

酯类润滑剂硬脂酸丁酯合成的工艺改进

陈育如

(南京师范大学 生命科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 硬脂酸丁酯具有作为润滑剂等广泛用途, 本工作对硬脂酸丁酯合成工艺进行改进, 对解决产品外观差、受高温时黄变、产品酸值高等问题进行了探讨, 并成功进行了工业化生产. 实验结果表明, 当硬脂酸与丁醇物质的量之比 1:2.2, 反应时间 5.5 h, 并采用适当的后处理流程, 可以得到外观符合要求、质量稳定可靠的硬脂酸丁酯产品, 固体中和剂的使用避免了皂化废水的产生.

[关键词] 硬脂酸丁酯, 合成, 润滑剂, 工业化, 清洁生产

[中图分类号] TQ 111.14 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2005)02-0054-04

Improvement in Crafts of Synthesizing Butyl Stearate as Lubricant

CHEN Yuru

(School of Life Science, Nanjing Normal University, Jiangsu Nanjing 210097, China)

Abstract Butyl stearate has a very wide use, for example, it can be used as lubricant. This work improves the craft of synthesizing butyl stearate, discusses such questions as poor appearance, yellowing when being in high temperature, and high acid value of butyl stearate, and successes in its industrialized production. The experiment results indicate that when the ratio of materials stearate and butyol is 1 mol:2.2 mol, the reaction time is 5.5 hour, and after an appropriate post processing flow chart is adopted, a good appeared and high quality butyl stearate product are obtained. Solid neutralizing agent is used to prevent saponified waste water from being generated.

Key words butyl stearate, synthesis, lubricant, industrialize, clean production

硬脂酸丁酯是酯类润滑剂中具有代表性的化合物, 由于其分子中既具有长链, 又具有短链, 与聚氯乙烯 (PVC) 相容性好, 具有优异的初期润滑效果, 在 PVC 润滑剂中占有重要的地位. 硬脂酸丁酯还可应用于化妆品、涂料及纺丝油剂中, 因而用途广泛.

硬脂酸丁酯常温下为无色至淡黄色油状液体, 结构式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 具有脂香味, 沸程 220~225℃ (3.3 kPa 柱), 密度 (25℃) 0.855~0.862 g/cm³, 闪点为 188℃, 粘度 (25℃) 7.9 cp, 折光率 (25℃) 1.442±0.001, 凝固点 ≥17.5℃. 溶于大多数有机溶剂, 不溶于水^[1].

硬脂酸丁酯的合成通常由硬脂酸和丁醇酯化而成, 但是由于原料供应厂家不同及技术等问题, 目前市场上的产品质量参差不齐. 主要存在以下问题: 产品外观差, 影响用其作添加剂制品的颜色; 产品碘价高, 热稳定性差, 受高温时易黄变, 影响使

用效果; 生产时因反应不完全和后处理不当, 产品酸值高. 为了解决以上的问题, 本工作对其进行了改进研究, 从小试、中试放大后成功地进行了工业化生产, 满足了市场对高质量硬脂酸丁酯产品的需求.

1 试剂与设备

1.1 试剂与原料

主要试剂有硬脂酸 (工业品), 正丁醇 (工业品), 钛酸异丙酯 (工业品), 硫酸 (化学纯), 对甲苯磺酸 (化学纯), 碳酸氢钠 (化学纯). 实验时试剂以工业品为主, 部分为化学纯. 工业化生产时所用原料全为工业品.

1.2 仪器与设备

实验仪器: 四口烧瓶, 搅拌器, 分水器, 迴流冷凝管等.

工业化设备: 3 000 L 搪瓷反应釜, 20 m² 不锈

钢冷凝器, 100 L 分水器, W3 型真空泵, 20 m² 板框过滤机。

2 方法与流程

2.1 合成步骤

在装有搅拌器、带有分水器的迴流冷凝管、温度计的四口烧瓶中, 分别加入硬脂酸、丁醇和对甲苯磺酸催化剂, 缓慢升温到硬脂酸熔化。启动搅拌器, 升温至物料开始沸腾。酯化生成的水, 与丁醇蒸汽一起经迴流冷凝管冷凝至分水器中, 经醇水分层后, 水沉在分水器底部, 上层的丁醇迴流到四口烧瓶中继续参与反应。随着反应的进行, 生成的水不断从分水器中移出, 烧瓶中的物料逐渐由透明变为浑浊, 分析是由于硬脂酸丁酯的生成使反应体系的极性变低, 催化剂的相容性变差, 从反应物中析出。当四口烧瓶中物料酸值降低到 2.0 mgKOH/g 以下时, 真空蒸馏回收过量的丁醇, 降温到 100℃ 以下,

过滤除去大部分催化剂, 加入 0.05% (m/m) 固体中和剂以中和产品中少量残余的酸, 再加入 0.2% (m/m) 的助滤剂, 经抽滤得成品。

2.2 工艺流程

工艺流程如图 1 所示。

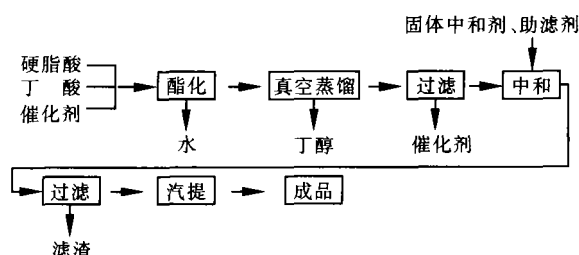


图 1 工艺流程图

2.3 产品的红外光谱

产品与标准品的红外光谱 (IR) 图分别如图 2、图 3 所示。

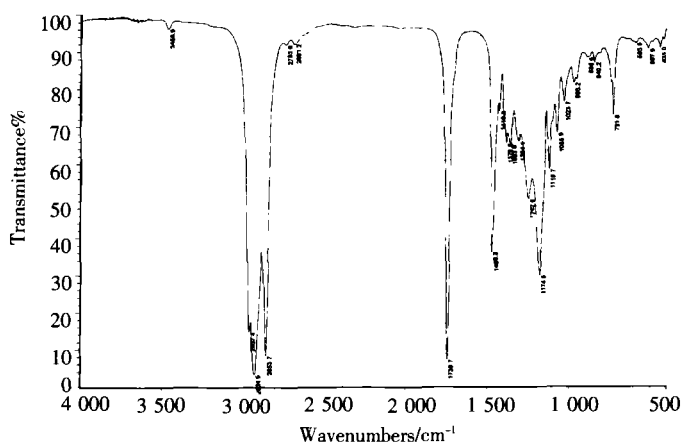


图 2 产品红外光谱图

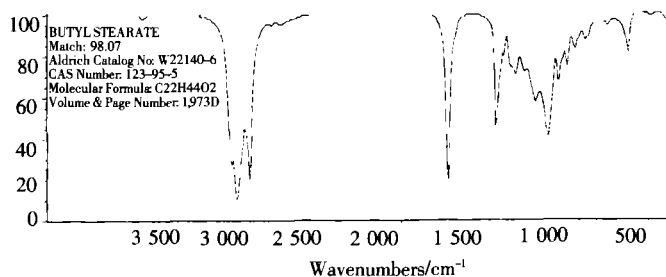


图 3 硬脂酸丁酯标准品红外光谱图

由图 2、图 3 可见, 产品与标准品的红外光谱图基本一致。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的选择

酯化催化剂可供选用的品种较多, 常用的有硫酸、对甲苯磺酸、钛酸异丙酯, 也可采用阳离子树脂

及固体酸作为催化剂^[2], 这些催化剂各有优缺点。

以硫酸为催化剂, 成本低, 来源丰富, 催化活性高, 但是副反应多, 对产品外观有较大的影响。由于其强腐蚀性及强氧化性, 使用时不安全。

钛酸异丙酯作为最常用的非酸性催化剂, 具有催化活性高, 与反应物相容性好, 副反应少等优点, 但因其催化活性温度高, 要在 200℃ 以上时才有较

好的催化效果,所以在硬脂酸丁酯合成反应中受到限制.在反应后期,为了保证反应的彻底性,合成体系中必须要有相当过量的醇,由于丁醇沸点为 117.7℃,难以保证体系达到 200℃ 以上的反应温度,从而使反应不彻底,产品酸值高,这是有些厂家采用钛酸异丙酯为催化剂生产该硬脂酸丁酯,产品酸值高的主要原因.

阳离子交换树脂及固体类酸催化剂解决了设备的腐蚀、合成过程中的废水问题,但是这类催化剂的活性不高,添加量必须较大,反应时间也长,能耗高等缺点比较明显,这类催化剂的来源不如其他几种广泛.

对甲苯磺酸的催化活性高,原料易得,与产品的相容性好,对产品外观影响小,使用很方便.

在本工作中,经过多次比较,实验和生产最终选用对甲苯磺酸作为硬脂酸丁酯合成反应的催化剂.

3 2 酯化时物料物质的量之比

硬脂酸丁酯由硬脂酸和丁醇进行酯化反应,在反应体系中增加丁醇的量,使其过量非常必要.为了使反应顺利进行,提高硬脂酸的转化率,需要不断将生成的水从反应体系中移去.过量的丁醇不仅能保证硬脂酸的转化率,同时作为带水剂,通过丁醇和水的恒沸,将酯化生成的水不断带出反应体系,再利用正丁醇与水的不相容性将其分开,从而回收正丁醇.

酸值是该产品的一项重要质量指标,其数值大小反映了反应完全的程度,实验中考察了硬脂酸、丁醇的物质的量之比对反应物料酸值的影响,结果见表 1.

表 1 硬脂酸、丁醇的物质的量之比对产品酸值的影响

硬脂酸与丁醇 物质的量之比	迴流时间 /h	酸值 / (m gKOH /g)	物料外观
1:1.4	5.5	8.23	黄色
1:1.6	5.5	5.31	黄色
1:1.8	5.5	2.82	黄色
1:2.0	5.5	1.63	淡黄色
1:2.2	5.5	1.15	基本无色
1:2.4	5.5	1.07	基本无色

当硬脂酸、丁醇的物质的量之比大时,物料外观较深,分析是由于反应温度高,副反应多的原因.从表 1 可见,硬脂酸与丁醇的物质的量之比为 1:2.2~2.4 时,产品外观最好(基本无色),可见增加丁醇的量有利于改善产品外观和降低酸值,但丁醇的量如果继续加大会增加其回收的困难,因此硬脂酸与丁醇的物质的量之比以 1:2.2 为宜.

3 3 外观的影响

对产品外观的影响主要有原材料种类、催化剂种类等因素,催化剂的影响前面已经讨论,这里主要讨论原料种类的影响.

正丁醇为石化工业产品,质量稳定,因此生产过程中对产品质量的影响较小;但硬脂酸是油脂工业产品,主要是十六酸和十八酸的混合物,不同的油脂原料、不同生产厂家的硬脂酸产品质量不同.实验比较了进口硬脂酸和其他不同来源硬脂酸对产品质量的影响.从硬脂酸的气味看,进口硬脂酸及国内多数企业生产的硬脂酸是脂香味,而另一些来源的硬脂酸有刺激性气味.经过试验发现,如果采用进口硬脂酸或国内质量较高的硬脂酸作原料,产品外观较好,基本是淡黄色;而采用其他来源的硬脂酸作原料,产品的外观是橙黄甚至是橙红色.

原料的碘值与产品的外观有关,分析结果表明,一般情况下碘值高其外观颜色深.产品的外观同时与硬脂酸原料种类有关,在硬脂酸碘值相同的情况下,不同来源的硬脂酸原料所制得产品的外观可能也有差别.

采用优化后的工艺,得到的产品外观是淡黄色,为进一步降低产品的色泽,在反应过程中加入活性炭、抗氧剂 264 护色剂,所得到的产品外观结果如表 2 所示.

表 2 以不同脱色剂所得产品的外观

脱色剂种类	活性炭	抗氧剂 264	护色剂
产品外观	淡黄色	淡黄色	基本无色

试验结果表明,在此反应体系中,使用活性炭和抗氧剂 264 对脱色基本无效果,而加入护色剂时,产品的外观有较大的改善.

3 4 反应时间对酸值的影响

酯化反应刚开始时,由于原料浓度高,反应快,出水快.随着反应进行,原料不断消耗,反应速度变慢,趋于平衡状态.表 3 是反应时间对反应物料酸值的影响.

表 3 反应时间对反应物料酸值的影响

反应时间 /h	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5
酸值 / (m gKOH /g)	11.20	5.63	3.18	1.92	1.42	1.28

注:硬脂酸与丁醇的物质的量之比为 1:2.2;催化剂对甲苯磺酸占反应体系酸值约 0.30m gKOH /g

从表 3 可见,反应时间越长,物料酸值越低,但时间过长将降低设备的利用效率和增加生产成本.因此,该反应的时间选择以 5.0~5.5 h 左右为宜.

3 5 物料后处理

通过实验分析发现,有些厂家产品用水洗涤

后, 洗水的 pH 值为 2~ 3 酸性较强. 分析是产品的中和处理不充分或没有经中和处理, 因而导致产品酸值高.

硬脂酸丁酯的反应物料后处理工序直接影响产品的最终酸值, 一般的酯化后处理工序是加入氢氧化钠水溶液进行中和处理. 其中和产物硬脂酸钠是一种表面活性剂, 具有乳化性, 对进一步的后处理带来困难, 影响产品收率, 而且产生废水污染环境, 因此该工序有必要进行改进.

在反应的过程中, 实验发现随着反应的进行, 物料逐渐由透明变为浑浊, 经分析是催化剂析出. 这是由于随着酯的生成, 反应物的极性变低, 催化剂的相容性变差而导致析出的结果. 析出物非常容易过滤去除, 因此在回收丁醇之后, 先过滤除去析出的催化剂. 为了避免传统工艺的弊端, 新工艺采用粉体中和剂中和, 再加入助滤剂过滤除去固体中和剂, 因此有效地解决了传统工艺的不足之处.

3 6 滤渣的处理

生产过程中产生的滤渣的成份主要为助滤剂硅藻土和固体中和剂, 其中含少量的硬脂酸盐、对甲苯磺酸盐、硬脂酸丁酯等, 滤渣的产生量大约为 5 kg/t 产品, 量较少, 因此加入燃煤中作充分焚烧处理.

4 产品的工艺条件与质量

南京友好化工助剂有限公司采用小试的工艺条件, 经中试后成功地进行了工业化生产, 产品的工艺条件及产品质量如表 4 所示.

表 4 工业化产品的工艺条件与产品质量

工艺条件	产品质量
硬脂酸与丁醇的物质的量之比为 1: 2. 2	外观: 无色透明油状液体
催化剂: 对甲苯磺酸	密度 / (g / cm ³) (25℃): 0. 859
硬脂酸: 1801 (印尼产品)	酸值 (mgKOH / g): 0. 65
反应时间: 5. 5 h	闪点 (开杯法): 190℃

5 结论

以国产硬脂酸或进口硬脂酸为原料, 以对甲苯磺酸为催化剂, 经条件优化, 采用硬脂酸与丁醇物质的量之比 1: 2. 2, 反应时间 5. 5 h 及适当的后处理流程, 通过工业化生产可以得到外观符合要求、质量稳定可靠的硬脂酸丁酯产品. 固体中和剂的使用可有效地避免皂化废水的产生, 减轻生产中的环境污染.

[参考文献]

[1] 黄可龙. 精细化学品技术手册 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994
[2] 高庆毅. 固体酸催化合成硬脂酸丁酯的研究 [J]. 河北化工, 1998 1 (4): 21- 22

[责任编辑: 严海琳]