

文章编号:1674-2869(2008)04-0025-03

空气催化氧化乙二醛合成乙醛酸的研究

王奇华^{1,2}, 王存文^{1*}, 陈苏芳¹, 王为国¹

(1. 武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室 武汉 430074;

2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:在金属催化剂存在下,探索了空气氧化乙二醛为乙醛酸的较好结果工艺条件,取得一定进展:乙二醛转化率 85.1%,乙醛酸产率 60.2%,选择性 70.7%;在 pH=1~2 的介质环境下,反应温度 43℃,反应时间 20 小时。

关键词:乙醛酸;乙二醛;催化;空气氧化

中图分类号:TQ225.6 **文献标识码:**A

0 引言

乙醛酸是最简单的醛酸,因能发生酸和醛两类化合物的典型化学反应,成为重要的中间体,在医药、农药和有机合成中有重要应用,是制造阿替洛尔、penicillium、香兰素等的重要原料。

乙醛酸的工业生产方法有乙二醛硝酸氧化法、草酸电解还原法和顺酐臭氧氧化法等^[1~3]。目前,国外厂家多采用电解法和顺酐臭氧氧化法。电解还原草酸法,耗电量大,乙醛酸质量不稳定;顺酐臭氧氧化法,投资大,电耗高。国内生产厂家除少数采用草酸电解还原法外,大多数采用硝酸氧化法。但该方法存在不安全、污染和设备腐蚀严重的问题。随着乙醛酸工业应用范围的扩大,建立一种简单、有效、无环境污染的制备方法是必需的。空气催化氧化法是以廉价空气为氧化剂,金属为催化剂,将乙二醛氧化为乙醛酸。由于该方法显见的优点,各国都在竞相研究,但进展缓慢,国内也只见一些综述报道。笔者经过对该课题的研究,取得一定进展,此方法是生产乙醛酸的一条“绿色环保”途径。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

乙二醛溶液(质量分数 0.40),AR,成都科龙化工试剂厂;乙醛酸水溶液(质量分数 0.50),AR,罗田化工厂;盐酸(质量分数 0.30),甲醇(质量分数 0.30),AR,上海化学试剂有限公司。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,上海

东玺制冷仪器设备有限公司;真空泵,郑州长城科工贸有限公司;725 型紫外分光光度仪,上海第三分析仪器厂;pH 测试仪,梅特-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 产品分析方法

分别量取乙二醛和乙醛酸标准溶液,加入质量分数 0.2% 的盐酸羟胺和质量分数 1.5% 醋酸钠溶液各 1 mL,在水溶液加热 20 min;冷却,定容,测定其紫外吸收曲线如图 1,图中曲线 a 为乙醛酸肟吸收曲线,曲线 b 为乙二醛二肟的吸收曲线。

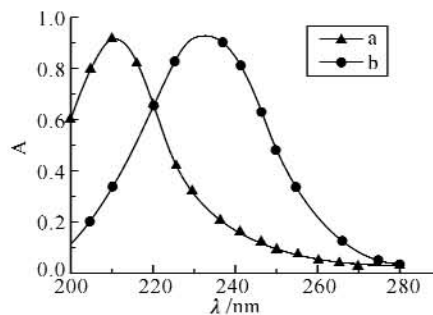


图1 紫外吸收曲线

Fig. 1 The UV absorption spectra

分别用三波长和双波长法确定:在乙二醛和乙醛酸同时存在时,各自的标准回归方程^[4]为:

$$A_{234}^{a+b} - (A_{210}^{a+b} - A_{256}^{a+b})0.267/0.9258 \\ = 1.39 \times 10^4 C_{\text{乙二醛}} - 0.008, (r=0.9993) \quad (1)$$

$$A_{210}^{a+b} - A_{256}^{a+b} \\ = 6.5 \times 10^3 C_{\text{乙醛酸}} + 0.04, (r=0.9995) \quad (2)$$

1.3 实验方法

在恒温磁力搅拌器上装设带有温度计,回流

收稿日期:2007-09-27

作者简介:王奇华(1963-),男,湖北武汉人,硕士研究生,主要研究方向:为应用化学。

指导老师:王存文,男,教授,博士研究生导师,研究方向:化学工程与工艺,*通信联系人

冷凝器,空气进出口装置及 pH 电极的四口反应烧瓶。

在水-甲醇体系中(甲醇对于乙二醛摩尔比为 2:8),加入乙二醛制成质量分数为 0.10 的乙二醛溶液,添加质量百分比为 3% 的自制催化剂,通入氮气密闭搅拌 90 min,制成浮悬液后,在 43 ℃ 温度下,鼓泡通入空气(1 200 r/min),20 h 后停止反应;反应初始控制介质 pII=1~2,用 pII 测试仪监控酸度变化,确定最佳反应时间;加入甲醇是为了使所生成的乙醛酸缩醛化,便于后续分离提纯。将反应液过滤,得澄清透明无色液体,将之冷冻过夜,可析出白色草酸晶体;滤去草酸,经过减压蒸馏等工序后,得质量分数为 0.40 的乙醛酸水溶液。

2 结果与讨论

2.1 原料乙二醛浓度的选择

在水-甲醇体系中,加入乙二醛,配成质量分数分别为 0.05、0.10、0.15、0.20 的乙二醛溶液,加入重量约 3% 的复合金属催化剂,用氮气驱赶空气,并在氮气氛下搅拌 90 min,之后用自来水抽气玻璃装置鼓入空气(100 mL/min),维持恒温 43 ℃,搅拌反应 20 h。实验结果如表 1 所示。

表 1 乙二醛质量分数对乙醛酸产率的影响

Table 1 The influence of different concentrations of glyoxal on the yield

乙二醛(质量分数)	转化率/%	产率/%	选择性/%
0.05	79.3	59.5	75.0
0.10	85.1	60.2	70.7
0.15	66.1	47.6	72.0
0.20	55.6	38.7	69.7

从表 1 数据可以得出,该催化反应以乙二醛质量分数为 0.10 最佳,此时转化率最高,乙醛酸选择性也高达 70%。随着乙二醛浓度升高,转化率及乙醛酸产率都急剧下降。原因是乙二醛浓度越高,其低聚物成份就越多,单体二水合分子分率就越少。在相同时间下,其转化的单体分率就越少。同时,搅拌速率一定,乙二醛浓度越高,越易在金属表面形成滞流层,影响了乙醛酸分子的解吸附,使选择性下降。当质量分数为 0.05 时,虽然转化率有所降低,但乙醛酸选择性却有所升高。这是因为浓度太稀,单位时间金属表面利用率下降。

2.2 反应温度的选择

在水-甲醇体系中,加入乙二醛,配成质量分数为 0.10 的乙二醛溶液,加入质量分数约 0.03 的复合金属催化剂,同样在氮气氛下搅拌 90 min,之后鼓入空气(100 mL/min),根据经验维持恒温分别在 33 ℃、43 ℃、53 ℃、63 ℃ 下,搅拌反应 20 h。

实验结果如表 2 所示:

表 2 温度对乙醛酸产率的影响

Table 2 The influence of temperature on the yield

温度/℃	转化率/%	产率/%	选择性/%
33±1	83.1	56.0	67.3
43±1	85.1	60.2	70.7
53±1	72.5	51.7	71.3
63±3	60.6	44.6	73.6

从表 2 可得出,该反应温度应有合适范围。温度偏高,分子动、势能能态高,并不利于原料分子在金属表面的吸附;却有利于形成的乙醛酸分子的解吸附,因此转化率下降,而选择性却有所上升。在 33 ℃ 条件下进行反应,转化率、选择性均下降,这是由于乙二醛在 Pd 金属粒子上的吸附活化能很高,33 ℃ 温度偏低,乙二醛分子平均能级达不到分了活化吸附能垒,相同时间内吸附分子比率减少,转化率下降;但吸附上的乙二醛分子氧化脱氢过程后,又较难脱附,这就造成过度氧化,选择性也下降。因此,最佳温度确定为 43 ℃。

2.3 搅拌速率的选择

在乙二醛质量分数为 0.10,恒温 43 ℃,催化剂用量(质量比)为 3% 的相同条件下,进行不同搅拌速率的对比实验。结果如表 3 所示。

表 3 搅拌速率对乙醛酸产率的影响

Table 3 The influence of different stirring rates on the yield

搅拌速率/r·min ⁻¹	转化率/%	产率/%	选择性/%
400	84.9	51.7	60.9
1 100	85.1	60.2	70.7

从对比实验可看出,搅拌速率高,转化虽较快,却不能很明显地提高反应率,但搅拌速率高影响选择性。当搅拌速率低时,搅拌效率不够,乙醛酸形成分子易停留在金属表面附近的滞流层中,极易被金属表面再吸附,再次氧化发生,导致选择性较低。搅拌效率越好,有利于乙醛形成分子从金属表面脱附,溶液中乙醛酸分子再吸附氧化为乙二酸的几率也减小,选择性上升。

2.4 反应时间的确定

在乙二醛质量分数为 0.10,恒温 43 ℃,催化剂质量百分比为 3%,搅拌速率 1 100 r/min,pH 电极监控等条件下,进行时间对比实验。结果如表 4:

表 4 反应时间对乙醛酸产率的影响

Table 4 The influence of different reaction times on the yield

时间/h	转化率/%	产率/%	选择性/%
8	56.7	41.6	73.4
14	68.3	48.8	71.4
20	85.1	60.2	70.7
26	86.5	58.8	68.0

从表 4 可得出,转化率随时间逐步增加,但选

择性却逐步下降。从乙二醛到乙醛酸和草酸是连续反应,对于生成乙醛酸必有一最佳反应时间;瞬时选择性则由原料乙二醛与产物乙醛酸的相对分子比率决定。当时间大于20 h后,pH电极向酸性变化很慢,说明反应已到相对平衡状态。增加时间对选择性不利。综合考虑,以20 h为最佳反应时间。

2.5 催化剂用量及再利用试验

对催化剂质量分数按0.01,0.03,0.05的不同比率进行对比试验。结果表明乙醛酸的生成速率和催化剂用量成正比,即和金属催化剂表面积成正比。此外还进行了催化剂的再利用试验。结果如表5所示。

回收的催化剂再利用,反应结果稍逊一点。这可能是在回收处理过程中未能隔绝氧,使部分钯粒子表面氧化而带上羟基,催化剂作用有所下降;由于羟基催化作用,也可能使得乙二醛分子少数出现Cannizzaro反应,于是影响了部分选择性。但总的来说,在乙二醛催化反应中,Pd催化剂是稳定的。这要归功于乙二醛及乙醛酸的强还原作用。要实现钯催化剂的分批连续催化反应,怎样改进回收操作,或者批次间适当补充催化剂,这都有待进一步研究。

表5 钯催化剂回收利用

Table 5 The recycle use of catalyst Pd

	转化率/%	产率/%	选择性/%
第一次	85.1	60.2	70.7
第二次	83.2	56.0	67.3
第三次	79.2	51.6	65.1

2.6 产品的鉴定

将合成得到的乙醛酸水溶液经蒸馏分离、烘干所得胶样,测红外光谱,如图2所示。红外光谱特征吸收峰:1742 cm^{-1} (醛基);1634 cm^{-1} (羧基中羰基);3650 cm^{-1} (水分子O—H)。经对照,与标准的IR谱图一致,表明产物为一水合乙醛酸。

乙醛酸熔点为50 $^{\circ}\text{C}$ 。将合成得到的乙醛酸水溶液制成纯净固体产品,在熔点仪上测试m.p.与

文献[5]相符。

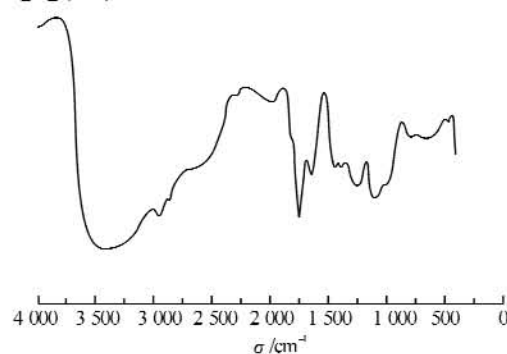


图2 自制乙醛酸IR谱图

Fig. 2 The IR spectrum of glyoxalic acid made in the study

3 结 语

a. 温度过高对金属催化反应并不有利,以Pd/C催化空气氧化的最佳温度大致在43 $^{\circ}\text{C}$ 左右;乙二醛质量分数以0.10为最佳;反应时间以20 h为宜;

b. 该反应乙二醛转化率85.1%,乙醛酸产率60%,选择性70%;

c. 该体系中,催化剂可回收重复利用;

d. 该法反应设备简单,解决了硝酸和电解法难以控制、腐蚀重、高污染问题,工艺简单,投入少,是一条生产乙醛酸的绿色环保线路。

参考文献:

- [1] 李建生,夏永宏,林 宁. 硝酸氧化乙二醛制备乙醛酸[J]. 湖北化工,1998,15(6):36-37.
- [2] 廖 松,邓鹏飞,欧国勇,等. 电化学合成乙醛酸研究[J]. 精细化工,2000,17(3):145-148.
- [3] Yadav G D, Gupta V R. Synthesis of glyoxylic acid from glyoxal [J]. Proccss Biochemistry, 2000,36: 73-78.
- [4] 徐嘉凉,王诚瑜,汤晓东. 双波长和三波长分光光度法同时测定乙醛酸和乙二醛[J]. 分析化学,1997,25(9):1086-1089.
- [5] 李建生,董广前,宋海燕. 固体乙醛酸清洁生产工[J]. 精细与专用化学品,2003,19:21-22.

(下转第30页)

- preparation of 4-amino-1, 2, 4-triazole [J]. Armyanskii Khimicheskii Zhurnal, 1991, 44 (7/8): 479-481.
- [6] Kost A N, Gents F. Reactions of hydrazine derivatives. XIX. Condensations of 4-amino-1, 2, 4-triazole with esters [J]. Zhurnal Obshchei Khimii, 1958, 28: 2773-2779.
- [7] Quinlin, W T, Cates D M. Catalytic cyclocondensation process for the synthesis of 4-amino-4H-1, 2, 4-triazole from hydrazine hydrate and ethyl formate; US, 2005165241[P]. 2005-07-28.
- [8] Drake G, Hawkins T, Brand A. Energetic low-melting salts of simple heterocycles [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2003, 28(4): 174-180.
- [9] Nasu R, Shimura T. Preparation of 4-amino-1, 2, 4-triazole; JP, 04308582[P]. 1992-10-30.

Study on the Synthesis of 4-amino-1, 2, 4-triazole

LIU An-chang, LIU Fang, TAN Zhen-you, XIAO Qing, ZHANG Liang

(Hubei Key Lab of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: 4 amino 1, 2, 4 triazole was synthesized from formic acid and hydrazine hydrate by condensation and cyclocondensation. Optimize the influence of the two-step reaction conditions. Under Optimal condensation conditions; $n(\text{formic acid}):n(\text{hydrazine hydrate}) = 2.2:1.0$, condensation temperature $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, condensation time 6 h, yield of intermediate N,N-Diformylhydrazine is 92.3%; Under the optimal conditions of following cyclocondensation: $n(\text{N, N formylhydrazine}):n(\text{hydrazine hydrate}) = 1.0:1.1$, cyclocondensation temperature $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, cyclocondensation time 4 h, yield of 4-amino-1, 2, 4-triazole is 98.6%. Overall yield of 4-amino-1, 2, 4-triazole from above two step reactions is 91%.

Key words: formic acid; hydrazine hydrate; N,N diformylhydrazine; 4 amino 1, 2, 4 triazole

本文编辑:张 瑞



(上接第 27 页)

Synthesis of glyoxylic acid from glyoxal by air oxidation

WANG Qi-hua^{1,2,3}, WANG Cun-wen¹, CHEN Su-fang¹, WANG Wei-guo¹

(1. Key Lab of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Materials and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: This study, by choice and synthesis of metal catalysts, has made some progress in the synthesis of glyoxalic acid by air oxidation. The optimum condition of synthesis were: percentage conversion of glyoxal was 85.1%, yield of Glyoxylic acid was 60.2% and selectivity of Glyoxylic acid was 70.7%; under pH 1~2, reaction temperature $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ and reaction time 20 h.

Key words: glyoxylic acid; glyoxal; catalyst; air oxidation

本文编辑:张 瑞