



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113527040 B

(45) 授权公告日 2023.09.01

(21) 申请号 202010320787.5

(22) 申请日 2020.04.22

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113527040 A

(43) 申请公布日 2021.10.22

(73) 专利权人 浙江省化工研究院有限公司  
地址 310023 浙江省杭州市西湖区西溪路  
926号

专利权人 中化蓝天集团有限公司

(72) 发明人 刘敏洋 于万金 林胜达 刘武灿  
张建君

(74) 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有  
限公司 33100

专利代理师 刘晓春

(51) Int.Cl.

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/278 (2006.01)

C07C 19/10 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 27/135 (2006.01)

B01J 27/125 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2019003896 A1, 2019.01.03

CN 106458800 A, 2017.02.22

CN 109438170 A, 2019.03.08

CN 1589248 A, 2005.03.02

CN 102947257 A, 2013.02.27

审查员 赵愈林

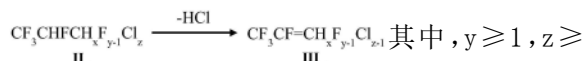
权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种卤代丙烯的制备方法

(57) 摘要

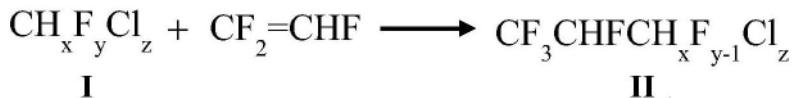
一种卤代丙烯的制备方法,所述卤代丙烯的制备方法包括:结构式II所示氟氯丙烷在金属碱催化剂和相转移催化剂作用下,经脱氯化氢反应制备获得结构式III所示卤代丙烯,反应式如下:



所述制备方法具有工艺简单、产物选择性高、反应条件温和等优点。

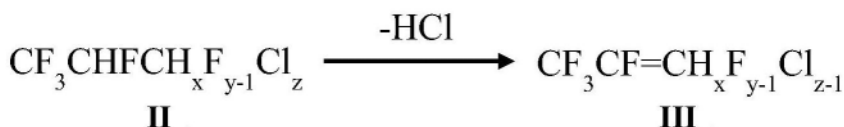
1. 一种卤代丙烯的制备方法,其特征在于:所述卤代丙烯的制备方法包括:

结构式I所示原料氟氯甲烷与三氟乙烯在液相催化剂作用下经调聚反应制备获得结构式II所示氟氯丙烷,反应式如下:



所述液相催化剂包括第一催化剂和第二催化剂,所述第一催化剂为Lewis酸催化剂,选自 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{HfCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{AlF}_3$ 中至少一种;第二催化剂为 $\text{CH}_x\text{F}_{y-1}\text{Cl}_{z+1}$ ,选自三氯甲烷、二氯甲烷或四氯化碳;

结构式II所示氟氯丙烷在金属碱催化剂和相转移催化剂作用下,经脱氯化氢反应制备获得结构式III所示卤代丙烯,反应式如下:



其中, $y \geq 1$ , $z \geq 1$ ,且 $x+y+z=4$ ;

所述原料氟氯甲烷为一氟二氯甲烷时,第二催化剂为三氯甲烷,结构式II所示氟氯丙烷为3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷,结构式III所示卤代丙烯为1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯;

所述原料氟氯甲烷为一氟一氯甲烷时,第二催化剂为二氯甲烷,结构式II所示氟氯丙烷为3-氯-1,1,1,2-四氟丙烷,结构式III所示卤代丙烯为2,3,3,3-四氟丙烯;

所述原料氟氯甲烷为一氟三氯甲烷时,第二催化剂为四氯化碳,结构式II所示氟氯丙烷为3,3,3-三氯-1,1,1,2-四氟丙烷,结构式III所示卤代丙烯为1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯。

2. 根据权利要求1所述的卤代丙烯的制备方法,其特征在于:所述金属碱催化剂选自金属氢氧化物、金属碳酸盐或金属碳酸氢盐中的至少一种;所述相转移催化剂为季铵盐,选自四丁基溴化铵、四甲基氢氧化铵、四甲基氯化铵中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的卤代丙烯的制备方法,其特征在于:所述原料氟氯甲烷与三氟乙烯的摩尔配比为1:0.1~1:10。

4. 根据权利要求1所述的卤代丙烯的制备方法,其特征在于:所述第一催化剂用量为原料氟氯甲烷质量的0.01~50wt%。

5. 根据权利要求1所述的卤代丙烯的制备方法,其特征在于:所述第二催化剂与原料氟氯甲烷的摩尔配比为:1:0.01~1:10。

6. 根据权利要求1所述的卤代丙烯的制备方法,其特征在于:所述氟氯丙烷和金属碱催化剂的摩尔配比为:1:0.1~1:5.0。

7. 根据权利要求1所述的卤代丙烯的制备方法,其特征在于:所述调聚反应在-30~100℃温度和0.5~2.0MPa压力下进行,反应时间为1~50h。

8. 根据权利要求1所述的卤代丙烯的制备方法,其特征在于:所述脱氯化氢反应温度为10~100℃。

## 一种卤代丙烯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及卤代丙烯的制备,特别涉及一种采用氟氯甲烷与三氟乙烯的调聚产物脱氯化氢反应制备获得2,3,3,3-四氟丙烯或氯代-2,3,3,3-四氟丙烯的方法。

### 背景技术

[0002] 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCFO-1224yd)和1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯(CFO-1214ya)是3种常见的卤代丙烯,尤其是HFO-1234yf和HCFO-1224yd,因其优异的环境性能具有替代现有制冷剂的应用潜力,而CFO-1214ya则是合成HFO-1234yf和HCFO-1224yd的原料,同样具有很高的研究价值。

[0003] 2,3,3,3-四氟丙烯的ODP为零,GWP值为4,寿命期气候性能(LCCP)低于传统制冷剂HFC-134a,系统制冷性能优于HFC-134a,大气分解物与HFC-134a相同,被认为是目前最具潜力的汽车制冷剂替代品,已被多家主流汽车生产商所接受。旭硝子专利W02011162341A公开了以1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯(CFO-1214ya)为原料,在钨催化剂的作用下经加氢还原制备2,3,3,3-四氟丙烯的方法。但该方法加氢还原反应程度较难控制,容易生成1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCFO-1224yd)、1-氯-2,3,3,3-四氟丙烷(HCFC-244eb)和2,3,3,3-四氟丙烷(HFC-254eb)等中间体或过度还原产物,产物选择性低,后处理操作繁杂,且副产物HFC-254eb在碱洗处理过程中容易发生进一步脱氟化氢反应生成与HFO-1234yf沸点接近的3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf),进一步增加了杂质分离难度。虽然可以通过控制催化剂床层反应温度和碱洗吸收温度来改善上述问题,但改善程度不明显,且工艺条件控制难度大,不适用于产业化放大。

[0004] 1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCFO-1224yd)的ODP为零,GWP值小于1,化学稳定性好,制冷性能优,可用于空调、冰箱等制冷系统。旭硝子专利W02017146189A同样公开了CFO-1214ya加氢还原制备HCFO-1224yd的方法,通过改变催化剂配方、减少氢气用量和控制催化剂床层温度等方式来抑制副产物(HFO-1234yf、HFC-254eb及其它过度还原产物)的生成,从而高选择性的得到目标产物HCFO-1224yd。具体地,将氢气与CFO-1214ya的摩尔比( $H_2/1214ya$ )控制在1.4以下,甚至可以低于1.0,但是考虑到产物1224yd的收率, $H_2/1214ya$ 需高于0.4;催化剂床层温度控制在130℃以下;采用比表面积小于 $40m^2/g$ 的钨催化剂(负载在活性炭表面),从而表现出较好的催化活性、稳定性以及产物选择性。该反应在工业上易于实施,可稳定的进行生产,但主产物HCFO-1224yd的选择性低于20%。旭硝子专利W02018030408A公开了在CFO-1214ya加氢还原过程中,通过在钨催化剂中添加适量氯离子以促进催化活性、稳定性以及产物选择性,但其HCFO-1224yd的选择性仍然低于30%。

[0005] 上述通过加氢还原制备卤代丙烯的方法,普遍存在产物选择性低的问题,且反应产物中多存在1-氯-1,2,2,3,3,3-六氟丙烷、1-氯-1,1,2,2,3,3-六氟丙烷、1-氯-1,3,3,3-四氟丙烯、2-氯-1,3,3,3-四氟丙烯等多种含氟副产物,由于含氟副产物性质相似,导致采用普通的精馏很难将这些杂质有效去除,加大了后处理难度。

[0006] 日本专利JP3778298A公开了采用1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷(HCFC-225ca)为

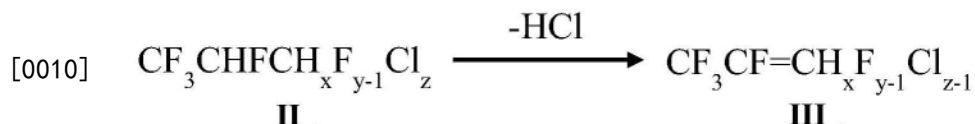
原料,在碱催化剂的作用下脱氯化氢制备CF0-1214ya的方法。但该制备方法中采用的原料HCFC-225ca由四氟乙烯和一氟二氯甲烷发生调聚反应制备得到,通常含有大量异构体1,3-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷(HCFC-225cb),需要进行分离纯化后才能作为上述反应的原料。但是HCFC-225ca和HCFC-225cb沸点相近,通过普通的精馏难以纯化,需要进行多级精馏等手段才能获得用于反应的高纯度的HCFC-225ca,分离难度较大。

### 发明内容

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明提出了一种工艺简单、反应条件温和、产物选择性高的卤代丙烯制备方法。

[0008] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0009] 本发明提供一种卤代丙烯的制备方法,所述卤代丙烯的制备采用下述结构式II所示的氟氯丙烷为原料,在金属碱催化剂和相转移催化剂作用下,经脱氯化氢反应制备获得结构式III所示的卤代丙烯,反应式如下:



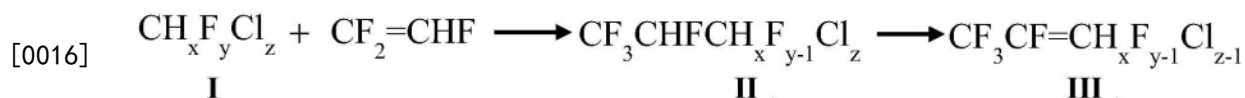
[0011] 相较于其他结构式的氟氯甲烷,如1,2-二氯-2,3,3,3-四氟丙烷,本发明结构的氟氯甲烷可通过液相调聚反应制备获得,且液相调聚产物选择性高,不存在沸点接近难分离的副产物,仅通过简单精馏即可得到高纯度的目标产物。

[0012] 本发明还提供一种卤代丙烯的制备方法,所述卤代丙烯的制备采用氟氯甲烷为原料,包括以下步骤:

[0013] 调聚工序:结构式I所示原料氟氯甲烷与三氟乙烯在液相催化剂作用下经调聚反应制备获得结构式II所示氟氯丙烷;所述液相催化剂包括第一催化剂和第二催化剂,所述第一催化剂为Lewis酸催化剂,第二催化剂为 $\text{CH}_x\text{F}_{y-1}\text{Cl}_{z+1}$ ;其中, $y \geq 1, z \geq 1$ ,且 $x+y+z=4$ ;

[0014] 脱氯化氢工序:所述氟氯丙烷在金属碱催化剂和相转移催化剂作用下经脱氯化氢反应制备获得结构式III所示卤代丙烯;

[0015] 反应式如下:



[0017] 在所述调聚工序中:

[0018] 第一催化剂选自Al、Sb、Ti、Zr、Hf中的至少一种卤化物。作为优选,所述第一催化剂选自 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{HfCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 中至少一种。更为优选地,所述第一催化剂为 $\text{ZrCl}_4$ 或 $\text{HfCl}_4$ 。

[0019] 第二催化剂选自三氯甲烷、三氟甲烷、二氯甲烷、四氟甲烷和四氯化碳中的至少一种,所述第二催化剂根据原料氟氯甲烷进行选择。

[0020] 在所述脱氯化氢工序中:

[0021] 金属碱催化剂选自金属氢氧化物、金属碳酸盐或金属碳酸氢盐中的至少一种。作为优选,所述金属碱催化剂为氢氧化钾。进一步地,所述金属碱催化剂浓度为5~60wt%;作为优选,所述金属碱催化剂浓度为10~40wt%。

[0022] 相转移催化剂为季铵盐。作为优选,所述相转移催化剂选自四丁基溴化铵、四甲基氢氧化铵、四甲基氯化铵中的至少一种。进一步优选,所述相转移催化剂为四甲基氢氧化铵。

[0023] 在化学反应中,原料之间的配比、原料与催化剂的配比、反应温度、反应时间等均会影响反应结果,尤其是多变量的结合,会对反应结果造成很大的影响。

[0024] 在本发明卤代丙烯制备的调聚工序中,原料氟氯甲烷与三氟乙烯的摩尔比为1:0.1~1:10;更为优选地,原料氟氯甲烷与三氟乙烯的摩尔比为1:1~1:5。所述第一催化剂用量为原料氟氯甲烷质量的0.01~50wt%;更为优选地,第一催化剂用量为原料氟氯甲烷质量的0.1~10wt%。所述第二催化剂与原料氟氯甲烷的摩尔配比为1:0.01~1:10;更为优选地,第二催化剂与原料氟氯甲烷的摩尔配比为1:0.1~1:5。

[0025] 液相调聚工序在-30~100℃温度和0.5~2.0MPa压力下进行,反应时间1~50h。更为优选地,反应温度为0~50℃、压力为0.8~1.5MPa、反应时间为5~10h。

[0026] 在本发明卤代丙烯制备的脱氯化氢工序中,所述氟氯丙烷和金属碱催化剂摩尔配比为:1:0.1~1:5.0,反应温度为10~100℃。作为优选地,所述氟氯丙烷和金属碱催化剂摩尔配比为:1:1.0~1:2.0,反应温度为30~60℃。

[0027] 本发明采用第一催化剂和第二催化剂共同催化进行液相调聚反应,两者相辅相成,缺一不可。第一催化剂解离活化原料氟氯甲烷 $\text{CH}_x\text{F}_y\text{Cl}_z$ ,形成 $\text{F}^-$ 、 $\text{CH}_x\text{F}_{y-1}\text{Cl}_z^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_x\text{F}_y\text{Cl}_{z-1}^+$ 等离子;第二催化剂抑制解离形成的 $\text{F}^-$ 、 $\text{CH}_x\text{F}_{y-1}\text{Cl}_z^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_x\text{F}_y\text{Cl}_{z-1}^+$ 等离子重新结合,从而确保 $\text{F}^-$ 和 $\text{CH}_x\text{F}_{y-1}\text{Cl}_z^+$ 离子与三氟乙烯发生定向调聚反应,高选择性地得到调聚产物 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_x\text{F}_{y-1}\text{Cl}_z$ 。

[0028] 同时,本发明采用的原料氟氯甲烷、第二催化剂、调聚产物与目标产物卤代丙烯具有一一对应关系,这从原料氟氯甲烷 $\text{CH}_x\text{F}_y\text{Cl}_z$ 、第二催化剂 $\text{CH}_x\text{F}_{y-1}\text{Cl}_{z+1}$ 、调聚产物 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_x\text{F}_{y-1}\text{Cl}_z$ 和目标产物卤代丙烯 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_x\text{F}_{y-1}\text{Cl}_{z-1}$ 的结构表达式即可获知。如当原料为一氟二氯甲烷时,第二催化剂则为三氯甲烷,相应调聚产物为3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷,目标产物为1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯。当原料为一氟一氯甲烷时,第二催化剂则为二氯甲烷,相应调聚产物为3-氯-1,1,1,2-四氟丙烷,目标产物为2,3,3,3-四氟丙烯。当原料为一氟三氯甲烷时,第二催化剂则为四氯化碳,相应调聚产物为3,3,3-三氯-1,1,1,2-四氟丙烷,目标产物为1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯。

[0029] 本发明的卤代丙烯的制备方法,具体包括以下步骤:

[0030] A1. 原料氟氯甲烷与三氟乙烯在第一催化剂和第二催化剂的共同作用下在第一反应釜中发生液相调聚反应;具体地,将第一催化剂和第二催化剂加入第一反应釜混合,通入氮气置换釜内空气,再加入原料氟氯甲烷与三氟乙烯进行反应;

[0031] A2. 反应结束,收集未反应的气相原料三氟乙烯和/或氟氯甲烷,以及少量夹带产物和第二催化剂;

[0032] A3. 对反应釜内物料进行过滤、精馏或闪蒸等固液分离处理,固体部分为第一催化剂,液体部分通过进一步精馏分离得到第二催化剂和调聚产物;

[0033] 所述未反应的气相原料和第一、第二催化剂可返回A1步骤重新利用;

[0034] A4. 将调聚产物、金属碱催化剂和相转移催化剂加入第二反应釜,通入氮气置换釜内空气;

- [0035] A5. 设定脱氯化氢反应温度开始反应；
- [0036] A6. 反应结束，反应产物经分液和精馏处理后获得目标产物。
- [0037] 与现有技术相比，本发明具有的有益效果为：
- [0038] 本发明提出了采用Lewis酸和 $\text{CH}_x\text{F}_{y-1}\text{Cl}_{z+1}$ 共同催化氟氯甲烷和三氟乙烯反应获得调聚产物氟氯丙烷，并对所述氟氯丙烷经脱氯化氢处理后获得相应卤代丙烯的方法，具有原料易得、工艺简单、反应条件温和、调聚产物及目标产物选择性高、适用于产业化放大等优点。

### 具体实施方式

[0039] 下面结合具体实施例来对本发明进行进一步说明，但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到，本发明涵盖了权利要求书范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

#### [0040] 实施例1

[0041] 本实施例提出了一种1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCFO-1224yd)的制备方法，包括调聚工序和脱氯化氢工序，具体地：

#### [0042] 调聚工序：

[0043] A1. 采用容积为250mL的Inconel合金材质的高压釜作为反应器，将3.0g第一催化剂 $\text{ZrCl}_4$ 和20.0g第二催化剂三氯甲烷分别加入反应釜中，密封反应釜后通1.0MPa氮气置换反应釜内空气，重复进行三次；

[0044] A2. 反应釜内空气置换完全后先后通入一氟二氯甲烷29.87g(0.29mol)和三氟乙烯23.78g(0.29mol)；

[0045] A3. 设定反应温度为30℃，搅拌速率为300rpm，反应初始压力为0.9MPa，随着反应的进行压力逐渐降低，反应时间为10h；

[0046] A4. 反应结束，收集未反应的气相原料三氟乙烯和/或氟氯甲烷，以及少量夹带产物和第二催化剂；对反应釜内物料进行过滤、精馏或闪蒸等固液分离处理，固体部分为第一催化剂，液体部分通过进一步精馏分离得到第二催化剂和调聚产物；

[0047] 未反应的气相原料和第一、第二催化剂可返回A1步骤重新利用。

[0048] 采用气相色谱分析调聚产物，可知：一氟二氯甲烷的转化率为85.0%，3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷选择性为72.9%，副产物包括1,3-二氯-1,2,2,3-四氟丙烷和1,3-二氯-1,2,3,3-四氟丙烷，选择性分别为14.8%和11.1%，还有少量其他副产物。

#### [0049] 脱氯化氢工序：

[0050] B1. 采用容积为250mL的Inconel合金材质的高压釜作为反应器，将20g调聚产物、40g 25wt%KOH溶液和1g四甲基氢氧化铵分别加入反应釜中，密封反应釜后通1.0MPa氮气置换反应釜内空气，重复进行三次；

[0051] B2. 反应釜内空气置换完全后设定反应温度为50℃，搅拌速率为300rpm，反应时间为5h；

[0052] B3. 反应结束后，反应产物经分液和精馏处理后获得目标产物1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯。

[0053] 采用气相色谱分析反应产物，可知：3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-234ea)的

转化率为90.8%，主产物HCF0-1224yd选择性为91.2%。

#### [0054] 实施例2

[0055] 本实施例提出了一种2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)的制备方法,包括调聚工序和脱氯化氢工序,调聚工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:第一催化剂采用 $\text{HfCl}_4$ ,添加量为3.0g,第二催化剂采用二氯甲烷,添加量为20.0g,原料氟氯甲烷采用一氟一氯甲烷添加量为19.87g(0.29mol),原料三氟乙烯保持不变,添加量为24.6g(0.30mol),反应温度为10℃,其他条件保持不变。

[0056] 采用气相色谱分析调聚产物,可知:一氟一氯甲烷转化率为76.5%,3-氯-1,1,1,2-四氟丙烷选择性为81.2%,主要副产物为1-氯-1,1,2,3-四氟丙烷,选择性为15.3%,还有少量其他副产物。

[0057] 脱氯化氢工序步骤如实施例1所述。

[0058] 采用气相色谱分析反应产物,可知:3-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的转化率为92.1%,主产物HF0-1234yf选择性为93.5%。

#### [0059] 实施例3

[0060] 本实施例提出了一种1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯(CF0-1214ya)的制备方法,包括调聚工序和脱氯化氢工序,调聚工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:第一催化剂采用 $\text{TiCl}_4$ ,添加量为3.0g,第二催化剂采用四氯化碳,添加量为15.0g,原料氟氯甲烷采用一氟三氯甲烷添加量为27.50g(0.20mol),原料三氟乙烯保持不变,添加量为24.6g(0.30mol),其他条件保持不变。

[0061] 采用气相色谱分析调聚产物,可知:一氟三氯甲烷转化率为65.8%,3,3,3-三氯-1,2,2,2-四氟丙烷选择性为78.3%,主要副产物为1,3,3-三氯-1,1,2,3-四氟丙烷,选择性为20.3%,还有少量其他副产物。

[0062] 脱氯化氢工序步骤如实施例1所述。

[0063] 采用气相色谱分析反应产物,可知:3,3,3-三氯-1,2,2,2-四氟丙烷的转化率为88.9%,主产物CF0-1214ya选择性为85.6%。

#### [0064] 实施例4

[0065] 本实施例提出了一种1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCF0-1224yd)的制备方法,所述制备步骤如实施例1所述,区别仅在于:脱氯化氢工序中,采用25wt%的NaOH溶液(40g)代替25wt%KOH溶液。

[0066] 采用气相色谱分析反应产物,可知:3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-234ea)的转化率为70.6%,主产物HCF0-1224yd选择性为81.6%。

#### [0067] 实施例5

[0068] 本实施例提出了一种1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCF0-1224yd)的制备方法,包括调聚工序和脱氯化氢工序,调聚工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:第一催化剂采用 $\text{AlF}_3$ ,用量为3g,其他条件保持不变。

[0069] 采用气相色谱分析调聚产物,可知:一氟二氯甲烷转化率为66.6%,3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷选择性为51.2%,主要副产物为1,3-二氯-1,2,2,3-四氟丙烷和1,3-二氯-1,2,3,3-四氟丙烷,选择性分别为20.1%和15.2%,还有少量其他副产物。

[0070] 脱氯化氢工序步骤如实施例1所述。

[0071] 采用气相色谱分析反应产物,可知:3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-234ea)的转化率为80.6%,主产物HCF0-1224yd选择性为89.8%。

[0072] 实施例6

[0073] 本实施例提出了一种1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCF0-1224yd)的制备方法,包括调聚工序和脱氯化氢工序,调聚工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:反应原料一氟二氯甲烷和三氟乙烯的质量分别为30g和72g,其他条件保持不变。

[0074] 采用气相色谱分析调聚产物,可知:一氟二氯甲烷转化率为77.3%,3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷选择性为76.9%,主要副产物为1,3-二氯-1,2,2,3-四氟丙烷和1,3-二氯-1,2,3,3-四氟丙烷,选择性分别为16.4%和12.1%,还有少量其他副产物。

[0075] 脱氯化氢工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:相转移催化剂采用四丁基溴化铵,其他条件保持不变。

[0076] 采用气相色谱分析反应产物,可知:3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-234ea)的转化率为85.9%,主产物HCF0-1224yd选择性为90.6%。

[0077] 实施例7

[0078] 本实施例提出了一种1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCF0-1224yd)的制备方法,包括调聚工序和脱氯化氢工序,调聚工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:反应温度为50℃,反应初始压力为1.2MPa,其他条件保持不变。

[0079] 采用气相色谱分析调聚产物,可知:一氟二氯甲烷转化率为92.7%,3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷选择性为55.7%,主要副产物为1,3-二氯-1,2,2,3-四氟丙烷和1,3-二氯-1,2,3,3-四氟丙烷,选择性分别为24.9%和18.4%,还有少量其他副产物。

[0080] 脱氯化氢工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:反应温度为80℃,其他条件保持不变。

[0081] 采用气相色谱分析反应产物,可知:3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-234ea)的转化率为95.1%,主产物HCF0-1224yd选择性为80.8%。

[0082] 对比例1

[0083] 本对比例提出了一种1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCF0-1224yd)的制备方法,包括调聚工序,调聚工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:第一催化剂采用ZnCl<sub>2</sub>,用量为3g,其他条件保持不变。

[0084] 采用气相色谱分析调聚产物,可知:一氟二氯甲烷转化率为13.8%,无3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷生成。

[0085] 对比例2

[0086] 本对比例提出了一种1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCF0-1224yd)的制备方法,包括调聚工序,调聚工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:不加第二催化剂仅第一催化剂直接进行反应,其他条件保持不变。

[0087] 采用气相色谱分析调聚产物,可知:一氟二氯甲烷转化率为66.1%,产物主要为二氟一氯甲烷和三氯甲烷,无3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷生成。

[0088] 对比例3

[0089] 本对比例提出了一种1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCF0-1224yd)的制备方法,包括调聚工序,调聚工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:不加第一催化剂仅第二催化剂



直接进行反应,其他条件保持不变。

[0090] 采用气相色谱分析调聚产物,可知:只有少量三氟乙烯自聚产物生成,无3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷生成。

[0091] 对比例4

[0092] 本对比例提出了一种1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCF0-1224yd)的制备方法,包括调聚工序,调聚工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:第二催化剂质量减少至3.0g(0.025mol),其他条件保持不变。

[0093] 采用气相色谱分析调聚产物,可知:一氟二氯甲烷转化率为78.5%,产物主要为二氟一氯甲烷和三氯甲烷,3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷选择性仅为3.8%,还有少量三氟乙烯自聚产物。

[0094] 对比例5

[0095] 本对比例提出了一种1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCF0-1224yd)的制备方法,包括调聚工序,调聚工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:第一催化剂添加量减少至为0.01g,原料一氟二氯甲烷添加量增加至103g(1.0mol),原料三氟乙烯添加量增加至82g(1.0mol),其他条件保持不变。

[0096] 采用气相色谱分析调聚产物,可知:一氟二氯甲烷转化率为5.9%,无3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷生成,还有少量三氟乙烯自聚产物。

[0097] 对比例6

[0098] 本对比例提出了一种1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCF0-1224yd)的制备方法,包括调聚工序,调聚工序步骤如实施例1所述,与实施例1不同的是:第二催化剂改为二氯甲烷,用量为20g,其他条件保持不变。

[0099] 采用气相色谱分析调聚产物,可知:一氟二氯甲烷转化率为56.9%,产物主要为二氟一氯甲烷和三氯甲烷,无3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷生成,还有少量三氟乙烯自聚产物。