



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109476566 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(21)申请号 201780046568.9

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

(22)申请日 2017.07.24

代理人 蔡文清 江磊

(30)优先权数据

62/366,680 2016.07.26 US

(51)Int.Cl.

C07C 17/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 17/25(2006.01)

2019.01.25

C07C 19/01(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C07C 21/04(2006.01)

PCT/US2017/043473 2017.07.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/022491 EN 2018.02.01

(71)申请人 西方化学股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

(72)发明人 J·L·道金斯 D·霍利斯

K·S·卡拉莫 B·考尔德伍德

M·A·贾蒙

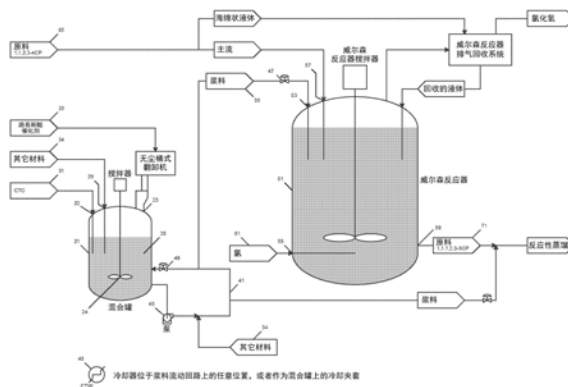
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种用于生产氯化烃的方法

(57)摘要

一种任选地在四氯化碳存在下通过引入1,1,1,3-四氯丙烷、氯和路易斯酸催化剂来生产1,1,1,2,3-五氯丙烷的方法,改进包括:将路易斯酸作为氯化烃中的浆料引入。



1. 一种任选地在四氯化碳存在下通过引入1,1,1,3-四氯丙烷、氯和路易斯酸催化剂来生产1,1,1,2,3-五氯丙烷的一类方法,改进包括:将路易斯酸作为氯化烃中的浆料引入。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,在将浆料引入1,1,1,3-四氯丙烷和氯之前对浆料进行连续搅拌。

3. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述连续搅拌在连续搅动的浆料罐中进行。

4. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述连续搅拌由浆料连续循环通过浆料回路引起。

5. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述氯化烃是四氯化碳。

6. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述路易斯酸是氯化铁。

7. 如前述任一项所述的方法,其中,将1,1,1,3-四氯丙烷、氯和路易斯酸催化剂引入反应器中,并且浆料回路保持在超过反应器内压力的压力下。

8. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述浆料包含分散或溶解在四氯化碳中的约1至约15重量%的路易斯酸催化剂。

9. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述浆料中路易斯酸的浓度是基本均匀的。

10. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述浆料回路中浆料的温度保持在低于四氯化碳的沸点的温度。

11. 一种在路易斯酸催化剂存在下通过反应性蒸馏将1,1,1,2,3-五氯丙烷转化为1,1,2,3-四氯乙烯的一类方法,改进包括:在再沸器内对包含1,1,1,2,3-五氯丙烷和路易斯酸催化剂的粗产物流进行加热,所述再沸器在满足以下特征的条件下进行操作:所述条件抑制蒸馏塔和再沸器内沉积物形成或反应。

12. 如权利要求11所述的方法,其中,所述路易斯酸是氯化铁。

13. 如权利要求11-12中任一项所述的方法,其中,所述再沸器是与蒸馏塔流体连通的强制循环再沸器。

14. 如权利要求11-13中任一项所述的方法,其中,通过再沸器的粗产物流的速度是至少1m/s。

15. 如权利要求11-13中任一项所述的方法,其中,所述粗产物流在再沸器内沿管侧行进。

16. 如权利要求11-13中任一项所述的方法,其中,所述再沸器包括管子,并且跨越管子的热通量小于44kW/m²。

17. 一种生产1,1,1,2,3-五氯丙烷的方法,所述方法包括:

(i) 在氯化烃中,提供路易斯酸催化剂的浆料;

(ii) 使浆料连续循环通过与反应器流体连通的浆料回路;以及

(iii) 将1,1,1,3-四氯丙烷、氯和浆料引入反应器。

18. 一种将1,1,1,2,3-五氯丙烷转化为1,1,2,3-四氯丙烷的方法,所述方法包括:

(i) 提供1,1,1,2,3-五氯丙烷与路易斯酸催化剂的混合物;

(ii) 在强制循环再沸器中对混合物进行加热;以及

(iii) 将经加热的混合物从强制循环再沸器引入塔中,由此对在路易斯酸催化剂的存

在下加热1,1,1,2,3-五氯丙烷而形成的1,1,2,3-四氯乙烯进行蒸发。

一种用于生产氯化烃的方法

[0001] 本申请要求2016年7月26日提交的美国临时申请系列号62/366,680的权益,其通过引用纳入本文。

发明领域

[0002] 本发明的实施方式提供了用于生产氯化烃的方法,特别是用于生产1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,3-四氯丙烯的方法

背景技术

[0003] 已经提出氢氟烯烃(HFO)作为“第四代”制冷剂。还已经提出将这些化合物用作发泡剂、杀生物剂、和单体原料。大多数工业上可用的合成技术需要氯化烃原料来生产HFO。特别是2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)可以通过采用1,1,2,3-四氯丙烯(HCC-1230xa)原料来生产。

[0004] 美国公开第2009/0216055A1教导了通过对1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)脱氯化氢来生产1,1,2,3-四氯丙烯的方法。该专利公开教导了可以通过对1,1,1,3-四氯丙烷(HCC-240fa)、氯和路易斯酸催化剂的反应混合物进行加热在单个反应容器中生产1,1,1,2,3-五氯丙烷。路易斯酸催化剂使1,1,1,3-四氯丙烷脱氯化氢以形成1,1,3-三氯丙烯,然后1,1,3-三氯丙烯在催化剂存在下与氯反应生成1,1,1,2,3-五氯丙烷。将催化剂(例如氯化铁)连续或周期性地加入反应器中,并且通常保持在30-1000ppm。将产物连续或周期性地加入反应性蒸馏系统,其中,在路易斯酸催化剂(如氯化铁)的存在下使1,1,1,2,3-五氯丙烷脱氯化氢成1,1,2,3-四氯丙烯。所采用的蒸馏系统包括反应区、分离区和冷凝区。对反应区中的液体进行加热和搅拌。可以通过容器上的夹套、通过内部热量交换器或通过外部热量交换器来提供热量,并且可以通过泵的循环或搅动来提供搅拌。

[0005] 因为1,1,2,3-四氯丙烯是合成某些HFO的重要原料,所以需要提高1,1,2,3-四氯丙烯生产方法的效率。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明的一个或多个实施方式提供了一种任选地在四氯化碳存在下通过引入1,1,1,3-四氯丙烷、氯和路易斯酸催化剂生产1,1,1,2,3-五氯丙烷的方法,改进包括:将路易斯酸作为氯化烃中的浆料引入。

[0008] 本发明的其它实施方式提供了一种在路易斯酸催化剂存在下通过反应性蒸馏将1,1,1,2,3-五氯丙烷转化为1,1,2,3-四氯丙烯的方法,改进包括:在再沸器内对包含1,1,1,2,3-五氯丙烷和路易斯酸催化剂的粗产物流进行加热,所述再沸器在抑制蒸馏塔和再沸器内反应或沉积物形成的条件下进行操作。

[0009] 本发明的其它实施方式提供了一种生产1,1,1,2,3-五氯丙烷的方法,所述方法包括:(i)在氯化烃中,提供路易斯酸催化剂的浆料;(ii)使浆料连续循环通过与反应器流体连通的浆料回路;以及(iii)将1,1,1,3-四氯丙烷、氯和浆料引入反应器。

[0010] 本发明的其它实施方式提供了一种将1,1,1,2,3-五氯丙烷转化为1,1,2,3-四氯

丙烷的方法,所述方法包括:(i)提供1,1,1,2,3-五氯丙烷与路易斯酸催化剂的混合物;(ii)在强制循环再沸器中对混合物进行加热;以及(iii)将经加热的混合物从强制循环再沸器引入塔中,由此对在路易斯酸催化剂的存在下加热1,1,1,2,3-五氯丙烷而形成的1,1,2,3-四氯乙烯进行蒸发。

附图说明

[0011] 图1是用于1,1,1,2,3-五氯丙烷制备的系统的示意图,其中,所述方法包括用于将路易斯酸递送到反应器的浆料回路。

[0012] 图2是用于在路易斯酸存在下使1,1,1,2,3-五氯丙烷脱氯化氢的系统的示意图。

[0013] 示例性实施方式的详述

[0014] 本发明的实施方式提供了至少部分基于通过对1,1,1,3-四氯丙烷进行氯化来合成1,1,1,2,3-五氯丙烷的方法的发现,其中,将一种或多种路易斯酸催化剂(如,氯化铁)从浆料系统递送到反应容器,其中,催化剂在氯化烃(例如,四氯化碳)中浆化。认为通过单独制备催化剂浆料可以实现高效,并且可以避免与路易斯酸催化剂相关的问题,例如操作问题和其吸水倾向。该方法还有利地允许对将催化剂引入反应器进行更有限的控制。

[0015] 根据其它实施方式,1,1,1,2,3-五氯丙烷粗料通过蒸馏技术反应性蒸馏而脱氯化氢为1,1,2,3-四氯乙烯,该蒸馏技术在强制循环再沸器内对粗料进行加热。保持再沸器内的流速和热通量以防止蒸馏系统内结垢。实际上,已经发现蒸馏系统内的局部热点会导致催化剂残余物烘烤到系统的表面上。因此,虽然现有技术教导了1,1,1,2,3-五氯丙烷粗料可以通过反应性蒸馏直接处理以形成1,1,2,3-四氯乙烯,但现在已经考虑到特定的蒸馏系统可以提高工艺效率。另外,由于反应性蒸馏在阈值水平的路易斯酸催化剂(例如氯化铁)的存在下进行,预计采用用于将路易斯酸催化剂递送到氯化反应器的相同或类似的浆料系统会有更高的效率。

[0016] 1,1,1,2,3-五氯丙烷合成

[0017] 根据本发明实施方式,1,1,1,2,3-五氯丙烷通过引入1,1,1,3-四氯丙烷、氯、路易斯酸和任选的四氯化碳来进行制备。在这方面中,美国公开号2009/0216055A1通过引用纳入本文。如技术人员所理解的,1,1,1,3-四氯丙烷在反应条件下是液体,因此将氯和路易斯酸催化剂加入1,1,1,3-四氯丙烷液体中,其可能包含在具有四氯化碳的混合物中。在一个或多个实施方式中,将氯作为气体加入,并且可以通过例如浸没在液体中的管子或通过液体中的一种或多种气体分散元件加入到1,1,1,3-四氯丙烷液体中。如技术人员所理解的,已使用多种路易斯酸催化剂作为氯化催化剂,并且本发明实施方式的实践不限于特定的路易斯酸催化剂。氯化铁是常见的氯化催化剂和/或脱氯化氢催化剂,因此参考氯化铁来描述本发明的具体实施方式,但技术人员可以容易地将本文的教导延伸到其它氯化催化剂。

[0018] 根据本发明的实施方式,将在反应条件下部分溶于反应介质的路易斯酸(如氯化铁)引入1,1,1,3-四氯丙烷液体中作为分散(和部分溶解)在氯化烃液体(例如四氯化碳)中的浆料。在一个或多个实施方式中,催化剂通过连续搅拌保持在液体分散体中,所述连续搅拌可以通过例如与含有1,1,1,3-四氯丙烷液体的容器连通的连续循环回路来提供。

[0019] 本发明的一个或多个实施方式的方法可以参考图1进行描述。如图所示,系统11包括路易斯酸混合罐21,该路易斯酸混合罐21通过循环回路41与反应器51(其可以被称为氯

化反应器51) 流体连通。浆料罐21通过进口22接收氯化烃(例如四氯化碳) 31, 并通过进口23接收路易斯酸催化剂33。浆料罐21还可以通过进口26任选地接收其它材料34, 例如, 其它溶剂、催化剂、催化剂配体、或在工艺下游获得的再循环流。在一个或多个实施方式中, 四氯化碳31可以通过进口22连续进料到浆料罐21中, 或者在其它实施方式, 其可以通过进口22周期性注入浆料罐21。类似地, 可以将路易斯酸催化剂33周期性地加入浆料罐21中, 或者在其它实施方式中, 可将路易斯酸催化剂33通过采用连续进料设备连续加入浆料罐21中。例如, 路易斯酸33可以通过采用无尘桶式翻卸机(dustless bucket tipper) 加入浆料罐21。

[0020] 路易斯酸33和四氯化碳31的浆料35通过一个或多个混合元件24在浆料罐21中搅拌混合物而形成, 混合元件24可包括搅拌装置或挡板。混合元件24可以将路易斯酸催化剂充分分散在氯化烃液体(例如, 四氯化碳) 中的方式进行操作; 在具体实施方式中, 搅拌足以在氯化烃中获得基本上均匀的路易斯酸浓度。

[0021] 浆料35通过位于反应器51上游的一个或多个泵43连续循环通过循环回路41, 该泵也可有利地保持回路41内的压力。还可以通过背压阀49的辅助在回路41内保持足够的压力, 背压阀49位于回路41将浆料35递送到反应器51的下游(即, 回路41内的阀47的下游)。移动通过回路41的浆料35可以通过加热或冷却元件45进行加热或冷却。其它材料34(例如, 上文中所述的那些) 也可以任选地注入回路41。在一个或多个实施方式中, 浆料35中各种成分的混合可以通过一个或多个在线混合器(未显示) 来增强。循环回路41还可以包括阀47, 当阀47在打开位置时允许浆料35进料至反应器51。当阀47在关闭位置时, 浆料35通过回路41循环回到混合罐21。阀47可以包括能够由流量信号传感器或类似装置控制的控制阀或电磁阀。

[0022] 反应器51通过进口53从回路41接收浆料35。反应器51还通过进口55接收氯61, 并且通过进口57接收1, 1, 1, 3-四氯丙烷65。此外, 反应器51也可以任选地接收其它材料输入物34, 例如, 如上文所述的那些。反应器流出物63在出口59处作为1, 1, 1, 2, 3-五氯丙烷粗料流71离开反应器51。

[0023] 在一个或多个实施方式中, 浆料35进入反应器51的流量(该流量至少部分地由阀47调节) 可以与进入反应器51的1, 1, 1, 3-四氯丙烷65和氯61的进料速率成比例。

[0024] 在一个或多个实施方式中, 回路41所保持的压力大于反应器51中的压力; 在特定实施方式中, 在考虑潜在的重力辅助的同时, 回路41中的压力足以产生进入反应器51的流动(当阀47打开时)。如技术人员所理解的, 可以在回路41内保持足够的压力, 而阀47通过背压阀49提供流入反应器51的流动。阀49可以包括能够由流量信号传感器或类似装置控制的控制阀或电磁阀。在一个或多个实施方式中, 温度控制器(例如, 元件45) 提供了冷却以保持浆料35的温度低于氯化烃的沸点(例如, 对于四氯化碳, 低于77°C)。在特定实施方式中, 回路温度保持在约0°C至约80°C, 在其它实施方式中, 回路温度保持在约5°C至约60°C, 并且在其它实施方式中, 回路温度保持在约10°C至约40°C。

[0025] 在一个或多个实施方式中, 浆料35中路易斯酸(例如, 氯化铁) 33的浓度可以表示为液体重量内的固体百分比(分散的和可溶的固体)。在一个或多个实施方式中, 浆料35中的固体氯化铁百分比可以为约1重量%至约15重量%, 在其它实施方式中, 该百分比为约2重量%至约10重量%, 并且在其它实施方式中, 该百分比为约3重量%至约7重量%。

[0026] 1, 1, 2, 3-四氯丙烯合成

[0027] 根据本发明实施方式,1,1,1,2,3-五氯丙烷粗料流可以通过反应性蒸馏以形成1,1,2,3-四氯丙烯来进行直接处理。该方法在本领域中通常是已知的,因此,在这方面中,美国公开号2009/0216055A1通过引用纳入本文。如上所述,根据本发明的实施方式,反应性蒸馏通过在强制循环再沸器内对粗产物流进行加热来进行。

[0028] 一个或多个实施方式反应性蒸馏方法可以参考图2进行描述,图2显示了包括蒸馏塔103和再沸器123的反应性蒸馏系统101。如本领域通常所知,塔103包括底部区103A,其中,在该底部区103A收集液体形式的塔底物106(其通常包括约3-5%固体)并形成液面106A。塔103还包括填充区103B[填充材料104(例如栅格材料)和/或塔盘104位于其中]、以及抽出塔盘108。在塔103的上端处,塔103包括顶部空间103C,蒸气通过顶部空间103C离开塔103。

[0029] 在一个或多个实施方式中,再沸器123(也可称为强制循环锅炉123)可以包括单程或多程再沸器。在特定实施方式中,如下文所述,加热流体或介质沿壳侧行进通过再沸器123。本发明的实践不限于所采用的加热流体类型,并且可以包括例如蒸汽。

[0030] 蒸馏塔103和再沸器123通过再沸器回路111流体连通。1,1,1,2,3-五氯丙烷粗料71在液面106A处或液面106A附近进入塔103,更具体地,进入底部103A,在此处粗料71变成包含在塔底物106中。可以将其它路易斯酸催化剂通过例如浆料35(如上所述)引入粗料71中。塔底物106通过出口105进入回路111。流动通过回路111的塔底物106的速度例如通过泵115进行调节。在一个或多个实施方式中,流动通过回路111的塔底物106的速度保持在足以降低再沸器123中的管壁温度的速率,并由此抑制再沸器123中的沉积物反应和/或形成。塔底物106在进口125处进入再沸器123,并且在再沸器123中沿管侧循环。在一个或多个实施方式中,通过再沸器123的塔底物106的速度为至少1m/s,在其它实施方式中,该速度为至少3m/s,在其它实施方式中,该速度为至少5m/s。在这些或其它实施方式中,通过再沸器123的塔底物106的速度为约1m/s至约20m/s,在其它实施方式中,该速度为约2m/s至约12m/s,并且在其它实施方式中,该速度为约3m/s至约9m/s。

[0031] 如上所述,塔底物106沿管侧行进通过再沸器123,在再沸器123,塔底物106经受加热,热量从通过进口126引入的加热流体127(例如,蒸汽)传递到壳侧的塔底物106。在一个或多个实施方式中,跨越再沸器123中管子的热通量小于44kW/m²,在其它实施方式中,热通量小于33kW/m²,并且在其它实施方式中,热通量小于22kW/m²。在这些或其它实施方式中,跨越再沸器123中管子的热通量为约5kW/m²至约44kW/m²,在其它实施方式中,该热通量为约7kW/m²至约33kW/m²,并且在其它实施方式中,该热通量为约10kW/m²至约22kW/m²。

[0032] 塔底物106[包含1,1,1,2,3-五氯丙烯和路易斯酸催化剂(例如,氯化铁)]的加热导致1,1,1,2-五氯丙烷脱氯化氢以产生1,1,2,3-四氯丙烯。

[0033] 塔底物106在排出口129处作为经加热的液体离开再沸器,并且在进口107处注入塔103中,所述进口107位于低于填充区103B的地方;在特定实施方式中,塔底物106在液面106A处或液面106A附近进入。通过出口129离开再沸器123的塔底物106被加热至这样的程度:至少某些目标成分(例如1,1,2,3-四氯丙烯)由于进入塔103时经历的压差而闪蒸(即沸腾),并且,其至少一部分将穿过填充空间103B向着顶部空间103C行进并最终离开蒸气出口109。而且,在一个或多个实施方式中,相对于蒸馏塔103底部,再沸器123可以位于较低高度,从而提供足够的流体静压,由此防止再沸器123内的塔底物过早沸腾。因此,通过回路

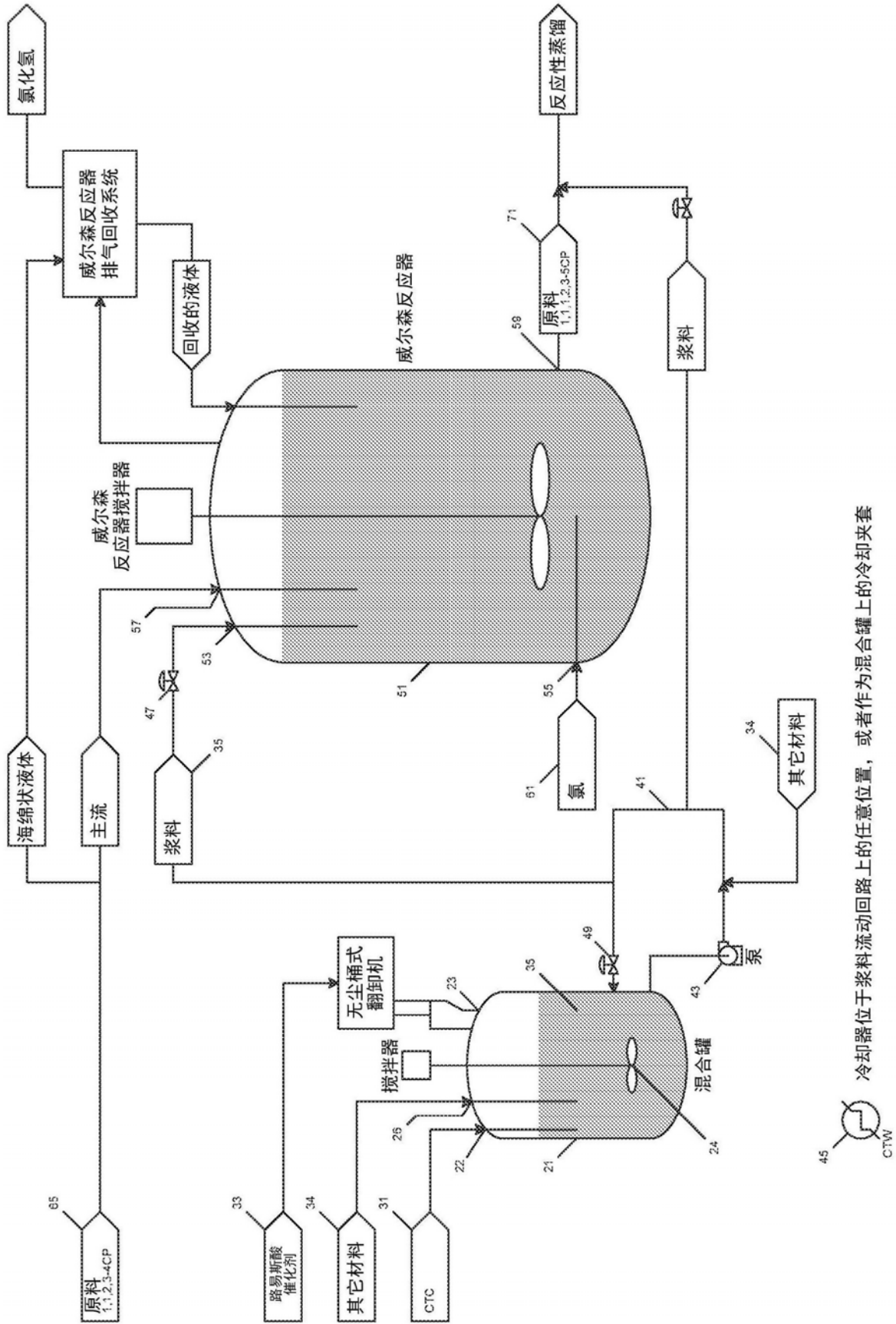
111的流体速度、再沸器123内的热回流和回路111内保持的压力的组合用于抑制管壁上或蒸馏塔103内的沉积物形成和/或反应。

[0034] 在一个或多个实施方式中,蒸气(来自对塔底物106进行加热)可以在填充空间103B处部分冷凝,并且至少部分的蒸气可以通过抽出塔盘108从塔103取出。该冷凝物(其富含1,1,2,3-四氯丙烯)可以再循环回到该工艺中,用于多种有利的用途。例如,可将抽出流117B(可称为密封面冲洗物(seal face flush)117B的)引导至一个或多个泵,例如泵117A,以提供恒定的密封冲洗,这有利地在旋转密封面上保持恒定压力并在长时间的正常工作状态中保持密封。而且,抽出流117C(也可以称为仪器冲洗物117C)可以按路径到达一个或多个仪器(例如底部区103A内的水平仪表),其可以在仪器上提供恒定的冲洗,从而防止固体累积在仪器上。在这些或其它实施方式中,来自抽出塔盘108的冷凝物也可以收集在罐117中,这有利地允许累积体积使得可以随后使用,例如,在反应器的启动期间使用。

[0035] 如技术人员所理解的,所需的1,1,2,3-四氯丙烯将作为蒸气流132通过蒸馏塔103的蒸气出口109离开蒸馏塔103。然后,蒸气流132可以按路径通过冷凝器136,导致所需的氯化烃138(即1,1,1,2,3-五氯丙烷)冷凝,其也可以称为冷凝物流138,同时允许较轻的材料(以及未冷凝的材料)作为轻馏分流140离开。冷凝物流138的一部分可以通过流139经由分配器(未显示)按路径回到塔103,并进入顶部空间103C以回流到填充部。收集剩余的冷凝物138作为所需产物。取决于所需的纯化水平,可以在下游加工中完成冷凝物138的进一步蒸馏和纯化。

[0036] 此外,如图1和图2所示,包含来自循环回路41的路易斯酸的浆料35可以通过阀48与1,1,1,2,3-五氯丙烷粗料流71合并,以提供足够的路易斯酸对脱氯化氢反应进行催化。如图2具体所示,在粗料流71进入塔103之前,浆料35可以与1,1,1,2,3-五氯丙烷粗料流71合并。在未显示的其它实施方式中,可以将浆料35直接引入塔103或回路111。

[0037] 对于本领域技术人员而言不偏离本发明的范围和精神的各種修改和变化将变得显而易见。本发明不应该完全限于本文所阐述的说明性实施方式。



冷却器位于浆料流动回路上的任意位置，或者作为混合罐上的冷却夹套

图1

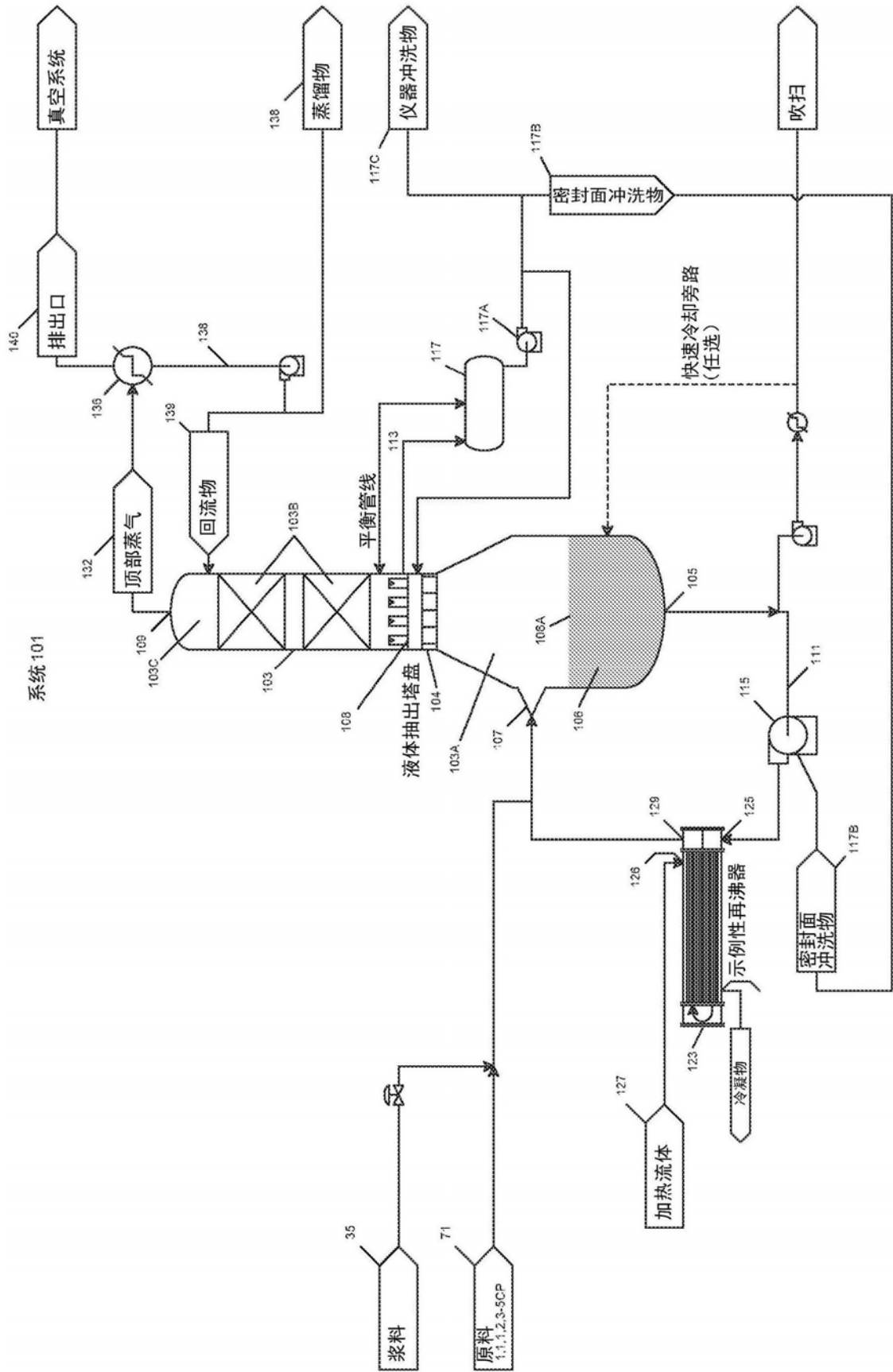


图2