

# 蓖麻油酸三羟甲基丙烷酯的合成工艺条件及性能

焦 体,胡文云\*,唐志辉,周诗磊,邹 晨

(武汉工业学院化学与环境工程学院,湖北 武汉 430023)

**摘 要:**以蓖麻油和三羟甲基丙烷为原料,通过皂化,酯化合成蓖麻油酸三羟酯,研究了原料配比,催化剂用量,反应温度,反应时间等对酯化反应的影响,最佳条件为:蓖麻油与三羟甲基丙烷的摩尔比为5:4,,催化剂用量为蓖麻油酸质量的0.5%,反应温度180~200℃,反应时间4 h.生成的蓖麻油酸三羟甲基丙烷酯为黄色透明液体,产率为86.48%,用红外光谱进行了定性分析,证明了目标产物的存在,采用了热重/差热综合热分析仪研究了其热稳定性,采用了运动粘度测定仪研究了其粘温性能.结果表明:其润滑性能、热稳定性、粘温性能满足工艺润滑油基础油的要求.

**关键词:**蓖麻油;三羟甲基丙烷;红外光谱分析;热重分析

中图分类号:TQ225.242

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.2.008

## 0 引言

植物油、矿物油是润滑油中常用的基础油,植物油具有生物降解性好,可再生的特点<sup>[1-3]</sup>,但植物油氧化安定性比矿物油相差较多,这是其作为润滑剂基础油的最大缺点.蓖麻油酸三羟甲基丙烷酯是一种受阻多元醇酯,它不仅具有优异的热稳定性和氧化稳定性,还具有良好的水解稳定性、粘温性能、润滑性能,而且生物降解性好、无毒,在很多方面可以替代植物油<sup>[4-7]</sup>,因此绿色润滑油作为人类健康及环境治理的重要辅助措施,它的强制性使用势在必行,这就要求科研院所加大研究力度<sup>[8-9]</sup>,而我国在这一领域的研究报道也较少.因此,开展这方面的研究具有重要的意义.

## 1 仪器与试剂

CHB265-01型运动粘度测定仪;diamond DSC TG-DTA6300型热重/差热综合热分析仪(美国Perkin Elmer公司);Impact420型傅立叶红外光谱仪(美国Nicolet公司);蓖麻油:碘值82~90,皂化值176~186(天津市东丽区天大化学试剂厂);三羟甲基丙烷(分析纯),氢氧化钾:分析纯(天津市北辰方正试剂厂);氢氧化钠:分析纯(天津市德周化学有限公司);无水乙醇:分析纯(天津市富宇精细化工有限公司);浓盐酸(分析纯);SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵(绍兴市英峪予华仪

器厂);DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(绍兴市英峪予华仪器厂);钛酸丁酯(催化剂)(天津瑞金特化学品有限公司);浓硫酸,分析纯(上海秉奇化工科技有限公司);对甲苯磺酸,分析纯(南京大唐化工分公司).

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂的选择原则

通常可供选择的酯化催化剂有碱性催化剂、酸性催化剂、盐类催化剂等,首先考虑催化剂是否易于除去或在不除去时对产品会不会造成影响,进而决定采用液体催化剂做试验,可供选择的液体催化剂有硫酸、对甲苯磺酸、杂多酸、酯类等,考虑价格,使用方便与否,反应完成后是否容易除去等原因,选择一种很少见的一种酯作催化剂,效果很好.

### 2.2 皂化和酸化过程

向装有温度计、电动搅拌桨和回流冷凝器的三口烧瓶中加入蓖麻油、无水乙醇、蒸馏水、氢氧化钠溶液,升温至80℃左右,反应2 h,再用滴液漏斗缓慢加入浓盐酸,温度升至90℃,反应30 min,得到含蓖麻油酸的混合物,冷至室温取出静止,分层,洗涤,干燥,得到蓖麻油酸.

将一定摩尔配比的蓖麻油酸和三羟甲基丙烷加入装有分水器和温度计和回流冷凝管的三口烧瓶中,待全部溶解后加入质量分数(下同)为0.5%的催化剂,升温至120℃开始生成酯,1 h内升至

收稿日期:2011-11-28

作者简介:焦 体(1987-),男,甘肃白银人,本科生.研究方向:化学合成.

指导老师:胡文云,副教授,硕士研究生导师.\*通信联系人

180 ℃,继续反应 2~3 h 从分水器观察,至无水分出时停止反应,总反应时间 4~5 h. 等冷去酯室温,称量,计算产率.

### 2.3 酯化过程

将一定摩尔配比的蓖麻油酸加入装有分水器、温度计和冷凝管的三口烧瓶中,预热到一定的温度后,加入一定量的三羟甲基丙烷,待固体物料完全融化后加入质量分数(相对于蓖麻油酸的质量)为 0.5% 的催化剂钛酸丁酯,控制真空度在 0.09 MPa,开动搅拌器同时加热并保持回流状态.此时,分水器中有明显的水球形成下落,待无水球形成时,视为反应终点.停止加热与搅拌,量取生成水的体积,与理论脱水量比较评估反应是否完全.在反应过程中,间隔 1 h 取样一次,用标准 KOH 滴定,考察酯化反应的进展情况,判断酯化反应终点.反应时间约需 4 h,反应结束后冷却,收集产品,计算产率.

### 2.4 分析方法

用 Impact420 型傅立叶红外光谱仪(KBr 压片对产品进行红外光谱分析.

根据 GB/T 264—83 测定酸值,用下式计算酯化率:

$$\text{酯化率} = (1 - \text{产物酸值} / \text{反应物酸值}) \%$$

采用 GB/T265 - 88 方法测定产品的运动粘度.

按 GB/T2541 - 81 方法测定产品的粘度指数.

采用 Diamond DSC TG - DTA6300 型热重/差热综合热分析仪研究多元醇酯的热稳定性.

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂种类的选择

粗选对甲苯磺酸,浓硫酸和钛酸丁酯为催化剂,用量为(相对于蓖麻油酸质量)0.5%,投料摩尔比为三羟甲基丙烷:蓖麻油酸为 1:2.85,对催化剂进行了筛选,结果如表 1 所示.

表 1 催化剂种类的选择

Table 1 The Choice of catalyst type

催化剂种类	反应时间/h	反应温度/℃	蓖麻油酸转化率/%	产品颜色
对甲苯磺酸	3.5	170	90.5	红褐色
硫酸	3.5	170	86.4	深黄色
钛酸丁酯	3.5	170	92.6	淡黄色

由表 1 可知,钛酸丁酯作催化剂,反应速度快,蓖麻油酸的转化率最高,副反应少,产品色泽鲜艳,且残留的催化剂后处理方便.浓硫酸作催

化剂,反应速度慢,蓖麻油酸的转化率低,且产品颜色较深.对甲苯磺酸作催化剂,反应速度较快,蓖麻油酸的转化率较高,产品颜色也较深.可见,钛酸丁酯是比较合适的催化剂.

### 3.2 催化剂用量对反应的影响

从理论上讲,催化剂的用量越多,所能提供的催化活性中心数也越多,因而可以提高反应的速率.固定三羟甲基丙烷与蓖麻油酸摩尔比为 1:2.85,反应温度 180~190 ℃,反应时间 4 h,只改变催化剂用量,考察催化剂用量(相对于蓖麻油酸质量)对反应的影响,结果见表 2.

表 2 催化剂用量对反应的影响

Table 2 The effect of catalyst dosage on reaction

催化剂用量/%	终点酸值/(mg/g)	酯化率/%
0	80.7	56.5
0.3	26.3	85.8
0.5	24.5	86.7
0.7	24.4	86.9
0.9	24.3	86.9

由表 2 可知,在一定范围内,反应酯化率随催化剂用量的增加而增大.当催化剂的用量太少时,由于可提供的活性中心数有限,催化效果不明显;催化剂用量太多,对酯化率增大不明显.因此,催化剂用量控制为总反应物质量的 0.5% 为宜.

### 3.3 反应温度对反应的影响

固定三羟甲基丙烷与蓖麻油酸摩尔比为 1:2.85,催化剂用量为蓖麻油酸质量的 0.5%,反应时间 4 h,考察反应温度对反应的影响,结果见表 3.

表 3 反应温度对反应的影响

Table 3 The effect of temperature on reaction

反应温度/℃	终点酸值/(mg/g)	酯化率/%
150~160	30.5	83.6
160~170	28.3	84.8
170~180	26.5	85.7
180~190	24.6	86.7
190~200	24.3	86.9

由表 3 可知,反应温度对反应影响较大.反应温度低,反应速率慢,酯化率低;反应温度越高,反应速率越快,酯化率越高;但当反应温度超过 190 ℃后,酯化率也没有明显提高,而且温度过高,反应产物可能发生氧化使颜色变深.故反应温度控制在 180 ℃~190 ℃即可.

### 3.4 最佳投料比的选择

从表 4 可知,三羟甲基丙烷与蓖麻油酸摩尔比为 1:2.85 时,尚有少量游离酸没有完全反应,但是又不能通过明显增三羟甲基丙烷量来提高酯

化率降低酸值,因为三羟甲基丙烷量加大,反应倾向生成不完全酯(即部分酯),因此适当增大三羟甲基丙烷的量,结果发现酯化率仍差不多,故最佳投料比仍选择 1:2.85.

表 4 投料比对反应的影响

Table 4 The effect of ratio of castor oleic acid and Trimethylo-Propane on reaction

投料比	终点酸值/(mg/g)	酯化率/%
1:2.85	24.6	86.7
1.05:2.85	24.2	86.9
1.1:2.85	23.9	87.1

### 3.5 反应时间的选择

由表 5 可知,三羟甲基丙烷和蓖麻油酸开始反应时反应非常迅速,酸值很快降下来;当超过 4 h 后,反应趋向于平衡,酸值下降非常缓慢,而且时间长,容易导致颜色变深,故反应时间取 4 h 即可.

表 5 反应时间对反应的影响

Table 5 The effect of time on reaction

反应时间/h	终点酸值/(mg/g)	酯化率/%
0	185.6	0
1	101.2	45.5
2	43.2	76.7
3	26.3	85.8
4	24.8	86.7
5	24.5	86.8

### 3.6 红外光谱分析

用 Impact420 型傅立叶红外光谱仪(KBr 压片)法对水解得到的产物与酯化得到的产品进行红外分析如图 2、3 所示.

图 1、2、3 中,2 935、2 858  $\text{cm}^{-1}$  处为甲基、亚甲基的不对称伸缩振动吸收峰,1 463、1 407  $\text{cm}^{-1}$  处为甲基、亚甲基的不对称和对称弯曲振动吸收峰,而 3 500  $\text{cm}^{-1}$  附近为羟基的特征吸收峰;1 746  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰是典型的酯基伸缩振动吸收

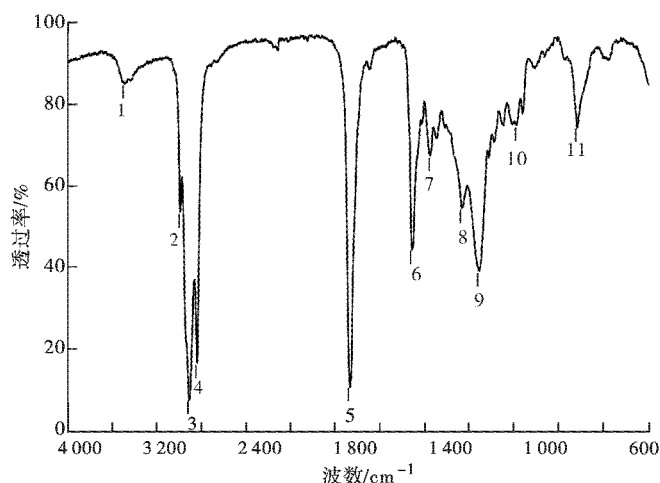


图 1 蓖麻油三羟甲基丙烷酯 IR 标准光谱图

Fig. 1 Castor oleic acid trimethylpropane ester IR spectra standard

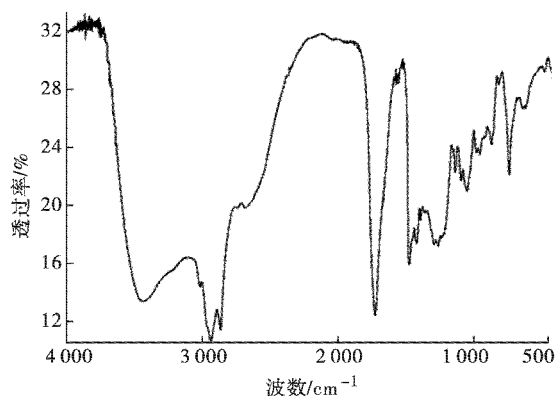


图 2 蓖麻油酸 IR 光谱图

Fig. 2 Castor oleic acid IR Spectra

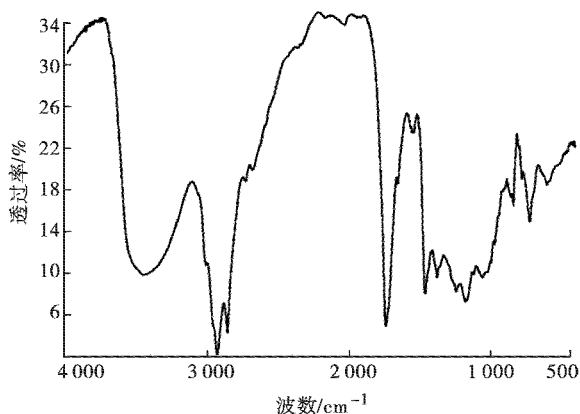


图 3 蓖麻油酸三羟甲基丙烷酯 IR 光谱图

Fig. 3 Castor oleic acid trimethylpropane ester IR spectra

峰,  $1\,159\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是典型的酯 C—O—C 单键伸缩振动吸收峰. 与标准图谱图 1 比较, 证明产品为蓖麻油酸三羟甲基丙烷酯.

### 3.7 产品的粘温性能

采用 GB/T265-88 方法测定合成产品的运动粘度随温度的变化如表 6 所示.

表 6 产品的运动粘度随温度的变化  
Table 6 Products sports viscosity temperature

温度/℃	40	50	60	70	100
运动粘度/ ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	414.25	229.73	137.08	87.15	39.37

从表 6 可知, 随着温度的升高, 粘度逐渐下降, 这与一般润滑油的粘温性能相似. 按 GB/T2541-81 方法计算产品的粘度指数, 得粘度指数

为 143, 说明产品的粘温性能很好.

### 3.8 产品的热稳定性

将适量产品密封在微型坩埚中, 称重后放入仪器中, 在氮气保护下, 以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度从  $0\text{ }^\circ\text{C}$  至  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 同时记录其热失重曲线如图 4 所示.

由图 4 可知, 合成酯产品在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以下, 热失重曲线基本没有失重现象, 表明其热稳定性很好. 当温度达到  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时开始失重, 温度升高到  $475\text{ }^\circ\text{C}$  时, 95% 左右的产品都挥发掉, 当温度升高到  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时产品几乎完全挥发了. 这表明所合成的产品非常适合作工艺润滑油的基础油, 一方面保证在使用温度范围内性质稳定, 又能保证在后续退火工序中完全烧掉, 保持工件表面质量.

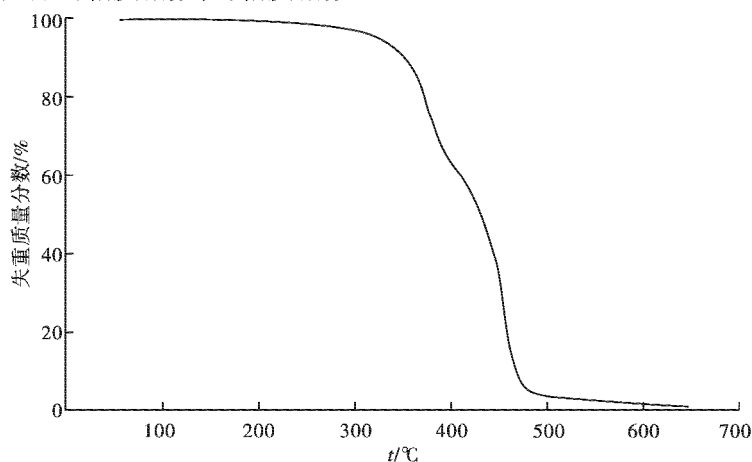


图 4 蓖麻油酸三羟甲基丙烷酯热失重曲线

Fig.4 Castor oleic acid trimethylpropane ester thermo-gravimetric curve

## 4 结 语

a. 在合适的催化剂作用下, 成功合成了蓖麻油酸三羟甲基丙酯. 最佳合成条件为摩尔比(蓖麻油酸:三羟甲基丙烷) = S2.85:1、催化剂用量为蓖麻油酸质量的 0.5%、反应温度  $180\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 4 h, 在此条件下合成产品的产率可达 86.5% 以上, 该合成工艺简单、可行. 合成产品经红外光谱测试, 与标准谱图 1(a) 吻合, 证明其为蓖麻油酸三羟甲基丙烷酯.

b. 蓖麻油酸三羟甲基丙烷酯具有良好的热稳定性和粘温性能, 产品可直接用作为工艺润滑油基础油, 无需后处理.

### 参考文献:

[1] 张霞玲, 李红, 允峰, 等. 生物降解润滑油的现状与发展趋势[J]. 新疆石油科技, 2006, 16(3): 65-71.

- [2] 景恒, 程鹏. 菜籽油酯化制备润滑油基础油的研究[J]. 能源研究与信息, 2004(3): 179-183.
- [3] 傅挺进, 陈淑华, 刘明刚. 季戊四醇硬脂酸的合成[J]. 泸天化科技, 2004(1): 61-65.
- [4] 周存, 刘燕军, 谭杰. 耐高温化纤油剂季戊四醇油酸酯的合成[J]. 合成纤维工业, 2005, 28(4): 20-22.
- [5] 陈小刚, 周斌. 油酸季戊四醇酯的合成[J]. 化学与生物工程, 2005(9): 16-17.
- [6] 谢凤, 郑发正, 胡利明, 等. 合成油的性能及其在飞机上的应用[J]. 合成润滑材料, 2003, 30: 26-28.
- [7] 官仕龙, 陈金芳, 李伟, 等. 无溶剂条件下合成润滑油基础油脂肪酸季戊四醇酯[J]. 江西化工, 2004(6): 55-59.
- [8] 刘范嘉, 徐群, 马文辉. 三羟甲基丙烷油酸酯的合成研究[J]. 齐齐哈尔大学学报. 2003, 19(4): 20-23.
- [9] 李向钰, 胡文云, 满家鑫, 等. 蓖麻油用作轧钢工艺润滑油性剂性能的研究[J]. 中国油脂, 2010(11): 62-64.

(下转第 40 页)