



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108929192 A

(43)申请公布日 2018.12.04

(21)申请号 201810846236.5

C07C 21/04(2006.01)

(22)申请日 2012.08.01

C07C 17/10(2006.01)

(30)优先权数据

C07C 19/01(2006.01)

61/515,957 2011.08.07 US

(62)分案原申请数据

201280038371.8 2012.08.01

(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 B·菲什

D·S·莱塔尔

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华 吕小羽

(51)Int.Cl.

C07C 17/25(2006.01)

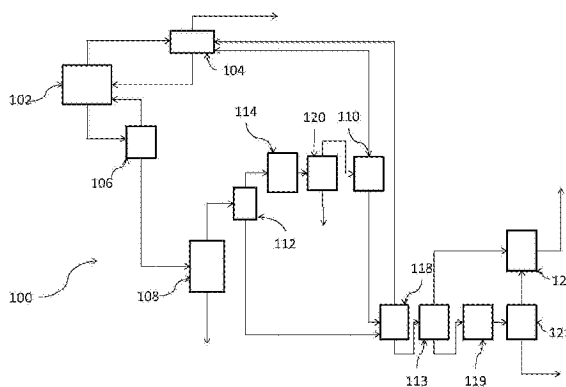
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

生产氯化的丙烯的方法

(57)摘要

本发明提供了氯化的丙烯的生产方法。本方法利用包含1,2,3-三氯丙烷的原料,并在脱氯化氢步骤之前氯化由所述方法生成的1,1,2,3-四氯丙烷。因此最小化较不期望的五氯丙烷异构体、1,1,2,3,3-五氯丙烷的产生。本方法提供与在氯化1,1,2,3-四氯丙烷之前要求脱氯化氢的常规方法相比更好的反应收率。本方法还可以产生无水HCl作为副产物,所述无水HCl可以从所述方法中除去和用作其它方法的原料,同时限制废水的产生,从而提供进一步的时间和成本节约。



1. 用于生产1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯的方法,所述方法包括:

(a) 使包含1,2,3-三氯丙烷的进料流经受第一氯化步骤,以产生包含1,2,3-三氯丙烷、1,2,2,3-四氯丙烷、1,1,2,3-四氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,3,3-五氯丙烷和更重质副产物的产物流;

(b) 将来自步骤(a)的产物流分离,以产生

包含1,2,3-三氯丙烷和1,2,2,3-四氯丙烷的流,

包含1,1,2,3-四氯丙烷的流,

包含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流,和

包含1,1,2,2,3-五氯丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,3,3-五氯丙烷和更重质副产物的流;

(c) 对在步骤(b)产生的包含1,1,2,3-四氯丙烷的流进行脱氯化氢,以产生包含至少一种三氯丙烯的流;和

(d) 使在步骤(c)产生的包含至少一种三氯丙烯的流经受第二氯化步骤,以产生包含1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷的流。

2. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括:

(e) 使来自步骤(b)和(d)的包含1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷的产物流经受第二脱氯化氢步骤,以产生包含1,1,2,3-四氯丙烯、2,3,3,3-四氯丙烯、HCl、1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷的流。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其进一步包括将来自步骤(b)的包含1,2,2,3-四氯丙烷和1,2,3-三氯丙烷的产物流再循环回到步骤(a)。

4. 根据权利要求1-3所述的方法,其中步骤(a)的第一氯化在自由基引发剂的存在下进行,其中所述自由基引发剂选自偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双(环己腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、或其组合;和/或其中至少一个脱氯化氢步骤在脱氯化氢催化剂的存在下进行,所述脱氯化氢催化剂包括铁、氯化铁、氯化铝、或这些的组合。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其进一步包括步骤(f):将1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯从在步骤(e)产生的包含2,3,3,3-四氯丙烯、1,1,2,3-四氯丙烯、HCl、1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷的流分离。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中步骤(d)的第二氯化在至少一种离子型氯化催化剂的存在下进行。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述至少一种离子型氯化催化剂包括氯化铝、氯化铁(FeCl_3)、及其他含铁化合物、碘、硫、五氯化锑(SbCl_5)、三氯化硼(BCl_3)、镧卤化物、金属三氟甲磺酸盐、及其组合。

8. 根据权利要求5-7中任一项所述的方法,其进一步包括使1,1,2,3-四氯丙烯与氟化试剂在氟化催化剂的存在下接触,产生氢氟烯烃。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述氢氟烯烃包含2,3,3,3-四氟丙-1-烯、1,3,3,3-四氟丙-1-烯、或其组合。

生产氯化的丙烯的方法

[0001] 本案是本申请人于2012年8月1日提交的申请号为201280038371.8、题为“生产氯化的丙烯的方法”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] 本发明涉及生产氯化的丙烯的方法。

背景技术

[0003] 氢氟烃(HFC)产品在许多应用中广泛使用,包括致冷、空气调节、泡沫膨胀、和作为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比其所代替的氯氟烃和氢氯氟烃更为气候友好,但现在已发现它们表现出可观的全球变暖潜力(GWP)。

[0004] 对当前碳氟化合物产品更可接受的替代品的研究导致了氢氟烯烃(HFO)产品的出现。相对于它们的前任,预计HFO以与HFC相比对臭氧层更小或没有有害影响以及它们的低得多的GWP的形式,对大气施加较小的影响。有利地,HFO还表现出低易燃性和低毒性。

[0005] 因为HFO的环境和进而的经济重要性已经成立,因此对它们的生产中使用的前体有需求。许多期望的HFO化合物,例如2,3,3,3-四氟丙-1-烯或1,3,3,3-四氟丙-1-烯,通常可以利用氯碳化合物的原料来生产,特别是氯化的丙烯,它还可以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,许多氯化的丙烯可能市场供应有限,和/或可能只能以过高的成本得到,这至少部分是由于它们的制造中通常使用的复杂的多步骤方法。例如,在利用烯丙基氯或1,2,3-三氯丙烷作为起始材料的方法中,连续脱氯化氢和用单质氯进行氯化可能要进行到已经添加了期望的氯原子数量为止。或者,一些常规方法要求对具有比最终产物中期望的氯原子更少的氯化烷烃进行氯化。

[0007] 在许多(即使不是全部)这样的方法中的某些时候,通常可以产生四氯丙烷和五氯丙烷的异构体的混合物,它们一旦产生,可能难以除去和/或反应,从而产生不期望的副产物。因此,许多常规方法要求除去这些异构体,从而降低了这些方法的收率。并且,这样做向已经多步骤并通常昂贵的方法引入了额外的成本和时间。另外,这样的方法可能还导致产生具有高含量的氯化钠以及一种或多种氯化有机物的大量污染废水。所述废水因此通常必须在将其释放到环境中之前进行处理,这需要更进一步的费用。任何回收的氯化钠提供了很少的可回收成本。

[0008] 因此,期望提供在致冷剂及其他商业产品的合成中可用作原料的氯烃前体的生产的改进的方法。更具体地,如果这样的方法能够最小化或甚至消除较不期望的四氯丙烷和五氯丙烷的产生、和/或经济地利用可能产生的任何量的较不期望的异构体的话,则它们将提供相对于当前现有技术的改进。如果所述方法提供比氯化钠的商业或再利用价值更高的副产物的话,将实现进一步的益处。

发明内容

[0009] 本发明提供生产氯化的丙烯的有效方法。所述方法利用1,2,3-三氯丙烷作为原料并且再利用至少一种较不期望的四或五氯丙烷异构体中的至少一部分。这样做时,所述方法进一步最小化或甚至消除了较不期望的六氯丙烷异构体——1,1,2,2,3,3-六氯丙烷的产生。因此,所述方法的收率和/或选择性相对于丢弃这些异构体的常规氯化法提高,并因此提供了时间和成本节约。此外,所述方法可以利用至少一个催化脱氯化氢步骤代替一个或多个碱性(caustic)脱氯化氢步骤,因此最小化废水的产生,并且最小化低价值副产物氯化钠的产生。

[0010] 在一个方面,提供了从包含1,2,3-三氯丙烷的进料流生产氯化的丙烯的方法。所述方法包括至少一个氯化步骤和至少一个脱氯化氢步骤。有利地,至少一部分由所述方法产生的1,2,2,3-四氯丙烷被再循环和/或进一步反应,即不丢弃。所述1,2,2,3-四氯丙烷可以被再循环回到进料流,使得所述进料流包含1,2,3-三氯丙烷和1,2,2,3-四氯丙烷,或者,在一些实施方式中,所述1,2,2,3-四氯丙烷可以在第二氯化步骤中被氯化,以提供1,1,2,2,3-五氯丙烷。

[0011] 在一些实施方式中,可以在催化剂存在下进行至少一个脱氯化氢步骤,并且在这样的实施方式中,预期过程中生产率进一步提高。这些实施方式还提供了最小化的低价值副产物氯化钠的产生,并且相反地产生了无水HCl,其如果需要的话可以从所述方法中回收。有用的氯化剂可以包括氯、磺酰氯、或这些的组合。

[0012] 可以通过利用氯化化和/或氟化的丙烯或更高级烯烃生产进一步的下游产物、例如2,3,3,3-四氟丙-1-烯或1,3,3,3-四氟丙-1-烯,来发扬由本方法提供的优点。

[0013] 本发明还包括下列各项目:

[0014] 1. 用于从包含1,2,3-三氯丙烷的进料流生产氯化的丙烯的方法,所述方法包括至少一个氯化步骤和至少一个脱氯化氢步骤,其中由所述方法产生的1,2,2,3-四氯丙烷被再循环和/或进一步反应。

[0015] 2. 项目1的方法,其中所述氯化步骤产生包含四氯丙烷和五氯丙烷的混合物。

[0016] 3. 项目2的方法,其中所述混合物被分离以提供包含1,2,2,3-四氯丙烷的流。

[0017] 4. 项目3的方法,其中所述1,2,2,3-四氯丙烷流被再循环到第一氯化步骤。

[0018] 5. 项目3的方法,其中所述1,2,2,3-四氯丙烷流在第二氯化步骤中氯化,以提供1,1,2,2,3-五氯丙烷。

[0019] 6. 项目3的方法,其中所述分离还提供未反应的1,2,3-三氯丙烷流,其被再循环到氯化步骤。

[0020] 7. 项目3的方法,其中所述分离还提供HCl流和包含未反应的Cl₂的流,其中所述HCl作为无水HCl从所述方法回收而Cl₂被再循环。

[0021] 8. 项目3的方法,其中所述分离还提供包含1,1,2,3-四氯丙烷的流以及包含五氯丙烷异构体和更重质副产物的流。

[0022] 9. 项目8的方法,其中所述包含1,1,2,3-四氯丙烷的流被脱氯化氢以产生包含三氯丙烯的流,并且所述三氯丙烯流被氯化以产生包含1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷的流。

[0023] 10. 项目1的方法,其中所述至少一个氯化步骤在自由基引发剂存在下进行,所述自由基引发剂包括偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双(环己腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、

和二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、或这些的组合。

[0024] 11. 项目1的方法,其中所述至少一个脱氯化氢在脱氯化氢催化剂存在下进行,所述脱氯化氢催化剂包括铁、氯化铁、氯化铝、或这些的组合。

[0025] 12. 项目3的方法,其中所述混合物的剩余物被脱氯化氢以提供包含1,1,2,3-四氯丙烯、2,3,3,3-四氯丙烷、HCl和未反应的五氯丙烷的流。

[0026] 13. 项目12的方法,其中所述未反应的五氯丙烷被脱氯化氢以提供包含1,1,2,3-四氯丙烯的混合物。

[0027] 14. 项目3的方法,其中所述1,2,2,3-四氯丙烷被再循环到脱氯化氢步骤以产生1,2,3-三氯丙烯,并且所述1,2,3-三氯丙烯被氯化以产生1,1,2,2,3-五氯丙烷。

[0028] 15. 用于制备2,3,3,3-四氟丙-1-烯或1,3,3,3-四氟丙-1-烯的方法,所述方法包括将通过项目1的方法制备的氯化的丙烯转化成2,3,3,3-四氟丙-1-烯或1,3,3,3-四氟丙-1-烯。

附图说明

[0029] 当与附图一起考虑时,可以进一步理解和/或图示说明下面的详细说明。

[0030] 图1是根据一种实施方式的方法示意图;和

[0031] 图2是根据另一种实施方式的方法示意图;和

具体实施方式

[0032] 本说明书提供了某些定义和方法,以更好地定义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。而是,除非另外注明,术语将按照相关领域中普通技术人员的常规用法来理解。

[0033] 术语“第一”、“第二”等等,在本文中使用时不指示任何次序、量或重要性,而是用来区别一个元素与另一个元素。同样,不带数量的指示不表示量的限制,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。

[0034] 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,“最高达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,百分比(%)转化率意味着表明反应器中反应物的摩尔或质量流量与引入的流量的比率改变,而百分比(%)选择性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。

[0035] 在整个说明书中提到“一种实施方式”或“实施方式”,是指结合所述实施方式描述的具体的特征、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”在通篇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。

[0036] 在有些情况下,“TCP”在本文中 can 用作1,2,3-三氯丙烷的缩写,“ACL”可以用作烯丙基氯或3-氯丙烯的缩写,和“TCPE”可以用作1,1,2,3-四氯丙烯的缩写。术语“裂化”和“脱氯化氢”在提到相同类型的反应时可互换使用,即通常通过在氯化烃反应剂中从相邻的

碳原子去除氢和氯原子而导致产生双键的反应。

[0037] 本发明提供生产氯化的丙烯的有效方法。本方法包括对包含TCP的进料流进行至少一个氯化步骤和至少一个脱氯化氢步骤,所述进料流或者单独包含TCP、或者在一些实施方式中与一种或多种其它氯化烷烃或烯烃、例如烯丙基氯组合。至少一部分由所述方法产生的1,2,2,3-四氯丙烷在该方法内被再利用,即再循环到进料流或进一步反应。常规方法通常要求从这样的方法中除去所产生的1,2,2,3-四氯丙烷,大概是根据存在这种异构体将导致产生其它不期望的副产物和/或异构体的假设来操作的。本发明人现在已经认识到情况不是这样,而是相反地,可以利用所产生的1,2,2,3-四氯丙烷,从而增加所述方法的收率和效率。因此,本方法比要求除去这种异构体的常规方法更有经济上的吸引力。

[0038] 本方法的氯化步骤不需要催化剂,但是如果期望的话可以使用,以增加反应动力学。例如,自由基催化剂或引发剂可用来增强本方法。这样的催化剂通常可以包含一个或多个氯、过氧化物或偶氮(-N=N-R')基团和/或表现出反应器相流动性/活性。在本文中使用时,短语“反应器相流动性/活性”是指可提供大量的催化剂或引发剂来产生足够能量的自由基,所述能量可以在所述反应器的设计限度内引发和扩展(propagate)产物——氯化和/或氟化的丙烯的有效周转。

[0039] 此外,所述催化剂/引发剂应该具有足够的均裂解离能,使得在所述方法的温度/停留时间下从给定的引发剂产生理论最大量的自由基。所使用的自由基引发剂处于防止初期自由基由于低浓度或反应性而发生自由基氯化的浓度下,是特别有用的。令人惊讶地,这样的使用不会导致增加所述方法产生的杂质,但是却提供了至少50%、或高达60%、高达70%并且在一些实施方式中高达80%或甚至更高的对所述氯化的丙烯的选择性。

[0040] 这样的自由基引发剂是本领域技术人员公知的,并且综述于例如“*Aspects of some initiation and propagation processes*,”Bamford,Clement H.Univ.Liverpool,Liverpool,UK.,Pure and Applied Chemistry,(1967),15(3-4),333-48,和Sheppard,C.S.;Mageli,O.L.“*Peroxides and peroxy compounds,organic*,”Kirk-Othmer Encycl.Chem.Technol.,第三版,(1982),17,27-90。

[0041] 结合以上进行考虑,合适的含氯催化剂/引发剂的例子包括但不限于四氯化碳、六氯丙酮、氯仿、六氯乙烷、光气、亚硫酸氯、磺酰氯、三氯甲苯、全氯化烷基芳基官能团、或有机和无机次氯酸盐包括次氯酸、和次氯酸叔丁酯、次氯酸甲酯、氯化胺(氯胺)和二氯酰胺或磺酰胺例如**氯胺-T[®]**,等等。包含一个或多个过氧化物基团的合适催化剂/引发剂的例子包括过氧化氢、次氯酸、脂族和芳族过氧化物或氢过氧化物,包括二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化异丙苯等等。二过氧化物提供了不能传播竞争过程(例如PDC经自由基氯化为TCP(及其异构体)和四氯丙烷)的优点。此外,包含偶氮基团的化合物,例如偶氮二异丁腈(AIBN)、1,1'-偶氮双(环己腈)(ABCN)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、和二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯),可以具有在本发明的条件下实现PDC氯化为三氯丙烷和四氯丙烷的效用。也可以使用它们任何的组合。

[0042] 所述方法或反应器区可以经受波长适合于诱导所述自由基催化剂/引发剂光解的脉冲激光器或连续UV/可见光源,如Breslow,R.在Organic Reaction Mechanisms W.A.Benjamin Pub,New York p 223-224中所教导的。波长300至700nm的光源足以解离可商购的自由基引发剂。这样的光源包括,例如,波长或能量合适并被构造成照射反应器室的

Hanovia UV放电灯、太阳灯或甚至脉冲激光束。或者,可以通过微波放电到引入所述反应器的溴氯甲烷进料源中而产生氯丙基自由基,如Bailleux等在Journal of Molecular Spectroscopy, 2005, vol. 229, pp. 140-144中所教导的。

[0043] 在一些实施方式中,可以在一个或多个氯化步骤中利用离子型氯化催化剂。本方法中使用离子型氯化催化剂特别有利,因为它们同时脱氯化氢和氯化烷烃。也就是说,离子型氯化催化剂从相邻碳原子除去氯和氢(所述相邻碳原子形成双键),并释放HCl。然后回加氯分子,替换所述双键,以提供更高度氯化的烷烃。

[0044] 离子型氯化催化剂是本领域普通技术人员公知的,并且它们中的任何可以用于本方法。示例性的离子型氯化催化剂包括但不限于氯化铝、氯化铁(FeCl_3)、及其他含铁化合物、碘、硫、五氯化锑(SbCl_5)、三氯化硼(BCl_3)、镧卤化物、金属三氟甲磺酸盐、及其组合。如果在本方法的一个或多个所述氯化步骤中利用催化剂,可能优选使用离子型氯化催化剂,例如 AlCl_3 和 I_2 。

[0045] 本方法的脱氯化氢步骤可以在碱液存在下不用催化剂而相似地进行。虽然蒸汽相脱氯化氢有利地引起比液相脱氯化氢价值更高的副产物形成,但是液相脱氯化氢反应因为不需要蒸发反应物,可以提供成本节约。用于液相反应中的较低的反应温度也可以导致比使用气相反应相关的较高温度更低的结垢速率,并且因此当利用至少一个液相脱氯化氢时,也可以优化反应器的寿命。

[0046] 许多化学碱是本领域已知可用于碱液裂化的,并且它们的任何都可以使用。例如,合适的裂化碱包括但不限于,碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙;碱金属碳酸盐,例如碳酸钠,锂、铷、和铯,或这些的组合。还可以添加相转移催化剂例如季铵和季磷盐(例如苄基三甲基氯化铵或十六烷基三丁基溴化磷)以提高使用这些化学碱的脱氯化氢反应速率。

[0047] 在一些可替代实施方式中,本方法的一个或多个所述脱氯化氢步骤可以在催化剂存在下进行,以便从所述方法中减少或甚至消除碱液的使用。在这样的实施方式中,适合的脱氯化氢催化剂包括但不限于氯化铁(FeCl_3)。本领域普通技术人员已知的其它合适的气相脱氯化氢催化剂的例子公开在国际专利申请No. WO 2009/015304 A1中。

[0048] 任何或所有的氯化或/或脱氯化氢催化剂都可以以本体或与基质结合来提供,所述基质例如活性碳、石墨、二氧化硅、氧化铝、沸石、氟化石墨和氟化氧化铝。无论所需要的催化剂(如果有的话)或其形式是什么,本领域普通技术人员将充分知道确定合适的浓度的方法及其引入方法。例如,许多催化剂通常作为单独的进料、或在与其它反应物例如TCP的溶液中被引入反应器区。

[0049] 使用的任何氯化催化剂和/或脱氯化氢催化剂的量将取决于所选择的具体催化剂以及其它反应条件。一般而言,在需要使用催化剂的本发明的那些实施方式中,应该使用足够的催化剂来提供对反应过程条件(例如降低需要的温度)或实现的产物的一些改善,但是如果只为了经济实用性的原因,再多将不提供任何额外利益。

[0050] 那么只为了说明,预期所述离子型氯化催化剂或自由基引发剂的有用浓度范围将从0.001至20重量%,或从0.01%至10%,或从0.1至5wt%,包括其间的所有子范围在内。如果脱氯化氢催化剂用于一个或多个脱氯化氢步骤的话,在70℃至200℃的温度下,有用的浓度范围可以从0.01wt%至5wt%,或从0.05wt%至2wt%。如果化学碱用于一个或多个脱氯

化氢步骤,它们的有用浓度范围将从0.01至20克摩尔/升、或从0.1克摩尔/升至15克摩尔/升、或从1克摩尔/升至10克摩尔/升,包括其间的所有子范围在内。每种催化剂/碱的浓度相对于所述进料例如1,2,3-三氯丙烷给出。

[0051] 本方法可以利用包含1,2,3-三氯丙烷的原料以产生期望的氯化的丙烯。如果期望,所述加工原料还可以包含再循环的烷烃,包括再循环的1,2,2,3-四氯丙烷、或其它氯化烷烃。并且,如果需要,所述1,2,3-三氯丙烷可以通过本领域普通技术人员已知的任何方法,在本方法内或上游产生。

[0052] 所述方法的氯化步骤可以利用任何氯化剂进行,若干所述氯化剂是本领域已知的。例如,合适的氯化剂包括但是不限于氯、和/或磺酰氯(SO_2Cl_2)。氯化剂的组合也可以使用。 Cl_2 和磺酰氯任一者或二者在使用前述离子型氯化催化剂辅助时可以特别有效。

[0053] 可以利用本方法生产任何氯化的丙烯,但是具有3-5个氯原子的氯化的丙烯特别具有商业吸引力,因此在一些实施方式中产生它们可能是优选的。在一些实施方式中,所述方法可以用于生产1,1,2,3-四氯丙烯,它可以是致冷剂、聚合物、杀生物剂等的首选原料。

[0054] 在另外的实施方式中,可以优化所述方法的一个或多个反应条件,以提供更进一步的优点,即反应副产物的产生、选择性或转化率的改善。在某些实施方式中,优化多个反应条件,并且可以看出所产生的反应副产物的产生、选择性和转化率的更进一步改善。

[0055] 所述方法可以优化的反应条件包括便于调节的任何反应条件,例如,所述反应条件可以通过使用制造足迹(manufacturing footprint)中已经存在的设备和/或材料进行调节,或者可以在低资源成本下达到。这样的条件的例子可以包括,但是不限于,对温度、压力、流速、反应物摩尔比等的调节。

[0056] 也就是说,本文中描述的每个步骤使用的具体条件不是关键的,并且容易由本领域普通技术人员确定。重要的是通过所述方法产生的任何1,2,2,3-四氯丙烷的至少一部分被所述方法利用,即原样再循环、进一步反应、或进一步反应和再循环。还有利的是,至少一个脱氯化氢步骤通过催化、而不是利用碱液进行,从而产生无水HCl并最小化氯化钠的产生。本技术领域的那些普通技术人员将能够容易地确定用于每个步骤的合适的设备,以及可以进行所述氯化、脱氯化氢、分离、干燥和异构化步骤的具体条件。

[0057] 在本方法中,利用至少一个氯化步骤和至少一个脱氯化氢步骤,将1,2,3-三氯丙烷转化为TCPE。重要和有利地,通过所述方法生成的任何1,2,2,3-四氯丙烷的至少一部分在所述方法内利用。也就是说,任何1,2,2,3-四氯丙烷的至少一部分可以再循环到原料,或进一步反应以提供在TCPE生产中更加有用的中间体。

[0058] 更具体地,并且在一种示例性实施方式中,包含TCP的进料流进给到液相氯化反应器,例如具有内部冷却盘管的批式或连续搅拌釜反应器。还可以使用壳和多管式反应器后接汽液分离罐或容器。合适的反应条件包括,例如,温度为从环境温度(例如20℃)至200℃、或从30℃至150℃、或从40℃至120℃或从50℃至100℃。可以使用环境压力,或从100kPa至1000kPa、或100kPa至500kPa、或100kPa至300kPa的压力。在这样的条件下,TCP被氯化成四和五氯化丙烷,可以看到单程转化率大于10%、或30%、或50%、或60%、或甚至高达80%。选择或优化所述单程转化率和反应条件,使得第一氯化步骤的产物由四氯丙烷和五氯丙烷的混合物组成,同时将六氯丙烷的形成最小化到小于10%。

[0059] 所述氯化可以净态、即在没有溶剂的情况下进行,或者可以向所述氯化反应器提

供一种或多种溶剂,并且可以提供作为原料的组分,或从一个或多个有效布置以接收来自氯化反应器的流的分离塔再循环。例如,氯丙烷中间体可以从一个分离塔再循环回到氯化反应器,而三氯丙烷和四氯丙烷中间体可以从另一个分离塔再循环。此外,或作为替代,可以提供给所述氯化反应器适合于氯化反应的任何溶剂的进料,例如四氯化碳、磺酰氯、1,1,2,3,3-五氯丙烷、1,1,2,2,3,3-六氯丙烷、其它六氯丙烷异构体、或这些的组合。在一些实施方式中,由所述方法生成并在所述方法内再利用的1,2,2,3-四氯丙烷的至少一部分被再循环到所述第一氯化反应器。

[0060] 出自氯化反应器的塔顶蒸气被冷却、冷凝并进给到第一分离塔,例如可以用于从其塔顶流回收无水HCl的蒸馏塔。该分离塔在将无水HCl提供到其塔顶管线和将氯通过塔底再循环管线提供的有效条件下运行。

[0061] 更具体地,用于回收HCl的分离塔的塔顶温度通常可以设置在低于0℃,或更优选可以设置在-70℃至-10℃的温度。这样的塔的塔底温度理想地设置在10℃至150℃,或30℃至100℃,确切的温度一定程度上取决于塔底混合物组成。该分离塔的压力理想地设置在超过200kPa,或优选500kPa至2000kPa,或更优选500kPa至1000kPa。在这样的条件下运行的塔的塔底流预期将含有过量的氯、未反应的TCP,而塔顶流预期将包含无水HCl。

[0062] 出自第一氯化反应器的塔底液体产物流可以进给到第二分离塔,所述第二分离塔在将未反应的TCP和四氯丙烷异构体与1,1,2,3-四氯丙烷、五氯丙烷和更重质副产物有效分离的条件下运行。这样的分离可以通过例如向在再沸器温度低于180℃并且压力等于或小于大气压下运行的分离塔供给塔底液流而实现。

[0063] 所述四氯丙烷异构体然后理想地分离成至少两种流——一种流包含1,2,2,3-四氯丙烷(沸点163℃)和未反应的TCP(沸点157℃),而另一种包含1,1,2,3-四氯丙烷(沸点179℃)。1,1,2,3-四氯丙烷然后可以如本领域中、例如美国专利No.3,823,195所述脱氯化氢。

[0064] 有利地,所述TCP和1,2,2,3-四氯丙烷的流然后可以再循环到第一氯化反应器,或例如通过在塔底温度低于165℃和压力等于或小于大气压下运行的分离塔进行分离,以提供包含TCP和1,2,2,3-四氯丙烷的流。在后一种实施方式中,分离的TCP然后再循环到第一氯化反应器,而1,2,2,3-四氯丙烷被进一步氯化以提供1,1,2,2,3-五氯丙烷,或脱氯化氢并氯化以提供1,1,2,2,3-五氯丙烷。两者中任一种实施方式都有利地优于要求除去和处置这种异构体的常规方法。

[0065] 如果希望这样分离的1,2,2,3-四氯丙烷进一步氯化来代替或补充它的待再循环的部分的话,这样的氯化可能理想地在与所述第一氯化反应器分开并在与它不同的条件下运行的液相氯化反应器中进行。更具体地说,1,2,2,3-四氯丙烷可以通过将其进给到连续搅拌釜式反应器氯化以提供1,1,2,2,3-五氯丙烷,所述反应器在足以提供反应器流出物中1,2,2,3-四氯丙烷10%至80%、或优选从10%至40%单程转化率的条件下、例如在30℃至120℃的温度和环境压力或更高的压力下运行。当这样运行时,预期这种氯化反应将提供1,2,2,3-四氯丙烷的转化率小于80%以及对1,1,2,2,3-五氯丙烷的选择性为0%至95%。

[0066] 第二氯化反应器的输出物然后可以进给到分离塔,所述分离塔在将第二氯化反应流分离成包含氯和HCl的塔顶流与包含未反应的1,2,2,3-四氯丙烷、所期望的五氯丙烷异构体和更重质副产物的塔底流的有效条件下运行。所述塔顶流可以进一步分离并纯化以提

供氯流以及HCl流,如果期望,所述氯流可以再循环到第一氯化反应器,所述HCl流可以提供给第一分离塔供如上所述回收无水HCl。

[0067] 出自第二氯化反应器的塔底流可以进给到第二分离塔,所述第二分离塔还接收出自第一氯化反应器的进料。该塔的塔底流包含沸点高于1,2,2,3-四氯丙烷的产物,例如1,1,2,3-四氯丙烷、五氯丙烷和更重质副产物。该塔底流然后进给到第三分离塔,所述第三分离塔的运行使得塔顶流包含1,1,2,3-四氯丙烷并且塔底流包含五氯丙烷异构体和更重质副产物。如本领域公知,该塔顶流然后可利用碱性脱氯化氢,以产生三氯丙烯异构体,例如如美国专利No.3,823,195所述。

[0068] 来自所述塔底流的三氯丙烯然后可在50℃至80℃温度下运行的单独的氯化反应器中进一步氯化成五氯丙烷异构体。由此产生的五氯丙烷然后与包含其它五氯丙烷中间体的第三分离塔的塔底流合并。

[0069] 作为1,2,2,3-四氯丙烷氯化成1,1,2,2,3-五氯丙烷的替代方案,该四氯丙烷异构体可以以高收率脱氯化氢成为1,2,3-三氯丙烯。如本领域所知,这种三氯丙烷中间体然后容易地在液相中氯化成1,1,2,2,3-五氯丙烷。在这种情况下,在上面描述的碱性脱氯化氢步骤之前,所述1,2,2,3-四氯丙烷可以任选与1,1,2,3-四氯丙烷合并。

[0070] 包含五氯丙烷异构体的第三分离塔的塔底流然后进一步进给到第四分离塔,所述第四分离塔在提供包含较不期望的五氯丙烷异构体、1,1,2,3,3-五氯丙烷和更重质氯化反应产物的塔底流以及包含期望的五氯丙烷异构体、1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷的塔顶流的有效条件下运行,所述塔底流被清除。在一些实施方式中,这种塔顶流然后可以利用例如铁或含铁催化剂例如FeCl₃进行催化脱氯化氢,从而产生高价值副产物无水HCl。在其它实施方式中,所述塔顶流可以如上所述利用苛性碱或其它化学碱脱氯化氢,成为期望的四氯丙烷产物。

[0071] 更具体地,催化脱氯化氢反应器通常可以是批式或连续搅拌釜反应器。所述混合可以通过例如机械或射流混合进料流来进行。本领域普通技术人员能够容易地确定运行脱氯化氢反应器以进行前述脱氯化氢的合适条件。1,1,1,2,3-五氯丙烷的催化脱氯化氢提供2,3,3,3-四氯丙烯和1,1,2,3-四氯丙烯,以及HCl,所述HCl可以有利地通过将出自反应器的废物流再循环到初始无水HCl回收塔进行回收。

[0072] 出自所述催化脱氯化氢反应器的反应流然后进给到另一个分离塔以将期望的氯化的丙烯例如1,1,2,3-TCPE与剩余流分离,剩余流预期主要包含1,1,2,2,3-五氯丙烷。这种1,1,2,2,3-五氯丙烷流然后被碱性裂化,以提供1,1,2,3-TCPE和2,3,3,3-TCPE的混合物。出自所述碱性脱氯化氢反应器的反应流可以任选进给到干燥塔,并将由此而来的干燥流提供给另一个反应器以在合适的条件下将2,3,3,3-四氯丙烯异构化为1,1,2,3-四氯丙烯。

[0073] 例如,可以利用催化剂帮助异构化,在这种情况下,合适的催化剂包括但不限于(i)具有极性表面的硅质颗粒,包括高岭石、膨润土和绿坡缕石;(ii)其它二氧化硅无机盐,例如皂石、石英,(iii)硅质非矿物质,例如硅胶、气相二氧化硅和玻璃,或这些中任何的组合。如美国专利No.3,926,758证明,用于这些反应流的干燥塔的合适条件也是本领域普通技术人员已知的。

[0074] 图1显示了这种方法的示意图。如图1所示,方法100将利用氯化反应器102和110、

分离塔104、106、108、112和113、脱氯化氢反应器114、118和119、干燥器120和121以及异构化反应器122。运行中,1,2,3-三氯丙烷(单独或在一些实施方式中与再循环的1,2,2,3-四氯丙烷和/或烯丙基氯合并)和期望的氯化剂(例如氯、 SO_2Cl_2 、或这些的组合)被进给到氯化反应器102,所述氯化反应器102可以在提供将烯丙基氯氯化为TCP和/或将TCP氯化为四氯化丙烷和五氯化丙烷的任何可操作条件设置下运行,并且是本领域普通技术人员已知的。

[0075] 氯化反应器102的塔顶流提供给分离塔104,所述分离塔理想地是蒸馏塔。所述HCl分离塔的进料优选是通过应用分馏法、例如美国专利No.4,010,017中描述的分馏法制造的温度为 -40°C 至 0°C 的完全冷凝液。分离塔104在通过其塔顶管线提供无水HCl并将氯和未反应的TCP提供给氯化反应器102的有效条件下运行。

[0076] 反应器102的塔底流提供给分离塔106,所述分离塔106在提供包含TCP和1,2,2,3-四氯丙烷的塔顶流以及包含其它四氯丙烷异构体、五氯丙烷和更重质反应副产物的塔底流的有效条件下运行。出自分离塔106的塔顶流可以再循环到第一氯化反应器102,同时出自分离塔106的塔底流进给到另一个分离塔108。

[0077] 分离塔108将出自分离塔106的塔底流分离成包含1,1,2,3-四氯丙烷和期望的五氯丙烷异构体(1,1,2,2,3-五氯丙烷和1,1,1,2,3-五氯丙烷)的塔顶流以及包含较不期望的1,1,2,3,3-五氯丙烷、六氯丙烷和更重质副产物的塔底流。所述塔顶流被进给到分离塔112,而所述塔底流被适当处置掉。

[0078] 分离塔112将出自分离塔108的塔顶流分离成包含1,2,2,3-四氯丙烷的塔顶流和包含期望的五氯丙烷异构体例如1,1,2,2,3和1,1,1,2,3-五氯丙烷的塔底流。1,1,2,3-四氯丙烷然后在脱氯化氢反应器114中碱性裂化,以提供三氯乙烯中间体。

[0079] 出自脱氯化氢反应器114的反应液体被进给到干燥塔120并将干燥流进给到氯化反应器110。如果期望,出自氯化反应器110的多余的氯可以再循环到分离塔104。出自氯化反应器110的产物流预期包含1,1,2,2,3-和1,1,1,2,3-五氯丙烷,将其进给到脱氯化氢反应器118,在此它与出自分离塔112并也包含1,1,2,2,3-和1,1,1,2,3-五氯丙烷的塔底流合并。

[0080] 在脱氯化氢反应器118内,所述期望的五氯丙烷异构体被催化脱氯化氢,以提供2,3,3,3-四氯乙烯和1,1,2,3-四氯乙烯。更具体地,脱氯化氢反应器可以装有例如铁或含铁催化剂例如 FeCl_3 并在环境至400kPa压力和 40°C 至 150°C 温度以及小于3小时的停留时间下运行。

[0081] 出自脱氯化氢反应器118的塔底反应流被进给到分离塔113,而包含无水HCl的塔顶流被提供给分离塔104供纯化和回收无水HCl。出自脱氯化氢反应器118的塔底流包含四氯乙烯产物和未反应的五氯丙烷,将其然后进给到分离塔113。

[0082] 分离塔113在将期望的氯化的丙烯例如1,1,2,3-TCPE作为塔顶流与剩余副产物例如1,1,2,2,3-五氯丙烷分离的有效条件下运行。出自分离塔113的塔底流被进给到碱性脱氯化氢反应器119,并且其产物流提供给干燥塔121。出自干燥塔121的干燥流被提供给异构化反应器122以在合适的条件下将2,3,3,3-四氯乙烯异构化为1,1,2,3-四氯乙烯。

[0083] 图2显示了所述方法的另一种实施方式。除了包括附加的分离塔205和第三氯化反应器203以外,这种方法非常类似于图1显示的方法。在运行中,出自分离塔206的塔顶流不是再循环到氯化反应器202,而是出自分离塔206的塔顶流被进给到分离塔205。运行分离塔

205,使得预期包含未反应的TCP和1,2,2,3-四氯丙烷的塔顶流被分离成包含TCP的塔顶流,其再循环回到第一氯化反应器202,和包含1,2,2,3-四氯丙烷的塔底流。所述塔底流进给到第三液相氯化反应器203,其中它用于产生包含HCl的塔顶流以及包含未反应的1,2,2,3-四氯丙烷和1,1,2,2,3-五氯丙烷的塔底流。出自氯化反应器203的塔顶流被进给到分离塔204,所述分离塔204通过塔顶管线提供无水HCl,同时塔底流被返回进给到分离塔206以回收未反应的四氯丙烷反应物。

[0084] 在这个例子中,第三氯化反应器203理想地在与第一氯化反应器202不同的条件下运行,即氯化反应器203理想地在使得塔底流中六氯丙烷的产生最小化的条件下运行。因此,该方法的总收率得到提高。

[0085] 通过本方法产生的氯化的丙烯通常可以被加工,以提供更下游的产物,包括氢氟烯烃,例如1,3,3,3-四氟丙-1-烯(HF0-1234ze)。因为本发明提供了生产氯化的丙烯的改进的方法,预期所提供的改善将延续到提供对这些下游的加工和/或产物的改进。因此在本文中还提供用于生产氢氟烯烃例如2,3,3,3-四氟丙-1-烯(HF0-1234yf)的改进的方法。

[0086] 转化氯化的丙烯以提供氢氟烯烃可以广义上包含涉及式 $C(X)_mCCl(Y)_n(C)(X)_m$ 的化合物氟化成式 $CF_3CF=CHZ$ 的至少一种化合物的单个反应或两个或更多个反应,其中每个X、Y和Z独立地是H、F、Cl、I或Br,并且每个m独立地是1、2或3并且n是0或1。更具体的例子可以包括多步骤方法,其中氯化的丙烯原料在催化的气相反应中被氟化,形成化合物例如1-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233zd)。1-氯-2,3,3,3-四氟丙烷然后通过催化的气相反应脱氯化氢成为2,3,3,3-四氟丙-1-烯或1,3,3,3-四氟丙-1-烯。

[0087] 实施例1

[0088] 50mL 123-三氯丙烷和500mg二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)在150psig的压力下加入管式反应器。反应器被密封并启动Cl₂流(30%v/v,200sccm)。所述反应器然后被加热到70℃。在70℃下200min之后,观察到23%的TCP的转化,产物流包含1,1,2,3-四氯丙烷、1,2,2,3-四氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷、和1,1,2,3,3-五氯丙烷(11233),选择性分别为59.7%、37.2%、2.0%和1.2%。1,1,2,3-四氯丙烷然后与产物混合物分离并清洗反应器。

[0089] 向所述反应器添加四氯化碳(45mL)并密封反应器以及利用Cl₂(在N₂中30%)加压到150psi。添加补充的Cl₂~20分钟,然后将反应器加热到70℃。密封所述反应器(反应器压力~150psig),并添加如上所述提供的1,2,2,3-四氯丙烷(1223)(3mL)、CCl₄(7mL)和二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(20mg)的混合物(t=0)。所述混合物在70℃搅拌~90分钟并定期取样。下表1显示了随时间而变化的产物分布,表示为总产物流的摩尔%。如表1所示,在第一氯化反应中产生的1,2,2,3-四氯丙烷再循环到另一个氯化反应,其中所述1,2,2,3转化率小于例如20%,导致产生期望的中间体1,1,2,2,3-五氯丙烷(11223),对不期望的1,1,2,2,3,3-六氯丙烷(112233)的选择性小于3.3摩尔%。

[0090] 表1.

[0091]

时间(min)	5	21	60
1,2,2,3-四氯丙烷	94.28	89.77	82.68
1,1,2,2,3-五氯丙烷	5.64	10.01	16.75

1,1,2,2,3,3-六氯丙烷	0.08	0.22	0.57
对1,1,2,2,3-五氯丙烷的选择性(%)	98.6	97.9	96.7

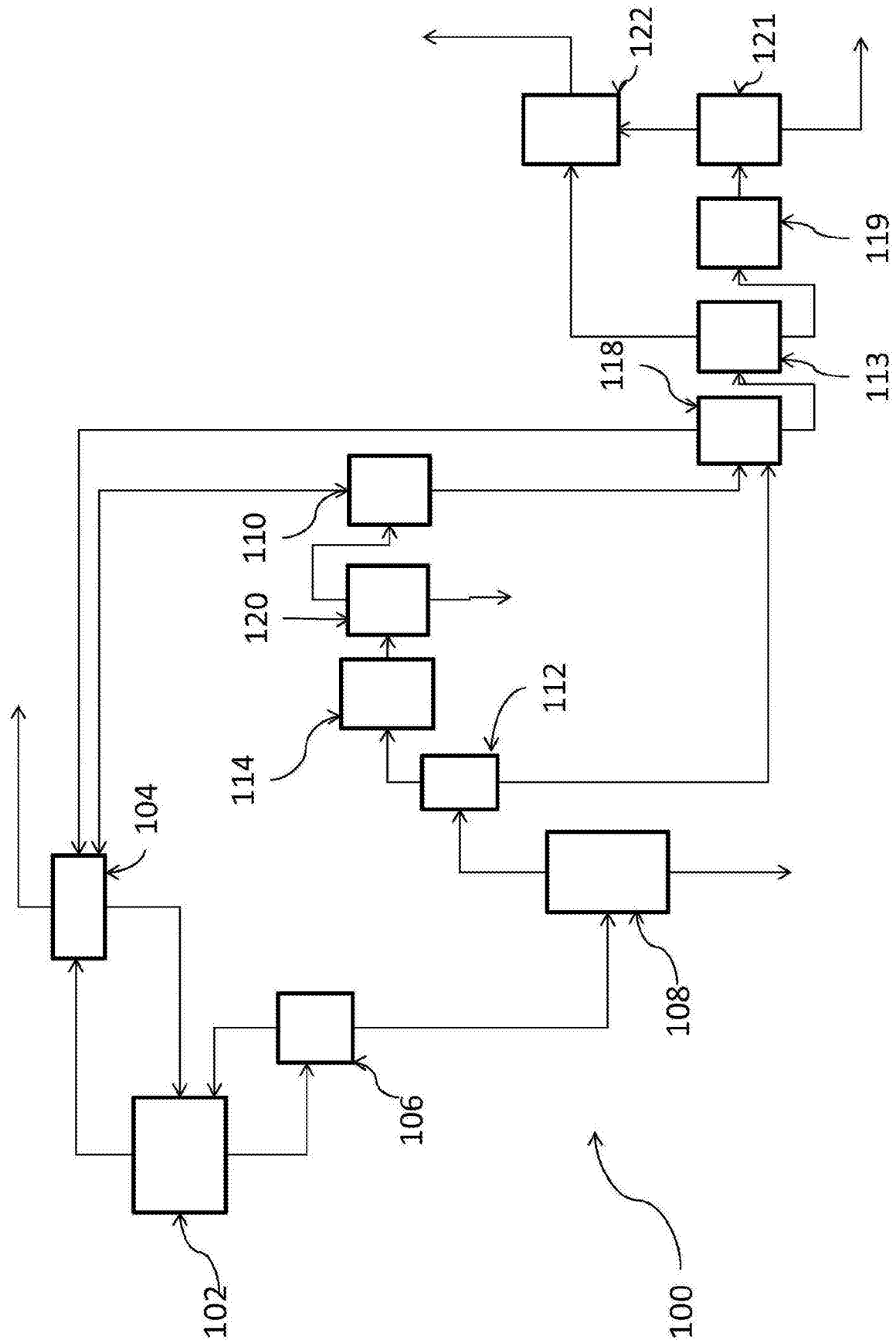


图1

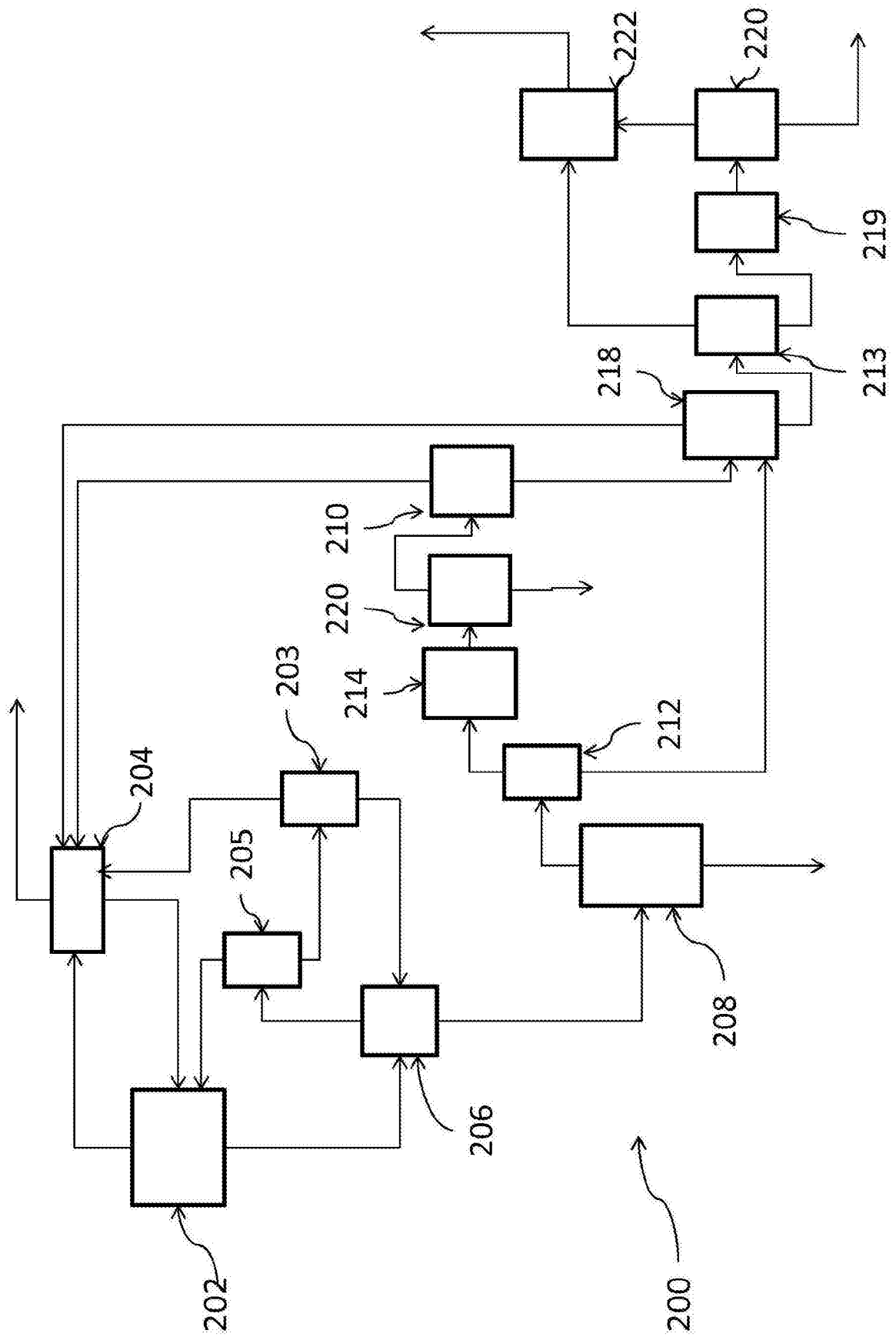


图2