202419431

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202419431 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：112127516 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 07 月 24 日

(51)Int. Cl.： *C07C17/281 (2006.01)* *C07C17/20 (2006.01)*
C07C17/25 (2006.01) *C07C19/10 (2006.01)*
C07C21/04 (2006.01) *C07B61/00 (2006.01)*

(30)優先權：2022/07/28 日本 2022-120775

(71)申請人：日商關東電化工業股份有限公司 (日本) KANTO DENKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：菊池翔 KIKUCHI, SHO (JP) ；奧山洋平 OKUYAMA, YOHEI (JP) ；岸一希 KISHI, KAZUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

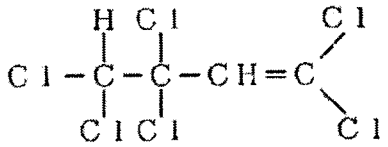
氯氟丁烷之製造方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種藉由將三氯乙烯(TCE)二聚化而生成氯化丁二烯，將該氯化丁二烯的氫原子進行氟化，而製造氯氟丁烷(CFB)之方法。

本發明之解決手段為從三氯乙烯(TCE)，以下述式(1)：

【化1】



(1)

所示之二聚物作為溶劑，在自由基產生劑之存在下且 100℃以上之溫度下使 TCE 進行二聚化反應。從上述二聚物藉由氯化及脫氯化氫化反應而製造六氯丁二烯(C_4Cl_6)，進一步將六氯丁二烯進行氟化而製造氯氟丁烷(CFB)。

專利案號：112127516
202419451

【發明摘要】

【中文發明名稱】

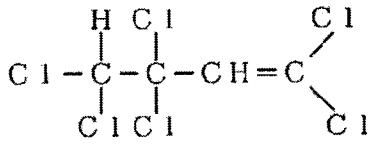
氯氟丁烷之製造方法

【中文】

本發明之課題在於提供一種藉由將三氯乙烯(TCE)二聚化而生成氯化丁二烯，將該氯化丁二烯的氫原子進行氟化，而製造氯氟丁烷(CFB)之方法。

本發明之解決手段為從三氯乙烯(TCE)，以下述式(1)：

【化1】



(1)

所示之二聚物作為溶劑，在自由基產生劑之存在下且100℃以上之溫度下使TCE進行二聚化反應。從上述二聚物藉由氯化及脫氯化氫化反應而製造六氯丁二烯(C_4Cl_6)，進一步將六氯丁二烯進行氟化而製造氯氟丁烷(CFB)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氯氟丁烷之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於氯氟丁烷(CFB)之製造方法，更詳細而言，關於藉由將三氯乙烯(TCE)二聚化而生成氯化丁二烯，將該氯化丁二烯的氫原子進行氟化，而製造CFB之方法。

【先前技術】

【0002】TCE係在各種合成反應所副生成，被擔心對環境的影響之化合物。因此，要求有效利用而不蓄積TCE。已知TCE係在自由基產生劑之存在下二聚化，生成氯化丁烯(專利文獻1)。該方法係有用於由TCE形成氯化丁烷骨架或氯化丁二烯骨架，但專利文獻1所公開的方法為小規模(TCE使用量為少許的5g)，故為了量產二聚物，需要進一步改善。

【0003】另一方面，近年來使用六氟丁二烯(全氟丁二烯，HFB)等之環境負荷低的蝕刻氣體，其量產方法亦被提案(專利文獻2)。檢討藉由將氯化丁烷或氯化丁二烯進行氟化而製造HFB之方法。

【0004】非專利文獻1中，記載對於1,2,3,4-四氯-1,3-丁二烯依序使ClF_3、ClF作用而進行氟化反應，製造氯氟

丁烷之方法。非專利文獻1中記載將1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷($C_4Cl_4F_6$)進行脫氯化，可製造六氟丁二烯(全氟丁二烯，HFB)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本發明專利第3951331號

[專利文獻2]日本發明專利第5005681號

[非專利文獻]

【0006】

[非專利文獻1]J. Muray., J. Chem. Soc., p1884 (1959)

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0007】本發明之第一課題在於提供高效率地製造TCE的二聚物之方法。本發明之第二課題在於提供從TCE製造氯化丁烷或氯化丁二烯，更進行氟化而製造氟化丁烷或氟化丁二烯之一連串的整合製程。

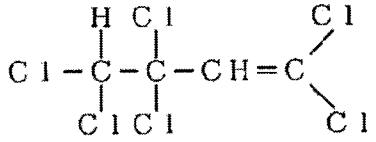
[解決課題的手段]

【0008】本發明提供以下者。

[1]一種從三氯乙烯(TCE)製造下述式(1)所示之TCE的二聚物之方法，其包含以式(1)所示之二聚物作為溶劑，在自由基產生劑之存在下且100℃以上之溫度下使TCE進

行二聚化反應之步驟，

【化1】



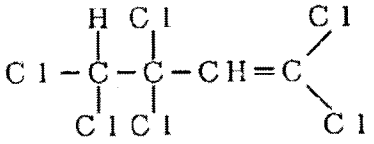
（1）。

[2]如[1]記載之方法，其中在100～200℃之溫度下進行反應。

[3]如[1]或[2]記載之方法，其中在大氣壓下進行反應。

[4]一種從下述式(1)所示之三氯乙烯(TCE)的二聚物藉由氯化及脫氯化氫化反應而製造六氯丁二烯(C_4Cl_6)之方法，其包含在路易士酸觸媒之存在下，使TCE的二聚物與氯氣(Cl_2)反應之步驟，

【化2】



（1）。

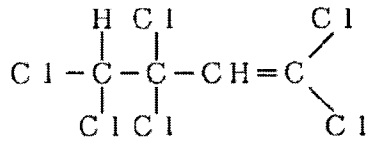
[5]如[4]記載之方法，其中在30～200℃之溫度下進行反應。

[6]如[4]或[5]記載之方法，其中路易士酸觸媒包含$FeCl_3$。

[7]一種從三氯乙烯(TCE)製造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之方法，其包含：

(A)從三氯乙烯(TCE)製造下述式(1)所示之TCE的二聚物之步驟，

【化3】



(1)

此處，步驟(A)包含以式(1)所示之二聚物作為溶劑，在自由基產生劑之存在下且100℃以上之溫度下使TCE進行二聚化反應；

(B)從前述式(1)所示之TCE的二聚物藉由氯化及脫氯化氫化反應而製造六氯丁二烯(C_4Cl_6)之步驟，此處，步驟(B)包含在作為反應觸媒的$FeCl_3$之存在下，使TCE的二聚物與氯氣(Cl_2)反應；

(C)以氟化劑將六氯丁二烯(C_4Cl_6)氟化，製造包含1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的氟化生成物之步驟；及

(D)使步驟(C)所得之氟化生成物與一氟化氯(ClF)反應，製造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之步驟。

[8]如[7]記載之方法，其中前述步驟(C)所得之氟化生成物進一步包含1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷($C_4Cl_7F_3$)及1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷($C_4Cl_5F_5$)。

[發明的效果]

【0009】根據本發明，可高效率地製造TCE的二聚物。又，根據本發明，可從能比較容易取得的TCE來高效率地製造氯化丁烷或氯化丁二烯。再者，由於可藉由將所得之氯化丁烷或氯化丁二烯進行氟化而製造氟化丁烷或氟

化丁二烯，故可藉由一連串的整合製程便宜且大量地製造HFB等環境負荷低的蝕刻氣體。

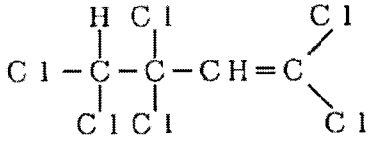
【實施方式】

[實施發明的形態]

(作用)

【0010】三氯乙烯(TCE)的二聚化反應，已知將反應溫度設為100℃以上者係有效於使自由基反應高效率地進行(專利文獻1)。另一方面，由於TCE的沸點為87℃，因此為了使反應溫度成為100℃以上，必須在密閉的壓力容器中進行加壓反應。本發明者等人著眼於下述式(1)：

【化4】



(1)

所示之TCE的二聚物之沸點為205℃(計算值)，藉由將該二聚物設為反應溶劑，不使用壓力容器，成功地在100℃以上之溫度進行反應。由於生成物的二聚物為反應溶劑，故生成物之純化係可藉由去除原料的TCE而容易地進行。

【0011】嘗試使非專利文獻1中未揭示的氟氣(F_2)作用於TCE的二聚物之氟化之方法，發現首先在觸媒之存在下使氯氣(Cl_2)作用於TCE的二聚物而生成六氯丁二烯(HCB)，其次藉由使F_2作用於該HCB，可高效率地製造1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷($C_4Cl_6F_4$)。所得之

$C_4Cl_6F_4$係使ClF作用而轉換成1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷($C_4Cl_4F_6$)，將$C_4Cl_4F_6$脫氯化而可製造六氟丁二烯(全氟丁二烯，HFB)。

【0012】

(三氯乙烯(TCE)之二聚化反應)

本發明中，由可在大氣壓下加熱至100℃以上之溫度而進行二聚化反應，故不需要耐壓性的容器。反應溫度較佳為100～200℃，更佳為120～150℃。生成物中包含未反應的TCE及其二聚物，但TCE可藉由蒸餾而容易地去除。去除TCE後的反應生成物係實質上由TCE的二聚物所構成，可直接使用於下一步驟。

【0013】

(TCE的二聚物之氯化及脫氯化氫化反應)

本發明中，進行從TCE的二聚物藉由氯化及脫氯化氫化反應而製造六氯丁二烯(C_4Cl_6)之步驟，但該步驟之特徵為在路易士酸觸媒之存在下，使TCE的二聚物與氯氣(Cl_2)反應。藉由將六氯丁二烯(C_4Cl_6)設為中間體，在下一步驟中可限定被氟化的位置，可亦提高目的物之選擇率。TCE的二聚物之氯化及脫氯化氫化反應之溫度較佳為30～200℃，更佳為50～200℃，尤佳為120～150℃。作為路易士酸觸媒，可舉出$AlCl_3$、$SnCl_4$、$TiCl_4$、$FeCl_3$、$ZnCl_2$、AlF_3、MgF_2、CaF_2、CrF_3、ZrF_4等，最佳為$FeCl_3$。

【0014】

(六氯丁二烯(C_4Cl_6)之氟化反應)

本發明中，以氟化劑將六氯丁二烯(C_4Cl_6)氟化，製造包含1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷之氟化生成物。於該反應中，除了1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷之外，還生成1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷($C_4Cl_7F_3$)及1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷($C_4Cl_5F_5$)，含於氟化生成物中，但任一化合物皆在下一步驟中可轉換成目的物1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷($C_4Cl_4F_6$)，不需要藉由純化進行分離。

【0015】作為氟化劑，並無特別的限定，可舉出氟氣(F_2)、三氟化氯(ClF_3)、一氟化氯(ClF)等。從1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的選擇率之觀點來看，較佳為氟氣(F_2)。

【0016】

(包含1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的氟化生成物與一氟化氯(ClF)之反應)

反應可藉由使ClF接觸1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷而進行。反應之溫度較佳為50～200℃，更佳為80～150℃。該反應中，在前步驟所副生成的1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷($C_4Cl_7F_3$)及1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷($C_4Cl_5F_5$)亦轉換成目的物1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷($C_4Cl_4F_6$)。採用該步驟之有利點為可將1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷($C_4Cl_7F_3$)及1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷($C_4Cl_5F_5$)轉換成四氯六氟丁烷，故不需要純化步驟之點。亦即，作為目的物之選擇率高的反應條件，可舉

出以低流量導入ClF，使1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷與ClF均等且溫和地反應。具體而言，宜為下述條件。

<反應條件>

(a)ClF流量，例如以原料液20～1000g的實驗室規模進行反應時，較佳為流量0.6～30L/hr，更佳為0.6～12L/hr。

(b)較佳於ClF之冒泡噴嘴使用燒結金屬過濾器等之曝氣板，將氣泡微小化。更佳使用濾徑5～500μm的燒結金屬過濾器。

(c)反應器可使用不鏽鋼、蒙納合金、英高鎳合金、赫史特合金等之合金、玻璃、鎳、聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基烷(PFA)等。又，為了確保滯留時間，較佳使用縱型的反應器。

【0017】

(1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之脫氯化反應)

將1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷進行脫氯化反應，可製造六氟丁二烯(HFB)。該反應為本業界所周知，但本發明中，藉由在一連串的中間步驟中反映新穎的知識見解，而可便宜且大量地從TCE製造HFB。

作為反應條件，可例示以下者。

・作為反應觸媒的金屬之種類：可使用鎂、鋅、鎘、鋁、銅、鈉、鋰等，較佳為鎂、鋅。

・作為反應觸媒的金屬之性質形狀：較佳為顆粒狀或

粉末狀。

・反應溶劑：可使用有機溶劑、或有機溶劑與水的混合溶劑。又，亦可單獨使用水。有機溶劑較佳為醇類，可使用甲醇、乙醇、異丙醇、辛醇等。

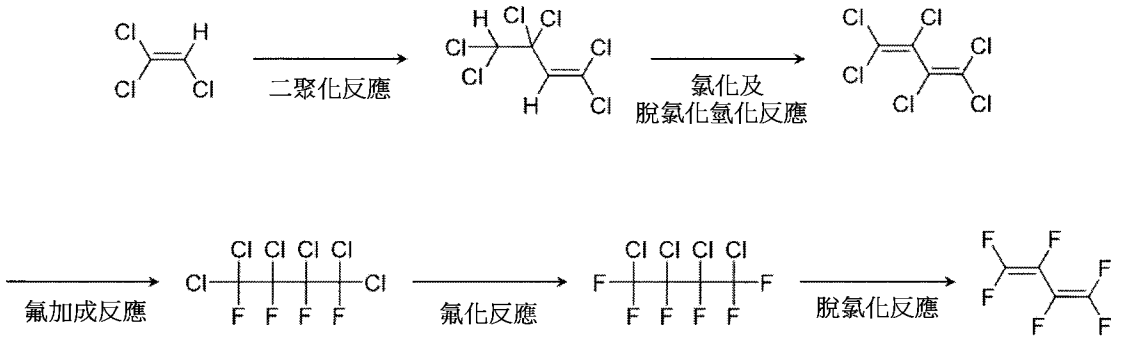
・反應溫度：較佳為20～150℃，更佳為30～90℃。

[實施例]

【0018】依照以下之例，具體地說明本發明，惟本發明之範圍不限定於以下之例。以下之實施例係依照下述反應方案進行。

【0019】

【化5】



【0020】

(實施例1：TCE之二聚化反應($2C_2Cl_3H \rightarrow C_4Cl_6H_2$))

於滴液漏斗及連接至冷凝器的300ml玻璃製燒瓶中，投入75g作為反應溶劑的前述式(1)所示之TCE的二聚物($C_4Cl_6H_2$)，添加25g作為原料的TCE，添加0.5g作為自由基產生劑的二第三丁基過氧化物，將反應器加熱至140℃，使TCE回流而進行20小時(hr)反應。分析反應液，結果從

TCE以產率53%得到TCE的二聚物($C_4Cl_6H_2$)。從反應液使用蒸發器等，可分離出TCE，可回收TCE的二聚物($C_4Cl_6H_2$)作為生成物。

【0021】

(比較例1：TCE之二聚化反應($2C_2Cl_3H \rightarrow C_4Cl_6H_2$))

於容量50ml的氟樹脂製密閉容器中投入30g的TCE，不使用溶劑，添加0.2g作為自由基產生劑的二第三丁基過氧化物，將反應器加熱至150℃，進行5小時(hr)反應。分析反應液，結果以產率50%得到TCE的二聚物($C_4Cl_6H_2$)。

【0022】比較實施例1與比較例1，根據本發明，不使用密閉的壓力容器，可以良好的產率(53%)得到TCE的二聚物。TCE的二聚物係可藉由蒸餾去除未反應的原料而容易地純化。本發明中，由於不需要使用壓力容器，故可知適合連續的整合製程之一步驟。

【0023】

(實施例2：氯化、脫氯化氫化反應($C_4Cl_6H_2 \rightarrow C_4Cl_6$))

於連接冷凝器的500ml玻璃製燒瓶中，投入390g的TCE的二聚物($C_4Cl_6H_2$)，添加0.4g作為反應觸媒的$FeCl_3$，將反應器加熱至90℃，以6公升/小時(L/hr)冒泡氯氣(Cl_2)，8小時後停止反應。其後，將反應器加熱溫度變更為150℃，繼續4小時加熱。從氣體導入口吹入氮氣，趕出在反應液中溶解的氯氣後，開放反應器，取出反應液。藉由GC分析反應液，結果以產率93%得到六氯丁二烯(C_4Cl_6)。

【0024】

(實施例3：藉由氟氣(F_2)的氟加成反應)

於具備氣體導入口、氣體出口與溫度計之SUS製反應器中，添加六氯丁二烯(C_4Cl_6)450g，在冰冷下相對於氮氣與氟氣之合計，將20體積%氟氣(F_2)以流量24L/hr冒泡17小時。接著，將氮以相同流量冒泡1小時，得到反應液544g。於該反應液之NMR的分析中，氟加成於六氯丁二烯之不飽和鍵而生成的1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷係以組成比54質量%被包含。又，於後續步驟(實施例4)中可成為目的物1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之原料的中間體$C_4Cl_7F_3$(1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷)、$C_4Cl_5F_5$(1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷)係分別以組成比12質量%、7質量%被包含。

【0025】

(實施例4：藉由一氟化氯(ClF)的氟化反應)

將實施例3所得之包含1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的氟加成反應之反應液200g添加至具備氣體導入口、氣體出口與溫度計之SUS製反應器。在反應器的氣體出口側設置冰冷阱與-20℃冷凝器。將反應器加熱至120℃，將一氟化氯以流量2.4L/hr冒泡16小時。接著，將氮以相同流量冒泡1小時，得到反應液161g。分析該反應液，結果1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷以組成比56質量%被包含。

【0026】

(實施例5：藉由三氟化氯(ClF_3)的氟加成反應)

於具備氣體導入口、氣體出口與溫度計之SUS製反應器中，添加六氯丁二烯(C_4Cl_6)345g，在冰冷下相對於氮與三氟化氯之合計，將50體積%的濃度之三氟化氯氣以流量4.8L/hr冒泡21小時。接著，將氮以流量12L/hr冒泡1小時，得到反應液460g。於該反應液之NMR的分析中，氟加成於六氯丁二烯之不飽和鍵而生成的1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷係以組成比31質量%被包含。又，於後續步驟(實施例4)中可成為目的物1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之原料的中間體$C_4Cl_7F_3$(1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷)、$C_4Cl_5F_5$(1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷)係分別以組成比17質量%、3質量%被包含。

【0027】比較實施例3與實施例5，可知F_2氣體的1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷之選擇率係高於ClF_3氣體。實施例3與實施例5所得之生成物皆在後續步驟(實施例4)中可轉換成目的物1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷($C_4Cl_4F_6$)，該$C_4Cl_4F_6$係可藉由眾所周知之方法進行脫氯化反應而轉換成六氟丁二烯(HFB)(實施例6)。藉由本發明，可從能比較容易取得的TCE來高效率地製造氯化丁烷或氯化丁二烯，再者由於可製造氟化丁烷或氟化丁二烯，故可藉由一連串的整合製程便宜且大量地製造HFB等環境負荷低的蝕刻氣體。

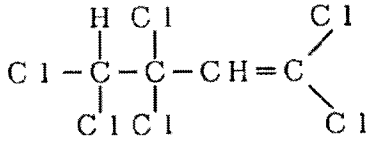
【0028】

(實施例6：藉由金屬的脫氯化反應)

將水冷冷凝器與滴液漏斗連接至300ml玻璃製反應器，在冷卻冷凝器之前端，連接附有閥的500ml SUS製氣體捕集容器。於反應器中投入溶劑異丙醇70g與顆粒狀金屬鋅41g，邊攪拌邊將反應器之溫度升溫至70℃，以乾冰-丙酮浴冷卻氣體捕集容器。接著，將包含蒸餾實施例4之反應液所得的1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷40g之餾出液，使用滴液漏斗，費1小時滴下至反應液中，其後，反應5小時。反應結束後，以氣相層析法分析在氣體捕集容器內捕集的生成物，結果HFB純度為97GC%。又，以1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷作為基準的產率為94mol%。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種從三氯乙烯(TCE)製造下述式(1)所示之TCE的二聚物之方法，其包含將式(1)所示之二聚物作為溶劑，在自由基產生劑之存在下以100℃以上之溫度使TCE進行二聚化反應之步驟，

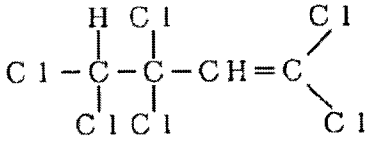


(1)。

【請求項2】如請求項1之方法，其中以100～200℃之溫度進行反應。

【請求項3】如請求項1或2之方法，其中在大氣壓下進行反應。

【請求項4】一種從下述式(1)所示之三氯乙烯(TCE)的二聚物藉由氯化及脫氯化氫化反應而製造六氯丁二烯(C_4Cl_6)之方法，其包含在路易士酸觸媒之存在下，使TCE的二聚物與氯氣(Cl_2)反應之步驟，



(1)。

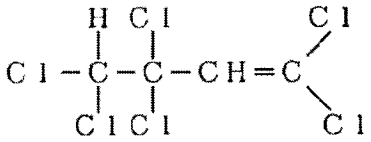
【請求項5】如請求項4之方法，其中以30～200℃之溫度進行反應。

【請求項6】如請求項4或5之方法，其中路易士酸觸媒包含$FeCl_3$。

【請求項7】一種從三氯乙烯(TCE)製造1,2,3,4-四氯-

1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之方法，其包含：

(A)從三氯乙烯(TCE)製造下述式(1)所示之TCE的二聚物之步驟，



(1)

此處，步驟(A)包含將式(1)所示之二聚物作為溶劑，在自由基產生劑之存在下以100℃以上之溫度使TCE進行二聚化反應；

(B)從前述式(1)所示之TCE的二聚物藉由氯化及脫氯化氫化反應而製造六氯丁二烯(C_4Cl_6)之步驟，此處，步驟(B)包含在作為反應觸媒的$FeCl_3$之存在下，使TCE的二聚物與氯氣(Cl_2)反應；

(C)以氟化劑將六氯丁二烯(C_4Cl_6)氟化，製造包含1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的氟化生成物之步驟；及

(D)使步驟(C)所得之氟化生成物與一氟化氯(ClF)反應，製造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之步驟。

【請求項8】如請求項7之方法，其中前述步驟(C)所得之氟化生成物進一步包含1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷($C_4Cl_7F_3$)及1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷($C_4Cl_5F_5$)。