**《对氯甲苯与间甲酚选择催化合成技术研究开发》项目**

**工作总结报告**

**一、项目概况**

**项目名称** 对氯甲苯与间甲酚选择催化合成技术研究开发

**立项时间:** 2014年7月至2016年6月

**项目编号**：BY2014123-10

**项目负责人**: 殷恒波

**合作企业**：江苏钟腾化工有限公司

**经费预算**：项目总经费 150万元，期中省拨经费15万元，单位自筹135万元。

**主要研究内容**：

**1. L 型分子筛催化甲苯氯化高选择性制备对氯甲苯中试研究**

设计合成不同硅铝比的L 型分子筛，以其为催化剂，采用间歇反应技术，催化甲苯氯化制备对氯甲苯。通过吨级放大实验，研究放大实验过程中内、外扩散对反应的影响，建立扩散数学模型。为工业化生产工艺设计奠定理论基础。

**2. 纳米铜催化邻氯甲苯水解制备间甲酚与邻甲酚研究**

设计制备不同尺寸与形貌的纳米铜催化剂，研究催化剂形貌与催化活性的关系。通过条件实验，确定邻氯甲苯水解制备间甲酚的高效纳米铜催化剂。反应温度不高于250oC，间甲酚的收率高于65%。

**二、项目实施情况**

**1. 项目主要工作**

**（1）L 型分子筛催化甲苯氯化高选择性制备对氯甲苯中试研究**

采用SiO2/Al2O3为16-31:1，晶化时间为48h~120h的H-L型分子筛为主催化剂，氯乙酸为助催化剂，Cl2为氯化剂，采用液相氯化法进行甲苯的定向氯化，可高选择性制备对氯甲苯，对氯甲苯选择性高达75%以上。

采用AlCl3-L催化剂（L型分子筛负载的AlCl3为催化剂，Cl2为氯化剂，采用液相氯化法进行甲苯的定向氯化，反应温度40oC可高选择性制备对氯甲苯，对氯甲苯选择性高达72%以上，甲苯转化率98%以上。

在开展对氯甲苯选择催化合成产学研合作过程中，形成了具有自主知识的对氯甲苯合成技术。江苏大学发表SCI论文1篇。合作单位江苏钟腾化工有限公司申报国家发明专利1项。

**（2）间甲酚选择催化合成研究方面：**

江苏大学采用纳米铜为催化剂，反应温度200-280 oC，催化邻氯甲苯转化为间甲酚，间甲酚收率介于54%-65%。 将反应温度由传统非催化过程的300-350 oC降至200-280oC。采用有机胺，如四丁基溴化铵、冠醚等为相转移催化剂，；氯化铜为催化剂，常压下，110 oC催化邻氯甲苯水解合成间甲酚，间甲酚收率达50%以上。

江苏大学与公司合作采用分子筛负载的磷酸镧为催化剂，催化邻氯甲苯制备间甲酚，反应温度270oC，反应6小时，间甲酚收率70%以上。该体系加入冠醚为相转移催化剂，反应温度降至250oC以下，间甲酚收率高于70%。

与传统工艺相比，间甲酚收率调高了20%以上。该技术具有潜在的工业化价值。江苏大学已申报国家发明专利2项。江苏钟腾化工有限公司申请国家发明专利2项。

**2.校企联合研发团队的组织、实施计划的制定与落实、企业研发人员的培养培训**

双方在现有合作基础上，依托江苏大学开展基础研究工作，拓展新产品开发技术路线。江苏钟腾化工有限公司负责中试与产业化工作。

江苏钟腾化工有限公司钟华总经理被聘为江苏大学企业教授，联合指导研究生科研工作，加强校企合作。已参与指导硕士研究生两名（付玉军、朱晓燕），该两位研究生均获国家研究生奖学金。

在2015年江苏大学化学化工学院教学、科研改革会议上，江苏钟腾化工有限公司钟华总经理被聘为学院教学、科研委员会委员。

江苏大学参与下，钟腾化工完成了百公斤级邻氯甲苯制备2，6-二氯甲苯的公开发工作，实验结果与江苏大学小试研究结论一致，形成了潜在的工业化技术。

江苏大学参与下，钟腾化工完成了邻氯甲苯制备间甲酚的公斤级研究开发工作，间甲酚收率高于70%，该技术高于传统技术中间甲酚收率20%以上，为间甲酚生产奠定了技术基础。

**3.项目完成情况评价**

项目实施以来，江苏大学给予合作方江苏中腾化工有限公司以良好的技术支持。氯甲苯选择合成、2，6-二氯甲苯选择合成、间甲酚制备技术方面我们与企业紧密合作，取得了良好的技术突破。江苏中腾化工有限公司已经在我们技术研究基础上，**（1）**K-L分子筛催化甲苯氯化对氯甲苯选择性高于75%。**（2）**开展2.6-二氯甲苯公斤级实验研究工作,并获得了良好的结果。产物2,6-二氯甲苯选择性与小试实验一致，表明该工作具有可放大生产的可能性。**（3）**公司开展了邻氯甲苯制备间甲酚的公斤级研究工作，间甲酚收率80%以上。

本产学研合作项目结合市场需求，解决了氯甲苯选择合成技术问题，2,6-二氯甲苯选择合成技术问题，间甲酚低温合成问题。具有良好的技术研究价值，并形成了具有自主知识产权的专利技术。相关研究成果申请国家发明专利17项，获授权国家发明专利2项，发表SCI论文2篇。2，6-二氯甲苯、间甲酚产品市场前景良好。

**4.经费预算执行情况**

按照合同约定，良好的执行了经费预算。

江苏省科技计划项目经费决算表

经费单位：万元

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目编号 | SBY2014020082 | | | | |
| 项目名称 | 对氯甲苯与间甲酚选择催化合成技术研究开发 | | | | |
| 经费投入 | | | 经费支出 | | |
| 来源 | | 投入数 | 科目 | 支出数 | 其中：省拨款支出数 |
| 投入合计 | | 150.0 | 支出合计 | 147.646675 | 12.337871 |
| 1、省拨款 | | 15.0 | （一）直接费用 | 145.146675 | 0.9837871 |
| 2、部门、地方配套 | | 0 | 1、设备费 | 121.399814 | 0 |
| 3、承担单位自筹 | | 135.0 | （1）设备购置费 | 0 | 0 |
| 4、其他来源 | | 0 | （2）设备试制费 | 0 | 0 |
|  | |  | （3）设备改造与租赁费 | 0 | 0 |
|  | |  | 2、材料费 | 4.483331 | 4.404331 |
|  | |  | 3、测试化验加工费 | 5.23 | 0.35 |
|  | |  | 4、燃料动力费 | 0 | 0 |
|  | |  | 5、差旅费 | 1.990052 | 1.000062 |
|  | |  | 6、会议费 | 2.9948 | 0.9948 |
|  | |  | 7、国际合作与交流费 | 0 | 0 |
|  | |  | 8、出版/文献/信息传播/知识产权事务费 | 2.088678 | 2.088678 |
|  | |  | 9、劳务费 | 3.96 | 1.0 |
|  | |  | 10、专家咨询费 | 3.0 | 0 |
|  | |  | 11、其他支出 | 0 | 0 |
|  | |  | （二）间接费用 | 2.5 | 2.5 |
|  | |  | 其中：绩效支出 | 0.62 | 0.62 |
| 经费结余 | | | 2.662129 | | |

**三、项目技术情况**

项目的研究方法及技术路线，项目解决的关键问题、取得的突破性进展及创新点等

**1．氯甲苯合成研究方面：**

**对氯甲苯选择催化合成研究**

采用SiO2/Al2O3为16-31:1，晶化时间为48h~120h的H-L型分子筛为主催化剂，氯乙酸为助催化剂，Cl2为氯化剂，采用液相氯化法进行甲苯的定向氯化，可高选择性制备对氯甲苯，对氯甲苯选择性高达75%以上。

选用氯气为氯化剂，SbCl5作为主催化剂，硫以及硫和硫代二甘酸二乙酯、一巯基丙酸、乙二硫醇等简单有机含硫化合物中一种的组合为助催化剂，在20~90oC条件下液相氯化法进行甲苯氯化反应。该反应条件温和、工艺简单、助催化剂简单易得、生产成本低、原料转化率高、对氯甲苯选择性60%以上。

采用AlCl3-L催化剂（L型分子筛负载的AlCl3为催化剂，Cl2为氯化剂，采用液相氯化法进行甲苯的定向氯化，反应温度40oC可高选择性制备对氯甲苯，对氯甲苯选择性高达72%以上，甲苯转化率98%以上。

在开展对氯甲苯选择催化合成产学研合作过程中，形成了具有自主知识的对氯甲苯合成技术。江苏大学发表SCI论文1篇。合作单位江苏钟腾化工有限公司申报国家发明专利1项。

**氯甲苯合成研究方面申报的国家发明专利与SCI论文**

**对氯甲苯合成技术已申报国家发明专利：**

[1] 钟腾化工 制备对氯甲苯的方法，201510862514.2

**SCI检索论文1篇：**

[1] Selective Chlorination of Toluene to p-Chlorotoluene Catalyzed by Nanosized Zeolite K-L Catalysts, Xiaoyan Zhu, Yujun Fu, Hengbo Yin, Yonghai Feng, Lingqin Shen, Aili Wang, Jitai Li, Wenxiu Ni, and Xulan, J. Nanosci. Nanotechnol. 15, 6150-6159 (2015).

**邻氯甲苯选择催化合成研究**

以甲苯为原料，Cl2为氯源，[BMIM]Cl–nZnCl2（n=1、2、2.5，n为ZnCl2与[BMIM]Cl的摩尔比）酸性离子液体为催化剂，催化甲苯制备邻氯甲苯，邻氯甲苯选择性高达73%。以甲苯为原料，使用Cl2为氯化剂，[Et3NH]Cl–nCuCl（n=1、2、3，n为CuCl与[Et3NH]Cl的摩尔比）离子液体为催化剂，催化甲苯选择性氯化制备邻氯甲苯，邻氯甲苯选择性高达68%。

HZSM-5分子筛负载AlCl3催化甲苯合成邻氯甲苯的，Cl2为氯化剂，采用液相氯化法进行甲苯的选择性氯化。反应温度65oC下，甲苯转化率100%，邻氯甲苯/对氯甲苯比例高达2.82：1。该甲苯选择性氯化制取邻氯甲苯方法合成工艺简单、反应条件温和，使用的HZSM-5分子筛负载AlCl3催化活性好、容易与产物分离、对环境污染小、设备腐蚀性小，该发明具有很高的工业应用价值**。**

HY分子筛负载氯化锌为催化剂，Cl2为氯化剂，采用液相氯化法进行甲苯的选择性氯化。反应温度75 oC条件下，邻氯甲苯收率70%以上。该甲苯选择性氯化制取邻氯甲苯方法反应条件温和、易于控制、合成工艺简单，使用的ZnCl2/HY催化剂催化活性好、容易与产物分离、对环境污染小、设备腐蚀性小，具有很高的工业应用价值。

钟腾化工采用大孔硅胶负载的FeCl3为催化剂，65oC下催化甲苯氯化制备邻氯甲苯，反应10小时左右，邻氯甲苯收率高于70%。

共同研究发现，路易斯酸离子液体与分子筛负载的路易斯酸催化剂具有良好的甲苯氯化制备邻氯甲苯活性。江苏大学申请国家发明专利4项。钟腾化工申报国家发明专利1项。

**邻氯甲苯合成技术申报国家发明专利：**

[1] 朱晓燕，殷恒波等，一种负载分子筛催化甲苯合成邻氯甲苯的方法，CN 201510343535.3。

[2] 朱晓燕， 殷恒波等，一种邻氯甲苯的制备方法, CN201510182680.8

[3] 朱晓燕， 殷恒波等，一种甲苯选择性氯化合成邻氯甲苯的方法，CN201510182767.5

[4] 朱晓燕，殷恒波等，氯化锌负载HY分子筛催化甲苯合成邻氯甲苯的方法，201510343534.9

[5] 钟腾化工，制备邻氯甲苯的方法，201510862679.X

**2,6-二氯甲苯选择催化合成研究：**

研究了不同的路易斯酸催化剂，如FeCl3、AlCl3等，Hβ分子筛催化剂，路易斯酸离子液体，如[BPy]Cl-nFeCl3，[BMIM]Cl-nAlCl3（n=1、2、2.5，n表示FeCl3与[BPy]Cl的摩尔比）等，催化邻氯甲苯氯化制备2,6-二氯甲苯。其中反应温度20-30oC，2,6-二氯甲苯选择性高达32%。该技术已经提供给合作公司江苏中腾化工有限公司进行公斤级实验。

H型分子筛催化2,5–二氯甲苯异构化制备2,6–二氯甲苯的方法，本发明选用H型分子筛为催化剂，在300℃下催化2,5-二氯甲苯异构化反应。转化率高于10%，2,6-二氯甲苯选择性高达47%。

共同研究成果江苏大学申报国家发明专利2项。发表SCI 论文1篇。

合作单位江苏钟腾化工有限公司获授权国家发明专利2项，申请国家发明专利3项。

**2,6-二氯甲苯合成技术获授权国家发明专利：**

[1] 钟腾化工，一种负载型分子筛催化氯化2–氯甲苯制备2,6–二氯甲苯的方法 ZL201510176111.2

[2] 钟腾化工，离子液体催化邻氯甲苯选择性氯化制备2,6–二氯甲苯的方法 ZL201510114871.0

**2,6-二氯甲苯合成技术申请国家发明专利：**

[1] 朱晓燕， 殷恒波等，Hβ分子筛催化邻氯甲苯制备2,6–二氯甲苯的方法，CN201510182260.X。

[2] 翟楚，殷恒波等，一种H型分子筛催化异构化2,5-DCT制取2,6-DCT的方法，CN201510634518.5.

[3] 钟腾化工，用邻氯甲苯制备2,6-二氯甲苯的方法，CN201510866392.4.

[4] 钟腾化工, 2,6-二氯甲苯的生产方法, CN201510865953.9.

[5] 钟腾化工，一种邻氯甲苯氯化制备2,6-二氯甲苯的方法，CN201510182682.7.

**SCI检索论文1篇：**

[1] Catalytic chlorination of 2-chlorotoluene with gaseous chlorine to 2,6-dichlorotoluene over AlCl3, FeCl3, ZnCl2, and [BMIM]Cl–nAlCl3 (–2FeCl3 and –2ZnCl2) catalysts，Reac Kinet Mech Cat (2016) 118:523–536，DOI 10.1007/s11144-016-0992-y

**2,4-二氯甲苯选择催化合成研究：**

合作单位江苏钟腾化工有限公司采用AlCl3/L型分子筛、AlCl3(FeCl3)/SiO2为催化剂催化对氯甲苯氯化制备2，4-二氯甲苯与3，4-二氯甲苯，反应温度40oC条件下二者收率90%以上。该技术催化剂与反应产物易分离，产物收率高的特点，具有潜在的工业化价值。相关技术公司申报国家发明专利2项：

**2,4-二氯甲苯合成技术申请国家发明专利:**

[1] 钟腾化工，用对氯甲苯生产2，4-二氯甲苯的方法，CN201510865848.5.

[2] 钟腾化工，用对氯甲苯制备2，4-二氯甲苯的方法，CN201510865826.9.

**2．间甲酚选择催化合成研究方面：**

江苏大学采用纳米铜为催化剂，反应温度200-280℃，催化邻氯甲苯转化为间甲酚，间甲酚选收率介于54%-65%。 将反应温度由传统非催化过程的300-350oC降至200-280oC。采用有机胺，如四丁基溴化铵、冠醚等为相转移催化剂，氯化铜为催化剂，常压下，110oC催化邻氯甲苯水解合成间甲酚，间甲酚收率达50%以上。

江苏大学与公司合作采用分子筛负载的磷酸镧为催化剂，催化邻氯甲苯制备间甲酚，反应温度270oC，反应6小时，间甲酚收率70%以上。该体系加入冠醚为相转移催化剂，反应温度降至250oC以下，间甲酚收率高于70%。

江苏大学已申报国家发明专利2项。江苏钟腾化工有限公司申请国家发明专利2项。

**已申报国家发明专利：**

[1] 付玉军，殷恒波等，一种邻间甲酚合成的方法，CN201410213747.5.

[2] 付玉军，殷恒波等，一种邻间甲酚常压合成的方法，CN201410213778.0.

[3] 钟腾化工, 邻氯甲苯水解制间甲酚专用催化剂的制备方法, CN201610351776.7.

[4] 钟腾化工, -制备高纯度间甲酚的绿色新工艺, CN201610353051.1.

**四、合同任务完成情况**

实际合同约定的研究内容、技术指标、效益指标、工作指标等

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 时 间 | 考核指标 | 完成情况 |
| 2014年7月 至 2014年12月 | 完善高结晶度超细L 型分子筛催化剂构筑设计体系，研究L 型分子筛催化剂结构与催化甲苯氯化制备对氯甲苯构效关系。 对氯甲苯选择性达到75%以上，邻氯甲苯选择性小于25%，间氯甲苯选择性小于0.1%。申报L型分子筛催化制备对氯甲苯国家发明专利1件。 | **1**.完成了结晶度高的L型分子筛合成。L 型分子筛催化剂催化甲苯氯化制备对氯甲苯，对氯甲苯选择性达到75%以上邻氯甲苯选择性小于25%。  申报国家发明专利1项，发表SCI论文1篇。  **2**.完成了离子液体、分子筛等催化甲苯氯化制备邻氯甲苯研究。邻氯甲苯选择性高于70%。  申报国家发明专利5项。  **3**.完成了研究了不同的路易斯酸催化剂，如FeCl3、AlCl3等，Hβ分子筛催化剂，路易斯酸离子液体，如[BPy]Cl-nFeCl3，[BMIM]Cl-nAlCl3（n=1、2、2.5，n表示FeCl3与[BPy]Cl的摩尔比）等，催化邻氯甲苯氯化制备2,6-二氯甲苯。其中反应温度20-30oC，2,6-二氯甲苯选择性高达32%。  分子筛催化2，5-二氯甲苯异构化制备2，6-二氯甲苯，选择性达42%。  申报国家发明专利5项，获授权国家发明专利2项。发表SCI论文1篇。  4. 采用AlCl3/L型分子筛、AlCl3(FeCl3)/SiO2为催化剂催化对氯甲苯氯化制备2，4-二氯甲苯与3，4-二氯甲苯，反应温度40oC条件下二者收率90%以上。  申报国家发明专利2项。 |
| 2015年1月 至 2015年6月 | L 型分子筛催化剂催化甲苯氯化制备对氯甲苯中试方案制定、设备选型与中试生产线设计、建设。 完成年200 吨级L 型分子筛催化甲苯氯化制备对氯甲苯中试生产线设计。进行设备采购、安装、调试。 | 合作单位江苏钟腾化工有限公司完成了年200 吨级L 型分子筛催化甲苯氯化制备对氯甲苯中试生产线设计。进行设备采购、安装、调试。 |
| 2015年7月 至 2015年12月 | （1）完成年200 吨级L 型分子筛催化甲苯氯化制备对氯甲苯中试生产线试生产。形成200吨/年中试生产线。实现销售收入50万元。 对氯甲苯选择性达到75%以上。 （2）纳米铜催化邻氯甲苯制备间甲酚催化剂设计与活性测试。纳米铜催化邻氯甲苯制备间甲酚构效关系研究，确定催化剂结构体系。 催化剂性能达到间甲酚收率65%以上，邻甲酚收率35%以内。申报邻氯甲苯制备间甲酚国家发明专利1件。 | 1.合作单位江苏钟腾化工有限公司完成了完成年200 吨级L 型分子筛催化甲苯氯化制备对氯甲苯中试生产线试生产。形成200吨/年中试生产线。实现销售收入100万元。 对氯甲苯选择性达到75%以上。  2.采用纳米铜为催化剂，反应温度200-280oC，催化邻氯甲苯转化为间甲酚，间甲酚选收率介于54%-65%。采用分子筛负载的磷酸镧为催化剂，催化邻氯甲苯制备间甲酚，反应温度270oC，反应6小时，间甲酚收率70%以上。  申报国家发明专利2项。 |
| 2016年1月 至 2016年6月 | （1）纳米铜催化邻氯甲苯制备间甲酚催化剂设计与活性测试。纳米铜催化邻氯甲苯制备间甲酚公斤级实验。 催化剂性能达到间甲酚收率65%以上，邻甲酚收率35%以内。申报邻氯甲苯制备间甲酚国家发明专利1件。 （2）完成邻氯甲苯制备间甲酚工业化预设计。 （3）实现对氯甲苯中试生产销售收入150万元 （4）项目验收。 | 1. 采用纳米铜为催化剂，反应温度200-280℃，催化邻氯甲苯转化为间甲酚，间甲酚选收率介于54%-65%。采用分子筛负载的磷酸镧为催化剂，催化邻氯甲苯制备间甲酚，反应温度270oC，反应6小时，间甲酚收率70%以上。  申报国家发明专利2项。  2. 对氯甲苯实现销售收入200万元。 |

**五、项目绩效分析**

项目实施以来，江苏大学给予合作方江苏中腾化工有限公司以良好的技术支持。氯甲苯选择合成、2，6-二氯甲苯选择合成、间甲酚制备技术方面我们与企业紧密合作，取得了良好的技术突破。江苏中腾化工有限公司已经在我们技术研究基础上开展了以下工作：

**（1）**K-L分子筛催化甲苯氯化对氯甲苯选择性高于75%。

**（2）**开展2.6-二氯甲苯公斤级实验研究工作,并获得了良好的结果。产物2,6-二氯甲苯选择性与小试实验一致，表明该工作具有可放大生产的可能性。

**（3）**公司开展了邻氯甲苯制备间甲酚的公斤级研究工作，间甲酚收率70%以上，高于传统技术20%以上。

本产学研合作项目结合市场需求，解决了氯甲苯选择合成技术问题，2,6-二氯甲苯选择合成技术问题，间甲酚低温合成问题。具有良好的技术研究价值，并形成了具有自主知识产权的专利技术。相关研究成果申请国家发明专利17项，获授权国家发明专利2项，发表SCI论文2篇。2，6-二氯甲苯、间甲酚产品市场前景良好。

双方在现有合作基础上，依托江苏大学开展基础研究工作，拓展新产品开发技术路线。江苏钟腾化工有限公司负责中试与产业化工作。

江苏钟腾化工有限公司钟华总经理被聘为江苏大学企业教授，联合指导研究生科研工作，加强校企合作。已参与指导硕士研究生两名（付玉军、朱晓燕），该两位研究生均获国家研究生奖学金。

在2015年江苏大学化学化工学院教学、科研改革会议上，江苏钟腾化工有限公司钟华总经理被聘为学院教学、科研委员会委员。

江苏大学为江苏钟腾化工有限公司培养技术人员4名，形成了良好的氯苯、甲酚产品研发团队。

**六、存在的问题、有关建议及下一步研究设想**

项目按计划实施、完成，不存在重要问题。

**下一步研究开发计划：**

在此产学研项目完成的基础上，江苏大学与江苏钟腾化工有限公司下一步主要开展以下工作：

**1.** 2,6-二氯甲苯工业化开发。

**2.** 间甲酚工业化开发。