



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108046977 B

(45) 授权公告日 2020.12.18

(21) 申请号 201810002194.7	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2018.01.02	<i>C07C 17/12</i> (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108046977 A	<i>C07C 25/125</i> (2006.01)
(43) 申请公布日 2018.05.18	<i>B01J 31/28</i> (2006.01)
(73) 专利权人 江苏扬农化工集团有限公司 地址 225009 江苏省扬州市文峰路39号 专利权人 江苏瑞祥化工有限公司 宁夏瑞泰科技股份有限公司	<i>B01J 23/745</i> (2006.01)
(72) 发明人 周颖华 王怡明 丁克鸿 徐林 严绘 黄杰军 赵慧 卞辰超	(56) 对比文件
(74) 专利代理机构 北京恒和顿知识产权代理有限公司 11014 代理人 揭玉斌 蔡志勇	CN 105481635 A, 2016.04.13 US 3760009 A, 1973.09.18 JP 2017190306 A, 2017.10.19 Mitsuo Kodomari et al.. Selective Halogenation of Aromatic Hydrocarbons with Alumina-Supported Copper(II) Halides.《Journal of Organic Chemistry》 .1988, 第53卷(第9期), 审查员 高思淼

权利要求书2页 说明书4页

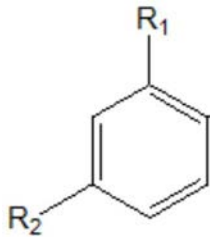
(54) 发明名称

一种选择性生产二氯对二甲苯的方法

(57) 摘要

本发明属于有机合成技术领域,具体涉及一种二氯对二甲苯的制备方法。本发明以对二甲苯或2-氯对二甲苯为原料,通过选择不同的催化体系及反应工艺条件进行连续氯化反应,可选择性控制2,5-二氯对二甲苯与2,6-二氯对二甲苯的比例,更好的适应市场及客户的需求,具有较高的经济价值。

1. 一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,提高2,5-二氯转化率:以氯气为氯源,向各级釜中投入一定重量的主催化剂,连续进含助催化剂的对二甲苯或2-氯对二甲苯液,控制各釜在15~80℃进行无溶剂法连续氯化反应,得到的氯化液除焦后通过产品精制得到高纯度产品;提高2,5-二氯转化率,采用的主催化剂为三氯化铝,三氯化铁,硫化亚铁,三氯化铈,五氯化铈中的一种或多种,助催化剂的结构通式如下:



其中R₁、R₂、R₃相互独立;R₁、R₂为卤素、含1-4个碳原子的直链或支链烷基、NH₂、H、NO₂基团,R₃为含0-4个碳原子的直链或支链烷基或羧基,

提高2,6-二氯转化率:以氯气为氯源,向各级釜中投入一定重量的催化剂,连续进对二甲苯或2-氯对二甲苯,控制各釜在50~150℃进行氯化反应,提高2,6-二氯转化率,采用的催化剂为三氧化二铝,二氧化钛,氧化镁,三氧化二铁,氧化铬,氧化铈中的两种或两种以上。

2. 根据权利要求1所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,助催化剂为2,4-二氯-苯硫醇、2-溴-苯硫醇、2,4-二甲基-苯硫醇、2-氯-苯基甲硫醚、2-氯-苯基乙硫醚中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,主催化剂用量为对二甲苯或2-氯对二甲苯液的0.1~10wt%;助催化剂用量为对二甲苯或2-氯对二甲苯液的0.01~5.0wt%。

4. 根据权利要求3所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,主催化剂用量为对二甲苯或2-氯对二甲苯液的3~5wt%;助催化剂用量为对二甲苯或2-氯对二甲苯液的0.1~0.5wt%。

5. 根据权利要求1所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,催化剂用量为对二甲苯或2-氯对二甲苯的0.1~10wt%。

6. 根据权利要求5所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,催化剂用量为对二甲苯或2-氯对二甲苯的3~5wt%。

7. 根据权利要求1所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,所述釜为二级或多级反应器,提高2,5-二氯转化率,一级釜控制温度为15~40℃;二级釜控制温度为30~70℃;三、四级釜控制温度为60~80℃。

8. 根据权利要求7所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,所述釜为3~4级反应釜,提高2,5-二氯转化率,一级釜控制温度为20~30℃;二级釜控制温度为40~50℃;三、四级釜控制温度为60~70℃。

9. 根据权利要求1所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,所述釜为二级或多级反应器,提高2,6-二氯转化率,一级釜控制温度为50~80℃;二级釜控制温度为70~100℃;三、四级釜控制温度为90~130℃。

10. 根据权利要求9所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特

征在于,所述釜为3~4级反应釜,提高2,6-二氯转化率,一级釜控制温度为60~70℃;二级釜控制温度为80~90℃;三、四级釜控制温度为100~110℃。

11.根据权利要求1所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,所述反应方式包含间歇釜式反应。

12.根据权利要求1所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,所述釜,单釜停留时间为0.1~10h,反应压力为-0.01~0.1MPa。

13.根据权利要求12所述的一种控制制备得到的2,5-二氯/2,6-二氯比值的方法,其特征在于,所述釜,单釜停留时间为2~5h,反应压力为-0.01~-0.05MPa。

一种选择性生产二氯对二甲苯的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成技术领域,具体涉及一种二氯对二甲苯的制备方法。本发明以对二甲苯或2-氯对二甲苯为原料,通过选择不同的催化体系及反应工艺条件进行连续氯化反应,可选择性控制2,5-二氯对二甲苯(简称2,5-二氯)与2,6-二氯对二甲苯(简称2,6-二氯)的比例,更好的适应市场及客户的需求,具有较高的经济价值。

背景技术

[0002] 2,5-二氯为白色固体,熔点为69~70℃,2,6-二氯为无色液体,熔点为15℃。两种物质均含有活泼基团,可进行取代及加成反应。主要用于制备农药、医药的中间体,如制备二氯对苯二腈、二氯对苯二甲酸等。以对二甲苯或2-氯对二甲苯为原料进行氯化时,氯化产物主要为2,5-二氯及2,6-二氯。依据客户及市场需求,通过改变工艺参数,可以控制2,5-二氯/2,6-二氯的比值,最大限度的提高产品的附加值。

[0003] 目前报道的合成二氯对二甲苯的工艺方法较少,主要的工艺路线是以对二甲苯或2-氯对二甲苯为原料,通过选择合适的催化剂进行氯化反应。目前国内外合成二氯对二甲苯时采用的催化剂基本为单一组分的催化剂,2,5-二氯/2,6-二氯=2~3。

[0004] 常用的对位定向氯化催化剂可分为以下几类:

[0005] (1) 路易斯酸类:主要为三氯化铁、氯化锌、五氯化锑等。存在氯化选择性差,收率低等缺点。

[0006] (2) 单质催化剂:如硫、碘、铅等,目前未见在二氯对二甲苯合成中有实际应用。其催化甲苯及苯体系时,反应收率较低,且定位催化的效果不理想。

[0007] (3) 组合催化剂:同时含有路易斯酸类及单质催化剂,定位效果有一定提升,效果优于单一组分的催化剂。

[0008] (4) 分子筛类催化剂:如不同型号及种类的沸石。定位效果较好,但在强酸环境中,催化剂的内部结构容易被破坏。将催化剂再生后,其催化效果与新催化剂相比存在较大的差距。生产成本较高,不利于工业化生产。

[0009] 邻位定向氯化催化剂可分为以下几类:

[0010] (1) 单组分金属氧化物催化剂:主要为二氧化钛,三氧化二铁,氧化镁等。

[0011] (2) 组合催化剂:同时含两种或两种以上的金属催化剂,效果优于单一组分的催化剂。

[0012] (3) 分子筛类催化剂:定位效果较好,但该催化剂易积碳、结焦而失活。

[0013] CN101628861A公开了以三氯化锑为催化剂,醋酸为溶剂、对二甲苯为原料合成2,5-二氯对二甲苯的方法。反应收率为97.5%~98.1%,工艺流程较复杂,且溶剂回收时需耗费大量能源,不适合工业化生产。US4334112中以2-氯对二甲苯为原料,三氯化铁为氯化剂合成2,5-二氯对二甲苯,反应收率为64.0%~93.2%。氯化剂为三氯化铁,工业化生产难度大。CN1301945C公开了一种对二氯苯的制造方法,以氯化铝为主催化剂,吩噻嗪为助催化剂,对位选择性为86.0%。CN101513614公开了一种高邻位选择性的催化剂合成方法,该

催化剂为Fe/Mg复合氧化物,用该催化剂催化苯酚合成二甲酚时,邻位选择性为90.2%。

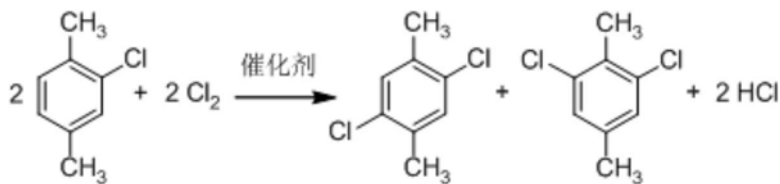
[0014] 迄今为止,尚未见以对二甲苯为原料,采用组合催化剂连续化催化合成二氯对二甲苯的报道。本发明采用多级釜式反应器串联进行连续化反应,可进行分段控温。通过控制反应温度及更换催化剂种类进行氯化反应,可选择性控制 2,5-二氯/2,6-二氯的比值。

发明内容

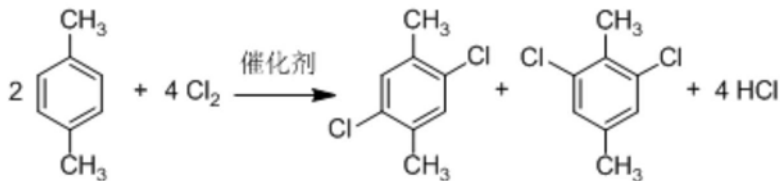
[0015] 本发明解决的技术问题主要是现有合成二氯对二甲苯的工艺,二氯对二甲苯的选择性较低,且目前工艺未见有选择性控制2,5-二氯/2,6-二氯比值的报道。

[0016] 为解决以上技术问题,本发明提供一种以对二甲苯或2-氯对二甲苯为原料,通过组合催化剂及分段控温的方法,2,5-二氯/2,6-二氯比值可控范围为0.14~ 10.50。具体方法为(1)提高2,5-二氯转化率:以氯气为氯源进行二氯对二甲苯合成,以一种路易斯酸为主催化剂及一种含硫化合物为助催化剂。向各级釜中投入一定重量的主催化剂,连续进含助剂的对二甲苯或2-氯对二甲苯液,控制各釜在一定温度下(15~80℃)进行无溶剂法连续氯化反应。氯化液除焦后通过产品精制得到高纯度产品。(2)提高2,6-二氯转化率:以氯气为氯源进行二氯对二甲苯合成。以两种或两种以上金属氧化物为催化剂。向各级釜中投入一定重量的催化剂,连续进对二甲苯或2-氯对二甲苯,控制各釜在一定温度下(50~150℃)进行氯化反应。氯化液除焦后通过产品精制得到高纯度产品。

[0017] 本发明反应方程式为:

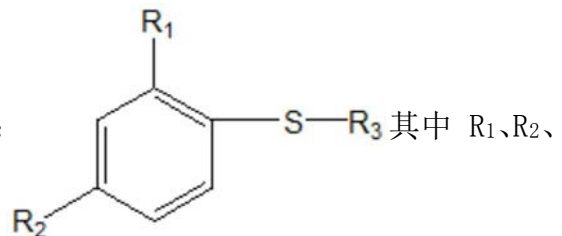


[0018]



[0019] 本发明中合成2,5-二氯为主要产品时,采用的主催化剂为三氯化铝,三氯化铁,硫化亚铁,三氯化铈,五氯化铈中的一种或多种。

[0020] 进一步采用的助催化剂的结构通式如下:



R₃相互独立。

[0021] 进一步,R₁、R₂为卤素(F、Cl、Br、I)、含1-4个碳原子的直链或支链烷基、NH₂、H、NO₂等基团。R₃为含0-4个碳原子的直链或支链烷基或羧基。

[0022] 进一步采用的助催化剂为2,4-二氯-苯硫醇、2-溴-苯硫醇、2,4-二甲基-苯硫醇、2-氯-苯基甲硫醚、2-氯-苯基乙硫醚等中的一种,优选2,4-二氯-苯硫醇或2-氯-苯基甲硫

醚。

[0023] 进一步,所述组合催化剂,主催化剂用量为对二甲苯的0.1~10wt%,优选3~5wt%。

[0024] 进一步,所述组合催化剂,助催化剂用量为对二甲苯的0.01~5.0wt%,优选0.1~0.5wt%。

[0025] 进一步,所述连续化反应釜为二级或多级反应器,优选3~4级反应釜。

[0026] 进一步,所述一级釜控制温度为15~40℃,优选20~30℃;二级釜控制温度为30~70℃,优选40~50℃;三级釜控制温度为60~80℃,优选60~70℃。

[0027] 进一步,所述连续化反应釜,单釜停留时间为0.1~10h,优选2~5h。

[0028] 本发明中合成2,6-二氯为主要产品时,采用的催化剂为三氧化二铝,二氧化钛,氧化镁,三氧化二铁,氧化铬,氧化铈等中的两种或两种以上。

[0029] 进一步,所述组合催化剂,各组分催化剂用量为对二甲苯的0.1~10wt%,优选3~5wt%。

[0030] 进一步,所述连续化反应釜为二级或多级反应器,优选3~4级反应釜。

[0031] 进一步,所述一级釜控制温度为50~80℃,优选60~70℃;二级釜控制温度为70~100℃,优选80~90℃;三级釜控制温度为90~130℃,优选100~110℃。

[0032] 进一步,所述连续化反应釜,单釜停留时间为0.1~10h,优选2~5h。

[0033] 进一步,所述反应方式包含间歇釜式反应。

[0034] 进一步,所述的反应压力为-0.01~0.1MPa,优选-0.01~-0.05MPa。

[0035] 本发明与现有工艺相比具有以下主要优点:

[0036] (1) 本发明采用无溶剂法合成二氯对二甲苯,工艺简单,成本低廉。

[0037] (2) 采用釜式连续氯化,生产效率高,通过对各釜温度的控制,有效提高了反应的选择性及工艺安全性。

[0038] (3) 通过采用不同的催化体系及反应工艺条件,可选择性控制2,5-二氯/2,6-二氯的比值。

具体实施方式

[0039] 以下实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此:

[0040] 实施例1

[0041] 釜式反应器有效反应体积500L。通过计量泵向反应器中进对二甲苯180 kg,向釜中加入原料5wt%的硫化亚铁及0.5wt%的2-氯-苯基甲硫醚,尾气吸收采用二级吸收:一级水吸收,二级碱吸收。氯气流量为5m³/h,控制反应温度15~30℃,反应压力-0.002MPa,反应10h,通氯气约50m³时,升温至50~60℃,继续通氯气,至一氯基本反应完全时停止反应。氯化液中 2,5-二氯与2,6-二氯比值为8.9,氯气利用率为98.5%。

[0042] 实施例2

[0043] 二级釜式串联反应器,各釜有效反应体积为30L,合计有效反应体积60L。向一级、二级釜中分别加入1kg硫化亚铁,通过计量泵向一级反应釜进含 2-氯-苯基甲硫醚的对二甲苯(助剂量为对二甲苯的0.5wt%),进料流量为 8L/h,一级、二级釜内氯气流量分别为1.5m³/h、1m³/h,控制一级、二级釜反应温度分别为20~30℃、50~60℃。反应液从第一级反

应釜上方溢流至二级反应釜,反应停留时间约为8h。氯化液中2,5-二氯与2,6-二氯比值为8.61,氯气利用率为98%。

[0044] 实施例3

[0045] 三级釜式串联反应器,各釜有效反应体积为30L,合计有效反应体积90L。向一级、二级、三级釜中分别加入1kg硫化亚铁,通过计量泵向一级反应釜进含2-氯-苯基甲硫醚的对二甲苯(助剂量为对二甲苯的0.5wt%),进料流量为8L/h,一级、二级、三级釜内氯气流量分别为1.5m³/h、1m³/h、1m³/h,控制一级、二级、三级釜反应温度分别为15~20℃、40~50℃、55~65℃。反应液从一级反应釜上方依次溢流至下一级反应釜,反应停留时间约为11h。氯化液中2,5-二氯与2,6-二氯比值为10.5,氯气利用率为99.5%。

[0046] 实施例4

[0047] 釜式反应器有效反应体积500L。通过计量泵向反应器中进对二甲苯180 kg,向釜中加入原料5wt%的三氧化二铁及原料5wt%的氧化镁,尾气吸收采用二级吸收:一级水吸收,二级碱吸收。氯气流量为5m³/h,控制反应温度100℃,氯化液中一氯基本反应完全时停止反应。氯化液中2,6-二氯与2,5-二氯比值约为7.2,氯气利用率为96%。

[0048] 实施例5

[0049] 三级釜式串联反应器,各釜有效反应体积为30L,合计有效反应体积90L。向一级、二级、三级釜中分别加入2kg组合催化剂(1kg三氧化二铁及1kg 氧化镁),通过计量泵向一级反应釜进对二甲苯,进料流量为8L/h,一级、二级、三级釜氯气流量分别为1.5m³/h、1m³/h、1m³/h,控制一级、二级、三级釜反应温度分别为70℃、90℃、110℃。反应液从一级反应釜上方依次溢流至下一级反应釜,反应停留时间约为11h。氯化液中2,6-二氯与2,5-二氯比值为7.8,氯气利用率为98.5%。

[0050] 对比实施例1

[0051] 向装有搅拌和温度计的500mL四口瓶中加入对二甲苯107.1g、硫化亚铁5.3g。Cl₂流量10L/h,控制反应温度50℃,通氯4.5h,合计通氯气45L 时结束反应。氯化液中2,5-二氯与2,6-二氯比值为2.4,氯气利用率为90%。具体数据见表1。

[0052] 表1数据汇总

[0053]

批号	含量/%						转化率/%
	对二甲苯	一氯	2,5-二氯	2,6-二氯	重组份	2,5-二氯:2,6-二氯	
实施例 1	0.32	3.04	85.91	9.62	1.11	89.9:10.1	95.53
实施例 2	0.21	4.54	84.56	9.81	0.88	89.6:10.4	94.37
实施例 3	0.14	2.29	87.56	8.33	1.68	91.3:8.7	95.89
实施例 4	0.18	2.65	11.56	83.30	2.31	12.2:87.8	94.86
实施例 5	0.11	1.88	10.86	84.29	2.86	11.4:88.6	95.15
对比实施例 1	0.58	3.29	65.23	27.40	3.50	70.4:29.6	92.63