

蓖麻油甲酯基润滑油基础油的制备及性能研究

常晓梅^a,袁红^{a,b},张泓^a

(北方民族大学 a.化学与化工学院;b.国家民委化工技术基础重点实验室,银川 750021)

摘 要:蓖麻油甲酯(FAME)是蓖麻油与甲醇通过酯交换反应生成得到,将 FAME 与甲酸和过氧化氢,在催化剂硫酸作用下,发生环氧化反应生成环氧脂肪酸甲酯(EFAME).研究了 H_2O_2 的滴加温度,反应温度,反应时间, $H_2O_2/HCOOH/FAME$ 物质的量比,催化剂用量等环氧化反应条件.对产品的碘值,环氧值,黏度(40℃),倾点,凝点和氧化稳定性进行了测定.结果表明,相比 FAME,EFAME 的碘值从 80.1 g/(100 g)降至 2.8 g/(100 g),环氧值从 0.03 mol/100g 增加至 1.75 mol/100g,因此,EFAME 的氧化稳定性显著提高,但是低温流动性变差,黏度也增加.在下列条件: H_2O_2 滴加温度 50℃,反应温度 50℃,反应时间 10 h, $n(H_2O_2):n(HCOOH):n(FAME)=5:1:1$, 催化剂用量 1.5 g,环氧化反应产物的氧化稳定性较好,缓和氧化后非挥发相的酸值 X_1 为 0.7×10^{-6} mgKOH/g,缓和氧化后挥发相的酸值 X_2 为 0.5×10^{-8} mgKOH/g,深度氧化后沉积物含量 X_3 为 70.2%(质量分数),深度氧化后的酸值 X_4 为 3.3×10^{-6} mgKOH/g,相应的碘值为 2.8 g/(100 g),环氧值 1.75 mol/(100 g).

关键词:环氧化;蓖麻油;氧化稳定性;低温流动性

中图分类号:530.37

文献标志码:A

润滑剂由基础油和添加剂混合而成,约 95%的基础油是衍生自石油的矿物油^[1].矿物润滑剂的生物降解性差,流失于环境中会直接污染土壤^[2],1 kg 石油基润滑剂能够污染 1 000 000 L 水^[3],同时由于矿物油的日趋减少和不可再生性,开发环保型润滑剂势在必行^[4].植物油基润滑剂,称为“生物润滑剂”,可生物降解,可再生,无毒^[5-7],此外,还具有多种性能优势,如良好的润滑性,高黏度指数,高闪点等^[6,8-10].但植物油基础油具有较差的氧化稳定性,这是由于在植物油的脂肪酸链上不饱和键 $C=C$ 键的存在^[6,10],利用化学改性降低植物油的不饱和度,可以解决此问题.植物油的氢化是常用的改性方法.张等人^[11]在 200℃,0.3 Mpa 下,采用 K_2CO_3/Al_2O_3 作为催化剂部分氢化玉米油,发现提高了油品的热氧化稳定性.另一种植物油的常见改性方法^[12]是通过环氧化将 $C=C$ 键转化为环氧乙烷环,相比于氢化反应,环氧化反应可在中等条件下进行,无需加压条件,且反应温度低.Kim 等人^[13]将亚麻油与甲酸和过氧化氢在 40~65℃,常压下进行环氧化反应,产物转化率达 76.34%.Carbonell-Verdu 等人^[14]将棉籽油采用常规环氧化工艺,使用过氧化氢,乙酸和硫酸在 70℃,常压下反应,平均环氧乙烷 5.32%,收率超过 83%.Erthan 等人^[15]分别采用薄膜微氧化法和压差扫描量热法研究了环氧大豆油与豆油的氧化稳定性,结果表明环氧化大豆油优于大豆油.蓖麻油(非食用植物油)生产生物润滑剂可以缓解中国食用植物油的需求压力,同时蓖麻油含有 80%~90%的蓖麻油酸(羟基脂肪酸含有双键和羟基),比其他普通植物油具有更高的润滑性^[16-17].

本工作中,润滑油基础油由蓖麻油甲酯(FAME)与甲酸和过氧化氢经环氧化反应合成.研究了 H_2O_2 的滴加温度,反应温度,反应时间, $H_2O_2/HCOOH/FAME$ 物质的量比和催化剂用量对环氧化反应的影响,测定了产品的不同性质,即氧化稳定性,倾点,凝点和黏度(40℃).

收稿日期:2018-10-17;修回日期:2019-04-15.

基金项目:宁夏高等学校科学技术研究项目(NGY2017157)

作者简介:常晓梅(1993—),女,陕西榆林市人,北方民族大学硕士研究生,研究方向为生物质润滑油的制备与性能研究,

E-mail:1311125876@qq.com.

通信作者:袁红,教授,硕士生导师,E-mail:phyxw_co@163.com.

1 实验部分

1.1 EFAME 的制备

将 50 g FAME,8 g 甲酸(88%,质量分数,下同)和 1.0~2.0 g 的浓硫酸(98%)混合加入带有冷凝回流装置的三颈烧瓶中,搅拌并保持水浴温度 20~50 ℃,同时在 2 h 内将双氧水(30%)匀速加入 $[n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{HCOOH}):n(\text{FAME})=(2\sim7):1:1]$,待双氧水滴加完毕,将温度升至 30~60 ℃并保持搅拌 5~20 h.反应结束后,经初步分离出酸性水溶液后,用饱和碳酸钠溶液调节剩余物质酸碱性,蒸馏水洗涤数次直至中性,后在 80 ℃,0.01 MPa 下蒸出水分,得到 EFAME.

1.2 性能测定

用 Wijs 法^[18]测定碘值,用盐酸-丙酮法^[19]测定环氧值.黏度^[20],倾点^[21],凝点^[22]和氧化稳定性^[23]依次进行测定.

2 结果与讨论

2.1 FAME 的性能

FAME 的性能参数即碘值、环氧值、黏度、倾点、凝点和氧化稳定性如表 1 所示.

表 1 FAME 的性能
Tab.1 The properties of FAME

sample	iodine value/(g· (100 g) ⁻¹)	Epoxy value/ (mol· (100 g) ⁻¹)	Viscosity (40℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	pour point/ ℃	condensation point/℃	X ₁ / (mgKOH· g ⁻¹)	X ₂ / (mgKOH· g ⁻¹)	X ₃ /%	X ₄ / (mgKOH· g ⁻¹)
FAME	80.1	0.03	31	-34	-38	9.0×10 ⁻⁶	1.4×10 ⁻⁸	80.8	1.1×10 ⁻⁵

X₁:缓和氧化后非挥发相的酸值;X₂:缓和氧化后挥发相的酸值;X₃:深度氧化后沉积物含量(质量百分数);X₄:深度氧化后的酸值.

2.2 EFAME 的性能

2.2.1 反应时间的影响

图 1 是反应时间对 EFAME 的性能影响.图 1(a)是反应时间对碘值和环氧值的影响.随着反应时间从 5 h 增加到 20 h,碘值先下降后上升,环氧值呈相反变化趋势.当反应时间为 10 h 时,EFAME 的碘值最低为 4.5 g/(100 g),环氧值为 1.28 mol/(100 g),比 FAME 的碘值 80.1 g/(100 g)低,说明此时脂肪酸链的不饱和 C=C 键几乎全部饱和.而相比于理论最大环氧值 4.80 mol/(100 g)(计算方法见文献[24]),此处的最高环氧值仅为 1.28 mol/(100 g),表明形成的环氧键并不多,这可能是由于硫酸的存在容易引起环氧乙烷开环^[25].EFAME 的黏度远高于蓖麻油和 FAME(31 和 316 mm²/s)的黏度,随着反应时间延长,在 10 h 时达最大值为 1 425 mm²/s,黏度的变化趋势基本与碘值同步(图 1(b)).EFAME 的倾点提高到-15~-10 ℃,远远高于蓖麻油和 FAME 的倾点(-32 和-34 ℃),EFAME 的凝点也是同样趋势,表明 EFAME 的低温流动性变差.但是,与蓖麻油和 FAME 相比,EFAME 的氧化稳定性显著改善(图 1(c)).当反应时间为 10 h 时(图 1(d,e)),X₁,X₂,X₃和X₄分别为 1.7×10⁻⁶ mgKOH/g,0.6×10⁻⁸ mgKOH/g,73.4%和 4.3×10⁻⁶ mgKOH/g,均低于蓖麻油和 FAME,综合分析,此时 EFAME 具有相对最佳性能.

2.2.2 反应温度的影响

控制反应温度为 30,40,50 和 60 ℃,反应结果如图 2 所示.当反应温度为 50 ℃时,碘值达到最低值 4.5 g/(100 g),此时环氧值相对最高为 1.28 mol/(100 g);反应温度过低或过高都不利于 C=C 的环氧化(图 2(a)).随着反应温度的升高,黏度与环氧值变化趋势相似,在 50 ℃时也出现最大值(1 425 mm²/s)(图 2(b)),说明 EFAME 的 C=C 数量影响其黏度.当反应温度从 30 ℃升高到 60 ℃时,倾点和凝点都比蓖麻油和 FAME 高出 20 ℃左右,这说明植物油的低温流动性与其中的 C=C 数量密切相关(图 2(c)).同时,EFAME 的氧化稳定性得到改善(图 2(d,e)),最佳值出现在碘值最低的条件.因此,50 ℃为相对最佳反应温度.

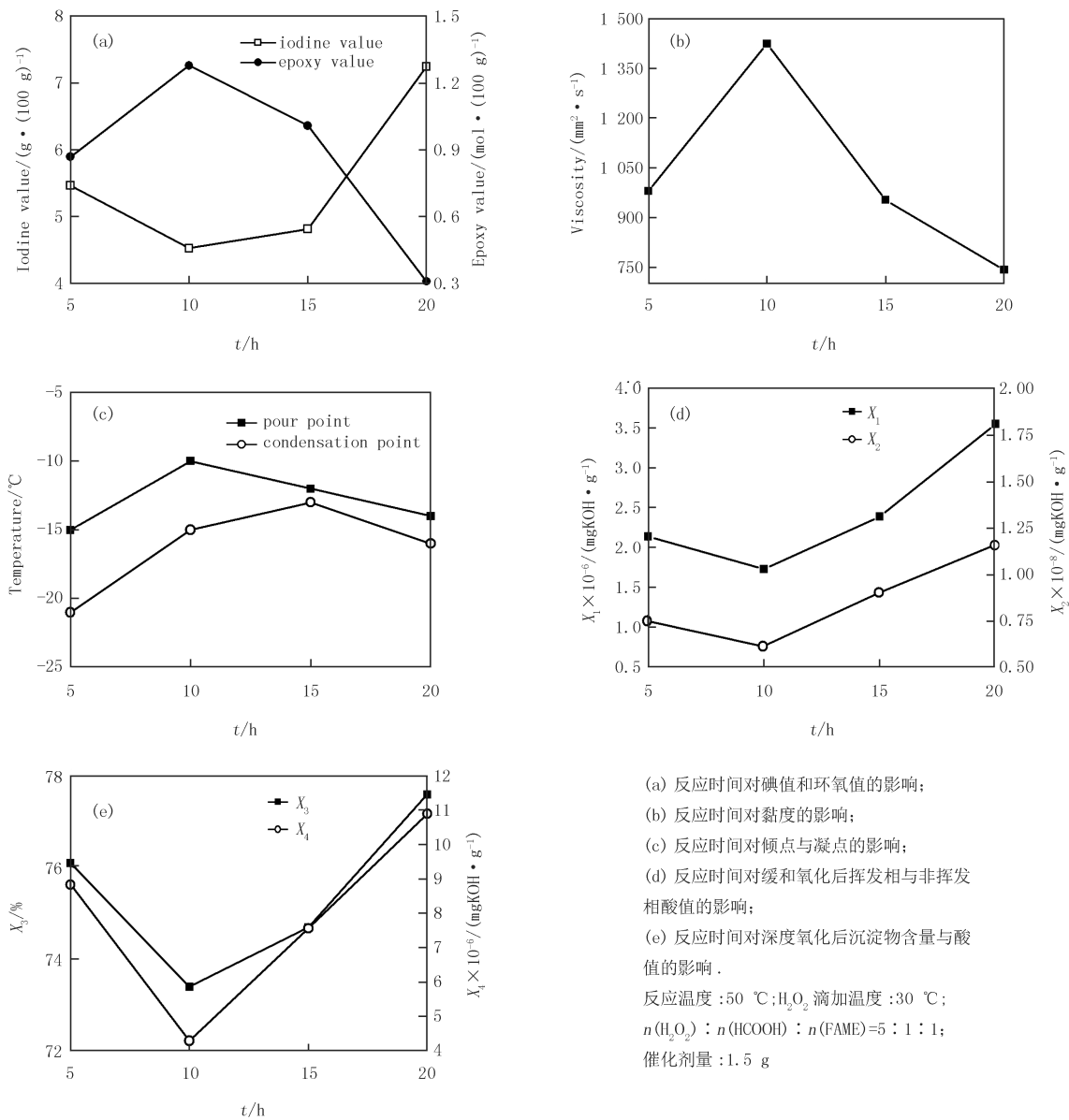


图 1 反应时间的影响

Fig.1 Effect of reaction time

2.2.2.3 H₂O₂ 滴加温度的影响

随着 H₂O₂ 的滴加温度从 20 °C 升高到 50 °C, 碘值下降, 环氧值增加(图 3(a)), 所以温度升高有利于 C=C 键的破坏和环氧键的形成. 当温度为 20 °C 时, 黏度仅为 820 mm²/s, 随着温度的升高, 黏度可达 1 400 mm²/s 左右(图 3(b)). 其原因可能是当滴加温度为 20 °C 时, 碘值为 7.1 g/(100 g), 明显高于其他温度, 环氧值仅为 0.81 mol/(100 g), 说明存在更多的双键不能开放, 形成少量环氧键, 导致黏度低. 随着 H₂O₂ 滴加温度升高, 倾点和凝点升高, 表明低温流动性改变(图 3(c)), 但同时氧化稳定性得到改善(图 3(d, e)). 综合分析, 在双氧水的滴加温度为 50 °C 时, EFAME 具有最佳性能.

2.2.2.4 H₂O₂ 用量的影响

图 4 是 H₂O₂/HCOOH/FAME 物质的量比对 EFAME 的性能影响. 随着 H₂O₂/HCOOH/FAME 物质的量比从 2:1:1 增加到 7:1:1 时, 碘值先降低后升高(图 4(a)), 环氧值趋势相反, 其原因可能是过氧化氢含有 70% 的水, 过量使用会导致混合物中甲酸浓度过低, 不利于过氧甲酸的形成, 最终导致 EFAME 显著

减少.当 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}/\text{FAME}$ 物质的量比为 5 : 1 : 1 时,碘值最低,环氧值最高,产品的低温流动性最低,即黏度,倾点和凝点达到最大值(图 4(b,c)).而在相同条件下,相应的氧化稳定性是最好的(图 4(d,e)),所以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}/\text{FAME}$ 物质的量比为 5 : 1 : 1 是该反应条件下最佳的双氧水用量比例.

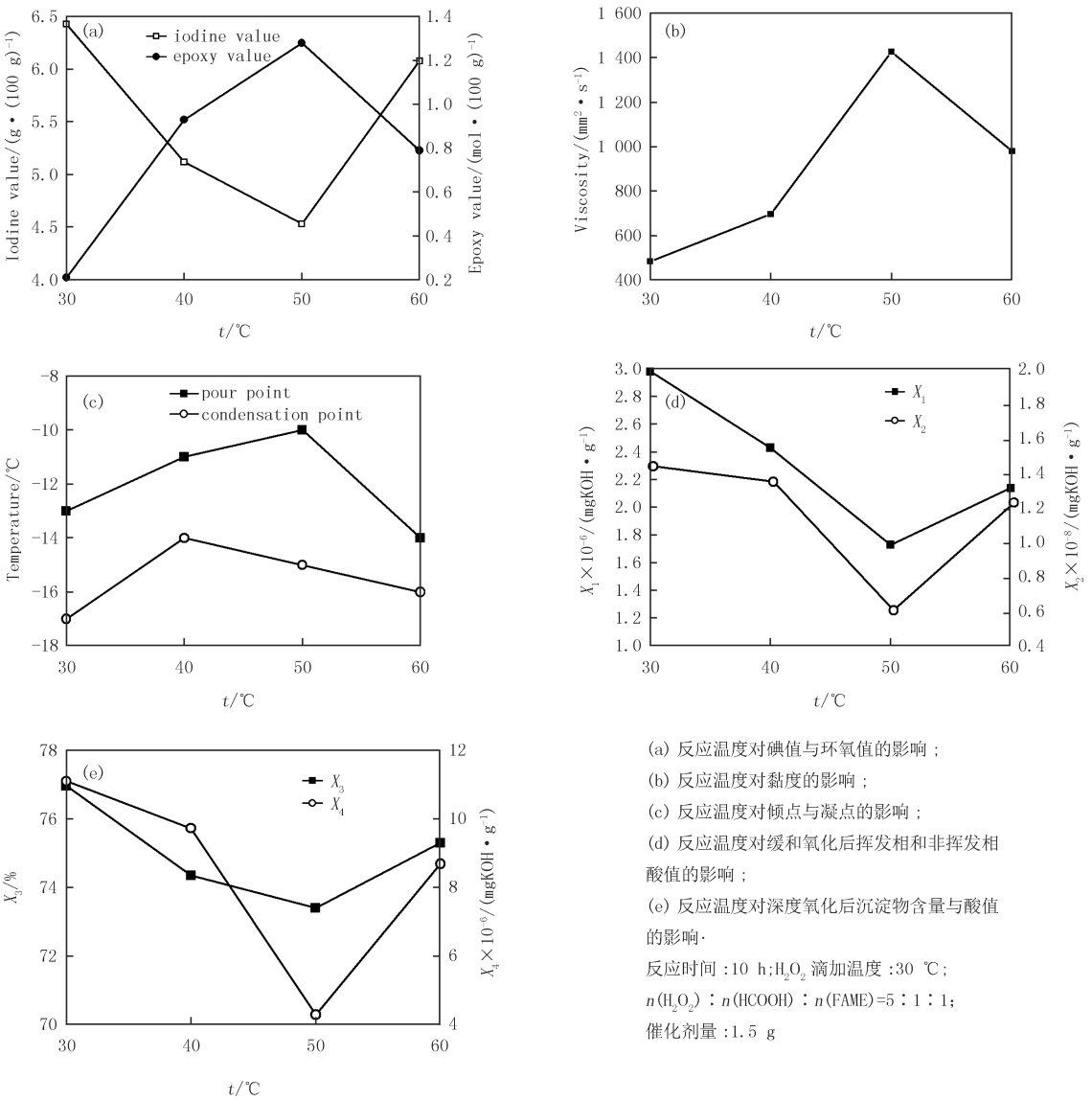


图2 反应温度的影响
Fig.2 Effect of reaction temperature

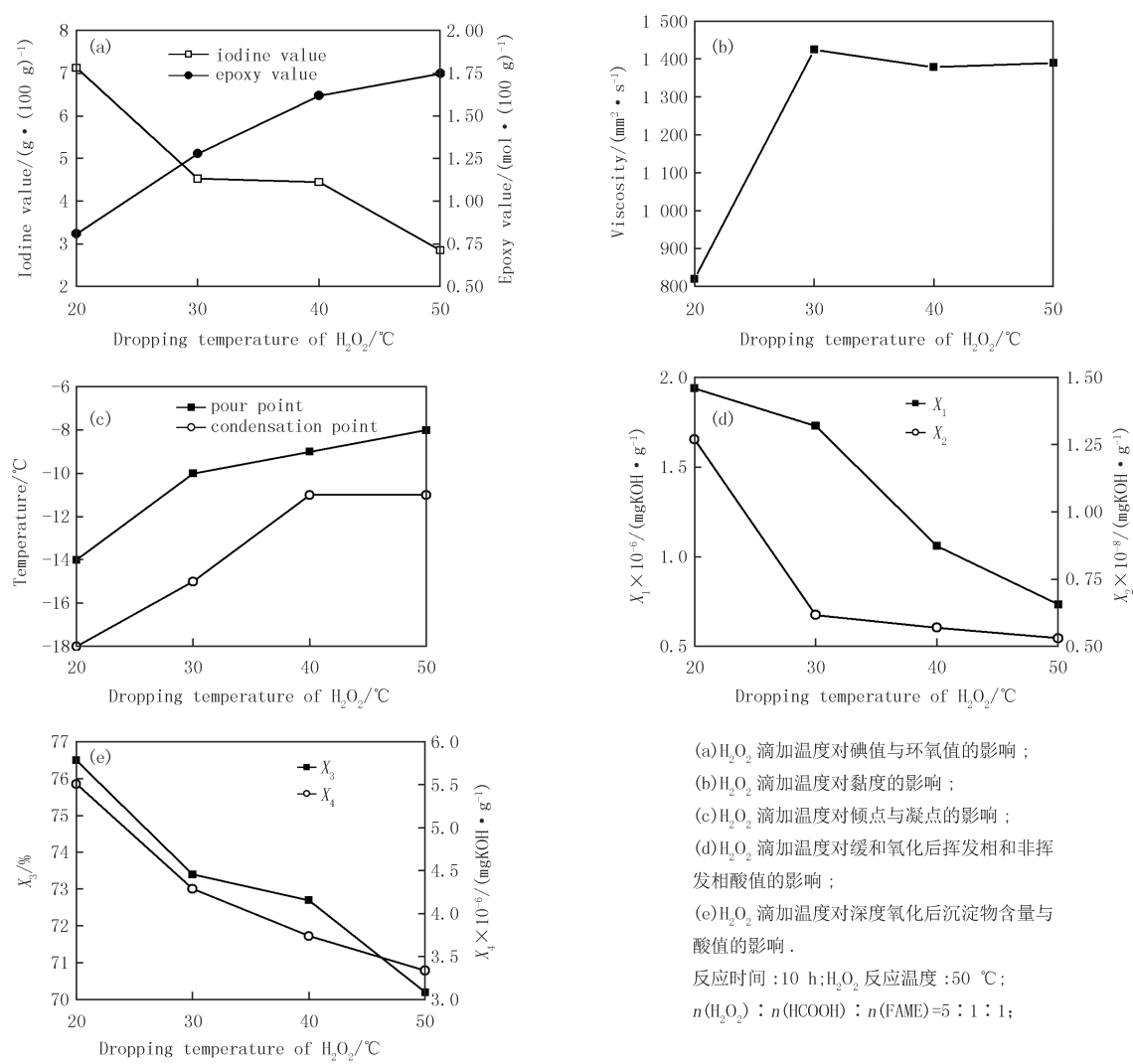
2.2.5 催化剂用量的影响

图 5 是催化剂用量对 EFAME 的性能影响.硫酸催化剂的存在一方面可以促进过氧甲酸的形成,另一方面硫酸容易引起环氧乙烷开环.因此,当催化剂的量超过 1.5 g 时,环氧值显著下降(图 5(a)).催化剂用量对碘值无明显影响,催化剂用量从 1.0 g 增加到 2.5 g,碘值从 2.8 mol/(100 g)变化到 4.0 mol/(100 g).当碘值最低时,低温流动性最差,此时的氧化稳定性较好(图 5(b-e)).所以 1.5 g 为催化剂的最佳使用量.

通过以上各影响因素的逐一探索,得出在以下条件: H_2O_2 滴加温度 50 °C,反应温度 50 °C,反应时间10 h, $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{HCOOH}) : n(\text{FAME}) = 5 : 1 : 1$,催化剂用量为 1.5 g 时,EFAME 的各性能具有最佳值,此时,碘值为 2.8 g/(100 g),环氧值为 1.75 mol/(100 g),黏度为 1 390 mm²/s,倾点-8 °C,凝点-11 °C, X₁ 为 0.7 × 10⁻⁶ mgKOH/g, X₂ 为 0.5 × 10⁻⁸ mgKOH/g, X₃ 为 74.2%, X₄ 为 3.3 × 10⁻⁶ mgKOH/g.

Borugadda [26] 将蓖麻油与乙酸、双氧水,在阳离子交换树脂(Amberlite, IR-120)催化作用下发生环氧化

反应,得到 EFAME1,在最理想反应条件,即催化剂 15.14 % (质量分数),反应温度 52.81 ℃,反应时间 2.81 h 时,获得最大环氧值 3.85 mol/(100 g),此时相应碘值为 51.86 g/(100 g),黏度 249.84 mm²/s,倾点 -15 ℃ (表 2).可以看出,碘值低说明 C=C 双键转化率很高,但黏度很高,且低温流动性变差.



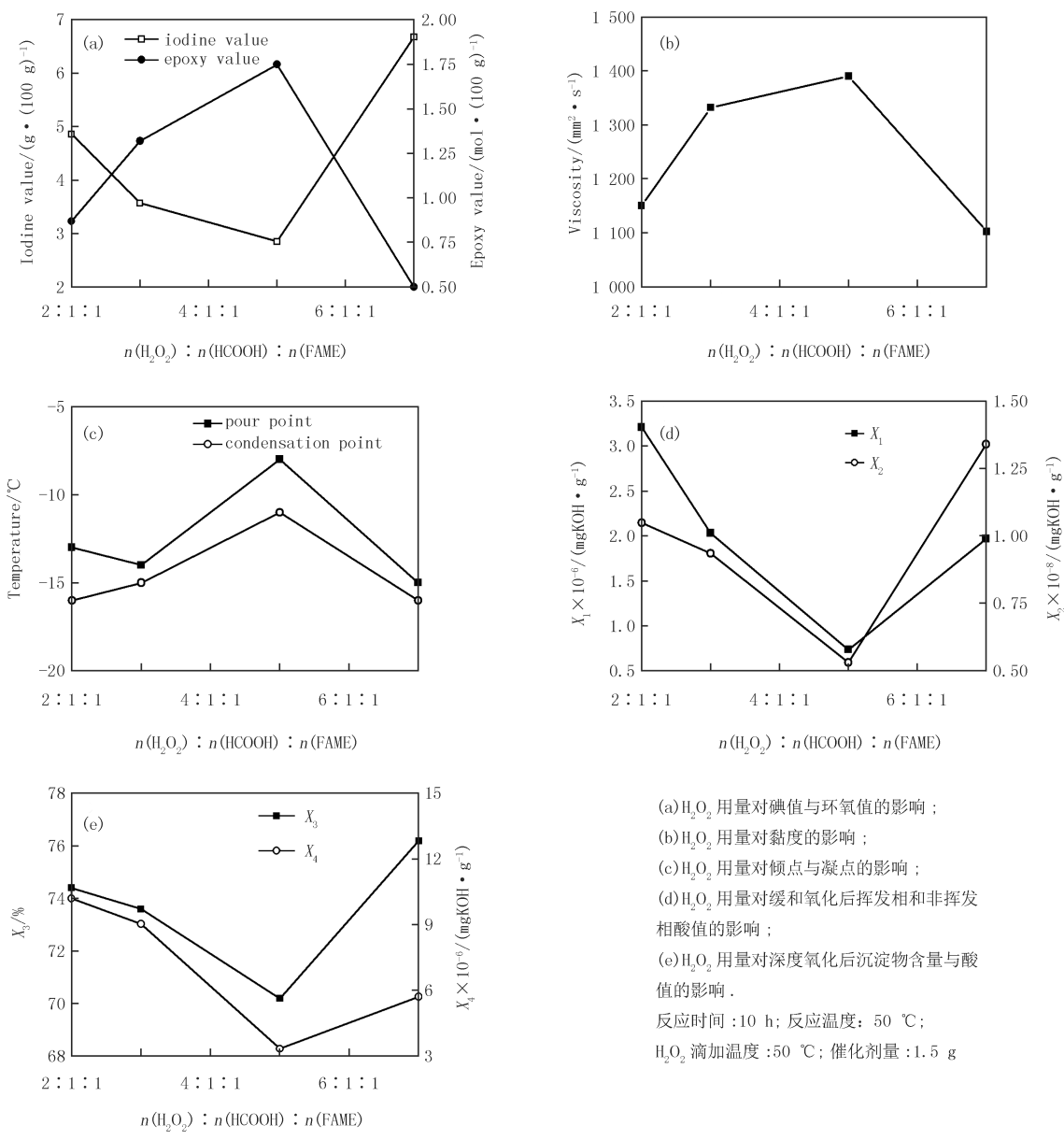
(a) H₂O₂ 滴加温度对碘值与环氧值的影响 ;
(b) H₂O₂ 滴加温度对黏度的影响 ;
(c) H₂O₂ 滴加温度对倾点与凝点的影响 ;
(d) H₂O₂ 滴加温度对缓和氧化后挥发相和非挥发相酸值的影响 ;
(e) H₂O₂ 滴加温度对深度氧化后沉淀物含量与酸值的影响 .
反应时间 :10 h;H₂O₂ 反应温度 :50 ℃ ;
n(H₂O₂) : n(HCOOH) : n(FAME)=5 : 1 : 1;

图 3 H₂O₂ 滴加温度的影响
Fig.3 Effect of dropping temperature of H₂O₂

表 2 FAME、EFAME 和 EFAME1 的性能

Tab.2 The properties of FAME、EFAME and EFAME1

sample	iodine value/(g • (100 g) ⁻¹)	Epoxy value/ (mol • (100 g) ⁻¹)	Viscosity (40℃)/ (mm ² • s ⁻¹)	pour point/ ℃	condensation point/℃	X ₁ / (mgKOH • g ⁻¹)	X ₂ / (mgKOH • g ⁻¹)	X ₃ / %	X ₄ / (mgKOH • g ⁻¹)
FAME	80.1	0.03	31	—34	—38	9.0×10 ⁻⁶	1.4×10 ⁻⁸	80.8	1.1×10 ⁻⁵
EFAME	2.8	1.75	1384	—9	—11	0.7×10 ⁻⁶	0.5×10 ⁻⁸	74.2	3.3×10 ⁻⁶
EFAME1	51.86	3.85	249.84	—15	—	—	—	—	—



(a) H_2O_2 用量对碘值与环氧值的影响 ;
(b) H_2O_2 用量对黏度的影响 ;
(c) H_2O_2 用量对倾点与凝点的影响 ;
(d) H_2O_2 用量对缓和氧化后挥发相和非挥发相酸值的影响 ;
(e) H_2O_2 用量对深度氧化后沉淀物含量与酸值的影响 .
反应时间 : 10 h ; 反应温度 : 50 °C ;
 H_2O_2 滴加温度 : 50 °C ; 催化剂量 : 1.5 g

图 4 H_2O_2 用量的影响
Fig.4 Effect of amount of H_2O_2

3 结 论

蓖麻油甲酯与甲酸和过氧化氢水溶液通过环氧化反应形成 EFAME,产品表现出较好的氧化稳定性和较好的低温流动性.主要原因是植物油脂脂肪酸链的 C=C 断裂,蓖麻油不饱和度降低.在 H_2O_2 的滴加温度为 50 °C,反应温度 50 °C,反应时间 10 h, $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{HCOOH}) : n(\text{FAME})=5 : 1 : 1$,催化剂量为 1.5 g 时,环氧化反应产物的氧化稳定性相对最好,得到 EFAME 的氧化稳定性: X_1 为 0.7×10^{-6} mgKOH/g, X_2 为 0.5×10^{-8} mgKOH/g, X_3 为 74.2 %, X_4 为 3.3×10^{-6} mgKOH/g,相应的碘值为 2.8 g/(100 g),环氧值 1.75 mol/(100 g).

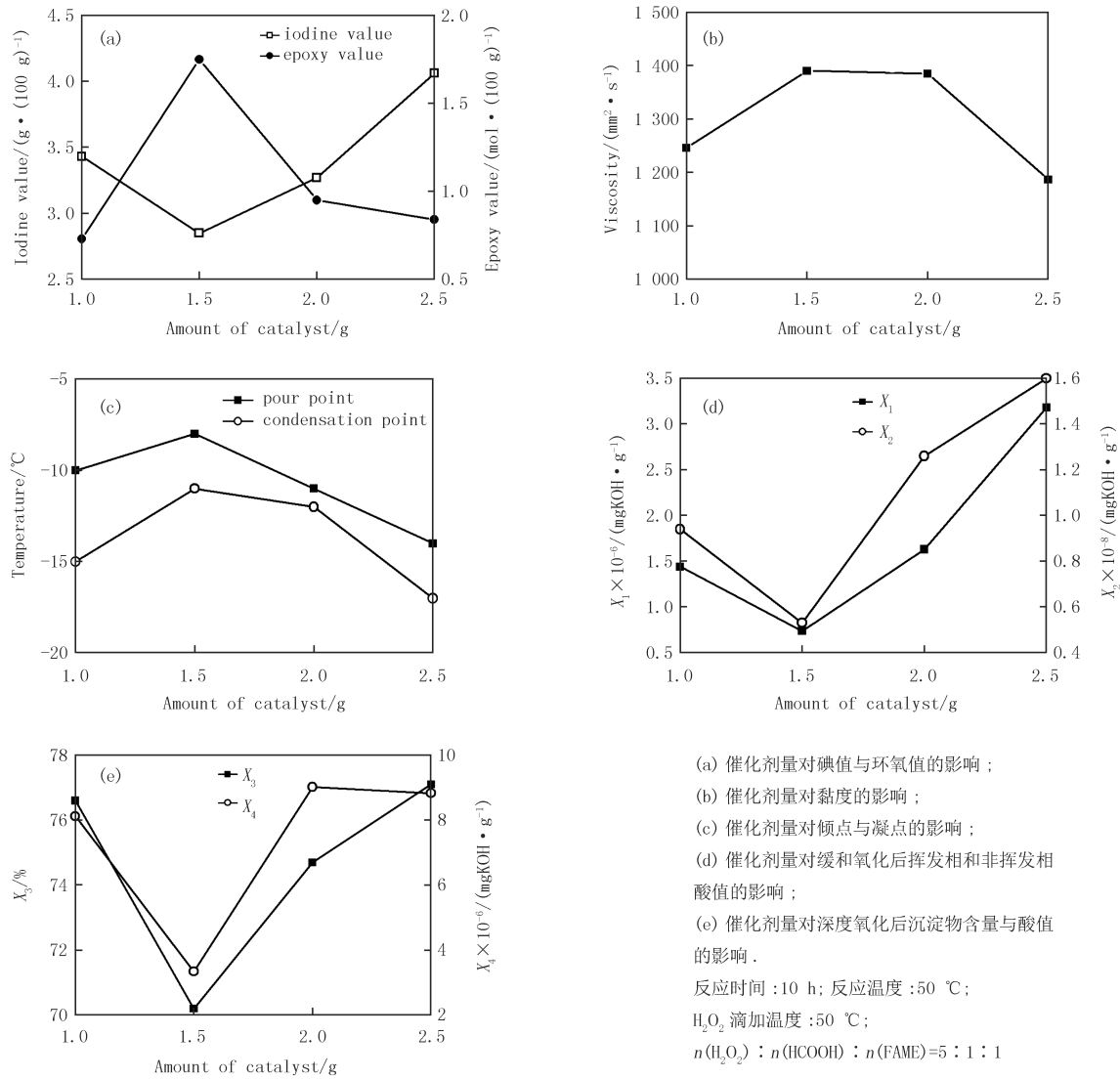


图5 催化剂量的影响

Fig.5 Effect of catalyst amount

参 考 文 献

[1] Fmt L,Rocha B S,Rola E M,et al.Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral,vegetable and synthetic oil samples [J].Industrial Crops and Products,2011,33(3): 579-583.

[2] Heikal E K,Elmelawy M S,Khalil S A,et al.Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils[J].Egyptian Journal of Petroleum,2017,26(1): 53-59.

[3] Garcés R,Martínez-Force E,Salas J J.Vegetable oil basestocks for lubricants[J].Grasasy Aceites ,2011,62(1): 21-28.

[4] Zhang C,Garrison T F,Madbouly S A,et al.Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites[J].Progress in Polymer Science,2017,71: 91-143.

[5] McNutt J,He Q.Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification[J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2016,36: 1-12.

[6] Lathi P S,Bo M.Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil[J].Applied Catalysis B: Environmental,2007,69(3/4): 207-212.

[7] Aluyor E O,Obahiagbon K O,Orijesu M.Biodegradation of vegetable oils: a review[J].Scientific research and essays,2009,4(6): 543-548.

[8] Cermak S C,Biresaw G,Terry A,et al.New crop oils-Properties as potential lubricants[J].Industrial Crops and Products,2013,44(2): 232-239.

- [9] Soni S, Agarwal M. Lubricants from renewable energy sources-a review[J]. Green Chemistry Letters and Reviews, 2014, 7(4): 359-382.
- [10] Erhan S Z, Sharma B K, Perez J M. Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants[J]. Industrial Crops and Products, 2006, 24(3): 292-299.
- [11] Zhang Z, Wang Y, Ma X, et al. Characterisation and oxidation stability of monoacylglycerols from partially hydrogenated corn oil[J]. Food Chemistry, 2015, 173: 70-79.
- [12] Spector A A, Kim H Y. Cytochrome P450 epoxygenase pathway of polyunsaturated fatty acid metabolism[J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids, 2015, 1851(4): 356-365.
- [13] Shomchoam B, Yoosuk B. Eco-friendly lubricant by partial hydrogenation of palm oil over Pd/ γ -Al₂O₃, catalyst[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 62: 395-399.
- [14] Kim N, Li Y, Sun X S. Epoxidation of Camelina sativa, oil and peel adhesion properties[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 64(64): 1-8.
- [15] Carbonell-verdu A, Bernardi L, Garcia-garcia D, et al. Development of environmentally friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil[J]. European Polymer Journal, 2015, 63: 1-10.
- [16] Maria A, Saboya R, Cecilia J A, et al. Synthesis of biolubricants by the esterification of free fatty acids from castor oil with branched alcohols using cationic exchange resins as catalysts[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 104: 52-61.
- [17] Madankar C S, Pradhan S, Naik S N. Parametric study of reactive extraction of castor seed (*Ricinus communis*, L.) for methyl ester production and its potential use as bio lubricant[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 43(1): 283-290.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 5532-2008 动植物油脂 碘值的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1677-2008 增塑剂环氧值的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [20] 国家标准局. GB265-1988 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法(GB/T)[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 3535-2006 石油产品倾点测定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [22] 国家标准局. GB 510-83 石油产品凝点测定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [23] 行业标准-石油化工(CN-SH). SH/T 0196-1992 润滑油抗氧化安定性测定法[S]. [出版者不详], 1992.
- [24] Snezana S F, Milovan J, Olga B. Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012, 62(6): 106-113.
- [25] Sienkiewicz A M, Czub P. The unique activity of catalyst in the epoxidation of soybean oil and following reaction of epoxidized product with bisphenol A[J]. Industrial Crops and Products, 2016, 83: 755-773.
- [26] Borugadda V B, Goud V V. Response surface methodology for optimization of bio-lubricant basestock synthesis from high free fatty acids castor oil[J]. Energy Science and Engineering, 2015, 3(4): 371-383.

Preparation and properties of lubricant base oils from castor oil methyl esters

Chang Xiaomei^a, Yuan Hong^{a,b}, Zhang Hong^a

(a. Chemical Science and Engineering College; b. Key Laboratory of Chemical Engineering and Technology,
State Ethnic Affairs Commission, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Castor oil methyl ester (FAME) was obtained by transesterification of castor oil with methanol. The epoxidation reaction of FAME with formic acid and hydrogen peroxide under the action of catalyst sulfuric acid produced epoxy fatty acid methyl ester (EFAME). The epoxidation conditions of H₂O₂ dropping temperature, reaction temperature, reaction time, H₂O₂/HCOOH/FAME molar ratio, and catalyst dosage were studied. The iodine value, epoxy value, viscosity (40℃), pour point, condensation point and oxidation stability of the product were measured. The results showed that compared with FAME, the iodine value of EFAME decreased from 80.1 g/(100 g) to 2.8 g/(100 g), and the epoxy value increased from 0.03 mol/(100 g) to 1.75 mol/(100 g). Therefore, the oxidation stability of EFAME was significantly improved. However, the low-temperature fluidity deteriorates and the viscosity also increases. Under the following conditions: H₂O₂ dropping temperature 50℃, reaction temperature 50℃, reaction time 10 h, $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{HCOOH}) : n(\text{FAME}) = 5 : 1 : 1$, catalyst dosage 1.5 g, epoxidation The oxidation stability of the reaction product is good, and the acid value of the nonvolatile phase after the oxidation is moderated is 0.7×10^{-6} mgKOH/g, and the acid value of the volatile phase after the oxidation is moderated is 0.5×10^{-8} mgKOH/g, and the oxidation is deep. The post-deposit content was 70.2% and the acid value after deep oxidation was 3.3×10^{-6} mgKOH/g, the corresponding iodine value was 2.8 g/(100 g), and the epoxy value was 1.75 mol/(100 g).

Keywords: epoxidation; castor oil; oxidative stability; low temperature fluidity

[责任编辑 赵晓华 陈留院]