

氯乙酸水解生产羟基乙酸的中控分析方法^{*}

王玉萍, 彭盘英, 孙春霞

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 氯乙酸水解生产羟基乙酸的工艺过程中产生等物质量的氯化钠, 采用莫尔法测定氯乙酸水解的产物氯化钠, 并计算氯乙酸的水解转化率, 从而选择和控制水解反应的条件. 与高效液相色谱法相比, 该法是一种方便、快速、精确、经济的中控分析方法.

[关键词] 莫尔法, 羟基乙酸, 氯乙酸, 中控分析

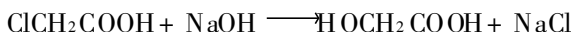
[中图分类号] TQ014; [文献标识码] B; [文章编号] 1672-1292(2002)03-0076-03

0 引言

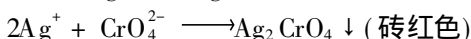
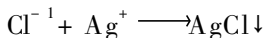
羟基乙酸是一种重要的有机合成中间体和化工产品. 采用一氯乙酸(简称氯乙酸)在碱性条件下水解, 经蒸馏除水和盐, 酸化后结晶可得到羟基乙酸产品^[1]. 该反应过程中, 加碱量、温度、反应时间等各种因素影响水解反应, 因而影响氯乙酸的转化率和羟基乙酸的收率. 反应液中氯乙酸和羟基乙酸的含量若用液相色谱法来分析测定, 周期长、成本高, 为此, 我们利用反应产物的特点用改进的莫尔法来选择和确定工艺条件, 从而建立了氯乙酸生产羟基乙酸的中控分析方法.

1 原理

氯乙酸在碱性条件下水解生成羟基乙酸和氯化钠, 反应方程式如下:



在适当的温度下、加碱量合适、反应时间适当的条件下, 氯乙酸转化为羟基乙酸, 从反应方程可知, 生成的氯化钠的物质的量等于反应掉的氯乙酸的物质的量, 通过测定反应液中氯化钠的物质的量, 从而确定该反应过程中氯乙酸的转化率. 反应液中氯化钠的测定采用改进的莫尔法^[2], 莫尔法即在中性或弱碱性溶液中用铬酸钾为指示剂, 用硝酸银标准溶液测定溶液中氯化钠的含量, 但由于生成物体系中含有羟基乙酸或羟基乙酸的钠盐, 使得体系呈较强的酸性, 为此, 采用 0.5 mol/L NaOH 调整溶液的 pH 值为 6~7, 再用常规的莫尔法测定溶液中的氯离子含量, 涉及到的反应方程式如下:



2 实验部分

2.1 实验试剂及仪器

试剂: 氯乙酸(AR 级, 纯度: 99.7 %); 羟基乙酸(AR 级, 纯度: 99.9 %); NaCl(AR 级, 经 500~600℃灼烧); 0.010 0 mol/L AgNO₃ 标准溶液; NaOH(AR 级); CH₃OH(AR 级); K₂CrO₄(50g/L) 溶液.

^{*} 收稿日期: 2002-06-01.

作者简介: 王玉萍, 女, 1963-, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 主要从事工业分析、环境监测、工业“三废”处理及资源化实用技术的教学和科研工作.

仪器: pH 计(Model 818); 液相色谱仪(HP1100)

2.2 实验方法

反应液中的氯化钠: 取 5.00 mL 反应液到 50 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释到刻度. 移取 5.00 mL 稀溶液到 250 mL 锥形瓶中, 用 0.5 mol/L NaOH 溶液调 pH 值为 6~7, 加 5.00 mL K₂CrO₄ 溶液, 用 0.010 0 mol/L AgNO₃ 标准溶液滴定到溶液出现红色即可, 同时做空白. 溶液中 NaCl 的物质的量的计算公式:

$$n = (V - V_0) \times C \times 10 \times \text{反应液的体积}(\text{mol})$$

式中: n ——NaCl 的物质的量(也是产生的羟基乙酸的物质的量);

V ——滴定样品时消耗的硝酸银的体积;

V_0 ——滴定空白时消耗的硝酸银的体积;

C ——硝酸银标准溶液的体积.

氯乙酸转化率的计算

$$R = \frac{(n_0 - n)}{n_0} \times 100$$

式中: R ——氯乙酸转化率;

n ——反应的某时刻产生的 NaCl 的物质的量(也是反应掉的氯乙酸的物质的量), 单位是 mol.

n_0 ——氯乙酸初始投料量, 单位是 mol.

液相色谱法测定反应液中的氯乙酸: C₁₈柱(150×4.6 mm), CH₃OH □ H₂O 加磷酸调 pH=3.0(体积比)5 □ 95, 流速: 0.8 mL/s, 紫外检测器 210 nm, 外标法定量.

2.3 结果与讨论

2.3.1 莫尔法与液相色谱法的比较

以反应 5 h 的反应液为待测样品, 用莫尔法测定其中的氯化钠含量, 计算氯乙酸的转化率, 以 5 次测定结果计算方法的标准偏差和变异系数. 用液相色谱法测定反应液中的氯乙酸的含量并计算回收率, 两种方法比较见表 1.

表 1 两种分析方法的比较

测定方法	测定值/(mol/L)	标准偏差(SD)	变异系数(CV)	转化率/%
莫尔法	0.136 0; 0.136 8; 0.139 1; 0.136 9; 0.137 2	0.001 2	0.84	96.36
液相色谱法	0.131 0; 0.132 0; 0.133 0; 0.130 5; 0.134 8	0.001 8	1.36	96.48

(投料量 $n_0=3.766$ mol/L).

由表中的数据可知, 莫尔法测定的转化率结果与液相色谱法的结果相近, 且莫尔法的精密度和准确度满足工业分析的要求.

2.3.2 莫尔法用于选择反应条件

用莫尔法测定投料量 $n_0=3.766$ mol/L 的 100 mL 反应液在不同加碱量、不同温度、不同反应时间产生的氯化钠的物质的量并计算氯乙酸的转化率, 进而确定最佳反应条件. 不同加碱量的结果见表 2, 不同反应温度的结果见表 3, 不同反应时间的结果见表 4.

由表 2 的结果可见, 氯乙酸的转化率随着加碱量的增加而增加, 而摩尔比为 1.1~1.2 时, 转化率基本不变, 达到 80%; 由表 3 的结果可知, 氯乙酸的转化率随反应温度的升高而增加, 反应时间为 3 h, 反应温度为 90℃, 氯乙酸的转化率已达到 90%; 由表 4 的结果可知, 氯乙酸的转化率随着反应时间的增加而增加, 反应温度为 90℃时, 反应 5 h, 氯乙酸的转化率可达 95.6%.

表 2 不同加碱量时氯乙酸的转化率

$n_{\text{NaOH}} \square n_{\text{ClCH}_2\text{COOH}}$ /(摩尔比)	氯乙酸的转化率* /%
1.02	75.5
1.1	80.7
1.2	80.6

* 反应温度为 100℃, 反应时间为 3 h.

表 3 不同反应温度时氯乙酸的转化率

反应温度/℃	氯乙酸的转化率 [*] / %
60	11. 6
70	34. 9
80	70. 9
90	90. 1
100	90. 1

* 反应 3 h 时后取样测定.

表 4 不同反应时间时氯乙酸的转化率

反应时间/h	氯乙酸的转化率 [*] / %
2	81. 9
3	90. 1
4	93. 3
5	95. 6

* 反应温度为 90℃.

综上所述, 氯乙酸水解生产羟基乙酸的工艺过程中, 用摩尔法通过测定反应液中氯化钠的物质的量, 从而间接计算出氯乙酸的水解率. 根据所测定的结果选择氯乙酸水解的条件为加碱量为氯乙酸物质的量的 1. 1 倍、反应温度为 90℃、反应时间为 5h, 氯乙酸的水解转化率为 95. 6% .

利用反应物或生成物的特点, 用合适的容量法来代替复杂费时的仪器分析方法来选择确定工艺路线和工艺条件, 建立方便、简单、准确的中控分析方法. 该方法已应用于生产工艺的中控分析.

[参考文献]

[1] 杨艳平, 张毅安. 水解法合成羟基乙酸[J] . 陕西化工, 1994(1) : 37~ 38.

[2] 刘珍. 化验员读本(第三版, 上册)[M] . 北京: 化学工业出版社, 1998, 311~ 315.

[3] 陈栋梁, 瞿美臻, 白宇新, 等. 乙醇酸的合成与应用[J] . 合成化学, 2001, 9(3) : 194~ 198.

A Method for Middle-controlled Analysis of Hydroxyacetic Acid Produced from Chloroacetic Acid Hydrolysis

Wang Yuping, Peng Panying, Sun Chunxia

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: The amount of hydroxyacetic acid, equal to that of sodium chloride, produced from chloroacetic acid hydrolysis is determined by adopting Moore method and there fore the ratio of transformation of chloroacetic acid hydrolyzed can be calculated. The middle-controlled method is faster, more convenient and precise than that of HPLC.

Key words: Moore method, hydroxyacetic acid, chloroacetic acid, middle-control analysis

[责任编辑: 孙德泉]

(上接第 75 页)

Technological Selection on the Synthesis of Melamint Phosphate

Yang Jinfei, Huang Xiaodong, Zheng Liqing

(College of Chemistry and Enviromental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: The melamine phosphate is synt hesized from melamine and phosphoric acid. The optimum technological conditions are determined.

Key words: melamine phosphate, synthesis, technological conditions

[责任编辑: 孙德泉]