



# 创新发展 协作共赢

中国洗协油脂化工应用专业委员会主任 方银军

2013年，世界经济缓慢复苏，发达经济体的经济形势总体趋于好转。中国新一届政府坚持“稳中求进”的工作总基调，扎实做好各方面工作，经济社会发展呈现出稳中有进、稳中向好的良好局面，全年GDP同比增速为7.7%。在7、8月份出台一系列稳增长措施的作用下，我国经济增长增速回落趋缓，经济形势逐步趋于稳定。

与以往不同的是，2013年中央政府促进经济增长不再单纯依靠大规模的财政刺激政策。在压缩过剩产能的同时，投资中心向相对薄弱或扶持领域倾斜，行业扶持政策更加成熟，新兴制造业和创新服务业因未来发展

前景广阔、盈利性好而获得更多投资。另外，金融改革加速，对实体经济的支持力度进一步加大：一方面，利率市场化取得突破性进展。2013年7月中国人民银行决定全面放开金融机构贷款利率管制，10月贷款基准利率集中报价和发布机制正式运行；另一方面，资本市场改革稳步深化。2013年8月信贷资产证券化试点工作扩大，11月新一轮新股发行体制改革启动，12月上海自贸区的金融改革方案出台等。这些举措促进了金融转型与实体经济转型相匹配，增强了金融运行效率和服务实体经济的能力。

虽然2013年消费对经济增长的拉动作用略有下降，但投资结构优

化，进出口增速稳定，经济结构调整取得一定进展，消费价格涨幅和就业基本稳定，经济运行总体平稳。

## 一、2013年行业运行情况回顾

2013年是我国油脂化工行业稳中求变的一年，市场需求结构未发生巨大变化。行业发展在结构调整、转型升级方面的特征愈加明显，一批企业通过在创新和技术等方面的扎实努力取得了阶段性成果。只有在保持现有产品稳固基础的同时，善于开发和拓展一些新兴领域和行业热门产品，企业才能赢得更大的市场和机会。坚持传统产品一条路，不走以技术和创新促进企业转型升级之路，势必将会



面临巨大的困难和风险。

2013年主要基础类油化产品（脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺和甘油）的产量完成情况见表1，进出口量见表2。

### 1. 主要油脂化工产品生产情况

#### 1.1 脂肪酸

2013年国内主要脂肪酸生产厂家以技术改造、质量改善为主，生产基本稳定。因我国脂肪酸产能已经能够满足国内市场需要，2013年没有新增脂肪酸装置建成投产，脂肪酸产能规模没有大的变化。山东金达双鹏新增的6万吨/年连续水解项目预计2014

年上半年投产。

从中国洗协统计的数据看，2013年中国脂肪酸（含硬脂酸、油酸、皂粒、脂肪酸甲酯及其他混合酸类）的产量为103.68万吨，比上年增长4.06%。其中，硬脂酸为53.89万吨，比上年下降7.68%；皂粒为26.28万吨，同比上升8.99%。另外，椰油酸、棉油酸等脂肪酸类产品的产量达到23.42万吨，同比增长11.52%。

2013年硬脂酸进口量为23.18万吨，同比下降5.69%。主要进口国家地区为印度尼西亚与马来西亚，其中

自印尼的年进口量达到18.5万吨。硬脂酸出口量较少，仅有0.69万吨，出口量前三的地区为越南、印度、台湾。双马化工在印尼的公司主要生产脂肪酸相关产品，从进口数据看，已经有大量的硬脂酸进入国内。此外，上海制皂在印尼的工厂预计在2014年投产，南通康桥在印尼的工厂建设也在紧锣密鼓的进行中。在国外建立生产基地或原料产地，已成为国内油化企业增强竞争优势、走向国际化的发展趋势。

#### 1.2 脂肪醇

国内的天然脂肪醇生产能力在

表1 2009-2013年我国主要油化产品的产量（单位：万吨）

产品名称	2009年	2010年	2011年	2012年	2013年	
					产量	同比
天然脂肪醇	13.35	18.69	33	33	30	-10%
脂肪酸	78.16	116.76	94.63	99.64	103.68	4.06%
脂肪胺类	10.98	12.05	12	11.51	12	4.3%
甘油	13.51	14.39	11.46	12.34	16.87	36.70%

注：2011-2013年的脂肪醇产量、2011年及2013年的脂肪胺产量为估计数，其余数据来自中国洗协。

表2 2011-2013年我国主要油化产品进出口情况

类别	品种	2011年		2012年		2013年			
		进口量	出口量	进口量	出口量	进口量	同比	出口量	同比
脂肪酸	硬脂酸（29157010）	0.29	0.05	0.27	0.07	0.19	-29.71	0.05	-36.56
	硬脂酸（38231100）	15.45	1.37	24.31	6.34	22.99	-5.41	0.64	-89.87
	油酸	0.45	0.04	1.17	0.46	1.20	2.06	0.13	-72.76
	脂肪酸合计	16.19	1.46	25.75	6.88	24.38		0.82	-88.14
脂肪醇	工业用脂肪醇	21.73	0.85	22.82	1.77	26.96	18.14	0.21	-88.03
	其中：南非进口	4.76	0.00	4.15	0.00	4.89	17.59	0.00	0.00
	十二醇、十六醇及十八醇	2.23	0.23	2.31	0.37	3.00	29.90	0.29	-20.50
	脂肪醇合计	19.20	1.09	20.98	2.14	25.08	19.54	0.50	-76.47
甘油	粗甘油；甘油水及甘油碱液	39.49	0.00	44.73	0.00	58.50	30.79	0.00	0.00
	丙三醇（甘油）	12.15	0.48	13.03	0.49	9.86	-24.37	0.49	1.07



近三年可谓出现了井喷式增长。辽宁华兴经过十五年的建设，已经发展成为亚洲最大的天然脂肪醇生产基地，天然脂肪醇的生产能力达到了32万吨/年。2013年，随着浙江嘉化能源化工13.5万吨/年脂肪醇装置的投产和江苏盛泰8万吨/年脂肪醇装置年底试车（2014年2月份投产），又为中国

的天然脂肪醇带来了21.5万吨的新增产能（表4），从而也带来了脂肪醇行业产能的严重过剩和激烈竞争。

2013年中国脂肪醇生产企业避不开“环保”这一话题：因环保搬迁等问题，商丘龙宇4万吨/年的脂肪醇装置全年停车；4月份，国内最大的脂肪醇生产厂家辽宁华兴因受环保事

故影响，意外停产整改接近半年；无锡东泰2万吨/年的脂肪醇装置也在12月中旬因其集团公司内部原因而暂时停产。这些异常情况的发生，导致国内脂肪醇市场出现供应紧张，对脂肪醇的年产量也造成了一定影响。全年产量预计在30万吨左右。

得益于印尼、马来西亚的税收政策，近几年来我国脂肪醇的进口量大幅增加，2013年达到25.08万吨，同比增长19.54%。主要进口国为印尼、马来西亚、泰国。据此估算，我国的脂肪醇表观消费量已接近60万吨/年。

中国脂肪醇行业可谓机遇与挑战并存，各家企业亦各有所思、各展所能。为寻求更大的竞争优势，辽宁华兴、江苏盛泰、德源高科等都适度向下进行了产业延伸，进入阴离子表面活性剂AES、非离子表面活性剂（醇醚等）等下游产品的生产，产业链的竞争已显山露水。

### 1.3 脂肪胺

近几年辽宁华兴与益海嘉里相继建设脂肪胺项目，若全部投产，国内脂肪胺的产能将增加接近一倍，规模得到快速增长。2013年，益海嘉里（连云港）7万吨/年脂肪胺项目部分建成投产，辽宁华兴集团的6万吨/年的脂肪胺（叔胺）项目尚在建设中。现有的脂肪胺生产厂家索尔维-罗地亚飞翔精细化工有限公司、阿克苏诺贝尔（博兴）有限公司，四川天宇、山东富斯特、天津天智等企业生产也基本正常（详见表5）。

### 1.4 甘油

据中国洗协统计，2013年中国甘油产量（含工业、药用和特种等）

表3 国内脂肪酸主要生产企业及产能

企业名称	产能（万吨）	在建（万吨）	备注
益海嘉里	50	/	包括上海、连云港、天津、东莞
如皋双马	22	/	/
泰柯棕化	15	/	/
德源高科	13	/	以自用生产脂肪醇为主
博兴华润	10	/	停产
南通康桥	10	/	/
东马油脂（张家港）	10	/	/
上海制皂（如皋）	6.5	/	以自用生产皂基为主
杭州油化	6	/	
山东金达双鹏	4	6	6万吨在建，2014年中投产
山东友强助剂	1.5	3	以自用生产硬脂酸盐类为主
山东瑞星集团	2	/	/
合计	150	9	/

表4 国内脂肪醇主要生产企业及产能

企业名称	产能（万吨）	在建（万吨）	备注
辽宁华兴	22	20	部分生产
德源高科	10	/	正常
浙江恒翔	4	5	兰溪、武汉正常 江西5万吨预计2014年投产
商丘龙宇	4	/	停产
无锡东泰	2	/	正常，现已停产
益海沙索	6	/	正常
嘉化化工	13.5	/	2013年9月份投产
江苏盛泰	/	8	于2014年2月份投产
合计	61.5	33	



表5 脂肪胺主要生产企业基本情况

企业名称	产能 (万吨)	在建 (万吨)	备注
索尔维-罗地亚飞翔	6	/	正常生产
阿克苏诺贝尔 (博兴)	6 2?	/	正常生产
辽宁华兴	/	6	在建
山东富斯特	1.5	/	正常生产
益海嘉里 (连云港)	3.5	3.5	2? 投产
天津天智	1.2	/	正常生产
四川天宇	1.5	/	正常生产
山东派尼	1	/	0.6正常生产
合计	21.5	9.5	

为16.87万吨。另外，进口甘油量为9.86万吨，同比下降24.37%。但2013年中国进口的粗甘油、甘油水及甘油碱液大幅增长，达到了58.5万吨，同比增长30.79%。从数字上看，进口粗甘油再度成为2013年甘油市场的主力军。

## 2. 主要油化产品市场情况

2013年全球大宗商品市场呈现出前跌后涨的走势。上半年，全球大宗商品市场普遍呈阴跌态势，国内市场也难独善其身。自7月初，大宗商品市场价格开始反弹，在国际原油期货连续两周的单边拉涨带动下，油脂化工产品的市场价格也开始出现反弹，市场整体气氛转好。部分油脂化工产品出现了连续两个多月的价格上涨，一些品种的价格在此期间冲到了年内最高点。

2013年，国内的油化产品市场总体亦呈现先抑后扬的发展态势。但因受到生产与外盘的影响，各产品的市场发展情况又不尽相同，具有多元化的发展态势。

### 2.1 原料进口量情况

我国油脂化工行业使用的主要油脂原料几乎全部需从马来西亚、印度尼西亚及澳大利亚、新西兰等国家进口。2013年牛油、椰子油以及氢化油的进口量均为近五年的低点，而棕榈仁油的进口量却达到了近五年的

最高点。

根据海关总署统计，近五年棕榈硬脂、棕榈仁油、牛羊油的进口量情况如表6和图1。

### 2.2 棕榈油与硬脂酸

2012年4月以来，国内外棕榈油期货价格步入熊市格局。2013年7月，24度棕榈油的FOB价一路向下探底至770美元/吨，达到四年来的最低水平，国内现货价格为5400元/吨；52度工业棕榈油的价格最低到达5100元/吨。就2013年总体而言，马来西亚棕榈油的走势形成头肩底形态，而国内行情形成双底形态。

整体来说，2013年国内24度棕榈油现货价格在5400~6200元/吨的区间内运行。但是，一个明显异于往年的情况是，2013年工业棕榈油的

表6 近六年原料油脂进口量情况 (单位: 万吨)

年度	棕榈硬脂	氢化油	牛油	椰子油	棕榈仁油
2008年	63.52	31.52	37.20	14.62	34.10
2009年	132.71	11.97	33.73	14.01	51.11
2010年	138.19	11.32	32.69	30.71	47.83
2011年	120.41	26.51	27.26	17.02	39.16
2012年	110.37	10.92	20.48	20.77	48.56
2013年	110.52	9.62	13.11	13.07	61.41

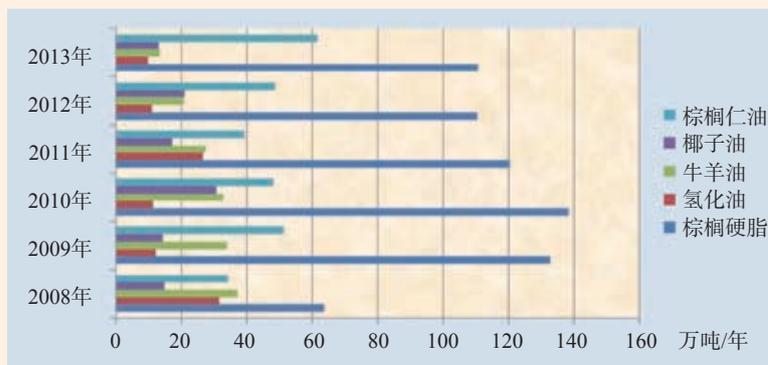


图1 2008-2013年原料油脂进口情况



供应持续紧张，自5月份开始缺乏现货；10月下旬受到库存低位的影响，工业棕榈油价格一路攀升，但现货供应仍十分紧张，且一度断货，最终出现了24度棕榈油与52度工业棕榈油价格倒挂的罕见情况，价差最大达到600元/吨左右（图2）。

2013年1~12月，马来西亚毛棕榈期货市场走势震荡，最高价格2614令吉/吨，最低2315令吉/吨，价格差在299令吉/吨。国内52度棕榈油行情波动较大，尤其是在10月份以后市场出现了大幅波动。2013年52度棕榈油年内最高价格在6500元/吨，最低价格在5100元/吨，价格差在1400元/吨。由于原料价格波动大，导致国内硬脂酸生产商面临一定的成本控制风险。



图2 2013年棕榈油价格分月走势



图3 硬脂酸价格分月走势

2013年硬脂酸的市场行情整体运行偏弱。硬脂酸市场价格明显低于2012年（图3），整体处于一个低位震荡的状态中。如今，国内硬脂酸市场整体上供过于求，加上大量进口货的冲击，上游原料和下游需求决定着市场走势。2013年硬脂酸市场行情先抑后扬，1至10月份处于下跌期，其中1~3月还算平稳，但随着4月棕榈油进入每年的旺产期，棕榈油价格开始出现松动；同时，马来西亚的棕榈油产量处于每年递增状态，棕榈油价格开始进入下行通道，跌势不止。在这种形势下，硬脂酸市场失去成本支撑，开始破位下跌。10月底至12月，棕榈油特别是工业棕榈油的价格强势反弹，使得硬脂酸市场迎来2013年的第一个高峰，市场震荡向上。因前期



生产商原料备货少，市场成交一路走高。但在一波备货潮过后，下游的实质性需求难以好转，市场成交又归于平淡。

由表6可以看出，2011年至今，国内市场硬脂酸的年度最高价、最低价、均价呈现逐年下降的走势。硬脂酸市场一直处于一个供过于求的格局，产能利用低；同时，市场有大量的进口货源冲击，市场竞争激烈。市场基本处于一个买方市场，甚至存在恶性竞争的情况。各个生产商及持货商为了出货，不惜相互压价。需求面成为影响市场价格走势的一个主要因

年度	最高价	最低价	振幅
2011年	11550	7065	4485
2012年	9700	7100	2600
2013年	7550	6500	1050

素。2013年中国经济增速放缓，各个行业发展步伐缓慢，硬脂酸下游产品的发展也受到一定的打压。原本就供过于求的市场，加上需求不旺，2013年硬脂酸市场走势整体运行偏弱。

### 2.3 天然脂肪醇与月桂油

作为生产脂肪醇的重要原料，棕榈仁油全部依靠从马来西亚和印尼等东南亚地区进口。因此，东南亚地区的天气以及棕榈树的生长情况都十分引人关注。今年整体供应稳中有增，因椰子油的价格持续高于棕榈仁油（100~200美元/吨的价差），因此缺乏替代性。今年仁油的价格走势基本决定了脂肪醇企业的成本变化，也影响棕榈油的走势。从图4可以看

出，棕榈仁油价格在11月、12月开始暴涨，主要原因在于菲律宾遭受到强劲台风袭击，农作物大面积受损，椰子油的产量和出口量受到严重影响，作为替代品的棕榈仁油市场行情强势走高。仅在11月8日~11月13日短短6天中，棕榈仁油的价格就从176令吉/60公斤急速上涨至235令吉/60公斤，涨幅高达34%，日均上涨6%。而脂肪醇市场也因此波暴涨被动跟进，从10800元/吨上涨至12800元/吨，涨幅19%。

2013年脂肪醇涨幅最大、持续时间最长的另一波行情，来自于4月中旬辽宁华兴装置的意外停车。停车持续了将近5个月的时间。在此期间，脂肪醇价格从10500元/吨上涨至15000元/吨，三个月内涨幅高达43%。而在2012年同期的三个月里，脂肪醇市场价格从17000元/吨下跌至13300元/吨，跌幅为22%。当时，需求差、供应充裕是市场主要的利空因素。其实，2013年这个困扰也持续存在，年初时市场人士对2013年

的行情并不看好。如果没有华兴装置的意外停车，2013年的这波持续三个月之久的行情难现。但也正因为此波行情，成就了国内脂肪醇厂商能够盈利的重要因素。

2013年9月中旬，浙江嘉化能源的13.5万吨/年脂肪醇装置开车运行。受供应量增加的影响，市场看跌气氛浓重。从8月中旬开始，市场价格从15000元/吨一路下跌至10800元/吨，下跌4200元/吨，跌幅达28%。此波下跌，一方面是平抑前期涨幅的结果；另一方面，产能继续扩大、产量继续增加带来供应增加，所产生的竞争压力转而使价格承受下行压力。

### 2.4 脂肪胺

由于2013年国内经济增速持续放缓，脂肪胺下游工厂的原料一直处于低库存或者零库存状态。即使脂肪胺在原料上涨过程中，下游依旧采取此种采购模式，操作极为谨慎。这导致2013年脂肪胺市场表现较弱。

十二、十四叔胺的价格年初为16500元/吨左右，年内波幅较小，自10月份开始逐渐下跌至15500元/吨，年底回升到16000元/吨左右。十八伯胺产品价格上半年较高，年初的

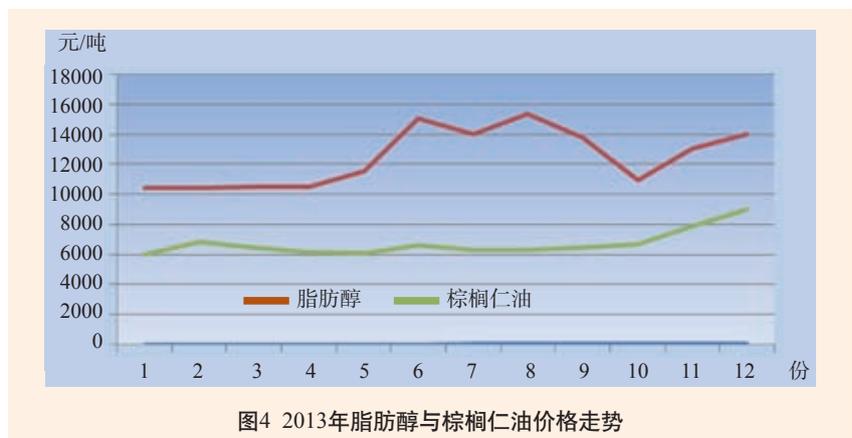




图5 2013年华东市场95%含量甘油散水价格走势

19000元/吨左右，自6月份开始逐步回落，至年底到达15500~16000元/吨左右的价位。

## 2.5 甘油

2013年是近五年进口甘油量最少的一年。主要原因有以下两点：第一，2013年中国经济增速进一步放缓，甘油的下游行业特别日化及医药行业的发展增速降低，对甘油的需求也有所下降；第二，硬脂酸市场上半年一直处于下跌状态，硬脂酸企业开工率下降，导致甘油的产出量减少。受此影响，东南亚生产商的甘油库存降至低位，抬高了销售价格。2013年，进口丙三醇FOB东南亚最高价格在952~980美元/吨，较2012年走高140美元/吨。

我国进口粗甘油多为生物柴油副产物。而生物柴油作为一种新型能源，它的兴衰多与国家政策有关。2013年80%粗甘油市场走势分两个阶段，前期大幅走高，而后止涨下挫。前期从1月份的375美元/吨涨至11月份的435美元/吨，走高60美元/吨，涨幅在16%；而后市场高位下滑，价格从11月的435美元/吨，下滑至385

美元/吨，下跌了50美元/吨，跌幅在11%。下挫速度之快，超出了市场人士的预期。

市场也分两个阶段，前期进入国内市场的粗甘油价格不断走高。因欧盟暂定于5月底开始对阿根廷和印尼的生物柴油进行反倾销征税，导致阿根廷与印尼地区粗甘油产出减少，进入中国市场的货源减少，使得粗甘油价格不断上行，国内95%甘油也借机炒涨。行至年底，市场传出多种利空，预计后期粗甘油供应将增多，加之中国地区需求偏弱，市场价格高位下行。

## 二、新技术及发展趋势

我国油脂化学工业从20世纪90年代开始迅速增长。近几年，通过引进新技术、扩大规模、调整产品结构、合理利用油料资源，不论在生产能力、工艺设备水平还是在产品的品种和质量方面都得到飞跃式提升。以油脂为原料的许多新工艺和新技术的出现，如生物柴油、多元醇、聚酯以及环氧树脂等等，使油脂化学工业得到了进一步发展。这些新兴的油酯化

学品打破了原有的油脂供需平衡，也给行业新的发展指明了方向。

### 1. 新技术发展情况

#### 1.1 植物油基多元醇

植物油多元醇是原油和天然气原料合成的石油基多元醇的替代品，属于“新型生物化工产品”。有关数据表明，与石油类多元醇相比，生产植物油多元醇的总体能耗可降低23%，非可再生资源消耗降低61%，向大气排放温室气体减少36%。植物油多元醇的原料来源十分广泛，植物油包括花生油、菜籽油、大豆油、蓖麻油、橄榄油、棕榈油等可食用油以及麻疯树油、黄连木油等非食用油都可用于制造植物油多元醇。

国外对于植物油多元醇的研发水平远高于我国。目前，正在对生物基多元醇进行研究或已实现工业化的企业有：巴斯夫（BASF）、陶氏（Dow）、拜耳（Bayer）、大豆聚氨酯系统公司（Urethane Soy Systems Co.）、生物科技（Bio-Based Technologies）、科宁公司、马来西亚多元醇公司（Maskimi Polyol SDN BHD）等。其中，美国Urethane Soy Systems公司开发了大豆油多元醇，其应用范围几乎与石油基聚酯多元醇相同，年生产能力可达20万吨，产品可用于模塑卡车扶手等软质及高回弹部件，并广泛应用于屋顶、外墙及建筑硬泡领域。

我国企业2000年后才开始探索开发植物油多元醇相关产品和技術，市场上也逐渐出现植物油多元醇产品。上海高维实业公司与中科合臣共同投资建设多元醇装置，采用以转



基因大豆为原料的生产工艺路线，为国内首创，目前已批量生产，装置产能为1.5~2万t/a。

植物油多元醇在聚氨酯硬泡中应用较多。它既可以与石油基聚酯混合起来使用，又可以通过加入交联剂单独使用。我国目前是世界上最大的石油进口国和聚氨酯硬泡消费国，采用环保、可再生和可降解的生物原料替代传统的石油基原料，是整个聚氨酯行业发展的必然趋势。由于传统聚酯多元醇受到石油资源有限和不可再生性的限制，因此具备环保和资源可再生性等特点的植物多元醇正在被越来越多地受到关注，应用领域也不断扩大。为此，发展植物油多元醇符合节约资源、可持续发展和环保的要求，具有重要的现实意义和长远的战略意义。

## 1.2 生物柴油

目前，生物柴油产业主要是通过酯交换法生产第一代生物柴油，即通过植物油、动物油脂、餐饮废弃的地沟油等原料中的脂肪酸甘油三酯与低分子的醇发生酯交换反应，生产脂肪酸单质。第二代生物柴油是以动植物油脂为原料，通过催化加氢工艺生产的非脂肪酸甲酯生物柴油。第二代生物柴油的结构与石化柴油更加接近，而且具有优异的调和性能、较低的密度和黏度，并且具有高的十六烷值和更低的浊点。

生物柴油的结构中有酯基、 $\alpha$ -H、双键及脂肪碳链等官能团，可以发生水解、皂化、酯交换、酰胺化、加氢还原、氯化、硫酸化、环氧化、磺化、氧化亚硫酸化、加成、聚

合等化学反应。因此，生物柴油在以下领域具有广泛的应用前景：

1) 表面活性剂：以椰子油甲酯和棕榈油甲酯为原料制备的脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES)，是国际上公认的替代烷基苯磺酸钠 (LAS) 的第三代表面活性剂。脂肪酸甲酯乙氧基化物 (FMEE) 是一种新型非离子表面活性剂，与AEO相比，它具有原料便宜、低泡、水溶速度快、对油脂增溶能力强、皮肤刺激性小、生物降解性好等特点，是配制衣用洗涤剂、餐具洗涤剂、清洁剂等的安全高效的优质原料。

2) 塑料助剂：环氧脂肪酸甲酯是环保增塑剂和热稳定剂，是环氧大豆油的替代品。氯代甲氧基脂肪酸甲酯是新型环保增塑剂。

3) 皮革加脂剂。氯代脂肪酸甲酯、硫酸化脂肪酸甲酯都是很好的皮革加脂剂原料或中间体。

## 1.3 甘油

近年来，随着生物柴油产业的快速发展，甘油作为副产物在酯交换过程中大量生成。由于甘油产量的增加，甘油的供求关系也发生了变化，甘油供应过剩使得其价格急剧下降。因此，如何进一步开发甘油新用途，积极应对市场新的挑战，已成为油脂化工工业界的当务之急。

一般来说，甘油的转化包括化学法和生物法。一是甘油为仅有底物，用不同的方法转化为丙二醇、乙二醇、二羟丙酮和合成气等产品；二是甘油与其他试剂结合，如氯化氢参与生成的环氧氯丙烷、与羧酸酯化生成的各种酯类产品等。图6为甘油转化的系列化学品。

### 1.3.1 丙二醇

丙二醇包括1,2-丙二醇和1,3-丙二醇两种产品。丙二醇 (PG) 主要用来生产涂料和不饱和聚酯树脂 (UPR)，或者用作防冻剂替代乙二醇用于防冻飞行器及在食品中作冷却剂等。另外，还有大量丙二醇用于生产增塑剂和液压制动液。丙二醇还是良好的溶剂，可用于油墨和环氧树脂等方面。1,3-丙二醇 (PDO) 是一种重要的有机化工原料，其应用领域与其他二元醇类似，可直接用于防冻剂，是多种增塑剂、洗涤剂、防腐剂和乳化剂的合成原料，也可用于合成医药和用作有机合成中间体。1,3-丙二醇现在主要用于生产新型热塑性聚酯，即聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT)。1998年，PTT在美国被评为六大石化新产品之一，很多跨国公司如壳牌、杜邦等也都对它产生了浓厚的兴趣。PTT发展的关键在于1,3-丙二醇的合成工艺路线及成本。目前1,3-丙二醇的合成路线主要是丙烯醛法或环氧乙烷法，所用工艺流程长，成本高。利用生物柴油甘油合成1,3-丙二醇，可以缩短生产工艺从而降低成本，因此近年来受到特别关注。

### 1.3.2 环氧氯丙烷

环氧氯丙烷 (ECH) 是一种重要的有机化工原料和精细化工产品，用途十分广泛，主要用于生产环氧树脂、氯醇橡胶以及缩水甘油醚类。其中，环氧树脂需求量的快速增长促进了全球ECH的发展，占其消费总量的75%。目前，环氧氯丙烷的生产主要采用丙烯高温氯化法制得。随着石油价格的不断上涨，

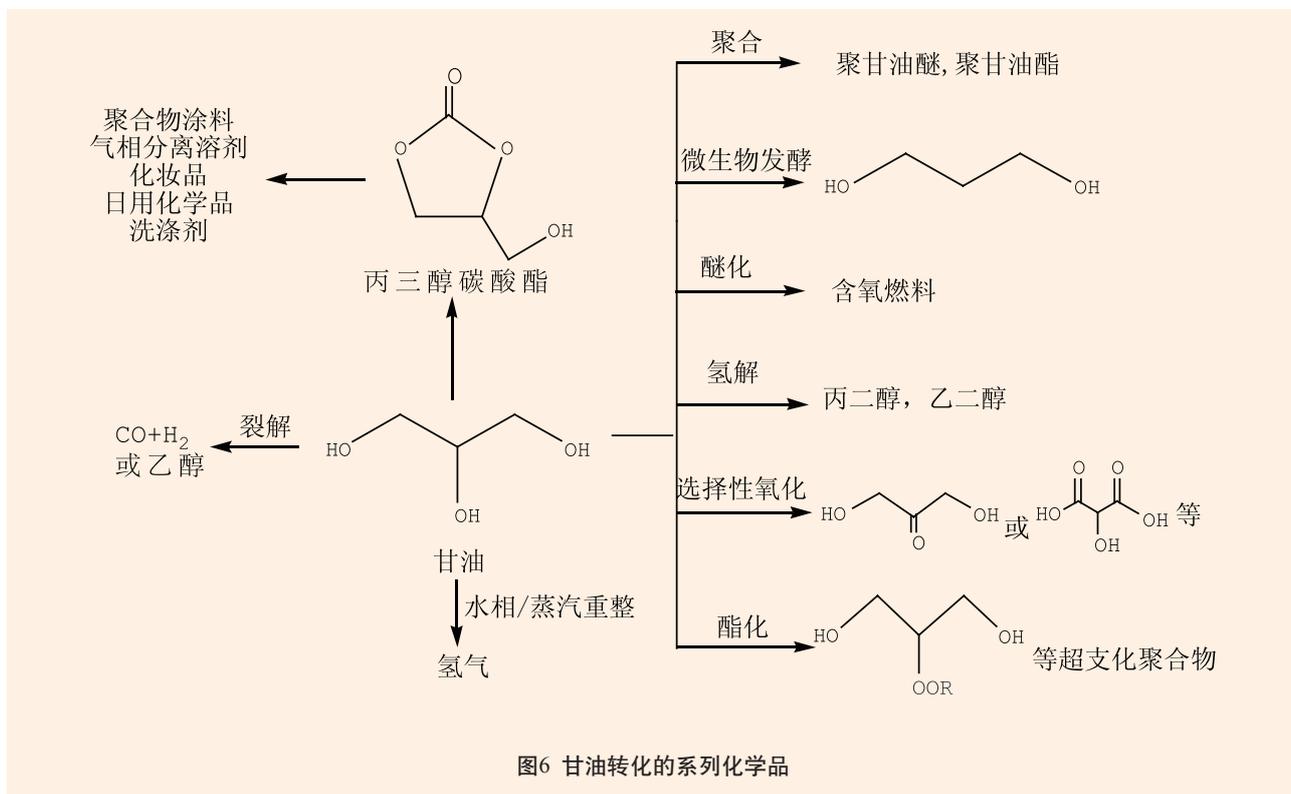


图6 甘油转化的系列化学品

丙烯法制备环氧氯丙烷的价格不断上涨。同时，电子行业对环氧树脂需求的增加也进一步推动了环氧氯丙烷的需求。在此背景下，利用生物柴油副产甘油制备环氧氯丙烷的技术重新引起了大量关注。利用此技术生产环氧氯丙烷工艺流程短，其投资低于两种基于石油原料的路线，且原料来源丰富、价格低廉，因此成本方面具有优势。目前国内外已有多套工业化ECH装置在建和拟建中。可以预期，今后生产环氧氯丙烷有望成为生物柴油副产甘油的较大应用领域之一，而以甘油为原料也将给环氧氯丙烷的生产技术带来较大改变。

### 1.3.3 碳酸甘油酯

碳酸甘油酯是一种重要的有机合成中间体，可用于聚酯类化合

物的制备，如聚碳酸酯和聚氨酯。

另外，碳酸甘油酯是一种新型的多功能合成酯，能与氧、氮和硫等亲核试剂进行亲核取代，同时也可和硫醇反应合成多种产物。碳酸甘油酯的市场潜在需求量不亚于聚碳酸酯产品对碳酸酯单体的需求。全球对聚碳酸酯的需求不断增长，用甘油生产聚碳酸酯具有巨大的市场潜力。此外，利用生物柴油甘油合成乙二醇、丙烯醛、1,3-二羟基丙酮、甘油烷基醚、生物基塑料等产品也都有进一步的研究和发展空间。

### 1.4 结构脂质

结构脂质 (structured lipids) 又称为重构脂质，是指所有经过重组的天然脂质，包括脂肪酸在甘油三酯中位置的改变和脂质脂肪酸组成的变化，是天然油脂的改性产品，仍具

有天然油脂的风味和物理性能。结构脂质最初是在中链脂肪酸甘油三酯 (MCT, 辛/癸酸甘油酯) 基础上发展起来的。结构脂质主要有LLM、MLL、MML、LMM、MLM几种形式，构成结构脂质的脂肪酸主要有中链脂肪酸 (M) 和长链脂肪酸 (L)。

在欧美以及日本等国，结构脂质已实现工业化生产并进入市场，主要有P&G公司的Caparenin系列产品、Nabisco公司的Salatrim系列产品、ABITEC公司的Captex系列产品、Stepan公司的Neobee系列产品等。目前，我国对于结构脂质的研究也取得了一定进展，已有EPA、DHA型甘油三酯和减肥功能性油脂面世。但是，国内结构脂质的种类、脂质技术的产业化进程与国外相比还存在很大差距，很多产品主要依赖进口或者



技术引进。国家粮食局科学研究院油脂学科组近几年对 MLM 型结构脂质的制备及其相关重构进行了系统研究，其技术已进入中试熟化阶段。

现在已经实现商业化应用的结构脂质几乎全是利用化学法生产的。其具体过程是，先将含中碳链和长碳链脂肪酸的甘三酯进行水解，得到所需要的中碳链脂肪酸和具有特殊生理功能的长碳链脂肪酸。然后，在高温、无水条件下，由碱金属或碱金属烷基化物作催化剂进行随机酯交换反应。实际上，酶催化法是合成 MLM 结构脂质最适宜的方法。与化学法相比，酶催化法反应条件温和，能量消耗较少，对环境友好。

### 1.5 油酸

油酸 (Oleic Acid) 也称顺-9-十八(碳)烯酸，是重要的精细化工产品。工业油酸可用于塑料、洗涤、选矿、油漆等行业，纯度高的油酸可用于食品、医药、化妆品等行业；油酸的金属盐被广泛应用于表面活性剂、缓蚀剂等；油酸通过官能团的修饰，可用于润滑油，化工分析、制药等领域。据不完全统计，我国油酸的产能在 50 万吨/年以上。

壬二酸是重要的有机合成中间体，主要被用来合成壬二酸二辛酯 (DOZ) 增塑剂，其次可用于合成锦纶 1010、尼龙 69。另外，它在香料、润滑油、油剂、聚酰胺树脂也有应用。但目前国内很少有企业生产壬二酸。一般采用油酸氧化的方法生产壬二酸，同时生成副产壬酸。壬酸也是一种用途广泛的精细化工中间体，可应用于生产壬醇、可降解润滑油、油

墨添加剂等。目前工业上采用臭氧为氧化剂，以油酸这一可再生资源生产壬二酸，既大幅度提高了天然资源利用水平，又不会对环境造成污染，具有十分重要意义。

此外，利用油酸来制备油酸酯、油酸酰胺、二聚酸等产品的研究也都有了进一步的发展。

## 2. 我国油脂化工行业的发展需要协作创新

经过近 10 年的快速增长期，我国油化行业的产业规模得到迅速扩张，产业的市场集中度越来越高。然而，简单地扩大规模使得产业的发展并不理性。产能过剩、原料市场大幅波动、下游需求疲软、原料与产品关税倒挂等问题一直困扰着油脂行业。

### 2.1 合作是发展趋势

随着市场竞争的加剧和企业结构的调整优化，油脂化工企业的数量将进一步减少，规模进一步扩大，生产集中度明显提高。因此，企业与企业之间、集团与集团之间的联合是油化企业整合、提升的必由之路，也是油脂化工行业发展的必然趋势。同时，企业自身也需思考自己的技术和产品线是否适合市场，地理布局和渠道拓展是否能真正达到目标，可否通过合作来拓展自身的市场规模等问题，努力发展潜在客户。

### 2.2 创新是必经之路

近几年，国内的油化企业已逐步走出了适合自身的创新之路。比如，双马化工、辽宁华兴等的产业链延伸发展模式，益海嘉里、泰柯棕化等的新产品开发、结构调整模式，均取得了良好的效果，增强了企业的核

心竞争力。

企业现在碰到的基本问题是创新成本很高，人才又缺，资源又不足。因此，很多企业想协作创新，在全国乃至全球范围内寻找合作伙伴。但这样的合作伙伴在目前的模式与理念下是很难找到的。创新不只是单纯地技术创新。技术的创新因为会有专利、商标或者说会有利益的冲突，不容易让几个企业联合创新。创新其实还应包括很多其他方式，譬如营销模式创新、商业模式创新、管理创新。创新无处不在，完全可以打破同行的壁垒、上下游的壁垒、利益相关者的壁垒。

唯有创新，才能使行业未来变得越来越大。这是行业发展的必经之路。如果每个企业都画地为牢，以自身创新为经营理念，那不仅企业永远做不大，整个产业也永远做不大。韩国和日本的企业之间合作和创新非常非常得多，而且非常成功，他们构建了一种非常良性的产业。我们可以将之归结于他们的民族精神或者说团队精神。但反过来，不管是在欧美市场还是北美市场，韩国公司互相之间虽然也会竞争，但在对外时却都会抱在一起，进行市场合作或者在创新上合作。反观国内的油化企业，几乎很少有相互协作的范例，更没有一同开拓海外市场的。

未来，中国的油脂化工产业发展需要的是协作创新：既要协作，又要创新。只有这样，方能共同赢得行业的未来。



# 国内外不饱和油脂资源的利用研究进展

蒋惠亮

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

## 序言

在2002年联合国提出可持续发展以及近十年来石油价格持续高涨的大背景下, 全球以天然资源替代石油资源作为生产能源和各种化学品的研究和应用正如火如荼地进行中。在工业上以天然油脂为原料替代石油制品的趋势明显, 替代率在不断增加。例如, 在脂肪醇产量中, 天然脂肪醇所占比例已从2000年的50%稳步提升到2010年的65%。与此同时, 全球天然植物油脂的产量也保持较快增长。除了生物柴油已经在许多国家不同规模地投入工业化生产和销售外, 以天然油脂为原料生产各种精细化学品的研究亦备受欧美等发达国家的重视和青睐, 研究十分活跃, 进展显著, 展示出良好的发展前景。

改革开放以来, 我国的油脂化工得到了迅速发展, 目前已经形成很大规模。但是, 我国油脂化工生产的主要还是传统油脂化工产品, 如传统意义上的油脂化学品脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺等。其中, 脂肪酸约占52%, 脂肪醇25%, 脂肪酸甲酯11% (生物柴油除外), 脂肪胺9%。这些产品大多是利用天然油脂中的饱和脂肪酸, 或者是将天然油脂中的不饱

和酸加氢成为饱和酸作为原料。目前我国油脂化学工业利用天然油脂中的不饱和脂肪酸, 针对其不饱和双键, 通过除加氢以外的各种化学反应获得各种有用化学品的工业化生产实例还很少。

根据全球油脂化工的发展方向, 国内油化企业在产业升级方面仍有大有可为。例如, 利用天然油脂中的不饱和脂肪酸, 可以生产出许多有用的、高附加值新型油脂化工产品。从目前国内外的研究发展来看, 针对不饱和脂肪酸资源的开发利用将会成为今后开发的重要方面, 发展前景广阔。采用各种反应手段, 可以由油酸等不饱和脂肪酸的双键获得许多有用的衍生物。

就目前国外油化领域研发的课题来看, 概括起来大概有以下热点: 氧化和环氧化, 双羟基化, 双键劈裂, 骨架异构化, 加成, 烯炔复分解等。本文选择国内外对不饱和脂肪酸的开发利用, 就部分研发成果及其进展情况作一些介绍。

## 1. 油酸骨架异构化制备C<sub>18</sub>异构脂肪酸

作为油脂化工的基础原料, 脂肪酸被广泛应用于多个工业领域。其

中最主要的是硬脂酸, 其次分别是油酸、椰子油脂肪酸等。这些都是直链的脂肪酸。支链脂肪酸则较少被工业化生产和应用。

饱和直链脂肪酸具有优良的氧化稳定性, 但其凝固点高; 而不饱和酸具有较低的凝固点, 但氧化稳定性差。而饱和的支链脂肪酸则兼具了两者的优点: 既具有低熔点, 又有很好的氧化稳定性。鉴于支链脂肪酸的结构及其由此而产生的特性, 支链脂肪酸及其衍生物在应用上具有其他同类物质无可比拟的优越性, 可应用于生物润滑剂等方面。另外, 支链脂肪酸如果用作表面活性剂的原料, 由于其支链的结构, 所合成的表面活性剂具有特殊性能。尽管支链脂肪酸广泛存在于各种生命体内, 但含量均极少, 无法从天然原料中获得。烷基支链脂肪酸是一种重要的脂肪酸, 因此, 支链脂肪酸的合成历来受到重视。

C<sub>18</sub>异构脂肪酸即异硬脂酸, 是一种长链的支链脂肪酸品种。在化妆品和润滑剂等工业领域有广泛的应用。工业上获得异硬脂酸的方法, 一般是从二聚酸生产中的副产物——单体酸中提取。然而, 二聚酸生产中所产生的异硬脂酸是有限的, 仅约占二聚酸产量的10%左右。因此, 市场上



供应的异硬脂酸在数量上无法满足广泛的需求，导致异硬脂酸的价格一直处于高位。我国医药级和化妆品级异硬脂酸一般依赖进口，价格在4万元/吨左右；工业级异硬脂酸也在2万元/吨左右。

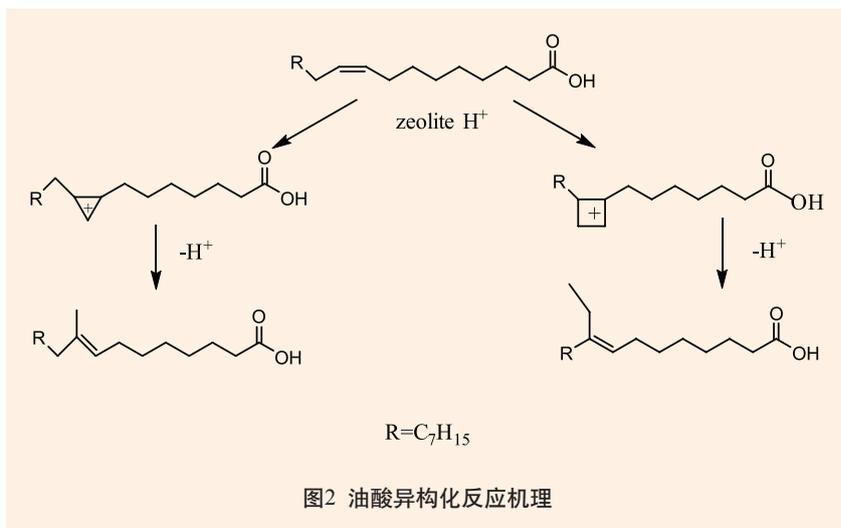
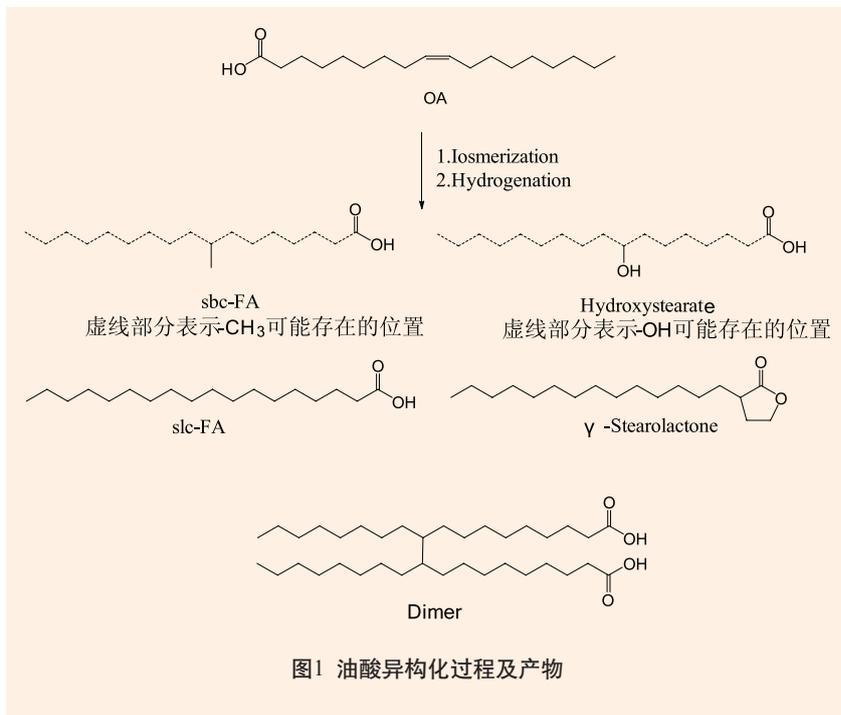
近年来的研究发现，以某些具有线性孔结构的沸石分子筛（包括ZSM-5、 $\beta$ 沸石、丝光（mordenite）沸石、镁碱沸石等）为催化剂，可以使油酸发生骨架异构化，转化为富含支链脂肪酸和少量聚合物的混合产物。反应产物经过加氢，可将不饱和的异构酸氢化为异硬脂酸，再通过溶剂低温冷冻等方法分离，可以实现异硬脂酸的规模化生产。相比传统的支链脂肪酸生产方法，新方法可以高产率、高选择性、低成本地获得较高纯度的长碳链饱和和支链酸，从而使得这类支链脂肪酸有望大量生产，并在一些应用领域替代直链脂肪酸，进而制备出性能优异的精细化学品。

油酸异构化过程及产物如图1所示。其中，异硬脂酸可达80%以上，副产物羟基酸、 $\gamma$ -内酯、二聚酸、硬脂酸均在6%以下。

油酸异构化反应机理如图2所示。

江南大学研究团队也对油酸骨架异构化开展了研究，并取得了较理想的成果，达到了与国外文献报道同样的研究水平，即油酸转化率达99%，异构酸产率82%左右，催化剂可重复使用。产物经适当分离以后，可以获得较高纯度的异硬脂酸。

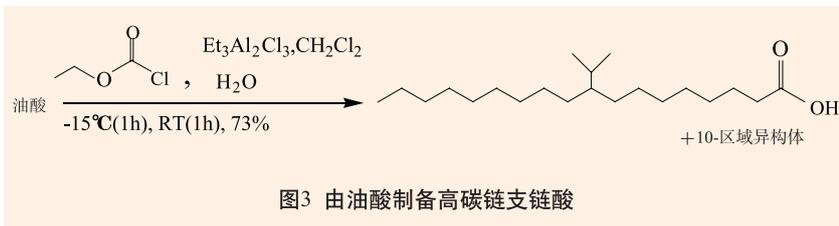
近年来，以天然油脂资源制备生物润滑剂的研发受到重视。由于润滑油的凝固点、倾点的要求，一般均



采用油酸为原料，制备三羟甲基丙烷三油酸酯、季戊四醇四油酸酯等。但是，油酸的氧化稳定性很差，这直接限制了生物润滑剂的使用和发展。如果采用饱和和异硬脂酸为原料，则既可以满足润滑油对于凝固点、倾点等指标的要求，又具有优良的氧化稳定性，可以作为高性能的生物润滑剂基

础油原料。

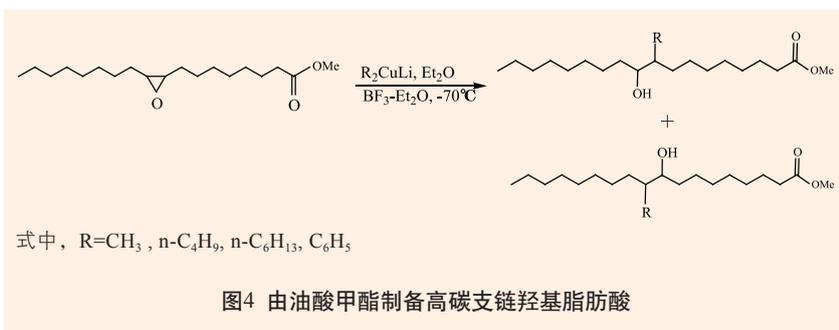
此外，还有一些制备具有支链的脂肪酸的方法被开发成功。例如：在乙基铝倍半氯化物的存在下，油酸和异丙基氯甲酸酯反应，可以生成9-异丙基 $C_{18}$ 酸和区域异构体10-异丙基 $C_{18}$ 酸。并且，按照这一方法，1-丙基、1-丁基、1-戊基、2-戊基氯甲酸



酯均可以用作试剂，制备出相应的具烷基支链取代基的C<sub>18</sub>酸。

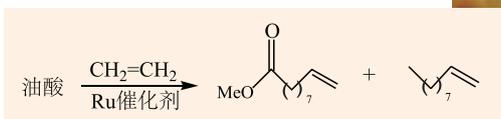
## 2. 由油酸甲酯制备高碳支链羟基脂肪酸

据报道，美国研究人员开发制备了一种有支链的高碳羟基脂肪酸：油酸甲酯经环氧化，然后在三氯化硼乙醚的存在下，分别用四种不同的有机铜酸铝在低温下进行反应，可以获得四种新型支链羟基脂肪酸甲酯（见图4）。



## 3. 不饱和酸的烯炔复分解

近几年来，以油酸（及亚油酸）为原料，利用过渡金属催化的烯炔复分解反应制备α-烯炔和端烯基脂肪酸同样备受关注，并且已经由美国ELEVANCE公司工业化生产。其反应过程为：



有良好的选择性。其反应产物可以用于聚酯和聚酰胺树脂。

## 4. 过渡金属催化的加成

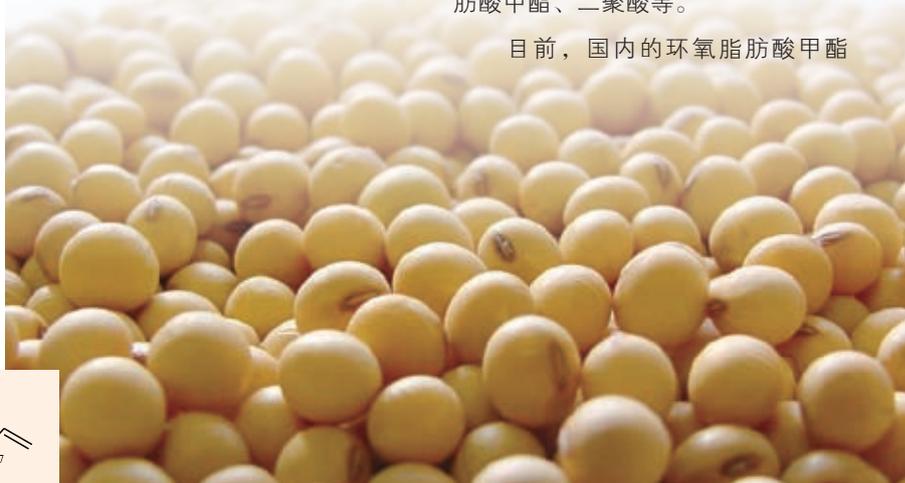
以油酸（甲酯）为原料，以铈或钕或钇等金属配合物为催化剂，还可以使长链脂肪酸的端甲基与CO发生加成，得到长链二元酸等（图7）。

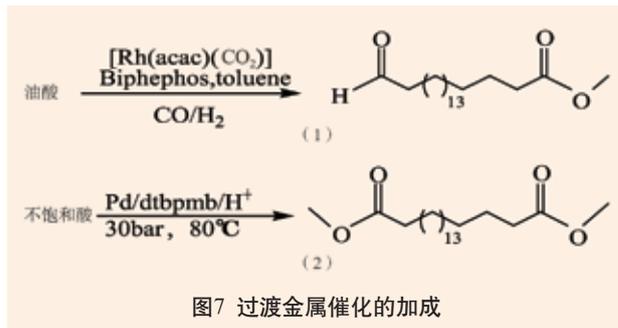
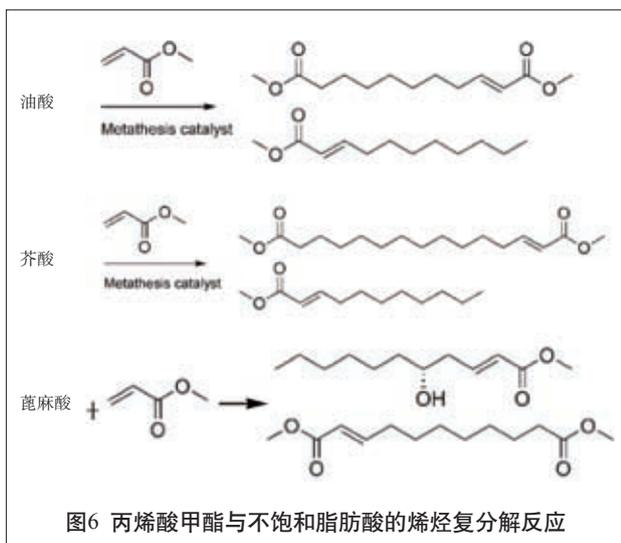
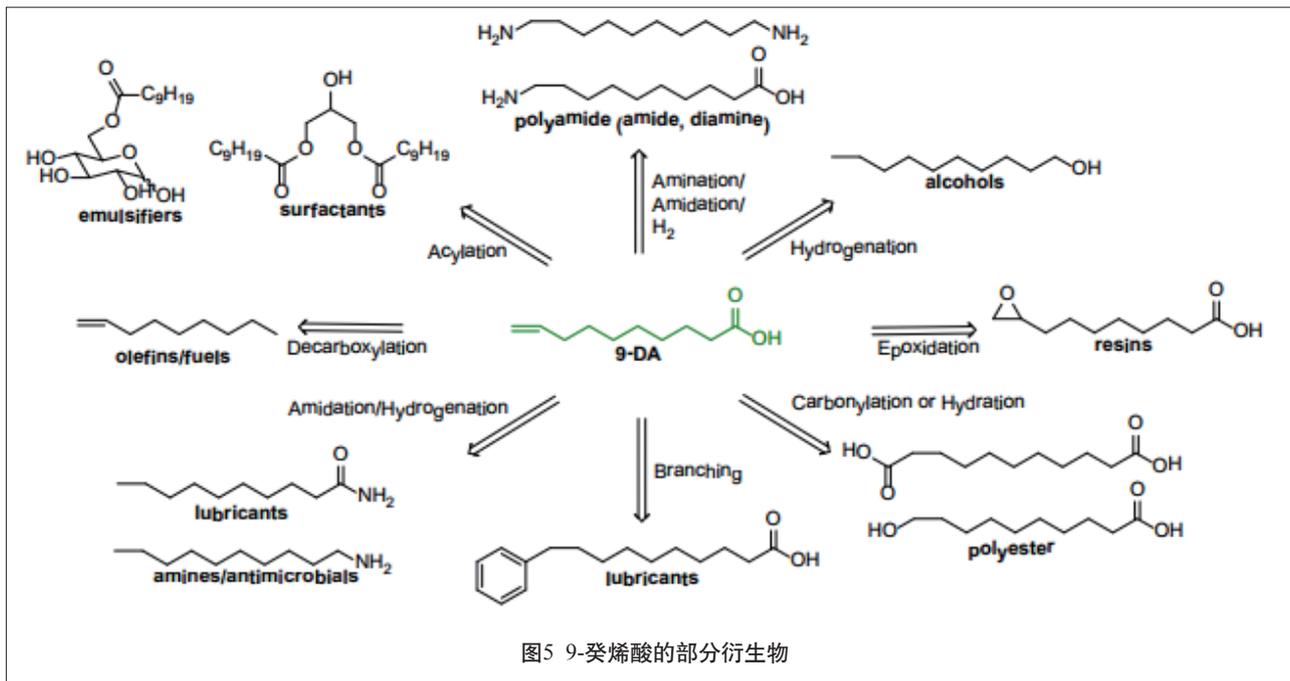
反应1当原料为油酸时，反应的产率为26%，原料为亚油酸时产率为34%；反应2无论原料是油酸或亚油酸还是亚麻酸，均生成一种产物，其选择性大于95%。且反应可在温和的条件下进行。

## 5. 国内对不饱和脂肪酸的利用现状

近十年来，国内利用地沟油等废弃油脂为原料制备生物柴油有了较大的发展，但也受到原料价格、产品售价、体制等因素的限制，企业在微利的情况下艰难生存。因此，我国生物柴油产业的发展前景并不被看好。为此，许多生物柴油生产厂家纷纷转产附加值更高的精细化学品，如精脂肪酸甲酯、环氧脂肪酸甲酯、氯化脂肪酸甲酯、二聚酸等。

目前，国内的环氧脂肪酸甲酯





国内油化行业在研发上还比较落后，更多的是在传统油化产品上着力和竞争。对不饱和脂肪酸的利用现状只是我国油化行业发展的一个缩影。

### 结语

用天然油脂中的不饱和脂肪酸可以生产出多种高附加值的新型油脂化学品。天然油脂原料中的不饱和脂肪酸同样是一种宝贵的、极有开发价值的原料。我国每年有大量的地沟油和油脂加工下脚料等废弃油脂产生，这些废弃油脂中均含有丰富的不饱和脂肪酸，是理想的原料来源。国内油化企业不妨改变一下思路，扩大一些眼界，在研发上加大投入，更多地关注一下传统油脂化工产品以外的油脂化工新技术、新产品。若如此，必将会闯出一片新天地。



# 国内外植物油脂制备环保增塑剂的现状与发展趋势

吴江浩, 蒋平平\*, 张萍波

(江南大学化学与材料工程学院, 食品胶体与生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 本文简单介绍了国内外增塑剂的现状, 邻苯二甲酸酯类增塑剂的毒性及世界各地关于增塑剂的相关法律法规。同时简述了国内外利用植物油脂制备环保增塑剂的类型, 主要生产工艺以及植物油基增塑剂工业应用及其发展趋势。

**关键词:** 邻苯二甲酸酯; 植物油脂; 环保增塑剂; 工业应用

**基金来源:** 国家科技部十二·五科技支撑项目(2012BAD32B03)

在“以塑代钢”和“以塑代木”产业导向的引领下, 聚氯乙烯(PVC)作为最主要的化学树脂之一, 其产品种类不断增加, 在建筑材料、包装材料、电子材料、日用消费品、玩具、纺织品和医用制品中得到广泛使用<sup>[1]</sup>。PVC制品中的主要助剂——增塑剂亦取得了长足发展。增塑剂是指能够降低高分子链间的作用力的一类低分子量化合物, 它可以改善高分子聚合物的加工工艺性能, 提高材料的某些物理机械性能。同时, 可降低原材加工料

成本和减少加工能耗。

近年来, 国内突发数起涉塑事件, 引起国家主管部门与业内人士的高度关注。同时, 经历了“台湾塑化剂事件”、“白酒增塑剂事件”和“保鲜膜事件”之后, 公众对增塑剂的关注度显著增加, 对增塑剂及其制品有了更进一步的认识<sup>[2]</sup>。随着全球环保要求的提高, 业界对添加到PVC制品中的助剂提出了更高的要求<sup>[3]</sup>。今后, 用于医用、儿童和孕妇、食品包装及与人体有密切接触的PVC制品

中无毒、环保、具有生物降解性能及增塑效果优异的助剂产品已成为必然发展趋势<sup>[4]</sup>。

## 1. 工业增塑剂现状

到2009年为止, 全球增塑剂产能约910万吨/年<sup>[5]</sup>, 产量约710万吨, 市场价值116亿美元。增塑剂产量的90%应用于PVC工业, 其中邻苯二甲酸酯类增塑剂约占总产量的88%, 特种增塑剂约占市场份额的1/5。巴斯夫公司预计, 2015年之前亚太地区增塑剂市场将保持4%~5%的年增长率。

2013年, 我国PVC产能突破已2400万吨/年(含糊树脂), 且2014年将新增产能267万吨。国内增塑剂行业起步于上世纪50年代, 发展较快。目前全国增塑剂生产厂商已有130多家, 总产能约400万吨/年, 相当于2000年的10倍, 产能雄踞世界第一, 单套装置的产能最高已达到20万

吨/年。

### 1.1 邻苯二甲酸酯类增塑剂

目前国内使用量最大的增塑剂为邻苯二甲酸酯类增塑剂，如邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)、邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) 等，占整个增塑剂用量的80%左右<sup>[6]</sup>。邻苯二甲酸酯类增塑剂具有增塑制品弹性性能良好、耐久性突出等优点，过去几十年尤其在PVC软制品（软质人造革、玩具等）领域得到了广泛应用。

#### 1.1.1 邻苯类增塑剂的毒性

从上世纪70年代初开始，研究人员对邻苯二甲酸酯的毒性进行了研究。邻苯二甲酸酯的急性毒性较低，属于无毒和低毒类增塑剂。一些邻苯二甲酸酯的半致死量LD<sub>50</sub>数据见表1<sup>[7]</sup>。

多数邻苯二甲酸酯类增塑剂长期以来被认为是无害物质，因而得到大量生产和使用，使其现在已广泛地分布于环境中。它通过食物、饮用水、空气等途径进入人体，并在体内积累<sup>[8-10]</sup>。研究发现，邻苯二甲酸酯的分子结构与生物内源性雌激素有一



定的相似性，因此进入人体后会干扰体内的激素正常水平，从而影响生殖、发育，对体会产生毒害作用，特别是对婴儿和儿童的生长和发育影响更大<sup>[11-13]</sup>。

关于邻苯二甲酸酯类增塑剂是否致癌，目前全球各个机构尚有争议。欧洲化学局的风险评估报告表明，DEHP、BBP、DBP具有致癌嫌疑，但未发现DINP具有潜在的致癌性。目前，DINP仍是儿童玩具、包装、纺织品辅料等众多与消费者密切接触产品广泛使用的增塑剂。欧盟和国际玩具业协会声明指出，PVC玩

具中的DINP增塑剂对儿童没有危险。尽管如此，欧美有关法规仍将其列入禁用名单中。

#### 1.1.2 涉及邻苯类增塑剂的法规

欧洲化学品

管理署 (ECHA) 截至2012年12月17日共公布了八批138种高度关注物质 (SVHC)，这些物质未经授权不得在欧洲生产和销售，其中能作为增塑剂的就有10种。邻苯类增塑剂有7种属于高度关注物质，分别是DBP、BBP、DEHP、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二甲氧乙酯 (DMEP)、邻苯二甲酸正戊基异戊基酯 (DnIPP)、邻苯二甲酸二异戊酯 (DIPP)。

欧盟、美国、日本和阿根廷等国家和地区先后制定了一系列法律法规<sup>[14]</sup>，明令禁止生产、进口、出口、销售或免费提供DEHP、DBP和BBP含量超过0.1%的儿童玩具和儿童护理用品，以及DINP、DIDP和邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP) 含量超过0.1%、可以放入口中的玩具和儿童护理用品。丹麦更是在法规中规定，除了欧盟规定的六项含量要求外，针对小于3岁幼童所使用的玩具及育儿物品，其他任一项邻苯二甲酸酯类物

表1 一些邻苯二甲酸酯的LD<sub>50</sub>数据

邻苯二甲酸酯品名	LD <sub>50</sub> (mg/kg)
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	31 000
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	8 000
邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	2 330
邻苯二甲酸二正戊酯 (DAP)	8 000
邻苯二甲酸二正己酯 (DHP)	30 000
邻苯二甲酸二正丙酯 (DPRP)	1 000



质的含量不得超过0.05%。

台湾地区环保署已将DEHP、DBP、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)列管为第四类毒性化学物质予以管制。DNOP则被列管为第一类毒性化学物质,限制其使用用途。

我国于2009年6月1日开始实施的新的国家限定标准GB 9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》中引入了“特定迁移量”的概念,对某些增塑剂限量更加关注,且明确限制其迁移进入食品(模拟物)的量;GB 24613-2009《玩具用涂料中有害物质限量》规定,玩具中DEHP、BBP和DBP的总和不得超过0.1%,DIDP、DINP和DNOP的总和不得超过0.1%。

国家卫生部在2011年6月1日发布了2011年第16号公告:将邻苯二甲酸酯类物质列入第六批“食品中可能违法添加的非食用物质”黑名单,明确指出“邻苯二甲酸酯类物质不是食品原料,也不是食品添加剂,严禁违法添加到食品中”。

## 1.2 其他增塑剂

除邻苯二甲酸酯类增塑剂外,还有间苯二甲酸酯类、对苯二甲酸酯类、脂肪酸酯类、柠檬酸酯类、油酸酯类、偏苯三酸酯类、环氧类衍生物等50多种常用增塑剂。随着邻苯类增塑剂的禁用,环保类增塑剂的产量和用量逐渐增加,主要有对苯二甲酸酯类、偏苯三酸酯类、柠檬酸酯类、环氧油脂类及环己烷二羧酸酯类增塑剂。植物油脂可用来生产环保增塑剂,其属于可再生资源,且原料易得。因此,基于植物油脂类的环保增

塑剂的研究不断发展<sup>[15]</sup>。

## 2. 植物油基类增塑剂

天然植物油脂属于价格低廉且原料易得的可再生资源。通过对油脂中的主要成分甘油酯进行结构改造,可以提高油脂与PVC的相容性。其产品分子结构中不含苯环结构,可作为无毒环保型增塑剂。植物油类增塑剂除了增塑作用十分优良外,还具有较好的热稳定性能。因此,基于植物油脂的环保增塑剂的研究不断发展,其中应用和研究最为广泛的是环氧植物油脂类增塑剂<sup>[16]</sup>。

### 2.1 环氧油脂类增塑剂

#### 2.1.1 工业生产环氧增塑剂原料及性质

环氧植物油增塑剂是植物油基增塑剂中最重要的品种,它是一类含有三元环氧基结构化合物。环氧植物

油在塑料、涂料工业、新型高分子材料、橡胶等工业领域中已经有广泛的应用,近年来产量持续增长。在我国,环氧增塑剂的消费量已占增塑剂总量的10%左右。在美国,其消费量仅次于邻苯二甲酸酯和脂肪族二元酸酯,居美国增塑剂市场总消费量的第3位。

大豆油、葵花油、亚麻油、棉籽油等天然植物油脂是我国广泛采用的增塑剂原料,其主要成份见表2<sup>[17]</sup>。

从表2可以看出:天然油脂属于三脂肪酸甘油酯,主成份为十八碳脂肪酸,其他为C<sub>14</sub>~C<sub>20</sub>范围内的一些脂肪酸。天然油脂中的C=C双键则因油品不同而含量不等,部分植物油中的双键含量见表3。只要含有不饱和双键的天然油脂,均可作为环氧增塑

表2 环氧化油原料的大豆油脂脂肪酸组成

脂肪酸名称	分子结构式	含量/%
十六酸	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	2.3 ~ 10.6
十八酸	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	2.4 ~ 6
顺式-9-十八烯酸(油酸)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	23.5 ~ 30.8
顺式-9,顺式-12十八烯酸(亚油酸)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	49 ~ 51.5
顺式-9,顺式-12,顺式-15十八烯酸(亚麻油酸)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	2 ~ 10.5

表3 生物油脂双键的含量

植物油脂	碘值(g碘/100g油)	双键/%	理论环氧值/%
亚麻仁油	170 ~ 204	0.670 ~ 0.800	9.67 ~ 11.9
红花油	140 ~ 150	0.552 ~ 0.591	8.11 ~ 8.63
大豆油	120 ~ 141	0.474 ~ 0.556	7.03 ~ 8.16
玉米油	102 ~ 128	0.406 ~ 0.504	6.09 ~ 7.44
棉籽油	99 ~ 113	0.390 ~ 0.445	5.87 ~ 6.65
菜籽油	97 ~ 108	0.382 ~ 0.426	5.76 ~ 5.93
花生油	84 ~ 100	0.331 ~ 0.394	5.76 ~ 6.37

剂的原料。植物油中以大豆油的产量最大，因此环氧大豆油（ESO）是国内开发应用较早的一种环氧增塑剂，其消费量目前约占环氧增塑剂总量的70%。

表4为我国生产的环氧大豆油与日本、美国样品的质量指标比较。其他环氧增塑剂如环氧亚麻油、环氧

两步：首先是双氧水和有机酸（甲酸或乙酸）作用，生成过氧化有机酸；然后，过氧化物与精制大豆油中的双键进行反应，生成环氧大豆油。环氧大豆油生产的生产原理见反应式1。

国内在工业生产中用27%~50%的双氧水作为氧的给体，产品的环氧

化值在6.0%~6.3%。生产时，反应物在反应釜内反应完毕后，经碱洗、水洗、减压蒸馏后得到产品。其工艺流程见图1。该法生产流程短，反应温度低，反应时间短，副产物少，产品质量高。目前，多数生产企业采用甲酸作为环氧化试剂，但使用中应注意甲酸和部分分解的一氧化碳的毒性。

表4 我国环氧大豆油与日本、美国样品质量指标比较

质量指标	部颁标准	日本样品	美国样品
色泽 (Pt-Co)	≤170	≤50	≤60
外观 (目测)	淡黄色油状液体	近无色透明液体	淡黄色透明液体
密度, (20℃) / (mg/g)	0.988~0.999	0.9874	0.9876
环氧值, %	≥6.0	≥6.5	≥6.6
酸值, mgKOH/g	≤0.6	0.28	0.25
加热减量, %	≤0.2	0.15	0.20
加热稳定性, %	--	≥6.0	≥6.0
残碘值, gI <sub>2</sub> /100g	≤5.0	2.5	2.0
水分	--	0.2	0.1

## 2.2 蓖麻油改性增塑剂

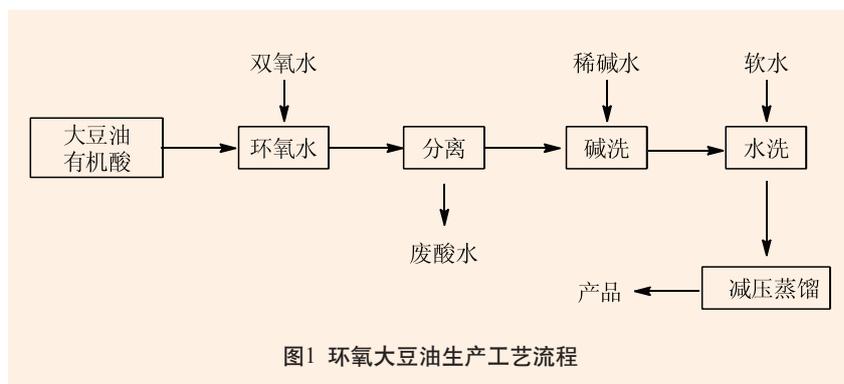
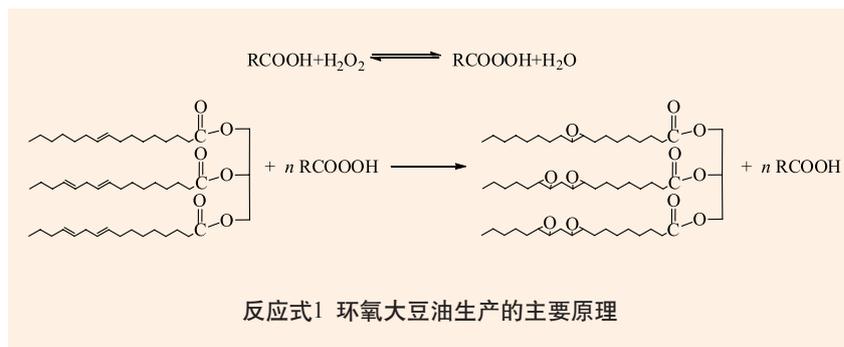
蓖麻油从蓖麻籽中获得，为一种黏性淡黄色无挥发性的非干性油。它主要由蓖麻油酸构成，是自然界中羟值最高的油脂。丹麦Danisco公司利用蓖麻油开发的乙酰化蓖麻油酸甘油二甲酯增塑剂Grindsted Soft-N-Safe是一种具有代表性的蓖麻油改性增塑剂。该增塑剂对PVC的增塑效能、热挥发性等都可以与DEHP相媲美<sup>[18]</sup>。

棉籽油等都没有得到很好地开发，其生产规模小且分散，产量没有形成规模，缺乏市场竞争力。

环氧植物油类增塑剂对光和热有良好的稳定作用，具有耐高温、耐低温、不迁移和不喷霜等优点。它既能吸收PVC树脂在分解时放出的HCl，又能与PVC树脂相容，几乎可以用于所有的PVC制品。可明显改善PVC制品的光稳定性和热稳定性，是PVC的增塑剂兼稳定剂。环氧增塑剂作为一种无毒、环保型增塑剂，已越来越受到塑料加工行业的关注和增塑剂生产企业的重视，极具发展潜力。

### 2.1.2 工业生产环氧大豆油的主要原理

目前，工业上主要用过氧羧酸法生产环氧增塑剂。其主要工艺分为





蓖麻油通过热裂可生成癸二酸，再与相应的醇发生酯化反应，生成一系列的耐低温增塑剂；用硝酸氧化蓖麻油可制得壬二酸，进而合成壬二酸酯，该类产物广泛应用于制备香料以及用作耐热性和耐寒性能优良的增塑剂。将蓖麻油酸甲酯化后再乙酰化和环氧化，可制得环氧乙酰蓖麻油酸甲酯。蓖麻油的环氧化产物是环氧化蓖麻油，其综合性能与环氧大豆油相当。

以蓖麻油及衍生物为原料，还可以制备出其他多种增塑剂产品，如乙酰蓖麻醇酸甲酯、乙酰蓖麻醇酸乙二醇单甲酯、乙酰蓖麻油、蓖麻醇酸丁酯、乙酰蓖麻醇酸丁酯、蓖麻醇酸单甘油酯、蓖麻醇酸丙二醇单酯、蓖麻醇酸二甘醇单酯等。

### 2.3 腰果壳油改性增塑剂

腰果壳油是腰果加工过程中的农业副产物，其价格低廉、来源丰富。目前，腰果壳油的价格与石油类增塑剂相当，低于合成的酯类增塑剂和酚醛树脂的价格。腰果壳油与大多数橡胶具有好的相容性，因此腰果壳油本身可以作为很多橡胶的增塑剂<sup>[19]</sup>。

腰果壳油中的主要成分腰果酚是一种不饱和油脂，它在乙酰化和环氧化可制得环氧乙酰腰果酚。作为PVC的增塑剂时，其增塑性能不亚于环氧大豆油。

### 2.4 脂肪酸甲酯改性增塑剂

脂肪酸甲酯即生物柴油，是以植物油为原料生产的主要下游产品之一。脂肪酸甲酯中含有大量的不饱和和双键，因此也是制备环氧增塑剂的一种重要原料<sup>[20]</sup>。其环氧产品环氧脂

肪酸甲酯在环氧增塑剂中的用量仅次于环氧大豆油。

脂肪酸甲酯分别与C<sub>12</sub>、C<sub>12</sub>和CH<sub>3</sub>OH进行氯化反应后，可以得到氯化脂肪酸甲酯和氯代甲氧基脂肪酸甲酯，是两种重要的含氯增塑剂；脂肪酸甲酯与C<sub>12</sub>和SO<sub>2</sub>进行氯化反应得到脂肪酸甲酯磺酰氯，再与苯酚反应，可以得到烷基磺酸苯酯增塑剂。这些增塑剂与PVC的相容性好，增塑效果优良，具有抗燃、无毒、环保等特点，可用来替代DEHP。它同时含有氯元素，能提高产品的阻燃性和电绝缘性，可用来替代氯化石蜡。

## 3 植物油基增塑剂工业应用

植物油基增塑剂在工业上已得到广泛应用。例如，环氧大豆油能赋予制品良好的耐加工性、耐热老化性和耐折性，除了广泛用于塑料门窗、管材、室内装潢材料、电线电缆及薄膜加工外，还可用来制作要求很高的摄影胶片等，并可作为生产冰箱门密封垫的专用增塑剂；环氧大豆油作为无毒环保增塑剂，是美国食品药品监督管理局（FDA）批准的唯一可用于食品包装材料的增塑剂；在食品保鲜膜中，环氧大豆油是除己二酸二(2-乙基)己酯（DEHA）外用量最多且被许可添加的环保增塑剂，其需求量仍在不断增长。目前，许多研究者正在不断作出努力，以期使环氧大豆油可完全替代现有保鲜膜中所用增塑剂。此外，环氧豆油还被允许在卫生安全等级要求更高且与人体密切接触的医用输血袋、输液管等PVC医用材料中使用。

在生产制造PVC无毒制品、PVC透明制品、透明瓶、透明盒和户外使用的PVC塑料制品等产品时，都可以使用环氧大豆油作为增塑剂。环氧植物油增塑剂能与聚酯类增塑剂联用，对减少聚酯的迁移性有明显的协同效应，与有机金属盐稳定剂产生协同效应，并用时可减少有机金属盐的用量，从而进一步降低产品成本。

除了可以作为PVC的增塑剂和热稳定剂外，环氧植物油脂也作为润滑油和农药等产品的添加剂。同时，环氧油脂还是一种重要的化工中间体，是生产大豆油基聚氨酯、环氧大豆油丙烯酸酯和表面活性剂等工业产品的原材料。

丹麦 Danisco公司的Grindsted Soft-N-Safe完全可生物降解，并且无不良口感及气味，即使被人误食也无大碍，可以通过代谢系统排出。因此，它已被欧盟列入增塑剂的主导产品，被批准可在食品相关领域不限量使用，或者用在对卫生要求较高的与食品接触的高分子材料、玩具及医疗器械中。美国也于2005年初正式批准使用该增塑剂产品。

## 4 结论

1) 我国是农业大国，植物油料资源丰富，品种较多，特别是生物原料的产量处于世界各国的前列。这有利于大力发展植物油基增塑剂，替代严重依靠石油资源的塑料助剂。

2) 在石油资源紧张且邻苯二甲酸酯类增塑剂限制使用的环境背景下，采用可再生资源植物油脂作为生产原料制备环保增塑剂，具有广阔的



市场前景。

3) 国内生产企业应加快技术进步, 研究、发展和生产基于植物油基的环保增塑剂, 以满足塑料加工行业对高品质、多功能塑料助剂的需求。同时, 企业还需改进现有产品的工业化合成工艺、生产装置和自控水平, 生产高质量的产品, 提高市场竞争力。

### 参考文献

[1] 蒋平平. 国内外工业增塑剂市场、生产、研究现状与发展趋势[J]. 塑料助剂, 2002(35): 1-7.

[2] 蒋平平, 张书源, 祁丹, 等. 塑化剂风波与增塑剂行业对策[J]. 塑料助剂, 2011, (88): 1-5.

[3] 陈旻, 来雷, 李荣寨, 等. 新型环保增塑剂的研究进展[J]. 塑料科技, 2011, 39(9): 110-115.

[4] 王波, 王克智, 巩翼龙. 环保型增塑剂的研究进展[J]. 塑料工业, 2013, 41(5): 12-15.

[5] 钱伯章, 朱建芳. 增塑剂的国内外发展现状[J]. 橡塑资源利用, 2011(4): 18-29.

[6] 蒋平平, 张书源, 冷炎, 等. 催化合成环保增塑剂的研究及其应用进展[J]. 化工

进展, 2012, 31(9): 953-964.

[7] 陈荣圻. 邻苯二甲酸酯及其环保增塑剂的代用品开发[J]. 印染助剂, 2011, 28(12): 1-7.

[8] Zhang X X, Chen Z. Observing phthalate leaching from plasticized polymer films at the molecular level[J]. Langmuir, 2014, 30: 4933-4944.

[9] Virginie C H, Karine S, Séverine D, et al. Impact of ecological doses of the most widespread phthalate on a terrestrial species, the ant *Lasius niger*[J]. Environ Res, 2014, 131: 104-110.

[10] Wen D Z, Gao D W, Wu W M. Biodegradation and kinetic analysis of phthalates by an *Arthrobacter* strain isolated from constructed wetland soil[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2014, 98: 4683-4690.

[11] Veeramachaneni D N R, Klinefelter G R. Phthalate-induced pathology in the foetal testis involves more than decreased testosterone production[J]. Reproduction, 2014, 147(4): 435-442.

[12] Ying G, Kurunthachalam K. A survey of phthalates and parabens in personal care products from the United States and its implications for human exposure[J]. Environ Sci & Technol, 2013, 47(24): 14442-14449.

[13] Scott M W, Kimberly J W, Philip N S, et al. Phthalate ester leachates in aquatic mesocosms: Implication for ecotoxicity studies of endocrine disrupting compounds[J]. Chemosphere, 2014, 103: 44-50.

[14] 李孝国, 赵甲, 费亚南, 等. 环保增塑剂环己烷1,2-二甲酸二异辛酯的合成[J]. 石油化工高等学校学报, 2013, 26(5): 33-36.

[15] 葛岚潘, 卫荣, 陈建文, 等. 新型植物基环保增塑剂的应用[J]. 橡胶科技市场, 2011 (1): 25-28.

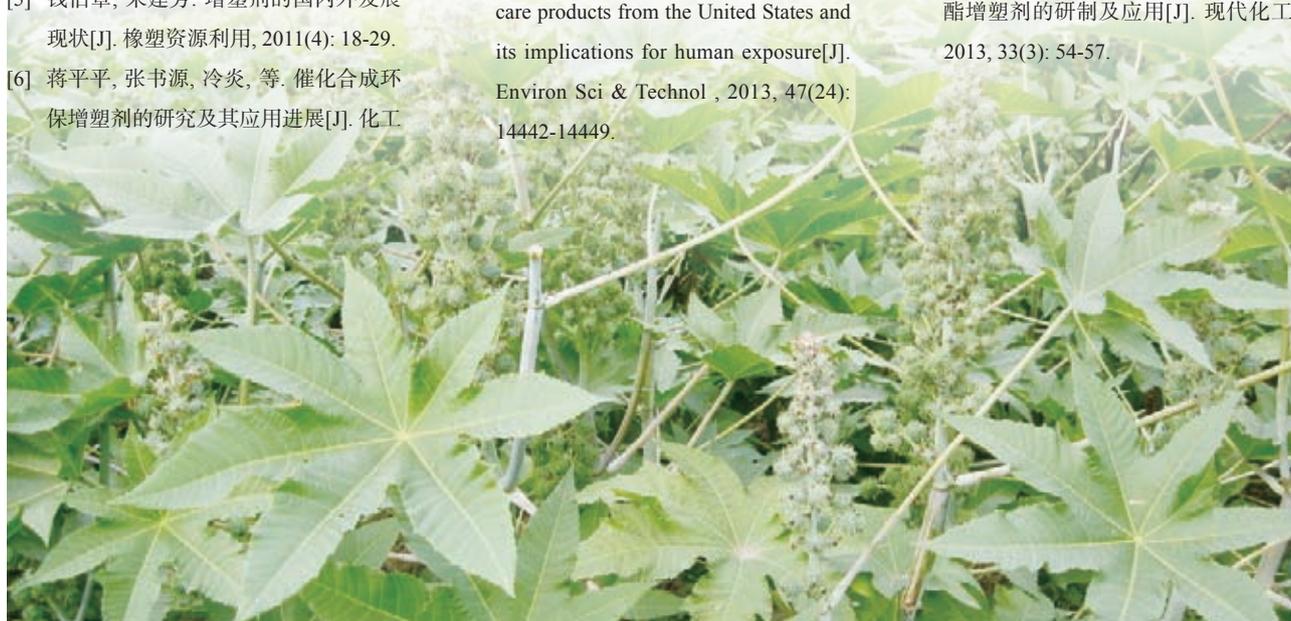
[16] 孙晓英, 杜伟, 刘德华. 用可再生性原料合成环氧增塑剂的研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(6): 1036-1042.

[17] 蒋平平, 卢云, 费柳月. 环氧大豆油的生产技术及其在PVC中的应用[J]. 塑料助剂, 2006, (55): 28-32.

[18] 聂颖. PVC环保型增塑剂的开发和利用前景[J]. 2010年全国聚氯乙烯行业技术年会论文集, 2010: 173-176.

[19] 徐会志, 陈旻, 谭莉莉, 等. 环保增塑剂的研究进展[J]. 塑料助剂, 2012 (96): 1-6.

[20] 陈洁, 蒋剑春, 聂小安. 环氧脂肪酸甲酯增塑剂的研制及应用[J]. 现代化工, 2013, 33(3): 54-57.





# 我国油酸的发展现状及市场探析

王晓辉<sup>1,2</sup>, 钟凯<sup>1</sup>, 王侃<sup>1,2</sup>

(1. 浙江赞宇科技股份有限公司, 浙江 杭州 310009;

2. 杭州油脂化工有限公司, 浙江 杭州 311228)

**摘要:** 油酸是天然油脂中含一个双键的不饱和脂肪酸, 在许多领域都有着广泛的应用。本文主要介绍了油酸的理化性能和生产技术, 分析了其市场现状以及油酸衍生物的生产 and 应用。

**关键词:** 油酸; 衍生物; 生产; 市场; 应用

## 1. 油酸简介

油酸 (Oleic Acid) 也称顺-9-十八(碳)烯酸, 是天然油脂中含一个双键的不饱和脂肪酸。纯油酸在室温下是接近无色无臭的高黏度液体, 不溶于水, 可溶于醇醚、氯仿、苯等溶剂, 其结构具有  $\alpha$ 、 $\beta$  两种构型<sup>[1]</sup>。

油酸是重要的精细化工产品。工业油酸可应用于塑料、洗涤、选矿、油漆等行业, 纯度高的油酸 ( $\geq 80\%$ ) 可用于食品、医药、化妆品等行业, 油酸的金属盐则被广泛应用于表面活性剂、缓蚀剂等。通过对其官能团进行修饰, 油酸还可以应用于润滑油、化工分析、制药等领域<sup>[1,2]</sup>。

## 2. 油酸生产技术

### 2.1 油酸的初加工

油酸以甘油酯的形式存在于各种油脂中, 油酸的生产方法通常主要为水解法和皂化法。其中, 水解法是

将普通油脂直接水解生产脂肪酸, 再将之分离提纯制取油酸; 皂化法是在碱性条件下使油脂皂化, 分离出甘油, 将皂酸化得到脂肪酸, 然后分离提纯制取油酸。皂化和酸化过程容易产生胶体, 酸化时还会产生乳化, 需要消耗大量盐水进行处理。因此, 采用水解法生产油酸更为合适。

水解法有多种, 根据操作方式不同, 可以分为间歇水解和连续水解法; 根据水解压力 (水解温度) 的不同和是否采用催化剂 (或酶), 又可以分为常压 (或低压) 催化水解法、催化或非催化中压水解法、连续非催化高压逆流水解法、甚高压脂肪并流水解法、催化低压高温水解法和酶促水解法。

最近几年, 酶促水解法由于其适用的条件比较温和、能耗低、产品质量好、不影响脂肪酸的构型而得到广泛关注。日本在这方面的技术处于世界领先地位, 并已实现工业化 (由

日本三好公司开发)。我国也有关于脂肪酶水解三油酸甘油酯的报道。将油酸含量高的油脂 (如茶籽油和高油酸葵花子油) 水解并分离出甘油后, 得到的产品为纯度较高的油酸, 而大多油脂水解所产生的脂肪酸还需要经过分离、精制才能得到油酸。

### 2.2 油酸的精加工

目前分离混合脂肪酸制备油酸的方法有冷冻压榨法、精馏法、有机溶剂法、表面活性剂法、尿素络合法等<sup>[3]</sup>。

#### 2.2.1 冷冻压榨法

我国大多数中小企业采用该法制备商品油酸和商品硬脂酸, 其分离原理是在一定温度下混合脂肪酸中熔点不同的饱和与不饱和酸从体系中逐步结晶分离 (图1)。该法主要用于动物脂肪酸的分离, 其所得到的油酸纯度低, 且难以回收利用副产品, 因此已逐步被其他方法所取代。

#### 2.2.2 精馏法



图1 冷冻压榨法制备油酸的原理

精馏法在蒸馏法的基础上发展而来，是以特殊结构、压降很小的填料塔或板式塔为核心的现代脂肪酸分离技术。在相同的压力下，碳链长度不同的脂肪酸的沸点有较大差异，即同一温度下不同组分的脂肪酸的蒸汽压力不同。因此，通过精馏可以将混合脂肪酸中碳链长度不同的脂肪酸加以分离。由于亚麻酸、亚油酸和油酸均为十八碳不饱和脂肪酸，且沸点相近，因此精馏法所得到的油酸纯度也不高，需要结合其他方法如分子蒸馏法等对其进一步精制。

### 2.2.3 有机溶剂法

该方法利用脂肪酸在有机溶剂中的溶解度差异和凝固点高低分离混合脂肪酸。常用的方法有丙酮低温结晶法和甲醇低温结晶法。该法分离效果好，产率高，设备简单，但需要使用大量易燃、较贵重的溶剂，损耗较大，并且要求冷冻低温。

### 2.2.4 表面活性剂法

表面活性剂法又叫乳化分离法。根据脂肪酸熔点的不同，在一定时期下分别呈固、液两相，使不同物相的混合脂肪酸分散于含表面活性剂和电解质的水溶液中，形成多分散体系。根据体系中各物相密度的不同，用离心机分离出重相和轻相，得到粗油酸，最后用分子蒸馏法制得高纯油酸。

### 2.2.5 尿素络合法

这个方法是把尿素分子与适当的有机化合物交接起来，生成结晶性的加成物，利用新生成的加成物的稳定性之间的差别来实现分离的目的。目前，该工艺已在石油化工中用于脱蜡分离正烷烃，但在油酸精炼中的应用尚处于研究初期。

## 3. 油酸市场现状

业内俗称的“油酸”产品指的是十八碳的不饱和脂肪酸，它是油酸、亚油酸、亚麻油酸的混合物，有的产品还是以亚油酸为主的不饱和脂肪酸。由于历史和习惯的问题，二者

之间并未做严格区分。

按照原料来源不同，油酸可以被简单地分为植物油酸和动物油酸。然而，由于细分之下油脂来源的多样性以及所采用工艺的不同，油酸的指标会有很大的出入，产品的应用也会有较大区别。目前，我国市场上销售的油酸大致分四类。

### 3.1 棉油、豆油油酸

生产棉油油酸和豆油油酸的原料是毛油精炼后的副产物——酸化油，经过精馏脱色脱臭及去除软脂酸而得。其碘价大于125 gI<sub>2</sub>/100g，以亚油酸含量为主，冻点较高，用于合成醇酸树脂、聚酰胺树脂。这类油酸的产量较大，目前价格在7000~8000元/吨。

### 3.2 地沟油油酸

地沟油的成分由大部分的食用植物油和小部分的动物油组成。生产地沟油油酸时，将地沟油水解成脂肪





酸后再进行分离。为适应市场的需求，一般都会制取冻点小于 $10^{\circ}\text{C}$ 的产品，其碘价在 $115\text{ gI}_2/100\text{g}$ 左右，油酸含量约为50%。地沟油油酸的价格大致与棉油油酸和豆油油酸相当。

### 3.3 动物油酸

其原料主要为牛羊油、猪油，油酸含量约70%，碘价 $80\sim 100\text{ gI}_2/100\text{g}$ ，冻点小于 $10^{\circ}\text{C}$ 。目前，动物油酸的价格一般在 $9000\sim 10000$ 元/吨，色泽浅、冻点再低的价格可在 $10000$ 元/吨以上。

### 3.4 高纯植物油酸

生产高纯植物油酸的原料主要是棕榈仁油等。其油酸含量大于75%，色泽浅、无异味、冻点低、热稳定性好。高纯植物油酸的主要供应商有马来西亚的椰树（酸化学）、大自然（天然）、KLK（棕化）、印尼的春金以及益海嘉里、四川西普等。其价格受到两方面因素的影响：一是生产油酸的主要厂家的产能，开工率高、出产多，市场货就多，油酸供应充足自然价格就低；另一方面是来自印度尼西亚和马来西亚这两大棕榈仁油主产国的产量，产量大、库存多，原材料价格低，对油酸行情会造成一定影响。

一直以来，国内的油脂化工生产厂家不能生产出高品质的高纯植物油酸，市场长期被国内设厂的外资企业及进口产品所占有。杭州油脂化工有限公司于2014年投产高端植物油酸，将会使原本饱和的高端油酸市场面临更加激烈的竞争，但下游厂家将会有更多的选择，并促使油酸市场更加细化。同时，也会蚕食一部分原



本由动物油酸占据的市场。

## 4. 油酸衍生物<sup>[4]</sup>

### 4.1 油酸酯

#### 4.1.1 油酸丁酯

油酸丁酯是一种耐寒和耐水性的增塑剂。它不仅可以用作机械油的油性添加剂、染料的表面湿润剂，还可用作氯丁橡胶、乙基纤维素的增塑剂和湿润剂、多种食用或日用生活品香料，并可用作多种工业溶剂等。因此，油酸丁酯在工业生产中发挥着重要作用，是一种用途广泛的精细化工产品。

#### 4.1.2 油酸季戊四醇酯

油酸季戊四醇酯是一种受阻多元醇酯。它不仅具有优异的热稳定性和氧化稳定性，还具有良好的水解稳定性、黏温性能和润滑性能，而且其生物降解性好、无毒，因此在很多方面可以替代植物油。绿色润滑油作为人类健康及环境治理的重要辅助措施，其强制性使用势在必行，这就要求科研院所加大其在相关领域应用研究的力度。

#### 4.1.3 三羟基丙烷油酸酯

三羟基丙烷油酸酯（TMPOE）具有优异的润滑性能、黏度指数高、抗燃性好，生物降解完全等特性，是理想的合成酯型抗燃液压油的基础油，可用于调配要求环保的液压油、链锯油和水上游艇用发动机油以及纺织皮革助剂的中间体和纺织油剂等。

### 4.2 油酸酰胺

油酸酰胺是一种重要的长链脂肪酰胺，可广泛用作聚乙烯、聚丙烯薄膜的爽滑剂和抗黏结剂、树脂的润滑剂和脱模剂，还可作为纤维的柔软剂和防水剂、染料和颜料的分散剂、油墨的抗粘结剂和防沉淀剂、金属的防锈剂等<sup>[5]</sup>。此外，它还是制造多种轻纺助剂和表面活性剂的重要中间体。

### 4.3 二聚酸

二聚酸的主要分子结构可以分成单环、链状和双环三种。其外观为淡褐色透明黏稠状液体，具有良好的热稳定性、耐水性和密封性等特性。它与各种溶剂的互溶性较好，除不溶



于水外，可溶于乙醇、乙醚、丙酮、氯仿、苯和脂肪族石油产品系列溶剂。由于二聚酸具有两个极性羧基和一个较大的非极性烃基，因而它适于生产各种二聚酸的衍生物产品，并使得由其合成的高分子材料往往具有与众不同的优良性能。

#### 4.4 油酸在工业中的其他用途

油酸与碱金属的氢氧化物反应，可以制备皂类如油酸钾、油酸钠等。它们都是很好的清洗剂，可以作为洗涤剂的重要原料，用来生产人体用、织物用及工业用洗涤剂。油酸、四氯乙烯和液氨等组分可以配制成硬表面清洗剂；高纯油酸可以制成口红、唇膏、防晒霜等日用化妆品；在木材防腐剂中加入适量油酸，可以改善其性能；试剂级油酸可以测定钙、镁，定性测铜及氨，在容量分析中测定水的硬度，在比色剂中测定碘值。此外，油酸还可用于油墨、鞣革及文教用品等的加工。

#### 4.5 油酸的药用价值及保健作用

高纯油酸可以用作药物吸收促进剂，对于难吸收的抗菌物质、

抗癌剂等药品具有显著的促进吸收效果，并可以用作稳定性和安全性高的医药基剂或辅助剂。同时，油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸是安全性高的抗癌药剂。

### 5. 展望

随着我国塑料及其他行业的发展，市场对于油酸的需求量持续大幅增长。我国油酸行业虽然产能很大，但品质参差不齐。市场上的大部分油酸产品不符合行业标准的要求，产品以冻点、碘值等指标作为标准，无十八烯酸含量要求。例如，采用精馏法、表面活性剂法等技术制备的冻点高、品质差的工业油酸，主要用于塑料、矿物浮选等行业，竞争激烈；用皂脚、泔水油等废料作原料可降低成本、提高产品的竞争力。而采用冷冻压榨法制备的冻点低、色泽浅、品质好的油酸，主要应用于化妆品、食品、医药等行业。国内产量不高，特别是高纯油酸主要依赖进口。

为提升油脂化工行业整体发展水平，应积极做好行业细分，选择合

适的油料资源开发符合我国国情的新工艺，提高低端油酸产品的市场竞争力。同时，借鉴国外先进冷冻结晶分提生产技术，增加技术投入，提高低冻点、高含量的油酸产量，特别是高纯油酸的产量。这是我国油酸生产企业需要解决的实际问题。

### 参考文献

- [1] 刘刚等. 油酸及其衍生物的应用[J]. 新疆师范大学学报, 2004, 23(1): 32-35.
- [2] 刘真, 卢艺和, 宫素芝, 等. 我国油酸的生产现状及展望[J]. 河北化工, 2006, 20(9): 18-22.
- [3] 乔卫红, 李华民, 张树彪, 等. 油酸的精制研究[J]. 日用化学品科学, 1999 (8): 66-67.
- [4] 杨继生, 倪永全. 高纯油酸的制备、性能及应用[J]. 上海化工, 1999, 24(18): 28-30.
- [5] 杜海燕, 路民旭, 吴荫顺, 等. 油酸酰胺的合成及其性能研究[J]. 2006, 18(5): 370-373.

## Developmental Status and Market of Oleic Acid

WANG Xiao-hui<sup>1,2</sup>, ZHONG Kai<sup>1</sup>, WANG Kan<sup>1,2</sup>

(1. Zhejiang Zanyu Technology Co.,LTD., Hangzhou 310009, China;

2. Hangzhou Oil and Fat Chemical Co., LTD., Hangzhou 311228, China)

**Abstract:** Oleic acid is natural unsaturated fatty acid with one unsaturated bond, it has been found oleic acid and derivatives have numerous applications in chemical industry. In this paper, physical and chemical properties, market, process technology of oleic acid and its chemical derivatives have introduced.

**Key words:** Oleic acid, chemical derivatives, process, market, application



# 不同碳链脂肪酸甲酯磺酸钠的合成与性能研究

陈武渊

(广州市浪奇实业股份有限公司, 广东 广州 510660)

源于可再生油脂的脂肪酸甲酯磺酸钠 (MES) 是近年来备受重视的绿色表面活性剂。MES具有去污力突出及抗硬水性、钙皂分散力、生物降解性良好等优点, 在减少未来对烷基苯磺酸类石油基表面活性剂的依赖方面被业界寄予厚望。目前, 已经产业化的MES主要是C<sub>16/18</sub> MES。现有的研究文献数据显示: 不同碳链长度的MES在克拉夫点、泡沫、去污力等性能指标上具有一定差异, 如相对于长碳链MES而言, 短碳链MES的克拉夫点较低、发泡力强等。

笔者采用市售的C<sub>12/14</sub>和C<sub>16/18</sub>两种脂肪酸甲酯作为原料, 研究了这两种不同碳链MES的生产合成工艺条件, 并进行了性能测试。

## 1、不同碳链MES的合成

### 1.1 C<sub>16/18</sub> MES的合成

C<sub>16/18</sub>脂肪酸甲酯 (ME) 与气体三氧化硫发生磺化反应后, 经老化、酯化漂白、中和步骤制备MES。其反应历程见图1。

各类研究文献对于ME的磺化反应历程已经基本形成共识: 1分子SO<sub>3</sub>首先与ME的羰基氧原子加和, 得到中间体II; α碳上的氢原子被激活, 与SO<sub>3</sub>反应形成中间体III; 中间体III老化重排释放1分子SO<sub>3</sub>后, 得到目标

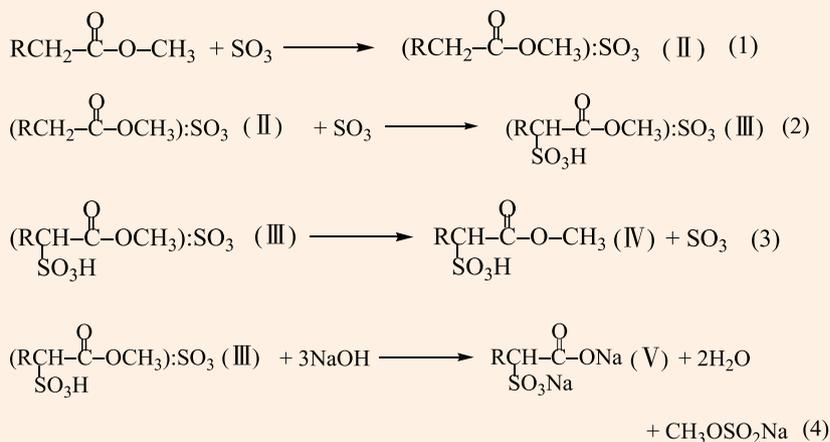


图1 C<sub>16/18</sub> MES的合成

酸性产物IV。如果中间体III在中和反应之前未转化完全, 进入中和反应阶段后将生成副产物——二钠盐V。

因此, 磺化反应中SO<sub>3</sub>必须过量, SO<sub>3</sub>与ME的摩尔比控制在1.1~1.27较为合适。磺化反应的温度通过反应器夹套水来进行调节。磺化酸性产物进入老化反应器中, 一定的老化时间和老化温度可以帮助反应(3)尽可能完成, 这个步骤也会导致产物的色泽明显变深。老化后的物料需要选用双氧水作为漂白剂进行漂白脱色。同时, 在物料中加入过量低碳醇 (一般选用甲醇) 与中间体III进行再酯化反应, 减少反应(4)的发生。过量的甲醇降低了物料的黏度, 帮助

提高脱色效果。在中和反应阶段时, 也有助于防止中和局部碱浓度过高、产生二钠盐。过量甲醇将在中和完成后回收再用。再酯化漂白步骤会影响到产品二钠盐的含量。调节温度和时间参数, 有助于选择较优的漂白酯化条件。再酯化漂白后的物料立刻与液体氢氧化钠溶解进行中和反应, 中和温度控制在50℃以下。氢氧化钠分两次加入的二次中和方式提供更为缓和的酸碱中和条件, 有利于减少二钠盐的产生。本试验最后得到含量为40%的MES。产品的质量指标如表1。

液态的MES可直接应用于液体洗涤剂, 使用较为方便。也可以进一步将其干燥, 制成片状或粉状, 这样



表1 MES的质量指标

项目	阴离子	游离油	二钠盐	甲醇含量	MES色泽
指标	40%	1%	2.5%	0.35%	35klett

利于运输。

### 1.2 C<sub>12/14</sub> MES的合成

合成C<sub>12/14</sub> MES的工艺要求可参考比对C<sub>16/18</sub> MES的工艺条件。经实验发现，二者的合成工艺条件非常相近（见表2）。但是，C<sub>12/14</sub> ME的碳链更短，因此可以采用比C<sub>16/18</sub> MES更低的磺化器夹套水温，并可以在更低的漂白温度下和更短的时间内完成漂白酯化。

## 2. C<sub>16/18</sub> MES与C<sub>12/14</sub> MES的性能测试

经测试，C<sub>12/14</sub> MES与C<sub>16/18</sub> MES的刺激性水平相近，对钙皂的分散力相近。C<sub>12/14</sub> MES的krafft点仅-5℃，远远低于C<sub>16/18</sub> MES的krafft点18℃；C<sub>12/14</sub> MES的发泡力比C<sub>16/18</sub> MES强。而C<sub>16/18</sub> MES的去污性能优于C<sub>12/14</sub> MES，无论是在皮脂、碳黑等污布的

去污测试，还是洗盘数测试，结果均是如此。

## 3. 小结

C<sub>12/14</sub> MES与C<sub>16/18</sub> MES的合成条件相近，两者在性能上各有优势。实际应用中，可根据具体条件选择合适的MES。例如，在要求保持透明状态的液体洗涤剂中，应使用krafft点较低的C<sub>12/14</sub> MES；在侧重去污力的洗涤剂中，可选用C<sub>16/18</sub> MES，等等。也可以将C<sub>12/14</sub> MES与C<sub>16/18</sub> MES按一定比例进行复配，以达到最佳的应用效果。

表2 不同碳链MES的合成条件

项目	摩尔比	磺化温度 (°C)	老化温度 (°C)	老化时间 (min)	酯化温度 (°C)	酯化时间 (min)	甲醇	中和温度 (°C)
C <sub>12/14</sub> MES	1.1-1.27	(TH-10) ~ TH	TL	60	(Tp-10)	(tp-30)	L	50
C <sub>16/18</sub> MES	1.1-1.27	TH	TL	60	Tp	tp	L	50

## · 资讯专递 ·

### 赛比克推出植物源非离子表面活性剂

赛比克针对化妆品市场推出可持续性增溶剂Sepiclear G7。其INCI名为庚基葡萄糖苷，是一种浓缩的非离子表面活性剂。Sepiclear G7从糖类和蓖麻种子中提取，属于纯植物原料产品。在化妆品行业中，它可以替代某些人工合成的原料，满足企业对可持续发展的要求。该产品可生物降解，并符合关于绿色化学品的12条准则。

Sepiclear G7可以增强亲油性的化合物在水溶液中的溶解性，特别是那些必需性油脂、香料和维生素E等。与其他天然增溶剂不同的是，它不会产生泡沫，因此很适合于爽肤水、洁面产品和水溶性凝胶等化妆产品配方。该产品为液态，并且采用冷加工工艺生产，便于使用，且节约能源。

### 赢创推出天然增溶剂

赢创最近推出新型不含聚乙二醇的增溶剂TEGO® Solve 61，用于促进天然油脂和亲油性润湿剂溶解。TEGO® Solve61是一种高性能增溶剂，它由聚甘油基酯生产，其原料为100%纯天然物质，能够使亲油类物质溶于水性配方中。该产品可用于多种溶液配方中，比如清洁剂和洗涤剂中，不会影响产品的发泡性能，还适用于生产符合某些绿色标准的纯天然化妆品。

TEGO® Solve61可以有效地增溶脂肪和天然植物油等亲油物质，比如荷荷芭油、鳄梨树油、阿甘油和葵花油等。它采用冷加工工艺生产，不会形成凝胶状态，易于操作。



## 2014年一季度油脂化工产品及原料进出口量值

海关总署近日发布了2014年1~3月油脂化工产品及相关产品的进出口统计数据。现摘要如下：

表1 2014年1~3月油脂化工主要原料及产品进口量值

品名	进口量(吨)	同比%	金额(万美元)	同比±%
牛、羊油脂	29855.42	-14.59	3495.38	-11.68
其他牛、羊脂肪	1228.33	38.67	88.58	35.40
棕榈液油(熔点19℃~24℃)	1268682.16	16.04	109335.18	15.26
棕榈硬脂(熔点44℃~56℃)	305803.38	7.17	28534.43	20.60
其他棕榈油及其分离品	136.07	806.53	1.50	460.68
初榨的椰子油	4813.34	-18.41	589.96	5.22
其他椰子油及其分离品	24834.85	6.60	2329.63	51.23
初榨的棕榈仁油或巴巴苏棕榈果油	27482.57	-56.82	6365.37	-35.53
其他棕榈仁油或巴巴苏棕榈果油及其分离品	110365.75	-10.93	12390.35	20.50
氢化酯化或反油酸化的植物油、脂及其分离品	24494.87	4.65	2340.58	13.08
粗甘油;甘油水及甘油碱液	198743.73	78.04	11162.69	123.76
十二醇、十六醇及十八醇	8774.53	58.22	554.56	80.36
丙三醇(甘油)	33622.91	55.22	2166.14	55.99
硬脂酸(29157010)	1957.21	244.55	56.80	144.20
硬脂酸(38231100)	54434.07	-11.04	6118.86	-5.69
盥洗用条块状肥皂及有机表面活性产品	1868.86	22.26	152.87	19.95
洗衣皂(条状、块状或模制形状)	1851.18	19.60	154.78	46.46
未列名条块状肥皂及有机表面活性产品等	3536.29	24.54	283.94	33.28
其他形状的肥皂	6756.20	-19.80	842.43	-16.53
洁肤用有机表面活性产品及制品,零售包装的合成洗涤剂	630.65	31.66	47.90	47.29
阴离子型有机表面活性剂	12542.15	1.77	1232.39	-4.67
阳离子型有机表面活性剂	1843.70	4.82	175.88	0.38
非离子型有机表面活性剂	56404.24	24.54	4529.17	22.89
其他有机表面活性剂	1986.84	14.38	173.70	25.60
油酸	2900.83	-1.65	294.94	6.70
其他工业用单羧脂肪酸;精炼所得酸性油	135524.10	-5.92	14404.66	16.77
工业用脂肪醇	74228.07	36.98	5419.01	52.93

数据来源:海关总署



表2 2014年1-3月油脂化工主要原料及产品出口量值

品 名	出口量 (吨)	同比 ± %	金额(万美元)	同比 ± %
十二醇、十六醇及十八醇	983.69	60.85	61.16	85.00
丙三醇(甘油)	423.86	-62.19	112.10	-48.58
硬脂酸(29157010)	106.05	-20.63	13.36	-44.90
硬脂酸(38231100)	1765.38	93.61	91.18	73.75
盥洗用条块状肥皂及有机表面活性产品	4709.49	6.40	442.64	8.56
洗衣皂(条状、块状或模制形状)	7138.23	6.26	671.77	-2.33
未列名条块状肥皂及有机表面活性产品等	27896.29	-7.13	3003.72	-9.95
其他形状的肥皂	5390.94	38.00	390.64	42.42
洁肤用有机表面活性产品及制品,零售包装的合成洗涤剂	17495.59	5.95	1651.35	18.40
阴离子型有机表面活性剂	36592.10	-10.24	4076.56	3.46
阳离子型有机表面活性剂	19951.16	15.99	1720.10	-5.84
非离子型有机表面活性剂	33918.25	72.77	1963.24	53.75
其他有机表面活性剂	14108.00	15.69	1219.43	10.04
零售包装其他表面活性剂制品、洗涤剂、清洁剂	42783.21	-7.72	4636.23	-12.67
其他表面活性剂制品、洗涤剂及清洁剂	38953.04	-4.44	4076.25	-5.86
油酸	431.84	45.93	29.59	34.83
其他工业用单羧脂肪酸;精炼所得酸性油	5820.35	-32.45	861.61	-22.07
工业用脂肪醇	614.84	61.46	38.08	160.12

数据来源:海关总署



## 微藻制油，不再是梦（续二）

——Solazyme公司年产10万吨藻油装置正式投产

殷福珊

（江南大学，江苏 无锡 214122）

2014年1月31日，美国加利福尼亚州南旧金山市的Solazyme公司宣布，其与美国最大的食品生产商ADM公司合作，座落在美国爱荷华州Clinton市、产能为2万吨/年的裁制藻油生产装置已正式投入运行。该装置已生产出三种不同规格的裁制藻油，并向下游合作伙伴供货。

5月29日，Solazyme公司又宣布，它与美国Bunge公司在巴西合资成立的Solazyme-Bunge JV公司设在巴西圣保罗省Meoma的年产10万吨藻油的装置也已全线贯通，正式生产出藻油以及新型润滑剂产品——Encapso，这是公司新开发的油气钻井专用润滑剂。无论是藻油生产装置的规模，还是新型润滑剂Encapso，均属世界上首次。毫无疑问，这一消息的发布，必将成为今年全球工业生物技术发展中最重要的事件之一，更是Solazyme公司十余年成长中最重要里程碑之一。

这种大规模的工业生物技术的放大和投产，都并非一帆风顺。有不少新兴生物技术公司在工业放大过程中遇到各种各样的困难，被迫推迟了进程，或者转产其他较成熟的产品。Solazyme公司这次在巴西的年产10万吨藻油的生产装置，已经经过2千吨、2万吨两次工业放大的经验积

累，才得以顺利投产。据介绍，其核心装备发酵罐的体积达到625 M<sup>3</sup>！在今年4月21日在美国首都华盛顿举办的第五届ABLC年会上，Solazyme公司CEO Jonathan Wolfson 透露：在巴西的生产装置原计划是在2013年底前投产。但是，进度被推迟的主要原因不在放大发酵技术本身，而在于配套系统，包括公用工程的匹配以及原料供应。在625 M<sup>3</sup>发酵罐中的试验已成功进行了多次。从核心技术成功实现工程放大到全生产线成功地连续运转，有许多障碍需要逐一克服。

Solazyme公司声称，这套工业装置除生产藻油外，同时生产世界上首个可生物降解的包裹型润滑剂Encapso。Encapso专门用于油气井钻探时钻机的润滑。在钻探最困难的场合（例如从垂直钻探向水平钻探变换时）特别有效，因为此时钻探阻力最难控制。据介绍，Encapso是一种微藻细胞，其内部充满了可降解油脂和天然乳化剂。Encapso可以以干粉状态预先添加到钻井液体中，起到方便、清洁地加速钻探的作用。目前，非常规油气井钻探开采技术正在美国被广泛采用，这一领域正是Encapso的用武之地。公司介绍，包括一些著名公司在内的十余家公司已经试用了Encapso，证明其具有独特的润滑效

果。例如，某著名油气钻探公司的高级工程师Philip Johnson在试用了Encapso后评论到：“加入Encapso到钻井液中后，我们发现钻井（渗入）速度从2英尺/小时 增加到40英尺/小时”。

除新产品Encapso以外，Solazyme公司的微藻制品已经或正在进入市场，已经取得了不少的成绩。例如，两年前公司推出的藻油基Algenist™系列抗衰老护肤品，已经在欧美大型商场和专卖店销售，也可在美国QVC互联网上购买。今年初，该系列产品在法国获奖，证明其效果已得到公认。Solazyme公司微藻油用作生物燃料，也早已获得美国军用和民用部门的认可，关键问题是具有竞争力的廉价藻油的供应。公司早已宣称，按目前的蔗糖价格，大规模生产后藻油生产成本可降至约每吨1000美元，低于大豆油的价格。

目前，Solazyme公司共有三套生产藻油的装置：在伊利诺斯州Peoria的中试装置，产能为2000吨/年；在爱荷华州Clinton的20000吨/年装置；以及在巴西Meoma的10万吨/年装置。公司打算用12~18个月来改进并优化这些装置，并计划到2016年将2万吨装置的产能扩大到10万吨；将10万吨装置扩大到30万吨。

# 甘油综合利用现状与深加工技术

康保安, 孙永强

(中国日用化学工业研究院, 山西 太原 030001)

**摘要:** 对甘油的直接利用与衍生利用的现状进行了综述。从工艺路线、催化技术、市场等方面分析了现有技术的优缺点进行了综合评价, 对未来的发展方向及研究重点提出了建议。

**关键词:** 甘油; 氢解; 氧化; 氯化; 制氢; 碳酸甘油酯

随着全球石油资源日趋紧张, 以可再生资源为原料制备石化产品的替代品近年来已成为产业界和学术界的研究热点。天然油脂作为一种优良的可再生资源, 其种植业的技术进步为促进油脂化工产业的迅速发展提供了原料保障, 其中生物柴油与脂肪酸工业的发展尤其突出。生物柴油作为石化柴油代用燃料, 其十六烷值高、燃烧性能好、润滑性好, 且燃烧时有害有机物排放量、颗粒物、硫化物、CO<sub>2</sub>和CO排放量均远远低于石化柴油, 并具有更好的安全性能, 因而得到了迅猛发展。脂肪酸作为传统的油脂化工产品, 是油脂化工产品中产量最大的品种, 在塑料、橡胶、金属加工、造纸等行业得到大量应用, 并越来越多地被用于取代石化产品, 其发展仍呈上升趋势。

在利用天然油脂生产生物柴油或脂肪酸的过程中, 每生产10吨产品就伴随着约1吨副产甘油的产生。因此, 在全球油脂化工飞速发展的同时, 也使甘油供应出现大量过剩的现象, 导致其市场价格一路下滑。2008年初每吨粗甘油的价格为690美元, 2010年已经急跌到200美元左右, 直至目前甘油价格依然在低位徘徊。同时, 副产甘油的大量积压也阻碍了油脂化工的发展。为此, 甘油的综合开发利用已成为全球油脂化工领域的研究热点。本文将就甘油的综合利用途径进行分析, 并对其发展方向进行预测。

## 1. 甘油的直接利用

甘油即丙三醇, 是一种无色、无味的黏稠液体。其水溶性好, 无

毒, 沸点高, 容易吸收空气中的水分。在一般使用浓度下, 甘油对皮肤无刺激性。甘油的化学性质比较稳定, 在食品、医药、化妆品以及其他轻工、化工行业中都有广泛的应用。

### 1.1 食品行业

甘油具有良好的溶解性能, 是许多食用色素和香料的良好溶剂; 在配制酒中, 加入甘油可增加酒的稠厚度和润滑性, 因此各种酒品中都有不同含量的甘油; 在要求含糖量较低的冰激凌中, 利用甘油取代蔗糖可以保持令人满意的口味, 而且容易加工; 在软糖和胶冻类食品中, 加入甘油可以改善食品的组织, 防止干燥和结粒; 甘油溶液具有合适的黏度和良好的导热能力, 是与食品直接接触最合适的速冷剂(也可用于蔬菜、水果的冷冻); 在烟草中加入甘油, 可以防止



香烟过于干燥,延长烟草的保质期。

## 1.2 日用化工

甘油无毒、无刺激性,并具有较强的吸水能力,在化妆品行业可以用作保湿剂、润湿剂。膏、霜类产品是化妆品的主要形式,在这些产品中一般都要加入甘油以降低水分的蒸发速度。甘油具有溶解某些香料和染料的功能,因此也经常用于有色彩的化妆品中。另外,牙膏中一般含10~20%的甘油,从而起到防止干硬、改善组织和增加甜味的作用。

## 1.3 医药工业

高浓度甘油具有杀菌功能,在医药产品中广泛地用作杀菌剂或者用来抑制微生物的生长或繁殖;在各种疫苗中,利用甘油作为保护剂,可以破坏外来的有机物而疫苗自身的活性不受影响;当磺胺分散在甘油中时,其药效会大大增强;在各种治疗皮肤病的软膏和油剂中,利用甘油作载体,可以增加疗效……,此类例子很多。鉴于以上原因,在配制医药品时,甘油是除水以外最常用的物质。

## 1.4 甘油在其他方面的应用

在纺织工业中,甘油可用作纺线和编织时的润滑剂;在印染工业,甘油对于提高染色的渗透速度和均匀度都有帮助。

## 2. 甘油的衍生物

全球生物柴油及脂肪酸工业的飞速发展,导致市场上副产甘油大量过剩,价格大幅度下滑。从发展趋势看,其价格仍将持续下降。为此,开发各种衍生产品可为甘油寻找出路,促进生物柴油及油脂化工行业的发

展。同时,由于原料价格低,甘油衍生产品替代石油制品将产生极其可观的经济效益。近年来,国内外对于甘油的深加工技术进行了许多研究,取得了可喜的成果。

### 2.1 生物技术制备1,3-丙二醇

1,3-丙二醇(1,3-DPO)是一种黏稠的透明液体。其最重要的用途是作为聚合物的单体,合成聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)。PTT是一种新型聚酯化学纤维,具有很高的性能,而且容易加工,应用前景广阔,其开发引起了全世界合成纤维界的重视。据统计,2010年全世界对PTT的需求量已达100万吨。国家“十五”合成纤维产品结构调整规划将1,3-丙二醇生产技术列为科技攻关的重要内容之一。

1,3-丙二醇的传统合成方法一般为环氧乙烷羰基合成法或丙烯醛水合法。这两种方法均以石油化工产品为原料,需要消耗不可再生资源,而且生产过程存在不同程度的环境污染问题。近年来,人们研究发现,采用生物法,通过细菌或者酶的作用,可以将甘油直接转化为1,3-丙二醇。该工艺路线反应条件温和、操作简单,原料为可再生资源,而且成本低,具有显著的优势,因而引起人们广泛的关注。

国内外关于生物法制备1,3-丙二醇的研究已取得了一定进展。杜邦公司和杰能科公司投入巨资进行此工艺路线的研究,已经建成年产5万吨和4.5万吨的装置。我国虽然是聚酯生产大国,然而1,3-丙二醇的产量很少,仅有个别企业利用化学法小规模生产。因此,大量的1,3-丙二醇仍

然需要从国外进口。清华大学和大连理工大学对于生物法生产1,3-丙二醇的技术进行了研究,研究成果已经达到国外先进水平,其中清华大学已经进行了工业性生产试验(50M<sup>3</sup>发酵罐),产品质量达到甚至超过了国外同类产品的水平,其技术引起了国内外同行的高度关注。

生物法制备1,3-丙二醇存在的问题主要是甘油的转化率较低,目前转化率仅能达到60%。而且,由于高浓度甘油具有杀菌功能,但也会对发酵菌会产生杀灭作用,故生物法只能在低浓度甘油中进行,得到的产品浓度也比较低(不到10%)。为此,还有待于对生物法制备1,3-丙二醇开展进一步研究,以提高其转化率以及产品浓度。

### 2.2 甘油氢解技术制备1,2-丙二醇、1,3-丙二醇和乙二醇

甘油的氢解是指在催化剂作用下利用H<sub>2</sub>将甘油分子中的一个或者几个C—C、C—O键破坏,进而形成C—H键,得到新的化合物如1,2-丙二醇、1,3-丙二醇和乙二醇。甘油氢解属于化学方法。与生物法相比,化学法反应速度快、单位体积反应器的产出效率高,因此更适合于工业化生产。

近年来,关于甘油氢解的研究报道日渐增多,国外一些机构的研究已较为深入,甘油氢解技术制备1,2-丙二醇的研究工作取得了实质性成果。其中,美国密苏里大学Galen J Suppes领导的研究小组已经进行了1万吨/年的生产性试验,这项成果获得了2006年美国绿色化学奖。

在该项目的实验室研究中,研究人员对多种催化剂体系进行了考察,最后选定亚铬酸铜为甘油氢解制备1,2-丙二醇的优化催化剂组分。以亚铬酸铜为催化剂,在反应温度200℃、氢气压力1.4MPa的条件下,将含水20%的甘油溶液氢解为1,2-丙二醇,选择性为85%,产率46.6%。其他专家也开展了甘油氢解制备1,2-丙二醇的研究,其相同点是催化剂体系均含有铜元素,说明铜元素是该反应的有效元素。这与催化理论中关于Cu对C—C键氢解的反应活性较低、而对C—O键氢解的反应活性高的研究结果是一致的。在这些研究中,1,2-丙二醇的选择性已经达到95%,甘油转化率接近100%。尽管这些研究还没有放大试验的报道,但这条工艺路线无疑具有良好的前景。

甘油氢解工艺还可以用来制造乙二醇和1,3-丙二醇。此方面研究目前处于初级阶段,还停留在催化剂体系的开发,尚未有实质性的成果。与1,3-丙二醇相似,乙二醇目前利用石油化工原料——环氧乙烷通过水合法生产。随着石油资源的紧张,甘油氢解制造乙二醇和1,3-丙二醇具有良好的发展前景。

甘油氢解的理论研究目前主要集中在催化剂开发和反应机理两方面。搞清楚甘油氢解的反应机理,对于开发出适宜的催化剂具有重要意义。高效催化剂对于加快甘油氢解反应速度、提高反应选择性至关重要,是甘油氢解工艺能否实现工业化的技术核心。对于甘油氢解反应机理的研究表明,甘油氢解与反应体系的酸、

碱性有关。不同反应体系中甘油氢解所生成的中间体是不同的,反应历程也不相同。其中,反应中间体的难于测定在一定程度上限制了人们对于甘油氢解机理的研究。对于这类反应机理进行更深入的探讨,将是今后研究甘油氢解的工作方向。

### 2.3 甘油制备环氧氯丙烷技术的研究

环氧氯丙烷是一种重要的有机化工原料和精细化工产品,用途十分广泛。以它为原料制得的环氧树脂具有黏结性强、耐化学介质腐蚀、收缩率低、化学稳定性好、抗冲击强度高以及介电性能优异等特点,在涂料、胶粘剂、增强材料、浇铸材料和电子层压制品等方面得到广泛应用。中国目前是全球环氧树脂最大生产国和重要消费国,国内环氧氯丙烷几乎都用于制备环氧树脂,需求量越来越大。

目前全球各地的环氧氯丙烷装置大多采用丙烯高温氯化法生产。该工艺以丙烯为原料,经过几步反应,生成二氯丙醇;二氯丙醇在碱性条件下发生环化反应,得到环氧氯丙烷。该工艺以石油制品为生产原料,工艺路线长,且产生大量废水。与丙烯高温氯化法相比,近年来兴起的甘油法制备环氧氯丙烷工艺,具有路线短、原料可再生、废水量少等明显优势,也是近年来甘油深加工的研究热点。

比利时索尔维公司开发的甘油生产环氧氯丙烷的Epicerol工艺,借助专有催化剂,通过甘油与氯化氢反应,用一步法制取中间体二氯丙醇,无需使用氯气。此外,该工艺产生少量的氯化副产物,并大大减少了水

的消耗及排放。针对甘油与氯化氢反应过程中反应速度慢、氯化氢消耗量大的特点,索尔维公司申请了一系列专利。据报道,该工艺过程气体氯化氢的消耗量约为理论值的2.4~4.2倍。索尔维公司已在法国Tavaux生产基地建成了年产1万吨的环氧氯丙烷新装置,这是Epicerol工艺的首次工业应用。但是,索尔维专利技术的缺陷是使用设备多、投资大。

曾有专利报道称,利用加压反应工艺可以提高氯化氢利用率、缩短反应时间,但尚未见诸工业化应用,其可行性如何难以评估。同时,此技术也存在设备腐蚀性问题。此外,由于需采用加压设备,投资也较高。

在国内,江苏工业学院对甘油制备环氧氯丙烷的工艺进行了研究。该项研究使用95%的工业甘油,在管式-鼓泡串联反应器中与氯化氢气体反应,得到二氯丙醇;二氯丙醇再与碱反应,得到环氧氯丙烷。该工艺氯化氢的消耗量为理论值的1.5倍,反应中生成含氯化氢25%的盐酸溶液。

中国日化院研究用新型反应器以甘油制备环氧氯丙烷,大大降低了氯化氢的消耗量。该工艺具有以下优点:1)氯化氢气体与液体物料反复接触,循环使用而不排出反应体系,极大地减少了氯化氢的消耗;2)工艺中应用了反应蒸馏技术,利用气体循环,导致反应生成的水和二氯丙醇迅速离开反应区,加快了反应速度,促使化学平衡向反应完全的方向移动,提高了转化率;3)反应器传质效果的强化,对于气-液体系的混合有很好的效果,可加快反应速度。利



用该反应器,可以使副产物盐酸的浓度降低到10%以内,氯化氢消耗量为理论值的1.2倍以下。这项技术已经获得国家发明专利。

#### 2.4 甘油氧化技术的开发

利用贵金属催化剂可以将甘油不同的羟基氧化,从而得到一系列化合物。在碱性条件和负载型Au催化剂的作用下,甘油可以氧化成甘油酸;在Pt—Bi负载型催化剂的作用下,可氧化得到丙醇二酸即酒石酸。酸性条件下,采用含Pt的负载型催化剂得到羟基丙酮酸,而采用含Pt—Bi的负载型催化剂可得到丙酮二酸。

生成的产物中,甘油酸、羟基丙酮酸是合成药物和其他有机物的中间体;丙醇二酸即酒石酸是一种重要的化学试剂;二羟基丙酮是一种重要的有机化工原料,也是药物合成的中间体;丙酮二酸是一种螯合剂。这些产物均具有较高的应用价值与良好的

市场前景。

研究表明,甘油氧化所使用的催化剂基本上都是贵金属催化剂,且反应体系的pH值对于反应结果有很大影响。因此,催化剂的使用量和回收技术对于这些反应能否实现工业化至关重要。人们对此类反应的本质及其机理的认识还有待于进一步深化。

#### 2.5 甘油碳酸酯的制造技术

合成碳酸甘油酯是甘油深加工研究的热点之一。

碳酸甘油酯在常温下是一种无色或者微黄色的黏稠液体。其分子中既含有羟基又含有碳酸基,是一种具有双基团的极性化合物。这种特点使其本身可直接用作乳化剂,也可用来制备表面活性剂、去污剂、新型涂料。同时,碳酸甘油酯具有提高头发干梳理性和抗静电性的功能,可取代硅油。此外,由于它和金属表面有良好的粘结能力,不易氧化和水解且耐

压性强,因此在制造气体分离膜、溶剂以及生物润滑剂等方面具有很大潜力,更是涂料工业中非常重要的溶剂。

利用碳酸甘油酯可以方便地制造缩水甘油,这是一种很有价值的聚合物原料,可以用来制备环氧树脂和聚氨酯等,也可用于纺织品、塑料、制药以及化妆品等行业。

甘油可以通过多种工艺制造碳酸甘油酯。其中,以二氧化碳和甘油直接合成碳酸甘油酯无疑是最具有吸引力的反应工艺。该法所用的原料无毒、无害且便宜易得,CO<sub>2</sub>更是温室气体的主要成分,反应的原子利用率高。如果能找到合适的催化剂,从而提高碳酸甘油酯的收率并实现工业化,将产生巨大的经济效益和社会效益。

2009年,美国Huntsman公司以生产生物柴油副产的甘油为原料,实现了碳酸甘油酯的工业化生产。

近年来,我国的一些研究机构对于甘油制造碳酸甘油酯的工艺进行了大量研究,并取得了比较好的实验室成果。

#### 2.6 甘油制氢技术

作为一种新的制氢技术,以甘油为原料来制氢具有可再生性和碳排放为零等优点。因此,开发甘油制氢的技术路线具有重要的理论意义和实用价值。

##### 2.6.1 重整技术制氢

采用重整技术制氢是甘油利用的有效途径之一,受到了广泛关注。甘油制氢重整技术主要有水相重整和气相重整。





甘油水相重整的反应条件相对温和, 所产生的氢气品质较高, 受到人们的重视。热力学计算表明, 甘油水相重整过程是一个吸热反应, 高温有利于反应的进行, 但会增加CO的生成。然而, 温度太低却有利于甲烷化反应, 降低氢气选择性。因此, 对于甘油水相重整制氢反应, 合适的温度应在500 K左右。反应压力应略高于反应温度下水的饱和蒸汽压, 这样有利于抑制逆水汽变换反应、降低CO含量。

甘油水相重整制氢的核心技术是催化剂。从动力学考虑, 为了提高甘油重整制氢的反应效果, 催化剂的选择至关重要。理想的催化剂应该具有较强的催化重整反应(C—C键断裂及后续的水汽变换), 并且能够抑制烷烃的生成(C—O键断裂及后续加氢反应)。研究表明, Pt和Pd是比较有效的催化甘油水相重整制氢反应的金属。

Pt是目前最有效的甘油水相重整制氢反应催化剂, 但其价格较昂贵。因此, 近年来人们对于非贵金属的Co、Ni等催化剂的研究也逐渐深入, 一些研究已经可以达到与Pt催化剂相近的效果。目前存在的问题是, 这些非贵金属催化剂的稳定性比较差。

甘油气相重整的反应温度比较高, 而且重整产物比较复杂, 包括氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烯、乙醛、乙酸、丙酮、丙烯醛、乙醇、甲醇、水和碳等。热力学研究表明, 甘油通过蒸汽重整制造氢气的有利反应条件是高温(一般高于900

K)、低压, 使用的原料是甘油水溶液(10%)。

在以 $Al_2O_3$ 为载体的负载型催化剂上进行的研究表明: 反应温度为900℃时, 氢气的选择性顺序为: Ni>Ir>Ru>Pt>Rh、Pd; 甘油转化率的顺序为: Ni>Ir>Pd>Rh>Pt>Ru。

目前, 选择高活性、高选择性和高稳定性的催化剂, 仍然是甘油气相重整制氢研究的重点。

### 2.6.2 生物技术制氢

采用生物技术, 也同样可以完成甘油制氢的过程。

生物法甘油制氢主要是利用微生物可降解大分子有机物产出氢和乙醇的特性。其反应条件温和、环境友好, 与传统的化学法相比在甘油制氢中具有潜在优势。现阶段国内外对于生物法甘油制氢技术的研究还不是非常成熟, 整体上处于基础研究阶段, 大多数研究集中在固定化技术和发酵培养基优化上。目前进行的生物制氢研究均为实验室进行的小型实验, 实验数据也是短期试验得出的, 长期连续运行的能力还有待探讨, 而且缺少中试研究, 与工业化生产的要求还存在较大差距。

利用甘油作为制氢原料, 具有可再生、对自然界不产生净碳排放等优势, 是未来制氢技术的发展方向之一。通过对甘油进行水相重整或气相重整, 可以以较高的收率制得富氢气。其中, 水相重整技术无需将甘油、水汽化, 有利于降低CO, 有望成为未来生物质炼制过程的重要技术; 气相重整反应有利于大规模和高收率地制备富氢气体, 针对甘油的特

性发展高效催化材料是该工艺未来研究的重点。生物法制氢条件温和、环境友好, 虽然目前效率还不太理想、与实际应用存在较大差距, 但也是未来值得关注的发展方向。

### 2.7 其他衍生反应

甘油与脂肪酸酯化可以得到单甘酯和脂肪酸三甘油酯: 单甘酯在食品乳化剂中占有举足轻重的地位, 脂肪酸三甘油酯则作为防晒剂用于化妆品中; 甘油与松香反应得到的甘油三松香酸酯又称酯树胶, 在涂料工业和纺织工业中有广泛用途; 生产醇酸树脂用于生产玻璃纸的增塑剂; 甘油为起始剂和环氧乙烷、环氧丙烷共聚生成的聚醚是生产聚氨酯的重要原料; 甘油的三硝酸酯可以作炸药的原料; 甘油硝化得到的硝化甘油是治疗心脏疾病最常用的药品之一。

无论在国际上还是在国内, 这些衍生技术及其产品市场均比较成熟。甘油价格的大幅下滑, 使得这些行业的利润空间得以增大。然而, 其市场发展空间不大。

## 3. 结束语

油脂化工和生物柴油产业的飞速发展造成了副产甘油的大量过剩和价格大幅下滑, 同时也给甘油衍生产品提供了良好的发展空间与发展前景。开发以甘油为原料、替代石油化工产品的技术与产品, 将具有极其可观的经济效益与社会效益。然而, 目前相应技术还不够成熟, 研究工作需要进一步深入。同时, 也需要加快研究速度, 尽快实现成果转化与商品化生产。



# 十二烷基缩水甘油醚对树枝状分子的改性及其在制革工业中的应用

王学川<sup>1</sup>, 秦媛媛<sup>1,2</sup>, 王海军<sup>1</sup>, 强涛涛<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 利用十二烷基缩水甘油醚对端羧基树枝状分子和端氨基树枝状分子改性, 制备出两种含有不同官能团的树枝状-线性聚酰胺; 采用核磁、激光粒度仪对其结构和粒径进行表征, 表明羧基、氨基分别和环氧基发生了环氧开环反应, 并且产物乳液稳定性良好, 乳液平均粒径分别为342 nm和170 nm。然后, 通过加脂工艺对蓝湿革进行了处理, 探索了不同官能团结构的树枝状-线性聚酰胺对蓝湿革结构物理机械性能以及柔软度的影响。结果表明, 采用不同官能团结构的树枝状-线性聚酰胺进行加脂处理后的蓝湿革物理机械性能均提高; 但是, 端羧基型树枝状-线性聚酰胺比端氨基型树枝状-线性聚酰胺对蓝湿革的胶原纤维的分散性及柔软度效果更好。

**关键词:** 十二烷基缩水甘油醚; PAMAM树枝状大分子; 蓝湿革; 加脂剂

中图分类号: TS-5 文献标志码: A

## 前言

聚酰胺-胺(PAMAM)是一种具有高度支化结构的树枝状分子。凭借其结构规整、流动性大、溶解度高及外围高密度表面官能团等一系列独特的性质, 树枝状分子引起了许多学者的关注。通过对树枝状分子末端官能团改

性, 使得其既保留了原来的优异性能, 同时赋予其一些新的性能。目前, 这些树枝状分子的衍生物在超分子化学、聚合物电介质、食品添加剂以及纳米材料领域的应用引起了广泛的关注<sup>[1, 2]</sup>。然而, 将树枝状大分子应用于皮革加脂剂方面仍属于探索阶段。树枝状大分子外围具有大量的活性基团, 可作为加脂剂中的有效物, 既可以和皮革内部



的活性点发生作用，增强结合性，又可利用树枝状分子的结构在皮革内部起到填充的效果<sup>[3]</sup>。

本文主要利用十二烷基缩水甘油醚（AGE）对端羧基树枝状分子和端氨基树枝状分子改性，制备了两种含有不同官能团的长烷基链的聚合物。然后，通过加脂工艺对蓝湿革进行处理，对比不同官能团对蓝湿革结构、物理机械性能以及柔软度的影响。

## 1. 试剂与仪器

无水甲醇，AR，天津市福晨化学试剂厂；丙酮，AR，天津市富宇精细化工有限公司；无水乙醇，AR，天津市化学试剂三厂；氢氧化钠AP，天津市化学试剂六厂；端羧基树枝状分子，端氨基树枝状分子，山东威海晨源有限公司；十二烷基缩水甘油醚，Sigma-Aldrich。核磁共振波谱仪，Avance-400MHz；马尔文激光粒度仪，ZS90（UK）；扫描电子显微镜，Hitachi S-4800；多功能材料试验机，TS-2000-S；柔软度仪，TX013，泰仕特仪器有限公司。

## 2. 含有不同官能团树枝状-线性PAMAM聚酰胺的制备

### 2.1 端羧基型树枝状-线性聚酰胺（AGE-PAMAM-COOH）的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管的250mL三口烧瓶中加入22.9g（0.025mol）端羧基树枝状分子（G<sub>1</sub> PAMAM-COOH）和50mL甲醇；在氮气保护下，混合物在40℃下搅拌至树枝状分子完全溶解；缓慢滴加9.1g（0.0375mol）十二烷基缩水甘油醚（AGE）。升温至130℃，pH=4.5，反应7h，然后抽真空除去过量的甲醇，将反应物用丙酮反复洗涤，过滤除去未反应的十二烷基缩水甘油醚；然后再用无水乙醇溶解，过滤掉未反应的树枝状聚合物；最后蒸发溶剂，得黄棕色黏稠物，即为端羧基型树枝状-线性聚酰胺加脂复鞣剂（AGE-PAMAM-COOH）<sup>[4]</sup>。反应过程如图1所示。

### 2.2 端氨基型树枝状-线性聚酰胺（AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>）的制备

在250mL三口烧瓶中加入28.9g（0.05mol）树枝状分

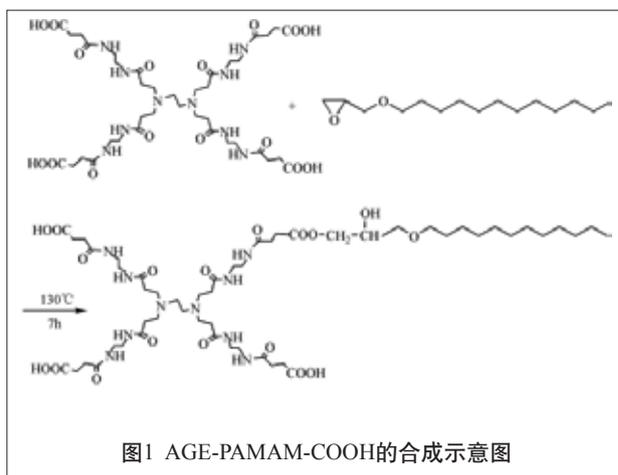


图1 AGE-PAMAM-COOH的合成示意图

子（G<sub>1</sub> PAMAM-NH<sub>2</sub>）和50mL异丙醇，混合物在常温下搅拌至树枝状分子（G<sub>1</sub> PAMAM-NH<sub>2</sub>）完全溶解；缓慢滴加十二烷基缩水甘油醚13.7g（0.06mol），升温至40℃，反应8h，然后抽真空除去过量的异丙醇，将反应物用乙醇-丙酮反复洗涤，得淡黄色黏稠物，即为端氨基型树枝状-线性聚酰胺加脂复鞣剂（AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>）<sup>[5]</sup>。该反应如图2所示。

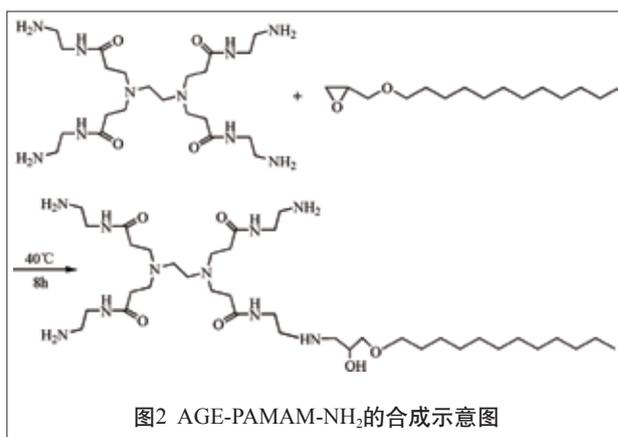


图2 AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>的合成示意图

## 3. 仪器分析

核磁共振（<sup>1</sup>HNMR谱）：采用Avance-400MHz核磁共振波谱仪测定<sup>1</sup>HNMR谱，溶剂为氘代水。

乳液粒径：将样品稀释成固含量为5%的溶液，利用马尔文激光粒度仪ZS90（UK）测试。

扫描电镜：利用冷冻切片技术将蓝湿革切成1mm厚的小薄片，在电压为20 kV的扫描电镜下观察。



力学性能：沿山羊皮的背脊线取对称的蓝湿革，然后利用TS-2000-S型多功能材料试验机测试物理机械性能。

柔软度：将处理前后的蓝湿革按测量柔软度的样板取样，利用柔软度仪测量其柔软度。

## 4. 结果与讨论

### 4.1 产物的结构表征

图3为端羧基树枝状分子及树枝状-线性分子的<sup>1</sup>H-NMR谱图。

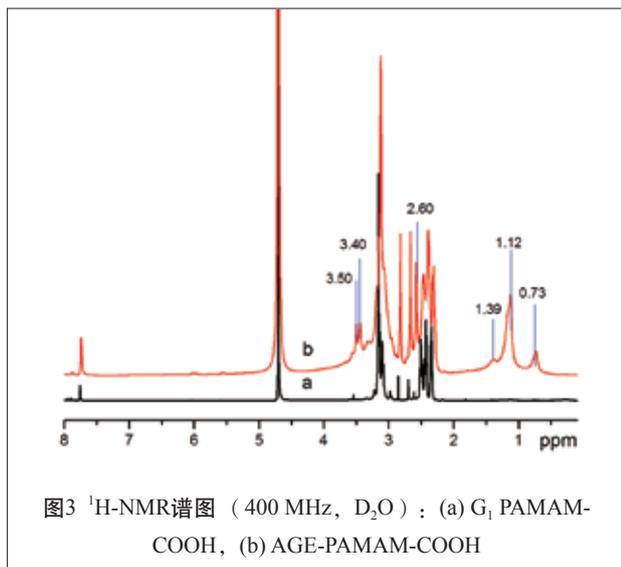


图3 <sup>1</sup>H-NMR谱图 (400 MHz, D<sub>2</sub>O) : (a) G<sub>1</sub> PAMAM-COOH, (b) AGE-PAMAM-COOH

由图3可以看出，二者之间的差异比较大。典型的差异主要在于端羧基树枝状-线性分子在0.73 ~ 1.39ppm、2.60ppm、3.43ppm 和 3.50ppm处中出现了新的吸收峰。图中， $\sigma = 0.73\text{ppm}$ 附近是长链烷烃末端烷基中氢的化学位移， $\sigma = 1.12\text{ppm}$ 为长链烷烃中间亚甲基氢的化学位移， $\sigma = 1.39\text{ppm}$ 为烷基缩水甘油醚中酯基相连的亚甲基 ( $-\text{CH}_2$ ) 的化学位移。 $\Sigma = 2.60\text{ppm}$ 为与HH和O相邻的亚甲基氢的化学位移。 $\Sigma = 3.40\text{ppm}$ 是烷基缩水甘油醚中 $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ 氢的化学位移， $\sigma = 3.50\text{ppm}$ 是羧基及环氧基生成的羟基氢的化学位移<sup>[6]</sup>。基于上述推断，可以证明十二烷基缩水甘油醚接枝到了端羧基树枝状分子上。

图4端氨基型树枝状-线性聚酰胺反应前后的<sup>1</sup>H-NMR谱图。

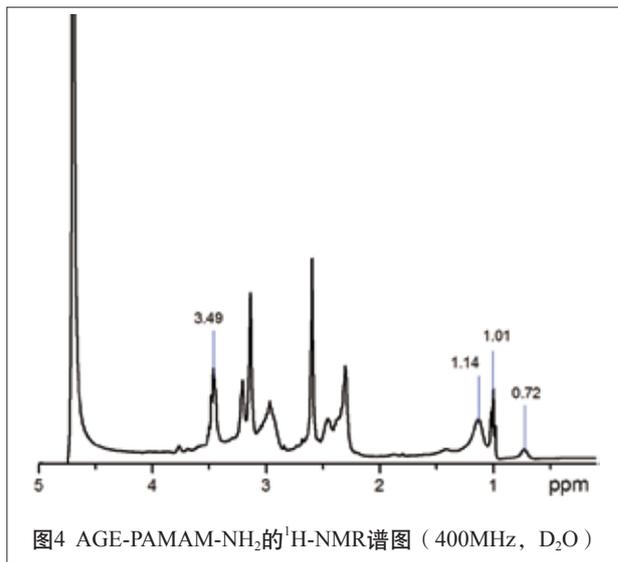


图4 AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>的<sup>1</sup>H-NMR谱图 (400MHz, D<sub>2</sub>O)

可以看出，反应产物AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub> (曲线b) 在化学位移0.72 ~ 1.14ppm和3.49ppm附近出现了新的光谱带。图4中，出现在0.5 ~ 1.5ppm之间的吸收峰是十二烷基缩水甘油醚中长链烷烃的特征峰， $\sigma = 3.49\text{ppm}$  (m) 是氨基及环氧基生成的羟基氢的化学位移。综上所述，可以证明十二烷基缩水甘油醚接枝到了端羧基树枝状分子上。

### 4.2 乳液性能

分别将端氨基型树枝状-线性聚酰胺 (AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>) 和端羧基型树枝状-线性聚酰胺 (AGE-PAMAM-COOH) 与水按质量比为1 : 9配成乳液，然后静置48h，发现均未分层，乳液稳定性良好<sup>[7]</sup>。然后，将AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>和AGE-PAMAM-COOH制备成0.1%的乳液，并进行乳液粒径分析，结果如图5所示。

由图5可以看出，AGE-PAMAM-COOH的乳液平均粒径为342nm，PDI为0.426；AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>的乳液平均粒径为170nm，PDI为0.396。AGE-PAMAM-COOH (曲线a) 的乳液粒径比AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub> (曲线b) 较大且分布宽。

### 4.3 含有不同官能团结构的树枝状-线性聚酰胺对蓝湿革的加脂性能的测试

取绵羊皮蓝湿革对称样，采用SEM、材料试验机以及柔软度仪等仪器分析手段研究AGE-PAMAM-COOH、AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>对蓝湿革的结构、物理机械性能和柔软度的影响。

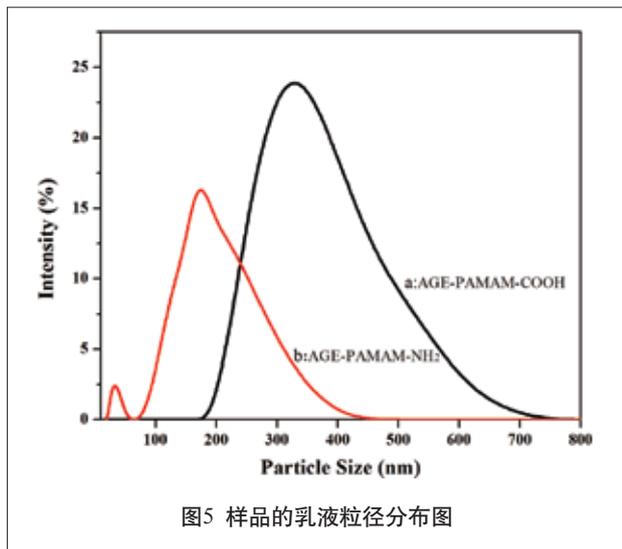


图5 样品的乳液粒径分布图

#### 4.3.1 加脂工艺

用绵羊皮蓝湿革进行应用试验，工艺实验时沿皮的背脊线对称取样，进行对比实验，应用工艺如下：

基准：工艺中“%”均为相对于蓝湿革的质量的质量分数

加脂：水150%，分别加入固含量为8%的端羧基树枝状-线性聚酰胺；8%的端氨基树枝状-线性聚酰胺进行对比，60℃，转60min。

中和：0.8%碳酸氢钠，1.2%甲酸，pH4.5左右，转20min。

水洗：水200%，常温，转20min，3次，出（鼓），搭马，晾干后手工搓软。

#### 4.3.2 蓝湿革的结构

图6为蓝湿革处理前后断面的形貌。

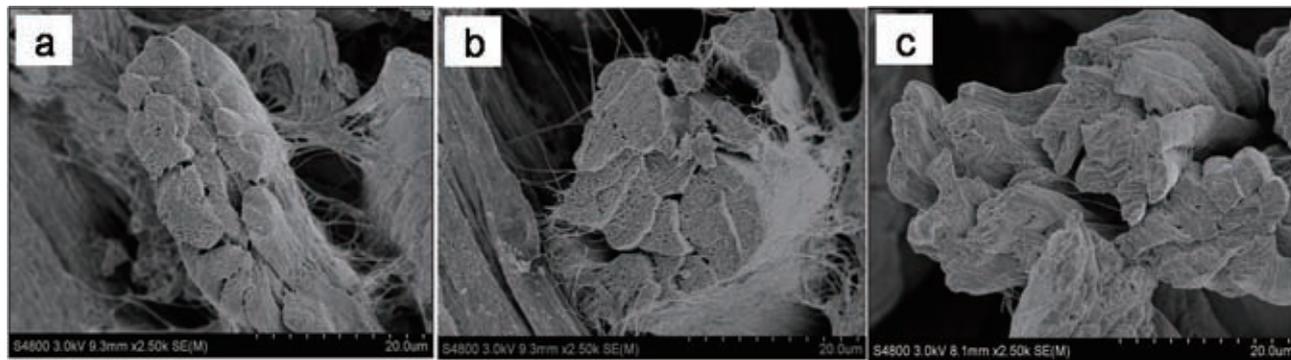


图6 蓝湿革加脂处理前后样品的断面（a-c）的电镜扫描图

从图6断面的角度看，蓝湿革、AGE-PAMAM-COOH处理后的蓝湿革、AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>处理后的蓝湿革三者差别不是很大。若仔细观察，AGE-PAMAM-COOH处理的蓝湿革(b)的断面纤维分散较好，而AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>处理的蓝湿革(c)纤维之间则紧紧抱为一团，分散相对欠佳。这是由于AGE-PAMAM-COOH、AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>中的羧基、氨基可以和蓝湿革中Gr(Ⅲ)及活性点发生作用，使纤维之间变得更为紧密<sup>[8,9]</sup>。同时，他们中的烷基长链可以润滑纤维，降低纤维的摩擦力，增加纤维之间的分散度，改善皮革的柔软度。AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>处理的蓝湿革纤维更为紧密，可能是由于AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>的粒径小，渗入皮革后与皮革的作用更加充分，并且这种作用强于其烷基链对纤维之间起到的润滑作用，使得其纤维表现为更为紧密。而AGE-PAMAM-COOH反之。这与其物理机械性能、柔软度和热性能结果相一致。

#### 4.3.3 蓝湿革的物理机械性能

表1为含有不同官能团树枝状-线性PAMAM聚酰胺对蓝湿革物理机械性能的影响。

可以看出，与空白样相比，AGE-PAMAM-COOH和AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>处理后的蓝湿革无论是抗张强度还是撕裂强度都有一定程度的提高。但是在皮革的伸长率方面，AGE-PAMAM-COOH和AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>对蓝湿革的影响明显。用AGE-PAMAM-COOH处理后，蓝湿革的断裂伸长率及规定负荷伸长率均有增强，尤其规定负荷伸长率的增幅为83%；而经AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>处理后的蓝湿革，其断裂伸长率及规定负荷伸长率却大幅度减少。这是由于PAMAM中含有不同的基团所造成的，AGE-



表1 蓝湿革处理前后的物理机械性能

名称	抗张强度 /MPa	撕裂强度 /MPa	断裂伸长率 /%	规定负荷伸长率 / (5MPa) %
蓝湿革	20.6	45.2	53.3	14.0
AGE-PAMAM-COOH处理的蓝湿革	25.4	54.7	56.5	25.8
AGE-PAMAM-NH <sub>2</sub> 处理的蓝湿革	42.3	51.9	38.8	12.4

PAMAM-COOH作用后的蓝湿革油脂含量增加、润滑作用增强,从而使蓝湿革的延伸性增大;而粒径偏小的AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>在渗入蓝湿革后与蓝湿革的活性点作用充分,形成多点结合抑制了纤维之间的形变。

#### 4.3.4 柔软度

对处理前后的蓝湿革进行了柔软度测量,AGE-PAMAM-COOH处理后的蓝湿革的柔软度为69.1mm,AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>处理后的蓝湿革的柔软度为24.9mm,与其对应的蓝湿革的柔软度则为26.3mm。经过对比可以看出,AGE-PAMAM-COOH作为一种加脂剂可以使蓝湿革的柔软度提高162%,而AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>则降低了蓝湿革的柔软度。这可能是AGE-PAMAM-NH<sub>2</sub>则在纤维之间形成多点的氢键结合,且这种作用强于其烷基链起到的润滑作用,抑制了纤维之间的滑动,从而使皮革的手感下降;而AGE-PAMAM-COOH吸附在纤维的表面,其中的长碳链亲油基形成了润滑剂,降低了纤维间的摩擦系数,使纤维变得柔软,从而使皮革手感更好。

## 结论

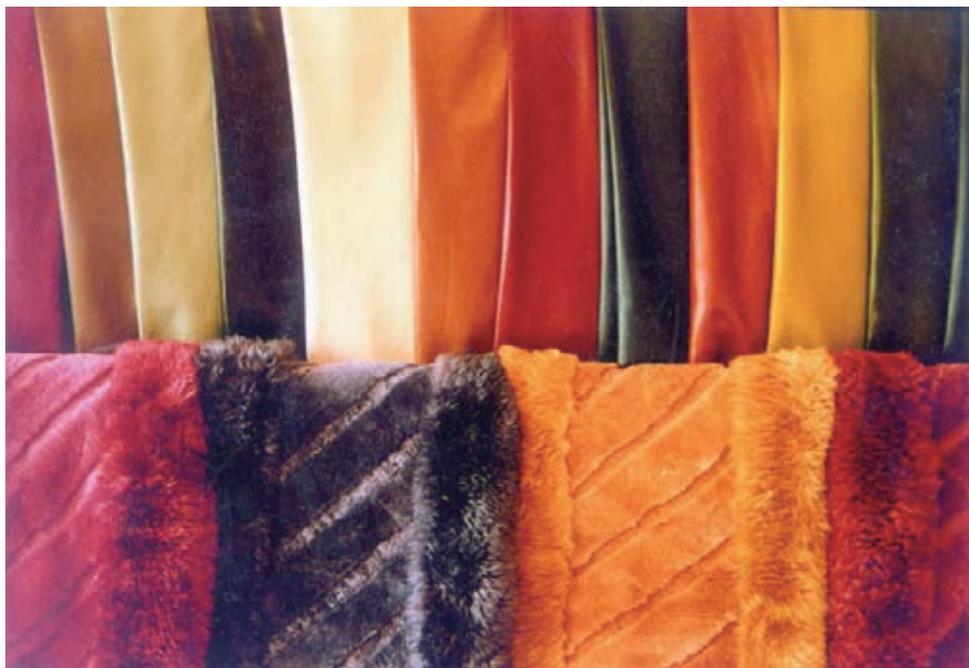
(1)利用十二烷基缩水甘油醚对端羧基树枝状分子和端氨基树枝状分子改性,制备出两种含有不同官能团的树枝状-线性

聚酰胺;使用<sup>1</sup>HNMR、激光粒度仪等手段研究了其结构和乳液粒径。结果表明,十二烷基缩水甘油醚接枝到端羧基树枝状分子和端氨基树枝状分子上,产物乳液稳定性良好,乳液平均粒径为342nm、170nm。

(2)将端羧基型树枝状-线性聚酰胺端和氨基型树枝状-线性聚酰胺通过加脂工艺对蓝湿革进行处理,利用SEM,材料拉力仪探索了不同官能团对蓝湿革结构,物理机械性能以及柔软度的影响。研究表明,处理后的蓝湿革抗张强度和撕裂强度均得到了提高,但是端羧基型树枝状-线性聚酰胺处理后的蓝湿革纤维较分散,柔软度提高;而端氨基型树枝状-线性聚酰胺处理后的蓝湿革胶原纤维变得更加紧密,柔软度下降。

## 参考文献

- [1] Bosman A W, Janssen H M, Meijer E W. About dendrimers: structure, physical properties and applications[J]. Chemical Reviews, 1999, 99 (7): 1665-1688.





- [2] Tomalia D A, Frechet J M. Introduction to 'dendrimers and dendritic polymers' [J]. Progress in Polymer Science, 2005, 30: 217-219.
- [3] D. Burgess, General aspects of fatliquoring: an introduction to the application and chemistry of fatliquoring[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 1994, 78(2): 39-43
- [4] 杨伟平, 黎兵, 卢敏, 等. 乳酸开环环氧树脂改性水性聚氨酯的合成及性能研究[J]. 涂料工业, 2011, 41(4): 22-25.
- [5] Wan D C, Pu H T, Cai XY. Separation promoted by molecular recognition of a core engineered macromolecular nanocapsule[J]. Macromolecules, 2008, 41, 7787-7789.
- [6] Marjorie F, Mireia M, Xavier F. Enhancement of the impact strength of cationically cured cycloaliphatic diepoxide by adding dendritic poly(glycidol) partially modified with 10-undecenoyl chains[J]. European Polymer Journal, 2013, 49, 1610-1620.
- [7] LI B, The effect of fatliquor emulsion on the physical properties of resultant leather[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2004, 88(3): 10-112.
- [8] 程义云, 陈大柱, 何平笙. PAMAM分子与Cr<sup>3+</sup>离子配位作用的研究[J]. 功能高分子学报, 2005, 18 (2): 266-268.
- [9] 王学川, 何林燕, 强涛涛, 等. 整代树状聚酰胺-胺的制备及在Cr(III)处理中的应用[J]. 中国皮革, 2009, 23(38): 28-32.

基金项目：国家自然科学基金项目（21276151），陕西省重点科技创新团队（2013KCT-08），陕西科技大学科研创新团队（TD12-04）

作者简介：王学川，男，1963年生，教授，博导。新世纪百千万人才工程国家级人选，研究方向：合成革与皮革绿色化学品的制备及其作用机理。E-mail: wxc-mail@163.com

## Modification of dendrimers with alkyl glycidyl ether and its application

WANG Xue-chuan<sup>1</sup>, QIN Yuan-yuan<sup>1,2</sup>, WANG Hai-jun<sup>1</sup>, QIANG Tao-tao<sup>2</sup>

(1. Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi;

2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, Shaanxi)

**Abstract:** Two dendritic-linear poly(amidoamine) with different surface groups has been synthesized through the reaction of carboxyl-terminated poly(amidoamine) dendrimers and amine-terminated poly(amidoamine) dendrimers with alkyl glycidyl ether. The structure, grafting rate and average particle size of dendritic-linear poly(amidoamine) were investigated by <sup>1</sup>HNMR and laser size instrument. The results show that epoxy ring opening reaction has happened between epoxy groups and carboxyl, amino, respectively. The products emulsion exhibits good stability and the average particle size is 342nm, 170 nm, respectively. The influence of different functional groups of dendritic-linear poly(amidoamine) as the fatliquor on structure, physical and mechanical properties and softness of leather has been studied. The results indicated that the mechanical properties of the treated wet blue leathers were improved. carboxyl-terminated dendritic-linear poly(amido)amine showed a better effect on separating fibres and leather softness than amine-terminated dendritic-linear poly(amido)amine.

**Keyword:** alkyl glycerol ether; PAMAM dendrimers; wet blue leather; fatliquoring effect



# 糖酰胺改性有机硅表面活性剂的研究进展

韩富

(北京工商大学食品学院, 北京 100048)

**摘要:** 综述了糖酰胺改性有机硅表面活性剂的合成方法及应用。详细叙述了糖酰胺改性有机硅表面活性剂的合成方法, 简单介绍了糖酰胺改性有机硅表面活性剂的应用, 并对其今后的发展进行了展望。

**关键词:** 有机硅表面活性剂; 糖酰胺; 合成; 应用

硅氧烷表面活性剂除具有普通表面活性剂的性质外, 还具有比普通表面活性剂更多的优越性。它可以应用于非水体系, 具有更低的表面张力、良好的润湿和铺展性、更大的乳化作用, 在低温下不沉淀, 生理毒性极低, 以及具有耐高低温性能、耐氧化性、高透气性等。

将糖酰胺接枝在聚硅氧烷中间或端位上, 就形成了糖酰胺改性的有机硅表面活性剂。这是一类高效、绿色表面活性剂新品种。由于其原料来自天然可再生资源, 环境相容性好, 有很好的皮肤兼容性和极佳的生物可降解性, 使得它们在化妆品、洗涤剂和化工行业中的应用日益广泛。另外, 糖酰胺改性的有机三硅氧烷表面活性剂在低能表面有很好的润湿、铺展的特性, 使得这类表面活性剂在农药制剂方面有着很大的潜在应用前景。因此, 近年来糖酰胺改性聚硅氧烷表面活性剂成为非常活跃的研究领域。

## 1. 糖酰胺改性聚硅氧烷的合成

### 1.1 氨基改性硅氧烷与糖内酯反应

Wagner等<sup>[1-3]</sup>通过氨基改性聚硅

氧烷与糖内酯反应, 合成了一系列含糖酰胺基的有机硅表面活性剂, 比较系统地研究了低分子量的糖基改性有机硅表面活性剂的物化性能与结构之间的关系, 并研究了糖基改性有机硅表面活性剂在低能表面(FEP<sup>®</sup>, 四氟乙烯六氟丙烯的共聚物)的润湿性和铺展性。多数糖基改性有机硅表面活性剂水溶液的表面张力为20~22mN/m。硅氧烷链对性能的影响非常大, 而间隔基和糖基的影响则不明显。

Braunmuhl等<sup>[4]</sup>开发了在聚硅氧烷上引入淀粉的办法。为了避免副反应, 加成前用乙酰氧基将淀粉的羟基完全保护起来, 完全保护的饱和和单体中酰胺键的存在造成普通的Speier's催化剂和Karstedt's催化剂对此反应并没有催化能力。为此, 他们找到另外一种昂贵的催化剂——(COD)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>来保证反应的发生。由于所选用的原料价格昂贵, 该方法没有得到推广。

Yoshiro Kanekoa等<sup>[5]</sup>在三乙胺和DMF存在的条件下, 将氨基改性聚硅氧烷与糖内酯进行反应, 制成

了含糖多羟基聚硅氧烷化合物。通过红外和氢-核磁光谱对其产物进行测定, 显示氨基改性聚硅氧烷的氨基和糖中的功能基团结合率为75%; X-射线衍射显示, 含糖多羟基聚硅氧烷比氨基改性聚硅氧烷有更加规则的六角形构象。

韩富等<sup>[6-12]</sup>合成了一系列含糖糖酰胺的三硅氧烷表面活性剂, 其中包括葡萄糖酰胺基三硅氧烷、乙氧基改性的葡萄糖酰胺基三硅氧烷和葡萄糖酰胺基二聚有机硅表面活性剂。通过测定表面张力、临界胶束浓度、铺展性和水解性, 对其进行了系统的研究。其结构式如图1。

### 1.2 氨基改性硅氧烷与糖反应

马庆宇<sup>[13]</sup>将具有高柔性、低表面能的聚硅氧烷链段作为连接基团的中心部分, 合成了一类新型的含糖糖酰胺的双子型表面活性剂。其结构式如图2。

当疏水碳链长度不变的情况下, 随间隔基长度的增加, 其CMC有一直下降的趋势, 而不是像阳离子双子型表面活性剂那样在间隔基为5,6时就达到最大值; 当间隔基团

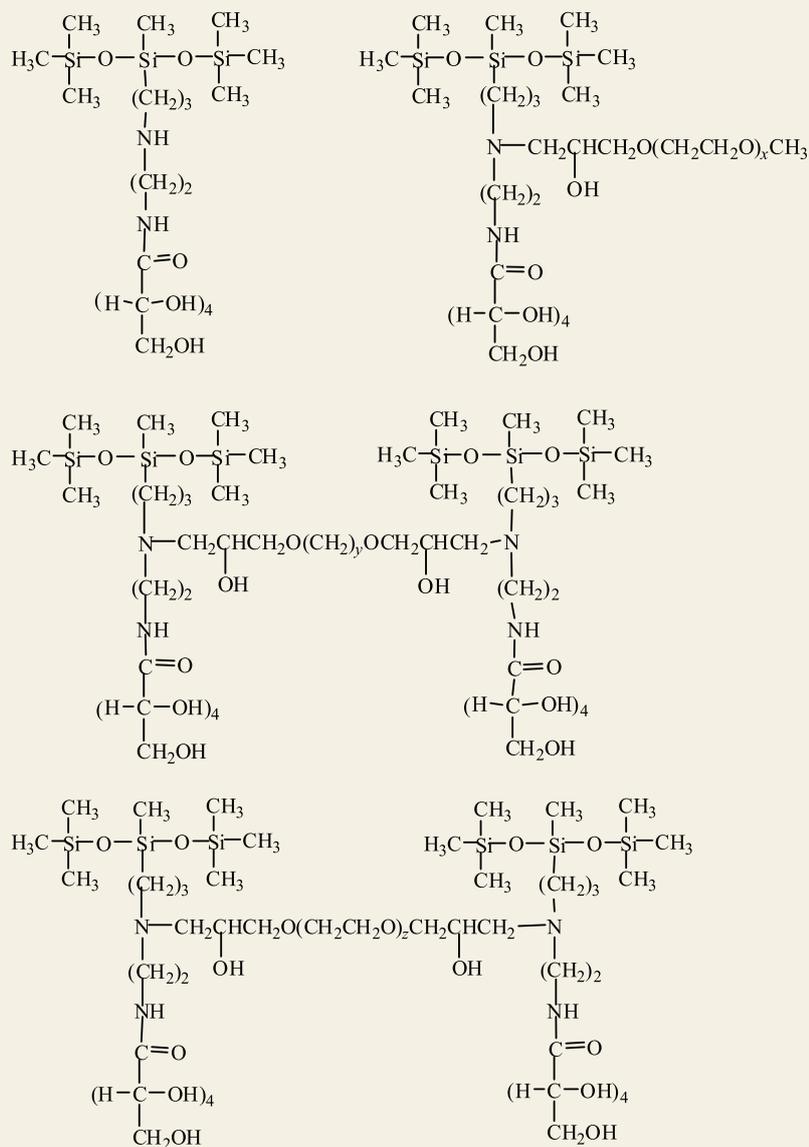


图1 含葡萄糖酰胺三硅氧烷表面活性剂的结构

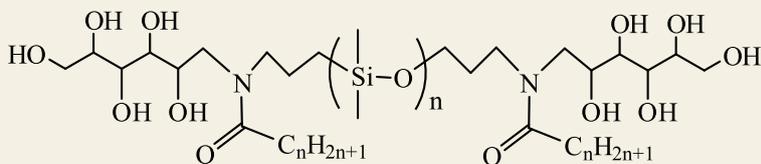


图2 含葡萄糖酰胺双子型表面活性剂的结构

固定时，随疏水碳链长度的增加，其临界聚集浓度并没有表现出明确的线性关系，但基本上保持一个下降的趋势。

### 1.3 环氧改性硅氧烷与氨基糖反应

Dietz等<sup>[14]</sup>研究了含糖基、聚醚基的有机硅三元共聚物，其结构式见图3。

由于亲水糖和疏水硅氧烷的极性相差很大，反应不易进行，所以先将硅氧烷与聚醚反应，增加硅氧烷的极性，改变极性后的硅氧烷再与糖反应。二者的相容性好，这样反应温和而且很快。

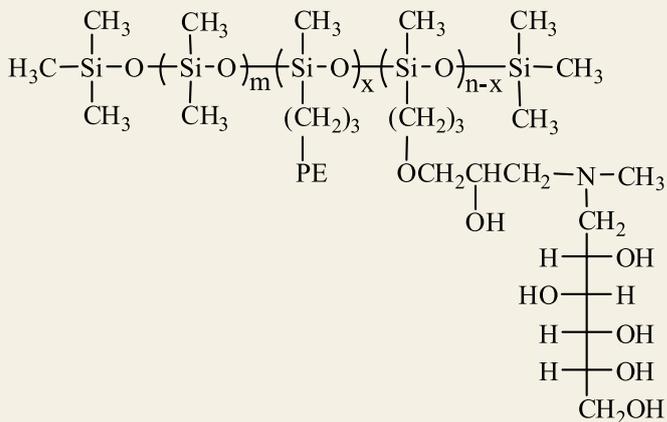
单纯的糖基硅氧烷没有反相浊点。也就是说，随着温度升高，其在水中的溶解性也增加。它虽然有很多羟基，但在水中的溶解性差。这可能是由于强的氢键作用使糖基聚集在一起的缘故。

糖基、聚醚基硅氧烷有反相浊点，且随糖基含量的增加而增加。聚醚的引入阻止了糖基的聚集，因而增加了在水中的溶解性。

制备方法是：先用含氢硅氧烷与烯丙基醚进行硅氢化反应；然后过滤铂催化剂，减压蒸出过量反应物，得到棕色低黏度油状物；再与甲基葡萄糖胺反应，用异丙醇作溶剂，在沸腾回流下反应，得到略微浑浊的浅黄色油状物。

Wagner等<sup>[15]</sup>用类似的方法合成了有机硅两性表面活性剂磺酸盐甜菜碱，其结构式如图4。

该化合物通过OECD测定，其生物降解性比普通聚二甲基硅氧烷高60%，但降解值比烃类表面活性剂



其中,  $m = 10 \sim 100$ ;  $n, x = 1 \sim 4$ ;  $x/n = 0.5 \sim 4$

图3 有机硅三元共聚物的结构

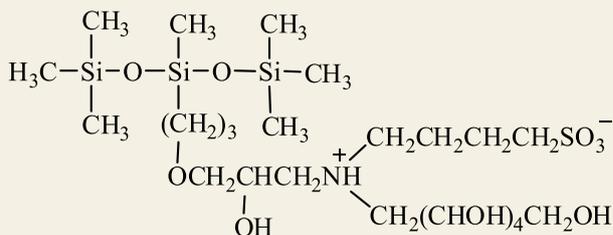


图4 有机硅两性表面活性剂磺酸甜菜碱的结构

低很多。用du Nouy环测定的表面张力为19.8mN/m, CMC为 $2.80 \times 10^{-3}$  mol/L。由此可以看出, 这类硅表面活性剂具有很高的表面活性, CMC和最低表面张力都很低, 实验证明它们都是很好的乳化剂。

Wagner等还合成了阳离子硅表面活性剂<sup>[16]</sup>结构式如图5)和双链糖基有机硅表面活性剂<sup>[2]</sup>(结构式如图6)。

## 2. 糖酰胺改性聚硅氧烷的应用

聚硅氧烷表面活性剂在工农业

各领域的应用非常广泛。由于它独特的性能以及产品的多样性, 使其还在不断拓展新的应用领域。目前, 人们正在不断开发新型的改性聚硅氧烷衍生物, 以适应不同领域的需要。

糖酰胺改性聚硅氧烷是新型表面活性剂, 其应用方面的报道还很少。但鉴于硅氧烷的优越性质和糖的生物活

性, 糖酰胺改性聚硅氧烷有很广阔的开发和应用前景。

### 2.1 在农药中的应用

与一般表面活性剂相比, 有机硅表面活性剂的表面张力极低、具有超级润湿和铺展性能、配伍性能好且无毒副作用, 还具有气孔渗透性和良好的抗雨水冲刷性能等特点。因而, 它在农药中得到广泛应用。

张晓光等<sup>[17]</sup>研究了w(阿维菌素) = 3%微乳剂、w(仲丁威) = 15%微乳剂稀释液在一种含葡萄糖酰胺基的有机硅表面活性剂存在时的表面张力和接触角。对于含阿维菌素微乳剂的稀释液, 当有机硅表面活性剂质量分数由0增加到0.0014%时, 表面张力由32.4mN/m迅速降低到20.4mN/m; 对于仲丁威微乳剂稀释液, 当有机硅表面活性剂质量分数由0增加到0.014%时, 表面张力由30.4mN/m迅速降低到22.1mN/m。阿维菌素微乳剂稀释液接触小麦叶面瞬间的接触角(95°)比在梨树叶面的接触角

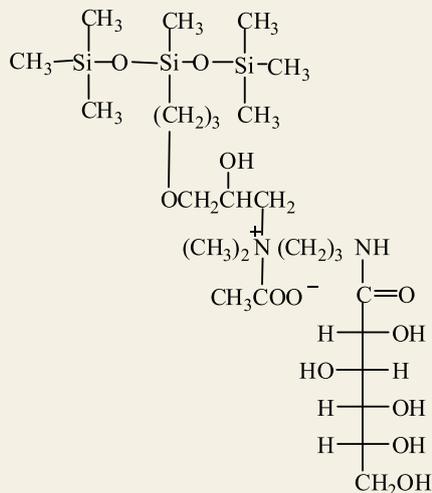


图5 阳离子硅表面活性剂的结构

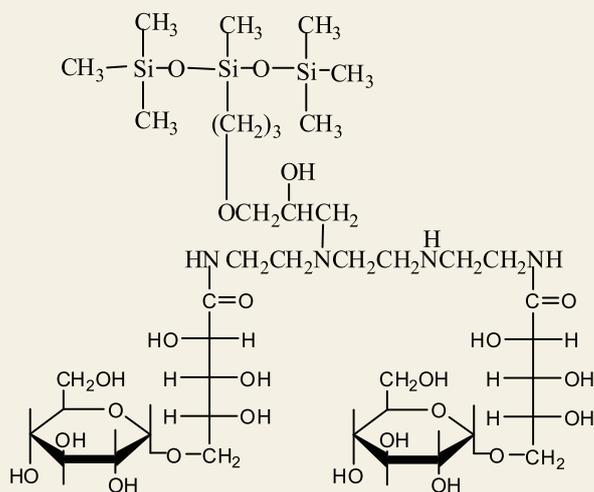


图6 双链糖基有机硅表面活性剂的结构

(64°)高。稀释液在植物叶面的接触角随时间的推移和有机硅表面活性剂质量分数的增加而减小,并且稀释液在梨树叶面比小麦叶面润湿铺展快得多。

## 2.2 在化妆品中的应用

Dietz等<sup>[14]</sup>将含糖酰胺基、聚醚

基的有机硅三元共聚物应用于化妆品中,可作为W/O或O/W的乳化剂。该聚合物对热、水解稳定性好,其特殊的性能是不能通过聚醚、糖基硅氧烷二者的简单混合而得到。

在化妆品配方中,糖酰胺改性聚硅氧烷不仅可以使化妆品对肌肤具

有卓越的柔润性,用于香波中还可以增加泡沫、提高调理性,而且对眼睛、皮肤无刺激,是一种非常温和的表面活性剂,是个人护理品中的理想组分。

## 2.3 其他方面的应用

含糖酰胺基有机硅表面活性剂还可以作纺织助剂、涂料添加剂和塑料改性剂等。此外,这类表面活性剂具有良好的泡沫稳定性及发泡性,因而非常适合作聚氨酯泡沫的添加剂,也可用作天然油脂或者蜡的乳化剂。

## 3. 展望

随着精细化学品工业的发展,有机硅表面活性剂将会得到进一步发展,在科学研究及工农业生产各领域得到更广泛的应用。

寻求高效、绿色的表面活性剂新品种一直是有机硅表面活性剂发展的主导方向,而从其分子结构出发。为此,加强合成高效、易生物降解的新型有机硅表面活性剂的研究具有重大的实际应用价值。



## 参考文献

- [1] R. Wagner, L. Richter, R. Wersig, et al. Silicon-modified carbohydrate surfactants. I. Synthesis of siloxanyl moieties containing straight-chained glycoside and amides [J]. Applied Organometallic Chemistry, 1996, 10(6): 421-435.
- [2] R. Wagner, L. Richter, B. Weiland, J. et al. Silicon-modified carbohydrate surfactants. II. Siloxanyl moieties containing branched structures [J].



- Applied Organometallic Chemistry, 1996, 10(6): 437-450.
- [3] R. Wagner, R. Wersig, G. Schmaucks, et al. Siloxanyl group-containing anionic polyhydroxy compounds for use as surfactants [P]. DE 4318539, 1994-12-8.
- [4] V. von Braunmühl, R. Stadler. Synthesis of aldonamide siloxanes by hydrosilylation [J]. Polymer, 1998, 39(8-9): 1617-1629.
- [5] Y. Kaneko, J. Kadokawa, M. Setoguchi, et al. Synthesis of rodlike polysiloxane containing polyol moieties derived from glucose with regularly controlled higher-ordered structure [J]. Polymer, 2005, 46(21): 8905-8907.
- [6] F. Han, G. Zhang. New family of siloxane surfactants having glucosamide [J]. Tenside Surfactants Detergents, 2003, 40(6): 332-337.
- [7] 韩富, 张高勇. 新型含硅表面活性剂的合成及性能研究[J]. 化学学报, 2004, 62(7): 733-737.
- [8] F. Han, G. Zhang. New family of gemini surfactants with glucosamide-based trisiloxane [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 237(1-3): 79-85.
- [9] F. Han, G. Zhang. Synthesis and characterization of glucosamide-based trisiloxane gemini surfactants [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2004, 7(2): 175-180.
- [10] 张越, 张高勇, 韩富. 新型三硅氧烷表面活性剂在低能表面的铺展机理[J]. 化学学报, 2007, 65(5): 465-469.
- [11] Y. Zhang, G. Zhang, F. Han. The spreading and superspreading behavior of new glucosamide-based trisiloxane surfactants on hydrophobic foliage [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 276(1-3): 100-106.
- [12] Y. Zhang, F. Han. The spreading behavior and spreading mechanism of new glucosamide-based trisiloxane on polystyrene surface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 337(1): 211-217.
- [13] 马庆宇. 含糖有机硅聚合物的合成及其溶液性质研究[D]. 山东大学, 2006-6-11.
- [14] T. Dietz, B. Gruning, P. Lersch, et al. Organopolysiloxanes comprising polyhydroxyorganyl radicals and polyoxyalkylene radicals [P]. US 5891977, 1999-4-6.
- [15] R. M. Hill. Silicone surfactants [M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999, 90-92.
- [16] R. Wagner, L. Richter, B. Weiland, et al. Silicon-modified carbohydrate surfactants. III. Cationic and anionic compounds [J]. Applied Organometallic Chemistry, 1997, 11(6): 523-538.
- [17] 张晓光, 董金凤. 一种新型有机硅表面活性剂提高药液润湿性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(6): 663-666.

## · 资讯专递 ·

### 用纳米粒子可低成本合成绿色柴油

美国能源部下属的艾姆斯实验室科研人员近日研制出一种纳米粒子, 能将柴油生产中的多个反应过程集合在一起, 降低其生产成本, 生产比普通生物柴油性能更优的绿色柴油。

这种绿色柴油的生产方法由传统生物柴油的生产过程衍生而来。生物柴油由脂肪、油和乙醇反应生成, 绿色柴油则是由脂肪酸和油的氢化作用生成。绿色柴油化学的组成与普通柴油非常类似, 但性能更稳定, 能量密度也更高。艾姆斯实验室的研究人员艾格·思鲁宁表示: “一般来说, 当使用富含游离脂肪酸的原料如微型藻类油制备生物柴油时, 必须先将可能影响催化效果的脂肪酸分离出来, 再进行催化反应生成燃料。我们设计出的多功能纳米粒子可对此过程进行改进, 从而将多个反应过程集合在一

起, 让生产过程更迅速。而且, 得到的是更加环保的绿色柴油”。

此前, 艾姆斯研究团队曾成功地在反应过程中使用具有双重功能的介孔结构纳米粒子。这些有序的多孔粒子包含能捕获游离脂肪酸的胺群以及在脂肪酸变成绿色柴油的过程中充当催化剂的镍纳米粒子。不过, 在燃料转化过程中只使用镍, 该反应过程太过强烈, 导致碳氢链发生断裂, 产品无法作为燃料。然而, 当研究人员在反应中添加隔离脂肪酸的成分时, 发生了一件非常有趣的事: 分子不再断链, 得到了看起来更像柴油的碳氢化合物。他们对上述粒子进行改进, 使用价格只有镍1/100的铁作为催化剂, 不仅转化速度更快, 而且整个过程中二氧化碳的损失也大幅降低。



# 脂肪烷基叔胺设计中的废水废气处理

管绍钧

(中国中轻国际工程有限公司化工设计工程部, 北京 100026)

**摘要:** 脂肪烷基叔胺生产工艺过程简单, 产品用途广泛。但由于原料二甲胺所具有的物化特性, 生产过程中会散发出臭鱼腥味, 造成一定的环境污染。由中轻国际工程有限公司承担设计的天智公司叔胺项目, 通过在生产过程中不断探索、逐步改进和完善, 装置通过了当地环境监测部门的验收。年产12000吨叔胺装置扩建工程正在建设之中, 预计在环保方面将会产生较为令人满意的效果。

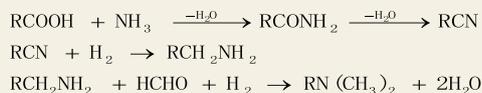
**关键词:** 脂肪烷基叔胺; 装置设计; 废水; 废气; 污染治理

## 1. 前言

脂肪烷基叔胺(简称叔胺)广泛应用于防腐剂、添加剂、杀菌剂、化妆品以及用作生产许多化学品的中间体, 如阳离子表面活性剂等。叔胺性能优良、用途广泛, 目前在市场上处于供不应求的状态, 生产叔胺的经济效益十分可观。

叔胺的工业生产方法主要有以脂肪酸为原料的酸法和以脂肪醇为原料的醇法两种。

酸法生产叔胺是由脂肪酸与氨反应生成脂肪腈, 脂肪腈加氢生成脂肪胺, 脂肪胺再与甲醛进行烷基化反应生成叔胺。其化学反应式为:



醇法生产叔胺是由脂肪醇与二甲胺反应直接生成叔胺, 其化学反应式为:



由于醇法生产叔胺的工艺比较简单, 而且生产中按不同产品的要求调节生产工艺也比较方便。所以, 它在工业生产中被广泛采用。

## 2. 项目概况

2009年, 中国中轻国际工程有限公司(以下简称“中轻国际”)受天津天智精细化工有限公司(以下简称“天智公司”)委托, 承接了天智

公司年产6000吨叔胺装置的工程设计。该装置采用醇法生产叔胺的工艺, 已于2011年建成并投入生产。投产至今,

工艺及设备一直运转正常。但该装置运行给业主带来的麻烦是, 由于其生产中所用的二甲胺会散发出臭鱼腥味, 引发了附近居民的不满。尽管整个生产过程是在完全密闭的系统中进行的, 但由于二甲胺的特性, 不可避免地造成了大气污染。

二甲胺是有机化合物, 它是一种无色易燃气体, 具有氨味和臭鱼腥味。生产中使用的二甲胺是加压液化后的液相二甲胺。在生产过程中, 液相二甲胺经加热汽化后与脂肪醇反应生成叔胺。为保证反应完全, 一般系统进料中二甲胺要过量0.5%~1.0%。

在叔胺生产过程中, 反应要生成水, 此部分水经蒸馏操作回收少量胺后, 其余废水要排放。而在叔胺产品蒸馏过程中, 真空泵排出口会有含胺气体排出。这些废水和废气成为叔



胺生产中造成环境污染的罪魁祸首。

2009年在工程设计时,尾气处理采用了二级水洗和三级酸洗串联流程。为了使气、液分离完全,中间设有二级气液分离罐和二级丝网除沫器,但结果仍然不够理想。在生产过程中经过逐步摸索,对6000吨/年叔胺工艺装置进行了不断完善、调整和改进,逐步解决了二甲胺臭鱼腥味的大气污染问题。2012年11月,经天津市滨海新区大港环境保护监测站检查验收合格,项目通过了阶段性验收工作,颁发了建设项目竣工环境保护验收监测报告(港环验字[2012]第0203号)。

### 3. 废水和废气的处理工艺

2012年8月,天智公司又委托中

轻国际承担年产12000吨叔胺装置的设计。根据6000吨/年叔胺装置设计的经验教训,天智公司特别重视装置对于废水和废气的处理。为此决定委托天津大学承担废水和废气处理的主体工艺设计,中轻国际承担项目的工程设计。现将该装置处理废水和废气部分的工艺设计过程介绍如下。

#### 3.1 废水处理

12000吨叔胺装置的废水处理流程见图1。

叔胺生产是以脂肪醇和二甲胺为主要原料,根据不同产品的需要,有时还要加入少量一甲胺,而且在胺化反应中还会产生少量副产品——三甲胺。所以,装置排除的废水是含有二甲胺、一甲胺和三甲胺的复杂混合物,而废水处理也就成为回收废水中

甲胺成分的过程。

甲胺回收工艺主要由萃取塔、脱水塔和分离塔三塔串联操作组成。萃取塔是利用水做萃取剂,将溶解度最小的三甲胺与其他组分分离,从塔顶馏出合格的三甲胺去成品罐槽;其他组分经塔釜排出去脱水塔,该塔在加压(0.95MPa)下操作。萃取塔由板式塔和填料塔组成,塔下部为含70块塔板的板式塔,上部分为4.5米填料的填料塔,萃取塔总高为42米。萃取水有3个进料口,物料进入精馏塔内经塔底再沸器加热后,不溶的气态三甲胺以轻组分形式从塔顶馏出,经塔顶冷凝器冷凝成液相后进入回流罐,一部分回流至塔顶,一部分去三甲胺储罐作为副产品出售。

脱水塔是将萃取塔塔底来的合

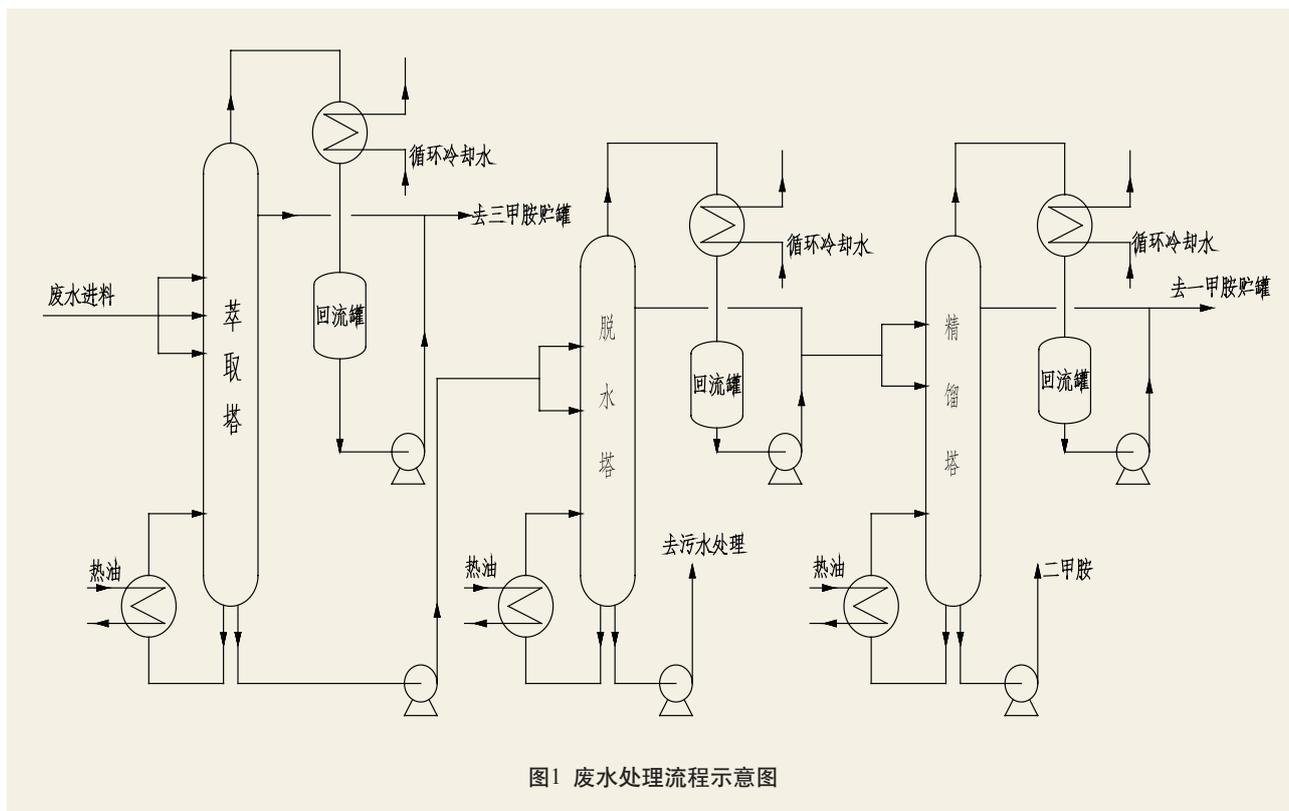


图1 废水处理流程示意图

格釜液进行精馏分离，塔顶蒸馏出一、二甲胺混合物去分离塔做进一步分离，塔釜排出达到排放标准的水。该塔在加压（0.9MPa）下操作。脱水塔是由5段填料组成的填料塔，有2个进料口，物料进入脱水塔后，经塔底再沸器加热后，不溶的气态一、二甲胺以轻组形式从塔顶馏出，经冷凝后进入回流罐，一部分回流至塔顶，一部分去分离塔进行最后的分离操作。

分离塔是根据一、二甲胺的沸点差，将脱水塔塔顶来的馏出液进行精馏分离：一甲胺从塔顶馏出，二甲胺从塔釜排出，合格品去储罐，不合格品回脱水塔进一步精馏。该塔在加压（1.0Mpa）下操作。分离塔是由6段填料组成的填料塔，有2个进料

口，物料进入精馏塔经塔底再沸器加热后，依据一、二甲胺的沸点不同，一甲胺以气态轻组分从塔顶馏出，再经塔顶冷凝器冷凝为液相进入回流罐，一部分做回流至塔顶，一部分去一甲胺储罐，二甲胺从塔釜排出去二甲胺储罐，合格一、二甲胺将进入胺化系统回收利用。

### 3.2 废气处理

12000吨叔胺装置废气处理的工艺流程见图2。

废气处理由水洗塔1、水洗塔2、酸洗塔1、酸洗塔2和脱臭塔五塔串联组成。

水洗塔1是利用水做吸收剂，将尾气中的甲胺等容易溶于水的组分吸收下来，从塔顶排出。胺含量降低的尾气去水洗塔2，其他组分经塔釜排

出去甲胺回收。该塔在常压下操作。

水洗塔1为填料塔，吸收水从塔上部进入，尾气从塔下部进入，尾气进入洗涤塔内，经与上部喷淋的吸收水逆流接触进行质交换后从塔顶排出。

水洗塔2是利用水做吸收剂，将尾气中的甲胺等容易溶于水的组分吸收，从塔顶排出胺含量降低的尾气去酸洗塔1，其他组分去甲胺回收。该塔在常压下操作。

水洗塔2为填料塔，吸收水从塔上部连续进入，尾气从塔下部进入，尾气进入塔内后经与上部喷淋的吸收剂逆流接触进行质交换后从塔顶排出。

酸洗塔1是利用硫酸水溶液做吸收剂，将尾气中的甲胺等组分吸收下来，从塔顶排出胺含量降低的尾气去酸洗塔2。该塔在常压下操作。

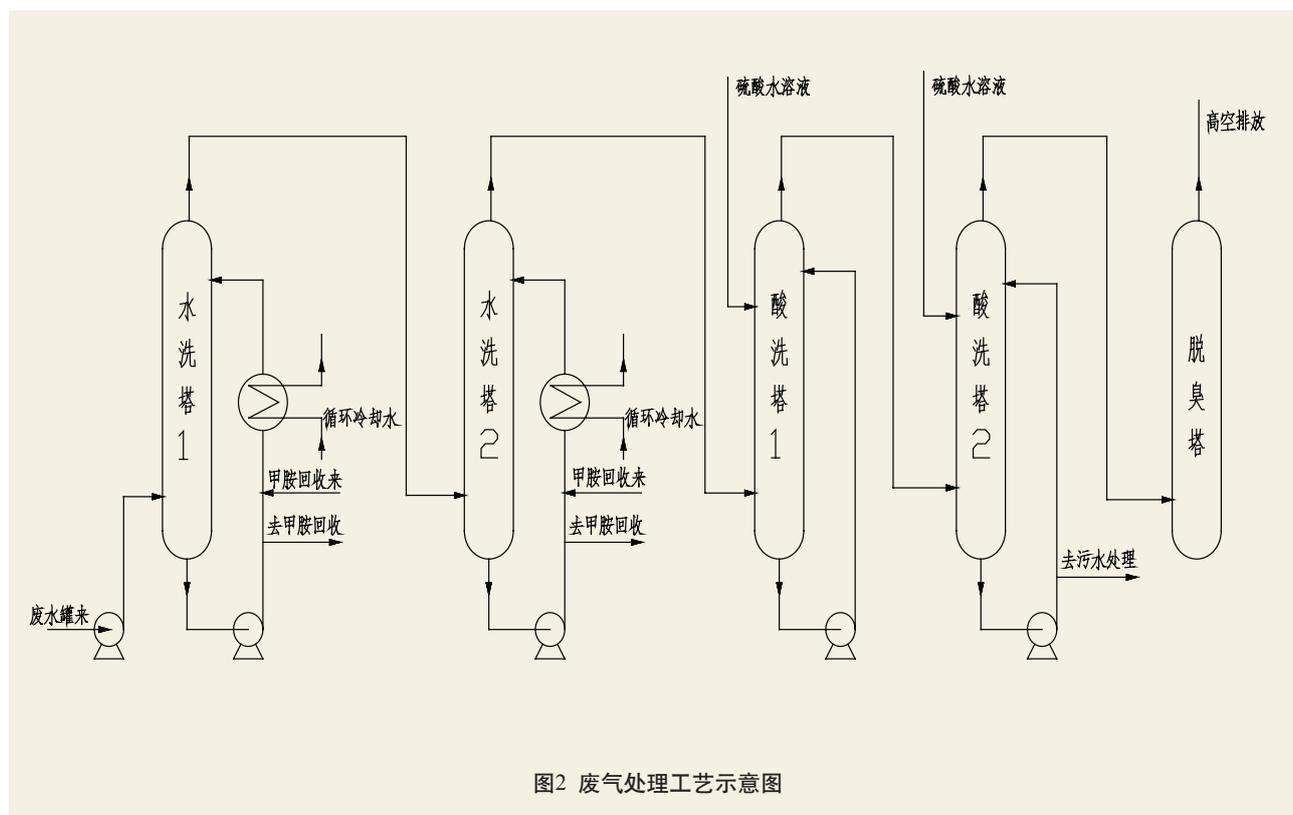


图2 废气处理工艺示意图

酸洗塔1为填料塔，硫酸水溶液从塔上部进入，尾气从塔下部进入，尾气进入酸洗塔内，经与上部喷淋的吸收剂逆流接触进行质交换后从塔顶排出，塔釜吸收剂有循环泵循环操作使用。

酸洗塔2是利用硫酸水溶液做吸收剂，将尾气中甲胺等组分吸收下来，从塔顶排出胺含量达标的尾气去脱臭塔。该塔在常压下操作。

酸洗塔2为填料塔，硫酸水溶液从塔上部进入，尾气从塔下部进入，尾气进入洗涤塔内经与上部喷淋的吸收剂硫酸水溶液逆流接触进行质交换后从塔顶排出，塔釜的吸收剂由循环泵循环使用。

脱臭塔是利用生化作用将尾气中微量的有机物进行吸收处理从塔顶排出达到排放标准的尾气后进行排

放，该塔在常压下操作。

脱臭塔是填料塔，填料上载有生物菌，尾气从塔下部进入，经与生物填料接触发生生化反应，将有害有机物转化为无害物质后从高空排放。

### 3.3 预期效果

目前，天智公司12000吨叔胺装置的废水和废气处理设施设计工作已经完成，但工厂尚未建成投产，我们期待开车成功。按设计要求，废水处理按每小时处理废水4t设计，废水中所含一甲胺、二甲胺和三甲胺的总量为10%，即400kg。按工艺设计要求，装置每小时将回收一甲胺153kg、二甲胺173kg和三甲胺40kg。也就是说，经过处理后，排放的废水中将不再含胺组分。

废气处理按每小时处理废气300kg（9500Nm<sup>3</sup>/h）设计。按理论

要求，处理后的废气中将不再含有甲胺类有害气体。

从宏观上看，此项工作的主要目的是减少污染，保护环境。同时，尽可能地回收甲胺，减少原料消耗。

## 4. 存在问题

年产12000吨叔胺装置废水和废气处理预计将会取得令人满意的效果。但是，该工艺过程比较复杂，能耗较大，主要原因是废水处理需耗用大量的热能和循环冷却水。按热量平衡计算，废水回收三塔再沸器共耗热能1842kW，循环冷却水共耗能1836kW。

因此，今后还要进一步优化工艺，以进一步减少能耗、降低污染，从而真正实现节能减排。





# 非种子生物质产油给生物能源带来变革

John Dyer, Robert Mullen, Kent Chapman

**摘要:** 为了满足快速增长的生物能源需求,科学家和政策制定者设想了利用农业作物、林木衍生物甚至市政垃圾生产“第二代生物能源”的各种方法。富碳材料既可以通过发酵来生产乙醇,又可通过燃烧产生制造生物柴油或化学品所需的“合成气”。

**关键词:** 非种子生物质;生物能源;合成气;生物技术

在解决生物燃料的生产原料方面,生物技术未来一定会扮演非常重要的角色。例如,制造和使用生物能源可能面临的巨大挑战:以目前的农业生产经验无法以较低价格为制造生物能源制造提供充足的原料供应。通过基因工程技术对农作物进行改良,从而产出更多的碳和能源来,可以部

分地解决这个问题。

## 1. 对生物质进行深度开发

生物技术可为实现生物能源的生产目标提供多重机会。例如,经过工程化改良的农作物可以提高纤维素的产量,同时降低木质素的含量,从而可用于乙醇生产。另外,农作物能够开发出更多聚集高能量脂质的品种,包括液泡输出型次级代谢物、植物地上部

分的表皮蜡或通过植物叶子和其他部分聚集油。最后一个方案更具吸引力,因为生物质(非种子)的地上部分(叶子和茎等)比种子的量更多。正因如此,生长迅速的多年生牧草如黍(柳林稷)或芒草最有可能被作为在叶子中聚集油的研究对象。根据相关的开发规划,收获的生物质可用来产油,剩余的纤维素残渣可用于生产乙醇(见表1)。另外,这种能量丰富的生物质(其油含量是碳水化合物的两倍)还能通过燃烧来发电或产生“合成气(syngas)”,后者可进一



表1 现在和将来可能作为生物能源的原料

来源	燃料类型
玉米	乙醇
甘蔗	乙醇
大豆	生物柴油
菜籽	生物柴油
退化土地上的多年生植物	乙醇/合成气/电能
作物残留物(如玉米秸秆)	乙醇/合成气/电能
可持续性收获的树木	乙醇/合成气/电能
两季作物/混耕作作物	乙醇/生物柴油/合成气/电能
市政和工业废弃物	乙醇/生物柴油/合成气/电能
食品工业的回收油	生物柴油
海藻	生物柴油

步地被用来制造生物能源或化学品。

## 2. 利用植物的非种子部分产油

尽管种子是植物合成和储藏油的主要器官，但是植物的其他部分也合成和集聚了相当数量的油。例如，全球最大的植物油来源——棕榈树提供了世界植物油总量的约35%。棕榈油可以由它的新鲜果肉组织（中果皮）和种子（棕榈仁油）提取，其中环绕种子周围的果肉组织产油量达到棕榈果全部产油量的90%。橄榄油也是从橄榄果富含油的中果皮中分离出来的。其他相关的非种子产油植物还有四合木和油莎草等，其中四合木的茎组织中含有5%的油（干基），油莎草的地下根茎中含24%的油（干基）。

虽然上述例子都是利用作物的非种子部分产油，但它们均与植物合成和储存油的专门器官有关。因

而，很难把油的这种聚集工艺特征工程化到生物质作物（如芒草）中。另一方面，所有植物的细胞（当然包括叶和茎）都有能力合成某些油，特别是三甘酯（TAG）。科学家正在通过各种工程方法努力提高TAG在植物非种子部分的含量，并使TAG很方便地包入细胞的细胞质中。到目前为止，科学家已经开发出两种方法。

第一种方法是通过调整DNA转录因子的正常行为，重组叶子合成油的过程（图1）。转录因子是一种能

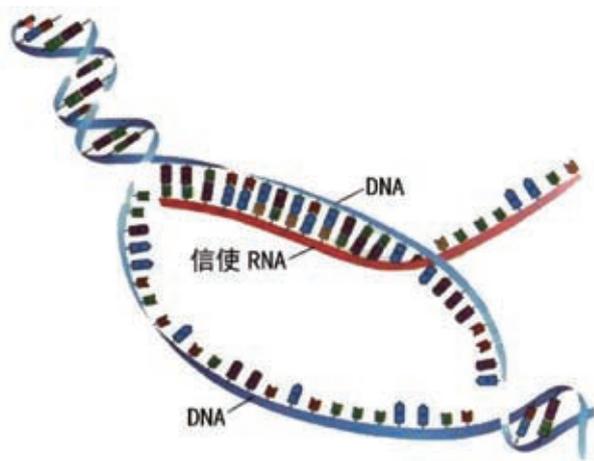


图1 DNA转录RNA的图解

够束缚DNA的蛋白质，它可以诱发服务于细胞的特殊目的基因或有助于基因组编码的表达。几年前，在研究植物种子的过程中，科学家发现被称为转录因子的LEC1、LEC2和WRI-1能够控制与油的合成有关的基因表达。特别地，对叶子中的转录因子进



行异位表达可以重组油的合成过程，从而不仅使叶子中TAG油的含量提高，而且存在于种子油中的脂肪酸也出现在叶组织中（图2的策略1）。转录因子的这种特性并非没有缺点，但它的重组使叶子更像种子，这可能对叶子的正常构造、生长和功能产生负面影响。

第二种提高非种子部位含油量的方法是改变叶子中脂肪酸的代谢方式，使其更有利于产油。例如，TAG合成的最终步骤是由二酰基甘油酰基转移酶（DGAT）进行酶催化。多个

研究证实，DGAT的过度表达能使种子的含油量提高至25%（wt）。科学家还开发了使叶子的DAGT过度表达的手段，叶子的油含量出现了显著增长（图2中的策略2）。此外，采取措施降低植物将脂肪酸聚集在一起的能力，在某些生长条件下也会提高叶子的含油量（图2中的策略3）。类似地，通过抑制植物叶子中淀粉的生物合成关键步骤，降低转化成淀粉的碳流量，也会增加叶子中TAG的聚集（图2中的策略4）。最后，促使拟南芥中控制植物细胞脂肪酸代谢的基因

发生变异，特别是由过氧化物酶（图2中的策略5）进行TAG的分解和再生，也会使叶子的含油量明显上升。

虽然这些方法都可以提高叶子的含油量，但增加叶子的含油量往往是多种方法共同作用的结

果。最近的一项研究表明，TAG的聚集可提高8倍。通过导入能降低淀粉合成的特异转录因子，则可使叶子中的能量含量增加9.5倍。

### 3. 非种子生物质产油面临的挑战

目前关于在植物的叶子中合成油的生物调整措施的科学探索仍处于起步阶段，还需要开展大量研究以便更好地理解这个工艺，特别是关于生物能源生产方面的内容。正常情况下，叶子细胞中的TAG含量较低，一般认为这是由于细胞或组织的瞬间需要，从细胞膜进出或代谢为能量。采用何种措施才能使TAG稳定存储在叶子中（像在种子一样）？可行的途径可能是通过种子的油质蛋白“表达”结构蛋白，正常情况下它会束缚TAG并使之稳定到特殊的脂质液滴中。此外，调整叶子中脂肪酸的成分非常重要，因为叶子中所含的脂肪酸是多不饱和脂肪酸，不适合生产生物柴油。

岳霄 编译自inform, 2012.4

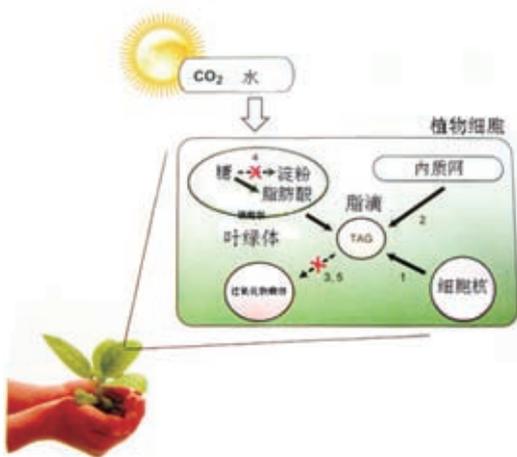


图2 提高植物叶中油含量的策略

## Oil in biomass: a step-change for bio-energy production?

John Dyer, Robert Mullen and Kent Chapman

**Abstract:** To help meet the rapidly growing demand for biofuels, scientists and policy makers envision that a variety of agriculture, municipal, and forest-derived feedstocks will be used to produce “second-generation” biofuels, whereby carbon-rich materials are either fermented to produce ethanol or combusted under oxygen-limiting conditions to produce “syngas” (which can be used to produce a variety of biofuels or chemicals). Alternatively, these same carbon-rich materials can be fractionated to recover energy-dense molecules such as oils from a variety of nonfood sources, including algae.

**Keyword:** biomass, bio-energy, syngas, carbon-rich materials



## 利用非食用生物质生产高品质燃料

日本产业技术综合研究所 望月过久, 阿部容子, 岛羽诚, 葭村雄二

**摘要:** 为了利用非食用生物质生产燃料, 本文介绍了利用麻风树油通过酯交换生产高品质生物柴油以及通过急速热分解麻风果残渣生产碳氢燃料两种制造方法。实验工厂的运行证实: 把多不饱和脂肪酸部分氢化为单不饱和酸能够提高生物柴油的氧化稳定性, 并可改善低温流动性能。通过对麻风果残渣进行急速热分解及对生成的生物油升级, 获得了碳氢燃料。

**关键词:** 非生物质; 生物柴油; 部分氢化; 急速热分解; 生物油

为了解决地球变暖问题和降低对石油的依存度, 以“碳中和”(carbon neutral)为宣传点的生物质利用技术开发在各个领域展开。特别是在对石油依存度高的交通运输部门, 能够代替汽油和轻油(即柴油)的生物燃料的比例今后将会大幅度增加。生物燃料的制造方法很多, 目前仍以生物乙醇替代汽油、以生物柴油替代轻油为主流。据统计, 2009年美国以玉米为原料生产生物乙醇的消耗量达到4,178万KL, 以大豆为原料生产的生物柴油消耗量为120万KL。到2022年, 美国各种生物燃料的使用

量预计将达到13,600万KL。另一方面, 欧洲2009年生物柴油的消费量达到1,222万KL, 远远多于当年生物乙醇的消费量(448KL)。

表1是世界各国生物燃料的发展现状和今后的实施目标。发展生物燃料不仅仅有助于解决全球环境和能源问题, 也可以成为发展中国家缓解贫困难题的重要举措。因而, 各国对该领域的新技术开发都倾注了很大的热情。在全球发展生物燃料的大趋势下, 2010年度日本生物乙醇的消耗量达到约36万KL, 明显低于其他发达国家。日本与生物柴油相关的活动主

要是以地方自治体和中小企业为中心展开的, 因此其生物柴油的发展步伐大大低于其他国家。对于生物质资源匮乏的日本来说, 与生物质资源丰富的其他亚洲国家加强合作, 特别是与东南亚国家开展合作, 将是今后非常重要的一项工作内容。

美国、欧洲、东南亚分别以大豆、菜籽油、棕榈油等植物油为原料大量生产生物柴油, 这是造成食用油脂价格持续攀升的主要因素之一。近年来, 有研究者提出开发与食用油脂竞争的油料资源生产生物柴油, 其中麻风树(学名Jatropha curcas L)



表1 世界主要国家生物燃料的发展现状与目标

国名	现状	目标
美国	必须使用4,800万KL生物燃料（其中纤维素乙醇2万KL）	必须使用13,600万KL生物燃料（其中纤维素乙醇6,000万KL）（2022年）
阿根廷	必须使用E5和B7	
印度	必须使用E5	必须使用E20和B20（2017年）
印尼	必须使用E3和B2.5	必须使用E5和B5（2015年）、E15和B20（2025年）
欧盟	实现掺混生物燃料5.75%的目标（现在各个成员国的混用数值各异）	在运输燃料必须掺混10%生物燃料
澳大利亚	在新南威尔士州必须使用E4和B2	在新南威尔士州必须使用E6（2011年）和B5（2012年），在昆士兰州必须使用E5（2011年秋）
加拿大	在4个州必须使用E8.5 在3个州必须使用B2~B3	在全国必须使用B2（2012年）
韩国	必须使用B2	必须使用B2.5（2011年）和B3（2012年）
泰国	必须使用B3	必须使用乙醇3,000KL/D、B5（2011年） 必须使用乙醇9,000KL/D（2017年）
中国	在9个地区必须使用E10	
尼日利亚	必须使用E10	
挪威	必须使用掺混生物燃料3.5%的燃油	2011年提出掺混生物燃料的提案，尽可能实现欧盟提出的长期目标
菲律宾	必须使用E5和B2	必须使用B5（2011年）和E10（2012年2月）
巴西	必须使用E20~E25（具体比例由政府决定）、B5	
越南		生物柴油5万KL，生物乙醇50万KL（2020年），不明确是义务还是目标
马来西亚	必须使用B5	
墨西哥	在瓜达拉哈拉市必须使用E2	

果实成为最受人瞩目的非食用生物物质。麻风树是原产于中南美洲的灌木，在年降水量300~1000mm、海拔500m以下、温度为20~28℃的半干旱地区生长良好，在盐碱地和低肥力的土地上也种植。麻风树果实中的油脂含量为25%~30%，但由于含有毒性成分（佛波醇酯、克尔辛格），它在食用、医疗和绿篱方面的应用受到限制。近年来，人们发现麻风树的果实由于油脂含量高，十分适合作为生物柴油的原料，因而麻风树的种植面积有不断扩大的倾向。本文

将介绍利用麻风树油生产高品质生物柴油的制造技术以及将制造生物柴油排出的残渣进行急速热分解-提升燃料品质的制造技术。

### 1. 对生物柴油部分氢化可提高油品的质量

生物柴油的制造方法主要有碱触媒法、酸触媒法、固体触媒法和超临界甲醇法等，其中欧盟使用最多的是碱触媒法。

利用碱触媒法生产时，将从棕榈树或者油菜、大豆等油料作物采集

到的油脂（三甘酯）通过碱性催化剂（NaOH和KOH）与甲醇进行酯交换反应，得到的脂肪酸甲酯（FAME）即生物柴油（见图1）。该反应会副产相当数量的甘油。通常情况下，生物柴油不是100%地替代常规柴油，而是按2%~5%的掺混比例加入石油系轻油中使用（表1）。随着生物柴油应用范围的扩大，车辆燃油过滤器堵塞和燃料箱腐蚀、橡胶膨胀等成为困扰生物柴油推广的难题。为了抑制上述问题，美国（ASTM D6751）、欧盟（EN14214）、日本

表2 各国生物柴油与轻油混合的标准及由JST-JICA项目得到的高品质燃料的性状

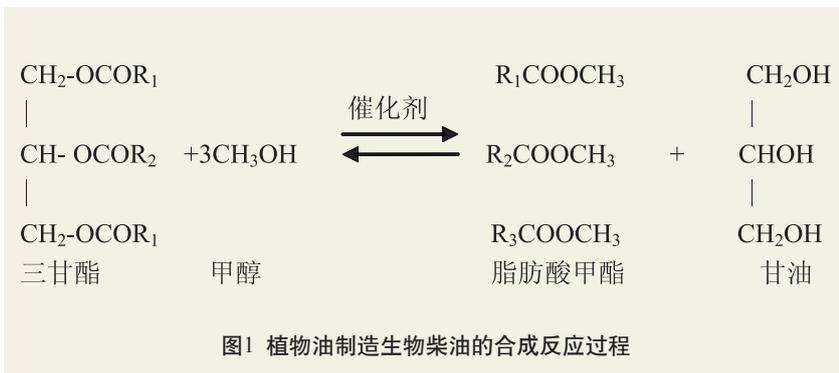
项目	单位	美国标准 ASTM D6751-07b	欧盟标准 EN14214:2003	日本标准 JIS K2390:2008	EAS-ERIA制定的 BDF标准EEBS:2008	由JST-JICA项目得 到的BDF
酯含量	%	—	96.5min	96.5min	96.5min	99.7
密度	kg/m <sup>3</sup>	—	860~900	860~900	860~900	876
黏度	Mm <sup>2</sup> /s	1.9~6.0	3.50~5.00	3.50~5.00	2.00~5.00	5.02
闪点	℃	93min	120min	120min	100min	>200
硫含量	%	0.0015max	0.0010max	0.0010max	0.0010max	0.00025
T90	℃	360max	—	—	—	—
残炭(100%)	%	0.05max	—	—	0.05max	—
残炭(10%)		—	0.30max	0.30max	0.30max	0.14
十六烷值		47min	51.0min	51.0min	51.0min	—
硫含量	%	0.02max	0.02max	0.02max	0.02max	<0.001
水分	mg/kg	0.05[vol%]max	500max	500max	500max	385
机械杂质	mg/kg	—	24max	24max	24max	—
铜腐蚀		No.3	一级	一级	一级	1a
酸值	mgKOH/g	0.50max	0.50max	0.50max	0.50max	0.16
氧化稳定性	hrs	3min	6min	(*)	10min	15.1
碘值		—	120max	120max	Reported	70.52
亚麻酸甲酯	%	—	120max	120max	120max	0
聚不饱和酸FAME	%	—	1max	N.D	N.D	N.D
甲醇含量	%	0.20max	0.20max	0.20max	0.20max	<0.01
单甘脂含量	%	—	0.80max	0.80max	0.80max	0.54
二甘酯含量	%	—	0.20max	0.20max	0.20max	0.2
三甘酯含量	%	—	0.20max	0.20max	0.20max	0.06
游离甘油含量	%	0.020max	0.02max	0.02max	0.02max	0
总甘油含量	%	0.240max	0.25max	0.25max	0.25max	0.17
Na <sup>+</sup> K	mg/kg	5max	5.0max	5.0max	5.0max	<3
Ca <sup>+</sup> Mg	mg/kg	5max	5.0max	5max	5max	<2
磷含量	mg/kg	10max	10.0max	10.0max	10.0max	<1

注：JST-日本科学技术振兴机构，JICA-日本国际协力机构，EAS-能源评估服务有限公司，ERIA-东盟及东亚经济研究院

(JIS K2390) 分别制定了生物柴油与轻油混合的品质标准(表2)。这些标准主要是针对各国制造生物柴油的原料制定的，各国使用的原料不

同，因而指标值也难免会有所不同。为了减少生物柴油在各国间流通的障碍，同时规避使用生物柴油时出现的种种问题，东亚峰会-东亚东盟经

济合作中心推荐使用EEBS标准，该标准已被泰国和菲律宾作为国家标准采用。此外，日本汽车工业协会、美国汽车制造协会(AAM)、欧洲汽



车制造协会 (ACEA) 和美国发动机协会 (EMA) 共同提出了包含更为严格的生物柴油指标的世界燃油规范 (WWFC)。

表2中的大部分品质指标项目主要是针对原料油脂和生物柴油精制而制定的。生物柴油的氧化稳定性与其脂肪酸组成密切相关, 因而通过精制并不能改善生物柴油的氧化稳定性。一般地, 脂肪酸的碳链部分 (图1中的R) 存在多个双键时 (多不饱和) 很容易引起自动氧化, 这种倾向越强越易引起生物柴油的氧化稳定性变差 (表3)。为了防止生物柴油的这种氧化劣化, 现在的生物柴油中通常会添加少量的酚系和胺系抗氧化剂。但是, 据M. Hossain等人研究, 抗氧化效果随着抗氧化剂种类、油脂种类、生物柴油与轻油的混合比例而变化。因此, 需要根据燃料标准选择适合生物柴油的最佳抗氧化剂。此外, 为了防止随着时间推移抗氧化剂效果出现下降或由于生物柴油氧化劣化产生淤泥, 还需要在混合燃料中定期补充抗氧化剂。Y. Abe等人研究发现, 在贵金属触媒存在下, 对含多个不饱和和C=C双键的脂肪酸加氢, 使其转化为C=C结合数少的FMAE, 是提高生

物柴油氧化稳定性的有效方法 (部分氢化法)。

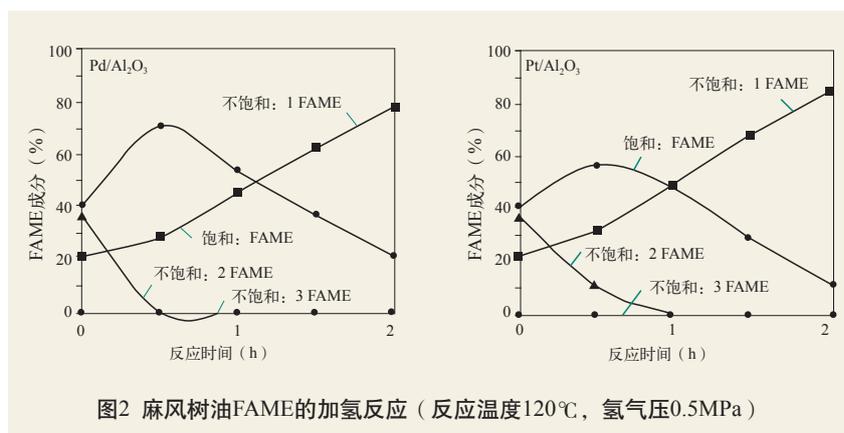
从氧化稳定性的角度考虑, 把生物柴油中的不饱和成分全部转化为饱和成分最为有利。但这会引起生物柴油的低温流动性变差, 因而应当采取某个必要的氢化度 (表3)。为了在氧化稳定性和低温流动性两个互逆的参数之间取得平衡, 开发一种可把多不饱和FAME转化为氧化稳定性比

较高、对生物柴油的低温流动性影响较小的单烯酸甲酯的氢化触媒技术非常重要。

现在, 很多国家的生物柴油工厂生产能力已超过10万吨/年, 日本和东南亚的生物柴油工厂以小规模居多, 很少见到使用大规模高压设备的情况。这些小规模生物柴油生产厂采用的大多是低温、低压的氢化技术。鉴于O. Falk和R. Meyer-Pittroff推荐的Ni系催化剂通常需要比较高的反应温度和氢压力, 因此Y. Abe等人 and K. Wadumesthrige等人分别开发出比Ni系催化剂价格高但可在低温低压反应的Pd和Pt系催化剂。以氧化铝为担体、以含0.5wt%贵金属的催化剂对麻风树油进行氢化反应 (反应温度120℃, 反应压力0.5Mpa), 图2是不同不饱和度FAME的经时变化结果。在使用

表3 脂肪酸甲酯的氧化稳定性与熔点

FAME	C=C结合数	Rancimat (h)	熔点 (°C)
硬脂酸甲酯	0	>24	37 ~ 39
油酸甲酯	1	3.54	-20
亚油酸甲酯	2	0.98	-35
亚麻酸甲酯	3	0.08	-55

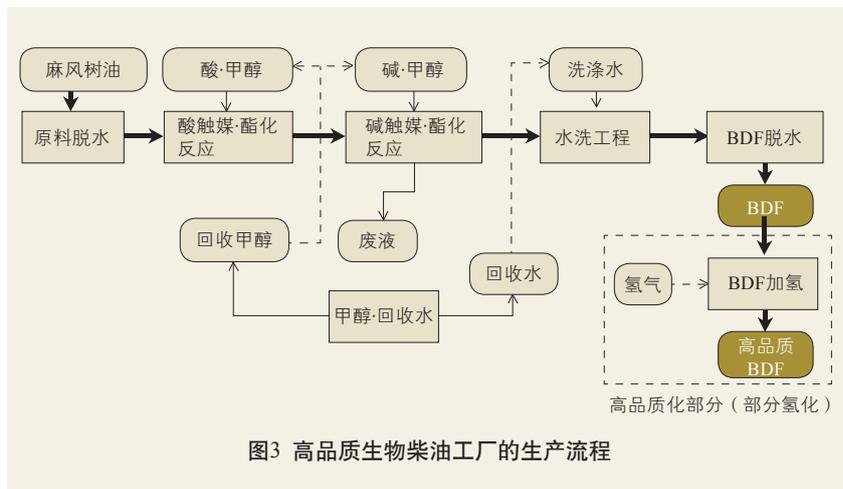


Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的场合，在二烯酸甲酯完全氢化为单烯酸甲酯前，饱和FAME的比例增加了50%。以Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为催化剂时，在二烯酸甲酯完全氢化的0.5h内，当单烯酸甲酯的比例达到最大时，饱和FAME只增加了相当于7%（对原料油）。这说明：Pd触媒和Pt触媒能够对多不饱和FAME→单不饱和FAME、单不饱和FAME→饱和FAME进行选择性的可控氢化，因而适合制造高品质的生物柴油。

## 2. 利用麻风树油生产高品位生物柴油的技术

为了利用部分氢化技术由麻风树油制造出高品位的生物柴油，日本和东南亚汽车业最发达的国家——泰国的合作开展了JST-JICA地球规模课题的对应的国际科学事业——非食用生物质运输燃料的基础技术实用化研究。这项研究现在正由日本产业技术综合技术研究所会、日本早稻田大学、泰国科学技术研究院（TISTR）和宇都宫大学北曼谷分校（KMUTNB）共同进行。

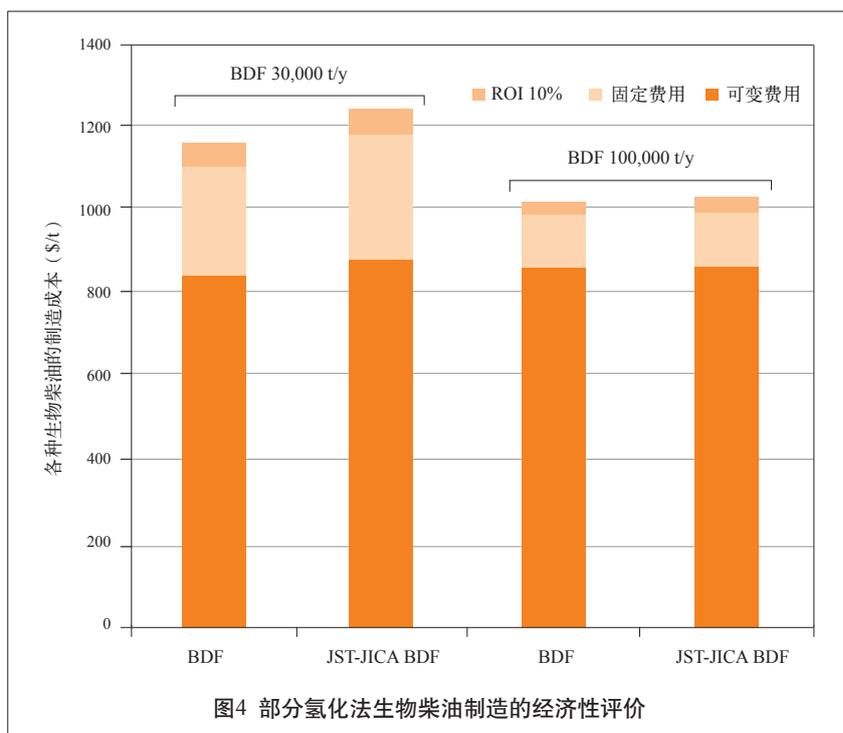
在本课题中，TISTR建设了以麻风树油为原料的1t/d生物柴油实验工厂和提高生物柴油品质（部分氢化）的装置（100L/批），并已正式开始运转。图3是该生产装置的工艺流程图，图中前半部分是碱触媒法生产生物柴油的部分，虚线框中是日本产业技术综合研究所开发的、能够提高生物柴油品质的部分氢化技术。由于麻风树油中含有较多的游离脂肪酸，在进行酯交换后，碱会使其表现出反式酯化的特征。经过反



应温度120℃、反应压力0.5Mpa的加氢操作，Rancimat试验诱导期（氧化稳定性）从部分氢化前的1.5h提高至15.1h。该生物柴油的其他指标值也完全符合EEBS的标准。

图4是以棕榈油为原料制造的生物柴油与采用部分氢化法制造的生物柴油的经济性对比。生物柴油的生产

规模为3万吨/年时，部分氢化法生产的生物柴油价格高于现行生物柴油，但价格上涨幅度有限；如果生产规模达到10万吨/年，则两种方法的经济性相当。因为原料油的可变成本在制造成本中所占比例极高，因而原料油的低成本生产技术尤为重要。今后，由该研究项目得到的高品质生物柴油



/石油系轻油的混合油将会在泰国路测，以验证其有效性。

### 3. 利用麻风树残渣生产高品位燃料的技术

尽管麻风树果可榨取25%~30%的油脂，但残渣还是占了大半部分，现在多采取残渣燃烧后回归土壤的处理措施。为了提高麻风树的经济性，对其残渣部分进行有效利用是不可避免的。

近年来，把木质系生物质转化为燃料的技术以急速热分解反应最为引人注目。所谓的急速热分解反应是一种热化学反应，就是把干燥、粉碎的生物质（粒径 $<2\sim 3\text{mm}$ ）在无氧条件下急速加热（ $>100\text{°C/s}$ ），于 $450\text{°C}\sim 550\text{°C}$ 进行短时间的反应，把得到的热分解物急冷以获得最大化

的液状物。这种液状物是类似于焦油的黑色生物油。

急速热分解反应比经过气化的Fischer-Tropsch（FT）合成反应的分解温度低，因而制造液体燃料的效率更高。同时，急速热分解反应比经过糖化/发酵制造生物乙醇的生物化学转换处理时间显著缩短（只需大约数秒），因而设备投资费用低于其他制造技术。近年来这项技术收到各国的普遍重视，特别是在美国，急速热分解技术在研究开发预算中所占比例相当高。

麻风果残渣的基本组成包括纤维素、半纤维素、木质素和残余油脂等，具备急速热分解反应生产液体燃料的基本条件。麻风果残渣急速热分解得到的生物油中，有来自于纤维素和半纤维素的有机酸和醛类、呋喃等

以及来自于木质素的烷基酚类、烷基甲氧基苯酚等含氧的芳香族化合物。这种生物油的酸度非常高，很容易由于聚合引起燃料的变质，因而将它作为运输燃料必须先经过脱氧操作来提升品质。这种提升生物油品质的操作与对石油馏分的氢化脱硫操作一样，硫化物触媒表现出很高的活性，而且还原型触媒还具有高脱氧活性和对芳香族物质的选择活性。经过品质提升操作后，油的主要成分是芳香族烃和长链烷烃，前者可作为汽油，而后者则可作为轻油使用。E. Pütün发现，在急速热分解阶段应用触媒，还可以降低油的氧含量。

图5是麻风果残渣和麻风果残渣+沸石触媒的急速热分解成分分析图谱。与麻风树残渣急速热分解的生成物全部是含氧化合物相比，由麻风树



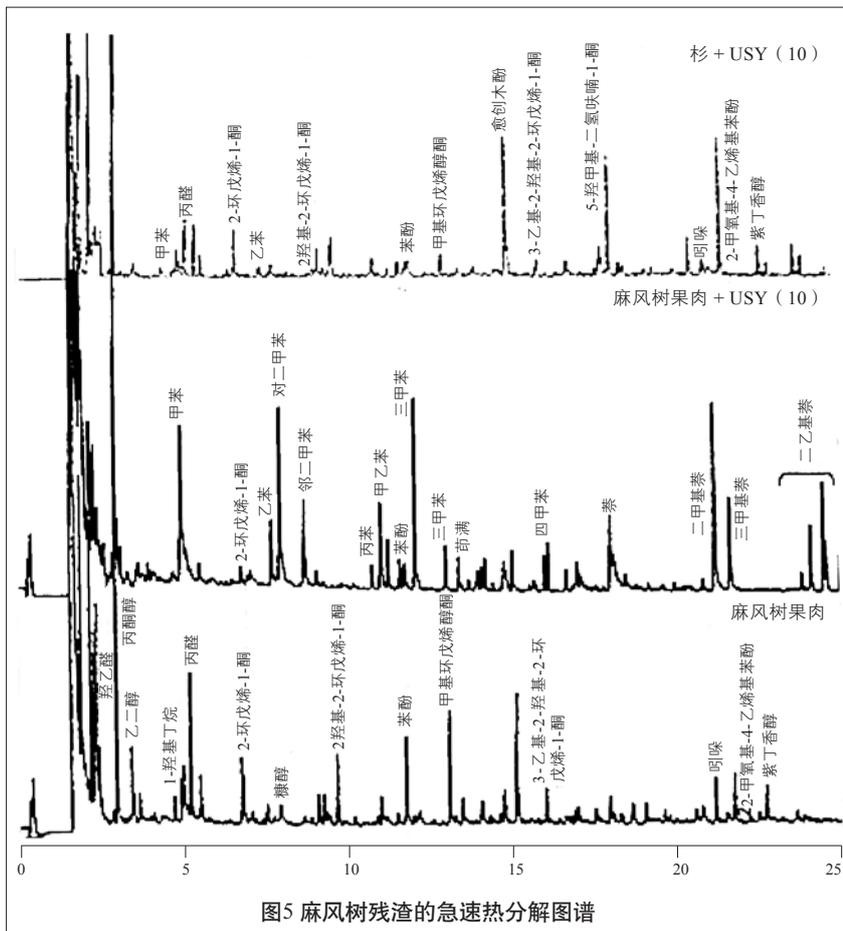


图5 麻风树残渣的急速热分解图谱

残渣+沸石触媒急速热分解得到的则是高选择性的芳香族烃。麻风果残渣与杉树和松树等木质系的生物质相比具有更高的反应效率。由此看来，通

过急速热分解法生产燃油，可以作为继发酵法生产生物乙醇、FT法合成烃类之后的第三种BTL (biomass to liquid) 新技术。

## 4. 总结

从降低对石油的依存度和减轻环境负荷的角度考虑，今后生物柴油的使用量还会大幅度上升。但是，这种新型燃料在使用中出现了很多问题。选择生产生物燃料的原料时，生物质在种植过程中不与食用作物争地非常必要，麻风树就是一中已成功应用于生物燃料制造的原料。

本文介绍的部分氢化法是提高生物柴油品质的一项技术。这项技术使生物柴油成分的构造发生了变化，因而是比添加剂法更为有效的提高生物柴油氧化稳定性的手段。麻风树果并非像棕榈果那样只能产油，其残渣处理技术也是一项应引起重视的重要课题。综合运用急速热分解和氢精制技术制造燃料，可提高生物油的收率。同时，确立脱氧触媒的耐久性和采用与石油系燃料相同的处理技术等均是提高麻风树应用经济性的技术手段。

岳霄 编译自日本《油化学》，2012.5

## Production of high quality transportation fuel from non-food biomass

Takehisa MOCHIZUKI, Yohko ABE, Makoto TOBA, Yuji YOSHIMURA

**Abstract:** For the purpose of biofuel production for transportation from non-food biomass, production of high quality biodiesel fuel from Jatropha oil by the transesterification process and hydrocarbon fuel from Jatropha residue by the fast pyrolysis-upgrading process were developed. It was demonstrated that biodiesel fuel which was increased their oxidation stability and inhibited their cold flow properties by partial hydrogenation of polyunsaturated fatty acid methyl ester selective to monounsaturated compounds was provided in a pilot plant. on the other hand hydrocarbon fuel was produced by the fast pyrolysis and bio-oil upgrading from Jatropha residues.

**Keywords:** non-food biomass, biodiesel, partial hydrogenation, fast pyrolysis, bio-oil

## 中国洗协派员赴美参加第105届AOCS年会

为了解全球油脂化工行业最新研发动向，交流相关信息，应美国油脂化学家学会（AOCS）邀请，中国洗涤用品工业协会副秘书长张华涛参加于5月4~8日在美国德克萨斯州圣安东尼奥市召开的第105届美国油脂化学家学会（AOCS）年会。会议为期三天，共计625篇报告，其中口头报告450篇，壁报交流报告175篇，涵盖了油料作物种植、化工分析、生物技术、食品应用、健康营养、工业油脂产品、加工工艺、表面活性剂和洗涤剂12个领域。会议期间还举办了热点话题讨论、展览等多项内容。

会议中“工业油脂产品”部分根据报告内容分成几个专场，分别为催化剂、替代燃料、甘油新应用、聚合物和添加剂以及油脂化学品等。来自企业界、大学、科研院所的专家和学者带来了其最新研究成果，有一部分报告内容连续几年由同一个研究人员在该会议上发表，报告研究进展。总体来说，无论是替代燃料、甘油新应用还是聚合物和油脂化学品，研究最多、最活跃的还属催化剂。因为目前各种化学反应路径已基本明确，关键是催化剂及其对应的反应条件的筛选，这是影响反应速度、得率和工艺的决定性条件。

会议期间，张华涛与美国油脂化学家学会CEO Patrick Donnelly先生、高级项目总监Jeffery Newman先生、首席科学家Richard Cantrill先生等就双方合作事项进行了会谈，在期刊编辑、AOCS测试方法、会议合作等方面达成了合作意向，并约定会后进一步推进。

## 2016年将全球环氧乙烷供应量将达到2420万吨

2010年至2012年，全球环氧乙烷供应量从1950万吨增加至2100万吨。其中亚洲地区2012年供应量达820万吨，处于全球领先地位；中国、美国和沙特阿拉伯三个国家占2012环氧乙烷总产量的45%。2010年至2012年，全球环氧乙烷消费量比较平稳，亚太地区占总消费量的41%。环氧乙烷的终端产品多为乙二醇，约80%的环氧乙烷用于生产乙二醇。

预计2016年全球环氧乙烷供应量将达到2420万吨。目前，全球大型环氧乙烷生产商主要为壳牌、陶氏化学、中石化、湖南石化、英力士、沙特卡宴石化、环球乙二醇公司和上海石化。

## ACI研究表明脂肪醇是最安全的表面活性剂成分

美国清洁工业协会（ACI）的一项研究表明，在所有的表面活性剂中，脂肪醇是最安全环保的成分。美国清洁工业协会进行了一项为期50年的研究项目，用于考察表面活性剂是否会对环境造成潜在的影响。他们分别对脂肪醇类、乙氧基化醇类的硫酸盐和线性烷基苯等相关的表面活性剂产品进行了研究。研究结果显示，脂肪醇类产品不会对环境造成不良影响，在环境中检测的微量脂肪醇残留物为自然界产生的脂肪醇，而不是脂肪醇类表面活性剂使用后的残留物。



## 巴斯夫与普拉克合作生产生物基琥珀酸

巴斯夫与普拉克（Purac）成立合资企业Succinity GmbH，生产和销售生物基琥珀酸。Succinity工厂位于西班牙蒙特梅洛的普拉克生产基地，年产能为1万吨。该厂目前已经顺利投产，并开始向全球供应生物琥珀酸产品。

除此之外，Succinity还计划再建一个大型琥珀酸工厂，他们计划在进行市场推广后再作出最终的投资决定。该公司采用生物发酵工艺，原材料来源宽泛。巴斯夫和普拉克早在2009年就开始开发生物琥珀酸，还有几家中国公司也在探索生物基琥珀酸的生产工艺。



## 全球油脂化学品市场获得持续增长动力

2013年，全球油脂化学品市场规模约为1400万吨。在聚合物、润滑剂和生物表面活性剂等应用领域，替代石油基产品已成为一大趋势。未来5年，全球油脂化学品市场将以年均6%的速度继续增长，2018将达到1800万吨。

### 追求“天然”扩大需求

由于人们越来越喜欢使用源自天然原料的产品，加上全球对可再生和可生物降解类产品的需求不断上升，可持续发展的理念也被越来越多的化工企业所接受，油脂化学品由此步入快速发展期。

目前，许多化工公司开始以油脂化学品为原料生产润滑油、聚合物和表面活性剂，并探索产品组合多样化。这样做的最大好处是，不仅可以继续服务自己的核心业务，还可以显著降低企业的投资风险和碳排放。

### 三大领域应用加大

几十年来，石油基润滑油一直占据市场主导地位。但是这类产品不容易降解，使用后处置不当可能造成健康和环境的危害，而妥善处置成本很高。正因为如此，生物润滑剂极具市场潜力。目前，全球润滑油市场规模为3800万吨，其中生物润滑剂约占3%，达120万吨。据保守预测，2020年全球润滑油及生物润滑剂需求将分别增至4500万吨和400万吨。一些化工企业已经紧盯上这个市场机会，努力开发生物润滑剂市场。如嘉吉公司已经开发出完全以大豆油为原料的电绝缘流体。

生物基聚合物具有较好的生物可降解性，正成为传统的石油原料聚合物的替代产品。目前生物聚合物还处在起步阶段，2012年需求量在130万吨左右，在全球1.8亿吨聚合物消费量中所占份额还不足1%。据预测，未来几年全球生物基聚合物市场将以年均40%的速度增长，2020年该类产品的市场规模将达到2000万吨，占聚合物市场的份额将提升至7%。因为看好这一市场前景，目前巴斯夫、索尔维、杜邦、帝斯曼、阿科玛和朗盛等大公司均已着手布局，开发以植物油为原料生产聚合物的市场。

在表面活性剂行业，甲基醚磺酸盐（MES）是一种替代直链烷基苯磺酸盐（LAB）的油脂化学品。

MES具有优异的特性，并且不含任何挥发性有机化合物，对皮肤温和无刺激，颜色为白色或接近白色，特别适用于液体和粉末洗涤剂配方。随着洗涤剂市场的增长，MES替代直链烷基苯磺酸盐的应用步伐加快，MES的需求将进一步增大。目前全球LAB市场规模约为300万吨，预计2020年MES有望替代LAB需求的三分之一，市场规模将达120万吨。

### 亚洲将成为主战场

对于油脂化学品企业来说，最主要的问题是保证原料的持续供应。据统计，目前世界植物油产量的12%~14%被用于油脂化学品生产。到2020年，油脂化学品的新兴应用还将增加800万吨的植物油需求，预计届时世界植物油产量会同步增加并满足这种需要。

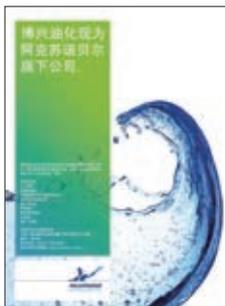
亚洲是油脂化学品及相关产品的主要消费地区和生产地区，占全球消费量的68%和总产量的60%。马来西亚和印尼是两大基础油脂化学品脂肪酸和脂肪醇的主要生产国，已吸引了几大跨国公司投资该领域，如意慕利油脂化学、丰益国际、巴斯夫等。

目前，大多数油脂化学品装置都建在亚洲，而且还在继续增加新产能。由于产能过快扩张造成行业盈利能力下降，一些公司向下游领域拓展，从而进一步加强了亚洲作为油脂化学品及下游产品的枢纽地位。

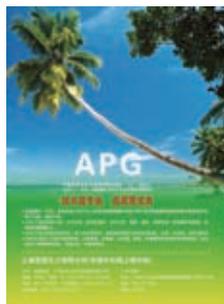




辽宁华兴集团化工股份有限公司



阿克苏诺贝尔化学品(博兴)有限公司



上海发凯化工有限公司  
(中国日化院上海分院)



如皋市双马化工有限公司



浙江省轻纺供销有限公司



轻工业杭州机电设计研究院



益海嘉里集团



山东金达双鹏集团有限公司



杭州油脂化工有限公司



浙江赞宇科技股份有限公司

