

生态增塑剂 生产配方与 合成工艺

汪多仁 编著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



生态增塑剂生产配方与 合成工艺

汪多仁 编著

机械工业出版社

生态增塑剂是指能替代邻苯二甲酸酯类,并具有节能、降耗、减少“三废”、保护环境等功能性的增塑剂。随着产品的日益国际化及人们环保意识的增强,对复合增塑剂新产品的开发已提出了越来越严格、甚至苛刻的环保要求。在此大的市场前提下,开发生态增塑剂适用于中小企业的自主开发和中层管理者的产品策划、研发。

增塑剂用量在全球塑料添加剂市场中占到60%。随着出口及原材料价格上涨,增塑剂生产工艺必须向生态(即绿色)、高效方面转型。本书系统地介绍21世纪的增塑剂新产品具有原料易得、生产工艺简单和高性能、高附加值的发展优势,详细介绍了国内外最新生产工艺、配方及旧工艺的改进。本书提供的内容准确翔实,体现出综述性、专用性、实用性、普及性、代表性,对促进增塑剂等许多行业的发展和拓展应用领域,普及生态产品,且对保护人类健康和环境,具有积极和进步的意义。

本书可供石油化工、高分子材料、轻工业相关技术人员及教师、学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

生态增塑剂生产配方与合成工艺/汪多仁编著. —北京:机械工业出版社, 2012. 2

ISBN 978-7-111-37302-5

I. ①生… II. ①汪… III. ①增塑剂 - 化工生产 - 配方 ②增塑剂 - 化工生产 - 生产工艺 IV. ①TQ410.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第014356号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:张秀恩 责任编辑:张秀恩 王治东

版式设计:霍永明 责任校对:樊钟英

封面设计:姚毅 责任印制:杨曦

北京双青印刷厂印刷

2012年4月第1版第1次印刷

169mm×239mm·24.5印张·503千字

0 001—3 000册

标准书号:ISBN 978-7-111-37302-5

定价:59.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

策划编辑:(010) 88379733

社服务中心:(010) 88361066 网络服务

销售一部:(010) 68326294 门户网:<http://www.cmpbook.com>

销售二部:(010) 88379649 教材网:<http://www.cmpedu.com>

读者购书热线:(010) 88379203 封面无防伪标均为盗版

前 言

进入 21 世纪以后，中国塑料工业已在经历重大的结构调整，建筑、农用、包装塑料以及汽车、电器和高新技术产业领域使用的工程和改性塑料与降解塑料将得到长足的发展，添加剂市场特别是作为添加剂之首的增塑剂新产品的开发蕴藏着巨大潜力。近年来，我国塑料工业呈现明显的快速发展趋势，规模企业数量增长迅速，产业结构逐渐向规模化、集约化方向调整，可降解塑料正以每年两位数的速度高速增长。添加剂的开发和高分子材料工业的发展水平是紧紧联系在一起的。在全球塑料添加剂市场中，增塑剂用量占了 60%。我国添加剂的消费几乎占世界总消费量的 1/4，并以 7% 的年速度持续增长。增塑剂是塑料工业生产的重要组分，聚氯乙烯是使用增塑剂用量最大和品种最多的塑料品种，在生产中的添加量占 50%。近年来，由于国际石油价格飞涨，促使我国电石法聚氯乙烯树脂快速增长，特别是塑料异型材和 PVC-U 管材的高速增长，极大地推动了增塑剂的需求量。

增塑剂的用途相当广泛，不仅用于橡胶制品、塑料制品、液晶材料、绝缘材料、医用材料、降解塑料、纳米材料等，在食品工业、汽车制造、航空航天、电子电气、纺织印染、水处理、能源技术等众多行业都有相当广泛的应用。新型增塑剂作为有机合成中间体，在溶剂、表面活性剂、生物化学品等领域中正在拓展更新的应用。应该说，增塑剂的知识范围涉及许多学科及关键技术，会对各行业的发展产生深远的影响。

增塑剂的种类繁多，目前商品化的有 500 多种。国内的主要产品为邻苯二甲酸酯类（以 DOP、DBP 为主），其市场占有率高达 70% ~ 90%。其中，DOP 所占比例为 60%。

中国塑料产量达 6800 万 t，增塑剂的表现消费量超过 200 万 t，增塑剂的产量为全球之首。在我国，素以名牌著称的邻苯二甲酸二辛酯（DOP 或称 DEHP）等增塑剂大型生产装置在急剧扩大的同时，增塑剂的应用也受到民众的抵制和抗议禁用增塑剂的呼声也越演越烈。

良好的社会环境，是人类生存、繁衍和社会经济发展的基础，是社会文明发达的标志，是实现可持续发展的必要条件。随着社会的发展与进步，DOP 在食品、医药、化妆品等领域中的市场急剧萎缩。欧盟禁用 DEHP 法规的出台无疑加速了我国 DEHP 等产品历史性的退出。在我国，增塑剂生产必须适应这一转变，全力加速开发节能产品的进程。因此，本书实际上是一部用于替代 DOP

的、既有社会效益又有经济效益的、值得一读的好书。

本书致力于清洁技术开发，主要包括新工艺的研制、发展以及旧工艺的改进，三者相辅相成，以实用技术为主，并添加了大量的应用配方，可以适应未来技术发展的趋势。本书涉及的内容广泛，详略得当，并紧密结合社会和经济发展的需要，面向市场发展，可以有针对性地用于有机化学、高分子化学及建筑材料、汽车材料等。

本书可作为高等院校的教学辅导用书，也可作为学生自学课本的参考资料。可以配合应用实践进行学习，以增强理论知识的应用，找到与实践的差距，适应生产实践发展，提高学生的创新与综合解决问题的能力，体现的是教育发展的新形式和新时代的发展要求。本书对于技术应用型人才、复合型人才、边缘学科人才与高新人才开发大有裨益。全书提供的内容准确翔实，更好地体现出了综述性、专用性、普及性与代表性。

本书承蒙中国塑料助剂专家委员会副会长龚浏澄、中国石油吉林石化专家委员会会长陈大义等同志的大力协助与支持。在此，谨以个人名义向各位同仁致以深深的谢意。

限于本人水平，本书疏漏之处在所难免，敬请广大读者指正，不胜感激。

汪多仁

目 录

前言

第 1 章 柠檬酸酯	1	2.1.4 实际应用	35
1.1 柠檬酸三乙酯	1	2.2 环氧亚麻油	37
1.1.1 理化性能	1	2.2.1 理化性能	37
1.1.2 工艺开发	1	2.2.2 工艺开发	37
1.1.3 技术指标	6	2.2.3 实际应用	41
1.1.4 实用配方	7	参考文献	42
1.1.5 实际应用	7	第 3 章 生物增塑剂	43
1.2 乙酰柠檬酸三戊酯	11	3.1 高纯聚酮	43
1.2.1 理化性能	11	3.1.1 理化性能	43
1.2.2 工艺开发	11	3.1.2 工艺开发	43
1.2.3 实用配方	14	3.1.3 实用配方	48
1.2.4 实际应用	14	3.1.4 实际应用	48
1.2.5 结论	17	3.2 聚己内酯	51
1.3 乙酰柠檬酸三己酯	17	3.2.1 理化性能	51
1.3.1 理化性能	17	3.2.2 工艺开发	51
1.3.2 工艺开发	18	3.2.3 实用配方	55
1.3.3 实用配方	20	3.2.4 实际实用	56
1.3.4 实际应用	20	3.3 聚赤藓糖醇单硬脂酸	
1.4 乙酰柠檬酸混合酯	22	甘油酯	59
1.4.1 理化性能	22	3.3.1 理化性能	59
1.4.2 工艺开发	23	3.3.2 工艺开发	60
1.4.3 性能比较	25	3.3.3 实际应用	64
1.4.4 实际应用	25	3.4 葡萄糖五丙酸酯	66
参考文献	28	3.4.1 理化性能	66
第 2 章 环氧增塑剂与衍生产品	29	3.4.2 工艺开发	66
2.1 环氧多元醇大豆油酸酯	29	3.4.3 实际应用	69
2.1.1 理化性能	29	3.5 乳酸丁酯	71
2.1.2 工艺开发	29	3.5.1 理化性能	71
2.1.3 实用配方	33	3.5.2 工艺开发	71

3.5.3 技术指标	77	5.2.2 工艺开发	112
3.5.4 实际应用	77	5.2.3 技术指标	115
3.6 水性环糊精	78	5.2.4 实用配方	115
3.6.1 理化性能	78	5.2.5 实际应用	116
3.6.2 工艺开发	79	5.3 聚甘油单硬脂酸酯	118
3.6.3 技术指标	83	5.3.1 理化性能	118
3.6.4 实际应用	84	5.3.2 工艺开发	118
参考文献	85	5.3.3 实际应用	120
第4章 环己烷二羧酸酯	87	5.4 三醋酸甘油酯	122
4.1 环己烷-1, 2-二羧酸- 二(2-乙基己)酯	87	5.4.1 理化性能	122
4.1.1 理化性能	87	5.4.2 工艺开发	122
4.1.2 工艺开发	87	5.4.3 实际应用	125
4.1.3 技术指标	91	5.4.4 结论	129
4.1.4 实用配方	91	5.5 松香甘油酯	129
4.1.5 实际应用	92	5.5.1 理化性能	129
4.1.6 结论	94	5.5.2 工艺开发	129
4.2 环己烷二羧酸二异壬酯	94	5.5.3 技术指标	131
4.2.1 理化性能	94	5.5.4 实用配方	132
4.2.2 工艺开发	95	5.5.5 实际应用	134
4.2.3 实际应用	96	5.6 三丙酸甘油酯	137
4.2.4 市场展望	97	5.6.1 理化性能	137
4.3 非对称性环己烷二羧酸酯	98	5.6.2 工艺开发	137
4.3.1 理化性能	98	5.6.3 实际应用	140
4.3.2 工艺开发	98	5.7 月桂酸甘油酯	140
4.3.3 实际应用	99	5.7.1 理化性能	140
参考文献	101	5.7.2 工艺开发	140
第5章 甘油衍生产品	103	5.7.3 技术指标	142
5.1 单甘油酯	103	5.7.4 实际应用	143
5.1.1 理化性能	103	参考文献	145
5.1.2 工艺开发	103	第6章 丙烯酸酯	147
5.1.3 技术指标	109	6.1 丙烯酸烷基酯	147
5.1.4 实际应用	109	6.1.1 理化性能	147
5.2 聚甘油	111	6.1.2 工艺开发	147
5.2.1 理化性能	111	6.1.3 实用配方	154
		6.1.4 实际应用	154

6.2 二缩三丙二醇二丙烯	8.1.1 理化性能	198
酸酯	8.1.2 工艺开发	198
6.2.1 理化性能	8.1.3 实际应用	202
6.2.2 工艺开发	8.2 聚缩水甘油硝酸酯	205
6.2.3 技术指标	8.2.1 理化性能	205
6.2.4 实际应用	8.2.2 工艺开发	205
参考文献	8.2.3 实际应用	208
第7章 高分子增塑剂	参考文献	210
7.1 乙烯—CO 共聚物	第9章 马来酸酯	211
7.1.1 理化性能	9.1 马来酸二丁酯	211
7.1.2 工艺开发	9.1.1 理化性能	211
7.1.3 实际应用	9.1.2 工艺开发	211
7.2 蓖麻油基聚酯增塑剂	9.1.3 技术指标	215
7.2.1 理化性能	9.1.4 实用配方	215
7.2.2 工艺开发	9.1.5 实际应用	216
7.2.3 实际应用	9.2 马来酸二(2-乙基己)	
7.3 最新聚酯增塑剂	酯	218
7.3.1 理化性能	9.2.1 理化性能	218
7.3.2 工艺开发	9.2.2 工艺开发	218
7.3.3 技术指标	9.2.3 实际应用	223
7.3.4 实用配方	参考文献	224
7.3.5 实际应用	第10章 邻苯二甲酸酯	225
7.4 聚乙二醇	10.1 邻苯二甲酸 810 酯	225
7.4.1 理化性能	10.1.1 理化性能	225
7.4.2 工艺开发	10.1.2 工艺开发	225
7.4.3 实用配方	10.1.3 技术指标	227
7.4.4 技术指标	10.1.4 实用配方	227
7.4.5 实际应用	10.1.5 实际应用	229
7.5 氯化聚乙烯	10.1.6 市场展望	229
7.5.1 理化性能	10.2 邻苯二甲酸二异癸酯	229
7.5.2 工艺开发	10.2.1 理化性能	230
7.5.3 实际应用	10.2.2 工艺开发	230
参考文献	10.2.3 技术指标	233
第8章 高能增塑剂	10.2.4 实际应用	233
8.1 高能增塑剂的性质	10.2.5 市场展望	235

10.3 邻苯二甲酸二缩乙 二醇酯	236	12.2 癸二酸二丁酯	267
10.3.1 理化性能	236	12.2.1 理化性能	267
10.3.2 工艺开发	236	12.2.2 工艺开发	267
10.3.3 实际应用	237	12.2.3 实际应用	270
10.4 邻苯二甲酸二庚酯	239	12.3 癸二酸二正辛酯	271
10.4.1 理化性能	239	12.3.1 理化性能	271
10.4.2 工艺开发	239	12.3.2 工艺开发	271
10.4.3 技术指标	242	12.3.3 实际应用	271
10.4.4 实际应用	242	参考文献	273
10.5 邻苯二甲酸二 (2-丙基庚基)酯	243	第13章 特殊增塑剂	274
10.5.1 理化性能	243	13.1 对苯二甲酸二丁酯	274
10.5.2 工艺开发	243	13.1.1 理化性能	274
10.5.3 实用配方	245	13.1.2 工艺开发	274
10.5.4 实际应用	245	13.1.3 实用配方	277
10.5.5 生产现状	246	13.1.4 实际应用	277
参考文献	247	13.2 磷酸酯	279
第11章 多元醇酯	249	13.2.1 理化性能	279
11.1 四甘醇酸酯	249	13.2.2 工艺开发	279
11.1.1 理化性能	249	13.2.3 实际应用	283
11.1.2 工艺开发	249	13.3 N-甲基吡咯烷酮	286
11.1.3 实际应用	255	13.3.1 理化性能	286
11.2 新戊二醇复合酯	256	13.3.2 工艺开发	286
11.2.1 理化性能	256	13.3.3 实际应用	295
11.2.2 工艺开发	256	13.4 醚—酯增塑剂	297
11.2.3 实际应用	259	13.4.1 理化性能	297
参考文献	260	13.4.2 工艺开发	297
第12章 二元酸酯	262	13.4.3 实用配方	300
12.1 己二酸810酯	262	13.4.4 实际应用	300
12.1.1 理化性能	262	参考文献	301
12.1.2 工艺开发	262	第14章 酸类基本原料	303
12.1.3 技术指标	265	14.1 醋酸	303
12.1.4 实际应用	265	14.1.1 理化性能	303
12.1.5 应用拓展	265	14.1.2 工艺开发	303
		14.1.3 实际应用	307
		14.2 L-乳酸	309

14.2.1 理化性能	309	15.1.5 生产现状	348
14.2.2 工艺开发	309	15.2 粉末山梨醇	348
14.2.3 技术指标	315	15.2.1 理化性能	348
14.2.4 聚乳酸	315	15.2.2 工艺开发	348
14.2.5 实际应用	317	15.2.3 技术指标	354
14.2.6 市场展望	320	15.2.4 实际应用	354
14.3 L-苹果酸	320	参考文献	358
14.3.1 理化性能	320	第 16 章 增塑新材料	359
14.3.2 工艺开发	320	16.1 改性 PVC 门窗	359
14.3.3 质量标准	328	16.1.1 理化性能	359
14.3.4 实际应用	330	16.1.2 工艺开发	359
14.4 高纯粉末癸二酸	331	16.1.3 实际应用	362
14.4.1 理化性能	331	16.2 壳聚糖复合功能材料	365
14.4.2 工艺开发	331	16.2.1 理化性能	365
14.4.3 实际应用	337	16.2.2 工艺开发	366
参考文献	339	16.2.3 实际应用	372
第 15 章 醇类基本原料	341	16.3 聚乳酸复合膜	374
15.1 丁醇	341	16.3.1 理化性能	374
15.1.1 理化性能	341	16.3.2 工艺开发	374
15.1.2 工艺开发	341	16.3.3 实际应用	379
15.1.3 技术指标	346	16.3.4 市场展望	380
15.1.4 实际应用	346	参考文献	381

第1章 柠檬酸酯

柠檬酸可用于食品业，是用量最大的一种酸味添加剂。柠檬酸用于生产柠檬酸酯，其安全性是其他增塑剂产品与之无法比拟的。FDA（美国食品及药品管理局）已批准柠檬酸酯用于与食品接触的各类包装材料和医疗医药用品；用于增塑聚乳酸酯，可明显提高增塑效果，改善原力学性能的不足；用于制作农业、商业、生活用品，在水和酶的存在下，可加速其降解、崩裂，最后成为二氧化碳和水在环境中消失，对防止环境污染、保护自然生态平衡具有重要意义。

1.1 柠檬酸三乙酯

1.1.1 理化性能

柠檬酸三乙酯（Triethyl Citrate, TEC）的全称为2, 2'-羟基-1, 2, 3-丙烷三羧酸三乙酯，分子式为 $C_{12}H_{20}O_7$ ，相对分子质量为276.32，沸点为150℃（0.4kPa），闪点为155℃。TEC是一种无色液体，具有果香味，无毒、无刺激，性能（折光指数和密度等物理性质）与三醋酸甘油酯很相似，略溶于水，溶于大多数有机溶剂，难溶于油类。

1.1.2 工艺开发

1. 柠檬酸的发酵方法

柠檬酸的生产主要用发酵法，所用的原料有糖蜜（甜菜糖蜜、甘蔗糖蜜、葡萄糖结晶母液等）、淀粉质原料（木薯、玉米、小麦）、或用液状石蜡代替糖质原料。发酵方法有表面发酵法、固体培养发酵法和深层发酵法。柠檬酸生产采用假丝酵母菌、真菌等菌种，质量要求严格。

（1）生物法^[1] 柠檬酸发酵工艺在国际上被认为是较难的工艺，日本的技术现居世界领先水平。我国的薯类资源丰富，所用菌种为黑曲霉 D353、5019、3008等，发酵培养基为质量分数为12%的薯干，深层发酵周期60h，后处理采用离子交换树脂。柠檬酸发酵设备采用喷环式好氧发酵罐，充分利用0.005~0.015MPa压缩空气，能解决发酵通气装置中的气泡直径随通气增加而增大的难题，利用混合搅拌乳化装置，可使深层发酵液中的氧气得以有效利用。

我国的深层发酵技术具有独创性，发酵指数居世界前列，采用薯干生产柠檬酸的工艺，可以解决工艺成本高、周期长等问题，降低成本20%。操作过程如下：先将白薯、木薯、玉米等制成淀粉，再作为柠檬酸生产原料。这样，一方面可减少

固体物料处理量,使之易于操作;另一方面还可综合利用这些作物中的其他组分。

发酵液的控制管理在任何发酵过程中都是非常重要的。对解脂假丝酵母,适宜 pH 值为 5.5 ~ 6.5。通常情况下,在有机酸发酵时,如果氮元素源过量,则菌体大量增殖,而酸的生成量减少。当控制培养基中的磷酸盐含量,并以氨水作中和剂时,可以提高柠檬酸产量。

发酵转化采用假丝酵母,以正石蜡为碳源,用酵母进行正石蜡发酵柠檬酸时,有大量的异柠檬酸副产物产生。用由自然界分离的酵母菌株培养解脂假丝酵母时,可以抑制异柠檬酸副产物的产生而提高柠檬酸的生成量。将乌头酸酶活性低的变异株进行诱变,可以获得用于工业生产的优良菌株。

所获得菌株的特点是:在柠檬酸为唯一碳源的培养基中不生长;对单氟醋酸的敏感性增加,在含有单氟醋酸的培养基中不能很好地生长。

利用固定化黑曲霉细胞生产柠檬酸,采用的是较低的初始蔗糖含量,以获得柠檬酸的最大生成量,并限制多元醇的生成。工艺所用菌株为黑曲霉 1039,生产培养基为 5 ~ 100g/L 的蔗糖,80mg/L 的 NH_4NO_3 、0.1mg/L 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.25mg/L 的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH 值为 2.0。藻朊酸钙小珠的装填量为 150mL,连续生产时,培养基用量为 250mL。

在前 15d (天) 流入液中柠檬酸的浓度为 60g/L, 30d 后柠檬酸的总生成量为 211g/L, 转化糖耗量为 275g/L。在连续发酵开始时的生产率为 118g/(L · d), 22d 后降低一半。前 10d 的柠檬酸收率为 90%, 30d 后降到 50%, 平均收率为 70%。

发酵液经过滤除大颗粒未发酵的原料和细菌后,又精滤去除较大粒径的杂质及沉淀物,用活性炭脱色后直接进入弱碱阴离子交换柱吸附和交换柠檬酸;再用柠檬酸等缓冲液洗脱,氨水解析,得到的稀柠檬酸铵溶液经 H 型阳离子树脂转型。洗脱后的柠檬酸分别用 732 型阳离子交换树脂和 315 型阴离子交换树脂脱除正电和负电的杂质离子,最后得到的高纯度柠檬酸溶液经浓缩、结晶,制成产品,总提取收率大于 85%。用稀无机酸洗脱,可直接得到柠檬酸稀溶液。

提取柠檬酸的离子交换树脂主要是阴离子树脂,大多是具有叔胺和吡啶官能团的弱碱型树脂。

与钙盐法相比,离子交换法有着巨大的进步,产品的收率亦达到 85% ~ 99%。但离子交换树脂需要频繁再生,会产生大量废液。另外,离子交换树脂的交换能力随时间的延续会逐渐减弱,工作稳定性差;生产中用到大量的离子交换树脂,并且频繁更换树脂,会产生不少的固体废弃物。

(2) 膜分离技术^[2] 膜分离技术是高科技领域内的新兴学科,它具有许多常规方法难以拥有的优点,应用范围十分广泛,近年来已应用于发酵液。

采用乳状液膜技术分离柠檬酸,用三元胺 Alamine336 为萃取剂,正庚烷为稀释剂, NaCO_3 为反萃剂,少量的 Span-80 等作为膜增强剂,以增加膜的稳定性,可以使初始质量分数为 10% 的柠檬酸溶液中 80% 以上的柠檬酸被提取。

采用聚胺类表面活性剂,以有机胺类萃取剂为载体, Na_2CO_3 液为内相试剂,确定合适的乳液配方(质量分数)为:表面活性剂 2% ~ 4%, 载体 4% ~ 5%, Na_2CO_3 10% ~ 20%, 10min 内可使初始浓度为 0.08g/L 的柠檬酸溶液被浓缩 4 倍以上。

采用最适宜膜配方及选择适宜的工艺条件,提取率可达 70% 以上。破乳后的油相组分无明显变化,只要补充少量表面活性剂和载体,即可重新用于制乳,不会显著降低柠檬酸的提取率,因此可降低成本并减少污染物的产生。

随着液膜分离技术的发展,液膜萃取法(ELM)可用于柠檬酸的提取。柠檬酸作为三元有机酸,在某些有机相中的溶解度较低,在油相中的扩散传递得很慢。在液膜内加入可流动的载体,它能迅速地与柠檬酸作用形成络合物,促进柠檬酸在有机膜相中的溶解和扩散,通过液膜而得到分离和浓缩,这种载体就是萃取剂。采用油—包水型乳化液膜,以 Na_2SO_3 作反萃剂,在内相中接受柠檬酸。

膜分离工艺可将后处理改为一步完成,具有很高的分离效率。

(3) 工艺特点^[3] 膜分离技术提取发酵液中柠檬酸具有十分明显的优点,工艺简单,有较高的传质速率和选择性,可在常温下进行,使能耗大大降低。该方法具有很好的应用前景。

国内目前采用 12 道后处理工序,占生产费用的 2/3 ~ 3/4。降低成本较有效的办法是采用分离膜技术,使用成本低的陶瓷膜或沸石膜,依据对不同物质具有选择渗透性的性质来进行组分的分离。

(4) 技术指标 表 1-1 所示为食品级与医药级无水柠檬酸的质量指标。

表 1-1 食品级与医药级无水柠檬酸的质量指标

柠檬酸的质量分数	> 99.5%
水分	< 0.5%
灰分	< 0.05%
重金属	< 10×10^{-6}

表 1-2 所示为无水柠檬酸的质量指标。

表 1-2 无水柠檬酸的质量指标

柠檬酸的质量分数	99.5 ~ 101% (以干基计)
澄清度	澄清
水分	7.5% ~ 9%
硫酸灰分	< 0.07%
氯化物	< 0.005%
硫酸盐	< 0.02%
砷	< 0.001%
铁	< 0.001%
重金属 (以铅计)	< 0.0005%

2. 操作过程^[4]

德国约尔格等生产 TEC 用的是对甲苯磺酸催化剂。国外相关专利文献介绍, TEC 的合成也可采用铝活性炭负载磷钨酸、铝-磷钨酸、固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、钛酸四丁酯、钛酸四硫酸氢钠、固体酸催化剂、脱铝 USY 分子筛、纳米粉末超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 改性的锆交联粘土催化剂等。用于 TEC 合成的传统催化剂是对甲苯磺酸或对甲苯磺酸与磷酸的混合物,但这些催化剂对设备有腐蚀性,催化剂难以与产物分离且不能重复使用。近年来,一些新型催化剂也逐渐应用于催化合成 TEC,如离子交换树脂、固体酸、碳固体附载路易斯酸等,它们虽然解决了催化剂难分离的问题,但不同程度的存在相对活性低、表面易积碳、酸性位密度低和酸强度分布不均且重复使用寿命较短等缺陷。

在美国专利 5008046 中,介绍了酸催化剂种类及反应精馏过程。美国专利 5536856 描述了附有载体的树脂酸性催化剂颗粒的运用等,但催化剂相当昂贵。

酸性原料也包括琥珀酸、马来酸、戊二酸、己二酸、丙二酸和庚二酸等二元酸。这些方法也适用于其他三酸与醇的酯化。

德国专利文献 041944 介绍的 TEC 的生产,是用粗柠檬酸发酵液制备的过程。具体来说,作者描述的是采用 30% 的原始柠檬酸发酵液与苯和乙醇脱水的过程。以锡为催化剂,将混合物加热到 $140 \sim 160^\circ\text{C}$,之后终止反应。由此产生的反应产物用稀碳酸钠洗涤,将原油混合物蒸馏,收集产品乙酰 TEC。本法操作过程如下:

(1) 强酸性阳离子交换树脂催化剂 向配有温度计、搅拌速度监控装置和取样口的玻璃反应器内加入柠檬酸与无水乙醇(纯度为 99%),两者的摩尔比(质量比)为 15:1,加热和搅拌同时启动。采用强酸性阳离子交换树脂 Amberlyst-15 催化剂,用量为总量的 5% (质量分数),用循环恒温油浴加热。酯化反应最初在 80°C (正常沸点的乙醇点)下进行,约 15min 达到所需的温度后,加入催化剂(Amberlyst-15 离子交换树脂),将搅拌速度提高到 800r/min。

实验通过连续反应进行精馏,中试规模的玻璃柱内径 50mm,充满了平均为 0.7mm 大小的 Amberlyst-15 大孔强酸性阳离子交换树脂珠,在压力 $200 \sim 300\text{kPa}$ 、温度 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 下精馏后得产品。

(2) β -甲苯磺酸催化剂 向带有搅拌器、水分离器、滴液漏斗、温度计和浸泡管的四口玻璃烧瓶内加入 600g 的柠檬酸和溶解在 3360g 水的 40g α -D-葡萄糖,在减压和液相温度 50°C 和蒸汽温度 40°C 、90mmHg (1mmHg = 133.322Pa,下同)下制成 857g 浓缩物。向浓缩物中加入 500mL 的乙醇、8.63g β -甲苯磺酸后,常压蒸馏混合物。在蒸馏过程中,以约 0.8mL/min 的速率加入新鲜乙醇,以补偿被脱除的馏分。蒸馏一直持续到反应混合物中的柠檬酸质量分数达到 1.2%。脱除乙醇后,在残压 20mmHg、 110°C 下蒸馏得 929g 柠檬酸三乙酯。将所得的 101.5g 浓缩液在减压蒸馏(蒸汽温度 $168 \sim 186^\circ\text{C}$, 0.7mmHg)下得 87.1g 的 C_2 酯,酸值 0.68mgKOH/g (以柠檬酸计)。

向四口玻璃烧瓶内加入 0.3mol 的柠檬酸, 催化剂用量为反应物总质量的 10%, 乙醇和柠檬酸的摩尔比为 6.0 : 1, 甲苯为 75mL, 反应温度为 80 ~ 120℃, 反应时间为 8h, TEC 收率达 94.5%。

(3) 酸性功能化离子液体 $[\text{HSO}_4 - \text{pmim}]^+ \text{R}^-$ 催化剂 室温离子液体材料的制备方法一般有两种: 直接法和间接法。直接法就是通过酸碱中和反应或季胺化反应等一步合成离子液, 操作经济简便, 没有副产物, 产品易纯化。

直接合成法是用胺中和法制离子液, 即用叔胺与酸反应制备离子液体, 例如用 1, 2-二甲基咪唑与 HBF_4 酸反应生成的离子液体熔点为 24.5℃, 反应一步完成, 无副产物及残余物, 容易提纯。

通过酸碱中和反应一步合成 RTIL (离子液体) 的方法称为直接合成法。直接法是在适当的溶剂存在下, 用胺与含有所需阴离子的季铵化试剂直接反应制得离子液体型表面活性剂。

当直接法难于得到目标离子液体, 必须使用间接法。间接法制备离子液体一般为两步合成法。

第一步为季铵化, 用甲基咪唑制取含卤素的咪唑盐, 反应以 1, 1', 1''-三氯乙烷或其他溶剂为介质, 在家用微波炉中进行, 快速有效, 一步完成, 不用溶剂, 原料等摩尔, 只要近 1h 即可。

第二步为离子交换, 是以水为溶剂, 将卤素离子交换为所要的负离子得到离子液。应用离子交换树脂, 经交换离子后真空蒸发即可得产品。

无论直接法还是间接法, 在制备过程中都应注意离子液体的纯度, 因为纯度对于应用和物理化学特性的表征至关重要。

1) 催化剂的制备。将 1, 3-丙磺酸内酯溶于乙酸乙酯中, 于 50℃ 油浴中滴加等物质的量的 N-甲基咪唑, 滴完后继续反应 2h。反应结束后, 过滤并用乙醚, 醋酸乙酯各洗涤并过滤 3 次, 100℃ 烘干 3h, 得白色固体 1-甲基-3-(丙基-3-磺酸基) 咪唑盐 (MIM-PS)。

将 MIM-PS 溶于水中, 在磁力搅拌下, 加入等量、常温的不同种类的酸 (硫酸、磷酸、苯磺酸、对甲苯磺酸), 滴完后缓慢升温至 90℃ 反应 2h, 真空除水 3h 后, 得到相应的酸性功能化离子液体 $[\text{HSO}_4 - \text{pmim}]^+ \text{R}^-$ 。

合成离子液体用红外光谱表征, 所用仪器为 Magna-IR550 红外仪。以吡啶分子为探针, 使用红外光谱法研究离子液体的酸性。将吡啶探针以 1 : 3 的体积比与离子液体充分混匀。液膜法测定红外吸收谱, 测试温度为 293K。

2) 操作过程^[5]。向配有温度计、搅拌器、分水器、回流冷凝管的烧瓶中, 加入 0.3mol 的柠檬酸、无水乙醇、甲苯, 搅拌加热。当柠檬酸完全溶解时, 加入功能性离子液体催化剂, 测体系的初始酸值。催化剂用量为反应物总质量的 10%, $n(\text{乙醇}) : n(\text{柠檬酸})$ 为 6.0 : 1 (摩尔比), 甲苯为 75mL, 反应温度为 90 ~

110℃。当体系开始蒸馏出醇—水共沸物时,记录反应时间并及时分水,控制温度保持回流,反应时间 8h 后,停止反应,测体系的最终酸值。之后将反应液静置冷却至室温,将上层反应液倒出,离子液体则滞留在反应瓶底,实现催化剂的回收。将反应液减压蒸馏,回收过量的乙醇和甲苯后,再减压蒸馏(收集 533Pa, 169 ~ 170℃ 的馏分),得无色透明的柠檬酸三乙酯,称量,收率达 94.5%。在重复性实验中,上层反应液直接倾析而出,下层离子液体不经任何处理直接用于下一次反应。离子液体催化剂能再生。

酸醇的酯化反应都力求使用最少量的均相酸性催化剂。近年来,引人注目的是酸性离子液体作为催化剂在酯化反应中的应用。随着反应的进行,酯产物能够和催化剂离子液体自动分层,推动平衡正向移动。反应后,只需进行简单的分离,就可以得到极高收率的酯产物。催化剂能够多次重复使用而活性未见减弱。

在传统的酯化反应中,产物的提取分离非常困难。为了优化合成方法,解决传统方法的经济及生态环境等问题,离子液体进行催化酯化反应液体具有良好的催化活性,离子液体经过高温脱水处理后可以重复使用。反应产物与离子液体易于分离,离子液体循环使用 5 次以上。

3) 工艺特点。非均相催化在有机化学反应中占有极其重要的地位。与传统的均相催化相比,它具有催化剂可重复使用、易与产物分离、易于使用固定床反应器实现连续生产以及环境友好等诸多优势,室温离子液体所具有的高沸点、难挥发、性质可调以及能溶解大部分有机金属催化剂的特性使之在两液相催化反应中得到很好的应用。将离子液体固定在刚性载体中用于非均相有机催化反应,将更有利于减少离子液体的流失,简化反应产物与离子液体的分离,因而受到广泛关注。

在离子液体参与的反应中,离子液体不仅是作为绿色反应介质或催化剂,而且由于结构的“可设计”性,选择合适的离子液体往往可以起到协同催化的作用,使得催化活性和选择性均有所提高。

室温离子液体作为一类环境友好的绿色溶剂或催化剂,已被广泛用于催化或非催化反应中。酸功能化离子液体继承了离子液体的普遍优点,可根据反应的需要来改变和修饰离子液体阴、阳离子,使之具有灵活的酸性可调变性、酸性位密度高、酸强度分布均匀和酸性不易流失等优点,从而更加有利于离子液体的循环使用。功能化离子液体作为一类环境友好的催化剂应用于酯化反应,已获得了理想的结果。以功能性离子液体 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{CH}_3\text{-ph-SO}_3$ 作催化剂,适用于合成 TEC。

离子液体的研究与开发必将为“绿色化学”开辟新的道路。

1.1.3 技术指标

表 1-3 所示为 TEC 质量标准。

表 1-3 TEC 质量标准

外 观	无色透明液体
色号 (Pt - Co)	≤50#
质量分数 (%)	≥99.0
酸值 (mgKOH/g)	≤0.2
水分 (%)	≤0.25
折光指数 (25℃)	1.440 ~ 1.442
相对密度 (25/25℃)	1.135 ~ 1.139
重金属 (以 Pb 计)	≤10 × 10 ⁻⁶
砷 (As)	≤3 × 10 ⁻⁶

1.1.4 实用配方

表 1-4 所示为壳聚糖凝胶溶液的 TEC 实用配方。

表 1-4 壳聚糖凝胶溶液的 TEC 实用配方

材 料 名 称	质 量 份
壳聚糖谷氨酸	18.8
β-甘油二钠	14.1
TEC	5
抗坏血酸	1

1.1.5 实际应用

1. 增塑剂

TEC 无毒, 广泛应用于纤维素树脂和乙烯基树脂的增塑剂。在食品中加入 TEC 作为膨松保型剂, 能很好地提高烘烤食品的发泡性能, 改善膨松状态; 还可作为抗氧化剂用来稳定大豆油、色拉油、人造奶油、起酥油及其他食用油脂; 作为增香剂用于软饮料冷饮、糖果、焙烤食品中增加风味; 作为螯合剂和载体溶剂。TEC 特别适用于油墨涂料、无毒 PVC 造粒、制药工业、儿童软质玩具、医用制品、调配香精香料、化妆品制造等行业。

TEC 与许多树脂有良好的相溶性, 用它增塑的制品有良好的耐油性、耐光性和抗霉性。TEC 可替代三醋酸甘油酯的应用。

2. 增塑聚乳酸酯

聚乳酸酯 (聚交酯) 由乳酸经乳酸二聚体制得, 是一种生物学相容, 生态学安全、无毒、可降解的热塑性塑料。它具有优良的力学性能和光透明度, 加工性能