

Amberlyst-15 催化合成三醋酸甘油酯工艺条件研究

颜剑波¹, 蒋成君²

(1. 浙江新东港药业股份有限公司, 浙江 台州 318000; 2. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023)

摘要: 以甘油、醋酸酐为原料, 强酸性阳离子交换树脂 Amberlyst-15 为催化剂, 催化合成三醋酸甘油酯。考察了不同的醋酸酐用量、反应温度、反应时间等因素对反应的影响。发现酸酐的用量对三醋酸甘油酯的收率有显著影响, 优化的反应条件是: $n(\text{甘油}): n(\text{醋酸酐})=1:3$, 反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 4 h 。在优化的反应条件下, 三醋酸甘油酯的收率可达到 84.2% 。并且发现 Amberlyst-15 可以重复使用多次。

关键词: 三醋酸甘油酯; 催化合成; Amberlyst-15

中图分类号: TQ225.24

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2010)03-0183-03

Catalytic synthesis of glycerol triacetate with Amberlyst-15

YAN Jian-bo¹, JIANG Cheng-jun²

(1. Zhejiang Neo-Dankong Pharmaceutical Co., Ltd., Taizhou 318000, China; 2. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Strong-acid cation exchange resin Amberlyst-15 used as catalyst, glycerol triacetate was synthesized from acetic anhydride and glycerol. The reaction conditions of the reaction were investigated. And the optimum conditions of molar ratio of glycerol to acetic anhydride, esterification time and reaction temperature is $1:3$, 4 h and $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. The results show that the yield is 84.2% . The catalysts can be recycled and reused while the catalytic activity is not reduced obviously.

Key words: glycerol triacetate; catalytic synthesis; Amberlyst-15

甘油是生物柴油的副产品, 预计其供应量将随着生物柴油生产的扩大而大幅增加, 于是甘油的再利用成为生物柴油大规模产业化发展所面临的严峻问题。在甘油的衍生物中, 三醋酸甘油酯被用于香料固定剂、溶剂、增韧剂、医药和染料的生产, 卷烟滤嘴棒的增塑剂等, 近年来得到越来越广泛的应用。工业生产方法是以甘油和乙酸为原料, 以浓硫酸或其他质子酸作催化剂, 苯或甲苯作为带水剂直接酯化。硫酸为催化剂带来设备腐蚀、后处理复杂及废水排放量大等一系列问题, 同时用苯或甲苯为带水剂会引起一定的溶

剂残留。近年来有固体超强酸催化^[1-7],对甲苯磺酸^[8]、氨基磺酸^[9]、杂多酸催化^[10-12],离子液^[13-14]等,以提高酯化收率。但这些催化反应均未达到工业化水平。最近阳离子交换树脂催化得到了一定的应用^[15-17]。

Amberlyst-15(磺化的聚苯乙烯-二乙烯苯共聚物)是一种强酸性阳离子交换树脂,因其价廉易得而得到了广泛应用。在本实验中采用 Amberlyst-15 作为催化剂合成产物,不需要任何预处理,反应后可以直接过滤回收;同时还具有使用方便,条件温和,实验过程简单等优点。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甘油、醋酸、醋酸酐均为分析纯,Amberlyst-15(罗门哈斯);电动搅拌仪(巩义市予华仪器有限责任公司),温度控制仪(杭州仪表电机有限公司),气相色谱仪(温岭福立分析仪器有限公司)。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示,采用无级恒速搅拌装置搅拌反应物料,由数显调节仪控制油浴温度,产物用气相色谱跟踪分析。

1.3 实验方法

实验在装有温度计、回流冷凝管、搅拌装置的 250 mL 四口烧瓶中进行,依此投入甘油,乙酸或乙酸酐,Amberlyst-15,气相色谱跟踪反应,当反应达到平衡时,过滤催化剂,减压蒸馏得到三醋酸甘油酯,分析纯度,计算收率。

1.4 色谱分析条件

色谱柱为 PEG-20M 通用型毛细管柱,进样口温度为 250 ℃,检测器温度为 250 ℃,柱温为 180 ℃。

2 结果与讨论

2.1 不同酰化剂及用量对收率的影响

在 60 ℃条件下,采用甘油与醋酸、甘油与醋酐 2 种投料方式进行反应,气相色谱检测反应终点,在同样的催化反应条件下得到表 1 所列结果。由表 1 可知,在同样的摩尔比 1 : 3 下,醋酸为酰化试剂时收率仅为 10.3%,而醋酐为酰化试剂时,气相色谱跟踪反应进程表明甘油的转化率已达到 100%,收率可达 84.2%。采用甘油与醋酐进行反应,得到的甘油三醋酸酯收率高,这是因为甘油三醋酸酯的反应是一个多步反应。在反应初期,主要生成单甘油酯、二甘酯,其中间的羟基因空间位阻效应使其酯化变得困难,在反应中加入醋酸酐能提高酰化能力,促使醋酐与其中的单甘酯、二甘酯反应生成三甘酯,提高以醋酸为酰化试剂时的收率。

2.2 反应温度对反应的影响

在醋酐与甘油的酯化反应中,因三甘酯中间羟基的位阻效应,生成的单甘酯、双甘酯要进一步酯化成三甘酯要困难些,故升高温度有利于三甘酯的生成,通常控制反应温度为 120~140 ℃^[1],但 Amberlyst-15 在 125 ℃下较稳定,且低温反应有利于设计连续化操作,所以以甘油 : 乙酸酐 = 1 : 3,催化剂用量为底物质量的 3%,80,60,40,20 ℃为考察温度,结果如表 2 所示。

Amberlyst-15 催化时在较低的温度下就能得到较高的收率,在 40 ℃时反应收率为 84.1%,而 60 ℃与 80 ℃反应时收率都为 84.1%,这可能与乙酸酐的强酰化能力及 Amberlyst-15 有类似于 98% 的浓硫酸的催化能力有关。在 60 ℃反应时就能达到最大收率,有利于连续化的生产设计。

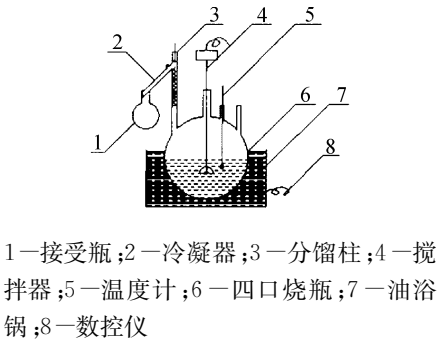


图 1 反应装置图
Fig.1 Diagram of reaction installation

表 1 酰化剂及配比对收率的影响
Table 1 Effect of molar ratio between acid and alcohol on yield

酰化试剂	摩尔比	收率/%
醋酸	1 : 3	10.3
醋酐	1 : 1.5	20.4
醋酐	1 : 2	33.9
醋酐	1 : 3	84.2

表 2 反应温度对收率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on yield			
温度/℃	收率/%	温度/℃	收率/%
80	84.1	40	84.1
60	84.1	20	81.8

2.3 反应时间对收率的影响

在保持其他条件不变的情况下,考察不同酰化时间对三醋酸甘油酯收率的影响,结果见表 3。反应条件:甘油:乙酸酐=1:3,催化剂用量为底物质量的 3%,反应温度 60℃。由表 3 可见,随着酯化反应时间的延长,收率明显上升,但当酯化时间达到 4 h 时,再延长反应时间,收率不再增长反而下降。分析是因反应时间过长,副反应发生。故选最佳酯化时间 4 h 为宜。

2.4 催化剂重复使用次数

通常阳离子交换树脂含有大量的强酸性基团,如磺酸基—SO₃H 容易在溶液中离解出 H⁺,故呈强酸性。树脂离解后,本体所含的负电基团如 SO₃⁻,能吸附结合溶液中的其他阳离子。这两个反应使树脂中的 H⁺ 与溶液中的阳离子互相交换。强酸性树脂的离解能力很强,在酸性或碱性溶液中均能离解和产生离子交换作用。树脂在使用一段时间后要再生处理,即用化学药品使离子交换反应以相反方向进行,使树脂的官能基团恢复原来状态,以供再次使用。但是 Amberlyst-15 很容易从反应体系中分离,酯化反应结束后,过滤,分离出催化剂,不经任何处理直接使用,结果见表 4。表 4 数据表明催化剂未加任何处理而重复利用,其收率基本能保持在较高的水平上,说明此催化剂的重复使用性能优良。

3 结 语

Amberlyst-15 是合成三醋酸甘油酯的良好催化剂,其最佳反应条件为 $n(\text{甘油}):n(\text{醋酸酐})=1:3$,反应温度 60℃,时间 4 h,经蒸馏得到纯三醋酸甘油酯的收率可达 84.2%。与传统催化剂相比,以 Amberlyst-15 为催化剂节约了能源,解决了由催化剂造成的设备腐蚀问题,减少了三废排放,提高了产品的质量和收率。

参考文献:

[1] 姚晓俊.固体超强酸催化合成三醋酸甘油酯的研究[J].安徽化工,2007,33(3):17-18.

[2] 吴洪特,于兵川,葛胜祥.复合固体超强酸 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化合成三醋酸甘油酯[J].工业催化,2007,15(8):27-30.

[3] 舒华,范颖,郭海福,等.新型固体超强酸催化合成三醋酸甘油酯[J].肇庆学院学报,2008,30(2):25-29.

[4] 赵立芳,姜波.钨掺杂固载超强酸催化合成三醋酸甘油酯的研究[J].稀土,2006,27(5):62-65.

[5] 郭星翠,孟宪涛,张杰,等.SiW₁₂/MCM-41 催化剂的合成及对三醋酸甘油酯反应的影响[J].石油化工高等学校学报,2005,18(1):36-39.

[6] 李家贵,朱万仁,陈渊,等.新型稀土铁系固体超强酸的制备和三醋酸甘油酯的催化合成[J].合成化学,2004(4):355-358.

[7] VALTER L C G, BIANCA P P, JOAO C S, et al. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids[J]. Catalysis Today,2008(133/135):673-677.

[8] 李继忠,马荣萱.对甲苯磺酸催化合成三醋酸甘油酯[J].精细石油化工进展,2005,6(3):40-41.

[9] 李继忠,王俊梅,田曼.氨基磺酸催化合成乙酰水杨酸的研究[J].工业催化,2008,16(11):61-63.

[10] FERREIRA P, FONSECA I M, RAMOS A M, et al. Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite[J]. Catalysis Communications,2009(10):481-484.

[11] 马荣华.杂多酸催化合成三醋酸甘油酯[J].高师理科学刊,2005,25(4):25-27.

[12] 刘士荣,李策.活性炭负载磷钨酸催化合成三醋酸甘油酯[J].江南大学学报:自然科学版,2004,3(4):411-414.

[13] 洪芸,方若雄.离子液体催化合成三醋酸甘油酯[J].广州化工,2007,35(6):19-21.

[14] 李红娟,于世涛,刘福胜,等.酸性离子液体催化合成三醋酸甘油酯[J].工业催化,2007,15(9):38-42.

[15] FUKUMURA T. Catalytic synthesis of glycerol monoacetate using a continuous expanded bed column reactor packed with cation-exchange resin[J]. Ind Eng Chem Res,2009,48:1816-1823.

[16] GELOSA D, RAMAIOLI M, VALENTE G. Chromatographic reactors: Esterification of glycerol with acetic acid using acidic polymeric resins[J]. Ind Eng Chem Res,2003,42:6536-6544.

[17] MARZIEH R, GHAZIASKAR H S. Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst 15[J]. Green Chem,2009,11:710-715.

表 3 反应时间对收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on yield			
反应时间/h	收率/%	反应时间/h	收率/%
1	37.3	4	84.1
2	53.5	5	84.0
3	70.5		

表 4 催化剂重复使用的结果

Table 4 Repetitions of catalysts on yield			
重复次数/次	收率/%	重复次数/次	收率/%
1	84.2	3	82.6
2	84.1	4	81.3