

制备失水山梨醇单油酸酯的选择性酯化反应

陆明* 沈薇

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘 要 研究了几种酸性催化剂(H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)、碱性催化剂(NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3)和氧化物(ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2)对山梨醇和油酸的催化酯化反应。结果表明:用酸性催化剂催化的酯化反应产品中的双油酸酯的比例较高;用碱性催化剂或氧化物催化剂催化的酯化反应产品中的单油酸酯的比例较高,其中用 ZnO 催化所得产品中的单油酸酯的比例可达 91%。

关键词 Span-80 酯化反应 催化剂 选择性

Study on the Selectivity of Esterification for the Preparation of Dehydrated Sorbitol Monooleate

Lu Ming, Shen Wei

(Nanjing University of Science and Technology, Chemical Engineering School, Nanjing 210094)

Abstract Several kinds of acidic catalysts, alkaline catalysts and oxidant catalysts used in the esterification of sorbitol and oleic acid are studied. The result shows that the product made by using the acidic catalyst contains more proportion of dioleate, and the product made by using the alkaline catalyst or the oxidant catalyst contains more proportion of monooleate. In particular the monooleate proportion in the product made by using zinc oxide as catalyst is up to 91%.

Key words Span-80, Esterification, Catalyst, Selectivity

Span, 即失水山梨醇脂肪酸酯, 是一类重要的非离子表面活性剂, 它被广泛地应用于石油、纺织、采矿、食品、化妆品和药品等工业中。Span-80 由山梨醇和油酸经山梨醇失水和与油酸发生酯化反应而制得。山梨醇是一个六元醇, 它的反应活性点较多, 其中最活泼的是链两端的两个伯羟基。山梨醇在催化剂和热的作用下可失水成环醚, 形成 1, 4-失水山梨醇, 在它与脂肪酸反应形成 Span-80 的过程中, 酯化反应和内醚化(山梨醇自身失水)反应是同时进行的, 所形成的 Span-80 产品实际是失水山梨醇单油酸酯、双油酸酯和三油酸酯的混合物。目前我国使用的 Span-80 大多为 NaOH 催化作用下制备的, 质量指标是其皂化值、羟值和酸值, 这一质量衡量指标存在的主要问题是它们不能反映体系的组成, 即单酯、双酯和三酯的分配比例; 皂化值、羟值和酸值指标相近的产品可能在组成上差异很大, 最直观的表现是流动性(粘度)、透明性及形状等物性参数不同; 指标相近的产品有时也造成乳化性能的差异, 甚至造成对 Span 后续产品吐温性能的影响。

90 年代以来, 我国科技工作者对此存在的问题开展了一些研究工作, 并取得一些进展^[1]。但尚有不足之处, 主要是忽视了产品纯度对 Span-80 的影响, Span-80 的化学名称是失水山梨醇

单油酸酯, 若产品的单酯含量高, 将提高 Span-80 在某些领域的应用效果^[2]。本研究用不同的催化剂催化失水山梨醇和油酸的酯化反应, 以高效液相色谱分析方法测定产品中单酯、双酯和三酯的比例, 目的是找到使单酯含量较高的酯化反应催化剂。

1 实验部分

1.1 酯化反应

称取 D-山梨醇置于装有电动搅拌器、分水冷凝器和温度计的四口烧瓶中, 加入一定比例油酸及一定量的催化剂, 开动电动搅拌器和自动控温加热装置 (油浴加热), 在氮气的保护下, 于 210℃ 左右反应一段时间, 反应完成后, 取样分别根据 ZB G72 001-89、GB/T 7384-1996 和 GB6365-86 测定酸值、皂化值和羟值, 测定产品中单酯、双酯和三酯的比例。

1.2 单酯、双酯和三酯的高效液相色谱分析

紫外光谱采用 UV-1601 记录式分光光度仪, 溶剂为正庚烷, Span-80 的最大吸收波长为 220nm; Span-80 的组成和分离采用 Water 600E/2487 高效液相色谱, 检测为高灵敏度二极管阵列检测器, 检测波长 220nm, 分离采用 5μm Lichrospher C₁₈ 200×4.6mm 不锈钢柱, 柱温 25℃。洗脱相为甲醇/水, $v(\text{甲醇}):v(\text{水})=88:12$, 样品用异丙醇溶解 (浓度约为 5%), 自动进样 10μL/次。单酯、双酯和三酯的相对含量采用自动积分仪经峰面积求得, 并以甘油的单酯、双酯和三酯的响应系数, 单酯 0.75、双酯 0.91、三酯 1.00^[1]加以校正。其中以 NaOH 为催化剂的酯化反应产品的高效液相色谱图谱见图 1。

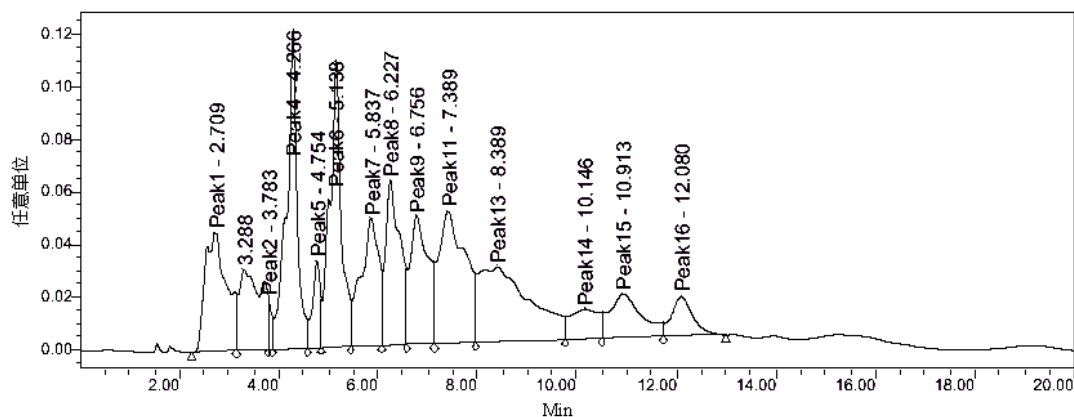


图 1 NaOH 为催化剂的酯化反应产品的高效液相色谱图谱

2 结果与讨论

2.1 酸性催化剂对产物酸值、皂化值和羟值及酯化分布的影响

表 1 酸性催化剂对产物的影响

Tab.1 The effect of acidic catalysts on products

催化剂	酸值 KOH/mg·g ⁻¹	皂化值 KOH/mg·g ⁻¹	羟值 KOH/mg·g ⁻¹	单酯:双酯:三酯
H ₂ SO ₄	31.9	208.8	48.8	12:83:5
H ₃ PO ₄	16.4	166	63.5	28:70:2
CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	2.3	155	36.1	24:75:1

山梨醇与油酸的物质的量之比为 1:1.66; 反应条件: 210℃ 下反应 5h。

由表 1 可看出羟值普遍较低,说明酸性催化剂对山梨醇的内醚化反应有利,能使山梨醇失水过度;用 H_2SO_4 和 H_3PO_4 催化的酸值较高,可见反应物中的油酸尚未反应完全。三种酸性催化剂所得产品的双酯比例较高,而单酯比例较低。

2.2 碱性催化剂对产物酸值、皂化值和羟值及酯化分布的影响^[3, 4]

表 2 碱性催化剂对产物的影响
Tab.2 The effect of alkaline catalysts on products

催化剂	酸值 KOH/mg·g ⁻¹	皂化值 KOH/mg·g ⁻¹	羟值 KOH/mg·g ⁻¹	单酯:双酯:三酯
NaOH	5.1	140.6	227.6	84:15:1
NaHCO ₃	4.1	145.1	172.4	83:17:0
Na ₂ CO ₃	4.3	156.9	249.8	84:16:0

条件同表 1

对比表 1 与表 2,可以看出,碱性催化剂所得混合物产品中的单酯比例高于用酸性催化剂所得混合物产品中的单酯比例,为提高混合物产品中的单酯比例,宜选择碱性催化剂。另外,碱性催化剂所得混合物产品的酸值、皂化值、羟值,基本满足现有国标要求。

2.3 金属氧化物催化剂对产物酸值、皂化值和羟值及酯化分布的影响

表 3 金属氧化物催化剂对产物的影响
Tab.3 The effect of oxidant catalysts on products

催化剂	酸值 KOH/mg·g ⁻¹	皂化值 KOH/mg·g ⁻¹	羟值 KOH/mg·g ⁻¹	单酯:双酯:三酯
ZnO	4.9	145.6	175.2	91:4:5
Al ₂ O ₃	20.8	164.2	25.2	73:25:2
TiO ₂	13.6	138.1	32.3	57:41:2

条件同表 1

由表 3 可知,ZnO 作为催化剂所得产品单酯比例较高,产品的酸值、皂化值、羟值比较合理。Al₂O₃ 和 TiO₂ 的酸值过高,羟值过低,说明山梨醇失水过度而酯化反应不完全。

3 结论

用酸性催化剂催化的酯化反应产品中的双油酸酯的比例较高;用碱性催化剂或氧化物催化剂催化的酯化反应产品中的单油酸酯的比例较高,其中用 ZnO 催化的酯化反应产品中的单油酸酯的比例可达 91%,且三项指标均较合理。因此,为提高 Span-80 产品中的单酯比例,宜用 ZnO 作为催化剂。

参考文献

- [1] 谢银保. 精细化工, 1996, 13(2):1~4.
- [2] 汪旭光. 乳化炸药. 北京:冶金工业出版社, 1993,161.
- [3] Makoto H, kazushi A. Appl. Catal., 1985,18(2):401~405.
- [4] 魏运洋, 陆明. 南京理工大学学报, 1994, (2):95~96.