

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 17/20

C07C 25/13



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00819647.8

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1215026C

[22] 申请日 2000.6.12 [21] 申请号 00819647.8

[86] 国际申请 PCT/US2000/016129 2000.6.12

[87] 国际公布 WO2001/096267 英 2001.12.20

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.12

[71] 专利权人 佛罗里达大学研究基金会

地址 美国佛罗里达

[72] 发明人 穆尼尔帕拉姆·A·苏布拉马尼亚恩

审查员 李 勇

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 柳春琦

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 氟苯生产方法

[57] 摘要

本发明公开了一种生产氟苯的方法，该法包括：(a)使初始原料氯苯与通式为(AgF)(MF₂)_x的金属氟化物组合物在175℃以上的温度下接触(其中M为Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn或其混合物，x为0~1之间的数字)，所述温度足以移去初始原料中的氯取代基，并将F从金属氟化物组合物中转移到初始原料上(由此生产还原的金属氟化物组合物，其含有通式为AgF_{1-y}的银组分，其中y为0.01~1的数值)；(b)在HF存在下，氧化(a)中还原的金属氟化物组合物，使通式为(AgF)(MF₂)_x的金属氟化物混合组合物再生；(c)将(b)中再生的金属氟化物组合物循环到(a)中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种生产氟苯的方法，包括：

5 (a) 使初始原料氯苯与通式为 $(\text{AgF})(\text{MF}_2)_x$ 的金属氟化物在 175°C 以上的温度下接触，其中 M 为 Cu，并且其中 x 为 0~1 之间的数值，所述温度足以除去初始原料中的氯取代基，并将 F 从金属氟化物中转移到初始原料上，由此生成了还原的金属氟化物，其含有通式为 AgF_{1-y} 的银组分，其中 y 为 0.01~1 的数值；

10 (b) 在 HF 存在下，氧化(a)中还原的金属氟化物，使通式为 $(\text{AgF})(\text{MF}_2)_x$ 的金属氟化物再生；

 (c) 将(b)中再生的金属氟化物循环到(a)中。

2. 权利要求 1 的方法，其中氟苯是通过氯苯和氟化亚银接触制备的。

氟苯生产方法

5

发明领域

本发明涉及一种生产氟苯的方法，该方法通过氯苯和氟化亚银接触生产。

10 背景

氟苯，一种农业化学品中间体，典型的生产方法是在 HF 存在下通过苯胺和亚硝酸钠反应生产。由于该方法中会生成不稳定的重氮盐中间体，从而增加了生产成本。美国专利 NO.4,394,527 公开了一种苯环的单氟化方法，它包括苯化合物在液相中与氟化银反应，该反应中氟化银被还原为氟化亚银。

15

发展一种以更廉价的原料制备氟苯的有效商业方法仍旧是必需的。

发明概述

本发明提供了一种生产氟苯的方法，该法包括：(a) 使初始原料氯苯与通式为 $(AgF)(MF_2)_x$ 的金属氟化物组合物在 175℃ 以上的温度下接触，其中 M 选自 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 或其混合物，其中 x 为 0~1 的数值，所述温度足以除去初始原料中的氯取代基，并将 F 从金属氟化物组合物中转移到初始原料上，由此生成了还原的金属氟化物组合物，其含有通式为 AgF_{1-y} 的银组分，其中 y 为 0.01~1 的数值；(b) 在 HF 存在下，氧化(a)中还原的金属氟化物组合物，使通式为 $(AgF)(MF_2)_x$ 的金属氟化物混合组合物再生；(c) 将(b)中再生的金属氟化物组合物循环到(a)中使用。

25

详述

30 本发明的一个重要方面包括通式为 $(AgF)(MF_2)_x$ 的金属氟化物组合物

和氯苯反应生产氟苯，其中 M 和 x 如上所定义。在本发明的一个实施方案中，在反应条件下，氯苯通过可再生试剂氟化亚银 (AgF)，直到氟苯的转化速度减少到经济上不可行的水平。氯苯 (C₆H₅Cl) 和氟化亚银的接触是在蒸气相中进行的，温度为约 175°C~约 220°C，优选约 200°C~
5 约 220°C。当反应温度升高到 220°C 以上时，氟苯 (C₆H₅F) 进一步氟化，生成二氟苯 (C₆H₄F₂)、三氟苯 (C₆H₃F₃) 和四氟苯 (C₆H₂F₄)。

在第二个实施方案中，氯苯在反应条件下通过可再生试剂 (AgF)(MF₂)_x，直到生成氟苯的转化速度减少到经济上不可行的水平为止。这里第二反应物和氯苯的接触也是在蒸气相中进行的，但温度为约
10 250°C~约 450°C，优选约 275°C~约 325°C，当反应温度升高到 300°C 以上时，氟苯 (C₆H₅F) 进一步氟化，生成二氟苯 (C₆H₄F₂)、三氟苯 (C₆H₃F₃) 和四氟苯 (C₆H₂F₄)。

(AgF)(MF₂)_x 起可再生氟化试剂的作用 (即，已还原的金属氟化物组合物含有还原态的银，诸如能被氧化回到 (AgF)(MF₂)_x 的金属银)。氟
15 化亚银 (AgF) 可以单独使用，也可以用作混合物的一部分。本发明中的金属氟化物混合物 (AgF)(MF₂)_x，其中 M 选自 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 或其混合物，其中 x 为 0~1 之间的数字，可以使用金属氟化物粉末通过传统工程混合技术制备得到。混合后的金属化合物，诸如 AgMnF₃、AgFeF₃、
20 AgCoF₃、AgNiF₃、AgCuF₃ 和 AgZnF₃，可以通过在惰性气氛 (例如，氮气和氩气) 中，将 AgF 和 MF₂ 的 1:1 摩尔混合物加热到约 400°C~约 450°C 至少约 1 小时来制备，其中 M 如上所定义。粉末也可以制成颗粒和小球。

典型地，接触时间为约 1~约 120 秒 (例如，约 5~约 60 秒)。

反应也可在惰性气体存在下进行，该惰性气体在反应条件下稳定，诸
25 如氮气或氩气。

未反应的氯苯可以循环进入反应器中以生产另外的氟苯。氟苯可以从反应产物和任何未反应的苯中回收，这可通过传统方法诸如蒸馏来完成。

氟化亚银可以从用过的氟化物试剂中再生，再生可以通过在约 250°C~
30 约 500°C 下与氧气及 HF 反应来完成，也可以通过将用过的氟化物试剂转化为稳定的盐 (如 AgNO₃) 并将所述盐与 HF 反应来完成。氧气可以用

惰性气体诸如氮气和氩气稀释。

反应区及其相关进料管线和流出管线以及相关组件应该由耐氟化氢的材料构成。众所周知，氟化技术中采用的典型结构材料包括：不锈钢，尤其是奥氏体钢，大家熟知的高镍合金，诸如 Monel[®]镍-铜合金，Hastelloy[®]镍基合金和 Inconel[®]镍铬合金，以及镀铜钢。碳化硅也适于制备反应器。

无须进一步详细阐述，本领域中的技术人员能够通过此处的描述，充分利用本发明专利。下面的实施方案是用于说明的，而不是以任何方式构成对其它公开内容的限制。

10 实施例

实施例 1

氟苯的制备

将氟化亚银 (AgF, 5g) 填装入 Inconel[®]镍合金管式反应器中。在氮气流下将催化剂加热到反应温度。氮气在催化剂上穿过氯苯，其流量调节为 30 cc/min.。反应产物采用 Hewlett Packard 6890 气相色谱仪/5973 质谱仪分析。所有分析结果都以面积%表示，并示于表 1 中。

表 1

运行编号	T (°C)	% C ₆ H ₅ Cl	% C ₆ H ₅ F	% C ₆ H ₄ F ₂	% C ₆ H ₃ F ₃	% C ₆ H ₂ F ₄
1	200	75.1	20.4	-	-	-
2	210	77.3	22.7	-	-	-
3	220	68.7	26.3	5	-	-
4	230	60.5	33.5	6	-	-
5	240	42.8	47	10.2	-	-
6	250	28.5	56.7	9.6	-	-
7	260	9.4	70.1	20.5	-	-
8	270	4.2	67	28.7	-	-
9	280	<0.1	58.8	36.2	5	-
10	290	<0.1	52.2	41	6.8	<0.1
11	300	<0.1	45.5	46.3	8.2	<0.1
12	310	<0.1	37.4	49.1	13.6	<0.1

实施例 2

- 将 5g AgCuF_3 填装入 Inconel[®] 镍合金管式反应器中。催化剂在氮气流下加热到反应温度。氮气在催化剂上穿过氯苯，其流量调节为 30 cc/min.。
- 5 反应产物采用 Hewlett Packard 6890 气相色谱仪/5973 质谱仪分析。所有分析结果都以面积%表示，并示于表 2 中。

表 2

运行编号	T (°C)	% $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	% $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	% $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	% $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClF}$	% $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$
1	250	99.9	<0.1	-	-	-
2	300	84.2	15.8	-	<0.1	-
3	350	44.8	34.8	9.9	1.7	-
4	400	23.2	39	37.8	<0.1	-
5	450	21.2	29	44.9	-	5 ^a

^a $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$ (<0.1%) 也被检测。