

文章编号:2095-0411(2015)01-0062-04

树脂 D732 负载磷钨酸催化合成水杨酸正丁酯^{*}

蒋卫华,崔爱军,杨广花,罗士平
(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:以水杨酸和正丁醇为原料,采用树脂 D732 负载磷钨酸为催化剂,合成了水杨酸正丁酯。考察了醇酸物质的量比、反应时间和反应温度、催化剂的用量和催化剂的重复使用性对酯化率的影响。结果表明:在反应温度为 110℃,反应时间 3h,酸醇物质的量比为 1:3,催化剂的质量占水杨酸质量的 20%的较优条件下,酯化率高达 93.2%。催化剂不经处理重复使用 4 次,酯化率都在 83%以上,结果表明树脂 D732 负载磷钨酸的催化效果良好。

关键词:水杨酸;正丁醇;水杨酸正丁酯;树脂 D732;磷钨酸

中图分类号:TQ 032.4;O 621.3

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2015.01.012

Catalytic Synthesis of Butyl Salicylate by Phosphotungstic Acid Supported on Resin D732

JIANG Wei-hua, CUI Ai-jun, YANG Guang-hua, LUO Shi-ping
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The synthesis of butyl salicylate catalyzed by phosphotungstic acid supported on resin D732 was studied with salicylic acid and *n*-butyl alcohol as beginning materials. The factors affecting the reaction yields, such as the reactants ratios, reaction time, reaction temperature, the amount of catalyst, and the reusability of catalyst were investigated. The results showed that the optimized conditions were as follows: the reaction temperature was 110℃, the reaction time was 3 hours, the mole ratio of acid to alcohol was 1:3, and the catalyst dosage was 20% (based on total mass of salicylic acid). Under the optimum conditions, the percentage of esterification achieves 93.2%. And the yield was over 83% after the catalyst was used 4 times without any treatment. It was shown that the catalyst of phosphotungstic acid supported on resin D732 has good catalytic effect.

Key words: salicylic acid; *n*-butanol; butyl salicylate; resin D732; phosphotungstic acid

水杨酸正丁酯是一种重要的有机化工原料,有清香味,是我国允许使用的食用香料(安甲驹等)^[1]。目前工业上主要以硫酸作催化剂,但其副反应多,易腐蚀设备,产物难分离,废液污染环境^[2]。近年来一些化学工作者对酯化反应的各种催化剂的研究取得了长足的进展,但各有优缺点^[3-11]。杂多酸(HPA)

具有“准液相行为”和多功能催化等优点,是新型高效绿色催化剂,但其存在比表面积小($<10\text{m}^2/\text{g}$),易溶于极性试剂,难回收等问题^[12]。酸性大孔阳离子交换树脂是一种绿色可再生的高分子催化剂,具有对环境无污染、对设备无腐蚀、易保管和运输、可循环使用等优点,且其较大的比表面积还是较好的

* 收稿日期:2014-01-12。

作者简介:蒋卫华(1975-),男,江苏海安人,实验师。

负载剂^[13]。

以酸性大孔磺酸型树脂 D732 为载体,用浸渍法将磷钨酸负载在树脂上,制成了树脂负载杂多酸型复合催化剂,不仅可以克服杂多酸比表面积小、不易回收的缺点,也解决了树脂酸性弱和活性低的不足,且产率比使用单一的催化剂要高。本文以树脂 D732 负载磷钨酸为催化剂,对水杨酸正丁酯的合成条件进行了优化。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:核磁共振仪(瑞士 Bruker ARX-300MHz)、红外光谱仪(日本岛津 FT/IR 8400S)、熔点仪(上海申光 WRS-1B)、UV-1900(上海析谱仪器有限公司)、阿贝折射仪(上海精科 WYA-2W)。

试剂:水杨酸、正丁醇、环己烷均为分析纯;树脂 D732(江苏临海科技有限公司);磷钨酸(上海润捷化学试剂有限公司)。

1.2 催化剂的制备^[14]

称取 100g 干燥的树脂 D732 浸泡在 400mL 质量分数为 10% 硫酸溶液中,然后向其中加入 15g 的磷钨酸,电动搅拌 8h,再静置 10h,脱水,蒸馏水洗涤至中性,110℃ 下烘 24h,待用。

1.3 吸附等温线

称取磷钨酸 5g,用去离子水溶解并移至 50mL 容量瓶定容,得到质量浓度为 100mg/mL 的原液。分别取原液 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0mL 于 6 个锥形瓶中,加入去离子水至总体积为 10mL。平行称取 6 份树脂 D732,每份质量在 1g 左右,分别加入到 6 个锥形瓶中,在 298K 下振荡 5h 后取样,用 UV-1900 可见-紫外分光光度计在 250nm 处测定吸光度并计算 TPA 的平衡浓度和吸附量,绘制吸附量与平衡浓度的关系曲线。

1.4 水杨酸正丁酯的合成^[15]

在 50mL 三口圆底烧瓶中分别加入 4g (0.03mol) 水杨酸、6.7g (0.09mol) 正丁醇、15mL 的甲苯和一定量的催化剂,装上温度计、分水器和回流冷凝管,搅拌 5min,测其含量。然后加热回流,分水。反应 3h 后,停止加热,冷却至室温,测其含量,通过反应前后水杨酸的含量从而确定酯化率。滤除

催化剂,烘干待用。滤液经饱和食盐水洗涤、无水硫酸钠干燥、减压蒸馏,收集 116~118℃ (5kPa) 的馏分。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

图 1 是树脂 D732 在水溶液中对磷钨酸的吸附等温线,其中接近直线的部分可以认为是单分子吸附,曲线部分可以认为是多分子的吸附,从图中可以看出饱和和吸附量接近 140mg/g,此时 TPA 的负载量约为 14%。

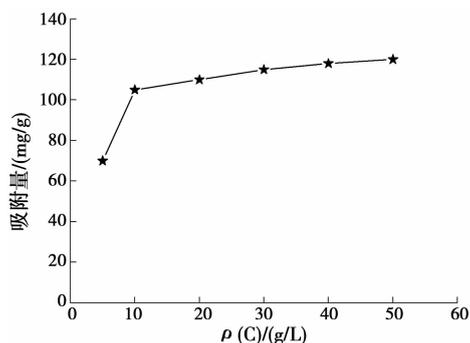


图 1 树脂 D732 在水溶液中对 TPA 的吸附等温线

Fig. 1 The adsorption isotherm for resin D732 in aqueous of TPA

2.2 不同催化剂的催化效果比较

取水杨酸 4g (0.03mol), 正丁醇 6.7g (0.09mol), 15mL 甲苯, 110℃ 下反应 3h, 比较在不同催化剂下催化的效果, 结果见图 2。

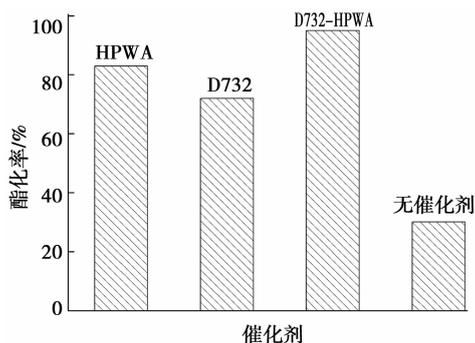


图 2 催化剂种类对酯化率的影响

Fig. 2 Effect of catalysts on yield

由图 2 可知,在没有催化剂的条件下由于水杨酸自身的酸性使得酯化反应也能够进行,但其酯化率很低,说明催化剂的存在对于酯化反应是必要的;树脂 D732 与磷钨酸复合催化的效果比单独使用树脂 D732 或磷钨酸的效果好,说明载体本身的酸性

对反应有催化效果,适合做载体,负载后的催化剂催化效果大大提高,说明负载型催化剂起到了协同增效的作用。

2.3 反应条件的影响

2.3.1 酸醇物质的量比对反应的影响

反应温度 110℃,反应时间 3h,催化剂的质量为酸质量的 20%,考察原料酸醇物质的量比对酯化反应的影响,结果见图 3。

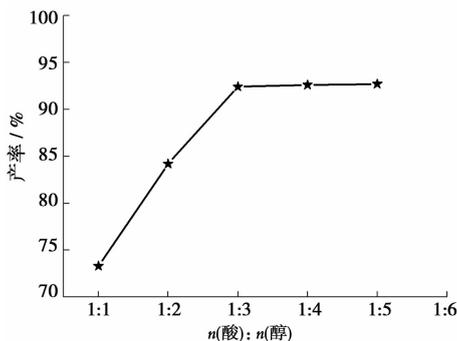


图3 酸醇物质的量比对反应的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio on yield

从图 3 中的数据可以看出:随着醇用量的增加,水杨酸正丁酯的产率明显增加,这说明提高醇的用量有利于酯化反应;当酸醇的物质的量比达 1 : 3 后继续增大醇的用量,水杨正丁酯的产率提高不明显,说明在此条件下继续增大醇的用量不仅浪费原料而且对产率的提高意义不大,所以酸醇物质的量之比为 1 : 3 较佳。

2.3.2 反应时间的影响

酸醇物质的量比为 1 : 3,其它条件同上,考察反应时间对反应产率的影响,结果见图 4。

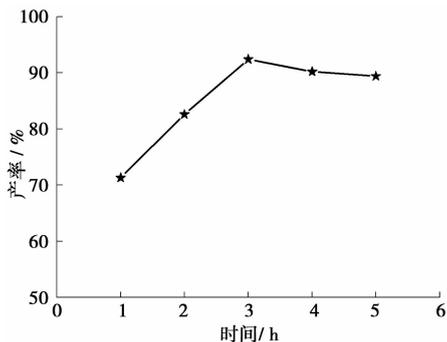


图4 反应时间对酯化率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time influence on yield

由图 4 中的数据可知,随着反应时间的延长,酯化反应的产率逐渐的提高,3h 后反应基本达到平衡;继续延长反应的时间由于逆反应和副反应都有

所增加,产率略有降低。因此,反应的适宜时间为 3h 较佳。

2.3.3 反应温度的影响

反应时间 3h,其它条件同上,考察反应温度对酯化率的影响,结果见图 5。

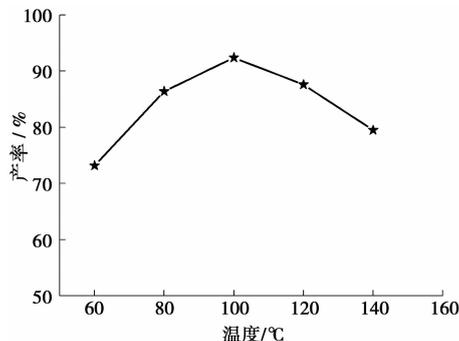


图5 反应温度对酯化率的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on yield

从图 5 中的数据可知,低温下催化剂的活性小、活性分子少,酯化率也较低;适当升高温度活性分子增多,明显有利于酯化反应,但是温度过高酯易分解或碳化,且反应物和产物之间易聚合等原因,产率反而会降低,因此适宜的温度为 110℃ 较好。

2.3.4 催化剂用量的影响

反应温度 110℃,其它条件同上,考察催化剂的用量对酯化率的影响(催化剂用量是指催化剂与水杨酸的质量分数),结果见图 6。

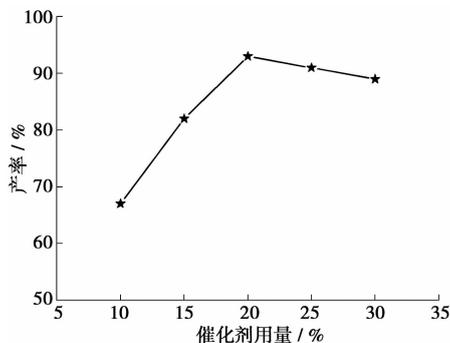


图6 催化剂用量对反应的影响

Fig. 6 Effect of catalyst amount on yield

由图 6 中的数据可以看出,反应受催化剂用量的影响较大,催化剂用量少,活性分子少,酯化反应不完全,速率慢且产率低;随着催化剂的用量增加,活性分子逐渐增多,产率逐渐提高,当催化剂质量占水杨酸质量 20% 时产率达最高值;继续增加催化剂的用量产率却稍有降低,这可能是由于副反应增多或逆反应增强的原因所致。因此催化剂质量占水杨酸质量 20% 时为佳。

2.4 催化剂的重复使用性能

利用上述优化的条件对催化剂的重复使用性进行研究,结果见图 7。

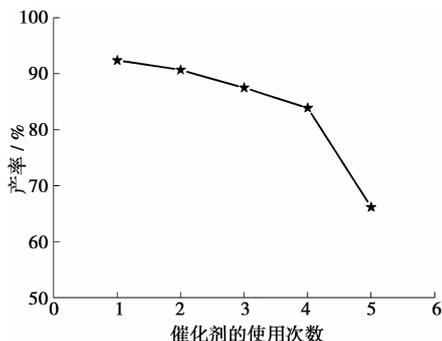


图 7 催化剂重复使用性能

Fig. 7 The regeneration property of catalyst

由图 7 可见,本催化剂不经任何处理连续使用 4 次,酯化率都在 83% 以上,说明该催化剂具有可循环使用的价值。使用 5 次后产率明显降低,经 UV 检测,甲苯中 HTP 含量明显增大,这可能是由于磷钨酸从催化剂表面脱落所致。

2.5 产品的数据分析

合成的水杨酸正丁酯为无色油状液体, n_D^{20} 为 1.506 5,(GB6778-86:1.505 9~1.509 9)。

IR(KBr, σ/cm^{-1}): 产品的红外光谱显示在 1674cm^{-1} 处有 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1215 、 1089cm^{-1} 处有 C-O 的伸缩振动,在 2962cm^{-1} 处有饱和 C-H 伸缩振动吸收,在 1614 、 1485cm^{-1} 处有苯环骨架振动, 756cm^{-1} 处有苯的邻二取代吸收峰,在 $3000\sim3400\text{cm}^{-1}$ 间有 O-H 伸缩振动吸收峰。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz}) \delta$: 10.87(s, 1H, Ar-OH); 7.80~7.84(m, 1HX, Ar-H); 7.38~7.44(m, 1H, Ar-H); 6.94~6.97(m, 1H, Ar-H); 6.81~6.87(m, 1H, Ar-H); 4.30~4.34(t, 2H, $-\text{OCH}_2-$); 1.69~1.79(m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1.40~1.52(m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 0.95~1.00(t, 3H, $-\text{CH}_3$)。

以上数据说明所合成的产品为水杨酸正丁酯。

3 结论

①在水杨酸与正丁醇的酯化反应中,树脂 D732 负载磷钨酸具有协同催化作用,其催化活性比用单用树脂 D732 或磷钨酸的催化效果好,且催化剂易

回收,能够循环使用多次,无污染、无腐蚀;②树脂 D732 负载磷钨酸催化合成水杨酸正酯的最佳工艺条件为:在甲苯带水的前提下, $n(\text{酸}):n(\text{醇})=1:3$,催化剂占酸的质量为 20%,反应温度 110°C ,回流时间 3h;③此法简化了生产工艺,避免了设备腐蚀和环境污染等问题,是一种更为清洁、环保的绿色酯合成催化剂,具有实际的使用价值。

参考文献:

- [1]何坚,孙宝国. 香料化学与工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,1995:404-406.
- [2]李秀瑜. 催化合成水杨酸酯的工艺研究[J]. 精细化工,2000,17(2):94-95.
- [3]蒋彩云. 不同酸催化合成水杨酸异辛酯[J]. 南京师大学报(自然科学版),2000,23(3):68-71.
- [4]林进. 稀土复合固体酸 $\text{PO}_4^{3-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化合成水杨酸异丁酯[J]. 有机化学,2000,20(5):805.
- [5]盛梅. 有机相中蚕丝固定化酯酶催化酯化反应性能的研究[J]. 分子催化,1999,13(2):54-56.
- [6]符孟乐,于鼎杰,赵会晶,等. KFe/ZrO_2 的制备及催化合成丙烯酸羟丙酯[J]. 常州大学学报(自然科学版),2014,26(1):18-22.
- [7]Hua Shi, Wenshuai Zhu, Huaming Li, et al. Microwave-accelerated esterification of salicylic acid using Brønsted acidic ionic liquids as catalysts[J]. Catalysis Communications,2010,11(7):588-591.
- [8]Yan Zheng, Junping Li, Ning Zhao, et al. One-pot synthesis of mesostructured $\text{AISBA-15-SO}_3\text{H}$ effective catalysts for the esterification of salicylic acid with dimethyl carbonate[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2006,92(1):195-200.
- [9]Fateme F Bamohraram, Majid M Heravi, Javad Ebrahimi, et al. Catalytic performance of Nano- SiO_2 supported preyssler heteropolyacid in esterification of salicylic acid with aliphatic and benzylic alcohols[J]. Chinese Journal of Catalysis,2011,32(5):782-788.
- [10]Karthikeyana G, Pandurangana A. Heteropolyacid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) supported MCM-41: An efficient solid acid catalyst for the green synthesis of xanthenedione derivatives[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2009,311(1):36-45.
- [11]Shanmugam S, Viswanathan B, Varadarajan T K. Esterification by solid acid catalysts-a comparison[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2004,223(1):143-147.
- [12]蒋维. 钨酸催化合成水杨酸异戊酯[J]. 化学研究与应用,2000,12(6):629-631.
- [13]邓宇. $\text{AlCl}_3/\text{D72}$ 树脂催化合成水杨酸甲酯的研究[J]. 精细化工中间体,2002,32(1):38.
- [14]叶天旭,张予辉,刘京燕,等. 负载型磷钨酸催化剂的制备表征及其催化性能[J]. 石油学报(石油加工),2010(1):104-109.
- [15]姜艳,韩国防. 有机化学实验[M]. 北京:化学工业出版社,2010:110-112.

(责任编辑:殷丽莉)