

文章编号: 1005—8893 (2001) 01—0005—03

相转移催化合成壬二酸的研究^{*}

杨 扬, 尹芳华, 刘 兵, 杨 光, 陈建海

(江苏石油化工学院 精细石油化工省重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用高锰酸钾作为氧化剂, 分别使用四丁基溴化铵、四乙基溴化铵和苄基三乙基氯化铵作为相转移催化剂, 考察了从油酸氧化制备壬二酸的行为。实验结果表明: 本体系中相转移催化剂的催化效率是苄基三乙基氯化铵大于四丁基溴化铵和四乙基溴化铵; 四丁基溴化铵和四乙基溴化铵的催化效率相当; 采用 2 克相转移催化剂的催化效率大于采用 4 克催化剂的催化效率; 壬二酸的产率随高锰酸钾用量的增加而增加。

关键词: 油酸; 高锰酸钾; 氧化; 相转移催化剂; 壬二酸

中图分类号: O 623. 613

文献标识码: A

壬二酸是重要的有机合成中间体。随着科学技术的发展, 壬二酸衍生物的应用市场越来越广阔。据资料统计, 其 70% 以上是用于合成壬二酸二辛脂 (DOZ) 增塑剂, 其次分别用于合成香料、润滑油、油剂和聚酰胺树脂等产品^[1]。DOZ 由于耐寒性比己二酸二辛脂好, 挥发性小, 且耐老化性也好, 因此用量日趋上升^[2, 3]。DOZ 或壬二酸的其它烷基脂可用作润滑剂。由于其闪点高, 氧化引起粘度上升较小, 粘度—温度特性亦佳, 并且有良好的添加灵敏性。近年来又发现壬二酸在电解电容器制造和皮肤病防治方面有新的用途。用作电解液成分可提高赋能比、降低漏电流, 可使电解电容器体积更小、容量更大、成本低和寿命长。用于医疗上可对老化的皮肤起到防护作用, 对痤疮和皮肤色素过多症方面的治疗效果非常好。

目前, 壬二酸的生产方法主要是油酸等不饱和酸的氧化法, 使用的氧化剂有臭氧、高锰酸钾、双氧水和硝酸等。臭氧氧化法选择性较高, 是目前世界上唯一的工业化生产方法, 钱为群等报道其实验室规模的产率为 45% 左右^[3]。梁芳珍使用高锰酸钾和相转移催化剂 (TBAB) 从花椒籽肥皂脚制备壬二酸, 粗品产率为 (48~52)%^[4]。使用 Pt 等金属催化氧化二元醇、醛也可得到壬二酸, 其产率在

80% 以上, 但成本较高^[2]。另外, 使用微生物发酵氧化使正烷烃转化为二元酸的方法, 原料来源充足, 也是一种较有前途的生产方法^[2]。目前国内还没有壬二酸的工业化生产企业。采用高锰酸钾作为氧化剂、从油酸氧化制备壬二酸的反应为非均相反应, 使用相转移催化剂可以增加反应速度, 而且还能增加目标产物的产率^[4~6]。因此我们选择了四丁基溴化铵 (TBAB)、四乙基溴化铵 (TEAB) 和苄基三乙基氯化铵 (BTEAC) 三种不同的相转移催化剂进行实验, 以考察油酸通过相转移催化氧化制备壬二酸的行为。

1 实 验

1. 1 化学试剂

实验所用油酸为工业品 (南通兴鑫有机化工厂), 四丁基溴化铵、四乙基溴化铵、苄基三乙基氯化铵、氢氧化钾和硫酸都为分析纯试剂, 壬二酸标样为 FLUKA 试剂。

1. 2 方 法

称取 20 克油酸, 加入含 4 克 KOH 的 100 mL

* 收稿日期: 2001—03—05

作者简介: 杨扬 (1955—), 男, 江苏常州人, 副教授, 主要从事精细化工产品开发和仪器分析工作。

水溶液,充分搅拌使成乳状液;称取一定量的高锰酸钾和相转移催化剂,配成溶液,在充分搅拌状态下逐步加入乳状液进行氧化反应。反应结束后,加入 50 mL 33% 的硫酸水溶液,继续搅拌,使 MnO_2 凝聚。再在水浴中加热 15 分钟,趁热过滤,用热水洗涤滤饼再过滤,滤液合并后进行浓缩,冷却后析出壬二酸结晶,必要时进行重结晶。

1.3 分析

采用 WATERS 2010 高效液相色谱系统、外标定量法分析壬二酸含量。

1.4 产率计算方法

壬二酸产率 =

$$\frac{\text{壬二酸产品量} \times \text{壬二酸产品含量}}{\text{壬二酸的理论产量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 反应时间与产率之间关系

选用 20 克油酸、45 克高锰酸钾和 2 克 TBAB,分别选用不同的反应时间进行实验,得到图 1 所示曲线。由图 1 可以看出,刚开始反应时,氧化反应进行较快,在前五个小时内,反应时间与壬二酸产率关系接近于直线关系。当反应进行至 10 小时后,反应趋于平衡。这与文献 [4] 中报道的用高锰酸钾氧化油酸的反应时间是一致的。因此我们选用反应 12 小时作为考察的依据。

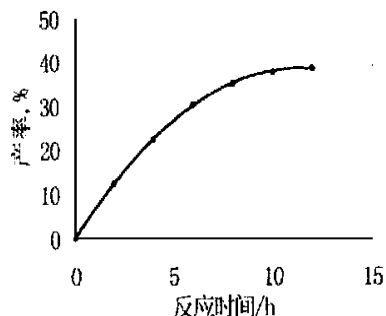
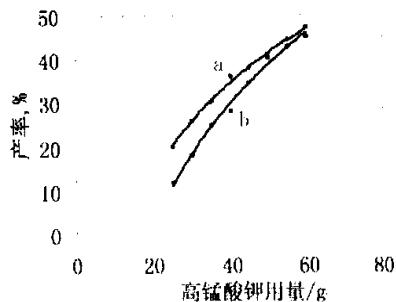


图 1 反应时间与壬二酸产率之间关系

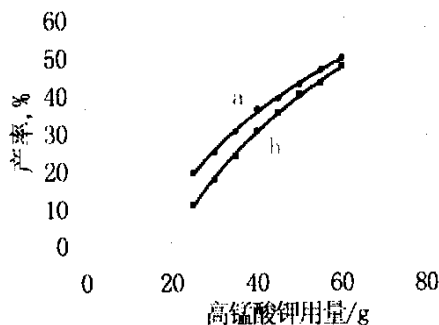
2.2 氧化剂用量与产率之间关系

分别选用不同种类、不同用量的相转移催化剂,逐渐增加高锰酸钾的用量进行实验得到结果见表 1 和图 2~图 4。从表 1 和图中可以看出,壬二酸的产率都随高锰酸钾的用量增加而增加。



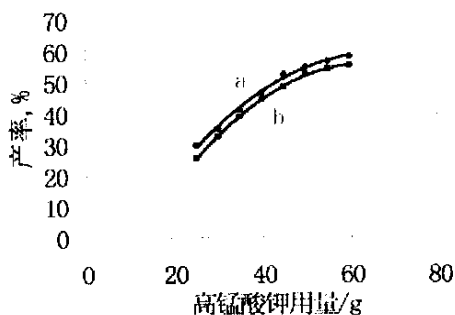
a. 2 g TBAB; b. 4 g TBAB

图 2 高锰酸钾用量与壬二酸产率之间关系



a. 2 g TEAB; b. 4 g TEAB

图 3 高锰酸钾用量与壬二酸产率之间关系



a. 2 g BTEAC; b. 4 g BTEAC

图 4 高锰酸钾用量与壬二酸产率之间关系

表 1 不同氧化剂与催化剂用量时壬二酸的产率

高锰酸钾 用量/g	产率, %					
	TBAB (2 g)	TBAB (4 g)	TEAB (2 g)	TEAB (4 g)	BTEAC (2 g)	BTEAC (4 g)
25	20.1	11.8	19.2	10.7	29.8	25.5
30	25.9	18.0	24.5	17.2	35.1	32.5
35	30.5	24.9	30.2	23.5	41.1	38.8
40	36.1	28.3	35.9	30.2	46.7	44.4
45	38.2	34.6	38.8	35.1	52.4	48.3
50	40.4	41.1	42.6	40.1	54.7	52.3
55	44.4	43.0	46.3	42.9	56.5	54.1
60	47.3	45.2	49.6	47.2	58.1	55.2

2.3 不同相转移催化剂对产率的影响

从表 1、图 2 和图 3 可以看出,以 2 克 TBAB

和 2 克 TEAB 作相转移催化剂时, 其产率相当。在 45 克高锰酸钾以下, 以 TBAB 作相转移催化剂时略优于 TEAB; 在 45 克高锰酸钾以上, 以 TEAB 作相转移催化剂时略优于 TBAB。这种现象说明: 相转移催化剂的催化效率不单纯随季铵离子中最长链的长度增加而增加^[5] 还与氧化剂的用量有关。从表 1 和图 4 可以看出, 以 2 克 BTEAC 作相转移催化剂时, 产率最高。在 25 克高锰酸钾时, 比 TBAB 的产率高出 9.7%, 随着高锰酸钾的用量上升, 这种趋势越大, 到 50 克高锰酸钾时, 比 TBAB 产率高出 14.3%。这种现象说明在本体系中 BTEAC 的催化效率大于 TBAB 和 TEAB。

2.4 相转移催化剂用量的影响

从图 2~图 4 中可以看出, 相转移催化剂用量为 4 克时的产率普遍低于 2 克时的产率。其 TBAB 和 TEAB 在低氧化剂用量时, 产率差距较大, 但随着氧化剂用量的增加, 这种差距逐渐缩小。说明相转移催化剂在氧化剂用量较少的情况下作用明显, 随着氧化剂用量的增加, 相转移催化剂的作用在逐渐减小。而以 BTEAC 作相转移催化剂时, 这种现象并不明显。

3 结 论

(1) 在用高锰酸钾作氧化剂、用相转移催化剂促进油酸氧化反应生成壬二酸的体系中, 其催化效率为: BTEAC 大于 TBAB, TBAB 与 TEAB 的催化效率相当; (2) 本实验体系中, 使用 2 克相转移催化剂的产率大于使用 4 克相转移催化剂的产率; (3) 高锰酸钾的用量增加, 氧化反应的产率增加。

参考文献:

- [1] 禹茂章. 世界精细化工手册 (续编) [M]. 北京: 化学工业出版社科学技术情报研究所出版, 1986. 1 088—1 089.
- [2] 谷志勇, 胡望明. 壬二酸的制备及应用 [J]. 精细石油化工, 1998 (6): 40—44.
- [3] 钱为群, 黄祖佑, 朱乃京. 电容级壬二酸的研制 [J]. 精细化工, 1994, 11 (1): 56—58.
- [4] 梁芳珍. 相转移催化剂法从花椒籽油皂脚制备壬二酸 [J]. 中国油脂, 1997, 22 (3): 43—44.
- [5] Foglia T A, Barr P A, Malloy A J. Oxidation of Alkenes with Use of Phase Transfer Catalysis [J]. J Am Oil Chem Soc, 1977, 54 (11): 858A—861A.
- [6] 戴姆洛夫 E V, 戴姆洛夫 S S. 相转移催化作用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 4—10.

Study on Synthesis of Azelaic Acid by Using Phase Transfer Catalyst

YANG Yang, YIN Fang—hua, LIU Bing, YANG Guang, CHEN Jian—hai

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The synthesis of azelaic acid through oxidation of oleic acid with the aqueous potassium permanganate (KMnO_4) has been studied by using the phase transfer catalyst (PTC). The results show that catalytic efficiency of the phase transfer catalyst BETAC is higher than TBAB, and TBAB is nearly as efficient as TEBA. The effects of 2 g PTCs used are better than those of 4 g PTCs, and the yield of azelaic acid is raised as the amount of potassium permanganate increases.

Key words: oleic acid; potassium permanganate; oxidation; phase transfer catalys; azelaic acid