

乙二醛的合成及应用

孙远华 张同来* 张建国 毛丽秋

(北京理工大学机电工程学院 北京 100081)

摘 要 本文概述了乙二醛的合成及应用进展,总结了乙二醛的合成方法,对乙二醇气相催化氧化法进行了较为全面的介绍,并探讨了乙二醛在各方面的应用。

关键词 乙二醛 气相氧化 催化 乙二醇

Synthesis and Application of Glyoxal

Sun Yuanhua, Zhang Tonglai*, Zhang Jianguo, Mao Liquiu

(Department of Mechano-electronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract This review outlined the elementary developments of glyoxal. The synthetic methods of glyoxal were summarized, and the oxidation methods of ethylene glycol into glyoxal in vapor phase were discussed. Some important applications of glyoxal were especially shown.

Key words Glyoxal, Vapor oxidation, Catalysis, Ethylene glycol

乙二醛又名草酸醛,是一种用途十分广泛的有机化工产品 and 原料,在造纸、纺织、印染、涂料、粘合剂、医药、建筑、制革、石油、水处理、洗涤、化妆品等方面都有应用^[1]。1999 年,我国乙二醛的总消费量约为 14500 吨,国内生产能力基本上能满足国内需求,但由于国内乙二醛工业技术相对落后,其产品质量较差,远远不能满足国内市场的质量需求。据统计,近年来我国每年均需从国外进口 7000~8000 吨^[2],预计 2005 年我国乙二醛的潜在市场需求约为 28000 吨,开发生产乙二醛将具有广阔的市场前景。近年来,乙二醛的制备技术及开发应用^[3~6]倍受关注,乙二醇气相催化氧化制备乙二醛所用催化剂,已成为重要的研究内容。本文总结了乙二醛的生产方法,探讨了乙二醛各方面的应用。

1 乙二醛的生产方法

生产乙二醛的方法主要有两种:乙醛硝酸氧化法和乙二醇气相氧化法。此外还有乙炔臭氧化法、乙二醇液相氧化法、四氯乙烷和发烟硫酸法、二氯二氧杂环己烷水解法和氧化乙烯法。后几种生产方法均因工艺技术不成熟或消耗高、污染严重等原因而未被广泛采用,目前应用的主要生产方法有以下两种。

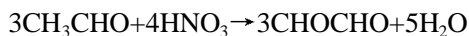
1.1 乙醛硝酸氧化法

以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为催化剂, NaNO_2 为引发剂,用 HNO_3 液相氧化乙醛制取乙二醛,其反应式如

孙远华 女, 24 岁, 硕士生, 现从事精细化工品的研究。*联系人

2002-09-23 收稿, 2003-01-03 修回

下:



流程为: 先向氧化反应釜内加入少量 HNO_3 和 CH_3CHO , 再投入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_2 , 稍加热至产生红棕色气体, 自然升温至 30°C , 同时开始滴加 50% 的 HNO_3 和 50% 的 CH_3CHO , 约 4h 加完, 反应温度控制在 $40\sim 45^\circ\text{C}$, 继续反应 3h。反应过程中, HNO_3 与 CH_3CHO 的物质的量比保持为 1:2。反应结束后, 常压加热回收乙醛, 升温至 98°C 后保温 20 min, 然后加活性炭脱色、冷却、过滤、水洗, 将滤液和洗液合并, 在 50°C 和 6.5kPa 下浓缩至 HNO_3 浓度为 5%, 加入少量乙醛, 继续加热 2h, 以消除残余的 HNO_3 , 蒸去挥发性的物质。残留的粘稠物用水溶解, 通过强酸性阳离子交换树脂、弱碱性阴离子交换树脂除去杂质, 交换液和洗脱液减压浓缩后即得到乙二醛产品。

乙醛硝酸氧化法^[7,8]于 1960 年由日本合成化学工业公司首先实现工业化生产。目前国内外的生产企业情况详见表 1。

表 1 采用乙醛法生产乙二醛的部分企业
Fig.1 Part of factories adopting the method of acetaldehyde into glyoxal

生产企业名称	所在地	生产能力/(t · a ⁻¹)
法国诺贝尔赫公司	法国 Cuise-Lamotte	35000
美国氰胺公司	美国	30000
Clariant Huningue · S · A	法国 Lillebonne	20000
日本合成化学公司	日本大恒	15000
日本大赛路化学工业公司	日本新井	5000
河南新乡市有机化工厂	河南新乡	4000
湖北省罗田县化工总厂*	湖北罗田	2000

* 现已停产

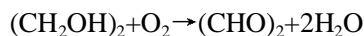
乙醛硝酸氧化法原料来源广泛便宜, 反应条件温和, 可连续生产, 乙二醛收率为 32% ~ 40% (以乙醛的转化率计)^[9]。存在的主要问题是: 工艺复杂, 设备腐蚀大, 反应产生有毒有害气体, 引发剂难以控制, 氧化选择性偏低, 反应液中含酸较高, 含乙二醛较低, 给精制工序带来不便, 废液处理困难。国外正研究用氧化硒代替硝酸作氧化剂, 据称氧化选择性较好, 乙二醛收率可达 84%; 国内研究用有机羧酸与贵金属化合物的复合催化剂^[10], 据称收率可提高到 45%。

1.2 乙二醇气相氧化法

乙二醇催化氧化制取乙二醛^[11,12]工艺分为液相法和气相法两种。液相法^[13~19]通常是使用 Pt 或 Pd 等贵金属作催化剂。在反应温度 40°C , 压力 1atm, 以 Pt/C 为催化剂^[15]的条件下, 乙二醇的转化率为 88%, 乙二醛的收率为 52%; Pb/SiO₂ 催化剂^[16]在相同的反应条件下, 乙二醛的收率可达 54%。目前, 性能最好的催化剂是 Pd-Bi/C 催化剂^[18], 在压力 1atm, 反应温度 35°C 的条件下, 乙二醇的转化率可达 93%, 乙二醛的选择性为 65%, 乙二醛的收率为 61%。与其它方法相比, 液相法虽然工艺简单, 反应条件温和, 但必须使用贵金属 Pd 或 Pt 作催化剂, 成本高、收率低, 至今未工业化。

气相法一般是以 Ag、Cu 等过渡金属作主催化剂, 以含磷化合物或含 As、Sb、Bi、Zn、Sn 及其它元素的化合物为助催化剂, 用乙二醇蒸气和空气进行催化氧化生成乙二醛。其反应式如

下:



流程为: 乙二醇预热气化后, 与计量的循环气混合进入催化反应器, 控制空气进入量以调节反应物中氧含量。在进入反应器前加入少量抑制剂(以 N_2 气流带入), 在 0.74MPa 和 275°C 下反应, 产物以水激冷, 形成乙二醛水溶液, 再经过蒸发浓缩和离子交换、减压蒸馏、活性炭脱色等后处理得到浓度为 30%~42% 的乙二醛产品。

乙二醇气相氧化法于 1945 年由美国 UCC 公司的 MC. Namee & Dunn 首先实现工业化生产。目前国内外的生产企业情况详见表 2。

乙二醇气相氧化法, 由于其反应的直观性和原料的单一性而受到人们的关注, 加之气相氧化法速度快, 具有生产强度大, 宜于连续化自动化, 劳动强度小等优点, 是一条经济合理的工艺路线, 20 世纪 70 年代开始国内外几乎都采用该法生产乙二醛。但该法副反应多, 选择性低, 产品质量不高, 工业化生产的关键在于寻求高效率的催化剂, 以进一步提高乙二醇的利用率和乙二醛的收率。

乙二醇气相氧化法用催化剂方面, 工业磷铜催化剂^[20]是传统催化剂, 它的优点是来源广、价格低、收率高, 但副反应多、质量差、乙二醇消耗高, 国内厂家大多采用。江苏靖江化工研究所研制的含磷 2.3% 的磷铜合金催化剂^[21], 能够抵制和减少深度氧化, 采用单层绝热床氧化器, 比小试放大了 86.3 倍, 连续运转 1000h 以上, 催化剂活性良好, 乙二醛重量收率达 50% 以上, 乙二醇转化率稳定在 95% 以上。乙二醛后处理由原来的三道工序减为一道, 工艺比较合理; 大连市轻化工研究所研制的磷锡铜催化剂^[22], 对小试的反应规律进行了考察, 催化剂的活性、选择性和稳定性都较好。采用恒温式列管反应器进行放大, 能够重复小试的结果, 转化率 91%, 选择性 52%, 收率 47% 以上, 转化为甲醛的量仅为磷铜法的 1/10~1/15, 催化剂寿命在 1000h 以上。

表 2 采用乙二醇气相氧化法生产乙二醛的部分企业

Fig.2 Part of factories adopting the method of gas phase oxidation of ethylene glycol into glyoxal

生产企业名称	所在地	生产能力/(t·a ⁻¹)
德国巴斯夫公司	德国 Ludwigshafen	25000
巴斯夫美国公司	美国路易斯安那州 Geismar	20000
B·F·Goodrich	美国 Charlotte N·C	20000
日本三井石化公司	日本	3000
上海硫酸厂	上海	5000
辽宁省盖州化学工业公司	辽宁盖州	5000
辽宁省大连市化工实验厂*	辽宁大连	500
江苏省靖江石油化工厂	江苏靖江	1000
湖南省衡阳市化工二厂*	湖南衡阳	2000
湖南省衡阳市金雁化工厂*	湖南衡阳	500

* 现已停产

银催化剂^[23]是比较理想的催化剂, 其产品各项质量指标明显优于磷铜催化产品。中国科学院大连化学物理研究所研制的载体 Ag 催化剂^[24], 在反应温度 430°C, 空速 4.48h⁻¹, $n_{\text{EG}}:n_{\text{O}_2}:n_{\text{N}_2}$ = 1:1.2:37 的条件下, 乙二醛收率比工业磷铜催化剂高 7% 左右, 催化剂性能得到很大改善;

Gallezot 等研制的 Ag-P/SiC 催化剂^[25,26], 在反应温度 550°C, $n_{\text{EG}}:n_{\text{O}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{N}_2}=1:1.45:3.40:35$ 的条件下, 乙二醇转化率达 98.5%, 选择性 73%, 收率 71.9%。但分析表明: 反应后有稳定的 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 生成, 导致催化剂的活性降低, 从而其经济效益受到影响; 电解银催化剂^[27]的研究也较多, 复旦大学化学系研制的电解 Ag 催化剂^[28,29], 在相近的反应条件下, 能使副产物 CO_2 的收率降到 13.3%, 乙二醛收率增至 81%; 目前性能最好的催化剂是 Mitsui Toatsu 专利报到的 Ag-P 催化剂^[30], 乙二醇转化率接近 99.9%, 反应选择性 83.1%, 乙二醛收率为 83%, 产物中乙二醇和乙醛的含量极少。

Cu-Ag 催化剂的性能也比较理想, 美国氰胺公司研制的 Cu-Ag 催化剂^[31], 乙二醇转化率达 99.3%, 反应选择性为 76.9%, 乙二醛收率为 76.4%; 俄罗斯托木斯克国立大学研制的双 Cu-Ag 催化剂^[32], 在反应温度 583°C, $n_{\text{O}_2}:n_{\text{EG}}=1.0$ 的条件下, 乙二醇转化率达 97.2%, 乙二醛收率为 78.4%。

Fe-Mo 催化剂^[33,34]也可用于乙二醇催化氧化制备乙二醛。Chumbhale 等研制的 Fe-Mo-P($w(\text{P})=0.25(\text{wt}\%)$)催化剂^[35], 在反应温度 320°C, $n_{\text{O}_2}:n_{\text{EG}}=1.81$ 的条件下, 乙二醇转化率是 88.9%, 乙二醛收率为 43.3%, 尽管其在转化率与收率上低于上述催化剂, 但由于其价格低廉、来源广的特点, 应用前景也较好。

2 乙二醛的应用

2.1 纺织印染

乙二醛及其衍生物在纺织工业中用作纤维整理剂, 可增加棉花、尼龙等纤维的防缩、防皱、耐洗免烫性能。例如, 乙二醛、尿素、甲醛和三聚氰胺为原料缩合可制备 PN 树脂整理剂; 常见的 ZD 树脂是由乙二醛、尿素、甲醛合成的, 但因其中含有 1% 游离甲醛, 对人体有害。最近又开发了 MZD 树脂, 它是用 ZD 树脂与低级醇醚化, 有效地降低了甲醛含量。最近国外又开发了乙二醛与脲环化整理剂, 无甲醛含量, 它们均可用作多种织物的压烫、防皱、防缩整理。乙二醛与氨基酚类化合物、芳香族的二胺化合物、胍类化合物等反应, 可以生产染料中间体。例如, 乙二醛的衍生物乙二醛亚硫酸氢盐, 可作为染色印花的防染剂或用作酸性染料的聚酰胺染料里的平衡剂。

2.2 造纸

在纸张生产过程中, 将乙二醛添加到上浆剂中, 能提高纸张的湿干强度和抗张强度, 可使其抗皱能力增加 2~3 倍; 用聚乙烯醇、乙二醛和水混合制成的粘合剂裱糊纸张, 所形成的膜可以抗多种有机物侵蚀; 由乙二醛与羟氨制成乙二醛二肟, 接着进行氯化, 生成二氯乙二醛二肟, 可用于造纸工业中的造纸白水腐浆控制用的杀菌剂; 此外, 乙二醛还可用于胶版纸和铜版纸的生产。

2.3 医药

乙二醛与 2-氨基丁醇缩合, 生成双醛亚胺, 再还原得到乙胺丁醇, 是一种高效结核菌抑制剂; 乙二醛与邻苯二胺反应生成喹啉, 也是一种治疗结核病药物吡嗪酰胺的合成原料; 由乙二醛合成的咪唑、2-甲基咪唑及其衍生物类医药品种出口前景看好, 进一步拓展了乙二醛的市场; 乙二醛是合成重要的有机中间体乙醛酸的原料, 乙醛酸是近年来国内较为紧俏的有机中间体。

其主要用于制备对羟基苯甘氨酸(广谱抗生素羟氨苄青霉素的侧链化合物)、对羟基苯乙酸(抗高血压药阿替洛尔的中间体)、尿囊素(皮肤创伤愈合剂及化妆品添加剂)等。

2.4 其它行业

另外, 乙二醛在涂料、粘合剂、制革、建筑、石油、冶金、水处理、洗涤、卫生及化妆品等其它行业都有广泛的应用。

3 结束语

近年来, 随着我国经济的持续稳定发展, 对乙二醛及其衍生物的需求将不断增加, 因此, 就乙二醛的生产与发展提出以下建议。

在生产工艺上, 目前国外已形成乙二醇法与乙醛法共存的格局, 要仔细分析两种方法的利与弊, 结合下游产品的应用和开发、因地制宜地选择生产工艺, 但应优先考虑使用气相氧化法, 以利于提高产品质量和保护生态环境。

在应用方面, 应加大应用开发后续产品的力度, 不断拓展应用领域。目前, 乙二醛在国内主要用于纺织印染、医药等行业, 而上述行业恰恰是对乙二醛质量要求较高的行业, 这与我国目前乙二醛质量较差相互矛盾, 应努力开发对乙二醛质量要求不太高的建筑、石油、涂料、制革、水泥添加剂等方面的应用, 这对促进我国乙二醛的生产具有现实意义。

在生产规模上, 我国乙二醛的发展思路要以适应加入 WTO 后的新局面、强化国际上竞争能力为目标, 适度提高生产规模、降低成本、增强竞争力。我国工业生产规模较小, 最大为 5000 吨 / 年, 小的只有数百吨, 世界经济规模大多在万吨级水平, 应重点发展骨干企业, 扩大规模, 尤其在化学工业发达地区尽快建设万吨级乙二醛装置, 提高我国乙二醛工业的发展水平, 生产出高质量的产品, 参与国际竞争。

参考文献

- [1] 柯斌清. 石油化工, 1994, 23(6): 412~415.
- [2] 杜宝泉, 王旭东, 马绍洪 等. 辽宁化工, 1997, 26(4): 191~193.
- [3] 刘惠仙, 王晋黄. 湖北化工, 1997, (4): 9~10.
- [4] 肖福魁, 张德胜. 吉化科技, 1997, 5(3): 14~16.
- [5] 李滨涛, 李玉英, 李光伟. 化工科技, 2001, 9(1): 68~72.
- [6] 欧阳貽德, 金士威, 包传平. 河南化工, 2000, (7): 7~8.
- [7] 陈彰明. 石油化工, 1987, 16(8): 547~549.
- [8] 蔡 昆, 张秀英, 李滨涛. 河南师范大学学报, 1986, (17): 51~53.
- [9] 王晋南. 精细石油化工, 1998, (1): 41~43.
- [10] 唐 薰, 吴席信, 韦少义. 湖南大学学报, 1998, 25(2): 19~22.
- [11] O V Vodyankina, L N Kurina, G A Izatulina et al. Russian Journal of Applied Chemistry, 1999, 72(4): 639~642.
- [12] 杨坤国. 湖北民族学院学报(自然科学版), 1997, 15(6): 84~86.
- [13] Y Schuurman, B FM Kuster, K van der Wiele et al. Ed. by P Ruiz, B Delmon. New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. Elsevier, Amsterdam, 1992: 43~48.
- [14] P Vinke, H E Van Dam, H Van Bekkum. Ed. by G Centi, F Trifiro. New Developments in Selective Oxidation. Elsevier, Amsterdam, 1990: 147~151.
- [15] B M Despeyroux, K Deller, E Peldszus. Ed. by G Centi, F Trifiro. New Developments in Selective Oxidation. Elsevier, Amsterdam, 1990: 159~193.
- [16] P Gallezot, F Fache, R de Mesanstourne et al. Ed. by L Gucci, F Solymosi, P Tetenyi. Proceedings of the 10th international congress on catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1993: 195~200.

- [17] P Fordham, R Garcia, M Besson et al. Ed. by J W Hightower, W N Delgass. Proceedings of the 11th International Congress on Catalysis, 1997.
- [18] P Vinke, D de Wit, A T J W de Goede et al. Ed. by P Ruiz, B Delmon. New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1992, 1~6.
- [19] T Mallat, Z Bodnar, M Maciejewski et al. Ed. by V Cortes Corberan, S Vic Bellon. New developments in Selective Oxidation II, Elsevier, Amsterdam, 1994: 561~566.
- [20] L A Arkatova, L N Kurina, O V Vodyankina. Russian Journal of Applied Chemistry, 1999, 72(4): 639~642.
- [21] 江苏靖江化工研究所. 石油化工, 1979, 8(10): 686~691.
- [22] 厉仁韬. 石油化工, 1981, 10(6): 376~381.
- [23] L A Arkatova, L N Kurina, O V Vodyankina. Russian Journal of Applied Chemistry, 1999, 72(5): 831~834.
- [24] 杜 书, 胡椒叶, 方 明 等. 辽宁化工, 1989, (1): 8~11.
- [25] P Gallezot, S Tretjak, Y Christidis et al. J. Catal., 1993, 142: 729~734.
- [26] G Pierre. Catalysis Today, 1997, 37: 405~418.
- [27] J Deng, J Wang, X Xu et al. Catal. Lett, 1996, 36: 207~212.
- [28] 复旦大学物理化学组. 电解银催化剂在生产中的应用. 北京: 纺织工业出版社, 1978: 78~83.
- [29] 邓景发, 包信和, 王怀明. 催化学报, 1994, 15(3): 167~171.
- [30] M Toatsu. JP: 5 838 277, 1981; JP: 5 859 933, 1981; US: 4 555 583, 1982; JP: 60 100 533, 1983; JP: 91 232 835, 1991.
- [31] J B Trecek., G L Wiesner. Ger. Offen: 2 634 439, 1977.
- [32] O V Vodyankina, L N Kurina, A I Boronin et al. Studies in Surface Science and Catalysis, 2000, 130: 1775~1780.
- [33] R D Rosso, P Gronchi, P Centola. Industrial Organic Chemistry, 1992, 48(2): 655~661.
- [34] M Ai. Catalysis Today, 1999, 52(1): 65~69.
- [35] V R Chumbhale, P A Awasarkar. Applied Catalysis A: General, 2001, 205(1~2): 109~115.
- [36] 章思规 主编. 精细有机化学品技术手册(下). 北京: 科学出版社, 1992: 388~395.