

微通道反应器中甲苯氧氯化反应的研究

李国梅¹, 刘妙青¹, 卢建军^{1,2*}

(1. 太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024;
2. 太原理工大学轻纺工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要:研究了在微通道反应器内盐酸、双氧水对芳环的亲电氯化。利用盐酸和双氧水的混合物作为氯源与甲苯反应来合成氯代甲苯, 考察了反应温度、原料配比、停留时间等因素对甲苯收率的影响。在氧氯化反应温度为 75℃、 $n(\text{甲苯}):n(\text{双氧水}):n(\text{盐酸})$ 为 1:7:3、停留时间为 3.5 min 时, 一氯代甲苯的收率达到 71%。

关键词:微通道反应器; 氧氯化; 一氯甲苯; 绿色合成; 连续化

中图分类号: TQ242.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0201-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.039

Oxychlorination of toluene in a microchannel reactor

LI Guo-mei¹, LIU Miao-qing¹, LU Jian-jun^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: As important raw materials for fine chemicals, organic chlorides are playing an increasingly important role in industrial production. However, the chlorination reaction involving many chlorine gases faces severe pressure from environmental protection and safety, and half of chlorine atoms in the chlorination reaction are converted into hydrogen chloride, and the atom economy of chlorine is poor. In response to these problems, the electrophilic chlorination of aromatic rings by hydrochloric acid and hydrogen peroxide is studied in a microchannel reactor. The mixture of hydrochloric acid and hydrogen peroxide is used as the chlorine source to react with toluene to synthesize chlorotoluene. The influence of reaction temperature, raw materials ratio, residence time and other factors on the yield of toluene are investigated. The yield of monochlorotoluene reaches 71% when the oxychlorination reaction temperature is at 75℃, the molar ratio of toluene, hydrogen peroxide and hydrochloric acid is 1:7:3, and the residence time is 3.5 min.

Key words: microchannel reactor; oxychlorination; monochlorotoluene; green synthesis; continuous

氯碱工业是电解氯化钠溶液(卤水)生产氯气、氢氧化钠(烧碱)和氢气的重要工业^[1]。其中氯气作为主要产品之一,是生产数千种下游化学产品的关键,可以用于制备聚氯乙烯(PVC)、漂白剂、药物等。氯和氯化氢被归类为具有潜在危险的有毒化学物质^[2]。世界范围内,大规模以氯为主要原料的工业生产都会出现副产品氯化氢。氯化氢常作为水溶液(即盐酸)出售,或用作生产氯代产品的原料,但副产氯化氢数量远远超过市场需求量,产生有毒废物处理问题。氯碱过程中单质氯的损失不仅是对资源的浪费,而且还会对自然环境和人类健康造成危害^[3]。

常见的副产氯化氢的应用有以下两种:第一种是催化氧化法或电解法制氯气;第二种是发展适用于副产氯化氢和盐酸的下游产品,如用以生产氯乙醇、盐酸乙脞、环氧氯丙烷等有机氯产品。对于催化

氧化制氯气^[4],其在催化剂选择、催化机理分析及工业化方面还有很大的改进空间;电解法制氯气,存在能耗高、生产成本高的问题。受到海藻中的过氧化物酶能够在溴化化合物中催化双氧水氧化溴离子的启发^[5],探索了双氧水或叔丁基过氧化氢对盐酸或氢溴酸氧化,原位生成卤素离子,从而有效地卤化芳香烃、烯烃和炔烃^[6]。通过盐酸/双氧水对芳烃进行氧氯代反应,在有机氯化过程中实现 100% 的氯原子经济性,而且双氧水是清洁氧化试剂。

传统的氯化工艺大多存在放热剧烈、腐蚀性强、反应时间长、传质效率低等问题^[7-8],利用微通道反应器进行氯化反应具有以下优势:反应为水相和有机相的两相系统,利用微通道可以进行快速混合,在流动的微反应器中,混合是通过分子扩散进行的,从而避免了浓度分布不均,这与间歇反应器形成了鲜明的对比^[9];微反应器的微结构尺寸使之拥有极大

收稿日期:2022-03-22;修回日期:2022-04-24

基金项目:山西省煤焦化产业创新链设计和编制研究(2016042001-2)

作者简介:李国梅(1996-),女,硕士生,研究方向为精细化工品,2454300489@qq.com;卢建军(1970-),男,博士,教授,研究方向为高分子材料、精细化工品,通讯联系人,lujianjunktz@tyut.edu.cn。

的比表面积,可以及时移走反应热,因此获得了非常高效的传热效率,从而实现快速冷却、加热以及精确的温度控制^[10];可以精确控制进料量、停留时间,提高反应的收率,减少副产物^[11-12]。

氯甲苯在精细有机化工生产中具有重要地位,是众多工业产品的中间体,发展前景较好^[13]。通过多步化学反应,可以制备出许多重要的精细化学品^[14]。一氯甲苯中用途最为广泛的是对氯甲苯,目前已衍生出 100 多种农药、医药和染料产品,在医药、农药方面可用作乙胺嘧啶、高氰菊酯杀虫剂的中间体;在精细化学品方面可以合成对氯氯苄、对氯苯乙腈、对氯三氟甲苯等。邻氯甲苯可用于制备邻氯苯甲醛、邻氯苯甲酸等产品,它们主要用来生产染料、杀菌剂^[15]。制备氯甲苯最常用的方法是在催化剂存在下,甲苯与氯气发生反应。此方法有两大弊端:其一,氯气属于剧毒气体,且对储存环境要求严格;其二,随着反应的进行会产生等摩尔的副产氯化氢,造成氯气利用率低^[16]。

基于以上背景,提出了采用盐酸/双氧水体系在微通道反应器中使甲苯发生氯化反应制备氯代甲苯,一方面利用微通道反应器充分避免了传统氯化工艺的一些弊端;另一方面充分利用副产盐酸,探索符合绿色发展方向的芳烃氯化工艺,为氯碱工业中副产的氯化氢回收利用提供新方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲苯($\geq 99.5\%$,质量分数,下同)、盐酸(AR,36%)、双氧水(分析纯,30%)、二氯甲烷(分析纯, $\geq 99\%$)、苯(分析纯, $\geq 99\%$)、碳酸氢钠,国药集团化学试剂有限公司。

聚四氟乙烯平流泵,MPF0502C,上海三为科学仪器有限公司;恒温制冷加热循环装置,SHZ-D(III),无锡冠亚恒温制冷技术有限公司;彩色无纸温度记录仪,NHR-8700C-32,虹润精密仪器有限公司。

碳化硅微通道反应器,RMCS1810,山东豪迈机械制造有限公司。该反应器配有 10 个流体模块,每个模块的内部体积约为 10 mL,总的反应通道持液量为 92 mL。

1.2 分析方法

采用气相色谱法进行定量分析,色谱分析条件:毛细色谱柱,型号为 DM-FFAP5,采用氢火焰检测器(FID),载气为氮气,气化温度 180℃,检测温度 220℃。

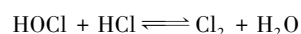
采用程序升温:60℃下保持 2 min,以 10℃/min 的速率升温至 80℃,保持 2 min;以 5℃/min 的速率升温至 90℃,保持 3 min。进样量 0.4 μL 。苯做内标物,二氯甲烷做溶剂,制作反应物和产物的标准曲线,计算校正因子。实验结果用气相色谱定量分析,甲苯转化率 $X(\%)$ 和一氯代甲苯选择性 $S(\%)$ 按式(1)和式(2)进行计算。

$$\text{转化率 } X(\%) = \frac{[n \text{ 邻氯甲苯} + n \text{ 对氯甲苯}] / n \text{ 始甲苯}}{\times 100\%} \quad (1)$$

$$\text{选择性 } S(\%) = \frac{[(n \text{ 邻氯甲苯} + n \text{ 对氯甲苯}) / (n \text{ 始甲苯} - n \text{ 终甲苯})]}{\times 100\%} \quad (2)$$

1.3 反应机理

甲苯苯环的氯化过程中,甲基属于邻对位定位基,具有供电子效应,会使苯环上的电子密度增加,易于发生亲电取代。在没有催化剂的情况下,盐酸与双氧水反应生成氯气或次氯酸,两者均可与芳环发生反应生成氯化产物。盐酸先被双氧水氧化生成氯气或次氯酸,再与甲苯发生亲电取代生成氯代产物。产物主要是邻氯甲苯和对氯甲苯。除此之外,在反应过程中随着苯环上氢原子被取代为氯离子,卤素基团具有吸电子效应,阻止苯环上其他的氢被取代^[17]。反应式如下^[18]:



1.4 实验流程

如图 1 所示,首先借助制冷加热循环装置保证每块反应板达到设定温度,利用聚四氟乙烯平流泵将 3 种反应物以恒定流量输送至微通道反应器进行反应,在反应器后接 20 m 的聚四氟乙烯管用以延长反应时间,利用水浴锅保证其反应时间与反应器反应时间一致,反应结束后,在冰水浴以及饱和碳酸氢钠溶液的作用下,将反应快速淬灭。利用分液漏斗将水相和有机相分离,用气相色谱进行定量分析。

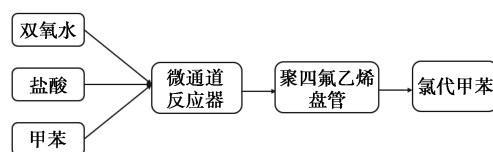


图 1 连续化反应工艺流程图

2 结果与讨论

在碳化硅微通道反应器中以甲苯为原料,连续

化合生成氯代甲苯,并考察了各反应条件对反应的影响。

2.1 原料比对反应的影响

实验条件:设定反应温度 55℃、停留时间 2.5 min,考察盐酸和双氧水用量对反应选择性和收率的影响。利用微通道反应器可以强化传质,使反应物料混合效率提高,避免传统滴加方式造成的局部浓度不均。

控制 $n(\text{甲苯}):n(\text{双氧水})=1:3$,将 $n(\text{甲苯}):n(\text{盐酸}):n(\text{双氧水})$ 从 1:6:3 逐渐提升到 1:8:3。如图 2 所示,最佳原料配比为 $n(\text{甲苯}):n(\text{盐酸})=1:7$ 。随着盐酸量的增加,一氯代产物的收率不断平稳增加,而选择性在增长到一定程度时开始下降随后趋于平缓,摩尔比为 7 时,选择性达最大值 87%。随着盐酸浓度的不断增大,一氯代产物会进一步被氯化生成多氯代产物,虽然收率增加,但选择性开始下降,因此,盐酸的适宜用量为 $n(\text{甲苯}):n(\text{盐酸})=1:7$ 。

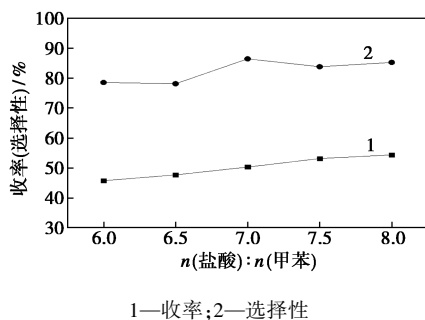


图2 盐酸量对氯代甲苯选择性、收率的影响

控制 $n(\text{甲苯}):n(\text{盐酸})=1:7$,将 $n(\text{甲苯}):n(\text{盐酸}):n(\text{双氧水})$ 从 1:7:1.5 逐渐提升到 1:7:3.5。由图 3 可知,最佳配比为 $n(\text{甲苯}):n(\text{双氧水})=1:3$ 。随着双氧水量的增加,收率变化不明显,而一氯代甲苯选择性呈现先增大后减小的趋势,双氧水具有较强的氧化性,当其用量过大时,可能会导致反应物或产物发生氧化反应,生成醌等其他物质。

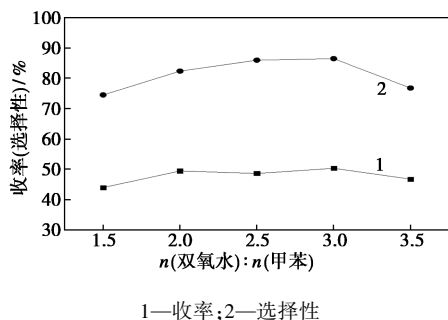


图3 双氧水量对反应选择性、收率的影响

2.2 反应温度的影响

控制 $n(\text{甲苯}):n(\text{盐酸}):n(\text{双氧水})=1:7:3$,停留时间为 2.5 min,将反应温度由 45℃ 升至 85℃。如图 4 所示,最佳反应温度为 75℃。当温度较低时,反应动力学速率受限,收率较低。随着温度的升高,氯化反应速率加快,收率和选择性逐步上升,在温度为 75℃ 时,选择性和收率达到较大值,随后下降。主要原因为:其一,甲苯的氯代反应属于放热反应,温度升高不利于反应正向进行;其二,过高的温度会导致反应物的挥发以及双氧水的分解;其三,过高的温度易导致副反应的发生,生成多氯甲苯。利用微通道反应器避免了传统生产过程中局部温度不易控制、易飞温等问题。

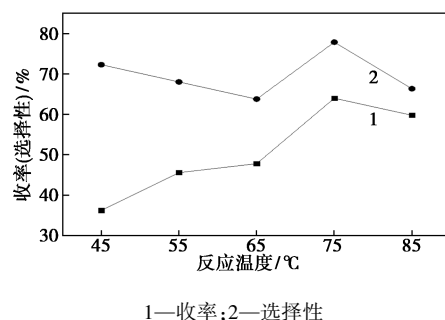


图4 反应温度对反应选择性、收率的影响

2.3 停留时间的影响

控制 $n(\text{甲苯}):n(\text{盐酸}):n(\text{双氧水})=1:7:3$,反应温度为 75℃,将停留时间从 2 min 延长至 4 min,探究其对收率、选择性的影响。与其他影响因素相比,停留时间对收率和选择性的影响至关重要。由图 5 可知,随着停留时间的延长,对应的氯代甲苯的选择性、收率都呈上升趋势。当停留时间为 3.5 min 时,氯代甲苯的选择性和收率达到最大值,分别为 86% 和 71%,继续延长停留时间,二者呈现下降趋势。由于微反应器的体积一定,随着时间的延长,流速逐渐降低,原子相互碰撞减少,反应速率降低。

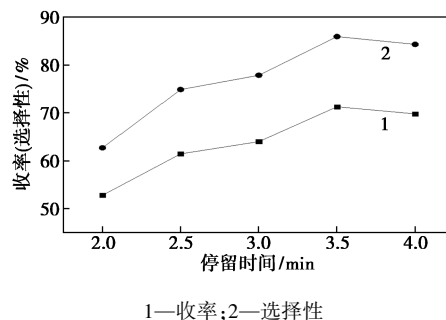


图5 停留时间对反应选择性、收率的影响

3 结论

利用微通道反应器来缩短反应时间和保证反应安全,使用绿色氧化剂双氧水进行氧化,解决涉氯行业中的盐酸过剩问题,并且甲苯氯化后得到的一氯甲苯作为精细有机化工原料,应用广泛。

(1)以甲苯为原料、盐酸为氯源、双氧水为绿色氧化剂,在碳化硅微通道反应器中对甲苯进行氧氯化得到氯代甲苯。探究了微通道连续合成工艺条件,用气相色谱定量分析确定了最佳工艺参数,当反应温度为 75℃、 $n(\text{甲苯}):n(\text{双氧水}):n(\text{盐酸})$ 为 1:7:3、停留时间为 3.5 min 时,一氯代甲苯的收率达到 71%。反应条件相对温和,符合国家对涉氯行业安全以及环保等要求。

(2)与常规的间歇反应相比,微通道原料消耗少、反应时间短、装置效率较高、操作安全性高。本方法为氯碱工业中解决副产盐酸问题提供了新的思路,可利用盐酸/双氧水体系对其他芳香烃化合物进行氧氯化,制备附加值高的有机氯化物。

参考文献

- [1] Lakshmanan S, Murugesan P. The chlor-alkali process: Work in progress [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 16(2): 225–234.
- [2] Han F, Li W, Yu F, *et al.* Industrial metabolism of chlorine: A case study of a chlor-alkali industrial chain [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21(9): 5810–5817.
- [3] Reddy U V, Cheedipudi V L, Bankupalli S, *et al.* Recovery of chlorine from anhydrous hydrogen chloride [J]. *Int J Chem Reactor Eng*, 2008, 6(1): 77–90.
- [4] Wang Y, Liu Y, Wiley D, *et al.* Recent advances in electrocatalytic chloride oxidation for chlorine gas production [J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(35): 18974–18993.
- [5] Butler A, Walker J V. Marine haloperoxidases [J]. *Chem Rev*, 1993, 93(5): 1937–1944.
- [6] Barhate N B, Gajare A S, Wakharkar R D, *et al.* Simple and efficient chlorination and bromination of aromatic compounds with aqueous TBHP (or H_2O_2) and a hydrohalic acid [J]. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39(35): 6349–6350.
- [7] Cantillo D, Kappe C O. Halogenation of organic compounds using continuous flow and microreactor technology [J]. *React Chem Eng*, 2017, 2(1): 7–19.
- [8] Borukhova S, Noel T, Hessel V. Hydrogen chloride gas in solvent-free continuous conversion of alcohols to chlorides in microflow [J]. *Org Process Res Dev*, 2016, 20(2): 568–573.
- [9] Wu K J, Nappo V, Kuhn S. Hydrodynamic study of single- and two-phase flow in an advanced-flow reactor [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(30): 7554–7564.
- [10] Elvira K S, Solvas X C, Wootton R C R, *et al.* The past, present and potential for microfluidic reactor technology in chemical synthesis [J]. *Nat Chem*, 2013, 5(11): 905–915.
- [11] Gutmann B, Cantillo D, Kappe C O. Continuous-flow technology—A tool for the safe manufacturing of active pharmaceutical ingredients [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(23): 6688–6728.
- [12] Kockmann N, Thenée P, Fleischer-Trebes C, *et al.* Safety assessment in development and operation of modular continuous-flow processes [J]. *React Chem Eng*, 2017, 2(3): 258–280.
- [13] 梁诚. 氯甲苯的合成技术与生产应用概况 [J]. *江苏化工*, 2003, 31(1): 11–14.
- [14] 吕咏梅, 安立杰. 氯甲苯合成技术进展与应用 [J]. *氯碱工业*, 2005, (8): 15–22.
- [15] 石绍军, 吴卫. 氯甲苯的生产技术及应用 [J]. *化工设计通讯*, 2006, (4): 56–58.
- [16] 杨洲, 潘巧, 李菁, 等. 盐酸双氧水体系合成氯代甲苯 [J]. *应用化工*, 2013, 42(12): 2219–2221.
- [17] Terent'ev A O, Khodykin S V, Krylov I B, *et al.* A convenient synthesis of 2,2-dibromo-1-arylethanones by bromination of 1-arylethanones with the H_2O_2 -HBr system [J]. *ChemInform*, 2006, 37(7): 1087–1092.
- [18] Ben-Daniel R, De Visser S P, Shaik S, *et al.* Electrophilic aromatic chlorination and haloperoxidation of chloride catalyzed by polyfluorinated alcohols: A new manifestation of template catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(40): 12116–12117. ■
- [18] 张鑫, 时冠兰. 脂肽类生物表面活性剂结构鉴定及驱油性能 [J]. *精细石油化工进展*, 2021, 22(3): 43–47.
- [19] Lyu Y H, Zhang T T, Dou B J, *et al.* A lipopeptide biosurfactant from *Bacillus* sp. Lv13 and their combined effects on biodesulfurization of dibenzothiophene [J]. *RSC Adv*, 2018, 8(68): 38787–38791.
- [20] Kiran G S, Priyadharsini S, Sajayan A, *et al.* Production of lipopeptide biosurfactant by a marine *Nesterenkonia* sp. and its application in food industry [J]. *Front Microbiol*, 2017, 8: 1–11.
- [21] 陈雷, 仝滢泽, 刘刚, 等. 压力作用下油品蜡晶颗粒微观特征 [J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2021, 45(3): 127–132. ■

(上接第 200 页)

- [13] Subbiahdoss G, Reimhult E. Biofilm formation at oil-water interfaces is not a simple function of bacterial hydrophobicity [J]. *Colloids Surf B*, 2020, 194: 111163.
- [14] Sakthipriya N, Doble M, Sangwai J S. Enhanced microbial degradation of waxy crude oil: A review on current status and future perspective [J]. *Int J Oil Gas Coal Technol*, 2017, 16(2): 130–165.
- [15] 冯宪明, 马火宝, 杜胜男, 等. 中间苍白杆菌对含蜡原油除蜡降黏效果分析 [J]. *精细化工*, 2020, 37(9): 1933–1939.
- [16] 王萍. 微生物乳化原油的机理及影响因素研究 [D]. 廊坊: 中国科学院研究生院(渗流流体力学研究所), 2013.
- [17] Vieira I M M, Santos B L P, Rezene D S, *et al.* An overview of current research and developments in biosurfactants [J]. *J Ind Eng*