

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110128239 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201910333961.7

C07C 19/041(2006.01)

(22)申请日 2012.12.18

(30) 优先权数据

61/579,105 2011.12.22 US

(62)分案原申请数据

201280063371.3 2012.12.18

(71)申请人 蓝立方知识产权有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 M·M·蒂尔托威德乔乔

D·E·伦道夫

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 呈亦华 吕小羽

(51) Int. Cl.

C07G 17/10(2006.01)

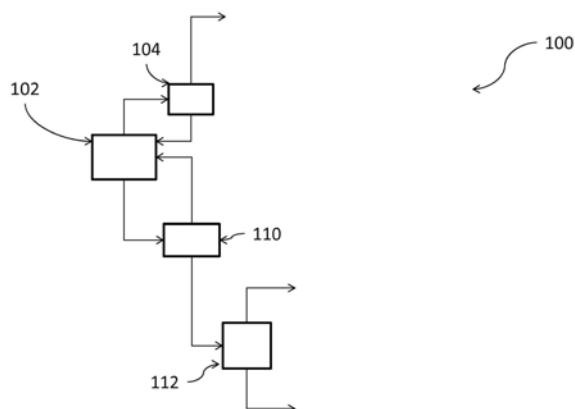
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

生产四氯甲烷的方法

(57) 摘要

本发明提供了四氯甲烷的生产方法。本方法包括用自由基引发剂催化包含经部分氯化的甲烷的原料流的氯化。由此相对于需要使用高温和/或高压的常规方法而言节省了成本，并且减轻了或消除了安全性顾虑。



1. 四氯甲烷的生产方法,所述方法包括:

将包含亚甲基氯和甲基氯并且不包含甲烷的原料流在紫外光照射下或者在自由基引发剂的存在下在反应器中氯化,以提供包含氯气、HCl、甲基氯和亚甲基氯的塔顶流,以及包含甲基氯、亚甲基氯、氯仿、四氯甲烷和重质副产物的有机液体产物,其中该反应在包含通过所述方法生产的四氯甲烷的溶剂中进行;

将所述塔顶流中的氯气、甲基氯和亚甲基氯循环返回至所述反应器;

将所述有机液体产物中的甲基氯、亚甲基氯和氯仿循环返回至所述反应器,以提供包含四氯甲烷和重质副产物的产物流;和

纯化和提供来自所述产物流中的四氯甲烷。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述自由基引发剂包括紫外光。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述自由基引发剂包括偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、甲基乙基酮过氧化物、丙酮过氧化物或这些物质中任何数量的组合。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氯化在低于150°C的温度下实施。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述原料流还包含氯仿。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在小于140psig的压力下实施。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述HCl作为无水HCl回收。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中氯原子源包括氯气、磺酰氯或这些物质的组合。

生产四氯甲烷的方法

[0001] 本案是本申请人于2012年12月18日提交的申请号为201280063371.3、题为“生产四氯甲烷的方法”的专利申请的分案申请，该母案的全部内容通过引用并入本分案。

技术领域

[0002] 本发明涉及生产四氯甲烷的方法。

背景技术

[0003] 氢氟烃(HFC)产品广泛地用于许多应用，包括致冷、空气调节、泡沫膨胀、和作为用于气溶胶产品包括医用气溶胶装置的推进剂。虽然已经证明HFC比它们所替代的氯氟烃和氢氯氟烃产品更为气候友好，但现在已经发现它们表现出明显的全球变暖潜力(GWP)。

[0004] 对当前氟烃产品的更可接受的替代品的寻找已经引起氢氟烯烃(HFO)产品的出现。相对于它们的前任，预期HFO以它们较低的GWP的形式对大气施加较小的影响。有利地，HFO还表现出低可燃性和低毒性。

[0005] 因为HFO的环境和进而经济重要性已经显现，因此对在它们的生产中使用的前体存在需求。许多合乎期望的HFO化合物——例如2,3,3,3-四氟丙-1-烯——通常可以利用氯烃原料并且特别是氯化的丙烷和/或丙烯来生产，所述氯烃原料也可用作制造聚氨酯发泡剂、杀生物剂和聚合物的原料。

[0006] 不幸的是，许多氯化丙烯可能具有有限的商业可获得性，和/或只能以过高的成本获得。这可能至少部分是因为以下事实：用于其制备的常规方法可能需要使用过度昂贵的原料和/或起始材料、或者另外所述原料和/或起始材料可实现的生产量太有限，导致制造商不能够以用作原料所需的大规模经济地生产。

[0007] 例如，一些常规方法可能需要高度氯化丙烷或丙烯作为起始材料，其转而由通常不容易获得的原料制备。所述原料可以以有限的量作为其它方法的副产物生产，或者可以在选择性和/或产率、方法操作和/或成本投入、安全性、和/或环境可接受性方面次优的方法生产。

[0008] 因此，提供可用于氯烃前体的合成中的原料的改进的生产方法，将是合乎期望的，其中所述氯烃前体转而在致冷剂及其他商业产品的合成中用作原料。更具体地，这样的方法如果提供商业上有用的产率和/或选择性、在低强度并因此更安全的条件下可操作，则将提供优于现有技术状态的改进。

发明内容

[0009] 本发明提供生产四氯甲烷的方法。有利地，所述方法利用经部分氯化的甲烷作为起始材料，并用自由基催化剂催化对其的氯化。因此，可使用利用甲烷作为起始物质、强度比用于生产四氯甲烷的常规方法更低的工艺条件。尽管使用的温度和压力较低并且由此节省了成本，但是以比由常规方法所提供的产率更高的产率生产氯仿和四氯甲烷。通过将转化率维持在小于90%，可观察到对于四氯甲烷的较高的反应选择性，以及生产无水HCl作为

反应副产物。反应物的循环可提高反应产率和总的转化率，并提供甚至进一步的成本节约。

[0010] 在一个方面，本发明提供了生产四氯甲烷的方法。所述方法包括用自由基催化剂催化包含经部分氯化的甲烷的原料流的氯化。所述方法可在液相中、在溶剂的存在下实施。在一些实施方式中，所述溶剂可为由所述方法所生产的四氯甲烷。在一些实施方式中，所述原料流不包含甲烷，并且在所述实施方式或其它实施方式中，所述原料流可包含氯仿，其单独或与甲基氯和/或二氯甲烷组合存在。所述自由基催化剂可包括紫外光、偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、甲基乙基酮过氧化物、丙酮过氧化物或这些物质中任何数量的组合。所述方法的温度可低于100°C，并且期望压力小于100psig。在一些实施方式中，可将无水HCl从所述方法回收。

[0011] 本发明方法所提供的优点可通过利用四氯甲烷来生产其它下游产品(例如1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,3-四氯丙烯)而进一步体现。

[0012] 本发明还包括下列项目：

[0013] 1. 四氯甲烷的生产方法，其包括用自由基催化剂催化包含经部分氯化的甲烷的原料流的氯化。

[0014] 2. 项目1的方法，其中所述反应在液相中实施。

[0015] 3. 项目2的方法，其中所述反应在溶剂中实施。

[0016] 4. 项目3的方法，其中所生产的四氯甲烷充当溶剂。

[0017] 5. 项目1的方法，其中所述原料流包含氯仿、二氯甲烷、甲基氯或这些物质的组合。

[0018] 6. 项目5的方法，其中所述原料流不包含甲烷。

[0019] 7. 项目1的方法，其中所述自由基引发剂包括紫外光、偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、甲基乙基酮过氧化物、丙酮过氧化物或这些物质中任何数量的组合。

[0020] 8. 项目7的方法，其中所述自由基引发剂包含AIBN。

[0021] 9. 项目8的方法，其中所述自由基引发剂包含AIBN和紫外光。

[0022] 10. 项目2或3的方法，其中所述方法在低于150°C的温度下实施。

[0023] 11. 项目1或10的方法，其中所述方法在小于140psig的压力下实施。

[0024] 12. 项目1的方法，其中HCl作为副产物产生并将其以无水HCl形式回收。

[0025] 13. 项目1的方法，其中氯原子源包括氯气、碘酰氯或这些物质的组合。

[0026] 14. 项目1的方法，其还包括将未反应的经部分氯化的甲烷循环至氯化反应器中。

[0027] 15. 项目14的方法，其中所述循环流包含四氯甲烷。

附图说明

[0028] 图1示出了根据一个实施方式的四氯甲烷的生产方法的示意图。

具体实施方式

[0029] 本说明书提供了某些定义和方法，以更好地限定本发明和指导本领域的普通技术人员实施本发明。对于具体的术语或短语提供或没有提供定义不意味着暗示任何特别的重要性、或没有重要性。确切地说，并且除非另有说明，术语将按照相关领域普通技术人员常规的用法理解。

[0030] 术语“第一”、“第二”等等在本文中使用时不表示任何次序、量或重要性，而是用来区分一个要素与另一个。同样，不带数量指示的指称物不表示量的限制，而是表示存在至少一个所指称项，并且术语“前面”、“背面”、“底部”和/或“顶部”，除非另外注明，仅仅用于描述方便起见，并不限于任何一个位置或空间定向。

[0031] 如果公开了范围，那么涉及相同组分或性质的所有范围的端点是包含性的并可独立组合（例如，“直至25wt%，或更具体地说，5wt%至20wt%”的范围包括端点和“5wt%至25wt%”范围中的所有中间值在内，等等）。在本文中使用时，转化百分率（%）意味着表明反应器中反应物的摩尔或质量流量的改变与进入流量的比率，而选择性百分率（%）是指反应器中产物的摩尔流量改变与反应物摩尔流量改变的比率。

[0032] 在整个说明书中提到“一种实施方式”或“实施方式”，是指结合实施方式描述的具体特征、结构或特性包含在至少一种实施方式中。因此，短语“在一种实施方式中”或“在实施方式中”在整个说明书的各种地方出现不一定是指同一实施方式。此外，所述具体的特征、结构或特性可以在一种或多种实施方式中以任何合适的方式组合。

[0033] 此外，“M1”可用作氯甲烷或甲基氯(CH_3Cl)的缩写，“M2”可用作二氯甲烷或亚甲基氯(CH_2Cl_2)的缩写，“M3”可用作三氯甲烷或氯仿(CHC_1_3)的缩写，并且“M4”可用作四氯甲烷或四氯化碳(CCl_4)的缩写。

[0034] 本发明提供生产四氯甲烷的有效方法。四氯甲烷为在例如1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,3-四氯丙烯的生产中所期望利用的重要原料。在本发明之前，四氯甲烷主要作为全氯乙烯的生产方法的副产物来生产，并且其量不足以用作多种方法中的原料。尽管已知直接生产四氯甲烷的方法，但是这些常规方法可能通常需要使用高强度的工艺条件，例如高温和高压，而提供差的四氯甲烷产率和选择性。此外，本领域技术人员已知使用所述条件的方法为挥发性的并且通常为爆炸性的。而且，使用高强度工艺条件增加了方法成本，所述方法成本不仅包括使用成本的形式，而且还包括为实现和/或容纳所述条件可能必需的专业设备的形式。

[0035] 本方法利用包含经部分氯化的甲烷的原料流。在一些实施方式中，所述原料流可包含氯仿，其单独或与甲基氯和/或二氯甲烷组合存在。在这些或其它实施方式中，所述原料流可不含甲烷。原料流中不存在甲烷是有利的，因为甲烷不是十分溶解于四氯甲烷中，并且因此在其存在下会需要高压以使反应混合物中的甲烷保持在溶液中。因为本方法不利用甲烷作为反应物，所以可使用较低的压力，并且承担较小的资本成本和能量成本。

[0036] 所述原料流的氯化期望用一种或多种自由基引发剂催化。使用一种或多种自由基引发剂不仅为所述反应提供了可接受的速率，而且还可提高四氯甲烷的产率，以及氯甲烷的选择性，特别是当将所述原料流的转化率限制至小于90%、或小于80%、或小于70%、或甚至到60%时。更具体而言，当原料流转化率为60%时，氯仿和四氯甲烷可以以4:1、或1:1、或甚至1:2的比率生产，并生成非常少的甲基氯或亚甲基氯。

[0037] 很多自由基引发剂是已知的，并且这些物质中的任何一种均可用于本发明方法中。合适的自由基引发剂的实例包括但不限于：包含一个或多个偶氮基团的化合物($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$)，例如偶氮二异丁腈(AIBN)或1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)(ABCN)；以及有机过氧化物，例如二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、甲基乙基酮过氧化物和丙酮过氧化物。也可利用这些物质中任何数量的组合。在一些实施方式中，可优选使用AIBN，其单独使用或者与紫外光

或可见光或热组合使用。

[0038] 所期望的自由基引发剂可以本体形式或以与基体连接的方式提供,所述基体例如活性炭、石墨、二氧化硅、氧化铝、沸石、氟化石墨和氟化氧化铝。

[0039] 所期望的自由基引发剂的量将取决于所选的特定引发剂以及其它反应条件。一般而言,应利用足够的引发剂来提供对反应工艺条件(例如,所需温度的下降)或所实现的产品的一些改善,但如果仅仅出于经济实用性的原因,不使用多于将提供任何额外益处的量。

[0040] 仅出于示例的目的,可用的自由基引发剂浓度将各自在0.0001重量%至10重量%的范围内变化,或者在0.001重量%至1重量%的范围内变化,或者优选在0.01重量%至0.1重量%的范围内变化,包括在所述范围之间的所有子范围之内。

[0041] 至少部分由于使用至少一种自由基引发剂,以及也许至少在一些实施方式中,原料流中不包含甲烷,本发明的方法可在较低强度的条件下实施,例如在比常规方法低的压力和/或温度下实施。更特别地,本发明的方法可期望地在小于或等于140psig、或者小于或等于120psig、或者甚至小于或等于100psig的压力下实施。此外,低于或等于150°C、或者低于或等于120°C、或者低于或等于100°C的温度是合适的。在一些实施方式中,可循环未反应的反应物,或可利用其它的溶剂,以帮助反应器中的热管理。所述方法可在液相中、在溶剂的存在下实施。在一些实施方式中,由所述方法所生产的四氯甲烷可充当溶剂。

[0042] 同时使用低温和低压也是预期的,但不是需要的,并且在其中期望同时使用两者的实施方式中,可使用低于或等于120°C的任何温度与小于或等于100psig的压力的任何组合。例如,如果压力理想地小于或等于140psig,温度可为环境温度,或者低于或等于120°C、或者低于或等于100°C。类似地,如果压力理想地小于或等于120psig,温度可为环境温度,或者低于或等于140°C、或者低于或等于120°C、或者低于或等于100°C等等。

[0043] 在一些实施方式中,本发明的方法理想地在液相中实施。用于生产四氯甲烷的液相方法与使用气相反应生产四氯甲烷的常规方法相比可具有优点,这至少是因为液相方法的生产使用成本较低,其中不需要蒸发反应物。此外,用于本发明液相方法中的较低的反应温度易于导致比气相方法中所用的较高温度更低的结垢率。较高的结垢率反过来又易于限制反应器寿命并且可导致不想要的副产物形成。

[0044] 所述方法的氯化步骤可使用任何氯化剂实施,并且这些氯化剂中的几种是本领域中已知的。示例性的氯化剂包括但不限于氯气和/或磺酰氯(SO₂Cl₂)。如果使用磺酰氯,可将副产物SO₂与Cl₂催化重新结合以再生为磺酰氯,然后可将磺酰氯循环至所述方法。

[0045] 本发明方法可在任何合适的反应器中实施,并且理想地使用能够连续操作的反应器实施。在一些实施方式中,所述方法可有利地在连续搅拌釜式反应器中实施。搅拌反应混合物可导致反应速率提高,并因此可用于一些实施方式中。

[0046] 所述方法的经济学因素,例如如产率和/或选择性所证明的,可通过将未反应的反应物循环至反应器中提高。所述循环也可辅助所述方法的热调节。所述方法的经济学因素可通过使得一种或多种可使用的副产物(例如氯化氢)回收而进一步提高。而且,因此在一些实施方式中对其作出规定。例如,可将氯化氢从所述方法中通过施用蒸馏塔而回收,其中将原料流引入蒸馏塔中,并从所述蒸馏塔中将氯化氢理想地回收;在引入蒸馏塔之前,将原料流在-40°C至0°C的温度下冷凝。

[0047] 在另外的实施方式中,可优化所述方法的一个或多个反应条件,以提供甚至进一

步的优点,即在选择性、转化率或反应副产物的生产方面的改善。在某些实施方式中,优化多个反应条件,可见到在选择性、转化率和所产生的反应副产物的生产方面的甚至进一步的改善。

[0048] 可优化的所述方法的反应条件包括方便调节的任何反应条件,例如可通过利用在制备史(footprint)中已存在的设备和/或材料而进行调节的反应条件,或者可以以低资源成本获得的反应条件。所述条件的实例可包括但不限于对反应物的流量、摩尔比等的调节。

[0049] 虽如上所述,但本文所描述的每个步骤所采用的具体条件不是关键的并且其容易地由本领域技术人员确定。重要的是,含有部分经氯化的甲烷的原料流用自由基催化剂催化以提供四氯甲烷。所述原料流可包含氯仿和二氯甲烷中的任一种或二者,并且还可包含甲基氯以及理想地不含有甲烷。还有利的是产生了无水氯化氢。在其中所述方法是在液相中进行的那些实施方式中提供了进一步的优点。本领域技术人员将能容易地确定每一步骤的合适的设备,以及理想地进行所述步骤的具体条件。

[0050] 所述方法的示意图示于图1中。如图1中所示,在方法100中,将包含氯甲烷和亚甲基氯的混合物的原料流在反应器102中的液相中氯化以产生氯仿和四氯甲烷。将来自反应器102的塔顶流(包含过量的氯气、HCl、甲基氯和亚甲基氯)进料到分离塔104中,其中HCl被纯化在塔顶流中。将分离塔104的塔底流(包含未反应的氯气、甲基氯和亚甲基氯)循环返回至反应器102。反应器102的有机液体产物(包含甲基氯、亚甲基氯、氯仿和四氯甲烷)送到分离塔110,其提供包含甲基氯、亚甲基氯和氯仿的塔顶流,将所述塔顶流循环返回至反应器102。将分离塔110的塔底流(包含四氯甲烷和重质副产物)提供至分离塔112。在塔112中,纯化四氯甲烷并将其以塔顶产物流的形式提供,并将重质副产物通过塔底流进行处理。

[0051] 通常可对由本发明方法所产生的四氯甲烷进行处理以提供进一步的下游产品,包括氢氟烯烃,例如1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,3-四氯丙烯。因为本发明提供了改善的四氯甲烷的生产方法,所以预想所提供的改善将进一步提供对于这些下游方法和/或产品的改善。由此本文中也可提供用于生产四氯丙烷和五氯丙烷和/或四氯丙烯和五氯丙烯的改善方法。

[0052] 四氯甲烷转化为四氯丙烷和五氯丙烷和/或四氯丙烯和五氯丙烯可宽泛地包括四氯甲烷和乙烯的催化反应。一个更具体的实例可涉及这样一种方法,其中使四氯甲烷的原料流与乙烯在少于2mol%的一种或多种包含铁(例如 FeCl_3)的催化剂以及任选0.1至5mol%的含磷助催化剂存在下反应。所述反应通常在50°C至150°C的温度和1atm至14atm的压力下实施。在所述条件下,预期四氯甲烷的转化率为80%至100%,其中主要产物为1,1,1,2,3-五氯丙烷。

[0053] 本发明的一些实施方式现在将在下面的实施例中描述。

[0054] 实施例1.由亚甲基氯转化为氯仿和四氯甲烷

[0055] 使亚甲基氯(M2)与氯气在液相中于82°C和70psig下、在40瓦紫外光(UV black light)的存在下于1英寸ID的管式反应器中反应,其中所述反应器带有环境压力下的温度调节为15°C的水浴的循环水的夹套。将有机相用装备有30米DB-5熔融石英毛细管柱的Varian 6000气相色谱仪分析。采用69-70分钟的停留时间和1.32的亚甲基氯/氯气摩尔进料比,液体产物分析示出22.72重量%的亚甲基氯、53.3重量%的氯仿和24重量%的四氯甲烷。换言之,在66%的亚甲基氯转化率下,获得3/1的氯仿/四氯甲烷摩尔产物比。

[0056] 实施例2.由甲基氯和亚甲基氯转化为氯仿和四氯甲烷

[0057] 使甲基氯和亚甲基氯(摩尔比为1:4)与氯气在液相中于84℃和70psig下、在100ppm的AIBN的存在下于^{1/2}英寸ID且18英寸长的管中反应。当甲基氯的流量为1grmol/hr、亚甲基率的流量为4grmol/hr且氯气的流量为2.5grmol/hr时,获得61.4%的甲基氯转化率和27.5%的亚甲基氯转化率。产物混合物包含4.1重量%的甲基氯、48.4重量%的亚甲基氯、38.0重量%的氯仿和9.5重量%的四氯甲烷。测得氯仿与四氯甲烷的比率为5.2。

[0058] 实施例3.由氯仿氯化为四氯甲烷

[0059] 将45至55加仑的液体氯仿在35℃至40℃的温度下使用波长为300至500毫微米的400瓦H1汞蒸汽灯氯化。所述反应在装备有三角形氯气鼓泡器(bubbler)和三光孔的30英寸ID的镍槽中实施。所述液体产物中四氯甲烷的百分比通过使用比重确定。在加入300lbs的Cl₂之后,在产物混合物中获得95mol%的四氯甲烷。

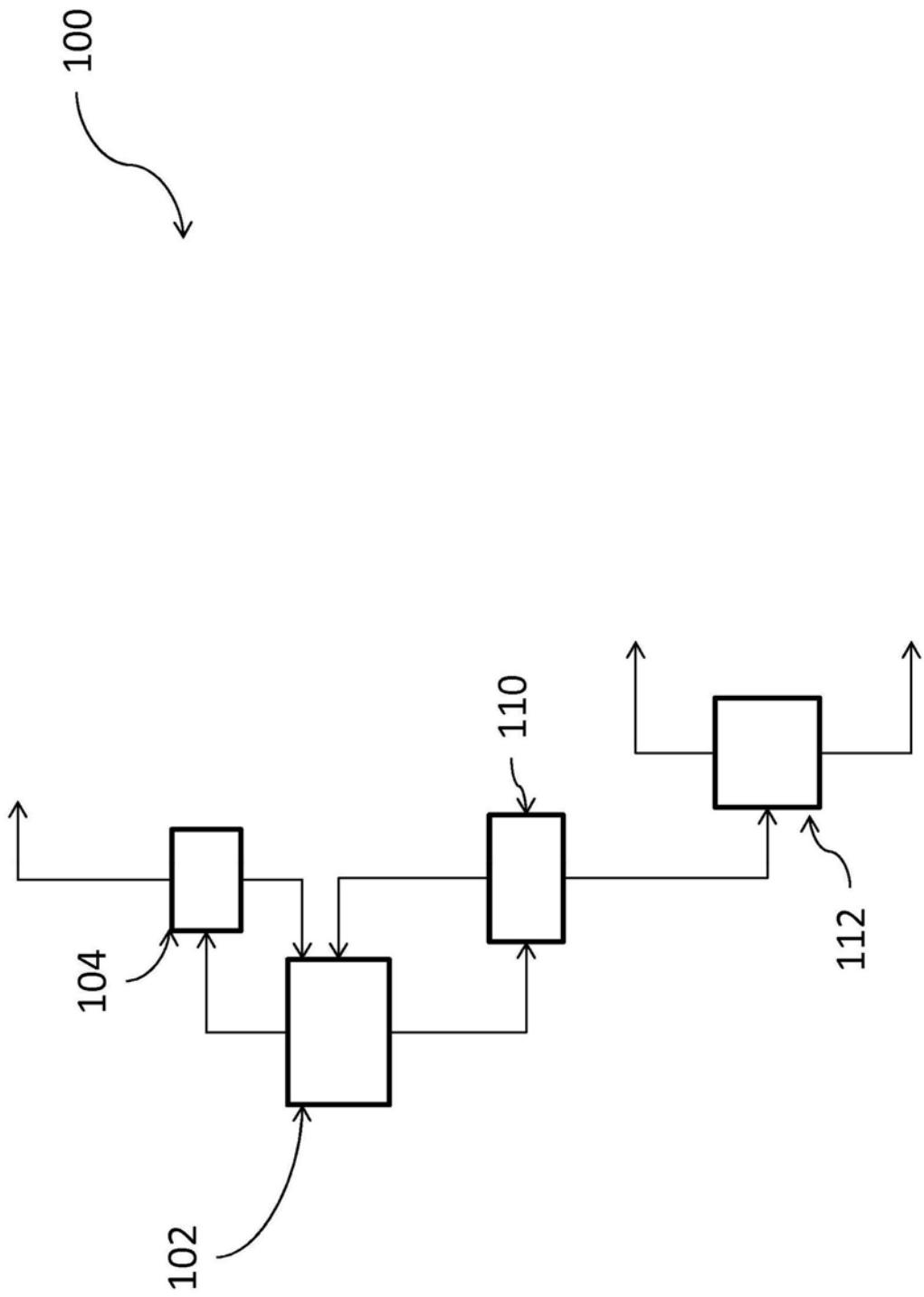


图1