

· 研究简报 ·

微反应器连续合成氨基乙酸工艺研究

李桂平, 张振友, 王青青*, 周浩杰, 赵晓兰

(石家庄驰远化工有限公司, 河北 石家庄 051430)

摘要: 目前国内氨基乙酸生产大多采用的生产工艺是釜式间歇法, 但该工艺存在生产效率低、产品质量低、氨气易泄露和各工段人工使用较多等问题。而微反应器采用连续流动反应, 能够精准控制反应的温度和时间, 具有极高的换热效率, 能够有效规避釜式反应的缺点。本研究选用 LT 型微通道反应器作为反应容器, 以质量分数为 81.50% 的 3.00 kg 氯乙酸水溶液、质量分数为 25.00% 的 1.15 kg 乌洛托品水溶液和 0.70 kg 补水量为原料, 通过控制变量实验方法测得在温度为 70 ± 2 °C、压力为 0.8 MPa、pH 为 6.0 ± 0.2 、氯乙酸流量为 $48 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下进行反应可高效合成氨基乙酸, 收率为 90.20%。结果表明: 利用微反应器连续化生产氨基乙酸能提高生产的自动化程度、提高反应效率, 同时节省人力。

关键词: 氨基乙酸; 微反应器; 工艺研究; 合成; 氨化反应; 自动化

中图分类号: TQ21

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.23005

Process Research on Continuous Synthesis of Aminoacetic Acid in Microreactor

LI Guiping, ZHANG Zhenyou, WANG Qingqing*, ZHOU Haojie, ZHAO Xiaolan

(Shijiazhuang Chiyuan Chemical Co., Ltd., Shijiazhuang 051430, China)

Abstract: At present, most of the production processes of aminoacetic acid in China are kettle batch process, but this process has some problems, such as low production efficiency, low product quality, easy leakage of ammonia gas and more manual use in each section. The microreactor adopts continuous flow reaction, which can accurately control the temperature and time of the reaction, has extremely high heat exchange efficiency, and can effectively avoid the shortcomings of the kettle reaction. In this study, LT-type microchannel reactor was selected as the reaction vessel, and 3.00 kg of chloroacetic acid aqueous solution with mass fraction of 81.50%, 1.15 kg of urotropine aqueous solution with mass fraction of 25.00% and 0.70 kg of water replenishment were used as raw materials. Through the control variable experimental method, it was measured that the reaction could be efficiently synthesized under the conditions of temperature of 70 ± 2 °C, pressure of 0.8 MPa, pH of 6.0 ± 0.2 , and chloroacetic acid flow rate of $48 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, with a yield of 90.20%. The results show that the continuous production of aminoacetic acid by microreactor can improve the degree of automation of production, improve the reaction efficiency, and save manpower.

Keywords: aminoacetic acid; microreactor; process research; synthesis; ammoniation reaction; automatization

收稿日期: 2023-01-10; 修订日期: 2023-02-19。

第一作者简介: 李桂平 (1965 -), 男, 汉族, 河北石家庄人, 学士, 主要从事甘氨酸生产工艺研究。

通信联系人: 王青青, 学士, 助理工程师, E-mail: 775395970@qq.com。

氨基乙酸是一种结构最为简单的非必须氨基酸,又名甘氨酸、胶糖^[1-2]。氨基乙酸作为一种重要的基础性精细化工中间体,可广泛应用于农药、医药、食品、动物饲料及日用化学品等多个行业^[3-4]。氨基乙酸目前的合成方法主要有氯乙酸氨解法、施特雷克法、羟基乙腈工艺、直接海因法和生物合成法^[5-6]。由于技术水平和成本的制约,目前国内氨基乙酸生产大多采用氯乙酸氨解法,生产工艺采用较为传统的釜式间歇法,即氯乙酸和氨气在乌洛托品的催化作用下生成氨基乙酸和氯化铵^[7-8]。生产过程中含有的氨基乙酸和氯化铵混合水溶液以甲醇作为萃取剂,将氨基乙酸产品和氯化铵分离,而含有甲醇、水和氯化铵的萃取液采用蒸馏的方式将甲醇分离后回用^[9]。然而该工艺是间歇式生产,生产效率低,且各工段人工用量较多,生产成本较高。此外,该方法生产过程中产生的氨气会从缝隙中溢出,造成环境污染。

与间歇式反应釜不同,微反应器具有以下优点:(1)能够使物料充分混合,且采用连续流动反应,持液量小,比表面积大,具有极大的热交换率和混合率,能提高操作的安全性^[10]; (2)微反应器能够精准控制反应的温度和时间,从而减少副反应的发生;(3)由于微反应器换热效率极高,即使反应过程中突然释放大量热量,也可以被迅速导出,从而保证反应温度的稳定,减少了安全事故和质量事故发生的可能性;(4)在反应过程中都是封闭式反应,不会产生反应物泄露^[11-12]。

为了实现微通道反应器的氨基乙酸连续化生产,获取影响反应收率的最优条件,本文以控制变量法对微反应器连续合成氨基乙酸工艺路线的氯乙酸浓度与流量、反应温度、pH 值和压力控制参数进行研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LT 型微通道反应器及附属设备; S212-20L 型双层玻璃反应釜; 2PB-20002IV-PT 型平流泵; PS-200 型离心机; VCO-HL50 型冷热一体机; D08-1F 型流量计。

氯乙酸(浓度为 81.50%, 质量分数,下同)、25.00% 乌洛托品均购自石家庄驰远化工, 98.00% 液氨、92.00% 甲醇均购自晋控金石化工。

1.2 工艺流程

微反应器放置于实验台上,氯乙酸、乌洛托品和水的混合液由平流泵打入微反应器。液氨借助液氨罐自身的压力进入微反应器。原料流进微反应器使物料充分反应,然后流出。通过流出反应液的 pH 值来判断物料是否充分反应。pH 计安装在微反应器上反应液的出口处,以达到实时检测反应液 pH 值的目的。通过调节氨阀门和泵的流量来控制反应液的 pH 值。冷热一体机与微反应器连接,通过调节冷热一体机的温度来控制反应过程中的温度,反应液进入萃取釜萃取分离氨基乙酸(图 1)。

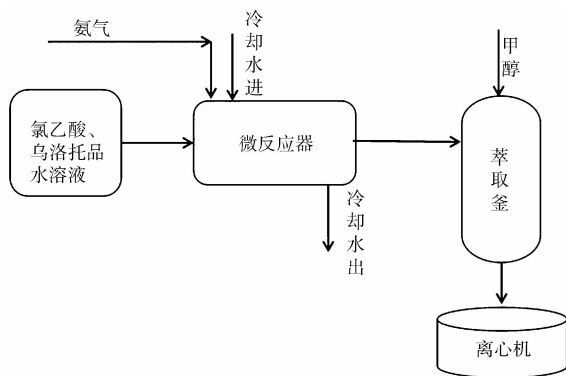


图1 微反应器的工艺流程

Figure 1 Process flow of microreactor

1.3 氨基乙酸的合成

取样 81.50% 氯乙酸水溶液 3.00 kg、25.00% 乌洛托品水溶液 1.15 kg,混合溶于 0.70 kg 水中配成氯乙酸-乌洛托品混合液备用。由于小试的量很小且升温慢,所以实验开始需要先开启冷热一体机升温,待温度升到 60 ℃ 时,先打开氨阀门,确定氨顺利流出后再开启酸泵开始反应。通过调节氨阀门的大小和酸泵的流量来控制反应的 pH 值。反应的温度控制在 70 ± 2 ℃ 之间,酸泵流量设定为 $48 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, pH 值控制在 6.0 ± 0.2 之间。反应结束后反应液放入萃取釜进行结晶萃取。

2 结果与讨论

在氨基乙酸生产过程中,氯乙酸浓度和氯乙酸流量对氨基乙酸的生产和反应过程的影响很大,反应温度、pH 值和压力对反应收率也起到了关键性作用,因此在实验过程中对工艺条件进行优化十分必要。

2.1 氯乙酸浓度对氨基乙酸收率的影响

从理论上分析,氯乙酸的浓度对氨基乙酸的收率影响不大,但在生产过程中是不可忽视的重要因素。氯乙酸的浓度越高,反应速率越快,从而节省反应时间。因此从工业化的角度来看,氯乙酸浓度的调控是十分重要的。但是在实验时发现,氯乙酸的浓度过高会容易形成结晶堵塞管路,使反应无法连续进行。同样地,在生产上浓度过高引起的结晶也会增加放料困难,所以需要在反应前配水以降低氯乙酸的浓度。配水量过多虽然不会影响反应过程中氨基乙酸的生成,但是水会溶解掉部分氨基乙酸。然而以醇相萃取法无法完全萃取出该部分氨基乙酸。因此,配水会损失氨基乙酸,配水越多,损失的氨基乙酸越多。

为了确定氯乙酸配水的最佳浓度,本文进行了一系列实验。本研究在实验中所用乌洛托品浓度为 25.00%。实验过程中温度控制在 $80 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,氯乙酸流量控制在 $48\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pH 控制为 6.0 ± 0.2 。为了方便计量,本研究把 3.00 kg 81.50% 氯乙酸配置成浓度分别为 61.12%、62.69%、64.34%、66.08% 和 67.92% 的溶液来进行实验,结果见表 1。通过表 1 可以得出,当氯乙酸的浓度范围在 60.00% ~ 65.00% 之间,反应过程顺畅,不会出现结晶堵管现象。当浓度超过 67.00% 时,反应液流出不畅会出现堵管现象。当浓度为 66.00% 时,只要控制好反应过程中的压力,就能使反应过程顺利进行。因此,为了减少配水对氨基乙酸的损耗,并使反应过程能够顺利进行,氯乙酸溶液浓度为 66.08% 时反应效果最好。

表 1 氯乙酸浓度对氨基乙酸生产的影响

Table 1 Effect of chloroacetic acid concentration on aminoacetic acid production

氯乙酸 浓度/%	实验现象
61.12	实验过程顺畅,无堵管现象
62.69	实验过程顺畅,无堵管现象
64.34	实验过程顺畅,无堵管现象
66.08	实验过程顺畅,偶尔压力过大时会出现 反应液流出量变小的现象
67.92	反应时流通不畅,反应液流出时断时续, 容易出现堵管现象。

2.2 氯乙酸流量对氨基乙酸收率的影响

在进行微反应的实验过程中,将反应温度控制在 $80 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间、氯乙酸浓度设置为 66.08%,按照氯乙酸流量为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $42\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $46\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $48\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 分别进行实验。当氯乙酸流量过小时,由于需要的液氨量小而难以对氨阀门进行控制,往往是轻微的调节就会使氨量过大,造成 pH 值偏高。当氯乙酸的流量设定过大时,氨阀门也不易控制,这是因为氯乙酸流量变大后使微反应器内的压力变大,而微反应器的最大承压范围为 2.0 MPa。在氯乙酸本身流量造成较大压力的前提下再打开氨阀门输送液氨,很容易造成压力超出微反应器的承压极限而发生危险。为保证实验过程中的安全性,本研究在进行此项实验时,没有采用大跨度改变流量的方法,而是用微调的方法进行,具体现象见表 2。本研究通过实验得出,当氯乙酸的流量设定为 $48\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时较为适宜。当流量为 $46\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,氨阀门一开就会出现氨过量, $\text{pH} > 7$ 的现象。当流量达到 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,稍微打开氨阀门就会使微反应器中的压力接近极限值。

表 2 氯乙酸流量对反应的影响

Table 2 Effect of chloroacetic acid flow on the reaction

氯乙酸流量 /($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	实验现象
40	氯乙酸量过小,稍微一开氨就会 使 pH 值过高
42	氯乙酸量过小,稍微一开氨就会 使 pH 值过高
46	氨控制较容易,但是还是容易出 现氨过量现象
48	氨阀门控制平稳。基本不会出 现 pH 偏高的现象
50	微反应器压力增大,易发生危险

2.3 温度对氨基乙酸收率的影响

在反应过程中,温度对反应的速率影响很大^[13]。因此,本次实验采用冷热一体机来控制反应过程中的温度。把氯乙酸浓度配置成 66.00% 的氯乙酸水溶液,乌洛托品浓度设置为 25.00%。实验过程中 pH 控制在 6.0 ± 0.2 之间,氯乙酸流量控制在 $48\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。通过调节冷热一体机

表3 温度对氨基乙酸收率的影响

Table 3 Effect of temperature on yield of aminoacetic acid

冷热一体机 设定温度/℃	pH	合格品产量/kg	收率/%
60 ± 2	6.0 ± 0.2	1.04	54.41
65 ± 2	6.0 ± 0.2	1.39	71.63
70 ± 2	6.0 ± 0.2	1.82	93.79
75 ± 2	6.0 ± 0.2	1.67	86.27
80 ± 2	6.0 ± 0.2	1.46	75.24

的温度来控制微反应器中反应的温度。温度分别控制为 60 ± 2 ℃、65 ± 2 ℃、70 ± 2 ℃、75 ± 2 ℃和 80 ± 2 ℃,结果见表 3。由表 3 可知,当温度控制在 70 ± 2 ℃时,氨基乙酸收率最高。

2.4 pH 对氨基乙酸收率的影响

氨基乙酸的等电点是 5.97,理想状态下液氨和氯乙酸反应的物质的量之比为 2 : 1^[14-15]。但是在实际的工业化生产中,由于会产生各种原物料的损耗,反应过程中氨的使用量总是过量的。为了保证反应过程中氯乙酸能够充分反应,一般将反应的 pH 控制在 7.0 左右^[16]。在氯乙酸与液氨发生反应的过程中,伴随着 2 个副反应。随着产生的氨基乙酸越来越多,副产物氨二乙酸和氨三乙酸的合成也越来越快^[17],这使氨基乙酸的浓度达到一定值后又开始逐渐下降。随着 pH 的升高,氨基乙酸的浓度会逐渐增大,同时副产物氨二乙酸和氨三乙酸的浓度也逐渐增高。因此在釜式反应中,通过提高反应的 pH 来提高氨基乙酸收率的方法是有不利因素存在的。但是在微反应连续生产氨基乙酸工艺中,由于反应物停留时间短,能够及时移走热量,减少了副反应的发生,从而获得了最高的反应收率,避免了因副反应过多造成氨基乙酸浓度下降使氨基乙酸收率降低的现象。

基于此,本文进行了一系列实验。将氯乙酸浓度配置为 66.00%,乌洛托品浓度配置为 25.00%,实验过程中温度控制在 70 ± 2 ℃,氯乙酸流量控制在 48 mL · min⁻¹。通过调节氨阀门来控制微反应器中反应的 pH = 5.0 ± 0.2、5.5 ± 0.2、6.0 ± 0.2、6.5 ± 0.2、7.0 ± 0.2 和 7.5 ± 0.2(表 4)。由表 4 可知,微反应器中的 pH = 6.0 ± 0.2 时,收率达到最大值90.42%。当 pH > 6.5 ± 0.2 时,收率开始明显下降。

表4 pH 值对氨基乙酸收率的影响

Table 4 Effect of pH value on yield of aminoacetic acid

pH	合格品产量/kg	收率/%
5.0 ± 0.2	1.02	52.56
5.5 ± 0.2	1.43	73.69
6.0 ± 0.2	1.75	90.42
6.5 ± 0.2	1.69	87.09
7.0 ± 0.2	1.58	81.42
7.5 ± 0.2	1.40	72.33

表5 微反应实验数据统计

Table 5 Data statistics of micro-reaction experimental

实验	氯乙酸 /kg	氯乙酸 含量/%	合格品 产量/kg	收率/%
1	3	80.40	1.67	87.24
2	3	81.30	1.67	86.27
3	3	81.40	1.76	90.81
4	3	81.30	1.66	85.76
5	3	80.70	1.65	85.87
6	3	81.20	1.74	90.00
7	3	81.50	1.8	92.76
8	3	81.30	1.78	91.96
9	3	81.50	1.68	86.58
10	3	81.40	1.86	95.97
11	3	81.40	1.83	94.42
12	3	81.50	1.78	91.73
13	3	81.30	1.80	92.99
14	3	81.50	1.72	88.64
15	3	81.00	1.69	87.63
16	3	81.50	1.69	87.09
17	3	81.50	1.73	89.15
18	3	81.50	1.84	94.82
19	3	81.50	1.65	85.03
20	3	80.60	1.82	94.84
21	3	81.10	1.81	93.74
22	3	81.20	1.76	91.03
平均产量		1.75	平均收率	90.20

2.5 压力对氨基乙酸反应过程的影响

由于微反应器反应是在密闭的环境中进行的,因此反应过程中的微反应器存在压力。本文

用来做小试的微反应器承受的最大压力是 2.0 MPa。当压力过大时会出现损坏微反应器的可能,甚至可能发生危险事故。因此在调节其它变量的同时还要时刻关注压力的变化。为了减小压力过大带来的危险,本研究在实验过程中把压力控制在 1.0 MPa 以内。根据本研究的实验数据来看,压力控制在 0.8 MPa 较为适宜。当压力超过 1.0 MPa 时,会出现反应液出口喷氨气的现象,随着压力的增大,氯乙酸进料越困难。

2.6 实验参数的验证

本研究重复进行 22 次实验,计算得到平均收率为 90.20%,数据见表 5。通过实验证明了微反应器连续合成氨基乙酸的实验是可行的。在实验过程中也遇到了一些困难,如反应器内结晶,反应液不能顺利流出、氨用量小和氨阀门控制不稳定等。

3 结论

本研究通过实验证明利用微反应器连续合成氨基乙酸是可行的,微通道反应器这一装置能够实现氨基乙酸的连续化生产。本文通过控制变量法对影响氨基乙酸的因素逐个进行验证,得出利用微反应器连续合成氨基乙酸工艺的最佳操作条件为:反应温度 70 ± 2 °C、压力 0.8 MPa、pH = 6.0 ± 2.0 、氯乙酸水溶液浓度 66.00%、氯乙酸流量 $48 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。以此条件进行反应,氨基乙酸收率可达到 90.20%,从而为利用微反应器连续合成氨基乙酸新技术的开发提供了很好的依据。

参考文献

- [1] HAMADAYAHIA Z, MAKONI N, HAMADA H. Cu^{2+} complexes with the simplest amino acid glycine (Gly) [J]. Journal of Nanomedicine Research, 2017, **5**(4): 1–6.
- [2] LI H, DENG Z X, ORABY E, *et al.* Amino acids as lixivants for metals extraction from natural and secondary resources with emphasis on glycine: A literature review [J]. Hydrometallurgy, 2023, **216**: 1–18.
- [3] 毋楠, 龚文照, 张伟, 等. 工业合成甘氨酸的检测方法研究进展 [J]. 山西化工, 2019, (6): 28–29, 43. (WU N, GONG W Z, ZHANG W, *et al.* Research progress on detection methods of industrial synthetic glycine [J]. Shanxi Chemical Industry, 2019, (6): 28–29, 43.)
- [4] 张汉铭. 氯乙酸氨解法甘氨酸合成工艺的研究 [J]. 化学工业与工程技术, 2010, **31**(6): 1–3. (ZHANG H M. Study on synthesis process of glycine by aminolysis of chloroacetic acid [J]. Chemical Industry and Engineering Technology, 2010, **31**(6): 1–3.)
- [5] 王立辉. 甘氨酸的生产技术及发展趋势 [J]. 精细与专用化学品, 2015, **23**(8): 14–16. (WANG L H. Production technology and development trend of glycine [J]. Fine And Specialty Chemicals, 2015, **23**(8): 14–16.)
- [6] 程明立, 史建公, 张毅, 等. 甘氨酸合成方法研究进展 [J]. 中外能源, 2022, (10): 70–74. (CHENG M L, SHI J G, ZHANG Y, *et al.* Research progress in glycine synthesis methods [J]. Sino-foreign Energy, 2022, (10): 70–74.)
- [7] 龚文照. 甘氨酸合成方法及发展前景 [J]. 山西化工, 2021, (4): 21–24. (GONG W Z. Synthesis method and development prospect of glycine [J]. Shanxi Chemical Industry, 2021, (4): 21–24.)
- [8] 李玉芳. 我国甘氨酸合成技术研究进展 [J]. 精细与专用化学品, 2022, **30**(2): 48–50. (LI Y F. Research progress of glycine synthesis technology in China [J]. Fine and specialty chemicals, 2022, **30**(2): 48–50.)
- [9] 郑红朝, 任不凡, 周曙光, 等. 甘氨酸生产中溶剂回收工序的技术改进 [J]. 现代化工, 2007, **27**(2): 59–61. (ZHENG H C, REN B F, ZHOU S G, *et al.* Technical improvement of solvent recovery process in glycine production [J]. Modern Chemical Industry, 2007, **27**(2): 59–61.)
- [10] 王素为. 微反应器技术及其应用 [J]. 工程技术, 2015, (6): 244. (WANG S W. Microreactor technology and its applications [J]. Engineering, 2015, (6): 244.)
- [11] 赵启莽, 李军峰, 毛志鹏, 等. 微反应技术在氢化反应中的应用进展 [J]. 化肥设计, 2022, **60**(1): 6–12. (ZHAO Q M, LI J F, MAO Z P, *et al.* Application progress of microreaction technology in hydrogenation reaction [J]. Fertilizer design, 2022, **60**(1): 6–12.)
- [12] 徐圆圆. 微反应技术在石化领域的应用进展 [J]. 精细石油化工进展, 2022, **23**(3): 33–36. (XU Y Y. Application progress of micro-reaction technology in petrochemical field [J]. Precision petrochemical progress, 2022, **23**(3): 33–36.)

- [13] 朱志华,李燕,赫崇衡,等. 甘氨酸合成新工艺的研究[J]. 石油化工,2005,**34**:279–281.
(ZHU Z H, LI Y, HE C H, *et al.* Study on a new process for the synthesis of glycine[J]. Petrochemical,2005,**34**:279–281.)
- [14] 高瑞广,赵晓燕,李桂平,等. 电渗析离子膜法分离氨基乙酸与氯化铵工艺研究[J]. 现代盐化工,2019,(3):14–15.
(GAO R G, ZHAO X Y, LI G P, *et al.* Study on the separation of aminoacetic acid and ammonium chloride by electrodialysis ion membrane method[J]. Modern Salt Chemical Industry,2019,(3):14–15.)
- [15] 周青. 基于电去离子技术的甘氨酸氯化铵分离工艺研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2013.
(ZHOU Q. Study on the separation process of glycine ammonium chloride based on electro-deionization [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.)
- [16] 苏鹏. 氯乙酸氨解法氨基乙酸生产中影响收率的因素及对策[J]. 科技情报开发与经济,2005,**15**(22):156–157.
(SU P. Factors affecting the yield of aminoacetic acid by aminolysis of chloroacetic acid and countermeasures [J]. Technologic Information Development and Economy,2005,**15**(22):156–157.)
- [17] 王向龙,龚文照,赵广,等. 甘氨酸制备和提纯工艺技术及研究进展[J]. 山西化工,2017,(1):17–19.
(WANG X L, GONG W Z, ZHAO G, *et al.* Preparation and purification technology and research progress of glycine[J]. Shanxi Chemical Industry,2017,(1):17–19.)