

Research on Organic Synthesis Process Based on Chemical Cation Exchange Resin Catalytic Technology

Meili Zhao Weilei Guo Jinchao Mao

Kairui Environmental Protection Technology Co., Ltd., Cangzhou, Hebei, 061000, China

Abstract

Cation exchange resin occupies an important position in the field of green chemical production due to its unique catalytic performance, stability and environmental protection, which can not only highly catalyze organic synthesis reactions, improve product quality and efficiency, but also recycle catalysts and reduce production costs. With the modern environmental protection concept deeply rooted in the hearts of the people and the continuous development of green chemical production, cation exchange resin, as an efficient and environmentally friendly catalyst, has attracted more and more attention in the field of organic synthesis. This study mainly analyzes the characteristics of cation exchange resins and different types of technologies, and discusses their practical applications in the field of organic synthesis, in order to provide reference and reference for relevant personnel.

Keywords

chemical cation exchange resin; catalytic technology; organic synthesis process

基于化工阳离子交换树脂催化技术的有机合成工艺研究

赵美丽 郭为磊 毛进池

凯瑞环保科技股份有限公司, 中国·河北 沧州 061000

摘要

阳离子交换树脂以其独特的催化性能、稳定性以及环保性在绿色化工生产领域占据了重要地位, 其不仅能高度催化有机合成反应, 提高产品质量和效率, 还可循环使用催化剂, 降低生产成本。随着现代环保理念深入人心以及绿色化工生产的不断发展, 阳离子交换树脂作为一种高效、环保催化剂, 在有机合成领域越来越受重视。本次研究主要分析阳离子交换树脂的特点以及不同类型技术, 探讨其在有机合成领域的实际应用, 以期对相关人士提供参考和借鉴。

关键词

化工阳离子交换树脂; 催化技术; 有机合成工艺

1 引言

阳离子交换树脂是一种高分子聚合物, 其网状架结构相对特殊, 通过引入磷酸基、羧基、硫酸基等官能团能够为树脂提供 H^+ 离子, 催化多种有机反应。传统液体酸性催化剂在使用期间会严重腐蚀设备, 产生副产物量相对较大, 后续处理难度相对较高, 且会在一定程度上污染环境, 不仅会增加生产成本, 还违背了绿色化工生产目标。相比之下, 阳离子交换树脂催化剂性能比较稳定, 且催化活性相对较高, 成本相对较低, 利于回收和再利用, 可有效减少副产物生成, 降低后处理难度, 减少环境污染, 提高产品质量和产率。随着现代环保意识的不断提高以及绿色化工生产的大力推进, 阳离子交换树脂催化剂具有广阔的应用前景, 其不仅可在有

机合成中发挥重要作用, 还可在环境保护、资源回收等方面发挥作用。

2 不同类型阳离子交换树脂的特点

阳离子交换树脂是一种新型绿色固体催化剂, 其催化原理相对独特, 主要通过树脂自身电离出 H^+ 参与并推动各类化学反应的进行。在有机合成领域, 强酸性阳离子交换树脂凭借显著的优势被广泛应用, 不同类型的阳离子交换树脂所展现的性质和特点各不相同。凝胶型阳离子交换树脂在无水的条件下呈现出无孔状结构特性, 但是在有水的条件下会膨胀并形成细微的孔隙, 此种结构特殊性使其更适合用于吸附无机离子, 而作为催化剂应用则比较少。因为其交联度一般在4~12, 孔径大小在200~400nm范围内, 所以其在某些特定的催化反应中仍然具有一定的应用价值。相比之下, 大孔型阳离子交换树脂的结构特点更为独特, 其拥有海绵状骨架, 内部充满了大量的大网孔、微孔和微细孔, 孔径大小和数量均可以进行精确控制, 使其能够适应不同催化反应需

【作者简介】赵美丽(1979-), 女, 中国河北沧州人, 本科, 工程师, 从事离子交换树脂相关分析、色谱分析、废水相关分析研究。

求。除此之外,大孔型阳离子交换树脂交联度 >12 ,孔径范围可达 $10\sim 100\text{nm}$,其在催化过程中具有更好的物质传输性能,且具有耐温耐压和可重复使用的优点,在有机合成领域具有广阔的应用前景。

3 阳离子交换树脂不同类型技术

阳离子交换树脂是一种固体酸催化剂,在有机合成领域非常重要。但传统阳离子交换树脂在耐高温和酸强度方面存在不足,在一定程度上限制了其发展和应用,为有效克服上述局限性,深入研究阳离子交换树脂改性处理非常关键。改性处理后的阳离子交换树脂在催化活性及其他理化特性方面具有明显优势,为有机合成提供了更加高效的催化剂。当前,在阳离子交换树脂改性中应用的改性技术相对较多,主要包括金属离子改性、磺基改性、巯基改性和胺化改性等。其中,金属离子改性是应用最广泛的一种改性方法,通过进入金属离子可有效提高阳离子交换树脂的酸性和稳定性,增强催化性能。但此种改性方法存在的问题相对较多,如改性后络合离子损失、树脂孔结构堵塞等,会在一定程度上降低催化剂活性,导致其在有机合成中的应用效果受到影响。此外,氨基改性和巯基改性也是比较常用的改性方法,可有效提高阳离子交换树脂的催化性能,但其成本相对较高,且工艺流程复杂,所以在工业化生产中应用具有一定的难度。

3.1 金属离子改性

金属离子改性是一种有效提高阳离子交换树脂催化性能的改性方法,其主要利用不同类型的金属离子与树脂进行结合,可显著提升树脂的酸性及催化活性。例如, AlCl_3 改性后的树脂不仅可提高催化活性,还具有绿色环保特性,对环境十分友好。但不同的金属离子改性后的特点各不相同,所带来的挑战也不相同。 SnCl_4 水解性相对较强,其改性后树脂稳定性会变差,且耐温性受限,通常不超过 150°C ,表明其在高温条件下会影响催化性能,限制了其在部分高温反应中的应用。 ZnCl_2 改性综合性能良好,其与树脂具有较强的络合作用,不仅可提升树脂的酸性和稳定性,还可有效减少因磺基损失而导致的树脂失活现象,为提高阳离子交换树脂催化性能提供了新的思路。 TiCl_4 在潮湿的空气中极易分解,会在一定程度上影响改性树脂的热稳定性,在特定条件下树脂应用受到了一定的限制。除此之外,硫酸高铈改性的树脂虽然具有较高的催化活性,且极易与反应体系分离回收,但其价格昂贵,会明显增加生产成本,不利于大规模工业化应用。

3.2 巯基改性

巯基改性,引入 N,N -二乙基-4-巯基丁胺后通过特定的化学反应可增强磺基的稳定性,提高其在各种应用场景中的性能。但是需要注意,巯基试剂成本相对较高,导致此种改性方法无法被广泛应用。此外,巯基试剂极易流失,随着反应的进行,巯基试剂可能会逐渐流失,导致催化活性

降低,不仅影响了改性效果的持久性,还在一定程度上增加了维护成本和操作复杂性。

3.3 胺化改性

采用乙二胺作为改性剂进行胺化改性可赋予树脂酸碱双功能性,但其在实际应用中面临的挑战相对较多。乙二胺改性剂毒性相对较大,在生产过程中应用会增加操作人员的安全风险,所以必须严格进行防护,且操作过程必须完全符合操作规范,在一定程度上增加了防护成本。同时,胺化改性制备工艺相对复杂,在一定程度上增加了操作难度,导致其大规模应用和普及受到直接影响。

4 阳离子交换树脂的有机合成应用

4.1 酯化反应催化剂

在工业生产过程中,酯化反应是比较常见的一种有机合成过程,但因传统浓硫酸催化剂具有较强的腐蚀性,且所产生的副产物较多、难以处理,在一定程度上增加了环保压力和生产安全压力。阳离子交换树脂是一种绿色催化剂,具有独特的催化性能和环保优势,其不仅可有效解决浓硫酸的腐蚀性和废液处理问题,还具有可重复使用特性,可明显提高企业经济效益。此外,通过精确控制反应条件,固体酸阳离子交换树脂可实现高效催化,为酯化反应工业化生产提供可靠的技术支撑。在月桂酸甲酯和乙酸异戊酯的合成体系中,相关人员对阳离子交换树脂催化剂进行了深入研究,其通过优化和调整反应过程中的关键参数成功找到了最佳工艺条件,实现了高产率、高纯度产品制备^[1]。同时,其还对反应体系当中的热力学和动力学进行了深入分析,进一步解释了反应的内在机理,为工业化生产提供了重要的理论支撑。

在探索生物油酯化反应高效催化方法时,主要采用732型阳离子交换树脂以及经过 Zn^{2+} 改性后的阳离子交换树脂作为催化剂,取得了一定的成效。上述两种催化剂协同作用可使乙酸转化率达到60%以上,表明其在酯化反应中具有高效催化能力。需要注意,经过 Zn^{2+} 改性后的阳离子交换树脂催化活性明显高于改性前,转化率提高了7.8%,不仅增强了催化剂的性能,还为生物油酯化反应优化提供了新的途径。同时,改性后的阳离子交换树脂不仅可提高催化效率,还可显著改善生物油性能,对提高生物油质量、推动其在能源、化工领域应用具有重要意义。当前,市场上常用的酯化催化剂类型相对较多,且各具特色,在不同反应体系和条件下所展现出的催化效果也各不相同,所以在选择催化剂时必须结合具体反应需求和条件进行综合考虑,以实现最佳催化效果。

4.2 醚化反应催化剂

醚在化工原料中占据重要地位,在多个工业领域被广泛应用,例如农药制造、燃料制造等。近些年,科研人员开始深入研究如何有效催化醚化反应,阳离子交换树脂作为一

种高效催化剂引起研究人员的广泛关注。在现有的应用实践中,强酸性的阳离子交换树脂因其具有独特的性能,已经成为有机合成中的主流催化剂,其外观主要呈现为球形,内部含有复杂的孔桩结构,为高催化活性提供了基础。不仅如此,强酸性阳离子交换树脂制备成本相对较低,在一定程度上增加了工业生产的竞争力。同时,相比传统催化剂,此类催化剂对环境产生的污染相对较少,更符合现代工业绿色、环保发展理念。强酸性阳离子交换树脂所具备的优势使其被广泛应用于实验室研究或大规模工业生产的醚化反应当中,其具备高效性和环保性,在一定程度上提高了醚化反应效率,进而推动了整个化工行业的进步。

4.3 缩醛、缩酮反应催化剂

醛和酮类化合物在有机合成中大多通过缩合反应与醇类物质进行结合,生成具有特殊芳香味道的缩醛和缩酮,这些缩合物在食品、医药和化工领域具有广泛的应用价值。但醛和酮类物质化学稳定性相对较差,导致其应用范围受到了一定的限制,所以需对醛和酮类物质的羰基进行保护,提高其稳定性。在这一过程中,大孔强酸阳离子交换树脂展示出了卓越的性能和广泛的应用前景。近些年,国产 D61、D72 等大孔强酸阳离子交换树脂在催化缩醛和缩酮反应中的研究与应用取得了显著进展,其具有较高的催化活性,且容易操作、可重复使用,可有效缩短反应时间,简化后续处理工序,在一定程度上降低了生产成本。同时,使用大孔强酸阳离子交换树脂可有效避免对环境造成的污染和破坏,符合绿色化学发展理念。离子交换树脂在醛、酮缩合反应中应用不仅可提高产物的稳定性和质量,还可为相关领域可持续发展提供有力支持,为化学工业发展注入了新的活力。

4.4 烷基化反应催化剂

在烷基化反应中,正确选择催化剂可使整个产率得到有效提升。传统液体催化剂,例如 H_2SO_4 和 HF , 在工业化生产中具有明显的产率优势,但其在使用期间所暴露出的问题相对较多,其在后期与产物分离难度相对较大,且会对环境产生潜在污染,急需采取更理想方案解决上述问题。固体酸催化剂则可有效解决这一难题,如 NKC-9 强酸性阳离子交换树脂,其是一种固体酸催化剂,在二甲酚烷基化反应中具有良好的催化性能。研究指出, NKC-9 强酸型离子交换树脂催化剂反应转化率高达 91.1%, 表明其可有效促进烷基化反应的进行^[2]。除此之外,该催化剂使用寿命相对较长,明显降低了生产成本,可有效提高工业生产可持续性。由此

可知, NKC-9 强酸型离子交换树脂催化剂为烷基化反应提供了一种高效、环保的催化方案,可有效推动化学工业可持续发展。

4.5 酚类合成反应催化剂

随着现代科学技术的不断发展和进步,阳离子交换树脂在结构设计和性能优化方面取得了明显成果,为催化酚类合成的工业化应用提供了坚实的理论依据和实践基础。在中国石油化工有限公司的一项专利中公开了一种制备高邻位双酚 F 的创新工艺,其核心是利用强酸型阳离子交换树脂作为催化剂,主要选用 D-72 型、D005 型和 D008 型催化剂类型,在催化反应中展现出了出色的性能和稳定性^[3]。在制备过程中,首先应用 HCL 对阳离子交换树脂进行浸泡处理,随后使用去离子水对其进行反复洗涤,保证催化剂的纯净度和活性。需要注意,此种强酸型阳离子树脂催化剂不仅具有高效的催化活性,且可反复、多次使用,催化活性在多次使用中并不会降低,可有效降低生产成本,提高生产效率,降低对环境产生的污染。与传统无机酸催化剂相比,强酸型阳离子交换树脂可有效解决设备高腐蚀、环境污染大等问题,符合绿色化学发展理念。

5 结语

随着全球对环保和可持续发展的日益重视,绿色化工产业逐渐成为引领未来工业发展的重要方向,阳离子交换树脂催化剂制备与改性技术取得明显进步,其稳定性、耐高温性、酸强度、催化活性以及使用寿命得到了进一步提升,使其在有机合成中的催化酯化、烷基化、酚类合成等方面得到了广泛的应用。在后续发展中,为有效提高阳离子交换树脂催化性能,需重点优化其微观结构设计,通过精心设计和调整树脂的孔道结构、活性基团分布等更好地控制催化剂的催化行为,提高其在特定反应中的活性和选择性。同时,还需有机复合树脂与具有特殊性质的氧化物,形成具有协同效应的复合材料,不断提高催化剂的稳定性、活性以及使用寿命。

参考文献

- [1] 袁冶,刘隽,方强.聚丙烯非均相阳离子交换膜制备工艺的优化[J].能源研究与管理,2024,16(2):79-85.
- [2] 廖薇,田馨雅,柏洪辉,等.Cansolv 废酸水再生阳离子交换树脂实验研究[J].炼油与化工,2023,34(6):37-41.
- [3] 刘辉,刘鑫,项文雨,等.阳离子交换树脂催化合成乳酸甲酯动力学研究[J].天津大学学报(自然科学与工程技术版),2023,56(12):1227-1234.