

甲苯定向氯化合成对氯甲苯*

秦建昭 张循良 张勤堂

(郑州工学院)

董家禄

(南京大学)

摘要: 在自己合成的沸石催化剂上加以助催化剂, 进行甲苯氯化反应, 得到了一氯甲苯产物中~90%的对氯甲苯。在40ml甲苯规模上, 考查了一些因素的变化对于混一氯甲苯中对位选择性的影响。反应产物经简单分离后, 得到了纯度>98%的对氯甲苯。

关键词: 甲苯氯化, 对氯甲苯, 合成

中国图书分类号: TQ24

对氯甲苯是农药、染料、医药及其他化工产品的合成原料和中间体。其主要用途是在农药和染料方面。例如, 在农药上, 它是生产二硝基苯胺类(如三氟乐灵)及二苯醚类除草剂的关键中间体^[1]。纯度在95%以上的对氯甲苯是合成杀灭菊酯(S5602)的主要原料。在染料上, 可制备水染染料色基, 是生产近百种染料的原料, 用途很广。但工业上现采用的生产方法却不甚理想。旧工艺是由对甲基苯胺在亚硝酸钠、盐酸存在下进行重氯化, 生成重氮盐, 然后在氯化亚铜的催化作用下氯化生成对氯甲苯, 最后经水洗、干燥、精馏得产品。此工艺流程较长, 涉及的原材料及设备多, 生产能耗及成本高, 并有酸污染及设备腐蚀等问题。新工艺是由甲苯直接氯化。但此工艺最突出的问题是对氯甲苯在生成的混一氯甲苯中含量太低。因甲基是第一类定位基, 若无具有选择性的催化剂存在, 甲苯氯化所得混一氯甲苯中, 对位体仅占~30%, 间位含量不足1%, 邻位含量接近70%, 但目前邻位体用途最小。据悉我国现有甲苯氯化装置的几个厂家处理的混一氯甲苯中, 邻位与对位的比例均在1:1左右, 即对位含量已提高到50%。但有两个厂还是因为邻位无销路, 被迫停止了对氯甲苯的生产。所以目前国内对氯甲苯的生产量一直较低, 售价昂贵, 阻碍了国内对于氯甲苯工业的开发与应用。国外生产氯甲苯的国家有美国、德国和日本, 但绝大部分产品仅供本国使用。

欲开发我国的氯甲苯工业, 应降低对氯甲苯的生产成本, 减少不太有用的邻位体的生成。由甲苯定向氯化合成对氯甲苯, 尽量提高对位含量, 就成为很有意义的一条生产路线。国外对此早有研究。但较有成绩的结果, 还是在近几年。如 C.A.104 卷上

* * 收到日期:1991-01-30

(148465S) 报导, 日本取得了 98.3% 的甲苯转化率和混一氯甲苯中对位占 74.2% 的小试反应结果。国内对此课题也有研究, 但规模较小^[2]。我们在查阅了文献资料后, 决定以提高混一氯甲苯中对位含量为目的, 对合成对氯甲苯的工艺进行摸索。在此课题的研究中, 我们在多次实验后合成出了目前国内尚未工业化的沸石分子筛, 在此分子筛上的甲苯氯化反应, 显示了与专利文献很接近的对位选择性。在分子筛催化剂上配以适当的助催化剂后, 我们在 40ml 甲苯规模的间歇式反应中, 又得到了混一氯甲苯产物中对位占~90% 的对位选择性。

1 实验与检测

1.1 原料

①购催化剂 NaX、NaY、NaZSM-5、丝光沸石等均为白色、粉状, 经处理后使用。

FeCl₃·6H₂O 为 CP 级试剂。

②合成催化剂 Al₂O₃、偏铝酸钾、硅溶胶、水玻璃等均为工业级。自己合成导向剂。用水热晶化法合成, 其 XRD 数据与文献值的比较, 证明了它确实是沸石分子筛。

合成沸石的晶貌图如图 1, 经处理后使用。

无水 FeCl₃ 按《无机化合物合成手册》制备。

③助催化剂 (均以代号示出) A、F 为 CP 级, B、C、D、E 为 AR 级。

④反应原料 甲苯为 AR 级、工业级; Cl₂ 为工业级液氯; N₂ 为工业级。

1.2 实验 在带有搅拌器及冷凝管的 100ml 三颈瓶中置 40ml 甲苯, 催化剂、助催化剂及稀释气体存在下, 使甲苯直接与氯气反应

1.3 检测 反应所得液体产物由 102G 气相色谱检测 N₂ 为载气, 热导池检测器, 层析柱 2 米。色谱仪后接 SPS-1 型色谱用微处理机。

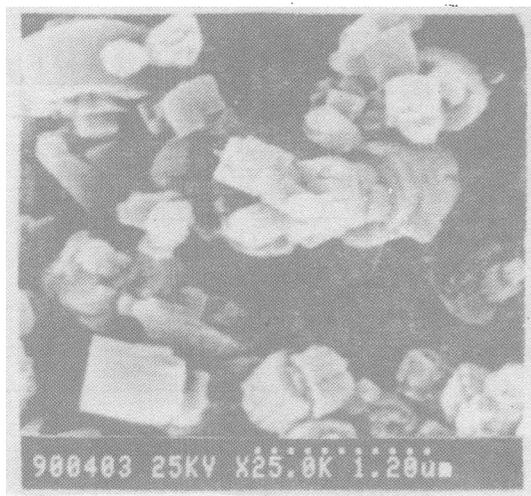


图 1 沸石晶貌图

2 结果及讨论

2.1 催化剂的筛选

据文献报导, 一些沸石分子筛及一些路易斯酸对于甲苯氯化反应都有一定的对位选择性催化作用。究竟哪一种最优? 我们对自己合成的沸石、合成的 FeCl₃ 及购置的多种人工合成沸石进行了甲苯氯化反应的对位选择性、反应活性实验评定, 并与国际上先进的沸石催化反应结果进行了比较。将几个有代表性的结果列于表 1。

表 1 数种催化剂上反应结果的比较

催化剂种类	对氯甲苯在混一氯甲苯中选择性(%)	甲苯转化率(%)
13X	45	50
Y	50	87
ZSM-5(Si / Al = 38)	32	较低
FeCl ₃	46	< 40
合成沸石	64	77
先进结果	67	84

由表可见自己合成沸石的选择性与国外专利结果十分接近。有趣的是, ZSM-5 选择性最差。这个现在公认的、对一些酸中心催化的反应有很好选择性的催化剂, 在此反应中, 几乎没有体现出选择性。

鉴于此, 我们确定了合成对氯甲苯的催化剂为自己合成沸石。

2.2 助催化剂的选取

为了进一步提高对位选择性, 我们在查阅文献的基础上, 又对六种助催化剂进行了初步的实验评定, 结果见表 2。由表 2 可以看出, A、B 两种物质的加入, 均能使对位选择性有明显提高。但若没有合成沸石存在时, 单独使用 A 或 B, 并不能得到较高的对位选择性。结果见表 3。

表 2 在自己合成沸石上添加不同成分的选择性比较

添加成分(代号)	混一氯甲苯中对位选择性(%)
A	78
B	85
C	63
D	44
E	45
F	41

表 3 单独使用 A、B 的选择性

物质	混一氯甲苯中对位选择性(%)
A	39
B	46
合成沸石(Si / Al = 4)	64

可见, 是 A 或 B 与所合成的沸石催化剂的组合, 使对位选择性得到了进一步的提高。所以, A 和 B 物质是两种较好的助催化剂。但对于 A、B 两种助催化剂属结构性助催化剂或电子性助催化剂, 尚待深究。

2.3 正交实验

经过若干次试验摸索之后, 我们认为催化剂用量, 助催化剂种类及用量, 催化剂焙烧温度及焙烧时间等因素, 都可能对反应的选择性产生影响。究竟哪些因素影响较大? 为此, 我们尝试安排了一组正交实验。由于对助催化剂添加量想考察的略细些, 故对它安排

了四个位级, 在相对固定甲苯用量、 Cl_2 流量、反应温度的条件下, 完成了正交实验。反应进行四小时的选择性结果见表 4。

表 4 $L_8(4^1 \times 2^4)$ 正交实验结果

	助催化剂量	助催化剂种类	催化剂量	焙烧温度	焙烧时间	选择性
	1	2	3	4	5	(%)
一	1(甲苯量的 $\frac{1}{10}$ mol)	1(A)	2(3g)	2(560℃)	1(5hr)	85
二	3(甲苯量的 $\frac{1}{40}$ mol)	2(B)	2	1(520℃)	1	62
三	2(甲苯量的 $\frac{1}{20}$ mol)	2	2	2	2(10hr)	84
四	4(甲苯量的 $\frac{1}{60}$ mol)	1	2	1	2	74
五	1	2	1(6g)	1	2	80
六	3	1	1	2	2	72
七	2	1	1	1	1	87
八	4	2	1	2	1	72
I 二位级 1 选 择性之和	165	318	311	303	306	
II 二位级 2 选 择性之和	171	298	305	328	310	
III 二位级 3 选 择性之和	134					
IV 二位级 4 选 择性之和	146					
极差 $R = I$ 、 II、III、IV 中 最大数-最小 数	37	20	6	25	4	

影响因素按影响大小排列: 1; 4; 2; 3; 5。

最佳因素组合: $\frac{1}{20}$ mol; A; 560℃; 3g \Rightarrow 6g; 5hr \Rightarrow 10hr。

由正交实验结果看, 在我们的实验条件下, 助催化剂用量、焙烧温度、助催化剂种类是影响选择性的重要因素, 而催化剂量和焙烧时间在我们所选的变化区间内影响不大。因此, 后续实验均焙烧 5hr 催化剂量一般取 4g。

至此, 在我们所选取的催化剂及助催化剂上, 已得到了混一氯甲苯中对位占 87% 和 85% 的高对位选择性。此结果已超过了当时由 C.A 查知的日本的小试结果。这是我们工作的主要成功之处。

鉴于正交实验表明助催化剂添加量是影响选择性的最主要因素、A 物质做助催化剂时对位选择性结果优于 B，我们采用经正交实验确定的实验条件，进行了 A 种助催化剂添加量的考察。结果很清楚地表明了此实验条件下选择性提高的极限。如图 2 所示。由图 2 可见，在我们采用的实验规模中，助催化剂用量以 1.5g 左右为宜，过量的助催化剂不能使对位选择性再逐步提高。

2.4 其他影响因素的考察

① 氯气流量的影响

我们注意到在反应过程中，若原料 Cl_2 流量过大，则会造成 Cl_2 分布的不均匀，出现局部过浓，导致苯环上多氯取代，甲基上氯取代、甲基上多氯取代等多种副产物大量生成，不利于在整体反应产物中对氯甲苯含量的提高。实验证明，减少 Cl_2 流量，不仅减少了副产物，而且使混一氯甲苯中对位选择性得到了提高。初始通 Cl_2 量对选择性的影响结果如图 3 所示。

由图 3 知，初始 Cl_2 流量在 $0.75\text{ml/s} \sim 1\text{ml/s}$ 之间变化时，对选择性有一定影响，选择性差别最大相差 7%。当初始 Cl_2 流量小于 0.7ml/s 时，选择性基本稳定。此时，我们得到了混一氯甲苯中对位占 90% 的最好选择性。

② 惰性气体的影

在反应过程中，我们添加了惰性气体 N_2 作为原料气 Cl_2 的稀释剂。它起到了使 Cl_2 更快、更均匀地分散的作用。无疑这将有利于避免副产品的生成。实验结果的确如此，同时还表明，它还起到了维持混一氯甲苯中对位选择性的作用。结果见表 5。从表 5 中看到，在不通 N_2 时，随着反应的进行，对位选择性逐步降低。

表 5 惰性气体对选择性的维持作用

实验号	N_2	混一氯甲苯中对位选择性(%)			
		1hr	2hr	3hr	4hr
43	通	88	88	88	87
47	不通	87	86	85	84

2.5 初步分离结果

将反应所得混合物分离除去催化剂，然后进行简单精馏除去未反应的甲苯及少量副产物，得混一氯甲苯，其中对位含量约 88%。根据邻氯甲苯—对氯甲苯二组分物系的液—固平衡固溶体相图⁽⁴⁾，我们采用准平衡结晶固化分离方法⁽⁵⁾，分离出了一部分浓度大于 98% 的对氯甲苯。产品检测结果如下。(由于条件所限，未进行母液再分离)。

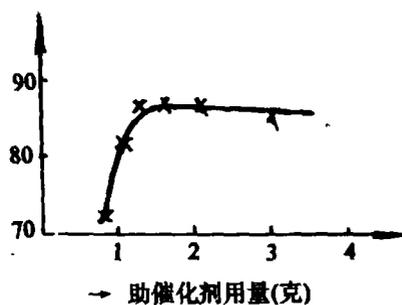


图 2 助催化剂 A 用量考察

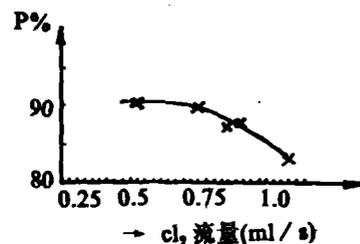


图 3 初始 Cl_2 流量变化对选择性的影响

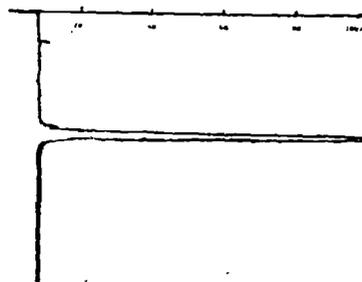


图 4 色谱图

①折光率 (20℃)《试剂手册》文献值: 1.5208; 测定值: 1.5211。

②色谱检测结果。

若要获得不同纯度的对氯甲苯可控制晶体返熔温度。要提高产品的收率, 则应将分步结晶和对氯甲苯的提浓相结合, 利用母液提浓后再结晶, 获得产品⁽⁴⁾。

3 结论

3.1 我们在自己合成出的沸石分子筛上进行甲苯氯化反应, 证明了它对此反应是一种活性远远超过其他催化剂且选择性好的催化剂。

3.2 寻找出了两种助催化剂, 将它们分别与催化剂联用时, 均能使甲苯定向氯化的对位选择性明显提高。

3.3 在甲苯定向氯化的小试中, 获得了直接反应所得的混一氯甲苯中对位占~98%的高对位选择性。经简单分离后, 得到了纯度大于95%的对氯甲苯产物。

参 考 文 献

- [1] Mode of Action of Herdicide 1973.P10-24.P438~48
- [2] 胡彦, 化学世界, 9, 1987, P397~401
- [3] 日本化学会编, 安家驹, 陈之川译. 无机化合物合成手册. 第二卷, 化学工业出版社. P468
- [4] 胡彦. 中国科学. B辑 8, 1989, P789-805
- [5] 胡彦. 扬州师范学院自然科学学报. 1, 1986, P66-72

Directed Chlorinate Toluene to Synthesis p-chloro-toluene

Qin Jianzhao Zhang Xiunliang Zhang Qintang

(Chemical Engineering Department, Zhengzhon Institute of Technology.)

Dong Jialu

(Chemical Department NanJing University.)

Abstract: chlorination of toluene with zeolite catalyst which is synthesised by ourself and cocatalyst has been studied. The selectivity of p-chloro-toluene based on chloro-toluene products is about 90%. On a 40ml toluene scale, the effects of some changing factors on selectivity has been investigated. The products being separated simply, p-chloro-toluene of more than 98% purith is obtained.

Keywords: chlorination of toluene, p-chloro-toluene, synthesis