

氯乙酸熔融结晶方法提纯研究

苗书猛*, 杨冰, 楚孔政

(凯本金威特种化学品(济宁)有限公司, 济宁 272002)

摘要:目的 本研究旨在通过系统应用熔融结晶技术提纯氯乙酸产品, 探究关键影响因素。**方法** 对降温速率、结晶重点温度、养晶时间、升温速率和发汗重点温度等进行调整测试, 并对提纯后的产品进行液相色谱组分分析。**结果** 最终确定了最佳工艺条件: 以 1.0 °C/min 的降温速率使氯乙酸产品降温至 29.3 °C, 并在此温度下结晶 2.5 h, 之后以 0.7 °C/min 的升温速度进行升温操作至 50.3 °C。最终产品收率为 87.5%, 氯乙酸纯度为 99.3%。**结论** 本研究方法为氯乙酸的工业化提纯提供科学、可行且具前瞻性的参考方案, 推动相关产业绿色、高效发展。

关键词: 氯乙酸; 熔融结晶; 提纯

0 引言

氯乙酸作为一种重要的有机化工原料, 在医药、农药、染料、表面活性剂、化学试剂等众多领域得到广泛应用^[1]。随着社会的发展和绿色化工产品的关注, 医药、表面活性剂、食品添加剂等氯乙酸下游领域对氯乙酸的纯度和杂质含量提出更高的要求^[2-3]。当前的氯乙酸工业生产主要提纯工艺为精馏法^[4]。由于氯乙酸具有较强的腐蚀性^[5], 及生产过程产生的副产物组分具有复杂性, 精馏提纯法通常需要较高的设备投资和能耗成本, 并伴随环境污染风险。萃取法可以通过选择合适的萃取剂, 将氯乙酸从混合物中萃取出来, 然后进行反萃取和分离^[6], 但由于萃取剂的种类局限性和工艺流程的复杂性, 难以实现和满足工业生产的需求。

熔融结晶技术作为一种绿色环保的分离技术^[7], 通过将产品进行降温结晶、升温发汗去除杂质^[8], 实现产品提纯。其操作过程相对直观和易于控制, 不需要复杂的工艺流程和专业技能, 降低了生产过程中的技术门槛和管理难度^[9], 具有操作简单、设备投资相对较小、能耗相对较低等优点。目前熔融结晶技术在氯乙酸提纯领域的研究仍处于初级阶段, 相关的研究成果和应用案例较少。

氯乙酸产品主要含有二氯乙酸、醋酸和醛类有机物等杂质, 鉴于这些杂质组分的熔程差异性^[10], 深入研究该技术在氯乙酸提纯中的应用, 确定最佳的工艺条件和操作参数, 对于提高氯乙酸的生产效率、降低生产成本、提升产品质量具有重要现实意义。

1 材料与方法

1.1 主要药品和仪器

本研究实验所用主要药品有: 氯乙酸(工业级, 合作厂家提供)、二氯乙酸(AR, 麦克林)、醋酸(AR, 国药集团化学试剂有限公司)、浓硫酸(98.0%, 国药集团化学试剂有限公司)、纯水(优级, 合作厂家提供)、氢氧化钠(AR, 国药集团化学试剂有限公司)等。本研究实验所用主要设备仪器有: 酸碱滴定仪(ET18, 梅特勒托利多)、电子天平(MS204TS, 梅特勒托利多)、熔融结晶器(10 L, 合作厂家提供)、色度仪(SD9012A, 上海昕瑞仪器仪表有限公司)、低温恒温水槽(-20~99 °C)、高精度温度计(0~200 °C, 江苏杰创)、液相色谱(LC1260, 安捷伦科技有限公司)等。

1.2 实验方法

1.2.1 熔融结晶操作

完成实验各项准备工作后, 称取一定质量的氯乙酸原料, 均匀放入定制的熔融结晶器中, 根据既定的设定值, 将原料加热至完全熔融, 同时, 密切观察原料的状态变化, 确保其均匀受热, 避免出现局部过热现象。待原料完全熔融后, 开启结晶器的冷却系统, 按照设定的降温速率对熔融液进行冷却结晶。降温速率分别设置为不同的降温速率值, 在冷却过程中, 实时监测熔融液的温度变化, 并记录结晶开始的温度和结晶过程中的温度变化曲线。当达到设定的结晶终温后, 保持该温度一段时间, 使晶体充分

* 通信作者: 苗书猛, 工程师, 研究方向为氯乙酸安全生产技术、安全生产管理。E-mail: Shumeng.Miao@cabb-chemicals.com.cn

生长, 这个过程称为养晶阶段。养晶时间分别设置为不同的养晶时间值, 如 1、2、3 h 等, 以研究养晶时间对结晶效果的影响。

养晶结束后, 开启升温装置, 以不同的升温速率对结晶器进行升温发汗操作。在发汗过程中, 杂质会随着温度的升高逐渐熔化并排出, 通过收集排出的汗液, 分析其中杂质的含量和组成, 了解发汗过程对杂质去除的效果。

当达到设定的发汗终温后, 需停止升温, 保持温度将剩余的晶体加热至完全熔化, 然后使用干燥、清洁的容器收集熔化后的氯乙酸产品, 进行称量, 并进行数据记录。收集和称重过程中, 务必确保操作环境的洁净, 防止样品被污染, 为后续精准的分析检测工作做好准备。

1.2.2 检测分析方法

高效液相色谱分析: 准确称取一定量的提纯前后的氯乙酸样品, 用适量的溶剂溶解后, 注入高效液相色谱仪进行分析。根据色谱图中各组分的峰面积和保留时间, 采用外标法或内标法计算氯乙酸的纯度以及二氯乙酸、醋酸等杂质的含量。通过比较提纯前后样品中氯乙酸的纯度和二氯乙酸、醋酸等杂质含量的变化, 评估熔融结晶提纯的效果。为确保实验分析数据的准确性, 每组检测两次, 取平均值。

在实施氯乙酸高效液相色谱检测阶段, 需评估其纯度, 也需对除了二氯乙酸、醋酸之外的杂质成分进行周密的定性鉴定与定量测定, 对标准品与样品的色谱图谱进行鉴定工作, 确定杂质种类, 进而测定各杂质的比例, 本方法对熔融结晶杂质去除效果研究比较深入, 进而分析不同工艺条件下的杂质分布情况, 为纯化工艺的优化提供理论辅助。

2 结果与分析

2.1 降温速率的影响

实验结果表明, 降温速率对结晶率和氯乙酸纯度有显著影响。当降温速率较快时, 熔融液中的氯乙酸分子能够迅速达到过饱和状态, 从而大量形成晶核, 晶核的快速生长导致结晶量增加。但过快的降温速率也会导致晶体生长速度过快, 晶体内部的杂质来不及排出, 容易被包裹在晶体内部, 使得氯乙酸的纯度下降。

相反, 当降温速率较慢时, 熔融液中的氯乙酸分子能够有序地排列在晶核表面, 形成较为规则的晶体结构, 同时杂质分子由于与氯乙酸分子的相互作用较弱, 更容易在晶体生长过程中被排出, 使得氯乙酸纯度上升。

综合考虑结晶率、纯度和能耗等因素, 经过三次实验优化, 确定适宜的降温速率为 1.0 °C/min。在此降温速率下, 结晶率可达到 85%, 纯度为 99.5%, 在保证一定生产

效率的同时, 能够获得较高纯度的产品, 并且相对较低的降温速率也有助于降低能耗。结果见图 1。

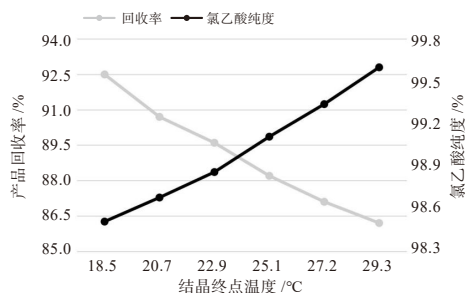


图 1 氯乙酸发汗终温影响

2.2 结晶终温的影响

实验结果发现, 随着结晶终温的降低, 结晶量呈现增加趋势。较低的结晶终温使得熔融液的过饱和度增大, 利于氯乙酸的结晶。但结晶终温过低也导致低熔点杂质更容易与氯乙酸一起结晶析出, 产品纯度下降。同时会消耗更多的能量, 增加了生产成本。相反, 结晶终温较高时, 虽然能够减少杂质的结晶析出, 提高产品纯度, 但结晶率会明显降低。

综合考虑结晶率和纯度, 经过三次实验探索, 确定合适的结晶终温为 29.3 °C。在该结晶终温下, 结晶率为 86.2%, 纯度为 99.5%, 能够在两者之间取得较好的平衡, 满足生产对产品质量和产量的要求^[1]。

2.3 养晶时间的影响

在结晶终温下进行养晶操作, 晶体能够得到充分的生长。实验结果显示, 随着养晶时间的增加, 结晶率和产品纯度均呈现上升趋势。在养晶初期, 晶体生长速度较快, 养晶时间从 0.5 h 延长到 1.5 h 时, 结晶率从 82.5% 提高到了 89.7%, 纯度从 98.6% 提升至 99.26%。这是因为在养晶过程中, 晶体有更多的时间进行生长和完善, 晶核周围的氯乙酸分子能够不断地附着在晶体表面, 使晶体逐渐长大, 同时杂质分子也有更多的机会被排出。

然而, 当养晶时间过长时, 如超过 4 h, 虽然结晶率和纯度仍有一定程度的提高, 但提升幅度变得很小, 同时会显著增加能耗和生产周期。因此, 综合考虑经济效益和产品质量, 选定养晶时间为 2.5 h。此时, 结晶率和纯度能够达到一个较为理想的水平, 同时不会过度增加生产成本和生产时间。

2.4 升温速率的影响

实验发展升温速率对发汗过程有着重要的影响。当升温速率较快时, 晶体表面的杂质能够迅速熔化并排出, 发汗时间会明显缩短。但如果升温速度过快, 夹在晶体内部的杂质来不及溶解和析出, 导致汗液中杂质含量较低, 同时粗晶纯度也会降低。例如, 在升温速率为 1.5 °C/min

的实验中, 发汗时间仅为 35 min, 但粗晶的纯度仅为 83%。相反, 当升温速率较慢时, 虽然能够使晶体内部的杂质充分溶解和排出, 提高粗晶的纯度, 但发汗时间会大幅延长, 增加了生产周期。例如, 在升温速率为 0.3 °C/min 的实验中, 粗晶纯度可达到 99.6%, 但发汗时间长达 193 min。

综合考虑发汗效率、产品纯度和生产周期等因素, 确定适宜的升温速率为 0.7 °C/min。在此升温速率下, 发汗时间适中, 粗晶的纯度能够达到 99.3%, 能够在保证产品质量的同时, 提高生产效率, 降低生产成本。

2.5 发汗终温的影响

随着发汗终温的升高, 所得晶体的纯度呈现先升高后降低的趋势。在较低的发汗终温下, 杂质不能及时熔化溶解并排出, 导致晶体中杂质含量较高, 纯度较低, 同时由于部分杂质的存在影响了晶体的正常生长和聚集, 使得产品回收率也较低。当发汗终温为 43.0 °C 时, 晶体纯度仅为 98.2%, 回收率为 97.5%, 见图 2。

当发汗终温升高到一定程度, 杂质能够充分熔化溶解并随着汗液排出, 从而提高了晶体的纯度, 同时晶体的生长和聚集也更加充分, 使得回收率提高。但当发汗终温过高时, 部分氯乙酸晶体也会熔化, 导致产品纯度下降, 回收率上升。

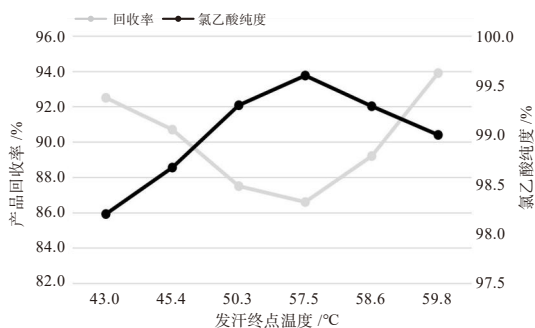


图 2 氯乙酸发汗终点温度影响

经过三轮测试, 综合产品回收率和纯度两个方面, 确定以 50.3 °C 为发汗终温较为合适, 能够在保证较高纯度的同时, 获得较好的产品回收率。

3 讨论与结论

本文通过系统地研究熔融结晶技术在氯乙酸提纯中的应用, 确定了最佳工艺条件: 将原料氯乙酸加入到夹套熔融结晶器中, 以 2.0 °C/min 的升温速率将原料加热至熔化, 熔化温度为 60.5 °C; 然后以 1.0 °C/min 的降温速率使熔融液降温, 降至结晶终温为 29.3 °C; 让原料在此温度下结晶 2.5 h, 之后加压放出母液; 接着以 0.7 °C/min 的升温速率进行升温操作, 使产品熔化排除杂质, 收集产品

并进行称量计算, 最终回收率达到 87.5%。通过液相色谱检测, 产品纯度为 99.3%, 表明产品质量良好。

熔融结晶法分离提纯氯乙酸具有显著的优势。该方法操作相对简单, 不需要复杂的工艺流程和高端的技术设备, 降低了生产过程中的技术难度和管理成本。而且, 该方法无需添加大量的溶剂或化学试剂, 减少了对环境的污染, 符合绿色化学和可持续发展的理念。此外, 通过该方法能够得到高纯度的氯乙酸产品, 满足了医药、农药、染料等高端应用领域对原料质量的严格要求。

然而, 本研究仍存在一定的局限性。在实验过程中, 仅考虑了氯乙酸中常见的几种主要杂质, 对于实际工业生产中可能存在的其他微量杂质以及它们对熔融结晶过程的影响尚未进行深入研究。未来的研究可以进一步拓展实验范围, 全面分析各种杂质对熔融结晶提纯效果的影响, 优化工艺参数, 提高熔融结晶技术在氯乙酸工业化提纯中的应用水平。同时, 还可以开展关于熔融结晶设备放大和连续化生产的研究, 以实现该技术的大规模工业化应用, 推动氯乙酸生产行业的技术升级和可持续发展。

参考文献

- [1] 田莉瑛, 齐广辉, 周坤, 等. 氯乙酸的研究进展及应用 [J]. 当代化工, 2014, 43(2): 203-206.
- [2] 郜源, 张静, 敖琛. 产教融合背景下绿色化工实训基地建设研究 [J]. 天津化工, 2024, 38(5): 141-143.
- [3] 陶美铃. 高纯度氯乙酸市场前景广阔 [J]. 江苏化工, 2000, (Z1): 51.
- [4] 赵途, 霍玲玲, 刘越, 等. 新型氯乙酸生产装置研究进展 [J]. 现代化工, 2017, 37(4): 55-58+60.
- [5] 张凌, 马骏. 防腐蚀材料在氯乙酸生产中的应用 [J]. 化工设计, 2002, (4): 19-21+1.
- [6] 陈颖颖. 三辛胺络合萃取分离一氯乙酸和二氯乙酸 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [7] 刘晗, 殷梦凡, 崔家馨, 等. CuAlCl₄ 络合-熔融结晶法分离混合二甲苯中的对二甲苯 [J/OL]. 过程工程学报, 1-10 (2025-03-24)[2025-04-14]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20250321.1903.006.html>.
- [8] DU H, ZHOU X, ZHANG Y, et al. Distinct crystallization pathways of polyoxymethylene in methanol system [J]. Crystals, 2024, 14(5): 401.
- [9] 石雪龙, 景旋, 夏峰伟, 等. 不同结晶改性方法对 PET 结晶性能的影响 [J]. 合成纤维工业, 2024, 47(6): 20-24.
- [10] 彭胜. 混合二元酸分离及纯化研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2022.
- [11] 黄小涛, 王文立. 氯乙酸生产主反应釜自动化改造与优化 [J]. 中国氯碱, 2024, (9): 20-26+63.