

研究论文

2,2-二羟甲基丁醛的催化合成与表征

方 莉 赵永祥 曲济方 王永钊 刘滇生

(山西大学化学化工学院, 山西 太原 030006)

摘 要 采用新制的正丁醛 (NBAL) 和多聚甲醛 (PFA) 在三乙胺 (TEA) 催化下制备了合成三羟甲基丙烷 (TMP) 的中间产物 2,2-二羟甲基丁醛 (DMB). 探讨了原料配比和反应时间对 DMB 收率的影响, 以及催化剂与含水量对反应体系升温速率及 DMB 收率的影响. 最佳工艺条件为: N_2 保护下, $n_{NBAL} : n_{PFA} : n_{TEA}$ 为 1 : 3 : (0.05~0.1), 含水量为 10%~15% (以总量计), 反应温度为 50~80 °C, 反应时间为 2 h. 通过 IR、GC、GC-MS、 1H NMR 对 DMB 的结构进行了表征; 经过 GC 分析, NBAL 在上述条件下可反应完全 (>99%), DMB 收率达 88% 以上.

关键词 三羟甲基丙烷 2,2-二羟甲基丁醛 三乙胺 羟醛缩合

中图分类号 O 627

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2004) 07-1098-05

CATALYZED SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 2,2-DIMETHYLOL-1-BUTANAL

FANG Li, ZHAO Yongxiang, QU Jifang, WANG Yongzhao and LIU Diansheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China)

Abstract 2,2-dimethylol-1-butanal (DMB) was synthesized by *n*-butyraldehyde (NBAL) with paraformaldehyde (PFA) in the existence of triethylamine (TEA). NBAL reacted completely (>99%) and the yield of DMB reached 88%. The structure of DMB was characterized by IR, GC, GC-MS, 1H NMR. It was found that the concentration of TEA and H_2O greatly affected the rate of temperature rise of the reaction system and the yield of DMB. The optimized reaction conditions were as follows: under the nitrogen atmosphere, $n_{NBAL} : n_{PFA} : n_{TEA} = 1 : 3 : (0.05-0.1)$ and 10%—15% water by weight, temperature 50—80 °C, reaction time 2 h.

Keywords trimethylolpropane, 2,2-dimethylol-1-butanal, triethylamine, aldolization

引 言

2,2-二羟甲基丁醛 (2,2-dimethylol-1-butanol, 简称 DMB) 是合成三羟甲基丙烷 (trimethylolpropane, 简称 TMP) 的中间产物. TMP 作为一种重要的精细化工产品 and 化学中间体, 被广泛应用于生产聚氨酯及醇酸树脂、高级润滑油、表面活性剂及高档涂料等.

国内外合成 TMP 的方法主要有两种: 一种是

Cannizaro 缩合法, 另一种是两步加氢法 (Aldol hydrogenation). Cannizaro 法最大的弊端是产生与 TMP 等量的副产物甲酸盐, 由于其市场销路极差, 严重影响 TMP 生产厂家的经济效益. 此外, 在 TMP 产品后处理中易造成环境污染. 目前最有前景的是加氢法, 即先由正丁醛 (*n*-butyraldehyde, 简称 NBAL) 与甲醛 (formaldehyde) 在弱碱性条件下生成中间产物 DMB, 然后在金属催化剂存在下加氢, 将醛基还原成醇. 由于加氢法原子

经济性高, 不产生污染^[1,2], 而且产品提纯简单, 成为 TMP 合成研究的热点。

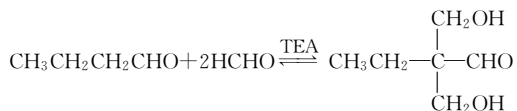
研究表明, 中间产物 DMB 的收率是影响 TMP 总收率的关键因素. Salek^[3]等以三乙胺为催化剂合成了该中间产物, 然后进行水系催化加氢制得 TMP, 收率超过 90%. Serra-Holm^[4~7]小组以弱碱性阴离子交换树脂(含有三烷基胺官能团)为催化剂进行羟醛缩合, 并研究了其动力学与相平衡关系, 提出了反应机理及动力学方程; 张卫红^[8]等以减压蒸馏分离出按 Cannizaro 法得到 DMB, 并进行了表征。

本文在前人工作的基础上, 以三乙胺(triethylamine, 简称 TEA)为催化剂对正丁醛与多聚甲醛(paraformaldehyde, 简称 PFA)的缩合反应进行了大量实验, 探讨了原料配比和反应时间对 DMB 收率的影响, 以及催化剂与水的浓度对反应体系升温速率及 DMB 收率的影响, 并通过 IR、GC、GC-MS、¹HNMR 对 2,2-二羟甲基丁醛进行了表征。

1 实验部分

1.1 实验原理

在三乙胺作用下, 利用正丁醛分子中的两个活泼 α 氢与甲醛发生羟醛缩合反应, 生成 2,2-二羟甲基丁醛(DMB)。



在反应过程中会发生一些副反应, 如丁醛自身羟醛缩合、消除反应、缩醛化反应^[9], 此外, 过量的甲醛在升温后还会发生歧化反应生成甲酸和甲醇, 消耗部分碱。

因此, 如何选择催化剂、控制反应条件, 减少副反应等成为提高 DMB 收率的关键因素。

1.2 原料精制

本实验将购买的原料正丁醛(C.R)和三乙胺(A.R)均进行精馏后使用. 正丁醛收取 70~72 °C (本地大气压为 93.3 kPa) 的馏分, 三乙胺收取 86~87 °C 的馏分。

1.3 DMB 的合成^[2,10]

按一定比例将 NBAL(新蒸)、PFA 和水加入 250 ml 四口烧瓶内, 在 N₂ 保护下搅拌升温, 至 50 °C 时(停止加热)加入 TEA, 当温度升高到 80 °C

后(约 1 h)继续反应 1~2 h, 至 NBAL 反应完全后停止实验。

1.4 产品提纯

将反应得到的混合物在常压下蒸馏脱除 TEA 和过量甲醛后, 在 533 Pa 下减压蒸馏, 收取 135~150 °C 的馏分, 得到透明清亮的蜡状液体。

2 结果与讨论

2.1 原料配比对 DMB 收率的影响

在前述的反应条件下, 以 NBAL 计, 按照摩尔比为 1:2、1:2.5、1:3、1:4、1:5、1:6 的比例加入 PFA, 经过气相色谱分析, 当摩尔比为 1:2 时, NBAL 反应不完全, 随着 PFA 量增大, NBAL 反应基本完全, DMB 收率提高, 但当比例超过 1:4 时, DMB 含量却随着 PFA 量增加而减小. 因为反应是在碱性条件下进行, 或多或少会发生甲醛的自身歧化反应, 为了保证丁醛反应完全, 甲醛须过量, 但是过多的甲醛又会造成副反应的发生. 实验表明, 当二者比例为 1:3 时, DMB 收率最高, 因此我们选择原料 NBAL 与 PFA 摩尔比为 1:3。

2.2 TEA 用量对 DMB 收率的影响

传统的 TMP 合成采用无机碱如氢氧化钠、氢氧化钙等为催化剂, 而无机碱法生产的 TMP 收率低、纯度差的原因一方面是产生大量副产物, 另一方面是因为在提纯过程中钠盐无法除尽导致 TMP 分解造成的. 尤其是加氢法制 TMP, 无机盐很难与 DMB 分离, 使得加氢根本无法进行. 国外研究表明^[1,2], 有机叔胺作为催化剂不仅能控制反应选择性, 还可抑制副反应的发生. 此外, TEA 沸点

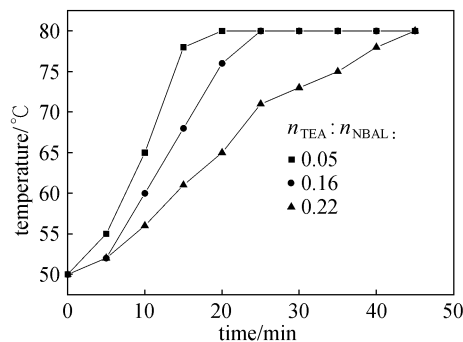


Fig. 1 Influence of amount of TEA to rising rate of temperature
 $n_{\text{NBAL}}:n_{\text{PFA}}=1:3$; H₂O 9% (mass);
 N₂ atmosphere; 50—80 °C

低 (89.3 °C), 可用常压蒸馏的方法与产物分离.

本实验以 TEA 为催化剂, 研究了 TEA 用量对反应体系升温速率及 DMB 收率的影响, 如图 1、图 2 所示.

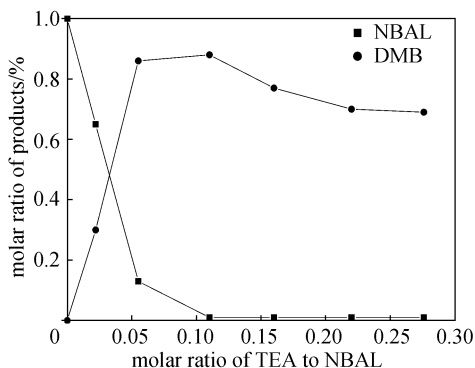


Fig. 2 Influence of TEA amount to products

从图 1 中可以看出, 随着 TEA 的减少, 反应体系升温速率减慢, 反应趋于平缓、均匀; 根据色谱分析结果 (图 2), 当 $n_{TEA} : n_{NBAL} = (0.05 \sim 0.1) : 1$ 时, 产物的收率最高. 因为 TEA 虽呈弱碱性, 但过量时也会引发副反应, 使 DMB 收率降低.

2.3 含水量对 DMB 收率的影响

图 3、图 4 为含水量对反应体系温度升高速率及 DMB 收率的影响.

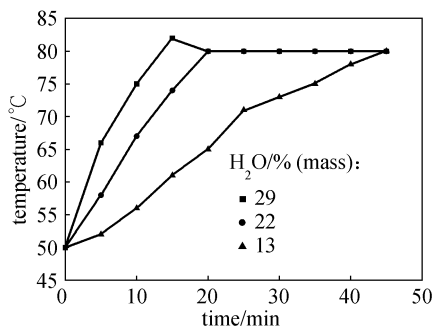


Fig. 3 Influence of concentration of H₂O to temperature rising rate

$n_{NBAL} : n_{PEA} : n_{TEA} = 1 : 3 : 0.05$;
N₂ atmosphere; 50—80 °C

如图所示, 随着含水量增加, 升温速率、固体甲醛溶解速度以及缩合反应速度均加快, NBAL 反应完全, 而中间产物收率却下降. 实验中发现, 当向混合体系中加入 TEA 时, 少量多聚甲醛溶解于水中 (吸热, 刚加入时温度有所下降) 并与 NBAL 发生反应 (大量放热), 温度升高, 促使更多甲醛溶解并参与反应, 放出更多的热. 结果表明, 当含水量 < 10%, 多聚甲醛难溶解, NBAL

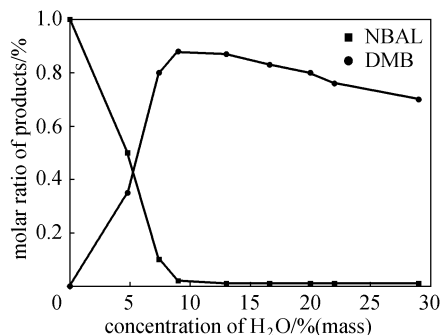


Fig. 4 Influence of concentration of H₂O to products

反应不完全, DMB 收率低; 含水量 > 15%, 多聚甲醛溶解太快, 反应剧烈, 升温速率过快, 导致副反应增加, DMB 收率下降.

2.4 反应温度的控制对中间产物的影响

实验中发现, 加入三乙胺后, 当温度升至 70 °C 时甲醛才能全部溶解. 当温度在 20~45 °C 加入三乙胺, 反应体系自动升温的顶点最高为 70 °C, 且随着投料温度降低而降低, 经 GC 分析知中间产物的收率均低于 50 °C 时投料. 图 5 表示不同温度下加入三乙胺时对 DMB 收率的影响. 实验证明, 控制体系在 1 h 内由 50 °C 升温至 80 °C, 产物中 NBAL 含量最低、DMB 含量最高.

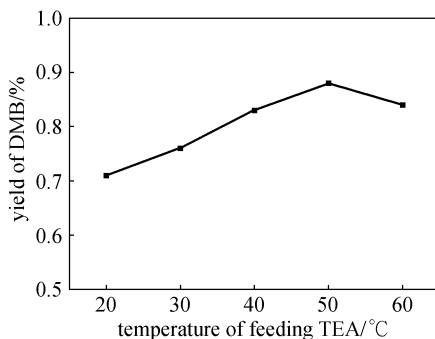


Fig. 5 Influence of feeding temperature to yield of DMB
 $n_{NBAL} : n_{PEA} : n_{TEA} = 1 : 3 : 0.05$; H₂O 9% (mass);
N₂ atmosphere; 50—80 °C

2.5 惰性气体对反应体系的影响

由于在空气中醛类容易氧化, 尤其是碱性、加热条件下, 还可能发生其他副反应, 为此, 试验中通入 N₂ 作为保护气体. 结果表明, 加入惰性气体后, DMB 的收率明显高于未通惰性气体的.

3 产物的分析与表征

3.1 测试仪器及方法

(1) 红外光谱采用岛津公司 FTIR—8300 傅里

叶红外光谱仪。

(2) 核磁共振¹H-NMR 采用岛津公司 BRUKER DKX300 核磁共振仪, 以 DCCl₃ 为溶剂。

(3) 色谱谱使用美国 Thermo Finnigan 公司 PolarisQ 色质联用测定仪。GC 程序升温: 60 °C 1 min; 5 °C · min⁻¹ 至 100 °C, 1 min; 10 °C · min⁻¹ 至 250 °C, 5 min; MS 相对分子质量设定 10~300, 电子轰击电压 70 eV, 离子源温度 200 °C。

(4) 气相色谱使用上海海星色谱有限公司产的 GC-930 气相色谱仪。氢火焰检测器; 毛细管柱 (Rtx-5MS, U. S. 30m)。色谱条件: 气化室温度为 250 °C, 检测器温度 250 °C, 柱温为程序升温: 60 °C, 5 min; 10 °C · min⁻¹ 至 250 °C, 8 min。

3.2 DMB 的表征与测定

将 DMB 进行 IR、GC-MS、¹H-NMR 分析, 具体结果如下。

3.2.1 IR 解析 3243.1 cm⁻¹ 处强而宽的吸收峰为多缔合态—OH 的伸缩振动峰; 2883.4 cm⁻¹ 处三岔中强峰为—CH₃ 及—CH₂ 的对称和不对称伸缩振动吸收峰; 988 cm⁻¹ 处的强吸收峰为伯醇中 C—O 的伸缩振动吸收峰 (由于伯醇 α-碳上侧链的存在, 使吸收向低波数移动); 1699.2 cm⁻¹ 处的强吸收峰为醛羰基的 ν_{C=O} 吸收 (由于羰基可能与醇羟基形成了氢键, 导致吸收向低波数移动), 该吸收峰的存在证明得到的是 DMB, 而非 TMP。

3.2.2 ¹H-NMR 解析 9.62 ppm 处为脂肪醛基上氢的化学位移, 在 3.37~5.21 ppm 处化学位移可能是一 ROH 和—CH(O)₂, 证明该产物为 DMB, 并有二聚体及三聚体等几种多聚体的存在。1.21~1.75 ppm 的化学位移为乙基—CH₂CH₃ 的氢, 二聚体及三聚体的存在使其信号范围变宽^[8]。

由于 DMB 与多聚体难以分离, 所以仅从 IR、¹H-NMR 谱还无法确定产物为 DMB。

3.2.3 GC-MS 分析 图 6 为 DMB 的 GC 图 从图中可以看出, 共分离出了 5 个化合物: 其中峰 1 (11.01 min) 为 DMB, 这可以由 MS 图谱得到证实。其 MS 碎片离子峰与其结构一致^[8]: *m/z*133 (M + 1) 峰很小; *m/z*101 (M-31) 峰为 CH₃CH₂⁺C(CH₂OH)CHO, 也很小; *m/z*84 (M-31-17) 峰为 CH₂=C(CH₂CH₃)CHO⁺, *m/z*71 (M-29-17-15) 峰为 CH₂=C(CH₂OH)⁺CH₂,

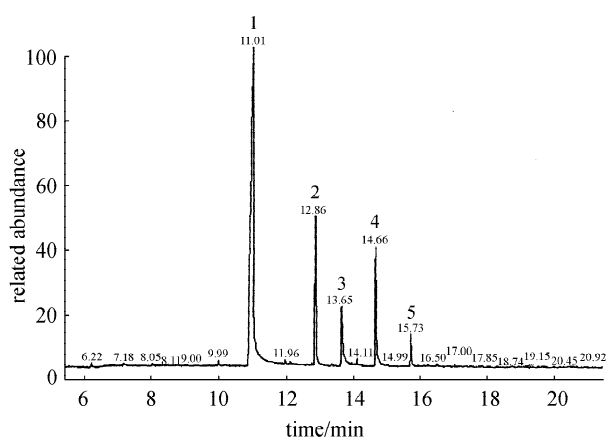


Fig. 6 GC spectrum of DMB

*m/z*57 (M-29-28-18, 100%) CH₂=CH—CH=OH⁺, *m/z*29 (M-103) HC≡OH⁺. 峰 2 (12.85 min)、峰 4 (14.66 min) 和峰 5 (15.73 min) 可能为 DMB 的二聚体、三聚体, 这可从它们的 MS 图与峰 1 几乎完全相同得以证实。二聚体及三聚体的结构如图 7^[8]。

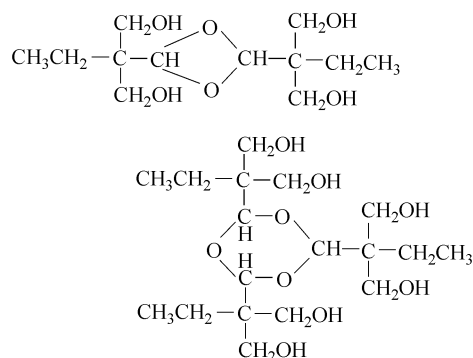


Fig. 7 Structures of dimer and trimer of DMB

由于三聚体的结构中有一个 6 元环, 因此可推测峰 4 和峰 5 可能是三聚体的构象异构体。此外, 在 MS 图中几乎不出现分子离子峰, 说明在 MS 测定条件下, 二聚体及三聚体很容易分解为 DMB。

峰 3 (13.64 min) 可能为 TMP, 其 MS 碎片离子峰与 TMP 标准谱图基本一致。说明即使弱碱性条件下, DMB 也可与过量甲醛发生 Canizarro 反应生成 TMP。

4 结 论

通过分析讨论, 采用新制的正丁醛和多聚甲醛在三乙胺催化下合成 DMB 的最佳工艺条件为: N₂ 保护下, 原料摩尔比为 1 : 3 : (0.05~0.1), 加水量为 10%~15% (以总量计), 反应温度 50~

80 ℃, 反应时间为 2 h. 经过 GC 分析, 正丁醛在上述条件下可反应完全 (>99%), 产物 DMB 收率达 88% 以上.

DMB 作为 TMP 合成的中间产物, 其收率直接影响下一步的催化加氢产率. 本研究已经获得具有较高收率的 DMB, 在随后的加氢实验中, 由于 DMB 的二聚物、三聚物可能重新分解为 DMB 被还原, 终产物 TMP 的收率可达 90% 以上, 作者将进行进一步的研究.

References

- 1 Trost B M. Atom Economy, a Challenge for Organic Synthesis—Homogeneous Catalysis Leads the Way. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**: 259
- 2 Salmi T, Serra-Holm V, Rantakyla T K, Mäki-Arvela P, Lindfors L P. Development of Clean Technology for the Production of Triols. *Green Chemistry*, 1999 (12): 283—287
- 3 Salek, Jeffrey S Pugach, Joseph Elias, Carole L Cullo, Leonard A. Manufacture of Trimethylolpropane. US 5763690. 1998
- 4 Serra-Holm V, Salmi T, Kangas M, Mäki-Arvela P, Lindfors L P. Kinetics and Phase Equilibria of Competing Aldolization and Elimination in a Three-phase Reactor. *Catalysis Today*, 2001, **66**: 419—426
- 5 Serra-Holm V, Salmi T, Multamaki J, Reinik J, Mäki-Arvela P, Sjöholm R, Lindfors L P. Aldolization of Butyraldehyde with Formaldehyde over a Commercial Anion-exchange Resin—kinetics and Selectivity Aspects. *Applied Catalysis A: General*, 2000, **198**: 207—221
- 6 Salmi T, Serra-Holm V, Rantakyla T K, Mäki-Arvela P, Lindfors L P, Nousiainen Hannu. US 6593502. 2003
- 7 Serra-Holm V, Salmi T. Comparison of Activity and Selectivity of Weakly Basic Anion-exchange Catalysts for the Aldolization of Butyraldehyde with Formaldehyde. *Organic Process Research & Development*, 2001, **5**: 368—375
- 8 Zhang Weihong (张卫红), Feng Yaqing (冯亚青), Dong Ning (董宁), Hong Xuechuan (洪学传), Guo Bing (郭兵). The Synthesis of Trimethylolpropane (三羟甲基丙烷的合成研究). *Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程)*, 1998, **15** (2): 12—16
- 9 Lundstram L, Salmi T, Lehtonen J. Modeling of Specialty Chemicals Production in Liquid-Liquid Reactors—A Case Study: Synthesis of Diols. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**: 1—18
- 10 Harrison, George Edwin Reason, Arthur James. US 5841002. 1998

信息与交流

国家环保总局将推广“清洁生产”示范项目

从 2005 年至 2007 年, 国家环保总局将每年选择一批中小企业参加“清洁生产”示范项目. 这些企业主要来自化学或相关行业, 如制药、印染、电镀、造纸和酿酒业.

基于《中华人民共和国清洁生产促进法》的这一项目, 由美国陶氏化学公司提供 600 万元人民币资金, 并对示范项目的企业员工进行教育和培训. 同时还将支持政府机构的能力建设, 包括加强公众意识的培训活动等.

目前, 国内结构性污染问题比较突出, 中小型化工、造纸、电镀和酿酒等企业迫切需要实施清洁生产. 清洁生产促进法实施一年多来, 虽然取得了积极成果, 但总体进展并不理想. 主要原因是企业缺乏开展清洁生产审核和工艺改造的资金, 清洁生产的环境管理制度不完善, 缺少关键和配套的清洁生产技术, 企业寻找相关管理信息渠道不畅, 市场激励机制没有建立起来, 企业缺少自觉开展清洁生产的动力.

(摘自: 中国化工信息网)