

The Catalytic Properties for Synthesis of Ethylene Glycol Diacetate of Amidoxime Fibers Supported-Fe(III) Complex

Ya Huang¹, Zhi-chuan Wu^{2*}, Yao Xu³, Qi Wu⁴, Lan-lan Wang⁵

college of Bioengineering & Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu, China

Email: yayayongyuan@sohu.com

Abstract: Amidoxime Fibers Supported-Fe(III) Complex(AOFs-Fe(III)) was synthesized by reaction of Amidoxime fibers and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution. Its Catalytic performance for Synthesis of Ethylene Glycol Diacetate was investigated under different conditions. The results show that AOFs-Fe(III) has a high catalytic activity for the reaction, repeated use and regeneration. The optimum conditions were as followed: the molar ratio of acid and alcohol was 6:1, the amount of cyclohexane was 20ml, the reaction time was 4.5h and the amount of catalyst was 1g. Under optimum conditions, the yield of products was 39.7%. The product was characterized by refractive index and FTIR.

Keywords: Amidoxime Fibers Supported-Fe(III) Complex; Ethylene Glycol Diacetate; Catalytic performance

偕胺肟-Fe(III)配合物纤维催化合成乙二醇二乙酸酯研究

黄雅¹, 吴之传^{2*}, 许曜³, 吴琦⁴, 王岚岚⁵

安徽工程大学生物与化学工程学院 安徽芜湖 中国 241000

Email: yayayongyuan@sohu.com

摘要:以偕胺肟纤维为原料与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液反应,制备偕胺肟-Fe(III)配合物纤维(AOFs-Fe(III))。以乙酸与乙二醇合成乙二醇二乙酸酯为体系,考察AOFs-Fe(III)对酯化反应的催化性能。结果显示:AOFs-Fe(III)对酯化反应具有良好的催化活性和重复使用性能及再生。该反应的最佳条件为:酸醇的摩尔比为6:1,环己烷用量20mL,反应时间4.5h,催化剂用量1g,产率39.7%。并用IR、折光率对产物进行了确认。

关键词:偕胺肟-Fe(III)配合物纤维;乙二醇二乙酸酯;催化性能

1 引言

工业上酯化反应主要采用浓硫酸为催化剂,该法存在设备腐蚀严重以及易引起碳化、聚合、脱水、脱羧等副反应,同时存在严重的环境污染。近年来,固体酸催化剂(如硫酸铁)正在逐步取代传统浓硫酸在酯化工业的应用^[1-2]。固体酸催化剂降低了对设备的腐蚀和对环境的污染,但反应结束催化剂与反应体系的分离困难,且损失较大。因而,寻找对设备无腐蚀、环境友好的新型酯化反应催化剂是具有重要意义的课题。

本文以偕胺肟-Fe(III)配合物纤维作催化剂,以乙酸与乙二醇合成乙二醇二乙酸酯为酯化反应体系,考察偕胺肟-Fe(III)配合物纤维对酯化反应的催化性能。偕胺肟-Fe(III)配合物纤维无腐蚀性,反应条件温和,

易与反应体系分离,可重复使用和再生,是较为理想的酯化反应催化剂。乙二醇二乙酸酯作为卷烟过滤嘴棒成型增塑剂三乙酸甘油酯的替代品具有重要的实际应用价值。

2 实验部分

资助信息: 国家自然科学基金(20771002)

2.1 实验药品与仪器

乙酸 (AR), 乙二醇 (AR), 环己烷 (AR), 聚丙烯腈纤维 (安庆石化), 硫酸铁(AR), 碳酸钠 (AR), 乙醚 (AR)。

WQF-300 傅里叶变换红外光谱仪, 北京第二光学仪器厂; 阿贝折光仪, 上海光学仪器五厂。

2.2 实验步骤

2.2.1 偕胺肟-Fe(III)配合物纤维的制备

配好适宜浓度的羟胺溶液, 在一定温度下加入适量聚丙烯腈纤维, 反应一段时间后取出, 晾干。再取适量晾干的白色纤维加到硫酸铁溶液中, 反应一段时间纤维变成深棕色, 取出晾干即可^[3-4]。

2.2.2 偕胺肟-Fe(III)配合物纤维催化制备乙二醇乙二酸酯

依次取一定量乙酸, 乙二醇和环己烷于三口烧瓶中, 加入一定量的偕胺肟-Fe(III)配合物纤维, 装上分水器, 搭好回流装置开始反应。一定时间后停止反应, 将分水器上部环己烷倒回三口烧瓶中, 冷却后, 对三口烧瓶中液体进行蒸馏, 收取 180℃ 以上的馏分。馏分用 10%Na₂CO₃ 溶液调至 pH=7, 再用乙醚萃取, 醚层用无水硫酸镁干燥。干燥液蒸馏, 收集 190℃ 左右的馏分, 测其折光率并按下式计算产率。

$$\text{产率计算公式: } X = \frac{m_{\text{实际乙二醇乙二酸酯产量}}}{m_{\text{理论产量}}} \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 反应中酸醇比影响

当反应时间, 环己烷和偕胺肟-Fe(III)配合物纤维用量等条件相同时, 改变酸醇比, 酯化结果如表 1 所示:

表 1 酸醇摩尔比对产率的影响

酸醇摩尔比	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1
产率	5.1%	7.5%	12.0%	17.8%	18.1%

从表 1 可知, 刚开始随着酸醇摩尔比的逐步增大,

产率在逐步提高, 但当酸醇摩尔比达到 6:1 后, 产率增加不大。故反应的最佳酸醇摩尔比为 6:1 (取乙酸 72mL, 乙二醇 11.2mL)。

3.2 环己烷加入量影响

由于酯化反应是可逆反应, 环己烷在该实验中作为带水剂, 将产生的水从反应体系中带出, 促进反应向生成酯方向进行。环己烷加入过少水带不出, 影响反应平衡; 而环己烷加入过多, 降低反应体系温度, 会降低产率。

当酸醇比 6:1, 反应时间和催化剂用量等条件相同时, 改变环己烷用量, 酯化结果如表 2 所示:

表 2 环己烷加入量对产率的影响

环己烷	10 mL	15mL	20mL	25mL	27mL	30mL	32mL	35mL
产率	31.1%	30.8%	31.1%	30.5%	29.4%	31.5%	23.3%	14.4%

由表 2 知开始当环己烷加入量逐渐增加时, 对产率影响较小, 但是到 30ml 后产率急剧减少。鉴于对反应的操作方便, 及加入了环己烷可以完全进行回收, 固反应的最佳环己烷量为 20ml。

3.3 反应时间影响

当酸醇比 6:1, 环己烷 20ml, 催化剂用量及其它条件相同时, 改变反应时间, 酯化结果如表 3 所示:

表 3 反应时间对产率的影响

反应时间	3h	4h	4.5h	5h	7h
产率	12.3%	21.2%	29.1%	30.1%	31.1%

由表 3 知随着反应时间的增加, 酯化产率逐渐增加, 但当反应 4.5h 后, 产率变化不大, 故反应的最佳反应时间为 4.5h。

3.4 催化剂用量影响

当酸醇比 6:1, 环己烷 20ml, 反应时间 4.5h, 其它反应条件也都不变, 改变催化剂用量, 酯化结果如

表 4 所示:

表 4 催化剂用量对产率的影响

Table 4 The effect of amount of catalyst on the yield

催化剂用量	0.8009g	0.9021g	0.9515g	1.0053g	1.1036g	1.2030g
产率	29.4%	32.5%	34.9%	39.7%	39.4%	40.4%

如表 4 知催化剂用量增加时, 催化效果越好, 但当催化剂增加到 1g 后, 酯化产率变化不大。故反应最佳催化剂用量为 1g。

3.5 催化剂的重复使用

取 3.4 实验中催化剂用量为 1.0053g 的纤维进行重复使用实验, 其它的反应条件都与 3.4 实验中相同。结果如表 5 所示:

表 5 催化剂的可重复次数与产率的关系

Table 5 The relationship between repeated use of catalyst and yield

重复次数	1	2	3	4	5
产率	37.0%	26.3%	20.2%	12.7%	8.6%

如表 5 知, 随着重复次数的增加, 产物的产率逐渐减少。

3.6 催化剂的再生利用

将 3.5 中重复使 5 次后的纤维重新用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液处理, 使其再生, 重复以上的催化实验, 产率为 28.0%, 表明该催化剂具有较好的再生性能。

3.7 与传统催化剂相比

分别用浓硫酸和硫酸铁催化该酯化反应, 并与 AOFs-Fe(III) 催化效果进行比较, 结果如表 6 所示:

表 6 各种催化剂催化效果的比较

Table 6 The effect of different catalysts

催化剂	浓硫酸	硫酸铁	偕胺肟-Fe(III)配合物纤维
产率	22.2%	41.8%	39.7%

由表 6 知, 偕胺肟-Fe(III)配合物纤维对酯化反应的催化性能较好, 与硫酸铁的相当。

3.8 反应产物乙二醇二乙酸酯的红外表征

采用 IR 对所得产品的结构进行表征分析, 产物乙二醇二乙酸酯的红外光谱表征如图 1:

由图 1 可知, 所得的主要数据如下: 依据谱图中 2940 及 2864 cm^{-1} 处的峰可判定 $-\text{CH}_3$ 及 $-\text{CH}_2-$ 的存在; 1739 cm^{-1} 处的峰可说明羧基的存在; 1041 cm^{-1} 处的峰说明 $-\text{COC}-$ 的存在; 而 1238 cm^{-1} 处的峰可说明酯基的存在。再根据实验中产物沸点 190.2 $^{\circ}\text{C}$, 折光率 1.4159,

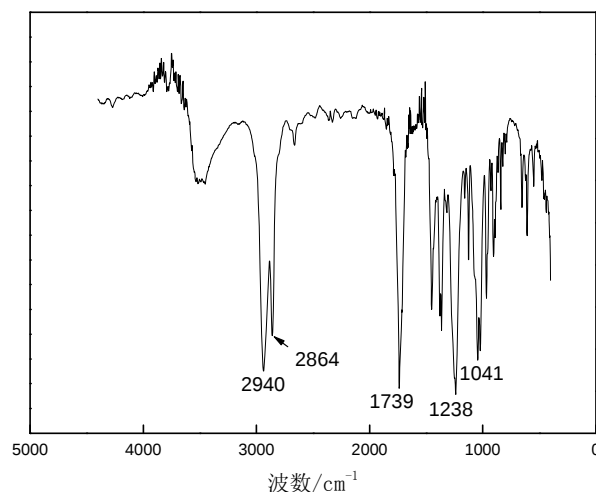


图 1 乙二醇二乙酸酯的红外谱图

Fig 1 FTIR spectra of Ethylene Glycol Diacetate

可确定该产物为乙二醇二乙酸酯。

4 结论

(1) 偕胺肟-Fe(III)配合物纤维对酯化反应具有较好的催化活性, 具有不腐蚀设备, 易与产物分离, 可重复使用及再生;

(2) 偕胺肟-Fe(III)配合物纤维为催化剂时最佳工艺条件为: 酸醇比 6:1, 环己烷 20ml, 催化剂用量为 1g, 反应时间 4.5h。

5 致谢

在此论文完成之际, 衷心感谢安徽建筑工业学院李真老师对所做产品红外谱图制作, 及在本课题的设计和实验的完成及论文撰写方面给与帮助的各位老

师，同时还要感谢各位师兄弟，师姐在实验过程中给与的帮助，使我的实验能够顺利的完成！

References (参考文献)

- [1] Xiaojuan Zhang, Chengyu Yan. Synthesis of Plasticizer Glycol Diacetate [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2006,7(12): 25-27 (ch)
张晓娟, 闫成玉. ZnCl_2/C 催化合成增塑剂乙二醇二乙酸酯的研究[J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(12): 25-27.
- [2] Desuo Yang, Jun'an Zhao. Synthesis of Glycol Diacetate in the presence of Ferric Sulfate Catalyst [J]. Industrial Catalysis, 2001,9(5):43-45(ch).

杨得锁, 赵均安. 硫酸铁催化合成乙二醇二乙酸酯[J]. 工业催化, 2001, 9(5):43-45.

- [3] Zhichuan Wu, Xueqian Wang. Preparation and Properties of the Polyacrylonitrile Fiber Chelating Metal ion[J]. Journal of Textile Research, 2004,25(6):36-37(ch).
吴之传, 汪学骞. 整合金属离子的腈纶纤维的制备及性能[J]. 纺织学报, 2004, 25(6) : 36-37.
- [4] Zhichuan Wu, Bin Tang. Adsorption properties of fiber on Fe(III) [J]. Journal of Anhui University of Technology and Science,2007,22(4):5-7(ch).
吴之传,等.偕胺肟纤维对 Fe^{3+} 的吸附特性研究[J]. 安徽工程科技学院学报,2007,22(4): 5-7.