

医用液体石蜡的氧化改性

段月英,丛玉凤*,黄 玮,唐 东,白双福,赵红丽

(辽宁石油化工大学,辽宁抚顺 113001)

摘要:对医用液体石蜡进行氧气氧化和空气氧化制备氧化蜡,并对氧化蜡进行乳化制备乳化蜡。考察了氧化温度、氧化时间、氧气流量和引发剂质量分数对氧化蜡密度的影响,利用红外光谱对产品进行表征。结果表明,氧气氧化比空气氧化反应制备氧化蜡的性能好;氧气氧化最佳反应条件为:氧化温度为 130℃,氧化时间为 6 h,氧气流量为 0.15 m³/h,引发剂质量分数为 0.05%;将氧化蜡进行乳化得到乳白色且含油量低的氧化蜡乳液,其密度符合医学造影用石蜡乳液的要求。

关键词:氧化;医用液体石蜡;乳化;造影

中图分类号:TE626

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0080-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.04.019

Oxidation modification process of medical liquid paraffin

DUAN Yue-ying, CONG Yu-feng*, HUANG Wei, TANG Dong, BAI Shuang-fu, ZHAO Hong-li

(Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: The oxidized wax is prepared by oxygen oxidation and air oxidation reaction of medical liquid paraffin. The emulsifying wax is also prepared by emulsifying the oxidized wax. The influences of oxidation temperature, oxidation time, oxygen amount and consumption of the initiator on oxidation process of medical liquid paraffin wax are investigated. The product is characterized by infrared spectroscopy. The results show that the best oxidation process conditions of the medical liquid paraffin wax are as follows: about 130℃ of oxidation temperature, 6 h of oxidation time, 0.15 (m³/h) of oxygen and 0.05 wt. % of the initiator. The milky white emulsion of oxidized wax with low oil content can be achieved. Its density can meet the requirements for medical paraffin emulsion.

Key words: oxidation; medical liquid paraffin; emulsification; photography

液体石蜡又称白油或石蜡油,是一种无色、无味、低黏度的液体,主要由 C₁₀ ~ C₁₈ 正构烷烃组成^[1],具有良好的稳定性、低黏度、易氧化等优点^[2],作为一种常用的化工原料中间体,可以制得许多具有特殊性能的产品^[3]。研究发现,氧化蜡比液体石蜡更具优势,如氧化蜡具有易乳化、磺化、氯化、接枝等优点。液体石蜡通过氧化反应可以改变其分子基团,使石蜡的附加值升高,可用性能增加,进而拓展其应用领域^[4],但氧化工艺常采用锰作催化剂,制备出的氧化蜡颜色深,纯度不高且残留物不易除,于是人们开始着手探索无催化剂的氧化实验。吕涯^[5]用空气为氧化剂,通过氧化制备出与天然蜂蜡外观相似的氧化蜡,进一步为无催化研究奠定了基础。李薇^[6]通过控制反应条件对石蜡进行空气氧化,制备出颜色较浅的氧化蜡。陈晓^[7]基于正交法进行氧化,得到颜色浅,气味轻的氧化蜡。刘娟^[8]对石蜡进行无催化氧化制备出氧化蜡,并进一步说明产物主要为羰基、醇、酯类化合物,氧化蜡较液体石蜡更易乳化且制备的乳化蜡粒径小,稳定性

好^[9]。医用液体石蜡存在油腻感强,味道差的缺点。笔者以医用液体石蜡为原料,以空气、氧气为氧化剂,分别对其进行无催化氧化反应,制备密度小、含油量低的氧化蜡,并对氧化蜡进行乳化得到乳白色,酯香味,分散性为一级,稳定性好,含油量低的氧化蜡乳液,符合医学对照影用石蜡乳液的要求。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

液体石蜡,医用级,商丘市亮峰卫生用品有限公司生产;氧化引发剂 SH(无色液体),分析纯,广州如皋市化学试剂厂生产;十六醇(助剂),分析纯,沈阳市试剂有限公司生产;单甘脂,优级纯,杭州金鹤来食品添加剂有限公司生产。

HX-6023 SYZ 精密数显恒温水浴锅,山东菏泽华兴仪器有限公司生产;JJ-1 型精密增力电动搅拌机,江苏大地自动化环保仪器厂生产;10 mL 比重瓶、W-O 恒温油水浴锅,上海申顺生物科技有限公司生产;QFH-221 型空气过滤减压阀,江苏省仪征

收稿日期:2016-10-26

基金项目:国家自然科学基金项目(21476101)

作者简介:段月英(1987-),女,硕士研究生,主要从事石蜡改性及石油化学品的研究,1450302112@qq.com;丛玉凤(1965-),女,博士,教授,主要从事石油化学品的研制与开发方面研究,通讯联系人,yufengcong02@163.com。

电子管厂生产。

1.2 实验方法

1.2.1 氧化蜡的制备

称取液体石蜡并置于恒温油浴中缓慢升高温度,将氧化引发剂缓慢滴加到液体石蜡中,升温至引发温度并引发 20 min 后降温至反应所需温度,将流量调至实验值。恒温下反应,并取不同时段样品测其试样值,冷却至室温(25℃),得到氧化蜡。

1.2.2 氧化蜡乳液的制备

采用单甘脂与 Tween-80 两种乳化剂以质量比 3:4 进行复配,得到复配型乳化剂。称取一定量的氧化蜡、助剂(十六醇)和复配型乳化剂,其中氧化蜡质量分数为 16%,复配型乳化剂质量分数为 0.3%,乳化用水质量分数为 84%,将其混合后置于恒温水浴中加热至反应所需的乳化温度,然后将其缓慢滴加到水中,恒温下反应,将转速调至 1100 r/min,搅拌 35 min,冷却至 25℃,得到氧化蜡乳液。

1.3 产物性能测定方法

依据 GB/T 11543—2008^[10],在 25℃ 下测定氧化蜡乳液的稳定性和分散性。根据标准规定:一级形成的乳液均匀性最好,五级有明显的两相分离,六级两相完全分离,均匀性最差;按照 GB/T 2540—81^[11]进行氧化蜡和氧化蜡乳液的密度测定,实验温度为 25℃;按 GB/T 3554—2008^[12]进行氧化蜡乳液含油量的测定。

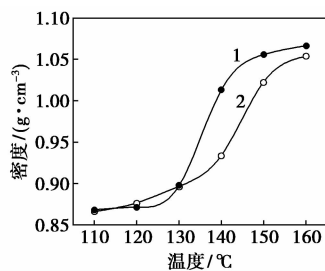
2 结果与讨论

2.1 反应条件对氧化反应的影响

2.1.1 氧化温度对氧化反应的影响

液体石蜡属于烷烃系化合物,无催化剂氧化是一类自由基引发反应,根据阿仑尼乌斯经验方程,提高反应温度可以增加反应的活化分子数,增加反应物中活化分子之间的有效碰撞机会,同时可以缩短反应的诱导期有利于反应进行,但是自由基一旦产生,反应剧烈且放出大量的热,具有易爆炸的风险。另一方面,反应温度太高会产生很多副反应,导致氧化蜡颜色加重,气味变浓,黏度增大,密度随之增大。在引发温度为 140℃,引发时间为 20 min,引发剂质量分数为 0.01%,反应时间为 6 h,空气和氧气流量均为 0.1 m³/h 的条件下,考察反应温度对氧化蜡密度的影响,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,当氧化温度小于 130℃ 时,密度增长缓慢,黏度变小,颜色亮黄;当温度大于 130℃ 时,密度迅速增长,黏度增大,而且空气氧化和



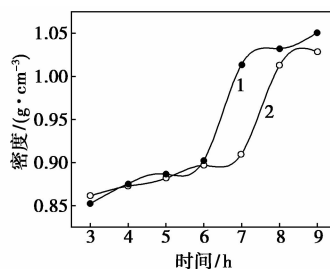
1—空气氧化;2—氧气氧化

图 1 氧化温度对氧化蜡密度的影响

氧气氧化曲线变化趋势基本一致,随着反应温度的不断提高,氧化蜡的密度呈上升趋势,当温度达到 150℃ 时,氧化蜡密度趋于平稳增加。相比空气氧化,氧气氧化密度增长较平稳,变化范围相对较小,主要是随着反应的进行,烷烃在引发剂作用下发生自由基氧化反应生成羰基、醇、酯类化合物,使密度增加,颜色加重,空气氧化比氧气氧化产生更多副反应。因此,选择氧气为氧化剂进行氧化反应,最佳反应温度为 130℃。

2.1.2 氧化时间对氧化反应的影响

液体石蜡的氧化反应会随着反应时间的增长副反应增多,反应产物越来越复杂,因此,选择引发剂质量分数为 0.01%,引发温度为 140℃,引发时间为 20 min,反应温度为 130℃,空气和氧气流量为 0.1 m³/h,考察反应时间对氧化蜡密度的影响,结果如图 2 所示。



1—空气氧化;2—氧气氧化

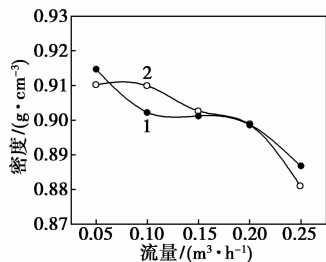
图 2 氧化时间对氧化蜡密度的影响

从图 2 可以看出,无论是空气氧化还是氧气氧化,氧化蜡的密度都随着反应时间的增加呈现增长趋势,但氧气氧化反应的密度增长较平稳,氧化效果较好,反应过程易控制,且制备的氧化蜡密度相对较小。当反应时间小于 6 h 时,密度增加不明显;当反应时间 >6 h 后,密度迅速增加,增加到一定值后缓慢趋于稳定,增加过程中会有副反应发生,实验过程中目测到氧化蜡颜色渐渐加深,黏度变大,且气味变浓。因此,为了制备密度合适、颜色较浅、气味较轻

的轻质氧化蜡,采用纯氧为氧化剂,氧化时间选择 6 h。

2.1.3 气体流量对氧化反应的影响

在引发温度为 140℃,引发时间为 20 min,反应温度为 130℃,流量为 0.1 m³/h,反应时间为 6 h 时,考察气体流量对氧化蜡密度的影响,结果如图 3 所示。



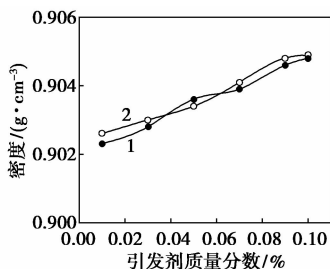
1—空气氧化;2—氧气氧化

图 3 气体流量对氧化蜡密度的影响

从图 3 可以看出,随着 2 种气体流量的增加,密度逐渐变小,流量过小,氧化蜡密度较大,不符合医用要求;流量过大,易发生气液夹带现象,气泡不断溢出,反应物之间的有效接触面积减小,导致反应不彻底,且形成的氧化蜡颜色较深,气味加重。液体石蜡的氧化属于气液非均相反应,由于气液两相界面张力大,氧化反应较困难,而空气或氧气的通入既起到氧化剂的作用,又使界面的面积增加。因此,选择以氧气为氧化剂,流量为 0.15 m³/h。

2.1.4 引发剂质量分数对氧化反应的影响

液体石蜡属于含 20~40 个碳原子的高级烷烃混合物,在引发剂作用下,可以发生氧化反应。在引发温度为 140℃,引发时间为 20 min,反应温度为 130℃,气体流量为 0.15 m³/h,反应时间为 6 h 时,考察引发剂质量分数对氧化蜡密度的影响,结果如图 4 所示。



1—空气氧化;2—氧气氧化

图 4 引发剂质量分数对氧化蜡密度的影响

由图 4 可以看出,引发剂质量分数过小时,自由基不足以引发反应,引发剂质量分数过大,增加氧化

蜡的色度。液体石蜡的无催化剂氧化反应属于自由基反应,也叫链式反应,引发剂是一些带有活性基团的化合物,产生自由基,这类自由基非常活泼,只能暂时存在,一旦产生,链反应会马上连续不断进行,但是当低浓度的自由基相互碰撞时,链反应随即终止。所以,加入适量的引发剂不仅使反应顺利进行,也能缩短反应时间,节约能源,因此,选择引发剂质量分数为 0.05%。

2.2 氧化蜡的红外表征

在氧化温度为 130℃,氧化时间为 6 h,氧气流量为 0.15 m³/h,引发剂质量分数为 0.05 的实验条件下,所制备的氧化蜡的红外谱图如图 5 所示。

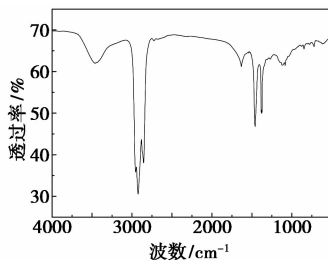


图 5 氧化蜡的红外谱图

从图 5 可以看出,氧化蜡在 2 950、2 820 cm⁻¹ 附近出现吸收峰,说明产物中有甲基、亚甲基存在,1 650 cm⁻¹ 附近出现很弱的羰基吸收峰,在 1 450~1 500、1 375、1 112 cm⁻¹ 处出现很强的酯基吸收峰,证明液体石蜡被氧化而且产物主要为酯类化合物。

2.3 氧化蜡乳液的性能分析

在复配乳化剂单甘脂与 Tween-80 的质量比为 3:4,乳化剂质量分数为 0.3%,乳化用水质量分数为 84%,乳化温度为 80℃,乳化时间为 35 min,搅拌转速为 1 100 r/min 条件下,所制备氧化蜡乳液的主要性能指标如表 1 所示。

表 1 氧化蜡乳液的性能

项目	颜色	气味	密度/ (g·cm ⁻³)	分散性	稳定 (30 d)	含油量/ %
液体石蜡	无色	淡酯香味	0.8626	六级	不分层	80
空气氧化 蜡乳液	乳白色	淡酯香味	0.8689	二级	分层	8
氧气氧化 蜡乳液	透明乳 白色	酯香味	0.8674	一级	不分层	5

从表 1 可以看出,医用液体石蜡经氧化后,所制备的 2 种氧化蜡乳液分散性变好,稳定性增强,含油量变低,密度虽然略微有所增加,但变化范围仍符合医用液体石蜡乳液的要求。

(下转第 84 页)

机盐以及木质素分解产物的含量均非常高,处理难度很大^[11-12]。目前对此类废水的处理方法主要为厌氧和好氧的生物处理法。厌氧技术虽能适应纤维素乙醇废水的高有机负荷,但其出水的 COD 和氮素质量浓度依然较高^[13]。好氧技术难以适应废水的高有机质量浓度,因此一般与厌氧技术组合来处理纤维素乙醇废水^[14]。好氧颗粒污泥作为新兴的水处理技术,在荷兰已经实现工程化^[15]。该技术具有良好的沉降性能,较高的容积负荷以及更好的脱氮除磷能力^[16-17]。而好氧颗粒污泥处理纤维素乙醇厌氧出水的研究鲜见报道。

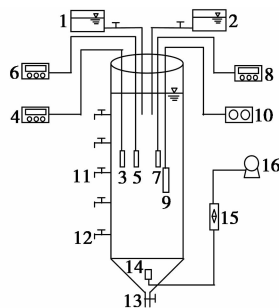
笔者以某纤维素乙醇厂的生产废水和经 IC 厌氧处理后的生产废水为研究对象,以葡萄糖作为共代谢基质,在维持相同的曝气量、温度、HRT 等因素的条件下,考察了葡萄糖质量浓度对好氧颗粒污泥处理纤维素乙醇废水系统效能的影响,分析了不同葡萄糖质量浓度下氮平衡的差异,以期为好氧颗粒污泥技术在处理实际纤维素乙醇废水中的应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试验装置与材料

本试验中采用 SBR 反应器,反应器为玻璃圆柱体,其内径为 7 cm,高度为 40 cm,有效容积为 1 L。采用鼓风曝气,转子流量计计量曝气量,并实时监控

系统的 pH、DO 质量浓度及 ORP 值。试验装置如图 1 所示。



1—药液存放罐;2—废水储存箱;3—pH 传感器;4—pH 测定仪;5—DO 传感器;6—DO 测定仪;7—ORP 传感器;8—ORP 测定仪;9—温度传感器;10—温度控制仪;11—取样口;12—排水口;13—排泥口;14—微孔曝气头;15—转子流量计;16—电磁式空气泵

图 1 反应装置示意图

试验所用废水为某纤维素乙醇厂的生产废水及经 IC 厌氧处理后得到的厌氧出水。水质情况如表 1 所示。试验所用污泥为前期培养成功的好氧颗粒污泥。

表 1 纤维素乙醇废水及厌氧出水水质

废水来源	质量浓度/(mg·L ⁻¹)					pH
	COD	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N		
纤维素乙醇	38954.2 ±	1960.2 ~	9.8 ~	391.1 ~	3.9 ~	
生产废水	2000	2666.1	12.1	320.2	4.5	
厌氧出水	1998.9 ±	302.8 ~	0.4 ~	99.5 ~	8.5 ~	
	100	402.6	0.9	143.9	9.2	

(上接第 82 页)

3 结论

(1)在对医用液体石蜡的氧化改性反应制备氧化蜡的反应中,氧气作为氧化剂较空气氧化效果好,最佳反应条件为:氧化温度为 130℃,氧化时间为 6 h,氧气流量为 0.15 m³/h,引发剂质量分数为 0.05%。

(2)氧化蜡乳液呈乳白色,酯香味,分散性为一级,稳定性极好,且含油量低,密度符合要求。

参考文献

[1] 梁文平. 乳化液科学与技术基础[M]. 北京:科学出版社,2001:56-68.
 [2] 郑立辉,盛奎龙,潘金亮. 石油蜡的生产及深加工[M]. 北京:化学工业出版社,2008:126-180.
 [3] Hikmet C Ibrahimov, Joerg F Friedrich, Etibar H Ismailov, et al. Thermal and magnetic peculiarities of metal-containing carbon nano-phase formed in the reaction of fine-dispersed aluminium with

dichloretha in the paraffin medium[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2012, 2(2):196-202.

[4] 陈文艺,段宁宁,李玉庆. 基于正交设计法的石蜡氧化改性研究[J]. 应用化工,2011,40(4):609-611.
 [5] 黄玮,丛玉凤,郭大鹏. 基于 BP 神经网络的石蜡催化氧化反应的研究[J]. 石油化工高等学校学报,2012,25(6):30-33.
 [6] 吕涯. 石蜡氧化改质的研究[J]. 精细石油化工,2002,(1):24-27.
 [7] 李薇. 石蜡非催化空气氧化改性的研究[C]. 北京:中国科学技术协会年会论文集,2007.
 [8] 刘娟,张明,付雪,等. 石蜡的无催化氧化研究[J]. 广东化工,2012,39(5):47-48.
 [9] 陈尧,曹立民,孙彩兰. 石蜡无催化剂氧化工艺研究[J]. 应用化工,2012,41(6):1019-1021.
 [10] 方静,杨基和,刘英杰. 石蜡氧气氧化和空气氧化动力学[J]. 化学反应工程与工艺,2011,27(5):432-437.
 [11] 国家标准化管理委员会. GB/T 11543—2008 表面活性剂中、高粘度乳液的特性测试及其乳化能力的评价方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008:1-5.
 [12] 国家标准总局. GB/T 2540—1981 石油产品密度测定法(比重瓶法)[S]. 北京:中国标准出版社,1981:289-291.
 [13] 国家标准总局. GB/T 3554—2008 石油蜡含油量测定法[S]. 北京:中国标准出版社,2008:1-8. ■