

阳离子交换树脂- FeCl_3 催化合成丁二酸二丁酯

张启忠, 丁 斌

(吉林化工学院 化工系, 吉林 132022)

摘要: 以阳离子交换树脂- FeCl_3 络合物为催化剂、丁二酸和正丁醇为原料, 采用负压酯化技术合成丁二酸二丁酯。考察了反应温度、原料配比、催化剂用量和反应时间等因素对酯化反应的影响, 通过正交试验得到了最佳酯化反应工艺条件: $n(\text{正丁醇})/n(\text{丁二酸})$ 为 3.0:1、 $w(\text{催化剂})$ 为 1.5%、反应温度 $<125^\circ\text{C}$ 、反应时间 3h; 在该条件下丁二酸的转化率达到 98.6%。催化剂重复使用 6 次后, 丁二酸的转化率达到 97.6%。利用红外光谱、色谱-质谱对产品进行分析。

关键词: 阳离子交换树脂- FeCl_3 ; 催化剂; 丁二酸二丁酯; 酯化

中图分类号: TQ460.3 文献标识码: A 文章编号: 1006-0413(2006)06-0399-03

Dibutyl succinate synthesis catalyzed by a FeCl_3 -cation exchange resin complex

ZHANG Qi-zhong, DING Bin

(Department of Chemical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: Dibutyl succinate was synthesized from succinic acid and *n*-butyl alcohol using a complex of cation exchange resin with ferric chloride as catalyst, and a negative-pressure esterification technique. The effects of reaction conditions were investigated, including reaction temperature, mole ratio of *n*-butyl alcohol to succinic acid, catalyst content, and reaction time. Using an orthogonal experimental design, optimum reaction conditions were identified as an *n*-butyl alcohol to succinic acid ratio of 3.0:1, catalyst content of 1.5% of the total mass of succinic acid and *n*-butyl alcohol, reaction temperature of 398°K , and reaction time of 3.0 h. Conversion of succinic acid reached 98.6%, and activity of the catalyst remained at 97.6% even after six uses. The product was analyzed by FTIR and GC-MS.

Key words: cation exchange resin- FeCl_3 ; catalyst; dibutyl succinate; esterification

丁二酸二丁酯是一种昆虫驱避剂, 可用来驱除厩蝇、蟑螂、蚂蚁等害虫, 也是重要的有机化工原料^[1-3]。工业上采用硫酸作催化剂由丁二酸与正丁醇酯化而得, 产品收率低、质量差, 设备腐蚀严重, “三废”排放量大。近年来用固体酸代替硫酸催化合成酯类产品一直是人们研究的热点。已报道的合成丁二酸二丁酯的固体酸催化剂有硫酸氢钠^[4]、四氯化锡^[5]、铁铵矾^[6]、固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ^[7]、 $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ^[8]、改性 HZSM-5^[9]、有机锡^[9]、阳离子交换树脂(732 型)^[9-11]等。

大孔苯乙烯是阳离子交换树脂(NKC-9), 体积受溶剂作用的影响小, 适于填充柱操作, 易于实现连续化生产, 而且还易于保存和运输。但由于热稳定性较差, 使用上受到一定的限制, 不适用温度较高的酯化体系。此外在工业生产中, 反应物在储存、运输过程中易含有金属离子, 这些金属离子和阳离子交换树脂上的 H^+ 进行离子交换, 使树脂失去酸催化活性, 从而限制了催化剂在酯化反应上的应用^[12]。由于 FeCl_3 可作为酯化反应的催化剂^[13], 因此为克服阳离子交换树脂在工业应用上的困难, 本工作以 NK-9- FeCl_3 络合物为催化剂, 对丁二酸

二丁酯的合成工艺进行了研究。结果发现, 在略低于常压下进行酯化反应, 该催化剂具有良好的催化活性和使用寿命, 后处理简单, 产品质量好, 具有很高的工业应用价值。

1 试验

1.1 试剂及仪器

NKC-9, 氢型、干态、球状; 干树脂氢离子浓度 $\geq 4.7\text{mmol/g}$, 南开大学化工厂; 丁二酸、正丁醇均为国产工业品; 其它试剂为市售分析纯试剂。

PE Spectrum 1000 红外光谱仪(FTIR), Agilent6890/5973N 气相色谱-质谱仪(GC-MS)。

1.2 丁二酸二丁酯的制备

NKC-9- FeCl_3 催化剂按文献^[14]方法制备: NK-9 干树脂经蒸馏水洗涤、干燥; 在 250ml 三口烧瓶中加入 150ml 1,2-二氯乙烷、20g NK-9, 30 搅拌 12h 后, 加入 20g FeCl_3 在回流状态下反应 24h; 滤出复合树脂, 用 1,2-二氯乙烷洗涤直至滤液澄清, 60 真空干燥 24h。

酯化反应在带有搅拌器、冷凝器、分水器、液相

收稿日期: 2005-11-15

作者简介: 张启忠(1960-), 男, 吉林省东丰县人, 副教授, 硕士, 主要从事精细化学品合成方面的研究工作。

通讯作者: 丁斌, 教授, 电话: 0432-3097153, E-mail: dingbin1956@163.com。

节点温度计和气相温度计的 500ml 四口烧瓶中进行, 加热采用可控温电加热器。

按物质的量比向四口烧瓶中加入计量的正丁醇和丁二酸。加热、搅拌, 待反应液相达到规定温度时, 用取样器取样测定反应液的初始酸值, 同时向四口烧瓶中加入计量的 NKC-9 催化剂, 并开始计时, 每隔一定时间取样测定酸值。在沸腾或微沸的状态下, 将反应生成的水与正丁醇共沸蒸出, 在分水器中分水相正丁醇回流。随着反应的进行, 反应液温度逐渐升高, 控制反应液温度在 125℃ 以内, 在略低于常压下继续酯化反应一段时间后, 结束反应。反应液经冷却、过滤出催化剂后为无色油状液体。蒸馏回收过量的正丁醇, 在真空度 0.090~0.092MPa 下, 收集 184~190℃ 的馏分, 经红外光谱、气相色谱-质谱测试证明是丁二酸二丁酯。

丁二酸的转化率按式: 转化率=(1- 测定酸值/ 初始酸值) × 100% 计算, 酸值的测定采用氢氧化钠乙醇标准溶液滴定法。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂催化活性比较

在 n(正丁醇) n(丁二酸)=4.0 1、w(催化剂)=1.5%, 沸腾或微沸(反应温度 ≤ 130℃) 状态下, 酯化反应 3.0h。几种催化剂的催化活性的试验结果见表 1。

表1 几种催化剂的催化活性

催化剂	H ₂ SO ₄	NaHSO ₄	PTSA	FeCl ₃	NKC-9	NKC-9-FeCl ₃
转化率(%)	95.6	97.0	96.1	95.0	96.7	98.4

由表 1 可知, NKC-9-FeCl₃ 的催化性能优于工业上使用的浓硫酸、对甲苯磺酸(PTSA)、NaHSO₄ 催化剂的性能。NKC-9 经 FeCl₃ 修饰后, Fe³⁺ 金属离子与树脂的磺酸基团发生络合作用形成新的酸中心, 使树脂的酸活性明显增强^[12], 其催化性能明显提高。

2.2 正丁醇与丁二酸的量比对酯化反应的影响

在 w(NKC-9-FeCl₃) 为 1.0%, 沸腾或微沸(反应温度 ≤ 130℃) 状态下, 反应时间 3.0h, 改变 n(正丁醇) n(丁二酸) 的比值对酯化反应影响的试验结果见表 2。

表2 正丁醇与丁二酸的量比对酯化反应影响

n(正丁醇):n(丁二酸)	2.0:1	2.5:1	3.0:1	3.5:1
转化率(%)	83.0	93.9	98.6	98.4

从表 2 可知, 转化率随着正丁醇与丁二酸量比的增加而增大, 当量比为 3.0 1 时转化率最大, 继续增加量比转化率基本不变。正丁醇与丁二酸的量比过大, 也增加后续分离过程的负荷和能量消耗。适宜的正丁醇与丁二酸的量比为 2.5 1~3.5 1。

2.3 反应温度对酯化反应的影响

在共沸分水、正丁醇回流状态下, 随着反应的进行丁二酸的转化率增大, 反应液中丁二酸二丁酯的含量增

加, 反应温度逐渐升高, 尤其在正丁醇与丁二酸的量比较小的条件下, 反应温度可达到 200℃ 以上。由于 NKC-9 催化剂热稳定性差, 因此反应温度高会影响催化剂的使用寿命。反应温度过高, 还会加剧副反应, 导致反应液颜色变深。

2.4 催化剂用量对酯化反应的影响

在 n(正丁醇) n(丁二酸) 为 3.0 1, 沸腾或微沸(反应温度 ≤ 130℃) 状态下, 反应时间 3.0h, 改变 NKC-9-FeCl₃ 的用量对酯化反应影响的试验结果见表 3。

表3 催化剂用量对酯化反应的影响

w(NKC-9-FeCl ₃)(%)	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
转化率(%)	88.7	92.6	98.6	98.6	98.6

由表 3 可知, 转化率随着催化剂用量的增加而增大, 当催化剂用量达到 1.0% 时, 继续增加催化剂用量, 转化率不再增加。适宜的催化剂量为 1.0%~2.0%。

2.5 反应时间对酯化反应的影响

在 w(NKC-9-FeCl₃) 为 1.0%, n(正丁醇) n(丁二酸) 为 3.0 1, 沸腾或微沸(反应温度 ≤ 130℃) 状态下, 反应时间对酯化反应影响的试验结果见表 4。

表4 反应时间对酯化反应的影响

反应时间(h)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
转化率(%)	85.9	91.7	96.2	98.0	98.6	98.8	98.1

由表 4 可知, 转化率随着反应时间的增加而增大, 当反应时间达到 3.0h 后, 转化率随反应时间的变化不大。适宜的反应时间为 2.5~3.5h。

2.6 酯化反应条件的优化

根据单因数试验的信息, 用 L₉(3³) 正交试验优化出丁二酸二丁酯的反应条件。正交试验结果及分析数据见表 5。酯化反应时间为 3h。

表5 正交试验结果及分析

序号	因素及水平			转化率(%)
	n(正丁醇):n(丁二酸)	w(NKC-9-FeCl ₃)(%)	反应温度(℃)	
1	2.5	1.0	120	93.9
2	2.5	1.5	125	97.2
3	2.5	2.0	130	96.5
4	3.0	1.0	125	98.6
5	3.0	1.5	130	98.6
6	3.0	2.0	120	97.6
7	3.5	1.0	130	98.4
8	3.5	1.5	120	97.6
9	3.5	2.0	125	98.3
R1	95.86	96.96	96.36	
R2	98.26	97.80	98.03	
R3	98.10	97.46	97.83	
R	2.40	0.84	1.67	
Opti	A ₂	B ₂	C ₂	

从表 5 中各因素极差大小的顺序可知, 正丁醇与丁二酸的量比对转化率的影响最大, 反应温度对转化率的

影响次之, 催化剂用量对转化率的影响最小。在试验范围内, 最优的酯化反应工艺条件为: $n(\text{正丁醇}) : n(\text{丁二酸})$ 为 3.0 : 1, $w(\text{NKC-9-FeCl}_3)$ 为 1.5%, 反应温度为 125 $^{\circ}\text{C}$ 。在此最优条件下进行 4 次试验验证, 丁二酸的转化率可达到 98.4%~98.8%。

2.7 催化剂的稳定性

在正交试验给出的最优酯化反应条件下, 催化剂不经任何再生处理, 重复使用的试验结果见表 6。

表6 催化剂的重复使用结果

重复次数	1	2	3	4	5	6
转化率(%)	98.6	98.1	98.0	97.8	97.6	97.6

由表 6 可知, 催化剂重复使用 6 次后, 丁二酸转化率下降到 97.6%。由于反应后期温度接近 NKC-9 的使用上限温度, 随着使用次数增多, 催化剂孔结构发生变化, 使得催化剂孔径、比表面积减小, 催化剂表面的酸中心数减少, 同时传质阻力也增大, 导致丁二酸转化率略有下降。

2.8 产品分析

在最佳的酯化反应条件下得到的产物滤去催化剂后呈无色透明液体。用 GC/MS 与微机联用仪进行组分的定性分析。质谱分析直接获得分子量及质谱片段图谱, 经计算机质谱数据库自动检索获得定性结果, 结果表明为丁二酸二丁酯。

反应液经脱醇后, 在真空度 0.090~0.092MPa 下收集 184~190 $^{\circ}\text{C}$ 的馏分, 测试其 FTIR 谱图。对 FTIR 谱图的解析: 2961.6 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 2875.4 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 1736.5 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$; 1466.0 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$; 1414.2 cm^{-1} $\delta(\text{CH}_2)$ 旁式、 $\delta(\text{CH}_3)$; 1350.9 cm^{-1} $\delta(-\text{O}-\text{CH}_2-)$; 1162.2 cm^{-1} 附近 $\nu_{\text{as}}(\text{O=C-O})$; 1065.6 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$; 1025.6 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$; 966.1 cm^{-1} 丁酯特征; 856.5 cm^{-1} $\rho(\text{CH}_2)$, 结果表明为丁二酸二丁酯。

3 结论

经 FeCl₃ 修饰的阳离子交换树脂 NKC-9 是合成丁二酸二丁酯的良好催化剂。最佳酯化反应工艺条件: $n(\text{正丁醇}) : n(\text{丁二酸})$ 为 3.0 : 1, $w(\text{NKC-9-FeCl}_3)$ 为 1.5%、反应温度 $\leq 125^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 3h; 在该条件下丁二酸的转化率达到 98.6%。

催化剂重复使用 6 次后, 催化活性略有降低。

参考文献:

- [1] 英H, 马丁. 农药品种手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979: 379.
- [2] 章思规. 精细有机化学品技术手册(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 1992: 706.
- [3] 石万聪, 石志博, 将平平. 增塑剂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 181.
- [4] 瞿俊峰, 朱蕾. 硫酸氢钠催化合成丁二酸二丁酯[J]. 吉林化工学院学报, 2003, 20(3): 10-12.
- [5] 钟桐生, 文瑞明, 俞善信. 四氯化锡催化合成丁二酸二丁酯[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2003, 21(1): 17-24.
- [6] 朱蕾, 瞿俊峰. 铁铵矾催化合成丁二酸二丁酯[J]. 化工时刊, 2004, 18(1): 40-41.
- [7] 朱靖, 崔惠芳, 赵献增, 等. TiO₂/SO₄²⁻固体超强酸催化合成丁二酸二丁酯的研究[J]. 河南科学, 1996, 4(4): 396-399.
- [8] 瞿俊峰, 朱蕾. 磁性固体超强酸ZrO₂/SO₄²⁻催化合成丁二酸二丁酯[J]. 工业催化, 2004, 12(2): 25-27.
- [9] 梁娅, 魏荣宝, 李少云, 等. 固体酸催化合成丁二酸酯[J]. 广西化工, 1996, 25(1): 21-23.
- [10] 龙立平, 杨忠娥, 钟桐生, 等. 强酸性阳离子交换树脂催化合成丁二酸二丁酯[J]. 合成化学, 2004, 12(2): 194-196.
- [11] 俞善信, 张鲁西. 强酸性阳离子交换树脂催化合成丁二酸二丁酯[J]. 工业催化, 2004, 12(3): 36-37.
- [12] 吴如春, 童张法, 谢涛, 等. 金属离子负载修饰阳离子树脂在酯化反应中的研究[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(1): 83-87.
- [13] 乐长高, 丁健桦. 无水氯化铁催化合成丁二酸二乙酯[J]. 化工时刊, 1999, (8): 34-35.
- [14] 羊衍秋, 宋航, 付超, 等. 用阳离子交换树脂FeCl₃络合催化合成丁酸异戊酯的动力学研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2000, 32(2): 36-39.

责任编辑: 赵平

四项措施保驾农药出口

农业部农药检定所副所长叶纪明在农业部农药检定所召开的农药进出口管理工作座谈会上表示, 本着“高效、便捷、服务于民”的宗旨, 药检所目前正从四项具体措施着手, 切实为农药出口企业解决实际问题。

这四项具体措施: 一是加强对农药进出口立法工作, 以适应我国农药进出口管理的法治需要。二是对农业部和海关总署联合发布的 595 号公告所涉农药相关增效剂、安全剂等农药助剂, 在科学论证的基础上, 进行出口备案登记。同时在新修订的《农药登记资料要求》中明确农药助剂的相关技术要求。三是为企业节省人力物力, 在有效时间内快速办理申请农药进出口登记手续, 简化申请办理进出口登记证明程序。为此, 药检所现已着手改进相关网络程序, 年内有望在全国实行。四是为有效防止部分企业伪造、涂改农药进出口登记证明, 打击走私, 维护农药进出口贸易正常秩序, 药检所正积极探索与海关总署实行电子数据核销管理, 以保护合法企业权益, 促进行业健康发展。(ZP)