



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903314 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 28

(21) 申请号 200880121445. 8

C07C 17/395 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 17

C07C 21/20 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/008, 160 2007. 12. 19 US

12/335, 598 2008. 12. 16 US

(56) 对比文件

GB 985070 A, 1965. 03. 03, 实施例 1-6.

GB 1084742 A, 1967. 09. 27, 实施例 1-5.

CS 137453 B5, 1970. 07. 15, 实施例 1, 3.

US 4215078 A, 1980. 07. 29, 权利要求 1-7.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/087186 2008. 12. 17

审查员 云益鸣

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/085837 EN 2009. 07. 09

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 T·W·雷德温

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 17/358 (2006. 01)

C07C 17/35 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

制备 2, 3- 二氯 -1, 3- 丁二烯的方法

(57) 摘要

本发明涉及由 1, 2, 3, 4- 四氯丁烷来制备高纯度 2, 3- 二氯 -1, 3- 丁二烯的方法, 所述方法包括以下步骤: 脱氯化氢步骤; 对所述脱氯化氢步骤中获得的反应产物进行氯化; 以及随后从所述氯化步骤的反应产物中分离 2, 3- 二氯 -1, 3- 丁二烯组合物。

1. 制备包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯的组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

A. 将包含 1,2,3,4-四氯丁烷的组合物与包含具有至少 10^{-9} 的 K_b 的碱的含水混合物在足以使所述 1,2,3,4-四氯丁烷脱氯化氢的温度下接触,从而形成第一反应产物,所述第一反应产物具有至少两种相:1) 包含 a) 2,3-二氯-1,3-丁二烯与 b) 含有除 2,3-二氯-1,3-丁二烯之外的氯化丁烯的氯化副产物的混合物的第一相;和 2) 包含含水相的第二相;

B. 将所述第一相从所述含水相中分离;

C. 在所述第一相从所述含水相中分离之后,将所述第一相与一定量的氯接触,所述氯的量为每摩尔存在于组合物内的、具有 α -氯取代基的氯化丁烯使用 0.5 和 3.0 摩尔之间的氯,从而产生第二反应产物;以及

D. 从所述第二反应产物中分离包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯的组合物,其中按所述组合物的总重量计至少 90 重量%的所述组合物为 2,3-二氯-1,3-丁二烯。

2. 权利要求 1 的方法,其中步骤 A 是在相转移催化剂的存在下进行的。

3. 权利要求 1 的方法,其中步骤 C 是在离子催化剂的存在下进行的。

4. 权利要求 1 的方法,其中步骤 A 是在鼓泡反应器中进行的。

5. 权利要求 4 的方法,其中在步骤 A 中形成了包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯、氯化副产物、未反应的 1,2,3,4-四氯丁烷、中间体和水的混合物,并且所述混合物被蒸发以形成单一蒸气相,所述蒸气相在冷凝时形成含水相和有机相。

6. 制备包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯的组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

A. 将包含 1,2,3,4-四氯丁烷的组合物与包含具有至少 10^{-9} 的 K_b 的碱的含水混合物在足以使所述 1,2,3,4-四氯丁烷脱氯化氢的温度下接触,从而形成第一反应产物,所述第一反应产物具有至少两种相:1) 包含 a) 2,3-二氯-1,3-丁二烯与 b) 含有除 2,3-二氯-1,3-丁二烯之外的氯化丁烯的氯化副产物的混合物的第一相;和 2) 包含含水相的第二相;

B. 将所述第一反应产物与一定量的氯接触,所述氯的量为每摩尔存在于组合物内的、具有 α -氯取代基的氯化丁烯使用 0.5 和 3.0 摩尔之间的氯,从而产生第二反应产物;以及

C. 从所述第二反应产物中分离包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯的组合物,其中按所述组合物的总重量计至少 90 重量%的所述组合物为 2,3-二氯-1,3-丁二烯。

7. 权利要求 1 或 6 的方法,其中所述氯具有至少 96% 的纯度。

制备 2,3-二氯-1,3-丁二烯的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及由 1,2,3,4-四氯丁烷来制备 2,3-二氯-1,3-丁二烯的改进方法。

[0002] 发明背景

[0003] 聚氯丁二烯是一种 2-氯-1,3-丁二烯（“氯丁二烯”）的商用弹性体聚合物，该聚合物用于制造橡胶带、软管、发动机架、粘合剂和橡胶型材已经有七十多年的历史。该聚合物可为均聚物（即，仅由氯丁二烯单体的共聚单元制成的聚合物），或者也可包含氯丁二烯和其他共聚单体的共聚单元的共聚物。由于氯丁二烯的反应性极高，其往往发生均聚合。当总单体转化率为 65% 且共聚单体的初始含量为 10 摩尔% 时，可通过共聚作用引入聚合物链的共聚单体的数量，对于四氯丁二烯而言通常只有约 2 摩尔%，而对于苯乙烯和异戊二烯而言甚至更少。2,3-二氯-1,3-丁二烯是比氯丁二烯自身更具反应性的少数单体中的一种。这一特点有利于其作为制备多种聚氯丁二烯共聚物的共聚单体，大多数此类共聚物都具有显著的抗结晶性和低温特性。

[0004] 可通过多种方法来合成 2,3-二氯-1,3-丁二烯，这些方法通常包括脱氯化氢反应工序。例如，美国专利 4,215,078 描述了用于脱氯化氢的方法，其中反应是在具有氯碱电解液组合物的氢氧化钠与氯化钠的含水混合物中进行的。美国专利 4,629,816 公开了在一定条件下对 2,3,4-三氯-1-丁烯进行脱氯化氢的方法，该条件是将碱金属氢氧化物溶液加入到 2,3,4-三氯-1-丁烯、相转移催化剂、抑制剂和水的混合物中，而美国专利 6,380,446 描述了上流式反应器在对多种卤化烷烃和烯烃化合物（包括氯化丁烯）进行脱卤化氢时的使用。

[0005] 这些脱卤化氢方法通常是在液相中通过将卤化烷烃或卤化烯烃与强碱溶液混合而进行的。由于碱通常以水溶液形式加入，通常采用相转移剂（也称为相转移催化剂）来促进反应物的接触。这些催化材料将一种反应物经界面转移到其他相中以进行反应，从而促进了处于不同相中的反应物之间的反应。相转移剂并不消耗，可以反复执行转移功能。参见例如 Starks 等人，“Phase-Transfer Catalysis”（Academic Press, New York, N. Y. 1978）。

[0006] 虽然相转移催化剂在某些脱氯化氢反应中可非常有效地提高转化率，但这种高转化率会导致所产生的异构体副产物增加，而这些副产物很难或无法从所需产物中移除。例如，在对 3,4-二氯-1-丁烯进行脱氯化氢以生成氯丁二烯的反应中，有机反应物中某些杂质的反应会形成 α 碳原子处含有氯取代基（即“ α -氯”）的氯丁二烯副产物。如本文所用，术语“ α 碳原子”是指碳链（烷基链或烯基链）末端的碳原子，该碳原子通常在烷烃和烯烃的 IUPAC 命名法中编号为 1。推而广之， β 碳原子是指碳链次末端的碳原子（“倒数第二个”或第二个），该碳原子通常在烷烃和烯烃的 IUPAC 命名法中编号为 2。

[0007] 控制脱氯化氢反应过程中副产物生成这一问题的一种方法是有意限制反应物的转化率，使其低于本来可达到的水平。然而，虽然有意限制反应物转化率可以达到可接受的产品纯度，但也会降低收率并会对经济和环境产生显著的不利影响。在另一实例中，对 1,2,3,4-四氯丁烷进行脱氯化氢以形成 2,3-二氯-1,3-丁二烯的高转化率条件会产生大量含有 α -氯取代基（即氯原子连接到 α 碳原子上）的二氯丁二烯异构体。存在含有 α -氯

取代基的异构体产物是不利的,因为使用此类混合物作为 2,3-二氯-1,3-丁二烯的聚合反应(包括与氯丁二烯的共聚反应)的单体进料会在聚合物主链中形成相对较高百分比的烯丙基氯。这会加速聚合物的氧化降解。

[0008] 从仅在 β 碳原子上含有氯的所需产物(例如 2,3-二氯-1,3-丁二烯)中移除含有 α -氯取代基的异构体很困难,因为这些异构体通常具有类似的挥发性。以往在解决这个问题上所作的尝试不尽满意。例如,美国专利 2,626,964 中描述了一种方法,该方法通过抑制对反应过程中形成的 1,2,4-三氯-2-丁烯进行脱氯化氢来提高对 1,2,3,4-四氯丁烷进行脱氯化氢而形成的 2,3-二氯-1,3-丁二烯的纯度。虽然一定程度上提高了纯度,但较低的总收率和较长的反应时间降低了该方法的商用价值。

[0009] 由于在分离异构体方面存在困难,通常有意将脱氯化氢反应的转化率限制在很容易达到的水平之下,从而将所产生的含 α -氯取代基的异构体降低至可接受水平。

[0010] 有利的是存在一种方法,该方法在提供可接受的产物纯度的同时可在对 1,2,3,4-四氯丁烷进行脱氯化氢以及对某些化合物(可用作形成 2,3-二氯-1,3-丁二烯的中间体)进行脱氯化氢的过程中实现较高的转化率。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及制备 2,3-二氯-1,3-丁二烯组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0013] A. 将包含 1,2,3,4-四氯丁烷的组合物与包含具有至少 10^{-9} 的 K_b 的碱的含水混合物在一定温度下接触,该温度足以使所述 1,2,3,4-四氯丁烷脱氯化氢,从而形成第一反应产物,所述第一反应产物具有至少两种相:1) 包含 a) 2,3-二氯-1,3-丁二烯与 b) 含有除 2,3-二氯-1,3-丁二烯之外的氯化丁烯的氯化副产物的混合物的第一相;和 2) 包含含水相的第二相;

[0014] B. 将所述第一相从所述含水相中分离;

[0015] C. 在所述第一相从所述含水相中分离之后,将所述第一相与一定量的氯接触,所述量足以进一步氯化所述氯化副产物但又不足以将所述第一相中存在的多于 20% 的 2,3-二氯-1,3-丁二烯转化为氯化程度更高的物质,从而产生第二反应产物;以及

[0016] D. 从所述第二反应产物中分离包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯的组合物,其中按所述组合物的总重量计至少 90 重量%的所述组合物为 2,3-二氯-1,3-丁二烯。

[0017] 本发明还涉及包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯的组合物,该组合物通过包括以下步骤的方法制备:

[0018] A. 将包含 1,2,3,4-四氯丁烷的组合物与包含具有至少 10^{-9} 的 K_b 的碱的含水混合物在一定温度下接触,该温度足以使所述 1,2,3,4-四氯丁烷脱氯化氢,从而形成第一反应产物,所述第一反应产物具有至少两种相:1) 包含 a) 2,3-二氯-1,3-丁二烯与 b) 含有除 2,3-二氯-1,3-丁二烯之外的氯化丁烯的氯化副产物的混合物的第一相;和 2) 包含含水相的第二相;

[0019] B. 将所述第一相从所述含水相中分离;

[0020] C. 在所述第一相从所述含水相中分离之后,将所述第一相与一定量的氯接触,所述量足以进一步氯化所述氯化副产物但又不足以将所述第一相中存在的多于 20% 的 2,3-二氯-1,3-丁二烯转化为氯化程度更高的物质,从而产生第二反应产物;以及

[0021] D. 从所述第二反应产物中分离包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯的组合物,其中按所述

组合物的总重量计至少 90 重量%的所述组合物为 2,3-二氯-1,3-丁二烯。

[0022] 发明详述

[0023] 本发明的方法通常适用于由 1,2,3,4-四氯丁烷（包括内消旋-1,2,3,4-四氯丁烷制备 2,3-二氯-1,3-丁二烯，并将 2,3-二氯-1,3-丁二烯从中分离出。

[0024] 本发明的方法涉及用于制备所需 2,3-二氯-1,3-丁二烯和副产物组合物的混合物的第一脱氯化氢步骤，其中副产物组合物通常包含多种不同于所需氯化丁二烯的氯化烷烃和氯化烯烃物质。然后将该混合物在适当条件下与氯气（优选的纯度大于 96%）接触，该条件足以使副产物组合物中的一些或所有氯化烷烃和 / 或氯化烯烃物质进一步氯化但又不足以使多于 20% 的 2,3-二氯-1,3-丁二烯转化为氯化程度更高的物质。所谓纯度为 96 重量%的氯气是指包含至少 96 重量%的氯的氯气组合物，剩余部分为其他气体组分，例如二氧化碳、氮气和氯化氢。氯化反应产物为有助于将所需 2,3-二氯-1,3-丁二烯从大多数不需要的氯化副产物中分离的材料。

[0025] 充当该方法脱氯化氢步骤中的反应物的 1,2,3,4-四氯丁烷组合物包含 1,2,3,4-四氯丁烷的任何异构体，其中包括优选的内消旋-1,2,3,4-四氯丁烷。1,2,3,4-四氯丁烷可以包含纯异构体，或者也可以是异构体的混合物。1,2,3,4-四氯丁烷也可以包含除 1,2,3,4-四氯丁烷之外的物质，例如具有氯化丁烯的混合物。例如，来自前一工序或前一反应步骤的氯化烷烃和氯化烯烃在相同容器内的混合物可以被脱氯化氢，或者按照本发明的方法随后进行脱氯化氢反应。在此类情况下，副产物组合物通常包含氯化丁烷或氯化丁烯的异构体。

[0026] 适用于本发明的方法的脱氯化氢试剂为具有至少 10^{-9} 的 K_b 的碱。该碱通常以水溶液形式存在，但并非是必需的。合适的碱包括吡啶、三甲胺、氨、氢氧化铵、氢氧化钙、碱金属氢氧化物和碱金属醇盐。优选地，该碱具有至少 10^{-5} 的 K_b ，最优选地，该碱将完全电离，例如碱的水溶液。任何碱金属氢氧化物的水溶液都适用于本发明的目的，但优选氢氧化钠和氢氧化钾。反应混合物中的碱的含量通常是过量的。一般来讲，碱与卤化反应物的摩尔比为约 1.01 至 2.50。准确摩尔比取决于多个因素，例如所用催化剂和具体反应物的类型。

[0027] 根据本发明的方法，脱卤化氢反应是在足以使 1,2,3,4-四氯丁烷脱氯化氢的温度下在液相中进行的。反应混合物通常包含至少一种液体。例如，卤化反应物在反应条件下可以为液体，或者也可以溶解于水溶剂或非水溶剂中。如果反应物以溶液形式存在，则溶剂可混溶或不可混溶。在一个优选的实施方案中，卤化反应物以液体形式存在，碱金属氢氧化物脱卤化氢试剂以水溶液形式存在。此外，脱卤化氢可以在存在诸如甲醇的非水溶剂的情况下进行，例如美国专利 4,104,316 中所公开的那样。

[0028] 优选使用相转移催化剂来促进两种不可混溶的液体（即有机相和含水相）之间的接触，从而促进脱氯化氢反应。然而，本发明的方法也可以在不存在相转移催化剂的情况下进行。优选的催化剂为季铵盐，特别是季铵氯化物，尤其是式 $R^1R^2R^3R^4NCl$ 表示的催化剂，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、或 C_7 - C_{20} 芳烷基， R^4 为 C_6 - C_{20} 烷基或烯基、苄基、或 (C_6-C_{20}) 烷基取代的苄基或 (C_6-C_{20}) 烯基取代的苄基。这些季铵氯化物的 R^1 、 R^2 和 R^3 基团各自还可以包含在氮原子 β 位的羟基或醚基。季铵化合物的含量通常为卤化烷烃或烯烃原料的重量的约 0.01 至 10 重量%。其他相转移催化剂包括氧化胺（例如美国专利 3,876,716 中所公开的氧化胺）和季磷化合物（例如美国专利 3,639,493 中所公开的季

磷化合物)。

[0029] 反应混合物中也可以存在其他任选组分,例如抑制剂、稳定剂和分散剂。此类任选组分的使用取决于反应物和待制备的产物的性质。

[0030] 在本发明的方法中,包含 1,2,3,4-四氯丁烷的组合物和碱在反应器的液相中接触,从而引发放热反应,该反应使得可达到一定的温度,该温度足以使 1,2,3,4-四氯丁烷脱氯化氢以制备脱氯化氢产物。优选地,反应器为多级鼓泡反应器,但也可以采用其他反应器,例如连续搅拌槽或单级沸水式反应器。优选鼓泡反应器,因为在此类反应器中,反应过程中释放的热量会使产物(即由此产生的脱氯化氢化合物)蒸发,该蒸汽可提供一种搅拌方式。

[0031] 使氯化烯烃进行脱卤化氢的优选方法在美国专利 6,380,446 中有详细的描述。所述反应器为多级型,优选地具有至少三级,最优选具有 4 至 20 级。优选地,反应器为立柱式反应器,因为该反应器大大简化了并流流型的形成过程。此类流型有助于达到较高的转化率。也就是说,当采用并流上行反应器时,由于蒸发产物的浮力作用,蒸发产物会连同反应物一起上升。气体产物穿过液相的运动所引起的搅拌使得不必使用机械搅拌器。在其他实施方案中,本发明的脱卤化氢工序在一系列连续、不同的槽或容器中进行。

[0032] 在一个优选的实施方案中,包含 1,2,3,4-四氯丁烷的组合物和碱金属氢氧化物水溶液在进入反应器之前将被预混。混炼设备的实例包括配备有机械搅拌器的槽、搅拌槽反应器、连续搅拌槽反应器、泵和静态固定式搅拌器。反应是在混炼设备内开始。此类放热反应产生热量并将蒸汽压升高至一定水平,使得物料一进入鼓泡反应器就会发生一定程度的蒸发。第一混炼设备内也可以发生一定程度的蒸发,尤其是当反应器为搅拌式反应器时。尤其可用于实施本发明的混炼设备包括匀化器、胶体磨、搅拌槽反应器和离心泵。

[0033] 脱氯化氢反应生成 2,3-二氯-1,3-丁二烯和诸如 1,2,4-三氯-2-丁烯、2,3,4-三氯-1-丁烯之类的多种异构体丁烯,诸如 1,2-二氯-1,3-丁二烯和 1,3-二氯-1,3-丁二烯的 e 和 z 异构体之类的其他二氯丁二烯异构体,以及诸如氯化醇之类的其他氯化副产物。一种异构体 2,3,4-三氯-1-丁烯会经过脱氯化氢生成 2,3-二氯-1,3-丁二烯。2,3-二氯-1,3-丁二烯和许多氯化副产物都具有比 1,2,3,4-四氯丁烷沸点低的沸点。因此,如果在此阶段通过蒸馏对 2,3-二氯-1,3-丁二烯进行分离,将得到 2,3-二氯-1,3-丁二烯以及 1,2-二氯-1,3-丁二烯和 1,3-二氯-1,3-丁二烯的 e 和 z 异构体的混合物。

[0034] 脱氯化氢反应产生具有至少两种相的混合物,即含水相和包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯与氯化副产物的混合物的有机相。氯化副产物组合物可包含氯化丁烯和其他氯化化合物以及具有至少一个 α -氯取代基的二氯-1,3-丁二烯异构体。当脱氯化氢反应在鼓泡反应器中进行时,在初始脱氯化氢步骤中形成包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯、氯化副产物、未反应的 1,2,3,4-四氯丁烷、中间体和水的混合物,该混合物蒸发形成单一蒸汽相,该蒸汽相冷凝时形成含水相和有机相。

[0035] 为了纯化和分离脱氯化氢反应的所需产物 2,3-二氯-1,3-丁二烯,通常并且优选地将包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯和氯化副产物组合物的混合物的相从含水相中分离并进一步处理。分离可通过任何方式进行,但优选地通过蒸馏或汽提进行,然后再采用滗析或离心。当采用鼓泡反应器时,包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯和副产物组合物的混合物的相与水一起被蒸发。包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯、副产物、未转化反应物和中间体的蒸汽

相经塔顶冷凝。包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯的有机相可通过滗析或离心分离。

[0036] 从含水相中分离后,优选地在离子催化剂的存在下,将包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯的相与氯气接触。作为另外一种选择,在不分离相的情况下,可将包含含水相和有机相的第一反应产物与氯气接触。优选采用分离相的前一种方法,因为该方法收率更高,后续产物分离也比较容易。

[0037] 可用于氯化步骤中的离子催化剂为氯离子源,该氯离子源可以氯化物盐形式或某种材料形式(该材料可与反应混合物中的组分反应而原位生成氯化物盐,即催化剂前体)添加到反应混合物中。用作反应的离子催化剂的合适化合物的代表性实例为季铵氯化物、季磷氯化物和叔钨氯化物。也可以采用伯、仲或叔胺的盐酸盐。添加用以原位形成催化剂的材料的实例包括胺(伯、仲或叔胺)或类似膦或硫化物。这些化合物能够与反应混合物中的一种或多种氯代物反应或与氯化氢反应,从而形成氯离子源。氯离子前体的其他实例为盐,其中阴离子不是氯离子,但在反应介质内可以进行离子交换反应以形成氯离子。季铵氯化物由于其在商业上广泛用作表面活性剂,因而是优选的催化剂类型。代表性的季铵化合物包括丁基三乙基氯化铵、二月桂基二甲基氯化铵、戊基三乙基氯化铵、四辛基氯化铵、己基三甲基氯化铵等。合适的季磷化合物包括例如四丁基氯化磷、甲基三辛基氯化磷、三甲基十八烯基氯化磷和三乙基-(2-溴乙基)氯化磷。可用作催化剂的钨化合物包括三甲基氯化钨、二己基乙基氯化钨、甲基双十八烷基氯化钨、二丁基丙基氯化钨和环己基二甲基氯化钨。原位形成催化剂通常更为方便,例如,通过添加作为游离碱的胺的方式来原位形成催化剂,此胺随后可在反应混合物内反应形成氯离子源。吡啶尤其可用作催化剂前体。在反应介质内原位形成催化剂的其他化合物为羧酸酰胺,例如甲酰胺、乙酰胺、2-吡咯烷酮、2-哌啶酮和N-丁基乙酰胺。其他可用的催化剂前体包括1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯-1,8和N-甲基吡咯烷酮。按反应混合物中液体含量计,催化剂前体浓度通常在从20至200ppm的范围内。然而,根据具体的催化剂,可以使用多达1%。

[0038] 该过程优选地但非必需地在存在自由基抑制剂的情况下进行。常规自由基抑制剂包括氧、诸如4-叔丁基儿茶酚的酚、诸如苯基- α -萘胺、吩噻嗪和N'-亚硝基二苯基胺的芳香胺以及其他抑制剂,例如硫。已发现,按反应混合物中的液体含量计,实用抑制剂浓度为约20至80ppm。

[0039] 优选地,氯具有至少90%的纯度,更优选具有96%的纯度。氯化过程所用条件应使得将与氯接触的组合物中存在的不超过20%的2,3-二氯-1,3-丁二烯被进一步氯化。

[0040] 已发现,如果使用较低纯度的氯,则会降低收率,例如最多降低5%。此外,商用氯源中有时存在惰性污染物,例如二氧化碳、氯化氢和氮,这些惰性污染物的存在可能会造成环境危害,使得需要额外的处理设备和方法来降低危害,从而增加了成本和复杂性。

[0041] 氯化反应可以在多种反应器中的任何一种内进行。例如,可以采用活塞流反应器、连续搅拌槽、鼓泡反应器、环流反应器和间歇反应器。优选活塞流反应器和间歇反应器。由于会降低收率,不推荐使用连续搅拌槽反应器。原因是仅含 β -氯取代基的所需异构体产物的氯化反应会在这类反应器中增强。当有足够的催化剂时,反应异常迅速,并且高温热点的形成可能需要使用带夹套的活塞流反应器来控制热点温度。应最大限度的减少热点处的工艺保持时间,125°C以上的温度应限制在几秒内,以最大限度减少2,3-二氯-1,3-丁二烯单体的二聚反应。有利的是,使用带夹套的活塞流反应器可以使保持时间足够长,以便在氯

化反应发生后将工艺液体冷却至环境温度以下,例如零度以下。通常,氯化反应会在介于 0°C 和 150°C 之间的温度下发生。

[0042] 脱氯化氢反应的氯化副产物中存在的氯化丁烯对氯的反应性比 2,3-二氯-1,3-丁二烯强。对氯化丁烯和 2,3-二氯-1,3-丁二烯的混合物进行氯化,从而导致生成的反应产物为 2,3-二氯-1,3-丁二烯和高度氯化的副产物组合物的混合物。所得高度氯化的副产物组合物由沸点远高于 2,3-二氯-1,3-丁二烯的物质组成。出乎意料的是,2,3-二氯-1,3-丁二烯的氯化反应相比于副产物氯化丁烯异构体和其他氯化物的氯化反应,反应性差异异乎寻常的大。虽然据信这种反应性差异的根源是化学结构上的差异,这与 α -氯取代基和 β -氯取代基存在的差异有关,但反应性差异大小超出了正常的预期水平。由于这种出乎意料的差异,可以在以下条件下进行氯化反应,其中脱氯化氢反应的氯化副产物比 2,3-二氯-1,3-丁二烯优先被氯化。事实上,可以在适当的条件下进行氯化反应,使得副产物组合物被进一步氯化,而进一步氯化的所存在的 2,3-二氯-1,3-丁二烯的数量则限制在 20% 以下。优选地,小于 10% 的所存在的 2,3-二氯-1,3-丁二烯被进一步氯化,更优选地,小于 5% 的所存在的 2,3-二氯-1,3-丁二烯被氯化。

[0043] 获得此类结果的典型条件包括:将包含 2,3-二氯-1,3-丁二烯和氯化副产物的组合物在上述反应器中与一定量的氯反应,氯的用量为每摩尔存在于组合物内的、具有 α -氯取代基的氯化丁烯使用 0.5 和 3.0 摩尔之间的氯。优选地,每摩尔具有 α -氯取代基的氯化丁烯使用 0.75 和 2.5 摩尔之间的氯;最优选地,每摩尔具有 α -氯取代基的氯化丁烯使用 0.85 和 2.25 摩尔之间的氯。

[0044] 由于氯化副产物组合物具有高度氯化的性质,可以将反应产物方便而经济地分离为相对纯净的 2,3-二氯-1,3-丁二烯馏分和浓缩的高度氯化的副产物。例如通过闪蒸出包含低沸点的 2,3-二氯-1,3-丁二烯的馏分或通过冻析副产物,可以实现分离。优选闪蒸出低沸点馏分。2,3-二氯-1,3-丁二烯和大多数高度氯化的副产物的沸点存在较大的差值,使得不必使用复杂的蒸馏柱,即可以小于 4 个理论分馏塔板获得较高纯度的产物,即纯度 90% 或以上。

[0045] 本发明的方法提供了由 1,2,3,4-四氯丁烷制备 2,3-二氯-1,3-丁二烯组合物的有效方式,其中组合物相对不含在 α 碳原子处有氯的二氯丁二烯。使用现有技术的方法由 1,2,3,4-四氯丁烷制备 2,3-二氯-1,3-丁二烯时,无法像本发明的方法那样经济而有效地从氯化副产物组合物中分离 2,3-二氯-1,3-丁二烯。并且使用现有技术的方法由 1,2,3,4-四氯丁烷制备 2,3-二氯-1,3-丁二烯时,也无法生成只含一种具有 α -氯取代基的主要异构体副产物(而不是两种、三种或四种具有 α -氯取代基的异构体副产物)的产物。

[0046] 通过有关某些实施方案的下列实施例可以进一步阐明本发明。

实施例

[0047] 实施例 1

[0048] 在配备有风动搅拌器的反应器内加入 100 摩尔份的内消旋-1,2,3,4-四氯丁烷、双(β -羟丙基)椰油基-苄胺氯化物相转移催化剂和在水中的吩噻嗪的含水混合物。按有机进料的总重量计,混合物中相转移催化剂的含量为 1 重量%。按有机进料的总重量计,混合物中吩噻嗪的含量为 2000ppm。将混合物温度调节至 80°C,然后在约 10 分钟内将 220

摩尔份的氢氧化钠的水溶液（18 重量%的氢氧化钠）加入到有机混合物中。采用蒸发移除产物的方式，将反应器温度控制在介于 60°C 和 80°C 之间。将蒸汽从塔顶馏出并冷凝直到反应停止，即，从开始加入氢氧化钠溶液后约 30 分钟。将析出从塔顶馏出的冷凝液，以将有机液相与含水相分离。有机相含有 72.4 摩尔%的 2,3-二氯-1,3-丁二烯、2.5 摩尔%的 1,2,4-三氯-2-丁烯、0.9 摩尔%的 2,3,4-三氯-1-丁烯、1.0 摩尔%的未反应的内消旋-四氯丁烷、20.9 摩尔%的其他二氯丁二烯异构体和 2.3 摩尔%的未确定的化合物。

[0049] 将该有机相加入到搅拌反应器中，并加入 1 重量%的 N-甲基吡咯烷酮。在环境温度下，将来自高纯度氯气钢瓶（纯度 99.9%）的氯蒸汽吹入液体中，并定期取用等分试样以监测组合物。继续通入氯气流，直到气相色谱分析只能检测到两种二氯丁二烯异构体为止。然后将混合物加热至 60°C，并蒸发到底液内的二氯丁二烯异构体含量降低至 10% 以下，含量降低值通过气相色谱分析确定。将塔顶馏出的蒸汽冷凝。冷凝产物包含 95% 的 2,3-二氯-1,3-丁二烯和 5% 的另一种二氯丁二烯异构体。