

改性活性炭负载三聚磷酸二氢铝催化 合成苯甲醛乙二醇缩醛

黄润均^a 周家添^b 谢 威^c 陈东莲^a 韦冬萍^b 袁爱群^{b*} 梁 慧^b

(^a桂林理工大学南宁分校 南宁 530001; ^b广西民族大学化学化工学院 南宁 530006;

^c广西工业职业技术学院 南宁 530004)

摘 要 采用硝酸改性活性炭后负载三聚磷二氢铝用于催化合成苯甲醛乙二醇缩醛,通过单因素实验考察醇醛摩尔比、催化剂用量及反应时间等因素对产品收率的影响,并采用正交实验获取较佳工艺条件。结果表明,该催化反应中,当反应温度为 110 ℃ 时,各因素对收率的影响顺序为:醇醛比 > 反应时间 > 带水剂加入量 > 催化剂用量。优化反应条件为:苯甲醛 0.2 mol,醇醛摩尔比 2.5,反应时间 75 min,催化剂加入量 4% (占反应物总质量),带水剂加入量 25 mL,苯甲醛乙二醇缩醛收率 86.5%,催化剂经 5 次重复使用后收率仍大于 86.0%。

关键词 三聚磷酸二氢铝;苯甲醛乙二醇缩醛;活性炭;催化

中图分类号:O611.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)06-0649-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.06.150378

苯甲醛乙二醇缩醛是一种可以增加或调节食品香气和香味的食品添加剂,同时也是日用化工产品的芳香剂^[1-2],广泛应用于食品和日用化工行业。苯甲醛乙二醇缩醛通常采用浓硫酸作为合成催化剂,浓硫酸催化剂有催化效果好、价格低廉的优点,但也有对设备要求高、副反应多、催化剂分离难和酸性废水污染环境等缺点,因此,研究高效又环保的催化剂成为人们关注的重点。据文献^[3-9]报道,已经有用离子液体、固体酸、杂多酸等为催化剂合成苯甲醛乙二醇缩醛的研究,这些催化剂具有催化活性高、性质稳定、污染小等优点,但也存在催化效果不稳定、回收复杂、价格昂贵等问题。

三聚磷酸二氢铝(ATP)^[10-11]为难溶于水的白色粉末,无毒无害,是一种酸性度高而酸强度弱的路易斯固体酸,理论上可用作有机合成催化剂。本课题组前期的探索实验发现,将硅藻土进行载硫处理后^[12],再将 ATP 负载于载硫硅藻土上,所制备的催化剂在催化合成苯甲醛乙二醇缩醛中收率可达 88.1% 以上,收率不仅达到了硫酸的催化效果,而且,催化剂易于分离、制备的有机物色泽浅、无残留、分离简单、不腐蚀设备、不产生酸性废水等,但实际生产中,硅藻土载硫过程存在硫蒸汽可能对环境有污染。本文用 HNO₃ 改性活性炭负载 ATP 制备得到了催化合成苯甲醛乙二醇缩醛的新型绿色高效催化剂。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

苯甲醛、乙二醇、甲苯、无水硫酸镁、氯化钠均为化学纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司,改性活性炭负载 ATP 催化剂(自制^[13-14]),采用硝酸与市售粉状活性炭混合改性反应后,加入到双氢磷酸铝溶液(自制^[13-14])中,经 300 ℃ 煅烧、研磨制得;金埃谱 V-Sorb X800 型比表面及孔径分析仪(北京金埃谱

2015-10-27 收稿,2015-12-17 修回,2016-01-13 接受

2015 广西科技开发项目(14125002-6),2014 年南宁市科技开发项目(20145201),2013 广西教育厅项目(2013YB105, 200103YB041),2014 广西工业职业技术学院项目

通讯联系人:袁爱群,教授;Tel/Fax:0771-5075800;E-mail:aiqunyuan1999@sina.com;研究方向:材料化学

科技有限公司);MAGNA-IR 550 型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力仪器公司);WAY(ZWAJ)型阿贝折射仪(上海精密科学仪器有限公司);MERCURY-VX300 型核磁共振波谱仪(美国瓦里安公司);D/max-3C型 X 射线衍射仪(日本日立公司)。

1.2 催化合成实验

在 250 mL 三口烧瓶中加入一定量的苯甲醛、乙二醇、甲苯以及催化剂,装上有油水分离器的回流装置,搅拌、加热进行分水回流,保持设定温度反应一定时间后,停止加热,冷却后减压过滤。滤液用饱和氯化钠溶液洗涤 4 次后,用无水硫酸镁干燥,过滤掉干燥剂。将干燥后的滤液放入单口烧瓶中,置于电热套内进行常压蒸馏,收集 220 ~ 230 ℃ 之间馏分(产物),称量并以理论产量为基础计算收率。产物为无色有果香的液体,用溴化钾压片法测其红外光谱,并测定核磁共振和折光率。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

实验首先对反应温度进行探索,发现苯甲醛乙二醇缩醛的收率随反应温度升高而增大,但温度升至 105 ~ 130 ℃ 之间时,收率不再增大,因此,本实验设定反应温度 110 ℃ ,进一步探索醇醛摩尔比、反应时间、带水剂加入量、催化剂用量对苯甲醛乙二醇缩醛收率的影响。

2.1.1 醇醛摩尔比对苯甲醛乙二醇缩醛收率的影响 当设定反应温度 110 ℃ ,反应时间为 70 min,催化剂为 6% (占反应物总质量,下同),带水剂加入量为 30 mL,苯甲醛加入量为 0.2 mol 时,改变苯甲醛和乙二醇的摩尔比,苯甲醛乙二醇缩醛收率的变化见表 1。

表 1 醇醛摩尔比不同对苯甲醛乙二醇缩醛收率的影响

Table 1 Effect of the mole ratio of ethylene glycol to benzaldehyde on the yield					
Mole ratio of ethylene glycol and benzaldehyde	1	1.5	2.0	2.5	3.0
Yield/%	81.6	84.8	86.0	87.1	84.5

由表 1 数据看到,在醇醛摩尔比小于 2.5 时,随着醇醛摩尔比的增大,收率随之增大,原因为乙二醇的量较少时,苯甲醛反应不完全,随着乙二醇量的增大,反应平衡有利于向右移动,收率随之增大,当醇醛比为 2.5 时,收率达到最大,继续增大醇醛比,乙二醇用量过多,反应体系被稀释,导致苯甲醛乙二醇缩醛的收率降低。且乙二醇过量太大,增大反应成本,所以适宜的醇醛摩尔比为 2.5。

2.1.2 反应时间对苯甲醛乙二醇缩醛收率的影响 当设定反应温度 110 ℃ 、催化剂为 6%、醇醛摩尔比为 2.5(苯甲醛加入量为 0.2 mol)、带水剂加入量为 30 mL 时,改变反应时间,苯甲醛乙二醇缩醛收率的变化见表 2。

表 2 反应时间对苯甲醛乙二醇缩醛收率的影响

Table 2 Effect of reaction time on the yield of benzaldehyde glycol acetal					
Reaction time/min	60	65	70	75	80
Yield/%	80.3	86.2	87.5	84.6	79.9

由表 2 数据看到,苯甲醛乙二醇缩醛收率随着时间的增加,苯甲醛乙二醇缩醛收率先增大后减少,反应时间为 70 min 时,收率达到最大值 87.5%,原因是当反应时间太短,苯甲醛和乙二醇尚未充分反应,所以收率随时间延长而增大,当反应时间大于 70 min 时,苯甲醛乙二醇缩醛的收率不增反而降低,原因一是时间延长副反应增加,副产品增多;二是由于采用甲苯作为带水剂,时间过长,带水剂甲苯会把反应物之一的乙二醇带出,从而影响苯甲醛乙二醇缩醛的收率,所以反应时间不宜过长,而且时间越久耗能也越大,所以适宜的反应时间是 70 min 。

2.1.3 带水剂用量对苯甲醛乙二醇缩醛收率的影响 固定反应温度 110 ℃ ,催化剂为 6%,醇醛比为 2.5(苯甲醛加入量为 0.2 mol),反应时间 70 min,考察带水剂加入量不同时收率的变化,结果见表 3。由表 3 数据可以看出,苯甲醛乙二醇缩醛收率随着带水剂加入量的增加先增后减,当带水剂加入量为

25 mL时,收率达到最大值 87.2%,原因是带水剂将生成的水带出,有利于反应向右进行,当带水剂加入量大于 25 mL 继续增大时,收率下降,原因之一带水剂量增大,反应物浓度降低,不利于反应向右进行,原因之二过量的带水剂甲苯会将乙二醇和水一起溶解带出,使得收率降低,因此带水剂的最佳加入量为 25 mL。

表 3 带水剂用量对苯甲醛乙二醇缩醛收率的影响
Table3 Effect of water-carrying agent amount on the yield of benzaldehyde glycol acetal

Water-carrying agent amount/mL	15	20	25	30	35
Yield/%	83.9	85.5	87.2	86.6	85.0

2.1.4 催化剂用量对苯甲醛乙二醇缩醛收率的影响 当反应温度 110 ℃、醇醛比为 2.5(苯甲醛加入量为 0.2 mol)、反应时间是 70 min、带水剂加入量 25 mL 时,改变催化剂用量(占总反应质量百分比),苯甲醛乙二醇缩醛收率的变化见表 4。

表 4 催化剂加入量对苯甲醛乙二醇缩醛收率的影响
Table 4 Effect of catalyst quantity on the yield of benzaldehyde glycol acetal

Catalyst quantity/%	2	3	4	5	6
Yield/%	80.6	83.5	87.0	87.0	87.1

从表 4 数据可以看出,苯甲醛乙二醇缩醛收率随着催化剂的增大而增加,但当催化剂的加入量超过 4% 之后,收率不再发生变化,考虑成本问题,催化剂最佳加入量为 4%。

2.2 正交实验和催化剂的重复使用性

经过单因素实验探索,保持反应温度 110 ℃不变,以苯甲醛乙二醇缩醛的收率作为考察指标,设计正交实验,四个因素分别是醇醛摩尔比 A(苯甲醛加入量为 0.2 mol)、催化剂用量 B、反应时间 C、带水剂用量 D,A 的水平为 1、1.5、2、2.5、3;B 的水平为 2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%;C 的水平为 65、70、75、80 和 85 min;D 的水平为 15、20、25、30 和 35 mL,通过四因素五水平 L_{25} 正交实验,正交分析结果如表 5 所示。

表 5 正交实验结果分析
Table 5 Results analysis of the orthogonal experiments

Factors	A	B	C	D
Mean value 1/%	73.1	75.8	78.5	78.3
Mean value 2/%	76.8	78.4	79.7	78.6
Mean value 3/%	79.9	80.8	79.9	80.4
Mean value 4/%	84.2	81.8	79.5	60.1
Mean value 5/%	82.9	80.7	79.1	79.4
Range/%	11.1	5.7	1.4	2.2

A:molar ratio of ethylene glycol and benzaldehyde; B:catalyst quantity; C:reaction time; D:water-carrying agent amount.

由表 5 实验结果可知,活性炭负载 ATP(三聚磷酸二氢铝)催化剂催化合成苯甲醛乙二醇的最佳的实验条件为:反应温度 110 ℃、醇醛比 2.5(苯甲醛加入量为 0.2 mol)、分水回流时间 75 min、催化剂加入量 4%,带水剂加入量 25 mL,且正交试验可得到,各因素对收率的影响大小为:醇醛比 > 分水回流时间 > 带水剂加入量 > 催化剂用量。在最优条件下进行 5 次平行试验,收率分别 86.3%、87.2%、87.0%、86.1%、86.2%,说明最优条件是可靠的。为了考察催化剂重复利用性,将使用过的催化剂用乙醇洗涤后,再用蒸馏水洗涤几次,放入烘干箱中干燥,然后进行重复利用,收率分别是 86.6%、86.5%、87.0%、86.8%、86.7%,经 5 次使用收率仍然可以达到 86.0%,说明催化剂可重复多次利用。

2.3 产物的表征

合成的产品为无色果香味液体,其红外光谱图如图 1 所示。红外光谱图显示:3035 cm^{-1} 为苯环上

C—H振动峰, $1450 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 苯环上 C=C 振动峰、说明有苯环存在, $2887 \sim 2956 \text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2-$ 振动峰、 1115 cm^{-1} 为 $-\text{C}-\text{O}-$ 振动峰、 $900 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动峰, 说明产物中存在醚类 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 1350 和 1590 cm^{-1} 为五元环和六元环的 $\text{C}-\text{C}$ 振动峰, 与苯甲醛乙二醇缩醛结构中的基团特征相符。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 4.10 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.83 (s, 1H, CH), 7.3 ~ 7.50 (m, 5H, Ar—H), 测定产品的折光率为 $n_D^{25} = 1.5265$, 与文献值^[15] ($n_D^{25} = 1.5264$) 接近, 说明产物为苯甲醛乙二醇缩醛。

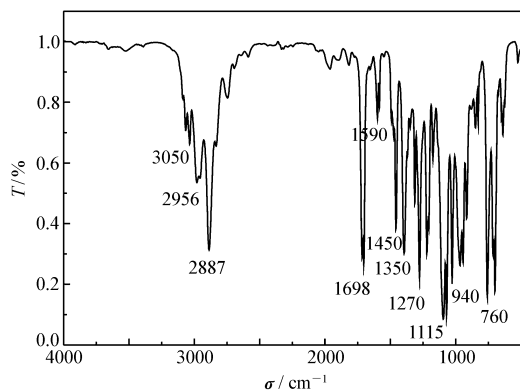


图1 苯甲醛乙二醇缩醛的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of benzaldehyde glycol acetal

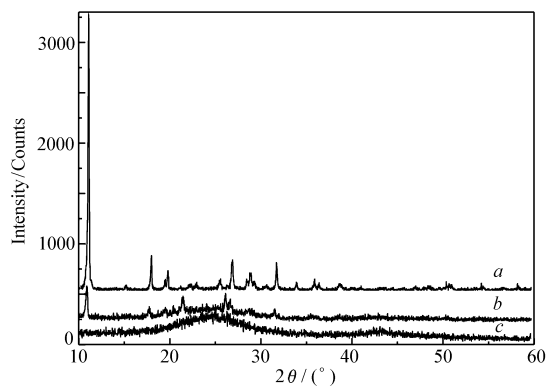


图2 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns

a. ATP; b. ATP/AC; c. AC

2.4 反应机理探索

三聚磷酸二氢铝、活性炭、改性活性炭负载 ATP 3 种样品的 XRD 衍射图谱见图 2。由图 2 可以看到, 在改性活性炭的 X 射线衍射在 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ 处有一个宽的馒头衍射峰, 在 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ 有一个相对较弱的馒头衍射峰, 说明该活性炭材料是无定形的, 且具有相对较高的比表面积, HNO_3 溶液改性后未出现新物相。活性炭负载 ATP 后, 保留了 ATP 和活性炭的衍射峰, 只是强度略有下降, 说明改性活性炭对 ATP 的负载是一种物理混合过程, 未出现新物相。

经比表面测定, 活性炭经硝酸改性后比表面积从 $423.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大到 $704.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径分布范围从 $2.9 \sim 6.1 \text{ nm}$ 变为 $2.3 \sim 182.4 \text{ nm}$, ATP 是一种酸性度高而酸强度弱路易斯固体酸, 分子 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中有 2 个质子氢, 但是它的比表面积仅为 $5.08 \text{ m}^2/\text{g}$, 直接用于催化苯甲醛乙二醇缩醛效果不理想^[12], 而使用改性活性炭负载后, 比表面积为 $509.1 \text{ m}^2/\text{g}$, 增大了 10 倍, 因此催化效果显著提高, 这进一步表明, 改性活性炭增大了三聚磷酸二氢铝的催化活性中心, 通过负载作用, 使分子中质子酸点更好地暴露出来, 在苯甲醛与乙二醇的反应中, 首先苯甲醛分子在质子酸点上发生吸附、活化, 增加了羰基碳原子的正电性, 加速其与乙二醇分子中羟基上孤对电子的亲核反应, 使得苯甲醛分子与乙二醇分子在催化剂上发生表面反应, 最后生成的缩醛分子从催化剂表面脱去。

3 结 论

活性炭经 HNO_3 溶液改性后负载三聚磷酸二氢铝制备的活性炭负载 ATP 催化剂可用于催化合成苯甲醛乙二醇缩醛, 当反应温度为 110°C 时, 各因素的对收率影响顺序为: 醛醇比 > 分水回流时间 > 带水剂加入量 > 催化剂用量。最佳的实验条件为: 反应温度 110°C , 苯甲醛为 0.2 mol , 醇醛比 2.5, 分水回流时间 75 min , 催化剂加入量 4%, 带水剂加入量 25 mL , 收率 86.5%。催化剂可重复使用, 在最优条件下, 经 5 次重复使用收率分别是 86.6%、86.5%、87.0%、86.8%、86.7%。改性活性炭负载 ATP 催化剂催化合成苯甲醛乙二醇缩醛具有反应温度低、催化效率高、无毒无害, 对环境污染小、容易分离、重复使用性好的优点, 是一种催化合成苯甲醛乙二醇缩醛的高效、绿色环保型催化剂。

参 考 文 献

- [1] Братс И Н. Химия Душистых Веществ [M]. LIU Shuwen Trans. Beijing:Light Industry Press,1984;250 (in Chinese). 勃拉图斯 Н Н. 香料化学 [M]. 刘树文译. 北京:轻工业出版社,1984:250.
- [2] LI Shuwen,FAN Rulin Trans. Practical Handbook of Organic Chemistry [M]. Shanghai:Shanghai Science and Technology Press,1981:319 (in Chinese).
李述文,范如霖编译. 实用有机化学手册 [M]. 上海:上海科技出版社,1981:319.
- [3] Han X X, Yan W, Chen K K, *et al.* Heteropolyacid-based Ionic Liquids as Effective Catalysts for the Synthesis of Benzaldehyde Glycol Acetal [J]. *Appl Catal A: Gen*,2014,**485** (4):149-156.
- [4] Tang J, Song J Y, Wang G, *et al.* Novel, Green, Simple and Uncatalyzed Route for High Yield Preparation of Benzaldehyde Glycol Acetal [J]. *Chem Res Chinese Univ*,2011,**27** (5):799-802.
- [5] Jing H W, Wang X M, Liu Y, *et al.* Preparation of Magnetic Nanocomposites of Solid Acid Catalysts and Their Applicability in Esterification [J]. *Chinese J Catal*,2015,**36** (2):244-251.
- [6] YANG Shuijin, DENG Manchen, XIE Ping. Synthesis of Benzaldehyde Glycol Acetal Catalyzed with *p*-Toluene Sulfonic Acid [J]. *Adv Fine Petrochem*,2010,**11** (4):39-41 (in Chinese).
杨水金,邓满臣,谢萍. 对甲苯磺酸催化合成苯甲醛乙二醇缩醛 [J]. 精细石油化工进展,2010,**11** (4):39-41.
- [7] MAO Zhihong, WANG Jie, LI Guixian, *et al.* Synthesis of Benzaldehyde Cylic Ethylic Acetal by the $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ Immobilized on Silylated Palygorskite [J]. *J Mol Catal*,2011,**25** (5):393-398 (in Chinese).
毛志红,王洁,李贵贤,等. 硅烷化凹凸棒石负载 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 催化合成苯甲醛乙二醇缩醛 [J]. 分子催化,2011,**25** (5):393-398.
- [8] CHEN Xiaoyan, YANG Hao, XIE Hao, *et al.* Synthesis of Benzaldehyde Glycol Acetal Catalyzed by Expandable Graphite Modified Under Microwave Irradiation [J]. *Fine Chem*,2011,**28** (9):880-882 (in Chinese).
陈小燕,杨浩,谢昊,等. 微波辐射改性可膨胀石墨催化合成苯甲醛乙二醇缩醛 [J]. 精细化工,2011,**28** (9):880-882.
- [9] ZHAO Lun, TANG Dong. The Synthesis of Benzaldehyde Glycol Acetal by Phosphotungstic Acid Supported on Active Carbon [J]. *J Changchun Normal Univ (Nat Sci)*,2013,**30** (3):66-69 (in Chinese).
赵仑,唐栋. 活性炭负载磷钨酸催化合成苯甲醛乙二醇缩醛 [J]. 长春师范学院学报(自然科学版),2013,**30** (3):66-69.
- [10] WU Shengfu, HUANG Runjun, CHEN Donglian, *et al.* Characteristics of Intercalation Reaction Between Aluminum Dihydrogen Triphosphate and Organic Amine [J]. *Chinese J Appl Chem*,2014,**31** (7):847-851 (in Chinese).
吴胜富,黄润均,陈东莲,等. 三聚磷酸二氢铝与有机胺的插层反应特征 [J]. 应用化学,2014,**31** (7):847-851.
- [11] YUAN Aiqun. Synthesis and Characterization of Aluminum Triphosphate Hydrate [J]. *Guangxi Sci*,2000,**7** (4):266-269 (in Chinese).
袁爱群. 三聚磷酸二氢铝二水物的合成和表征 [J]. 广西科学,2000,**7** (4):266-269.
- [12] WANG Jing. Preparation and Catalytic Performance of Loaded Aluminum Dihydrogen Triphosphate Catalyst [D]. Nanning:Guangxi University for Nationalities,2013 (in Chinese).
王璟. 负载型三聚磷酸二氢铝催化剂的制备及其催化性能的研究 [D]. 南宁:广西民族大学,2013.
- [13] ZHOU Jiatian. Catalytic Synthesis of Benzaldehyde Glycol Acetal by Aluminum Dihydrogen Triphosphate [D]. Nanning:Guangxi University for Nationalities,2015 (in Chinese).
周家添. 负载型三聚磷酸二氢铝催化合成苯甲醛乙二醇缩醛 [D]. 南宁:广西民族大学,2015.
- [14] LIANG Hui. Preparation and Catalytic Performance of Aluminum Dihydrogen Triphosphate Heterogeneous Catalyst [D]. Nanning:Guangxi University for Nationalities,2015 (in Chinese).
梁慧. 三聚磷酸二氢铝非均相催化剂的制备和催化性能 [D]. 南宁:广西民族大学,2015.
- [15] WANG Weikun, XU Ting, XU Yulin. Catalytic Synthesis of Benzaldehyde Glycol Acetal with $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2-SiO_2$ [J]. *Chem Intermed*,2014,**10** (4):50-54 (in Chinese).
王巍焜,许婷,徐玉林,等. $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2-SiO_2$ 催化合成苯甲醛乙二醇缩醛 [J]. 化工中间体,2014,**10** (4):50-54.

Synthesis of Benzaldehyde Glycol Acetal Catalyzed by Aluminum Dihydrogen Tripolyphosphate Supported on Modified Activated Carbon

HUANG Runjun^a, ZHOU Jiatian^b, XIE wei^c, CHEN donglian^a,

WEI dongping^b, YUAN Aiqun^{b*}, LIANG Hui^b

(^aGuilin University of Technology at Nanning, Nanning 530001, China;

^bCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;

^cGuangxi Vocational & Technical Institute of Industry, Nanning 530004, China)

Abstract Benzaldehyde glycol acetal was synthesized by aluminum dihydrogen tripolyphosphate supported on nitric acid modified activated carbon. The effect of the molar ratio of alcohol to aldehyde, catalyst amount and reaction time on the yield were studied by single-factor experiments. Orthogonal design was used to obtain the optimized conditions for the synthesis of benzaldehyde glycol acetal. The results show that the three main influencing factors are in the order as follows: the molar ratio of alcohol to aldehyde > the reaction time > the quantity of water carrying agent > the quantity of catalyst. The optimal technical conditions are: temperature 110 °C, benzaldehyde 0.2 mol, the molar ratio of alcohol to aldehyde is 2.5, reaction time 75 min, the quantity of catalyst 4%, water-carrying agent of cyclohexane 25 mL. Under these conditions, the yield of benzaldehyde glycol acetal is above 86.5%. The catalyst can be recycled for multiple uses and the acetal yield is 86.0% after five cycles.

Keywords aluminum dihydrogen tripolyphosphate; benzaldehyde glycol acetal; activated carbon; catalysis

Received 2015-10-27; Revised 2015-12-17; Accepted 2016-01-13

Supported by Guangxi Scientific and Technological Development Projects (No. 14125002-6), Nanning City Science and Technology Development Projects (No. 20145201), Project of Guangxi Department of Education (No. 2013YB105, No. 200103YB041), Project of Guangxi Vocational & Technical Institute of Industry

Corresponding author: YUAN Aiqun, professor; Tel/Fax: 0771-5075800; E-mail: aiquyuan1999@sina.com; Research interests: material chemistry