

文章编号:1674-2869(2015)06-0015-05

硅钨酸-锰配合物的合成及其催化活性

程清蓉,李琪,糜昊,周红,潘志权

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:为了减少生产过程中的废液排放并降低生产成本,合成了硅钨酸-锰席夫碱配合物作为酯化反应的催化剂,通过红外光谱检测了催化剂的组成,并将其用于氯乙酸与十二醇酯化合成氯乙酸十二酯.用单因素实验法研究了催化剂用量、醇酸摩尔比、反应时间以及催化剂重复使用次数对酯化反应产率的影响,并对合成的产品进行气相色谱分析后得到了优化工艺参数.结果表明,催化剂在反应时间为 3 h, n (十二醇): n (氯乙酸)为 1:1.15,催化剂用量为 3.0%(相对于十二醇的质量分数)时,酯化产率可高达 97%,且催化剂可循环使用 4 次.该催化剂在酯化反应中催化效果好,可方便地回收,且具有优异的稳定性,能重复使用多次,是高效绿色催化剂.

关键词:席夫碱锰配合物;硅钨酸;催化;酯化反应

中图分类号:O69

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.06.004

0 引言

氯乙酸酯作为一种重要原料,在合成医药、农药及有机中间体方面有着重要的用途,传统工艺是通过浓硫酸催化氯乙酸和醇^[1],或氯乙酰氯和醇合成^[2],但这些方法存在副反应多、设备腐蚀严重、氯乙酰氯毒性大且不稳定、反应进程控制困难及“三废”严重等问题.人们也试用了其它催化剂如 SnCl_4 ^[3]、甲苯磺酸^[4]、 FeCl_3 ^[5],尽管对酯化反应有较好的催化活性,但是产率较低.

因此,国内外一直在探索使用代替类酸性催化剂和非酸性催化剂作为酯类合成的催化剂,固体类酸催化剂,包括固体超强酸催化剂、复合型固体超强酸催化剂和固体杂多酸型催化剂和分子筛选催化剂.固体酸催化剂具有的优点是无废液排放、回收或再生、易于分离.杂多酸型催化剂具有选择性好、再生速度快等优点,且具有不腐蚀设备、无污染和可应用于均相和多相反应等特点^[6-8],可简化生产工艺,降低生产成本,提高产品质量.杂多酸类催化剂在酯化反应中有较强的催化活性^[9],引起了研究者的广泛关注^[10-14],因此研究新型的杂多酸催化剂有着重要的应用价值.

本研究以对氟苯酚为原料,经羟甲基化,酰基化,与乙二胺,硅钨酸经一系列反应制得固体催化剂.将该固体催化剂用于氯乙酸与十二醇的酯化

反应,显示出较高的催化活性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

蒸馏水;氯乙酸、十二醇、甲苯、对氟苯酚、无水乙醇、氢氧化钠、乙二胺、甲醛、三氯甲烷、碳酸锰、硅钨酸、四水合氯化锰、甲醇(均为分析纯),2,6-二甲酰基-4 氟苯酚自制.

SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵,DHG-9143B5-Ⅲ型电热恒温鼓风干燥箱,DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,RE-5298 旋转蒸发仪, SX2-2.0-10 马弗炉,ML204 电子天平,GC9790 液相色谱仪,红外光谱仪.

1.2 催化剂的制备过程

1.2.1 2,6-二羟甲基-4-氟苯酚的制备 将氢氧化钠(12 g, 0.3 mol)置于三口烧瓶中,用适量蒸馏水溶解.将 4-氟-苯酚(33.63 g, 0.3 mol)在冰浴条件下滴加到上述溶液中,充分搅拌溶解.将质量分数 37%~40.0%的甲醛溶液(60 mL)滴加入上述混合液中,保持反应温度在 5℃以下,继续搅拌 30 min.溶液为淡黄色,然后用油浴加热,控制反应温度在 45℃度左右反应 8 h 后.冷却至室温,滴加浓盐酸调节 pH 为 1.0 左右,酸化彻底后,产生大量黄色沉淀.过滤,并用蒸馏水反复洗涤固体至滤液到中性,见图 1.将得到的产品用乙醇重结晶得淡黄色

收稿日期:2015-03-19

基金项目:武汉工程大学科学研究基金(K201471);武汉工程大学教学研究基金(X2014033)

作者简介:程清蓉(1973-),女,湖北仙桃人,副教授,博士.研究方向:功能配合物.

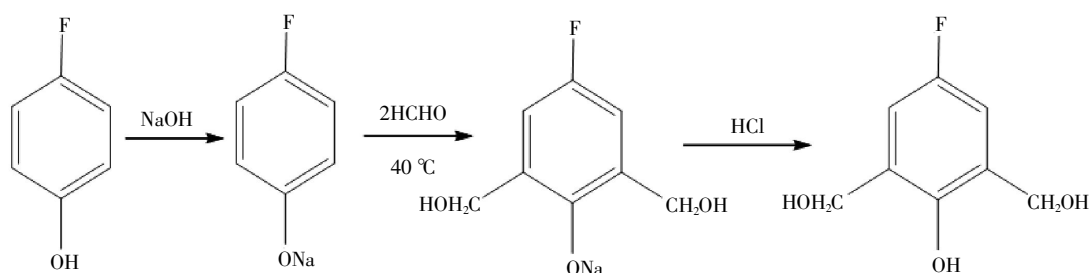


图 1 2,6-二羟甲基-4-氟苯酚的合成路线

Fig.1 The synthesis route of 2,6-dihydroxymethyl-4-fluorophenol

针状晶体,真空干燥。

1.2.2 2,6-二甲酰基-4 氟苯酚的制备 将活性二氧化锰 68.4 g, 2,6-二羟甲基-4-氟苯酚(8.55 g, 0.05 mol) (质量比 8:1), 与重蒸三氯甲烷 270 mL 混合于 500 mL 三口圆底烧瓶中, 在回流状态下搅拌反应 8 h。冷却后过滤并用三氯甲烷洗涤粘附在二氧化锰上的产品, 40 °C 下减压蒸去溶剂, 得到黄色固体产物, 用水/乙醇($v/v=1:1$)重结晶, 得到黄色针状晶体, 见图 2。

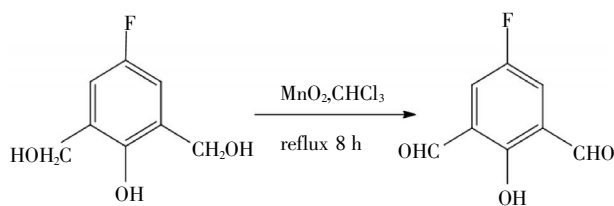


图 2 2,6-二甲酰基-4 氟苯酚的合成

Fig.2 The synthesis of 2,6-diformyl-4-fluorophenol

1.2.3 催化剂的合成路线 (1)准确地称取 3.362 5 g(20 mmol)2,6-二甲酰基-4 氟苯酚, 3.958 2 g (20 mmol)四水合氯化锰, 30 mL 乙醇于 100 mL 单口圆底烧瓶中, 用恒压漏斗向其中缓慢滴加 1.202 g (20 mmol)乙二胺(10 mL 乙醇)溶液, 在室温下磁力搅拌反应 4 h, 得到暗棕色溶液。

(2)将硅钨酸(10 mmol, 28.781 7 g)溶解在 20 mL 甲醇中, 然后滴加到上述溶液中, 搅拌溶液

8 h, 得到棕色沉淀, 过滤, 用乙醇和水的混合溶剂进行洗涤, 在 80 °C 下真空干燥 12 h, 称量, 计算产率, 将产品放置在干燥器中保存, 见图 3。

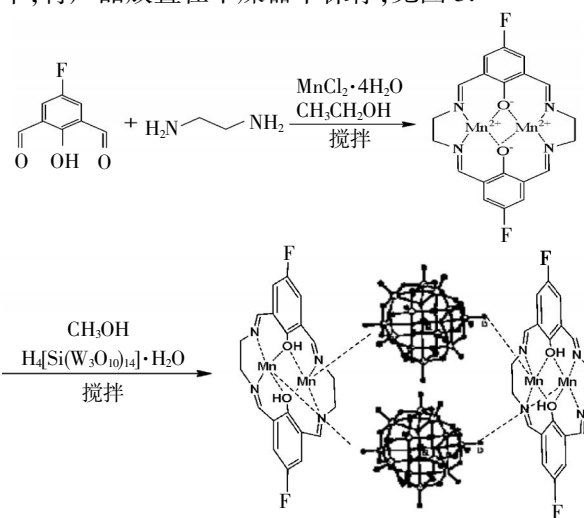
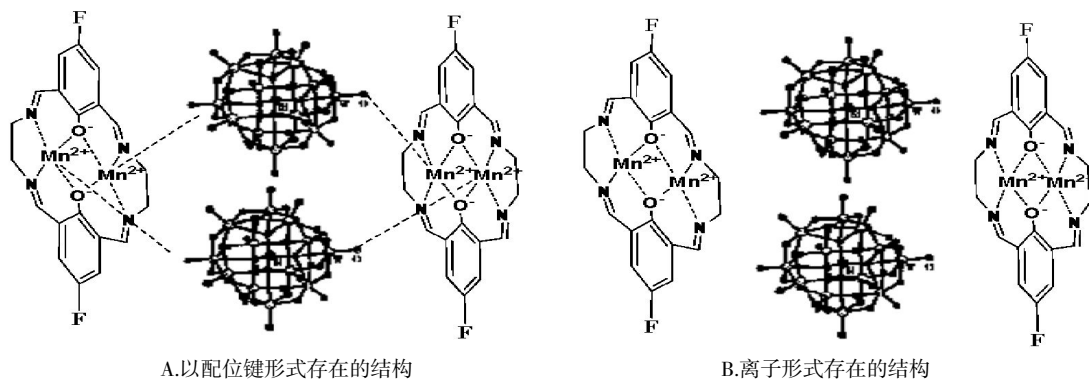


图 3 催化剂的合成路线

Fig.3 The synthesis route of the catalyst

1.3 催化剂可能存在形式

催化剂可能以配位键链接的形式或以抗衡离子形式存在, 其结构如图 4 所示, 由于硅钨酸阴离子表面有很多氧负离子, 大环锰配合物中的锰离子可与之配位, 两者之间可以形成配位化合物(图 4 中 A 所示)。另外, 大环锰配合物带正电荷, 而硅钨酸阴离子带负电荷, 两者之间也可以通过静电作用力结合在一起(图 4 中 B 所示)。



A.以配位键形式存在的结构

B.离子形式存在的结构

图 4 催化剂的结构形式

Fig.4 The form structure of the catalyst

1.4 催化剂催化合成氯乙酸十二酯

称取 16.77 g (0.09 mol) 十二醇,一定量的氯乙酸于 250 mL 三口烧瓶中,采用蒸馏装置,加入 150 mL 甲苯(除水剂),设定温度 135 °C,反应 1.5 h,蒸出甲苯与水的混合物;然后加入一定量的催化剂和 150 mL 甲苯,相同条件下继续反应. 反应完毕,冷却至室温,过滤,用少量甲苯洗涤催化剂. 在旋转蒸发仪上设定温度 88 °C 旋蒸甲苯,液体冷却后收集部分液体,用气相色谱测定酯的转化率.

1.5 产率分析

产品为无色透明的液体,反应结束后,抽滤除

去催化剂,通过旋蒸除去产品中的甲苯,酯化产物经过气相色谱仪检测,原料十二醇的保留时间为 6.8 min 左右,氯乙酸十二酯的保留时间为 8.8 min 左右,通过峰面积对比,计算出酯化反应的产率最高可达 98.37%.

2 实验结果

2.1 红外光谱推测催化剂的组成

红外光谱使用 Perkin-Elmer FT-IR 光度计测量(KBr 压片).催化剂的红外光谱图见图 5.

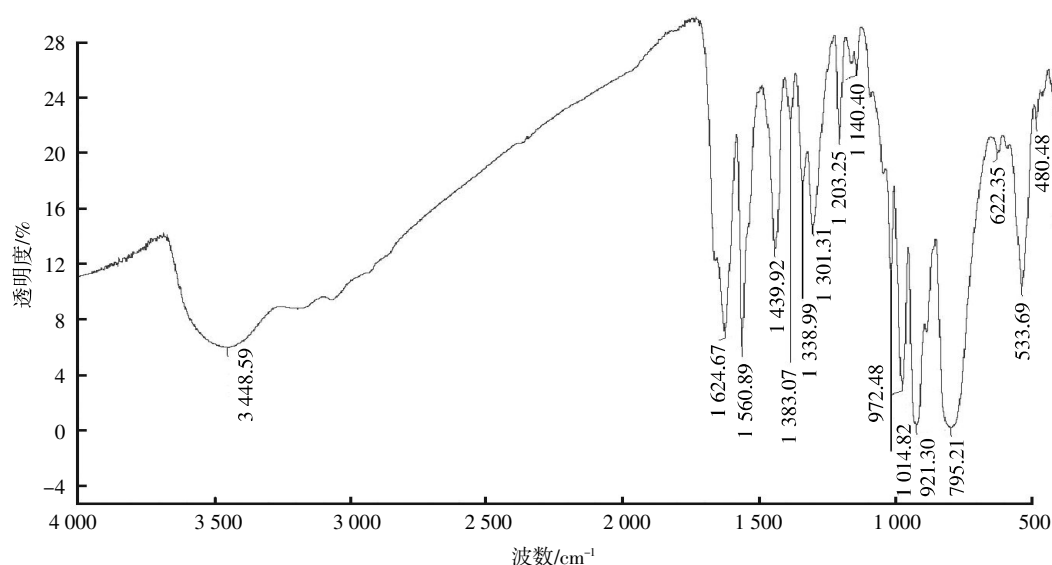


图 5 催化剂的红外光谱图

Fig.5 The IR spectrogram of the catalyst

在 $1\,624.67\text{ cm}^{-1}$ 附近呈现出一个强(C=N)的伸缩振动吸收峰,表明大环锰配合物已经形成.同时,催化剂结构中出现的四个特征峰 972.48 cm^{-1} 为 $\text{W}=\text{O}$ (末端氧)的吸收峰, 921.30 , 795.21 , 533.63 cm^{-1} , 是中心原子 SiO_4 的对称伸缩振动引起的,表明了催化剂在与席夫碱配合物结合后, SiW 单元也保持着原来的结构性质.

2.2 气相色谱测定酯的产率

通过试验,对影响反应的几个工艺参数进行了一系列研究,旨在提高原料的转化率,找出最优反应参数.

2.2.1 催化剂用量对酯化率的影响 由于催化剂的用量在很大程度上影响酯化反应的效率,同时为了降低成本,考查了催化剂用量对产率的影响.在不同的催化剂用量下,可根据酯的产率来判断最佳的催化剂用量.将反应得到的最终产物做气相色谱,来计算酯的产率.说明,催化剂用量分数均

为醇的质量百分数.

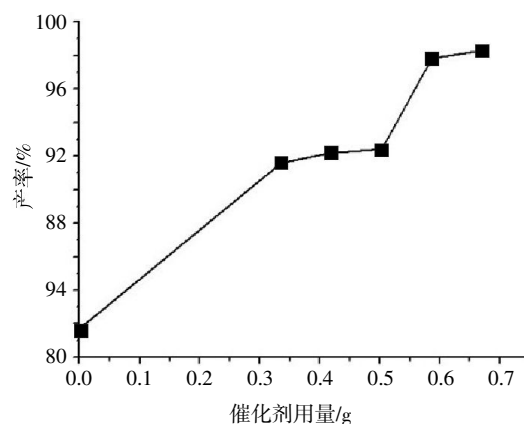


图 6 催化剂用量产率的影响

Fig.6 Effects of catalyst amount on esterification rate

由图 6 可知催化剂用量与酯化产率的关系.在 1:1.1 的反应条件下,相同反应时间内,持续增加催化剂的用量,酯化产率也会持续增加.催化剂

用量为 3.0%~3.5%,酯化产率提升较快,酯化产率能提高 10%~11.2%。最佳反应条件为:催化剂用量为 3.5%(相对于十二醇的百分含量)。酯化产率能达到 97.85%。

2.2.2 醇酸摩尔比对酯化率的影响 由于十二醇的残留对产物的提纯会造成很大困难且成本高,为了使十二醇尽可能转化为产物,将氯乙酸的用量稍过量。十二醇 16.77 g、甲苯 300 mL 分两次加入、催化剂 0.5 g,反应时间为 3 h,改变十二醇和氯乙酸的摩尔比,结果见图 7。

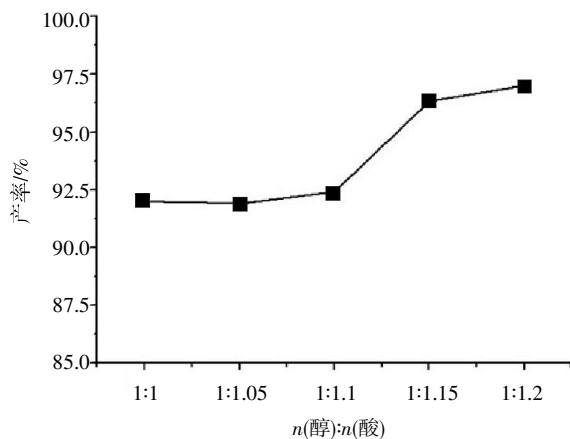


图 7 醇酸摩尔比对酯化率的影响

Fig.7 Effects of $n(\text{dodecano1}):n(\text{chloroacetic acid})$ on esterification rate

图 7 显示出在相同催化剂用量下的不同醇酸摩尔比与酯化产率的关系。以十二醇的用量为基准,略提高氯乙酸用量,可增加酯化产率。此反应为可逆反应,反应物氯乙酸的提高,可提高酯化产率。但前几次试验中,氯乙酸的量增加的较少,酯化产率增长并不明显,增到一定量后,酯化产率出现较大增长。通过催化剂用量与反应原料氯乙酸的综合考虑,最佳反应条件为:醇酸比为 1:1.15,催化剂用量为 3.0%,酯化产率能达到 96.33%。

2.2.3 反应时间对酯化率的影响 称取 16.77 g 十二醇、按照十二醇和氯乙酸的摩尔比为 1:1.15 投入、甲苯分两次加入共 300 mL、0.6 g 催化剂,在不同的反应时间取样检测。结果见图 8。

从图 8 中可知,从加入催化剂计时开始,反应 1.5 h 后取样检测后进行计算,产率只有 81.7%,延长反应时间,产率逐渐增大,当反应时间延长至 3 h,产率较大,继续延长反应时间,产率变化不显著。

2.2.4 催化剂循环使用的次数对酯化率的影响 称取 16.77 g 十二醇、按照十二醇和氯乙酸的摩尔比为 1:1.15 投入、甲苯分两次加入共 300 mL、催化剂 0.6 g,反应时间为 3 h。反应结束后,将催化

剂过滤,用无水甲醇洗涤 3 次,再真空干燥。循环使用多次。每次的产率通过检测,如图 9 所示。

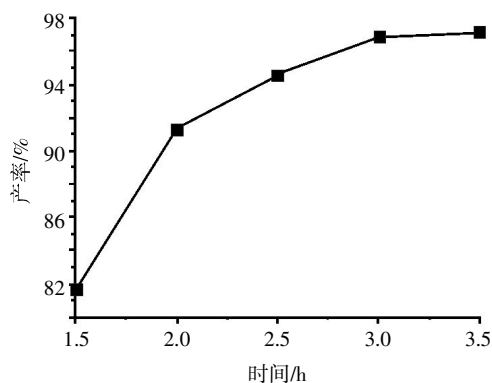


图 8 反应时间对酯化产率的影响

Fig.8 Effects of reaction time on esterification rate

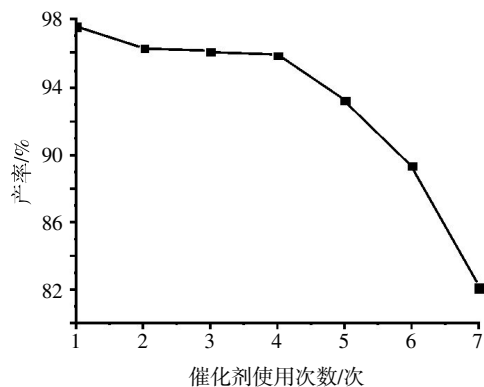


图 9 催化剂重复使用次数对酯化产率的影响

Fig.9 Effects of catalyst reuse times on esterification rate

由图中可知,催化剂经过简单处理后,可循环使用 4 次不影响酯化产率。使用 6 次后,催化活性明显降低,主要原因一方面是因为催化剂部分在处理过程中有所损失,另一方面催化剂中金属锰离子和杂多酸阴离子的部分流失也会影响到催化活性。

3 结 语

以对氟苯酚为原料,经过碱化形成钠盐再与甲醛反应,羟甲基化后制备 2,6-二羟甲基-4-氟苯酚,并以自制的 2,6-二羟甲基-4-氟苯酚为原料,经酰基化形成 2,6-二甲酰基-4-氟苯酚,再与乙二胺、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硅钨酸等原料合成了大环配合物催化剂,并通过 IR 对各中间产物进行了表征。

经研究,催化剂对十二醇与氯乙酸的酯化反应都具有较大的催化活性,提升了酯化产率 10%~16%。最佳酯化反应条件为: $n(\text{十二醇}):n(\text{氯乙酸})$ 为 1:1.15,催化剂用量为 3.0%(相对于十二醇的百分含量),反应时间为 3 h,催化剂经过简单的处理后可循环使用 4 次不影响酯化产率。酯化产率基本上可达 97% 左右。

致 谢

本研究工作得到了武汉工程大学科技处,武汉工程大学教务处的资助,在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] 樊能廷.有机合成事典[M].北京:北京理工大学出版社,1992:357-375.
FAN Neng-ting. Encyclopedia of organic synthesis [M]. Beijing:Beijing Institute of Technology Press, 1992: 357-375. (in Chinese)
- [2] 陈国良. H- β 沸石催化氯乙酸十二醇酯的合成 [J]. 齐齐哈尔大学学报:自然科学版, 2007, 23(3):4-6.
CHEN Guo-liang. Synthesis of fatty alcohol chloroacetates [J]. Journal of Qiqihaer University, 2007, 23(3): 4-6. (in Chinese)
- [3] 张复兴. SnCl₄·5H₂O/C 催化合成氯乙酸酯的研究 [J]. 衡阳师范学院学报:自然科学版, 1999, 20(6): 45-47.
ZHANG Fu-xing. Synthesis of chloroacetate with SnCl₄·5H₂O/C as catalyst [J]. Journal of Hengyang Normal University: Natural Science, 1999, 20 (6):45-47.(in Chinese)
- [4] 李继忠,马荣宣. 用活性炭固载酸性催化剂合成氯乙酸酯[J].精细石油化工进展, 2005, 6(7):8-9, 12.
LI Ji-zhong, Ma Rong-xuan. Synthesis ethyl chloroacetate using acidic catalyst supported on granular active carbon [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2005, 6(7): 8-9, 12. (in Chinese)
- [5] 吴东辉,罗军,李丹,等.微波照射下氯乙酸异丙酯的催化合成[J].南京理工大学学报, 2001, 25(4):428-431.
WU Dong-hui, LUO jun, LI Dan, et al. Catalytic synthesis of isopropyl chloroacetate under microwave irradiation [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2001, 25(4):428-431.(in Chinese)
- [6] 吕宝兰,杨水金,孙艳德. 磷钨酸在催化合成酯类和缩醛(酮)中应用研究进展[J]. 化工科技, 2005, 13(3): 49-54.
LU Bao-lan, YANG Shui-jin, SUN Yan-de. Survey and development of phosphotungstic acid in synthesis of esters and acetals (ketal) [J]. Science or Technology in Chemical Industry, 2005, 13(3):49-54.(in Chinese)
- [7] 任立国,张晓丽,高文艺. 二氧化硅负载的磷钨酸催化合成苯乙醛甘油缩醛[J]. 石油化工, 2008, 37(4): 373-377.
Ren Li-guo, ZHANG Xiao-li, GAO Wen-yi. Synthesis of Phenylacetaldehyde Glycerol Acetal Catalyzed by SiO₂ Supported Tungstophosphoric Acid [J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(4): 373-377.(in Chinese)
- [8] 谷育生,高强,索继栓. Keggin 型磷钨酸催化环己酮自缩合反应[J]. 石油化工, 2009, 38(7):759-762.
GU Yu-sheng, GAO Qiang, SUO Ji-shuan. Self-condensation of cyclohexanone over keggins type lanthanum phosphotungstate catalyst [J]. Petrochemical Technology, 2009, 38(7):759-762(in Chinese)
- [9] 张晋芬,邵海英,杨吉勇. 杂多酸催化剂在羧酸酯化反应中的应用[J]. 精细石油化工, 1993, 3(2):51-54.
ZHANG Jin-fen, SHAO Hai-ying, YANG Ji-yong. The application of heteropolyacid catalysts in esterification of carboxylic acid [J]. Speciality Petrochemicals, 1993, 3(2): 51-54.(in Chinese)
- [10] MIZUNO N, MISONO M. Heteropolyanions in catalysis [J]. J Mol Catal, 1994, 86: 319-342.
- [11] KOZHEVNIKOV I V. Heteropoly acid and related compound as catalysts for fine chemical synthesis [J]. Catal Rev Sci Eng, 1995, 37(2): 311-352.
- [12] OKUHARA T, MIZUNO N, MISONO M. Catalytic chemistry of heteropoly compounds [J]. Adv Catal, 1996, 41: 113-252.
- [13] KOZHEVNIKOV I V. Catalysis by heteropoly acids and multi-component polyoxometalates in liquid-phase reactions [J]. Chemical Reviews, 1998, 98(1): 171-198.
- [14] TIMOFEEVAM N. Acid catalysis by heteropoly acids [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 256:19-35.

Schiff base manganese complex anchored to silicotungstic acid in synthesis of dodecyl chloroacetate

CHENG Qing-rong, LI Qi, MI Hao, ZHOU Hong, PAN Zhi-quan

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To reduce the effluent discharge and the cost in the process of production, silicotungstic acid-Mn Schiff base complex was synthesized as solid catalyst in esterification. The composition of the catalyst was characterized by infrared spectroscopy, and the catalyst was used as solid catalyst in the lauryl alcohol chloroacetates esterification through phosphoric acid and lauryl alcohol. The four factors affecting the esterification reaction, such as the amount of catalyst, the molar ratio of acid and alcohol, the reaction time and the used times of catalyst were studied by single factor experiment method, and the products were analyzed by gas chromatography to get the optimized process parameters. The optimum reaction conditions are obtained when lauryl alcohol of 0.09 mol is added as benchmark, $n(\text{alcohol})/n(\text{acid})$ is 1:1.15, $\omega(\text{catalyst})$ is 3.0% (based on dodecanol), the reaction time is 3 h and the catalyst is reused 4 times. The results show that the yield reaches 97% under the optimized condition. This catalyst is proved to be green catalyst with high efficiency, easy recoverability and excellent stability.

Keywords: schiff base manganese complexes; silicotungstic acid; catalyst; esterification

本文编辑:张 瑞

(上接第 4 页)

Recovery of sludge oil in Bohai oilfield

SHEN Xi-zhou^{1,2}, WANG Dao-nan², YIN Xian-qing¹, DUAN Jin-ting³, XIE Sheng-long²,
ZHU Jin-cheng², ZHANG Bao-sha²

1.College of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434020, China;

2.School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

3 Dagang Oil Field Company, China National Petroleum Corporation, Tianjin 300280, China

Abstract: The separating agent Bohai 2 was developed using the oily sludge from Bohai Oilfield by chemical conditioning-mechanical separation method. Aimed at the disadvantage of separating agent Bohai 1, the conditions were optimized. The effects of different concentrations of different single agents on the water content, solid content of the oil layer and the oil recovery rate were researched. The results show that the optimal efficiency of oily sludge treating achieves when the dehydrating agent 1# is 6 g, the desliming agent 1# is 0.6 g, the desliming agent 2# is 6 g and the dehydrating agent 2# is 0.5 g in 60 g aqueous solution. After treated by the compound separation agent, the water content of the oil is 15.74%, the oil content of the oil is 83.52%, the solid content of the oil is 0.74% and the oil recovery rate is 95.05% under the best conditions.

Key words: oil sludge; oil recovery; solid content; oil recovery rate

本文编辑:张 瑞