

柴油降滤剂 CDC-SO 的合成表征与降滤性质研究

龙小柱^{1,2}, 陈 强¹, 王长松¹, 邢宇翔¹, 赵莉升¹, 田彦文²

(1. 沈阳化工学院化学工程系, 辽宁 沈阳 110142; 2. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要:对柴油降滤剂进行了研究,以一缩二丙二醇、柠檬酸为原料,首次合成了以一缩二丙二醇为核心的多羟基多酸 CDC 小分子,再利用酯化反应依次与带有功能化基团的硬脂酸、十八醇接枝合成了新型的多元酯类 CDC-SO 大分子,并研究了单体配比、催化剂用量、溶剂用量和酯化反应时间对目的产物助滤效果的影响。将该添加剂以 600 $\mu\text{g/g}$ 的加剂量添加于 0# 轻柴油中,柴油的冷滤点降低达 6 $^{\circ}\text{C}$,其性能优于市场上普遍使用的 T1804 和 T1805。

关键词:一缩二丙二醇;柠檬酸;冷滤点;低温流动性改进剂

中图分类号:TE624.81

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)11-0040-04

Synthesis, characterization and performance of new diesel fuel low-temperature flow improver CDC-SO

LONG Xiao-zhu^{1,2}, CHEN Qiang¹, WANG Chang-song¹, XING Yu-xiang¹, ZHAO Li-sheng¹, TIAN Yan-wen²

(1. School of Chemical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: CDC claw small molecule is synthesized from dipropylene glycol and citric acid. After the obtained CDC is further reacted with stearic acid and octadecyl alcohol, a novel macromolecule CDC-SO, which can be used as low-temperature flow improver, is prepared. The effects of CDC-SO prepared at different catalyst dosage, solvent dosage, reaction time and different ratio of monomers, on the cold filter plugging point of diesel are studied. When the dosage of CDC-SO is 600 $\mu\text{g/g}$ in 0# light diesel oil, the cold filter plugging point of the oil can be lowered by 6 $^{\circ}\text{C}$, which is better than T1804 and T1805 from the market.

Key words: dipropylene glycol; citric acid; cold filter plugging point; low-temperature fluidity improver

柴油低温流性能改进剂(DFI)是石油添加剂中一类重要的改性高分子功能材料,柴油中添加微量的 DFI 可有效降低柴油的凝点和冷滤点,改善柴油的低温流性能^[1]。目前国内外普遍采用冷滤点作为柴油的低温流性能指标,虽然近年国内学者加大了研究力度,但总体结果不尽人意^[2]。笔者用柠檬酸、一缩二丙二醇、硬脂酸和十八醇为原料,首先利用酯化反应合成柠檬酸-一缩二丙二醇-柠檬酸(CDC)多羟基多酸爪状物小分子;然后通过再次酯化反应依次与含有功能化基团的硬脂酸和十八醇反应,制备以一缩二丙二醇为核心的油溶性的多元酯类爪形大分子柠檬酸-一缩二丙二醇-柠檬酸-硬脂酸-十八醇(CDC-SO),并将 CDC-SO 适量地添加到 0# 柴油中,进行降低柴油冷滤点的研究。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

一缩二丙二醇、柠檬酸、十八醇,化学纯;硬脂酸、无水乙醇、对甲基苯磺酸、乙酸乙酯、二甲苯、氯仿、石油醚(60~90 $^{\circ}\text{C}$),分析纯。核磁共振氢谱(¹H-NMR)用瑞士 Bruker ARX-600 型核磁共振仪测定,内标 TMS,溶剂 CDCl₃;红外光谱(IR)用美国 Thermo Nicolet NEXUS 470 型红外吸收光谱仪测定,KBr 压片法;冷滤点用 DDW-A 多功能低温测定仪(沈阳施博达仪器仪表有限公司)测定。

1.2 柠檬酸-一缩二丙二醇-柠檬酸爪状物小分子 CDC 的制备

向 250 mL 三口瓶中加入一定计量的一缩二丙

收稿日期:2009-07-19

基金项目:辽宁省教育厅高等学校科学研究基金项目(2009A591)

作者简介:龙小柱(1965-),男,博士,教授,主要研究方向为石油添加剂与高分子功能材料,024-81679568, longxiaozhu@yahoo.com.cn。

二醇、柠檬酸、溶剂二甲苯、催化剂对甲基苯磺酸,在油浴中加热、搅拌,控温 120℃ 左右反应,出水接近理论出水量时,停止加热、搅拌,抽真空(真空度

0.09 MPa) 3 ~ 6 min,除去溶剂和残留的水,得到浅黄色的粗 CDC 化合物。反应方程式如图 1。

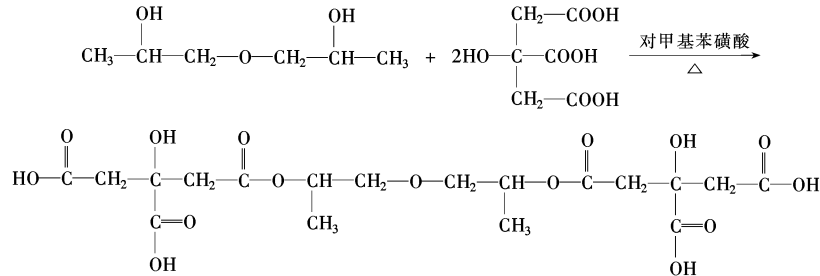


图 1 CDC 的合成路线

在有浅黄色中间产物的三口瓶中加入一定量的 80℃ 去离子水,搅拌至中间产物完全溶解后,将含有中间产物的水溶液转入 250 mL 分液漏斗中,加入一定量的微热石油醚,趁热迅速振摇、除去没有分离的少量溶剂。静置、迅速分离出醚层,保留水层,重复此操作 3 次,得到粗 CDC 水溶液。

向粗 CDC 水溶液中加入 50 mL 乙酸乙酯萃取并洗涤 3 次,除去没有反应完全的原料,得到纯度较高的 CDC 水溶液后,用去离子水将 CDC 溶液重结晶 3 次,得到较高纯度的浅黄色固体。于 80℃ 条件下烘干,得精制的 CDC 小分子。

1.3 柠檬酸-一缩二丙二醇-柠檬酸-硬脂酸-十八醇(CDC-SO)大分子的合成

在 250 mL 三口瓶中加入一定计量的 CDC、硬脂酸、溶剂二甲苯、催化剂对甲基苯磺酸,在 160℃ 油浴中加热、搅拌。当出水量接近理论出水量时,停止加热、搅拌,降温至 100℃ 以下。加入一定量的十八醇,控制温度为 170℃ 继续反应,当出水量接近理论值时,停止加热、搅拌。120 ~ 140℃ 抽真空(真空度 0.09 MPa) 3 ~ 6 min,得到微黄色的目标产物柠檬酸-一缩二丙二醇-柠檬酸-硬脂酸-十八醇(CDC-SO)大分子。反应方程式如图 2。

(上接第 39 页)

3 结语

综上所述,利用微生物燃料电池(MFC)处理含 Cr(VI)废水并产生电能的技术是可行的。MFC 技术具有运行成本低、处理效果好、含铬污泥产生量少、耐 Cr(VI)负荷高等优点,尤其是能同步产电,这为含铬废水处理提供了新思路。阴极液初始 pH、初始 Cr(VI)浓度对 Cr(VI)的去除和电能的产生起很大作用,当 pH = 2、初始 Cr(VI)质量浓度为 177 mg/L 时,最大输出功率为 108 mW/m²,Cr(VI)去除率为 92.8%。阳极底物浓度对 MFC 的性能也有影响。

参考文献

- [1] Du Z, Li H, Gu T. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy [J]. *Biotechnology Advances*, 2007, 25: 464 - 482.
- [2] He Z, Shao H, Angenent L T. Increased power production from a sediment microbial fuel cell with a rotating cathode [J]. *Biosensors Bioelectronics*, 2007, 22: 3252 - 3255.
- [3] Min B, Angelidaki I. Innovative microbial fuel cell for electricity pro-

duction from anaerobic reactors [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180: 641 - 647.

- [4] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(7): 2281 - 2285.
- [5] Oh S, Min B, Logan B E. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(18): 4900 - 4904.
- [6] Wen Q, Wu Y, Cao D, *et al.* Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 4171 - 4175.
- [7] Sun J, Hu Y, Bi Z, *et al.* Simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation using a microfiltration membrane air-cathode single-chamber microbial fuel cell [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 3185 - 3192.
- [8] Sukkasem C, Xu S, Park S, *et al.* Effect of nitrate on the performance of single chamber air cathode microbial fuel cells [J]. *Water Research*, 2008, 42: 4743 - 4750.
- [9] Olaniran A, Balgobind A, Pillay B. Impacts of heavy metals on 1, 2-dichloroethane biodegradation in co-contaminated soil [J]. *Journal of Environment Science*, 2009, 21: 661 - 666.
- [10] Covington A, Lampard G, Menderes O, *et al.* Extended X-ray absorption fine structure studies of the role of chromium in leather tanning [J]. *Polyhedron*, 2001, 20: 461 - 466. ■

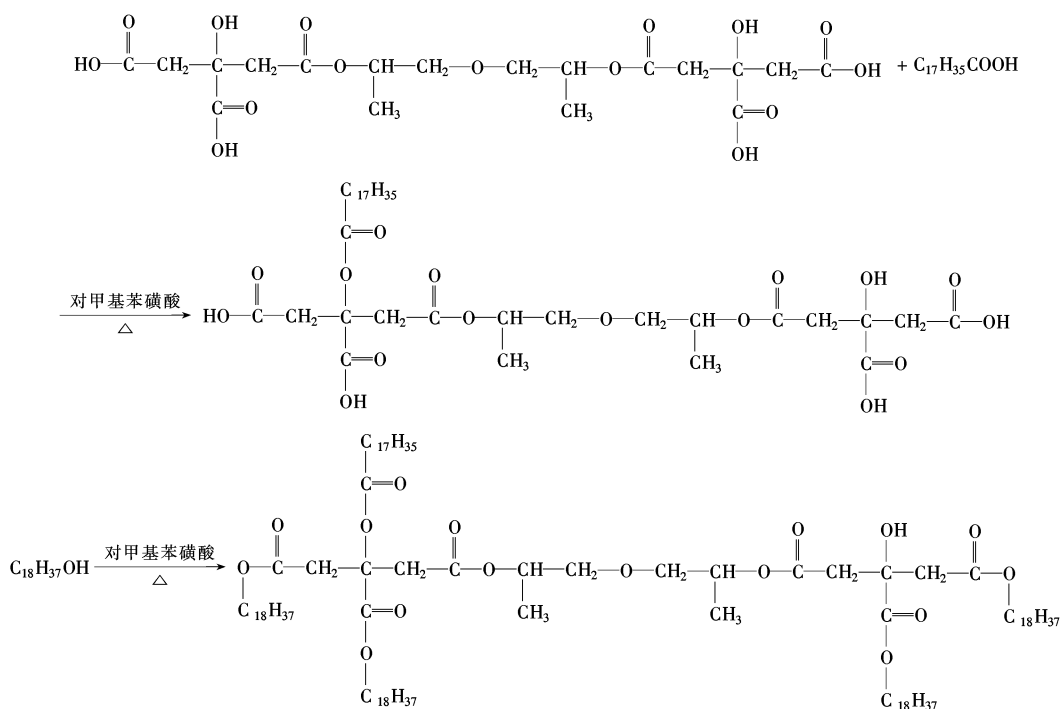


图 2 CDC-SO 的合成路线

趁热将 CDC-SO 转入洁净的烧杯中,加入一定量的 75℃ 的醇-水溶液(体积比 60:40),迅速搅拌,趁热转入分液漏斗中静置、分层,分出醇-水溶液,再加入适量 75℃ 的醇-水溶液洗涤,重复 3 次,直到未反应掉的物质、溶剂和催化剂全部洗净,pH 为中性;然后,依次用 75℃ 的去离子水洗涤 3 次,除去乙醇。置于 80℃ 的烘箱中烘 8 h,得精制的白色粉末状 CDC-SO 大分子。

2 结果与讨论

2.1 正交实验确定 CDC-SO 最佳合成条件

为了确定酯化法制备 CDC-SO 的最佳工艺条件,在单因素实验基础上进行 5 因素 4 水平的正交实验。选择的 5 个因素分别为 CDC 与硬脂酸摩尔比、CDC 与十八醇摩尔比、催化剂的用量(以总原料的酸醇总质量计)、溶剂用量(以总原料的酸醇总质量计)、反应时间,因素水平,如表 1 所示。采用 $L_{16}(4^5)$ 正交实验设计,以 CDC-SO 对自调的 0# 轻柴油冷滤点降低值(Δ CFPP)为考察指标。结果显示(正交实验结果表略),各因素影响的主次顺序为:A > E > B ≥ C > D,所得的最佳合成条件为 $A_3B_3C_4D_3E_4$,即 $n(\text{CDC}):n(\text{硬脂酸}) = 1:1$ 、 $n(\text{CDC}):n(\text{十八醇}) = 1:4$,催化剂的量(以总原料的酸醇总质量计) 1.00%,溶剂用量 45 mL,反应时间为 6 h。

表 1 正交实验的因素与水平表

	CDC/硬脂酸 摩尔比(A)	CDC/十八醇 摩尔比(B)	催化剂用量 (C)/%	溶剂用量 (D)/%	反应时间 (E)/h
1	1:0.50	1:3.0	0.25	35	3
2	1:0.75	1:3.5	0.50	40	4
3	1:1.00	1:4.0	0.75	45	5
4	1:1.25	1:4.5	1.00	50	6

2.2 IR 谱图分析

图 3(a) 2 984 cm^{-1} 处很宽很强的谱带是由于羰基和羟基形成氢键,不仅使羰基的吸收带移向低频处,而且使 O—H 的伸缩振动带在 2 500 ~ 3 500 cm^{-1} 之间出现 1 个强宽谱带,和 C—H 的伸缩振动谱带叠加在一起,使 $\nu_{\text{C-H}}$ 峰出现在 $\nu_{\text{O-H}}$ 宽峰的尾部,证明有—COOH 的存在;1 737 cm^{-1} 处出现了最强的羰基特征吸收峰,在 1 198 cm^{-1} 处出现了酯基的吸收峰;1 384 cm^{-1} 处为—CH₃ 的中等吸收和强吸收峰;3 433 cm^{-1} 处存在缔合宽大的强吸收峰,1 384 cm^{-1} 处存在中强吸收峰,1 198 cm^{-1} 处存在强吸收峰,表明分子中有叔醇—OH 官能团^[3]。

图 3(b) 2 919 cm^{-1} 处为—CH₃ 的 C—H 的伸缩振动;在 2 919 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 处的强吸收峰为—CH₂ 的 C—H 伸缩振动;1 468 cm^{-1} 处中等强度吸收峰为—CH₂ 的 C—H 面内弯曲振动;在 2 919、1 468、724 cm^{-1} 处表明—(CH₂)_n—的存在;3 439

cm^{-1} 处的强吸收峰为 O—H 的伸缩振动; $1\,734\text{ cm}^{-1}$ 处的强的羰基特征吸收峰, $1\,189\text{ cm}^{-1}$ 处的酯基强吸收峰, 表明分子中有一 COOR 酯官能团。

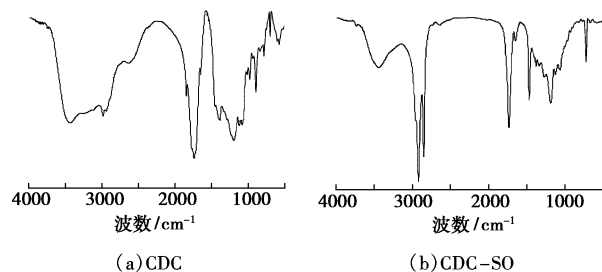


图3 化合物 CDC 和 CDC-SO 的红外谱图

2.3 CDC-SO 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析

图4所示, $\delta = 0.885, 0.897, 0.908$ 处独立3峰对应的是长链端基, 及与季碳原子相连的甲基— CH_3 中的氢; $1.272 \sim 1.325$ 处的吸收峰对应的是长碳链中的亚甲基— $(\text{CH}_2)_n$ —中的氢; $1.606 \sim 1.652$ 处对应的是基团 $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ —粗斜体部分— CH_2 —中的氢; 2.287 处对应的是一 $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ 中的氢; $4.060 \sim 4.082$ 处对应的是与氧原子连接的亚甲基— $(\text{CH}_2-\text{O}-)$ 中的氢^[3-4]; 7.341 处为溶剂氯仿 (CDCl_3) 的 D。

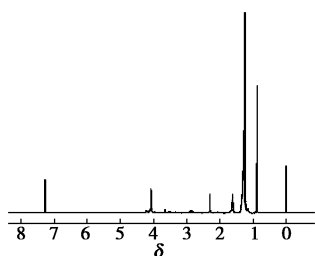


图4 CDC-SO 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.4 CDC-SO 的降滤效果的考察

所合成的爪形大分子 (CDC-SO) 的助滤、降凝性能数据见表2, 其中 ΔCFPP 是冷滤点降低值 ($^{\circ}\text{C}$), ΔCFPP 反映了添加的爪型多元酯分子对柴油的低温流动性改善的能力。这里用的轻柴油依次为自制调和的 $0^{\#}$ 、 $-10^{\#}$ 柴油 (均未加添加剂) 和市售 $0^{\#}$ 柴油

(生产厂家加过添加剂)。结果显示, CDC-SO 具有良好的改善 $0^{\#}$ 柴油低温流动性的能力, 沈阳蜡化 $0^{\#}$ 柴油冷滤点降低 6°C ; $-10^{\#}$ 柴油冷滤点只能降低 1°C ; 市售 $0^{\#}$ 柴油冷滤点降低 2°C 。这说明爪形大分子 CDC-SO 对 $0^{\#}$ 柴油有较好的感受性, 而对 $-10^{\#}$ 柴油和市售 $0^{\#}$ 柴油效果不佳。

表2 CDC-SO 对不同油品的助滤效果

油品	$0^{\#}$ 柴油	$-10^{\#}$ 柴油	市售 $0^{\#}$ 柴油
$\Delta\text{CFPP}/^{\circ}\text{C}$	6	1	2

注: 加剂量为 $600\ \mu\text{g/g}$ 。

将爪形大分子 CDC-SO、T1804、T1805 分别添加到自制调和的 $0^{\#}$ 轻柴油中, 充分混合均匀后, 测定柴油的冷滤点降低值, 结果显示分别为 $6, 3, 4^{\circ}\text{C}$, 表明低温流动改进剂 CDC-SO 在同等条件下优于 T1804 和 T1805。

3 结语

本文设计了以由一缩二丙二醇、柠檬酸、硬脂酸、十八醇为原料, 在使用催化剂的条件下首次合成了以一缩二丙二醇为核心的 CDC-SO 大分子。红外光谱和核磁共振测试表明产品结构设计与所设计的分子结构吻合, 再利用 $L_{16}(4^5)$ 正交实验得出合成的最佳工艺条件。以合成的 CDC-SO 大分子为添加剂 (加剂量 $600\ \mu\text{g/g}$), 对自制的 $0^{\#}$ 轻柴油的低温流动性进行了加剂实验, 其冷滤点降低 6°C , 优于现在市场上普遍使用的 T1804 和 T1805。

参考文献

- [1] 龙小柱, 田彦文, 王长松, 等. 爪形大分子柠檬酸-新戊二醇-硬脂酸-十八醇的合成、表征与降滤性能的研究[J]. 石油化工, 2007, 36(9): 924-929.
- [2] 曹建华. 柴油降凝剂的合成与性能[J]. 精细石油化工, 2001(5): 8-9.
- [3] Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C. Spectrometric Identification of Organic Compounds[M]. 4th Ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1981: 23-67.
- [4] 泉美治, 小川雅尔, 加藤俊二, 等. 仪器分析导论: 第四册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 3-40. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向, 或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨, 以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者, 请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系, 以确定合适的主题和格式。联系电话: 010-64444105-839, e-mail: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)