

文章编号: 1005-8893 (2004) 04-0017-03

新型柴油十六烷值改进剂—草酸二丁酯的合成

姚致远

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要:以草酸和正丁醇为原料,在酸催化剂下进行酯化反应合成出一种新型柴油十六烷值改进剂——草酸二丁酯。考察了分别用浓硫酸,强酸性阳离子交换树脂和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 固体超强酸 3 种不同的催化剂对该反应的催化性能;确定了各自的最佳合成工艺条件。以硫酸为催化剂,在 $n(\text{酸}) : n(\text{醇}) = 1 : 3$, $w(\text{催化剂}) = 0.5\%$,带水剂 10 mL,反应时间 5 h 条件下,草酸二丁酯的收率可达 90.5%;以酸性阳离子交换树脂为催化剂,在 $n(\text{酸}) : n(\text{醇}) = 1 : 2.5$, $w(\text{催化剂}) = 10\%$,带水剂 30 mL,反应时间 4 h 条件下,草酸二丁酯的收率可达 93.2%;以 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 固体超强酸为催化剂,在 $n(\text{酸}) : n(\text{醇}) = 1 : 2.5$, $w(\text{催化剂}) = 1.5\%$,带水剂 20 mL,反应时间 4 h 条件下,草酸二丁酯的收率可达 96.0%。

关键词:十六烷值改进剂;草酸二丁酯;催化反应

中图分类号: TQ 425.23

文献标识码: A

随着人类环境意识的增强以及柴油机的广泛使用,人们对柴油的质量提出了越来越高的要求。提高柴油的质量不仅可以使柴油机燃烧均匀,热效率高,而且能防止爆震,节省燃料。由于柴油十六烷值表征柴油的燃烧性和抗爆性,因此它成为评价柴油质量好坏的一项重要指标。加入柴油十六烷值改进剂来提高柴油十六烷值被认为是一种既经济又有效的方法。

柴油十六烷值改进剂的研究始于本世纪 30 年代。世界上首先由美国开发出柴油十六烷值改进剂,应用于柴油中,取得了良好的预期效果。应用较广的十六烷值改进剂有美国乙基公司的 DII-2, DII-3, 美国埃克森公司的 ECA-8478 及英国 Associated Octel 公司的 CI-0801。我国 80 年代早期开始了这方面的研究。1982 年齐鲁石化研究院开始了对柴油十六烷值改进剂合成的研究工作,合成了硝酸异丁酯,但仍停留在小试阶段^[1]。这些改进剂均为硝酸烷基酯,其合成工艺属间歇法混酸低温硝化。用这种无机混酸制成的产品,将其加入柴油中燃烧时会产生大量的 NO_x 和 SO_2 等有害气体,污染环境,并且在生产过程中混酸对生产设备有很大的腐蚀性,产生的废酸难于处理。

草酸二异戊酯作为一种新型的柴油十六烷值改进剂已有研究^[2~4]。本文主要研究另一种新型柴油十六烷值改进剂草酸二丁酯的合成方法及催化剂的筛选。原料为草酸和正丁醇,分别用浓硫酸、强酸性阳离子交换树脂和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 固体超强酸为催化剂,甲苯为带水剂进行反应,得出各自的最佳合成工艺条件同时比较 3 种催化剂的催化性能。

1 实验部分

1.1 原料及仪器设备

草酸,中国兴塔化工厂;正丁醇,上海试剂一厂;732 型阳离子交换树脂,中国医药集团;七水硫酸亚铁,宜兴市第二化学试剂厂;催化剂:浓硫酸,中国医药集团,以下简称 C1;强酸性阳离子交换树脂催化剂,自制,以下简称 C2; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化剂,自制,以下简称 C3。

三口烧瓶,分水器,电动搅拌器,回流冷凝管, DW-2 型调温电热套,减压蒸馏装置。

1.2 催化剂的制备

收稿日期: 2004-09-01

作者简介:姚致远(1965-),男,江苏吴江人,副教授。

1.2.1 强酸性阳离子交换树脂催化剂

取一定量的树脂,用自来水反复冲洗,除去水溶性杂质及其他杂物,至水清无泡沫后,依次用蒸馏水、乙醇、硫酸(1.0 mol/mL)浸泡数小时,然后用蒸馏水冲洗至 pH 为 6~7,并用氯化钡检验无硫酸根离子存在。风干,在 120 ℃ 下烘干备用。

1.2.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化剂

将 26 g 硝酸铁溶于 200 mL 水,滴加 28% 氨水至 pH 为 8~9,将所得氢氧化铁沉淀滤出,用蒸馏水洗净,干燥后得 5 g 氢氧化铁。将其浸入 20 mL 浓度为 0.5 mol/L 的硫酸溶液中 15 min,过滤,固体放入马福炉中在 500 ℃ 下焙烧 4 h,即得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化剂。

1.3 实验方法

预先在分水器中加入一定量的水,然后在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的三口烧瓶中,按试验方案表中给出的数据加入物料,加热并不断搅拌,待草酸全部溶解后,加入相应的催化剂量,溶液一直搅拌,按设计时间分水回流,同时注意温度的控制。反应完毕,首先将催化剂与反应液分离,然后分别用碱性水和蒸馏水进行洗涤,直至反应液呈中性。最后将反应液在真空度为 2 kPa 条件下减压蒸馏,收集 130~136 ℃ 馏分,即为产品。

2 实验结果与讨论

首先通过单因素实验得知反应时间、原料配比、催化剂用量和带水剂用量这 4 个因素对酯化反应过程的影响较大。为了寻找最佳工艺条件,以产品草酸二丁酯收率为目标函数,采用 4 因素 3 水平正交表进行实验。正交实验设计,其因素与水平对照见表 1,正交实验结果与分析如表 2~表 4 所示。

表 1 正交实验因素与水平表

Table 1 Table of orthogonal factor and level

催化剂	n (醇): n (酸)	反应时间 /h	催化剂用量 /%	带水剂用量 /mL
C1	2.0 : 1	3	0.5	10
	2.5 : 1	4	1.0	20
	3.0 : 1	5	1.5	30
C2	2.0 : 1	3	5.0	10
	2.5 : 1	4	10.0	20
	3.0 : 1	5	15.0	30
C3	2.0 : 1	3	1.0	10
	2.5 : 1	4	1.5	20
	3.0 : 1	5	2.0	30

表 2 以 C1 为催化剂的正交实验结果与极差分析

Table 2 Scheme and result of orthogonal experiment with cat. C1

实验号	n (醇): n (酸)	反应时间 /h	催化剂用量 /%	带水剂用量 /mL	收率 /%
1	2.0 : 1	3	0.5	10	69.6
2	2.0 : 1	4	1.0	20	52.9
3	2.0 : 1	5	1.5	30	87.7
4	2.5 : 1	3	1.0	30	56.9
5	2.5 : 1	4	1.5	10	83.3
6	2.5 : 1	5	0.5	20	84.2
7	3.0 : 1	3	1.5	20	70.4
8	3.0 : 1	4	0.5	30	91.7
9	3.0 : 1	5	1.0	10	92.7
K_1	210.2	196.9	245.5	245.6	
K_2	224.4	227.9	202.5	207.5	
K_3	254.8	264.6	241.4	236.3	
R	14.83	22.60	14.33	12.70	

表 3 以 C2 为催化剂的正交实验结果与极差分析

Table 3 Scheme and result of orthogonal experiment with cat. C2

实验号	n (醇): n (酸)	反应时间 /h	催化剂用量 /%	带水剂用量 /mL	收率 /%
1	2.0 : 1	3	5.0	10	51.0
2	2.0 : 1	4	10.0	20	64.5
3	2.0 : 1	35	15.0	30	77.1
4	2.5 : 1	3	10.0	30	75.2
5	2.5 : 1	4	15.0	10	86.7
6	2.5 : 1	5	5.0	20	80.9
7	3.0 : 1	3	15.0	20	59.3
8	3.0 : 1	4	5.0	30	83.8
9	3.0 : 1	5	10.0	10	67.4
K_1	192.8	185.5	215.7	205.1	
K_2	242.8	235.0	207.1	204.7	
K_3	210.5	225.4	237.1	236.1	
R	16.6	16.5	5.4	10.5	

表 4 以 C3 为催化剂的正交实验结果与极差分析

Table 4 Scheme and result of orthogonal experiment with cat. C3

实验号	n (醇): n (酸)	反应时间 /h	催化剂用量 /%	带水剂用量 /mL	收率 /%
1	2.0 : 1	3	1.0	10	73.8
2	2.0 : 1	4	1.5	20	90.7
3	2.0 : 1	5	2.0	30	67.8
4	2.5 : 1	3	1.5	30	91.5
5	2.5 : 1	4	2.0	10	87.2
6	2.5 : 1	5	1.0	20	94.8
7	3.0 : 1	3	2.0	20	87.0
8	3.0 : 1	4	1.0	30	91.5
9	3.0 : 1	5	1.5	10	88.3
K_1	232.3	252.3	260.1	249.3	
K_2	273.5	269.4	270.5	272.5	
K_3	266.8	250.9	242.0	250.8	
R	13.8	6.2	9.5	7.7	

通过对实验结果的分析,得到的结论是:以 C1 为催化剂时,影响酯化反应的主次因素依次是反应时间、原料配比、催化剂用量和带水剂用量,最佳工艺条件为:反应时间 5 h、原料配比 3.0 :

1、催化剂用量 0.5% 和带水剂用量 10 mL; 以 C2 为催化剂时, 影响酯化反应的主次因素依次是原料配比、反应时间、带水剂用量和催化剂用量, 最佳工艺条件为: 反应时间 4 h、原料配比 2.5 : 1、催化剂用量 15% 和带水剂用量 30 mL; 以 C3 为催化剂时, 影响酯化反应的主次因素依次是原料配比、催化剂用量、带水剂用量和反应时间, 最佳工艺条件为: 反应时间 4 h、原料配比 2.5 : 1、催化剂用量 1.0% 和带水剂用量 20 mL。在以上所得的最佳工艺条件的基础上, 分别考察了 3 种不同催化剂的产品收率, 实验收率分别达到 90.5%、93.2% 和 96%, 与预期相一致。同时表明以 C2、C3 固体酸为催化剂的产品收率高于硫酸催化剂。

3 产品质量分析

对产品的理化性质进行了测定, 结果见表 5。

表 5 产品的理化性质

Table 5 Physicochemical property of product

项目	实测值	理论值	分析方法
外观	无色透明	无色透明	目测
纯度/%	99.2		气相色谱法
n_D^{20}	1.422 4	1.422 3	阿贝折光仪
密度/($g \cdot mL^{-1}$)(18.2 °C)	0.987 6	0.987 4	液体密度法
沸点/°C (2.0 kPa)	130~136	130~135	蒸馏法

4 结 论

(1) 新型柴油十六烷值改进剂——草酸二丁酯

生产工艺简单、反应条件缓和, 原料来源广, 价格低, 燃烧时不产生 NO_x 和 SO_2 等废气, 可减少环境污染。

(2) 对树脂催化剂和 Fe_2O_3/SO_4^{2-} 固体超强酸催化剂作比较, 二者虽然都是固体酸, 都能减轻酸对生产设备的腐蚀性和产生的废酸难于处理等问题, 但 Fe_2O_3/SO_4^{2-} 固体超强酸与树脂催化剂相比, 具有产品产率高, 用量少, 制备方法简单, 使用成本低的优点。

(3) 以 Fe_2O_3/SO_4^{2-} 固体酸为催化剂生产草酸二丁酯为最佳, 其反应工艺条件为: 反应时间为 4 h; 醇酸配料比为 2.5 : 1; 催化剂用量为 1.5%, 带水剂为 20 mL。

参考文献:

- [1] 齐鲁石化公司胜利炼油厂, 西安近代化学研究所. CT-878 柴油十六烷值改进剂 [J]. 石油炼制, 1989, 20 (6): 34-36.
- [2] 姚致远, 马江权, 黄荣荣. SO_4^{2-}/Fe_2O_3 催化合成草酸二异戊酯 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (1): 8-9.
- [3] 郝红, 熊国华. 新型柴油十六烷值改进剂 [J]. 石油化工, 1998, 27 (5): 341-344.
- [4] 姚致远, 黄荣荣, 马江权. 一种柴油十六烷值改进剂的合成新技术 [J]. 炼油设计, 2001, 31 (12): 6-8.

Synthetic Technioue for a New Type Cetane Number Improver—Dibutyl Oxalate

YAO Zhi-yuan

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: In this paper, by using H_2SO_4 , strong acidic ionic exchange resin and superacid SO_4^{2-}/Fe_2O_3 as catalysts, respectively, dibutyl oxalate was prepared with oxalic and n-butyle alcohol. Each optimal conditions was decided by orthogonal experiments, i. e., the material ratio (acid/alcohol) 1 : 3, 1 : 2.5 and 1 : 2.5, catalyst content 5%, 15% and 1.5%, reaction time 5 hours, 4 hours and 4 hours, the water taker 10 mL, 30 mL and 20 mL, while the yields of product are 90.5%, 93.2% and 96%, respectively.

Key words: cetane number improver; dibutyl oxalate; catalytic reaction