

利用 DD 混剂合成丙烯酸-3-氯-2-丙烯酯

封禄田¹, 孙剑飞¹, 赫秀娟², 石爽¹

(1. 沈阳化工学院应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142;

2. 沈阳化工学院材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:为了综合利用 DD 混剂(1,3-二氯丙烯和 1,2-二氯丙烷的混合物),以工业副产品 DD 混剂为主要原料,使 1,3-二氯丙烯与丙烯酸、氢氧化钠反应,合成了丙烯酸-3-氯-2-丙烯酯并分离出 1,2-二氯丙烷,并确定了适宜的工艺条件。

关键词:DD 混剂;分离;相转移催化

中图分类号:TQ09

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)05-0045-02

Using DD mixture to synthesize 3-chloro-2-propenyl acrylate

FENG Lu-tian¹, SUN Jian-fei¹, HE Xiu-juan², SHI Shuang¹

(1. School of Applied Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. School of Material Science and Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: To make full use of the DD mixture (a mixture mainly consisting of 1, 3-dichloropropene and 1, 2-dichloropropane), the DD mixture was used as raw material to synthesize 3-chloro-2-propenyl acrylate and 1, 2-dichloropropane was separated, via the reaction of 1, 3-dichloropropene in the DD mixture with acrylic acid and sodium hydroxide. The optimum reaction conditions were also obtained.

Key words: DD mixture; separation; phase transfer catalysis

DD 混剂的主要成分为 1,3-二氯丙烯(含顺、反式异构体)和 1,2-二氯丙烷,是丙烯氯化生产 3-氯丙烯并进一步通过氯醇法生产环氧氯丙烷过程中产生的主要副产品,目前我国每年生成近万吨。DD 混剂对环境污染严重,制约了我国环氧氯丙烷等行业的发展^[1]。国内外都曾经将 DD 混剂用作农药杀虫剂、油漆稀释剂或设备清洗剂,甚至焚烧处理^[2-3],但这从环保角度看都是“三废”的转移。也有文献报道 DD 混剂可以通过氯化、胺化分别合成多氯代烷和多胺环氧固化剂^[4-5]。DD 混剂中的 1,2-二氯丙烷是重要的有机合成中间体和溶剂,可以通过水解、氨化及消除等化学反应转化成为其他产品^[6-7],但由于 DD 混剂中各组分沸点相近(1,2-二氯丙烷 97℃、顺 1,3-二氯丙烯 104℃、反 1,3-二氯丙烯 112℃),难以通过精馏完全分离,DD 混剂长时间受热后又能够分解出 HCl,对精馏塔的效率 and 设备的耐腐蚀性提出了很高的要求^[1]。所以 DD 混剂综合利用的问题从 20 世纪 60 年代就已提出,但至今仍未完全解决。笔者利用 DD 混剂中 1,3-二氯丙烯的活性与丙烯酸钠反应,生成的丙烯酸-3-氯-2-丙烯酯是一种新型的丙烯酸酯单体,其沸点远高于 1,2-

二氯丙烷,通过蒸馏可以将二者轻易分离。

1 实验部分

1.1 主要原料及处理

所用 DD 混剂为沈阳永新化工股份有限公司的工业副产品,简单蒸馏除去碳化杂质,测得其中成分为: $w(1,3\text{-二氯丙烯}) = 38.1\%$ 、 $w(1,2\text{-二氯丙烷}) = 61.4\%$ 。丙烯酸,工业品,减压蒸馏以除去聚合物及杂质,最后纯度为 99.5%。氢氧化钠、各种阻聚剂和催化剂等,均为分析纯。

1.2 合成反应步骤

丙烯酸中加入适量的阻聚剂,搅拌水浴冷却,加等摩尔的氢氧化钠中和,脱水,按 $n(1,3\text{-二氯丙烯}):n(\text{丙烯酸钠}) = 1:1$ 加入 DD 混剂,在催化剂存在下,搅拌加热,在 75~95℃ 进行酯化反应,反应完成后降温出料。

将物料抽滤分离除去反应生成的 NaCl 沉淀,滤液常压蒸馏,收集 96~98℃ 馏分,为 1,2-二氯丙烷,剩余物于 1.33 kPa 下减压蒸馏,收集 57~65℃ 馏分,即为丙烯酸-3-氯-2-丙烯酯。

收稿日期:2006-01-22

基金项目:沈阳化工学院中青年基金资助项目(200008)

作者简介:封禄田(1961-),男,博士生,副教授,现从事精细化工材料等领域的研究,024-89383299, lutian.feng@163.com。

1.3 组成分析和结构表征

DD 混剂原料组成和产品纯度采用上海分析仪器厂生产的 103 型气相层析仪检测分析, 色谱柱: PEG15%, 红色 102 载体。DD 混剂和 1,2-二氯丙烷的气相色谱分析条件为: 柱室温度 90℃, 热导池温度 110℃, 气化温度 150℃; 丙烯酸 3-氯-2-丙烯酯的气相色谱分析条件为: 柱室温度 110℃, 热导池温度 150℃, 气化温度 180℃。红外光谱分析使用日本岛津 IR-435 型红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 反应物配比的影响

在 DD 混剂的主要成分 $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 中有 4 种类型的氯原子, 其中烯丙基氯最为活泼, 容易与丙烯酸钠发生亲核取代反应。体系中 1,2-二氯丙烷起到分散介质作用, 并作为共沸脱水剂除去体系中的水, 利于亲核取代反应进行。反应过程中 1,3-二氯丙烯过量时, 消耗不完全, 分离出的 1,2-二氯丙烷纯度低; 丙烯酸钠过量时, 1,2-二氯丙烷就会参与反应, 造成 1,2-二氯丙烷的产率下降, 并生成丙烯酸酯混合物。因此以 DD 混剂中 1,3-二氯丙烯为基准, 与丙烯酸钠等摩尔配比进行反应为宜。

2.2 阻聚剂和催化剂的选择

为了防止实验过程中丙烯酸酯聚合, 分别采用了对苯二酚、对羟基苯甲醚、吩噻嗪和 2,2-二苯基-1-三硝基苯肼(DPPH) 自由基型阻聚剂进行实验, 前 2 种阻聚剂在碱性条件下被中和成为酚钠, 吩噻嗪溶解性较差, 阻聚效果不好, 在体系中生成较多的聚合物, 丙烯酸酯的产率都很低, 而选用 DPPH 效果较好, 用量仅为反应物质量的 1/1 000。

反应为固-液两相反应, 一般要使用相转移催化剂, 类似反应有文献采用氯化亚铜催化剂^[8]。笔者分别采用聚乙二醇-400、三乙基苄基氯化铵、三乙胺和氯化亚铜作催化剂进行实验。聚乙二醇-400 作催化剂时, 体系泡沫多、两相分离时不易分层; 使用氯化亚铜催化剂时产率低, 仅为 49%; 三乙基苄基氯化铵与三乙胺的催化效果相近, 但前者价格较贵, 所以确定三乙胺为催化剂。三乙胺的催化作用是与氯化物形成季铵盐 $\text{R}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$, 后者为相转移催化剂。

2.3 反应条件的正交实验结果

反应物丙烯酸、氢氧化钠和 1,3-二氯丙烯都以 0.5 mol 为基准, 通过初步实验, 确定了反应温度、反

应时间和三乙胺用量的 3 因素 3 水平的正交实验(详细数据略), 通过极差分析可知反应温度为主要影响因素, 反应时间次之, 三乙胺用量影响很小, 反应温度在 85℃ 时产率最高, 温度再高聚合等副反应增加使产率下降; 反应时间增加产率提高, 分别补充反应时间为 7、8 h 的实验, 丙烯酸 3-氯烯丙酯的产率均不超过 75%; 三乙胺用量影响很小。最后确定本反应的适宜条件为: 反应温度 85℃, 反应时间 6 h, 三乙胺用量 3.5 mL。在此条件下丙烯酸 3-氯烯丙酯的质量产率达到 75.6%, 测得产品纯度为 97.1%, 并分离出 1,2-二氯丙烷的收率为 81.5%, 纯度为 95.3%。

2.4 红外光谱分析

丙烯酸 3-氯-2-丙烯酯包括顺式和反式 2 种异构体, 实际产品的气相色谱分析也表明产物中含有 2 种化合物。产品红外谱图如图 1 所示。分析图 1 可看到, 在 1725 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的强吸收峰, 是由于酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 与烯键共轭造成吸收频率降低的结果, 且在 1265 、 1050 cm^{-1} 处存在 2 个吸收峰, 肯定了化合物为 α 、 β -不饱和羧酸酯; 3080 、 3040 cm^{-1} 处的吸收峰归属为与 $\text{C}=\text{C}$ 相连的 $\text{C}-\text{H}$ 键的不对称伸缩振动峰, 再结合 1630 cm^{-1} 处较强的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰及指纹区 $660\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 存在的多个烯键 $\text{C}-\text{H}$ 键面外弯曲振动峰, 其中也包括 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的伸缩振动吸收峰, 表明产物中含有不同形式的不对称烯键, 如 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 和 $\text{RCH}=\text{CHCl}$ (顺、反), 说明产物结构与丙烯酸-3-氯-2-丙烯酯符合。

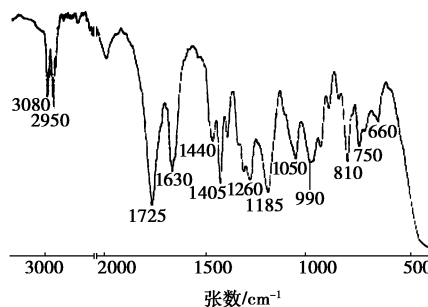


图 1 丙烯酸-3-氯-2-丙烯酯的红外谱图

参考文献

- [1] 张君, 高灿柱. 环氧氯丙烷生产中的绿色化学[J]. 山东化工, 2003, 32(2): 30-32.
- [2] 丁士均, 丁红育, 孙军. DD 混剂的综合利用[J]. 氯碱工业, 1994 (12): 1-4.

(下转第 48 页)

法)分析产品色度及测定蒸发残渣;按 GB 6283(化工产品中水含量的测定)分析产品中水的含量。

仪器:岛津高效液相色谱仪 LC-10A,附岛津 XLASS-LC10 色谱工作站;岛津-10A 型紫外可见检测器。

2 试验参数分析

2.1 酯化精馏塔回流比的确定

选用回流比(1~4):1 进行条件试验,进料混酸共 5 kg,经分析其中含有甲酸质量分数为 13.9%,乙酸质量分数为 71.4%,水质量分数为 13.8%,杂质质量分数为 0.9%;所用乙醇质量为 4.13 kg,催化剂(浓硫酸,密度 1.84 g/mL)用量为 0.4 kg。产品酯化效果与回流比关系如表 1 所示。

表 1 酯化效果与回流比关系表

回流比	出料质量/kg			
	甲酸乙酯	乙酸乙酯	水	乙醇
1:1	1.18	6.32	0.92	1.37
2:1	1.39	6.75	0.71	0.93
3:1	1.49	7.30	0.47	0.44
4:1	1.53	7.39	0.43	0.41

由表 1 可知,随着回流比的增大,馏出液中甲酸乙酯、乙酸乙酯的含量也增大,而水及乙醇含量逐渐减少。当回流比为 3:1 和 4:1 时,馏出液中各组分的变化较小。因此,在进行酯化试验时,酯化回流比选择为 3:1。

2.2 乙醇加入量的影响

表 2 乙醇的加入量与酯化率的关系

乙醇实际加入量/ 理论量	甲酸乙酯		乙酸乙酯	
	质量/kg	酯化率/%	质量/kg	酯化率/%
1.0	1.09	97.3	4.17	79.6
1.1	1.08	96.4	4.43	84.5
1.2	1.10	98.2	4.93	94.1
1.3	1.11	99.1	4.98	95.0
1.4	1.11	99.1	4.95	94.5

混酸和催化剂的加入量和上述试验相同;乙醇加入量按同理论量(酯化反应完全时乙醇的加入量)

比值 1.0~1.4 变化,试验酯化率的结果如表 2 所示。由表 2 可知,随着乙醇加入量的增加,甲酸乙酯的酯化率变化较小,这是因为甲酸易酯化,首先生成甲酸乙酯;乙酸乙酯的酯化率随着乙醇加入量的增加而增加。但当乙醇实际加入量与理论量的比值大于 1.2 时,乙酸乙酯的酯化率变化不大,因此酯化试验选择乙醇实际加入量与理论量的比值为 1.2。

2.3 乙醇加入方式的选择

混酸和催化剂的加入量和上述试验相同,乙醇分批次加入,分别选用乙醇一次加入量与理论量的比为 0.2~1.2。结果如表 3 所示。

表 3 乙醇加入方式与馏出液含醇量的关系

	乙醇一次加入量/理论量					馏出液中乙醇质量/kg
	0	0.2	0.4	0.6	1.0	
1.2	0	0	0	0	0	0.16
1.0	0.2	0	0	0	0	0.13
0.8	0.4	0	0	0	0	0.10
0.6	0.6	0	0	0	0	0.09
0.4	0.4	0.4	0	0	0	0.06
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.04

由表 3 可知,当乙醇一次加入时,馏出液中乙醇含量最多,由于乙醇和水互溶,造成分层困难,酯产率降低。因此,乙醇分批加入,每次加入的乙醇量越少,馏出液中乙醇含量越小,考虑到反应时间等因素,每次加入乙醇量应为理论加入量的 20%较为合适。

3 试验结果

3.1 混酸酯化结果

在酯化塔中加入从化工厂醋酸装置脱水塔取出的混酸、催化剂(加入量为混酸质量的 5%~10%)和乙醇。乙醇分批加入,每次加入的乙醇为理论加入量的 20%,加热进行酯化反应 6~8 h。当反应达到平衡后,控制回流比为 3:1,塔顶蒸馏温度小于 77℃,甲酸乙酯、乙酸乙酯和水从塔顶馏出(将反应生成的水和酯及时蒸出可促使反应向酯化反应方向进行)。当塔顶控制温度低于 77℃,馏出物减少时,再加入另一批乙醇。直至反应结束。乙醇最终加入量为理论加入量的 120%。收集馏出液(含甲酸乙酯、乙酸乙酯、水、醇等),混酸酯化结果如表 4 所示。

(上接第 46 页)

- [3] 刘厚全,晏懋肃.环氧氯丙烷和环氧丙烷副产物的综合利用[J].化工环保,1994,14(3):144-147.
- [4] 陈怀九,何家法,余杰,等.1,2-二氯丙烷和 1,3-二氯丙烷混合物氯化新工艺[J].石油化工,1993,22(9):605-610.
- [5] 刘慧森.DD 混剂合成环氧树脂固化剂的研究[D].上海:华东理

工大学,2003.

- [6] 成本诚.1,2-二氯丙烷的性质和应用[J].湖南化工,1990(2):3-5.
- [7] 沈海琴.环氧丙烷生产中副产物 1,2-二氯丙烷的综合利用[J].化学推进剂与高分子材料,1998(3):5-9.
- [8] 吴德和,金轩早,王华强.丙烯酸烯丙酯的合成[J].化学世界,1990(10):446-448. ■