



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103717560 B

(45) 授权公告日 2016.04.27

(21) 申请号 201280036876.0

(22) 申请日 2012.06.22

(30) 优先权数据

61/511,663 2011.07.26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.01.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/066633 2012.06.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/015068 EN 2013.01.31

(73) 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 能势雅聪 小松雄三

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

C07C 17/20(2006.01)

C07C 21/18(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101597209 A, 2009.12.09,

WO 2010/123154 A2, 2010.10.28,

WO 2010/101198 A1, 2010.09.10,

审查员 李冰

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

用于制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法

(57) 摘要

本发明提供通过简单且经济有利的适用于在工业规模上实施的方法来有效地制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234yf)的方法。本发明提供用于制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法, 包括以下步骤:(1)在反应器中,(1-1)使 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷与氟化氢反应, 其中氟化氢的量相对于每摩尔 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷为 10 ~ 100 摩尔;(1-2)在由组成式 CrO_m ($1.5 < m < 3$) 表示的铬氧化物或通过使铬氧化物氟化而得到的氟化铬氧化物的存在下;(1-3)在氧的存在下, 其中氧的量相对于每摩尔 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷为 0.02 ~ 1 摩尔; 以及(1-4)在 320 ~ 390°C 温度范围内的气相中, 从而获得含有 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的反应产物。

1. 一种用于制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法, 包括以下步骤:
 - (1) 在反应器中,
 - (1-1) 使 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷与氟化氢反应, 其中氟化氢的量相对于每摩尔 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷为 10 ~ 100 摩尔;
 - (1-2) 在由 $1.5 < m < 3$ 的组成式 CrO_m 表示的铬氧化物或通过使所述铬氧化物氟化而得到的氟化铬氧化物的存在下;
 - (1-3) 在氧的存在下, 其中氧的量相对于每摩尔 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷为 0.02 ~ 1 摩尔; 以及
 - (1-4) 在 320 ~ 390°C 温度范围内的气相中, 从而获得含有 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的反应产物。
 2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中步骤 (1) 中获得的所述反应产物包含氯化氢、2, 3, 3, 3- 四氟丙烯、至少一种选自 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯和 1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷的化合物、及氟化氢; 且所述制备方法还包括以下步骤:
 - (2) 在所述反应器中使所述反应产物中的至少一种选自 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯和 1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷的化合物以及氟化氢再循环。
 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中氟化氢的量相对于每摩尔 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷为 15 ~ 50 摩尔。
 4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述反应器的反应压力为 0.08 ~ 0.8MPa。
 5. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中连续执行步骤 (1) 和步骤 (2)。

用于制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法。

背景技术

[0002] 作为卤代丙烯且由化学式 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HF0-1234yf) 表示的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯是用作制冷剂的化合物。2, 3, 3, 3- 四氟丙烯具有零臭氧损耗潜势 (ODP) 和极低的全球变暖潜能 (GWP), 因此作为可用作含氯氟烃替代品的制冷剂、混合制冷剂等的组分而引起注意。此外, 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯不仅可用作推进剂、传热介质、或灭火剂, 而且可用作聚合物中的单体组分。

[0003] 作为用于制备 HF0-1234yf 的制备方法, 例如, 专利文献 1 公开一种制备方法, 其中由 $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$ (X 是任何选自 F、Cl、Br、和 I 的卤素, 且各个 X 可以相同或不同) 表示的化合物在气相中与 Cr 催化剂反应, 从而直接产生 HF0-1234yf, 其作为含有 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HF0-1234yf) 的产物的组分。然而, 该方法不实用, 因为由于形成许多杂质, 其收率较低, 从而需要改进, 并且还因为催化剂在较短时间内劣化。

[0004] 进一步地, 以下列出的专利文献 2 公开一种用于制备 HF0-1234yf 的方法, 其中作为起始材料的由 $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}$ 表示的 HCC-1230xa 在氟化催化剂的存在下与 HF 反应, 以便制备由 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 表示的 HCFC-1233xf, 且进一步地, 通过由 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 表示的 HCFC-244bb 制备 HF0-1234yf。然而, 该方法有经济上的问题, 因为步骤复杂且长, 具有很多阶段。

[0005] 此外, 以下列出的专利文献 3 公开一种方法, 其中作为起始材料的由 $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 表示的 HCC-240db 在气相中在 255°C 的反应温度在氟化 Cr 催化剂的存在下与 HF 反应。然而, 该方法不被认为是实用的 HF0-1234yf 制备方法, 因为 HF0-1234yf 仅以 0.5% 的量与 HFC-245cb 联合产生, 且主要产物是 HCFC-1233xf (98.3% 产生)。

[0006] 进一步地, 以下列出的专利文献 4 公开一种用于制备 HF0-1234yf 的方法, 其中作为起始材料的由 $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ 表示的 HCC-1230xa 在夹带氧的气相中在由 HF 在 150psi 或更高压力下活化的氟化催化剂的存在下与 HF 反应, 从而通过单步反应制备 HF0-1234yf。然而, 因为在该方法中使用 HCC-1230xa 作为起始材料, 因此催化剂劣化因烯烃聚合而增加, 且需要氧夹带和稳定剂诸如聚合抑制剂两者, 以抑制劣化。这引起经济成本的增加。

[0007] 如上所述, 所有这些方法都有问题, 因此需要进一步的改进。它们不被认为是工业制备 HF0-1234yf 的有效方法。

[0008] 引用列表

[0009] 专利文献

[0010] PLT1 :W02008/054781

[0011] PLT2 :W02007/079431

[0012] PLT3 :US2009/0240090

[0013] PLT4 :W02009/158321

发明内容

[0014] 技术问题

[0015] 鉴于上述常规技术的当前情况而完成本发明。本发明的主要目的是提供通过适用于在工业规模上实施的简单且经济有利的方法来有效地制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf) 的方法。

[0016] 问题的解决方案

[0017] 本发明人进行了广泛的研究以便实现以上目的, 结果出人意外地发现可以通过如下方法经由单步反应操作以高收率制备期望的 HF0-1234yf, 在该方法中, 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷 (HCC-240db) 用作起始材料, 且在特定铬氧化物催化剂的存在下在氧存在下在加热下的气相中与氟化氢 (HF) 反应。进一步地, 本发明人发现可以通过消除常规 HF0-1234yf 制备方法中的问题来在工业规模上有效地制备 HF0-1234yf, 且完成本发明。在本发明中, 术语“铬氧化物催化剂”可以指铬氧化物或通过使铬氧化物氟化而得到的氟化铬氧化物。

[0018] 此外, 在本发明中不需要稳定剂例如聚合抑制剂, 因为使用 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷 (HCC-240db) 作为起始材料。进一步地, 在反应器出口处的产物之中, 至少一种由结构式 CF_3R (R 是 $-CCl=CH_2$ 的化合物 (HCFC-1233xf), 和 R 是 $-CF_2CH_3$ 的化合物 (HFC-245cb)) 表示的化合物 (有用材料) 和氟化氢 (HF) 在反应器中再循环。这使得可以通过简单的方法有效地制备 HF0-1234yf。

[0019] 具体地, 本发明提供以下用于制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法。

[0020] 1. 一种用于制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法, 包括以下步骤:

[0021] (1) 在反应器中,

[0022] (1-1) 使 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷与氟化氢反应, 其中氟化氢的量相对于每摩尔 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷为 10 ~ 100 摩尔;

[0023] (1-2) 在由组成式 CrO_m ($1.5 < m < 3$) 表示的铬氧化物或通过使铬氧化物氟化而得到的氟化铬氧化物的存在下;

[0024] (1-3) 在氧的存在下, 其中氧的量相对于每摩尔 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷为 0.02 ~ 1 摩尔; 以及

[0025] (1-4) 在 320 ~ 390°C 温度范围内的气相中, 从而获得含有 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的反应产物。

[0026] 2. 根据项 1 所述的制备方法, 其中

[0027] 步骤 (1) 中获得的反应产物含有氯化氢、2, 3, 3, 3- 四氟丙烯、至少一种选自 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯和 1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷的化合物、及氟化氢; 且

[0028] 该制备方法还包括以下步骤:

[0029] (2) 在反应器中使反应产物中的至少一种选自 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯和 1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷的化合物以及氟化氢再循环。

[0030] 3. 根据项 1 或 2 所述的方法, 其中氟化氢的量相对于每摩尔 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷为 15 ~ 50 摩尔。

[0031] 4. 根据项 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其中反应器的反应压力为 0.08 ~ 0.8MPa。

[0032] 5. 根据项 2 ~ 4 中任一项所述的方法, 其中连续执行步骤 (1) 和步骤 (2)。

[0033] 下面具体地描述用于制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的本发明方法。

[0034] (1) 起始化合物

[0035] 在本发明中,使用 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db)作为起始化合物。可通过使用以上化合物作为原料根据稍后描述的条件与氟化氢(HF)反应来经单步反应方法以高收率制备期望的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234yf)。1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db)在易得性和低成本方面而言是有利的起始化合物。

[0036] (2) 反应方法

[0037] 本发明的制备方法是如下方法,其中在反应器中,1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db)在特定铬氧化物催化剂的存在下在氧存在下在加热下的气相中与氟化氢反应。具体地,用于制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的本发明方法特征在于包括以下步骤:

[0038] (1) 在反应器中,

[0039] (1-1) 使 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷与氟化氢反应,其中氟化氢的量相对于每摩尔 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷为 10 ~ 100 摩尔;

[0040] (1-2) 在由组成式 CrO_m ($1.5 < m < 3$) 表示的铬氧化物或通过使铬氧化物氟化而得到的氟化铬氧化物的存在下;

[0041] (1-3) 在氧的存在下,其中氧的量相对于每摩尔 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷为 0.02 ~ 1 摩尔;以及

[0042] (1-4) 在 320 ~ 390°C 温度范围内的气相中,从而获得含有 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的反应产物。

[0043] 可通过使起始化合物与氟化氢在这样的条件下反应来经单步反应方法以高选择性获得期望的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0044] 在本发明的制备方法中,重要的是上述起始化合物在气相中与氟化氢反应。本发明方法中使用的反应器的形状没有特别限制。例如,可使用由催化剂填充的绝热反应器、使用加热介质来去除热并使反应器中温度分布均匀的多管式反应器、和其他类似的反应器。关于反应器的材料,优选使用由抗氟化氢腐蚀作用的材料例如哈司特镍合金(Hastelloy)、铬镍铁合金(Inconel)、蒙乃尔合金(Monel)和耐热铬镍铁合金(Incoloy)形成的反应器。

[0045] 氟化氢(HF)通常可以以气相与起始化合物一起供应到反应器。相对于每摩尔上述 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(起始化合物,HCC-240db),所供应的氟化氢的量在 10 ~ 100 摩尔的范围内,优选约 15 ~ 50 摩尔,且更优选约 15 ~ 35 摩尔。可通过将所供应的氟化氢量设定在以上范围内来减少杂质的形成,使得可以以高选择性和高收率从产物中回收 HFO-1234yf。

[0046] 通常相对于每摩尔作为起始化合物的 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db)以 0.02 ~ 1 摩尔的量供应氧。相对于每摩尔 HCC-240db,优选以约 0.05 ~ 0.5 摩尔,更优选以约 0.05 ~ 0.4 摩尔的量供应氧。将所供应的氧量设定在以上范围内,从而使得可以防止催化剂劣化并保持高催化活性。关于氧供应形式,氧可单独供应,或氧可用惰性气体例如氮(其可作为空气供应)、氦、氩等稀释。

[0047] 进一步地,反应温度(即反应器中的温度)在 320 ~ 390°C 的范围内,且更优选约 330 ~ 380°C。这些是在气相中进行反应的温度范围。当温度高于上述温度范围时,HFO-1234yf 的选择性降低;而当温度低于上述温度范围时,可保持较好催化活性的时间被缩短。因此,这两种情况都不是优选的。

[0048] 在上述反应条件下且在特定铬氧化物催化剂(稍后描述)的存在下,可以在反应器

出口处获得含有 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (2, 3, 3, 3- 四氟丙烯, HF0-1234yf) 的反应产物, 且可从反应产物中分离并回收 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (2, 3, 3, 3- 四氟丙烯, HF0-1234yf)。

[0049] 除 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (2, 3, 3, 3- 四氟丙烯, HF0-1234yf) 之外, 步骤(1) 中获得的反应产物还包含由起始化合物即 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db) 形成的氯化氢(HCl), 以及供应的氟化氢(HF)。进一步地, 存在如下情况, 即反应产物包含至少一种选自 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯, HCFC-1233xf) 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷, HFC-245cb) 的化合物。

[0050] 在这种情况下, 在从这些组分中分离并回收 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (2, 3, 3, 3- 四氟丙烯, HF0-1234yf) 并且去除氯化氢(HCl) 之后, 优选在步骤(1) (步骤(2)) 中使用的反应器中使至少一种选自 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯, HCFC-1233xf) 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷, HFC-245cb) 的化合物(有用材料) 以及氟化氢(HF) 再循环。通过进一步执行该再循环操作, 可以以高收率制备 HF0-1234yf。

[0051] 当使有用材料再循环时(步骤(2)), 诸如供应的氟化氢和氧的量、使用的催化剂类型诸如铬氧化物、及反应温度等条件优选如步骤(1) 中所述。

[0052] 还可以由至少一种选自 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯和 1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷的化合物(有用材料) 通过将有用材料供应到另一不同反应器来制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯。

[0053] 关于反应器中反应期间的压力, 反应可在上述 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db) 和氟化氢可以以气相存在的压力下进行, 且反应可在常压、增压、或减压下进行, 优选在 0.08 ~ 0.8Mpa 的范围内。

[0054] 虽然反应时间没有特别限制, 但是由 W/Fo 表示的接触时间, 即填充催化剂的量 W (g) 与供应到反应器的原料气体的总流速 Fo (在 0°C 、1atm 下的流速 :cc/sec) 的比率, 通常可调整到 2 ~ 30g · sec/cc 的范围, 且优选约 4 ~ 20g · sec/cc。通过将反应时间(W/Fo) 设定到上述范围内, 可以保持 HF0-1234yf 的高选择性。

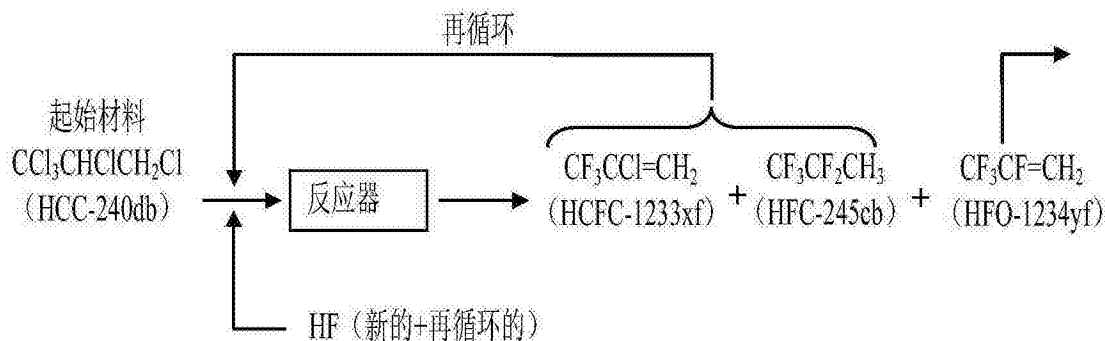
[0055] 反应器中反应期间的上述压力和反应时间可应用到步骤(1) 和(2) 两者。

[0056] 进一步地, 在本发明的制备方法中, 可通过以连续方式执行步骤(1) 和(2) 来以更佳收率制备 HF0-1234yf。例如, 步骤(1) 和(2) 可通过以下方式作为连续操作执行 : (i) 执行步骤(1) 的反应 ; (ii) 从反应器出口组分中分离和去除 HCl ; (iii) 然后分离 HF0-1234yf ; 且随后 (iv), 使 HFC-245cb 和 HCFC-1233xf 中的至少一种化合物再循环。

[0057] 这样, 可在上述范围内的反应条件下且通过使用下述催化剂而实现优异的 HF0-1234yf 制备方法。可在通过蒸馏等纯化 HF0-1234yf 以去除由反应形成的杂质之后回收通过分离和回收获得的 HF0-1234yf, 且 HF0-1234yf 可照原样用于预期应用或转化成不同的化合物。

[0058] 在以下方案中示出由 HCC-240db 制备 HF0-1234yf 的本发明概念。

[0059]



[0060] 在本发明中使用的特定催化剂中,可用铬氧化物的实例是由组成式 CrO_m 表示的铬氧化物,其中 m 在 $1.5 < m < 3$ 的范围内,优选 $2 \leq m \leq 2.75$,且更优选 $2 \leq m \leq 2.3$ 。铬氧化物催化剂的形式没有限制。只要该形式适用于反应,可使用任何形式的铬氧化物催化剂,诸如粉末或球粒(pellet),其中特别优选球粒。

[0061] 例如,可通过日本未审查专利公开第 H05-146680 号中公开的方法制备上述铬氧化物催化剂。进一步地,还可通过日本未审查专利公开第 H05-146680 号中公开的方法制备氟化的铬氧化物。例如,用氟化氢使通过上述方法获得的铬氧化物氟化(HF 处理),从而获得氟化的铬氧化物。氟化温度例如是约 $100 \sim 460^\circ\text{C}$ 。

[0062] 催化剂的表面积通过氟化处理减少。通常,催化剂在比表面积较高时变得更活化。氟化时的比表面积优选为约 $25 \sim 130\text{m}^2/\text{g}$,且更优选为约 $40 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$;然而,其不限于该范围。

[0063] 可在实施本发明的方法(稍后描述)之前通过将氟化氢供应到填充有铬氧化物的反应器中来执行铬氧化物的氟化反应。在通过该方法使铬氧化物氟化后,可通过将 1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)作为原料供应到反应器中进行 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf) 的形成反应。

[0064] 氟化程度没有特别限制。例如,可适当地使用包含约 $10 \sim 30\%$ 氟的铬氧化物。

[0065] 进一步地,本发明还可使用日本未审查专利公开第 H11-171806 号中公开的无定形铬类催化剂作为铬氧化物催化剂或氟化的铬氧化物催化剂,该无定形铬类催化剂主要包括如下铬化合物,该铬化合物包含至少一种选自铟、镓、钴、镍、锌、和铝的金属元素,其中铬化合物中铬的平均价数为 $+3.5$ 或更高且 $+5.0$ 或更低。

[0066] 包括铬氧化物或氟化铬氧化物的上述氟化催化剂可用作支承在载体诸如氧化铝或活性炭上。

[0067] 因为本发明将经氟化处理的铬氧化物用于反应,所以特别优选使用氟化的铬氧化物。

[0068] 发明的有利作用

[0069] 根据本发明,可通过使用 1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)作为原料的逐步反应操作在相对较短的接触时间内以高选择性和高收率制备 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。进一步地,根据本发明的方法,可以以高收率获得 HFO-1234yf,且还可以以高选择性和高收率获得有用材料,诸如 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1233xf) 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb),这是与 HFO-1234yf 不同的化合物且是 HFO-1234yf 的前体。进一步地,可使有用材料再循环,诸如 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1233xf) 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb),以便用作 HFO-1234yf 的原

料。

[0070] 此外,可在诸如常压、减压等温和条件下执行本发明的制备方法。其是利用适用于连续制备的气相的制备方法。

[0071] 进一步地,根据本发明的方法,可通过消除使用催化剂的常规制备方法的缺点来获得期望的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯,同时保持催化剂的长寿命。

[0072] 因此,本发明的方法在工业上作为用于制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234yf)的方法是很有用的。

具体实施方式

[0073] 下面参考本发明的作为原料的 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db)的制备例和实施例进一步详细描述本发明。

[0074] 制备例 1

[0075] 依次执行以下步骤(1)到(3),从而制备 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db)。

[0076] (1) 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷(HCC-250fb) 制备步骤

[0077] 将软质铁粉(9.72g, 171mmol)、磷酸三乙酯(48g, 260mmol)、氯化铁(200mg)、和四氯化碳(810g, 5.26mol)置于高压釜(1,000mL)中,该高压釜装配有温度计、真空管线、氮吹扫管线、进料管线、计量器、和压力开启阀。用氮吹扫混合物 5 次且用乙烯吹扫 1 次。对高压釜的内部抽真空,且在搅拌下供应乙烯直到计示压力为 0.4MPa。当高压釜加热到 110°C 时开始反应。内部温度升高到 134°C,且压力从 0.8MPa 降到 0.25MPa。在将乙烯压力保持在 0.8MPa 的同时,在 120°C 的内部温度下搅拌混合物 9 小时。随后,注入磷酸三乙酯(24g, 130mmol),且在 120°C 进一步进行反应 7 小时。

[0078] 在反应完成后,通过气相色谱分析粗产物,并确认四氯化碳的完全消耗。用粗产物三倍体积量的水洗涤粗产物两次,且在硫酸镁上干燥有机层,从而获得具有 79.8% 的气相色谱纯度的 HCC-250fb。副产物是 HCl 键合到乙烯的低聚物。

[0079] 在减压(10mmHg)下蒸馏由此获得的粗产物以便收集 70 ~ 74°C 的馏分,从而获得具有 98% 或更高纯度的 HCC-250fb (814g, 4.94mol, 91% 的收率)。

[0080] (2) 1, 1, 3- 三氯丙烯(HCC-1240za) 和 3, 3, 3- 三氯丙烯(HCC-1240zf) 制备步骤

[0081] 将步骤(1)中获得的 HCC-250fb (540g, 3.0mol)、40%KOH 水溶液(630g)、和相转移催化剂(Aliquat336, 10g)置于四颈烧瓶(1,000mL)中,该四颈烧瓶装配有温度计和冷却管。在搅拌下使混合物在 80°C 油浴中反应 3 小时。反应完成后,冷却反应产物且在减压(10 ~ 20mmHg)下蒸馏以便收集 67.7 ~ 81.9°C 的馏分,从而获得具有比率 HCC-1240zf:HCC-1240za=62:38 的混合物(390g, 2.68mol, 89.3% 的收率)。

[0082] (3) 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db) 制备步骤

[0083] 将步骤(2)中获得的 1, 1, 3- 三氯丙烯(HCC-1240za) 和 3, 3, 3- 三氯丙烯(HCC-1240zf) 的混合物(265g)置于装配有高压汞蒸气灯、磁搅拌器、和两个气体入口的烧瓶(500mL)中,随后在冰浴中冷却到 0°C。内容物在被紫外光照射的同时被搅拌,且将氯气以 20 ~ 120mL/min 从一个气体入口引入到内容物液面之上的空间。不定期地对反应混合物取样,以通过气相色谱分析反应混合物,以便测量氯化程度。三个小时后,所有三氯丙烯都被消耗,且获得 370g 产物。在减压(3mmHg)下蒸馏由此获得的产物以便收集 51 ~ 53°C

的馏分,从而获得具有 99.6% 纯度的 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db) (330g)。

[0084] 实施例 1

[0085] 将 17.2g 通过使包括 $\text{CrO}_{2.0}$ 组成的铬氧化物氟化而获得的催化剂(含有约 17.0% 的氟)填充到由哈司特镍合金制成的管式反应器中,该管式反应器具有 15mm 的内径和 1m 的长度。在反应器内部,将插入管从顶部插入以在三个点测量催化填充床反应器内部的温度,且这些温度的平均值被认为是反应温度。

[0086] 将反应器的内部保持在大气压力(1atm)和 300°C,且将 160cc/min(在 0°C、1atm 下的流速)的无水氟化氢(HF)和 100cc/min(在 0°C、1atm 下的流速)的氮(N_2)向反应器供应 2 小时。随后,停止供应氮(N_2),将反应器温度改变为 360°C,且将氧(O_2)以 2.0cc/min(在 0°C、1atm 下的流速)向反应器额外供应 1 小时。然后,将 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db, 99.6% 的纯度)以 10.0cc/min 的速度(在 0°C、1atm 下的流速)供应,且在此时开始反应。HF 与 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷(HCC-240db) 的摩尔比为 16, 且接触时间(W/F_0)为 6.0g·sec/cc。

[0087] 在反应产物中,以下述方式对具有 50°C 或更高沸点的高沸点产物进行定量。具体而言,将溶解预定量全氯乙烯作为内标物的 HCFC-225 与冰水混合以实现液体分离。将反应器出口组分鼓泡到 HCFC-225 层一段时间以便从 HCFC-225 层提取有机材料,且氟化氢和氯化氢中的酸内容物溶解到冰水中。

[0088] 将提取物加热到 20°C,且通过使用 DB-624 (60m) 毛细管柱作为柱的气相色谱(FID)分析 HCFC-225 层。通过考虑气相色谱中各个产物的系数,基于作为内标物的全氯乙烯的检测面积与各个产物的检测面积的比率,将各个产物的产生量转化为摩尔比。

[0089] 另一方面,以下述方式对具有 50°C 或更低沸点的低沸点产物进行定量。具体而言,串联且填充有水的两个洗涤柱与反应器出口连接且浸入水浴中以便初步加热到 60°C。随后,将反应器流出物引入到洗涤柱中且对其进行鼓泡以便洗涤酸内容物。然后,收集通过 CaCl_2 管脱水的气体组分,且通过气相色谱(FID)对其进行分析。这时,将预定量作为内标物的 HFC-32 与来自反应器出口侧的反应器流出物一起引入到洗涤柱。使用 GS-GasPro(60m) 毛细管柱作为柱。通过考虑气相色谱中各个产物的系数,基于作为内标物的 HFC-32 的检测面积与各个产物的检测面积的比率,将各个产物的产生量转化为摩尔比。

[0090] 使用以上方法,反应器出口组分从反应开始随着时间的推移而被定量。表 1 分别示出实施例 1-1 和 1-2 的在反应开始之后 22 小时和 165 小时获得的结果。

[0091] 该实施例中获得的产物如下。在以下四个化合物中,所有除期望化合物(即 HF0-1234yf)之外的化合物都是 HF0-1234yf 的前体,且被认为是有用材料,因为可使它们再循环且用作原料。

[0092] $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HF0-1234yf)

[0093] $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1233xf)

[0094] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb)

[0095] 以下化合物被认为是该反应中形成的杂质。

[0096] $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$ (HCFC-1223xd-E 形式 +Z 形式)

[0097] $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (HCFC-1233zd-E 形式 +Z 形式)

[0098] $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (HFC-1234ze-E 形式 +Z 形式)

[0099] $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (HFC-245fa)

[0100] $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (HFC-1243zf)

[0101] 实施例 2

[0102] 在与实施例 1 相似的条件下进行反应,不同之处在于所使用的填充催化剂的量改变为 39.0g;将无水氟化氢(HF)以 224cc/min (在 0°C、1atm 下的流速)供应到反应器;将氧(O_2)以 0.8cc/min (在 0°C、1atm 下的流速)供应到反应器;将 1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db,99.6%的纯度)以 8.0cc/min (在 0°C、1atm 下的流速)供应到反应器;且将反应温度改变为 355°C。HF 与 1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)的摩尔比为 28,且接触时间(W/F_0)为 $10.1\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 。表 1 示出反应开始后 39 小时时间点的分析结果。

[0103] 实施例 3

[0104] 在与实施例 1 相似的条件下进行反应,不同之处在于所使用的填充催化剂的量改变为 34.0g;将无水氟化氢(HF)以 192cc/min (在 0°C、1atm 下的流速)供应到反应器;将 1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db,99.6%的纯度)以 8.0cc/min (在 0°C、1atm 下的流速)供应到反应器;且将反应温度改变为 345°C。HF 与 1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)的摩尔比为 24,且接触时间(W/F_0)为 $10.1\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 。表 1 示出反应开始后 28 小时时间点的分析结果。

[0105] 下面示出比较例以便比较本发明的特征。

[0106] 比较例 1

[0107] 在与实施例 1 相似的条件下进行反应,不同之处在于将氧(O_2)以 4.0cc/min (在 0°C、1atm 下的流速)供应到反应器且将反应温度改变为 305°C。HF 与 1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)的摩尔比为 16,且接触时间(W/F_0)为 $5.9\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 。表 2 示出比较例 1 的反应开始后 166 小时获得的结果。

[0108] 除实施例中描述的产物之外,在该比较例中还形成起到中间体作用的化合物。这些化合物如下:

[0109] $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (HCC-1230xa)

[0110] $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1232xf)

[0111] $\text{CFCl}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1231xf)

[0112] $\text{CF}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-242dc)

[0113] $\text{CFCl}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-241db)

[0114] 比较例 2

[0115] 在与实施例 1 相似的条件下进行反应,不同之处在于将温度改变为 405°C。HF 与 1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)的摩尔比为 16,且接触时间(W/F_0)为 $6.0\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 。表 2 示出比较例 2 的反应开始后 12 小时获得的结果。

[0116] 比较例 3

[0117] 在与实施例 1 相似的条件下进行反应,不同之处在于不将氧(O_2)供应到反应器且将温度改变为 355°C。HF 与 1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)的摩尔比为 16,且接触时间(W/F_0)为 $6.1\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cc}$ 。表 2 分别示出比较例 3-1 和 3-2 的反应开始之后 24 和 190 小时获得的结果。

[0118] 比较例 4

[0119] 在与实施例 1 相似的条件下进行反应,不同之处在于所使用的填充催化剂的量改

变为 15.2g;将无水氟化氢(HF)以 80cc/min (在 0°C、1atm 下的流速)供应到反应器;将氧(O₂)以 1.0cc/min (在 0°C、1atm 下的流速)供应到反应器;且将反应温度改变为 355°C。HF 与 1,1,1,2,3-五氟丙烷(HCC-240db)的摩尔比为 8,且接触时间(W/F₀)为 10.0g·sec/cc。表 2 示出比较例 4 的在反应开始后 16 小时时间点获得的结果。表 1

[0120]

	实施例 1-1	实施例 1-2	实施例 2	实施例 3
反应温度 (°C)	360	360	355	345
摩尔比 (HF/240db)	16	16	28	24
W/F ₀ (g·sec./cc)	6.0	6.0	10.1	10.1
O ₂ /240db (mol%)	20	20	10	25
反应开始后的时间 (h)	22	165	39	28
原料转化 (%)	100	100	100	100
有用材料的选择性 (%)				
HFO-1234yf	13.6	13.7	16.3	12.5
HCFC-1233xf	79.9	79.6	77.2	82.6
HFC-245cd	2.4	2.5	4.3	3.4
杂质的选择性 (%)				
HCFC-1223xd	2.1	2.1	1.0	0.7
HCFC-1233zd	0.3	0.3	0.2	0.1
HFO-1234ze	0.2	0.2	0.1	0.1
HFC-245fa	0.1	0.1	0.1	0
HFC-1243zf	0.2	0.2	0.1	0.1
其他	1.2	1.3	0.7	0.5

[0121] 在该表中,“摩尔比(HF/240db)”是指 HF 与 1,1,1,2,3-五氟丙烷(HCC-240db)的摩尔比。例如,该表显示出在实施例 1-1 中相对于每摩尔 240db 供应 16 摩尔 HF。

[0122] 在该表中,“O₂/240db (mol%)”是指 O₂与 1,1,1,2,3-五氟丙烷按 mol% 计的比率。例如,该表显示出在实施例 1-1 中相对于 100 摩尔 240db 供应 20 摩尔 O₂ (换句话说,相对于每摩尔 240db 供应 0.2 摩尔 O₂)。

[0123] 表 2

[0124]

	比较例1	比较例2	比较例3-1	比较例3-2	比较例4
反应温度 (°C)	305	405	355	355	355
摩尔比 (HF/240db)	16	16	16	16	8
W/F ₀ (g·sec./cc)	5.9	6.0	6.1	6.1	10.0
O ₂ /240db (mol%)	40	20	0	0	10
反应开始后的时间 (h)	166	12	24	190	16
原料转化 (%)	93.2	100	99.6	83.5	100
有用材料的选择性 (%)					
HFO-1234yf	0.2	17.2	1.6	0.2	14.2
HCFC-1233xf	88.2	66.8	93.5	81.0	71.7
HFC-245cd	0.1	1.9	0.4	0.1	2.8
其他中间体的选择性 (%)					
HCC-1230xa	3.0	0	1.2	7.9	1.6
HCFC-1232xf	1.8	0	0.5	5.5	0.9
HCFC-1231xf	0.4	0	0	1.0	0.2
HCFC-242dc	0.5	0	0	0.4	0.6
HCFC-241db	0.3	0	0.1	1.8	0
杂质的选择性 (%)					
HCFC-1223xd	1.9	4.3	0.4	0.3	2.1
HCFC-1233zd	0.4	1.3	0.3	0.3	1.4
HFO-1234ze	0.1	0.6	0.2	0.2	0.5
HFC-245fa	0	0.2	0	0	0.2
HFC-1243zf	0.1	0.6	0.2	0.2	0.4
其他	3.0	7.1	1.6	1.1	3.4

[0125] 在比较例 1 中,反应温度小于 320°C,且不能充分保持催化活性。因此,HFO-1234yf 的选择性低。

[0126] 进一步地,在比较例 2 中,反应温度超过 390°C。有用材料的选择性低,且杂质的选择性高。

[0127] 在比较例 3-1 和 3-2 中,在没有氧供应的情况下进行反应,且催化活性在短时间内下降。因此,HFO-1234yf 的选择性低。

[0128] 在比较例 4 中,相对于每摩尔 HCC-240db 供应的 HF 量少于 10 摩尔,且杂质的选择性高。因此,HFO-1234yf 的选择性低。

[0129] 相比之下,在实施例 中,使用 HCC-240db 作为起始材料通过如下方法获得 HFO-1234yf,在该方法中,HCC-240db 在特定铬氧化物催化剂的存在下在相对于 HCC-240db 为特定量的氧的存在下在加热下与特定量 HF 反应。以高选择性和高收率制备 HFO-1234yf。进一步地,在实施例 中,还以高选择性和高收率获得有用材料诸如 CF₃CCl=CH₂ (HCFC-1233xf)和 CF₃CF₂CH₃ (HFC-245cb),即不同于 HFO-1234yf 的化合物和 HFO-1234yf 的前体。能够使这些有用材料再循环且将其用作原料。