

新型氯乙酸生产装置研究进展

赵途¹, 霍玲玲¹, 刘越¹, 梁泽¹, 谢凯旋¹, 刘玉敏^{1,2*}

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018;

2. 河北省药用分子化学实验室, 河北石家庄 050018)

摘要: 基于我国氯乙酸的生产现状, 论述了氯气分布和反应控制装置在氯化工段的研究状况, 以及催化加氢和结晶装置在提纯工段的研究进展; 针对氯乙酸大型连续化生产这一发展方向, 对现有装置的改进和创新进行了一定的综述, 并对今后研究方向和内容进行了展望。

关键词: 氯乙酸; 氯化; 提纯; 连续化生产

中图分类号: TQ206

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0055-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.04.013

The progress of new equipment for chloroacetic acid production

ZHAO Tu¹, HUO Ling-ling¹, LIU Yue¹, LIANG Ze¹, XIE Kai-xuan¹, LIU Yu-min^{1,2,*}

(1. Hebei University of Science and Technology, College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Pharmaceutical Chemical Engineering Technology Research Center, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Based on the status of chloroacetic acid production, the chlorine gas distribution and reaction control means during chlorination stage are discussed. The devices of catalytic hydrogenation and crystallization are also analyzed. For the large-scale continuous production of chloroacetic acid, the improvement and innovation of the equipment are reviewed. The development directions in the future are also given.

Key words: chloroacetic acid; chlorination; purification; continuous production

氯乙酸是一种重要的化工原料, 广泛应用于农药、医药、染料及有机合成领域。随着社会的不断发展, 氯乙酸的需求量也逐年递增, 但由于国内生产厂家受到生产设备及技术的限制, 使得氯乙酸成品的品质仍不能达到优质水平, 我国每年仍需进口一定量的氯乙酸成品来满足需求, 因此如何提高产品品质, 解决我国氯乙酸的生产现状, 成为了众多学者的研究重点。从整个氯乙酸的生产过程中分析可知, 整个生产过程主要分为氯化 and 产品分离 2 个过程。在氯化过程中多采用乙酸催化氧化法, 包括硫磺催化合成法和酸酐催化合成法^[1] 2 种, 虽然这 2 种方法的表观催化剂不同, 但宏观上看都是氯气以鼓泡的形式与液相醋酸接触而发生反应, 随着反应的不进行, 氯化液中的醋酸不断减少, 生成物氯乙酸与氯气接触的几率不断增大, 副反应发生的几率不断增大, 致使产物中不可避免地会带有少量二氯乙酸和三氯乙酸等杂质, 进而影响产品质量^[2], 因此在氯化过程中, 设置较为理想的氯气分布装置避免局部氯气浓度过高, 或者添加合理的反应控制装置等, 以此避免深度氯化, 减少氯化液中二氯乙酸等深度氯化产物的含量, 均是有效提高产品纯度的方法。而在产品提纯过程中, 主要是将氯乙酸从含有大量

氯乙酸极少量二氯乙酸和三氯乙酸的氯化液中进行分离提纯。实现这一过程主要有 2 种途径, 一是利用催化加氢装置, 将氯化液中的二氯乙酸等杂质转化为氯乙酸, 进而提高产品纯度; 二是利用氯乙酸与其他组分在不同物理条件下具有不同的溶解度等性质, 通过添加结晶装置, 达到提纯要求。目前人们围绕氯乙酸生产过程中氯化 and 产品分离这 2 个过程进行了大量研究, 对相关装置进行了改进及创新, 并取得了一定的进展。而另一方面随着氯乙酸需求量的不断提升, 国内现有的氯乙酸间歇生产装置已不能满足人们日益增长的需求, 因此大型连续生产装置^[3] 也开始成为了人们研究的重点, 并逐步成为未来氯乙酸行业的发展趋势, 对大型连续生产装置进行研究, 具有十分重要的现实意义。

1 氯化装置的研究进展

醋酸催化氯化是合成氯乙酸的主要过程, 而二氯乙酸等杂质的生成也主要发生在这一工段, 因此对氯化装置进行改进和创新, 减少氯化副产物的生成, 可以在一定程度上提高氯化液的纯度, 并为后续的提纯工段提供便利, 目前对于这一方面的研究, 主要集中在氯气的分布和反应控制装置这 2 个方面。

1.1 氯气分布装置的研究

醋酸氯化生成氯乙酸的过程中,大多数厂家是将氯气通过通氯管直接通入氯化釜中,这样的装置很难让氯气在反应过程中达到均匀分布,尤其是反应后期局部过高的氯气浓度,会加大副反应的发生几率,进而影响产品纯度,因此设置较为理想的氯气分布装置是提高产品品质的有效途径。王立军等^[4]发明了一种生产氯乙酸的装备,不同的是该设备的通气管伸到氯化釜底部,通气管的出气端带有筒状的气体分布器,气体分布器的下端封闭,桶壁上开设 2~4 mm 的小孔,这样的结构可以改善氯气分布效果,降低反应后期局部过氯的机会。张向京等^[5]公开了一种间歇制取氯乙酸的装置,该装置主要由填有相互垂直波纹板填料的管式反应器和氯化釜组成,氯化釜作为氯化阶段的辅助设备,主要是使催化剂起活,起活后的催化剂随物料一同进入带有填料的管式反应器,可以改善氯气的分布效果,在一定程度上加快反应速度,缩短反应时间,进而减少二氯乙酸的生成,使得最终氯化液中一氯乙酸的质量分数达 95% 以上。虽然简单的氯气分布装置可以取得一定的效果,但对于 20 m³ 以上的大型装置,氯气分布效果仍是不尽如人意。陈菁华等^[6]针对这一现状发明了一种适用于大型氯化釜的氯气分布装置,该装置将通氯管分为了 3 段,每段分别设有 2、4、8 排的氯气喷孔,且每段相邻 2 排的氯气喷孔以一定角度排布,大大改善了氯气的分布效果,使得氯化液中二氯乙酸的质量分数对比小型氯化釜下降了约 1%,并解决了氯乙酸生产过程中的放大效应。

1.2 反应控制装置的研究

除了改善氯气分布效果外,添加有效的反应控制装置来控制副反应的发生,贯穿于整个氯化反应之中。由氯乙酸的生产原理可知,在反应后期副反应发生的几率变大,因此改善两者的竞争关系,控制后期的反应情况或加快反应进行以此来缩短反应时间等均是提高产品质量的有效手段。赵悦英等^[7]在原有的氯化釜出气管上增加了 1 条旁路,反应初期温度较低,低沸点的乙酸、乙酰氯等组分可通过冷凝器冷凝回主反应釜继续反应,反应后期的尾气不经冷凝器,直接由旁路引出至副反应釜中,这样的操作装置可以有效缩短反应后期的时间,进而控制二氯乙酸的生成,提高产品的纯度,而且在停止通入氯气之后,可以进行蒸馏操作,醋酸等组分经旁路进入副反应釜中,进一步提高产品纯度。闫文忠等^[8]在现有的氯化釜基础上通过添加流量计、电动阀和传

感器等方式,将氯化釜与 DCS 装置相结合,通过测量反应进程中各段氯气的累积通入量来判断反应进行,并及时调整通氯量,不但易于控制反应进程,提高产品纯度,还在一定程度上实现了自动化控制。孙顺平等^[9]公开了一种适用于大型氯乙酸生产的氯化反应器,该反应器中添加了超重力装置,在 100~1 000 g 重力场的作用下,使得传质效果大大提高,进而缩短了反应时间,在一定程度上减少了副反应的发生,此外该氯化反应装置还配有变频电机使得操作弹性能达到 150% 以上。除此之外,一氯乙酸和二氯乙酸的生成存在一定的竞争关系,经研究表明,二氯乙酸在生成过程中需要改变原有的键角,并消耗一定的时间,微波可以加大分子的动能,但对键角改变基本不起作用,利用这一特性何正等^[10]对氯化反应釜进行了改造,在氯化釜的底部添加了微波发生装置,可加快氯乙酸的生成速度,但二氯乙酸的生成时间并未因微波的引入而改变,进而提高了的氯乙酸的生成竞争力,使得产物中二氯乙酸的质量分数大为降低。随后,郭元林^[11]对微波催化氯乙酸装置进行了进一步研究,发明了一种微波辐射反应塔,该反应塔的微波发生器可以随微波辐射反应塔的大小及反应物的质量而变化,可控性更强,而且该装置可以使反应不依靠任何催化剂即可进行,不但能够提高产品纯度,也使得生产成本大为降低。

综上所述,人们围绕氯化装置的研究已十分深入,无论是在氯气分布还是反应控制装置方面都取得了一定的成果,为抑制副反应发生,提高氯化液纯度,提供了方法和思路。

2 提纯装置的研究进展

氯化装置的改进虽然能在一定程度上减少副反应的发生,但氯化产物中都不可避免地会带有一定量的二氯乙酸等杂质,提纯装置是对氯化产物的进一步处理,其效果的好坏,直接影响着氯乙酸成品的质量,因此,对于提纯装置的研究一直是人们研究的重点,目前这些研究主要集中在催化加氢装置和结晶装置这 2 个方面。

2.1 催化加氢装置的研究

来自氯化工段的氯化产物中都不可避免地会带有一定量的二氯乙酸等杂质,在氯化产物进入结晶装置之前进行预处理,可在一定程度上提高产品的品质,但由于一氯乙酸和二氯乙酸的沸点高仅差 5℃,且二氯乙酸黏度较高,使得精馏方法很难将一

氯乙酸和二氯乙酸分离,造成提纯困难,而催化加氢操作可使深度氯化的杂质转变为氯乙酸成品,进而减少二氯乙酸等杂质的掺加,并且加氢装置的使用可以在一定程度上避免母液的产生,进而使经济效益得以提升,因此催化加氢装置逐步成为了人们研究的一个热点。日本的冈田正之^[12]提出使用活性炭和二氧化硅为载体,使用钨催化剂进行加氢操作,所选装置可以是固定床、流化床或其他常规反应器等,并指出可将催化加氢后的混合物多次经过催化装置进行重复氢化,可将氯乙酸成品中二氯乙酸的质量分数降低至 10^{-5} ,这样的操作装置虽然能改善产品品质,但单程加氢效果并不十分显著,且氢气消耗量较高。瑞士的布斯化工技术公司^[13]发明了一种管式反应器作为催化加氢的装置,该反应器带有混合喷嘴,可改善反应原料的混合效果,进行强化加氢过程,并且该装置还设有气体循环装置,可将反应后的气体再次流经混合喷嘴发生加氢反应,使得氢气的利用率大大提高,最终将二氯乙酸的质量分数控制在0.2%以下,三氯乙酸的质量分数低于检测标准。上述2种装置虽然能很好地解决现有催化装置所存在的问题,但并没有对昂贵的钨催化剂失活及其他组分对加氢过程的影响进行介绍,丁军委等^[14]对氯乙酸催化加氢装置进行了更为详细地研究,并指出加氢过程中,使用氢氮混合气体经过固定床可以改善氢化效果,得到的二氯乙酸的质量分数控制在0.01%左右,并在一定程度上延长催化剂的使用寿命。陈丹等^[15]公开了一种催化加氢的装置,该装置先将物料经过气液混合装置和预热器进行预处理,再进入填有不少于3层催化剂床层的固定床反应器进行加氢反应,反应完的物料再经过1个精馏塔,将醋酸等杂质去除,最终可以将二氯乙酸的质量分数降低到0.5%以下。虽然催化加氢装置能够在一定程度上减少二氯的质量分数,但由于加氢过程中所用的钨催化剂在含硫化化合物的体系中极易失活,且钨催化剂价格昂贵,使得催化加氢装置只适用于酸酐催化合成法生产的氯化液,限制了其在氯乙酸生产领域的应用。

2.2 结晶装置的研究

虽然催化加氢装置可以在一定程度上达到提纯的效果,但由于加氢过程中所用的钨等催化剂价格昂贵,且对含硫化物等组分的含量要求较高,所以加氢装置并未在国内大面积推广,传统的结晶装置仍是氯乙酸提纯中最为常见的。在氯乙酸结晶过程中,氯乙酸颗粒越大,被二氯乙酸等杂质包覆的面积

就越小,所以使用合理的结晶装置,保证成品颗粒度是提高产品质量的有效手段。唐桂东等^[16]将变频调速应用于结晶釜的搅拌器之中,根据不同的反应阶段来调整搅拌速度,以此来保证一定的颗粒度,并且该结晶釜底部还装有伴电热装置,可以保证成品顺利采出。刘玉敏等^[17]在现有的结晶装置上添加了筛网数目为6~20的直线型振动筛,将结晶液中符合要求的大颗粒氯乙酸带入离心机获得成品,剩余小粒径的产品送入结晶釜进行二次结晶,不但可以得到纯度较高的氯乙酸成品,还在一定程度上减少了小颗粒氯乙酸成品随母液的带出量,使经济效益得以提升。此外,由于结晶过程是将高温氯化液缓慢降温至饱和度,在此条件下自发成核,再设置合理的降温梯度缓慢降温,其中自发成核过程要求条件苛刻,不易掌控,是影响结晶效果的主要过程。吕志平等^[18]公开了一种氯乙酸的结晶装置,该装置由多个结晶釜连接而成,中间带有1个搅拌设备,当其中1个结晶釜的物料达到饱和度时,从其他的结晶釜中引入带有氯乙酸颗粒的结晶液作为晶种,中间的搅拌装置可以防止氯乙酸固体在底部沉积,这样的操作装置可以避免结晶过程中不易控制的自发成核过程,从而得到理想粒径的产品,使得结晶时间和产品质量都得到改善。除自发成核过程外,结晶釜的降温梯度是影响产品质量的又一因素,保温装置往往需要人工操作,误差较大,且劳动强度高,张志杰等^[19]在结晶釜和输送水泵上分别添加了温度感应装置,该装置可以根据工艺需求,自动调节保温水系统,避免了人为操作所带来的误差,使得最终的结晶颗粒较为均匀,提高了产品的质量。

通过以上综述内容可以看出,催化加氢装置的使用在一定程度上提高了产品的纯度,但其昂贵的生产成本以及对含硫化物含量的要求,限制了其在氯乙酸提纯过程中的应用。而结晶装置的改进及创新主要是从氯乙酸结晶过程可控性入手,以此来获得颗粒均匀的氯乙酸成品,进而提高产品纯度,此外由于结晶装置生产成本较为低廉,估计在未来很长一段时间内仍是氯乙酸提纯过程中所使用的主要装置。

3 大型连续生产装置的研究进展

虽然在氯乙酸的生产装置方面进行了大量研究,并取得了一定的成果,但由于受到生产成本和技术装备等条件的限制,目前国内绝大部分的氯乙酸生产装置只是适用于间歇法生产,这样的生产方式

虽然装置简单、操作灵活,但由于是间歇进料和间歇出料,需要依靠大量的劳动力来操作,劳动强度较大,生产成本低,因此自动化程度较高的大型连续化生产装置是未来氯乙酸工业生产的发展方向。目前已经实现工业化的大型连续化生产装置有阿克苏生产工艺^[20]和斯洛伐克的 VUCHT^[21]工艺。阿克苏工艺由氯化釜、加氢塔、精馏塔等多个装置组成,经过加氢塔和精馏塔这 2 个主要装置可以得到品质较高的氯乙酸成品。斯洛伐克工艺采用塔式连续氯化反应器进行反应,反应结束后再通过蒸馏装置回收原料乙酸,就可以得到质量分数为 90% 的氯化液,与阿克苏工艺所不同的是,该工艺后期使用的是熔融结晶装置^[22]来提纯产品,最后得到质量分数为 99% 以上的高纯氯乙酸成品。

虽然已经有实现工业化的大型连续化生产装置,但阿克苏所用的装置中涉及到了加氢装置,所以该装置目前只适用于酸酐催化合成法,而斯洛伐克的熔融结晶装置也存在过程烦琐、成本不菲的缺点。因此更为深入的大型连续化生产装置也在不断研究中,李守昌等^[23]在氯化釜之前添加了 1 个硫磺预活化装置,可将反应所得的活性组分乙酰氯气体引出,冷凝至液体后再与醋酸混合,进入氯化釜反应,采用此种方法使得在氯化过程中乙酰氯直接作为催化剂使用,进而减少氯化液中含硫化合物的带出,在一定程度上实现了与催化加氢装置的对接,使得以硫磺为引发剂进行大型连续化生产变为可能。张跃等^[24]采用乙酸为原料,在原料中添加质量分数 3% ~ 8% 的醋酐作为引发剂,并在原料中添加质量分数 0.8% 的浓硫酸作为助催化剂,采用反应精馏装置可以使得反应原料与产品及时分离,从而防止深度氯化,减少二氯的生成,使得最终产品中一氯乙酸的质量分数在 99% 以上,二氯乙酸的质量分数在 1% 以下,整个反应可以采用连续化生产,且反应精馏的形式在一定程度上减少了设备的投资,使得经济效益得以提升。李宗耀等^[25]发明了一种连续生产氯乙酸的装置,该装置主要由列管式氯化反应器、精馏塔、催化加氢固定床反应器等组成,该装置在加氢之前设置了 1 个精馏塔,塔顶组分回氯化釜继续反应,塔釜产品送入加氢固定床反应器进行加氢处理,如此一来,不但为后续加氢工段提供了便利,还在一定程度上提高了产品纯度,可以得到质量分数为 99% 以上的氯乙酸成品。

综上所述,大型连续化生产是未来氯乙酸行业发展的主趋势,虽然其已经有适用工业化的生产装

置,但仍存在生产成本过高及过程烦琐等缺点,针对这些缺点,一些更为深入的装置也在不断研究中,但这些研究大多数还只是停留在实验阶段,距离真正意义上的工业化还有一定的距离,加快大型连续化生产装置的研究仍是人们研究的重点。

4 结论及展望

目前我国生产的氯乙酸成品的品质并未达到先进水平,提高氯乙酸成品的品质是氯乙酸行业关注的永恒主题,针对这一主题,人们围绕氯化 and 提纯 2 个工段的生产装置做了大量的改进与创新,在氯化装置的研究中主要分为氯气分布装置和反应控制装置的研究,在抑制副反应发生、减少二氯乙酸等杂质生成方面取得了一定的进展;而在提纯装置的研究中,对于催化加氢和结晶装置的研究也有很大的成果,所得产品基本可以满足生产要求,但国内绝大部分的氯乙酸生产装置还只是适用于间歇法生产,无法满足人们日益增长的需求,因此大型连续化生产装置的研究十分必要。虽然已经有实现工业化的大型连续化生产装置问世,但也存在成本高、过程烦琐等缺点,对现有装置的不断改进和创新也并未实际应用于工业化之中,大型连续化生产装置的研究仍是日后人们的研究重点。

参考文献

- [1] 骆雁. 氯乙酸生产工艺及成本分析[J]. 中国氯碱, 2007, (9): 22-24.
- [2] 贺以乐. 氯乙酸的发展概况及下游产品[J]. 化工科技市场, 2002, (1): 9-12, 21.
- [3] 张秀全, 李宗耀. 氯乙酸的间歇式与连续化生产工艺比较[J]. 中国氯碱, 2013, (1): 23-25.
- [4] 王立军, 王建省. 一种生产氯乙酸的装备: CN, 101844058A [P]. 2010-09-29.
- [5] 张向京, 蒋子超, 邢宏光, 等. 一种间歇氯化制取氯乙酸的方法: CN, 104478697A [P]. 2015-04-01.
- [6] 陈菁华, 唐桂东, 秦梦庚, 等. 大型氯化釜生产氯乙酸的工艺及其反应用的氯化釜: CN, 102875357A [P]. 2013-01-16.
- [7] 赵悦英, 高杏红. 国内氯乙酸生产技术的进展[J]. 氯碱工业, 2010, (4): 19-20.
- [8] 闫文忠, 王立辉, 王娜, 等. 一种制备氯乙酸的装备: CN, 202778451U [P]. 2013-03-13.
- [9] 孙顺平, 赵兵, 张猛, 等. 一种氯乙酸生产方法及氯化反应器: CN, 104387258A [P]. 2015-03-04.
- [10] 何正, 何明威. 一种氯乙酸生产的方法和反应设备: CN, 101575281 [P]. 2009-11-11.
- [11] 郭元林. 微波催化合成氯乙酸的方法及其装置: CN, 102211991A [P]. 2011-10-12.
- [12] 冈田正之. 高纯单氯乙酸和其制备方法: CN, 1309115 [P]. 2001-08-22.

镍催化剂活性与稳定性的关键。

近年来,通过改性方法提高 Ni/Al₂O₃ 催化剂稳定性和活性的研究被大量报道。赵永祥科研工作组考察了助剂 TiO₂、ZrO₂、SiO₂、Fe₂O₃、CuO、ZnO、K₂O、MgO、La₂O₃、CaO、CeO₂ 及炭等对 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂水热稳定性与活性的影响。结果发现, SiO₂ 表现出较其他助剂更优异的抑制 γ-Al₂O₃ 水合的性能,因而催化剂的水热稳定性最好。当以 Al₂O₃ 表面包覆炭物种制得的炭包覆材料(CCA)为负载镍催化剂的载体时,引入的炭使亲水的 Al₂O₃ 表面被疏水的炭所覆盖,使 CCA 载体表现出炭的部分表面性质,且炭的引入可提高活性组分镍的分散度,降低金属-载体间相互作用,使催化剂的活性显著提高。

根据文献可以推测, SiO₂ 和炭是目前提高单一载体 Ni/Al₂O₃ 催化剂稳定性和活性最具潜力的助剂。因此,深入研究 SiO₂ 和炭的引入对复合载体 Al₂O₃-SiO₂ 与 CCA 性能的影响以及对催化剂最终性能的影响有望进一步提高负载镍催化剂的性能,并实现 BYD 二段加氢工业化应用的目标。

1.2 催化剂的制备方法

根据文献, BYD 二段加氢负载镍催化剂的制备通常采用浸渍法和共沉淀法,其中采用浸渍法的报道较多,而采用共沉淀法的报道较少。浸渍法的优点是所制备的催化剂活性组分多分布在载体表面,其载体表面利用率高,活性组分用量少,且成本低。缺点是有时需要经过多次浸渍才能达到较好的催化效果,不容易制备出所需的活性相分布催化剂。共沉淀法的优点是一次可以同时获得多个组分,且各个组分的分布比较均匀,容易制备出高含量组分的催化剂。缺点是制备工艺复杂,且有污水排放等环境污染问题。

1.2.1 浸渍法

李海涛等^[12]采用浸渍法用蔗糖水溶液对 Al₂O₃

进行 2 次浸渍制得 CCA 载体,再将 CCA 浸渍于硝酸镍水溶液中制得 Ni/CCA 催化剂。XRD 表征表明,当载体中炭质量分数为 11.6% 时,催化剂中 NiO 将优先与载体表面的炭物种发生温和的相互作用,且 NiO 具有较小的晶粒尺寸及较高的分散度。这表明通过炭包覆制备的 Ni/CCA 催化剂在保证 Ni 具有高分散度的前提下,降低了金属-载体间相互作用,从而提高了催化剂的还原性能。该催化剂用于 BYD 二段加氢表现出较高的加氢活性。李海涛等^[7]采用浸渍法将 Al₂O₃ 浸渍于正硅酸乙酯的乙醇溶液中制备了 SiO₂-Al₂O₃ 载体,再将该载体浸渍于镍盐溶液制备了 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂。考察了不同焙烧温度对催化剂加氢反应性能的影响。结果显示,随着焙烧温度的升高(400~800℃),载体表面 SiO₂ 聚集,暴露的 Al³⁺ 水合位点增多,水合程度增大,载体 Al₂O₃ 的水热稳定性下降。当载体焙烧温度为 400℃ 时, Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂表现出最佳的水热稳定性。

孙自瑾等^[13]采用浸渍法制备了不同种类助剂改性的 MO_x/Al₂O₃ 载体,再以硝酸镍水溶液浸渍制备了 Ni-M/γ-Al₂O₃ 催化剂。表征结果表明,助剂 SiO₂ 抑制 Al₂O₃ 水合的程度最为显著,且 SiO₂ 的引入对 Ni/Al₂O₃ 催化剂的孔结构和活性组分镍的存在状态影响较小,使催化剂维持了较高的加氢活性。同时,显著抑制了催化剂中 Al₂O₃ 水合的发生,这是因为 SiO₂ 并非简单地覆盖在 Al₂O₃ 表面,而是通过生成 Si-O-Al 嫁接到 Al₂O₃ 表面,消除了在水热条件下吸附水的 Al₂O₃ 表面阴离子空穴,从而有效提高了催化剂的水热稳定性。

亢丽娜等^[14]采用浸渍法制备了一系列不同硅含量的 SiO₂-Al₂O₃ 载体,再次浸渍制得了用于水相 BYD 加氢反应的 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂。FT-IR 结果表明,引入的 SiO₂ 覆盖了部分 Al₂O₃ 表面,使暴

(上接第 58 页)

- [13] 史托尼斯库提姆曼斯 R, 凯顿贝兹 G. 高纯一氯乙酸的制备: CN, 101528657[P]. 2009-09-09.
- [14] 丁军委, 王传兴, 袁学民, 等. 一氯乙酸生产中催化水解提纯一氯乙酸的方法及其用途: CN, 102001930A[P]. 2011-04-06.
- [15] 陈丹, 李钊, 曾利辉, 等. 一种催化加氢脱氯生产高纯一氯乙酸的方法: CN, 105503574A[P]. 2016-04-20.
- [16] 唐桂东, 陈菁华, 周世剑, 等. 一种大型氯乙酸结晶釜: CN, 202951278U[P]. 2013-05-29.
- [17] 刘玉敏, 李娇, 邢宏光, 等. 一种氯乙酸连续结晶的方法: CN, 104326897A[P]. 2015-02-04.
- [18] 吕志平, 周立乔, 薛建伟, 等. 一种氯乙酸结晶的工艺: CN, 102311331A[P]. 2012-01-11.

- [19] 张志杰, 韩根生, 徐书建, 等. 氯乙酸生产中结晶过程的自动控制装置: CN, 204256565U[P]. 2015-04-08.
- [20] 丰洋. 阿克苏诺贝尔公司扩增中国氯乙酸产能[J]. 化工装备技术, 2012, (2): 39.
- [21] 穆亚玲, 王香爱. 氯乙酸的合成及应用[J]. 中国氯碱, 2008, (8): 12-14.
- [22] 丁雪峰, 李天祥, 朱静. 熔融结晶工艺研究及应用[J]. 应用化工, 2012, (8): 1430-1433, 1438.
- [23] 李守昌, 陈仁霖, 应佐奎. 制取一氯乙酸的工艺: CN, 1264697[P]. 2000-08-30.
- [24] 张跃, 严生虎, 刘建武, 等. 基于连续催化氯化法制取一氯乙酸的方法: CN, 1865217[P]. 2006-11-22.
- [25] 李宗耀, 蒋元力, 贾金才, 等. 一种氯乙酸连续化生产装置: CN, 202199337U[P]. 2012-04-25. ■