

季戊四醇四油酸酯制备及脱色工艺优化的经济效益

夏长林 程思(荆州市东泽化工科技有限公司, 湖北 荆州 434000)

摘要:以工业季戊四醇和油酸为原料,对甲苯磺酸为催化剂合成了季戊四醇四油酸酯(记为粗酯),并分别用水洗法、活性炭法、活性白土法、双氧水法、双氧水(优化)法、分子蒸馏法对粗酯进行脱色处理。通过紫外可见分光光度法测定了不同脱色方法处理粗酯后的透光率,对比后选择用双氧水(优化)法,试验结果表明,最佳脱色工艺条件为:季戊四醇四油酸酯、双氧水、双氧水增效剂投料质量比100:1.0:0.5、脱色温度75-85°C、脱色时间30min。此条件下的420nm透光率高达83.5%。

关键词:季戊四醇四油酸酯;脱色;经济效益

中图分类号: TQ225.24

文献标识码: A

文章编号: 1674-5167(2025)027-0070-03

The economic benefits of the preparation of pentaerythritol tetraoleate and the optimization of the decolorization process

Xia Changlin(Dongze Chemical Technology Co., Ltd. Jinzhou Hubei 434000,China)

Abstract:Pentaerythritol tetraoleic acid ester (denoted as crude ester) was synthesized using industrial pentaerythritol and oleic acid as raw materials and p-toluenesulfonic acid as the catalyst. The crude ester was decolorized by water washing method, activated carbon method, activated clay method, hydrogen peroxide method, hydrogen peroxide (optimized) method and molecular distillation method respectively. The transmittance of crude esters treated by different decolorization methods was determined by ultraviolet-visible spectrophotometry. After comparison, the hydrogen peroxide (optimized) method was selected. The test results show that the optimal decolorization process conditions are as follows: the feed mass ratio of pentaerythritol tetravalent ester, hydrogen peroxide, and hydrogen peroxide enhancer is 100:1.1:0.5, the decolorization temperature is 75-85 °C , and the decolorization time is 30 minutes. Under this condition, the light transmittance of 420nm is as high as 83.5%.

Key words:pentaerythritol tetraoleate Decolorization

季戊四醇油酸酯(简称PETO)是一种多元醇脂肪酸酯,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、低温流动性、优良的粘温性能、极佳的润滑性能,而且生物降解性好、无毒,在很多方面可以替代植物油,广泛应用于航空发动机润滑油、高温金属加工油、纺织纤维溶剂等领域。此外,季戊四醇脂肪酸酯还是一种耐高温、性能优异的增塑剂,用于耐高温、高绝缘性PVC电缆的生产。季戊四醇四油酸酯还可以与防锈剂复配,用以提高防锈剂高温防锈性能。本文以工业季戊四醇和油酸为原料,对甲苯磺酸为催化剂合成了季戊四醇四油酸酯并对季戊四醇四油酸酯脱色工艺进行了探讨,通过比较了常见的脱色法的脱色效果,确定了最经济的脱色方法,即双氧水(优化)法。

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

双氧水,氢氧化钾为试剂级;

油酸,季戊四醇,对甲苯磺酸,活性白土,活性炭均为工业品,双氧水增效剂,自制。

1.2 仪器和设备

DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市

予华仪器有限责任公司; SHZ-D(Ⅲ)型循环水真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司; 电子天平,上海精天电子仪器有限公司; 721型紫外可见分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司; TDL-40B低速离心机,上海安亭科技有限公司; FMD-60B型短程分子蒸馏装置,上海予华仪器设备有限公司; 石油产品运动粘度测定器SYD-265B,上海神开石油仪器有限公司; ZDJ-4B型自动电位滴定仪,上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.3 实验方法

以季戊四醇和油酸为原料,对甲苯磺酸为催化剂合成了季戊四醇四油酸酯,油酸、季戊四醇摩尔比3.95:1,催化剂用量为反应物总质量的0.5%,反应温度160°C,反应4h,反应结束后降温至130°C减压脱水1h,得到季戊四醇四油酸酯,此处记为粗酯产物,并分别用水洗法、活性炭法、活性白土法、双氧水法、双氧水(优化)法、分子蒸馏法对粗酯产物进行脱色处理,以紫外可见分光光度法测定了不同脱色方法产品的透光率,探究其不同脱色工艺对产品透光率及酸值、运动粘度和收率的影响。

1.3.1 粗酯产物脱色处理

水洗法:取100g粗酯产物,向其中加入10%的

氢氧化钾水溶液，该氢氧化钾的量对应于该粗酯产品酸值的 1.5 倍当量，并将混合物在 70–90 °C 下搅拌 30min。随后加入 20g 的去离子水，将混合物在 70–90 °C 下搅拌 30min，然后装入离心管中设置转速 3000rpm，离心 30min，除去水层。即得产品，记为样品 A，数量 M1。

活性炭法：取 100g 粗酯产物，向其中加入 2g 活性炭，随后加入 20g 的去离子水，并将混合物在 70–90 °C 下搅拌 30min。将该混合物静置 30min，随后加入 20g 的去离子水，将混合物在 70–90 °C 下搅拌 30min，然后装入离心管中设置转速 3000rpm，离心 30min，趁热过滤所得混合物，即得产品，记为样品 B，数量 M2。

硅藻土（活性白土）法：取 100g 粗酯产物，向其中加入 2g 硅藻土，随后加入 20g 的去离子水，并将混合物在 70–90 °C 下搅拌 30min。将该混合物静置 30min，除去水层，随后加入 20g 的去离子水，将混合物在 70–90 °C 下搅拌 30min，然后装入离心管中设置转速 3000rpm，离心 30min，随后除去水层。趁热过滤所得混合物，即得产品，记为样品 C，数量 M3。

双氧水法：取 100g 粗酯产物，向其中加入 2g 双氧水，随后加入 20g 去离子水，并将混合物在 70–90 °C 下搅拌 30min。将该混合物静置 30min，除去水层，随后加入 20g 的去离子水，将混合物在 70–90 °C 下搅拌 30min，然后装入离心管中设置转速 3000rpm，离心 30min，随后趁热过滤所得混合物，即得产品，记为样品 D，数量 M4。

双氧水（优化）法：取 100g 粗酯产物，向其中加入 2g 双氧水，随后加入 20g（溶有 0.5g 增效剂）的去离子水，并将混合物在 70–90 °C 下搅拌 30min。将该混合物静置 30min，除去水层，随后加入 20g 的去离子水，将混合物在 70–90 °C 下搅拌 30min，然后装入离心管中设置转速 3000rpm，离心 30min，随后趁热过滤所得混合物，即得产品，记为样品 E，数量 M5。

分子蒸馏法：取 200g 粗酯产物，打开油泵，同时升高循环导热油温度到 200 °C，当压力低于 0.1mbar 时，打开扩散泵，等分离温度达到 200 °C，并且压力达到 0.001mbar 时，打开刮膜器，转速为 400rpm 左右，打开冷凝水，进样。分离完成后降温到 80 °C 以下，即得产品，记为样品 F，数量 M6。

1.3.2 紫外可见分光光度法测定不同脱色方法产品的透光率

最大吸收波长确定，以分子蒸馏法分离的样品 F 为基准样品，分别选用 200nm, 300nm, 400nm, 500nm, 600nm, 700nm 波长测试其透光率。波长与透

光率关系如下图 1：

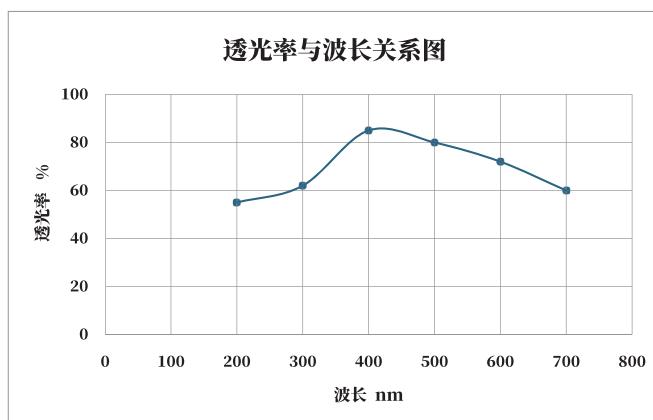


图 1 透光率与波长关系

由图 1 可知，季戊四醇四油酸酯在约 410nm 处有最大透光率，故选 410nm 波长作为测试波长，并对上述粗酯产品、A、B、C、D、E、F 样品进行透光率测试，测试结果如下表 1：

表 1 透光率测试结果

项目	透光率 %
粗酯	46.2
A	71.2
B	75.7
C	79.6
D	78.3
E	83.5
F	88

1.3.3 酸值测定

按照 GB/T 7304–2014 石油产品酸值的测定 电位滴定法分别对粗酯产品、A、B、C、D、E、F 样品进行酸值测定，测试结果如下表 2

表 2 酸值测试结果

项目	酸值 mgKOH/g
粗酯	4.5
A	3.2
B	4.0
C	3.8
D	3.5
E	2.7
F	0.5

1.3.4 运动粘度测定

按照 GB/T 265–1988 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法分别对粗酯产品、A、B、C、D、E、F 样品进行运动粘度测定，测定温度 40 °C，测试结果如下表 3。

表 3 运动粘度测定结果

项目	运动粘度 (40℃) mm ² /s
粗酯	66.4
A	69.7
B	66.5
C	67.2
D	68.4
E	64.3
F	62.1

1.3.5 收率测算

以粗酯数量为基准, 对 A、B、C、D、E、F 样品进行收率测算, 数据如下表 4。

表 4 收率测算结果

项目	收率 %
A	87.6
B	89.2
C	91.0
D	93.2
E	92.9
F	82.8

2 结果与讨论

以脱色后透光率为主要指标, 酸值、运动粘度、收率为次要指标, 对比研究了水洗法、活性炭法、活性白土法、双氧水法、双氧水(优化)法、分子蒸馏法的脱色效果, 汇总结果如表 5 所示:

表 5 不同脱色方法处理结果

项目	透光率 %	酸值 mgKOH/g	运动粘度 (40℃) mm ² /s	收率 %
水洗法	71.2	3.2	69.7	87.6
活性炭法	75.7	4.0	66.5	89.2
活性白土法	79.6	3.8	67.2	91.0
双氧水法	78.3	3.5	68.4	93.2
双氧水(优化)法	83.5	2.7	64.3	92.9
分子蒸馏法	88	0.5	62.1	82.8

由表 5 可见, 水洗法脱色效果最差, 脱色后粘度上升幅度最大, 收率也是最低, 可能原因是碱中和会造成残留的油酸皂化, 影响粘度和收率, 活性炭法和活性白土法会产生废活性炭和废白土, 尤其是废活性炭作为危险固废, 存在安全隐患。分子蒸馏法脱色效果最好, 对降低产物酸值最佳, 但收率较低, 且需要极高的真空度, 动静密封要求高, 维修费用高昂, 生产成本较高, 不太适合工业化生产, 可应用于高附加值领域。

3 工艺优化后取得的经济效益

经过优化的双氧水法在经济效益上明显比别的脱色方法好, 主要体现在成本把控、资源利用与工业化的适配这三方面。

成本把控方面, 分子蒸馏法要使用高真空设备, 购买及维护设备的费用是双氧水(优化)法的 8~10 倍, 单批次能耗比其高出 5 倍以上; 活性炭法里废活

性炭是危险固废, 处理成本按每吨产品算需要增加 15%; 水洗法收率低下引发原料浪费。而双氧水(优化)法的试剂成本不高, 实施吨级生产时, 单吨试剂成本跟分子蒸馏法相比降低 62%, 较活性炭法而言降低 28%。

从资源利用的角度看, 该方法的收率为 92.9 个百分点, 较分子蒸馏法的 82.8% 高出一大截, 每吨粗酯可多制出约 100kg 合格产品, 按照油酸每吨 8000 元、季戊四醇每吨 12000 元计算, 每产出一吨减少原料损失约 0.1 万元, 副产物成分为低浓度含盐废水, 处理成本仅为废活性炭整体成本的 1/5, 若每年处理 1000t, 可节约环保支出约 20 万元。

此外, 该方法工业化适配程度高, 不需要用到特殊设备, 现有的反应釜和离心设备可直接开展改造, 改造费用比分子蒸馏法的 1/20 还少, 工艺条件不苛刻, 单批次处理时间跟分子蒸馏法比起来缩短 70%, 设备周转率提升至原本的 3.3 倍, 年产能是 5000t 时, 可以增添约 1200h 的有效生产时长, 新增加产值大约在 4800 万元。

由此来看, 经优化的双氧水法凭借降低成本、增加产量、节约环保开支和提高效能, 显著提高了工业化的经济效益数值, 适合用于大规模生产。

4 结束语

综合比较, 双氧水(优化)法脱色效果较好, 且处理工艺绿色环保, 副产物为低浓度含盐废水, 处理起来较为简单。后续可进一步优化双氧水与增效剂的配比, 以及筛选更高效的增效剂, 以生产更高品质的季戊四醇油酸酯。

参考文献:

- [1] 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):20-21.
- [2] 洪玉倩, 陶华东, 史立文, 等. 四油酸季戊四醇酯的合成及应用 [J]. 合成润滑材料, 2019, 46(2):4-7.
- [3] 刘毅飞, 张东恒, 郭昌维, 等. 固体超强酸催化合成季戊四醇油酸酯及其防锈性能研究 [J]. 润滑油, 2011, 26(1):33-36.
- [4] 廖德仲, 金小容, 毛立新, 等. 季戊四醇油酸酯的合成 [J]. 湖南理工学院学报(自然科学版), 2007, 20(1):77-79.
- [5] 李凯, 王兴国, 单良, 等. 季戊四醇油酸酯的合成工艺 [J]. 中国油脂, 2007, 32(12):53-56.

作者简介:

夏长林 (1984.07—), 男, 汉族, 湖北麻城人, 本科 学士, 助理工程师, 研究方向: 油田化学表面活性剂的合成及改性研究。