

文章编号: 1005-8893 (2000) 02-0012-03

乙二醛硝酸氧化法合成乙醛酸研究^{*}

李桂云, 栗洪道

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 考察了乙二醛、硝酸浓度, 硝酸与乙二醛摩尔比, 反应温度、反应时间, 盐酸及催化剂的使用及其用量等因素对乙醛酸收率的影响。

关键词: 乙醛酸; 乙二醛; 硝酸氧化

中图分类号: TQ 225.6⁺¹

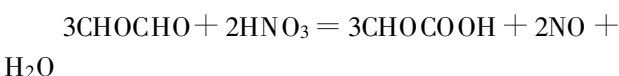
文献标识码: A

引 言

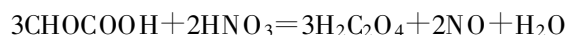


乙醛酸 ($\text{HC}-\text{COOH}$) 又名甲酰甲酸, 微溶于乙醇、乙醚, 极易溶于水, 可与水以任意比例混溶, 其水溶液稳定、不变质, 在水中以水合物形式存在。乙醛酸是最简单的醛酸, 主要用于合成香兰素和尿囊素, 是有机合成的中间体。由于乙醛酸兼有醛和酸的性质可以衍生出多种用途的精细化工产品, 广泛用于医药、香料、农药、油漆、皮革、造纸等各领域^[1]。因此, 加速研究和开发乙醛酸及其系列产品很有实际意义。

乙醛酸的合成方法有多种, 如乙二醛氧化法、乙烯氧化法、顺丁烯二酸臭氧化法、草酸电解还原法、二氯醋酸法等, 其中乙二醛硝酸氧化法流程简单、条件温和、原料价廉易得, 有较大优势^[2]。其反应机理:



进一步氧化生成草酸



这是一连串反应, 各因素同目的产物的收率有密切关系。

1 实验部分

原料乙二醛选用工业品, 硝酸、盐酸选用分析纯。在 250 毫升四口烧瓶中投入配成一定浓度的乙二醛溶液和一定量盐酸, 混合液在电动搅拌器搅拌下启动加热装置缓慢加热, 同时打开冷凝装置回流冷凝。待加热装置升温到规定值开始用滴液漏斗慢慢滴加规定浓度的硝酸溶液, 反应结束后应尽快冷却至室温, 取样分析。乙醛酸分析采用电位滴定法, 草酸分析采用钙盐沉淀^[3, 4], 残余硝酸和盐酸对产物分析没有干扰。

2 结果与讨论

2.1 硝酸浓度的影响

固定乙二醛浓度为 24.0%, 硝酸与乙二醛物质的量比为 1.03, 盐酸为 10.2%, 反应温度为 45℃, 反应时间为 5 小时, 硝酸浓度对产物收率的影响见表 1 (所有表中乙醛酸收率及草酸收率均指摩尔分数)。随着硝酸浓度的增加乙醛酸收率提

* 收稿日期: 2000-01-18

作者简介: 李桂云 (1950-), 女, 河北卢龙人, 实验师。

高, 当硝酸浓度增加到一定值时乙醛酸收率开始下降, 最适宜浓度为 35.0%左右, 而副产物草酸收率则随硝酸浓度增加而增加。

表 1 硝酸浓度对产物收率的影响

w (硝酸), %	30.0	35.0	40.0	45.0
乙醛酸收率, %	61.4	67.3	65.5	62.7
草酸收率, %	13.5	13.9	15.8	16.8

2.2 乙二醛浓度的影响

固定硝酸浓度为 35.0%, 硝酸与乙二醛物质的量比为 1.03, 盐酸为 10.2%, 反应温度为 45℃, 反应时间为 5 小时, 乙二醛浓度对产物收率的影响见表 2。随着乙二醛浓度增加, 乙醛酸收率先升高后下降, 乙二醛适宜的浓度为 21.0%, 草酸收率则随乙二醛浓度增加而增加。这是因为当乙二醛浓度超过适宜点时, 反应速度加快, 乙二醛反应较完全, 但因深度氧化加剧, 生成副产物量增加而降低了目的产物收率。

表 2 乙二醛浓度对产物收率的影响

w (乙二醛), %	18.0	21.0	24.0	27.0
乙醛酸收率, %	67.1	69.2	68.4	65.8
草酸收率, %	11.2	12.0	15.4	17.0

2.3 硝酸与乙二醛物质的量比的影响

固定乙二醛浓度为 21.0%, 硝酸浓度为 35.0%, 盐酸为 10.2%, 反应温度为 45℃, 反应时间为 5 小时, 硝酸与乙二醛物质的量比对产物收率的影响见表 3。随着物质的量比增加乙醛酸收率先升高后下降, 硝酸与乙二醛适宜物质的量比为 0.83。过低氧化不充分, 过高会造成乙醛酸进一步氧化草酸量增加对主反应不利。

表 3 硝酸与乙二醛物质的量比对产物收率的影响

n (硝酸) / n (乙二醛)	0.73	0.83	0.93	1.00
乙醛酸收率, %	65.2	69.3	68.4	65.5
草酸收率, %	11.0	12.0	15.5	17.1

2.4 反应温度的影响

固定硝酸与乙二醛物质的量比为 0.83, 乙二醛浓度为 21.0%, 硝酸浓度为 35.0%, 盐酸为 10.2%, 反应时间为 5 小时, 反应温度的影响见表 4。随着反应温度升高乙醛酸收率增高到一定值时开始下降, 适宜反应温度为 40℃左右。草酸收率则随反应温度升高而增加。温升到一定程度有利于副反应不利于主反应。

表 4 反应温度对产物收率的影响

反应温度/℃	30	35	40	45
乙醛酸收率, %	67.9	69.3	69.9	69.4
草酸收率, %	9.3	10.1	11.0	11.5

2.5 反应时间的影响

固定反应温度为 40℃, 乙二醛浓度为 21.0%, 硝酸浓度为 35.0%, 硝酸与乙二醛物质的量比为 0.83, 盐酸为 10.2%, 考察反应时间对产物收率的影响见表 5。随着反应时间增加, 乙醛酸收率开始增高而后下降, 这是因为反应时间短乙二醛转化率低, 反应时间过长会造成主反应向副反应转化, 适宜反应时间为 5 小时。

表 5 反应时间对产物收率的影响

反应时间/h	4	5	6	7
乙醛酸收率, %	59.5	63.5	62.7	56.8
草酸收率, %	13.4	14.2	14.4	15.7

2.6 盐酸对反应的影响

固定反应时间为 5 小时, 反应温度为 40℃, 乙二醛浓度为 21.0%, 硝酸浓度为 35.0%, 硝酸与乙二醛物质的量比为 0.83, 盐酸对产物收率的影响见表 6, 表 7。盐酸加入后乙醛酸、草酸收率均有很大提高。这是因为硝酸为非酸化性酸, 加入盐酸作为酸化剂使反应液维持相当的酸度, 使硝酸氧化性增强, 有利于提高目的产物收率。

表 6 盐酸加入与否对产物收率的影响

	w (盐酸) = 10.2%	不加盐酸
乙醛酸收率, %	72.3	30.7
草酸收率, %	11.0	2.3

表 7 盐酸加入量对产物收率的影响

w (盐酸), %	6.8	8.8	10.8	12.9
乙醛酸收率, %	65.3	69.3	73.8	73.7
草酸收率, %	6.9	7.6	8.7	8.9

随着盐酸加入量增加, 乙醛酸、草酸收率均增高, 当盐酸增加到一定值, 乙醛酸、草酸收率趋于恒定, 盐酸加入量为 10.8%左右对反应有利。

2.7 催化剂对反应的影响

固定盐酸加入量为 10.8%, 反应时间为 5 小时, 反应温度为 40℃, 乙二醛浓度为 21.0%, 硝酸浓度为 35.0%, 硝酸与乙二醛物质的量比为 0.83, 催化剂及用量对产物收率的影响见表 8, 表 9。催化剂的加入对乙醛酸收率有提高作用, 其中 5[#] 催化剂使乙醛酸收率达到 79.3%。

表 8 不同催化剂对产物收率的影响

催化剂	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
乙醛酸收率, %	75.9	72.8	74.6	69.5	79.3
草酸收率, %	7.1	9.2	8.5	8.1	8.3

表 9 催化剂用量对产物收率的影响

催化剂用量/乙二醛量, %	0.6	1.0	2.0
乙醛酸收率, %	74.9	79.3	79.6
草酸收率, %	7.7	8.3	8.4

以 5[#] 催化剂为例, 随着催化剂用量的增加, 乙醛酸收率逐渐提高, 当催化剂用量为乙二醛量 1.0% 时, 再进一步提高催化剂用量, 对乙醛酸收率影响很小。

3 结 论

(1) 盐酸加入反应体系对反应有利, 而且不用分离可直接用于尿囊素合成。盐酸加入量以 $w(\text{盐酸}) = 10.8\%$ 为宜。

(2) 在盐酸存在下乙二醛硝酸氧化法合成乙醛酸的较佳反应条件: 乙二醛浓度为 21.0%, 硝酸浓度为 35.0%, 硝酸与乙二醛物质的量比为 0.83, 反应时间为 5 小时, 反应温度为 40℃。

(3) 催化剂加入反应体系对乙醛酸收率有所提高, 加入量以乙二醛 1.0% 为宜, 乙醛酸收率可达 79.3% 左右。

致谢: 王燕参加本论文实验工作。

参考文献:

- [1] 禹茂章, 姚凌岷, 喻忠厚. 乙醛酸 [M]. 北京: 化学工业部科学技术情报研究所, 1982 328.
- [2] 黄代忠. 乙醛酸工业合成路线简介 [J]. 四川化工, 1992, 4: 43—45.
- [3] 范富龙, 杨士英, 易腊庚. 从乙二醛制备尿囊素的改进方法 [J]. 化学世界, 1993 5: 229—231.
- [4] 范富龙, 杨士英. 乙醛酸及其钠盐、钙盐的制备和分离 [J]. 南京大学学报, 1988, 24 (2): 292—295.

Research on the Synthesis of Glyoxylic Acid by Means of Oxidation Glyoxal with Nitric Acid

LI Gui—yun, LIE Hong—dao

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: This paper investigated the effect of the following factors on the yield of glyoxylic acid: concentration of glyoxal and nitric acid, molar ratio of nitric acid to glyoxal, reaction temperature, reaction time, the use and the quantity of hydrochloric acid and catalyst.

Key words: glyoxylic acid; glyoxal; oxidation with nitric acid