

油酸臭氧氧化法制取壬二酸的研究

才震宇, 乐清华, 吴明熹

(华东理工大学化学工程研究所, 上海 200237)

摘要:以工业级油酸为原料, 醋酸为溶剂, MoO_3 为催化剂, 研究了臭氧氧化法制取壬二酸的过程。系统地考察了溶剂配比、反应温度、气体流量、臭氧浓度、催化剂配比等因素对各步反应的收率, 以及壬二酸总收率的影响, 并据此优选工艺条件。结果表明, 适宜的工艺条件为: 原料与醋酸质量比为 1 : 3, 催化剂质量浓度为 0.5%, 臭氧化温度为 20~25 °C, 臭氧浓度为 48.63 mg/m^3 , 氧化裂解温度为 90 °C, 氧气流量为 0.5 L/min。在此条件下, 壬二酸产品的总收率可达 72.42%。

关键词:油酸; 臭氧化; 氧化裂解; 壬二酸

中图分类号: O 623.613 文献标志码: A

文章编号: 0367-6358(2010)06-0362-05

Synthesis of Azelaic Acid by Ozonolysis of Oleic Acid

CAI Zhen-yu, LE Qing-hua, WU Ming-xi

(Chemical Engineering Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The synthesis of azelaic acid by ozonolysis was described. Azelaic acid was synthesized from oleic acid by using acetic acid as solvent and MoO_3 as catalyst. The effects of the major factors, such as the mass ratio of solvent and oleic acid, reaction temperature, gas flow rate, ozone concentration and the amount of catalyst, were systematically studied. The results showed that when the solvent ratio was 1 : 3, the amount of catalyst was 0.5% of oleic acid, the ozonolysis temperature was from 20 to 25 °C, the ozone concentration was 48.63 mg/m^3 , the oxygenolysis temperature was 90 °C, and the oxygen gas flow rate was 0.5 L/min, the yield of azelaic acid was up to 72.42%.

Key words: oleic acid; ozonolysis; oxygenolysis; azelaic acid

壬二酸 (Azelaic acid), 又叫杜鹃花酸, 是一种重要的有机合成中间体, 具有广泛的工业用途^[1]。目前国内外工业化的壬二酸制备方法主要有: 硝酸法、高锰酸钾法、过氧化氢法等^[2]。针对这些方法存在的收率低 (< 60%), 三废不易处理的问题 (硝酸法产生 NO 、 NO_2 ; 高锰酸钾法产生 MnO_2 废渣; 过氧化氢法需要高浓度的 H_2O_2 , 成本高), 本文采用氧化能力强、选择性好、反应速度快, 且反应结束后可自行分解而没有残留的臭氧氧化法^[3]。有关臭氧氧化法的研究, 国外的方法是^[4]: 将油酸和壬酸的混合物逆流和臭氧气体接触, 再在锰盐的催化下, 用

氧气氧化。后来又在溶剂、催化剂的选择、物料接触方式等方面加以改进; 国内关于臭氧氧化法的研究主要也是对以上条件加以改进, 而气体条件对结果的影响鲜有研究, 而且上述研究只通过总反应收率来衡量过程中各因素对结果的影响, 因而难以掌握真正影响反应结果的因素和总反应的控制步骤。鉴于以上原因, 本文通过实验优选工艺条件, 提高产品收率, 并根据气液反应的特点, 通过降低传质阻力来改善反应效果, 通过测定过程中活性氧的浓度, 掌握各步反应的影响因素和控制步骤。

1 实验部分

收稿日期: 2009-10-16; 修回日期: 2005-06-22

作者简介: 才震宇 (1985~), 男, 陕西西安人, 硕士生, 主要从事化工传质分离方面研究。E-mail: blueicesword@gmail.com.
©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.1 实验仪器及试剂

臭氧发生器: 中通臭氧科技有限公司; 电子恒速搅拌器: 上海医械专机厂; 气体流量计: 上海医械专机厂; 气相色谱仪: 山东瑞红化工仪器有限公司。

油酸: 工业级, 浙江象山宏炜制冰厂提供, 含亚油酸 44.25%, 油酸 40.69%; 醋酸: AR, 浓硫酸: 98%, 四氯化碳: AR, 液溴: AR, 淀粉: AR 以上均为国药集团化学试剂公司; 碘化钾: AR, 三氯甲烷: AR, 甲醇: AR, 正庚烷: CP, 三氟化硼-乙醚: 以上均为上海凌峰化学试剂有限公司; 三氧化钼: AR, 上海菲达工贸有限公司。

1.2 实验步骤

反应分两步进行, 首先是油酸臭氧化反应, 接着是催化裂解反应, 各步反应的操作步骤如下。

1.2.1 臭氧化反应

将原料油酸与冰醋酸按一定质量比加入四口烧瓶, 放入恒温水槽, 调节水浴温度, 开启搅拌器使物料充分混合; 打开臭氧发生器, 调节臭氧发生量和进气流量, 形成一定浓度的臭氧混合气, 待臭氧发生器工作稳定后(大约 10~20 min), 将混合气通入四口烧瓶。反应一段时间后, 物料颜色逐渐变浅, 待溶液变为无色时, 滴加 5%(体积分数)溴的四氯化碳溶液, 若溴的颜色不消失, 则表示溶液中不饱和双键已经完全被氧化^[5], 反应完全, 停止通臭氧。

1.2.2 氧化裂解反应

臭氧化反应完成后, 升高水浴温度至设定值, 并按照实验要求加入一定量的催化剂 MoO_3 , 然后, 向四口烧瓶通入氧气, 在搅拌的作用下发生氧化裂解反应。反应过程中定时取样测定活性氧值, 当活性氧值下降到一定数值($< 10^{-5} \text{ mol/g}$)反应完全, 停止通入氧气。

1.3 分析方法

1.3.1 臭氧混合气体浓度的标定^[6]

臭氧发生器产生 O_3/O_2 混合气体, 其中臭氧浓度可通过调节臭氧发生器的臭氧产量, 以及通入发生器的氧气流量来调节, 因臭氧浓度直接影响反应结果, 因此实验前需要对其进行测定。

操作步骤按照 CJ/T 3028.2-94 中所述。为保证数据准确, 平行取样滴定三次, 取体积的平均值计算浓度, 浓度计算公式如下:

$$\alpha_{\text{O}_3} = \frac{V_1 \times c \times 24000}{V_2} (\text{mg/L})$$

其中: V_1 —滴定用硫代硫酸钠体积, mL;

V_2 —臭氧混合气体积, mL;

c —硫代硫酸钠溶液浓度, mol/L。

1.3.2 活性氧值的测定

因第一步臭氧化反应生成的中间产物不稳定, 难以用色谱方法检测其含量, 因此, 通常都是在两步氧化反应结束后, 直接测定生成产物中壬二酸的含量, 并以其总收率来衡量反应结果, 因而难以掌握真正影响反应结果的因素和总反应的控制步骤。因此, 本实验通过测定反应过程中臭氧化物活性氧值的浓度变化^[7], 来跟踪第一步臭氧化反应的进程和影响因素。具体步骤按照 GB/T 5538-1995 所述, 用表观质量摩尔浓度来表示试样整体的过氧化值:

$$P_V \times 10^{-5} \text{ mol/g} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot (V_1 - V_0)}{m} \times 50$$

其中: $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ —硫代硫酸钠溶液浓度, mol/g;

V_1 —滴定用硫代硫酸钠体积, mL;

V_0 —空白试验硫代硫酸钠体积, mL;

m —待测样品质量, g。

两步反应的收率、总收率计算公式如下:

(1) 臭氧化反应的收率:

$$\text{臭氧化物收率} = \frac{P_V \times M_1 \times (m_1 + m_2)}{m_1} \times 100\%$$

(2) 氧化裂解反应的收率:

$$\text{壬二酸收率} = \frac{m_3 \times c}{(m_1 + m_2) \times P_V \times M_3} \times 100\%$$

(3) 产品总收率:

$$\text{总收率} = \frac{m_3 \times c \times M_1}{m_1 \times M_3} \times 100\%$$

其中: P_V —实验测定活性氧浓度, mol/g;

m_1 —油酸质量, g;

m_2 —醋酸质量, g;

m_3 —反应产物质量, g;

c —产物壬二酸质量分数, %;

M_1 —油酸摩尔质量, g/mol;

M_3 —壬二酸摩尔质量, g/mol。

1.3.3 产物分析

反应产物采用气相色谱测定其含量, 由于产品是高沸点长碳链羧酸, 直接用色谱分析结果不准而且会损坏柱子, 因此, 先对样品进行甲酯化^[8]。具体步骤如下:

称取样品约 500 mg 置圆底烧瓶中, 加入甲醇 5 mL 和三氟化硼-乙醚 2 mL, 70 °C 水浴回流 5 min, 加入正庚烷 10 mL, 继续回流 3~5 min, 冷却至室温, 加入饱和氯化钠溶液 10 mL, 轻摇, 静置后取正庚烷层进色谱分析。

气相色谱条件为: HP-5 毛细管柱, (填料为 5% 交联苯基硅胶树脂, cross-linked 5% phenyl silicone gum phase; 30 m × 320 μm, 0.25 μm)。初始柱温

100 ℃, 升温速度 15 ℃/min, 初始停留时间 2 min, 终止温度 230 ℃, 进样器温度 230 ℃, 检测器温度 250 ℃, 分流比 100 : 1, 载气流速 1.5 mL/min, 进样量 0.5 μL, 柱前压 57.5 kPa.

2 结果与讨论

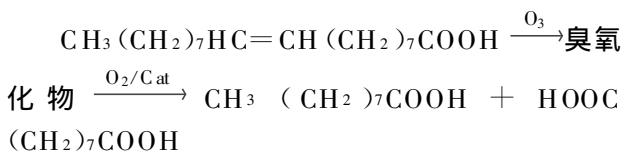
2.1 油酸臭氧化反应的机理^[9]

油酸臭氧化反应是氧化断链过程, 分为臭氧化和氧化裂解两步, 反应机理简述如下:

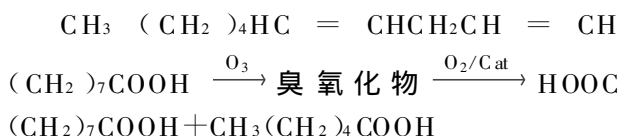
第一步臭氧化反应: 臭氧与油酸或亚油酸分子中的双键形成 π 键复合物, π 键复合物经重排, 生成起始臭氧化物 1, 2, 3-三氧茂烷, 该起始臭氧化物进一步分裂和重排, 得到中间体臭氧化物 1, 2, 4-三氧茂烷。

第二步氧化裂解反应: 在催化剂作用下, 臭氧化物 1, 2, 4-三氧茂烷被氧气氧化裂解, 生成壬二酸和壬酸。

总反应式如下:



亚油酸的反应与油酸类似, 其余硬脂酸、软脂酸等饱和酸杂质不参与反应。



2.2 溶剂比对收率的影响

由于反应是气液两相反应, 油酸的粘度大, 对臭氧的溶解阻力较大, 降低了臭氧在液相中的浓度, 因而影响反应速度, 而醋酸作为一种溶剂, 不仅能稀释油酸和降低油酸的粘度, 而且其本身对臭氧有较好的溶解性能, 因此, 有必要考察溶剂比, 即醋酸/油酸的质量比对反应结果的影响。

在保持第二步氧化裂解反应条件不变(即 80 ℃, 2%质量比的催化剂, 0.5 L/min 氧气流量)的条件下, 控制氧化反应温度为 25 ℃, 气体臭氧浓度为 48.63 mg/m³、流量为 1 L/min, 搅拌速度为 600 r/min, 反应 2.5 ~ 3 h。考察不同溶剂比对臭氧化反应收率影响, 结果如图 1 所示。

由图 1 可见, 随着醋酸用量的增大, 臭氧化反应的收率和产品总反应收率均增加, 说明醋酸的添加确实可降低液膜传质阻力, 加快气液反应速率。当溶剂比达到 1 : 3 以上时, 壬二酸产品的总收率趋于稳定, 说明适宜的溶剂比为 1 : 3 左右。

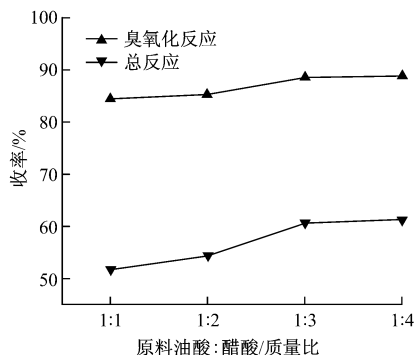


图 1 溶剂比对反应的影响

2.3 臭氧化反应温度对收率的影响

由于臭氧化反应是强放热反应, 降低反应温度有利于提高平衡转化率, 但是低温会降低反应速度, 并导致油酸粘度增大, 不利于气液接触, 因此, 有必要考察温度的影响。

在保持第二步氧化裂解反应条件不变(即 80 ℃, 2%质量比的催化剂, 1 L/min 氧气流量)的条件下, 控制溶剂比为 1 : 3, 气体臭氧浓度为 55.82 mg/m³, 流量为 1 L/min, 搅拌速度为 600 r/min, 反应 2.5 ~ 3 h。考察不同温度对臭氧化反应收率的影响, 结果如图 2 所示。

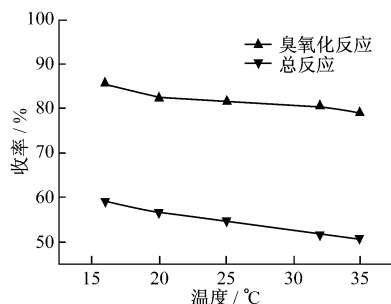


图 2 臭氧化温度对反应的影响

可见, 随着温度升高, 臭氧化反应的收率和总反应收率同步下降, 说明在实验温度范围内, 温度对平衡转化率的影响占主导地位, 油酸粘度的影响因醋酸溶剂的加入而消除。降低温度对臭氧化反应是有利的, 但从节能角度考虑, 选择 20 ~ 25 ℃操作使比较理想的。

2.4 臭氧浓度的影响

在臭氧化反应中, 含臭氧气体需经气相界面, 以扩散的方式通过气膜和液膜而溶入液体, 在液相中与油酸发生反应, 因此, 反应速度受臭氧扩散速率的影响。为提高臭氧在气-液相的扩散速率, 可采用两种办法: 一是添加溶剂, 以降低液相传质阻力, 二是提高臭氧浓度, 以增加气相传质推动力。

为了考察臭氧浓度的影响, 在温度为 25 ℃, 溶剂比为 1 : 3, 混合气流量为 1 L/min, 搅拌速度为

600 r/min, 反应 2.5 ~ 3 h, 通过改变臭氧浓度, 测定臭氧化反应收率的变化, 结果如图 3 所示。

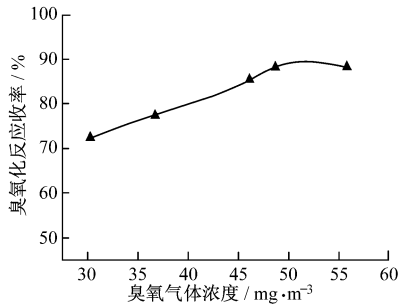


图 3 臭氧浓度对反应的影响

由图 3 可见, 随着臭氧浓度的增大, 收率明显提高, 说明臭氧的扩散速率是反应过程的控制步骤, 设法提高臭氧在气液两相的扩散速率是非常必要的。实验表明, 当臭氧浓度达到 48.63 mg/m³ 时, 收率趋于稳定。考虑到臭氧制备的成本, 其浓度应控制在 45 ~ 50 mg/m³ 为宜。

2.5 氧化裂解反应温度的影响

因第二步氧化裂解反应也是放热反应, 因此, 有必要考察温度的影响, 以确定适宜的温度条件。

在保持第一步臭氧化反应条件不变(即 25 °C, 溶剂比 1 : 3, 臭氧浓度为 55.82 mg/m³, 流量为 1 L/min)的情况下, 控制裂解反应的催化剂用量为原料质量的 2%, 氧气流量为 1 L/min, 搅拌速度为 600 r/min, 反应 3.5 ~ 4 h, 考察温度对第二步氧化裂解反应收率的影响, 结果如图 4 所示。

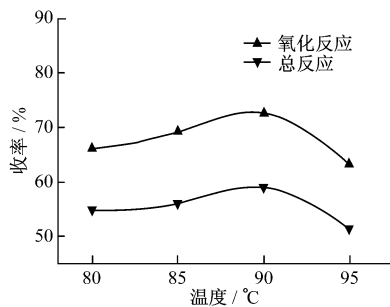


图 4 氧化裂解温度对反应的影响

由图 4 可见, 随着温度的升高氧化反应收率提高, 但在 90 °C 左右收率出现极大值。这是由于该反应为可逆放热反应, 升高温度会产生两重作用, 其一, 提高反应速度, 其二, 降低平衡转化率, 两者相互矛盾, 在低于 90 °C 的温度范围内, 反应速度的影响占主导地位, 当温度高于 90 °C 后, 平衡的影响占主导地位, 因而出现极值。因此, 90 °C 为适宜的反应温度。

2.6 氧气流量的影响

在氧化裂解反应阶段, 控制适宜的氧气流量, 对

稳定操作, 提高氧气利用率, 减少气体夹带的溶剂损失是非常必要的。因此, 本实验在保持臭氧化反应条件不变(即 25 °C, 溶剂比 1 : 3, 臭氧浓度为 48.63 mg/m³, 流量为 1 L/min)的情况下, 控制氧化温度为 80 °C, 催化剂用量为 2%, 搅拌速度为 600 r/min, 反应 3.5 ~ 4 h, 考察氧气流量对反应收率的影响, 结果如图 5 所示。

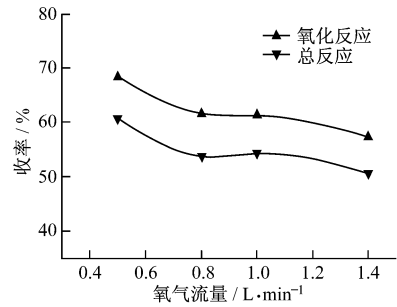


图 5 氧气流量对反应的影响

可见, 反应收率随氧气流量增大而下降, 这说明氧气浓度不是裂解反应的控制步骤, 反应只需要少量氧气维持氧化氛围即可。氧气流量增大导致收率下降的原因可能是: (1) 气体夹带导致物料损失, (2) 过量氧气造成氧化过度, 副产物增加。实验选择 0.5 L/min 氧气流量为氧化反应流量。

2.7 催化剂用量的影响

氧化裂解反应比较困难, 需要借助过渡族金属盐作为催化剂¹⁰。本实验选用 MoO₃ 作为催化剂, 在臭氧化反应条件不变(即 25 °C, 溶剂比 1 : 3, 臭氧浓度为 48.63 mg/m³, 流量为 1 L/min)的情况下, 控制氧化温度为 80 °C, 氧气流量 1 L/min, 搅拌速度为 600 r/min, 反应 3.5 ~ 4 h, 考察催化剂配比(与油酸原料的质量比, 以下同)对反应收率的影响, 结果如图 6 所示。

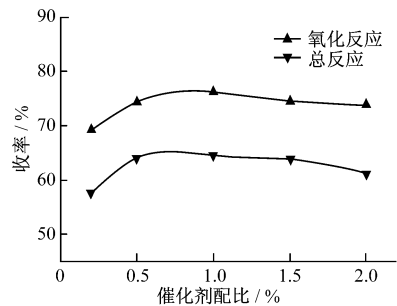


图 6 催化剂比对反应的影响

从图中可以看出, 在实验选定的用量范围内, 反应收率随催化剂浓度的升高而增大, 在 1.0% 时趋于稳定, 然后略微有下降的趋势。催化剂用量大于 0.50% 时, 对收率的影响并不显著, 而低于 0.50% 时, 收率大幅下降。因此实验选择 0.50% 质量比为

催化剂用量。

2.8 优化条件下的稳定实验

在确定的最优条件下(臭氧化阶段,原料与醋酸质量比为 1 : 3,臭氧化温度为 20 ~ 25 °C,臭氧浓度为 48.63 mg/m³,氧化裂解阶段,温度为 90 °C,氧气流量为 0.5 L/min,催化剂添加量为 0.50%)重复实验 3 次,所得结果如表 1 所示。

表 1 优化条件下实验结果

实验序号	1	2	3
壬二酸产品收率/%	72.13	72.57	72.76

从表 1 可以看出,在最优条件下取得较好的稳定性,平均收率为 72.42%。

3 结论

以工业级油酸为原料,醋酸为溶剂,利用臭氧为氧化剂,MoO₃ 为催化剂合成壬二酸,系统地考察了反应条件后,得到适宜的工艺条件为:臭氧化阶段,原料与醋酸质量比为 1 : 3,臭氧化温度为 20 ~ 25 °C,臭氧浓度为 48.63 mg/m³,氧化裂解阶段,温度为 90 °C,氧气流量为 0.5 L/min,催化剂添加量为 0.50%。在此工艺条件下得到的壬二酸总收率为

72.42%。

参考文献:

[1] 张亚刚, 吾满江, 艾力. 新疆师范大学学报[J], 2003, 22(3): 46-50.
 [2] 陈焯璞, 史春薇. 化工科技市场[J], 2006, 29(5): 29-32.
 [3] 李英春, 宋湛迁. 精细石油化工[J], 2003, 11(6): 37-39.
 [4] Charles G, Alexander C, Herman F, et al. US: 2 813 113 [P], 1953.
 [5] 李良助, 宋艳玲编著. 有机合成原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 147.
 [6] CJ/T 3028.2-94, 臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量[S].
 [7] GB/T 5538-1995, 油脂过氧化值的测定[S].
 [8] 傅美景, 夏亚君, 何厚洪. 药学进展[J], 2006, 30(8): 365-367.
 [9] 约翰逊 R W 编, 陆用海, 胡征宇主译. 工业脂肪酸及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1992. 378.
 [10] 孙自才, 吾满江, 艾力. 应用化学[J], 2006, 23(3): 161-164.

(上接第 361 页)

呈现团聚状态,但无机膨润土紧密,有机膨润土比较疏松,这反映出无机膨润土的亲水性,其在空气中易吸潮而抱团。相反,加入有机阳离子后,有机土膨润疏水,所以松散。

2.7 差热-热重分析

图 3 中可以看出, DSC 曲线可以看出在 160 °C 时有一明显的放热峰,这是由于膨润土层间引入的有机阳离子燃烧引起的。对应的 TG 曲线失重为 1.68%,为自由水失重。在 160 °C 后 TG 曲线不断下降,说明有机物减少。在 661 °C 处平稳,说明膨润土中的有机物大部分分解,对应失重为 40.08%,有机物失重为 38.40% (40.08% ~ 1.68%)。683 °C 后

仍有热流损失与失重减缓,主要为层间残余有机阳离子与层间结合水的分解。

3 结论

(1) 本文合成有机膨润土的工艺操作简单易行、成本低廉,适于国内实现工业化生产。

(2) 当反应温度 150 °C, 反应时间 120 min 时,有机化程度为 96.6%。

(3) 有机物进入到膨润土层中,其疏水性增强,层间距离由 1.21 nm 增大到 1.97 nm,晶体颗粒由 3.00 μm 增大到 5.13 μm,排列松散,有机物含量达到 38.40%。

参考文献:

[1] 张永华, 王淑萍, 乔式德, 等. 非金属矿[J], 1996, 112(4): 15-17.
 [2] 王玉洁, 张 军, 张东丽, 等. 长春科技大学学报[J], 2000, 30(2): 206-208.
 [3] 陈艳玲, 郭 锋, 严 嘉. 非金属矿[J], 1999, 22(6): 15.
 [4] Knudson M I, Miburn I K, Thomas R. US: 4 569 923 [P], 1986.
 [5] 宋美宁, 吕宪俊. 中国非金属矿工业导刊[J], 2005(4): 13-17.

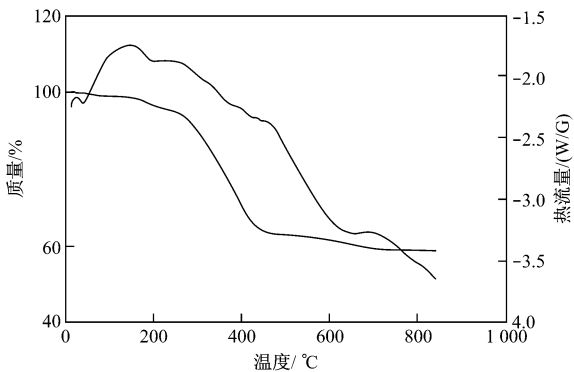


图 3 有机膨润土差热-热重曲线