

文章编号: 1005—8893 (2002) 04—0004—03

# 乙醛装置副产巴豆醛氧化制巴豆酸工艺研究<sup>\*</sup>

李为民, 邬国英, 单玉华

(江苏石油化工学院 精细化工重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 用加盐萃取法从巴豆醛—乙醛—水三元共沸物中分离回收含量为 65% 的巴豆醛, 再把该巴豆醛催化氧化合成巴豆酸。结果表明在催化剂用量为 0.15%, 反应温度 35℃, 反应时间 1.5 h 下进行氧化反应, 巴豆酸的得率为 71.3%, 纯度 99.72%。

关键词: 巴豆醛; 巴豆酸; 氧化反应

中图分类号: O 621.612

文献标识码: A

巴豆酸作为一种重要的工业原料, 主要应用于合成杀虫剂、树脂、涂料、增塑剂、杀菌剂、纤维处理剂、表面活性剂、粘合剂等, 巴豆酸的系列产品 (如巴豆酸酰胺等) 也成为重要的化工产品, 巴豆酸的用量不断增长, 产品供不应求<sup>[1, 2]</sup>。用乙醛 (乙酸) 装置副产巴豆醛为原料生产巴豆酸既合理利用了副产巴豆醛, 又解决了环保问题, 具有一定的经济效益和社会效益。

巴豆酸的制备通常采用巴豆醛氧化法<sup>[3, 4]</sup>, 由于巴豆醛存在不饱和双键与醛基共轭, 因而相当活泼, 容易聚合, 双键也容易被氧化, 因此反应的关键在于选择合适的催化剂, 既能选择性地氧化醛基, 又不至于破坏双键, 采用适当的催化剂进行选择氧化反应, 反应产率高, 反应时间短, 产品纯度高, 精制后的产品纯度大于 99%。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 试 剂

巴豆醛—乙醛—水三元共沸物 (质量组成巴豆醛 40.006 04%, 乙醛 24.767 3%, 水 24.169 46%, 其余为杂质。), 其余实验试剂如下:

试剂名称	规格	生产厂家名
石油醚	分析纯	中国杭州炼油厂
醋酸铜	分析纯	上海振兴试剂厂
醋酸钴	分析纯	天津化学试剂厂
氯化钴	分析纯	上海试剂二厂
无水醋酸钠	分析纯	上海化学试剂采购供应站
复合催化剂	/	自制 (主催化剂为 Co(salen))

#### 1.1.2 实验测试仪器

仪器名称	生产厂家
高效液相色谱仪	Waters Co., USA
X <sub>4</sub> 熔点测量显微镜	北京光电设备厂
Nicolet FTIR 460	USA

### 1.2 实验基本流程图与流程介绍

实验基本流程图见图 1。

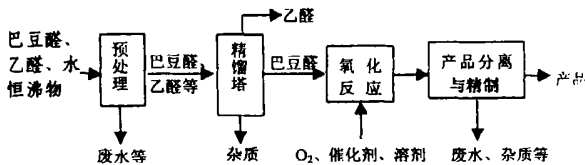


图 1 实验基本流程图

副产品巴豆醛—乙醛—水三元共沸物为某石化公司乙醛装置采出, 先用加盐预处理<sup>[5]</sup>, 把巴豆醛、乙醛、水恒沸物中的水分除掉, 分出水后, 巴

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2002—06—04

基金项目: 江苏石油化工学院科技基金资助 (ZMF02010020)

作者简介: 李为民 (1962—), 男, 浙江湖州人, 副教授。

豆醛质量组成为 52.7%，乙醛的质量组成为 32.7%，杂质为 14.6%，混合物再进精馏塔进行分离，可得含量>99%的乙醛。本实验分离副产品巴豆醛—乙醛—水三元共沸物时，发现精馏过程中塔釜物料出现聚合现象，因此加入对苯二酚阻聚剂以解决聚合问题。分出含量约为 65%的巴豆醛用于氧化反应生产巴豆酸。

氧化反应过程：在一四口烧瓶中加入巴豆醛、溶剂、催化剂，搅拌直至催化剂完全溶解后，加热至一定温度下通入氧气，搅拌反应。反应完毕后，将溶剂蒸出，取出釜内液体，加入适量石油醚分数次进行萃取，蒸出部分石油醚浓缩巴豆酸萃取液，冷却至室温，有片状晶体产生，待结晶完全后，倒出母液，将结晶体再进行重结晶一次，真空干燥，得到纯净的白色巴豆酸晶体。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的影响

在一四口烧瓶中加入粗巴豆醛 30 g（巴豆醛含量 65%），苯 140 g，催化剂分别为活性 MnO<sub>2</sub>、Co（salen）及自制催化剂。搅拌直至完全溶解后，加热至 35℃，在 35℃下通入过量氧气，并在 650 r/min 转速下搅拌。由巴豆醛氧化合成巴豆酸的实验中可以发现，在其它条件不变的情况下，加入不同的催化剂对产品收率有很大的影响。实验证明，催化剂 Co（salen）比醋酸铜—醋酸钴作用好，收率几乎提高了一倍。数据见表 1。

表 1 催化剂选择性比较表

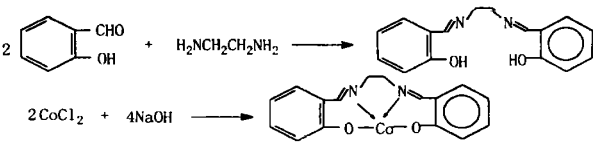
催化剂	用量, % 以纯巴豆醛为基准	反应时间 / h	巴豆酸收率	
			实验值	文献值
MnO <sub>2</sub>	0.5 (85/15)	5	33.5	35 <sup>[6,4]</sup>
Co (salen)	0.15	5	57.7	60 <sup>[3]</sup>
自制复合催化剂	0.15	1.5	71.3	/

由以上数据可以看出，Co（salen）虽然提高了巴豆酸的收率，但是巴豆酸的得率低，反应时间长，部分巴豆醛转化为副产品，因此它并不是最好的催化剂，选择最适宜的催化剂还需进一步研究。为此，应用自制的复合催化剂进行氧化反应，巴豆酸得率高达 71.3%，反应时间短，以下研究均采用自制催化剂，主催化剂为钴的西佛碱络合物，其余为助催化剂，主催化剂钴的西佛碱络合物的合成方法如下。

在 50 mL 95%乙醇中加 12.2 g（0.1 mol）精

制水杨醛，加热至沸腾后加入 3 g（0.05 mol）乙二胺。2 min 后生成亮黄色结晶。过滤，在滤纸上压干，得到 N，N′—双水杨醛乙二胺（1）19.5 g。在搅拌下，将 19.5 g 的（1），4 g（0.1 mol）NaOH 和 0.25 g 三水合醋酸钠溶于沸水中，随后加入 11.9 g（0.05 mol）六水合氯化钴与 25 mL 热水配成的溶液，将分离得固体洗涤数次，挤干粉碎，100℃下干燥 5 h，最终得催化剂 Co（salen）为 13.5 g，产率达 83%。加上助催化剂即得本实验的复合催化剂。

反应式如下：



2.2 巴豆醛氧化反应正交实验研究

催化剂的吸附氧能力依反应物、溶剂的不同有较大的差异，根据文献 [3]，选择苯作为本反应的溶剂，应用正交实验考察反应温度、催化剂用量及反应时间等对巴豆酸得率的影响。考察在 3 因素（反应温度、催化剂量、反应时间）3 水平上进行，见表 2，考察指标为巴豆酸的得率，见表 3，其他条件为：反应物巴豆醛混合物与苯的质量比为 1：6，反应物巴豆醛混合物质量 30 g（巴豆醛含量 65%，其余为杂质），催化剂用量以巴豆醛混合物质量为基准，650 r/min 转速下反应，氧气过量。

表 2 正交实验因素水平表

水平	催化剂 %	反应温度/℃	反应时间/h
1	0.1	25	1
2	0.15	35	1.5
3	0.2	45	2

表 3 反应条件与结果表

反应条件	巴豆酸/g	反应条件	巴豆酸/g
A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	10.9	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	13.2
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	10.8	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	12.9
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	12.0	A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub>	13.1
A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	12.2	A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	11.8
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	13.5	优化 A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	13.9

表 4 为表 3 的实验结果计算得到。

从试验结果计算表（表 4）的极差 R<sub>j</sub> 结果分析，R<sub>A</sub>=3.1、R<sub>B</sub>=1.4、R<sub>C</sub>=3.8 可以知道主要影响因素为反应时间及催化剂用量，反应温度为次要影响因素，即 C>A>B。

表 4 实验结果计算表

因素	A	B	C
$M_1$	34.9	36.0	35.8
$M_2$	38.0	37.0	39.6
$M_3$	37.5	37.4	36.3
$m_1$	11.6	12.0	11.9
$m_2$	12.7	12.3	13.2
$m_3$	12.5	12.5	12.1
$R_j$	3.1	1.4	3.8

从表 4 的结果可以知道, 反应时间并非越长越好, 因为当氧化反应的主反应进行的同时, 由于巴豆醛不饱和双键的存在, 其也容易进行氧化及聚合反应, 反应时间较长时副产物的生成量也增加了, 从而影响了巴豆酸的得率。

催化剂的用量也存在最佳值, 这可能催化剂用量太少时, 可能引发时间长导致反应速度太慢, 而用量较大时, 氧化能力强, 副产品多, 不过从表 4 中也可以看出当催化剂用量大于一定量后, 并非是一个主要的影响因素。

反应温度的影响在本研究温度范围内比较小, 当温度大于一定值后, 已经没有影响了。

综上所述, 决定采用  $A_2B_2C_2$  作为最佳反应条件, 由于所选取的可能好的组合在正交实验中没有出现过, 故对其做验证实验, 即反应时间 1.5 h, 反应温度 35 °C, 催化剂用量为 0.15%。

实验结果见表 3 中最优结果, 得巴豆酸 13.9 g, 得率为最高为 71.3%。

经测定为熔点 71 °C; 液相色谱分析纯度为

99.72%; 红外光谱图分析可以知道  $1\,704.1\text{ cm}^{-1}$  与  $\text{C}=\text{O}$  峰、 $1\,652.6\text{ cm}^{-1}$  与  $\text{C}=\text{C}$  峰、 $1\,924.8\text{ cm}^{-1}$  与  $\text{OH}$  峰结构相似, 因此可以说明该结构与巴豆酸晶体结构相似, 即该产品为巴豆酸。

### 3 结 论

本研究用加盐萃取法在常温、常压下分离出巴豆醛—乙醛—水三元沸物中水份, 再精馏得到 65% 的巴豆醛; 以此为原料在自制复合催化剂用量为 0.15%、反应温度 35 °C, 反应时间 1.5 h 下, 巴豆酸的得率为 71.3%, 纯度 99.72%。

### 参考文献:

- [1] 郑铁柱, 于春梅. 醋酸装置副产品巴豆醛的综合利用 [J]. 石油化工设计, 2000, 17 (2): 22—26.
- [2] 陈宁德. 丁烯醛的生产工艺及应用 [J]. 广西化工, 1997, 26 (2): 6—14.
- [3] 林静, 林敏. 巴豆醛的选择性氧化 [J]. 厦门大学学报 (自然科学版), 1993, 32 (6): 745.
- [4] Fatiadi A J. Active Manganese Dioxide Oxidation in Organic Chemistry [J]. Synthesis, 1976, 65: 133.
- [5] 单玉华, 邬国英, 李为民, 等. 江苏石油化工学院学报 [J]. 1998, 10 (4): 8—10.
- [6] Kao Jarlin. Liquid Phase Oxidation of Unsaturated Aliphatic Aldehydes to Unsaturated Aliphatic Acids [P]. US: 4097523, 1978—06—27.

## Synthesis of Crotonacid by Oxidation of Crotonaldehyde from Acetaldehyde Unit Byproduct

LI Wei—min, WU Guo—ying, SHAN Yu—hua

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

**Abstract:** An extraction process method of adding salt was used to separate crotonaldehyde from the form of crotonaldehyde—acetaldehyde—water ternary azeotrope. The concentration of crotonaldehyde is 65% and then this crotonaldehyde is oxidized and the crotonacid is synthesized. It is showed that the yield of crotonacid is 71.3% and the purity of crotonacid is as high as 99.72% under the reaction temperature of 35 °C, with 1.5 hr reaction time and 0.15% (w) catalyst.

**Key words:** crotonaldehyde; crotonacid; oxidation