

中国表面活性剂/洗涤剂领域技术进展

李秋小, 张高勇

(中国日用化学工业研究院, 山西 太原 030001)

摘要: 分 6 个方面对国内表面活性剂/洗涤剂行业近几年来技术进展情况进行了概括总结, 主要内容包括: 表面活性剂主要品种及其原料的生产技术进展, 如烷基苯、脂肪醇、脂肪胺及脂肪酸的生产以及磺化工艺和乙氧基化技术; 新型表面活性剂的研究与开发, 主要品种有烷基多苷、醇醚羧酸盐、脂肪酸甲酯乙氧基化物、葡糖酰胺、脂肪酸甲酯磺酸盐等; 助剂制造技术的进步, 如 4A 沸石、层状硅酸盐、酸制剂等的研发情况及生产技术的提高; 洗涤用品制造技术, 包括洗衣粉规模化生产技术, 液洗配方技术等; 表面活性剂在高新技术领域如新材料领域、能源领域、农药、医药与生命科学领域应用的研发情况; 表面活性剂/洗涤剂行业技术标准进展情况。总体看行业技术取得明显进步, 但和国外先进水平相比仍有较大差距, 需加快技术进步步伐, 实现行业的可持续发展。

关键词: 表面活性剂; 洗涤剂; 技术进展

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

文章编号: 1006-7264(2004)02-0004-05

自 20 世纪 60 年代以来, 经过 40 余年的建设, 我国表面活性剂洗涤用品工业由最初的肥皂发展成为集科研开发、人才培养、生产及应用技术相结合的完整行业体系, 其应用领域已从家用洗涤用品、个人清洁保护用品、工业与公共设施清洗用品拓展到国民经济的其他领域。特别是改革开放以来, 随着我国整体工业技术水平的快速提高, 表面活性剂/洗涤剂工业取得了长足的进步, 已基本满足国内需求。2002 年表面活性剂/洗涤剂行业总产值 315 亿 5 千万元, 年增长率达 7.84%, 为国民经济的快速增长做出了贡献。

我国表面活性剂/洗涤剂行业快速发展的主要动力之一是技术的进步。通过行业技术改造、技术攻关和引进技术的消化吸收, 促进了行业结构调整和工艺装备水平的提高, 增强了主要产品的规模化生产能力和短缺品种的自给能力, 提高了行业的科技创新能力, 为行业的可持续发展奠定了基础。但总体看, 我国表面活性剂/洗涤剂行业的技术水平和国际先进水平相比还有一定的差距, 某些方面还必须加快发展进度。本文旨在对近年来我国表面活性剂/洗涤剂行业的主要领域的技术进展作一归纳分析, 以期更进一步明确今后的发展方向。

1 主要表面活性剂的品种及其原料生产的技术进展

1.1 原料

表面活性剂制造业所用大宗原料, 主要有烷基

苯、脂肪醇、脂肪酸和脂肪胺, 其技术水平对表面活性剂行业的发展有直接的影响。

1.1.1 烷基苯(LAB)

国内烷基苯生产商有南京烷基苯厂、金桐公司和抚顺洗化厂, 近几年主要有以下几方面的工作:

(1) 7.2 万 t/a 装置的扩产到 10 万 t/a。金桐公司、南烷厂、抚顺洗化厂都根据各自的技术路线将原有的 7.2 万 t/a 的装置改造成 10 万 t/a 的装置, 从改造后装置的运行状况看是成功的。目前国内 4 套装置, 每套装置能力为 10 万 t/a, 共计 40 万 t。今后新上烷基苯装置也肯定是 10 万 t/a 以上的规模。

(2) 脱氢催化剂载体的产业化。近几年来中国日用化学工业研究院解决了一系列工程化问题, 将自主开发的 γ -氧化铝载体由原来的 5 万 t/a 的规模成功扩产到 80 万 t/a 的规模, 实现了产业化, 满足了国内市场需求。

(3) 脱氢催化剂性能改进。南京烷基苯厂和抚顺洗化厂近几年都在脱氢催化剂性能改进方面做了大量的工作, 如调整铂金负载量等。目前南烷厂的 NDC-6 和抚顺洗化厂的 DF-2 催化剂都能很好地替代进口催化剂, 并且有部分出口。

(4) 双烯选择加氢工艺及催化剂的开发。南烷厂于 2000 年开发出 DSH-2 选择加氢工艺及催化剂, 打破了 UOP 对该技术的垄断, 应用 DSH-2 工艺及催化剂后重萘及焦油量下降, 烷基苯产量提高 5%。

(5) 国产分子筛的研究开发。南京烷基苯厂近几

收稿日期: 2003-12-05

作者简介: 李秋小(1955-), 男, 山西人, 教授级高工。联系电话: 0351-4046718。

年自主开发的分子筛已完全可以替代进口产品。

(6) 新工艺的探索。如用固体酸替代 HF 做烷基化催化剂, 已有初步的实验结果。另外, 超临界脱氢工艺的研究, 虽然还处于小试研究阶段, 但不失为一条很好的思路。

1.1.2 脂肪醇

目前国内脂肪醇生产厂商十余家, 除抚顺洗化厂的一套 5 万 t/a 的羰基合成醇和吉化的一套 10 万 t/a 的齐格勒醇的生产装置外, 其余均为天然醇。天然脂肪醇生产及销售受油脂价格影响颇大, 近几年发展呈起伏状, 但国内相关单位还是在技术进步方面做了不少工作。脂肪醇生产技术的进步主要有以下几点:

(1) 羰基合成醇催化剂的国产化。抚顺洗化厂所用的生产羰基合成醇催化剂已由中科院兰州化物所自主开发的催化剂替代进口催化剂, 可以实现国产化。

(2) 甲酯加氢制脂肪醇催化剂的改进。中国日化院新开发的催化剂小试和扩试实验表明, 其性能比传统的甲酯加氢催化剂有明显提高, 有待进行产业化验证。

(3) 在装置方面, 浙江凤凰化工公司进行了两个反应器串联的技术开发, 使装置产能提高一倍。江门吉利达悬浮床装置顺利投产, 产品质量良好。

1.1.3 脂肪胺

脂肪胺工业近几年增长较快, 生产技术也取得了明显的进步。

(1) 脂肪胺生产的规模化技术。国内脂肪胺单套生产装置的产能已由千 t 级的规模发展到 0.5 万 t/a 以上的规模, 发展的过程包含了一系列工程化问题的解决。

(2) 制备脂肪胺所用催化剂的水平不断提高, 其中脂肪醇催化胺化催化剂的性能达到国际先进水平。由中国日化院开发的脂肪酸制脒催化剂比传统的 ZnO 催化剂反应温度下降 40 。

(3) 新型环路胺化装置开发成功, 反应时间缩短 50 % 以上。

(4) 由中国日化院研究开发的脂肪醇固定床催化胺化制叔胺的工艺经扩试研究, 显示出比搅拌釜工艺具有明显的优势, 有待进行更大规模的试验。

(5) 除开发性的工作之外, 近几年国内在脂肪醇胺化催化剂的基础理论研究方面做了大量的工作。

中国日化院对 Cu - Ni 体系的催化剂的组成与性能的关系做了比较系统的研究, 发表了一系列基础研究方面的论文, 其中两篇被 SCI 收录, 使脂肪醇胺化催化剂的理论研究在国际上沉寂十多年之后又有新的突破。

1.1.4 脂肪酸

国内脂肪酸生产工艺的技术水平和国外先进技术相比有较大差距。从 20 世纪 90 年代后期至今国内相关单位在引进和自主开发相结合, 在脂肪酸生产工艺上取得了进步。

(1) 国内自主开发了油脂单塔高压水解制脂肪酸工艺, 装置运转正常, 产品质量稳定。

(2) 在脂肪酸分离技术方面国内有关单位采用了降膜蒸发, 分子蒸馏等先进技术, 提高了分离效率, 稳定了产品质量。虽然装置规模较小, 但已为规模化应用奠定了良好的基础。

(3) 有关单位开发了油脂水解产生的废水的处理及回用技术并进行工业化实施, 为脂肪酸行业的可持续发展创造了条件。

1.2 生产工艺

大宗表面活性剂包括阴离子和非离子型表面活性剂的制备所涉及的典型工艺为磺化和乙氧基化。磺化和乙氧基化工艺在引进技术、消化吸收的基础上, 我国企业和研究设计单位做了大量工作。

(1) 中国国内 SO₃ 磺化装置及技术的发展是引进与自主开发并行。到目前为止国内开发的磺化装置有 23 套, 但一般为 1 t/h 的小型设备, 而国际上发展趋势是 5 t/h 以上的装置。近几年来国内相关单位注重较大规模磺化技术的开发, 已有单位进行 3 t/h 以上磺化装置的设计, 有望近期投入实际应用。

(2) 喷射式磺化反应器的研究与开发。除传统的膜式 SO₃ 磺化技术以外, 喷射式磺化工艺也是一种选择, 且喷射式磺化工艺具有反应器结构简单、对物料黏度要求的范围较宽等优点。国内相关单位对喷射式磺化工艺的研究与开发给予了充分的关注并开展了工作, 在 MES 制备及重烷基苯的磺化等方面取得了初步的结果。

(3) 乙氧基化工艺在国内也是引进与自主开发并进, 通过多年的研发投入国内, 相关单位已经掌握了喷雾式乙氧基化工艺技术和装置设计与制造技术。目前国内已基本淘汰了传统的釜式乙氧基化装置。除

喷雾式磺化装置以外,原东方化工厂(现北京罗地亚)和中国日化院分别引进了喷射式乙氧基化装置并用于非离子表面活性剂的生产和新品种的开发。

(4) 新型乙氧基化催化剂的研究与开发。传统的乙氧基化反应是带有活泼氢的起始物与环氧乙烷加成,只需要 KOH 等碱性物质做催化剂即可。而国际上近年来开发的 FMEE 是由惰性的脂肪酸甲酯和环氧乙烷进行插入式加成反应,其关键技术是环氧乙烷插入式反应催化剂。国内相关单位紧跟国际发展趋势,抓紧进行插入式乙氧基化反应催化剂的研发。中国日化院自主开发的催化剂已进行了工业化实验,用该催化剂制备的 FMEE 产品也已进行了工业化应用实验,证明 FMEE 可完全替代在洗衣粉中添加的醇醚类非离子表面活性剂。

2 新型表面活性剂的研究与开发

由于表面活性剂一般作为活性组分存在于复配型的最终产品中,因此表面活性剂对人体的温和性、安全性及环境相容性一直为人们所关注。国际上表面活性剂行业一直强调可持续发展,致力于新型“绿色”表面活性剂的开发。国内表面活性剂行业紧跟世界发展潮流,在新型绿色表面活性剂的研究开发方面做了大量工作,取得了明显的进步。此外,为了适应不同领域的应用要求,在功能型表面活性剂与特种表面活性剂的合成上也取得了一些进展。

2.1 烷基多苷(APG)

烷基多苷为典型的温和型绿色表面活性剂,在国际上已是成熟的产品,经过近十几年的努力,国内相关单位开发出拥有自主知识产权的烷基多苷制造技术,工艺技术已由起初的工程化问题相对简单,但工艺复杂且产品质量差的两步法发展到先进的一步法,近几年在产品的色泽、气味等指标上取得明显改善,产品总体质量已达到国际先进水平。除目前已经实施的千 t 级的产业化装置之外,相关单位已具备建立 3 000 t/a ~ 5 000 t/a 的生产装置的能力。随着国内 APG 市场的日渐成熟,APG 的规模化生产已不会久远。

2.2 醇醚羧酸盐(AEC)

AEC 是一种性能非常温和的阴离子型表面活性剂,通常由醇醚和氯乙酸钠的缩合反应制备,涉及比较复杂的工程化问题。国内相关单位在 AEC 制备工艺上进行了重大改进,取得了突破,避免了由于粉状氯乙酸钠制备所涉及的工程化问题,为该产品的产业

化奠定了基础。目前国内已经具备建立 3 000 t/a 规模的产业化装置的技术,一旦市场成熟,即可迅速推开。

2.3 脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)

FMEE 是近几年发展起来的新型非离子表面活性剂,其制备技术的关键是甲酯和环氧乙烷进行插入式反应。国内近几年已开发出适用于大规模生产,并进行了产业化规模的制备实验,产品也经过了工业化应用实验。目前国内已具备进行万 t 级规模的产业化的能力。

2.4 葡糖酰胺(AGA)

AGA 为一类性能优良的温和型表面活性剂,但其制备工艺具有较高的技术含量,尤其是亚胺加氢工艺及催化剂具有一定的难度。国内近几年致力于该产品的开发,小试及扩试规模已取得突破,有待开展更大规模的实验,进行工艺及工程化技术的完善。

2.5 脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)

MES 多年来一直为国内表面活性剂行业所关注,并在制备技术,分析方法及性能评价等方面作了大量工作。近年来一些单位又进行了甲酯的喷射式磺化工艺的开发,取得了初步的结果。

2.6 新型两性离子表面活性剂

两性离子表面活性剂一般都具有良好的温和性能。传统的两性表面活性剂主要有甜菜碱型及咪唑啉型表面活性剂,这些类型的表面活性剂的制备要用氯乙酸钠为原料,而氯乙酸钠对人体有较强的刺激。因此上述两类产品中氯乙酸钠含量控制是至关重要的。而一些新品种如羟磺基甜菜碱的制备工艺不用氯乙酸钠为原料,可以避免其残留问题。国内一些单位已经开发出羟磺基甜菜碱并有产品投放市场,为下游产品制造商提供更多的选择。

2.7 功能型表面活性剂与特种表面活性剂

为了加速纺织功能助剂及整理剂的国产化,近年来国内一批封端醇醚,快速渗透剂已取得技术突破进入市场。含硅表面活性剂亦在有有机硅聚季铵盐、环氧改性硅油及糖基有机硅表面活性剂取得良好的技术进展,有的已实现了产业化。食品乳化剂柠檬酸甘油酯已批量投入生产,产品质量达到美国 FDA 要求。

3 洗涤剂助剂制造技术

传统的主要助剂为三聚磷酸钠,其制备技术已很成熟。随着环境问题日渐紧迫,虽然对于洗涤剂中的磷对环境的影响还有争论,但国内一些地区还是实施

了禁磷, 还有一些地区也准备实施禁磷措施。因此代磷助剂的发展是势在必行。国内目前的代磷助剂主要是 4A 沸石, 另外, 层硅等其他助剂也受到关注。

3.1 4A 沸石

作为主要的代磷助剂, 国内洗涤剂行业对 4A 沸石的制造技术已有十多年的投入, 取得了以下的成绩和进展。

(1) 4A 沸石的规模化生产技术。用氧化铝为原料的制备工艺已到了 5 万 t/a 以上规模的水平, 用铝钒土为原料的工艺也已经实施万 t 级的产业化, 并且具备进行 5 万 t 规模生产装置建设的能力。国内自主开发的技术完全可以满足市场对于 4A 沸石生产的需求。

(2) 连续化制备工艺的研究与开发。传统的 4A 沸石制备工艺为间歇式搅拌釜工艺, 存在工程放大困难, 装置产能小及产品质量不稳定等问题。针对上述问题, 国内相关单位进行了 4A 沸石连续化制备工艺的开发, 已完成小试并申请了专利, 该工艺的实施将是 4A 沸石制造工艺的重大突破。

(3) 亚微米 4A 沸石的制备技术。传统的 4A 沸石的粒径在 $4\mu\text{m}$ 左右, 而亚微米 4A 沸石粒径小于 $1\mu\text{m}$, 因此钙镁离子交换速度等性能比 4A 沸石更好。国内相关单位对亚微米 4A 沸石的制备工艺进行了研究, 已完成小试并申请了专利, 有待进一步的扩大实验。

3.2 层状硅酸盐

除 4A 沸石以外, 层状硅酸盐具有良好的钙镁离子交换能力而被用作代磷助剂。但层状硅酸盐存在一个重要问题即在洗涤剂制备过程中的水解, 直接影响到其使用。国内相关单位针对层状硅酸盐的水解等问题做了一些工作, 主要有以下两点:

(1) 在层硅中掺入杂原子。根据实验结果, 掺杂后的层状硅酸盐的抗水解性能明显得到改善。

(2) 调整转晶过程的工程工艺及控制参数, 解决了转晶过程的结块, 及相偏低的问题。

目前国内代磷助剂主要还是 4A 沸石, 层硅的大规模发展尚待时日。

3.3 酶制剂

酶制剂是能有效提高洗涤剂去污性能的添加剂, 国内市场主要由诺维信和杰能科两家公司的产品所占领。近几年中国水产科学研究院黄海水产研究所开发的黄海黄杆菌低温碱性蛋白酶, 已进入产业化阶段, 其制备技术有以下特点:

(1) 具有低温活性, 符合国内群众的洗涤习惯, 能在洗涤产品中正常发挥其性能。

(2) 具有自主开发的包覆技术, 做到产品无异味, 且可保证使用过程中的安全性。

4 洗涤用品制造技术

国内洗涤剂产品目前以粉状洗涤剂为主, 液洗处于上升发展时期。近年来在洗涤用品制造包括配方技术方面的进步有以下几个方面。

(1) 洗衣粉的规模化生产技术。国内单套装置的洗衣粉生产规模比国际先进水平有较大差距, 主要是喷粉塔的设计与制造技术水平不高, 核心问题是多层喷枪喷粉塔的设计与制造技术。国内相关单位对此已给予充分的关注, 近来一些单位对两层喷枪的喷粉塔设计与制造进行了比较充分的研究, 正在准备实施。

(2) 液体洗衣剂的配方技术。液体洗衣剂的快速发展是国际潮流, 国内相关单位对液洗的配方技术进行了比较深入的研究与开发, 除了普遍的液洗配方以外, 还开发出固含量达到 50% 以上的结构型液体洗衣剂, 达到国际先进水平, 为国内液洗市场的扩展打好了基础。

(3) 其他类型的液体洗衣剂, 如餐具洗涤剂的配制技术取得明显进步。国内某单位以 APG 为主活性成分配制的浓缩餐洗可在稀释 10 倍以后正常使用, 大大提高了产品的性价比, 深受市场欢迎。为了提高生活质量, 保护人体健康, 在 SARS 疫情期间及以后, 一批带有抗菌抑菌功能的洗手液及其他液洗相继面市。特别是利用我国丰富的中草药及植物资源, 研究其生物活性物与表面活性剂的相互作用, 配制成有护肤、止痒和抑菌功能的个人清洁护理用品, 受到顾客的青睐。

(4) 工业与公共设施清洗用品

近年来我国工业与公共设施清洗用品不仅发展速度快, 而且技术含量日益提升。实际体现在防锈水基清洗剂的开发及符合应用产业特点的产品开发, 如啤酒生产厂、食品厂的系列抑菌型清洗用品和抑菌型的公共设施清洗用品等。最近, 信息电子产业的精细清洗的研发亦在国内展开。

5 表面活性剂在高新技术领域中的应用

除了在洗涤用品中作为活性组分应用以外, 表面活性剂由于其独特的两亲特性及其在溶液中的特殊存

在方式及物理化学作用,使其在高新技术领域具有广阔的应用前景。近几年国内的相关研究单位对于表面活性剂在改造传统产业以及高新技术领域的应用研究取得的进展,主要有以下方面。

5.1 新材料领域

在利用表面活性剂分散、改性纳米粉体方面已取得一些生产性成果。如利用表面活性剂分散纳米 Al_2O_3 用于仿古陶瓷的生产,已大幅度提高了成品率;分散纳米 ZnO 、 TiO_2 用于涂料,所生产的抗菌环保内墙涂料及外墙保洁涂料已投放市场;分散纳米 $CaCO_3$ 用于塑料混炼及 PVC 原位聚合已进入生产性试验。在利用表面活性剂合成纳米材料与纳米介孔材料方面已成为当前材料领域的研究热点之一,并且初步取得一批有显示度的实验室成果。

5.2 能源领域

在能源领域近年来较为突出的技术进展是大庆等油田的试验,表明重烷基苯磺酸盐可用于三次采油。尽管超低界面张力的稳定,碱度调控对地层的影响及驱油机理等尚在进一步研究中,但总体驱油效果是好的,可望用于生产。同时特定稠油的乳化已实现了产业化。微乳燃油特别是微乳柴油的研究及表面活性剂在生物柴油中的应用研究均在逐步深入,有望成为表面活性剂行业的一大客户。

5.3 农药、医药与生命科学领域

近年来,为了解决乳油农药中的甲苯、二甲苯污染及提高药效,我国微乳农药的登记数呈现直线上升,发展比较迅速,这在一定程度上推进了新型表面活性剂的合成(如 L-77,改进 L-77,APG 及其衍生物等)和微乳技术的发展。

利用表面活性剂进行药物剂型转换,制备缓释控释药物,拆分手性化合物,探索其用于提纯 DNA、

传输 DNA 的可能等已成为医药生命科学领域的研究热点,但目前除药物剂型转换已取得一些阶段性成果外,其余基本上还处于应用基础研究阶段。

6 表面活性剂/洗涤剂行业技术标准

标准化工作是我国的一项重要技术政策,近几年更受到行业和政府部门的重视,2004 年计划在全国表面活性剂/洗涤剂标准化中心的基础上成立“全国表面活性剂/洗涤用品标准化技术委员会”,国内相关单位在表面活性剂和洗涤用品的技术标准的制定和应用方面注重保护环境资源,保障人类健康和安全,在以下方面加强工作,取得了进步。

(1) 运用技术标准保护环境资源,对于生物降解性能差、有害环境的物质在相关产品的标准中做出严格的限定,为环境保护做出了积极的贡献。

(2) 对于人体有害的物质在相关产品中的存在做出严格限定,有效保护了人民群众的健康。

7 结束语

综上所述,我国表面活性剂/洗涤剂行业近年来根据行业发展的实际情况,紧跟世界发展潮流,在原料装备及产品等方面都有比较明显的技术进步,但从总体上看,和国外先进水平仍有不小的差距,尤其是在规模化、产业化及创新能力等方面和世界先进水平相比缺乏竞争力。本文以上几节所述内容,有很多技术都还没有实现真正的产业化,还有一些只是表现出发展的势头。可以说本文中提到的很多的“进展”或“进步”也实际上就是我国表面活性剂/洗涤剂行业需要进一步深入开展工作的方向。国内同行要在已取得的成绩的基础上再接再厉,赶超国际先进水平,实现行业的快速可持续发展。

Technical progress of surfactant/ detergents industry in China

LI Qiu - xiao, ZHANG Gao - yong

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The technical progress of surfactants/ detergents field in China is concluded in six aspects as listed below: 1. Technical progress of main surfactants and the raw materials, such as LAB fatty alcohols, fatty amines and fatty acids, as well as the sulfonation and ethoxylation processes; 2. R & D of new surfactants including APG, AEC, FMEE, AGA MES, etc.; 3. Manufacturing technology of detergent builders, e. g. zeolite, layered silicates and enzymes; 4. Manufacturing technology of detergents, mainly dealing with the production of laundry powder in large scale and liquid detergent formulation; 5. Application of surfactants in high - tech fields, that are new material field, energy resources industry, farm chemicals and medicines and life sciences; 6. Technical standard of surfactants/ detergents industry. Obvious technical progress has been made in our industry, but there is still big distance between domestic and advanced international levels. We must hurry up to realize the sustainable development of our industry.

Key words: surfactant; detergent; technical progress