

# 異多體酸離子液體在多元醇酯化之應用研究

吳榮宗<sup>\*a</sup> 黃銘郁<sup>b</sup> 張仁俊<sup>b</sup> 林建琛<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 台灣中油公司綠能科技研究所

<sup>b</sup> 台灣中油公司煉製研究所

\*E-mail:075868@cpc.com.tw

## 摘要

本論文主要探討利用耐水離子液體磷鎢異多體酸為觸媒，進行多元醇與醋酸之酯化反應。其中離子液體觸媒之製備係利用有機含氮化合物如吡啶，與烷基磺酸內酯作用，生成白色兩性化合物固體(zwitterion)，再與磷鎢異多體酸作用，得到透明黏稠狀之耐水酸性離子液體。測試之反應物多元醇有乙二醇、丙二醇、二乙二醇及甘油。磷鎢異多體酸鍛燒溫度、與兩性化合物 Pyridinium propyl sulfobetaine 混和比例、及離子液體用量對酯化反應之影響，在此進行深入探討。酯化反應後，靜置可使產物與離子液體分層，取出上層產物，下層之離子液體經真空加熱去除水及回收醋酸，可重複使用，反應活性無明顯衰退。

關鍵詞：磷鎢異多體酸、吡啶丙基磺酸鹽、離子液體異多體酸、三醋酸甘油酯、酯化反應

## 1 前言

近年來全球掀起再生能源熱，其中生質柴油為重要課題之一，在轉酯化產製脂肪酸甲酯(FAME)製程中會伴隨產生大量之甘油(約 FAME 之 10 wt%)，因此如何提高甘油副產品利用價值，乃成為近幾年來重要之研究課題。其一重要應用是與醋酸合成三醋酸甘油酯(Glycerol triacetate, GTA)，可用於食品、香料、化粧品與印染工業等，做為溶劑用途，亦可用作為其塑料製品無毒增塑劑、食品添加劑、香料固定劑、印染工業中醋酸纖維素之泡漲劑與穩定劑等。

目前工業上進行酸與醇之酯化製程，大部分皆使用液態酸觸媒，如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HF}$  或  $p$ -toluenesulfonic acid 等<sup>[1]</sup>，雖可有效進行酯化反應，但整體製程仍有廢酸液處理等問題。固體酸觸媒則可減少廢酸液處理困擾，但亦有其缺點，其中如離子交換樹脂 Amberlyst 15 及 Nafion

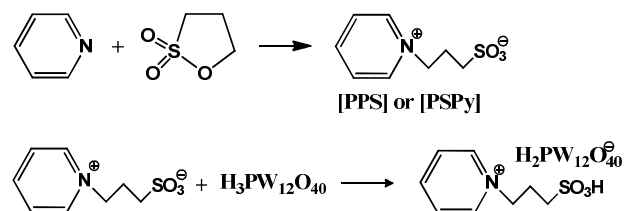
NR-50 等高分子酸<sup>[2,3]</sup>，可有效進行酯化反應，但其耐熱性低於  $150^\circ\text{C}$ 。使用無機固態酸如沸石等，則可在較高溫度下操作，而且其酸性等性質可加以調整，但對較大反應物分子而言，則由於孔洞太小而造成質傳效應困擾，只能在其外表面進行反應，故速率較慢<sup>[4]</sup>。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  具有強酸性，可有效應用於酯化反應，但會有 sulfate 流失問題(形成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及  $\text{HSO}_4^-$ )<sup>[5]</sup>。酸性離子液體(acidic ionic liquid)則可以兼顧固態酸及液態酸之優點。有文獻報導以 Pyridinium propyl sulfobetaine(PPS)製備 Bronsted acid IL，應用於酸與醇之酯化反應<sup>[6]</sup>，反應後之產物與離子液體分層，因此可利用傾倒方式進行分離<sup>[6-7]</sup>。

異多體酸(heteropoly acid, HPA)屬於一種超酸，是由兩種以上無機含氧酸縮合而成之異多體含氧陰離子與平衡陽離子所構成之晶體結構，常見之 HPA 如  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (tungstophosphoric acid, TPA)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$   $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  等。但由於異多體酸本身易溶於酸、醇及水中，形成均相反應系統，有觸媒回收及污染與腐蝕問題產生，如能將 HPA 與有機含氮之兩性化合物(zwitterion)作用，形成異多體酸離子液體(ionic liquid heteropoly acid, IL-HPA)，則與酸及酯不互溶，因此 HPA 可與產物分層分離，解決酯化製程上之困擾<sup>[8]</sup>。

## 2 實驗

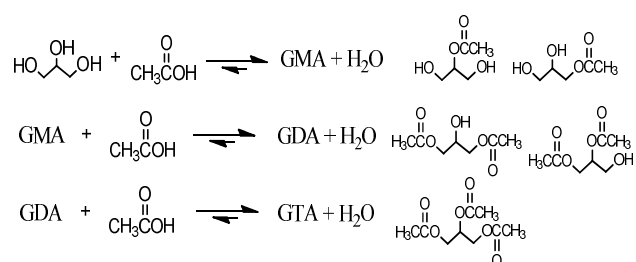
### (一)觸媒製備

取適當量 Pyridinium propyl sulfobetaine(PPS)白色固體置於圓底瓶中，加入 1~3 莫耳數之  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (TPA)，於  $100^\circ\text{C}$  下攪拌反應，逐漸形成透明黏稠狀離子液體。



## (二)酯化反應活性測定

本研究進行之酯化反應,係將多元醇與醋酸(HOAc)混合液,倒入粘稠狀離子液體中,並在油浴中以 400 rpm 攪拌速度加熱反應,反應後靜置分層,取出上層產物,以 GC 分析其中組成份。反應條件之探討為,溫度 50~200℃,HOAc/多元醇=10(mole ratio),離子液體用量 1~20 mole%,反應時間 6 小時。離子液體再使用性之測定,則是在反應結束後,經分層分離,下層離子液體,於 95℃ 下抽真空,將多餘之醋酸及反應生成之水趕出,之後再加入新的進料進行反應,亦可於反應後,在加熱情況下,抽真空回收醋酸,並去除產生之水,靜置後分層分離,下層離子液體可再進料進行反應。



## 3 結果與討論

### (一)PPS/TPA 莫耳比值對酯化活性之影響

改變離子液體中 PPS/TPA 之莫耳比值,分別為 3.0、2.5、2.0、1.5 及 1.0 等,測試甘油(GL)與醋酸(HOAc)酯化反應活性,其中 HOAc/GL 莫耳比值為 10,TPA 用量為反應物 GL 之 5 mole%,於 105℃ 下反應 6 小時,實驗結果如表一所示。

表一 PPS/TPA 莫耳比值對酯化反應之影響

PPS/TPA 莫耳比值	產物分佈, mole%				離子液體狀態
	GL	GMA	GDA	GTA	
3.0	0	5.4	51.4	43.2	去除 HOAc 後才分層、無色透明、不易流動
2.5	0	4.7	49.2	46.1	去除 HOAc 後才分層、無色透明、流動性佳
2.0	0	3.7	46.3	50.0	去除 HOAc 後才分層、無色透明、流動性佳
1.5	---	---	---	---	去除 HOAc 後仍不分層
1.0	---	---	---	---	去除 HOAc 後仍不分層

### (二)TPA 鍛燒溫度對酯化活性之影響

改變 TPA 之鍛燒溫度,110℃、200℃、250℃、300℃、350℃、及 400℃/2 hr 等,在 PPS/TPA 莫耳比值為 2.0,HOAc/GL 莫耳比值為 10,TPA 用量為反應物 GL 之 5 mole%,105℃ 下反應 6 小時,實驗結果如表二所示。

表二 TPA 鍛燒溫度對酯化反應之影響

TPA 鍛燒 溫度,℃	產物分佈, mole%				離子液體狀態
	GL	GMA	GDA	GTA	
---	0	3.7	46.3	50.0	去除 HOAc 後才分層、無色透明、流動性佳
110	0	3.6	44.0	52.4	去除 HOAc 後才分層、淡黃濁狀、流動性佳
200	0	2.9	42.1	55.0	去除 HOAc 後才分層、淡黃濁狀、流動性佳
250	0	1.7	36.9	61.4	去除 HOAc 後才分層、淡黃濁狀、流動性佳
300	0	1.2	36.6	62.2	去除 HOAc 後才分層、淡黃濁狀、流動性佳
350	0	1.2	36.4	62.4	去除 HOAc 後才分層、淡黃濁狀、流動性佳
400	0	1.0	36.3	62.7	去除 HOAc 後才分層、淡黃濁狀、流動性佳

### (三)觸媒用量對酯化活性之影響

觸媒系統為 PPS/TPA-300H = 2,TPA-300H 表 TPA 鍛燒溫度 300℃/2 hr,改變觸媒(PPS/TPA-300H)用量,分別為反應物 GL 之 2.5 mole%、5.0 mole%及 7.5 mole%,分別在 HOAc/GL=10,105℃ 下反應 6 小時,實驗結果如表三所列。

表三 觸媒用量對酯化反應之影響

TPA/GL mole (%)	產物分佈, mole%				離子液體狀態
	GL	GMA	GDA	GTA	
2.5	0	2.3	40.0	57.7	去除 HOAc 後才分層、淡黃濁狀、流動性佳
5.0	0	1.2	36.6	62.2	去除 HOAc 後才分層、淡黃濁狀、流動性佳
7.5	0	0.5	33.7	65.8	去除 HOAc 後仍不易分層、淡黃濁狀、流動性佳

### (四)觸媒再使用性測試

使用 PPS/TPA-300H = 2 觸媒系統,於 105℃ 下反應 4 小時,觸媒用量為 5 mole%,HOAc/GL=10,反應後以旋轉蒸發器,減壓加熱,去除多餘之 HOAc 及產物水,靜置分層後,取出上層之反應產物,離子液體留在反應瓶中,並加入新一批反應液(GL 與 HOAc),依相同條件進行反應,離子液體如此重複再反應兩次,結果如表四所列。

表四 離子液體觸媒再使用性測試

	產物分佈, mole%				離子液體狀態
	GL	GMA	GDA	GTA	
第一次反應	0	0.6	34.4	65.0	去除 HOAc 後分層、淡黃濁狀、流動性佳
第二次反應	0	0.6	34.9	64.5	去除 HOAc 後分層、淡黃濁狀、流動性佳
第三次反應	0	0.7	35.3	64.0	去除 HOAc 後分層、淡黃濁狀、流動性佳

#### (五) 不同多元醇之酯化活性比較

以乙二醇(EG)、1,2-丙二醇(PG)及二乙二醇(DEG)等多元醇為進料，觸媒系統為 PPS/TPA-300H = 2，觸媒用量為 5 mole%，HOAc/多元醇=15，分別於 105℃ 下反應 6 小時，其產物 Mono-acetate 及 Di-acetate 分佈結果如表五所列。

表五 不同多元醇之活性比較

多元醇 反應物	產物分佈, mole%		離子液體狀態
	Mono-acetate	Di-acetate	
EG	3.8	96.2	反應後即分層、淡黃濁狀、流動性佳、均勻無沉澱
PG	14.0	86.0	反應後即分層、淡黃濁狀、流動性佳、均勻無沉澱
DEG	17.6	82.4	反應後即分層、淡橙濁狀、流動性佳、有沉澱

## 4 結論

1. 離子液體之酯化活性隨其 PPS/TPA 比值增加而降低，其黏度亦隨之提高，與產物之分層性則增加，但若 PPS/TPA 莫耳比值低於 2.0，則於抽除醋酸後，離子液體仍無法與產物產生分層，因此，離子液體以 PPS/TPA = 2.0 為最適宜之比值。
2. 隨 TPA 鍛燒溫度升高，所製備之異多體酸離子液體酯化活性亦逐漸增加，當溫度超過 250℃，則達穩定之高活性，但酯化反應後離子液體變成流動性佳之淡黃色均勻濁狀液。
3. 酯化轉化率隨觸媒(PPS/TPA)用量增加而提高，但太高之觸媒用量，會造成離子液體與反應產物較不易分層分離。
4. 離子液體異多體酸(PPS-TPA)在酯化反應後，去除多餘之 HOAc 及產物水，可重複催化新的進料之酯化反應，測試結果顯示觸媒並無明顯活性衰退現象。
5. 經測試，與醋酸酯化反應之多元醇反應物可為乙二醇、丙二醇、二乙二醇及甘油等，由產物 Mono-acetate 及 Di-acetate 分佈結果顯示，多元醇酯化活性大小為 EG > PG > DEG > GL。

## 5 參考文獻

- [1] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin, "Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, pp. 5353-5363, 2005.
- [2] X. Chen, Z. Xu, T. Okuhara, "Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalysts", *Appl. Catal. A*, **180**, pp. 261-269, 1999.
- [3] A. Heidekum, M. A. Harmer, W. F. J. Hoelderich, "Addition of carboxylic acids to cyclic olefins catalyzed by strong acidic ion-exchange resins", *J. Catal.*, **181**(2), pp. 217-222, 1999.
- [4] A. Corma, H. Garcia, "Process for the selective production of monoesters of diols and triols using zeolitic catalysts", WO9413617, 1994.
- [5] F. Omota, A. C. Dimian, A. Blik, "Fatty acid esterification by reactive distillation. "Part 2 kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts", *Chem. Eng. Sci.*, **58**, pp. 3175-3185, 2003.
- [6] H. Xing, T. Wang, Z. Zhou, Y. Dai, "Novel Bronsted-acidic ionic liquids for esterifications", *Ind. Eng. Chem., Res.*, **44**, pp. 4147-4150, 2005.
- [7] Z. Y. Duan, Y. L. Gu, J. Zhang, L. Y. Zhu, Y. Q. Deng, "Protic pyridinium ionic liquids: Synthesis, acidity determination and their performances for acid catalysis", *J. Mol. Catal. A.: Chemical*, **250**, pp. 163-168, 2006.
- [8] Y. Leng, J. Wang, D. Zhu, X. Ren, H. Ge, L. Shen, "Heteropolyanion-based ionic liquids: reaction-induced self-separation catalysts for esterification", *Angew Chem. Int. Ed.*, **48**, pp. 168-171, 2009.