

# 2-戊基蒽醌合成优化及性能研究

王国旭, 罗昕玥, 刘敏娜, 孙京\*, 王贺

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:**以 2-戊基蒽为原料, 分子氧作氧化剂, 在 *N*-羟基邻苯二甲酰胺 (NHPI)/亚硝酸叔丁酯 (TBN) 的催化体系下高效地制备了 2-戊基蒽醌化合物。通过考察催化剂、引发剂、溶剂、压力、温度和时间等影响因素, 确定最佳反应条件, 以 96.5% 的收率得到了 2-戊基蒽醌。随后测定了 2-戊基蒽醌在 1,2,4-三甲苯中的溶解度, 并用经典热力学方程 Apelblat 方程、 $\lambda h$  方程、Van't Hoff 方程及 NRTL 方程进行拟合, 采用平均相对偏差和均方根偏差来检验模型的准确性, NRTL 方程拟合效果最好。最后通过蒽醌法对其生产双氧水的能力进行测试, 结果表明 2-戊基蒽醌在循环使用 5 次之后氢效值仍然在 10 左右。

**关键词:** 2-戊基蒽醌; 氧气; 氧化反应; 溶解度; 氢效测试; 绿色化学

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)09-0144-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.026

## Research on synthesis and performance of 2-amylanthraquinone

WANG Guo-xu, LUO Xin-yue, LIU Min-na, SUN Jing\*, WANG He

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** 2-Amylanthraquinone is made from 2-amylanthracene over *N*-hydroxyphthalamide (NHPI)/tert-butyl nitrite (TBN) catalytic system with molecular oxygen as the oxidant. The influencing factors, such as catalyst, initiator, solvent, pressure, temperature, and reaction time, are evaluated to determine the optimal reaction conditions, under which 2-pentylanthraquinone is obtained at a yield of 96.5%. Meanwhile, the dissolution of 2-amylanthraquinone in 1,2,4-tritylene is determined, and fitted with the classical thermodynamic equations, namely Apelblat equation,  $\lambda h$  equation, Van't Hoff equation, and NRTL equation. Mean relative deviation (ARD%) and root mean square deviation (RMSD) are utilized to verify the accuracy of the model. It is found that NRTL equation presents the best fitting effect. Finally, the hydrogen efficiency of 2-amylanthraquinone in hydrogen peroxide production is tested through the anthraquinone method. Results indicate that the hydrogen efficiency of 2-amylanthraquinone remains approximately 10 after being recycled for 5 times, which holds a promising application prospect.

**Key words:** 2-amylanthraquinone; oxygen; oxidation reaction; solubility; hydrogen efficiency test; green chemistry

蒽醌及其衍生物在农学<sup>[1-3]</sup>、医药<sup>[4-6]</sup>和染料<sup>[7-10]</sup>等领域具有重要的应用。由于其独特的反应特性,蒽醌衍生物被广泛地应用于双氧水的生产之中<sup>[11-16]</sup>。烷基蒽醌在有机溶剂中的溶解度会随烷基侧链碳数不断增大<sup>[17]</sup>,在加氢工作液中优选溶解度较大的 2-戊基蒽醌能够显著地提高加氢效率,与此同时实验表明 2-戊基蒽醌在加氢氧化后不易从工作液中析出及不易降解失活。因此开发 2-戊基蒽醌的绿色合成工艺对双氧水生产行业有很大的研究价值。

目前,戊基蒽醌合成方法主要有苯酚法<sup>[18-19]</sup>、蒽氧化法<sup>[20-23]</sup>和萘醌加成法<sup>[24-25]</sup>。苯酚法虽然从原料来源和经济效益上有优势,然而反应过程需要大量使用浓硫酸,酸性废水对设备腐蚀较严重以及工艺步骤繁琐、操作成本较高,不符合当代绿色化工生产要求;金属催化法虽无需使用强酸催化,减

少了酸性废水产生,但反应时间相对较长、温度高 (>400°C)、催化剂成本高,难以实现工业化生产;萘醌加成法虽不需要酸催化剂,但原料制取繁琐以及使用乙炔和氢气带来较大的安全隐患;蒽氧化法与其他几种方法比较,具有原料转化率和产物选择性较高、条件温和、流程短、对环境友好等优点,具有很好的工业化前景。针对氧气氧化蒽及其衍生物的研究,已经有一些研究报道。Clarke 等<sup>[26]</sup>采用氧气作为氧化剂,氧化锰为催化剂在室温下催化氧化蒽得到蒽醌,转化率可以达到 75%;Togo 等<sup>[27]</sup>在将原料汽化后,以氧气为氧化剂,五氧化二钒和三氧化铈为催化剂,在 400°C 下通过气固催化反应合成了 2-叔戊基蒽醌,其收率达到 60%;Cepeda 等<sup>[28]</sup>以 CuBr<sub>2</sub> 为催化剂,催化氧气氧化蒽制备蒽醌,并且对通入氧气的速率进行了研究和分析,发现在该催化体系下的最佳反应温度为 120~160°C。当前研究主要围绕

收稿日期: 2024-12-23; 修回日期: 2025-07-07

基金项目: 辽宁省教育厅面上项目 (JYTMS20231453)

作者简介: 王国旭 (1997-), 男, 硕士, 研究方向为有机合成, 17852030747@163.com; 孙京 (1985-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为有机合成, 通讯联系人, sunjing@Inpu.edu.cn。

使用金属及其化合物催化氧气氧化蒽及其衍生物。该类催化剂虽然有较好的催化效果,但是容易产生深度催化氧化,催化剂用量难以控制;处理时会有金属残留,影响后续的性能测试及产生一定的污染;部分金属催化剂价格昂贵、合成困难、反应温度高,不利于工业化扩大生产。因此,探索更加绿色、催化效果好、价格低廉的催化体系对蒽及其衍生物的高效氧化具有重要意义。本实验以 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)/亚硝酸叔丁酯(TBN)为催化体系,分子氧为氧化剂研究了2-戊基蒽的氧化反应(图1)。通过考察催化剂、引发剂、溶剂、压力、温度和时间等影响因素,优化2-戊基蒽醌制备条件,并展开溶解度及氢性能研究。

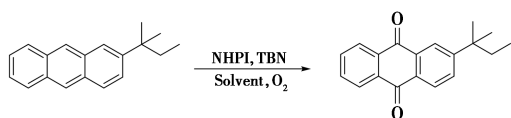


图1 2-戊基蒽的氧化

## 1 材料与试剂

### 1.1 材料

戊基蒽(纯度 $\geq 99\%$ ,实验室自制)。

### 1.2 试剂及仪器

1,2,4-三甲苯(98%,上海麦克林生化科技有限公司);乙腈、无水乙醇、乙酸乙酯、甲醇、二氯甲烷,分析纯,天津大茂化学试剂厂;NHPI(纯度 $\geq 99\%$ ,毕得医药);TBN(纯度 $\geq 99\%$ ,上海阿达玛斯贝塔试剂);蒸馏水(分析纯,实验室自制);加氢催化剂Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(大连石油化工研究院提供)。

旋转蒸发仪(RE-52A,上海亚荣生化仪器厂);反应釜(GG-1,上海冉富仪器有限公司);马弗炉(KSL-1200X,合肥科晶材料技术有限公司);核磁共振波谱仪(AVANCE400, Bruker 光谱仪器公司);气相色谱仪(Agilent7890)、高效液相色谱仪(Agilent 1260),安捷伦科技有限公司。

## 2 实验方法

### 2.1 实验步骤

在高压反应釜内以戊基蒽为原料,氧气为氧化剂,NHPI为催化剂和TBN为引发剂,有机溶剂存在的条件下得到2-戊基蒽醌。反应结束后,用乙腈进行定容稀释,取稀释后的溶液进行液相分析,取3次分析的平均值作为实验数值。

### 2.2 溶解度测定

采用液相法对2-戊基蒽醌在重芳烃中溶解度

进行分析测定。在恒定温度下,搅拌使2-戊基蒽醌在溶剂中溶解至过饱和,停止搅拌,在恒定温度下静置分层,取上层清液用色谱乙腈进行定容,取稀释后的溶液进行液相分析,取3次分析的平均值作为实验数值。

### 2.3 分析方法

高效液相分析:采用高效液相色谱仪检测反应液中各组分的含量变化,使用紫外检测器和Ultimate XB-C18色谱柱(4.6 mm $\times$ 150 mm $\times$ 5  $\mu$ m)对样品溶液进行分析。柱温为35 $^{\circ}$ C,流动相为甲醇/水体积比80/20,流速1 mL/min,进样量为10  $\mu$ L。外标法测定,建立标准曲线,根据标准曲线计算产物收率。

核磁共振谱分析:载波频率为400 MHz;溶剂为氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)。

### 2.4 数据拟合

溶解度的拟合模型可以为重结晶工艺提供依据,当压力一定时,溶解度是温度的函数,故对于固液平衡数据的处理,可以通过Apelblat方程、 $\lambda h$ 方程、Van't Hoff方程及NRTL方程等运用Matlab软件进行关联。

#### (1) Apelblat 方程

改进的Apelblat方程[式(1)]<sup>[29-33]</sup>是用来模拟固体溶质在溶剂中溶解度最常用的方程之一:

$$\ln x_1 = A + B/T + C \ln T \quad (1)$$

其中: $x$ 为溶质的摩尔溶解度, mol/L;  $T$ 为热力学温度, K;  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 为3个拟合参数。

#### (2) $\lambda h$ 方程

$\lambda h$ 方程是半经验模型<sup>[34]</sup>,广泛应用于固液相平衡研究以及固体溶解度预测,参照文献[35-36]。具体如式(2):

$$\ln\{1 + \lambda[(1-x)/x]\} = \lambda h(1/T - 1/T_m) \quad (2)$$

式中: $x$ 为溶质的摩尔分数;  $T$ 为绝对温度, K;  $T_m$ 为熔点温度, K;  $\lambda$ 、 $h$ 为方程参数。

#### (3) Van't Hoff 方程

Van't Hoff方程<sup>[37-38]</sup>是用来描述理想溶液中溶质摩尔溶解度数据的对数和热力学温度的倒数之间的线性关系,如式(3):

$$\ln x_1 = -\Delta H_d/RT + \Delta S_d/R \quad (3)$$

其中: $x$ 为摩尔溶解度, mol/L;  $\Delta H_d$ 为溶解焓, J;  $T$ 为热力学温度, K;  $\Delta S_d$ 为溶解熵, J/K;  $R$ 为气体常数, 8.314 J/(mol $\cdot$ K)。

#### (4) NRTL 方程

Renon和Prausnitz提出的NRTL方程<sup>[39]</sup>指出,对固液两相共存物系,当两相达到平衡且液相不能

进入固相,即固相为纯固相时,固体组分  $i$  在两相中的逸度相等。通过热力学理论及合理的假设可得到式(4):

$$\ln \gamma_i x_i = (-\Delta_m H_f / R)(1/T - 1/T_m) \quad (4)$$

式中:  $\gamma$  为活度系数,用式(5)~(7)描述;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $\Delta_m H_f$  为熔化焓,通过 DSC 曲线积分得到  $\Delta_m H_f = 18.05 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

$$\ln \gamma_i = x_i^2 \{ \tau_{12} [G_{12} / (x_2 + x_1 G_{12})]^2 + (\tau_{21} G_{21}) / (x_1 + x_2 G_{21})^2 \} \quad (5)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \tau_{ij}) \quad (6)$$

$$\tau_{ij} = g_{ij} / RT \quad (7)$$

其中:  $i, j = 1, 2$ , 代表不同组分;  $G_{ij}$  为溶液中分子分布的非随机程度;  $g_{ij}$  为组分  $i$  和  $j$  之间的相互作用能,  $\text{J}/\text{mol}$ ;  $\tau_{ij}$  为能量相互作用参数,反映组分  $j$  和  $i$  之间的作用能差异;  $\alpha$  为溶液的非随机性,参照文献[40],本研究中  $\alpha$  值设定为 0.3。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 表征分析

##### 3.1.1 核磁氢谱分析

2-戊基蒽醌的核磁共振氢谱如图 2 所示。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.36~8.20(m, 4H), 7.84~7.72(m, 3H), 1.81~1.70(q, 2H), 1.39(s, 6H), 0.71(t,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , 3H)。

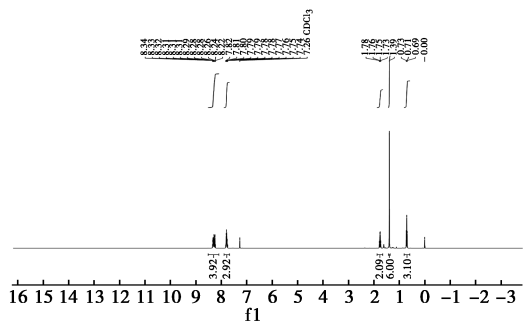


图 2 2-戊基蒽醌的  $^1\text{H NMR}$  谱图

##### 3.1.2 高效液相色谱分析

通过高效液相色谱对 2-戊基蒽醌的纯度及产率进行检测。如图 3 所示,2-戊基蒽醌保留时间在 22.736 min 附近,其纯度为 98.8%。

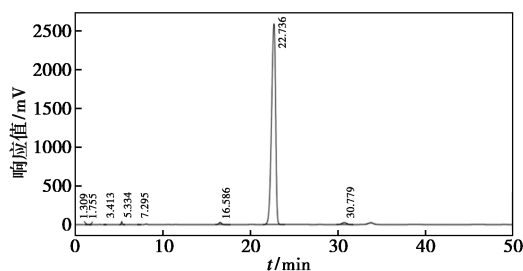


图 3 2-戊基蒽醌的高效液相色谱图

#### 3.2 反应条件优化

##### 3.2.1 反应时间的影响

延长反应时间会增进反应进程,提高产率,最终达到饱和点,继续延长反应时间,成本将增加且会引发其他副反应,因此考察反应时间对产率的影响。探究实验条件为:烷基蒽 1 mmol, 催化剂 NHPI 为 0.75 mmol, 引发剂 TBN 为 1.5 mmol, 反应温度  $100^\circ\text{C}$ , 起始反应压力为 1.2 MPa。实验结果见表 1。

表 1 反应时间对 2-戊基蒽醌产率的影响

TBN/ mmol	NHPI/ mmol	温度/ $^\circ\text{C}$	压力/ MPa	时间/ h	产率/ %
1.5	0.75	100	1.2	1	47.0
1.5	0.75	100	1.2	2	62.2
1.5	0.75	100	1.2	3	63.3
1.5	0.75	100	1.2	4	64.0
1.5	0.75	100	1.2	5	69.6
1.5	0.75	100	1.2	8	66.7
1.5	0.75	100	1.2	10	67.1
1.5	0.75	100	1.2	14	67.5

由表 1 可以看出,随着反应时间增加,产率不断增大,在反应在进行到 5 h 时已经结束,2-戊基蒽醌的产率不再增加,此时 2-戊基蒽醌的产率高达 69.6%,继续延长反应时间,产率基本保持平稳。原因是一方面随着反应时间延长导致催化剂表面的活性位点被副产物大分子物质占据,活性位点减少,从而使氧化选择性变差;另一方面氧气压力较小,其与溶质的有效接触较少,影响反应的进行。因此,还需继续优化其他反应条件。

##### 3.2.2 氧气压力对反应的影响

向高压反应釜内通入一定压力的氧气来确保反应更加充分完全,但是不能通过持续加压来促进反应的进行,一方面会造成氧气的浪费,且高压条件下反应也存在着危险;另一方面,随着压力的增大或减小,反应物及溶剂的物化性质也会发生一定的改变,对反应温度也有一定的影响。考察氧气压力对产率的影响,实验结果见表 2。

表 2 氧气压力对 2-戊基蒽醌产率的影响

TBN/ mmol	NHPI/ mmol	温度/ $^\circ\text{C}$	压力/ MPa	时间/ h	产率/ %
1.5	0.75	100	0.8	5	66.2
1.5	0.75	100	1.2	5	69.6
1.5	0.75	100	1.6	5	68.7
1.5	0.75	100	1.8	5	76.9
1.5	0.75	100	2.0	5	69.0
1.5	0.75	100	2.2	5	68.2

从表2可以看出,在一定压力范围内,随着氧气压力的增大,2-戊基蒽醌的产率逐渐升高,在氧气压力达到1.8 MPa时达到最大产率76.9%,此后随着氧气压力的增大,产率有所降低并逐渐稳定。该反应受到氧气溶解扩散的影响,随着压力的增大,溶解的氧气也逐渐增多,有利于氧化反应的进行。因此氧气压力在1.8 MPa时相对较合适,既保证了氧气用量的充足,也使实验安全得到保障。

### 3.2.3 反应温度对反应的影响

从动力学角度来看,升高反应温度,分子能量提高,使活化分子数增多,增加了有效碰撞次数,提高反应速率。但温度过高会导致化学键断裂从而引发一些副反应的产生,降低产率。所以,选择合适的温度,既可提高反应速率的同时又不引发副反应。本实验在考虑到催化剂活性温度及分解温度的前提下,选取了50、60、80、100、120℃对氧化反应的影响进行考察,实验结果见表3。

表3 反应温度对2-戊基蒽醌产率的影响

TBN/ mmol	NHPI/ mmol	温度/ ℃	压力/ MPa	时间/ h	产率/ %
1.5	0.75	50	1.8	5	30.7
1.5	0.75	60	1.8	5	56.8
1.5	0.75	80	1.8	5	67.6
1.5	0.75	100	1.8	5	76.9
1.5	0.75	120	1.8	5	66.9

从表3可以看出,随着反应温度的不断升高产率呈现先升高后降低的趋势。反应温度在100℃时,氧化产率可以达到76.9%,当反应温度较低时不能很好地激发反应的活化能,反应速率低。当反应温度从100℃升高到120℃,戊基蒽的氧化产率有所降低,温度过高导致氧化反应的副产物增加,所以产率下降。由于所选溶剂乙腈沸点为81.6℃,过高的温度会导致溶剂过度气化,使反应釜内压力增大,产生一定的安全隐患,同时溶剂的减少也会导致溶解氧量的减小,不利于反应进行。因此,最佳反应温度为100℃。

### 3.2.4 反应溶剂对反应的影响

选择合适的溶剂不仅可以使反应体系中各组分充分接触还会间接影响催化活性以及产物选择性,因此对溶剂种类进行考察,结果见表4。

从表4可以看出,由于二氯甲烷的沸点较低,在相同反应条件下,气化现象较严重,对氧气的溶解量

表4 反应溶剂对2-戊基蒽醌产率的影响

TBN/ mmol	NHPI/ mmol	温度/ ℃	压力/ MPa	时间/ h	溶剂	产率/ %
1.5	0.75	100	1.8	5	乙腈	76.9
1.5	0.75	100	1.8	5	乙酸乙酯	79.1
1.5	0.75	100	1.8	5	甲醇	86.2
1.5	0.75	100	1.8	5	乙醇	83.8
1.5	0.75	100	1.8	5	二氯甲烷	55.1

减少,对溶质不能起到很好的溶解分散作用,导致产率较低。当选用乙腈、乙酸乙酯、甲醇和乙醇作为溶剂时,产率均在75%以上,尤其是选用甲醇作为溶剂时产率可以达到86.2%,且甲醇价格相对低廉,适合工业扩大生产,所以在该催化条件下选择甲醇作为最佳反应溶剂。

### 3.2.5 催化剂和引发剂用量对反应的影响

适量的催化剂和引发剂可以加快反应进程,提高反应转化率,但过量会造成资源浪费提高生产成本,甚至催化副反应的产生。考察了催化剂和引发剂用量对反应的影响,结果见表5。

表5 催化剂和引发剂用量对2-戊基蒽醌产率的影响

TBN/ mmol	NHPI/ mmol	温度/ ℃	压力/ MPa	时间/ h	产率/ %
1.50	0.25	100	1.8	5	10.8
1.50	0.50	100	1.8	5	96.5
1.50	0.75	100	1.8	5	86.2
1.50	1.00	100	1.8	5	92.2
0.50	0.50	100	1.8	5	12.2
1.00	0.50	100	1.8	5	12.3
1.25	0.50	100	1.8	5	94.1
1.75	0.50	100	1.8	5	93.6

由表5可以看出,随着催化剂NHPI用量的增加烷基蒽氧化产率先提高后稳定,尤其是从0.25 mmol增加到0.5 mmol时,催化效率提高很快,这是因为当催化剂用量不足时,不能够提供更多的催化活性位点,活化分子少导致反应速率较慢,反应不完全,因此产率低。当催化剂用量达到0.5 mmol时催化效果最佳,产率可以达到96.5%。继续增加催化剂用量产率有降低的趋势,因为催化剂用量过多不仅促进主反应向正向进行,对副反应也有一定促进作用,因此过量的催化剂有可能导致反应选择性降低,同时造成资源的浪费,因此催化剂NHPI的最佳用

量选择 0.5 mmol。同样,随着引发剂 TBN 用量的增加,催化产率也是呈现逐渐增加并稳定的趋势,尤其是从 1.0 mmol 增加到 1.25 mmol 时,催化效率提高很快,主要是因为随着 TBN 用量的增加,可以更好地催化活化 NHPI,进而促进反应的进行。因此,催化剂 NHPI 用量为 0.5 mmol、引发剂 TBN 用量为 1.25 mmol 时反应效果最好。

### 3.3 规模放大实验

以克级规模放大论证反应的可扩展性。称取戊基萘(10 g, 40 mmol)、引发剂 TBN(5 g, 48 mmol)、催化剂 NHPI(3.3 g, 20 mmol),加入到高压反应釜中,并加入溶剂甲醇 50 mL,用氧气置换 3 次后,维持压力 1.8 MPa,温度 100℃ 下反应 5 h。反应结束后,定容稀释通过液相检测,产率可以达到 95%。通过多次实验发现,等比例放大实验的产率均在 95% 左右,证明该催化条件在催化氧气氧化戊基萘的反应中具有很好的效果。

### 3.4 2-戊基萘醌在重芳烃中的溶解度

采用液相法测定 2-戊基萘醌在重芳烃中的溶解度,温度区间为 15~55℃。结果图 4 所示。可以观察到,在 1,2,4-三甲苯中,2-戊基萘醌的溶解度随温度的上升而急剧提高,结合 2-戊基萘醌的结构和性质,其在所测溶剂中的溶解度大小基本符合“相似相溶”原理。

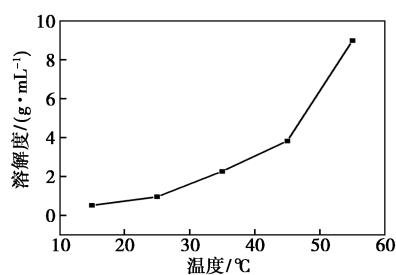


图 4 2-戊基萘醌在 1,2,4-三甲苯中的溶解度曲线

采用修正的 Apelblat 方程、 $\lambda h$  方程、Van't Hoff 方程和 NRTL 模型进一步关联 2-戊基萘的实验溶解度数据,并采用平均相对偏差(ARD, %)和均方根偏差(RMSD, %)来检验模型的准确性。ARD 和 RMSD 定义如下:

$$\text{ARD} = (100/N) \sum_{i=1}^N [(x_{1,i}^{\text{exp}} - x_{1,i}^{\text{cal}})/x_{1,i}^{\text{exp}}] \quad (8)$$

$$\text{RMSD} = [(1/N) \sum_{i=1}^N (x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}})^2]^{1/2} \quad (9)$$

其中: $x^{\text{exp}}$ 和 $x^{\text{cal}}$ 分别为 2-戊基萘醌的实验溶解度和计算溶解度; $N$ 为实验点的数量。

表 6 和表 7 中给出了计算的溶解度值和参数值。可以得到,通过这 4 种模型计算的 2-戊基萘醌溶解度数据与实验数据吻合较好。结果表明,Apelblat 方程的 ARD 为 2.64%、 $\lambda h$  方程为 5.81%、Van't Hoff 方程为 5.45%、NRTL 模型为 2.64%。NRTL 方程显示出最佳拟合结果。

表 6 2-戊基萘醌在重芳烃中的溶解度和拟合结果

T/°C	mol/L				
	$10^2 x^{\text{exp}}$	$10^2 x^{\text{cal, Apelblat}}$	$10^2 x^{\text{cal, } \lambda h}$	$10^2 x^{\text{cal, Van't Hoff}}$	$10^2 x^{\text{cal, NRTL}}$
15	21.444	20.4516	18.5330	18.0545	21.7360
25	25.724	27.1987	27.3187	26.8445	25.6872
35	37.284	37.4816	39.1860	38.8997	35.9179
45	54.267	53.2526	54.8045	55.0694	54.7243
55	77.321	77.6667	74.8581	76.3262	82.8617

表 7 2-戊基萘醌方程拟合参数

方程	拟合参数	ARD/ %	RMSD/ %
Apelblat	$A = -325, B = 12109, C = 50$	2.64	0.93
$\lambda h$	$\lambda = 1058.8, h = 3188.6$	5.81	241.05
Van't Hoff	$\Delta H_d = 28333 \text{ J/mol}, \Delta S_d = 84 \text{ J/mol}$	5.45	1.84
NRTL	$\Delta g_{12} = 59035 \text{ J/mol}, \Delta g_{21} = -48699 \text{ J/mol}$	2.64	2.56

### 3.5 工作液氢效评价

将制备的 2-戊基萘醌用重芳烃和磷酸三辛酯 [V(重芳烃):(磷酸三辛酯)=3:1]进行溶解得到工作液,取适量工作液加入 Pd 催化剂,利用高压反应釜通入氢气维持在 0.7 MPa(氢气置换 3 次),加热 55℃ 反应 2 h,反应结束后量取 5 mL 加氢工作液进行稀释氧化、萃取、滴定,计算高锰酸钾溶液的浓度( $C_{\text{KMnO}_4}$ )和工作液的氢化效率( $\eta$ ),见下式:

$$C_{\text{KMnO}_4} = (0.4 \text{ g}/134 \text{ g/mol}) \times (2/5)/V_{\text{KMnO}_4} \quad (10)$$

$$\eta = (2.5 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2})/V_{\text{氢化液}} \quad (11)$$

其中 $C_{\text{KMnO}_4}$ 为配制高锰酸钾溶液的浓度, mol/mL; $V_{\text{KMnO}_4}$ 为滴定消耗高锰酸钾溶液的体积, mL; $\eta$ 为氢效值, g/L; $M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为过氧化氢相对分子质量, g/mol; $V_{\text{氢化液}}$ 为加氢工作液体积, mL。

如图 5 所示,工作液进行 5 次加氢氧化,氢效值仍然可以达到 10 以上。结合所测溶解度数据分析可知,在 55℃ 实验条件下,2-戊基萘醌在重芳烃中具有很好的溶解性,单位体积工作液中有效萘醌浓度大,且经过循环测试氢效值依旧稳定,说明体系杂质少,在反应过程中 2-戊基萘醌基本没有降解失

活,可重复利用性强,符合工业上蒽醌法生产双氧水的要求。

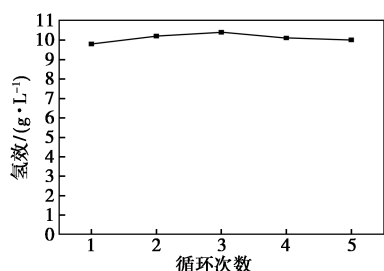


图5 工作液循环使用氢效

## 4 结论

以2-戊基蒽为原料在氧气条件下简单高效地制备了2-戊基蒽醌,在10 g规模基础上其产率仍然可以达到95%;2-戊基蒽醌在1,2,4-三甲苯中的溶解度随温度升高而增大,符合相似相溶原理,经过热力学方程拟合,NRTL方程效果最好;经过蒽醌法氢效循环测试,5次氢效值均在10左右,表现出良好的工业化应用前景。后续将继续研究催化剂的回收及重复利用。

## 参考文献

[1] 卜卓琳,余传明,林雯毓,等.蒽醌类化合物的合成研究进展[J].合成化学,2019,27(9):747-762.

[2] 刘芳,权婷婷,张菲,等.响应面法优化链霉菌产支链蒽醌发酵培养基[J].中国畜牧兽医,2024,51(7):3142-3154.

[3] 古鹏,汤佳豪,赵庆庆,等.土壤中9-芴酮和9,10-蒽醌的分析方法及赋存形态[J].农业环境科学学报,2023,42(5):1091-1099.

[4] 常漠森,杨黎明,王冠,等.具有聚集诱导发光特性的蒽醌衍生物的合成及其指纹显影应用[J].有机化学,2024,44(8):2571-2580.

[5] Ahmad A, Wang F Z, Khan A I, et al. Self-sulfur doped mesoporous novel carbon electrodes derived from poly-anthraquinone sulfide for high-performance supercapacitors! A comparative study [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 100 (PB): 113763.

[6] 梁雪,黄鼎,黄雪慧,等.不同生长年限巴戟天蒽醌类含量差异比较及转录组学挖掘蒽醌类生物合成相关基因[J].中草药,2024,55(11):3845-3854.

[7] 颜素莹,周丽春,郑庭,等.蒽醌型染料分子羟基最优取代位置的多目标优化设计方法[J].纺织学报,2024,45(1):128-135.

[8] Shan B, Tong X, Xiong W, et al. A new kind of H-acid monoazo-anthraquinone reactive dyes with surprising colour [J]. Dyes and Pigments, 2015, 123: 44-54.

[9] Park J, Park S, Park J. Synthesis of new dye compounds based on anthraquinone moiety for color filter colorants [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2013, 579(1): 110-114.

[10] 王怡琴,谢学辉,郑秀林,等.激活剂促进微生物降解偶氮、蒽醌和三苯甲烷类染料研究进展[J].化工进展,2019,38(6):2968-2976.

[11] 严华,杨晓野,周俊宏,等.基于组氨酸配合物的钯催化剂的制备及2-戊基蒽醌加氢性能[J].材料导报,2024,38(12):271-276.

[12] 邱彬,柴春玲,明扬帆,等.蒽醌降解物再生剂的研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2024,22(4):1-6,21.

[13] 远亚群,郭红宇.蒽醌法生产过氧化氢工艺危险性分析[J].现代化工,2024,44(6):209-212.

[14] 姚承越,施岩,刘全杰,等.蒽醌法制过氧化氢加氢催化剂研究进展[J].当代化工,2023,52(8):2001-2004.

[15] Zhang J L, Gao K G, Wang S L, et al. Performance of bimetallic Pd-Ru catalysts supported on gamma alumina for 2-ethylanthraquinone hydrogenation [J]. RSC Advances, 2017, 7(11): 6447-6456.

[16] Li A, Wang Y H, Ren J, et al. Enhanced catalytic activity and stability over P-modified alumina supported Pd for anthraquinone hydrogenation [J]. Applied Catalysis A, General, 2020, 593: 117422.

[17] 白红鑫,方向晨,刘全杰,等.2-烷基蒽醌加氢合成过氧化氢的动力学研究[J].化学反应工程与工艺,2022,38(5):453-460.

[18] 宫昕宇,孙京.分子筛催化剂在烷基蒽醌合成中的应用[J].当代化工,2020,49(10):2327-2331.

[19] 王琨.苯酐法合成2-甲基蒽醌的分子筛催化剂研究[D].北京:北京化工大学,2017.

[20] 张永华.蒽液相催化氧气氧化制取蒽醌[J].染料工业,1999,36(6):22-23.

[21] 芮盛.气相催化氧化法蒽醌生产工艺介绍[J].化工装备技术,2016,37(4):30-31.

[22] Wang Y G, Wei X Y, Wang S K, et al. A FeCl<sub>3</sub>-based ionic liquid for the oxidation of anthracene to anthraquinone [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 135: 157-161.

[23] 叶金鑫,孙京,王欣,等.蒽与叔丁醇 Friedel-Crafts 烷基化反应[J].辽宁石油化工大学学报,2017,37(1):14-17.

[24] Lutz F T, Scott G S, Marta E P. Intramolecular Heck reactions for the synthesis of the novel antibiotic mensacarcin: Investigation of catalytic, electronic and conjugative effects in the preparation of the hexahydroanthracene core [J]. European Journal of Organic Chemistry, 2005, 9: 1752-1759.

[25] Bloomer J L, Stagliano K W, Gazzillo J A. Preparation of functionalized juglone acetates and juglones via 1,4-dimethoxynaphthalene derivatives: Synthesis of anthraquinones related to rhein and aloecmodin [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1993, 58(27): 7906-7912.

[26] Clarke C, Tourney J, Johnson K. Oxidation of anthracene using waste Mn oxide minerals: The importance of wetting and drying sequences [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 205/206(1): 126-130.

[27] Togo S, Ito M, Nisizawa C, et al. Process for producing a 2-tertiary-alkyl substituted anthraquinone; US 4036861 [P]. 1977-07-19.

[28] Cepeda E A, Diaz M. Catalyzed oxidation kinetics of anthracene with oxygen in ethylene glycol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987, 26(12): 2401-2403.

[29] Wang Y N, Jia Y X, Qian C, et al. Solubilities of 4,4'-dichlorodiphe-

- nyl disulfide in six organic solvents between (303.15 and 333.15) K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2013, 58: 660-662.
- [30] Xiao H Z, Wang Q, Wang Z Z. Solubility of *N*-chloro-4-toluenesulfonamide sodium and *N*-chlorobenzenesulfonamide sodium in ethanol, water, 1-propanol, and butan-2-ol [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2012, 57: 2718-2722.
- [31] Manzurola E, Apelblat A. Solubilities of L-glutamic acid, 3-nitrobenzoic acid, *p*-toluic acid, calcium-L-lactate, calcium gluconate, magnesium-DL-aspartate, and magnesium-L-lactate in water [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2002, 34: 1127-1136.
- [32] 毛盾, 唐建华, 刘忠华, 等. 大豆胥元在有机溶剂中溶解度的测定和关联 [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2015, 42(5): 47-52.
- [33] 任保增, 李晨, 袁晓亮, 等. 三聚氰胺溶解度的测定与关联 [J]. *化工学报*, 2003, 54(7): 1001-1003.
- [34] Buchowski H, Ksiazczak A, Pietrzyk S. Solvent activity along a saturation line and solubility of hydrogen bonding solids [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1980, 84(9): 975-979.
- [35] Wu Y, Wu Y, Zhang X. The dissolution behavior and apparent thermodynamic analysis of propacetamol hydrochloride in pure and mixed solvents [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2020, 143: 106018.
- [36] Li H, Liu J, Zhu J, *et al.* Correlation and comparison for solubility of pimelic acid in different solvents [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 86(2): 314-316.
- [37] Wang K, Hu Y H, Yang W, *et al.* Measurement and correlation of the solubility of 2,3,4,5-tetrabromothiophene in different solvents [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 55: 50-55.
- [38] Shi Y L, Qian C, Chen X Z. Solubility measurement and correlation of (+)-biotin intermediate lactone in different organic solvents from 287.15 to 323.75 K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2016, 61(4): 1509-1516.
- [39] Prausnita J M, Lichenthaler R N, Azevedo E G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990.
- [40] Renon H, Prausnitz J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures [J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 1968, 14(1): 135-144. ■

(上接第 138 页)

### 参考文献

- [1] 邹萍萍. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装材料的制备与发泡研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [2] Belbekhouche S, Bras J, Siqueira G, *et al.* Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 83(4): 1740-1748.
- [3] 周益名. 纳米纤维素复合凝胶的制备和表征及其物化性能增强的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [4] 薛彬. 微纳米纤维素的制备及在纸张涂布中的应用 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [5] 沈佩瑶. 纳米纤维素及其聚乙烯醇复合材料的制备与性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [6] 周紫燕. 基于多糖及其改性物的复合材料结构和性能的研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [7] Klemm D, Kramer F, Moritz S, *et al.* Nanocelluloses: A new family of nature-based materials [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2011, 50(24): 5438-5466.
- [8] 卢芸, 孔雪琳. 纳米纤维素技术及其在木质材料中的应用 [J]. *中国人造板*, 2017, 24(9): 1-7.
- [9] Dufresne A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial [J]. *Materials Today*, 2013, 16(6): 220-227.
- [10] Fukuzumi H, Saito T, Isogai A. Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(1): 172-177.
- [11] Youssef H. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(5): 1519-1542.
- [12] Zhao J, Zhang W, Zhang X, *et al.* Extraction of cellulose nanofibrils from dry softwood pulp using high shear homogenization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(2): 695-702.
- [13] Herrick F W, Casebier R L, Hamilton J K, *et al.* Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility [J]. *J Appl Polym Sci: Appl Polym Symp*, 1983(37): 797-813.
- [14] Wågberg L, Decher G, Norgren M, *et al.* The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes [J]. *Langmuir*, 2008, 24(3): 784-795. ■

(上接第 143 页)

- [7] Kalantari N, Bekheet M F, Nezhad P D K, *et al.* Effect of chromium and boron incorporation methods on structural and catalytic properties of hierarchical ZSM-5 in the methanol-to-propylene process [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 111: 168-182.
- [8] Zhu P, Liu C, Yu Y R, *et al.* Low-cost and fluoride-free synthesis of MFI zeolite nanosheets with enhanced stability for benzene alkylation with ethanol [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 65: 458-468.
- [9] Zhu P, Yu Y R, Gao G S, *et al.* Anisotropic ZSM-5 nanorod assemblies: Facile synthesis, epitaxial growth, and strikingly enhanced stability in benzene alkylation [J]. *Inorg Chem Front*, 2024, 11: 2863-2875.
- [10] Yarulina I, Wispeleere K D, Bailleul S, *et al.* Structure-performance descriptors and the role of Lewis acidity in the methanol-to-propylene process [J]. *Nat Chem*, 2018, 10: 804-812.
- [11] Zhang J X, Zhou A J, Kaivalya G, *et al.* *b*-Axis-oriented ZSM-5 nanosheets for efficient alkylation of benzene with methanol: Synergy of acid sites and diffusion [J]. *ACS Catal*, 2023, 13: 3794-3805.
- [12] Zhou A J, Zhang J X, Yang H, *et al.* Synergetic and efficient alkylation of benzene with ethane over Pt/ZSM-5 nanosheet bifunctional catalysts to ethylbenzene [J]. *Fuel*, 2023, 342: 127764.
- [13] Yuan D L, Sang Y, Xing A H, *et al.* Tuning of magnesium distribution in ZSM-5 via different impregnation methods and its effect on methanol to propene reaction [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 5112-5120.
- [14] 聂常洪. B-Al-ZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯反应性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [15] 王永祥. 硼的引入对 H-ZSM-5 分子筛催化 MTP 反应影响的固体核磁共振研究 [D]. 武汉: 湖北大学, 2023.
- [16] 袁海东. 甲醇制丙烯催化剂改性 B-ZSM-5 的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [17] 陶佳怡, 张建利, 范素兵, 等. 硼改性 HZSM-5 对催化 MTP 反应活性影响 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(9): 1105-1111. ■