

# 定量二氧化碳法合成环保型 异硬脂酸镁清净剂的工艺研究

王永奎<sup>1,2</sup>, 吾满江·艾力<sup>1</sup>, 李海云<sup>3</sup>

(1. 中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;  
3. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062)

**摘要:**研究了定量二氧化碳法合成环保型异硬脂酸镁清净剂的新工艺。在异硬脂酸为 3.5 g、活性-60 氧化镁为 2.5 g、甲醇为 3 mL、氨水为 1.5 mL、二氧化碳压力为 3 MPa、碳酸化时间 1 h 的反应条件下,可以获得碱值为 292 mg(KOH)/g 的中碱值异硬脂酸镁清净剂产品。其他反应条件保持不变,继续增加活性-60 氧化镁的质量至 3.5 g 时,可以获得碱值为 345 mg(KOH)/g 的高碱值异硬脂酸镁清净剂产品。红外谱图(IR)显示异硬脂酸镁清净剂产品含有无定形碳酸镁。

**关键词:**润滑油清净剂;异硬脂酸镁;定量二氧化碳;环保

**中图分类号:**TE624.8

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2011)01-0049-03

## Synthesis of environmentally protective magnesium isostearate detergent using quantitative carbon dioxide

WANG Yong-lei<sup>1,2</sup>, WUMANJIANG E-li<sup>1</sup>, LI Hai-yun<sup>3</sup>

(1. Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Urumchi 830011, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract:** In order to meet the development requirements of environmentally protective lubricating oils and improve the traditional process of synthesizing detergents, the environmentally protective magnesium isostearate detergent is studied using quantitative carbon dioxide. Under the reaction conditions (isostearic acid of 3.5 g, active-60 magnesium oxide of 2.5 g, methanol of 3 mL, ammonia of 1.5 mL, pressure of carbon dioxide of 3 MPa, carbonation reaction time of 1 hour), the medium alkaline magnesium isostearate detergent with total base number (TBN) of 292 mg(KOH)/g can be obtained using quantitative carbon dioxide. While with other conditions unchanged, the amount of active-60 MgO increases to 3.5 g, the high alkaline magnesium isostearate detergent with total base number (TBN) of 345 mg(KOH)/g can be obtained. IR demonstrates magnesium isostearate detergent contains amorphous magnesium carbonate.

**Key words:** lubricant detergent; magnesium isostearate; quantitative carbon dioxide; environmental protection

异硬脂酸作为支链脂肪酸,具有熔点低、氧化稳定性好及水解稳定性好的特点,而且是间接地从植物资源中获得<sup>[1-2]</sup>,符合环保和可持续发展的要求。润滑油清净剂的传统合成工艺<sup>[3-5]</sup>一般是有机酸与碱性化合物先发生中和反应,然后在一些助剂作用下再发生碳酸化反应。然而,由于清净剂的合成是多相反应,传统的合成工艺存在一定的问题:①由于整个合成反应是多相反应,虽然有促进剂的加入,但仍存在传质不稳定的问题,特别是在气、液、固三相共存的碳酸化反应中,故导致实验的重现性较差;②目前大多数合成工艺在碳酸化过程中都采用二氧化碳敞口排空法进行反应,未及时反应的二氧化碳被全部排入空气中,从而造成二氧化碳的浪费和定量计算困难。为了适应环保型润滑油的发展需要和改进传统的清净剂合成工艺<sup>[6-7]</sup>,笔者使用异硬脂酸为原料,采用新工艺定量二氧化碳法来探索合成

环保型异硬脂酸镁盐清净剂。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

异硬脂酸,工业品,广州市碧盛贸易有限公司;活性-60 氧化镁,工业品,上海敦煌化工厂;二甲苯、甲醇和氨水均为分析纯。Bruker vertex 70 傅里叶红外光谱仪,布鲁克光谱仪器公司。

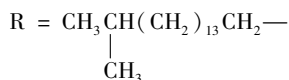
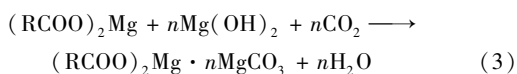
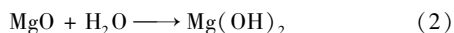
### 1.2 定量二氧化碳法合成异硬脂酸镁清净剂

在装有磁力搅拌子的 100 mL 不锈钢高压釜中依次加入一定量的异硬脂酸、稀释油、二甲苯、甲醇、氨水及活性-60 氧化镁,密封好高压釜,然后开动磁力搅拌,在 50℃ 充分进行中和反应,然后升温至 63℃,压入一定量的二氧化碳气体进行碳酸化反应。反应完成后,将反应混合物进行离心和过滤除渣,然后脱除溶剂即得到油溶性的异硬脂酸镁盐清净剂。

收稿日期:2010-07-21

作者简介:王永奎(1983-),男,博士生,主要从事环境友好型润滑油清净剂方面的研究,wyonglei2002@sina.com;吾满江·艾力(1964-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事润滑油及添加剂方面的研究,通讯联系人,wumj@ms.xjb.ac.cn。

它的合成机理如式(1)、式(2)、式(3)。



### 1.3 测试方法

石油产品总碱值[TBN, mg(KOH)/g]按照 SH/T 0251—1993 测定;深色石油产品运动黏度(mm<sup>2</sup>/s, 100℃)按照 GB 11137—89 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性-60 氧化镁用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响

活性-60 氧化镁用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响见图 1。其他反应条件为:异硬脂酸 3.5 g, 甲醇 3 mL, 氨水 1.5 mL, 二氧化碳的压力 3 MPa, 碳酸化反应时间 1 h。

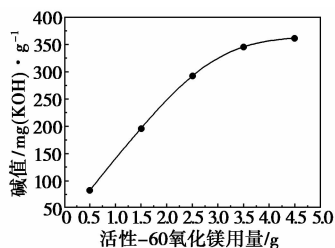


图 1 活性-60 氧化镁用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响

从图 1 可以看出,随着活性-60 氧化镁用量的增加,异硬脂酸镁清净剂产品的碱值起初增加较快,而后不明显。当活性-60 氧化镁用量较少时,反应体系中由于胶体碳酸镁的量不足而导致最终产品的碱值较低,此时随着活性-60 氧化镁用量的增加,产

品的碱值增加较快。然而,过量的活性-60 氧化镁会导致排渣率急剧增加,从而造成原料的浪费。因此,考虑到合适的产品性能和节约成本,活性-60 氧化镁用量为 2.5~3.5 g 为宜。

### 2.2 促进剂甲醇用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响

在清净剂的合成中,甲醇是最常用的主促进剂<sup>[8]</sup>,其用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响见图 2。其他反应条件为:异硬脂酸 3.5 g,活性-60 氧化镁 2.5 g,氨水 1.5 mL,二氧化碳的压力 3 MPa,碳酸化反应时间 1 h。

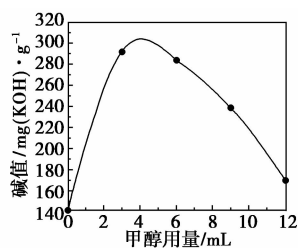


图 2 甲醇用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响

从图 2 可以看出,随着促进剂甲醇的增加,异硬脂酸镁清净剂的碱值先增加而后减少。可能原因是甲醇作为促进剂是为了增加无机相和有机相的相容性,适宜量甲醇的加入能够提高产品的碱值。当甲醇用量为 3 mL 时,异硬脂酸镁清净剂的性能较好,因此,最佳的促进剂甲醇用量为 3 mL。

### 2.3 助促进剂氨水用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响

在合成镁盐清净剂的过程中,往往需要加入氨水作为助促进剂<sup>[9]</sup>,其用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响见图 3。其他反应条件为:异硬脂酸 3.5 g,活性-60 氧化镁 2.5 g,甲醇 3 mL,二氧化碳的压力 3 MPa,碳酸化反应时间 1 h。

(上接第 48 页)

- [5] Kenichi S, Ryosuke I, Suraj C S, *et al.* Active interfacial modifier: Stabilization mechanism of water in silicone oil emulsions by peptide-silicone hybrid polymers [J]. *Langmuir*, 2010 (8): 5349 - 5354.
- [6] Katherine A H, Iqbal T S, Royston G. Monitoring the succinate dehydrogenase activity isolated from mitochondria by surface enhanced Raman Scattering [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 7308 - 7313.
- [7] Siqi L S, Lei H, Lin B, *et al.* In vitro digestibility and emulsification properties of phytoglycogen octenyl succinate [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58: 5140 - 5146.

- [8] 葛虹, 许培授, 傅鹏立, 等. 新型表面活性剂琥珀酸单十八酰胺磺酸钠的合成与性能研究[J]. *化学世界*, 2004(3): 141 - 142.
- [9] 罗晓民, 兰云军, 张晓镭, 等. MLA 型磺化琥珀酸羊毛醇酯皮革加脂剂的制备及性能[J]. *精细化工*, 2005, 22(3): 218 - 221.
- [10] 兰云军, 柴玉叶, 鲍利红, 等. 一种磺化琥珀酸酯二钠盐结合型皮革加脂剂的制备方法: 中国, 1912146A[P]. 2007-02-14.
- [11] 王国伟, 单志华. 我国羊毛脂的化学改性[J]. *皮革科学与工程*, 2003, 13(3): 37 - 41.
- [12] 邹祥龙, 兰云军. 磺化琥珀酸化脂肪酸甘油酯皮革加脂剂的合成及性能研究[J]. *西部皮革*, 2006(6): 24 - 32.
- [13] 王学川, 丁建华, 刘敏. 醇胺改性聚硅氧烷的合成[J]. *中国皮革*, 2008, 37(17): 42 - 44. ■

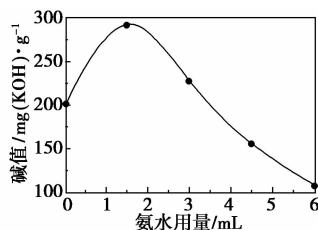


图3 氨水用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响

从图3可以看出,随着助促进剂氨水用量的增加,异硬脂酸镁清净剂的碱值呈先升后降的趋势。当反应体系中不加氨水时,异硬脂酸镁清净剂碱值低且黏度较大,原因可能是氨水既为反应提供氨作助促进剂,又为反应提供原料水,没有水的参与,会导致氧化镁无法被转化为胶体碳酸镁。此时,随着氨水的加入,较好地解决了这个问题,产品的碱值也随之增加。然而,过量的氨水也将导致产品的碱值下降。在氨水用量为1.5 mL时,异硬脂酸镁清净剂的碱值几乎达到最大,因此,最佳的氨水用量为1.5 mL。

#### 2.4 二氧化碳压力对异硬脂酸镁清净剂碱值和黏度的影响

不同的二氧化碳压力对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响见表1。其他反应条件为:异硬脂酸3.5 g,活性-60氧化镁2.5 g,甲醇3 mL,氨水1.5 mL,碳酸化反应时间1 h。

表1 二氧化碳压力对异硬脂酸镁清净剂产品碱值的影响

二氧化碳压力/MPa	碱值/mg(KOH)·g <sup>-1</sup>	黏度/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
1	264	76
3	292	94
5	278	90

从表1可以看出,随着二氧化碳压力的增大,异硬脂酸镁清净剂的碱值呈先增加后轻微下降的趋势。可能的原因是当二氧化碳压力较小时,其量相对于碱源来说显得不足,以致于产品碱值稍低。随着二氧化碳压力的增大,活性-60氧化镁能够被充分碳酸化,故产品碱值较高。此时,二氧化碳的压力若继续增加会导致二氧化碳逐渐地过量,故造成二氧化碳的浪费和产品的碱值轻微下降,这与使用常规方法合成镁盐清净剂所出现的规律是一致的<sup>[10]</sup>。因此,在该体系的碳酸化过程中,最佳的二氧化碳压力为3 MPa。

#### 2.5 红外谱图分析

图4是采用定量二氧化碳法合成的异硬脂酸镁清净剂的红外光谱图。从图4可以看出,在856

cm<sup>-1</sup>处有碳酸镁粒子的吸收峰,说明产品中含有胶体碳酸镁,这与国内其他有机酸类镁盐清净剂的碳酸镁特征吸收峰几乎相同。

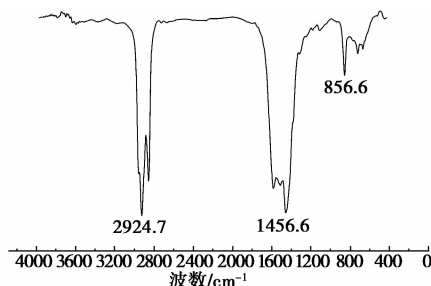


图4 异硬脂酸镁清净剂的红外光谱图

### 3 结语

定量二氧化碳法可用于合成中碱值和高碱值的环保型异硬脂酸镁盐清净剂,在所研究的反应条件下,可以获得碱值为292 mg(KOH)/g的中碱值异硬脂酸镁清净剂。若要获得更高碱值的产品,需要增加活性-60氧化镁用量至3.5 g,其他条件保持不变,即可合成得到345 mg(KOH)/g的高碱值清净剂产品。该工艺的优点是碳酸化反应操作简单且实验重现性好,故其有潜力作为一种新的工艺来取代传统的清净剂合成工艺。

#### 参考文献

- [1] 姚成,张培培,徐永林,等.一种从单酸中提取异硬脂酸的方法:中国,200610097344.4[P].2007-04-11.
- [2] 肖洪波,黄荣来;陈耀然.单体酸中异硬脂酸的分离提取方法:中国,200910042703.X[P].2009-09-30.
- [3] 付兴国,匡奕九,曹镭.高碱性金属清净剂的发展[J].现代化工,1995,15(2):24-27.
- [4] Wang Y L, Eli W, Liu Y F, et al. Synthesis of environmentally friendly calcium oleate detergent[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47: 8561-8565.
- [5] Wang Y L, Eli W. Synthesis of biodegradable high-alkali magnesium oleate detergent[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49: 2589-2592.
- [6] Haigh S D. Fate and effect of synthetic lubricants in soil: Biodegradation and effect on crops in field studies[J]. Science of the Total Environment, 1995, 168(1): 71-83.
- [7] Erhan S Z, Asadauskas S. Lubricant basestocks from vegetable oils[J]. Industrial Crops and Products, 2000, 11: 277-282.
- [8] 梁生荣,何力,张景河.超碱值石油磺酸镁合成工艺研究[J].润滑油,2003,18(1):51-54.
- [9] 刘雨花,姚文钊,李静.新型烷基酚磺酸钙清净剂的研制[J].石油炼制与化工,2007,38(1):43-46.
- [10] 丁丽芹,何力,付兴国,等.二氧化碳对高碱值石油磺酸镁质量的影响[J].西安石油大学学报:自然科学版,2004,19(2):45-53. ■