

三氯苯的制造与应用

余曾頤 編

化学工业出版社

三氯苯在我国还是一种較新的产品。它在农药生产方面有巨大的用途，如用于制造：三氯硝基苯，六氯苯，2,4,5-T等一系列有用的产品。

本书介绍了三氯苯的几种工业生产方法，并特別对六六六无毒异构物热分解制三氯苯的工业方法作了詳細的介绍。并对三氯苯的应用作了介绍。

本书可供化工原料、农药、染料等方面的工程技术人员参考用。

三氯苯的制造与应用

余曾頤 編

化学工业出版社 出版 北京安定門外和平北路

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092 毫米1/32 1959年11月第1版

印张：1 $\frac{14}{32}$

1959年11月第1版第1次印刷

字数：34千字

印数：1—2600

定价：(10) 0.23 元

书号：15063·0583

目 录

引言	2
第一章 三氯苯的组成和性质	3
第二章 三氯苯的制造	6
一、一般生产方法的介绍	6
二、二氯苯氯化法	7
三、六六六无毒异构物碱分解法	11
四、六六六无毒异构物热分解法	15
第三章 热分解法在工业中的应用	20
一、生产流程及流程概述	21
二、生产操作控制	23
第四章 主要设备的构造及耐腐蚀材料	30
第五章 生产的安全技术	37
第六章 三氯苯的应用	38

引 言

六六六在我国产量很大，但是在过去大量的六六六无毒异构物都作为六六六加工产品的填料而未加利用。随着58年工农业大跃进，农业对农药的需要量急剧增长，不仅要求提供更多的数量，而且还要求有更多的新品种。如何生产出更多的农药；如何生产更多的新品种；是摆在化学工业面前极为重要的问题。

三氯苯是六六六无毒异构物综合利用的一个重要的中间产物。如果没有三氯苯，六六六无毒异构物的利用就会受到很大的限制。从三氯苯开始，可以做出很多农药，如将三氯苯硝化，可以得到一硝基三氯苯和二硝基三氯苯，前者可对马铃薯等储存时抑制其发芽，而后者还可以防治蔬菜的根腐病、小麦黑穗病；而氯化则可得四氯苯和六氯苯，后者又是一种在防治小麦黑穗病方面相当于汞制剂的西力生的一种农药。四氯苯则又是一种中间产物，水解四氯苯可得三氯酚，从它开始又可制得2,4,5-T三氯酚铜和磷制剂ET-57等有用的植物生长刺激素和杀虫药剂。三氯苯的用途远不只这些，它还可用以生产一些染料，但由于在这方面研究得还不够，资料也比较少。

最后，由于编者的水平有限，不当和错误难于避免，敬希同志们提出指正。

第一章 三氯苯的組成和性質

一、三氯苯的組成

三氯苯的組成，随着制造方法的不同而有所变化。但是在各种制造方法中，所得产品几乎总是以 1,2,4-三氯苯占多数。在某些制造方法中，1,2,4-三氯苯的含量接近于100%，但是在工业生产上想要得到这样的成品是比较困难的。不论是那种生产方法所制得的三氯苯都是混合物，因为除 1,2,4-三氯苯以外，还含有 1,2,3和1,3,5三氯苯。

如果是用苯或二氯苯（一氯苯生产中的副产物）作原料，氯化所得的三氯苯工业品中或多或少地残存一些二氯苯和四氯苯，但它的精制品则有可能制得极纯的1,2,4-三氯苯。

以六六六各同分异构物作原料生产三氯苯，所得产品的組成不仅与六六六中各同分异构物的含量有关，而且也与不同的制造方法有关。

如不同的六六六同分异构物在氢氧化钾的酒精溶液中分解的结果是不同的，它们的組成见表一。

用石灰乳水解六六六无毒异构体（主要为 α -666及 β -666，并含有少量 γ -666）时，所得产品主要为 1,2,4-三氯苯，含量在92%以上，而1,2,3及1,3,5同分异构物的含量不足10%。

在以铁作接触剂，加热分解六六六时，所得三氯苯主要含量仍为1,2,4同分异构物，最高可达87%；还含有较多的1,2,3同分异构物，但1,3,5-三氯苯的含量还是較少的。

在三氯苯的应用方面，以 1,2,4-三氯苯的用途为最广泛，所以如何以更简单的方法制得較純的 1,2,4-三氯苯是一个努力的方向。

表 1

分 解 物	三氯苯各同分异构物混合物成分%			分解温度 ℃
	1,2,4-三氯苯	1,2,3-三氯苯	1,3,5-三氯苯	
KOH + C ₂ H ₅ OH	α -666			80
	75.1	17.0	7.9	
NaOH + C ₂ H ₅ OH	75.9	17.6	6.5	80
KOH + C ₂ H ₅ OH	β -666			80
	86.4	5.3	8.3	
KOH + C ₂ H ₅ OH	γ -666			80
	82.4	4.7	12.5	

二、三氯苯的物理化学性质

純粹的各三氯苯的同分异构物的物理性质是不一样的，有些常数相差很远。因而各种不同的三氯苯各异构物的混合物的物理常数也就不同了。例如用石灰乳水解六六六无毒体所得三氯苯，主要成分为 1,2,4-三氯苯，所以它的物理常数就与純粹的 1,2,4-三氯苯相近。今以热分解法所得三氯苯为例，其物理性质如下：

外观：无色透明油状液体，分子量 181.5，比重 1.462(15.5°/15.5°C)，折光率 1.570/20°C，凝固点 0~5°C，沸点范围 210~220°C，比热 0.2 卡/克°C，蒸发潜热 58.2 卡/克，比电阻 2.9 × 10⁹ 欧姆/厘米，耐电压 30,000 伏(C = 1"間隙)，不易燃烧，不溶于水，能与多种有机溶剂混溶。

純粹的 1,2,4-三氯苯在低温时为无色菱形结晶，熔点 17°C，沸点 213°C，比重 1.4634(25°/25°C)，折光率 1.5732/19°C，1.5524/25°C，不溶于水，微溶于酒精，易溶于乙醚中。

純粹的 1,3,5-三氯苯为无色透明之长针状结晶，熔点 63°C，沸

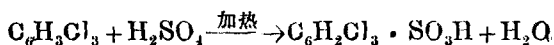
点 208.5°C ，不溶于水，溶于酒精，易溶于乙醚中。

純 1,2,3-三氯苯为无色透明板状结晶，熔点 52°C ，沸点 219°C ，不溶于水，微溶于酒精，易溶于乙醚中。

三氯苯的化学性质与一氯苯相似，同样地可以磺化、硝化、氯化及水解，但是具体条件是不同的，前三者的反应条件比同一氯苯反应时严格，但水解反应则比一氯苯容易得多。

1. 磺化反应

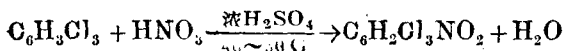
三氯苯能与发烟硫酸反应，生成三氯苯磺酸：



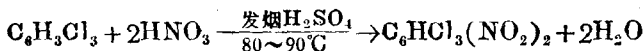
反应是在搅拌下进行。

2. 硝化反应

三氯苯在浓硝酸或与硝酸及浓硫酸的混酸中硝化，所得产品为三氯硝基苯。反应如下：



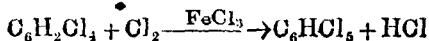
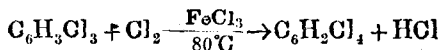
当参加反应的混酸浓度足够及有过量硝酸存在时，则生成二硝基三氯苯：



但是要使三氯苯反应生成三硝基三氯苯是非常困难的，在一般条件下使用过量的浓硝酸与发烟硫酸也无法生成三硝基三氯苯。

3. 氯化

三氯苯在较高温度及有接触剂存在时，可以继续氯化，控制通氯量，可以生成四氯苯至六氯苯，反应是分段进行的：

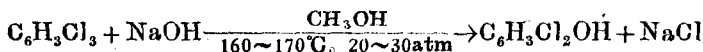




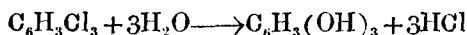
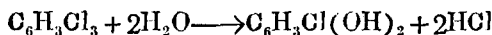
如果直接做成六氯苯，反应温度是逐渐升高的，反应温度必须高于反应物的熔点 $20\sim 30^\circ\text{C}$ ，才能继续氯化。

4. 水解

将三氯苯与甲醇的碱溶液混合，在高压釜中搅拌加热至 $160\sim 170^\circ\text{C}$ ，可以生成二氯酚，反应如下：



如果在气相条件下与水蒸汽混合，在高温及有接触剂存在时，根据水蒸汽的用量，可生成多氯酚：



三氯苯是非常安定的物质，氯原子与苯核结合的非常牢固，即使在金属钠存在时，也不能把二分子三氯苯缩合成五氯联苯。

第二章 三氯苯的制造

一、一般生产方法的介绍

1. 苯在液相中的氯化法

在液体苯中加入 $3\sim 5\%$ 的无水三氯化铁或铁粉作接触剂，控制反应温度在 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 之间（反应温度是逐渐升高的），通入氯气，待反应液的比重增至 1.37 $50^\circ/4^\circ\text{C}$ 时，停止氯化，然后再进行蒸馏及精馏，可制得纯的 1,2,4-三氯苯。

2. 苯的气相氯化法

将苯蒸汽与氯气混合，并用氮气稀释后通入外壁加热的反应管

中，管中用活性炭作接触剂，反应温度控制在 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之間，控制氯气与苯蒸气的比例，可以制得三氯苯，粗制品中还带有二氯苯和四氯苯。

实验室的反应装置如图 1 所示：

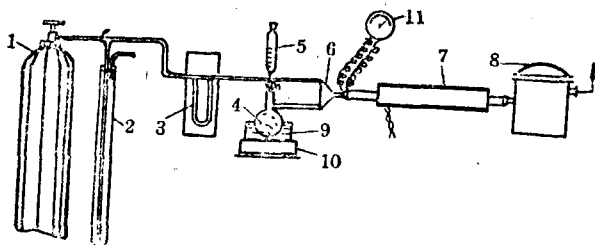
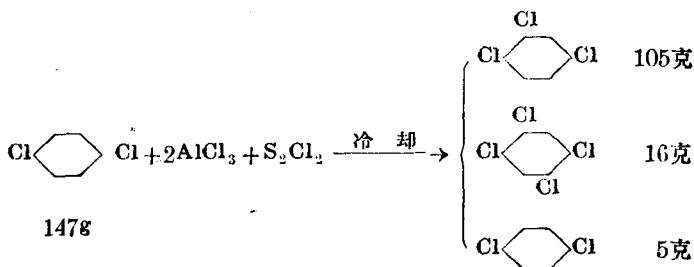


图 1 用接触法气相制三氯苯实验装置

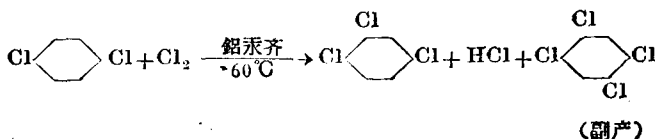
- 1—氯气瓶；2—带硫酸的氯气压力调节器；3—流量计；4—苯蒸发器；
5—装苯的主管；6—氯、苯气混合接头；7—电加热反应管；8—收集器；
9—油浴；10—电炉；11—高温计

二、二氯苯氯化法

1. 用 $\text{Al}_2\text{S}_2\text{Cl}_5$ 为氯化剂



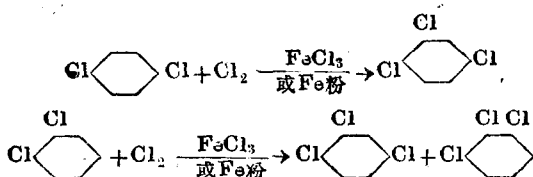
2. 用铝汞齐为接触剂



以上两种均为实验室法，无法工业化。

3. 用无水三氯化铁或以铁粉为接触剂

以对二氯苯 $\frac{3}{4}$ 及邻二氯苯 $\frac{1}{4}$ 之混合物，用无水三氯化铁为接触剂，氯化至50%转化为1,2,4及1,2,3-三氯苯：



4. 用铁粉为接触剂的工业生产法

将氯化苯蒸馏残液中之结晶分离出来，取此结晶（内含96%对二氯苯及4%邻二氯苯）12000公斤氯化至比重为1.355/50°C，反应温度开始为70°C，其后降至50~60°C，反应时间48~60小时，氯用量为2500~3000公斤，再经蒸馏，分为下列各段：

对二氯苯	6500公斤
中间段	600公斤
1,2,4-三氯苯	4900公斤
四氯苯	1200公斤

以铁粉为接触剂，在工业上应用最为适当，且德国已经工业化。

将氯化苯副产的对二氯苯结晶与邻二氯苯分离，再经精馏，收集173~175°C之间之馏分进行氯化，以制得三氯苯，但仍有50%之二氯苯留于反应液中，另外生成副产品1,2,4,5-四氯苯（最多数）、1,2,3,4-四氯苯（微量）及1,2,3,5-四氯苯（微量）。因此，如何正确地控制反应终点，是相当重要的问题。为此，在试验室条件下作了一些研究。

氯化操作方法：以5.2公斤对位二氯苯与83.5克之普通铁粉置于5升广口玻璃瓶内，外用水浴加热至温度70°C时通入氯气，开始通入速度可稍快一点，以后保持在每分钟200~300毫升气流之速

度，反应温度全程控制在 $65\sim 70^{\circ}\text{C}$ 之間，待比重升高到 $1.37/50^{\circ}\text{C}$ 时，停止氯化，氯气用量为 $98\%\text{Cl}_2$ 1.8 公斤。

試驗用的对二氯苯的蒸馏温度为 $173\sim 175^{\circ}\text{C}$ ，生铁粉的用量为二氯苯的 1.6% 反应时间 $22\sim 30$ 小时，将反应液的比重控制在 $1.330\sim 1.370$ 之間，得到反应液比重与二氯苯，三氯苯，四氯苯之間的含量关系如图 2 所示。

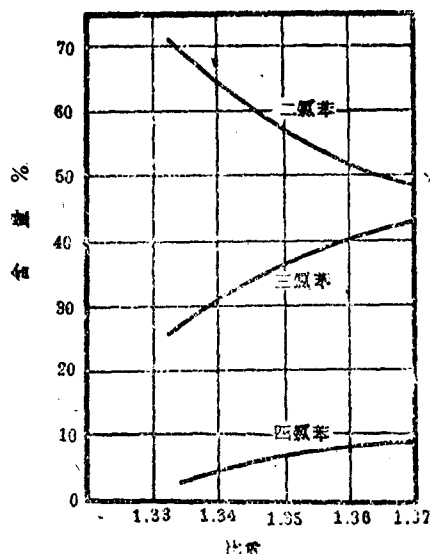


图 2 氯化液比重与各成分含量%

所得反应液为酸性，先用 60°C 热水搅拌洗涤后，加 30 毫升 10% 的 NaOH 溶液中和至微碱性，分离出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，再用水洗至中性。

精馏試驗方法：在 5 升的圆底烧瓶中，装入中性氯化液，上接直径为 38 毫米长为 920 毫米之精馏柱，内填 $\phi 6 \times h 10 \times L 0.8$ 毫米小玻璃管，塔外用电炉絲烘烤保温（在正常操作时不用加热），瓶底用 1.5 瓩电炉加热，控制塔頂流出量，分为五段接受：

第一段：馏出温度 172°C 以前，为水及二氯苯之混合馏份，水很少，但需除去水才可繼續供氯化应用。流出速度約 30 克/10 分钟。

第二段：馏出温度 $172\sim 175^{\circ}\text{C}$ ，全部为二氯苯，流出速度 200 克/10 分钟，逐渐降至 60 克/10 分钟，可供重新氯化之用。

第三段：馏出温度为 $175\sim 204^{\circ}\text{C}$ ，为二氯苯与三氯苯之混合馏份，馏速一般控制在 60 克/10 分钟；本段产品可再精馏一次以分离二氯苯与三氯苯。

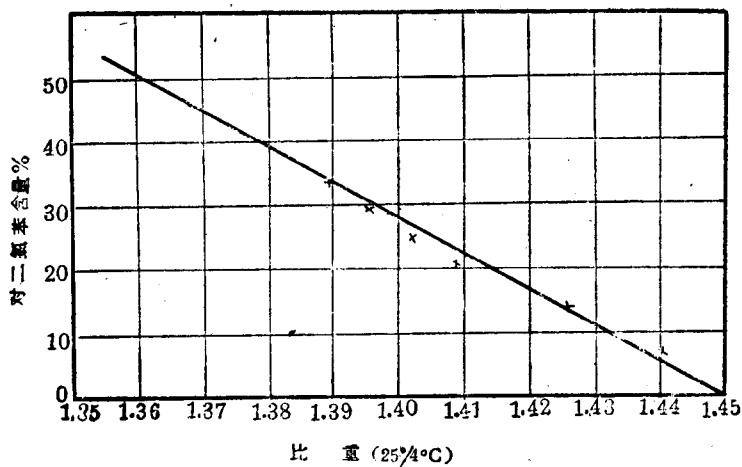


图 3 二氯苯与三氯苯混合物成分与比重曲线图

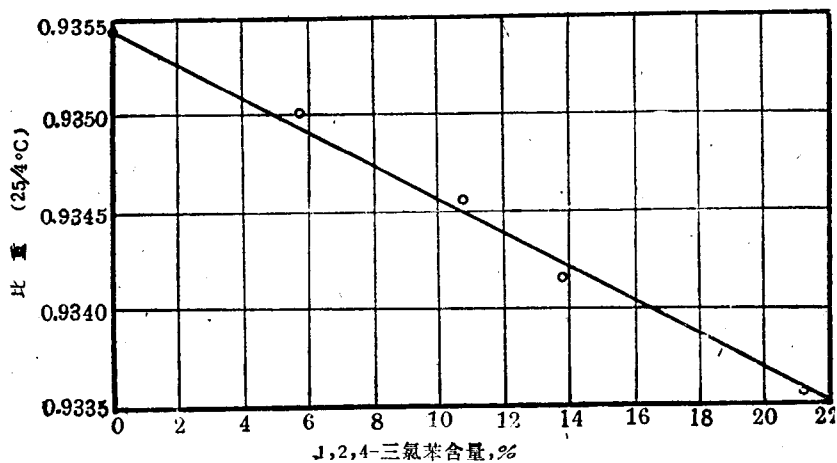


图 4 三氯苯, 四氯苯比重曲线图
苯 85% 混合物 15%

第四段：餾出溫度為 $204\sim 208^{\circ}\text{C}$ ，全為三氯苯，餾速可在 $130\text{克}/10\text{分鐘}$ ，至三氯苯出口管有結晶時，停止蒸餾。再經精餾一次，所得三氯苯熔點為 16.8°C 。

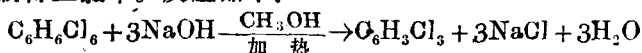
第五段：由瓶內傾出，進行四氯苯的精餾。

由於第三段中為二氯苯與三氯苯的混合物，而第五段是三氯苯與四氯苯的混合物，為便於操作控制，可用測定比重的方法按圖3及圖4就可求得其含量。

三、六六六無毒異構物鹼分解法

1. 鹼分解法

將六六六無毒異構物在甲醇或乙醇的燒鹼溶液中加熱回流數小時，就可制得三氯苯。反應如下：



對於各種不同的六六六異構物，它們對鹼的活性是不相同的，根據三氯苯生成速度的下降，或根據脫氯速度，可將六六六各同分異構物的活性排列成下列順序：

$$\alpha > \delta > \gamma > \epsilon > \beta$$

在低溫下，六六六各異構物分解生成三氯苯的百分率也是不同的，如 β -666 對於鹼的作用實際上是很小的。

在 0°C ，用鹼的甲醇溶液將六六六各同分異構物分解生成三氯苯%與時間關係如圖5所示。

也可以不用有機溶劑直接用鹼分解六六六。用理論量的濃氫氧化鈉溶液與六六六混和，加熱至 180°C 回流兩小時，得91%的三氯苯各同分異構混合物，分餾後得 $80\sim 82\%$ 的 $210\sim 215^{\circ}\text{C}$ 沸點範圍產品，主要的成分是1,2,4-三氯苯；由於沒有溶劑，所以必須有充分的攪拌，才能保證反應順利進行。

用氨水代替燒鹼也能使 α -666 分解完全。分解從 140°C 開始。如用10%的氨水在高压釜中加熱到 170°C ，與 α 及 β -666 攪拌作用

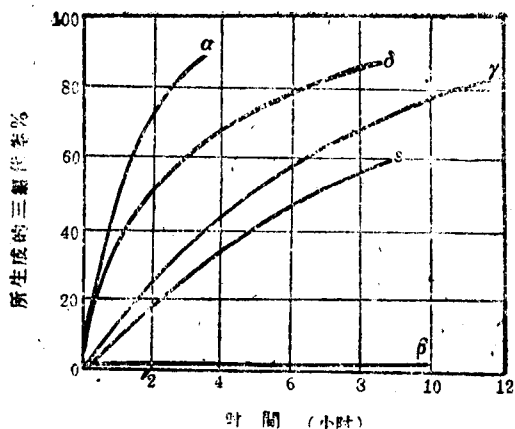


图 5 在0°C下用0.1N NaOH的甲醇溶液使666的各种同分异构物脱氯的情况

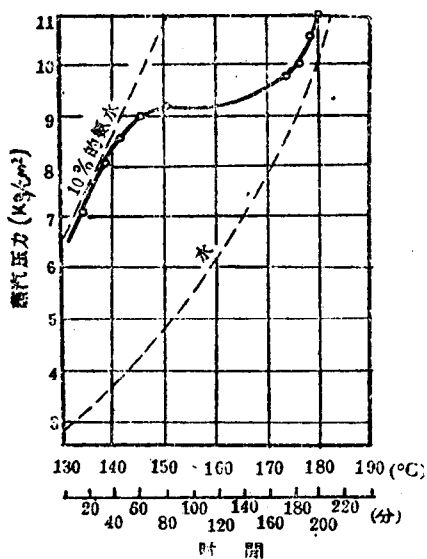


图 6 在分解666的 α , β -666 时, 反应溶液的蒸汽压力

3小时, β -666 几乎完全不分解, 所得产品主要为1, 2, 4-三氯苯。

反应时温度与压力的变化如图6所示。可以看出六六六在140°C开始分解, 因此时氨溶液(原含 NH_3 9.8%)的压力曲线偏离10%的蒸汽压力线, 以后氨溶液压力线又与水蒸汽压力线平行, 表示反应已告完毕。

在一般条件下, 水对六六六各同分异构物是不起作用的, 但是水蒸汽或过热蒸汽, 能使 α -666稍微分解,

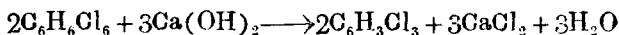
同时脱出氯化氢。但这样的分解量是极其有限的。

如在铁制容器中，将 α -666与水加热至 200°C ，则能引起 α -666的水解，同时放出氯化氢，而且会生成1,2,4-三氯苯，2,4-二氯酚，邻苯二酚及其他各种水解产物。

2. 石灰分解法

根据一些文献上的记载，石灰乳或干燥的消石灰在室温下即能对六六六发生分解作用，但是分解速度是很慢的，提高温度，可使分解速度加快。而用石灰乳对六六六的分解作用比用干的消石灰快得多。

如果使用干燥的、含有效氧化钙在82%以上的消石灰与六六六混合加热，分解产物为三氯苯，但收率不高，最多也不超过75%，而分解时放出的氯化氢与氢氧化钙作用，生成氯化钙，反应如下：



但是用石灰乳与六六六细粉混和，在压力下长时间水解，分解温度不低于 170°C ，则三氯苯的收率接近于理论产量的98%。

如将反应温度控制在 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ 时， α -666在4小时内就完全分解成三氯苯，而 β -666在这种条件下实际上是没有变化。因 β -666在 170°C 以上才开始分解。虽然如此，即使在 100°C 左右，只要有良好的混和条件下，分解5~7小时，三氯苯的收率仍可达85%以上，但 β -666就完全损失了。

用石灰乳在常压下水解六六六以制造1,2,4-三氯苯，是有一定的工业意义的。由于这种方法的生产过程简单，设备也不复杂，同时石灰的价格较便宜，因而生产成本也不高，主要的是便于投入生产，而且产品主要为1,2,4-三氯苯，含量在95%以上。其工业生产的情况如下：

经提纯 γ -666后的六六六（即六六六无毒异构物，主要成分 α -666与 β -666）细粉作原料，与石灰乳在常压下水解以制取三氯苯的工业生产流程如图7所示。

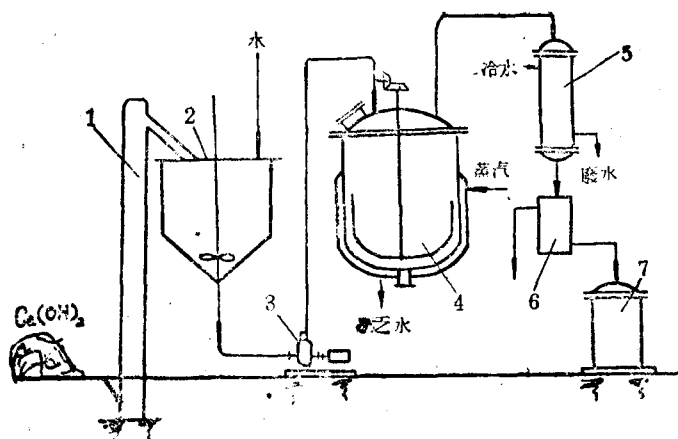


图 7 石灰乳水解六六六无毒体制三氯苯流程

1—斗式提升机；2—石灰乳配制槽；3—石灰乳泵；4—水解釜；5—冷凝器；6—水-三氯苯分离器；7—三氯苯受槽

将石灰预先消化后，放入石灰乳配制槽，配成含氢氧化钙 6～7% 的石灰乳，用离心泵打入水解釜中，然后再往水解釜的加料孔加入细度为 20～30 孔的六六六无毒体，开动搅拌机，用夹套及直接蒸汽加热，使反应温度维持在 100～105°C，六六六分解所生成的三氯苯随时与直接蒸汽一起蒸出，经冷凝器冷凝成水-三氯苯混合液，再进入水-三氯苯分离器中，利用不同的比重使三氯苯中的水析出。废水放入下水道，澄清的三氯苯放入三氯苯贮罐。水解釜中过剩的石灰及未反应的六六六放入地沟排出。

生产时所使用的六六六各无毒异构物的颗粒大小，对反应速度的影响很大。这是由于六六六-石灰乳的分解是一种悬浮在液体中的固相反应。六六六的颗粒愈大，则反应物的接触面就会减少，反应速度就会降低，所以六六六的颗粒应该愈小愈好，但到达一定细度以后，对分解速度的影响不大，一般在 20～30 孔/时即可。

搅拌是否良好，也是石灰乳法生产的关键。如果在完全没有搅

拌的情况下，几乎没有三氯苯蒸出。曾作过这样的试验：在容器中加入六六六及过量的石灰乳，仅用直接蒸汽加热及兼充搅拌的情况下，分解情况很坏，与水蒸汽一起蒸出的三氯苯，不足理论产量的5%，旋桨式搅拌机由于不能把沉积在器底的石灰乳完全搅拌起来，所以效果也不大。因而必须使用锚式搅拌机。但是锚式搅拌机所需的功率较大，为了适当的减少传动功率，就必须降低反应液中固体物的浓度，所以石灰乳的浓度是有一定限度的，不能任意提高，否则就会造成传动设备的结构困难。

以某厂的生产情况为例：在约6米³的夹套釜中，加入六六六无毒体400公斤，其物料细度为小于20孔/吋，加入含有效氢氧化钙的6~8%的石灰乳，用量较理论量多20%，在夹套加热及直接蒸汽加热及蒸馏下，反应温度为100~105°C，采用传动功率为7仟瓦的锚式搅拌机，转速为38转/分钟，分解时间为5~7小时，六六六的分解收率可达85%以上，为蒸出三氯苯所需的蒸汽约为三氯苯量的7~8倍。反应残渣中除过剩的石灰乳外，还有未反应的六六六，其量约为加入量的10~15%。所得三氯苯冷凝并除去水分后，测定熔点为13°C，含1,2,4-三氯苯约在92%以上。

四、六六六无毒异构物热分解法

1. 概 述

H.H. 瓦洛斯洛夫曾研究过在高温下的热分解，他认为：如果在300~500°C下，六六六加热六小时，则65%是要分解的。如果加入接触剂（铝粉或铁粉），则会加速分解过程，而降低六六六的分解温度。

在各种条件下，接触剂对六六六的分解温度的影响，见表2。

表 2

接 触 剂	分解温度°C
铝(1%)	280~290
铁(2%)	220~230
无接触剂	300~350