

硫酸高铈催化合成苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛

黄展 陈敏聪

(广东石油化工学院 化学与生命科学学院 广东 茂名 525000)

摘要:以苯甲醛和1,2-丙二醇为原料,在硫酸高铈的催化下,合成了苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛,研究了物料配比、催化剂用量、反应时间等因素对产品收率的影响。实验表明,硫酸高铈是合成苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛的良好催化剂,在 $n(\text{苯甲醛}):n(1,2\text{-丙二醇})=1:1.5$,催化剂用量为反应物料总质量的0.95%,带水剂环己烷10 mL,反应时间60 min的条件下,苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛的收率可达91.10%。催化剂重复使用4次仍保持较高催化活性,产品经气相色谱定量分析,纯度>98.0%。

关键词:硫酸高铈;苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛;催化合成

中图分类号: TQ 655

文献标识码: A

文章编号: 1671-3206(2011)08-1418-03

Catalytic synthesis of benzaldehyde 1,2-propanediol acetal by ceric sulfate

HUANG Zhan, CHEN Min-cong

(School of Chemistry and Life Science, Guangdong University of Petrochemical Technology,
Maoming 525000, China)

Abstract: Benzaldehyde 1,2-propanediol acetal was synthesized from benzaldehyde and 1,2-propanediol under catalysis of ceric sulfate. The influence of ratio of aldehyde to alcohol, dosage of catalyst and time on yield were investigated. The results showed that ceric sulfate exhibited excellent catalytic activity. Under the conditions as follows: molar ratio of benzaldehyde to 1,2-propanediol 1:1.5, dosage of catalyst 0.95% of total mass of reactants, refluxing time 60 min, dosage of cyclohexane 10 mL, the yield of benzaldehyde 1,2-propanediol acetal is up to 91.10%. The catalyst can be reused for four times without significant yield declining. Purity of product analyzed by GC is over 98.0%.

Key words: ceric sulfate; benzaldehyde 1,2-propanediol acetal; catalytic synthesis

缩醛(酮)是一类重要的有机化合物,通常用于有机合成中的羰基保护或作为有机合成中间体,同时还是一类有广泛用途的香料^[1-2]。苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛,它有新鲜的果香香气,并有苹果香韵,可用于多种日化香精配方中。其传统的合成方法是在无机酸催化下由苯甲醛与1,2-丙二醇合成,但存在副反应多、产品纯度不高、设备腐蚀严重、后处理中含有大量的酸性废水、污染环境等缺点^[3-4]。本文采用硫酸高铈作为催化剂,对苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛的合成工艺进行了研究,结果表明,硫酸高铈对苯甲醛和1,2-丙二醇的缩合反应具有良好的催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯甲醛、1,2-丙二醇、硫酸高铈、环己烷均为分

析纯。

天美 GC7890 气相色谱仪;2WJ 阿贝折光仪。

1.2 苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛的合成

在配有温度计、分水器、回流冷凝管、磁力搅拌器的四口烧瓶中,加入一定量的新蒸苯甲醛、1,2-丙二醇及催化剂硫酸高铈,环己烷作为带水剂,加热回流反应一定时间后,冷却、过滤,分离出催化剂。有机相用无水硫酸镁干燥后进行蒸馏,收集一定温度范围内的馏分得无色透明具有果香味的液体产物,产物经气相色谱分析并计算收率。

2 结果与讨论

2.1 醛醇摩尔比对收率的影响

由于缩合反应为可逆反应,为使平衡向有利于产物生成方向进行,实验中采用1,2-丙二醇过量的

收稿日期:2011-05-21

基金项目:广东石油化工学院实验教学项目

作者简介:黄展(1972-),女,广东茂名人,广东石油化工学院实验师,主要从事应用化学专业实验教学与管理工作。电话:18998282066, E-mail: huangzhan10151301@163.com

方法。在反应时间 60 min, 催化剂用量 0.25 g(为反应物料总质量的 0.95%), 带水剂环己烷 10 mL, 苯甲醛为 0.12 mol(12.73 g) 的条件下, 改变 1,2-丙二醇的用量, 考察醛醇摩尔比对产品收率的影响, 结果见表 1。

表 1 物料摩尔比对收率的影响

Table 1 Effect of molar ratio of materials on yield

$n(\text{苯甲醛}) : n(1,2\text{-丙二醇})$	产品收率/%
1:1.1	72.52
1:1.3	76.62
1:1.5	82.32
1:1.7	78.62
1:1.9	70.26

由表 1 可知, 增加 1,2-丙二醇的用量有利于提高缩醛收率, 当醛醇摩尔比为 1:1.5 时, 收率达到 82.32%; 继续增加 1,2-丙二醇的用量, 产品收率反而降低, 主要是 1,2-丙二醇量过大, 降低了反应物料的相对浓度。此外, 也增加了后处理的难度。因此, 适宜的醛醇摩尔比为 1:1.5。

2.2 催化剂用量对收率的影响

固定苯甲醛为 0.12 mol(12.73 g) $n(\text{苯甲醛}) : n(1,2\text{-丙二醇}) = 1:1.5$, 反应时间 60 min, 带水剂为 10 mL 的条件下, 考察催化剂硫酸高铈的用量(催化剂用量为反应物料总质量的百分比) 对反应收率的影响, 见表 2。

表 2 催化剂用量对收率的影响

Table 2 Effect of catalyst amount on yield

催化剂用量/%	产品收率/%
0.19	65.66
0.57	71.82
0.95	83.62
1.32	78.36
1.70	76.56

由表 2 可知, 硫酸高铈对苯甲醛和 1,2-丙二醇的缩合反应有良好的催化效果, 并且缩醛的收率随催化剂用量增加而增大, 当催化剂用量增加到 0.95% 时, 产品收率达到 83.62%; 继续增加催化剂用量, 收率反而下降, 主要是催化剂在促进正反应的同时, 也加快了逆反应; 而且催化剂用量加大, 对产品的吸附增加, 造成收率降低。故适宜的催化剂用量为反应物料总质量的 0.95%。

2.3 反应时间对产率影响

在苯甲醛为 0.12 mol(12.73 g) $n(\text{苯甲醛}) : n(1,2\text{-丙二醇}) = 1:1.5$, 催化剂用量为反应物料总质量的 0.95%, 带水剂环己烷 10 mL 的条件下, 考察反应时间对产品收率的影响, 结果见表 3。

表 3 反应时间对收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on yield

反应时间/min	产品收率/%
40	68.64
60	82.40
90	76.78
120	74.36
150	68.88

由表 3 可知, 在一定时间内, 苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛的收率随着时间的增加而增大, 反应进行到 60 min, 产品收率达到最大 82.40%; 再延长反应时间, 产品收率反而降低, 主要是因为延长反应时间, 增加了副反应的发生, 同时随着反应时间的增加, 反应也颜色加深。因此, 适宜的反应时间为 60 min。

2.4 催化剂重复使用对收率的影响

将每次反应结束后分离出的催化剂硫酸高铈直接用于下次反应, 反应条件苯甲醛为 0.12 mol(12.73 g) $n(\text{苯甲醛}) : n(1,2\text{-丙二醇}) = 1:1.5$, 反应时间 60 min, 带水剂环己烷 10 mL, 考察催化剂的重复使用性, 结果见表 4。

表 4 催化剂重复使用对收率的影响

Table 4 Effect of repeated use of the catalyst on yield

催化剂重复使用次数	产品收率/%
1	82.88
2	81.76
3	81.16
4	80.69

由表 4 可知, 催化剂经简单分离, 无需进行任何处理, 重复使用 4 次后, 催化活性未见明显降低, 产品收率保持在 80% 以上。该催化剂对苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛的合成具有较好的催化稳定性。

2.5 最佳实验条件下放大实验

单因素实验所获得的最佳条件为: $n(\text{苯甲醛}) : n(1,2\text{-丙二醇}) = 1:1.5$, 催化剂用量为反应物料总质量的 0.95%, 带水剂环己烷 10 mL, 反应时间 60 min。在此条件下进行投料放大 4 倍的 3 次平行实验, 以考察所获得条件的稳定性, 结果见表 5。

表 5 放大实验下产品收率

Table 5 Yield of amplification experiment

实验序号	产品收率/%
1	91.20
2	91.18
3	91.19

由表 5 可知, 投料量放大 4 倍实验, 产品收率有所提高达到了 91.10% 以上, 且重复 3 次产率稳定。主要因为较小投料量的条件下, 在产品后处理中不

可避免存在损失,相对误差较大,由上可知,通过单因素实验所获得的最佳条件是稳定可行的。

2.6 产品分析

由本实验所制得的苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛产物为无色透明液体,有新鲜的果香香气;经阿贝折光仪测得折光率为 1.510 9 跟文献值^[5]1.510 3 相符。

产品经气相色谱进行定量分析,分析条件为 OV-17 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),进样器温度 210 °C,柱温 200 °C,检测器 220 °C,面积归一法,产品经分析,纯度 > 98.0%,气相色谱图见图 1。

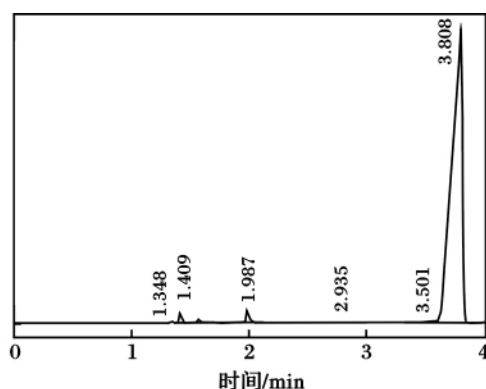


图 1 产品气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of product

3 结论

(1) 硫酸高铈催化合成苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛

(上接第 1417 页)

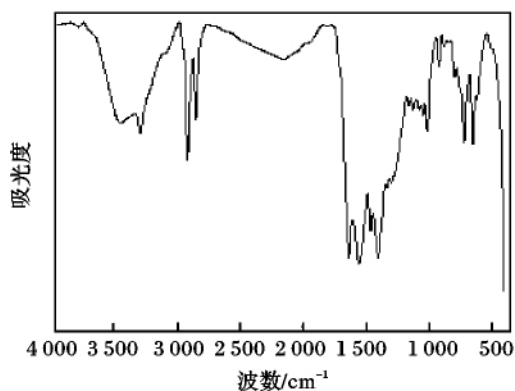


图 4 咪唑啉的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of imidazoline

由图 4 可知,在 1 558 cm^{-1} 处出现了酰胺 N—H 弯曲振动吸收峰和在 3 290 cm^{-1} 处出现了酰胺 N—H 伸缩振动峰,证明酰胺基结构的存在;在 1 637 cm^{-1} 处出现了咪唑啉 C=N 伸缩振动吸收峰,表明存在咪唑啉环。以上结果表明,所合成的产物同时含有酰胺和咪唑啉环结构。

较优的工艺条件为: $n(\text{苯甲醛}):n(1,2\text{-丙二醇}) = 1:1.5$,反应时间 60 min,带水剂环己烷 10 mL。在此条件下产品收率可达 91.10%,产品经气相色谱定量分析,纯度 > 98.0%。

(2) 实验证明硫酸高铈在催化合成苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛反应中表现出较好的催化活性,催化活性稳定,易分离,产品收率高、反应时间短,是合成苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛的良好催化剂。

参考文献:

- [1] 杨水金,童文龙,尹国俊. 碘掺杂聚苯胺催化剂催化合成缩醛(酮) [J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(3): 278-281.
- [2] 许招会,廖维林,王生. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化合成苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛 [J]. 日用化学工业, 2005, 35(6): 371-373.
- [3] 张富捐,张翔宇,盛淑玲. 钨硅酸催化合成丁酸异丁酯的研究 [J]. 食品科技, 2004(2): 61-62.
- [4] 杨水金,夏佳,孙聚堂. $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化合成苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛 [J]. 化学反应工程与工艺, 2003, 19(1): 9-13.
- [5] 吕宝兰,胡正奇,杨水金. 磷钨酸/硅胶催化剂催化合成苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛 [J]. 湖北师范学院学报: 自然科学版, 2009, 29(1): 69-72.

3 结论

采用硬脂酸和二乙烯三胺为原料,当酸胺摩尔比为 1:1,环化反应温度为 210 °C,环化反应时间为 5 h 时,合成的咪唑啉季铵盐的缓蚀率较高,可达到 98.31%。

参考文献:

- [1] 王菁辉,郭鹏,杨金辉. 催化裂化低温系统腐蚀抑制剂的研究与应用 [J]. 炼油技术与工程, 2005, 35(11): 35-37.
- [2] 王涛,张贵才. 油田污水处理及酸化缓蚀剂的应用 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(1): 56-59.
- [3] 曾宪光,龚敏,罗宏. 环境友好缓蚀剂的研究现状和展望 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(3): 147-150.
- [4] 殷德宏,战征,汤立春,等. 咪唑啉型油田缓蚀剂的合成与应用 [J]. 辽宁化工, 2009, 38(5): 322-324.
- [5] 关建宁,宋娜,张金俊,等. 咪唑啉型缓蚀剂合成方法的研究进展 [J]. 工业水处理, 2009, 29(4): 9-11.
- [6] 中国石油天然气总公司. SY/T 5405—1996 酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标 [S]. 北京: 石油工业出版社, 1997.