

# 1,1',1'',3-四氯丙烷为原料合成1,1',2,3-四氯丙烯的工艺技术

梁斌<sup>1</sup>, 伍林玲<sup>2</sup>, 苑梦兰<sup>2</sup>, 亓蒙<sup>2</sup>, 陈向莹<sup>2</sup>, 张千峰<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>迈奇化学股份有限公司, 河南 濮阳

<sup>2</sup>安徽工业大学, 分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山

收稿日期: 2021年10月8日; 录用日期: 2021年11月2日; 发布日期: 2021年11月9日

## 摘要

在金属铁源催化剂和磷酸酯促进剂的存在下, 以乙烯与四氯化碳为原料的催化反应制备1,1',1'',3-四氯丙烷, 再以1,1',1'',3-四氯丙烷为中间体原料来设计合成1,1',2,3-四氯丙烯的终端产品, 结果表明, 以1,1',1'',3-四氯丙烷为原料合成1,1',2,3-四氯丙烯工艺步骤简单, 对设备要求相对较低, 适合国内发展行情, 该产品对工业化生产具有很大的发展潜力。

## 关键词

1,1',1'',3-四氯丙烷, 制冷剂中间体, 合成, 1,1',2,3-四氯丙烯, 工艺技术

# Technology for Synthesis of 1,1',2,3-Tetrachloropropylene from 1,1',1'',3-Tetrachloropropane

Bing Liang<sup>1</sup>, Linling Wu<sup>2</sup>, Menglan Yuan<sup>2</sup>, Meng Qi<sup>2</sup>, Xiangyin Chen<sup>2</sup>, Qianfeng Zhang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Myj Chemical Co., Ltd., Puyang Henan

<sup>2</sup>Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui

Received: Oct. 8<sup>th</sup>, 2021; accepted: Nov. 2<sup>nd</sup>, 2021; published: Nov. 9<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

In the presences of metal iron catalyst source and phosphate promoter, 1,1',1'',3-tetrachloropropane was prepared by the reaction of ethylene and carbon tetrachloride as starting materials. Then, 1,1',1'',3-tetrachloropropane was designed and synthesized from 1,1',1'',3-tetrachloropropane as

an important intermediate. The results showed that: the synthesis process of 1,1',2,3-tetracloropropylene from 1,1',1",3-tetracloropropane is simple, may be obtained with high yield and relatively low requirements for equipments. It is suitable for domestic development and has great development potential for industrial production.

## Keywords

1,1',1",3-Tetracloropropane, Refrigerant Intermediate, Synthesis, 1,1',2,3-Tetracloropropylene, Process Technology

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

1,1',2,3-四氯丙烯是一种非常重要的化工原料,主要用于制备化学除草剂野麦畏[1]以及植物生长调节剂[2] [3],近年来已经作为新一代制冷剂 2,3,3',3"-四氟丙烯(HFO-1234yf)的主要原料[4] [5] [6] [7],在 1,1',2,3-四氯丙烯中间体市场上,国内目前主要依赖从国外进口,这造成农药、空调、冰箱、制冷机等企业需要花费高成本从国外订购 1,1',2,3-四氯丙烯[8] [9] [10],所以对于 1,1',2,3-四氯丙烯合成工艺路线的探索显得尤为重要。本文在金属铁源催化剂和磷酸酯促进剂的存在下,通过乙烯与四氯化碳为基本起始原料反应制备中间体原料 1,1',1",3-四氯丙烷,再以 1,1',1",3-四氯丙烷为中间体原料设计合成 1,1',2,3-四氯丙烯产品,具体工艺合成路线如图 1 所示。

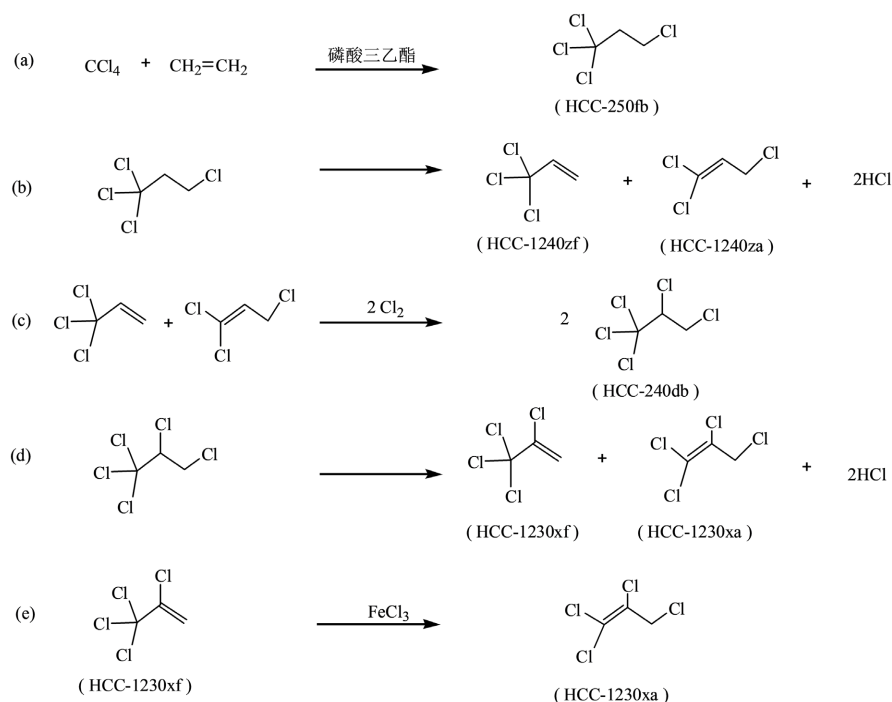


Figure 1. The reaction equation of the synthetic process route

图 1. 合成工艺路线的反应方程式

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要试剂

四氯化碳(99.5%, AR), 乙烯, 磷酸三乙酯, 铁粉, 无水  $\text{FeCl}_3$ , 氯乙烯(95%, CP), 氯气(99.5%)。

### 2.2. 主要仪器

日本岛津 GC-2010 PLUS 高效气相色谱仪; 瑞士 Bruker 公司 Avance 400 MHz 核磁共振仪; 美国尼高力 Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪

### 2.3. 1,1',1'',3-四氯丙烷的合成

将(15.88 kg, 103.12 mol)四氯化碳与(158.76 g, 0.60 mol)磷酸三乙酯和 167.00 g 325 目铁粉混合到氮气吹扫过的 20 L 玻璃衬里反应器中, 将反应器温度升至  $80^\circ\text{C}$  并排出不可冷凝物, 将乙烯以 226.8~317.52 g/h 的速率连续进料加入液体四氯化碳混合物中, 反应放热, 反应器的温度升高至  $100^\circ\text{C}$ , 使用冷却水将反应温度保持在  $100^\circ\text{C}$ , 搅拌反应 6.8 h 后, 终止反应, 得到(1.72 kg, 62.43 mol)的净乙烯消耗。气相色谱分析检测到 1,1',1'',3-四氯丙烷(250fb)的选择性为 95%, 四氯化碳单程转化率为 70%。

### 2.4. 催化剂的活性恢复操作

将步骤 2.3 得到的反应产物以约 0.9 g/h 的速率连续地供给装备有双管再沸器和管壳式蒙乃尔合金的冷凝器, 7.62 cm 直径的真空闪蒸塔(催化剂回收塔)中。该回收塔在 6.896~13.792 kpa 下操作, 再沸器温度控制在  $95\sim 105^\circ\text{C}$ 。在该条件下, 收集馏出物, 分析检测馏出物由 70.0% 的 1,1',1'',3-四氯丙烷和 29.0% 的四氯化碳, 以及余量的轻质和重质副产物组成。

### 2.5. 粗 1,1',1'',3-四氯丙烷的分离

将约 1.5 L 来自反应步骤 2.4 的粗制 1,1',1'',3-四氯丙烷馏出物装载到实验室规模蒸馏装置中。该装置配备有 3 L 圆底烧瓶、再沸器、抽空夹套的 20 级筛板塔、冷凝器、外部回流分流器和 300 mL 馏出物收集烧瓶。使用自耦变压器加热再沸器, 直到沸腾。在回流比为 1 的条件下进行蒸馏, 在蒸馏期间, 随着粗产物中的粗品浓度降低, 再沸器的温度从  $109^\circ\text{C}$  缓慢升至  $200^\circ\text{C}$ 。类似地, 塔顶温度也从  $74^\circ\text{C}$  增加到  $160^\circ\text{C}$ 。一旦顶部温度达到约  $160^\circ\text{C}$ , 就停止蒸馏。收集再沸器馏出物, 分析检测到馏出物由 98.6% 的 1,1',1'',3-四氯丙烷和余量的重质副产物组成。

### 2.6. 1,1',3-三氯丙烯的合成与分离

将 1,1',1'',3-四氯丙烷(500 g, 纯度 99.1%, 2.72 mol)和无水  $\text{FeCl}_3$  (0.125 g, 0.77 mmol)加入到配备搅拌器、精馏塔、冷凝器的 1000 mL 的反应器中, 充分搅拌混合均匀。真空泵通过 KOH 塔和酸阱连接到冷凝器, 以达到在操作期间调节系统压力的目的。反应时系统压力保持在 250 mmHg, 冷凝器设定为全回流模式。用油浴将反应器加热至  $120^\circ\text{C}$ , 并调节油浴温度将反应器温度保持在  $120 \pm 2^\circ\text{C}$ 。反应 4 个小时后, 将 1,1',1'',3-四氯丙烷和无水  $\text{FeCl}_3$  (250 ppmw 三氯化铁/1,1',1'',3-四氯丙烷)连续加入到反应器中。同时将 1,1',3-三氯丙烯作为产物从冷凝器的出口取出, 同时保持一定的回流比, 并且反应中产生的 HCl 用 KOH 溶液吸收。从反应器底部排出 1,1',3-三氯丙烯、1,1',1'',3-四氯丙烷和其它杂质的混合物, 在反应器中保持  $\text{FeCl}_3$ /1,1',1'',3-四氯丙烷的适当比例。调节进料和出料的流速以保持 4 小时的相对停留时间。

根据操作条件, 产物流中通常含有 99.5%~100% 的 1,1',3-三氯丙烯, 可以用作下一步反应的原料, 底部排出料流中含有 10%~40% 的 1,1',3-三氯丙烯, 50%~80% 的 1,1',1'',3-四氯丙烷, 0%~10% 的重质组分

(1,1',1'',3-四氯丙烷或 1,1',3-三氯丙烯的二聚)和催化剂无水 FeCl<sub>3</sub>。底部排出料流可以循环回到进料罐或储存以进一步回收其中有用的化合物(如 1,1',3-三氯丙烯和 1,1,1,3-四氯丙烷)。1,1',1'',3-四氯丙烷的单程转化率为约 60~70 mol%，并且 1,1',3-三氯丙烯的选择性可在 95 mol%以上。

### 2.7. 1,1',1'',2,3-五氯丙烷的合成

向装有氯气气体分布器和总冷凝器的 500 mL 反应器中加入 1,1',3-三氯丙烯(250 g, 纯度为 99.5%, 1.71 molL)。使用已预热至 80℃的油浴搅拌和加热反应器。在反应器温度达到 80℃之后,通过气体分布器将氯气气体通入至反应器中。控制氯气气体的进料速率和调节油浴温度将反应器温度控制在 75℃~85℃。在操作过程中,总氯气进料量保持在装入反应器中的 1,1',3-三氯丙烯的 110~120 mol%。2 h 后,停止氯气进料,将反应器冷却至室温。1,1',3-三氯丙烯的转化率为 99.6 mol%，1,1',1'',2,3-五氯丙烷的选择性为 97.3 mol%。

### 2.8. 1,1',2,3-四氯丙烯的合成与分离

向装有搅拌器,蒸馏塔和冷凝器的 1000 mL 反应器中加入 1,1',1'',2,3-五氯丙烷(500 g, 纯度 95.1%, 2.20 molL, 来自上一步反应的产物)和无水 FeCl<sub>3</sub> (5.0 g, 0.03 molL), 混合均匀, 反应时系统压力保持在 150 mmHg, 冷凝器设定为全回流模式。使用油浴将反应器加热至 120℃, 并且调节油浴温度控制反应器温度保持在 118~122℃。2 小时后, 连续进料 1,1',1'',2,3-五氯丙烷和无水 FeCl<sub>3</sub> (10,000 ppmw 的 FeCl<sub>3</sub>/1,1',1'',2,3-五氯丙烷)引入反应器中。同时, 将 1,1',2,3-四氯丙烯作为产物从冷凝器的出口取出, 同时保持一定的回流比, 并且反应中产生的 HCl 用 KOH 溶液吸收。从反应器底部排出 1,1',2,3-四氯丙烯、1,2,3,3',3''-五氯丙烷和其它杂质的混合物, 在反应器中保持 FeCl<sub>3</sub>/1,1',1'',2,3-五氯丙烷的适当比例。调节进料和出料流速以保持 2 h 的停留时间。

根据操作条件, 产物流的有机部分含有 99.9%以上的 1,1',2,3-四氯丙烯, 底部排出料流含有 80%~85% 的 1,1',2,3-四氯丙烯和 2,3,3',3''-四氯丙烯, 5%~10%的 1,1',1'',2,3-五氯丙烷, 5%~10%的其它有机杂质和催化剂 FeCl<sub>3</sub>。底部排出料流可以循环回到进料罐或储存用于进一步回收其中有用的化合物(例如 1,1',2,3-四氯丙烯和 1,1',1'',2,3-五氯丙烷)。1,1',1'',2,3-五氯丙烷的单程转化率 95 mol%以上, 并且 1,1',2,3-四氯丙烯的选择性在 97 mol%以上。

## 3. 结论

本文采用 1,1',1'',3-四氯丙烷为原料合成 1,1',2,3-四氯丙烯, 产物流的有机部分可达到含有 99.9%以上的 1,1',2,3-四氯丙烯, 相较于目前工业化生产的合成工艺来说, 收率高, 工艺操作简单, 对设备要求相对较低, 催化剂活性强、性能稳定、价格便宜且可以循环套用, 同时对环境污染小, 总的来说, 本工艺适合国内发展行情, 对 1,1',2,3-四氯丙烯产品的工业化生产具有很大的发展潜力。

## 参考文献

- [1] 陈万义. 农药生产与合成[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 458-461.
- [2] 张炳炎. 野麦畏及其应用[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 2002: 8-32.
- [3] 白瑛, 王潇, 等. 四氯丙烯异构化提高野麦畏原料利用率[J]. 石油技术与应用, 2007, 25(1): 40-43.
- [4] Calm, J.M. (2008) The Next Generation of Refrigerants-Historical Review, Considerations, and Outlook. *International Journal of Refrigeration*, **31**, 1123-1333. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.013>
- [5] Nielsen, O.J., Javadi, M.S., Sulbaek Andersen, M.P., et al. (2007) Atmospheric Chemistry of CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>: Kinetics and Mechanisms of Gas-Phase Reactions with Cl Atoms, OH Radicals, and O<sub>3</sub>. *Chemical Physics Letters*, **439**, 18-22. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.03.053>
- [6] 良伟. 新一代汽车空调制冷剂的角逐: R-744 PK R-1234yf [J]. 中国化工信息, 2009(25): 14.

- 
- [7] 曹霞. HFO-1234yf——新一代汽车空调制冷剂[J]. 制冷与空调, 2008, 8(6): 55-61.
- [8] 吕金虎, 宋鑫臻. 替代制冷剂的研究与应用现状[J]. 制冷, 2006, 25(1): 29-33.
- [9] 潘平. 野麦畏制备中若干问题的考察[J]. 农药, 1992, 31(5): 9-11.
- [10] 吴世清. HFO-1234yf 和丙烯的共沸组合物[J]. 化工生产与技术, 2021, 27(4): 46.