



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106565415 A

(43) 申请公布日 2017. 04. 19

(21) 申请号 201510655522. X

(22) 申请日 2015. 10. 12

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路  
699 号

申请人 南化集团研究院

(72) 发明人 赵福宝

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任  
公司 32112

代理人 汤志武

(51) Int. Cl.

*C07C 25/06*(2006. 01)

*C07C 17/12*(2006. 01)

*C07C 25/08*(2006. 01)

*C01B 7/01*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

一种制备一氯化苯的方法

(57) 摘要

本发明以苯、氯气为原料合成一氯化苯,采用金属硫化物作为催化剂提高反应收率,反应温度 20-60°C,催化剂用量为苯的 0.5%(Wt),反应时间 40-65min,使氯化苯收率达到 80%,苯转化率达 90% 以上。

1. 一种制备一氯化苯的方法,其特征在于:苯在催化剂存在下,在 20 ~ 60℃温度条件下,通入氯气反应 1 ~ 3 小时,得氯化反应液,氯化反应液经后处理制得氯化苯,所述的催化剂为金属硫化物,所述催化剂的用量为苯质量的 0.1 ~ 1% (wt)。

2. 如权利要求 1 所述制备一氯化苯的方法,其特征在于催化剂采用硫化铁、硫化铜、硫化锌、硫化锑中的一种或几种。

3. 如权利要求 1 所述制备一氯化苯的方法,其特征在于所述的催化剂的用量为苯质量的 0.5% (wt)。

4. 如权利要求 1 所述制备一氯化苯的方法,其特征在于所述的温度为 30 ~ 60℃。

5. 如权利要求 1 所述制备一氯化苯的方法,其特征在于所述的反应时间为 1 ~ 2 小时。

6. 如权利要求 1 ~ 5 之一所述制备一氯化苯的方法,其特征在于所述的氯化反应液的后处理为:将氯化反应液经水洗、碱洗、精馏塔精馏得氯化苯纯品。

7. 如权利要求 1 ~ 5 之一所述制备一氯化苯的方法,其特征在于反应生成的尾气用水吸收生产副产盐酸。

8. 如权利要求 1 ~ 5 之一所述制备一氯化苯的方法,其特征在于反应生成的一氯化苯的收率 80% 以上。

9. 如权利要求 1 ~ 5 之一所述制备一氯化苯的方法,其特征在于原料苯的转化率 90% 以上。

## 一种制备一氯化苯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备一氯化苯的新方法。

### 背景技术

[0002] 我国从 1950 年开始生产氯化苯,多年来一直供不应求,需从国外进口相当数量的硝基氯苯来满足国内市场需求,由于市场需求迫切,90 年代初国内掀起建设高潮,各地纷纷建设或扩建氯化苯装置。

[0003] 目前我国氯化苯生产规模、技术水平、质量指标均达到国际先进水平,其中生产能力约占全球总产能的 70% 左右,因此不仅满足国内市场需求,还有一定数量的出口,特别是其下游衍生物的大量出口尤其明显。国内氯化苯生产厂家目前有 12 家,年产能超过 10 万吨的有 4 家,分别是中国石化南京化学工业有限公司、蚌埠八一化工有限公司、扬农股份有限公司、武汉祥龙。

[0004] 近年来,随着我国对、邻硝基氯化苯工业快速发展,氯化苯生产能力迅速提高。随着欧盟 REACH 法规草案的制定与实施,将直接影响到欧盟地区氯化苯相关产品的生产,其对外需求量会相对增加,我国将迎来出口机遇。氯化苯主要用于合成对、邻硝基氯化苯,2,4-二硝基氯化苯及二苯醚等,并有少量用作农药合成和溶剂。目前国内对、邻硝基氯苯生产能力已达 69 万吨/年,2014 年国内对硝基氯苯与邻硝基氯苯市场两极分化加速,行业的综合效益出现负增长,亏损已是各生产企业的普遍现象。

[0005] 目前生产厂家采用的生产工艺主要是苯与氯气在 Fe 催化下连续氯化得氯化液(直接氯化法),再经水洗、中和、粗馏、精馏除去过量苯和多氯苯而得到成品氯化苯。反应放出的氯化氢用水吸收制成盐酸;多氯苯回收为邻、对位二氯苯。该办法具有生产流程短、生产工艺成熟等特点,国内外生产厂家大多采用此法生产氯苯。目前生产工艺中存在苯反应收率低、能耗高的缺点。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是要克服目前生产工艺中存在苯反应收率低、能耗高的缺点。

[0007] 本发明的主要技术方案:制备一氯化苯的方法,其特征在于:苯在催化剂存在下,在 20 ~ 60℃ 温度条件下,通入氯气反应 1 ~ 3 小时,得氯化反应液,氯化反应液经后处理制得氯化苯,所述的催化剂为金属硫化物,所述催化剂的用量为苯质量的 0.1 ~ 1% (wt)。

[0008] 优选地,催化剂采用硫化铁、硫化铜、硫化锌、硫化锑中的一种或几种。

[0009] 所述催化剂的用量为苯质量的 0.5% (wt)。

[0010] 所述的温度为 30 ~ 60℃。

[0011] 所述的反应时间为 1 ~ 2 小时。

[0012] 所述的氯化反应液的后处理为:将氯化反应液经水洗、碱洗、精馏塔精馏得氯化苯纯品。

[0013] 所述反应生成的尾气用水吸收生产副产盐酸。

[0014] 本发明制备一氯化苯的方法,使一氯化苯的收率 80% 以上,原料苯的转化率 90% 以上。达到节约能耗,提高转化率的效果。

### 具体实施方式

[0015] 下面通过实施例对本发明做进一步的阐述,但不仅限于本实施例。

#### [0016] 实施例 1

苯和催化剂按 100:0.5(重量)比例进入釜式反应器,催化剂为采用硫化铁,通入氯气,搅拌,反应温度 30-35℃,反应压力常压,反应生产的尾气进入石墨冷凝器冷凝,气相进入水喷淋装置吸收生成副产盐酸,检测反应液,苯转化率 91.2%,一氯化苯收率 80.1%(以苯计),对二氯苯收率 7.1%(以苯计),邻二氯苯收率 3.5%(以苯计)。

#### [0017] 实施例 2

苯和催化剂按 100:1.0(重量)比例进入釜式反应器,催化剂为采用硫化铜,通入氯气,搅拌,反应温度 55-60℃,反应压力常压,反应生产的尾气进入石墨冷凝器冷凝,气相进入水喷淋装置吸收生成副产盐酸,检测反应液,苯转化率 91.4%,一氯化苯收率 80.2%(以苯计),对二氯苯收率 7.0%(以苯计),邻二氯苯收率 3.2%(以苯计)。

#### [0018] 实施例 3

苯和催化剂按 100:0.5(重量)比例进入釜式反应器,催化剂为采用硫化锌,通入氯气,搅拌,反应温度 40-50℃,反应压力常压,反应生产的尾气进入石墨冷凝器冷凝,气相进入水喷淋装置吸收生成副产盐酸,检测反应液,苯转化率 92.1%,一氯化苯收率 80.0%(以苯计),对二氯苯收率 6.9%(以苯计),邻二氯苯收率 3.6%(以苯计)。

#### [0019] 实施例 4

苯和催化剂按 100:0.5(重量)比例进入釜式反应器,催化剂为采用硫化锑,通入氯气,搅拌,反应温度 40-55℃,反应压力常压,反应生产的尾气进入石墨冷凝器冷凝,气相进入水喷淋装置吸收生成副产盐酸,检测反应液,苯转化率 91.4%,一氯化苯收率 80.2%(以苯计),对二氯苯收率 7.2%(以苯计),邻二氯苯收率 3.1%(以苯计)。

#### [0020] 实施例 5

苯和催化剂按 100:0.5(重量)比例进入釜式反应器,催化剂为采用硫化铁、硫化铜,通入氯气,搅拌,反应温度 50-55℃,反应压力常压,反应生产的尾气进入石墨冷凝器冷凝,气相进入水喷淋装置吸收生成副产盐酸,检测反应液,苯转化率 91.5%,一氯化苯收率 80.5%(以苯计),对二氯苯收率 7.0%(以苯计),邻二氯苯收率 3.2%(以苯计)。

#### [0021] 实施例 6

苯和催化剂按 100:0.5(重量)比例进入釜式反应器,催化剂为采用硫化铁、硫化锑,通入氯气,搅拌,反应温度 35-55℃,反应压力常压,反应生产的尾气进入石墨冷凝器冷凝,气相进入水喷淋装置吸收生成副产盐酸,检测反应液,苯转化率 91.6%,一氯化苯收率 80.7%(以苯计),对二氯苯收率 7.2%(以苯计),邻二氯苯收率 3.1%(以苯计)。

[0022] 以上实例表明:在本发明条件下的制备一氯化苯,使氯化苯收率达到 80%,苯转化率达 90% 以上。