

基于硫酸介质的乙二醛常压氧气氧化制备尿囊素

王晓冰, 郭瓦力*, 李萍, 邓信忠, 戴玺, 朱虹, 李磊, 单译

(沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:研究了以硫酸和氯化铝为酸性介质, 亚硝酸钠为催化剂, 常压氧气氧化乙二醛制备乙醛酸, 进而在不添加酸性催化剂的条件下直接合成尿囊素的技术路线。通过对各影响因素的考察确定了氧化反应适宜的工艺条件为: 乙二醛质量分数 25%, 钠醛比 0.2、醛醛比 0.4、反应温度 25 ℃、反应时间 3 h, 在此条件下, 乙醛酸收率为 76.12%; 缩合反应适宜的工艺条件为: 乙醛酸尿素投料比 1:4, 反应温度 75 ℃, 反应时间 3 h, 此时尿囊素的收率可达 60.75%。

关键词:乙二醛 氧气 乙醛酸 尿囊素

中图分类号: TQ203.5 **文献标识码:** A

尿囊素是一种重要的精细化工产物和尿素深加工产物, 广泛应用于医药、农业和轻化工等领域。尿囊素虽然广泛存在于自然界中, 但因其含量少, 提取工艺复杂, 所以一般由化学方法合成。尿囊素的工业生产方法主要有乙二醛硝酸氧化法和草酸电解还原法, 前者污染环境、设备腐蚀严重、产物纯度低; 后者能耗和设备投资大、电解时间长、生产成本较高^[1-3]。乙二醛氧气氧化法以氧气为氧化剂, 应用前景良好^[4-5], 由于氧气价廉、资源丰富, 同时对环境友好、反应条件温和、后处理容易、操作简单反应平稳, 近年来引人关注。

乙二醛氧化法制备尿囊素共分为两个阶段: 乙二醛氧化生成乙醛酸, 乙醛酸与尿素缩合环化生成尿囊素^[6], 其中乙醛酸的合成条件是该工艺的关键。笔者以氧气为氧化剂, 硫酸和氯化铝为酸性介质, 亚硝酸钠为催化剂, 常压下制得乙醛酸, 并在无需另加酸性催化剂的条件下完成缩合, 开发了氧化产物与尿素反应直接制得尿囊素的工艺路线, 产物纯度高、成本低、节能、对设备要求不高, 工业化难度小。

1 实验部分

1.1 主要药品及仪器

40%乙二醛溶液、六水氯化铝, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 亚硝酸钠、尿素, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

氧化反应装置, 自制; WM-2H 型无油气体压缩机, 天津市医疗器械二厂; UV2600 紫外可见分

光光度计, TECHCOMP; X-4 数字显示显微熔点测试仪, 北京泰克仪器有限公司; NEXUS 470 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 THERMO NICOLET 公司。

1.2 制备方法

取一定量的乙二醛溶液、硫酸、氯化铝、亚硝酸钠、去离子水于反应器中。封闭反应系统, 用氧气置换反应器内空气, 升温, 反应(反应期间保持反应器内始终存在氧气)。待反应结束后, 再次升温, 通入空气, 吹扫剩余的氮化物气体, 用碱液对其吸收。一定温度下冷却, 过滤析出晶体, 减压蒸馏浓缩得到约为 30% 的乙醛酸溶液。

称取一定量的乙醛酸溶液于反应瓶中, 升到一定温度后, 加入一定量尿素, 开始反应并计时。待反应结束后, 冷却静置, 过滤, 干燥, 即制得尿囊素。

1.3 分析方法

1.3.1 中间产物乙醛酸分析

先采用紫外可见分光光度计对不同浓度的乙二醛溶液进行波长扫描, 根据朗伯-比尔定律, 绘制出乙二醛标准曲线。再测定对待测液中乙二醛含量, 根据已绘制的标准曲线, 初步计算出氧化反应产物中乙二醛的含量。

收稿日期: 2012-09-10; 修改稿收到日期: 2012-12-28。

作者简介: 王晓冰(1988-), 女, 硕士研究生。E-mail: xiaobing1214@126.com。

* 通信联系人, E-mail: gwl3730@yahoo.com.cn。

然后通过化学滴定法对产物中乙二醛和乙醛酸的含量进行分析,计算出乙二醛转化率以及乙醛酸收率。

1.3.2 尿囊素分析

熔点测定:显微熔点测定仪测定产物熔点^[7]。

红外分析:采用红外光谱仪分析产物的结构,根据红外光谱显示的特征吸收峰,确定产物是否为尿囊素^[8]。

2 结果与讨论

2.1 氧化反应影响因素

2.1.1 酸性介质的影响

1) 氯化铝用量

在乙二醛质量分数 25%,亚硝酸钠与乙二醛摩尔比 0.2(钠醛比),硫酸与乙二醛摩尔比 0.4(酸醛比),反应温度 30℃,反应时间 4 h 的条件下,考察氯化铝加入量对乙醛酸收率的影响,结果如图 1 所示。

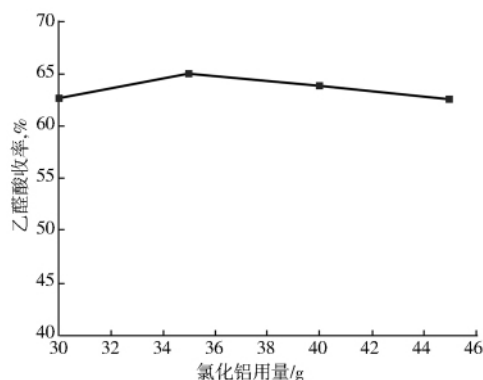


图1 氯化铝加入量与乙醛酸收率的关系

由图1可以看出:氯化铝加入量对乙醛酸收率没有太大影响。由反应机理可知,亚硝酸钠是获取氧化氮的初始原料,而氯化铝是 Lewis 酸,其存在为反应体系提供了更为温和的酸性环境,使亚硝酸钠逐渐分解产生一氧化氮,而一氧化氮很容易被继续氧化成 NO_x 。酸性介质中加入氯化铝,除了提供酸性介质和与亚硝酸钠反应产生 NO_x 外,还产生了强氧化性的氯化亚硝基(NOCl)。因此用硫酸与氯化铝作为酸性介质氧化乙二醛的反应,选用固定的氯化铝加入量即可,实验选用 35 g/mol 乙二醛。

2) 酸醛比

保持其他条件不变,考察酸醛比对乙醛酸收率的影响,结果如图2所示。由图2可以看出:随着酸醛比的增加,乙醛酸收率呈现先增大再减小的趋势。这是因为,亚硝酸钠在酸性条件下释放

出强氧化性的 NO_2 , NO_2 又在一定的酸性条件下氧化乙二醛。但当反应液中氢离子的浓度过高时, NO_2 氧化能力也随之增强,致使氧化剂进一步将生成的乙醛酸继续氧化成副产物草酸,即氧化反应深度进行,生成乙醛酸的选择性下降,从而导致乙醛酸收率下降。

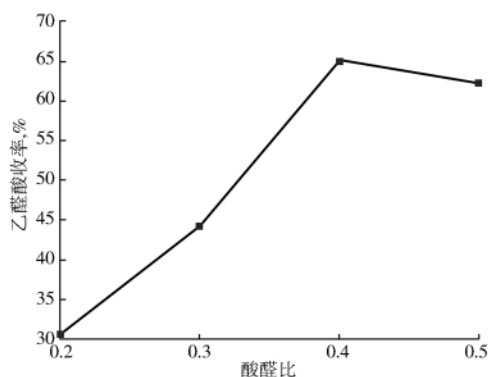


图2 酸醛比与乙醛酸收率的关系

2.1.2 钠醛比

保持其他条件不变,考察钠醛比对乙醛酸收率的影响,结果如图3所示。

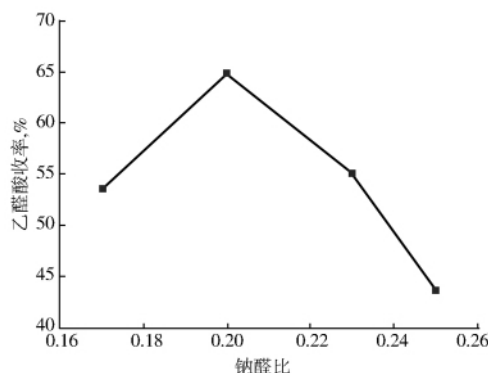


图3 钠醛比与乙醛酸收率的关系

由图3可以看出:随着钠醛比的增加,乙醛酸收率先增大再减小。亚硝酸钠在反应中提供初始氮源,而氮的氧化物又是反应的氧化剂,因此,在一定范围内亚硝酸钠加入量增加,氧化性增强,使得乙醛酸收率变大。然而,亚硝酸钠是一种弱碱盐,在反应液酸度一定的条件下,过多加入亚硝酸钠又会使反应体系酸度降低,致使收率逐渐下降。

2.1.3 乙二醛浓度

保持其他条件不变,考察乙二醛质量分数对乙醛酸收率的影响,结果如图4所示。由图4可以看出:随着乙二醛质量分数的增加乙醛酸收率先增后减。之所以出现这种现象主要是因为乙二醛质量分数较低时,反应液中存在大量的水,这在一定程度上降低了反应体系中酸性介质的浓度,

即氢离子浓度,这也就减少了强氧化性 NO_2 的生成,不利于乙二醛的氧化。随着乙二醛质量分数的增加,氢离子浓度增大, NO_2 增多,有利于氧化反应的进行。但乙二醛是一种具有黏性的有机物,浓度过高时,自聚集程度大,分子间将产生氢键阻止乙二醛继续发生反应,所以氧化效果变差,收率随之减少。

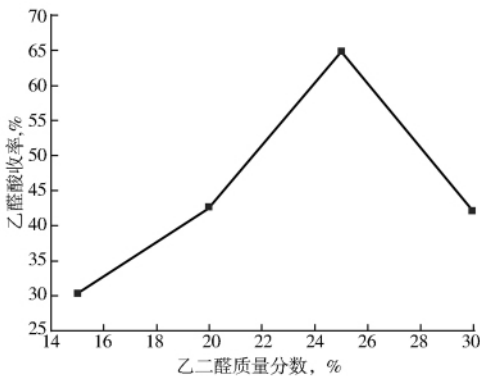


图 4 乙二醛质量分数与乙醛酸收率的关系

2.1.4 反应温度

保持其他条件不变,考察反应温度对乙醛酸收率的影响,结果如图 5 所示。

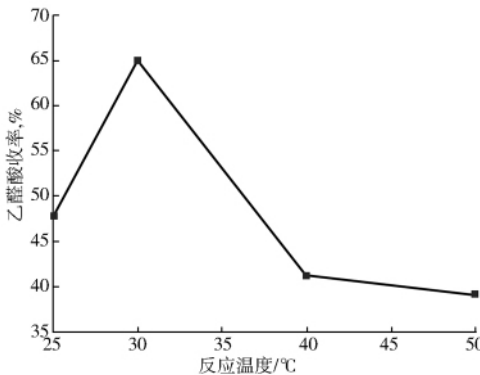


图 5 反应温度与乙醛酸收率的关系

由图 5 可以看出:乙醛酸收率随着反应温度的增加先增大再减小。这是因为温度过低,达不到乙二醛被氧化所需条件,反应速度慢,反应不完全。而该氧化反应为放热反应,温度过高会降低气体在溶液中的溶解度,减少溶液中 NO_2 的量,致使乙二醛转化率降低,乙醛酸的收率下降,同样也不利于氧化反应的进行。

2.1.5 反应时间

保持其他条件不变,考察反应时间对乙醛酸收率的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出:乙醛酸收率随着反应时间的增加呈现先增大后减小的趋势。这是因为随着反应的进行, NO_2 会继续与乙醛酸中的醛基发生氧化还原反应生成副产

物草酸,所以反应时间过长乙醛酸收率下降,副产物草酸收率升高,反应选择性降低。

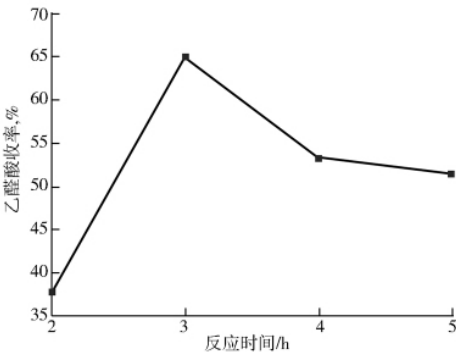


图 6 反应时间与乙醛酸收率的关系

2.2 氧化反应条件

为寻找最适宜的反应条件,实验以乙醛酸收率为实验指标,采用 $L_{16}(4^5)$ 正交表进行了正交实验。因素水平表见表 1,极差分析结果见表 2,其中,A(钠醛比),B(酸醛比),C(反应温度/℃),D(反应时间/h),E($w(\text{乙二醛})$,%)。

表 1 氧化反应正交实验因素水平

水平	因素				
	A	B	C	D	E
1	0.17	0.5	40	3	30
2	0.20	0.2	45	4	25
3	0.23	0.3	25	5	20
4	0.25	0.4	30	2	15

表 2 氧化反应正交实验极差分析结果

均值	A	B	C	D	E
k_1	38.61	43.12	40.99	47.95	44.99
k_2	57.73	39.02	33.7	45.73	52.56
k_3	37.3	42.33	52.38	41.83	46.97
k_4	42.86	52.03	49.43	40.99	31.98
极差	20.43	13.01	18.68	6.96	20.58

通过表 2 的氧化反应正交实验极差分析结果可知:1)乙二醛质量分数对乙醛酸收率的影响最大,其次是钠醛比、反应温度、酸醛比和反应时间。2)适宜工艺的条件为:钠醛比 0.2、酸醛比 0.4、反应温度 25℃、反应时间 3 h,乙二醛质量分数 25%。在此条件下做验证性实验,乙醛酸收率为 76.12%。

2.3 缩合反应条件的确定

在最适宜氧化反应的条件下,不另加酸性催化剂,直接进行乙醛酸溶液与尿素的缩合反应。在考察了乙醛酸尿素投料比(以下简称投料比)、反应温度、反应时间对缩合反应的影响基础上,实验以尿囊素收率为实验指标,设计 3 因素 3 水平

的正交实验,确定适宜的缩合反应条件,其因素水平表见表 3,极差分析结果见表 4。

表 3 缩合反应正交实验因素水平

水平	因素		
	A(投料比)	B(反应温度/℃)	C(反应时间/h)
1	1:3	70	4
2	1:4	80	3
3	1:5	75	5

表 4 缩合反应正交实验极差分析结果

均值	A	B	C
k_1	49.57	47.06	45.38
k_2	51.71	43.62	47.72
k_3	36.78	47.39	44.97
极差	14.92	3.76	2.75

由表 4 可知:1)投料比对尿囊素收率的影响最大,其次是反应温度和反应时间。2)适宜工艺条件为:投料比 1:4、反应温度 75℃、反应时间 3 h。在此条件下做验证性实验,尿囊素收率为 60.75%。

2.4 产物尿囊素的确定

显微熔点测定仪测定产物的熔程为 238~244℃。

产物经红外光谱分析,再与标准尿囊素谱对比,证明所制备的产物确为尿囊素。

3 结 论

a. 以硫酸和氯化铝为酸性介质、亚硝酸钠为催化剂的常压氧气氧化乙二醛制备乙醛酸、进而在不添加酸性催化剂的条件下直接合成尿囊素的技术路线可行。氧化阶段所得反应液经浓缩后可

直接应用于后续反应,无需在缩合阶段另加酸性催化剂,简化了流程,降低了成品分离提纯的难度,降低了生产成本,且避免了原料浪费。

b. 氧化反应最适宜条件为:乙二醛质量分数 25%,钠醛比 0.2,酸醛比 0.4,反应温度 25℃,反应时间 3 h,在此条件下乙醛酸收率为 76.12%。

c. 缩合反应最适宜条件为:乙醛酸尿素投料比 1:4,反应温度 75℃,反应时间 3 h,在此条件下尿囊素收率为 60.75%。熔点及红外分析表明,产物为尿囊素。

参 考 文 献

- [1] 雷彦斌,贾瑛. 乙二醛硝酸氧化制备尿囊素正交实验研究[J]. 化工时刊,2007,21(7):19-21.
- [2] 李涛. 乙醛酸的生产及市场应用[J]. 精细化工原料及中间体,2008(8):9-10.
- [3] 王奇华,王存文,陈苏芳,等. 空气催化氧化乙二醛合成乙醛酸的研究[J]. 武汉工程大学学报,2008,30(4):25-27.
- [4] 张友恭,张昭,樊国栋,等. 低压氧法合成乙醛酸的改进[J]. 精细化工中间体,2003,33(3):56-57.
- [5] 周智明,徐巧,楼军军,等. 一种催化氧气氧化乙二醛制备乙醛酸的新方法[J]. 北京理工大学学报,2005,25(5):451-453.
- [6] 李海静,薛铮然. 尿囊素的合成研究[J]. 山东化工,2004,33:10-11.
- [7] 程芹,崔祐微,张蕾,等. 尿囊素的合成及其表征[J]. 精细石油化工进展,2005,6(9):17.
- [8] 王磊. 尿囊素的红外光谱定量分析研究[J]. 分析化学,1991,19(2):211-213.

PREPARATION OF ALLANTOIN FROM GLYOXAL BY ATMOSPHERIC OXYGEN OXIDATION WITH SULFURIC ACID AS A MEDIUM

Wang Xiaobing, Guo Wali, Li Ping, Deng Xinzong, Dai Xi, Zhu Hong, Li Lei, Shan Yi
(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: The technical route of allantoin synthesis was studied, which was characterized with the glyoxylic acid preparation by oxygen oxidation of glyoxal at ambient pressure with sulfuric acid and aluminum chloride as acid medium, and sodium nitrite as catalyst first, then direct synthesis of allantoin without the addition of acid catalyst. The suitable process conditions for the oxidation were determined after investigation of affecting factors, that is, mass concentration of glyoxal was 25%, the molar ratio of sodium nitrite to glyoxal was 0.2, molar ratio of sulfuric acid to glyoxal was 0.4, reaction temperature was 25℃ and reaction time was 3 h. Under these conditions, the yield of glyoxylic acid was up to 76.12%. The suitable conditions for condensation reaction were as follows: the molar ratio of glyoxylic acid to urea was 1:4, reaction temperature was 75℃ and reaction time was 3 h. Under these conditions, the yield of allantoin was up to 60.75%.

Key words: glyoxal; oxygen; glyoxylic acid; allantoin