

硝酸盐催化碳酸二甲酯与苯酚合成苯甲醚研究

谭建彬 (陕西煤业化工技术研究院有限责任公司华州分公司, 陕西 华州 714100)

摘要: 为了深入探究苯甲醚合成条件, 本文选取反应温度、催化剂剂量、 $n(\text{DMC}):n(\text{苯酚})$ 作为变量, 测试不同变量条件下苯酚转化率、苯甲醚选择特性。另外, 选择多种类型催化剂应用其中, 观察不同催化剂对苯甲醚合成反应活性的影响。

关键词: 苯甲醚; 催化剂; 苯酚; 碳酸二甲酯

苯甲醚功能丰富, 性能稳定, 在精细化工、医药等领域应用较多, 可以用于制作香料、农药、抗氧化剂等^[1]。随着经济的快速发展, 各领域对苯甲醚的需求量逐渐增加^[2]。传统苯甲醚合成方法中伴随较多副产物的生成, 需要耗费大量强碱加以中和, 反应效率较低^[3-4]。绿色化工建设理念的提出, 选取碳酸二甲酯(DMC)作为苯甲醚合成主要原料, 该材料与苯酚反应生成苯甲醚^[5]。目前, 关于催化剂的应用影响较少, 本文将此部分内容作为重点问题展开分析。

1 实验设计

1.1 试剂

DMC, AR, 产自唐山曙光工厂; 苯酚, AR, 产自天津东丽天大化工厂; 催化剂 CsNO_3 , KNO_3 , LiNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , NaNO_3 ; AR, 产自北京化工厂, 催化剂在使用之前焙烧 2h, 控制温度 150℃, 同时除去表面吸附的水。

1.2 催化剂的使用及产物分析

本次实验关于催化剂活性的测试分析, 选取不锈钢反应釜作为测试环境, 容量 100mL, 在不同反应条件下测试苯甲醚合成情况相关数据。反应结束后, 立即冷却分离催化剂, 统计液相产物数值。

2 实验结果与讨论

2.1 硝酸盐催化碳酸二甲酯与苯酚合成苯甲醚反应条件影响分析

2.1.1 反应温度对实验结果的影响

以反应环境温度作为变量, 测试不同温度下苯甲醚合成情况。其中, 使用的催化剂为 CsNO_3 , 设定 5 个温度条件, 依次为 150℃、170℃、190℃、210℃、230℃, 实验测试结果如表 1 所示。

表 1 不同反应温度条件下
苯甲醚选择特性及苯酚转化率的影响统计

测试指标	温度(℃)				
	150	170	190	210	230
苯酚转化率(%)	15.6	81.0	88.9	98.6	99.4
苯甲醚选择特性(%)	32.4	95.7	98.8	99.3	99.4

反应条件: CsNO_3 剂量 1.0%, $n(\text{DMC}):n(\text{苯酚})=2.0$, 反应时间 10h。

表 1 中测试结果显示, 添加 1.0% CsNO_3 催化剂, 随着温度的增加, 苯酚转化率逐渐变大。当温度条件为 150℃时, 苯酚转化率仅有 15.6%, 当温度上升至 170℃时, 苯酚转化率有了明显提升, 高达 81.0%, 而后随着温度的提升, 苯酚转化率呈现小幅度上升趋势。苯甲醚选择特性亦是如此, 当温度为 150℃时, 选择特性比较低, 仅有 32.4%, 当温度

上升至 170℃时, 选择特性上升至 95.7%, 而后随着温度的提升而变大。当温度达到 210℃时, 选择特性逐渐趋于稳定。

2.1.2 催化剂剂量对实验结果的影响

表 2 不同催化剂用量条件下
苯甲醚选择特性及苯酚转化率的影响统计

测试指标	CsNO_3 剂量(%)				
	0.5	1.0	1.5	2.0	5.0
苯酚转化率(%)	91.2	98.0	98.6	98.9	99.6
苯甲醚选择特性(%)	99.4	99.3	99.2	99.1	99.6

关于催化剂用量对苯甲醚合成的影响, 本次测试选取 CsNO_3 作为实验催化剂进行测试, 剂量设定分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、5.0%, 测试结果如表 2 所示。

反应条件: $n(\text{DMC}):n(\text{苯酚})=2.0$, 温度 200℃, 反应时间 10h。

表 2 中测试结果显示, 随着 CsNO_3 剂量的增加, 苯酚转化率逐渐变大。其中, CsNO_3 剂量从 0.5% 增加至 1.0 期间, 苯酚转化率提升幅度较大, 而后随着剂量的增加, 呈现小幅度上升趋势, 当剂量为 5.0%, 转化率上升至 99.6%。苯甲醚选择特性随着 CsNO_3 剂量的增加先下降而后上升。当剂量增加至 5.0% 时, 选择特性突然上升, 并且超出了剂量为 0.5% 条件下的选择特性数值。

2.1.3 $n(\text{DMC}):n(\text{苯酚})$ 对实验结果的影响

本次实验选择 $n(\text{DMC}):n(\text{苯酚})$ 作为变量, 对不同变量控制条件下的苯甲醚合成情况进行统计, 结果如表 3 所示。

表 3 不同 $n(\text{DMC}):n(\text{苯酚})$ 条件下
苯甲醚选择特性及苯酚转化率的影响统计

测试指标	$n(\text{DMC}):n(\text{苯酚})$				
	0.5	1.0	1.5	2.0	5.0
苯酚转化率(%)	49.0	77.3	83.5	97.9	99.6
苯甲醚选择特性(%)	99.1	99.3	99.2	99.2	99.2

反应条件: CsNO_3 剂量 1.0%, 温度 200℃, 反应时间 10h。

表 3 中统计结果显示, 苯酚转化率随着 $n(\text{DMC}):n(\text{苯酚})$ 比值的增加而变大。其中, 比值为 0.5 时, 苯酚转化率较低, 仅有 49.0%, 当比值为 1.0 时, 苯酚转化率增加至 77.3%, 而后呈现出小幅度的增加。苯甲醚选择特性受 $n(\text{DMC}):n(\text{苯酚})$ 比值影响较小, 当比值不足 1.5 之前, 随着比值的增加, 苯甲醚选择特性出现小幅度的下降, 比值达到 1.5 以后, 选择特性稳定在 99.2%。

2.2 硝酸盐催化剂应用类别对合成反应活性的影响

为了探究硝酸盐催化剂使用类别不同对苯甲醚合成反应活性的影响, 本研究选择 CsNO_3 , KNO_3 , LiNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , NaNO_3 作为催化剂, 设定催化剂使用剂量为 1.0%,

观察苯酚转化率,判断反应活性,同时记录苯基醚和碳酸乙基苯酯选择性。如表4所示为测试结果。

表4 不同类别硝酸催化剂应用对合成反应活性的影响统计

催化剂类别	苯酚转化率 (%)	选择性 (%)		
		碳酸乙基苯酯	苯甲醚	其他
CsNO ₃	98.2	0.7	99.3	3.5
KNO ₃	72.9	0.8	99.2	0
LiNO ₃	23.5	1.7	98.3	0
Mg(NO ₃) ₂	4.4	8.1	87.5	4.4
Ba(NO ₃) ₂	1.4	9.3	85.3	5.4
Sr(NO ₃) ₂	1.5	8.8	86.2	5.0
Zn(NO ₃) ₂	0.8	8.5	87.6	3.9
Ca(NO ₃) ₂	2.6	7.5	89.9	3.6
Zr(NO ₃) ₂	0.7	8.5	87.2	4.3
AgNO ₃	0.4	6.3	89.4	4.3
NaNO ₃	66.7	1.2	98.8	0

反应条件:催化剂使用剂量 1.0%, n(DMC):n(苯酚)=2.0, 温度 200℃, 反应时间 10h。

表4中测试结果显示, KNO₃、CsNO₃、NaNO₃ 催化剂在苯甲醚合成实验中的活性较高, 在 60% 以上。其中, CsNO₃ 催化剂应用条件下苯酚转化率最高, 高达 98.2%, 同时伴随着少量碳酸乙基苯酯的副产物。

3 总结

苯甲醚合成实验中, 控制反应温度在 170℃ ~220℃ 范

围内, 苯甲醚合成效果比较好。苯酚转化率受催化剂剂量的影响较大, 并且两者之间存在正相关关系, 苯甲醚选择特性受催化剂剂量影响比较复杂, 选择特性先减小而后大幅度上升。n(DMC):n(苯酚) 比例的增加, 对苯酚转化率有促进作用, 苯甲醚选择特性受此比例的影响较小, 稳定在 99.2% 左右。多种催化剂应用中, CsNO₃ 催化剂应用条件下苯酚转化率最高。

参考文献:

- [1] 吕传鑫, 王延玲, 顾尧. 4,4'-二氨基二苯甲烷与碳酸二甲酯甲氧基羰基化制备 4,4'-二苯甲烷二氨基甲酸甲酯 [J]. 化工科技, 2019, 27(01): 7-10.
- [2] 鄂永胜, 王强, 赵维振, 等. 杂多酸催化酯交换法合成碳酸二苯酯的研究 [J]. 当代化工, 2020, 292(5): 56-59.
- [3] 宋宇淙, 丁晓墅, 闫亚辉, 等. 氧化石墨烯复合金属催化剂催化碳酸二甲酯合成反应性能 [J]. 化工学报, 2019, 70(4): 166-173.
- [4] 王琴, 李枫, 赵海宏, 等. 过渡金属改性 Mg-Al 基固体碱催化剂上碳酸丙烯酯与甲醇合成碳酸二甲酯的研究 [J]. 燃料化学学报, 2020, 48(4): 448-455.
- [5] 尹爽, 刘珊珊, 孙倩, 等. 沉淀法制备 Zn-Ce 复合氧化物催化尿素与甲醇合成碳酸二甲酯 [J]. 现代化工, 2020, 407(9): 191-195.

(上接第 134 页) 岩识别技术的应用可以大大提高割煤作业的效率和质量, 发挥软件控制系统作用来有效识别煤岩具体性质, 并结合分析结果来灵活调整采掘工作方式。在未来的发展中, 矿山企业将不断提高采掘机械设备的智能化程度, 通过实现远程操控来更好应对井下作业环境, 提高相关设备的环境判断能力和自我调整能力, 进一步提高系统数据处理效果。

3.2 运输方面

除了采掘作业之外, 运输也是矿山企业运作过程的重要内容, 因此将智能化技术应用到运输环节也有助于提高企业运行效果和行业发展水平。在实际作业过程中, 运输设备的工作量较大, 其在运作过程中极易出现损耗现象, 这会影响到作业安全和稳定。例如, 刮板运输机在运作过程中可能由于原煤大小和形态不同出现较严重的损耗问题。

为了有效缓解这一问题并保障运输环节安全性, 矿山企业可以将智能化技术应用到刮板运输机中, 例如在机尾安装自动伸缩装置, 灵活应对不同大小和形态的原煤, 灵活调整开合程度有效缓解运输设备的损耗情况, 对于充分满足生产作业需要并提高运输效率具有重要意义。在未来发展中, 智能化技术在运输方面的应用将侧重于液压自动控制系统, 确保机械设备在运作过程中可以根据具体环境和原煤状态进行灵活调整, 由此提高运输过程的稳定性。

3.3 生产安全监控方面

矿山作业人员在开展采掘等作业活动中, 极易受煤层、地质构造及设备等因素影响出现安全问题。为了更好地开展安全管理工作, 当前部分矿山企业在安全生产监控应用

传感器技术和智能报警技术, 这些技术的应用可以实现对井下气体环境、振动情况和湿度信息的实时感应, 由此准确判断井下作业环境安全性和稳定性。在应用过程中, 当发现某作业区域数据超出正常范围, 安全控制系统将及时做出预警, 保障作业人员安全。在未来发展中, 智能化技术的应用将进一步优化安全控制系统的应用效果, 实现可视化和自动化, 也可实现分区安全监管控制, 进一步保障井下生产作业有序开展。

4 结束语

近年来伴随着智能化技术在各行各业的推广应用, 将这一技术应用到矿山机械设备运作环节, 可以最大程度优化设备运行效果, 而且有助于提高井下作业的安全性和规范性。在具体应用方面, 相关技术人员可以加强对采掘作业、运输作业和安全管控三方面的重视程度, 立足这三方面来实现机械设备智能化, 对于加快实现高产高效矿井作业具有重要应用意义。

参考文献:

- [1] 苏意凯. 机械化采煤与矿山生产安全研究 [J]. 当代化工研究, 2020(09): 79-80.
- [2] 张富强. 刍议矿山机械工程智能化展望以及应用 [J]. 南方农机, 2020, 51(05): 110+113.
- [3] 刘朗. 分析机电自动化技术在矿山掘进工作面中的应用 [J]. 大众标准化, 2020(19): 28-29.

作者简介:

宋军 (1975-), 男, 汉族, 山西晋城人, 山西兰花集团东峰矿山有限公司, 矿山机电助理工程师, 安全生产指挥中心副主任, 专科。