

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C 17/278

C07C 19/01



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96197591.1

[43]公开日 1998年11月18日

[11] 公开号 CN 1199387A

[22]申请日 96.7.26

[30]优先权

[32]95.8.14 [33]US[31]08 / 514,545

[86]国际申请 PCT / US96 / 12341 96.7.26

[87]国际公布 WO97 / 07083 英 97.2.27

[85]进入国家阶段日期 98.4.13

[71]申请人 联合讯号公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 T·P·赖加斯 H·S·唐

A·M·史密斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于制造卤代烷烃的方法

[57]摘要

提供了一种用于制造卤代烷烃的方法。特别是，提供了一种用于高选择性的制造包括 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烯、五氯丁烷、和七氯己烷的卤代烷烃的方法，产率好。



权 利 要 求 书

1.一种用于制造卤化烷烃的方法，包括步骤：

(A)使一种包括卤化烷烃和卤化烯烃的进料，在催化剂和助催化剂存在下、在适合的条件下进行反应，制造一种卤化烷烃产物流；

5 (B)将步骤 (A)的卤化烷烃产物流闪蒸以制造一种包括未反应的进料和助催化剂的一级产物流以及一种包括卤化烷烃产物和催化剂的二级产物流；

(C)将步骤 (B)的二级产物流过滤以便从卤化烷烃产物中除去催化剂；以及

10 (D)将卤化烷烃产物蒸馏。

2.根据权利要求1的方法，其中步骤 (D)是在一种金属螯合物存在下，且其存在量应足以增加卤化烷烃产物的产率的情况下进行的。

3.根据权利要求1或2的方法，其中卤化烷烃是四氯化碳，卤化烯烃是氯乙烯。

15 4.根据权利要求1或2的方法，其中卤化烷烃是1, 1, 1-三氯乙烯，卤化烯烃是1, 1-二氯乙烯。

5.根据权利要求1或2的方法，其中卤化烷烃是五氯丁烷以及卤化烯烃是1, 1-二氯乙烯。

6.一种用于制造卤化烷烃的方法，包括步骤：

20 (A)使一种包括卤化烷烃和卤化烯烃的进料，在催化剂和助催化剂存在下，在合适的条件下进行反应，制造一种卤化烷烃产物流；

(B)将步骤 (A)的卤化烷烃产物流闪蒸，以制造一种包括未反应的进料和助催化剂的一级产物流以及一种包括卤化烷烃产物和催化剂的二级产物流；

25 (C)将步骤 (B)的一级产物流再循环到步骤 (A)；

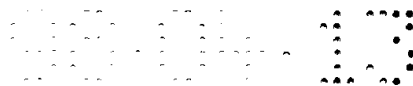
(D)将步骤 (B)的二级产物流过滤以便从卤化烷烃产物中除去催化剂；

(E)将在步骤 (D)中除去的催化剂再循环到步骤 (A)；以及

30 (F)蒸馏卤化烷烃产物。

7.一种用于制造卤化烷烃的方法，包括步骤：

(A)使一种包括卤化烷烃和卤化烯烃的进料，在催化剂和助催化



剂存在下，在合适的条件下进行反应，制造一种卤化烷烃产物流；

(B) 将步骤 (A) 的产物流闪蒸以制造一种包括未反应的进料和助催化剂的一级产物流，以及一种包括卤化烷烃产物和催化剂的二级产物流；

5 (C) 步骤 (B) 的一级产物流再循环到步骤 (A) ；

(D) 将步骤 (B) 的二级产物流过滤以便从卤化烷烃产物中除去催化剂；

(E) 将在步骤 (D) 中除去的催化剂再循环到步骤 (A) ； 以及

10 (F) 使卤化烷烃产物在一种金属螯合物的存在下进行提纯，该螯合物的存在量应足以增加卤化烷烃产物的产率。

8.一种五氯丁烷化合物。

9.一种七氯己烷化合物。

说明书

用于制造卤代烷烃的方法

发明领域

5 本发明涉及一种用于制造卤代烷烃的方法。特别是，本发明提供了一种用于高选择性地制造卤化烷烃的方法，产率好。

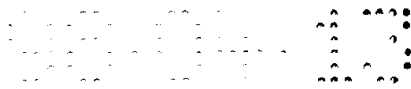
发明背景

在本领域中用烯烃加成到原料卤化烷烃中制造卤化烷烃的方法是众所周知的。还有，产物的碳链长度比原材料增加至少一个碳原子，将
10 明显地增加产物的沸点，使产物的回收困难并减少产物的产率，这也是已知的。

在现有技术中，已经叙述了几个用于合成制造有用的卤化烷烃，如 1, 1, 1, 3, 3 - 五氯丙烷 (" HCC - 240 ") 的加成反应。例如，Kotora 等人在 " 四氯甲烷由过渡金属配合物催化加成制备卤代乙烷 " ，
15 77J. Molec. Catal. 51 - 60 (1992) 中公开了从四氯化碳和氯乙烯由氯化亚铜和 $\text{Cu}[(\text{CH}_3\text{-CN})_4]\text{ClO}_4$ 络合物与一种正丁胺助催化剂制备 HCC - 240 的方法。催化剂和助催化剂的去除是用水洗来实现的，而这又将破坏催化剂。此外，在此法中使用高氯酸盐将造成操作上的问题，因为高氯酸盐是极端爆炸性的。

20 Kotora 等人在 " 从多卤代化合物由铜配合物选择性加成催化制备氯取代的乙烯类 " ， 44 React. Kinet. Catal. Lett. 415 - 19 (1991) 中公开了从四氯化碳和氯乙烯，应用一种氯化亚铜络合催化剂，用 2 - 丙胺作助催化剂制备 HCC - 240 的方法。然而，所报导的 HCC - 240 产率只有 71 %。Zhiryukina 等人在 " 用几种不同的含氯基团进行多氯化烷烃的合成 " ，
25 1 Lzv. Akad. Nauk SSR. Ser. Khim. 152 - 57 (1983) 中公开了一种用于从四氯化碳和氯乙烯，应用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ - 乙醇催化剂制备 HCC - 240 的方法，据说此法得到 HFC - 240 产率为 25 %。在这些公开的方法中都有缺点，就是它们对 HFC - 240 的选择性低。Zhiryukina 等的方法还有使用了高毒催化剂的缺点。

30 在现有技术中没有一个提供用于高产率制造卤化烷烃的方法以及用于未反应物质循环利用的方法。因此，就需要有一种有效的和经济的可用于高产率制造卤化烷烃的方法。

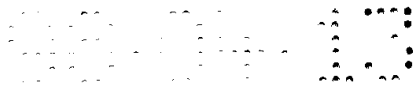


本发明的说明和优选实施方案

本发明提供了一种用于高选择性、高产率制造卤代烷烃的方法，在此法中，未反应的物质可以循环利用。更具体地，本发明提供了一种用于制造卤代烷烃的方法，其卤代烷烃没有限制，包括现有技术中的卤化烷烃，像 HCC - 240 以及在现有技术中没有见到的卤化烷烃，像五氟丁烷（“HCC - 360”）和七氟己烷（“HCC - 580”）。HCC - 240，360，和 580 可以应用作为中间体，分别用于制造 1，1，1，3，3 - 五氟丙烷（“HFC - 245fa”），五氟丁烷（“HFC - 365”），和七氟己烷（“HFC - 587”），其最后制品是冷冻剂，绝缘气体，烟雾剂载体和溶剂。

通常，本发明方法应用一种催化剂与一种有机配位体助催化剂、有机进料的闪蒸、催化剂过滤和循环重复利用、以及在一种任选的金属螯合物存在下的真空蒸馏，高产率制造和回收产物。该方法可以分批断续进行或者连续系统进行。生产系统可以密闭以提供未反应的进料卤化烷烃和卤化烯烃的完全循环利用。

在本发明方法的第一步骤（A）中，进料卤化烷烃和卤化烯烃是在催化剂和助催化剂存在下进行反应的。应用特殊的卤化烷烃和卤化烯烃作为进料，以及催化剂，助催化剂，而使用的反应条件将根据所要求的产物来定。合适的进料应是能大批供应的、市场上买得到的。在本发明方法中，合用的卤化烷烃的分子式是 $C_nH_mX_p$ ，其中 n 是 1 - 200 的整数，优选 1 - 20，最优选 1 - 4， X 是一种卤元素，像氟、氯、溴、碘或其混合物，以及 m 和 p 每个均独立为 $0 - 2n + 2$ ，只要 $m+p = 2n + 2$ 。典型的卤化烷烃没有限定，包括四氯化碳，1，1，1 - 三氯乙烷，二氯氟甲烷，1，1，1 - 三氯三氟乙烷，1，1，2 - 三氯三氟乙烷，四氯乙烷，五氯乙烷和六氯乙烷。有用的卤化烯烃进料的分子式为 $C_nH_yX_z$ ，其中 n 是 2 - 200 的整数，优选 2 - 20，以及最优选 2 - 4， X 是一种卤元素，像氟、氯、溴、碘或其混合物，而 y 和 z 每个都各自为 $0 - 2n$ ，只要 $y+z = 2n$ 。典型的卤化烯烃没有限制，包括氯乙烯，1，1 - 二氯乙烯，三氯乙烯，四氯乙烯，氯氟乙烯，1，2 - 二氯乙烯，1，1 - 二氯 - 二氟乙烯，1 - 氯 - 1 - 丙烯，和 1 - 氯 - 1 - 丁烯。对于制造 HCC - 240 来说，优选的进料是四氯化碳，可从 Vulcan Chemicals, Birmingham, Alabama 得到，而氯乙烯，可从 PPG



Industries, Pittsburgh, Pennsylvania 获得。对于制造 HCC - 360 来说, 优选进料 1, 1, 1 - 三氯乙烯和 1, 1 - 二氯乙烯, 两者都可从 PPG Industries 得到。对于制造 HCC - 580 来说, 优选五氯丁烷和 1, 1 - 二氯乙烯。

5 通常, 卤化烷烃对卤化烯烃的摩尔比为约 0.02:1 ~ 约 50:1。优选卤化烷烃对卤化烯烃的比为约 1.2:1 ~ 约 4.0:1, 以及更优选为约 1.5:1 ~ 约 25:1。

在本发明中, 有用的催化剂包括金属离子。合适的催化剂包括亚铜盐、有机金属亚铜化合物、铁粉、和氯化铁。典型的亚铜盐和有机金属亚铜化合物没有限制, 包括氯化亚铜、溴化亚铜、氰化亚铜、硫酸亚铜、和苯基亚铜。用于本发明铁粉是一种纯金属铁的细粉, 优选其颗粒大小为小于 325 目的铁粉。优选应用氯化亚铜或铁粉。

10 本发明的助催化剂是一种有机配位体, 能与所用的催化剂形成一种络合物, 并且把催化剂带到溶液中。合适的配位体没有限制, 包括有机胺, 如叔丁胺、正丁胺、仲丁胺、2 - 丙胺、苯胺、三正丁胺、和吡啶。优选的有机胺是叔丁胺。另一方面, 助催化剂也可以是一种腈, 也没有限制, 包括乙腈、丙腈、丁腈、苄腈、和苯乙腈。优选的腈是乙腈。还有另一种可供选择的是, 助催化剂也可以是一种酰胺, 也没有限制, 包括六甲基磷酰胺和二甲基甲酰胺。六甲基磷酰胺是优选的酰胺。

20 在本发明中合用的催化剂和助催化剂是市场上可买得到的。优选的催化剂 - 助催化剂系统是氯化亚铜 - 叔丁胺或铁粉 - 六甲基磷酰胺。最优选应用铁粉 - 六甲基磷酰胺。

应用的催化剂和助催化剂在数量上应足够使进料产生催化反应。一般使用的量是催化剂对助催化剂的摩尔比为约 0.01:1 - 约 50:1, 优选约 0.1:1 - 约 3:1。铜对叔丁胺的摩尔比为约 0.05:1 - 约 2.0:1, 优选约 0.02:1 - 1.0:1, 和更优选约 0.1:1 - 约 0.7:1。铁粉对六甲基磷酰胺的摩尔比可以是约 0.05:1 - 约 10.0:1, 优选约 1.0:1 - 约 3.0:1, 和更优选约 1.5:1 - 约 2.5:1。在反应混合物中, 优选的催化剂浓度为约 0.01 - 约 10 重量百分比, 优选约 1 - 约 5 重量百分比, 和更优选约 1.5 - 约 2.5 重量百分比。

30 可以将催化剂加入到包含有卤化烷烃、卤化烯烃和助催化剂的反应器内。另一方面, 也可将卤化烷烃和卤化烯烃加入到包含有催化剂和助



将氯乙烯 1.56g 和 CCl_4 64.25g 加入到一个含有 0.59g 铁粉和 1.0g 六甲基磷酰胺的 100ml 抽空压力瓶里。将该压力瓶浸在超级恒温浴里并装有一个电磁搅拌棒和压力计。开动搅拌器并快速加热恒温浴到 100 °C。在反应 6 小时后，通过快速冷却恒温浴来中断反应。粗制品 63.63g 用气体色谱法 (GC) 进行分析，表明形成了 1.12g HCC - 240。基于氯乙烯的选择性为 100 %。

实例 2

将 0.52g CuCl 逐步加入到一个含有 9.94g 1, 1 - 二氯乙烯、50.20g 1, 1, 1 - 三氯乙烷和 1.0g 叔丁胺混合物的 100ml 压力瓶中。将该压力瓶浸在超级恒温浴里并装有一个电磁搅拌棒和压力计。开动搅拌器并快速加温恒温浴到 95 °C。在反应 6 小时后，通过快速冷却恒温浴来中断反应。粗制品 56.16g 应用气体色谱法和一种 FID 检测器进行分析。粗制品的分析表明形成了 0.82g HCC - 360。基于 1, 1 - 二氯乙烯的选择性为 82 %，1, 1, 1 - 三氯乙烷的选择性为 90 %。对于 HCC - 580，1, 1 - 二氯乙烯的选择性为 18.05 %。

实例 2a

按实例 2 中的方法制备出 56.1g 的粗反应混合物并在大约 71 °C 时分馏，起初在大气压下，其后在使压力降低到 20mmHg 时回收原材料。固体催化剂从蒸馏烧瓶里沉淀并被过滤掉。滤液 9.48g 应用一种高真空分馏塔进行分馏。在 10mmHg 和 71 °C 时分离出 8.2g 五氯丁烷。可见到两种同分异构体，1, 2, 2, 3, 3 - 五氯丁烷和 1, 1, 1, 3, 3 - 五氯丁烷。

实例 2b

按实例 2a 中的方法，用一个两级油真空泵继续进行真空蒸馏。剩留在蒸馏瓶里的物质在 0.2mmHg 和 84 °C 时进行蒸馏。蒸馏出 1.28g 纯七氯己烷。可见到四种异构体，1, 2, 2, 4, 4, 5, 5 - 七氯己烷、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5 - 七氯己烷、1, 2, 2, 3, 3, 5, 5 - 七氯己烷和 1, 1, 1, 4, 4, 5, 5 - 七氯己烷。

实例 3

在一个 100ml 压力瓶里装有一种由 1.81g 氯乙烯和含有 0.50g 叔丁胺的 65.47g CCl_4 组成的混合物，将 0.20g CuCl 逐步加入此混合物中。将该压力瓶浸在一个超级恒温浴里并装有一个电磁搅拌棒和压力计。开

动搅拌器并使恒温浴快速加温到 100 °C。在反应 6 小时后，通过快速冷却恒温浴来中断反应。所得粗制品 63.68g 用气体色谱法进行分析，表明形成了 0.86g HCC - 240。氯乙烯的选择性为 97.7 %。

比较例 3

5 在一个 100ml 压力瓶里，装有一种由 4.52g 氯乙烯和含有 1.08g 丁胺的 61.55g CCl₄ 组成的混合物，将 0.20g CuCl 逐步加入混合物中。如实例 3 一样，将压力瓶浸入超级恒温浴、装电磁搅拌棒和压力计、搅拌、加温、反应并冷却。粗制品 57.20g 应用气体色谱法进行分析和表明形成了 14.79g HCC - 240。基于氯乙烯的选择性为 91.6 %。

10 上述实例表明，使用叔丁胺助催化剂比用丁胺助催化剂产生更高的选择性。还有，叔丁胺的沸点比丁胺的沸点温度低，使它更易于用闪蒸法回收，这样就可以加以循环利用。

实例 4

应用一种合成混合物来说明闪蒸回收未反应的物质和助催化剂。由 15 混合 1524g 粗 HCC - 240、1481g CCl₄、28.05g 叔丁胺和 14.24g CuCl 来模拟粗 HCC - 240 反应产物。起初在大气压下，应用在一个直径为 2 英寸、长 2 英尺的蒸馏塔里进行闪蒸，回收 CCl₄ 和叔丁胺。当蒸馏的流量停止时，回收 CCl₄ 和叔丁胺。当蒸馏的流量停止时，压力逐步减小到 55mmHg 以确保有一个连续和稳定的蒸馏流量。由闪蒸几乎所有的叔丁胺和 CCl₄ 都被回收。在蒸馏烧瓶里，固体催化剂，CuCl/CuCl₂ 20 从溶液里沉淀出来。

实例 5

实例 4 保留在蒸馏烧瓶里的含有固体的溶液被移到一个瓷漏斗里，并用 1 号 Whatman 滤纸过滤。在一个敞开体系内，应用 60mmHg 真空 25 进行过滤。母液主要由 HCC-240 组成。ICAP 分析表明它仅仅含有 168ppm 的铜催化剂。

实例 6

在一个真空蒸馏装置里，将实例 5 经过滤的粗 HCC - 240 684.0g 装入 1000ml 圆底烧瓶里。加入 10.2g 磷酸三丁酯。装填的物质在 30 50mmHg 真空下，在 89 ~ 90 °C 时进行闪蒸。当再蒸馏烧瓶几乎空了时，中断蒸馏，且观察不到更多的蒸馏液滴。残余物质含有 2.7g HCC-240，损耗原材料的 0.4 %，而且颜色为棕褐色，没有焦油存在。蒸馏液重量

668.6g, 是原材料的 97.74 %。蒸馏的重量可衡算性为 98.14 %。

比较例 6

5 在一个真空蒸馏装置里, 将实例 5 经过滤的粗 HCC - 240 721.1g 装入一个 1000ml 圆底烧瓶内。不加入磷酸三丁酯。该物质在 50mmHg 真空下, 89 ~ 90 °C 时被蒸馏。当开始观察到再蒸馏物质分解时, 中断蒸馏。在再蒸馏烧瓶里的残余物质变成焦油状和从冷凝器来的蒸馏物质液滴转变成褐色。再蒸馏器被快速冷却并将残余物质称重。余渣是焦油状的并且难以从烧瓶内除去。作为再蒸馏余渣损耗的 HCC - 240 的重量是 55.5g, 为开始重量的 7.7 %。该蒸馏的重量可衡算性是 96.74 %。

10 实例 6 和比较例 6 说明应用金属螯合物能提供增加蒸馏产率和防止产物分解以及焦油产生。

15 从本发明书或此处公开的本发明的实验操作来考虑, 本发明的其它实施方案也将是明白的。这就意味着, 该说明书和实例仅仅被认为是一种示范, 而关于本发明的真实范围及其精神将在下面权利要求书中表明。