

三羟甲基丙烷正辛酸酯的合成

孙明达¹, 张正春², 金跃², 李江利², 费晓亮¹, 徐淑飞¹, 孙磊¹, 王恒国¹,
张朝群¹, 李耀先¹, 杨清彪¹

(1. 吉林大学 化学学院, 吉林 长春 130021; 2. 中国石油吉林石化公司, 吉林 吉林 132021)

摘 要: 以三羟甲基丙烷 (TMP) 与正辛酸为原料, 采用酸醇酯化法合成了三羟甲基丙烷正辛酸酯, 考察了反应物投料比、反应物浓度、催化剂用量等对反应的影响。结果表明, 最佳合成条件为: 酸醇摩尔比为 3.4:1, 甲苯用量为总质量的 60% (甲苯/TMP+正辛酸+甲苯), 催化剂用量为总质量的 3.0% (催化剂/TMP+正辛酸+甲苯), 反应时间为 4 h。在此工艺条件下, 产品颜色浅, 产率高达 96.63%, 并用红外光谱、液相色谱、核磁等方法进行了表征。

关键词: 三羟甲基丙烷正辛酸酯; 酯化; 合成

中图分类号: TQ 455.4 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2010)06-0847-03

Study on the synthesis of trimethylolpropane caprylate

SUN Ming-da¹, ZHANG Zheng-chun², JIN Yue², LI Jiang-li², FEI Xiao-liang¹, XU Shu-fei¹,
SUN Lei¹, WANG Heng-guo¹, ZHANG Chao-qun¹, LI Yao-xian¹, YANG Qing-biao¹

(1. Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China

2. Jilin Petrochemical Co., Ltd., PetroChina, Jilin 132021, China)

Abstract Trimethylolpropane caprylate was synthesized from TMP and caprylic acid by acid alcohol esterification method. The effect of reaction conditions such as reactant proportion, reactant concentration and catalyst level on reaction were studied. The optimum synthetic conditions were as follows: molar ratio of acid to alcohol is 3.4:1, toluene amount is 60%, catalyst amount is 3.0% and reflux for 4 h. The product is yellow and its yield is as high as 96.63%. The product was analyzed by IR, HPLC, ¹H NMR.

Key words trimethylolpropane caprylate; esterification; synthesis

润滑油广泛应用在机械加工和机械制造当中, 在国民经济和国民交通中发挥着巨大的作用。但矿物油作为润滑油的主要组成部分, 其废液对环境尤其是水源污染严重, 同时其生物降解性差, 能长期滞留在环境当中, 短时间内难以降解, 对环境有很严重和持续的影响。美国环保局指出, 水中含油量的升高^[1-2]会对水中植物的生长和动物的生存产生很严重的影响, 含油量过高可能直接导致水中鱼类和植物的死亡。目前润滑油的回收处理并不完善, 大部分润滑油以各种方式流入自然环境当中, 考虑到其污染的可积累性, 造成的污染已不容忽视^[3-5]。

三羟甲基丙烷 (TMP) 是一种很重要的化学原料中间体, 广泛的应用于高级润滑油、化妆品以及增塑剂的制备中^[6], 以其为基础可以制备多种酯类化合物, 此类化合物具有较好的热稳定性和低温性能,

而且毒性低、环境相容性好, 已广泛用于制备高性能润滑油当中。同时, 其具有的高生物降解性可有效的防止对环境的污染, 符合我国发展绿色化学, 保护环境的倡导和趋势, 有利于环境和经济的可持续发展。我们使用三羟甲基丙烷为起始物制备了新型酯类化合物三羟甲基丙烷正辛酸酯, 通过优化实验确定了最佳实验条件, 并进行了相关表征, 这种化合物具有优良的热稳定性、低毒性以及生物可降解性, 可望在新型润滑油、增塑剂等领域具有广阔的应用和前景^[7-8]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三羟甲基丙烷, 工业品; 正辛酸、对甲基苯磺酸均为分析纯。

收稿日期: 2010-04-01

基金项目: 吉林省科技厅重点项目 (20080308)

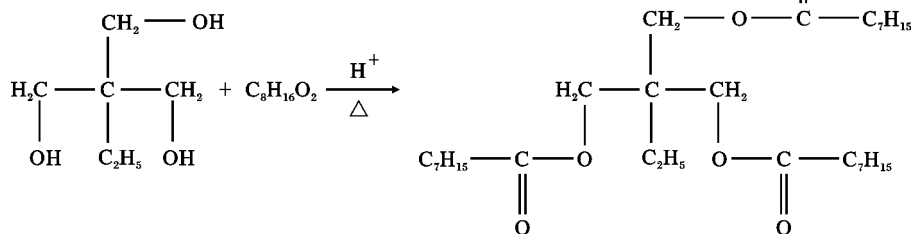
作者简介: 孙明达 (1987-), 男, 黑龙江绥化人, 吉林大学在读硕士研究生, 师从李耀先教授, 从事有机合成研究。电话: 13756696607, E-mail: sumingda70@163.com

通讯联系人: 杨清彪, 男, 副教授, 硕士生导师, 从事有机合成及功能材料研究。电话: 0431-88499576 E-mail: yangqb@jlu.edu.cn

Buiker 2VETERX 70 R 型红外光谱仪; API 3000型液相色谱质谱联用仪; Mercury-300BB 型核磁共振仪; Agilent 9000 高效液相色谱仪; XWK-A 小型无油真空泵; SPECTRUM ONE FTIR (KBr 压片)。

1.2 实验方法

本文以三羟甲基丙烷、正辛酸为原料, 对甲苯磺酸为催化剂, 脱水缩合制得目标产物^[9]。



2 结果与讨论

2.1 反应时间对酯化反应的影响

反应条件为: 正辛酸与三羟甲基丙烷质量比为 3.8:1, 对甲苯磺酸用量为总投料量的 5.0%, 带水剂(甲苯)用量为总投料量的 60%, 反应时间对收率的影响见表 1。

表 1 反应时间对收率的影响

Table 1 Effect of reaction time on product yield

序号	反应时间/h	收率/%
1	2	69.58
2	3	85.25
3	4	96.65
4	6	96.48
5	10	96.04

由表 1 可知, 随反应时间的延长, 酯化率不断上升, 当反应时间超过 4 h 后, 延长时间对产率没有太明显的影响, 甚至出现一定程度的下降, 产物颜色加深。原因可能是在水、催化剂、高温条件下, 产物部分碳化所致。所以, 反应时间选择 4 h 为宜。

2.2 酸醇摩尔比对反应的影响

酸醇摩尔比是影响反应顺利进行的重要参数, 为了使反应进行的较为彻底, 并考虑到生产成本, 我们使正辛酸略微过量来促进酯化反应进行。反应条件为: 催化剂用量为总投料量的 5.0%, 反应时间 4 h, 带水剂用量为总投料量的 60%, 考察正辛酸与三羟甲基丙烷的摩尔比对收率的影响, 结果见表 2。

由表 2 可知, 随着酸醇摩尔比的增加, 产物收率逐渐增大, 当酸醇摩尔比 > 3.4:1 时, 酯化反应产率变化不明显。因此, 酸醇摩尔比确定为 3.4:1。

在装有温度计、电动搅拌器、分水器、冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中, 加入三羟甲基丙烷、正辛酸、甲苯、对甲苯磺酸, 加热升温至体系回流。反应完成后, 改为减压蒸馏装置, 蒸出甲苯。冷却至室温, 加入一定量的 5.0% NaOH 溶液充分搅拌, 静置分层。油层水洗至中性, 干燥后蒸出溶剂, 得到一种浅黄色油状液体, 称重, 计算收率。其合成线路如下:

表 2 反应物酸醇摩尔比对收率的影响

Table 2 Effects of molar ratio of acid to alcohol on product yield

序号	酸:醇/摩尔比	收率/%
6	3.1:1	83.15
7	3.2:1	84.89
8	3.4:1	96.54
9	3.6:1	96.52
10	4.0:1	96.63

2.3 催化剂用量对酯化反应的影响

催化剂用量越多, 酯化反应的速度就越快, 反应越彻底, 但过多会增加成本, 并对后处理造成麻烦。因此, 需要选择合适的催化剂用量。反应条件为: 反应时间为 4 h, 酸醇摩尔比为 3.4:1, 带水剂用量为总投料量的 60%, 考察催化剂用量对反应的影响^[10], 结果见表 3。

表 3 催化剂用量对收率的影响

Table 3 Effects of amount of catalyst on product yield

序号	对甲苯磺酸用量/%	收率/%
11	1.5	82.34
12	2.0	87.65
13	2.5	95.27
14	3.0	96.24
15	4.0	96.45

由表 3 可知, 随催化剂用量的增加, 产率呈上升趋势, 当催化剂用量达到 3.0% 后, 酯化率变化不大, 且催化剂过多会使产物颜色变深, 对反应后处理也造成了麻烦。所以, 综合考虑, 催化剂用量定在总质量的 3.0% 为宜。

2.4 甲苯用量对酯化反应的影响

酯化反应是典型的可逆反应, 加带水剂可将反应生成的水以恒沸物的形式移出反应体系, 使反应

向右进行,能够加快反应速率,提高酯化率。反应条件为:酸醇摩尔比为 3 4∶1,反应时间为 4 h 催化剂用量为总投料量的 3 0%,考察带水剂用量对酯化反应产率的影响,结果见表 4。

表 4 甲苯用量对收率的影响

Table 4 Effects of amount of methyl benzene on product yield

序号	甲苯用量 %	收率 %
16	20	90 69
17	40	92 86
18	60	96 27
19	80	95 47
20	100	94 36

由表 4可知,当甲苯用量达到总投料量的 60%时,酯化率达到最高;之后随着甲苯的增加,由于反应体系中反应物浓度降低,产率有所降低。所以,选定甲苯用量为总投料量的 60%为宜。

3 结束语

以三羟甲基丙烷和正辛酸为原料,以对甲苯磺酸为催化剂,以甲苯为带水剂,成功合成了三羟甲基丙烷正辛酸酯。最佳反应条件为:酸醇摩尔比 3 4∶1,催化剂用量为 3 0%,带水剂 60%,加热回流 4 h。在此工艺条件下,产品颜色呈浅黄色,产率高达 96 63%。

(上接第 846页)

传统退浆工艺节约了大量的能源,对人无害,排放的废液中 COD值低,对环境污染小。表面活性剂退浆工艺与酶退浆工艺相比,具有原料易得,价格较为低廉等优势。

3 结论

(1)表面活性剂退浆法最佳工艺条件为:十二烷基硫酸钠 30 g/L, AEO-9 5 g/L,十六烷基三甲基溴化铵 30 g/L, OP乳化剂 10 g/L, pH 6 5~ 7 5 温度 70~ 80 ℃,处理时间 60 min。

(2)阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂复配可以取得更佳的洗涤性能。阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂浓度相近时,可以发挥优良的协同作用,增加界面的吸附量,显著降低表面张力,取得很好的乳化性能。

(3)表面活性剂退浆工艺与传统碱氧退浆工艺相比较,既能保证织物获得较好的退浆效果,又能保

参考文献:

[1] 周存,刘燕军,谭杰.耐 高温化 纤油剂季 戊四醇 油酸酯 的合成 [J].合成纤维工业, 2005, 28(4): 20-22

[2] 邢凤兰,马文辉,孙钦杰,等.酯交换法合成三羟甲基丙烷油酸酯的研究 [J].精细与专用化学品, 2007, 15 (18): 16-18

[3] Lombardino J G, Wiseman E H. Preparation and antiinflammatory activity of some nonacidic trisubstituted imidazoles[J]. Med Chem, 1974 17(11): 1182-1188

[4] Gryglewicz S, Piechock W, Gryglewicz G. Preparation of polyesters based on vegetable and animal fats[J]. Bioresource Technology, 2003, 87: 35-39.

[5] Valerie Dossat, Didier Combes, Alain Marty. Efficient lipase catalysed production of a lubricant and surfactant using a continuous solvent-free process[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 97: 117-124.

[6] 李祖林,陈勤勇,吴周华.三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的研制 [J].浙江化工, 2003, 34(6): 28-29.

[7] 杨勇军,王墨林,刘希民.丙三醇辛酸酯聚氧乙烯醚的合成及应用 [J].精细石油化工, 1996(6): 9-11

[8] 秦中秋.三羟甲基丙烷三异辛酸酯合成工艺研究 [J].辽宁化工, 2005, 34(10): 415-417.

[9] 宋岩,张朝群,杨清彪,等.双三羟甲基丙烷丙烯酸酯的合成研究 [J].应用化工, 2008, 37(9): 1002-1005

[10] 尹树花,韩毅.绿色润滑剂三羟甲基丙烷酯的合成及应用研究 [J].化学工程师, 2009(10): 60-62

护织物的强力,使织物柔软洁白,确保织物的高档型;表面活性剂退浆工艺与酶退浆工艺相比,具有原料易得,成本低廉等优点。

参考文献:

[1] 蒲宗耀,陈松,卢涛,等.耐碱耐温淀粉酶性能及退浆工艺试验研究 [J].纺织科技进展, 2006(1): 24-26

[2] 李立.酶退浆工艺探讨 [J].印染, 2004(12): 17-19

[3] 徐燕丽.表面活性剂的功能 [M].北京:化学化工出版社, 2000 106-117, 175, 179.

[4] 赵世民.表面活性剂——原理、合成、测定及应用 [M].北京:中国石化出版社, 2005. 1-5 180-197.

[5] 赵国玺.表面活性剂物理化学 [M].北京:化学工业出版社, 1992 193-194

[6] 刘程.表面活性剂应用手册 [M].北京:化学工业出版社, 1992 181.

[7] 张洪涛,黄锦霞,尹朝辉.聚氨酯-聚硅氧烷自乳化复合乳液的研究 [J].石油化工, 2002 31(11): 890-893