

超声强化苯甲醇合成苯甲醛的研究

高文强^{1,2,3}, 焦伟洲^{2,3*}, 刘有智^{2,3}

(1. 吕梁学院化学化工系, 山西 吕梁 033000;

2. 中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051;

3. 超重力化工过程山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要:以苯甲醇为原料, 次氯酸钠溶液为氧化剂, 四丁基溴化铵为相转移催化剂, 利用超声强化苯甲醇合成苯甲醛。考察了反应溶剂、反应时间、催化剂用量对反应的影响。最佳反应条件是: 以乙酸乙酯为溶剂, 反应时间为 2 h, 催化剂与原料摩尔比为 0.15。同时探讨了在超声辅助下, 超声功率、反应时间、催化剂用量对反应的影响。结果表明, 在超声功率为 500 W、反应时间为 15 min、催化剂与原料摩尔比为 0.1 时, 反应收率为 92.6%。从对比实验结果可知, 超声可以极大地强化反应的进行。

关键词: 苯甲醇; 超声强化; 相转移催化剂; 苯甲醛

中图分类号: TQ244.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0097-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.022

Study on ultrasound-enhanced synthesis of benzaldehyde from benzyl alcohol

GAO Wen-qiang^{1,2,3}, JIAO Wei-zhou^{2,3*}, LIU You-zhi^{2,3}

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Lvliang University, Lvliang 033000, China;

2. Research Center of Shanxi Province for Hige-oriented Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. Shanxi Province Key Laboratory of Hige-oriented Chemical Engineering, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Benzaldehyde is synthesized with ultrasound-enhanced method by using benzyl alcohol as raw material, sodium hypochlorite solution as oxidant and tetrabutyl ammonium bromide as phase transfer catalyst. The effects of solvent, reaction time and dosage amount of catalyst on the reaction are explored. The optimum reaction conditions are as follows: ethyl acetate is used as solvent, reaction time is 2 h and the molar ratio of catalyst to raw material is 0.15. The effects of ultrasonic power, reaction time and dosage amount of catalyst on the reaction under ultrasound-assisted conditions are explored. It is found that the yield of the reaction can reach 92.6% when the ultrasonic power is 500 w, the reaction lasts for 15 min and the molar ratio of catalyst to raw material is 0.1. It is known from the contrast experiments that ultrasound can greatly enhance the reaction.

Key words: benzyl alcohol; ultrasound-enhanced; phase transfer catalyst; benzaldehyde

苯甲醛是一种重要的有机合成中间体和精细化工产品, 广泛地应用于医药、染料、香料、树脂等行业。目前, 工业上生产苯甲醛的方法主要有氯化苯水解法和甲苯氯化再水解法^[1-2], 这 2 种方法生产出来的苯甲醛因为含有氯化物, 制约了这些产品在医药和食品行业的应用。因此开发一种无氯的绿色苯甲醛生产工艺迫在眉睫。目前, 苯甲醛“绿色”生产工艺有甲苯氧化法^[3-12]和苯甲醇直接氧化法^[13-18]等。其中甲苯氧化法由于存在产品收率低、

副产物多等缺陷限制了其工业化应用; 苯甲醇直接氧化法由于具有工艺简单、环境友好的特点而表现出良好的应用前景。苯甲醇直接氧化法根据操作温度的不同可分为 2 种: 气态氧化法和液态氧化法, 苯甲醇气相氧化反应对温度要求较高, 许多催化剂在高温的条件下才具有比较好的催化活性。高温高压的苛刻条件是该反应工业化的一个重要的限制因素; 而苯甲醇液相氧化法主要以氧气和次氯酸钠等为氧化剂, 其中氧气的来源广泛、成本低廉, 但该反

收稿日期: 2018-02-24; 修回日期: 2018-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(U1610106); 山西省优秀人才科技创新项目(201705D211011); 山西省“三晋学者”特聘教授支持计划(201707); 中北大学杰出青年基金(201701)

作者简介: 高文强(1985-), 男, 博士研究生, 主要从事超重力技术在化学反应中的应用研究, 554068214@163.com; 焦伟洲(1981-), 男, 博士, 教授, 主要从事超重力场中多相流质与化学反应研究, 通讯联系人, jwz0306@126.com。

应条件往往需要高温、高压进行。然而次氯酸钠溶液氧化能力强、成本低、反应收率高, Mirafzal 等^[19]以脂肪醇或芳香醇为反应物, 次氯酸钠溶液为氧化剂, 四丁基溴化铵 (TBAB) 为相转移催化剂, 制备得到相应的醛或酮。

近年来, 针对非均相反应已发展了多种有机合成新技术, 其中超声波化学是 20 世纪 80 年代兴起的一门学科, 迄今在有机合成、生物化工、水处理等方面取得了很大发展^[20-23]。超声空化所引发的物理、机械、热效应、生物效应和化学效应等在工业上具有广阔的应用潜力。在反应过程中, 当空化泡崩溃时, 局部可产生 5 000 K 以上的高温 and 50 MPa 以上的高压, 温度变化率高达 109 K/s, 并伴以强烈的冲击波以及时速高达 400 km 的射流, 产生的高速微射流会使界面之间形成强烈的机械搅拌效应, 能增大非均相反应界面并使反应界面迅速更新, 同时所产生的涡流效应会突破层流边界层的限制, 从而强化界面间的化学反应过程和传质及传热过程。超声波化学符合绿色可持续发展的理念是绿色化学合成的新领域, 已成为广大科技工作者研究的热点^[24]。

笔者以苯甲醇为原料, 次氯酸钠溶液为氧化剂, 四丁基溴化铵 (TBAB) 为相转移催化剂, 研究了一种室温下苯甲醛的合成新方法, 并从反应溶剂、催化剂投加量来优化反应条件; 同时在超声辅助下进行对比实验, 从反应时间、超声功率等方面对反应条件进行优化。其合成路线如图 1 所示。

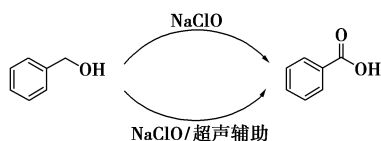


图 1 苯甲醛的合成路线

1 实验部分

1.1 实验仪器与原料

RE-2000A 型旋转蒸发器, 杭州瑞佳精密科学仪器有限公司生产; ZF-20D 暗箱式紫外分析仪, 上海宝山顾村光电仪器厂生产; KQ-500E 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司生产; SB-3200 DTDN 超声波清洗器, 宁波新芝生物科技股份有限公司生产; TLC 薄层色谱硅胶板, 青岛海洋化工有限公司生产。

苯甲醇, 质量分数为 99.5%, 天津市化学试剂

二厂生产; 次氯酸钠溶液, 有效氯为 10%, 天津市天力化学试剂有限公司生产; 双氧水, 质量分数为 30%, 天津市天力化学试剂有限公司生产; 四丁基溴化铵 (TBAB), 质量分数为 99.7%, 天津市光复精细化工研究所生产; 其他试剂均为分析纯。

1.2 苯甲醛的合成

1.2.1 苯甲醛的合成

在 250 mL 单口烧瓶中依次加入 5.41 g (0.05 mol) 苯甲醇、150 mL 乙酸乙酯, 在室温下, 向反应瓶中加入 150 mL 次氯酸钠溶液, 然后将 2.74 g (8.5 mmol) TBAB 溶于 10 mL 水中, 待完全溶解后加入到反应瓶中, 室温反应 2 h 后, 利用 TLC 检测至反应完全。用乙酸乙酯 (3×50 mL) 萃取水相, 合并有机相, 用无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂, 硅胶色谱柱纯化得产物, 展开剂为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=10:1$ 。

1.2.2 超声辅助下苯甲醛的合成

将 250 mL 单口烧瓶置于超声波清洗器中, 依次加入 5.41 g (0.05 mol) 苯甲醇、150 mL 乙酸乙酯, 在室温下, 向反应瓶中加入 150 mL 次氯酸钠溶液, 然后将 2.74 g (8.5 mmol) TBAB 溶于 10 mL 水中, 待完全溶解后加入到反应瓶中, 室温反应 15 min 后, 利用 TLC 检测至反应完全。用乙酸乙酯 (3×50 mL) 萃取水相, 合并有机相, 用无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂, 硅胶色谱柱纯化得产物, 展开剂为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=10:1$ 。

2 结果与讨论

2.1 溶剂对反应产率的影响

以苯甲醇为原料, 次氯酸钠为氧化剂, 四丁基溴化铵为相转移催化剂, 反应时间为 2 h, 在室温下, 考察不同溶剂对该反应产率的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 溶剂对反应产率的影响

溶剂	乙酸乙酯	甲醇	乙醇	四氢呋喃	丙酮	二氯甲烷
收率/%	92.6	21.9	5.8	4.8	7.3	83.6

注: 收率为分离收率。

从表 1 中可以看出, 溶剂对反应收率具有较大的影响。当以乙酸乙酯和二氯甲烷为反应溶剂时, 所得产物的收率良好。当以甲醇和乙醇为反应溶剂时, TLC 跟踪显示, 大部分原料没有反应, 当以四氢呋喃和丙酮为反应溶剂时, TLC 跟踪显示, 反应中有副产物生成, 并且仍有大部分原料没有反应, 导致收率很低。因此, 乙酸乙酯为最佳反应溶剂。

2.2 反应时间对产率的影响

在室温下,以苯甲醇为原料,次氯酸钠为氧化剂,乙酸乙酯为溶剂,四丁基溴化铵为相转移催化剂,考察反应时间对该反应产率的影响,结果如表2所示。

表2 反应时间对反产率的影响

时间/h	0.5	1	1.5	2
收率/%	31.2	65.2	83.4	92.6

注:收率为分离收率。

由表2可以看出,当反应时间为0.5 h, TLC跟踪显示,大部分原料没有反应,所得产物收率较低;当反应时间为1 h, TLC跟踪显示,少部分原料没有反应,所得产物的收率中等;当反应时间为1.5 h, TLC跟踪显示,很少部分原料没有反应,收率为83.4%;当延长反应时间至2 h, TLC跟踪显示,原料全部反应完全,产物收率为92.6%。因此,最佳反应时间是2 h。

2.3 催化剂用量对收率的影响

在室温下,以苯甲醇为原料,次氯酸钠为氧化剂,乙酸乙酯为溶剂,四丁基溴化铵为相转移催化剂,反应时间为2 h时,考察催化剂投加剂量对该反应产率的影响,结果如表3所示。

表3 催化剂的量对产率的影响

$n(\text{TBAB}):n(\text{苯甲醇})$	0	0.01	0.05	0.1	0.15
收率/%	5.7	8.2	20.1	85.6	92.6

注:收率为分离收率。

从表3可以看出,随着催化剂的投加比例增大,反应收率也相应地提高。TLC跟踪显示,当催化剂的投加比例降低时,反应速率变慢,导致收率降低。因此,最佳催化剂与苯甲醇的摩尔比为0.17。

2.4 超声辅助下反应时间对收率的影响

在超声辅助下,以苯甲醇为原料,次氯酸钠为氧化剂,乙酸乙酯为溶剂,四丁基溴化铵为相转移催化剂,在室温下,考察反应时间对该反应产率的影响,结果如表4所示。

表4 反应时间对反应产率的影响

时间/min	5	10	15
收率/%	35.9	64.3	92.7

注:收率为分离收率。

从表4可以看出,当反应时间为5 min, TLC跟

踪显示,大部分原料没有反应,产物收率较低;当反应时间为10 min, TLC跟踪显示,少部分原料没有反应,产物收率中等;当反应时间为15 min, TLC跟踪显示,原料反应完全,产物收率为92.7%。

2.5 超声功率对收率的影响

在超声辅助下,以苯甲醇为原料,次氯酸钠为氧化剂,乙酸乙酯为溶剂,四丁基溴化铵为相转移催化剂,在室温下,反应时间为15 min时,考察超声功率对该反应产率的影响,如表5所示。

表5 超声功率对反应产率的影响

功率/W	0	180	500
收率/%	30.9	38.6	92.7

注:收率为分离收率。

由表5可以看出,超声功率从0 W增加到180 W,反应收率并没有明显提高;当超声功率增大至500 W时,反应收率大幅提高。说明超声功率大小对于反应影响显著。原因是由于超声功率增加,空化效应增强,超声空化产生的高速微射流会使界面之间形成的机械搅拌效应增强,进一步增大非均相反应界面并使反应界面迅速更新,同时所产生的涡流效应会突破层流边界层的限制,从而强化界面间的化学反应过程。

2.6 不同超声功率下催化剂用量对收率的影响

在超声辅助作用下,以苯甲醇为原料,次氯酸钠为氧化剂,乙酸乙酯为溶剂,四丁基溴化铵为相转移催化剂,在室温下,反应时间为15 min时,考察不同超声功率下催化剂的用量对反应产率的影响,结果如图2所示。由图2可以看出,随着催化剂投加量的增加,产率呈上升趋势,当超声功率增大至500 W时,催化剂与原料摩尔比为1%时,产物收率为76.5%。当催化剂与原料摩尔比增大至10%, TLC跟踪显示,原料全部反应完全,因此,超声功率为500 W时,最佳催化剂摩尔比为0.1。接下来进行对比实验,反应时间均为15 min,即超声功率为180 W和0 W下,考察在不同相转移催化剂投加量下,3种反应条件下进行产率对比,在不同相转移催化剂投加量下,超声功率大小对于反应的影响很大,超声功率增大,收率也相应提高。当超声功率为500 W时,催化剂摩尔比从0.1增大至0.15时,反应收率保持不变,因此,最佳催化剂投加摩尔比为0.1,反应收率为92.6%。

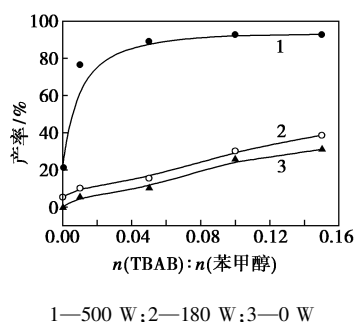


图 2 不同超声功率下催化剂的用量对收率的影响

3 结论

(1)首次将超声波应用于苯甲醛的合成中,以苯甲醇为原料,乙酸乙酯为溶剂,次氯酸钠溶液为氧化剂,四丁基溴化铵(TBAB)为相转移催化剂,考察了反应溶剂、反应时间、催化剂用量对反应的影响,最佳反应条件是:以乙酸乙酯为溶剂,反应时间为2 h,催化剂与原料的摩尔比为0.15。

(2)在超声辅助作用下,考察了超声功率、催化剂用量对反应收率的影响。从实验结果可知,超声功率大小对于反应进行影响很大,超声功率增大,相应收率也就提高。最佳条件是超声功率为500 W,反应时间为15 min,催化剂的量与原料的量比例为0.1,此时,反应收率为92.6%。通过对比实验可知,超声能够强化合成苯甲醛,该合成方法具有反应条件温和、反应时间短、收率高等优点。

参考文献

- [1] 刘正西.苯甲醛生产工艺探讨[J].辽宁化工,2001,30:21-33.
- [2] 樊春玲,刘文明.甲苯选择氧化制苯甲醛的研究进展[J].化工时刊,2008,22:61-67.
- [3] 王宝罗.钴钼复合催化剂催化氧化甲苯制备苯甲醛的研究[J].材料导报,2007,21(10):138-140.
- [4] Li X, Xu J, Wang F, *et al.* Direct oxidation of toluene to benzoic acid with molecular oxygen over manganese oxides[J]. Catalysis Letters, 2006, 108(3-4): 137-140.
- [5] Jin L, Chen C, Crisostomo V M B, *et al.* γ -MnO₂ octahedral molecular sieve: Preparation, characterization, and catalytic activity in the atmospheric oxidation of toluene[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 355: 169-175.
- [6] 曹志红,刘文明,项学明.La-OMS-2 催化剂催化甲苯氧化制苯甲醛[J].石油化工,2006,35(17):1069-1073.
- [7] Shijina A V, Renuka N K. Hydrogen peroxide oxidation of toluene over V/Al systems. React [J]. Kinetic Catalysis Letters, 2008, 94(2): 261-270.
- [8] Dubey A, Mishra B G. Selective liquid phase oxidation of aromatics over silica-polymer nanocomposite materials[J]. Catalysis Communications, 2007, 8: 1507-1510.
- [9] Guo C, Liu Q, Wang X. Selective liquid phase oxidation of toluene with air[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 282: 55-59.
- [10] MacLeod T C O, Kirillova M V, Pombeiro A J L, *et al.* Mild oxidation of alkanes and toluene by tert-butylhydroperoxide catalyzed by an homogeneous and immobilized Mn(salen) complex[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 372: 191-198.
- [11] Venkateswara Rao K T, Rao P S N, Nagaraju P, *et al.* Room temperature selective oxidation of toluene over vanadium substituted polyoxometalate catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 303: 84-89.
- [12] Raja R, Thomas J M, Greyerdt V. Benign oxidants and single-site solid catalysts for the solvent-free selective oxidation of toluene[J]. Catalysis Letters, 2006, 110(3-4): 179-183.
- [13] Wang Z G, Yang Y, Lu M, *et al.* Highly selective oxidation of alcohols with hydrogen peroxide and polyethylene oxide-supported long-chain imidazolium polyoxometalate hybrid catalyst [J]. J Iran Chem Soc, 2015, 12: 1765-1770.
- [14] 汤清虎,裴晓燕,魏志伟,等.Ce-OMS-2 催化苯甲醇液相氧化制苯甲醛[J].中国稀土学报,2013,31(2):190-196.
- [15] 杜建亮,刘丹,桂建舟,等.Cu/SBA-15 催化苯甲醇氧化制苯甲醛[J].石油化工高等学校学报,2006,19(1):13-16.
- [16] 王亚新,陈平,桂建舟.V/Mo-HMS 催化苯甲醇氧化制苯甲醛[J].精细化工,2017,34(2):192-196.
- [17] Shaabani A, Keshipour S, Hamidzad, M, *et al.* Cobalt (II) supported on ethylenediamine-functionalized nanocellulose as an efficient catalyst for room temperature aerobic oxidation of alcohols [J]. J Chem Sci, 2014, 126(1): 111-115.
- [18] Sahu D, Banik B, Borah M, *et al.* Efficient alcohol oxidation reaction catalyzed by a cobalt(II) and an iron(III) complexes containing DPEPhos ligand using H₂O₂ as oxidant [J]. Letters in Organic Chemistry, 2014, 11(9): 1-8.
- [19] Mirafzal G A, Lozeva A M. Phase transfer catalyzed oxidation of alcohols with sodium hypochlorite [J]. Tetrahedron Letter, 1998, 39: 7263-7266.
- [20] Richards W T, Loomis A L. The chemical effects of high frequency sound waves I. a preliminary survey [J]. Journal of the American Chemical Society, 1927, 49(12): 3086-3100.
- [21] 王娜,李保庆.超声催化反应的研究现状和发展趋势[J].化学通报,1999,(5):26-32.
- [22] 余丽胜,焦纬洲,刘有智,等.超声强化铁碳微电解处理硝基苯废水[J].含能材料,2016,24(10):1011-1016.
- [23] 余丽胜,焦纬洲,刘有智,等.超声强化铁碳微电解-Fenton 法降解硝基苯废水[J].化工学报,2017,68(1):207-304.
- [24] 杨洁,李立忠,申凤善,等.超声法合成 3,4-二甲氧基-4'-羟基查尔酮[J].应用化学,2012,29(6):724-726. ■