



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114276212 A

(43) 申请公布日 2022.04.05

(21) 申请号 202111655529.3

(22) 申请日 2021.12.30

(71) 申请人 湖北孚诺林新材料有限公司

地址 433131 湖北省武汉市潜江经济开发区董滩村11组8号

(72) 发明人 苗国祥 阮晔 张洪成 聂国亮

(74) 专利代理机构 杭州中港知识产权代理有限公司 33353

代理人 裴大牛

(51) Int. Cl.

C07C 17/278 (2006.01)

C07C 19/10 (2006.01)

B01J 27/13 (2006.01)

B01J 27/224 (2006.01)

B01J 29/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法

(57) 摘要

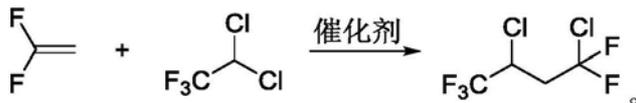
一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,属于氟化工技术领域。包括以下步骤:将偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷混合,在混合物中加入调聚催化剂、还原剂和溶剂,在25~120℃、惰性气氛下反应2~20h,得到产物2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷。上述一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,由于使用了负载型Ru催化剂,反应过程中,催化剂为固-液相催化,便于分离和再生;本申请原料来源广泛、廉价,降低了生产成本。制得的2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷可通过氟化反应一步制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。

1. 一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷混合,在混合物中加入调聚催化剂、还原剂和溶剂,在25~120℃、惰性气氛下反应2~20h,得到产物2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷;

所述的偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的摩尔比为1:1.2~2;调聚催化剂的质量浓度为0.6~2%;还原剂与偏氟乙烯的摩尔比为1~10:1,偏氟乙烯的摩尔浓度为10~50%;所述的调聚催化剂为钌的负载型化合物;还原剂为金属锰;溶剂为非极性溶剂。

2. 如权利要求1所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷为原料通过调聚反应制备得到2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷,反应方程式为:



3. 如权利要求1所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的调聚催化剂为RuCl₃与沸石、分子筛、TiO₂、SiC或活性炭通过等量浸渍法制备。

4. 如权利要求1所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的还原剂为金属锰或锰粉。

5. 如权利要求1所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的溶剂为二氯甲烷、1,2-二氯乙烷或甲苯。

6. 如权利要求1所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的惰性气氛为氮气或氩气,优选氮气。

7. 如权利要求1所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的摩尔比为1:1.4~1.8;调聚催化剂的质量浓度为0.8~1.5%;还原剂与偏氟乙烯的摩尔比为1.2~3:1,偏氟乙烯的摩尔浓度为20~40%;反应温度为50~100℃,反应时间4~18h。

8. 如权利要求1所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的摩尔比为1:1.5~1.7;调聚催化剂的质量浓度为1~1.2%;还原剂与偏氟乙烯的摩尔比为2~2.5:1,偏氟乙烯的摩尔浓度为25~30%;反应温度为60~80℃,反应时间10~15h。

一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法

技术领域

[0001] 本发明属于氟化工技术领域,涉及一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法。

背景技术

[0002] 臭氧层破坏和全球气候变暖已成为国际社会关注的两大焦点问题。为了保护大气臭氧层,国际社会于1987年签订了旨在淘汰臭氧损耗物质(ODS)的国际公约《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,决定用氢氟烃(HFCs)替代了对大气臭氧层有破坏作用的氟里昂(CFCs)和氢氟氯烃(HCFCs)。然而,HFCs具有极高的温室效应潜值(GWP),可达等量二氧化碳(CO₂)的15000倍,已成为《京都议定书》中最受关注的温室气体,是未来引起全球变暖的主要物质之一。根据联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)的统计数据,若不采取减排措施,到2050年,HFCs的年排放量将达到55~88亿吨二氧化碳当量,占温室气体排放总量的28~45%。

[0003] 面对HFCs对全球气候变暖的隐患,国际社会决定逐渐淘汰HFCs。2015年12月,国际社会达成《巴黎协定》,就加快淘汰HFCs进程达成共识。2016年10月,国际社会通过了《蒙特利尔议定书基加利修订案》,拟定了HFCs的减排表,规定发达国家从2019年开始淘汰HFCs,发展中国家将于2024年开始淘汰HFCs。

[0004] 发泡剂是HFCs的主要应用领域之一,HCFC-141b和HFC-245fa是目前通用的发泡剂。HCFC-141b的ODP为0.2,GWP为725,由于破坏臭氧层,欧美等发达国家已经禁用,我国于2020年1月1日起完全禁用;HFC-245fa的ODP为0,发达国家将其作为HCFC-141b的替代品使用,由于其GWP为1020,发达国家已经进入淘汰阶段。顺式六氟-2-丁烯(Z-HFO-1336mzz)具有与HCFC-141b、HFC-245fa相似的沸程,隔热性、发泡材料兼容性等性能也极为接近,可替代HCFC-141b、HFC-245fa用于通用发泡材料制品行业,无需对发泡设备进行升级,且ODP为0,GWP仅为9,是替代HCFC-141b、HFC-245fa最直接、经济型方案,获得美国环保局《重要新替代品政策(SNAP)》的批准。2016年8月,我国环境保护对外合作中心(FECO)发布的《氢氟氯烃(HCFCs)重点替代品推荐目录》,Z-HFO-1336mzz被列为HCFC-141b、HFC-245fa发泡剂的推荐替代品。

[0005] 杜邦公司于2009年申请了专利CN102015592B,以HCFC-123与铜为原料反应制备HFO-1336mzz,该路线产物需使用化学量的单质铜,三废多,工业化前景低;霍尼韦尔公司于2011年申请了专利CN102892738B、CN102892739B、CN102892736B以C₁与C₃为原料通过调聚、氟化等工艺制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz),由于使用的C₃化合物价格昂贵,因此,该路线的经济性不高;西安近代化学研究所于2014年申请专利CN104370690B,该路线采用C₂与C₂为原料制备HFO-1336mzz,反应涉及光氯化等步骤,反应步骤较多。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的上述问题,本发明的目的在于设计提供一种制备2,4-二氯-

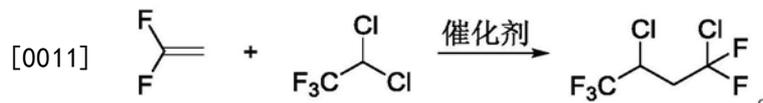
1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法的技术方案,本申请由于使用了负载型Ru催化剂,反应过程中,催化剂为固-液相催化,便于分离和再生;本申请原料来源广泛、廉价,降低了生产成本。制得的2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷可通过氟化反应一步制备HF0-1336mzz。

[0007] 所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] 将偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷混合,在混合物中加入调聚催化剂、还原剂和溶剂,在25~120℃、惰性气氛下反应2~20h,得到产物2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷;

[0009] 所述的偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的摩尔比为1:1.2~2;调聚催化剂的质量浓度为0.6~2%;还原剂与偏氟乙烯的摩尔比为1~10:1,偏氟乙烯的摩尔浓度为10~50%;所述的调聚催化剂为钌的负载型化合物;还原剂为金属锰;溶剂为非极性溶剂。

[0010] 所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷为原料通过调聚反应制备得到2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷,反应方程式为:



[0012] 所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的调聚催化剂为RuCl₃与沸石、分子筛、TiO₂、SiC或活性炭通过等量浸渍法制备。

[0013] 所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的还原剂为金属锰或锰粉。

[0014] 所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的溶剂为二氯甲烷、1,2-二氯乙烷或甲苯。

[0015] 所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的惰性气氛为氮气或氩气,优选氮气。

[0016] 所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的摩尔比为1:1.4~1.8;调聚催化剂的质量浓度为0.8~1.5%;还原剂与偏氟乙烯的摩尔比为1.2~3:1,偏氟乙烯的摩尔浓度为20~40%;反应温度为50~100℃,反应时间4~18h。

[0017] 所述的一种制备2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的方法,其特征在于,所述的偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的摩尔比为1:1.5~1.7;调聚催化剂的质量浓度为1~1.2%;还原剂与偏氟乙烯的摩尔比为2~2.5:1,偏氟乙烯的摩尔浓度为25~30%;反应温度为60~80℃,反应时间10~15h。与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0018] CN102892738B、CN102892739B、CN102892736B、CN104370690B等研究表明,传统铁基和铜基调聚催化剂参与反应是均相催化进行,反应后催化剂分离困难,循环使用效果较差,而本申请由于使用了负载型Ru催化剂,反应过程中,催化剂为固-液相催化,便于分离和再生,本申请采用的偏氟乙烯和1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷是氟化工产品,原料来源广泛、廉价。

具体实施方式

[0019] 以下结合具体实施例对本发明进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0020] 本发明中催化剂制备:

[0021] 将一定量的 RuCl_3 甲醇溶液滴加至4,7-二甲基邻菲啰啉的甲醇溶液中,Ru与4,7-二甲基邻菲啰啉的摩尔比为1:1,快速搅拌,混合2h,陈化6h,得到 RuCl_3 的络合物甲醇溶液,采用等量浸渍法将一定量的 RuCl_3 的络合物溶液负载到活性C载体上,与110℃干燥12h后,于500℃的马弗炉中焙烧6h,得到催化剂 RuCl_3/C 。

[0022] 实施例1

[0023] 向500mL不锈钢搅拌高压釜中加入1.56克催化剂和1.65克锰粉,200克1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷和40mL二氯甲烷中,用氮气置换釜中空气,升温至100℃,通入35g偏氟乙烯,搅拌4~6小时后降至室温,反应后粗品过滤后,蒸馏收集产物,产物为2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷。

[0024] 2,4-二氯-1,1,1,4,4-五氟丁烷的核磁数据如下:

[0025] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ 5.48 (m, 1H), 2.11 (m, 2H) .

[0026] $^{13}\text{C-NMR}$ 129.9 (q, $J=277.3\text{Hz}$), 120.2 (t, $J=256.3\text{Hz}$), 47.3, 32.

[0027] $^{19}\text{F-NMR}$ (470.0MHz, CDCl_3) δ -74.8 (CF₃), -56.8 (CF₂Cl) .

[0028] 实施例2~5

[0029] 实施例2~5与实施例1的区别在于:改变调聚催化剂,并调节反应温度和反应时间,反应参数与反应结果如表1所示。

[0030] 表1实施例1~5的反应参数与结果

实施 例	催化剂	反应温度/℃	反应时间/h	转化率 (%)	选择性 (%)
1	$\text{RuCl}_3/\text{沸石}$	50	4	65	97
2	$\text{RuCl}_3/\text{分子筛}$	80	6	85	93
3	$\text{RuCl}_3/\text{TiO}_2$	100	15	89	82
4	RuCl_3/SiC	100	10	91	91
5	RuCl_3/C	120	8	78	96

[0032] 由表1可以看出,采用不同载体负载 RuCl_3 络合物溶液制备得到的催化剂均具有良好的催化活性。

[0033] 实施例6~9

[0034] 实施例6~9与实施例1的区别在于:改变还原剂,并调节反应温度和反应时间,反应参数与反应结果如表2所示。

[0035] 表2实施例6~9的反应参数与结果

实施例	还原剂	反应温度/℃	反应时间/h	转化率 (%)	选择性 (%)
6	锰	100	4	65	93
7	锰	100	6	78	91

8	锰粉	100	10	85	92
9	锰粉	130	14	90	75

[0037] 由表2可以看出,不同尺寸还原剂对反应的转化率有着明显影响,锰粉与溶液的接触面更大,还原效果更佳。

[0038] 实施例10~12

[0039] 实施例10~12与实施例1的区别在于:改变溶剂,并调节反应温度和反应时间,反应参数与反应结果如表3所示。

[0040] 表3实施例10~12的反应参数与结果

实施例	溶剂	反应温度 /°C	反应时间/h	转化率 (%)	选择性 (%)
[0041] 10	二氯甲烷	100	4	75	94
11	1,2-二氯乙烷	100	10	85	91
12	甲苯	120	6	90	77

[0042] 由表3可以看出,卤代烃溶剂的使用有助于反应选择性的提高。

[0043] 以上所述,仅是本发明的部分实施例而已,并非对本发明做任何形式上的限制,凡是依据本发明的技术实质对上述实施例作的任何简单的修改,等同变化与修饰,均属于本发明技术方案范围内。