

活性氧化亚锡催化合成 二苯甲酸二甘醇酯*

孟 启 张飞霞 王娟琳

摘 要

本文介绍了用固体非酸性催化剂活性氧化亚锡催化合成二苯甲酸二甘醇酯的方法。研究了活性氧化亚锡对苯甲酸和二甘醇酯化的催化效果,通过正交实验对反应条件进行了优选,使得在160~165℃的温度下反应6小时的酯产率达到98%以上,同时采用有效的后处理方法解决了乳化问题,实际收率>94%。

(接第52页)

- [22] Tabushi I., Yamamura K., J. Am. Chem. Soc., 1979; 101: 2511
- [23] Ohara M., Fukuda J., Pharmazie, 1978; 33: 467
- [24] Saenger W., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1980; 19: 344—362
- [25] P.C.A Kan, A.B. Richard. tetrahedron, 1983; 39: 1417—1474
- [26] Makoto, Hivai Hidefumi. Polymer Journal, 1986; 18: 375
- [27] Gassman P.G., Amick D.R. J. Am. Chem. Soc., 1978; 100: 7611

The Latest Development in the Synthesis of Hydroxybenzaldehyde

Wu Guoying

ABSTRACT

This paper has reviewed the newly synthetic methods of hydroxybenzaldehyde both theoretically and practically. A number of active reagents or/and catalysts have been incorporated in the system of Phenol-CHCl₃ - NaOH for the preparation of hydroxybenzaldehyde. The approaches to this classical reaction can obviously increase the yield and selectivity of products. It is an attractive work that the special catalysts with various solvents improve the reaction. It has showed that these researches are both practical interests and theoretical significance.

* 本项目是江苏化工学院发展基金项目。

二苯甲酸二甘醇酯(简称 DEDB)是一种可以部分代替 DOP 的增塑剂^[1],在国外已投入生产使用,而国内只是近年来才引起人们的注意。其原料之一的二甘醇是工业副产物,预计到一九九〇年我国二甘醇年产可达四万吨,因此各方面都在加紧其综合利用的研究。同时由于国际市场有关 DOP 产品的价格持续上涨^[2],DEDB 的研制和生产成了很有实际意义的工作。

DEDB 常温下是无色液体,沸点 236℃/5 mmHg,不溶于水,用作聚氯乙烯、聚酯酸乙烯酯等许多树脂的增塑剂,其溶解作用强,相容性好,挥发度低,耐油、耐水、耐光、耐污染性均佳。兼之闪点高(232℃),使用安全;毒性低(大白鼠 LD₅₀ 为 5.44 g/kg 体重),国外有关食品、医药、化妆品管理部门认为它可以用于接触食品包装材料的增塑剂或添加剂。

工业生产中,醇和酸直接酯化一般采用液体酸催化剂,由于有腐蚀设备、三废排放量大等弊端,近年来,固体催化剂催化酯化的研究已有不少报导,如固体酸^{[3],[4],[5]}分子筛类^{[6],[7]}阳离子交换树脂类^{[8],[9],[10]}等,金属氧化物催化酯化也是一个重要方面。

本文介绍的活性 SnO 催化合成 DEDB 的方法,副反应少,提纯方便,不腐蚀设备,反应温度较低,克服了高温下产品色泽深的缺点,提高了产品质量又降低了能耗。

实 验 部 分

一、原料:

苯甲酸(CP),二甘醇(CP,使用前用 4A 分子筛干燥过夜),甲苯(CP),碳酸氢钠(CP),活性 SnO(自制,自活化)。

二、操作步骤:

在三口烧瓶上分别装电动搅拌、温度计、分水器(上装回流冷凝管),向瓶中加入苯甲酸、催化剂、二甘醇和甲苯,搅拌下加热回流分水至反应结束,滤去催化剂,料液用水、10% NaHCO₃ 洗,再用水洗到中性,减压蒸出甲苯和少量水,剩余即为产品,称重,计算收率。

三、反应配比的研究:

通常的酯化反应,在配比上总是使一个反应物过量,以利于另一反应物的转化和产品的提纯,我们对苯甲酸过量、二甘醇过量和等当量反应进行了比较(见表 1),发现二甘醇过

表 1 不同配比下的酯化效果

苯 甲 酸 (mol)	二 甘 醇 (mol)	酸 : 醇 (mol 比)	催 化 剂 (g)	反 应 温 度 (℃)	反 应 时 间 (h)	终 点 酸 值 (mgKOH/g)	酯 产 率 (%)
0.55	0.25	2.2 : 1	1.40	160—170	8	57.1	93.0
0.53	0.265	2 : 1	1.40	160—180	7	35.3	90.1
0.48	0.265	2 : 1.1	1.29	160—165	7	6.8	98.1

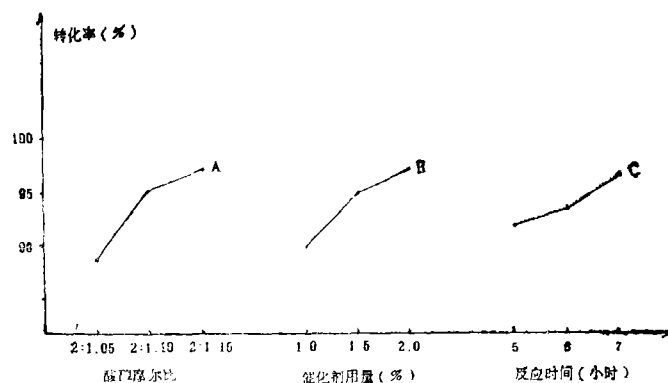
量对反应更为有利。

四、最佳合成条件的选择：

本酯化反应的条件，包括反应配比、催化剂用量、反应时间、反应温度等。研究表明，本催化剂在 160℃ 下已表现出良好的活性，出于对能耗、产品色泽及其他诸因素的综合考虑，我们拟定在 160~165℃ 下反应。对反应配比、催化剂用量、反应时间这三个因素，采用正交试验法，选用 $L_9(3^3)$ 来进行试验，水平选择和结果见表 2 和图。

表 2 正 交 试 验 表

因 素 试 验 号	摩 尔 配 比 (酸 : 醇)	催 化 剂 用 量 (%总投料量)	反 应 时 间 (小时)	终 点 酸 值 (mg KOH/g)	酯 产 率 (%)
1	2 : 1.05	1.0	5	60.8	82.0
2	2 : 1.05	1.5	6	30.6	91.0
3	2 : 1.05	2.0	7	17.6	94.3
4	2 : 1.10	1.0	6	31.9	89.6
5	2 : 1.10	1.5	7	6.8	98.1
6	2 : 1.10	2.0	5	8.1	97.7
7	2 : 1.15	1.0	7	8.6	97.2
8	2 : 1.15	1.5	5	13.9	95.4
9	2 : 1.15	2.0	6	4.3	98.6
各水平转化率之和 (K)	K_1	267	269	275	
	K_2	286	284	280	
	K_3	291	291	289	
各水平平均转化率 (k)	k_1	89.0	89.7	91.7	
	k_2	95.3	94.7	93.3	
	k_3	97.0	97.0	96.3	
极 差	R	8.0	7.3	4.6	



效果 和 因 素 关 系 图

表 2 中极差 R 表明，在所选择水平中，时间的影响较小，而比对产率影响最大。催化剂的量，从成本和生产管理上考虑，不宜再增大。图 1 中 A、B、C 三点（即反应配比 2 : 1.15，

催化剂 2.0%，反应时间 7 小时）为正交所得最佳条件，对此做重复实验，并参照 R 值做一些邻近条件比较，结果见表 3。可见诸条件下酯产率均可达 98% 以上，生产中可根据实际情况选用。第 3 组数据是对第 1 组实验放大一倍得到的，后处理中相对损失的减小，使实际收率增加。

表 3 对比实验结果

	苯甲酸 (mol)	二甘醇 (mol)	酸:醇 (mol比)	催化剂 (g)	反应温度 (℃)	时间 (h)	终点酸值 (mg KOH/g)	酯产率 (%)	实收率 (%)
1	0.457	0.263	2:1.15	1.68	160—165	6	7.2	98.0	93.3
2	0.457	0.263	2:1.15	1.68	160—165	7	6.3	98.2	92.8
3	0.915	0.526	2:1.15	3.36	160—165	7	6.3	98.3	94.5
4	0.438	0.263	2:1.20	0.81	160—165	6	4.4	98.5	93.1

五、后处理的研究:

在最终混和物中，由于存在有过量的二甘醇、少量未反应的苯甲酸、双酯、单酯、甲苯、水和很少的副产物，碱洗时极易乳化。若不能有效地破乳，产品便严重损失，考虑到破乳剂的加入可能导致后处理复杂化，我们对过滤法破乳进行了研究，结果见表 4。Ⅳ和Ⅴ是可行的。另一个问题是，产品酯和二甘醇沸点都较高，减压蒸出很不经济，可以用水洗法除去二甘醇，产品再经水洗、碱洗、破乳、水洗到中性后，减压蒸去甲苯和水(130~140℃/50 mmHg)，剩余即为精品。只要洗涤充分，主要指标是合格的。

表 4 破乳法研究

反应条件: 配比 2:1.15, 温度 160~165℃, 终点酸值 <10 mg KOH/g.

过滤前处理: 80℃ 下滤去催化剂, 用等体积 30~40℃ 的水洗 1 次, 用 50 ml 10% NaHCO₃ 洗, 用力摇晃, 至不再有气体放出.

过滤前状态: 白色、糊状、不透明乳液, 体积 200 ml.

	温度 (℃)	过滤方式	漏斗 型号	孔径 (μm)	助滤剂	助滤层厚	过滤 时间	滤过液外观
I	30—40	水泵抽滤	5*	2—5	硅胶 G	0.3—0.5(cm)	>8(h)	澄清, 分层界面清晰, 色泽与原反应混和液相近.
II	30—40	水泵抽滤	5*	2—5	粉状活性炭	0.3—0.5(cm)	>10(h)	澄清, 分层界面清晰, 色泽比原反应混和液略浅.
III	30—40	水泵抽滤	5*	2—5	片状活性炭	0.3—0.5(cm)	6—8(h)	水层澄清, 油层为乳白色分界明显.
IV	30—40	水泵抽滤	5*	2—5	硅藻土	0.5—1.0(cm)	4—8(h)	澄清, 分界清晰, 色号接近于 0* (碘号).
V	30—40	水泵抽滤	5*	15—40	硅藻土	0.5—1.0(cm)	<0.5(h)	澄清, 分界清晰, 色号较原反应混和液有明显下降.
IV	30—40	水泵抽滤	5*	2—5	无	—	>8(h)	同 III

六、产品质量检验,

表 5 产 品 质 量 测 试 结 果

		样 品 测 试 结 果
酸 值		<0.1 mg KOH/g
酯 含 量		97—99%
闪 点		223℃
折 光 点		1.543(20℃)
凝 固 点		23℃
相 对 密 度		1.1746(20℃)
色 泽		<1°, ≈0°(磺号)

结 论

采用本文方法制备 DEDB, 反应在常压下进行, 温度低, 收率高。由于采用中性催化剂, 并有效地解决了乳化问题, 使三废排放量大大减少, 产品质量得到提高。可以说, 本法不失为 DEDB 合成的优良方法, 在实际应用中将有良好前景。

参 考 文 献

- [1] 陈子涛等, 化学世界, 1987, (1), 13
- [2] 化学工业日报(日本), 1986.7, 12, 第四版
- [3] 张毓瑞等, 石油化工, 1986, 15(14): 245
- [4] 同上, 1987, 16(1): 38
- [5] 同上, 1986, 15(7): 411
- [6] 张怀彬等, 石油化工, 1986, 15(8): 476
- [7] 区兆华等, 科学通报, 1985, 36(6): 432
- [8] 徐丽英等, 化学世界, 1981, 25(4): 127
- [9] G.F. Vesley and V.I. Stenberg. J. Org. Chem., 1971, (36), 2548
- [10] Yoshida. et al. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, 54(1): 309
- [11] 仲军实等. 江苏化工, 1987, (2): 56

Synthesis of Diethylene Glycol Dibenzoate Catalyzed by Active Stannous Oxide

Meng Qi Zhang Feixia Wang Juanlin

ABSTRACT

The method of synthesis of diethylene glycol dibenzoate catalyzed by solid non-acidic catalyst, active stannous oxide, was introduced in this paper. The catalytic activity of the SnO catalyst for esterification of benzoic acid and diethylene glycol has been studied. The optimum reaction conditions were obtained by orthogonal design. The productive rate of the ester can reach more than 98% after 6 hrs. reaction at 160—165℃. Meanwhile, the emulsification problem has been solved by using more effective post-treatment, practical productive rate DEDB is more than 94%.