(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119630630 A
(43)申请公布日 2025.03.14

(21)申请号 202380055591.X
(22)申请日 2023.07.27
(30)优先权数据
2022-120775 2022.07.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/027479 2023.07.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/024869 JA 2024.02.01
(71)申请人 关东电化工业株式会社
地址 日本
(72)发明人 菊池翔 奥山洋平 岸一希
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
C07C 17/281(2006.01)
C07B 61/00(2006.01)
C07C 17/20(2006.01)
C07C 17/25(2006.01)
C07C 19/10(2006.01)
C07C 21/04(2006.01)

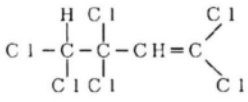
权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

氯氟丁烷(CFB)的制造方法

(57)摘要

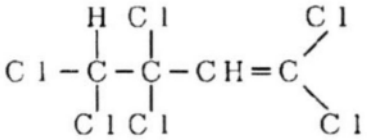
提供将三氯乙烯(TCE)二聚化而生成氯化丁二烯,将该氯化丁二烯的氢原子氟化,由此制造氯氟丁烷(CFB)的方法。由三氯乙烯(TCE),将下述式(1)所示的二聚体作为溶剂,在自由基生成剂的存在下,在100℃以上的温度下使TCE进行二聚化反应。由上述二聚体通过氯化和脱氯化氢化反应制造六氯丁二烯(C_4Cl_6),进而将六氯丁二烯氟化而制造氯氟丁烷(CFB)。



(1)

CN 119630630 A

1.一种由三氯乙烯(TCE)制造下述式(1)所示的TCE的二聚体的方法,其包括将式(1)所示的二聚体作为溶剂,在自由基生成剂的存在下,在100℃以上的温度下使TCE进行二聚化反应的工序,

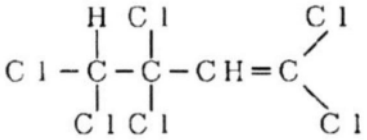


(1)

2.根据权利要求1所述的方法,其中,在100～200℃的温度下进行反应。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中,在大气压下进行反应。

4.一种由下述式(1)所示的三氯乙烯(TCE)的二聚体通过氯化和脱氯化氢化反应制造六氯丁二烯(C_4Cl_6)的方法,其包括在路易斯酸催化剂的存在下使TCE的二聚体与氯气(Cl_2)反应的工序,



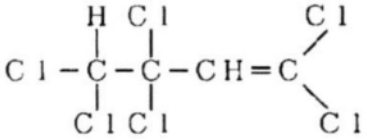
(1)

5.根据权利要求4所述的方法,其中,在30～200℃的温度下进行反应。

6.根据权利要求4或5所述的方法,其中,路易斯酸催化剂包含$FeCl_3$。

7.一种由三氯乙烯(TCE)制造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷的方法,其包括:

工序(A),由三氯乙烯(TCE)制造下述式(1)所示的TCE的二聚体,在此,工序(A)包括将式(1)所示的二聚体作为溶剂,在自由基生成剂的存在下,在100℃以上的温度下使TCE进行二聚化反应,



(1)

工序(B),由所述式(1)所示的TCE的二聚体通过氯化和脱氯化氢化反应制造六氯丁二烯(C_4Cl_6),在此,工序(B)包括在作为反应催化剂的$FeCl_3$的存在下使TCE的二聚体与氯气(Cl_2)反应;

工序(C),利用氟化剂将六氯丁二烯(C_4Cl_6)氟化而制造包含1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的氟化产物;以及

工序(D),使工序(C)中得到的氟化产物与一氟化氯(ClF)反应而制造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷。

8.根据权利要求7所述的方法,其中,所述工序(C)中得到的氟化产物还包含1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷($C_4Cl_7F_3$)和1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷($C_4Cl_5F_5$)。

氯氟丁烷(CFB)的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氯氟丁烷(CFB)的制造方法,更详细而言,涉及将三氯乙烯(TCE)二聚化而生成氯化丁二烯,将该氯化丁二烯的氢原子氟化,由此制造CFB的方法。

背景技术

[0002] TCE是在各种合成反应中副生成、但担心对环境的影响的化合物。因此,要求不蓄积TCE而有效地利用。已知TCE在自由基生成剂的存在下二聚化,生成氯化丁烯(专利文献1)。该方法对于由TCE形成氯化丁烷骨架或氯化丁二烯骨架是有用的,但专利文献1中公开的方法为小规模(TCE用量仅为5g),因此,为了量产二聚体,需要进一步改善。

[0003] 另一方面,近年来使用六氟丁二烯(全氟丁二烯、HFB)等环境负荷低的蚀刻气体,也提出了其量产方法(专利文献2)。正在研究通过将氯化丁烷或氯化丁二烯氟化来制造HFB的方法。

[0004] 非专利文献1中记载了使ClF_3、ClF依次作用于1,2,3,4-四氯-1,3-丁二烯而进行氟化反应,制造氯氟丁烷的方法。非专利文献1中还记载了可以将1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷($C_4Cl_4F_6$)脱氯化来制造六氟丁二烯(全氟丁二烯、HFB)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第3951331号

[0008] 专利文献2:日本专利第5005681号

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:J.Muray.,J.Chem.Soc.,p1884(1959)

发明内容

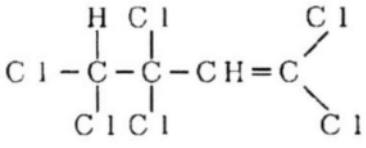
[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明的第一个目的在于,提供一种高效地制造TCE的二聚体的方法。本发明的第二个目的在于,提供由TCE制造氯化丁烷或氯化丁二烯,进而进行氟化而制造氟化丁烷或氟化丁二烯的一系列的整合工艺。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明提供以下的方案。

[0015] [1]一种由三氯乙烯(TCE)制造下述式(1)所示的TCE的二聚体的方法,其包括将式(1)所示的二聚体作为溶剂,在自由基生成剂的存在下,在100℃以上的温度下使TCE进行二聚化反应的工序,

[0016] 

(1)

[0017] [2]

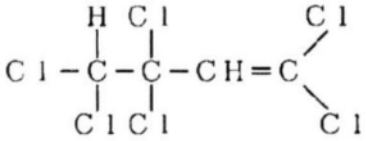
[0018] 根据[1]所述的方法,其中,在100～200℃的温度下进行反应。

[0019] [3]

[0020] 根据[1]或[2]所述的方法,其中,在大气压下进行反应。

[0021] [4]

[0022] 一种由下述式(1)所示的三氯乙烯(TCE)的二聚体通过氯化和脱氯化氢化反应制造六氯丁二烯(C_4Cl_6)的方法,其包括在路易斯酸催化剂的存在下使TCE的二聚体与氯气(Cl_2)反应的工序,

[0023]  (1)

[0024] [5]

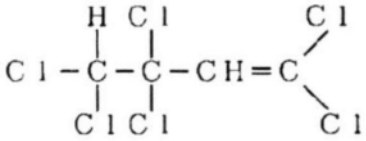
[0025] 根据[4]所述的方法,其中,在30～200℃的温度下进行反应。

[0026] [6]

[0027] 根据[4]或[5]所述的方法,其中,路易斯酸催化剂包含$FeCl_3$。

[0028] [7]一种由三氯乙烯(TCE)制造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷的方法,其包括:

[0029] 工序(A),由三氯乙烯(TCE)制造下述式(1)所示的TCE的二聚体,在此,工序(A)包括将式(1)所示的二聚体作为溶剂,在自由基生成剂的存在下,在100℃以上的温度下使TCE进行二聚化反应,

[0030]  (1)

[0031] 工序(B),由前述式(1)所示的TCE的二聚体通过氯化和脱氯化氢化反应制造六氯丁二烯(C_4Cl_6),在此,工序(B)包括在作为反应催化剂的$FeCl_3$的存在下使TCE的二聚体与氯气(Cl_2)反应;

[0032] 工序(C),利用氟化剂将六氯丁二烯(C_4Cl_6)氟化而制造包含1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的氟化产物;以及

[0033] 工序(D),使工序(C)中得到的氟化产物与一氟化氯(ClF)反应而制造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷。

[0034] [8]

[0035] 根据[7]所述的方法,其中,前述工序(C)中得到的氟化产物还包含1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷($C_4Cl_7F_3$)和1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷($C_4Cl_5F_5$)。

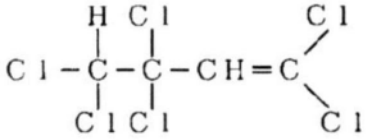
[0036] 发明的效果

[0037] 根据本发明,能够高效地制造TCE的二聚体。另外,根据本发明,能够由比较容易获得的TCE高效地制造氯化丁烷或氯化丁二烯。进而,通过将得到的氯化丁烷或氯化丁二烯氟化,能够制造氟化丁烷或氟化丁二烯,因此,能够通过一系列的整合工艺廉价地大量制造HFB等环境负荷低的蚀刻气体。

具体实施方式

[0038] (作用)

[0039] 关于三氯乙烯(TCE)的二聚化反应,已知将反应温度设为100℃以上对于高效地进行自由基反应是有效的(专利文献1)。另一方面,TCE的沸点为87℃,因此为了使反应温度为100℃以上,需要在密闭的压力容器中进行加压反应。本发明人等着眼于下述式(1):

[0040] 

(1)

[0041] 所示的TCE的二聚体的沸点为205℃(计算值),通过将该二聚体作为反应溶剂,成功地不使用压力容器而在100℃以上的温度下进行反应。由于作为产物的二聚体为反应溶剂,因此产物的纯化可以通过除去作为原料的TCE而容易地进行。

[0042] 尝试了在TCE的二聚体的氟化中使非专利文献1未公开的氟气(F_2)发挥作用的方法,结果发现,首先在催化剂的存在下使氯气(Cl_2)作用于TCE的二聚体而生成六氯丁二烯(HCB),接着,使F_2作用于该HCB,由此能够高效地制造1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷($C_4Cl_6F_4$)。对于得到的$C_4Cl_6F_4$,作用ClF而转换为1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷($C_4Cl_4F_6$),将$C_4Cl_4F_6$脱氯化,从而可以制造六氟丁二烯(全氟丁二烯、HFB)。

[0043] (三氯乙烯(TCE)的二聚化反应)

[0044] 在本发明中,能够通过在大气压下加热至100℃以上的温度来进行二聚化反应,因此不需要耐压性的容器。作为反应温度,优选为100~200℃,更优选为120~150℃。产物中含有未反应的TCE及其二聚体,但是TCE可以通过蒸馏容易地除去。除去了TCE的反应产物实质上由TCE的二聚体构成,可以直接用于下一工序。

[0045] (TCE的二聚体的氯化和脱氯化氢化反应)

[0046] 本发明的特征在于,进行通过氯化和脱氯化氢化反应由TCE的二聚体制造六氯丁二烯(C_4Cl_6)的工序,该工序在路易斯酸催化剂的存在下使TCE的二聚体与氯气(Cl_2)反应。通过将六氯丁二烯(C_4Cl_6)作为中间体,能够限定在下一工序中被氟化的位置,还能够提高目标物的选择率。TCE二聚体的氯化和脱氯化氢化反应的温度优选为30~200℃,更优选为50~200℃,进一步优选为120~150℃。作为路易斯酸催化剂,可列举出$AlCl_3$、$SnCl_4$、$TiCl_4$、$FeCl_3$、$ZnCl_2$、AlF_3、MgF_2、CaF_2、CrF_3、ZrF_4等,最优选为$FeCl_3$。

[0047] (六氯丁二烯(C_4Cl_6)的氟化反应)

[0048] 在本发明中,用氟化剂将六氯丁二烯(C_4Cl_6)氟化,制造含有1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的氟化产物。该反应中,除了1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷以外,还生成1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷($C_4Cl_7F_3$)和1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷($C_4Cl_5F_5$),并包含在氟化产物中,但任意化合物均可以在下一工序中转换为目标物1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷($C_4Cl_4F_6$),因此无需通过纯化进行分离。

[0049] 作为氟化剂,没有特别限定,可列举出氟气(F_2)、三氟化氯(ClF_3)、一氟化氯(ClF)等。从1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的选择率的观点出发,优选为氟气(F_2)。

[0050] (包含1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的氟化产物与一氟化氯(ClF)的反应)

[0051] 反应可以通过使ClF与1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷接触来进行。反应的温度优选为50～200℃,更优选为80～150℃。在该反应中,在前工序中副生成的1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷($C_4Cl_7F_3$)和1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷($C_4Cl_5F_5$)也被转换为目标物1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷($C_4Cl_4F_6$)。采用该工序的优点在于,能够将1,1,1,2,3,4,4-七氯-1,2,3-三氟丁烷($C_4Cl_7F_3$)和1,1,2,3,4-五氯-1,2,3,4,4-五氟丁烷($C_4Cl_5F_5$)转换为四氯六氟丁烷,因此不需要纯化工序。即,作为目标物的选择率提高的反应条件,可列举出以低流量导入ClF,使1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷与ClF均等且温和地反应。具体而言,优选为下述条件。

[0052] <反应条件>

[0053] (a)ClF流量例如在原料液20～1000g的实验室规模下反应的情况下,优选流量为0.6～30L/hr,更优选为0.6～12L/hr。

[0054] (b)优选ClF的鼓入喷嘴使用烧结金属过滤器等曝气板,使气泡微小化。更优选使用过滤器孔径5～500μm的烧结金属过滤器。

[0055] (c)反应器可以使用不锈钢、蒙乃尔合金、因科镍合金、哈斯特洛伊合金等合金、玻璃、镍、聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基烷烃(PFA)等。另外,为了确保滞留时间,优选使用立式的反应器。

[0056] (1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷的脱氯化反应)

[0057] 可以使1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷进行脱氯化反应来制造六氟丁二烯(HFB)。该反应在本领域中是公知的,但在本发明中,通过在一系列的中间工序中反映新的见解,能够由TCE廉价地大量制造HFB。

[0058] 作为反应条件,可例示出以下的条件。

[0059] •作为反应催化剂的金属的种类:可以使用镁、锌、镉、铝、铜、钠、锂等,优选为镁、锌。

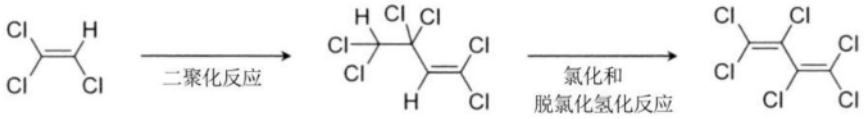
[0060] •作为反应催化剂的金属的性状:优选为颗粒状或粉末状。

[0061] •反应溶剂:可以使用有机溶剂、或有机溶剂与水的混合溶剂。另外,也可以单独使用水。有机溶剂优选为醇类,可以使用甲醇、乙醇、异丙醇、辛醇等。

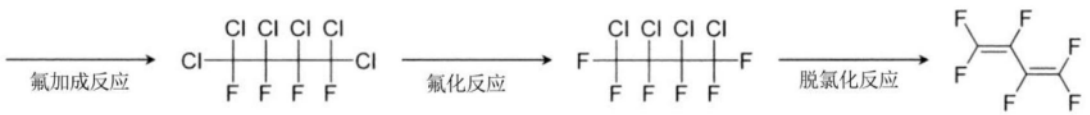
[0062] •反应温度:优选为20～150℃,更优选为30～90℃。

[0063] 实施例

[0064] 根据以下的例子对本发明进行具体说明,但本发明的范围并不限定于以下的例子。以下的实施例按照下述反应方案进行。



[0065]



[0066] (实施例1:TCE的二聚化反应($2C_2Cl_3H \rightarrow C_4Cl_6H_2$))

[0067] 在连接有滴液漏斗和冷凝器的300ml玻璃制烧瓶中投入作为反应溶剂的前述式

(1)所示的TCE的二聚体($C_4Cl_6H_2$)75g,加入作为原料的TCE 25g,加入作为自由基生成剂的二叔丁基过氧化物0.5g,将反应器加热至140℃,使TCE回流,进行20小时(hr)反应。分析反应液,结果由TCE以收率53%得到TCE的二聚体($C_4Cl_6H_2$)。可以通过使用蒸发器等从反应液中分离TCE,可以回收TCE的二聚体($C_4Cl_6H_2$)作为产物。

[0068] (比较例1:TCE的二聚化反应($2C_2Cl_3H \rightarrow C_4Cl_6H_2$))

[0069] 在容量50ml的氟树脂制密闭容器中投入TCE 30g,不使用溶剂而加入作为自由基生成剂的二叔丁基过氧化物0.2g,将反应器加热至150℃,进行5小时(hr)反应。分析反应液,结果以收率50%得到TCE的二聚体($C_4Cl_6H_2$)。

[0070] 将实施例1与比较例1进行比较,根据本发明,能够在不使用密闭的压力容器的情况下以良好的收率(53%)得到TCE的二聚体。TCE的二聚体可以通过蒸馏除去未反应的原料而容易地纯化。可知在本发明中,由于不需要使用压力容器,因此适合作为连续的整合工艺的一个工序。

[0071] (实施例2:氯化、脱氯化氢化反应($C_4Cl_6H_2 \rightarrow C_4Cl_6$)

[0072] 在连接有冷凝器的500ml玻璃制烧瓶中投入TCE的二聚体($C_4Cl_6H_2$)390g,加入作为反应催化剂的$FeCl_3$ 0.4g,将反应器加热至90℃,以6升/小时(L/hr)鼓入氯气(Cl_2),8小时后停止反应。然后,将反应器加热温度变更为150℃,继续加热4小时。从气体导入口吹入氮气,将溶解于反应液中的氯气排出后,打开反应器,取出反应液。通过GC分析反应液,结果以93%的收率得到六氯丁二烯(C_4Cl_6)。

[0073] (实施例3:利用氟气(F_2)的氟加成反应)

[0074] 在具备气体导入口和气体出口、温度计的SUS制反应器中加入六氯丁二烯(C_4Cl_6)450g,在冰冷却下以流量24L/hr鼓入相对于氮气和氟气的合计为20体积%的氟气(F_2)17小时。接着,以相同流量鼓入氮气1小时,得到反应液544g。在该反应液的利用NMR的分析中,以54质量%的组成比含有六氯丁二烯的不饱和键被氟加成而生成的1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷。另外,分别以12质量%、7质量%的组成比含有在后面的工序(实施例4)中,能够成为目标物1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷的原料的中间体$C_4Cl_7F_3$(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)。

[0075] (实施例4:利用一氟化氯(ClF)的氟化反应)

[0076] 向具备气体导入口和气体出口、温度计的SUS制反应器中加入实施例3中得到的包含1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的氟加成反应的反应液200g。在反应器的气体出口侧设置冰冷阱和-20℃冷凝器。将反应器加热至120℃,以流量2.4L/hr鼓入一氟化氯16小时。接着,以相同流量鼓入氮气1小时,得到反应液161g。对该反应液进行分析,结果以56质量%的组成比包含1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷。

[0077] (实施例5:利用三氟化氯(ClF_3)的氟加成反应)

[0078] 在具备气体导入口和气体出口、温度计的SUS制反应器中加入六氯丁二烯(C_4Cl_6)345g,在冰冷却下以流量4.8L/hr鼓入相对于氮气和三氟化氯的合计为50体积%的浓度的三氟化氯气体21小时。接着,以流量12L/hr鼓入氮气1小时,得到反应液460g。在该反应液的利用NMR的分析中,以31质量%的组成比含有六氯丁二烯的不饱和键被氟加成而生成的1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷。另外,分别以17质量%、3质量%的组成比含有在后面的工序(实施例4)中,能够成为目标物1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷的原料的中间

体$C_4Cl_7F_3$(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)。

[0079] 将实施例3与实施例5进行比较可知,F_2气体与ClF_3气体相比,1,1,2,3,4,4-六氯-1,2,3,4-四氟丁烷的选择率高。实施例3和实施例5中得到的产物均可以在后面的工序(实施例4)中转换为目标物1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷($C_4Cl_4F_6$),该$C_4Cl_4F_6$可以通过公知的方法进行脱氯化反应而转换为六氟丁二烯(HFB)(实施例6)。通过本发明,能够由能够比较容易地获得的TCE高效地制造氯化丁烷或氯化丁二烯,进而能够制造氟化丁烷或氟化丁二烯,因此能够通过一系列的整合工艺廉价地大量制造HFB等环境负荷低的蚀刻气体。

[0080] (实施例6:利用金属的脱氯化反应)

[0081] 在300ml玻璃制反应器连接水冷冷凝器和滴液漏斗,在冷却冷凝器的前端连接带阀的500ml SUS制气体捕集容器。在反应器中投入溶剂异丙醇70g和颗粒状的金属锌41g,边搅拌边将反应器的温度升温至70℃,用干冰-丙酮浴冷却气体捕集容器。接着,使用滴液漏斗用1小时将蒸馏实施例4的反应液而得到的包含1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷40g的馏出液滴加到反应液中,然后反应5小时。反应结束后,利用气相色谱对气体捕集容器内捕集的产物进行分析,结果HFB纯度为97GC%。另外,以1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷为基准的收率为94mol%。