

脂肪酸甲酯乙氧基化物的生产及 在毛皮脱脂中的应用

刘 贺

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)是一种低泡沫的非离子型表面活性剂,在低温条件下(低于 40℃)具有优异的脱脂性能,特别是分散力出众,在净洗过程中能够有效地防止油脂在转鼓内积聚,避免油脂的反沾污,适用于毛皮表面与内部的油脂和其它杂质的清洗。本文详细介绍了非离子净洗剂脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 的合成以及在清洗动物油脂过程中的应用和优点,探讨了 FMEE 在毛皮实际脱脂生产工艺中的参数以及废水处理。

关键词: 脂肪酸甲酯乙氧基化物;低泡沫;毛皮;脱脂;废水

中图分类号:TQ423.2;TS529.1 文献标识码:A 文章编号:1674-0939(2012)06-0020-05

Production of Fatty Methyl Ester Ethoxylates and Its Application in Leather Degreasing Process

LIU He

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

Abstract: Fatty acid methyl ester ethoxylates (FMEE) is a low foam non-ionic surfactant. FMEE has the excellent degreasing capacity, with superior dispersibility under the condition of low temperature (<40℃). FMEE can prevent fat from storing up in the rotary drum in the washing process effectively and avoid reverse staining of fat. Therefore, FMEE is suitable for degreasing on the surface and inside the leather, as well as impurity cleaning. This paper introduced the synthesis of nonionic detergent - fatty acid methyl ester ethoxylates (FMEE) as well as its application and advantage in degreasing process. This paper also discussed the process parameters of FMEE in leather degreasing process including wastewater treatment.

Key words: fatty acid methyl ester ethoxylates; low-foaming; leather; degreasing; wastewater

1 前 言

毛皮内含有油脂($R_1-COO-CH_2-CH_2-COO-R_2$),特别是猪皮、绵羊皮、海豹皮等多脂皮其油脂含量更是超过总毛皮重的 3%。毛皮所含有的油脂,无论是在毛皮表面或是毛皮深层,都会阻碍化学品向毛皮内层的渗透,影响毛皮后续鞣制、染色及涂饰等加工

的质量,而且残留的油脂在高温条件下容易水解产生的脂肪酸与后工序的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{2+} 、 Cr^{3+} 等金属离子形成难溶于水的金属皂,不利于染色的均匀性,因此对于毛皮要进行彻底脱脂来保证成革的质量与等级^[1]。

毛皮脱脂工艺对脱脂剂的要求越来越高,不仅要脱脂净洗效果好、低成本,而且要有较宽的使用条件范围,如要求脱脂剂具有良好的水溶性、化料简

收稿日期 2012-11-30

作者简介 刘贺(1970-),男,毕业于新西兰奥克兰大学现代工业设计专业,现任上海喜赫精细化工有限公司精细化学品部技术服务经理。

单, 泡沫低、易于漂洗、减少漂洗废水, 具有耐高温、耐酸碱等基本性能, 以满足在不同工序中的使用。除此之外, 在环保方面, 还要求脱脂剂具有用量小、废水处理负荷轻、油脂易于回收等特点^[2]。

净洗剂脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 是一种具有高除油脱脂力的非离子表面活性剂, 其乙氧基结构存在于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, 在同一分子式中具有酯-醚和醇-醚两种结构, 具有极佳的乳化分散和渗透性能, 对毛皮表面油脂以及毛皮内部汗腺和角蛋白层所含油脂的净洗性能出众。FMEE 在低温条件下 (温度低于 40 °C) 具有优异的净洗性能, 适用于毛皮脱脂的温度范围, FMEE 低温条件下也具有良好的水溶性、低温流动性和低泡性能, 在毛皮脱脂过程中使用更加方便^[3]。

2 FMEE 的生产

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, 含有大量的副产物, 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。

2.1 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, 最大的困难就是脂肪酸甲酯由于分子中不存在活泼氢, 不像脂肪醇很容易地发生加成反应, 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。

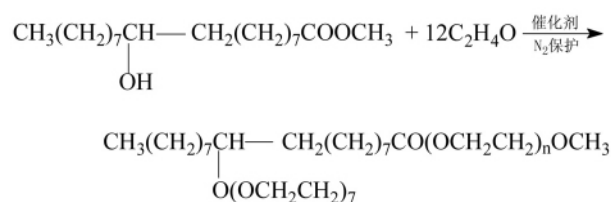
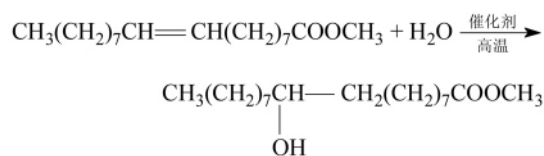
目前有效的脂肪酸甲酯乙氧基化的催化剂主要有两类: MgO/Al₂O₃ 双核金属氧化物催化剂以及 Mg/Al/Co 三元有机酸盐类催化剂。与氢氧化钠作为催化剂相比, 这两种催化剂体系催化效率高, 得到的

脂肪酸甲酯乙氧基化物成品色泽浅、透明度高、流动性较好^[4]。

2.2 FMEE 合成机理^[5]

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 7-12 mol 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:



式中, $n=3\sim 5$ 。

2.3 FMEE 生产工艺与产品技术指标^[6]

吸料过程: 在一定真空度下将 1840 kg 脂肪酸甲酯、165 kg 去离子水和 55 kg 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 °C (升温速率为 3.5 °C/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 158 kg Mg/Al/Co 三元催化剂, 通过计量泵缓慢加入 5157 kg 环氧乙烷 (环氧乙烷流速为 28 L/min)。

反应过程: 环氧乙烷加入后, 控制温度 140~145 °C, 反应 3 h。升温至 185 °C, 并补加约 7 kg 的 Mg/Al/Co 催化剂, 继续反应 2.5 h。反应结束后老化至约 120 °C, 再通冷却水冷却到 80 °C, 同时吸入 2600 kg 去离子水、150 kg 异丙醇, 搅拌 10 min。表 1 为 FMEE 产品的技术指标。

表 1 FMEE 的技术指标

外观	pH 值	浊点	有效含量	脂肪酸甲酯残余
亮黄色液体	6~7	98 °C	70%	<0.5%

注:浊点测试条件为 0.5gFMEE 溶于去离子水溶液;
有效含量测试方法为烘干称重法。

3 FMEE 的理化性质^[7]

脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 具有良好的润湿、乳化和去污力,并具有低泡沫、低倾点等特点,使用方便,其各种理化性能见表 2。

表 2 FMEE 的理化性能

项 目	指 标
表面张力(mN/m)	12.5
临界胶束浓度(10^{-4} mol/L)	0.979
渗透力(%)	37
泡沫性体积高度(mm)	8
倾点(°C)	- 3
COD 值(mg/L)	208
BOD 值(mg/L)	77

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^{-3} mol/L; 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;渗透性为 5 g/L 待测溶液,帆布沉降法,记录帆布沉降时间;泡沫测试采用 Ross Miles, 配制 5 g/L 待测溶液,鼓泡 180 秒,并静置 3 分钟,记录泡沫高度;低温流动性测试采用 HCP 852 自动倾点测试仪;COD 值测试 20 mL FMEE 的 0.125 mol/L 溶液所测数据;BOD 值采用 20 °C 五天培养法的实验条件。

4 FMEE 作为脱脂剂的油脂去除实验

验证 FMEE 的脱脂能力,以自制的含有油脂的纯棉棉布作为处理对象,索氏抽提法测定脱脂前后油脂的含量,计算脱脂率,并与其它类型表面活性剂脱脂效果进行比较^[8]。

4.1 实验药品与材料

纯棉棉布 40S* 40S,上海纺织工业技术监督所;猪油脂,天津领岳非食用动物油脂加工公司;二氯甲烷 CH_2Cl_2 ,东营市博巨化工有限公司;纯碱 Na_2CO_3 ,天津碱业有限公司;脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE,规格 70%,上海喜赫精细化工有限公司;净洗剂 6501,上海伟实工贸有限公司;渗透剂 JFC,上海天坛助剂有限公司;烷基酚聚氧乙烯醚 TX-10 与 OP-10,吉林化学股份有限公司。

4.2 实验设备

分析天平 MET-900,上海精科实业有限公司;

卧式电动气压轧车,北京中凯机械设备制造公司;索氏抽提器 SCT-02,杭州汇尔实验设备有限公司;红外染色小样机 JY-1180,南通宏大实验仪器有限公司。

4.3 表面活性剂脱脂效果比较

10cm× 10cm 纯棉棉布 称重后精确值 0.001 g,并记作 m_0 ,在猪油中浸泡半小时,小轧车压力控制在 0.8 Pa 轧两次,带液率约为 80%,在烘箱 40 °C 烘干,恒温恒湿 24 h 后称重,称重后并记作 m_1 。然后将油脂棉布置于染色小样机,水温恒定于 25 °C,浴比 1:5,水洗时间 30 min,自动甩干机脱水 5 min。将甩干后的棉布再置于染色机中,温度恒定于 40 °C,浴比 1:5,脱脂剂用量 1%(owf),转动时间设置为 70 min。

脱脂后棉布充分水洗并烘干,剪刀剪至约 1cm× 1cm 的碎片,按照 GB 4689.13-84 用索氏抽提法萃取棉布中的残余油脂,并称重萃取物的重量 m_2 。

测定脱脂前后油脂的含量,并计算脱脂率,计算公式为:

$$\text{脱脂率} = \frac{m_1 - m_0 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

表 3 FMEE 与其它表面活性剂脱脂效果比较

名 称	m_0/g	m_1/g	m_2/g	脱脂率/%
FMEE	13.776	24.866	6.994	36.93
JFC	13.759	24.904	9.220	17.27
6501(1:1.5)	13.601	24.890	9.978	11.61
AEO-9	13.903	25.308	7.440	34.76
TX-10	13.381	23.951	6.337	40.05
OP-10	13.557	24.402	6.191	42.91

由表 3 可知,FMEE 对动物油脂的去除率为 36.93%,远高于净洗剂 JFC 与 6501,高于脂肪醇聚醚 AEO-9,与烷基酚聚醚 TX-10 和 OP-10 相比,FMEE 的脱脂力相对稍差,但是 TX-10 与 OP-10 属于含有 APEO 的产品,对环境危害较大。总之,脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 作为一支环保的不含 APEO 的表面活性剂,在脱脂效果上高于 JFC 与 AEO-9,接近于 TX-10 与 OP-10。

4.4 纯碱对 FMEE 脱脂效果的影响

FMEE 在脱脂工艺中,pH 值对其脱脂效果也有较大影响,一方面因为油脂在碱性条件下会转变为油脂酸钠等易清洗的物质;另一方面,FMEE 在不同

的 pH 值范围内其胶束浓度(CMC 值)不同,也会影响不同 pH 条件下的脱脂效果。

表 4 为不同 pH 值条件下 FMEE 的脱脂率,用纯碱调整不同的 pH 值,脱脂实验工艺与参数以及脱脂率计算公式同 4.3。

表 4 FMEE 在不同 pH 值条件下的脱脂率

pH 值	m_0/g	m_1/g	m_2/g	脱脂率 / %
pH=7	13.031	23.769	6.944	35.33
pH=8	13.269	24.349	6.702	39.51
pH=9	13.793	25.089	6.135	45.69
pH=10	13.385	24.330	5.306	51.52
pH=11	13.771	24.939	5.239	53.09
pH=12	13.525	24.446	4.931	54.85

由表 4 可知,当 pH 值超过 9 时,脱脂率较中性条件有很大提高,由 35.33%提高至 45.69%,当 pH 值超过 11 时,脱脂率提高不明显,并且 pH 值超过 11,对毛皮本身会造成损伤,毛皮内部的角质层在碱性条件下发生角蛋白的降解,会导致毛皮脆损,强力下降。因此,FMEE 作为脱脂剂,pH 值控制在 10~11 即可,纯碱的用量约为 1.0 g/L。

4.5 FMEE 在毛皮脱脂实际生产中的应用(猪皮脱脂)^[10]

将猪皮去肉称重,用 FMEE 作为脱脂剂进行脱脂生产。脱脂前、后分别在对称部位取样测定油脂含量。

脱脂工艺:转鼓转动 60 min,温水洗(水温约 30℃),流水冲洗 10 min,按照上文 4.3 中二氯甲烷萃取物测定脱脂前后毛皮中油脂的含量,并计算脱脂率。

脱脂工作液组成:水 15%(owf),水温保持温度 40℃,纯碱 1%(owf),脱脂剂 FMEE 1%(owf)。

表 5 毛皮脱脂前后油脂含量

取样	脱脂前 油脂含量 / g	脱脂后 油脂含量 / g	脱脂率 / %
1#	9.870	4.813	51.23
2#	11.065	5.887	46.79
3#	8.039	3.853	52.06
4#	12.552	6.161	50.92
5#	11.261	5.946	47.20
平均值	/	/	49.64

由表 5 可知,在实际生产中,FMEE 用量为 1% (owf)的条件下,毛皮脱脂率达到 49.64%,已经完全

符合后续加工的要求。

5 脱脂污水处理

毛皮脱脂工艺不能仅从洗净效果和洗净皮的质量来评价脱脂工艺以及脱脂剂,还应考虑到脱脂废水的处理。脱脂工艺产生的废水中含有大量的油脂、胶原蛋白、动物纤维、表面活性剂等,COD 值和 BOD 值等污染指标很高,废水污染程度严重,在脱脂工艺和脱脂助剂的研究中,必须考虑如何降低废水处理的负担,如何更有效地回收废水中的油脂变废为宝^[11]。

脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 属于低泡沫表面活性剂,在漂洗过程中泡沫少更容易漂洗,提高了水洗的效率。FMEE 自身的 COD 值低(0.125 mol/L 浓度的 FMEE,COD 值为 200 mg/L),降低了脱脂废水中的 COD 值^[12]。另外 FMEE 对油脂有较强的溶解分散能力,洗下的毛皮油脂更均匀地分散在脱脂废水中,不会相互凝聚,反沾污设备或废水池的池壁,经 FMEE 脱脂剂脱脂后的废液,油脂的含量约为 1%~2%,静置 1~2 天均不会出现分层浮油现象,有利于油脂的二次回收过程。

6 结论

(1)脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 作为脱脂剂,低温流动性和水溶性好,低温条件下具有优异的乳化净洗性能,使用方便,适用于碱性条件和中性条件的脱脂过程。

(2)FMEE 乳化性能和分散性能出众,具有较好的防沾污性能,经 FMEE 脱脂处理的毛皮,毛被清爽,不滑腻,成革质量高。

(3)在脱脂工艺中,采用脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 作为毛皮脱脂剂,不仅毛皮质量好,也为毛皮废水处理以及油脂的回收创造了有利条件,减少了处理废水有机物的负荷。

参考文献:

- [1] 范金石,徐桂云.皮革脱脂浅述[J].皮革化工,1997,(4):7- 11.
- [2] 余钱伟.表面活性剂在皮革脱脂中的应用[J].河南化工,1997,(4):18- 19.
- [3] Sopheir.Kailun, Mester Q.Sherry.Application and synthesis of

- fatty acid methyl ester ethoxylates [J]. *Fine Fhemicals and Oil*, 2011, 10(3): 19- 22.
- [4] 杨华. 脂肪酸甲酯环氧化反应与及催化体系的研究[D]. 河北科技大学, 2010.
- [5] 徐铭勋. 脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产技术与应用[J]. *化学工业*, 2012, (7): 30- 33.
- [6] 徐铭勋. 脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 的生产与应用[J]. *化工生产与技术*, 2012, (4): 34- 38.
- [7] Z Moldovan, E Jover, J M Bayona. Synthesis of fatty acid methyl ester ethoxylates [J]. *Surfactant Technology*, 2007, 35(7): 69- 75.
- [8] 石蕊, 刘智龙. 索氏提取法测定大豆中油脂的研究[J]. *陕西农业科学*, 2009, (6): 75- 77.
- [9] 赵月琳. 石油醚测定脱脂棉和脱脂纱布油脂含量[J]. *苏盐科技*, 2005, (3): 5- 6.
- [10] 范贵堂. 实用毛皮皮革生产工艺[J]. *皮革化工*, 2005, 22(5): 24- 26.
- [11] 游伟民. 皮革废水治理技术的研究进展[J]. *皮革与化工*, 2009, 26(2): 16- 20.
- [12] K. Soder. Production and Application of FMEE and FMES Introduction of pemex- chemicals [J]. *Word Organic Chemistry*, 2007, 8(2): 187- 191.

(上接第 19 页)

3 结论

(1) 在鲟鱼皮制革的浸水工序中, 碱性蛋白酶量超过 0.6% 且作用时间超过 15 h, 很容易导致烂面, 这可能是因为 A 和 B 区域皮面的胶原纤维分布密度比较低, 大部分都是软组织, 更多的酶更容易渗入到该区域而大量地分解蛋白质, 宏观表现是烂面。在水温 6℃ 左右时, 建议碱性蛋白酶 PELLVIT C 的加入量不超过皮重的 0.6%, 且时间在 15 小时以内为宜, 当温度升高时, 碱性蛋白酶的加入量和作用时间还要减少。即使使用, 浸水程度达到后要马上转入下一工段, 过程中如发现 A、B 区域有轻微的皮面发白, 就要降低后期的作用强度。如能通过更多的实验来建立起鲟鱼皮烂面发生理论, 通过该理论来预测鲟鱼皮烂面发生时刻, 以此确保到软化工序结束后皮都不会达到该时刻, 这对于提高鲟鱼皮制革的成品率是非常有意义的。

(2) 鲟鱼皮在浸灰过程和无盐浸酸过程的柔软度变化小等非正常现象的出现原因是由于碱性蛋白酶 PELLVIT C 作用过度导致, 跟水洗工序后使用 30℃ 温水浸泡、水洗工序用 6% 戊二醛溶液涂刷单侧皮面或者浸灰助剂 ERHAVIT MB 有限用量这几个因素无关, 这两种现象的发生很可能也说明了皮没有发生正常的膨胀。初步推断该现象的发生是由于皮内的皮胶原在酶的作用下溶解过多, 剩余的皮胶原在酸的作用下虽然发生了充水, 但是其膨胀的体积不足以令其挤压连接到邻近的皮胶原, 这样皮胶原之间还是彼此分离的, 所以皮的柔软度几乎是维持在没有浸灰时的状态。这种机理解释是否可行还需依赖于

显微技术上的突破才能找到充分的证据。

参考文献:

- [1] 施长发. 珍稀鲟鱼周身宝[N]. *农民日报*, 2002- 06- 01.
- [2] 程波, 吴洁, 张玉蓉, 等. 酶法提取人工养殖鲟鱼皮中胶原蛋白的工艺研究[J]. *食品研究与开发*, 2009, (3): 1- 4.
- [3] 冯见艳, 王学川, 任春裕. 鱼皮革的工业前景及整饰技术[J]. *中国皮革*, 2006, 35(19): 1- 3.
- [4] THANIKAIVELAN P, Jonnalagadda Raghava Rao Balachandran Unni Nair. Recent trends in leather making processes [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and TECH*, 2005, 35: 37- 79.
- [5] 胡智力, 陈金芳, 钱明, 等. 人工养殖鲟鱼皮的有效利用与制革实验研究[J]. *武汉工程大学学报*, 2008(3): 4- 7.
- [6] 许永安, 吴靖娜, 苏捷. 史氏鲟 (*Acipenser schrenckii*) 鱼皮制革工艺研究 [A]. 2009 年中国水产学会学术年会论文摘要集 [C], 2009. 195- 195.
- [7] 薛宗明, 马建中. 几种酶制剂在制革浸水工序中的应用研究[J]. *中国皮革*, 2006, 35(3): 19- 24.
- [8] 贾文平. 现代浸水法—酶浸水[J]. *四川皮革*, 1990, (3): 35.
- [9] 马建中, 吕斌, 薛宗明. CMI 系列酶制剂在浸水中的研究[J]. *皮革科学与工程*, 2006, (6): 20- 26.
- [10] 苏真伟, 吴永声, 朱路. 皮革柔软度的量化测定初探[J]. *皮革科学与工程*, 1993, (4): 15- 20.
- [11] 李芳, 王全杰, 侯立杰. 鲟鱼皮的组织学研究及其在皮革中的应用[J]. *中国皮革*, 2012, 41(5): 24- 27.
- [12] 王睿. 生物技术在制革中的应用进展及趋势[J]. *西部皮革*, 2004, (12): 50- 53.
- [13] 梁成建, 陈峰. 胰酶制剂对胶原纤维及纤维间质的作用[J]. *西北轻工业学院学报*, 1994, 12(3): 165- 169.
- [14] 廖隆理. 制革化学与工艺学 (上册) [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [15] 王学川, 朱道洲, 王立春, 等. 淡水有鳞鱼皮制革工艺研究[J]. *中国皮革化工*, 2000, 29(1): 41- 43.