

# 微波辐射正硅酸乙酯负载磷钨酸催化合成柠檬酸三丁酯<sup>\*</sup>

史高峰 苗长林 夏 军 陈学福

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

**摘要** 以柠檬酸与正丁醇为原料,以自制固体酸为催化剂,采用微波辐射法合成了柠檬酸三丁酯(TBC)。考察了微波辐射功率、辐射时间、催化剂的用量及酸醇的物质的量之比等对TBC产率的影响,确定了最佳反应条件。当酸醇的物质的量之比为1:4、催化剂用量为柠檬酸质量的3.0%、微波辐射功率500 W、辐射时间50 min时,TBC产率可达96.5%。

**关键词** 微波辐射 增塑剂 柠檬酸三丁酯 固体酸 正交试验

柠檬酸三丁酯(TBC)是一种低毒、无味、无色透明油状液体,溶于多数有机溶剂,是一种性能较优良的增塑剂,可用于聚氯乙烯、氯化烯共聚物、纤维素树脂的增塑,具有相容性好,增塑效率高,耐寒、耐光、耐水性优良,挥发性小等优点,也可用作食品包装和医疗卫生制品、儿童玩具的塑料增塑剂。同时它又是合成另一种无毒、性能更优良的增塑剂——乙酰柠檬酸三丁酯的原料<sup>[1]</sup>。而当前,工业上柠檬酸和正丁醇的酯化反应仍主要采用浓硫酸作催化剂<sup>[2]</sup>,其缺点是副反应多、产品颜色深、产品后处理复杂,严重影响TBC的质量。另外,废酸污染环境,严重腐蚀设备,增加生产成本。因此,不断寻找新的方法和催化剂,完善TBC合成工艺,是当今科研工作者研究的重点<sup>[3-7]</sup>。笔者以正硅酸乙酯负载磷钨酸作催化剂,采用微波辐射催化合成TBC,并研究了微波辐射功率、辐射时间、催化剂用量、酸醇物质的量之比等条件对催化合成效果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

柠檬酸:分析纯,天津市化学试剂六厂;

正丁醇:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;

正硅酸乙酯:分析纯,天津市化学试剂三厂;

磷钨酸:分析纯,天津市光复精细化工研究所。

### 1.2 仪器、设备

阿贝折射仪:2W AJ型,上海上光新光学科技有限公司;

红外光谱仪:Nexus 670型,美国 Nicolet 公司;

气相色谱仪:Agilent 6890型,美国 Agilent 公司;

微波快速反应器:WF-4000型,上海配尧分析仪器有限公司。

### 1.3 TBC 的制备

#### (1) 催化剂的制备

准确称取磷钨酸2.0 g,置于100 mL烧杯中,加入一定量蒸馏水,搅拌得到无色透明的磷钨酸溶液。再称取一定量正硅酸乙酯加入烧杯中,并加入乙醇,搅拌使其溶解,滴加1 mol/L盐酸酸化,搅拌数分钟,静置一段时间后烧杯内成透明溶胶,放入烘箱中烘至恒重得黄色固体,研细后得淡黄色或白色粉末,待用<sup>[8]</sup>。

#### (2) TBC 的制备

将装有分水器、回流冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中加入一定量的柠檬酸、正丁醇和催化剂,放入微波快速反应器内,冷凝回流。在一定功率微波辐射下,加热搅拌使其沸腾,回流分水,并随时放出多余的水,保持分水器中水面基本在同一位置,一定时间后停止反应。蒸馏出未反应的正丁醇,趁热抽滤出催化剂,滤液用碳酸钠水溶液洗涤,除去未反应的少量柠檬酸,再用水洗涤至中性,减压蒸馏,即可得无色透明TBC,称量,计算产率<sup>[9]</sup>。

### 1.4 性能测试

#### (1) TBC 产率

根据GB 1668-1981测试反应前后酸值的变化,并按式(1)计算TBC产率。

$$\text{TBC 产率} = [1 - (W_2/W_1)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $W_1$ ——反应前体系的酸值;

$W_2$ ——反应后体系的酸值。

#### (2) 折光率、红外光谱、纯度

采用阿贝折射仪测定折光率;用红外光谱仪液膜法测定红外光谱。采用气相色谱仪分析TBC纯

<sup>\*</sup> 甘肃省科技攻关项目(2GS057-A52-001-01)

收稿日期:2009-10-12

度: HP-5 石英毛细管色谱柱(30.0 m ×320 μm × 0.25 μm); 火焰离子检测, 检测器温度 280℃; 程序升温, 150℃保持 2 min, 再以 15℃/min 升到 260℃; 分流进样, 分流比 100:1, 空气流量 300 mL/min, H<sub>2</sub> 流量 30 mL/min; 载气: 氮气(纯度 99.999%), 流量 1 mL/min, 进样口温度 270℃。上述气相色谱条件下, TBC 的保留时间约为 10.1 min。

2 结果与讨论

2.1 微波辐射功率对 TBC 产率的影响

固定柠檬酸与正丁醇的物质的量之比为 1:4, 催化剂用量为柠檬酸质量的 3.0%, 反应温度 140℃ 下反应 50 min, 考察不同微波辐射功率对 TBC 产率的影响, 结果列于表 1。

表 1 微波辐射功率对 TBC 产率的影响

| 微波辐射功率/W | 300  | 350  | 400  | 450  | 500  | 550  | 600  |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|
| TBC 产率/% | 80.8 | 84.3 | 89.2 | 92.4 | 96.5 | 94.1 | 91.7 |

由表 1 可知, 随微波辐射功率增加, TBC 的产率增加。但当辐射功率超过 500 W 后, 继续加大微波辐射功率, 易造成局部过热, 造成柠檬酸分子内脱水, 产率反而降低, 所以微波辐射功率以 500 W 为宜。

2.2 微波辐射时间对 TBC 产率的影响

固定柠檬酸与正丁醇的物质的量之比为 1:4, 催化剂用量为柠檬酸质量的 3.0%, 140℃, 500 W 微波辐射的条件下, 考察辐射时间对 TBC 产率的影响, 结果列于表 2。

表 2 微波辐射时间对 TBC 产率的影响

| 微波辐射时间/min | 30   | 35   | 40   | 45   | 50   | 55   | 60   |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|
| TBC 产率/%   | 75.2 | 87.7 | 90.0 | 92.3 | 96.5 | 96.2 | 96.1 |

由表 2 可知, 微波辐射时间越长, 产率越高; 当辐射时间超过 50 min 以后, 产率基本不变, 反应达到了终点。因而适宜的辐射时间为 50 min。

2.3 催化剂用量对 TBC 产率的影响

固定柠檬酸与正丁醇的物质的量之比为 1:4, 温度 140℃, 在 500 W 微波辐射下反应 50 min, 考察催化剂用量(指催化剂与柠檬酸的质量之比, 下同)对 TBC 产率的影响, 结果列于表 3。

表 3 催化剂的用量对 TBC 产率的影响

| 催化剂的用量/% | 1.0  | 2.0  | 3.0  | 3.5  | 4.0  |
|----------|------|------|------|------|------|
| TBC 产率/% | 92.3 | 93.7 | 96.5 | 96.5 | 96.4 |

由表 4 可知, 随着催化剂用量的增加, TBC 的产率提高。但当催化剂用量大于 3% 时, TBC 的产率趋于稳定。这是因为催化剂能提供的活性中心已经

可以满足反应的需要, 继续增加催化剂用量对产率影响不大。考虑到成本因素, 适宜的催化剂用量为 3.0%。

2.4 酸醇物质的量之比对 TBC 产率的影响

本酯化反应的理论酸醇的物质的量之比为 1:3, 但本反应是可逆反应, 且正丁醇既是反应物又是带水剂, 增加投料比有利于反应进行。但过多的正丁醇降低了共沸温度, 又不利于反应的进行。酸醇的物质的量之比对 TBC 产率的影响见表 4(反应条件为催化剂用量 3.0%, 温度 140℃, 微波辐射功率 500 W, 辐射时间 50 min)。

表 4 酸醇的物质的量之比对 TBC 产率的影响

| 酸醇的物质的量之比 | 1 3  | 1 3.5 | 1 4  | 1 4.5 | 1 5  |
|-----------|------|-------|------|-------|------|
| TBC 产率/%  | 90.3 | 93.8  | 96.5 | 93.1  | 91.2 |

由表 4 可知, 随正丁醇用量的增加, TBC 的产率相应提高。适当增加正丁醇的用量, 可以减小反应的可逆性, 并能及时除去反应生成的水, 同时可提高 TBC 的产率。但当正丁醇与柠檬酸的物质的量之比超过 1:4 时, TBC 的产率反而有所下降, 主要原因可能是正丁醇用量过多时, 反应体系温度下降且相对稀释了反应物浓度, 导致产率也有所下降, 而且醇用量过多会增大分离过程的难度和负荷。根据表 4, 酸醇的物质的量之比以 1:4 为宜。

2.5 正交试验

为了优化合成条件, 根据以上初步探索试验, 在温度(140℃)一定条件下, 以 TBC 产率为指标, 以酸醇物质的量之比(A)、催化剂用量(B)、微波辐射功率(C)、辐射时间(D)作为因子, 进行 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验, 结果见表 5。

表 5 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验表

| 编号 | 酸醇物质的量之比 | 催化剂用量/g | 微波辐射功率/W | 辐射时间/min | 产率/% |
|----|----------|---------|----------|----------|------|
| 1  | 1 3.5    | 2.0     | 450      | 45       | 75.5 |
| 2  | 1 3.5    | 2.5     | 500      | 50       | 83.2 |
| 3  | 1 3.5    | 3.0     | 550      | 55       | 92.5 |
| 4  | 1 4.0    | 2.0     | 500      | 55       | 88.0 |
| 5  | 1 4.0    | 2.5     | 550      | 45       | 89.4 |
| 6  | 1 4.0    | 3.0     | 450      | 50       | 80.3 |
| 7  | 1 4.0    | 2.0     | 550      | 50       | 91.4 |
| 8  | 1 4.5    | 2.5     | 450      | 55       | 83.0 |
| 9  | 1 4.5    | 3.0     | 500      | 45       | 81.5 |
| k1 | 251.2    | 254.9   | 238.8    | 246.4    |      |
| k2 | 257.7    | 255.6   | 252.7    | 254.9    |      |
| k3 | 255.9    | 254.3   | 273.3    | 263.5    |      |
| R  | 6.5      | 1.3     | 34.5     | 17.1     |      |

从表 5 可以看出, 微波辐射功率(C)对 TBC 的

产率影响最大,其次是辐射时间(D),再次是正丁醇用量(A),催化剂用量(B)影响最小;优化工艺条件为A2B2C3D3,即酸醇的物质的量之比为1:4、催化剂用量3.0%、微波辐射功率500 W、辐射时间为50 min。在此基础上,笔者进一步进行了验证试验,结果列于表6。

表6 验证试验

| 验证次数/次   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|----------|------|------|------|------|------|
| TBC 产率/% | 96.5 | 96.4 | 96.5 | 96.2 | 96.3 |

由表6可知,该工艺条件可靠性较高,而且重现性好。

2.6 催化剂重复使用对TBC产率的影响

使用固体酸为催化剂,不仅为了易于分离,更重要的是增加其使用次数,降低反应成本,所以必须验证催化剂的使用寿命。在以上最优工艺条件基础上,研究了催化剂重复使用对TBC产率的影响(在反应后抽滤,将反应液与催化剂分离,催化剂不做任何处理,直接进行下一次反应),结果见表7。

表7 催化剂重复使用对TBC产率的影响

| 使用次数/次   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|----------|------|------|------|------|------|
| TBC 产率/% | 96.5 | 95.7 | 95.0 | 94.4 | 94.1 |

由表7可知,经多次使用后,催化剂活性有所下降,但总体稳定性较好,仍有较高的活性。

2.7 TBC的表征

所制TBC为无色油状透明液体,20℃时,测得其折光率为1.441 0,与文献值基本相符。TBC红外光谱图主要特征吸收峰为:3 493.2 cm<sup>-1</sup>处为羟基的伸缩振动吸收峰,2 960 cm<sup>-1</sup>处为C—H的伸缩振动吸收峰,1 739.2 cm<sup>-1</sup>处为酯羰基的特征吸收峰,1 192.1、1 062.0 cm<sup>-1</sup>处为酯的C—O—C伸缩振动吸收峰,1 118.7 cm<sup>-1</sup>处为叔醇的C—O的伸缩振动

吸收峰。所制TBC的纯度在98%以上。

3 结论

(1)以正硅酸乙酯负载磷钨酸为催化剂,微波辐射催化合成TBC的优化工艺条件为:酸醇的物质的量之比为1:4,催化剂用量3.0%,微波辐射功率500 W,辐射时间50 min。此工艺条件下,TBC的产率可达96.5%。

(2)正硅酸乙酯负载磷钨酸催化剂的选择性高,分离过程容易且重复性好,经5次重复使用,产品洗涤提出后产率还在94%以上。

(3)采用本方法合成TBC具有产率高、不腐蚀设备、环境污染小,同时辐射时间短、后处理简单等特点,具有潜在的生产应用价值。

参考文献

[1] 鲁凤兰. 无毒增塑剂的生产与应用[J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(9): 40-45.

[2] 段行信. 实用精细有机合成手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 128.

[3] 李秀瑜. 固体酸催化合成无毒增塑剂柠檬酸三正丁酯[J]. 精细化工, 1999, 16(2): 42-44.

[4] 吴茂祥. 活性炭负载杂多酸催化合成柠檬酸三丁酯[J]. 现代化工, 1999, 19(3): 29-31.

[5] 胡婉男, 王丽佳, 沈永斌, 等. 活性炭负载磷钨酸催化合成柠檬酸三丁酯[J]. 广州化工, 2006, 34(2): 27-29.

[6] 张焕亮, 侯云山, 崔锦峰. 柠檬酸三丁酯合成用催化剂的综述[J]. 甘肃石油化工, 2006(2): 1-5.

[7] 成凤桂. 固定化磷钨酸催化合成柠檬酸三丁酯[J]. 中南民族学院学报, 2001, 22(2): 68-71.

[8] 夏军, 史高峰, 陈学福, 等. 溶胶-凝胶法制备负载磷钨酸催化剂及其对柠檬酸酯化反应的性能[J]. 化工进展, 2008, 27(1): 116-119.

[9] 夏军, 史高峰, 陈学福, 等. 无毒增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯的合成研究[J]. 塑料工业, 2008(6): 79-81.

SYNTHESIS OF TRIBUTYL CITRATE BY PHOSPHOTUNGSTIC ACID SUPPORTED ON TEOS UNDER MICROWAVE IRRADIATION

Shi Gaofeng, Miao Changlin, Xia Jun, Chen Xuefu

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**ABSTRACT** The synthesis of tributyl citrate(TBC) by citric acid and *n*-butyl alcohol using a self-made solid acid as catalyst by microwave irradiation was studied. The optimum conditions of synthesis were determined as follows: the molar ratio of butanol to citric acid was 4:1, the mass fraction of the catalyst was 3.0%, power of microwave irradiation was 500 W, reaction time was about 50 min. Under such conditions, the yield of the product was up to 96.5%.

**KEYWORDS** microwave irradiation, plasticizer, tributyl citrate, solid acid, orthogonal test

本刊近日荣获中国期刊协会、中国出版科学研究所颁发的“新中国60年有影响力的期刊”荣誉奖项，在此向关心支持本刊发展的广大作者、读者、广告客户朋友们表示衷心的感谢！