

doi: 10.11830/ISSN.1000-5013.201703013



离子液体催化甘油合成三醋酸甘油酯

白漫, 齐景娟, 朱思雨, 林金清

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用两步法合成离子液体——正-丙基磺酸-三乙基对甲苯磺酸铵,并用 FT-IR, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 对其结构进行表征.以该离子液体为催化剂,考察反应时间、反应温度、物料配比和离子液体用量对纯甘油与醋酐合成三醋酸甘油酯的产率的影响规律.结果表明:当反应温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 3 h , $n(\text{甘油}):n(\text{醋酐}):n(\text{离子液体})=1.0:4.0:0.1$ 时,三醋酸甘油酯的产率最高可达到 96% .用甲苯萃取三醋酸甘油酯,回收得到的离子液体循环使用 3 次,三醋酸甘油酯的产率没有明显下降,说明离子液体的稳定性和循环使用性较好,且催化合成生物柴油时,离子液体的用量正好适用于继续催化副产物甘油与醋酐发生酰化反应生成三醋酸甘油酯.

关键词: 三醋酸甘油酯;正-丙基磺酸-三乙基对甲苯磺酸铵;甘油;酰化反应;催化剂

中图分类号: TQ 645.9

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2017)03-0356-06

Synthesis of Triacetin Catalyzed by Ionic Liquid With Glycerol

BAI Man, QI Jingjuan, ZHU Siyu, LIN Jinqing

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Ionic liquid $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]-[\text{p-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-]$ was prepared by two-step method, and its structure was characterized by FT-IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR. The effects of reaction time, reaction temperature, molar ratio of acetic anhydride to glycerol, and catalyst dosage on the yield of triacetin were investigated using this ionic liquid as catalyst. The results showed that, the yield of triacetin could reach 96% under the conditions of molar ratio of $n(\text{glycerol}):n(\text{acetic anhydride}):n(\text{ionic liquid})=1.0:4.0:0.1$, reaction temperature $100\text{ }^\circ\text{C}$, and reaction time 3 h . The triacetin was extracted by toluene, and the yield had no obvious reduction when the catalyst recovered and reused for 3 times. The results indicate that the ionic liquid is stable and reusable well, and the dosage used in biodiesel synthesis is just suitable to catalyze by product glycerol, with acetic anhydride to generate triacetin.

Keywords: triacetin; $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]-[\text{p-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-]$; glycerol; acylation reaction; catalyst

三醋酸甘油酯是一种良好的溶剂、增塑剂和保湿剂,用途非常广泛,我国的三醋酸甘油酯年消耗量已达到万吨以上^[1-2].国内传统生产三醋酸甘油酯的主要方法是硫酸催化法,近年来又研究了几种新型催化剂,如负载型催化剂^[3]、杂多酸催化剂^[4]和固体超强酸催化剂^[5]等.这些催化剂具有催化活性高、反应条件温和等优点,但仍然存在催化剂酸位分布不均、易炭化结焦、易失去活性等缺点.近年来,以离子液体为催化剂制备生物柴油的研究也成为热点^[6-8].离子液体是一种环境友好的新型液体催化剂^[9-10],其中,酸性离子液体具有液体酸的高密度反应活性和固体酸的不挥发性^[11],具有取代传统工业

收稿日期: 2016-09-12

通信作者: 林金清(1963-),男,教授,博士,主要从事绿色催化的研究. E-mail: linlab@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21246008);福建省自然科学基金资助项目(2016J01060);华侨大学研究生科研创新能力培育计划资助项目(1400202022)

催化剂的潜力^[12]. 目前, 制备生物柴油的离子液体基本都是亲水性的, 反应后离子液体与副产物甘油及过量未反应完的甲醇混为一相, 甘油与离子液体分离非常困难, 是离子液体催化合成生物柴油产业化应用中的一个技术难题^[13-16]. 刘仕伟等^[17]以功能化 Brønsted-Lewis 双酸型离子液体为催化剂, 其催化效果好、性能稳定. 林金清等^[18]提出在合成生物柴油后的离子液体相中加入醋酐, 使亲水性强的甘油转化为亲油性的三醋酸甘油酯, 然后用甲苯萃取出后者, 使离子液体能够循环用于催化合成生物柴油并副产三醋酸甘油酯的技术方法. 本文以文献^[7]中对生物柴油制备催化效果较好的离子液体正-丙基磺酸-三乙基对甲苯磺酸铵为催化剂, 研究以纯甘油和醋酐为原料合成三醋酸甘油酯的可行性及其工艺规律.

1 实验部分

1.1 主要试剂

甘油、醋酸酐、乙酸乙酯, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲苯、对甲苯磺酸、三乙胺、1,3-丙磺内酯(纯度 $\geq 99\%$), 均为分析纯, 上海晶纯试剂有限公司.

1.2 磺酸基功能化季铵盐离子液体的合成

向三口烧瓶中倒入适量乙酸乙酯溶剂, 加入 0.1 mol 的 1,3-丙磺内酯, 在 65 ℃ 下磁力搅拌, 逐滴加入经乙酸乙酯稀释过的 0.11 mol 三乙胺, 冷凝回流; 经 24 h 反应完毕, 用乙酸乙酯抽滤洗涤产物 3~4 次, 除去多余的三乙胺, 提纯后放在真空干燥箱中过夜, 得到中间体. 将一定量干燥后的中间体和等摩尔量的对甲苯磺酸加入三口瓶中, 再加入适量的乙酸乙酯作为溶剂, 在 65 ℃ 下磁力搅拌, 冷凝回流; 反应 24 h 后分层, 上层乙酸乙酯从瓶口倒出, 再用一定量的乙酸乙酯洗涤 2~3 次; 然后, 在 70 ℃ 下减压旋转蒸发除去乙酸乙酯, 再放入真空干燥箱中(70 ℃)中过夜, 得到目标离子液体. 离子液体正-丙基磺酸-三乙基对甲苯磺酸铵($[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]-[\text{p-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-]$)的合成反应, 如图 1 所示.

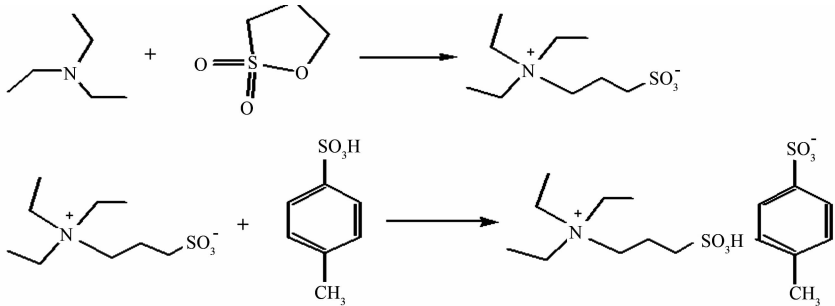


图 1 合成 $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]-[\text{p-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-]$ 的反应方程式

Fig. 1 Synthetic reaction equations of $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]-[\text{p-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-]$

1.3 离子液体的表征

使用 Nexus 傅里叶型红外光谱仪, 采用 KBr 压片, 离子液体涂膜法对离子液体进行红外光谱测试, 测试范围为 4 000~400 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次. 使用 Bruker 400 MHz 核磁共振仪表征离子液体的结构, 溶剂为二甲亚砜(DMSO).

1.4 三醋酸甘油酯的合成及分析

向配有温度计、回流冷凝管及磁力搅拌器的三口瓶中加入一定量的甘油, 再按照一定的物料配比关系加入适量的醋酐和离子液体; 升温至设定反应温度开始计时, 到达预定时间后, 停止反应, 反应液冷却到室温; 转入分液漏斗加入甲苯静置分层, 上层得到甲苯和三醋酸甘油酯的混合液. 三醋酸甘油酯的合成反应, 如图 2 所示.

使用 Agilent 6890N 型气相色谱仪并用外标法对三醋酸甘油酯进行定量测定. 色谱柱为毛细管 Agilent 19091N-113Hp-INNOWAX(30.00 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm), 高纯 H_2 作燃气, 压缩空气助燃, 高纯 N_2 作载气, 检测器和进样器温度均为 280 ℃, 分流比为 40 : 1, 进样量为 0.1 μL , 初始温度为 100 ℃, 以 30 ℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 240 ℃并保留 2 min, 检测时间为 12 min.

1.5 离子液体的循环使用性能

以正-丙基磺酸-三乙基对甲苯磺酸铵离子液体为催化剂, 纯甘油和醋酐为原料, 在最佳工艺条件下

产率低于 88%;当催化剂用量为甘油用量的 0.10 时,其催化效果可以达到 96%;随着催化剂用量的继续增大,产率增加不明显.这是因为离子液体的量较少时,体系里没有足够的酸性位进行催化反应,随着催化剂的增多,酸性位也增多,催化效果变强,继续增加对反应没有太大的影响.

文献[7]采用离子液体[Et₃N(CH₂)₃SO₃H]-[p-CH₃(C₆H₄)SO₃]催化甘油酯与甲醇制备生物柴油,其最佳离子液体的用量为 $n(\text{离子液体}):n(\text{三醋酸甘油酯})=0.167:1$.因此,可计算得到在反应后下层离子液体相中的 $n(\text{离子液体}):n(\text{粗甘油})$ 大于 0.167,而甘油与醋酐的酰化的最佳条件为 $n(\text{离子液体}):n(\text{甘油})$ 大于 0.1.由此可见,催化合成生物柴油时加入的离子液体的用量,正好适用于继续催化副产物粗甘油与醋酐发生酰化反应生成三醋酸甘油酯.这为所提出的将难分离的副产物甘油转化为易分离的三磺酸甘油酯,从而实现离子液体循环用于催化合成生物柴油的巧妙方法奠定了一个合适的技术条件.

3.2 $n(\text{醋酐}):n(\text{甘油})$ 对产率的影响

在反应温度为 100 ℃,反应时间 3 h, $n(\text{甘油}):n(\text{离子液体})=1.0:0.1$ 的条件下,考察 $n(\text{醋酐}):n(\text{甘油})$ 对三醋酸甘油酯产率(η)的影响,结果如图 5 所示.

由图 5 可知:随着醋酐与甘油的摩尔比的增大,产率呈上升趋势.当 $n(\text{醋酐}):n(\text{甘油})=3$ 时,三醋酸甘油酯的产率只能达到 75%,这是由于从二醋酸甘油酯进一步反应生成三醋酸甘油酯时,空间位阻明显变大使反应较难进行,因此,需要加入更多的醋酐.当 $n(\text{醋酐}):n(\text{甘油})=4$ 时,产率最高,达到 96%;再继续增加醋酐与甘油的比例,会稀释离子液体的浓度,产率反而有所下降.所以, $n(\text{醋酐}):n(\text{甘油})=4$ 时最合适.

3.3 反应温度对产率的影响

在反应时间为 3 h, $n(\text{甘油}):n(\text{醋酐}):n(\text{离子液体})=1.0:4.0:0.1$ 的条件下,考察反应温度(θ)对三醋酸甘油酯产率(η)的影响,结果如图 6 所示.

由图 6 可知:当反应温度从 80 ℃ 提高到 100 ℃,产率也从 85% 增加到 96%.这是因为提高温度可以减小离子液体的粘度,促进反应物与离子液体催化剂之间的相互接触,有利于反应更充分地进行;同时,根据阿伦尼乌斯公式,温度增高也可使反应速率加快,对反应的进行也有利.随着温度继续提高,产率无明显变化,考虑到节约能源,最佳反应温度为 100 ℃.文献[7]研究表明,该离子液体的热分解温度为 212 ℃ 以上,可见在催化甘油发生酰化转化为三醋酸甘油酯的过程中,离子液体能够保持稳定.

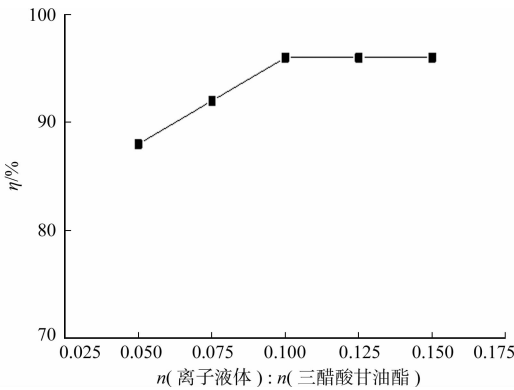


图 4 离子液体用量对产率的影响
Fig. 4 Effect of catalyst dosage on yield of triacetin

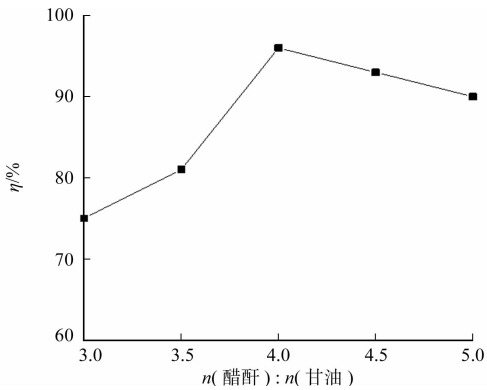


图 5 $n(\text{醋酐}):n(\text{甘油})$ 对产率的影响
Fig. 5 Effect of molar ratio of acetic anhydride to glycerol on yield of triacetin

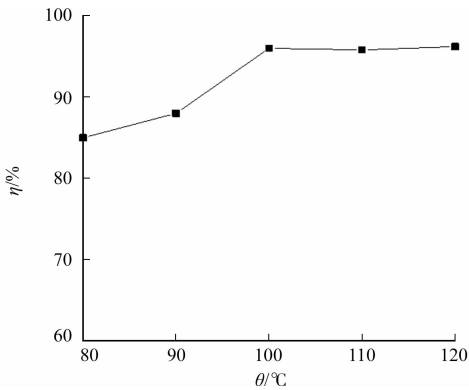


图 6 反应温度对产率的影响
Fig. 6 Effect of reaction temperature on yield of triacetin

3.4 反应时间对产率的影响

在反应温度 100 ℃, $n(\text{甘油}) : n(\text{醋酐}) : n(\text{离子液体}) = 1.0 : 4.0 : 0.1$ 的条件下, 考察反应时间 (t) 对三乙酸甘油酯产率(η)的影响, 结果如图 7 所示.

由图 7 可知: 随着反应时间的延长, 三醋酸甘油酯的收率呈上升趋势, 最终趋于平缓. 这是由于反应已经达到平衡状态, 延长反应时间对实验结果无明显影响. 因此, 反应时间选择 3 h 最为合适. 与文献[17]的两步反应工艺相比, 所提出方法只需一步反应, 时间也从至少 7 h 缩短至 3 h, 且因无水生成无需加入带水剂进行回流分水, 可节省能耗, 说明所提方法具有一定的优越性.

3.5 离子液体的循环使用性能

回收的离子液体循环用于催化纯甘油与醋酐反应 3 次. 三醋酸甘油酯的产率变化, 如图 8 所示. 图 8 中: n 为离子液体的循环使用次数. 由图 8 可知: 离子液体循环 3 次, 三醋酸甘油酯的产率均没有明显降低, 说明离子液体稳定性好, 可循环用于催化合成三醋酸甘油酯. 文献[7]研究结果表明: 该离子液体循环催化合成生物柴油的效果良好, 说明离子液体在两个反应过程中都能保持稳定, 可循环使用.

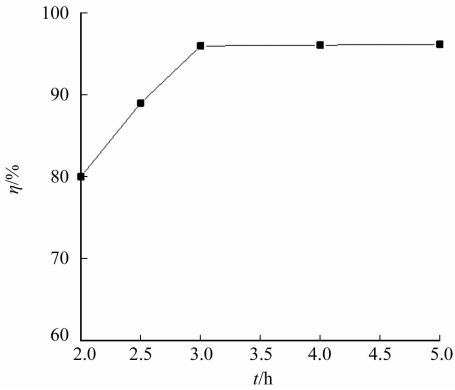


图 7 反应时间对产率的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on yield of triacetin

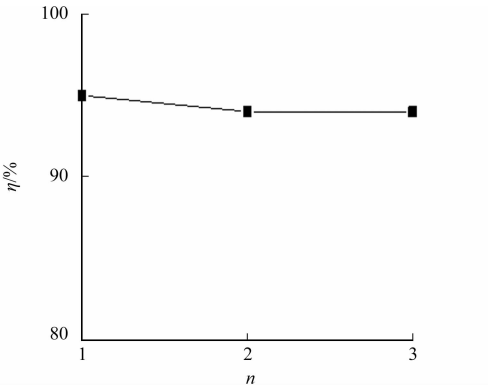


图 8 离子液体的循环使用性

Fig. 8 Recycling property of ionic liquid

文献[17]也报道了一种以离子液体催化粗甘油转化为三醋酸甘油酯的方法, 但其做法是在合成生物柴油后的副产物中先加入 3.5~5.0 倍的乙酸并以甲苯作带水剂反应 6~12 h, 再加入 0.8~1.6 倍的醋酐反应 1~4 h, 经过两步反应才得到三醋酸甘油酯. 与之相比, 所提出的方法更为简单, 反应时间也大为缩短, 而且无需采用甲苯等有毒溶剂, 更加绿色环保.

4 结论

- 1) 采用两步法合成正-丙基磺酸-三乙基对甲苯磺酸铵离子液体, 并对其结构进行 FT-IR, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 表征, 结果表明: 所合成的离子液体与其理论结构一致.
- 2) 正-丙基磺酸-三乙基对甲苯磺酸铵离子液体催化甘油和醋酐的酰化反应的最佳工艺: 反应温度为 100 ℃, 反应时间 3 h, $n(\text{甘油}) : n(\text{醋酐}) : n(\text{离子液体}) = 1.0 : 4.0 : 0.1$, 三醋酸甘油酯产率最高可达 96%. 结果表明: 该离子液体催化甘油和醋酐发生酰化反应转化为三醋酸甘油酯的工艺是可行的.
- 3) 采用甲苯萃取三醋酸甘油酯, 回收得到离子液体循环使用 3 次, 三醋酸甘油酯的产率没有明显下降, 说明离子液体的稳定性好, 可循环使用.
- 4) 合成生物柴油时, 所加入的离子液体用量正好适合用于继续催化副产物甘油与醋酐发生酰化反应, 生成三醋酸甘油酯. 据此有望建立一种以该离子液体为催化剂, 先催化合成生物柴油, 再催化副产物甘油转化为易分离的三醋酸甘油酯, 破解甘油分离难的问题, 实现离子液体循环使用的新工艺.

参考文献:

[1] WOLFSON A, DLUGY C, MORDECHAIEV I, *et al.* Glycerol-glycerol triacetate mixtures as green reaction mediums[J]. Canadian Journal of Chemistry, 2014, 92(3): 240-242.

[2] MUFRODI Z, SUTIJAN R, BUDIMAN A. Chemical kinetics for synthesis of triacetin from biodiesel byproduct[J].

- International Journal of Chemistry, 2012, 4(2): 101-107.
- [3] LIU Qun, XIAO Guomin, GAO Lijing. Kinetic study on synthesis of glycerol triacetate catalyzed by zirconium-loaded sulfuric acid[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(1): 43-46.
- [4] 李金磊, 胡兵. Keggin 型杂多酸催化酯化反应研究进展[J]. 工业催化, 2012, 20(1): 1-6.
- [5] LIU Hongmei, LU Yihe, GONG Suzhi. Study on synthesis of glycerol triacetate using p-toluensulphonic acid supported by activated carbon as catalyst[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2007, 24(1): 21-23.
- [6] KNOTHE G, KRAHL J, VAN GERPEN J, *et al.* The biodiesel handbook[M]. 2nd ed. Illinois: AOCS Press, 2015: 253-273.
- [7] 张晓玲, 金春英, 林金清. 对甲苯磺酸季铵盐离子液体催化酯交换反应制备生物柴油[J]. 高校化学工程学报, 2013, 27(5): 865-871.
- [8] 赵强, 林金清. 磺酸基功能化季铵盐离子液体催化油酸制备生物柴油[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2013, 34(6): 662-666.
- [9] GOOSSENS K, LAVA K, BIELAWSKI C W, *et al.* Ionic liquid crystals: Versatile materials[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(8): 4643-4807.
- [10] OSADA I, DE VRIES H, SCROSATI B, *et al.* Ionic-liquid-based polymer electrolytes for battery applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(2): 500-513.
- [11] KARAKULINA A, GOPAKUMAR A, AKÇOKİ, *et al.* A rhodium nanoparticle-lewis acidic ionic liquid catalyst for the chemoselective reduction of heteroarenes[J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(1): 300-304.
- [12] KHALIGH N G. Synthesis of coumarins via Pechmann reaction catalyzed by 3-methyl-1-sulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient, halogen-free and reusable acidic ionic liquid[J]. Catalysis Science and Technology, 2012, 2(8): 1633-1636.
- [13] FULGUERAS A M, KIM D S, CHO J. Modeling and optimization study of pressure-swing distillation for the separation process of acetone-methanol mixture with vapor-liquid equilibrium analysis[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2016, 49(2): 84-96.
- [14] MORALES M, DAPSENS P Y, GIOVINAZZO I, *et al.* Environmental and economic assessment of lactic acid production from glycerol using cascade bio-and chemocatalysis[J]. Energy and Environmental Science, 2015, 8(2): 558-567.
- [15] 何玉婷. 去除生物柴油中甘油的研究[D]. 西安: 西北大学, 2011: 12-14.
- [16] DE PAZ P, ALVAREZ-RODRIGUEZ M, NICOLAS M, *et al.* Optimization of glycerol concentration and freezing rate in the cryopreservation of ejaculate from brown bear (*Ursus arctos*) [J]. Reproduction in Domestic Animals, 2012, 47(1): 105-112.
- [17] 刘仕伟, 于世涛, 李露, 等. 一种制备生物柴油并副产三乙酸甘油酯的方法: CN 102994173A[P]. 2013-03-27.
- [18] 林金清, 齐景娟, 朱思雨, 等. 一种离子液体循环催化制备生物柴油并副产三醋酸甘油酯的方法: CN 105087087A [P]. 2015-11-25.

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)