

## 油脂化工

## 单亚油酸丙二醇酯的合成研究与性能评价

花 飞

(中海油惠州石化公司生产指挥中心,广东惠州516082)

**摘要:**用甲苯作携水剂,亚油酸和1,3-丙二醇在氨基磺酸催化下反应合成单亚油酸丙二醇酯,采用红外光谱对其进行结构分析,通过高频往复摩擦试验机评价其抗磨效果并研究了其对加氢裂化柴油理化性质的影响。结果表明,目标产物的最佳合成工艺条件为:反应物料酸醇物质的量比1:1.1,反应时间9 h,反应温度145℃,催化剂用量为酸醇总质量的0.8%。在最佳合成工艺条件下,酯化率达到95.9%。合成产物具有较好的抗磨性能,其磨斑直径(Ws1.4)为388 μm(添加量200 μg/g)。得到的酯型产物单亚油酸丙二醇酯具有较低酸值(KOH),为0.80 mg/g,其作为柴油抗磨剂使用时,主要性能指标均符合抗磨剂相关标准要求,将其加入到柴油中,柴油的各项理化性能亦不受影响。

**关键词:**单亚油酸丙二醇酯;合成;抗磨性能;酸值

中图分类号:TQ225;U473.6

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)12-0109-05

## Synthesis and performance evaluation of propanediol mono linoleate

HUA Fei

(CNOOC Huizhou Petrochemical Company Limited Production Command Center,  
Huizhou 516082, Guangdong, China)

**Abstract:** With toluene as water carrying agent, propanediol mono linoleate was synthesized from the esterification of linoleic acid and 1,3-propanediol catalyzed by amino sulfonic acid. The structure of the product was analyzed by infrared spectroscopy, its antiwear effect was evaluated by high frequency reciprocating friction test machine, and its effects on physicochemical properties of hydrogen cracking diesel oil were studied. The results showed that the optimal synthesis conditions of the target product were determined as follows: molar ratio of linoleic acid to 1,3-propanediol 1:1.1, reaction time 9 h, reaction temperature 145℃, dosage of catalyst 0.8%. Under these conditions, the esterification rate reached 95.9%. The synthetic products had good antiwear property, and its Ws1.4 achieved 388 μm (addition amount 200 μg/g). Meanwhile, this ester product had lower acid value, which was 0.80 mgKOH/g. As diesel antiwear agent, its main performance indexes could meet the standard requirements of antiwear agents, and the physicochemical properties of diesel oil were not affected when the ester product was added to the diesel oil.

**Key words:** propanediol mono linoleate; synthesis; antiwear property; acid value

随着世界各国对环保问题的日益重视,生产高质量的清洁柴油已成为现代炼油工业的发展方向,对柴油产品指标中氮、硫、芳烃含量等也提出了更加严格的要求<sup>[1]</sup>。柴油中的氧、氮化物及多环芳烃等能够在金属表面生成高电阻的保护膜而起到抗磨润

滑作用,而柴油加氢精制脱硫的同时也脱除了具有润滑性能的多环芳烃以及其他具有润滑性的组分,从而造成低硫柴油润滑性下降,并引起柴油发动机中相关组件的磨损问题。

为了改善低硫柴油的润滑性能,目前普遍采用向低硫柴油中加入抗磨剂的方法。抗磨剂主要成分是含氧、氮的强极性长链线性分子。目前能够提高柴油润滑性能的添加剂主要有长链的羧酸、酯、酰胺、醚、醇类等化合物,这类分子可以以配位键的形

收稿日期:2018-03-19;修回日期:2018-07-22

作者简介:花飞(1971),男,高级工程师,主要从事炼油工艺技术管理工作(E-mail) huafei@cnooc.com.cn。

式吸附在金属表面形成致密的单分子或多分子保护膜,从而起到减少摩擦和润滑的作用。其中,选择醇和醚类物质作为抗磨剂时,由于其添加量大(至少需要 750  $\mu\text{g/g}$ )时才能起到一定的作用,因此使用率不高。脂肪胺及胺类衍生物也可以用作低硫柴油抗磨剂,但其润滑性能有限,加剂柴油难以达到磨斑直径(Ws1.4)不大于 420  $\mu\text{m}$  的中石化集团企业标准,并且由于胺的引入,增加了低硫柴油中氮的含量,进而增加了尾气污染物的排放<sup>[2]</sup>。羧酸类添加剂虽然能够很好地提高低硫柴油的润滑性能,但是由于其酸性过大,容易产生滤网堵塞问题<sup>[3]</sup>。

酯类化合物作为低硫柴油抗磨剂具有市场前景,因为其分子结构中含有较多较高活性的酯氧基,其酯氧基中的孤对电子能够以配位键的形式牢固吸附于金属表面形成润滑保护膜,在具有较好的润滑性能的同时兼具热稳定性和氧化稳定性。在酯型抗磨剂的合成研究方面相关的文献报道有很多<sup>[4-6]</sup>,最常见的酯型抗磨剂的合成原料多用硬脂酸、油酸和丙三醇、季戊四醇等,催化剂多用浓硫酸、氢氧化钠等。这些合成研究中所采用的硬脂酸、油酸等脂肪酸由于不含有不饱和双键或不饱和双键含量少会导致合成的酯型产品凝点过高;所采用丙三醇、季戊四醇等多元醇则由于羟基含量过高,生成的二酯、三酯等副产物过多,无法保证合成物质为纯度较高的单酯产品,进而影响到合成产品的抗磨性能;所采用浓硫酸、氢氧化钠等强酸碱催化剂则可能导致局部反应过于剧烈,副产物过多,不易使合成产物达到理想的分子构型。因此,本文选择中强酸作催化剂,并选择双键含量高的亚油酸、羟基含量适中的 1,3-丙二醇合成酯型抗磨剂单亚油酸丙二醇酯,并考察合成产品的抗磨性能及其加入柴油后对柴油密度、酸值、凝点、运动黏度等理化性能的影响<sup>[7]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

亚油酸,工业级,市售;氨基磺酸(99.0%)、1,3-丙二醇(99.0%)、甲苯(99.0%)、异丙醇(99.7%),分析纯;脂肪酸型抗磨剂、酯型抗磨剂 A、酯型抗磨剂 B,市售。

#### 1.1.2 仪器与设备

SY-3000 全自动酸值测定仪;SYD-261D 型全自动闭口闪点试验器;SYD-510G 型石油产品低温试验器;TSY-1110 型石油和液体石油产品密度测定仪;博力飞 DV-II 型旋转黏度计;美国 Brookfield;ANTEK MutiTek 硫氮分析仪;美国 ANTEK;Leaman

Prodigy 电感耦合等离子光谱发射仪;美国利曼-徕伯司公司;HFRR 型高频往复仪;英国 PCS 公司;TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪;布鲁克光谱仪器亚太有限公司;油浴锅。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 单亚油酸丙二醇酯的合成

在三口烧瓶中加入设计量的亚油酸和 1,3-丙二醇,并加入适量的氨基磺酸作为催化剂。将三口烧瓶放入带有磁力搅拌的油浴锅中加热至一定温度,三口烧瓶上分别安装温度计以及分水器,加入携水剂甲苯(甲苯与生成水质量比为 10:1,下同)共沸除水以促进反应平衡向正反应方向进行。同时收集并统计分水器中生成水的体积,当反应达到一定时间后,停止加热,反应体系冷却至室温后,用活性炭吸附除去产物中的有色物质,水洗除去产物中的催化剂<sup>[8]</sup>。按 GB/T 7304—2014 测定产物酸值,计算反应酯化率。

酯化率 = (反应初始酸值 - 反应终点酸值) / 反应初始酸值  $\times 100\%$ 。

#### 1.2.2 产物指标测定

产物酸值、密度、运动黏度、闪点、凝点、氮含量、硫含量、金属含量、饱和脂肪酸含量、磨斑直径的测定均根据中国石油化工集团公司颁布的关于柴油抗磨剂的企业标准 Q/SHCG 57—2014《柴油抗磨剂技术要求》中的相关标准执行。

#### 1.2.3 产物结构表征

产物结构组分分析与表征根据 GB/T 6040—2002《红外光谱分析方法通则》进行。

#### 1.2.4 柴油指标测定

柴油密度、运动黏度、酸值、凝点分别按照 GB/T 13377—2010、GB/T 265—1988、GB/T 7304—2014、GB/T 510—1983(2004)测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单亚油酸丙二醇酯合成的单因素实验

#### 2.1.1 酸醇物质的量比对酯化反应的影响

以氨基磺酸为催化剂,加入量 0.8% (以亚油酸和 1,3-丙二醇总质量计,下同),携水剂为甲苯,反应温度控制在 145  $^{\circ}\text{C}$ ,持续缓慢升温至预定温度后反应约 9 h。选用不同的酸醇物质的量比进行反应,研究酸醇物质的量比对酯化率的影响,结果见图 1。

由图 1 可知,不同酸醇物质的量比对酯化率影响很大。当酸醇物质的量比小于 1:1.1 时,随着醇用量的增加,酯化率不断提高,反应效果明显;当酸醇物质的量比大于 1:1.1 时,随着醇用量的增加,酯化率下降。当酸醇物质的量比为 1:1.1 时,酯化率

达到最大。因此,酸醇物质的量比 1:1.1 为最佳。

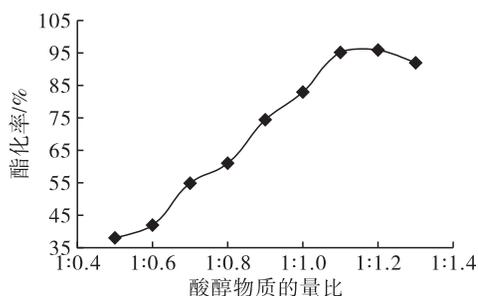


图1 酸醇物质的量比对酯化率的影响

### 2.1.2 催化剂用量对酯化反应的影响

引发酯化反应最常用的催化剂是浓硫酸、氢氧化钠等强酸强碱,其特点是成本低,反应速度快,但对于亚油酸和 1,3-丙二醇的酯化反应,引发活性太高,放热剧烈,且不易达到所希望的分子组成与构型,因此选择相对温和且强度适中的氨基磺酸作为本反应的催化剂。在酸醇物质的量比 1:1.1、反应时间 9 h、反应温度 145 °C 条件下,研究催化剂用量对酯化率的影响,结果见图 2。

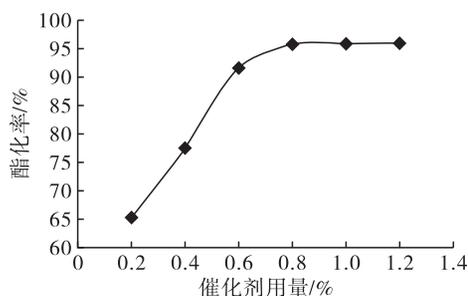


图2 催化剂用量对酯化率的影响

由图 2 可知,随着催化剂用量的增大,酯化率逐渐增加,当催化剂用量达到 0.8% 时,酯化率达到最大值,为 95.9%,继续增加催化剂用量,酯化率基本无变化。主要原因是随着催化剂用量的增加,反应物与催化剂分子接触的机会增大,加快了酯化反应的进程;但是随着催化剂用量的进一步增大,反应物周围逐渐被催化剂分子所饱和,反应速度趋于平衡。因此,选择催化剂用量为 0.8%。

### 2.1.3 反应温度对酯化反应的影响

酯化反应为吸热反应,较高的反应温度可促进反应向正反应方向进行,但是反应温度过高会使副反应增加,同时还会加快产物氧化变色。在酸醇物质的量比 1:1.1、反应时间 9 h 条件下,加入 0.8% 的氨基磺酸催化反应,研究反应温度对酯化率的影响,结果见图 3。

由图 3 可知,随着反应温度的升高,酯化率也逐渐增大;当反应温度为 145 °C 时,酯化率达到最大,为 95.9%;继续升高反应温度,酯化率有所下降。

这是由于随着反应温度的升高,反应体系获得更加充足的能量,反应加快进行且酯化率提高。反应温度过高时,会导致醇分子间和分子内脱水生成醚和烯烃,造成参加酯化反应的醇的量减少、酯化率降低。因此,反应温度为 145 °C 比较适宜。

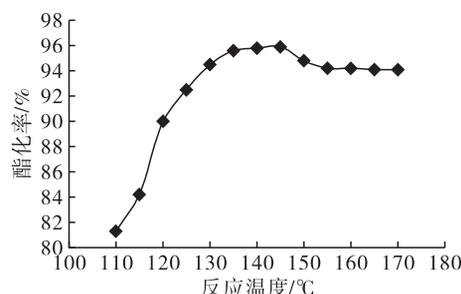


图3 反应温度对酯化率的影响

### 2.1.4 反应时间对酯化反应的影响

反应时间过短,酯化反应不完全,酯化率较低;反应时间过长,副反应增多、逆反应加剧,酯化率下降且产物颜色加深。设定酸醇物质的量比 1:1.1、反应温度 145 °C,催化剂氨基磺酸用量 0.8%,考察反应时间对酯化率的影响,结果见图 4。

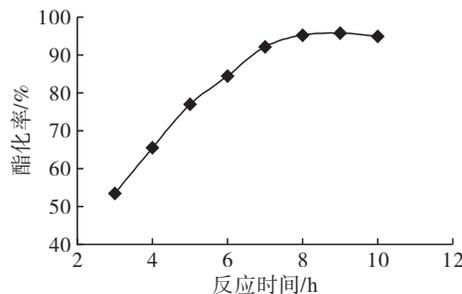


图4 反应时间对酯化率的影响

由图 4 可知,随着反应时间的延长,酯化率逐渐增加;当反应时间达到 9 h 时,酯化率达到最高,为 95.9%;继续延长反应时间,酯化率趋于平衡。但过长的反应时间会导致酯化反应在酸性环境下向逆反应方向进行,使得生成的酯分解为酸和醇,从而降低了酯化率。同时,过长的反应时间还会加大亚油酸分子链上双键的氧化概率,造成产物颜色加深等问题,所以反应时间控制在 9 h 比较适宜。

通过对反应条件的系统考察,得到合成单亚油酸丙二醇酯的优化工艺条件为:反应物料酸醇物质的量比 1:1.1,反应时间 9 h,反应温度 145 °C,催化剂用量为酸醇总质量的 0.8%。在最佳工艺条件下,酯化率达到 95.9%。

## 2.2 产品分析与性能评价

### 2.2.1 产物的红外光谱分析

利用红外光谱对经过洗脱催化剂及除去有色杂质后的合成产物结构进行表征,结果如图 5 所示。

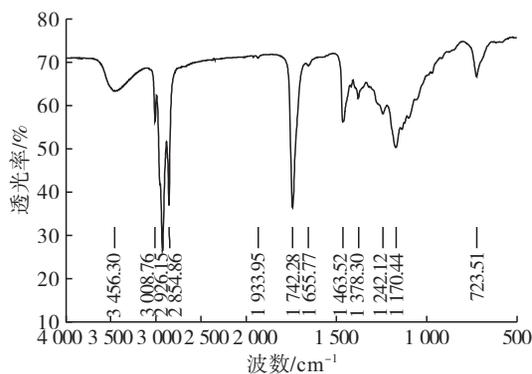


图5 反应产物的红外光谱图

由图5可知,合成产物经过除有色杂质及催化剂后,产物的红外光谱在 $3456.30\text{ cm}^{-1}$ 处出现羟基—OH的特征吸收峰,证明在分子中含有羟基; $2926.15\text{ cm}^{-1}$ 处为碳碳双键—C=C—伸缩振动吸收峰,此为亚油酸分子带入的不饱和碳键; $2854.86\text{ cm}^{-1}$ 处为—O=O—伸缩振动吸收峰; $1742.28\text{ cm}^{-1}$ 处出现酯羰基—C=O的特征强吸收峰,说明产物中含有酯基; $1242.12\text{ cm}^{-1}$ 处为C—O—C的伸缩振动峰; $723.51\text{ cm}^{-1}$ 处为亚甲基的平面摇摆振动特征吸收峰。综上各基团吸收峰分析可知,该产物为单亚油酸丙二醇酯。

### 2.2.2 产物的性能指标

根据中国石油化工集团公司颁布的关于柴油抗磨剂的企业标准 Q/SHCG 57—2014《柴油抗磨剂技术要求》对产物的主要性能指标进行了分析测定,结果见表1。

表1 单亚油酸丙二醇酯抗磨剂技术指标测定结果

项目	质量指标	测定值
酸值(KOH)/(mg/g)	$\leq 2$	0.8
密度(20℃)/(g/cm <sup>3</sup> )	报告	0.88
运动黏度(40℃)/(mm <sup>2</sup> /s)	报告	35
闪点(闭口)/℃	$\geq 160$	175
凝点/℃	$\leq -16$	-18
氮含量/(mg/kg)	$\leq 200$	80
硫含量/(mg/kg)	$\leq 100$	60
金属含量/(mg/kg)	$\leq 50$	8
饱和脂肪酸含量(质量分数)/%	$\leq 2.5$	0.8

由表1可知,合成的酯型抗磨剂所测定的各项性能指标均符合 Q/SHCG 57—2014《柴油抗磨剂技术要求》中关于酯型抗磨剂性能指标的企业标准要求。

### 2.2.3 产物抗磨性能测试

将合成的单亚油酸丙二醇酯与市售脂肪酸型抗磨剂、市售酯型抗磨剂 A、市售酯型抗磨剂 B 进行性能对比评价<sup>[9]</sup>,用 HFRR 评价其在 0#加氢裂化基础柴油中的抗磨性能,抗磨剂添加量为  $200\text{ }\mu\text{g/g}$ ,其

酸值及对应的 WS1.4 测定结果见表2。

表2 单亚油酸丙二醇酯与不同抗磨剂的酸值及抗磨性对比

抗磨剂	产物酸值(KOH)/(mg/g)	WS1.4/ $\mu\text{m}$
空白(即不加抗磨剂)	—	608
市售脂肪酸型抗磨剂	200.81	362
单亚油酸丙二醇酯	0.80	388
市售酯型抗磨剂 A	18.85	405
市售酯型抗磨剂 B	14.36	412

由表2可知,不加抗磨剂的空白柴油 WS1.4 为  $608\text{ }\mu\text{m}$ ,虽然市售脂肪酸型抗磨剂具有明显的抗磨效果,加剂后柴油的 WS1.4 为  $362\text{ }\mu\text{m}$ ,相比于酯型化合物更能有效改善低硫柴油的润滑性,但由于其酸值较高,当加入加氢裂化柴油中,高酸性抗磨剂会与高碱值分散剂发生中和反应,破坏胶体中心,生成脂肪酸的钙盐和镁盐,易造成燃料过滤网堵塞。而单亚油酸丙二醇酯的润滑性虽然不及脂肪酸型抗磨剂,但是相差并不多,其磨斑直径为  $388\text{ }\mu\text{m}$ ,符合 Q/SHCG 57—2014《柴油抗磨剂技术要求》中关于加剂柴油磨斑直径不大于  $420\text{ }\mu\text{m}$  的规定。同时,通过合成的酯型抗磨剂与市售酯型抗磨剂的性能对比可以看出,市售酯型抗磨剂的磨斑直径测定结果虽然也能达到不大于  $420\text{ }\mu\text{m}$  的要求,但是其酸值依然较高,超过 Q/SHCG 57—2014《柴油抗磨剂技术要求》中关于酯型抗磨剂酸值(KOH)不大于  $2\text{ mg/g}$  的标准要求,而本产品酸值(KOH)只有  $0.80\text{ mg/g}$ ,完全符合上述标准的要求。

对比 0#基础柴油和添加本文所合成的酯型抗磨剂 0#基础柴油的磨斑直径测定实验照片(见图6),可以明显看出,添加  $200\text{ }\mu\text{g/g}$  本文合成抗磨剂的柴油磨斑直径明显小于不加抗磨剂的基础柴油,表明本文合成的抗磨剂抗磨效果较好,大幅提升了柴油的抗磨性。

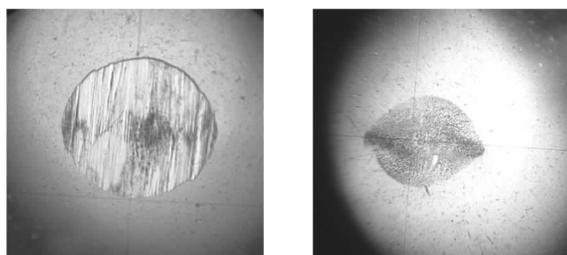


图6 抗磨性实验结果

### 2.2.4 产物对加氢裂化柴油理化性质的影响

合成的酯型柴油抗磨剂,除了需要满足加入柴油后柴油的润滑性能指标合格,同时加剂后不能影

响柴油的其他理化性质。柴油抗磨剂的加剂量根据其抗磨效果不同从 80  $\mu\text{g/g}$  到 300  $\mu\text{g/g}$ , 将合成的酯型抗磨剂选取 100、200  $\mu\text{g/g}$  和 300  $\mu\text{g/g}$  加入 0# 基础柴油中, 测定柴油的各项指标, 结果见表 3。

表 3 不同添加量单亚油酸丙二醇酯 0# 柴油的理化性质

项目	指标			
	0 $\mu\text{g/g}$	100 $\mu\text{g/g}$	200 $\mu\text{g/g}$	300 $\mu\text{g/g}$
外观	无色	无色	无色	无色
密度(20℃)/(kg/m <sup>3</sup> )	846.2	846.3	846.4	846.5
运动黏度(20℃)/(mm <sup>2</sup> /s)	4.556	4.570	4.574	4.579
酸值(KOH)/(mg/g)	0.004 3	0.012 6	0.019 7	0.026 5
凝点/℃	-16	-16	-15	-15

由表 3 可知, 添加抗磨剂单亚油酸丙二醇酯后柴油各项理化性质基本不变, 说明酯型抗磨剂单亚油酸丙二醇酯的加入并未影响柴油的基本理化性质。

### 3 结论

(1) 采用亚油酸与 1,3-丙二醇为主要原料合成单亚油酸丙二醇酯, 最佳合成工艺条件为: 以甲苯为携水剂, 反应物料酸醇物质的量比 1:1.1, 反应时间 9 h, 反应温度 145℃, 催化剂用量为酸醇总质量的 0.8%。在最佳工艺条件下, 酯化率达到 95.9%。

(2) 通过红外光谱对产物进行了结构分析与表征, 结果显示产物主要为单亚油酸丙二醇酯。由于合成的单亚油酸丙二醇酯含有双键和羟基, 使得抗磨性能优于市售酯型抗磨剂 A 和市售酯型抗磨剂 B, 且合成产物的酸值(KOH)只有 0.80 mg/g, 不会出现由

于抗磨剂酸值过高导致的燃料过滤网堵塞问题。

(3) 通过高频往复试验机法对产物抗磨性能测试结果表明, 合成的酯型抗磨剂单亚油酸丙二醇酯添加 200  $\mu\text{g/g}$  到 0# 加氢裂化基础柴油中, 可使钢球的磨斑直径(空白为 608  $\mu\text{m}$ )降至 388  $\mu\text{m}$ , 抗磨润滑效果显著, 且抗磨剂的加入不改变加氢裂化柴油的密度、酸值、凝点、运动黏度等理化性质。

### 参考文献:

- [1] 赵闻迪, 胡震, 张志斌, 等. 季戊四醇四油酸酯的合成与抗磨性能分析[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(7): 965-966.
- [2] 刘芷君, 丛玉凤, 黄玮, 等. 加氢柴油抗磨剂的研究进展[J]. 当代化工, 2013, 42(12): 1729-1730.
- [3] 郭太勤, 刘双红. 低硫柴油润滑添加剂[J]. 合成润滑材料, 2006, 33(1): 25-28.
- [4] 张小刘, 雷克林, 夏明桂, 等. 单油酸甘油酯复配型柴油抗磨剂的制备及其性能研究[J]. 炼油技术与工程, 2014, 44(1): 61-63.
- [5] 王小三, 金青哲, 王兴国. 油酸单甘酯的二步法合成工艺研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(11): 68-70.
- [6] 黄玮, 刘芷君, 丛玉凤, 等. 新型加氢柴油抗磨剂的合成[J]. 现代化工, 2014, 34(7): 94-97.
- [7] 蔺建民, 朱同荣, 闫邱祁鸣. 脂肪酸衍生物低硫柴油抗磨剂的研究[J]. 精细石油化工, 2006, 23(3): 32-36.
- [8] 郑根武, 宁立芹. 浅谈偏苯三酸三辛酯的中和水洗[J]. 山东化工, 2001, 30(4): 20-21.
- [9] CURSARU D, TANASESCU C. Improving of diesel fuel lubricity by fatty acid esters derived from palm oil[J]. Rev Chim, 2012, 63(8): 835-838.
- [10] 单郑帅, 李法社, 包桂荣, 等. 8 种生物柴油常温氧化稳定性的测定与优化研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(10): 106-109.
- [11] 梁志松, 李法社, 包桂蓉, 等. 降凝剂对菜籽油生物柴油低温流动性能的优化与评价[J]. 中国油脂, 2016, 41(9): 69-73.
- [12] 陈五花, 王业飞, 丁明臣, 等. 棕榈油生物柴油低温流动性的改进及其对氧化稳定性的影响[J]. 可再生能源, 2017, 35(5): 639-645.
- [13] DUNN R O. Cold flow properties of soybean oil fatty acid manually eater admixtures[J]. Energy Fuel, 2009, 23(5): 673-677.
- [14] 陈秀, 袁银南, 来永斌, 等. 生物柴油组成与组分结构对其低温流动性的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(5): 673-678.
- [15] 梅德清, 谭文兵, 袁银楠. 利用热力学相平衡分析生物柴油晶体析出的规律[J]. 农业工程学报, 2013, 29(15): 223-238.
- [16] 赵佳平, 蒋剑春, 徐俊明, 等. 生物质裂解燃油对生物柴油低温流动性的改进研究[J]. 太阳能学报, 2017, 38(1): 85-90.
- [17] 苏明华, 王继鑫, 李天吉. 使用乙醇改进大豆生物柴油低温流动性的研究[J]. 中国油脂, 2008, 33(7): 59-61.
- [18] SORIANO N, MIGO V, MATSUMURA M. Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel[J]. Fuel, 2006, 85: 25-31.
- [19] PÉREZ Á, CASAS A, FERNÁNDEZ C M, et al. Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties[J]. Bioresource Technol, 2010, 101: 7375-7380.
- [20] 李法社, 王峥, 包桂荣, 等. 油酸异丙酯的催化制备与动力学分析及其低温流动性[J]. 太阳能学报, 2014, 35(12): 2535-2540.

(上接第 108 页)