

杂多酸(盐)催化合成邻苯二甲酸二辛酯

周泊,董艳梅,田昌明,李邕

(南京师范大学化学与环境科学学院,南京 210097)

[摘要] 制备了磷钨酸(盐)的系列催化剂,研究了低温均相、非均相和负载型杂多酸催化剂对合成邻苯二甲酸二辛酯(DOP)反应的活性和选择性,找到了反应的最佳条件和催化剂的最佳用量,讨论了影响反应的诸因素,发现磷钨酸(盐)对合成 DOP 有较好的催化活性。

[关键词] 磷钨杂多酸,杂多酸盐,酯化反应,催化活性

[中图分类号] O643; [文献标识码] A; [文章编号] 1001-4616(2001)02-0051-04

0 引言

用于邻苯二甲酸二辛酯(DOP)合成的催化剂主要有酸型和非酸型两大类。酸型催化剂如硫酸等,其特点是活性高,但选择性差,反应混合物中存在着少量醚、硫酸酯、不饱和化合物和羰基化合物等副产物,设备腐蚀严重,污染环境。非酸型催化剂如钛酸四丁酯等,其优点是选择性好,产品质量高,催化剂重复利用率高,但反应温度高,整个反应过程需用 H_2 或 N_2 气保护。杂多酸(盐)是一类含有氧桥的多核高分子化合物,其特点是催化活性高,选择性好,酸性易于调节,克服了以上两种催化剂的不足之处^[1-3]。本文中我们首先应用杂多酸中的磷钨酸作了均相催化活性的研究,在此基础上作了非均相催化活性研究,考察了不溶性磷钨酸盐和负载型杂多酸催化剂的催化活性,在较低的温度下,高收率、高选择地合成了 DOP。由于其具有无污染,产物易分离的优点,因此在资源开发、节省能源、解决环境污染等方面都有重要的意义。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 杂多酸盐的制备

在一定量的磷钨酸(HPW)水溶液中,一边搅拌一边滴加一定量的碳酸盐溶液,室温下搅拌 2 h,然后用沸水浴加热使之蒸发近干,在 110°C 条件下烘干,再于 300°C 焙烧 3 个 h,得到磷钨酸的钾盐和铵盐。将上述过程中的碳酸盐改为十六烷基三甲基溴化胺($C_{16}\text{TMA}$),并且烘干后不做焙烧处理,即可制得十六烷基三甲基铵的磷钨酸盐。

1.1.2 负载型催化剂的制备^[4]

HPW 水溶液以 50% 的负载量分别等体积浸渍 SiO_2 、MCM-41 载体 15 h, 110°C 干燥, 300°C 焙

收稿日期 2000-10-25

基金项目 江苏省教育厅自然科学基金重点资助项目 编号:1999HXX000SJ3。

作者简介 周泊,1969—,女,硕士,南京师范大学化学与环境科学学院讲师,从事物理化学的教学与研究。

通讯联系人 李邕,1946—,博士,南京师范大学化学与环境科学学院教授,从事物理化学与无机化学的教学与科研。

万方数据

烧 3 h 制得 HPW/SiO₂、HPW/MCM-41.

1.1.3 复合催化剂的制备

把十六烷基三甲基溴化胺(C₁₆TMA)与浓 HCl 和 H₂O 按 0.3:6:120 的摩尔比混合,在 50℃ 下,一边搅拌,一边滴加正硅酸乙酯(TEOS),在 TEOS 水解 24 h 后加入 HPW,抽滤洗涤后 50℃ 烘干,制得复合催化剂 C₁₆TMA-HPW-SiO₂.

1.2 酯化反应

将按一定量配比的邻苯二甲酸酐和异辛醇,搅拌加热,当体系升至一定温度时加入催化剂,并进行恒温反应,当分水器中的出水量达理论计算值时停止反应,定时取样进行分析.

1.3 分析与计算

气相色谱分析:酯化产物用 Varian-3700 气相色谱仪分析,用 OV-101 作为固定相,氢焰检测,用程序升温法分析检测.选用内标法进行定量,内标物为邻苯二甲酸二丁酯(DBP).

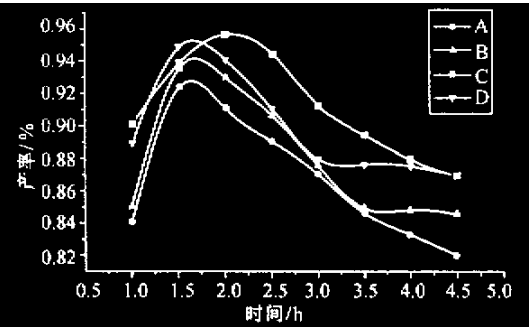
主要公式为:
$$W_{DOP}=(A_{DOP}/A_{DBP})\times W_{DBP}\times f$$
$$f=(M_{DOP}/M_{DBP})\times(A'_{DBP}/A'_{DOP})$$
式中 A 表示待测样中各组分峰面积,f 表示校正因子,W 表示待测样中 DOP 及 DBP 的实际质量,M 表示在做校正因子时标准样中所含的 DOP 和内标 DBP 的质量,A' 表示标准样中各组分的峰面积.

2 结果与讨论

我们将所制备的催化剂用于 DOP 的合成,发现它们的反应活性都较高,在反应 1.5~2 h 后,苯酐的转化率即可达 100%,因此以下的催化性能的讨论主要讨论 DOP 的产率.

2.1 可溶性的磷钨酸催化剂

由表 1 及图 1 可以看出,磷钨酸的用量对反应有一定的影响,随着用量的增加,DOP 产率开始也在提高,但当催化剂的用量达到苯酐用量的 1.30% 后,再增加催化剂的用量,对产率没有明显影响.



反应条件:醇:酐=4:1(质量比),温度 180℃,催化剂的用量为苯酐量的(质量比):A,0.67%;B,1.00%;C,1.30%;D,1.77%

图 1 催化剂用量对反应活性的影响

表 1 催化剂的用量对产率的影响

催化剂用量/% ^①	DOP 最大产率/% ^②
0.67	92.4
1.00	93.6
1.30	95.7
1.77	94.9

①相对于苯酐用量的质量数,下同.
②相对于 DOP 理论产量的质量数,下同.

由图 1 还可见随着反应的进行,在约 1.5~2 h 所得的酯产率最大,以后逐渐减少,可能是副反应的影响.

2.2 非均相催化剂

发现磷钨酸对合成 DOP 有较好的催化活性后,我们又对不溶性的磷钨酸盐和负载型杂多酸的催化活性进行了研究.

2.2.1 不溶性的磷钨酸盐催化剂

不溶性的磷钨酸钾盐和磷钨酸铵盐以及十六烷基三甲基铵的磷钨酸盐($(R_4N)_nH_{3-n}PW_{12}O_{40}$)的反应活性见表 2.

由表 2 可以看出,磷钨酸盐的催化活性均较高,其中,磷钨酸钾盐随着固体杂多酸盐中 H^+ 被取代程度的提高,所催化的酯产率趋于下降,而其它两种盐的催化活性的变化规律不明显,这可能和催化剂的表面积结构的变化有关.

图 2 和表 3 示出了磷钨酸钡($K_3PW_{12}O_{40}$)在不同温度活化后的催化性能,可见活化温度越高,反应物的产率也就越高,产率达到最大值的时间越短.因为活化温度越高,盐所带的结晶水越少,酸强度也就越高,产率也就越高,但活化温度过高,完全脱出结晶水,酸量下降^[5],催化活性也下降.可见,适当的活化温度能使盐含有适当的结晶水,才有较高的催化活性.

表 3 活化温度对催化活性的影响

活化温度	时间	DOP 产率达最大值的时间	DOP 最大产率
未活化		4 h	77.5 %
200℃	2 h	3 h	82.4 %
300℃	2 h	2.5 h	80.3 %

反应条件:醇:酐=4:1(摩尔比);反应温度 180℃;反应时间 4.5 h.

2.3 负载及复合型催化剂

我们进一步研究了负载条件下不同对磷钨酸反应活性的影响,并考察了复合催化剂 $C_{16}TMA-HPW-SiO_2$ 的催化剂.

由表 4 可以看出:不同负载方法制得的催化剂,催化活性均很高,但都低于未负载的 HPW.负载 HPW 催化剂比 HPW 本身有更高的比表面酸量,但由于 HPW 与载体之间的强相互作用,负载的 HPW 的酸中心强度变弱并且分布不均匀^[4],所以导致负载 HPW 的催化活性没有 HPW 高.

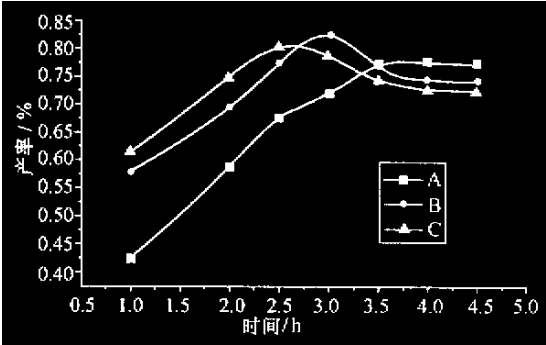
3 结论

(1)以磷钨酸(盐)为催化剂在较低的温度

表 2 不同杂多酸盐的催化活性

催化剂	反应时间	DOP 产率
$KH_2PW_{12}O_{40}$	4 h	91.9 %
$K_2HPW_{12}O_{40}$	4 h	87.3 %
$K_3PW_{12}O_{40}$	4 h	77.5 %
$NH_4H_2PW_{12}O_{40}$	4 h	85.1 %
$(NH_4)_2HPW_{12}O_{40}$	4 h	92.8 %
$(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$	4 h	88.7 %
$R_4NH_2PW_{12}O_{40}$	4 h	82.1 %
$(R_4N)_2HPW_{12}O_{40}$	4 h	88.3 %
$(R_4N)_3PW_{12}O_{40}$	4 h	89.3 %
$H_3PW_{12}O_{40}(HPW)$	2 h	95.7 %

注:反应条件:醇:酐=4:1(摩尔比);反应温度 180℃;催化剂用量 1.30%



反应条件:醇:酐=4:1,温度 180℃,催化剂用量为苯酐的 1.3%。
A 磷钨酸钡($K_3PW_{12}O_{40}$)未活化;B 磷钨酸钡($K_3PW_{12}O_{40}$)未活化;C 磷钨酸钡($K_3PW_{12}O_{40}$)在 200℃活化 2 h;D 磷钨酸钡($K_3PW_{12}O_{40}$)在 300℃活化 2 h

图 2 活化温度对反应活性的影响

表 4 负载及复合型催化剂的催化活性

催化剂	DOP 产率/%
HPW	95.7
HPW/SiO ₂	92.4
HPW/MCM-41	92.1
$C_{16}TMA-HPW-SiO_2$	91.1

反应条件:醇:酐=4:1(摩尔比);反应温度 180℃;反应时间 4.5 h.

度下(180℃)合成了邻苯二甲酸二辛酯(DOP),苯酐的转化率在 2 h 内即达到约 100%.

(2)HPW 的催化活性很高,在最佳反应条件下(反应温度为 180℃,醇酐比为 4:1,催化剂用量为苯酐量的 1.30%),反应 2 h,DOP 的产率为 95.7%.

(3)磷钨酸盐的催化活性均较高,其中的铵盐($(\text{NH}_4)_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)的活性最高,DOP 产率可达 92.8%, $\text{KH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 上的 DOP 产率也可达 91.9%.

(4)负载(复合)磷钨酸的活性也较高,DOP 产率在 91.1%~92.4%,但都低于未负载的 HPW.

[参考文献]

- [1] 王恩波,李恩民,段颖波,等.以杂多酸(盐)为催化剂合成邻苯二甲酸二丁酯[J].石油化工,1992,21(7): 470.
- [2] Bhutada S R, Pangarkar V G. Esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol[J]. Chem Tech Biotechnol, 1986, 36(2): 61—66.
- [3] 王玉琴,徐建光.酯化反应新进展[J].化工时刊,1999,10:14—16.
- [4] 孙渝,乐英红,李惠云,等.MCM-41 负载钨磷杂多酸催化剂的性能研究[J].化学学报,1999,57:746.
- [5] 杜泽学,何奕工,闵恩泽.结晶水的性质及其对含钨杂多酸酸性的影响[J].石油学报,1999,15(1):61.

The Synthesis of DOP Catalyzed by 12-Tungstophosphoric Heteropolyacid and Its Salts

Zhou Bo, Dong Yanmei, Tian Changming, Li Cun

(College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, PRC)

Abstract 12-Tungstophosphoric heteropolyacid and its salts, which contain K^+ , NH_4^+ and $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$, were prepared. Catalytic activities of these compounds for synthesis of DOP were tested. Several of them were found to be potential catalysts for this reaction. The reaction conditions were also studied.

Key words 12-Tungstophosphoric heteropolycompounds; esterification; DOP; catalytic activity

[责任编辑:孙德泉]