



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103508862 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 15

(21) 申请号 201310481953. X

(22) 申请日 2013. 10. 16

(71) 申请人 连云港市华伦化工有限公司
地址 222520 江苏省连云港市灌南县堆沟港
镇化工园区

(72) 发明人 刘冰 徐铭

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心
32203

代理人 朱显国

(51) Int. Cl.

C07C 45/27(2006. 01)

C07C 47/544(2006. 01)

C07C 22/04(2006. 01)

C07C 17/14(2006. 01)

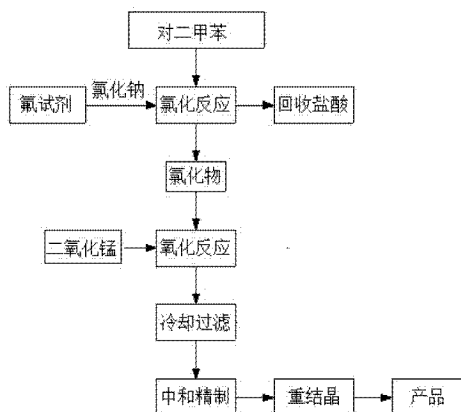
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种催化氧化制备对苯二甲醛的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种催化氧化制备对苯二甲醛的方法。所述方法采用氟化试剂催化氯化钠得到唯一产物对苯二氯,提高了对苯二氯对产物的选择性,总收率大大提高。对苯二氯氧化得到对苯二甲醛,所用氧化试剂为二氧化锰,加入 98wt% 硫酸催化氧化效果增强使对苯二氯转化率升高;所用原料都是环保廉价的工业易得品,消除了传统工业用氯气氯化的危险性。



1. 一种催化氧化制备对苯二甲醛的方法,其特征在于所述方法如下:

(1)将对二甲苯溶于溶剂乙腈中,并向其中加入氟试剂 N- 氟代双苯磺酰胺和氯化钠,室温下反应得到对二氯苯的混合液;

(2)向对二氯苯的混合液中加入 98wt% 硫酸以及二氧化锰,室温加热到回流温度,反应 5~7 小时;

(3)反应结束后混合液冷却过滤,滤液用 NaOH 溶液调节 pH 至中性,水洗分离有机层,有机层经减压蒸馏后得到对苯二甲醛粗品,粗品重结晶,干燥后得到对苯二甲醛。

2. 根据权利要求 1 所述催化氧化制备对苯二甲醛的方法,其特征在于:步骤(1)中对二甲苯与 N- 氟代双苯磺酰胺的摩尔比为 1:0.1~0.5,对二甲苯与氯化钠的摩尔比为 1:1。

3. 根据权利要求 1 所述催化氧化制备对苯二甲醛的方法,其特征在于:步骤(2)中 98wt% 硫酸加入量与对二甲苯的体积比为 2~4:1,二氧化锰加入量与二甲苯的摩尔比为 1:1。

4. 根据权利要求 1 所述催化氧化制备对苯二甲醛的方法,其特征在于:步骤(3)中 NaOH 溶液调节 pH 至 6~7,重结晶用体积比为 1:1 的乙醇与水的混合液。

一种催化氧化制备对苯二甲醛的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备对苯二甲醛的方法,具体涉及一种催化氧化制备对苯二甲醛的方法。

背景技术

[0002] 对苯二甲醛在国内的应用推广及工业化生产的试验研究,已经历了 20 余年的历程,近几年随着其应用范围的扩大及使用量增加,已经形成为市场潜力大,生命力强的精细化工产品品种,是制备医药、香料、染料、塑料、荧光增白剂的重要中间体。它的系列产品二氯苯、醛酸等也已成为具有一定规模的产业品种。

[0003] 目前工业上主要通过对二甲苯氯化、水解得到,其生产工业使用剧毒氯气,并生产强腐蚀性的氯化氢气体,腐蚀反应器的同时污染环境,且会生成多种氯代中间产物,使得对苯二甲醛收率降低。刘艳冰硕士论文(Fe-Mo-Ni 催化剂的制备、表征及其催化氧化对二甲苯的研究. 广西大学)中报道了对二甲苯部分氧化制备对苯二甲醛是环境友好的绿色工艺,其中使用 Ni 对 Fe-Mo 催化剂进行改性,改性后的催化剂能显著提高对二甲苯的转化率和对苯二甲醛的选择性,但上述方法由于催化剂制备复杂且价格昂贵只适合于实验室小型生产,不适用于工业大规模生产。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种催化氧化制备对苯二甲醛的方法,所述方法采用氟化试剂催化氯化钠得到唯一产物对苯二氯,提高了对苯二氯对产物的选择性,总收率大大提高。

[0005] 实现本发明目的的技术解决方案为:

一种催化氧化制备对苯二甲醛的方法,所述方法如下:

(1) 将对二甲苯溶于溶剂乙腈中,并向其中加入氟试剂 N- 氟代双苯磺酰胺和氯化钠,室温下反应得到对二氯苯的混合液;

(2) 向对二氯苯的混合液中加入 98wt% 硫酸以及二氧化锰,室温加热到回流温度,反应 5~7 小时;

(3) 反应结束后混合液冷却过滤,滤液用 NaOH 溶液调节 pH 至 6~7,水洗分离有机层,有机层经减压蒸馏后得到对苯二甲醛粗品,粗品重结晶,干燥后得到对苯二甲醛。

[0006] 其中,步骤(1)中对二甲苯与 N- 氟代双苯磺酰胺的摩尔比为 1:0.1~0.5,对二甲苯与氯化钠的摩尔比为 1:1。

[0007] 步骤(2)中 98wt% 硫酸加入量与对二甲苯的体积比为 2~4:1,二氧化锰加入量与二甲苯的摩尔比为 1:1。

[0008] 步骤(3)中 NaOH 溶液调节 pH 至 6~7,重结晶用体积比为 1:1 的乙醇与水的混合液。

[0009] 本发明与现有技术相比,其显著优点是:(1) 所述方法采用氟化试剂催化氯化钠

得到唯一产物对苯二氯,提高了对苯二氯对产物的选择性,总收率大大提高;(2)对苯二氯氧化得到对苯二甲醛,所用氧化试剂为二氧化锰,加入 98wt% 硫酸催化氧化效果增强使对苯二氯转化率升高;(3)所用原料都是环保廉价的工业易得品,消除了传统工业用氯气氯化的危险性。

[0010] 下面结合附图对本发明作进一步详细描述。

附图说明

[0011] 图 1 本发明催化氧化制备对苯二甲醛的方法流程图。

具体实施方式

[0012] 下面的实施例可以使本专业技术人员更全面地理解本发明。

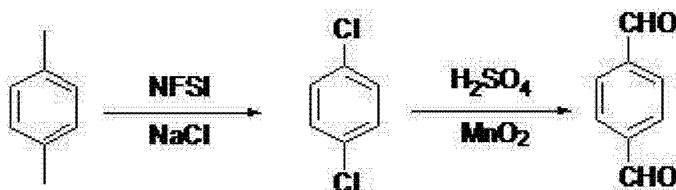
[0013] 一种催化氧化制备对苯二甲醛的方法,所述方法如下(如图 1):

(1)将对二甲苯溶于溶剂乙腈中,并向其中加入氟试剂 N- 氟代双苯磺酰胺和氯化钠,室温下反应得到对二氯苯的混合液;

(2)向对二氯苯的混合液中加入 98wt% 硫酸以及二氧化锰,室温加热到回流温度,反应 5~7 小时;

(3)反应结束后混合液冷却过滤,滤液用 NaOH 溶液调节 pH 至中性,水洗分离有机层,有机层经减压蒸馏后得到对苯二甲醛粗品,粗品重结晶,干燥后得到对苯二甲醛。

[0014] 反应方程式:



实施例 1

将 10.6g 对二甲苯溶于 200mL 溶剂乙腈中加入反应釜,并向其中加入 3.15g 氟试剂 N- 氟代双苯磺酰胺和 5.8g 氯化钠,室温下反应得到对二氯苯的混合液;混合液不经处理向其中加入 98wt% 硫酸(与对二甲苯体积比为 1:2)以及 8.69g 二氧化锰,室温加热到回流温度,反应 5~7 小时;反应结束后混合液冷却过滤,滤液用 NaOH 溶液调节 pH 至 6~7,水洗分离有机层,有机层经减压蒸馏后得到对苯二甲醛粗品,粗品用 100mL 体积比为 1:1 的乙醇与水混合液重结晶,干燥后得到对苯二甲醛 8.65g,收率 64.5%。

[0015] 实施例 2

将 10.6g 对二甲苯溶于 200mL 溶剂乙腈中加入反应釜,并向其中加入 15.75g 氟试剂 N- 氟代双苯磺酰胺和 5.8g 氯化钠,室温下反应得到对二氯苯的混合液;混合液不经处理向其中加入 98wt% 硫酸(与对二甲苯体积比为 1:4)以及 8.69g 二氧化锰,室温加热到回流温度,反应 5~7 小时;反应结束后混合液冷却过滤,滤液用 NaOH 溶液调节 pH 至 6~7,水洗分离有机层,有机层经减压蒸馏后得到对苯二甲醛粗品,粗品用 100mL 体积比为 1:1 的乙醇与水混合液重结晶,干燥后得到对苯二甲醛 10.36g,收率 77.3%。

[0016] 实施例 3

将 21.2g 对二甲苯溶于 400mL 溶剂乙腈中加入反应釜,并向其中加入 25.52g 氟试剂

N- 氟代双苯磺酰胺和 11.6g 氯化钠, 室温下反应得到对二氯苯的混合液; 混合液不经处理向其中加入 98wt% 硫酸(与对二甲苯体积比为 1:4)以及 17.38g 二氧化锰, 室温加热到回流温度, 反应 5~7 小时; 反应结束后混合液冷却过滤, 滤液用 NaOH 溶液调节 pH 至 6~7, 水洗分离有机层, 有机层经减压蒸馏后得到对苯二甲醛粗品, 粗品用 100mL 体积比为 1:1 的乙醇与水混合液重结晶, 干燥后得到对苯二甲醛 20.7g, 收率 77.2%。

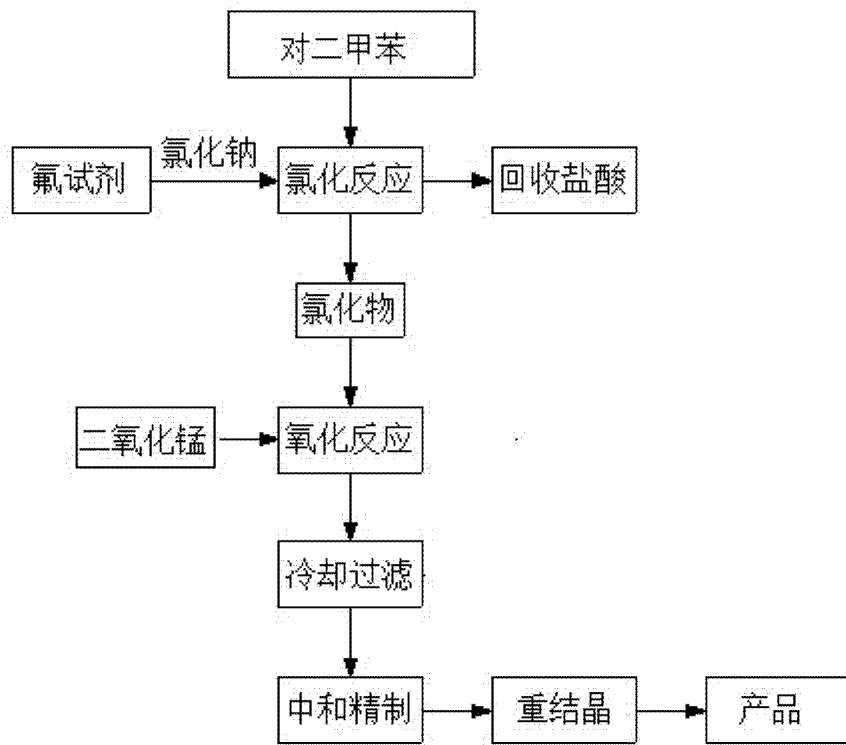


图 1