

氢化二聚酸的制备

刘林学¹, 赵彬侠²

(1. 西北大学应用化学研究所, 陕西 西安 710069; 2. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069)

摘要:目的 研究开发氢化二聚酸合成方法及其性质、用途。方法 以国内已大量工业化生产的不饱和二聚酸为原料经催化加氢方法生产性能更优异的氢化二聚酸。结果 采用自行开发的钯催化剂在 170~220℃, 1.5~2.5MPa 即可顺利地进行加氢反应, 8 h 后反应基本完成, 转化率大于 98%, 总收率 95%。结论 该法所生产的氢化二聚酸酸值、碘值、皂化值、黏度与国外同类产品相近。

关键词:二聚酸; 氢化二聚酸; 催化加氢

中图分类号: O621.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-274X(2011)03-0445-04

Synthesis of hydrogenised dimeric acid

LIU Lin-xue¹, ZHAO Bing-xia²

(1. Applied Chemical Institute, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: **Aim** To research the synthesis process of hydrogenised dimeric acid. **Methods** The title compound was synthesized from dimeric acid by hydrogenisation via catalysis. **Results** Pd/C is used as catalyst being stirred for 8 h at 170~220℃, 1.5~2.5 MPa, the conversion of dimeric acid is more than 98%, the total yield is 95%. **Conclusion** The process was mild and available for synthesis of hydrogenised dimeric acid. The performance index (acid value, iodine value, saponification value and viscosity) of hydrogenised dimeric acid achieved that of overseas similar products.

Key words: dimeric acid; hydrogenised dimeric acid; hydrogenisation

氢化二聚酸是含 36 个碳原子的脂肪族饱和二聚酸。它含有长链烷基和环状结构, 是高分子化学中一种重要中间体。它是由不饱和二聚酸经催化加氢得到的, 分子中不再含有双键, 它的热稳定性更好, 广泛用于矿物油添加剂、表面活性剂、防水剂、火箭推进剂、以及聚酰胺、聚酯的原料等方面。欧美国家早在 20 世纪 60 年代开始研究, 目前荷兰、日本等国均已工业化, 我国尚不能大规模生产, 只能生产普通的不饱和二聚酸, 仅适用于低档油墨等产品, 附加值不高, 只有进一步深加工才能提高其价值^[1-2]。本研究开发了一种在温和条件下制备氢化二聚酸的生产工艺, 并经中试研究证明完全可以应用于工业化生产。图 1 为以国内常见的二聚酸为原料制备氢

化二聚酸的原理, 即通过催化加氢将含双键的不饱和二聚酸转变成不含双键的饱和二聚酸, 依所用原料不同可生成不同结构的饱和二聚酸, 之后通过分子蒸馏生成纯氢化二聚酸。本研究优化了制备氢化二聚酸的工艺条件, 并经 1 级薄膜 3 级分子蒸馏获得高纯度产品, 为氢化二聚酸的工业化提供了依据。

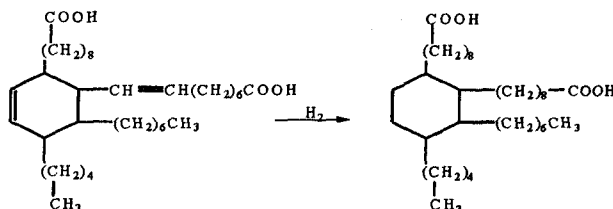


图 1 氢化二聚酸的制备原理

Fig. 1 Synthesis of hydrogenised dimeric acid

收稿日期: 2011-01-04

基金项目: 陕西省教育厅产业化培育基金资助项目(07JC19)

作者简介: 刘林学, 男, 陕西岐山人, 从事有机化学及中间体研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用二聚酸为工业品,其他试剂为化学纯或分析纯试剂。催化剂自制。

所用设备为高压釜(大连自控设备厂 GCF-2, GCF-10),1 级薄膜 3 级分子蒸馏仪(天津金舜尧化工设备有限公司),EQUINOX55 型红外光谱仪等。

1.2 操作步骤

将 350 g 二甲苯和 10 g Pd/C 催化剂(湿润的,干重 6.67 g,悬浮液放入 2 L 氢化高压釜中,再加入 320 g 二聚酸,分别抽真空、氮气置换、氢气置换。反应混合物于 180℃,2.0 MPa 下搅拌约 7.5 h,直至氢气吸收完全,同时取样分析碘值,当其小于 10 (g/100 g) 时说明加氢基本结束,停止搅拌。用氮气压滤出物料,催化剂留在过滤器中。用 350 g 二甲苯将催化剂反向冲洗进反应釜,再加 320 g 二聚酸,重复加氢,催化剂活性不降低,以相同的方法依次进行 5 次氢化,催化剂可重复使用 4 次。将得到的反应混合物在 100℃,1.5 kPa 一次薄膜蒸馏脱除大部分溶剂,然后再在 200 Pa,180℃ 脱尽残余溶剂,得无色透明黏稠液体即为产品。将投料量放大 10 倍在 10 L 高压釜中进行,经 30 次实验效果与小釜一致,说明放大效应不明显。如果所用二聚酸为含单酸和三聚酸的混合物,则脱溶后,在 10 ~ 15 Pa,200℃ 分子蒸馏脱除硬脂酸,再在 5 ~ 10 Pa,260℃ 蒸出纯饱和二聚酸,重组份主要为饱和三聚酸。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

经初步实验发现苯类、烷烃类等都可以作为该反应的溶剂,其中以甲苯、二甲苯、三甲苯、庚烷、辛烷效果较好,优选甲苯、二甲苯。因为苯和低分子量的烷烃沸点太低导致反应体系压力过高,所以不理想。三甲苯、庚烷、辛烷效果也很好,但其价格较高。

2.2 催化剂的选择

使用商业用催化剂 Pt/C, Raney Ni 和自制的 Pd/C 催化剂在制备氢化二聚酸过程中,自制的 Pd/C 催化剂效果较好,而且反应条件比较温和,催化剂价格适中。并且,催化剂循环使用 5 次以上,催化剂活性不减,说明该催化剂稳定性良好。虽然 Pt/C 催化效果很好,但其价格昂贵。镍和其他金属催化剂因反应条件苛刻、副反应多,故不宜采用。所以,选

择使用自制的 Pd/C 催化剂。

2.3 温度对反应的影响

控制压力为 2.0 MPa,反应时间为 8 h,测定不同温度反应所得产品的碘值,结果见图 2。由图 2 可知,温度大于 170℃,反应较快。但是,考虑温度过高对设备等要求也高,故反应的适宜温度为 170 ~ 190℃。

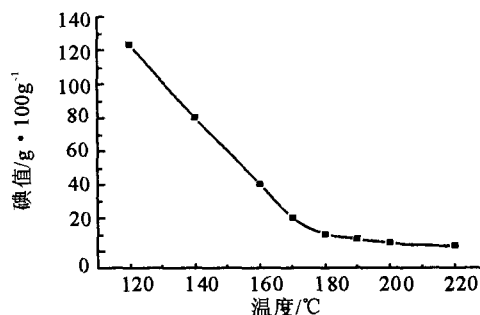


图 2 不同温度下所得产品的碘值

Fig. 2 Effect of temperature on iodine value

2.4 压力对反应的影响

控制温度为 180℃,反应时间为 8 h,测定不同压力所得产品的碘值,结果见图 3。可以看出,压力过低时反应较慢,压力高时反应较快。考虑对设备的要求,压力控制在 2.5 MPa 以内,所以压力选择 1.5 ~ 2.0 MPa。

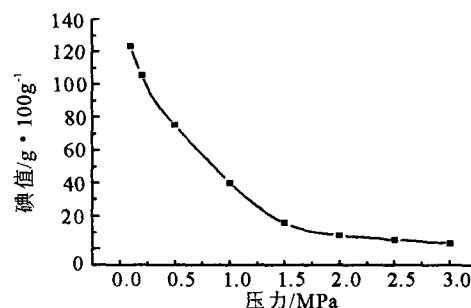


图 3 不同压力下所得产品的碘值

Fig. 3 Effect of pressure on iodine value

2.5 反应终点的控制

在催化剂活性较高的情况下,以反应不再吸氢为判断终点,然后取样进行碘值的测定。当碘值小于 10 (g/100g) 时说明加氢已进行彻底,即为反应终点。

2.6 氢化二聚酸的纯化

上述开发的工艺生产的氢化二聚酸粗品已经可以满足一般的工业应用,但是,如果将其应用于更高级的用途,如火箭推进剂的原料就必须对粗品进行纯化,脱除其中的残留溶剂、硬脂酸及三聚酸。由于氢化二聚酸的沸点比较高(200℃,1.0 Pa),普通蒸馏不可能达到分离的目的,研究采用 1 级薄膜 3 级

分子蒸馏进行纯化所生产的产品完全可以达到火箭推进剂原料所要求的标准。氢化二聚酸的单级蒸馏收率与真空度、温度有关,图4是5~6Pa时单级收率随温度的变化,由图4可知,300℃以上收率可大于95%,但是300℃对设备的加热系统要求比较高,而且对产品的色值有影响,如果将温度降至260℃,单级收率可达65%,应用两级分子蒸馏,釜残套用总收率也可达到95%以上,同时产品的色值也比较低。因此,将1级薄膜3级分子蒸馏串联,在200Pa,180℃脱除残留溶剂,在5~10Pa,200℃蒸馏脱除硬脂酸,再在5~10Pa,260℃分两级分子蒸馏蒸出纯饱和二聚酸,重组分主要为饱和三聚酸。

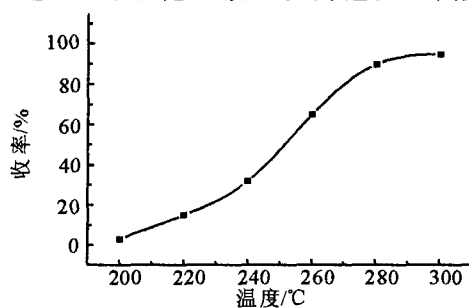


图4 5~6Pa时单级收率随温度的变化

Fig. 4 Effect of temperature on yield of single stage under 5~6Pa

2.7 氢化二聚酸的红外光谱数据测定

最终产品氢化二聚酸的红外光谱数据如下: 3 200~2 800 cm^{-1} :宽峰,为羧酸的特征峰;1 710 cm^{-1} :很强,为C=O双键振动区;1 373,1 415,1 459 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动,937 cm^{-1} 为6圆环的特征吸收,没有原料的1 680~1 620 cm^{-1} 的C=C双键振动吸收。

2.8 氢化二聚酸的性能测试结果

研究对加氢的最终产品进行了酸值、皂化值、碘值等的测定^[3-5],其结果见表1。结果表明,该产品达到国外同类产品的性能指标。

表1 氢化二聚酸的性能测试结果

Tab. 1 Result of performance index test for hydrogenised dimeric acid

分析项目	单位	国外同类产品指标	测定值
酸值	mgKOH/g	194-198	195
皂化值	mgKOH/g	196-200	196
碘值	g/100g	0-10	4
色值	加德纳	~2	~2
含量	%	≥R98	98.5

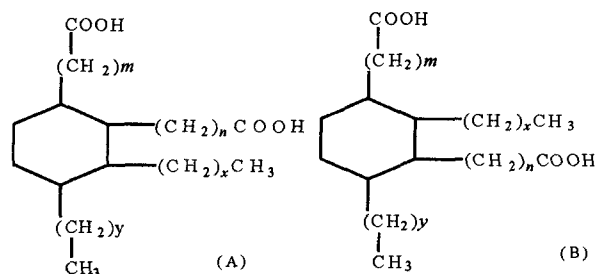
3 产品性质及应用

3.1 性状

该研究合成的氢化二聚酸为无色透明液体。其密度950 kg/m^3 (25℃),黏度8 900 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (25℃),闪点275℃,燃点300℃,可溶于丙酮、乙醇、乙醚等常见有机溶剂,主要成分为饱和二聚酸外,还含有少量的饱和三聚酸和硬脂酸。

3.2 结构

氢化二聚酸根据原料来源和合成工艺不同,其分子结构不同,而且通常是以某种结构为主的不同异构体混合物,可用图5所示通式表示。



其中 m, n, x, y 为整数, $m + y = 12, n + x = 14$ 。

图5 氢化二聚酸的结构通式

Fig. 5 Molecular structure of hydrogenised dimeric acid

3.3 性质及应用

由于氢化二聚酸只是将普通二聚酸通过加氢转变成饱和二聚酸,原有的主要两个反应官能团羧基仍然存在,所以与羧基有关的普通二聚酸的性质氢化二聚酸均具备,普通二聚酸所应用的领域氢化二聚酸也可应用。由于氢化二聚酸特殊的结构,应用它生产的高分子材料大多具有良好的柔韧性、防水性、生物相容性、可降解性等许多优异性能。在这类材料中以聚酰胺型、聚酯型研究和应用比较成熟,其他类型则是近年材料科学的热点。它们在油墨、热熔胶、涂料、电子材料、药物缓释剂材料甚至生物组织修复材料等方面越来越发挥着其作用。

4 结论

在自制的Pd/C作用下,催化加氢制备氢化二聚酸,其最佳反应条件为:以甲苯(二甲苯)为溶剂,反应温度为170~190℃,压力为1.5~2.0 MPa,反应8 h。所制备的氢化二聚酸经1级薄膜3级分子蒸馏的纯化后,产品性能达到国外同类产品,为氢化二聚酸的高级推广应用提供了依据。

(下转第454页)

- havior of alkaline earth metal malonate hydrates and their anhydrides[J]. *Thermochim Acta*, 1996, 286(1): 187-198.
- [5] BROWN M E, MACIEJEWSKI M, VYAZOVKIN S, et al. Computational aspects of kinetic analysis: The ICTAC kinetics project-data, methods and results[J]. *Thermochim Acta*, 2000, 355(1/2): 125-143.
- [6] BUDRUGEAC P. Differential non-linear isoconversional procedure for evaluating the activation energy of non-isothermal reactions[J]. *J Therm Anal Cal*, 2002, 68: 131-139.
- [7] VYAZOVKIN S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy[J]. *J Computational Chemistry*, 2001, 22(2): 178-183.
- [8] 胡荣祖, 赵凤起, 高红旭, 等. 非线性等转化率的微、积分法及其在含能材料物理化学研究中的应用 - I. 理论和数值方法[J]. *含能材料*, 2007, 15(2): 97-100.
- [9] WANG Zhu-jun, CHEN San-ping, YANG Qi, et al. Thermodynamics of sodium 5-nitroisophthalic acid monohydrate[J]. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 2558-2562.
- [10] OZAWAT. A new method of analyzing thermo-gravimetric data[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [11] FLYNN J H, WALL L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. *J Polym Sci Part B, Polymer Letters*, 1966, 4(5): 323-328.
- [12] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [13] COATS A W, REDFERN J P. Kinetics parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201(4964): 68-69.
- [14] HU R Z, YANG Z Q, LILING Y J. The determination of the most probable mechanism function and three kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of energetic materials by α [J]. *Thermochim Acta*, 1988, 123: 135.
- [15] 杨正权, 胡荣祖, 梁燕军, 等. 用单一非等温 DSC 曲线确定 2,6-二硝基苯酚热分解反应的最可几机理函数和动力学参数[J]. *物理化学学报*, 1986, 2(1): 13-21.
- [16] CAMERON G G, FORTUNE J D. Determination of activation energies from TGA and TVA traces[J]. *Eur Polymer J*, 1968, 4: 333-336.
- [17] SKVARA F, SESTAK J. Computer calculation of the mechanism and associated kinetic data using a non-isothermal integral method[J]. *J Therm Anal*, 1975, 8(3): 477-489.
- [18] AGRAWAL R K. A new equation for modeling nonisothermal reactions[J]. *J Therm Anal*, 1987, 32(1): 149-156.
- [19] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析解动力学[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2008: 151-158.

(编辑 陈懿文)

(上接第 447 页)

参考文献:

- [1] 胡传鄂. 二聚酸开发生产[J]. *湖北化工*, 1997(1): 38-40.
- [2] 张树林. 二聚酸的合成及工业应用[J]. *精细石油化工*, 1995(6): 71-75.
- [3] 国家质量监督检验总局. GB5532-2008 动植物油脂碘值的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [4] 国家质量监督检验总局. GB5530-2005 动植物油脂酸值和酸度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [5] 国家质量监督检验总局. GB5534-2008 动植物油脂皂化值的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [6] 国家质量监督检验总局. GB12007-89 环氧树脂颜色测定方法(加德纳色度法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.

(编辑 陈懿文)