



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103193584 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201310131075. 9

CN 1166479 A, 1997. 12. 03, 说明书第 1 页第 1 段至第 14 页第 3 段.

(22) 申请日 2007. 01. 03

WO 2005012212 A2, 2005. 02. 10, 权利要求第 1-35 项.

(30) 优先权数据

60/755486 2006. 01. 03 US

Vittorio Montanari et al.. A Novel Synthesis of Perhalogenated Alkenes. 《J. Org. Chem. 》. 1992, 第 57 卷 5018-5019.

(62) 分案原申请数据

200780007710. 5 2007. 01. 03

J. Bridget McDoniel et al.. Threshold Energy and Unimolecular Rate Constant for Elimination of HF from Chemically Activated CF₃CF₂CH₃: Effect of the CF₃ Substituent on the α-Carbon. 《J. Phys. Chem. 》. 1997, 第 101 卷 (第 7 期), 1334-1337.

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 童雪松 S. 穆克霍帕蒂亚伊

M. 范德皮伊 马敬骥

D. C. 默克尔 C. 博尔茨

B. 莱特 S. D. 菲利普斯

K. M 弗勒明 S. 费尔古森

审查员 吴洪雨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 杨思捷

(51) Int. Cl.

C07C 17/25(2006. 01)

C07C 21/18(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2996555 A, 1961. 08. 15, 说明书第 1 栏第 1 行至第 2 栏第 29 行.

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

制备氟化有机化合物的方法

(57) 摘要

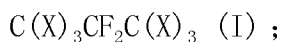
所公开的是制备氟化有机化合物的方法, 这些化合物包括氢氟丙烯, 该方法优选包括将至少一种式 (I) 化合物 :C(X)₃CF₂C(X)₃ (I) 转化成至少一种式 (II) 化合物 CF₃CF=CHZ (II), 其中 X 和 Z 各自独立为 H、F、Cl、I 或 Br, 在某些实施方案中, 所述方法优选不包括任何大量的含氧催化剂。优选 Z 为 H。

CN 103193584 B

1. 一种制备氟化有机化合物的方法,所述方法包括在有效产生至少一种式 (II) 化合物的条件下,



向具有至少两个反应阶段的反应器的第一阶段中导入至少一种式 (I) 化合物



其中 X 和 Z 各自独立为 H、F、Cl、I 或 Br,

其中所述第一反应阶段包括气相催化反应阶段,且其中所述式 (I) 化合物包含按照式 (I) 的第一种化合物,所述第一种化合物是氯化化合物,其中在所述第一反应阶段中所述第一种式 (I) 化合物至少部分地转化成按照式 (I) 的第二种化合物,所述第二种化合物是按照式 (I) 的非氯化化合物,且其中所述按照式 (I) 的第二种化合物在反应的第二阶段,在催化剂的存在下反应产生至少一种式 (II) 化合物,其中所述第一反应阶段包含至少第一种氟化反应催化剂,且所述第二反应阶段含有至少第二种催化剂,其中所述第一氟化反应催化剂包含 Sb-基催化剂或 Fe-基催化剂,所述第二种催化剂包含金属-基催化剂或碳-基催化剂。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述第二种催化剂包含镍-基催化剂。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述第二种化合物是五氟丙烷。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述式 (II) 化合物包含 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯。

制备氟化有机化合物的方法

[0001] 本案是分案申请,其母案是申请日为2007年1月3日、申请号为200780007710.5、发明名称为“制备氟化有机化合物的方法”的申请。

[0002] 发明背景

[0003] (1) 发明领域:

[0004] 本发明涉及制备氟化有机化合物的新方法。

[0005] (2) 相关技术的描述:

[0006] 氢氟烷化合物(HFC),特别是氢氟烯烃例如四氟丙烯类(包括2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HF0-1234yf)和1,3,3,3-四氟-1-丙烯(HF0-1234ze))据公开是有效的冷冻剂、灭火剂、热传递介质、推进剂、泡沫剂、发泡剂、气态电介质、消毒剂载体、聚合反应介质、微粒排除流体、载体流体、缓冲摩擦剂、置换干燥剂和动力循环工作流体。和氯氟碳化合物(CFC)和氢氯氟碳化合物(HCFC)不同,这两种化合物潜在地损害地球的臭氧层,HFC不含氯,因此对臭氧层不造成威胁。

[0007] 几种制备氢氟烯烃的方法是已知的。例如,美国专利No. 4,900,874(Ihara等)描述了通过将氢气与氟化醇类接触制备含氟烯烃的方法。虽然这似乎是相对收率高的方法,但是对商业规模的制备而言,高温下氢气的操作提出了与安全相关的难题。同样,制备氢气的成本例如建造就地氢气厂,可能有许多禁止的情形。

[0008] 美国专利No. 2,931,840(Marquis)描述了通过氯甲烷和四氟乙烯或氯二氟甲烷的裂解制备含氟烯烃的方法。该方法是收率相对低的方法,并且非常大百分比的有机起始原料在该方法中被转化成不需要的和/或不重要的副产物。

[0009] 美国专利No. 2,996,555(Rausch)描述了含氟烯烃蒸气相制备的一步法方法,在该方法中含氧金属催化剂,例如氟化铬酰用于将式 $CX_3CF_2CH_3$ 化合物转化成2,3,3,3-四氟丙烯。该专利中的该实施例描述了产生相对低收率,即60%的方法。

[0010] 由三氟乙酰丙酮和四氟化硫制备HF0-1234yf已有描述。参见Banks等, *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 82, Iss. 2, p. 171-174 (1997)。同样,美国专利No. 5,162,594(Krespan)公开了一种方法,其中四氟乙烯与另一种液相的氟化乙烯反应生成聚氟烯烃产物。

[0011] 概述

[0012] 申请人发现了制备氟化有机化合物的方法,这些化合物包括氢氟丙烯,该方法优选包括将至少一种式(I)化合物:

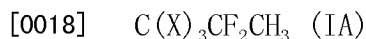
[0013] $C(X)_3CF_2C(X)_3$ (I)

[0014] 转化成至少一种式(II)化合物

[0015] $CF_3CF=CHZ$ (II)

[0016] 其中X和Z各自独立为H、F、Cl、I或Br,在某些实施方案中,所述方法优选不包括任何大量的含氧催化剂。优选Z为H。如本文和全文使用,除非特别说明,术语“转化”包括直接转化(例如在单一反应中或基本上在一组反应条件下,其实例在下文中描述)和间接转化(例如通过两个或多个反应或采用超过一组反应条件)。

[0017] 在本发明的某些优选实施方案中,式(I)化合物包含其中一个末端碳上的各X为H,其中另一个末端碳上的各X独立选自F、Cl、I或Br的化合物。此类优选的实施方案包括将至少一种式(IA)的C3烷烃:



[0019] 转化成至少一种式(II)化合物



[0021] 其中各X独立为F、Cl、Br或I,在某些实施方案中,所述方法优选不包括任何大量的含氧催化剂。优选此类实施方案中Z为H。

[0022] 优选式(I)化合物含有至少四个卤素取代基,并甚至更优选至少五个卤素取代基。在确定高度优选的实施方案中,本发明的转化步骤包括转化式(IA)化合物,其中各X为F。优选式(IA)化合物为五卤化化合物。甚至更优选式(IA)的五卤化丙烷包含三氯化、二氟化丙烷,五氟化丙烷及这些化合物的组合。

[0023] 优选的式(IA)化合物包括1,1,1-三氯-2,2-二氟丙烷(HCFC-242cb)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)。

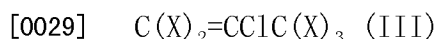
[0024] 在某些优选的实施方案中,将式(I)化合物转化成至少一种式(II)化合物的步骤包括直接转化式(I)化合物。在其他实施方案中,将式(I)化合物转化成至少一种式(II)化合物的步骤包括间接转化式(I)化合物。

[0025] 此类间接转化实施方案的实例包括将第一种式(I)化合物,例如HCFC-242cb转化成第二种式(I)化合物,例如HFC-245cb,然后将第二种式(I)化合物转化成式(II)化合物。在某些更特殊的间接转化的实施方案中,转化式(I)化合物的步骤包括提供至少一种按照式(IA)的三氯二氟丙烷,优选 $CCl_3CF_2CH_3$ (HCFC-242cb),并将该化合物在有效产生至少一种按照式(IA)的五氟丙烷,优选 $CF_3CF_2CH_3$ (HFC-245cb)的条件下反应,它又优选暴露于有效产生至少一种按照式(II)的化合物,优选HF0-1234yf的反应条件。在优选的实施方案中,所述暴露步骤包括在气相和/或液相中、在催化剂优选金属-基催化剂的存在下,进行一个或多个所述反应。此类优选转化步骤的实例在下文中更完全地公开。当然,在本发明的宽范围内,鉴于本文所包含的教授,任何式(I)化合物可以考虑直接地或间接地转化成式(II)化合物。

[0026] 在某些优选的实施方案中,转化步骤包括将式(I)化合物,并优选式(IA)化合物暴露于一组或多组有效产生至少一种按照式(II)的化合物的反应条件。

[0027] 本发明的优选转化步骤优选在一定条件下进行,包括采用一个或多个有效提供至少约50%,更优选至少约75%,甚至更优选至少约90%的式(I)转化率的反应。在某些优选的实施方案中,该转化率为至少约95%,更优选至少约97%。此外在某些优选的实施方案中,将式(I)化合物转化产生式(II)化合物的步骤在有效提供至少约45%,更优选至少约55%,并且更优选至少约75%的式(II)选择性的条件下进行。在某些优选的实施方案中,可达到约95%或更大的选择性。

[0028] 在本发明的其他方面中,提供了通过将至少一种式(III)化合物:



[0030] 转化成至少一种式(I)化合物制备式(I)化合物的方法,如上所述,其中各X独立为H、F、Cl、I或Br,条件是至少一个X为Cl、I或Br。在优选的实施方案中,不饱和碳上的

至少一个 X 为 Cl、I 或 Br, 甚至更优选 Cl。实施例中提供了按照本发明该方面的示范性转化步骤的细节。

[0031] 优选实施方案的详述

[0032] 本发明涉及以下实施方案：

[0033] 1. 一种制备氟化有机化合物的方法, 所述方法包括将至少一种式 (I) 化合物

[0034] $C(X)_3CF_2C(X)_3$ (I)

[0035] 转化成至少一种式 (II) 化合物

[0036] $CF_3CF=CHZ$ (II)

[0037] 其中 X 和 Z 各自独立为 H、F、Cl、I 或 Br, 所述转化步骤在基本上无含氧金属催化剂的存在下进行。

[0038] 2. 实施方案 1 的方法, 其中所述至少一种式 (I) 化合物包含其中一个末端碳上的各 X 为 H, 并且其中另一个末端碳上的各 X 独立选自 F、Cl、I 或 Br 的化合物。

[0039] 3. 实施方案 1 的方法, 其中所述至少一种式 (I) 化合物包含式 (IA) 化合物：

[0040] $C(X)_3CF_2CH_3$ (IA)

[0041] 其中各 X 独立为 F、Cl、Br 或 I。

[0042] 4. 实施方案 2 的方法, 其中在所述式 (II) 化合物中 Z 为 H。

[0043] 5. 实施方案 2 的方法, 其中各 X 为 F。

[0044] 6. 实施方案 1 的方法, 其中所述至少一种式 (I) 化合物包含至少一种五卤化化合物。

[0045] 7. 实施方案 2 的方法, 其中所述至少一种式 (IA) 化合物包含至少一种三氯化、二氟化丙烷。

[0046] 10. 实施方案 1 的方法, 其中所述至少一种式 (I) 化合物选自 1, 1, 1-三氯-2, 2-二氟丙烷 (HCFC-242bb)。

[0047] 11. 实施方案 1 的方法, 其中所述至少一种式 (I) 化合物包含 1, 1, 1, 2, 2-五氟丙烷 (HFC-245cb)。

[0048] 12. 实施方案 1 的方法, 其中所述至少一种式 (I) 化合物选自 HCFC-242bb、HFC-245cb 及这些化合物的组合。

[0049] 13. 实施方案 1 的方法, 其中所述至少一种式 (I) 化合物包含至少第一种式 (IA) 化合物

[0050] $C(X)_3CF_2CH_3$ (IA)

[0051] 其中 X 如实施方案 1 中定义, 其中所述第一种式 (IA) 化合物不是五氟化的化合物, 且其中所述转化步骤包括将所述第一种式 (IA) 化合物转化成第二种式 (IA) 化合物, 其中所述第二种化合物是五氟化的化合物。

[0052] 14. 实施方案 13 的方法, 其中所述第一种式 (IA) 化合物包含至少 1, 1, 1-三氯-2, 2-二氟丙烷 (HCFC-242bb), 且所述第二种式 (IA) 化合物包含至少 1, 1, 1, 2, 2-五氟丙烷 (HFC-245cb)。

[0053] 15. 实施方案 1 的方法, 其中所述至少一种按照式 (II) 的化合物包含 HFO-1234yf。

[0054] 16. 实施方案 13 的方法, 其中所述暴露步骤包括至少一个催化反应。

- [0055] 17. 实施方案 1 的方法,其中所述转化步骤包括至少一个催化反应。
- [0056] 18. 实施方案 1 的方法,所述方法还包括通过将至少一种式 (III) 化合物:
- [0057] $C(X)_2=CClC(X)_3$ (III)
- [0058] 转化成至少一种式 (I) 化合物,提供所述式 (I) 化合物的步骤,其中式 III 中的各 X 独立为 H、F、Cl、I 或 Br,条件是至少一个 X 为 Cl、I 或 Br。
- [0059] 19. 实施方案 18 的方法,其中式 (III) 中不饱和碳上的至少一个 X 为 Cl、I 或 Br。
- [0060] 20. 实施方案 19 的方法,其中式 (III) 中不饱和碳上的至少一个 X 为 Cl。
- [0061] 21. 一种制备氟化有机化合物的方法,所述方法包括提供至少一种式 (I) 化合物
- [0062] $C(X)_3CF_2C(X)_3$ (I)
- [0063] 并将所述式 (I) 化合物暴露于有效将至少约 50% 的所述化合物转化成式 (II) 化合物的反应条件,
- [0064] $CF_3CF=CHZ$ (II)
- [0065] 其中各 X 独立为 F、Cl、I 或 Br,所述转化步骤在基本上无含氧金属催化剂的存在下进行。
- [0066] 22. 实施方案 21 的方法,其中所述暴露步骤包括将所述式 (I) 化合物暴露于有效将至少约 75% 的所述化合物转化成式 (II) 化合物的反应条件。
- [0067] 23. 实施方案 21 的方法,其中所述暴露步骤包括将所述式 (I) 化合物暴露于有效将至少约 97% 的所述化合物转化成式 (II) 化合物的反应条件。
- [0068] 24. 实施方案 21 的方法,其中所述暴露步骤包括将所述式 (I) 化合物暴露于有效产生至少约 45% 的式 (II) 选择性的反应条件。
- [0069] 25. 实施方案 21 的方法,其中所述暴露步骤包括将所述式 (I) 化合物暴露于有效产生至少约 75% 的式 (II) 选择性的反应条件。
- [0070] 26. 一种制备氟化有机化合物的方法,所述方法包括在有效产生至少一种式 (II) 化合物的条件下,
- [0071] $CF_3CF=CHZ$ (II)
- [0072] 其中 X 和 Z 各自独立为 H、F、Cl、I 或 Br,向具有至少两个反应阶段的第一阶段的反应器中导入至少一种式 (I) 化合物
- [0073] $C(X)_3CF_2C(X)_3$ (I)。
- [0074] 27. 实施方案 25 的方法,其中所述第一反应阶段包括气相催化反应阶段,且其中所述式 (I) 化合物包含按照式 (I) 的第一种化合物,所述第一种化合物是氯化化合物。
- [0075] 28. 实施方案 27 的方法,其中在所述第一反应阶段中所述第一种式 (I) 化合物至少部分地转化成按照式 (I) 的第二种化合物,所述第二种化合物是按照式 (I) 的非氯化化合物。
- [0076] 29. 实施方案 28 的方法,所述方法还包括将所述按照式 (I) 的第二种化合物在反应的第二阶段,在催化剂的存在下反应产生至少一种式 (II) 化合物。
- [0077] 30. 实施方案 29 的方法,其中所述第一反应阶段包含至少第一种氟化反应催化剂,且所述反应阶段含有至少第二种催化剂。
- [0078] 31. 实施方案 30 的方法,其中所述第一种氟化反应催化剂包含 Sb-基催化剂。
- [0079] 32. 实施方案 30 的方法,其中所述第一种氟化反应催化剂包含 Fe-基催化剂。

[0080] 33. 实施方案 30 的方法,其中所述第二种催化剂包含金属-基催化剂。

[0081] 34. 实施方案 33 的方法,其中所述第二种催化剂包含镍-基催化剂。

[0082] 35. 实施方案 30 的方法,其中所述第二种催化剂包含碳-基催化剂。

[0083] 36. 实施方案 30 的方法,其中所述第二种化合物是 HFC-245。

[0084] 37. 实施方案 36 的方法,其中所述式 (II) 化合物包含 HF0-1234yf。

[0085] 本发明的一个有益方面是它能够采用相对高转化率和高选择性的反应,生成期望的氟烯烃,优选 C3 氟烯烃。此外,在某些优选的实施方案中,本发明方法允许由相对有吸引力的起始原料直接或间接生成期望的氟烯烃。

[0086] 优选将式 (I) 化合物暴露于有效产生含一种或多种所期望的氟烯烃,优选一种或多种式 (II) 化合物的反应产物的反应条件。虽然考虑在某些实施方案中,暴露步骤可以有效地在单一反应阶段中和/或在一组反应条件下进行,如上所提及的那样,但是在许多实施方案中,优选该转化步骤包括一系列反应阶段或条件。在本发明的一个优选方面中,转化步骤包括:(a) 将第一种氯化的式 (IA) 化合物,在气相和/或液相反应中,在至少第一种催化剂的存在下反应生成至少一种式 (IA) 化合物,优选为五氟化的式 (IA) 化合物,甚至更优选不含其他卤素取代基,例如 HFC-245;(b) 将该式 (IA) 化合物,优选五氟化的式 (IA) 化合物,优选在气相中并在有或无催化剂的存在下反应,如果有可以与第一种催化剂相同或不同,生成至少一种式 (II) 化合物,并且甚至更优选 HF0-1234yf。在某些实施方案中,催化剂不包括大量的含氧催化剂。各优选的反应步骤以下详细描述,为了方便而非限制需要使用标题。

[0087] I. 多卤化式 I(A) 化合物的氟化

[0088] 一个按照本发明的优选反应步骤可通过其中式 (IA) 化合物含有氟和至少一个另外的卤素的那些反应描述,该化合物被氟化生成含至少四个,并优选五个氟取代基,甚至更优选无其他卤素取代基的式 (IA) 化合物。在某些此类优选的实施方案中,尤其是其中该化合物包含 HCFC-242cb 的实施方案,本发明转化步骤包括首先通过优选 HF、在气相和/或液相中氟化所述化合物,使所述化合物反应生成 HFC,优选至少四氟化的 HFC,例如 HFC-245。优选该反应,不论在气相、液相或这两者中至少部分被催化。在某些优选的实施方案中,式 (IA) 化合物,例如 HCFC-242cb 在催化剂的存在下与液体 HF 接触,这些催化剂包括但不限于 SbCl_5 、 SbF_5 、 SbF_3 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 AlF_3 及这些催化剂中两种或多种的组合,合成具有氟取代基,并优选仅氟取代基数目增加的式 (IA) 化合物,例如 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 。发现 SbCl_5 在许多期望的实施方案中,是高度优选的。在其他优选的实施方案中,该转化步骤在催化、连续、气相反应方式中,采用 SbCl_5/C 作为固体催化剂进行。优选的式 (IA) 化合物的氟化优选在有效提供至少约 50%,更优选至少约 75%,并且甚至更优选至少约 90% 的式 (IA) 转化率的条件下进行。在某些优选的实施方案中,转化率为至少约 95%,更优选至少约 97%。此外在某些优选的实施方案中,式 (IA) 化合物的转化包括将该化合物在有效产生至少一种五氟化化合物(优选 HFC-245)的条件下,以至少约 70%,更优选至少约 75%,甚至更优选至少约 80% 的收率反应。

[0089] 一般而言,氟化反应步骤可以在液相或在气相中,或在气相和液相的组合中进行是可能的,并考虑该反应可以分批、连续或以这些的组合进行。

[0090] 在优选的式 (I) 化合物的气相氟化反应中,该反应是至少部分催化的反应,并且

优选在连续的基础上,通过将含式 (I) 化合物的流导入一个或多个反应容器,例如管式反应器中进行。在某些优选的实施方案中,将含式 (I) 化合物,优选式 (IA) 化合物的流预热到约 150°C - 约 400°C,优选约 300°C 的温度,并导入反应容器(优选管式反应器)中,该反应容器维持在所期望的温度下,优选约 40°C - 约 200°C,更优选约 50°C - 约 150°C,其中优选与催化剂和氟化剂例如 HF 接触。

[0091] 优选容器由耐腐蚀的材料如哈斯特洛伊合金、因钢、蒙乃尔合金和 / 或氟聚合物衬里组成。

[0092] 优选容器含有催化剂,例如装满合适的氟化催化剂的固定或流体催化剂床,具有合适的手段确保反应混合物被维持在所期望的反应温度范围内。

[0093] 因此,鉴于本文所包含的全部教授,考虑氟化反应步骤可采用各种工艺参数和工艺条件进行。然而,在某些实施方案中,优选该反应步骤包括气相反应,优选在催化剂,甚至更优选 Sb-基和 / 或 Fe-基催化剂(例如 FeCl₃/ 碳(为了方便起见在本文中称为 FeCl₃/ C) 及这些催化剂的组合的存在下。

[0094] 一般而言,也考虑各种反应压力可用于氟化反应,并且取决于相关因素例如所采用的具体催化剂和最期望的反应产物。反应压力可以是例如超大气压、大气压或真空下,在某些优选的实施方案中为约 1- 约 200 psia,甚至更优选为约 1- 约 120 psia。

[0095] 在某些实施方案中,惰性稀释气体例如氮气可以与其他反应器进料联合使用。

[0096] 考虑催化剂使用的量将随各实施方案中存在的特定参数而变化。

[0097] II. 向式 (II) 的转化

[0098] 一个按照本发明的优选反应步骤可通过其中式 (I), 优选式 (IA) 化合物被转化成式 (II) 化合物的那些反应描述。在某些优选的实施方案中,将含式 (I), 优选式 (IA) 化合物的流预热到约 150°C - 约 400°C, 优选约 350°C 的温度, 并导入反应容器中, 该反应容器维持在所期望的温度下, 优选约 300°C - 约 700°C, 更优选约 450°C - 约 650°C。

[0099] 优选该容器由耐腐蚀的材料如哈斯特洛伊合金、因钢、蒙乃尔合金和 / 或氟聚合物衬里组成。优选该容器含有催化剂,例如装满合适的催化剂的固定或流体催化剂床,具有合适的手段将反应混合物加热到所期望的反应温度。

[0100] 因此,鉴于本文所包含的全部教授,考虑该反应步骤可采用各种工艺参数和工艺条件进行。然而,在某些实施方案中,优选该反应步骤包括气相反应,优选在催化剂的存在下,甚至更优选碳-和 / 或金属-基催化剂,优选活性炭、镍-基催化剂(例如 Ni-网)及这些催化剂的组合。可使用其他催化剂和催化剂载体,包括钯 / 碳、钯-基催化剂(包括钯 / 氧化铝),并且鉴于本文所包含的教授,预计根据特定实施方案的需要可采用许多其他的催化剂。当然,这些催化剂,或本文未列出的其他催化剂中的任何两种或多种可以组合使用。

[0101] 虽然根据相关因素例如所使用的催化剂和最期望的反应产物,考虑可使用各种反应温度,但是一般优选该步骤的反应温度为约 200°C - 约 800°C,更优选约 400°C - 约 800°C。在某些优选的实施方案中,反应温度为约 300°C - 约 600°C,甚至更优选在某些实施方案中,为约 500°C - 约 600°C。

[0102] 一般而言,也考虑可使用各种反应压力,并且取决于相关因素例如所采用的具体催化剂和最期望的反应产物。反应压力可以是例如超大气压、大气压或真空下,在某些优选的实施方案中为约 1- 约 200 psia,在某些实施方案中为约 1- 约 120 psia。

[0103] 在某些实施方案中,惰性稀释气体例如氮气可以与其他反应器进料联合使用。考虑催化剂使用的量将随各实施方案中存在的特定参数而变化。

[0104] 优选在如本章节中所描述的此类实施方案中,式(I)化合物的转化率为至少约30%,更优选至少约50%,甚至更优选至少约60%。优选在此类实施方案中,式(II)化合物,优选 HF0-1234yf 的选择性为至少约70%,更优选至少约80%及更优选至少约90%。

实施例

[0105] 本发明另外的特征在下列实施例中提供,这些实施例不应以任何方式解释为限制权利要求。

[0106] 实施例 1A

[0107] 用 HF 液相催化氟化 $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (242cb) 生成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (R245cb)

[0108] 实施例 1A

[0109] 将约 327 克 HF、约 50 克 $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (242cb) 和约 75 克 SbCl_5 装入 1-L 高压釜中。在约 760 psig 的压力下将该反应混合物于 120°C 的温度下搅拌约 6 小时。在规定的反应时间后,将反应器冷却到约 0°C,然后将约 300 ml 水在约 45 分钟的时间内缓慢加入到高压釜中。搅拌下加完水后,将反应器加热至约 70°C,然后将塔顶的气体转移到另一个收集钢瓶中。在 242cb 转化率水平为约 100% 的情况下 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 的收率为约 82%。其他主要副产物为痕量的 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 和焦油状物质。

[0110] 实施例 1B

[0111] 将约 327 克 HF、约 50 克 $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (242cb) 和约 75 克 SbCl_5 装入 1-L 高压釜中。在约 620 psig 的压力下将该反应混合物于约 100°C 的温度下搅拌约 6 小时。反应后,将反应器冷却到约 0°C,然后将约 300 ml 水在约 45 分钟的时间内缓慢加入到高压釜中。搅拌下加完水后,将反应器温度升至 70°C,然后将塔顶的气体转移到另一个收集钢瓶中。在 242cb 转化率水平为约 86% 的情况下 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 的收率为约 78%。其他主要副产物为痕量的 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 和其他氯氟丙烷。

[0112] 实施例 1C

[0113] 将约 327 克 HF、约 50 克 1233xf 和约 75 克 SbCl_5 装入 1-L 高压釜中。在约 460 psig 的压力下将该反应混合物于约 80°C 的温度下搅拌约 6 小时。反应后,将反应器冷却到 0°C,然后将 300 ml 水在约 45 分钟的时间内缓慢加入到高压釜中。搅拌下加完水后,将反应器冷却至室温,然后将塔顶的气体转移到另一个收集钢瓶中。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 的收率为约 67%。仅有的其他主要副产物包括由未完全氟化产生的产物和痕量的 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 。

[0114] 实施例 2

[0115] 用 HF 气相催化氟化 $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (242cb) 生成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (R245cb)

[0116] 向 22 英寸 (直径 1/2 英寸) 的蒙乃尔合金管气相反应器中装入 120 cc 50wt% SbCl_5/C 催化剂。将该反应器安装在具有三个区域 (顶部、中部和底部) 的加热器内。反应器的温度通过保持在该反应器中部内的定制 5 点热电偶读取。该反应器的进口与预加热器连接,该加热器由电加热保持在约 300°C。液体 HF 通过针形阀、液体质量流量计和研究控制阀以约 1- 约 1000 克 / 小时 (g/h) 的基本上恒定的流量从钢瓶进料到预加热器中。通过将无水 N_2 气压施加至钢瓶头空间内, HF 钢瓶维持 45 psig 的恒压。由有机反应物 (242cb)

组成的原料以速度范围在约 10-约 120g/h 的气体,从保持在约 145°C 的钢瓶中通过调节器、针形阀和气体质量流量计进料。有机原料流也以约 105°C 的液体定期从钢瓶通过针形阀、液体质量流量计和研究控制阀,以约 10-约 150 g/h 的基本上恒定的流速进入预加热器。从钢瓶到预热器的有机物管线通过用恒温热追踪和电加热缠绕保持在约 265°C。所有进料钢瓶均标有刻度以监测其重量差。通过用另一个研究控制阀控制反应器出气的流量,反应在约 0-约 100 psig 的基本上恒定的反应器压力下进行。从反应器流出的气体由通过防冷凝热轴阀排列连接的在线 GC 和 GC/MS 分析。反应器温度保持在约 60°C - 约 120°C。SbCl₅/C 催化剂用约 50 g/h HF,在约该反应温度下,在约 50 psig 压力下预处理约 8 小时。HF 预处理后,该催化剂进一步用约 20 sccm Cl₂和约 50 g/h HF 再处理 4 小时。预处理过的催化剂然后在约 50 g/h HF 的存在下与有机物接触。当该反应采用 50 wt% SbCl₅/C 作为催化剂,在约 120°C 下,在约 30 psig 压力下,在约 50 g/h HF 和约 20 g/h 242cb 的存在下进行,242cb 的转化率在约 60%-约 70% 的范围内,对 245cb 的选择性为约 85%。通过将反应器流出气体从约 20wt%-约 60wt% KOH 水溶液的洗涤溶液中流过,然后从洗涤器将流出气体捕获到保持在干冰或液 N₂ 中的钢瓶中收集产物。产物然后通过蒸馏分离。测试了下列催化剂并发现对 HFC-245 具有如括号中所标明的选择性: 30 wt% SbCl₅/C (选择性 81%); 约 3 wt%-约 6 wt% FeCl₃/C (选择性 52%); SbF₅/C (选择性 87%); 20 wt% SnCl₄/C (选择性 32%); 23 wt% TiCl₄/C (选择性 27%)。所采用的催化剂温度范围在约 60°C - 约 120°C。据信 SbCl₅/C 是该气相转化反应的优选催化剂。

[0117] 实施例 3

[0118] CF₃CF₂CH₃向 CF₃CF=CH₂的催化转化

[0119] 向 22 英寸 (直径 1/2 英寸) 的蒙乃尔合金管反应器中装入约 120 cc 催化剂。将该反应器安装在具有三个区域 (顶部、中部和底部) 的加热器内。反应器的温度通过保持在该反应器中部内的定制 5 点热电偶读取。该反应器的进口与预加热器连接,该加热器由电加热保持在约 300°C。HFC-245cb 通过调节器、针形阀和气体质量流量计从保持在约 65°C 的钢瓶中进料。热追踪预热器的管线并通过电加热保持在约 65°C - 约 70°C 的基本上恒定的温度下以避免冷凝。进料钢瓶标有刻度以监测其重量差。通过用另一个研究控制阀控制反应器出气的流量,反应在约 0-约 100 psig 的基本上恒定的反应器压力下进行。从反应器流出的气体混合物由通过防冷凝热轴阀排列连接的在线 GC 和 GC/MS 分析。245cb 的转化率在约 30%-约 70% 的范围内,对 HFO-1234yf 的选择性根据反应条件在约 90%-约 100% 的范围内。通过将反应器流出气体从 20-60wt% KOH 水溶液的洗涤溶液中流过,然后从洗涤器将流出气体捕获到保持在干冰或液 N₂ 中的钢瓶中收集产物。产物然后通过蒸馏基本上分离。结果列于表 1。

[0120] 表 1: CF₃CF₂CH₃向 1234yf 的转化

[0121]

#	催化剂	T, °C	H ₂ , sccm	CF ₃ CF ₂ CH ₃ (245cb) sccm	245cb 的转化率	1234yf (选择性%)
1	A	575	0	65	79	63
2	B	575	0	68	82	57
3	C	575	0	73	73	61
4	D	575	0	68	84	59
5	D	575	20	68	89	73
6	E	550	0	69	92	53
7	F	550	0	67	93	33
8	G	550	0	69	73	46

[0122] 反应条件：压力，约 2.5- 约 5.3 psig；催化剂，100 cc”

[0123] : A 为 NORIT RFC 3；B 为 Shiro-Saga 活性炭；C 为 Aldrich 活性炭；D 为 Calgon 活性炭；E 为 0.5 wt% Pd/C；F 为 0.5 wt% Pt/C；G 为 Ni-网；有机物钢瓶温度为约 65°C；连接至预热器的 CF₃CF₂CH₃ (245cb) 管线为约 50°C；预加热器，350°C；N₂ - 0 sccm。

[0124] 实施例 4A-4C

[0125] 用 HF/SbCl₅ 由 2,3-二氯丙烯制备 CH₃CF₂CH₂Cl

[0126] 实施例 4A

[0127] 将约 900 克 (8.1 mol) 2,3-二氯丙烯、约 405 克 (20.3 mol) HF 和约 10 克 (0.033 mol) SbCl₅ 装入 2-加仑高压釜。将内容物在搅拌下加热至约 100°C，保持约 19 小时。最大压力为约 285 psig (约 2000 kPa)。将内容物排空，同时趁热进入含冰的氟聚合物容器中，该容器与干冰阱顺序连接。将有机层分离并洗涤以除去残余的酸，得到约 811.9 克的粗产物，GC 分析显示该粗产物由约 41% CH₃CF₂CH₂Cl、约 34.5% CH₃CFC1CH₂Cl、21% CH₃CCl₂CH₂Cl 和约 1.8% 起始原料组成。转化率为约 97%，而卤丙烷的合并收率为 76.7%。通过分馏获得基本上纯的 CH₃CF₂CH₂Cl。该高压釜也含有约 77.8 克的黑色残渣。

[0128] 实施例 4B

[0129] 重复实施例 4A，不同之处在于将反应物加热至约 120°C，保持约 18 小时。如此获得的粗有机物层由约 58.8% CH₃CF₂CH₂Cl、约 28.3% CH₃CFC1CH₂Cl 和约 9.8% CH₃CCl₂CH₂Cl 组成。卤丙烷的合并收率为约 74%。

[0130] 实施例 4C

[0131] 重复实施例 4A，不同之处在于不用催化剂。如此获得的粗有机物层由约 58.7% CH₃CF₂CH₂Cl、约 25.9% CH₃CFC1CH₂Cl 和约 12.2% CH₃CCl₂CH₂Cl 组成。卤丙烷的合并收率为约 80%。该实施例显示 SbCl₅ 催化剂对增加所期望的 CH₃CF₂CH₂Cl 的量或增加有用产物的总收率无效。

[0132] 实施例 5

[0133] 2,3-二氯丙烯向 CH₃CFC1CH₂Cl 的转化

[0134] 将 2-加仑高压釜排空并装入约 1500 克 2,3-二氯丙烯 (约 13.4 mol)。然后通过与激冷器连接的内部冷却线圈冷却到约 -5°C。加入约 1500 克 (75 mol)，关闭激冷器，搅拌下将内容物缓慢加热到约 20- 约 25°C 范围的温度。大约 18 小时后，将内容物冷却至约

5°C, 然后放料到冰水中。将有机相分离并用约 1L 水洗涤, 干燥 (MgSO₄) 并过滤得到约 1554 克产物混合物。GC 分析显示粗产物含有约 86.5% CH₃CFC1CH₂Cl、约 3.8% CH₃CF₂CH₂Cl 和约 2.8% CH₃CCl₂CH₂Cl。在约 50°C 的温度下得到类似的结果, 虽然 CH₃CFC1CH₂Cl 的量稍微下降, 而 CH₃CF₂CH₂Cl 的量有少量增加。

[0135] 实施例 6

[0136] CH₃CCl₂CH₂Cl 向 CH₃CF₂CH₂Cl 的转化

[0137] 向高压釜中装入约 100 克 CH₃CCl₂CH₂Cl 和约 44 克 HF, 并在搅拌下将内容物加热至约 130°C, 保持约 20.5 小时。产物基本上按照实施例 1 中的描述处理, 产生约 70 克粗产物, 基于 GC 面积%, 该粗产物包含约 43.8% CH₃CF₂CH₂Cl、约 23.1% CH₃CFC1CH₂Cl 和约 30.3% CH₃CCl₂CH₂Cl。高压釜中也含有约 1.9 克的黑色残渣。

[0138] 实施例 7

[0139] CH₃CFC1CH₂Cl 和 CH₃CCl₂CH₂Cl 的混合物向 CH₃CF₂CH₂Cl 的转化

[0140] 将约 666 克 CH₃CFC1CH₂Cl、约 268 克 CH₃CCl₂CH₂Cl、约 474 克 HF 和约 11 克 SnCl₄ 的混合物搅拌下一起加热至约 114°C, 保持约 18 小时。粗产物包含约 89% CH₃CF₂CH₂Cl。

[0141] 基于实施例 4-7 的结果, 由于成本增加采用氯化的锑催化剂, 例如 SbCl₅ 在某些实施方案中可能不是优选的, 这不能提供所期望的收率或在某些实施方案中, 转化率方面的改善, 并可能产生相当多的副产物残渣。在某些实施方案中, 因此, 优选无催化剂进行该反应。然而, 在 CH₃CF₂CH₂Cl 是所期望的产物的实施方案中, SnCl₄ 的使用可能是优选的, 因为它的使用可能允许采用更低的温度, 并在粗产物中产生更高百分比的 CH₃CF₂CH₂Cl。

[0142] 实施例 8A-8C

[0143] CH₃CF₂CCl₃ 的制备

[0144] CH₃CF₂CH₃ 向 CH₃CF₂CCl₃ 的光氯化反应已在 JACS, 59 (1937) 2436 中提及, 该文献通过引用结合到本文中。

[0145] 实施例 8A - CH₃CF₂CH₂Cl 的光氯化反应

[0146] 光氯化反应采用置于石英夹套中的 100-W Hg 灯进行, 该夹套用设于约 -5°C 的循环冷却浴冷却。将石英夹套插进约 400 mL 容量的玻璃反应器中。该反应器通过将其置于乙二醇-水浴中在外部冷却, 该乙二醇-水浴用与设于 -8.5°C 的第二个循环浴连接的冷却线圈冷却。给该反应器装配热电偶、搅拌棒和用于通过校准流量计从钢瓶引导氯气的气体进口管。流出气体经过水冷却的冷凝器、空气阱和含 NaOH 和 Na₂SO₃ 的涤气器以除去 HCl 和氯。

[0147] 反应器中装入纯度为约 98.6% 的 CH₃CF₂CH₂Cl 约 250.5 克, 并令冷却到基本上约 -5.5°C 的恒温。然后将氯气钢瓶打开并设流速为 23 g/h。然后立即将灯打开。大约 0.5 小时后, 反应器内容物的温度稳定在约 -3±0.5°C。

[0148] 光氯化反应继续进行约 7 小时并达到了约 79.4% 的转化率。粗产物 (其量为约 309.3 克) 的组成有约 19.2% CH₃CF₂CH₂Cl、约 50.9% CH₃CF₂CHCl₂ 和约 24.8% CH₃CF₂CCl₃。通过分馏获得基本上纯的 CH₃CF₂CCl₃。

[0149] 也可以使用 450-W Hg 灯。CH₃CF₂CHCl₂ 与 CH₃CF₂CCl₃ 的比率对时间基本上与 100 瓦的灯相同。

[0150] 实施例 8B - CH₃CF₂CHCl₂ 的光氯化反应

[0151] 以与实施例 8A 中所描述的方式类似的方式,采用 100-W Hg 灯,于约 -4°C 的温度及约 22.3 g/h 的氯气进料速度将约 296.8 克 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ (纯度约 97.4%,含有约 1.9% $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CCl}_3$) 光氯化。约 2.5 小时后,反应器内容物的组成为约 58.2% $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 和约 39.9% $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 。因此在 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 转化率为约 40% 时 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 的选择性为约 97%。

[0152] 实施例 10C

[0153] $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 的混合物的光氯化反应

[0154] 对许多本发明的实施方案而言,实施例 8A 和 8C 中发现的选择性被认为是理想的。然而,那些实施例中所达到的转化率限制在某些应用中可能比所期望的要少。据信,在那些实施例中转化率可受两个因素的限制。一个因素是 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 的熔点 (53°C),而另一个因素是高转化率下的低选择性。后者可能是与这样的收率损失可能是不可接受的某些商业实施方案相关的问题。因此为了保持高选择性和相对高转化率,在某些实施方案中,最好在 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 的转化率小于 100% 的情况下进行光氯化反应,并优选在下批中回收该原料以及新鲜的 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 。在优选的实施方案中,所制备的 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 的量大约等于以回收原料加入的量。

[0155] 按实施例 10A 中所描述的方法,采用 100-W Hg 灯,于约 -4°C 的温度及约 22.2 g/h 的氯气进料速度,将约 202.4 克 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 和约 110.7 克 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 的混合物光氯化。约 8.4 小时的照射时间后, $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的转化率超过约 90%。粗产物的组成为约 6.9 wt% $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、45.2 wt% $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 和 43.5 wt% $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 。 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 的量最初随时间增加,约 5 小时后达到约 55 wt% 的最大值。

[0156] 实施例 90A-90C

[0157] 2,3-二氯丙烯的转化

[0158] 实施例 10A

[0159] 于约 95°C 的温度提供约 65 cc 50% (重量) SbCl_5 /活性炭载体。将该催化剂装入 1/2" OD x 36" L 蒙乃尔合金管中。2,3-二氯丙烯用于有机原料。用 HF 和 Cl_2 进行正常的催化剂活化后,将 Cl_2 流停止并将 HF 进料调节到约 47 g/hr 的速度。其后不久,以约 20 - 25 g/hr 的速度开始进 2,3-二氯丙烯。HF/有机物摩尔比为 11.5/1。压力为约 20 psig。接触时间为约 6.73 秒。反应器流出物样品收集在含 DI 水的 Tedlar 气体样品袋中以在分析前吸收酸。然后将袋加热到约 60°C 以确保袋中存在的有机物完全气化。GC/MS 结果显示主要产物为面积为约 93.3% 的 1-氯-2,2-二氟丙烷 (262ca)。也存在约 3.7 面积% 的 1,2,2-三氟丙烷 (263ca) 和约 3.4 面积% 的 272ca。2,3-二氯丙烯的转化率为约 100%。

[0160] 实施例 10B

[0161] 该实施例类似于实施例 10A 进行,但是反应温度为约 135°C 。接触时间为约 6.07 秒。袋样品的 GC/MS 结果显示 1-氯-2,2-二氟丙烷 (262ca) 约 72.8 面积%、1,2-二氯-2-氟丙烷 (261ba) 约 15.11 面积%、263ca 约 4.8 面积%、2,2-二氟丙烷 (272ca) 约 4.1 面积% 及 1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟己烷约 2.6 面积%。

[0162] 实施例 10C

[0163] 该实施例类似于实施例 10A 进行,但是反应温度为约 195°C 。接触时间为约 5.29 秒。袋样品的 GC/MS 结果显示 1-氯-2,2-二氟丙烷 (262ca) 约 38.59 面积%、1,2-二氯-2-氟丙烷 (261ba) 约 29.3 面积%、263ca 约 4.7 面积%、272ca 约 20.12 面积% 及

1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4- 九氟己烷约 7.3 面积 %。

[0164] 因此描述了本发明的一些具体的实施方案,对本领域技术人员而言将容易地进行各种变化、修改和改进。这些变化、修改和改进根据本公开内容是显而易见的,将成为本说明书的一部分,虽然未在本文中具体说明,并且将在本发明的精神和范围内。因此,前述描述仅作为实例,而不是限制。