

文章编号:1671-6833(2002)02-0023-04

聚乙二醇相转移催化合成对硝基苯甲醚工艺

章亚东, 高晓蕾, 蒋登高, 王自健, 张 艳

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要:研究了不同分子量聚乙二醇(PEG)作为相转移催化剂由对硝基氯苯合成对硝基苯甲醚工艺,探讨了聚乙二醇分子量、分子结构中聚氧乙烯($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$)单元链节数量(亦称平均聚合度)等对反应速率的影响,考察了氢氧化钠、催化剂浓度和用量等对反应的影响,阐述了PEG相转移催化反应机理,建立了PEG相转移催化条件下合成对硝基苯甲醚的适宜工艺条件,即温度 $78\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{PCNB}):n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{NaOH}):n(\text{PEG}-400)=1:3:3:(0.025\sim 0.05)$,反应时间约 $7\sim 8\text{ h}$.此外,还测定了该条件下的反应活化能 E_a ,约为 $71.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

关键词:相转移催化;合成;对硝基苯甲醚;聚乙二醇

中图分类号:TQ 612.1

文献标识码:A

人们自1970年始在相转移催化剂(PTC)方面做了许多工作^[1],开创了季铵盐、季磷盐、冠醚、开链聚醚等化合物作为相转移催化剂.近年来,一些学者^[2]又发现了聚乙二醇(PEG)及其单醚类高分子相转移催化剂,该类相转移催化剂受到人们的普遍重视,这是因为PEG类物质不仅具有较高的化学稳定性,毒性小,而且又有来源方便、价格低廉、使用简便等优点,尤为有利于工业应用.为此,本研究拟在前期^[3,4]及前人^[5~9]工作的基础上寻找合成对硝基苯甲醚(PNA)较佳的工艺方案,建立适宜的反应条件,以解决现行工艺存在的甲醇消耗量大,副产物对硝基苯酚产生较多,反应收率低,废液多,环境污染严重等问题.

1 合成路线选择

PNA的合成路线^[10]主要有对硝基苯酚法、苯甲醚硝化法和对硝基氯苯法.前两种方法因合成路线长,分离过程复杂,且原料供应紧张,不适宜工业化生产.目前,我国多沿用对硝基苯(PCNB)法生产工艺,但反应需在压力釜中进行,时间长,副产物多,甲醇用量大,产品收率低.针对上述PNA合成路线的缺点,拟采用PEG相转移催化合成PNA,以克服现行生产工艺中反应条件苛刻,副产物多,废水量大以及催化剂易分解等缺点.

2 实验部分

2.1 主要试剂规格及来源

对硝基氯苯,工业品,河南开普化工股份有限公司;甲醇,A·R.,上海振兴化工一厂;氢氧化钠,A·R.,郑州化学试剂二厂;聚乙二醇(PEG-M):PEG-200,PEG-400,PEG-600,PEG-800,PEG-1000等,天津天泰精细化学品有限公司.

2.2 主要仪器

MH型电热套,山东省黄县新嘉五金工具厂;JJ-1型定时电动搅拌器,浙江中大仪器厂;气相色谱仪,型号:GC-900A,大连依立特有限公司.

2.3 实验过程与分析

在带有回流冷凝管、温度计的四口烧瓶中,加入 0.25 mL PCNB、 40 mL 甲醇和一定量的PEG;加热,并开启搅拌,当有甲醇开始回流时,一次加入 $w(\text{NaOH})=40\%$ 的水溶液,升至确定温度,并保温反应 20 min 后取样分析,以后每隔 10 min 取样一次,样品用GC分析,每个样品分析2次,取平均值.所得数据进行线性回归处理,求出反应速率常数.

色谱柱: $\Phi 2(\text{I.D.})\times 2000$ 不锈钢柱;担体: $60\sim 80$ 目 chromsorb W(AW) DMCS;固定液:8% OV-17;载气: N_2 ;流速: $27\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温: $180\text{ }^\circ\text{C}$;气化室温度: $250\text{ }^\circ\text{C}$;检测温度: $220\text{ }^\circ\text{C}$;检测器:

收稿日期:2002-01-11;修订日期:2002-02-10

作者简介:章亚东(1965-),男,河南省正阳县人,郑州大学副教授,博士研究生,主要从事精细化工理论及新产品、新技术开发方面的研究.

FD;进样量:0.2 mL.

3 结果与讨论

3.1 反应级数的确定

为了确定 PEG 相转移催化反应级数,取 0.0125 ml PEG-400,在 78 ℃下反应,测得 t 时刻 PCNB 转化率 X_A ,以 $\ln[1/(1-X_A)]$ 对反应时间 t 作图 1.从图中可清楚地看到,其反应为假一级动力学关系.实验亦发现 PEG-600,800 作 PTC 时,反应与 PEG-400 相似,亦呈假一级动力学关系.

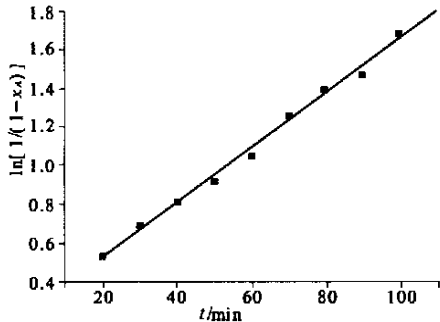


图 1 对硝基氯苯转化率 (X_A) 与反应时间的关系

Fig. 1 Relationship between conversion ratio of p-nitrochlorobenzene (X_A) and reaction time

3.2 不同分子量 PEG 与反应速率常数 k 的关系

在上述实验条件下,分别测得不同分子量 PEG 作为 PTC 时的反应速率常数 k ,结果见图 2.从图 2 可以看到,PEG 的平均分子量在 200~400 时, k 值上升缓慢,分子量为 600~1000 之间时, k 值几乎呈直线上升.

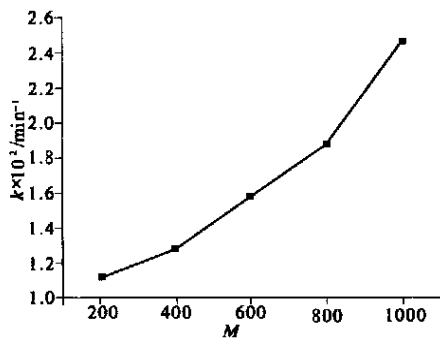


图 2 聚乙二醇平均分子量与反应速率(k)的关系

Fig. 2 Relationship between average molecule weight of polyethylene glycol and reaction rate coefficients

3.3 PEG 不同用量对反应速率常数 k 的影响

实验测得 PEG-400 在 78 ℃下 $n(\text{PEG}-400):n(\text{PCNB})$ 分别为 0.05:1,0.10:1,0.15:1,0.20:1 及 0.25:1 时,测算得其反应速率常数 k 见图 3.

由图 3 知,在不改变其他反应条件的情况下,随着 PEG-400 用量的增加, k 值几乎呈线性增加.

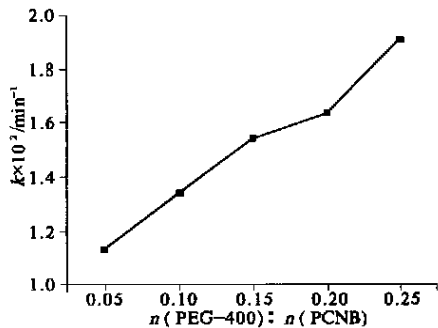


图 3 催化剂与对硝基氯苯摩尔比对反应速率的影响

Fig. 3 Relationship between mole fraction of polyethylene glycol 400 to p-chloronitrobenzene and reaction rate

3.4 PEG 分子中聚氧乙烯($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$)单元数对 k 值的影响

PEG 的催化作用,据报道^[3],主要是依靠其对金属离子的络合,而形成裸负离子.聚合度不同其络合能力也不一样,当然其催化能力也就不同.现选择其平均分子量为 200(PEG-200),400(PEG-400),600(PEG-600)的聚乙二醇作为 PTC,研究 PEG 分子内聚氧乙烯($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$)单元数(亦称平均聚合度 \bar{n})对 k 值的影响,其结果见表 1.

表 1 PEG 分子氧乙烯基单元数对 k 值的影响

Tab. 1 Effects of number of oxyethylene unit (average degree of polymerization \bar{n}) in polyethylene glycol molecule on reaction rate constant (k)

PEG-M	\bar{n}	$n(\text{PEG}-\text{M})/\text{mmol}$	$n(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)/\text{mmol}$	$k \times 10^2/\text{min}^{-1}$
PEG-200	4.05	12.5	0.0525	1.14
PEG-400	8.65	6.25	0.5411	1.13
PEG-400	8.65	9.37	0.0811	1.56
PEG-600	13.2	6.25	0.0825	1.57

文献^[5]也在相同反应条件及同样 PTC 摩尔用量情况下,考察了不同开链聚醚中聚氧乙烯($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$)链单元 \bar{n} 数对反应速率常数的影响,其结果如表 2 所示.

从表 1,2 可知,不同分子量的 PEG 作为 PTC 时,只要其 $n(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$ 数量相同或接近,则其催化反应活性基本相同.由此亦说明 PEG 的催化效能主要取决于($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$)单元总量.

3.5 氢氧化钠浓度和用量对反应的影响

在醚化反应中,为促进醇钠的产生,反应中碱需过量.在氢氧化钠用量不变时,将其配成 $w(\text{NaOH})$ 分别为 35%,40%,45%和 50%的水溶液,考察其浓度大小对反应的影响,结果发现,提高浓度,相转移催化反应速度明显加快.这可能是由于浓度增高,水相体积减少,使水相中甲醇浓

度增加.此外,水的减少,同离子效应作用亦使氢氧化钠在水相溶解量降低,大量氯化钠以固体析出,从而使反应向正方向进行,宏观上表现为加快了反应的进行.

表 2 \bar{n} 对 k 的影响

Tab.2 Effects of average degree of polymerization (\bar{n}) on reaction rate constant (k)

PTC	\bar{n}	$k \times 10^2 / \text{min}^{-1}$
$\text{H}_{17}\text{C}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$	10	1.25
$\text{H}_{22}\text{C}_{22}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$	10	1.20

为了探索氢氧化钠的较佳用量,选择不同氢氧化钠与PCNB 摩尔比进行实验,结果显示,随着其用量的增大,反应速度明显加快.由于工业上过大的氢氧化钠用量必增大后处理负荷,造成原料浪费而增大生产成本.经研究确定其较佳用量为: $n(\text{PCNB}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 3$.

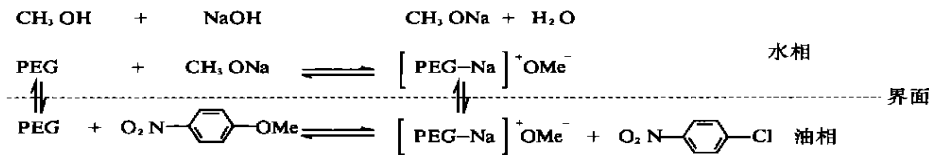


图 4 PEG 相转移催化剂催化反应过程

Fig.4 Process of p chloronitrobenzene to p nitroanisole using polyethyglycol as PTC

4 PEG 和季铵盐的比较

4.1 催化活性和选择性

以上研究表明,PEG 和季铵盐TEBA 在合成反应中,皆具有优良的催化活性和选择性.实验分析条件下,在有机相产物分析中,除反应物PCNB 和产物PNA 外,均未检验到有第三种物质,由此可知两类催化剂对反应均有优良的选择性.

另在不同反应条件下,分别测得PEG-400 反应速率常数为 $1.39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,而TEBA 约为 $1.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,此外,PEG 催化反应活化能 $E_a \approx 71.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而TEBA 的 E_a 约为 $74.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.因此,不论从催化反应活化能,还是反应速率常数的比较上,PEG 作为本合成反应的PTC 都更为有利些.

4.2 稳定性和毒性

PEG 分子为具有一定(—OCH₂CH₂—)链节长度的开链醚类,端位为—OH.化学稳定性较高,与许多化学品不起作用不水解,在空气中稳定,且蒸

3.6 反应活化能 E_a 的测定

为了求得在PEG-400 催化下,由PCNB 合成PNA 反应的活化能,在70,72,76,78℃下(其它条件不变)分别测得该反应温度下的反应速率常数,根据Arrhenius 关系式,以 $\ln k \sim T^{-1}$ 作图4,回归求得反应活化能 $E_a \approx 71.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.该数据与先期研究^[4]的以季铵盐TEBA 作为PTC 催化该反应测得活化能比较,两者差别不是很大,相比之下,以PEG 作为PTC 稍更有利于反应的进行.

3.7 反应机理探讨

PEG 之所以可作为PTC,是由于其在无水情况下,呈锯齿状;在水存在下,呈曲链状.曲链状的PEG 具有络合金属离子的能力,络合后带正电荷,再与亲核质点结合形成离子对,萃取入有机相.在有机相中,PEG 又呈锯齿状,金属离子则脱离PEG 而回到水相.亲核质点与有机相反应后,PEG 又回到水相,再呈曲链状,与季铵盐催化作用相似,循环往复起PTC 作用.其催化过程见图4.

汽压低,热稳定性好,无毒.TEBA 为季铵盐,暴露空气中易吸湿,不仅在高温下会发生分解,而且(与结构有关)在室温下的溶解中亦能进行霍夫曼降解反应,并产生有毒物质.文献[8]报道,TEBA 在浓NaOH 溶液中,60℃以上便会发生分解.随温度升高分解加快.TEBA 自身亦具有一定毒性.

4.3 来源和经济性

PEG 是由大宗原料环氧乙烷和乙二醇催化聚合而得到,来源方便,价格低廉.TEBA 是由三乙胺与苄氯在无水条件下较长时间反应制得的,制备过程条件较为苛刻,价格比PEG 要贵得多.

综上所述,在由PCNB 合成PNA 工艺中,PEG 活性高、选择性好,且无毒,价格低廉,来源方便,较适于作PTC 的催化剂.

5 产品质量分析

产品经河南省化工产品质量监督检验站检测,结果如下:①外观,浅黄色或淡黄色柱状晶体;②对硝基苯甲醚含量,99.5%;③凝固点,51.8℃.

以上指标皆优于1999 年文献[9]报道水平.

6 结论

(1) 研究了聚乙二醇相转移催化合成对硝基苯甲醚的工艺, 得出了适宜的合成对硝基苯甲醚工艺条件, 即: $n(\text{PCNB}) : n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{PTC}) = 1 : 3 : 3 : 0.03 \sim 0.05$, 反应温度 $78 \sim 80^\circ\text{C}$, 反应时间 $7 \sim 8\text{h}$. 该条件下, 反应活化能 E_a 约为 $71.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(2) 本工艺与目前现行工艺相比, 具有反应时间适中, 聚乙二醇相转移催化剂活性高、无毒, 对硝基氯苯转化率 $\geq 99.5\%$, 以对硝基氯苯计, 产品收率 $\geq 95\%$, 纯度高达 99.7% 等特点.

(3) 产品经法定检测单位——河南省化工产品质量监督检验站检测证实, 本工艺合成产品各项技术指标皆优于近期文献报道水平.

参考文献:

- [1] STARKS C M, LIDITA C. Phase Transfer Catalysis[M]. New York: Academic Press Inc., 1978.
- [2] WATER B W P, GOKEL G W. Phase Transfer Catalysis in

Organic Synthesis[M]. New York: Springer-Verlag, 1977.

- [3] 章亚东, 高晓蕾, 蒋登高, 等. 三相相转移催化合成对硝基苯甲醚的研究[J]. 现代化工, 2002, 22(1): 27-30.
- [4] 章亚东, 王自健, 黄恩才, 等. 相转移催化法合成对硝基苯甲醚的研究[A]. 曹声春, 梅慈云. 化工研究进展[C]. 北京: 化学工业出版社, 1996
- [5] 祁国珍, 王贤教. 相转移催化合成对硝基苯甲醚的反应动力学研究, 华东化工学院, 1985, 11(3): 317-325.
- [6] 管泽民, 祁国珍. 相转移催化反应的研究(I)[J]. 华东化工学院学报, 1992, (2): 210-214.
- [7] 管泽民, 祁国珍. 相转移催化反应的研究(II)[J]. 华东化工学院学报, 1992, (4): 215-220.
- [8] 张新胜, 祁国珍, 顾光. 相转移催化反应的研究(V)[J]. 染料工业, 1997, (5): 27-30.
- [9] 张荣珍, 王继英, 魏燕春, 等. 常压下合成对硝基苯甲醚[J]. 化学研究, 1999, 10(2): 41-43.
- [10] 黄艳刚, 徐玫, 刘必芳, 等. 相转移催化技术在对硝基苯甲醚合成中的应用[J]. 河南化工, 1992, (3): 8-10.

Study on Synthesis p-Nitroanisole with Polyethylene Glycol (PEG) as Phase Transfer Catalyst (PTC)

ZHANG Ya-dong, GAO Xiao-lei, JIANG Deng-gao, WANG Zi-jian, ZHANG Yan

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: An experimental study on the process of p-chloronitrobenzene methoxylation to synthesize p-nitroanisole has been performed, with polyethylene glycol (PEG) of different molecular weights as phase transfer catalyst (PTC). Many factors effecting reaction rate constant, for example, molecular weights of PEG, numbers of oxyethylene units (average degree of polymerization) in PEG molecular structure, mole ratio of PEG to p-chloronitrobenzene, mole ratio of PEG to sodium hydroxide and so on, have been investigated. Moreover, the kinetics and mechanism of synthesis reaction in a constant concentration of PEG is pseudo first order reaction, its activation energy is about $71.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the suitable process condition of synthesis p-nitroanisole are that, reaction temperature $\sim 80^\circ\text{C}$, time $7 \sim 8\text{h}$, $n(\text{PCNB}) : n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{PEG}-400) = 1 : 3 : 3 : (0.025 \sim 0.05)$. In addition, qualities of the synthesis products are excellent, products purity is about 99.7% , the yield of p-nitroanisole calculated by amounts of p-chloronitrobenzene is more than 95% .

Key words: phase transfer catalysis; polyethylene glycol (PEG); synthesis; p-nitroanisole