

# 我国洗涤剂用绿色表面活性剂最新进展

王泽云, 陈海兰

(南风化工集团股份有限公司, 山西 运城 044000)

摘要: 随着石油价格的不断上涨, 以油脂和淀粉等生物质资源为原料的表面活性剂越来越受到重视。以脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES)、脂肪酸甲酯乙氧基化物 (FMEE)、烷基葡萄糖苷 (APG)、聚甘油脂肪酸酯 (PGFE) 以及改性油脂和植物油酸等为代表的一系列绿色表面活性剂的生产应用技术趋于成熟。在各类清洁产品中将逐步取代传统的石油基表面活性剂, 如烷基苯磺酸钠和脂肪醇聚氧乙烯醚等。新型绿色表面活性剂的应用将推动我国洗涤剂行业逐步走上可持续发展之路。

关键词: 表面活性剂; 洗涤剂; 绿色; 进展

中图分类号: TQ423 TQ649

文献标识码: A

文章编号: 1006-7264(2011)07-0021-03

## 1 国内洗涤剂市场发展趋势及其对表面活性剂的影响

据中国洗涤用品工业协会的统计数据, 近几年我国洗涤剂行业表现出持续快速增长的趋势。2010 年合成洗涤剂总量达到 730 万 t, 同比增长 4.6%, 其中合成洗衣粉 392 万 t, 同比下降 1.74%。相反液体洗涤剂增长幅度最大, 2010 年产量达 172.62 万 t, 同比增长 16%, 其中洗衣液的同比增速更是超过 25%, 在家居清洁产品中的比例也由 2009 年的 5% 增长到 8%。洗涤剂总量的持续增长必定拉动表面活性剂行业的快速增长。

液体洗涤剂的快速增长不仅对表面活性剂产量的需求产生了巨大影响, 而且对表面活性剂的产品结构也提出了新的要求。出于对洗衣液产品配方的稳定性以及常用无机洗涤助剂难以加入等因素的考虑, 用于液体洗涤剂的表面活性剂要求具有良好的配伍性和抗硬水性能。同时, 具有较强的去污力和较低的泡沫。另外, 液体洗涤剂通常带给消费者绿色环保的理念, 因此, 液体洗涤剂的配方除了传统洗涤剂用表面活性剂 LAS、AES 和 AEO 外, MES、MEE 以及植物油酸等绿色表面活性剂的需求量将增大。

2010 年—2011 年, 石油价格的快速上涨使得下游表面活性剂的成本大幅增加。以烷基苯为例, 2011 年

4 月份的价格为 14 500 元 / t, 比 2010 年同期增长了 2 500 元 / t, 增长幅度达 20%。非离子表面活性剂 AEO-9 价格的涨幅更是达到 40% 以上。石化原料的上涨, 使得以油脂和淀粉等生物质资源为原料的绿色表面活性剂从成本上具有了竞争性, 从而推动了其生产和应用技术的进步。

## 2 几种重要绿色表面活性剂的进展及趋势

### 2.1 脂肪酸甲酯磺酸盐

脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES) 是近年来国内外最受关注的新型绿色表面活性剂, 其上游原料一般采用棕榈硬脂, 经过分馏切割及加氢得到不同碳链分布的饱和脂肪酸甲酯, 然后经磺化、老化、漂白、再酯化以及中和等工艺过程生产 MES。国外从 20 世纪五六十年代就开始了 MES 生产技术的开发, 但长期以来 MES 生产技术中产品二钠盐含量高和色泽深的问题并没有得到很好的解决, 因而影响了在洗涤剂中的推广应用。2000 年后, 国外公司如美国 Chemithon、Stepan、意大利 Ballestra 以及日本 Lion 公司等称 MES 生产技术取得突破, 并实现了工业化生产, 但由于成本等因素推广缓慢。近几年, 随着石油价格的飞涨, 烷基苯价格出现了前所未有的高价位, 过高的成本进一步刺激了 MES 开发热潮。2010 年以来, MES 的生产技术已经全面成熟, 马来西亚 KLK, 国内浙江赞

收稿日期: 2011-05-25

作者简介: 王泽云 (1970-), 男, 山西闻喜人, 博士。

宇、南风化工和浪奇公司的 MES 项目已经完成,并有批量的合格 MES 产品上市。

对于 MES 在洗涤剂中的应用技术,国内多家公司和研究机构都有不同程度的研究。南风化工自 2005 年以来一直致力于 MES 生产和应用技术的研究,2009 年率先在洗衣粉中进行了工业化应用,2010 年成功应用于液体洗涤剂中<sup>[1]</sup>。新原料的应用对提高洗涤剂产品性能、改善洗涤剂对环境的影响、优化配方结构和降低成本都起到了关键作用。

## 2.2 脂肪酸甲酯乙氧基化物

脂肪酸甲酯乙氧基化物 (FMEE) 是以氢化的脂肪酸甲酯为原料经乙氧基化合成的一种非离子型表面活性剂,适合作为洗涤剂用的表面活性剂 FMEE 一般以中碳链的椰子油或棕榈仁油为原料,环氧乙烷的加成数以 7~10 为宜。与目前洗涤剂常用的 AEO 类非离子表面活性剂相比,去污性能相当。在中性及弱碱性条件下稳定,在 pH 大于 10 或小于 3 的情况下稳定性较差,其末端酯键可能发生分解,但在家居清洁产品的 pH 范围内比较稳定。由于其分子结构采用甲基封端,因而泡沫较低,易于漂洗,适合于低泡类洗涤剂的生产。另外,甲基封端及酯键结构使得 FMEE 更温和,其刺激性明显低于醇醚,具有较好的皮肤相容性。对油脂增溶力及乳化力强,易于生物降解。在成本方面,由于脂肪酸甲酯的价格要远远低于脂肪醇,因而具有明显的价格竞争优势。

中国日用化学工业研究院和江南大学都对 FMEE 的生产技术进行了深入研究,并于 2000 年前后相继完成了中试。中国日用化学工业研究院在 2001 年和 2002 年分别在金山石化助剂厂和抚顺合成洗涤剂厂进行了工业化生产,得到了批量的质量稳定的 FMEE 产品,现已稳定生产。与此同时,南风化工与中国日用化学工业研究院合作进行了 FMEE 在洗衣粉中的应用技术研究,在系列 FMEE 品种中筛选出了环氧乙烷加成数为 8 的产品,具有最佳的洗涤性能<sup>[2]</sup>,并对配方中水分及 pH 对 FMEE 稳定性的影响进行了研究,同时解决了生产工艺上的一些问题。2002 年南风化工完成了 FMEE 应用的工业化试车,并在国内洗涤剂生产中率先进行了批量工业化应用,从而加快了 FMEE 产业化的步伐。未来几年,在性能与价格的优势条件下,FMEE 将在部分产品中,尤其是

在液体洗涤剂中替代 AEO 类产品从而得到广泛的应用。

## 2.3 烷基葡萄糖苷

烷基糖苷 (APG) 是由葡萄糖和中碳链脂肪醇为原料生产的一种新型绿色非离子表面活性剂。其主要特点是:温和无刺激、泡沫丰富细腻、稳泡性能好、具有较强的配伍性、可与多种类型的表面活性剂复配、协同效应明显、尤其可以大大降低配方中阴离子表面活性剂的刺激性、较强的广谱抗菌活性、耐强碱以及抗盐性强。适用于洗发香波、沐浴液、洗面奶、洗手液、餐具洗涤剂、工业清洗剂及工业乳化剂等领域<sup>[3]</sup>。

20 世纪 80 年代,中国日用化学工业研究院和大连理工大学率先开展了 APG 的研究工作。目前,国内 APG 生产技术已经成熟,中国日用化学工业研究院上海发凯化工有限公司、石家庄金莫尔化学有限公司等多家公司生产的 APG 产品质量已完全达到国外同类产品的标准,并在餐具洗涤剂和洗手液等洗洁用品领域广泛应用。随着个人护理品的快速增长,APG 的需求与生产将会迅速增长,成为个人与家庭清洗领域的重要的表面活性剂品种之一。

## 2.4 聚甘油脂肪酸酯

随着生物柴油的快速发展以及国内多家油脂水解项目的投产,副产品甘油的产量急剧增加,从而导致甘油价格大幅下降。因此,甘油的综合利用关系到油脂上下游相关产业链的发展。聚甘油脂肪酸酯 (PGFE) 以甘油为原料经聚合反应生成多聚甘油,然后与不同碳链的脂肪酸反应生成的一系列多元醇酯类的非离子表面活性剂。由于聚合度、脂肪酸种类以及酯化度的不同,使得聚甘油脂肪酸酯具有较宽的 HLB 值范围,因而可以应用于日化和食品等不同的领域。

聚甘油脂肪酸酯具有较强的乳化、分散、渗透及溶化力,且无毒无害,是联合国粮农组织、世界卫生组织和欧共体确认的高安全性食品添加剂。除在食品行业做乳化剂外,在日化行业中还可用作乳化剂、润湿和分散剂,并有稳定、调理和控制黏度的作用。

聚甘油脂肪酸酯合成分 2 步进行,首先是甘油在 230 °C 以上碱催化剂作用下脱水聚合生成聚甘油,然后聚甘油进一步酯化或酯交换得到聚甘油脂肪酸酯。

我国聚甘油酯的开发和应用技术研究最初由北京市化工研究院和天津市轻工业技术研究所进行, 中国日用化学工业研究院承担的“七五”攻关项目于 1995 年完成了 500 t/年的工业化装置生产<sup>[4]</sup>。目前, 国内已有辽宁科海、济南东润和广州至友等多个厂家生产系列聚甘油脂肪酸酯产品, 显示出广阔的市场发展前景。

### 2.5 改性油脂

改性油脂是一类新型的非离子表面活性剂, 以天然油脂为原料, 经过改性反应再与环氧乙烷在催化剂作用下直接进行加成反应得到。通过选择不同的油脂种类或调节环氧乙烷的加合数可形成一系列不同 HLB 值的产品, 从而应用于不同的领域。

改性油脂的主要特点是: 具有良好的生物降解性、产品毒性小和对环境无污染, 属于绿色表面活性剂。而且产品性能温和以及对皮肤的刺激性小, 可广泛应用于化妆品、个人护理品和洗手液等高档配方体系中; 润湿和乳化力强可用作农药乳化剂和增稠剂等; 水溶性好、去污力与 AEO-9 相当, 易于配成液体洗涤剂产品。产品泡沫低且易于漂洗, 属于低泡类产品。国内中国日用化学工业研究院最早开发了此类产品, 现已完成了中试, 产业化技术基本成熟。南风化工对其在液洗产品中的应用性能进行了研究, 结果显示, 改性油脂具有良好的配伍性、去污力和较低的刺激性, 适用于多种家用洗涤产品中。

### 2.6 植物油酸

油酸的分子结构为顺-9-十八碳烯酸, 在实际的商品中往往含有少量的亚油酸和其他碳链结构的脂肪酸。国内的植物油酸从油源主要分为豆油酸、棉油酸和菜油酸。除了在二聚酸、树脂和油墨等传统工业领域的应用外<sup>[5]</sup>, 植物油酸在表面活性剂和洗涤剂领域的应用近年来发展迅速。

在粉状洗涤剂和液体洗涤中, 与传统的皂粉相比, 油酸的溶解性、配伍性和去污力更好, 且在工业化生产上操作更加方便。因此, 目前国内皂粉的生产已大都采用油酸来代替以牛羊油为主生产的皂基。在液体洗涤剂中, 采用油酸的配方体系不仅可以有效控制洗衣液的泡沫, 而且对油脂类的污垢还有特殊的去污效果, 同时在成本方面还有较大的优势。因此, 可以预测, 随着液体洗涤剂市场的快速增长, 植物油酸在洗涤剂领域的应用将更加广泛。

## 3 结语

目前, 全世界各个领域都越来越重视天然可再生原料来代替石油下游产品。我国“十一五”国家科技支撑计划重点项目中, “特殊功能表面活性剂的绿色化工程技术”课题充分体现了国家对表面活性剂绿色化、可持续发展战略的支持。其中 MES、FMEE、APG、PGFE 和脂肪酰基羟乙基磺酸钠等绿色表面活性剂的工程化技术均得到了重点支持, 现大部分已经取得突破并实现工业化生产。可以预测, 在“十二五”期间, 这些新型绿色表面活性剂的产业化和应用技术将进一步完善, 从而推动我国洗涤剂行业的可持续健康发展。

参考文献:

- [1] 闫希变. 液洗中脂肪酸甲酯磺酸钠稳定性研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2010(3): 71-72.
- [2] 孙永强, 张高勇, 罗毅, 等. 脂肪酸甲酯乙氧基化物在洗衣粉中的应用[J]. 日用化学工业, 2005, 35(2): 72-74.
- [3] 董万田. 烷基糖苷的性能与应用[J]. 应用化工, 2006, 37(6): 683-684.
- [4] 崔毅, 倪燕南, 李志霄. 聚甘油及其脂肪酸酯的合成[J]. 浙江化工, 1995, 26(3): 20-23.
- [5] 刘骥, 马洁薇. 油酸制品的应用[J]. 日用化学品科学, 1997, 20(5): 22-23.

## Latest progress of green surfactants in detergent industry in China

WANG Ze-yun, CHEN Hai-lan

(Nafine Chemical Industry Group Co., Ltd., Yuncheng, Shanxi 044000, China)

**Abstract:** As the price of petroleum rising, the surfactants derived from biologic oil and starch have drawn more and more attention. The production and application technology of green surfactants such as MES, FMEE, APG, PGFE and oleic acids etc. are getting skilled. The green surfactants will gradually replace traditional petroleum-based surfactant (ABS, AEO etc.) in all kinds of cleaning products. The application of new and green surfactants will promote the sustainable development of detergent industries in China.

**Key words:** surfactant; detergent; green; progress