



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107759512 A

(43)申请公布日 2018.03.06

(21)申请号 201711083159.4

(22)申请日 2017.11.06

(71)申请人 江苏中邦制药有限公司

地址 210000 江苏省南京市高淳区经济开发
区双高路36号

(72)发明人 张兰平 薛谊 徐强 韩小军
傅丽凤 魏田军

(74)专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 万婧

(51) Int. Cl.

C07D 213/61(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种2,3,6-三氯吡啶的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种2,3,6-三氯吡啶的合成方法,属于化工领域,以2,6-二氯吡啶与氯气为原料,将2,6-二氯吡啶气体和氯气混合后通入装有活性炭负载型催化剂的固定床反应器,在活性炭负载型催化剂的作用下生成2,3,6-三氯吡啶;所述的活性炭负载型催化剂以 $AlCl_3$ 、 $NiCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $CoCl_2$ 和 $LaCl_2$ 中的一种或多种为活性组分,以活性炭为载体;利用上述催化剂,以2,6-二氯吡啶和氯气为原料,在无毒无害的催化剂的作用下一步生成2,3,6-三氯吡啶,该方法转化率高,选择性好,无污染。

1. 一种2,3,6-三氯吡啶的合成方法,其特征在于:以2,6-二氯吡啶与氯气为原料,将2,6-二氯吡啶气体和氯气混合后通入装有活性炭负载型催化剂的固定床反应器,在活性炭负载型催化剂的作用下生成2,3,6-三氯吡啶;

所述的活性炭负载型催化剂以 AlCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 、 CaCl_2 、 BaCl_2 、 MgCl_2 、 CoCl_2 和 LaCl_2 中的一种或多种为活性组分,以活性炭为载体;活性炭负载型催化剂中活性组分的质量含量4~30%,活性炭的质量含量70~96%;其中 AlCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 、 CaCl_2 、 BaCl_2 、 MgCl_2 、 CoCl_2 和 LaCl_2 的质量含量分别为:0~20%、0~18%、0~18%、0~14%、0~14%、0~14%、0~10%、0~8%、0~5%。

2. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述负载型催化剂组分为 AlCl_3 和 CoCl_2 , AlCl_3 的质量含量为0~18%, CoCl_2 的质量含量为0~6%。

3. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述负载型催化剂组分为 CuCl_2 和 CoCl_2 , CuCl_2 的质量含量为0~13%, CoCl_2 的质量含量为0~5%。

4. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述负载型催化剂组分为 AlCl_3 和 LaCl_2 , AlCl_3 的质量含量为0~18%, LaCl_2 的质量含量为0~3%。

5. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述负载型催化剂组分为 CuCl_2 和 LaCl_2 , CuCl_2 的质量含量为0~11%, LaCl_2 的质量含量为0~3%。

6. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述的活性炭负载型催化剂的制备方法是:以权利要求2-5任意一项的 AlCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 、 CaCl_2 、 BaCl_2 、 MgCl_2 、 CoCl_2 和 LaCl_2 中的一种或多种为活性组分,以活性炭为载体,将金属盐溶解在水中制成水溶液,活性炭经活性组分溶液浸渍、烘干、焙烧,制备得到所述催化剂。

7. 根据权利要求6所述的合成方法,其特征在于:所述的活性炭负载型催化剂在烘干温度60~180℃,焙烧温度150~600℃,焙烧时间2~12h条件下进行。

8. 如权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述的2,6-二氯吡啶气体和氯气的摩尔比1:3~7,在反应的温度180~450℃,反应的压力0.1~1Mpa条件下进行。

一种2,3,6-三氯吡啶的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,特别涉及一种2,3,6-三氯吡啶的合成方法。

技术背景

[0002] 2,3,6-三氯吡啶是一种十分重要的化工合成中间体,可用来合成高效、低毒、低残留除草剂、杀虫剂及其它杀菌剂、植物生长调节剂,如低毒高效农药氯虫苯酰胺的关键原料2,3-二氯吡啶等。

[0003] 2,3,6-三氯吡啶的合成方法已有多种。美国专利US4258194和US4111938提出用三氯吡啶和五氯吡啶锌粉还原。该方法操作方便,但是会产生大量的废水。美国专利US4245096提出了缩合环合方法,但是该工艺需要高压设备,而且反应会产生大量热量,温度不易控制。美国专利US4515953提出用吡啶直接氯化,这种方法的收率不高,副产物多,反应在高压下进行,对设备的要求比较苛刻。传统的2,6-二氯吡啶液化氯化法由于2,6-二氯吡啶反应速率慢,反应时间长,目标产物转化率低。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种催化氯化生产2,3,6-三氯吡啶的合成方法。本发明所要解决的技术问题是提供了一种2,3,6-三氯吡啶的合成工艺及其中所用催化剂的制备方法,这种方案不仅使目标产物转化率得到提高,而且产物的纯度和收率也有一定的提高,适宜于工业化生产。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种2,3,6-三氯吡啶的合成方法,以2,6-二氯吡啶与氯气为原料,将2,6-二氯吡啶气体和氯气混合后通入装有活性炭负载型催化剂的固定床反应器,在活性炭负载型催化剂的作用下生成2,3,6-三氯吡啶;

[0007] 所述的活性炭负载型催化剂以 AlCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 、 CaCl_2 、 BaCl_2 、 MgCl_2 、 CoCl_2 和 LaCl_2 中的一种或多种为活性组分,以活性炭为载体;活性炭负载型催化剂中活性组分的质量含量4~30%,活性炭的质量含量70~96%;其中 AlCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 、 CaCl_2 、 BaCl_2 、 MgCl_2 、 CoCl_2 和 LaCl_2 的质量含量分别为:0~20%、0~18%、0~18%、0~14%、0~14%、0~14%、0~10%、0~8%、0~5%。

[0008] 所述负载型催化剂组分为 AlCl_3 和 CoCl_2 , AlCl_3 的质量含量为0~18%, CoCl_2 的质量含量为0~6%。

[0009] 所述负载型催化剂组分为 CuCl_2 和 CoCl_2 , CuCl_2 的质量含量为0~13%, CoCl_2 的质量含量为0~5%。

[0010] 所述负载型催化剂组分为 AlCl_3 和 LaCl_2 , AlCl_3 的质量含量为0~18%, LaCl_2 的质量含量为0~3%。

[0011] 所述负载型催化剂组分为 CuCl_2 和 LaCl_2 , CuCl_2 的质量含量为0~11%, LaCl_2 的质量含量为0~3%。

[0012] 所述的活性炭负载型催化剂的制备方法是以权利要求2-5任意一项的 AlCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 、 CaCl_2 、 BaCl_2 、 MgCl_2 、 CoCl_2 和 LaCl_2 中的一种或多种为活性组分,以活性炭为载体,将金属盐溶解在水中制成水溶液,活性炭经活性组分溶液浸渍、烘干、焙烧,制备得到所述催化剂。

[0013] 所述的活性炭负载型催化剂在烘干温度 $60\sim 180^\circ\text{C}$,焙烧温度 $150\sim 600^\circ\text{C}$,焙烧时间 $2\sim 12\text{h}$ 条件下进行。

[0014] 所述的2,6-二氯吡啶气体和氯气的摩尔比 $1:3\sim 7$,在反应的温度 $180\sim 450^\circ\text{C}$,反应的压力 $0.1\sim 1\text{Mpa}$ 条件下进行。

[0015] 有益效果:

[0016] 由2,6-二氯吡啶催化氯化直接合成2,3,6-三氯吡啶,具有产品收率高、设备投资少、废物产生量小等优点,是一条绿色的合成路线,具有十分重要的意义与工业应用价值。

[0017] 发明的催化剂在生产2,3,6-三氯吡啶时实现了一步法生产,而且可以进行连续性生产。

[0018] 该制备方法制备出的催化剂在用于生产时,转化率可以达到95%以上,选择性达到90%左右。

[0019] 具体实施方法

[0020] 下面结合实例,进一步说明本发明,但是本发明不局限于这些实施例。

[0021] 实施例1

[0022] 将80g CuCl_2 加入900g水中,搅拌溶解得到金属盐溶液,加入活性炭500g,室温下浸渍过夜,过滤、烘干, 380°C 焙烧5小时,得到含金属盐为16%(质量含量)的催化剂。将2,6-二氯吡啶气体和氯气混合, 400°C 、 0.1Mpa 条件下通入固定床催化剂反应器反应,2,6-二氯吡啶气体和氯气混合的摩尔比为 $1:3$,反应器空速为 200h^{-1} ,2,6-二氯吡啶转化率为98.3%,2,3,6-三氯吡啶选择性为66.5%。

[0023] 转化率% = 转化了的反应物量/反应物总量*100%

[0024] 选择性% = 目的产物量/总产物量*100%

[0025] 实施例2

[0026] 将54g CoCl_2 加入650g水中,搅拌溶解得到金属盐溶液,加入活性炭771g,室温下浸渍过夜,过滤、烘干, 250°C 焙烧3小时,得到含金属盐为7%(质量含量)的催化剂。将2,6-二氯吡啶气体和氯气混合, 280°C 、 0.1Mpa 条件下通入固定床催化剂反应器反应,2,6-二氯吡啶气体和氯气混合的摩尔比为 $1:5$,反应器空速为 500h^{-1} ,用该催化剂进行氯化反应,2,6-二氯吡啶转化率为98.6%,2,3,6-三氯吡啶选择性为57.8%。

[0027] 实施例3

[0028] 将67g CaCl_2 ,4g LaCl_2 加入930g水中,搅拌溶解得到金属盐溶液,加入活性炭620g,室温下浸渍过夜,过滤、烘干, 400°C 焙烧5小时,得到含金属盐为13%(质量含量)的催化剂。将2,6-二氯吡啶气体和氯气混合, 320°C 、 0.1Mpa 条件下通入固定床催化剂反应器反应,2,6-二氯吡啶气体和氯气混合的摩尔比为 $1:5$,反应器空速为 240h^{-1} ,用该催化剂进行氯化反应,2,6-二氯吡啶转化率为98.8%,2,3,6-三氯吡啶选择性为53.3%。

[0029] 实施例4

[0030] 将27g FeCl_3 加入水中,搅拌溶解得到金属盐溶液,加入活性炭340g,室温下浸渍

过夜,过滤、烘干,270℃焙烧4小时,得到含金属盐为5% (质量含量)的催化剂。将2,6-二氯吡啶气体和氯气混合,450℃、0.1Mpa条件下通入固定床催化剂反应器反应,2,6-二氯吡啶气体和氯气混合的摩尔比为1:4,反应器空速为400h⁻¹,用该催化剂进行氯化反应,2,6-二氯吡啶转化率为98.2%,2,3,6-三氯吡啶选择性为57.9%。

[0031] 实施例5

[0032] 将87g AlCl₃,4g CoCl₂加入970g水中,搅拌溶解得到金属盐溶液,加入活性炭620g,室温下浸渍过夜,过滤、烘干,400℃焙烧5小时,得到含金属盐为13% (质量含量)的催化剂。将2,6-二氯吡啶气体和氯气混合,320℃、0.1Mpa条件下通入固定床催化剂反应器反应,2,6-二氯吡啶气体和氯气混合的摩尔比为1:5,反应器空速为240h⁻¹,用该催化剂进行氯化反应,2,6-二氯吡啶转化率为96.8%,2,3,6-三氯吡啶选择性为43.1%。