



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94102670.1

[43]公开日 1995年4月26日

[51]Int.Cl⁵

C07C 22/04

[22]申请日 94.1.27

[30]优先权

[32]93.1.28 [33]FR[31]9300863

[71]申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 G·迪塞尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

C07C 17/14

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用于卤化烷基苯的新的光化学气液方法

[57]摘要

本发明提供了进行用于卤化烷基苯的光化学气液方法的方法,所述方法在光化学气液反应器中进行,所述反应器包括容器、中心辐射源、气体分配器,此外还有同心安装在辐射源和容器之间的内套管装置,所述内套管装置提供了反应液体的内部再循环。

1. 一种卤化烷基苯的方法，其特征在于所述方法在轴对称的光化学气/液反应器(1)中进行，反应器包括：

—容器(2)；

—中心辐射源(3)；

—在反应器的底部的至少一个气体分配器(4)；

—同心安装于辐射源(3)和容器(2)之间的内套管装置(5)，所述内套管装置使得反应器液体内部再循环，所述再循环包括在辐射源(3)和内套管装置(5)之间的空间中的上升运动和在容器(2)和内套管装置(5)之间的空间中的下降运动。

2. 权利要求1的方法，其中所述方法是甲苯的氯化方法。

3. 权利要求1或2的方法，其中所述方法在反应器中进行，其中内套管装置(5)向下延伸至分配器的高度或分配器(4)和容器(2)的底部之间的中间高度。

4. 权利要求1或2的方法，其中所述方法在反应器中进行，其中内套管装置(5)向下延伸至容器(2)的底部，并包括一组分配器(4)和容器(2)的底部之间的中间高度的出口(7)。

5. 权利要求1-4的任何一项的方法，其中所述方法在反应器中进行，其中内套管装置(5)包括沿其长度的部分或全部的分度的大小的缝隙(5a)。

6. 权利要求1-5的任何一项的方法，其中所述方法在反应器中进行，其中内再循环开始于低于分配器(4)的接近于反应器(2)底部的位置。

7. 权利要求 1 - 6 的任何一项的方法, 其中所述方法在反应器中进行, 其中在所述辐射源 (3) 和内套管装置 (5) 之间的空间中上升移动的液体流速 U 为 $0.1 \sim 0.8 \text{ m/s}$, 优选 $0.25 \sim 0.60 \text{ m/s}$ 。

8. 权利要求 1 - 7 的任何一项的方法, 其中所述方法在反应器中进行, 其中气体速率 $U + V$ 为 $0.3 \sim 1.1 \text{ m/s}$ 。

9. 权利要求 1 - 8 的任何一项的方法, 其中所述方法在反应中进行, 其中在所述内套管装置 (5) 和所述容器 (2) 之间的空间中的下降移动的液体流速为 $0.5 \sim 3 \text{ m/s}$, 优选 $1 \sim 2.5 \text{ m/s}$ 。

10. 权利要求 1 - 9 的任何一项的方法, 其中所述方法在反应器中进行, 其中气相所占的体积部分为所述辐射源 (3) 和所述内套管装置 (5) 之间确定的所述容器的体积的 $10 \sim 50\%$, 优选 $20 \sim 40\%$ (体积)。

11. 权利要求 1 - 10 的任何一项的方法, 其中所述方法在反应器中进行, 其中, 所述分配器产生的气泡的直径为 $3 \sim 15 \text{ mm}$, 优选 $6 \sim 10 \text{ mm}$ 。

用于卤化烷基苯的新的光化学气液方法

本发明涉及用于卤化烷基苯的新的光化学气液方法，尤其涉及甲苯的氯化方法。

烃衍生物的光化学氯化，或广义地说卤化，是通常广泛应用的。然而，在涉及用氯原子置换氢原子的反应中，出现许多选择性问题的。光化学氯化的一个有代表性的实例是烷基苯，尤其是甲苯的氯化。

甲苯的光化学氯化主要生产苜基氯、二氯甲基苯和苜基氯仿。

人们也已知道，除了甲苯分子的甲基的主要的氯化过程之外，总是形成不需要的少量的在芳环上的氯化衍生物，尤其是氯化甲苯和其同系物：苜基氯—氯化物、二氯甲基苯—氯化物和氯代苜基氯仿。

此外，人们已知，随着混合物氯化程度的增加，芳环上的氯化衍生物的比例显著增加。当仅限于生产苜基氯时，其为0.1~0.5%，而当为主要生产苜基氯仿而需要获得甲基的完全氯化时，芳环上的氯化衍生物的比例可达到或甚至超过5%。

由于这个原因，通过直接氯化而不采用反应混合物的蒸馏过程难以得到高纯度的苜基氯仿。因此，某些专利设法进行不完全氯化以限制衍生物的形成，随着蒸馏所得到的混合物，因而增加了成本价格。

已开发了许多光化学反应器，其中一些反应器用于特定的用途。JP-A-85 25153 披露了一种苯氯化反应器，但该氯化反应并未以任何

方式涉及上述用于甲苯的选择性的问题。该反应器是一种具有液体对流的特殊反应器。垂直的圆柱型反应容器有一个带有反射镜表面的内圆柱形壁。通过圆柱体内的上升流体和圆柱形外壳与内壁之间的下降流体来获得内部液体循环。在反应器的底部输入气体，光源要装在反应器内。

文献“用于气液反应的反应装置”第372页和“化学技术辞典”描述了使用空气上升原理和/或包含了从设备底部注入的夹带气流的对流型反应器，操作的实例涉及正丁烷的氧化过程。

这些文献均没有披露本发明的方法。

本发明提供了具有高的产率和高的选择性及其他优点的用于卤化烷基苯的光化学气液反应方法。

附图 1 是用于进行本发明方法的反应器的全视图；

附图 2 是说明用于进行本发明方法的一个具体实例的反应器的示意图；

附图 3 是说明用于进行本发明方法的第二个具体实例的反应器的示意图；

附图 4 说明用于进行本发明方法的另一个具体实例的反应器；

附图 5 说明用于进行本发明方法的反应器的另一个具体实例；

附图 6 说明分配器；

附图 7 说明用于进行本发明方法的反应器的另一个具体实例；

附图 8 说明包括若干反应器的装置或生产线的实施例；

附图 9 说明本发明的另一个具体实例；

本发明提供卤化烷基苯的方法，该方法在轴对称的光化学气/液反应器中进行，反应包括：

—容器；

—中心辐射源；

—在上述反应器底部的至少一个气体分配器；

—同轴安装在辐射源和容器之间的内套管装置，所述内套管装置使得反应液体内部再循环，所述再循环包括在辐射源和内套管装置之间的空间内的上升运动和在容器和内套管装置之间的空间内的下降运动。

本发明尤其适用于氯化甲苯。该方法可根据所需的产物对苄基氯或二氯甲基苯或苯基氯仿具有选择性。

用于进行本发明方法的反应器能够在反应器内确定三个同心区域：

—中心区域，在其中安装辐射源；

—位于中心区域周围的环状反应区域，其包括在其较低的部分，具有分度出口的气体分配系统，其能够在气体鼓泡时影响气泡的大小。该反应区域，即在辐射源和内套管装置之间的区域的独到性在于沿着辐射源，其中的液体被控制上升再循环；

—圆周区域，其中存在在反应区域中进行交换的被控制的液体的下降循环。该区域还提供了由热交换表面（通过由反应器的外壁提供的加热，或更常见的是冷却）为维持适当温度所需的热交换。

用于进行本发明方法的反应器还能满足如下目的：

—对于相同的气体流速，内部再循环的反应器的反应区域的截面积比没有再循环的常规反应器小约 3 倍；

—为获得同样程度的氯或卤素固定，气体需要通过的液体高度下降 2 - 3 倍；

—沿着辐射源的液体的再循环使得后者被更有效地被利用。灯的数目和功率可降低，并且可全部安装在单根的中心管中，甚至用于高容

量反应器；

—接近于反应器壁内套管装置的存在可以明显(高达3倍)地增加总热交换系数。在打算采用大容量反应器时热交换系数的增加是尤其有用的；

—上述优点的结合使得所设计的反应器比相同生产能力的常规反应器小得多和紧凑，或所得到的单个的生产能力远远超过不采用再循环的常规反应器所得到的。

在一个具体实例中，内套管装置向下延伸至分配器的高度或向下延伸至分配器和容器底部之间的中间高度。

在另一个具体实例中，内套管装置向下延伸至反应器的底部，其包括一组位于分配器和容器底部之间的中间高度的出口。

关于内套管装置，它可以有任何形状，只要它能起到再循环功能。显然，它的形状可以是反应器壁的按比例缩小模型。就其截面积而言，它可以有一直的截面或扇形面，在其上端或下端，或两端可以存在一个或多个与直的截面成一角度的其他扇面或弯曲截面。内套管装置也可分成各个部分，它们或者水平地排成一行形成分度的套管装置或者相互彼此倾斜，也就是说，从截面上看，各个分部排成一行，但与套管部件的正常方向成一角度。套管装置也可以由通常垂直排列的但改变其相互间距大小的各个分部组成。它们也可以在反应器的径向上相互倾斜。最后，应提到的是，内套管装置也可以是如反射镜的，以便向里反射由辐射源发射的辐射。

因此，内套管装置的任何排列都是可能的，只要它也能起再循环作用。因此，内套管装置在本发明中可以被认为是意指能够确保内部液体再循环的任何装置。

在一个具体实例中，内套管装置包括了沿着其部分或全部长度的分度尺度的缝隙。

作为进行本发明的方法的反应器的一个特征的内部再循环，优选地在低于分配器的接近于容器底部的位置开始，因此，液体流通过由分配器的确定的空间。

中心辐射源可以若干不同的方式安装在反应器中。

在一个具体实例中，辐射源由反应器的一端延伸通过反应器到达另一端。

在另一个具体实例中，辐射源仅通过反应器的盖。

中心辐射源优选地由对称安装的一个或若干个透明管组成，有利的是使用单根管。

任何合适的气体分配器都可以使用，如格栅，同心的带孔的环形部件或本领域技术人员容易得到的任何其他部件。

优选的是，分配器（组）由一个或若干同心的环状部件组成，在其上半部分带有分度的孔。

在一个具体实例中，反应器包括了在反应器底部的一个单独的分配器。

在另一个具体实例中，反应器包括位于的应器内不同高度的至少两个分配器。

就温度、压力等等来说的反应器的操作条件是常规地用于特定反应的那些条件。

优选的是，在所述辐射源和内套管装置之间的空间中发生的上述运动的液体流速为 $0.1 \sim 0.8 \text{ m/s}$ ，优选 $0.25 \sim 0.60 \text{ m/s}$ 。

流体流速称为 U ，相对于液体流速的气体流速为 V ，则相对于反

应器的气体速率为 $U + V$ 。

在一个具体实例中，气体流速 $U + V$ 为 $0.3 \sim 1.1 \text{ m/s}$ 。

在上述内套管装置和容器之间的空间中下降移动的液体流速为 $0.5 \sim 3 \text{ m/s}$ ，优选 $1 \sim 2.5 \text{ m/s}$ 。

优选的是，由气相所占的体积部分占辐射源和内套管装置之间确定的容器的体积的 $10 \sim 50\%$ ，优选 $20 \sim 40\%$ （体积）。

优选的是，由分配器产生的气泡的直径为 $3 \sim 15 \text{ mm}$ ，优选 $6 \sim 10 \text{ mm}$ 。

用于进行本发明方法的反应器是轴对称的反应器，其优选是旋转体。它可以是圆柱形的或圆锥形的。

用于进行本发明方法的反应器和它的操作将参考附图作详细的描述。

附图 1 显示进行本发明方法的反应器的全视图。反应器 1 包括若干由适合于所设想的化学反应的材料制造的单独的部件。例如，对于甲苯的氯化过程，反应器的部件由非铁合金，例如镍或其合金制造。反应器 1 包括容器 2、中心辐射源 3（其通常是一个透明管）和分配器 4。由容器确定的反应器的尺寸通常为：长度： $1 \sim 4$ 米，优选 $1.5 \sim 3$ 米，直径： $0.5 \sim 2$ 米，优选 $0.7 \sim 1.5$ 米。透明管或管组通常是派热克斯(牌硬)玻璃或石英的，或是在所使用的辐射波长范围内透明的任何其他材料。波长通常相当于光谱的紫外(U.V.)部分。该管子可由在所使用的波长，例如U.V.下透明的而对其他波长不透明的材料制造，以限制副产物的形成或所需的产物的裂解，上述现象在波长不同于操作波长时可能会发生。使用例如派热克斯(牌硬)玻璃管可获得该结果，该种玻璃管对U.V.，也就是说，约 $250 - 400 \text{ nm}$ 的辐射是透明的，但对低于 200 nm 的辐射基本上是不透明的。灯的数目和它

们的功率随所需的生产能力变化。灯的数目通常为 1 ~ 10，最常用的为 2 - 4，然而，一盏灯也是优选的实例之一。它们的单个功率为 0.1 kw ~ 20 kw，最常用的为 0.2 ~ 4 kw。灯的单个的功率为 0.1 kw ~ 20 kw，最常用的为 0.2 ~ 4 kw。这些灯可排列在用作支柱的中心杆上或安装在若干管中。于是，人们可以使用双灯中心光源或 3 个单一的灯光源，应考虑的是，所排列的光源对反应器中湍流的影响。根据管的尺寸，灯可处于相同高度或位于不同高度。管子或管组具有完全常规的尺寸，它们的长度实际上相当于反应器的长度。事实上，管子长度应使管子或管组基本上完全浸没在反应液体中。当仅使用一根管子时，中心管的直径通常为 50 ~ 500mm，优选 100 ~ 200mm。此外，根据本发明，反应器还包括提供循环的内套管设备⁵。因此，根据本发明排列的圆柱或圆锥反应器包括，从轴至周边：

- 用于安装辐射源的中心透明管；
- 在中心透明管周围的环状反应区 (a)；
- 在反应区域周围的圆周区域 (b)，其用于确保液体从反应区域再循环和有利于热交换。

在反应区 (a) 中，如附图 1 中所示，再循环方向由实线箭头表示，而在区域 (b) 中，循环方向由虚线箭头表示。在反应区域的较上部分，夹带的流体溢入圆周再循环和热交换区域，而由输入的未反应的气体和可能存在的由反应产生的气体组成的气体由反应器的顶部逸出。不过，就本文所描述的反应器的效率而言，未反应的气体通常是忽略不计的。例如，未固定的氯气流在芳环上的取代的甲基的氯化过程中，在氯化结束时变得可忽略不计的。事实上，人们可以认为气体流主要由输入的气体和蒸发的有机化合物组成，而与气体的固定速率无关。

反应器还包括双壁型的外层夹套 6，其优选为瓦片形式以确保热交换。内套管设备或中间墙的存在使得所得到的热交换系数显著增加，因而与没有内部再循环的常规反应器中所需的面积相比较，显著地降低了热交换所需的表面积。

内套管装置 5 可根据若干可能的位置安装在反应器中。附图 2 和 3 给出两个具体实例。

附图 2 显示一个具体实例，其中中间的内套管装置止于分配器高度或在分配器和反应器底部之间的高度。

参考号数与附图 1 中所用的相同。液体自由地流向低于气体分配器或分配器组的反应区域。表面积 S' 是由容器的内径 D_{1i} 和内套管装置的外径 D_{2e} 确定的表面积， S' 由下式得出：

$$S' = \frac{\pi}{4} (D_{1i}^2 - D_{2e}^2)$$

表面积 S' 确定再循环速率和流速，随后确定在表面积为 S 的反应区域中的流速。表面积 S 由内套管装置的内径 D_{2i} 和透明管 D_{3e} 和外径确定， S 由下式得出：

$$S = \frac{\pi}{4} (D_{2i}^2 - D_{3e}^2)$$

计算截面 S' ，使得反应区域中液体的规定速率为 $0.1 \sim 0.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，气体所占的体积部分是反应区域体积的 $10 \sim 50\%$ ，优选 $20 \sim 40\%$ 。在内套管装置和容器之间的再循环区域的流速为 $1 \sim 3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在内套管装置止于分配器高度或分配器和反应器底部之间的高度的情况下该实

例被推荐，但并不限于这些情况即反应动力学是快速的，并需要有效的热交换，从而能够在反应区域中实现液体的高流速。附图 2 显示了特定情况，其中，内套管装置止于附图中 5a 所示的分配器高度。

附图 3 显示了另一具体实例，其中，内套管装置向下延伸至反应器的底部。出口 7 位于中间的内套管装置的较低部分。优选的是，出口定向于气体分配器，以保证在该高度液体永久更新，该定向示于附图 3 中。这些出口可以是喷咀、圆孔、矩形缝隙或其他形式。确定这些出口的数目和截面积以调节液体流速 / 气体流速比率至所选择的值。该比率的调节能够改变反应区域中的流速。在该实例中，再循环圆周区域的表面积或截面积不再确定液体流速，可随意增加。该结构被推荐适用于具有相对缓慢的反应速率的反应，和为了操作稳定性，该反应需要在圆周区域维持足够量的液体，但并不限于这类反应。操作条件、有关的流速和气相占据的体积的部分与上述实例中的相似。

附图 4 显示一个具体实例，其中，构成辐射源的管子直通过反应器，因而管子的两端是敞开的。在存在端部管接头的情况下，管子可通过反应器的盖和底座（分别为 8a 和 8b）的中心端部管接头。在反应器底部用于输入气体和在顶部用于排出气体的这些端部管接头显然可以类似于本发明任何其他实例中那样被横向安装。刚性固定于反应器底端接头的固定栅架 9 避免管子改变位置，同时用作作为灯支柱的中心杆的底座。反应器底部的密封由滑动组件完成，该组成件显然包括通常为 P T F E 或任何耐反应介质的其他材料的环状密封垫 10 和安装在非刚性底座上的用于环状密封垫的夹紧部件。反应器盖的密封采用同样的原理获得，但附加了用于补偿透明管和反应器之间的膨胀

变化的膨胀伸缩(*concertina*)部件 11。反应器的盖和底座的端部管

接头被连接成回路，以便在透明管破裂的不大可能的情况下，不再有破坏密封和逸漏到外面介质的危险。在透明管两端的开口使得被调节的和加压的惰性气体循环至透明管内。

附图 5 显示一种具体实例，其中管子仅通过盖。在这种情况下，管子是不通的，也就是说，在它的下部是密封的。管子的下部园端安置在塞子 1 2（优选为 P T F E 的）上，塞子位于反应器底部的端部管接头中。塞子的空心形状使得透明管能充分地滑动以吸收透明管和反应器之间的膨胀变化。于是，在反应器盖中安装用于抵消膨胀的伸缩部件变得多余了。

附图 6a 和 6b 是本发明的一个具体实例中的分配器的截面图，附图 6a 显示分配器，附图 6b 是其截面图。分配器由一个或若干个适合于反应器尺寸的同心环 13a 和 13b 组成，环带有递增至特定尺寸的孔 1 4，孔的大小为 3 ~ 1 5 mm，最常用的为 6 ~ 1 0 mm。在环之间保留的自由空间占反应区域截面积的 4 0 ~ 8 0 %，其用来使再循环的液体流至分配器下方。

如附图 6b 和所示，分度的孔 1 4 通常以被圆心角分隔的两排排列在环的上半部分，该圆心角可变化，但最常用的为 6 0 ~ 1 8 0 °，优选，9 0 ~ 1 3 5 °，以便于在再循环液体流动中的气泡夹带。在底部还有若干较小的孔 1 5，以便在反应器停车后确保液体能排出，然后再开始。输入的气泡以一定的速率夹带再循环液体，根据已规定的气相 / 液相定量，其被达到最佳值以获得最佳的反应动力学。通常选定反应器尺寸，以获得 0.1 ~ 0.8 m/s，优选 0.25 ~ 0.60 m/s 的液体循环速率，而气相占反应区域体积的 1 0 ~ 5 0 %，优选 2 0 ~ 4 0 %。

附图 7 显示了本发明的另一个具体实例，其中存在若干分配器，

并且反应器是圆锥形的。三个分配器高度4a、4b和4c在附图中以高度O、 H_1 和 H_2 表示，H是反应区域的总高度。此外，圆锥反应器以大小由容器底部的内径 $D_{1\text{ib}}$ 、容器顶部的内径 $D_{1\text{ih}}$ 和内套管装置的顶部外径 $D_{2\text{eh}}$ 决定。在此，来自较低分配器的气流加到来自较高分配器的气流。因此，该反应器设计为这种特定形状便在反应器的所有高度基本上保持相同的流量系数。

附图8是表示包括若干本发明的反应器的一套装置的示意图。其操作方式在实施例中详述。

附图9显示本发明的另一个具体实例，其中内环部件是有分度缝隙5a的薄板。这些缝隙可仅存在于管状部件的部分区域。这样使得再循环能够被准备好和维持，而与反应器的装料高度无关。其他参考数与附图1~3中所使用的相同。

因此，本发明提供了在上述反应器中进行的卤化过程。如下是典型的反应的实例，但并不认为受此限制：

—芳烃侧链氯化：

- 甲基苯（甲苯、二甲苯、三和聚甲基苯）；
- 其他烷基苯；在这种情况下，优选得到的是接近芳环的碳原子的氯化，
- 多环芳烃（例如，甲基萘）

—脂族烃氯化；

—其他的卤化；

——般说来：

—所有的气液烷基苯卤化反应，其中，反应动力学和选择性的显著增加需归功于在反应区域中的液体流速、反应区域中的气体体积

部分、气泡的直径和再循环的最优化的再循环的实现。于是，该类反应器通过适当地选择与上述三个参数：流速 / 部分(fraction) / 直径的有关的最佳值可进行任何气液反应，利用循环回路装置再循环可在内部或在外部。

用于本发明方法的反应器可单独使用或与常规的或本发明的其他反应器连接（例如串联）使用。

因此，人们可以将在上述反应器上的再循环装置与外部热交换器相连。交换器能接受反应器中的部分或所有的再循环液体。

上述的一般原则也可用于改进常规反应器，以便通过结合中间的管状部件而使其得到改进。

甲苯的氯化反应可以实施例的方式提出，其中，三个所需的产物可以获得，苄基氯（单取代）、二氯甲基苯（二取代）和苯基氯仿（三取代或完全取代）。

当人们需要主要生产苄基氯，即二氯甲基苯 / 苄基氯比率 < 0.15 时，通常使用单个的反应器，可进行不完全氯化以便在反应器出口获得含有下列平均值的混合物：

- 甲苯 50 - 40 %
- 苄基氯 46 - 53 %
- 二氯甲基苯 2 - 7 %

也可以使用若干串联的较小的反应器，从而得到较小比例的二氯甲基苯，其被证实是有利的。

当人们需要生产二氯甲基苯时，人们可按如下操作。来自第二反应器的气态流出物被循环至第一反应器以除去最终残余量的未固定的氯。

当人们需要生产苯基氯仿时，通常优选的是以串联的若干反应器进行操作。使用 2 - 6 个串联反应器，甚至更多，但 3 - 5 个反应器是有利的。附图 8 说明用于苯基氯仿的设备或生产流程和实施例。在第一反应器中输入甲苯，所需的氯气通过多级进料，以经计算的方式在各个反应器之间分配，以确保从第一至最后的反应器的有规律的氯化。第一反应器还输入来自其后面的反应器的气体流出物，以便循环由在其余的反应器中进行的中间反应和最终反应产生的未固定的氯气。该设备能够在最后的反应器的出口处获得 98% 的含量的苯基氯仿。此外，该设备使得富含苯基氯和 / 或二氯甲基苯的混合物在其他阶段引出，尤其在第一阶段。在这此混合物经蒸馏后，可得到高纯度的苯基氯或二氯甲基苯。此外，本发明的反应器能够降低生产流程串联的反应器的数量，尤其是生产苯基氯仿时。

因此，由于本发明方法使用有利的反应器，在涉及苯基氯时由单个反应器或者在涉及苯基氯仿时由规模缩小的生产流程，可获得 20~25000 公吨 / 年的生产能力，以固定的氯气表示。此外，实现了甲苯的侧链氯化速率增加并相应降低了停留时间（尤其是液相）以妨碍环的氯化，所述氯化过程被降低至使用常规反应器所不能达到的限度。于是，在反应器出口处能够获得含有少于 500ppmm 的氯代甲苯的苯基氯，以及纯度高于 98% 的苯基氯仿。这样可以免去这些混合物的昂贵的蒸馏过程。

在甲苯氯化过程的情况下强调的这些优点对于该特定的反应并不是特殊的：它们是两相气 / 液光化学反应的一般特征。

如下实施例说明本发明，而不是对其进行限定。

实施例 1 - 苯基氯的生产

采用如附图 7 所示的具有三个注入高度的圆锥反应器。参考附图 7，反应器的尺寸为：

- D_1 ih 1.35m
- H_1 0.75m
- D_2 ib 0.75m
- H_2 0.75m
- D_1 ih - D_2 eh 44mm

反应在如下操作条件下进行：

- 反应区域中的液体流速 $0.39\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- 再循环区域中的液体流速 $1.82\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- 反应区域中的气体流速 $0.61\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- 气相的体积百分数 28%
- 温度 (T) 95°C
- 压力 (P) 760 托 (0.1MPa)
- 在高于 T 和 P 下总气流
($\text{Cl}_2 + \text{HCl} +$ 蒸发的有机化合物) $0.184\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- 氯气流速 $900\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$

建立正常的操作试验条件，基于 3 天的生产持续时间，在离开反应器的混合物的蒸馏过程后，得到如下结果：

	量 (3 天)	纯度	氯代甲苯含量
· 苯基氯	99.6 吨	99.85	<500ppm
· 二氯甲基苯	9.5 吨		

实施例 2 - 苯基氯仿的生产

一组参考附图 2 的具有如下尺寸的反应器 (内套管装置止于单个

的分配器和反应器底部之间的中间高度)：

D_{1i}	0.99m
D_{2e}	0.91m
D_{2e}	0.904m
D_{3e}	0.125m
H	0.9m

这些反应器以附图 8 所示的方式连接。整套设备由三个串联的连续反应器 (1 、 2 、 3) 和由两个不同时工作的交替使用的反应器 (4 A , 4 B) 构成的最终不连续阶段组成。氯气在反应器 1 、 2 、 3 、 4 A 和 4 B 之间分配。

操作条件如下：

	反应器1	反应器2	反应器3
· 反应区域中的液体流速U(m/s).....	0.55	0.33	0.30
· 反应区域中的气相百分数(%).....	29	15	13
· 反应区域中气体的速率U+V(m/s)	0.9	0.8	0.8
· 温度(℃)	100	145	155
· 压力(托(MPa))	760	850	850
	(0.1MPa)	(0.112MPa)	(0.112MPa)
· 总的气体流速(m ³ /s).....	0.16	0.07	0.05
· 新鲜氯气流速(kg/h).....		410	300
· 回收的氯气流速(kg/h)	40		

在该氯化阶段中,即,在第三反应器之后,苯基氯仿含量超过90%,也就是说,氯气的固定量超过总量的95%。

在该特定实例中最终阶段是不连续的。最终的反应器起调节氯化

过程结束以及用于辅助分析的暂时性贮槽等多重作用。其尺寸如下：

D_1 i	1.58m
D_2 e	1.48m
H (内套管装置)	1.5m
反应体积	5m^3

由于在最终的不连续反应器中液面是可变化的，确定再循环区域的内套管装置如附图 9 所示装有带分度的缝隙，以便能保障再循环而与不连续反应器的装料高度无关。

操作条件如下：

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	155
压力 (托 (MPa))	850 (0.112MPa)
平均氯气流速 (kg/h)	54

含有过量氯气的气体流出物如附图 8 被循环至反应器 1。

在正常操作条件下得到如下结果：

苯基氯仿：

· 3 天后的量	50.03 公吨
· 纯度	98.41%

最终反应器被连续反应器替代，其确定再循环区域的内套管装置如附图 3 那样向下延伸至反应器的底部，其各个尺寸如下：

D_1 i	0.4m	D_3 e	0.175m
D_2 e	0.3m	H	1.2m。

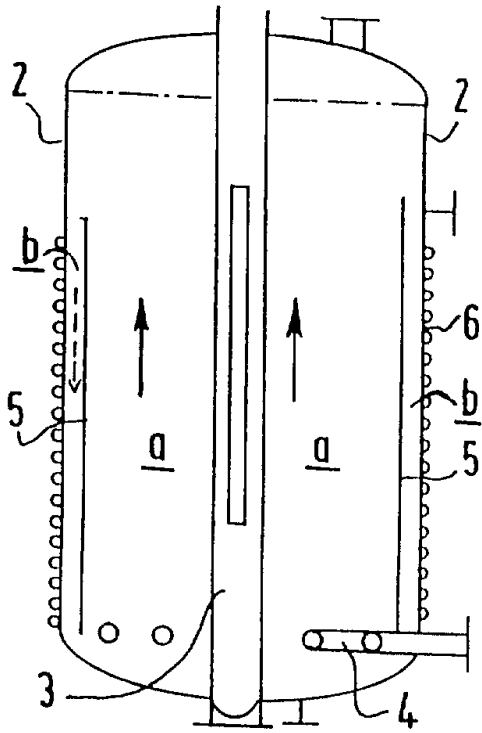


图 1

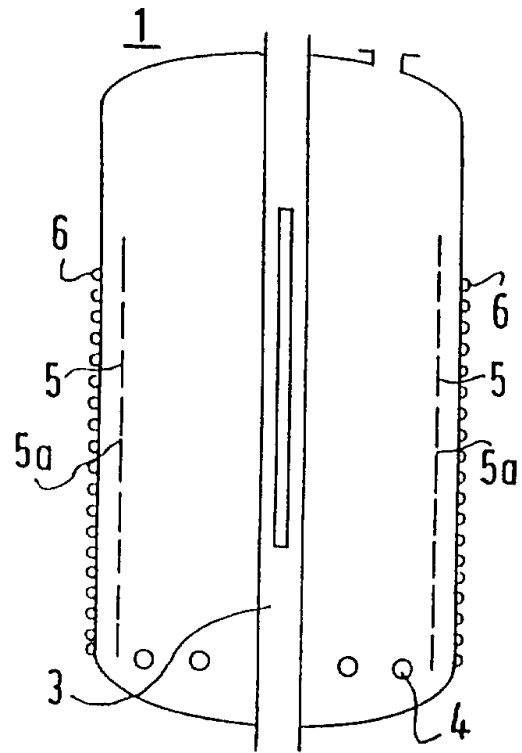


图 9

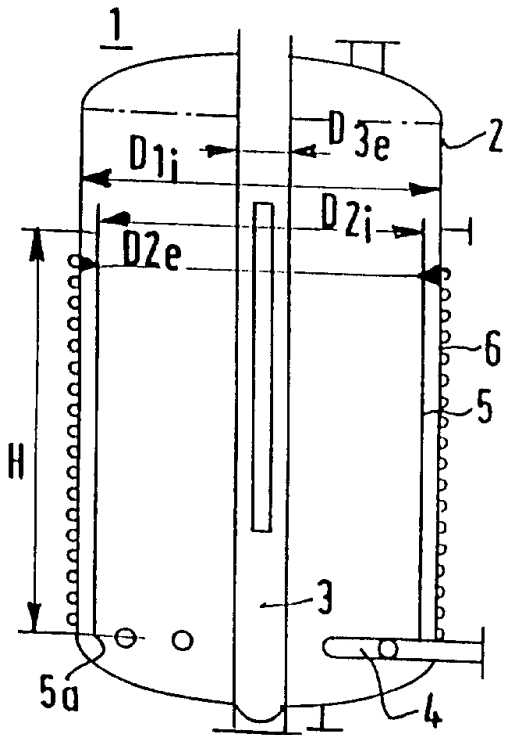


图 2

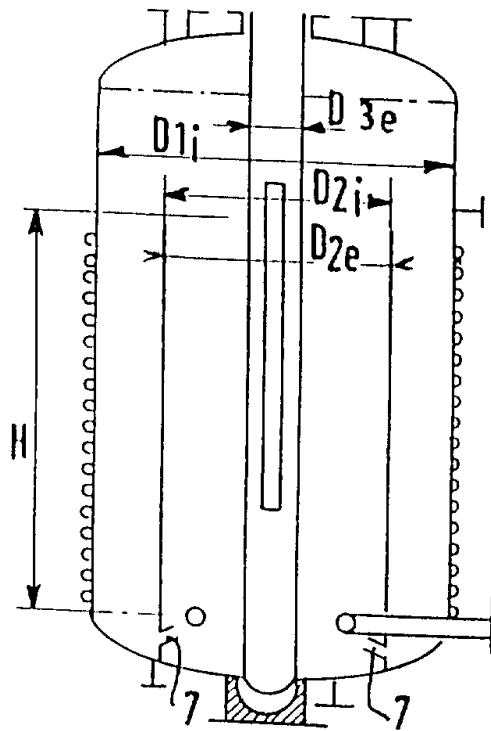


图 3

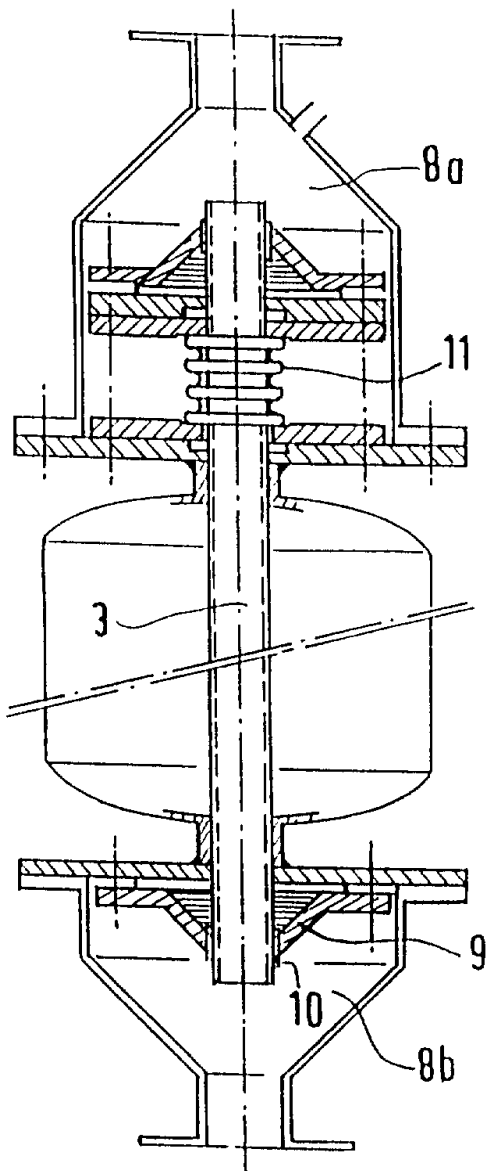


图 4

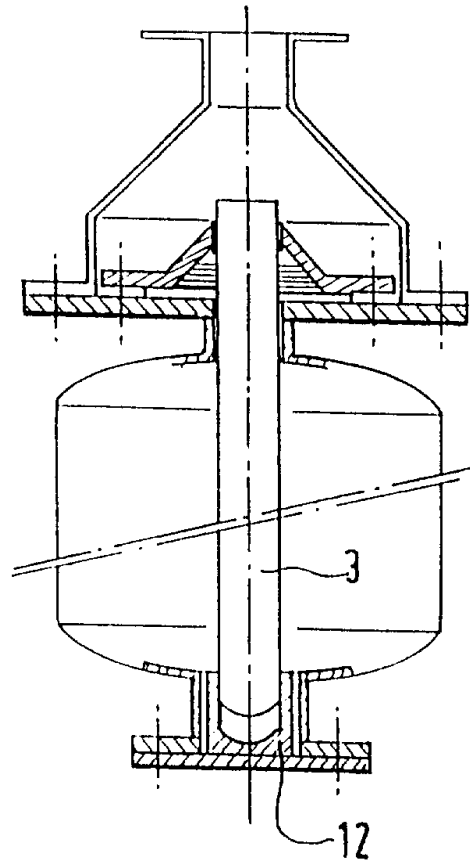


图 5

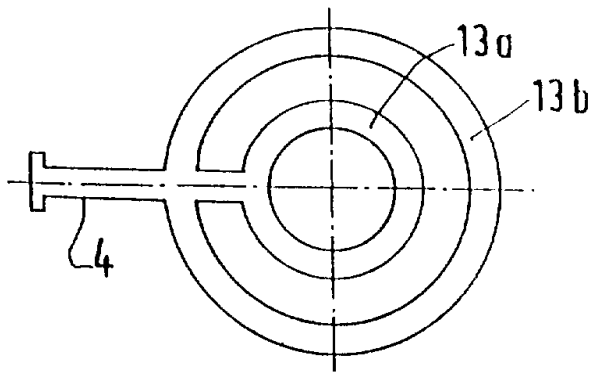


图 6a

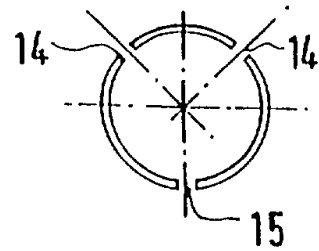


图 6b

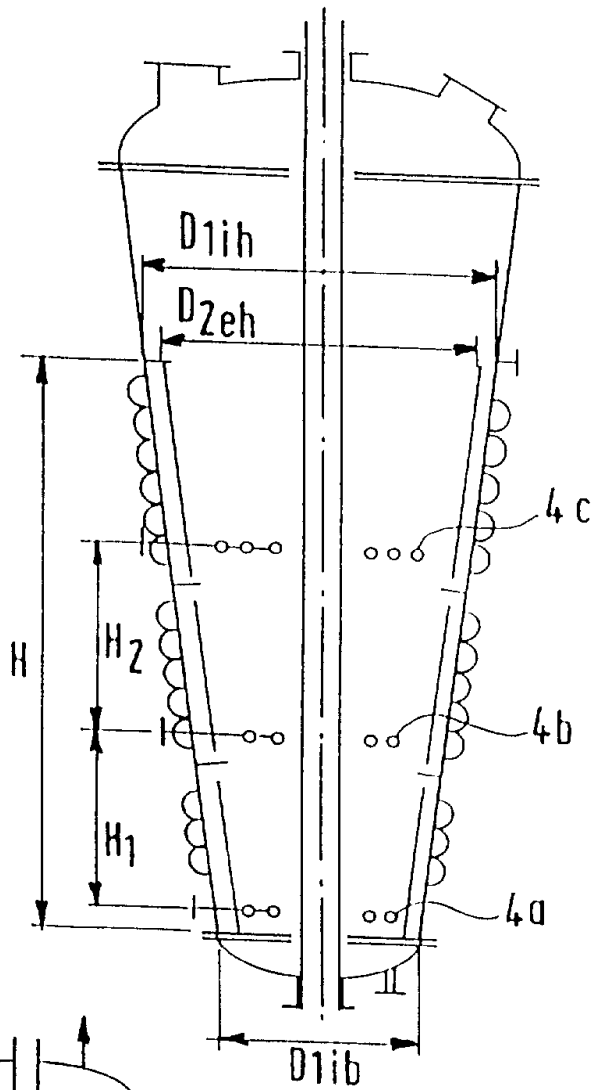


图 7

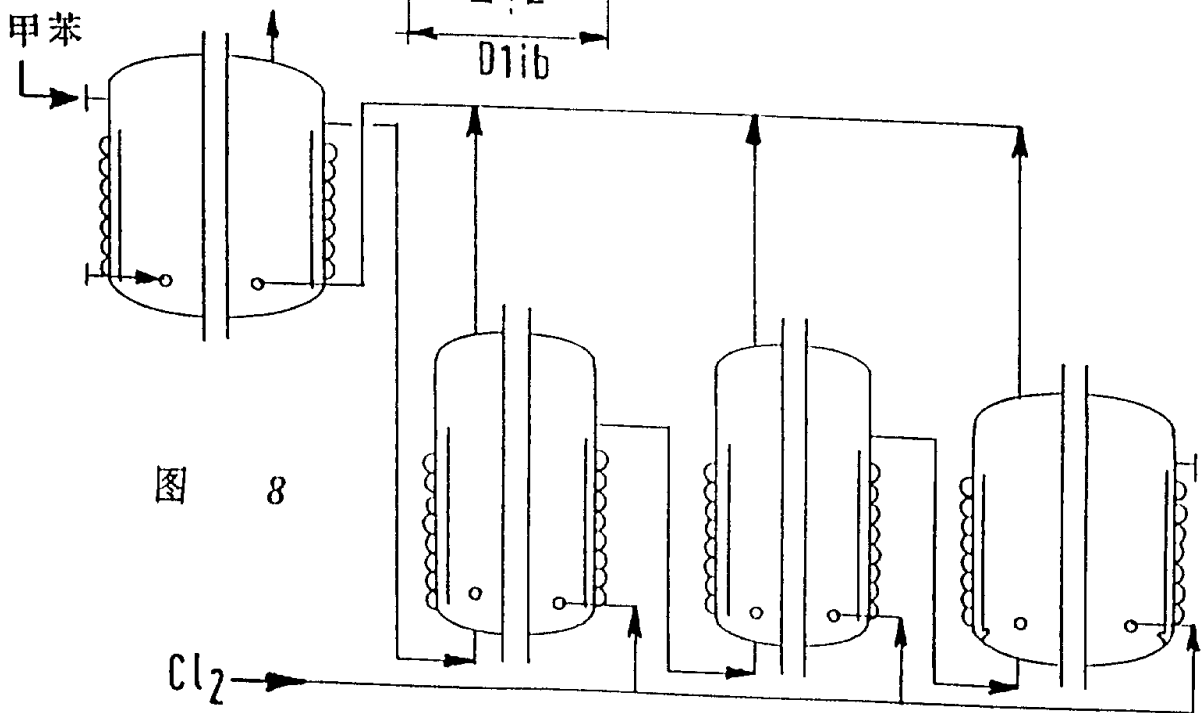


图 8