

间接法电合成 2 - 甲基丁酸的研究

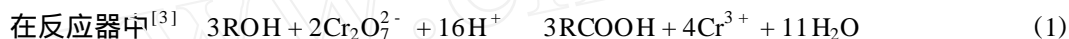
赵崇涛* 朱则善

(福建师范大学化学系 福州 350007)

摘要 以 2-甲基-1-丁醇为原料,四丁基硫酸氢铵(TBAS)或四丁基高氯酸铵(TBAP)为相转移催化剂,在硫酸酸性 $\text{Cr}(\text{III})$ 氧化媒质中氧化合成 2-甲基丁酸. 由上述氧化过程生成的 $\text{Cr}(\text{III})$ 可电解再生为氧化媒质 $\text{Cr}(\text{VI})$,在最佳工艺条件下其产率大于 95%.

关键词 2-甲基-1-丁醇,2-甲基丁酸,间接电氧化,相转移催化剂

2-甲基丁酸甲酯是白兰花头香油相中 23 个组分之一^[1],研究 2-甲基丁酸甲酯的合成对香精的生产具有重要实际价值,但其原料 2-甲基丁酸来源却非常匮乏. 本文采用氧化媒质 $\text{Cr}(\text{III})$ 在相转移催化剂(PTC)存在下氧化 2-甲基-1-丁醇,同时生成的 $\text{Cr}(\text{III})$ 可电解再生为 $\text{Cr}(\text{VI})$,达到循环使用. 间接法电合成 2-甲基丁酸的反应为:



式(1) $\text{Cr}(\text{III})$ 氧化 2-甲基-1-丁醇后的还原产物 $\text{Cr}(\text{III})$,通过电解在阳极氧化再生为 $\text{Cr}(\text{VI})$ (见式(2)),从而达到循环使用,且消除了污染源的产生. 本文研究了 $\text{Cr}(\text{III})$ 的再生、反应温度、反应时间、PTC、配料比等因素对 2-甲基丁酸产率的影响. 提出间接电氧化合成的工艺路线和最佳条件. 这在文献上尚未报道.

1 实验

1.1 试剂

2-甲基-1-丁醇由杂醇油经精馏方法提取^[2],其他试剂均为分析纯,水溶液以蒸馏水配制.

1.2 仪器和实验装置

电解再生硫酸酸性氧化媒质 $\text{Cr}(\text{III})$ 是在三极室(一阳二阴)隔膜槽中进行, $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为隔膜,膜电阻率 $0.26 \text{ } \Omega/\text{m}$. 阳极室($52 \times 132 \times 150 \text{ mm}$)内置冷却蛇管和一片 $100 \times 120 \text{ mm}$ Pb-PbO₂ 阳极. 阴极室($10 \times 132 \times 150 \text{ mm}$)内置不锈钢板为阴极. $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 为阴极液,极间距 40 mm ,在合适的电解液中控制恒电流电解再生,槽压 $2.4 \sim 2.6 \text{ V}$,再生 $1 \text{ mol Cr}(\text{III})$ 约耗电 0.22 kWh . 由电解氧化所得 $\text{Cr}(\text{VI})$ 氧化 2-甲基-1-丁醇制备 2-甲基丁酸的氧化反应是在

本文 1998-10-20 收到,1998-12-22 收到修改稿; 福建省自然科学基金资助项目

* 通讯联系人

装有搅拌器、冷凝管及控温装置的 1000 mL 三颈瓶反应器中进行,反应后经氯仿萃取、精馏便得产品.样品红外光谱用 IR-408 光谱仪测定.

2 结果与讨论

2.1 媒质 $\text{Cr}(\text{III})$ 的电解再生

以 H_2SO_4 浓度,主盐 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ 浓度和阳极电流密度 (i) 为再生试验主要参数,作 $L_{16}4^3$ 正交试验,结果再经确证,实验表明:在 $1.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ 组成的电解液中,控制浴温度 $30 \pm 2^\circ\text{C}$,以 6 A/dm^2 的阳极电流密度电解至理论电量时,氧化媒质 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的产率可达 96.6%.

2.2 影响 2-甲基丁酸产率的因素

以电解再生后的氧化媒质 $\text{Cr}(\text{VI})$ 直接用作由 2-甲基-1-丁醇氧化制备 2-甲基丁酸的氧化剂.图 1 表示在 $3.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 PTC 0.01% 四丁基硫酸氢铵 (TBAS) (相对于 2-甲基-1-丁醇的摩尔百分数,下同) 存在下,于 70°C 下反应 1 h,不同的 $\text{Cr}(\text{VI})$ / 醇摩尔比对 2-甲基丁酸产率的影响.如图表明: $\text{Cr}(\text{VI})$ 对醇的摩尔比大于 1.75 时 2-甲基丁酸的产率可达到 90% 以上.

图 2 示出制备 2-甲基丁酸时,氧化反应在 $\text{Cr}(\text{VI})$ / 醇的摩尔比为 1.75 和 0.01% TBAS 存在下于 70°C 反应 1 h,不同的 H_2SO_4 浓度对 2-甲基丁酸产率的影响,由图可见:当 H_2SO_4 浓度从 1 mol/L 增至 4.5 mol/L 时,2-甲基丁酸的产率逐渐增加到最高点,但酸浓度大于 4.5 mol/L 以后,产物产率反而呈下降趋势.因此,控制较佳的 H_2SO_4 浓度 ($3.5 \sim 4.5 \text{ mol/L}$) 可得到较高的产率.联系到上述 $\text{Cr}(\text{VI})$ 电解再生同样受 H_2SO_4 浓度的影响,但对其再生产率影响幅度不太大,从而在氧化反应时,可考虑以 2-甲基丁酸产率为主,兼顾调整 $\text{Cr}(\text{VI})$ 再生适宜的 H_2SO_4 浓度条件,以达到两者相匹配.

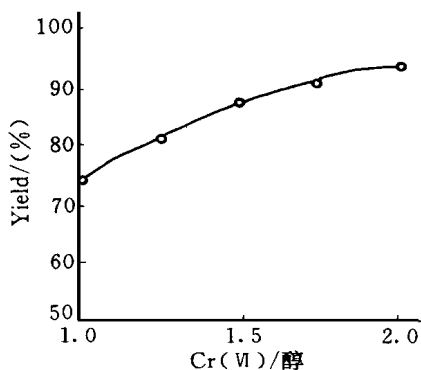


图 1 配料比对 2-甲基丁酸产率的影响

Fig. 1 The effect of ratio of reactants on yield of 2-methylbutanoic acid

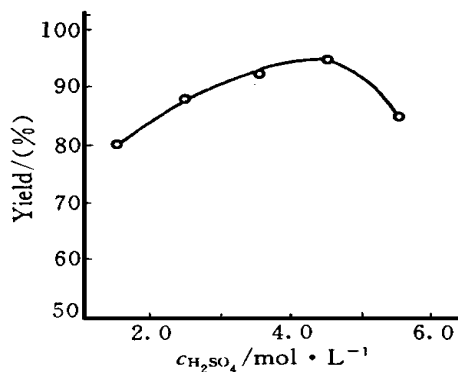


图 2 H_2SO_4 对 2-甲基丁酸产率的影响

Fig. 2 The effect of concentration of sulfuric acid on yield of 2-methylbutanoic acid

图 3 是氧化反应在配料比为 1.75, 3.5 mol/L H_2SO_4 和 0.01 % TBAS 存在下, 于不同反应温度时反应 1 h 的结果, 图 3 表明: 反应温度控制在 50 ~ 60 为宜, 温度太低, 氧化反应速度慢, 而温度高, 酯化反应增加, 反而影响了 2-甲基丁酸的产率。

图 4 为氧化反应在配料比为 1.75, 3.5 mol/L H_2SO_4 , 50 和 0.01 % TBAS 条件下, 不同反应时间对产率的影响, 结果表明: 在最佳反应条件下, 1 h 的反应时间已经足够。

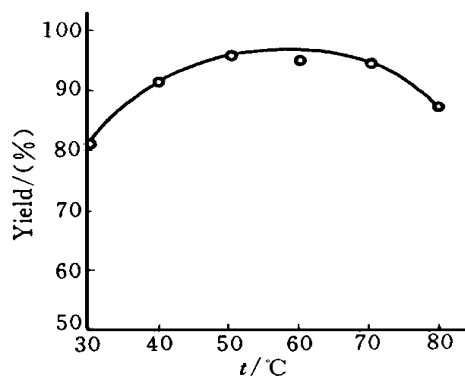


图 3 反应温度对 2-甲基丁酸产率的影响

Fig. 3 The effect of temp. of reaction in yield of 2-methylbutanoic acid

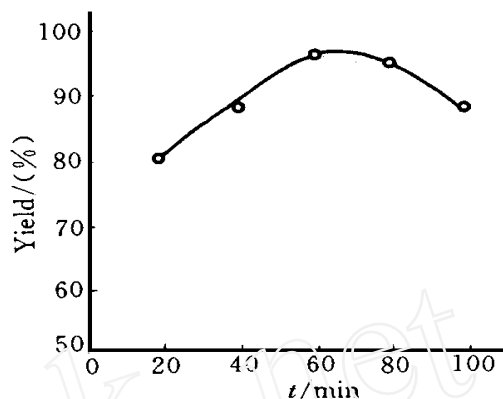


图 4 反应时间对 2-甲基丁酸产率的影响

Fig. 4 The effect of reaction time on yield of 2-methylbutanoic acid

硫酸酸性 $\text{Cr}(\text{III})$ 氧化媒质为水相, 2-甲基-1-丁醇是仅微溶于水的油相, 故氧化反应利用合适的 PTC 很有必要, 表 1 表示在最佳反应条件下, 加入不同品种的 PTC 时对反应产率的影响, 结果表明: 由于 PTC 的存在, 大大提高了 2-甲基丁酸的产率, 且尤以 TBAS 和 TBAP 为佳。

表 1 PTC 对反应产率的影响

Tab. 1 The effect of PTC on yield of 2-methylbutanoic acid

PTC	TBAS *	TBAP *	TBEAC *	TBAI *	空白
产率 / %	96.94	95.43	85.46	80.21	58.58

* PTC 的使用量均为 0.01 % (相对 2-甲基-1-丁醇摩尔百分数): TBAS(四丁基硫酸氢铵); TBAP(四丁基高氯酸铵); TBEAC(苄基三乙基氯化铵); TBAI(四丁基碘化铵)

氧化反应后, 经有机溶剂萃取留下的 $\text{Cr}(\text{III})$ 在水相, 除油后返回电解槽中进行 $\text{Cr}(\text{III})$ 的电解再生, 并再次作为氧化媒质使用。表 2 为其再生次数对产率的影响, 实验结果充分表明: 电解再生 $\text{Cr}(\text{III})$ 氧化媒质可以重复使用, 且不会降低 2-甲基丁酸的产率。

表 2 Cr() 电解再生次数对产率的影响

Tab. 2 The effect of the number of times of the Cr() regeneration through the electrolysis on yield of 2-methyl-butanoic acid

再生次数	新液	13	21	32	53
产率/ %	95.94	94.18	95.13	96.21	95.18

3 结 论

间接电合成 2-甲基丁酸的最佳工艺条件为:氧化媒质 Cr() 对 2-甲基-1-丁醇摩尔比为 1.75, 3.5 ~ 4.5 mol/L H_2SO_4 , 0.01 % TBAS(或 TBAP) 存在于 50 ~ 60 反应 1h 后, 经氯仿萃取, 有机相经精馏得到 2-甲基丁酸, 产率达 95 % 以上, 产品经 IR 检测确认为高纯度 2-甲基丁酸.

Study on Synthesizing of 2-Methylbutanoic Acid by Indirect Electrooxidation

Zhao Chongtao * Zhu Zeshan

(Dept. of Chem. Fujian Teachers' Univ. Fuzhou 350007)

Abstract The working conditions of synthesizing 2-methylbutanoic acid by oxidizing 2-methyl-1-butanol with tetrabutylammonium hydrosulfate (TBAS) or tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) as phase transfer catalyst in sulfuric acid Cr() oxidation medium was studied. The Cr() oxidation medium could be electrolytic regenerated from Cr(), during above oxidation reaction. Under the optimum condition, the yield of 2-methylbutanoic acid is more than 95 %.

Key words 2-methyl-butanol, 2-methylbutanoic acid, Indirect electrooxidation, Phase transfer catalyst

References

- 1 林祖铭, 金声, 王显昆, 刑其毅等. 白兰花头香化学成分的研究. 化学通报, 1984 (4): 30 ~ 32
- 2 赵崇涛, 朱则善, 吴春山. 杂醇油提取异戊醇和异丁醇的研究. 福建师范大学学报(自然科学版), 1998, 14 (3): 61 ~ 66
- 3 Denek Plcfer, Stephen J D Toit. A procedure for the oxidation of alcohols to aldehydes based on phase transfer catalysts. Tetrahedron Lett., 1978, (18): 1601 ~ 1604
- 4 Misra F A, Anita Jain. Electrolytic regeneration of acidic dichromate used in oxidation of alcohols. J. Indian. Chem. Soc., 1987, (IXIV) (6): 369 ~ 371