



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116194430 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 30

(21) 申请号 202180055213.2

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

(22) 申请日 2021.09.09

专利代理师 封新琴

(30) 优先权数据

(51) Int.Cl.

63/077,252 2020.09.11 US

C07C 17/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2021/049669 2021.09.09

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2022/056129 EN 2022.03.17

(71) 申请人 蓝立方知识产权有限责任公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 M·蒂尔托维乔乔 J·D·迈尔斯

M·塞尔 F·萨尔茨鲍尔

I·德特金

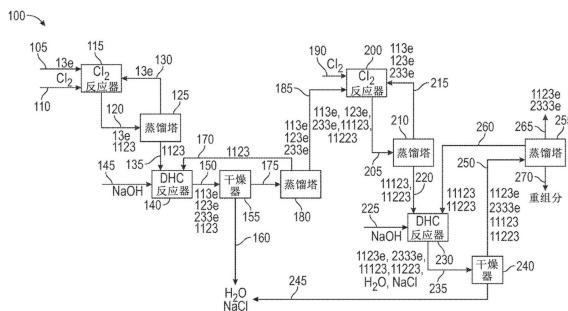
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

用于由二氯丙烯制备五氯丙烷和四氯丙烯的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于由1,3-二氯丙烯制备1,1,2,3-四氯丙烯、2,3,3,3-四氯丙烯或它们的混合物的方法。该方法可包括两个连续的氯化反应和两个连续的脱氯化氢反应。在第一氯化反应中，使1,3-二氯丙烯与氯化剂反应，以形成包含1,1,2,3-四氯丙烷的第一氯化反应产物。在第一脱氯化氢反应中，使该第一氯化反应产物与脱氯化氢试剂反应，以形成包含三氯丙烯的第一脱氯化氢反应产物。在第二氯化反应中，使含有三氯丙烯的反应产物与氯化剂反应，以形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷或1,1,2,2,3-五氯丙烷中的至少一者的第二氯化反应产物。在第二脱氯化氢反应中，使该反应产物与脱氯化氢试剂反应，以形成具有1,1,2,3-四氯丙烯或2,3,3,3-四氯丙烯的第二脱氯化氢反应产物。



1. 一种方法,其包括:

在第一氯化反应中,使1,3-二氯丙烯与氯化剂反应,以形成包含1,1,2,3-四氯丙烷的第一氯化反应产物;

在第一脱氯化氢反应中,使所述第一氯化反应产物与脱氯化氢试剂或脱氯化氢催化剂反应,以形成包含一种或多种三氯丙烯的第一脱氯化氢反应产物;以及

在第二氯化反应中,使所述第一脱氯化氢反应产物与相同或不同的氯化剂反应,以形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷或1,1,2,2,3-五氯丙烷中的至少一者的第二氯化反应产物。

2. 如权利要求1所述的方法,其进一步包括:

在第二脱氯化氢反应中,使所述第二氯化反应产物与脱氯化氢试剂或脱氯化氢催化剂反应,以形成包含1,1,2,3-四氯丙烯或2,3,3,3-四氯丙烯中的至少一者的第二脱氯化氢反应产物。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述氯化剂是氯气。

4. 如权利要求1所述的方法,其中1,3-二氯丙烯与所述氯化剂的反应在液相中进行,并且所述氯化剂作为气体引入或吸收于液体溶剂中。

5. 如权利要求1所述的方法,其中所述第一脱氯化氢反应包括使所述第一氯化反应产物与所述脱氯化氢试剂反应。

6. 如权利要求5所述的方法,其中所述脱氯化氢试剂是碱金属氢氧化物。

7. 如权利要求6所述的方法,其中所述碱金属氢氧化物是NaOH。

8. 如权利要求1所述的方法,其中所述第一脱氯化氢反应包括使所述第一氯化反应产物与所述催化剂反应。

9. 如权利要求8所述的方法,其中所述催化剂是路易斯酸催化剂。

10. 如权利要求1所述的方法,其中在所述第一氯化反应中,1,3-二氯丙烯向1,1,2,3-四氯丙烷的转化具有至少80%的选择性。

11. 如权利要求1所述的方法,其中在所述第一脱氯化氢反应之前纯化所述第一氯化反应产物,以获得增加的浓度的1,1,2,3-四氯丙烷。

12. 如权利要求1所述的方法,其中所述第一脱氯化氢反应产物中的所述一种或多种三氯丙烯选自下组:1,1,3-三氯丙烯、2,3,3-三氯丙烯、1,2,3-三氯丙烯以及它们的混合物。

13. 如权利要求1所述的方法,其中在所述第二氯化反应之前纯化所述第一脱氯化氢反应产物,以获得在所述第一脱氯化氢反应产物中增加的浓度的所述一种或多种三氯丙烯。

14. 如权利要求1所述的方法,其中在所述第二氯化反应中所述一种或多种三氯丙烯的氯化产生对1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷或它们的混合物具有至少90%选择性的产物。

15. 如权利要求1所述的方法,其中所述1,3-二氯丙烯作为粗二氯丙烯流的一部分提供,所述粗二氯丙烯流进一步包含1,2-二氯丙烷或除1,3-二氯丙烯之外的二氯丙烯的异构体中的至少一者,所述除1,3-二氯丙烯之外的二氯丙烯包含选自下组的成员:3,3-二氯丙烯、2,3-二氯丙烯以及它们的混合物,并且

其中在所述第一氯化反应中使所述1,3-二氯丙烯与所述氯化剂反应包括使所述粗二氯丙烯与所述氯化剂接触,以形成所述氯化反应产物。

16. 如权利要求15所述的方法,其中所述第一氯化反应产物进一步包含1,2,2,3-四氯

丙烷。

17. 如权利要求16所述的方法, 其中将所述1, 2, 2, 3-四氯丙烷的至少一部分再循环至所述第一氯化反应。

18. 如权利要求16所述的方法, 其中将所述1, 2, 2, 3-四氯丙烷的至少一部分进料至单独的氯化反应, 向所述单独的氯化反应提供自由基引发剂。

19. 如权利要求16所述的方法, 其中将所述1, 2, 2, 3-四氯丙烷的至少一部分进料至单独的脱氯化氢反应, 向所述单独的脱氯化氢反应提供相转移催化剂。

20. 如权利要求16所述的方法, 进一步向所述第一脱氯化氢反应提供相转移催化剂。

21. 如权利要求16所述的方法, 其中所述相转移催化剂包含季铵盐。

22. 如权利要求16所述的方法, 其中将所述1, 2, 2, 3-四氯丙烷分离成单独的流并且在相转移催化剂存在下经受脱氯化氢反应。

23. 如权利要求1所述的方法, 其中所述第一氯化反应和所述第二氯化反应在单个氯化反应器中一起进行。

24. 如权利要求23所述的方法, 其中蒸馏来自所述单个氯化反应器的所述氯化产物, 以回收富含四氯丙烷的流以及包含五氯丙烷的流, 所述富含四氯丙烷的流可以进料至所述第一脱氯化氢反应。

用于由二氯丙烯制备五氯丙烷和四氯丙烯的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2021年9月11日提交的美国临时申请第63/077,252号的权益,该临时申请通过引用以其整体并入本文。

技术领域

[0003] 本公开总体上涉及用于制备卤化烷烃和烯烃、特别是氯化烷烃和烯烃的方法。

背景技术

[0004] 卤化烷烃和烯烃是可用于生产在许多产品(包括农产品、药物、洗涤溶剂、发泡剂、溶剂、树胶、硅酮和制冷剂)中使用的化合物的中间体。

[0005] 此类卤化烷烃和烯烃的基础碳链的大小以及沿该链的卤素的数量和布局可以变化。备受追捧的卤化烯烃的一个子集是氯丙烯、特别是1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯。作为这些化合物的中间体产生的五氯丙烷也可能是有价值的。

附图说明

[0006] 为了描述本公开及其优势和特征,将参考附图所示的具体实施例对本文中简要公开的原理进行更具体的描述。应当理解,这些附图仅描绘本公开的示例性实施例并且因此不被认为是对其范围的限制,本文的原理通过使用附图得到更具体且更详细的描述和阐述,在附图中:

[0007] 图1是用于由1,3-二氯丙烯制备1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯的混合物的方法的一个示例性实施例的示意图,该方法包括两个氯化反应器和两个脱氯化氢反应器;并且

[0008] 图2是用于由粗二氯丙烯进料流制备氯代脂肪族化合物的方法的一个示例性实施例的示意图,该方法包括单个氯化反应器和两个脱氯化氢反应器。

具体实施方式

[0009] 下文详细讨论了本公开的各种实施例。虽然本公开的概念易于进行各种修改且易为替代形式,但其具体实施例已经在附图中以举例的方式示出并且将在本文中详细描述。然而,应当理解,无意将本公开的概念限制为所公开的特定形式,而相反,其目的在于涵盖与本公开和所附权利要求一致的所有修改、等同物和替代方案。

[0010] 在附图中,一些结构或方法特征可以以特定布置和/或排序示出。然而,应当理解,可以不需要此类特定布置和/或排序。相反,在一些实施例中,此类特征可以以与示例性图中所示不同的方式和/或顺序布置。此外,在特定图中包括结构或方法特征并非意在暗示在所有实施例中都需要此类特征,并且在一些实施例中,此类特征可能不包括在内或可以与其它特征组合。

[0011] 前言

[0012] 氟碳化合物为氟化烃,其可用于许多不同的产品(诸如制冷剂),并因此具有高需求和经济价值。为了形成这些氟碳化合物,可采用氯化烷烃和烯烃化合物,并且通常称为中间体。这些中间体化合物本身是有价值的,并且由于找到更具成本效益的方式进行制备,因此降低了形成氟碳化合物的总成本。进一步地,需要由成本较低的原材料并且用更有效的方法来生产此类化合物。

[0013] 可用作中间体的特定氯化化合物包括例如1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯。用于制备1,1,2,3-四氯丙烯的常规方法需要进行大量纯化,制造成本高,并且会生成大量废弃物。可能需要开发一种能够以降低的总制造更具成本效益且可重现地制备1,1,2,3-四氯丙烯的方法。

[0014] 特定化合物1,3-二氯丙烯是各种方法或反应的副产物,并且有时可能被视为废弃物。本文公开了一种用于将1,3-二氯丙烯转化为1,1,1,2,3-五氯丙烷或1,1,2,2,3-五氯丙烷中的至少一者的方法。还公开了用于将五氯丙烷诸如五氯丙烷异构体1,1,1,2,3-五氯丙烷或1,1,2,2,3-五氯丙烷进一步转化为1,1,2,3-四氯丙烯或2,3,3,3-四氯丙烯中的至少一者的实施例。该方法可包括与一个或两个连续脱氯化氢反应器交替的一个或两个连续交替氯化反应器。

[0015] 特别地,该方法可以从第一氯化反应开始,其中使1,3-二氯丙烯与氯化剂反应以产生包含1,1,2,3-四氯丙烷的氯化反应产物。然后,在第一脱氯化氢反应中,使该氯化反应产物与脱氯化氢试剂或催化剂反应,以产生包含三氯丙烯诸如1,1,3-三氯丙烯的脱氯化氢反应产物。

[0016] 然后,包含三氯丙烯的脱氯化氢反应产物可通过与氯化剂反应来经受第二氯化反应,以形成第二氯化反应产物,该第二氯化反应产物包括五氯丙烷,诸如1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷以及它们的混合物。此后,在第二脱氯化氢反应中,可使该第二氯化反应产物与脱氯化氢试剂或催化剂反应,以形成1,1,2,3-四氯丙烯、2,3,3,3-四氯丙烯或它们的混合物。

[0017] 在上述方法中可以形成各种其它产物,这些产物可以被分离、再循环或经受其它反应。

[0018] 上述反应可以用纯的或不纯的1,3-二氯丙烯进行。在工业中,1,3-二氯丙烯通常可以在粗流(在本文中称为粗1,3-二氯丙烯流)中产生。该粗流可包括其它氯代脂肪族化合物,诸如1,2-二氯丙烷以及除1,3-二氯丙烯之外的二氯丙烯异构体(诸如3,3-二氯丙烯或2,3-二氯丙烯)。该粗流中的这些其它化合物可经历其它反应。例如,2,3-二氯丙烯在氯化反应中产生1,2,2,3-四氯丙烷。1,2,2,3-四氯丙烷的脱氯化氢可以在相转移催化剂的存在下进行以促进反应。替代性地,可以将1,2,2,3-四氯丙烷从该方法中清除。进一步替代性地,可以从粗二氯丙烯流中去除或纯化1,3-二氯丙烯,并且去除其它化合物和其它异构体。替代性地,也可以从粗流中去除2,3-二氯丙烯,以避免涉及1,2,2,3-四氯丙烷的后续反应。

[0019] 1,3-二氯丙烯的氯化

[0020] 该方法从在第一氯化反应中使1,3-二氯丙烯与氯化剂反应开始。这可以通过在液相中制备1,3-二氯丙烯来进行,其中可以将1,3-二氯丙烯溶于溶剂中。氯化剂可以在气相或液相中。将气相氯化剂吸收到发生氯化反应的液相中。

[0021] 1,3-二氯丙烯

[0022] 1,3-二氯丙烯可以纯的或不纯的进料方式提供。纯的进料可具有至少约90摩尔%、替代性地至少约95摩尔%、替代性地至少约98摩尔%、替代性地至少约99摩尔%、替代性地约100摩尔%的1,3-二氯丙烯。1,3-二氯丙烯也可以是顺式异构体与反式异构体的混合物,或者替代性地仅为顺式异构体或仅为反式异构体。

[0023] 在不纯的进料中,1,3-二氯丙烯可包括其它化合物,诸如其它氯代脂肪族化合物,诸如氯代烯烃或氯代烷烃化合物,以及除1,3-二氯丙烯之外的二氯丙烯的异构体。此类氯代脂肪族化合物可包括基础烃链,诸如烷烃或烯烃,该基础烃链可以包括2至5个碳、替代性地2至4个碳、或者替代性地2至3个碳、或者替代性地2、3、4或5个碳,并且可以为乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯、戊烷和/或戊烯以及它们的混合物。基础烃链可以用一种或多种氯和/或另外的卤素诸如氟官能化。例如,基础烃链可以用1、2、3、4、5或6个氯官能化。这些可以在沿烃链的任何位置提供。

[0024] 在不纯的进料或粗流中,1,3-二氯丙烯可包括其它化合物。此类粗1,3-二氯丙烯可以为另一个反应的产物或副产物。粗1,3-二氯丙烯流可包括顺式-1,3-二氯丙烯和反式-1,3-二氯丙烯两者、其它氯代脂肪族化合物以及二氯丙烯的其它异构体。其它氯代脂肪族化合物可包括例如3-氯丙烯、1,2-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷或除1,3-二氯丙烯之外的二氯丙烯的异构体,这些异构体可包括例如3,3-二氯丙烯或2,3-二氯丙烯中的一者或多者。在一些实施例中,可将2,3-二氯丙烯从进料中分离出来以避免产生1,2,2,3-四氯丙烷。

[0025] 粗1,3-二氯丙烯可包括从约25摩尔%至约70摩尔%、替代性地从约35摩尔%至约55摩尔%的1,3-二氯丙烯,该1,3-二氯丙烯可以是完全地顺式化合物、完全地反式化合物或约等量的每一者。粗1,3-二氯丙烯可包括从约1摩尔%至约20摩尔%、替代性地从约1摩尔%至约10摩尔%、替代性地从约5摩尔%至约10摩尔%、替代性地从约2摩尔%至约5摩尔%的2,3-二氯丙烯,并且可包括至多约60摩尔%、替代性地至多约50摩尔%、替代性地至多约40摩尔%、从约40摩尔%至约60摩尔%、替代性地从约45摩尔%至约55摩尔%,或者当不存在时可含有0摩尔%的1,2-二氯丙烷。

[0026] 在进行该反应时,可将1,3-二氯丙烯分批加入氯化反应器中。在另一个实施例中,将1,3-二氯丙烯连续加入氯化反应器中。

[0027] 1,3-二氯丙烯通常是干燥或无水的,或者可以用少量水进行。因此,进料可包括小于约1000ppm的水、小于约100ppm的水或小于10ppm的水。可以将1,3-二氯丙烯用分子筛、硅胶、氧化铝和它们的混合物干燥。替代性地,可以将1,3-二氯丙烯通过共沸蒸馏来干燥。

[0028] 可以在氯化反应中采用溶剂或溶剂的混合物来溶解1,3-氯丙烯。合适的溶剂的非限制性实例包括四氯化碳(CCl_4)、1,2-二氯丙烷或它们的混合物。

[0029] 氯化剂

[0030] 可以在上述氯化反应以及本文所公开的任何氯化反应中使用各种氯化剂。氯化剂与存在的烯烃(包括氯烯烃)反应。氯化剂还可以与可能存在的烷烃(包括氯烷烃)反应。可用的氯化剂包括氯气、硫酰氯(SO_2Cl_2)或它们的组合。当使用氯气时,总反应器压力等于或大于大气压。氯化剂可以是气体、液体或它们的组合。可将氯气鼓泡通入液相反应物和/或溶剂中,或在引入反应器之前预溶解于液相反应物或溶剂中或预溶解于再循环流中。

[0031] 相对于1,3-氯丙烯和/或其它氯代脂肪族反应物,氯化剂通常过量提供,但也可以亚化学计量的量使用。通常,氯化剂与1,3-二氯丙烯的摩尔比在从约0.9:1至约10:1、替代

性地从约1:1至约5:1、从约1.05:1至约3:1、从约1.1:1至约2:1或从约1.2:1至约1.5:1的范围内。可将氯气鼓泡通入包含1,3-氯丙烯的液相中。

[0032] 氯化反应

[0033] 氯化可以以批处理模式、半批处理模式或连续模式运行,其中连续模式为一个特定的实施例。该反应可以在由碳钢或惰性材料制成的反应器(诸如哈氏合金、钽或搪玻璃反应器)中进行。连续模式反应器可包括连续搅拌釜反应器、塞流式反应器或喷射环流反应器。

[0034] 为了提高该方法的效率,可以搅拌反应器的内容物。用于搅拌液相反应混合物的非限制性方法包括射流搅拌、机械叶轮、填料塔、挡板或它们的组合。混合反应器的内容物并且将增加的气体吸收提供到液相反应混合物中的方法的非限制性实例包括使用至少一个喷射器的射流搅拌、包括至少一个喷嘴和至少一个喷射器的射流搅拌、其中射流搅拌包括至少一个喷嘴、具有专门设计的挡板的反应器以及它们的组合的射流搅拌。

[0035] 利用至少一个喷嘴的射流混合从反应器中抽出液相反应混合物中的液相的一部分,并且通过至少一个喷嘴将该液相反应混合物泵回反应器中。这在液相反应混合物中产生湍流并且增加混合。该至少一个喷嘴可定位在液相反应混合物的表面下方、在液相反应混合物的表面处或被引导通过气相进入液相反应混合物中。

[0036] 在其它实施例中,可以在该方法中利用引流管。引流管在反应器内提供液相反应混合物的内循环。该循环可以由来自至少一个液体射流、来自至少一个气体喷嘴、来自反应器内上升的气泡或它们的组合的能量引起的。

[0037] 反应可利用对反应混合物进行超声处理的装置。超声处理使用声能搅动该方法中的颗粒和液体,并且增加该方法的动力学。

[0038] 可使用内部或外部热交换器进行氯化反应,以将温度保持在从约0°C至约110°C、替代性地从约20°C至约80°C、替代性地从约30°C至约60°C。

[0039] 氯化反应可在从约0psig至约1000psig、替代性地从约0psig至约500psig、或从约0psig至约200psig的压力下进行。

[0040] 使氯化反应过程进行直到充分完全反应。为了确定完成情况,可使用色谱法(例如,气相色谱法)来监测反应的进程。该反应的持续时间可以在从约1分钟至约24小时的范围内。在一些实施例中,该反应的持续时间可以在从约10分钟至约12小时、替代性地从约15分钟至约3小时、替代性地从约30分钟至约2小时、替代性地从约20分钟至约1小时的范围内。

[0041] 氯化反应产物

[0042] 1,3-二氯丙烯与氯化剂反应生成具有氯烷烃(包括四氯烷烃)的氯化反应产物。此类四氯烷烃包括1,1,2,3-四氯丙烷。

[0043] 在其它实施例中,进入氯化反应器的1,3-二氯丙烯中的至少50摩尔%、或至少70%、或至少90%、或至少95%、或至少98%转化为1,1,2,3-四氯丙烷。产率可以定义为产物的摩尔数除以反应物的摩尔数再乘以100%。在本实例中,产率为产生的1,1,2,3-四氯丙烷的摩尔数除以反应的1,3-二氯丙烯的摩尔数再乘以100%,并且此类产率可以是至少50%、至少80%、至少90%或至少95%。

[0044] 可以分离或纯化氯化反应产物中的1,1,2,3-四氯丙烷。可以将1,1,2,3-四氯丙烷

纯化至至少99%或者替代性地至少99.9%。可以分离出任何未反应的1,3-二氯丙烯、未反应的氯或未反应的1,3-二氯丙烯和未反应的氯两者,并且将其至少部分或全部再循环回氯化反应器或进料。纯化步骤可包括将氯化反应产物提供给分离器,在该分离器中形成两个出口流,一个出口流具有1,1,2,3-四氯丙烷,另一个出口流具有1,3-二氯丙烯。可进行进一步分离,其去除比1,1,2,3-四氯丙烷更轻或更重的化合物或馏分。与1,1,2,3-四氯丙烷相比,较重的化合物具有较高的沸点并且通常具有较高的分子量,而较轻的化合物具有较低的沸点并且通常具有较低的分子量。可将较轻的馏分再循环至反应器。HCl达到在反应产物中产生或存在程度,它可以被分离出来。例如,轻馏分可包括无水HCl。在将轻馏分再循环至氯化反应器之前,可以并且通常将无水HCl从轻馏分中分离出来。替代性地,可以将轻馏分中的一部分从该方法中清除以使HCl累积最小化。

[0045] 分离器可以为蒸馏塔、多级蒸馏塔和/或蒸发器。分离器可包括再沸器和/或底部阶段。在一些实施例中,以下侧取塔或蒸馏塔可用作分离器:提供来自中间阶段或分隔壁塔(DWC)的出口流,该分隔壁塔为单壳、完全热耦合的蒸馏塔,能够将三种或更多种组分的混合物分离为高纯度产物(即,产物流)。

[0046] 另外的粗流反应

[0047] 当1,3-二氯丙烯作为不纯的流诸如粗1,3-二氯丙烯流的一部分提供时,流中的其它化合物可能经历反应以在氯化反应产物中产生其它化合物。如上所述,粗流可包括其它氯代脂肪族化合物,诸如1,2-二氯丙烷和/或二氯丙烯的异构体(包括3,3-二氯丙烯、2,3-二氯丙烯以及它们的混合物)。

[0048] 2,3-二氯丙烯的氯化产生1,2,2,3-四氯丙烷作为产物。1,2,2,3-四氯丙烷也可以用作氯化反应的溶剂。此外,1,2-二氯丙烷在氯化反应中可部分氯化为1,2,3-三氯丙烷。这些化合物可使用如前所述的分离器从氯化反应产物中分离出来,或者可以在脱氯化氢反应中经历进一步的反应。例如,可将相转移催化剂用于1,2,2,3-四氯丙烷的脱氯化氢。替代性地,可将分离的1,2,2,3-四氯丙烷再循环至第一氯化反应器中,在该第一氯化反应器中该1,2,2,3-四氯丙烷可以被部分氯化,或者进料至氯化反应器中,其中采用自由基引发剂诸如偶氮二异丁腈("AIBN")进行自由基氯化。替代性地,可将分离的1,2,2,3-四氯丙烷提供给用于脱氯化氢的单独的脱氯化氢反应器,该单独的脱氯化氢反应器可以包括相转移催化剂的存在。当1,2,2,3-四氯丙烷被氯化时,形成有用的1,1,2,2,3-五氯丙烷。此外,1,2,3-三氯丙烷脱氯化氢为2,3-二氯丙烯,可将该2,3-二氯丙烯再循环回第一氯化反应中。

[0049] 氯化反应产物的脱氯化氢

[0050] 如上所述,作为1,3-二氯丙烯的氯化反应的结果,产生包含1,1,2,3-四氯丙烷的氯化反应产物。氯化反应产物可通过使其与脱氯化氢试剂反应而经受第一脱氯化氢反应。

[0051] 脱氯化氢试剂

[0052] 脱氯化氢试剂可包括碱,诸如可以呈水性形式的无机碱。碱可以通过氯碱方法生产并且除碱性成分之外还可包括溶解盐。

[0053] 无机碱可以为碱金属碱或碱土金属碱。这些碱金属碱或碱土金属碱的非限制性实例可包括LiOH、NaOH、KOH、Ba(OH)₂、Ca(OH)₂、Na₂CO₃、K₂CO₃、NaHCO₃、KHCO₃或它们的组合。特别地,碱金属碱或碱土金属碱可包括NaOH、KOH或它们的组合,并且特别是NaOH。在脱氯化氢反

应期间,碱可以与氯化反应产物中的化合物的氯或其它卤素中的一者或多者反应,并且从而可以形成碱或碱土金属氯盐。可以由本文所述的脱氯化氢反应形成的特定的盐为氯化钠。

[0054] 通常,脱氯化氢试剂是水性的,并且脱氯化氢试剂在试剂溶剂诸如水中的浓度可以在从5重量%至约50重量%的范围内。在各种实施例中,脱氯化氢试剂的浓度可以在从5重量%至约50重量%、从7重量%至约40重量%、从9重量%至约30重量%或从10重量%至约20重量%的范围内。在一个特定实施例中,脱氯化氢试剂的浓度可以在从5重量%至约12重量%的范围内。

[0055] 一般而言,脱氯化氢试剂与1,1,2,3-四氯丙烷的摩尔比可以在从0.1:1.0至约2.0:1.0的范围内。可提供超过1,1,2,3-四氯丙烷的脱氯化氢试剂。脱氯化氢试剂与1,1,2,3-四氯丙烷的比率可以大约相等但试剂过量。在各种实施例中,脱氯化氢试剂与1,1,2,3-四氯丙烷的摩尔比可以在从0.1:1.0至约2.0:1.0、从0.5:1.0至约1.5:1.0或从0.9:1.0至约1.1:1.0的范围内。在一个特定实施例中,脱氯化氢试剂与1,1,2,3-四氯丙烷的摩尔比可以为约1.05:1.0。当对向脱氯化氢反应器的进料中的其它组分进行脱氯化氢时,这些范围也可适用于脱氯化氢试剂与可脱氯化氢的组分总量的比率。

[0056] 脱氯化氢试剂可以为反应物并且在反应中被消耗。在其它实施例中,氯化反应产物中的1,3-二氯丙烯和其它组分的脱氯化氢涉及有助于反应而在反应中不被消耗的组分,例如催化剂。

[0057] 作为脱氯化氢试剂的替代方案,可采用脱氯化氢催化剂来进行脱氯化氢反应。脱氯化氢催化剂可以是路易斯酸催化剂。路易斯酸催化剂可以在加入反应器之前溶解于溶剂中。至少一种路易斯酸催化剂的至少一部分可以是均相或非均相形式。在各种实施例中,路易斯酸催化剂包含镓、铁或它们的组合。这些路易斯酸催化剂的非限制性实例可以为镓金属、镓盐、镓合金、铁金属、铁盐、铁合金或它们中的两者或更多者的组合。路易斯酸催化剂的形式或构型的非限制性实例可以是液相中的溶解物质、沉积在固体载体上的物质、填料、非结构化填料、箔、片材、滤网、丝、线、球、板、管、杆、棒、盐或粉末。反应混合物中的路易斯酸催化剂的重量%(wt%)可以在从约0.0001重量%至约2.0重量%的范围内。

[0058] 脱氯化氢反应

[0059] 脱氯化氢过程可以以批处理模式或连续模式运行。在另一个实施例中,可通过本文公开的方法对连续模式下的过程进行搅拌以改善双相体系的混合。一种用于确保反应器的内容物充分混合的特定方法可以利用射流搅拌反应器,该射流搅拌反应器在不使用叶轮的情况下混合反应器的内容物,即射流混合。射流混合通过将新鲜液体进料、产物流出流、再循环流或它们的组合进料至至少一个喷嘴来引发。在该射流搅拌反应器系统中,将包含内循环、新鲜进料或两者的液体材料通过外部泵垂直、切向或径向引入反应器中。

[0060] 该过程的温度可取决于所涉及的化合物的浓度、所选碱的类型和碱的浓度而变化。通常,该过程的温度通常可以为从约20°C至约120°C,替代性地从约50°C至约110°C,或从约60°C至约100°C。

[0061] 通常,压力可以在从约0psig至约1000psig、从约0psig至约500psig或从约0psig至约200psig的范围内。该过程可以在惰性气氛诸如氮气、氩气或氦气下进行。

[0062] 可以使反应进行足够的时间,直到反应完成。

[0063] 脱氯化氢反应产物

[0064] 来自脱氯化氢反应的脱氯化氢反应产物包括三氯丙烯。这些三氯丙烯包括1,1,3-三氯丙烯、1,2,3-三氯丙烯(顺式和/或反式)、2,3,3-三氯丙烯、1,3,3-三氯丙烯及它们的混合物。1,1,2,3-四氯丙烷的转化率可以为至少85%或至少90%或至少95%或至少98%。对三氯丙烯的选择性可以为至少85%或至少90%或至少95%或至少98%。三氯丙烯混合物的相对量可取决于它们的生产方法。例如,1,1,3-三氯丙烯可以在反应产物的从约10摩尔%至约90摩尔%、约40摩尔%至约70摩尔%、替代性地从约45摩尔%至约65摩尔%、替代性地从约50摩尔%至约60摩尔%的范围内,2,3,3-三氯丙烯可以在反应产物的从约10摩尔%至约50摩尔%、从约15摩尔%至约25摩尔%、替代性地从约17摩尔%至约22摩尔%的范围内,并且1,2,3-三氯丙烯可以在顺式和/或反式形式或者替代性地大致等量的顺式和反式形式(例如,5%至10%反式形式和5%至10%顺式形式)的从约5摩尔%至约50摩尔%、从约10摩尔%至约35摩尔%、或者替代性地从约10摩尔%至约20摩尔%的范围内,其中剩余部分为其它三氯丙烯异构体或其它氯代脂族化合物。

[0065] 可纯化脱氯化氢反应产物以提高三氯丙烯的浓度。可将产物纯化或以其它方式浓缩至至少85摩尔%、替代性地至少87摩尔%、替代性地至少89摩尔%、替代性地至少95摩尔%、替代性地至少99摩尔%、替代性地约100摩尔%。可以将反应产物纯化或进行分离,使得可以将所有三氯丙烯提供给接下来的氯化反应。

[0066] 从反应器中分离三氯丙烯可包括至少两个或三个产物流。在各种实施例中,分离三氯丙烯可产生四个、五个或更多个产物流,取决于所利用的分离装置。可以采用如本文所述的分离器。

[0067] 将分离后的各种产物流的一部分任选地再循环回脱氯化氢反应器中,以提供增加的动力学、提高的效率和降低的方法的总成本。在一个实施例中,可以将任何未反应的或新形成的1,1,2,3-四氯丙烷再循环回脱氯化氢反应器。

[0068] 来自粗二氯丙烯的另外的反应产物

[0069] 在其中向第一氯化反应的进料还包括2,3-二氯丙烯(诸如其中进料为粗二氯丙烯)的实施例中,在第一氯化步骤中,2,3-二氯丙烯的氯化产生1,2,2,3-四氯丙烷。如果进料也含有1,2-二氯丙烷,就如该1,2-二氯丙烷可能存在于粗二氯丙烯中那样,则在第一氯化步骤中也可以形成1,2,2,3-四氯丙烷。1,2-二氯丙烷可部分氯化为1,2,3-三氯丙烷,该1,2,3-三氯丙烷继而在第一脱氯化氢步骤中脱氯化氢为2,3-二氯丙烯。然后可以将第一脱氯化氢步骤中2,3-二氯丙烯的形成再循环至第一氯化步骤。

[0070] 因此,当第一氯化反应包括2,3-二氯丙烯(诸如在粗二氯丙烯中,如上所述)时,氯化产物可含有氯化反应中的1,2,2,3-四氯丙烷以及1,2,3-三氯丙烷。可以将1,2,2,3-四氯丙烷进料至脱氯化氢反应,其可以被分离成单独的流并且在单独的脱氯化氢反应器中单独地经受脱氯化氢反应,或者可以将其作为副产物从该过程中完全去除。当氯化反应产物中存在1,2,2,3-四氯丙烷时,相转移催化剂对于1,2,2,3-四氯丙烷的脱氯化氢可能是有帮助的或必要的。无论是在上述脱氯化氢反应中还是在单独的脱氯化氢反应中,相转移催化剂均可用于改善1,2,2,3-四氯丙烷脱氯化氢的动力学。1,2,2,3-四氯丙烷的脱氯化氢产生1,2,3-三氯丙烯异构体,这些异构体是可用于后续反应步骤中的化合物。替代性地,可以在没有相转移催化剂的情况下将1,2,2,3-四氯丙烷进料至脱氯化氢反应,在该情况下该1,2,2,

3-四氯丙烷将基本上呈惰性。

[0071] 可以将离开脱氯化氢反应器的1,2,2,3-四氯丙烷与脱氯化氢产物分离,或者也可以将该1,2,2,3-四氯丙烷与离开脱氯化氢反应的三氯乙烯一起进料至氯化反应。如果进料至氯化反应器,则1,2,2,3-四氯丙烷可以充当溶剂和/或可以至少部分氯化成1,1,2,2,3-五氯丙烷。如果从脱氯化氢产物中分离出1,2,2,3-四氯丙烷,则可将该1,2,2,3-四氯丙烷送至单独的氯化反应(在单独的反应器中),其中加入自由基引发剂诸如AIBN以改善自由基氯化动力学。替代性地,可将少量的相转移催化剂加入第一脱氯化氢步骤,以转化1,2,2,3-四氯丙烷的至少一部分,使得该1,2,2,3-四氯丙烷的累积被限制在可容许的水平。在一些实施例中,可以在清除流中将1,2,2,3-四氯丙烷简单地从该过程中清除,选择该清除流以使可以被认为更有价值的其它分子的损失最小化。该清除流可以由蒸馏步骤或其它分离器产生。

[0072] 因此,在一些情况下,脱氯化氢可以利用相转移催化剂。相转移催化剂的非限制性实例可以是季铵盐、磷盐和吡啶盐。在一些实施例中,相转移催化剂可以是季铵盐。合适的盐的非限制性实例为氯化物、溴化物、碘化物或乙酸盐。季铵盐的非限制性实例包括三辛基甲基氯化铵 (Aliquat[®] 336)、三辛基甲基溴化铵、二辛基二甲基氯化铵、二辛基二甲基溴化铵、Arquad 2HT-75、苄基二甲基癸基氯化铵、苄基二甲基癸基溴化铵、苄基二甲基癸基碘化铵、苄基二甲基十烷基氯化铵、二甲基二十八烷基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、四丁基乙酸铵、四己基氯化铵、四辛基氯化铵、三十二烷基甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵或它们的组合。在一些实施例中,使用多于一种相转移催化剂。在一个优选的实施例中,相转移催化剂是三辛基甲基氯化铵 (Aliquat[®] 336)。

[0073] 基于组分的总重量计,相转移催化剂的量可以在从0.001重量%至约10.0重量%、替代性地从0.05重量%至7.5重量%、从0.02重量%至约2.5重量%或从0.01重量%至约1.0重量%的范围内。

[0074] 当1,2,3-三氯丙烷由氯化反应产物产生时,诸如当1,2-二氯丙烷在粗二氯丙烯中并且部分氯化成1,2,3-三氯丙烷时,或当3-氯丙烯在粗二氯丙烯中并且氯化成1,2,3-三氯丙烷时,1,2,3-三氯丙烷可与脱氯化氢试剂反应。在此类脱氯化氢反应中,1,2,3-三氯丙烷转化为2,3-二氯丙烯,然后可以将该2,3-二氯丙烯再循环回氯化反应器中。

[0075] 虽然可以如本文所述进行1,2,2,3-四氯丙烷的反应和/或清除或再循环,但在许多情况下,在进行任何氯化之前,可以将2,3-二氯丙烯和1,2-二氯丙烷从进料流中的粗二氯丙烯中去除。

[0076] 第二氯化方法

[0077] 在脱氯化氢反应之后,可以进行第二氯化反应。该反应可以在不同的或第二氯化反应器中进行,该第二氯化反应器不同于进行第一氯化反应的反应器。替代性地,第一氯化反应和第二氯化反应可以在单个或相同的氯化反应器中进行。

[0078] 在第二氯化中,包含三氯丙烯的来自脱氯化氢反应的纯化或未纯化的反应产物可以与氯化剂反应。可使用与1,3-二氯丙烯的第一氯化中相同或不同的氯化剂,并且使用如上所述的反应器条件,并且任选地使用如前所述的用于氯化反应的溶剂。

[0079] 包括三氯丙烯的反应产物的氯化引发这些三氯丙烯转化为氯化反应产物,该氯化

反应产物具有五氯丙烷诸如1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷以及它们的混合物。

[0080] 三氯乙烯和/或1,1,3-三氯乙烯的转化率可以为至少85%、或至少90%、或至少95%、或至少97%或至少98%。对1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷的选择性可以为至少85%、或至少90%、或至少95%或至少98%。反应产物中的1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷可以在从约75摩尔%至约99摩尔%、替代性地从约80摩尔%至90摩尔%、或者替代性地至少95%、替代性地至少98%、替代性地至少99%的范围内。

[0081] 可纯化包含五氯丙烷的反应产物,以增加反应产物中的1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷。可通过蒸馏分离产物,从而分离具有比1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷更低的沸点和/或更高的沸点的组分。

[0082] 在一些实施例中,第二氯化反应可与第一氯化反应在同一反应器中同时进行。在该情况下,来自组合的氯化反应器的反应产物包含四氯丙烷产物和五氯丙烷产物两者,该两者包括1,1,2,3-四氯丙烷、1,2,2,3-四氯丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷以及它们的混合物。反应产物的分离可使用上文所公开的方法诸如蒸馏进行,以产生可被引导回第一脱氯化氢反应的富含四氯丙烷的流,以及可被引导至第二脱氯化氢反应的富含五氯丙烷的流,如下所述。也可以产生来自此类分离的其它产物流,诸如轻质或重质副产物。

[0083] 第二脱氯化氢方法

[0084] 然后,包括五氯丙烷的第二氯化反应的反应产物(无论是纯化的还是未经纯化的)可经受第二脱氯化氢反应。在该第二脱氯化氢反应中,使第二氯化反应的反应产物与脱氯化氢试剂或脱氯化氢催化剂反应。脱氯化氢试剂或脱氯化氢催化剂可以如上文关于第一脱氯化氢所述使用,并且可以与用于第一脱氯化氢反应以及相同或不同的脱氯化氢反应器的脱氯化氢试剂或脱氯化氢催化剂相同或不同。

[0085] 具有1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷的含五氯丙烷的氯化反应产物产生具有四氯丙烯(包括1,1,2,3-四氯丙烯和/或2,3,3,3-四氯丙烯)的第二脱氯化氢产物。反应产物中的1,1,2,3-四氯丙烯和/或2,3,3,3-四氯丙烯可以在从约75摩尔%至约99摩尔%、替代性地约85摩尔%至95摩尔%的范围内。

[0086] 1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷的转化率可以为至少85%、或至少90%、或至少95%、或至少97%、或至少98%或至少99%。对1,1,2,3-四氯丙烯和/或2,3,3,3-四氯丙烯的选择性可为至少85%、或至少90%、或至少95%或至少98%。

[0087] 可采用如本文所公开的分离器进一步纯化反应产物,以提高四氯丙烯的浓度或去除不需要的组分。可以将任何未反应的进料组分再循环回用于第二脱氯化氢反应的脱氯化氢反应器。2,3,3,3-四氯丙烯也可以诸如经由异构化反应转化为1,1,2,3-四氯丙烯,并且此类反应可以在催化剂的存在下进行。

[0088] 示例性方法

[0089] 图1示出了用于由1,3-二氯丙烯产生1,1,2,3-四氯丙烯或2,3,3,3-四氯丙烯中的至少一者的示例性方法100。如图所示,将包含1,3-二氯丙烯的初始进料105与氯化剂110(在该情况下为氯气)一起进料至第一氯化反应器115,在该反应器中进行第一氯化反应。虽然进料105可以被视为1,3-二氯丁二烯的纯进料(并且可以具有),但在其它实施例中,进料

可以为具有其它化合物的粗二氯丁二烯。

[0090] 产生包含四氯烷烃的第一氯化反应产物120,其中此类四氯烷烃为1,1,2,3-四氯丙烷。该第一氯化反应产物可以进料至分离器125,该分离器在该情况下为蒸馏塔,并且其中任何未反应的1,3-二氯丙烯可以分离为轻馏分130并且再循环回反应器115。然后可以将包含1,1,2,3-四氯丙烷的纯化的反应产物135进料至第一脱氯化氢反应器140,以进行第一脱氯化氢反应。向反应器140中提供脱氯化氢试剂145(在该情况下为NaOH水溶液),以与纯化的反应产物135反应。

[0091] 产生包含三氯丙烯的第一脱氯化氢产物150。此类三氯丙烯包括1,1,3-三氯丙烯、1,2,3-三氯丙烯(顺式和反式)和2,3,3-三氯丙烯的混合物。可以将第一脱氯化氢产物150进料至干燥器155(其可以是倾析器),在该干燥器中可以分离反应中产生的或以其它方式存在的任何水和盐160(诸如NaCl)。在其它实施例中,第一脱氯化氢产物150可通过蒸馏、分子筛、二氧化硅或氧化铝进一步干燥。然后可将干燥的第一脱氯化氢产物175提供给分离器180(在该情况下为蒸馏塔),在该分离器中任何未反应的1,1,2,3-四氯丙烷可在再循环流170中分离,该再循环流可被进料回第一脱氯化氢反应器140。在一些实施例中,可省略分离器125,在该情况下,可将离开第一氯化反应器115的任何残余1,3-二氯丙烯进料通过第一脱氯化氢反应器140并且从分离器180再循环至第一氯化反应器115。

[0092] 可以将纯化的脱氯化氢产物185进料至第二氯化反应器200,以进行第二氯化反应。可将氯化试剂190(在该情况下为氯气)进料至第二氯化反应器200。产生第二氯化产物205,其包括五氯丙烷,诸如1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷。可以将该第二氯化产物提供给分离器210,其可在纯化的脱氯化氢产物185中分离出任何未反应的三氯丙烯,并且经由再循环流215提供回第二氯化反应器200。可以将纯化的第二氯化产物220与脱氯化氢试剂225(在该情况下为NaOH水溶液)一起进料至第二脱氯化氢反应器230,以进行第二脱氯化氢反应。

[0093] 第二脱氯化氢产物235包括所需的中间体四氯丙烯(包括1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯)。将第二脱氯化氢产物235进料至干燥器240,在该干燥器中可以分离由反应产生或以其它方式存在的任何水和盐245(诸如NaCl)。然后可以将干燥的第二脱氯化氢产物250进料至分离器255(在该情况下为蒸馏塔),以产生具有更高浓度的1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯的纯化的流265,以及更重的组分流270。流270中的任何未反应的五氯丙烷(诸如1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷)可经由再循环260返回双氯化氢反应器230。在图1中,尽管出于说明目的而示出了干燥器和分离器,但是可以省略此类过程。类似地,也可以省略再循环流。尽管在方法100中示出了分离器125、180和210以及干燥器155和240,但是在一些实施例中,如果不需要或不期望纯化或分离,则可以将其省略。

[0094] 进一步地,图1的配置可以容易地转换成类似于图2的配置(如下所述),其中采用单个氯化反应器以将二氯丙烯和三氯丙烯一起氯化,而无需第二个单独的氯化反应器。

[0095] 图2示出了用于由粗二氯丙烯流产生五氯丙烷和/或1,1,2,3-四氯丙烯或2,3,3,3-四氯丙烯中的至少一者的示例性方法500。在该方法中,可进行两种脱氯化氢反应,其中一种涉及三氯丙烷和四氯丙烷的反应,以分别产生二氯丙烯和三氯丙烯,并且另一种涉及五氯丙烷的反应,以产生产物1,1,2,3-四氯丙烯和/或2,3,3,3-四氯丙烯。

[0096] 如图所示,将粗二氯丙烯进料流505与氯化剂510(在该情况下为氯气)合并,将其

进料至单个氯化反应器512,在该氯化反应器中进行氯化反应。虽然进料流505可以为粗二氯丙烯流,但是在其它实施例中,该进料流可以是除1,3-二氯丙烯之外具有更少组分的更纯的二氯丙烯流。替代性地可以将粗二氯丙烯和氯化剂独立地进料至反应器512。粗二氯丙烯进料流505包括1,3-二氯丙烯,但也包括多种其它氯代脂肪族组分,包括1,2-二氯丙烷、3-氯丙烯、1,2,3-三氯丙烷以及除1,3-二氯丙烯之外的二氯丙烯的异构体(包括3,3-二氯丙烯和2,3-二氯丙烯)。

[0097] 在第一氯化反应器512中,1,3-氯丙烯和3,3-氯丙烯氯化成1,1,2,3-四氯丙烷。2,3-二氯丙烯氯化成1,2,2,3-四氯丙烷,并且1,2-二氯丙烷部分氯化成1,2,3-三氯丙烷。可以将反应产物515进料至分离器520(在该情况下为蒸馏塔),以去除包括HCl的任何轻馏分525。可以将任何未反应的二氯丙烯经由再循环530再循环回反应器。纯化的反应产物535包括1,2-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、1,2,2,3-四氯丙烷、1,1,2,3-四氯丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷和1,1,2,3,3-五氯丙烷以及其它重馏分组分。离开反应器520的五氯丙烷组分是从反应器545和后续干燥器560再循环至反应器520的三氯丙烯的氯化产物,如下文所述。

[0098] 然后将纯化的反应产物535进料至第二分离器540,在该第二分离器中包括1,2-二氯丙烷的轻质流545被去除并且可以被引导回氯化反应器512或被处置。可以将包括1,2,3-三氯丙烷、1,2,2,3-四氯丙烷和1,1,2,3-四氯丙烷的馏分542提供至脱氯化氢反应器545,向该脱氯化氢反应器中进料脱氯化氢反应试剂550(在该情况下为苛性碱,即NaOH水溶液),在其中进行脱氯化氢反应。可以在脱氯化氢反应器545中采用相转移催化剂以促进1,2,2,3-四氯丙烷的脱氯化氢,或者可以将1,2,2,3-四氯丙烷从进料中分离到脱氯化氢反应器545,并且在具有相转移催化剂的单独的脱氯化氢反应器(未示出)中脱氯化氢。

[0099] 在脱氯化氢反应中,1,2,3-三氯丙烷转化为2,3-二氯丙烯,并且1,1,2,3-四氯丙烷和1,2,2,3-四氯丙烷转化为三氯丙烯。将来自脱氯化氢反应器545的脱氯化氢反应产物555提供给分离器560(其可以为倾析器、干燥器、蒸馏塔或这些的组合),在该分离器中水和NaCl副产物在流570中被分离和去除,并且将纯化的产物565引导至氯化反应器512。纯化的产物565包括2,3-二氯丙烯、1,1,3-三氯丙烯、2,3,3-三氯丙烯和1,2,3-三氯丙烯,并且还可以含有未反应的四氯丙烷,该未反应的四氯丙烷可以被进料至第一氯化反应器512,或者虽然未在图2中示出,但可以通过分离器将其分离出来并且再循环至脱氯化氢反应器545或另一个氯化反应器(也未示出),该另一个氯化反应器为采用自由基引发剂诸如AIBN的自由基氯化反应器。

[0100] 再次返回第二分离器540,离开第二分离器540的是重馏分572(包括1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷和1,1,2,3,3-五氯丙烷),将该重馏分提供给第三分离器575,在该第三分离器中将具有1,1,2,3,3-五氯丙烷的重质流580与其它更重的化合物一起去除。将具有1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷的较轻的纯化的产物585提供给脱氯化氢反应器590,向该脱氯化氢反应器进料脱氯化氢试剂595(在该情况下为苛性碱,即NaOH),以在其中进行脱氯化氢反应。然后将脱氯化氢反应产物600提供给分离器605,该分离器可以是倾析器、干燥器、蒸馏塔或这些的组合,在该分离器中将水和NaCl副产物在流615中分离并且去除。

[0101] 将来自分离器605的纯化的产物610(包括1,1,2,3-四氯丙烯、2,3,3,3-四氯丙烯

和任何未反应的五氯丙烷(诸如1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷)提供给分离器620,从该分离器抽取产物流625(包括四氯丙烯,诸如1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯)。进一步地,将具有五氯丙烷的重质流627提供回分离器575,以分离五氯丙烷组分。在图2中,尽管出于说明目的而示出了分离器,但是可以省略此类过程。类似地,也可以省略再循环流。虽然未在图1或图2中示出,但是可以将产物流265或625分别进料至异构化反应器中,以通过本领域已知的方法产生1,1,2,3-四氯丙烯。

[0102] 在图1和2中,某些化合物在相应的过程中用缩写符号标识。缩写符号表示化合物中的每一者都是具有三个碳的烷烃或烯烃,数字指示氯的位置,并且使用“e”指示-ene(烯)后缀,且缺少“e”则指示-ane(烷)后缀。

[0103] 符号:

[0104] 3e:3-氯丙烯

[0105] PDC:1,2-二氯丙烷

[0106] 13e:1,3-二氯丙烯

[0107] 23e:2,3-二氯丙烯

[0108] 33e:3,3-二氯丙烯

[0109] 113e:1,1,3-三氯丙烯

[0110] 123e:1,2,3-三氯丙烯

[0111] 123:1,2,3-三氯丙烷

[0112] 233e:2,3,3-三氯丙烯

[0113] 1123:1,1,2,3-四氯丙烷

[0114] 1223:1,2,2,3-四氯丙烷

[0115] 1123e:1,1,3,3-四氯丙烯

[0116] 2333e:2,3,3,3-四氯丙烯

[0117] 11123:1,1,1,2,3-五氯丙烷

[0118] 11223:1,1,2,2,3-五氯丙烷

[0119] 11233:1,1,2,3,3-五氯丙烷

[0120] 如本文所公开,术语氯丙烷和/或氯丙烯任选与前缀、术语二-、三-、五-一起涵盖化合物的所有异构体以及沿构成丙烷或丙烯基链的烃链的一个或多个氯的所有位置。例如,术语氯丙烯包括氯丙烯的所有异构体,包括1-氯丙烯、2-氯丙烯或3-氯丙烯。术语二氯丙烯包括二氯丙烯的所有异构体,包括1,3-二氯丙烯、2,3-二氯丙烯和3,3-二氯丙烯。术语二氯丙烷包括二氯丙烷的所有异构体,包括1,2-二氯丙烷。术语三氯丙烯包括三氯丙烯的所有异构体(包括顺式和反式),包括例如1,1,3-三氯丙烯、2,3,3-三氯丙烯、顺式-1,2,3-三氯丙烯、反式-1,2,3-三氯丙烯。类似地,术语三氯丙烷包括三氯丙烷的所有异构体,包括1,2,3-三氯丙烷。术语四氯丙烯包括四氯丙烯的所有异构体,包括1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯。术语四氯丙烷包括四氯丙烷的所有异构体,包括1,1,2,3-四氯丙烷和1,2,2,3-四氯丙烷。术语五氯丙烷包括五氯丙烷的所有异构体,包括1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷和1,1,2,3,3-五氯丙烷。

[0121] 实例

[0122] 为便于理解本公开,提供了某些实施例的以下实例,并且不应将以下实例解读为

限制本公开的范围。

[0123] 实例1:1,1,2,3-四氯丙烷的制备

[0124] 向配备有水冷凝器、磁力搅拌棒和氩气垫的250mL三颈圆底烧瓶中加入100g 1,3-二氯丙烯(13e)(用分子筛AW 300干燥)。将13e搅拌并且加热至55℃。以约0.5g/min至1g/min的速率使Cl₂鼓泡。2小时后对反应混合物取样,得到选择性大于90%的1,1,2,3-四氯丙烷。

[0125] 实例2:由1,1,2,3-四氯丙烷制备三氯丙烯

[0126] 蒸馏来自实例1的产物,以产生含有约99.971摩尔%的1,1,2,3-四氯丙烷以及0.02摩尔%的1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷的液体混合物。将一部分重量为50.5g的该混合物加入250ml圆底烧瓶。开始搅拌并且开始用10sccm氩气对顶部空间进行吹扫,将烧瓶加热至95℃,并且在3小时的时间内滴入56.5g、20重量%的NaOH溶液。加入NaOH溶液后,将反应在94℃至95℃再保持2.5小时。反应结束时,将产物冷却并且回收有机相。通过GC分析有机相,其指示约57.2摩尔%的1,1,3-三氯丙烯、19.5摩尔%的2,3,3-三氯丙烯、7.2摩尔%的顺式-1,2,3-三氯丙烯、7.5摩尔%的反式-1,2,3-三氯丙烯。1,1,2,3-四氯丙烷的转化率为97%,具有对有用的三氯丙烯异构体94%的选择性。实例3:由三氯丙烯制备五氯丙烷

[0127] 将来自实例2的三氯丙烯混合物与来自其它类似实验的产物混合物合并并且蒸馏,以形成含有约89.1摩尔%的1,1,3-三氯丙烯、8.2摩尔%的反式-1,2,3-三氯丙烯和2.5摩尔%的2,3,3-三氯丙烯的混合物。将38.3g该材料转移至配备有磁力搅拌棒和冷凝器的100ml圆底烧瓶。将该烧瓶加热至50℃。在2小时的时间内将20g氯气鼓泡通入该烧瓶中。反应在轻氩流下进行。烧瓶温度保持在53℃。通过GC分析产物混合物,其指示约84.3摩尔%的1,1,1,2,3-五氯丙烷和9.9摩尔%的1,1,2,2,3-五氯丙烷。三氯丙烯的总转化率为97%,并且对1,1,2,2,3-五氯丙烷和1,1,1,2,3-五氯丙烷的总选择性大于97%。

[0128] 实例4:由粗五氯丙烷制备四氯丙烯

[0129] 将一部分重量为24.8g的来自实例3的粗五氯丙烷产物混合物加入250ml圆底烧瓶。开始搅拌并且开始用10sccm氩气对顶部空间进行吹扫。将该烧瓶加热至95℃,并且在3小时的时间内滴入27.2g、20重量%NaOH溶液,然后保持该温度并且再搅拌2.5小时。反应结束时,将产物冷却并且回收有机相。通过GC分析有机相,其指示约42.0摩尔%的1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)和48.4摩尔%的2,3,3,3-四氯丙烯(1230xf)。1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷的转化率大于99.9%。五氯丙烷对四氯丙烯的选择性为约90.1%。

[0130] 实例5:由粗1,3-二氯丙烯制备1,1,2,3-四氯丙烷

[0131] 向配备有冷水冷凝器、磁力搅拌棒和加热罩的250mL圆底烧瓶中加入206.5g粗1,3-二氯丙烯,该粗1,3-二氯丙烯包含22.2摩尔%的顺式-1,3-二氯丙烯、18.3摩尔%的反式-1,3-二氯丙烯、51摩尔%的1,2-二氯丙烷、3.4摩尔%的2,3-二氯丙烯、2.0摩尔%的3,3-二氯丙烯和1.4摩尔%的3-氯丙烯。将粗混合物搅拌,并且在液面下使10sccm氮气与150sccm氯气的混合物鼓泡。该混合物自加热至最高温度61℃。氯气进料在4.3小时内的平均温度为48℃。最终反应混合物重261.8g,并且表现出对所有烯属物质的转化率高于98%。该混合物含有约2.86摩尔%的1,2,3-三氯丙烷、3.44摩尔%的1,2,2,3-四氯丙烷和42.35摩尔%的1,1,2,3-四氯丙烷。

[0132] 实例6:由粗1,2,2,3-四氯丙烷制备三氯丙烯

[0133] 蒸馏来自实施例5的产物,以产生含有约2.66摩尔%的1,2,3-三氯丙烷、4.62摩尔%的1,2,2,3-四氯丙烷、89.70摩尔%的1,1,2,3-四氯丙烷和约3摩尔%的杂质的液体混合物。将一部分重量为111.3g的该混合物加入具有20g水的500ml圆底烧瓶。开始搅拌并且开始用10sccm氮气对顶部空间进行吹扫。将该烧瓶加热至90°C,并且在3.9小时的时间内滴入128g、20重量%的NaOH。反应期间的最高温度为97°C。反应结束时,将产物冷却并且回收78.6g有机相。通过GC分析有机相,其指示约51摩尔%的1,1,3-三氯丙烯和31摩尔%的其它三氯丙烯异构体。1,1,2,3-四氯丙烷的转化率为98%,具有对有用的三氯丙烯异构体93%的选择性。

[0134] 实例7:由粗三氯丙烯制备五氯丙烷

[0135] 将来自实例6的粗三氯丙烯混合物与来自其它类似实验的产物混合物合并,以形成含有约49摩尔%的1,1,3-三氯丙烯与31摩尔%的其它三氯丙烯异构体的混合物。将80.6g该材料转移至100ml圆底烧瓶,不经任何纯化或干燥。将氯气以135sccm的速率与5sccm氮气一起在搅拌的同时鼓泡通入烧瓶中持续3.1小时。该烧瓶温度保持在26°C至30°C。三氯丙烯的总转化率为97%,并且对1,1,2,2,3-五氯丙烷和1,1,1,2,3-五氯丙烷的总选择性大于99%。

[0136] 实例8:由粗五氯丙烷制备四氯丙烯

[0137] 蒸馏来自实例7的粗五氯丙烷产物混合物以去除大部分轻组分,以获得含有约54摩尔%的1,1,1,2,3-五氯丙烷、35摩尔%的1,1,2,2,3-五氯丙烷、1.7摩尔%的1,2,2,3-四氯丙烷、2.4摩尔%的1,1,2,3-四氯丙烷的混合物。将一部分重量为91g的该混合物加入具有20g水的500ml圆底烧瓶。开始搅拌并且开始用10sccm的氮气对顶部空间进行吹扫。将该烧瓶加热至75°C并且在2小时的时间内滴入79.5g、20重量%的NaOH,然后保持该温度并且再搅拌0.5小时。反应结束时,将产物冷却并且回收71.5g有机相。通过GC分析有机相,其指示约51.5摩尔%的1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)和30.4摩尔%的2,3,3,3-四氯丙烯(1230xf)。1,1,1,2,3-五氯丙烷的转化率为93.3%,并且1,1,2,2,3-五氯丙烷的转化率为96.7%。五氯丙烷对四氯丙烯的选择性为约97.4%。起始材料中的大部分1,1,2,3-四氯丙烷转化为1,1,3-三氯丙烯。

[0138] 本文提供了各种实例来增强对本公开的理解。以下提供了一组具体的声明:

[0139] 声明1:一种方法,其包括:在第一氯化反应中,使1,3-二氯丙烯与氯化剂反应,以形成包含1,1,2,3-四氯丙烷的第一氯化反应产物;在第一脱氯化氢反应中,使第一氯化反应产物与脱氯化氢试剂或脱氯化氢催化剂反应,以形成包含一种或多种三氯丙烯的第一脱氯化氢反应产物;以及在第二氯化反应中,使第一脱氯化氢反应产物与相同或不同的氯化剂反应,以形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷或1,1,2,2,3-五氯丙烷中的至少一者的第二氯化反应产物。

[0140] 声明2:如声明1所述的方法,其进一步包括:在第二脱氯化氢反应中,使第二氯化反应产物与脱氯化氢试剂或脱氯化氢催化剂反应,以形成包含1,1,2,3-四氯丙烯或2,3,3,3-四氯丙烯中的至少一者的第二脱氯化氢反应产物。

[0141] 声明3:如声明1或2所述的方法,其中氯化剂是氯气。

[0142] 声明4:如前述声明1至3中任一项所述的方法,其中1,3-二氯丙烯与氯化剂的反应

在液相中进行,并且氯化剂作为气体引入或吸收于液体溶剂中。

[0143] 声明5:如前述声明1至4中任一项所述的方法,其中第一脱氯化氢反应包括使第一氯化反应产物与脱氯化氢试剂反应。

[0144] 声明6:如前述声明1至5中任一项所述的方法,其中脱氯化氢试剂是碱金属氢氧化物。

[0145] 声明7:如声明6所述的方法,其中碱金属氢氧化物是NaOH。

[0146] 声明8:如前述声明1至4中任一项所述的方法,其中第一脱氯化氢反应包括使第一氯化反应产物与催化剂反应。

[0147] 声明9:如声明8所述的方法,其中催化剂是路易斯酸催化剂。

[0148] 声明10:如前述声明1至9中任一项所述的方法,其中在第一氯化反应中,1,3-二氯丙烯向1,1,2,3-四氯丙烷的转化具有至少80%的选择性。

[0149] 声明11:如前述声明1至10中任一项的方法,其中在第一脱氯化氢反应之前纯化第一氯化反应产物,以获得增加的浓度的1,1,2,3-四氯丙烷。

[0150] 声明12:如前述声明1至11中任一项所述的方法,其中第一脱氯化氢反应产物中的一种或多种三氯丙烯选自下组:1,1,3-三氯丙烯、2,3,3-三氯丙烯、1,2,3-三氯丙烯以及它们的混合物。

[0151] 声明13:如前述声明1至12中任一项所述的方法,其中在第二氯化反应之前纯化第一脱氯化氢反应产物,以获得在第一脱氯化氢反应产物中增加的浓度的一种或多种三氯丙烯。

[0152] 声明14:如前述声明1至13中任一项所述的方法,其中在第二氯化反应中一种或多种三氯丙烯的氯化产生对1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷或它们的混合物具有至少90%选择性的产物。

[0153] 声明15:如前述声明1至14中任一项所述的方法,其中1,3-二氯丙烯作为粗二氯丙烯流的一部分提供,该粗二氯丙烯流进一步包含1,2-二氯丙烷或除1,3-二氯丙烯之外的二氯丙烯的异构体,该除1,3-二氯丙烯之外的二氯丙烯包含选自下组的成员:3,3-二氯丙烯、2,3-二氯丙烯以及它们的混合物,并且其中在第一氯化反应中使1,3-二氯丙烯与氯化剂反应包括使粗二氯丙烯与氯化剂接触以形成氯化反应产物。

[0154] 声明16:如前述声明1至15中任一项所述的方法,其中第一氯化反应产物进一步包含1,2,2,3-四氯丙烷。

[0155] 声明17:如声明16所述的方法,其中将1,2,2,3-四氯丙烷的至少一部分再循环至第一氯化反应。

[0156] 声明18:如声明16所述的方法,其中将1,2,2,3-四氯丙烷的至少一部分进料至单独的氯化反应,向该单独的氯化反应提供自由基引发剂。

[0157] 声明19:如声明16所述的方法,其中将1,2,2,3-四氯丙烷的至少一部分进料至单独的脱氯化氢反应,向该单独的脱氯化氢反应中提供相转移催化剂。

[0158] 声明20:如声明16所述的方法,进一步向第一脱氯化氢反应中提供相转移催化剂。

[0159] 声明21:如声明20所述的方法,其中相转移催化剂包含季铵盐。

[0160] 声明22:如声明16所述的方法,其中将1,2,2,3-四氯丙烷分离成单独的流并且在相转移催化剂的存在下经受脱氯化氢反应。

[0161] 声明23:如前述声明1至19中任一项所述的方法,其中第一氯化反应和第二氯化反应在单个氯化反应器中一起进行。

[0162] 声明24:如声明23所述的方法,其中蒸馏来自单个氯化反应器的氯化产物,以回收富含四氯丙烷的流以及包含五氯丙烷的流,该富含四氯丙烷的流可以进料至第一脱氯化氢反应。

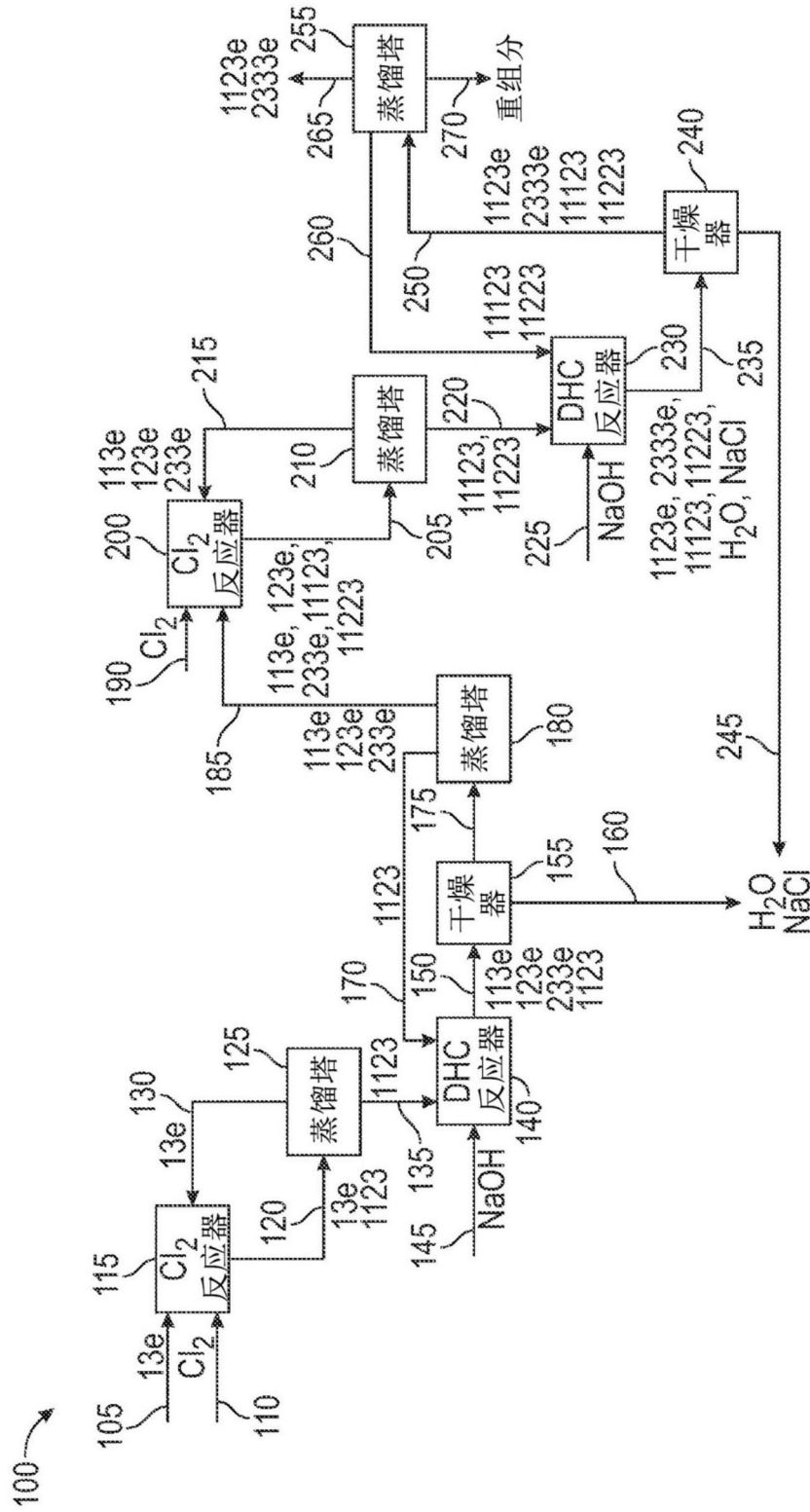


图1

