

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.026

酸改性 HZSM-5 分子筛催化合成柠檬酸正丁酯

邹训重¹,冯安生¹,黎彧¹,廖延智¹,游遨¹,邱文达¹,秦宇²,李娟华¹,林耿鹏¹

(1. 广东轻工职业技术学院,佛山市特种功能性建筑材料及其绿色制备技术工程中心,广州 510300;

2. 深圳市盐田区妇幼保健院妇产科,广东深圳 518081)

摘要:研究了酸改性 HZSM-5 分子筛(硅铝比 25)合成绿色增塑剂柠檬酸正丁酯的最佳工艺条件。通过在不同酸改性浓度、改性时间、反应温度、反应时间、催化剂用量、酸醇物质的量之比等实验条件下,研究酸改性 HZSM-5 改性分子筛对绿色增塑剂产率的影响,并在最适宜条件下研究了柠檬酸正丁酯的最佳产率,同时,进行了酸改性 HZSM-5 分子筛的回收实验,测定多次回收分子筛对柠檬酸酯产率影响的变化规律。结果表明,酸改性 HZSM-5 分子筛催化合成柠檬酸正丁酯的最佳工艺条件为:改性酸浓度为 5 mol/L,改性时间为 10 h,催化剂用量为柠檬酸用量的 4%,柠檬酸与正丁醇的物质的量之比为 1:6,反应温度为 130℃,反应时间为 3 h,最佳酯化产率可达 95.90%。酸改性 HZSM-5 分子筛至少可回收循环使用 2 次。

关键词:酸改性; HZSM-5 分子筛; 柠檬酸正丁酯; 工艺研究

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0125-04

Catalyzed Synthesis of Tri-n-butyl Citrate by Acid Modified HZSM-5

Zou Xunzhong¹, Feng Ansheng¹, Li Yu¹, Liao Yanzhi¹, You Ao¹, Qiu Wenda¹, Qin Yu², Li Juanhua¹, Lin Gengpeng¹

(1. Foshan Research Center for Special Functional Building Materials and Its Green Preparation Technology, Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China; 2. Maternity and Child Hospital of Yantian District, Shenzhen 518081, China)

Abstract: The optimum technological conditions for synthesis of green plasticizer tri-n-butyl citrate by acid modified HZSM-5 (Si/Al ratio 25) were studied. The synthesis effect of plasticizer production rate were researched under the different condition of acid modified concentration, modification time, reaction temperature, reaction time, catalyst dosage, molar ratio of acid to alcohol. Under optimum condition, the best production rate of tri-n-butyl acetate and the change law of the citric acid ester yield using recycled molecular sieve were determined at the same time. The experimental results show that the optimum technological conditions of acid modified HZSM-5 molecular sieve catalytic synthesis tri-n-butyl acetate are modified acid concentration is 5 mol/L, modification time is 10 h, dosage of catalyst is 4%, citric acid and n-butyl alcohol of the amount of substance ratio is 1:6, reaction temperature is 130 °C, reaction time is 3 h, and best productive rate is 95.90%. Modified HZSM-5 molecular sieve can be recycled at least twice.

Keywords: acid modification; HZSM-5 molecular sieve; tri-n-butyl citrate; technology research

增塑剂是橡塑制品加工中极其重要的助剂,在橡塑制品中添加增塑剂,可降低熔融的塑料黏度、改善其流动性,此外,制品的硬度、模量、软化温度、脆化温度等均下降,但断裂伸长率、挠曲性和柔韧性增强。目前增塑剂主要用于聚氯乙烯、纤维素、乙酸乙

烯树脂、合成橡胶、涂料等合成材料,近年来我国已逐渐成为亚洲地区增塑剂生产量和消费量最多的国家,同国外相比,我国增塑剂品种较为单一,产品结构还不尽合理,加之其合成单元较多、收率不高、酸碱三废的排放污染严重,迫使国内不少增塑剂企业

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2016A030313761),生物无机与合成化学教育部重点实验室开放基金项目(2016),广东省高校创新团队项目(2017GKCXTD001),广州市科技计划项目(2019),广东省教育厅特色创新类项目(2017GKTSCX005),广东轻院优秀青年基金项目(QN2018-007),广东省高等职业院校珠江学者岗位计划项目(2015 和 2018),广东轻院珠江学者人才类项目(RC2015-001)

通讯作者: 黎彧,博士,研究员,主要从事绿色化学研究 E-mail: liyuletter@163.com

收稿日期: 2018-09-07

引用格式: 邹训重,冯安生,黎彧,等. 酸改性 HZSM-5 分子筛催化合成增塑剂柠檬酸正丁酯[J]. 工程塑料应用,2018,46(11): 125-128.

Zou Xunzhong, Feng Ansheng, Li Yu, et al. Catalyzed synthesis of plasticizer tri-n-butyl citrate by acid modified HZSM-5[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 125-128.

减产或停产。此外,近年来已有越来越多的研究和报道公开表明邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和其它邻苯类增塑剂的负面作用^[1-6]。由于我国缺少异壬醇、癸醇等原料来源,致使我国与欧美国家增塑剂的产销结构相差很大。与国外相比,国内在食品、医疗等领域的塑料助剂检测标准严重滞后,在国内外标准倒逼下,未来增塑剂将向安全、绿色和专业的方向发展,环保型产品包括柠檬酸酯类、聚酯类、生物降解类等^[7-9]。

柠檬酸正丁酯增塑剂是通过柠檬酸和醇类酯化反应而得,其合成路线并不复杂。而其合成技术优劣主要取决于所选催化剂的差异。传统的酯化反应一般用硫酸作为催化剂,虽然该催化剂价格便宜,催化活性高,但存在设备腐蚀严重、副反应多、反应废液难处理、生产成本高等缺点^[10-12]。分子筛作催化剂被广泛应用,分子筛具有规整而均匀的晶内孔道,而且孔径大小接近于分子尺寸,使分子筛的催化性能随反应物分子、产物分子或反应中间物的几何尺寸的变化而显著变化,但是分子筛的失活也不能忽视。陈昊等^[13]及林丹^[14]结合浓硫酸高催化性和分子筛的优点,具有产率高、易纯化、减少对环境的污染等特点。目前尚无浓硫酸处理H-ZSM-5分子筛(硅铝比25)合成柠檬酸正丁酯的报道。笔者用酸改性HZSM-5分子筛代替浓硫酸作为催化剂,加热合成柠檬酸正丁酯,通过气相色谱法来检测柠檬酸正丁酯的产率。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HZSM-5分子筛(硅铝比25):南开大学催化剂厂;

浓硫酸:广州试剂厂;

柠檬酸、正丁醇、柠檬酸正丁酯标准物:上海泰坦科技有限公司。

1.2 仪器及设备

恒温磁力搅拌器:上杭仪器有限公司;

马弗炉:泰州市骏前电热器材有限公司;

鼓风干燥箱:SH系列,上杭仪器有限公司;

气相色谱仪:GC-7860型,上海宜友有限公司。

1.3 实验操作

(1) HZSM-5分子筛处理。

称取一定量的HZSM-5分子筛于坩埚中,放入马弗炉中300℃进行活化2h,分子筛活化后用不同浓度的硫酸浸泡一定时间后,过滤、水洗,放入鼓风

干燥箱进行干燥,研磨成粉末,待用。

(2) 柠檬酸正丁酯合成。

将活化后的HZSM-5分子筛用5mol/L的浓硫酸浸泡15h,真空抽滤得到的固体于105℃烘干2h,待用;于50mL反应瓶中加入无水柠檬酸(0.05mol)和正丁醇(0.30mol)(酸醇物质的量之比为1:6)、改性HZSM-5分子筛(催化剂的量为无水柠檬酸质量的3%);将体系温度升高至120℃开始计时,反应时间为3h;反应停止后,采用气相色谱标准曲线法定量,计算出反应物柠檬酸正丁酯的产率;然后通过控制单一变量法,设置适宜的实验条件,通过改变不同酸改性浓度、改性时间、反应温度、反应时间、催化剂用量、酸醇物质的量之比等实验条件,探讨最适宜的催化合成工艺条件。

1.4 测试与表征

(1) 气相色谱仪的工作条件设定。

柱温采用程序升温,初始温度80℃,保持1min,以40℃/min升至280℃,保持温度8min。载气为高纯氮(99.999%),流速1.2mL/min,进样口温度为300℃,检测器温度为250℃,分流进样,分流比为20:1,进样体积为2μL。

(2) 柠檬酸正丁酯标准溶液的配制。

准确称取柠檬酸正丁酯标准物1.000g,用正丁醇定容至100mL,得到10mg/mL的柠檬酸正丁酯标准液,待用。

(3) 柠檬酸正丁酯产率的测定。

气相色谱工作条件设定完成后,取2μL柠檬酸正丁酯标准溶液进样,峰面积为 A_1 ;反应瓶中加入柠檬酸物质的量为 M ,合成反应结束后称量反应液质量为 m ,准确称取反应液1.000g,用正丁醇定容至100mL后气相色谱定量,进样体积2μL,柠檬酸正丁酯峰面积为 A_2 ,柠檬酸正丁酯的产率为 ω 。按照以下公式计算:

$$\omega = \frac{A_2 \cdot m}{360.44 \times A_1 \cdot M} \times 100\%$$

2 结果与讨论

通过控制单一变量法,设置适宜的实验条件,通过改变不同酸改性浓度、改性时间、反应温度、反应时间、酸改性HZSM-5分子筛用量、酸醇物质的量之比等条件,探讨最适宜的催化合成工艺条件。

2.1 酸改性浓度对柠檬酸正丁酯产率的影响

取适量经过活化后的HZSM-5分子筛,分别用浓度为1,3,5,10,18mol/L的硫酸溶液浸泡

15 h,然后放入鼓风干燥箱中干燥 2 h后研磨成粉末,在反应瓶中加入酸改性 HZSM-5 分子筛(用量为柠檬酸的质量的 3%)、柠檬酸和正丁醇(酸醇物质的量之比为 1 : 6),设定恒温 120℃,反应 3 h。结果如表 1 所示。

表 1 酸改性浓度对柠檬酸正丁醇酯化产率的影响

样品序号	硫酸浓度 / (mol · L ⁻¹)	酯化产率 / %
1 [#]	1	45.61
2 [#]	3	56.53
3 [#]	5	79.00
4 [#]	10	39.71
5 [#]	18	45.67

从表 1 可以看出,随着硫酸浓度的增大,柠檬酸正丁酯酯化产率先增大后减小再有所增加;硫酸浓度在 5 ~ 10 mol/L 之间,产率明显出现下降趋势,可能与高浓度硫酸破坏分子筛结构有关,故选用适宜的硫酸浓度为 5 mol/L。

2.2 酸改性时间对产率的影响

取适量活化后的 HZSM-5 分子筛放入 5 mol/L 硫酸溶液中,分别浸泡 1,5,10,15,18 h,干燥后研磨成粉末待用,于 50 mL 反应瓶中加入酸改性 HZSM-5 分子筛(占柠檬酸质量的 3%)、柠檬酸及正丁醇(酸醇物质的量之比为 1 : 6),120℃下反应 3 h。酸改性时间对酯化产率的影响见表 2。结果表明,在以上条件下,随着 HZSM-5 分子筛在酸性浸泡液中的时间增加,酯化产率先上升后降低;浸泡 10 h 时,酯化产率达到 79.00 %,随着时间延长,酯化产率下降,故选择最佳改性时间为 10 h。

表 2 酸改性时间对酯化产率的影响

样品序号	酸改性时间 / h	酯化产率 / %
6 [#]	1	47.87
7 [#]	5	63.00
8 [#]	10	79.00
9 [#]	15	79.00
10 [#]	18	23.13

2.3 酸改性 HZSM-5 分子筛用量对产率的影响

活化后的 HZSM-5 分子筛于 5 mol/L 硫酸溶液中改性 15 h,干燥研磨成粉末待用,于烧瓶中分别加入不同质量的酸改性 HZSM-5 分子筛(柠檬酸质量的 1%,2%,3%,4%,5%)、柠檬酸 0.05 mol,正丁醇 0.3 mol,恒温 120℃下反应 3 h,实验结果见表 3。由表 3 可见,酸改性 HZSM-5 分子筛的用量在 1%~3% 时,酯化产率几乎呈直线上升;酸改性 HZSM-5 分子筛的用量为 4%~5% 时,酯化产率改变不明显,为了节省成本,选择加入 4% 的催化剂,酯化产率达到最高,酯化产率为 89.27%。

表 3 酸改性 HZSM-5 分子筛用量对酯化产率的影响

样品序号	酸改性 HZSM-5 分子筛用量(占柠檬酸百分数) / %	酯化产率 / %
11 [#]	1	30.22
12 [#]	2	39.25
13 [#]	3	79.00
14 [#]	4	89.27
15 [#]	5	86.54

2.4 反应时间对产率的影响

活化 HZSM-5 分子筛于 5 mol/L 硫酸中改性 15 h,反应瓶中分别加入酸改性 HZSM-5 分子筛(用量为柠檬酸质量的 3%)、柠檬酸 0.05 mol、正丁醇 0.3 mol,恒温 120℃下分别反应 1,3,5,7,9 h,实验结果见表 4。体系在经过 3 h 的反应之后,酯化产率达到 79.00%,随着反应时间的增加,酯化产率变化相对较小,故选择最适宜的反应时间为 3 h。

表 4 反应时间对产率的影响

样品序号	反应时间 / h	酯化产率 / %
16 [#]	1	58.27
17 [#]	3	79.00
18 [#]	5	73.02
19 [#]	7	71.62
20 [#]	9	79.41

2.5 反应温度对产率的影响

活化 HZSM-5 分子筛于 5 mol/L 硫酸中改性 15 h,反应瓶中分别加入酸改性 HZSM-5 分子筛(占柠檬酸质量的 3%)、柠檬酸 0.05 mol,正丁醇 0.3 mol,体系分别在恒温 100,110,120,130,140℃下反应 3 h,结果见表 5。恒温温度在 100 ~ 130℃条件下,酯化产率与温度呈正相关,产率随温度的升高而增加;130 ~ 140℃条件下,产率随温度的升高变化不大;故设定恒温 130℃为最佳酯化反应温度。

表 5 反应温度对酯化产率的影响

样品序号	反应温度 / ℃	酯化产率 / %
21 [#]	100	58.94
22 [#]	110	65.89
23 [#]	120	79.00
24 [#]	130	89.34
25 [#]	140	88.51

2.6 不同酸醇比对产率的影响

活化 HZSM-5 分子筛于 5 mol/L 硫酸中改性 15 h,反应瓶中分别加入酸改性 HZSM-5 分子筛(占柠檬酸质量的 3%)、柠檬酸 0.05 mol,正丁醇分别为 0.2,0.25,0.3l,0.35,0.4 mol,恒温 120℃反应 3 h,结果见表 6。从表 6 可以看出,随着正丁醇含量的增加,柠檬酸正丁酯的酯化产率逐渐保持稳定;从节约成本的角度考虑,当酸醇物质的量之比为 1 : 6 时,酯化产率达到 79.00%,此后产率变化

很小,故确定最佳酸醇物质的量之比为 1 : 6。

表 6 反应时间对产率的影响

样品序号	酸醇物质的量之比	酯化产率 / %
26 [#]	1 : 4	58.27
27 [#]	1 : 5	73.02
28 [#]	1 : 6	79.00
29 [#]	1 : 7	78.62
30 [#]	1 : 8	79.24

2.7 最佳工艺条件

综上所述,酸改性 HZSM-5 分子筛合成柠檬酸正丁酯的最佳工艺条件为: 改性酸浓度为 5 mol/L, 改性时间为 10 h, 催化剂用量占柠檬酸质量的 4%, 柠檬酸与正丁醇的物质的量之比为 1 : 6, 反应温度为 130℃, 反应时间为 3 h, 最佳酯化产率可达 95.90%。

2.8 回收实验

在完成酯化反应后, 通过抽滤回收 HZSM-5 分子筛在 150℃ 烘干, 进行回收实验。将回收得到的 HZSM-5 分子筛活化后用硫酸浸泡, 然后干燥研磨成粉末, 得到酸改性 HZSM-5 分子筛; 按最佳工艺条件进行二次酯化反应, 得到柠檬酸正丁醇。经检测, 一次回收的 HZSM-5 分子筛在最适宜条件下催化制备柠檬酸正丁醇的酯化产率为 92.73%, 二次回收的分子筛在最适宜条件下催化制备柠檬酸正丁醇的酯化产率为 89.41%。故该分子筛催化剂回收性能良好, 可至少回收循环实验 2 次。

3 结论

探讨了酸改性催化剂对合成柠檬酸正丁酯的工艺影响, 较好地改善了传统酯化反应中存在设备腐蚀严重、副反应多、反应废液难处理、生产成本高等缺点。酸改性 HZSM-5 分子筛催化合成柠檬酸正丁酯的最佳工艺条件为: 改性酸浓度为 5 mol/L, 改性时间为 10 h, 催化剂用量为柠檬酸用量的 4%, 柠檬酸与正丁醇的物质的量之比为 1 : 6, 反应温度为 130℃, 反应时间为 3 h, 最佳酯化产率可达 95.90%; 酸改性 HZSM-5 分子筛至少可回收循环使用 2 次。

参考文献

- [1] 陈满英, 邹旭凤, 刘杏宜, 等. 食品及食品包装材料中塑化剂的检测研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1305-1311.
Chen Manying, Zou Xufeng, Liu Xingyi, et al. Research progress on determination of plasticizers in food and food packaging materials [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(4): 1305-1311.
- [2] 刘世强, 宁培森, 丁著明. 环保型增塑剂的合成与应用研究进展 [J]. 塑料助剂, 2016(5): 4-11.
Liu Shiqiang, Ning Peisen, Ding Zhuming. Advance on synthesis and application of environment-friendly plasticizers [J]. Plastic Additives, 2016(5): 4-11.
- [3] Marie C, Hamlaoui S, Bernard L, et al. Exposure of hospitalised pregnant women to plasticizers contained in medical devices [J]. BMC Women's Health, 2017, 17(1): 45-49.
- [4] 陈荣圻. 邻苯二甲酸酯增塑剂对人类健康的危害性 [J]. 印染助剂, 2016, 33(2): 1-7.
Chen Rongqi. Harmfulness of plasticizer phthalat esters on human health [J]. Textile Auxiliaries, 2016, 33(2): 1-7.
- [5] Marin M L, Lopez J, Sanchez A, et al. Analysis of potentially toxic phthalate plasticizers used in toy manufacturing [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1998, 60(1): 68-73.
- [6] Witold B, Lu Xinyao, Allison T. Nontoxic bio-plasticizers for PVC as replacements for conventional toxic plasticizers [J]. Polymer Testing, 2018, 69: 1223-1248.
- [7] Mustafizur R, Christopher S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges [J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(12): 1223-1248.
- [8] Kakasheh Y, Pranjal G, Vijay V B. Catalytic upgrading of citric acid to environmental friendly tri-butyl citrate plasticizer over ultra stable phosphonated Y zeolite [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 98: 212-219.
- [9] Ljungberg N, Wesslén B. Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly(lactic acid): Thermo-mechanical film properties and aging [J]. Polymer, 2003, 44(25): 7679-7688.
- [10] 郭静, 许欢欢, 薛晴, 等. 新型增塑剂对硝基苯甲酸长碳链醇酯的合成及表征 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(10): 76-79.
Guo Jing, Xu Huanhuan, Xue Qing, et al. Synthesis and characterization of a new series of plasticizers higher alkyl 4-nitrobenzoates [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10): 76-79.
- [11] 王大飞, 王平美, 罗建辉, 等. 环保型增塑剂松香十二醇酯的合成与表征 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(9): 106-110.
Wang Dafei, Wang Pingmei, Luo Jianhui, et al. Synthesis and characterization of environmentally-friendly plasticizer rosin lauryl alcohol ester [J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(9): 106-110.
- [12] 王大全. 精细化工辞典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
Wang Daquan. Dictionary of fine chemical engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [13] 陈昊, 杜山山, 王焱明, 等. 合成柠檬酸酯类增塑剂催化剂及柠檬酸酯类增塑剂的应用 [J]. 工业催化, 2017, 25(2): 14-17.
Chen Hao, Du Shanshan, Wang Yanming, et al. The catalysts for synthesis of citrate esters plasticizers and the application of citrate esters plasticizers [J]. Industrial Catalysis, 2017, 25(2): 14-17.
- [14] 林丹. 酯化反应催化剂研究新进展 [J]. 能源化工, 2017, 38(2): 41-45.
Lin Dan. New advances of the catalysts for esterification [J]. Energy Chemical Industry, 2017, 38(2): 41-45.