

科研与开发

C_{12~24} 正构烷烃的催化氯化反应研究

王宏力¹, 杨晓刚¹, 孟祥平², 李敏³, 郭歌¹, 王启翰¹

- (1. 河南省化工研究所有限责任公司, 河南 郑州 450052;
2. 中国石油化工股份有限公司中原油田分公司天然气处理厂, 河南 濮阳 457162;
3. 河南省医药设计院有限公司, 河南 郑州 450000)

摘要:重点研究了 C_{12~24} 正构烷烃在加热、光催化和化学催化条件下氯化反应的反应特征, 并对这 3 种氯化方式进行了对比分析; 探讨了化学催化氯化反应的影响因素, 利用正交实验得出最佳工艺条件为: 反应时间 12 h, 反应温度 70℃, 催化剂加入量 1% (质量分数), 进氯速度 25 g/h。实验证明该催化剂可大大缩短反应时间, 提高设备利用率和产品质量, 为氯代烃产品的工业化生产方式的选择提供了依据。

关键词: 正构烷烃; 氯化反应; 化学催化

中图分类号: TQ222.214; O623.21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)01-0037-03

Study on chloro-substituted reaction of C_{12~24} n-alkanes

WANG Hong-li¹, YANG Xiao-gang¹, MENG Xiang-ping², LI Min², GUO Ge¹, WANG Qi-han¹

- (1. Henan Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450052, China;
2. Natural Gas Processing Plant of Zhongyuan Oilfield, SINOPEC, Puyang 457162, China;
3. Henan Pharmaceutical Design Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The characteristics of chloro-substituted reaction of C_{12~24} n-alkanes under the condition of heating, photocatalysis and chemical catalysis are studied, and the comparative analysis on the three methods is made. The influential factors on chloro-substituted reaction of C_{12~24} n-alkanes under the condition of chemical catalyst are emphatically discussed. The optimal reaction conditions are as follows: 12 hour of reaction time, 70℃ of reaction temperature, 1 wt% of the catalyst content, 25 g/h of the feeding speed of chlorine. The research provides theoretical basis for mode selection of industrialized production of chlorinated hydrocarbons.

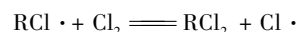
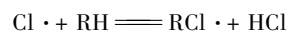
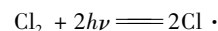
Key words: n-alkanes; chloro-substituted reaction; chemical catalyst

C_{12~24} 正构烷烃的氯化反应是氯代烃产品工业化生产的主要反应形式, 我国是氯代烃产品的生产大国, 尤其是作为增塑剂和阻燃剂使用的氯代烃其产能已超过 50 万 t/a, 随着塑料和橡胶制品产量的不断增加, 氯代烃产品的需求量也在不断扩大。目前, 传统的氯代烃生产工艺多以热氯化 and 光氯化为主, 这样不仅设备利用率低, 而且因为反应物料的停留时间延长也对产品质量产生了不良影响, 特别是在当前激烈的市场竞争中, 这一问题表现地尤为突出。笔者在实际生产的基础上, 结合热氯化 and 光氯化的反应特点, 研究了以过氧化物和偶氮类化合物作为氯代反应的复合催化剂来制备氯代烃, 并对该反应的影响因素进行了探讨。

1 实验部分

1.1 实验原理

烷烃氯化是一种取代反应^[1-2], 是以自由基进行的链式氯化反应, 反应中有热、光或催化剂的存在, 能保证自由基的生成, 使反应正常进行, 化学反应式如下:



.....



其中 C_nH_{2n+2-m}Cl_m 中 Cl_m 的质量分数为 40% ~ 70%, R 为 C_{12~24} 正构烷烃。

氯化反应时, 光、热能或催化剂的存在, 能使氯分子产生活性氯原子, 活性氯原子取代烷烃分子中的氢, 生成带自由基的烃和氯化氢, 带自由基的烃又与氯分子作用生成氯代烷烃和新的活性氯原子。然后, 活性氯原子再和氯代烷烃分子进行反应, 又生成带自由基的氯代烷烃和氯化氢, 这样延续下去, 呈连锁反应, 该氯化反应为一放热反应。

1.2 主要原料和实验装置

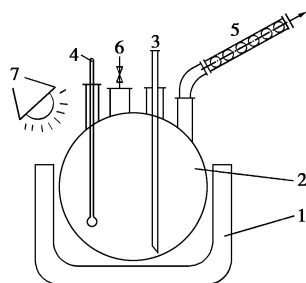
1.2.1 主要原料

固体石蜡 54[#], 液体石蜡, 荆门产, 中性, 稠环芳烃质量分数 ≤ 0.1%; 液氯, 工业品, 含氯质量分数 ≥ 99.6%, 含水质量分数 ≤ 0.04%, NCl₃ 质量分数

$\leq 40 \times 10^{-6}$; 催化剂, 自制。

1.2.2 实验装置

C_{12-24} 正构烷烃氯化反应的实验装置见图 1。



1—电加热套;2—四口反应瓶;3—进氯气管;4—温度计;
5—冷凝器;6—加料取样口;7—紫外灯

图 1 C_{12-24} 正构烷烃氯化反应的实验装置

1.3 实验操作

1.3.1 氯质量分数 < 60% 的氯代烃

将 100 g 液体石蜡投入反应瓶中, 分别采用加热、紫外灯照射或加入适量催化剂 3 种氯化方式, 打开氯气阀门, 保持反应温度在 $65 \sim 105^\circ\text{C}$, 待反应液黏度有明显增加时, 定时取样检测氯代烃的氯含量, 待其达到目标含量后, 通入压缩空气进行鼓泡, 吹去残留的氯化氢气体, 即得到 pH 为 (7 ± 0.5) 、氯质量分数 < 60% 的氯代烃产品。

1.3.2 氯质量分数 > 70% 的氯代烃

将 100 g 固体石蜡投入反应瓶中, 加热使其熔融, 选择加入适量催化剂或开启紫外光源, 加足量溶剂, 打开冷凝器进出水管, 开启氯气阀门, 待反应正常后, 保持反应温度在 $65 \sim 85^\circ\text{C}$ 。该氯化反应是一种放热反应, 随着反应的进行, 反应液黏度逐步增加, 故需加入一定量的溶剂调整其黏度, 以保证进行深度氯化^[3]。反应结束后进行后处理, 经洗涤、过滤、蒸除溶剂、干燥、粉碎, 最后得到氯质量分数 > 70% 的氯代烃。

2 结果与讨论

2.1 催化氯化与热氯化、光氯化的比较

热氯化、光氯化 and 化学催化氯化 3 种氯化方法的实验数据汇于表 1。

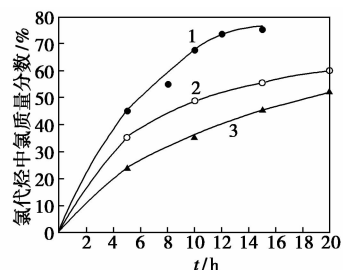
从表 1 可以明显看到, 采用化学催化法可以使氯化反应时间大大缩短, 并降低了反应温度。其原因是由于加入了催化剂后, 降低了反应的活化能, 从而使活化温度降低, 提高了反应活性。用光氯化法, 虽然也能缩短反应时间, 但却没有降低反应温度。在实验过程中, 无论使用何种氯化方式, 当温度达到

表 1 热氯化、光氯化和化学催化氯化的实验数据

氯化方法	热氯化			光氯化			化学催化氯化		
	7#	8#	20#	17#	19#	22#	1#	2#	4#
反应时间/h	20	19	20	10	10	10	8	6	7
反应温度/ $^\circ\text{C}$	104	96	100	100	105	103	74	75	75
平均进氯量/ $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	17.5	16.7	17.0	24.5	23.4	25.1	31.0	35.0	34.0
物料氯质量 分数/%	52.0	48.3	49.3	48.3	47.6	49.3	55.0	48.5	52.1
色泽	浅黄			浅黄			微黄		

56°C 时, 就会产生温度的突升现象, 这说明在该温度下, 产生了活性氯原子, 它开始取代烷烃中的氢, 因此该温度就是反应的活化温度。此外, 从产品的外观上看, 用化学催化法生产的产品色泽比热氯化法、光氯化法都浅。

3 种氯化方式在不同时间的取样分析结果也证明了化学催化法优于光氯化法及热氯化法, 见图 2。



1—化学催化氯化;2—光氯化;3—热氯化

图 2 氯代烃中氯含量随时间的变化曲线

从图 2 可以看出, 随着反应时间的增加, 反应速率逐渐减慢, 曲线趋于平缓, 从 3 种氯化方法的曲线相比较可得出化学催化法的反应速率最高; 3 种氯化方法的优势为化学催化氯化 > 光氯化 > 热氯化反应。

2.2 化学催化氯化的最佳反应条件的选择

以氯质量分数 > 70% 的氯代烃的制备为例, 影响产品氯含量的因素有反应时间 (A)、反应温度 (B)、催化剂加入量 (质量分数, C)、通氯速率 (D) 等, 采用正交实验法对最佳反应条件进行初步筛选, 选用 $L_9(3^4)$ 正交方案, 考核指标为产品中的氯含量。见表 2、表 3。

表 2 正交实验法设计化学催化氯化反应的因素水平表

因素	A/h	B/ $^\circ\text{C}$	C/%	D/ $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
1	8	70	0.5	25
2	10	75	1.0	28
3	12	80	1.5	30

表3 化学催化氯化反应的正交实验结果

编号	A/h	B/°C	C/%	D/g·h ⁻¹	氯质量分数/%
1	8	70	0.5	25	66.80
2	8	75	1	28	64.81
3	8	80	1.5	30	58.19
4	10	70	1	30	68.66
5	10	75	1.5	25	65.93
6	10	80	0.5	28	61.34
7	12	70	1.5	28	72.41
8	12	75	0.5	30	71.92
9	12	80	1	35	69.05
K_1	189.80	207.87	200.06	201.78	
K_2	195.93	202.66	202.52	198.56	
K_3	213.38	188.58	196.53	198.77	
k_1	63.27	69.29	66.69	67.26	
k_2	65.31	67.55	67.61	66.19	
k_3	71.13	62.86	65.51	66.26	
R	9.86	6.43	2.00	1.07	

由表3可看出,正交实验最佳工艺条件为 $A_3B_1C_2D_1$ 。最佳工艺参数为反应时间 12 h,反应温度 70°C,催化剂加量 1%,进氯速度 25 g/h。各因素对产品中氯含量的影响大小为反应时间 > 反应温度 > 催化剂加入量 > 通氯速率。

2.3 化学催化氯化验证实验

从表4可以看出,经正交实验得出的优化条件对催化氯化反应是合适的,催化效果显著,不仅可以满足氯化反应的要求,而且产品物理性能也会改善;由于化学催化氯化反应速度快,放热量较大,工业化

生产中应增加换热面积,以保证反应热的及时移出。

表4 化学催化氯化验证实验数据

化学催化法		
序号	时间/h	氯质量分数/%
1	10	70.90
2	10	70.00
3	11	71.66
补A	11	71.13
补B	12	73.23

3 结语

(1)以过氧化物和偶氮类化合物复配的催化剂,对正构烷烃的氯化反应具有显著的催化效果,可有效加速反应的进行,可在氯代烃的工业化生产中提高设备利用率,缩短反应周期,提高产品质量。

(2)正构烷烃氯代反应的活化温度为 56°C。

(3)对热氯化、光氯化 and 化学催化 3 种方法进行对比分析,工业化选择优势顺序为:化学催化 > 光氯化 > 热氯化反应。

(4)通过该实验中所得出的化学催化氯代烃生产的最佳生产工艺经补充实验验证,可以指导实际生产操作参数的确定。

参考文献

- [1] 恽魁宏. 有机化学[M]. 北京:高等教育出版社,1982:86-103.
- [2] 李述文. 实用有机化学手册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1986:129-132.
- [3] 阙道悠. 催化反应器设计[M]. 北京:中国石油出版社,1992:160-162. ■

Hempel 中国新工厂开业 满足中国涂料市场不断增长的需求 高度关注研发

世界领先的船舶漆、集装箱漆、装饰漆和工业漆供应商 Hempel(赫普)集团日前宣布,旗下位于中国广州的新工厂正式开业。新工厂拥有最先进的生产设施,将帮助赫普中国发展业务,不断满足中国涂料市场需求。全新的研发中心也坐落于新工厂,该研发中心是赫普集团全球第三大研发中心。

赫普集团是世界领先的涂料供应商,业务包括装饰漆、工业漆、船舶漆、集装箱和游艇漆。赫普集团的产品和技术处于领先地位,如帮助客户降低燃油消耗的船舶漆技术和降低有机溶剂排放的涂料产品等。赫普集团分支机构遍及全球 80 多个国家,拥有 21 间工厂、47 家销售办公室以及超过 150 个存货点。

赫普广州新工厂是赫普集团全球最新且最大的工厂,总占地面积 56 000 m²,年生产能力超过 4 200 万 L/a,最大产能设计为 5 500 万 L/a。广州新工厂将取代位于蛇口的旧工厂,目前旧工厂的员工也已搬迁至新工厂。

赫普集团总裁兼首席执行官 Pierre-Yves Jullien 先生

正式宣布新工厂的开业并表示:“新生产设施代表了涂料制造行业最先进的技术。位于广州的全新研发中心和培训中心也将推动赫普集团在中国以及全球的创新发展。”

新工厂进一步体现了赫普集团对环境保护的承诺。它采用了最新的环保技术来最大程度降低工厂的碳足迹,如自动连续生产设施以降低粉尘的产生,溶剂回收装置,以及废气焚化装置、活性炭过滤装置以及密封面,消防水收集装置,确保整个工厂的生产过程中不产生工业废水。

赫普集团副总裁兼亚太区总裁侯永生先生表示,新工厂增加的产能将助力赫普集团在中国市场的业务发展。他还说道:“我们对中国市场有着坚定的承诺,设备先进的广州新工厂的开业以及全新研发中心的投入使用是我们加强中国业务发展计划的一部分。”

赫普广州新工厂位于广州经济技术开发区永和经济区,距香港以北 100 km。工厂建设用时 14 个月,总投资 2.05 亿人民币(约 2 250 万欧元)。(付冰漪)