

文章编号:1671-6833(2009)03-0101-05

己二酸二丁酯催化合成动力学研究

孙晓波¹, 刘 焕¹, 栾向海¹, 孟 洁², 刘国际¹

(1. 郑州大学 化学工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南省计量科学研究院, 河南 郑州 450008)

摘 要: 采用磷酸为催化剂、甲苯为带水剂, 利用均匀设计实验考察醇酸摩尔比、催化剂用量、带水剂用量和反应时间对己二酸二丁酯收率的影响。筛选出最佳工艺条件: 醇酸摩尔比为 3.3:1, 催化剂用量为酸质量的 1.5%, 带水剂用量为体系总质量的 24%, 反应时间为 2 h, 己二酸二丁酯收率可达 99.45%。对实验数据进行回归处理, 获得不同反应条件下动力学参数, 结果表明, 该酯化反应服从二级不可逆动力学模型。反应表现活化能 $E_a = 97.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $k_0 = 1.75 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{min}$ 。

关键词: 磷酸; 己二酸二丁酯; 酯化反应; 动力学

中图分类号: TQ 225.24⁺2; O 623.624⁺.2

文献标识码: A

0 引言

己二酸二丁酯, 又称肥酸二丁酯, 是一种重要的有机合成中间体, 可用作香精的控制剂及常温下的增塑剂^[1-2]。由于其分子极性大, 因而溶剂化能力强, 且具有良好的耐寒性, 其相容性和耐寒性优于癸二酸二辛酯、己二酸二辛酯和苯甲酸二异辛酯, 是一种性能优良的耐寒增塑剂。

国内对己二酸二丁酯合成的研究大都放在催化剂的优选和改良方面。使用的酯化催化剂主要包括磺酸类、无机氯化物类、硫酸盐类和固体超强酸类等^[3], 这些酯化催化剂虽克服了传统浓硫酸催化剂选择性差, 易发生副反应, 产品质量不佳, 腐蚀设备, 污染环境等^[4]缺点, 但都存在着自身的局限性^[5-6]。在“绿色化学”的倡导下, 人们广泛开展了新型催化剂的研究, 先后筛选出一批腐蚀小、污染少、易于分离和操作的酯化合成催化剂, 杂多酸(盐)即是其中的一种^[7]。笔者对以环境友好型磷酸为催化剂催化合成己二酸二丁酯的工艺及动力学进行研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

己二酸: 一级工业纯; 正丁醇、甲苯、氢氧化钠

为分析纯; Keggin 型磷酸催化剂(自制)^[8]; IR-408 型傅立叶变换红外光谱仪。

1.2 实验步骤

将己二酸、正丁醇和甲苯加入装有温度计、油水分离器和取样孔的三口烧瓶中, 油水分离器中加蒸馏水至回流处。打开油浴加热和磁力搅拌, 待己二酸全部溶解后, 在取样口加入用正丁醇(计入醇酸比中)溶解的催化剂, 开始计时。反应体系共沸馏出时, 及时打开油水分离器旋鈕放出部分水, 保持两相界面始终在回流管处, 使有机相及时回流。反应过程中定量取样, 酸碱滴定分析系统酸值, 计算酯化率:

酯化率 = $(1 - \text{反应后酸值} / \text{反应初始酸值}) \times 100\%$

将反应物经过水洗、5% 的 Na_2CO_3 水溶液碱洗至中性、饱和 NaCl 水溶液洗后, 先常压蒸馏出残留的甲苯和正丁醇, 再减压蒸馏收集 198 ~ 205 °C (2.0 ~ 2.1 kPa) 的馏分, 即得纯度较高的己二酸二丁酯。

由本法制得的产品为无色透明液体, 有果香味; 红外光谱测定出现了酯羰基 (1738 cm^{-1}) 和酯中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键 (1177 cm^{-1} 和 1145 cm^{-1}) 的特征吸收峰, 无 $-\text{OH}$ 吸收峰, 与其结构相符。

1.3 实验方案

对于多因素多水平复杂有机合成反应工艺条

收稿日期: 2009-02-30; 修订日期: 2009-05-14

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究计划资助项目 (2009A530005); 郑州大学创新实验计划资助项目 (2008cxxy005)

作者简介: 孙晓波 (1977-), 男, 满族, 吉林伊通人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事绿色化学工艺、化工热力学等方面的研究。E-mail: 161616@zzu.edu.cn; 通讯联系人: 刘国际 (1964-), 男, 河南南阳人, 郑州大学教授, 博士生导师。E-mail: guojiliu@zzu.edu.cn。

件优化,常采用正交设计法和均匀设计法^[9],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实验,结果如表1所示。

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

实验号	醇酸比 X_1	催化剂 $X_2/\%$	带水剂 $X_3/\%$	反应时间 X_4/min	酯化率 $Y/\%$
1	3.0	3.0	25	30	69.88
2	2.5	2.6	15	90	35.78
3	3.0	0.6	20	120	97.18
4	2.0	1.8	20	30	89.86
5	2.5	0.2	30	60	97.91
6	3.5	2.2	30	90	67.49
7	3.5	1.0	15	60	88.77
8	2.0	1.4	25	120	74.55

表中,催化剂量以酸质量的百分数表示,带水剂量以体系质量的百分数表示。

2 结果与讨论

2.1 均匀设计数据处理结果分析

考虑到本实验中各因素存在着相互作用,利用统计分析软件 SPSS 对均匀实验数据进行多元回归处理,结果见表2。

根据实验数据处理结果,得到工艺最优条件: $X_1 = 2.981$, $X_2 = 1.65\%$, $X_3 = 22.25\%$, $X_4 = 2\text{ h}$,此时己二酸转化率 $Y = 99.78\%$ 。

表2 己二酸二丁酯实验数据处理的模型一般统计量

Tab.2 Model summary in SPSS for preparing dibutyl adipate

$Y = 180.031X_1 + 325.16X_2 + 3.646X_3 - 109.206X_1X_2 + 1.176X_3X_4 - 570.341$			
R	R ²	校正 R	标准差
0.999	0.999	0.995	1.458 25

2.2 单因素实验研究

2.2.1 催化剂用量

在一定温度、醇酸比和带水剂用量下,催化剂用量与反应终点酸的转化率关系由图1可知,当催化剂用量大于酸质量的1.5%时,反应终点转化率开始下降,因此取催化剂用量为酸质量的1.5%。

2.2.2 醇酸摩尔比

其他条件确定,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3.3

时,酸转化率已接近99%,继续增大醇酸比,转化率有所下降。从反应温度看,醇用量对酯化温度有明显影响,醇用量过大时,回流量增大,造成反应温度降低,这可能是影响转化率降低的主要因素。所以实验中较佳的醇酸比选择为3.3。

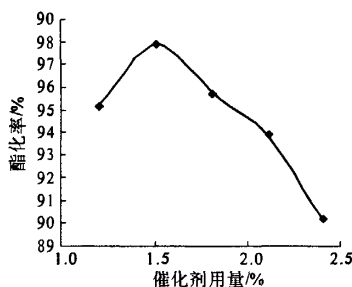


图1 催化剂用量对酸转化率的影响

Fig.1 Effect of amount of catalyst on yield of esterification

2.2.3 带水剂用量

其他条件确定,考察带水剂用量对酸转化率的影响,结果示于图3。带水剂用量过少,酸转化率较低,这可能是由于反应生成的水不能及时带出体系,强化了逆反应。在反应由生成水的排出速度控制变为化学反应控制时,加大带水剂用量,则造成反应物浓度下降,不利于正反应进行。因此带水剂用量存在最佳值,取体系总质量的24%为宜。

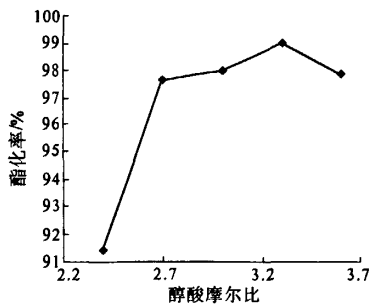


图2 醇酸比对酸转化率的影响

Fig.2 Effect of ratios of alcohol to adipic acid on yield of esterification

2.2.4 反应时间

其他条件确定,考察反应时间对酸转化率的影响,结果示于图4。由图4可知,反应进行到一定程度,酯化反应已达到实验条件的平衡状态,反应存在可逆性,酯收率已接近100%时,延长反应时间酯收率不会明显提高。因而,从减少能耗提高效率角度考虑选择反应时间2 h为宜。

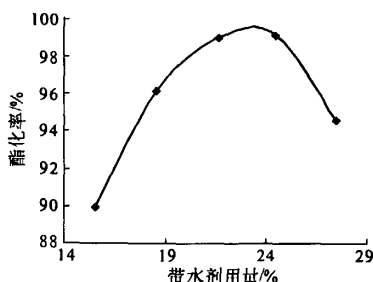


图3 带水剂用量对酸转化率的影响

Fig.3 Effect of amount of azeotropic solvent on yield of esterification

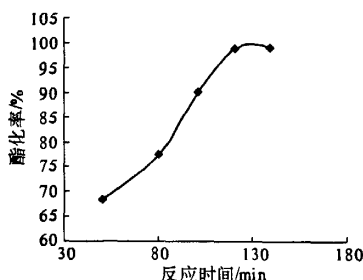


图4 反应时间与酸转化率的关系

Fig.4 The relation between yield of esterification and reaction time

2.3 最佳工艺条件的确定

本研究在均匀实验的基础上,根据单因素试验结果确定了最佳条件,作了三次平行实验,最终得到己二酸二丁酯的平均收率为99.45%。

3 己二酸二丁酯合成动力学模型的建立

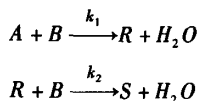
3.1 排除内外扩散的影响

通过预试验,保证磷钨酸催化剂粒度小于2.5 mm,呈微细颗粒均匀分散在反应液中,这么细小的颗粒在反应条件下,不存在催化剂内扩散的影响。

改变搅拌速度考查对反应转化率的影响发现,当搅拌速度大于300 r/min,转化率基本不再变化,说明此时反应已排除了外扩散的影响,动力学实验即是在催化剂粒度小于2.5 mm,搅拌速度大于300 r/min的条件下进行的。

3.2 反应原理与动力学模型的建立^[10-11]

己二酸二丁酯的合成是一个连串平行反应,反应方程可表示为:



其中:A为己二酸;B为正丁醇;R为己二酸单丁酯;S为己二酸二丁酯。假设第一步可逆反应,进行缓慢,是整个反应的速率控制步骤。反应生成的水被带水剂甲苯带出系统,抑制了逆反应的进行,使反应实际上变为不可逆反应。带出系统的水的体积与反应系统总体积相比可以忽略,故认为反应恒容进行。

实验中采用自水的生成量逐步解析的方法建立动力学方程。取反应开始时酸的总摩尔数为1,醇的摩尔数为Q,在反应一段时间后,酸、单酯、二酯的摩尔数分别为 n_A 、 n_R 、 n_S 且三者之和为1。此时生成的水 $n_w = 2n_S + n_R$,而且有 $n_{NaOH} = 2n_A + n_R$,由此不难推导出 $2 = n_{NaOH} + n_w$ 。

笔者对第一步反应进行了动力学研究。在这里,己二酸二丁酯的收率 $Y = 1 - n_A = 1 - \frac{n_{NaOH}}{2}$ (因为在此条件下可以认为 $n_R = 0$),若确保产物水一旦生成便及时排出,则反应单方向进行。对于本反应若上述假设成立,这个复杂的连串平行反应就可以按简单连串反应的处理方法来处理。表观反应速率为:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta \quad (1)$$

式中: k_1 为表观反应速率常数; C_A 为己二酸的瞬时量浓度; C_B 为正丁醇的瞬时量浓度; t 为反应时间; α 、 β 为相应浓度因子的反应级数。

如果 $\alpha = \beta = 1$,醇酸摩尔比 $\frac{C_{B,0}}{C_{A,0}} = Q$,则可得:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (2)$$

由A的初始浓度 $C_{A,0} = \frac{1}{V}$ 不难得到:

$$C_A = C_{A,0}(1 - Y), C_B = C_{A,0}(Q - 2Y)$$

那么,酯化反应动力学方程式可表示为:

$$C_{A,0} \frac{dY}{dt} = k_1 C_{A,0}(1 - Y) C_{A,0}(Q - 2Y) \quad (3)$$

整理积分得:

$$\begin{aligned} I_i &= \int_0^Y \frac{dY}{C_{A,0}(1 - Y)(Q - 2Y)} = k_1 t \\ &= \frac{1}{C_{A,0}(Q - 2)} \ln \frac{Q - 2Y}{Q(1 - Y)} \end{aligned} \quad (4)$$

再将各个温度下、体系不同时刻的转化率实验数据回归拟合,获得 $I_i = k_1 t$ 的积分曲线。将 I_i 值对 t 绘图,若获得直线,则表明预设反应级数、速率方程正确,直线斜率为该温度下的速率常数,由此可进一步求得各动力学参数。否则,再次试差

反应级数,以确定动力学参数.将不同温度下的转化率 Y ,代入 I_t 积分式得到的 I_t 值,将各温度点 I_t 值对 t 绘图,求得 I_t-t 曲线,如图5所示.

由以上分析可知,积分 I_t 与时间 t 成良好的直线关系,表明己二酸与正丁醇的酯化反应为二级不可逆反应,即 $\alpha=\beta=1$ 的假设是正确的.

进一步求出 $\ln k_1$,再用 $\ln k_1$ 对 $1/T$ 作图得一直线,由直线斜率可求出活化能,由截距可求出指前因子 k_0 ,见图6.

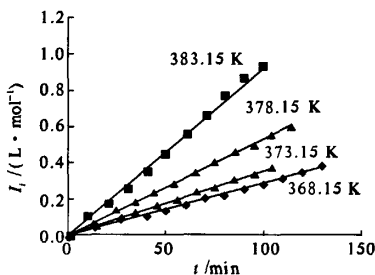


图5 各温度下 I_t-t 的关系图

Fig. 5 Relation on experiment I_t and different time at various temperatures

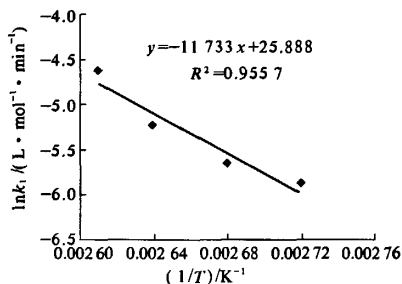


图6 表现反应速率常数与温度的关系

Fig. 6 Effect of temperature on reaction ratio constant

根据 Arrhenius 方程,有: $k_1 = k_0 e^{-E_a/RT}$,即:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0, \text{得 } \ln k_1 \sim 1/T \text{ 的线性关系为:}$$

$$\ln k_1 = 25.888 - \frac{11.733}{T} \quad (7)$$

复相关系数 $R = 0.9557$, 则

$$E_a = 11.733 \times 8.314 = 97.55 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$k_0 = e^{25.888} = 1.75 \times 10^{11} \text{ (L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

根据上面得到的各参数,最终动力学方程可写为

$$r = 1.75 \times 10^{11} e^{\frac{11.733}{T}} C_A C_B \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (8)$$

3.3 动力学模型验证

为了考察反应动力学方程的可信度,特作以下验证:

$$\text{由式 4: } k_1 t = \frac{1}{C_{A,0}(Q-2)} \ln \frac{Q-2Y}{Q(1-Y)} \text{ 可得:}$$

$$Y = \frac{Q(e^{k_1 t(Q-2)C_{A,0}} - 1)}{e^{k_1 t(Q-2)C_{A,0}} Q - 2} \quad (9)$$

在 $T = 370.15 \text{ K}$ 时,带入可得: $k_1 = 1.75 \times 10^{11} e^{-\frac{11.733}{T}} = 2.9977 \times 10^{-3} \text{ (L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$. 当 $Q = 3.0$, $C_{A,0} = 2.183$ 时,将 k_1 值带入,得到 Y 与 t 的关系,可算出任意时刻的 Y_{cal} . 因此,计算出温度在 370.15 K ,不同反应时间下所对应的己二酸二丁酯收率,与实验测得收率 Y_{exp} 比较,结果见表3,可以看出相对偏差均小于5%,其预测结果基本与实验相符,说明本实验条件所获得的试验数据所确定的反应动力学模型还是可靠的.

表3 温度 378.15 K 时动力学模型计算的酯化率与实验结果的比较

Tab.3 The experimental ratio of esterification compared with the calculated ratio of esterification at 378.15K

t/min	$Y_{\text{exp}}/\%$	$Y_{\text{cal}}/\%$	$\frac{Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}}}{Y_{\text{exp}}}/\%$	t/min	$Y_{\text{exp}}/\%$	$Y_{\text{cal}}/\%$	$\frac{Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}}}{Y_{\text{exp}}}/\%$
25	36.25	34.78	4.23	75	6.621	65.53	1.04
35	45.64	43.57	4.74	85	7.028	69.06	1.76
45	51.26	50.68	1.15	95	7.259	72.12	0.66
55	58.25	56.52	3.07	105	7.751	74.78	3.66
65	62.52	61.40	1.83	115	7.995	77.10	3.69

4 结论

(1)以自制磷钨酸为催化剂,实验研究了己二酸和正丁醇合成双酯的酯化反应.与其它反应体系相比,具有环保,清洁,收率高,浪费少等优点,是绿色生产的较好选择.

(2)通过均匀设计及单因素实验分析得到酯化工艺的最佳反应条件:醇酸摩尔比3.3:1,催化剂用量为酸质量的1.5%,带水剂甲苯为体系总质量的24%,反应时间2h,己二酸二丁酯平均收率为99.45%.

(3)在用甲苯连续带水的情况下,实验测定

反应温度为 95 ~ 110 ℃ 以及加料醇酸比为 2.0 ~ 3.5 时不同反应时间、不同条件下的己二酸二丁酯收率,以及不同温度下的反应平衡常数,确定了动力学方程中的待定参数。最后得到此范围内能比较准确描述反应转化率随反应温度、反应时间和加料醇酸比变化的动力学方程: $r = -\frac{dC_A}{dt} =$

$1.75 \times 10^{11} e^{-\frac{11733}{T}} C_A C_B$, 经验证在实验范围内笔者所确定的反应动力学模型还是可靠的。但该方程能否适用于更广范围的计算,有待进一步实验验证。

参考文献:

- [1] 陈银生,周亚明,王震. 己二酸市场状况及发展趋势[J]. 江苏化工,2005,33(3):69-71.
- [2] 章思规. 精细有机化学产品技术手册[M]. 北京:科学出版社,1993:621-622.
- [3] 吴顺红,杨水金. 合成己二酸二丁酯的催化剂研究进展[J]. 化工科技,2005,13(6):43-45.
- [4] 林进,王兰芝,刘华亭. 对甲苯磺酸催化合成己二酸二丁酯[J]. 河北化工,2000,(1):33-34.
- [5] 俞善信,许东芳,李曙东. 氯化铁催化合成己二酸二丁酯[J]. 精细石油化工,1997,(3):39-41.
- [6] 俞善信,张鲁西. 强酸性阳离子交换树脂催化合成己二酸二丁酯[J]. 化工科技,2000,8(6):33-34.
- [7] MISONO M. Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of Molybdenum and Tungsten[J]. Catal Rev,1987,29(2-3):269-272.
- [8] 孙晓波,任珂,栾向海,等. 磷酸催化合成戊二酸二丁酯的研究[J]. 郑州大学学报:工学版,2006,27(4):36-38.
- [9] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京:科学出版社,1994,1-49.
- [10] 朱炳辰. 化学反应工程[M]. 第四版. 北京:化学工业出版社,2007.
- [11] 王延飞,沈本贤,凌昊. 用络合催化剂的 2,4-二氨基甲苯烷硫化反应动力学[J]. 华东理工大学学报,2004,30(4):379-382.

Study on Catalytic Synthesis of Dibutyl Adipate and Kinetics of Esterification

SUN Xiao-bo¹, LIU Huan¹, LUAN Xiang-hai¹, MENG Jie², LIU Guo-ji¹

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Institute of Metrology, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: Uniform design is used to obtain the optimal technic of the synthesis of dibutyl adipate, with the phosphotungstic acid as catalyst, and toluene as azeotropic solvent, with the raw material of adipic acid and n-butanol. Various factors such as molecular ratio of n-Butanol to adipic acid, amount of catalyst, reaction time, amount of azeotropic solvent which would influence the reaction were investigated. The results indicate that 99.45% yield could be obtained with the following optimal reaction conditions: the molecular ratio of n-butanol to adipic acid 3.3:1, the amount of catalyst 1.5% by mass of adipic acid, the amount of azeotropic agent 24% by total mass and the reaction time 2 hs. The experiment also researched the kinetics reaction of the catalysis esterification. The experimental results indicated that the synthesis of dibutyl adipate is a second order irreversible reaction, the apparent activation energy: $E_a = 97.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the frequency factor was: $k_0 = 1.75 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the kinetic equation was also tested by experiment.

Key words: phosphotungstic acid; dimethyl adipate; esterification; kinetics