

炔醛法合成炔丙醇的工艺研究

Research on Synthesis of Propargyl Alcohol by Alkyne Aldehyde Method

段彩均 方舟

Caijun Duan Zhou Fang

重庆化医控股(集团)公司 中国·重庆 400000

Chongqing Chemical Medicine Holding (Group) Company, Chongqing, 400000, China

摘要: 炔丙醇是重要的有机中间体之一。论文研究了高压条件下炔醛法合成丙炔醇, 考察了反应温度、催化剂用量等因素对丙炔醇合成反应的影响。研究表明提高体系反应压力, 降低体系的 pH, 合适的催化浓度和甲醛浓度有利于提高 PA 的收率, 适宜的工艺条件为: 反应温度 100°C, 反应压力 2.0MPa, 催化剂浓度为 0.24, pH 值小于 5。

Abstract: Propargyl alcohol is one of the most important organic intermediates. The paper studied the synthesis of propynyl alcohol under high pressure conditions, and investigated the influence of the reaction temperature and the amount of catalyst on the synthesis of propynyl alcohol. The results showed that the reaction pressure increasing, pH reducing, proper catalytic concentration and formaldehyde concentration were beneficial to increase the yield of PA. The suitable technological conditions was following: The reaction temperature is 100°C, the reaction pressure is 2.0MPa, the concentration of the catalyst is 0.24, and the pH value is less than 5.

关键词: 乙炔; 甲醛; 丙炔醇

Keywords: acetylene; formaldehyde; propargyl alcohol

DOI: 10.12346/etr.v3i10.4404

1 引言

丙炔醇又称炔丙醇、2-丙炔-1-醇, 英文名为 Propargylalcohol, 简称 PA, 是炔醛法生产 1,4-丁炔二醇 (BYD) 工艺过程中的主要中间产物^[1,2]。丙炔醇是合成磷霉素、磺胺吡啶丙烯醛、丙烯醇和维生素 A 等^[3]重要中间体, 此外丙炔醇可直接用作除锈剂, 或用作油气井中高温高压、浓盐酸环境下的高效酸化缓蚀剂^[4]。目前现有的丙炔醇生产工艺收率低, 已不能够满足市场的需求^[5]。中国部分 BDO 企业试图通过技术改造现有 BDO 装置副产丙炔醇, 这是一种较好的选择。因此, 论文在现有 BYD 工艺的基础上, 拟开发丙炔醇的生产工艺。

2 实验部分

2.1 试剂原料和仪器

原料: 乙炔, 分析纯, 弛源化工工艺原料气; 甲醛 (FM),

分析纯; 铜铈催化剂, 英威达公司; 1,4-丁二醇, 分析纯, 长征化学试剂有限公司。

仪器: 电子天平, Agilent7890A GC-FID, Metrohm 870 KF Titrino Plus, 1L 高压反应釜。

2.2 实验方法

高压搅拌反应釜示意图如图 1 所示。

在 1L 高压反应釜中加入一定量 37% 的甲醛溶液以及一定比例的铜铈催化剂, 在保证气密性良好的情况下用 N₂ 置换 1L 高压反应釜, 以 200~350r/min 的转速搅拌 1h, 直至催化剂被完全磨碎。将反应釜连接乙炔钢瓶, 通入乙炔气体置换反应釜中的 N₂, 调节油浴温度使反应釜内温度升值釜反应所需温度, 并维持釜内温度恒定, 反应开始, 定时取样约 5mL, 定时分析样品组成。反应完成后回收催化剂并清洗反应釜。

【作者简介】段彩均 (1965-), 男, 中国重庆人, 高级工程师, 从事电气自动化、化学工程研究。

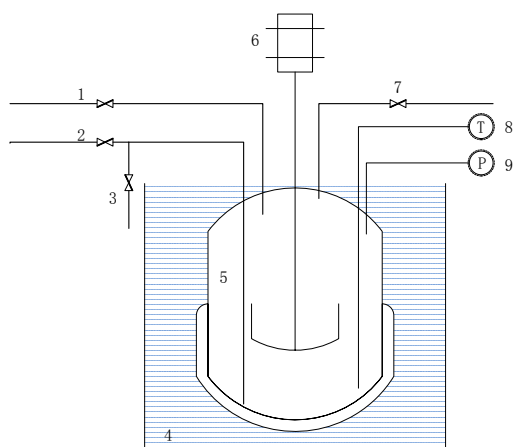


图1 高压搅拌反应釜示意图

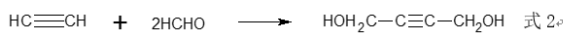
1—进料口；2—进气口；3—取样口；4—油浴；
5—高压反应釜；6—机械搅拌；7—尾气出口；
8—温度传感器；9—压力传感器

2.3 分析方法

气相色谱分析：色谱柱：HP-INNOWAX 30m×0.32mm，1,4-丁二醇为内标物，进样方式：自动进样，汽化温度：250℃，分流比：8：1，检测温度：300℃，柱温：初温50℃，保持4min，以50℃/min升温至200℃，保持10min，载气：He（≥99.999%）流速：1.0ml/min，检测器：FID（H₂≥99.99%，零级空气）。

2.4 机理分析

在甲醛、乙炔为原料，炔化铜为催化剂的条件下，体系的pH值会不断下降到3.5左右为此稳定，主要发生如下串联反应：



甲醛与乙炔首先生成炔丙醇，然后炔丙醇再与甲醛反应生成1,4-丁炔二醇，在此过程中，甲醛会发生歧化反应生成甲酸。在实验过程中发现炔丙醇存在一个最大值，符合串联反应原理，在其他文献也发现类似现象，也发现pH是不断下降的。为了能得到更多的丙炔醇，从方程式可以看出，增加压力可以显著增加丙炔醇的含量，为了进一步提高丙炔醇的收率，采用加压方式以获得高浓度的PA。

3 结果与讨论

3.1 催化剂用量对丙炔醇合成的影响

从图2可以看出，随着催化剂浓度的增加，FM转化率和PA选择性均呈现先增大后趋于稳定的趋势。催化剂浓度自0.06升至0.24，FM的转化率快速增大，说明催化剂浓度

增加反应速率加快，这是由于催化剂浓度较低时体系中催化剂总的活性中心较少，单位时间内在活性中心表面反应生成的PA量少。随着催化剂浓度增大，催化剂总的活性中心增加，催化反应速率也增大。催化剂浓度超过0.24后，FM的转化率增大不明显，可能是过多的催化剂影响体系中乙炔的溶解度、反应液和催化剂混合等因素，因此选择合适的催化剂浓度为0.24，此时FM的转化率为0.26，选择性0.24。

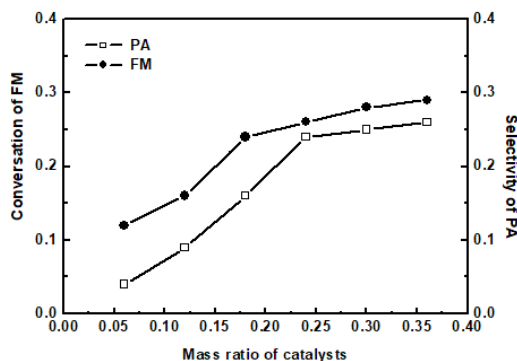


图2 催化剂用量对FM转化率和PA选择性的影响

反应条件：1.0MPa，100℃，FM1.65mol/L，500r/min，60min，cat0.30，水为溶剂。

3.2 反应温度对丙炔醇合成的影响

反应温度是影响反应的主要工艺参数之一。从图3可以看出，随着温度增加，甲醛转化率快速提升，在5h时间内，90℃时FM转化率为0.72，110℃时FM转化率为0.94，增加了0.3倍。同时随着温度的增加，PA的选择性是降低的。在1h时，PA的选择性基本上维持在0.4左右，而5h时，PA的选择性逐渐下降，这表明温度增加，反应式2速率增长比反应式1快，所以从宏观上表现为PA选择性下降。为了获得更高收率的PA，相对低的反应温度是适宜的。

3.3 反应压力对丙炔醇合成的影响

从图4中可以看出，随着反应压力越高，PA的选择性越大，这是因为压力越高，溶液中乙炔溶解量越大，乙炔与FM的浓度比改变，使得主反应加快，副反应反应速度相对降低，从宏观上表现为溶液中PA的量增多，因此随压力升高，PA的选择性增大。但乙炔是高危气体，过高的乙炔压力往往会存在或产生严重的安全隐患，因此实验乙炔压力最高为2.0MPa。

3.4 pH值对丙炔醇合成的影响

在乙炔、甲醛及铜系催化剂条件下，甲醛会发生歧化反应生成甲酸，导致反应体系的pH值不断降低。从图5中可以看出，随着pH值增加，FM的转化率逐渐增大，表明pH值的增加有利于加快炔醛反应。而PA的选择性则随着pH值的增加而减小，这说明pH值的增加更有利于FM和PA反应生成BYD，在BDO实际生产过程中一般维持pH为6~7。因此，为提高PA的选择性，应选取较低的pH值，从图5中可以看出pH值小于5较为合适。

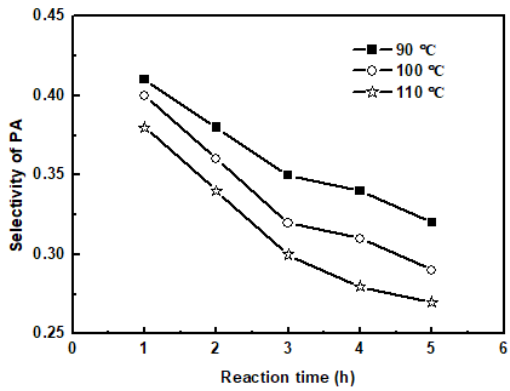
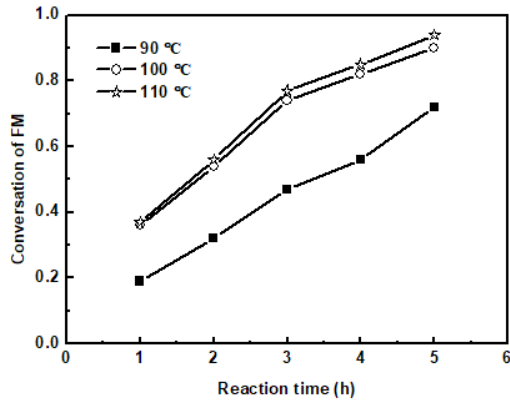


图3 反应温度对 FM 转化率和 PA 选择性的影响

反应条件: 1.0MPa, 500r/min, FM1.65mol/L, 60min, cat0.24, 水为溶剂。

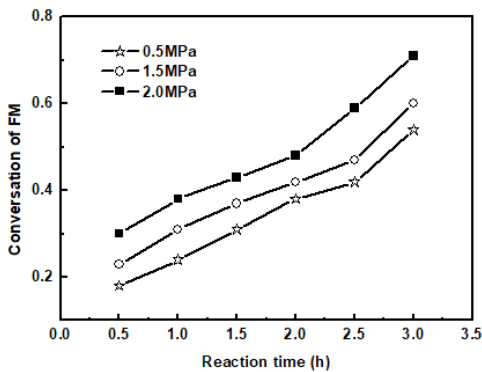
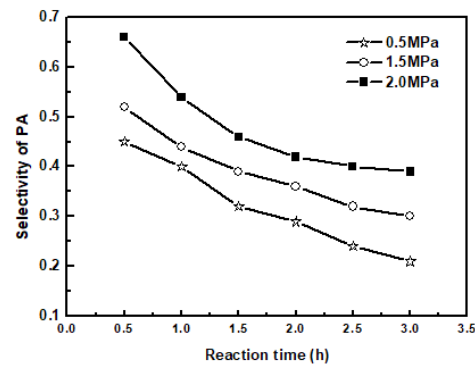


图4 反应压力对 PA 选择性和 FM 转化率的影响

反应条件: 100°C, 500r/min, FM1.65mol/L, cat0.24, 水为溶剂。

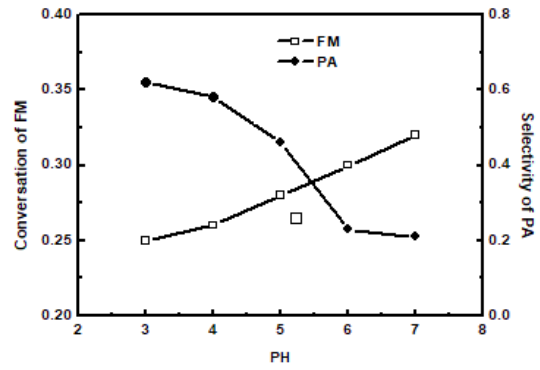


图5 PH 值对 FM 转化率和 PA 选择性的影响

反应条件: 100°C, 500r/min, FM1.65mol/L, cat0.24, 60min, 水为溶剂。

3.5 甲醛浓度对丙炔醇合成的影响

从机理可知, 提高甲醛的浓度不利于获得更多丙炔醇。从图 6 可以看出, 甲醛初始浓度越大, FM 的转化率越低。在反应时间接近 5h 时, FM 初始浓度为 6.60mol/L 的反应体系中, FM 的转化率比 FM 初始浓度为 1.65mol/L 和 3.30mol/L 反应体系中 FM 的转化率要低 1.1 倍。相应地, FM 初始浓度越高, PA 的选择性越低, 这是由于 FM 和乙炔合成 BYD 的反应是串连反应, 当体系中乙炔量一定, FM 初始浓度较低时, 部分反应会在第一步反应终止, 从宏观上表现出丙炔醇含量增加, PA 的选择性增大。而 FM 的初始浓度较高会使 PA 与乙炔的比例改变, PA 与 FM 生成 BYD 的反应速率加快, 导致 PA 的选择性降低。但 FM 的初始浓度过低也会导致反应体系中 PA 的浓度较低, 增加 PA 的分离成本。

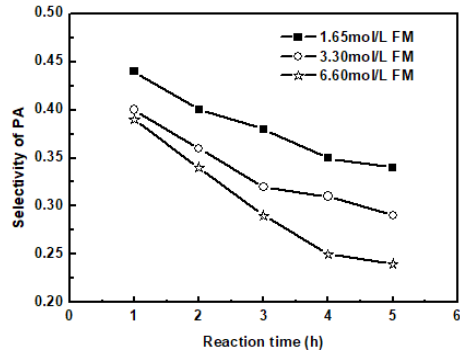
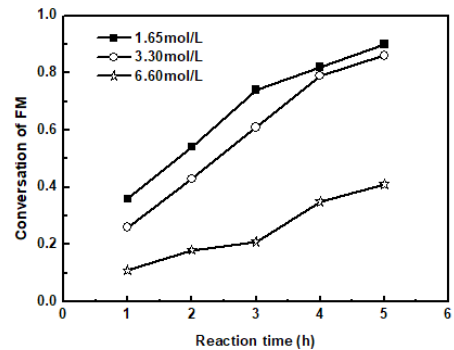


图6 甲醛浓度对 FM 转化率和 PA 选择性的影响

反应条件: 1.0MPa, 100°C, 500r/min, cat0.24, 水为溶剂。

4 结语

论文考察了催化剂用量、反应温度、反应压力等因素对炔醛法合成丙炔醇反应的影响,得到了如下结论:提高体系反应压力,降低体系的pH,合适的催化浓度、甲醛浓度及反应有利于提高PA的收率,适宜的工艺条件为:反应温度100℃,反应压力2.0MPa,催化剂浓度为0.24,pH值小于5。

参考文献

[1] Reppe W, Keyssner E. Production of alkinols: US,2232867 [P].1941-02-25.

[2] Reppe W, Steinhof A, Spaenig H. Production of alkinols: US,300969[P].1942-11-03.
 [3] Karunakar G V, Periasamy M. Conversion of propargyl alcohols to chloroallenes and arylalkynes using the TiCl₄/R₃N reagent system[J]. The Journal of Organic Chemistry,2006,71(19):7463-7466.
 [4] 周长虹,王宗雄.镀镍光亮剂及其中间体[J].电镀与精饰,1999,21(2):19-20.
 [5] 闫丽静,何毓.丙炔醇聚合胶对铁在酸性溶液中的缓蚀作用[J].物理化学学报,1999,15(8):726-734.

(上接第32页)

其次,则是需要当前的水分,生态环境进行全面改造,因为在过去有一些人为活动的存在,使得水分生态环境的自然流动受到了影响,所以需要针对这些被改变的部分进行恢复。一方面是恢复原有的形态;另一方面则是需要对现有的地下水资源以及地下水体系等进行恢复治理,使湿地植被恢复所需的水分能够得到满足。

最后,则是需要对水资源以及土壤污染问题加强治理,因为在过去,大部分的设计生态系统都被用于农作物耕种以及其他的农业生产,有很多有污染的物质,在水资源当中以及土壤当中留存,对整个湿地生态系统的水资源及土壤造成了严重污染。所以,也需要对现有的生态环境问题进行总结,然后采取针对性措施对存在的污染问题进行根治^[6]。

5 结语

综上所述,对于湿地植被恢复来讲,在恢复过程中对于水分生态环境的要求是非常高的,因为水分是所有植被生长的最主要基础,所以针对当前水分生态环境存在的问题要进

行深入研究,同时对湿地植被恢复的相关要素进行探讨,从而能够更好地为湿地植被恢复打下基础,促进当前生态环境的改善与植物多样性,真正实现可持续发展。

参考文献

[1] 邓淋.纳帕海生态环境需水量及生态保育措施研究[D].昆明:昆明理工大学,2014.
 [2] 徐新洲,薛建辉,吕志刚,等.太湖贡湖湾湖滨湿地生态功能区与植被修复研究[J].南京林业大学学报(自然科学版),2013(3):35-40.
 [3] 赵凤君,王立中,舒立福,等.寒温带湿地火后植被恢复的影响因子[J].应用生态学报,2013(3):250-257.
 [4] 邱明红.红树林水产养殖与生态恢复对其环境的影响研究[D].海口:海南师范大学.
 [5] 姜春武,徐庆,高德强,等.淡水森林湿地植被恢复模式研究:以安庆市为例[J].湿地科学与管理,2017(4):58-62.
 [6] 戴玉女,吴鹏举,杨扬,等.水生植被恢复对东莞生态工业园区水质改善的影响研究[J].生态环境学报,2014(9):59-67.