



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109608302 B

(45) 授权公告日 2021.08.06

(21) 申请号 201811423047.3

(22) 申请日 2018.11.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109608302 A

(43) 申请公布日 2019.04.12

(73) 专利权人 浙江三美化工股份有限公司  
地址 321200 浙江省金华市武义县城青年  
路胡处工业区

(72) 发明人 徐庆瑞 王晓东 吴业铨 陈成凯  
吴陈兴 徐煜 胡胜伟 李飞  
占林喜

(74) 专利代理机构 杭州六方于义专利代理事务  
所(普通合伙) 33392  
代理人 施少锋

(51) Int.Cl.

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102603464 A, 2012.07.25

CN 103524296 A, 2014.01.22

CN 1304915 A, 2001.07.25

US 2003028057 A1, 2003.02.06

CN 101607865 A, 2009.12.23

CN 103483142 A, 2014.01.01

CN 1958541 A, 2007.05.09

CN 105026350 A, 2015.11.04

审查员 刘宁宁

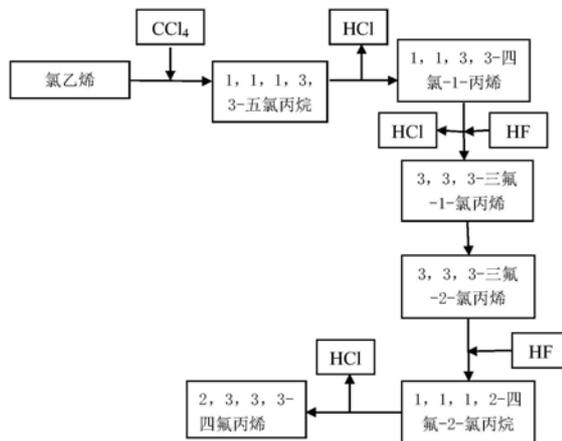
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,氯乙炔和CCl<sub>4</sub>调聚生成1,1,1,3,3-五氯丙烷,然后脱氯化氢生成1,1,3,3-四氯-1-丙烯,在催化条件下进行氟氯交换和脱氯化氢制备3,3,3-三氟-1-氯丙烯,再经异构化反应获得3,3,3-三氟-2-氯丙烯,液相氟化反应合成1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷,最后通过脱HCl即可获得2,3,3,3-四氟丙烯。本发明原材料价格低廉且易得,降低了2,3,3,3-四氟丙烯生产过程中的原材料成本,且反应过程中形成了一条产业链,各中间产物提纯后其本生就具有较高的经济价值。本发明反应条件相对温和,设备操作简单,各反应阶段的原料转化率和产物选择性较高,副产物少,具有较大的工业化应用前景。



1. 一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将 $\text{CCl}_4$ 和氯乙烯调聚生成1,1,1,3,3-五氯丙烷;

(2) 将步骤(1)中得到的1,1,1,3,3-五氯丙烷脱氯化氢生成1,1,3,3-四氯-1-丙烯;

(3) 将步骤(2)中得到的1,1,3,3-四氯-1-丙烯在催化条件下进行氟氯交换和脱氯化氢制备3,3,3-三氟-1-氯丙烯;

(4) 将步骤(3)中得到的3,3,3-三氟-1-氯丙烯液相异构化成3,3,3-三氟-2-氯丙烯,液相异构化反应所用的催化剂包括以下两种: $\text{AlF}_3$ 、 $\text{TiF}_4$ 、 $\text{TaF}_5$ 、 $\text{NbF}_5$ 、 $\text{MoF}_6$ 、 $\text{SnF}_4$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{SbF}_x\text{Cl}_y$  ( $x+y=5$ )、离子液体的一种或几种混合;Bronsted酸或磺酸类的一种或几种混合;催化剂重量为步骤(4)中所有原料的5~20重量%;液相异构化反应的反应温度为20~300℃,反应时间0.5~50h,反应压力为0.1~6bar;

(5) 将步骤(4)中得到的3,3,3-三氟-2-氯丙烯液相氟化成1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷,液相氟化反应的反应温度80~120℃,反应时间2~10h,反应压力5~8bar,催化剂为 $\text{SbF}_3/\text{SbCl}_5$ 或 $\text{La-ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,所述 $\text{SbF}_3/\text{SbCl}_5$ 的混合物催化剂体系中, $\text{Sb}^{5+}$ 和 $\text{Sb}^{3+}$ 物质的量比为1:1,所述 $\text{La-ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的混合物催化剂体系中,La的含量为ZnO和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的1.5~2重量%,Zn和Cr的物质的量比为1:5;

(6) 将步骤(5)中得到的1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷脱氯化氢生成2,3,3,3-四氟丙烯;

所述步骤(1)至步骤(6)为连续液相反应,所述步骤(1)至步骤(4)所生成的物料流直接输送至下一步骤。

2. 根据权利要求1所述的一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中, $\text{CCl}_4$ 和氯乙烯在催化剂的作用下经自由基加成反应合成1,1,1,3,3-五氯丙烷,主催化剂为铁系化合物,所述铁系化合物包括铁粉,助催化剂为烷基磷酸酯化合物、烷基亚磷酸酯化合物或其组合物,所述烷基磷酸酯化合物或烷基亚磷酸酯化合物包括磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三丙酯,亚磷酸三异丁酯的一种或多种混合物。

3. 根据权利要求2所述的一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中, $\text{CCl}_4$ 和氯乙烯的摩尔比为10:1~10,主催化剂用量占总物料质量的0.1~3%,助催化剂与主催化剂的摩尔量比为1:1,反应温度为30~200℃,反应时间为反应时间3~10h,反应压力为2~10bar。

4. 根据权利要求1所述的一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,1,1,1,3,3-五氯丙烷脱氯化氢的过程在与碱接触下进行,碱调节脱氯化氢过程可在存在或不存在溶剂下进行,所述碱包括碱金属氢氧化物,所述溶剂包括水;脱氯化氢过程的反应温度为0~300℃,反应时间为1~100h,反应压力为3~5bar,碱的重量为所述步骤(2)中所有组分总重量的10~50重量%。

5. 根据权利要求1所述的一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,催化剂包括三氟醋酸、三氟甲磺酸、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiF}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{SnF}_4$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{SbF}_x\text{Cl}_y$  ( $x+y=5$ )的一种或多种混合物;所述氟氯交换和脱氯化氢反应的反应温度为100~250℃,反应时间为2~10h,反应压力为0.5~10bar。

6. 根据权利要求1所述的一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于:所述步骤(6)中,脱氯化氢反应在水-KOH混合物中进行,KOH占所述混合物的10~50重量%,反应温度

高于120℃,反应时间为1~20h,反应压力为1~20bar。

7.根据权利要求1所述的一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于:所述制备方法可以连续进行,也可以单独进行,每步结束后产物可进行纯化处理,收集各步骤的产物,使之形成完整产业链。

## 一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工合成领域,具体涉及一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法。

### 背景技术

[0002] 2,3,3,3-四氟丙烯作为新一代制冷剂,制冷效果好,温室效应小,大气寿命短,可燃性低,毒性低,可广泛用于汽车,空调,冰箱等制冷电器中,还可应用于灭火剂、发泡剂、起泡剂、研磨抛光机等领域。但是比起同类替代品,2,3,3,3-四氟丙烯制造成本高,价格高昂。

[0003] 美国专利US7560602B2公开了以 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 为原材料,先加氢脱氯生成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ,再脱HF得到2,3,3,3-四氟丙烯。该制备法优点是消耗了有毒物质 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ,缺点是2,3,3,3-四氟丙烯的产量较低。

[0004] 美国专利US2996555公开了以 $\text{CX}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (其中X为F、Cl、Br)为原料,通过以下两个反应方程式: $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CH}_3+3\text{HF}\rightarrow\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3+3\text{HCl}$ ;  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3\rightarrow\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2+\text{HF}$ ,生成2,3,3,3-四氟丙烯。该制备方法转化率高,但是催化剂 $\text{CrO}_x\text{F}_y$ 的制备较困难。

[0005] 因此,如何高效低廉地生产2,3,3,3-四氟丙烯是亟需解决的问题。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有2,3,3,3-四氟丙烯制备技术的不足而提供一种反应条件相对温和,设备操作简单,转化率较高的2,3,3,3-四氟丙烯制备方法,以氯乙烯和 $\text{CCl}_4$ 为原料,经过多个反应步骤,反应过程中形成一条产业链,具有较好的工业化应用前景。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0009] (1) 将 $\text{CCl}_4$ 和氯乙烯调聚生成1,1,1,3,3-五氯丙烷;

[0010] (2) 将前一步骤中得到的1,1,1,3,3-五氯丙烷脱氯化氢生成1,1,3,3-四氯-1-丙烯;

[0011] (3) 将前一步骤中得到的1,1,3,3-四氯-1-丙烯在催化条件下进行氟氯交换和脱氯化氢制备3,3,3-三氟-1-氯丙烯;

[0012] (4) 将前一步骤中得到的3,3,3-三氟-1-氯丙烯氟液相异构化成3,3,3-三氟-2-氯丙烯;

[0013] (5) 将前一步骤中得到的3,3,3-三氟-2-氯丙烯液相氟化成1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷;

[0014] (6) 将前一步骤中得到的1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷脱氯化氢生成2,3,3,3-四氟丙烯。

[0015] 优选的,步骤(1)中, $\text{CCl}_4$ 和氯乙烯在催化剂的作用下经自由基加成反应合成1,1,1,3,3-五氯丙烷,主催化剂为铁系化合物,铁系化合物包括铁粉,助催化剂为烷基磷酸酯化合物、烷基亚磷酸酯化合物或其组合物,烷基磷酸酯化合物或烷基亚磷酸酯化合物包括磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三丙酯,亚磷酸三异丁酯的一

种或多种混合物。

[0016] 优选的,步骤(1)中,CCl<sub>4</sub>和氯乙烯的摩尔比为10:1~10,优选10:1~6,更优选10:1~4;主催化剂用量占总物料质量的0.1~3%,优选0.5~1%,助催化剂与主催化剂的摩尔量比为1:1,反应温度为30~200℃,优选50~150℃,更优选80~120℃,反应时间为反应时间3~10h,优选4~5h,反应压力为2~10bar,优选2~8bar,更优选2~4bar。

[0017] 优选的,步骤(2)中,1,1,1,3,3-五氯丙烷脱氯化氢的过程在与碱接触下进行,碱调节脱氯化氢过程可在存在或不存在溶剂下进行,溶剂包括水,碱包括碱金属氢氧化物,选自氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾,更优选选自氢氧化钠和氢氧化钾,最优选为氢氧化钾,碱的重量为步骤(2)中所有组分总重量的10~50重量%,优选15~30重量%;脱氯化氢过程的反应温度为0~300℃,优选50~200℃,更优选130~145℃,反应时间为1~100h,优选2~20h,更优选3~8h,反应压力为3~5bar。

[0018] 优选的,步骤(3)中,催化剂包括三氟醋酸、三氟甲磺酸、TiCl<sub>4</sub>、TiF<sub>4</sub>、SnCl<sub>4</sub>、SnF<sub>4</sub>、SbF<sub>5</sub>、SbCl<sub>5</sub>、CsF、SbF<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> (x+y=5)的一种或多种混合物;无水HF和1,1,3,3-四氯-1-丙烯的摩尔比为1~50:1,优选10~30:1,更优选15~20:1;氟氯交换和脱氯化氢反应的反应温度为100~250℃,优选140~200℃,反应时间为2~10h,优选5~8h,反应压力为0.5~10bar,优选1~5bar,更优选2.7~3.4bar。

[0019] 优选的,步骤(4)中,液相异构化反应所用的催化剂包括以下两种:AlF<sub>3</sub>、TiF<sub>4</sub>、TaF<sub>5</sub>、NbF<sub>5</sub>、MoF<sub>6</sub>、SnF<sub>4</sub>、SbF<sub>5</sub>、SbF<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> (x+y=5)、离子液体的一种或几种混合;Bronsted酸或磺酸类(例如ClSO<sub>3</sub>H、FSO<sub>3</sub>H、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)的一种或几种混合;催化剂重量为步骤(4)中所有原料的5~20重量%,优选10~20重量%;液相异构化反应的反应温度为20~300℃,优选80~200℃,更优选140~180℃,反应时间0.5~50h,优选4~20h,更优选6~10h,反应压力为0.1~6bar,优选2~3.5bar。

[0020] 优选的,步骤(5)中,液相氟化反应的反应温度80~120℃,反应时间2~10h,优选5~8h,反应压力5~8bar,催化剂为SbF<sub>3</sub>/SbCl<sub>5</sub>或La-ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SbF<sub>3</sub>/SbCl<sub>5</sub>的混合物催化剂体系中,Sb<sup>5+</sup>和Sb<sup>3+</sup>物质的量比为1:1,La-ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的混合物催化剂体系中,La的含量为ZnO和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的1.5~2重量%,Zn和Cr的物质的量比为1:5。

[0021] 优选的,步骤(6)中,脱氯化氢反应在水-KOH混合物中进行,KOH占混合物的10~50重量%,优选KOH占混合物的20~35重量%,反应温度高于120℃,优选温度为130~145℃,反应时间为1~20h,优选5~15h,更优选5~10h,反应压力为1~20bar,优选5~10bar。

[0022] 优选的,步骤(1)至步骤(6)为连续液相反应,步骤(1)至步骤(4)所生成的物料流直接输送至下一步骤。

[0023] 优选的,该制备方法可以连续进行,也可以单独进行,每步结束后产物可进行纯化处理,收集各步骤的产物,使之形成完整产业链。

[0024] 本发明由于采用上述技术方案,具有以下有益效果:

[0025] 本发明使用的方法原材料价格低廉且易得,降低了2,3,3,3-四氟丙烯生产过程中的原材料成本,且反应过程中形成了一条产业链,各中间产物提纯后其本身就具有较高的经济价值。本发明反应条件相对温和,设备操作简单,各反应阶段的原料转化率和产物选择性较高,副产物少,具有较大的工业化应用前景。

## 附图说明

[0026] 下面结合附图对本发明作进一步说明。

[0027] 图1为本发明制备2,3,3,3-四氟丙烯的流程图。

## 具体实施方式

[0028] 下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0029] 如图1所示的流程图,以氯乙烯和 $\text{CCl}_4$ 为原料,在催化剂的作用下经自由基加成反应合成1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa),1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)在与碱接触下进行脱氯化氢的过程生成1,1,3,3-四氯-1-丙烯(HCC-1230zd),1,1,3,3-四氯-1-丙烯(HCC-1230zd)在催化条件下进行氟氯交换和脱氯化氢制备3,3,3-三氟-1-氯丙烯(HF0-1233zd),3,3,3-三氟-1-氯丙烯(HF0-1233zd)在催化剂的作用下异构成3,3,3-三氟-2-氯丙烯(HF0-1233xf),3,3,3-三氟-2-氯丙烯(HF0-1233xf)在催化剂作用下液相氟化反应合成1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷(HFC-244bb),最后脱HCl生成2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0030] 实施例1

[0031] (1) 1,1,1,3,3-五氯丙烷的制备

[0032] 将1320g $\text{CCl}_4$ 加入到5L的不锈钢高压反应釜中I,向反应釜中加入铁粉30g和磷酸三丁酯142.7g,密封反应釜;通过气体质量流量计控制,向反应釜中缓慢加入 $\text{CH}_2\text{CHCl}$  520g,反应釜压力通过 $\text{N}_2$ 和 $\text{CH}_2\text{CHCl}$ 自身调节;将反应釜温度升至 $80^\circ\text{C}$ ,压力控制在2bar,在此条件下,搅拌反应3h,反应结束后得到1,1,1,3,3-五氯丙烷1527.1g。

[0033] (2) 1,1,3,3-四氯-1-丙烯的制备

[0034] 将700g 80%的KOH溶液,1527.1g 1,1,1,3,3-五氯丙烷加入到5L哈氏合金材质高压反应釜II中,通过 $\text{N}_2$ 控制反应釜压力;控制反应釜压力为3bar,温度为 $80^\circ\text{C}$ ,在此条件下搅拌反应2h,反应后收集到1,1,3,3-四氯-1-丙烯1034.5g。

[0035] (3) 3,3,3-三氟-1-氯丙烯的制备

[0036] 向内衬四氟的不锈钢高压反应釜III中加入1034.5g 1,1,3,3-四氯-1-丙烯,通过质量流量计加入51.7g  $\text{TiCl}_4$ ,通过HF进料泵向反应釜输送液体无水HF 1982g;通过氮气控制反应釜压力为1bar,在 $100^\circ\text{C}$ 下搅拌反应2h,得到1-氯-3,3,3-三氟丙烯533.6g。

[0037] (4) 3,3,3-三氟-2-氯丙烯的制备

[0038] 向2L的蒙乃尔合金高压反应釜IV中加入53.4g  $\text{SnF}_4$ ,通过气体流量计控制向反应釜中缓慢加入533.6g 1-氯-3,3,3-三氟丙烯;反应釜升温至 $80^\circ\text{C}$ ,控制反应釜压力为1bar,在此条件下搅拌反应1h后,得到2-氯-3,3,3-三氟丙烯451.7g。

[0039] (5) 1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷的制备

[0040] 向2L的蒙乃尔合金高压反应釜V中加入45.2g  $\text{SbF}_3/\text{SbCl}_5$ 作催化剂,过质量流量计向反应釜中加入451.7g 2-氯-3,3,3-三氟丙烯,通过HF进料泵向反应釜输送液体无水HF 120g,用 $\text{N}_2$ 控制反应釜压力为2bar,反应釜升温至 $80^\circ\text{C}$ ,在此条件下搅拌反应2h,合成2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷480.2g。

[0041] (6) 2,3,3,3-四氟丙烯的制备

[0042] 将200g 80%的KOH溶液,480.2g 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷加入到2L哈氏合金材质高压反应釜VI中,进行脱HCl反应。反应温度为 $120^\circ\text{C}$ ,压力为1bar,搅拌反应1h,共得到2,3,

3,3-四氟丙烯293.3g。

[0043] 反应的总转化率为27.2%，2,3,3,3-四氟丙烯的收率为56.4% (以 $\text{CH}_2\text{CHCl}$ 计)。

[0044] 实施例2

[0045] (1) 1,1,1,3,3-五氯丙烷的制备

[0046] 将1320g $\text{CCl}_4$ 加入到5L的不锈钢高压反应釜中I,向反应釜中加入铁粉37.2g和磷酸三丁酯176.9g,密封反应釜;通过气体质量流量计控制,向反应釜中缓慢加入 $\text{CH}_2\text{CHCl}$  520g,反应釜压力通过 $\text{N}_2$ 和 $\text{CH}_2\text{CHCl}$ 自身调节;将反应釜温度升至120℃,压力控制在4bar,在此条件下,搅拌反应5h,反应结束后得到1,1,1,3,3-五氯丙烷1619.8g。

[0047] (2) 1,1,3,3-四氯-1-丙烯的制备

[0048] 将694.2g 80%的KOH溶液,1619.8g 1,1,1,3,3-五氯丙烷加入到5L哈氏合金材质高压反应釜II中,通过 $\text{N}_2$ 控制反应釜压力;控制反应釜压力为4bar,温度为140℃,在此条件下搅拌反应8h,反应后收集到1,1,3,3-四氯-1-丙烯1212.1g。

[0049] (3) 3,3,3-三氟-1-氯丙烯的制备

[0050] 向内衬四氟的不锈钢高压反应釜III中加入1212.1g 1,1,3,3-四氯-1-丙烯,通过质量流量计加入121.2g  $\text{SbCl}_5$ ,通过HF进料泵向反应釜输送液体无水HF 2292g;通过氮气控制反应釜压力为3bar,在150℃下搅拌反应6h,得到1-氯-3,3,3-三氟丙烯687.1g。

[0051] (4) 3,3,3-三氟-2-氯丙烯的制备

[0052] 向2L的蒙乃尔合金高压反应釜IV中加入68.7g  $\text{SbF}_5$ ,通过气体流量计控制向反应釜中缓慢加入687.1g 1-氯-3,3,3-三氟丙烯;反应釜升温至150℃,控制反应釜压力为3bar,在此条件下搅拌反应8h后,得到2-氯-3,3,3-三氟丙烯549.7g。

[0053] (5) 1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷的制备

[0054] 向2L的蒙乃尔合金高压反应釜V中加入55g  $\text{SbF}_3/\text{SbCl}_5$ 作催化剂,过质量流量计向反应釜中加入549.7g 2-氯-3,3,3-三氟丙烯,通过HF进料泵向反应釜输送液体无水HF 160g,用 $\text{N}_2$ 控制反应釜压力为8bar,反应釜升温至120℃,在此条件下搅拌反应8h,合成2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷570.5g。

[0055] (6) 2,3,3,3-四氟丙烯的制备

[0056] 将244.5g 80%的KOH溶液,570.5g 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷加入到2L哈氏合金材质高压反应釜VI中,进行脱HCl反应。反应温度为130℃,压力为10bar,搅拌反应10h,共得到2,3,3,3-四氟丙烯367.4g。

[0057] 反应的总转化率为38.7%，2,3,3,3-四氟丙烯的收率为70.65% (以 $\text{CH}_2\text{CHCl}$ 计)。

[0058] 实施例3

[0059] (1) 1,1,1,3,3-五氯丙烷的制备

[0060] 将1320g $\text{CCl}_4$ 加入到5L的不锈钢高压反应釜中I,向反应釜中加入铁粉40g和磷酸三丁酯190.2g,密封反应釜;通过气体质量流量计控制,向反应釜中缓慢加入 $\text{CH}_2\text{CHCl}$  520g,反应釜压力通过 $\text{N}_2$ 和 $\text{CH}_2\text{CHCl}$ 自身调节;将反应釜温度升至100℃,压力控制在3bar,在此条件下,搅拌反应4h,反应结束后得到1,1,1,3,3-五氯丙烷1632.2g。

[0061] (2) 1,1,3,3-四氯-1-丙烯的制备

[0062] 将650g 80%的NaOH溶液,1632.2g 1,1,1,3,3-五氯丙烷加入到5L哈氏合金材质高压反应釜II中,通过 $\text{N}_2$ 控制反应釜压力;控制反应釜压力为5bar,温度为130℃,在此条件

下搅拌反应6h,反应后收集到1,1,3,3-四氯-1-丙烯1285.3g。

[0063] (3) 3,3,3-三氟-1-氯丙烯的制备

[0064] 向内衬四氟的不锈钢高压反应釜Ⅲ中加入1285.3g 1,1,3,3-四氯-1-丙烯,通过质量流量计加入200g  $\text{TiF}_4$ ,通过HF进料泵向反应釜输送液体无水HF 2321g;通过氮气控制反应釜压力为3bar,在160℃下搅拌反应8h,得到1-氯-3,3,3-三氟丙烯702.1g。

[0065] (4) 3,3,3-三氟-2-氯丙烯的制备

[0066] 向2L的蒙乃尔合金高压反应釜Ⅳ中加入140g  $\text{SbF}_5$ ,通过气体流量计控制向反应釜中缓慢加入702.1g 1-氯-3,3,3-三氟丙烯;反应釜升温至150℃,控制反应釜压力为3.5bar,在此条件下搅拌反应10h后,得到2-氯-3,3,3-三氟丙烯572.3g。

[0067] (5) 1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷的制备

[0068] 向2L的蒙乃尔合金高压反应釜Ⅴ中加入100g  $\text{SbF}_3/\text{SbCl}_5$ 作催化剂,过质量流量计向反应釜中加入572.3g 2-氯-3,3,3-三氟丙烯,通过HF进料泵向反应釜输送液体无水HF 140g,用 $\text{N}_2$ 控制反应釜压力为8bar,反应釜升温至100℃,在此条件下搅拌反应6h,合成2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷593.2g。

[0069] (6) 2,3,3,3-四氟丙烯的制备

[0070] 将260g 80%的KOH溶液,570.5g 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷加入到2L哈氏合金材质高压反应釜Ⅵ中,进行脱HCl反应。反应温度为145℃,压力为10bar,搅拌反应10h,共得到2,3,3,3-四氟丙烯380.1g。

[0071] 反应的总转化率为40.3%,2,3,3,3-四氟丙烯的收率为73.1% (以 $\text{CH}_2\text{CHCl}$ 计)。

[0072] 实施例4

[0073] (1) 1,1,1,3,3-五氯丙烷的制备

[0074] 将1320g $\text{CCl}_4$ 加入到5L的不锈钢高压反应釜中Ⅰ,向反应釜中加入铁粉50g和亚磷酸三乙酯83g,密封反应釜;通过气体质量流量计控制,向反应釜中缓慢加入 $\text{CH}_2\text{CHCl}$  520g,反应釜压力通过 $\text{N}_2$ 和 $\text{CH}_2\text{CHCl}$ 自身调节;将反应釜温度升至150℃,压力控制在8bar,在此条件下,搅拌反应8h,反应结束后得到1,1,1,3,3-五氯丙烷1547.3g。

[0075] (2) 1,1,3,3-四氯-1-丙烯的制备

[0076] 将680g 80%的NaOH溶液,1547.3g 1,1,1,3,3-五氯丙烷加入到5L哈氏合金材质高压反应釜Ⅱ中,通过 $\text{N}_2$ 控制反应釜压力;控制反应釜压力为5bar,温度为160℃,在此条件下搅拌反应12h,反应后收集到1,1,3,3-四氯-1-丙烯1133g。

[0077] (3) 3,3,3-三氟-1-氯丙烯的制备

[0078] 向内衬四氟的不锈钢高压反应釜Ⅲ中加入1133g 1,1,3,3-四氯-1-丙烯,通过质量流量计加入226.6g  $\text{CsF}$ ,通过HF进料泵向反应釜输送液体无水HF 2300g;通过氮气控制反应釜压力为5bar,在200℃下搅拌反应6h,得到1-氯-3,3,3-三氟丙烯631.4g。

[0079] (4) 3,3,3-三氟-2-氯丙烯的制备

[0080] 向2L的蒙乃尔合金高压反应釜Ⅳ中加入126.3g  $\text{SbF}_5$ ,通过气体流量计控制向反应釜中缓慢加入631.4g 1-氯-3,3,3-三氟丙烯;反应釜升温至200℃,控制反应釜压力为5bar,在此条件下搅拌反应10h后,得到2-氯-3,3,3-三氟丙烯524.9g。

[0081] (5) 1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷的制备

[0082] 向2L的蒙乃尔合金高压反应釜Ⅴ中加入55g  $\text{SbF}_3/\text{SbCl}_5$ 作催化剂,过质量流量计

向反应釜中加入524.9g 2-氯-3,3,3-三氟丙烯,通过HF进料泵向反应釜输送液体无水HF 250g,用N<sub>2</sub>控制反应釜压力为8bar,反应釜升温至120℃,在此条件下搅拌反应8h,合成2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷558.4g。

[0083] (6) 2,3,3,3-四氟丙烯的制备

[0084] 将250g 80%的KOH溶液,558.4g 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷加入到2L哈氏合金材质高压反应釜VI中,进行脱HCl反应。反应温度为150℃,压力为10bar,搅拌反应10h,共得到2,3,3,3-四氟丙烯354.8g。

[0085] 反应的总转化率为36.4%,2,3,3,3-四氟丙烯的收率为68.2% (以CH<sub>2</sub>CHCl计)。

[0086] 以上仅为本发明的具体实施例,但本发明的技术特征并不局限于此。任何以本发明为基础,为解决基本相同的技术问题,实现基本相同的技术效果,所作出地简单变化、等同替换或者修饰等,皆涵盖于本发明的保护范围之内。

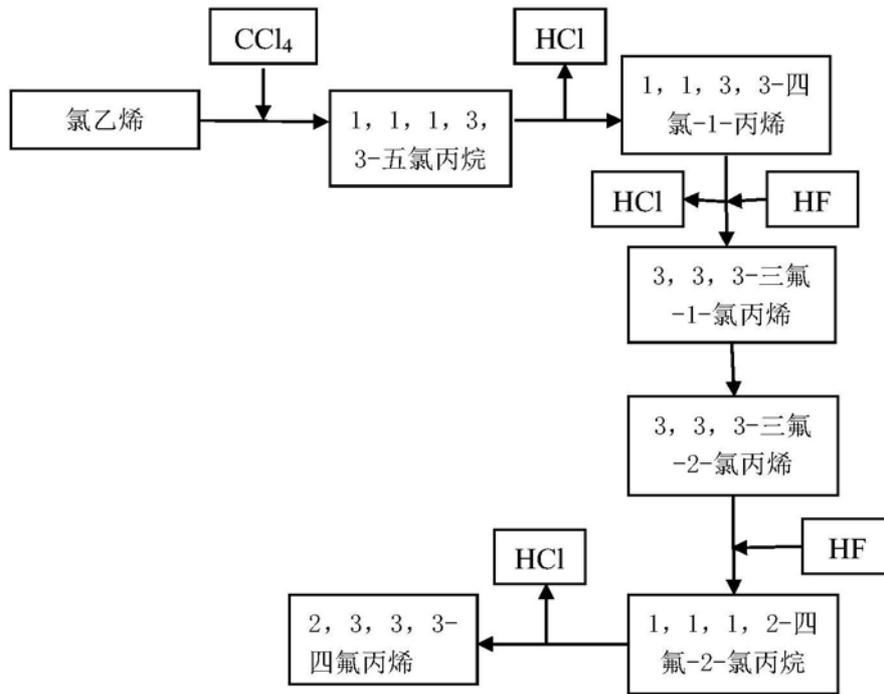


图1