

Research on Ion-exchange Resin Catalyst for Esterification of Tributyl Glyceride

Yanping Liu Zhiyi Yin* Weilei Guo

Kerry Environmental Technology Co., Ltd., Hejian, Hebei, 061000, China

Abstract

In the study of Ion-exchange resin catalysts for the synthesis of tributyl glycerol, four types of Ion-exchange resin catalysts were selected. The effects of reaction temperature, molar ratio of butyric acid to glycerol and amount of catalyst on glycerol conversion and TB selectivity were investigated. Through a series of experimental operations and data analysis, the following conclusions are drawn: under the conditions of reaction temperature of 140°C, molar ratio of 5 : 1, catalyst dosage of 5%, the reaction can reach the best effect. On this basis, the glycerol conversion and TB selectivity of Aquivion catalyst were the highest. However, it was also found that the activity of Aquivion catalyst decreased significantly after three times of regeneration, indicating that the durability and stability of the catalyst need to be further improved.

Keywords

Ion-exchange resin catalyst; glycerol tribuate; esterification reaction

离子交换树脂型催化剂合成三丁酸甘油酯研究

刘彦平 尹志义* 郭为磊

凯瑞环保科技股份有限公司, 中国·河北 河间 061000

摘要

在深入研究离子交换树脂型催化剂合成三丁酸甘油酯的过程中, 论文主要选择了4种离子交换树脂型催化剂进行实验。实验人员系统考察了反应温度、丁酸/甘油摩尔比以及催化剂用量等因素对甘油转化率和TB选择性的影响。通过一系列实验操作和数据分析, 得出以下结论: 在反应温度140°C、摩尔比5:1、催化剂用量5%的条件下, 反应可以达到最佳效果。在此基础上, Aquivion催化剂甘油转化率及TB选择性相对最高。但在实验过程中也发现, 经过三次再生使用后, Aquivion催化剂的活性出现了明显降低, 这表明该催化剂的耐用性和稳定性仍需进一步提高。

关键词

离子交换树脂型催化剂; 三丁酸甘油酯; 酯化反应

1 引言

三丁酸甘油酯(TB)是一种新型的饲料添加剂, 其主要化学结构由三分子丁酸和一分子甘油共同组成, 形成了一种独特的短链脂肪酸酯。在动物食用含有TB的饲料后, TB在胃部内保持相对稳定的结构, 确保其在到达肠道之前不会被破坏。而当其进入肠道后, 胰脂肪酶会发挥其分解作用, 将TB分解为丁酸和甘油。其中, 丁酸可以为结肠提供所需的能量, 同时也是控制细胞增殖的关键因素。然而, 尽管丁酸具有诸多优点, 但其易挥发性、半衰期短、气味刺鼻等特点, 直接限制了其作为饲料添加剂的广泛应用。而TB

的出现则有效弥补了丁酸的缺陷, 其可以穿越某些细菌的细胞膜, 进而对细菌生长和细胞分裂起到抑制作用, 这一特性使得其在替代抗生素方面具有巨大的发展潜力, 因而可以将TB作为一种绿色、安全的饲料添加剂来使用^[1]。

TB的生成通常是甘油与过量丁酸在特定的酯化反应中完成的。在此过程中, 往往需要借助于H₂SO₄、H₃PO₄等强酸作为催化剂。但需注意的是, 此类位置虽然能在相对较低温度下展现出较为出色的催化活性, 但在实际使用过程中却不可避免地会产生一些问题。例如, 强酸催化剂可能会对设备造成腐蚀, 缩短设备使用寿命, 同时还会产生大量废渣和废液, 此外, 这类催化剂与原料和产物的分离难度较大, 严重增加了生产成本。而离子交换树脂型催化剂作为一种新型的催化剂, 在有机合成反应中表现出反应条件温和、催化活性高、对设备腐蚀小等优点。基于此, 论文选择以离子交换型树脂作为固体酸催化剂进行酯化反应, 以合成目标产物TB。

【作者简介】刘彦平(1987-), 男, 中国河北河间人, 助理工程师, 从事离子交换树脂催化剂研究。

【通讯作者】尹志义(1986-), 男, 中国河北沧州人, 本科, 高级工程师, 从事离子交换树脂催化剂研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

甘油、丁酸、三丁酸甘油酯、乙二醇二甲醚、1-丁酸甘油酯、甲醇、气相色谱仪、热真空干燥器、真空泵。

2.2 催化剂

在本次实验中，主要选取了4种市面上常见的商业离子交换树脂型催化剂，分别是 Am-berlyst15、Dowex50Wx2、Nafion NR 50 以及 Aquivion PW79S。离子交换树脂型催化剂相较于其他类型的固体酸催化剂来说具有显著优势。第一，离子交换树脂酸度较高，能够在不同化学环境下保持稳定的催化作用；第二，离子交换树脂的机械强度也较为优越，能够在多次使用或长时间反应过程中保持结构的稳定性和催化活性。

2.3 合成

为了深入探究甘油与乙二醇二甲醚之间的化学反应过程，实验人员需严格遵循实验操作的方法，确保每一步操作的准确性。具体如下：

①称取适量的甘油和乙二醇二甲醚，确保两者比例准确，以满足实验的需求。

②将这些试剂倒入配有冷凝管的二口烧瓶中。

③向烧瓶中加入经过彻底干燥的催化剂，再缓慢加入丁酸，注意控制用量和速度，避免反应过于剧烈。

④启动磁力搅拌器，使烧瓶内的物质充分混合并均匀反应。同时对烧瓶进行加热，逐渐提高温度至预定的反应温度。在此过程中，需要密切关注反应过程，确保实验在可控范围内进行。

⑤为了实时监控反应进度，实验人员需要在不同时间点进行取样分析。具体来说，在反应进行至 1h、2h、3h、8h、24h、36h、48h，实验人员需使用注射器从烧瓶侧口进行取样。

⑥取样完成后，实验人员需立即将样品通过微型过滤器过滤，以去除可能的杂质和颗粒。然后，将过滤后的样品注入气相色谱仪的取样瓶中。为了确保分析的准确性，需要用甲醇将样品稀释至瓶口处。

⑦最后，将取样瓶放入气相色谱仪中进行气相分析。通过分析不同时间点取样的样品，可以了解甘油与乙二醇二甲醚反应的动态过程，从而为本次实验提供了重要依据。

2.4 表征与数据处理

在化学分析中，为了更精确地测定样品中各成分的含量，通常实验人员会采用内标法来进行定量测定。本次实验中，实验人员选择乙二醇二甲醚作为内标物，用于校正其他物质在检测过程中的误差。在实验中，实验人员测定了甘油和三丁酸甘油酯在特定色谱条件下的相对校正因子，分别为 1.4381 和 0.6121。上述两个指标反映了不同物质的信号强度差异，对于后续计算样品成分质量具有重要作用。

为确保分析的准确性，检测器和进样器的温度均设定

为 250℃，在此温度下，能够确保样品在进入色谱柱前完全汽化，防止在实验过程中出现分解或反应。载气为 He，流速 1.7mL/min，以确保样品在色谱柱中的稳定性和分离性。

色谱柱温度程序经过优化，以适应不同成分的分离需求。初始温度设置为 150℃，保持 5min，使样品中的低沸点成分得到初步分离。随后，以 5℃/min 的速率升温到 170℃，再以 20%/min 的速率升温到 250℃，在此温度下保持 2min。在此基础上，可以利用上述数据来计算反应后各产物的质量^[2]：

$$\text{甘油转化率} = (\text{转化的甘油物质量} / \text{原料甘油物质量}) \times 100\%$$

$$\text{三丁酸甘油酯选择性} = (\text{三丁酸甘油酯物质量} / \text{转化的甘油物质量}) \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 实验条件优化

在三丁酸甘油酯合成反应过程中，甘油与丁酸会通过酯化作用生成一系列产物，包括一丁酸甘油酯、二丁酸甘油酯和三丁酸甘油酯。这些产物的比例并非固定不变的，而是受到多种因素的影响，如反应温度、原料摩尔比、催化剂种类等。通过对这些反应条件进行调整，可以改变各产物的选择性，优化三丁酸甘油酯的合成过程。本次实验中，实验人员设定恒定的反应压力为 -970mbar，反应时间为 4h。首先，实验人员探究了不同温度下对反应产物选择性的影响（80℃、100℃、120℃、140℃），观察温度对三丁酸甘油酯合成的影响（图 1）。其次，实验人员分别设置了 3 : 1、5 : 1 和 7 : 1 三种不同的摩尔比，以观察不同摩尔比对合成的影响。最后，实验人员选择了 Am-berlyst 15 作为离子交换型树脂催化剂，并分别尝试了 2.5%、5% 和 7.5% 三种不同的催化剂用量对三丁酸甘油酯选择性的影响。

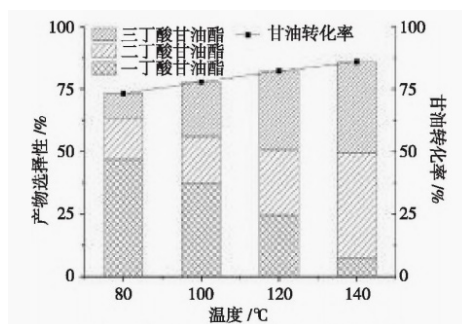


图 1 温度对三丁酸甘油酯合成的影响

由图 1 可知，在摩尔比 3 : 1、催化剂用量 2.5% 的情况下，甘油转化率与反应温度呈现正相关关系。其原因在于，随着温度逐渐升高，反应物分子间的运动速度也随之加快，从而促进了反应进行，提升了甘油转化率。具体来说，当温度从 80℃ 上提升至 140℃ 时，甘油转化率从初始的 73.4% 增长至 85.8%。同时，TB 选择性也在这一过程中有所上升。

需注意的是,由于本实验研究的酯化反应是一个放热反应,过高的温度可能会对反应平衡产生不良影响。因此,在综合考虑甘油转化率和 TB 选择性的基础上,选定 140℃作为本次实验的最佳反应温度。

由图 2 可知,在催化剂用量 2.5%,温度 140℃的条件下,由于酯化反应具有可逆性,因此,当增加丁酸用量时,反应平衡会倾向于向右移动,与此同时甘油转化率也在持续上升,但这种增加并不显著。因此,考虑到产品选择性和原料成本,最终决定以摩尔比 5 : 1 作为本实验的最佳条件。

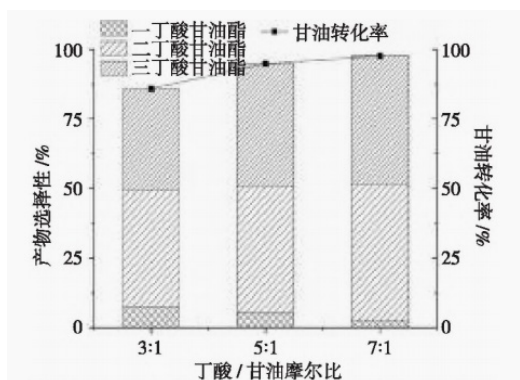


图 2 丁酸 / 甘油摩尔比对三丁酸甘油酯合成的影响

3.2 催化剂性能比较

在上述研究得到的最佳实验条件的基础上,对 4 种不同的催化剂进行了甘油转化率和 TB 选择性的系统性研究。

在 4 种催化剂的作用下,甘油转化率呈现出相似的变化趋势。具体来说,在实验开始后 1h,甘油转化率均已达到 90% 以上。随着时间的推移,甘油转化率稳步上升,到了第 24h,甘油转化率均已达到 99% 以上,几乎实现了甘油的完全转化。在之后的实验过程中,这一现象也基本保持稳定,没有出现显著波动或下降趋势。

4 种催化剂在催化甘油与丁酸反应合成 TB 的过程中,随着时间的推移,TB 选择性也呈现出上升趋势,特别是在反应初期,增加速度更为明显;而当反应进行到 24h 后,TB 选择性的增加速度则明显放缓,趋于稳定。其中,Amberlyst 15 在 48h 的反应时间内表现出了卓越的催化性能,其 TB 选择性达到 85.1%,这一数据远高于 Dowex 50WX2。造成这种差异的原因主要在于两种固体酸催化剂在交联度上的显著差异。Amberlyst 15 催化剂由于交联度较高,因此在反应过程中能够保持较好的结构稳定性和催化活性。相比之下,Dowex 50WX2 催化剂的交联度仅有 2%,需要在反应中进行膨胀,而这种膨胀过程可能会破坏催化剂原本的结构,不利于催化性能的提升。在聚全氟类催化剂方面,Aquivion PW79 在 3h 内 TB 选择性就已经达到 92.3%,之后逐渐升高,这是由于该催化剂结构中的氟元素具有较强的电负性和疏水性,从而有助于酯化反应平衡向右移动^[3]。而与之相对比,Nafion NR 50 由于比表面积较低,因此整体

TB 选择性低于 Aquivion PW79。

3.3 催化剂再生

为全面评估 Aquivion PW79S 的再生性能,实验人员在每次反应结束后,采用了恒压过滤的方式,将产物与固体催化剂进行分离。接着,使用无水甲醇对催化剂进行多次冲洗,以确保其表面的残留物和杂质被彻底清除。完成冲洗后,需将其放置在 120℃的真空干燥器中烘干 24h,从而得到再生后催化剂。上述过程需重复三次,在此过程中观察催化剂再生对甘油转化率及 TB 选择性的影响。

一次、二次以及三次再生后的催化剂,在反应达到平衡时,甘油转化率始终维持在约 98%。这一数据说明催化剂的再生过程对甘油转化率的影响微乎其微。

在首次进行反应时,随着反应时间的延长,TB 选择性在 48h 内逐渐攀升,最终达到最大值 98.6%。然而,在反应进行到 72 小时时,TB 选择性开始出现下降,降至 71.5%。这一变化提示催化剂可能出现了失活情况,需要对其进行再生处理。结果表明,第一次再生后的催化剂在 TB 选择性方面表现出了与新催化剂相似的变化趋势。具体来说,在反应进行至 48h 时,TB 选择性再次达到最高峰 95.4%,但随后出现下降。为了继续探究催化剂的性能变化,随后开始了第二次再生实验,在进行 24h 时达到最大值,但随后下降速度明显加快,到 72h 时已降至 56.2%。第三次再生后,TB 选择性在 24h 达到最大值仅为 59.3%,远低于前几次实验的水平。上述现象说明,再生处理虽然能够在一定程度上恢复催化剂的活性,但却不能完全逆转其性能下降的趋势。

4 结语

经过一些列实验探索,发现在采用离子交换树脂型催化剂进行 TB 的合成过程中,存在一个最佳的合成条件,反应温度控制在 140℃、丁酸 / 甘油的摩尔比设定为 5 : 1、催化剂用量控制在 5%。这些条件的精确控制,对于提升三丁酸甘油酯的合成效率和质量至关重要。

第二,在对比催化剂在合成反应中的性能时,发现不同类型的催化剂在甘油转化率方面的表现差异不明显,均能达到较高的水平。而在 TB 选择性方面,Aquivion 催化剂表现出更为明显的优势,最高可以达到 98.7%,表明该催化剂能够更好地将甘油和丁酸转化为 TB,减少副产物。

参考文献

- [1] 卢炜,杨海峰,陈则东,等.日粮添加三丁酸甘油酯对肉鸡生长性能、养分消化率和血清生化指标的影响[J].中国饲料,2024(4):45-48.
- [2] 曾婧.离子交换树脂型催化剂合成三丁酸甘油酯的研究[J].化学工程师,2021,35(10):84-87.
- [3] 蔡慧芳,程正载,孔君燃.增强型离子交换树脂催化醚化汽油 TAME 的合成[J].化工技术与开发,2024,53(1):35-39.