

4-氯代邻苯二甲酸酐合成的中试研究

周兆良¹, 许青青¹, 阳永荣²

(1. 浙江工业大学浙西分校化学与制药工程系, 浙江 衢州 324000;

2. 浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江 杭州 310027)

摘要:以苯酐为原料, 水为介质, 先用氢氧化钠中和生成邻苯二甲酸单钠盐, 再向混合体系通氯气, 亲电取代得纯度大于72% (HPLC)的4-氯邻苯二甲酸单钠盐。然后经酸化、脱水、精馏。中试规模制备了纯度大于98.5% (HPLC)的4-氯邻苯二甲酸酐。探索了反应条件对转化率和选择性的影响。结果表明, 最佳反应条件为: 体系的 pH 4.5~5.5、水/苯酐质量比 2.0~2.2、反应温度 55~65℃、通氯速度 30~50 L/min, 反应时间 180~220 min。苯酐转化率 84.4%, 总收率 50%~60%。

关键词:4-氯邻苯二甲酸酐; 氯气; 中试

中图分类号: TQ031.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)02-0081-04

Pilot study on synthesis of 4-chlorophthalic anhydride

ZHOU Zhao-liang¹, XU Qing-qing¹, YANG Yong-rong²

(1. Department of Chemistry and Pharmaceutical, West Branch of Zhejiang Industry University, Quzhou 324000, China;

2. Department of Chemical and Bio Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The sodium salt of phthalic anhydride is prepared by neutralization of sodium hydroxide with phthalic anhydride and an aqueous medium, subsequently the sodium salt of 4-chloro phthalic anhydride is synthesized by electrophilic substitution of chlorine gas, and the purity is more than 72% (HPLC). Then after acidification, dehydration and rectification, 4-chloro phthalic anhydride are gained with purity more than 98.5% (HPLC) in the pilot-plant-scale. The effect of various reaction conditions on selectivity and conversion is investigated. The experimental results indicate that the production yield can reach 50%~60% and the conversion of phthalic anhydride is 84.4% under the optimum reaction conditions: the system pH value of 4.5~5.5; the mass ratio of water to phthalic anhydride of 2.0~2.2; reaction temperature of 55~65℃; reaction time of 180~220 min.

Key words: 4-Chlorophthalic anhydride; chlorine; scale-up synthesis

4-氯邻苯二甲酸酐(4-chlorophthalic anhydride), 又名4-氯代苯酐, 具有较高的活性, 成为近年研究的热点^[1], 在医药、农药、塑料、染料等领域应用广泛: 可作为植物生长促进剂; 可以制取抗氧化剂、抗肿瘤药物^[2-4]、高纯度的染料中间体一氯代蒽醌^[4-6]; 作为原料生产各种聚酰亚胺的路线, 被认为是目前世界上最先进和最经济的路线。同时, 4-氯邻苯二甲酸酐或4-氯邻苯二甲酸被广泛地用于酞菁颜料的改性剂, 如在苯酐—尿素法生产铜酞菁的配方中加入质量分数10%~15%的4-氯邻苯二甲酸或其钠盐来烘焙可以得到具有优良耐溶剂性、耐皂洗性、耐酸碱性和耐热稳定性的改性酞菁。我国是酞菁蓝的生产大国, 也是出口大国, 目前主要生产较低级牌号的铜酞菁, 如颜基比为15:1、15:2铜酞菁牌号的产品出口到美国、欧洲后, 通过加入少量的改性剂变成颜基比15:3、15:44铜酞菁, 以2~3倍的价格返销我国。为了提高我国铜酞菁产品质量和其在

国际市场中的竞争力, 改进4-氯代邻苯二甲酸及其酐的合成方法具有十分重要的意义。

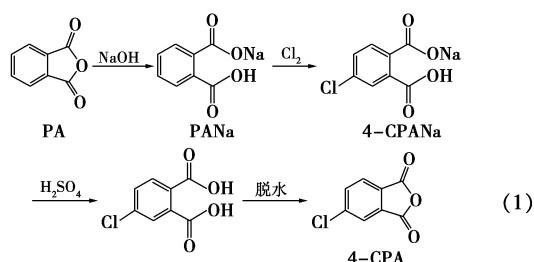
1 制备4-氯邻苯二甲酸酐的工艺路线

目前, 国内外已提出10多种制备4-氯邻苯二甲酸酐的方法^[7-22], 但是从工业角度出发的合成方法却极为少见。笔者采用改进的次氯酸钠法, 即以苯酐(PA)为原料、水为介质, 先用氢氧化钠中和生成邻苯二甲酸单钠盐(PANa), 再向混合体系通氯气, 苯环亲电取代制得纯度大于72% (HPLC)4-氯邻苯二甲酸单钠盐(4-CPANa)。然后通过酸化、脱水、精馏得纯度(HPLC)大于98.5%的4-氯邻苯二甲酸酐(4-CPA)。反应式如式(1)。

本研究在充分小试基础上进行了中试规模的研究, 较为全面地探索了反应体系 pH、水分含量、反应温度、反应时间等对4-氯邻苯二甲酸及其酐收率的影响, 并得到最佳工艺条件。该技术具有原料价廉

收稿日期: 2009-09-28; 修回日期: 2009-12-28

作者简介: 周兆良(1961-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事精细化工产品的合成和应用研究; 许青青(1969-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事有机合成和计算化学的研究工作, 通讯联系人, xuqq33@163.com。



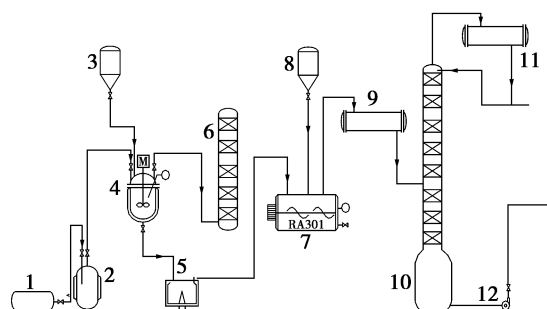
易得,工艺流程短、反应条件温和、操作简便,采用标准设备,收率较高,4-氯代苯酐/3-氯代苯酐比例高等优点。通过产能 100 t/a 的中试装置生产的 4-氯代邻苯二甲酸酐,半成品和成品均可作为商品出售,从用户返回的信息表明,产品的质量指标完全符合要求。

2 试验部分

实验主要原料: NaOH, 工业固碱, 质量分数 $\geq 97\%$, 巨化集团; 苯酐, 工业一级, 质量分数 $\geq 98\%$; 液氯, 钢瓶, 巨化集团。试验流程如图 1 所示。

如图 1 所示,在尾气吸收釜中加入 50 kg 水和 10 kg 固碱,取样分析碱含量。在反应釜中加入 30.2 kg 苯酐和 70 kg 水,开动搅拌,加热至 90 ~ 95℃,慢慢加入固碱 14.5 kg,调 pH 为 4.5 ~ 5.5。降温到 50℃,以 30 ~ 50 L/min 的速度通入氯气,随反应的进行,pH 降低,逐渐添加质量分数 30% NaOH 维持反

应体系的 pH。以每 30 min 分析一次尾气碱含量,换算成苯酐转化率来控制整个反应的时间。当苯酐转化率达到 84% ~ 85% 时,停止通氯气,继续保温反应 1 h。离心分离,干燥得产品。HPLC 分析:邻苯二甲酸钠(PANA) 15.5% (质量分数,下同),4-氯邻苯二甲酸钠(4-CPANA) 72%,3-氯邻苯二甲酸钠(3-CPANA) 0.5%,4,5-邻苯二甲酸钠(4,5-CPANA) 10%,3,4-氯邻苯二甲酸钠(3,4-CPANA) 1.5%。



1—氯气钢瓶;2—氯气缓冲槽;3—氢氧化钠高位槽;4—搪玻璃反应釜;5—离心机;6—尾气吸收釜;7—酸化釜;8—硫酸高位槽;9,11—冷凝器;10—精馏塔;12—泵

图 1 4-氯邻苯二甲酸酐试验流程示意图

干燥后的产品用质量分数 10% ~ 25% 的硫酸酸化,然后加溶剂二甲苯回流脱水,回流 6 ~ 8 h 到分水水器不再有水流出,将二甲苯蒸出,当蒸完二甲苯

(上接第 80 页)

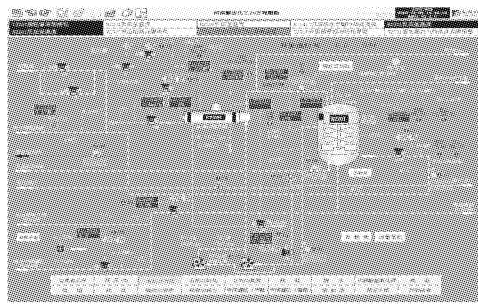


图 8 合成反应工序流程画面

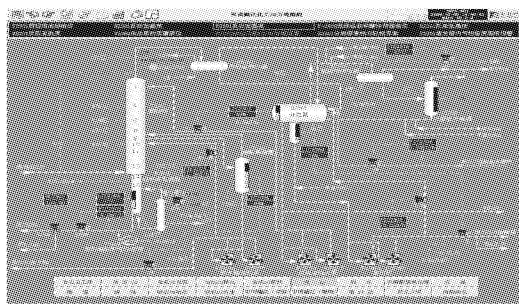


图 9 脱轻工序流程画面

多个点。工艺包括合成、转化、蒸发、脱轻、脱水、成品、提馏、脱烷、吸收、丙酸回收等。系统从 2008 年开始实施,2009 年正式运行。

系统结构:整个系统从控制网、系统网、监控网均实现双网冗余。其网络拓扑结构如图 7 所示。

典型运行画面如图 8、图 9 所示。

4 结语

甲醇低压羰基合成法生产醋酸项目是国产设计工艺,首次采用国产 DCS 控制的醋酸项目。自 2007 年开始实施,2008 年 11 月投入运行。至今生产平稳,系统运行稳定,在系统控制方案设计和实施上可以完全满足醋酸生产的要求。

参考文献

[1] 陈洪波,孙伟善.关于醋酸工业的现状与发展前景分析[J].北京:中国石油和化工经济分析,2003.
 [2] 米镇涛.化学工艺学[M].北京:化学工业出版社,2006.
 [3] 周春晖.化工过程控制原理[M].杭州:浙江大学出版社,1998. ■

后抽真空蒸出氯代苯酐,使与硫酸钠盐分离,将蒸出的氯代苯酐熔化后加到蒸馏塔中进行真空精馏。本试验精馏塔高6 m、直径133 mm、塔釜200 L、精馏塔内丝网填料。采用间歇精馏操作,先蒸出苯酐,然后蒸出4-氯苯酐(4-CPA),纯度99.0% (HPLC)。

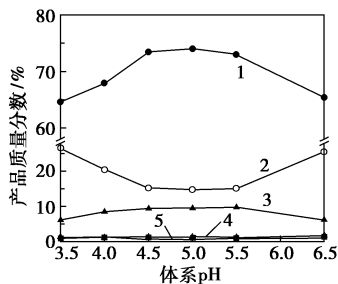
反应过程中氯气用流量计控制,使通氯气速度恒定。尾气用过量的氢氧化钠吸收,在反应过程中每30 min用标准的盐酸溶液滴定分析尾气吸收液中碱的含量,折算出氯气反应的量,再换算出苯酐的转化率来监控整个反应的时间。

采用日本岛津公司LC-6A高效液相色谱仪测定产物中3,4-氯代苯酐及各种二氯苯酐的含量。色谱条件:Wakosil- II 5C18 HG色谱柱(250 mm × 4.6 mm i. d.);SPD-6A检测器,流动相为去离子水1.65 L+无水硫酸钠6 g+甲醇1.35 L,加入磷酸调节pH至2.2;柱温39℃;流速1 mL/min。

3 结果与讨论

3.1 反应体系 pH 的影响

反应温度60℃、Cl₂ 42 L/min、反应时间200 min等操作条件不变,只通过改变pH考察反应体系的酸度对产品含量(质量分数)的影响,其结果见图2(图中数据均为3次实验平均值,下同)。



1—4-CPANa; 2—PA; 3—4,5-CPANa;
4—3,4-CPANa; 5—3-CPANa

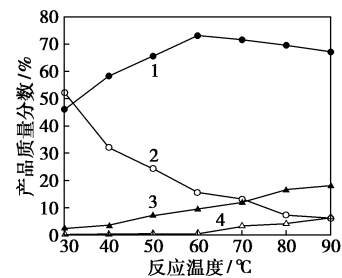
图2 反应体系 pH 对产品含量的影响

在酸性条件下Cl₂易生成Cl⁺离子,Cl⁺离子作为亲电试剂进攻苯环引发卤代亲电取代反应。但因苯酐和邻苯二甲酸在水中的溶解度很小,为了增加溶解度,加入碱有利于氯气的溶解,增加反应速度。从图2看出最适宜的pH为4.5~5.5。因此在整个反应过程中要不断用碱来中和反应生成的HCl,使体系pH保持在此范围。

3.2 反应温度的影响

邻苯二甲酸钠氯代反应是平行反应,随温度改变产品相对比例将会改变。其他条件不变,考察了

反应温度对产品含量的影响,其结果见图3。



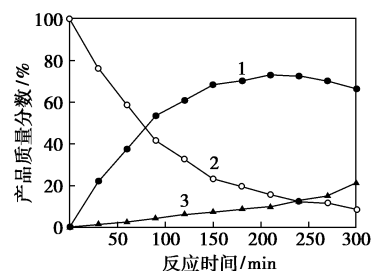
1—4-CPANa; 2—PANa; 3—4,5-CPANa; 4—3-CPNa

图3 反应温度对氯化产品含量的影响

从图3中看出,副产物4,5-二氯体的含量随温度的升高而缓慢增加,主产物4-氯体的含量随温度呈现先增加后减小的变化趋势,60℃左右时达到最大。因此较高的温度对生成副产物有利,较低的温度对生成主产物4-CPA有利。但是温度降低到60℃以下,反应速度减慢,达到一定转化率所用的时间就要增加,生成的产品4-CPA也会进一步发生连串反应使4,5-二氯体增多。综合考虑,比较合理的反应温度是55~65℃。

3.3 反应时间的影响

邻苯二甲酸钠的氯代反应产生单氯体和二氯体是属于连串复杂反应,而该工艺追求的是中间产品,因此,反应时间短则转化率低不能满足产品的要求;反应时间长则选择性差,也不能满足产品要求。产能从小试到15 t/a模试装置到产能100 t/a的中试装置,发现反应体系中组分的含量随反应时间有较大的变化。其他条件不变,随反应时间变化各种组分的含量变化见图4。



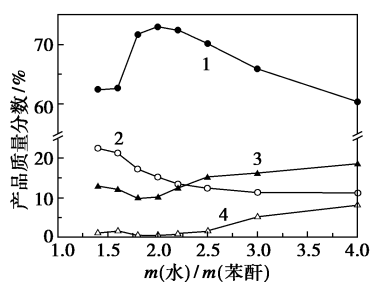
1—4-CPANa; 2—PANa; 3—4,5-CPANa

图4 反应体系中各种组分的含量随时间的变化

从图4看出,增加反应时间PANa的转化率增加,但当反应时间超过220 min时,目的产物4-CPANa的含量开始下降,副产二氯苯二甲酸钠的含量明显地增加。因此对于邻苯二甲酸钠的氯代反应过程,不能过高地追求PANa的转化率,一般控制在84%~85%,反应时间在180~220 min为最佳。

3.4 反应体系中的含水量的影响

在温度 60℃、pH = 4.5 ~ 5.0、通氯速度 42 L/min、反应时间 200 min 条件下,通过改变水/苯酐质量比,考察加入水量对产品含量的影响,其结果见图 5。



1—4-CPANa; 2—PANa; 3—4,5-CPANa; 4—3-CPANa

图 5 水/苯酐比值对产品含量的影响

从图 5 看出,当水/苯酐的质量比为 2.0 ~ 2.2 时,4-CPA 的收率最好。随水量的增加,4-CPA 的收率降低,主要原因是随着水量的增加,邻苯二甲酸钠溶解在水中的量增多,同时反应生成的 4-CPANa 在水中的溶解量也增加,使得生成二氯化产品的机率增加。随水量降低到 1.8 以下,反应系统出现暴沸现象,原因是体系的固含量比较大,搅拌比较困难,当氯气通入时产生大量的泡沫,搅拌效果很差,从实验的现象看到上层细颗粒的邻苯二甲酸钠几乎静止不动,随氯气的通入大量黏附在反应釜的壁面,反应热不能有效传出,产生局部过热导致反应体系暴沸。因此比较合理的水量是苯酐质量的 2.0 ~ 2.2 倍。采用控制加入水的量使反应物始终处于饱和的情况下反应,生成的产品很快结晶析出,避免过氧化产生,提高反应选择性。

3.5 4-CPA 精馏

苯酐的沸点与 4-氯苯酐的沸点相差 10℃,4-氯苯酐的沸点与 3-氯苯酐的沸点相差 20℃,因此,采用精馏法分离将 4-氯苯酐提纯,但由于原料中各种组分的熔点比较高,其塔釜温度必须达到 200℃,使得精馏时所用的真空度受到限制,如果在 3 ~ 4 kPa 压力下精馏,塔釜和塔顶的温度在 180℃左右,会使馏分在管道中堵塞,因此采用高真空度、低温度精馏很难使系统稳定操作。因此要合理地控制其真空度,同时各种组分的沸点差距较小,要采用较大的回流比,几乎接近全回流来分离各组分。在试验中发现,在压力 6 ~ 7 kPa,回流比 200 ~ 300 下精馏,塔顶先采出未反应的苯酐馏分,纯度为 96.5% (HPLC); 4-氯邻苯二甲酸酐(4-CPA)质量分数小于 3.1%; 3-

氯邻苯二甲酸酐(3-CPA)质量分数小于 0.02%; 4,5-二氯邻苯二甲酸酐(4,5-CPA)质量分数小于 0.08%。塔釜液连续精馏,当塔顶温度为 205℃时,采出 4-CPA 馏分,纯度 99.0% (HPLC),另外苯酐质量分数小于 0.36%,3-CPA 质量分数小于 0.01%; 4,5-CPA 质量分数小于 0.02%。

4 结语

(1)本工艺路线中 pH 的控制比较重要,在 pH = 4.5 ~ 5.0,其 4-氯体的收率和选择性比较好。

(2)本工艺路线所涉及的反应是复杂反应,典型的有 4 个平行反应和 2 个连串反应。比较合理的反应温度为 55 ~ 65℃。该工艺 4-氯体不可能一边反应一边从反应体系中移去,只能控制反应时间使得转化率较高,同时使生成的二氯化体最少。当反应温度 60℃时,反应时间 180 ~ 220 min 为最佳反应条件。

(3)固-液-气三相反应体系对水分有一定的要求,但本试验的反应生成物是留在溶液中的,将再一次与 Cl⁺ 反应生成副产物,因此要控制水量使反应物结晶成固体离开液相,避免产生副反应。但当水量是苯酐的 1.8 倍时,反应体系的重复性比较差,体系一旦发生波动就要发生暴沸。比较合理的加水量是苯酐的 2.0 ~ 2.2 倍(质量比)。

(4)产品提纯采用精馏分离法,可得到高纯 4-氯苯酐。本路线较佳工艺条件为压力 6 ~ 7 kPa,回流比 200 ~ 300。

参考文献

- [1] 丁孟贤. 聚酰亚胺 - 化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 117 - 122.
- [2] Stauffer Chemical Company. Preparation of halophthalic anhydrides: US, 4785121[P]. 1988 - 11 - 15.
- [3] Beecham Group PLC. Novel compounds: US, 4959374[P]. 1990 - 09 - 25.
- [4] Robert K Y Zee-Cheng, Cheng C C. N-(aminoalkyl) imide antineoplastic agents: Synthesis and biological activity[J]. J Med Chem, 1985, 28 (9): 1216 - 1222.
- [5] Toshiba Corp. Optical recording medium: JP, 63191690[P]. 1988 - 08 - 09.
- [6] BASF AG (DE). 3-t-butyl-4-Hydroxyphenylpropionic acid (1, 3-dihydro-1, 3-dioxo-2H-isoindol-2-yl) alkyl derivatives and organic material stabilised therewith: DE, 3500058[P]. 1986 - 07 - 10.
- [7] Goodrich CO B F. Improvements in or relating to the nuclear chlorination of aromatic carboxylic acids: GB, 628401[P]. 1949 - 08 - 29.
- [8] Alying E E. The chlorination of phthalic acid in alkaline solution[J]. Journal of the Chemical Society, 1929: 253 - 256.

(下转第 86 页)

化途径优选构建的递阶层次结构模型具有一定的通用性与灵活性,可为其他工业固体废物资源化途径优选评价提供借鉴与参考。

1 电石渣资源化途径优选评价模型

1.1 建立层次结构模型

电石渣资源化途径的多样性决定了对其评价具有多目标性,所以其优选评价模型应该是一个多目标决策系统。目前,层次分析法 (Analytical Hierarchy Process, 简称 AHP) 是国际上通用的多目标决策方法之一。它具有要求的信息量少、决策时间短、灵活实用等特点,能使决策结果更符合实际,特别适合复杂问题的决策分析^[5]。因此,运用 AHP 法进行定性与半定量的评价,不仅利于对电石渣资源化途径做出全面客观的分析,从不同角度研究各因素对资源化途径的影响,也便于引导和规范电石渣的管理工作。

按层次分析法的思想,可将电石渣资源化途径优选模型分层次、按属性、定性与半定量相结合,合理选择和设置指标体系,以资源化途径的优选为核心构建递阶层次结构模型。该模型层次可分以下 4 层:①目标层(A层),即电石渣资源化途径的优选(A);②准则层(B层),是衡量目标能否实现的标准,包括经济因子(B₁)、环境因子(B₂)和资源化因子(B₃);③指标层(C层),可以反映准则特性的定性和半定量指标。其中经济因子(B₁)准则下分环境成本(C₁)、资源成本(C₂)和产品收益(C₃)3个指标层;环境因子(B₂)准则下分水体污染(C₄)、大气污染(C₅)、土壤污染(C₆)、有害成分浓度阈值(C₇)和土地侵占(C₈)5个指标层;资源化因子(B₃)准则下分生产普通硅酸盐水泥的要求(C₉)、生产蒸压粉煤灰砖的要

求(C₁₀)、替代石灰制硬硅钙石型硅酸钙保温材料的要求(C₁₁)、用于玻璃生产的要求(C₁₂)和其他资源化途径的要求(C_p, p > 12)4个(或以上)指标层;④方案层(D层),是指实现目标的方法手段等,包括生产普通硅酸盐水泥(D₁)、生产蒸压粉煤灰砖(D₂)、替代石灰制硬硅钙石型硅酸钙保温材料(D₃)、用于玻璃生产(D₄)和其他资源化途径(D_q, q > 4)4种(或以上)资源化途径。

按目标层到方案层自上而下地将各类因素之间的直接影响关系排列成4个不同层次,形成以资源化途径的优选为总目标,经济、环境和资源化为评价准则,细分为12个(或以上)指标和4种(或以上)方案的递阶层次结构 E-E-R (Economy-Environment-Resources)模型,如图1所示。

1.2 评价模型中各指标层(C层)的含义

1.2.1 经济因子

环境成本 C₁:采用库存方式处理电石渣对环境与人类造成污染与危害需要付出的经济代价;

资源成本 C₂:弃用“二次资源”购买原始资源作为生产原料所需要的经济成本;

产品收益 C₃:利用“二次资源”为原料进行生产所创造出来的资本累积。

1.2.2 环境因子

水体污染 C₄:采用库存方式处理电石渣对水体造成的影响;

大气污染 C₅:采用库存方式处理电石渣对大气造成的影响;

土壤污染 C₆:采用库存方式处理电石渣对土壤造成的影响;

(上接第 84 页)

- [9] Moore T S, Marrack M T, Proud A K. The application of Hofmann's reaction to substituted phthalimides[J]. Journal of the Chemical Society, 1921, 119:1786-1791.
- [10] 华东师范大学. 一种 4-氯代苯酐的制备方法: 中国, 1526710 [P]. 2004-09-08.
- [11] Occidental Chemical Corporation (NY). Photochlorination of phthalic anhydride: US, 5300201 [P]. 1994-04-05.
- [12] Occidental Chemical Corporation (NY). Preparation of halogenated phthalic anhydrides: US, 5059697 [P]. 1991-10-22.
- [13] Keith S, Michael B, Walter E P, et al. Selective mono-chlorination of aromatic compounds[J]. Green Chemistry, 1999(1):83-90.
- [14] 吕宏飞, 张春荣, 张惠, 等. 液相空气氧化法合成单氯代苯酐的工业试验[J]. 化工进展, 2003, 22(4):401-403.
- [15] Toray Industries. Process for halogenation of benzene and benzene

derivatives: WO, 03099748 [P]. 2003-12-04.

- [16] Clariant GmbH. Process for the nuclear chlorination of ortho-xylene: EP, 1398304 [P]. 2004-03-17.
- [17] 中国科学院长春应用化学研究所. 单氯代邻二甲苯的制备方法: 中国, 1080278 [P]. 1994-01-05.
- [18] Ding Mengxian, Li Haiying, Yang Zhenhua, et al. Comparative study on polyimides from 3,3'- and 4,4'-linked diphtalic anhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59:923-930.
- [19] 中国科学院长春应用化学研究所. 氯代苯酐异构体的分离方法: 中国, 1186063 [P]. 1998-07-01.
- [20] General Electric Company. Methods for the preparation of 4-chlorophthalic anhydride: US, 6528663 [P]. 2003-03-04.
- [21] Occidental Chemical Corporation (NY). Method for the preparation of halophthalic anhydrides: US, 5003088 [P]. 1991-03-26.
- [22] Gen Electric. Methods for the preparation of 4-chlorophthalic anhydride: US, 6528663 [P]. 2003-03-04. ■