

科研与开发

# 三相相转移催化合成 对硝基苯甲醚的研究

章亚东 高晓蕾 蒋登高 王自健  
(郑州大学化工学院, 郑州 450002)

**摘要:** 合成制备了聚苯乙烯支载聚乙二醇, 并以之作为三相相转移催化剂用于对硝基氯苯合成对硝基苯甲醚, 考察了催化剂、NaOH、CH<sub>3</sub>OH 等的用量对反应转化率的影响, 得到了适宜的合成工艺条件为:  $n(\text{PCNB}):n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{NaOH}):n(\text{PTC})=1:3:3:(0.03\sim 0.05)$ , 反应温度约 78~80℃, 反应时间 9~10 h。在该条件下, 对硝基氯苯转化率大于 99.5%, 收率大于 95%, 产品经气相色谱检测纯度达 99.7%, 聚苯乙烯支载聚乙二醇催化剂可重复使用 5 次以上, 反应母液经除盐后, 配碱套用对反应无不良影响。

**关键词:** 三相相转移; 对硝基苯甲醚; 聚乙二醇; 合成

中图分类号: TQ246

文献标识码: A

## Study on synthesis of *p*-nitroanisole by using tri-phase transfer catalyst

ZHANG Ya-dong, GAO Xiao-lei, JIANG Deng-gao, WANG Zi-jian

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Henan 450002, China)

**Abstract:** Polystyrene-supported polyethylene glycol was synthesized and used as tri-phase phase transfer catalyst (TPPTC) in the synthesis of *p*-nitroanisole from *p*-chloronitrobenzene. Effects of catalyst, NaOH, and CH<sub>3</sub>OH on the reaction conversion rate were studied and optimal synthesizing conditions derived were as follows:  $n(\text{PCNB}):n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{NaOH}):n(\text{PTC})=1:3:3:(0.03-0.05)$ , temperature 78-80℃ and reaction time 9-10 h. Under such conditions the conversion rate of *p*-chloronitrobenzene can be higher than 99.5% with the yield better than 95% and the product purity measured by gas chromatography can reach 99.7%. The catalyst can be used five times or even more. Water phase solution after desalting and adding base can be reused with no negative effect on the reaction.

**Key words:** tri-phase phase transfer catalyst (TPPTC); polyethylene glycol; *p*-nitroanisole; synthesis

对硝基苯甲醚(*p*-nitroanisole, 简写 PNA), 是合成医药、有机染料和颜料的中间体。工业上主要是采用在大量甲醇存在下由对硝基氯苯(*p*-chloronitrobenzene, 简写 PCNB)与固体氢氧化钠在加压下反应约 10~13 h 来合成 PNA 的。该工艺甲醇消耗量大, 产生较多的副产物对硝基苯酚, 不仅使反应收率降低, 也带来了环境污染和废物处理等问题。目前, 用相转移催化法(phase transfer catalysis, 简称 PTC)合成对硝基苯甲醚已有一些报道<sup>[1,2]</sup>, 虽然这些研究取得了一定进展, 但还存在一些问题, 如催化剂稳定性差、有毒或不能回收使用等。

笔者拟在前期<sup>[3,4]</sup>及前人<sup>[6~8]</sup>工作的基础上采用三相相转移催化剂寻找合成对硝基苯甲醚较佳的工作方案, 建立适宜的反应条件, 以克服传统工艺以及二相相转移催化工艺中的一些缺陷。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂活性组分选择

前期<sup>[3,4]</sup>研究表明聚乙二醇(PEG)和季铵盐(TEBA)在合成对硝基苯甲醚反应中, 皆具有优良的催化活性和选择性。在有机相产物分析中, 除对硝基氯苯和对硝基苯甲醚外均未检验到有第三种物

收稿日期: 2001-10-08

作者简介: 章亚东, 男, 1965 年生, 在职博士生, 副教授, 主要从事精细化工和工程技术方面的研究; 蒋登高, 男, 1947 年生, 硕士, 教授, 博导, 主要从事化学工艺的理论及工程技术研究。

质,由此可知两类催化剂对反应均有优良的选择性。

### 1.1.1 催化活性和选择性

在相同反应条件下,即  $n(\text{PCNB}):n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{NaOH}):n(\text{PTC})$  相同,在相同反应温度下,分别测得 PEG-400 催化反应速率常数为  $1.39 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ , TEBA 约为  $1.28 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 。从反应活化能比较上来看,PEG 催化反应活化能  $E_a \approx 71.6 \text{kJ/mol}$ ,而 TEBA 的约为  $74.1 \text{kJ/mol}$ 。因此 PEG 更适于作为本合成反应的相转移催化剂(PTC)。

### 1.1.2 稳定性和毒性

PEG 分子为具有一定(—OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—)链节长度的开链醚类,端位为—OH,化学稳定性较高,与许多化学品不起作用,不水解,暴露在空气中不变质,蒸汽压低,对热稳定,无毒。TEBA 为季铵盐,暴露在空气中易吸湿,不仅在高温下会发生分解,而且在室温下的溶解中亦能进行霍夫曼降解反应(与结构有关),并产生有毒物质。

### 1.1.3 来源和经济性

PEG 是由大宗原料合成得到的,来源方便,价格低廉。TEBA 是由三乙胺与苄氯在无水条件下较长时间反应制得的,制备过程条件较为苛刻,价格比 PEG 要贵得多。

综上所述,在对硝基氯苯合成对硝基苯甲醚工艺中,因 PEG 的活性高,选择性好,且无毒,价格低

廉、来源方便,最适于作相转移催化反应的催化剂,现故采用 PEG 作为催化剂活性组分,进行固化。

## 1.2 三相相转移催化原理

三相相转移催化(tri-phase phase transfer catalysis,简称 TPPTC)是继二相相转移催化之后发展起来的新的有机合成技术,它是将相转移活性中心通过一定方法接枝到聚合物载体上,形成既不溶于有机相也不溶于水相的高分子支载体化三相相转移催化剂,与可溶性 PTC 相比具有不溶于水、酸、碱和有机溶剂等特点,因催化剂已高分子化,挥发性小,相应减少了毒性,且有易保存、易分离、易回收等优点。常用载体有聚苯乙烯树脂、氯化聚氯乙烯等有机载体以及硅胶、氧化铝等无机载体。有机载体中,聚苯乙烯树脂价廉易得、易于功能基化、稳定性好,成为目前被应用最多的高分子载体。

PEG 之所以可作 PTC,是由于其在无水情况下呈锯齿状,在水存在下呈曲链状。曲链状的 PEG 具有络合金属离子的能力,络合后带正电荷,再与亲核试剂结合形成离子对,可进入有机相。在有机相中,PEG 又呈锯齿状,金属离子则脱离 PEG 而回到水相。亲核试剂在有机相反应后,PEG 又回到水相,再呈曲链状,与季铵盐作用相似循环往复起 PTC 作用。PEG 催化本反应的过程见图 1。

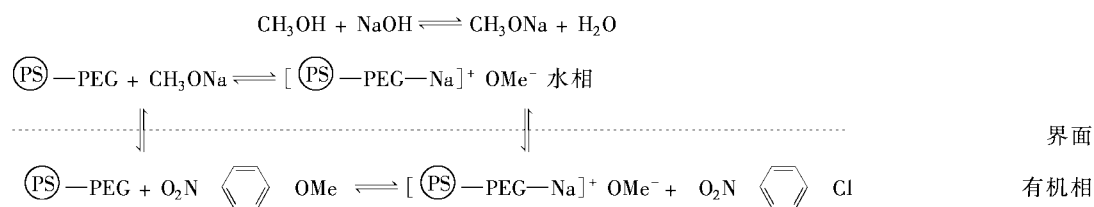


图 1 聚苯乙烯支载体 PEG 相转移催化剂催化反应过程

## 1.3 实验

### 1.3.1 主要仪器及药品

MH 型电热套,山东省黄县新嘉五金工具厂;JJ-1型定时电动搅拌器,浙江中大仪器厂;2X-1 型旋片式真空泵,沈阳真空泵厂;气相色谱仪,GC-900A,大连依立特有限公司。

对硝基氯苯,工业品,河南开普化工股份有限公司;甲醇,AR,上海振兴化工一厂;氢氧化钠,AR,郑州化学试剂二厂;盐酸,AR,郑州化学试剂一厂;苯乙烯,二乙烯苯等,均由鹤壁树脂有限公司提供;聚乙二醇,PEG-400,AR,天津天泰精细化学品有限公司。

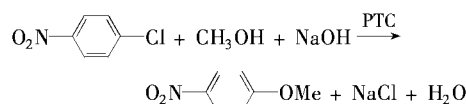
### 1.4 三相相转移催化剂的合成

将一定量的苯乙烯和二乙烯苯(DVB)按常规方

法进行悬浮共聚。将制得的高聚物在催化剂存在下,氯甲基化制得氯甲基化共聚体(简称氯球)。将氯球在一定条件下,接枝 PEG-400,即得催化剂。

### 1.5 对硝基苯甲醚合成过程

反应式为:



在装有回流冷凝器的 100 ml 三口烧瓶中加入相当于 0.004 ~ 0.006 mol 活性组分的固体催化剂,然后加入适量甲醇浸没 3 h 以上。待催化剂外观肿胀并颜色发白后,倾出多余甲醇,再加入含 40% 质量分数的 NaOH 水溶液 30 g,甲醇 20 ml,对硝基氯苯 15.7 g(约 0.1 mol),插入温度计,加热并开启搅拌,

至温度升到 75 ~ 80℃时,开始回流,计时,保温并控制回流速度 0.5 滴/s,反应 8 ~ 10 h。采用薄层法控制反应终点;20 cm × 5 cm 硅胶 GF 板, V(正己烷): V(氯仿) = 5:1 为展开剂,紫外荧光灯检测。达终点后,停止反应并降温,抽滤物料,催化剂用 60℃热水洗涤,再用适量甲醇淋洗除去催化剂表层附着的产品。滤液常压蒸馏回收过量甲醇(回收物为甲醇-水二元共沸物)。釜液在保温下用分液漏斗分离出油状产品,用热水在分液漏斗中洗涤 2 ~ 3 次(废水液合并)。用 pH 试纸检测洗涤液达中性为止,干燥产品,用 GC-900A 型色谱仪分析纯度。废水液用冰水冷却,过滤除去析出的食盐后,用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液标定之,供配制质量分数为 40% 的 NaOH 水溶液用。催化剂吸附的产品用甲醇在脂肪提取器中提取,至甲醇溶出液接近无色为止。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂用量对反应的影响

实验中  $n(\text{PCNB}) : n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{NaOH}) = 1:3:3$ , 反应 8 h, 考察在不同  $n(\text{PEG}) : n(\text{PCNB})$  的比值下的反应情况, 其结果见表 1。

表 1 不同催化剂用量对反应转化率的影响

$n(\text{PEG}) : n(\text{PCNB})$	0.5:1	0.25:1	0.05:1	0.025:1	0.02:1	0.0125:1
转化率/%	99.6	99.5	99.6	99.6	98.4	87.5

由表 1 可知, 对硝基氯苯与固载后的 PEG 相转移催化剂摩尔比是影响醚化转化率的主要因素, 从表中看到, 当  $n(\text{PEG}) : n(\text{PCNB}) = 0.025:1$  时, 对硝基氯苯的转化率已高达 99% 以上, 再增加 PEG 用量, 醚化的转化率未见提高, 因此合适的  $n(\text{PEG}) : n(\text{PCNB})$  应为  $(0.025 \sim 0.05):1$ 。

### 2.2 氢氧化钠用量对醚化转化率的影响

氢氧化钠作为反应物之一, 其用量影响着对硝基苯甲醚的制备成本, 因此, 在本实验中, 取  $n(\text{PCNB}) : n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{PEG}) = 1:3:0.05$  时反应 8 h, 考察不同  $n(\text{PCNB}) : n(\text{NaOH})$  的比值下对醚化反应的影响, 其结果见表 2。

表 2 氢氧化钠用量对醚化转化率的影响

$n(\text{PCNB}) : n(\text{NaOH})$	1:1	1:2	1:3	1:4
转化率/%	77.1	82.4	99.6	99.5

由表 2 可知, 氢氧化钠用量对反应结果的影响是很显著的, 随着其用量的增加, 对硝基氯苯转化率

明显提高。在上述结果中, 看到 NaOH 用量过大必然造成生产成本的提高及后处理的负荷, 所以没有再进行其大用量的实验研究, 并取适宜的  $n(\text{PCNB}) : n(\text{NaOH})$  为 1:3。

### 2.3 甲醇的用量对对硝基氯苯转化率的影响

甲醇在合成过程的作用有两个, 其一是作为反应剂, 与 NaOH 反应, 产生必要量的  $\text{NaOCH}_3$ , 提供一定量的亲核质点  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ; 其二是作为溶胀剂, 固载后的 PEG 催化剂, 在干态内微孔内的大量活性部位需要必要的溶胀剂才能使其发挥作用。实验发现, 未经甲醇溶胀的催化剂若直接参加反应, 在其他条件不变的情况下, 反应 9 h 后, 经 GC 分析, 对硝基氯苯转化率只有约 63.4%。为研究甲醇在合成反应中的较佳用量, 在  $n(\text{PCNB}) : n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{PEG}) = 1:3:0.05$ , 反应温度 80℃, 反应 8 h 条件下, 考察了不同甲醇用量对反应转化率的影响, 其结果见表 3。

表 3 甲醇的用量对对硝基氯苯转化率的影响

$n(\text{PCNB}) : n(\text{CH}_3\text{OH})$	1:1.5	1:2	1:3	1:4
转化率/%	91.0	95.3	99.0	99.6

由表 3 可知, 甲醇的用量对对硝基氯苯转化率有一定的影响, 当  $n(\text{PCNB}) : n(\text{CH}_3\text{OH}) = 1:(1.5 \sim 2)$  时, 可能由于催化剂内孔道不能得到完全润湿、溶胀, 部分活性中心功能不能起作用, 造成一定量的对硝基氯苯不能反应, 当摩尔比为 1:3 时, 在同样反应条件下, 转化率明显上升, 达 99%。虽然进一步提高甲醇用量, 会更加有利于发挥固载 PEG 内微孔的作用, 但考虑到成本及后处理等因素, 选择较适宜的  $n(\text{PCNB}) : n(\text{CH}_3\text{OH})$  为 1:3。

### 2.4 适宜工艺条件的确定

通过以上研究, 并从工业上和经济角度加以综合考虑, 确定该反应的适宜工艺条件如下:  $n(\text{PCNB}) : n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{PEG}) = 1:3:3:(0.03 \sim 0.05)$ , 反应温度约 80℃, 反应时间 8 ~ 10 h。在该条件下重复实验, 结果表明该工艺的对硝基氯苯转化率大于 99.5%, 平均收率稳定于 95% 以上。

### 2.5 催化剂重复使用特性

实验中, 反应后滤出的固载 PEG 催化剂, 经用甲醇在索氏脂肪提取器中提取内孔中吸附的产物后, 滴出液颜色经肉眼观察接近微黄色后, 真空吸滤出内含甲醇, 回收催化剂。晾干, 在红外灯下 50℃烘至恒重。若有损失, 根据  $n(\text{PCNB}) : n(\text{PEG})$  计量比, 补充新鲜的固载 PEG, 此后循环, 催化剂重复性使用 8 次, 结果见表 4。

表 4 催化剂的重复性使用结果

相转移反应时间/h	1	2	3	4	5	6	7	8
转化率/%	99.8	99.6	99.7	99.5	99.5	99.3	98.4	97.2

从表 4 可知,本合成的固载 PEG 催化剂,不仅具有优良的催化活性,亦具有良好的重复性,5 次重复使用实验表明,转化率依然可高达 99%,此后才开始下降。使催化剂活性下降的主要原因是,随着使用次数增多,由于在索氏脂肪提取器中对提取终点的把握不好,会有微量产品阻塞催化剂载体内部微孔。此外,长期受温度影响,载体树脂会发生脆化,带有活性的部位会脱落,活性中心减少。另外载体受多次长时间机械磨损,也会加剧载体高聚物结构破坏,从而导致反应转化率下降。

除去本实验重复中因破损及处理物料时固体催化剂的损失(实验中统计结果表明,该损失通常在原加入量的 0.5%~1%)而补加新鲜的催化剂对反应转化率的影响外,所制备的聚苯乙烯支载 PEG 催化剂重复使用活性亦应在 5 次或 5 次以上。

## 2.6 母液的后处理及循环使用

合成反应完成后,分离除去反应产物及固体催化剂,所得液体即为母液,该母液中含有未反应的甲醇、NaOH 和微量溶解在甲醇中的产物及部分反应生产的氯化钠盐分。由于氯化钠在水中溶解度<sup>[10]</sup>(室温下,100g H<sub>2</sub>O 中可溶解 35.7g NaCl)比氢氧化钠在水中的溶解度小得多。在有甲醇存在时,受甲醇与水形成氢键缔合的影响,氯化钠的溶解度会进一步下降。因此可通过低温下分离除去副产物氯化钠,蒸去甲醇和水的共沸物,然后分析剩余的 NaOH 含量,使其质量分数调整到 40%。

经上述处理后,母液重新按反应各物料计量要求,在合成工艺条件下,进行反应套用,结果发现对产品的转化率和收率无明显影响。

## 2.7 工艺比较

表 5 TPPTC 合成工艺与某公司现行工艺比较

	TPPTC 合成途径	某公司合成途径
反应温度/℃	78~80	115
反应时间/h	9~10	>10
反应压力/MPa	0.1	0.4~0.6
$n(\text{PCNB}):n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{NaOH})$	1:3:3	1:9.5:4
转化率/%	>99.5	95~96
产率/%	>95	90~92
废液组成	废液只含 NaCl 和 NaOH,除盐后能循环利用	废液含 NaCl、NaOH 和一些有机物,需要经过多种除盐方法处理

本 TPPTC 合成工艺与某公司现行工艺比较,见表 5。

产品外观为浅黄色或淡黄色柱状晶体,经河南省化工产品质量监督检验站检测,对硝基苯甲醚质量分数为 99.7%,凝固点为 51.9℃。

## 3 结论

(1)研究了诸项因素对三相相转移催化合成对硝基苯甲醚反应的影响,得出了适宜的合成工艺条件,即: $n(\text{PCNB}):n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{NaOH}):n(\text{PTC})=1:3:3:(0.03\sim 0.05)$ ,反应温度约 80℃,反应时间 9~10 h。反应母液经除盐后,用于配碱,套用后对反应无不良影响,大大改善了生产工艺环境。

(2)本工艺与目前现行工艺相比具有反应时间适中,所研制的聚苯乙烯支载聚乙二醇相转移催化剂活性高、无毒、反应后易于分离,且可重复使用 5 次以上,对硝基氯苯转化率 $\geq 99.5\%$ ,以对硝基氯苯计,产品收率 $\geq 95\%$ ,纯度高达 99.7%等特点。

(3)产品经河南省化工产品质量监督检验站检测证实,本工艺合成产品各项质量指标皆优于文献[7]和[8]报道水平。

## 参考文献

- [1] 祁国珍,王贤教.相转移催化合成对硝基苯甲醚的反应动力学研究[J].华东化工学院学报,1985,11(3):317~325
- [2] 管泽民,祁国珍.相转移催化反应的研究(II)[J].华东化工学院学报,1992(4):215~220
- [3] Zhang Yadong, Huang Encai, Wu Heping. Reaction mechanism & kinetics on the synthesis of p-nitroanisole by PTC[C]. The International Conference Modern Chemical Technology 93'(Proceedings), Qinhuangdao, China, 1993
- [4] 章亚东,王自健,黄恩才,等.相转移催化法合成对硝基苯甲醚的研究[A].化工研究进展[M].北京:化学工业出版社,1996
- [5] Regen S L, Besse J J, Melick J. Solid-phase cosolvents: Tri-phase catalytic hydrolysis of 1-bromoadamantane[J]. Journal of the American Chemical Society, 1979, 101:116~120
- [6] Regen S L. Tri-phase Catalysis. Kinetics of cyanide displacement on 1-bromoadamantane[J]. Journal of the American Chemical Society, 1976, 98: 6270~6274
- [7] 唐艳春,俞善信,刘理中.聚苯乙烯-吡啶树脂催化合成对硝基尚香醚[J].现代化工,1996,16(8):36~37
- [8] 俞善信,徐满才,左新华,等.聚氯乙烯-多乙烯多胺树脂催化合成对硝基尚香醚[J].染料工业,1998(2):24~25,43
- [9] 蒋登高,章亚东,周彩荣.精细有机合成反应及工艺[M].北京:化学工业出版社,2001
- [10] 大连理工大学无机化学教研室.无机化学(第三版)[M].北京:高等教育出版社,1995