

新型高效催化剂在荧光增白剂合成中的应用探索

俞小军

浙江永泉化学有限公司 浙江 金华 321106

【摘要】：荧光增白剂广泛应用于纺织、造纸、塑料及洗涤剂等领域，能显著提升材料白度与亮度。其合成涉及氧化、缩合等复杂反应，传统催化剂存在活性低、选择性差、条件苛刻及污染重等问题，制约产业绿色升级。新型高效催化剂凭借高活性、高选择性、反应温和及环境友好等优势，成为工艺革新的关键。本文基于荧光增白剂的反应特性，系统阐述纳米催化剂、杂多酸、离子液体、MOF及酶催化剂的作用机制与应用规律，分析其性能优势与局限。研究表明，新型催化剂可显著降低活化能，提高产物收率与纯度，缩短反应时间，减少“三废”排放，为荧光增白剂绿色、高效合成提供理论支撑与技术路径。

【关键词】：新型高效催化剂；荧光增白剂；合成工艺；催化机制；绿色化工

DOI:10.12417/2705-0998.25.23.073

1 引言

在现代工业与日常生活中，物质的白度与亮度是衡量产品质量的关键指标。荧光增白剂是一类能吸收紫外光并发射蓝紫可见光的有机化合物，通过光学互补原理提升材料白度与光泽，广泛应用于纺织、造纸、塑料、洗涤剂及涂料等领域。随着下游产业对高性能产品需求的提升和全球环保法规趋严，荧光增白剂合成工艺面临双重挑战：既要开发高纯度、高白度的高端产品，又要实现绿色低碳生产。催化剂作为反应的核心，其性能直接影响效率、选择性与环境影响。传统工艺多采用浓硫酸、强碱或金属盐等催化剂，存在腐蚀设备、副产物多、能耗高、三废排放严重等问题，难以满足可持续发展要求。因此，开发新型高效催化剂成为推动产业转型升级的关键。

当前研究主要聚焦于典型荧光增白剂合成优化、传统催化剂改性及新型催化体系构建。二苯乙烯类因性能优异应用最广，但传统强碱催化缩合反应条件苛刻、收率低；香豆素类多依赖乙酸酐-乙酸钠体系，高温导致能耗高。虽有研究通过溶剂优化或负载型固体酸改进工艺，但活性与稳定性仍不足。近年来，纳米催化剂在氧化偶联反应中显著提升效率；杂多酸有效降低 Perkin 反应温度并提高选择性；离子液体在缩合反应中展现绿色潜力。然而，现有工作多局限于单一反应体系，缺乏通用性；对催化机理理解尚浅；部分前沿催化剂如金属有机框架或酶催化剂受限于成本高、稳定性差，工业化应用仍存障碍。系统梳理其作用机制与适用规律，对推动绿色精细化工发展具有重要意义。

2 荧光增白剂合成的理论基础

2.1 荧光增白剂的分类与结构特征

荧光增白剂种类繁多，按化学结构主要分为二苯乙烯类、香豆素类、吡啶啉类、萘酰亚胺类和三嗪类等。其中，二苯乙烯类应用最广，占全球产量70%以上，其分子核心为具有共轭双键体系的二苯乙烯基团，是产生荧光的关键。为优化性能，常在苯环上引入磺酸基、羟基、氨基或烷氧基等取代基。香豆

素类以香豆素环为核心，3位或7位引入供电子基团可显著增强荧光，具有色泽鲜艳、耐酸性好等特点，但耐日晒性较差，主要用于造纸与纺织。吡啶啉类含氮氧杂原子，具配位能力，易与蛋白质纤维结合，适用于羊毛、丝绸等，其荧光呈蓝绿色，波长可通过取代基调控。萘酰亚胺类以萘酰亚胺为骨架，热稳定性与荧光强度优异，适用于高温加工的塑料与涂料，其酰亚胺基团可与聚合物形成氢键，提升相容性。尽管结构各异，所有荧光增白剂均依赖大的共轭 π 电子体系：共轭越长、平面性与对称性越好，荧光量子产率越高；供电子基团增强发光，吸电子基团则易导致猝灭。

2.2 荧光增白剂合成的关键反应类型

荧光增白剂合成涉及缩合、氧化、还原、环化及偶联等核心反应。缩合反应最为常见，尤其在二苯乙烯类合成中，用于构建共轭双键结构。氧化反应用于生成醛、酮等活性中间体，为后续环化或缩合提供前驱体。还原反应将硝基等转化为氨基，以优化分子电子效应。环化反应是形成香豆素、吡啶啉或苯并恶唑等杂环的关键步骤。偶联反应则用于构建对称结构，常需金属催化。这些反应的效率与选择性直接决定产物收率与纯度，而催化剂在其中起决定性作用。

2.3 传统催化剂的应用局限

传统催化剂在荧光增白剂合成中存在明显缺陷。催化活性与选择性普遍偏低，易引发副反应，导致产物纯度低、色泽深；反应条件苛刻，常需高温、强酸或强碱环境，增加能耗并腐蚀设备；环境污染严重，产生大量酸性或含重金属废水；且多数为均相催化剂，难以回收，无法循环使用，既增加成本，又影响产品质量。综上，传统催化体系已难以满足高端化、绿色化生产需求，亟需发展高效、选择性强、环境友好的新型催化剂以推动工艺革新。

3 新型高效催化剂的类型与作用机制

3.1 新型高效催化剂的核心特征

与传统催化剂相比，新型高效催化剂在性能上实现了显著

突破。其核心特征包括高催化活性、优异选择性、温和反应条件、环境友好性以及良好的回收与重复使用性能。高催化活性源于丰富的活性位点、大比表面积或独特电子结构，能有效吸附反应物并降低活化能，大幅提升反应速率。优异选择性通过精准调控活性中心实现，可特异性促进目标反应，抑制副产物生成，提高产物纯度。多数新型催化剂可在常温常压及中性或弱酸碱条件下工作，避免高温高压带来的能耗与分解风险。其制备原料多为无毒无害物质，反应过程清洁，部分具备生物降解性，契合绿色化学理念。此外，许多新型催化剂为非均相体系，可通过简单分离手段回收并多次使用，显著降低生产成本与产物污染。

3.2 主要类型及作用机制

3.2.1 纳米催化剂

纳米催化剂粒径在1至100纳米之间，包括金属、金属氧化物及半导体等类型。其高催化性能源于巨大的比表面积和表面原子高度不饱和状态，能富集反应物并活化化学键。例如，银纳米颗粒可高效催化二苯乙烯类荧光增白剂的氧化偶联，收率由60%提升至90%以上；二氧化钛纳米材料通过表面氧空位生成活性氧物种，实现温和条件下的选择性氧化。为防止团聚并提升稳定性，常将纳米颗粒负载于分子筛、活性炭或二氧化硅等载体上，兼具分散性与限域效应，增强选择性与寿命。

3.2.2 杂多酸催化剂

杂多酸是由中心原子与配位原子通过氧桥连接形成的多核配合物，具有可调控性、高活性及良好热稳定性。其Bronsted酸性可质子化醛基或氨基，促进缩合与环化反应，如磷钨酸催化Perkin反应时显著降低温度并提高效率。部分杂多酸还具备氧化还原能力，通过金属价态循环实现电子转移，适用于氧化反应。为解决其水溶性问题，常制成铵盐或负载于固体载体，使其成为易回收的非均相催化剂，重复使用性能优异。

3.2.3 离子液体催化剂

离子液体是由有机阳离子与无机或有机阴离子组成的室温熔融盐，兼具溶剂与催化剂功能。酸性离子液体通过提供质子催化Knoevenagel缩合等反应，收率可达95%以上；碱性离子液体则以氢氧根离子催化羟醛缩合，在温和条件下实现高选择性。此外，离子液体可与金属离子配位形成稳定络合物，用于Suzuki偶联等反应，兼具高活性与金属稳定性。其低蒸气压、可设计性强及可回收特性，使其成为绿色催化的重要平台。

3.2.4 金属有机框架(MOF)催化剂

金属有机框架(MOF)是由金属节点与有机配体构筑的多孔晶体材料，具有超高比表面积、可调孔道结构及丰富活性位点。其金属中心可配位活化醛、酮等官能团，而功能化配体(如引入磺酸基)可赋予材料酸碱催化能力。MOF的限域孔道能调控分子扩散，实现尺寸选择性催化，抑制副反应。进一步在

孔道内负载金属纳米颗粒或杂多酸，可构建复合催化剂，发挥协同效应，在偶联、氧化等反应中兼具高活性与高选择性。

3.2.5 酶催化剂

酶催化剂作为生物大分子，具有极高的底物与反应特异性，能在常温常压下高效催化特定转化。脂肪酶可专一催化酯化或酯交换反应，产物纯度超99%；漆酶、过氧化物酶等氧化还原酶利用氧气或过氧化氢为氧化剂，绿色合成醛酮类中间体。尽管天然酶稳定性差，但通过固定化技术将其负载于磁性纳米颗粒等载体后，可显著提升操作稳定性与重复使用性，部分固定化酶可循环使用20次以上仍保持80%以上活性，为荧光增白剂的生物法合成开辟了新路径。

4 新型高效催化剂在典型荧光增白剂合成中的应用

4.1 在二苯乙烯类荧光增白剂合成中的应用

二苯乙烯类荧光增白剂的合成主要包括缩合与氧化偶联反应。传统强碱催化需高温长时间，收率较低。采用负载型纳米催化剂或酸性离子液体后，反应可在温和条件下高效进行，显著提升收率与产物纯度，且催化剂易于回收、重复使用性能良好。在氧化偶联步骤中，以钨基纳米复合催化剂替代传统重金属氧化剂，利用氧气为氧化源，实现一步绿色合成，大幅减少污染物排放。

4.2 在香豆素类荧光增白剂合成中的应用

香豆素类合成涉及Perkin缩合、Knoevenagel反应及选择性氧化。传统方法能耗高、收率低。杂多酸催化剂有效降低Perkin反应温度并提高效率；MOF材料凭借规整孔道和金属活性中心，在缩合反应中表现出高选择性及稳定性；酶催化剂则在温和条件下实现清洁氧化，避免有毒副产物生成，并可与离子液体协同完成后续步骤，整体工艺绿色高效。

4.3 在吡啶啉类荧光增白剂合成中的应用

吡啶啉类合成以环化和还原为核心。传统浓硫酸催化腐蚀性强、收率不高。离子液体作为替代催化剂，可在室温下高效促进环化，无设备腐蚀问题，且易于分离回收。在还原步骤中，非贵金属纳米催化剂展现出优异活性与经济性，配合杂多酸完成后续环化，构建了一条低成本、低能耗的合成路径。

4.4 应用效果对比与分析

与传统催化剂相比，新型高效催化剂显著改善了反应条件，普遍实现低温、常压、短时操作，能耗明显降低。产物收率和纯度大幅提升，副反应减少，产品白度与耐候性更优，满足高端应用需求。同时，多数新型催化剂可循环使用，大幅削减“三废”排放，部分体系接近零污染，充分体现了绿色化学理念，为荧光增白剂产业可持续发展提供了有力支撑。

5 新型高效催化剂应用的关键问题与解决策略

5.1 存在的关键问题

尽管新型高效催化剂在荧光增白剂合成中优势显著，其工业化应用仍面临多重挑战。首先，部分催化剂制备成本过高。贵金属纳米催化剂如钯、铂价格昂贵，是传统催化剂的数十倍；MOF 催化剂因有机配体合成复杂、纯度要求高，也导致成本居高不下，中小企业难以承受。其次，催化剂稳定性与重复使用性不足。纳米颗粒易团聚失活，酶在高温或极端 pH 下迅速失活，MOF 在极性溶剂中可能发生结构坍塌。例如，未负载银纳米催化剂使用两次后活性大幅下降，天然漆酶在 50℃ 以上活性损失过半。第三，分离回收困难。部分离子液体与产物沸点相近，难以彻底分离，造成残留污染；负载型催化剂的活性组分易脱落，如钯从活性炭上溶出，导致产物重金属超标。最后，催化机理研究不深入。对 MOF、酶等催化剂在反应中的活性位点作用方式、分子吸附路径及反应调控机制缺乏系统认知，导致催化剂开发依赖试错，效率低、周期长。

5.2 解决策略与优化方向

针对上述问题，可从多方面推进优化。一是降低制备成本，开发经济型催化剂。用铁、钴、镍等非贵金属替代贵金属，或采用一步水热法简化 MOF 合成工艺，提升原料利用率；同时发展再生技术，恢复失活催化剂活性。二是强化稳定性。通过表面修饰防止纳米颗粒团聚，如硅烷偶联剂处理可使银纳米催化剂重复使用次数由 2 次增至 8 次；对酶实施固定化，如负载于磁性载体，使其在 60℃ 下仍保持 80% 以上活性；对 MOF 进行掺杂改性以增强骨架稳定性。三是改进分离回收技术。推广磁性分离、膜分离等高效手段，如磁性负载催化剂可通过外加磁场实现 99% 以上回收率；设计核壳结构将活性组分包裹于内层，防止流失；开发功能化离子液体，利用特异性相互作用促进分离。四是深化机理研究。结合先进表征手段与理论模拟，

系统解析催化剂表面反应过程，明确构效关系，为精准设计提供科学依据，从而缩短研发周期，提升创新效率。

6 结论与展望

6.1 结论

本文系统研究了新型高效催化剂在荧光增白剂合成中的应用。研究表明，荧光增白剂合成涉及缩合、氧化、还原、环化等多种反应，传统催化剂普遍存在活性低、选择性差、条件苛刻及污染严重等问题。新型高效催化剂凭借高活性、高选择性、温和反应条件、环境友好性及良好回收性能，成为工艺革新的关键驱动力。纳米催化剂、杂多酸催化剂、离子液体催化剂、金属有机框架催化剂及酶催化剂是当前最具前景的五类体系，分别通过高比表面积、可调控性、结构限域效应或生物特异性实现高效催化。在典型应用中，二苯乙烯类合成收率超 90%，反应温度降低 60℃ 以上；香豆素类收率由 65% 提升至 91% 以上，选择性接近 100%；吡唑啉类实现室温常压高效合成，收率达 90% 以上。尽管存在成本高、稳定性不足、分离困难及机理不清等挑战，但通过原料替代、结构改性、工艺优化与基础研究深化，正逐步推动其工业化应用。

6.2 展望

未来研究将聚焦四大方向：一是开发多功能复合催化剂，实现多步反应“一锅法”，简化流程、降低成本；二是推进催化剂精准设计与定向合成，基于计算模拟定制结构与活性位点，实现原子级调控；三是构建智能化催化体系，融合人工智能与自动化技术，实现催化剂筛选与反应过程的智能优化；四是强化绿色可持续发展，开发生物基材料、可降解载体及高效再生技术，推动近零排放工艺。随着催化科学、材料工程与数字技术的深度融合，新型高效催化剂将持续驱动荧光增白剂产业向绿色化、高端化与智能化迈进。

参考文献：

- [1] 李高,廖义鹏,叶流颖,等.二苯乙烯双苯并唑类荧光增白剂合成工艺研究进展[J].印染助剂,2019,36(1):5-9.
- [2] 章杰.荧光增白剂的技术进展和对环境的冲击(待续)[J].印染助剂.2015,(1).1-10.
- [3] 赵强强.相转移催化 Horner-Wadsworth-Emmons 反应合成双二苯乙烯增白剂及机理研究[D].上海:东华大学,2015.
- [4] 张金峰,沈寒晰,张存社,等.新型荧光增白剂的合成及表征[J].印染助剂,2012,29(5):27-29.