



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106748628 B

(45)授权公告日 2019.08.20

(21)申请号 201611245312.4

US 6130361 A, 2000.10.10,

(22)申请日 2016.12.29

US 4031144 A, 1977.06.21,

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106748628 A

赵鑫平. 甲苯选择性氯化合成对氯甲苯.《辽宁化工》.2006,第35卷(第7期),第394-396页.

(43)申请公布日 2017.05.31

审查员 彭英桂

(73)专利权人 安徽海华科技股份有限公司

地址 233000 安徽省蚌埠市淮上区沫河口
工业园区开源大道36号

(72)发明人 张其忠 解凤贤 郝宗贤 柏阳

(51)Int.Cl.

C07C 17/12(2006.01)

C07C 25/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 101497552 A, 2009.08.05,

CN 102603469 A, 2012.07.25,

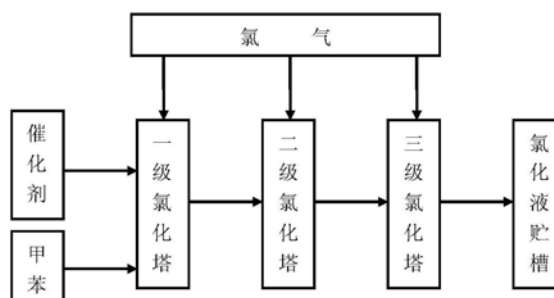
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种低温连续氯化制备混氯甲苯的方法

(57)摘要

本发明公开了一种低温连续氯化制备混氯甲苯的方法,该方法选用混合定向氯化的催化剂,按照质量比,甲苯:混合定向氯化催化剂=10000:3,混合定向氯化催化剂为丙烯酸:氨基苯硫酚:SbCl₃:S=0.2:0.5:0.3:1,通过此催化剂加量与定向氯化催化剂,可以大幅度降低反应温度,氯化阶段分为三级,每级反应控制不同温度和反应的物料流量,使甲苯的转化率达到99.7%以上,间氯甲苯含量小于0.1%,二氯甲苯含量小于0.5%。



1. 一种低温连续氯化制备混氯甲苯的方法,其特征在于,制备方法包括以下步骤:

1) 催化剂的配置,按照质量比,甲苯:混合定向氯化催化剂=1:0.0003,混合定向氯化催化剂为丙烯酸:氨基苯硫酚:三氯化铋:硫=0.2:0.5:0.3:1;

2) 打开甲苯进料泵进出口阀,通过DCS启动泵向氯化塔进料,控制好流量在2000L/h;然后打开催化剂高位槽底阀,通过计量泵控制催化剂流量35L/h,向甲苯进料管中并流加入催化剂;

3) 当氯化塔内甲苯达到液位30%时,开启强制循环泵,打开氯气分配台出口阀,通过DCS设定自动调节阀开度,开始向氯化塔通入氯气,氯化阶段分为三级;

4) 一级氯化,控制温度为15℃~25℃,此时大量未反应的甲苯,生成的副反应较少,按摩尔比为甲苯:氯气=1:0.8进行通气,控制采出流量计控制采出流量,使得一部分反应好的氯化液,用循环泵连续不断地向二级氯化输送;

5) 二级氯化,控制二级氯化的温度为5℃~15℃,此时氯化液有原料30%甲苯未反应,按摩尔比为甲苯:氯气=1:0.5进行通气,控制采出流量计控制采出流量,使得一部分反应好的氯化液,用循环泵连续不断地向三级氯化输送;

6) 三级氯化,控制三级氯化的温度为0℃~5℃,此时氯化液有5%甲苯未反应,通过此处低温反应,按摩尔比为甲苯:氯气=1:0.5进行通气,控制采出流量计控制采出流量,使得未反应甲苯充分反应完毕,且产生的间氯甲苯小于0.2%,生成的邻氯甲苯:对氯甲苯=3:7,生成的二氯甲苯小于0.5%;

7) 打开氯化塔顶部出口阀,打开60m²石墨冷凝器冷却水,打开石墨冷凝器进出口阀,尾气工序准备接收尾气;开启400m²石墨冷凝器冷却水,打开石墨冷凝器进出口阀,在氯化塔底部取样分析甲苯、二氯甲苯含量,当甲苯≤0.2%,二氯甲苯<0.5%达到要求时,开启氯化出料泵,连续将合格的对氯甲苯、邻氯甲苯、间氯甲苯混合物料送至氯化液储槽,供精馏工序使用。

一种低温连续氯化制备混氯甲苯的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工有机合成领域,具体涉及一种低温连续氯化制备混氯甲苯的合成工艺。

背景技术

[0002] 现有的甲苯氯化工艺,间氯甲苯含量生成超过0.5%,因间氯甲苯与对氯甲苯沸点相近,通过精馏难以去除,造成对氯甲苯不能得到高纯的含量。现在的氯化工艺,最好邻氯甲苯:对氯甲苯约为=1:1,因邻氯甲苯市场用量小,且价格便宜。现在氯化工艺中反应热量较大,生成副产物二氯甲苯较多,影响对氯甲苯收率。传统氯化用釜式反应,热量大,带不走,且副反应明显多,转化率也不高。工艺危险性较大。

[0003] 现有技术的不足:1、生成的副反应间氯甲苯多,难以通过精馏方式分离。2、反应温度较高,热量带走困难。3、生产的产物邻氯甲苯比例较高,邻氯甲苯下游用户较少。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种低温连续氯化制备混氯甲苯的方法,使甲苯的转化率达到99.7%以上,间氯甲苯含量小于0.1%,二氯甲苯含量小于0.5%。

[0005] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:

[0006] 一种低温连续氯化制备混氯甲苯的方法,制备方法包括以下步骤:

[0007] 1) 催化剂的配置,按照质量比,甲苯:混合定向氯化催化剂=1:0.0003,混合定向氯化催化剂为丙烯酸:氨基苯硫酚:三氯化铈:硫=0.2:0.5:0.3:1;

[0008] 2) 打开甲苯进料泵进出口阀,通过DCS启动泵向氯化塔进料,控制好流量在2000L/h左右;然后打开催化剂高位槽底阀,通过计量泵控制催化剂流量35L/h左右,向甲苯进料管中并流加入催化剂;

[0009] 3) 当氯化塔内甲苯达到液位30%时,开启强制循环泵,打开氯气分配台出口阀,通过DCS设定自动调节阀开度,开始向氯化塔通入氯气,氯化阶段分为三级;

[0010] 4) 一级氯化,控制温度为15℃~25℃,此时大量未反应的甲苯,生成的副反应较少,按摩尔比为甲苯:氯气=1:0.8进行通气,控制采出流量计控制采出流量,使得一部分反应好的氯化液,用循环泵连续不断地向二级氯化输送;

[0011] 5) 二级氯化,控制二级氯化的温度为5℃~15℃,此时氯化液有原料30%甲苯未反应,按摩尔比为甲苯:氯气=1:0.5进行通气,控制采出流量计控制采出流量,使得一部分反应的好的氯化液,用循环泵连续不断地向三级氯化输送;

[0012] 6) 三级氯化,控制三级氯化的温度为0℃~5℃,此时氯化液有5%甲苯未反应,通过此处低温反应,按摩尔比为甲苯:氯气=1:0.5进行通气,控制采出流量计控制采出流量,使得未反应甲苯充分反应完毕,且产生的间氯甲苯含量小于0.2%,生成的邻氯甲苯:对氯甲苯=3:7,生成的二甲含量小于0.5%;

[0013] 7) 打开氯化塔顶部出口阀,打开60m²石墨冷凝器冷却水,打开石墨冷凝器进出口

阀,尾气工序准备接收尾气;开启400m²石墨冷凝器冷却水,打开石墨冷凝器进出口阀,在氯化塔底部取样分析甲苯、二氯甲苯含量,当甲苯含量 $\leq 0.2\%$,二氯甲苯含量 $< 0.5\%$ 达到要求时,开启氯化出料泵,连续将合格的对氯甲苯、邻氯甲苯、间氯甲苯等混合物料送至氯化液储槽,供精馏工序使用。

[0014] 本发明的有益效果:1)采用配制的定向氯化的催化剂,使各种反应朝向利于对氯甲苯生成的方向,提高了高附加值的产品。2)连续低温氯化严格控制反应条件,利于控制副反应生成。3)采用低温三级连续塔式氯化,减少氯气的通入量,使反应控制在安全的范围内,无未反应氯气泄露,增加设备的安全性。

附图说明

[0015] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0016] 图1是本发明流程图。

具体实施方式

[0017] 以下对本发明作进一步详细描述。

[0018] 一种低温连续氯化制备混氯甲苯的方法,制备方法包括以下步骤:

[0019] 1)催化剂的配置,按照质量比,甲苯:混合定向氯化催化剂=1:0.0003,混合定向氯化催化剂为丙烯酸:氨基苯硫酚:三氯化铈:硫=0.2:0.5:0.3:1;

[0020] 2)打开甲苯进料泵进出口阀,通过DCS启动泵向氯化塔进料,控制好流量在2000L/h左右;然后打开催化剂高位槽底阀,通过计量泵控制催化剂流量35L/h左右,向甲苯进料管中并流加入催化剂;

[0021] 3)当氯化塔内甲苯达到液位30%时,开启强制循环泵,打开氯气分配台出口阀,通过DCS设定自动调节阀开度,开始向氯化塔通入氯气,氯化阶段分为三级;

[0022] 4)一级氯化,控制温度为15℃~25℃,此时大量未反应的甲苯,生成的副反应较少,按摩尔比为甲苯:氯气=1:0.8进行通气,控制采出流量计控制采出流量,使得一部分反应好的氯化液,用循环泵连续不断地向二级氯化输送;

[0023] 5)二级氯化,控制二级氯化的温度为5℃~15℃,此时氯化液有原料30%甲苯未反应,按摩尔比为甲苯:氯气=1:0.5进行通气,控制采出流量计控制采出流量,使得一部分反应的好的氯化液,用循环泵连续不断地向三级氯化输送;

[0024] 6)三级氯化,控制三级氯化的温度为0~5℃,此时氯化液有5%甲苯未反应,通过此处低温反应,按摩尔比为甲苯:氯气=1:0.5进行通气,控制采出流量计控制采出流量,使得未反应甲苯充分反应完毕,且产生的间氯甲苯含量小于0.2%,生成的邻氯甲苯:对氯甲苯=3:7,生成的二甲含量小于0.5%;

[0025] 7)打开氯化塔顶部出口阀,打开60m²石墨冷凝器冷却水,打开石墨冷凝器进出口阀,尾气工序准备接收尾气;开启400m²石墨冷凝器冷却水,打开石墨冷凝器进出口阀,在氯化塔底部取样分析甲苯、二氯甲苯含量,当甲苯含量 $\leq 0.2\%$,二氯甲苯含量 $< 0.5\%$ 达到要求时,开启氯化出料泵,连续将合格的对氯甲苯、邻氯甲苯、间氯甲苯等混合物料送至氯化液储槽,供精馏工序使用。

[0026] 实施例1:

[0027]

一级氯化反应条件	产物含量 (%)				
温度 (°C)	甲苯	邻氯甲苯	间 氯 甲 苯	对氯甲苯	二 氯 甲 苯
70	6.22	26.31	0.72	61.39	5.36
60	8.36	26.01	0.65	60.69	4.29
50	10.17	26.24	0.35	61.23	2.01
40	15.59	24.85	0.20	57.98	1.38
30	20.78	23.50	0.15	54.83	0.19
20	30.21	20.85	0.10	48.65	0.11
10	50.01	14.97	0.05	34.93	0.04

[0028] 结论：一级氯化控制反应温度30度，间氯甲苯生成量为0.15%，二氯甲苯生成量为0.19%，副反应综合较小且利于反应。

[0029] 实施例2：

[0030]

二级氯化反应条件	产物含量 (%)				
温度 (°C)	甲苯	邻氯甲苯	间 氯 甲 苯	对氯甲苯	二 氯 甲 苯
40	0.90	28.72	0.35	67.01	3.02
30	1.50	28.75	0.22	67.08	2.45
20	3.18	28.51	0.16	66.52	1.63
10	5.16	28.35	0.12	66.15	0.22
5	15.40	25.28	0.18	58.99	0.15

[0031] 结论：二级氯化控制反应温度10度，间氯甲苯生成量为0.12%，二氯甲苯生成量为0.22%，副反应综合较小且利于反应。

[0032] 实施例3：

[0033]

三级氯化反应条件	产物含量 (%)				
温度 (°C)	甲苯	邻氯甲苯	间 氯 甲 苯	对氯甲苯	二 氯 甲 苯
20	0.08	29.51	0.26	68.86	1.29
10	0.12	29.64	0.25	69.16	0.83
3	0.25	29.75	0.18	69.42	0.40
0	1.25	29.48	0.23	68.79	0.25

[0034] 结论：三级氯化控制反应温度3度，间氯甲苯生成量为0.18%，二氯甲苯生成量为0.40%，副反应综合较小且利于反应。

[0035] 以上仅是本发明的优选实施方式，本发明的保护范围并不局限于上述实例，凡

属于本发明思路下的技术方案均属于本发明的保护范围。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理前提下的若干改进和润饰,应视为本发明的保护范围。

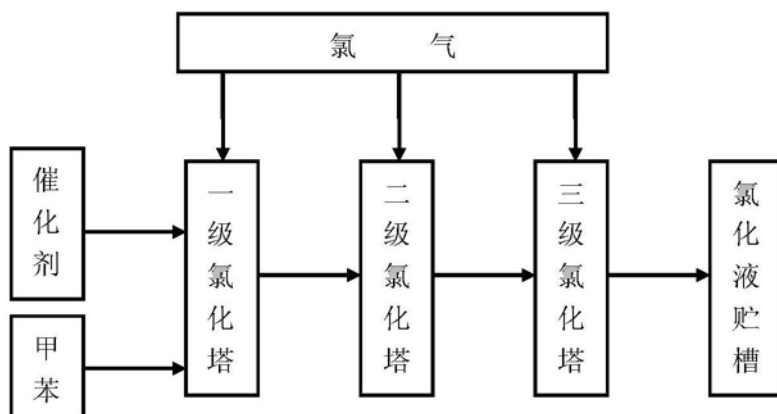


图1