

1,2-二氯叔丁烷制备甲基烯丙基氯的工艺研究

寇然¹, 金一丰^{2,3*}, 尹红⁴, 王胜利¹, 董楠⁵

(1.浙江绿科安化学有限公司, 浙江 绍兴 312369; 2.浙江皇马科技股份有限公司, 浙江 绍兴 312363; 3.绍兴市特种表面活性剂新材料重点实验室, 浙江 绍兴 312369; 4.浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310014; 5.浙江皇马尚宜新材料有限公司, 浙江 绍兴 312369)

摘要:异丁烯氯化法是制备重要有机中间体甲基烯丙基氯的主要方法,有效利用该方法的副产物1,2-二氯叔丁烷可以进一步提升该方法的总收率。设计了一种组合式精馏塔进行反应精馏工艺探索,主要考察了进料氢氧化钠浓度、氢氧化钠与1,2-二氯叔丁烷进料比例、进料速率、进料温度、回流比对1,2-二氯叔丁烷消除反应制备甲基烯丙基氯的影响,得到了较佳制备工艺,甲基烯丙基氯的收率大于99.0%。

关键词:1,2-二氯叔丁烷;甲基烯丙基氯;反应精馏工艺;消除反应

中图分类号:TQ209

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)12-0255-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.046

Process for preparation of methylallyl chloride from 1,2-dichlorotertbutane

KOU Ran¹, JIN Yi-feng^{2,3*}, YIN Hong⁴, WANG Sheng-li¹, DONG Nan⁵

(1.Zhejiang Lvkean Chemical Co., Ltd., Shaoxing 312369, China;

2.Zhejiang Huangma Technology Co., Ltd., Shaoxing 312363, China;

3.Shaoxing Key Laboratory of New Materials for Special Surfactants, Shaoxing 312369, China;

4.College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310014, China;

5.Zhejiang Huangma Shangyi New Material Co., Ltd., Shaoxing 312369, China)

Abstract: Isobutene chlorination is the main method to prepare important organic intermediate methylallyl chloride. Total yield of this method can be further improved by effectively using the by-product 1,2-dichlorotert butane. A combined distillation column is designed to explore the reactive rectification process, and investigate the effects of the concentration of sodium hydroxide, the ratio of sodium hydroxide to 1,2-dichlorotertbutane, the feed rate, the feed temperature and the reflux ratio on the elimination reaction of 1,2-dichlorotertbutane for the preparation of methylallyl chloride. A group of better preparation conditions are obtained, under which the yield of methylallyl chloride exceeds 99.0%.

Key words: 1,2-dichlorotertbutane; methylallyl chloride; reactive rectification process; elimination reaction

甲基烯丙基氯是一种重要的有机合成中间体,广泛应用于农药、阻燃剂、香料、高分子材料等领域。目前,甲基烯丙基氯通常由异丁烯和氯气进行气相氯化反应制得^[1-6]。然而,在氯化反应的过程中会发生各种副反应,除了主产物甲基烯丙基氯外,通常还含有一定量的其他氯代产物,比如氯代叔丁烷、1,2-二氯叔丁烷、1,3-二氯-2-丁烯、3-氯-2-氯甲基丙烯、1,2,3-三氯-2-甲基丙烷、3,3-二氯异丁烯等副产物^[1-4]。其中,1,2-二氯叔丁烷在氯代副产物中的占比最大,且没有直接的应用领域,需要作为有害废弃物进行处理^[1-2,7]。由于含氯型有机废液

的处理费用高昂,这将大幅增加甲基烯丙基氯生产厂商的成本。

基于此,笔者设计了一种反应精馏的工艺流程,使1,2-二氯叔丁烷在碱性条件下,消除1分子的氯化氢,制得甲基烯丙基氯。本工艺甲基烯丙基氯收率高,适合工业化生产。

1 实验材料和方法

1.1 试剂

1,2-二氯叔丁烷(质量分数 $\geq 99\%$,浙江皇马科技股份有限公司),氢氧化钠(98%,西陇化工股

收稿日期:2022-01-19;修回日期:2022-10-10

作者简介:寇然(1992-),男,博士,高级工程师,研究方向为表面活性剂及中间体的合成研究和产业化,2559553600@qq.com;金一丰(1973-),男,硕士,教授级高级工程师,研究方向为表面活性剂及中间体的合成研究和产业化,通讯联系人,jyf-710@163.com。

份有限公司)。

1.2 分析测试仪器

7890B 型气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司),核磁共振仪(600M,德国布鲁克科技有限公司)。

1.3 1,2-二氯叔丁烷制备甲基烯丙基氯的装置及工艺流程

1,2-二氯叔丁烷制备甲基烯丙基氯的连续反应装置示意图如图 1 所示。其为 1 个组合精馏塔,此塔下部为 20 块筛板塔,上部有理论塔板数为 20 的 θ 环填料塔。该设备的主要参数:下部板式塔直径为 20 cm,高约 200 cm;上部填料塔塔径约 10 cm,塔高约 200 cm。

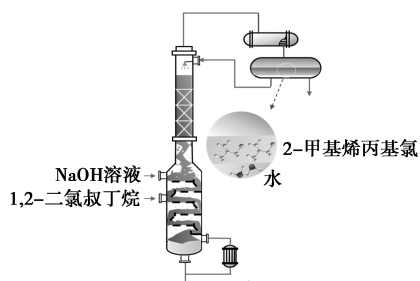


图 1 1,2-二氯叔丁烷制备甲基烯丙基氯的连续反应装置示意图

预热到 95℃ 的质量分数 20% 的氢氧化钠水溶液从组合精馏塔下塔的第一块板连续加入,预热到 95℃ 的 1,2-二氯叔丁烷从第五块连续加入(氢氧化钠与 1,2-二氯叔丁烷的质量比控制在 3:1),控制塔顶回流比为 3,从塔顶出来的蒸汽,经冷凝分层,上层有机相经气相色谱分析表明,有机相中甲基烯丙基氯的质量分数约为 99.7%。收取的上层有机相的量约为进料 1,2-二氯叔丁烷的 71.2%,此工艺的收率约为 99.3%。

1.4 分析及评价方法

待反应精馏稳定后,在一定时间内,取 10 min 塔顶采出液,静置分离出其中的有机相,测得质量,再通过气相色谱测得有机相中产品的含量。该工艺的收率可由 10 min 塔顶采出液中甲基烯丙基氯的质量与理论生成产物质量之比得到。

釜液中有有机物含量测量:①当釜液出现分相时,釜液有机物含量由有机相的质量与化学滴定法测量水相中有有机物质量之和比釜液总量得到;②当釜液为均相时,釜液有机物含量通过化学滴定法测量水相中有有机物含量获得。

2 实验结果与讨论

2.1 氢氧化钠浓度的影响

从反应机理来看,此反应属于卤代烃的消除反应。由于反应物 1,2-二氯叔丁烷含有 2 个氯原子,本工艺采用反应精馏工艺,避免了反应的进一步进行^[7-11]。然而,在碱性环境下卤代烃的消除反应和取代反应存在着并存与竞争关系。根据卤代烃的亲核取代和消除反应机理,反应体系碱性的强弱对于反应的选择性有着显著影响^[12-14]。考察了不同氢氧化钠进料浓度对反应收率的影响,结果如表 1 所示。

表 1 氢氧化钠浓度的影响

$\omega(\text{NaOH})/\%$	$\omega(\text{甲基烯丙基氯})/\%$	塔釜液体中有机物含量/%	收率/%
5	98.7	11.53	36.8
10	99.8	1.34	92.7
20	99.7	0.02	99.3
30	96.9	0.03	96.6

由表 1 可以看出,随着进料 NaOH 浓度的增加,产物甲基烯丙基氯的收率先增加后降低,在 NaOH 质量分数为 20% 时,反应的收率最高。这是因为在较低的 NaOH 浓度条件下,反应物 1,2-二氯叔丁烷主要发生取代反应,生成醇类物质,而醇类物质沸点较高,只能从塔釜排出,所以釜液内有机物含量较高。当 NaOH 质量分数过高时,会导致部分产物甲基烯丙基氯进一步与氢氧化钠反应,从而降低了塔顶采出有机相中甲基烯丙基氯的纯度和反应收率。综合考虑,最佳进料 NaOH 质量分数为 20%。

2.2 氢氧化钠与 1,2-二氯叔丁烷进料比例的影响

氢氧化钠水溶液与 1,2-二氯叔丁烷的进料质量比对反应的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出,当两者质量比较低或较高时,反应的收率都较低。当 $m(1,2\text{-二氯叔丁烷}):m(\text{氢氧化钠溶液})$ 为 1:1 时,反应体系氢氧化钠的量不足以使 1,2-二氯叔丁烷完全转化为甲基烯丙基氯,使得在筛板塔下部的氢氧化钠浓度变低,此处的 1,2-二氯叔丁烷易发生取代反应,生成醇类物质与未反应的 1,2-二氯叔丁烷从塔釜排出。当 $m(1,2\text{-二氯叔丁烷}):m(\text{氢氧化钠溶液})$ 为 1:5 时,氢氧化钠水溶液的进料速率过快,导致溶液在筛板塔内的流速过快,使得 1,2-二氯叔丁烷在塔内的停留时间变短,未能充分转化成

甲基烯丙基氯就从塔釜排出。综合考虑,最终选择 $m(1,2\text{-二氯叔丁烷}):m(\text{氢氧化钠溶液})$ 为 1:3。

表 2 氢氧化钠与 1,2-二氯叔丁烷进料比例的影响

$m(1,2\text{-二氯叔丁烷}):m(\text{氢氧化钠溶液})$	$\omega(\text{甲基烯丙基氯})/\%$	塔釜液体中有机物含量/ $\%$	收率/ $\%$
1:1	99.3	9.17	47.9
1:3	99.7	0.02	99.3
1:5	99.4	0.11	94.1

注:固定 1,2-二氯叔丁烷的进料速率为 10 kg/h。

2.3 进料速率的影响

进料速率的大小直接决定了生产产量,其次,进料速率对反应本身也有相当大的影响。进料速率对反应的影响如表 3 所示。由表 3 可以看出,随着进料速率的增加,产物甲基烯丙基氯的收率先增加后降低,在进料速率为 10 kg/h 时,反应的收率最高。在较慢的进料速率条件下,塔内的气速太小,下部筛板塔内会出现漏液的情况,反应物 1,2-二氯叔丁烷在塔内的停留时间太短,导致大部分未发生反应,就从塔釜排出,所以釜液内有机物含量非常高。而当进料速率过快时,上部填料塔易发生夹带液泛^[15-17],从而影响产品的分离效果。综合考虑,优选 1,2-二氯叔丁烷的进料速率为 10 kg/h。

表 3 进料速率的影响

1,2-二氯叔丁烷/ $(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$\omega(\text{甲基烯丙基氯})/\%$	塔釜液体中有机物含量/ $\%$	收率/ $\%$
2	32.6	21.35	32.5
5	72.8	8.78	72.6
10	99.7	0.02	99.3
20	96.3	0.03	95.8

注: $m(1,2\text{-二氯叔丁烷}):m(\text{氢氧化钠溶液})=1:3$ 。

2.4 进料温度的影响

卤代烃在碱性条件下消除反应和取代反应存在着并存与竞争关系,其中温度对反应的选择性也起着重要的影响^[12-13]。因此,考察了不同进料温度对反应收率的影响,结果如表 4 所示。

表 4 进料温度的影响

进料温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\omega(\text{甲基烯丙基氯})/\%$	塔釜液体中有机物含量/ $\%$	收率/ $\%$
75	98.8	13.53	24.1
85	99.8	7.88	62.3
95	99.7	0.02	99.3
105	80.7	0.01	80.6

由表 4 可以看出,随着反应温度升高,反应收率先增加后降低。在较低温度情况下,反应物 1,2-二氯叔丁烷主要发生取代反应,易生成高沸点醇类物质,进而导致塔釜排出的液体内有机物含量高。而当温度升高至 105 $^{\circ}\text{C}$ 时,体系温度过高,接近 1,2-二氯叔丁烷的沸点 107 $^{\circ}\text{C}$ 。此时,反应体系蒸发速率过快,致使部分未反应的 1,2-二氯叔丁烷也从塔顶蒸出,从而降低了塔顶有机相中甲基烯丙基氯的含量和反应收率。综合考虑,最终选择进料温度为 95 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.5 精馏工艺回流比的影响

在反应精馏体系中,精馏分离对产品的纯度和收率起着至关重要的作用。其中,回流比是关系着精馏产品质量的重要参数。在精馏的操作中,填料塔内液相分布和浓度变化受回流比的影响很大,增加回流比的操作方式可以使产品的纯度得以提高。但是,若选取的回流比太大,能耗太大,因此,从经济上考虑,在精馏设计或操作时都应选取适宜的回流比。在本工艺中,选用了 200 cm 高的 θ 环填料塔(理论塔板数约 20)来提纯产物。在保持其他因素不变的情况下,全回流稳定 0.5 h 后,调节回流比,结果如表 5。

表 5 回流比的影响

回流比 (R)	$\omega(\text{甲基烯丙基氯})/\%$	塔釜液体中有机物含量/ $\%$	收率/ $\%$
1	78.7	0.02	78.3
2	96.9	0.03	96.6
3	99.7	0.02	99.3
4	99.8	0.01	99.5

由表 5 可以看出,甲基烯丙基氯的纯度和反应的收率受回流比的影响很大。当回流比较小时,产品的分离效果并不理想。随着回流比增加至 3 时,产品中的甲基烯丙基氯的浓度快速上升,达到 99.5% 以上。由于较高的回流比会使精馏成本增加,综合考虑选取 $R=3$ 为适宜回流比。

2.6 产品表征分析

甲基烯丙基氯的核磁($^1\text{H NMR}$)氢谱谱图如图 2。

在图 2 核磁氢谱图中, δ 1.85 处对应的是结构中 b 位置上的甲基质子峰, δ 4.01 处对应的是氯取代基 a 位置的亚甲基质子峰。 δ 4.94 和 δ 5.07 2 处吸收峰处对应的是碳碳双键 c、d 位置上的亚甲基质

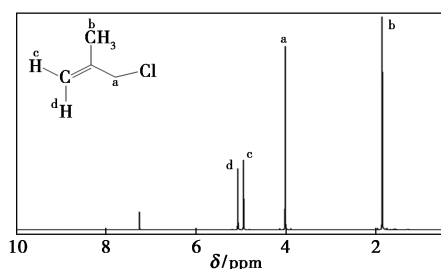


图 2 甲基烯丙基氯的表征分析:
核磁(^1H NMR)氢谱谱图

子峰,并根据核磁氢谱中积分面积计算,成功验证合成甲基烯丙基氯。

3 结论

采用 1,2-二氯叔丁烷为原料,组合精馏塔为反应设备,使其在强碱性条件下发生 1 分子氯化氢的消除反应,制得甲基烯丙基氯质量分数为 99.7%。经过工艺优化后发现,适宜的反应条件为:氢氧化钠进料质量分数约 20%; $m(1,2\text{-二氯叔丁烷}):m(\text{氢氧化钠溶液})$ 为 1:3;1,2-二氯叔丁烷的进料速率为 10 kg/h;进料温度为 95℃;最佳回流比为 3。此条件下,本工艺甲基烯丙基氯的收率约为 99.3%。

参考文献

- [1] 尹红,陈志荣,王新荣,等.一种高选择性 2-甲基烯丙基氯的合成方法及合成反应器:CN201810109001.8[P].2018-06-15.

(上接第 254 页)

高出设计值时,定期外排部分母液返回前端水质净化单元。

(8)为了防止系统堵塞,本项目有如下措施:在各管道易堵塞点,增加热水清洗口及蒸汽反冲口;管道设计采用坡度设计,将稠厚器的出口尽量靠近离心机,增大出料管管径;尽量减少出料管道上的弯头;定期对部分关键性阀门手动操作,预防堵塞。

(9)本工艺依据水盐体系相图^[10]采用特有的原料配比、蒸发温度等工艺条件,最大量产氯化钠和氯化钾产品,严格控制结晶条件,使产品质量大幅度提高,能耗和运行成本较低。

6 总结

该项目已完成验收,设备运行稳定,日均可产生 NaCl 盐 42.5 t, KCl 盐 17.5 t,满足冶金废水处理需要,符合循环经济的理念。冶金废水的处理不仅可以提高资源利用效率,还可以推动提升产业核心竞

- [2] 尹红,陈志荣,王伟松,等.一种高含量 2-甲基烯丙基氯的制备方法:CN201810134168.X[P].2018-06-15.
- [3] 丁凌.3-氯-2-甲基-1-丙烯的制备方法:CN200710066803.7[P].2008-05-21.
- [4] Sticken, Gerhard. Process for preparing methallyl chloride: EP84114293.8[P].1984-11-27.
- [5] Sticken, Gerhard. Process for the production of methallyl chloride: CA472715A[P].1988-03-01.
- [6] 刘德全.甲代烯丙基氯的合成工艺及设备:CN03131083.4[P].2003-05-14.
- [7] 陈志荣,尹红,王新荣,等.一种由 1,2-二氯叔丁烷制备 2-甲基烯丙基氯的方法:CN201810134166.0[P].2018-07-20.
- [8] 王晓达,陈宇,王清莲,等.醚化反应精馏研究进展[J].化工进展,2021,40(4):1797-1811.
- [9] 王现洋,李晓琼,陈玉晶,等.氯乙酸甲酯反应精馏中试研究[J].河南化工,2020,37(10):33-35.
- [10] 黄庆庆,薄雅楠,薄翠梅,等.醋酸甲酯侧反应精馏过程的多变量预测控制[J].现代化工,2015,35(9):159-164.
- [11] 李柏春,许沉娜,徐敬瑞,等.反应精馏生产甲缩醛工艺的研究[J].现代化工,2012,42(4):90-93.
- [12] 邢其毅.基础有机化学(上册)[M].4 版.北京:北京大学出版社,2016:232-258.
- [13] 赵妍. α -氯代长链脂肪酸的消除反应及水解反应研究[D].无锡:江南大学,2008.
- [14] 叶文法,汪焱钢,杨军.1,2,3-三氯丙烷的取代-消去反应研究[J].华中师范大学学报,1989,23(3):357-361.
- [15] 许世兵,余晖.精馏分离与节能[J].精细化工中间体,2001,31(6):38-40.
- [16] 寇然,金一丰,周扬,等.苯氧乙醇的纯化工艺研究[J].精细化工中间体,2021,51(1):40-44.
- [17] 赵文青,徐升.解析塔液泛危害及控制[J].化工管理,2019,34(23):64-65.■

争力。废水节能治理技术的研究,能够促进企业朝着节能、环保的方向发展。

参考文献

- [1] GB 8978—1996.污水综合排放标准[S].北京:北京市环境保护科学研究院,1996.
- [2] 满中国.MVR 技术在湿法冶金废水处理中的应用[J].长沙航空职业技术学院学报,2016,16(1):49-52.
- [3] 王帅,张军.机械蒸发再压缩(MVR)技术进展研究[J].节能,2017,36(11):2-6.
- [4] 安雪峰,刘广建,陈海平.燃煤电厂脱硫废水热法零排放系统设计及分析[J].洁净煤技术,2022,28(6):175-183.
- [5] Haynes W M. CRC Handbook of chemistry and physics [M]. Florida: CRC Press Inc, 2016.
- [6] 刘殿宇.降膜式蒸发器设计及应用[M].北京:化学工业出版社,2016:38-39.
- [7] 张罡.2 万 t/a 工业硝酸钾装置设计概况[J].化工矿物与加工,2009,(3):24-27.
- [8] GB/T 5462—2015.工业盐[S].北京:中国轻工业协会,2015.
- [9] GB 6549—2011.氯化钾[S].北京:中国石油和化学工业联合会,2011.
- [10] 邓天龙,周桓,陈侠.水盐体系相图及应用[M].北京:化学工业出版社,2013:68-89.■