

合成 CLT—酸新工艺和溴回收新方法

孙志国 杨春生 王遵尧
(盐城工专化学工程系,盐城,224003)

摘要 论述了改进由邻氯甲苯合成 CLT—酸的工艺,对溴的回收采用了独创的新方法,降低了生产成本,总产率提高到 76%,具备了实现工业化生产的条件。

关键词 CLT—酸 邻氯甲苯 磺化反应 溴回收

分类号 TQ2

CLT—酸的化学名称是 2—氨基—5—氯—4—甲基苯磺酸,是合成有机颜料的重要中间体,主要用于油墨、橡胶、塑料及文教用品的着色等许多方面。

合成 CLT—酸的各种方法,大致可分为三类^[1]:

1、从甲苯磺化合成 CLT—酸。这是最早实现工业化生产的方法之一。但存在三废多,产率低(<49%),产品异构体含量高的缺点。

2、利用有机合成的副产物间甲苯胺或对甲苯胺磺酰氯等为原料合成 CLT—酸。这类方法虽然工艺简单,成本较低,但原料来源有限。

3、从邻氯甲苯合成 CLT—酸。这类方法有多种途径,只有溴化、氨解和磺化的途径具有总产率高(74%左右),三废少的优点,有实用价值。但由于该传统工艺对设备要求高,溴回收过程复杂,生产成本低,难以工业化生产。

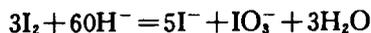
新工艺对从邻甲苯合成 CLT—酸的传统工艺进行了两方面改进:一方面革除了用减压蒸馏、水蒸汽蒸馏的中间产物提纯法,革新了回收溴的传统方法,另一方面在磺化反应时抽真空,同时吹入热干空气,缩短了反应时间。本新工艺进一步减少了三废,大幅度地降低了生产成本,总产率提高到 76%,因而具备了实现工业化生产的条件。

新工艺生产流程如图所示。

1 实验部分

1.1 3—溴—6—氯甲苯的合成

向 10L 搪瓷反应釜中加入 2.53kg 邻氯甲苯,20g 碘和 60g 铁粉,开启冷却系统使反应体系降温至 273K~278K 后滴加溴 3.3kg,同时保持反应体系的温度在 273K~278K,反应生成的溴化氢先用水吸收,尾气再用氨水吸收(吸收率>98%),倾出反应液,用 1L 1mol/L 的氨水洗涤,催化剂碘发生歧化反应:



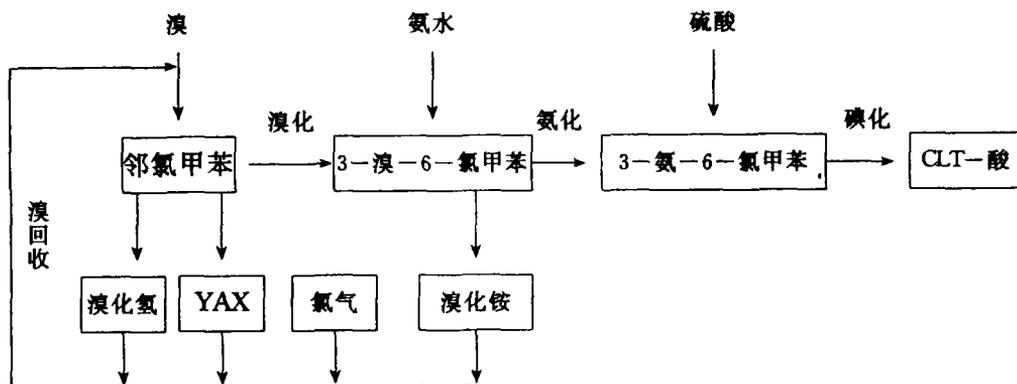


图 新工艺流程图

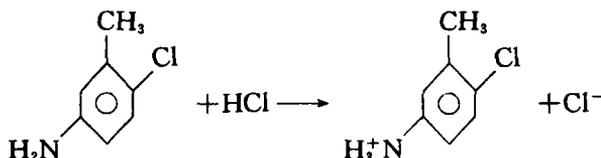
I^- 和 IO_3^- 进入洗涤液中, 静置分层, 分离出洗涤液, 在洗涤液中加入 1:1 的盐酸中和至酸性, I^- 和 IO_3^- 反应生成碘析出:



碘可循环使用, 洗涤液中的 Br^- 用于回收溴。该步反应的产率为 98%。

1.2 3-氨基-6-氯甲苯的合成

在 10L 不锈钢压力釜中加入 2.06kg 3-溴-6-氯甲苯, 6L 28% 的浓氨水, 100g 氧化亚铜, 开动搅拌装置升温至 413K, 反应 6~8 小时, 适当降温, 打开通气阀排出氨气并用水吸收, 倾出反应物, 产物沉于底部, 对上层溶液蒸氨, 溶液中的 NH_4Br 用于回收溴。将该步反应的粗产物加入到 6kg 363K 的水中, 不断搅拌, 加入盐酸至 $pH=1.0$, 杂质沉入底部油层, 产物与盐酸反应而溶于热水中:



除去油层, 用 1:1 氨水中中和溶液至 $pH>7.0$, 析出纯净的邻氯间氨甲苯。该步反应的产率为 82%。

1 和 2 两步的总产率为 80%。

1.3 2-氨基-5-氯-4-甲基苯磺酸的合成

在 10L 搪瓷反应釜中加入 2.8kg 3-氨基-6-氯甲苯, 2.1kg 浓硫酸, 升温至 448K~453K, 抽真空并从底部吹入 448K~453K 的经硫酸干燥的空气, 维持釜内 0.004~0.005MPa 的压力反应 4~5 小时, 反应后用 5% 的氢氧化钠溶液在大于 1363K 下浸取产物, 同时加入 150g 硫酸铁铵, 生成 $Fe(OH)_3$ 絮状沉淀用于吸附碳化物及其它杂质, 从而得到清亮的 CLT-酸钠溶液, 分离沉淀, 在溶液中加入 1:1 的盐酸, 调至 $pH=1.0$, 析出 CLT-酸, 经过滤、洗涤、烘干得到纯净的 CLT-酸, 该步反应的产率为 95%。

三步反应的总产率为 76%。

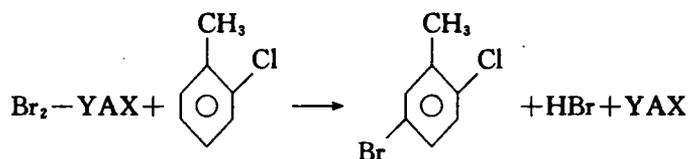
1.4 溴的回收

将上述各步中含 Br^- 的溶液混合, 测定 Br^- 离子的含量, 加入亲溴物质 YAX(自制), 通入

与溴等摩尔的氯气,生成的溴与亲溴物质生成复合物:



复合物 $\text{Br}_2 - \text{YAX}$ [其中氯含量(以溴计) < 1.2%, 达到一等品标准] 直接用于第一步溴化反应:



亲溴物质 YAX 循环使用。

该步溴的回收率为 98.5%, 考虑到前面各步中溴的损失, 总回收率达 95%。

2 产品质量

采用新工艺合成的 CLT—酸产品经上海市染料研究所检测, 质量达到工业标准 (JIS K—4147—1988), 见表 1。产品经江苏省句容县颜料化工厂试用, 发现样品溶解方便, 易于操作, 由此合成的金光红 C 经检测, 色光与标准品近似, 着色力为标准样品的 100%+, 收率为 115% (以市售 CLT—酸合成金光红 C 的收率为 100% 计算), 完全能满足合成金光红 C 的需要。

表 1 产品检测结果

| 项目 | 本产品结果 | JIS K 4147—1988 |
|-----------|-------|-----------------|
| 外观 | 白色固体 | 白色至稍带灰的固体 |
| 纯度(总氨基值%) | 98.76 | 95.0 以上 |
| 水分(%) | 1.02 | 2.0 以下 |
| 灰分(%) | 0.18 | 1.0 以下 |
| 在氨水中溶解情况 | 清亮透明 | 清亮透明至几乎清亮透明 |

3 讨论

3.1 减压蒸馏的革除 在合成 3—溴—6—氯甲苯时, 产物中有原料中的杂质, 传统工艺, 采用减压蒸馏法加以提纯^[3]。而这些物质在氯化反应时, 几乎难以发生反应, 新工艺省去减压蒸馏, 在氯化反应后用盐酸浸取产物提纯时, 这些杂质以油状物沉于底部而被分离, 改进后的工艺, 不仅对产品的性能没有影响, 而且减少了损耗, 产率提高了 2% 左右。

3.2 水蒸汽蒸馏的取代 在提纯 3—氯—6—氯甲苯时, 通常采用水蒸汽蒸馏法^[2], 但是蒸馏效率只有 3% 左右, 能耗高, 无生产实用价值。本新工艺采用盐酸浸取后再用氨水中和的方法, 减少了设备, 降低了成本。

3.3 磺化反应条件的选择 在合成 2—氨基—5—氯—4—甲基苯磺酸时, 有水生成, 需不断排除才能使反应正常进行, 传统的工艺是采用溶剂回流蒸出法^[3]或真空抽取法^[2]除水, 需反应 8 小时左右, 本新工艺采用吹入经浓硫酸干燥的干热空气, 配合以抽真空 (0.005MPa) 的方法, 使反应时间缩短 2~3 小时。

3.4 CLT—酸的提纯 在提纯 CLT—酸时,本新工艺采用铁盐水解生成絮状 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 沉淀吸附杂质,较好地改善了产品的外观质量,这种脱色方法比用活性炭脱色,具有成本低、效果好的优点。

3.5 溴回收新方法 在溴的回收中,国内外均采用空气吹出法或蒸汽蒸馏法,这两种方法都需要较复杂的设备,空气污染严重,加上能耗高,所以回收成本很高,严重制约了以邻氯甲苯合成 CLT—酸工艺的工业化。本新工艺利用溴与亲溴物质生成复合物的方法回收溴,只需要简单的设备,生产成本较低,减少了环境污染,回收溴的质量达到一级品的指标。

3.6 催化剂碘的回收 在溴化反应中采用 I_2-Fe 复合催化,反应后在洗涤液中回收碘,回收率达 94%,这样可适当增加碘的加入量,提高反应速度。

4 结论

4.1 本新工艺革除了溴化反应的提纯过程,但对产品质量没有影响,能节省设备,降低成本,提高产率。

4.2 采用新工艺回收溴,总回收率达到 95%,大大降低了成本,攻克了制约传统工艺实现工业化生产的难关。该回收溴的新方法可推广到其它有机合成的溴化反应中去,起到降低成本的作用。

4.3 对催化剂碘进行回收,减少了三废排放,降低了成本。

4.4 胺化反应的提纯采用酸浸和碱析,便于操作。

4.5 碘化反应改用降压和吹入干热空气的方法,缩短了反应时间。

4.6 用铁盐水解吸附产品 CLT—酸中的杂质,改进了产品外观。

参考文献

- 1 孙春光等. 甲苯磺化路线合成 CLT 酸的工艺改进. 染料工业. 1990(27), 3
- 2 近藤 叔. 6-クロル-3-トルイジン-4-スルホン酸の制造方法. 日本: 特许公报. 昭 54-151945. 1979
- 3 刘福生等. CLT 酸合成研究. 染料工业. 1987(10), 3

(上接第 39 页)

参考文献

- 1 姜圣阶. 合成氨工艺学. 石油化工出版社. 1978
- 2 傅鹰. 化学热力学导论. 科学出版社. 1964
- 3 傅献彩等. 物理化学(第 4 版). 高等教育出版社. 1990
- 4 鲁南化肥厂, 山东化工设计院. 原料气的净化工艺及操作. 化学工业出版社. 1980
- 5 顾庆超等. 化学用表. 江苏科技出版社. 1979.