

化工百科全书

第 11 卷

氯代烃—模具

lǜ — mǔ

化学工业出版社

· 北 京 ·

目 录

主 词 条

L

氯代烃	1
氯的含氧酸及其盐	83
氯丁二烯	131
氯酚	151
氯化	157
氯化氢和盐酸	175
氯化石蜡	189
氯磺化	207
氯磺酸及其衍生物	217
氯甲酸酯	225
氯乙烯和多氯乙烯	233
卵磷脂	271
轮胎帘子线	279

M

麻	293
麻醉剂	305
媒染染料	329
煤	349
煤的焦化	373
煤的气化	391
煤的液化	415
煤焦油及其产品	433
煤油	465

酶 1. 综论	471
酶 2. 工业酶	477
酶 3. 固定化酶	495
酶 4. 药用酶	527
镁	537
镁合金	555
镁化合物	563
锰和锰合金	585
锰化合物	605
醚	629
咪唑及其衍生物	679
密封件	697
密封胶	715
棉	733
免疫药物	741
灭火剂	759
灭菌技术	775
敏感材料	785
明胶	809
膜 1. 聚合物分离膜	823
膜 2. 无机分离膜	841
膜技术	855
摩阻材料	917
磨料	933
模具	959

参 见 条

L

氯丁橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
氯化铵	见肥料；铵化合物
氯化钾	见钾化合物
氯化钠	见钠化合物
氯磺化聚乙烯橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
氯霉素	见抗生素
轮胎	见橡胶制品
络合剂	见螯合剂

M

麻黄碱	见平喘药
-----	------

马来酸

马氏体

吗啡

吗啉

牻牛儿醇

煤气

锯

钨

莱

蜜胺

蜜胺树脂

灭螺药

见顺丁烯二酸、反丁烯二酸
及顺丁烯二酸酐

见金属表面处理；钢

见镇痛、退热、消炎剂

见胺

见萜和萜类化合物

见煤的焦化；煤的气化

见钢系元素和钢系后元素

见钢系元素和钢系后元素

见多甲基苯

见氰胺类化合物

见氨基树脂与塑料

见寄生虫感染化疗药物

lüdaiting

氯代烃 Chlorohydrocarbons

安 静 化学工业部北京化工研究院

刘秀霞 化学工业部北京化工研究院

黄凤兴 化学工业部北京化工研究院

1.	综述.....	2	5. 6. 1.	一氯甲烷	29
2.	氯代烃的命名.....	3	5. 6. 2.	二氯甲烷	30
3.	氯代烃的性质.....	4	5. 6. 3.	三氯甲烷 (氯仿)	30
4.	生产氯代烃的主要方法.....	5	5. 6. 4.	四氯化碳	31
4. 1.	取代氯化过程.....	5	6.	乙烷氯化物	31
4. 2.	加成氯化过程.....	5	6. 1.	概述	31
4. 3.	氯化氢加成反应.....	6	6. 2.	物理化学性质	32
4. 4.	脱氯化氢反应.....	6	6. 2. 1.	深度氯化及卤化反应	32
4. 5.	氧氯化反应.....	6	6. 2. 2.	脱氯化氢反应	34
4. 6.	氯解过程.....	7	6. 2. 3.	水解反应	34
5.	甲烷氯化物.....	7	6. 2. 4.	氧化反应	35
5. 1.	概述.....	7	6. 2. 5.	其他反应	35
5. 2.	物理化学性质.....	8	6. 3.	生产方法	35
5. 2. 1.	热稳定性	11	6. 3. 1.	通过氢氯化反应制造乙烷氯化物	35
5. 2. 2.	水解反应	11	6. 3. 2.	通过取代氯化反应生产乙烷氯化物	36
5. 2. 3.	氧化反应	11	6. 3. 3.	通过加成氯化反应制造乙烷氯化物	37
5. 2. 4.	与活泼金属反应	12	6. 3. 4.	通过氧氯化反应制造乙烷氯化物	37
5. 2. 5.	进一步卤代反应及其他卤素置换反应	12	6. 4.	产品规格及分析测试方法	37
5. 2. 6.	亲核取代反应	12	6. 5.	安全、卫生、贮存和运输	37
5. 2. 7.	与烯烃进行加成反应	13	6. 6.	用途	40
5. 2. 8.	还原反应	13	6. 6. 1.	溶剂	40
5. 2. 9.	其他反应	13	6. 6. 2.	有机原料合成的中间体或原料	40
5. 3.	生产方法	13	6. 6. 3.	用于制造其他氯代烃	40
5. 3. 1.	甲烷氯化法	14	7.	乙烯氯化物	40
5. 3. 2.	甲醇法	17	8.	氯代 C ₃ 烃	40
5. 3. 3.	以乙醛和丙酮为原料的生产方法	20	9.	氯代 C ₄ 烃	42
5. 3. 4.	C ₁ ~C ₃ 烃的全氯化法	21	10.	氯代 C ₅ 烃	44
5. 3. 5.	烃及其含氯化物高压氯解法	21	11.	氯化石蜡	46
5. 3. 6.	二硫化碳氯化法生产四氯化碳	21	12.	氯代苯	46
5. 3. 7.	生产中采用不同原料及技术的经济性 比较及发展趋势	23	12. 1.	概述	46
5. 4.	产品规格及分析测试方法	25	12. 2.	物理性质	46
5. 5.	安全、卫生、环保及贮运	28	12. 3.	化学性质	49
5. 6.	用途及用途分配	29	12. 3. 1.	水解	49
			12. 3. 2.	氯解	50

12.3.3.	硝化和磺化	50	13.4.5.	五氯甲苯	65
12.3.4.	与甲醇钠反应	50	13.5.	产品规格及分析方法	65
12.3.5.	氯化与氢化脱氯	50	13.6.	贮存和运输	65
12.3.6.	烷基化和羧基化	50	13.7.	安全与毒性	65
12.3.7.	Friedel-Crafts 反应	51	13.8.	用途	65
12.3.8.	氧化	51	14.	氯代联苯	66
12.4.	生产方法	51	14.1.	物理和化学性质	66
12.4.1.	苯液相氯化法制氯代苯	51	14.2.	生产方法	66
12.4.2.	苯氧氯化法	54	14.3.	分析方法	66
12.4.3.	苯的其他氯化法	55	14.4.	贮存和运输	66
12.4.4.	各种氯代苯的工业生产方法	55	14.5.	安全、卫生和毒性	66
12.5.	产品规格及分析方法	56	14.6.	用途	67
12.5.1.	氯苯	57	15.	氯代萘	67
12.5.2.	二氯苯	57	15.1.	物理性质	67
12.5.3.	1,2,4-三氯苯	57	15.2.	化学性质	67
12.5.4.	1,2,4,5-四氯苯	57	15.3.	生产方法	67
12.6.	贮存、运输及安全	57	15.4.	产品规格及分析方法	68
12.7.	卫生与毒性	57	15.5.	贮存和运输	68
12.8.	经济概况	58	15.6.	安全和毒性	68
12.9.	用途	58	15.7.	用途	68
12.10.	氯代苯的衍生物——六氯环己烷	58	16.	苄基氯、亚苄基二氯、次苄基三氯	69
12.10.1.	物理性质	59	16.1.	概述	69
12.10.2.	化学性质	59	16.2.	物理性质	69
12.10.3.	生产方法	59	16.3.	化学性质	70
12.10.4.	分析方法	59	16.3.1.	侧链的反应	70
12.10.5.	安全与毒性	59	16.3.2.	芳环上的反应	71
12.10.6.	用途	60	16.4.	生产方法	71
13.	氯代甲苯	60	16.4.1.	甲苯法	71
13.1.	概述	60	16.4.2.	其他方法	72
13.2.	物理性质	60	16.5.	分析方法和质量标准	72
13.3.	化学性质	62	16.6.	贮存和运输	73
13.3.1.	芳环反应	62	16.7.	安全与毒性	73
13.3.2.	甲基上的反应	63	16.8.	用途	73
13.3.3.	氯的取代反应	63	16.9.	衍生物	74
13.4.	生产方法	63	17.	二甲苯的氯代物	74
13.4.1.	一氯甲苯	63	17.1.	物理和化学性质	74
13.4.2.	二氯甲苯	64	17.2.	生产方法	74
13.4.3.	三氯甲苯	64	17.3.	用途	75
13.4.4.	四氯甲苯	65	参考文献		76

1. 综 述

氯代烃(chlorohydrocarbons)是指脂肪烃、脂环烃和芳烃的氯取代化合物,即脂肪烃、脂环烃及芳烃中的一个或多个,甚至全部氢原子被氯原子取代生成的化合物。

由于氯原子的引入,改变了原来烃的性质。氯代烃的物理、化学性质有一定的共同规律。其化学性质比较活泼,因此,这一类化合物在工业上有着广泛的用途。

氯代烃是科学发现和工业应用较早的化合物。氯代脂肪烃有饱和和不饱和之分,其中氯代炔烃极易爆炸,无

工业用途。主要的氯代烃有一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯乙烯、偏氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、氯丁二烯、氯丙烯、氯化石蜡等。三氯甲烷是第一个成为商品的氯代烃,1831年德国的 J. Von. Liebig 等首先通过强碱与三氯乙醛作用制得三氯甲烷,1846 年则被用作麻醉剂,接着开始工业生产。氯乙烯是规模和产量最大的氯代烃,主要用作聚氯乙烯树脂的单体。

氯代脂环烃和氯代芳烃主要有六氯环戊二烯、八氯环戊烯、氯代环己烷、氯苯、氯甲苯、氯二甲苯、氯化萘、氯化蒽、氯化联苯等。其中最重要的是氯苯。

氯代烃主要用途有三类:一是用作溶剂,例如用作干洗剂、电子工业清洗剂、金属清洗剂、粘合剂及涂料的溶剂、萃取剂等;其次是用作合成大量有机产品及精细化工产品的中间体,例如合成制冷剂、烟雾剂、农药、医药、染料、纺织助剂等的中间体;再其次是作为聚合物的单体,例如氯乙烯、偏氯乙烯、氯丁二烯等。

氯代烃是氯碱工业的支柱产业,因为氯碱工业产品之一的氯气平衡是发展氯碱工业的关键因素之一,氯代烃消耗的氯气要占氯气总产量的一半。以美国为例,1974 年共生产了 $9.9 \times 10^6 \text{ kt}$ 氯,其中 $4.6 \times 10^6 \text{ kt}$ 用于生产氯代烃。日本 1977 年共计生产了 2600kt 氯,用于生产氯代烃消耗的氯占 1415kt。中国 1981 年共计生产 1654kt 氯,其中 395kt 用于生产氯代烃^[1,2]。

生产氯代烃的原料主要是相应的烃、醇、氯代烃等。例如甲烷和甲醇是甲烷氯化物的原料,氯甲烷则是生产二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳的原料,乙烯、乙炔是含二个碳原子氯代烃的主要原料。生产方法主要有氯化、氧氯化、氯解等过程。由于用途不同,氯代烃的生产规模、产量及发展是极不相同的。氯乙烯是生产重要塑料聚氯乙烯的单体,世界氯乙烯的生产能力有 20000 多 kt。美国氯乙烯 1970~1976 年的年增长率平均为 8.2%,1,2-二氯乙烷近几年的增长率为 4.4%。甲烷氯化物 1988 年的世界生产能力为 3000 多 kt^[3,4]。从 50 年代到 70 年代甲烷氯化物的需求日益增长,规模不断扩大,但进入 80 年代由于其市场的变化,生产发展受到影响。其中一氯甲烷会继续有所增长,三氯甲烷因其生产的 HCFC-22 的发展而增长,而四氯化碳因其生产的 CFC-11 和 CFC-12 被认为能破坏大气臭氧层而逐渐禁用,从而产量锐减,二氯甲烷也因环保问题而呈下降趋势。 C_2 氯代烃中 1,1,1-三氯乙烷由于优良的物性及低毒,一直是发展较快的含氯溶剂,由于它也是破坏臭氧层的氯化物,1990 年 6 月联合国环境署规定了对它的控制时限,90 年代将会因此而减产。

氯代脂环烃及芳烃主要被用来作为农药、染料、医药等的中间体,有的本身即是农药,因此其规模及产量远不及氯代脂肪烃大,其生产规模往往受下游产品的限制。例

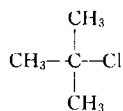
如氯苯一度曾用于制造苯酚及 DDT 而有较大发展,但由于苯酚的其他更为经济的生产路线开发成功,DDT 作为农药而禁用,使氯苯的发展大受影响;六氯环戊二烯、六氯苯本身就是农药,由于其毒性及对环境的污染而被停用。

氯代烃是多品种、多用途的一类化合物,发展极不平衡,受到诸如下游产品生产的扩大与萎缩,环保等多种因素的刺激与制约。但由于它是主要消耗氯气的产品,其发展必须与氯碱工业相适应,因此随着一种产品或一种用途的萎缩,又会开发出另一种产品或新的用途,从而保持总体的增长,此起彼伏,在今后一段时间内仍然会呈这种发展状态。

2. 氯代烃的命名

氯代烃有饱和氯代烃与不饱和氯代烃、氯代脂环烃与氯代芳烃之分。饱和氯代烃以相应烃的名称或以烷基来命名,复杂的氯代烃则以国际命名法,以含氯原子最长的链为主链,碳原子的编号从接近氯原子的一端开始。例如:

CH_3Cl	一氯甲烷(monochloromethane) 甲基氯(methyl chloride)
CH_2Cl_2	二氯甲烷(dichloromethane) 亚甲基氯(methylene chloride)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	正丁基氯(<i>n</i> -buthyl chloride) 1-氯丁烷(1-chloro-buthane)



叔丁基氯(tertbutyl chloride)

氯代叔丁烷(chloro-tertbutane)

2-氯-2-甲基丙烷

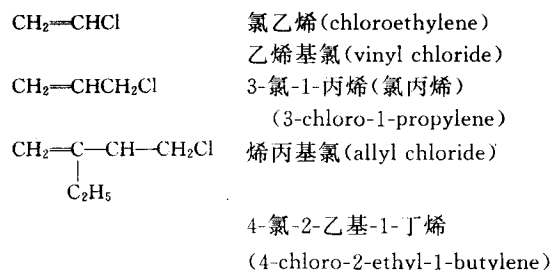
(2-chloro-2-methyl propane)

多氯烷烃的命名法也相同,但有些多氯烷烃有其特殊名称或商业名称。对于所有的氢原子被取代的烃称为全氯代烃或 x 氯化碳。例如:

CHCl_3	三氯甲烷(trichloromethane) 氯仿(chloroform)
CCl_4	四氯化碳(carbon tetrachloride) 四氯甲烷(tetrachloromethane)
$\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$	六氯乙烷(hexachloroethane) 全氯乙烷(perchloroethane)

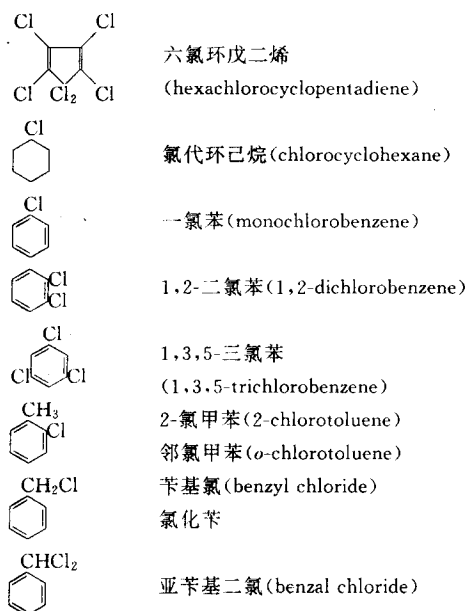
不饱和氯代烃主要是氯代烯烃,根据氯原子与双键相对位置的不同而有三种类型,其一是氯原子直接与含不饱和键的碳原子相连的含氯乙烯基的氯代烃($\text{RCH}=\text{CHCl}$),其次是氯原子与含不饱和键碳原子相邻碳原子相连的含氯烯丙基的氯代烃($\text{R}-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$),再其

次是氯原子与含双键较远的碳原子相连，孤立式的氯代烯烃($\text{RCH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$, $n>2$)，其命名与氯代烷烃相同，但要选含不饱和键并含氯的最长链为主链命名。例如：



含有两个以上氯原子的不饱和烃氯化物的命名与多氯烷烃相同。

氯代脂环烃及氯代芳烃的命名与氯代烷烃相同，以脂环烃及芳烃氯代烃为例，例如：



3. 氯代烃的性质

由于氯原子的引入改变了原来烃的性质，由于氯原子取代位置、取代氢原子多少及空间构型的不同氯代烃有不同的性质，而又呈一定的规律变化，一些氯代烃的主要性质见表 1 和表 2。

由表 1 和表 2 可以看出，相同碳链结构的氯代烃随着氯原子取代数量的增加，氯代烃的熔点与沸点上升，一些多氯代烃常温下已变成固体，例如六氯乙烷、四氯苯等。氯的取代位置不同的氯代烃具有完全不同的性质。除

表中所列物理常数外，其他性质如燃烧性能、粘度、溶解性能、比热容、介电常数等也随着氯代烃分子中氯原子的增多而呈递增的变化。

表 1 氯代烷烃烯烃的主要物理常数

氯代烃	沸点, C	熔点, C	密度(20 C, 液体), g/cm ³
CH_4	-161.6	-182.5	
CH_3Cl	-23.7	-97.7	0.920
CH_2Cl_2	40.4	-96.7	1.326
CHCl_3	61.3	-63.2	1.489
CCl_4	76.7	-22.9	1.595
C_2H_6	-88.6	-183.3	
CH_2ClCH_3	13	-139	0.8970
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	83.7	-35.3	1.2579
CCl_3CH_3	74	-33.0	1.3249
$\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	113.7	-37	1.4431
$\text{CCl}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	130.5	-68.7	1.5465
$\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$	146.3	-42.5	1.593
$\text{CCl}_3-\text{CHCl}_2$	161.95	-29	1.678
$\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$	186	185(升华)	2.094
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-103.7	-169.2	
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	-13.8	-153.7	0.901 (25 C)
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (顺式)	60.2	-81.5	1.2913
(反式)	47.7	-49.4	1.2651
$\text{CCl}_2=\text{CH}_2$	31.6	-122.6	1.2137
$\text{CCl}_2=\text{CHCl}$	86.7	-87.1	1.465
$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	121.2	-22.7	1.6226
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$ (顺式)	32.8	-134.8	0.9382
(反式)	37.4	-99.0	0.9382
$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$	22.7	-138.6	

表 2 氯代苯的主要物理常数

氯代苯	沸点 C	熔点 C	密度(20 C) g/cm ³
一氯苯	132.2	-45.2	1.1058
1,2-二氯苯	180.4	-45.34	1.3022
1,3-二氯苯	173	-16.97	1.2828
1,4-二氯苯	174.1	-24.76	1.2475
1,2,3-三氯苯	218.5	53.5	
1,2,4-三氯苯	213.8	17.15	1.4483
1,3,5-三氯苯	208.5	63.5	
1,2,3,4-四氯苯	254.9	46.0	1.70 (固体)
1,2,3,5-四氯苯	246.0	51.0	
1,2,4,5-四氯苯	248	139.5	1.833 (固体)
五氯苯	276	85	
六氯苯	319.3	228.7	1.596 (固体)

所有的氯代烃都具有活泼的化学性质,这是因为氯代烃分子中电负性很大的氯原子使 C—Cl 键的公用电子对偏向于氯原子,形成正碳离子,因此易受亲核试剂的进攻,发生亲核取代反应,但反应性能的强弱及其稳定性则因氯代烃的分子结构的不同而产生很大的差异。所有的氯代烃在较高的温度下都要裂解而断链放出 HCl。氯代烯烃在紫外线照射下可被氧化而生成 HCl、光气及氯代乙酰氯。氯代饱和脂肪烃一般比较稳定,但 1, 1, 2-三氯乙烷比 1, 1, 1-三氯乙烷易被氧化。一般可加入醇及胺作为抗氧化剂以限制氧化反应的发生。

氯代烃最容易发生亲核取代反应,这些反应常常是由氯代烃制取其他有机物的主要途径。例如被羟基取代,水解生成醇、酚,被烷氧基取代而生成醚,被氨基取代而生成胺,被氰基取代而生成腈,被硫氢基(HS—)取代而生成硫醇等。

含有氢原子的氯代烃,或者说氯代烃中碳原子上的氢原子未被氯置换完全时,可在一定反应条件下继续进行氯代反应,直至生成全氯代烃。反之在一定反应条件下氯代烃可以脱 HCl 而形成双键,例如二氯乙烷脱 HCl 而形成氯乙烯。

氯代烃可与多种金属反应而生成金属有机化合物,例如氯代烃与金属镁在无水乙醚中反应生成 RMgX。

所有的氯代烃均是有毒的化学品,其毒性的大小与分子结构有关,但并不能从氯原子含量及结构来预知,例如 1, 1, 1-三氯乙烷是公认的毒性较小的溶剂,其 TLV 为 350ppm,而其同分异构体 1, 1, 2-三氯乙烷却是最毒的氯代烃,其 TLV 为 10ppm。

4. 生产氯代烃的主要方法

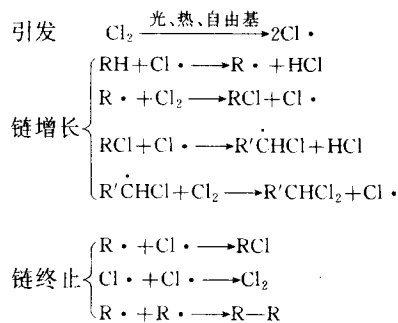
可以从多种原料通过多种途径生成氯代烃,反应可在气相或液相,有催化剂或无催化剂存在下进行,其主要存在六个过程。

4.1. 取代氯化过程

这是一种主要的制造氯代烃的过程,以氯原子取代烃分子中的氢原子而生成氯代烃,反应可在气相,也可在液相中进行。这是工业上应用最早的制造氯代烃的过程,早在 1929 年 Sharples Solvent Corporation 首次在工业上用于戊烷的氯化^[5]。20 年后德国 Chemische Fabrik Griesheim Electron 开始用取代氯化法由甲烷生产四氯化碳,至今仍是工业上生产四氯化碳的方法之一。烯烃与芳烃的取代氯化反应生产氯代烃也相继开发成功,并在工业上得到应用。

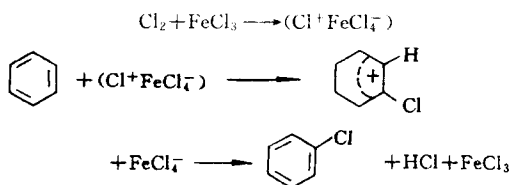
取代氯化反应是强放热反应,碳键结构及被取代氢原子的位置对反应放热影响不大,平均反应热为 100.42kJ/mol。反应的关键是得到活泼的氯,可以通过热、光及自由基引发的方法。用加热的方法温度至少要达

到 250℃ 以上才能开始反应,一般均为气相反应。汞灯是光引发的取代氯化反应的光源,其波长在 300~500nm。自由基引发可以采用偶氮化合物。光和自由基引发的取代氯化过程一般均在液相进行,反应条件比热氯化缓和,定向性较好。取代氯化反应是以自由基的机理进行^[6,7]。反应一般要经过八个反应步骤:



因此取代氯化反应一般不可能生成单一的一氯代烃,多氯代烃也与之同时产生。例如甲烷在 490~530℃ 在一管式反应器中进行热氯化,可以同时产生四个甲烷氯化物。同样乙烷进行取代氯化除产生氯乙烷外,其他多氯乙烷也同时生成。工业上采取改变氯与烃的比例以及部分氯代烃循环的办法,来控制产品氯代烃间的生成比例。

芳烃在催化剂存在下也可以进行取代氯化而生成氯代芳烃。像 FeCl₃、AlCl₃ 一类路易斯酸可以作为催化剂。以 FeCl₃ 为例,其机理是三氯化铁与氯作用,使氯分子极化,氯正离子对芳核发生亲电子攻击,而生成中间络合物,再脱去质子而生成核上取代的氯代芳烃^[1]。

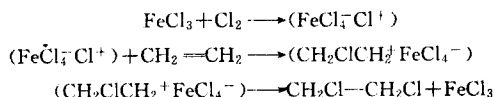


这种取代反应可以继续生成多氯苯;反应是在液相进行,FeCl₃ 催化剂用量很少,因此反应呈均相进行。不同的催化剂及不同的反应条件,可以有利于获得某种氯代苯的优化产率,例如采用二氧化锰作催化剂进行氯化反应要比采用 FeCl₃ 作催化剂获得较多的邻二氯苯^[8]。甲苯侧链甲基上进行取代氯化则要极力避免类似 FeCl₃ 一类的金属氯化物及水的存在,以避免苯核的取代氯化反应进行。该反应为自由基反应机理,控制氯化反应的深度,从而得到不同比例的苯基氯,亚苯基二氯及次苯基三氯产品。

4.2. 加成氯化过程

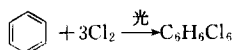
含有不饱和键的烃与氯进行加成氯化而产生二氯化

物。这类反应也是工业上制取氯代烃的重要方法之一,反应可在有催化剂及无催化剂存在下,在气相或液相进行。光、器壁、氧等抑制剂会影响反应,其反应机理也是自由基机理。典型的工业过程是乙烯与氯进行加成生成 1,2-二氯乙烷的反应。该反应是在液相,在无水三氯化铁催化剂存在下,40~50℃ 温度下进行。其反应为离子机理,表示如下:



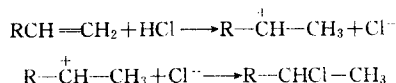
乙炔和氯进行加成氯化生成 1,2-二氯乙烯,1,2-二氯乙烯在光存在下与氯进一步进行加成氯化反应制造四氯乙烯的过程由 Leermakers 及 Dickenson 研究^[9,10],他们认为氧对其有强烈的抑制作用。在气相进行加成氯化过程中,一般取代氯化与加成氯化同时进行,二者比例和反应条件有关,高温则有利于取代氯化反应的进行,典型的反应是丙烯与氯进行氯化反应,在高温下除主要生成氯丙烯外,还生成二氯丙烷。

苯和氯在光的照射下进行加成氯化反应生成六氯环己烷(简称六六六)。



4.3. 氯化氢加成反应

氯化氢与烯烃或炔烃的不饱和键发生加成反应,其典型反应的工业实例为乙烯与氯化氢加成生成氯乙烷,以及乙炔与氯化氢加成生成氯乙烯的反应。这类反应是按离子反应机理进行,一般是分为两步,第一步首先形成中间产物阳碳离子及氯离子,然后氯离子再加到携带氢原子最少的阳碳离子上,从而生成氯代烃。

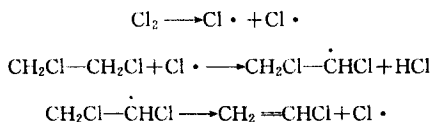


金属氯化物如 HgCl_2 等可作为催化剂。反应的选择性较高,副反应较少。醇分子中的羟基被氯化氢分子中的氯取代生成氯代烃也是工业上制取氯代烃的有效方法之一。例如甲醇与氯化氢反应制造氯甲烷,可以在气相加压下进行,以 Al_2O_3 为催化剂;液相常压则以 ZnCl_2 为催化剂。同法可用环己醇与氯化氢制造氯代环己烷。十二烷醇氢氯化生产十二烷基氯,进而生产十二烷硫醇。

4.4. 脱氯化氢反应

由饱和的氯代烃脱氯化氢是生产氯代烯烃的方法。工业生产中典型的例子是 1,2-二氯乙烷脱氯化氢生产氯乙烯、四氯乙烷脱氯化氢生产三氯乙烯。脱氯化氢反应

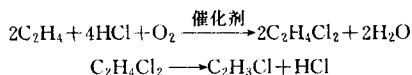
是吸热反应,通过热力学计算表明,反应温度在 250℃ 以上时才对脱氯化氢反应有利。除加热外使用金属氯化物、碱等催化剂可促进反应的进行。Barton 等通过研究确定了 1,2-二氯乙烷热脱氯化氢反应的自由基机理^[11],一般氯及氧存在对反应有促进作用,而烯烃及醇存在则对反应有抑制作用。反应条件为 350~515℃,接触时间 3~10s。如果采用浸 BaCl_2 的活性炭作催化剂,反应温度可降至 200~300℃。但工业上采用非催化热脱氯化氢。当有氯存在时其反应机理如下:



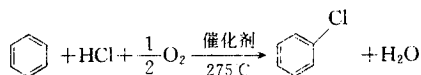
1,1,2-三氯乙烷与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液一起加热回流,脱掉的氯化氢与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaCl_2 ,三氯乙烷则生成 1,1-二氯乙烯,又名偏氯乙烯,这是工业上制造偏氯乙烯的过程。如果在气相以铜为催化剂,反应温度为 500℃,1,1,2-三氯乙烷脱氯化氢反应除生成 1,1-二氯乙烯外,还生成 1,2-二氯乙烯。

4.5. 氧氯化反应

氧氯化反应的特点是以氯化氢作氯源,在氧存在下进行。在氯化氢产量过剩且比氯气价廉的情况下,采用氧氯化法,显然,与取代氯化生产氯代烃的过程相配合,可以充分地利用氯气。工业上最为熟知的例子是以乙烯和氯为原料生产氯乙烯的过程,首先乙烯和氯加成生成 1,2-二氯乙烷,后者脱氯化氢生成氯乙烯。乙烯再与氯化氢进行氧氯化反应生成 1,2-二氯乙烷。其反应如下:



烃也可以直接与氯化氢进行氧氯化反应,1928 年开发成功的 Raschig Hooker 法生产苯酚过程,第一步即苯进行氧氯化生产氯苯:

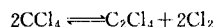


过程采用 Al_2O_3 载铜催化剂,反应温度为 275℃,为了抑制多氯苯的生成,苯大大过量并循环,但仍有 5~8% 的二氯苯生成。

由 Lummus 公司开发的 Transcat 过程是以 C_1 或 C_2 烃或氯代烃、氯化氢、氧为原料,通过氧氯化反应生产 C_1 及 C_2 氯代烃,例如以 1,2-二氯乙烷、氯化氢、氧加入沸腾床反应,在 400℃ 可以生产三氯乙烯和四氯乙烯,所用催化剂为石墨载 CuCl_2 及 KCl 。

4.6. 氯解过程

即全氯化过程,以烃或氯代烃为原料,在高温(600~900℃)非催化及氯过量的条件下碳—碳键断裂得到链较短的全氯代烃,主要为四氯化碳和四氯乙烯。高温下四氯化碳和四氯乙烯间存在以下平衡:



因此可以通过二者之一循环反应器而调节产品的比例。氯解反应可以利用廉价的单一或混合烃及氯代烃和过量的氯作原料来制造四氯化碳及四氯乙烯,副产品氯化氢又可以用于氯化过程生产其他氯代烃。因此氯解过程往往与其他氯化过程相配合,利用其副产低价值的烃或氯代烃废品来综合利用资源,减少三废排放,增加整套装置的效益。

5. 甲烷氯化物

5.1. 概述

甲烷氯化物(chloromethanes)是四个氯代甲烷的总称,即一氯甲烷(monochloromethane)[74-87-3],又名氯甲烷(chloromethane)或甲基氯(methyl chloride);二氯甲烷(dichloromethane)[75-09-2],又名亚甲基氯(methylene chloride);三氯甲烷(trichloromethane)[67-66-3],又名氯仿(chloroform);四氯化碳(carbon tetrachloride)[56-23-5]。这是一类重要且用途广泛的氯代烃产品,主要用作溶剂及合成许多有机化合物的中间体。1988年世界甲烷氯化物的生产能力超过3000kt^[3,4]。一氯甲烷主要用作生产甲基硅烷及甲基纤维素的原料,二氯甲烷主要用作溶剂和清洗剂,三氯甲烷是生产HCFC-22的原料,四氯化碳是生产CFC-11, CFC-12的原料。

甲烷氯化物的工业生产历史较长,其发现及实验室合成顺序如下,首先在1831年德国Liebig,法国的Soubeirain和美国的Guthrie几乎同时发现三氯甲烷。Liebig通过强碱和三氯乙醛作用制得,Soubeirain则用漂白粉与乙醇或丙酮反应得到三氯甲烷。1835年Dumas和Peligot在实验室加热木精(甲醇)与硫酸及食盐的混合物首先合成了纯度较低的一氯甲烷,不久以后Schiff, Walker和Johnson相继通过氯化磷与甲醇反应得到一氯甲烷。1939年Regnault在日光下使氯与三氯甲烷反应首先制得四氯化碳,此后不久Dumas用氯气与沼气反应也制得该化合物。1840年Regnault在日光照射下氯化一氯甲烷首先制得二氯甲烷,1868年Perkin用锌粉和盐酸还原三氯甲烷也得到二氯甲烷。至此大约用了十年的时间先后在实验室首先合成了四个甲烷氯化物^[1,4,12,13]。

最早投入工业生产的甲烷氯化物是三氯甲烷。早在

19世纪40年代三氯甲烷就首次在医学上被用作哮喘病发作时的兴奋剂。1847年在Waldie的提议下,Simpson在Edinburgh将三氯甲烷用于妇产科作全麻麻醉剂获得成功。以后在此应用成功的基础上,Fraser在加拿大Nova Scotia首先小规模生产纯麻醉剂三氯甲烷。1900年美国Pennsylvania Salt制造公司开始大规模生产三氯甲烷,1903年Dow化学公司的Midland化学公司开始还原 CCl_4 生产三氯甲烷。二次世界大战前美国和英国生产三氯甲烷主要作麻醉剂和制药的中间体,二次世界大战前英、美的产量分别为900t/a及1350t/a,战争期间及战后由于三氯甲烷作为青霉素提纯用溶剂及制造氟里昂制冷剂及氟塑料用四氯乙烯的原料而产量剧增。1988年三氯甲烷的世界生产能力超过500kt/a^[3,4,12]。

19世纪90年代四氯化碳开始工业生产。最初四氯化碳被用作干洗剂和灭火剂。英国的United Alkali公司最早生产四氯化碳,接着德国也投入工业生产并输出美国。1907年美国开始大规模生产四氯化碳,1914年其产量已达4500t,第一次世界大战期间其用途扩大到谷物的熏蒸剂及橡胶工业,因此产量大增,二次世界大战期间,同样也因需要而扩大生产。战后作为干洗剂四氯乙烯取代了毒性较大的四氯化碳,但是作为生产氟氯烃F-11、F-12的原料的需要量却急剧上升,1988年四氯化碳的世界生产能力达到1000多kt^[3]。但是由于F-11及F-12对大气层中臭氧层的破坏作用,因此其在气雾喷射剂中的应用受到限制,导致F-11及F-12减产,也影响到四氯化碳的需要量。进入80年代其产量呈逐年下降的趋势^[1,3,4,12,13]。

一氯甲烷和二氯甲烷于20世纪20年代才投入工业生产,在此之前欧洲采用一氯甲烷做制冷剂及合成染料的原料仅有小量生产。美国1920年开始大规模生产一氯甲烷,1930年英国开始生产。德国最早工业生产二氯甲烷大约在1923年,美国直到1941年才由Dow化学公司大规模生产二氯甲烷。二次世界大战期间,一氯甲烷与二氯甲烷已成为重要化学品,一氯甲烷主要用作有机硅及四乙基铅生产原料,二氯甲烷作为低毒高效溶剂广泛用在油漆、金属脱脂、气雾喷射剂、聚氨酯发泡剂等,从而得到很大发展,增长速度较快。近些年由于环保问题以及二氯甲烷的毒性,其产量受到一定程度的影响,1988年世界生产能力二者均在750kt/a左右^[1,3,4,12,13]。

中国甲烷氯化物生产基本上是呈上升的趋势,由于其下游产品需要量的剧增而发展较快。1988年甲烷氯化物总生产能力约有80kt。上海氯碱总厂引进的15kt四氯化碳装置及衢州化工厂引进的20kt一氯甲烷及10kt四氯化碳装置投产,中国甲烷氯化物总能力可多于100kt。

美国是甲烷氯化物的生产大国,其次是西欧和日本,其总产量占世界总产量的80~90%。美国甲烷氯化物生产在50年代中期到80年代初发展较快,其总产量约增

加了 5 倍,达 1000kt/a 以上。进入 80 年代后,其总产量基本上徘徊在 950~1000kt/a 之间。其中二氯甲烷及四氯化碳的产量逐年下降,一氯甲烷尤其三氯甲烷的量有所上升,影响这种变化的原因主要是环境保护问题。这种趋势也代表了世界范围内甲烷氯化物的发展趋势。

随着甲烷氯化物需要量的增长,其生产原料和技术也发生了很大变化。最初甲烷氯化物的工业生产主要靠甲烷热氯化法,同时得到四个甲烷氯化物。由于四氯化碳发展的需要,二硫化碳液相氯化法生产四氯化碳异军突起,继而开发出甲醇为原料与氯化氢反应生产一氯甲烷、再深度氯化得其他三个甲烷氯化物的甲醇法、C₁~C₃ 烃及氯代烃的氯解法等,至今技术成熟,规模扩大,而且是几种技术相互配合,一方面充分利用烃及氯资源,其次使装置更为灵活,可根据市场变化变更各个产品的相互比例以满足市场的要求。

5.2. 物理化学性质

(1) 物理性质 常温常压下一氯甲烷为无色、略有甜味的气体,加压易于液化而变成无色透明液体,溶于醇、苯、醋酸、氯仿等有机溶剂,不易溶于水,属于中等易燃的气体。主要物性数据在表 3 给出。表 4 和表 5 给出一氯甲烷不同温度下的饱和蒸气压力、相对密度、焓、粘度的有关数据^[1,13,14]。

二氯甲烷是无色、透明、比水重、易挥发的液体,有类似醚的气味和甜味,不燃烧,但与高浓度氧相混合后形成易爆炸混合物。二氯甲烷微溶于水,但与其他含氯溶

表 3 一氯甲烷的主要物性数据

项 目	数 值
分子量	50.49
熔点,℃	-97.7
沸点(101.3kPa),℃	-23.73
相对密度	
液体 d ₄ ²⁰ (0.5MPa)	0.920
气体(0℃,101.3kPa)	1.74
气体密度(海平面,45°纬,0℃,101.3kPa),g/L	2.3045
临界温度,℃	143.1
临界压力,MPa	6.9
临界密度,g/cm ³	0.353
临界体积,cm ³ /g	2.833
折射率 n _D	
液体(-23.7℃)	1.3712
气体(25℃)	1.0007
表面张力(20℃),N/m	0.0162
比热容,kJ/(kg·K)	
液体(-15~30℃平均)	1.5743
蒸气 c _p (25℃,103.422kPa)	0.8332
c _v (25℃)	0.6490

续表

项 目	数 值
热导率,W/(m·K)	
液体(20℃)	1.6077
蒸气(沸点)	0.0837
闪点(开杯),℃	低于 0
自燃温度,℃	632
燃烧速度,cm/s	10.9
空气中爆炸极限,%(体积)	8.1~17.2
在空气中的扩散系数	
(25℃,101.3kPa),cm ² /s	0.105
液体膨胀系数(-30~30℃平均)	0.00209
介电常数	
液体(-25℃)	12.93
蒸气(21℃)	1.0109
偶极矩,C·m	6.20×10 ⁻³⁰
粘度,mPa·s	
液体(20℃)	0.244
蒸气(20℃)	0.01062
熔化热,kJ/kg	129.8
蒸发热,kJ/kg	428.75
生成热,理想气体(25℃),kJ/mol	-81.93
生成自由能,理想气体(25℃),kJ/mol	-58.41
在水中的溶解度(25℃),g/100g 水	0.48
水在一氯甲烷中的溶解度(25℃), g/100gCH ₃ Cl	0.0725
一氯甲烷气体在不同溶剂中的溶解度 (20℃,101.3kPa),ml/100ml 溶剂	
苯	4273
四氯化碳	3756
无水乙醇	3740
冰醋酸	3679

表 4 不同温度下一氯甲烷的饱和蒸气压、密度和焓

温度 ℃	饱和蒸 气 压 kPa	密 度		焓,kJ/kg		
		液体 g/ml	饱和蒸气 kg/m ³	饱和液体	气化热	饱和蒸气
-60	15.6	1.063	2.235	409.82	460.54	870.36
-50	28.0	1.047	1.295	424.42	425.18	876.60
-40	47.4	1.030	0.794	439.12	443.60	882.72
-30	76.7	1.013	0.508	454.12	434.54	888.66
-20	118.8	0.9959	0.338	469.22	425.22	894.44
-10	177.2	0.9781	0.233	484.42	415.59	900.01
0	255.7	0.9597	0.1648	500.00	405.09	905.07
10	358.2	0.9408	0.1198	516.12	393.64	909.76
20	489.3	0.9213	0.0891	531.57	382.50	914.07
30	652.5	0.9010	0.0675	547.65	370.88	917.93
40	851.6	0.8799	0.0520	563.96	357.39	921.32
50	1092	0.8579	0.0480	580.39	343.90	924.29
60	1375	0.8347	0.0324	597.01	329.75	926.76

表 5 一氯甲烷的粘度

温 度 C	粘度,mPa·s	
	气体	液体
-40	0.0086	0.349
-17.8	0.0094	0.298
4.4	0.0101	0.263
26.7	0.0108	0.237
48.9	0.0115	0.217
71.1	0.0122	0.200
93.3	0.0128	0.186
115.6	0.0134	0.175

剂、乙醚、乙醇可任意比例混溶。作为优良溶剂二氯甲烷对许多树脂、石蜡、脂肪都有很好的溶解能力。室温下二氯甲烷难溶于液氨中,能很快溶解在酚、醛、酮、冰醋酸、磷酸三乙酯、甲酰胺、环己胺、乙酰乙酸乙酯中。纯二氯甲烷无闪点,含等体积的二氯甲烷和汽油、溶剂石脑油或甲苯的溶剂混合物是不易燃的,然而当二氯甲烷与丙酮或甲醇液体以 10 比 1 比例混合时,其混合物具有闪点,蒸发后与空气会形成易燃的混合物。

二氯甲烷的主要物理性质见表 6, 与其他溶剂形成的二元共沸组成见表 7^[1,13,14]。

表 6 二氯甲烷的主要物理性质

项 目	数 值
熔点, C	-96.7
沸点(101.3kPa), C	40.4
相对密度	
液体 d_4^{20}	1.326
蒸气(空气=1.02)	2.93
折射率 n_D	
液体(20 C)	1.4244
气体(25 C)	1.00105
表面张力(20 C),mN/m	28.12
粘度,mPa·s	
液体(20 C)	0.43
蒸气(沸点)	0.0109
液体比热容(15~45 C),kJ/(kg·K)	1.2059
气体比热容,kJ/(kg·K)	
c_p	0.6758
c_v	0.5774
临界压力,MPa	6.078
临界温度, C	237
临界密度,g/ml	0.472
摩尔体积(24.7 C),ml	44.46
自燃点, C	640
在氧气中的爆炸极限,%(体积)	15.5~66
在空气中的爆炸极限(25 C),%(体积)	14~25
在空气中的扩散系数(25 C,101.3kPa),cm ² /s	0.091

续表

项 目	数 值
液体膨胀系数(0~40 C)	0.00137
蒸发速度(乙醚=100)	71
生成热,kJ/mol	
液体(18 C)	120.71
蒸气	21.7
燃烧热,kJ/mol	604.90
生成自由能(25 C),kJ/mol	106.64
气化热,J/g	329.52
熔化热,kJ/mol	4.61
闪点,ASTM 法,D1310-67	无
介电常数(液体,20 C)	9.1
蒸气压,kPa	
0 C	19.604
10 C	30.550
20 C	46.5
30 C	68.016
35 C	79.800
在水中的溶解度,g/100g 水	
0 C	2.36
10 C	2.12
25 C	1.32
30 C	1.97
水在二氯甲烷中的溶解度(20 C),g/100gCH ₂ Cl ₂	0.14

表 7 二氯甲烷与其他溶剂形成的二元共沸组成

第二组分	沸点, C (101.3kPa)	共沸点, C (101.3kPa)	二氯甲烷含量 %(重量)
水	100.0	38.1	98.5
甲醇	64.7	39.2	94.0
叔丁醇	82.8	57.1	94.0
异丙醇	82.3	56.6	92.0
乙醇	78.4	54.6	88.5
碘甲烷	42.5	39.8	79.0
环氧丙烷	35.0	40.6	77.0
环戊烷	49.5	38.0	70.0
乙醚	34.6	40.8	70.0
丙酮	56.5	57.6	70.0
二硫化碳	46.3	37.0	61.0
三乙胺	55.5	52.0	45.0

三氯甲烷常温下是无色透明有特殊气味的液体,比水重、易挥发、不易燃烧,可溶于醚、醇、苯等有机溶剂,但不溶于水。三氯甲烷是很好的溶剂,可以溶解有机碱、醋酸纤维、乙基纤维素、香精油、多种树脂、橡胶、沥青、植物油、脂肪、硅仲胶、甲基丙烯酸甲酯、矿物油以及较多的有机物。三氯甲烷的主要物理性质见表 8。三氯甲烷和许多有机物可以形成二元共沸组成,具体数据见表 9。

表 8 三氯甲烷的主要物理性质

项 目	数 值
熔点, C	-63.2
沸点(101.3kPa), C	61.3
相对密度 d_4^{25}	1.48069
蒸气密度(101.3kPa, 0 C), g/L	4.36
折射率 $n_D(25\text{ C})$	1.44220
表面张力(空气, 25 C), mN/m	26.50
比热容, kJ/(kg · K)	
液体(20 C)	0.980
蒸气(101.3kPa, 61.2 C)	0.595
临界温度, C	263.4
临界压力, MPa	5.45
临界密度, g/cm ³	0.5
热导率, W/(m · K)	
液体(20 C)	0.1298
蒸气(沸点)	0.00786
蒸气密度(101.3kPa, 61.3 C)	4.13
蒸发速度(乙醚=100)	56
在空气中扩散系数(25 C, 101.3kPa), cm ² /s	0.079
介电常数	
液体(20 C)	4.9
蒸气(69.6 C)	1.00462
体积膨胀系数	0.001399
偶极矩, esu	1.15×10^{-18}
燃烧热(25 C), kJ/mol	373.48
气化热(沸点), J/g	247.03
闪点, C	无
自燃温度, C	1000 以上
在水中的溶解度, g/100g 水	
0 C	1.062
10 C	0.895
20 C	0.822
水在三氯甲烷中的溶解度 (22 C), g/100gCHCl ₃	0.0806
粘度, mPa · s	
液体(20 C)	0.563
蒸气(61 C)	0.0115
蒸气压, kPa,	
0 C	8.1130
10 C	13.330
20 C	21.2268
30 C	32.7180
40 C	48.7312
50 C	69.9580

三氯甲烷、水、乙醇可以形成三元共沸物，其沸点 55.5℃，含乙醇 4%、水 3.5% (mol)。在 25℃三氯甲烷可溶解 3.59 倍体积的二氧化碳^[1,13,14]。●

四氯化碳是无色透明有特殊气味易流动的液体，比水重、不燃烧。作为溶剂它对脂肪、油类、橡胶有很好的

溶解性，可溶解 SnCl₄，但不溶解 FeCl₃。四氯化碳的蒸气可渗透过像聚乙烯及聚丙烯脂一类聚合物膜，还可影响许多气体混合物的爆炸极限，例如空气与氢、空气与甲烷等。四氯化碳具有较高的比热容^[15]，可吸收大量热，对火焰有冷却作用，因此可以用来作为灭火剂。四氯化碳主要物理性质见表 10，二元共沸物组成见表 11^[1,13,14]。

表 9 三氯甲烷的共沸数据 (101.3kPa)

第二组分	共沸点 C	CHCl ₃ 含量 % (重量)	第二组分	共沸点 C	CHCl ₃ 含量 % (重量)
水	56.1	97.2	甲酸	59.2	85.0
甲基乙基酮	79.7	4.0	甲酸乙酯	62.7	87.0
2-溴丙烷	62.2	65.0	甲醇	53.5	87.5
醋酸甲酯	64.8	77.0	丙醇	60.8	95.5
丙酮	64.5	79.5	正己烷	60.0	97.2

表 10 四氯化碳的主要物理性质

项 目	数 值
分子量	153.82
凝固点(101.3kPa), C	-22.92
沸点(101.3kPa), C	76.72
相对密度	
液体 d_4^{25}	1.58445
蒸气(空气=1)	5.32
临界温度, C	283.2
临界压力, MPa	4.6
临界密度, g/cm ³	0.558
折射率 $n_D(25\text{ C})$	1.4774
固体密度(-80 C), g/cm ³	1.809
蒸气密度(沸点, 101.3kPa), g/cm ³	5.37
表面张力(20 C), mN/m	26.77
比热容(20 C), kJ/(kg · K)	0.8667
热导率, mW/(m · K)	
液体(20 C)	118.1
蒸气(沸点)	7.31
平均体积膨胀系数(0~40 C)	0.00124
介电常数	
液体(20 C)	2.205
蒸气(87.6 C)	1.00302
生成热, kJ/mol	
液体	-141.5206
蒸气	-108.4433
燃烧热, 液体(体积恒定, 18.7 C), kJ/mol	364.9140
熔化热, kJ/mol	2.5373
气化热(沸点), kJ/kg	194.9
粘度, mPa · s	
液体(20 C)	0.965
蒸气(70 C)	0.0115
自燃温度, C	>1000

续表

项 目	数 值
闪点, °C	无
水蒸汽蒸馏温度(101.3kPa), °C	66.8
蒸发速率(乙醚=100)	33
在空气中的扩散系数(25 °C, 101.3kPa), cm ² /s	0.071
四氯化碳在水中的溶解度(25 °C), g/100g 水	0.08
水在四氯化碳中的溶解度(25 °C), g/100g CCl ₄	0.013
氯在四氯化碳中的溶解度(25 °C), mol Cl ₂ /kg 溶液	0.793
溶液蒸气压, kPa	
-20 °C	1.3194
-10 °C	2.5017
0 °C	4.3990
10 °C	7.4015
20 °C	11.9102
30 °C	18.5668
40 °C	28.0497
50 °C	41.0970
60 °C	58.3870
70 °C	81.6345

表 11 四氯化碳的共沸数据(101.3kPa)

第二组分	共沸点 °C	CCl ₄ 含量 %(重量)	第二组分	共沸点 °C	CCl ₄ 含量 %(重量)
正丁醇	77	97.5	异丙醇	69	82
2-甲基-2-丁醇	76	95	二氯乙烯	76	79
醋酸	77	97	叔丁醇	70.5	76
正丙醇	73	88.5	丙酸甲酯	76	75
硝酸乙酯	75	84.5	丙酸丙酯	75	69
乙醇	65	84	丙酮	56	11.5
硝基甲烷	71	83	水	66	95.9
2-丁酮	73.8	29	甲醇	55.7	79.44
1,2-二氯乙烷	75.6	79	异丁醇	75.8	94.5
甲酸	66.65	18.5	丙烯腈	66.2	79

(2) 化学性质 甲烷氯化物的化学性质活泼,但由于分子中含氯原子的数量不同,除有共同的性质外,还各自有一定的特殊反应,即便是通性也会在进行同一反应时要求的反应条件不相同。

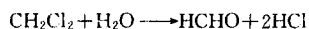
5.2.1. 热稳定性

一氯甲烷是甲烷氯化物中热稳定性最好的。在干燥状态下低于 400 °C 时,即便与多种金属接触,一氯甲烷也不会分解,实际上在 1400 °C 才会完全分解。二氯甲烷在干燥空气中的热分解温度为 120 °C,热分解主要生成氯化氢和痕量的光气。三氯甲烷热分解不明显,加热至 290 °C 时发生热分解,450 °C 以上三氯甲烷热分解的产品为六氯乙烷、四氯乙烯、氯化氢和少量其他的氯代烃^[6]。四氯化碳在 400 °C 高温下缓慢热分解,在 900~1300 °C 时

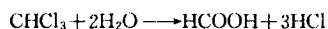
分解速度加快,生成多氯乙烯及六氯乙烷和氯。四氯化碳蒸气受到电弧作用也能分解成四氯乙烯和六氯乙烷,还伴有六氯苯、炭及氯的生成。

5.2.2. 水解反应

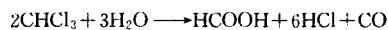
甲烷氯化物遇潮湿空气或水都会进行水解,由于水解反应条件及分子结构不同生成不同的水解产物,当有碱存在时水解反应加剧。一氯甲烷在有水存在时超过 60 °C 就会缓慢水解而生成甲醇及盐酸,在 120 °C 和 618.5kPa (90psi) 下水饱和和一氯甲烷,其水解速度为 1g/(100ml 水·h)。当有 NaOH 水溶液存在时水解速度会大大加快,低温下一氯甲烷水溶液会生成晶体状水合物 CH₃Cl·6H₂O,该晶体于常压下 7.5 °C 分解。二氯甲烷长期与水接触时,其水解速度较慢,主要产品为盐酸。在一密闭的容器中于 140~170 °C 将 CH₂Cl₂ 和水长期加热,二氯甲烷水解生成甲醛和盐酸,其反应式如下:



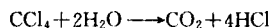
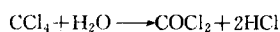
如果在 180 °C 二氯甲烷与水一起长期加热会生成甲酸、一氯甲烷、甲醇、氯化氢及少量一氧化碳。二氯甲烷与水也可生成水合物,其临界分解温度为 1.7 °C (21.332kPa 下)。三氯甲烷是四种甲烷氯化物中最易水解的,水解产物为甲酸和氯化氢。



随着温度的升高水解速度也会大大加快,氯化铁等金属盐及碱均对水解起促进作用。在 225 °C 与水长期加热会水解生成甲酸、一氧化碳和氯化氢。



有少量水存在下四氯化碳被加热到 250 °C 会水解成光气和氯化氢,如果有过量的水存在,光气分解,最终生成氯化氢和二氧化碳:



当潮湿的四氯化碳在紫外线照射下,即便是室温下也会发生上述反应。常温下受超声波的作用,在水中悬浮的四氯化碳液滴会水解成二氧化碳、氯、氯化氢、四氯乙烯和六氯乙烷^[12]。

5.2.3. 氧化反应

一氯甲烷的气体需要在温度数百度才会发生氧化分解反应,当其与火焰接触时,会燃烧,呈带绿色边缘的白色火焰,生成氯化氢和二氧化碳,还可能生成少量的一氧化碳和光气。二氯甲烷比较稳定,其蒸气与空气的混合物通过氧化铜催化剂时会生成少量光气。在 300~450 °C 温度下有铁和金属氯化物存在时,二氯甲烷则焦化生成黑色的固体聚合物。

三氯甲烷易与氧起氧化反应,在空气存在下,即便是

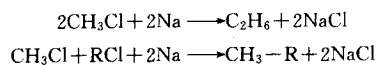
在暗处三氯甲烷也慢慢与氧反应而生成光气、氯化氢、氯、二氧化碳和水；当有强氧化剂存在时，如铬酸等，则生成光气和氯气；在 270℃ 被二氧化氮氧化生成光气和氯化氢、水和二氧化碳^[18]。

四氯化碳不能燃烧但最易起氧化分解反应。1g 四氯化碳在铁存在下与空气混合物加热到 335℃ 可生成 375mg 的光气。在相同的条件下，1g 三氯甲烷仅生成 214mg 的光气。

5.2.4. 与活泼金属反应

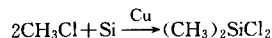
甲烷氯化物在不同的条件下与活泼金属起反应，生成各种金属有机化合物。

一氯甲烷与溶解在液氨中的金属钠反应生成甲烷、甲胺和氯化钠，在干燥的乙醚溶液中一氯甲烷与钠发生 Wurtz 反应生成乙烷及氯化钠，如果与 C₂ 以上氯代烃进行类似缩合反应也可生成丙烷、丁烷等碳数较多的烃。

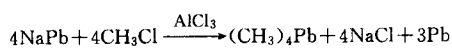


干燥的一氯甲烷与除碱金属、碱土金属、锌、镁、铝以外的其他金属不起反应。一氯甲烷与镁能很快反应生成 Grignard 试剂，后者常被用来合成醇及硅酮；与锌也有类似反应。干燥的一氯甲烷加热到 60℃ 一般不和铝及铝合金起反应，但在潮湿的条件下和铝合金特别是含镁的合金起反应。在三氯化铝催化下，一氯甲烷和铝可起反应并产生强烈爆炸。

在铜催化剂存在下硅和一氯甲烷反应生成各种甲基氯硅烷^[19,20]。

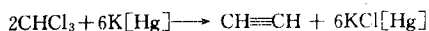


在三氯化铝催化剂存在下，一氯甲烷与一定组成的铅钠合金反应生成四甲基铅^[21~23]。



干燥的二氯甲烷在常温下与普通金属不起反应。在氮气氛下二氯甲烷与硅、还原铜的混合物在 300~400℃ 反应得到混合的有机硅衍生物^[24]。二氯甲烷也可以与钠起 Wurtz 反应生成其他烃，但与戊基钠不形成预计的十一烷而是癸烷^[25]。

三氯甲烷与金属反应性能类似二氯甲烷。在与赤热的铜及钾汞齐接触可发生如下反应而生成乙炔。

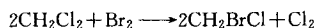


干燥的四氯化碳和铁、镍等金属不起反应，与铅和铜的反应也很缓慢，当有水存在时四氯化碳能与铝和铝合金反应，有时会引起爆炸^[26~28]。四氯化碳与金属钠或钾接触并受到冲击，可能产生爆炸^[29]。四氯化碳与钠汞齐一起加热反应，其本身分解，生成游离碳和氯化钠；单独

与汞在 400℃ 也发生类似的反应。

5.2.5. 进一步卤代反应及其他卤素置换反应

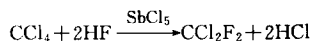
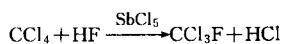
除四氯化碳外，其他三个甲烷氯化物在一定条件下均可进行氯代反应，直至转变成四氯化碳。其反应条件可以采用热、光、自由基引发。例如一氯甲烷经氯化可逐级转化为二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳，也可以进行溴化反应，在 300℃ 与溴在气相反应生成氯溴甲烷^[30]。如以活性炭为催化剂，则可生成二溴甲烷、三溴甲烷和四溴化碳。在高温下氯甲烷通过溴化铝时，则溴甲烷是主要产物。在丙酮溶液中与溴化钠、碘化钠一起回流时则一氯甲烷转化成一溴甲烷和一碘甲烷。同样在铝存在并下 26~30℃ 溴与二氯甲烷反应生成氯溴甲烷。



在 200℃ 二氯甲烷与碘反应可生成二碘甲烷，与碘化溴在 110~180℃ 下反应生成二碘甲烷、碘甲烷、一氯二碘甲烷的混合物。

三氯甲烷与碘不起反应，三碘甲烷是以三氯化铝为催化剂，三氯甲烷与碘乙烷反应得到。它与溴反应生成各种氯溴甲烷 (CCl₃Br, CCl₂Br₂, CClBr₃)，与溴化铝反应生成三溴甲烷。三氯甲烷不能与氟元素起氟代反应，但在金属氟化物为催化剂存在下三氯甲烷与氟化氢起反应生成三氟甲烷 CHF₃^[31]。同样在氟氯化锑催化剂存在下氟化氢和三氯甲烷反应生成二氯二氟甲烷，又名 CFC-12。这是三氯甲烷最重要的反应，工业上用其来制造制冷剂 CFC-12。

四氯化碳在 100℃ 下与溴化铝反应可生成四溴化碳；在 75℃ 与碘化钙反应生成四碘化碳；在 130℃ 下与浓氢碘酸反应生成三碘甲烷。常温下元素氟不与四氯化碳反应。但是氟化氢可与其进行卤素置换反应。通过这一反应可以得到制冷剂 CFC-11 及 CFC-12。在无催化剂存在时于高温高压下可进行该反应，例如在 230~300℃ 及 5.2~6.9MPa 下则主要生成 CFC-12，如在五氯化锑催化剂存在下反应可在较低温度下进行，同时生成 CFC-11 及 CFC-12^[31~33]。



CFC-11, CFC-12 命名见氟化合物 2. 有机氟化合物。

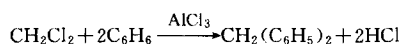
5.2.6. 亲核取代反应

氯甲烷的亲核取代反应可以生成许多化合物，例如可以被羟基、烷氧基、芳基、氨基、氰基、HS—基取代生成相应的化合物。

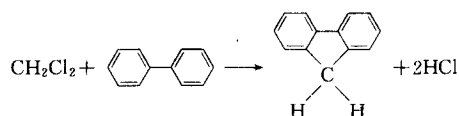
一氯甲烷与芳烃发生 Friedel-Crafts 反应，产生芳烃

的甲基衍生物。苯在 AlCl_3 催化剂存在下与一氯甲烷反应生成甲苯^[34]。一氯甲烷与氨在醇溶液或气相反应可发生 Hofman 反应,生成甲胺、二甲胺、三甲胺的盐酸盐及氯化甲胺。氯甲烷与醇及酚的金属衍生物反应生成甲基醚类,采用该法可以制造不对称的脂肪族醚和芳基烷基醚,尤其是甲基正丁基醚、氢醌二甲醚及茴香醚等^[35]。在少量碘化钾或碘化钠催化剂存在下一氯甲烷与纤维素钠反应生成甲基纤维素^[36,37]。一氯甲烷与有机酸的盐类反应可以生成有机酸的甲酯。例如一氯甲烷与苯甲酸钠在 $300\sim 305\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应生成苯甲酸甲酯,与硫化钠作用生成甲硫醚 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 。一氯甲烷在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1.2 MPa 下与硫化氢溶液在过量硫化氢存在下可以生成甲硫醇^[38]。

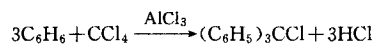
二氯甲烷与乙醇的氨溶液加热到 $100\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$ 时产生六亚甲基四胺。二氯甲烷在三氯化铝存在下与芳烃也发生 Friedel-Crafts 反应,与苯反应得到二苯基甲烷:



与甲苯反应产生 *m-m*、*p-p*、*m-p* 二甲苯甲烷和三个异构的二甲基蒽的混合物。与联苯反应生成茚。

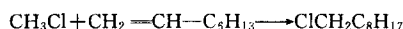


在无水三氯化铝催化剂存在下四氯化碳与苯反应,生成三苯基氯甲烷,不可能生成四苯基甲烷^[39]。

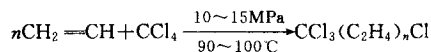


5.2.7. 与烯烃进行加成反应

在自由基引发剂存在下一氯甲烷与 α -烯烃反应,把氯引入直链烃分子中,形成多一个碳的氯代烷烃。



四氯化碳和乙烯在加压下发生调聚反应,生成通式为 $\text{CCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{Cl}$ 的各种 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯烷烃混合的液体调聚物, n 可为 $1\sim 4$ 的整数,自由基过氧化苯甲酰可诱导反应。



如果 $n=3$ 和 4 , 则产物经水解可生成 ω -氯代羧酸, 后再氯化得到 7-氨基庚酸和 9-氨基壬酸, 它们分别是尼龙-7 及尼龙-9 的单体。类似的调聚反应也可在四氯化碳与醋酸乙烯之间发生, 生成 $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOCCH}_3)_n\text{Cl}$, 其中 $n=1\sim 8$ ^[40]。此外, 四氯化碳还和 1, 3-丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯进行反应, 生成摩尔比为 $1:1$ 的 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯化物。

5.2.8. 还原反应

甲烷氯化物在不同的条件下进行还原反应。一氯甲烷与氢氧化钙一起加热到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时可还原成甲烷, 在过量氢存在时加热到 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 可被还原镍还原成氯化氢及碳^[40,41]。在液氨中二氯甲烷可被碱金属的氨化物还原成一氯甲烷及甲烷。在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和过量氢存在下二氯甲烷同样可被还原成氯化氢及元素碳。三氯甲烷在锌粉及含水乙醇存在下可还原成甲烷, 在氨存在下可还原成二氯甲烷以及甲烷。四氯化碳可被锌粉和酸还原成三氯甲烷, 被钾汞齐和水完全还原成甲烷。实际上这些还原反应工业上意义不大。

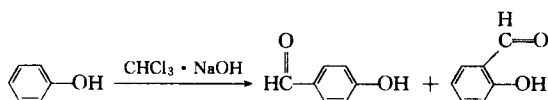
5.2.9. 其他反应

一氯甲烷与一氧化碳反应, 引入一个羰基生成乙酰氯。二氯甲烷与一氧化碳反应生成氯乙酰氯^[42]。

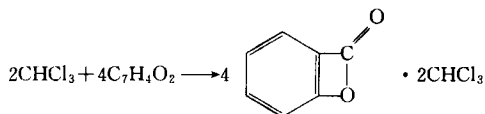
在醇的碱性溶液中三氯甲烷与伯胺反应生成脎, 与苯胺反应生成苯脎。



该化合物有强烈特殊气味, 可用于定性检验三氯甲烷及伯胺的存在。三氯甲烷在碱性溶液中与苯酚反应生成对位及邻位羟基苯甲醛^[43]。



三氯甲烷与邻羟基苯甲酸的内酯反应生成一结晶的复合物^[44]。



该复合物受热很快分解, 释放出三氯甲烷, 该反应可用来得到纯度高的三氯甲烷。

在碱金属氢氧化物存在下, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以上三氯甲烷与丙酮缩合可得到 1, 1, 1-三氯-2-甲基-2-丙醇, 又叫氯代丁醇、氯惹酮或丙酮氯仿^[45,46]。

在乙醇的碳酸钾溶液中四氯化碳与苯胺混合时可得到苯脎。在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 四氯化碳与硫反应生成二氯化二硫和二硫化碳。



5.3. 生产方法

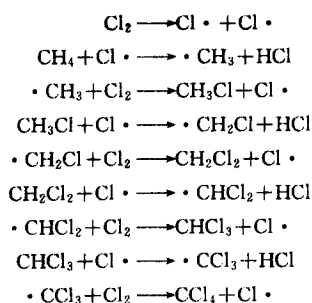
甲烷氯化物可由多种方法生产, 可以按不同比例同时生产四种甲烷氯化物, 也可以只生产一种甲烷氯化物。

世界上发达国家甲烷氯化物的生产主要采用甲烷、甲醇及低级烃为原料的方法。主要生产技术如下。

5.3.1. 甲烷氯化法^[1,3,4,12,13,47~65]

甲烷氯化生产甲烷氯化物是最早工业化的方法。早在 1923 年德国 Hoechst 公司首先建立工业装置,后相继在美国、欧洲、日本等实现工业化,目前世界甲烷氯化物产量的一半是以甲烷为原料生产。

原料甲烷可以来自天然气或焦炉气,但要求甲烷含量在 95% 以上。当含其他烃时也生成相应的氯代烃,造成分离困难。甲烷和氯反应是自由基连锁反应。为了引发反应,可以采用热、光或催化剂。但目前工业上均采用 350~500℃ 高温来进行甲烷热氯化反应,其反应过程如下:



在反应系统中氯气局部过浓的区域会反应猛烈,进行如下副反应,甚至会因此而产生爆炸。改变稀释剂时氯与甲烷混合物的爆炸范围变化见图 1。

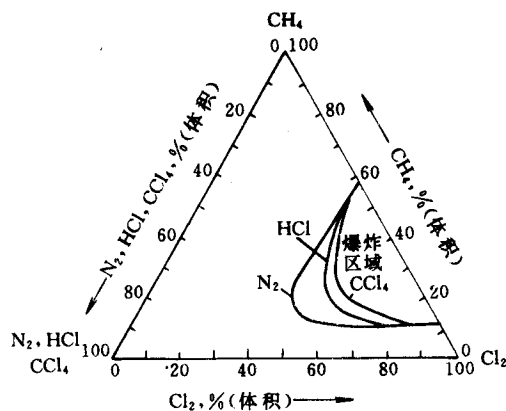
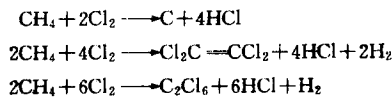


图 1 改变稀释气时氯和甲烷混合物爆炸范围的变化
试验条件: 压力 100kPa; 温度 50℃; 点火源 1mm 电火花
反应中有结炭生成, 结炭对上述反应又有催化作用,

使反应变坏并产生危险。如果原料气中含有氧气, 设备器壁有氧化铁等杂质, 则发生自由基链终止反应。

动力学研究表明氯和甲烷、一氯甲烷及三氯甲烷的反应为二级反应。当没有氧存在时氯化反应速度与产品中甲烷和氯的浓度成正比。如果有氧存在时, 氧能阻止氯化反应进行, 因此使反应速度与氯的浓度平方成正比。影响反应进行的主要因素为温度及原料中氯与甲烷之比 (Cl_2/CH_4)。当反应温度为 440℃ 时, Cl_2/CH_4 进料比与甲烷氯化物产品分配如图 2^[47] 所示。

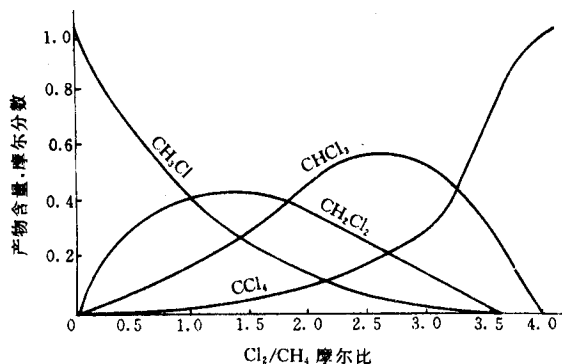


图 2 甲烷氯化实验测得的产物分布 (反应温度为 440℃)

一般甲烷的总有效转化率为 85% (重量), 氯为 97% (以理论当量计算为准)。甲烷氯化是强放热反应, 一经引发, 反应即迅速进行, 因此在短时间内放出大量反应热, 控制反应温度恒定是非常重要的, 也是比较困难的, 同时也是不同技术区别之处, 工业常用的方法有:

- 大量甲烷及一氯甲烷循环, 即控制甲烷的单程转化率, 一般不超过 30%。
- 使用串联的多级反应器, 以保证足够低的 Cl_2/CH_4 进料比, 氯气转化完全。
- 在反应区雾化喷入一定量的四氯化碳或其他甲烷氯化物, 移除反应热^[63]。
- 采用流化床反应器。

图 3 给出了采用活塞流型反应器及返混型反应器中氯转化率与反应时间的关系。图 4 给出了当生成的一氯甲烷循环时, 不同甲烷氯化物的分配曲线。

由图 3 可以看出采用返混型甲烷氯化反应器, 氯的转化不完全, 因此在实际的生产中是采用返混型及活塞型两种反应器的结合, 最初反应采用返混型, 随着反应器中反应产物浓度的增加, 进入活塞流型, 这样可以使氯的转化尽量完全。

反应中一般均是采用甲烷过量。一部分较低的甲烷氯化物 (氯甲烷或二氯甲烷) 循环回反应器。这种措施一方面是移出反应热, 使氯尽量转化完全便于分离, 其次是