



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102056875 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 23

(21) 申请号 200980121291. 7

*C07C 21/18* (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 09

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

0806419. 8 2008. 04. 09 GB

WO 2008054782 A1, 2008. 05. 08, 实施例 1-6.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 07

WO 2008075017 A2, 2008. 06. 26, 说明书第 13 页最后一段至第 15 页.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2009/000949 2009. 04. 09

EP 0502605 A, 1992. 09. 09, 实施例 1-14.

DE 1140928 B, 1962. 12. 13, 说明书全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/125200 EN 2009. 10. 15

WO 2008040969 A2, 2008. 04. 10, 权利要求 6.

US 20070004585 A1, 2007. 01. 04, 说明书第 33-36 段, 权利要求 8.

(73) 专利权人 墨西哥化学阿玛科股份有限公司

地址 墨西哥墨西哥城

Michael Büchner 等. Reactions of Gaseous, Halogenated Propene Radical

Cations with Ammonia: A Study of the

Mechanism by Fourier Transform Ion

Cyclotron Resonance. 《Chemistry-A European Journal》. 1998, 第 4 卷 (第 9 期), 第 1799-1809 页.

(72) 发明人 约翰·威廉·史密斯

克莱尔·麦圭尼斯

安德鲁·保尔·沙拉特

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

审查员 赵静雪

代理人 顾晋伟 张耀宏

(51) Int. Cl.

*C07C 17/04* (2006. 01)

*C07C 19/10* (2006. 01)

*C07C 17/20* (2006. 01)

*C07C 17/23* (2006. 01)

*C07C 17/25* (2006. 01)

*C07C 21/04* (2006. 01)

权利要求书5页 说明书22页

(54) 发明名称

制备 1,1,1- 三氟 -2,3- 二氯丙烷的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备 1,1,1- 三氟 -2,3- 二氯丙烷 (243db) 的方法,所述方法包括:在催化剂的存在下,使 3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 与氯接触,其中所述催化剂包含活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属氧化物。

CN 102056875 B

1. 一种制备 1, 1, 1- 三氟 -2, 3- 二氯丙烷 (243db) 的方法, 所述方法包括 : 在催化剂的存在下, 使 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf) 与氯接触, 其中所述催化剂包含活性碳和 / 或锌 / 氧化铬催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述方法在 0 ~ 30 巴的绝对压力和 -100 ~ 400°C 的温度下进行。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 1243zf : 氯的摩尔比率为 10 : 1 ~ 1 : 5。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述催化剂包含活性碳。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 包括以下步骤 (b) : 使 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷转化以产生所述 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf)。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 包括以下步骤 (a) : 调聚乙烯和四氯化碳 (CCl<sub>4</sub>) 以产生 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷。

7. 一种制备 1, 1, 1- 三氟 -2, 3- 二氯丙烷 (243db) 的方法, 所述方法包括 :

(a) 调聚乙烯和四氯化碳 (CCl<sub>4</sub>) 以产生 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷 ;

(b) 使 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷 (250fb) 转化为 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf) ; 和

(c) 在催化剂的存在下, 使 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf) 与氯接触, 其中所述催化剂包含活性碳和 / 或锌 / 氧化铬催化剂。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法, 其中步骤 (a) 包括 : 在量为 0.01 ~ 50 摩尔% 的催化剂的存在下, 使乙烯与 CCl<sub>4</sub> 在液相和 / 或气相中接触。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中步骤 (a) 中的所述催化剂包括铁、铜和 / 或过氧化物。

10. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法, 其中步骤 (a) 中的 CCl<sub>4</sub> : 乙烯的摩尔比率为 1 : 1 ~ 50 : 1。

11. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法, 其中步骤 (a) 在 20 ~ 300°C 的温度和 0 ~ 40 巴的绝对压力下进行。

12. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法, 其中所述 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷在转化为 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf) 之前进行纯化。

13. 根据权利要求 5 ~ 7 中任一项所述的方法, 其中步骤 (b) 包括 : 氟化 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷以产生式 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl 的化合物 (253fb), 然后通过所述 253fb 的脱卤化氢产生 1243zf。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 包括 : 在催化剂的存在下, 使 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷与 HF 接触以产生 1243zf。

15. 根据权利要求 13 所述的方法, 包括 : 锌 / 氧化铬催化剂的存在下, 使 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷与 HF 接触以产生 1243zf。

16. 根据权利要求 5 ~ 7 中任一项所述的方法, 其中步骤 (b) 在 0 ~ 30 巴的绝对压力和 20 ~ 500°C 的温度下进行。

17. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中步骤 (b) 中 HF : 有机物的摩尔比率为 1 : 1 ~ 100 : 1。

18. 根据权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的方法, 包括 : 在氟化催化剂的存在下, 使 1, 1, 1- 三氟 -2, 3- 二氯丙烷 (243db) 与氟化氢接触以产生式 CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>X 的化合物, 其中 X 为 Cl 或 F。

19. 一种制备式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物的方法,其中 X 为 Cl 或 F,所述方法包括:
- (i) 在催化剂的存在下,使 3,3,3-三氟丙烯 (1243zf) 与氯 ( $\text{Cl}_2$ ) 接触,以产生 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷 (243db),其中所述催化剂包含活性炭和 / 或锌 / 氧化铬催化剂;和
- (ii) 在氟化催化剂的存在下,使所述 243db 与氟化氢 (HF) 接触,以产生式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的所述化合物。
20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中步骤 (i) 和 (ii) 同时进行。
21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中 HF :1243zf 的摩尔比率为 1 :1 ~ 200 :1。
22. 根据权利要求 19 所述的方法,其中步骤 (ii) 在步骤 (i) 之后进行。
23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中在步骤 (i) 中形成的所述 243db 在步骤 (ii) 中进行氟化之前进行分离和 / 或纯化。
24. 根据权利要求 22 或 23 所述的方法,其中步骤 (ii) 中的所述氟化催化剂为氧化铬催化剂。
25. 根据权利要求 22 或 23 所述的方法,其中步骤 (ii) 中的所述氟化催化剂为锌 / 氧化铬催化剂。
26. 根据权利要求 22 或 23 所述的方法,其中步骤 (i) 在不存在 HF 下进行。
27. 根据权利要求 22 或 23 所述的方法,其中步骤 (i) 在 HF 的存在下进行,其中 HF : 1243zf 的摩尔比率为 0.01 :1 ~ 10 :1。
28. 根据权利要求 19 ~ 23 中任一项所述的方法,其中 HF :243db 的摩尔比率为 1 :1 ~ 100 :1。
29. 根据权利要求 22 或 23 所述的方法,其中步骤 (i) 在  $-100 \sim 400^\circ\text{C}$  的温度和 0.1 ~ 20 巴的绝对压力下进行,步骤 (ii) 在  $100 \sim 380^\circ\text{C}$  的温度和 5 ~ 28 巴的绝对压力下进行。
30. 根据权利要求 19 ~ 23 中任一项所述的方法,其中步骤 (i) 和 (ii) 均在气相中进行。
31. 根据权利要求 19 ~ 23 中任一项所述的方法,其中步骤 (i) 在液相中进行,步骤 (ii) 在气相中进行。
32. 根据权利要求 19 ~ 23 中任一项所述的方法,包括以下步骤 (iii):使式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物脱卤化氢以产生 2,3,3,3-四氟丙烯 (1234yf)。
33. 一种制备 2,3,3,3-四氟丙烯 (1234yf) 的方法,所述方法包括:
- (i) 在催化剂的存在下,使 3,3,3-三氟丙烯 (1243zf) 与氯 ( $\text{Cl}_2$ ) 接触,以产生 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷 (243db),其中所述催化剂包含活性炭和 / 或锌 / 氧化铬催化剂;
- (ii) 在氟化催化剂的存在下,使所述 243db 与氟化氢 (HF) 接触以产生式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物,其中 X=Cl 或 F;和
- (iii) 使式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的所述化合物脱卤化氢以产生 1234yf。
34. 根据权利要求 1 所述的方法,包括以下步骤 (x):使所述 243db 转化为 3,3,3-三氟-2-氯-丙-1-烯 ( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ , 1233xf)。
35. 一种制备 3,3,3-三氟-2-氯-丙-1-烯 (1233xf) 的方法,所述方法包括:
- (w) 在催化剂的存在下,使 3,3,3-三氟丙烯 (1243zf) 与氯 ( $\text{Cl}_2$ ) 接触,以产生 1,1,

1-三氟-2,3-二氯丙烷(243db),其中所述催化剂包含活性碳和/或锌/氧化铬催化剂;和  
(x)使1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷(243db)转化为3,3,3-三氟-2-氯-丙-1-烯( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ,1233xf)。

36. 根据权利要求34或35所述的方法,其中步骤(x)在催化剂的存在下进行,所述催化剂选自:包含活性碳的催化剂、包含氧化铝的催化剂、包含过渡金属氧化物的催化剂、路易斯酸金属卤化物催化剂和其混合物。

37. 根据权利要求34或35所述的方法,其中步骤(x)在 $-70\sim 450^\circ\text{C}$ 的温度和 $0\sim 30$ 巴的绝对压力下进行。

38. 根据权利要求34或35所述的方法,包括以下步骤(y):使所述1233xf与氟化剂接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$ 的化合物,其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 或 $\text{F}$ 。

39. 一种制备式 $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$ 的化合物的方法,其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 或 $\text{F}$ ,所述方法包括:

(w)在催化剂的存在下,使3,3,3-三氟丙烯(1243zf)与氯( $\text{Cl}_2$ )接触,以产生1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷(243db),其中所述催化剂包含活性碳和/或锌/氧化铬催化剂;

(x)使1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷(243db)转化为3,3,3-三氟-2-氯-丙-1-烯( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ,1233xf);和

(y)使所述1233xf与氟化剂接触,以产生式 $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$ 的化合物,其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 或 $\text{F}$ 。

40. 根据权利要求39所述的方法,其中步骤(y)在 $-100\sim 400^\circ\text{C}$ 的温度和 $0\sim 50$ 巴的绝对压力下进行。

41. 根据权利要求39或40所述的方法,其中所述氟化剂为氟化氢(HF)。

42. 根据权利要求39或40所述的方法,其中步骤(y)在催化剂的存在下进行,所述催化剂选自:包含活性碳的催化剂、包含氧化铝的催化剂、包含过渡金属氧化物的催化剂、路易斯酸金属卤化物催化剂和其混合物。

43. 根据权利要求39或40所述的方法,其中步骤(x)和(y)在分开的反应器中进行。

44. 根据权利要求39或40所述的方法,其中步骤(x)在气相中进行。

45. 根据权利要求44所述的方法,其中步骤(y)在催化剂的存在下进行,所述催化剂选自包含活性碳、氧化铝和/或过渡金属氧化物的催化剂。

46. 根据权利要求44所述的方法,其中步骤(y)在 $0\sim 390^\circ\text{C}$ 的温度和 $0.1\sim 30$ 巴的绝对压力下进行,。

47. 根据权利要求44所述的方法,其中步骤(y)在 $200\sim 370^\circ\text{C}$ 的温度和 $1\sim 10$ 巴的绝对压力下进行。

48. 根据权利要求39或40所述的方法,其中步骤(x)在液相中进行。

49. 根据权利要求48所述的方法,其中步骤(y)在路易斯酸金属卤化物催化剂的存在下进行。

50. 根据权利要求48所述的方法,其中步骤(y)在 $-50\sim 250^\circ\text{C}$ 的温度和 $1\sim 50$ 巴的压力下进行。

51. 根据权利要求48所述的方法,其中步骤(y)在 $10\sim 150^\circ\text{C}$ 的温度和 $10\sim 30$ 巴的压力下进行。

52. 根据权利要求34或35所述的方法,其中步骤(x)在HF的存在下进行。

53. 根据权利要求 52 所述的方法,其中步骤 (x) 中 HF :有机物的摩尔比率为 0.01 :1 ~ 50 :1。
54. 根据权利要求 52 所述的方法,其中步骤 (x) 中 HF :有机物的摩尔比率为 2 :1 ~ 15 :1。
55. 根据权利要求 41 所述的方法,其中步骤 (y) 中 HF :有机物的摩尔比率为 1 :1 ~ 100 :1。
56. 根据权利要求 41 所述的方法,其中步骤 (y) 中 HF :有机物的摩尔比率为 5 :1 ~ 40 :1。
57. 根据权利要求 38 所述的方法,包括以下步骤 (z) :使式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的化合物脱卤化氢以产生 1234yf。
58. 一种制备 2,3,3,3- 四氟丙烯 (1234yf) 的方法,所述方法包括 :
- (w) 在催化剂的存在下,使 3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 与氯 ( $\text{Cl}_2$ ) 接触,以产生 1,1,1- 三氟 -2,3- 二氯丙烷 (243db),其中所述催化剂包含活性碳和 / 或锌 / 氧化铬催化剂 ;
- (x) 使 1,1,1- 三氟 -2,3- 二氯丙烷 (243db) 转化为 3,3,3- 三氟 -2- 氯 - 丙 -1- 烯 ( $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CH}_2$ , 1233xf) ;
- (y) 使所述 1233xf 与氟化剂接触,以产生式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的化合物,其中 X = Cl 或 F ;和
- (z) 使式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的所述化合物脱卤化氢以产生 1234yf。
59. 根据权利要求 33 或 58 所述的方法,其中所述脱卤化氢步骤 (iii) 或 (z) 在  $-70 \sim 1000^\circ\text{C}$  的温度和 0 ~ 30 巴的绝对压力下进行。
60. 根据权利要求 33 或 58 所述的方法,其中步骤 (iii) 或 (z) 通过金属催化的脱卤化氢进行。
61. 根据权利要求 60 所述的方法,其中步骤 (iii) 或 (z) 在  $0 \sim 400^\circ\text{C}$  的温度和 0.01 ~ 25 巴的绝对压力下进行。
62. 根据权利要求 60 所述的方法,其中步骤 (iii) 或 (z) 在  $200 \sim 360^\circ\text{C}$  的温度和 1 ~ 10 巴的绝对压力下进行。
63. 根据权利要求 60 所述的方法,其中步骤 (iii) 或 (z) 在 HF 的存在下进行。
64. 根据权利要求 63 所述的方法,其中步骤 (iii) 或 (z) 中 HF :有机物的摩尔比率为 0.01 :1 ~ 50 :1。
65. 根据权利要求 63 所述的方法,其中步骤 (iii) 或 (z) 中 HF :有机物的摩尔比率为 2 :1 ~ 15 :1。
66. 根据权利要求 60 所述的方法,其中步骤 (iii) 与步骤 (ii) 同时进行或其中步骤 (z) 与步骤 (y) 同时进行。
67. 根据权利要求 33 或 58 所述的方法,其中步骤 (iii) 或 (z) 通过使式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的所述化合物与碱接触进行。
68. 根据权利要求 67 所述的方法,其中步骤 (iii) 或 (z) 在  $-50 \sim 300^\circ\text{C}$  的温度下进行。
69. 根据权利要求 67 所述的方法,其中步骤 (iii) 或 (z) 在  $20 \sim 250^\circ\text{C}$  的温度下进行。
70. 根据权利要求 67 所述的方法,其中所述碱选自金属氢氧化物、金属氮化物和其混

合物。

71. 根据权利要求 67 所述的方法,其中所述碱为碱金属氢氧化物。

72. 根据权利要求 71 所述的方法,其中所述碱金属氢氧化物选自氢氧化钠和氢氧化钾。

73. 根据权利要求 67 所述的方法,其中所述碱为碱土金属氢氧化物。

74. 根据权利要求 73 所述的方法,其中所述碱土金属氢氧化物为氢氧化钙。

75. 根据权利要求 67 所述的方法,其中步骤 (iii) 或 (z) 在溶剂中进行,其中所述方法任选在助溶剂或稀释剂的存在下进行。

76. 根据权利要求 75 所述的方法,其中所述溶剂选自水、醇、极性的非质子溶剂和其混合物。

77. 根据权利要求 76 所述的方法,其中所述醇选自二醇。

78. 根据权利要求 76 所述的方法,其中所述醇选自多元醇。

79. 根据权利要求 67 所述的方法,其中步骤 (iii) 或 (z) 在催化剂的存在下进行。

80. 根据权利要求 79 所述的方法,其中所述催化剂为冠醚或季铵盐。

## 制备 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷的方法

[0001] 本发明涉及制备 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷的方法。特别地,本发明涉及由四氯化碳和乙烯制备 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷的方法,包括使 3,3,3-三氟丙烯氯化的步骤。

[0002] 本发明提供制备 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷的方法,该方法包括:在催化剂的存在下,使 3,3,3-三氟丙烯与氯( $\text{Cl}_2$ )接触以产生 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷,其中催化剂包含活性碳、氧化铝和/或过渡金属氧化物。

[0003] 本发明的方法提供出乎意料的清洁和有效的由 3,3,3-三氟丙烯制备 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷的手段。例如,通过使用包含活性碳、氧化铝和/或过渡金属氧化物的催化剂,与不使用这种催化剂相比,可使用较低温度。认为这会产生较少的副产物并提高 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷的收率。

[0004] 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷亦称 HFC-243db 或仅仅 243db。除非另有说明,否则以下将 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷称为 243db。3,3,3-三氟丙烯亦称 HFO-1243zf 或仅仅 1243zf。除非另有说明,否则以下将 3,3,3-三氟丙烯称为 1243zf。

[0005] 为免疑义,包含活性碳、氧化铝和/或过渡金属氧化物的催化剂包括:基本上仅仅为活性碳、氧化铝和/或过渡金属氧化物的催化剂,以及其为通过添加一种以上金属(例如过渡金属)和/或其化合物进行改性的活性碳、氧化铝和/或过渡金属氧化物的催化剂。

[0006] “活性碳”包括具有相对高表面积例如约 50 ~ 约 3000 $\text{m}^2$  或约 100 ~ 约 2000 $\text{m}^2$  (例如约 200 ~ 约 1500 $\text{m}^2$  或约 300 ~ 约 1000 $\text{m}^2$ ) 的任何碳。活性碳可得自任何含碳材料,例如煤(例如炭)、果壳(例如椰子)和木材。可使用任何形式的活性碳,例如粉末状、粒状和丸状活性碳。可使用通过添加 Cr、Mn、Au、Fe、Sn、Ta、Ti、Sb、Al Co Ni、Mo、Ru、Rh、Pd 和/或 Pt、和/或一种以上这些金属的化合物(例如卤化物)进行改性(例如浸渍的)的活性碳。

[0007] 可使用通过添加 Cr、Mn、Au、Fe、Sn、Ta、Ti、Sb、Al Co Ni、Mo、Ru、Rh、Pd 和/或 Pt、和/或一种以上这些金属的化合物(例如卤化物)进行改性(例如浸渍的)的氧化铝。

[0008] 可使用通过添加 Cr、Mn、Au、Fe、Sn、Ta、Ti、Sb、Al Co Ni、Mo、Ru、Rh、Pd 和/或 Pt、和/或一种以上这些金属的化合物(例如卤化物)进行改性(例如浸渍的)的过渡金属氧化物。

[0009] 一种优选的过渡金属氧化物为 Cr、Ti、V、Zr 或 Fe 的氧化物。例如,可使用单独的氧化铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )或通过添加 Zn、Mn、Zr、Ni、Al 和/或 Mg 和/或一种以上这些金属的化合物进行改性的氧化铬。适合的氧化铬基催化剂包括在 EP-A-0502605、EP-A-0773061、EP-A-957074、WO 98/10862 和 WO 2006/106353 中描述的那些。

[0010] 一组优选催化剂为包含活性碳、氧化铝和/或氧化铬的催化剂。活性碳由于其廉价、易得、有效和稳定所以是目前优选的催化剂。活性碳可由例如 Sutcliffe-Speakman 购得。

[0011] 本发明的方法可在气相和/或液相中进行,优选在气相中进行。该方法可利用 243db 产物作为溶剂在液相中进行。这种过程的反应热可通过煮沸 243db 产物/溶剂来移出。

[0012] 通常,该方法在约 -100 ~ 约 400 $^{\circ}\text{C}$ ,例如约 -80 ~ 约 300 $^{\circ}\text{C}$  或 -50 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ ,例如约

0 ~ 约 200°C 或约 50 ~ 约 150°C 的温度下进行。该方法可在约 0 ~ 约 30 巴例如约 0.1 ~ 约 20 巴或约 0.5 ~ 约 10 巴例如约 1 ~ 约 5 巴的绝对压力下进行。

[0013] 本发明的方法可在任何适合的设备例如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌气液分离容器中进行。优选地, 本文描述的该设备或任何其它设备由一种以上耐腐蚀的材料例如 Hastelloy® 或 Inconel® 制成。该方法可间歇或连续地进行。

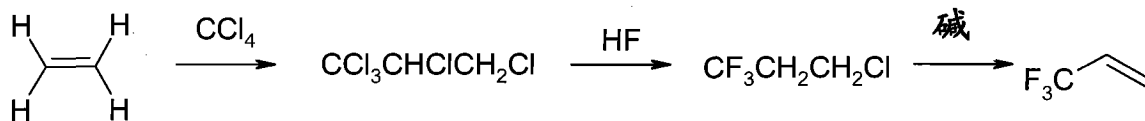
[0014] 通常, 在氯化过程中 1243zf : 氯的摩尔比率为约 10 : 1 ~ 约 1 : 5, 例如约 5 : 1 ~ 约 1 : 2, 例如约 3 : 1 ~ 约 1.5 : 1 (例如约 2.5 : 1 ~ 约 1 : 1)。

[0015] 本发明的氯化过程可通过光化学法进行, 例如通过使反应物暴于适合波长 (通常为约 190 ~ 约 420nm, 例如单色光辐射例如 254nm) 的紫外辐射。在所述光化学过程中, 可使用本发明的任何适合的催化剂, 所述催化剂选自活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属氧化物。目前优选的催化剂包括活性碳和氧化锌。

[0016] 1243zf 是市售的 (例如来自 Apollo Scientific Ltd, 英国)。或者, 1243zf 也可通过由廉价原料四氯化碳 (CCl<sub>4</sub>) 和乙烯开始的合成路线来制备 (见以下给出的反应流程)。这两种原料可进行调聚以产生 1,1,1,3- 四氯丙烷 (见例如 J. Am. Chem. Soc. 第 70 卷, 第 2529 页, 1948, 通过引用将其并入本文) (亦称 HCC-250fb 或简称 250fb)。

[0017] 250fb 然后可进行氟化以产生 1243zf 和 / 或 1,1,1- 三氟 -3- 氯丙烷 (例如使用 HF, 任选在含氧化铬催化剂、优选在如本文所述的锌 / 氧化铬催化剂的存在下)。1,1,1- 三氟 -3- 氯丙烷的脱卤化氢 (例如使用 NaOH 或 KOH) 产生 1243zf。或者 (未示出), 250fb 可脱氯化氢为 3,3,3- 三氯丙烯, 然后氟化为 1243zf。

[0018]



[0019] 因此, 在本发明的另一方面中, 提供制备 1,1,1- 三氟 -2,3- 二氯丙烷的方法, 该方法包括:

[0020] (a) 调聚乙烯和四氯化碳 (CCl<sub>4</sub>) 以产生 1,1,1,3- 四氯丙烷 (250fb);

[0021] (b) 使 250fb 转化为 3,3,3- 三氟丙烯; 和

[0022] (c) 在催化剂的存在下, 使 3,3,3- 三氟丙烯与氯 (Cl<sub>2</sub>) 接触以产生 1,1,1- 三氟 -2,3- 二氯丙烷 (1243zf), 其中催化剂包含活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属氧化物。

[0023] 上述方法的步骤 (a) 通常包括: 在适于产生 1,1,1,3- 四氯丙烷的条件下, 在催化剂的存在下, 使乙烯与 CCl<sub>4</sub> 在液相和 / 或气相中接触。

[0024] 在步骤 (a) 中可使用任何适合的催化剂, 例如包含铁、铜和 / 或过氧化物的催化剂。

[0025] 包含过氧化物的催化剂包括过氧化苯甲酰和二叔丁基过氧化物。包含铁的催化剂包括铁粉和铁 / 亚铁卤化物 (例如氯化物)。包含铜的催化剂包括铜盐例如卤化铜 (例如 CuCl<sub>2</sub>)、硫酸铜和 / 或氰化铜。

[0026] 通常, 包含铜和铁的催化剂可与助催化剂或配体一起使用。适合的助催化剂包括原甲酸三乙酯 (HC(OEt)<sub>3</sub>)、含氮 / 磷配体、和 / 或铵 / 磷盐。优选的含氮配体包括: 胺 (例如伯胺和仲胺)、腈和酰胺。优选含磷配体包括磷酸酯、亚磷酸酯 (例如亚磷酸三乙酯) 和



膦。优选的铵和**磷**盐包括铵和**磷**的卤化物（例如氯化物）。

[0027] 用于步骤 (a) 的催化剂通常用量为基于存在的  $\text{CCl}_4$  和乙烯的摩尔之和的约 0.01 ~ 约 50 摩尔%（例如约 0.1 ~ 约 10%）。通常使用相对于乙烯过量的四氯化碳。例如， $\text{CCl}_4$  :  $\text{C}_2\text{H}_4$  的摩尔比率通常为约 1 : 1 ~ 约 50 : 1, 例如约 1.1 : 1 ~ 约 20 : 1, 例如约 1.2 : 1 ~ 约 10 : 1 或约 1.5 : 1 ~ 约 5 : 1。

[0028] 用于步骤 (a) 的反应温度通常为 20 ~ 300°C, 优选约 30 ~ 约 250°C, 例如约 40 ~ 约 200°C, 例如约 50 ~ 约 150°C。

[0029] 用于步骤 (a) 的反应压力通常为 0 ~ 约 40 巴的绝对压力, 优选约 1 ~ 约 30 巴的绝对压力。

[0030] 用于步骤 (a) 的反应时间通常为约 1 秒 ~ 约 100 小时, 优选约 10 秒 ~ 约 50 小时, 例如约 1 分钟 ~ 约 10 小时。

[0031] 步骤 (a) 可以在任何适合的设备如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌气液分离容器中进行。步骤 (a) 可间歇进行或连续进行。优选地, 在步骤 (a) 中形成的 1,1,1,3- 四氯丙烷在步骤 (b) 中进行氟化之前进行纯化和 / 或分离。该纯化可适宜地通过例如蒸馏和 / 或萃取实现。

[0032] 在上述步骤 (b) 中使 1,1,1,3- 四氯丙烷 (250fb) 转化为 3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 通常涉及氟化和脱卤化氢步骤。

[0033] 例如, 250fb 可氟化以产生式  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  的化合物 (253fb), 随后通过 253fb 的脱卤化氢产生 1243zf。以下将其称为路线 (b1)。

[0034] 或者, 250fb 可脱氯化氢以产生 3,3,3- 三氯丙烯, 随后氟化以产生 1243zf。以下将其称为路线 (b2)。

[0035] 路线 (b1) 和 (b2) 中的之一或二者可用于使 1,1,1,3- 四氯丙烷转化为 3,3,3- 三氟丙烯, 这取决于试剂和 / 或催化剂的选择。采用的路线和涉及步骤的数目可取决于诸如反应条件和使用的催化剂的性质（如果使用催化剂的话）的因素。以下对这些因素进行更详细地描述。

[0036] 在路线 (b1) 中, 例如可在催化剂的存在下, 利用 HF 氟化 250fb 以产生 253fb。可使用任何适合用于 HF 氟化的催化剂, 诸如含铝的化合物（例如氧化铝基催化剂）, 和 / 或含铬的化合物（例如氧化铬基催化剂, 特别是如本文所述的锌 / 氧化铬催化剂）, 和 / 或金属卤化物诸如氯化物或氟化物（例如  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$  或  $\text{SbF}_5$ ）, 和 / 或含氮碱（例如胺和含氮杂环诸如吡啶）。

[0037] 253fb 然后可通过任何适合方法脱卤化氢为 1243zf, 例如通过碱调节（例如使用包括碱或碱土金属氢氧化物或氯化物的碱）的、热的或金属催化的（例如锌 / 氧化铬催化的）脱卤化氢。脱卤化氢可在存在或不存在 HF 的情况下进行。253fb 脱卤化氢的适合反应条件以下针对式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ （其中  $\text{X} = \text{Cl}$  或  $\text{F}$ ）的化合物的脱卤化氢步骤 (iii) 进行描述。

[0038] 利用 HF 的步骤 (b 或路线 b1) 中的氟化和脱卤化氢反应可同时（即以一锅法）进行或依次进行, 任选在脱卤化氢之前进行 253fb 的分离 / 离析。优选地, 路线 (b1) 利用锌 / 氧化铬催化剂以一锅法进行。

[0039] 在路线 (b2) 中, 脱氯化氢和氟化反应可在基本相同的反应条件下即以一锅法进行。因此, 250fb 可与 HF 在催化剂存在下进行接触以通常通过 1,1,1,3- 四氯丙烷产生

1243zf。适合的催化剂包括含铝的化合物（例如氧化铝或氟化铝），和 / 或含铬的化合物（例如氧化铬基催化剂，特别是如本文所述的锌 / 氧化铬催化剂），和 / 或金属卤化物诸如氯化物或氟化物（例如 TaF<sub>5</sub>、TiCl<sub>4</sub>、SnCl<sub>4</sub>、SbCl<sub>5</sub> 或 SbF<sub>5</sub>），和 / 或含氮碱（例如胺和含氮杂环诸如吡啶）。含铝的催化剂化合物的实例包括 AlF<sub>3</sub>，任选与一种以上过渡金属化合物混合。

[0040] 虽然描述 HF 作为用于步骤 (b) 的适合的氟化剂，但是可使用任何适合的氟化剂。例如，在一个替代实施方案中，可以通过利用 NaF、KF 或胺 :HF 复合物例如 Olah 试剂处理 250fb 以一锅法制备 1243zf。

[0041] 通常，步骤 (b) 在约 20 ~ 约 500°C 的温度下进行。例如，当利用 KF 或 Olah 试剂（吡啶聚 (HF) 盐, pyrindinium poly(HF)）时，可使用约 50 ~ 约 200°C 的温度。或者，当利用 HF 时，可使用较高温度，诸如约 100 ~ 约 500°C（例如约 120 ~ 约 400°C 或约 150 ~ 约 250°C）。

[0042] 使用的温度可随使用催化剂的性质改变。例如，当使用含氮碱时，优选温度可为约 100 ~ 约 250°C，而当使用基于铝化合物的催化剂时，优选温度可为约 200 ~ 约 350°C。当锌 / 氧化铬催化剂用于步骤 (ii) 时，温度通常为约 150 ~ 约 400°C，例如约 150 ~ 约 350°C，例如约 150 ~ 约 300°C 或约 150 ~ 约 250°C。

[0043] 用于步骤 (b) 的反应压力通常在 0 ~ 约 30 巴的绝对压力范围内，优选约 1 ~ 约 20 巴的绝对压力。

[0044] 无论 1243zf 通过路线 (b1) 还是路线 (b2) 制备，在步骤 (b) 中通常使用过量的氟化剂。例如，当利用 HF 作为氟化剂时，可使用的 HF : 有机物的摩尔比率为约 1 : 1 ~ 约 100 : 1，例如约 3 : 1 ~ 约 50 : 1，例如约 6 : 1 ~ 约 30 : 1。

[0045] 用于步骤 (b) 的反应时间通常为约 1 秒 ~ 约 100 小时，优选约 10 秒 ~ 约 50 小时，例如约 1 分钟 ~ 约 10 小时。在连续法中，催化剂与试剂的通常接触时间为约 1 ~ 约 1000 秒，例如约 1 ~ 约 500 秒或约 1 ~ 约 300 秒或约 1 ~ 约 50、100 或 200 秒。

[0046] 步骤 (b) 可以在任何适合的设备如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌气液分离容器中进行。步骤 (b) 可间歇进行或连续进行。优选地，在步骤 (b) 中形成的 1243zf 在步骤 (c) 中进行氯化之前进行纯化和 / 或分离。该纯化可适宜地通过例如蒸馏和 / 或萃取实现。

[0047] 步骤 (b) 在接近本说明书末尾时在说明 1243zf 制备过程的另一实施方案中进行更详细地描述。

[0048] 用于步骤 (c) 的条件通常如上在本发明第一实施方案中所述。

[0049] 在本发明的一个优选方面，通过本文描述方法形成的 243db 氟化以产生式 CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>X（其中 X 为 Cl 或 F）的化合物。因此，本发明提供一种制备式 CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>X 的化合物的方法，其中 X 为 Cl 或 F，所述方法包括：(i) 在包含活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属氧化物的催化剂的存在下，使 3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 与氯 (Cl<sub>2</sub>) 接触以产生 1,1,1- 三氟-2,3- 二氯丙烷 (243db)，和 (ii) 在氟化催化剂的存在下，使 243db 与氟化氢 (HF) 接触以产生式 CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>X 的化合物。

[0050] 在步骤 (ii) 中可使用任何适合的氟化催化剂，包括但不限于：包含活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属氧化物的催化剂（如上针对氯化步骤 (i) 描述的），以及负载的（例如

在碳上)或未负载的路易斯酸金属卤化物,包括  $TaX_5$ 、 $SbX_5$ 、 $SnX_4$ 、 $TiX_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $NbX_5$ 、 $VX_5$ 、 $AlX_3$ (其中  $X = F$  或  $Cl$ )。优选的氧化铬基催化剂为锌 / 氧化铬催化剂。

[0051] 包含氧化铬的催化剂为用于步骤 (ii) 中的一组优选的催化剂。例如,可以使用通过添加 Zn、Mn、Zr、Ni、Al 和 / 或 Mg 和 / 或一种以上这些金属的化合物进行改性的氧化铬 ( $Cr_2O_3$ )。适合的氧化铬基催化剂包括在 EP-A-0502605、EP-A-0773061、EP-A-957074、WO 98/10862 和 WO2006/106353 中描述的那些

[0052] 术语“锌 / 氧化铬催化剂”表示包含铬或铬的化合物以及锌或锌的化合物的任何催化剂。这种催化剂是本领域公知的,参见例如 EP-A-0502605、EP-A-0773061、EP-A-0957074 和 WO 98/10862。然而,本发明人出人意料地发现锌 / 氧化铬催化剂可用于促进 243db 的脱卤化氢以产生 1233xf, 和 / 或 1233xf 的氟化以产生式  $CF_3CFXCH_3$  的化合物, 和 / 或式  $CF_3CFXCH_3$  的化合物的脱卤化氢以产生 1234yf。

[0053] 通常,本发明的锌 / 氧化铬催化剂中存在的铬或铬的化合物为铬的氧化物、氟氧化物或氟化物例如氧化铬。

[0054] 在本发明的锌 / 氧化铬催化剂中存在的锌或锌的化合物的总量通常为约 0.01%~约 25%, 优选为 0.1%~约 25%, 适宜地为 0.01%~6% 锌, 在某些实施方案中, 优选为催化剂的 0.5 重量%~约 25 重量%, 优选为催化剂的约 1~10 重量%, 更优选为催化剂的约 2~8 重量%, 例如为催化剂的约 4~6 重量%。

[0055] 在其它实施方案中, 催化剂适宜地包含 0.01%~1%、更优选 0.05%~0.5% 的锌。

[0056] 优选的量取决于许多因素如铬或铬的化合物和 / 或锌或锌的化合物的性质和 / 或催化剂的制造方法。以下对这些因素进行更详细地描述。

[0057] 应理解, 本文所述的锌或锌的化合物的量指的是元素锌的量, 无论其作为单质锌或作为锌的化合物存在。

[0058] 用于本发明的锌 / 氧化铬催化剂可包括其它金属或其化合物。通常, 所述其它金属为二价或三价金属, 优选选自镍、镁、铝及其混合物。通常, 所述其它金属存在的量为催化剂的 0.01 重量%~约 25 重量%, 优选为催化剂的约 0.01~10 重量%。其它实施方案可包含至少约 0.5 重量%或至少约 1 重量%的其它金属。

[0059] 用于本发明的锌 / 氧化铬催化剂可为非晶态的。非晶态表示当通过例如 X 射线衍射分析时, 催化剂不显示出明显的晶态特性。

[0060] 或者, 催化剂可为部分晶态的。部分晶态表示: 0.1~50 重量%的催化剂为铬的一种以上晶态化合物和 / 或锌的一种以上晶态化合物的形式。如果使用部分晶态催化剂, 则其优选包含 0.2~25 重量%、更优选 0.3~10 重量%、尤其优选 0.4~5 重量%的催化剂为铬的一种以上晶态化合物和 / 或锌的一种以上晶态化合物的形式。

[0061] 在用于氟化 / 脱卤化氢反应期间, 结晶度可改变。因此, 本发明的催化剂可能在用于氟化 / 脱卤化氢反应之前具有如上所限定的结晶度, 而在用于氟化 / 脱卤化氢反应期间或之后会具有该范围之外的结晶度。

[0062] 本发明的催化剂中晶态材料的百分数可通过本领域公知的任何适合的方法来确定。适合的方法包括 X 射线衍射 (XRD) 技术。当使用 X 射线衍射时, 晶态材料的量如晶态氧化铬的量可以通过参照存在于催化剂中已知的石墨 (例如用于制备催化剂丸的石墨) 的

量来确定,或更优选地通过将样品材料的 XRD 谱图的强度与由适合的国际公认标准制备的参照材料例如 NIST(National Institute of Standards and Technology) 参照材料进行比较来确定。

[0063] 本发明的锌 / 氧化铬催化剂在利用含氟化物的物质诸如氟化氢或氟化烃进行预处理之前,表面积通常为至少  $50\text{m}^2/\text{g}$ , 优选  $70 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$ , 最优选  $100 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。在此预处理(以下将对预处理进行更详细地描述)期间,催化剂中的至少部分氧原子被氟原子替代。

[0064] 本发明的锌 / 氧化铬催化剂通常具有有利的活性和选择性水平的平衡。优选地,它们还具有化学耐用性,这表示它们具有相对长的寿命。本发明的催化剂优选还具有使得能够相对容易操作的机械强度,例如它们可使用已知的方法装入反应器或从反应器排出。

[0065] 本发明的锌 / 氧化铬催化剂可以以本领域公知的任何适合的形式提供。例如,它们可以以适合尺寸的丸或粒形式提供以用于固定床或流化床中。催化剂可为负载的或未负载的。如果催化剂是负载的,则适合的载体包括  $\text{AlF}_3$ 、氟化氧化铝或活性碳。

[0066] 本发明的锌 / 氧化铬催化剂包括这些催化剂的改进形式,包括包含增强的 Lewis 和 / 或 **Brönsted** 酸和 / 或碱的那些。

[0067] 可用于本发明的非晶态催化剂可以通过本领域中用于制备非晶态氧化铬基催化剂的任何已知方法来获得。适合的方法包括:在添加氢氧化铵时由硝酸锌和硝酸铬的溶液的共沉淀。或者,可在非晶态氧化铬催化剂上进行锌或其化合物的表面浸渍。

[0068] 制备非晶态锌 / 氧化铬催化剂的其它方法包括例如:通过金属锌将铬(VI)化合物例如铬酸盐、重铬酸盐特别是重铬酸铵还原为铬(III),随后为共沉淀和洗涤;或作为固体混合铬(VI)化合物和锌化合物例如乙酸锌或草酸锌,并加热混合物至高温以使铬(VI)化合物还原为铬(III)氧化物而将锌化合物氧化为氧化锌。

[0069] 锌可以以诸如卤化物、卤氧化物、氧化物或氢氧化物的化合物的形式引入非晶态氧化铬催化剂中和 / 或引入非晶态氧化铬催化剂上,这至少在某种程度上取决于使用的催化剂制备方法。在其中通过浸渍氧化铬、卤代氧化铬或卤氧化铬制备非晶态催化剂的情况下,该化合物优选为水溶盐例如卤化物、硝酸盐或碳酸盐,并且用作水溶液或浆料。或者,锌和铬的氢氧化物可共沉淀(例如通过利用碱诸如氢氧化钠或氢氧化铵),然后转化为氧化物以制备所述非晶态催化剂。不溶的锌化合物与碱性氧化铬催化剂的混合和碾磨提供了制备所述非晶态催化剂前体的另一方法。制备基于卤氧化铬的非晶态催化剂的方法包括:对水合卤化铬添加锌化合物。

[0070] 引入非晶态催化剂前体的锌或锌化合物的量取决于使用的制备方法。认为工作催化剂具有包含锌阳离子的表面,所述锌阳离子位于含铬晶格例如铬的氧化物、卤氧化物或卤化物晶格中。因此,对于通过浸渍制备的催化剂,需要的锌或锌化合物的量通常低于通过诸如共沉淀的其它方法制备的在非表面位置还包含锌或锌化合物的催化剂。

[0071] 可使用任何上述方法或其它方法来制备可用于本发明过程的非晶态催化剂。

[0072] 本文描述的锌 / 氧化铬催化剂通常在使用之前通过热处理进行稳定化,使得它们在使用中暴露的环境条件下是稳定的。该稳定化通常为二阶段法。在第一阶段中,催化剂通过在氮或氮 / 空气环境中的热处理进行稳定化。在本领域中,该阶段通常称为“焙烧”。氟化催化剂然后通常通过在氟化氢中热处理稳定为氟化氢。该阶段通常称为“预氟化”。

[0073] 通过小心控制这两个热处理阶段进行的条件,可以以受控程度在催化剂中产生结

晶度。

[0074] 例如,非晶态催化剂可在适合的气氛中在约 300 ~约 600°C、优选约 400 ~ 600°C、更优选 500 ~ 590°C例如 520°C、540°C、560°C或 580°C的温度下进行热处理约 1 ~约 12 小时,优选地约 2 ~约 8 小时,例如约 4 小时。可进行该热处理的适合的气氛包括氮气或在氮中氧含量为约 0.1 ~约 10% v/v 的气氛。或者可使用其它氧化环境。例如,包含适合氧化剂的环境包括但不限于包含硝酸盐、CrO<sub>3</sub> 或 O<sub>2</sub>(例如空气)来源的那些。该热处理阶段可以除了焙烧阶段之外进行或代替焙烧阶段进行,所述焙烧阶段在现有技术中通常用于产生非晶态催化剂。

[0075] 可选择用于预氟化阶段的条件,使得它们在催化剂中基本不引入结晶度。这可通过催化剂前体的热处理实现,所述热处理在氟化氢的存在下,任选在其它气体诸如氮的存在下,在约 200 ~约 500°C、优选为约 250 ~约 400°C的温度下,在大气压或超大气压下进行约 1 ~约 16 小时。

[0076] 可选择预氟化阶段的条件,使得它们引起催化剂结晶度改变或者使得它们不引起这种改变。本发明人发现:在氟化氢的存在下,任选在其它气体诸如空气的存在下,在大气压或超大气压下,在约 250 ~约 500°C、优选为约 300 ~约 400°C的温度下热处理催化剂前体约 1 ~约 16 小时,可产生其中结晶度如上所述的催化剂,例如 0.1 ~ 8.0 重量%的催化剂(通常 0.1 ~ 小于 8.0 重量%的催化剂)为铬的一种以上晶态化合物和/或至少一种其它金属的一种以上晶态化合物的形式。

[0077] 本领域技术人员应理解:通过改变如上所述的条件诸如通过改变进行热处理的温度和/或时间和/或气氛,可改变催化剂的结晶度。通常,例如,可通过提高温度和/或增加焙烧时间和/或增强进行催化剂预处理的气氛的氧化性质来制备具有较高结晶度的催化剂(例如 8 ~ 50 重量%的催化剂)。

[0078] 催化剂结晶度变化与焙烧温度、时间和气氛的关系通过显示一系列试验的下表进行说明,其中 8g 的 6% 锌/氧化铬催化剂样品进行宽范围条件的焙烧,并且通过 X 射线衍射确定产生的结晶度水平。

[0079]

焙烧时间 (t, 小时)	焙烧温度 (T, °C)	气氛氮:空气 (D, v/v)	晶态 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量%
4	400.0	15	1
4	400.0	15	1
2	450.0	20	9
6	350.0	20	0
2	450.0	10	18
2	350.0	10	0
6	450.0	20	20

6	350.0	10	0
6	450.0	10	30
4	400.0	15	1
2	350.0	20	0

[0080] 预氟化处理通常具有降低催化剂表面积的效果。预氟化处理之后,本发明的催化剂的表面积通常为  $20 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ,例如  $50 \sim 150\text{m}^2/\text{g}$ ,例如小于约  $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0081] 在使用中,通过在约  $300^\circ\text{C} \sim$  约  $500^\circ\text{C}$  的温度下在空气中加热,可定期再生所述锌/氧化铬催化剂或者使其恢复活性。空气可与惰性气体例如氮或与氟化氢一起用作混合物,其由催化剂处理过程而产生热,并且可在使用恢复活性的催化剂的氟化过程中直接使用。或者,可通过在反应器中引入氧化气体例如氧或氯而在使用中使催化剂连续再生。

[0082] 步骤 (ii) 可以在任何适合的设备如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌气液分离容器中进行。步骤 (ii) 可间歇进行或连续进行,并且可在气相或液相中进行。

[0083] 步骤 (ii) 可与步骤 (i) 同时进行。换言之,所述方法可包括:在包含活性碳、氧化铝和/或过渡金属氧化物的催化剂的存在下,使 3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 与氯 ( $\text{Cl}_2$ ) 和 HF 接触以产生式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物,其中 X 为 Cl 或 F。因此,在该方法中,基于活性碳、氧化铝和/或过渡金属氧化物的催化剂同时作为氯化 and 氟化催化剂。

[0084] 当步骤 (i) 和 (ii) 同时进行时,使用的工艺条件(例如温度、压力和 1243 : 氯的摩尔比率)通常与以上针对本发明第一方面用于 1243zf 氯化为 243db (即步骤 (i)) 阐述的条件相同。用于该同时工艺的优选的温度可稍微高于单独进行步骤 (i) 的温度,例如为  $0 \sim$  约  $350^\circ\text{C}$ ,例如约  $50 \sim$  约  $300^\circ\text{C}$ 。

[0085] 通常,当步骤 (i) 和 (ii) 同时进行时,与 1243zf 和/或氯的量相比, HF 以摩尔过量使用。例如, HF : 1243zf 的摩尔比率可为约  $1 : 1 \sim$  约  $200 : 1$ ,例如约  $2 : 1 \sim$  约  $150 : 1$ ,例如约  $5 : 1 \sim$  约  $100 : 1$ 。

[0086] 在本发明另一方面,氢氟化步骤 (ii) 可在氯化步骤 (i) 之后进行。在步骤 (i) 中形成的 243db 可在步骤 (ii) 中进行氟化之前进行纯化和/或分离,例如通过在步骤 (i) 中从反应容器移除和/或回收一些或全部的氯和/或 1243zf。例如,在步骤 (i) 中,243db 可(例如通过蒸馏、冷凝和相分离和/或利用水或含水碱洗涤)与氯和 1243zf 分离,并转移至不同的反应容器或反应区用于进行氟化步骤 (ii)。

[0087] 通过连续地和在分开的反应区或容器中进行步骤 (i) 和 (ii),可选择试剂、温度、压力和催化剂种类以分别促进氯化 and 氟化反应,如下所述。

[0088] 例如,在步骤 (i) 中,可优选基于活性碳的催化剂,对于步骤 (ii),可优选氧化铬基(例如锌/氧化铬)催化剂。作为替代方案/除此之外,光化学氯化可用于步骤 (i),随后进行在步骤 (ii) 中锌/氧化铬催化的氢氟化。

[0089] 步骤 (i) 可在不存在 HF 下进行,或具有少量的 HF (例如以防止和/或延迟催化剂过度分解和/或结焦)下进行,而在步骤 (ii) 中可使用相对高的 HF : 243db 比率。例如,步骤 (i) 中 HF : 1243zf 的通常的摩尔比率为约  $0.01 : 1 \sim$  约  $10 : 1$  (例如约  $0.1 \sim$

约 5 : 1), 而步骤 (ii) 中 HF : 243db 的摩尔比率通常为约 1 : 1 ~ 约 100 : 1 (例如约 3 : 1 ~ 约 50 : 1)。

[0090] 更进一步地, 与氯化步骤 (i) 相比, 在氟化步骤 (ii) 中可使用较高的温度和 / 或压力条件。因此, 步骤 (i) 可在约 -100 ~ 约 400°C (例如约 -50 ~ 约 250°C) 的温度下进行, 而步骤 (ii) 可在约 100 ~ 约 380°C (例如约 200 ~ 约 370°C) 的温度下进行。步骤 (i) 可在约 0.1 ~ 约 20 巴 (例如约 0.5 ~ 约 10 巴) 的绝对压力下进行, 而步骤 (ii) 可在约 5 ~ 约 28 巴 (例如约 10 ~ 约 25 巴) 的绝对压力下进行。

[0091] 步骤 (i) 和 (ii) 可均在液相或气相中进行。或者, 步骤 (i) 和 (ii) 可分别在液相和气相中进行。

[0092] 在本发明的另一方面, 式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  (其中 X 为 Cl 或 F) 的化合物可脱卤化氢以产生 2,3,3,3- 四氟丙烯。2,3,3,3- 四氟丙烯亦称 HFO-1234yf 或 1234yf。除非另有说明, 否则以下将 2,3,3,3- 四氟丙烯称为 1234yf。

[0093] 因此, 本发明提供一种制备 1234yf 方法, 所述方法包括: (i) 在基于活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属氧化物的催化剂的存在下, 使 3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 与氯 ( $\text{Cl}_2$ ) 接触以产生 1,1,1- 三氟 -2,3- 二氯丙烷 (243db), (ii) 在氟化催化剂的存在下, 使 243db 与氟化氢 (HF) 接触以产生式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物, 其中 X 为 Cl 或 F, 和 (iii) 使式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物脱卤化氢以产生 1234yf。

[0094] 除非另有说明, 否则本文所述的术语“脱卤化氢”指的是从式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物除去氯化氢 (HCl) 或氟化氢 (HF)。因此, 术语“脱卤化氢”包括式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物的脱氟化氢和脱氯化氢。

[0095] 上述方法的步骤 (iii) 可通过任何适合的反应条件进行, 以有效地使式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物脱卤化氢 (脱氯化氢和脱氟化氢) 以产生 1234yf。优选地, 脱卤化氢在气相和 / 或液相中进行, 并且可在约 -70 ~ 约 1000°C (例如约 0 ~ 约 400°C) 的温度下进行。

[0096] 该过程可在大气压、亚大气压或超大气压的压力下进行, 优选在约 0 ~ 约 30 巴的绝对压力下进行。

[0097] 脱卤化氢可通过热诱导, 可为碱调节的, 和 / 或可通过任何适合的催化剂进行催化。适合的催化剂包括金属和碳基催化剂, 如包含活性碳、主族 (例如氧化铝基催化剂) 和过渡金属的那些, 如氧化铬基催化剂 (例如锌 / 氧化铬) 或镍基催化剂 (例如镍网)。

[0098] 步骤 (iii) 可以在任何适合的设备如静态混合器、搅拌釜反应器或搅拌气液分离容器中进行。该过程可间歇或连续地进行并且可在液相或气相中进行。

[0099] 一种使式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物脱卤化氢以产生 1234yf 的优选方法为: 使  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  与基于氧化铬例如在 EP-A-0502605、EP-A-0773061、EP-A-957074、WO 98/10862 和 WO 2006/106353 中描述的催化剂 (例如锌 / 氧化铬催化剂) 接触。因此, 当步骤 (ii) 和 (iii) 在基于氧化铬的催化剂 (例如锌 / 氧化铬催化剂) 的存在下进行, 它们可以以“一锅法”的方式进行。或者, 当步骤 (ii) 和 (iii) 二者在包含氧化铬的催化剂的存在下进行, 氟化和脱卤化氢反应可以以两个分开的步骤进行, 例如使用两个以上分开的反应区或容器。

[0100] 当步骤 (ii) 和 (iii) 在基于氧化铬的催化剂的存在下进行, 各步骤 (ii) 和

(iii) 的反应条件可相同（例如在一锅法中）或不同。优选地，当步骤 (ii) 和 (iii) 在基于氧化铬的催化剂的存在下进行时的反应条件可选择为不同（例如当使用两个以上分开的反应区或容器时），以分别优化氟化和脱卤化氢反应。以下对此进行更详细解释。

[0101] 氟化步骤 (ii) 优选在约 0 ~ 约 390 °C、例如约 100 ~ 约 380 °C 或约 200 ~ 约 370 °C（例如约 240 ~ 约 260 °C）的温度下进行。当在基于氧化铬的催化剂（例如锌 / 氧化铬催化剂）的存在下进行，步骤 (b) 优选在约 200 ~ 约 360 °C、例如约 240 ~ 约 340 °C 的温度下进行。

[0102] 目前认为，在步骤 (ii) 中使用比步骤 (iii)（以促进脱卤化氢）中高的压力（以促进氟化）是有利的。因此，步骤 (ii) 优选在约 5 ~ 约 28 巴下、例如约 10 ~ 约 25 巴（例如 15 ~ 20 巴）下进行，而步骤 (iii) 优选在约 0.01 ~ 约 25 巴或约 0.1 ~ 约 20 巴、例如约 1 ~ 约 10 巴（如 1 ~ 5 巴）的绝对压力下进行。

[0103] 氟化步骤 (ii) 通过使 243db 与 HF 接触来进行。本发明的步骤 (iii) 可在 HF 存在下进行。例如，可存在来自步骤 (ii) 残留的 HF，和 / 或 HF 来自单独的进料。或者，步骤 (iii) 可在没有 HF 时进行，例如在步骤 (iii) 之前将式  $CF_3CHFCH_2X$  的化合物与 HF 分离后，并且没有 HF 的附加共进料。在某些实施方案中，可期望使用一些 HF 以在步骤 (iii) 中防止和 / 或延迟催化剂的结焦和 / 或有机进料的过度分解。

[0104] 当步骤 (ii) 和 (iii) 在基于氧化铬的催化剂（例如锌 / 氧化铬催化剂）和 HF 的存在下进行，HF : 有机物的摩尔比率可选择为在各步骤中不同，以促进步骤 (ii) 中的氟化和步骤 (iii) 中的脱卤化氢。例如，步骤 (ii) 中 HF : 有机物（例如 243db）的摩尔比率优选为约 1 : 1 ~ 约 100 : 1，例如约 2 : 1 ~ 约 50 : 1，例如约 5 : 1 ~ 约 40 : 1（例如约 10 : 1 ~ 约 30 : 1）。对于步骤 (iii)，HF : 有机物（例如式  $CF_3CHFCH_2X$  的化合物）的摩尔比率优选为约 0.01 : 1 ~ 约 50 : 1，例如约 0.1 : 1 ~ 约 40 : 1，例如约 0.5 : 1 ~ 约 30 : 1 或约 2 : 1 ~ 约 15 : 1（例如约 5 : 1 ~ 约 10 : 1）。

[0105] 相对于步骤 (iii)，减少步骤 (ii) 中 HF 浓度（由此促进这些步骤中的氟化 / 脱卤化氢反应）的另一方法为对步骤 (iii) 添加稀释气体（例如氮）。

[0106] 使式  $CF_3CHFCH_2X$  的化合物脱卤化氢以产生 1234yf 的另一优选方法为使  $CF_3CHFCH_2X$  与碱接触（碱调节脱卤化氢）。

[0107] 步骤 (iii) 的该碱调节脱卤化氢过程包括：使氢（卤代）氟烷烃与碱例如金属氢氧化物或氨化物（优选碱性的金属氢氧化物或氨化物，例如碱金属或碱土金属的氢氧化物或氨化物）接触。

[0108] 除非另有说明，否则如本文所用的那样，术语“碱金属氢氧化物”指的是选自以下的化合物或所述化合物的混合物：氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷和氢氧化铯。类似地，术语“碱金属氨化物”指的是选自以下的化合物或所述化合物的混合物：氨基锂、氨基钠、氨基钾、氨基铷和氨基铯。

[0109] 除非另有说明，否则如本文所用的那样，术语“碱土金属氢氧化物”指的是选自以下的化合物或所述化合物的混合物：氢氧化铍、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶和氢氧化钡。类似地，术语“碱土金属氨化物”指的是选自以下的化合物或所述化合物的混合物：氨基铍、氨基镁、氨基钙、氨基锶和氨基钡。

[0110] 通常，步骤 (iii) 的碱调节脱卤化氢过程在 -50 ~ 300 °C 的温度下进行。优选地，



该过程在 20 ~ 250℃ 例如 50 ~ 200℃ 的温度下进行。所述碱调节脱卤化氢可在 0 ~ 30 巴的绝对压力下进行。

[0111] 步骤 (iii) 的碱调节脱卤化氢过程的反应时间可在宽范围内变化。然而, 反应时间通常为 0.01 ~ 100 小时, 例如 0.1 ~ 50 小时, 例如 1 ~ 20 小时。

[0112] 当然, 本领域技术人员应理解: 进行碱调节脱卤化氢的优选条件 (例如温度、压力和反应时间) 可随很多因素诸如式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物的性质、所用的碱、和 / 或催化剂的存在等而变化。

[0113] 步骤 (iii) 的碱调节脱卤化氢过程可在存在或不存在溶剂下进行。如果未使用溶剂, 则式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物可例如在管式反应器中在熔融碱或热碱中或在熔融碱或热碱上通过。如果使用溶剂, 则在某些实施方案中优选溶剂为水, 但是可使用许多其它溶剂。在某些实施方案中, 可优选诸如醇 (例如丙-1-醇)、二醇 (例如乙二醇) 和多元醇诸如聚乙二醇 (例如 PEG200 或 PEG300) 的溶剂。这些溶剂可单独或组合使用。在其它实施方案中, 可优选称为极性非质子溶剂类的溶剂。这种极性非质子溶剂的实例包括: 二甘醇二甲醚、环丁砜、二甲基甲酰胺 (DMF)、二氧六环、乙腈、六甲基磷酰胺 (HMPA)、二甲基亚砜 (DMSO) 和 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)。溶剂的沸点优选为在反应条件下不产生超压。

[0114] 优选碱为碱金属氢氧化物, 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, 最优为氢氧化钾。

[0115] 另一优选碱为碱土金属氢氧化物, 选自氢氧化镁和氢氧化钙, 更优选氢氧化钙。

[0116] 碱存在的量通常为基于构成步骤 (iii) 组分总重量的 1 ~ 50 重量%。优选地, 碱存在的量为 5 ~ 30 重量%。

[0117] 碱对式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  化合物的摩尔比率通常为 1 : 20 ~ 50 : 1, 优选为 1 : 5 ~ 20 : 1, 例如 1 : 2 ~ 10 : 1。

[0118] 如上所述, 碱调节脱卤化氢可优选使用水作为溶剂。因此, 脱卤化氢反应可优选使用至少一种碱诸如碱 (或碱土) 金属氢氧化物的水溶液, 而无需助溶剂或稀释剂。然而, 可使用助溶剂或稀释剂例如来改变系统粘度、用作反应副产物的优选相或提高热质。有用的助溶剂或稀释剂包括不与该过程的平衡或动力学相互作用或不会不利地影响该过程的平衡或动力学的那些, 并且包括醇诸如甲醇和乙醇; 二醇诸如乙二醇; 醚诸如二乙醚、二丁醚; 酯诸如乙酸甲酯、乙酸乙酯等; 直链、支链和环状烷烃诸如环己烷、甲基环己烷; 氟化稀释剂诸如六氟异丙醇、全氟四氢呋喃和全氟萘烷。

[0119] 步骤 (iii) 的碱调节脱卤化氢优选在催化剂存在下进行。催化剂优选为促进离子化合物从例如水相转移入有机相中的相转移催化剂。如果水用作溶剂, 则由于碱金属氢氧化物所以存在含水或无机相, 而由于氟碳烃所以存在有机相。相转移催化剂促进这些不相似组分的反应。虽然各种相转移催化剂可以以不同的方式起作用, 但是它们的作用机理对于它们用于本发明不是决定性的, 只要它们促进脱卤化氢反应即可。相转移催化剂可为离子的或中性的, 并且通常选自冠醚、**铵**盐、穴状配体和聚亚烷基二醇及其衍生物 (例如其氟化衍生物)。

[0120] 应使用相转移催化剂的有效量以产生期望反应, 影响对于期望产物的选择性或提高收率; 一旦选定反应物、操作条件和相转移催化剂, 则该量可通过有限试验来确定。通常, 催化剂的用量相对于存在的式  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$  的化合物的量为 0.001 ~ 20mol%, 诸如 0.01 ~

10mol%，例如 0.05 ~ 5mol%。

[0121] 冠醚为其中醚基通过二亚甲基连接基团相连的环状分子。冠醚形成认为能够接受或容纳氢氧化物的碱金属离子以由此促进反应的分子结构。特别有用的冠醚包括 18-冠-6 醚（特别是与氢氧化钾组合）、15-冠-5 醚（特别是与氢氧化钠组合）和 12-冠-4 醚（特别是与氢氧化锂组合）。

[0122] 也可使用上述冠醚的衍生物诸如二苄基-18-冠-6 醚、二环己基-18-冠-6 醚、二苄基-24-冠-8 醚和二苄基-12-冠-4 醚。与冠醚类似并可用于相同目的的其他化合物为区别在于一个以上氧原子被其它种类的供电子原子特别是 N 或 S 所替代的化合物。也可使用所有上述化合物的氟化衍生物。

[0123] 穴状配体是可用于碱调节脱卤化氢中作为相转移催化剂的另一类化合物。这些为通过将桥头结构与包含适当间隔的供电子原子的链连接而形成的三维的多大环螯合剂 (polyacrocyclic chelating agent)。桥的供电子原子可全部为 O、N 或 S，或该化合物可为其中桥束包含这些供电子原子组合的混合的供电子大环。适合的穴状配体包括通过将氮桥头与 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) 基团的链相连而产生的二环分子，例如 [2.2.2] 穴状配体 (4,7,13,16,21,24-六氧杂-1,10-二氮杂双环 [8.8.8] 二十六烷，可以以商品名 Kryptand 222 和 Kryptofix 222 获得。

[0124] 在步骤 (iii) 的碱调节过程中可用作催化剂的**鎓**盐包括季**磷**盐和季铵盐，其可分别由式 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>P<sup>+</sup>Z<sup>-</sup> 和 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N<sup>+</sup>Z<sup>-</sup> 表示。在这些式中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 均通常独立地表示 C<sub>1-10</sub> 烷基、芳基（例如苯基、萘基或吡啶基）或芳烷基（例如苯甲基或 C<sub>1-10</sub> 烷基取代的苯基），Z<sup>-</sup> 为卤素或其它适合的反离子（例如硫酸氢根）。

[0125] 这种**磷**盐和季铵盐的具体实例包括：四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、苄基三乙基氯化铵、甲基三辛基氯化铵（以商品名 Aliquat 336 和 Adogen464 市售）、四正丁基氯化铵、四正丁基溴化铵、四正丁基硫酸氢铵、四正丁基氯化**磷**、四苯基溴化**磷**、四苯基氯化**磷**、三苯基甲基溴化**磷**和三苯基甲基氯化**磷**。在强碱条件下优选使用苄基三乙基氯化铵。

[0126] 其它可用的**鎓**盐包括具有高温稳定性（例如直至约 200℃）的那些，例如 4-二烷基氨基吡啶**鎓**盐、四苯基氯化砷**鎓**、双[三(二甲基氨基)膦基]氯化亚铵和四[三(二甲基氨基)膦亚胺]氯化**磷**。据报道后面两种化合物在热的浓氢氧化钠的存在下保持稳定，因此可特别有用。

[0127] 用作相转移催化剂的聚亚烷基二醇化合物可由式 R<sup>6</sup>O(R<sup>5</sup>O)<sub>m</sub>R<sup>7</sup> 表示，其中 R<sup>5</sup> 为 C<sub>1-10</sub> 亚烷基，R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 独立地为 H、C<sub>1-10</sub> 烷基、芳基（例如苯基、萘基或吡啶基）或芳烷基（例如苄基或 C<sub>1-10</sub> 烷基取代的苯基），m 是至少为 2 的整数。优选 R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 相同，例如它们可均为 H。

[0128] 这种聚亚烷基二醇包括：二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、二异丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇和丁二醇，单烷基二醇醚如这种二醇的单甲基、单乙基、单丙基和单丁基醚，二烷基醚如四乙二醇二甲醚和五乙二醇二甲醚，这种二醇的苯基醚、苄基醚，以及聚亚烷基二醇如聚乙二醇（平均分子量约 300）和聚乙二醇（平均分子量约 400）以及这种聚亚烷基二醇的二烷基（例如二甲基、二丙基、二丁基）醚。

[0129] 也可使用如上所述一组中的相转移催化剂的组合以及来自多于一组的组合或混合物。冠醚和季铵盐为目前优选的催化剂组，例如 18-冠-6 醚及其氟化衍生物和苄基三乙

基氯化铵。

[0130] 在本发明的另一方面,1234yf 可如下制备:由上述 1243zf 到 243db 的氯化开始,但是然后从 243db 利用与上述步骤 (ii) 和 (iii) 中不同的路线。该替代路线涉及 243db 脱氯化氢以产生 3,3,3-三氟-2-氯-丙-1-烯 ( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ , 1233xf)。1233xf 可然后进行氟化以产生式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  (其中 X = Cl 或 F) 的化合物,其然后可脱卤化氢以产生 1234yf。

[0131] 因此,本发明提供一种制备 1234yf 的方法,包括:(w) 在包含活性碳、氧化铝和/或过渡金属氧化物的催化剂的存在下,使 1243zf 与  $\text{Cl}_2$  接触以产生 243db, (x) 使 243db 转化为 3,3,3-三氟-2-氯-丙-1-烯 ( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ), (y) 使  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  与氟化剂接触以产生式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的化合物,其中 X = Cl 或 F,和 (z) 式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的化合物的脱卤化氢以产生 1234yf。

[0132] 步骤 (w) 对应于上述使 1243zf 氯化为 243db 的过程例如步骤 (i)。

[0133] 包括步骤 (w)、(x)、(y) 和 (z) 的上述方法可间歇或连续进行。各步骤 (w)、(x)、(y) 和 (z) 可独立地间歇或连续进行。

[0134] 3,3,3-三氟-2-氯-丙-1-烯 ( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ) 亦称 HF0-1233xf 或 1233xf。除非另有说明,否则将该化合物称为 1233xf。式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_2$  的化合物可为  $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ , 其亦称 HCFC-244cb 或 244cb, 或  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ , 其亦称 HFC-245cb 或 245cb。除非另有说明,否则将这些的化合物分别称为 244cb 和 245cb。

[0135] 本发明的步骤 (x) 包括使 243db 转化为 1233xf。因此,步骤 (x) 涉及 243db 的脱氯化氢以产生 1233xf。步骤 (x) 优选在第一催化剂的存在下在第一反应器中进行。该反应可在液相或气相中进行,优选在气相中进行。

[0136] 用于步骤 (x) 中的催化剂可为任何适合的有效地使 243db 脱氯化氢的催化剂。优选的催化剂为包含活性碳、氧化铝和/或过渡金属氧化物的那些。以上针对 1243zf 转化为 243db 对这种催化剂进行了更详细的描述。用于步骤 (x) 的另一组优选的催化剂为负载的(例如在碳上)或未负载的路易斯酸金属卤化物,包括  $\text{TaX}_5$ 、 $\text{SbX}_5$ 、 $\text{SnX}_4$ 、 $\text{TiX}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{NbX}_5$ 、 $\text{VX}_5$ 、 $\text{AlX}_3$  (其中 X = F 或 Cl)。

[0137] 一组优选的用于步骤 (x) 的催化剂为包含活性碳、氧化铝和/或氧化铬的催化剂。目前尤其优选基于氧化铬催化剂。一种优选的氧化铬基催化剂为锌/氧化铬催化剂。目前还尤其优选包含活性碳的催化剂。步骤 (w) 和 (x) 使用相同催化剂允许这些步骤同时地以“一锅法”进行。

[0138] 步骤 (x) 中催化剂的用量可为约 0.01 ~ 约 50 重量%, 例如约 0.1 ~ 约 30%, 例如约 0.5 ~ 约 20%, 基于 243db 的重量。

[0139] 优选步骤 (x) 在氟化氢 (HF) 的存在下进行。例如,当在该步骤中使用氧化铝或过渡金属氧化物作为催化剂(例如氧化铬基催化剂例如锌/氧化铬催化剂)时,可使用 HF 来防止和/或延迟催化剂的过量分解。步骤 (x) 也可在  $\text{Cl}_2$  的存在下进行,例如当步骤 (w) 和 (x) 以 1243zf 到 1233xf 的一锅法转化同时进行。

[0140] 步骤 (x) 可在约 -70 ~ 约 450°C 的温度下以及在大气压、亚大气压或超大气压的压力下优选约 0 ~ 约 30 巴的绝对压力下进行。

[0141] 优选地,步骤 (x) 在约 0 ~ 约 390°C、例如约 100 ~ 约 380°C 或约 200 ~ 约 370°C (例如约 240 ~ 约 260°C) 的温度下进行。

[0142] 步骤(x) 优选在约 0.01 ~ 约 25 巴或约 0.1 ~ 约 20 巴例如约 1 ~ 约 10 巴 (例如 1 ~ 5 巴) 的绝对压力下进行。

[0143] 本发明的步骤(y) 包括:使  $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CH}_2$  与氟化剂接触,以产生式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的化合物,其中 X = Cl 或 F。因此,步骤(y) 涉及 1233xf 的氟化以产生 244cb 和 / 或 245cb。步骤(y) 优选在第二催化剂的存在下在第二反应器中进行。该反应可在液相或气相中进行,优选在液相中进行。

[0144] 在步骤(y) 中可使用任何适合的氟化剂,包括任何适合的来源的亲核氟化物,任选在极性非质子或质子溶剂中。适合的氟化剂的实例包括 HF、NaF、KF 和胺:HF 复合物例如 Olah 试剂。HF 为优选的氟化剂,在极性非质子或质子溶剂中的 KF 也如此。

[0145] 用于步骤(y) 的催化剂可为任何适合的有效氟化 1233xf 的催化剂。优选的催化剂为如上针对 1243zf 氟化为 243db 和步骤(x) 所述的包含活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属氧化物的那些和 / 或负载的或未负载的路易斯酸金属卤化物的那些。

[0146] 用于步骤(y) 的优选催化剂为包含氧化铬的那些(尤其用于气相反应)和路易斯酸金属卤化物催化剂(尤其用于液相反应)。用于步骤(y) 的一种优选的氧化铬基催化剂为锌 / 氧化铬催化剂。相同的催化剂(例如氧化铬基催化剂)可用于步骤(x) 和(y)。

[0147] 通常,步骤(y) 在约  $-100 \sim$  约  $400^\circ\text{C}$  的温度和 0 ~ 约 50 巴的绝对压力下进行。

[0148] 如果步骤(y) 在液相中进行,则其优选在约  $-50 \sim$  约  $250^\circ\text{C}$ 、例如约 0 ~ 约  $200^\circ\text{C}$  或约  $10 \sim$  约  $150^\circ\text{C}$  (例如约  $50 \sim$  约  $100^\circ\text{C}$ ) 的温度以及约 1 ~ 约 50 巴或约 5 ~ 约 40 巴例如约  $10 \sim$  约 30 巴(例如  $15 \sim$  25 巴) 的绝对压力下进行。

[0149] 如果步骤(y) 在气相中进行,则优选在约  $0 \sim$  约  $390^\circ\text{C}$ 、例如约  $100 \sim$  约  $350^\circ\text{C}$  或约  $200 \sim$  约  $300^\circ\text{C}$  的温度下进行,以及在约 0.1 ~ 约 30 巴或约 0.5 ~ 约 25 巴例如约 1 ~ 约 20 巴(例如 5 ~ 15 巴) 的绝对压力下进行。

[0150] 步骤(x) 和(y) 优选分别在分开的第一和第二反应器中进行。可使用任何适合的设备如静态混合器、搅拌釜反应器或搅拌气液分离容器作为用于步骤(x) 和(y) 的反应器。

[0151] 认为有利的是对于这两个步骤使用分开的反应器,包括改变各反应器中的条件以分别促进步骤(x) 和(y) 中的反应。

[0152] 例如,步骤(x) 可在气相中进行,步骤(y) 可在液相中进行。在步骤(x) 中可使用高于步骤(y) 的温度。在步骤(y) 中可使用高于步骤(x) 的压力。

[0153] 步骤(x) 可在没有 HF 下进行,而 HF 可用作步骤(y) 中的氟化剂。或者,如果在步骤(x) 中使用 HF 例如以稳定催化剂,则其使用的浓度可低于步骤(y) 中的。例如,步骤(x) 中 HF : 有机物(例如 243db) 的摩尔比率优选为约 0.01 : 1 ~ 约 50 : 1,例如约 0.1 : 1 ~ 约 40 : 1,例如约 0.5 : 1 ~ 约 30 : 1 或约 2 : 1 ~ 约 15 : 1(例如约 10 : 1 ~ 约 20 : 1 或约 5 : 1 ~ 约 10 : 1)。例如,步骤(y) 中 HF : 有机物(例如 1233xf) 的摩尔比率优选为约 1 : 1 ~ 约 100 : 1,如约 2 : 1 ~ 约 50 : 1,例如约 5 : 1 ~ 约 40 : 1(例如约 10 : 1 ~ 约 30 : 1)。

[0154] 当使用分开的反应器时,在步骤(x) 中产生的 1233xf 可从第一反应器直接转移至第二反应器以用于步骤(y) 中的氟化。然而,优选地,1233xf 在输送至第二反应器之前进行纯化步骤。通过一次以上蒸馏、冷凝或相分离步骤和 / 或通过利用水或含水碱进行洗涤,可将 1233xf 与任何其它产物或试剂分离以实现纯化。

[0155] 在步骤 (z) 中, 式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  (其中  $X = \text{Cl}$  或  $\text{F}$ ) 的化合物通过 244cb (即其中  $X = \text{Cl}$ ) 的脱氯化氢和 / 或 245cb (即其中  $X = \text{F}$ ) 的脱氟化氢转化为 1234yf。

[0156] 本发明方法的 (z) 可在任何适合的有效地使式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的化合物脱卤化氢以产生 1234yf 的反应条件下进行。脱卤化氢可在气相和 / 或液相中进行, 并且通常在约  $-70 \sim$  约  $1000^\circ\text{C}$  (例如  $0 \sim 400^\circ\text{C}$ ) 的温度下进行。步骤 (c) 可在大气压、亚大气压或超大气压的压力下优选  $0 \sim$  约 30 巴的绝对压力下进行。

[0157] 脱卤化氢可通过热诱导, 可为碱调节的, 和 / 或可通过任何适合的催化剂进行催化。适合的催化剂包括金属和碳基催化剂, 如包含活性碳、主族 (例如氧化铝基催化剂) 和过渡金属的那些, 如氧化铬基催化剂 (例如锌 / 氧化铬) 或镍基催化剂 (例如镍网)。

[0158] 一种使式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的化合物脱卤化氢产生 1234yf 的优选方法为使  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  与金属催化剂如氧化铬基 (例如锌 / 氧化铬) 催化剂接触。

[0159] 当用于步骤 (y) 的催化剂与用于步骤 (z) 的催化剂相同时 (例如当使用氧化铬基催化剂例如锌 / 氧化铬催化剂时), 步骤 (y) 和 (z) 可以以一锅法即同时地进行。或者, 当步骤 (y) 和 (z) 在相同催化剂的存在下进行, 氟化和脱卤化氢反应可在两个分开的步骤中进行, 例如使用两个以上分开的反应区或反应器。

[0160] 当步骤 (y) 和 (z) 在相同催化剂的存在下进行, 步骤 (y) 和 (z) 各自的反应条件可相同 (例如在一锅法中) 或不同。优选地, 当步骤 (y) 和 (z) 在相同催化剂的存在下进行, 反应条件可选择为不同以分别优化氟化和脱卤化氢反应。以下更详细地对此进行解释。

[0161] 氟化步骤 (y) 的优选条件如上所述。脱卤化氢步骤 (z) 可在气相或液相中进行, 优选在气相中进行。当步骤 (z) 在气相中进行, 通常在金属催化剂例如氧化铬基 (例如锌 / 氧化铬) 催化剂的存在下, 优选在约  $200 \sim$  约  $360^\circ\text{C}$  例如约  $240 \sim$  约  $340^\circ\text{C}$  的温度下进行。

[0162] 目前认为, 有利的是在步骤 (y) 中使用高于步骤 (z) (以促进脱卤化氢) 中的压力 (以促进氟化)。因此, 步骤 (z) 优选在约 0.01  $\sim$  约 25 巴或约 0.1  $\sim$  约 20 巴、例如约 1  $\sim$  约 10 巴 (例如 1  $\sim$  5 巴) 的绝对压力下进行。

[0163] 本发明的氟化步骤 (y) 优选通过使 1233xf 与 HF 接触来进行。本发明的步骤 (z) 可在 HF 存在下进行。例如, 可存在来自步骤 (y) 的残留的 HF, 和 / 或 HF 来自单独的进料。或者, 步骤 (z) 可在不存在 HF 下进行, 例如在步骤 (y) 之前将式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的化合物与 HF 分离之后, 并且不存在 HF 的附加共进料。在某些实施方案中, 可期望使用一些 HF 以在步骤 (z) 中防止和 / 或延迟有机进料的过度分解和 / 或催化剂的结焦。

[0164] 当步骤 (y) 和 (z) 在 HF 存在下进行, HF : 有机物的摩尔比率可选择为在各步骤中不同, 以促进步骤 (y) 中的氟化和步骤 (z) 中的脱卤化氢。例如, 步骤 (z) 中 HF : 有机物 (例如式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的化合物) 的摩尔比率优选为约 0.01 : 1  $\sim$  约 50 : 1, 如约 0.1 : 1  $\sim$  约 40 : 1, 例如约 0.5 : 1  $\sim$  约 30 : 1 或约 2 : 1  $\sim$  约 15 : 1 (例如约 10 : 1  $\sim$  约 20 : 1 或约 5 : 1  $\sim$  约 10 : 1)。

[0165] 相对于步骤 (y), 减少步骤 (z) 中 HF 浓度 (由此促进这些步骤中的氟化 / 脱卤化氢反应) 的另一方法为对步骤 (z) 添加稀释气体 (例如氮)。

[0166] 使式  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$  的化合物脱卤化氢以产生 1234yf 的另一优选方法为使  $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$

与碱接触(碱调节脱卤化氢)。可用于碱调节脱卤化氢步骤(z)的条件与上述在步骤(iii)中针对式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的脱卤化氢的条件大致相同。

[0167] 在另一实施方案中,本发明提供一种制备3,3,3-三氟丙烯(1243zf)的方法,所述方法包括:在锌/氧化铬催化剂的存在下,使式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 或 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物与氟化氢(HF)接触,其中各X独立地为F、Cl、Br或I,条件是在式 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物中,至少一个X不为F。除非另有说明,以下将其称为(本发明的)1243zf制备方法。

[0168] 在一个优选实施方案中,该方法涉及式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物的反应以产生1243zf。

[0169] 式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物表示任何卤代丙烷,其中 $\text{X}=\text{F}$ 、Cl、Br或I。在一个优选的方面, $\text{X}=\text{F}$ 或Cl。式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物的实例包括1,1,1,3-四氯丙烷( $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 250fb)、1,1,3-三氯-1-氟丙烷( $\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ )、1,3-二氯-1,1-二氟丙烷( $\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ )、3-氯-1,1,1-三氟丙烷( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 253fb)和1,1,1,3-四氟丙烷( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ , 254fb)。

[0170] 在一个方面中,式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物选自250fb、253fb和254fb。在一个优选实施方案中,式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物为253fb。在另一优选实施方案中,式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物为254fb。在另一优选实施方案中,式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物为250fb。

[0171] 式 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物表示任何卤代丙烯,其中 $\text{X}=\text{F}$ 、Cl、Br或I,条件是至少一个X不为F。优选地, $\text{X}$ 为F或Cl(条件是至少一个X不为F)。式 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物的实施例包括3,3,3-三氯丙烯( $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ )、3,3-二氯-3-氟丙烯( $\text{CCl}_2\text{FCH}=\text{CH}_2$ )和3-氯-3,3-二氟丙烯( $\text{CClF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ )。在一个优选的方面,式 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物表示3,3,3-三氯丙烯。

[0172] 本发明人出人意料地发现:锌/氧化铬催化剂对于1243zf制备方法所需要的氟化和/或脱卤化氢反应特别有效。特别地,认为锌/氧化铬催化剂比其它催化剂例如氧化铬基催化剂的活性更高。这使得1243zf制备方法能够利用比否则必需的强制性低的条件(例如较低温度和/或压力)进行。

[0173] 在1243zf制备方法中锌/氧化铬催化剂的用量可为约0.01~约50重量%,例如约0.1~约30%,例如约0.5~约20%,基于有机物(例如式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 或 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物)和HF的总重量。

[0174] 1243zf制备方法可以在任何适合的设备如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌气液分离容器中进行。优选地,所述设备由一种以上耐腐蚀材料例如Hastelloy®或Inconel®制成。

[0175] 1243zf制备方法可间歇或(半)连续进行。优选地,本发明的方法连续进行。通常,1243zf制备方法在气相中进行。

[0176] 所述方法可在大气压、亚大气压或超大气压的压力下进行,通常在0~约30巴、优选约1~约20巴的绝对压力下进行。

[0177] 通常,本发明的1243zf制备方法在约100°C~约500°C(例如约150°C~约500°C或约100~约450°C)的温度下进行。优选地,所述方法在约150°C~约450°C诸如约150°C~约400°C例如约200°C~约350°C的温度下进行。在本发明的方法中也可使用较低温度,例如在250fb到1243zf的转化中,可使用约150~约350°C,例如约150°C~约300°C

或约 150°C ~ 约 250°C。

[0178] 1243zf 制备方法通常使用的 HF : 有机物的摩尔比率为约 1 : 1 ~ 约 100 : 1, 诸如约 3 : 1 ~ 约 50 : 1, 例如约 4 : 1 ~ 约 30 : 1 或约 5 : 1 或 6 : 1 ~ 约 20 : 1 或 30 : 1。

[0179] 用于 1243zf 制备方法的反应时间通常为约 1 秒 ~ 约 100 小时, 优选约 10 秒 ~ 约 50 小时, 例如约 1 分钟 ~ 约 10 或 20 小时。在连续法中, 催化剂与试剂的通常接触时间为约 1 ~ 约 1000 秒, 例如约 1 ~ 约 500 秒或约 1 ~ 约 300 秒或约 1 ~ 约 50、100 或 200 秒。

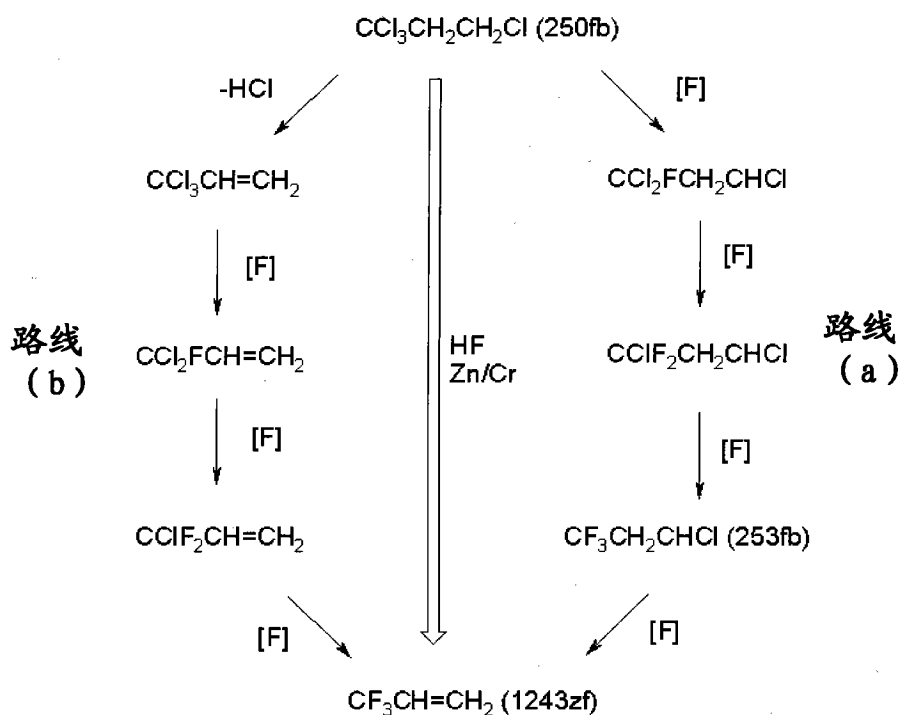
[0180] 1243zf 制备方法对通过在锌 / 氧化铬催化剂存在下使 1,1,1,3- 四氯丙烷 (250fb) 与氟化氢 (HF) 接触来制备 3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 特别有效。

[0181] 250fb 可购自卤代烃的普通供应商, 例如 Apollo Scientific, Stockport, 英国。或者, 250fb 可通过四氯化碳 (CCl<sub>4</sub>) 和乙烯的调聚制备 (见例如 J. Am. Chem. Soc., 第 70 卷, 2529 页, 1948, 通过引用将其并入本文)。

[0182] 250fb 至 1243zf 的转化通常涉及氟化和脱卤化氢子步骤。

[0183] 例如, 250fb 可氟化以产生式 CX<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (其中 X = Cl 或 F) 的化合物, 如以下方案中所述。1243zf 可通过式 CX<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (其中 X = F) 的化合物的最终脱氯化氢步骤产生。以下将其作为路线 (a) 进行说明。

[0184]



[0185] 或者, 250fb 可脱氯化氢以产生 3,3,3- 三氯丙烯, 随后逐步氟化以产生 1243zf。这在上面作为路线 (b) 进行说明。路线 (a) 和 (b) 分别对应于路线 (b1) 和 (b2), 如本文对本发明方法的步骤 (b) 描述的那样。

[0186] 路线 (a) 和 (b) 中的之一或二者可操作以使 250fb 转化为 1243zf。例如, 路线 (a) 中的 CCl<sub>2</sub>FCH<sub>2</sub>CHCl 可脱氯化氢以产生路线 (b) 中的 CCl<sub>2</sub>FCH=CH<sub>2</sub>。可以预期, 如果 HF 和 250fb 在升高的温度下混合, 则这些反应中一些可自发进行, 但是在不存在锌 / 氧化铬催化

剂的情况下,反应无法在任何合理的时间尺度内完成。

[0187] 出乎意料地,本发明人已发现:锌/氧化铬催化剂有效地促进 250fb 和 HF 至 1243zf 的一锅法转化。特别地,与产生 1243zf 的已知的(气相)方法相比,认为该催化剂的活性允许强制性低的条件(例如较低温度),同时保持 250fb 的优异的转化率和对 1243zf 的选择性。

[0188] 通过以下非限制性的实施例对本发明进行说明。

[0189] 实施例 1:3,3,3-三氟丙烯(1243zf)在大气压下的氯化

[0190] 将 1.1g 活性炭催化剂装载入 1.25cm(0.5")x30cm 的 Incone1 管式反应器中。在 250°C 下在流动的氮气(约 10ml/分钟)中干燥催化剂 2 小时。然后在开始进料流氯气(约 2ml/分钟)和 1243zf(约 6ml/分钟)之前,使管冷却至表 1a 和 1b 中所示的反应温度。对离开反应器区的反应气体进行取样并通过 GC 和 GC-MS 进行分析(见表 1b)。使用不包含催化剂的空管进行另外的一系列试验(见表 1a)。

[0191] 表 1a(没有催化剂):N<sub>2</sub> = 9ml/分钟;Cl<sub>2</sub> = 2ml/分钟;1243zf = 6ml/分钟

[0192]

温度°C	1243zf 转化率 (%)	1243zf (mol %)	总的 1233 * (mol %)	1223xd (mol %)	243db (mol %)	1213xa (mol %)	次要物 (mol %)
50	2.4	97.6	1.4	0.3	0.2	0.0	0.6
100	0.7	99.3	0.3	0.1	0.1	0.0	0.2
150	0.7	99.3	0.3	0.0	0.2	0.0	0.1
200	0.7	99.3	0.1	0.0	0.4	0.0	0.1
250	2.1	97.9	1.2	0.1	0.7	0.0	0.2

[0193] 表 1b(1.1g 活性炭):N<sub>2</sub> = 10ml/分钟;Cl<sub>2</sub> = 2ml/分钟;1243zf = 6ml/分钟

[0194]

温度°C	1243zf 转化率 (%)	1243zf (mol %)	总的 1233 * (mol %)	1223xd (mol %)	243db (mol %)	1213xa (mol %)	次要物 (mol %)
100	16.5	83.5	9.8	0.2	5.2	0.0	1.3
125	40.7	59.3	1.8	0.6	37.9	0.0	0.4
150	64.8	35.2	10.8	0.2	52.2	0.0	1.5
175	74.1	25.9	18.8	0.8	47.0	0.6	6.9
200	65.0	35.0	29.6	2.6	20.2	1.8	10.9
250	74.7	25.3	66.4	1.7	3.0	0.1	3.6

[0195] \* 包括 1233 异构体 CF<sub>3</sub>CCl = CH<sub>2</sub>(1233xf) 和 CF<sub>3</sub>CH = CClH(1233zd) 二者

[0196] 1223xd = CF<sub>3</sub>CCl = CHCl



[0197]  $1213xa = CF_3CCl = CCl_2$

[0198] 实施例 2 :3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 在大气压下的氯化

[0199] 将 4.0g 活性碳催化剂装载入 1.25cm(0.5")x30cm 的 Inconel 管式反应器中。在 250℃下在流动的氮气(约 30ml/分钟)中干燥催化剂 1.5 小时。然后在开始进料流氮气(0 或 8ml/分钟)、氯气(8ml/分钟)和 1243zf(8ml/分钟)之前,使管冷却至下表中所示的反应温度。对离开反应器区的反应气体取样并通过 GC 和 GC-MS 进行分析。

[0200] 表 2

[0201]

进料流量和条件					
1243zf (ml/分钟)	8	8	8	8	8
Cl <sub>2</sub> (ml/分钟)	8	8	8	8	8
N <sub>2</sub> (ml/分钟)	8	0	0	0	0
反应器温度(℃)	150	150	175	185	200
反应器排气分析(摩尔%)					
1243zf	14.43	5.48	5.04	17.60	22.70
1233xf	28.11	33.49	48.29	61.89	50.94
1233zd	0.43	0.21	0.19	2.09	2.20
1223xd	1.29	0.80	0.87	5.00	7.52
1213xa	0.02	0.02	0.03	0.36	0.75
243db	50.61	55.24	37.66	9.59	9.81
未知物总量	5.11	4.76	7.92	3.49	6.08

[0202] 将表 1b 和 2 中的结果与表 1a 中的结果进行比较表明:活性碳为用于 1243zf 转化为 243db(以及继续的 243db 至 1233xf 的转化)的出乎意料有效的催化剂。

[0203] 实施例 3 :3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 的单段氯氟化

[0204] 1.25cm(0.5")x30cm 的 Inconel 管式反应器装载有 4g 5.2% 锌/氧化铬催化剂。在 250℃下在流动的氮气(50ml/分钟)中干燥催化剂 2 小时。干燥之后,将 HF(5-8ml/分钟)引入氮气流以开始催化剂的氟化。以 40℃/分钟升温至 380℃并保持 16 小时。2-3 小时之后,在反应器排气中检测到 HF 通过,关掉氮气流。该处理之后,反应器温度降低至表 3 中所示的温度,并使包含 HF(12ml/分钟)、1243zf(3.2ml/分钟)和氯气(3ml/分钟)的混合物通过反应器。对反应器排气取样并通过 GC 和 GC-MS 进行分析。使用已知标准来校准 GC 以确定响应因子,并使用平均响应因子来确定未知物的量。

[0205] 表 3(4g Zn/Cr 催化剂):HF = 12ml/分钟;1243zf = 3.2ml/分钟;Cl<sub>2</sub> = 3ml/分钟

[0206]

温度℃	200	220	240	280	300	320	350
产物(mol %)							
1243zf	49.0	54.9	61.8	65.2	65.9	55.8	30.9
1233xf	5.7	12.5	21.1	29.1	30.5	37.7	45.2
1223xd	12.8	9.8	4.5	1.0	0.5	0.4	0.0
243db	32.6	22.6	12.2	2.7	1.4	1.6	4.7
包括 1234yf 的其它物质	0.0	0.2	0.3	1.9	1.6	4.6	19.2

[0207] 将表 1a 和 2 中的结果进行比较表明：锌 / 氧化铬为用于使 1243zf 转化为 243db (以及继续的使 243db 转化为 1233xf) 的出乎意料有效的催化剂。

[0208] 实施例 4 :  $\text{CF}_3\text{CFHCH}_2\text{F}$  (245eb) 至 1234yf 的单段脱卤化氢

[0209] 1. 25cm (0.5") x 30cm 的 Inconel 管式反应器装载有 4g 5.2% 锌 / 氧化铬催化剂。在 250℃ 下在流动的氮气 (50ml / 分钟) 中干燥催化剂 2 小时。干燥之后, 将 HF (5-8ml / 分钟) 引入氮气流以开始催化剂的氟化。以 40℃ / 分钟升温至 380℃ 并保持 16 小时。2-3 小时之后, 在反应器排气中检测到 HF 通过, 关掉氮气流。该处理之后, 反应器温度降低至表 4 中所示温度, 并使包含氮气和 245eb 的混合物通过反应器。对反应器排气取样并通过 GC 和 GC-MS 进行分析。使用已知标准来校准 GC 以确定响应因子, 并使用平均响应因子来确定未知物的量。

[0210] 表 4

[0211]

氮气流量 8ml/分钟, 245eb 流量 2ml/分钟									
温度℃	200	225	250	275	300	325	350	375	400
产物									
1234yf	0.4	0.9	2.4	17.7	40.7	51.8	88.8	96.4	100.0
1243zf	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
245eb	99.2	97.2	93.2	71.2	59.2	48.2	2.9	0.0	0.0
245cb	0.2	1.7	4.3	11.1	0.0	0.0	8.2	3.6	0.0

[0212] 表 3 中的结果表明：锌 / 氧化铬是用于 245eb 脱氟化氢为 3234yf 的出乎意料有效的催化剂。

[0213] 实施例 5 : 在升高的压力下的 250fb ( $\text{CCl}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) 的氢氟化

[0214] 由 30cm x 0.5 英寸 Inconel 管制成的反应器装载有 6g 基本为非晶态特性的 5.2%

Zn/ 氧化铬催化剂, 将其进行如下处理。

[0215] 首先通过在 3 巴表压和 250°C 下在氮气 (80ml/ 分钟) 中加热 48 小时来干燥催化剂。然后, 通过在氮气流中引入 HF (4ml/ 分钟) 和升温至 300°C 保持 16 小时以开始催化剂的预氟化。在最后 5 小时期间, 氮气流稳态减小至零。然后以 25°C / 小时升温至 380°C 并在 380°C 保持 7 小时并然后以 25°C / 小时冷却至 250°C。

[0216] 然后在 15 巴表压和 200°C 下, 使包含 250fb (3ml/ 分钟) 和 HF (45ml/ 分钟) 的进料混合物通过催化剂。对离开反应器的气体进行周期取样并在通过碱性洗涤器以在移除酸性气体之后通过 GC 进行分析。在移除酸性气体之后的反应器排气中检测到的仅有产物为期望的产物 1243zf (91 摩尔%,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 和 1,1- 二氟 -1,3- 二氯丙烷 (9 摩尔%,  $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ )。

[0217] 认为通过改变反应条件 (例如通过升高温度和 / 或增加接触时间) 可使 1,1- 二氟 -1,3- 二氯丙烷转化为 1243zf。这样, 可以单程地将 250fb 以 100% 的选择率完全转化为 1243zf。

[0218] 实施例 6 : 在大气压下的 250fb ( $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) 的氢氟化

[0219] 由 30cmx0.5 英寸 Inconel 管制成的反应器装载有 2.0g 的基本上为非晶态特性的氧化铬上 5.2wt% Zn 的催化剂。然后在 250°C 下在氮气 (80ml/ 分钟) 中干燥催化剂 3 小时。然后在氮气流中引入 HF (20ml/ 分钟) 并开始催化剂的预氟化。当在反应器排气中检测到 HF 时, 反应器温度以 25°C / 小时从 250°C 升至 370°C 并保持该温度 7 小时, 然后以 25°C / 小时冷却回到 200°C。

[0220] 将包含 250fb (1ml/ 分钟)、HF (25ml/ 分钟) 和氮气 (30ml/ 分钟) 的进料混合物供给至在 200°C 下的反应器, 总计 15 小时。利用碱性溶液洗涤离开反应器的气体以移除酸性气体并通过 GC-MS 和 GC 进行分析。在整个试验中, 识别出经洗涤的反应器排气中仅有的物质为 1243zf。

[0221] 实施例 5 和 6 表明利用锌 / 氧化铬催化剂由 250fb 与 HF 反应在很温和条件下选择性地产生 1243zf。

[0222] 实施例 7 : 254fb ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ ) 至 1243zf ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 的气相转化

[0223] 由 30cmx0.5 英寸 Inconel 管制成的反应器装载有 2.0g 的基本上为非晶态特性的氧化铬上 5.2wt% Zn 的催化剂。然后在 250°C 下在氮气 (80ml/ 分钟) 中干燥催化剂 3 小时。然后在氮气流中引入 HF (20ml/ 分钟) 并开始催化剂的预氟化。当在反应器排气中检测到 HF 时, 反应器温度以 25°C / 小时从 250°C 升至 370°C 并保持该温度 7 小时, 然后以 25°C / 小时冷却回到 200°C。

[0224] 然后在不同温度和比率下, 使 HF 和 254fb 的混合物进料通过催化剂, 以表明 254fb 至 1243zf 的转化率。使用氮载气流来辅助将进料供给反应器。通过 GC-MS 和 GC 分析离开反应器的气体。结果总结于下表中:

[0225]

温度 (°C)	200	225	250	200	225	250	275	300	300	225	250
254fb 进料 (ml/分钟)	13.5	12.1	16.7	20.4	22.9	10.6	12.8	10.0	1.0	4.9	4.9
HF 进料 (ml/ 分钟)	27.9	27.9	27.6	34.3	35.3	35.4	35.2	35.6	35.3	0	0
HF:254fb 比 率	2.1	2.3	1.7	1.7	1.5	3.3	2.8	3.6	35.4	N/A	N/A
总 N <sub>2</sub> 流量 (ml/分钟)	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	5	5
ROG* 254fb (mol %)	93.3	50.1	14.8	93.3	71.9	17.4	1.5	0.1	0.7	1.3	0.1
ROG* 1243zf (mol %)	6.7	49.9	85.2	6.7	28.1	82.6	98.5	99.9	99.3	98.7	99.9

[0226] \*ROG = 反应器排气组成

[0227] 可看出, 254fb 至 1243xf 的转化在温和的条件下在锌 / 氧化铬催化剂上是清洁且易操作的。