

文章编号:1671-6833(2006)04-0036-03

磷钨酸催化合成戊二酸二丁酯的研究

孙晓波, 任珂, 栾向海, 刘国际

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用均匀设计法来安排实验方案, 以磷钨酸为催化剂, 甲苯为带水剂, 考察了醇酸配比、催化剂用量、反应时间、带水剂用量等因素对戊二酸二丁酯合成反应的影响, 确定了反应的最佳工艺条件为: 醇酸摩尔比 3:1, 催化剂的质量分数 2.7%, 带水剂的质量分数为 24%, 反应时间 2 h, 在此条件下酯化率可达 99.6%.

关键词: 戊二酸; 正丁醇; 合成; 均匀设计

中图分类号: TQ 225.24+2; TQ 426.91

文献标识码: A

0 引言

羧酸酯是一种重要的有机化合物, 它不仅是有机合成的原料, 而且是重要的精细化工产品, 广泛应用于香料、日化、食品、医药、橡胶、涂料等行业. 随着科学技术的飞速发展和人们生活水平的提高, 人们对它的需求量也日益增多. 环己烷空气氧化生产^[1]己二酸过程中副产二元羧酸混合母液, 其中戊二酸质量分数约为 60%^[2]. 多年来, 国内对二羧酸综合利用作了一些研究工作^[3~6], 但都因戊二酸的应用问题而未实现工业化, 因此研究利用戊二酸就显得具有实际意义. 文献^[7]研究认为戊二酸作为奇碳数二元酸, 其酯类增塑剂性能优于己二酸酯类, 因此对其的开发利用是具有广阔的前景.

浓硫酸是传统酯化反应的常用催化剂, 但浓硫酸腐蚀设备, 污染环境. 研究表明, 杂多酸作为酯化反应的优良催化剂, 具有活性高、选择性好、再生速度快、利于环境等优点, 工业应用前景广泛. 作者从二羧酸中分离出的戊二酸和正丁醇为原料, 在杂多酸催化下合成戊二酸二丁酯, 为戊二酸的开发利用进行初步的探讨.

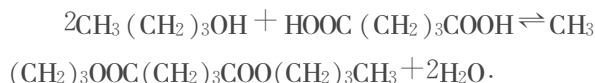
1 试验部分

1.1 试验仪器与试验药品

戊二酸为一级工业品, 正丁醇、甲苯和氢氧化

钾均为分析纯试剂, 磷钨酸催化剂(自制). 仪器: XK78-2 型磁力加热搅拌器、油水分离器、精密温度计及与自制带自动控温装置陶瓷油浴锅、IR-408 型傅立叶变换红外光谱仪、AB204-N 型电子分析天平.

1.2 试验原理



1.3 实验方法及步骤

将装有温度计、油水分离器的三口烧瓶放入带有自动控制温度装置的陶瓷油浴锅中, 置于磁力搅拌器上, 按照一定比例将戊二酸、正丁醇及带水剂甲苯加入. 加热溶解至指定温度后加入磷钨酸催化剂反应, 甲苯与水共沸将水带出, 通过冷凝管冷却流入油水分离器, 醇与水静置分层, 冷凝后醇和甲苯回流到反应体系中, 水留在分水器中. 通过出水量可以初步判断酯化情况, 反应结束后, 取样测定酸值, 计算酯化率. 反应结束停止加热, 得到一定黏度无色至略带淡墨绿色透明液体. 对该液体水洗, 碳酸钠溶液碱洗中和, 饱和氯化钾溶液洗, 常压蒸馏, 减压蒸馏得精制戊二酸二丁酯.

1.4 产物分析

测定反应前后的酸值来表征酯化程度, 即酯化率 = $(1 - \text{反应后酸值}) / \text{反应初始酸值} \times 100\%$. 根据实验室的现有条件, 本实验采用 IR 光谱 (KBr) 对精制产品进行谱图表征.

收稿日期: 2006-07-28; 修订日期: 2006-09-24

基金资助: 河南省自然科学基金资助项目 (0511021700)

作者简介: 孙晓波 (1977-), 男, 满族, 吉林伊通人, 郑州大学博士研究生, 主要从事绿色化学工艺方面的研究.

1.5 均匀设计

对于多因素多水平复杂有机合成反应工艺条件优化,常采用正交设计法和均匀设计法^[8],作者根据探索性实验,选择四因素八水平的 $U_8(4^3 \times 8^1)$ 均匀设计实验表来安排工艺条件优化实验,如表 1 所示.

表 1 $U_8(4^3 \times 8^1)$ 均匀设计表
Tab.1 $U_8(4^3 \times 8^1)$ uniform design table

实验号	X_1	$X_2/\%$	$X_3/\%$	X_4/min	$Y/\%$
1	3.0	3.4	25	30	69.67
2	2.5	3.0	15	90	97.87
3	3.0	1.0	20	120	92.12
4	2.0	2.2	20	30	61.90
5	2.5	0.6	30	60	33.03
6	3.5	2.6	30	90	97.81
7	3.5	1.4	15	60	71.67
8	2.0	1.8	25	120	89.02

2 结果与讨论

2.1 均匀设计实验数据回归

考虑到本实验中各因素存在着相互作用,利用数据处理软件 SPSS 对均匀设计实验数据进行多元回归处理,得到回归方程如下:

$$Y = -737.977 + 272.942X_1 + 326.965X_2 + 5.195X_3 + 11.768X_4^2 - 109.477X_1X_2$$

方程相关系数 $R=0.995$. 式中: Y 为戊二酸的转化率; X_1 为醇酸摩尔比; X_2 为催化剂相对于酸的质量百分数; X_3 为带水剂甲苯占总体系质量百分数; X_4 为反应时间.

2.2 工艺条件优化的模拟验证

分析所考察范围的各因素的水平,根据 SPSS 软件对实验数据处理结果,对每个因素求偏导计算得到工艺最优条件: $X_1=2.99$, $X_2=2.083$, $X_3=21.67$, $X_4=2$,将上述条件代入回归方程,此时戊二酸模拟转化率 $Y=99.95\%$.

为了对均匀实验的优化条件进行验证,在此工艺条件下做了 3 次平行实验,平均单程收率为 99.6%. 考虑到某些不可逆的损失,实验结果与模拟收率基本吻合,说明均匀设计实验是可靠的.

2.3 单因素实验结果分析

2.3.1 催化剂用量

反应时间=2 h, $n(\text{醇}):n(\text{酸})=3.0:1$;带水剂质量分数为 22%时,催化剂用量与反应终点酸的转化率关系由图 1 可知,当催化剂的质量分数

超过 2.7%,酯化的终点酸值已经降低得很慢了,因此取催化剂质量分数为 2.7%.

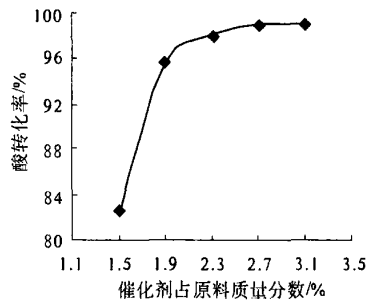


图 1 催化剂用量对酸转化率的影响
Fig.1 Effect of amount of catalyst on glutaric acid conversion

2.3.2 醇酸摩尔比

催化剂的质量分数为 2.0%,反应时间为 2 h,带水剂质量占体系 22%质量分数时,考察醇酸比对酸转化率的影响,结果示于图 2. 由图 2 可知,当醇酸比为 3.0 时,酸转化率已达 99%以上. 若醇酸比再增大,随着醇酸比的增大,酸转化率逐渐提高. 但当 $n(\text{醇}):n(\text{酸})>3.2:1$ 时,转化率却有所下降,这可能是醇用量大时,回流量增大,造成反应温度降低,从而使转化率降低. 另外 $n(\text{醇}):n(\text{酸})=3:1$ 后酸转化率就增加的很小了,所以实验中较佳的醇酸量比选择为 3.2.

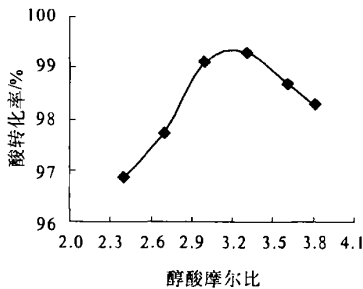


图 2 醇酸比对酸转化率的影响
Fig.2 Effect of ratios of alcohol on glutaric acid conversion

2.3.3 带水剂用量

反应时间为 2 h, $n(\text{醇}):n(\text{酸})=3.0:1$;催化剂质量分数为 2.0%时,考察带水剂用量对酸转化率的影响,结果示于图 3. 由图 3 可知,带水剂用量太少时酸转化率较低,这可能是由于反应生成的水不能及时全部带出体系,使逆反应加强. 带水剂用量太多时,反而造成反应物浓度下降不利于反应进行,同时增加了成本和能耗. 因此带水剂用量存在最佳值,取体系总质量的 24%为宜.

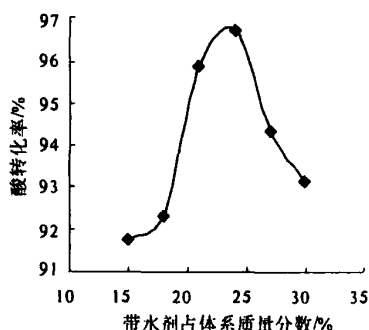


图3 带水剂用量对酸的转化率影响

Fig.3 Effect of amount of azeotropic solvent on conversion of glutaric acid

2.3.4 反应时间

催化剂质量分数为 2.0%, $n(\text{醇}):n(\text{酸})=3.0:1$, 带水剂质量分数为 22% 时, 考察反应时间量对酸转化率的影响, 结果示于图 4. 由图可知, 反应进行到一定程度时, 由于受反应装置和反应原理的影响, 反应生成的水并不能及时排出反应体系, 反应存在着一定的可逆性, 当酯收率接近 100% 时, 再延长反应时间酯收率也不会再明显提

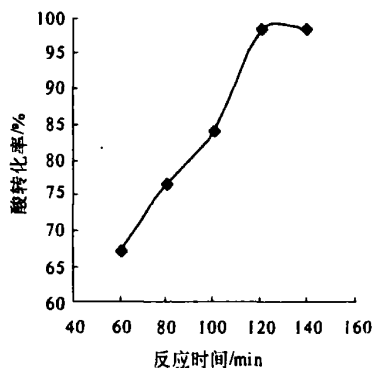


图4 反应时间与酸的转化率的关系

Fig.4 The relation of conversion of glutaric acid and reaction time

高. 因而在实验条件下, 从减少能耗提高效率角度考虑选择反应时间 2 h 较为理想.

总之, 从以上分析可以看出, 各单因素对反应收率的影响与通过均匀设计回归方程所反映的影响规律基本上是一致的, 这就使依据回归方程优化出的工艺条件具有了一定的实验依据和应用价值.

3 结论

合成戊二酸二丁酯的最佳工艺条件为: 醇酸摩尔比为 3:1, 催化剂质量分数为 2.7%, 带水剂质量分数为 24%, 反应时间为 2 h, 酯化率可达 99.6%.

参考文献:

- [1] 周彩荣, 王海峰, 高玉国, 等. 环己烷、环己烯及氯代环己烷混合物的分离[J]. 郑州大学学报(工学版), 2005, 26(4): 44~47.
- [2] 于金珠. 己二酸生产中副产混合二元酸和戊二酸的综合利用[J]. 辽宁化工, 1992, 21(3): 39~46.
- [3] 赵运胜, 沈国良, 徐铁军, 等. 由混合二元酸制取过氧化戊二酸[J]. 石油化工, 1995, 24(2): 115~118.
- [4] 张志强, 田正华. 硅钨酸催化合成 2,6-萘二甲酸二甲酯的研究[J]. 精细化工, 2001, 18(10): 603~604.
- [5] 陈新, 孙连云, 张继方. 杂多酸催化合成己二酸二辛酯[J]. 辽宁化工, 1995, (3): 32~33.
- [6] 王恩波, 李恩民, 段颖波. 杂多酸(盐)为催化剂合成邻苯二甲酸二丁酯[J]. 石油化工, 1992, 21(7): 470~473.
- [7] 孙方震. 聚酰胺生产过程中副产二元酸的分离和利用[J]. 石油化工, 1985, 14(12): 758~763.
- [8] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京: 科学出版社, 1994.

Synthesis of Dibutyl Glutarate Catalyzed by Heteropoly Acid

SUN Xiao-bo, REN Ke, LUAN Xiang-hai, LIU Guo-ji

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The experiment plan was made according to the theory of uniform design. With glutaric acid and n -Butanol as raw materials, phosphotungstic acid as catalyst, using toluene as azeotropic solvent, dibutyl glutarate was prepared. Various factors such as the molecular ratio of n -Butanol to glutaric acid, amount of catalyst, reaction time, amount of azeotropic solvent which would influence the reaction were studied. The optimum synthetic reaction of dibutyl glutarate conditions were determined: the molar ratio of n -Butanol to glutaric acid is 3:1, amount of catalyst used 2.7% by weight of the glutaric acid, the reaction time is 2 h, amount of azeotropic solvent used 24% by weight of the raw materials, in which the rate of esterification of product can attain to 99.6% or more.

Key words: glutaric acid; n -Butanol; synthesis; uniform design