



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103819307 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 28

(21) 申请号 201410048269. 7

(22) 申请日 2014. 02. 12

(71) 申请人 葫芦岛锦化化工工程设计有限公司  
地址 125001 辽宁省葫芦岛市连山区化工街

(72) 发明人 薛之化 陈淑艳 文花实 张辉  
张军 刘志威 陈波 杨文华  
李志英

(74) 专利代理机构 沈阳技联专利代理有限公司  
21205

代理人 张志刚

(51) Int. Cl.

C07C 25/06 (2006. 01)

C07C 25/08 (2006. 01)

C07C 17/12 (2006. 01)

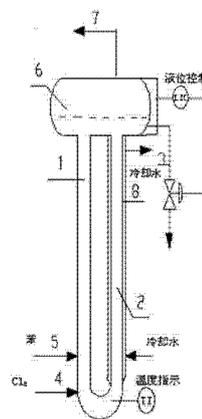
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

苯氯化时制备氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的方法

(57) 摘要

苯氯化时制备氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的方法,涉及化工原料的制备方法,所述方法包括向外环流反应器中连续通入含高活性、高对二氯苯选择性催化剂的干燥苯、氯气,苯和氯气要有足够的停留时间,在设定的反应温度下进行反应,制取对二氯苯,同时得到邻二氯苯,并联产一氯化苯;采用外环流反应器,以苯和氯气为原料,以金属硫化物为催化剂制取二氯苯,同时可联产一氯化苯,靠通入氯气和产生的氯化氢为动力使物料形成环流从而获得良好搅拌,促进反应物之间的混合、扩散、传热和传质;反应速度快、产能高;对二氯苯与邻二氯苯的比值大,没有多氯化苯副产物,可以根据需求调节产品中一氯化苯和二氯苯的比例,有较高的灵活性,操作弹性大。



1. 苯氯化时制备氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的方法,其特征在于,所述方法包括向外环流反应器中连续通入含高活性、高对二氯苯选择性催化剂的干燥苯、氯气,苯和氯气要有足够的停留时间,在设定的反应温度下进行反应,制取对二氯苯,同时得到邻二氯苯,并联产一氯化苯;

其中:外环流反应器长径比  $=H/D$  一般在 10-30,最好是 20;管径比  $=D/d$  一般取 1.5-0.5,较好是 1.0;苯在反应器中的停留时间一般停留时间为 0.5-1.5h,较好为 0.8-1.2h,最好为 1.0h;苯的通入量对于每立方米容积环流反应器,即:气升管,最大可达 2.0 吨/小时,较好为 1.5 吨/小时,最好为 0.8 吨/小时;氯气的通入量应在 250m<sup>3</sup>/h (11.20kmole) -650m<sup>3</sup>/h (29.07kmole) 之间;高活性、高对二氯苯选择性的催化剂包括但不限于五硫化二锑、三硫化二锑、三硫化二铁、三氯化铁+S、黄铁矿+S,后二者加硫的比例应满足铁与硫的摩尔比例为 2:3;所用催化剂粉碎到 10 微米以下,5 微米以下更好,2 微米以下最好;催化剂的用量为加苯量的 0.06 (W/%) -0.1 (W/%) ;反应温度应在 40℃ -50℃ 之间。

2. 根据权利要求 1 所述的苯氯化时制备氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的方法,其特征在于,所述苯中含水量应  $\leq 100 \times 10^{-6}$  重量分数,最好是  $\leq 50 \times 10^{-6}$  重量分数。

3. 根据权利要求 2 所述的苯氯化时制备氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的方法,其特征在于,所述苯脱水的方法、包括但不限于固碱干燥、分子筛脱水、无水氯化钙脱水、食盐脱水。

## 苯氯化时制备氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化工原料的制备方法,特别是涉及一种苯经氯化同时制备氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的方法。

### 背景技术

[0002] 对二氯苯是一种重要的有机化工合成原料,广泛用于农药中间体,用作熏蒸杀虫剂、织物防蛀剂、防霉剂、空气脱臭剂,多数用于用于制造卫生球,如在美国 32% 的对二氯苯用作防臭剂。西欧则占 50%。而日本用于防臭、防蛀剂的对二氯苯占其总产能的 70% ;

对二氯苯的一个重要用途就是用作高性能工程塑料聚苯硫醚的中间体,聚苯硫醚具有耐高温、耐辐射、耐烧蚀,高韧性和高稳定性等优异性能,电子、电气、机械制造及航天航空等领域 ;

对二氯苯还可用于合成 2,5-二氯硝基苯是合成染料大红色基 GG 以及红色基 3GL、活性嫩黄和红色 RC 等的中间体,同时也是医药三氯新(2,4,4-三氯-2-羟基二苯醚)新型抗菌剂的主要原料 ;

少量对二氯苯还用于特压润滑剂,腐蚀抑制剂。该品也可作溶剂,诱变剂等。

[0003] 邻二氯苯(1,2-二氯苯)是一种优良的溶剂,可作蜡、树胶、树脂、焦油、橡胶、油类和沥青等的溶剂,在染料士林黑和士林黄棕、高档颜料、药物洗必泰、聚氨酯原料 TDI 生产中都采用溶剂 1,2-二氯苯 ;

该品可用于制作白蚁、蝗虫、穿孔虫的杀虫剂,用于三氯杀虫酯、苏灭菌酯、新燕灵的生产,也可用于合成邻苯二酚、氟氯苯胺、3,4-二氯苯胺和邻苯二胺。

[0004] 邻二氯苯作为抗锈剂、脱脂剂,可除去发动机零件上的碳和铅,脱除金属表面的涂层而不腐蚀金属,可脱除照明气体中的硫。可作金属抛光剂的配料成分 ;

邻二氯苯染料工业上还用于制造还原蓝 CLB 和还原蓝 CLG 等 ;聚合物湿纺溶剂,降低纤维热收缩率 ;

邻二氯苯还可作为环氧树脂稀释剂,冷却剂,热交换介质。制作医药长效磺胺等。

[0005] 对、邻二氯苯的需求比例至少应在 3 比 1 以上,对二氯苯所占比例越大越好。二氯苯的用途还在不断拓展而用量在日益增大。当前二氯苯的生产方法不能满足市场的需求。人们获取二氯苯的方法大致有 :1) 从氯化苯生产的重组分副产物中分离得到,但数量极为有限 ;2) 以三氯化铁为催化剂,氯化苯和氯气为原料进一步深度氯化得到二氯苯,氯苯是经苯氯化、水洗、碱洗、精馏而后得到,这样会使二氯苯的原料成本大增,而且,由氯苯氯化生成二氯苯的速度也很慢,设备投资较大 ;3) 一般均采用间歇反应器,向含有三氯化铁的苯中连续通入氯气制得二氯苯,此种方法规模小,产品组成不稳定,副产物多氯苯量增加,不利于后处理 ;4) 柱式连续反应器,苯、三氯化铁催化剂和氯气都是连续加入的,由于缺乏必要的搅拌,又没有合适的催化剂,产能低下,对邻比失调,设备投资大,不适于大规模生产。生产二氯苯的关键在于选择合适的反应器,应具备产能高、体积小和结构简单的特点。而选用高活性、高对位选择性、廉价和无毒催化剂更为重要。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种苯氯化时制备氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的方法,该方法以苯和氯气为原料、以金属硫化物为催化剂制取二氯苯,反应速度快、产能高、对二氯苯与邻二氯苯的比值大,没有多氯化苯副产物,并可以根据需求调节产品中一氯化苯和二氯苯的比例,有较高的灵活性,操作弹性大。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

苯氯化时制备氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的方法,所述方法包括向外环流反应器中连续通入含高活性、高对二氯苯选择性催化剂的干燥苯、氯气,苯和氯气要有足够的停留时间,在设定的反应温度下进行反应,制取对二氯苯,同时得到邻二氯苯,并联产一氯化苯;

其中:外环流反应器长径比 =  $H/D$  一般在 10-30,最好是 20;管径比 =  $D/d$  一般取 1.5-0.5,较好是 1.0;苯在反应器中的停留时间一般停留时间为 0.5-1.5h,较好为 0.8-1.2h,最好为 1.0h;苯的通入量对于每立方米容积环流反应器,即:气升管,最大可达 2.0 吨/小时,较好为 1.5 吨/小时,最好为 0.8 吨/小时;氯气的通入量应在 250m<sup>3</sup>/h (11.20kmole) -650m<sup>3</sup>/h (29.07kmole) 之间;高活性、高对二氯苯选择性的催化剂包括但不限于五硫化二锑、三硫化二锑、三硫化二铁、三氯化铁+S、黄铁矿+S,后二者加硫的比例应满足铁与硫的摩尔比例为 2:3;所用催化剂粉碎到 10 微米以下,5 微米以下更好,2 微米以下最好;催化剂的用量为加苯量的 0.06 (W/%) -0.1 (W/%) ;反应温度应在 40℃ -50℃ 之间;

所述的苯氯化时制备氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的方法,所述苯中含水量应  $\leq 100 \times 10^{-6}$  重量分数,最好是  $\leq 50 \times 10^{-6}$  重量分数。

[0008] 所述的苯氯化时制备氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的方法,所述苯脱水的方法、包括但不限于固碱干燥、分子筛脱水、无水氯化钙脱水、食盐脱水。本发明的优点与效果是。

## 附图说明

[0009] 图 1 为本发明环流反应器工作状态示意图。

## 具体实施方式

[0010] 下面结合附图所示实施例,对本发明作进一步详述。

[0011] 苯氯化制二氯苯是气(氯气、氯化氢)、液(苯、氯苯、二氯苯)、固(催化剂)反应,苯与氯气在催化剂作用下生成氯苯、二氯苯同时放出等摩尔的氯化氢,氯苯与氯气在催化剂作用下生成二氯苯同时放出等摩尔的氯化氢,在反应过程中气体的体积不发生变化,这就为环流反应器的应用创造了条件。在上下联通,中间隔开反应器两侧,饱含气体的反应物与不含气体的生成物之间存在明显的重度差,这就流体中的静压差使物料形成了环流,连续进入反应器的高流速氯气又产生了较强的推动力,促进了环流。环流反应器有利于反应物之间的混合、扩散、传热和传质,可以获得良好搅拌又不至于因附加传动装置带来密封剂安全问题。

[0012] 苯氯化反应时放热反应,过高的反应温度会降低产品二氯苯中对位品的比例和提高生成多氯苯的可能性,因此要及时移走反应热,使反应在一定的温度下进行。外环流反应器相对于内环流反应器有较大的换热面积,用普通的循环冷却水就能实现传热要求,避免

了冷却、移热的复杂化。

[0013] 如附图所示,环流反应器主要由 1) 反应器主管(气升管)、2) 外循环管、3) 出料口、4) 氯气喷嘴、5) 苯进料口、6) 气液分离器、7) 尾气排放管和 8) 冷却夹套等组成。

[0014] 决定反应效果的几个动力学参数有:

长径比 =  $H/D$   $H$  为反应器主管总高,米; $D$  为反应器主管直径,米。长径比决定环流效果,一般在 10-30,最好是 20。

[0015] 管径比 =  $D/d$   $D$  为反应器主管直径,米; $d$  为循环管直径,米。管径比决定循环量,一般取 1.5-0.5,较好是 1.0。

[0016] 停留时间(h) =  $W/V$   $W$  为反应器容积,  $m^3$ ;  $V$  为苯进入反应器的速度,  $m^3/h$ 。停留时间短,反应深度不够,苯和氯苯量大,如停留时间过长多氯化物比例增加。一般停留时间为 0.5-1.5h, 较好为 0.8-1.2h, 最好为 1.0h。

[0017] 通苯量。如果苯加入量过大,一种情况时反应不完全,增加分离的负担,能耗增大;另一种情况是换热能力不足,需用深冷介质换热,增大投资同时也增加操作的复杂性。对于每立方米容积环流反应器(气升管)最大可达 2.0 吨/小时。较好为 1.5 吨/小时,最好为 0.8 吨/小时。

[0018] 氯气通入量。最不想得到的是三氯苯甚至多氯苯,又不至于使尾气氯化氢中含有游离氯,增加后处理的困难,产物中的混合二氯苯的含量最高不超过 85 (W%),如果产物中二氯苯含量过低,产量低,反应不完全,增加分离的负担,能耗增大,产物中的混合二氯苯的含量不得低于 40 (W%)。因此根据对混合二氯苯与氯苯的要求,氯气的通入量应在 250 $m^3/h$  (11.20 $kmole$ ) -650 $m^3/h$  (29.02 $kmole$ ) 之间。

[0019] 催化剂。通常由苯氯化生产氯化苯用三氯化铁或直接用铁与氯反应作为催化剂,但对于以混合二氯苯为主产品的反应则不适用,一是反应速率低下,同等数量的产品需大幅度增加设备的体积,这就增加了占地和一次投入。另一方面是催化剂对对二氯苯的选择性不高,通常对位与邻位二氯苯的比例仅为 2.2 左右,与市场上实际需求有较大偏差,影响正常销售。本发明所采用的催化剂生产的对、邻二氯苯比例都在在 3 比 1 以上,这些催化剂包括但不限于五硫化二锑、三硫化二锑、三硫化二铁、三氯化铁+S、黄铁矿+S 等,后二者加硫的比例应满足铁与硫的摩尔比例为 2:3;所用催化剂必须粉碎到 10 微米以下,5 微米以下更好,2 微米以下最好,这样才能均匀地分散悬浮于原料苯中,便于加入,有利于反应;本发明中催化剂的用量为加苯量的 0.06 (W%) -0.1 (W%)。

反应温度对于二氯苯的生产影响也很大,氯化反应温度为 30°C、40°C、50°C、60°C, 和 70°C 时,氯化深度(反应掉的氯气摩尔数与加入苯的摩尔数之比)大都在 1.74,基本保持不变,说明反应温度对反应速度影响不大。但所得对二氯苯与邻二氯苯的比例却很大不同,分别为 3.42、3.33、3.24、3.13 和 2.86,所以反应温度应选择在 30°C -60°C 之间,由于夏季循环水温度高于 30°C,热量无法移出,为了获得较大对邻比,故反应温度应选择在 40°C -50°C 之间。

焦化苯(符合 GB/T 2283-2008)可以用于混合二氯苯的生产,但加入反应器前必须经过脱水处理,使苯中含水量  $\leq 100 \times 10^{-6}$  重量分数,最好是  $\leq 50 \times 10^{-6}$  重量分数。脱水的方法包括但不限于固碱干燥、分子筛脱水、无水氯化钙脱水、食盐脱水等。

[0020] 具体的流程是这样的:在长径比为 10-30、管径比为 1.5-0.5、的外环流反应器

中,以每立方米容积环流反应器(气升管)0.8-1.5吨/小时的速度通入经干燥后含水量 $\leq 100 \times 10^{-6}$ 重量分数的苯,催化剂五硫化二锑、三硫化二锑、三硫化二铁、三氯化铁+S、黄铁矿+S等以0.06(W%)-0.1(W%)。悬浮于苯中同时以250m<sup>3</sup>/h(11.16kmole)-650m<sup>3</sup>/h(29.02kmole)的速度向反应器中通入氯气,开夹套冷却水调节冷却水量控制反应器内物料温度在40℃-50℃之间。反应器上部气液分离器侧线的出料口连续采出产生的氯化液,出料阀不断调节出料量,保证气液分离器的液位在一定位置。反应产生的氯化氢经气液分离,进入石墨冷凝器分离出夹带的苯和氯化液,苯和氯化液返回反应器,氯化氢用水吸收成盐酸供其他用户。氯化液经水洗、碱洗干燥进行精馏,分离出未反应的苯、氯化苯,混合二氯苯经结晶得到对二氯苯,在经精馏得到纯邻二氯苯。

[0021] 实施例一:

主产物为对二氯苯、邻二氯苯。

[0022] 在长径比为20、管径比为1的外环流反应器中,以每立方米容积环流反应器(气升管)0.80吨/小时的速度通入经(无水氯化钙)干燥后含水量 $\leq 100 \times 10^{-6}$ 重量分数的苯,催化剂为三硫化二铁,0.08(W%)悬浮于苯中,同时以每立方米容积环流反应器(气升管)400m<sup>3</sup>/h(17.9kmole)的速度向反应器中通入氯气,开夹套冷却水调节冷却水量控制反应器内物料温度在45℃。反应器上部气液分离器侧线的出料口连续采出产生的氯化液,出料阀不断调节出料量,保证气液分离器的液位在一定位置。反应产生的氯化氢经气液分离,进入石墨冷凝器分离出夹带的苯和氯化液,苯和氯化液返回反应器,氯化氢用水吸收成盐酸供其他用户。氯化液经水洗、碱洗干燥进行精馏,分离出未反应的苯、氯化苯,混合二氯苯经结晶得到对二氯苯,再经精馏得到纯邻二氯苯。

[0023] 所得氯化液组成(W%)为:

苯	一氯化苯	对二氯苯	邻二氯苯	对/邻
3.01	12.04	65.23	19.72	3.31

实施例二:

主产物为对二氯苯、邻二氯苯,联产氯化苯比例大。

[0024] 在长径比为20、管径比为1的外环流反应器中,以每立方米容积环流反应器(气升管)1.5吨/小时的速度通入经(无水氯化钙)干燥后含水量 $\leq 100 \times 10^{-6}$ 重量分数的苯,催化剂为三硫化二铁,0.07(W%)悬浮于苯中,同时以每立方米容积环流反应器(气升管)609m<sup>3</sup>/h(27.20kmole)的速度向反应器中通入氯气,开夹套冷却水调节冷却水量控制反应器内物料温度在50℃。反应器上部气液分离器侧线的出料口连续采出产生的氯化液,出料阀不断调节出料量,保证气液分离器的液位在一定位置。反应产生的氯化氢经气液分离,进入石墨冷凝器分离出夹带的苯和氯化液,苯和氯化液返回反应器,氯化氢用水吸收成盐酸供其他用户。氯化液经水洗、碱洗干燥进行精馏,分离出未反应的苯、氯化苯,混合二氯苯经结晶得到对二氯苯,再经精馏得到纯邻二氯苯。

[0025] 所得氯化液组成(W%)为:

苯	一氯化苯	对二氯苯	邻二氯苯	对/邻
9.86	50.01	30.78	9.35	3.29

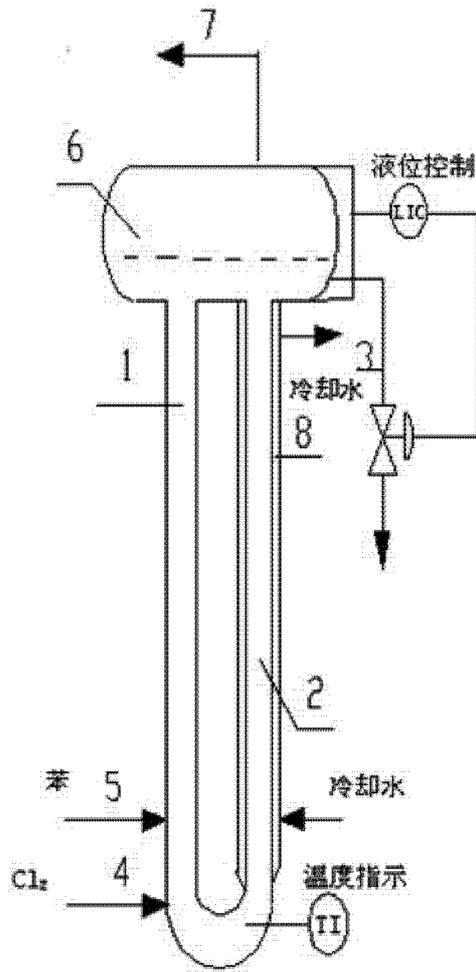


图 1