

磺酸树脂催化合成 对叔丁基苯甲酸甲酯的研究

吴芹¹, 石泉¹, 宋淑芬¹, 黎汉生^{1*}, 史大昕¹, 赵芸¹, 矫庆泽^{1,2}

(1. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学珠海学院材料与环学院, 广东 珠海 519085)

摘要:对叔丁基苯甲酸甲酯(MPTBBA)的传统催化合成方法大多具有难以分离、易腐蚀设备的问题。采用磺酸性阳离子交换树脂催化剂,系统研究了催化合成MPTBBA过程中磺酸树脂种类、反应温度、催化剂用量及原料配比对催化性能的影响。采用D001磺酸树脂为催化剂,在反应温度为120℃、甲醇与对叔丁基苯甲酸(PTBBA)摩尔比为8:1、催化剂质量分数为10%的条件下,反应3h PTBBA的转化率即可达到90%。对磺酸树脂催化剂的热稳定性及表面酸性的表征结果发现,催化剂具有较好的热稳定性,其催化活性与酸量有关,酸量越高磺酸树脂催化剂活性越高。该催化剂重复循环利用性能好、与产物易分离,具有广泛的工业应用前景。

关键词:磺酸树脂;催化剂;酯化;对叔丁基苯甲酸甲酯;活性;稳定性

中图分类号:TQ245.2, TQ658.2+4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0098-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.05.021

Efficient sulfonic acid resin catalysts for synthesis of methyl 4-tert-butylbenzoate

WU Qin¹, SHI Quan¹, SONG Shu-fen¹, LI Han-sheng^{1*}, SHI Da-xin¹,
ZHAO Yun¹, JIAO Qing-ze^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Materials and Environment, Beijing Institute of Technology, Zhuhai, Zhuhai 519085, China)

Abstract: Methyl 4-tert-butylbenzoate (MPTBBA) is an important intermediate in the pharmaceutical industry and organic synthesis applications. But most of the traditional synthesis methods for MPTBBA have the shortcomings in separation and corrosion. Sulfonic acid type ion exchange resin catalyst is used in catalytic synthesis of MPTBBA, the effects of resin types, reaction temperature, catalyst dosage and raw materials ratio on the catalytic performance of the catalyst are investigated. Among all catalysts, D001 sulfonic acid resin catalyst exhibits the best catalytic performance. The conversion rate of p-tert-butylbenzoic acid (PTBBA) can reach 90% after 3 h by using D001 sulfonic acid resin as catalyst when reaction temperature remains at 120°C, the molar ratio of methanol to PTBBA is 8:1 and catalyst dosage is 10 wt.%. It is found through characterization that sulfonic acid resin catalysts possesses good thermal stability in the reaction, and their catalytic performance depends on their acid amount. The catalyst with higher acid amount exhibits better catalytic performance. The sulfonic acid resin catalysts can be separated from the products conveniently and maintains stable high catalytic performance after 6 cycles of use, which shows a promising prospect in industrial application of MPTBBA synthesis.

Key words: sulfonic acid resin; catalyst; esterification; methyl 4-tert-butylbenzoate; activity; stability

对叔丁基苯甲酸甲酯(MPTBBA)是一种重要的有机合成及医药化工中间体,广泛应用于医药、化妆品、香精香料、化学合成等行业,市场需求量巨大^[1-3]。MPTBBA主要用来生产防晒剂阿伏苯宗^[4-5]。由于其具有抗氧化及抵御光、热、潮湿及紫外线对皮肤损害的功能,阿伏苯宗被广泛用于化妆品行业中^[6-7]。

MPTBBA空间位阻较大,其合成存在一定的难度,目前国内外关于MPTBBA合成的报道较少。罗荣^[8]通过蒸馏工艺,使用浓硫酸催化对叔丁基苯甲酸(PTBBA)和甲醇(MeOH)的酯化反应合成了MPTBBA。虽然浓硫酸具有良好的催化活性,但存在易引起有机物碳化、难以与产物分离、腐蚀设备、污染环境等问题。胡为民等^[9]使用无水氯化铁为

收稿日期:2020-06-09;修回日期:2021-03-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21736001)

作者简介:吴芹(1976-),女,博士,副教授,研究方向为绿色催化工艺与工程、清洁能源化工, wuqin_bit@126.com;黎汉生(1972-),男,博士,副教授,研究方向为新型催化材料设计、绿色合成过程与工艺、能源化工,通讯联系人, hanshengli@bit.edu.cn。

催化剂,通过蒸馏分水工艺合成了 MPTBBA,但该工艺存在催化剂易水解、反应条件苛刻等问题,难以应用于工业生产。魏丹等^[10]使用对甲苯磺酸为催化剂研究了合成 MPTBBA 工艺,结果发现对甲苯磺酸具有良好的活性。虽然对甲苯磺酸催化剂可避免设备被腐蚀,但也存在催化剂难以回收利用的问题。此外,还有一些使用甲基磺酸催化剂的研究,同样存在着催化剂难以分离与工艺复杂的问题^[11-12]。

离子交换树脂是一种可电离出 H^+ 与 OH^- 、耐酸碱的高分子电解质。由于其具有很好的催化活性、廉价易得,并且易于循环使用和再生,所以被广泛应用于非均相催化中^[13-16]。王磊等^[17]研究发现离子交换树脂催化剂在古龙酸的甲酯化反应中表现出优秀的催化活性,古龙酸甲酯收率可达 98%。Toukoniitty 等^[18]研究发现 Amberlyst15 树脂在丙酸与乙醇的酯化反应中具有良好的催化活性。Yadav 等^[19]研究发现,在对苯甲酚与苯乙酸酯化反应中,Indion125 与 Amberlyst15 两种离子交换树脂表现出更好的催化活性,使用 Indion125 催化剂时,选择性可达 100%。

由于传统均相酸催化剂普遍存在分离回收困难、腐蚀性强等缺点。笔者以 PTBBA 和甲醇为原料,考察了 3 种磺酸树脂催化剂催化酯化反应合成 MPTBBA 的催化性能,并对催化剂的热稳定性与表面酸性进行了分析,研究了催化性能和酸性之间的关系。选用催化活性最优的催化剂对反应工艺条件进行优化,考察了催化剂的循环稳定性。

1 材料与试剂

甲醇(分析纯),北京通广精细化工有限公司生产;对叔丁基苯甲酸(分析纯),山东鼎晟化工科技有限公司生产;氢氧化钾(分析纯),国药集团化学试剂有限公司生产;磺酸树脂催化剂(D001、D002、D003),河北凯瑞化工股份有限公司生产。

2 实验方法

2.1 催化剂表面酸性测定

采用 Hammett 指示剂法测定磺酸树脂的酸强度。研磨待测样品并在 70℃ 下活化。称取 0.1 g 样品放于试管中,加入少量指示剂的苯溶液,振荡后观察样品表面颜色的变化:若指示剂的 $pK_a = \beta$,并且催化剂表面不能变为酸性色,则此样品的 $H_0 > \beta$;若指示剂的 $pK_a = \delta$,并且催化剂表面变为酸性色,则样品

的 $H_0 < \delta$ 。以此来判断催化剂上的酸强度范围: $\beta < H_0 < \delta$ 。

采用正丁胺滴定法对催化剂酸量进行测定。准确称取若干组样品,根据估算的总酸量,加入过量的正丁胺的苯溶液,定为最大滴定度,从 0 到最大滴定度中间分为 N 份,加入 V mL 正丁胺溶液[根据式(1)计算]。超声 30 min,取试管中的少量样品,滴加指示剂溶液,颜色变化突跃处所对应的滴定度即为等当点。

$$V(\text{mL}) = \frac{[\text{滴定度}(\text{mmol} \cdot \text{g}) \times \text{样品质量}(\text{g})]}{\text{正丁胺浓度}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})} \quad (1)$$

2.2 热稳定性测定

利用北京北光宏远仪器有限公司生产的 WCT-1D 型同步热分析仪对样品进行热效应和热稳定性分析。称取 10 mg 活化后的磺酸树脂,在 N_2 气氛中从室温加热到 800℃,升温速度为 10℃/min,对磺酸树脂进行热重分析。

2.3 磺酸树脂催化酯化反应合成 MPTBBA

向旋转式水热釜中按照一定比例加入 PTBBA、甲醇及磺酸树脂催化剂,于一定温度下反应一定时间后取出,迅速放入冰水浴中冷却。

称取 2 g 冷却后的样品置于锥形瓶内,加入适量乙醇混合,用 0.1 mol/L 的氢氧化钾的乙醇溶液滴定,酚酞指示剂确定滴定终点,记录滴定体积 V 。准确称取相同质量的反应前样品,采用相同方法测定酸量,记录滴定体积 V_0 ,计算 PTBBA 的转化率:

$$x = [(V_0 - V)/V_0] \times 100\% \quad (2)$$

3 实验结果与讨论

3.1 磺酸树脂催化剂酸性分析

3 种磺酸树脂的表面酸性如表 1 所示。

表 1 3 种磺酸树脂的酸强度及酸量

指示剂	颜色		pK_a	Hammett 指示剂滴定 ^①		
	碱性色	酸性色		D001	D002	D003
甲基紫	蓝	黄	+0.8	-	-	-
二甲黄	黄	红	+3.3	-	-	+
甲基红	黄	红	+4.8	-	-	+
中性红	黄	红	+6.8	+	+	+
酸量/(mmol·g ⁻¹)				0.25	0.22	0.15

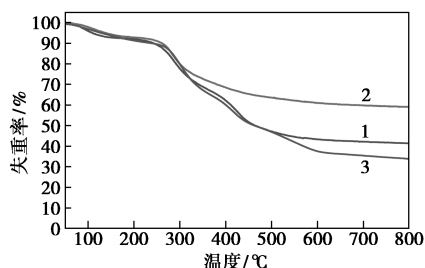
注:①Hammett 指示剂滴定结果:用(-)表示催化剂表面呈碱性色,用(+)表示催化剂表面呈酸性色。

从表 1 中可以看出,D001 与 D002 两种磺酸树

脂催化剂的酸强度范围为: $+4.8 < H_0 < +6.8$, 均属于中等强度的固体酸。D003 的酸强度范围为: $+0.8 < H_0 < +3.3$, 较 D001 与 D002 两种催化剂具有更高的酸强度。3 种磺酸树脂催化剂的酸量顺序为: D001 > D002 > D003。D001 磺酸树脂的酸量最高, 存在较多的酸性活性位点。

3.2 磺酸树脂催化剂的热稳定性分析

3 种磺酸树脂的热失重曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出, 磺酸树脂的热失重主要分为 4 个阶段: 120~180℃ 之间的失重为结合水的汽化; 280℃ 左右的失重为磺酸基团的脱落^[20]; 320~420℃ 之间的失重为烷基碳链的断裂; 420℃ 以后的失重则对应芳烃骨架的裂解^[21]。因此使用磺酸树脂催化剂时, 反应温度不宜过高, 控制在 280℃ 以内。



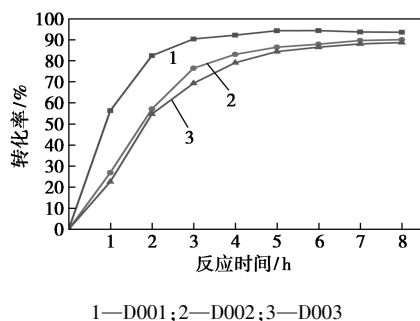
1—D001; 2—D002; 3—D003

图 1 磺酸树脂催化剂的热失重曲线

3.3 磺酸树脂催化合成对叔丁基苯甲酸甲酯性能研究

3.3.1 磺酸树脂种类对合成 MPTBBA 的影响

在 $n(\text{MeOH})/n(\text{PTBBA}) = 10:1$ 、反应温度为 120℃、催化剂质量分数为 10% 的条件下, 考察 D001、D002、D003 磺酸树脂催化剂对合成 MPTBBA 的影响, 结果如图 2 所示。



1—D001; 2—D002; 3—D003

图 2 磺酸树脂催化剂种类对合成 MPTBBA 的影响

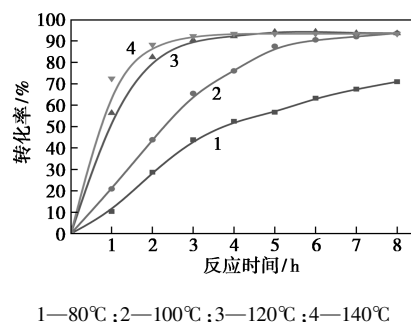
从图 2 中可以看出, 3 种树脂的催化活性顺序为 D001 > D002 > D003。反应时间为 3 h 时, D001 催化剂的活性为 90.4%, 而 D002 与 D003 催化剂的活

性仅为 6.5% 与 69.4%。相较其他 2 种催化剂, 使用 D001 催化剂时反应速率更快, 平衡转化率更高, 在 5 h 后反应达到平衡, 其平衡转化率为 94.3%。

综合磺酸树脂的表面酸性结果分析发现, 磺酸树脂的催化活性顺序与其酸量大小顺序吻合。酸量越高, 催化剂中活性中心数目越多, 越有利于 PTBBA 的转化。因此, 选择 D001 磺酸树脂催化剂进行后续反应工艺条件的优化。

3.3.2 反应温度对合成 MPTBBA 的影响

在 $n(\text{MeOH})/n(\text{PTBBA}) = 10:1$ 、D001 树脂催化剂质量分数为 10% 条件下, 考察反应温度对酯化反应合成 MPTBBA 的影响, 结果如图 3 所示。



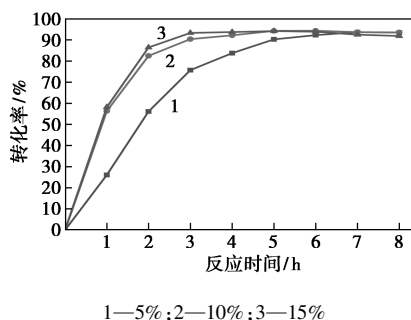
1—80℃; 2—100℃; 3—120℃; 4—140℃

图 3 反应温度对合成 MPTBBA 的影响

从图 3 中可以看出, 反应温度低于 120℃ 时, 反应 5 h 远未达到平衡; 在 120℃ 和 140℃ 下, 反应 5 h 均已达到平衡, 转化率为 94.3%, 所以反应温度应该控制在 120℃ 以上。反应温度以 20℃ 温度增加, PTBBA 的转化率的增加的幅度则逐渐减小, 说明反应温度的提高对反应速率的影响越来越小。因此, 综合能量消耗和酯化反应速率等因素, 选取反应温度为 120℃。

3.3.3 催化剂质量分数对合成 MPTBBA 的影响

在反应温度为 120℃、 $n(\text{MeOH})/n(\text{PTBBA}) = 10:1$ 的条件下, 考察了 D001 树脂催化剂质量分数对酯化反应制备 MPTBBA 的影响, 结果如图 4 所示。



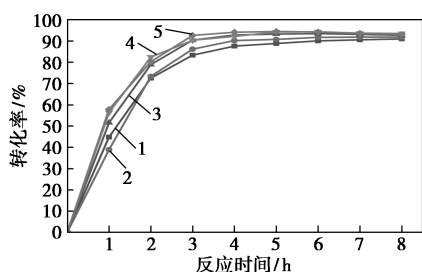
1—5%; 2—10%; 3—15%

图 4 催化剂质量分数对合成 MPTBBA 的影响

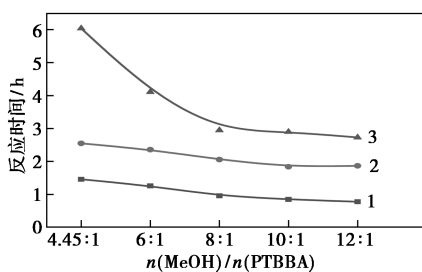
由图4中可以看出,随着D001树脂质量分数的增加,由于催化剂的活性中心浓度增加,PTBBA的转化率逐渐增加。D001树脂质量分数为5%时,反应7h才达到平衡;D001树脂质量分数为10%时,5h达到平衡;D001树脂质量分数为15%时,3h即可达到平衡。此外,当催化剂质量分数低于10%时,酯化反应速率的变化尤为显著;但高于10%时,这一影响则变得很弱。因此,综合反应速率及催化剂成本,考虑选择催化剂质量分数为10%。

3.3.4 原料摩尔比对合成MPTBBA的影响

在反应温度为120℃、D001树脂催化剂质量分数为10%的条件下,考察原料醇酸摩尔比对酯化反应合成MPTBBA的影响,结果如图5所示。



1—4.45:1;2—6:1;3—8:1;4—10:1;5—12:1
(a) 醇酸摩尔比对PTBBA转化率的影响



1— $x=50\%$;2— $x=80\%$;3— $x=90\%$
(b) 醇酸摩尔比对反应时间的影响

图5 原料摩尔比对合成MPTBBA的影响

由图5(a)中可以看出,随着 $n(\text{MeOH})/n(\text{PTBBA})$ 比值的增加,PTBBA转化率逐渐增加,但增幅逐渐减慢。在 $n(\text{MeOH})/n(\text{PTBBA})$ 高于8:1时,反应均在5h后达到平衡,但平衡转化率差别很小。为了确定最佳投料摩尔比,研究了在一定转化率下,反应时间随物料配比的变化规律,结果如图5(b)所示。从图5(b)中可以看出,PTBBA的转化率要达到90%的转化率所需的反应时间随着 $n(\text{MeOH})/n(\text{PTBBA})$ 比值的增加呈现先线性减少然后趋于平稳的规律。在 $n(\text{MeOH})/n(\text{PTBBA})=8:1$ 时出现拐点,其反应时间接近最小值,此时达到90%转化率,对应的反应时间约为3h。在该反应体

系中,甲醇除了作为反应物,还充当着溶剂的作用。随着 $n(\text{MeOH})/n(\text{PTBBA})$ 比值的增加,反应体系中甲醇的浓度增加,但PTBBA与催化剂的浓度都会相对降低。 $n(\text{MeOH})/n(\text{PTBBA})$ 过高会导致反应物与催化活性位点的有效碰撞减少。因此, $n(\text{MeOH})/n(\text{PTBBA})$ 选取8:1为宜。

3.3.5 循环稳定性

在最优条件下,考察了D001磺酸树脂催化剂的循环稳定性,结果如表2所示。

表2 D001型磺酸树脂催化剂的循环稳定性

循环次数	PTBBA 转化率/%	循环次数	PTBBA 转化率/%
1	94.38	4	95.73
2	95.66	5	95.62
3	95.84	6	95.73

从表2中可以看出,D001树脂在催化合成MPTBBA反应中表现出十分稳定的高催化活性,6次循环中活性均平稳保持在95%以上。另外,在使用一次之后,有部分树脂颗粒的骨架出现碎裂,暴露出树脂内部的活性位点,使底物可以更充分地催化活性位点接触,使其活性略有提高。

4 结论

研究了磺酸型阳离子交换树脂催化剂催化酯化反应合成MPTBBA,考察了磺酸树脂催化剂种类、反应温度、催化剂质量分数与原料摩尔比对酯化反应的影响,并对催化剂的热稳定性与表面酸性进行了分析,结论如下。

(1)3种磺酸树脂催化剂的酸强度顺序为D003>D002≈D001;3种磺酸树脂催化剂的酸量顺序为D001>D002>D003。

(2)磺酸树脂催化剂具有较好的热稳定性,催化剂的使用温度可以控制在280℃以内。

(3)催化剂酸量越高越有利于合成MPTBBA。以酸量最高的D001磺酸树脂为催化剂,在反应温度为120℃、甲醇与PTBBA摩尔比为8:1、催化剂质量分数为10%的条件下,反应3h后PTBBA的转化率即可达到90%。循环使用6次,催化剂仍具有稳定的高催化活性。

(4)D001磺酸树脂催化剂具有较好的催化活性,稳定性好,与产物容易分离,环境友好。因此,磺酸树脂催化合成MPTBBA的绿色生产工艺具有很好的工业应用前景。

参考文献

- [1] Bleckmann A, Wille C, Scherner C, *et al.* Cosmetic composition used for UV-protection sunscreen agent, comprises ethanol, 1,4-dioxacycloheptadecane-5, 17-dione and 1-(4-methoxyphenyl) ethenyl 4-tert-butylbenzoate compound; WO2017036662-A1 [P]. 2017-03-09.
- [2] Shen J, Ikai T, Shen X, *et al.* Synthesis and immobilization of amylose derivatives bearing a 4-tert-butylbenzoate group at the 2-position and 3,5-dichlorophenylcarbamate/3-(triethoxysilyl) propylcarbamate groups at 3- and 6-positions as chiral packing material for HPLC[J]. *Chemistry Letters*, 2010, 39(5): 442-444.
- [3] Katayama A, Senboku H, Hara S. Aryl radical cyclization with alkyne followed by tandem carboxylation in methyl 4-tert-butylbenzoate-mediated electrochemical reduction of 2-(2-propynyloxy) bromobenzenes in the presence of carbon dioxide[J]. *Tetrahedron*, 2016, 72(31): 4626-4636.
- [4] De Polo K F. 4-Tert-butyl-4'-methoxy-di-benzoyl-methane-useful as UVA filter for sun screen cosmetics; US4387089 [P]. 1983-06-07.
- [5] 丁成荣, 谢思泽, 张翼, 等. 紫外线吸收剂丁基甲氧基二苯甲酰甲烷(巴松 1789)的合成[J]. *浙江工业大学学报*, 2011, 39(1): 21-23.
- [6] Beasley D G, Meyer T A. Characterization of the UVA protection provided by avobenzone, zinc oxide, and titanium dioxide in broad-spectrum sunscreen products[J]. *American Journal of Clinical Dermatology*, 2010, 11(6): 413-421.
- [7] Yuan L, Li S, Huo D, *et al.* Studies on the preparation and photostability of avobenzone and (2-hydroxy) propyl- β -cyclodextrin inclusion complex[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2018, 368: 174-180.
- [8] 罗荣. 4-叔丁基苯甲酸甲酯的合成[J]. *江西医学院学报*, 2003, 43(6): 150.
- [9] 胡为民, 赵红英, 郭彦辉, 等. 无水三氯化铁催化合成对叔丁基苯甲酸甲酯[J]. *河南科学*, 2002, (5): 508-510.
- [10] 魏丹, 李敏谊. 对叔丁基苯甲酸甲酯的合成研究[J]. *应用化工*, 2008, (6): 670-672.
- [11] Kumari A, Aniya V, Kumar B N P, *et al.* Parametric optimization and rate laws determination for the conversion of 4-tert-butylbenzoic acid to methyl 4-tert-butylbenzoate[J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2019, 26(4): 289-299.
- [12] 王敏, 宋志国, 姜恒, 等. 甲基磺酸催化合成对叔丁基苯甲酸甲酯的新工艺[J]. *香料香精化妆品*, 2007, (5): 11-13.
- [13] 蔡红, 周斌. 离子交换树脂在有机催化反应中的应用进展[J]. *化工进展*, 2007, (3): 386-391.
- [14] 李亚男, 何文军, 俞峰萍, 等. 离子交换树脂在有机催化反应中的应用进展[J]. *应用化学*, 2015, 32(12): 1343-1357.
- [15] 熊万明, 傅尧, 来大明, 等. 酸性离子交换树脂催化酯化改质生物油的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(9): 1754-1758.
- [16] Nakagawa Y, Tomishige K. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1(2): 179-190.
- [17] 王磊, 李涛, 张红艳. 强酸性阳离子交换树脂替代浓硫酸用于古龙酸甲酯化[J]. *饲料世界*, 2006, (S1): 17-18.
- [18] Toukoniitty B, Mikkola J P, Eränen K, *et al.* Esterification of propionic acid under microwave irradiation over an ion-exchange resin[J]. *Catalysis Today*, 2004, 100(3): 431-435.
- [19] Yadav G D, Lande S V. Ion-exchange resin catalysis in benign synthesis of perfumery grade p-cresylphenyl acetate from p-cresol and phenylacetic acid[J]. *Organic Process Research & Development*, 2005, 9(3): 288-293.
- [20] Steinmetz J, Glerup M, Paillet M, *et al.* Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method[J]. *Carbon*, 2005, 43(11): 2397-2400.
- [21] 邹艳红. 固体酸催化合成己二酸二辛酯的研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2012. ■
- [13] Chen Y, Peng J, Xiao H, *et al.* Adsorption behavior of hydrotalcite-like modified bentonite for Pb^{2+} , Cu^{2+} and methyl orange removal from water[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 420: 773-781.
- [14] Hu H, Liu J, Xu Z, *et al.* Hierarchical porous Ni/Co-LDH hollow dodecahedron with excellent adsorption property for Congo red and $Cr(VI)$ ions [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 981-990.
- [15] Pourfaraj R, Jamilaldin Fatemi S, Yahya Kazemi S, *et al.* Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 508(15): 65-74.
- [16] 胡盛, 付英英, 汪桐, 等. 反应时间对镁铝水滑石结构的影响[J]. *非金属矿*, 2019, 42(1): 46-49.
- [17] 韩双艳. La/CTS/FA 复合吸附材料的制备及其对酸性染料的吸附特征[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2017. ■

(上接第 97 页)

- [9] 李慧星. 微生物法脱色印染染料及其机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [10] Bonakdarpour B, Vyrides I, Stuckey D C. Comparison of the performance of one stage and two stage sequential anaerobic-aerobic biological processes for the treatment of reactive-azo-dye-containing synthetic wastewaters[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, 65(4): 591-599.
- [11] 倪哲明, 王巧巧, 姚萍, 等. Mg/Al 水滑石的焙烧产物吸附酸性红 88 的动力学和热力学机理研究[J]. *化学学报*, 2011, 65(5): 529-535.
- [12] Genovese S, Epifano F, Palumbo L, *et al.* Solid phase adsorption of emodin on hydrotalcites and inorganic oxides: A preliminary study [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2020, 187: 113348.