

Sol-Gel 负载磷钨酸催化合成乙二醇单乙醚醋酸酯

苏秋芳, 刘宝生, 黄军左, 陈小平

(茂名学院, 广东 茂名 525000)

摘要:以醋酸和乙二醇单乙醚为原料, 硅酸乙酯为硅源, 通过溶胶-凝胶法(Sol-Gel)负载磷钨酸为催化剂, 合成了乙二醇单乙醚醋酸酯。实验结果表明: 当正硅酸乙酯: 水(mol/mol)=1:4, 正硅酸乙酯: 磷钨酸(w/w)=10:1, 醋酸: 醇醚(mol/mol)=1.4:1, 催化剂用量为醇醚质量的 10%, 带水剂甲苯用量为反应物质量的 15%, 反应时间为 60 min 时, 收率可达 96% 以上。比较了以硅胶直接负载磷钨酸作为催化剂的使用情况。

关键词:乙二醇单乙醚醋酸酯; 硅胶; 磷钨酸; 硅酸乙酯; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TQ223.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-9212(2005)05-0055-03

Synthesis of Ethylene Glycol Monoether Acetate Catalyzed by Phosphotungstic Acid Immobilized on Sol-Gel

SU Qiu-fang, LIU Bao-sheng, Huang Jun-zuo CHEN Xiao-ping

(Maoming college, Maoming 525000, China)

Abstract: Ethylene glycol monoether acetate was synthesized from acetic acid and ethylene glycol mono-ether with phosphotungstic acid immobilized on Sol-Gel catalyst. The proper conditions for esterification were as following: molar ratio of ethyl silicate to water was 1:4, mass ratio of phosphotungstic acid to ethyl silicate 10:1, molar ratio of acetic acid to ethylene glycol monoethyl ether 1.4:1, the catalyst amount about 10% of the mass of alcohol ether, toluene about 15% of the mass of reactants; reaction time 60min. Under above conditions, the yield reached over 96%. The catalyst of phosphotungstic acid supported on SiO₂ directly was studied else.

Key words: Sol-Gel; ethylene glycol monoether acetate; phosphotungstic acid; esterification

1 前言

乙二醇单乙醚醋酸酯(EGEEA)是一种具有多官能团的优良溶剂。该溶剂分子中既有醚键又有羰基, 还有烷基, 因此它既可溶解有机物分子、高分子化合物, 又可与水或水溶性化合物互溶, 广泛用作纤维素、高聚物、橡胶和天然大分子的溶剂, 其性能优于乙二醇醚和丙二醇醚两大类溶剂。美、德、日等发达国家自上个世纪 70 年代中期开始使用 EGEEA 作溶剂以来, 在汽车漆、容器、机械设备, 金属家具、器具表面涂料、油墨、水溶性材料、多彩喷涂涂料、以及去漆剂、工业清洗剂、木材着色剂等产品的生产中得到了广泛的应用^[1]。

目前, 国内 EGEEA 的生产大多停留在以浓硫酸等无机酸为催化剂的落后生产工艺。文献报导采用强酸性阳离子交换树脂、层柱状粘土, 分子筛负载 TiO₂/SO₄²⁻、以及钨盐、铈盐和钨氧化物作为酯化反应的催化剂^[2], 获得了较好的结果。杂多酸是良好的酯化催化剂, 但由于易

和水、有机溶剂等互溶, 与产物分离困难, 可将杂多酸负载于一定的载体上以解决这个问题。正硅酸乙酯(TEOS)在少量酸催化下, 水解并聚合成具有 SiO₂ 网状结构的大分子物质, 可用于包埋或固定生物大分子及催化剂^[3]。笔者采用 Sol-Gel 技术, 以正硅酸乙酯为硅源, 水解产生的具有网状结构的 SiO₂ 凝胶为载体负载磷钨酸作为催化剂网状结构的 SiO₂ 凝胶为载体负载磷钨酸作为催化剂合成乙二醇单乙醚醋酸酯, 催化剂与产物分离简便, 催化活性较高。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

在 100 mL 烧杯中加入一定量的磷钨酸(H₃PW₁₂O₄₀)和水, 磷钨酸溶解后, 再加入一定量的正硅酸乙酯, 搅拌, 加入适量的无水乙醇使混合物互溶, 另加入少许 1 mol/L 盐酸溶液使呈酸性, 此时溶液放热, 并由无色缓慢变成紫色,

室温下静置, 溶液逐渐变为溶胶。待胶凝化后, 放入 120℃ 的烘箱烘至恒重, 得浅黄色晶体, 研细待用。

2.2 乙二醇单乙醚醋酸酯的合成

在带有恒温加热搅拌、回流分水的装置中, 加入一定量的乙二醇单乙醚、冰醋酸、带水剂和一定量的催化剂, 分水器中先装上一定量的饱和食盐水。加热、搅拌回流一定时间, 冷却至室温, 过滤, 得粗产品。

2.3 产品分析

根据 GB/T6489.3-86, 通过测定粗产品中酯含量来确定反应的收率。移取一定量的反应过滤后的混合物于锥形瓶中, 加入 2 滴 2% 酚酞指示剂, 用 0.5 mol/L NaOH 溶液滴至微红, 准确加入一定量的 0.5 mol/L KOH 乙醇溶液, 加热回流 1h, 冷却至室温, 再用标准盐酸溶液滴定由红色恰好变为无色, 按下式计算酯化率。

$$\text{酯化率 } y = \frac{m_1 (M_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} - M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) \cdot 132 \cdot 10^{-3}}{m_2 \cdot \frac{132}{90} m}$$

m_1 : 过滤后粗产品的总质量; m_2 : 产品分析时所取粗产品的质量; m : 反应中加入的乙二醇单乙醚的质量; M_{KOH} 、 M_{HCl} : 分别为 KOH 乙醇溶液和盐酸标准溶液的摩尔浓度; V_{KOH} 、 V_{HCl} : 所消耗的 KOH 乙醇溶液和盐酸标准溶液的体积。

3 结果与讨论

3.1 磷钨酸固载时正硅酸乙酯与水的配比对反应的影响

正硅酸乙酯与水的配比对形成的 SiO_2 凝胶的结构有影响^[9]。固定正硅酸乙酯与磷钨酸的质量比为 15:1, 醋酸:醇醚(mol/mol)为 1.1:1, 催化剂用量为醇醚质量的 15%, 带水剂甲苯为反应物质量的 20%, 反应 60 min, 考察催化剂制备时正硅酸乙酯与水的配比对反应的影响。

正硅酸乙酯:水 (mol/mol)	1:1	1:2	1:3	1:4	1:6
收率 (%)	59.4	73.7	77.8	82.5	82.1

实验结果表明, 随着水与正硅酸乙酯配比的增大, 酯化率逐渐增加。当正硅酸乙酯:水(mol/mol)为 1:4 时, 继续增大水量, 酯化率变化不明, 因此确定正硅酸乙酯:水(mol/mol)的最佳值为 1:4。

3.2 正硅酸乙酯与磷钨酸配比对反应的影响

正硅酸乙酯与磷钨酸配比的变化实际是磷钨酸负载量的改变, 随着正硅酸乙酯与磷钨酸配比的增加, 磷钨酸负载量下降。当正硅酸乙酯:水(mol/mol)=1:4, 其它实验条件同 2.1, 正硅酸乙酯与磷钨酸配比对酯化率的影响结果如下:

正硅酸乙酯:磷钨酸 (w/w)	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	15.0	18.0	20.0
收率 (%)	84.0	86.3	87.6	91.3	85.7	82.5	79.9	76.7

结果表明, 当正硅酸乙酯:磷钨酸 (w/w)=10 时产物收率最高。这是因为若正硅酸乙酯与磷钨酸质量比太大, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的负载量低, 则反应中催化剂活性成分用量少; 若正硅酸乙酯与磷钨酸质量比太小, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的负载量很大, 负载在 SiO_2 载体表面的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的排布可能不是单分子层的^[9], 这对 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的催化活性有一定的影响; 而当二者的质量比为 10 左右时, 有可能 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在 SiO_2 载体表面的分布仍然是单分子层的, 但其活性成分的用量可满足反应的要求。

3.3 催化剂用量对反应的影响

选取正硅酸乙酯与磷钨酸质量比为 10, 其它反应条件同 2.1, 改变催化剂用量, 考察催化剂用量对反应的影响, 结果如下所示。

催化剂用量 (w% 醇醚)	3	5	8	10	15	20
收率 (%)	79.1	82.3	84.7	90.6	91.3	92.8

随着催化剂用量的增加, 酯收率逐渐提高, 当催化剂用量为醇醚质量的 10% 时, 继续增加催化剂的用量, 酯收率变化不大, 催化剂的量为醇醚质量的 10% 较合适。

3.4 反应时间对反应的影响

当催化剂用量为醇醚质量的 10%, 其它反应条件同 2.3, 考察反应时间对反应的影响, 结果如下。酯化率随反应时间延长而增大, 但超过一定时间, 酯化率反而会下降。实验中发现, 反应时间过长, 反应混合物颜色加深, 说明延长反应时间会加剧副反应的发生, 因此确定反应时间为 60 min。

反应时间 (min)	20	30	45	60	90
收率 (%)	78.2	84.2	87.5	90.6	88.0

3.5 原料配比对反应的影响

酸与醇醚酯化是一可逆反应, 反应物配比对反应影响很大。考虑到乙二醇单乙醚的价格较醋酸高, 本反应体系选择醋酸过量。选择反应时间为 60 min, 其它条件同 2.4, 原料配比对反应的影响结果如下:

醋酸:醇醚 (mol/mol)	1.1:1	1.2:1	1.3:1	1.4:1	1.5:1
收率 (%)	90.6	90.5	91.4	97.4	97.8

醋酸与醇醚的配比增大时, 反应收率逐渐提高, 当醋酸与醇醚的摩尔比达 1.4 时, 继续增大配比对收率影响不大, 因此确定醋酸:醇醚=1.4:1 (mol/mol) 为最佳。

3.6 带水剂用量对反应的影响

本实验采用甲苯作为带水剂。带水剂用量的多少, 对反应有一定的影响。带水剂用量太少, 则不能在较短的时间内把生成的水完全带出而影响反应; 用量太多, 则会使反应温度下降而影响反应。在以上确定的实验条件下, 考察甲苯用量对反应的影响。实验结果表明, 甲苯作为带水剂, 其用量为反应物质量的 15% 为宜。

甲苯用量(w%反应物)	10	15	20	25	30
收率(%)	94.5	96.9	97.4	92.6	90.6

3.7 催化剂的重复使用

在上述确定的优化反应条件下,将反应后滤出的催化剂未经任何处理重复使用,催化剂使用次数与其活性的关系如如下:结果表明,催化剂重复使用2次后活性开始下降,随着使用次数的增加,活性下降较快。

使用次数(次)	1	2	3	4	5	6
收率(%)	98.6	94.1	84.1	76.4	63.2	58.8

3.8 硅胶直接负载磷钨酸作为催化剂重复使用情况

考察了以大孔硅胶直接负载磷钨酸作为催化剂的使用情况,以与溶胶-凝胶法负载磷钨酸作为催化剂相比较。将一定量0.24-0.35 mm 处理过的大孔层析硅胶放入烧瓶中,加入定量的磷钨酸(PW_{12})和水,加热搅拌回流3h,蒸发干燥,在120℃下烘干下制得催化剂。当磷钨酸负载量为30%,醋酸:醇醚=1.3:1(mol/mol),反应时间为60 min,催化剂用量为醇醚质量的8%,带水剂甲苯用量为反应物质量的15%,催化剂重复使用的结果如下:

使用次数(次)	1	2	3	4	5	6
收率(%)	99.4	98.4	87.5	79.8	73.7	61.9

两种负载方式得到的催化剂相比较,它们的初始活性相当,活性下降趋势相近,且二种催化剂的活性下降较快。这可能是通过溶胶-凝胶法负载磷钨酸,磷钨酸在 SiO_2 表面的吸附主要是物理吸附,而反应物乙二醇单乙醚及产物乙二醇单乙醚醋酸酯具有非常优良的溶解性能,它们可使催化剂表面的活性组分严重溶脱,因而催化剂活性下降较快。

4 结论

1)以正硅酸乙酯为硅源,Sol-Gel 法负载磷钨酸为催化剂合成乙二醇单乙醚醋酸酯,较佳反应条件是:正硅酸乙酯:水=1:4(mol/mol),正硅酸乙酯:磷钨酸=10:1(w/w),醋酸:醇醚=1.4:1(mol/mol),催化剂用量为醇醚质量的10%,反应时间为60min,带水剂甲苯用量为反应物质量的15%,收率达96%以上。

2)Sol-Gel 法负载磷钨酸作为催化剂和硅胶直接负载磷钨酸作为催化剂合成乙二醇单乙醚醋酸酯,二者的催化活性及使用寿命基本相当,收率高,不腐蚀设备,催化剂与反应物分离容易,但使用寿命有待进一步提高。

参考文献:

- [1]冯兆麟.乙二醇单乙醚醋酸酯国内外市场及生产技术[J].现代化工,1997,(9):38-40.
- [2]徐克勋.精细有机化工原料与中间体手册[M].北京:化工出版社,1998:172
- [3]阎国盛,钟丽婕,阎学政.阳离子交换树脂催化合成乙二醇单乙醚酯化反应的研究[J].化学与粘合,1997,(6):26-28.
- [4]张保国,何静,孙鹏.乙二醇系列单醚类醋酸酯合成中的钨基固体催化剂[P].CN1100970.1995-04-05.
- [5]赵立芳,何柱生.分子筛负载 TiO_2/SO_4^{2-} 催化合成乙二醇单乙醚乙酯[J].应用化工,2001,30(1):32-33.
- [6]王永杰,李文钊.层柱状粘土催化合成乙二醇单烷基醚乙酸酯[J].催化学报,1999,20(3):205-209.
- [7]洪新华,李保国.溶胶-凝胶(Sol-Gel)方法的原理与应用.天津师范大学学报(自然科学版),2001,21(1):5-8.
- [8]成凤桂,欧知义.Sol-Gel 固定磷钨酸催化合成乙酸丁酯[J].中南民族大学学报(自然科学版),2001,20(2):68-72.
- [9]陈景林,林青松,吕连海,等.负载型磷钨酸催化苯气相硝化[J].石油化工,2001,30(1):17-19.

《化工生产与技术》欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《化工生产与技术》是国内外公开发行的全国化学化工类核心期刊,双月刊、大16开本,双月25日出版。已被美国《化学文摘》、《中国化学化工文摘》、中国学术期刊综合评价数据库统计源、中国期刊全文数据库、中国学术期刊(光盘版)、万方数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库及台湾中文电子期刊服务-思博网(CEPS)等收录。并荣获第五届全国石油和化工行业优秀期刊二等奖,在全国化工领域具有较大的影响。

本刊坚持大化工方向,突出实用性、先进性,及时报道化工及相关行业的国内外科技成就、发展动态,提供新产品、新技术信息,推广实用技术和企业技改、革新经验,是化工企事业单位科技人员、广大员工、高等院校师生的得力助手。

主要栏目:氟化工、研究与开发、新技术讲座、综述、计算机应用、化工机电仪、技措技改、市场与调研、经验交流、环保与安全、分析与检测等。

国际标准连续出版物号:ISSN 1006-6829;国内连续出版物号:CN 33-1188/TQ。国外总发行:中国国际图书贸易总公司(北京399信箱),国外发行代号:4825BM;国内邮发代号:32-106。每期定价8.00元,全年48.00元。读者可到当地邮局订阅,也可直接汇款编辑部订购。

通讯地址:浙江省衢州市巨化集团公司 邮编:324004

电话:0570-3096241

传真:0570-3090475

E-mail:bjb@juhua.com.cn

http://hgscyjs.periodicals.net.cn hgsc.chinajournal.net.cn www.juhua.com.cn