

精细化工

- 乙醇酸和聚乙醇酸的制备与分离研究进展..... 王晓静, 魏琦峰, 任秀莲 (3577)
非稳态体系合成聚丙烯酰胺..... 魏哲, 王旭, 王传兴 (3585)
缩醛交换反应制备双二乙二醇丁醚缩甲醛..... 邵冲, 王大卫, 沈雯雯, 刘洋, 张小祥, 朱新宝 (3592)

资源与环境化工

- 赤泥中铁的提取与回收利用研究进展..... 顾汉念, 郭腾飞, 马时成, 代杨, 王宁 (3599)
燃煤电厂镁法脱除烟气中 SO_2 的研究现状与展望..... 马双忱, 别璇, 孙尧, 陈奎续, 朱召平 (3609)
典型氧化铜铅锌矿物浮选的表面硫化研究进展..... 宋凯伟, 李佳磊, 蔡锦鹏, 刘思言, 曹阳, 苏超, 刘殿文 (3618)
Cl 含量对钙基吸收剂微观结构以及动力学性能的影响..... 孙荣岳, 叶江明, 陈凌海, 毕小龙, 李尚 (3629)
二价铁活化过碳酸钠对磺胺甲噁唑的去除..... 颜平平, 隋倩, 吕树光, 邱兆富 (3635)
双杆介质阻挡放电降解酸性红 73 废水..... 刘丹, 张连成, 黄逸凡, 朱安娜, 刘振, 闫克平 (3640)
光催化膜对水中腐植酸的去除及积垢机理..... 饶瑞晔, 毛竹简, 林靖靖, 廖夏露, 胡家朋, 林皓 (3649)
市政污泥中低温气化及重金属迁移转化特性..... 张伟, 陈晓平, 杨叙军, 宋联, 朱葛, 马吉亮, 刘道银, 梁财 (3657)
聚酯醇解废液的脱色动力学..... 李梦娟, 李艳艳, 鲁静, 李晓强 (3666)
 Ca^{2+} 对序批式生物反应器活性污泥性能的影响..... 张兰河, 王佳平, 陈子成, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正 (3675)

应用技术

- 复分解电渗析清洁生产谷氨酸钠新工艺..... 李帅, 王建友, 冯云华 (3682)

化工园区

- 工业污水处理厂生化出水氨氮周年变化及原因分析..... 何尚卫, 张雷, 张超, 刘斌, 邵娟, 李鹏章 (3691)

行业动态

- 征订启事 (3311, 3319)

广告索引

封面: 精馏技术国家工程研究中心 (天津大学)
封二: 北京三聚环保新材料股份有限公司
封三: 北京世纪森朗实验仪器有限公司
封四: 中山大学惠州研究院
彩插 1: 精馏技术国家工程研究中心 (天津大学)
彩插 2: 北京泽华化学工程有限公司
彩插 3: 北京泽华化学工程有限公司
彩插 4: 沈阳奥吉娜化工有限公司
彩插 5: 沈阳奥吉娜化工有限公司
彩插 6: 上海弗鲁克科技发展有限公司
彩插 7: 石家庄波特无机膜分离设备有限公司
彩插 8: 山东省淄博三剂化工设备有限公司
彩插 9: 天津市创举科技有限公司
彩插 10: 四川天一科技股份有限公司

彩插 11: 天津市新天进科技发展有限公司
彩插 12: 苏州顶裕节能设备有限公司
彩插 13: 烟台信亚精馏设备高新技术有限公司
彩插 14: 北京北化工程技术有限公司
彩插 15: 合众高科 (北京) 环保技术股份有限公司
彩插 16: 常州大学石油化工学院
彩插 17: 青岛科大隆腾科技发展有限公司
彩插 18: 中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院
内插 1: 广西碳酸钙产业化工程院
内插 2: 南通富莱克流体装备有限公司
内插 3: 浙江东瓯过滤机械制造有限公司
内插 4: 上海申银机械 (集团) 有限公司

责任编辑 史来娣

英文顾问 蔡家琦, 李保庆, 龙秉文, 王运东

主管 中国科学技术协会
主办 中国化工学会
化学工业出版社
编辑 《化工进展》编辑部
出版 化学工业出版社
通讯地址 北京市东城区青年湖
南街 13 号
邮编 100011
E-mail hgjz@263.net
网址 www.hgjz.com.cn

主 编 谭天伟
编辑部主任 黄丽娟
副主任兼广告负责人 胡晓丹
编辑部电话 010-64519500/9501/9502
广告部电话 010-64519466/9499
印 刷 北京科信印刷有限公司
开户银行 中国工商银行北京和平里支行
账户名称 北京进展期刊社
银行账号 0200004219200176319

国际标准刊号 ISSN 1000-6613
国内统一刊号 CN 11-1954/TQ
广告发布登记号 京东工商广登字 20170106 号
订 阅 处 全国各地邮局
邮发代号 82-311
海外总发行 中国国际图书贸易集团有限公司
国外发行代码 M3231
定 价 95 元 (国内)
20 美元 (国外)



缩醛交换反应制备双二乙二醇丁醚缩甲醛

邵冲¹, 王大卫², 沈雯雯¹, 刘洋¹, 张小祥¹, 朱新宝^{1,3}

(¹南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037; ²澳大利亚交易管理集团南京航空航天大学项目, 江苏 南京 211106; ³江苏省醇醚工程技术研究中心, 江苏 江阴 214400)

摘要:报道了一种以二乙二醇丁醚(DEGB)和二乙氧基甲烷(DEM)为原料,通过磷钨酸催化下的缩醛交换反应,合成双二乙二醇丁醚缩甲醛(BDEGBF)的新方法;与甲醛相比,二乙氧基甲烷可作为一种绿色的反应试剂应用于缩醛交换反应。考察了催化剂种类、催化剂用量、原料配比、反应温度、反应时间等因素对缩醛交换反应的影响。结果表明:当磷钨酸催化剂用量为二乙二醇丁醚质量的1.0%,原料配比 $n(\text{DEM}):n(\text{DEGB})=3:1$,反应温度为80℃,反应时间为90min时,DEGB的转化率达到最高为84.9%。磷钨酸催化剂回收方便,可重复使用6次。通过FTIR和¹H NMR对产物结构进行表征,并提出了缩醛交换反应可能的反应机理。本缩醛交换反应法具有多个优点,例如反应条件温和、环境友好、操作简便,还具有一定的醇醚类底物普适性。

关键词:双二乙二醇丁醚缩甲醛;磷钨酸;二乙氧基甲烷;二乙二醇丁醚;缩醛交换反应

中图分类号: TQ413.25

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2018)09-3592-07

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-2230

Preparation of bis(diethylene glycol butyl ether) formal by acetal exchange reactions

SHAO Chong¹, WANG Dawei², SHEN Wenwen¹, LIU Yang¹, ZHANG Xiaoxiang¹, ZHU Xinbao^{1,3}

(¹College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; ²Australia Education Management Group Nanjing University of Aeronautics and Astronautics Branch, Nanjing 211106, Jiangsu, China;

³Jiangsu Engineering Research Center of Alcohol Ether, Jiangyin 214400, Jiangsu, China)

Abstract: A novel approach for the synthesis of bis(diethylene glycol butyl ether) formal was reported. Compared with formaldehyde, diethoxymethane was greener as thereagent. The effects of catalyst type, dosage of the catalyst, the ratio of the reactants, reaction temperature and reaction time on acetal exchange reaction were investigated. The results showed that the maximum conversion of 84.9% could be obtained with diethylene glycol butyl ether: diethoxymethane = 1:3 in mole and in the presence of 1.0% phosphotungstic acid at 80℃ for 90min. The phosphotungstic acid catalyst could be reused for 6 times. The product was characterized by FTIR and ¹H NMR. The reaction mechanism of the exchange reaction was also provided. The method for the preparation of bis(glycol ether) acetal has several advantages, such as mild reaction conditions, friendly environment, simple operation and wide glycol ether substrates scope.

Key words: bis(diethylene glycol butyl ether) formal; phosphotungstic acid; diethoxymethane; diethylene glycol butyl ether; acetal exchange reaction

收稿日期: 2017-10-31; 修改稿日期: 2017-12-04。

基金项目: 国家林业局 948 项目(2015-4-55)及江苏高校优势学科建设工程项目。

第一作者: 邵冲(1992—),男,硕士研究生。E-mail: shaochong1992@qq.com。通讯作者: 朱新宝,教授,博士生导师。E-mail: zhuxinbao@njfu.com.cn。

人员的健康。2010年,康润华^[25]发现,吡咯-2-甲基缩醛化合物在碱性条件下能发生缩醛交换反应。但这种条件下的缩醛交换反应必须依赖于吡咯环的存在,用苯甲醛乙二醇缩醛进行同样的实验,发现不能发生缩醛交换反应。二乙氧基甲烷(dichoxymethane, DEM)是甲醛的保护形式,可作为较理想的甲醛来源(代替甲醛水溶液)^[26]。本研究本着绿色化学理念,采用DEM代替甲醛,与二乙二醇丁醚(diethylene glycol butyl ether, DEGB)在磷酸催化下发生缩醛交换反应生成BDEGB,不仅不依赖于羰基吸电子效应的影响,减少了对环境的污染和对设备的腐蚀,而且保证了反应在无水条件下进行。使用磷酸作为催化剂,既减少了对设备的腐蚀,又能循环使用,而且催化剂分离便捷。并且通过对反应过程的追踪,提出了可能的反应机理。

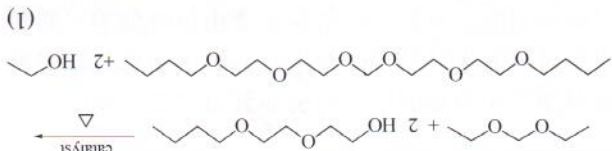
1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二乙氧基甲烷（工业级，含量大于99.5%）、二乙醇丁醚（工业级，含量大于99.5%），江苏怡达化学股份有限公司；硫酸（分析纯）、磷酸（分析纯）、对甲苯磺酸（分析纯），南京化学试剂有限公司。GC9890 系列气相色谱仪。VERTEX 80V 傅里叶变换红外光谱仪。Bruker AV 400MHz 全数字化超导核磁共振谱仪。

1.2 实验步骤

实验中采用缩醛交换的方法合成 BDEGBF, 反



(I)

1.3 产品分析

按给定摩尔比将DEM、DEGB和磷酸钙催化剂依次投入到带有搅拌机、温度计和回流冷凝管的四口瓶中,在80℃条件下反应90min。反应结束后将反应液冷却至室温,分去下层催化剂,上层粗产物蒸馏除去副产乙醇和未反应的DEM,然后在真空度0.099MPa、≤150℃条件下减压蒸馏脱除未反应的DEGB,得到产品BDEGBF。

FTIR 和 ^1H NMR 分析产品结构。气相色谱(GC)分析产物纯度, 外标法定量, 检测条件: SE-50 色

缩醛化合物在日常生活中扮演着十分重要的角色，在香料^[1]、食品添加剂、燃料添加剂^[2]等方面具有广泛的用途。在羰基保护方法中，缩醛是优选的方法之一^[3]。缩醛反应是亲核反应过程，生成的缩醛化合物在碱性条件下有很好的稳定性，但在酸性条件下易分解为原先的醛和醇。

缩醛反应大多都是在酸性条件下由醛类化合物和羧酸类化合物反应生成,然而传统的硫酸等质子性催化剂缺点明显:对设备腐蚀性大、难以分离不循环使用等。所以新型的非均相固体酸催化剂更受广泛的研究兴趣,其中包括离子液体^[3]、离子交换树脂^[6]、纳米级 HZSM-5^[7]、碳化硅基固体^[8]、三氟甲磺酸盐^[9]、钾^[10]、四丁基三溴化铵^[11]、金属氧化物^[12]、金属有机骨架^[13]、钛阳离子交换蒙脱石^[14]、氨基磺酸^[15]。杂多酸^[16]、磷钨酸^[17]的酸性较强,并且在水溶液和固态均具有稳定均一的 Keggin 型结构^[17]。研究表明,

三、钨酸作酸性催化剂合成缩醛化合物具有活性高、选择性好、腐蚀性小、反应条件温和等优点[18]。

除了醛类化合物和醇类化合物发生缩醛反应，还有很多方法制备缩醛化合物。1960年，

MOSEEV 等^[19]研究发现乙烯在钨催化下能与醇发生反应,生成乙烯醚和乙醛缩醛化产物。虽然缩醛

该化合物只是以副产物的形式出现,但该项工作展示了醛与醇类反应制备缩醛化合物的可行性。2010

研究^[20]发现,苯甲醛在酸性条件下能与三甲酯发生反应,生成(二甲氧基甲基)

这是一种用醇类的甲酸酯代替该醇类进行缩醛反应的方法。2017年, CHAREONSIRIWAT 等^[21]

发现, 苯乙烯衍生物 (2-苯基环氧乙烷) 在柱蒙脱土 (Ct-PLM) 催化下与丙酮发生反应, 生

2,2-二甲苯-4-苯基-1,3-二氧杂环戊烷。这是利用环氧

三、其实这种方法早在 1935 年就已报道^[1]，可以

双二乙二醇丁醚缩甲醛[bis(diethylene glycol

原料的稀释剂和非反应型增塑剂 (TP-90B) [23], 作

量降低, 低温拉伸性能和低温脆性性能优于己二酸

现有的 BDEGBF 生产工艺中^[24],都是以甲醛为原料,这样不仅污染环境、腐蚀设备,而且危害操作

谱柱, 30m×0.32mm×0.50μm, 气化温度 260℃, 检测器温度 210℃, FID 检测器, 柱温 150℃, 保留时间 1min, 程序升温 20℃/min 至 280℃, 保留时间 5min。

1.4 数据处理

DEGB 的转化率如式(2), BDEGBF 的选择性如式(3)。

$$\text{转化率} = \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{选择性} = \frac{2m_3M_1}{Xm_2M_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中, m_1 为反应前加入的 DEGB 质量, g; m_2 为反应后剩余的 DEGB 质量, g; m_3 为反应后粗产品的质量, g; X 为反应后粗产品中 BDEGBF 的含量, %; M_1 为 DEGB 的摩尔质量, g/mol; M_2 为 BDEGBF 的摩尔质量, g/mol。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类的影响

在原料配比 $n(\text{DEM}):n(\text{DEGB})=1:1$, 催化剂用量为 5.0% (以 DEGB 的质量为基准, 下同), 反应温度为 60℃, 反应时间为 120min 的条件下, 研究不同种类催化剂对 DEGB 转化率的影响, 结果见表 1。

表 1 催化剂对 DEGB 转化率的影响

催化剂	转化率/%	选择性/%
硫酸	55.7	83.7
磷钨酸	68.5	89.6
对甲苯磺酸	60.7	80.4
固体酸	46.9	78.2

由表 1 知, 在其他条件一定的情况下, 固体酸催化剂可能由于是非均相反应, 转化率和选择性都偏低, 硫酸和对甲苯磺酸均为传统质子酸催化剂, 转化率和选择性不算突出, 而且增加了后处理的难度, 而磷钨酸催化下的转化率最高, 同时选择性也最好, 所以本实验选择磷钨酸为催化剂。

2.2 催化剂用量的影响

在原料配比 $n(\text{DEM}):n(\text{DEGB})=1:1$, 以磷钨酸为催化剂, 反应温度为 60℃, 反应时间为 120min 的条件下, 研究催化剂用量对 DEGB 转化率的影响, 结果见图 1。

由图 1 知, 随着催化剂用量的增加, DEGB 的转化率先呈上升趋势, 原因为随着催化剂用量增大,

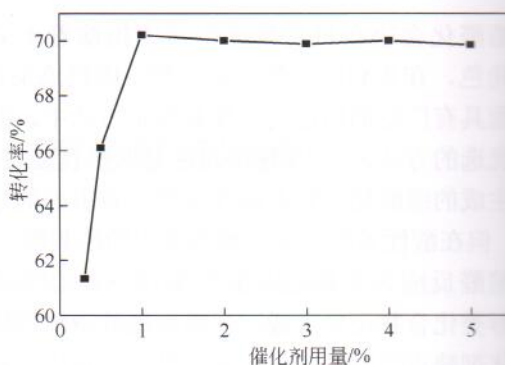


图 1 催化剂用量对 DEGB 转化率的影响

催化活性中心增多, 反应速度加快, 有利于 DEGB 的转化; 催化剂用量为 1.0% 时转化率达到最高, 为 70.2%, 此时交换反应达到可逆平衡。但当催化剂用量进一步增多时, 反应速度不再增加, 同时一系列的副反应反而增加, 导致转化率略有下降。因此为了节约成本考虑, 同时减少副反应, 选择催化剂用量为 1.0%。

2.3 原料配比的影响

以磷钨酸为催化剂, 用量为 1.0%, 在 60℃ 条件下反应 120min, 研究不同原料比对 DEGB 转化率的影响, 结果见图 2。

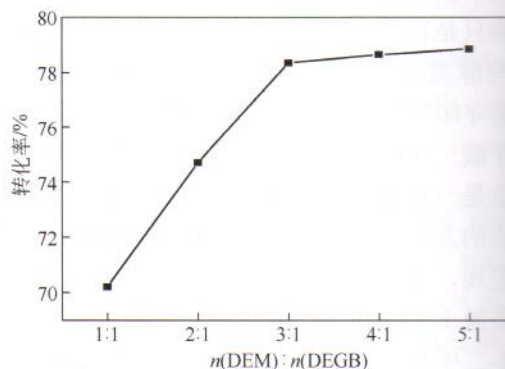


图 2 原料比对 DEGB 转化率的影响

由图 2 知, 在其他条件一定的情况下, DEGB 的转化率随着 DEM 用量的增大而增大, 原因是醚醛交换反应是可逆反应, 增大 DEM 的浓度有利于反应向正向进行。当 $n(\text{DEM}):n(\text{DEGB})=3:1$ 时, 转化率达到 78.4%, 继续增加 DEM 用量, 转化率增加趋势基本趋于平缓, 从提高设备利用率、降低 DEM 回收能耗角度考虑, 选择原料配比 $n(\text{DEM}):n(\text{DEGB})=3:1$ 比较合适。

2.4 反应温度的影响

在原料配比 $n(\text{DEM}):n(\text{DEGB})=3:1$, 磷钨酸

催化
考察反
由
加而逐
到最高
转化率
与乙醇
30%),
时, DE
中 DEM
因此反
2.5 反
在
催化剂
考察反
由图 4 知
交换反
发生副反
用反应时
2.6 催
在上
次数对 D

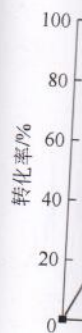


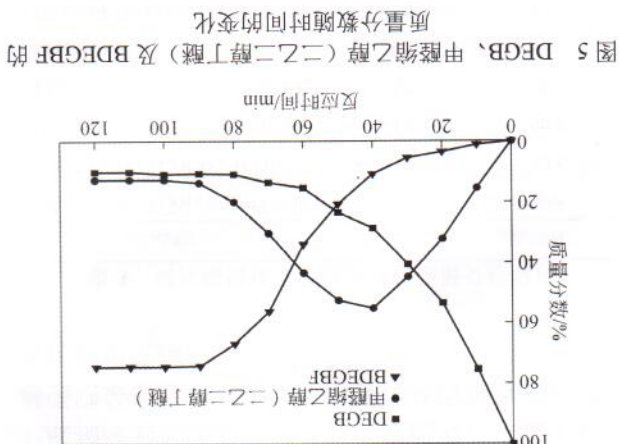
表 2 催化剂循环使用性能

循环次数	转化率/%	选择性/%
1	84.9	90.8
2	83.8	90.5
3	81.6	89.6
4	78.8	90.1
5	77.2	90.4
6	75.2	88.3
7	72.7	88.7

溶于水，但不溶于该反应产物冷物料体系，由于该反应是在无水的条件下进行，反应产物冷却后即可析出，所以该催化剂可以很方便地回收再利用。由表 2 知，该催化剂重复使用 6 次，DEGB 转化率均在 75.2% 以上，重复使用 7 次，转化率仍高达 72.7%，BDEGBF 选择性均在 88.0% 以上，说明该催化剂重复使用性能较高。

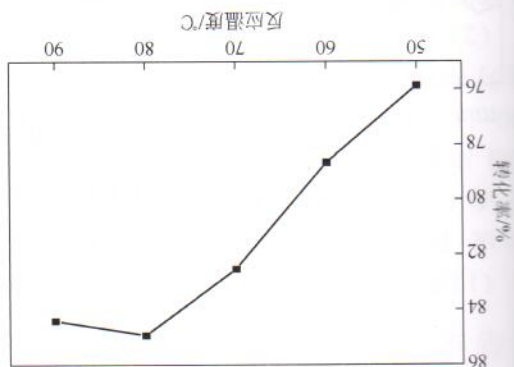
2.7 反应机理

为了探讨反应的可能机理，在以上所得到的最佳反应条件下，利用 GC 对反应过程进行跟踪，发现该交换反应是通过 DEM 单边交换生成甲醚缩乙醇（二乙二醇丁醚）进行的。3 种主要物质 DEGB、甲醚缩乙醇（二乙二醇丁醚）和 BDEGBF 含量随时间变化关系见图 5，三者的质量分数在 90min 后基本保持不变，从而进一步证明了 2.5 节的结论。



从图 5 可以看出，DEGB 随着反应时间的进行不断减少，而甲醚缩乙醇（二乙二醇丁醚）不断增加；甲醚缩乙醇（二乙二醇丁醚）增加到一定程度后，BDEGBF 开始迅速增加，而甲醚缩乙醇（二乙二醇丁醚）也跟着迅速减少。这说明反应体系中，先是发生 DEM 的单边交换反应，产生大量的甲醚缩乙醇（二乙二醇丁醚），而后甲醚缩乙醇（二乙二醇丁醚）对 DEGB 转化率的影响

图 3 反应温度对 DEGB 转化率的影响



催化剂用量为 1.0%，反应时间为 120min 的条件下，考察反应温度对 DEGB 转化率的影响，结果见图 3。

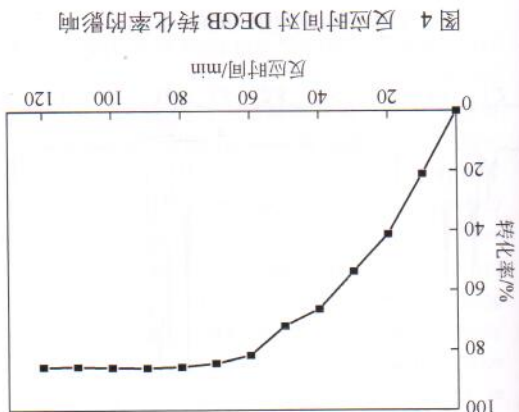
由图 3 知，DEGB 的转化率随着反应温度的增加而逐渐增大，当反应温度达到 80℃ 时，转化率已达到最高为 84.9%。随后反应温度继续升高，DEGB 转化率有所下降，这是因为 DEM 沸点为 89℃，DEM 与乙醇易形成共沸物（含 DEM 约 70%、乙醇约 30%），共沸点约为 76.5℃，当反应温度达到 90℃ 时，DEM 因汽化量大导致冷凝不完全，使反应底物中 DEM 的浓度降低，从而使 DEGB 的转化率下降；因此反应温度选择 80℃ 为最适宜。

2.5 反应时间的影响

在原料配比 $n(\text{DEM}) : n(\text{DEGB}) = 3 : 1$ ，磷酸钙数对 DEGB 转化率的影响，结果见表 2。磷酸钙数在上述最佳反应条件下，考察催化剂重复使用性能

2.6 催化剂的重复使用性能

用反应时间为 90min。发生副反应以及逆反应，反而使转化率降低。故交换反应基本达到平衡，延长反应时间，还可能因由图 4 知，90min 后 DEGB 转化率基本不再增加，考察反应时间对 DEGB 转化率的影响，结果见图 4。



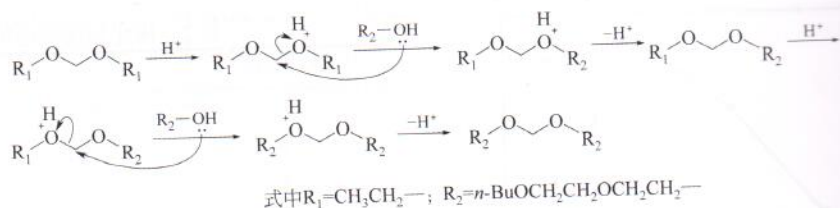


图6 交换反应的机理

醇丁醚)的乙氧基再发生交换反应,生成目标产物BDEGBF。由此可以推断出,交换反应的主要反应机理如图6。

2.8 底物的拓展

在上述最佳的反应条件下,对该反应体系的底物适用性进行了考察,结果列于表3。由表3知,表中几种醇类都能与DEM在磷钨酸催化下发生缩醛交换反应,且底物的转化率都在65.0%以上,选择性稳定,均在90.0%左右。这表明磷钨酸催化下DEM与醇类的缩醛反应具有一定的普适性。虽然众多醇类的转化率都在75.0%以上,但彼此之间仍存在差异。通过对比可以发现,当端基一定时,底物转化率随着乙氧基的增加而减少。这是因为碳链增长,空间位阻增大,导致底物转化率减小。同时我们还发现,当乙氧基数量一定时,底物转化率随着端基碳链的增长而增大。这是因为甲基、正丙基和正丁基都是供电子基团,且三者的供电子能力强弱为:正丁基>正丙基>甲基。端基的供电子能力影响底物羟基上氧原子的亲核进攻能力,供电子能力越强则亲核进攻能力也就越强,从而导致该底物的转化率也就越高。

表3 磷钨酸催化下其他底物的缩醛交换反应

底物	转化率/%	选择性/%
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	88.5	92.5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	85.1	89.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$	84.9	90.8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$	74.7	88.3
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$	78.5	87.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	80.9	89.0

3 产物检测和分析

3.1 红外光谱 (FTIR)

图7是原料与产物的红外光谱。将产物与原料DEGB红外光谱进行比较,发现DEGB中在 3500cm^{-1} 附近的表征存在的O—H伸缩振动吸收峰在产物中不再出现,说明产物中不再含有羟基。产

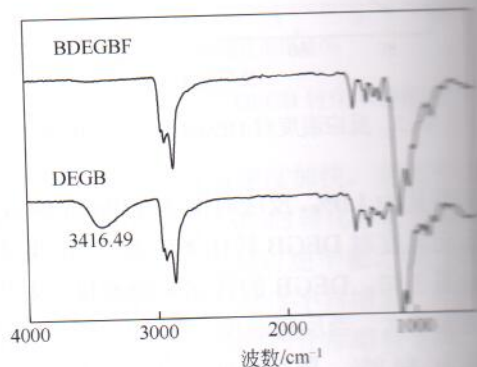


图7 DEGB和BDEGBF的红外光谱图

物中 1120cm^{-1} 附近的C—O—C伸缩振动吸收峰明显增强,这是形成缩醛键所导致的。因此,可以推断存在目标产物BDEGBF。

3.2 核磁共振 (^1H NMR)

从图8可以看出, $\delta=0.91$ 处的三重峰,是两端甲基的峰,一共6个H; $\delta=1.37$ 、 $\delta=1.55$ 和 $\delta=3.44$ 处的多重峰,是两端丁氧基上六个亚甲基的峰,一共12个H; $\delta=3.58$ 、 $\delta=3.66$ 和 $\delta=3.73$ 处的多重峰,是4个乙氧基的峰,一共16个H; $\delta=4.75$ 处的单峰,是正中间亚甲基的峰,一共2个H; $\delta=7.26$ 处是溶剂 CDCl_3 的峰。结果与BDEGBF一致,说明所合成的产品即为BDEGBF。

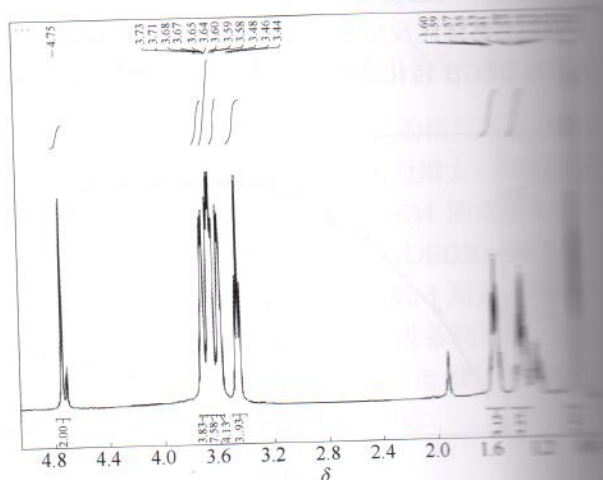


图8 BDEGBF的核磁谱图

4 结论

(1) 磷酸催化 DEM 和 DEGB 的缩醛交换反

应合成 BDEGBF, 确定的适宜工艺条件为:

$n(\text{DEM}):n(\text{DEGB})=3:1$, 磷酸催化剂量为 DEGB 质量的 1.0%, 反应温度为 80°C, 反应时间为 90 min, DEGB 转化率为 84.9%, BDEGBF 的选择性为 90.8%。

(2) 甲醛属于有毒致癌物质, 用 DEM 代替甲

醛合成缩醛化合物, 环境友好, 符合绿色化学理念。

(3) 磷酸对缩醛交换反应具有较高的催化活性和选择性, 值得一提的是, 磷酸催化剂在反应初期溶于底物, 形成均相体系。当底物逐渐被转化形成缩醛产物后, 磷酸开始从反应体系析出, 形成非均相体系, 反应结束后易于分离, 可以循环使用 6 次。

(4) 该缩醛交换反应工艺还可合成双醇醚缩甲醛系列类似物。

参考文献

- [1] 申艳霞, 江焕峰, 汪朝阳. 缩醛化反应研究进展[J]. 有机化学, 2008, 28(5): 782-790.
- [2] 廉海昆, 龙慧敏. 甲缩醛生产技术和应用进展[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2012, 37(5): 68-70.
- [3] LIAN Haikun, LONG Minhui. Production technology and application of methylaldehyde[J]. Natural Gas Chemical (C1), 2012, 37(5): 68-70.
- [4] CLIMENT M J, CORMA A, IBORRA S, et al. Designing the heterogeneous catalysts[J]. Chemical Reviews, 2004, 35(16): 199-250.
- [5] HAN X, YAN W, CHEN K, et al. Heteropolyacid-based ionic liquids as effective catalysts for the synthesis of benzaldehyde glycol acetal[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 485: 149-156.
- [6] 刘洪忠, 马昱博, 沈鑫权, 等. 连续萃取催化精制高纯度甲缩醛[J]. 化工进展, 2012, 31(7): 1620-1624.
- [7] LIU Hongzhong, MA Yubo, SHEN Xinguan, et al. Continuous extractive catalytic distillation to synthesize high-purity methylal[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(7): 1620-1624.
- [8] 朱新莹, 王琳, 魏民, 等. 一种采用硫酸改性处理纳米级 HZSM-5 催化剂制备二低碳烷氧基甲烷的方法: CN104974021A[P]. 2015-06-29.
- [9] ZHU Xinbiao, WANG Lin, WEI Ming, et al. Method using sulfuric acid modified nano-level HZSM-5 catalyst to prepare bis(low-carbon alkyloxy)methane: CN104974021A[P]. 2015-06-29.
- [10] 王康, 吴之强, 何康丽, 等. 碳化硅基碳复合核壳固体酸的制备及催化合成苯甲醛-1,3-丙二醇缩醛[J]. 化工进展, 2016, 35(7): 2103-2108.
- [11] WANG Kang, WU Zhiqiang, HE Kangli, et al. Preparation of silicon carbide based carbon composite core-shell structure solid acid catalyst for the synthesis of benzaldehyde 1,3-propanediol acetal[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(7): 2103-2108.
- [12] SMITH B M, GRAHAM A E. Indium triflate mediated acetalization of aldehydes and ketones[J]. Tetrahedron Letters, 2006, 47(52): 9317-9319.
- [13] BUENO A C, GONCALVES J A, GUSEVSKAYA E V. Palladium-catalyzed oxidation of primary alcohols: highly selective direct synthesis of acetals[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 329(10): 1-6.
- [14] GOPINATH R, HAQUE S J, PATEL B K. Tetra-n-butylammonium tribromide (TBATB) as an efficient generator of HBr for an efficient chemoselective reagent for acetalization of carbonyl compounds[J]. Journal of Organic Chemistry, 2002, 67(16): 5842-5845.
- [15] 梁学正, 高珊, 于心玉, 等. FeCl_3 催化合成缩醛(酮)[J]. 化工进展, 2006, 25(6): 684-686.
- [16] LIANG Xuezheng, GAO Shan, YU Xinyu, et al. Catalytic synthesis of acetals (ketals) by FeCl_3 [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(6): 684-686.
- [17] DHAKSHINAMOORTHY A, ALVARO M, GARCIA H. Aerobic oxidation of thiols to disulfides using iron metal-organic frameworks as solid redox catalysts[J]. Chemical Communications, 2010, 46(35): 6476-6478.
- [18] BASU M K, SAMAJDAR S, BECKER F F, et al. A new molecular iodine-catalyzed acetalization of carbonyl compounds[J]. Synlett, 2002(02): 0319-0321.
- [19] WANG B, GU Y, SONG G, et al. An efficient procedure for protection of carbonyls catalyzed by sulfamic acid[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 233(1-2): 121-126.
- [20] 曹小华, 王原平, 徐带龙, 等. $\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{C}$ 催化合成环己烯[J]. 化工进展, 2014, 33(3): 685-688.
- [21] CAO Xiaohua, WANG Yuanpin, XU Changlong, et al. Dehydration of cyclohexanol to cyclohexene over $\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{C}$ catalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(3): 685-688.
- [22] 王恩波. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [23] WANG Enbo. Introduction of polyacid chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [24] JERMY B R, PANDURANGAN A. Catalytic application of Al-MCM-41 in the esterification of acetic acid with various alcohols[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 288(1/2): 25-33.
- [25] VARGAFTIK M N, MOISEEV I I, SYRKIN Y K. Formation of mixed allyl esters during reaction of higher olefins with palladium chloride in anhydrous carboxylic acid solutions[J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science, 1962, 11(5): 868.
- [26] 胡守印, 林泰恩. 苯甲醛的缩醛反应研究[J]. 化学试剂, 2010, 32(2): 173-176.
- [27] HU Shouyin, LIN Dong'en. Study on acetal reaction of benzaldehyde [J]. Chemical Reagents, 2010, 32(2): 173-176.



- [21] CHAREONSIRIWAT L, CHAVASIRI W. Convenient method for the transformation of epoxide to aldehyde and acetonide mediated by Cr-PLM[J]. *Synthetic Communications*, 2016, 47(4): 257-267.
- [22] BOGERT M, RICHARD R J. Additions and corrections—the formation of cyclic acetals from aldehydes or ketones and alkylene oxides[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55(12): 5077-5082.
- [23] 樊晓娜, 魏明勇, 陈朝晖, 等. 增塑剂 TP-95 和 TP-90B 对丁腈橡胶性能的影响[J]. *特种橡胶制品*, 2008, 29(4): 8-11.
- FAN Xiaona, WEI Mingyong, CHEN Zhaohui, et al. Effect of plasticizer TP-95 and TP-90B on the properties of nitrile rubber[J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2008, 29(4): 8-11.
- [24] 魏俊富, 姜勇, 王海峰. 用固体超强酸催化合成甲醛缩二乙二醇单丁醚[J]. *精细石油化工*, 2004(2): 41-44.
- WEI Junfu, JIANG Yong, WANG Haifeng. Synthesis of 5,8,11,13,16,19-hexaoxatricosane catalyzed by solid superacid[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2004(2): 41-44.
- [25] 康润华. 吡咯-2-甲醛化合物的缩醛交换反应和醚化反应的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2010.
- KANG Runhua. Research of the transacetalization and etherification of the 2-formylpyrrole compounds[D]. Nanchang: Nanchang University, 2010.
- [26] 王春梅, 顾正桂, 王延儒. 二乙氧基甲烷的应用及分离方法[J]. *化学世界*, 2006, 47(12): 759-761.
- WANG Chunmei, GU Zhenggui, WANG Yanna. Review of applications and separation methods of diethoxymethane[J]. *Chemical World*, 2006, 47(12): 759-761.

摘要:

潜力,

状态与

利用铁

的基本

方法存

的同时

关键词

中图分

DOI:

Rev

('Key

Acade

Abstr

comp

inter

this p

home

summ

descr

concl

extra

meth

ment

obtai

日期: 20

项目: 国

[6]1155