

脂肪酸甲酯磺酸盐的研究及应用进展

李 莉, 朱永闯

(广东省石油化工研究院 科研开发中心, 广东 广州 510665)

摘要: 论述了脂肪酸甲酯磺酸盐的发展状况。介绍了脂肪酸甲酯磺酸盐优良的洗涤性能、可生物降解性和绿色环保等优异性能。对国内外脂肪酸甲酯磺酸盐的发展及生产技术进行了回顾。对我国脂肪酸甲酯磺酸盐的发展状况、未来趋势及发展前景进行了展望。面对石油资源日趋紧张, 必然将人们引向油脂化工这一传统领域。脂肪酸甲酯磺酸盐丰富的原料来源、成本优势以及使用优势, 使这些油脂基表面活性剂更具市场竞争力。

关键词: 脂肪酸甲酯磺酸盐; 性能; 现状; 发展

中图分类号: TQ423.11

文献标识码: A

文章编号: 1006-7264(2012)04-0007-07

脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES), 又称 α -磺基脂肪酸甲酯盐, 是一种性能优良的阴离子表面活性剂, 具有优良的钙皂分散能力、低刺激性和良好的生物降解性, 早已为人们所关注。几十年来, 几乎所有著名的洗涤剂公司都曾在 MES 上花过不少的精力, 发表过不少相关的研发报告, 高度肯定和赞赏 MES 的优越性能, 其基于天然原料且为可再生资源, 生物降解性好、性能温和、低毒性、在冷水和硬水中都能保持良好的洗涤性能、配伍性和泡沫性, 尤其是 C_{14-16} 的 MES 在较低的浓度下能表现出与较高浓度的 LAS 同等去污力。20 世纪 50 年代, 已经有人在实验室制得 MES 样品, 但因色泽深、二钠盐含量高和产品贮存稳定性差等质量问题, 致使 MES 很长一段时间未能投入工业化生产。20 世纪 80 年代以后, 法国通用肥皂公司 (UGS)、德国汉高公司 (Henkel)、日本 Lion 油脂公司和美国 Stepan 公司等先后以各种不同形式的三氧化硫磺化技术进行试验并生产过这一产品, 并用于配制各种粉状和液体洗涤剂, 近来美国休斯 (Huish) 公司也投资建成了大规模的 MES 生产装置。

1 发展概况

MES 可经脂肪酸甲酯磺化、中和而制得。尽管早在 20 多年前 MES 就已经成为人们感兴趣的阴离子表面活性剂, 但 MES 工业仍然处于成长期。MES 的研究始于 20 世纪 50 年代, MES 的三氧化硫磺化技术在这一时期就有报道。美国农业部东部研究中心和

德国 Henkel 公司等单位进行过大量的实验室基础工作。美国 Stepan 公司在 1960 年为 MES 的工业化做出了积极的努力。德国 Henkel 公司此期间研究也取得了进展。20 世纪 70 年代末, 法国 Lechat Auto 洗涤剂公司首次将 MES 投入商品化应用。20 世纪 80 年代, 日本 Lion 油脂公司、美国 Chemithon 公司和美国 Stepan 公司等均在研究基础上对 MES 进行了生产开发。MES 适用于各种洗涤剂和护肤用品, 并已通过全球最大的连锁店沃尔玛和 Costco 联合上市。

目前国际上共有 4 家公司具备 MES 设备的生产能力, 分别是日本 Lion 公司、美国 Stepan 公司、美国 Chemithon 公司和意大利 Ballestra 公司。其中前 2 家公司为产品生产厂家, 不出售设备。1983 年, 日本 Lion 公司率先实现了工业化突破, 开始进入应用生产阶段, 1991 年, 年产 1 万 t 的 MES 的磺化装置投产, 并用于无磷浓缩洗衣粉的生产, 值得注意的是, 该产品中含有约 4% 的乙醇, 说明日本 Lion 公司已经使用了再酯化技术。目前日本 Lion 公司以棕榈油为原料, 采用酸漂白技术使 MES 产量达到年产 4 万 t, 并将其配入到洗涤剂产品中销往日本和东南亚。美国 Stepan 公司以椰子油为原料, 采用自己独创的酸漂白技术, MES 产量达到年产 5 万 t, 产品用于消费品的生产中, 在 1990 年就已经生产出一种 $C_{12} \sim C_{14}$ MES 液态产品, 该产品用于配制液体洗涤剂。美国 Chemithon 公司自 1983 年以来, 一直致力于 MES 的研究, 到 2000 年已基本解决了生产高质量产

品的关键工艺,产品质量能够达到低二钠盐和高得率。1984年美国 Chemithon 公司取得了酸性漂白技术和湍流干燥技术 2 项专利。双膜磺化设备和漂白干燥技术设备结构复杂,加工要求也较高,但技术的成熟性和对原料的适用性都可靠,消耗定额、产品质量和三废治理均达到国际领先水平, MES 生产开始进入工业化生产阶段。20 世纪 80 年代后, Ballestra 公司通过小试和中试研究,开发出了 MES 的膜式磺化工艺,并有多套多管膜式磺化装置在意大利和土耳其等地实现了 MES 工业规模的生产。2002 年,美国 Huish 公司以棕榈油为原料,采用 Chemithon 公司的技术,投资近 1 亿美元,在美国休斯顿建成年产 8.2 万 t 的 MES 装置,产品色泽良好(在 30 Klett 色度以下),已生产出数万吨优质的 MES 投入市场,并用于配制商品洗涤剂取得成功,美国 Huish 公司生产的 MES 指标见表 1。

表 1 脂肪酸甲酯磺酸钠指标
Tab.1 Index of MES

项 目	指标 / %
活性物	88.70
二钠盐含量 (以 100%活性物计)	5.57
皂含量	0.28
色泽 (5%活性物) klett	18.00
石油醚萃取物 (以 100%活性物计)	2.00
水分	2.27
甲醇	<0.10

MES 的生产现已实现工业化,这是世界上最大的一套 MES 生产设备,由此, Huish 公司一举成为全球最大的以油脂为原料,制造价廉物美的环保型表面活性剂的生产商,并把生产的 MES 用于配置 30 多种不同的洗涤剂产品。

美国 Huish 公司的产品为粉状,日本 Lion 公司和美国 Stepan 公司的产品都是液体,但是都能配制成液体和粉状的洗涤用品,产品已在北美和日本大量上市。现在, MES 除了可配制商品洗涤剂外,还在国外作为辅助表面活性剂掺入到肥皂中,生产优质复合皂条,进一步提高了 MES 的活性物含量。

中国对 MES 的研究与开发始于 20 世纪 70 年代末,由江南大学(无锡轻工学院)兴建了年产 300 t 的小型生产装置,用发烟硫酸进行间歇式生产,年产约 300 t,初试结果不错,促使一些企业也继续试验。1988 年—1993 年,我国兴起第一波研究开发 MES 的

热潮。无锡大众化工厂(现为无锡罗地亚公司)从美国 Chemithon 公司引进一套三氧化硫磺化装置,可进行脂肪酸甲酯的磺化,并为之配套建立了甲酯的生产车间,产能为 1 t/h ~ 2 t/h。成都蓝风化工集团和大连华能相继从 Chemithon 引进 MES 装置,但成都蓝风化工集团当时引进的 1.6 t/h 生产装置并不是十分成熟,而大连华能引进的 2 t/h MES 生产装置,一方面因当时石油价格比较低,与生物油脂价差不明显, MES 价格优势比不上 LAS,另一方面,在当时无论生产工艺还是应用技术都还没有攻克难关,现在虽然还能生产 MES,但由于设备陈旧,无法长期连续正常生产,即使经过技术改造,年产量也在 1 万 t 左右,而且技术改造的成本比较高昂,这些设施由于各种原因现在都只能生产 LAS,没有真正产生效益。后来,江苏南通也兴建了年产 2 000 t 的工厂,采用的是国内工艺。无锡生产的 MES 为糊状,色泽和二钠盐含量可使一般消费者接受,可以将其作为配料用普通的喷雾塔生产洗衣粉,但是该洗衣粉易在数周内结块,转化成二钠盐,致使洗涤力下降。另外,由于漂白工序中采用的是次氯酸钠,产品刺激皮肤,影响了产品的实际应用。另据报道,南京六合华仁公司 2001 年曾试产 MES,该公司宣称年产 MES 1 万 t,并计划与精炼厂合作,2003 年产量可达 10 万 t。据了解,该公司实际试产不到一年,终因技术和质量未过关宣告试产失败。中轻物产化工有限公司在 MES 中试成功的基础上,2006 年初在浙江平湖乍浦投资兴建年产 6 万 t 的生产装置,原料采用的是棕榈油和椰子油,采用国产工艺。美国 Huish 公司 MES 工厂投产和突破技术关键后,2003 年国内兴起了第二波 MES 热潮。2006 年 6 月广州浪奇公司在上海与马来西亚金希望公司、科宁公司签署合作备忘录,三方共同投资约 1 300 万美元 ~ 1 500 万美元兴建 MES 工厂,初期计划年产 3.6 万 t,5 年 ~ 10 年内最终达到年产 20 万 t。除此之外,其他地区也在酝酿上马 MES。国内的许多业内人士都在积极关注 MES 的生产和应用。预计 5 年 ~ 10 年内,中国 MES 的产能约在 20 万 t ~ 40 万 t。如果按 MES 和 LABS 的价格差距为 428 美元 / t 来计算,一家生产规模为年产 5 万 t 的 MES 工厂每年可以为洗衣粉生产企业节约成本约 2 140 万美元。MES 生产的洗衣粉在性价比方面有很强的竞争力。

2 MES 的性能

MES 是利用天然油脂制得的表面活性剂,具有

去污力和钙皂分散力好、生物降解性高和毒性低的特点。MES 性能温和、无毒、对人体无刺激,且无磷,这些性能均优于烷基苯磺酸钠(LAS),是国际上公认的替代 LAS 的第 3 代表面活性剂。由于 MES 安全无毒,抗硬水能力强,可完全生物降解,被誉为真正绿色环保的表面活性剂,特别适合于生产无磷、低磷和环保型洗涤剂和护理用品。近年来, MES 一直是大家关注的焦点。

MES 的主要原料 ME 来自油脂,以棕榈油(C_{16})为原料的 MES 性能较好。许多研发报告都高度赞赏了 MES 的优异性能,其性能主要表现在:①洗涤性能。MES 在冷水和硬水中都能保持良好的洗涤性能,即使在软水中, $C_{16} \sim C_{18}$ 的 MES 去污力也高于 LAS 和 AS,在硬水中去污力更高于 LAS 和 AS, MES 产品中以 C_{14} 、 C_{16} 和 C_{18} 的去污力较好,与 AOS, AS 及 ABS 对比,不管有磷或无磷的情况下, MES 都显示出优异的性能;②配伍性能好。MES 在保持酶活性上均优于 LAS,能很好地与酶制剂和多种常用表面活性剂配伍,并具有增效的特性;③泡沫性能好。MES 具有好的发泡力, $C_{12} \sim C_{14}$ 的 MES 适用于配制液体洗涤剂和洗发膏等;④钙皂分散性好。MES 适用于肥皂和香皂的添加和改性;⑤去污力好。 $C_{14} \sim C_{16}$ 的 MES 在较低的浓度下都可表现出与较高浓度的 LAS 同等的去污力,这有利于降低成本和减少洗涤污水对环境的影响;⑥对环境有利。MES 的原料主要来自植物, CO_2 的排放量大大减少,有利于环保;⑦生物降解性好。MES 的生物降解性能大大优于 LAS。

3 MES 的优势

MES 的新时代正在来临。MES 早在 20 世纪 80 年代就开发成功。20 世纪 80 年代,正值世界经济和科学技术大发展的时期,表面活性剂的品种和产量出现了前所未有的爆发性飞跃,尤其是石油开采和石油化工的飞速发展,支持了以石油为来源的表面活性剂的发展,以廉价的石油原料生产的表面活性剂,如烷基苯和烷基酚聚氧乙烯醚之类的表面活性剂成了洗涤类产品的大宗原料,这些表面活性剂的高性价比也是受到厂商和消费者宠爱的原因之一。以天然植物原料为主生产的表面活性剂,如 MES、蔗糖酯和葡萄糖苷等的发展则受到了一定限制。

自 2005 年以来,国际期货原油价格飞涨,油价一鼓作气突破 70 美元/桶。表面活性剂行业面临空前严峻的挑战。总趋势是石油化工产品价格不断上

扬,而国际市场油脂价格趋于平稳。面对石油资源日趋紧张,必然将人们引向油脂化工这一传统领域,人们的兴趣开始转向了开发经济、高效、可再生和无污染的表面活性剂,以棕榈油为代表的天然油脂原料生产 MES 也应运而生。同时,因石油的不可再生,以及使用后大量二氧化碳的排放给环境带来的压力也引起了各方面的忧虑,在这种严峻的形势之下, MES 的种种优势更是凸显了出来。

MES 是一种新型的、性能优异的表面活性剂,与传统表面活性剂相比,以这一可再生的天然油脂原料代替来源于石油衍生物的磺酸,可以为企业有效节约生产成本 10% 以上,同时具有环保概念,对人体更具亲和力。成本及环保的优势将会使 MES 型洗涤剂具有比传统洗涤剂更强的市场竞争优势。如今,世界范围内掀起了生物柴油的热潮,生物柴油也是用脂肪酸甲酯生产的,因此,脂肪酸甲酯的规模亟需扩大, MES 的生产还可能带动生物柴油产业的发展。

3.1 原料来源优势

合成洗涤剂行业一方面大力整合、重组,加速设备更新换代,扩大规模,节能减排,挖掘潜力,增加效益,另一方面,积极寻求新的替代原料。MES 可从不同种类的 ME 原料中制备,可用植物油品,如大豆、油菜籽、椰子、棕榈和棕榈衍生物制得,也可用动物油脂,如牛油和猪油制备。MES 是以天然植物原料为主生产的绿色表面活性剂。世界植物油料在单位面积产量、耕作面积和生产总量上都有了成倍数的增加,为油脂工业现代化创造了必要的基础。目前世界植物油年生产总量为 1 亿 t 左右,世界油脂总产量中,豆油产量占第 1 位,棕榈油产量占第 2 位。棕榈油是世界油脂市场的一个重要组成部分,目前,棕榈油在世界油脂总产量中的比例已超过 30%。棕榈油主要产自马来西亚、印度尼西亚和尼日利亚,因为产量高,预计今后 20 年产量可望达到 3 800 万 t,可以为洗涤剂工业提供最经济和最充分的油源。

3.2 环保优势

使用 MES 配制的洗涤产品可以保护生态环境。以棕榈油为原材料,属可再生资源,生物降解性好。在不添加三聚磷酸钠助剂的情况下,洗涤性能好,适应硬水水质,适用于制造无磷环保洗涤剂。MES 洗涤剂可不经膨化干燥而直接制成细粉状,减少了洗涤剂的体积和重量,节约了包装物、储存空间和运输成本。

3.3 成本优势

目前,洗涤剂行业普遍使用的是从石油衍生产品

加工而制成的磺酸盐 (LAS), 由于石油价格的飞涨, 磺酸的价格也在涨。即使这样的高价格, 由于国内仅有几家生产企业, 总产量有限, 常常处于有行无市的缺货状态, 导致众多洗涤剂生产企业要停工待料。原料的选择主要是根据原料的成本价格而定。MES 的去污力比 LAS 高, 要达到同样的去污效果, MES 的用量要少于 LAS 的用量, 以 MES 为主剂的配方, 其用量在低于 LAS 33% 的情况下即可达到相同的洗涤效果。月桂油 (C_{12} 和 C_{14}) 通常比棕榈油 (C_{16} 和 C_{18}) 价格要高, 而棕榈油的价格则比较低和相对稳定。从经济观点出发, 最好选择棕榈硬脂精作为原料。MES 作为制造洗涤剂的新型表面活性剂原料, 根据最新的市场数据和原料价格的走势分析, MES 的价格具有明显的优势。以应用到洗衣粉为例, 能使每吨洗衣粉成本价格下降很多, 因此, MES 的投资生产将大大降低合成洗涤剂行业的整体成本。从经济效益的核算来看, MES 和 LAS 基本相仿, 但 MES 的社会效益则要远远高于 LAS, 这一点极为重要。

3.4 应用优势

MES 来源于植物油脂制品, 主要用于生产粉状和液体洗涤剂以及硬表面清洗剂等各种洗涤用品, 同时其去污、发泡和漂洗效果优良, 对皮肤温和, 对人体刺激性大大低于现有的来源于石油基的 LAS 洗涤剂。MES 低口服毒性, 实际对生物无毒; 洗涤性好, 在冷水和硬水中都能保持良好的洗涤性能; 配伍性好, 适合于其他表面活性剂的复配, 可保持酶活性, 效果明显。

在过去的 30 年中, 在所有其他油类作物中, 如大豆、花生、椰子、棕榈以及油菜籽中, 棕榈是产油量最高的, 棕榈每公顷产油率可比其他油类作物高出 8 倍~10 倍。预计在 5 年~10 年内, 每年可提供 MES 所需的 ME 为 100 万 t~200 万 t。此外, 前途无量的生物柴油市场进一步确保了 MES 原料 ME 的需求。MES 丰富的原料来源及成本优势, 对生产厂家来说真是挡不住的诱惑。

4 生产技术进展

MES 的研究开发已有几十年的历史, 几乎所有大的洗涤剂厂家都在 MES 的研发上投入了大量的人力和财力。尽管 MES 有许多优点, 但商业推广还存在一些问题, 主要是受限于生产和配方。

目前, 生产 MES 的原料多采用精炼的棕榈油衍生物。由于这些原料酸价低, 分子量分布窄, 几乎不含烃类物质, 所以在磺化时容易导致产品色泽加深,

需通过加氢来降低碘价, 因此, 甲酯原料的要求比较高。由于 MES 在生产和应用方面还存在着许多问题, 因此将在很长一段时期内缓慢发展。尽管 MES 并非一种新产品, 但人们对它还不是十分了解。究其原因, 在于研究和开发 MES 的过程中, 曾遇到许多难题, 例如制造控制能力和应用技术等。

专家认为, C_{14} ~ C_{16} 的甲酯磺酸盐具有许多优点, 除了洗净力与烷基苯磺酸钠相似外, 其对皮肤温和, 不致敏, 同时, MES 的生物降解速率快于 LABS, 接近肥皂和脂肪醇硫酸盐 (AS)。但是, MES 商品化生产受到的主要制约是色泽深, 在反应过程中产生洗涤性能较差的二钠盐副产物, MES 中二钠盐含量高达 15%~20% 就失去了实用的意义。其成品在加工、漂白过程和贮存过程中也存在水解、产品色泽深和二钠盐含量高的问题。另外, 在碱性有水条件下热稳定性差, 给配方带来困难, 从而使 MES 配制的洗衣粉难以进入有水存在的碱性系统, 因此, 目前市场规模较小。产品的色泽浅对消费者来说是至关重要的, 而二钠盐含量低以及高得率对经济性则是非常重要的。

在 MES 的后处理技术上, 日本和美国采用的是再酯化工艺, 这是在磺化、老化后产品中加入一定量的甲醇, 使可能形成的二磺酸再酯化成 MES, 而甲醇的存在可以降低漂白产品以及中和产品的黏度, 防止漂白剂对磺酸的水解作用, 最终降低产品中二钠盐的含量, 同时可获得色泽比较浅的产品。但是再酯化工艺必须增加甲醇再酯化装置, 将中和后产品中的甲醇回收利用, 同时还需要解决这些装置的防爆问题。美国 Chemithon 公司对 MES 生产技术的研发工作一直未停止过。直到 21 世纪初, 美国 Huish 公司采用 Chemithon 公司提供的磺化装置和 MES 生产技术取得了成功, 说明美国在 MES 生产技术上取得了重大突破。美国 Chemithon 公司开发的酸性再酯化漂白专利技术和湍流管式干燥专利技术全面解决了产品中二钠盐含量高和色泽深这 2 个难题, 现在可以连续、大批量地生产出色泽浅和二钠盐含量低的 MES 固态产品, 从而降低了运输和贮存费用。

日本 Lion 公司、美国 Stepan 公司和美国 Chemithon 公司生产 MES 的酸漂白技术都已经工业化。酸漂白技术能够确保较高的产品质量, 尤其对基于棕榈硬脂精的产品, 采用酸漂白技术得到的产品色泽浅, 二钠盐含量可控制在 4% 范围。另外, 酸漂白技术反应快速, 可保证工艺连续性, 总停留时间少于 2 h。因此, 所有工业化的 MES 工艺均采用酸漂白技术, 现在事实证明是可行的。

美国 Huish 公司采用德国 Lurqi 公司技术制造甲酯, 采用美国 Chemithon 公司技术进行甲酯磺化, 使 MES 产能达到年产 8.2 万 t。Huish 公司生产的 MES 产品为自由流动的粉体, 而日本 Lion 公司和美国 Stepan 公司生产的都是液体形式的 MES。这些粉状和液状的 MES 产品配入到液体和粉状消费品中广泛销往北美和日本。

5 MES 的生产现状

我国在研究开发 MES 过程中经过了漫长而曲折的道路。20 世纪 90 年代以后, 我国又有不少企业对这种产品及其生产工艺感兴趣, 或通过自行研究和开发, 或通过技术引进, 建立了不同形式、不同规模的三氧化硫磺化装置, 用之进行 MES 的研究开发和生产。MES 的产业化进程在我国正在加速实施中, 先后有无锡、成都和大连等厂家从美国 Chemithon 公司引进三氧化硫磺化装置和 MES 生产技术, 但由于种种原因均未能投入生产。西安南风日化公司当时计划从意大利 Ballestra 公司引进的 3 t/h 三氧化硫磺化装置和 MES 生产技术的立项也临时改成 AOS 的生产技术, 这以后 MES 的开发热情几起几落。这其中就有常州华仁(及后来成立的常州金路德、上海休斯公司)准备使用自行开发的磺化装置和 MES 磺化技术, 与国内多家企业合作开发 MES 这一新产品, 并在洗涤用品中使用。济南金轮工贸公司建立了一套 0.4 t/h 的多管降膜三氧化硫磺化装置(反应器为 10 N 管), 用于脂肪酸甲酯的磺化, 但市场均未见有批量的工业产品面市。尽管人们对 MES 这种磺化产品的关注度很高, 由于其生产技术的难度很高, 至今在我国还未真正实现 MES 的工业化生产。近来又有不少企业投入到研究开发 MES 的行列中, 有的通过自主开发, 有的计划从国外引进技术, 实现 MES 的产业化生产。因此 MES 是目前最受业内人士关注的一种尚待开发的磺化产品。

浙江赞成科技股份有限公司(前身为“浙江省轻工研究所”), 从 20 世纪 90 年代中期就开始了 MES 的研究开发, 利用自己的研发力量, 从实验室研究到中试放大, 对 MES 的生产技术及工艺进行了长期的实验室和中试研究, 对 MES 的性能及应用也进行了大量的研究和探索, 取得了大量的数据。在 MES 的磺化、老化、再酯化、脱色、中和及干燥等工艺控制上, 取得了较大的突破, 掌握了工艺中影响产品质量的关键技术。至 2001 年即已实现了中试生产, 中试产品也已成功地应用于选矿以及皮革助剂等

领域, 每年都有数百吨中试产品进入市场。浙江赞宇科技股份有限公司正在其嘉兴乍浦的生产基地上建设年产 5 万 t 的脂肪酸甲酯(ME)和 6 万 t 的脂肪酸甲酯磺酸盐(MES)的生产装置。该项目正在实施中, 其 2 套 3.8 t/h 磺化装置已建成并用于生产 AES 和 AOS 等产品, 用于 MES 生产配套的老化、漂白和再酯化等系统也已建成, ME 的连续生产和活性物干燥装置正在建设中。

广州浪奇有限公司从 2003 年开始展开 MES 项目的工作, 于 2006 年, 公司致力于推进 MES 项目。广州浪奇有限公司已经购买了美国 Chemithon 公司 MES 的生产专利技术, 并引进了 1 套 5 t/h 的磺化装置, 公司采用的是国际上最新的技术, 并对技术引进消化吸收再创新, 运用了三氧化硫膜式磺化工艺, 酸性漂白和涡轮管干燥技术生产 MES, 产品指标符合国际水平。

2006 年 6 月, 公司在上海与马来西亚金希望公司、科宁公司签署合作备忘录, 三方共同投资约 1 300 万美元~1 500 万美元, 启动了年产 3.6 万 t 的 MES 项目, 目前已投产, 但尚未盈利。

广州浪奇有限公司拥有独特的冷冻和粉碎设备, 采用专利技术(CN 2006101225224)对 MES 进行预处理。粉碎设备集机械粉碎和气流分级为一体, 是一种新型组合型设备, 结构紧凑。设备带有分体机构, 把分级和粉碎部件一分二, 便于检查、清洗和维修。生产能力大, 原料颗粒最大可达 15 mm 左右, 粉碎细度达到 10 目~100 目, 其中 ≥ 100 目的细粉含量为 26%。浪奇实现了粉状 MES 的国产化, 产能达到 6 t/h, 是国内 MES 粉碎生产能力最大的企业。

另外, 浪奇公司将 LK-C(含 MES 后配料)专利产品利用先进的后配工艺, 精确的计量系统, 应用到浪奇大部分品牌的洗衣粉中, 产品性能得到显著提高, 产品性能温和, 钙皂分散性好, 在冷水和硬水中都能保持良好的洗涤性能, 产能达到 15 t/h, 成为国内 MES 配方洗衣粉生产能力最大的企业。

6 MES 的应用状况

MES 由于其突出的性能, 在许多领域都具有广泛的应用, 尤其是在当今随着无磷洗涤剂的全局性推广, MES 更能发挥其特有的性能。MES 具有好的去污力、温和、无毒以及对人体刺激性低等优点, 且无磷特性均优于 LAS, 因此, 特别适用于生产无磷和低磷的环保型洗涤用品和护肤用品。

日本自 1991 年以来就正式推出了用 MES 配制的

洗衣粉,但普及率始终不如以 LAS 为主的表面活性剂配制的洗衣粉。然而,日本 Lion 公司在世界范围内大力推进 MES 的发展,经过长期对 MES 性能的研究和开发应用,在用 MES 配制洗衣粉的技术上已积累了 16 年以上的经验,占世界领先地位,并拥有 MES 主要的专利和知识产权。日本 Lion 公司的首期产品主要供应欧洲、泰国和马来西亚等市场。欧洲是最有希望的潜在市场,因为欧洲人较注重环境保护,而且欧洲的一些中小洗涤剂生产厂家对来源于植物的洗涤剂原料同样表现出极大的兴趣。

MES 在洗涤剂中的应用受到液体洗涤剂配方局限性的挑战,包括低泡性能以及高 pH 值。低泡问题可通过添加辅助表面活性剂解决,如添加泡沫助长剂 α -烯基磺酸盐(AOS)。目前市售的 MES 为无水的、自由流动的粉状或片剂形式,克服了许多制造方面的问题,可以在后配料程序中直接加入到洗涤剂配方中。

目前已有 40 多种含 MES 的消费品销往世界各地。联合利华已成功将 MES 应用到粉状洗涤剂中。广州浪奇、浙江赞宇和中轻物产等企业 MES 装置的建设 and 投产,为 MES 的应用打开了大门。MES 用于生产洗衣粉可代替 25%~50% 的 LAS,同时还可代替部分三聚磷酸钠,无论在无磷洗衣粉还是含磷洗衣粉中,MES 均显示出最高的去污力,略好于 AES,明显好于 AOS,比 LAS 要好得多,去污力是 LAS 的 1.6 倍~1.7 倍。MES 也可配制到轻垢和重垢液体洗涤剂中。用 MES 代替部分肥皂配制成的皂粉,在硬水中的去污力均高于不加 MES 的皂粉(对照粉),代替得愈多,效果愈明显,代替活性物总量达 1/6~1/10 时,去污力即可增加 4 倍~8 倍。MES 还可用于个人清洁用品中,含 MES 的个人清洁用品有适宜的泡沫和稳定性,并具有冲洗时间短以及洗后肤感清爽等优点。另外,MES 除了用作洗涤剂的活性物外,还可用于牙膏、矿物浮选等领域,同时,在皮革脱脂、染料、颜料和农药中作分散剂、润湿剂,在印刷行业上作脱墨剂。这些产品的成功工业化生产证明 MES 作为消费品用表面活性剂具有极大的市场潜力。

7 展望

随着 MES 技术的改进,MES 的生产和应用已经成为一种不可抗拒的世界趋势。油脂化工的发展,新的原料不断涌现,使得油脂基表面活性剂的产量和应用都在增加。随着人们环保意识的增强,来源于可再生资源,且对环境温和的表面活性剂的重要性将逐渐被人们所接受,人们对扩大 MES 的应用更加关注,

对其他来自可再生资源的表面活性剂应用到产品中表现出极大的兴趣,希望开发出价格更吸引人、原料更加温和以及应用领域更加广泛的 MES 产品。MES 的开发和新领域的扩展研究也越来越广泛和深入。石油化工产品价格不断上扬以及原油供应不稳定等因素,将更加激励投资者调整全球 MES 的结构和能力。由于 MES 在生产和应用方面还存在着许多问题,因此将在很长一段时期内缓慢发展。当前,改进和改良 MES 生产工艺以及扩大其应用领域等是摆在人们面前的艰巨任务。由于烷基苯价格的上涨,MES 丰富的原料来源以及成本优势,使这些油脂基表面活性剂更具有竞争力,应用范围也将更为广泛,还可以缓解紧张的原料压力。成本效应越接近于 MES 在不同产品配方中的应用,也就越能帮助 MES 产品延伸。进一步降低 MES 的生产成本和改进产品质量是开发 MES 全球市场的基本挑战。相信 MES 将在表面活性剂工业中起到非常重要的作用,并且将为今后洗涤剂工业的发展带来重大变革,MES 将会有很好的发展前景。

参考文献:

- [1] 董荣,郑泽贤. 脂肪酸甲酯磺酸盐(MES)开发的回顾与展望[J]. 表面活性剂工业, 2000(3): 19-22.
- [2] 夏纪鼎. MES 技术发展的探讨[J]. 日用化学工业, 1994(3): 19-27.
- [3] 黄恩慧. 油价暴涨,催生脂肪酸甲酯磺酸盐(MES)走向市场[J]. 精细与专用化学品, 2005,13(20): 26-28.
- [4] 方银军,孙明和. MES 的工业化及发展趋势[A]. 2006(第九届)国际表面活性剂/洗涤剂会议论文集[C]. 太原:中国日用化学工业信息中心, 2006, 133-137.
- [5] 罗希权,罗毅,邹欢金. 中国脂肪酸系绿色表面活性剂的发展现状与趋势[J]. 中国油脂化工, 2011(2): 45-56.
- [6] 李伟年. 前景看好的脂肪酸甲酯磺酸盐工业[J]. 中国洗涤用品工业, 2007(2): 30-33.
- [7] 王志刚,卢志敏. 绿色表面活性剂 MES 在中国的发展趋势[A]. 2010 第十一届国际表面活性剂和洗涤剂会议论文集[C]. 太原:中国日用化学工业信息中心, 2010, 83-91.
- [8] 李伟年. 脂肪酸甲酯磺酸盐工业的原料及其经济性[J]. 日用化学品科学, 2007, 30(4): 22-25.
- [9] 宁静霞. 脂肪酸甲酯磺酸盐缓解原料压力[J]. 日用化学品科学, 2008, 31(10): 14-17.
- [10] 吴远馨. 概述脂肪酸甲酯磺酸盐(MES)的生产[J]. 中国洗涤用品工业, 2007(5): 45-48.
- [11] 陆光崇. 符合可循环、节能和环保原则的绿色表面活性剂[J]. 日用化学品科学, 2006, 29(3): 10-13.
- [12] 方银军. MES 技术的发展[J]. 中国油脂化工, 2011(4): 1-7.
- [13] 孟海林,连工宝,孙明和. MES 制备工艺技术的比较[J].

日用化学工业, 1997(1): 8-12.

- [14] 孙明和, 黄亚茹, 方银军, 等. 脂肪酸甲酯磺酸盐的产业化开发 [C]. 北京: 中国工程院第 88 场工程科技论坛论文集, 112-115.
- [15] 朱传勇. 脂肪酸甲酯磺酸钠的合成 [J]. 化学与粘合, 2000 (2): 71-74.
- [16] 诺曼福斯特. 脂肪酸甲酯磺酸盐的产业化 [J]. 日用化学品科学, 2005, 28(8): 7-9.
- [17] 徐建敏, 张蕾. 脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES) 的生产与应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2005(3): 70-74.
- [18] 王志刚, 邓龙辉, 卢志敏. MES 在浓缩洗衣粉中的应用研

究 [J]. 日用化学品科学, 2010, 33 (4): 31-34.

- [19] 赵建红. 脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES) 在洗涤剂中的应用研究 [J]. 中国洗涤用品工业, 2007 (1): 65-67.
- [20] 高战备. MES 的性质、合成及在洗涤剂中的应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2007 (5): 40-48.
- [21] 腾伟林. MES 在衣物洗涤剂中的应用研究 [J]. 中国油脂化工, 2011(4): 8-13.
- [22] 沈兵. 脂肪酸甲酯磺酸钠在餐具洗涤剂中复配性能的研究 [J]. 中国油脂化工, 2011(4): 14-18.
- [23] 徐含飞, 夏雄燕. 脂肪酸甲酯磺酸钠在个人清洁用品中的应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2010 (2): 72-74.

Research and application progress of fatty acid methyl ester sulfonates

LI Li, ZHU Yong-chuang

(Guangdong Research Institute of Petrochemical industry, scientific research and development center, Guangzhou, Guangdong 510665, China)

Abstract: State of development of methyl ester sulfonates (MES) were related. Their excellent washing property, biodegradability and green environment protection performance were introduced. The development and technology of MES at home and abroad were reviewed, and the future trends were prospected as well. Due to increasingly tension of oil resource, more attention will inevitably be paid to traditional oil / fat chemical area. The natural oil based surfactant MES must be of market competence because of the rich source of feedstock, the cost-effective advantage and the broad application.

Key words: fatty acid methyl ester sulfonate; performance; current situation; development

(上接第 6 页)

- [6] COHEN L, TRUJILLO F. Synthesis, characterization, and surface properties of sulfoxylated methyl esters [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1998, 1 (3): 335-341.
- [7] COHEN L, TRUJILLO F. Performance of sulfoxylated fatty acid methyl esters [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1999, 2 (3): 363-365.
- [8] COHEN L, SOTO F, LUNA M S. Sulfoxylated methyl esters as potential components of liquid formulations [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2001, 4(2): 147-150.
- [9] COHEN L, SOTO F, PRATESL C, et al. Sulfoxidation of fatty acid methyl esters: conversion and selectivity [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2006, 9 (1): 47-50.
- [10] 刘达, 薛伟, 杨松, 等. 氯磺酸制备脂肪酸甲酯磺酸盐的研究 [J]. 广州化工, 2010, 38 (3): 62-65.
- [11] 高欢泉, 于文. MES 的性能和提纯以及在液体洗涤剂中的

应用 [J]. 日用化学品科学, 2010, 33 (1): 28-33.

- [12] 徐培鸿. α -磺基脂肪酸甲酯的物理化学性能综述 [J]. 山东化工, 2002, 31(6): 25-29.
- [13] Yoneyama, Yuji. Palm Oleochemicals for use in detergent - Lion's perspective on the application of methylester sulfonate [C]. Proceedings of the 1996 PORM International Palm Oil Congress, 1996.
- [14] 赵建红. 脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES) 在洗涤剂中的应用研究 [J]. 中国洗涤用品工业, 2007 (1): 65-67.
- [15] 章永年, 梁治奇. 液体洗涤剂 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [16] 范伟莉, 张彪, 何萍. 脂肪酸甲酯磺酸盐在洗涤剂中的应用性能研究 [J]. 应用化工, 2008, 37 (7): 830-833.
- [17] 蒲敏, 洪瑞金, 李娜, 等. α -磺基脂肪酸甲酯 (MES) 的性能与应用 [J]. 宁波化工, 2009 (1): 20-26.
- [18] 高战备. MES 的性质、合成及在洗涤剂中的应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2007(5): 40-45.

Synthesis, property and application of fatty acid methyl ester sulfonate

DU Zhi-ping, WANG Wan-xu, TAI Xiu-mei

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

Abstract: MES is a high-efficient, low-poisonous surfactant. It has good properties in compatibility, anti-hardwater and detergency. Synthesis, property and application in detergent of fatty acid methyl ester sulfonate are discussed.

Key words: fatty acid methyl ester sulfonate; synthesis; property; application