

芳烃侧连氯化工艺的研究

孙云雷(浙江康裕制药有限公司,浙江 东阳 322118)

1 引言

过氧化二苯甲酰和紫外光是芳烃侧连(甲基)催化氯化最常用的催化剂,两者各有优点和缺点,如果两者相结合再与串连技术相匹配,优化组合,在工业化大生产中将获得很好的经济效益和安全可行的操作方法。

2 以过氧化二苯甲酰(Benzoyl Peroxide)作催化剂

2.1 性能

它是一种良好的引发剂,简称 BPO,属于一级有机氧化剂。不足之处是,在 103 ~ 106℃ 就分解;受热、撞击、摩擦易自发爆炸。

2.2 适宜用法

由于 BPO 是粉末状,而且半衰期短,在氯化反应中需不断地添加,因此,在实际操作中不是很方便,尤其是从安全的角度考虑,如反应温度高于 100℃,容易产生自爆。所以适宜用法是:将 BPO 粉末按一定的比例溶解到相应的氯化产物中,作为一种液体形态加入到反应器中,而且根据需要,可以间断地或者连续地加入。

2.3 经济评估

2.3.1 评估标准

以生产 1 吨三氯甲苯为例。

2.3.2 消耗价值

BPO 消耗价值 = 15kg/吨 × 20 元/kg = 300 元/吨。

2.4 安全评价

在配制 BPO 溶液时,需注意在较低温度下进行,轻拿轻放。特别是在 BPO 受潮后需干燥时,最好在合适的场所,用太阳光或其它安全热源烘干,避免自燃、自爆。因此,在使用 BPO 的整个过程中,在前期配制 BPO 溶液时,存在着一定的危险性,而在加入反应器的催化过程的可操作性还是比较理想的。

2.5 设备选型和简易流程

2.5.1 设备选型

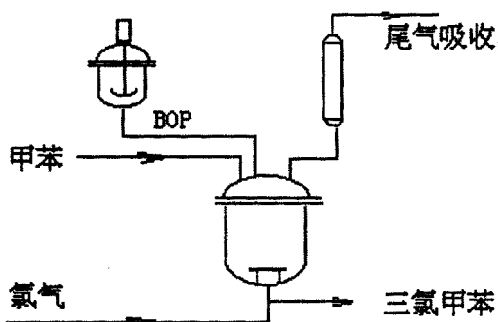
可以简单地选用标准的搪瓷反应釜作为氯化器。

2.5.2 简易流程

3 以紫外光作催化剂

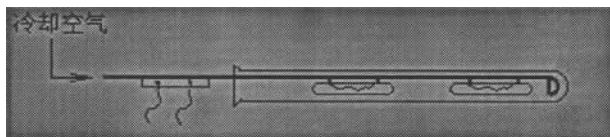
3.1 性能

也是起链的引发作用,将 Cl-Cl 键打开,以活泼的 Cl[•]的形式参与反应。在大生产上,普遍采用较高功率的紫外灯作为光源。



3.2 结构

要安装紫外灯,反应器必须具有特殊的结构,而且,在实际生产中,由于电源接线不能直接与物料接触,需将紫外灯装在耐高温的石英玻璃管内,与物料隔绝,同时,因紫外灯功率高,发热量大,需要有持续的冷却空气冷却。示意图如下:



3.3 适宜用法

在做好通氯反应的准备工作后,先开冷却空气,再逐一开紫外灯。反应结束后要先关灯,间隔一段时间后再关灯。

3.4 经济评估

3.4.1 评估标准

以生产 1 吨三氯甲苯为例。

3.4.2 电力消耗

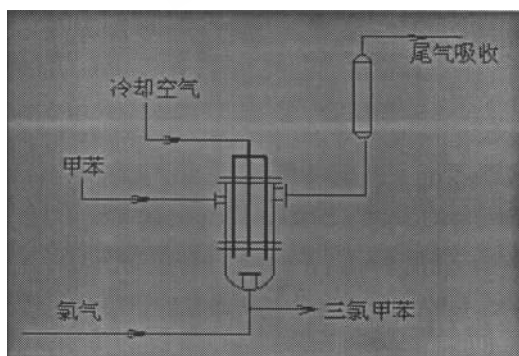
一台产量为 1 吨的反应器,需配备 30 盏 500w 紫外灯。同时需要 3kw 的空气压缩机的空气量。反应时间 15h 计。

电力消耗 = $(30 \times 0.5 \times 15 + 3 \times 15) \times 0.7 = 190$ 元/吨

3.5 安全评价

一方面,由于紫外灯和外面套的玻璃管都是易损件,虽然在反应器中有花板加固,但很难避免玻璃管破裂的问题,存在安全隐患。另一方面,用紫外光来引发,前提是反应物料要有良好的透明度,万一物料受污染(或有微量铁质),发生环上氯化的副反应,颜色迅速加深,严重阻碍了紫外光透光率,反应很难达到终点,这样,既延长了反应时间,又增加了能耗和原料消耗。从这一方面考虑,以过氧化二苯甲酰催化氯化有明显的优越性。

3.6 设备简图及简易流程



4 两种氯化工艺的对比

过氧化二苯甲酰催化氯化 and 紫外光催化氯化的单位生
中国现代应用药理学杂志 2004 年 9 月第 21 卷第 7 期

产成本分别为: 300 元/吨, 190 元/吨; 设备投资: 低, 较高; 反应周期: 18h, 15h; 产品报废率: 很低, 较高; 可操作性: 容易, 较复杂; 设备维修率: 低, 较高。

5 串联氯化工艺的应用

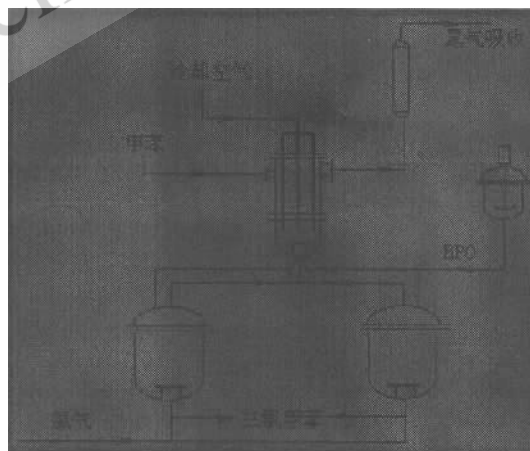
氯化反应进行到后期,随着产物浓度的提高,氯气的过量率也跟着提高,以甲苯氯化为例,单釜通氯反应到终点,氯气的过量率在 15% 左右。如果采用两釜串联或者多釜串联,其结果截然不同,氯气的过量率可降低到 2% 以下,而且大大节省了用来吸收过量氯气的液碱。

串联工艺原理: 以两釜串联为例,两台氯化釜可以是高低装配,也可以是并排装配。在正常的生产过程中,氯气从第一只釜底部通进,从上部液面出来的尾气再进入到第二只釜的底部,这样,当第一只釜反应达到终点时,第二只釜也有部分氯化,然后,第一只釜换投新鲜物料,氯气反过来从第二只釜通入至第一只釜,如此交替投料和通氯。

不论是以过氧化二苯甲酰还是以紫外光作催化剂,都可以采用串联氯化工艺,两者同样都要解决设备和管道的密封性问题。到底采用哪一种,视不同的原料而定,甚至可以将两种合用。

6 串联催化氯化的优化工艺方案

根据以上两种催化氯化的生产实践经验可以证明,两种方案各有各的优缺点,在 4 对比中已清楚地阐明。但是,在此基础上,为了寻求技术的进步,提出并实施了更加优化的工艺方案,即光氯化 and 催化剂氯化两者结合应用,采用“山”字形装配,在两台并列的催化剂催化的反应釜上面,加一台光催化反应釜,得到了更佳的效果,将两者的优点充分地体现出来,既简化了阀门切换程序,更具有可操作性,同时增加了产量,降低了物料的报废率。示意流程简图如下:



7 预期目标

随着实践经验的不断积累,生产技术不断地革新,提出了“连续氯化”的工艺目标,由于光氯化反应器的结构比较复杂,连续光氯化的试验难度较大,试验不很理想。下一步设想是,以 BPO 作催化剂,采用塔式反应器,实现连续进料和连续出产品,甚至运用计算机控制,达到并领先世界水平,实现这一预期目标将不会很远。

收稿日期: 2004-07-15