

全氟磺酸树脂/ SiO_2 催化合成邻苯二甲酸二辛酯

罗士平^{a,b,*} 陈勇^b 韩国防^b 袁兆蓉^b 杨绪杰^a 陆路德^a

(^a 南京理工大学化工学院 南京 210094; ^b 江苏工业学院精细石油化工省重点实验室 常州 213016)

摘 要 将回收全氟磺酸离子交换膜制成全氟磺酸树脂溶液,分别利用溶胶-凝胶法和浸渍法得到全氟磺酸树脂/ SiO_2 复合催化剂(NFH)系列和负载型全氟磺酸树脂催化剂(FZG),采用FTIR、TG、BET、SEM测试技术对其进行表征,并与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 H_2SO_4 、PTSA和NAFION SAC-13等的催化性能作了比较。实验结果表明,溶胶-凝胶法得到的NFH催化性能优于浸渍法得到的FZG;当邻苯二甲酸酐和异辛醇(2-乙基-己醇)摩尔比为1:3、NFH催化剂质量分数为4.4%、反应温度为170℃、反应时间为4h时,邻苯二甲酸酐转化率达97.06%,邻苯二甲酸二辛酯收率为93.57%。

关键词 固体酸,全氟磺酸离子交换膜,全氟磺酸树脂/ SiO_2 复合物催化剂,邻苯二甲酸二辛酯

中图分类号:O632.3; TQ426.9

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2006)04-0390-04

邻苯二甲酸二辛酯(DOP)是国内外塑料助剂行业中工业化产量较大的一种助剂,是聚氯乙烯(PVC)制品、各类医用和生活塑料制品等不可缺少的主要增塑剂。目前,我国用浓硫酸作催化剂生产DOP的企业占了2/3。鉴于其设备腐蚀严重、副产物多、原材料消耗较高等缺点,研究新型固体酸催化方法合成DOP,进一步提高产品质量,减少“三废”排放,就显得非常重要^[1]。

全氟磺酸树脂是最强的树脂固体酸,由于其具有较高的热稳定性和化学惰性,近年来在烷基化、酰化、异构化、酯化、醚化和烯烃齐聚等重要的催化领域得到广泛应用^[2]。但由于通常其呈致密无孔状态,比表面积很低,使得酸性中心被大量埋没而得不到有效利用,杜邦公司将全氟磺酸树脂NR50分散组装到高比表面载体 SiO_2 中,大大增加了NR50酸性中心的暴露量,提高了其活性中心的利用率^[3],因而其在合成化学、石油化工等反应体系中的应用正日益受到广泛重视^[4-8]。全氟磺酸离子膜(PFIEP)电解制碱技术是最先进的烧碱生产方法,一般该离子膜的使用寿命为2~3年,造成离子膜性能下降的主要原因是电解过程中不纯物在膜内的沉积,而不是化学降解,因此从更换下来的膜获取全氟磺酸树脂不影响其结构。本文将回收全氟磺酸离子交换膜制成全氟磺酸树脂溶液,利用溶胶-凝胶法得到全氟磺酸树脂/ SiO_2 复合催化剂。同时,在前期工作的基础上^[9],考察其对合成邻苯二甲酸二辛酯的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

邻苯二甲酸酐、2-乙基己醇、对甲基苯磺酸、HCl、NaOH、KOH、乙醇均为分析纯试剂,邻苯二甲酸氢钾为基准试剂。NAFION SAC-13(Aldrich Chemical Co.)是由溶胶-凝胶法得到的含质量分数为13%的全氟磺酸树脂的 SiO_2 复合物。全氟磺酸离子交换膜(PFIEP)为旭化成F-4000系列膜(锦州化学化工(集团)有限责任公司)。TG SDT Q600型热重分析仪(美国TA公司);Micromeritics ASAP2010型吸附仪(美国麦克公司);JASCO FT/IR620型红外光谱仪(日本分光株式会社),KBr压片;JEOL JSM-6360A型扫描电镜(日本电子株式会社)。

1.2 催化剂的制备

将全氟磺酸树脂在一定温度和压力下制成醇的水溶液^[10,11],醇可选用甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或它们的混合物。蒸去溶剂,可测得溶液中全氟磺酸树脂质量分数为4.8%。

在70 mL正硅酸四乙酯(TMOS)中,加入100 mL去离子水,再加入100 mL 0.006 mol/L HCl搅拌至

2005-06-16 收稿,2005-08-12 修回

江苏省教育厅资助项目(KJS02113)

通讯联系人:罗士平,男,1964年生,博士研究生,副教授;E-mail:luosp999@yahoo.com.cn;研究方向:物理化学和新型催化剂

溶液澄清。搅拌下将其倒入 100 mL 全氟磺酸树脂溶液和 60 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液的混合溶液中,此时溶液 pH = 6.9,溶液很快变成凝胶。放置过夜于 95 ℃ 干燥 2 d,再于 95 ℃ 真空干燥过夜。将玻璃状产物碾碎过筛(0.84 mm)、酸化、干燥即得全氟磺酸树脂/SiO₂复合物催化剂(NFH)。改变全氟磺酸树脂溶液用量可得不同含量全氟磺酸树脂复合物,分别用 NFH1 ~ NFH4 表示。

用上述类似方法形成的不含全氟磺酸树脂的 SiO₂ 与一定量全氟磺酸树脂溶液回流 0.5 h,用水浴蒸出溶剂,于 95 ℃ 下真空干燥 24 h,得负载型全氟磺酸树脂催化剂(FZG)。

固体酸 SO₄²⁻/TiO₂的制备:每克 TiO₂吸附 1 mL 0.6 mol/L H₂SO₄,在 450 ℃ 时煅烧 5 h 而得。

1.3 催化剂的表征和活性评价

用热重分析仪测定催化剂中全氟磺酸树脂含量^[4],从 25 ℃ 升至 800 ℃,升温速率为 10 ℃/min;催化剂的孔结构采用 BET 法由吸附仪测定 77 K 时 N₂气吸、脱附等温线而求得。

在一定温度下,将 19.00 g 的邻苯二甲酸酐和 48.56 g 的异辛醇(2-乙基己醇)(摩尔比为 1:3,邻苯二甲酸酐为 0.128 mol)混合物加到装有分水器的 100 mL 三口烧瓶中,待其受热融化后,再加入一定量的催化剂,进行反应,按 GB/T 6489.2-86 进行酸度的测定,按 GB/T 6489.3-86 进行酯含量的测定,以邻苯二甲酸酐转化率和邻苯二甲酸二辛酯收率表示催化性能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

用红外光谱仪分别对溶胶-凝胶法得到的全氟磺酸树脂/SiO₂复合物催化剂(NFH)、浸渍法得到的负载型全氟磺酸树脂催化剂(FZG)、全氟磺酸树脂和载体 SiO₂ 进行分析,前二者红外光谱谱图相似,相当于后二者谱图的叠加,出现的主要谱带 3 450、1 210 和 1 104 cm⁻¹分别属于 Si—OH、C—F 和 Si—O—Si 的伸缩振动,1 628 cm⁻¹吸收峰是微量水所致。

热重分析实验表明,SiO₂ 的热失重主要集中在 200 ℃ 前的表面水蒸发,约为 4%,其后的硅醇缩合脱水质量损失约为 1%。而全氟磺酸树脂虽然从 280 ℃ 开始有磺酸基脱落,350 ℃ 开始分解,但其显著分解温度为 400 ~ 500 ℃。几种催化剂的孔结构见表 1。

表 1 几种催化剂的孔结构
Table 1 Pore characteristics of several catalysts

Catalyst	Resin loading/g	Surface area/(m ² · g ⁻¹)	Pore vol./(cm ³ · g ⁻¹)	Pore diam./nm	Acid capacity/(mmol · g ⁻¹)
NFH1	0.052	393.7	0.729	7.47	0.040
NFH2	0.095	330.0	0.754	8.87	0.080
NFH3	0.15	272.5	0.737	10.9	0.120
NFH4	0.19	268.0	0.617	8.88	0.150
FZG	0.22	243.5	0.627	5.15	0.180
NAFION SAC-13	0.13	220	0.508	10.0	0.145
PFIEP	1.0	0.02	—	—	0.870

用扫描电镜对样品进行表面元素分析,在浸渍法得到的催化剂(FZG)表面的小颗粒上检测到氟含量为 10% ~ 16%,较大的颗粒上氟含量较少,而溶胶-凝胶法得到的系列催化剂 NFH 和 NAFION SAC-13 表面氟含量都很少。前者说明浸渍法使得全氟磺酸树脂主要集中在载体表面,分布不均匀;后者说明溶胶-凝胶法负载能使全氟磺酸树脂完全进入多孔性 SiO₂ 之中,且分布均匀,这样可增加酸性中心的暴露量,提高活性中心的可接近程度和利用率。

2.2 反应条件的选择

以 2 g 复合催化剂 NFH3 为例,邻苯二甲酸酐和异辛醇摩尔比为 1:3(邻苯二甲酸酐为 0.128 mol),在 160、170、180 ℃ 时反应 1 h,酸酐转化率分别为 60.45%、83.10% 和 91.26%,可见转化率随温度升高而增加。由于 180 ℃ 以上开始有副产物生成,吸附在复合催化剂表面,所以选择反应温度为 170 ℃。

以 3 g 复合催化剂 NFH3 为例,170 ℃、4 h、邻苯二甲酸酐和异辛醇摩尔比分别为 1:2、1:2.5、1:3、1:3.2 时的酸酐转化率分别为 90.73%、95.27%、97.06% 和 97.32%,可见,增加醇的量有利于酯化反应

正向进行,且过量醇还可作为带水剂,将生成的水带出酯化系统,有利于苯酐转化,所以选择酸醇摩尔比为 1:3。

以 3 g 复合催化剂 NFH3 为例,反应温度为 170 ℃、邻苯二甲酸酐和异辛醇摩尔比为 1:3、反应时间为 1、2、3、4 和 5 h,酸酐转化率分别为 83.71%、91.18%、94.89%、97.06% 和 97.95%,酯化反应为可逆反应,故选择反应时间为 4 h。

根据以上条件实验,确定反应原料邻苯二甲酸酐和异辛醇的摩尔比为 1:3、反应温度为 170 ℃、反应时间为 4 h 的反应条件为最佳。

2.3 负载方式对转化率的影响

为了扩大全氟磺酸树脂催化剂比表面积,提高其酸性中心的暴露量和可接近程度,提高催化剂的机械性能,分别用浸渍法和溶胶-凝胶法将全氟磺酸树脂负载在 SiO₂ 上,得到 FZG、NFH 系列催化剂。表 2 为全氟磺酸树脂膜(PFIEP)、浸渍法得到的催化剂(FZG)、溶胶-凝胶法得到的催化剂(NFH)和 NAFION SAC-13 的酸酐转化率和酯收率。表中可见,随着全氟磺酸树脂膜用量增加,反应物接触酸位增加,因而酸酐转化率也明显升高。尽管全氟磺酸树脂膜酸量为 0.870 mmol/g,而 NFH3 中酸量仅为 0.120 mmol/g,但含有 0.15 g 全氟磺酸树脂的 NFH3 的催化效果已同 0.5 g 全氟磺酸树脂膜相同,说明采用溶胶-凝胶法负载全氟磺酸树脂达到了提高其酸位可接近程度和提高催化剂的机械性能等预期目的。浸渍法催化剂 FZG 的负载量高于溶胶-凝胶法负载催化剂 NFH3,催化效果却较差,说明酸性中心没有有效地得到暴露^[12],且与载体结合较差,易流失^[9]。对于同样是溶胶-凝胶法负载的 NFH3 和 NAFION SAC-13 而言,一方面它们的催化效果要高于同样量的全氟磺酸树脂膜本身;另一方面 NFH3 的效果比 NAFION SAC-13 好,除了负载量稍有不同外,比表面等孔结构的差异也是影响因素之一。

表 2 负载方式对酯收率的影响

Table 2 Effect of loading method on the product yield

Catalyst	Resin loading/g	Conversion of phthalic anhydride/%	Yield of DOP/%	Catalyst	Resin loading/g	Conversion of phthalic anhydride/%	Yield of DOP/%
PFIEP	0.20	90.60	85.82	NFH3	0.15	95.48	93.06
	0.50	95.18	93.45	NAFION SAC-13	0.13	90.12	87.62
FZG	0.22	86.32	81.60				

Reaction temperature:170 ℃, reaction time:4 h, $n(\text{phthalic anhydride}):n(2\text{-ethyl hexanol}) = 1:3$.

2.4 负载量对转化率的影响

表 3 是溶胶-凝胶法得到的不同负载量系列催化剂 NFH 的酸酐转化率和酯收率。随着催化剂用量的增加,酸酐转化率和酯收率均上升,但当负载量超过 0.15 g 后,酸酐转化率和酯收率有所下降,可能是负载量的增加使多孔 SiO₂ 网络的连续性受到破坏及孔道堵塞造成的^[5],这与孔结构数据基本吻合。

表 3 负载量对酯收率的影响

Table 3 Effect of loading capacity on the product yield

Catalyst	Resin loading/g	Mass of catalyst/g	Conversion of phthalic anhydride/%	Yield of DOP/%
NFH1	0.052	3	86.24	79.30
NFH2	0.095	3	88.38	85.82
NFH3	0.15	1	95.70	92.95
		2	96.87	93.29
		3	97.06	93.57
NFH4	0.19	1	84.03	80.12
		2	89.74	83.65
		3	91.75	85.76

Reaction temperature:170 ℃, reaction time:4 h, $n(\text{phthalic anhydride}):n(2\text{-ethyl hexanol}) = 1:3$.

2.5 与其他催化剂比较

表 4 是不同催化剂的酸酐转化率和酯收率。浓 H₂SO₄ 和对甲苯磺酸(PTSA)作催化剂时的酸酐转化率虽高,但酯收率不高,产品色泽较深,后处理麻烦。而全氟磺酸树脂复合催化剂 NFH3 与固体酸催化剂 SO₄²⁻/TiO₂ 相比,虽然产品色泽都为浅黄色,但酯收率却高得多。

表4 不同催化剂对酯收率的影响
Table 4 Effect of the catalyst on the product yield

Catalyst	$\omega(\text{Catalyst})/\%$	Conversion of phthalic anhydride/%	Yield of DOP/%	Catalyst	$\omega(\text{Catalyst})/\%$	Conversion of phthalic anhydride/%	Yield of DOP/%
SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	4.4	95.31	89.30	PTSA	0.4	98.82	89.40
H ₂ SO ₄	0.4	100	85.11	NFH3	4.4	97.06	93.57

Reaction temperature: 170 °C, Reaction time: 4 h, $n(\text{phthalic anhydride}):n(2\text{-ethyl hexanol}) = 1:3$.

另外,对全氟磺酸树脂复合催化剂 NFH3 进行了5次实验,以3 g NFH3 为例,在邻苯二甲酸酐和异辛醇摩尔比为1:3(其中邻苯二甲酸酐为0.128 mol)、170 °C、4 h时酸酐转化率分别为97.06%、96.92%、96.77%、95.42%和93.48%,说明经过多次使用后,需要酸化再生。

参 考 文 献

- JIANG Ping-Ping(蒋平平), LU Guan-Zhong(卢冠忠). *Chem Ind Eng Prog*(化工进展)[J], 2002, **21**(5):328
- Olah G A, Iyer P S, Prakash G K S. *Synthesis*[J], 1986, (7):513
- Harmer M A, Farneth W E, Sun Q. *J Am Chem Soc*[J], 1996, **118**(33):7 708
- Heidekum A, Harmer M A, Hoelderich W F. *J Catal*[J], 1999, **188**(1):230
- WANG Hai(王海), XU Bo-Qing(徐柏庆), WANG Jian-Wu(王建武), et al. *Petrochem Tech*(石油化工)[J], 2002, **31**(6):427
- Francesco Frusteri, Lorenzo Spadaro, Claudia Espro, et al. *J Nat Gas Chem*[J], 2002, **11**(3~4):180
- István Ledneczi, Árpád Molnár. *Synth Commun*[J], 2004, **34**(20):3 683
- Konstantin Yu Koltunov, Stéphane Walspurger, Jean Sommer, et al. *Chem Commun*[J], 2004, (15):1 754
- LUO Shi-Ping(罗士平), GUO Deng-Feng(郭登峰), QIU Zhao-Rong(裘兆蓉), et al. *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2004, **21**(10):1 072
- Grot W G, Pa C F. US 4 433 082[P], 1984
- WANG Hai(王海), WANG Jian-Wu(王建武), XU Bo-Qing(徐柏庆), et al. *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2001, **18**(10):798
- Torok B, Kiricsi I, Molnar A, et al. *J Catal*[J], 2000, **193**(1):132

Perfluorosulfonic Acid Resin/Silica Composite Catalyst for the Synthesis of Dioctyl Phthalate

LUO Shi-Ping^{a,*}, CHEN Yong^b, HAN Guo-Fang^b, QIU Zhao-Rong^b, YANG Xu-Jie^a, LU Lu-De^a

(*School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094;

^bJiangsu Provincial Key Laboratory of Fine Chemical Engineering,

Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016)

Abstract The used perfluorosulfonic acid ion-exchange membrane was treated in a solvent to recycle the perfluorosulfonic acid resin. The perfluorosulfonic acid resin/silica composite catalysts were prepared by the sol-gel method and the impregnation method, respectively, and characterized by FTIR, TG, BET, and SEM. For comparison, catalysts such as an impregnated perfluorosulfonic acid resin/SiO₂, Nafion SAC-13, SO₄²⁻/TiO₂ solid acid and *p*-toluenesulfonic acid were also studied. The composite catalysts obtained were used in the esterification of phthalic anhydride with 2-ethyl hexanol. The results show that under the conditions of $n(\text{phthalic anhydride}):n(2\text{-ethyl hexanol}) = 1:3$, 4.4% (mass fraction) catalyst, 170 °C and 4 h, dioctyl phthalate could be obtained in a yield of 97.06%.

Keywords solid acid, perfluorosulfonic acid ion-exchange membrane, perfluorosulfonic acid resin/silica composite catalyst, dioctyl phthalate