

乙醛酸电合成研究进展

樊金红 李 军 苏玉忠

(厦门大学化工系 厦门 361005)

摘 要 较为全面地总结了乙醛酸制备的技术路线,综合评价其工艺的优缺点;详述了电合成乙醛酸工艺开发方面的情况,总结其最佳工艺条件,提出了存在的问题和今后发展的方向。

关键词 乙醛酸 电解合成 草酸

1 概述

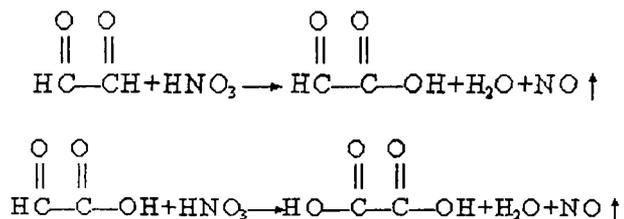
乙醛酸是最简单的醛酸,兼具醛和酸的两种性质,是一种重要的化工原料和化学试剂。乙醛酸可作为香兰素、尿囊素、羟氨苄青霉素、对羟基苯甘氨酸、对羟基苯乙酸、对羟基苯乙酰胺等香料、医药、农药、油漆、氨基酸精细化工产品的中间体;还用于水性涂料、表面活性剂、食物储存及高分子合成过程的交联剂。随着乙醛酸下游产品市场的发展,目前我国对乙醛酸的需求量非常大,年需求量在4500~5000t之间(以40%乙醛酸浓度计,以下均同),而国内只有几家化工厂生产,总产量约为700t/a左右,致使国内市场供求矛盾十分突出,价格上扬。20%的乙醛酸水溶液售价为1万元/t,30%的为1.6万元/t,40%的为2.2万元/t(曾一度高达5万元/t)。因此乙醛酸的生产 and 应用具有广阔的前景。

2 乙醛酸的制备方法

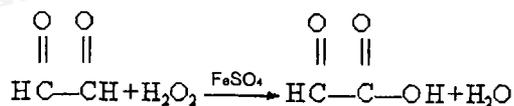
目前乙醛酸的制备方法有化学法和电化学法两大类,多种工艺路线,但除了乙二醛硝酸氧化法和草酸电解还原法实现了工业化生产以外,其它尚无工业化生产。

2.1 直接氧化法

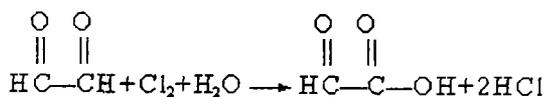
2.1.1 乙二醛硝酸氧化法



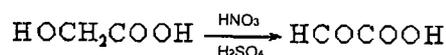
2.1.2 乙二醛过氧化氢氧化法



2.1.3 乙二醛氯气氧化法



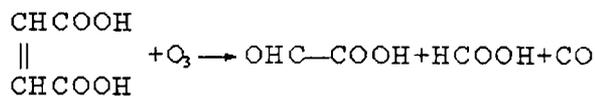
2.1.4 乙醇酸氧化法



2.1.5 乙醇酸酶催化氧化法

乙醇酸水溶液在氧、胺和酶催化剂存在下,氧化变成乙醛酸水溶液。

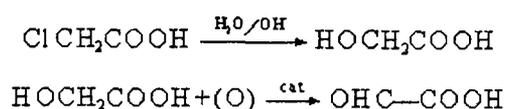
2.1.6 顺丁烯二酸臭氧氧化法



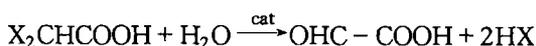
另外,还有乙二醛空气氧化法、乙烯氧化法、乙醛氧化法。

2.2 水解氧化法

2.2.1 氯乙酸水解氧化法



2.2.2 二卤代酸水解法



(X = Cl, Br)

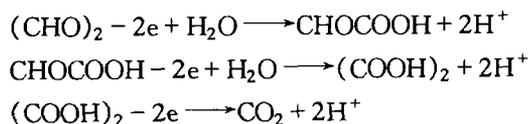
2.2.3 二氯乙酸甲酯亲核取代法

二氯乙酸甲酯和甲醇钠进行亲核取代反应,生成缩醛结构化合物,再进行酸性水解而制得乙醛酸,乙醛酸的产率可达60%。

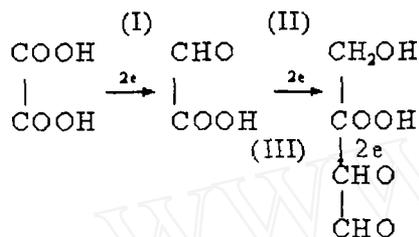
另外,还有乙醛酸酯半缩醛水解法,2-和3-羟基纤维素水解法等。

2.3 电化学法

2.3.1 乙二醛电化学氧化法



2.3.2 草酸电化学还原法



3 乙醛酸制备方法比较

3.1 乙二醛硝酸氧化法,是最原始的一种生产方法,由于原料收率低,产品质量差,环境污染严重,正逐步被淘汰。

3.2 乙二醛氯气氧化法,其反应的转化率和选择性均佳,故原料收率高,但由于其反应特性所决定,每生成1mol乙醛酸就伴生2mol氯化氢,后续分离步骤有困难;又因为属于气液反应,需用压力反应器,反应时间长。

3.3 乙二醛过氧化氢氧化法,解决了硝酸和氯气氧化法的难控制、腐蚀重、高污染的问题,但工艺较复杂,设备投资高。

3.4 乙醇酸氧化法,其操作较为简便,但产率不是很高,一般在45%左右。

3.5 乙醇酸酶催化氧化法,该法具有原料易得、工艺简单、分离方便、产物纯度高、无污染等优点,不足之处是反应时间长。

3.6 顺丁烯二酸臭氧氧化法,反应条件温和、污染少,特别是可生产出固体产品,但存在的主要问题是投资过大,电耗高,以及臭氧的发生和处理不便。

3.7 卤代酸水解氧化法,反应条件一般较温和,容易控制,但由于原料制备时常得一卤代物和二卤代物的混合物,且不易精制,严重影响了产品的收率和质量,且反应生成卤代酸,分离和提纯有困难。

3.8 乙二醛电氧化法,具有电解合成的优点,用电代替各种氧化还原剂,减少污染,降低能源和原材料消耗,但乙二醛易进一步氧化成草酸和二氧化碳,收率低,未反应的乙二醛处理困难,严重影响下游产品的质量,且乙二醛作为原料价格昂贵,一般与阴极电化还原草酸结合,形成双极室配对电解。

3.9 草酸电化学还原法制乙醛酸,具有原料价廉易得、流程简单、副产物少、产品容易分离、质量高、反应条件温和、成本低、无“三废”污染等特点,倍受国内外研究者的关注,是较有发展前途的生产方法。

4 电化学合成乙醛酸的研究及进展

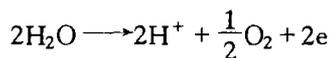
电化学合成乙醛酸被认为是最有发展前途和竞争力的乙醛酸生产工艺路线,倍受国内外研究者的关注。20世纪30年代苏联已开始乙醛酸电解合成的研究,但限于当时相关技术水平,未能实现工业化。70年代中期,国外又掀起了研究的热潮,至80年代初,英国、日本、匈牙利、法国等国都建成中试或小规模生产装置。80年代中期,国内也开始了研究电化学合成乙醛酸的工作,至80年代末,先后有几家化工厂实现了工业化。河北宣化化工厂建立起第一套200t/a的乙醛酸生产装置。目前生产能力已达500t/a,年产量约为300t~400t;常州第三化工厂生产能力在50t/a以下;西安石油化工厂生产能力在200t/a左右。90年代国内对草酸电还原法的研究仍在不断进行和深入,主要是工艺和设备改进,如张新胜^[1]等的中试研究,中试规模达20t/a;李建生^[2]等针对西安石油化工厂200t/a乙醛酸生产装置中存在的问题进行分析,并对原生产装置的电解工序进行了技术改造,中试规模达50t/a;配对电解合成乙醛酸和无隔膜电解草酸合成乙醛酸技术的研究以及催化电极的研发。

4.1 草酸电化学合成乙醛酸的原理

阴极液为草酸水溶液,阴极的反应包括前述(2.3.2节)反应和析氢反应



阳极反应为硫酸介质中水在电极上的析氧反应:



从工艺观点来看,阴极的反应中(II)、(III)、(IV)副反应的发生,使反应的选择性和电流效率下降,其关键是控制电极的电极电位、电流密度、电解温度,选择合适的电极材料,以及提高传质速率。

4.2 草酸电解合成乙醛酸工艺条件的选择

4.2.1 电极电位

电极电位对电化学反应速度的影响是通过影响活化能来实现的,要使反应以一定的速度进行,并防止副反应的发生,必须正确选择电极电位,从而确定槽电压。D.JPICKETT和K.S.YAP^[3]分别测定 $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.68\text{ M}(\text{COOH})_2$ 溶液和 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液的阴极极化曲线,对草酸还原电位和析氢电位进行了分析。结果显示,在 -1.1V (vs. SCE,以下均同)时,阴极上开始有气泡出现,但直到 -1.4V 时析氢才大量发生。F.GOODRIDGE和K.SCOTT^[4]、桂伟志^[5]等分别测定了 $0.5\text{M}(\text{COOH})_2$ 溶液, $0.5\text{M}(\text{CHOCOOH})$ 溶液, $0.5\text{M}(\text{COOH})_2 + 0.5\text{M}(\text{CHOCOOH})$ 溶液的阴极极化曲线。得出结论,在 -1.1V 时草酸开始大量还原,到 -1.2V 时析氢反应开始发生。徐刚^[6]等用线性扫描法测定了草酸还原的伏安曲线。得知,工作电极电位为 -1.1V 时,草酸开始还原,扫描至 -1.4V 时阴极表面未见有氢气泡产生,草酸还原的阴极电位控制在 -1.32V 时较为合适。由前人的大量工作,可以得出结论:阴极草酸还原的电极电位控制在 $-1.1\text{V} \sim -1.4\text{V}$ 时较为合适,在 $-1.2\text{V} \sim -1.3\text{V}$ 为最佳条件。

4.2.2 电流密度

草酸电解还原为电极表面上两电子的反应过程,电流密度的大小将影响到设备的时空产率和电流效率。在高电流密度下进行电解,电解时间短,时空产率高,但副反应加剧,电流效率下降快;低电流密度恰好相反,电流效率随时间缓慢变化。综合比较进行选择:实验室研究大都选择电流密度在 300A m^{-2} 左右,工业条件大都将电流密度定在 $1000\text{A m}^{-2} \sim 2000\text{A m}^{-2}$ 。

4.2.3 电解温度

F.GOODRIDGE和K.SCOTT^[4]对草酸电化学还原制备乙醛酸的反应体系中,主反应和副反应受温度影响的方向和程度进行了系统的研究。结果发现,电解饱和草酸过程中,乙醛酸进一步还原生成乙二醛的反应几乎是不发生的,低温对主反应有利,随着温度的升高,乙醛酸还原为乙醇酸的反应加剧,析氢反应也加快,但直到 20°C 副反应才急剧发生。综合考虑冷却电解液所需的能耗以及反应的电流效率,工业电解一般将温度控制在 20°C 。

K.SCOTT^[7]认为是电极表面的温度控制反应的选择性,因此提出了冷却电极的概念,其显著优势是既获得较低的表面反应温度,又无须将电解液大

批冷却,从而获得更高浓度的草酸电解液,增加溶液电导率,提高时空产率,降低槽电压。其缺点是冷却剂增加了阴极室的体积。

4.2.4 电极材料

电极材料不理想,生产过程中出现的电极腐蚀和失活,致使电流效率下降,产率低,产品质量不稳定。因此寻求优良的电极材料对于草酸电解生产乙醛酸工业的生存和发展具有重要意义。F.GOODRIDGE和K.SCOTT^[4]分别对于多种阴极材料(不同纯度的铅、石墨、铅/钨合金)和阳极材料(铂、铅、铅/铋合金、铅/钨合金、石墨、DSA)进行了筛选。实验结果表明铅的纯度影响电流效率,在相同的工艺条件下,铅的纯度越高,反应的电流效率越高,铂做阳极,在反应过程中铂离子向阴极渗透,引起阴极的析氢反应。张忠诚^[8]等发现用铅做阳极材料,电解一段时间后,阳极表面生成大量的白色沉淀物,极大地阻碍了电流的通过。徐刚^[4]等也用线性扫描伏安曲线法对电极材料进行了选择,阴极试验了铅、铝、锡、汞四种金属电极,发现以汞电极为最好,其次为铅,氢在铝、锡上的超电位过低,不适用,汞有毒,且为液态难处理,故采用铅电极。阳极试验选择了玻碳、石墨、铅,结果表明,析氢过电位高的玻碳和石墨电极为好,但玻碳太贵,故选择石墨电极。廖松^[9]等人发现钛基二氧化铅、钽铌和DSA材料做阳极效果都很好。

综合上述国内外研究的结果:电极优先选择析氢过电位高、电化性能耐蚀性好的金属材料,但考虑到价格问题,阴极多选择铅,阳极可选多孔石墨、钛基二氧化铅、钽铌和DSA。

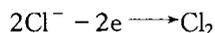
4.2.5 催化电极

草酸还原电势通常为 $-1.2\text{V} \sim -1.4\text{V}$,且由于电极的选择性不高,易生成乙醇酸等副产物,造成电流效率下降,因此考虑阴极的催化反应具有现实意义。厦门大学化学系固体表面物理实验室^[10]成功地研制出以碳材料为载体的表面合金电催化剂,并通过电化学表征确认了其表面合金对草酸电催化还原具有较高活性和选择性。李军^[11]等将上述催化电极应用于平行板反应器中进行试验,结果发现,加入催化剂后阴极电位确实下降了 0.65V 左右,但是电流效率没有达到预期效果,进一步工作还在开展中。

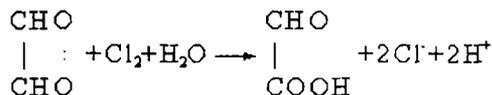
4.3 双极室成对电解合成乙醛酸

传统草酸电解还原工艺中,其阳极反应多为硫酸介质中水在铅电极上的析氧反应,阳极电流完全

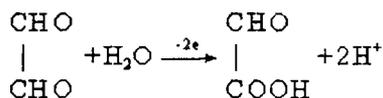
未被利用, 能耗高, 时空产率低。结合国外研究者^[12-14]对乙二醛电化学氧化制备乙醛酸的探索, 开发出双极室成对电解合成乙醛酸的方法。此方法是通过增添阳极有效电解部分弥补原工艺的缺欠, 又保持氯化法的高转化率和高选择性。阳极液采用乙二醛的盐酸溶液, 阳极反应为:



产生的氯气将乙二醛氧化为乙醛酸,



产生的 Cl^- 可以循环使用, 阳极室内总反应为:



KEITH SCOTT^[15]对此方法进行了初步探索, 证明阴极草酸还原和阳极乙二醛氧化同时制备乙醛酸是可行的。侯钰^[6]和徐刚^[6]等对此做了进一步的研究, 发现与原工艺相比, 配对电解可使电耗降低一半, 设备时空产率提高一倍, 但阳极乙二醛电氧化副产物多, 收率低, 且阳极室中乙二醛在电场和浓差作用下渗析进入阴极室, 部分还原生成乙醇醛, 使阴极室乙醛酸质量恶化。

4.4 无隔膜电解草酸合成乙醛酸

隔膜电解装置中, 阳极腐蚀产物容易将隔膜磨破, 隔膜破损后不能及时发现, 物料损失多, 换隔膜不仅困难和麻烦, 且劳动强度大。为了从根本上解决隔膜破裂问题, 很多科研人员和单位着力开发无隔膜草酸电解还原技术。K. SCOTT 和 A. P. COLBOURNE^[17]等人, 以及廖松^[9]等人对此项技术进行了研究。结果显示: 无隔膜电解法电耗降低 25%, 生产工艺和设备大大简化, 但产品必须在一定的乙醛酸浓度下出料, 否则乙醛酸将在阳极氧化, 致使无隔膜电解法的电流效率: 产品质量均低于同样条件下有隔膜电解法。

5 存在的问题和建议

电合成法以电代替各种试剂, 减少了物质的消耗, 通过改变工作电极电位控制反应速度和防止副反应的发生, 基本克服了化学合成法采用高温、高压、催化剂等使所须反应按一定速度进行, 反应进程难控制, 副反应多, 产物纯度差, 三废量大, 环境污染严重的弊端, 但电化学合成法也存在很多问题。主要表现在: (1) 设备时空产率低。从理论上讲, 草酸在水中的溶解度小, 本身又是较弱的电解质, 其水溶

液导电能力差, 故该电解过程无法在较高的浓度和较大的电流密度下进行, 设备时空产率低; 从工艺上看, 现工业生产、中试和实验室研究的工艺, 无创新, 均采用平行板反应器。例如, 传统草酸阴极隔膜电解法, 一般在达到大于 4% 乙醛酸出料浓度时, 反应耗时 4~15h, 张新胜^[1]等人尝试在阴极液中加入添加剂使设备时空产率有所改善, 但没有从根本上解决问题。配对电解合成法虽然能耗低, 设备时空产率高, 但其阳极液和阴极液相互流窜, 造成产品质量恶化。鉴于上述问题, 且下游产品对乙醛酸质量的要求, 建议工业开发使用工艺较成熟的草酸阴极隔膜电解法, 但要在其基础上进行工艺革新, 特别是开发新型反应器, 是加快乙醛酸电合成大规模生产的发展之道。(2) 还不能实现投资小, 电流效率稳定的工艺。无隔膜电解法能耗低, 设备投资小, 但原料利用率低, 溶剂费用和分离费用高, 产品质量差。而且目前文献报道电流效率在 40%~90% 之间。因此开发催化电极, 既保证电流效率, 又降低能耗, 是加快乙醛酸大规模生产的保证。

参考文献

- 张新胜, 陈银生, 戴迎春, 草酸电解还原制备乙醛酸的放大研究 精细化工, Vol. 17, Suppl., 2000
- 李建生, 姚沛, 汪希颖等, 草酸电解生产乙醛酸工艺改进 陕西化工, Vol. 27, No4, 1998
- D. J. Picket and K. S. Yap, J. appl. Electrochem. 4, 17(1974)
- F. Goodridge, K. Lister et al and K. Scott, J. appl. Electrochem., 10, 55(1980)
- 桂伟志, 电合成乙醛酸 化学世界, 1989, (16): 249~252
- 徐刚, 方如云, 徐科, 配对电解合成乙醛酸的研究 石油化工高等学校学报, Vol. 12, No2, (1999)
- K. Scott, Electrochim. Acta, Vol. 37, No8, pp: 1381~1388, 1992
- 张忠诚, 王信东, 乙醛酸的电解制备 辽宁化工, Vol. 27, No4, 1998
- 廖松, 邓鹏飞, 欧国勇等, 电合成乙醛酸的研究 精细化工, Vol. 17, No3, 2000
- Chen Shengpei, Xia Shengqing, Sun Shigang, Electrochemistry, Vol. 4, No2, 1998
- 李军, 刘新瑜, 周彤等, 电合成乙醛酸的研究 精细化工, Vol. 17, Suppl., 2000
- G. PIERRE, M. EL KORDI and G. CAUQUIS, J. Electroanal. Chem, 167~177, 186(1985)
- G. PIERRE, M. EL KORDI and G. CAUQUIS, Electrochim., Acta, Vol. 30, No9, pp: 1227~1230, 1985
- G. PIERRE, M. EL KORDI and G. CAUQUIS, Electrochim., Acta, Vol. 30, No9, pp: 1219~1225, 1985
- KEITH SCOTT, Electrochim, Acta, Vol., 36, No9, pp: 1447~1452, 1991
- 侯钰, 何会新, 童法亭等, 双极室成对电解合成乙醛酸 化学世界, No1, 1992
- K. SCOTT, A. P. COLBOURNE and S. D. PERRY, Electrochim. Acta, Vol. 35, No3, pp: 621~623, 1990