

· 科技专论 ·

五氯硝基苯新工艺路线的研究*

天津染料工业研究所 庄友加

摘要: 本文叙述了用六氯苯与硫氢化钠于乙二醇-环己醇混合溶剂中反应制备五氯硫酚, 再经混酸硝化制备五氯硝基苯的配方、操作及使用上述混合溶剂和混酸对产品效率和质量的影响。

五氯硝基苯(PCNB)做为高效低毒的土壤杀菌剂,广泛应用于防治棉花、人参、蔬菜、树苗、花卉等多种农作物的苗期病害,特别是对小麦黑穗病和棉花立枯病效果更佳。

早在1930年联邦德国拜耳公司就开始生产这个品种,我国山西临汾有机化工厂1966年也开始生产五氯硝基苯,均采用二氯苯或三氯苯硝化、氯代的工艺路线,这条路线较为简单、经济,但产品中不可避免地含有1—3%的有害物质六氯苯,影响使用和出口创汇。

降低五氯硝基苯中六氯苯的含量,是我们研究的主要目的。因为这不仅关系到出口创汇,而且有利于人民的身体健康,并为我国生产该产品提供了新的工艺路线。

(2) 继续贯彻沿海地区经济发展战略,切实抓好化工产品出口工作,力争在技术出口方面有所突破,努力推动我市化学工业向外向型转移。

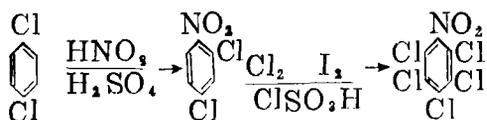
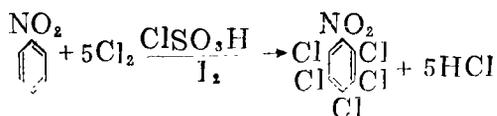
(3) 认真执行国家的产业政策,以国家产业政策为指导,结合我市的具体情况,制订我市化学工业的行业政策,优化行业和产品结构。

(4) 有机化工原料工业十分薄弱,是我市化学工业发展的制约因素之一,要通过

一, 工艺路线的选择

1. 五氯硝基苯合成路线的选择

(1) 用硝基苯直接氯化或用氯苯或三氯苯硝化先后氯代^[1, 2, 3, 4];



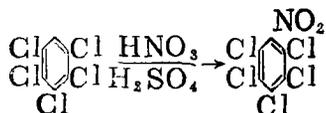
建设大型乙烯工程、发展煤化工,综合利用现有煤油、焦化资源进行深加工,加强与外省市的横向联合等各种途径,逐步予以解决。

(5) 充分、合理地综合利用自然资源是化学工业的显著特点,目前由于管理体制的限制、资源尚未得到充分合理的利用,而另一方面也出现了重复建设盲目生产的问题。因此,随着经济体制改革的不断深化,市化工局对全市化学工业宏观调控、统一规划的职能必须进一步加强。

* 参加人员 丁峰 王占群

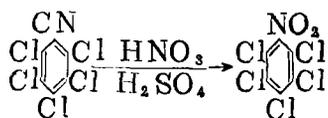
氯代反应需在氯磺酸介质中，在0.3%碘催化剂存在下，于60~100°C进行。目前，国内外大多数厂家都采取这种工艺路线，产品中不可避免地含有1—3%的有害物质六氯苯。

(2) 用五氯苯与混酸直接硝化^[9, 10];



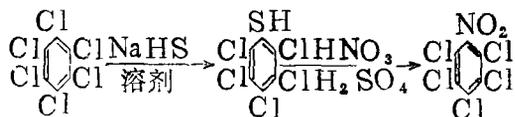
用纯度为66%以上的五氯苯与92%的硫磺共热到100—120°C，再加入99%的硝酸升温到125—145°C反应，可得99%以上的五氯硝基苯，六氯苯含量≤0.6%。

(3) 用五氯苯腈与混酸硝化^[9];



反应可用一步法，由五氯苯腈与混酸在130°C反应制成，也可用二步法，先由五氯苯腈与硫酸加热到220°C，再把硝酸加到转化后的溶液中，在100—120°C反应制成。

(4) 用六氯苯制备五氯硝基苯^[9, 10];



六氯苯与硫化钠在溶剂中反应制得五氯硫酚，然后再与混酸硝化制得五氯硝基苯，六氯苯含量≤0.2%。

根据原料情况与产品对六氯苯含量的要求，我们选择方法(4)进行了研究。

2. 中间体五氯硫酚使用溶剂的选择

五氯硫酚本身是一种橡胶助剂^[10]，也是农药、染料的中间体，它可由六氯苯和硫化钠或硫化钠在不同溶剂中制备；

(1) 以甲醇^[11]或乙醇^[13]为溶剂，必须在高温高压下反应，生成五氯硫酚收率不超过65%。

(2) 以二甲基甲酰胺^[9]、丙酮^[13, 14]等为溶剂，这类极性溶剂可与水成任意比例混合，且和水共沸使反应后溶剂难以回收。

(3) 乙二醇等与水不共沸的溶剂^[15]，其有利点是反应后溶剂回收较为容易，但在反应过程中原料六氯苯激烈升华，使五氯硫酚收率大幅度降低。

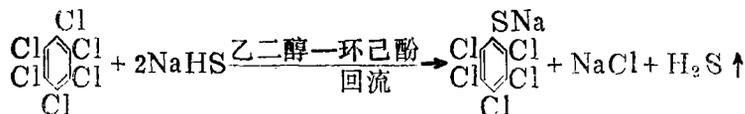
根据以上几种因素和参考国外专利，我们使用乙二醇与羟基烃类的混合溶剂进行五氯硫酚的制备，不但可减缓反应中六氯苯的升华，避免了高温加压操作，还使溶剂易于回收套用，得到高收率、高质量的五氯硫酚。

所以，我们选择的是乙二醇—环己醇混合溶剂。

二 试验部分

1. 五氯硫酚的制备

(1) 反应方程式:



(2) 配方: 列于表1。

原料	规格	分子量	100% 投量	实投量	摩尔数	分子比
粗六氯苯	熔点 $\geq 222^{\circ}\text{C}$ 水分 $\leq 7\%$	285	40g	40g	0.140	1.00
硫化化钠	70%士	56	21g	30g	0.375	2.18
乙二醇	工业品			100g		
环己醇	工业品			34g		
盐酸	工业品	36.5	12.8ml	80ml	0.351	2.50

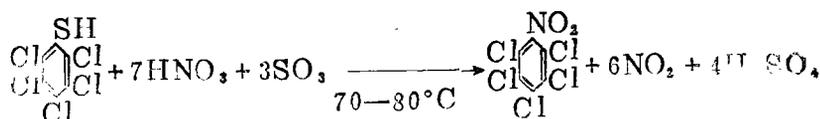
(3) 操作:

在装有搅拌、回流冷凝器及温度计的500ml三口瓶中加入混合溶剂与硫化化钠, 加热使硫化化钠溶解后加入干燥后的六氯苯, 升温至回流反应2.5小时, 反应结束后加水降温至 30°C 以下, 过滤, 用盐酸酸析滤液,

灰色的五氯硫酚呈固体析出, 过滤, 收集滤液进行减压蒸馏, 回收套用, 然后把滤饼打浆, 水洗直至中性, 烘干后粗粉, 测熔点。

2. 硝化

(1) 反应方程式:



(2) 配方: 列于表2。

表2 五氯硫酚硝化制备五氯硝基苯的配方

原料	规格	分子量	100% 投量	实投量	摩尔数	分子比
五氯硫酚	熔点 $\geq 223^{\circ}\text{C}$	282.5	20g	20g	0.071	1
发烟硝酸	$\geq 97\%$	63	58.2g	60g	0.924	13.2
发烟硫酸	$\geq 104\%$	98	83.2g	80g	0.819	11.96

(3) 操作:

在装有搅拌、回流冷凝器及温度计的250ml四口瓶中, 加入发烟硝酸和发烟硫酸, 升温至 50°C , 于 $50-70^{\circ}\text{C}$ 慢慢加入五氯硫酚, 于 $70-80^{\circ}\text{C}$ 反应1小时, 反应结束后降温, 过滤, 把回收的废酸进行综合利用, 然后把得到的五氯硝基苯水洗至中性, 烘干, 称重, 送液相色谱分析。

1. 使用回收溶剂对产品的影响

我们选用乙二醇—环己醇的目的, 就是为了便于回收与套用, 反应后的溶剂可用一般的减压蒸馏方法回收, 套用的次数不限, 每次补加新的混合溶剂到需要量即可, 由于对五氯硫酚的含量没有进行测定, 所以只能从产品的含量及杂质含量来考虑使用回收溶剂的影响, 套用结果如下(见表3)。

三. 试验影响因素与讨论

表 3 使用回收溶剂对产品质量的影响 (数据由液相色谱测定)

原料	用量 (g)	溶 剂	溶剂回收率 (%)	硝化得量 (g)	总收率 (%)	PCNB含量 (%)	六氯苯含量 (%)
粗六氯苯	40	乙二醇-环己醇	72.4	32.7	78.8	97.53	0.07
''	''	''	70.6	32.7	78.8	97.19	0.10
''	''	回收溶剂	67.9	32.2	77.6	95.10	0.22
''	''	''	61.8	32.8	79.1	97.49	0.24

由上表可知,使用回收溶剂对产品的收率无影响,但产品主含量略有降低,有害物质六氯苯的含量由0.1%以下增至0.2~0.3%。

2. 混酸的配比与废酸的利用

根据资料介绍,五氯硫酚:硝酸:发烟硫酸=1:6:2(重量比)时,由于反应生成的水稀释了混酸的浓度,不能循环使用,

若把回收混酸用于邻二氯苯的硝化,然后氯代生产含六氯苯1-3%的粗制五氯硝基苯,则废酸量太大,生产1吨精制五氯硝基苯必须同时生产1.4吨粗制五氯硝基苯,这个比例不适合生产。经过多次试验,我们把上述的投料比减少到1:3:4,使回收的混酸量减少,浓度正好用于邻二氯苯的硝化(含硝酸35%,硫酸58%左右),使生产精制品与粗制品的比例提高至1:4,得到的结果如下(见表4)。

表 4 混酸配比对产品收率和质量的影响

五氯硫酚投量 (g)	97% HNO ₃ (g)	101% 烟酸 (g)	反应温度 (°C)	得量 (g)	收率 (%)	PCNB含量 (%)	六氯苯含量 (%)
20	60	80	70-80	17.2	82.2	97.53	0.07
20	80	60	70-80	17.0	83.3	96.12	0.27
20	60	60	70-80	16.6	79.4	94.81	0.28
20	60	80	70-80	17.1	81.7	98.96	0.27
20	60	80	70-80	17.2	82.2	98.19	0.10
20	60	80	70-80	16.8	80.3	97.19	0.24

投料比为五氯硫酚:硝酸:烟酸=1:3:3时(重量比),物料太稠,搅拌困难。而比例为1:4:3时结果与1:3:4相似,由于硫酸价格比硝酸便宜所以选用1:3:4的比例较为适宜,产品收率与质量均达到国际水平[13]。

酮为溶剂的加压制备五氯硫酚的工艺路线,若有条件很值得一试,该工艺路线可望降低原料成本。

2、废酸用于邻二氯苯硝化的工艺条件还不成熟,需进一步试验或考虑废酸的其它出路,综合利用。

(下转13页)

四、存在问题及改进意见

1. 由于实验条件的局限,没有采用丙

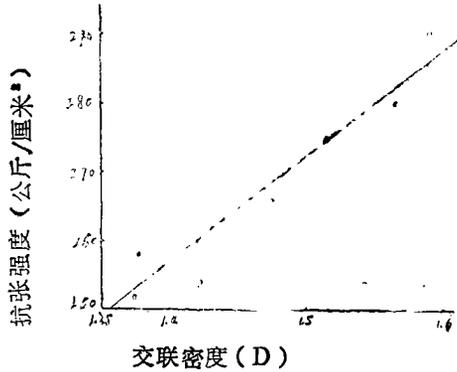


图5 抗张强度与交联密度的关系

$$N = \frac{(2a + 2) \times 1000}{\frac{m_a + m_b}{4} \cdot a} \dots\dots\dots (6)$$

由式(6)计算的极性基团浓度列于表5
从上表可以观察到极性基团浓度越大,其耐水性越差,极性基团浓度越小,其耐水性越好。这一判断基本上与实测结果相符,

表5 极性基团浓度

试样号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
环氧树脂	618	618	618	618	618	6101	6101	6101	6101	6101
开环度	$\frac{1}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{5}{5}$
极性基团浓度	5.24	5.35	5.43	5.49	5.53	4.90	5.05	5.16	5.23	5.31

对于同一种环氧树脂和同一开环度来考察是正确的。但是,对于不同的环氧树脂,这一结论就不完全正确。这就充分说明,影响环氧聚氨酯耐水性的,不仅是极性基团,还有分子量大小、交联密度等。

参考文献

[1] 唐敖庆著 高分子反应统计理论科学出版社, 1985年
[2] O·Lissner, FarbeuLack66, 14 (1966)

(上接第8页)

五、结 论

1. 通过小试证明,由六氯苯制备五氯硝基苯纯度高,六氯苯含量低于0.1%的五氯硝基苯工艺是可行的,但使用回收溶剂制备五氯硫酚时,六氯苯含量为0.2—0.3%。

2. 按照该工艺条件试制时:

五氯硫酚收率 ≥ 95%,

硝化收率 ≥ 80%,

溶剂回收率 ≥ 70%,

混酸回收率 ≥ 70%,

五氯硝基苯总收率为76%,质量与得量均达到国外的试验水平。

[1] ussR636233 (1978)
[2] khimProm196844(5)331~7(Rus)
[3] usp3026358 (1962)
[4] 农药技术报导1959.1.P13-16
[5] CA91-56611 (1979)
[6] usp4026955 (1977)
[7] usp4138438 (1979)
[8] usp3984487 (1976)
[9] usp 4461918 (1984)
[10] usp 3607877 (1971)
[11] usp 3560573 (1971)
[12] 农药技术报导1959.1.p16-19
[13] GerDE 3314649 (1983)
[14] Brit 1428761 (1976)
[15] 日公开 79-30127
[16] 合成材料助剂手册 p852

参考文献