

文章编号: 1005-8893(2002)02-0008-03

# 载 Sn(II) 沸石催化合成偏苯三酸三辛酯<sup>\*</sup>

孟 启, 朱国彪, 何明阳, 孙小强

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 介绍了载 Sn(II) 沸石催化剂的制备方法及其在催化合成偏苯三酸三辛酯中的应用, 考察了反应温度、时间和催化剂量对反应深度和产品色泽的影响。研究表明, 以载 Sn(II) 沸石作催化剂, 通过控制反应条件, 可以不经水洗、脱色, 得到合格的产品, 有效简化了生产工艺。催化剂易于分离, 可以重复使用。

**关键词:** 偏苯三酸三辛酯; 合成; 催化剂

**中图分类号:** TQ 330.382

**文献标识码:** A

偏苯三酸三辛酯(TOTM)是一种优良的耐热型增塑剂, 常用于耐热电线电缆料和汽车用塑料制品中<sup>[1]</sup>。随着汽车产量不断增长和通信产业的高速发展, TOTM 的消耗量也在逐步增大。

TOTM 通常是用偏苯三酸酐和 2-乙基己醇在浓硫酸或钛酸酯催化下进行酯化反应, 并经过催化剂分离、水洗、脱色、脱醇等过程制得的。水洗和脱色会带来比较严重的废水、废渣污染, 并且 TOTM 黏度较大, 脱色和分离催化剂时还会造成较大的产品损失。近年来, 非均相催化酯化的研究屡见报道, 锡化合物<sup>[2~4]</sup>、固体酸<sup>[5~7]</sup>等多种固体催化剂用于催化酯化反应都取得了良好的效果。本文报道的载 Sn(II) 沸石催化剂, 由于活性组份负载到颗粒状载体上, 使催化剂便于分离和重复使用, 同时降低了活性组分用量, 降低了催化成本。将该催化剂用于催化合成 TOTM, 通过控制反应条件和反应终点, 可以不经脱色、水洗等后处理过程, 得到合格的产品, 生产工艺得以进一步简化。

## 1 实验操作

### 1.1 实验原料

偏苯三甲酸酐和 2-乙基己醇为工业品, 其余原料均为化学纯试剂。

### 1.2 催化剂制备

将作为载体的沸石(无定型, 20~40目)浸渍于 15% SnCl<sub>2</sub> 溶液中(10~15)min, 滤出催化剂, 经饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液中和、水洗, 在惰性气体保护下烘干并于(400~520)℃活化(40~60)min 备用。经测定, 催化剂中 Sn(II) 含量(以 SnO 计)为 4.39%。

### 1.3 实验操作

在四口烧瓶上分别安装电动搅拌、分水器和温度计, 投入原料和催化剂, 并加少量甲苯作为带水剂, 搅拌下加热回流反应, 定时取样并在乙醇溶液中进行酸碱滴定, 测定残余酸含量, 计算酸值; 反应结束后滤出催化剂, 粗产物用水蒸气蒸馏脱除带水剂和未反应的醇, 减压蒸馏除去残存的水, 得到产品。测定酸值、皂化值、色泽和其他指标。

## 2 结果与讨论

\* 收稿日期: 2001-10-08

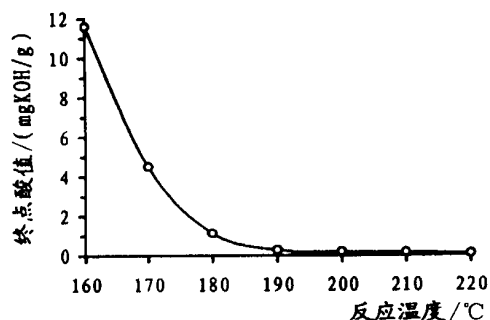
作者简介: 孟启(1965-), 男, 安徽芜湖人, 副教授, 现从事有机化学教学及化工清洁化研究。

## 2.1 反应终点控制

酯化反应进行的程度可通过测定残余酸量(酸值)的方法来判定。实验情况证明,只有反应进行至体系酸值低于  $0.2 \text{ mgKOH/g}$  后,按本文 1.3 的方法进行处理,才能使产品达到质量指标要求,否则产品的酸值、皂化值和加热减量等指标都很不稳定。因此,本文以反应体系的酸值作为判断反应进行程度的指标,并以体系酸值达到  $0.2 \text{ mgKOH/g}$  以下作为反应完成的标志。

## 2.2 反应温度

温度是影响反应的重要因素,就  $\text{SnO}$  催化的酯化反应而言,由于催化剂的活性不如浓硫酸等无机酸,反应需要在较高的温度下进行(一般在  $160^\circ\text{C}$  以上)。本文选取  $(160 \sim 220)^\circ\text{C}$  温度段对反应进行了考察,图 1 反映了温度对反应的影响。



说明: 酸醇比 1:4.3; 反应时间 120 min; 催化剂用量 2.2%

图 1 温度对反应速度的影响

图 1 的结果表明,  $(160 \sim 180)^\circ\text{C}$  之间, 反应随温度升高明显加快,  $190^\circ\text{C}$  以后加快趋势变缓, 在  $200^\circ\text{C}$  左右经 120 min 即可完成反应(体系酸值达到  $0.2 \text{ mgKOH/g}$  以下), 选择更高的温度对进一步降低酸值并无明显效果。

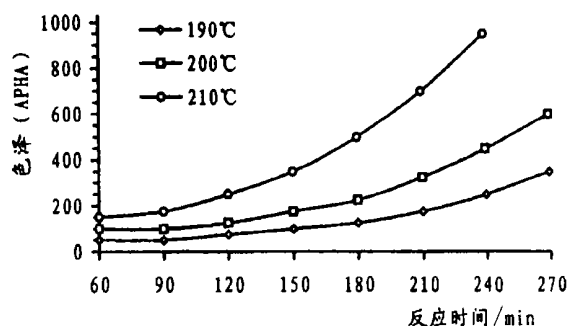
## 2.3 产品色泽

反应温度升高会使产品颜色加深, 从图 2 可以看出, 反应温度超过  $200^\circ\text{C}$  后, 温度对色泽的不利影响明显加强。同时, 反应时间延长对产品色泽也有不利影响。将反应温度控制在  $200^\circ\text{C}$  以内, 反应时间不超过 180 min 比较理想。

## 2.4 催化剂用量

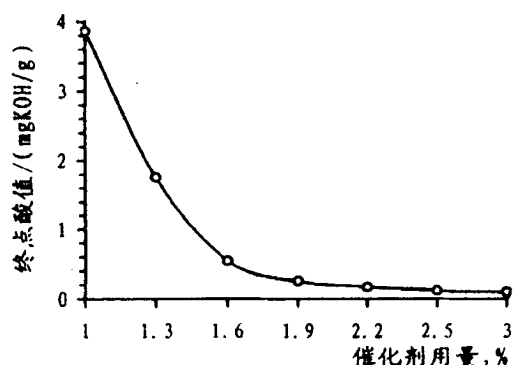
研究发现, 反应所需的载 Sn (II) 沸石催化剂的用量明显高于普通氧化亚锡的催化用量(约  $1.2\% \sim 1.8\%$ ), 这是因为催化剂是沸石负载的,

活性物含量仅  $4.39\%$ 。图 3 表明, 在一定范围内, 加大催化剂用量对促进反应显然是有利的, 但当催化剂用量达到总投料量的  $2.2\%$  以上时, 继续加大催化剂用量效果并不明显。



说明: 酸醇比 1:4.3; 催化剂用量 2.2%

图 2 温度和反应时间对产品色泽的影响

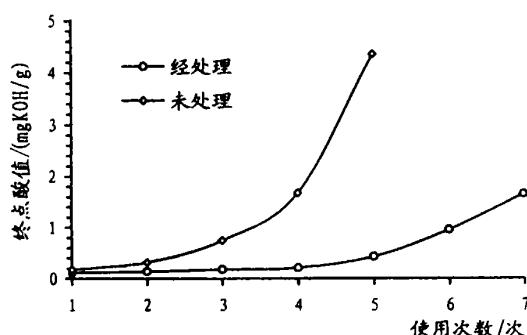


说明: 酸醇比 1:4.3; 反应时间 120 min; 反应温度  $200^\circ\text{C}$

图 3 催化剂用量对反应的影响

## 2.5 催化剂重复使用

由于载 Sn (II) 沸石催化剂是 20 ~ 40 目颗粒, 且载体机械强度高, 不易破碎, 催化剂的分离回收比较方便。回收的催化剂可以不加处理直接重复使用, 但催化活性明显降低; 将回收催化剂在 5 倍以上 95% 乙醇中加热处理后再用, 能体现较好的活性(见图 4)。



说明: 酸醇比 1:4.3;  $(200 \sim 210)^\circ\text{C}$ ; 180 min

图 4 催化剂重复使用效果

## 2.6 产品质量分析

对小试样品的测试全部采用国家标准规定的方法,但由于国家尚未颁布 TOTM 的产品质量标准,表 1 将测试结果与某企业质量标准进行了比较。

表 1 样品测试结果

项目	测试方法	测定值	指标
酸值/ (mgKOH/g)	GB 1668—81	0.15	≤0.20
皂化值/ (mgKOH/g)	GB 1665—81	302	300±10
闪点 (开杯;℃)	GB 1671—81	242	≥240
加热减量, %	GB 1669—81	0.06	≤0.15
体积电阻/Ωcm	GB 1672—81	4.3×10 <sup>11</sup>	≥5×10 <sup>11</sup>
粘度/cP	GB 1660—82	195	100~300
色泽 (APHA)	GB 1664—81	150	≤250
折光率 (25℃)	GB 1657—81	1.485	1.485±1
密度 (20℃)	GB 1667—81	0.995	0.992±5

## 3 结 论

通过采用沸石负载活性物的方法解决了催化剂分离的问题,建立了 TOTM 合成的新工艺,同时

使催化剂重复使用更加方便,降低了催化成本。通过控制反应条件和反应终点,避免了脱色、碱中和等操作,简化了产品纯化的过程,同时减少了“三”废排放,使生产过程向“绿色化”迈进了一步。

### 参考文献:

- [1] 吕世光. 塑料助剂手册 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1986.
- [2] 孟启, 何明阳, 陈菊勤. 活性 SnO 催化合成尼泊金庚酯 [J]. 精细化工 1991, 4 (8): 20.
- [3] 牛梅菊. 固体氯化物催化合成醋酸脂肪醇酯 [J]. 化学试剂, 1994, 16 (2): 127.
- [4] 曾庆乐. 氯化高锡催化合成乙酸乙酯 [J]. 化学通报, 2000 (1): 45.
- [5] 胡茂祥, 高冬寿, 李定军. 活性炭固载杂多酸催化合成柠檬三丁酯 [J]. 精细化工, 1999, 16 (4): 24—26.
- [6] 于世涛, 高根之, 杨锦宗. 硫酸或金属氧化物负载的固体超强酸的制备及其在有机合成中的应用研究进展 [J]. 化工进展, 1995 (5): 17—18.
- [7] 蒋平平. 酯化法合成增塑剂 DOTP 的研究 [J]. 化学世界, 1994, 35 (8): 411.

## Synthesis of Trioctyl 1, 2, 4—benzenecarboxylate Using Sn(II)/Zeolite as Catalyst

MENG Qi, ZHU Guo—biao, HE Ming—yang, SUN Xiao—qiang

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Supported catalyst Sn (II) /Zeolite (contents 4.39% SnO), which was activated at 400℃—500℃for 40 min—60 min, was used as catalyst in the synthesis of Trioctyl 1, 2, 4—benzenecarboxylate. Factors on the extent of reaction and chroma of product, such as temperature, reaction time and catalyst consumption were discussed. The optional reaction conditions were that the molar ratio of acid/octanol was 1:4.3; the catalyst content was 2.2% (mass fraction); the reaction temperature was 180℃—200℃and the reaction time was about 120 min—180 mins. Salable product was produced through a simple production flow without neutralization and decolour. This catalyst was easy to be separated from the product and can be reused for more than 4 times by simply being treated with alcohol after each reaction.

**Key words:** TOTM; synthesis; catalyst