



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102391176 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 28

(21) 申请号 201110286920. 0

(22) 申请日 2011. 09. 24

(71) 申请人 廊坊北鑫化工有限公司

地址 065604 河北省廊坊市永清县里澜城镇  
里澜城村

(72) 发明人 肖才根

(51) Int. Cl.

C07D 213/61 (2006. 01)

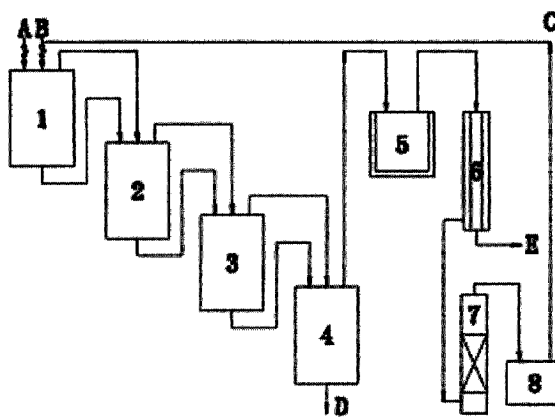
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶的制备方法, 该方法以 2- 甲基吡啶为原料, 采用多级液相连续氯化的工艺, 具有简洁、高效、环保、成本低廉的优点。



1. 一种 2-氯-6-三氯甲基吡啶的制备方法,其特征在于该方法由以下步骤组合得到:
  - (a) 使液态 2-甲基吡啶连续流入一级氯化釜进行氯化反应,2-甲基吡啶与氯气的质量流量比为 1 : 4 ~ 10,一级氯化釜的温度为 80 ~ 210℃ ;
  - (b) 使 (a) 中氯化半成品连续流入二级氯化釜,单独通入氯气进行氯化反应,氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.1 ~ 1 倍,温度为 80 ~ 230℃ ;
  - (c) 使 (b) 中氯化半成品连续流入三级氯化釜,单独通入氯气进行氯化反应,氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.1 ~ 1 倍,温度为 80 ~ 230℃ ;
  - (d) 使 (c) 中氯化半成品连续流入四级氯化釜,单独通入氯气进行氯化反应,氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.1 ~ 1 倍,温度为 80 ~ 230℃ ;经过 (a) (b),或者 (a) (b) (c),或者 (a) (b) (c) (d) 制得粗品 2-氯-6-三氯甲基吡啶。
2. 如权利要求 1 所述的 2-氯-6-三氯甲基吡啶的制备方法,其特征在于所述各步骤为:
  - (a) 使液态 2-甲基吡啶连续流入一级氯化釜进行氯化反应,2-甲基吡啶与氯气的质量流量比为 1 : 6,一级氯化釜的温度为 190 ~ 200℃ ;
  - (b) 使 (a) 中氯化半成品连续流入二级氯化釜,单独通入氯气进行氯化反应,氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.6 倍,温度为 190 ~ 200℃ ;
  - (c) 使 (b) 中氯化半成品连续流入三级氯化釜,单独通入氯气进行氯化反应,氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.5 倍,温度为 190 ~ 200℃ ;
  - (d) 使 (c) 中氯化半成品连续流入四级氯化釜,单独通入氯气进行氯化反应,氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.4 倍,温度为 190 ~ 200℃ 。
3. 如权利要求 1 或者 2 所述的 2-氯-6-三氯甲基吡啶的制备方法,其特征在于步骤组合 (a) (b), (a) (b) (c) 和 (a) (b) (c) (d) 均分别包括如下步骤:
  - (e) 将制得的粗品 2-氯-6-三氯甲基吡啶进行真空精馏得到精品 2-氯-6-三氯甲基吡啶。
4. 如权利要求 1 或者 2 所述的 2-氯-6-三氯甲基吡啶的制备方法,其特征在于:各步骤产生的尾气用水吸收生产盐酸,尾气中所含过剩的氯气经处理后循环使用。
5. 如权利要求 3 所述的 2-氯-6-三氯甲基吡啶的制备方法,其特征在于:各步骤产生的尾气用水吸收生产盐酸,尾气中所含过剩的氯气经处理后循环使用。

## 一种 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶的制备方法, 尤其涉及一种采用液相连续氯化的 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶工业化制备方法。

### 背景技术

[0002] 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶是重要的医药、农药中间体, 也是著名的氮肥增效剂, 应用领域不断扩大。

[0003] 以往报道的制备方法有:

[0004] 专利号为 US3424754, 专利名称《2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶的制备》的美国发明专利, 该方法先将 2- 甲基吡啶制成盐酸盐再进行氯化;

[0005] 专利号为 US3420833, 专利名称《气相法生产多氯代吡啶化合物》的美国发明专利, 该方法是在 400°C 气相中进行氯化;

[0006] 专利号为 US3418323, 专利名称《2- 氯 -6-( 三氯甲基 ) 吡啶化合物》的美国发明专利, 该方法是以 2- 三氯甲基吡啶为原料进行氯化;

[0007] 专利号为 US4577027, 专利名称《2- 甲基吡啶直接液相氯化法生产多氯化吡啶混合物》的美国发明专利, 该方法是在四氯化碳稀释剂存在下直接进行氯化。

[0008] 上述方法的缺点是只能进行间歇生产, 生产率低下, 原料价格贵, 生产成本提高。

### 发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是提供一种 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶的制备方法, 该方法采用液相连续液化的生产工艺, 具有简洁、高效、环保、成本低廉的优点。

[0010] 为了解决上述技术问题, 本发明采取以下技术方案:

[0011] 一种 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶的制备方法, 其特征在于该方法由以下步骤组合得到:

[0012] (a) 使液态 2- 甲基吡啶连续流入一级氯化釜进行氯化反应, 2- 甲基吡啶与氯气的质量流量比为 1 : 4 ~ 10, 一级氯化釜的温度为 80 ~ 210°C ;

[0013] (b) 使 (a) 中氯化半成品连续流入二级氯化釜, 单独通入氯气进行氯化反应, 氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.1 ~ 1 倍, 温度为 80 ~ 230°C ;

[0014] (c) 使 (b) 中氯化半成品连续流入三级氯化釜, 单独通入氯气进行氯化反应, 氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.1 ~ 1 倍, 温度为 80 ~ 230°C ;

[0015] (d) 使 (c) 中氯化半成品连续流入四级氯化釜, 单独通入氯气进行氯化反应, 氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.1 ~ 1 倍, 温度为 80 ~ 230°C ;

[0016] 经过 (a)、(b), 或者 (a)、(b)、(c), 或者 (a)、(b)、(c)、(d) 制得粗品 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶。

[0017] 上述各步骤可以做如下优化:

[0018] (a) 使液态 2- 甲基吡啶连续流入一级氯化釜进行氯化反应, 2- 甲基吡啶与氯气的

质量流量比为 1 : 6, 一级氯化釜的温度为 190 ~ 200℃ ;

[0019] (b) 使 (a) 中氯化半成品连续流入二级氯化釜, 单独通入氯气进行氯化反应, 氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.6 倍, 温度为 190 ~ 200℃ ;

[0020] (c) 使 (b) 中氯化半成品连续流入三级氯化釜, 单独通入氯气进行氯化反应, 氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.5 倍, 温度为 190 ~ 200℃ ;

[0021] (d) 使 (c) 中氯化半成品连续流入四级氯化釜, 单独通入氯气进行氯化反应, 氯气流量为 (a) 中氯气流量的 0.4 倍, 温度为 190 ~ 200℃。

[0022] 上述步骤组合 (a) (b), (a) (b) (c) 和 (a) (b) (c) (d) 均分别包括如下步骤 :

[0023] (e) 将制得的粗品 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶进行真空精馏得到精品 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶。

[0024] 前述各步骤产生的尾气用水吸收生产盐酸, 尾气中所含过剩的氯气经处理后循环使用。

[0025] 上述连续生产的设备仅为相关间歇生产工艺的四分之一, 生产工艺更简单, 生产率提高, 副产物制成盐酸, 还可将未反应的氯气循环利用, 因此更加环保, 成本更加低廉。

#### 附图说明 :

[0026] 图 1 : 生产工艺流程图示意图。

[0027] A——2- 甲基吡啶

[0028] B——干氯气

[0029] C——回收氯气

[0030] D——2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶粗品

[0031] E——盐酸

[0032] 1——一级氯化釜

[0033] 2——二级氯化釜

[0034] 3——三级氯化釜

[0035] 4——四级氯化釜

[0036] 5——冷井

[0037] 6——降膜吸收塔

[0038] 7——干燥塔

[0039] 8——氯压机

#### 具体实施方式

[0040] 以下实施例用于说明本发明, 但不用来限制本发明的范围。

[0041] 实施例一 :

[0042] 一级氯化釜 1 的温度达到 190 ~ 200℃ 时, 以 180kg/h 通入干氯气 B, 同时以 30kg/h 连续加入 2- 甲基吡啶 A ; 氯化半成品连续流入二级氯化釜 2, 在此以 108kg/h 单独通入氯气, 温度控制在 190 ~ 200℃ ; 三级氯化釜 3 温度 190 ~ 200℃, 以 90kg/h 单独通氯气 ; 四级氯化釜 4 温度 190 ~ 200℃, 气相色谱跟踪, 以 72kg/h 单独通入氯气。连续流出的 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶粗品 D, 含量 94%, 收率 88%。经真空精馏得到含量 99% 的 2- 氯 -6- 三氯甲

基吡啶产品。

[0043] 反应产生的 HCl 尾气中还含有过剩的氯气,先用水吸收 HCl 气体生产盐酸 E,剩余的湿氯气通过浓硫酸干燥塔干燥后,由氯压机增压,返回氯化系统,成为回收氯气 C,循环使用。

[0044] 上述工艺中,如果仅反应至二级氯化釜,粗品 2-氯-6-三氯甲基吡啶粗品 D 含量为 70%,收率 65%,经真空精馏得到含量 99%的 2-氯-6-三氯甲基吡啶产品;如果仅反应至三级氯化釜,粗品 2-氯-6-三氯甲基吡啶粗品 D 含量为 80%,收率 72%,经真空精馏得到含量 99%的 2-氯-6-三氯甲基吡啶产品。

[0045] 实施例二:

[0046] 一级氯化釜 1 的温度达到 80℃时,以 180kg/h 通入氯气 B,同时以 18kg/h 连续加入 2-甲基吡啶 A;氯化半成品连续流入二级氯化釜 2,在此以 180kg/h 单独通入氯气,温度控制在 230℃;三级氯化釜 3 温度 80℃,以 18g/h 单独通氯气;四级氯化釜 4 温度 80℃,气相色谱跟踪,以 18kg/h 单独通入氯气。连续流出的 2-氯-6-三氯甲基吡啶粗品 D,含量 88%,收率 85%。经真空精馏得到含量 99%的 2-氯-6-三氯甲基吡啶产品。

[0047] 反应产生的 HCl 尾气中还含有过剩的氯气,先用水吸收 HCl 气体生产盐酸 E,剩余的湿氯气通过浓硫酸干燥塔干燥后,由氯压机增压,返回氯化系统,成为回收氯气 C,循环使用。

[0048] 上述工艺中,如果仅反应至二级氯化釜,粗品 2-氯-6-三氯甲基吡啶粗品 D 含量为 65%,收率 60%,经真空精馏得到含量 97%的 2-氯-6-三氯甲基吡啶产品;如果仅反应至三级氯化釜,粗品 2-氯-6-三氯甲基吡啶粗品 D 含量为 70%,收率 68%,经真空精馏得到含量 99%的 2-氯-6-三氯甲基吡啶产品。

[0049] 实施例三:

[0050] 一级氯化釜 1 的温度达到 210℃时,以 180kg/h 通入干氯气 B,同时以 45kg/h 连续加入 2-甲基吡啶 A;氯化半成品连续流入二级氯化釜 2,在此以 18kg/h 单独通入氯气,温度控制在 80℃;三级氯化釜 3 温度 230℃,以 180g/h 单独通氯气;四级氯化釜 4 温度 230℃,气相色谱跟踪,以 180kg/h 单独通入氯气。连续流出的 2-氯-6-三氯甲基吡啶粗品 D,含量 90%,收率 86%。经真空精馏得到含量 99%的 2-氯-6-三氯甲基吡啶产品。

[0051] 反应产生的 HCl 尾气中还含有过剩的氯气,先用水吸收 HCl 气体生产盐酸 E,剩余的湿氯气通过浓硫酸干燥塔干燥后,由氯压机增压,返回氯化系统,成为回收氯气 C,循环使用。

[0052] 上述工艺中,如果仅反应至二级氯化釜,粗品 2-氯-6-三氯甲基吡啶粗品 D 含量为 69%,收率 64%,经真空精馏得到含量 98%的 2-氯-6-三氯甲基吡啶产品;如果仅反应至三级氯化釜,粗品 2-氯-6-三氯甲基吡啶粗品 D 含量为 76%,收率 74%,经真空精馏得到含量 98%的 2-氯-6-三氯甲基吡啶产品。

[0053] 总之,采用二级氯化,或者三级氯化,或者四级氯化都在本发明保护范围之内。

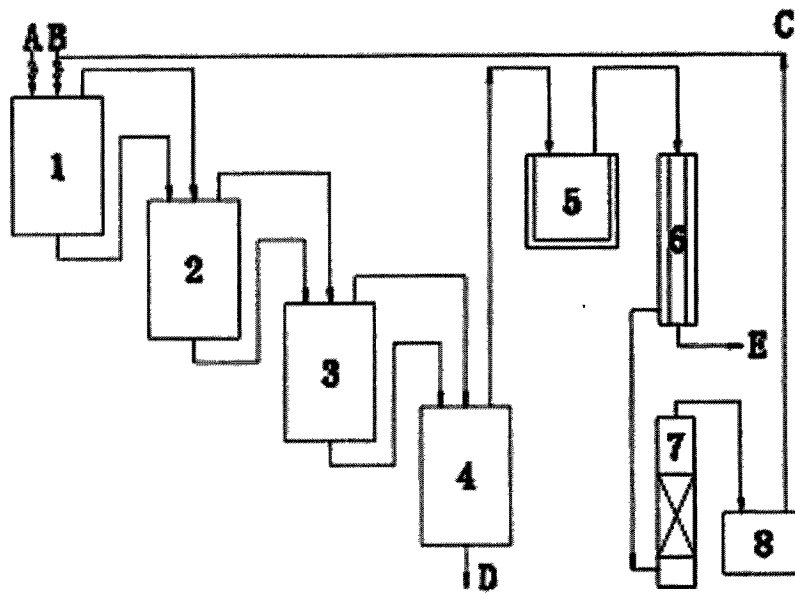


图 1