

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01814237.0

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 21/20 (2006.01)

C07C 21/21 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年7月5日

[11] 授权公告号 CN 1262526C

[22] 申请日 2001.8.17 [21] 申请号 01814237.0

[30] 优先权

[32] 2000.8.17 [33] US [31] 60/225,920

[32] 2001.3.7 [33] US [31] 09/801,142

[86] 国际申请 PCT/US2001/025816 2001.8.17

[87] 国际公布 WO2002/014247 英 2002.2.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.17

[71] 专利权人 杜邦唐弹性体公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 D·W·德鲁 T·W·雷德维尼

审查员 谢 蓉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 马崇德

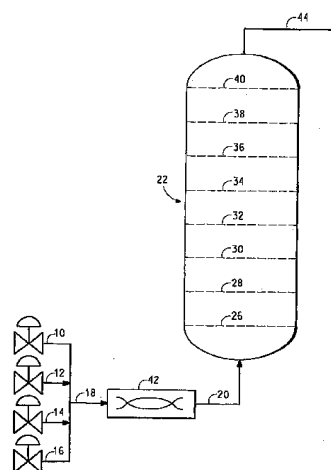
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

卤代化合物的脱卤化氢方法

[57] 摘要

卤代化合物在多段鼓泡反应器中脱卤化氢，其中反应器内物料的搅拌由沸点低于反应物的反应产物的就地生成和蒸发提供。



1. 一种选自卤代烷和卤代烯的卤代化合物的脱卤化氢方法，所述方法包括，

5 A) 使含所述卤代化合物的第一组合物与含  $K_b$  至少是  $10^{-9}$  的碱的第二组合物在具有多阶段的鼓泡反应器内的液相中，在足以引发所述卤代化合物与所述碱之间的放热反应的温度进行接触，从而生成沸点低于所述卤代化合物的脱卤化氢的化合物；以及

10 B) 将反应器物料的温度维持在足以使所述脱卤化氢的化合物蒸发的温度，从而导致对所述反应器物料的搅拌以及蒸发的脱卤化氢化合物穿过所述反应器的所述多阶段的转移；所述蒸发提供一种搅拌措施。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述第一组合物和所述第二组合物包含两种不可混溶的液体。

15 3. 权利要求 1 的方法，其中所述第一组合物包含卤代化合物在有机溶剂中的溶液。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述卤代化合物是液体，且所述碱以水溶液形式存在。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述卤代化合物选自氯代烷和氯代烯。

20 6. 权利要求 1 的方法，其中所述卤代化合物选自溴代烷和溴代烯。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述卤代化合物选自碘代烷和碘代烯。

25 8. 权利要求 1 的方法，其中所述卤代化合物选自氟代烷和氟代烯。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述反应器是立式塔。

10. 权利要求 1 的方法，其中反应在一系列连续分立的容器中进行。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述碱是氢氧化钠。

30 12. 权利要求 1 的方法，其中所述脱卤化氢化合物是氯代丁二烯。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述卤代化合物是氯代丁烯。

---

14. 权利要求 1 的方法，其中向所述反应器供热以引发脱卤化氢反应。

15. 权利要求 1 的方法，其中所述第一与第二组合物混合在一起，然后再喂入到所述反应器中。

5 16. 权利要求 15 的方法，其中所述第一与第二组合物在高剪切混合装置中混合在一起，然后再喂入到所述反应器中。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述第二组合物另外还包含脱卤化氢催化剂。

## 卤代化合物的脱卤化氢方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种由卤代有机化合物生产烯烃的改良方法。更具体地说，本发明涉及一种卤代有机化合物采用分段上流反应器的脱卤化氢方法。

背景技术

- 10 卤代有机化合物的脱卤化氢通常是通过卤代烷或卤代烯与强碱在溶剂中混合而在液相中实施的。由于碱通常是以水溶液形式加入的，故相转移催化剂常常被用来促进反应物之间的接触。

- 在许多方法中，采用一系列连续搅拌釜反应器，而反应的副产物和未反应原料则利用汽提或蒸馏移出。例如，2-氯-1,3-丁二烯可通过3,4-二氯丁烯-1 在一系列并流连续搅拌釜反应器中按照美国专利  
15 3,981,937 中公开的催化方法脱卤化氢来制备。其他方法包括采用沸腾反应器，例如公开在美国专利 3,772,461 中，或者在与相滲析偶联的搅拌釜中，例如公开在美国专利 4,418,232 中。这些方法当中的每一种都存在着一些缺点。搅拌釜反应器方法存在着转化率比较低并导致高含量有机废物生成的缺点。单程沸腾反应器过程的转化率一般极  
20 低，例如等于或小于 85%。另外，与此种方法相联系的投资和能耗成本都很高。

导致反应物转化率水平改进的脱卤化氢方法则生成较少有机废物。此种效率较高的方法可减少导致全球变暖的卤代有机化合物的生成。另外，能量和原材料的消耗都可降低。

发明概述

25 本发明涉及一种有机化合物的脱卤化氢的改良方法。具体地说，本发明涉及一种选自卤代烷和卤代烯的卤代化合物的脱卤化氢方法，所述方法包括，

- 30 A)使含所述卤代化合物的第一组合物与含  $K_b$  至少是  $10^{-9}$  的碱的第二组合物在具有多阶段的反应器于液相中、在足以引发所述卤代化合物与所述碱之间的放热反应的温度进行接触，从而生成沸点低于所述卤代化合物的脱卤化氢的化合物；以及

B) 将反应器物料的温度维持在足以使所述脱卤化氢的化合物蒸发的温度，从而导致对所述反应器物料的搅拌以及蒸发的脱卤化氢的化合物穿过所述反应器的所述多阶段的转移；所述蒸发提供一种搅拌措施 (means)。

#### 5 附图说明

图 1 是本发明方法的一种实施方案的示意图。

#### 发明详述

10 本发明脱卤化氢方法在分段鼓泡反应器中的液相中进行。鼓泡反应器被广泛应用于化学工业中，由接触区构成，在接触区内不连续气相以气泡形式相对于连续相运动。鼓泡反应器可以是单段的或者是多段的，单通道的或多通道的，间歇或连续的。优选类型的鼓泡反应器是包含多段的并流、立式塔，以下称之为多段上流反应器。

15 作为反应物的卤代有机化合物可选自卤代脂族烷或卤代脂族烯。优选的化合物是具有 2~8 个碳原子的那些。任何饱和或不饱和卤代烷或卤代烯，只要可以在碱作用下脱卤化氢，都适合用于本发明方法。这些卤代化合物将具有至少一个氢原子。氟代、氯代、溴代或碘代烷或烯都是合适的反应物。优选的卤代化合物反应物是氯代丁二烯或氯代丁烯。卤代烷或烯可包含单一种类的卤素原子或者它们可包含一种类型以上的卤素原子。该方法对于氯代烷和氯代烯在含水碱存在下的  
20 脱氯化氢特别有用。适宜卤代烷或卤代烯的例子包括 1, 4-二氯丁烯-2、3, 4-二氯丁烯-1、2, 3, 4-三氯丁烯-1、2-氯-3-溴代丁烯-1、1, 2-二溴丙烷、1, 3-二氯丁烷、1-碘-2-氯丁烷、全氟丁基碘乙烷，以及 1, 4-二溴-1, 1, 2, 2-四氟丁烷。

25 卤代反应物在常温下可呈固体、液体或气体形式。然而，优选液体卤代烷或烯。另外，卤代反应物必须在脱卤化氢反应进行的条件下处于液态或存在于液相中。

30 脱卤化氢试剂，即， $K_b$  至少是  $10^{-9}$  的碱，一般为水溶液形式，但它不必须如此。合适的碱包括吡啶、三甲胺、氨、氢氧化铵、氢氧化钙、碱金属氢氧化物以及碱金属醇盐。优选的是，该碱的  $K_b$  将至少是  $10^{-5}$ ，最优选的是，该碱将完全电离，正如含水碱的情况那样。任何含水碱金属氢氧化物都适合本发明的目的，但氢氧化钠和氢氧化钾是优选的。该碱通常将以过量存在于反应混合物中。一般而言，碱与卤代

反应物之间的摩尔比将介于约 1.01 ~ 2.00。确切的数值应根据诸如所用催化剂类型和具体反应物之类的因素来确定。

反应在液相中进行。反应混合物通常将包含至少一种液体。例如，卤代反应物可在反应条件下是液体，或者它们可溶解在含水或非水的溶剂中。如果反应物以溶液形式存在，则溶剂可以是可混溶的或不可混溶的。在优选的实施方案中，卤代反应物是液体，而碱金属氢氧化物脱卤化氢试剂以水溶液形式存在。另外，脱卤化氢可在诸如甲醇之类的非水溶剂存在下进行，正如美国专利 4,104,316 所公开的。

优选的是，尤其在那些卤代液体反应物与碱金属氢氧化物水溶液起反应的情况下，用相转移催化剂促进两种不可混溶液体，即，有机相与水相之间的接触。优选的催化剂是季铵盐，尤其是氯化季铵盐，特别是由  $R^1R^2R^3R^4NC1$  代表的那些，其中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  每一个独立地是  $C_1 \sim C_{20}$  烷基、 $C_2 \sim C_{20}$  烯基或  $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基， $R^4$  是  $C_6 \sim C_{20}$  烷基或烯基、苄基，或者 ( $C_6 \sim C_{20}$ ) 烷基-或烯基-取代的苄基。此类季铵氯化物中，每一个  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  基团还可包含在相对于氮原子的  $\beta$ -位置的羟基或醚基团。季铵化合物的用量一般为原料卤代烷或烯的约 0.01 ~ 10 wt%。其他相转移催化剂包括氧化胺，例如美国专利 3,876,716 中公开的那些；以及季磷𨾏化合物，例如美国专利 3,639,493 中公开的那些。

其他任选的组分也可存在于反应混合物中，例如，抑制剂、稳定剂和分散剂。此类任选组分的使用将取决于反应物和要生产的产物的本性。

在本发明方法中，卤代烷或卤代烯以及碱在鼓泡反应器的液相中进行接触，从而引发放热反应，生成沸点低于该卤代反应物的脱卤化氢化合物。反应期间放出的热量使如此生成的脱卤化氢化合物蒸发。可以理解的是，倘若卤代烷或烯包含一个以上可发生脱卤化氢的部位，则可发生同时的脱卤化氢反应。于是，当处于本发明方法的条件下作用时，卤代烷，例如 1-氯-4-溴丁烷将失去溴化氢以及一部分氯化氢。

由脱卤化氢反应而生成的蒸发的产物和水的蒸汽构成气相，一边沿着整个反应器移动一边提供对反应混合物的搅拌作用。因此，反应器内不需要内部搅拌装置。任选地，搅拌装置，例如机械搅拌器，可以存在，但此种装置的存在不是必须的。由于反应是放热的，故不需

要从外部给反应器供应热量。在某些情况下，一开始时供应少量热以达到引发反应或控制温度的目的是有用的。

该反应器是多段式，优选具有至少 3 段，最优选 4~20 段。仅具有一段的反应器提供的单程转化率很低。结果，必须对未转化的反应物作分离和循环，从而增加工业规模应用时方法的复杂性和成本。优选的是，该反应器为立式塔反应器，因为这将大大简化从一段到另一段的流动。就是说，当采用上流式反应器时，液态反应物被上升的气泡夹带向上通过各段。这就消除了用泵将反应物从一段向另一段转移的需要。另外，本发明方法可在一系列连续、分立的釜或容器中进行。

在优选的实施方案中，氯代烷或氯代烯反应物与含水碱金属氢氧化物先预混合，然后再引入到反应器中。混合装置的例子包括配备机械搅拌器的罐，即，搅拌釜反应器、连续搅拌釜反应器、泵以及不动的静态混合器。反应在混合装置中引发。该放热反应提供热量并使蒸汽压升高到一旦进入鼓泡反应器便出现部分蒸发的程度。在本发明的实施中特别有用的混合装置包括均化器、胶体磨、搅拌釜反应器和离心泵。

现有技术鼓泡反应器方法一般包括将单一气相和单一液相引入反应器内。其他变换方案包括气相加固相的组合或者包括液相、气相和固相，即，淤浆的三相法。此类方法在 Y. T. Shah 等人的“鼓泡塔反应器的设计参数估计”，《美国化学工程师学会会志》，28, No. 3, 353(1982)和 S. Lee 和 Y. Tsui 的“Succeed at Gas/Liquid Contacting (成功的气/液接触)”，《化学工程进展》23(1999 年 7 月)中做了讨论。在本发明方法中，向系统中喂入两股液体，但不喂入气体。而鼓泡反应器运转所必须的气体则是由本发明方法就地发生的。这给鼓泡反应器提供一种搅拌手段，优选是主要搅拌手段，从而降低方法的复杂性和提高总体效率。从气体到液体的传质不是影响反应的因素。该气体是工作流体，借助其生成来控制温度并提供依靠浮力的搅拌作用。再者，气体的生成大大提高了反应的动力学效率。

本发明方法可用于生产多种多样脱卤化氢的产物，例如，2-甲基-3-氯丙烯-1、2-溴丙烯-1、3-氯丁烯-2、2,3-二氯-1,3-丁二烯、全氯丁基乙烯以及 4-溴-3,3,4,4-四氯丁烯。它在从 3,4-二氯丁烯-2 生产氯丁二烯方面特别有用。

本发明方法可强化脱卤化氢方法的动力学特性。就是说，它，借助产物的蒸发促使催化剂和反应物浓缩，从而导致反应速率的提高。该方法最有效的情况是当所用碱的沸点介于脱卤化氢产物与有机反应物的沸点之间时。在采用含水碱的情况下，碱的沸点应当是碱水溶液在特定反应条件下的沸点。例如，3,4-二氯丁烯-1可在22 wt%含水氢氧化钠存在下按本发明脱卤化氢生成氯丁二烯。水在22 wt%氢氧化钠水溶液中的沸点是110℃~111℃。在反应的温度和压力条件下，氯丁二烯和3,4-二氯丁烯-1的沸点分别为59℃和126℃。在此种条件下产物的收率超过99%。

10 现在来看图1，其中画出了本发明方法的一种优选实施方案。反应器22是8-段上流反应器，在其中进行3,4-二氯丁烯-1脱卤化氢生成2-氯-1,3-丁二烯(即，氯丁二烯)。反应器装有8块多孔金属板，26、28、30、32、34、36、38和40。水、50%氢氧化钠、相转移催化剂和液态二氯丁烯反应物分别通过管线10、12、14和16喂入到管线18中形成两相水/有机液体流。可以理解，流10和12也可独立于流14和16先混合再喂入到反应器22中或者所有这四股流可独立地喂入。该物流通过管线18喂入到高剪切混合机42中。高剪切的混合作用导致脱卤化氢反应的引发和温度的升高。穿过混合机42之后，物流经过管线20喂入到反应器22中。二氯丁烯的脱卤化氢反应继续，从而导致水、氯丁二烯和氯化钠的生成。氯丁二烯连同一部分水蒸发并连同催化剂、氢氧化钠、氯化钠和水一起向上并经由塔顶流出。随后，该物流可经过管线44喂入到汽提塔，在此，氯丁二烯被取出，而副产物则回收以便循环或处置。或者，从塔顶出来的蒸汽，主要由氯丁二烯和水组成，可喂入到冷凝器中。从塔顶流出的液体，由有机相和水相组成，可引导到汽提塔或其他蒸馏装置中。

下面将结合实施方案来说明本发明，其中所有份数均指重量而言。

### 实施例

30 实例1-由99.5 wt%3,4-二氯丁烯-1和0.17 wt%双(β-羟丙基)椰油基苄基胺的氯化物盐催化剂组成的有机液体以87千克/小时的速率喂入到配备机械叶轮搅拌器的0.014 m<sup>3</sup>金属混合容器中。由22 wt%氢氧化钠和78 wt%水组成的含水流以142 kg/h的速率也喂入到同一



混合容器中。从混合容器出来的反应物流连续地喂入到具有 14 段的立式 21 cm 直径、7.3 m 高的金属上流反应器塔底内。每段由金属多孔板隔开旨在尽可能减少液体的倒流。蒸发的脱氯化氢反应产物，即，2-氯-1,3-丁二烯，以及水沿塔身上升，从而造成对不可混溶液态有机和水相的搅拌作用及向上夹带。反应热将塔底温度维持在 80℃，塔顶温度维持在 66℃。塔底压力为 0.17 MPa，而塔顶压力为 0.12 MPa。随着两个液相沿塔身向上流动，挥发性产物不断生成，液体连续蒸发，同时压力连续下降。离开塔顶的液相流由 3 wt%有机相和 97 wt%水相组成。催化剂在离开塔的液相流中的浓度是 2.9 wt%。从塔出来的塔顶蒸汽包含 95 wt%有机产物和 5 wt%水蒸汽。塔顶蒸汽和液相流喂入到冷凝器中并冷却至 20℃。从冷凝器出来的有机液相的分析表明，3,4-二氯丁烯-1 生成 2-氯-1,3-丁二烯的转化率是 99.7%。

实例 2-由 99.5 wt%2,3,4-三氯丁烯-1 和 0.13 wt%双(β-羟丙基)椰油基苄基胺的氯化物盐催化剂组成的有机液体以 109 kg/h 的速率喂入到配备机械叶轮搅拌器的 0.021 m<sup>3</sup>金属混合容器中。由 21.7 wt%氢氧化钠、77.5 wt%水和 0.8 wt%氯化钠组成的水相流以 179.5 kg/h 的速率也喂入到同一混合容器中。从混合容器出来的混合流连续地喂入到具有 8 段的立式 21 cm 直径、4.9 m 高的金属上流反应器塔底内。每段由金属多孔板隔开旨在尽可能减少液体的倒流。蒸发的脱氯化氢反应产物，即，2,3-二氯-1,3-丁二烯，以及水蒸汽沿塔身上升，从而造成对不可混溶液态有机和水相的搅拌作用及向上夹带。反应热将塔底温度维持在约 70℃，塔顶温度维持在约 50℃。塔底压力为约 0.06 MPa，而塔顶压力为约 0.025 MPa。随着两个液相沿塔身向上流动，挥发性产物不断生成，液体连续蒸发，同时压力连续下降。出塔顶的蒸汽和液体流喂入到冷凝器中并冷却至 25℃。从冷凝器出来的有机液相是 2,3-二氯丁二烯-1,3，其生成收率超过 99%。

实例 3-由 99.5 wt%全氟丁基碘乙烷和 0.2 wt%双(β-羟丙基)椰油基苄基胺的氯化物盐催化剂组成的有机液体以约 340 kg/h 的速率喂入到配备机械叶轮搅拌器的 0.021 m<sup>3</sup>金属混合容器中。由 22 wt%氢氧化钠和 78 wt%水组成的含水流以 198 kg/h 的速率喂入到同一混合容器中。从混合容器出来的混合物流连续地喂入到具有 10 段的立式 21 cm 直径、6.1 m 高的金属上流反应器塔底内。每段由金属多孔板隔开旨在

5 尽可能减少液体的倒流。蒸发的脱碘化氢反应产物，即，全氟丁基乙烯，以及水蒸汽沿塔身上升，从而造成对不可混溶液态有机和水相的搅拌作用及向上夹带。反应热将塔底温度维持在约 75℃，塔顶温度维持在约 60℃。塔顶压力为常压。随着两个液相沿塔身向上流动，挥发性产物不断生成，液体连续蒸发，同时压力连续下降。出塔顶的蒸汽和液体喂入到冷凝器中并冷却至约 25℃。从冷凝器出来的有机液相是全氟丁基乙烯，其生成收率超过 95%。

10 实例 4-由 99.5 wt%1, 4-二溴-1, 1, 2, 2-四氟丁烷和 0.2 wt%双(β-羟丙基)椰油基苄基胺的氯化物盐催化剂组成的有机液体以 262 kg/h 的速率喂入到配备机械叶轮搅拌器的混合容器中。由 22 wt%氢氧化钠和 78 wt%水组成的含水流以约 200 kg/h 的速率也喂入到同一混合容器中。从混合容器出来的混合物流连续地喂入到具有 10 段的立式 21 cm 直径、6.1 m 高的金属上流反应器塔底内。每段由金属多孔板隔开旨在  
15 尽可能减少液体的倒流。蒸发的脱溴化氢反应产物，即，4-溴-3, 3, 4, 4-四氟丁烯，以及水蒸汽沿塔身上升，从而造成对不可混溶液态有机和水相的搅拌作用及向上夹带。反应热将塔底温度维持在约 75℃，塔顶温度维持在约 57℃。塔顶压力维持为常压。随着两个液相沿塔身向上流动，挥发性产物不断生成，液体连续蒸发，同时压力连续下降。出塔顶的蒸汽和液体喂入到冷凝器中并冷却至约 25℃。从冷凝器出来的  
20 有机液相是 4-溴-1, 1, 2, 2-四氟丁烯。

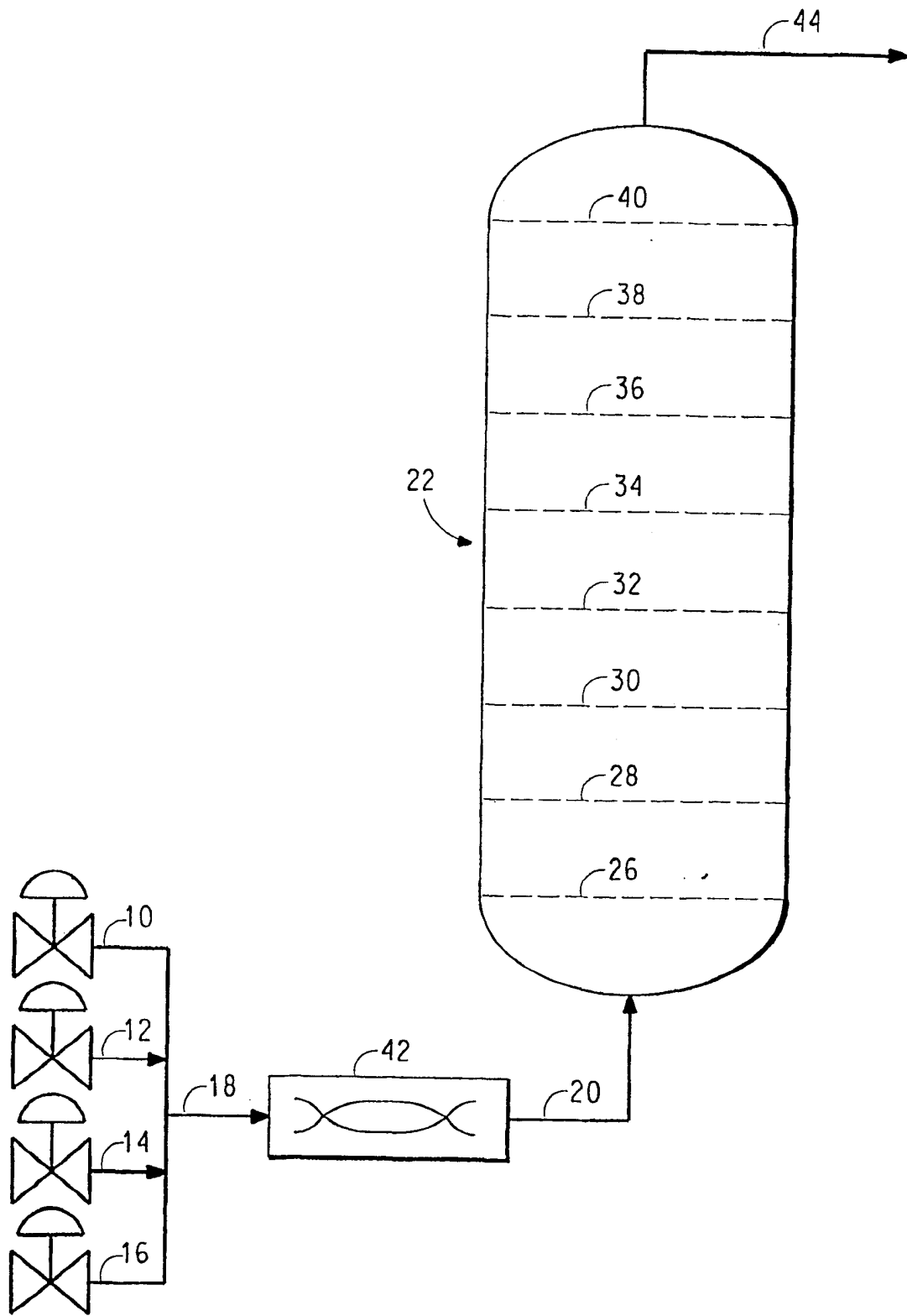


图 1