧基化物 (FMEE) 的各种净洗性能优异, 特别是分散力出众, 是一种性能优异的除油与除蜡净洗剂。将非离子的脂肪酸甲酯乙氧基化物磺化便得到其阴离子的磺酸盐 (FMES), 并可获得更优秀的耐碱、耐电解质等特点^[1]。本文主要就该类产品的生产现状及其在工业清洗、日化、煤炭浮选、农业、纺织等领域的应用进行详细的探讨。

1 FMEE 生产路线^[2]

FMEE 的生产工艺路线有 3 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, 合成路线繁琐, 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, 有大量的副产物, 如聚乙二醇、乙酸乙酯等。最后一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透明度高、流动性较好。

收稿日期: 2012-06-15

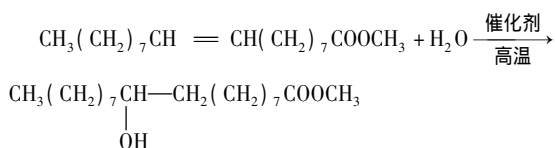
作者简介: 徐铭勋 (1975-), 男, 毕业于清华大学环境学院, 现任喜赫精细化工上海公司化学品质检部门经理。

1.2 FMEE 合成机理

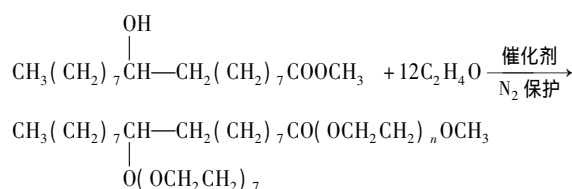
本文介绍了以 Mg/Al/Co 三元复合物作为催化剂, 以脂肪酸甲酯直接与环氧乙烷进行加成得到脂肪酸甲酯乙氧基化物, 合成得到 7 ~ 12mol EO 的 FMEE。

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:

反应 1:



反应 2:



反应 2 中, $n = 3 \sim 5$

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 11.7m³ 的高压釜中。开搅拌, 缓慢加热升温至 140℃ (升温速率为 3.5℃/min), 升温结束, 保持恒温, 关掉搅拌后用 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 158kg Mg/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

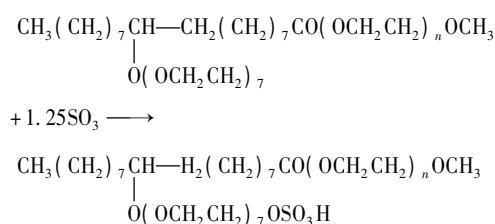
化至约 120℃, 再通冷却水冷却到 80℃, 同时吸入 2600kg 去离子水、150kg 异丙醇, 搅拌 10min。

1.4 FMEE 磺化衍生物 FMES 的生产

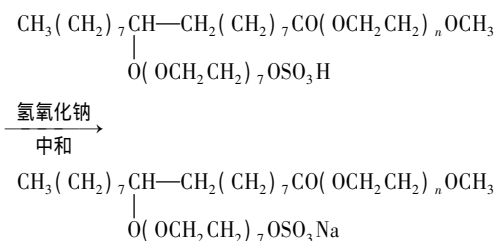
FMEE 磺化器是由双膜波浪式反应器和全混型反应器串联组成。原料从多管波浪降膜式反应器头部开始反应, 持续流至液膜底。经 SO₃ 产生器制得的 SO₃ 气体, 则从磺化器底部进入, 在波浪式液膜表面完成 FMEE 的磺化, 反应的气液混合物至反应器底部分离, 磺化后的 FMEE 进入中和罐, 最终经氢氧化钠中和为 FMES, 废气则进入尾气吸收装置。

$n(\text{FMEE}) : n(\text{SO}_3)$ 控制在 1.0 : 1.25, 一般根据反应底物 FMEE 游离脂肪酸甲酯含量在 0.5% ~ 1% 之间进行微调, 最终应保证完成完全转化 SO₃ 的用量最少。而反应式如下:

反应 1: 磺化反应



反应 2: 中和反应



2 FMEE 与 FMES 的性能

2.1 FMEE 与 FMES 的物理性能与外观

FMEE 与 FMES 的物理性能与外观见表 1。

表 1 FMEE 与 FMES 物理性能与外观

	FMEE	FMES
CAS No	65218-33-7	71338-19-24
分子式	C ₁₈ H ₃₆ CO(OCH ₂ CH ₂) _x OCH ₃	C ₁₈ H ₃₆ CHSO ₃ Na(OCH ₂ CH ₂) _x
分子量	400 ~ 1000	800 ~ 1500
外观	淡黄色液体	黄色液体
pH 值	5 ~ 7	5 ~ 7
HLB 值	15.3	12.1
密度/(g/cm ³)	1.02	1.08

2.2 性能测试

耐碱性能测试: 按照 GB 5556—2003 表面活性剂耐碱测试标准测试, 配制不同浓度梯度的片碱溶液, 在不同的片碱浓度下观察表面活性剂的状态与稳定性。

渗透性能测试: 待测试样品 5g/L, 室温条件, 记录标准帆布片沉降时间。

低温流动性测试: 将待测样品放入家用冰箱。调至零下不同的温度, 待测表面活性剂冷冻 24h, 观察流动性。

泡沫测试: 按照 GB/T 7462 - 94 Ross - Miles 进行测试, 配制 5g/L 待测表面活性剂的溶液, 鼓泡 180s, 并静置 3min, 比较记录泡沫高度。上述测试结果见表 2。

表 2 性能测试结果

名称	耐碱 / (g/L)	倾点 / °C	渗透力 / s	泡沫 / cm
FMEE	26	-2	33	2
FMES	110	-5	128	3

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、煤炭浮选、油田驱油、农药、印染及生物化学等领域。FMES 是乙氧基团磺化后产品, 磺化只发生在由羟基引入的乙氧基, 磺化后的 FMES 仍然保留了酯基引入的乙氧基团, 同时具有非离子的特性, 提高了阴离子产品的净洗性能。FMES 可直接应用于耐酸碱、耐高温等苛刻条件下的清洗等领域^[3]。

3.1 日化领域

脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺化盐的防止二次沾污能力明显好于其他类型表面活性剂, 洗涤能力出众, 泡沫低, 易于漂洗, 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, 可使用去污力较强的 FMES 替代传统的阴离子型表面活性剂提高洗涤力。

3.1.1 餐具洗涤剂

餐具洗涤剂中是以直链烷基苯磺酸盐 (LAS) / 聚氧乙烯月桂醇醚 (AEO) 或烷基乙氧基硫酸酯 (AES) 为主体成分, 配以增稠剂, 产品多以 20% 左右的含固量出售, 为了降低成本, LAS

或 AES 比例较高。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人意。无论是非离子的 FMEE 或阴离子的 FMES 均具有很好的除油脱脂能力, 可提高餐具洗涤剂的清洗效果^[4]。

3.1.2 洗衣液

洗衣液是洗衣粉的升级和替代品, 早在 20 世纪 90 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, 目前已被广泛使用。

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磺酸盐 (FMES) 在阴离子表面活性剂中, 具有最佳的去污与分散净洗功能, 净洗性能优于 LAS 与仲烷基磺酸盐 (SAS)。在洗衣液中代替其他阴离子表面活性剂可以提高洗衣液的去污力^[5]。

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烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO) 的酚类聚氧乙烯醚类表面活性剂, 如 NP 与 OP 系列。随着环保要求的日益严格, 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的缺陷, 从而提高整个产品的清洗效果^[6]。

3.3 农业领域

脂肪酸甲酯乙氧基化物具有良好的分散性, 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^[7]。

3.4 石油工业

脂肪酸甲酯乙氧基化物具有降低水活度、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^[8]。

3.5 煤炭浮选

煤田的细粒煤分选主要采用捕捉剂浮选, 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^[9]。

3.6 纺织印染

纺织印染行业中也会用到具有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。另一方面, 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与其磺酸盐均可用于纺织品清洗, 用以提高毛效、去除纤维蜡质等净洗指标。脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐特别适用于织物表面浆料的去除, 无论是对淀粉浆还是化学浆料, 都有极佳的退浆率, 并能获得较高的毛效。FMEE 则适用于针

织面料的间歇式净洗以及化纤织物的净洗^[10]。

4 结论

FMEE 具有低泡沫、优秀的分散净洗以及良好的低温流动性, 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; 其磺酸盐 (FMES) 是目前阴离子类产品中净洗力最高的产品, 可完全替代其他阴离子产品提高净洗效果。

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]. 北京: 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] 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.
- [4] 马红梅, 朱志良. 表面活性剂在化学清洗中的应用及研究进展[J]. 清洗世界 2005(04): 22-26.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 冯建国, 路福绥, 李伟, 等. 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.

松原宣布完成德国格赖茨工厂一站式系统产能扩张项目

2012年10月9日, 松原产业株式会社宣布公司位于德国格赖茨县 (Greiz) 的一站式系统 (OPS) 生产工厂的产能扩张项目已如期完成。目前松原 Songnox® OPS 产品产能已由此前的 7000t/a 翻倍至 14000t/a。格赖茨 OPS 工厂自 2006 年起开始生产无尘聚合物添加剂产品, 产能逐年扩张。松原 Songnox® OPS 一站式系统产品将数种添加剂整合成无尘颗粒, 具有产品一致性及构成物可鉴定性等众多优势。

松原集团首席运营管兼执行委员会成员 Maurizio Butti 表示 “近年来, 随着越来越多的复合物和聚合物生产者开始寻找更增值、更高效的生产技术, OPS 产品的市场需求增长迅猛。此次产能扩张将进一步巩固松原作为欧洲领先的 OPS 生产商的地位, 并确保我们的产能足以满足日益增长的市场需求。”

OPS 产品业务管理副总裁 Doug Excell 补充道 “格赖茨工厂产能扩张是 OPS 项目的重要组成部分, 此次产能扩张的顺利完成, 将使松原 OPS 全球市场地位得到进一步加强。我们将继续发挥先进技术优势, 为更多全球客户服务。”

(高奕兰)