

甘油法制备二氯丙醇反应副产物的鉴别与机理分析

赵镇, 乔旭, 陈献, 汤吉海, 崔咪芬

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 以甘油为原料, 氯化氢气体为氯化剂, 分别在自制无机催化剂和有机酸的催化作用下制取了二氯丙醇. 采用气相色谱-质谱联用分析, 对反应副产物进行了鉴别, 分析了羧酸催化甘油氯化时副反应的反应历程, 发现副产物主要包括羧酸甘油酯、羧酸自聚物、羧酸氯丙醇酯及甘油自聚物. 同时比较了有机酸与无机催化剂的优缺点, 结果表明, 无机催化剂催化下甘油氯化反应对一氯丙醇及二氯丙醇的总选择性可达99%以上, 与有机酸催化相比, 提高了4%.

关键词: 甘油; 氯化; 二氯丙醇; 气相色谱-质谱联用; 副反应

中图分类号: TQ225.43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)06-1098-05

1 前言

二氯丙醇是合成环氧氯丙烷的重要中间体, 而环氧氯丙烷是生产环氧树脂、氯醇橡胶、稳定剂、表面活性剂、阻燃剂、油田化学品等产品的重要原料^[1]. 工业上生产二氯丙醇的方法主要经过丙烯高温氯化及氯丙烯次氯化2个串联步骤^[2], 该法收率低, 且生产过程污水量大. 近年来, 由于生物柴油产业的兴起, 其副产物甘油量骤增, 采用甘油法合成二氯丙醇、再皂化制取环氧氯丙烷的工艺具有十分重大的社会和经济价值^[3].

由甘油法合成二氯丙醇的工艺大都采用有机羧酸作为催化剂. 比利时索尔维公司^[4]和捷克化学冶金生产公司^[5]分别采用C2~C8的羧酸催化剂催化甘油制二氯丙醇, 催化剂用量1 mol/kg, 120℃下反应8 h, 甘油转化率可达99%, 二氯丙醇选择性可达90%左右. 该法的缺陷在于沸点较低的羧酸会蒸发离开反应体系, 同时羧酸催化剂会与原料甘油及产物氯丙醇等反应生成如甘油二聚物、羧酸甘油酯等高沸点副产物. 有机羧酸催化剂参与反应是目前羧酸催化甘油法工艺中亟待解决的一个难题. 针对上述问题, Lee等^[6]采用磷钼杂多酸为催化剂, 在高压条件下, 用盐酸溶液与甘油反应制备二氯丙醇. 该法由于体系中存在大量的水, 反应时间需要20 h以上, 同时也会产生丙烯醛、氯丙烷等副产物. 许玉梅等^[7]则以有机脲为催化剂, 得到了与有机酸相同的催化效果. 但二氯丙醇合成过程中不可避免会产生各种副产物, 克拉夫特等^[8,9]认为有机酸催化甘油法的副产物组成为甘油二聚物与有机酸甘油酯, 虽然Tesser等^[10]对有机羧酸催化氯化甘油的主反应机理进行了研究, 然而对于甘油氯化的副反应及相关机理还没有报道.

气相色谱-质谱联用对于复杂样品的定性鉴定、定

量分析和结构分析等具有独特的优势^[11], 本工作采用毛细管柱气相色谱-质谱联用的方法, 分别以多种有机酸及自制无机催化剂催化甘油制二氯丙醇, 对反应液中的高沸点副产物进行定性分析, 详细研究了副产物组分的结构, 并探讨其可能的生成途径.

2 实验

2.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪, 美国Finnigan公司.

原料: 甘油、辛酸、乙酸、丙酸、异丁酸、己二酸、氯乙酸、草酸、对甲苯磺酸、甲苯均为分析纯, 工业氯气.

2.2 反应条件

在配备有磁力搅拌器、冷凝器的反应器中加入计量的甘油和催化剂, 恒温搅拌1 h. 氯化氢由甲苯氯化产生, 以一定的流量通入甘油中, 在恒温条件下反应, 每隔一定时间取反应液进行分析.

2.3 气相色谱-质谱联用分析条件

离子源EI, 电离能量70 eV, 离子源温度250℃, 电子扫描范围50~450 a.m.u.

色谱柱: DB-5 MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 进样口温度250℃, 色质接口管道温度250℃, 柱前压5.333 Pa以下, 分流比100, 载气He, 载气流速1 mL/min. 柱温采取两段程序升温: 初始温度为40℃, 维持10 min; 以10℃/min的速率升到120℃, 维持5 min; 以10℃/min的速率升到250℃, 维持10 min.

3 结果与分析

以甘油为原料, 分别以辛酸、乙酸、丙酸、异丁酸、己二酸、氯乙酸、草酸和对甲苯磺酸及自制无机催化剂

催化氯化制备二氯丙醇. 取甘油 47.6 g, 催化剂用量为甘油质量的 2%, 反应温度 130 °C, 氯化氢流量 320 mL/min, 反应时间 3 h, 全回流, 结果见表 1.

表 1 催化剂对甘油氯化反应的影响

Table 1 Effect of catalyst on chlorination of glycerol

Catalyst	X_G (%)	S_{MCP} (%)	S_{DCP} (%)	S_T (%)
Acetic acid	93.07	62.80	31.32	94.12
Propanoic acid	91.35	69.17	24.92	94.09
Isobutyric acid	94.93	65.20	30.05	95.25
Adipic acid	93.16	65.85	29.26	95.11
Octanoic acid	88.60	71.33	22.83	94.16
Oxalic acid	62.33	87.04	6.19	93.23
Chloroacetic acid	69.92	84.98	7.18	92.16
Tosic acid	56.28	82.53	6.55	89.08
Inorganic catalyst	68.33	87.94	11.86	99.80

Note: X_G is conversion rate of glycerin, and S_{MCP} , S_{DCP} and S_T selectivities of MCP, DCP and their sum.

表 1 中 X_G 是指甘油的转化率, S_{MCP} 是指一氯丙二醇的选择性, S_{DCP} 是指二氯丙醇的选择性, S_T 是指一氯丙二醇及二氯丙醇的总选择性.

从表 1 可看到, 尽管无机催化剂的活性相对较低, 但对产物的总选择性很高, 达到 99.8%, 其他有机酸催化剂对产物的总选择性只有 95% 左右. 这说明采用无机催化剂的副产物较少, 原料的有效利用率高. 有鉴于此, 分别对不同催化条件下的反应液进行分析, 以研究甘油氯化反应中副产物的形成, 并剖析酸催化反应历程, 为

新型无机催化剂的研发提供理论支撑.

图 1 为各催化体系下的总离子流图. 经与标准谱图对比, 图中(1), (2)分别为二氯丙醇的 2 个同分异构体, (3)为一氯丙二醇, (4)为甘油, (5)为二聚甘油. 图 2 是上述主要物质的质谱图.

从图 1 可看出, 二聚甘油是所有催化体系中都存在的副产物, 但每个催化反应体系的副产物不尽相同, 通过计算机检索, 得到各催化条件下的副产物结构式, 如表 2 所示.

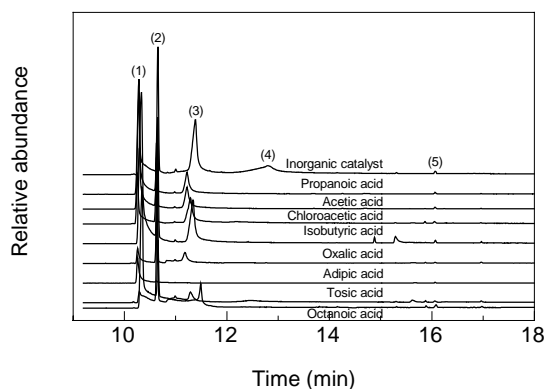


图 1 总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms

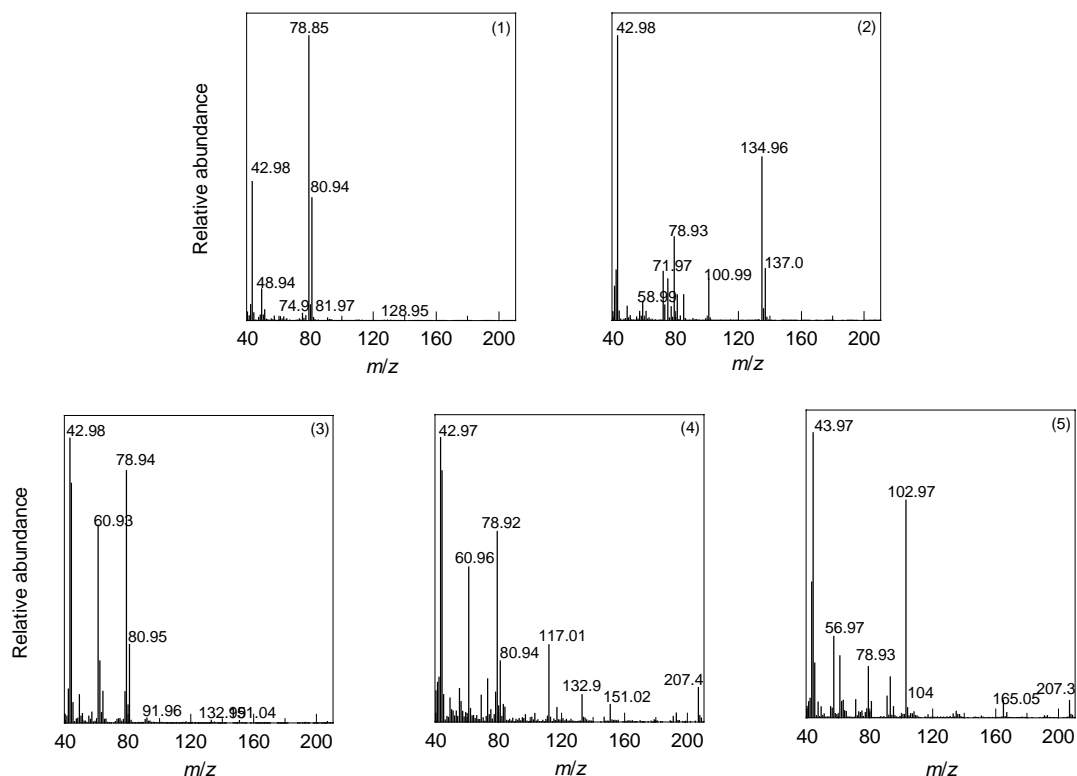
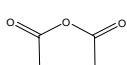
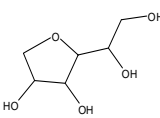
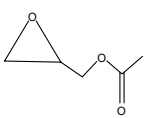
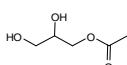
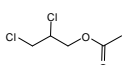
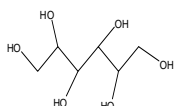
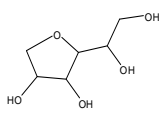
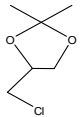
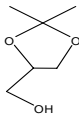
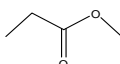
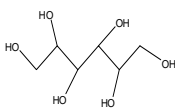
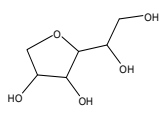
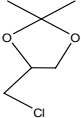
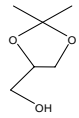
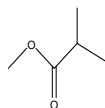
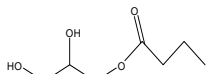
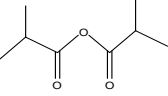
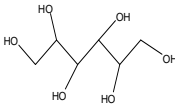
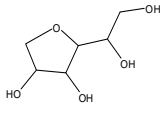

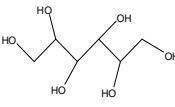
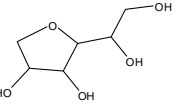

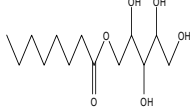

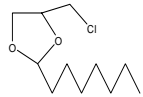
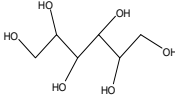
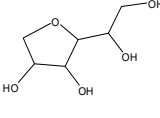
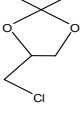
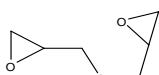
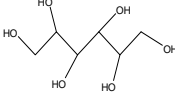
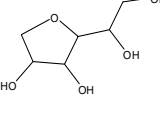
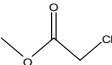
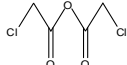
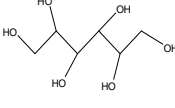
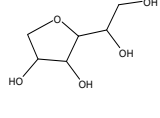
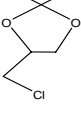
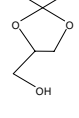
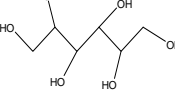


图 2 各主要物质的质谱图

Fig.2 Mass spectra of the main species

表 2 甘油氯化副产物的结构式
Table 2 Structural formulae of by-products from chlorination of glycerol

Catalyst	Structural formula of by-product				
Acetic acid					
Propanoic acid					
Isobutyric acid					
					
Adipic acid					
Octanoic acid					
					
Oxalic acid					
Chloroacetic acid					
Tosic acid					
Inorganic catalyst					

从上述对质谱图的分析可以看出,甘油氯化液中的组分较为复杂,氯化反应液中除了主要产物二氯丙醇与一氯丙二醇外,主要的副产物为羧酸自聚物、甘油聚合物及羧酸甘油酯。羧酸催化剂参与副反应,生成了多种高沸点副产物,影响了反应的收率,致使催化剂不断消耗而不能循环利用,这是在工业生产中不希望出现的,而无机催化剂催化的反应液成分则相对简单。

图 3 是乙酸为催化剂时,甘油、一氯丙二醇和二氯丙醇在不同时刻的含量。实验条件为:反应温度 130 °C,氯化氢流量 320 mL/min,乙酸用量 1% (ω),有分液装置。

从图 3 可以看出,在反应前 3 h 内,甘油下降很快,一氯丙二醇增加较多,二氯丙醇增加速度则相对较慢;反应 3 h 后,甘油转化率基本达到 100%,一氯丙二醇显著降低,而二氯丙醇明显增加,这说明甘油氯化是一

个连串反应, 甘油氯化时先生成一氯丙二醇, 一氯丙二醇再与氯化氢反应生成二氯丙醇. 从图还可看出, 二氯丙醇在 3~5 h 内上升较快, 随后增长速率降低. 与此对应的是, 一氯丙二醇在 3~5 h 内下降较快, 随后下降速度趋缓. 原因应该是反应液中的催化剂含量不断减少造成的. 催化剂减少的原因主要有 2 个, 一是乙酸随着生成水不断被分液器分出, 从分馏液的色谱分析中可看到乙酸的峰, 并从计算结果得知, 约 70% 左右的乙酸被蒸离反应体系; 二是乙酸与其他反应物生成副产物, 这从质谱图的分析结果可得到印证.

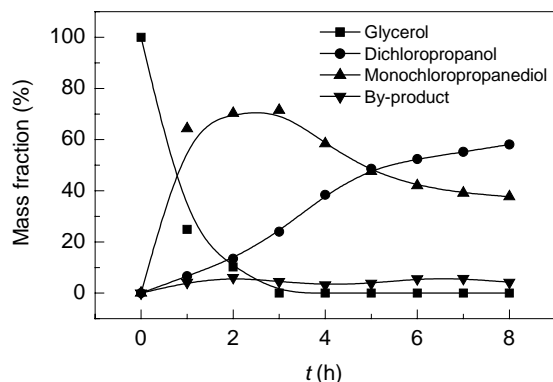
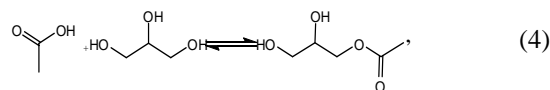
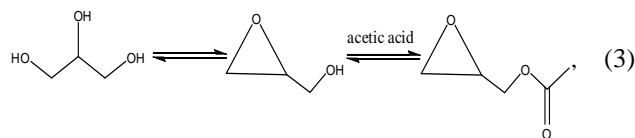
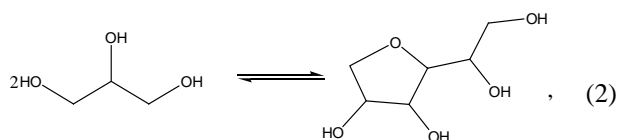
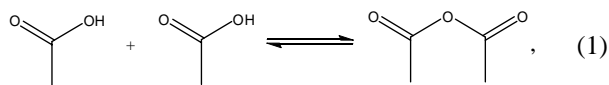


图 3 不同时刻氯化液中主要产物的分布
Fig.3 Main products at various moments

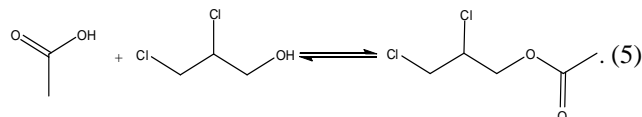
从图 3 还可看到, 反应过程中副产物的含量随反应时间变化较小, 这是因为实验中使用催化剂较少, 其含量仅为原料甘油的 1%, 因而乙酸产生的副产物对整个副产物含量影响较小. 大部分的副产物是甘油自聚物及其衍生物, 而 90% 的甘油在前 2 h 内被消耗掉, 因而副产物应该在前 2 h 内有一定增加, 随后变化趋势平缓, 这与实验结果是一致的. 乙酸在反应过程中参与了副反应, 这对乙酸催化氯化甘油反应有较大影响.

从图 3 看出, 乙酸作为催化剂时, 会产生乙酸自聚物、乙酸与甘油、乙酸与甘油聚合物及乙酸与氯丙醇生成的酯 4 种副产物. 由此可以推断出副反应有平行副反应和连串副反应, 它们的反应历程如下:

平行副反应:



连串副反应:



4 结论

(1) 用毛细管柱气相色谱-质谱联用分析对甘油氯化制备二氯丙醇的产物进行了分析, 发现有机酸与氯丙醇反应得到的酯、有机酸自聚物、有机酸与甘油自聚物生成的酯及有机羧酸的氯代物等多种副产物.

(2) 本工作采用的无机催化剂使反应对氯丙醇的总选择性达到 99% 以上, 且在催化剂的回收利用方面也具有一定的优势. 因此, 开发具有羧基催化性能的高活性固体酸催化剂, 探索可避免有机酸甘油酯等副产物形成的新型催化剂及反应体系, 是今后甘油氯化制二氯丙醇的研究方向.

参考文献:

- [1] 何燕. 环氧氯丙烷的技术进展和市场展望 [J]. 精细化工原料及中间体, 2007, 10: 23-26.
- [2] Nagato N, Mori H, Maki K, et al. Process for Production of Epichlorohydrin [P]. US Pat.: 4634784, 1987-01-06.
- [3] 蒋建兴, 张培培, 姚成. 甘油生产环氧氯丙烷的发展概况 [J]. 现代化工, 2006, 26(2): 71-73.
- [4] Krafft P, Gilbeau P, Gosselin B. Pseudo-zaotropic Composition Containing Dichloropropanol and Process for Producing Such Composition [P]. US Pat.: 560676, 2007-02-14.
- [5] Kubicek P, Sladek P, Buricova I. The Method of Preparing Dichloropropanols from Glycerine [P]. WO Pat.: 2005021476, 2005-03-10.
- [6] Lee S H, Park D R, Kim H, et al. Direct Preparation of Dichloropropanol (DCP) from Glycerol Using Heteropolyacid (HPA) Catalysts: A Catalyst Screen Study [J]. Catal. Commun., 2008, 9(9): 1920-1923.
- [7] 许玉梅, 丁克鸿, 田宇, 等. 一种甘油催化氯化制备二氯丙醇的方法 [P]. 中国专利: 101029000, 2007-09-05.
- [8] 菲利普·克拉夫特, 帕特里克·吉尔博, 伯努瓦·戈瑟兰, 等. 用于生产有机化合物的方法 [P]. 中国专利: 200710000726, 2007-11-18.
- [9] 菲利普·克拉夫特, 帕特里克·吉尔博, 伯努瓦·戈瑟兰, 等. 含有二氯丙醇的假共沸组合物以及用于生产该组合物的方法 [P]. 中国专利: 200710000886, 2007-07-18.

- [10] Tesser R, Santacesaria E, Serio M D. Kinetics of Glycerol Chlorination with Hydrochloric Acid: A New Route to α,γ -Dichlorohydrin [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46: 6456–6465.
- [11] 徐骏, 乔旭, 崔咪芬, 等. 环己烷直接氯化制取氯代环己烷反应过程分析 [J]. *过程工程学报*, 2005, 5(6): 640–643.

Discrimination of By-products and Analysis of Reaction Mechanism in Preparation of Dichloropropanol from Glycerol

ZHAO Zhen, QIAO Xu, CHEN Xian, TANG Ji-hai, CUI Mi-fen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: Dichloropropanol was synthesized by chlorination of glycerol with hydrogen chloride under catalysis of organic acids and self-made inorganic catalyst. The qualitative analysis of by-products was carried out by GC-MS and the side reaction mechanism of catalytic reaction of glycerol by carboxylic acid was studied. And the main by-products of carboxylic glycerin ester, autopolymer of carboxylic acid, carboxylic chloropropyl ester and diglycerine were identified. The advantages and disadvantages between organic acids catalyst and inorganic catalyst on chlorination of glycerol were compared, and the results showed that the total selectivity of monochloropropanediol and dichloropropanol was obtained to above 99%, being 4% higher than that of organic acid catalysis.

Key words: glycerol; chlorination; dichloropropanol; GC/MS; side reaction