



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104140354 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201410385038. 5

C07C 17/087(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 08. 07

(71) 申请人 西安近代化学研究所

地址 710065 陕西省西安市雁塔区丈八东路  
168 号

(72) 发明人 韩升 吕剑 曾纪珺 唐晓博  
亢建平 张伟 马辉 郝志军  
杨志强

(74) 专利代理机构 中国兵器工业集团公司专利  
中心 11011

代理人 梁勇

(51) Int. Cl.

C07C 19/10(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的制备方法, 该方法以 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯为原料, 包括以下步骤: 以金属卤化物和离子液体为催化剂, 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯与氟化氢液相氟化制备 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷; 其中金属卤化物为五氟化铋, 五氯化铋, 五氟化钽, 五氯化钽, 五氟化铌或五氯化铌, 离子液体通式为  $X^+A^-$ ,  $X^+$  为  $C_1-C_8$  烷基取代的双烷基咪唑类、吡啶类和季铵盐类阳离子,  $A^-$  为四氟硼酸根或六氟磷酸根阴离子, 金属卤化物与离子液体的摩尔比为 1 ~ 3:1, 氟化氢与 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯的摩尔比为 1.1 ~ 10:1, 反应温度为 20°C ~ 70°C。本发明中的 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的制备方法具有反应温度较低, 转化率及选择性较高, 反应过程无需通氯气等优点。本发明用于 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的制备。

1. 一种 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的制备方法,该方法以 2-氯-3,3,3-三氟丙烯为原料,包括以下步骤:以金属卤化物和离子液体为催化剂,2-氯-3,3,3-三氟丙烯与氟化氢液相氟化制备 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷;其中金属卤化物为五氟化铟,五氯化铟,五氟化钽,五氯化钽,五氟化铌或五氯化铌;离子液体通式为  $X^+A^-$ ,  $X^+$  为  $C_1-C_8$  烷基取代的双烷基咪唑类、吡啶类或季铵盐类阳离子,  $A^-$  为四氟硼酸根或六氟磷酸根阴离子;金属卤化物与离子液体的摩尔比为 1 ~ 3:1,氟化氢与 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的摩尔比为 1.1 ~ 10:1,反应温度为 20°C ~ 70°C。

2. 根据权利要求 1 所述的 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的制备方法,其特征在于所述的金属卤化物为五氟化铟,金属卤化物与离子液体的摩尔比为 1.3 ~ 2:1,氟化氢与 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的摩尔比为 2 ~ 5:1,反应温度为 30°C ~ 50°C。

## 一种 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷 (HCFC-244bb) 的制备方法,尤其涉及以金属卤化物和离子液体为催化剂,2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233xf) 与氟化氢液相氟化制备 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷。

### 背景技术

[0002] HCFC-244bb 是合成 2,3,3,3-四氟丙烯 (HF0-1234yf) 重要的中间产物之一。HF0-1234yf 的臭氧损耗潜值为零,温室效应潜值为 4,具有优良的环境性能、物理性能和化学性能,是 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) 的理想替代品,可广泛用作冰箱制冷剂、灭火剂、传热介质、推进剂、发泡剂、聚合物单体和电循环工作流体等。

[0003] 中国专利 CN103180274 A 报道了一种 HCFC-244bb 的制备方法,该方法以离子液体 [EMIM]Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub> 为催化剂,反应温度 85℃,反应效果较差:HCF0-1233xf 的转化率仅为 16.7%,HCFC-244bb 的选择性为 92.6%。此外,在催化剂的制备过程中和反应过程中,须通入氯气以保证锑的五价状态,工艺复杂。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服背景技术中存在的不足,提供一种反应温度较低,转化率及选择性较高,反应过程无需通氯气的 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的制备方法。

[0005] 为了实现本发明的目的,本发明采用的技术方案为:以金属卤化物和离子液体为催化剂,2-氯-3,3,3-三氟丙烯与氟化氢液相氟化制备 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷;其中金属卤化物为五氟化锑,五氯化锑,五氟化钽,五氯化钽,五氟化铌或五氯化铌;离子液体通式为 X<sup>+</sup>A<sup>-</sup>,X<sup>+</sup> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基取代的双烷基咪唑类、吡啶类或季铵盐类阳离子,A<sup>-</sup> 为四氟硼酸根或六氟磷酸根阴离子;金属卤化物与离子液体的摩尔比为 1~3:1,氟化氢与 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的摩尔比为 1.1~10:1,反应温度为 20℃~70℃。

[0006] 本发明中,金属卤化物与离子液体通过阴离子交换生成较为稳定的络合物。金属卤化物与离子液体的摩尔比决定了反应的转化率和选择性:若金属卤化物与离子液体的摩尔比较大时,转化率较高,但容易生成副产物 1,1,1,2,2-五氟丙烷 (HFC-245cb);若金属卤化物与离子液体的摩尔比较低时,则反应转化率偏低,甚至不反应。金属卤化物与离子液体合适的摩尔比为 1~3:1,优选至 1.3~2:1。

[0007] 本发明中氟化氢与 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的摩尔比为 2~5:1,反应温度为 30℃~50℃。

[0008] 本发明的有益效果:

[0009] 本发明提供的 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的制备方法,与现有技术相比,具有以下优点:(1) 反应温度较低,在 30℃~50℃ 时,可获得较佳的反应效果;(2) 转化率及选择性较高,HCF0-1233xf 的转化率可以达到 90.0%,HCFC-244bb 的选择性可达到 96.0%,最高可达到 99.5%;(3) 在反应过程中,催化剂的性能稳定,无需同步通入氯气,工艺过程简单,并

减少了 HCF0-1233xf 的氯化副产物。

### 具体实施方式

[0010] 下列结合实施例对本发明进一步详述说明,但并不限制本发明的范围。

[0011] 实施例 1

[0012] 液相氟化反应在带搅拌的 200mL 不锈钢高压釜中进行。向反应釜中依次投入 15g  $\text{SbF}_5$ , 10.1g  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ , 再加入 5g HF, 搅拌 4h, 升温至 50°C, 恒温 1h。

[0013] 向反应釜中加入 13g HCF0-1233xf, 在 50°C 下反应 1h 后降温。反应产物经水洗除酸后气相色谱分析, HCF0-1233xf 的转化率为 95.3%, HCFC-244bb 的选择性为 99.1%。

[0014] 实施例 2

[0015] 液相氟化反应在带搅拌的 200mL 不锈钢高压釜中进行。向反应釜中依次投入 20.8g  $\text{SbCl}_5$ , 缓慢通入 30g HF 进行氟化处理, 处理过程控制压力在 0.20MPa 以内, 升温至 70°C, 恒温 2h, 加入 10.1g  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ , 恒温 4h。

[0016] 向反应釜中加入 13g HCF0-1233xf, 反应温度为 70°C, 反应 3h 后降温。反应产物经水洗除酸后气相色谱分析, HCF0-1233xf 的转化率为 90.3%, HCFC-244bb 的选择性为 98.6%。

[0017] 实施例 3 ~ 5

[0018] 实施例 4 ~ 6 制备 HCFC-244bb 的方法与实施例 1 相同, 所不同的是改变金属卤化物、离子液体种类以及反应温度, 反应结果如表 2 所示。

[0019] 表 2

[0020]

实施例	金属卤化物	离子液体	反应温度 (°C)	1233xf 的转化 率 (%)	244bb 的 选择性 (%)
3	$\text{SbF}_5$	$[\text{EMIM}]\text{PF}_6$	20	91.5	99.8
4	$\text{TaF}_5$	$[\text{BPy}]\text{BF}_4$	30	90.3	98.2
5	$\text{NbF}_5$	$[\text{NEt}_4]\text{BF}_4$	50	93.4	97.4

[0021] 实施例 6 ~ 8

[0022] 实施例 6 ~ 8 制备 HCFC-244bb 的方法与实施例 2 相同, 所不同的是改变金属卤化物和离子液体种类, 反应结果如表 3 所示。

[0023] 表 3

[0024]

实施例	金属卤化物	离子液体	1233xf 的转化率 (%)	244bb 的选择性 (%)
6	$\text{SbCl}_5$	$[\text{BMIM}]\text{PF}_6$	92.1	98.8
7	$\text{TaCl}_5$	$[\text{BPy}]\text{PF}_6$	92.7	98.7
8	$\text{NbCl}_5$	$[\text{NBu}_4]\text{BF}_4$	93.5	96.9

[0025] 实施例 9 ~ 14

[0026] 实施例 9 ~ 14 制备 HCFC-244bb 的方法与实施例 1 相同,所不同的是改变  $\text{SbF}_5$  与  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  的摩尔比、HCFC-1233xf 与 HF 的摩尔比和 HCFC-1233xf 的投料量,反应结果如表 4 所示。

[0027] 表 4

[0028]

实施例	$\text{SbF}_5$ 与 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 的摩尔比	HCFC-1233xf 与 HF 的摩尔比	HCFC-1233xf 与 $\text{SbF}_5$ 摩尔比	HCFC-1233xf 的转化率 (%)	HCFC-244bb 的选择性 (%)
9	1.3: 1	1: 1.1	0.1:1	92.3	98.6
10	1.8: 1	1: 2	0.5:1	95.1	99.2
11	2.0: 1	1: 5	1:1	98.2	99.1
12	3.0: 1	1: 10	1:1	99.1	96.0
13	1.5: 1	1: 5	2:1	96.9	99.2
14	1.5: 1	1: 10	3:1	91.7	98.5