



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903315 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 02

(21) 申请号 200880121668. 4

(22) 申请日 2008. 12. 17

(30) 优先权数据

61/008269 2007. 12. 19 US

12/335583 2008. 12. 16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/087204 2008. 12. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/085846 EN 2009. 07. 09

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 T·W·雷德温

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 17/358(2006. 01)

C07C 21/20(2006. 01)

C07C 17/395(2006. 01)

(56) 对比文件

US 3981937 , 1976. 09. 21, 说明书第1栏第1行至第11栏第55行.

GB 1084742 A, 1967. 09. 27, 说明书第1页第1行至第4页第5行.

GB 1342536 A, 1974. 01. 03, 说明书第1页第1行至第3页第62行.

GB 804254 A, 1958. 11. 12, 说明书第1页第1行至第3页第52行.

审查员 于冶萍

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

纯化氯化烯烃的方法

(57) 摘要

本发明涉及通过以下方法制备纯化的氯化烯烃,在所述方法中,将 i) 具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的第一氯化烯烃和 ii) 具有至少一个 α -氯取代基的第二氯化烯烃的混合物与一定量的氯接触,所述量足以进一步氯化第二氯化烯烃但又不足以转化多于 20% 的第一氯化烯烃。所得反应产物很容易被富集以形成氯化烯烃产物,其中 a) 按所述富集的氯化烯烃产物中存在的氯化烯烃的总重量计具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃的重量百分比与 b) 按氯化前的混合物中存在的氯化烯烃的总重量计具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃的重量百分比相比增加了至少 0.25 重量%。

1. 制备纯化的氯化烯烃组合物的方法,所述方法包括以下步骤:
 - A. 提供第一组合物,所述第一组合物包含下列物质的混合物:a) 具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃,其选自 β -氯丁二烯,和b) 具有至少一个 α -氯取代基的氯化烯烃,其选自 α -氯丁二烯;
 - B. 将所述第一组合物与一定量的氯在离子催化剂存在下接触,所述量为每摩尔含 α -氯取代基的氯化烯烃添加 0.5 至 50.0 摩尔的氯,其中所述催化剂选自季铵氯化物、季磷氯化物、叔铈氯化物和伯、仲或叔胺的盐酸盐,从而制备反应产物;以及
 - C. 从所述反应产物中分离作为氯化烯烃组合物的第二组合物,其中:i) 按所述第二组合物中存在的氯化烯烃的总重量计具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃的重量百分比与 ii) 按所述第一组合物中存在的氯化烯烃的总重量计具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃的重量百分比相比增加了至少 0.25 重量%。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述第一组合物包含脱氯化氢反应的产物。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述被分离的氯化烯烃组合物包含选自下列物质的氯化烯烃:2-氯-1,3-丁二烯和 2,3-二氯-1,3-丁二烯。
4. 权利要求 3 的方法,其中所述氯化烯烃为 2-氯-1,3-丁二烯。
5. 权利要求 3 的方法,其中所述氯化烯烃为 2,3-二氯-1,3-丁二烯。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述第一组合物在活塞流反应器中与氯接触。
7. 权利要求 1 的方法,其中所述第一组合物在间歇反应器中与氯接触。
8. 权利要求 1 的方法,其中具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃的重量增加了至少 0.5 重量%。
9. 权利要求 1 的方法,其中具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃的重量增加了至少 5 重量%。
10. 权利要求 1 的方法,其中所述氯具有至少 96 重量%的纯度。

纯化氯化烯烃的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及生产氯化烯烃组合物的改进方法,该氯化烯烃组合物包含在 β 碳原子具有氯取代基的氯化烯烃。

[0002] 发明背景

[0003] 氯化烯烃是重要的工业化学品,其可用于制造多种氯化聚合物和有机化学品。例如,氯化烯烃可作为单体在聚合反应中使用以生成热塑性和弹性体组合物。此类材料可用于制造粘合剂和模制与挤出产品,例如衬垫、软管和热塑性型材。

[0004] 许多情况下,氯化烯烃(包括氯化烯烃单体)的生产涉及对氯化烷烃或其他氯化烯烃进行脱氯化氢以作为反应顺序中的一个步骤。在存在相转移催化剂情况下进行的典型脱卤化氢方法在授予 Campbell 等人的美国专利 3,981,937 中有所描述,其中,3,4-二氯-1-丁烯用碱水溶液脱氯化氢以形成 2-氯-1,3-丁二烯(即氯丁二烯)。脱氯化氢反应的其他实例在例如美国专利 4,629,816 和美国专利 2,626,964 中有所公开,前者公开了对 2,3,4-三氯-1-丁烯进行脱氯化氢以形成 2,3-二氯-1,3-丁二烯的方法,后者公开了对 1,2,3,4-四氯丁烷进行脱氯化氢以形成 2,3-二氯-1,3-丁二烯的方法。

[0005] 虽然相转移催化剂在某些脱氯化氢反应中可以非常有效地促进转化,但这种高转化率会导致所产生的异构体副产物增加,而这些副产物很难或无法从所需产物中移除。例如,在对 3,4-二氯-1-丁烯进行脱氯化氢以生成氯丁二烯的反应中,有机反应物中某些杂质的反应会形成 α 碳原子处有氯元素取代基(即“ α -氯”)的氯丁二烯副产物。如本文所用,术语“ α 碳原子”是指碳链(烷基链或烯基链)末端的碳原子,该碳原子通常在烷烃和烯烃的 IUPAC 命名法中编号为 1。推而广之, β 碳原子是指碳链次末端的碳原子(“最后一个的前一个”或第二个),该碳原子通常在烷烃和烯烃的 IUPAC 命名法中编号为 2。

[0006] 控制副产物生成这一问题的一种方法是有意限制反应物的转化率,使其低于本来可达到的水平。然而,虽然有意限制反应物转化率可以达到可接受的产品纯度,但也会降低收率并会对经济和环境产生显著的不利影响。在另一实例中,对 1,2,3,4-四氯丁烷进行脱氯化氢以形成 2,3-二氯-1,3-丁二烯的高转化率条件会产生大量含有 α -氯的二氯丁二烯异构体。存在大量含有 α -氯的异构体产物是不利的,因为使用此类混合物作为聚合反应的单体进料会在聚合物主链中形成相对较高百分比的烯丙基氯。这会加速聚合物的氧化降解。

[0007] 当聚合反应以低转化率结束时,需要在分离聚合产物之前移除未反应单体,并期望回收未反应单体。单体回收一个不可取的方面是:由于聚合反应过程中发生的化学反应或反应器内存在的条件,使得单体原料中可能存在的某些杂质会在回收的单体流中浓缩。如果回收的单体未经处理回收反应器中,通常会引发异常聚合反应并产生具有不良特性的聚合物。因此,希望降低回收单体中杂质的含量(通常在回收操作过程中单独的步骤内进行),以避免出现上述问题。对于所含 1-氯-1,3-丁二烯高于期望含量的回收的氯丁二烯单体尤其如此。

[0008] 从仅在 β 碳原子上含有氯取代基的所需异构体产物中移除具有 α -氯取代基的

异构体非常难,因为这些异构体通常具有类似的挥发性。在回收操作中,当采用一般蒸馏技术从回收的反应物流中分离不需要的异构体时,会过度损失所需异构体。因此,为了将所生成的含 α -氯取代基的异构体降低至可接受的水平,从而无需成本高昂的纯化步骤,可将某些脱氯化氢反应的转化率有意限制在可达到的水平之下。

[0009] 有利的是存在一种简单的方法,可以从含有其他氯化异构体的此类化合物的混合物中纯化和分离含有 β -氯取代基的所需氯化烯烃。这样就可以在不降低最终产品纯度的情况下在脱氯化氢反应中采用高转化率方法,并且可以有效利用回收单体来生成聚合物。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及制备纯化的氯化烯烃组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0012] A. 提供含有下列物质的混合物的第一组合物:a) 具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃和 b) 具有至少一个 α -氯取代基的氯化烯烃;

[0013] B. 将所述第一组合物与一定量的氯接触,所述量足以进一步氯化具有至少一个 α -氯取代基的所述氯化烯烃,但又不足以导致多于 20% 的具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的所述氯化烯烃转化为氯化程度更高的物质,从而制备反应产物;以及

[0014] C. 从所述反应产物中分离作为氯化烯烃组合物的第二组合物,其中:i) 按第二组合物中存在的氯化烯烃的总重量计的具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃的重量百分比与 ii) 按第一组合物中存在的氯化烯烃的总重量计的具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃的重量百分比相比增加了至少 0.25 重量%。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明的方法适用于制备和分离氯化脂族烯烃,尤其适用于通过脱氯化氢方法制备的氯化烯烃。该方法适于制备含有至少一个 β -氯取代基(即连接到本文所定义的 β 碳原子的氯取代基)但不含 α -氯取代基(即连接到本文所定义的 α 碳原子的氯取代基)的氯化烯烃,其中氯化烯烃包含至少三个碳原子和至少一个氢原子。该方法可用于由 3,4-二氯-1-丁烯制备 2-氯-1,3-丁二烯(氯丁二烯);由 2,3,4-三氯-1-丁烯制备 2,3-二氯-1,3-丁二烯。该方法也可以用来有效地由内消旋-1,2,3,4-四氯丁烷制备 2,3-二氯-1,3-丁二烯。此类化合物包含 β -氯取代基并且不含 α -氯取代基,并且是在产生含 α -氯取代基的异构体副产物的方法中制备。

[0017] 本发明的方法提供了针对提高只含 β 氯的氯化烯烃的含量,对氯化烯烃组合物进行富集的方法。具体地讲,该方法提供了用于降低以下两者的重量比率的方法:a) 按组合物中存在的氯化烯烃的总重量计含有 α -氯取代基的氯化烯烃的重量,b) 按组合物中存在的氯化烯烃的总重量计含有至少一个 β -氯取代基但不含 α -氯取代基的氯化烯烃的重量。利用反应混合物中存在的特定氯化烯烃异构体的反应性差异可以达到降低重量比率的目的。这会导致物理特性差异,利用这些物理特性差异分离所需的产物。根据本发明的方法,包含 α -氯取代基的异构体优先被氯化,从而产生容易从包含 β -氯取代基但不含 α -氯取代基的所需氯化烯烃中分离的高沸点化合物。利用简单的蒸馏柱(即具有四个或更少理论塔板的单个蒸馏柱)可以将包含 β -氯取代基但不含 α -氯取代基的所需氯化烯烃从氯化程度更高的异构体中分离。在氯化步骤中,包含 β -氯取代基但不含 α -氯取代

基的一定百分比的异构体也可被氯化。虽然这意味着收率损失,但在不需要使用大量蒸馏设施的情况下可以降低成本、减少维护和节约能源,这些优点足以抵消一定程度上的收率降低所增加的成本。

[0018] 本发明的方法涉及第一步骤,其中提供了所需氯化脂族烯烃和至少一种具有不同化学结构的其他氯化烯烃的混合物,例如氯化烯烃异构体的混合物。所需氯化脂族烯烃应为包含至少一个 β -氯取代基但不含 α -氯取代基的氯化脂族烯烃。构成已存在的其他氯化烯烃的一种或多种氯化烯烃应为包含 α -氯取代基的烯烃。这些其他烯烃也可以是包含 α -氯取代基和 β -氯取代基的混合物的物质。

[0019] 所需氯化烯烃和其他一种或多种氯化烯烃可以是脱氯化氢反应的反应产物。在这种情况下,反应产物一般会包含所需氯化烯烃和副产物组合物,该副产物组合物通常为氯化烯烃的混合物,其中一些包含 α -氯取代基。在某些情况下,该混合物中也会存在氯化烷烃。

[0020] 当按照本发明的方法分离和纯化的混合物是脱氯化氢反应的产物时,充当脱氯化氢反应过程第一步骤的反应物的氯化化合物可以是氯化脂族烷烃或氯化脂族烯烃。优选原料为氯化丁烷和氯化丁烯。可被脱氯化氢的代表性的氯化脂肪烃包括 3,4-二氯-1-丁烯;内消旋-1,2,3,4-四氯丁烷;2-氯-3-溴-1-丁烯;1,3-二氯丁烷;1-碘-2-氯丁烷;以及四氯丁烯、氯丙烷、氯丁烷、氯戊烷和这些化合物的对应多氯类似物。

[0021] 被脱氯化氢的氯化烷烃或烯烃组合物可包含单种化合物或包含氯化烷烃、氯化烯烃或它们的组合的混合物。副产物通常包含氯化烷烃或氯化烯烃的异构体。例如,在存在相转移催化剂的情况下,将 1,2,3,4-四氯丁烷与碱水溶液接触进行脱氯化氢时,会形成三氯丁烯、二氯丁二烯和副产物的混合物。该混合物可在相同容器内进一步脱氯化氢。此类脱氯化氢反应在例如美国专利 4,104,316 中有所公开。

[0022] 在氯化液体反应物与碱金属氢氧化物的水溶液反应的脱氯化氢过程中,通常利用相转移催化剂来促进这两种不相混的液体(即有机相和含水相)之间的接触。优选的催化剂为季铵盐,特别是季铵氯化物。其他相转移催化剂包括例如美国专利 3,876,716 中所公开的氧化胺和例如美国专利 3,639,493 中所公开的季磷化合物。用于对氯化烯烃进行脱氯化氢的优选方法在美国专利 6,380,446 中有详细的描述。所述反应器为多级型,优选地具有至少三级,最优选地具有 4 至 20 级。

[0023] 适用于本发明的方法中的脱氯化氢反应产物将为下列物质的混合物:a) 包含至少一个 β -氯取代基但不含 α -氯取代基的氯化烯烃和 b) 包含至少一种含有至少一个 α -氯取代基的氯化烯烃的副产物。该副产物组合物可以包含所需氯化产物的氯化异构体以及其他类型的氯化有机化合物。例如,当 3,4-二氯-1-丁烯被脱氯化氢而形成氯丁二烯时,氯化副产物可以包含 1-氯-1,3-丁二烯的 e 和 z 异构体,即 e-1-氯-1,3-丁二烯和 z-1-氯-1,3-丁二烯。

[0024] 为了纯化和分离作为脱氯化氢反应的所需产物的氯化烯烃,通常从含水相中分离出包含氯化烯烃和氯化烯烃副产物组合物的混合物的相,然后再进一步处理。

[0025] 根据本发明的方法,将氯化烯烃的混合物在适当条件下与氯气(优选的纯度为至少 90 重量%,更优选的纯度为至少 96 重量%)接触,该条件足以使副产物组合物中的一些或所有氯化烯烃物质(即包含 α -氯取代基的氯化烯烃)进一步氯化,但又不足以使多于

20%的所需氯化烯烃（即包含至少一个 β -氯取代基但不含 α -氯取代基的氯化烯烃）转化为氯化程度更高的物质。优选的是在存在离子催化剂的情况下进行氯化。

[0026] 可用于氯化步骤的离子催化剂为氯离子源，该氯离子源可以氯化物盐形式或某种材料形式（该材料可与反应混合物中的组分反应而原位生成氯化物盐，即催化剂前体）添加到反应混合物中。用作反应的离子催化剂的合适化合物的代表性实例为季铵氯化物、季磷氯化物和叔钨氯化物。也可以采用伯、仲或叔胺的盐酸盐。添加用以原位形成催化剂的材料实例包括胺（伯、仲或叔胺）或类似磷或硫化物。这些化合物能够与反应混合物中的一种或多种氯代物反应或与氯化氢反应，从而形成氯离子源。氯离子前体的其他实例为盐，其中阴离子不是氯离子，但在反应介质内可以进行离子交换反应以形成氯离子。季铵氯化物由于其在商业上广泛用作表面活性剂，因而是优选的催化剂类型。代表性的季铵化合物包括丁基三乙基氯化铵、二月桂基二甲基氯化铵、戊基三乙基氯化铵、四辛基氯化铵、己基三甲基氯化铵等。合适的季磷化合物包括例如四丁基氯化磷、甲基三辛基氯化磷、三甲基十八烯基氯化磷和三乙基-(2-溴乙基)氯化磷。可用作催化剂的钨化合物包括三甲基氯化钨、二己基乙基氯化钨、甲基双十八烷基氯化钨、二丁基丙基氯化钨和环己基二甲基氯化钨。原位形成催化剂通常更加方便，例如通过添加作为游离碱的胺的方式来原位形成催化剂，此胺随后可在反应混合物内反应形成氯离子源。吡啶尤其可用作催化剂前体。在反应介质内原位形成催化剂的其他化合物为羧酸酰胺，例如甲酰胺、乙酰胺、2-吡咯烷酮、2-哌啶酮和N-丁基乙酰胺。其他可用的催化剂前体包括1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯-1,8和N-甲基吡咯烷酮。按反应混合物中的液体含量计，催化剂前体浓度通常在20至200ppm的范围内。然而，根据具体的催化剂，可以使用多达1%。

[0027] 氯化过程优选地但非必需地在存在自由基抑制剂的情况下进行。常规自由基抑制剂包括氧、诸如4-叔丁基儿茶酚的酚、诸如苯基- α -萘胺、吩噻嗪和N'-亚硝基二苯基胺的芳香胺以及其他抑制剂，例如硫。已发现，按反应混合物中的液体含量计，实用抑制剂浓度为约20至80ppm。

[0028] 所用氯气优选的纯度为至少90重量%，更优选的纯度为至少96重量%。所谓纯度为96重量%的氯气是指包含至少96重量%的氯的氯气组合物，剩余部分为杂质，例如其他气体组分。优选的是，氯相对不含污染物，例如商用氯源中有时存在的其他惰性气体，例如二氧化碳、氮和氯化氢。此类污染物会形成腐蚀环境，并且必须最终从反应过程中吹扫掉，该反应过程受到烃污染。氯化反应产物为有助于将所需氯化烯烃物质从不需要的氯化副产物中分离的材料。

[0029] 氯化反应可以在多种反应器中任何一种内进行。例如，可以采用活塞流反应器、连续搅拌槽、鼓泡床反应器、环流反应器和间歇反应器。优选活塞流反应器和间歇反应器。由于会降低收率，不推荐使用连续搅拌槽反应器。原因是含 β -氯取代基但不含 α -氯取代基的所需异构体产物的氯化反应会在这类反应器中增强。当有足够的催化剂时，反应异常迅速，并且高温热点的形成可能需要使用带夹套的活塞流反应器来控制热点温度。应最大限度减少热点处的工艺保持时间，125℃以上的温度应限制在几秒内，以最大限度减少副反应，例如氯化单体的二聚反应。有利的是，使用带夹套的活塞流反应器可以使保持时间足够长，以便在氯化反应发生后将工艺液体冷却至环境温度以下，例如零度以下。通常，氯化反应会在介于0℃和150℃之间的温度下发生。

[0030] 氯化反应的条件应使氯化烯烃的混合物与一定量的氯接触,从而使一些或所有具有 α -氯取代基的氯化烯烃化合物被氯化,但被氯化的具有 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的所需氯化烯烃又不会超过 20%。这通常需要每摩尔含 α -氯取代基的氯化烯烃添加 0.5 至 50.0 摩尔的氯。优选地,采用每摩尔含 α -氯取代基的氯化烯烃添加介于 0.6 和 25.0 摩尔之间的氯;最优选地,采用每摩尔含 α -氯取代基的氯化烯烃添加 0.7 和 10.0 摩尔的氯。

[0031] 由于氯化烯烃的反应性存在差异,氯化反应产物将是具有 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的所需氯化烯烃和包含具有至少一个 α -氯取代基的至少一种氯化烯烃的高度氯化的副产物组合物的混合物,后一种烯烃具有比所需氯化烯烃高得多的沸点。当氯化反应进行到所需程度时,可以分离出氯化烯烃产物,其中 a) 按氯化烯烃组合物中存在的氯化烯烃的总重量计具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃的重量百分比与 b) 按原料中存在的氯化烯烃的总重量计具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃的重量百分比相比增加了至少 0.25 重量%,优选 0.5 重量%,最优选 5 重量%。也就是说,本发明的方法是一种用来在氯化烯烃混合物中富集具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃、或增加具有至少一个 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃在氯化烯烃混合物中的重量百分比的方法。

[0032] 由于本发明的方法所产生的副产物组合物具有高度氯化的性质,很容易将反应产物分离为包含所需氯化烯烃(包含 β -氯取代基但不含 α -氯取代基)的相对纯净的氯化烯烃馏分和浓缩的高度氯化的副产物。分离可通过例如闪蒸出低沸点烯烃馏分来实现。一般来讲,沸点存在一定差值,使得不需要复杂的蒸馏柱,并且使用小于 4 个理论分馏塔板即可获得高纯度产物。此类分离方法会产生包含具有 β -氯取代基但不具有 α -氯取代基的氯化烯烃的组合物,其中按分离的组合物的总重量计,此类氯化烯烃的重量百分比通常高于 90%,优选高于 94%。

[0033] 本发明的方法提供了从氯化烯烃化合物的混合物(例如,包含用其他方法难以分离的氯化副产物的脱氯化氢产物)中获得相对纯净的氯化烯烃的有效方式。例如,该方法可以将具有 α -氯取代基的异构体与具有 β -氯取代基但不具有 ν -氯取代基的异构体的比率降低多达 85%。

[0034] 在许多聚合反应过程中,希望最大限度减少作为所需氯化异构体的位置异构体的氯化化合物杂质的含量。例如,熟知的是,为了最大限度地减少聚合物特性的劣化,应当由氯化烯烃、尤其是一氯丁二烯和二氯丁二烯生成聚合物的过程中限制进料流中存在的具有 α -氯取代基的异构体。换句话说,按进料流的总重量计,在 α 碳原子上含氯的氯丁二烯的重量百分比与仅在 β 碳原子上含氯的氯丁二烯的重量百分比的比率必须受到限制。

[0035] 包含 α -氯取代基的氯丁二烯异构体是在合成 2-氯-1,3-丁二烯(即氯丁二烯)的反应过程中作为副产物生成的。2-氯取代基为 β -氯取代基。在许多类似反应中, α -氯化异构体难以通过分馏从所需 β -氯化异构体中分离,因为这两类异构体具有相似的挥发性(即二者的蒸汽压差值很小)。例如在蒸馏 β -氯丁二烯过程中,在不使用大型或多级蒸馏柱的情况下,很难将 α -氯化异构体与 β -氯化异构体的比率降低 5% 以上,从而导致生产成本增加。通常,用来生成这些氯丁二烯的反应可以在降低的温度下或降低的单程转化率下进行,从而将 α -氯化氯丁二烯与 β -氯化氯丁二烯的比率限制在可接受的水平。在这

些反应中使用较高纯度的进料流也可以降低最终产品流中 α -氯化/ β -氯化的比率。然而,用来限制含 α -氯取代基的化合物与含 β -氯取代基的化合物的比率的这些方法也会增加生产成本。本发明提供了可以获得更为有利的异构体比率的纯化技术。本发明的方法提供了更为有利的异构体比率,从而降低了在精炼设备上投资的必要性。因而不需要限制单体合成反应过程中的转化率,并且可以实现本来可以达到的高转化率。由于允许进料流具有较高的杂质水平,因而也有利于降低生产成本。

[0036] 在本发明的方法的另一个实施方案中,该方法的第一步骤中提供的待分离混合物可以是聚合反应回收的单体进料流,在该聚合反应中氯化烯烃的混合物用作聚合反应的原料。所需氯化烯烃单体的反应性与氯化副产物中存在的该单体的异构体的反应性通常有所不同。因此,聚合反应停止后间歇反应器内的单体/异构体的组成会与最初送入反应器的单体/异构体的组成有所不同。

[0037] 例如,在生产氯丁二烯过程中,由于 α -氯丁二烯异构体的聚合速度低于 β -氯丁二烯异构体,聚合反应混合物中的 α -氯丁二烯异构体的百分比会增加。如果按照本发明的方法对回收的单体混合物(即,包含 α -氯丁二烯和 β -氯丁二烯的混合物,其中 α -氯丁二烯和 β -氯丁二烯为具有 α -氯取代基和 β -氯取代基的化合物)进行氯化,则可以小于 20% 的 β -氯丁二烯总收率损失从所需 β -氯丁二烯异构体中移除一半以上的 α -氯丁二烯异构体。

[0038] 通过有关某些实施方案的下列实施例进一步阐明本发明。

实施例

[0039] 实施例 1

[0040] 将摩尔比为 0.150 的氯气通入含有 α -氯丁二烯与 β -氯丁二烯的混合物的间歇式氯化反应器中。加入相对于有机反应物重量的 1 重量%水平的 N-甲基吡咯烷酮以进行离子氯化。再加入含 200 摩尔 ppm 氧的自由基抑制剂。通过冷却将反应器温度限制在低于 50°C。反应中氯耗尽后,计算显示,产物中 α 异构体与 β 异构体的比率减少 42%,达到 0.01033,此时 14% 的 β -氯丁二烯异构体进料被氯化。

[0041] 实施例 2

[0042] 将实施例 1 所述的反应物流以相同的组分比率连续送入尺寸足够大的搅拌槽反应器中以允许送入的氯气基本上被完全转化。通过冷却将反应器温度限制在低于 50°C。将摩尔比为 0.183 的氯蒸气送入有机进料流。该条件下,产物流中 α -氯化异构体与 β -氯化异构体的比率减少约 39%。

[0043] 实施例 3

[0044] 将摩尔比为 0.150 的氯蒸气通入含有 0.00301 比率的 α -氯丁二烯和 β -氯丁二烯的间歇式氯化反应器中。再加入相对于有机反应物重量的 1 重量%水平的 N-甲基吡咯烷酮以进行离子氯化。再加入含 200 摩尔 ppm 氧的自由基抑制剂。通过冷却将反应器温度限制在低于 50°C。反应中氯耗尽后,计算显示,产物流中 α -氯化异构体与 β -氯化异构体的比率减少 42%,达到 0.001748,此时 14% 的 β -氯化异构体进料被氯化。

[0045] 实施例 4

[0046] 通过对内消旋 -1,2,3,4-四氯丁烷脱氯化氢制备包含二氯 -1,3-丁二烯异构体

的混合物的有机液体。该混合物包含仅在 β 碳原子上具有氯原子的二氯 -1,3- 丁二烯的异构体,并另外包含 α 和 β 碳原子上均具有氯原子的异构体。 α 碳原子上含有氯的二氯 -1,3- 丁二烯的异构体与仅在 β 碳原子上含有氯的二氯 -1,3- 丁二烯的异构体的比率为 0.385。将二氯丁二烯异构体的混合物置于间歇反应器中,并进行搅拌。加入 1 重量%水平的 N- 甲基吡咯烷酮催化剂并将氯缓慢通入液体中,直到加入摩尔当量为 0.30 份的氯为止。将反应混合物温度控制在 70°C。待所有氯都反应后进行计算,结果显示在 α 碳原子上含有氯的二氯 -1,3- 丁二烯的异构体与仅含 β 氯的二氯 -1,3- 丁二烯异构体的比率减少 84%,达到 0.06。大约 2% 的仅含 β 氯的异构体将被氯化成沸点更高的化合物。