

研究简报

邻苯二酚与甲代烯丙基氯的醚化反应动力学

魏小波, 王良芥, 罗和安
(湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105)

关键词: 反应动力学; 醚化反应; 呋喃酚; 邻甲代烯丙氧基苯酚; 邻苯二酚; 甲代烯丙基氯

中图分类号: TQ 021.8

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2005) 10-1892-05

Model for etherification kinetics of pyrocatechol and methallyl chloride

WEI Xiaobo, WANG Liangjie, LUO He'an

(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

Abstract: This work measured the kinetic data for the etherification of pyrocatechol with methallyl chloride and proposed a kinetic model for the reaction process according to the factor analysis of the reaction process and the data. The model included a desirable main reaction with two concomitant side reactions. The activation energy values of the main and side reactions were obtained, and the optimal reaction conditions such as reaction temperature, time, feeding time of methallyl chloride were discussed based on the reaction model. While a concomitant reaction was intensified at a lower temperature, another concomitant reaction was intensified at a higher temperature.

Key words: kinetics of reaction; etherification; furanol; methallyloxyphenol; pyrocatechol; methallyl chloride

引 言

呋喃酚 (2,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并呋喃酚) 是制造杀虫剂呋喃丹 (克百威) 的重要中间体。呋喃酚的工业生产主要有邻硝基酚法、环己酮法和邻苯二酚法。同其他生产工艺比较, 邻苯二酚法具有生产简单、收率高等优点。因此, 目前工业上主要采用邻苯二酚法^[1]。

邻苯二酚法制呋喃酚是从邻苯二酚出发, 经过醚化、异构、环合 3 个步骤。其中醚化反应是以邻苯二酚和甲代烯丙基氯为原料, 目标产物为邻甲代烯丙氧基苯酚, 简称“单醚”。目前工业上的醚化

反应采用半连续方法, 即将邻苯二酚预先加入反应釜内, 甲代烯丙基氯以连续进料方式加入反应釜进行反应。迄今为止, 国内外研究者的研究工作主要集中在对反应溶剂、缚酸剂以及反应温度的筛选上^[2~6], 尚未见到醚化反应动力学的研究报道。

1 反应动力学模型

在邻苯二酚与甲代烯丙基氯的反应体系中, 涉及的主要已知物质有邻苯二酚 (A)、甲代烯丙基氯 (B)、邻甲代烯丙氧基苯酚 (“单醚”, R)、邻二甲代烯丙氧基苯 (“双醚”, S1)。

2004-09-13 收到初稿, 2005-05-08 收到修改稿。

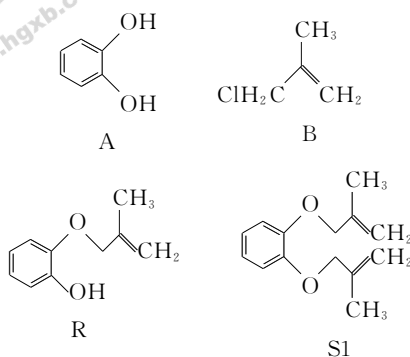
联系人: 罗和安。第一作者: 魏小波 (1980—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20176046)。

Received date: 2004-09-13.

Corresponding author: Prof. LUO He'an. E-mail: hluo@xtu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20176046).



生成单醚和双醚的反应表现出比较明显的双分子反应特征^[3]，其反应式为



本文实验研究发现，在反应产物中除双醚副产物之外还明显存在另一种副产物，为方便起见，记为 S2。有文献指出，由于反应溶剂不同，醚化反应中可能产生不同的烷基化副产物，如 3-甲代烯丙基邻苯二酚或 4-甲代烯丙基邻苯二酚^[4]；此外两个单醚之间也可能发生烷基化反应^[7]。由于分离等方面的问题，要直接明确 S2 的生成途径及其化学结构是比较困难的。不过，可以通过甄别实验以及对实验数据的分析排查，推测 S2 的生成途径和化学结构。

从组合角度看，生成 S2 的反应途径可能有 8 个：(i) $A+B$ ；(ii) $R+A$ ；(iii) $R+B$ ；(iv) $R+R$ ；(v) $S1+A$ ；(vi) $S1+B$ ；(vii) $S1+R$ ；(viii) $S1+S1$ 。反应 (ii) ~ (iv) 是可以进行实验甄别的。实验甄别结果表明：只有反应 (iii) 是可能的，即在单醚与甲代烯丙基氯的反应产物中发现有大量的 S2，其他两种反应的产物中没有发现 S2。

图 1 为在给定温度下反应体系中各物质浓度随反应时间变化的实测曲线。由图可见，副产物 S1 浓度均随时间单调增大，因此可以排除 S1 继续与 A、B 和 R 等化合物进一步发生反应，即可以排除反应 (v) ~ (viii)。将 S2 的生成速率对反应时间作图 (图 2)，可以发现 S2 的生成速率在反应开始时几乎为零，但随着反应的进行而急剧增大，经过一个极大值后又逐步减小。这说明反应 (i)，即邻苯二酚与甲代烯丙基氯反应直接生成 S2 的途径也可以排除。

综上所述，可以认为 S2 主要是由单醚与甲代

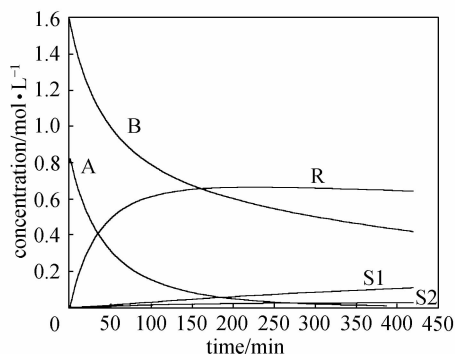


Fig. 1 Concentration of reactants and products vs time

A—pyrocatechol; B—methallyl chloride; R—monoether;
S1—diether; S2—unknown byproduct

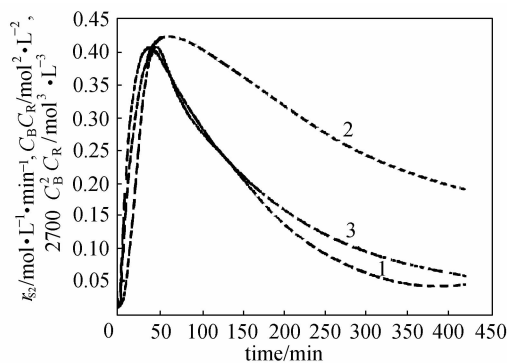


Fig. 2 Formation rate of S2 and concentration multiplication of reactants vs time

1—S2; 2— $C_B C_R$; 3— $C_B^2 C_R$

烯丙基氯直接作用生成的烷基化产物。值得注意的是，这个结论与文献 [4, 7] 提出的邻苯二酚与甲代烯丙基氯或单醚与单醚的烷基化反应显然不同。

如果生成 S2 的单醚与甲代烯丙基氯之间的反应是基元反应，则 S2 的生成速率应该正比于 $C_B C_R$ 。但是，将 S2 的生成速率以及 $C_B C_R$ 随时间的变化作图 (图 2) 进行比较，可以发现两者随时间变化的特征存在明显差异。因此，单醚与甲代烯丙基氯作用生成 S2 不应该是基元反应。由图 2 还可见，S2 的生成速率的变化特征与 $C_B^2 C_R$ 的变化特征相当相似。因此，可以假设单醚与甲基烯丙氯之间的反应历程如下



式中 M 为过渡态。

于是，反应体系中各物质随时间的变化规律可以表述成

$$\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -k_1 C_A C_B$$

$$\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = Q_B C_{B,in} - k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B - 2k_3 C_R C_B^{\circ} - L_B$$

$$\frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B - k_3 C_R C_B^{\circ} \quad (4)$$

式中 Q_B 和 $C_{B,in}$ 分别为甲代烯丙基氯的体积加入速率和物质的量浓度, V 为反应体系的物料体积, L_B 为甲代烯丙基氯蒸发的摩尔损失速率。

Q_B 可以是时间的函数, 即可以程序控制加入速率。工业生产和本文实验的醚化反应都是在常压下进行的, 由于甲代烯丙基氯的沸点比较低, 在反应温度下会不断蒸发, 尽管实验装置采取了冷却回流的措施, 但由于反应过程中产生一定量的不凝性气体 CO_2 , 仍不能完全排除有少量损失的可能性, 因此引入 L_B 作为考虑甲代烯丙基氯的蒸发损失修正项。 L_B 应该是操作条件的函数, 与冷却装置结构、冷却水温度以及反应体系中甲代烯丙基氯的液相浓度等有关。正常情况下 L_B 是比较小的, 特别是当冷却水温度较低时可以忽略不计。

反应体系的体积变化以及副产物的变化规律可以由物料衡算求得, 分别表示为

$$V = V_0 + \beta \int_0^t Q_B dt \quad (5)$$

和

$$n_A + n_R + n_{S1} + n_{S2} = n_{A,0}$$

$$n_B + n_R + 2n_{S1} + 3n_{S2} = \int_0^t (C_{B,in} Q_B - L_B) dt \quad (6)$$

式中 β 为修正系数, 对于理想溶液体系 $\beta=1$ 。

2 模型参数的确定

上述模型的参数 $k_1 \sim k_3$ 需通过实验数据来确定。为了便于实验数据的获取和处理, 进行了以下简化或假设。

(1) 在实验过程中, 甲代烯丙基氯不采取滴加方式的连续进料, 而是在反应体系达到所需温度时, 经过预热后一次性加入, 即 $Q_B=0$ 。由于甲代烯丙基氯沸点较低, 不能预热到所需的反应温度, 因此会造成反应温度突降, 但反应温度下降幅度不大, 而且很快回升, 所以还是可以认为反应始终在等温下进行。

(2) 由于反应不需要催化剂, 而且是在强烈搅拌下进行, 可以假设体系混合均匀, 反应不受扩散的影响。同时还假设反应过程中溶液的密度保持不变。

(3) 由于结构未知, 无法用标样来确定 S_2 的浓度, 所以假定 S_2 的浓度可以用单醚为内标物来确定, 且其摩尔校正因子 $f_{S_2,R}=0.8$ (通过实验确定)。

根据在给定温度下的实测数据, 采用单纯形方法对模型方程 (4) ~ 方程 (6) 进行拟合, 即可求得该温度下的模型参数 $k_1 \sim k_3$ 和 L_B 。再根据 Arrhenius 关系和不同温度下的速度常数确定相应的指前因子和活化能。

表 1 为对应于速率常数 $k_1 \sim k_3$ 的活化能。图 3 为 78 °C 下实验数据与计算结果的比较情况。由图可见, 本文模型与实验结果吻合较好。

Table 1 Activation energy in kinetic models

$E_1/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_2/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_3/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
87.4	76.7	105.3

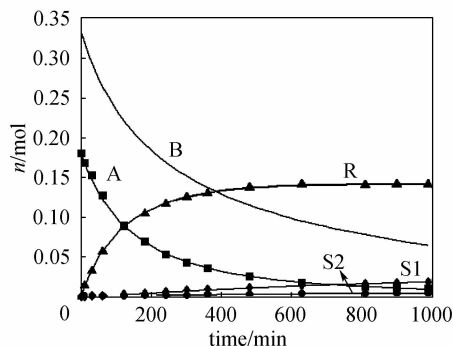


Fig. 3 Experimental data and values calculated at 78 °C
— calculated values; ■▲◆● experimental data

由计算出的动力学参数进行模拟计算可得出, 采用某一物料比, 反应温度为 101 °C, 反应时间为 110 min 时, 单醚反应收率为 79.8%。在与模型中相同的物料比和反应条件下进行实验, 反应得到的单醚收率为 80.5%, 这表明采用得到的模型参数进行模拟计算的结果与实际偏差不大。

3 结果与讨论

由于邻苯二酚不易分离和回收, 为使醚化产物中含有的邻苯二酚的量尽量低, 甲代烯丙基氯一般加入过量。因此, 如果反应时间过长, 则单醚继续与过量的甲代烯丙基氯反应转化为副产物, 而造成单醚收率过低; 相反, 如果反应时间过短则造成产品中邻苯二酚残留量较大而不利于后续工序的进行, 所以醚化反应存在最佳反应时间 (下面讨论以

单醚收率达到最大的时间为最佳反应时间)。

由于主、副反应的活化能的关系为 $E_3 > E_1 > E_2$ ，温度过高有利于未知副产物的生成，温度过低则有利于双醚的生成，所以对于一定的反应物料配比，存在最佳反应温度（如图 4 所示）。

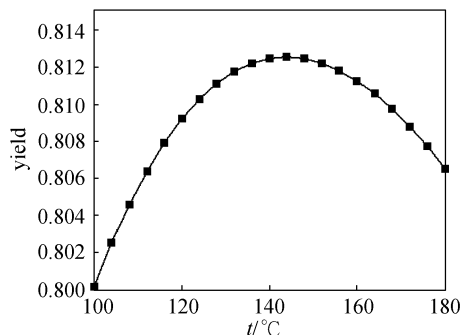


Fig. 4 Effect of reaction temperature on maximum yield of R
■ yield of R

采用某一物料比和反应温度，假设反应在等温条件下进行，改变甲代烯丙基氯的加入速率，以考察单醚收率的变化。如图 5 所示，模型计算结果表明，随着甲代烯丙基氯滴加时间的增加，单醚的收率先呈上升趋势，这是由于甲代烯丙基氯的滴加使其在体系中的浓度始终处于一个较低的范围，从而增加了主反应对副反应的竞争，因而收率增加；如果滴加时间过长，单醚的收率反而下降，这是由于反应时间太长，生成的单醚在体系中的停留时间过长，从而导致了副产物的增加，事实上，在滴加完成之前，单醚收率已达最大值。因此，虽然采用半连续式生产模式优于间歇生产模式，但甲代烯丙基氯的滴加时间并非越长越好，也存在最佳值。需要指出的是，滴加时间的增长也造成了反应时间的增加，这就表示操作费用也会有所增加，所以滴加时间并非一定要达到最佳值。为了便于讨论其他条件对反应收率的影响，下面讨论仍以等温间歇生产模式为前提。

如图 6 所示，在甲代烯丙基氯的量不变的情况下，增加溶剂：邻苯二酚的物料比可以适当提高单醚的收率。由于反应溶剂要回收并循环利用，大量的溶剂会使后处理的操作费用增加。图中右坐标表示对应反应物料比需要的最佳反应温度，由图可见，溶剂用量越大，对应的最佳反应温度也更高，这就要求使用沸点更高的溶剂，除此之外，反应温度越高，则越容易发生其他副反应。因此，受操作

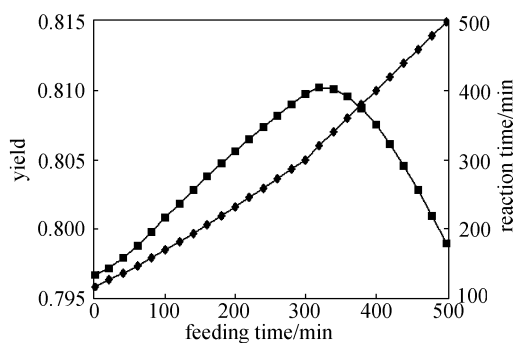


Fig. 5 Effect of feeding time of B on maximum yield of R and optimal reaction time
■ yield of R; ◆ reaction time

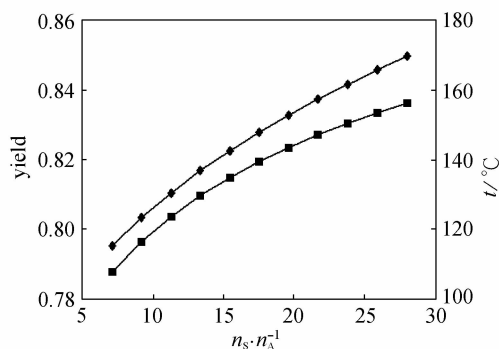


Fig. 6 Effect of n_s/n_A on maximum yield of R at optimal temperatures
■ yield of R; ◆ optimal temperature

费用和反应溶剂的限制，溶剂：邻苯二酚的物料比存在最佳值。

如图 7 所示，在溶剂量不变的情况下，增加甲代烯丙基氯：邻苯二酚的物料比对单醚的收率也有很大影响。虽然较少的甲代烯丙基氯用量可使单醚收率增高，但其所对应的最佳反应温度也相应升高，因此甲基烯丙基的用量应该在综合考虑了其他因素的影响之后，确定其最佳用量。

图 6、图 7 中的计算数据都是在各物料比所对应的最佳反应温度下的结果，由图可见 120~160 °C 应是较优的反应温度范围。而最佳工艺条件——包括最佳反应物料比、反应温度、加料时间和反应时间等则须综合考虑各种因素对单醚收率的综合影响，并结合工业条件和操作费用确定。

由反应模型推出的结论与实际情况是很吻合的，例如工业上醚化反应采取的是半连续式生产模式，文献 [8] 中提到的最佳反应温度范围是 110~140 °C，实验证明增加甲基烯丙基的量会使

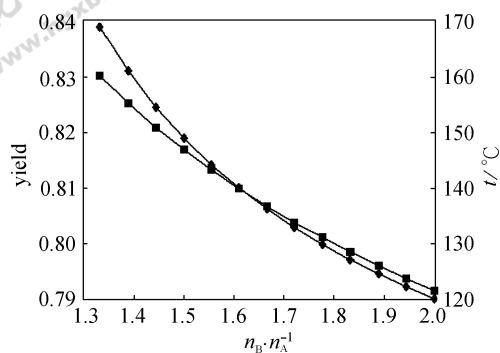


Fig. 7 Effect of n_B/n_A on maximum yield of R at optimal temperatures
■ yield of R; ◆ optimal temperature

副产物增多, 增大反应溶剂的量可使单醚收率增高, 都证明了反应模型的正确性。

由于模型中用到了一些假设, 所以求出的模型参数与参数的真实值会有一定的偏差。要得到更可靠的醚化反应动力学模型参数, 需要掌握准确的未知副产物的定性和定量的分析方法, 以求出更精确的模型参数。

4 结 论

本文以工业优化为目的, 提出了邻苯二酚与甲代烯丙基氯的醚化反应的反应历程, 建立了相应的动力学模型, 由实验数据回归了模型中的参数, 并讨论了反应温度、反应模式和反应物料配比等对醚化反应收率的影响。

符 号 说 明

A——邻苯二酚, 反应物

B——甲代烯丙基氯, 反应物

C——物质的量浓度, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

E_i ——反应活化能 ($i=1, 2, 3$), $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

K ——反应速率常数, $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ 或 $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

k_i ——指前因子, $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ 或 $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

L_B ——甲代烯丙基氯蒸发的摩尔损失速率, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

n ——物质的量, mol

Q_B ——甲代烯丙基氯的体积加入速率, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

R——邻甲代烯丙氧基苯酚, 目标产物

S1——邻二甲代烯丙氧基苯, 副产物

S2——未知副产物

t_t ——反应的总时间, min

References

- [1] Xiao Guangpu (肖光普). Synthesis of preparation from pyroatechol to furanol. *Hunan Chemical Engineering* (湖南化工), 1994, **24** (2): 14—17
- [2] Liu Qingming (刘庆明). Synthesis of development for furanol. *Fine and Specialty Chemicals* (精细与专用化学品), 2000, **8** (3): 21—22
- [3] Thomas M Ozretich, Vancouver Wash. US 3927118. 1975
- [4] Gerhard Buttner, Pulheim, Karl-Friedrich Christmann, Dormagen, Manfred Lenthe, Odenthal, Udo Allenbach, Cologne. US 4321204. 1982
- [5] Borivoj R Franko-Filipasic, Morrisville Pa, James Snyder, Yardville Franko-Filipasic, *et al.* US 4420642. 1983
- [6] John W, Ager Jr. US 4982012. 1991
- [7] Daniel Michelet, Tassin La Demi Lune, Serge Veracini, Lyons. US 4324731. 1982
- [8] Philip B Hobson, Trenton, Robert E Keay, Stockton. US 4618728. 1986