

合成脂肪酸化学及工艺学

· 下册 ·

良 英 主 编

工业出版社



合成脂肪酸化学及工艺学(下)

顾良莪 主编

轻工业出版社

内 容 提 要

该书为“合成脂肪酸化学及工艺学”下册,是继上册理论部分之后的一本以应用为主的书。书中主要介绍合成脂肪酸及其联副产品的综合开发与利用,提高技术经济指标的措施;三废污染的治理及产品分析检验的特定方法。

该书读者对象广泛,供生产和应用合成脂肪酸及其联副产品的专业技术人员使用,也可供有关大专院校师生参考。

合成脂肪酸化学及工艺学(下)

顾良莪 主编

*

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

国防科工委印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168毫米 1/32 印张: 12 ¹⁶/₃₂ 字数: 317千字

1987年 6月 第一版第一次印刷

印数: 1-5,000 定价: 3.80元

统一书号: 15042·2054

目 录

第八章 合成脂肪酸的利用	(1)
第一节 脂肪酸利用的基本理论原则	(1)
第二节 合成脂肪酸利用途径的开发	(11)
一、制皂馏分的选择	(12)
二、链长的调整	(14)
三、羟基的交换	(16)
四、二元醇酸的交换	(17)
五、憎水基链的增长与改性	(18)
六、借鉴与扬长	(20)
七、加成与取代	(23)
第三节 脂肪酸的应用领域	(23)
第四节 合成脂肪酸利用的基本工艺及 其产物的一般性质	(38)
一、脂肪酸皂	(39)
二、脂肪酸氢化	(46)
三、石蜡氧化制仲醇和Ⅱ级不皂化物回收醇	(58)
(一)石蜡氧化制仲醇	(59)
(二)Ⅱ级不皂化物回收醇	(66)
四、脂肪酸磺化	(74)
五、脂肪酸乙氧基化	(83)
六、脂肪酸的含氮衍生物	(90)
(一)酰胺	(91)
(二)脂肪腈	(97)
(三)胺	(99)
七、脂肪酸酯化	(107)
(一)简单酯	(107)

(二)双酯	(108)
(三)多元醇酯	(111)
(四)蔗糖酯	(114)
(五)酯交换	(114)
第五节 合成脂肪酸应用实例	(115)
一、在洗涤剂工业中的应用	(115)
二、在润滑剂工业中的应用	(119)
(一)润滑脂	(119)
(二)金属拔丝粉	(128)
(三)润滑油	(130)
(四)金属加工冷却液	(131)
三、在塑料工业中的应用	(131)
(一) $C_{5\sim 9}$ 、 $C_{7\sim 9}$ 酸加氢醇制苯二甲酸二 $C_{7\sim 9}$ 酯增塑剂	(133)
(二)合成脂肪酸皂与氯代烷烃的脱盐酯化反应制0259、 2513、ZS 型增塑剂	(134)
(三)合成脂肪酸直接制多元醇酯增塑剂	(141)
(四)二元酸制增塑剂	(141)
(五)其他增塑剂	(141)
(六)塑料的热稳定剂	(144)
四、在涂料工业中的应用	(148)
(一) $C_{8\sim 9}$ 、 $C_{10\sim 17}$ 酸制代油油漆	(149)
(二)蒸馏残渣制涂料	(156)
(三) $C_{1\sim 4}$ 酸水制油漆稀释剂	(157)
五、在橡胶工业中的应用	(159)
六、在石油工业中的应用	(160)
(一)原油脱水脱盐的破乳剂	(160)
(二)钻井泥浆及油井处理的表面活性剂	(161)
(三)油管缓蚀剂	(162)
(四)其他方面	(163)
七、在建材工业中的应用	(163)
(一)酸和残渣制沥青添加剂	(163)

(二)酸和残渣制沥青乳化剂	(164)
(三)酸和残渣制水泥制品的助剂	(165)
八、在木材加工工业中的应用	(166)
九、在纺织工业中的应用	(167)
十、在铸造工业中的应用	(168)
十一、在选矿和选煤工业中的应用	(169)
十二、在皮革工业中的应用	(170)
十三、在农业上的应用	(170)
十四、在其他方面的应用	(171)
参考文献	(171)
第九章 污染防治	(181)
第一节 污染状况	(181)
第二节 防治污染的必要性	(185)
第三节 污染源	(189)
第四节 防治污染的方法	(196)
一、废气	(197)
二、氧化尾气洗涤水	(201)
三、氧化蜡洗涤水	(201)
四、锰污染的防治	(206)
(一)锰的回收和利用	(206)
(二)无锰催化剂氧化	(209)
五、不皂化物洗涤水	(211)
六、管式炉白水	(212)
(一)循环使用	(213)
(二)盐析或酸化	(213)
(三)蒸出	(214)
七、酸化废水	(214)
(一)固体硫酸钠的性质	(215)
(二)硫酸钠溶液的性质	(216)
(三)酸化废水的组成	(224)

(四)污染的治理	(227)
八、粗脂肪酸洗涤水	(235)
九、大气腿冷凝水	(237)
十、生物净化	(237)
(一)曝气生物净化	(237)
(二)厌氧消化	(243)
十一、其他污染物	(244)
参考文献	(245)
第十章 技术经济指标	(249)
第一节 经济分析	(249)
第二节 石蜡规格	(253)
一、石蜡的性质	(253)
二、石蜡的生产和质量控制	(270)
三、石蜡馏程的选定	(278)
四、正构烷烃含量的选定	(280)
第三节 工艺因素	(282)
一、氧化	(282)
(一)罐组式连续氧化	(282)
(二)工艺控制	(285)
(三)设备选型	(287)
(四)减少回收蜡的回用	(290)
二、氧化蜡水洗	(290)
三、皂化	(291)
(一)皂化用碱的种类	(291)
(二)加碱量	(291)
(三)粗皂液中的游离碱含量	(294)
(四)粗皂液浓度	(294)
四、管式炉热处理	(296)
五、酸化	(296)
六、蒸馏	(297)

七、其他	(297)
(一)氧化石蜡的热改质	(298)
(二)废热利用	(299)
(三)部分酸化	(299)
(四)材质选择	(299)
第四节 产品质量	(300)
一、脂肪酸的碳数分布	(300)
二、杂质对质量的影响	(304)
(一)异构酸的影响	(304)
(二)二元酸的影响	(305)
(三)酯价的影响	(305)
(四)不皂化物的影响	(306)
三、合成脂肪酸的精制	(307)
(一)去除杂质	(307)
(二)脱臭	(307)
(三)脱色	(308)
参考文献	(310)
第十一章 分析方法	(315)
第一节 常规分析方法	(315)
一、原料石蜡	(316)
(一)石蜡的正构烃含量	(316)
(二)石蜡的含油量	(317)
(三)石蜡的馏程	(318)
(四)石蜡的碳数分布	(318)
(五)石蜡的平均分子量	(320)
(六)石蜡的芳香烃含量	(321)
二、催化剂	(322)
(一)氧化蜡或锰皂中的含锰量	(322)
(二)氧化蜡中锰和钠的含量	(324)
(三)氧化蜡中锰和钙的含量	(325)
三、氧化产物的官能团分析	(326)

(一)氧化产物的过氧化价	(328)
(二)氧化产物的酯价	(329)
(三)氧化产物的内酯价	(330)
(四)氧化产物的羰价	(331)
(五)氧化产物的羧价	(332)
四、氧化产物的族组成定量分析	(333)
(一)氧化蜡直接进样测定族组成	(333)
(二)氧化蜡皂化后进样测定族组成	(335)
(三)氧化产物的不皂化物含量	(336)
(四)氧化产物中未反应蜡含量	(337)
五、干皂液	(338)
(一)干皂液中含碱量	(338)
(二)干皂液中氢氧化钠、碳酸钠和结合钠含量	(339)
(三)干皂液中 $C_1 \sim C_6$ 低碳酸盐含量	(340)
六、脂肪酸	(341)
(一)脂肪酸的碳数分布	(341)
(二)脂肪酸中不皂化物含量	(343)
(三)粗脂肪酸的含皂量	(344)
(四)脂肪酸的正构酸含量	(344)
(五)脂肪酸的石油醚不溶物含量	(346)
(六)脂肪酸的中性物、一元酸、二元酸和羧基酸含量	(346)
(七)皂用脂肪酸中主要杂质组分	(348)
七、废气和废水	(349)
(一)氧化尾气的含氧量	(349)
(二)氧化尾气中主要有有机物组成	(350)
(三)废水的化学耗氧量	(351)
(四)废水的含油量	(353)
(五)废水的含锰量	(354)
(六)氧化蜡洗涤水中低分子酸组成	(354)
(七)粗脂肪酸洗涤水中硫酸根含量	(356)
(八)芒硝水中硫酸钠含量	(357)

八、产品利用	(358)
(一)脂肪酸钙钡锌复合盐中金属含量	(358)
(二)脂肪醇的羟价	(360)
(三)磺化产物的总硫含量	(361)
(四)磺化产物的游离硫含量	(363)
(五)磺化产物的结合硫含量	(363)
(六)乙氧基化产物的游离聚乙二醇含量	(363)
(七)乙氧基化产物中环氧乙烷含量	(364)
(八) C_{12} 酸水及含苯酸水的组成	(366)
(九) C_{12} 酸乙酯化产物的组成	(366)
第二节 仪器分析	(367)
一、气相色谱法	(368)
二、红外光谱法	(371)
(一)概述	(371)
(二)定性分析	(377)
(三)脂肪醇的羟价测定	(378)
(四)氧化产物中脂肪醛含量	(380)
(五)合成脂肪酸中联苯混合物的半定量测定	(381)
(六)氧化石蜡羧价的测定	(381)
三、核磁共振	(382)
(一)概述	(382)
(二)定性分析	(382)
(三)定量测定	(384)
四、质谱	(385)
五、极谱	(386)
(一)脂肪酸中联苯含量的测定	(387)
(二)氧化蜡中锰含量的测定	(387)
六、仪器联用	(388)
参考文献	(388)

第八章 合成脂肪酸的利用

自从1823年脂肪酸被确认为油脂的一个组成部分以来，脂肪酸化学逐步得到了发展，脂肪酸成为许多工业制品的重要原料。由于天然油脂产量的增长和脂肪酸品种的需求受到一定的限制，在数量和质量上都不能满足工业的需要，合成脂肪酸工业因而得到了发展。关于这方面的情况，本书上册第四章已作了专门的介绍。合成脂肪酸工业的建立，不仅增添了脂肪酸的数量，而且制备出了许多天然油脂中少含或不含的 $<C_{12}$ 和 $>C_{20}$ 的脂肪酸品种，为脂肪酸的利用开辟了不少新的领域。合成脂肪酸已经在许多工业部门有了各种用途，本章第五节将作详细介绍。

合成脂肪酸投入工业生产的时间不很长，利用途径的开发潜力还很大。开发合成脂肪酸的利用领域主要可从两个方面着手：一是将若干制品中的天然脂肪酸用合成脂肪酸代替；二是利用合成脂肪酸碳数分布较宽的特点，经过衍生或改性，制成一些新的制品，开发新的用途。后一方面的潜力比前一方面更大。为此，这一章除了介绍一些具体的利用方法外，对于开发新的利用领域所涉及的基本理论原则、开发途径、基本工艺及其反应产物的性质等共性方面的问题也作了专门的论述，供读者参考。

第一节 脂肪酸利用的基本理论原则

脂肪酸及其衍生物和盐类主要作为表面活性物质被广泛应用于精细化学制品中。就化学结构来看，脂肪酸的利用主要有三种情况：其一是烃链长度不变，使羧基转化为不同结构的亲水基团

(包括钠盐和钾盐在内);其二是制成烃链长度有变更的衍生物,其三是既变更烃链长度又转换亲水基团。无论何种情况,其结果都将导致表面活性发生变化,这些变化决定着该制品的可能用途。因此,脂肪酸及其衍生物和盐类的结构对其表面活性的影响的规律乃是开发脂肪酸利用途径所必须遵循的基本理论原则。对于一些直接利用脂肪酸做制品的领域,脂肪酸所起的作用往往也是基于这些基本理论。脂肪酸衍生物品种甚多,这里仅以脂肪酸钠为例来揭示此种规律。

由石蜡氧化法制得的合成脂肪酸是碳数分布范围很宽的同系物,它们被碱皂化后形成钠盐,虽然各单体酸具有相同的分子通式,即 RCOONa , 但它们的性质随烃基R的长度不同而互有差异。表面活性是脂肪酸钠盐的一种重要性质,它对各种脂肪酸钠盐的利用途径和使用价值起着决定性的作用,而脂肪酸钠盐的烃基是一个憎水基,对其钠盐的表面活性有着多方面的影响。归纳起来,主要有下列十多个方面。

1. 钠盐在水中的溶解度随憎水基链长增加而减少

脂肪酸钠在不同温度下的溶解度见图 8-1。由图可见脂肪酸钠在水中的溶解度在温度上升到一定范围后是急剧增加的。这一方面说明溶液温度对溶解度有显著影响,另一方面表明,发生溶解度突变的温度与憎水基链长有密切关系,链愈长突变温度愈高。这个规律是同烷基磺酸钠等表面活性剂的溶解度^[1]规律一样的。由表 8-1^[3]所列数据可见, C_{12} 和 C_{16} 酸钠大量溶解的温度

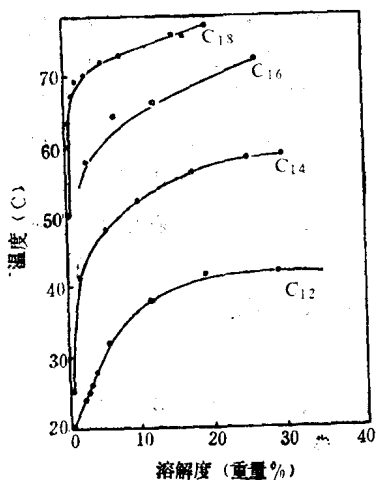


图8-1 脂肪酸钠不同温度下在水中的溶解度

较 C_{12} 酸钠高约 30°C 。正因为如此,长链的表面活性剂所具有的良好表面活性在热水中较冷水中更加能够显示出来。 C_{12} 和 C_{14} 酸钠在低温或 $50\sim 55^{\circ}\text{C}$ 时较碳数高的脂肪酸钠盐具有较好的毛细管活性和去污能力及起泡能力,但在 65°C 时, C_{18} 酸钠 0.5% 溶液的表面张力已开始低于 C_{12} 和 C_{14} 酸钠; C_{16} 和 C_{18} 酸钠分别在 $60\sim 75^{\circ}\text{C}$ 和 $90\sim 99^{\circ}\text{C}$ 时具有饱和脂肪酸同系物中最大的表面活性。在 100°C 时,不仅 C_{18} 酸钠的去污力最好,而且最佳浓度也最小; C_{18} 、 C_{16} 、 C_{14} 和 C_{12} 酸钠在 100°C 时的最佳浓度分别为 0.5 、 1 、 2 、和 $5\text{ g/l}^{[4]}$ 。

2. 脂肪酸钠盐与烃的润湿热随憎水基链长增加而增加

脂肪酸钠盐在高温无水状态下可溶于石蜡油中,冷却时成透明的或不透明的凝胶析出。肥皂与油相润湿时因放出一定数量的润湿热而使体系达到稳定,放出的润湿热随憎水基链长增加而直线增加^[5]。

表8-1 钠皂在水中溶解的突变温度和 90°C 时的溶解度

皂	突变温度 ($^{\circ}\text{C}$)	90°C 溶解度 (重量%)
C_{12} 酸钾	17	36
C_{12} 酸钠	42	36
C_{14} 酸钠	60	30
C_{16} 酸钠	71	26
C_{18} 酸钠	77	19
油酸钠	32	30

3. 脂肪酸钠盐与水形成凝胶时结合的水量随憎水基链长增加而增多

在脂肪酸同系物中, $<C_6$ 的钠盐易溶于水,即使加入的水量很少,亦不形成凝胶。 C_8 酸钠在温度 $<18^{\circ}\text{C}$,水量少于 200ml (对1摩尔 C_8 酸钠)的条件下即形成凝胶。随着憎水基链长增加,钠皂溶解度降低,形成凝胶所结合的水量显著增多,每摩尔钠盐所结合的水量分别为 C_{12} 酸钠 4 l , C_{14} 酸钠 12 l , C_{16} 酸钠 20 l , C_{18} 酸钠

27 1, C₂₀酸钠37 1^[4]。

4. 临界胶束浓度随憎水基链长增加而下降

实验数据表明, 脂肪酸钾^[2]、脂肪酸钠^[8]同烷基苯磺酸钠^[6]、烷基磺酸钠^{[2][7]}、烷基硫酸钠^[2]、烷基胺-HCl^[2]以及其他一些含氮表面活性剂^[7]一样, 它们的临界胶束浓度都随憎水基链长增加而下降。所有这些实验结果, 可概括出一个方程式^[3]:

$$\log \text{cmc} = A - Bn \quad (1)$$

式中: cmc为临界胶束浓度; A和B为常数, 其值列于表 8-2 中; n 为分子中的碳原子数。表 8-2 中的B值 都很相近, 接近于0.3, 而A值则有差别。这说明碳原子数相同的表面活性剂并不一定有相同的临界胶束浓度, 临界胶束浓度随表面活性剂种类不同而不同。这是因为不同结构的表面活性剂的表面活性离子总长度并不完全取决于憎水基链所含碳原子数。

表 8-2 式 (1) 中的A、B常数值

表 面 活 性 剂	温度 (℃)	A	B
脂肪酸钾皂	25	1.92	0.290
脂肪酸钾皂	45	2.03	0.292
烷基磺酸盐	40	1.59	0.294
烷基磺酸盐	50	1.63	0.294
烷基硫酸盐	45	1.42	0.295
烷基氯化氮	45	1.79	0.296
烷基三甲基溴化氮	60	1.77	0.292

表面活性剂的离子总长度是指从憎水基链末端碳原子上的氢开始至链上带电原子为止的长度, 它与临界胶束浓度的关系列于表 8-3。若以表 8-3 中L与 cmc 值作图, 则各点均落在同一直线上^[9], 此直线的方程式为:

$$\log \text{cmc} = 2.26 - 0.231L \quad (2)$$

式 (2) 说明, 尽管表面活性剂的结构不同, 只要它们的离子总长度近似, 则它们的临界胶束浓度也是近似的。由表 8-3 结果同

样看出，各类表面活性剂的临界胶束浓度也随憎水基中碳原子数增加而降低。

表8-3 表面活性剂离子总长度 (L) 与cmc的关系

种 类	憎 水 基	L (Å)	cmc (mol/l)	温度 (℃)
脂肪酸盐	n-C ₁₁ O ⁻	15.3	0.050	25
磺酸盐	n-C ₁₀ SO ⁻	15.8	0.041	25
硫酸盐	n-C ₉ OSO ⁻	15.6	0.052	25
胺-HCl	n-C ₁₀ NH ⁺	15.1	0.048	25
脂肪酸盐	n-C ₁₃ O ⁻	17.8	0.012	25
磺酸盐	n-C ₁₂ SO ⁻	18.3	0.010	30
硫酸盐	n-C ₁₁ OSO ⁻	18.1	0.013	30
胺-HCl	n-C ₁₂ NH ⁺	17.6	0.014	30
脂肪酸盐	n-C ₁₅ O ⁻	20.4	0.0034	45
磺酸盐	n-C ₁₄ SO ⁻	20.9	0.0030	45
硫酸盐	n-C ₁₃ OSO ⁻	20.7	0.0033	45
胺-HCl	n-C ₁₄ NH ⁺	20.2	0.0031	40
脂肪酸盐	n-C ₁₇ O ⁻	22.9	0.0009	55
磺酸盐	n-C ₁₆ SO ⁻	23.4	0.0009	55
硫酸盐	n-C ₁₅ OSO ⁻	23.3	0.0008	55
胺-HCl	n-C ₁₆ NH ⁺	22.7	0.0008	55

对于二价盐则不能按式 (2) 计算，铜和锌等二价离子的烷基硫酸盐的临界胶束浓度比钠、钾等一价离子盐小。

当脂肪酸钾盐溶液中加入另一种分子量较大的钾盐时，临界胶束浓度下降；下降的程度随加入钾盐的碳链长度增加而增大^[10]。

5. 降低同量表面张力所需的浓度随憎水基链长增加而减小

各种表面活性剂降低水的表面张力的能力都有一定的限度，一般都能使水的表面张力降至 $20 \sim 30 \times 10^{-3} \text{N/m}$ ，使蜡和水的界

面张力降至 $10 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 左右。表面张力最低点的表面活性剂浓度一般就是该剂的临界胶束浓度，各种表面活性剂能降低表面张力的活性的差别主要反映在临界胶束浓度的差别上。从测得的 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 和 C_{14} 酸钠皂的浓度-表面张力关系的数据^[6]可见，在这些同系物中，表面张力降低近似数值所需的浓度是随憎水基链长增加而减小的。这一规律的适应性是非常广泛的，其定量的概念可以用特劳贝规则来表述。按照特劳贝规则，在有机物同系物的稀溶液中，欲使表面张力降低同样数值，所需溶液浓度因分子中每增加一个亚甲基而减小三分之一。特劳贝规则也可表述为：将一摩尔 CH_2 自溶液内部移至表面需要作功2616.8焦耳，即 $W_n - W_{n-1} = RT \ln 3$ 。特劳贝规则还可这样表述：烃链中每增加一个亚甲基，其表面活性约增加3.14倍。

6. 临界胶束浓度的范围随憎水基链长的增加而减小

一般地说，表面活性剂的临界胶束浓度都有一定的范围，烃链长的表面活性剂的范围幅度较烃链短的要窄一些。以不同碳原子的烷基磺酸钠为例，其临界胶束浓度的范围是： C_{16} 0.05%、 C_{14} 0.05~0.1%、 C_{12} 0.15~0.3%、 C_{10} 0.7~1.07%^[11]。

7. 胶束半径随憎水基链长增加而增大

胶束的模型有多种假说^[16]，以球形胶束而论，如果憎水基链长小于半径，则胶束的中心将会留有“窟窿”，部分离子头就可能进入窟窿之中；如果憎水基链长大于半径，则处于胶束内部的烃链可能互相挤歪。这两种情况都是热力学不稳定的体系。根据计算结果，胶束半径近似于但略小于憎水基链长^{[7][12]}，所以憎水基链愈长，则胶束之直径愈大。

8. 胶束中包含的表面活性分子数量随憎水基链长增加而增多

设胶束半径较憎水基链长小 $1 \times 10^{-10} \text{m}$ ，胶束密度为0.77，相邻碳原子的间距为 $2.5 \times 10^{-10} \text{m}$ ，则碳原子数为 n 的憎水基链所形成的胶束中，烃链的分子数量 N 可按下式计算^[12]：

$$N = \frac{0.139}{n} (1.25n - 1)^3 \quad (3)$$

式(3)表明:憎水基链中碳原子数愈多,则其胶束含有表面活性分子数也愈多,胶束的分子量也就愈大。这从表8-4所列两组数据可以得到证实^[11]。

表8-4 胶束含分子数量及胶束的分子量

脂肪酸钾	(mol)/胶束	胶束分子量	烷基磺酸钠	(mol)/胶束	胶束分子量
月桂酸	30~50	7000~12000	C ₈	27	6000
豆蔻酸	50~70	13000~18500	C ₁₀	40	9000
油酸	90	29000	C ₁₂	54	14700
			C ₁₄	80	24000

9. 胶束对烃的增溶能力随憎水基链长增加而增大

这个规律已有试验结果给予证实^{[2][13]}。胶束增溶烃的数量(M)与表面活性分子所含碳原子数(n)有下式关系^[14]:

$$M = k(n-7)^2 \quad (4)$$

式(4)中: k 为常数。当 $n \leq 7$ 时, $M \leq 0$,说明憎水基链上碳原子数小于7时,胶束不能增溶烃,碳原子数大于8后,它对增溶能力的影响是平方关系。

10. 表面活性剂溶液的当量电导随憎水基链长增加而减小

表面活性剂溶液的当量电导在达到临界胶束浓度时呈现急剧的下降^[16],从测得的不同链长的烷基硫酸钠在60℃时的当量电导-溶液浓度曲线^[2]看出,在同样浓度下,链愈长则当量电导愈小。

11. 表面活性剂的亲憎平衡值(即HLB值)随憎水基链长增加而减小

表面活性剂的用途可参考该剂的HLB值估测^[2,9],用以计算HLB值的公式^{[15][16]}之一是: