

绿色催化二氧化碳羧化合成水杨酸

周礼庆¹, 朱红军^{2*}, 姜海潮¹, 楚庆岩³, 郑伟¹, 刘青国¹, 王腾辉¹

(1. 山西中煤平朔能源化工有限公司, 山西 朔州 036899;

2. 南京工业大学化学与分子工程学院, 江苏 南京 210000;

3. 山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255000)

摘要:随着工业和经济的快速发展,二氧化碳过量排放引发的温室效应等诸多环境问题,已影响人类的生存和发展。因此,二氧化碳的资源化利用已成为当今环境治理和碳化学的研究重点。基于二氧化碳的绿色羧化制备精细化学品,制备了一种新型 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 双碱金属镁铝尖晶石催化剂,并应用于苯酚钠的二氧化碳绿色催化羧化,在二氧化碳超临界条件下苯酚钠转化率为 92.93%,水杨酸的选择性为 91.55%。研究了碱金属催化剂结构和催化羧化之间的构效关系,催化剂中双金属碱性活性位点是催化中心,镁铝尖晶石结构强化了双碱性金属活性位点的催化作用,其之间的协同催化作用是二氧化碳超临界羧化获得高收率的关键。

关键词:碳减排;水杨酸;绿色催化;超临界; CO_2 羧化

中图分类号:O625.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0387-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.067

Green catalytic carboxylation of carbon dioxide to synthesize salicylic acid

ZHOU Li-qing¹, ZHU Hong-jun^{2*}, JIANG Hai-chao¹, CHU Qing-yan³, ZHENG Wei¹,
LIU Qing-guo¹, WANG Teng-hui¹

(1. China Coal Pingshuo Coal Group Co., Ltd., Shuozhou 036899, China;

2. School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: With the rapid development of industry and economy, the excessive emission of carbon dioxide has caused many environmental issues such as greenhouse effect, which has affected the survival and development of human beings. Therefore, the re-utilization of carbon dioxide has become the research focus of environmental governance and carbon chemical industry. In this study, a novel $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ bi-alkali Mg-Al spinel catalyst is prepared based on the green carboxylation of carbon dioxide, and is applied to the green carboxylation of carbon dioxide with sodium phenol. The conversion rate of sodium phenol reaches 92.93% and the selectivity of salicylic acid is 91.55% under carbon dioxide supercritical condition. The structure-activity relationship between the structure of alkali metal catalysts and catalytic carboxylation is studied. The bimetallic basic active site in the catalysts is the catalytic center, and the Mg-Al spinel structure strengthens the catalytic action of the bimetallic active site. The synergistic catalytic action between the bimetallic active sites represents the key to obtain high yield from carbon dioxide supercritical carboxylation.

Key words: carbon dioxide emission reduction; salicylic acid; green catalysis; supercritical; CO_2 carboxylation

煤炭、石油等传统化石燃料的不断消耗使得大气中二氧化碳(CO_2)的含量持续增加,加剧了“温室效应”,对原有的生态平衡和环境系统都造成了严重的影响。然而, CO_2 作为一种廉价易得、储量丰富的碳源,将其化学转化应用于合成水杨酸类化合物,在资源开发利用及环境保护方面都具有重要意义^[1-14]。

酚酸类化合物(如水杨酸)是自然界中分布广泛的芳香类次生代谢产物,是一种有机酸。作为阿司匹林(乙酰水杨酸)的前体物质和一种植物激素,水杨酸自然存在于多种植物中,尤其是在柳树的树皮中^[15]。

水杨酸因其去角质、抗菌和抗真菌特性,还具有

抗氧化、抗炎、抑菌、美白、抗糖化、收敛性等护肤功效,在治疗痤疮、头皮屑、银屑病、角质过度增生症状(如角化病、疣和鸡皮肤)方面被广泛应用于皮肤护理产品,其在化妆品领域的创新研究仍在持续推进。据市场初步调研,2022年,全球化妆品市场规模为6 500~8 900亿元,预计2029年将达到8 800~11 800亿元。由于消费者越来越倾向于使用添加水杨酸的护肤品,预计到2025年,水杨酸市场规模将呈指数性增长^[16]。此外,水杨酸还用作食品防腐剂、杀菌剂和抗菌剂。

水杨酸是重要的医药中间体^[17-18]。在药物的生产过程中,水杨酸占有非常重要的地位。水杨酸不

收稿日期:2025-02-27;修回日期:2025-07-21

作者简介:周礼庆(1975-),男,硕士,高级工程师,研究方向为煤化工,njutilx@163.com;朱红军(1963-),男,博士,研究方向为绿色化学、有机合成和光电材料等,通讯联系人,zhuhj@njtech.edu.cn。

仅用于生产抗风湿、镇痛、解热类的一些常用药物,而且它还是生产水杨酸镁、水杨酸胺、水杨酸甲酯、双水杨酸酯、水杨酸酰胺、阿司匹林(乙酰水杨酸)等重要药物的原材料。中国、日本、美国等世界上的许多国家已经将水杨酸作为重要的医药原料和中间体收入了国家药典^[19-22]。此外,水杨酸还可以用于合成橡胶、香料、染料、消毒剂、食品防腐剂、化妆品、精细化工中间体、树脂防老剂等。在一些金属的冶炼过程中,水杨酸还可以用于钢铁、铅等金属的分析试剂^[23]。

随着水杨酸需求量的增加,越来越多的学者开始探索得率高、污染少的合成方法。传统的生产水杨酸的工艺主要是 Kolbe-Schmitt 反应、邻甲酚法、邻硝基甲苯法^[24]、邻甲基苯磺酸法^[25-26]等。但是以上几种水杨酸的合成方法均存在反应步骤多,操作复杂、反应时间长、需要消耗大量的有机溶剂等缺点,造成了经济成本 and 环境污染两方面的问题。因此,寻找一种绿色、无污染的水杨酸合成路线具有重要的意义。

采用自主设计合成的高效催化剂,催化超临界二氧化碳对苯酚区域选择性羧基化来合成水杨酸。实验以温室气体二氧化碳为原料,超临界二氧化碳^[27-29]既作为反应物,又作为溶剂,不仅减少了有机溶剂的使用而且改进了传统 Kolbe-Schmitt 反应的两步法,在催化剂的作用下,一步直接合成水杨酸。这种方法具有操作简单、反应条件温和、反应步骤少、产物单一、原料价廉易得、无毒无污染等诸多优点。在不同的催化剂及用量、反应温度、反应压力、反应时间的条件下,对合成水杨酸的得率进行了比较,从而选出了最佳的工艺条件。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

苯酚:分析纯,光复精细化工研究所;氢氧化钠:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;甲苯:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;硝酸镁:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;NaAlO₂,工业级,山东淄博同洁化工有限公司;硝酸锂:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸钙:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三异丙醇胺和哌啶:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

HPR-100 Series Reactor 型超临界二氧化碳合成装置(美国 STF 公司);AL 204 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);GC-20A 型高效液相色谱

仪(日本岛津公司);AV-100/400 MHz 核磁共振波谱仪(德国布鲁克仪器有限公司);TENSOR27 傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克仪器有限公司);AP-01 真空抽滤仪(上海奥特宝恩斯仪器有限公司);CQF-50 超声波清洗器(中船重工第七二六研究所);SZ-93 自动双重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂);循环水式真空泵(南京文尔仪器有限责任公司)。

1.2 催化剂的制备

步骤(1):将拟薄水铝石与硝酸镁混合后加入水中混匀,得到第一悬浮液;第一悬浮液中加入分散剂和沉淀剂搅拌,静置老化,得到固液混合物;固液混合物晶化,离心,所得固体洗涤,烘干,焙烧,得到尖晶石载体 MgAl₂O₄。

步骤(2):将尖晶石载体 MgAl₂O₄、改性剂和水进行反应,得到第二悬浮液,将第二悬浮液进行水热结晶,离心,所得固体洗涤,干燥,焙烧,得到处理后的尖晶石载体 MgAl₂O₄。

步骤(3):将硝酸锂、硝酸钙、预沉淀剂和水混合并超声,升温浓缩蒸发,得到浸渍液,浸渍液等体积浸渍处理后的尖晶石载体 MgAl₂O₄,等体积浸渍结束后进行水热反应,离心,所得固体洗涤,烘干,焙烧,得到 Li₂O-CaO/MgAl₂O₄ 双碱金属镁铝尖晶石催化剂。

步骤(1)中分散剂为聚乙烯吡咯烷酮,沉淀剂为氨水,拟薄水铝石与硝酸镁的摩尔比为 1:(0.84~1.02),拟薄水铝石、水和分散剂的质量比为 1:(10~25):(0.08~0.2),硝酸镁与沉淀剂的质量比为 1:(2.6~9.8),沉淀剂的质量分数为 25%~26%。

步骤(1)中搅拌温度为 60~80℃,搅拌时间为 10~15 min;静置老化时间为 35~90 min;晶化温度为 100~120℃,晶化时间为 24~48 h;烘干温度为 100~120℃,烘干时间为 6~24 h;焙烧温度为 500~600℃,焙烧时间为 4~6 h。

步骤(2)中改性剂为三异丙醇胺和哌啶的混合物,三异丙醇胺和哌啶的质量比为 1:(0.5~1.2),尖晶石载体 MgAl₂O₄、改性剂和水的质量比为 1:(0.19~0.6):(16~40);反应温度为 60~75℃,反应时间为 10~20 h;水热结晶温度为 150~200℃,水热结晶时间为 24~96 h;干燥温度为 80~120℃,干燥时间为 12~48 h;焙烧温度为 500~600℃,焙烧时间为 4~6 h。

步骤(3)中预沉淀剂为甘氨酸,硝酸锂、硝酸钙、预沉淀剂和处理后的尖晶石载体 MgAl₂O₄ 的质量比为(0.6~2.5):(0.6~2.1):(3.4~21.8):5。

步骤(3)中超声时间为 10~30 min,浓缩蒸发温度为 80~90℃;水热反应温度为 150~180℃,水热反应时间为 24~48 h;烘干温度为 80~100℃,烘干时间为 12~24 h;焙烧温度为 400~600℃,焙烧时间为 4~6 h。

依此方法合成相应的其他催化剂,如 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 MgAl_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 。

1.3 催化剂评价

在室温下,500 mL 圆底烧瓶中加入 47 g 苯酚(0.5 mol)、40%氢氧化钠溶液 50 g 和甲苯 150 mL,搅拌 0.5 h。加热回流分水,直至没有水分出,旋蒸出甲苯得到无水苯酚钠。

称取 1 g 苯酚钠和 20 g 甲苯将其投入到 50 mL 反应釜中,再加入 0.5 g 催化剂(5% Li_2O +5% $\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$)。其中 MgAl_2O_4 为载体,活性成分为 Li_2O 和 CaO ,二者质量分数均为 5%。用 CO_2 置换釜内空气 8~10 次,使用冷凝器将二氧化碳液化后,使用柱塞泵将液化后的 CO_2 加入到高压反应釜中至初始压力为 8 MPa,开启搅拌装置(800 r/min),加热至 180℃ 下反应 3 h 后使其自然冷却,反应釜泄气将多余的 CO_2 排出,所得反应釜内的固液混合物,使用去离子水溶解所得的产物和未反应的苯酚钠,将反应釜使用去离子水洗涤后一起并入吸收液,取下层水相酸化后进行评价。

苯酚的转化率是指苯酚的加入量减去实验结束后苯酚的残留量的差值与苯酚加入量之比,其计算公式见式(1)。

$$\text{转化率}(\%) = \frac{(\text{苯酚加入量} - \text{苯酚残留量})}{\text{苯酚加入量}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

合成得到的 7 种催化剂的 SEM 见图 1,样品均为微米级的颗粒,且大小比较均匀。

由图 1 中可以看出,本文所制备的催化剂显示出不规则球状结构,与一般的氧化铝结构相比具有特殊的层状堆积,且材料整体粒径分布不均匀,这可

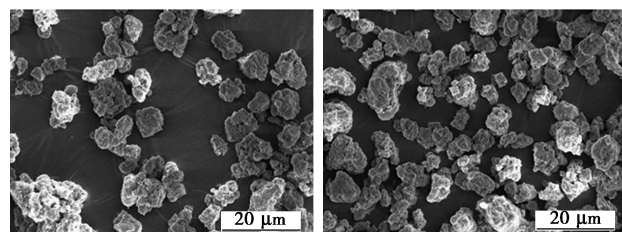
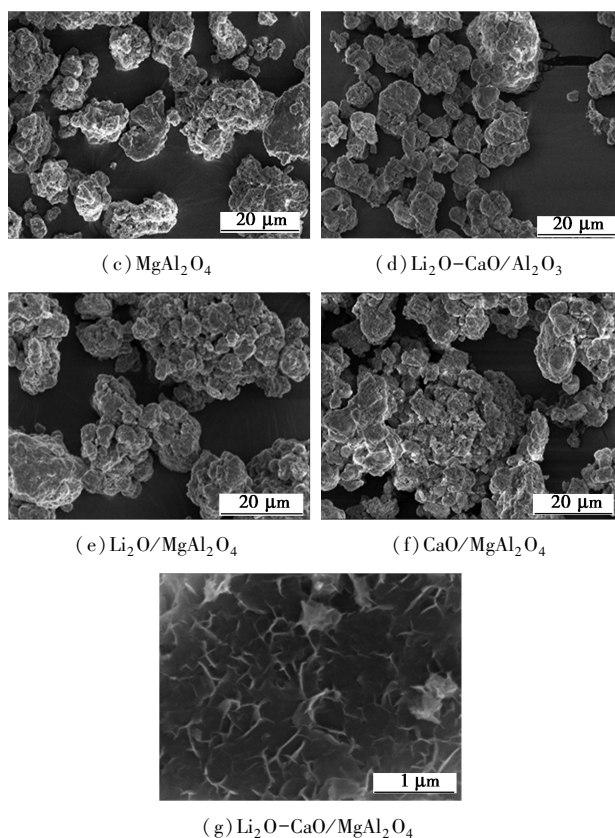
(a) $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) MgAl_2O_4 (d) $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (e) $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (f) $\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (g) $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$

图 1 所合成催化剂的 SEM 图

能是由于两方面原因,一是在共沉淀过程中会有氢氧化物的杂相生成,并非完全的 MgAl_2O_4 尖晶石结构,这会造成各相分布不均匀;二是在载体制备过后进行的碱处理,会对催化剂表面有一定的侵蚀,造成其表面呈现不规则的状态。

2.2 透射电子显微镜(TEM)分析

合成得到的 3 种催化剂的 TEM 结果见图 2。由图可知,所制备的催化剂颗粒均呈现核壳结构。

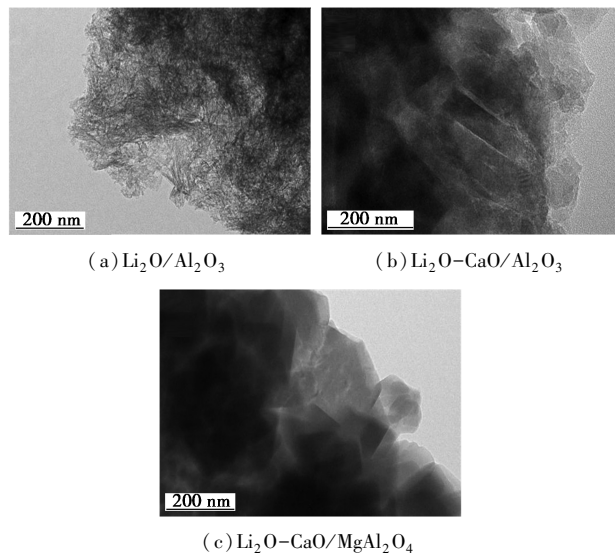
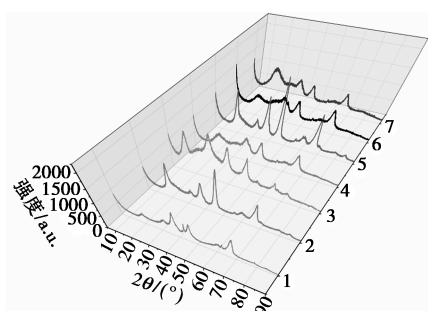
(a) $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$

图 2 所合成催化剂的 TEM 图

2.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

合成得到的 7 种催化剂的 XRD 数据见图 3。



1— $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2— $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3— MgAl_2O_4 ;
4— $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 5— $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$;
6— $\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$; 7— $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$

图 3 所合成催化剂的 XRD 图

MgAl_2O_4 载体体系呈现高结晶度尖晶石特征, 其(311)晶面衍射峰($2\theta = 36.5 \sim 36.9^\circ$)半高宽(FWHM)分析表明晶粒尺寸约 25 nm。负载 Li_2O 时($\text{Li}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$), 锂物种以高度分散非晶态存在, 未破坏尖晶石基体结构; 负载 CaO ($\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$) 可观察到 CaO 的特征弱峰(32.2° 、 37.4°), 峰宽化提示纳米级分散; 双组分 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}$ 共负载($\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$) 中二者晶相共存, 但峰强度弱, 表明高分散特性。

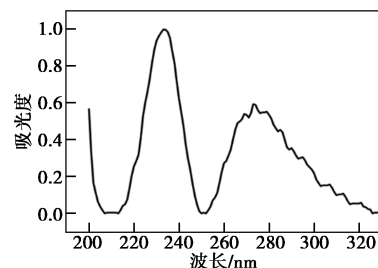
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体体系则表现为非晶/纳米晶混合结构(主峰 45° 附近 $\text{FWHM} > 0.3^\circ$)。其高表面活性导致显著界面反应: $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中锂物种完全非晶化或固溶, 未检测到晶态锂铝相; 而 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 18.3° 、 34.2° 出现钙铝酸盐(CaAl_2O_4) 弱峰, 证实固相反应发生。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系更为复杂, 除载体宽化包峰外, $78 \sim 79^\circ$ 区间明确检测到 LiAlO_2 的(116)和(214)晶面衍射, 证实高温下 Li^+ 与载体反应生成复合氧化物。

结构完整性对比显示: MgAl_2O_4 载体(纯相样品晶格参数 $a \approx 8.08 \text{ \AA}$) 具有优异的结构稳定性, 能有效维持活性组分分散态; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 因表面羟基及缺陷位点丰富, 更易与碱金属/碱土金属组分发生固相反应, 导致锂铝/钙铝复相生成。所有体系低角度区($2\theta < 30^\circ$) 的弥散散射均与非晶相或表面吸附物种相关, 其中 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 $65 \sim 70^\circ$ 的宽化峰进一步暗示多元复合氧化物形成。

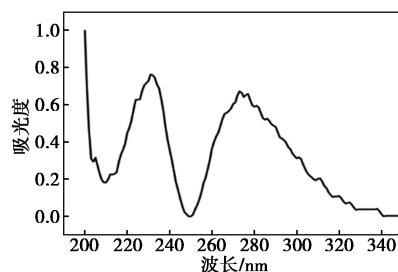
2.4 紫外光谱分析

合成得到的 7 种催化剂的紫外光谱见图 4。 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的紫外光谱相似, 在

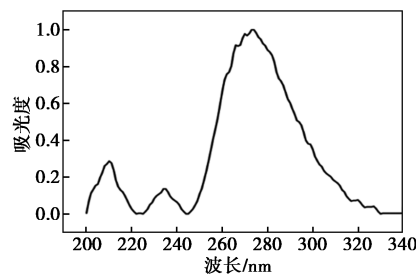
240 nm 和 280 nm 处有吸收。 MgAl_2O_4 与 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 210、235 nm 和 280 nm 处有吸收, 峰强各不相同。 $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 在 200 ~ 240 nm 和 260 ~ 300 nm 处有宽的吸收峰。 $\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 在 230 nm 处有一弱吸收峰, 240 ~ 340 nm 有一宽且强



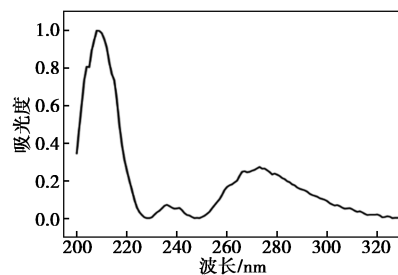
(a) $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$



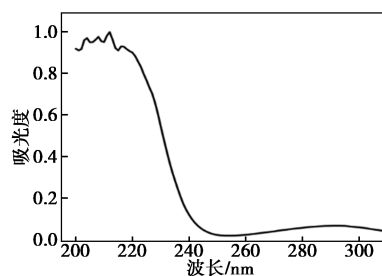
(b) $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$



(c) MgAl_2O_4



(d) $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$



(e) $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$

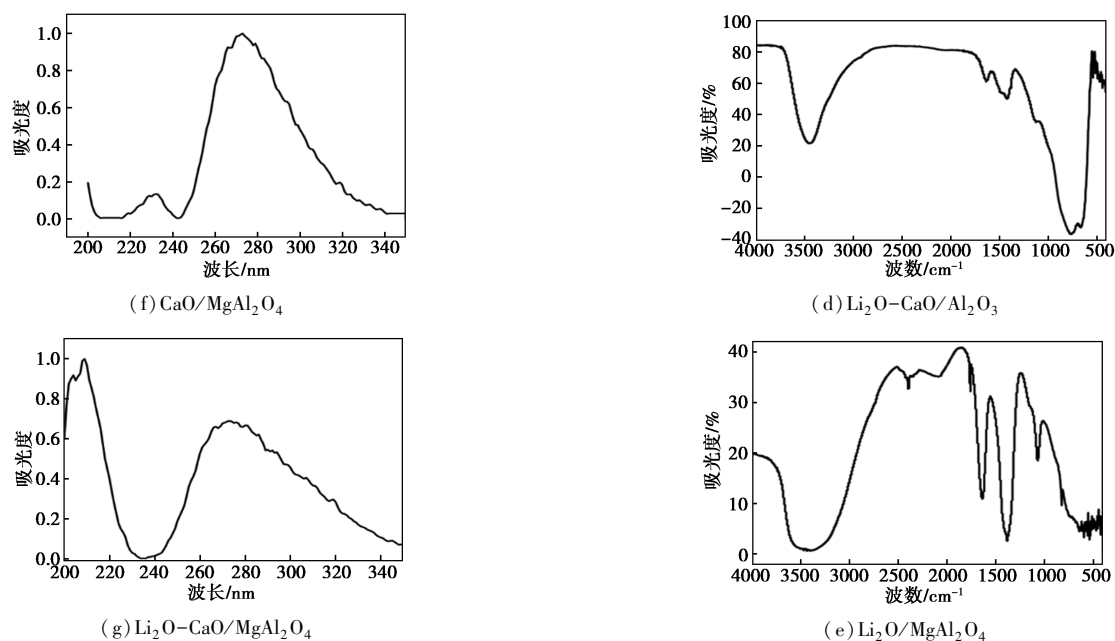


图 4 所合成催化剂的紫外光谱图

的吸收峰。Li₂O-CaO/MgAl₂O₄ 在 200~230 nm 和 240~340 nm 有 2 个宽且强的吸收峰。

2.5 红外光谱分析

合成得到的 7 种催化剂的红外光谱见图 5。

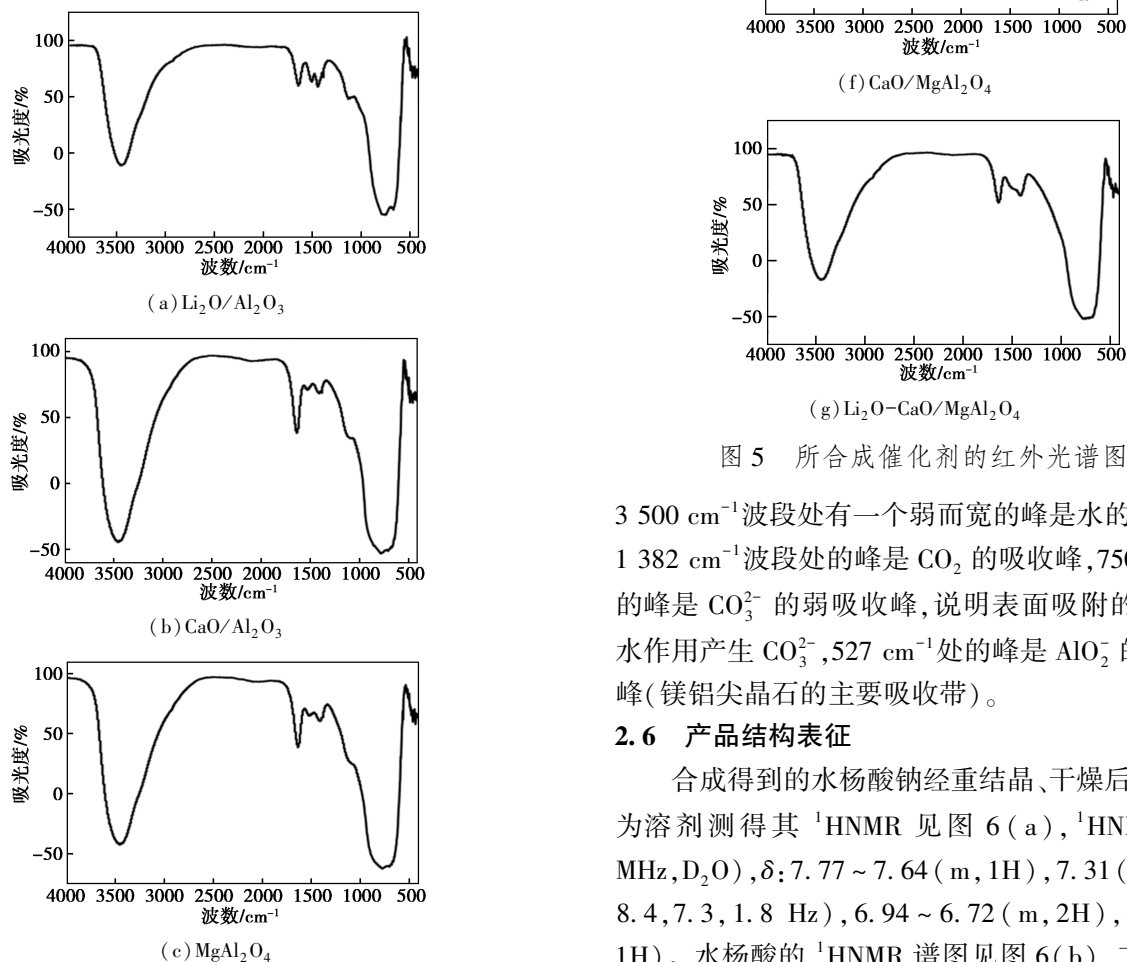


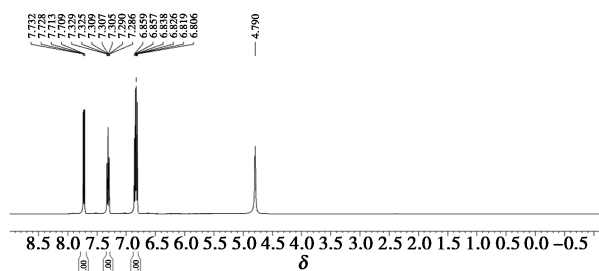
图 5 所合成催化剂的红外光谱图

3 500 cm⁻¹ 波段处有一个弱而宽的峰是水的吸收峰, 1 382 cm⁻¹ 波段处的峰是 CO₂ 的吸收峰, 750 cm⁻¹ 处的峰是 CO₃²⁻ 的弱吸收峰, 说明表面吸附的 CO₂ 与水作用产生 CO₃²⁻, 527 cm⁻¹ 处的峰是 AlO₂ 的弱吸收峰(镁铝尖晶石的主要吸收带)。

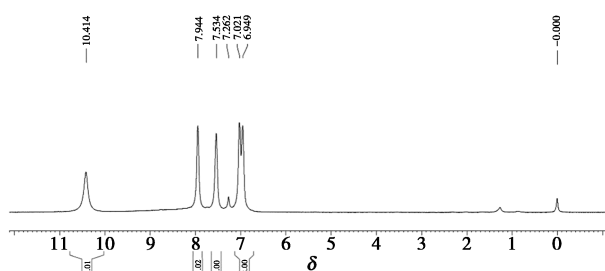
2.6 产品结构表征

合成得到的水杨酸钠经重结晶、干燥后, 以 D₂O 为溶剂测得其 ¹H NMR 见图 6(a), ¹H NMR (400 MHz, D₂O), δ: 7.77~7.64 (m, 1H), 7.31 (ddd, J = 8.4, 7.3, 1.8 Hz), 6.94~6.72 (m, 2H), 4.93 (s, 1H)。水杨酸的 ¹H NMR 谱图见图 6(b), 二者对比

可明确水杨酸钠的特征峰。



(a) 水杨酸钠



(b) 水杨酸

图 6 ¹H NMR 谱

2.7 苯酚钠合成优化

反应方程式如图 7 所示。

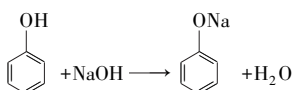


图 7 苯酚制备苯酚钠

在室温下,向 500 mL 圆底烧瓶中加入 47 g 苯酚 (0.5 mol)、40% 氢氧化钠溶液 50 g 和甲苯 150 mL, 搅拌 0.5 h。加热回流分水,直至没有水分出,旋蒸出甲苯得到无水苯酚钠。

对无水苯酚钠制备工艺条件从氢氧化钠质量分数、溶剂种类、脱水温度和脱水时间等方面进行了系列优化,结果见表 1。综合考虑,40% 的氢氧化钠,甲苯为脱水剂, $m(\text{苯酚})/m(\text{溶剂}) = 30\%$, 110℃ 下 0.5 h, 整体比较经济可行。

表 1 无水苯酚钠制备工艺条件优化

序号	NaOH 质量分数/%	溶剂	$m(\text{苯酚})/m(\text{溶剂})$	脱水温度/℃	脱水时间/h
1	10	甲苯	30	110	1.5
2	20	甲苯	30	110	1.1
3	30	甲苯	30	110	0.8
4	40	甲苯	30	110	0.5
5	40	甲苯	10	110	0.3
6	40	甲苯	20	110	0.4
7	40	苯	30	70	0.6
8	40	乙酸乙酯	30	80	0.8

注:苯酚与氢氧化钠摩尔比 = 1:1。

2.8 催化剂及其用量的优化

不同催化剂对羧基化反应的影响见表 2。由表 2 可见复合催化剂 MgAl_2O_4 催化苯酚羧基化效果明显优于相对照的催化剂 (如 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}-\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)。

表 2 催化剂对羧基化反应的影响

序号	催化剂	苯酚钠转化率/%	水杨酸选择性/%
1	$\text{Li}_2\text{O}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	40.13	93.25
2	$\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	95.15	60.22
3	$\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	92.93	91.55

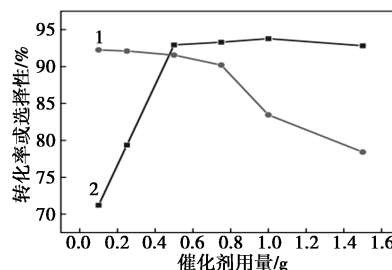
注:反应条件:将 1 g 苯酚钠、0.5 g 催化剂和 20 g 甲苯,加入到 50 mL 反应釜中,反应温度为 180℃,反应压力为 8 MPa,反应时间为 3 h。

在优选得到最佳催化剂的基础上,进一步筛选催化剂用量,有关结果见表 3 和图 8。综合考虑转化率和选择性,催化剂用量为 0.5 g 比较好。

表 3 催化剂 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 用量对羧基化反应的影响

序号	催化剂用量/g	苯酚钠转化率/%	水杨酸选择性/%
1	0.10	71.21	92.25
2	0.25	79.37	92.10
3	0.50	92.93	91.55
4	0.75	93.30	90.20
5	1.00	93.78	83.45
6	1.50	92.81	78.41

注:反应条件:将 1 g 苯酚钠、0.5 g 催化剂 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 和 20 g 甲苯加入 50 mL 反应釜中,反应温度为 180℃,反应压力为 8 MPa,反应时间为 3 h。



1—水杨酸选择性;2—苯酚钠转化率

图 8 催化剂 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 用量对羧基化反应的影响

2.9 反应温度的优化

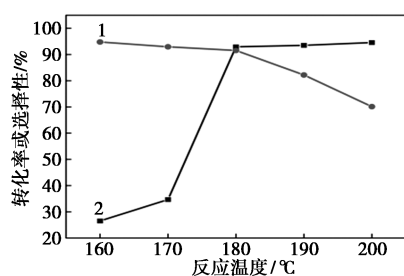
在传统的合成水杨酸的工艺中,温度一般都控

制在 120~160℃,但是在超临界条件下,温度较低时水杨酸的得率非常低。经多次实验,确定苯酚投加量为 1 g,催化剂投加量为 0.7 g,反应压力为 8 MPa,反应时间为 3 h 的条件下,考察反应温度为 160、170、180、190、200℃时,苯酚钠的转化率和水杨酸的得率。实验结果见表 4 和图 9。由表 4 可知,随着反应温度上升,转化率有所上升,这表明低温条件下不利于反应进行,在 180℃条件下得到了一个较高的苯酚钠转化率,此时再升高温度苯酚钠的转化率上升程度不高。而水杨酸的选择性随着反应温度的升高有所下降。可以推测随着反应温度的升高,苯酚钠羧化反应过程中副反应也随之增多,副产物增多,一定程度影响到水杨酸的选择性,而且在 180℃以后水杨酸选择性下降较快。综合来看,180℃可以作为比较合适的反应温度,此时水杨酸的选择性也属于一个较高的值。

表 4 反应温度对羧基化反应的影响

序号	反应温度/℃	苯酚钠转化率/%	水杨酸选择性/%
1	160	26.52	94.78
2	170	34.66	92.96
3	180	92.93	91.55
4	190	93.50	82.20
5	200	94.56	70.12

注:反应条件:将 1 g 苯酚钠、0.5 g 催化剂 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 和 20 g 甲苯加入到 50 mL 反应釜中,反应压力为 8 MPa,反应时间为 3 h。



1—水杨酸选择性;2—苯酚钠转化率

图 9 反应温度对羧基化反应的影响

2.10 反应压力的优化

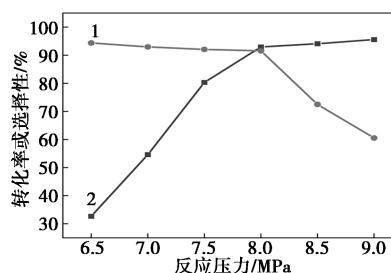
设定反应温度为 180℃,反应时间为 3 h,苯酚用量 1 g,催化剂用量为 0.5 g,在反应压力分别为 6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0 MPa 时合成水杨酸,实验结果见表 5 和图 10。表 5 可知,随着反应压力的升高,苯酚钠转化率会逐渐升高而水杨酸的选择性会逐渐下降,由此可知,低反应压力条件下不利于反

应正向进行,在 6~8 MPa 区间内,当压力升高时,苯酚钠转化率上升速率较快,而水杨酸选择性有略微下降,但并不明显。在此反应压力区间内,转化率对于压力变化较为敏感,到 8 MPa 以后再提高反应压力,转化率变化不明显,但水杨酸选择性急剧下降,可以推测反应过程中副反应急剧增多,影响了水杨酸的生成。因此,反应过程中压力定为 8 MPa 为宜。

表 5 反应压力对羧基化反应的影响

序号	反应压力/MPa	苯酚钠转化率/%	水杨酸选择性/%
1	6.5	32.67	94.37
2	7.0	54.61	92.96
3	7.5	80.31	92.06
4	8.0	92.93	91.55
5	8.5	94.10	72.49
6	9.0	95.56	60.53

注:反应条件:将 1 g 苯酚钠、0.5 g 催化剂 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 和 20 g 甲苯加入到 50 mL 反应釜中,反应温度为 180℃,反应时间为 3 h。



1—水杨酸选择性;2—苯酚钠转化率

图 10 反应压力对羧基化反应的影响

3 结论

本项目研究开发一种制备简单、成本低且催化活性高的双碱金属镁铝尖晶石催化剂,将其应用于苯酚钠与超临界 CO_2 的羧化反应,开发一个具有工业化应用前景的水杨酸合成方法。采用沉淀-改性-负载的方式制备出不同金属负载的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$,相比简单的负载型氧化铝固体催化剂,当 Li、Ca 同时负载且 MgAl 以水滑石的状态存在时,催化剂在苯酚钠的超临界 CO_2 羧化反应中表现出良好的活性。利用 SEM、TEM、XRD、紫外光谱、红外光谱对催化剂的结构和性能进行表征,其结构表明,合成得到预期结构的催化剂材料。其次催化剂具有强碱性中心,这是由于锂钙镁的存在为催化剂提供了丰富的碱性中心,与此同时三异丙醇胺和哌啶的双

有机碱改性增强了催化剂的表面碱性。经条件优化,当催化剂 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 用量 0.5 g, 反应温度 180°C , 反应压力 8 MPa, 反应时长 3 h 时, 苯酚钠转化率为 92.93%, 水杨酸选择性为 91.55%。

参考文献

- [1] Yang Z Z, He L N, Gao J, *et al.* Carbon dioxide utilization with C—N bond formation: Carbon dioxide capture and subsequent conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6602–6639.
- [2] Takeda Y, Okumura S, Tone S, *et al.* Cyclizative atmospheric CO_2 fixation by unsaturated amines with *t*-BuOI leading to cyclic carbamates[J]. *Organic Letters*, 2012, 14(18): 4874–4877.
- [3] He L N, Wang J Q, Wang J L. Carbon dioxide chemistry: Examples and challenges in chemical utilization of carbon dioxide[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2009, 81(11): 2069–2080.
- [4] Pérez E R, Santos R H A, Gambardella M T P, *et al.* Activation of carbon dioxide by bicyclic amidines[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(23): 8005–8011.
- [5] Castro-Rodriguez I, Nakai H, Zakharov L N, *et al.* A linear, O-coordinated η^1 - CO_2 bound to uranium[J]. *Science*, 2004, 305(5691): 1757–1759.
- [6] Aliaga C, Almodovar I, Rezende M C. A single theoretical descriptor for the bond-dissociation energy of substituted phenols[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2015, 21: 1–10.
- [7] Correa A, Martin R. Metal catalyzed carboxylation of organometallic reagents with carbon dioxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(34): 6201–6204.
- [8] Ebert G W, Juda W L, Kosakowski R H, *et al.* Carboxylation and esterification of functionalized arylcopper reagents[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2005, 70(11): 4314–4317.
- [9] Lu X B, Shi L, Wang Y M, *et al.* Design of highly active binary catalyst systems for CO_2 /epoxide copolymerization: Polymer selectivity, enantioselectivity, and stereochemistry control[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(5): 1664–1674.
- [10] Morgenstern D A, Wittrig R E, Fanwick P E, *et al.* Photoreduction of carbon dioxide to its radical anion by $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-I})_2(\text{dppm})_3]$: Formation of two carbon-carbon bonds via addition of CO_2^- to cyclohexene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(14): 6470–6471.
- [11] Angamuthu R, Byers P, Lutz M, *et al.* Electrocatalytic CO_2 conversion to oxalate by a copper complex[J]. *Science*, 2010, 327(5963): 313–315.
- [12] Liu S, Yang H B, Hung S F, *et al.* Elucidating the electrocatalytic CO_2 reduction reaction over a model single-atom nickel catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(2): 798–803.
- [13] 毛瑀中, 查飞, 田海锋, 等. 热催化 CO_2 加氢制乙醇的研究进展[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2023, 51(10): 1514–1528.
- [14] 谭明臣. 超临界法合成酚酸的探究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2008.
- [15] Jiang F Y, Cheng J. The application of cosmetic raw materials and their development trends[J]. *China Cosmetics Review*, 2023, 2: 30–33.
- [16] 杨冰. 几种水杨酸衍生物的合成及应用[J]. *化工之友*, 2007, (15): 48–49.
- [17] 于振宇. 水杨酸的合成与应用进展[J]. *化工中间体*, 2003, (21): 27–32.
- [18] 齐兵, 冯磊, 陈达, 等. 水杨酸衍生物的合成及生物活性测定[J]. *武汉工程大学学报*, 2010, 32(1): 49–52.
- [19] 曹广宏. 水杨酸的合成及其应用[J]. *辽宁化工*, 1994, (3): 33–41, 16.
- [20] 魏文德. 有机化工原料大全(第四卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [21] 李娟, 解新安. 超临界流体的理化性质及应用[J]. *化学世界*, 2010, 51(3): 179–182, 188.
- [22] 魏福祥, 王浩然, 李彤, 等. 超临界 CO_2 中 CO_2 参与的化学反应[J]. *化学世界*, 2010, 51(9): 568–573.
- [23] Eckert C A, Knutson B L, Debenedetti P G. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing[J]. *Nature*, 1996, 383(6598): 313–318.
- [24] McHugh M, Krukoni V. *Supercritical fluid extraction: Principles and practice*[M]. Elsevier, 2013.
- [25] 林春绵, 丁春晓, 张平, 等. 金属醋酸盐复配催化剂催化超临界 CO_2 一步法合成碳酸二甲酯[J]. *高校化学工程学报*, 2012, 26(2): 320–325.
- [26] Subramaniam B, Lyon C J, Arunajatesan V. Environmentally benign multiphase catalysis with dense phase carbon dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 37(4): 279–292.
- [27] Arita T, Nakahara K, Nagami K, *et al.* Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst[J]. *Tetrahedron Letters*, 2003, 44(5): 1083–1086.
- [28] 张楠, 张文晶, 姜旭萍, 等. 超临界 CO_2 直接合成碳酸二甲酯[J]. *河北科技大学学报*, 2012, 33(6): 540–543.
- [29] Tadd A R, Marteel A, Mason M R, *et al.* Hydroformylation of 1-hexene in supercritical carbon dioxide using a heterogeneous rhodium catalyst. 2. Evaluation of reaction kinetics[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(18): 4514–4522. ■