

# 脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产技术与应用

徐铭勋

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘 要: 讨论了一种新型的表面活性剂——脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产与应用性能, 包括渗透性、耐碱性、低温流动性等性质, 及其在造纸、硬表面清洗、纺织印染等领域的相关应用。

关键词: 表面活性剂; 制备; 性质; 应用

文章编号: 1673-9647 (2012) 7-0030-03

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

脂肪酸甲酯乙氧基化物 (FMEE) 是一种具有二次封端的酯-醚型非离子表面活性剂, 各种净洗性能优异, 特别是分散力出众, 是一种性能优异的净洗剂。

FMEE 的生产工艺路线有 3 种。一种是脂肪酸首先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, 工艺繁琐, 生产成本低, 属于最早期的生产工艺, 而且产品中有效物含量低, 含有大量的副产物聚乙二醇与聚乙二酯; 最后一种工艺是脂肪酸甲酯直接与环氧乙烷进行加成, 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。本文仅讨论脂肪酸甲酯直接与环氧乙烷加成工艺。

## 1 脂肪酸甲酯乙氧基化催化剂

采用脂肪酸甲酯直接乙氧基化物生产 FMEE, 最大的困难就是脂肪酸甲酯由于分子中不存在活泼氢, 无法用碱催化剂, 如 NaOH、NaOCH 完成乙氧基化反应, 否则不仅反应速度慢, 而且副产物含量高, 转化率仅有不到 30%。因此, 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催化剂主要有两类: MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 双核金属氧化物催化剂以及 Ca/Al 双有机酸盐类催化剂。这两种催化剂体系能完成脂肪酸甲酯乙氧基化时, 同样具有乙氧基分布窄、产品性能优秀等优点。

## 2 乙氧基化反应器

无论是脂肪醇还是脂肪酸甲酯, 目前乙氧基

化反应器有 3 种类型, 分别为搅拌釜类型、外循环喷雾式反应器 (意大利 PRESS) 和外循环双流喷射式反应器 (瑞士 BUSH)。搅拌釜反应器与后两者相比, 温度反应迟缓, 生产的 FMEE 的 EO 分布一般较宽, 产品色泽偏深, 脂肪酸甲酯残余量较大。PRESS 工艺及 BUSH 属于连续生产工艺, 工艺传质、传热效果较好, 尤其是 BUSH 反应器, EO 以超分散气相存在, 并且始终处于更新状态, 反应效果及产品的纯度均优于其他两种反应器。PRESS 工艺对于非均相催化剂的要求较高, 尤其是催化剂的粒径不能过大, 否则反应过程中容易团聚。另外, 从生产工艺方面分析, BUSH 外循环喷射式反应器最适宜于两相金属催化剂催化乙氧基化反应<sup>[1]</sup>。

## 3 FMEE 磺化衍生物 FMES 的生产

FMEE 与 SO<sub>3</sub> 摩尔比控制在 1.3:1, 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, 最终应保证使用完全转化最少量的 SO<sub>3</sub>。原料由上及下, 从磺化器头部开始反应, 缓慢流至液相反应器部, 磺化器底部保持均衡浓度的酸性物料, 温度控制在约 120 °C, 反应 6 h, 最终得到质量分数为 70% 的脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐 (FMES)<sup>[2]</sup>。

## 4 理化性质与应用性能

FMEE 与 FMES 的理化性能见表 1, 应用性能见表 2。

收稿日期: 2012-05-10

作者简介: 徐铭勋 (1975-), 男, 四川省人, 主要从事表面活性剂的检测与应用分析。

表 1 FMEE 和 FMES 理化性能

项目	FMEE	FMES
CAS 号码	65218-33-7	71338-19-24
分子式	$C_{18}H_{36}CO(OCH_2CH_2)_7$ $OCH_3$	$C_{18}H_{36}CHSO_3Na$ $(OCH_2CH_2)_7$
相对分子质量	499.5	676
外观	淡黄色液体	黄色液体
pH	5~7	5~7
HLB	15.3	12.1
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.02	1.08
倾点/°C	-1	-5

表 2 FMEE、FMES 与其他几种表面活性剂应用性能对比

名称	耐碱/(g·L <sup>-1</sup> )	倾点/°C	渗透力/s	泡沫高度/cm
FMEE	15	-2	22	3
AEO-9	15	16	18	5
OP-10	15	22	41	5
FMES	110	-5	30	4
LAS	35	-8	4	9
AES	130	3	56	8
SAS-60	20	18	3	9

## 5 应用现状与进展

FMEE 及 FMES 作为新一代表面活性剂，其应用性能优异是世界公认的。由于其高效的净洗性能，安全无毒的生物降解性能，被广泛地应用于洗涤剂、化妆品、农药、印染、涂料及生物化学等领域。目前，全世界 FMEE 及其衍生物年消耗量在 40 万 t 左右，主要用于日用洗涤剂、化妆品、公共卫生、工业清洗和纺织印染等<sup>[3]</sup>。

### 5.1 日化领域

目前，FMEE 和 FMES 广泛用于洗涤剂、化妆品等日化工业，特别是液体洗衣剂产品。为了追求中性洗涤效果，会大量使用去污力较强的 FMES 替代传统的阴离子型表面活性剂。

#### 5.1.1 餐具洗涤剂

传统餐具洗涤剂是以 LAS/AEO 或 AES 为主成分。该配方泡沫高，不易漂洗。原料 LAS 与 AES 虽能降低产品成本，但是去污力和脱脂不尽人意。FMEE/FMES/AEO-9 三元混合物则表现优异的协同效应，泡沫高度指标优于单一组分，抗硬水性好，对皮肤温和，用后手感舒适，易漂洗不留痕迹<sup>[4]</sup>。

#### 5.1.2 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。在我国，洗衣液正慢慢地被我国消费者认可。洗衣液由于配方方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。

FMES 与其他阴离子表面活性剂相比，具有极佳的去污与分散净洗功能，净洗性能优于 LAS 与 SAS。在洗衣液中代替其它阴离子表面活性剂，可以提高洗衣液的去污力。

### 5.2 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、除油能力要求较高，因此该领域会大量使用烷基酚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。烷基酚醚和脂肪醇醚系列，乳化性能出众，除油效果较好，但对于蜡质的去除效果不理想。脂肪酸甲酯类产品对蜡质去除效果较好，与其它非离子表面活性剂的复配使用，弥补了其它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<sup>[5]</sup>。

### 5.3 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其耐电解质、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。

### 5.4 在石油工业中的应用

FMEE 具有降低水活度、改变大页岩孔隙流体的流动性作用。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，并具有良好的储层保护作用等特点。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<sup>[6]</sup>。

### 5.5 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。另一方面，纺织品表面

的油、蜡等杂质相对于钢材、地板等较少，并且容易清洗。所以，对纺织品的清洗不需要象硬表面清洗剂要求那么高的乳化能力，但是渗透性能仍然是有要求的。

FMEE 与 FMES 均可用于纺织品清洗，用以提高净洗指标。FMES 特别适用于织物表面浆料的去除，无论是淀粉浆还是化学浆料，都有极佳的退浆率。FMEE 则适用于针织面料的间歇式净洗，以及化纤织物的净洗<sup>[7]</sup>。

## 6 结论

FMEE 具有低泡沫以及优秀的分散净洗能力，广泛地应用于工业清洗、日用化学品、纺织印染等领域，综合性能优于 AEO，可完全替代脂肪醇醚类表面活性剂。其磺酸盐 FMES 除渗透性能外，其它各项净洗性能均优于其它阴离子表面活性剂。

## 参考文献：

- [1] 刘旭强, 张开伟, 徐明明. 几种表面活性剂生产工艺介绍[J]. 化工学报, 2006, 10 (2): 230—232.
- [2] 荀云天, 张蓝薇. 脂肪酸甲酯乙氧基化物的性质与应用[J]. 大连理工大学学报, 2008, 30 (1): 28—31.
- [3] 孙训伟, 王俊然. 表面活性剂在工业清洗中的应用[J]. 表面活性剂学报, 2009, 23 (6): 774—788.
- [4] 张小倩, 徐玉才, 刘诗曼. 几种阴离子表面活性剂的初步研究[J]. 山西环境科学, 2008, 20 (3): 16—18.
- [5] GUO Yijun, CHEN Yucheng. Mercury Vertical Transference in Soil-water System [J]. Pedosphere, 1998, 8 (2): 187—191.
- [6] 马成斌. 螯合剂对工业清洗的增效作用[J]. 化工清洗学报, 2009, 24 (4): 340—346.
- [7] 高穆端. 非离子表面活性剂在纺织领域中的应用研究[J]. 表面活性剂工业, 2007, 5 (6): 24—26.

# Production and Application of Fatty Methyl Ester's Derivatives

XU Ming-xun

(Xihe Shanghai Chemicals Co.Ltd., Shanghai 201620, China)

**Abstract:** To discuss a new kind of surfactants—fatty acid methyl ester ethoxylates (FMEE) and its derivatives sulfonate (FMES) in terms of production and application performance, including permeability, alkali resistance, low temperature flow property. Hard surface cleaning, textile dyeing and finishing, and other fields related applications were also explored in the paper.

**Key words:** surfactants; preparation; property; application

## · 信息集锦 ·

### 陶氏化学与戴维公司向中国陕西延长石油延安能源化工 有限责任公司许可全新 LP Oxo<sup>SM</sup> 低压丁辛醇技术

英国庄信万丰公司旗下的戴维工艺技术有限公司（以下简称“戴维公司”）与陶氏化学公司（以下简称“陶氏化学”）含氧溶剂业务部门宣布，中国陕西延长石油延安能源化工有限责任公司（以下简称“延安能化”），由中国第四大石油公司陕西延长石油（集团）有限责任公司的投资项目实体公司，已选定 LP Oxo<sup>SM</sup> 技术，并采用陶氏专有的 NORMAX<sup>TM</sup> 催化剂，用于其位于中国陕西延安富县的一套 2-丙基庚醇，正丁醇和异丁醇生产装置。在此许可下，延安能化将建成一套 LP Oxo<sup>SM</sup> 低压羰基合成装置，该装置将成为延长石油延安煤气油资源综合利用项目的一部分，拥有年产 8 万 t 2-丙基庚醇、20.6 万 t 正丁醇和 0.7 万 t 异丁醇的能力。这套新的装置可实现丁醇和 2-丙基庚醇在同一套装置内同时生产，该设计属业界首创。这是戴维公司在全球的第 48 个低压羰基合成工艺项目。这一独特的低压羰基合成工艺具有低原料成本，低消耗和低投资的优势，可为含氧基醇市场做出更大的贡献。