

文章编号: 1005-8893 (2001) 03-0023-03

乙酸催化氯化反应机理及 制备氯乙酸中二氯乙酸的控制^{*}

周茂权¹, 张 娜¹, 严生虎², 张 跃²

(1. 南京大学 化学化工学院, 江苏 南京 210093; 2. 江苏石油化工学院 精细化工研究所, 江苏 常州 213016)

摘要: 通过对乙酸在硫磺、乙酐和乙酰氯为催化剂下进行氯化制备氯乙酸反应机理的研究, 认为乙酰氯是反应体系中真正的催化
剂, 副反应属于连串反应, 并由此提出了抑制副反应发生的几种途径。

关键词: 氯化; 机理; 二氯乙酸; 控制

中图分类号: T Q 124.4

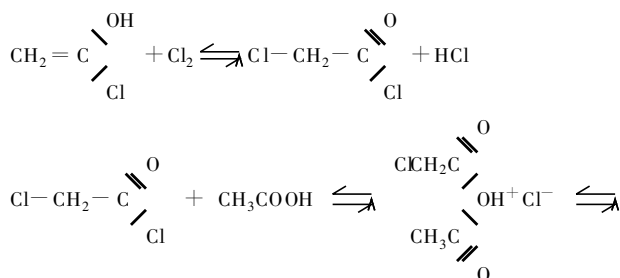
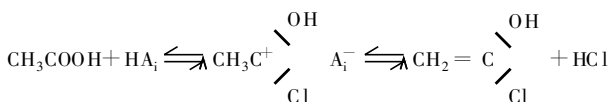
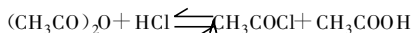
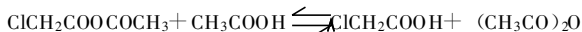
文献标识码: A

氯乙酸(一氯乙酸, MCA)是用途极其广泛的有机化工中间体, 衍生物有数百种, 广泛用于农药、医药、染料、日用化学品等行业。乙酸催化氯化制备氯乙酸的过程中, 一氯乙酸生成的同时也生成了大量的副产物二氯乙酸, 不仅增加了原料消耗, 而且由于副产物二氯乙酸和产品一氯乙酸性质极为相似, 分离十分困难, 加之二氯乙酸的用途很少, 该副产物的大量屯积不仅造成资金和设备的巨大浪费, 也造成了严重的环境污染。因此, 弄清反应机理, 从反应机理入手寻求抑制副反应的途径, 将具有十分重要的意义。

1 反应机理分析

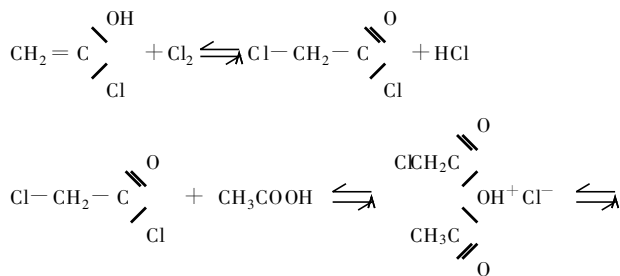
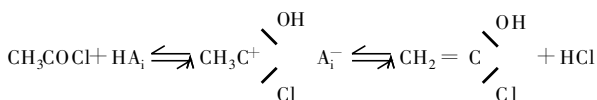
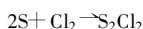
1.1 一氯化反应机理^[1~3]

以乙酐为催化剂的反应机理



在上述反应式中, $\text{HA}_i = \text{HAc}$, MCA , HCl , H_2SO_4

以硫磺为催化剂的反应机理



^{*} 收稿日期: 2001-05-14

基金项目: 中国石油化工集团公司科技开发基金资助 (200005)

作者简介: 周茂权 (1974-), 男, 湖北人, 南京大学化学化工学院博士生, 研究方向为应用有机化学。

从以上机理可以看出,除启动阶段外反应过程中实质催化剂均为乙酰氯,硫磺和乙酐均为乙酰氯的引发剂。乙酰氯的烯醇化为整个反应的控制步骤^[4],氯乙酸具有自催化作用^[1]。

1.2 二氯化副反应

乙酸氯化法生产氯乙酸,副反应严重一直是一个没有解决的难题。副产物二氯乙酸和产品一氯乙酸的性质极为相似,分离十分困难。从 20 世纪 60 年代起,国外一些学者在研究一氯化反应机理的同时就密切关注二氯化副反应,试图弄清其反应机理。可能的机理有两种,即平行反应和连串反应^[1,4,5],但到目前为止仍未有一个得到普遍公认。

2 实验

2.1 试剂

冰乙酸(分析纯,纯度 $\geq 99\%$),乙酐(分析纯,纯度 $\geq 99\%$),硫磺(分析纯,纯度 $\geq 99\%$),乙酰氯(化学纯,纯度 $\geq 98\%$),液氯(工业级)。

2.2 仪器与装置

玻璃氯化反应器(自制,带有砂芯气体分布器,取样口)1个,玻璃球形冷凝器1只,氯气缓冲瓶1只,低温槽1台,加热控温装置1套。

2.3 实验过程

在反应器中装入一定量的乙酸,低温槽冷却到设定温度后开泵循环(冷冻介质为乙醇)。同时用温控仪将反应器加热到指定温度后,加入定量催化剂,开始通入氯气,同时开始计时。冷凝器由 -20°C 的乙醇冷却,尾气分别用水和浓碱液吸收后放空。定时取定量氯化液分析。

3 结果与讨论

3.1 一氯化反应

从图 1 可以看出,反应前期,乙酰氯作催化剂时,氯乙酸质量百分数—时间曲线呈直线型,而乙酐、硫磺作催化剂时,氯乙酸质量百分数—时间曲线先呈凹陷曲线,后呈直线变化。这是因为乙酐、硫磺作催化剂时,先要经历一诱导期,产生催化剂

乙酰氯,后反应呈直线型。只有乙酰氯作催化剂时,不存在诱导期,说明乙酰氯是真正的催化剂,乙酐、硫磺只是乙酰氯的引发剂,这与前面机理分析是一致的。反应后期,乙酰氯的逃逸使氯乙酸质量百分含量的增加变缓^[5]。

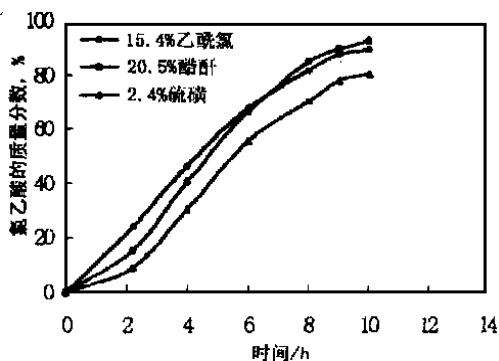


图 1 100°C 下 $w_{\text{MCA}}\%$ 随时间的变化

3.2 副反应

(1) 从图 2 中可以看到,二氯乙酸的生成曲线与一氯乙酸基本上是相似的均呈抛物线型。因此,我们认为氯化副反应是连串反应。这在我们后来的动力学研究中也得到了证实(将另作报道)。而且从图 3 可以看出,在反应过程中,随着氯乙酸含量

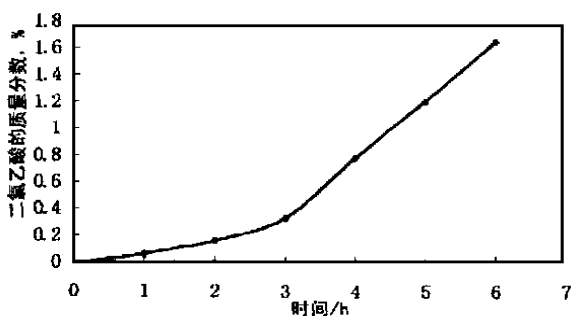


图 2 105°C 下二氯乙酸随时间变化

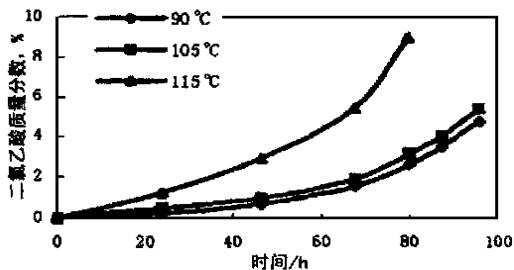


图 3 不同温度下氯化产物分布

的增加,二氯乙酸含量不断增加,二氯乙酸与氯乙酸的比例也不断增加。反应前期,反应体系中乙酸

含量大, 乙酸与氯乙酰氯的氯交换反应是快反应, 生成的氯乙酰氯迅速氯交换生成氯乙酸; 反应后期, 乙酸含量逐渐降低, 乙酸与氯乙酰氯的氯交换反应变慢, 同时, 由于催化剂乙酰氯在乙酸中的溶解度比在氯乙酸中要高, 随着反应体系中乙酸质量分数的降低, 催化剂乙酰氯在体系中的质量分数也逐渐降低, 而此时氯气相对过量, 因此氯乙酰氯与氯气连串反应生成二氯乙酰氯, 与氯乙酸氯交换生成二氯乙酸。

随着温度的增加, 反应速度加快, 但二氯乙酸的生成更加明显, 这说明了乙酰氯在活化过程中的活化能要比氯乙酰氯的活化能高, 温度升高, 氯乙酰氯与氯气的反应速度相对加大。考虑到反应速度的影响, 反应温度控制在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 较为适宜。

(2) 从图 2 中可以看到, 在反应后期, 由于反应体系中乙酸的质量分数较低, 造成乙酸与氯乙酰氯的氯交换反应变慢, 氯气易与氯乙酰氯进一步反应生成二氯乙酰氯, 进而生成副产物二氯乙酸, 这与前面反应机理部分二氯化连串副反应是一致的。因此在反应后期要有效控制氯气的通入速率。若通氯速率过大, 反应体系中氯相对过量, 容易使副反应增加; 若通氯速率过低, 反应体系中氯不足, 反应受到抑制。氯气的通入速率应随着反应速率的变化而变化, 在反应后期, 反应速率降低, 因此, 氯气的通入速率也应该随之降低, 对于不同的反应体系, 可以通过试验确定合适的通氯速率。

(3) 从图 3 中可以看到, 同一温度下, 随反应体系中乙酸含量的增大 (氯乙酸含量的减小), 二氯乙酸与氯乙酸的比例不断减小, 这说明乙酸与氯乙酰氯的氯交换反应属于快反应, 乙酸的存在相对减少了反应体系中乙酰氯的质量分数, 减少了连串

副反应。而且, 乙酸的含量达到约 50% 以后, 变化逐渐平缓。因此, 如果能保持反应体系中乙酸的质量分数在一定的范围内, 或不断分离出氯乙酸, 将抑制副反应的发生。

4 结 论

(1) 乙酰氯是真正的催化剂, 乙酐、硫磺只是乙酰氯的引发剂。(2) 氯化副反应是连串反应, 乙酰氯在活化过程中的活化能要比氯乙酰氯的活化能高, 温度升高, 副反应增加。考虑到反应速度的影响, 反应温度控制在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 较为适宜。(3) 为减少副反应的发生, 在反应后期要有效控制氯气的通入速率。(4) 如果能不断补加乙酸, 或不断分离出氯乙酸, 保持反应体系中乙酸的质量分数在 50% 以内, 将加快反应速度而抑制副反应的发生。

参考文献:

- [1] Paivi Maki—Arvela, Erkki Paatero, Tapio Salmi. The Role of Acetyl Chloride in the Chlorination of Acetic Acid [J]. J Chem Tech Biotechnol, 1994 (61): 1—10.
- [2] Paivi Martikainen, Tapio Salmi, Erkki Paatero, et al. Kinetics of Homogeneous Catalytic Chlorination of Acetic Acid [J]. J Chem Tech Biotechnol, 1987 (40): 259—274.
- [3] Paatero E, Salmi T, Fagenstolt K. Selective Synthesis of α -chlorocarboxylic acids [J]. Ind Engng Chem Res, 1992 (31): 2425—2437.
- [4] Kumar S, Gehlawat J K. Kinetics of Absorption of Chlorine in Acetic Acid in the Presence of Homogeneous Catalysts [J]. J Chem Tech Biotechnol, 1979 (29): 353—360.
- [5] Tapio Salmi, Paivi Martikainen, Erkki Paatero, et al. Kinetic Model for the Synthesis of Monochloroacetic Acid [J]. Chem Engng Sci, 1988 (43): 1143—1151.

Study on Mechanism for Catalyzed Chlorination of Acetic Acid and Methods for Prohibiting dichlorination

ZHOU Mao—quan¹, ZHANG Na¹, YAN Sheng—hu², ZHANG Yue²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Institute of Fine Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The Mechanism for Catalyzed Chlorination of Acetic Acid to mono— and dichloroacetic acids was studied. The result indicated that AcCl acts as the active catalyst and that dichloroacetic acid was formed mainly via the chlorination of acetyl chloride to dichloroacetyl chloride, which undergoes chlorine exchange to dichloroacetic acid. Several ways for prohibiting forming dichloroacetic acid (DCA) was brought forth.

Key words: chlorination; mechanism; DCA; prohibition