



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103420784 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 04

(21) 申请号 201310359856. 3

(22) 申请日 2013. 08. 19

(71) 申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路
301 号

(72) 发明人 付玉军 朱晓燕 冯永海 殷恒波
沈灵沁 王爱丽

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 楼高潮

(51) Int. Cl.

C07C 25/02 (2006. 01)

C07C 17/12 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种甲苯选择性氯化的方法

(57) 摘要

本发明公布了一种甲苯选择性氯化制备对氯甲苯的方法,本发明选用氯气为氯化剂, $SbCl_5$ 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 $20^{\circ}C \sim 90^{\circ}C$ 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、对氯甲苯选择性好,有利于甲苯选择性氯化制备对氯甲苯的工业化。

1. 一种甲苯选择性氯化的方法,其特征是按下述步骤进行的:在容器中加入甲苯,加入一定量的主催化剂 SbCl_5 和助催化剂,搅拌使其分散均匀;然后向系统中通入一定流量经浓硫酸干燥的氯气,在一定温度下反应一定时间得到氯甲苯,尾气冷凝后经 NaOH 溶液吸收除去 HCl ,反应在避光条件下进行。

2. 根据权利要求1所述的甲苯选择性氯化的方法,其特征在于其中所述的主催化剂 SbCl_5 加入量与甲苯加入量的比例为:(0.05-2.5):50 g/mL。

3. 根据权利要求1所述的甲苯选择性氯化的方法,其特征在于其中所述的助催化剂的组成为硫或者为硫和含硫化合物,其中含硫化合物为硫代二甘酸二乙酯、一巯基丙酸、乙二硫醇;助催化剂的加入量与甲苯加入量的比例为:(0.05-1):50 g/mL。

4. 根据权利要求3所述的甲苯选择性氯化的方法,其特征在于其中所述的助催化剂中硫和含硫化合物的质量比为:(0.05-0.5):(0.05-0.5)。

5. 根据权利要求1所述的甲苯选择性氯化的方法,其特征在于其中所述的氯气流量为10-30mL/min。

6. 根据权利要求1所述的甲苯选择性氯化的方法,其特征在于其中所述的反应温度是 $20\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $90\text{ }^\circ\text{C}$ 。

7. 根据权利要求1所述的甲苯选择性氯化的方法,其特征在于其中所述的氯化反应时间为3~9 h。

一种甲苯选择性氯化的方法

[0001] 技术领域：

本发明涉及甲苯选择性氯化制备对氯甲苯的一种方法，具体是指使用 Cl_2 为氯化剂， SbCl_5 为主催化剂，含硫化合物等为助催化剂，催化甲苯选择性氯化。属于甲苯氯化技术领域。

[0002] 背景技术：

对氯甲苯是甲苯氯化的主要产物之一，它在有机合成领域有着广泛而且重要的应用。目前，我国对氯甲苯供不应求，需要大量进口。因此研究对氯甲苯的合成方法有着重要的工业与经济意义。

[0003] 对氯甲苯的合成方法主要有金属氯化物氯化法、Lewis 酸 + 噻蒎衍生物氯化法以及特种分子筛氯化法。金属氯化物氯化法生产工艺简单、控制方便、无需特殊设备、污染少。但是其对、邻氯甲苯比例一般为 $(40 \sim 48) : (52 \sim 60)$ ，对氯甲苯质量分数一般不超过 50%，不可进行大规模工业生产。特种分子筛氯化法的对氯甲苯选择性高，但是生产成本相对高、技术条件相对苛刻。目前在工业上应用最为广泛的是以 Lewis 酸为主催化剂、噻蒎衍生物为助催化剂，氯气为氯化剂，进行甲苯的选择性氯化反应。该方法的优点是氯化反应的定向选择性好、副产物少、生产负荷大、生产中设备的利用率高、能耗相对低，但是噻蒎衍生物等助催化剂的制备难度大。

[0004] 发明内容：

本发明选用 SbCl_5 作为氯化的主催化剂，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，进行甲苯氯化反应。该方法既可以提高甲苯氯化中对位甲苯 / 邻位甲苯比例，又可以降低反应成本，是利于甲苯选择性氯化的工业生产的重要方法。

[0005] 一种甲苯选择性氯化的方法，其特征是按下述步骤进行的：

在容器中加入甲苯，加入一定量的主催化剂 SbCl_5 和助催化剂，搅拌使其分散均匀。然后向系统中通入一定流量经浓硫酸干燥的氯气，在一定温度下反应一定时间得到氯甲苯，尾气冷凝后经 NaOH 溶液吸收除去 HCl 。反应在避光条件下进行。

[0006] 其中所述的主催化剂 SbCl_5 加入量与甲苯加入量的比例为 $:(0.05-2.5):50 \text{ g/mL}$ ；助催化剂的组成为硫或者为硫和含硫化合物，其中含硫化合物为硫代二甘酸二乙酯、一巯基丙酸、乙二硫醇等；助催化剂的加入量与甲苯加入量的比例为 $:(0.05-1):50 \text{ g/mL}$ ；其中助催化剂中硫和含硫化合物的质量比为 $:(0.05-0.5):(0.05-0.5)$ 。

其中所述的氯气流量为 $10 \text{ mL/min} \sim 30 \text{ mL/min}$ 。

[0007] 其中所述的反应温度是 $20 \text{ }^\circ\text{C} \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

[0008] 其中所述的氯化反应时间为 $3 \text{ h} \sim 9 \text{ h}$ 。

[0009] 本发明的优点在于：

1. 本发明使用的催化剂简单易得，解决了传统噻蒎类助催化剂难以合成、成本高的缺点，有利于工业化生产。

[0010] 2. 本发明采用氯气作为氯化剂，原料来源广、成本低，使得甲苯氯化反应制备对氯

甲苯更加利于工业化。

[0011] 3. 本发明采用的氯化反应条件温和,采用气液连续反应,反应易于控制,原料转化率高,对氯甲苯选择性好。

[0012] 具体实施方式:

下面结合实施例对本发明做进一步的详细描述,但是本发明的实施方式不限于此,同时其所示数据不代表对本发明特征范围的限制。

[0013] 实施例 1

在 100 mL 四口烧瓶中加入 50 mL 甲苯,再加入 0.05 g 的主催化剂 SbCl_5 和 0.05g 硫,搅拌使其分散均匀。然后向系统中通入流量为 10 mL/min 经浓硫酸干燥的氯气,在 50°C 下反应一定时间得到氯甲苯,尾气冷凝后经 NaOH 溶液吸收除去 HCl。反应在避光条件下进行。

[0014] 表 1 50°C 下 SbCl_5 +S 催化剂对甲苯氯化反应影响

反应时间	转化率	邻氯甲苯 / 对氯甲苯
3h	13.7%	1.14
6h	46.5%	0.98
9h	96.2%	0.96

实施例 2

在 100 mL 四口烧瓶中加入 50 mL 甲苯,再加入 2.5 g 的主催化剂 SbCl_5 、0.5 g 硫和 0.05 g 硫代二甘酸二乙酯,搅拌使其分散均匀。然后向系统中通入流量为 10 mL/min 经浓硫酸干燥的氯气,在 50°C 下反应一定时间得到氯甲苯,尾气冷凝后经 NaOH 溶液吸收除去 HCl。反应在避光条件下进行。

[0015] 表 2 50°C 下 SbCl_5 +S+ 硫代二甘酸二乙酯催化剂对甲苯氯化反应影响

反应时间	转化率	邻氯甲苯 / 对氯甲苯
3h	47.4%	2.23
6h	73.5%	2.02
9h	98.2%	1.96

实施例 3

在 100 mL 四口烧瓶中加入 50 mL 甲苯,再加入 0.5 g 的主催化剂 SbCl_5 、0.5 g 硫和 0.5 g 1- 巯基丙酸,搅拌使其分散均匀。然后向系统中通入流量为 20 mL/min 经浓硫酸干燥的氯气,在 50°C 下反应一定时间得到氯甲苯,尾气冷凝后经 NaOH 溶液吸收除去 HCl。反应在避光条件下进行。

[0016] 表 3 50°C 下 SbCl_5 +S+1- 巯基丙酸催化剂对甲苯氯化反应影响

反应时间	转化率	邻氯甲苯 / 对氯甲苯
3h	27.8%	2.76
6h	39.8%	2.25
9h	94.8%	2.13

实施例 4

在 100 mL 四口烧瓶中加入 50 mL 甲苯,再加入 0.5 g 的主催化剂 SbCl_5 、0.05 g 硫和 0.05 g 乙二硫醇,搅拌使其分散均匀。然后向系统中通入流量为 30 mL/min 经浓硫酸干燥的氯气,在 50°C 下反应一定时间得到氯甲苯,尾气冷凝后经 NaOH 溶液吸收除去 HCl。反应在避光条件下进行。

[0017] 表 4 50°C 下 SbCl_5 +S+ 乙二硫醇催化剂对甲苯氯化反应影响

反应时间	转化率	邻氯甲苯 / 对氯甲苯
3h	35.5%	3.24
6h	46.2%	3.07
9h	96.7%	2.96

实施例 5

在 100 mL 四口烧瓶中加入 50 mL 甲苯,再加入 0.5 g 的主催化剂 SbCl_5 、0.05 g 硫和 0.05 g 乙二硫醇,搅拌使其分散均匀。然后向系统中通入流量为 10 mL/min 经浓硫酸干燥的氯气,在 20°C 下反应一定时间得到氯甲苯,尾气冷凝后经 NaOH 溶液吸收除去 HCl。反应在避光条件下进行。

[0018] 表 5 20°C 下 SbCl_5 +S+ 乙二硫醇催化剂对甲苯氯化反应影响

反应时间	转化率	邻氯甲苯 / 对氯甲苯
3h	12.3%	2.90
6h	42.7%	2.78
9h	74.2%	2.54

实施例 6

在 100 mL 四口烧瓶中加入 50 mL 甲苯,再加入 0.5 g 的主催化剂 SbCl_5 、0.05 g 硫和 0.05 g 乙二硫醇,搅拌使其分散均匀。然后向系统中通入流量为 10 mL/min 经浓硫酸干燥的氯气,在 70°C 下反应一定时间得到氯甲苯,尾气冷凝后经 NaOH 溶液吸收除去 HCl。反应在避光条件下进行。

[0019] 表 6 70°C 下 SbCl_5 +S+ 乙二硫醇催化剂对甲苯氯化反应影响

反应时间	转化率	邻氯甲苯 / 对氯甲苯
3h	37.6%	3.25
6h	60.3%	2.98
9h	98.7%	2.76

实施例 7

在 100 mL 四口烧瓶中加入 50 mL 甲苯,再加入 0.5 g 的主催化剂 SbCl_5 、0.05 g 硫和 0.05 g 乙二硫醇,搅拌使其分散均匀。然后向系统中通入流量为 10 mL/min 经浓硫酸干燥的氯气,在 90°C 下反应一定时间得到氯甲苯,尾气冷凝后经 NaOH 溶液吸收除去 HCl。反应在避光条件下进行。

[0020] 表 7 90°C 下 SbCl_5 +S+ 乙二硫醇催化剂对甲苯氯化反应影响

反应时间	转化率	邻氯甲苯 / 对氯甲苯
3h	45.6%	3.12
6h	87.2%	2.82
9h	100%	2.77