

Research Progress on Synthetic Technology of 1,1',2,3-Tetrachloropropene

Bei Wang, Xiangying Chen, Aiquan Jia, Qianfeng Zhang*

Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui
Email: zhangqf@ahut.edu.cn

Received: Dec. 26th, 2017; accepted: Jan. 9th, 2018; published: Jan. 16th, 2018

Abstract

1,1',2,3-Tetrachloropropene (HCC-1230xa) is an important intermediate for Herbicide triallate and new generation of environmentally friendly refrigerant 2,3,3',3''-tetrafluoropropene (HFO-1234yf). Synthetic routes of 1,1',2,3-tetrachloropropene were comparatively investigated in detail. Based upon advantages and disadvantages of different process engineering, it is quite necessary to explore a clean and environmentally friendly technology to synthesize 1,1',2,3-tetrachloropropene with high yield and purity.

Keywords

1,1',2,3-Tetrachloropropene (HCC-1230xa), Refrigerant Intermediate, Synthetic Route, Process Engineering

1,1',2,3-四氯丙烯合成工艺的研究进展

王 蓓, 陈向莹, 贾爱铨, 张千峰*

安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山
Email: zhangqf@ahut.edu.cn

收稿日期: 2017年12月26日; 录用日期: 2018年1月9日; 发布日期: 2018年1月16日

摘 要

1,1',2,3-四氯丙烯(HCC-1230xa)是除草剂野麦畏和新一代环保型制冷剂2,3,3',3''-四氯丙烯(HFO-1234yf)的重要中间体, 本文围绕1,1',2,3-四氯丙烯的合成工艺情况进行分析, 并针对现有工艺的优缺点以及结合目前国内的技术现状, 有必要探寻一个具有发展前景和清洁绿色合成高产率和高纯

*通讯作者。

度1,1',2,3-四氯丙烯的新路径。

关键词

1,1',2,3-四氯丙烯(HCC-1230xa), 制冷剂中间体, 合成路径, 工艺技术

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

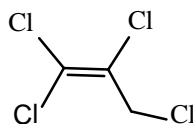
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1,1',2,3-四氯丙烯是四氯丙烯四种异构体之一[1] [2] [3], 其外观为无色透明油状液体, 分子结构如下所示:



1,1',2,3-四氯丙烯(HCC-1230xa), 化学分子式: $C_3H_2Cl_4$, CAS 号: 10436-39-2, 分子质量: 179.8 g/mol, 沸点: 167.3℃, 闪点: 64℃, 密度: 1.541 g/mL, 74.8℃时饱和蒸气压为 4.676 kPa, 易溶于氯仿、四氯化碳等有机溶剂。

1,1',2,3-四氯丙烯是一种非常重要的化工产品中间体, 其主要可用于制备化学除草剂野麦畏(S-2,3,3'-三氯烯丙基-N,N-二异丙基硫代氨基甲酸酯) [4]以及植物生长调节剂矮壮素(2,3,3'-三氯烯丙基-三甲基氯化铵) [5], 反应路径如图 1 所示。目前农药市场对有效的除草剂和杀虫剂的需求不断增长, 因而, 对 1,1',2,3-四氯丙烯的需求量也在不断地增加。此外, 随着生活水平的提高, 人们已经不再仅仅只关注物质生活, 而是更加关注我们赖以生存的环境, 臭氧层破坏、全球气候变暖已成为人们普遍关注的焦点问题。到目前为止, 一致认为氯氟烃(CFCs)是南极大陆季节性臭氧消耗的主要破坏者, 然而, 因为它们对现代社会的衣食住行等方面都存在着一定的实际应用且是必不可少, 立即停止生产是不切实际的[6] [7]。考虑毒性、可燃性、成本、环境影响以及物理性质等问题时, 寻找合适的替代物迫在眉睫, 而替代物的选择仍是一个非常困难的问题。日益严重的环境问题迫使我们必须加快脚步寻找新型的制冷剂, 目前仍正在进行重大研究和发展方案的探索。许多其他重要问题如材料兼容性, 能源效率, 发展中国家的需求和替代品的产品生命周期需要在及时过渡到替代品之前解决。经研究发现, 2,3,3',3''-四氟丙烯(HFO-1234yf)具有 GWP (温室效应潜值)值约 4、ODP (臭氧消耗潜值)为 0 等特点, 可作为第四代新型环保型制冷剂, 且被认为是最有潜力的新一代制冷剂的替代品[8] [9]。1,1',2,3-四氯丙烯作为新型绿色环保制冷剂 2,3,3',3''-四氟丙烯的重要前体[10], 新型制冷剂的需求在不断扩大, 1,1',2,3-四氯丙烯的需求量也在不断上涨。近年来, 作为新一代制冷剂 2,3,3',3''-四氟丙烯(HFO-1234yf)的主要原料, 已成为各大公司和军工行业关注和投资的主要热点与趋向之一。本文研究意义在于设计一种适合国内发展行情、具有经济效益、清洁环保的新型生产 1,1',2,3-四氯丙烯的合成工艺, 这对解决国内目前四氯丙烯完全依赖进口的问题, 具有显著的实际应用价值。主要研究内容是对近年来 1,1',2,3-四氯丙烯生产工艺的研究和对新合成 1,1',2,3-四氯丙烯工艺条件的研究。

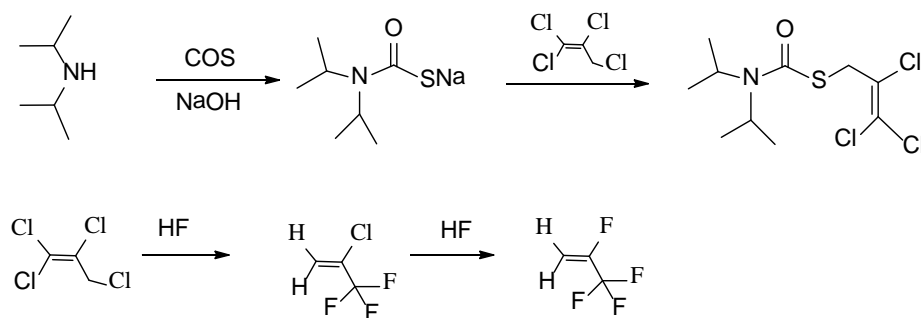


Figure 1. The synthesis of tri-allate and chlormequat chlorise from 1,1',1'',3-tetrachloropropane as intermediate

图 1. 以 1,1',1'',3-四氯丙烷为中间体合成野麦畏和矮壮素的工艺

2. 发展历程

2.1. 以 1,1',1'',3-四氯丙烷为原料合成 HCC-1230xa

1953 年, Haszeldine 的早期参考文献——“氟代烯烃, 中间第二部分, 一些 3,3',3''-三卤代丙烯的合成和反应”中描述了四氯化碳与乙烯在过氧化苯甲酰存在条件下反应制备 1,1',1'',3-四氯丙烷该中间体的具体过程[11], 反应路径如图 2 所示。该方法用了 1,1',1'',3-四氯丙烷作为原料在 10% 的乙醇-KOH 溶液中, 脱去 HCl 而生成 1,1',3-三氯丙烯和 3,3',3''-三氯丙烯的混合物, 在烯丙基重排催化剂作用下, 3,3',3''-三氯丙烯可重排转化成 1,1',3-三氯丙烯, 重排催化剂包括氟化铈、浓盐酸、浓硫酸、氯化铝、氯化铁、乙醇-KOH 和无水氟化氢等。此外, 在光照条件下氯化 1,1',3-三氯丙烯以产生 1,1',1'',2,3-五氯丙烷, 用乙醇-KOH 溶液对 1,1',1'',2,3-五氯丙烷进行脱氯化氢以产生 2,3,3',3''-四氯丙烯和 1,1',2,3-四氯丙烯的混合物, 通过精馏从 1,1',2,3-四氯丙烯中分离出 2,3,3',3''-四氯丙烯, 并在氯化铝存在下, 使 2,3,3',3''-四氯丙烯异构化成 1,1',2,3-四氯丙烯, 其产率为 51%。并且, Haszeldine 还公开了在 180℃ 条件下 2,3,3',3''-四氯丙烯热异构化成 1,1',2,3-四氯丙烯的技术路线, 其产率为 45%。基于 Haszeldine 报道的用于上述一系列步骤的产率, 用他的合成方法获得的总产率可以计算为基于 1,1',1'',3-四氯丙烷的产率为 41.8%, 基于四氯化碳的产率为 10.4%。

2.2. 1,2,3-三氯丙烷为原料合成 HCC-1230xa

1974 年, Smith 等在美国专利 US 3926758 报道了 1,1',2,3-四氯丙烯的一种合成路径, 其中 1,2,3-三氯丙烷在暴露于紫外光下的开放容器中被氯化, 以产生含有 20% 至 60% 未反应的 1,2,3-三氯丙烷的氯化混合物[12]。将氯化流出物分成五个馏分, 其中一个含有 1,1',1'',2,3-五氯丙烷和 1,1',2,2',3-五氯丙烷。将含有 1,1',2,3-四氯丙烷的另一馏分脱氯化氢, 然后再氯化以产生含有 1,1',1'',2,3-五氯丙烷和 1,1',2,2',3-五氯丙烷的另外馏分。将这两种五氯丙烷馏分混合并进行脱氯化氢可得到 1,1',2,3-四氯丙烯和 2,3,3',3''-四氯丙烯的混合物, 将得到的四氯丙烯混合物进料到填充有硅质颗粒的异构化器中, 2,3,3',3''-四氯丙烯会完全异构化为 1,1',2,3-四氯丙烯产物。1975 年, Smith 等在原工艺的基础上对工艺进行优化, 在美国专利 US 3926758 中提出以 2,3-二氯丙烯为原料合成 1,1',2,3-四氯丙烯合成工艺[13]。

专利 US899523 在上述合成基础上, 公开了一种稍微改进合成 1,1',2,3-四氯丙烯的方法, 其中 1,2,3-三氯丙烷被氯化以产生四氯丙烷; 从混合产物中提取出 1,1',2,3-四氯丙烷和 1,2,2',3-四氯丙烷, 并在引发剂二甲基甲酰胺存在下进一步地氯化以产生五氯丙烷; 从混合产物中提取出 1,1',1'',2,3-五氯丙烷和 1,1',2,2',3-五氯丙烷, 并脱氯化氢以产生 1,1',2,3-四氯丙烯和 2,3,3',3''-四氯丙烯的混合物; 四氯丙烯混合物

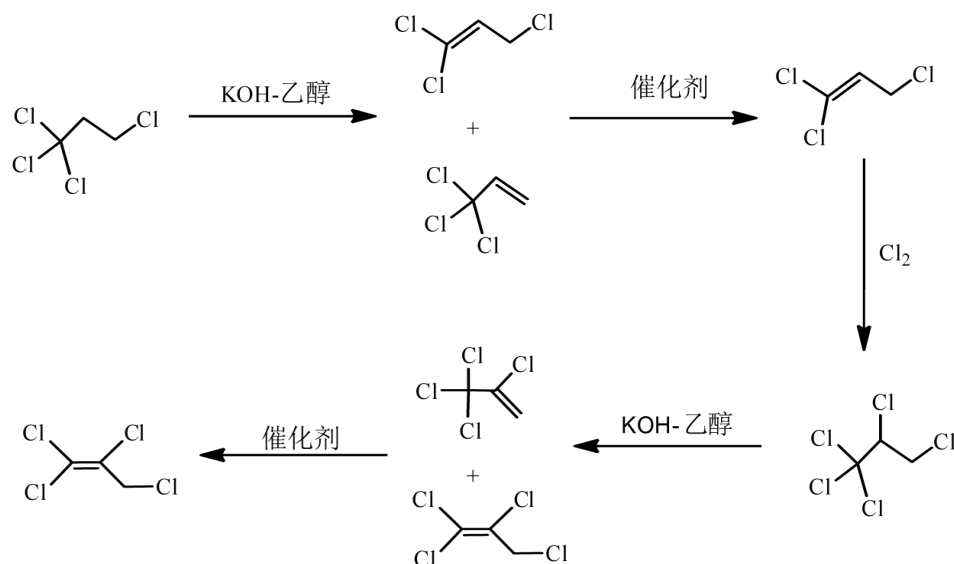


Figure 2. The synthesis of HCC-1230xa from 1,1',1'',3-tetrachloropropane as substrate

图 2. 以 1,1',1'',3-四氯丙烷为原料合成 HCC-1230xa 的工艺

在氧化铝(绿坡缕石)的存在下沸腾以使 2,3,3,3-四氯丙烯异构化为 1,1',2,3-四氯丙烯产物。该专利的 1,1',2,3-四氯丙烯产品总产率为 48.19%，反应步骤如图 3 所示。

2.3. 以四氯化碳和乙烯为原料合成 HCC-1230xa

1971 年, Asahara 等在“*The Telomerization of Ethylene and Carbon Tetrachloride*”文章中报道了于 130℃ 及 $60\sim 70 \times 10^5$ pa (60~70 大气压) 压力下, 在三乙基亚磷酸酯-三氯化铁六水合物催化剂条件下, 四氯化碳和乙烯反应生成 1,1',1'',3-四氯丙烷的合成方法[14]。日本科学家 Takamizawa 等在 Asahara 的专利技术工作基础上, 改进了 1,1,1,3-四氯丙烷的合成工艺, 向催化剂体系铁盐-亚磷酸三烷基酯中加入了腈类化合物, 该工艺的改进可获得较高产率的 1,1',1'',3-四氯丙烷。此外, 日本科学家 Kokai 等在专利 7466613 中公开了使用无水氯化铁作为催化剂, 通过将 1,1',1'',3-四氯丙烷脱去 HCl 以制备 1,1',3-三氯丙烯, 该生产工艺中的反应温度可控制在 80℃~100℃, 在该过程中每摩尔的 1,1',1'',3-四氯丙烷可使用 0.2~0.6 g 的无水氯化铁进行催化反应。

1985 年, 孟山都(Monsanto)公司研发出合成 1,1',2,3-四氯丙烯的新工艺并申请美国发明专利(专利号 US 4535194), 在该专利中提出以四氯化碳和乙烯为原料, 经加成、消去、氯化、消去、异构化等五步反应合成产物 1,1',2,3-四氯丙烯[15]。1987 年又对该工艺继续进行了优化, 在专利 US 4650914 中主要公开了 2,3,3',3"-四氯丙烯在无水氯化铁催化条件下, 烯丙基重排得到产物 1,1',2,3-四氯丙烯的方法[16]。在该专利中更主要的是提供 1,1',1'',3-四氯丙烷合成 1,1',2,3-四氯丙烯的合成工艺, 1,1',1'',3-四氯丙烷是由四氯化碳和乙烯在催化剂铁和促进剂的共同作用下反应生成的。在该专利中促进剂选用由三烷基亚磷酸盐或磷酸盐组成的化合物, 1,1',1'',3-四氯丙烷脱去一分子的 HCl 即生成 1,1',3-三氯丙烯和 3,3',3"-三氯丙烯, 三氯丙烯再氯化可生成五氯丙烷混合物, 五氯丙烷混合物再脱去一分子的 HCl 即可得到产物 1,1',2,3-四氯丙烯和 2,3,3',3"-四氯丙烯混合物, 在催化剂路易斯酸的作用下, 2,3,3',3"-四氯丙烯中的烯丙基重排可得到产物 1,1',2,3-四氯丙烯。此外, 一直到 2014 年, 美国的霍尼韦尔(Honeywell)公司继续优化工艺, 并在在专利 US 20140221705A1 中详细描述了以四氯化碳和乙烯为起始原料合成 1,1',2,3-四氯丙烯的具体方法和工艺路线[17], 具体反应步骤如图 4 所示。

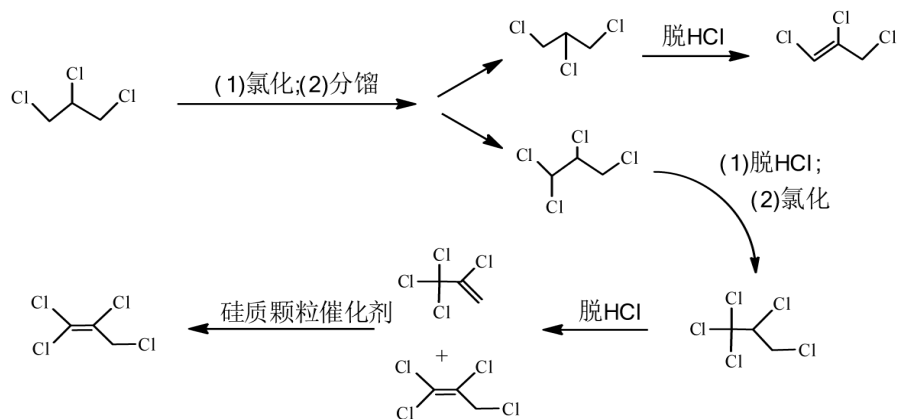


Figure 3. The synthesis of HCC-1230xa from 1,2,3-trichloropropane as substrate
图 3. 以 1,2,3-三氯丙烷为原料合成 HCC-1230xa 的工艺

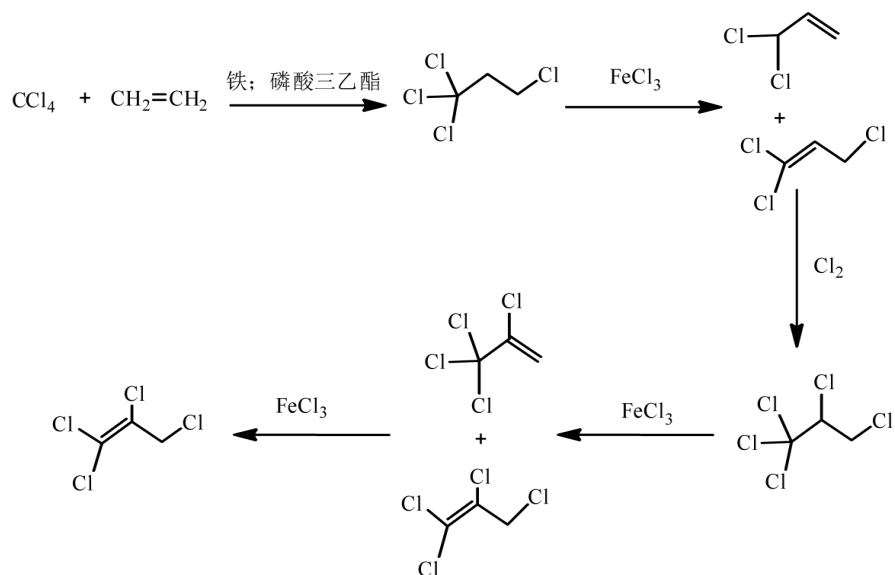


Figure 4. The synthesis of HCC-1230xa by using carbon tetrachloride and ethylene as substrates

图 4. 以四氯化碳和乙烯为起始原料合成 HCC-1230xa 的工艺

2.4. 以 3-氯丙烯为原料合成 HCC-1230xa

2012 年, 美国的霍尼韦尔(Honeywell)公司提出以 3-氯丙烯为原料制备 HCC-1230xa 的工艺, 并申请美国发明专利(专利号 US 8258355 B2), 该专利中以 3-氯丙烯为原料, 起始材料 1,2,2',3-四氯丙烷由 3-氯丙烯经氯化制备得到[18], 反应步骤如图 5 所示。该专利公开了用于合成 1,1',2,3-四氯丙烯的改进方法。在合成实施方案中, 该专利的方法包括以下合成步骤: (a) 在无水催化剂的催化下, 1,2,2',3-四氯丙烷脱去一分子的氯化氢, 以生成 1,2,3-三氯丙烯; (b) 将(a)得到的产物 1,2,3-三氯丙烯进行氯化, 以得到中间产物 1,1',2,2',3-五氯丙烷; (c) 将(b)得到的中间产物 1,1',2,2',3-五氯丙烷在无水催化剂的催化下, 脱去一分子的氯化氢, 而得到最终产物 1,1',2,3-四氯丙烯。

2.5. 1,1',1'',2,3-五氯丙烷为原料合成 HCC-1230xa

2012 年, 日本大金工业株式会社(Daikin Industries)在专利 WO2011065574 中公开了以 1,1',1'',2,3-五

氯丙烷为原料合成 1,1',2,3-四氯丙烯的合成方法, 该专利提供了一种制备 1,1',2,3-四氯丙烯的合成方法, 并详细描述了在无催化剂的情况下, 于气相氛围中加热 1,1',1'',2,3-五氯丙烷以进行脱氯化氢反应[19], 工艺步骤如下图 6 所示。根据该专利技术提供的方法, 可以通过适合工业规模生产的简单且经济上有利的方法可有效地制备 1,1',2,3-四氯丙烯。

2.6. 合成工艺的对比

从反应步骤、反应条件及收率三方面对 HCC-1230 的制备方法进行归纳总结, 如表 1 所示。从目前的制备方法来看普遍存在合成路线长的问题, 成产效率较低、成本较高。以四氯化碳和乙烯作为原料进行合成 1,1',2,3-四氯丙烯可能会是一种更好的方法。

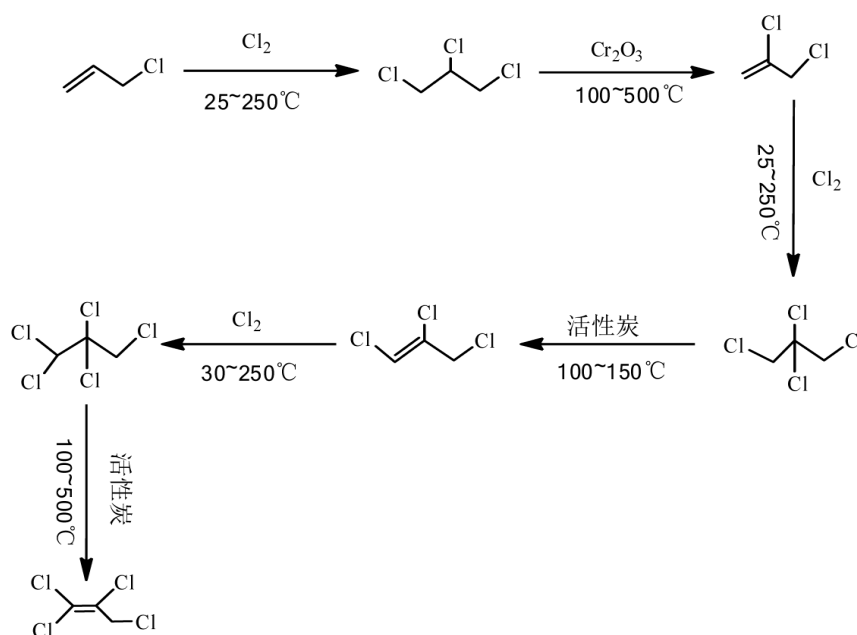


Figure 5. The synthesis of HCC-1230xa from 3-dichloropropene as substance
图 5. 以 3-二氯丙烯为原料合成 HCC-1230xa 的工艺

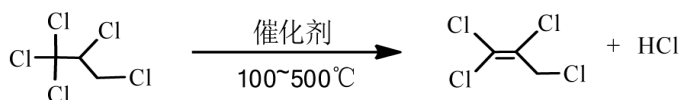


Figure 6. The synthesis of HCC-1230xa from 1,1',1'',2,3-pentachloropropane as substance
图 6. 1,1',1'',2,3-五氯丙烷合成 HCC-1230xa 的工艺

Table 1. Process comparison for synthesis of 1,1',2,3-Tetrachloropropane
表 1. 合成 1,1',2,3-四氯丙烯的工艺对比

原料	步骤	反应条件	收率
1,1',1'',3-四氯丙烷	4	100℃, 有效的金属铁源催化剂和促进剂	41.8%
1,2,3-三氯丙烷和氯气	4	95℃, 引发剂二甲基甲酰胺	48.19%
四氯化碳、乙烯和氯气	5	催化剂铁和促进剂	89%
3-氯丙烯	6	100℃~500℃, 无水催化剂	80%
1,1',1'',2,3-五氯丙烷	1	350℃, 无催化剂	48.8%

3. 结论与展望

综上所述,目前工业化生产 1,1',2,3-四氯丙烯的合成工艺反应步骤多、操作复杂,不太适宜国内工业化生产。同时,在反应过程中会有大量废液、废固生成,势必会对水质、土壤造成一定的危害,与现代化的绿色生产相违背。通过对国外霍尼韦尔、孟山都和日本大金工业株式会社等主要生产 1,1',2,3-四氯丙烯国际大公司的生产工艺的研究与分析,四氯化碳和氯乙烯为原料的合成方法具有较大的发展前景,且在气相状态下反应避免了大量废液、废固的产生,能够获取更大的经济效益。我们最终以四氯化碳和氯乙烯为反应原料,采用铁催化剂体系,促进剂选用磷酸酯类化合物,共经过三步反应得到产物。第一步四氯化碳和氯乙烯反应生成 1,1',1'',3,3-五氯丙烷;第二步在催化条件下,1,1',1'',3,3-五氯丙烷在气相状态下脱去氯化氢,生成 1,3,3',3''-四氯丙烯和 1,1',3,3''-四氯丙烯混合物;第三步向四氯丙烯的混合物中加入异构化催化剂,转化生产产物 1,1',2,3-四氯丙烯。该工艺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,同时废弃的催化剂对环境污染小、固废处理简单。总的来说,本工艺适合国内发展行情、具有经济效益、清洁环保等特点,对工业化生产具有很大的发展潜力。

参考文献 (References)

- [1] 田晓宏,李建高,汤效先. 1,1',2,3-四氯丙烯生产工艺[P]. CN101955414 A, 2011-1-26.
- [2] 张彦,雷俊,周华东,等. 一种 1,1',2,3-四氯丙烯的制备方法[P]. CN103524296 A, 2014-1-22.
- [3] 赵新堂,杨会娥,刘坤峰,等. 1,1',2,3-四氯丙烯制备技术研究进展[J]. 浙江化工, 2010, 41(8): 8-10.
- [4] 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.
- [5] 陈万义. 农药生产与合成[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 458-461.
- [6] 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>
- [7] Nielsen, O.J., Javadi, M.S., Sulbaek Andersen, M.P., et al. (2007) Atmospheric Chemistry of $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$: Kinetics and Mechanisms of Gas-Phase Reactions with Cl Atoms, OH Radicals, and O_3 . *Chemical Physics Letters*, **439**, 18-22. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.03.053>
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Elsheikh, Maher, Y., et al. Catalytic Gas Phase Fluorination of 1230xa to 1234yf. WO 2009158321. 2009-12-30.
- [11] Haszeldine, R.N. (1953) Synthesis and Reactions of Some 3,3',3''-Trihalogenopropenes. *Journal of the Chemical Society*, 3371-3378. <https://doi.org/10.1039/jr9530003371>
- [12] Smith, L.R. Preparation of 1,1',2,3-Tetrachloropropene from 1,2,3-Trichloropropane. US 3823195, 1974-7-9.
- [13] Smith, L.R. and Chesterfield, Mo. Preparation of 1,1',2,3-Tetrachloropropene from 2,3-Trichloropropane. US 3926758, 1975-12-6.
- [14] Asahara, T. and Sato, T. (1971) Telomerization of Ethylene with Carbon Tetrachloride Initiated by N-Dichloro-n-butylamine-Amines. *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, **74**, 1845-1847. https://doi.org/10.1246/nikkashi1898.74.9_1845
- [15] Woodard, S.S. and Maryland, H.Mo. Preparation for Producing 1,1',2,3-Tetrachloropropene. US 4535194, 1985-8-13.
- [16] Woodard, S.S. Maryland Heights, MO. Preparation for Producing 1,1',2,3-Tetrachloropropene. US 4650914, 1987-3-17.
- [17] Wang, H.Y. and Sung, T.H. Synthesis of 1,1',2,3-Trihalogenopropenes. US 20140221705A1, 2014-8-7.
- [18] Merkel, D.C., Tung, H.S., Van Der Puy, M. and Ma, J.J. Processes for Preparing 1,1',2,3-Tetrachloropropene. US 8258355 B2, 2012-9-4.
- [19] Nose, M. and Suzuki, A. Processes for Preparing 1,1',2,3-Tetrachloropropene. WO 2011065574, 2011-6-3.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-8844，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjctet@hanspub.org