

Preparation of NaX/NaF Solid Alkaline Catalyst and Synthesis of Dehydroacetic Acid Catalyzed by Solid Base

Peng Wang, Dandan He, Bingying Han, Chengying Song*, Liucheng Wang, Jianhong Zhao, Jianshe Wang

School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou
Email: wangpeng6293151@163.com, *songcy@zzu.edu.cn

Received: Nov. 13th, 2012; revised: Nov. 30th, 2012; accepted: Dec. 9th, 2012

Abstract: The solid base catalyst NaF/NaX was prepared by impregnation. Dehydroacetic acid was synthesized from ethylacetoacetate in those friendly environmental solid base. Effects of the calcination temperature, calcination time, loading amount, mass fraction of catalyst, reaction temperature and time on the reaction were studied. The results showed that, the optimal catalyst were prepared under the conditions of loading amount 20%, calcination temperature 600°C and calcination time 7 h. Under the conditions of the mass fraction of catalyst 0.02%, reaction temperature 210°C and reaction time 7 h, the yield of dehydroacetic acid reached 81%.

Keywords: Solid Base Catalyst; Dehydroacetic Acid; Synthesis; Ethyl Acetoacetate

NaX/NaF 催化剂的制备及其应用于催化合成脱氢乙酸

王 鹏, 何丹丹, 韩兵营, 宋成盈*, 王留成, 赵建宏, 王建设

郑州大学化工与能源学院, 郑州
Email: wangpeng6293151@163.com, *songcy@zzu.edu.cn

收稿日期: 2012 年 11 月 13 日; 修回日期: 2012 年 11 月 30 日; 录用日期: 2012 年 12 月 9 日

摘 要: 以 NaX 分子筛为载体, 负载前驱体 NaF, 采用浸渍法制备环境友好负载型固体碱 NaF/NaX 催化剂, 并用于催化乙酰乙酸乙酯合成脱氢乙酸。探讨了 NaF 负载量、煅烧温度、煅烧时间对催化剂活性的影响; 考查了催化剂用量、反应温度和反应时间对脱氢乙酸收率的影响。实验结果表明, 固体碱催化剂 NaF/NaX 的最佳制备条件为 NaF 负载量 20%, 600°C 下煅烧 7 h; 最适的脱氢乙酸合成条件为催化剂用量 0.02% (以乙酰乙酸乙酯质量计), 反应温度 210°C, 反应时间 7 h, 该条件下脱氢乙酸产率达 81%。

关键词: 固体碱; 脱氢乙酸; 合成; 乙酰乙酸乙酯

1. 引言

脱氢乙酸(DHA)为白色或淡黄色结晶粉末, 是一种重要的化工原料、中间体、增稠剂, 也是一种广谱性的低毒高效防腐、防霉剂。目前脱氢乙酸的合成方法主要有: 微生物发酵法, 丙酮热解法^[1,2], 双乙烯酮法^[3-5], 乙酰乙酸乙酯法^[3-7]。工业生产常用的方法是双乙烯酮法和乙酰乙酸乙酯合成法。但双乙烯酮太活

泼, 易燃易爆, 储存运输过程安全风险较大, 不利于推广应用。相对于前者, 乙酰乙酸乙酯法是以互变异构化合物乙酰乙酸乙酯为原料, 在弱碱催化下合成, 由一分子酮式和—分子烯醇式通过缩合反应, 脱去两分子乙醇制得 DHA。该方法环境安全性好、反应条件温和、工艺简单。

碱性物质在理论上都能催化乙酰乙酸乙酯合成脱氢乙酸, 但常规催化剂如 NaHCO₃、Na₂CO₃、NaOH 等不易回收再利用、易腐蚀设备、污染环境等缺点。

*通讯作者。

使用固体碱^[8-12]具有以下优点：高活性、高选择性、产物纯度高且易分离；反应条件温和；对设备腐蚀性小，产生废液少，对环境污染低，催化剂可重复利用。本研究以 NaX 分子筛为载体，负载前驱体 NaF，采用浸渍法制备环境友好负载型固体碱 NaF/NaX 催化剂，并用于催化乙酰乙酸乙酯合成脱氢乙酸。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂和仪器

NaX 分子筛、NaF、乙酰乙酸乙酯均为分析纯。德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪(XRD)，Cu 靶，K α 射线源，林克斯探测器，管电压 3 kV，管电流 60 mA，扫描步长 0.03°，每步时间 5 s，扫描范围 5°~90°；SHIMAZU UV-2401PC 紫外分光光度计。

2.2. 催化剂的制备方法

准确称取一定量的前驱体溶于 25 ml 水中，加入一定量 NaX 分子筛搅拌 2 h，搅拌完毕后，将混合液静置 24 h，放入烘箱，100℃ 下烘干。于一定温度下在马弗炉中煅烧数小时，得到固体碱催化剂。

2.3. 催化剂碱强度的测定

碱强度测定采用 Hammett 指示剂法，所用 Hammett 指示剂如表 1，所有指示剂均配成 1% 无水乙醇溶液。

将指示剂滴加到表面皿中的少许固体碱上，观察指示剂颜色的变化。若有特征色出现，则催化剂的碱强度大于该指示剂的碱强度；若无，则碱强度小于指示剂的碱强度。依次进行，确定催化剂的碱强度。

2.4. 催化剂负载量的测定

采用 Hammett 指示剂 - 苯甲酸标准溶液(0.02 mol/L

Table 1. Hammett indicator
表 1. Hammett 指示剂

指示剂	颜色		pKa/H
	酸型	碱型	
对二甲氨基偶氮苯	红色	黄色	3.3
溴百里酚蓝	黄色	绿色	7.2
酚酞	无色	红色	9.8
对硝基苯胺	黄色	橙色	18.4
二苯胺	无色	灰色	22.3
苯胺	无色	红紫色	27.0

的无水乙醇溶液)滴定法，来测定催化剂表面的碱性位数量。

2.5. 脱氢乙酸的合成方法

在装有磁子、温度计、刺形分馏柱的 250 ml 三口烧瓶中，加入乙酰乙酸乙酯 100 ml，再加入催化剂，N₂ 保护条件下加热。反应温度控制在 190℃ 左右，收集乙醇，并回收利用乙酰乙酸乙酯，得到产物经重结晶提纯后，用紫外分光光度法^[13]测定收率。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂制备条件对脱氢乙酸产率影响

固定脱氢乙酸反应条件不变(催化剂用量 0.02 g，乙酰乙酸乙酯 100 ml，反应温度 190℃，反应时间 6 h)，考察固体碱制备条件(负载量、煅烧温度、煅烧时间)对脱氢乙酸产率的影响。

3.1.1. NaF 负载量对脱氢乙酸产率的影响

固定催化剂煅烧温度 500℃ 和煅烧时间 6 h，考察 NaF/NaX 型固体碱催化剂 NaF 负载量对脱氢乙酸产率的影响，试验结果见表 2。

由表 2 可以看出，在较低 NaF 负载量下，活性组分高度分散，随着负载量增加，催化活性逐渐增加。但当超过 20% 后，继续增加负载量，催化活性开始有所下降。这是因为较大的负载量会堵塞 NaX 分子筛孔道，导致反应物难以进入孔道内部，催化剂的有效活性位减少，活性下降。当前驱体 NaF 和载体 NaX 分子筛的质量比为 1:5 时，即负载量为 20% 时，脱氢乙酸的产率达到最大值 35.4%。

3.1.2. 煅烧温度对脱氢乙酸产率的影响

固定 NaF 负载量 20% 和煅烧时间 6 h，考察不同煅烧温度条件下，NaF/NaX 型固体碱催化剂对脱氢乙酸产率的影响，试验结果见表 3。

Table 2. Effect of loading amount on yield of dehydroacetic acid
表 2. NaF 负载量对脱氢乙酸产率的影响

NO.	负载量/wt%	产率/%
1	2	21.6
2	10	24.9
3	20	35.4
4	30	31.8
5	40	28.4

Table 3. Effect of calcination temperature on yield of dehydroacetic acid**表 3. 煅烧温度对脱氢乙酸产率的影响**

NO.	煅烧温度/℃	产率/%
1	300	29.7
2	400	33.0
3	500	35.4
4	600	37.8
5	700	36.2

由表 3 可知, NaF/NaX 型固体碱催化剂在 300℃ 煅烧活化时, 活性较低。随着煅烧温度的升高, 催化剂活性开始升高。达到 600℃ 时, 催化剂的活性达到最高点。继续升高温度, 催化剂的活性开始有小幅下降。这是因为在较低煅烧温度下, 形成高活性的碱位中心较少, 催化活性不大。升高煅烧温度, 使催化剂的活性有所升高, 到 600℃ 时, 催化活性达到最大。继续升高温度, 当达到 700℃ 时, 前驱体和载体相互作用形成的结构骨架开始坍塌, 使催化活性下降。因此, 该型固体碱催化剂的最佳煅烧温度是 600℃。

3.1.3. 煅烧时间对脱氢乙酸产率的影响

固定 NaF 负载量 20% 和煅烧温度 600℃, 考察不同煅烧时间制备 NaF/NaX 型固体碱催化剂对脱氢乙酸产率的影响, 试验结果见表 4。

由表 4 可知, 当煅烧时间小于 7 h 时, NaF/NaX 型固体碱催化剂的催化活性随煅烧时间增加而增加。煅烧时间 7 h 时, 催化活性达到最高, 大于 7 h 时, 随煅烧时间的增加, 催化活性开始缓慢下降。煅烧时间小于 7 h 时, 碱位中心较少, 催化活性较弱。在达到 7 h 时, NaF/NaX 型固体碱催化剂的催化活性达到最佳。继续增加煅烧时间, 碱位中心数量的增加不显著, 而长时间在高温下焙烤, 固体碱的骨架结构可能会发生坍塌。因此, 当煅烧时间大于 7 h 时, 催化活性开始下降, 故在 NaF 负载量 20% 和煅烧温度 600℃ 时, 催化剂最佳煅烧时间为 7 h。

Table 4. Effect of calcination time on yield of dehydroacetic acid**表 4. 煅烧时间对脱氢乙酸产率的影响**

NO.	煅烧时间/h	产率/%
1	4	30.1
2	5	35.2
3	6	37.8
4	7	38.4
5	8	36.9

3.1.4. 固体碱的表征

图 1 为 NaX 分子筛原粉和固体碱 NaF/NaX 煅烧之后的 XRD 谱图。对比负载前后 XRD 图, 发现负载 NaF 之后, 催化剂出现了 NaF 的特征衍射峰, 说明 NaF 被成功负载到了 NaX 分子筛上。

3.1.5. 固体碱碱强度的测定

不同制备条件下的催化剂 NaF/NaX 均能使 1% 酚酞/乙醇溶液由无色变红色, 而不能使 1% 硝基苯胺/乙醇溶液由黄色变橙色。因而其碱强度都在 9.8~18.4 之间, 为固体弱碱。

3.1.6. 不同负载量时固体碱的含碱量

最佳的催化剂制备条件下(NaF 负载量为 20%、煅烧温度 600℃、煅烧时间 7 h), 固体碱 NaF/NaX 的碱含量为 0.2655 mmol/g。

3.2. 反应条件对脱氢乙酸合成产率的影响

用 NaF 负载量 20%, 600℃ 下煅烧 7 h 制备得到的固体碱 NaF/NaX 催化合成脱氢乙酸, 考查各因素对脱氢乙酸收率的影响。

3.2.1. 催化剂用量对反应的影响

固定反应温度为 190℃, 乙酰乙酸乙酯用量为 100 ml, 反应时间 6 h, 改变催化剂用量, 用紫外分光光度计, 检测不同催化剂用量条件下脱氢乙酸的收率, 其结果见表 5。

由表 5 可知, 随着催化剂用量的增加, 脱氢乙酸收率先增加后减小。这是因为初始阶段, 随着催化剂用量的增加, 原料反应更加完全, 所以脱氢乙酸收率随催化剂用量增加而增加, 但当其超过最佳值时, 副反应发生的机会明显增加, 催化剂过量导致体系中生

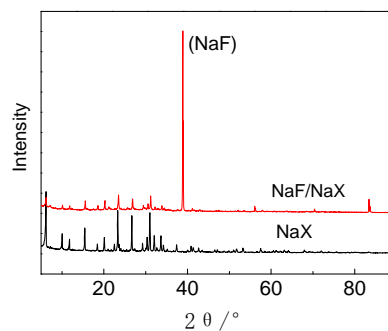


Figure 1. XRD patterns of NaF/NaX and NaX
图 1. NaF/NaX 和 NaX 的 X 射线衍射谱图

Table 5. Effect of the mass fraction of catalys on yield of dehydroacetic acid**表 5. 催化剂用量对脱氢乙酸产率的影响**

NO.	催化剂用量/g	产率/%
1	0.01	52.6
2	0.02	58.4
3	0.03	57.3
4	0.04	54.5
5	0.05	52.4

成较多的多聚物, 收率随之下降。故最佳的 NaF/NaX 催化剂用量为 0.02 g。此时, 脱氢乙酸产率为 58.4%。

3.2.2. 反应温度对反应的影响

固定 NaF/NaX 催化剂用量为 0.02 g, 乙酰乙酸乙酯用量为 100 ml, 反应时间 6 h, 改变反应温度, 其结果见表 6。

由表 6 可知, 在反应初始阶段, 随着反应温度的增加, 脱氢乙酸的收率迅速增加, 而当温度超过 210 °C 时, 脱氢乙酸的收率又有所下降。这是因为高温条件下, 生成较多的多聚物。故最佳的反应温度为 210 °C。此时, 脱氢乙酸收率为 79.5%。

3.2.3. 反应时间对反应的影响

固定反应温度 210 °C, 固体碱 NaF/NaX 催化剂的用量为 0.02 g, 乙酰乙酸乙酯用量为 100 ml, 改变反应时间, 其结果见表 7。

Table 6. Effect of reaction temperature on yield of dehydroacetic acid**表 6. 反应温度对脱氢乙酸产率的影响**

NO.	温度/°C	产率/%
1	180	46.8
2	190	58.4
3	200	71.3
4	210	79.5
5	220	78.9
6	230	78.3
7	240	77.6

Table 7. Effect of reaction time on yield of dehydroacetic acid**表 7. 反应时间对脱氢乙酸产率的影响**

NO.	反应时间/h	产率/%
1	4	65.8
2	5	71.9
3	6	79.5
4	7	81.0
5	8	72.4

由表 7 可知, 反应温度对脱氢乙酸产率的影响较大, 反应时间短, 原料反应不完全, 产率比较低。反应时间过长, 有可能形成多聚物, 导致脱氢乙酸的产率也不高, 故最佳的反应时间为 7 h。此时, 脱氢乙酸收率为 81.0%。

4. 结论

采用浸渍法制备负载型 NaF/NaX 固体碱催化剂, 通过单因素优化法, 确定最佳的催化剂制备条件为: NaF 负载量 20%、煅烧温度 600 °C、煅烧时间 7 h。在此条件下, 探讨了反应条件对脱氢乙酸产率的影响。试验结果表明, 最适的脱氢乙酸合成条件为: NaF/NaX 催化剂用量 0.02% (以乙酰乙酸乙酯质量计)、反应温度 210 °C、反应时间 7 h, 此时脱氢乙酸产率达到 81%。该型催化剂用于脱氢乙酸的合成, 反应条件温和、收率较高、工艺简单、消耗低, 具有较好的应用前景。

参考文献 (References)

- [1] 彭武厚. 脱氢醋酸的合成及其在食品方面的应用试验[J]. 化学世界, 1983, 24(5): 137-139.
- [2] J. A. Hyatt, P. Feldman. Thermal decomposition of 2,2,6-trimethyl-4H-1,3-dioxin-4-one and 1-ethoxybutyn-3-one, acetylketene. The Journal of Organic Chemistry, 1984, 49(26): 5105-5108.
- [3] 陈小萍, 龚劭刚. 脱氢乙酸的合成与应用[J]. 化工时刊, 2005, 19(4): 7-8.
- [4] 骆萌. 脱氢醋酸及其相关化合物生产技术[J]. 化工中间体, 2004, 1(7): 31-37.
- [5] 韩品志, 陈国松, 刘小祥. 脱氢醋酸的合成研究[J]. 精细与专用化学品, 2004, 12(20): 10-13.
- [6] 徐芳, 周亚平. 脱氢醋酸合成条件的探讨[J]. 黄冈师专学报(自然科学版), 1995, 15(3): 39-42.
- [7] 毛连山, 宋向阳, 陈能煜. 脱氢醋酸的合成与结构表征[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2002, 26(1): 57-60.
- [8] 白素松, 伍艳辉. 分子筛固体碱催化剂在有机合成中的应用[J]. 工业催化, 2008, 16(1): 37-41.
- [9] W. L. Xie, X. M. Huang, H. T. Li, et al. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heteroogeneous catalyst. Bioresource Technology, 2007, 98(4): 936-939.
- [10] 魏彤, 王谋华, 魏伟等. 固体碱催化剂[J]. 化学通报, 2002, 65(9): 594-601.
- [11] D. Brunel. Functionalized micelle-templated silicas (MTS) and their use as catalysts for fine chemicals for fine chemicals. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27: 329-344.
- [12] T. S. Zhao, Y. X. Li, X. Q. Chen, et al. Dimethyl carbon synthesis via basic zeolite catalyzed transesterification. Journal of Ningxia University, 2001, 22(3): 310-313.
- [13] 赵舒景, 常晓歌, 刘宏坤, 张向红, 张开展. 紫外分光光度法测定火腿肠中脱氢乙酸钠[J]. 河南预防医学杂志, 2007, 18(4): 276-278.