

原位制备混二甲苯磺酸及其催化合成 TMPTMA

邵玉田*, 关 情, 丁春燕, 程志远, 程林轩

滁州学院材料与化学工程学院, 安徽 滁州

收稿日期: 2022年4月20日; 录用日期: 2022年5月20日; 发布日期: 2022年5月27日

摘 要

以工业生产二甲苯的精馏剩余物(主要成分为邻、间、对-二甲苯)和98%硫酸反应制备得到混二甲苯磺酸作为催化剂, 以三羟甲基丙烷(TMP)、甲基丙烯酸(MA)为原料, 采用共沸酯化法合成三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)。研究了催化剂用量、外加热源温度、反应时间对酯化过程的影响, 结果表明最适于本反应的条件为催化剂质量为TMP与MA质量之和的5%、外加热源温度为130℃、反应时间为8小时, 在此条件下原料TMP与MA的转化率、反应酯化率均在98%以上。分别采用GC和GC-MS对产品进行了纯度检测和定性分析。通过对比, 发现自制混二甲苯磺酸催化效果明显优于98%硫酸、与工业对二甲苯磺酸具有几乎相同的催化性能。为解决工业生产二甲苯的精馏剩余物(主要成分为邻、间、对-二甲苯)提供了一种资源化利用思路。

关键词

二甲苯, 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA), 精馏剩余物, 催化剂, 共沸酯化法

Synthesis of TMPTMA Catalyzed by Mixed Xylene Sulfonic Acid Prepared *in Situ*

Yutian Shao*, Qing Guan, Chunyan Ding, Zhiyuan Cheng, Linxuan Cheng

School of Material Science and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou Anhui

Received: Apr. 20th, 2022; accepted: May 20th, 2022; published: May 27th, 2022

Abstract

Mixed xylene sulfonic acid was prepared *in situ* by the reaction of industrial xylene distillation re-

*通讯作者。

文章引用: 邵玉田, 关情, 丁春燕, 程志远, 程林轩. 原位制备混二甲苯磺酸及其催化合成 TMPTMA [J]. 化学工程与技术, 2022, 12(3): 159-164. DOI: 10.12677/hjct.2022.123022

sidue (the main components are o-, m- and p-xylene) and 98% sulfuric acid. Trimethylolpropane trimethylacrylate (TMPTMA) was synthesized by azeotropic esterification with trimethylolpropane (TMP) and methacrylic acid (MA) catalyzed by the mixed xylene sulfonic acid. The effects of catalyst dosage, external heat source temperature and reaction time on the esterification process were studied. The results showed that the most suitable conditions for the reaction were that the mass of catalyst was 5%, the external heat source temperature was 130°C and the reaction time was 8 hours. Under these conditions, the conversion and esterification rate of raw material TMP and MA were more than 98%. The purity of the product was detected and qualitatively analyzed by GC and GC-MS. It is found that the catalytic effect of mixed xylene sulfonic acid is obviously better than 98% sulfuric acid, and has almost the same catalytic performance as industrial p-toluenesulfonic acid, which provides a resource utilization idea for solving the distillation residue of industrial production of xylene (the main components are o-xylene, m-xylene and p-xylene).

Keywords

Xylene, Trimethylolpropane Trimethylacrylate (TMPTMA), Distillation Residue, Catalyst, Azeotropic Esterification

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 序言

三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)是丙烯酸酯系列交联剂中的一个重要产品[1], 因具有双键含量高、固化速度快、粘度低、高沸点、低挥发性等优点, 被广泛用于聚烯烃、聚氯乙烯、聚酯、有机玻璃、离子交换树脂、特种橡胶、紫外线固化油墨、厌气性粘合剂中[2] [3] [4] [5] [6], 特别是在交联聚氯乙烯电缆中, 其交联效率高于三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC), 成为在辐射固化领域中用途最广、用量最大的多官能丙烯酸酯活性交联稀释剂[4] [5]。

酯化反应中, 催化剂对具有促进反应、提高原料转化率、缩短反应时间等具有至关重要的作用。现有报道中, TMPTMA 多是由三羟甲基丙烷(TMP)与甲基丙烯酸(MA)直接酯化反应合成得到, 所采用的催化剂为浓硫酸或对甲苯磺酸[7]-[12], 尤以对甲苯磺酸居多, 鲜有报道采用非管制化学品混二甲苯磺酸(对甲苯磺酸的制备原料甲苯为管制品)作为催化剂合成 TMPTMA。本论文在前人研究的基础上, 首次以工业生产二甲苯的精馏剩余物(主要成分为邻、间、对 - 二甲苯)为主要原料, 以 98%硫酸为磺化试剂, 得到混二甲苯磺酸; 重点研究了以此混二甲苯磺酸作为催化剂, 氢醌作为阻聚剂, 以二氯乙烷为共沸带水剂, 催化 TMP 与 MA 经共沸酯化过程合成 TMPTMA。通过气相色谱归一法(GC)监控反应转化率, 采用气相色谱质谱联用法(GC-MS)对所得 TMPTMA 进行定性分析。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂及仪器

主要试剂: 三羟甲基丙烷(TMP)、甲基丙烯酸(MA)、氢醌、二氯乙烷、对甲苯磺酸、与 98%硫酸均为分析纯, 混二甲苯为工业品。

主要设备: 三口烧瓶; 分水器; 球形冷凝管; 搅拌器; 恒温油浴装置; 分液漏斗; 减压蒸馏装置; G5 气相色谱仪(北京普析通用仪器有限责任公司); GCMS-QP2010 气质联用色谱仪(日本岛津公司)。

2.2. TMPTMA 的合成及后处理[8] [12] [13] [14]

在装有分水器和回流冷凝管、搅拌器及温度计的 250 mL 三口烧瓶中加入混二甲苯和 98%硫酸，升温至既定温度，反应 4 小时，体系中游离硫酸含量 $< 0.1\%$ ，视为反应结束，降温至室温，得到混二甲苯磺酸催化剂。

向上述 250 mL 三口烧瓶中二氯乙烷、TMP、MA、氢醌，升温搅拌至反应结束。蒸馏回收二氯乙烷。降温，体系中剩余物经饱和碳酸钠洗涤至中性，再用饱和食盐水洗一次，分去水层，得到浅黄色黏稠状液体产物。

3. 结果与讨论

3.1. 合成原理

由 TMP 与 MA 经共沸酯化法合成 TMPTMA 如图 1 所示。该反应副产物为水，利用二氯乙烷与水可形成低沸点共沸物的特点，采用二氯乙烷作为带水剂，及时将生成的水除去，使平衡向生成产物的方向移动。同时在体系中也加入了少量阻聚剂氢醌以避免 MA 及 TMPTMA 的自聚[12]。因为它们都含有 C=C 键受热升温易产生热聚合而降低酯的产率。

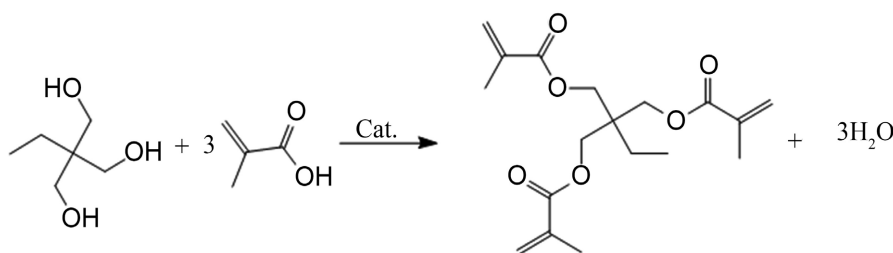


Figure 1. Process for synthesis of TMPTMA
图 1. TMPTMA 的合成图

3.2. 酯化条件对反应的影响

3.2.1. 催化剂用量对酯化反应的影响

以催化剂质量与 TMP 和 MA 的质量之和的比例为准，研究催化剂用量对图 1 所示酯化反应的影响(图 2)。随着催化剂用量由 0.1%增加到 5%，TMP 与 MA 的转化率均增加，同时，酯化反应酯化率也同样呈现明显上升趋势。但，当催化剂质量为 TMP 和 MA 的质量之和的 5%之后，继续增加催化剂用量，MA 的转化率基本保持不变，同时，TMP 转化率以及酯化率均只呈现微弱的增长。因此，在本实验条件下，最适宜的催化剂用量为 5%。

3.2.2. 外加温度对反应的影响

提高反应热源温度对促进和加快反应往往具有增强效应。然而，在本实验过程中发现，当外加温度超过一定温度范围后，反应液颜色加深且有明显黑色固体产生。通过分析反应过程中原料 TMP 与 MA 的转化率，以及反应酯化率数据(图 3)，在外加温度由 90℃逐步升高至 130℃时，原料 TMP 与 MA 的转化率，以及反应酯化率均呈现明显上升趋势，当外加温度为 130℃时达到最大值，此时体系颜色仍可保持较为清澈、无固体不溶物。继续增加外加温度时，反应酯化率显示出明显的降低现象。尤其是当外加温度高于 150℃时，体系呈现大量黑色固体颗粒。可能原因是温度超出一定范围后，阻聚剂对氢醌被迅速碳化，同时，带有双键结构的 MA 及 TMPTMA 发生或多或少的聚合等副反应[12]。因此，在本实验条件下，最适宜的外加温度为 130℃。

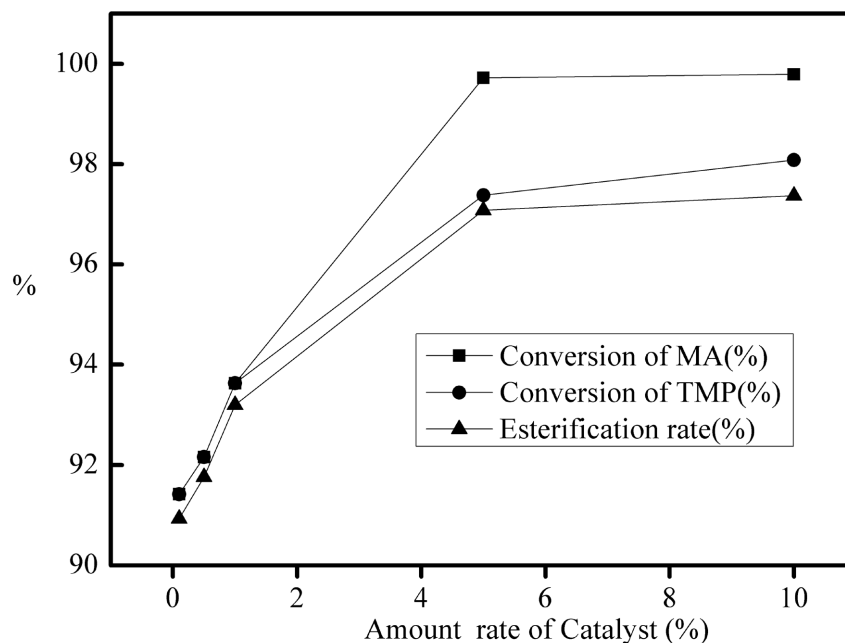


Figure 2. Influence of the dosage of catalyst on the reaction

图 2. 催化剂用量对反应的影响

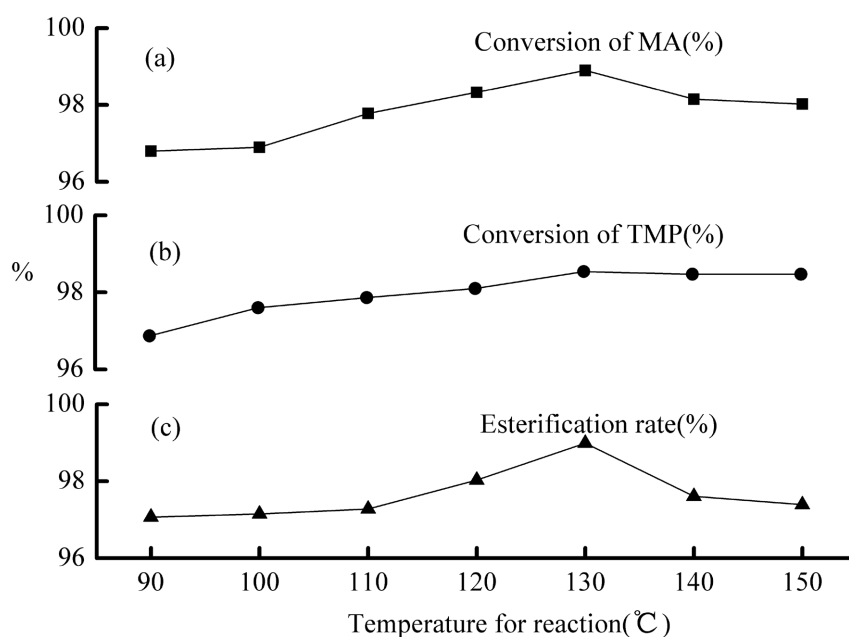


Figure 3. Influence of the temperature on the reaction

图 3. 外加温度对反应的影响

3.2.3. 酯化反应时间对反应的影响

由实验数据可知(图 4), 当反应时间由 2 小时延长到 8 小时, 原料 TMP 与 MA 的转化率, 以及反应酯化率均展示出上升现象; 继续延长反应时间为 10 小时, 原料 TMP 与 MA 的转化率仍能给出继续增大的趋势, 但反应酯化率出现明显降低现象。可能原因是, 反应时间的延长引起 TMPTMA 的产生和自聚反应同步进行。因此, 在本实验条件下, 反应时间为 8 小时为最适宜反应时间[8]。

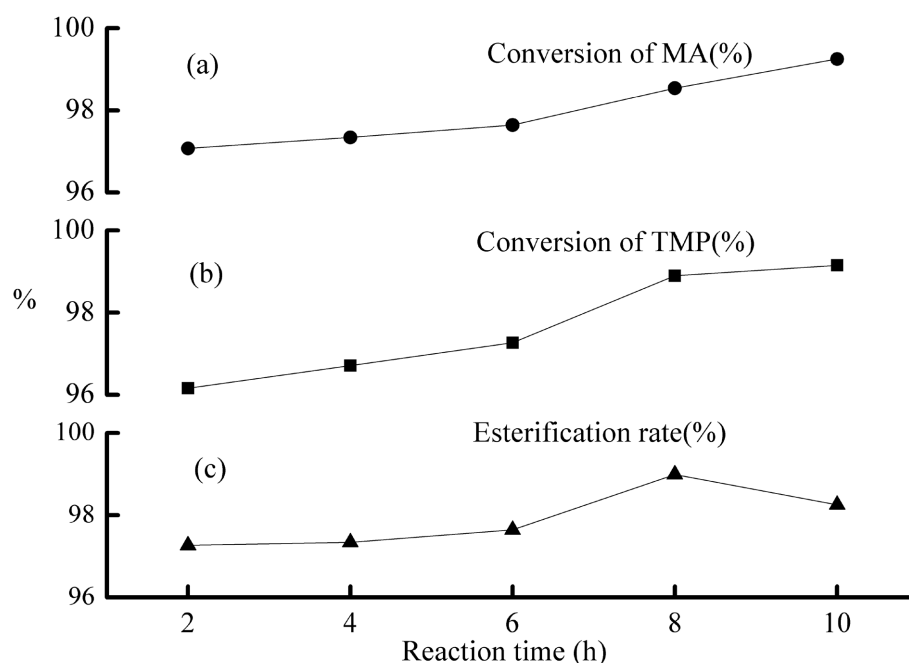


Figure 4. Influence of the esterification time on the reaction
图 4. 酯化反应时间对反应的影响

3.2.4. 催化剂种类对反应的影响

为进一步衡量自制混二甲苯磺酸催化剂的催化性能,选择 98%硫酸和工业对甲苯磺酸作为对比,在同样条件下,考察了三种催化剂对图 1 所示酯化过程的影响。表 1 数据表明,所对比三种催化剂在相同的条件先对原料 TMP 与 MA 的转化率的促进性能十分相近。反应酯化率数据明显展示了三种催化剂对应的反应酯化率分别为 87.8%、98.6%和 99.1%。说明自制催化剂体现出几乎与工业对甲苯磺酸相同的催化性能,而 98%最不适宜于本反应,其可能原因是其强大的脱水能力,在 130℃条件下,造成了反应原料及产物发生脱水碳化等副反应。

Table 1. Influence of different catalysts on the reaction
表 1. 不同催化剂对反应的影响数据一览表

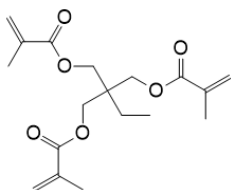
催化剂名称	MA 转化率(%)	TMP 转化率(%)	酯化率(%)
98%硫酸	98.4	99.4	87.8
自制混二甲苯磺酸	98.6	98.7	98.6
工业对甲苯磺酸	98.9	99.5	99.1

综上所述,本文自制催化剂体现出几乎与工业对甲苯磺酸相同的催化性能,既为制备 TMPTMA 开发了一款新型磺酸类催化剂,又为解决工业生产二甲苯的精馏剩余物(主要成分为邻、间、对-二甲苯)提供了一种资源化利用途径。

3.3. 产品检测

通过气相色谱质谱连用仪(GCMS)对如图 1 所示的反应过程,在上述最优化条件下,得到的 TMPTMA 产品进行检测。

其分子结构式为[12]:



GCMS(EI): 338[M], 310, 253, 183, 154, 109, 98, 81, 69, 41。结果与文献[12]相符。

4. 结论

本论文以 TMP 与 MA 为反应原料, 采用共沸酯化法合成了 TMPTMA。

1) 以工业生产二甲苯的精馏剩余物(主要成分为邻、间、对-二甲苯)和 98%硫酸反应制备得到混二甲苯磺酸作为催化剂; 研究了催化剂用量、外加热源温度、反应时间对酯化过程的影响, 结果表明最适于本反应的条件为催化剂质量为 TMP 与 MA 质量之和的 5%、外加热源温度为 130℃、反应时间为 8 小时, 在此条件下原料 TMP 与 MA 的转化率、反应酯化率均在 98%以上;

2) 通过与现有技术中常用的 98%硫酸、工业对二甲苯磺酸两种催化剂进行对比, 发现自制混二甲苯磺酸催化效果明显优于 98%硫酸、与工业对二甲苯磺酸具有几乎相同的催化性能;

3) 分别采用 GC 和 GC-MS 对产品进行了纯度检测和定性分析。

基金项目

滁州学院 2021~2022 学年开放实验项目(kfsy2101); 滁州学院校级科研启动基金(2020qd07); 滁州市指导计划项目(2021ZD026)。

参考文献

- [1] 孙宗连. 最新工业助剂大全(上) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 608.
- [2] 赵文, 许云书, 徐乐, 等. TMPTMA 对 γ 射线交联三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 西南科技大学学报, 2015, 30(3): 11-16+61.
- [3] Wang, Q.J., Zhang, P. and Wang, B. (2021) A Novel Gel Polymer Electrolyte Based on Trimethylolpropane Trimethylacrylate/Ionic Liquid via *in Situ* Thermal Polymerization for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **370**, Article ID: 137706. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137706>
- [4] Jayasuriya, M.M., Makuuchi, K. and Yoshi, F. (2001) Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex Using TMPTMA and PEA. *European Polymer Journal*, **37**, 93-98. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00091-4](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00091-4)
- [5] Wu, X.F., Zhang, J.Q. and Wu, C. (2013) Study on Tribological Properties of UHMWPE Irradiated by Electron Beam with TMPTMA and TPGDA as Crosslinking Agents. *Wear*, **297**, 742-751. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.017>
- [6] Huang, T.-L. and Chen, Y.-C. (2022) Synthesis and Free Radical Photopolymerization of One-Component Type II Photoinitiator Based on Benzophenone Segment. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, **429**, Article ID: 113900. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113900>
- [7] 张启华. 高纯三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯的合成[J]. 广西化工, 1992, 21(3): 7-9.
- [8] 吴胜琨. 交联剂 TMPTMA 的合成研究[J]. 安徽化工, 2009, 35(1): 47-51.
- [9] 郭晓昕, 周永红, 张猛, 等. 三羟甲基丙烷类酯的合成及应用进展[J]. 广东化工, 2010, 38(1): 19-22.
- [10] 王世泰, 张庆思, 张艳秋. TMPTMA 水溶性树脂及其涂料的研究[J]. 山东轻工业学院学报, 1994, 1(8): 31-33.
- [11] 张珍明. 高透明 UV 稀释剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的制备研究[J]. 涂料工业, 2001(6): 43-44.
- [12] 解从霞, 于世涛, 刘玉美. 低色度三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯的合成[J]. 青岛化工学院学报, 2000, 21(3): 209-212.
- [13] 金东焕, 张学强, 马薇. 丙烯酸酯类涂饰剂用交联剂 TMPTA 的合成[J]. 皮革化工, 1994(1): 14-16.
- [14] 张志宇, 李峰. 丙烯酸生产装置阻聚剂配方更改试验及其应用[J]. 内蒙古石油化工, 2011(10): 19-20.