

环氧植物油合成环境友好润滑油基础油 研究进展

许健, 彭立, 王如文, 邓永生

(中国石油兰州润滑油研究开发中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要:总结了由环氧植物油通过开环、酰化和酯交换反应合成环境友好润滑油基础油的现状和发展趋势,重点评述了环氧植物油及其衍生物环氧脂肪酸甲酯与有机醇、羧酸和酸酐合成润滑油的研究进展。讨论了合成润滑油的研究和开发中尚存的问题,并认为优化改性工艺、开发新的高效催化剂和降低成本是未来发展方向。

关键词:环氧植物油;润滑油;环境友好;合成

中图分类号:TQ645

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)05-0029-04

Research progress in synthesis of environmentally friendly lubricant base oil from epoxidized vegetable oil

XU Jian, PENG Li, WANG Ru-wen, DENG Yong-sheng

(R&D Center of PetroChina Lubricant Oil Company, Lanzhou 730060, China)

Abstract: In this paper, the present situation and research progress in the field of synthesis of environmentally friendly lubricant base oil by ring-opening reactions, acylation and transesterification of epoxidized vegetable oil are overviewed, with the emphasis on the reaction of epoxidized vegetable oil with alcohols, acid and anhydride. The problems in development of the ring-opening reactions, acylation and transesterification of epoxidized vegetable oil are discussed. The optimization of chemical modification process, development of highly effective catalyst and reduction of cost are pointed out as the trends in the future.

Key words: epoxidized vegetable oil; lubricant oil; environmentally friendly; synthesis

由于植物油具有易生物降解、无生物毒性或对环境毒性最小等特性,同时也具有高黏度指数、低挥发性以及优良的润滑性能,因此,植物油成为制备环境友好润滑油的重要原料,它们被认为是传统矿物油基础油的潜在替代品^[1-3]。但植物油被用作润滑剂还存在一些缺点,如氧化稳定性、水解稳定性及低温性能较差。植物油的缺点与其分子结构有关,植物油分子中含有大量的C=C键,同时含有不稳定的 β -H原子,导致植物油的热稳定性和氧化稳定性变差;植物油含有的甘油酯结构在低温下易于发生堆积作用形成大晶体,从而导致植物油的低温性能较差。植物油分子结构中易受攻击的部位包括双键、烯丙基碳等,这些易受攻击氧化的部位也正是进行改性的潜在部位。目前对植物油的化学改性研究都围绕如何消除或减少其分子中不饱和双键对植物油稳定性的不利影响方面展开的,采用的方法有选择性氢化、异构化、环氧化、酯交换等^[4-7]。其中氢化反应条件苛刻,对设备的要求高;酯化反应流程复杂,而环氧化反应条件温和,易操作,是极具开发前景的技术路线之一。

环氧化植物油是一种非常重要的化工中间体,

其分子结构中的环氧乙烷官能团是活性基团,很容易被功能化。近期国外关于植物油的化学改性基本都围绕环氧植物油的化学改性展开,而国内在这方面的研究工作则刚刚展开,未见有相关的综述报道。

1 环氧植物油化学改性合成环境友好润滑油基础油

对环氧植物油及其衍生物环氧脂肪酸甲酯的化学改性是通过与有机醇、酸或酸酐进行开环、酯化、酰化和酯交换反应进行的。

1.1 环氧植物油的合成及其润滑性能

环氧化是脂肪酸双键发生的主要反应之一,通常使用酸性催化剂,这个反应在工业上具有重要用途。目前,环氧化植物油主要用于塑料制品和稳定剂制品等领域。由于其良好的润滑性能,人们开始研究将其用于润滑油领域。通过环氧化可以提高植物油热氧化稳定性。植物油中最易受攻击的部位是双键,它能够被H₂O₂、过氧甲酸、过氧乙酸等环氧化生成环氧化物。环氧剂一般选过氧乙酸和双氧水的混合物。催化剂选择沸石、120离子交换树脂、无水碳酸钠、(NH₄)₂SO₄或SnCl₂等,环氧化反应温度

一般在 40 ~ 80℃, 反应在植物油的双键处生成含氧环产物^[8], 环氧化反应式如图 1 所示。

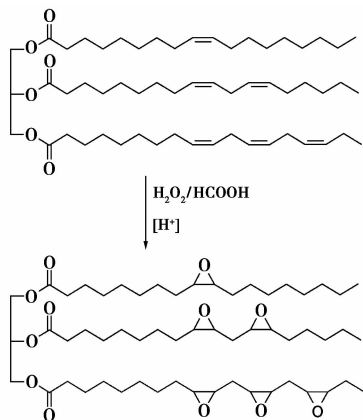


图 1 植物油合成环氧化植物油反应示意图

植物油经过环氧化改性后其润滑性能得到明显的提升。Adhvaryu 等^[9]通过环氧化大豆油得到合成润滑油基础油, 并详细研究了环氧化植物油的高温抗氧化性, 比较了使用环氧大豆油 (ESBO)、大豆油 (SBO) 和高油酸大豆油 (HOSBO) 作为基础油的性能, 如表 1 所示。

表 1 ESBO、HOSBO 及 SBO 的性能比较

性能	植物油		
	SBO	HOSBO	ESBO
外观	浅黄	微黄	无色
运动黏度/mm ² ·s ⁻¹			
40℃	32.93	41.34	170.85
100℃	8.08	9.02	20.41
酸值/mg·g ⁻¹	0.16	0.12	0.09
过氧化值/meq·kg ⁻¹	9.76	4.78	0.00
碘值/mg·g ⁻¹	144.80	85.90	9.11

另外, 使用 PDSC 和氧化诱导时间测定方法验证了植物油热氧化稳定性变化和沉积物形成趋势。研究表明, 相同条件下环氧大豆油比高油酸大豆油的 PDSC 温度明显高出很多; 氧化诱导时间数据表明, 环氧大豆油在比高油酸大豆油高出 35℃ 条件下氧化, 诱导时间比后者更长。因此, 使用环氧大豆油比高油酸大豆油具有更好的高温性能, 去除了不饱和键, 沉积物的形成趋势明显减少。此外, 环氧大豆油对低浓度 (如质量分数 1%) 抗氧剂具有更好的相应性, 保持更高的热氧化稳定性。3 种油的边界润滑性能都很好, 它们在金属表面形成稳定的聚合膜, 其中环氧大豆油的润滑膜形成是通过

—O—交联在金属表面形成的, 强度更高, 抗磨性更好。

张强等^[10]以强酸性阳离子树脂为催化剂, 采用无溶剂法合成环氧菜籽油, 通过正交实验对环氧化反应条件进行优化。实验结果表明, 环氧菜籽油具有较低的碘值, 较高的黏度指数, 再加入一定量的添加剂后, 其氧化诱导时间大于 80 h, 凝点达到 -28℃。黏度指数高达 179.6, 还具有优良的耐摩擦磨损性能。Wu 等^[11]对环氧化菜籽油作可生物降解润滑油的性能进行了研究。氧弹实验表明, 环氧化菜籽油具有优良的氧化稳定性, 且对抗氧剂的相应性非常好; 摩擦学实验证实其具有更好的减摩和极压性能, 这是因为摩擦时在界面发生摩擦聚合反应, 生成了聚合物膜, 降低了磨损; 生物降解实验结果表明, 环氧化反应对植物油的生物降解性能没有负面影响。

虽然植物油的环氧化提升了植物油的氧化安定性、降低了碘值、改善了植物油的润滑性能, 但是, 植物油的低温性能并没有得到改善, 这就限制了环氧化植物油的应用。而环氧植物油中存在大量容易被功能化的环氧乙烷活性基团, 这就为环氧植物油合成高性能环境友好润滑油基础油提供了多种可行途径。

1.2 环氧植物油与醇反应

虽然环氧植物油中的活性基团环氧乙烷能与多种有机物和无机酸发生反应, 但考虑到 HCN、HCl 和 H₂S 等化合物对环境的不友好性, 绝大多数研究都围绕植物油与有机物的合成反应展开。

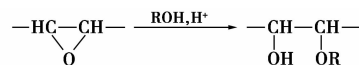


图 2 环氧植物油与有机醇反应示意图

环氧乙烷活性基团与醇类的开环反应能在比较温和的反应条件下进行, 转化率达 95% 以上, 如图 2 所示。Zaher^[12]研究了环氧葵花籽油在 70℃、浓度为 12 mol/L 时发生开环反应的反应动力学, 并得出了其在有机相中的反应速率关系式, 如式 (1) 所示。

$$R^{\text{org}} = k_{\text{AA}} ([\text{AA}]^{\text{org}})^2 [\text{EP}]^{\text{org}} V_{\text{org}} \quad (1)$$

其中: k_{AA} 为反应速率常数, $[\text{AA}]^{\text{org}}$ 和 $[\text{EP}]^{\text{org}}$ 分别为反应物在有机相中的摩尔浓度。反应的活化能为 $(69.3 \pm 4.6) \text{ kJ/mol}$, 70℃ 时的反应动力学速率常数为 $k_{\text{AA}} = 2.81 \times 10^5 \text{ L}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{min})$ 。Campanella 等^[13]将大豆油、葵花籽油和高油酸葵花籽油环氧化

后,在酸性条件下,采用均相催化剂 HBF_4 与短链 α 醇(甲醇和乙醇)进行开环反应,制得植物油的多元醇衍生物。另外,反应在 50°C 条件下的转化率达到 99% 。通过差热扫描量热(DSC)分析发现,油品的不饱和度越高,其低温流动性就越好。环氧化植物油的低温性能有所降低,通过开环反应后所得衍生物的低温性能得到部分恢复。

Hwang^[14]等采用4种不同的格尔贝特醇(C_{12} -、 C_{14} -、 C_{16} -和 C_{18} -醇)与环氧大豆油进行开环醇解、酯交换反应,如图3所示。控制反应条件分别得到0%和100%酯交换的反应产物,在不添加降凝剂(PPD)的情况下反应产物的倾点变化范围为 $-18 \sim -36^\circ\text{C}$,经过酰基化反应后,添加质量分数为1%的降凝剂后完全酯交换产物的倾点最低达到了 -48°C 。可见经过开环改性后环氧大豆油的低温性能得到了大幅的提升。另外,以商用合成油PAO4和矿物油为参照物对所合成的产物的氧化稳定性做了研究,发现其氧化稳定性与一般矿物油相似,优于PAO4。

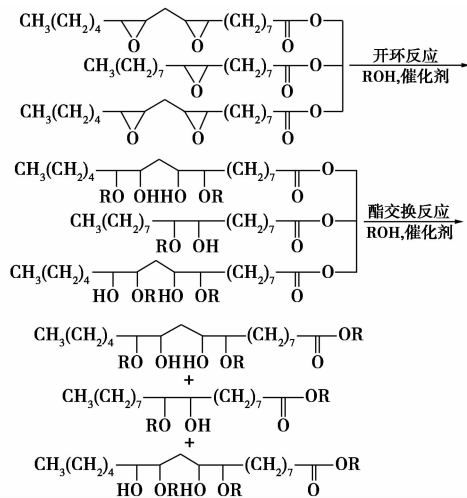


图3 环氧植物油与格尔贝特醇开环酯交换反应示意图

1.3 环氧植物油与酸酐反应

环氧植物油与醇类发生开环醇解反应后,其分子结构中仍有大量的 $-\text{OH}$ 存在,从而影响了化学改性后环氧植物油的热稳定性和低温性能。对得到的醇解反应衍生物进行酯化和酰化反应后可消除分子中的羟基,得到植物油的双酯衍生物,这种双酯衍生物结构稳定,热稳定性良好。

Erhan等^[15]对环氧大豆油的开环改性、过程优化和二酯衍生物的特征进行了详细介绍。化学改性是在植物油环氧化的基础上,以水溶性酸为催化

剂的开环反应。环氧大豆油的开环反应在 100°C 下进行48h,反应结束减压蒸馏除去溶剂,真空干燥得到二羟基中间产物,然后二羟基产物与2倍当量的乙酸酐和等当量的吡啶混合,室温反应48h,然后低温反应12h,经萃取、洗涤、干燥、旋转蒸发和减压蒸馏,最后得到乙酰化的大豆油。同理,使用异丁酸酐、丁酸酐、己酸酐得到相应的酰化大豆油。

Lathi等^[16]采用两步法合成了环氧大豆油的双酯衍生物。首先,利用正丁醇、异戊醇和2-乙基己醇对环氧大豆油进行开环醇解反应,得到其单酯衍生物,再用乙酸酐对产物中的羟基进行乙酰化反应,最终得到双酯衍生物,反应过程如图4所示。经过改性后的大豆油倾点得到了明显改善,经过2-乙基己醇改性的乙酰化豆油的倾点达到了 -15°C 。

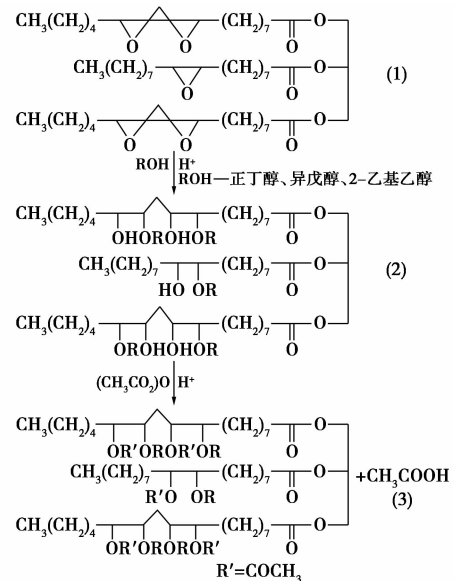


图4 两步法合成环氧大豆油双酯衍生物

另外,这些经过改性的大豆油的摩擦性能也得到了研究。李清华等^[17]以环氧豆油为原料与不同链长的有机酸反应制备了各种改性豆油。所合成的系列改性豆油的黏温性能优良,黏度指数大于150BS。直链酸链长越长,改性豆油的运动黏度越低(豆油异构丁酯的黏度小于己酯),黏度指数增大;抗磨性能随着黏度的减小而降低,改性豆油乙酯和丙酯的润滑性能最好,其磨斑直径和150BS相近;其中豆油异构丙酯倾点最低,综合性能较佳,并具有很高的黏度,可以替代光亮油用作高黏度的调配油料。用豆油异构丙酯和二辛酯或低黏度聚醚调配的各黏度级别润滑油的倾点明显低于同级别矿物油,其黏度指数也明显大于同级别矿物油,可用作高档次合成润滑油。豆油异构丙酯调配的油样具有很

好的抗氧化性,远胜于矿油,说明用环氧化异构酯化方法改善植物油的氧化稳定性是成功的。

环氧植物油双酯衍生物的合成大都为两步,而 Brajendra 等^[18]采用三氟化硼乙醚络合物为催化剂,分别与多种酸酐进行反应一步合成了双酯衍生物,反应机理如图5所示。经过改性后其产物的低温性能得到了大幅提升,其中与正己酸酐反应后得到的产物在不添加任何降凝剂的情况下,倾点达到了 -21°C 。添加1%的降凝剂后,倾点达到了 -30°C 。同时,其热稳定性也有了明显提升。采用一步法减少了反应步骤,缩短了反应周期,对改性环氧植物油的实际应用具有重大意义。

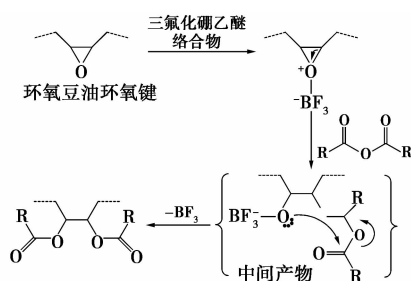


图5 一步法合成环氧植物油双酯衍生物反应机理

这些酰化大豆油的热和氧化稳定性非常好,非常适合于高温润滑油应用。同时,酰化大豆油仍然保持了基本结构,因此保持了优秀的生物降解性能。由于改性大豆油中的极性结构的增多,使得植物油与金属表面的作用力大大增强,而且分子之间的横向作用力也得到很大增强,植物油在金属表面形成一层强度很高的膜。因而摩擦性能大大提高,摩擦系数变小,磨损和载荷性能也大幅增强^[19]。

1.4 环氧脂肪酸甲酯合成润滑油基础油

近几年,生物柴油的制备技术越来越成熟。而生物柴油的主要组成是脂肪酸甲酯混合物(FAMEs),这就为高纯度脂肪酸甲酯的来源提供了可靠保证。通过环氧化反应后脂肪酸甲酯可转换为高活性的环氧脂肪酸甲酯,这就为合成环境友好润滑油基础油提供了一条新的合成路线。Holser^[20]研究了通过环氧化大豆油来合成环氧脂肪酸甲酯的路线,以甲醇钠为催化剂在无溶剂的条件下进行酯交换反应,生成环氧脂肪酸甲酯。大豆油在甲醇中的溶解性很低,而环氧化大豆油却可以快速溶解在甲醇中,酯交换反应速率很快。在 50°C 条件下经过10 min反应后,酯交换反应结束,反应产物的环氧基团没有变化,得到环氧特性无变化的脂肪酸甲酯,可用

作生物基的润滑油基础油。

环氧脂肪酸甲酯存在活性环氧基团,可以进一步进行化学改性:一方面,对环氧键进行开环反应,使其功能化;另一方面,环氧脂肪酸甲酯也可以与多元醇进行酯交换反应合成高性能的生物基润滑油基础油。

2 结语

随着环保意识的提高和对发展可再生能源技术的重视,润滑油所引起的环境问题正日益受到关注。寻找一种可替代矿物油的绿色环保润滑油基础油势在必行。由于植物油具有降解性好、可再生性强的优点,是目前主要研究的环境友好润滑油。对于其较差的热氧化稳定性和低温流动性能,化学改性是重要的解决手段。目前环氧化-开环反应是一种最为经济有效的改性方法,可有效提高植物油的热氧化稳定性和低温流动性能。

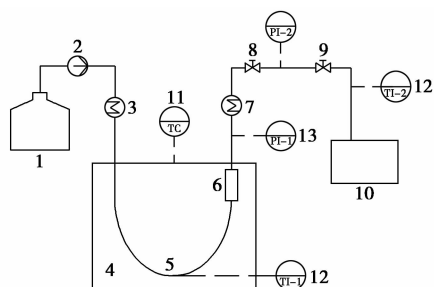
虽然对环氧化植物油进行化学改性可以提高其使用性能,但也增加了成本。因此,需要进一步优化和发展环氧植物油的化学改性工艺,开发新的高效催化剂,降低改性成本,使植物油基环境友好润滑油成为润滑油产品构成中的重要组成部分。

参考文献

- [1] Anand O N, Chhibber V K. Vegetable oil derivative: Environment-friendly lubricants and fuels[J]. *Journal of Synthetic Lubrication*, 2006, 23: 91-107.
- [2] Ulf S, Ricardo S, Rogério M V, *et al.* Transesterification of vegetable oils: A review[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1998, 9(1): 199-210.
- [3] 杜宣利. 植物油绿色环保润滑剂[J]. *中国油脂*, 2006, 36(7): 60-62.
- [4] Sharma B K. Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications[J]. *JAACS*, 2006, 2(83): 129-136.
- [5] Jayadasa N H K, Prabhakaran N, *et al.* Coconut oil as base oil for industrial lubricants: Evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties[J]. *Tribology International*, 2006, 39: 873-878.
- [6] Johansson L E, Lundin S T. Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils: I. The activity of the copper chromite catalyst[J]. *JAACS*, 1979, 56: 974-980.
- [7] Nicoletta R, Federica Z, Michele G, *et al.* Environmental friendly lubricants through selective hydrogenation of rapeseed oil over supported copper catalysts applied[J]. *Catalysis A: General*, 2002, 233(1/2): 1-6.
- [8] Honary L A T. Soybean based hydraulic fluid: US, 5972855[P]. 1999-05-08.

(下转第34页)

测定。由于实验通常在高温高压下进行,操作难度大,获得的溶解度数据有限,有必要使用模型进行计算和关联,从而检验和补充实验数据。目前用于描述无机盐在盐水体中溶解度的模型主要有以 Pitzer 电解质溶液模型^[15-16]及其修正和扩展模型^[17-19]为代表的状态方程模型和各种经验拟合方程模型。



1—盐溶液储罐;2—高压泵;3—预热器;4—控温器;5—反应器;
6—过滤器;7—冷却器;8—背压阀;9—截止阀;
10—取样分析器;11—温控仪;12—热电偶;13—压力表

图1 超临界水中无机盐溶解度测定
实验流程装置示意图

1.1 氯盐在超临界水中溶解度实验测定研究

含氯有机物广泛存在于难降解有机废水中,有机氯在超临界水氧化过程中终极产物以无机氯离子的形式存在,在超临界条件下其盐沉淀极易造成管路堵塞和腐蚀破裂,因此氯盐-水体系作为最重要的二元流体体系之一,备受各国研究者关注。

Armellini 和 Tester^[20]采用 22 cm 长的耐腐蚀镍合金加热管对 NaCl 在亚临界至超临界水状态下的溶解度进行了测定。在 450℃ 下,压力从 10 MPa 增

大到 25 MPa,溶解度从 1.5 mg/kg 增加到 101 mg/kg;在 550℃ 下,压力从 10 MPa 增大到 25 MPa,溶解度从 0.9 mg/kg 增加到 98 mg/kg。实验结果表明,超/亚临界水中盐浓度较常态明显降低,温度恒定时,NaCl 溶解度随压力增大而增大,压力对溶解度的影响大于温度对溶解度的影响。他们试采用多组模型对实验所得的数据进行关联,其中由水合机理推导出的 Galobardes 经验方程^[21]经参数修正,简洁准确,在实验范围内得到了较好的拟合效果。

针对常规反应器耐压性不足的问题,日本的 Sawamura 等^[22]利用液压泵推动活塞挤压溶液的原理,开发了一种可以应用于极限高压的筒状反应器,实验中将 NaCl 的测定条件扩展到 300 MPa 以上的超高压范围,实验结果显示,在 -10 ~ 5℃ 时 NaCl 溶解度随着压力升高而减小,温度高于 10℃ 时呈现相反趋势。采用 2 组适用于不同温压区的经验方程来关联实验数据,拟合效果理想。

Higashi 等^[23]在 350 ~ 400℃、9 ~ 12 MPa 条件下测定了 NaCl 和 KCl 的溶解度,测得氯盐溶解度均小于 12 mg/kg,且在实验范围内溶解度随温度升高和压力降低而减小。实验采用 Hastelloy C 合金材质的反应器,在常规反应器结构的基础上进行了适当改进,在反应器上两端均设进水口,背压阀流出的水经预热打入反应器底部维持体系压力,顶部纯水的逆流补充可有效缓解实验过程中出现的反应器出口盐积堵塞状况。他们利用理想溶液理论结合无热溶液原理的固液平衡模型来关联氯盐的溶解度数据。

1.2 硫酸盐在超临界水中溶解度实验测定研究

向波涛等^[10]采用传统高温高压反应器对

(上接第 32 页)

[9] Adhvaryu A, Erhan S Z, *et al.* Epoxidized soybean oil as a potential source of high temperature lubricants [J]. *Industrial Crops and Products*, 2002, 15(3): 247-254.

[10] 张强,李文林,郑畅,等. 菜籽油环氧化新工艺制备润滑油基础油的研究[J]. *可再生能源*, 2009, 27(2): 20-22.

[11] Wu Xuedong, Zhang Xingang, Yang Shengrong, *et al.* The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant [J]. *JAACS*, 2000, 77(5): 561-563.

[12] Zaher F A, El-Mallah M H, El-Hefnawy M M, *et al.* Kinetics of oxirane cleavage in epoxidized soybean oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1989, 66: 698-700.

[13] Campanella A, Eduardo R, *et al.* Lubricants from chemically modified vegetable oils [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 245-254.

[14] Hwang H S, Erhan S Z. Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohols [J]. *Industrial Crops and*

Products, 2006, 23: 311-317.

[15] Erhan Sevim Z, Adhvaryu A, Liu Zengshe. Chemical modification of vegetable oils for lubricant basestocks [J]. *American Society of Mechanical Engineers*, 2003(5): 369-380.

[16] Lathi P S, Mattiasson B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 69: 207-212.

[17] 李清华,陶德华,王彬,等. 化学改性豆油的流变学特性及氧化稳定性研究 [J]. *润滑与密封*, 2008, 33(5): 64-67.

[18] Brajendra K S, Zengshe L, Atanu A, *et al.* One-pot synthesis of chemically modified vegetable oils [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56: 3049-3056.

[19] Dhvanyu A, Erhan S Z, Perez J M. Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants [J]. *Wear*, 2004, 257: 359-367.

[20] Holser R A. Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters [J]. *Industrial and Products*, 2008, 27: 130-132. ■