



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105968000 B

(45)授权公告日 2019.03.05

(21)申请号 201610295535.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.05.06

C07C 65/21(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07C 51/09(2006.01)

申请公布号 CN 105968000 A

审查员 吴志威

(43)申请公布日 2016.09.28

(73)专利权人 四川福思达生物技术开发有限
责任公司

地址 611137 四川省成都市温江区成都海
峡两岸科技产业开发园柳台大道西段
515号

(72)发明人 张华 李舟 彭琼 王蕾 宋剑峰
朱槽

(74)专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通
合伙) 51211

代理人 赵丽

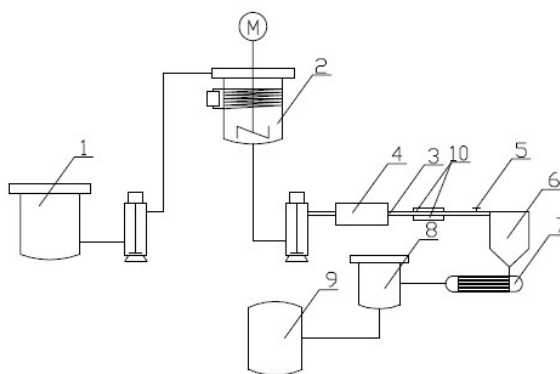
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54)发明名称

一种制备麦草畏的方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备麦草畏的方法,属于制备除草剂麦草畏技术领域。一种制备麦草畏的方法,包括工艺步骤为:以苯为原料,经过定向氯化、催化、提纯后,生成1,4-二氯苯;1,4-二氯苯在催化剂的作用下,卤化、水解后,得2,5-二氯苯酚;再经过2,5-二氯苯酚制取3,6-二氯水杨酸;3,6-二氯水杨酸经过甲基化反应、皂化反应、酸化反应等后,得麦草畏。通过工艺步骤和参数的优化,使得整个制备工艺简单、成本低、收率高、选择性高、废水量显著降低、设备利用率提高。



1. 一种制备麦草畏的方法,其特征在于:包括以下工艺步骤:

A、以苯为原料,经过定向氯化、催化、提纯后,生成1,4-二氯苯;

B、将1,4-二氯苯溶于有机溶剂,加入催化剂后,于30-50℃下加入卤素X,反应6-10h后,去除残留卤素X,分层取有机相,有机相经浓缩、精馏得到中间产物II;所述卤素X与1,4-二氯苯的物质的量比为0.5-1:1;

在步骤B中,所述催化剂为三氯化铝或三溴化铝,所述催化剂的添加量为1,4-二氯苯重量的1-10%;所述有机溶剂为四氯化碳、二氯甲烷或二氯乙烷中的一种,所述有机溶剂的添加量为1,4-二氯苯重量的2-6倍;所述卤素X为溴,所述溴素加入方式为:以10-20秒/滴的速度滴加至反应液中;所述中间产物II为2,5-二氯溴苯;

C、将步骤B得到的中间产物II溶于有机溶剂中,加入铜盐催化剂、无机碱和水,在温度为150-210℃,压力为1-2MPa的条件下反应1-3h后,再将反应液经碱洗、酸化、萃取、脱溶处理后得到2,5-二氯苯酚;所述无机碱与中间产物II的物质的量比为2-6:1,所述水与中间产物II的物质的量比为0-8:1;

D、在氮气保护下,将2,5-二氯苯酚溶于二甲苯中,制得2,5-二氯苯酚的二甲苯溶液,然后将氢氧化钾水溶液在搅拌下滴加入2,5-二氯苯酚的二甲苯溶液中,滴加完毕,加热至沸腾,蒸馏,测定馏出的二甲苯中水分含量达到2000ppm以下时,停止蒸馏,然后降温至100℃以下,即得2,5-二氯苯酚钾的二甲苯溶液;

E、在配料釜中将2,5-二氯苯酚钾的二甲苯溶液、无水碳酸钾粉末、分散剂搅拌混匀,得到料浆;

所述分散剂为石蜡、磺酸盐、高级脂肪酸、聚乙二醇、羧甲基纤维素中的一种或两种以上混合物;

F、将步骤E中的料浆通过计量泵泵入二氧化碳吸收釜,打开二氧化碳气源,进行二氧化碳气体吸收,然后料浆经计量泵泵入高压反应段进行反应,所述高压反应段包括反应管道和设置在反应管道上的混合器;

G、经过高压反应段反应的料浆,进入泄压出料段,所述泄压出料段包括依次连接的泄压阀、缓冲罐、冷凝器、酸化釜和压滤装置,料浆经过泄压阀泄压后进入缓冲罐,再经过冷凝器冷却,酸化釜酸化,压滤,洗涤得到3,6-二氯水杨酸湿品,最后干燥得到3,6-二氯水杨酸;

H、将3,6-二氯水杨酸溶解于碱液,泵入甲基化连续反应器,充入氯甲烷气体,同时滴加碱液和催化剂的甲醇溶液,进行甲基化反应,待甲基化反应结束,泄压,得到甲基化反应液;

I、将步骤H得到的甲基化反应液进入皂化连续反应器,加入碱液,保持反应温度120-140℃,压力0.10-0.50MPa,时间0.2-1.5h,反应毕,降温至30-90℃,泄压,得到皂化反应液;

J、将步骤I得到的皂化反应液进入蒸馏塔,蒸馏回收甲醇;

K、将步骤J所述蒸馏塔的塔底料液进入酸化反应装置,酸化反应后过滤,得麦草畏湿品,经干燥,得麦草畏干品。

2. 根据权利要求1所述的一种制备麦草畏的方法,其特征在于:在步骤B中,所述去除残留卤素的方法为在反应液中加入质量分数为1%~8%的偏重亚硫酸钠或亚硫酸钠溶液,待溶液变成无色后,分层,有机相经精馏分别得到1,4-二氯苯、2,5-二氯苯、2,5-二氯-1,4-二氯苯,水相经处理后可回收卤素X。

3. 根据权利要求1所述的一种制备麦草畏的方法,其特征在于:在步骤C中,所述有机溶

剂为甲醇,所述甲醇的添加量为中间产物Ⅱ重量的2-8倍;所述铜盐催化剂为硫酸铜、氯化铜、硝酸铜中的一种;所述铜盐催化剂的添加量为中间产物Ⅱ重量的0.1-1%;所述无机碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

4. 根据权利要求1所述的一种制备麦草畏的方法,其特征在于:在步骤C中,所述反应液经碱洗、酸化、萃取、脱溶处理后得到2,5-二氯苯酚,是指将反应液冷却至室温后,加入氢氧化钠水溶液,然后用戊烷萃取,并加酸调pH值至强酸性,再加二氯甲烷萃取,最后经蒸馏脱离二氯甲烷后得到2,5-二氯苯酚。

5. 根据权利要求1所述的一种制备麦草畏的方法,其特征在于:所述的高级脂肪酸为月桂酸或硬脂酸。

6. 根据权利要求1所述的一种制备麦草畏的方法,其特征在于:在步骤F中,所述进行二氧化碳气体吸收时,控制釜体温度35-170℃,压力3.5-7.8MPa,吸收时间0.5-50s;所述高压反应段进行反应时,保持反应体系温度120-170℃,压力5.0-7.8MPa,反应时间为1.5-6小时。

7. 根据权利要求1所述的一种制备麦草畏的方法,其特征在于:在步骤H中,所述碱为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠中任意一种或任意比例的两种;所述催化剂为四丁基溴化铵、四丁基氯化铵或苄基三乙基氯化铵。

8. 根据权利要求1所述的一种制备麦草畏的方法,其特征在于:在步骤H中,所述甲基化反应具体为:保持反应温度60-100℃,压力0.40-0.80MPa,时间3-7h,调节pH为8.0-13.0。

9. 根据权利要求1所述的一种制备麦草畏的方法,其特征在于:在步骤E中,所述分散剂为石蜡、磺酸盐、高级脂肪酸、聚乙二醇、羧甲基纤维素的混合物时,五者之间的质量比为0.02-0.1:0.01-0.05:0.02-0.1:0.01-0.05:0.01-0.05。

一种制备麦草畏的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备除草剂的方法,具体涉及一种制备麦草畏的方法,属于制备除草剂麦草畏技术领域。

背景技术

[0002] 麦草畏(Dicamba)又名百草敌、麦草威,化学名3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸,是一类具有内吸传导作用的苯甲酸系列激素类除草剂。在温室条件下它能抗氧化并不易被分解,在酸、碱中稳定,大约200℃时分解。其内吸作用强,对阔叶杂草有较高的杀草选择性,而持效期长,被广泛用于小麦、玉米、谷子、高粱等作物田防除杂草。该剂在长期使用后,未见杂草产生抗性,在施入土壤后在24h内它即被微生物分解,对环境无害。麦草畏是一种低毒、高效、光谱的除草剂,现已在国外农业上获得广泛的应用。因此,对我国这样一个农业大国而言,麦草畏具有较大的应用前景。

[0003] 麦草畏在现有技术的制备工艺中,其合成路线主要有以下几种:(1)专利US4161611以2-氨基-3,6-二氯苯甲酸为原料,经重氮化、水解、羧化、甲基化等反应制备了麦草畏。该方法得到的麦草畏产品含量较高,但总收率偏低,成本较高,而且该方法中所使用的原料来源困难,这是它的不足之处。(2)专利DE2331712以2,5-二氯-4-溴苯酚为原料,经甲醛羟甲基化反应生成2-羟基-5-溴-3,6-二氯苄醇,然后经甲醚化反应后再脱溴生成2-甲氧基-3,6-二氯苄醇,最后再氧化生成目标分子2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸。此法原料不宜得,收率不高,缺乏工业化条件。(3)专利US3345157以2,5-二氯苯酚为原料,使其在氢氧化钠作用下与3-氯代丙烯反应生成烯丙基-2,5-二氯苯醚,然后在氢氧化钾的甲醇溶液中加热,异构化生成2-丙烯基-3,6-二氯苯酚,然后用硫酸二甲酯通过甲基化反应得到2-丙烯基-3,6-二氯苯甲醚,最后在硝酸和钒酸铵的作用下回流得到了目标分子2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸。该工艺路线的不足之处是反应时间长、能耗高、收率较低。(4)专利US4232172以2,5-二氯苯酚为原料,在精制的碳酸钾作用下,与CO₂经科波尔-施密特羧化反应,然后用硫酸二甲酯进行O-烷基化反应制得麦草畏。目前工业上多以此法进行生产,其不足之处是反应时间长,能耗高。(5)专利CN201010584645.6公开了一种除草剂麦草畏的制备工艺,其以2,5-二氯苯酚为原料,将其制成相应的酚钠后,在超临界状态下完成羧基化反应得到3,6-二氯水杨酸,再以碳酸二甲酯为试剂完成O-甲基化制得产物麦草畏。此方法反应条件要求高,时间长。(6)专利US3928432以5-溴-3,6-二氯-2-甲氧基苯甲醇为原料经脱溴、氧化反应,或者5-溴-3,6-二氯-2-羟基苯甲醇为主要原料经脱溴、甲基化、氧化反应得到产物。但起始原料不容易得到。

[0004] 上述方法(5)中,2,5-二氯苯酚原料的制备方法也有多种,可采用氯气将苯氯化成三氯苯,三氯苯再经分离提纯、水解得到2,5-二氯苯酚,但工艺路线太长,存在一定的缺陷。专利US2799714提出以1,2,4-三氯苯为原料,碱性条件下制得混合二氯苯酚,再进行分离得到2,5-二氯苯酚。该工艺路线简单,但是混合二氯苯酚的分离难度较大,工业化生产成本较高;专利US4326882提出以2,5-二氯苯胺为原料,经重氮化、水解来制备2,5-二氯苯酚,该工

艺是目前较为成熟的2,5-二氯苯酚合成工艺,其最大的缺点就是环境污染严重,同时大量无机酸和亚硝酸盐的使用对设备腐蚀也非常严重;专利US6586624提出以1,4-二氯苯为原料直接与双氧水进行羟基化反应制备2,5-二氯苯酚,该工艺为绿色化工艺,且符合原子经济性,但是原料转化率很低,不适于大规模工业化生产。

[0005] 国家知识产权局于2013.2.27公开了一件公开号为CN102942474A,名称为“一种除草剂麦草畏的合成工艺”的发明,该发明公开了一种除草剂麦草畏的制备方法,包括:(1)液体氢氧化钾与2,5-二氯苯酚以0.95:1~1:1的摩尔比反应得到2,5-二氯苯酚钾;(2)步骤(1)所得的2,5-二氯苯酚钾在无水碳酸钾及催化剂存在下,与CO₂反应生产3,6-二氯水杨酸;控制CO₂的压力为4~6MPa,反应温度100~160℃,无水碳酸钾与2,5-二氯苯酚钾的摩尔比为1~2:1;(3)在碱性条件下,在70~100℃温度下,将步骤(2)所得3,6-二氯水杨酸与氯甲烷按1:1~3.5的摩尔比经过列管式固定床反应器,在催化剂的作用下反应,再经过皂化、酸化得到3,6-二氯-2-甲氧基水杨酸,即麦草畏。本发明的工艺反应收率高、反应条件简单、产品质量好、三废少、能耗低。该方法中,工艺存在含水量要求苛刻,焦油多,设备投资成本高,生产效率以及产品收率低的问题,且无法连续化生产。该过程收率低于85~90%,收率低,皂化时间长,废水量较大,设备利用率较低。

发明内容

[0006] 本发明针对上述工艺中的不足,提供了一种制备麦草畏的工艺,从原料苯开始,苯经氯化后制备二氯苯,再将二氯苯卤化、水解后,制得2,5-二氯苯酚,然后2,5-二氯苯酚经过一系列连续化反应得到麦草畏,通过工艺步骤和参数的优化,使得整个制备工艺简单、成本低、收率高、选择性高、废水量显著降低、设备利用率提高的优点。

[0007] 为了实现上述发明目的,本发明的技术方案如下:

[0008] 一种制备麦草畏的方法,包括以下工艺步骤:

[0009] A、以苯为原料,经过定向氯化、催化、提纯后,生成1,4-二氯苯;

[0010] B、将1,4-二氯苯溶于有机溶剂,加入催化剂后,于30~50℃下加入卤素X,反应6~10h后,去除残留卤素X,分层取有机相,有机相经浓缩、精馏得到中间产物II;所述卤素X与1,4-二氯苯的物质的量比为0.5~1:1;

[0011] C、将步骤B得到的中间产物II溶于有机溶剂中,加入铜盐催化剂、无机碱和水,在温度为150~210℃,压力为1~2MPa的条件下反应1~3h后,再将反应液经碱洗、酸化、萃取、脱溶处理后得到2,5-二氯苯酚;所述无机碱与中间产物II的物质的量比为2~6:1,所述水与中间产物II的物质的量比为0~8:1;

[0012] D、在氮气保护下,将2,5-二氯苯酚溶于二甲苯中,制得2,5-二氯苯酚的二甲苯溶液,然后将氢氧化钾水溶液在搅拌下滴加入2,5-二氯苯酚的二甲苯溶液中,滴加完毕,加热至沸腾,蒸馏,测定馏出的二甲苯中水分含量达到2000ppm以下时,停止蒸馏,然后降温至100℃以下,即得2,5-二氯苯酚钾的二甲苯溶液;

[0013] E、在配料釜中将2,5-二氯苯酚钾的二甲苯溶液、无水碳酸钾粉末、分散剂搅拌均匀,得到料浆;

[0014] F、将步骤E中的料浆通过计量泵泵入二氧化碳吸收釜,打开二氧化碳气源,进行二氧化碳气体吸收,然后料浆经计量泵泵入高压反应段进行反应,所述高压反应段包括反应

管道和设置在反应管道上的混合器；

[0015] G、经过高压反应段反应的料浆，进入泄压出料段，所述泄压出料段包括依次连接的泄压阀、缓冲罐、冷凝器、酸化釜和压滤装置，料浆经过泄压阀泄压后进入缓冲罐，再经过冷凝器冷却，酸化釜酸化，压滤，洗涤得到3,6-二氯水杨酸湿品，最后干燥得到3,6-二氯水杨酸；

[0016] H、将3,6-二氯水杨酸溶解于碱液，泵入甲基化连续反应器，充入氯甲烷气体，同时滴加碱液和催化剂的甲醇溶液，进行甲基化反应，待甲基化反应结束，泄压，得到甲基化反应液；

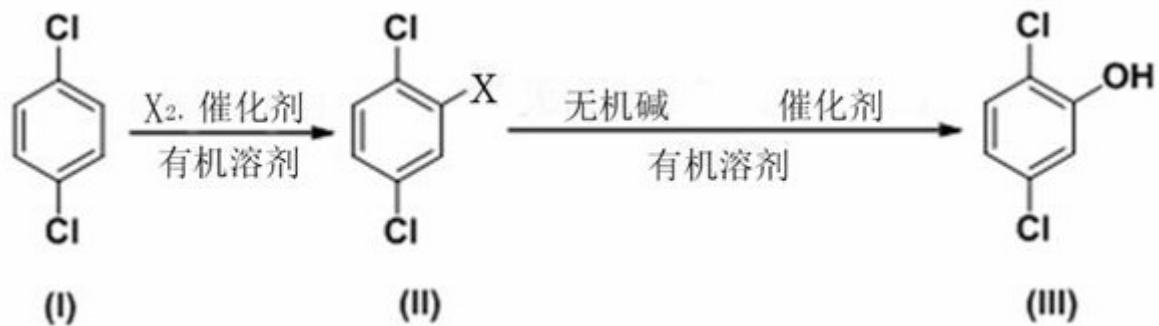
[0017] I、将步骤H得到的甲基化反应液进入皂化连续反应器，加入碱液，保持反应温度100-140℃，压力0.10-0.50MPa，时间0.2-1.5h，反应毕，降温至30-90℃，泄压，得到皂化反应液；

[0018] J、将步骤I得到的皂化反应液进入蒸馏塔，蒸馏回收甲醇；

[0019] K、将步骤J所述蒸馏塔的塔底料液进入酸化反应装置，酸化反应后过滤，得麦草畏湿品，经干燥，得麦草畏干品。

[0020] 步骤B和步骤C的合成路线如下：

[0021]



[0022] 进一步地 本发明在步骤B中，所述催化剂为三氯化铝或三溴化铝，所述催化剂的添加量为1,4-二氯苯重量的1-10%。

[0023] 本发明在步骤B中，所述有机溶剂为四氯化碳、二氯甲烷或二氯乙烷中的一种，所述有机溶剂的添加量为1,4-二氯苯重量的2-6倍。

[0024] 本发明在步骤B中，所述去除残留卤素的方法为：在反应液中加入质量分数为1%~8%的偏重亚硫酸钠或亚硫酸钠溶液，待溶液变成无色后，分层，有机相经精馏分别得到1,4-二氯苯、2,5-二氯卤苯、2,5-二氯-1,4-二卤苯，水相经处理后可回收卤素X。回收卤素的具体操作为：往水相中通入氯气，可以将卤素离子重新氧化为卤素单质经蒸馏后回收；此外，在反应过程中还会产生卤化氢，卤化氢用氢氧化钠水溶液吸收，往吸收液中通入氯气，一样可经蒸馏后回收得到卤素单质。

[0025] 步骤B中，所述卤素X为溴，溴加入方式为：以10-20秒/滴的速度滴加至反应液中。

[0026] 本发明在步骤C中，所述有机溶剂为甲醇，所述甲醇的添加量为中间产物II重量的2-8倍。

[0027] 本发明在步骤C中，所述铜盐催化剂为硫酸铜、氯化铜、硝酸铜中的一种；所述铜盐催化剂的添加量为中间产物II重量的0.1-1%。

[0028] 本发明在步骤C中，所述无机碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0029] 本发明在步骤C中,所述反应液经碱洗、酸化、萃取、脱溶处理后得到2,5-二氯苯酚,是指将反应液冷却至室温后,加入氢氧化钠水溶液,然后用戊烷萃取,并加酸调pH值至强酸性,再加二氯甲烷萃取,最后经蒸馏脱除二氯甲烷后得到2,5-二氯苯酚。

[0030] 本发明在步骤E中,所述配料釜中在配料后通入二氧化碳气体进行保护。

[0031] 本发明在步骤E中,所述2,5-二氯苯酚钾、二甲苯、无水碳酸钾粉末、分散剂的质量比为1:4-6:0.5-1.5:0.01-0.2。

[0032] 上述分散剂为石蜡、磺酸盐、高级脂肪酸、聚乙二醇、羧甲基纤维素中的一种或两种以上混合物。

[0033] 上述石蜡、磺酸盐、高级脂肪酸、聚乙二醇、羧甲基纤维素的质量比为0.02-0.1:0.01-0.05:0.02-0.1:0.01-0.05:0.01-0.05。

[0034] 上述高级脂肪酸为月桂酸或硬脂酸。

[0035] 本发明在步骤F中,所述料浆在所述二氧化碳吸收釜中的液位控制在浸没搅拌桨叶,且所述料浆体积为所述二氧化碳吸收釜容积的30-80%。

[0036] 本发明在步骤F中,所述进行二氧化碳气体吸收时,控制釜体温度35-170℃,压力3.5-7.8MPa,吸收时间0.5-50s。

[0037] 本发明在步骤F中,所述高压反应段进行反应时,保持反应体系温度120-170℃,压力5.0-7.8MPa,反应时间为1.5-6小时。

[0038] 本发明在步骤G中,所述冷凝器冷却至40-100℃。

[0039] 本发明在步骤G中,所述酸化釜酸化为保持温度40-100℃,搅拌下滴盐酸,调节pH至1-3,冷却至0-20℃。

[0040] 本发明所述配料釜通过计量泵与所述二氧化碳吸收釜连接,所述二氧化碳吸收釜通过计量泵与所述高压反应段连接,所述高压反应段又通过所述泄压阀与所述缓冲罐连接,所述缓冲罐又与所述冷凝器的一端连接,所述冷凝器的另一端连接所述酸化釜,所述酸化釜又与所述压滤装置连接。

[0041] 本发明所述二氧化碳吸收釜与所述高压反应段组成一个单元,该单元为两个以上,相互串联连接。

[0042] 本发明所述二氧化碳吸收釜为两个以上,相互串联连接。

[0043] 本发明所述高压反应段为两个以上,相互串联连接。

[0044] 上述高压反应段之间通过计量泵连接。

[0045] 本发明所述二氧化碳吸收釜上设置有吸收釜加热装置、吸收釜冷却装置、液位显示装置、温控装置、压力控制装置和压力显示装置。

[0046] 本发明所述混合器为静态混合器。

[0047] 本发明所述混合器为两个以上。

[0048] 本发明所述高压反应段上设置有加热装置。

[0049] 本发明在步骤H中,所述3,6-二氯水杨酸与两次碱液中的碱的总摩尔比为1:3-5。

[0050] 本发明在步骤H中,所述碱为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠中任意一种或任意比例的两种。

[0051] 本发明在步骤H中,所述催化剂为四丁基溴化铵、四丁基氯化铵或苄基三乙基氯化铵。

[0052] 本发明在步骤H中,所述催化剂与3,6-二氯水杨酸的质量比为0.1-5:100。

[0053] 本发明在步骤H中,所述催化剂与甲醇的质量比为1-10:100。

[0054] 本发明在步骤H中,所述甲基化反应具体为:保持反应温度60-100℃,压力0.40-0.80MPa,时间3-7h,调节pH为8.0-13.0。

[0055] 本发明在步骤I中,所述3,6-二氯水杨酸与碱的摩尔比为1:1-1.6。

[0056] 本发明在步骤K中,所述酸化反应具体为:加入水,滴加盐酸,调节pH至0.5-3,搅拌下冷却至0-25℃。

[0057] 本发明带来的有益技术效果如下:

[0058] 1、本发明从原料苯开始,经氯化后制备二氯苯,再将二氯苯卤化、水解后,制得2,5-二氯苯酚,然后2,5-二氯苯酚经过一系列连续化反应得到麦草畏,通过工艺步骤和参数的优化,整个工艺具有制备工艺简单、成本低、收率高、选择性高、废水量显著降低、设备利用率提高的优点。

[0059] 具体来说,2,5-二氯苯酚制备阶段:选用比氯更容易被取代的溴或碘,将二氯苯卤化后,通过水解将溴或碘取代基水解成羟基,并通过控制溴或碘的添加量来控制卤化的深度,降低卤化产物中2,5-二氯-1,4-二卤苯的含量;经检测,2,5-二氯卤苯的转化率达到92.0%以上,从而实现高转化、高选择性地制得2,5-二氯苯酚,与现有技术相比,具有缩短工艺路线,成本低、产生的三废少、适合大规模生产的优点。

[0060] 2、本发明步骤B中,将1,4-二氯苯溶于有机溶剂,加入催化剂后,于30-50℃下加入卤素X,反应6-10h,温度过低卤化取代反应速度过慢,温度过高又会导致卤素挥发过快而反应不好,故该温度范围最佳。

[0061] 3、本发明步骤B中,所述卤素X与1,4-二氯苯的物质的量比为0.5-1:1,卤素X用量过大会导致副产的二卤取代物大量生成,卤素X用量不足又会使得一卤取代物的转化率不够。

[0062] 4、本发明步骤B中,所述催化剂为三氯化铝或三溴化铝,所述催化剂的添加量为1,4-二氯苯重量的1-10%,三氯化铝和三溴化铝活性都很高,但是也很容易失活,如果添加量太少,则达不到理想的催化效果;添加量太大,后处理时又会产生大量的废渣,污染环境并增加生产成本,故添加量为1,4-二氯苯重量的1-10%为最佳范围。

[0063] 5、本发明步骤B中,所述有机溶剂为四氯化碳、二氯甲烷或二氯乙烷中的一种,所述有机溶剂的添加量为1,4-二氯苯重量的2-6倍,这个比例刚好能够使原料处在适宜的反应浓度,添加量过大会导致反应速度太慢,添加量不足又会无法完全溶解1,4-二氯苯而导致反应效果不好。

[0064] 6、本发明步骤B中,所述去除残留卤素的方法为向反应液中加入质量分数为1~8%的偏重亚硫酸钠或亚硫酸钠溶液,待溶液变成无色后,分层,有机相经精馏分别得到1,4-二氯苯、2,5-二氯卤苯、2,5-二氯-1,4-二溴苯,水相经处理后回收卤素X,偏重亚硫酸钠或亚硫酸钠具有较强的还原性,很容易与卤素发生氧化还原反应从而将残留的卤素去除掉;回收卤素是向水相中通氯气,将卤素离子重新氧化成卤素单质进行回收,可大幅降低生产成本。

[0065] 7、本发明步骤C中,所述无机碱与中间产物II的物质的量比为2-6:1,所述水与中间产物II的物质的量比为0-8:1,无机碱及水的添加量不够会导致水解反应效果不好,添加

量过多也会影响水解反应同时还会增加生产成本,故该添加比例范围为最佳。

[0066] 8、本发明步骤C中,所述有机溶剂为甲醇,所述甲醇的添加量为中间产物II重量的2-8倍,甲醇添加量不够会导致水解反应效果不好,添加量过多会增加生产成本,故该添加比例范围为最佳。

[0067] 9、本发明步骤C中,所述铜盐催化剂为硫酸铜、氯化铜、硝酸铜中的一种;添加量为中间产物II重量的0.1-1%,催化剂添加量不足对水解反应的催化效果不明显,添加量过多会增加生产成本,故该添加比例最佳。

[0068] 10、本发明所述卤素为溴,溴加入方式为:以10-20秒/滴的速度滴加至反应液中,溴与碘相比更具性价比优势,所以本发明优选溴作为卤化剂;溴素很容易挥发,需缓慢滴加至反应液中,如果滴加速度过快使得溴素来不及反应就挥发掉造成原料损耗大,滴加速度过慢会延长反应时间从而增大反应周期。

[0069] 11、本发明步骤D-G中,解决了现有3,6-二氯水杨酸生产中反应体系含水量要求苛刻,焦油多,设备投资成本高,生产效率以及产品收率低的问题,提供一种3,6-二氯水杨酸的连续化生产工艺,能够降低对反应体系含水量的苛刻要求,减少结焦,降低设备投资成本,且高效率、连续化生产。本发明工艺降低对反应体系含水量的苛刻要求,只要水分含量达到2000ppm以下就可满足反应要求,单程收率高,选择性高,结焦少。采用本发明工艺收率55%以上,选择性96%以上。

[0070] 12、本发明步骤D-G中,本发明使用连续化反应装置,大大减少反应物料转料备料时间,气体置换过程,去除反应物后处理过程,减少整个反应操作过程,减少大量高温高压反应釜,减小设备容量、降低设备投资成本。且本发明的连续化反应采用特定的连续化反应系统,相较于单釜反应体量大,备料升温和反应物降温,气体置换,转料等时间较多的缺陷,采用连续化反应系统来进行连续化反应,这些操作所耗时间或取消或大大缩减。

[0071] 13、本发明步骤D-G中,本发明特定分散剂和特定比例的加入,促进反应向主反应进行,减少副反应的生成,提高产品选择性。同时分散剂能够使催化剂和生成产品在体系中分散均匀,减少附着壁上而结焦。另外,分散剂能够减少催化剂聚集,提高其效能,大大降低对搅拌转速的要求,对反应体系中水分的含量要求降低。

[0072] 14、本发明步骤D-G中,本发明的连续反应工艺,可减少大量的高温高压釜,大大减少设备投资费用;减少占地面积,节约空间;易于实现工业自动化控制,减少人工投入。

[0073] 15、本发明步骤D-G中,本发明特定的分散剂组合分散性能好,使催化剂和生成产品在体系中分散均匀,减少附着壁上而结焦;减少催化剂聚集,提高其效能;大大降低本工艺中对固液气三相反应物体系混合要求,选择静态混合器就可达到预期产品收率和选择性;吸附反应体系中水分,降低水分含量要求。进而的分散剂比例范围限定使得反应体系较好的分散性,结焦少,成本优。

[0074] 16、本发明步骤D-G中,1、本发明解决了现有采用3,6-二氯水杨酸制备麦草畏工艺收率低,皂化时间长,废水量较大,设备利用率较低的问题,提供一种采用3,6-二氯水杨酸制备麦草畏的工艺,能够大大提高收率,皂化反应时间缩短,废水量显著降低,设备利用率提高。

[0075] 17、本发明步骤H-K中,现有技术皂化反应中,通常采用常压下回流反应,其反应时间长,可能产生甲氧基键的断裂,苯环上掉下氯,以及脱羧等副反应,造成整个反应收率低

(以3,6-二氯水杨酸计85-90%),副产物多,废渣量大;本发明采用在特定温度、特定压力和特定时间条件下,3,6-二氯水杨酸酯在碱性条件下进行皂化反应,几乎为定向反应,收率高,以3,6-二氯水杨酸计为98-99%。

[0076] 18、本工艺能更好实现自动化、连续化生产。

附图说明

[0077] 图1为本发明工艺所采用的系统的结构示意图。

[0078] 图2为本发明工艺所采用的系统的二氧化碳吸收釜与高压反应段单元为两个时的结构示意图。

[0079] 图3为本发明工艺所采用的系统的存在两个二氧化碳吸收釜以及两个高压反应段(其中一个高压反应段设置两个混合器)时的结构示意图。

[0080] 附图标记:1为配料釜、2为二氧化碳吸收釜、3为反应管道、4为混合器、5为泄压阀、6为缓冲罐、7为冷凝器、8为酸化釜、9为压滤装置、10为加热装置。

具体实施方式

[0081] 实施例1

[0082] 一种制备麦草畏的方法,包括以下工艺步骤:

[0083] A、以苯为原料,经过定向氯化、催化、提纯后,生成1,4-二氯苯;

[0084] B、将1,4-二氯苯溶于有机溶剂,加入催化剂后,于30℃下加入卤素X,反应6h后,去除残留卤素X,分层取有机相,有机相经浓缩、精馏得到中间产物II;所述卤素X与1,4-二氯苯的物质的量比为0.5:1;

[0085] C、将步骤B得到的中间产物II溶于有机溶剂中,加入铜盐催化剂、无机碱和水,在温度为150℃,压力为1Pa的条件下反应1h后,再将反应液经碱洗、酸化、萃取、脱溶处理后得到2,5-二氯苯酚;所述无机碱与中间产物II的物质的量比为2:1,所述水与中间产物II的物质的量比为0:1;

[0086] D、在氮气保护下,将2,5-二氯苯酚溶于二甲苯中,制得2,5-二氯苯酚的二甲苯溶液,然后将氢氧化钾水溶液在搅拌下滴加入2,5-二氯苯酚的二甲苯溶液中,滴加完毕,加热至沸腾,蒸馏,测定馏出的二甲苯中水分含量达到2000ppm以下时,停止蒸馏,然后降温至100℃以下,即得2,5-二氯苯酚钾的二甲苯溶液;

[0087] E、在配料釜中将2,5-二氯苯酚钾的二甲苯溶液、无水碳酸钾粉末、分散剂搅拌均匀,得到料浆;

[0088] F、将步骤E中的料浆通过计量泵泵入二氧化碳吸收釜,打开二氧化碳气源,进行二氧化碳气体吸收,然后料浆经计量泵泵入高压反应段进行反应,所述高压反应段包括反应管道和设置在反应管道上的混合器;

[0089] G、经过高压反应段反应的料浆,进入泄压出料段,所述泄压出料段包括依次连接的泄压阀、缓冲罐、冷凝器、酸化釜和压滤装置,料浆经过泄压阀泄压后进入缓冲罐,再经过冷凝器冷却,酸化釜酸化,压滤,洗涤得到3,6-二氯水杨酸湿品,最后干燥得到3,6-二氯水杨酸;

[0090] H、将3,6-二氯水杨酸溶解于碱液,泵入甲基化连续反应器,充入氯甲烷气体,同时

滴加碱液和催化剂的甲醇溶液,进行甲基化反应,待甲基化反应结束,泄压,得到甲基化反应液;

[0091] I、将步骤H得到的甲基化反应液进入皂化连续反应器,加入碱液,保持反应温度100℃,压力0.10MPa,时间0.2h,反应毕,降温至30℃,泄压,得到皂化反应液;

[0092] J、将步骤I得到的皂化反应液进入蒸馏塔,蒸馏回收甲醇;

[0093] K、将步骤J所述蒸馏塔的塔底料液进入酸化反应装置,酸化反应后过滤,得麦草畏湿品,经干燥,得麦草畏干品。

[0094] 实施例2

[0095] 一种制备麦草畏的方法,包括以下工艺步骤:

[0096] A、以苯为原料,经过定向氯化、催化、提纯后,生成1,4-二氯苯;

[0097] B、将1,4-二氯苯溶于有机溶剂,加入催化剂后,于40℃下加入卤素X,反应8h后,去除残留卤素X,分层取有机相,有机相经浓缩、精馏得到中间产物II;所述卤素X与1,4-二氯苯的物质的量比为0.8:1;

[0098] C、将步骤B得到的中间产物II溶于有机溶剂中,加入铜盐催化剂、无机碱和水,在温度为180℃,压力为1.5MPa的条件下反应2h后,再将反应液经碱洗、酸化、萃取、脱溶处理后得到2,5-二氯苯酚;所述无机碱与中间产物II的物质的量比为4:1,所述水与中间产物II的物质的量比为4:1;

[0099] D、在氮气保护下,将2,5-二氯苯酚溶于二甲苯中,制得2,5-二氯苯酚的二甲苯溶液,然后将氢氧化钾水溶液在搅拌下滴加入2,5-二氯苯酚的二甲苯溶液中,滴加完毕,加热至沸腾,蒸馏,测定馏出的二甲苯中水分含量达到2000ppm以下时,停止蒸馏,然后降温至100℃以下,即得2,5-二氯苯酚钾的二甲苯溶液;

[0100] E、在配料釜中将2,5-二氯苯酚钾的二甲苯溶液、无水碳酸钾粉末、分散剂搅拌均匀,得到料浆;

[0101] F、将步骤E中的料浆通过计量泵泵入二氧化碳吸收釜,打开二氧化碳气源,进行二氧化碳气体吸收,然后料浆经计量泵泵入高压反应段进行反应,所述高压反应段包括反应管道和设置在反应管道上的混合器;

[0102] G、经过高压反应段反应的料浆,进入泄压出料段,所述泄压出料段包括依次连接的泄压阀、缓冲罐、冷凝器、酸化釜和压滤装置,料浆经过泄压阀泄压后进入缓冲罐,再经过冷凝器冷却,酸化釜酸化,压滤,洗涤得到3,6-二氯水杨酸湿品,最后干燥得到3,6-二氯水杨酸;

[0103] H、将3,6-二氯水杨酸溶解于碱液,泵入甲基化连续反应器,充入氯甲烷气体,同时滴加碱液和催化剂的甲醇溶液,进行甲基化反应,待甲基化反应结束,泄压,得到甲基化反应液;

[0104] I、将步骤H得到的甲基化反应液进入皂化连续反应器,加入碱液,保持反应温度120℃,压力0.30MPa,时间0.9h,反应毕,降温至60℃,泄压,得到皂化反应液;

[0105] J、将步骤I得到的皂化反应液进入蒸馏塔,蒸馏回收甲醇;

[0106] K、将步骤J所述蒸馏塔的塔底料液进入酸化反应装置,酸化反应后过滤,得麦草畏湿品,经干燥,得麦草畏干品。

[0107] 实施例3

[0108] 一种制备麦草畏的方法,包括以下工艺步骤:

[0109] A、以苯为原料,经过定向氯化、催化、提纯后,生成1,4-二氯苯;

[0110] B、将1,4-二氯苯溶于有机溶剂,加入催化剂后,于50℃下加入卤素X,反应10h后,去除残留卤素X,分层取有机相,有机相经浓缩、精馏得到中间产物II;所述卤素X与1,4-二氯苯的物质的量比为1:1;

[0111] C、将步骤B得到的中间产物II溶于有机溶剂中,加入铜盐催化剂、无机碱和水,在温度为210℃,压力为2MPa的条件下反应3h后,再将反应液经碱洗、酸化、萃取、脱溶处理后得到2,5-二氯苯酚;所述无机碱与中间产物II的物质的量比为6:1,所述水与中间产物II的物质的量比为8:1;

[0112] D、在氮气保护下,将2,5-二氯苯酚溶于二甲苯中,制得2,5-二氯苯酚的二甲苯溶液,然后将氢氧化钾水溶液在搅拌下滴加入2,5-二氯苯酚的二甲苯溶液中,滴加完毕,加热至沸腾,蒸馏,测定馏出的二甲苯中水分含量达到2000ppm以下时,停止蒸馏,然后降温至100℃以下,即得2,5-二氯苯酚钾的二甲苯溶液;

[0113] E、在配料釜中将2,5-二氯苯酚钾的二甲苯溶液、无水碳酸钾粉末、分散剂搅拌混匀,得到料浆;

[0114] F、将步骤E中的料浆通过计量泵泵入二氧化碳吸收釜,打开二氧化碳气源,进行二氧化碳气体吸收,然后料浆经计量泵泵入高压反应段进行反应,所述高压反应段包括反应管道和设置在反应管道上的混合器;

[0115] G、经过高压反应段反应的料浆,进入泄压出料段,所述泄压出料段包括依次连接的泄压阀、缓冲罐、冷凝器、酸化釜和压滤装置,料浆经过泄压阀泄压后进入缓冲罐,再经过冷凝器冷却,酸化釜酸化,压滤,洗涤得到3,6-二氯水杨酸湿品,最后干燥得到3,6-二氯水杨酸;

[0116] H、将3,6-二氯水杨酸溶解于碱液,泵入甲基化连续反应器,充入氯甲烷气体,同时滴加碱液和催化剂的甲醇溶液,进行甲基化反应,待甲基化反应结束,泄压,得到甲基化反应液;

[0117] I、将步骤H得到的甲基化反应液进入皂化连续反应器,加入碱液,保持反应温度140℃,压力0.50MPa,时间1.5h,反应毕,降温至90℃,泄压,得到皂化反应液;

[0118] J、将步骤I得到的皂化反应液进入蒸馏塔,蒸馏回收甲醇;

[0119] K、将步骤J所述蒸馏塔的塔底料液进入酸化反应装置,酸化反应后过滤,得麦草畏湿品,经干燥,得麦草畏干品。

[0120] 实施例4

[0121] 在实施例1-3的基础上:本发明在步骤B中,所述催化剂为三氯化铝,所述催化剂的添加量为1,4-二氯苯重量的1%。

[0122] 本发明在步骤B中,所述有机溶剂为四氯化碳,所述有机溶剂的添加量为1,4-二氯苯重量的2倍。

[0123] 本发明在步骤B中,所述去除残留卤素的方法为在反应液中加入质量分数为1%的偏重亚硫酸钠或亚硫酸钠溶液,待溶液变成无色后,分层,有机相经精馏分别得到1,4-二氯苯、2,5-二氯苯、2,5-二氯-1,4-二氯苯,水相经处理后可回收卤素X。回收卤素的具体操作为:往水相中通入氯气,可以将卤素离子重新氧化为卤素单质经蒸馏后回收;此外,在反

应过程中还会产生卤化氢,卤化氢用氢氧化钠水溶液吸收,往吸收液中通入氯气,一样可经蒸馏后回收得到卤素单质。

[0124] 本发明在步骤B中,所述卤素X为溴,溴素加入方式为:以10秒/滴的速度滴加至反应液中。

[0125] 本发明在步骤B中,所述中间产物II为2,5-二氯溴苯。

[0126] 本发明在步骤C中,所述有机溶剂为甲醇,所述甲醇的添加量为中间产物II重量的2-8倍。

[0127] 本发明在步骤C中,所述铜盐催化剂为硫酸铜;所述铜盐催化剂的添加量为中间产物II重量的0.1%。

[0128] 本发明在步骤C中,所述无机碱为氢氧化钠。

[0129] 本发明在步骤C中,所述反应液经碱洗、酸化、萃取、脱溶处理后得到2,5-二氯苯酚,是指将反应液冷却至室温后,加入氢氧化钠水溶液,然后用戊烷萃取,并加酸调pH值至强酸性,再加二氯甲烷萃取,最后经蒸馏脱除二氯甲烷后得到2,5-二氯苯酚。

[0130] 实施例5

[0131] 在实施例1-3的基础上:本发明在步骤B中,所述催化剂为三溴化铝,所述催化剂的添加量为1,4-二氯苯重量的5%。

[0132] 本发明在步骤B中,所述有机溶剂为二氯乙烷,所述有机溶剂的添加量为1,4-二氯苯重量的4倍。

[0133] 本发明在步骤B中,所述去除残留卤素的方法为在反应液中加入质量分数为5%的偏重亚硫酸钠或亚硫酸钠溶液,待溶液变成无色后,分层,有机相经精馏分别得到1,4-二氯苯、2,5-二氯卤苯、2,5-二氯-1,4-二卤苯,水相经处理后可回收卤素X。回收卤素的具体操作为:往水相中通入氯气,可以将卤素离子重新氧化为卤素单质经蒸馏后回收;此外,在反应过程中还会产生卤化氢,卤化氢用氢氧化钠水溶液吸收,往吸收液中通入氯气,一样可经蒸馏后回收得到卤素单质。

[0134] 本发明在步骤B中,所述卤素X为溴,溴素加入方式为:以15秒/滴的速度滴加至反应液中。

[0135] 本发明在步骤B中,所述中间产物II为2,5-二氯溴苯。

[0136] 本发明在步骤C中,所述有机溶剂为甲醇,所述甲醇的添加量为中间产物II重量的2-8倍。

[0137] 本发明在步骤C中,所述铜盐催化剂为氯化铜中的一种;所述铜盐催化剂的添加量为中间产物II重量的0.5%。

[0138] 本发明在步骤C中,所述无机碱为氢氧化钾。

[0139] 本发明在步骤C中,所述反应液经碱洗、酸化、萃取、脱溶处理后得到2,5-二氯苯酚,是指将反应液冷却至室温后,加入氢氧化钠水溶液,然后用戊烷萃取,并加酸调pH值至强酸性,再加二氯甲烷萃取,最后经蒸馏脱除二氯甲烷后得到2,5-二氯苯酚。

[0140] 实施例6

[0141] 在实施例1-3的基础上:本发明在步骤B中,所述催化剂为三氯化铝,所述催化剂的添加量为1,4-二氯苯重量的10%。

[0142] 本发明在步骤B中,所述有机溶剂为二氯乙烷,所述有机溶剂的添加量为1,4-二氯

苯重量的6倍。

[0143] 本发明在步骤B中,所述去除残留卤素的方法为在反应液中加入质量分数为8%的偏重亚硫酸钠或亚硫酸钠溶液,待溶液变成无色后,分层,有机相经精馏分别得到1,4-二氯苯、2,5-二氯卤苯、2,5-二氯-1,4-二卤苯,水相经处理后可回收卤素X。回收卤素的具体操作为:往水相中通入氯气,可以将卤素离子重新氧化为卤素单质经蒸馏后回收;此外,在反应过程中还会产生卤化氢,卤化氢用氢氧化钠水溶液吸收,往吸收液中通入氯气,一样可经蒸馏后回收得到卤素单质。

[0144] 本发明在步骤B中,所述卤素X为溴,溴素加入方式为:以20秒/滴的速度滴加至反应液中。

[0145] 本发明在步骤B中,所述中间产物II为2,5-二氯溴苯。

[0146] 本发明在步骤C中,所述有机溶剂为甲醇,所述甲醇的添加量为中间产物II重量的2-8倍。

[0147] 本发明在步骤C中,所述铜盐催化剂为硝酸铜;所述铜盐催化剂的添加量为中间产物II重量的1%。

[0148] 本发明在步骤C中,所述无机碱为氢氧化钾。

[0149] 本发明在步骤C中,所述反应液经碱洗、酸化、萃取、脱溶处理后得到2,5-二氯苯酚,是指将反应液冷却至室温后,加入氢氧化钠水溶液,然后用戊烷萃取,并加酸调pH值至强酸性,再加二氯甲烷萃取,最后经蒸馏脱除二氯甲烷后得到2,5-二氯苯酚。

[0150] 实施例7

[0151] 在实施例1-3的基础上:本发明在步骤E中,所述配料釜中在配料后通入二氧化碳气体进行保护。

[0152] 本发明在步骤E中,所述2,5-二氯苯酚钾、二甲苯、无水碳酸钾粉末、分散剂的质量比为1:4:0.5:0.01。

[0153] 上述分散剂为石蜡、磺酸盐两种混合物。

[0154] 上述石蜡、磺酸盐的质量比为0.02:0.01:0.02:0.01:0.01。

[0155] 上述高级脂肪酸为月桂酸。

[0156] 本发明在步骤F中,所述料浆在所述二氧化碳吸收釜中的液位控制在浸没搅拌桨叶,且所述料浆体积为所述二氧化碳吸收釜容积的30%。

[0157] 本发明在步骤F中,所述进行二氧化碳气体吸收时,控制釜体温度35℃,压力3.5MPa,吸收时间0.5s。

[0158] 本发明在步骤F中,所述高压反应段进行反应时,保持反应体系温度120℃,压力5.0MPa,反应时间为1.5小时。

[0159] 本发明在步骤G中,所述冷凝器冷却至40℃。

[0160] 本发明在步骤G中,所述酸化釜酸化为保持温度40℃,搅拌下滴盐酸,调节pH至1,冷却至0℃。

[0161] 本发明所述配料釜通过计量泵与所述二氧化碳吸收釜连接,所述二氧化碳吸收釜通过计量泵与所述高压反应段连接,所述高压反应段又通过所述泄压阀与所述缓冲罐连接,所述缓冲罐又与所述冷凝器的一端连接,所述冷凝器的另一端连接所述酸化釜,所述酸化釜又与所述压滤装置连接。

- [0162] 本发明所述二氧化碳吸收釜与所述高压反应段组成一个单元,该单元为两个以上,相互串联连接。
- [0163] 本发明所述二氧化碳吸收釜为两个以上,相互串联连接。
- [0164] 本发明所述高压反应段为两个以上,相互串联连接。
- [0165] 上述高压反应段之间通过计量泵连接。
- [0166] 本发明所述二氧化碳吸收釜上设置有吸收釜加热装置、吸收釜冷却装置、液位显示装置、温控装置、压力控制装置和压力显示装置。
- [0167] 本发明所述混合器为静态混合器。
- [0168] 本发明所述混合器为两个以上。
- [0169] 本发明所述高压反应段上设置有加热装置。
- [0170] 本发明在步骤H中,所述3,6-二氯水杨酸与两次碱液中的碱的总摩尔比为1:3。
- [0171] 本发明在步骤H中,所述碱为氢氧化钾。
- [0172] 本发明在步骤H中,所述催化剂为四丁基溴化铵。
- [0173] 本发明在步骤H中,所述催化剂与3,6-二氯水杨酸的质量比为0.1:100。
- [0174] 本发明在步骤H中,所述催化剂与甲醇的质量比为1:100。
- [0175] 本发明在步骤H中,所述甲基化反应具体为:保持反应温度60℃,压力0.40MPa,时间3h,调节pH为8.0。
- [0176] 本发明在步骤I中,所述3,6-二氯水杨酸与碱的摩尔比为1:1。
- [0177] 本发明在步骤K中,所述酸化反应具体为:加入水,滴加盐酸,调节pH至0.5,搅拌下冷却至0℃。
- [0178] 实施例8
- [0179] 在实施例1-3的基础上:本发明在步骤E中,所述配料釜中在配料后通入二氧化碳气体进行保护。
- [0180] 本发明在步骤E中,所述2,5-二氯苯酚钾、二甲苯、无水碳酸钾粉末、分散剂的质量比为1:5: 1.0:0.05。
- [0181] 上述分散剂为聚乙二醇、羧甲基纤维素中两种混合物。
- [0182] 上述聚乙二醇、羧甲基纤维素的质量比为0.03:0.03。
- [0183] 上述高级脂肪酸为硬脂酸。
- [0184] 本发明在步骤F中,所述料浆在所述二氧化碳吸收釜中的液位控制在浸没搅拌桨叶,且所述料浆体积为所述二氧化碳吸收釜容积的55%。
- [0185] 本发明在步骤F中,所述进行二氧化碳气体吸收时,控制釜体温度100℃,压力5.5MPa,吸收时间25s。
- [0186] 本发明在步骤F中,所述高压反应段进行反应时,保持反应体系温度150℃,压力6.5MPa,反应时间为4小时。
- [0187] 本发明在步骤G中,所述冷凝器冷却至70℃。
- [0188] 本发明在步骤G中,所述酸化釜酸化为保持温度70℃,搅拌下滴盐酸,调节pH至2,冷却至10℃。
- [0189] 本发明所述配料釜通过计量泵与所述二氧化碳吸收釜连接,所述二氧化碳吸收釜通过计量泵与所述高压反应段连接,所述高压反应段又通过所述泄压阀与所述缓冲罐连

接,所述缓冲罐又与所述冷凝器的一端连接,所述冷凝器的另一端连接所述酸化釜,所述酸化釜又与所述压滤装置连接。

[0190] 本发明所述二氧化碳吸收釜与所述高压反应段组成一个单元,该单元为两个以上,相互串联连接。

[0191] 本发明所述二氧化碳吸收釜为两个以上,相互串联连接。

[0192] 本发明所述高压反应段为两个以上,相互串联连接。

[0193] 上述高压反应段之间通过计量泵连接。

[0194] 本发明所述二氧化碳吸收釜上设置有吸收釜加热装置、吸收釜冷却装置、液位显示装置、温控装置、压力控制装置和压力显示装置。

[0195] 本发明所述混合器为静态混合器。

[0196] 本发明所述混合器为两个以上。

[0197] 本发明所述高压反应段上设置有加热装置。

[0198] 本发明在步骤H中,所述3,6-二氯水杨酸与两次碱液中的碱的总摩尔比为1:4。

[0199] 本发明在步骤H中,所述碱为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠中任意一种或任意比例的两种。

[0200] 本发明在步骤H中,所述催化剂为四丁基溴化铵、四丁基氯化铵或苄基三乙基氯化铵。

[0201] 本发明在步骤H中,所述催化剂与3,6-二氯水杨酸的质量比为2.5:100。

[0202] 本发明在步骤H中,所述催化剂与甲醇的质量比为5:100。

[0203] 本发明在步骤H中,所述甲基化反应具体为:保持反应温度80℃,压力0.60MPa,时间5h,调节pH为10.0。

[0204] 本发明在步骤I中,所述3,6-二氯水杨酸与碱的摩尔比为1:1.3。

[0205] 本发明在步骤K中,所述酸化反应具体为:加入水,滴加盐酸,调节pH至1.5,搅拌下冷却至12℃。

[0206] 实施例9

[0207] 在实施例1-3的基础上:本发明在步骤E中,所述配料釜中在配料后通入二氧化碳气体进行保护。

[0208] 本发明在步骤E中,所述2,5-二氯苯酚钾、二甲苯、无水碳酸钾粉末、分散剂的质量比为1: 6: 1.5:0.2。

[0209] 上述分散剂为高级脂肪酸、聚乙二醇两种混合物。

[0210] 上述高级脂肪酸、聚乙二醇的质量比为 0.1: 0.05。

[0211] 上述高级脂肪酸为硬脂酸。

[0212] 本发明在步骤F中,所述料浆在所述二氧化碳吸收釜中的液位控制在浸没搅拌桨叶,且所述料浆体积为所述二氧化碳吸收釜容积的80%。

[0213] 本发明在步骤F中,所述进行二氧化碳气体吸收时,控制釜体温度170℃,压力7.8MPa,吸收时间50s。

[0214] 本发明在步骤F中,所述高压反应段进行反应时,保持反应体系温度170℃,压力7.8MPa,反应时间为6小时。

[0215] 本发明在步骤G中,所述冷凝器冷却至100℃。

[0216] 本发明在步骤G中,所述酸化釜酸化为保持温度100℃,搅拌下滴盐酸,调节pH至3,冷却至20℃。

[0217] 本发明所述配料釜通过计量泵与所述二氧化碳吸收釜连接,所述二氧化碳吸收釜通过计量泵与所述高压反应段连接,所述高压反应段又通过所述泄压阀与所述缓冲罐连接,所述缓冲罐又与所述冷凝器的一端连接,所述冷凝器的另一端连接所述酸化釜,所述酸化釜又与所述压滤装置连接。

[0218] 本发明所述二氧化碳吸收釜与所述高压反应段组成一个单元,该单元为两个以上,相互串联连接。

[0219] 本发明所述二氧化碳吸收釜为两个以上,相互串联连接。

[0220] 本发明所述高压反应段为两个以上,相互串联连接。

[0221] 上述高压反应段之间通过计量泵连接。

[0222] 本发明所述二氧化碳吸收釜上设置有吸收釜加热装置、吸收釜冷却装置、液位显示装置、温控装置、压力控制装置和压力显示装置。

[0223] 本发明所述混合器为静态混合器。

[0224] 本发明所述混合器为两个以上。

[0225] 本发明所述高压反应段上设置有加热装置。

[0226] 本发明在步骤H中,所述3,6-二氯水杨酸与两次碱液中的碱的总摩尔比为1: 5。

[0227] 本发明在步骤H中,所述碱为碳酸钾。

[0228] 本发明在步骤H中,所述催化剂为四丁基氯化铵。

[0229] 本发明在步骤H中,所述催化剂与3,6-二氯水杨酸的质量比为5:100。

[0230] 本发明在步骤H中,所述催化剂与甲醇的质量比为10:100。

[0231] 本发明在步骤H中,所述甲基化反应具体为:保持反应温度100℃,压力0.80MPa,时间7h,调节pH为13.0。

[0232] 本发明在步骤I中,所述3,6-二氯水杨酸与碱的摩尔比为1: 1.6。

[0233] 本发明在步骤K中,所述酸化反应具体为:加入水,滴加盐酸,调节pH至3,搅拌下冷却至25℃。

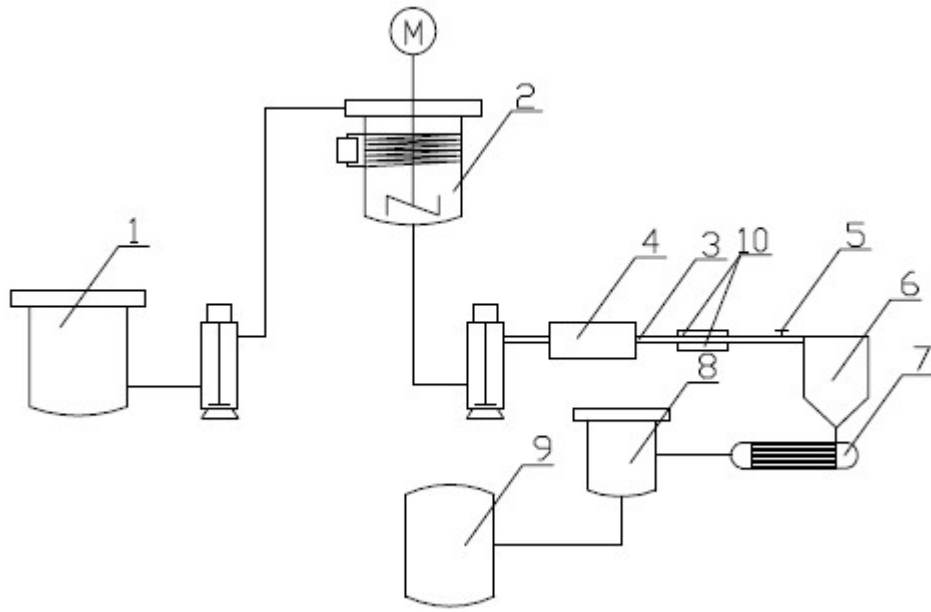


图1

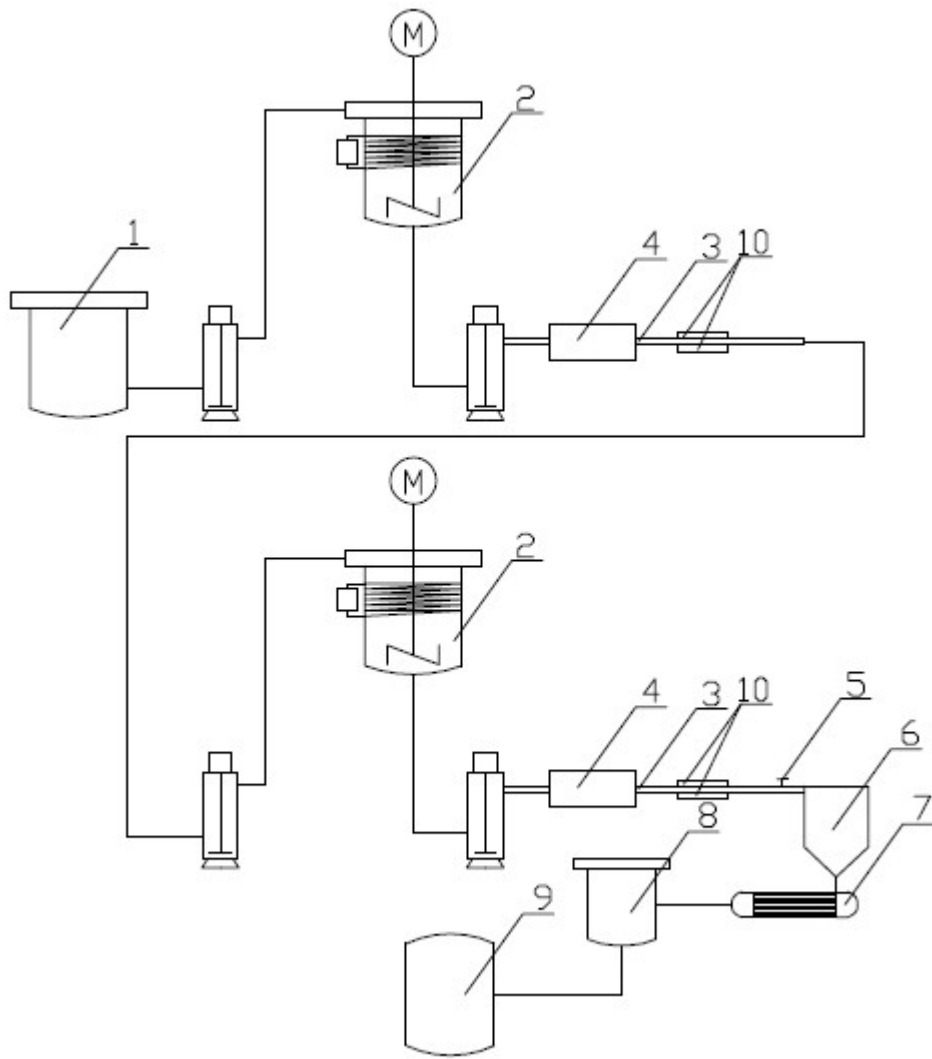


图2

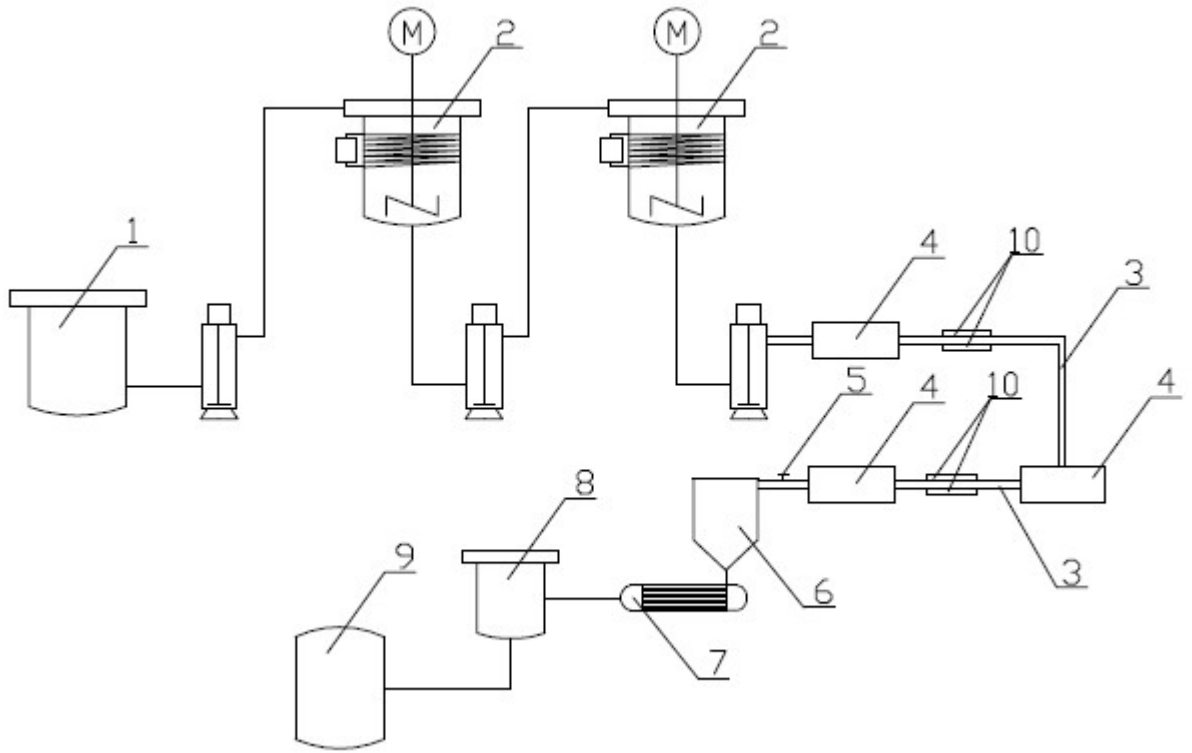


图3