

Study on Oxygen Oxidation of 4-Nitrotoluene to 4-Nitrobenzoic Acid

I. Effect of Solvents on Yields of 4-Nitrobenzoic Acid

She Yuanbin, Yang Jinzong

(Dalian University of Technology, State Key Lab. of Fine Chemicals, Postcode 116012)

Zhao Ganqing

(Department of Chemistry, Pingdingshan Teachers' College, Postcode 467002)

Abstract: Effect of various solvents on yields of 4-nitrobenzoic acid synthesized by oxygen oxidation of 4-nitrotoluene was investigated. It was discovered that oxidation of 4-nitrotoluene by using $C_6H_6/MeOH(V/V=5/1)$ as a solvent at $50^\circ C$, $2.0 MPa$ O_2 pressure could give 4-nitrobenzoic acid in 66.4% yield and in 99.6% purity.

Keywords: oxygen liquid-phase oxidation, 4-nitrotoluene, synthesis, 4-nitrobenzoic acid, solvents

水溶性淬火剂用共聚醚的合成研究

孙克时 方天如[✓] 徐素贤 朱晓光 高 林

(中国科学院长春应用化学研究所, 邮编 130032)

摘要 研究了以 KOH 为催化剂, 二元或三元醇为起始剂, 采用阴离子开环聚合合成淬火剂用共聚醚。结果表明: 产物的分子量随起始剂和杂质质量的减少而增加; 聚醚的组成取决于投料比; 其浊点随环氧乙烷含量增加而升高。起始剂用量 $\leq 8.0 mmol OH/100g$ 单体; 反应温度以 $105 \pm 5^\circ C$ 为宜; 单体水分含量 $< 0.1\%$, 醛含量 $< 0.17\%$, 环氧乙烷含量为 $80 \pm 3 mol\%$, 合成的共聚醚分子量可大于 1.0×10^5 。

关键词 淬火剂, 聚醚, 环氧乙烷—环氧丙烷共聚物

水溶性, 高聚物淬火剂, 处理

聚醚型水溶性淬火剂是目前世界上应用最多的有机聚合物淬火剂, 已逐渐取代聚乙烯醇等早期使用的聚合物淬火剂。

聚醚型水溶性淬火剂特点是具有逆溶性, 冷却速度可调, 热稳定性好, 防淬裂效果明显, 无毒, 不污染金属零件表面, 便于清洗, 节约能耗。它通常是一种水溶性的粘稠液体, 是由环氧乙烷和环氧丙烷无规共聚反应制得。作者先后进行了环氧乙烷和环氧丙烷共聚反应规律的研究, 合成条件的优化及杂质对聚合反应的影响等一系列研究工作, 在 1L 釜小试基础上进行了 30L 釜的中试扩大研究, 获得了较好的结果。

1 实验

1.1 原料

环氧乙烷(EO), 辽阳化纤厂、辽源石化厂产, 聚合级产品, 聚合前经 CaH_2 或分子筛干燥, 并闪蒸一次, 含量 $> 97\%$; 环氧丙烷(PO), 沈阳石化厂(化学纯), 辽源石化厂(工业聚合级), 聚合前经分子筛干燥, 含量 $> 97\%$; 乙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇, 北京化工厂(化学纯); 氢氧化钾, 北京化学试剂厂(分析纯)。

1.2 合成方法

聚合分别在 1L 和 30L 配有油浴循环加热的不锈钢高压釜中进行, 经连续抽空—充氮—排气后加入计量的引发剂溶液, 升温至一定温度后, 将按一定比例配好的混合单体, 根据釜内反应情况连续加入。聚合反应后, 反应产物用酸中和, 过滤, 并用加热减压蒸馏法除去未反应物, 得产品。

1.3 测试

(1)特性粘数:采用粘度法,用乌氏粘度计测定,温度 $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$; $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 。

(2)羟值:用邻苯二甲酸酐法测定。

(3)分子量 \bar{M}_p :由低分子量聚乙二醇的粘度—分子量公式, $[\eta] - 1.5 = 2.9 \times 10^{-2} \bar{M}_p^{0.72}$ 估算^[1]。

(4)共聚物的红外光谱在 Perkin—Elmer—550 红外光谱上测定。

(5)共聚物组成用红外光谱 1370cm^{-1} 和 1345cm^{-1} 两峰的吸光度按公式 $\text{EO mol}\% =$

$$\frac{3.90 - \frac{A_{1370}}{A_{1345}}}{3.84} \times 100 \text{ 计算之}^{[2]}。$$

(6)浊点:自制浊点仪测定。

(7)单体杂质含量:气相色谱法测定。

2 结果和讨论

2.1 起始剂种类和用量的影响

EO、PO 的无规共聚物是在 KOH 催化作用下开环聚合制得。已知胺类、醇类及水都可以作为开环聚合时的起始剂,与碱一起引发环氧化物聚合。我们研究了甲醇、丁醇,特别是乙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇作为起始剂的聚合规律。表 1 列出了起始剂种类和用量对产物性能的影响,其中产物特性粘数与起始剂用量的关系直观的示于图 1 中。从图 1 可见,产物的 $[\eta]$ 明显取决于起始剂的用量,起始剂用量越多,产物的 $[\eta]$ 越小,即分子量越低。从图 1 还可看到,乙二醇和 1,3-丙二醇作为起始剂时 $[\eta]$ 与起始剂用量的关系基本是一致的。当丙三醇作为起始剂而且用量较少时, $[\eta]$ 有向较高方向偏离的趋势。

根据表 1 中羟值的数据可以计算 100g 聚合物中羟基的毫摩尔数。如将 \bar{M}_p 当作数均分子量同时假定聚合物分子的羟基官能数与起始剂相同,从 \bar{M}_p 也可计算聚合物的羟基含量。图 2 示出了以乙二醇和 1,3-丙二醇为起始剂时聚合物羟基含量与起始剂用量的关系。从图 2 可以清楚看到,聚合物的羟基含量总是高于起始剂的羟基含量。这一现象与聚合体系中含有微量水分有关。该结论将在下述的杂质影响得到证实。微量水分引入的因素很多,它包括单体中少量水分,引发剂中包含的少量水分以及聚合体系可能吸附的少量水分等。从图 2 可以注意到,在小试的条件下,微量水分的存在相对于附加 3~10mmolOH/100g 混合单体的起始剂。

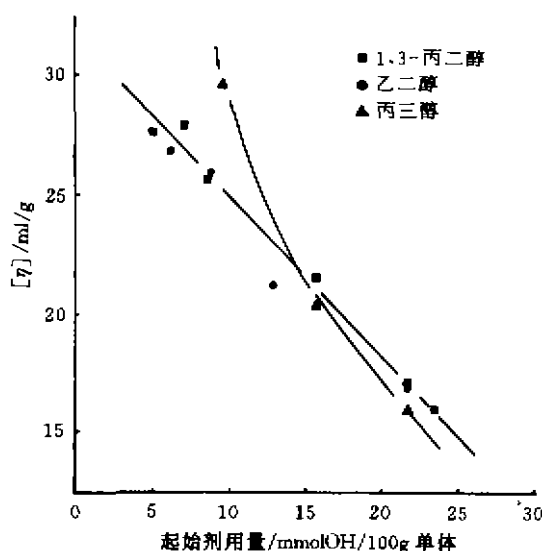


图 1 聚合物粘度与起始剂用量的关系

表 1 起始剂种类和用量的影响^①

实验 编号	起始剂 种类	起始剂 用量 mmolOH/100g 混合单体	产 物 性 能				
			$[\eta]$ /ml/g	\bar{M}_p /g/mol	羟值 /mgKOH /g	浊点 /°C	EO 含量 /mol%
Wq-014	乙二醇	6.23	26.5	1.19×10^4	9.53	80.5	77.94
Wq-013	乙二醇	12.69	21.1	8.52×10^3	15.27	83.5	—
Wq-015	乙二醇	21.51	16.9	6.09×10^3	19.88	89.3	—
Wq-031 ^②	1,3-丙二醇	5.28	27.5	1.26×10^4	11.35	82.0	80.99
Wq-030 ^②	1,3-丙二醇	6.92	27.6	1.27×10^4	7.27	86.0	82.79
Wq-027	1,3-丙二醇	8.19	25.5	1.13×10^4	6.83	86.5	80.83
Wq-026	1,3-丙二醇	8.50	25.6	1.14×10^4	9.47	84.4	81.07
Wq-021	1,3-丙二醇	15.65	21.1	8.52×10^3	18.80	87.8	81.72
Wq-022	1,3-丙二醇	23.16	15.2	5.18×10^3	19.81	92.3	81.51
Wq-019	丙三醇	9.51	29.5	1.40×10^4	26.80	85.4	82.03
Wq-018	丙三醇	15.79	20.7	8.28×10^3	20.24	88.5	81.54
Wq-017	丙三醇	21.54	16.0	5.60×10^3	—	87.2	82.16

①Wq-013、Wq-014、Wq-015 的混合单体 EO/PO 质量比为 75/25,其它为 78/22,分别相当于 EOmol% 为 79.8% 和 82.4%。

②环氧乙烷用 4 A 分子筛干燥。

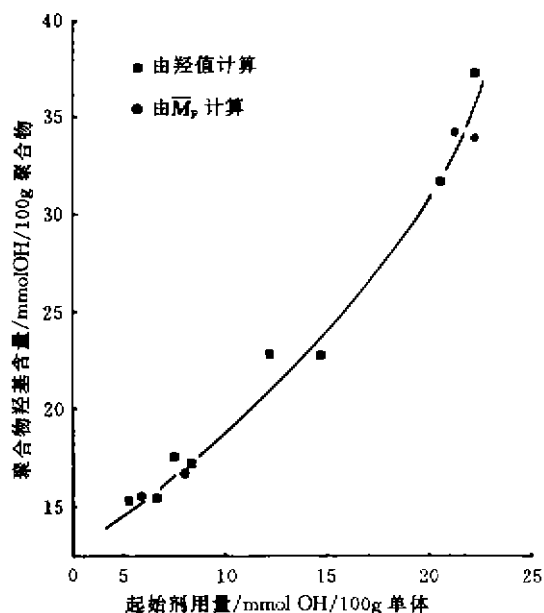


图2 聚合物羟基含量与起始剂用量的关系

从表1可见,聚合物的组成基本上是由加料的单体比决定,所得聚合物EO含量接近或略高于配料比。

产物水溶液的浊点主要取决于聚合物的组成,EO含量越高,浊点越高;同时也与产物的分子量有关,随分子量的降低而升高。这与Stone和Stratta的结论基本是一致的^[3]。

2.2 反应温度的影响

反应温度对EO和PO的共聚反应有一定的影响,提高反应温度,可加快聚合反应速度,缩短反应时间,但使产物的颜色加深。如将表2数据绘于图1中也可看到升高温度有降低产物分子量的作用。从表2数据可以看到反应温度对产物的组成和浊点没有明显影响。颜色加深和分子量降低可能与EO反应端基在高温下更易生成双键有关。

表2 反应温度的影响^①

实验 编号	起始剂 用量 ^②	反应温度 /℃	产 物 性 能			
			$[\eta]$ /ml/g	羟 值 /mgKOH /g	EO 含量 /mol%	浊 点 /℃
Wq-027	8.19	105±5	25.5	6.83	80.53	86.5
Wq-028	8.93	115±5	23.5	5.54	81.48	85.4
Wq-029	10.82	95±5	22.2	7.66	81.88	85.5

①:混合单体加料比为EO/PO=78/22(质量比)。

②:mmolOH/100g 混合单体。

2.3 杂质的影响

表3和表4分别示出了水分和乙醛含量对共聚合反应的影响。结论是单体水分和乙醛含量的增加会明显降低产物的分子量,所以必须加以严格的控制。从表1和图1已知EO用分子筛干燥可以达到聚合的水分要求。

表3 水分的影响

实验 编号	起始剂 用量 ^①	水分含量 /%	产 物 性 能			
			$[\eta]$ /ml/g	羟 值 /mgKOH /g	EO 含量 /mol%	浊 点 /℃
Wq-030	6.92	0.10	27.6	7.27	82.79	86.0
Wq-027	8.19	0.10	25.5	6.83	80.83	86.5
Wq-034	7.34	0.15	22.5	17.34	81.90	86.3
Wq-035	7.35	0.30	16.1	26.96	82.42	89.7

①:mmolOH/100g 混合单体。

表4 醛含量的影响

实验 编号	起始剂 用量 ^①	乙醛含量 /%	产 物 性 能			
			$[\eta]$ /ml/g	羟 值 /mgKOH /g	EO 含量 /mol%	浊 点 /℃
Wq-030	6.92	0	27.6	7.27	82.79	86.0
Wq-027	8.19	0	25.5	6.83	80.83	86.5
Wq-033	7.71	0.17	22.5	14.37	82.03	86.7
Wq-032	7.16	0.31	18.7	16.71	82.74	87.8

①:mmolOH/100g 混合单体。

2.4 扩试中原料产地及精制对产品性能的影响

在中试中我们分别采用辽阳化纤厂和辽源石化厂生产的工业级EO、PO以及精制与不精制的单体进行对比实验,结果示于表5中。

表5说明使用辽阳生产的EO(乙烯氧化法生产)和辽源生产的PO,并通过适当的处理,精制后,可制得合乎使用要求的淬火剂用共聚醚。未经精制的辽源生产的EO和PO,虽然也能聚合得到产品,但产物分子量很低,不能满足制备性能良好的淬火剂的要求。

表5 原料产地及精制对产物性能影响

实验 编号	原料产地		精制方法	产物性能			
	EO	PO		$[\eta]$ /ml/g	\bar{M}_p /g/mol	浊点 /℃	EO含量 /mol%
Wq-30-02	辽阳 化纤 厂	辽源 石化 厂	EO:分子筛 干燥闪蒸 一次 PO:干燥 (30℃)	26.5 (25℃) 23.43 (30℃)	1.2×10^4	90.5	84.6
Wq-30-03	辽阳 化纤 厂	辽源 石化 厂	EO:同上, 但闪蒸时 速度过快 PO:同上	24.2 (25℃) 22.5 (30℃)	1.0×10^4	88.0	—
Wq-30-04	辽源 石化 厂	辽源 石化 厂	EO:未精制 PO:未精制	10.4 (30℃)	2.8×10^3	—	—
Wq-30-05	辽源 石化厂	辽源 石化厂	EO:未精制 PO:未精制	11.2 (30℃)	3.2×10^3	—	—

3 结论

(1)以EO和PO为单体,KOH为催化剂,乙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇分别为起始剂,采用阴离子开环聚合法合成淬火剂用共聚醚,只要严格控制原材料杂质含量、聚合配方和工艺条件就能合成出分子量($\bar{M}_p \geq 1.0 \times 10^4$)和共聚物组成符合使用要求的共聚醚产品。

(2)起始剂种类和用量是影响共聚醚分子量的重要因素。起始剂用量越少,聚醚分子量越大,反之,就越小。

(3)聚醚的组成主要取决于加料的单体比,在确定单体配比下,EO含量接近或略高于配料比。产物水溶液的浊点主要取决于共聚物的组成,EO含量越高,浊点越高,并随聚合物分子量的降低而升高。

(4)反应温度升高,聚合速率加快,缩短反应时间。但分子量降低,并使产物颜色加深。温度对产物的组成和浊点没有明显的影响。

(5)杂质乙醛和水分对产物分子量影响很大。辽阳乙烯氧化法生产的EO比辽源氯醇法生产的EO质量好。采用辽阳的EO及PO并进行精制后可合成出符合使用要求的淬火剂用共聚醚。

参 考 文 献

- [1] Crouget C, Marchal J, *Makromol Chem*, 69, 166 (1973)
 - [2] 方天如, 孙克时, 功能高分子学报, 5(1), 47 (1992)
 - [3] Stone F W and Stratta J J, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 6, 103 (1967)
- (1996-04-01 收稿)

【作者简介】孙克时,男,56岁,副研究员。1964年毕业于长春化学学院高分子专业,分配于中国科学院长春应用化学研究所工作至今。曾从事低聚物的合成与应用研究,现从事水溶性高分子及有关精细化工产品的合成及开发研究。

Study on Synthesis of Oxyethylene-oxypropylene Copolyether for Water-soluble Quenchant

Sun Keshi, Fang Tianru, Xu Suxian, Zhu Xiaoguang, Gao Lin

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Postcode 130022)

Abstract: The synthesis of oxyethylene-oxypropylene copolyethers used for quenchant was studied by using anionic ring-opening polymerization, diol or triol as the starting agent and KOH as the catalyst. It was found that the molecular weight of the polyether increased with the decrease of the amount of starting agent and impurities, and that the composition of polyether was dependent on the oxyethylene/oxypropylene ratio in the feed, and the cloud point increased with the increase of oxyethylene content. An oxyethylene-oxypropylene copolyether with molecular weight $\geq 1.0 \times 10^4$ was prepared when the reaction conditions were properly chosen: starting agent ≤ 8.0 mmol OH/100g monomer, temperature = $105 \pm 5^\circ\text{C}$, water content $< 0.10\%$, aldehyde content $< 0.17\%$, oxyethylene content = $80 \pm 3\text{mol}\%$.

Keywords: quenchant, polyether, oxyethylene-oxypropylene copolymer