

阳离子交换树脂催化合成丙烯酸环己酯

汤吉海^{1,2}, 许燕¹, 周峰¹, 陈献^{1,2}, 崔咪芬^{1,2}, 乔旭^{1,3}

(1. 南京工业大学化学化工学院, 江苏南京210009; 2. 南京工业大学江苏省工业节水减排重点实验室, 江苏南京210009; 3. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京210009)

摘要:以丙烯酸和环己烯为原料, 磺酸基苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂为催化剂合成丙烯酸环己酯, 考察了反应温度、催化剂用量、烯酸摩尔比、反应时间对酯化反应的影响。结果表明, 合成丙烯酸环己酯的最佳条件为: 反应温度85℃, 催化剂质量分数5%, $n(\text{酸}):n(\text{烯})=2:1$, 反应时间5 h。在最佳工艺条件下, 环己烯转化率为87.2%, 丙烯酸环己酯选择性90.1%, 二聚物选择性8.7%。

关键词:丙烯酸; 环己烯; 丙烯酸环己酯; 阳离子交换树脂; 酯化反应

中图分类号: 0643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)08-0057-03

Synthesis of cyclohexyl acrylate with cation exchange resin as catalyst

TANG Ji-hai^{1,3}, XU Yan¹, ZHOU Feng¹, CHEN Xian^{1,2}, CUI Mi-fen^{1,2}, QIAO Xu^{1,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Industrial Water-saving and Emission Reduction, Nanjing University of Technology,

Nanjing 210009, China; 3. State Key Laboratory of Materials Oriented Chemical Engineering,

Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Cyclohexyl acrylate is synthesized by the addition esterification of acrylic acid and cyclohexane with macroporous polystyrene sulfonate cation exchange resin as catalyst. The effects of reaction temperature, amount of catalysts, molar ratio of acid to alkene and reaction time on the conversion and selectivity are investigated. The results show that the optimum conditions are shown as follows: 85℃ of the reaction temperature, 5% of the catalyst amount, 2:1 of the ratio of acid to alkene and 5 hours of reaction time. Under the optimal reaction condition, the conversion of cyclohexene reaches 87.2%. The selectivity of cyclohexyl acrylate and dimer is 90.1% and 8.7%, respectively.

Key words: acrylic acid; cyclohexene; cyclohexyl acrylate; cation exchange resin; esterification

丙烯酸环己酯是一种无色透明液体, 具有特殊刺激性气味, 可用于医药及农药的合成, 以及直接用于光固化氟树脂添加剂。传统有机酯生产工艺是在浓硫酸催化下, 酸和醇发生酯化反应制得^[1]。以浓硫酸为催化剂存在着设备腐蚀性大、废水量大等问题, 为实现有机酯生产的绿色化及清洁化, 研究人员对各种新型非均相酯化催化剂做了大量研究^[2-3]。近年来以烯烃为原料的催化加成酯化合成技术引起了人们的极大兴趣^[4-6], 羧酸与烯直接加成酯化合成羧酸酯的工艺直接利用了烯烃资源, 无需醇作中间体, 降低了羧酸酯生产成本, 有明显的经济优势^[7]。同时反应没有副产物水的生成, 是一个原子经济反应工艺, 减少了废水生成量。为了解决浓硫酸催化的不足, 在酸与烯加成酯化反应的研究中较多的采用非均相催化剂, 如固体超强酸^[8]、金属盐^[9]、强酸性阳离子交换树脂^[10]及负载型杂多酸^[5]等。同时, 随着苯加氢制环己烯技术的成熟^[11], 可为羧酸环己酯的加成酯化工艺提供了丰富的环己烯

原料来源, 然而, 目前尚未见用离子交换树脂催化丙烯酸和环己烯加成酯化合成丙烯酸环己酯的报道。笔者采用磺酸基苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂为催化剂, 考察了反应温度、催化剂用量、烯酸摩尔比、反应时间对丙烯酸和环己烯加成酯化反应的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

丙烯酸, 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 环己烯, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 对苯二酚, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。江苏省金坛市正基仪器有限公司 DF-II 型磁力搅拌器。

1.2 酯化反应

称取适量的磺酸基苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂催化剂, 在真空干燥箱于80℃干燥6 h, 真空度0.1 MPa, 备用。

在一个干燥的100 mL三口瓶中, 加入已干燥的树脂催化剂、阻聚剂对苯二酚、原料丙烯酸和环己

收稿日期: 2011-05-09

基金项目: 江苏省“青蓝工程”项目; 江苏省高校自然科学基金基础研究计划资助项目(08KJB530006); 南京工业大学青年教师学术基金资助项目

作者简介: 汤吉海(1974-), 男, 博士, 副教授, 主要从事绿色化工工艺研究; 乔旭(1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事绿色化工技术与开发, 通讯联系人, 025-83172298, qct@njut.edu.cn。

烯。开始加热搅拌升温,反应过程中间隔取样分析。反应结束后,过滤回收催化剂,滤液为反应产物,采用毛细管气相色谱分析。

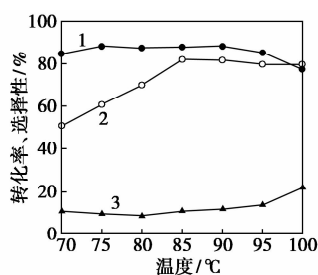
1.3 分析方法

产物定量分析采用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司生产的 SP-6800A 型气相色谱仪,毛细管气相色谱柱 SE-54(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),氢火焰检测器(FID),乙苯为内标物。色谱分析条件:气化室温度 200℃,检测室温度 200℃,柱温 60℃。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对酯化反应的影响

在丙烯酸 28.8 g 和环己烯 32.9 g(酸/烯摩尔比为 1:1),阻聚剂对苯二酚质量分数 1%(以丙烯酸质量为基准,下同),催化剂质量分数为 5%(以丙烯酸和环己烯质量之和为基准,下同),反应时间 5 h 条件下,考察反应温度对酯化反应的影响,结果如图 1 所示。



1—丙烯酸环己酯选择性;2—环己烯转化率;3—二聚物选择性

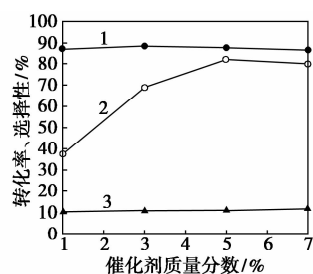
图 1 反应温度对酯化反应的影响

由图 1 可见,当反应温度从 70℃ 升高到 85℃ 时,环己烯转化率随着温度的升高而显著增大,转化率从 50.7% 增加到 81.9%,提高了 31.3 个百分点。当反应温度高于 85℃ 时,环己烯转化率基本保持不变,温度对转化率的影响很小。并且,反应温度在 70~95℃ 范围时,丙烯酸环己酯选择性保持 87.0%~88.0%,当反应温度升高到 100℃ 时,丙烯酸环己酯选择性急剧下降到 77.3%。这是由于在较低温度时,酯化反应受动力学控制,反应速率较慢,当反应温度高于 85℃ 时,酯化反应和环己烯聚合副反应同时加快,但温度的升高更有利于环己烯的聚合反应,导致丙烯酸环己酯目的产物选择性降低。因此,综合考虑确定最适宜反应温度为 85℃,此时环己烯的转化率为 81.9%,丙烯酸环己酯的选择性为 87.8%,二聚物的选择性为 11.0%。

2.2 催化剂用量对酯化反应影响

在丙烯酸 28.8 g 和环己烯 32.9 g(酸/烯摩尔

比为 1:1),阻聚剂对苯二酚质量分数 1%,反应温度 85℃,反应时间 5 h 条件下,考察催化剂用量对酯化反应的影响,结果如图 2 所示。



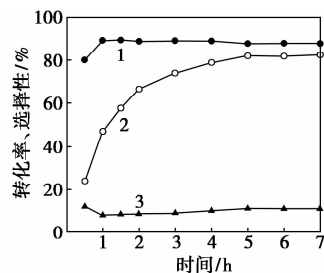
1—丙烯酸环己酯选择性;2—环己烯转化率;3—二聚物选择性

图 2 催化剂用量对酯化反应的影响

由图 2 可见,当催化剂质量分数从 1% 增加到 5% 时,催化剂的用量对反应的影响很大,环己烯转化率随催化剂用量的增加而快速增加,催化剂质量分数为 1% 时的环己烯转化率为 37.5%,催化剂质量分数为 5% 时,环己烯转化率达到 81.9%,高出 44.4 个百分点。并且,在此催化剂用量范围内,副产二聚物选择性基本不变,说明催化剂用量越多越好。但是,当催化剂质量分数高于 5% 时,环己烯转化率基本不提高,而丙烯酸环己酯选择性反而略有下降。因此,最佳的催化剂质量分数为 5%,此时环己烯转化率为 81.9%,丙烯酸环己酯选择性为 87.8%,二聚物选择性为 11.0%。

2.3 反应时间对酯化反应影响

在丙烯酸 28.8 g 和环己烯 32.9 g(酸/烯摩尔比为 1:1),催化剂质量分数 5%,阻聚剂对苯二酚质量分数 1%,反应温度 85℃ 条件下,考察反应时间对酯化反应的影响,结果如图 3 所示。



1—丙烯酸环己酯选择性;2—环己烯转化率;3—二聚物选择性

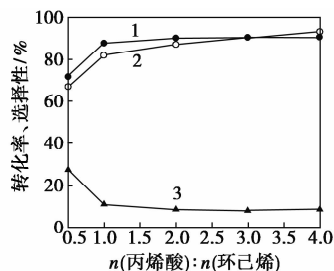
图 3 反应时间对酯化反应的影响

由图 3 可见,随着反应时间的延长,环己烯转化率不断增加,尤其在反应开始的 4 h 内,反应速率很快,0.5 h 时的环己烯转化率为 24.0%,4 h 时的环己烯转化率达到 78.7%,继续延长反应时间,环己烯转化率增加较小。从丙烯酸环己酯选择性来看,

0.5 h 时的丙烯酸环己酯选择性只有 80.0%, 1 h 后达到 89.1%, 此后丙烯酸环己酯选择性基本不变, 这说明在反应初期环己烯浓度较大时, 环己烯聚合副反应较容易发生。反应时间超过 5 h 后, 环己烯转化率、丙烯酸环己酯选择性和二聚物选择性基本不变, 说明反应基本接近平衡。由于反应初期的选择性较低, 实验考察了环己烯 2 h 连续滴加完的进料方式, 但是达到相同转化率时的选择性不仅没有提高, 反而反应所需时间延长至 7 h。因此, 综合考虑确定最佳反应时间为 5 h, 此时环己烯转化率为 81.9%, 丙烯酸环己酯的选择性为 87.8%, 二聚物的选择性为 11.0%。

2.4 酸烯摩尔比对酯化反应的影响

在催化剂质量分数 5%, 反应温度 85℃, 阻聚剂对苯二酚质量分数 1%, 反应时间 5 h 条件下, 考察酸/烯摩尔比对酯化反应的影响, 结果如图 4 所示。



1—丙烯酸环己酯选择性; 2—环己烯转化率; 3—二聚物选择性

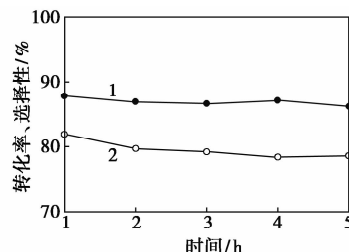
图 4 酸/烯摩尔比对酯化反应的影响

由图 4 可见, 环己烯转化率随着酸烯摩尔比的升高而增大, 当酸烯摩尔比为 0.5 (即环己烯过量 1 倍) 时, 环己烯转化率为 66.8%, 丙烯酸环己酯选择性为 71.9%, 但是酸烯比为 1 时, 即按照化学计量系数比反应, 环己烯转化率提高至 81.9%, 丙烯酸环己酯选择性也提高至 87.8%, 但是酸烯比为 2 (即丙烯酸过量 1 倍) 时, 环己烯转化率提高至 87.2%, 丙烯酸环己酯选择性也提高至 90.1%, 当酸烯比继续增大, 每过量 1 倍, 环己烯转化率仅提高 3 个百分点, 丙烯酸环己酯选择性保持不变。这说明适当过量的丙烯酸不仅可提高环己烯转化率, 而且可抑制环己烯聚合副反应, 提高丙烯酸环己酯选择性。然而采用大大过量的丙烯酸会导致大量丙烯酸循环, 消耗较高的分离能耗, 因此, 综合分析比较, 适宜的酸烯比取 2, 即丙烯酸过量一倍, 此时环己烯转化率为 87.2%, 丙烯酸环己酯选择性 90.1%, 二聚物选择性 8.7%。

2.5 催化剂重复使用

根据前述分析可以看出, 丙烯酸和环己烯加成

酯化合成丙烯酸环己酯的最优条件为丙烯酸与环己烯摩尔比为 2:1, 催化剂质量分数 5%, 反应温度 85℃, 阻聚剂对苯二酚质量分数 1%, 反应时间 5 h。催化剂在以上条件下每次使用完毕之后不经过任何处理重复使用, 结果如图 5 所示。



1—丙烯酸环己酯选择性; 2—环己烯转化率

图 5 催化剂的重复使用

由图 5 可以看出, 催化剂重复使用 5 次后, 环己烯转化率在前 2 次重复使用时略有下降, 后保持 78% 左右; 丙烯酸环己酯选择性均在 87.0% 左右, 可见催化剂循环使用 5 次, 仍具有较好的稳定性。

3 结语

磺酸基苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂对丙烯酸和环己烯加成酯化反应具有良好的催化性能和较高的选择性, 考察了反应温度、催化剂用量、反应时间、酸烯比对酯化反应的影响。得到丙烯酸环己酯的最佳合成工艺条件为: 反应温度 85℃, 催化剂质量分数 5%, $n(\text{酸}):n(\text{烯})=2:1$, 反应时间 5 h。在此最佳条件下, 环己烯转化率为 87.2%, 丙烯酸环己酯选择性 90.1%, 二聚物选择性 8.7%, 且催化剂经过 5 次使用具有较好的稳定性。

参考文献

- [1] Liu Y J, Lotero E, Goodwin J G. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 242(2): 278-286.
- [2] 朱继芳, 廖世军, 陈焕钦, 等. 乙酸/乙烯酯化合成乙酸乙酯工艺的研究与开发[J]. *化学反应工程与工艺*, 1999, 15(3): 314-321.
- [3] 彭望明, 李军. 复合型过渡金属盐催化合成乙酸环己酯[J]. *化学与生物工程*, 2005, (10): 37-39.
- [4] 王学丽, 王富丽, 张毅, 等. 乙酸异丙酯催化合成研究进展[J]. *工业催化*, 2006, 14(3): 26-30.
- [5] Yoshimi Y, Shigeru H, Katsuyuki T, et al. Direct addition of acetic acid to ethylene to form ethyl acetate in the presence of $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 344: 55-60.

1.4 防锈底漆蜡的表征和检测方法

产品结构采用傅里叶红外测定仪进行表征;白度(明度 L^*)采用 BYK-Gardner 的 Spectro-Guide 色彩仪测定;60°光泽用 BYK-Gardner 的 Tri-Gloss 光泽仪测定;酸值采用国标 GB/T 264—1983 测定;滴熔点采用国标 GB/8026—87 测定;针入度采用国标 GB/T269—91 测定。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

在酯化阶段,当聚合物发生氧化交联产生体型结构时,产物的颜色变黑,针入度降低,韧性和附着均会变差。由图 1 可知,酯化温度高于 200℃ 时,产物的明度 L^* 和针入度都成直线下降,发生了氧化交联;小于 200℃ 则反应进程偏慢,聚合程度低,因此酯化温度取 200℃ 较为合适。

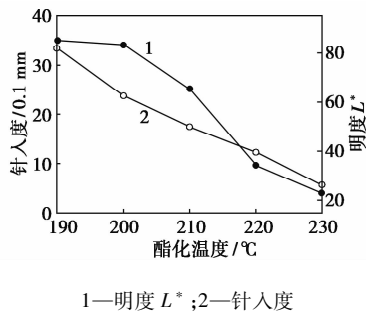


图 1 酯化温度对产物明度 L^* 和针入度的影响

在酰胺化阶段,反应温度小于 180℃ 时达到反应平衡较慢,产物胺值大于 10 mg(KOH)/g,如图 2 所示;而大于 190℃ 时则容易使己二胺等低沸物被氮气带出,导致实际反应物配比偏离理论加入量,因此酰胺化温度取 190℃ 较为合适。

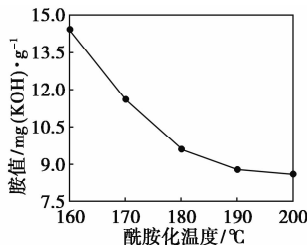


图 2 酰胺化温度对产品胺值的影响

2.2 反应时间的影响

图 3 表明酯化反应时间对酰胺化反应结果的影响,时间过短则产物聚合程度偏低,酰胺化后滴熔点不高;时间过长则体系中的游离羧基偏少,无法形成足够的酰胺键。由图 6 也可知,当己二胺的实际理论比为 1 时,酯化反应 3 h 的胺值最小,因此酯化反应时间 3 h 较为合适。

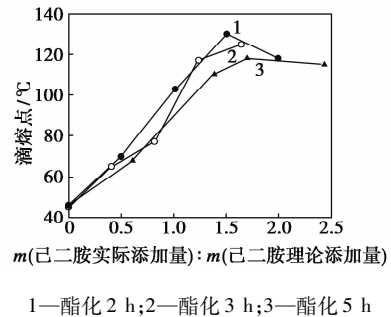


图 3 酯化反应时间对产物滴熔点的影响

由于反应体系中有大量不饱和双键和氨基等易氧化基团,因此反应时间越长,产物颜色越黑,如图 4 所示,酰胺化时间大于 3 h 后明度 L^* 迅速降低,颜色变黑;而小于 3 h 则反应不够彻底,胺值过高,大于 10 mg(KOH)/g。因此综合考虑胺值和颜色,酰胺化时间取 3 h 较为合适。

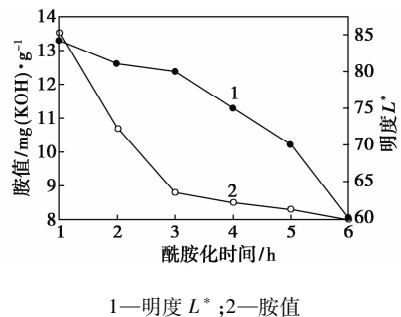


图 4 酰胺化时间的影响

2.3 己二胺添加量的影响

酯化反应后会残余部分羧基,而正好能与体系中残余羧基完全反应的己二胺加入量称之为理论加入量,己二胺实际加入量与理论加入量的比值对产品滴熔点和胺值影响很大(图 5)。当该比值大于 1.5 时,过量己二胺与己二酸反应生成聚己二酸己

(上接第 59 页)

[6] 陶阿建,蒋晓庄. 用强酸树脂催化合成高含量乙酸异龙脑酯[J]. 上海化工,2008,33(9):14-16.
 [7] 李琴,柳云骐,周永敏,等. 负载型杂多酸催化 2-丁烯与醋酸直接酯化[J]. 石油化工,2007,36(12):1220-1224.
 [8] 王富丽,侯鑫,徐东,等. 固体超强酸 $SO_4^{2-}/ZrO_2/SBA-15$ 的合成及其催化活性[J]. 化工科技,2007,15(2):1-4.

[9] 彭彩云,刘平安,王福东,等. 氯化高锡催化合成乙酸环己酯[J]. 中国实用医药,2006,1(9):27-28.
 [10] Jignesh G, Surendra M, Sanjay M. Esterification of acetic acid with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts[J]. Ind Eng Chem Res,2003,42:2146-2155.
 [11] 郭志武,靳海波,佟泽民. 环己酮、环己醇制备技术进展[J]. 化工进展,2006,25(8):852-818. ■