

催化合成硬脂酸乙二醇酯的研究

薛东峰

刘伟

王天贵

刘金盾

(郑州工业大学化工系)

(平原大学化工系)

(郑州工业大学化工系)

摘要 本文以对甲苯磺酸、正磷酸、磷钨酸等为催化剂,在不同的反应条件下合成了硬脂酸乙二醇酯,讨论了酯化的反应条件对产品性能的影响。

关键词 催化剂,硬脂酸乙二醇酯;酯化

中图分类号 TQ 203.2

1 前言

硬脂酸乙二醇酯是化妆品行业中重要的添加剂,可在香波、浴液等液洗剂中作为珠光剂和调理剂使用。液洗剂中添加珠光剂后,具有明显的珍珠光泽,并使洗发香波的护发性和易梳理性更佳,使人产生高雅的感觉,从而提高了产品的竞争力^[1]。虽然国外已广泛使用硬脂酸乙二醇酯作为珠光剂。但在我国国内仍处于开发生产阶段,市场上更为少见,仍有相当数量需从国外进口。

虽然在液洗剂中,珠光色彩是通过控制珠光剂的结晶速度及结晶状态而得到的^[2]。但硬脂酸乙二醇酯的合成条件也有很重要的影响。本文主要探讨了对甲苯磺酸、正磷酸、磷钨杂多酸对合成及产品性能的影响,并配制成香波考察了产品的应用效果。

2 实验部分

2.1 实验试剂

对甲苯磺酸(AR),硬脂酸(AR),正磷酸(AR),磷钨酸(AR),氢氧化钾(AR),95%乙醇(CR),乙二醇(AR)

2.2 实验过程

在250mL三口烧瓶中,加入50g硬脂酸和10g乙二醇(摩尔比为1:11),用电炉加热升温,使之全部熔化。当反应液温度升至预定温度后加入催化剂,启动搅拌器,开启氮气阀门(或水抽泵)进行化学反应。在恒温条件下,定时测定酸值,当酸值下降至指定值时停止反应。

2.3 分析方法

2.3.1 酸值 化学滴定法

平原大学95届毕业生刘基伟,郭新玲,周瑞琴,李素婷参加部分实验工作。

收稿日期:1995-10-09

2.3.2 乙二醇残留量 气相色谱法

3 结果与讨论

硬脂酸酯的合成,实质上是一个酸催化酯化反应,它与酸催化剂有直接关系。同时酸催化剂的氧化性可能会引起副反应的发生。

3.1 以对甲苯磺酸为催化剂

催化剂用量 $W_c = 0.5g$, 分别在 $100^{\circ}C$, $120^{\circ}C$, $140^{\circ}C$ 下考察了对甲苯磺酸的催化性能。经计算,体系初始总酸价为 273.2 (单位为 $mgKOH/mL$, 下同), 催化剂酸价为 2.8, 终点酸价控制在 5 以下(如图 1)。

3.1.1 在不同的反应温度下,反应时间均不超过 2 小时,但所得产品均带有不同程度的黄褐色。随反应时间的延长,反应液的颜色不断加深,产品颜色也随之加深。随反应温度的提高,反应速度加快,产品颜色加重。

3.1.2 反应开始阶段,酸价下降速度特别快,随着反应的不断进行,酸价下降速度迅速减慢。

3.2 以正磷酸为催化剂

催化剂用量 $W_c = 0.5g$, 分别在 $100^{\circ}C$, $120^{\circ}C$, $140^{\circ}C$ 下考察了正磷酸的催化性能。体系初始总酸价为 287, 催化剂酸价为 16, 终点酸价控制在 20 以下(如图 2)。

3.2.1 以正磷酸为催化剂的反应在 $100^{\circ}C$ 时进行极慢,提高反应温度后,速度显著提高。

3.2.2 所得产品呈乳白色。反应温度的提高或者时间的延长,对产品外观没有大的影响。

3.3 以磷钨杂多酸为催化剂

由于杂多酸在液相反应中能够生成稳定的中间配合体,保持其强酸性,活性较高^[3],且副反应少,在有机合成的许多领域(特别在催化酯化反应中)都已有成功应用的先例,所以我们在此以磷钨酸为代表,对其在硬脂酸乙二醇酯的合成中的应用效果加以考查。

取催化剂用 $W_c = 0.5g$, 分别在 $100^{\circ}C$, $120^{\circ}C$, $140^{\circ}C$ 下考察磷钨酸的催化性能。由于磷钨酸的酸价难以准确测定,故选定其终点酸价为 20(如图 3)。

3.3.1 产品呈乳白色,但随温度上升和时间的延长,反应液中有黑色粒状物质出现,并沉淀于反应器底部。当反应温度达到 $160^{\circ}C$ 以上时,反应液会变成黑色不透明浊液。

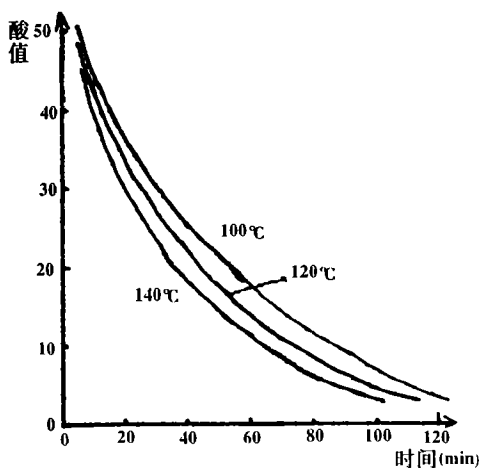


图1 对甲苯磺酸催化反应酸价与反应时间的关系

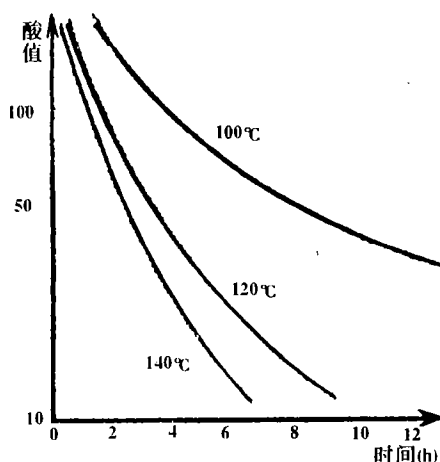


图2 正磷酸催化反应酸价与反应时间的关系

3.3.2 反应温度越高,反应速度越快,酸价降得越低。

3.4 对其它因素的考查

3.4.1 催化剂的用量对实验的成功与否有着较大影响。实验证明,用量过小,催化效果不明显;用量过大,反应速度虽明显加快,但会加深产品颜色,影响产品质量。故其用量一般控制在 0.5%—1% 为宜。

3.4.2 反应中可选择通氮气或连接水抽泵(或其它真空设备)。使用它们可以明显的提高反应体系中水份的脱除速度,促进反应的进行。

3.4.3 按参考文献^[2],我们也考查了对甲苯磺酸/正磷酸两步法催化合成方法,以期达到其所报道的反应时间与产品质量的同时优比。但结果表明,并没有在较短时间内获得外观理想的产品。

3.5 产品外观的比较

3.5.1 对甲苯磺酸作为催化剂,能够在较短的时间内使酸值降到 5mgKOH/mL 以下,但所得产品颜色较深。

3.5.2 由于正磷酸是非氧化性中强酸,它的酯化催化能力较弱,反应所需时间较长,但副反应较少,所得产品颜色很好,为乳白色,有光泽。

3.5.3 使用磷钨杂多酸时,反应时间长于对甲苯磺酸,短于正磷酸。产品外观良好,呈乳白色。但较高温度(>140℃)下产品中混有少量黑色颗粒状杂质。

3.6 珠光效果的比较

将上述各催化剂催化所得硬脂酸乙二醇酯产品按下列配方制成液体洗发香波,并考查其珠光效果。

表 1 珠光洗发香波配方

成 分	含量(wt%)	成 分	含量(wt%)
6501	4	BS-12	3
K12	7	ABS	5
珠光剂	2	NaCl	2
香料等	适量	水	加至 100

使用三种催化剂所得产品的珠光效果都不错(见表 2),但对甲苯磺酸为催化剂所得产品加入香波后,会使香波带有淡黄色,而影响色素的使用。而使用磷钨酸高温(160℃)反应所得产品配成的香波中,混有来自珠光剂的黑色颗粒。

表 2 不同催化剂下所得产品珠光效果评价

催化剂	添加量	颜 色	珠光效果
对甲苯磺酸	2%	淡黄	好
正磷酸	2%	乳白	好
磷钨酸	2%	乳白	好

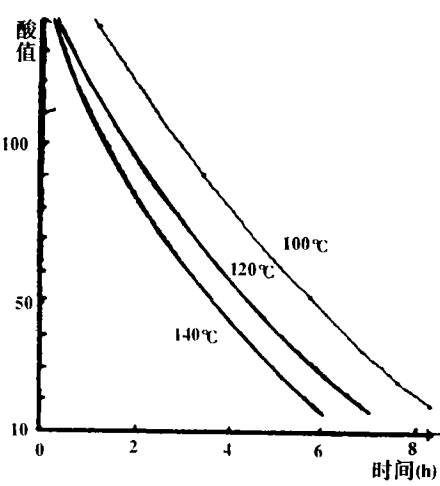


图 3 磷钨酸催化反应酸价与反应时间关系图

4 结论与展望

4.1 硬脂酸乙二醇酯的合成,用对甲苯磺酸为催化剂,反应时间短,但颜色较重;正磷酸作催化剂,反应时间长,产品外观好,珠光效果好;磷钨杂多酸作催化剂,反应时间介于对甲苯磺酸和正磷酸之间,产品性能较好,但反应温度不能太高。

4.2 在同样条件下,等量催化剂催化反应达到指定酸价的时间由短到长依次为:

对甲苯磺酸 < HPA < 正磷酸

4.3 从整体来看,温度对反应速度影响很大,但温度升高,会给反应带来许多问题,诸如产品颜色加深,付反应加剧等等。若能使用适当方法脱除体系中的水份,则可在保持一定的反应速度的同时,降低反应温度,以有利于产品的性能。

参 考 文 献

- 1 徐沛楷等. 广州化工, 1988, (1): 18—20
- 2 徐 群等. 精细石油化工, 1994, (4): 48—50
- 3 陈佐勤等. 现代化工, 1990, (1): 28—36

RESEARCH ON CATALYTIC SYNTHESIS OF STEARIC ACID GLYCOL ESTER

Xue Dongfeng . Liu Jindun

(Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou)

Liu Wei Wang Tiangui

(Pingyuan University, Xinxiang, 453003)

Abstract Synthesis of stearic acid glycol ester is studied in this paper in different re-active condition using p-Toluenesulfonic, Ortho-phosphoric and Phosphotungstic acid as catalysts. The influence of esterification reactive condition to the properties of product is disputed.

Key words catalyst, stearic acid glycol ester, esterification