

氯化氢对醋酸氯化液氢解的影响

丁军委¹, 亓荣伟¹, 袁学民², 杨克俭²

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 中国天辰工程有限公司, 天津 300400)

摘要: 对醋酸氯化液加氢脱氯反应进行了研究。考察了氯化氢对反应的影响, 得出没有氯化氢气体通入时较佳反应条件为: 温度为 115 ~ 130℃, 压力为 0.10 ~ 0.14 MPa, 停留时间在 1.8 ~ 2.2 h; 通入氯化氢之后, 氢解的较佳条件为: 温度为 135 ~ 145℃, 压力为 0.14 ~ 0.18 MPa, 停留时间为 2.2 ~ 2.5 h。将实验结果作对比, 发现氯化氢对加氢脱氯反应的负面影响较大, 在同样的条件下, 氯化氢的加入使得二氯乙酸和醋酸含量偏高, 一氯乙酸含量偏低。

关键词: 氯化氢; 醋酸氯化液; 加氢脱氯; 二氯乙酸; 一氯乙酸

中图分类号: TQ225.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)11-0034-04

Effect of hydrogen chloride on hydrogenolysis of chlorination solution of acetic acid

DING Jun-wei¹, QI Rong-wei¹, YUAN Xue-min², YANG Ke-jian²

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. China Tianchen Chemical Engineering Corporation, Tianjin 300400, China)

Abstract: Hydrodechlorination reaction of chlorination solution of acetic acid is studied. The effect of chlorine hydride is examined. The obtained optimum reaction conditions without chlorine hydride are as follows: 115 - 130℃ of reaction temperature, 0.10 - 0.14 MPa of pressure, and 1.8 - 2.3 hours of residence time. For the reaction with chlorine hydride, the optimal reaction conditions are obtained below: 135 - 145℃ of reaction temperature, 0.14 - 0.18 MPa of pressure, and 2.2 - 2.5 hours of residence time, which indicates that chlorine hydride had negative effects on hydrodechlorination reaction. Under the same conditions, hydrogen chloride makes the higher content of dichloroacetic acid and acetic acid higher, but lower content of monochloroacetic acid.

Key words: hydrogen chloride; chlorination solution of acetic acid; hydrodechlorination; dichloroacetic acid; monochloroacetic acid

氯乙酸(MCA)又名氯醋酸或一氯乙酸, 外观无色或淡黄色结晶, 具有刺激性气味, 易潮解, 能溶解于苯、水、醇和醚中, 酸性比醋酸强, 具有较强的腐蚀性, 是一种重要的有机合成原料。分子中具有羧基和氯原子 2 个官能团, 能形成许多有机化合物, 被广泛用于羧甲基纤维素醚的制造和医药、农药、染料、日用化工等行业^[1-2]。氯乙酸的生产方法很多, 其中工业化生产方法主要有三氯乙烯水解法、氯乙酰氯水解法以及乙酸催化氯化法等^[3-5]。

我国一氯乙酸的生产普遍采用乙酸催化氯化法^[6-7]。此法工艺简单, 原料消耗低, 可以用液氯尾气或气氯生产, 美国、加拿大、日本、德国、荷兰等国家均采用此法^[8]。一般情况下, 催化氯化法反应完成后的氯化液中除含有 80% ~ 90% 的一氯乙酸外, 还有 5% ~ 10% 的二氯乙酸(DCA)、5% ~ 10% 未反应的乙酸(HAC)及约 1% 的三氯乙酸等^[9]。由于氯化液不纯, 不能满足某些精细化工品的生产需要, 必须对其进行纯化。当前国内外多采用加氢脱氯还原生产氯乙酸及醋酸的工艺。

目前对二氯乙酸氢解的研究还不够充分。模拟真实氯化产物的加氢反应未见文献报道, 尤其

是氯化氢对加氢脱氯反应的影响没有相关研究; 并且由于实验装置的限制, 压力基本小于 1 MPa, 没有充分研究压力的影响^[10]。因此, 开展氯化液加氢技术的研究对提高国内氯乙酸发展的水平具有重要意义。

笔者对含盐酸的真实氯化液进行加氢实验, 并对温度、压力和停留时间 3 个主要因素对反应的影响进行了研究。

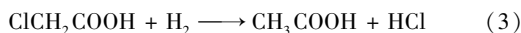
1 实验部分

1.1 氢解反应原理

在脂肪族羰基化合物中, 与羰基相连的 α -碳原子上所连接的其他原子或原子团, 由于受羰基中羰基双键的影响, 其相连键的键能要比无羰基影响时低约 83.6 kJ/mol, 因此在反应中易首先开键, 发生亲核或取代反应。在催化剂的作用下, 氢离子使母液中二氯乙酸和少量三氯乙酸分子上的氯原子解离, 空出的键位由氢离子键结合生成一氯乙酸, 解离下的氯离子与其他氢离子结合为氯化氢^[11-12]。其化学反应式如下:



副反应:



1.2 实验试剂及装置仪器

药品: Pd/C 催化剂, 质量分数为 1%, 自制; 一氯乙酸, 质量分数大于 98.0%, 华阳农药有限公司生产; 二氯乙酸, 质量分数大于 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司生产; 醋酸, 质量分数大于 99.5%, 天津市大茂化学试剂厂生产; 氢气, 体积分数为 99.5%, 青岛合利气体有限公司生产; 氮气, 体积分数为 99.99%, 青岛合利气体有限公司生产; 氯化氢气体, 体积分数为 99.9%, 淄博万达利特种气体公司生产。

实验装置仪器: 二氯乙酸催化加氢装置 1 套, 威海汇鑫化工机械有限公司生产; JSM-6700F 型扫描电子显微镜, 日本电子公司生产。

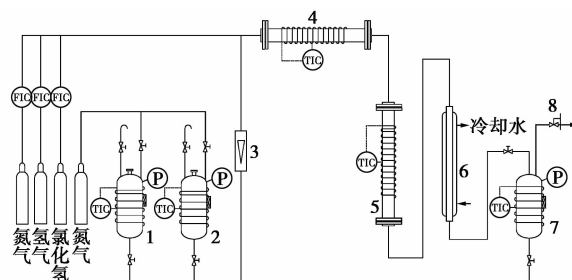
1.2.1 催化剂的制备

催化剂采用浸渍法制备, 载体为 6~8 目片状椰壳活性炭。制备方法^[13-16]: 将稀硝酸溶液缓慢加到装有片状活性炭的烧杯中, 加热回流 4 h, 水洗至中性, 110℃ 烘干后密封保存。取上述活性炭 128.7 g, 加入适量去离子水和相当于含有 2.2 g 氯化钯的溶液, 用氢氧化钠稀溶液中和, 浸渍一段时间后, 加入一定量的甲醛溶液, 并缓慢滴加氢氧化钠稀溶液, 使溶液保持弱碱性, 至 Pd 被彻底还原, 过滤还原液, 用去离子水充分洗涤, 得 1% Pd/C 催化剂。

1.3 流程简介

将配制好的不含氯化氢的料液(一氯乙酸、二氯乙酸、醋酸质量分数分别为 85.83%、4.05%、7.81%) 加入加料罐后保温, 充氮气加压。料液经转子流量计进入锆管预热器, 氯化氢气体、氮气、氢气分别经质量流量计进入预热器。在预热器中填充石英砂, 起到混合作用。混合均匀且达到反应温度的料液及气体进入锆材反应器中流经催化剂床层。

经过一段停留时间, 从反应器底部流出, 经冷却器冷却后进入气液分离器保温, 分离器出来的气体经碱吸收后放空, 液体由气液分离器定时放料、分析。其工艺流程如图 1 所示。



1—加料罐 A; 2—加料罐 B; 3—转子流量计; 4—预热器;
5—反应器; 6—冷凝器; 7—气液分离器; 8—稳压阀
FIC—流量显示控制; TIC—温度显示控制; P—压力指示

图 1 工艺流程图

1.4 分析方法

执行化工行业标准 HG/T 3271—2000 中规定的氯乙酸分析方法。实验结果以二氯乙酸质量分数小于 0.2% 为要求标准, 并尽量提高一氯乙酸的含量, 降低醋酸的含量。

2 实验结果与讨论

2.1.1 实验前后催化剂的表征

实验前新的催化剂 SEM 表征结果见图 2。

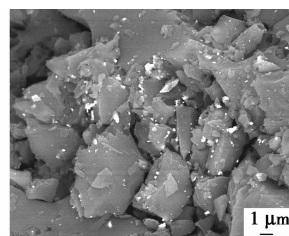


图 2 使用前 1% 钯炭催化剂的 SEM 照片(1 μm)

(上接第 33 页)

[9] Zhao S F, Zhu H L, LI X, *et al.* Interaction of novel anionic gemini surfactants with cetyltrimethylammonium bromide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 350(2): 480-485.
[10] Xue C L, Zhang T T, ZHU H L, *et al.* Synthesis and properties of novel alkylbetaine zwitterionic gemini surfactants derived from cyanuric chloride [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 375(1/2/3): 141-146.
[11] 毛培坤. 表面活性剂产品工业分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 433-434.
[12] 肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 155-199.
[13] Myers D. *Surfactant Science and Technology* [M]. 2nd ed. New York: VCH, 1992.

[14] Fendler J H, Fendler E J. *Catalysis in micellar and macromolecular systems* [M]. New York: Academic Press, 1975.
[15] 姜文清, 郝京城. 水相和特殊介质中有序聚集体的结构、性质和应用: IV. 表面活性剂在水相和离子液体中的有序聚集体 [J]. *日用化学工业*, 2008, 38(4): 257-266.
[16] 陈文君, 翟利民, 李于佐, 等. 囊泡的自发形成—两类表面活性剂复配 [J]. *科学通报*, 2003, 48(6): 562-565.
[17] 余娜, 任殿福, 刘春丽, 等. 阴离子表面活性剂复配自发形成囊泡的研究 [D]. *吉林大学学报: 理学版*, 2007, 45(4): 652-656.
[18] Yukishige K, Hirota U, Masahiko A, *et al.* Spontaneous vesicles formation from aqueous solution of didodecyl dimethyl ammonium bromide and sodium dodecyl sulfate mixtures [J]. *Langmuir*, 1995, 11(7): 2380-2384. ■

实验完成后卸下的旧催化剂 SEM 表征结果见图 3。

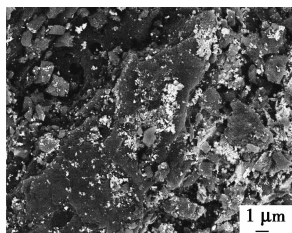


图3 使用后1%钡炭催化剂的SEM照片(1 μm)

2.1.2 催化剂的评价

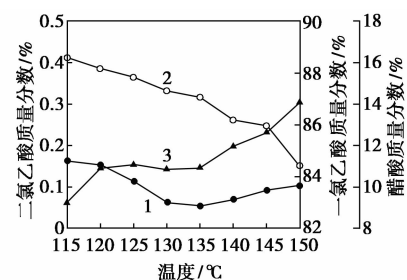
通过图2看出,使用前钡主要分布于活性炭表面,分布较均匀,推断催化活性可能较高。由图3看出,催化剂在使用一段时间后,比表面积、孔径大幅缩小,钡分散到活性炭内部,意味着使用过程中微孔被堵塞,使得活性下降,氢解效果变差。此外,物料的冲刷也会造成钡的流失。使用过程中应注意不要超过催化剂最高使用温度。另外,尽量采用抗粉化、催化剂流失程度小的催化剂。

2.2 加氢脱氯实验

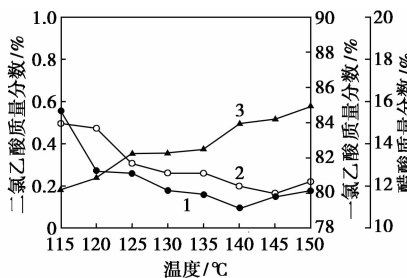
实验在通入氯化氢和未通入氯化氢的2种环境下进行,分别考察了温度、压力、停留时间3个主要影响因素对反应的影响。为了便于比较,图4~图6中分别用(a)不通入氯化氢;(b)以30 mL/min 通入氯化氢,以区分2种不同的环境。

2.2.1 温度对反应的影响

实验基本条件:压力为0.15 MPa,停留时间为



(a) 未通入 HCl



(b) 30 mL/min 通入 HCl

1—DCA; 2—MCA; 3—HAC

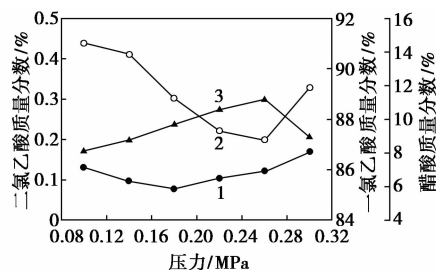
图4 温度对反应的影响

2.5 h, 氢气流量为 90 mL/min, 氮气流量为 5.0 mL/min。实验结果见图4。

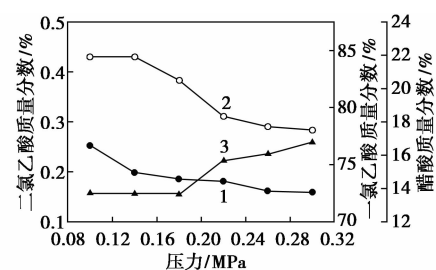
从图4(a)中可以看出,无氯化氢通入时,随温度升高,一氯乙酸质量分数持续下降,二氯乙酸质量分数在135°C达到最低(约0.054%)后缓慢上升,而醋酸的质量分数一直上升。加入氯化氢后,三者质量分数都发生了变化,随温度升高,一氯乙酸、二氯乙酸的质量分数快速降低,后期这种降低趋势变缓,当温度高于130°C时,二氯乙酸质量分数低于0.2%。由此可见,在通入氯化氢后,较大程度地抑制了反应的进行,在同等条件下,二氯乙酸质量分数提高。在没有氯化氢通入时可在115°C时达到较好的结果,但通入氯化氢后需提高温度到130°C以上二氯乙酸含量才能达到所要求的水平,同时一氯乙酸的含量降低,醋酸的含量升高。

2.2.2 压力对反应影响

实验基本条件:温度为130°C,停留时间为2.5 h,氢气流量为90 mL/min,氮气流量为5 mL/min。实验结果见图5。



(a) 未通入 HCl



(b) 30 mL/min 通入 HCl

1—DCA; 2—MCA; 3—HAC

图5 压力对反应的影响

在较低压力下,氯化氢的通入除了对三者质量分数的比例有所影响外,三者质量分数随压力的变化趋势基本一致。当压力超过0.25 MPa时,在图5(a)中,一氯乙酸和二氯乙酸的质量分数开始上升,醋酸质量分数下降;而在图5(b)中,3种物质质量分数基本稳定不变。由此看来,氯化氢在液相及气相的分布对反应是有影响的,增大压力会加快反应

速度,但同时氯化氢在液相中溶解度也增大,又阻碍了反应的进行。在低压下,升高压力,会以加快反应速度影响为主;而在压力继续升高时,可能以后者影响为主。没有氯化氢通入时,可将压力控制在0.10~0.14 MPa,有氯化氢通入时,压力在0.14~0.18 MPa比较合适。

2.2.3 停留时间对反应影响

实验基本条件:温度为130℃,压力为0.15 MPa,氢气流量为90 mL/min,氮气流量为5.0 mL/min。实验结果见图6。

比较图6(a)、图6(b)可看出,没有通入氯化氢时,一氯乙酸质量分数在87%~89%,比进料含量高约3个百分点,即约98%的二氯乙酸转化为一氯乙酸,同时有1%~2%的一氯乙酸转化为醋酸和氯化氢。而有氯化氢通入时,一氯乙酸质量分数在80%~83%,比进料含量低约3个百分点,二氯乙酸只转化96%左右。除去溶解在反应液中的氯化氢,有5%~7%的一氯乙酸发生催化氢解。造成这一结果的主要原因是原料液中氯化氢的存在影响了二氯乙酸的加氢脱氯,并加剧了副反应。由图6可看出,在没有氯化氢通入时停留时间在1.8~2.3 h比较合适,而通入氯化氢时停留时间在2.2~2.5 h时比较好。

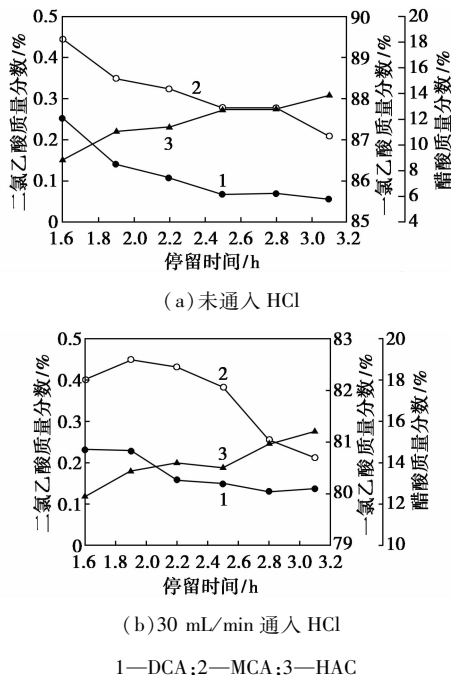


图6 停留时间对反应的影响

3 结论

(1) 在无氯化氢通入情况下,加氢脱氯较佳条

件为:温度为115~130℃,压力为0.10~0.14 MPa,停留时间为1.8~2.3 h。在通入氯化氢后,较佳条件为:温度为135~145℃,压力为0.14~0.18 MPa,停留时间为2.2~2.5 h。

(2) 在体系中没有氯化氢时,要达到二氯乙酸含量的要求可在较为温和的条件下实现。作为一种反应产物,体系中通入氯化氢后,在同等条件下,二氯乙酸含量偏高,一氯乙酸含量明显偏低,醋酸含量偏高,反应所需求的条件变高,且加氢效果明显低于无氯化氢通入的环境。因此,需考虑在氢解前进行脱氯化氢处理。

参考文献

- [1] 汤继中, 奚建华. 制备氯乙酸新工艺[J]. 纤维素醚工业, 2000, 8(4): 8-11.
- [2] 周学永. 间歇氯化生产氯乙酸工艺的改进[J]. 中国氯碱, 2006, (2): 13-15.
- [3] 蒋兆付. 氯乙酸的生产和应用[J]. 安徽化工, 2006, (2): 43-44.
- [4] 刘秀夫. 一氯醋酸及其市场[J]. 化学工程师, 2001, (5): 63-64.
- [5] 徐克勤. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [6] 李玉芳, 伍小明. 氯乙酸的生产技术及市场分析[J]. 化工科技市场, 2005, (6): 15-19.
- [7] 周勇学. 浅谈氯乙酸生产中的副反应[J]. 现代化工, 1991, 11(2): 46-47.
- [8] 贺以乐. 氯乙酸的发展概况及下游产品[J]. 发展论坛, 2002, (1): 9-12.
- [9] 严生虎, 张跃, 邱滔, 等. 一种氯乙酸生产中控分析的新方法[J]. 精细化工, 1999, 16(1): 26-28.
- [10] Kooijman C, Jozef Aaldering J T. Process for preparing monochloroacetic acid; US, 7030270 [P]. 2006-04-18.
- [11] 周茂权, 张娜, 严生虎, 等. 乙酸催化氯化反应机理及制备氯乙酸中二氯乙酸的控制[J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13(3): 23-25.
- [12] 李福祥, 孟鑫, 吕志平, 等. Pd/C 催化选择性加氢脱氯制备氯乙酸的研究[J]. 煤炭转化, 2003, 26(1): 94-96.
- [13] 郑肖, 聂彦平, 肖强, 等. CFC-115 加氢脱氯制 HFC-125Pd/C 催化剂制备研究[J]. 现代化工, 2009, 29(S1): 151-154.
- [14] 王桂香, 董国君, 张密林, 等. 制备方法对钯碳催化剂表面性质及其加氢性能影响[J]. 北京工业大学学报, 2005, 27(5): 93-96.
- [15] Valery B U, Konstantin A K, Nikolai Z S, et al. Method for reducing a palladium-containing hydrogenation catalyst; US, 7465689 [P]. 2008-12-16.
- [16] 陈祥, 周立进, 顾沛国, 等. 负载型 Pd 催化剂[J]. 化学工程师, 2001, (6): 6-8. ■