

磷钨酸/活性炭催化合成二甘醇双丙烯酸酯

杨师隽, 王福民

(渭南师范学院 化学系, 陕西 渭南 714000)

摘要:用磷钨酸/活性炭为催化剂,催化合成二甘醇双丙烯酸酯,其性能优于硫酸和其他质子酸。结果表明,在酸醇物质的量比为2.1:1、催化剂用量为丙烯酸质量的1.3%、反应温度为115~120℃、反应时间75 min及以甲苯为共沸剂的条件下,酯化率达94.2%,产品质量分数大于98%,并且催化剂可以重复使用多次。

关键词:二甘醇双丙烯酸酯;磷钨酸/活性炭;催化酯化

中图分类号:O623.624 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274 X(2002)04-0371-03

二甘醇双丙烯酸酯(DEGDA),是重要的丙烯酸多官能酯类单体之一,作为紫外光固化树脂的活性稀释剂,广泛用于光固化涂料、印刷油墨、感光树脂版、印刷线路版等领域,年增长率约15%~20%^[1]。目前,合成DEGDA多用浓硫酸或其他质子酸为催化剂,由丙烯酸(AA)和二甘醇(DEG)经过酯化反应制得^[2]。这种方法存在着产品收率低,质量差,设备腐蚀严重,废酸污染环境及催化剂不能重复使用等缺点。杂多酸及其盐类化合物作为一类新型固体酸催化材料,以其独特的酸性和“准液相”行为,具有高的催化活性和选择性,已用于化工和精细化学品合成等领域^[3,4]。本文制备了负载型磷钨酸催化剂,考察了不同载体的磷钨酸催化剂的催化活性,并以磷钨酸(PW)/活性炭(C)催化合成DEGDA,研究了影响反应的主要因素。它与浓硫酸和其他固体酸作催化剂相比,具有酯化效率高、产品质量好、催化剂易回收、可重复使用等优点。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

磷钨酸($H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$; 湘中地质实验研究所)、二甘醇(天津化学试剂二厂)均为分析纯;丙烯酸(天津化学试剂二厂)、4-甲氧基酚(北京东方化工厂)、活性炭、甲苯及其他试剂为化学纯。

102G 气相色谱仪(上海分析仪器厂)、阿贝折光仪。

1.2 催化剂制备

活性炭负载磷钨酸的制备:称取一定量经处理和活化后的活性炭,加入到磷钨酸水溶液中浸渍,抽滤,用热蒸馏水洗至中性。110℃干燥2.5 h后,在高温炉内200℃进行活化。通过改变浸渍时间和负载液中磷钨酸量,可制得负载量不同的催化剂。氧化物负载型磷钨酸按文献[5]方法制备。

1.3 DEGDA 的合成

在装有分水器、取样管、温度计及回流装置的250 mL三口烧瓶中,加入1.05 mol AA,0.5 mol DEG,50 mL 甲苯,1 g 催化剂和0.2 g 4-甲氧基酚(阻聚剂),开动磁搅拌器,加热升温至115℃进行回流反应。定期取样测定反应前后体系的酸值,以酸值变化来表征酯化程度。酸值按GB1668-81方法进行测定,用下式计算酯化率,

$$\text{酯化率}\% = (1 - \text{反应后体系的酸值} / \text{反应前体系的酸值}) \times 100\%$$

反应至分水器无水分出为止。过滤,分离出催化剂。反应液用碳酸钠溶液中和,用水洗至中性。加入少量阻聚剂,减压蒸馏脱除溶剂后得无色透明液体。

1.4 产品测试

用气相色谱测定,产品纯度大于98%,在30 Pa下,沸点为92~94℃,文献[6]沸点为94℃;阿贝折

收稿日期:2001-01-06

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2001H19);陕西省教育厅专项科研基金资助项目(01JK070)

作者简介:杨师隽(1953-),男,陕西白水人,渭南师范学院教授,从事精细有机合成研究。

光仪测定折光率 n_D^{21} 为 1.452 1 (1.455 1²⁰)^[7]; 产品的全酯含量用皂化法测定为 99.6%; 用溴化法测定双键值 (10^{-3} N/g) 为 0.25 (理论值 0.25); 酸度 (以 AA 计) 按 ZBG17007-87 方法测定为 0.04%。

2 结果与讨论

2.1 不同载体负载磷钨酸的催化活性(见图 1)

图 1 表明, 用负载型磷钨酸为催化剂, 在酸醇物质的量比为 2.10 : 1, 反应时间 75 min, 反应温度 115℃ 条件下反应, 酯化率均能达到 93% 左右。但是, 不同载体负载磷钨酸所制得催化剂的催化活性仍有一定的差异, 其中以 PW/C 的催化效果最佳。以下实验均采用 PW/C 为催化剂。

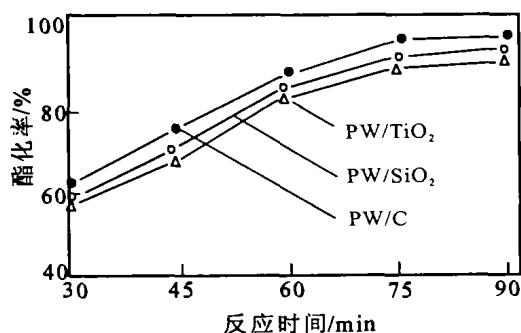


图 1 不同载体磷钨酸催化剂对酯化率的影响

Fig. 1 Influence of catalyst of different supported tungstosphosphoric acid to percentage of the conversions of esterification

2.2 催化剂的载酸量对反应活性的影响(见表 1)

表 1 结果表明, 催化剂载酸量超过 21% 以上, 酯化率增加缓慢。另外, 磷钨酸溶脱损失也随其负载量增大而增大, 故较适宜的载酸量为 21%。

表 1 PW/C 负载量对反应活性的影响

Tab. 1 Influence of amount of support of PW/C to reaction activity

负载量/%	16	18	21	22
酯化率/%	88.5	90.6	94.2	94.8

注: 反应条件同 1.3 和 2.1 部分

2.3 催化剂用量对酯化率的影响(见表 2)

由表 2 可见, 1 g 催化剂能使酯化率在 75 min 达到 94.2%, 其用量约是 AA 质量的 1.3%。

2.4 酸醇物质的量比对酯化率的影响

采用 AA 过量, 选择酸醇物质的量比为 2.0 : 1, 2.1 : 1 和 2.2 : 1, 其他条件不变, 测试了相应的酯化率(见图 2)。由图 2 可知, 当酸醇物质的量比从

2.0 : 1 提高到 2.1 : 1 时, 反应 75 min, 酯化率从 86% 增加到 94.2%。当超过 2.1 : 1 时, 物质的量比对酯化率影响已经很小, 反应 75 min, 酯化率均稳定在 94% 左右。综合考虑, 选择物质的量比以 2.1 : 1 为宜。

表 2 催化剂用量对酯化率的影响

Tab. 2 Influence of amount of catalyst to the percentage of conversion of esterification

催化剂用量/g	0.6	0.8	1.0	1.2
酯化率/%	89.1	92.7	94.2	94.7

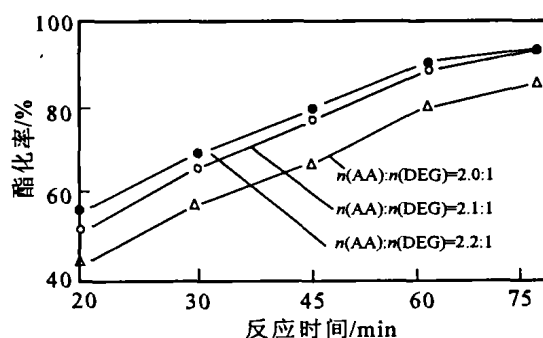


图 2 不同酸醇物质的量比对催化活性的影响

Fig. 2 Influence of different molar ratio of tungstosphoric acid to pentaerythritol to catalytic activity of PW/C

2.5 反应温度对酯化率的影响(见表 3)

由表 3 可知: 115℃ 时酯化率大于 94%, 且粗产品外观质量好; 温度超过 120℃, 不但酯化率降低, 而且反应颜色也逐渐变深, 并观察到烧瓶内有聚合物生成。因此, 在实验条件下, 适宜的反应温度为 115~120℃。

表 3 反应温度对酯化率的影响

Tab. 3 Influence of reaction temperature to the percentage of the conversion of esterification

反应温度/℃	105	110	115	120	125
酯化率/%	78.6	88.7	94.2	94.6	92.1

注: 反应条件同 1.3 和 2.1 部分

2.6 共沸剂的选择与用量

加入共沸剂, 有利于及时分离出反应中生成的水, 降低反应温度和反应物的粘度, 缩短反应时间, 减少副反应。以苯、甲苯和环己烷分别为共沸剂进行试验, 其中甲苯带水效果最好, 且很容易分离。因此, 选用甲苯为共沸剂, 当温度上升到 103℃ 时开始分水, 温度在 115℃ 左右分水效果十分明显。反应 75

min 已无水分出,说明酯化反应已经结束。表 4 结果表明,用甲苯为带水剂,其用量为 50 mL 适宜。

表 4 甲苯用量对反应的影响

Tab. 4 Influence of amount of toluene to reaction

甲苯用量/mL	30	40	50	60
酯化率/%	89.7	92.6	94.2	94.2

2.7 催化剂重复使用性能考察

每次反应完毕后,经过滤分离出催化剂收率不低于 97%。催化剂烘干备下次使用,结果如表 5。

表 5 催化活性与反应次数的关系

Tab. 5 Relationship of the catalytic activity degree of reacting

反应次数	1	2	3	4	5
酯化率/%	94.2	93.8	93.1	92.6	92.1
选择性/%	99.7	99.7	99.4	99.2	99.0

注:反应条件同 1.3 和 2.1 部分。

表 5 结果表明,催化剂连续使用 5 次后,酯化率仍保持在 92% 以上,选择性(测定反应回流液)降低也不甚明显,说明催化剂有较稳定的活性和较好的选择性。

参考文献:

- [1] 洪仲苓. 化工有机原料深加工[M]. 北京:化学工业出版社,1997. 390-391.
- [2] 奥田典正,田部浩三. トリエチレンゲリコールジメチルアクリルエステルの製造方法[P]. JP 平 01-258643, 1989-05-04.
- [3] 温朗友,闵恩泽. 固体杂多酸催化剂研究进展[J]. 石油化工,2000,29(1):49-55.
- [4] MISONO M, OKUHARA T. Solid superacid catalysts[J]. Chemtech, 1993, 23(11): 23-29.
- [5] KNIFTON J F. Method for one-step synthesis of methyl t-butyl ether[P]. US 4827048. 1989-05-02.
- [6] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[Z]. 北京:化学工业出版社,1998. 336.
- [7] 化工百科全书编辑部. 化工百科全书. 第一卷[Z]. 北京:化学工业出版社,1990. 859.

(编辑 张银玲)

Catalytic synthesis of diethylene glycol diacrylate by activated carbon supported tungstophosphoric acid

YANG Shi-di, WANG Fu-min

(Department of Chemistry, Weinan Teachers' College, Weinan 714000, China)

Abstract: It was found that using tungstophosphoric acid / activated carbon (PW/C) as catalyst was superior to sulphuric acid and other protonic acids in the esterification of acrylic acid with diethylene glycol. At the molar ratio of 2.1 : 1 of tungstophosphoric acid to pentaerythritol; mass ratio of 1.3% of PW/C to acrylic acid, reaction temperature of 115~120 C, reaction time of 75 min, and azeotropic agent of toluene, the esterification conversion percentage was 94.2%, and the purity of the product was over 98%. The proposed catalyst could be used repeatedly.

Key words: diethylene glycol diacrylate; tungstophosphoric acid / activated carbon; catalytic esterification

2.8 与浓硫酸和固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 作催化剂的比较

表 6 列出了 PW/C, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, H_2SO_4 催化 1.05 mol AA 和 0.5 mol DEG 的实验结果。

表 6 PW/C, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, H_2SO_4 催化合成 DEGDE 的反应结果

Tab. 6 Results of reaction of synthesis of DEGDA using PW/C, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ and H_2SO_4 as catalyst

催化剂	反应时间/min	反应温度/°C	酯化率/%	产物色泽
H_2SO_4 (浓)	180	120~125	68	浅褐色液体
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	120	130~135	83.6	无色透明液体
PW/C	75	115	94.2	无色透明液体

由表 6 知:用浓硫酸作催化剂,酯化率低,产品色泽差;用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 作催化剂,虽然克服了浓硫酸腐蚀和污染问题,但却失去了液体酸催化剂低温活性较高的优点;用活性炭负载磷钨酸作催化剂,在避免腐蚀和污染问题的同时,又能保持低温活性高的优点,且催化剂易回收,可循环使用。