

您现在的位置是: [首页](#) >> [技术专栏](#) >> [技术文章](#)

酯交换反应在皮革加脂剂合成中的应用

吕亮¹, 段雪², 李峰², 杜以波²

长碳链脂肪酸低级醇酯, 是一种重要的有机中间体[1, 2], 在皮革加脂材料的合成中有重要应用[3], (其本身是一种较为理想的加脂剂), 特别是合成合型加脂剂、改性菜油加脂剂时作为中间体, 一般通过酯交换反应来制备的[5-8]。植物油和甲醇(乙醇)在催化剂作用下, 酯交换得脂肪酸甲(乙)酯甘油, 分离后得粗品, 再减压蒸馏得纯品。所采用催化剂为NaOH、KOH、NaOCH₃、Mg(OC₂H₅)₂·K₂CO₃、KCN、固体碱等。国外Bradshaw和M^cn公司[9, 10]早已大规模生产脂肪酸甲(乙)酯, 就是用甲醇钠为催化剂, 油脂进行酯交换制备而得。内也有大量文献报道[10-13], 所用的催化剂多为相催化剂, 如氢氧化钠、金属醇钠、KCN等。其存的缺点是属于均相催化剂, 后处理复杂化, 造成成升, 原料转化率下降, 产生三废等问题。因此, 年来, 已逐渐把目光转向固体碱作催化剂进行酯交换[14-16]。国内外正在开发一种新型的固体碱催化剂, 来取代现有的均相催化剂。本文所采用的LDH/LDO是一类新型的阴离子层柱材料, 具有碱性活性中心, 可作为酯交换反应的催化剂。针对目前皮革材料研究的热点, 本文采用价廉且分子中有双键的菜油为主要原料, 在固体催化剂LDH/LDO的作用下, 与甲醇进行酯交换反应, 合成脂肪酸甲酯, 作为皮革加脂剂的中间体, 进一步合成LWF多功能结合型加脂剂[17]; 或部分酯交换, 在分子中引入OH, 再进行硫酸化, 合成改性菜油加脂剂。产品具有良好的乳化性和渗透性及优良的加脂性能。

1 实验

1.1 主要原料及试剂

菜油(一级); 甲醇(AR); 无水氯化钙(CP); LDH/LDO(自制)。

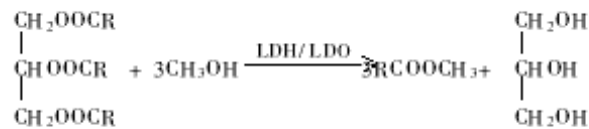
1.2 主要实验仪器

酯交换反应装置; 真空系统; 气相色谱分析仪; 红外光谱仪; 高温电阻炉。

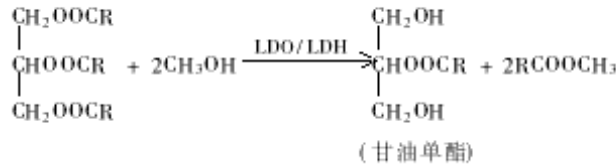
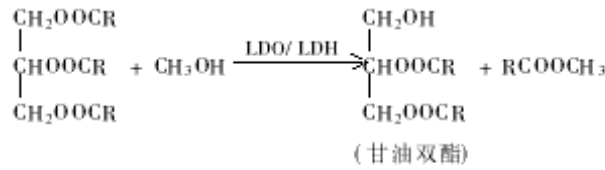
1.3 实验原理及工艺流程

1.3.1 酯交换

a. 脂肪酸甲酯的制备



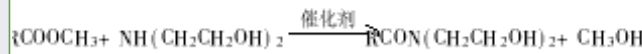
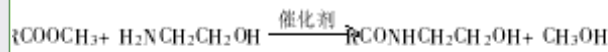
b. 菜油部分改性



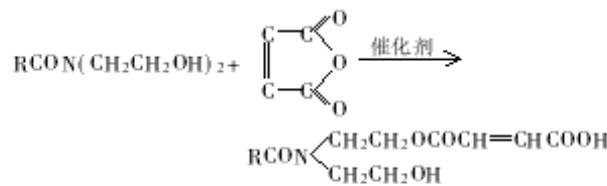
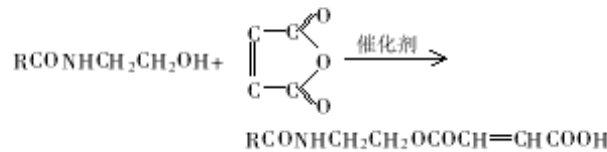
其中 R= 芥酸 50%，油酸 32%，亚油酸 15%。

1.3.2 合成 LWF 加脂剂

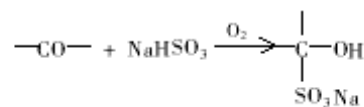
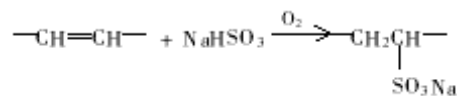
a. 酰胺化



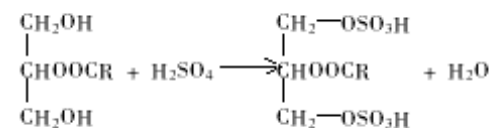
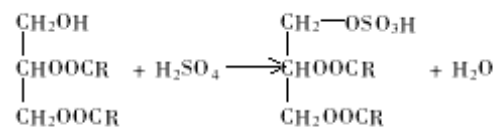
b. 酯化反应



c. 亚硫酸化



1.3.3 合成改性菜油加脂剂



1.3.4 工艺流程图



1.3.5 实验步骤

本文着重研究酯交换反应的反应条件。

- 先将菜油用无水氯化钙进行干燥,同时减压脱水;
 - 按n(醇)Bn(油)=5-7B1的配比,放入反应装置,然后加入菜油质量2%~4%经煅烧处理过的LDH/LDO催化剂;
 - 反应温度控制在60~70℃之间,搅拌回流3h;
 - 反应结束后,进行常压蒸馏,回收过量的醇;
- ℃.用布氏漏斗过滤回收催化剂,滤液放入梨形分液漏斗中静置分层,下层为甘油,上层为产物,别称重;
- 计算出酯交换深度、产率和转化率。

$$\begin{aligned}\text{酯交换深度 } \Phi &= \frac{1}{G} \cdot \frac{0.7913 \times 1.68 \times 10^5 V}{3 \times 32 S} \times 100\% \\ &= \frac{1}{G} \cdot \frac{1.387 \times 10^3 V}{S} \times 100\%\end{aligned}$$

式中: G ——处理的油脂质量, g;
 S ——油脂的皂化值, mg/g;
 V ——酯交换反应消耗甲醇的体积, mL;
 Φ ——油脂用甲醇酯交换深度。

2 结果与讨论

2.1 酯交换工艺参数的确定

通过正交试验得出酯交换最佳反应条件为:菜油与甲醇的物质的量比为1B6,催化剂用量(按菜油质量计)2%,反应时间3h,反应温度为甲醇沸点
在此条件下进行重复试验,产率和转化率都同时达到98%以上。

2.2 影响因素的讨论

2.2.1 醇油物质的量比

醇油物质的量比是影响酯交换转化率的主要因素之一。根据计算,完全酯交换1mol甘油三酯需mol醇,生成3mol脂肪酸酯和1mol甘油。如果n(醇)Bn(油)过大,会严重影响甘油的重度分离增加分离费用,同时也不能提高转化率,只能增加醇的回收费用。所以,为了使反应最经济,结果最佳且反应混合物后处理较容易,甲(乙)醇与菜油的物质的量比为6B1为最佳。对于部分酯交换,甲醇加入量对最终产品改性菜油性能有很大的影响,加入量少酯交换深度低)OH引入少,产品水溶性差;加入量多酯交换深度高,产品乳化性能差。

2.2.2 催化剂用量

在酯交换反应过程中,如果不加入催化剂,或加入很少量催化剂,即使甲醇过量很多,它和菜油的反应也是极为缓慢的,随着催化剂用量的增加,酯交换反应速度相应加快。因此,催化剂加入量不足则反应时间较长或转化率不高;但催化剂加入量过多,过多的碱性中心会引起皂化反应,导致产品乳化不易分离,后处理复杂,同时影响产率和转化率。从正交试验可以看出,菜油与甲醇反应时,催化剂LDH/LDO为菜油质量的2%为宜。

2.2.3 反应温度

温度对酯交换反应的转化率影响较大,温度低转化率低,同时酯交换速率低,反应时间延长,所以本实验反应温度控制在醇的沸点下进行,保持体系在微沸状态下。低于此值反应速度缓慢,高于此值醇易挥发损失,这2种情形均不利于酯交换反应的正常进行。

2.2.4 反应时间

不同的油脂进行酯交换反应的难易程度不竟相同,例如,豆油用甲醇酯交换的反应时间短至0.1h,60℃和45℃收率高达97%~98%,反应温度控制

在30℃时同样的收率酯交换反应时间需4h。不同的催化剂对反应时间也有影响。用氢氧化钠作催化剂,进行菜油酯交换,反应时间只需2h。本文中采用LDH/LDO固体碱作催化剂,反应时间有所延长,主要因为非均相催化反应,活性中心和反应物需要相接触的时间。

2.2.5 菜油中的水分和游离酸水、CO₂和酸是催化剂LDH/LDO的毒物。因

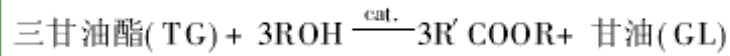
此在酯交换反应过程中,原料应尽量符合无水、无游离酸的要求,以免催化剂中毒,导致催化剂耗量增多。Wright等人

曾经报道原料要求游离脂肪酸<

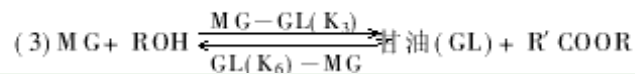
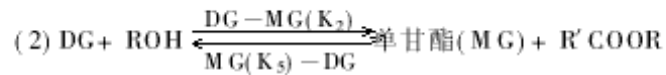
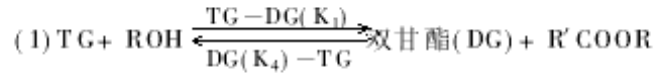
0.5%, 酸值<2。在试验过程中,有时会出现催化剂结成大颗粒、产品乳化难分离现象,可能是由于菜油干燥不充分、外界空气中潮湿水分、CO₂导致催化剂活性减低。所以在实验前原料应充分干燥,催化剂需通过煅烧处理。

3 酯交换反应动力学的探讨

油脂的酯交换可在酸或碱催化下进行,但使用酸比碱反应要慢且易腐蚀设备,当油脂中游离酸含量低时,一般选用碱催化剂。1986年,Fr^oC^odman发表了油脂酯交换的动力学研究报告,指出酯交换是一种链反应和可逆反应。植物油的酯交换反应可描述如下:



分步反应为:



4 结论

1 固体碱LDH/LDO在酯交换反应中具有较高的活性,产率、转化率达98.5%以上。该工艺操作简单,可直接获得脂肪酸甲酯,甘油双、单酯和副产物

甘油,无需精制处理,催化剂可回收再生,整个过程无三废污染,工业化前景广阔。

2 菜油与甲醇完全酯交换的最佳反应条件为:反应温度为65~70℃,反应时间为3h,醇油物质的量比为6B1,催化剂用量为菜油质量的2%。

3 酯交换反应对皮革加脂剂的合成开发具有重要意义,可以拓宽原料来源,开发出性能优良的加脂剂。

【关闭窗口】

版权所有:中国皮革化学品网 中国化学助剂网 广告刊登 关于我们

Copyright (C) 2005, Leatheradd.com. All right reserved

Designed by 简双工作室 E-mail: fsp214@126.com

电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)

版权说明: 本站部分文章来自互联网,如有侵权,请与信息处联系

豫ICP备05007992号

