

丙酮保护法合成单硬脂酸甘油酯研究

吕成学^{1,2}, 李航杰^{1,2}, 盖希坤^{1,2}, 孙月梅^{1,2}, 吕 鹏^{1,2}, 邢 闯^{1,2}, 杨瑞芹^{1,2}

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 杭州 310023)

摘 要: 以甘油、硬脂酸为原料, 对甲苯磺酸为催化剂, 丙酮为基团保护剂, 氯仿为带水剂, 采用基团保护法合成单硬脂酸甘油酯。进而考察了反应物摩尔比、反应温度、反应时间、催化剂用量等对产物产率的影响, 确定了最佳反应条件。研究发现, 最佳合成条件为: $n(\text{甘油}) : n(\text{丙酮}) : n(\text{硬脂酸}) = 1.25 : 2.5 : 1$ (摩尔比), 缩合反应温度为 80 ℃、时间为 3 h、催化剂用量为硬脂酸摩尔数的 2.5%, 酯化反应温度为 140 ℃、时间为 4 h、催化剂的用量为硬脂酸摩尔数的 2.5%; 在此条件下, 单硬脂酸甘油酯的产率最高可达 96.42%。

关键词: 对甲苯磺酸; 丙酮保护法; 催化合成; 单硬脂酸甘油酯

中图分类号: TQ225.24; O623.624

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2016)01-0043-05

Process conditions for synthesis of glycerol monostearate by acetone protection method

LYU Chengxue^{1,2}, LI Hangjie^{1,2}, GAI Xikun^{1,2}, SUN Yuemei^{1,2}, LYU Peng^{1,2},
XING Chuang^{1,2}, YANG Ruiqin^{1,2}

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory for Chemical and Biological Processing Technology of Farm Produce, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Glycerol monostearate was synthesized from glycerine and stearic acid, using acetone as group protectionagent, chloroform as dehydrant, methyl benzene sulfonic acid as catalyst. The effects of molar ratio of reactants, reaction temperature, reaction time and amount of catalyst on the yield of glycerol monostearate were investigated. The results show that optimal conditions for the synthesis of glycerol monostearate: $n(\text{glycerin}) : n(\text{acetone}) : n(\text{stearic acid}) = 1.25 : 2.5 : 1$ (molar ratio), condensation reaction temperature is 80 ℃, reaction time is 3 h, the dosage of the catalyst is 2.5% of stearic acid molar, esterification reaction temperature is 140 ℃, reaction time is 4 h, the dosage of the catalyst is 2.5% of stearic acid molar. Under the

收稿日期: 2015-07-13

基金项目: 浙江科技学院学科交叉预研专项项目(2013JC09Y)

作者简介: 吕成学(1960—), 男, 吉林省四平人, 教授, 博士, 主要从事绿色化工与技术研究。

above conditions, the yield of glycerol monostearate reaches 96.42%.

Keywords: p-toluene sulfonic acid; acetone protection method; catalytic synthesis; glycerol monostearate.

单硬脂酸甘油酯是一种无臭无味,不溶于水而溶于乙醇和热脂肪油的蜡状固体,可作为食品添加剂,被广泛应用于糕点、肉制品等食品行业。此外,含量较高的单硬脂酸甘油酯还可作为润滑剂、抗静电剂和防雾剂等^[1-3],被应用于日化行业。随着人们生活质量不断提高,单硬脂酸甘油酯的应用领域不断扩展,市场需求量也日益增加,2013 年全球用量已超过 20 万 t/a,并以每年 2%~3% 的速度增长,仅国内消费量就有 4 万多吨^[4]。因此,研究开发单硬脂酸甘油酯合成新工艺具有重要意义。

目前,单硬脂酸甘油酯的合成方法主要包括分子蒸馏法^[5-6]、生物化学法^[7]、缩水甘油法^[8-9]、环氧氯丙烷法^[10]、化学基团保护法^[11-12]、甘油醇解法^[13-14]等,这些方法都有各自的优缺点,其中,基团保护法反应过程中无二酯、三酯等副产物生成,产物纯度高,因而越来越受到关注。

本研究选择甘油、硬脂酸为原料,对甲苯磺酸为催化剂,丙酮为基团保护剂,氯仿为带水剂,采用基团保护法对单硬脂酸甘油酯的合成过程进行了深入探讨,优化了工艺条件,试图获得一种成本较低且产率更高的制备方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

实验仪器包括恒温油浴锅、分水器、三口烧瓶、温度计、直形冷凝管、水环式真空泵、布氏漏斗、安全瓶、真空干燥箱、滤纸、牛角管、锥形瓶。

实验试剂有甘油、丙酮、硬脂酸、盐酸、对甲苯磺酸、氯仿,均为分析纯。

1.2 反应原理

基团保护法的原理,是先将甘油中的 1、2 位的 2 个羟基与丙酮反应生成异亚丙基甘油,剩下的另一个羟基与硬脂酸反应生成单酯,然后发生水解反应,精制后即制得单硬脂酸甘油酯(图 1)。

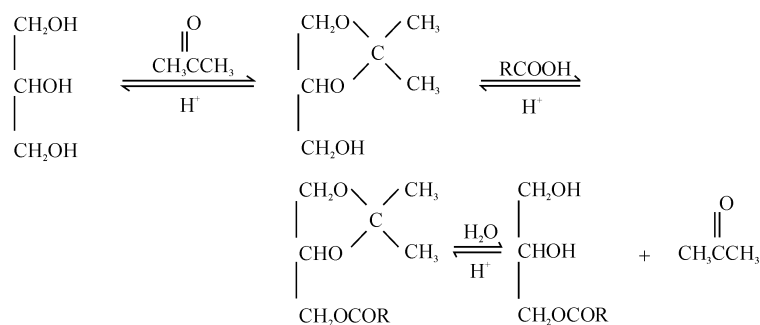


图 1 反应原理

Fig. 1 Reaction principle

1.3 单硬脂酸甘油酯合成方法

基团保护法生产单硬脂酸甘油酯的工艺可分为缩合反应(基团保护过程)、酯化反应、脱保护过程和产物提纯 4 个过程。

1.3.1 缩合反应

将实验要求比例的甘油、丙酮、氯仿和对甲苯磺酸,加入带有温度计、分水器及回流冷凝管的三口烧瓶中,开启磁力搅拌,加热升温至一定温度,并回流,氯仿作为带水剂从反应体系中带出生成的水。待反应 1 h 后,分水器水量基本不变且反应温度也稳定时,停止基团保护过程。

1.3.2 酯化反应

上述产物降温后,三口烧瓶中加入一定质量的硬脂酸、氯仿和对甲苯磺酸,开启磁力搅拌,加热升温

至反应温度,并回流,带水剂从反应体系中带出反应生成的水。待反应 1 h 后,分水器水量基本不变,反应温度也恒定时停止反应,结束酯化反应。

1.3.3 脱保护作用

用减压蒸馏法蒸出氯仿和反应中的丙酮,待反应过程中冷凝管中无液体流出时结束反应,放置冷却。

1.3.4 产物提纯

加入 120 mL 摩尔浓度为 2.0 mol/L 盐酸并不断搅拌 1 h,然后进行抽滤和真空干燥得到产品,计算产率。单硬脂酸甘油酯的产率为实际产量与理论产量的比值。

1.4 单硬脂酸甘油酯的定性分析

采用美国 Bruker Verte 70 型傅里叶变换红外光谱仪分析其结构特征。

2 结果与讨论

2.1 单硬脂酸甘油酯的红外光谱表征

将提纯后的产物用红外光谱图进行分析,如图 2 所示。由图 2 可知,产物的主要特征吸收峰出现在 $3\,420.83\text{ cm}^{-1}$ 为羟基的对称伸缩震动吸收峰, $2\,917.13$ 、 $2\,850.01\text{ cm}^{-1}$ 为 C—H 键伸缩振动吸收峰, $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰为酯中羰基的伸缩振动吸收峰, $1\,236\text{ cm}^{-1}$ 为酯基的反对称伸缩振动吸收峰。与单硬脂酸甘油酯的标准 IR 谱图中的主要特征吸收峰大致相符。

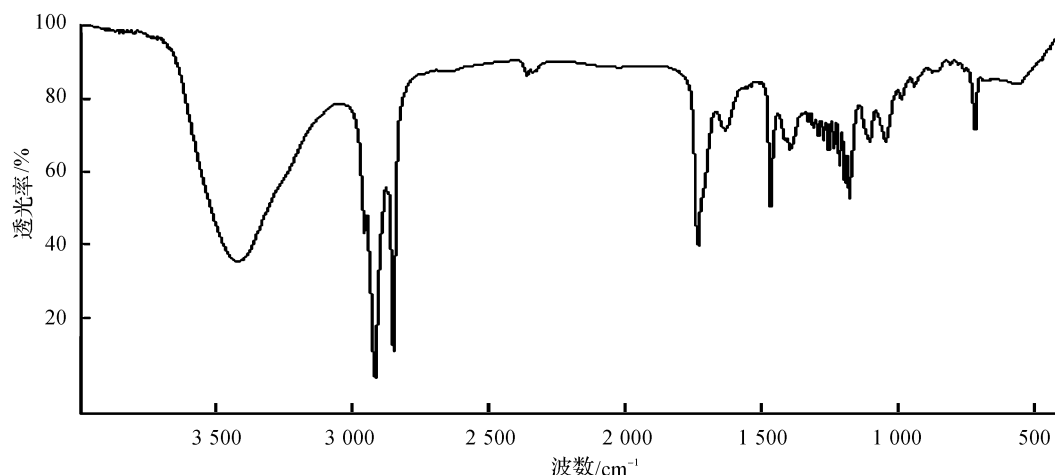


图 2 产物的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of production

2.2 原料摩尔比对单硬脂酸甘油酯产率的影响

理论上,生成单硬脂酸甘油酯需要等摩尔的甘油和硬脂酸发生反应,但是,实际反应中不可避免地会发生副反应生成其他副产物,因此需要考察原料组成的变化对产品产率的影响。实验中,以对甲苯磺酸为催化剂,固定其他条件不变,通过调节甘油的投入量来调节原料比例。甘油、丙酮、硬脂酸的摩尔比对单硬脂酸甘油酯产率的影响列于表 1。

由表 1 可知,随着甘油投入量的增加,单硬脂酸甘油酯产率呈现先增加后减少的趋势。开始增加甘油的投入量,单甘酯的含量随之增加,这是由于物料中甘油增多,增加了甘油和丙酮分子碰撞的概率,即增加了酯化反应的概率,因而单硬脂酸甘油酯的产率增加。当 $n(\text{甘油}) : n(\text{丙酮}) : n(\text{硬脂酸}) =$

表 1 原料摩尔比对产率的影响
Table 1 Effect of mole ratio on yield

$n(\text{甘油}) : n(\text{丙酮}) : n(\text{硬脂酸})$	产率/%
1 : 2.5 : 1	85.63
1.25 : 2.5 : 1	89.12
1.5 : 2.5 : 1	88.76
1.75 : 2.5 : 1	87.45
2 : 2.5 : 1	85.60

注:缩合反应,60 °C,1 h,2% 催化剂(相对于硬脂酸的摩尔数,下同);酯化反应,140 °C,3 h,2% 催化剂。

1.25 : 2.5 : 1(摩尔比)时,单硬脂酸甘油酯产率达到最高值。随后,继续增大甘油的投入量,单甘酯的产率呈现降低的趋势。这是因为当甘油在物料中所占比例较大时,在基团保护过程中有甘油未与丙酮完全发生缩合反应,导致原料中有甘油存在,进而在酯化反应过程中会促使产物中生成二甘酯等副产物,导致单硬脂酸甘油酯产率的降低。另一方面,甘油的比例增大,也造成了原料的浪费,因此,确定本实验适宜的原料比为 $n(\text{甘油}) : n(\text{丙酮}) : n(\text{硬脂酸}) = 1.25 : 2.5 : 1$,以下实验均采用此原料比。

2.3 基团保护过程对单硬脂酸甘油酯产率的影响

基团保护法的核心是对甘油中的 1,2 位的 2 个羟基的保护,以避免该位置在随后的酯化反应中与硬脂酸反应生成二酯、三酯等副产物。此步骤也是后续反应的基础和影响最终产物产率的关键,因此必须严格地控制基团保护过程中的反应条件。实验过程中,固定 $n(\text{甘油}) : n(\text{丙酮}) : n(\text{硬脂酸}) = 1.25 : 2.5 : 1$,研究基团保护过程中不同反应条件对单硬脂酸甘油酯产率的影响,其中反应温度的影响列于表 2,反应时间的影响列于表 3,催化剂用量的影响列于表 4。

由表 2 可知,在基团保护过程中,随着反应温度的提高,单硬脂酸甘油酯产率呈现先增加后减少的趋势,当反应温度为 80 ℃ 时,产率达到最大值 91.46%。甘油与丙酮的缩合反应为吸热反应,需要在一定的温度条件下才能进行,反应温度升高有利于反应的进行,因此,开始阶段产物产率随着温度的升高而增大。但是当温度超过 80 ℃ 后,产率呈现下降的趋势,可能是因为过高的温度同时会促进逆反应的进行,从而使异亚丙基甘油产率降低,导致最终单硬脂酸甘油酯产率降低。

由表 3 可知,基团保护过程中随着反应时间的增加,单硬脂酸甘油酯产率先增加后略微减少,当基团保护反应时间为 3 h 时,达到最大值 93.68%,继续延长反应时间,产率基本不变。考虑到生产效率和成本等问题,确定缩合反应时间为 3 h。

在反应体系中加入适当的催化剂,可以显著提高主反应速率,抑制副反应的发生,提高产物收率。由表 4 可知,随着基团保护过程中催化剂用量的增加,单硬脂酸甘油酯产率呈现先增加后减少的趋势,当催化剂用量为脂肪酸用量的 2.5% 时,单硬脂酸甘油酯产率达到最大值 94.78%。

2.4 酯化反应过程对单硬脂酸甘油酯产率的影响

固定 $n(\text{甘油}) : n(\text{丙酮}) : n(\text{硬脂酸}) = 1.25 : 2.5 : 1$,研究酯化反应过程中不同条件对单硬脂酸甘油酯产率的影响,其中反应温度的影响列于表 5,反应时间的影响列于表 6,催化剂用量的影响列于表 7。

由表 5 可以看出,在酯化反应过程中,随着温度的升高,单硬脂酸甘油酯产率在缓慢升高,当温度升到 140 ℃ 时,产率最高,之后继续升高温度时,产率逐渐下降。该实验的酯化反应是吸热反应,温度升高有利于反应的进行而使反应速率提高。但是,随温度的升高,反应体系中热分解和歧化反应也相应增加,因此当反应温度超过 140 ℃ 后,产率开始下降。另外,反应温度过高还会引起碳链脱氢结焦,产品颜色变黄,且温度升高即意味着生产消耗增加,产品成本提高,所以最终确定最佳反应温度为 140 ℃。

表 2 缩合反应温度对产率的影响

Table 2 Effect of temperature on yield in condensation reaction

反应温度/℃	产率/%
60	89.12
80	91.46
100	87.88
120	80.89
140	79.74

注:缩合反应,1 h,2% 催化剂;酯化反应,140 ℃,3 h,2% 催化剂。

表 3 缩合反应时间对产率的影响

Table 3 Effect of reaction time on yield in condensation reaction

反应时间/h	产率/%
1	91.46
2	92.37
3	93.68
4	92.89
5	92.79

注:缩合反应,80 ℃,2% 催化剂;酯化反应,140 ℃,3 h,2% 催化剂。

表 4 缩合反应催化剂用量对产率的影响

Table 4 Effect of catalyst on yield in condensation reaction %

催化剂用量	产率
1.5	91.10
2.0	93.68
2.5	94.78
3.0	93.09
3.5	91.97

注:缩合反应,80 ℃,3 h;酯化反应,140 ℃,3 h,2% 催化剂。

表 5 酯化反应温度对产率的影响

Table 5 Effect of temperature on yield in esterification reaction

温度/℃	收率/%
80	89.12
100	90.06
120	92.83
140	94.78
160	91.56

注:缩合反应,80 ℃,3 h,2.5% 催化剂;酯化反应,3 h,2% 催化剂。

由表 6 可知,反应过程中随着反应时间的增加,单硬脂酸甘油酯产率呈现先增加后减少的趋势,当反应时间为 4 h 时,产率达到最大值 95.53%。在反应过程中,单硬脂酸甘油酯产率的提高是单硬脂酸甘油酯的生成和分解共同作用的结果,随着反应时间的延长,反应原料和催化剂接触机会增多,单硬脂酸甘油酯的生成速率高于分解速率,因而产率提高;当反应时间达到 4 h 后,继续延长反应时间,单硬脂酸甘油酯分解反应的速率超过了生成速率,则单硬脂酸甘油酯产率呈现下降的趋势。因此,最佳反应时间确定为 4 h。由表 7 可知,酯化反应过程中催化剂用量开始增加,单硬脂酸甘油酯产率就有明显的升高,且幅度很大。这是因为反应体系中增加催化剂的量,能够增加反应物与催化剂的接触概率,使反应体系中活性中心增加,从而促进单硬脂酸甘油酯的生成;当催化剂的用量为硬脂酸摩尔数的 2.5% 时,产率达到最高;再提高催化剂的用量时,产率缓慢下降。分析其原因,可能是过多的催化剂在反应体系中分散受阻,从而使单硬脂酸甘油酯产率下降。

3 结 语

以对甲苯磺酸为催化剂,采用单因素实验研究了丙酮保护法制备单硬脂酸甘油酯的工艺条件,确定了不同条件对单硬脂酸甘油酯产率的影响规律,最终确定了最佳反应条件为: $n(\text{甘油}):n(\text{丙酮}):n(\text{硬脂酸})=1.25:2.5:1$,基团保护反应过程中反应温度为 80℃,反应时间为 3 h,催化剂用量为硬脂酸摩尔数的 2.5%;酯化反应过程中反应温度为 140℃,反应时间为 4 h,催化剂用量为硬脂酸摩尔数的 2.5%。在此最优条件下,单硬脂酸甘油酯产率达到 96.42%。

采用丙酮保护法生产单硬脂酸甘油酯,具有原料易得和目标产物产率高的优点。但是,研究过程中也发现,该方法实验步骤较多,缩合反应及酯化反应时间较长,后处理也相对烦琐,因此,工艺条件还需进一步完善优化。

参考文献:

- [1] SHAH H S, PARADKAR A. Effect of HLB of additives on the properties and drug release from the glyceryl monooleate matrices[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2007, 67(1):166.
- [2] SINGH N, SHARMA S, SINGH B, et al. The effect of sodium bicarbonate and glycerol monostearate addition on the extrusion behaviour of maize grits[J]. Journal of Food Engineering, 2000, 46(1):61.
- [3] COSTAD G B, HIMALEE D S. Solute effects on the thermal stability of glycerol monostearate amylase complex superstructures[J]. Carbohydrate Research, 1990, 208(15):199.
- [4] 周路,洪梅,顾怡,等.单硬脂酸甘油酯的应用研究及其生产工艺现状[J].化工时刊,2013,27(5):44.
- [5] ZINNEN H A. Process for separating mono-, di- and triglycerides:4797233[P]. 1989-01-10.
- [6] 梁振明. 分子蒸馏单甘酯生产工艺[J]. 现代食品科技, 2005, 21(1):97.
- [7] 彭立凤,谭天伟. 脂肪酶催化合成单甘油酯[J]. 现代化工, 1997(8):41.
- [8] 章朝晖,冯巧嫦. 高纯度单脂肪酸甘油酯的制备[J]. 精细石油化工, 2001(2):18.
- [9] 倪永全,杜志云. 缩水甘油的制备及单甘酯的合成[J]. 石油化工, 1996, 25(8):535.
- [10] 张逸伟,卢世,周嘉玲,等. 由硬脂酸钠和环氧氯丙烷合成单硬脂酸甘油酯[J]. 化学试剂, 1997, 19(1):48.
- [11] 谷玉杰,马石刚,吕剑. 合成系列高纯度单脂肪酸甘油酯[J]. 日用化学工业, 2006, 36(1):12.
- [12] 谷玉杰,吕剑. 高纯度单硬脂酸甘油酯的合成[J]. 应用化工, 2004, 33(2):27.
- [13] PETER S. Process for extraction of glycerol and glycerol from glyceride mixtures:5110509[P]. 1992-05-24.
- [14] 陈红,郑星,宋智慧. 溶剂法合成高纯度单硬脂酸甘油酯[J]. 化学试剂, 2003, 25(1):47.

表 6 酯化反应时间对产率的影响

Table 6 Effect of reaction time on yield in esterification reaction

反应时间/h	产率/%
1	91.10
2	92.68
3	94.78
4	95.53
5	93.09

注:缩合反应,80℃,3 h,2.5%催化剂;酯化反应,140℃,2%催化剂。

表 7 酯化反应催化剂用量对产率的影响

Table 7 Effect of catalyst on yield in esterification reaction

催化剂用量/%	产率/%
1.5	93.78
2.0	95.53
2.5	96.42
3.0	95.04
3.5	94.71

注:缩合反应,80℃,3 h,2.5%催化剂;酯化反应,140℃,4 h。