

# 催化硝酸氧化油酸制备壬二酸的研究

卫杰, 沈国良\*, 温瑞阳, 霍悦, 徐世洁, 于洋, 姜思谨

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

**摘要:**以钒酸盐为催化剂, 苄基三乙基溴化铵 (TEBA) 为相转移催化剂, 通过硝酸氧化油酸合成壬二酸。结果表明, 硝酸氧化油酸合成壬二酸的适宜操作条件为: 催化剂质量分数为 0.30%、TEBA 质量分数为 0.10%、硝酸质量分数为 65%、硝酸与油酸的摩尔比为 8.0、反应温度为 100°C、反应时间为 12 h, 此时壬二酸产率达 67.81%, 壬酸产率达 74.31%。将含催化剂的结晶母液循环使用, 壬二酸的产率可提高到 71% 左右。

**关键词:**油酸; 壬二酸; 壬酸; 催化氧化

中图分类号: TQ225.14

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0208-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.037

## Preparation of azelaic acid via catalytic nitric acid oxidation of oleic acid

WEI Jie, SHEN Guo-liang\*, WEN Rui-yang, HUO Yue, XU Shi-jie, YU Yang, JIANG Si-jin

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

**Abstract:** Azelaic acid is synthesized via the oxidation of oleic acid by nitric acid, with vanadate serving as the catalyst and benzyl triethylammonium bromide (TEBA) acting as the phase transfer catalyst. Results demonstrate that the optimal operating conditions for the synthesis of azelaic acid via the oxidation of oleic acid with nitric acid are determined as follows: vanadate catalyst loading is 0.30%, TEBA loading is 0.10%, the concentration of nitric acid is 65%, the molar ratio of nitric acid to oleic acid is 8.0, the concentration of oleic acid is 8.0%, temperature is 100°C and the reaction lasts for 12 hours. Under these conditions, the yields of nonanedioic acid and azelaic acid are 74.31% and 67.81%, respectively. The yield of azelaic acid can be increased to approximately 71% by recycling the crystalline mother liquor containing the catalyst.

**Key words:** oleic acid; azelaic acid; nonanoic acid; catalytic oxidation

壬二酸是一种九碳脂肪族二元酸, 由于其二元羧性质、长碳链和低挥发性, 广泛应用于塑料、增塑剂、润滑剂、涂料、树脂等行业<sup>[1-3]</sup>。壬二酸是一种中等链长的有机二元脂肪酸, 具备广泛的应用潜力。基于壬二酸合成的尼龙 9 和尼龙 69 具有出色的抗磨损、耐腐蚀和低温性能; 以壬二酸为原料制得的增塑剂如壬二酸二辛酯和壬二酸异丁酯, 具备耐热性、耐寒性、低黏度、高沸点、不易挥发和高效增塑等优势; 同样地, 壬二酸二辛酯和壬二酸双十三烷酯等润滑剂具有高闪点和优异的黏温特性<sup>[4]</sup>。此外, 其在光电材料、生物医学材料和功能聚合物等新材料的开发方面也具有巨大潜力<sup>[5-6]</sup>。目前, 国内外壬二酸的制备方法可分为蓖麻油酸氧化法<sup>[7]</sup>、蜡油热裂解法、不饱和脂肪酸氧化法<sup>[8]</sup>、壬二醇和壬二醛氧化法<sup>[9]</sup>以及微生物氧化法<sup>[10]</sup>。在这些方法中, 工业上最常用的是不饱和脂肪酸氧化法, 原料主要以油酸为主。根据氧化剂的不同, 可分为臭氧氧化法<sup>[11]</sup>、过氧化氢氧化<sup>[12]</sup>、高锰酸钾氧化法<sup>[13]</sup>、分子氧氧化法<sup>[14]</sup>等。

硝酸作为一种价廉易得的常见氧化剂, 在工业

生产中拥有诸多优点。目前, 关于以硝酸作为氧化剂合成壬二酸的研究在国内外没有详细报道。笔者以硝酸为氧化剂、油酸为原料, 研究了催化氧化合成壬二酸的工艺合成方法。

## 1 实验

### 1.1 反应机理

硝酸氧化油酸合成壬二酸反应过程如图 1 所示。

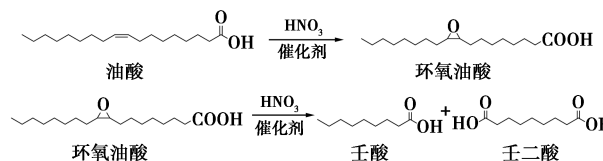


图 1 硝酸氧化油酸合成壬二酸反应机理

### 1.2 实验药品及仪器

油酸、偏钒酸铵、65% HNO<sub>3</sub>、四丁基溴化铵 (TBAB)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、四丁基氯化铵 (TBAC)、苄基三乙基溴化铵 (TEBA) 和十二烷基三甲基氯化铵 (DTAC), 均为分析纯。

BT124S 电子天平、DG701-1 真空干燥箱、SHZ-

收稿日期: 2023-12-11; 修回日期: 2024-06-26

作者简介: 卫杰 (1996-), 男, 硕士生, 主要从事精细化工研究, 2457488786@qq.com; 沈国良 (1960-), 男, 博士, 教授, 主要从事化学工艺、精细化工方面的研究, 通讯联系人, shengl\_shxy@sut.edu.cn。

D 循环水真空泵、SHT 数字恒温搅拌电热套、MAGNA-IR750 傅里叶变换红外光谱仪和 SGWX-4 显微熔点仪。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 壬二酸的合成

将 250 mL 圆底烧瓶、温度计和回流装置依次连接。向烧瓶中加入部分硝酸以及催化剂,在室温下快速搅拌 20 min 后,温度逐渐升高到所需范围。在此过程中,溶液由黄色浑浊液体转变为浅绿色透明状态。随后,依次加入相转移催化剂和部分油酸,充分搅拌均匀后,缓慢升温到 70℃。此时,烧瓶出现淡红棕色气体,且温度迅速上升,此时表明反应开始。控制加热装置使温度稳定后,滴加剩余的油酸和硝酸,保持 70℃ 反应 1 h。此过程中,保持温度稳定,随后加热至所需温度,持续反应一段时间。反应产生的尾气用 5% 的氢氧化钠水溶液吸收。

#### 1.3.2 壬二酸的分离

在分离产品时,确保整个过程中分液漏斗保持高温状态。在反应热态下静置一段时间,分离下层液相并收集;上层油相用沸水洗涤,静置使水层与油相充分分离,并收集下层水相,此过程重复 3 次;随后,将收集的下层液相及收集的所有水相混合,蒸发一部分水后,在 0℃ 下冷却结晶 6 h;随后进行过滤操作,滤饼用冰水洗涤 3 次,最后将滤饼在 50℃ 的真空干燥箱中干燥,得到粗产品,称重。

#### 1.3.3 壬酸的分离

该反应还产生了另一种有价值的产品壬酸。反应结束后,将洗涤后的上层油相转移至三颈烧瓶中。通过减压蒸馏得到壬酸。在此过程中,保持 0.08 MPa 的真空压力,确保气相温度保持在 132~136℃ 之间。减压蒸馏后,烧瓶内有黑色且刺激性气味的残留物,是未反应完全的中间体分解产物或者是产物进一步被氧化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 投料方式的影响

硝酸促进的氧化反应具有很高的放热性,过高的热量会导致硝酸分解以及副反应的发生,会降低壬二酸的收率。考察了不同加料方式对反应的影响。

投料方式 1: 室温下,一次性加入全部反应物料,缓慢升温至一定温度,反应一段时间。

投料方式 2: 室温下,分别加入部分硝酸和油酸,其余物料全部加入,缓慢升温,在引发温度下再一次性加入剩余油酸和硝酸,缓慢升温至一定温度,

反应一段时间。

投料方式 3: 室温下,分别加入部分硝酸和油酸,其余物料全部加入,缓慢升温,在引发温度下同时滴加剩余油酸和硝酸,物料完全投入后,缓慢升温至一定温度,反应一段时间。

投料方式 4: 加入部分油酸和其他全部物料,缓慢升温,在反应温度下滴加余量油酸,物料完全投入后,缓慢升温至一定温度,反应一段时间。

投料方式 5: 加入部分硝酸和其他全部物料,缓慢升温,在引发温度下滴加剩余硝酸,物料完全投入后,缓慢升温至一定温度,反应一段时间。

相对于其他投料方式,投料方式 3 对收率有明显的促进作用,故采用此投料方式进行实验。

### 2.2 催化剂种类的影响

在化学反应中,合适的催化剂可提高反应速率,缩短反应时间,增加产物收率,从而有效提升资源利用效率。本实验中,在油酸物质的量为 0.05 mol、65% 硝酸物质的量为 0.4 mol、催化剂质量分数为 0.30% (以油酸质量计,下同)、TEBA 质量分数为 0.10% (以油酸质量计,下同)、反应温度为 100℃、反应时间为 12 h 条件下,考察了催化剂种类对收率的影响,结果如表 1 所示。

表 1 催化剂种类对壬二酸收率的影响

催化剂种类	壬二酸收率/%	壬酸收率/%
无	37.32	45.15
Cu 催化剂	42.86	50.31
Cu、V 催化剂	56.37	64.21
V 催化剂	67.12	75.81

从表 1 可知,无催化剂时,产物收率较低,选择性较低,多以副产物为主;Cu 催化剂和 V 催化剂对壬二酸收率的影响具有一致性。V 作为催化剂表现出最显著且有利的效果,壬二酸收率达到 67.14%,壬酸收率达到了 75.82%。故实验选取 V 催化剂作为反应催化剂。

### 2.3 催化剂质量分数的影响

以钒酸盐为催化剂,在硝酸与油酸摩尔比为 8:1、TEBA 质量分数为 0.10%、反应温度为 100℃、反应时间为 12 h 条件下,考察钒酸盐质量分数对收率的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,随着钒酸盐质量分数的增加,壬二酸的收率逐渐上升;当钒酸盐质量分数达到 0.30% 时,壬二酸的收率为 64.93%,壬酸收率为 73.85%;钒酸盐质量分数超过 0.30% 后,壬二酸收率略微下降,最终由于原料已经反应完全,反应的选

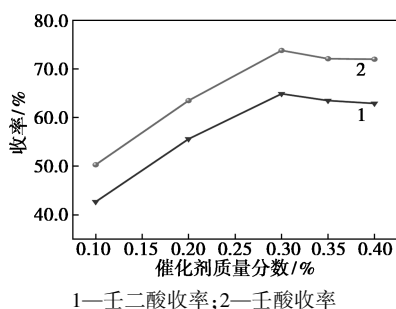


图 2 钒酸盐质量分数对壬二酸收率的影响

择性变化不大,收率趋于平稳。故此合成工艺催化剂质量分数为 0.30%。

#### 2.4 硝酸质量分数的影响

理论上硝酸摩尔分数越高,对反应促进效果越好。在硝酸与油酸摩尔比为 8、钒酸盐和 TEBA 质量分数分别为 0.30% 和 0.10% 的条件下,考察硝酸质量分数对反应的影响,结果如图 3 所示。

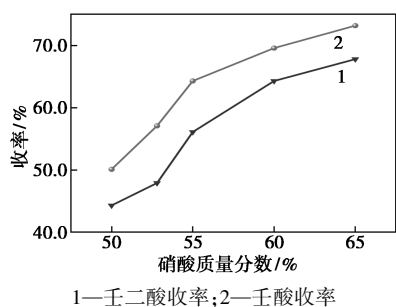


图 3 硝酸质量分数对壬二酸收率的影响

从图 3 可知,随着硝酸质量分数的增加,反应加快,产物的收率也逐渐提高;在以硝酸作为氧化剂的氧化反应中,其质量分数增加时,强酸环境下碳碳双键易断裂,更易促进氧化反应的进行。当硝酸质量分数达到 65% 时,壬二酸的收率最高为 67.81%,壬酸的收率为 73.25%。故实验使用质量分数为 65% 的硝酸。

#### 2.5 硝酸摩尔比的影响

以 65% 硝酸为氧化剂,在硝酸钒酸盐质量分数为 0.30%、TEBA 质量分数为 0.10%、 $T=100^{\circ}\text{C}$ 、 $t=12\text{ h}$ ,考察硝酸摩尔分数对收率的影响,结果如图 4 所示。

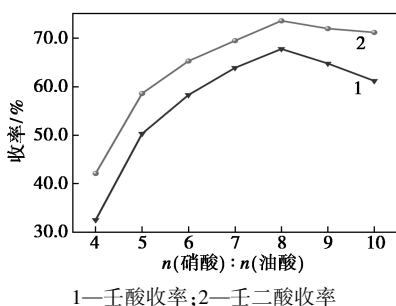


图 4 硝酸摩尔分数对壬二酸收率的影响

从图 4 可以看出,随着硝酸摩尔分数的增加,产物的收率也逐渐增加;当硝酸与油酸摩尔比为 8:1 时,壬二酸的收率为 67.81%,壬酸的收率为 73.64%;进一步增加硝酸的摩尔分数,壬二酸的收率开始下降。这是因为随着硝酸摩尔分数的增加,副反应的发生被促进,壬二酸进一步被氧化,从而降低了收率。所以,最佳原料摩尔比为 8:1。

#### 2.6 相转移催化剂种类的影响

在  $T=100^{\circ}\text{C}$ 、 $t=12\text{ h}$ 、硝酸与油酸摩尔比为 8:1、钒酸盐和相转移催化剂质量分数分别为 0.30% 和 0.10% 的条件下,对不同相转移催化剂进行了考察,结果如表 2 所示。

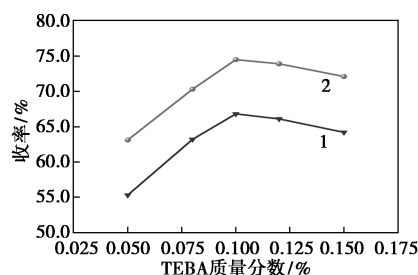
表 2 相转移催化剂种类对壬二酸收率的影响

相转移催化剂种类	壬二酸收率/%	壬酸收率/%
CTAB	42.62	50.37
TEBA	66.54	70.33
TBAB	57.82	63.18
TBAC	50.61	60.12
DTAC	55.84	63.81

由表 2 可知,不同相转移催化剂对壬二酸收率有影响,TEBA 在壬二酸收率方面表现最为优异,壬二酸收率达到 66.54%,壬酸收率为 70.32%。所以实验采用 TEBA 作为反应的相转移催化剂。

#### 2.7 相转移催化剂质量分数的影响

以 TEBA 为相转移催化剂,在  $n(\text{油酸}):n(\text{硝酸})=1:8$ 、钒酸盐摩尔分数为 0.30%、 $T=100^{\circ}\text{C}$ 、 $t=12\text{ h}$  的条件下,考察相转移催化剂 TEBA 质量分数对收率的影响如图 5 所示。



1—壬二酸收率;2—壬酸收率

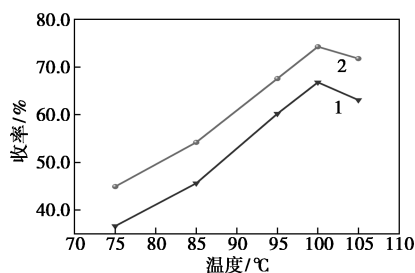
图 5 TEBA 质量分数对壬二酸收率的影响

从图 5 中可以看出,当 TEBA 质量分数低于 0.10% 时,随着 TEBA 质量分数的增加,收率逐渐提高;当 TEBA 质量分数为 0.10% 时,壬二酸收率达到 66.82%,壬酸为 74.54%;当 TEBA 质量分数超过 0.10% 后,收率逐渐开始下降。这是由于随着 TEBA 质量分数的增加,油水分层不明显,使得分离变得困

难,进而导致收率降低。综合考虑成本效益、收率和纯度,TEBA的最佳质量分数为0.10%。

## 2.8 温度的影响

随着温度越低,反应速率越慢;温度越高,反应速率会增加,收率也会提高。以65%硝酸为氧化剂,在 $n(\text{油酸}):n(\text{硝酸})=1:8$ 、钒酸盐摩尔分数为0.30%、TEBA质量分数为0.10%的条件下,考察反应温度对收率的影响,结果如图6所示。



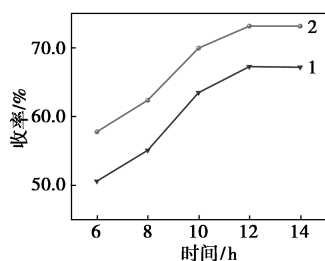
1—壬二酸收率;2—壬酸收率

图6 温度对壬二酸收率的影响

从图6可知,当温度低于100°C时,产物的收率随着温度升高显著提高;100°C时,产物收率最高,壬二酸和壬酸的收率分别为66.81%、74.31%;温度超过100°C时,收率下降,这是由于硝酸在高温下分解,原料不能充分反应,导致收率下降。故最佳反应温度为100°C。

## 2.9 时间的影响

在反应温度为100°C、 $n(\text{油酸}):n(\text{硝酸})=1:8$ 、钒酸盐摩尔分数为0.30%、TEBA质量分数为0.10%的条件下,考察了反应时间对收率的影响,结果如图7所示。



1—壬二酸收率;2—壬酸收率

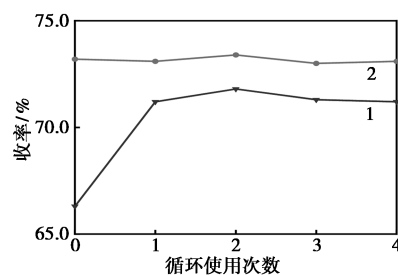
图7 时间对壬二酸收率的影响

由图7可知,产物的收率随反应时间延长呈上升趋势;当反应时间达到12 h,壬二酸和壬酸的收率达到峰值,分别为67.32%、73.21%;随着反应时间的继续延长,由于原料完全反应,壬二酸的收率最终趋于稳定。

## 2.10 母液循环次数的影响

在实验结束后,对结晶母液进行蒸发浓缩处理,

添加适量硝酸以达到所需的实验浓度,以此作为氧化剂。按照之前确定的实验条件氧化油酸,考察结晶母液对收率的影响,结果如图8所示。



1—壬二酸收率;2—壬酸收率

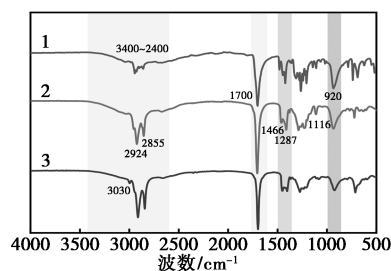
图8 母液循环使用次数对壬二酸收率的影响

从图8可知,随着母液循环次数的增加,壬二酸的收率随着循环次数的增加先增加后基本保持稳定。母液循环4次,收率分别为71.82%、70.58%、69.36%、69.27%。这是因为结晶母液中含有醛、未分离完全的二元羧酸等中间产物,这些化合物有利于氧化反应的引发和产物收率。

## 3 产品表征与分析

### 3.1 壬二酸、壬酸的 FT-IR 分析

硝酸氧化油酸合成的产物 FT-IR 分析结果如图9所示。



1—壬二酸;2—壬酸;3—油酸

图9 硝酸氧化法产物的 FT-IR 分析谱图

从图9可知,在波长3100~3000  $\text{cm}^{-1}$ 范围内未出现吸收峰,说明原料油酸中的碳碳双键已经被氧化打开。此外,在波长3400~2400  $\text{cm}^{-1}$ 之间观察到COOH强而宽的特征吸收峰,以及在波长1700  $\text{cm}^{-1}$ 处观察到强的C=O吸收峰。此外,在波长920  $\text{cm}^{-1}$ 处出现1个较强且宽的峰,代表羧基中O—H的特征峰。结果初步认为产物1为壬二酸。此外,在2924~2855  $\text{cm}^{-1}$ 范围内观察到强的CH<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>吸收峰,以及在1466  $\text{cm}^{-1}$ 处观察到CH<sub>2</sub>中C—H面内弯曲振动峰,而在1287~1116  $\text{cm}^{-1}$ 范围内观察到C—O键的伸缩振动峰。综合以上分析结

果,产物 2 初步认为是壬酸。

### 3.2 壬二酸熔点测定

通过使用熔点测试仪对产物 1 进行了熔点测定,结果显示其熔点范围为 104.3~107.2℃。这一熔点范围与壬二酸的文献报道值 106.5℃ 相符,进一步确认了产物 1 为壬二酸。

### 3.3 壬二酸、壬酸的核磁共振氢谱分析

硝酸氧化油酸合成的产物 1 的  $^1\text{H-NMR}$  表征结果如图 10 所示。

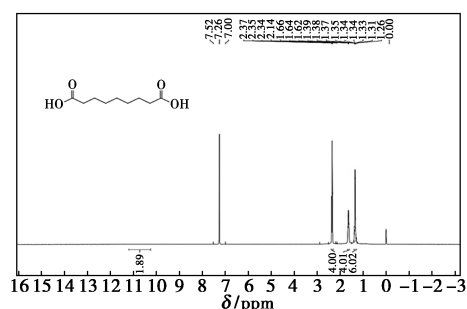


图 10 壬二酸的核磁共振氢谱图

从图 10 中可以看出,在 10.73 ppm 处的宽峰是 COOH 上的活泼氢,2H,由于此位置壬二酸羧基的氢太活泼,谱图显示不明显;2.37 ppm 处的三重峰,4H;1.66 ppm 处的多重峰,4H;1.38 ppm 处的多重峰,6H。共 16 个 H,符合壬二酸的分子式结构,结合红外谱图可确认产物为壬二酸。

硝酸氧化油酸合成的产物 2 的  $^1\text{H-NMR}$  表征结果如图 11 所示。

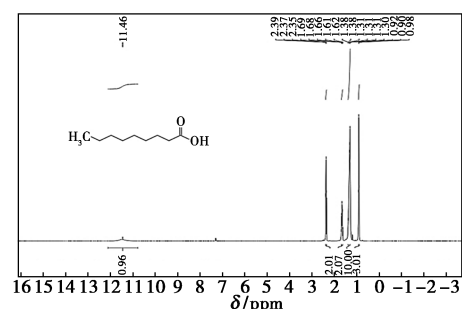


图 11 壬酸的核磁共振氢谱图

从图 11 可知, $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 11.46 (s, 1H), 2.37 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H), 1.69~1.62 (m, 2H), 1.39~1.29 (m, 10H), 0.90 (t,  $J=6.8$  Hz, 3H), 共计 18 个 H,与壬酸的分子结构相符,确认产物 2 为壬酸。

## 4 结论

以工业级油酸为原料、硝酸为氧化剂,在催化剂和相转移催化剂作用下,硝酸催化氧化油酸制备壬

二酸的最佳工艺条件为:钒酸盐的质量为油酸质量的 0.3%,相转移催化剂 TEBA 的质量为油酸质量的 0.1%, $\text{HNO}_3$  的质量分数为 65%, $n(\text{油酸}):n(\text{硝酸})=1:8$ ,反应时间为 12 h,温度为 100℃,同时加料。该条件下,壬二酸的收率达到最高为 67.81%,壬酸收率为 74.31%。采用沸水萃取法可以很好地将壬二酸萃取出来。回收母液可循环使用,使用循环母液经 4 次循环后壬二酸收率均有所提高,分别为 71.23%、71.83%、71.35%、71.21%。

## 参考文献

- [1] Todea A, Deganutti C, Spennato M, et al. Azelaic acid: A bio-based building block for biodegradable polymers [J]. *Polymers*, 2021, 13 (23): 4091.
- [2] Lamuraglia R, Campostrini A, Ghedini E, et al. A new green coating for the protection of frescoes: From the synthesis to the performances evaluation [J]. *Coatings*, 2023, 13 (2): 277.
- [3] Champion A, Allonas X, Crouté-Barghorn C, et al. Carbohydrate-derived unsaturated polyester for high bio-based carbon content photopolymer [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 240-246.
- [4] 蔡广庆, 张霖宙. 烃类液体黏度的定量结构性质预测模型 [J]. *现代化工*, 2018, 38 (07): 204-207, 209.
- [5] Kinart Z. Conductance studies of sodium salts of selected dicarboxylic acids in water at temperatures of 283.15 K to 313.15 K [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 337: 116262.
- [6] Wang Z J, Xiang H J, Dong P L, et al. Pegylated azelaic acid: Synthesis, tyrosinase inhibitory activity, antibacterial activity and cytotoxic studies [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1224: 129234.
- [7] Anwar M, Wahyuningsih D T. Synthesis and characterization of dialkanolamides from castor oil (*Ricinus communis*) as nonionic surfactant [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, 101 (1): 012037.
- [8] Lewandowski G, Musik M, Malarczyk-Matusiak K, et al. Epoxidation of vegetable oils, unsaturated fatty acids and fatty acid esters: A review [J]. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2020, 17 (4): 412-422.
- [9] Diaz A, Franco L and Puiggali J. Study on the crystallization of poly (alkylene dicarboxylate)s derived from 1,9-nonanediol and mixtures with different ratios of azelaic acid and pimelic acid units [J]. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23: 1-14.
- [10] Lee Y, Sathesh-Prabu C, Kwak G H, et al. Enhanced production of nonanedioic acid from nonanoic acid by engineered *Escherichia coli* [J]. *Biotechnology Journal*, 2022, 17 (3): 2000416.
- [11] 金林刚. 转鼓反应器中油酸氧化裂解制备壬二酸的工艺及分离纯化研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- [12] 史春薇, 陈焯璞. 过氧化氢与臭氧联合氧化法合成壬二酸 [J]. *现代化工*, 2006, (S2): 285-287.
- [13] Dobras G, Peckh K, Lisicki D, et al. Methods for oleic acid oxidative cleavage of industrial importance [J]. *Przemysl Chemiczny*, 2020, 99 (5): 789-794.
- [14] Nakagawa Y, Yabushita M and Tomishige K. Oxidative cleavage of C—C bonds in non-aromatic oxygenates with molecular oxygen for synthesis of carboxylic acids [J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2023, 12 (11): e202300409. ■