

脂肪酸甲酯乙氧基化物的生产与应用

徐铭勋

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201108)

[摘要] 介绍了脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 的制备方法, 包括合成路线和催化剂选择, 产品合成过程。表征了 FMEE 产品性质, 结果表明, FMEE 产品属低张力非离子表面活性剂, 耐硬水性能、分散性、净洗性、低温流动性及生物降解性能都较好。综述了 FMEE 产品的应用, 可用于日化领域的餐具洗涤剂 and 洗衣液, 农药乳化剂、石油工业中降滤失剂及在造纸、煤碳浮选、硬表面清洗、纺织印染等领域应用。

[关键词] 脂肪酸甲酯乙氧基化物 除油 除蜡 工业清洗 造纸 印染

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, 特别是分散性强, 在净洗过程中能够有效防止污垢的反污染, 适用于油脂和蜡质的清洗^[1]。笔者将 FMEE 产品的制备方法和化学性能, 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综述如下。

1 FMEE 产品的制备^[2]

1.1 FMEE 产品合成路线选择

FMEE 产品的生产工艺路线有 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, 再与甲醇酯化制备 FMEE 产品; 第二种工艺路线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制备 FMEE 产品。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; 最后一种合成工艺路线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。因此, 选择脂肪酸甲酯与环氧乙烷在催化剂条件下直接加成路线较合适。

1.2 合成 FMEE 产品催化剂选择

采用脂肪酸甲酯直接乙氧基化生产 FMEE 产品, 最大的难点就是脂肪酸甲酯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, 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。为此, 实验选择 Mg/Al/Co 三元复合物作为乙氧基化反应催化剂。

1.3 FMEE 产品的合成

1.3.1 原料进入过程

在一定真空度下将 1 840 kg 脂肪酸甲酯、165 kg 去离子水和 55 kg 有机钼复合催化剂送入 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, 关掉搅拌后用氮气置换反应釜内残余的空气, 为确保空气残余量为 0, 二次氮气置换釜内空气; 开搅拌, 送入 158 kg Mg/Al/Co 三元催化剂, 通过计量泵缓慢加入 5 157 kg 环氧乙烷(环氧乙烷流速为 28 L/min)。

1.3.2 乙氧基化反应过程

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。反应结束后老化自然冷却至约 120 °C, 再通冷却水冷却到 80 °C, 同时送入 2 600 kg 去离子水、150 kg 异丙醇, 搅拌 10 min, 得到色泽浅、透明度高、流动性好的脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 产品。

收稿日期: 2012-09-11。

作者简介: 徐铭勋, 1997 年毕业于清华大学环境学院, 现任上海喜赫精细化工有限公司化学品质检部门经理, 主要从事表面活性剂的检测与应用分析。

2 FMEE 产品的化学性质

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,采用接触式表面张力测试法,测定 FMEE 表面活性剂的表面张力,待测物 FMEE 溶液浓度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,并由表面张力与溶液浓度曲线图得出最低浓度范围即为 FMEE 产品的临界胶束浓度,测定结果及与几种常见表面活性剂的表面张力与临界胶束浓度比较见表 1。

表 1 FMEE 与常见几种表面活性剂表面活性比较

| 表面活性剂品种 | 表面张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ | 临界胶束浓度 $\times 10^4 /$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |
|---------|--|--|
| FMEE | 12.5 | 0.979 |
| AEO-7 | 12.7 | 0.931 |
| AEO-9 | 13.3 | 1.017 |
| TX-10 | 17.6 | 1.331 |
| OP-10 | 21.9 | 1.401 |
| LAS | 55 | 13.91 |
| SDS | 91 | 22.76 |
| AES | 63 | 18.78 |

由表 1 可见,FMEE 产品的表面张力最小,为 12.5 mN/m^{-1} ,临界胶束浓度为 $0.979 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,属于低张力类表面活性剂,因此,FMEE 产品具有较强的润湿、乳化和去污力^[3]。

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,生成与表面活性剂不解离 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 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性,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,因此,可以用表面活性剂在钙镁离子溶液中克拉夫点的数值变化 ΔKP 表征表面活性剂的抗硬水能力,

ΔKP 值越大,抗硬水性越差^[4]。为此,实验测定了 FMEE 与几种常见表面活性剂的克拉夫点数值变化 ΔKP ,考察 FMEE 产品的抗硬水性,结果见表 2。

表 2 FMEE 与几种常见表面活性剂抗硬水性比较

| 表面活性剂品种 | ΔKP |
|---------|-------------|
| FMEE | 12 |
| AEO | 12 |
| TX-10 | 15 |
| AES | >48 |
| LAS | >71 |

由表 2 可见,FMEE 产品在硬水中的克拉夫点变化值较小,表明该表面活性剂耐硬水性能较好。

2.3 分散性

表面活性剂的分散性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离子、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,形成二次污染,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污染,在降低表面活性剂用量同时又能提高净洗效率。

表面活性剂的分散性取决于自身的结构,相对分子质量大,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,相对分子质量更大,因此 FMEE 产品与常见表面活性剂相比具有更佳的分散性能。

2.4 生物降解性以及安全性

FMEE 产品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]。当 FMEE 产品溶液浓度为 0.125 mol/L ,用量 20 mL ,测试温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,测定的 COD 浓度为 208 mg/L ,生物降解速率与半衰期用衰减法测定结果分别为每天 0.58 与 21.3 , $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下培养 5 d 测试的 BOD 浓度为 77 mg/L , LD_{50} 为 $2\ 700 \sim 5\ 000 \text{ mg/kg}$ (白鼠急性口服),完全符合人体的安

全要求指标。表明 FMEE 产品不仅对环境没有危害,对人体皮肤和眼睛的刺激性也较小^[8]。

2.5 FMEE 产品的流动性

FMEE 同其他非离子表面活性剂一样,也具有凝胶化倾向,当活性物含量在 45% ~ 50% 和 75% ~ 95% 范围时,往往呈现凝胶区域;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,冷水化料时间短的优点。

3 FMEE 产品应用

FMEE 产品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突出,广泛应用于洗涤剂、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,有较强的除油脱脂能力,其防止二次污染能力明显好于其他类型表面活性剂,具有洗涤能力强、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^[10]。

3.1.1 餐具洗涤剂

餐具洗涤剂是以 LAS/AEO 或 AES 为主体成分,配以食盐等增稠剂,产品多以固含量 10% 左右出售,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。阴离子表面活性剂 LAS 与 AES 虽能降低产品成本,但是去油和脱脂效果不尽人意,因此,配方中复配 FMEE 非离子表面活性剂,可以改善产品去油污的能力,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 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,目前已经广泛出现在超市的销售柜台。

洗衣液由于配方里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,在选择表面活性剂时,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,因此,在洗衣液中用 FMEE 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 FMEE 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复配使用,可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 石油工业中应用

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,并具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 煤矿浮选中应用

煤田的细粒煤分选主要用捕捉剂浮选,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

性,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 纺织印染中应用

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、蜡等杂质与钢材、地板等相比,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能力,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、优秀的分散净洗性能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]. 北京:中国石化出版社,2010:230-232.
- [2] Soder K. Production and Application of FMEE and FMES: Introduction of Pemex-chemicals[J]. *World Organic Chemistry*, 2007, 8(2):187-191.
- [3] 张晋,杨亮,张毅,等. 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, 5(5):73-74.
- [4] Latifa, Amel. Surface Activities, Foam Properties, HLB, and Kraft Point of Some n -Alkanesulfonates (C_{14} - C_{18}) with Different Isomeric Distributions [J]. *Surfactants and Detergents* 2012, 15(04):419-431.
- [5] Weil J K, Smith F D, Linfield W M. Soap-based Detergent Formulations: II. Oxyethylated Fatty Amides as Lime Soap Dispersing Agents [J]. *The American Oil Chemists' Society*, 1972, 49(6):383-386.
- [6] Ki H K, Won H J. Polythiophene-graft-PMMA as a Dispersing Agent for Multi-walled Carbon Nanotubes in Organic Solvent [J]. *Macromolecular Research*. 2008, 16(8):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, David. A Large-scale 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, 3(3):20-26.
- [10] 赵海鑫. 日化产品的绿色、环保与安全[J]. *中国洗涤用品工业*, 2011, 6(6):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, 6(6):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(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, 6(6):54-57.
- [14] 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, 3(3):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, 6(2):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, 2(2):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, 2(2):99-102.

Production and Application of Fatty Acid Methyl Ester Ethoxylates

Xu Mingxun

(Shanghai Xihe Fine Chemicals Co. Ltd. Shanghai 201108)

[Abstract] The methods to prepare fatty acid methyl ester ethoxylates (FMEE) were introduced in the paper, which included synthesis route and steps, the selection of catalyst. FMEE was also characterized in this paper. The results showed that FMEE had a low surface tension, excellent hard water resistance and dispersibility, low temperature fluidity and bio-degradable performance. The application of FMEE was reviewed. FMEE could be used in the field of daily and laundry detergent, pesticide emulsifier, filtrate loss reducer in oil industry, paper-making, coal flotation, hard surface cleaning, dyeing and finishing.

[Key words] fatty acid methyl ester ethoxylates; oil-removal; wax-removal; industrial cleaning; paper-making; dyeing and finishing