

甲苯氯化法生产氯化苕初探

张 宝 文

(沈阳精细化工总厂 沈阳 110044)

介绍了由甲苯氯化法生产氯化苕的工艺、反应机理,分析了影响甲苯转化率的因素,论述了提高产品质量与收率的途径。

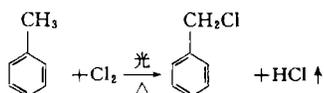
关键词: 氯化苕 氯化法 甲苯

1 前 言

氯化苕,也称苕氯,是通过甲苯侧链氯化而制得的。它是香料、医药、农药及染料的重要中间体。目前,国内有些企业生产氯化苕,如辽宁省沈阳精细化工总厂、天津染化七厂等,均采用日光灯为光源照射,甲苯侧链氯化的连续法生产。实际生产表明:采用日光灯作为光源照射,其光的能量较低,不能使氯分子快速地解离成氯离子游离基,氯分子不能快速地与甲苯进行侧链氯化反应;甲苯的氯化反应是气液相反应,返混现象较为严重,不能使氯分子与甲苯的反应有效地进行,而使副反应增加。因此,不仅影响了甲苯氯化的转化率,也影响了产品质量和收率。

2 氯化苕合成原理

氯化苕主要是通过甲苯的侧链氯化而制得的,一般均采用日光灯作为光源照射,其反应式如下:



该反应为放热反应,每引入一个氯离子放出热量 100kJ/mol(25℃)。在光照下,甲苯于高温下进行侧链氯化的同时,也伴随着环上加成氯化副反应的发生。在氯化反应中,如何抑制环上加成副反应,成为氯化的重要因素。

3 氯化苕生产工艺

将静止好并经预热的甲苯流入连续氯化玻璃合成器内,通入氯气进行反应。由于反应放热,反应温度可达到 110~180℃。密度控制在 0.975~0.985(20℃),连续流出物即为粗氯化苕,再经减压蒸馏得出精氯化苕。生成的氯化氢经吸收塔吸收生成盐酸。反应条件:甲苯和氯气的重量比为 3:1;反应温度为 110~118℃;密度为 0.980±0.005(20℃)。

整个生产示意流程如图 1。

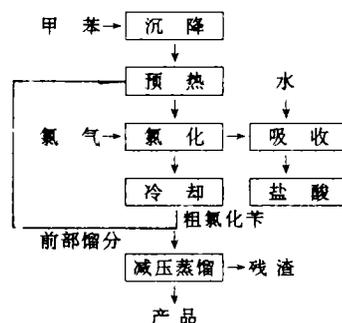


图 1 生产流程框图

4 提高甲苯氯化转化率的途径

4.1 光源的选择

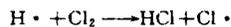
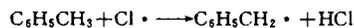
甲苯侧链氯化是在光照、加热条件下进行的,既是一个游离基反应,也是一个串联反应。其反应机理如下:

键的引发:氯分子的热离能为 242.8kJ/mol,光解离能为 250kJ/mol,前者要求温度>

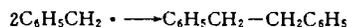
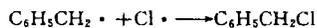
100℃,后者要求波长 $\leq 478.5\text{Å}$ 。



键的传递:



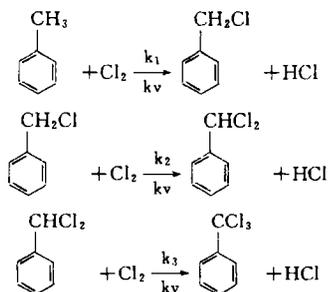
键的终止:



由于光可使氯分子解离成游离基,使其正常进行游离基反应,氯分子的存在将会阻碍反应的进行;而在光照、加热的条件下,氯分子能快速解离成氯离子游离基,起到了促进作用,使甲苯顺利地进行侧链氯化。

据资料介绍,在催化剂存在下,芳环上的取代氯化要比环上的加成或侧链氯化快得多,这样只能得到环上取代产物;而在光照、加热条件下通氯,侧链氯化又比环上加成氯化快得多,因而只要反应条件选择适当,就可使氯化反应按照所要求的方向进行。

在光照、加热条件下,甲苯的侧链氯化制备氯化苄,同时伴有副反应的发生,其反应式如下:



假设在进行甲苯侧链氯化时,采取向反应器中大量通氯,使反应液中始终为溶解的氯所饱和,从而可把氯的浓度看作常数,而将此反应简化为假一级反应,即反应速度仅与甲苯及其侧链氯衍生物浓度有关。在此基础上,分别得出采用不同光源和温度时的 k_1 、 k_2 、 k_3 数值(表 1)。

表 1 表明,在黑暗中,40℃时不能使氯分子解离成游离基,因此反应不能进行;在光照下反

表 1 不同光源不同温度下 R_1 、 R_2 、 R_3 数值

光 源	k_1		k_2		k_3	
	100℃	40℃	100℃	40℃	100℃	40℃
黑 暗	—	0.21	—	0.035	—	0.006
黄 光	0.9	0.73	0.11	0.12	0.013	0.02
紫外光	6.0	3.2	0.71	0.53	0.083	0.093
蓝 光	10.7	5.2	1.3	0.85	0.15	0.15

应,甲苯的侧链氯化速度 40℃时明显比 100℃时大(指 k_1 、 k_2),主要是低温时氯化在反应液中的溶解度较大;蓝光与紫外光的波长短,能量较高(尤其是蓝光),有利于氯分子的龟裂,因而反应速度加快。

由表 1 可得出各种光源间的 R 值比,如表 2。

表 2 各种光源间 k 值比

光 源	K_1		K_2		K_3	
	40℃	100℃	40℃	100℃	40℃	100℃
蓝光/黄光	11.89	7.12	11.82	7.08	11.54	7.50
紫外光/黄光	6.67	4.38	6.45	4.42	6.38	4.65
蓝光/紫外光	1.78	1.63	1.83	1.60	1.81	1.61

由表 2 更明显地看出,在蓝光中,40℃时甲苯的侧链氯化速度是在黄光中的 11 倍多,100℃时是 7 倍多;在紫外光中,40℃时甲苯的侧链氯化速度是在黄光中的 6 倍多,100℃时是 4 倍多。

尽管在光照下,40℃时的甲苯侧链氯化速度明显大于 100℃时的侧链氯化速度,但在进行侧链氯化时也能产生环上加成副反应,低温时尤为显著,且氯分子解离成氯离子游离基所需温度大于 100℃,因此甲苯侧链氯化要求在高温下进行。

由此可见,在进行甲苯侧链氯化时,选择 100℃以上的反应温度更为适宜,使其环上加成氯化副反应减少,保证了甲苯侧链氯化的选择性;同时,为了提高甲苯侧链氯化的反应速度,采用蓝光或紫外光作为光源更为适宜,尤其是蓝光,其波长短,能量高,更有利于氯分子的解离,使反应速度加快。

4.2 返混的影响

甲苯侧链氯化制备氯化苄的反应,是气—液相反应。由于甲苯氯化是连续操作,物料不同时进入合成器,即物料浓度不同;同时,氯气

在甲苯液体中的运动,气泡(氯气)之间互相合并、混合、再分散、再混合,使气体在液体中不规则地流动,这样导致了返混现象的发生,改变了合成器内的浓度分布,不利于转化率的提高,造成了生产能力的下降^[2~3]。

为了有效地减小返混程度,提高甲苯转化率,在进行甲苯侧链氯化时,采用向合成器内加填填料及气体扩散管的方法,使物料分布均匀,近于理想型合成器。这样,不仅提高了氯化苕的生产能力,也提高了产品的选择性及甲苯的转化率,减少了副反应的发生。

5 结 论

(1)由于紫外光和蓝光波长短,能量高,尤其是蓝光,甲苯侧链氯化采用此光源照射,可使氯分子快速解离成氯离子游离基,使之与甲苯进行游离基反应,提高甲苯氯化转化率及产品

收率。

(2)采用向合成器内加填填料及气体扩散管的方法,使氯气在甲苯中均匀分布,减小返混程度,提高甲苯氯化转化率和选择性。

在甲苯侧链氯化制备氯化苕的生产过程中,采用紫外光或蓝光(尤其是蓝光)作为光源照射及向合成器内加填填料与通氯管采用气体扩散管的方法,同时控制反应温度 $>100^{\circ}\text{C}$,有利于甲苯氯化转化率及氯化苕的质量与收率的提高,同时也提高了氯化苕的生产能力。

参 考 文 献

- (1) 姚蒙正等,精细化工产品合成原理,中国石化出版社(1992)
- (2) 陈敏恒等,化学反应工程基本原理,化学工业出版社(1982)
- (3) 陈甘棠,化学反应工程,化学工业出版社(1984)

(下接第7页)

参 考 文 献

- (1) Pasquale, R. J., J. O. C. Chem. Commun., 157 (1973)
- (2) 许勇等,化工进展,4,23 (1989)
- (3) 井上详平,现代化学(日),50~56 (1980)
- (4) 化学工业部科学技术情报研究所,世界精细化工手册,356 (1982)
- (5) 金子林等,辽宁化工,2,10 (1993)
- (6) Ballard, R. E., Photoelectron Spectroscopy and Molecular Orbital Theory, Adam Hilger Ltd., Bristol, 68 (1978)
- (7) Koinuma, H., et al., Chem. Lett., 517 (1977)
- (8) Soga, K., et al., Poly. J., 13, 407 (1981)
- (9) Aida, T., et al., J. Am. Chem. Soc., 105, 1304 (1983)
- (10) JP 38-23175
- (11) US 2 924608
- (12) Nomura, R., et al., Bull. Chem. Soc., 55, 3200 (1980)
- (13) Nomura, R., et al., J. Org. Chem., 45, 3735 (1980)
- (14) US 4 325874

- (15) GB 2 098985
- (16) JP 38-19133
- (17) JP 38-19134
- (18) JP 57-31682
- (19) JP 59-13776
- (20) WO 84/03701
- (21) JP 03-120270
- (22) US 4 314945
- (23) EP 297647
- (24) Hydro. Proc., 54(11), 144 (1975)
- (25) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., 1, 365 (1978)
- (26) JP 61-174466
- (27) EP 144 793
- (28) JP 59-179579
- (29) JP 61-69887
- (30) GB 2 049662
- (31) US 4 160 116
- (32) US 4 069 234

致谢:大连理工大学金子林教授对本文进行了审阅,谨致谢意。