

文章编号: 1005-8893 (2006) 01-0018-04

## 反应精馏法催化合成邻苯二甲酸二异辛酯

杨柳新<sup>1</sup>, 裘兆蓉<sup>1</sup>, 王宝刚<sup>2</sup>, 廖聪敏<sup>2</sup>

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 研究了反应精馏法催化合成邻苯二甲酸二异辛酯系列工艺条件, 发现该方法有生产工艺简单, 反应条件温和, 反应时间短, 产品中副产物少, 转化率高, 产品质量较好, 且可以在反应的同时, 对产物进行有效的分离等优点。最佳工艺条件: 催化剂硫酸的用量占总投料量的 3%、釜温控制 178 ℃、柱温控制 163 ℃,  $m(\text{苯酐}) : m(\text{异辛醇})$  为 1 : 2.7, 回流比为 1 : 1, 反应时间为 1.5 h, 反应床层高度为 2.7 m 时, 邻苯二甲酸酐的转化率可达到 99%。

**关键词:** 邻苯二甲酸二异辛酯; 反应精馏; 催化

**中图分类号:** TQ 314.253

**文献标识码:** A

## Reactive Distillation Synthesis of Diisooctyl Phthalate Catalyzed by Sulfuric Acid

YANG Liu-xin<sup>1</sup>, QIU Zhao-rong<sup>1</sup>, WANG Bao-gang<sup>2</sup>, LIAO Cong-min<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Studied reactive distillation—synthesis of diisooctyl phthalate catalyzed by sulfuric acid, there are many advantages including simplicity in product treatment, gentle reaction condition, little byproduct, short time of reaction, high translation. The product is of good quality; it can be separated from reaction product at the same time. The optimum reaction conditions are as follow: catalyst amount, reaction time, temperature, high of bed, mass ratio, circumfluence ratio are 3%, 1.5 h, 178 ℃ (163 ℃), 2.7 m, 1 : 2.7, 1 : 1. The conversion of phthalic anhydride in the synthesis of DIOP is up to 99%.

**Key words:** diisooctyl phthalate; reactive distillation; catalyze

反应精馏法是最近几年来兴起的一项有机合成新技术, 它将化学反应与精馏分离过程耦合在一个单元操作中<sup>[1,2]</sup>。因而具有较高的转化率和较好的选择性; 对难分离的物系同样适用; 目前反应精馏在工业上已得到广泛的应用, 如酯化、酯交换、皂化、胺化、水解、异构化、烃化、卤化、脱水、乙酰化和硝化等反应中<sup>[3]</sup>。反应精馏越来越引起国内

外学者的注意, 其反应速度是传统方法的几倍乃至几十倍。

研究了常压下, 邻苯二甲酸酐和异辛醇以硫酸作催化剂, 用反应精馏的方法直接酯化合成邻苯二甲酸二异辛酯, 相比于搅拌反应釜, 反应条件温和, 时间短, 产物颜色较浅, 副产物少, 转化率高, 产品质量较好。且可以在反应的同时, 可对产

收稿日期: 2005-09-22

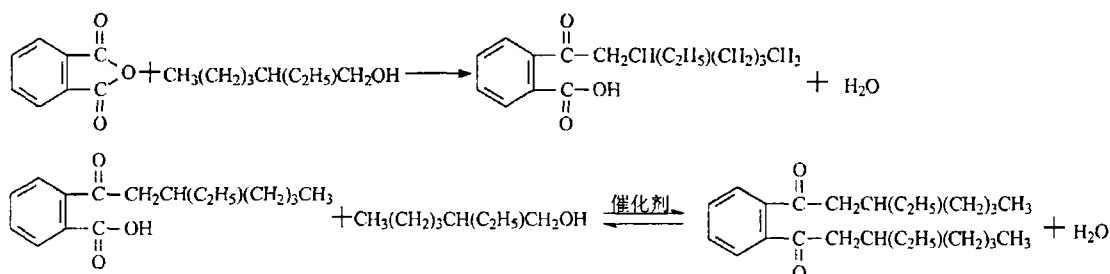
基金项目: 中国石油化工股份有限公司资助项目 (X502028); 江苏省自然科学基金资助 (BK2001093, BK2004035)

作者简介: 杨柳新 (1969—), 男, 江苏常州人, 实验师, 在职研究生, 主要从事实验室教学管理及科研工作; 2—本院 2000 级本科毕业生。

物进行有效的分离, 充分利用能源<sup>[4,5]</sup>。

应方程为:

苯酐与异辛醇的酯化过程为一可逆反应, 其反



如果没有催化剂存在酯化反应速度很慢。化学平衡为控制步骤。目前国内 DOP 的生产均是由苯酐与异辛醇在搅拌反应釜中反应并蒸出生成的水, 从而破坏可逆反应的化学平衡。所得产品为混合物, 然后将其减压蒸发或精馏后得到较纯的产品。这种方法虽能使酯收率达到 95% 以上, 但反应时间长, 能耗大, 设备复杂。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂和仪器

邻苯二甲酸酐 (AR), 异辛醇 (AR), 硫酸 (AR), D8401 多功能电动搅拌机一台 (天津), AI-708-18 型控温仪一套 (自制), 反应精馏装置一套 (自制: 2 000 mm × 29 mm), 酸碱滴定仪一套 (50 mL), 高效液相色谱仪 WATERS2010 (美国), 微量取样器一套。

### 1.2 单酯的制备

将 50 g 邻苯二甲酸酐和 75 mL 异辛醇投入到 500 mL 三口烧瓶中, 装上温度计和搅拌器, 用电热套加热, 控制温度在 120 °C 以下, 等邻苯二甲酸酐全部溶化以后停止加热, 加入一定量的硫酸催化剂待用。

### 1.3 邻苯二甲酸二异辛酯的制备

在反应精馏装置的釜内加入 90 mL 异辛醇, 加热至沸腾, 将 (1.2) 所制备的单酯用恒压漏斗从反应精馏塔的顶部加入, 控制一定的流速和反应条件, 利用精馏塔不断地将反应生成的水分离出去, 以利反应进行, 每隔 0.5 h 从塔底取样测定邻苯二甲酸酐的转化率, 取出釜液作为下一块塔板的液相进料, 重复上述步骤 4 次, 因此该过程可以看作是 5 段固定床串联反应。邻苯二甲酸酐的转化率计算公式为:

$$x\% = \left(1 - \frac{cV_1}{cV_0}\right) \times 100\%$$

式中:  $x\%$ —邻苯二甲酸酐的转化率;  $c$ —氢氧化钠标准溶液的浓度;  $V_1$ —样品消耗的氢氧化钠标准溶液的体积;  $V_0$ —同体积样品中邻苯二甲酸酐未反应时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, 同时作液相色谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应中催化剂用量的影响

按 1.3 所述方法制备邻苯二甲酸二异辛酯, 控制反应条件为: 反应精馏装置釜温为 195 °C; 柱温为 163 °C; 回流比为 1:1; 邻苯二甲酸酐和异辛醇投料物质的量比为 1:3.1, 反应 2.5 h; 床层高度 2 m; 依次改变催化剂硫酸的用量, 测定最终邻苯二甲酸酐的转化率, 所得结果见图 1。

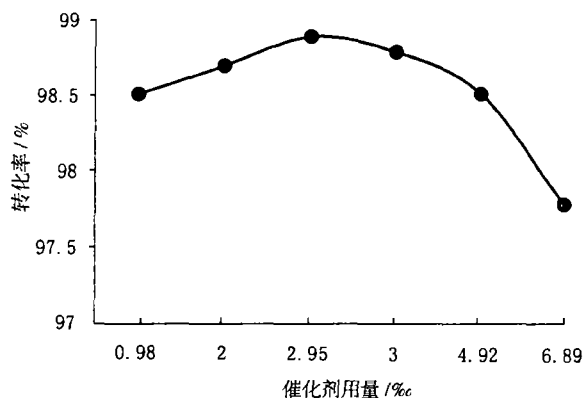


图 1 反应中催化剂用量的影响

Fig. 1 Effect of catalyst amount in the reaction

由图 1 可知, 随着催化剂用量的增加, 邻苯二甲酸酐的转化率随之增高, 但当催化剂用量增加到总投料量的 2.95% 后, 再增加催化剂用量, 邻苯二甲酸酐的转化率反而在下降, 所以在该反应条件下, 催化剂的最佳用量应是总投料量的 2.95%。

## 2.2 反应时间的影响

按 1.3 所述方法制备邻苯二甲酸二异辛酯, 控制反应条件为: 反应精馏装置釜温为 195 ℃; 柱温为 163 ℃; 回流比为 1:1; 邻苯二甲酸酐和异辛醇投料物质的量比为 1:3.1, 床层高度 2 m; 催化剂硫酸的用量为总投料量的 2.95%, 每隔 0.5 h 取样测定邻苯二甲酸酐的转化率, 所得结果见图 2。

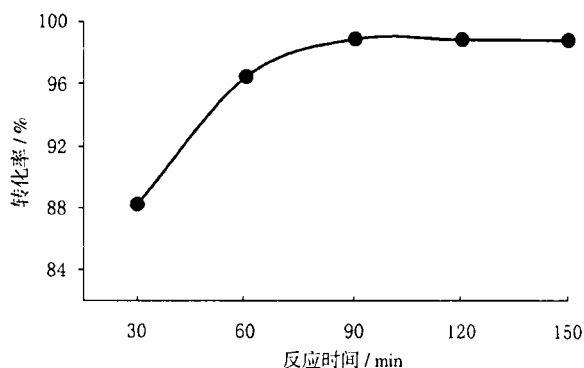


图 2 反应时间的影响

Fig. 2 Effect of time in the reaction

由图 2 可知, 随着反应时间的增加, 邻苯二甲酸酐的转化率随之增高, 但当反应时间增加到 90 min 后, 再增加反应时间, 邻苯二甲酸酐的转化率增高并不明显, 所以在该反应条件下, 反应的最佳时间是 90 min。

## 2.3 反应温度的影响

按 1.3 所述方法制备邻苯二甲酸二异辛酯, 控制反应条件为: 回流比为 1:1; 邻苯二甲酸酐和异辛醇投料物质的量比为 1:3.1, 反应 90 min; 床层高度 90 cm; 催化剂硫酸的用量为总投料量的 2.95%, 依次改变反应釜温, 测定最终邻苯二甲酸酐的转化率, 所得结果见图 3。

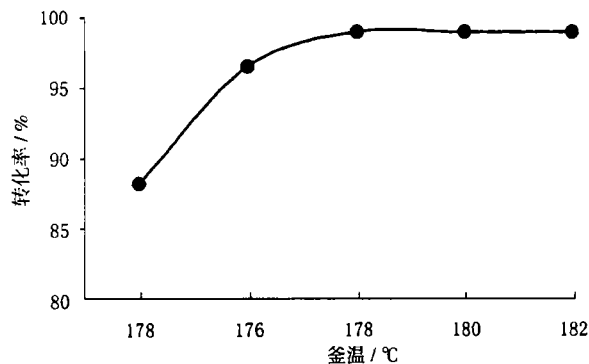


图 3 反应温度的影响

Fig. 3 Effect of temperature in the reaction

由图 3 可知, 随着反应釜温的增加, 邻苯二甲酸酐的转化率随之增高, 但当反应釜温增加到

178 ℃后, 再增加反应釜温, 邻苯二甲酸酐的转化率增高并不明显, 所以在该反应条件下, 反应釜温的最佳温度应是 178 ℃。

## 2.4 反应床层高度的影响

按 1.3 所述方法制备邻苯二甲酸二异辛酯, 控制反应条件为: 反应精馏装置釜温为 178 ℃; 柱温为 163 ℃; 回流比为 1:1; 邻苯二甲酸酐和异辛醇投料物质的量比为 1:3.1, 反应时间为 90 min; 催化剂硫酸的用量为总投料量的 2.95%, 依次改变反应的床层的高度, 测定最终邻苯二甲酸酐的转化率, 所得结果见图 4。

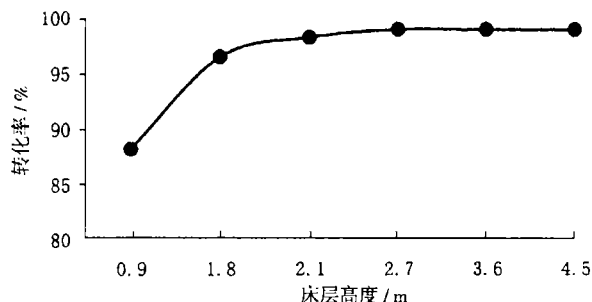


图 4 反应床层高度的影响

Fig. 4 Effect of high of bed in the reaction

由图 4 可知, 随着反应床层高度的增加, 邻苯二甲酸酐的转化率随之增高, 但当反应床层高度增加到 2.7 m 后, 再增加反应床层高度, 邻苯二甲酸酐的转化率增高并不明显, 所以在该反应条件下, 反应床层高度的最佳高度应是 2.7 m。

## 2.5 反应投料比的影响

按 1.3 所述方法制备邻苯二甲酸二异辛酯, 控制反应条件为: 反应精馏装置釜温为 178 ℃; 柱温为 163 ℃; 回流比为 1:1; 反应的床层的高度 2 m, 反应时间为 90 min; 催化剂硫酸的用量为总投料量的 2.95%, 依次改变邻苯二甲酸酐和异辛醇投料质量比, 测定最终邻苯二甲酸酐的转化率, 所得结果见图 5。

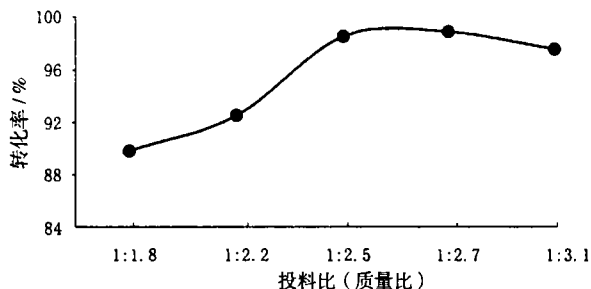


图 5 转化率与投料比的物性曲线

Fig. 5 Effect of mass ratio in the reaction

由图 5 可知, 随着邻苯二甲酸酐和异辛醇投料

质量比增加, 邻苯二甲酸酐的转化率随之增高, 但当邻苯二甲酸酐和异辛醇投料质量比增加到 1:2.7 后, 再增加邻苯二甲酸酐和异辛醇投料质量比, 邻苯二甲酸酐的转化率增高并不明显, 所以在该反应条件下, 邻苯二甲酸酐和异辛醇最佳投料质量比是 1:2.7。

## 2.6 反应回流比的影响

按 1.3 所述方法制备邻苯二甲酸二异辛酯, 控制反应条件为: 反应精馏装置釜温为 178 °C; 柱温为 163 °C; 床层高度为 2 m, 邻苯二甲酸酐和异辛醇投料物质的量比为 1:3.1, 反应时间为 90 min; 催化剂硫酸的用量为总投料量的 2.95%, 依次改变反应的回流比, 测定最终邻苯二甲酸酐的转化率, 所得结果见图 6。

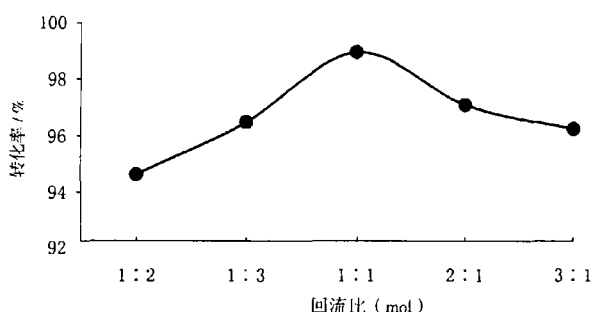


图 6 反应回流比的影响

Fig. 6 Effect of circumfluence ratio in the reaction

由图 6 可知, 只有当反应的回流比控制在 1:1 时, 邻苯二甲酸酐的转化率最高, 其外无论是增大还是减少反应的回流比, 邻苯二甲酸酐的转化率反而下降了, 所以在该反应条件下, 反应的最佳回流比是 1:1。

## 3 结 论

通过实验确定了反应精馏法催化合成邻苯二甲酸二异辛酯合成的最佳工艺条件: 催化剂硫酸的用量占总投料量的 2.95%、釜温控制 178 °C、柱温控制 163 °C,  $m(\text{苯酐}) : m(\text{异辛醇})$  为 1:2.7, 回流比为 1:1, 反应时间为 1.5 h, 反应床层高度为 2.7 m 时, 邻苯二甲酸酐的转化率可达到 99%, 实验表明, 反应精馏法催化合成邻苯二甲酸二异辛酯工艺简单, 反应条件温和, 时间短, 产品中副产物少, 转化率高, 产品质量较好; 且可以在反应的同时, 可对产物进行有效的分离, 以便充分地利用能源, 具有较好的经济效益。

## 参考文献:

- [1] Zhang Jirui, Li Dongfeng, Fu Jiquan. Process and Apparatus for Preparation of Ethylbenzene by Alkylation of Benzene with Dilute Ethylene Contained in Dry Gas by Catalytic Distillation [P]. US: 6504071, 2003-01-07.
- [2] 韩萍芳, 李扬, 王延儒. 碳酸二甲酯-甲醇共沸物的分离方法研究进展 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 21 (4): 61-63.
- [3] 裘兆蓉, 王车礼, 承民联, 等. 催化精馏中间采出新工艺 [P]. 中国专利: 02142233, 2002-08-27.
- [4] Doherty M F, Buzad G. Reactive Distillation by Design [J]. Transactions of the Institute of Chemical Engineers, 1992, 70 (A): 448-458.
- [5] Sawistowski H, Pilavakis P A. Distillation with Chemical Reaction in a Packed Column [J]. Institute of Chemical Engineers Symposium Series, 1979, 56: 49-63.