



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103570491 B

(45) 授权公告日 2015.05.27

(21) 申请号 201210258777.9

(22) 申请日 2012.07.21

(73) 专利权人 北京宇极科技发展有限公司

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街 5
号二区 683 号理工科技大厦 808 室

(72) 发明人 周晓猛 庆飞要 史爱武 周彪

(74) 专利代理机构 北京兆君联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 11333

代理人 胡敬红

(51) Int. Cl.

C07C 23/08(2006.01)

C07C 17/20(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1680233 A, 2005.10.12, 说明书第 3 页第
26-29 行, 第 4 页第 2-14 行, 第 8 页第 20-28 行,

第 14 页催化剂制备 4, 第 18-20 页实施例 13.

US 5180861 A, 1993.01.19, 说明书第 2 栏第
36-37 行, 第 3 栏第 6-7 行, 第 4 栏实施例 3.

审查员 冯媛

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种气相催化合成 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯的方法

(57) 摘要

本发明涉及“一种气相催化合成 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯的方法”,属于化学合成领域。本发明选择了铬、镁、锌、铝中的至少一种作为催化剂的活性金属,以 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯,以 AHF 为氟化剂,并选择在高温气相条件下反应,本发明的选择性非常高,未反应原料可回收利用。其在原料优选本发明的方法,即采用相同的反应条件以 C_5Cl_6 、 Cl_2 为原料,以 AHF 为氟化剂而制得。本发明采用两步气相催化氟化工艺,在同一台固定床反应器中进行,通过对中间产物的分离处理,使最终产物的选择性好,副产物少, $C_5Cl_2F_6$ 回收利用,使得该工艺更优化,生产成本降低,符合我国低能耗、环保洁净生产的方针。

1. 合成 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯的方法,将催化剂其负载于多孔载体上,以 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯为原料,无水氟化氢气体作为氟化剂,在 250℃—600℃高温气相下于气相反应器内发生氟化反应制得;

所述反应中 HF 与 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯的摩尔比例为 1~25:1;

所述反应中还包括该步反应的后处理和纯化步骤,所述后处理和纯化步骤为:将氟化反应的混合物经水洗、碱洗除去 HCl 和 HF 后,再经精馏装置分出 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯,其余有机物回收后继续反应;

所述 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯由下列方法制得:将催化剂其负载于多孔载体上,通入氯气或氯气与惰性气体的混合气体,以六氯环戊二烯为原料,无水氟化氢气体作为氟化剂,在 250℃—700℃高温气相下于气相反应器内发生氟化反应而制得;

所述催化剂中活性金属均为铬、镁、锌、铝中的至少一种;

所述 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯制得反应中 HF 与六氯环戊二烯、Cl₂的摩尔比例为 5~25:1:1~8;

所述 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯制得反应中还包括该步反应的后处理和纯化步骤,所述后处理和纯化步骤为:将氟化反应的混合物经水洗、碱洗除去 HCl 和 HF 后,再经蒸馏装置分出 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯,其余有机物回收后继续反应;

所述反应前需对催化剂进行活化,所述活化是在 N₂或者其他惰性气流中加热到 200℃~400℃,然后在 HF 或惰性气体稀释的 HF 气流中活化预处理;

所述的催化剂载体为活性炭、氟化铝、氧化铝、氟氧化铝、氟氧化钙、氟化钙中的至少一种;

所述的催化剂与载体的重量比为 0.1%—10%;

所述气相反应器为固定床或列管式反应器。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,所述反应中 HF 与 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯的摩尔比例为 2~10:1。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,所述 HF 与 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯的反应温度为 290~550℃。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,所述 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯制备反应中 HF 与六氯环戊二烯、Cl₂的摩尔比例为 7~20:1:2~6。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,所述 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯制得反应中反应温度为 290~500℃。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,所述活化为将流速为 30—80ml/min 氮气通入催化剂中,催化剂以 10—30℃/min 速度升温到 200℃保持 2 小时,然后再以 10—30℃/min 速度升温到 400℃保持 2 小时;降温到 330℃,再通入流速为 30—60ml/min HF,并在 330℃保持 2 小时。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,所述催化剂中活性金属均为铬与镁、锌、铝中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,所述的催化剂与载体的重量比为 0.5%—5%。

9. 根据权利要求 1—8 任一所述的方法,所述反应器的材质为镍合金、哈氏合金、蒙乃尔合金、因康合金或不锈钢。

一种气相催化合成 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯的方法

技术领域

[0001] 本发明是一种两步气相催化合成 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯的方法, 涉及一种通过氯气、无水氟化氢气体与六氯环戊二烯, 高温气相下与催化剂相互作用, 生成 C_5ClF_7 的方法。

背景技术

[0002] 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯是一种含氟化合物的合成中间体, 重要的化工产品, 具有很高的工业应用价值。非专利文献(Journal of the American Chemical Society, 86(23), 5361-2; 1964)介绍了一种以 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯为原料, 合成 1-氯-2, 2, 3, 3, 4, 4-六氟环戊烯以及 2, 2, 3, 3, 4, 4-六氟环戊烯的方法。专利(JP2010043034)采用 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯合成 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-七氟环戊烯以及 1-氯-2, 2, 3, 3, 4, 4-六氟环戊烯。此外, 专利(JP2001240567)提出了 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯经氢化合成 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-七氟环戊烷的方法, 专利(CN200780045548)和专利(US7067468)已经指出, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-七氟环戊烷作为清洁剂用于移除残留焊剂、润滑剂或油污染物, 已经被广泛地用于电子制造业和半导体制造领域中。因此, 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯在有机合成工艺中发挥着显著作用。

[0003] 专利(Eur. Pat. Appl., 203807)早在 1986 年公开了一种由 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟环戊烯与 1, 1, 2-三氯-3, 3, 3-三氟丙烯相互作用合成 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯的方法。专利(JP2001261594A)公开了一种通过 1, 1-二氯-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟环戊烷氢化得到 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯及副产物 1-氯-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟环戊烷的方法, 该催化剂由 Pd/Cu 负载到活性炭而制得。非专利文献(Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, (6), 1430-1; 1990)报道了一种由 1, 1, 3, 5, 5-五氟-3-氯丁二烯与 CF_2 自由基相互作用得到 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯的新方法。非专利文献(Zhurnal Obshchei Khimii, 56(2), 357-64; 1986)也报道了一种由 1-氯-2, 3, 3-三氯乙烯产生 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯的方法。此外, 专利(2001240568)公开了一种液相法合成 1-氯-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-七氟环戊烯的方法, 该方法以 1, 2-二氯-3, 3, 4, 4, 5, 5-六氟环戊烯为原料, N, N-甲基甲酰胺为溶剂。

[0004] 此外, 关于 1, 2-二氯-3, 3, 4, 4, 5, 5-六氟环戊烯($C_5Cl_2F_6$)的合成方法也有相关报道。非专利文献(J. Am. Chem. Soc., 67, 1235(1945))提出了一种以三氯化铈为催化剂, 八氟环戊烯为原料合成 1, 2-二氯-3, 3, 4, 4, 5, 5-六氟环戊烯的方法。专利(GE3935493)公开了一种以五氯化铈为催化剂、以八氟环戊烯和氯气、氟化氢为原料, 气相合成 1, 2-二氯-3, 3, 4, 4, 5, 5-六氟环戊烯的方法。专利(RU2318792)公开了一种以六氯环戊二烯为原料, 气相合成 1, 2-二氯-3, 3, 4, 4, 5, 5-六氟环戊烯的方法, 该方法采用五氯化铈为催化剂。专利(JPA8333285)报道了一种以三氯化铈为催化剂、以六氯环戊二烯, 氯气, 氟化氢为原料合成 1, 2-二氯-3, 3, 4, 4, 5, 5-六氟环戊烯的方法。

[0005] 综上所述,制备 C_5ClF_7 的方法均存在一定的问题,液相法产生的氯化钾与氟化钾难于分离,对设备腐蚀严重,高温能耗太大,工业三废较多,而且液相法中所用原料 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯的制备方法,例如催化剂五氯化锑在高温下,活性主分易流失。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了克服以上已有技术的缺陷,设计一种原料来源方便;通过两步气相催化氟化反应生成 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯;其产物选择性比较好,中间产物能够循环利用,使得该工艺能耗低;合成过程能够实现连续化、适合工业化生成的合成 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯的方法。

[0007] 合成 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯的方法,将催化剂其负载于多孔载体上,以 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯为原料,无水氟化氢气体作为氟化剂,在 250℃—600℃ 高温气相下于气相反应器内发生氟化反应制得,所述催化剂活性金属为铬、镁、锌、铝中的至少一种。

[0008] 所述反应中 HF 与 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯的摩尔比例为 1~25:1。

[0009] 所述反应中 HF 与 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯的摩尔比例为 2~10:1。

[0010] 所述反应中反应温度为 290~550℃。

[0011] 所述反应中还包括该步反应的后处理和纯化步骤,所述后处理和纯化步骤为:将氟化反应的混合物经水洗、碱洗除出去 HCl 和 HF 后,再经精馏装置分出 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯,其余有机物回收后继续反应。

[0012] 所述 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯由下列方法制得:将催化剂其负载于多孔载体上,通入氯气或氟气与惰性气体的混合气体,以六氯环戊二烯为原料,无水氟化氢气体作为氟化剂,在 250℃—700℃ 高温气相下于气相反应器内发生氟化反应而制得,所述催化剂活性金属为铬、镁、锌、铝中的至少一种。

[0013] 所述 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯制得反应中 HF 与 C_5Cl_6 、 Cl_2 的摩尔比例为 5~25:1:1~8。

[0014] 所述 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯制备反应中 HF 与 C_5Cl_6 、 Cl_2 的摩尔比例为 7~20:1:2~6。

[0015] 所述 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯制得反应中反应温度为 290~500℃。

[0016] 所述 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯制得反应中还包括该步反应的后处理和纯化步骤,所述后处理和纯化步骤为:将氟化反应的混合物经水洗、碱洗除出去 HCl 和 HF 后,再经蒸馏装置分出 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯,其余有机物回收后继续反应。

[0017] 所述反应前需对催化剂进行活化,所述活化是在 N_2 或者其他惰性气流中加热到 200℃~400℃,然后在 HF 或惰性气体稀释的 HF 气流中活化预处理。

[0018] 所述活化为将流速为 30—80ml/min 氮气通入催化剂中,催化剂以 10—30℃/min 速度升温到 200℃ 保持 2 小时,然后再以 10—30℃/min 速度升温到 400℃ 保持 2 小时;降温到 330℃,再通入流速为 30—60ml/min HF,并在 330℃ 保持 2 小时。

[0019] 所述催化剂活性金属为铬与镁、锌、铝金属中的至少一种形成的复合物。

[0020] 所述的催化剂载体为活性炭、氟化铝、氧化铝、氟氧化铝、氟氧化钙、氟化钙中的至

少一种。

[0021] 所述的催化剂与载体的重量比为 0.1%-10%。

[0022] 所述的催化剂与载体的重量比为 0.5%-5%。

[0023] 所述气相反应器为固定床、列管式或绝热反应器。

[0024] 所述反应器的材质为镍合金、哈氏合金、蒙乃尔合金、因康合金或不锈钢。

[0025] 本发明选择了铬、镁、锌、铝中的至少一种作为催化剂的活性金属，以 1,2-二氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯，以无水氟化氢为氟化剂，并选择在高温气相条件下反应，本发明的选择性非常高，气相条件下的未反应原料回收后可以重复利用。

[0026] 其在原料的制备可以采用现有的其它方法，但优选本发明的方法，即采用相同催化剂，同样在高温条件下以六氯环戊二烯、干燥的氯气为原料，以无水氟化氢为氟化剂而制得。

[0027] 综合两步气相反应，其过程如下：

[0028] 本发明采用两步气相催化氟化工艺，两步在同一台固定床反应器中进行，反应器可以是固定床列管式反应器。反应产物选择性的好坏，在于中间产物的处理，如果中间产物处理的不当将直接影响第二步反应的收率，产物纯度及工艺经济性。本发明第一步反应为加成-取代反应，反应生成 1,2-二氯六氟环戊烯、1,2,3-三氯五氟环戊烯、少量目的产物 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯、副产物 HCl 和未反应的原料，只有将 HCl 除去，才能使反应向正方向进行；同样第一步未反应的 C_5Cl_6 （六氯环戊二烯）也将影响第二步反应产物的纯度及产物收率，本发明通过蒸馏后，把原料返回第一步反应中，既减少了反应原料的浪费，又减轻了后一步反应的后处理负担。反应及分离过程如下：(1) AHF（无水氟化氢）与 C_5Cl_6 、 Cl_2 分别用质量流量计和计量泵送入反应循环物流中，三者的摩尔比例为 5~25:1:1~8，最好是 7~20:1:2~6。经过混合腔汽化、预热后进入固定床反应器中，反应温度为 200~700℃，最好是 290~500℃。反应压力没有严格的限定。AHF、 Cl_2 与 C_5Cl_6 在催化剂作用下进行先加成后取代生成 1,2-二氯六氟环戊烯、1,2,3-三氯五氟环戊烯、少量目的产物 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯、副产物 HCl。反应产物连同未反应的原料一起送入 HCl 的分离装置；(2) HCl 的分离用常规的分液法，经过水洗、碱洗，再水洗，最后进行分液，分液出来的有机物料进入原料分离装置；(3) 原料的分离是采用熟知的蒸馏法分离，分离出来未反应的原料 C_5Cl_6 进入第一步反应，低沸点的有机物 1,2-二氯六氟环戊烯，包括少量的 1,2,3-三氯五氟环戊烯通过计量泵，经过混合腔汽化、预热后和 AHF 进入第二步反应。第二步反应及分离；(4) 第二步反应器中 AHF 与有机物料的比例为 1~25:1，最好是 2~10:1，反应温度 250~600℃，最好是 290~500℃，从第二步反应器出来的物流包括目标产物 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯、未反应的 AHF 及 1,2-二氯六氟环戊烯、1,2,3-三氯五氟环戊烯、副产物 HCl 等；(5) HCl 的分离用常规的分液法，经过水洗、碱洗，再水洗出去未反应的 AHF 和副产物 HCl，最后进行分液，分液出来的有机物料经过干燥后进入精馏装置，塔顶流出成品 1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯。(6) 精馏塔塔釜物料收集循环利用。

[0029] 催化剂使用前进行干燥、预处理。预处理是将催化剂在 N_2 或其他惰性气流中加热到 200℃~400℃；然后在 HF 或惰性气体稀释的 HF 气流中活化预处理，便获得高活性的催化剂。

[0030] 本发明通过对中间产物的分离处理，使最终产物的选择性好，副产物少，同时对第

二步反应产物的分离处理,让 $C_5Cl_2F_6$ 回收利用,使得该工艺更优化,生产成本降低,符合我国低能耗、环保洁净生产的方针。

具体实施方式

[0031] 以下实施例对上述工艺过程作进一步说明。

[0032] 实施例 1~4 : 第一步反应

[0033] 向装填活性组分为 Cr 催化剂的固定床反应器通入流速为 30~80ml/min 的氮气,并升温到 200℃,保持 2h。随后以同样的 N_2 流速将反应器的温度升至 400℃,保持 2h,之后降温到 330℃,以 50ml/min 的流速通入无水 HF,活化处理 2h 之后。将催化剂床层温度调整至反应温度,通入气化、预热好的原料 C_5Cl_6 、HF 和 Cl_2 的混合物。反应产物经水洗、碱洗后、干燥后。用气相色谱仪分析有机产物的组成,结果列于表 1。

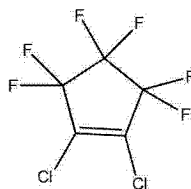
[0034] C_5Cl_6 转化率 = (反应消耗的 C_5Cl_6 量 / 加入 C_5Cl_6 的量) × 100%

[0035] F6 的选择性 = (F6 生成量 / 生成量的总和) × 100%

[0036] F5 的选择性 = (F5 生成量 / 生成量的总和) × 100%

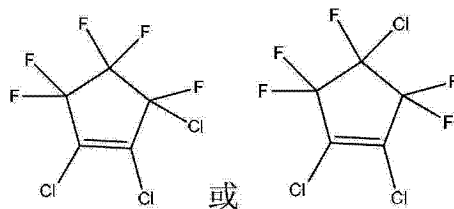
[0037] F6 结构如下 :

[0038]



[0039] F5 结构如下 :

[0040]



[0041] 表 1. 第一步反应实验结果

[0042]

	反应温度, ℃	物料比 HF:C ₅ Cl ₆ :Cl ₂ , mol:mol:mol	C ₅ Cl ₆ 转 化率, %	选择性, %	
				F6 选择性 (%)	F5 选择性 (%)
实施例 1	373	22:2:1	98.83	1.78	13.55
实施例 2	390	15:1:1	98.23	1.84	10.89
实施例 3	475	11:1:1	76.59	13.10	21.82
实施例 4	495	11:1:1	77.19	11.47	22.84

[0043] 实施例 5~8 : 第二步反应

[0044] 将活性金属组分为 Zn 的催化剂装入同样的固定床反应器,按第一步反应所述的方式进行预处理。将催化剂床层温度调整至反应温度,分别用计量泵和气体流量计将 $C_5Cl_2F_6$ 和 HF 送入混合腔进行气化、预热。反应产物经水洗、碱洗后,将有机产物收集。用气相色谱仪分析有机产物的组成,结果列于表 2。

[0045] 表 2. 第二步反应实验结果

	反应温度, ℃	物料比 HF: $C_5Cl_2F_6$, mol: mol	$C_5Cl_2F_6$ 转 化率, %	C_5ClF_7 选择 性, %
[0046] 实施例 1	350	6:1	3.58	89.87
实施例 2	450	6:1	8.03	90.34
实施例 3	520	8:1	9.13	90.98
实施例 4	520	6:1	15.72	92.17