


 清洁生产

臭氧氧化法制备晶体乙醛酸的清洁生产工艺

裴 蕾, 王庆军, 刘福胜, 于世涛

(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

[摘要] 以顺丁烯二酸酐为原料、水为溶剂,用臭氧氧化法制备晶体乙醛酸的最佳条件为:反应时间 8 h,反应温度 30 ℃,顺丁烯二酸质量分数 30%。减压蒸馏出的甲酸水溶液可循环利用。中试试验结果表明,合成的晶体乙醛酸中乙醛酸的质量分数为 97.2%~97.7%,达到了市售工业乙醛酸的要求。晶体乙醛酸的收率为 95.5%~96.1%,熔点为 51~53 ℃,用红外光谱技术对其结构进行表征的结果表明,晶体乙醛酸的红外谱图与乙醛酸标准谱图基本吻合。该工艺过程无三废污染,可实现清洁生产。

[关键词] 顺丁烯二酸酐;顺丁烯二酸;乙醛酸;臭氧氧化

[中图分类号] TQ 225.6

[文献标识码] A

[文章编号] 1006-1878(2007)06-0559-04

Cleaner Productin Process for Preparation of Crystalline Glyoxylic Acid by Ozone Oxidation Process

Pei Lei, Wang Qingjun, Liu Fusheng, Yu Shitao

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao Shandong 266042, China)

Abstract: Crystalline glyoxylic acid was prepared by ozone oxidation process using maleic anhydride as raw material and water as solvent. The optimum conditions are as follows: reaction time 8 h, reaction temperature 30 ℃, mass fraction of maleic acid 30%. The formic acid solution from vacuum distillation process can be reused. The results of pilot test show that the mass fraction of glyoxylic acid in the crystalline glyoxylic acid product is 97.2% - 97.7%, which can meet the standards for industrial glyoxylic acid on sale. The yield of crystalline glyoxylic acid is 95.5% - 96.1%, and its melting point is 51 - 53 ℃. The structure of the product was characterized by FT-IR and the results show that the IR spectrum of crystalline glyoxylic acid is almost as same as that of the standard IR spectrum. This process is a cleaner production process with no pollution.

Key words: maleic anhydride; maleic acid; glyoxylic acid; ozone oxidation

乙醛酸是一种重要的有机合成中间体^[1-5]。随着乙醛酸应用范围的扩大及后继产品的开发,其市场容量不断加大,对产品的质量要求进一步提高。加速研制和开发乙醛酸及其系列产品,对发展我国的乙醛酸工业具有重要的意义。乙醛酸的合成方法主要有乙二醛硝酸氧化法^[6,7]、草酸电解还原法^[8]、顺丁烯二酸酐臭氧氧化-试剂还原法^[9]。乙二醛硝酸氧化法存在设备腐蚀和环境污染问题,草酸电解还原法存在电极材料不理想、阳离子交换膜性能差和溶液蒸发量大等问题,而且两者制备的都是质量分数为 30%~50% 的乙醛酸水溶液,而乙

醛酸水溶液由于含大量水,难以满足医药、食品等行业对高纯度晶体乙醛酸的需要。顺丁烯二酸酐臭氧氧化-试剂还原法的突出优点是污染小,后处理简单,可制得高纯度的晶体乙醛酸。但传统

[收稿日期] 2007-04-24; **[修订日期]** 2007-05-29

[作者简介] 裴蕾(1982-),女,山东省潍坊市人,硕士生,主要从事精细化学品的合成。电话:0532-88692240;电邮:peileipipi@163.com。

[通讯联系人] 刘福胜,电话:0532-84022735;电邮:636390@public.qd.sd.cn。

的顺丁烯二酸酐臭氧氧化-试剂还原法是用甲醇作溶剂,需要在-45~-40℃及1MPa条件下进行,反应条件苛刻,并存在安全问题。

本工作采用臭氧氧化法制备晶体乙醛酸,通过正交实验确定了臭氧氧化反应的最佳条件,对减压蒸馏回收产物的再利用进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

顺丁烯二酸酐:分析纯。

XT4A型显微熔点测定仪:北京市科仪电光仪器厂;Dionex 500型离子色谱仪:美国DIONEX公

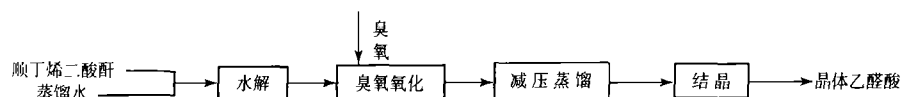


图1 臭氧氧化法制备晶体乙醛酸的工艺流程

1.3 中试试验

将150kg顺丁烯二酸酐投入水解反应釜中,按比例加入一定量水,在60~70℃下进行水解反应。水解完毕后,将生成的顺丁烯二酸转移到氧化反应釜中,将臭氧发生器产生的高浓度臭氧气体通入氧化反应釜中,搅拌并控制反应温度使气液两相接触反应。当反应达到终点时,停止通臭氧气体。将反应液在1.6kPa、50~55℃条件下进行减压蒸馏,将馏出液冷却收集在接收罐中,剩余液体由釜底部排至结晶装置内,降温至2℃结晶。

1.4 分析方法

晶体乙醛酸的熔点用显微熔点测定仪测定;晶体乙醛酸的纯度采用离子色谱仪测定;用红外光谱技术对晶体乙醛酸的结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化反应条件的正交实验

制备晶体乙醛酸时,臭氧氧化反应过程的影响因素有反应时间、反应温度、顺丁烯二酸质量分数等。通过正交实验考察了反应时间(记为A,h)、反应温度(记为B,℃)、顺丁烯二酸质量分数(记为C,%)对晶体乙醛酸收率的影响。正交实验因素水平及结果分别见表1、表2。从表2可见,各因素对产品收率影响的大小顺序为B>A>C,即反应温度对产品收率的影响最大,其次是反应时间,顺丁烯二酸质量分数对产品收率的影响最小。通过正交实验确定的最佳条件为:反应时间8h,反应温度30℃,顺丁烯二酸质量分数30%。在此最佳条件下的晶

体乙醛酸收率为97.1%。

1.2 实验方法及工艺流程

称取17g顺丁烯二酸酐和一定量蒸馏水加入鼓泡反应器内,于70℃下进行水解反应,生成顺丁烯二酸,待水解充分后通入臭氧,调整温度到反应温度。当反应至终点后,将反应液在1.6kPa、50~55℃条件下进行减压蒸馏以除去其中的甲酸和水等杂质,降温至2℃结晶,即得白色的晶体乙醛酸。臭氧氧化法制备晶体乙醛酸的工艺流程见图1。

体乙醛酸收率为97.1%。

表1 正交实验因素水平

水平	因 素		
	A	B	C
1	6	10	20
2	7	20	30
3	8	30	40

表2 正交实验结果

编号	A	B	C	晶体乙醛酸收率, %
1	1	1	3	88.3
2	2	1	1	91.5
3	3	1	2	93.4
4	1	2	2	93.7
5	2	2	3	95.5
6	3	2	1	95.4
7	1	3	1	94.3
8	2	3	2	95.5
9	3	3	3	96.9
k_1	276.3	273.3	281.1	
k_2	282.6	284.7	282.6	
k_3	285.6	286.8	280.8	
R	9.3	13.5	1.8	

2.2 减压蒸馏回收产物的再利用

减压蒸馏出的甲酸水溶液,直接排掉会造成污染及浪费。为了探索利用方法,将顺丁烯二酸酐投入减压蒸馏出的甲酸水溶液中水解,水解结束后进

行臭氧氧化反应制备晶体乙醛酸,考察了减压蒸馏出的甲酸水溶液循环利用时甲酸质量分数对晶体乙醛酸收率和晶体乙醛酸纯度的影响,实验结果见图2。由图2可见,甲酸质量分数对晶体乙醛酸收率和晶体乙醛酸纯度的影响不大,说明减压蒸馏出的甲酸水溶液可循环利用。

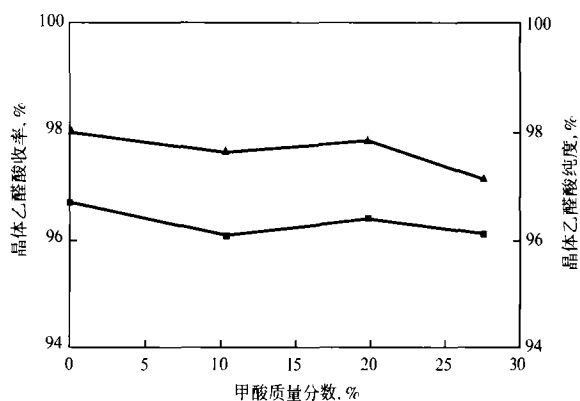


图2 甲酸质量分数对晶体乙醛酸收率和晶体乙醛酸纯度的影响

■ 晶体乙醛酸收率; ▲ 晶体乙醛酸纯度

2.3 中试试验

中试试验是在 1 m^3 水解反应釜与 1 m^3 臭氧氧化釜内完成的,控制反应条件:蒸馏水 350 kg, 顺丁烯二酸酐 150 kg(水解后顺丁烯二酸的质量分数在 30% 左右), 空气流量 $40\text{ m}^3/\text{h}$, 臭氧质量浓度 78.29 mg/L , 曝气盘孔径 $50\text{ }\mu\text{m}$, 臭氧氧化釜内反应温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 氧化反应时间 32 h。调试稳定后,对连续 3 次合成的晶体乙醛酸与市售工业乙醛酸的质量组成进行了比较,试验结果见表 3。

表3 中试试验结果

质量组成	晶体乙醛酸		市售工业乙醛酸
w(乙醛酸), %	97.2	97.4	97.7 ≥ 97
w(顺丁烯二酸酐), %	0.8	0.8	0.7 ≤ 1
w(草酸), %	2.0	1.8	1.6 ≤ 2

由表3可见,中试试验结果与小试实验结果基本一致,晶体乙醛酸中乙醛酸的质量分数为 97.2% ~ 97.7%,达到了市售工业乙醛酸的要求。

制得的晶体乙醛酸的收率为 95.5% ~ 96.1%, 熔点为 $51\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $53\text{ }^\circ\text{C}$, 晶体乙醛酸的红外谱图见图3。由图3可见,在 3327 cm^{-1} 处出现了—OH 的伸缩振动特征吸收峰,在 1748 cm^{-1} 处出现了—C=O 的伸缩振动特征吸收峰,在 1218 cm^{-1} 处出现了一C—O 的伸缩振动特征吸收峰,与乙醛酸标准红外谱图(见图4)基本吻合。

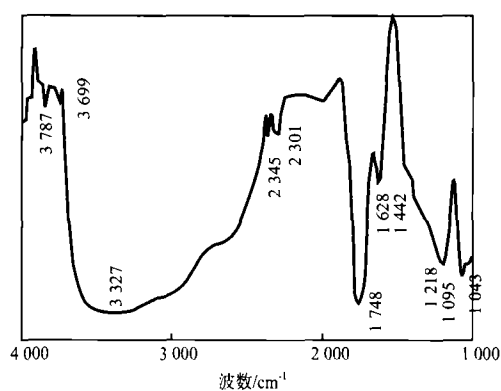


图3 晶体乙醛酸红外谱图

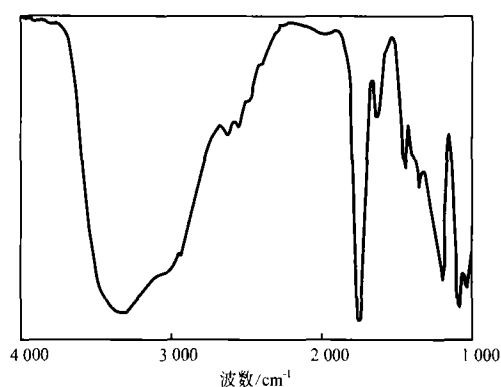


图4 乙醛酸标准红外谱图

2.4 三废情况

废液:该工艺过程产生的主要废液来自减压蒸馏过程中的甲酸水溶液,每生产 1 t 晶体乙醛酸约产生 3 t 甲酸水溶液。由于甲酸质量分数对晶体乙醛酸收率和晶体乙醛酸纯度的影响不大,因而甲酸质量分数低于 30% 时,可作为溶剂代替蒸馏水回用。甲酸水溶液经循环利用后,甲酸质量分数超过 30% 后,可作为甲酸副产物出售或集中处理。

废气:原料臭氧有刺激性气味,经过氧化反应釜后大部分被吸收,流出的富氧气体通过专用回收装置回收,循环使用。气体产物中只有少量二氧化碳,可直接排放。

废渣:该工艺过程中无废渣生成。

3 结论

a) 以顺丁烯二酸酐为原料、水为溶剂,用臭氧氧化法制备晶体乙醛酸的最佳条件为:反应时间 8 h, 反应温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 顺丁烯二酸质量分数 30%。

b) 减压蒸馏出的甲酸水溶液可循环利用。

c) 中试试验结果表明,晶体乙醛酸中乙醛酸的质量分数为 97.2% ~ 97.7%,达到了市售工业乙醛酸的要求。晶体乙醛酸的收率为 95.5% ~ 96.1%, 其红外谱图与乙醛酸标准红外谱图基本吻合。

d)该工艺过程无三废污染,可实现清洁生产。

参 考 文 献

- 1 孙建梅,东玉武,王景明. 乙醛酸的应用及生产方法探析. 天津化工,2004,18(1):37~39
- 2 陈兴权,赵天生,褚衍来等. 乙醛酸的合成及市场前景. 应用化工,2003,32(4):5~8
- 3 李兴存,范金石. 乙醛酸的生产与市场研究进展. 化工进展,2001,20(8):53~55
- 4 徐兆瑜. 乙醛酸及其衍生物的开发. 四川化工与腐蚀控制,2000,6(3):38~47
- 5 张淑英,李勇,郭燕文等. 乙醛酸衍生物的研究进展.

化学研究与应用,2000,12(2):125~131

- 6 Schouteeten A, Christidis Y. Process for the manufacture of aqueous solutions of glyoxylic acid. US Pat Appl, US 5091566. 1992
- 7 李建生,夏永宏,林宇. 硝酸氧化乙二醛制备乙醛酸. 湖北化工,1998,15(6):36~37
- 8 Michelet D. Preparation of glyoxylic acid. US Pat Appl, US 3779875. 1973
- 9 Caprio V, Insola A. The kinetics of ozonation of glyoxylic acid in aqueous solution. Oxid Commun, 1985, 8(4): 263~276

(编辑 徐怡珊)

2008 慕尼黑上海分析生化展(analytica China 2008)

慕尼黑上海分析生化展(analytica China)是分析、生化技术和实验室技术的国际性博览会,面向飞速发展的中国市场。凭借analytica的国际品牌,analytica China吸引了来自全球主要工业国家的分析、诊断、实验室技术和生化技术领域的厂商。继2002年首次成功举办以来,analytica China已经成为国内最大的分析、实验室技术和生化技术领域的专业博览会之一,每两年举办一次,是业内领军企业全面展示新技术、新产品和解决方案的重要平台,这也是该展会能够吸引越来越多展商和观众的关键所在。同期举办的analytica China国际研讨会也是业内人士关注的焦点,其聚焦整个行业的发展,是科学技术和行业技术相互传递的理想平台。

下届展会将于2008年9月23—25日,在上海新国际博览中心再度隆重举办。analytica China 2008的规模将扩大至17 500 m²,展商数量预计达到400余家。

【同期活动精彩呈现】

展会期间,还将同期举办多场主题研讨会,为光临展会的各界人士搭建探讨技术、交流经验、展示学术成果的高层次专业平台。

同期活动关注应用领域热点话题:分析质量控制、实验室分析技术、环境分析、蛋白质组学/代谢组学、食品及中草药检测、RoHS指令与绿色电子生产等。

——analytica China 国际研讨会

作为慕尼黑上海分析生化展的重要同期活动,analytica China国际研讨会将是国际科研领域的又一次大聚会。研讨会日程及学术报告由中国化学会携手analytica China的国际合作伙伴共同拟定。在分析化学等以往研讨会主题的基础上,本次的研讨会将重点加入生物技术专题。大会将就诸多题目邀请国际知名的科学家作大会报告及主题发言,其中40%以上为国外专家。

——中德论坛

在展览会同期,还将首次举办由中德“复杂样本的分离分析”联合研究中心主办的“中德论坛”。中德双方色谱领域的著名科学家将举办一系列讲座和论坛,为听众呈献该领域的新近研究成果并展开全面论述。

【强强联手——2008年慕尼黑上海分析生化展将与2008中国环博会(IFAT CHINA)同期举办】

慕尼黑上海分析生化展将首次与中国环博会——中国国际环保、能源和资源综合利用博览会同期举办,是一个综合性专业博览会,在给排水和废水处理、废弃物处理和回收、环境技术和环保能源等领域提供实际可行的解决方案。两会的强强联手,定会使慕尼黑上海分析生化展的展商,尤其是使向水质控制、污水及废弃物的回收与处理等环保领域提供实验室仪器、设备及整体解决方案的展商充分受益。

【联系方式】

邱燕 慕尼黑展览(上海)有限公司

电话: +86-21-50580707 * 822

传真: +86-21-50583337

邮箱: qiu.yan@mmi-shanghai.com

网站: www.a-c.cn

地址: 上海市浦东新区浦电路438号双鸽大厦503室 邮编: 200122