

苯叉二氯的连续气相水解反应工艺研究

严生虎^{1*}, 蒋鑫¹, 倪凤超¹, 沈介发¹, 刘建武¹, 张跃¹, 陶文平², 顾雷杰²

(1. 常州大学流动化学与过程工程研究所, 江苏常州 213164;

2. 中盐常州化工有限公司生产部, 江苏常州 213034)

摘要:以苯叉二氯为原料, 活性炭为载体的负载酸为催化剂, 在固定床反应器中连续合成苯甲醛。考察了苯叉二氯气相水解反应的温度、负载酸类型、酸的负载量、反应物料摩尔比、水解时间等对反应的影响。优化得到最佳的工艺参数组合: 质量分数 98% 硫酸浸渍活性炭, 得到负载量为 35% 的负载酸催化剂, 气相反应温度为 220℃, 水与苯叉二氯物料摩尔比为 6:1, 水解时间为 6.5 s 时, 苯甲醛收率达到 98%。

关键词: 苯叉二氯; 水解反应; 固定床; 负载酸催化剂

中图分类号: TQ244.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0153-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.036

Study on continuous process of gas-phase hydrolysis of benzal chloride

YAN Sheng-hu^{1*}, JIANG Xin¹, NI Feng-chao¹, SHEN Jie-fa¹, LIU Jian-wu¹, ZHANG Yue¹,
TAO Wen-ping², GU Lei-jie²

(1. Institute of Flow Chemistry & Process Engineering, Changzhou 213164, China;

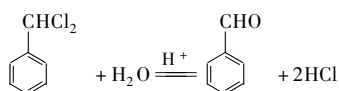
2. China Salt Changzhou Chemical Co., Ltd., Changzhou 213034, China)

Abstract: Benzaldehyde is continuously synthesized from benzal chloride in a fixed-bed reactor, using activated carbon supported acid as catalyst. The effects of reaction temperature, types of acids, loading of acid, molar ratio of reactant and hydrolysis time on the hydrolysis of benzal chloride are investigated. The optimal reaction conditions are obtained as follows: activated carbon supported sulfuric acid, 35% of sulfuric acid loading, 220℃ of the reaction temperature, 6:1 molar ratio of H₂O and benzal chloride, 6.5 seconds of hydrolysis time. Under the optimal condition, the yield of benzaldehyde can reach 98%.

Key words: benzal chloride; hydrolysis; fixed-bed reactor; supported acid catalyst

苯叉二氯是甲苯侧链甲基二氯代反应的产物。由于侧链甲基上 3 个氢原子的化学性质都比较活泼, 在高温、光照或引发剂的存在下, 甲苯易发生 α -H 的自由基连串氯代反应, 因此, 苯叉二氯通常与氯化苄、苄川三氯同时存在于氯化反应产物中, 不同取代度的反应产物呈现交叉分布^[1]。工业生产中, 苯叉二氯主要以大型氯化苄装置的副产物出现, 约占氯化苄产量的 5% ~ 12%, 主要存在于产品精馏残液中。当前, 我国氯化苄生产量约 25 万 t/a, 该残液若得不到妥善处理, 将严重污染环境, 并影响氯化苄装置的正常生产。

目前, 工业上处理苯叉二氯残液的方法是将其精馏纯化后经水解反应合成苯甲醛产品^[2-6], 以实现废弃物的合理处置和资源化利用。反应方程式如下:



事实上, 甲苯氯化水解法是多年来苯甲醛工业生产的经典路线。但是, 现有苯叉二氯水解反应技术为间歇工艺^[7-8], 工艺过程稳定性差, 选择性和收率低, 三废污染严重, 生产效率低, 导致废液处理效果差, 资源化利用率不高。研究开发苯叉二氯的连续水解反应技术, 是实现其废液高效处置和资源化利用的关键。

关于苯叉二氯水解反应工艺的连续化, 严生虎等^[9]利用微通道反应器对其液相水解反应进行了工艺过程强化研究, 在反应时间至 370 s 时, 可实现 69.2% 的原料转化率和 99.9% 的产物选择性, 但液相水解反应相对较慢的本征动力学反应速度, 制约了连续液相水解反应工艺的应用。Takeshi 等^[10]提出过在气相反应条件下进行苯叉二氯水解反应的方法, 可在负载酸的非均相催化剂作用下连续合成苯甲醛。但该方案缺乏对工艺条件的优化探索, 对实验条件并未进行细致考察以及分析其中出现不同现

象的原因,同时未对催化剂的使用情况进行考察,工艺过程叙述较为模糊。

本文中在上述研究基础上,设计了适用的固定床非均相催化水解反应装置,探索了苯叉二氯的气相连续水解反应,并且比较了气液相反应速率。该工艺进一步工艺优化和过程强化,可望形成具有应用前景的连续水解工艺技术。在此基础上,系统研究了负载酸的种类、负载量、物料配比、反应温度、停留时间等对苯叉二氯固定床催化气相水解反应效果的影响,考察了避免结焦的工艺条件范围,获得了苯叉二氯连续气相水解反应优化工艺条件,为该工艺的产业化应用奠定了技术基础。

1 实验部分

1.1 原料

甲苯、浓硫酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯气、活性炭、盐酸,工业级一级品;磷酸,化学纯,天津市化学试剂三厂;磷钨酸-水合物,分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司。

1.2 实验器材

NYT-6313 型常压微型固定床反应装置,自制;HYM-PO-B2-NS-08 型计量泵,日本 Fuji-Tech Industries Corporation;P3000A 型计量泵,北京创新通恒科技有限公司;DLSB-系列冷却循环泵,南京科尔仪器设备有限公司;GC-7890B 型气相色谱分析仪,安捷伦科技(中国)有限公司等。

1.3 分析条件

HP-5 Φ 0.32 mm \times 30 m 玻璃毛细管柱;FID 检测器;柱温 180 $^{\circ}$ C;检测室温度 250 $^{\circ}$ C;气化室温度 250 $^{\circ}$ C;载气(氮气)压力 0.4 MPa;氢气 0.4 MPa;进样量 0.2 μ L。

1.4 实验步骤

原料制备:利用甲苯和氯气为原料,采用光氯化法,制备粗品苯叉二氯;再经精馏得到纯苯叉二氯,苯叉二氯(经 GC 分析) \geq 99.5%。

将活性炭分别浸渍在硫酸、磷酸、磷钨酸溶液中 3 h 后取出,用去离子水洗涤后,放入 80 ~ 100 $^{\circ}$ C 干燥箱中,干燥 2 h,得到负载酸催化剂。通过改变酸浓度、浸泡时间等,得到负载量为 25%、30%、35%、40%、45% 的负载酸催化剂。

催化水解反应:搭建如图 1 所示的固定床催化水解反应装置,将负载酸催化剂装填在气相反应柱中。设定固定床上中下 3 段的温度分别为 220、210、205 $^{\circ}$ C,利用计量泵将苯叉二氯、水分别同时输入反应柱中进行气相反应,产生的 HCl 气体通过尾气吸收装置排放至清水中进行收集。通过调节固定床反应器温度来控制反应温度,通过调节物流流速来调节水解反应的停留时间。物料离开反应区后经冷却降温终止反应,冷凝液收集于接收罐中。从接收罐取样,静置分层,取有机相用 10% 碳酸钠和去离子水依次洗涤至中性后,进行气相色谱检测分析。

(上接第 152 页)

4 改造效果

改造实施后,经过近 8 个月的运行,乙醛精制塔运行平稳,未发生因乙醛精制塔异常导致的非计划停车。塔顶馏出乙醛质量分数均大于 98%,中采乙醛质量分数由原来的 5% 左右降至 1% 左右。

5 结论

(1) 提高装置运行稳定性。通过改造,乙醛精制塔稳定运行周期得到延长,消除了因乙醛精制系统导致的装置其他系统工艺波动。中采 12 板温度控制 99 ~ 102 $^{\circ}$ C,14 板温度控制 68 ~ 71 $^{\circ}$ C,32 板温度一般控制 50 $^{\circ}$ C,塔顶馏出温度控制 15 ~ 17 $^{\circ}$ C。

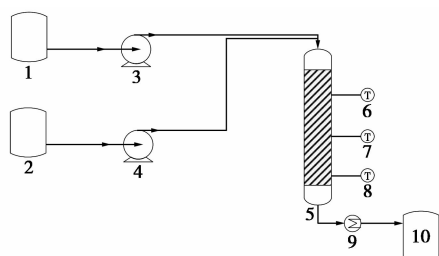
(2) 由于丙酮既溶于醋酸乙烯又溶于水,不易分离,因此,必须保证中采畅通和对中采量及采出温

度的控制。采出不畅容易在塔内自聚,采出温度不合适则影响洗丙酮塔效果,重则在洗丙酮塔内发生物料团聚。

(3) 通过改造,节省了乙醛精制塔运行过程中的检维修次数和费用。通过中采温度和中采量及塔顶温度即可判断问题所在并及时做出响应,恢复工艺稳定。

参考文献

- [1] 巫传英,夏素兰,刘红卫. 醋酸乙烯装置乙醛精馏塔中乙醛聚合原因分析及改造措施[J]. 天然气化工,2009,34(3):63-66.
- [2] 沈新安. 四聚乙醛合成工艺的改进[J]. 化工进展,2005,24(12):1419-1422.
- [3] 刘瑞江,曾崇余. 乙醛合成三聚乙醛反应规律的研究[J]. 南京工业大学学报,2004,26(6):29-32.
- [4] 申艳霞,江焕峰,汪朝阳. 缩醛化反应研究进展[J]. 有机化学,2008,28(5):782-790. ■



1—苯叉二氯;2—水;3,4—输送泵;5—负载酸的固定床;
6,7,8—温度探测计;9—冷凝器;10—收集器

图1 苯叉二氯固定床连续气相水解反应
实验装置

2 结果与讨论

2.1 负载酸催化剂对反应的影响

在苯叉二氯与水的摩尔比 6:1, 反应温度控制在 210℃, 停留时间 5 s 条件下, 考察了质量分数 80% 的不同负载酸催化剂对反应的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 负载酸催化剂对反应的影响

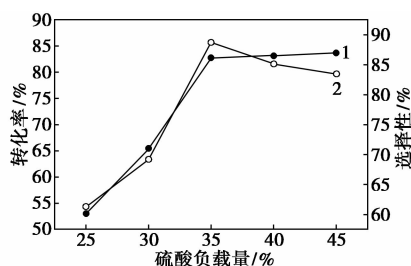
负载酸	磷酸	硫酸	磷钨酸
转化率/%	76.69	80.70	52.27
选择性/%	89.18	88.72	49.19

从表 1 可见, 依照实验步骤中催化剂制备方法, 活性炭负载浓度为 80% 的不同酸种类, 负载量 30%, 得到的负载酸催化剂的催化效率有明显的差距。其原因在于, 磷酸、磷钨酸解离的 H^+ 浓度要低于硫酸, 导致苯叉二氯转化率下降; 而硫酸解离的 H^+ 浓度要高于其他 2 种, 并且富含大量的磺基团, 可以使反应体系的活化分子转化速率加快, 得到较高的转化率和选择性。

2.2 催化剂负载量对反应的影响

考察不同酸类型对反应的影响之后, 在苯叉二氯与水的摩尔比 6:1, 反应温度控制在 210℃, 停留时间 5 s 条件下, 考察不同浓硫酸负载量对反应的影响, 结果如图 2 所示。

从图 2 可见, 负载量对催化剂活性影响较大。在低负载量的情况下, 浓硫酸与载体之间存在相互作用, 使活性中心减少, 催化活性较低。但负载量过高时, 由于大量酸性结晶的形成, 表面质子浓度显著下降, 催化活性的提升并不非常明显。本实验中在所用催化剂负载量为 25% 时, 苯叉二氯的转化率只有 52.97%; 在负载量达到 35% 时, 其转化率为



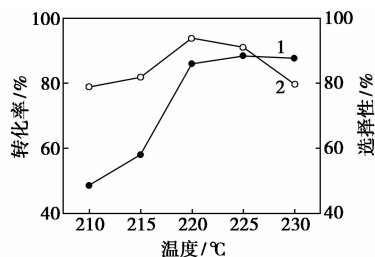
1—转化率;2—选择性

图 2 酸负载量对反应的影响

82.70%; 在负载量达到 45% 时, 其转化率为 83.66%, 催化剂的催化活性同负载量 45% 时相比, 并未有显著提升。通过上述结果可以看出, 负载量为 35% 的催化剂活性最高, 这说明活性组分在载体上的分散的确对催化剂的催化活性有很大的影响。因此催化剂的负载量选择 35%。

2.3 反应温度对气相催化水解的影响

选用 2.2 中制备的硫酸型负载酸催化剂, 在苯叉二氯与水的摩尔比 6:1, 停留时间 5 s 时, 考察了反应温度对反应的影响, 结果如图 3 所示。



1—转化率;2—选择性

图 3 反应温度对反应的影响

从图 3 可见, 气相反应所需的加热温度最高达到 230℃, 远远超过刘成兵^[8]研究的液相反应温度 110℃。随着温度的升高, 反应转化率不断上升, 选择性呈现先增后降的趋势。其原因在于, 随着温度的升高, 反应速率随着温度的升高而加快, C—Cl 键断裂所需键能增加, 从而转化率和选择性在逐渐增加; 当温度高于 225℃ 时, 分子活性很高, 分子间发生脱 HCl 缩合反应的比率增加, 苯叉二氯在反应器中会出现结焦, 导致选择性降低。因而选择 220℃ 作为反应温度。

2.4 物料摩尔比对气相催化水解的影响

选用 2.2 中制备的硫酸型负载酸催化剂, 在反应温度 220℃, 停留时间 5 s 时, 考察了水与苯叉二氯的摩尔比分别为 3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1 时对反应的影响, 结果如图 4 所示。

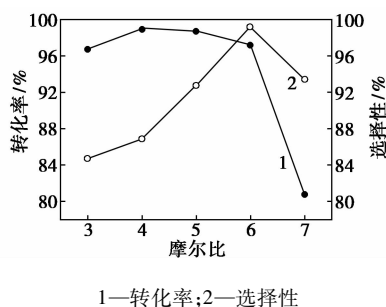


图 4 反应物料摩尔比对反应的影响

从图 4 可见,在摩尔比小于 6:1 之时,随着摩尔比的增加,反应的选择性增加,摩尔比为 6:1 时收率最高;摩尔比大于 6:1,反应的转化率和选择性均开始急速下降。其原因在于,随着水/苕叉二氯摩尔比的增加,可增加水解反应中活性底物与水分子的碰撞概率,加快反应速率,提高反应转化率和收率。当水量过高时,水分子降低了苕叉二氯底物的浓度,导致碰撞反应概率反而有所降低。因而将反应的物料配比设定在 6:1。

2.5 停留时间对气相催化水解的影响

选用 2.2 中制备的硫酸型负载酸催化剂,在水与苕叉二氯的摩尔比 6:1,反应温度 220℃ 时,考察水解时间为 2~8 s 时对反应的影响,结果如图 5 所示。

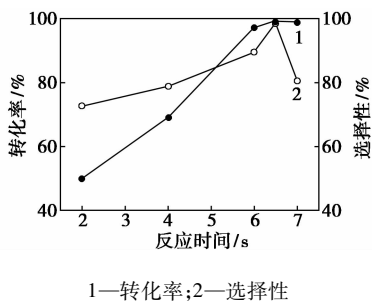


图 5 水解停留时间对反应的影响

由图 5 可见,气相催化水解的最佳停留时间应该为 6.5 s。

在本研究中,采用了反应通道体积固定的微型固定床反应器,不同的水解体积空速对应着不同的流速,水解体积空速越短,流速越高;水解体积空速越快,流速越慢。在水解体积空速低于 6.5 s 时,较快的气体流速使得反应分子间的传热效果加强,反应速率加快,反应的转化率和选择性有所提高;当水解体积空速超过 6.5 s 后,同时间下,水分子的增加导致传热效果下降,大大降低了反应的选择性。相

关专利^[10]报道停留时间在 2~20 s 时,最高收率为 96.2%,而本研究中水解体积空速 6.5 s,反应收率已达到 98%,具有非常高的反应效率。

3 结论

(1) 以苕叉二氯为原料,活性炭负载硫酸得到的催化剂,在微型固定床反应器中研究了其气相连续水解反应工艺,形成了由苕叉二氯连续合成苯甲醛的优化工艺技术。

(2) 苕叉二氯连续气相水解反应的最佳工艺条件为:以硫酸型负载酸作为催化剂,负载量 35%,水与苕叉二氯物料摩尔比为 6:1,反应温度 220℃,停留时间 6.5 s。在此条件下,苯甲醛的收率可达 98%。

参考文献

- [1] 唐薰,邓凤其,邹纤生. 甲苯侧链催化氯化产物分布的研究[J]. 湖南大学学报,1996,23(6):54-57.
- [2] 王晋黄,刘慧仙. 苕叉二氯的合成[J]. 精细石油化工,1998,(1):32-34.
- [3] Szegedi A, Popova M, Lazar K, *et al.* Impact of silica structure of copper and iron-containing SBA-15 and SBA-16 materials on toluene oxidation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 177:97-104.
- [4] Liu Ya, Zhang Ping, Tian Baozhu, *et al.* Core-shell structural CdS@SnO₂ nanorods with excellent visible-light photocatalytic activity for the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. ACS Applied Mater Interfaces, 2015, (7):13849-13858.
- [5] 徐华龙,沈伟,潘欣蔚,等. 苯甲酸气相加氢合成无氯苯甲醛用 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂[J]. 催化学报,1997,15(5):384-387.
- [6] 陈良坦,邓卫平,张来英. 一种制备无氯苯甲醛的纳米催化剂合成及性能[J]. 催化学报,2006,23(5):443-447.
- [7] 王毅,乔旭. 氯化苕制备苯甲醛的研究[J]. 精细化工中间体, 2005,35(1):44-46.
- [8] 刘成兵. 二氯苕粗品催化水解制苯甲醛的研究[J]. 上海化工, 2015,40(4):10-12.
- [9] 严生虎,陈代祥,沈卫,等. 微通道反应器中苕亚甲基二氯水解制苯甲醛连续流工艺[J]. 化工进展,2013,32(2):299-302.
- [10] Takeshi Kondow, Kamifukuoks, Okazaki, *et al.* Vapor phase catalytic hydrolysis of benzal chloride or its halogen or trifluoromethyl-substitute to form benzaldehyde or substitute; US, 4450298 [P]. 1984-03-22. ■