

文章编号: 1005-8893 (2001) 03-0020-03

反应精馏法合成一氯丙酮^{*}

张 跃, 严生虎, 沈介发

(江苏石油化工学院 设计研究所, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用塔式反应器, 用反应精馏的方法合成一氯丙酮, 可以有效控制二氯丙酮的形成。当反应区域一氯丙酮的含量过高时易形成二氯丙酮, 在反应精馏塔内通过调节反应区物料组成选定了合适的提馏段塔板数, 使反应区一氯丙酮质量分数保持相对恒定值, 使反应最终产物一氯丙酮含量在 98% 以上, 二氯丙酮控制在 0.5% 以下。

关键词: 反应精馏; 一氯丙酮; 氯化

中图分类号: TQ 246

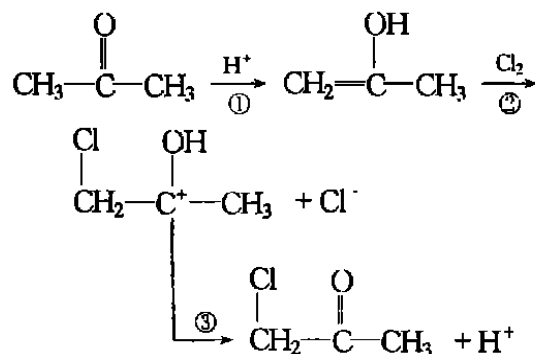
文献标识码: A

一氯丙酮是合成氧氟沙星的重要中间体, 也是合成抗氧剂及制备感光树脂和彩色电影偶联剂, 其用途正在不断扩大^[1~3]。在医药工业中对一氯丙酮的含量要求较高, 一般要求质量分数在 98% 以上, 现有间歇氯化法工艺生产的一氯丙酮质量分数一般在 96% 左右, 且副产物 1, 1-二氯丙酮和 1, 3-二氯丙酮很多, 影响了一氯丙酮的收率^[3~6]。

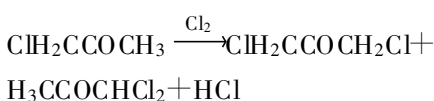
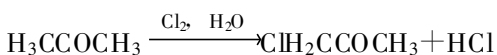
间歇氯化法中二氯丙酮和一氯丙酮很难分离, 因为 1, 1-二氯丙酮和一氯丙酮的沸点只相差 0.3℃, 因而采用精馏装置无法进行分离, 因此在反应过程中严格控制二氯丙酮的生成十分重要。将反应精馏应用于一氯丙酮的制备中, 即采用氯化精馏法合成一氯丙酮可以解决这一问题^[7]。

反应精馏是集反应与精馏于一体的工艺过程, 其特点是一断将目的产物分离, 以减少副反应的进行, 从而使产物纯度提高, 并且可以连续化进行。目前常用于合成酯和醚类的反应, 而在氯化反应中采用反应精馏技术其特点是反应在塔内进行, 塔顶实行全回流, 原料从塔顶进入, 目的产物从塔底放出, 且氯化反应所放出的能量全部提供给精馏, 既节省了能耗, 又提高了产物纯度, 并可以连续化合成。

1 反应过程



在丙酮氯化反应过程中, (1) 反应速度是决定总反应速度的重要步骤, 反应 (2) 和 (3) 速度很快。在氯气存在下向其中加入适量水, 为酸性催化的反应, 主反应和副反应的方程式如下:



2 试验部分

* 收稿日期: 2001-05-11

作者简介: 张跃 (1964—), 男, 江苏泰州人, 博士生, 主要从事精细化学品的研究与开发。

2.1 试验装置

试验装置如图 1 所示，氯气从反应精馏塔中部通入，丙酮从塔顶部 A 加入，B 为塔顶冷凝器，上端接尾气吸收系统下端接四口瓶，反应生产的一氯丙酮从 D 中经溢流管 E 流出。

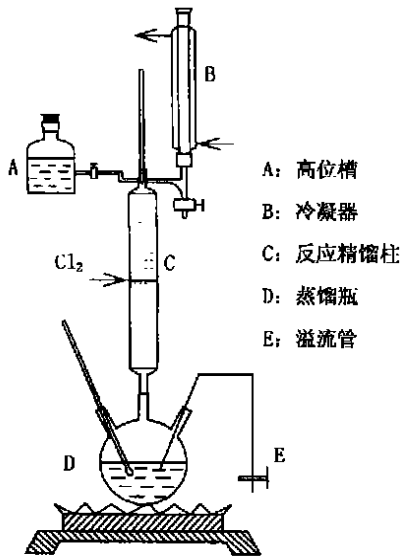


图 1 试验装置图

2.2 试验试剂

丙酮 工业级 质量分数≥99.0%
液氯 常州化工厂 质量分数≥99.5%

2.3 试验操作

将丙酮加入烧瓶中，加热至全回流时通入氯气，当烧瓶内一氯丙酮达到 98% 时，从塔顶开始滴加丙酮，使丙酮加入摩尔速率与氯气通入摩尔速率相同，并从烧瓶中以等摩尔速率放出一氯丙酮，在整个操作过程中分别从烧瓶、通氯口和塔顶三个位置取样分析其物料组成。以气相色谱仪跟踪分析。

3 结果与讨论

3.1 氯气入口处一氯丙酮含量对反应影响

当系统达到平衡时，即烧瓶内一氯丙酮质量分数达到 98%，通氯口 C 处一氯丙酮质量分数在 5%~35% 变化时，该位置二氯丙酮的比例而随之变化，经过 10 分钟后烧瓶内组成随之变化，结果如表 1 所示。

表 1 通氯口位置一氯丙酮质量分数的变化对最终结果的影响

C 处一氯丙酮质量分数, %	C 处对应二氯丙酮质量分数, %	平衡后烧瓶口二氯丙酮质量分数, %	产物质量分数, %
5	0.06	0.20	99.6
10	0.12	0.28	99.4
15	0.13	0.28	98.4
20	0.20	0.63	98.2
25	0.22	0.80	97.5
30	0.44	1.07	97.0
35	0.90	1.74	96.3

由表 1 数据可知，通氯口处一氯丙酮质量分数越高，反应形成的二氯丙酮质量分数越高，由试验得知当通氯口一氯丙酮的质量分数在 20% 左右时，较为适宜。

3.2 系统达到平衡时原料配比对反应影响

表 2 原料配比对反应的影响

丙酮与氯气的物质的量比	通一氯丙酮质量分数, %	通氯口二氯丙酮质量分数, %
1:1.00	16.3	0.08
1:1.05	18.7	0.10
1:1.10	20.7	0.23
1:1.15	23.5	0.39
1:1.20	24.8	0.40
1:1.25	26.9	0.43

不同原料比对反应的影响结果如表 2 所示。由于在原料丙酮中含有微量的水，其起催化作用而消耗一部分氯气，反应不完全时尾气中也含有一定量的余氯，因此氯气需适当过量以有利于反应的进行。当丙酮与氯气的摩尔速率为 1:1.10 时，通氯口处一氯丙酮的质量分数达到 20.7% 时较理想。

3.3 中控分析说明

一氯丙酮和 1, 1-二氯丙酮沸点相差 0.3℃，一般色谱柱很难分离，本实验中采用复合液晶毛细管柱（40 m），氢焰检测器，可以将其有效分离并检测。

4 结 论

反应精馏法合成一氯丙酮可以有效控制二氯丙酮的形成，该法可合成含量在 98% 以上的一氯丙酮，在反应精馏塔通氯口处一氯丙酮的质量分数小于 20% 时，反应效果较为理想。

参考文献:

[1] 张跃. 化工产品用途用户销售手册 [M]. 北京, 化学工业出

版社, 2000.

[2] 叶斌, 沈波. 一氯丙酮合成新工艺研究 [J]. 化学世界, 1998 (6): 300—302.

[3] 章思规. 精细有机化学品技术手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1991.

[4] 姚日生, 曹成付, 边侠玲. 工艺条件对丙酮高选择性一氯化反应的影响 [J]. 现代化工, 1999 (7): 29—31.

[5] 叶斌, 沈波, 杨建平. 一氯丙酮的合成方法 [J]. 精细石油化工, 1998 (3): 44—46.

[6] Krieger K H, Naldi L J, Rosas C B et al. Process for the Preparation of Monochloroacetone [P]. USA: USP4439623, 1984—03—27.

[7] 王滋荣, 翟军. 反应精馏在一氯丙酮制备过程中的应用 [J]. 辽宁化工, 1997 (4): 208—210.

Preparation of Monochloroacetone in Reactive Distillation Column

ZHANG Yue, YAN Sheng—hu, SHEN Jie—fa

(Department of Fine Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The monochloroacetone is prepared in a reactive distillation column. The formation of dichloroacetone is restrained effectively during the process. The dichloroacetone forms only when the monochloroacetone is higher than appropriate in the reaction system. By analysis of the liquid concentration distribution in the reaction zone of the distillation column, the number of theoretic column plate is reckoned. The concentration of monochloroacetone keeps in a proper value, which resulted in a pure product. The concentration of monochloroacetone in it is higher than 98%, that of multchloroacetone is less than 0.5%.

Key words: reactive distillation; monochloroacetone; chlorination

简 讯

我院沈惠平教授获省青年科技创新人才项目

我院青年教师沈惠平教授申请的《先进制造中的一种新型高精度虚拟轴坐标测量机的研究》项目, 最近, 经省科技厅批准为 2001 年江苏省青年科技创新人才项目, 获得 10 万元的科研经费资助。

该项目已申请了国家发明专利并已公布 (申请号: 01108297.6), 主要研究一种新型的三平移 3—R//C ⊥C 型虚拟轴坐标测量机 (VCMM)。该机具有结构刚性强、误差不叠加、制造装配容易、测量空间较大、测量模型、测量空间计算容易、输入—输出具有解耦性, 易于实现控制, 测量精度及测量效率较高等特点。

本次省青年科技创新人才项目竞争十分激烈, 全省仅 19 个名额, 对申请者要求高, 限制条件多, 年龄不能超过 35 岁。参加答辩的都是重点大学的教授、博士、甚至是博士生导师, 名家荟萃。省属高校中仅江苏大学、苏大、扬大和我院四家中标。这充分说明我院青年科技人才成长迅速, 并颇具实力和竞争力。也标志着我院科技工作进入了新的发展阶段。

科技处