



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109354573 A

(43)申请公布日 2019.02.19

(21)申请号 201811393212.5

C07F 7/07(2006.01)

(22)申请日 2018.11.21

C09K 3/16(2006.01)

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

申请人 常州善业新材料科技有限公司

(72)发明人 单玉华 黄超 高远 郑梦阳

黄冲 蔡志祥 陈旺泽 单炜韬

(74)专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事

务所(普通合伙) 32258

代理人 谢新萍

(51)Int.Cl.

C07C 67/31(2006.01)

C07C 69/30(2006.01)

C07C 69/58(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法

(57)摘要

本发明属于脂肪酸与甘油合成脂肪酸酯领域,涉及一种高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法。具体地说是涉及长链脂肪酸与甘油合成脂肪酸单甘酯的方法。发明的方法是:用正硅酸酯与甘油进行醇解反应,使甘油部分酯化,生成硅酸甘油酯。接着与脂肪酸发生酯化反应,生成脂肪酸硅酸甘油酯。最后利用硅酸酯的高活性(不稳定性),在温和条件下水解,高选择性合成脂肪酸单甘酯。副产物为安全无害的SiO₂。从而用简单的工艺,在温和的条件下,得到单甘酯含量高的产品。

1. 一种高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法,其特征在于:所述方法步骤如下:

第一步、硅酯化,将甘油与硅酸酯 $(R_1O)_4Si$ 按比例在催化剂的参与下,控制温度进行反应,至无副产物醇蒸出结束反应,得到硅酸甘油酯;

第二步、脂肪酸酯化,向生成的硅酸甘油酯中,按比例加入脂肪酸,控制温度进行反应,反应过程中对反应物抽真空,及时除去反应生成的水,以促进酯化反应得到脂肪酸硅酸甘油酯;

第三步、硅酸酯水解,待脂肪酸酯化完成后,将反应物降温,向反应体系中加入水,利用硅酸酯的高活性,使硅酸酯优先水解,从而高选择性生成目的产物脂肪酸单甘酯;

第四步、产物后处理,硅酸酯水解后,用碱或酸将物料中和至 $pH=7$,再用冷水离心洗涤,以除去中和后生成的盐,水洗后的物料控温真空干燥,得到含 SiO_2 的脂肪酸单甘酯;通过将物料加热熔化后压滤的方法,除去其中所含的 SiO_2 ,得到高纯度的脂肪酸单甘酯产品。

2. 如权利要求1所述的高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法,其特征在于:所述的第一步硅酯化中,硅酸酯 $(R_1O)_4Si$ 与甘油的摩尔比为: $1:1.8\sim 2.1$; $(R_1O)_4Si$ 中 R_1 的碳原子数为 $1\sim 4$;所用的催化剂为酸或无机碱;催化剂用量为物料重量的 $0.5\sim 5\%$;硅酯化反应的温度范围是 $70\sim 120^\circ C$;反应过程中副产物醇及时蒸出,至无醇蒸出结束硅酯化反应。

3. 如权利要求2所述的高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法,其特征在于:所述的酸为:硫酸、对甲苯磺酸、酸性离子液体、氯化锌;所述的无机碱为:氢氧化钠、氧化钙、碳酸钾、氢氧化钡。

4. 如权利要求1所述的高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法,其特征在于:所述的第二步脂肪酸酯化中,加入的脂肪酸是碳数为 $10\sim 22$ 的饱和或不饱和的长链脂肪酸;按照甘油和脂肪酸的摩尔比为 $1.0:1.0\sim 1.25$ 加入脂肪酸;脂肪酸与硅酸甘油酯的反应温度范围是 $80\sim 220^\circ C$,以减压条件下没有水蒸出作为酯化反应的终点,真空度控制在 $-0.90\sim -0.4atm$ 。

5. 如权利要求4所述的高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法,其特征在于:所述的饱和长链脂肪酸为癸酸、月桂酸、豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸;所述的不饱和的长链脂肪酸为油酸。

6. 如权利要求1所述的高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法,其特征在于:所述的第三步硅酯水解中,控制水解温度范围在 $30\sim 60^\circ C$,按照甘油和水的摩尔比为: $1.0:2.2\sim 3.0$ 加入水,水解时间控制在 $2\sim 6$ 小时。

7. 如权利要求1所述的高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法,其特征在于:所述的第四步产物后处理:当酯化反应是用酸催化时,则用碱对物料进行中和至 $pH=7$;当酯化反应使用碱催化时,则用酸对物料进行中和至 $pH=7$;中和后的物料用 $1\sim 25^\circ C$ 的水洗涤 $3\sim 5$ 次,以除去生成的盐;水洗后的物料在 $40\sim 60^\circ C$, $-0.95\sim -0.7atm$ 条件下干燥;所述的加热压滤脱 SiO_2 过程的操作温度是 $90\sim 160^\circ C$ 。

8. 如权利要求7所述的高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法,其特征在于:所述的碱是碳酸氢钠或碳酸钠;所述的酸是浓度为 $5\sim 10\%$ 的盐酸或硫酸氢钠。

一种高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法

技术领域

[0001] 本发明属于脂肪酸与甘油合成脂肪酸酯领域,是一种甘油酯的合成方法。具体地说涉及高选择性合成长链脂肪酸单甘酯的方法。

背景技术

[0002] 长链脂肪酸单甘酯是重要的酯类,具有广泛的使用价值。如:月桂酸单甘酯可用作食品乳化剂、高效广谱的抑菌剂;硬脂酸单甘酯大量用作塑料的内润滑剂、抗静电剂。

[0003] 文献报道的脂肪酸单甘酯合成方法主要有:脂肪酸与过量甘油催化酯化法、化学基团保护酯化法、脂肪酶生物催化法。游利琴等报道用月桂酸与过量的甘油在磷钨酸催化下合成月桂酸单甘酯(游利琴等,广东化工,2011,9:273)。这样的方法合成的产品中单甘酯含量低($\approx 50\%$),需采用复杂的方法分离甘油和多酯化副产物。罗根祥等报道用硼酸保护法是先将硼酸与甘油中的两个羟基酯化,留下一个羟基与硬脂酸在 SnCl_4 催化下,生成单硬脂酸硼酸甘油酯,最后在稀盐酸作用下使硼酸酯水解,从而得到96%高含量的硬脂酸单甘酯(罗根祥等,抚顺石油学院学报,2001,21(2):22)。这样工艺的的优点是可以得到高达96%含量的单甘酯,但由于硼酸的反应活性差,使得硼酸与甘油的酯化需在高达 200°C 左右的温度下进行,长时间反应,能耗高,还会引发甘油的自身副反应,所以产品收率不高,而且颜色深。另外,硼酸对生物体及人类都有毒害,所以在产品后续处理过程中要用复杂的工艺,严格地除去硼酸。石祖芸等报道用缩酮(或缩醛)保护法合成高纯度脂肪酸单甘酯(石祖芸等,化学反应工程与工艺,1995,11(2):208),但形成缩酮或缩醛的效率较低,后处理除酮(除醛)也较难,易引起脂肪酸酯基同时水解,而酮或醛对生物体有害,须严格除去。朱启思等报道用固定化脂肪酶催化合成红花籽油单甘脂(朱启思等,中国油脂,2010,35(4):37)。在 50°C 下反应8h,产品中单甘脂含量达63%。酶法反应温度低,产品外观色泽很好,但酶制剂成本高,易失活。

发明内容

[0004] 本发明的目的是:提供一种新的合成脂肪酸单甘脂的方法,以克服目前技术的缺陷。发明的方法是:用正硅酸酯与甘油进行醇解反应,使甘油部分酯化,生成硅酸甘油酯。接着与脂肪酸发生酯化反应,生成脂肪酸硅酸甘油酯。最后利用硅酸酯的高活性(不稳定性),在温和条件下水解,高选择性合成脂肪酸单甘酯。副产物为安全无害的二氧化硅(SiO_2)。从而用简单的工艺,在温和的条件下,得到单甘酯含量高的产品。反应原理见说明书附图1。

[0005] 本发明具体的技术方案:

[0006] 第一步硅酯化:将甘油与硅酸酯 $(\text{R}_1\text{O})_4\text{Si}$ 按一定比例,在适量催化剂的参与下,控制适当温度反应,至无副产物醇蒸出结束反应,得到硅酸甘油酯。

[0007] 第二步脂肪酸酯化:向生成的硅酸甘油酯中,按适量比例加入脂肪酸,控制适当温度反应一定时间,反应过程对反应物适当抽真空,以及时除去反应生成的水,以促进酯化反应得到脂肪酸硅酸甘油酯。

[0008] 第三步硅酸酯水解:待脂肪酸酯化完成后,将反应物降至适当温度(30~60 度),向反应体系加入适量的水,利用硅酸酯的高活性,使硅酸酯在一定时间内优先水解,从而高选择性生成目的产物脂肪酸单甘酯,副产物为SiO₂。

[0009] 第四步产物后处理:硅酸酯水解后,用碱或酸将物料中和至pH=7。再用冷水离心洗涤数次,以除去中和后生成的盐,水洗后的物料控温真空干燥,得到含SiO₂的脂肪酸单甘酯。可以通过将物料加热熔化后压滤的方法,除去其中所含的SiO₂,以得到高纯度的脂肪酸单甘酯产品。

[0010] 其中,第一步硅酯化中,甘油与硅酸酯(R₁O)₄Si的摩尔比是:(R₁O)₄Si:甘油=1:1.8~2.1。(R₁O)₄Si中R₁的碳原子数为1~4。所用的催化剂可以是一般的酸,如硫酸、对甲苯磺酸、酸性离子液体、氯化锌等。也可以是一般的无机碱,如氢氧化钠、氧化钙、碳酸钾、氢氧化钡等。催化剂用量为物料(甘油与硅酸酯)总质量的0.5~5%。硅酯化反应合适的温度范围是70~120℃。反应过程中副产物醇及时蒸出,至无醇蒸出结束硅酯化反应。

[0011] 第二步脂肪酸酯化中,脂肪酸是碳数为10~22的饱和或不饱和脂肪酸,如癸酸(C10饱和脂肪酸)、月桂酸(C12饱和脂肪酸)、豆蔻酸(C14饱和脂肪酸)、棕榈酸(C16饱和脂肪酸)、硬脂酸(C18饱和脂肪酸)、花生酸(C20饱和脂肪酸)、山嵛酸(C22饱和脂肪酸)、油酸(C18不饱和脂肪酸)等。所述的加入脂肪酸的量是:甘油:脂肪酸=1.0:1.0~1.25(摩尔比)。脂肪酸与硅酸甘油酯的反应温度范围是80~220℃,以减压条件下没有水蒸出作为酯化反应的终点,真空度一般控制在-0.90~-0.4atm(表压)。

[0012] 第三步硅酯水解中,控制水解温度范围在30~60℃范围内,加入水的量是使甘油:水=1.0:2.2~3.0(摩尔比)。水解时间控制在2~6小时。

[0013] 第四步产物后处理是:当酯化反应是用酸催化时,则用碱对物料进行中和至pH=7,所述的碱是碳酸氢钠或碳酸钠。当酯化反应使用碱催化时,则用酸对物料进行中和至pH=7,所述的酸是浓度为5~10%的盐酸或硫酸氢钠。中和后的物料用1~25℃的水洗涤3~5次,以除去生成的盐。水洗后的物料是在40~60℃, -0.95~-0.7atm(表压)条件下干燥。所述的加热压滤脱SiO₂过程的操作温度是 90~160℃。

[0014] 发明的效果:使用本发明的技术方案,产生的有益效果包括:

[0015] 1.以温和的方法制备硅酸酯,实现温和条件下对甘油的羟基进行化学保护,副反应少,最终产品色泽好;

[0016] 2.副产的SiO₂对环境、生物体和人类无害,在将脂肪酸单甘酯用作抗静电剂、塑料润滑剂及塑料添加剂的情况下,不必采用复杂工艺,将其从产品中除去。

[0017] 3.本发明的方法所制得脂肪酸硅酸甘油酯中,脂肪酸酯与硅酯的水解活性差别大,硅酯优先水解,从而高选择性地得到脂肪酸单甘酯含量高(≥95%)的产品。

附图说明

[0018] 图1为硅脂保护法合成脂肪酸单甘酯的原理图。

具体实施方式

[0019] 实施例1合成癸酸单甘酯。

[0020] 将1mol硅酸四甲酯与1.8mol甘油混合,加入反应物料重量1%的NaOH作催化剂,控

制70℃反应至无甲醇蒸出,得到硅酸甘油酯。

[0021] 向上述硅酸甘油酯中加入1.8mol癸酸,在160℃、-0.4atm(表压)条件下反应4.5h,至基本无水蒸出,得到癸酸硅酸甘油酯。

[0022] 将得到的癸酸硅酸甘油酯冷却至30℃,向反应物料中加入71.3g(3.96mol)水,充分搅拌反应2小时,随后用重量浓度为10%的稀盐酸将物料中和至pH=7.0,接着用1℃的水洗涤物料三次。水洗脱盐后的物料在40℃、-0.95atm(表压)条件下干燥。随后将物料加热至90℃,趁热压滤,滤液即为癸酸单甘酯产品,癸酸单甘酯含量为97.6%,室温冷却后外观为微黄色透明固体。

[0023] 实施例2合成月桂酸单甘酯

[0024] 将1mol的硅酸四乙酯与1.9mol甘油混合,加入反应物料重量2%的碳酸钾作催化剂,控制90℃反应至无乙醇蒸出,得到硅酸甘油酯。

[0025] 向上述硅酸甘油酯中加入2.1mol月桂酸,在200℃、-0.5atm(表压)条件下反应4h,基本无水蒸出,得到月桂酸硅酸甘油酯。

[0026] 将得到的月桂酸硅酸甘油酯冷却至40℃,向反应物料中加入78.7g水,充分搅拌3h。随后用固体硫酸氢钠将物料中和至pH=7。接着用5℃的冷水洗涤物料四次。水洗脱盐后的物料在55℃、-0.9atm(表压)条件下干燥。再将干燥后的物料加热至120℃,趁热压滤以滤去SiO₂,滤液即为月桂酸单甘酯产品。室温冷却后外观为白色固体,月桂酸单甘酯含量为95.8%。

[0027] 实施例3合成豆蔻酸单甘酯

[0028] 将1mol硅酸四异丙酯与2.0mol甘油混合,加入反应物料重量5%的氢氧化钡作催化剂,控制100℃反应至无异丙醇蒸出,得到硅酸甘油酯。

[0029] 向上述硅酸甘油酯中加入2.3mol的豆蔻酸,在180℃、-0.6atm(表压)条件下反应5h,至基本无水蒸出,得到豆蔻酸硅酸甘油酯。

[0030] 将得到的豆蔻酸硅酸甘油酯冷却至50℃,向反应物料中加入90g(5.0mol)水,充分搅拌4h。随后用重量浓度为8%的盐酸将物料中和至pH=7。接着用5℃的冷水洗涤物料四次。水洗脱盐后的物料在60℃、-0.85atm(表压)条件下干燥。再将干燥后的物料加热至130℃,趁热压滤以滤去SiO₂,滤液即为豆蔻酸单甘酯产品。室温冷却后外观为白色固体,豆蔻酸单甘酯的含量为97.4%。

[0031] 实施例4合成棕榈酸单甘酯

[0032] 将1mol的硅酸正丁酯与2.1mol的甘油混合,加入物料重量5%的氧化钙(生石灰的活性度为82%)作催化剂,控制120℃反应至无正丁醇蒸出,得到硅酸甘油酯。

[0033] 向上硅酸甘油酯中加入2.52mol棕榈酸,在220℃、-0.7atm(表压)条件下反应4.5h,至基本无水蒸出,得到棕榈酸硅酸甘油酯。

[0034] 将得到棕榈酸硅酸甘油酯冷却至50℃,向反应物料中加入102g(5.67mol)水,充分搅拌6h。随后用质量浓度为5%的盐酸,将物料中和至pH=7.0。接着用10℃的水洗涤物料四次。水洗脱盐后的物料在60℃、-0.9atm(表压)条件下干燥脱水。再将干燥后的物料加热至150℃。趁热压滤以滤去SiO₂。滤液即为产品棕榈酸单甘酯。室温冷却后外观为白色固体,棕榈酸单甘酯含量为95.3%。

[0035] 实施例5合成硬脂酸单甘酯。

[0036] 将1mol的硅酸四乙酯与2.0mol甘油混合,加入反应物料重量0.5%的硫酸作催化剂,控制85℃反应至无乙醇蒸出,得到硅酸甘油酯。

[0037] 向上述硅酸甘油酯中加入2.5mol硬脂酸在85℃、-0.9atm(表压)条件下反应2.5h,至基本无水蒸出,得到硬脂酸硅酸甘油酯。

[0038] 将得到的硬脂酸硅酸甘油酯冷却至50℃,向反应物料中加入108g(6.0mol)水,充分搅拌3h。随后用碳酸钠将物料中和至pH=7.0。接着用15℃的水洗涤物料5次。水洗脱盐后的物料在60℃、-0.95atm(表压)条件下干燥脱水。再将干燥后的物料加热至160℃,趁热压滤以滤去SiO₂。滤液即为硬脂酸单甘酯产品。室温冷却后外观为白色固体,硬脂酸单甘酯含量95.6%。

[0039] 实施例6合成花生酸单甘酯

[0040] 将1mol硅酸四乙酯与2.0mol甘油混合,加入反应物料重量1.0%的对甲苯磺酸作催化剂,控制85℃反应至无乙醇蒸出,得到硅酸甘油酯。

[0041] 向上述硅酸甘油酯中加入2.1mol的花生酸,在100℃、-0.8atm(表压)条件下反应3h,至基本无水蒸出,得到花生酸硅酸甘油酯。

[0042] 将得到的花生酸硅酸甘油酯冷却至60℃,向反应物料中加入100g(5.56mol)水,充分搅拌2.5h。随后用碳酸钠将物料中和至pH=7.0。接着,用20℃的水洗涤物料5次。水洗后物料在60℃、-0.95atm(表压)条件下干燥脱水。得到含SiO₂(7.1%)的花生酸单甘酯(91.2%)。室温冷却后外观为白色固体,可用作塑料添加剂。

[0043] 实施例7合成山嵛酸单甘酯

[0044] 将1mol的硅酸四乙酯与2.0mol的甘油混合,加入占反应物料重量1.5%的氯化锌作催化剂,控制95℃反应至无乙醇蒸出,得到硅酸甘油酯。

[0045] 向上述硅酸甘油酯中加入2.0mol山嵛酸,在140℃、-0.85atm(表压)条件下反应4h,至基本无水蒸出,得到山嵛酸硅酸甘油酯。

[0046] 将得到的山嵛酸硅酸甘油酯冷却至60℃,向反应物料中加入105g(5.83mol)水,充分搅拌3h。随后用碳酸氢钠将物料中和至pH=7.0。接着用25℃的水洗涤5次,水洗后的物料在60℃、-0.9atm(表压)条件下干燥脱水,得到含SiO₂(6.6%)的山嵛酸单甘酯(91.8%)。室温冷却后外观为白色固体,可用作塑料添加剂。

[0047] 实施例8合成油酸单甘酯

[0048] 将1mol的硅酸四乙酯与2.0mol的甘油混合,加入占反应物料重量3.5%的1-甲基-4-丁基咪唑硫酸盐(酸性离子液体)作催化剂,控制95℃反应至无乙醇蒸出,得到硅酸甘油酯。

[0049] 向上述硅酸甘油酯中加入2.0mol油酸,在140℃、-0.85atm(表压)条件下反应4h,至基本无水蒸出,得到油酸硅酸甘油酯。

[0050] 将得到的油酸硅酸甘油酯冷却至60℃,向反应物料中加入105g(5.83mol)水,充分搅拌3h。随后用碳酸氢钠将物料中和至pH=7.0。接着用5℃的水洗涤5次,水洗后的物料在60℃、-0.9atm(表压)条件下干燥脱水。再将干燥后的物料加热至110℃,趁热压滤以滤去SiO₂,滤液即为油酸单甘酯产品。室温冷却后外观为白色固体。油酸单甘酯的含量为97.8%。

[0051] 对照例硼酸酯保护法合成月桂酸单甘酯

[0052] 将1mol的硼酸与2.0mol的甘油混合,加入占反应物料重量0.5%的硫酸作催化剂,控制85℃反应3小时,无水生成,表示在此温度不反应。随后,升温至220℃反应5.0小时至无水蒸出,得到硼酸甘油酯。

[0053] 向上述硼酸甘油酯中加入2.0mol月桂酸,在100℃、-0.9atm(表压)条件下反应4h,至基本无水蒸出,得到月桂酸硼酸甘油酯。

[0054] 将得到的月桂酸硼酸甘油酯冷却至40℃,向反应物料中加入90g重量浓度8%的盐酸,充分搅拌水解3.5h。随后用碳酸钠将物料中和至pH=7.0。接着用5℃的水洗涤5次,水洗后的物料在60℃、-0.9atm(表压)条件下干燥脱水。再将干燥后的物料加热至120℃,滤液即为月桂酸单甘酯产品。室温冷却后外观为红棕色固体。月桂酸单甘酯的含量为93.8%(硼酯水解的同时,有少量月桂酸酯水解,造成产品纯度下降)。

[0055] 对比例2缩酮保护法合成月桂酸单甘酯

[0056] 将1.0mol甘油、2.0mol丙酮、500g氯仿和2.0g硫酸加入带有搅拌器、填料柱、分水器、回流冷凝器的三颈烧瓶中。开启搅拌,升温至60℃使物料沸腾回流,形成一个稳定的恒沸精馏分离系统。从系统中不断带出水,溶剂连续回流,待分水器中的水基本到达理论值(18g)后,稍降低温度至50℃,加入201g月桂酸(1.0mol),升温至80℃,从系统中不断带出水,待分水器中不再有水滴分出时,酯化过程结束。降温至40℃加入60mL重量浓度8%的稀盐酸搅拌以促进甘油缩酮水解,脱保护过程不断减压(-0.3atm(表压))蒸出系统中的丙酮和溶剂氯仿。待无丙酮和溶剂蒸出。用碳酸钠将物料中和至pH=7.0。接着用5℃的水洗涤5次,水洗后的物料在60℃、-0.9atm(表压)条件下干燥脱水。得月桂酸单甘酯产品。室温冷却后外观为白色固体。月桂酸单甘酯的含量为84.6%(因为甘油缩酮水解较慢,其水解脱保护的同时,有一定量月桂酸酯水解,造成产品纯度较低)。

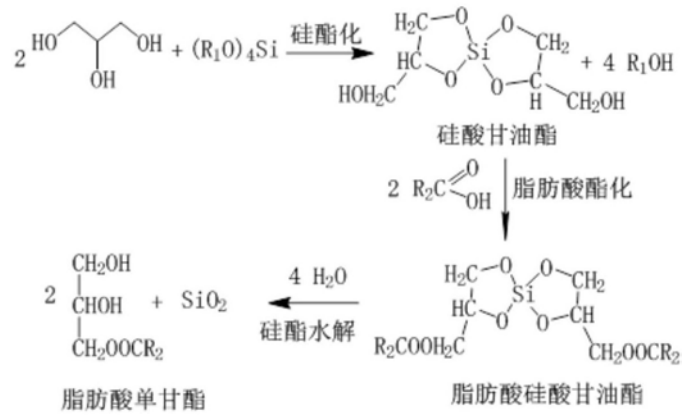


图1