

# 介孔分子筛 W-MCM-41 催化氧化油酸制备壬二酸

彭志光 赵培庆 索继栓\*

(中科院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

**摘 要** 以介孔分子筛 W-MCM-41 为催化剂, 叔丁醇为溶剂, 过氧化氢为氧化剂, 在氧气气氛下, 催化氧化油酸, 一步合成了高收率的壬二酸

**关键词** W-MCM-41 分子筛 壬二酸

## The Preparation of Heptane Dicarboxylic Acid from Oleic Acid used a Tungsten-containing MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve

Zhiguang Peng, Peiqing Zhao, Jishuan Suo\*

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation,

Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

**Abstract** A tungsten-containing MCM-41 mesoporous molecular sieve is synthesized and used as the catalyst for the preparation of heptane dicarboxylic acid with 30%  $H_2O_2$  in  $O_2$  condition.

**Key words** W-MCM-41, Molecular sieve, Heptane dicarboxylic acid

壬二酸是重要的有机合成中间体, 它是中长链二元酸的一种。近年来, 随着有机合成化学工业的迅速发展, 对中长链二元酸的需求量日益增加。中长链二元酸及其衍生物的工业用途十分广泛, 产品市场广阔, 并且附加值较高。壬二酸在工业上的用途主要是生产壬二酸类增塑剂, 其次用于生产润滑剂、高分子合成, 还可用于皮肤的防护和皮肤病的治疗, 还用于香料、油剂、热塑模具、抗蚀剂、絮凝剂、阻燃剂以及稳定剂方面。我国中长链二元酸的生产严重不足, 对于癸二酸、十二烷二酸(月桂二酸)和十三烷二酸(巴西二酸), 已有厂家生产。但壬二酸的生产, 尚处空白阶段。壬二酸的合成常用的原料是油酸, 经氧化裂解而得。由于氧化裂解反应为较复杂的非均相反应, 大多数反应工艺都采用两步法或三步法, 联合使用两种或三种氧化剂, 过程比较复杂。

在 20 世纪 90 年代, M41S 系列介孔分子筛的突破发现成为了材料科学和催化科学中的重要部分<sup>[1,2]</sup>。介孔分子筛对多种多样的催化物种而言, 是一个完美的主体, 一系列的过渡金属包括 Ti、Zr、V、W、Cr、Mo、Mn 通过直接合成或间位合成已经被引进 M41S 中孔材料的骨架中<sup>[3-5]</sup>。这些包含过渡金属的中孔材料用  $H_2O_2$  或烷基过氧化氢作氧化剂能够催化多种大有机分子的氧化。

本文中, 笔者以介孔分子筛 W-MCM-41 为催化剂, 叔丁醇为溶剂, 过氧化氢为氧化剂, 在氧气气氛下, 催化氧化油酸, 一步合成可以得到高收率的壬二酸。

## 1 实验部分

含钨的介孔分子筛(W-MCM-41)包括不同的钨含量是用传统的“ $S^{+}X^{-}I^{+}$ ”路线制备的,十六烷基溴化吡啶为模板剂。它的中孔结构用 XRD 和  $N_2$  吸附/脱附分析来表征和证实,钨含量是用 ICP-AES 分析来检测的。

油酸的氧化在带有冷凝器、温度计和磁力搅拌的圆底烧瓶中进行。将 14g 油酸、0.5g 介孔分子筛 W-MCM-41、12g 30%的过氧化氢溶液和 50mL 叔丁醇混合均匀,搅拌,回流,通氧气,反应 48h,过滤除去催化剂,用热甲醇洗涤滤饼三次,每次 20mL,滤液在减压下蒸馏,除去大部分溶剂,再水蒸气蒸馏,得到壬酸,溶液再浓缩,冷却,析出结晶,过滤,洗涤,干燥,得到壬二酸。最终产品用 NMR, FT-IR 和元素分析进行分析。

## 2 结果与讨论

表 1 列出了用不同催化剂催化氧化油酸得到的结果。从表中不难发现,只有当 W 进入到 MCM-41 中骨架中时,才能得到壬二酸;空白反应和用 Si-MCM-41 催化时,得不到需要的产物。当 W 含量增加时,壬二酸的产率也增加,当 W 含量达到 1.5%时,壬二酸的产率达到 89.5%。这说明了在骨架中高分散的 W 对油酸的氧化才起作用。

表 1 不同催化剂催化氧化油酸  
Tab.1 Synthesis of heptane dicarboxylic acid with different tungsten contents MCM-41

| 样品        | W 含量/% | 壬二酸产率/% |
|-----------|--------|---------|
| 空白        | 0      | 0       |
| Si-MCM-41 | 0      | 0       |
| W-MCM-41  | 0.5    | 70.5    |
| W-MCM-41  | 1.0    | 83.4    |
| W-MCM-41  | 1.5    | 89.5    |
| W-MCM-41  | 2.0    | 89.7    |

反应过程可能首先油酸双键环氧化形成环氧中间体,用氧气使其键断裂得壬二酸和壬酸。

反应一步可以完成,过程简单,溶剂叔丁醇可以回收利用,对环境无污染,壬二酸产率较高。这说明了在用 W-MCM-41 为催化剂时能提供一种可供选择的制备高纯度和高收率的壬二酸的方法。

## 参考文献

- [1] C T Kresge, M E Leonowicz, W J Roth et al. Nature, 1992, 359: 710.
- [2] J S Beck, J C Vartuli, W J Roth et al. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 10834.
- [3] A Corma, Chem. Rev., 1997, 97, 149.
- [4] D Trong, D Desplanitier-Giscard, C Danumah et al. Appl. Catal. A: General, 2001, 222: 299.
- [5] D E D Vos, B F Sels, P A Jacobs. Adv. Catal., 2001, 46: 1.