

科研与开发

“板框式”电解槽中直接电氧化合成 2-吡啶甲酸的工艺条件研究

宋成盈, 金少华, 赵建宏, 王留成
(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:以 Ti/PbO₂ 为阳极, Pb 为阴极, 硫酸为支持电解质, 在阳离子交换膜为隔膜的“板框式”电解槽中直接电氧化 2-甲基吡啶(2-MP)合成 2-吡啶甲酸(2-PCA)。在阳极电解液中 2-MP 和硫酸的质量分数分别为 6% 和 25%、电量为理论通电量的 0.5 倍、电流密度 50 mA/cm²、温度 50℃ 的条件下, 2-PCA 的平均收率为 94.19%, 平均电流效率为 57.29%。

关键词:“板框式”电解槽; 2-甲基吡啶; 电氧化; 2-吡啶甲酸

中图分类号: TQ151.42

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)12-0029-03

Study on direct electrochemical synthesis of 2-pyridinecarboxylic acid in plate and frame electrolytic cell

SONG Cheng-ying, JIN Shao-hua, ZHAO Jian-hong, WANG Liu-cheng
(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: 2-Pyridinecarboxylic acid (2-PCA) is prepared from 2-methylpyridine (2-MP) by the direct electrooxidation method in sulfuric acid solution with Ti/PbO₂ as anode, and Pb as cathode in the plate and frame electrolytic cell, which is separated by a cation-exchange membrane. Under the preferable reaction conditions as: 6% of the 2-MP mass fraction, 25% of H₂SO₄ mass fraction in anodic solution, charge amount, 0.5 times the theoretical value, 50 mA/cm² of current density, and a temperature of 50℃, the average yield of 2-PCA can reach 94.19%, and the average current efficiency, 57.29%.

Key words: plate and frame electrolytic cell; 2-methylpyridine; electrooxidation; 2-pyridine carboxylic acid

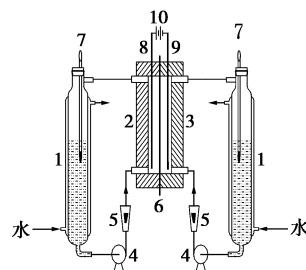
2-吡啶甲酸又名吡啶-2-甲酸(2-PCA), 是一种重要的有机合成中间体^[1-3], 其合成方法主要有化学氧化法^[4-7]、电氧化法^[8-9]。化学氧化法的主要缺点是产品收率低、生产成本低, 且污染严重, 研究者为了克服其缺点, 采用 H 型电解槽直接电氧化法合成了 2-PCA^[8-9], 但耗电量大, 而且 H 型电解槽不利于工业化设计安装, 同时阴极液采用氢氧化钠溶液不利于渗透到阴极中的 2-MP 的回收。笔者在文献^[8-11]的基础上, 以 Ti/PbO₂ 为阳极、Pb 为阴极、硫酸为支持电解质、Nafion 427 阳离子交换膜为隔膜, 在自制的全混流“板框式”电解槽^[10]中直接电氧化 2-MP 合成 2-PCA。

1 实验部分

主要试剂包括 2-甲基吡啶、2-吡啶甲酸、硫酸、氨水(NH₃ 质量分数 25.0% ~ 28.0%)、乙醇、磷酸氢二钾、磷酸, 均为分析纯或化学纯。Nafion 427 阳离子交换膜产自美国 DuPont 公司。电解液以二次去

离子水配制。

实验装置如图 1 所示, 采用全混流板框式电解槽, 用 Nafion 427 阳离子交换膜作为隔膜, Ti/PbO₂ 为阳极, Pb 为阴极, 阴、阳极的表观面积均为 200 cm²。阳极电解液由 2-MP、硫酸及水配制而成, 阴极电解液为质量分数为 20% 硫酸水溶液^[11], 用超级恒温水浴控制电解液的温度。



1—带夹套的存储罐; 2—阳极室; 3—阴极室; 4—磁力驱动泵;
5—转子流量计; 6—Nafion 427 离子交换膜; 7—温度计;
8—阳极; 9—阴极; 10—直流稳压电源

图 1 合成 2-PCA 装置示意图

将事先配制好的阴极电解液和阳极电解液各 1 500 mL 分别加入阴、阳极液储罐,打开循环泵,阴、阳极液均以 300 L/h 流量分别通过阴极室和阳极室,形成闭路循环,待系统温度稳定后,打开直流电源,开始恒电流电解。电解完成后,将阳极液取出,用氨水调 pH 至 8~9,减压回收未反应的 2-MP,然后用稀硫酸调 pH 至 3~4,冷却结晶、过滤。滤液回收副产品硫酸铵后循环使用,滤饼在乙醇溶液中用活性炭 60℃ 脱色 1 h,趁热过滤、结晶、干燥即得成品。回收得到的 2-MP 与渗透到阴极液中 2-MP 一并返回阳极液储罐循环使用。产品定性分析采用熔点测定和红外光谱。用高效液相色谱法分析 2-PCA 和 2-MP 的含量。

2 结果与讨论

2.1 产品结构表征

产品经精制、烘干后, KBr 压片,测其红外光谱,结果显示在 $3\ 110.37\ \text{cm}^{-1}$ 处出现吡啶环上 C—H 键的伸缩振动吸收峰, $1\ 719.86\ \text{cm}^{-1}$ 出现羧基上的羰基伸缩振动峰, $1\ 450.85\ \text{cm}^{-1}$ 出现吡啶环上的双键吸收峰, $1\ 343.26$ 、 $1\ 305.77\ \text{cm}^{-1}$ 为羰基弯曲振动吸收峰, $800.71\sim 682.63\ \text{cm}^{-1}$ 出现吡啶环 2 位取代的 —C—H 弯曲振动吸收峰,与文献值^[8]相吻合;经测定熔点为 $136.2\sim 136.7\ ^\circ\text{C}$,与文献值^[1]一致。

2.2 工艺条件优化

2.2.1 2-MP 初始浓度

在阳极液硫酸质量分数 25%,反应温度 60℃,电流密度 $80\ \text{mA}/\text{cm}^2$,通电量为理论通电量(2-MP 完全转化为 2-PCA 所需的电量)的 0.5 倍等条件保持不变的情况下,考察 2-MP 浓度对反应结果的影响。结果显示,随着体系中 2-MP 质量分数的增加,2-PCA 收率和电流效率先升后降,分别在 7.5% 和 5% 处出现最大值。因为 2-MP 浓度过高时,可能在一定时间内氧化不完全,有中间产物生成,故选择性和电流效率都下降。兼顾电流效率和收率,2-MP 的质量分数应控制在 6% 左右。

2.2.2 硫酸浓度

固定 2-MP 质量分数为 6%,其他条件同 2.2.1,考察硫酸浓度对反应的影响。结果显示,电流效率和 2-PCA 收率均随着硫酸浓度的升高而增加。硫酸浓度的增加使溶液的电导率增大,有利于电氧化的进行;2-MP 为弱碱性,酸性的增强有利于 2-MP 的溶解和扩散。当硫酸质量分数大于 25% 时,继续增加硫酸的浓度对电流效率和 2-PCA 收率影响不

大,而过高的硫酸浓度必然会加重后处理的负担。故阳极液硫酸质量分数控制在 25% 较合适。

2.2.3 电流密度和通电量

工业化生产中总希望电合成反应能在较高的电流密度下进行,但是电流密度过高,又常常使副反应加剧,导致电流效率和选择性降低。固定阳极液硫酸质量分数为 25%,2-MP 初始浓度、反应温度、通电量等条件同 2.2.2,考察电流密度对反应的影响,结果见图 2。随着电流密度的增加,2-PCA 的收率逐渐升高,而电流效率则逐渐降低。可能是由于当电流密度增加到一定程度,会使 2-MP 扩散到电极表面的速度小于电极反应的速度,产生浓差极化;同时随着电流密度的增加,电极极化程度加剧,导致发生析氧副反应的可能性增大,电流效率降低。兼顾 2-PCA 收率和电流效率,宜将电流密度控制在 $50\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 左右。

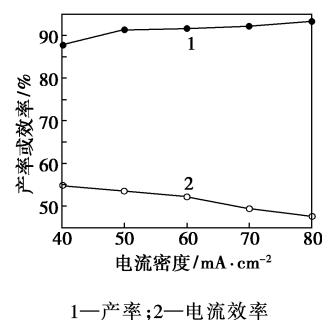


图 2 电流密度对反应的影响

固定电流密度为 $50\ \text{mA}/\text{cm}^2$,其他条件同上,考察通电量对反应的影响,结果见图 3。2-PCA 的收率在 0.75 倍理论通电量时出现最大值,而电流效率则随着通电量的增大而降低。因为 2-MP 的直接电氧化是一连串反应过程,首先是 2-MP 在电极表面被氧化成 2-吡啶甲醇,然后 2-吡啶甲醇再被氧化成 2-吡啶甲醛,2-吡啶甲醛最后被氧化成 2-PCA,因此较低的通电量不利于提高目的产物的选择性,但是随着通电量的增加,反应物 2-MP 的浓度逐渐降低,

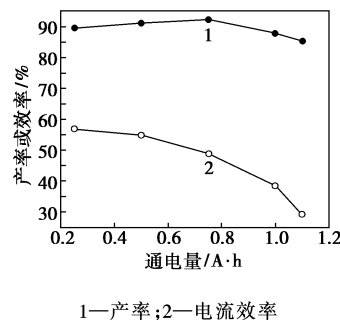


图 3 通电量对反应的影响

在电流密度保持不变的情况下,较低的2-MP浓度容易引起浓差极化,电极电位升高,析氧速度加快,导致电流效率降低。综合考虑,选择通电量为理论通电量的0.5倍比较合适。

2.2.4 反应温度

固定通电量为理论通电量的0.5倍,其他条件同2.2.3,考察反应温度对反应的影响。电流效率和2-PCA收率均随着反应温度的升高先升后降,分别在50℃和40℃出现最大值。过高的反应温度,容易引起2-MP的深度氧化,副产物增多,导致电流效率和收率下降,因此适宜的反应温度为50℃。

2.3 验证实验

为了验证单因素实验结论的可靠性,在电流密度50 mA/cm²,硫酸质量分数25%,反应温度50℃等保持不变的条件下,连续向阳极液中滴加2-MP,使其质量分数维持在6%左右,分别进行了4、7、9、11、16、18、24 h的实验,结果见表1。可看出2-PCA的平均电流效率为57.29%,平均收率为94.19%,电流效率明显高于文献值^[8-9]。当连续反应时间超过16 h后,槽电压明显升高,为了降低电能消耗,连续反应时间应控制在16 h左右。

表1 不同反应时间下反应的结果

反应时间/h	产率/%	电流效率/%	槽电压/V
4	93.88	56.94	3.21
7	94.71	57.23	3.19
9	92.98	58.31	3.23
11	94.61	56.71	3.48
16	93.57	57.84	3.55
20	95.37	56.89	3.98
24	94.23	57.11	4.20

按平均收率94.19%和平均电流效率57.29%计算,在16 h的连续反应时间内,可得到质量分数为99.5%的2-PCA 72 g,吨产品消耗硫酸仅为2.2 t。

3 结语

该工艺具有以下特点:采用全混流板框式电解槽有利于消除扩散影响,提高主反应的选择性和电流效率,同时由于板框式电解槽的极间距小,槽电压低,有效地降低了电能消耗;阴、阳极均采用硫酸作支持电解质,便于渗透到阴极液中的2-MP的回收利用,提高了原料的利用率;采用恒浓度连续加料操作方式,减少了单位产品的硫酸消耗量,降低了生产成本。为2-PCA的工业化生产提供了一条经济、清洁的合成路线。

参考文献

- [1] 徐克勋.精细有机化工原料及中间体手册[M].北京:化学工业出版社,1999:57-68.
- [2] 李述文,范为霖.实用有机化学手册[M].上海:上海科技出版社,1981:281.
- [3] 刘小华,杜曦,李贤均,等.吡啶甲酸的制备研究进展[J].化学研究与应用,2003,15(2):161-164.
- [4] 王海棠,王咏心,潘志权.一种合成2-吡啶甲酸的新方法[J].湖北化工,2001(2):26-27.
- [5] Cook D J, Roland S. The preparation of isonicotinic and picolinic acids [J]. J Am Chem Soc, 1952, 74(21): 5515-5516.
- [6] Alkaeva E M, Andrushkevich T V, Zenkovets G A, et al. Studies on the conditions of synthesis of picolinic acid by heterogeneous catalytic oxidation of 2-picoline [J]. Catalysis Letters, 1998, 54: 149-152.
- [7] Munir A, Chaudhari T A, Maqbool Z. Catalytic oxidation of alkylpyridine by metal rosates [J]. Pakistan J Sci Ind Res, 1986, 29(5): 336-337.
- [8] 李克昌,张恒彬,曹学静,等.电氧化合成2-吡啶甲酸[J].高等学校化学学报,2005,26(12):2293-2296.
- [9] 李斐,曹学静,张恒彬,等.2-甲基吡啶在丙酮-水混合溶剂中的电氧化[J].精细化工,2006,23(8):788-792.
- [10] 徐海升,肖传发,赵建宏,等.板框式电化学反应器流动规律及对反应的影响[J].化学反应工程与工艺,2006,22(1):28-32.
- [11] 王留成,王娟,赵建宏,等.4-甲基吡啶直接电氧化合成异烟酸工艺条件的研究[J].化学反应工程与工艺,2006,22(4):372-376. ■

Evonik 工业集团参加第十二届中国国际涂料展

——智能配方:为现代涂料体系配方寻求创新、高效并独特的解决方案

Evonik 工业集团为客户在涂料、油漆、密封胶和粘合剂工业领域生产制造具有高品质保证的涂料成分,为特别的需求提供针对性的解决方案。作为特种化工行业领域的全球领先企业,Evonik 工业集团在涂料领域的产品及解决方案占公司销售额的10%左右。以“智能配方”为主旨,Evonik 工业集团与客户一同通力协作,为现代涂料体系配方寻求创新、高效并独特的解决方案。

在11月21~23日于上海举办的第十二届中国国际涂料展上,Evonik 工业集团将以“智能配方”为主题,展出

其包括助剂、色浆交联剂、消光剂、树脂原材料和树脂等在内的涂料生产用产品,知名的产品品牌如 TEGO[®], AEROSIL[®]等都将在展会上亮相。Evonik 工业集团诚挚的邀请您莅临我们位于 E2 展馆 3 号展区的 2F03-08 展台参观指导。为了能够更好的为中国乃至亚洲的客户提供高质量高性能的树脂生产原料,Evonik 已投资 2.5 亿欧元用于建设中国最大的甲基丙烯酸酯一体化生产基地,专门用于生产高精纯的甲基丙烯酸酯产品和聚合物产品,年产量高达 10 万 t。(张鹏)