文章编号: 1008-1542(2006) 01-0045-04

乙二醛水溶液纯化研究

李雪刚, 张智勇, 赵地顺

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘 要: 乙二醛有多种生产方法, 其纯化对象亦有所不同。在乙醛硝酸氧化法生产乙二醛的工艺中, 其主要待去除成分是硝酸和醋酸。介绍了电渗析、电去离子技术纯化乙二醛水溶液的过程, 并与其他纯化方法进行了对比。

关键词: 乙二醛; 纯化; 电渗析; 电去离子技术

中图分类号: TQ028. 3 文献标识码: A

Study on purification of glyoxal water solution

LI Xue-gang, ZHANG Zhi-yong, ZHAO Di-shun

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: There are several routes to produce glyoxal, and the purification techniques are somewhat different. In the process of producing glyoxal by means of nitric acid oxidation, the main components to be removed in the product are nitric acid and acetic acid. This paper discusses mainly the applications of electrodialysis and electrodeionization techniques to purify glyoxal aqueous solution. Some other methods are also introduced.

Key words: glyoxal; purification; electrodialysis; electrodeionization technology

乙二醛是分子结构最简单的二元醛, 其分子式为 $C_2H_2O_2$。纯净的乙二醛是一种无味、低毒的黄色棱状结晶或液体, 结晶易潮解[1]。商品级乙二醛是 w(乙二醛) 为 30%~ 40% 的溶液。

乙二醛是由 DEBUS 在实验室中通过将乙醇氧化制得的。19 世纪 60 年代, 德国巴斯夫(BASF) 公司开发成功了乙醛硝酸液相催化氧化工艺, 使乙二醛产品纯度大大提高, 并在有机合成和纺织工业上得以广泛应用, 刺激和推动了乙二醛工业的发展。20 世纪 70 年代, 美国、日本等国家纷纷扩建和新建了大规模的工业化乙二醛装置。由于乙二醛用途不断被开发, 所以目前对乙二醛生产在工艺技术和装备上的改进仍在不断进行。

制取乙二醛的方法有以下几种: 氧化乙烯法、二氯二氧杂环己烷水解法、四氯乙烷和发烟硫酸法、乙二醇气相氧化法、二氧化硒氧化乙醛法和乙醛硝酸氧化法等。除了乙二醇气相氧化法和乙醛硝酸氧化法, 其他均未实现大规模生产。

目前, 世界上乙二醛的主要生产企业有德国巴斯夫公司、法国诺贝尔赫斯特公司、日本大赛珞公司, 其规模为 1 万 t/ a 左右。中国上海硫酸厂和湖北恒日化工股份有限公司采用乙二醇气相氧化法制取乙二醛的生产工艺, 规模都在 1 万 t/ a 左右。

中国对乙二醛的实验研究始于 20 世纪 70 年代, 至 20 世纪 90 年代, 乙二醛的生产工艺有了长足的进步, 许多企业纷纷新建或扩建生产装置。近年来, 随着国内化工行业及其相关行业的迅速发展, 对乙二醛的需求量增长较快。受工艺技术等问题的影响, 乙二醛的产量远远不能满足市场需求。目前, 美国、日本、德国

收稿日期: 2005-03-23; 修回日期: 2005-04-28; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 李雪刚(1981-) , 男, 河北大名人, 硕士研究生, 主要从事清洁能源化工方面的研究。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和法国的乙二醛产品绝大部分自用, 少量用于出口。澳大利亚及前苏联和东南亚地区的一些国家都进口乙二醛。因此, 只要国内生产企业提高产品质量, 使其达到或接近国际标准, 不仅可满足国内需求, 而且还可以打入国际市场。此外, 由于乙二醛的后续医药产品甲硝唑市场销路看好, 因而医药行业对乙二醛的需求量也很大。

河北省石家庄市新宇三阳实业有限公司计划采用乙醛硝酸催化氧化法及先进的纯化技术建设 1 套年产 800 t 的乙二醛中试装置, 原料乙醛本厂自给。

1 生产工艺

1.1 乙醛硝酸氧化法[2]

乙醛是典型的一元醛, 乙二醛是最简单的二元醛, 利用稀硝酸的氧化性将乙醛的甲基选择性地氧化成醛基, 这是硝酸氧化乙醛生产乙二醛的基本原理。该过程适宜的反应温度不高(40 ℃左右), 但要放出热量, 化学反应如下。

主反应 $CH_3CHO + HNO_3 \longrightarrow CHOCHO + H_2O + N_2O$;

副反应 $CH_3CHO + HNO_3 \longrightarrow CH_3COOH + NO + H_2O$,

$CHOCHO + HNO_3 \longrightarrow CHOCOOH + NO + H_2O$,

$CHOCOOH + HNO_3 \longrightarrow COOHCOOH + NO + H_2O$。

醛被氧化成相应的羧酸是很容易的, 这是工业生产有机酸的经典方法。用硝酸氧化乙醛生产乙二醛难免有部分乙醛被氧化成醋酸, 这是该工艺最主要的副反应, 还有少量的目的产物乙二醛被进一步氧化成乙醛酸和草酸。由反应装置产出的反应液含有乙二醛、乙酸、少量的乙醛酸、草酸和未反应的原料乙醛和硝酸。采用电渗析分离回收硝酸, 精馏回收未反应的乙醛; 采用电去离子技术分离醋酸, 减压蒸馏浓缩乙二醛, 使 w(乙二醛) 大于 40%。

1.2 乙二醇气相氧化法[3]

$$C_2H_4(OH)_2 + O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} C_2H_2O_2 + 2H_2O。$$

乙二醇经预热气化后, 与循环气混合进入催化反应器, 在 0.74 MPa 和 275 ℃下反应, 产物用水激冷, 生成乙二醛水溶液, 再经后处理即得乙二醛产品。乙二醇的单程转化率为 80%~ 85%, 以尾气循环量来调节含氧量, 产品含乙二醛为 30%~ 40% (质量分数, 下同)。传统的纯化方法为水蒸气蒸馏法, 该法可除去 70% 左右的甲醛, 但仍不能满足甲醛< 0.5% 的纯度要求, 且能耗高, 操作周期长(约 20 h), 投资大。后来人们研究了用离子交换树脂催化法脱除甲醛, 使其中的 w(甲醛) 从 6% 降至 2%, 但仍难达到高纯度的要求。最近, 李洲[4] 等采用溶剂萃取法脱除甲醛, 虽有一定的进展, 但该部分产品的回收利用仍没有得到很好解决。

2 纯化对象

乙二醛主要由硝酸氧化乙醛或催化氧化乙二醇 2 种方法制得, 其反应液均含有有机酸(甲酸、乙酸、乙醛酸、草酸) 或无机酸(主要是硝酸、亚硝酸等)。工业级乙二醛水溶液要求含酸总量(以 w(醋酸) 计)< 2%, 不含硝酸, 故酸杂质必须去除。

笔者对河北省石家庄市新宇三阳实业有限公司提供的样品进行了分析化验。样品组成(以质量分数计): 乙二醛为 40%~ 54%, 硝酸为 4%~ 7%, 醋酸为 7%~ 14%, 总酸为 7%~ 20%, 乙醛为 10%, 还有少量的其他成分。

3 纯化方法

3.1 离子交换法

印度 KULKAMI 等报道, 乙醛硝酸氧化的产物中含有 CH_3COOH, HNO_3, $NaNO_3$, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+} 等, 采用醋酸盐型碱性离子交换树脂 Indion NIP 去除 Cl^- 和 NO_3^-, 真空蒸馏去除 CH_3COOH, 用水稀释至 w(酸) < 1.5%, 再用 Indion 225 氢型树脂和 Indion H-IP 碳酸氢盐型树脂进行交换, 而后再真空蒸馏浓缩。

曾有人采用阴离子交换树脂或碱性盐进行除酸处理, 但常常会引入新的杂质。张万轩[5] 等设计了用强碱性阴离子交换树脂的 HCO_3^- 型来处理乙二醛水溶液的方法。溶液中酸质子与 HCO_3^- 作用后生成 CO_2 和水, 而酸根则连接到树脂上, 这样既可达到除酸的目的, 又不会带入新的杂质, 并且树脂与溶液经过滤即可分

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

离。若采用—OH 型的强碱性树脂, 因碱性太强, 会使乙二醛发生 Cannizzaro 反应。但有人曾重复了实验, 虽然可以连续操作, 但产品质量不易控制, 且离子交换时放出的 CO_2 气体不易从交换柱中排出, 故不利于操作。此外, 树脂法的交换容量小, 树脂再生量大, 不适于大规模工业生产应用。

3.2　溶剂萃取法

国内乙醛硝酸氧化法生产乙二醛转化率较低, 副产醋酸量较大, 可用叔胺为萃取剂、磺化煤油为稀释剂的萃取体系萃取酸, 而后用碱反萃取, 萃取剂可循环使用。丁一刚[6]等研究了复合萃取剂对乙醛硝酸氧化液中醋酸的萃取行为。采用含磷萃取剂和有机胺萃取剂协同萃取, 同时添加有机醇, 取得了良好的萃取效果, 即使在(醋酸+ 硝酸) 质量分数较高(10.8%) 的情况下, 采用低的油水比, 萃取性能也良好, 这种络合或缔合的溶剂萃取方法特别适用于稀醋酸溶液的分离。曾有人研究三月桂胺-醋酸异丙酯萃取法, 但存在一定不足, 三月桂胺-醋酸异丙酯萃取法需通过活性炭和离子交换树脂处理, 且萃取剂损耗大。据报道[7], 三辛胺(TOA)-磷酸三丁酯(TBP)-环己醇(CHA)-石油醚(PE) 所组成的萃取剂具有较好的性能, 且萃取工艺简单, 较适于工业应用。总的来说, 萃取生产工艺副产大量的醋酸及少量硝酸, 为达到环保要求, 需用大量的碱液进行中和, 原料成本高, 综合回收利用问题尚待研究。

3.3　膜蒸馏法

膜蒸馏技术的产生是为了替代海水脱盐过程的高能耗闪蒸方法, 因其具有节能、高效、操作条件温和等技术优势, 应用于未开发领域或一些常规分离技术难以解决的分离项目同样具有很大的潜力。例如: 在溶液浓缩的应用中, 膜蒸馏分离法可使产品收率高且不易变色。有人曾用聚偏氟乙烯毛细管膜将天然盐水料液中的食盐、芒硝分别浓缩结晶出来, 产品损失很少, 而其他膜过程则很难达到这一点。

杨兰[8]等对膜蒸馏法浓缩乙二醛水溶液的可行性及工艺过程特性进行了研究, 根据传热传质机理, 对实验结果进行了分析和讨论。乙二醛水溶液对聚四氟乙烯膜的疏水性没有影响, w(乙二醛) 为 40% 的乙二醛水溶液膜通量为同实验条件下纯水料液膜通量的 64%。导致乙二醛水溶液膜通量下降的主要原因是料液黏度增大和蒸气压下降。实验结果表明, 高浓度乙二醛水溶液不影响聚四氟乙烯膜的疏水性。用膜蒸馏法浓缩乙二醛水溶液是可行的, 它具有能耗低、产品不易变色等优点。通过提高料液流率, 可有效强化传递过程, 提高膜通量。

3.4　电渗析-电去离子法

乙醛硝酸氧化制乙二醛的反应液成分复杂。以前工业化规模的生产中, 脱酸用的是溶剂萃取工艺, 消耗大量碱液, 同时产生大量的工业废水。笔者采用电渗析(electrodialysis, 简称 ED)-电去离子(electrodeionization, 简称 EDI) 联用工艺脱酸。

用电渗析-电去离子法脱酸的关键是结构设计和膜材料选择, 其中膜材料的筛选更为关键。电渗析用的异相膜价格低, 但耐酸性不好, 且膜的生产工艺决定了异相膜表面的不均匀, 使物料损失很大。笔者选用均相膜, 但其成本高, 国内生产企业仅有 2~ 3 家, 而且在化工分离上的工业化应用尚为空白。国内电渗析-电去离子法设备的应用绝大部分为一次水脱盐或海水淡化, 以及化工生产的料液脱盐及污水处理, 设备生产厂家很多, 但成规模、有一定技术实力的很少。

1) 电渗析分离回收硝酸

电渗析是在直流电场的作用下, 离子透过选择性离子交换膜而迁移, 使带电离子从水溶液和其他不带电组分中部分分离出来的一种电化学分离过程。电渗析技术具有能耗低、操作简便、使用寿命长、无污染等特点, 广泛应用于海水和苦咸水脱盐。

俞卫丽[9]研究了电渗析法分离中性有机物、强酸和弱酸, 采用异相复合膜, 对复合膜厚度进行了筛选。试验原液中乙二醛的质量分数都在 10% 以下, 乙二醛回收率为 95%。国外 VYAS[10] 等采用电渗析从乙二醛中分离硝酸与弱酸。对在不同实验条件下的硝酸与有机酸的分离给出了实验结果与讨论。其实验条件如下: ED 膜堆由 15 对阴、阳离子交换异相膜组成, 异相膜由聚氯乙烯离子交换树脂粉末组成 15 个稀释室、14 个浓缩室和 2 个电极室, 并联地流入膜堆, 膜堆的单一有效膜面积是 80 cm^2。硝酸质量分数可以由 2.54% 降到 0, 总酸质量分数可以由 13.2% 降到 0.2%。

笔者利用北京三元八达科技发展有限公司提供的装置进行了探索性研究。根据料液不宜带入金属离子的情况, 调整了电渗析原设备中膜堆的构成, 更换了极区的循环液, 投料进行实验。实验中确定某一流量后调整电压, 同时不断监测原料侧及水侧的电导率。原料侧的电导率快速下降, 经 27 min 由 33 000 μS/cm 降

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

至18 600 μS/cm, 而同时水侧的电导率由 18 μS/cm 升至 50 000 μS/cm。考虑到 2 侧电导率差较大, 用水进行稀释, 当原料侧的电导率降至4 000 μS/cm、水侧电导率升至 50 000 μS/cm 时, 长时间稳定, 便加大膜堆电压, 使电流上升但仍稳定, 同时水温明显升高。该现象不同于电渗析脱盐过程, 当料液中的电导率降至一定程度后, 可认为已经不含硝酸, 电导率的波动是由醋酸及其他物质引起的。

鉴于电压、电流长时间稳定, 可认为醋酸分子态的扩散是主要原因, 应降低水侧酸的浓度并加大电压, 原料侧的电导率降至 100 μS/cm, 酸度为 0.03%, 达到了脱酸的目标。通过实验, 笔者认为用电渗析与电去离子法可以实现乙二醛氧化液的脱酸, 较理想地分离硝酸与醋酸。电渗析与电去离子法脱醋酸效果的比较有待于用料液循环后验证。

2) 电去离子技术分离醋酸

EDI 由电极、淡水通道、浓水通道构成。交替排列的阴、阳离子交换膜分别构成淡水和浓水流道, 离子交换树脂以一定的方式填充于其间, 和阴、阳电极一起组成了 EDI 单元。工作状态下, 流经 EDI 单元的水中的盐离子发生 3 种迁移: 1) 离子与阴、阳离子树脂发生离子交换而结合到树脂颗粒上; 2) 离子在电场作用下经树脂颗粒构成的离子通道迁移; 3) 离子经过离子交换膜迁移到浓水室, 从而完成水的脱盐过程。在一定的电流密度下, 树脂、膜、水之间的界面处因产生浓差极化而使水分解成 H^+ 和 OH^-, 同时再生了树脂。

4 结 语

1) 对乙二醛水溶液进行纯化意义重大: 保护环境; 回收资源, 废水中所含醋酸可以得到回收利用; 节约水源, 脱除酸后的水可作为工艺用水循环使用。

2) 乙二醛纯化过程中, 采用电渗析-电去离子法, 其具有投资少、效率高、节能、操作连续、运行平稳、不消耗化学药品、无污染等优点。

参考文献:

[1] 张亮升, 刘玉波, 梁振起. 乙二醛的性质及应用[J]. 辽宁化工, 1989, (2): 36-38.
[2] 姜泰熙, 邢永恒, 郁向旭. 乙醛氧化制乙二醛的实验研究[J]. 吉林化工学院学报, 1992, 9(4): 1-4.
[3] 肖光谱. 乙二醇催化氧化制乙二醛工艺研究[J]. 湖南化工, 1990, (2): 24-27.
[4] 李 洲, 王 进. 乙二醛水溶液的纯化[J]. 化工时刊, 1996, 10(8): 3-7.
[5] 张万轩, 陆家威. 乙二醛水溶液的脱酸[J]. 湖北大学学报, 1997, 19(7): 72-74.
[6] 丁一刚, 吴正舜, 李定成, 等. 乙醛硝酸氧化液中醋酸溶剂萃取的研究[J]. 河南化工, 1996, (8): 12-15.
[7] 曹栋栋. 乙二醛水溶液除酸萃取剂的研究[J]. 焦作大学学报, 2004, (1): 80-81.
[8] 杨 兰, 阎建民, 马润宇. 膜蒸馏法浓缩乙二醛水溶液[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(2): 36-44.
[9] 俞卫丽. 电渗析法分离中性有机物、强酸和弱酸的实验研究[J]. 净水技术, 2003, 22(6): 15-16.
[10] VYAS P V, SHAH B G, TRIVEDI G S, et al. Adhikary and rangarajan[J]. React Funct Polymers, 2000, 44: 101-102.

(上接第 **24** 页)

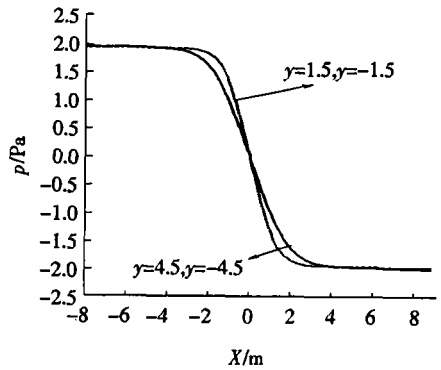

图 7 与来流方向成 $\alpha=90°$ 角的压力场

Fig. 7 Pressure field as $\alpha=90°$

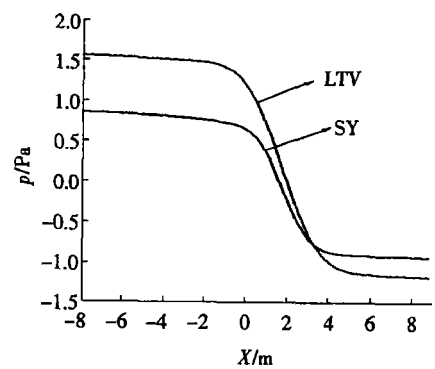

图 8 2 种不同情况下上边界压力分布的比较

Fig. 8 Comparison about distribution of pressure

(下转第 **73** 页)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net