

催化歧化法合成羟基乙酸

赵林林, 刘华庆, 潘 巧, 杨 洲, 袁 华*

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430073)

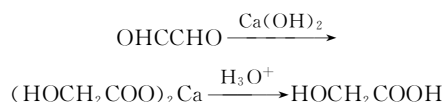
摘要:研究了对羟基乙酸的合成新工艺进行。以质量浓度为 20% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为催化剂, 在 10~30 °C 催化乙二醛分子内歧化反应得到羟基乙酸钙, 反应时间约 1 h 为宜。羟基乙酸钙再用硫酸酸化得到羟基乙酸, 产率大于 95%。利用硫酸钙沉淀的形成可以方便地去除金属钙离子, 反应选择性好, 工艺过程简捷。

关键词:乙二醛 氢氧化钙 歧化反应 羟基乙酸

中图分类号:TQ 225.12 **文献标识码:**A

羟基乙酸是分子结构最简单的 α -羟基酸, 由于分子中同时含有反应性很强的羟基和羧基, 羟基乙酸被广泛应用于有机合成、工业清洗、矿物浮选、化妆品等领域^[1-2]。羟基乙酸的主要生产方法有^[3-4]: 1) 氰化法。以甲醛和氢氰酸为原料, 经过加氰合成羟基乙腈, 再经水解得羟基乙酸。该法工艺技术简单, 操作稳定, 质量较好, 但由于使用剧毒的氰化物, 环境污染与安全压力较大。2) 甲醛羰基化法。以甲醛、一氧化碳及水为原料, 在高温高压及酸性催化剂存在下反应得到羟基乙酸, 收率约为 90%。该工艺原料成本低, 但技术难度及一次性投资大, 需高压设备 (30.4~91.2 MPa)。3) 氯乙酸碱性水解法。氯乙酸与氢氧化钠在甲醇存在下反应得到羟基乙酸甲酯, 然后水解得到羟基乙酸。该工艺由于效率低下, 仅适于小规模生产, 同时氯离子的存在对生产设备存在严重腐蚀。上述方法存在各种不同程度的缺陷, 随着社会环保意识的强化, 需要改进合成工艺。

廖川平^[5]提出了由乙二醛催化歧化得到羟基乙酸钙, 再经酸化得到羟基乙酸的方法。该法使用氢氧化钠为歧化催化剂, 由于氢氧化钠碱性过强, 容易导致副产物产生, 因此反应需在低温下 (0~5 °C) 进行, 同时后续的碱金属离子分离过程复杂。笔者以碱土金属氢氧化物氢氧化钙为催化剂, 催化乙二醛分子内歧化反应得到羟基乙酸钙, 再经酸化制备羟基乙酸, 反应式如下:



使用硫酸酸化, 可方便地将羟基乙酸钙转化为羟基乙酸和硫酸钙沉淀, 分离出的硫酸钙可作

收稿日期: 2012-07-14; 修改稿收到日期: 2012-12-20。

作者简介: 赵林林 (1987-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机合成化学。

基金项目: 湖北省自然科学基金 (2010CDB11106); 武汉市科技攻关计划 (201210321106)。

* 通信联系人, E-mail: yuanhua1994@163.com。

on *N*-Nitrosoanatabine were researched. Structures of the new compounds have been characterized by ¹H NMR and MS. The optimum conditions were found as follows: yield of compound (1) could be up to 86.4% when *n*(3-aminomethylpyridine) : *n*(benzophenone) = 1 : 1.25, *p*-toluenesulfonic acid was used as catalyst and reflux reaction was 3 h, yield of Anatabine could be 85.5% when *n*(*N*-(diphenylmethylene)(pyridin-3-yl) methanamine) : *n*(LDA) = 1 : 1.1, yield of *N*-Nitrosoanatabine could be 81.0% when the reaction temperature was 0 °C and reaction time was 6 h.

Key words: 3-(aminomethyl)pyridine; benzophenone; anatabine; anabasine; *N*-nitrosoanatabine

为副产物利用。

1 实验

1.1 原料与仪器

羟基乙酸,分析纯,上海诚心化工有限公司;乙二醛, $w=40\%$,工业级,湖北洪源药业有限公司;氢氧化钙,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸,分析纯,开封东大化工有限公司试剂厂。

Agilent 1100 型高效液相色谱仪,美国安捷伦公司;RE-52A 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂。

1.2 实验方法

催化歧化反应:在 500 mL 三口反应瓶中,加入 20.2 g 氢氧化钙以及 280 mL 去离子水,机械搅拌成悬浮液,降温至 15 °C 左右。开始滴加 40% 乙二醛溶液 58 mL,滴加速率以反应温度控制在 20~25 °C 为宜,时间约需 1 h,滴完后继续反应 0.5 h。

酸化:机械搅拌,向上述反应混合物中滴加一定量的浓硫酸,控制温度不超过 25 °C。过滤,固体为硫酸钙,滤液为羟基乙酸溶液。

1.3 产物分析

使用用高效液相色谱检测滤液中羟基乙酸含量,色谱条件:色谱柱为 C18 柱,流动相为甲醇和 1 mol/L 磷酸二氢钾水溶液(体积比为 1:9);流速 1.0 mL/min;柱温 30 °C;检测波长 324 nm;进样量 1 μ L。

2 结果与讨论

2.1 歧化催化剂的选择

一般而言,无 α -H 的一元醛(如苯甲醛、呋喃甲醛等)的歧化反应传统上使用第一主族碱金属氢氧化物(如氢氧化钠、氢氧化钾等)作催化剂,是分子间的歧化反应。首先氢氧根负离子和醛的羰基进行亲核加成,形成羟基氧负离子;在催化剂作用下,羟基氧负离子中带有负电荷的氧原子强化了邻位碳原子排斥电子能力,使得碳上的氢带着一对电子以负氢离子形式转移到另一分子醛基的羰基碳原子上。其中,给出负氢离子的醛是授体(被氧化成酸);接受负氢离子的醛是受体(被还原成醇)。

乙二醛是结构最简单的无 α -H 的二元醛,化学反应活性比一元醛更强,在碱的作用下,乙二醛发生分子内的自身氧化还原反应,一个醛基被氧

化,另一个醛基被还原,经过分子内歧化反应得到羟基乙酸盐。在实验条件下使用氢氧化钠催化时,液相色谱检测出现多组峰,表明如果歧化催化剂的碱性过强可能导致副产物如草酸等的生成^[6-8]。因此,实验选择碱性适宜的氢氧化钙作为歧化催化剂。

2.2 歧化反应条件的选择

碱的浓度对羟基乙酸收率的影响见表 1。

表 1 碱的浓度对羟基乙酸收率的影响

| 浓度, % | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 收率, % | 74.0 | 84.6 | 96.2 | 85.3 | 80.5 | 74.3 |

从表 1 可知,由于乙二醛的高反应活性,氢氧化钙的浓度不宜过高。碱的浓度过高不仅可能导致副反应的发生,而且由于氢氧化钙混悬液黏度的增加以及羟基乙酸钙沉淀的形成不利于反应物之间的有效混合。氢氧化钙的质量浓度以 20% 左右为宜。

反应温度对羟基乙酸收率的影响见表 2。

表 2 反应温度对羟基乙酸收率的影响

| 反应温度/°C | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---------|------|------|------|------|------|------|
| 收率, % | 76.4 | 81.4 | 95.6 | 86.3 | 71.6 | 62.5 |

从表 2 可知,反应温度对羟基乙酸的收率有较大影响。歧化反应本身是放热反应,反应温度过高时不仅会导致原料乙二醛,也可能导致中间产物发生氧化聚合等副反应;温度低于 10 °C 时,在相同的反应时间内也可能不利于歧化反应的有效进行。因此反应温度以 10~30 °C 之间为宜。

反应时间对羟基乙酸收率的影响见表 3。

表 3 反应时间对羟基乙酸收率的影响

| 反应时间/h | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 |
|--------|------|------|------|------|------|
| 收率, % | 70.2 | 95.2 | 90.6 | 86.3 | 82.4 |

乙二醛的滴加时间除了受滴加速度控制以外,同时需要兼顾反应放热对反应温度带来的影响。滴加时间的延长不能提高反应收率,中间产物颜色有加深趋势,原因可能是反应时间的延长为氧化聚合等副反应的发生提供了机会。从表 3 可知,乙二醛的滴加时间以 1 h 左右为宜。

2.3 酸化条件的选择

酸的种类。从副产物盐可易通过沉淀分离、可综合利用两个因素考虑,实验室分别用硫酸、磷酸进行了碱中和实验。钙和钡的硫酸盐、磷酸盐均可形成沉淀,但从成本因素考虑,实验选择用硫酸酸化。

酸的浓度与用量。商品化的羟基乙酸一般为

70%的水溶液,为减少后续浓缩量,用滴加浓硫酸的方式进行酸化,酸化时应控制反应温度不超过25℃,温度过高时会导致羟基乙酸聚合或分解。为避免过量引入硫酸根离子,硫酸的用量与歧化碱的摩尔质量相同。

2.4 产物分析

图1为产物羟基乙酸的高效液相色谱。从图1可以看出,氢氧化钙催化乙二醛歧化反应制备羟基乙酸的反应选择性较好。IR测试谱与羟基乙酸标样水溶液的谱一致。

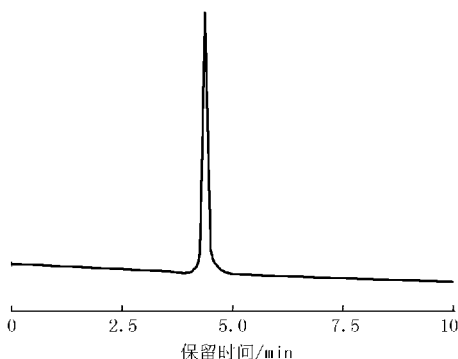


图1 产物羟基乙酸的高效液相色谱

3 结论

以氢氧化钙为催化剂在常温下催化乙二醛分子内歧化反应得到羟基乙酸钙,再用硫酸酸化得羟基乙酸,羟基乙酸的质量收率大于95%,同时

可以方便地去除金属钙离子,硫酸钙可以作为副产物利用。工艺过程简单,环境友好,符合化工清洁生产的发展要求。

参考文献

- [1] 王莉,张晓阳. 羟基乙酸的市场分析与发展前景[J]. 河北化工, 2004, (3): 24-25.
- [2] 梅光军,麦笑宇,余永富. 羟基乙酸在赤铁矿与萤石浮选中抑制性能的研究[J]. 矿冶工程, 2000, 20(4): 35-41.
- [3] 胡基埂. α -羟基乙酸合成与分析方法综述[J]. 化工进展, 2007, 26(4): 496-500.
- [4] 赵锐峰. 氯乙酸碱性水解法合成羟基乙酸单体的研究[J]. 山西化工, 2007, 27(5): 17-18.
- [5] 廖川平. 从乙二醛经康尼查罗反应合成羟基乙酸的新方法[J]. 合成化学, 2008, 16(4): 470-471.
- [6] Kiyoura T, Kogure Y. Synthesis of hydroxyacetic acid and its esters from glyoxal catalyzed by multivalent metal ions[J]. Applied Catalysis A: General 1997, 156: 97-104.
- [7] Gallagher F G, Wilmington D, Hackman R K. Multi-stage glycolic acid crystallization; US, 20080091047 A1[P]. 2008-04-17.
- [8] Takashi O, Yoshihiro Y, Usaji T. Theoretical study of Al(III)-catalyzed conversion of glyoxal to glycolic acid: dual activated 1, 2-hydride shift mechanism by protonated Al(OH)₃ species[J]. Chem Commun, 2009: 2688-2690.

SYNTHESIS OF GLYCOLIC ACID BY DISPROPORTATIONATION REACTION OF GLYOXAL

Zhao Linlin, Liu Huaqing, Pan Qiao, Yang Zhou, Yuan Hua

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,

Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China)

Abstract: A new synthetic technology of glycolic acid was studied. Calcium glycollate was synthesized by intramolecular disproportionation reaction from glyoxal with Ca(OH)₂ as catalyst, while the mass concentration of Ca(OH)₂ was 20% or so, the temperature was controlled between 10-30℃ and reaction time was about 1 h. Glycolic acid was then obtained through acidification with H₂SO₄ and the yield was above 95%. Meanwhile, Ca²⁺ ion was easily removed through the form of CaSO₄ precipitate. The reaction has good selectivity and simple process.

Key words: glyoxal; calcium hydroxide; disproportionation reaction; glycolic acid