

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, 也探索了其在造纸、煤碳浮选、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

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 ethoxys (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

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 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。

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。

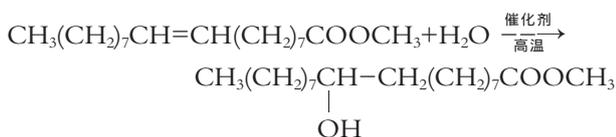
目前有效的脂肪酸甲酯乙氧基化的催化剂主要有两类:MgO/Al₂O₃ 双核金属氧化物催化剂以及 Mg/Al/Co 三元有机酸盐类催化剂。与氢氧化钠作为催化剂相比,这两种催化剂体系催化效率高,得到的脂肪酸甲酯乙氧基化物成品色泽浅、透明度高、流动性较好。

1.2 FMEE 合成机理

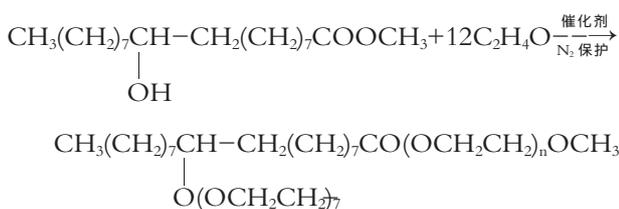
本文介绍了以 Mg/Al/Co 三元复合物作为催化剂,以脂肪酸甲酯直接与环氧乙烷进行加成得到脂肪酸甲酯乙氧基化物,合成得到 7~12mol EO 的 FMEE。

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

11.7 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。

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角束浓度。

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 ⁻¹)	12.5	12.7	13.3	17.6	21.9	55	91	63
临界胶束浓度/10 ⁻⁴ mol·L ⁻¹	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。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 ΔKP 来表征表面活性剂的抗硬水能力,ΔKP 值越大,抗硬水性越差^[4]。表 2 为 FMEE 与其它种类表面活性剂 ΔKP 值表。

表 2 表面活性剂在硬水中的 ΔKP

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

注:ΔKP = 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 500×10⁻⁶ 硬水中侧得克拉夫点。

通过表 2 可知,FMEE 在硬水中的的克拉夫点

变化较小,耐硬水能力较好。

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,也会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,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的分散性能。

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,其末端更容易被氧化,并在 β 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]。

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

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 不仅对环境没有危害,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 同其它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,其防止二次沾污能力明显好于其它类型表面活性剂,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 FMES 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人意。配方中通过复配 FMEE,可以改善产品的去油污的能力,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,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,目前已经广泛的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。在洗衣液中代替其它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,与其它非离子表面活性剂的复配使用,弥补其它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 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].中国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.

(下转第29页)

3.5 涂层厚度的影响

随着涂层厚度的增加,涂料的发光亮度也随之增加,但是当涂层厚度达到某一值时,涂料亮度增加的速率变小了,这是因为发光亮度是由单位面积内包含的发光粉的数量决定的,随着涂层厚度的增加,单位面积包含的发光粉的数量也在增加。然而当厚度达到某一值时,由于涂层覆盖力的作用在涂层底部的发光粉对发光涂料亮度的贡献减小,所以随着涂层厚度的增加发光涂料的亮度增加不再明显。

3.6 温度的影响

A 是 Eu^{2+} 的基态能级, B 是 Eu^{2+} 的激发态能级, C 是掺入的杂质离子或者基质中的一些其他缺陷所产生的陷阱能级(见图 2)。

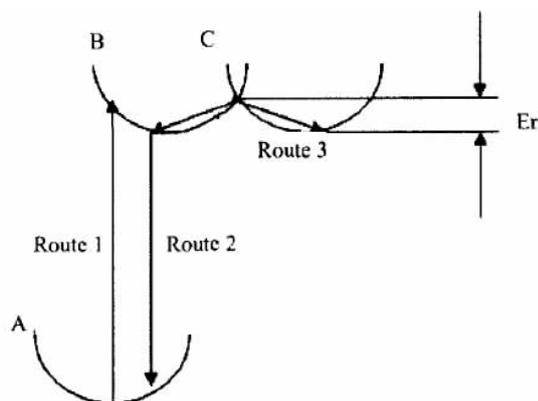


图 2 位移坐标模型

在外部光源的激发下,电子从基态跃迁到激发态(过程 1),一部分电子跃迁回低能级产生 Eu^{2+} 的特征发光(过程 2),另一部分电子则通过弛豫过程被陷阱能级捕获(过程 3)。当存储在陷阱中的电子吸收能量后,重新受激发回到激发态,然后跃迁回基态而产生发光。低温不利于电子从陷阱能级中受激

发回至激发态,所以低温时发光强度较低,当环境温度提高时有利于在陷阱能级中的电子受激发回到激发态,所以温度较高时发光强度较强。

4 结语

稀土铝酸盐长余辉蓄能发光涂料作为一种高效、节能的“绿色”材料被广泛应用。它的这种特点主要是发光材料给予的,目前开发出的稀土铝酸盐发光材料耐水性差,发光颜色单调,对发光机理的研究还停留在推测层面上,对其进行有机-无机杂化的化学改性还处于摸索阶段。但正朝着提高发光强度、延长余辉时间、环境友好、发光颜色多样化的方向发展。相应的发光涂料也由溶剂型向水溶性的环境友好型的方向发展,由双组分向单组分方向发展。我国在发光材料的研发上具有世界先进的技术水平,但发光材料以及发光涂料的应用水平仍赶不上英、日、美等国家。由于发光涂料用途很广,具有广阔的市场前景,因此,开发性能和使用效果更好的长余辉蓄能发光涂料仍将是今后继续努力的方向。

参考文献

- [1] 喻胜飞,皮丕辉,文秀芳等. 稀土铝酸盐长余辉蓄能发光涂料的研究进展[J]. 涂料工业, 2007, 37(3): 47~50.
- [2] 常玉,梁剑锋. 超长余辉蓄能发光涂料的制备[J]. 新材料新产品, 2007, 22(11): 29~32.
- [3] 刘震. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ 长余辉材料研究[D]. 河北: 河北大学, 2002.
- [4] 秦宇星. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉光致发光材料的制备及其硼掺杂作用机理[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [5] 曹民干,张勇,张弛. 稀土光致发光安全涂料的制备[J]. 稀土, 2005, 26(4): 84~86.
- [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.

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验部门经理,主要从事表面活性剂的检测与应用分析。

(上接第 37 页)

- [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]. 日用化学品科学, 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,路福媛,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.