



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115667192 A

(43) 申请公布日 2023.01.31

(21) 申请号 202180036947.6

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

(22) 申请日 2021.05.21

公司 11322

(30) 优先权数据

专利代理人 龙淳 程采

2020-089833 2020.05.22 JP

(51) Int.Cl.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 17/25 (2006.01)

2022.11.17

C07C 21/18 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/019298 2021.05.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/235536 JA 2021.11.25

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 白井隆 岩本智行 仲上翼

小松雄三

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

氟乙烯的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种高效地得到氟乙烯的方法。本发明是选自HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a和HF0—1123中的至少1种氟乙烯化合物的制造方法，包括使选自HFC—134、HFC—134a和HFC—125中的至少1种氟乙烷化合物与氢(H₂)反应的工序。

1. 一种氟乙烯化合物的制造方法，其为选自 (Z) -1,2-二氟乙烯和/或 (E) -1,2-二氟乙烯 (HF0-1132 (Z/E))、1,1-二氟乙烯 (HF0-1132a) 和1,1,2-三氟乙烯 (HF0-1123) 中的至少1种的氟乙烯化合物的制造方法，该制造方法的特征在于：

包括使选自1,1,2,2-四氟乙烷 (HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) 和1,1,1,2,2-五氟乙烷 (HFC-125) 中的至少1种的氟乙烷化合物与氢 (H_2) 反应的工序。

2. 如权利要求1所述的制造方法，其特征在于：

其为 (Z) -1,2-二氟乙烯和/或 (E) -1,2-二氟乙烯 (HF0-1132 (Z/E)) 的制造方法，该制造方法包括使1,1,2,2-四氟乙烷 (HFC-134) 与氢 (H_2) 反应的工序。

3. 如权利要求2所述的制造方法，其特征在于：

包括在所述反应后，由反应生成物回收HF0-1132 (Z/E)，将以HFC-134作为主成分的物料流与以反应后生成的氟化氢 (HF) 作为主成分的物料流分离的工序，

包括将以HFC-134作为主成分的物料流的至少一部分循环用于所述反应，再次与氢 (H_2) 反应的工序。

4. 如权利要求1所述的制造方法，其特征在于：

其为1,1-二氟乙烯 (HF0-1132a) 的制造方法，

该制造方法包括使1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) 与氢 (H_2) 反应的工序。

5. 如权利要求4所述的制造方法，其特征在于：

包括在所述反应后，由反应生成物回收HF0-1132a，将以HFC-134a作为主成分的物料流与以反应后生成的氟化氢 (HF) 作为主成分的物料流分离的工序，

包括将以HFC-134a作为主成分的物料流的至少一部分循环用于所述反应，再次与氢 (H_2) 反应的工序。

6. 如权利要求1所述的制造方法，其特征在于：

其为1,1,2-三氟乙烯 (HF0-1123) 的制造方法，

该制造方法包括使1,1,1,2,2-五氟乙烷 (HFC-125) 与氢 (H_2) 反应的工序。

7. 如权利要求6所述的制造方法，其特征在于：

包括在所述反应后，由反应生成物回收HF0-1123，将以HFC-125作为主成分的物料流与以反应后生成的氟化氢 (HF) 作为主成分的物料流分离的工序，

包括将以HFC-125作为主成分的物料流的至少一部分、所述分离的HFC-125循环用于所述反应，再次与氢 (H_2) 反应的工序。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的制造方法，其特征在于：

所述反应以气相流通式进行。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的制造方法，其特征在于：

所述反应以400℃以上的温度进行。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的制造方法，其特征在于：

所述反应以相对于原料化合物1摩尔，氢 (H_2) 的使用量为0.1~10摩尔 (H_2 /原料化合物的摩尔比) 的方式进行。

11. 如权利要求1~10中任一项所述的制造方法，其特征在于：

所述反应使用金属催化剂进行。

12. 如权利要求11所述的制造方法，其特征在于：

所述金属催化剂为选自氧化铬、氟氧化铬、氟化铬、铜铬氧化物、氟化铜铬氧化物、氧化铝、氟氧化铝、氟化铝、氧化铁、氟氧化铁、氟化铁、氧化镍、氟氧化镍、氟化镍、氧化铜、氟氧化铜、氧化镁、氟氧化镁和氟化镁中的至少1种的金属催化剂。

氟乙烯的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氟乙烯的制造方法。

背景技术

[0002] 专利文献1公开了一种1,2-二氟乙烯(HF0-1132)的制造方法,其特征在于,在氢化催化剂的存在下,使1-氯-1,2-二氟乙烯(HCF0-1122a)与氢以气相反应。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2016-56132号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 本发明的课题在于提供一种能够高效地得到氟乙烯的方法。

[0008] 用于解决课题的技术方案

[0009] 项1. 一种氟乙烯化合物的制造方法,其为选自(Z)-1,2-二氟乙烯和/or(E)-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z/E))、1,1-二氟乙烯(HF0-1132a)和1,1,2-三氟乙烯(HF0-1123)中的至少1种的氟乙烯化合物的制造方法,其包括使选自1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)和1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)中的至少1种的氟乙烷化合物与氢(H₂)反应的工序。

[0010] 项2. 如上述项1所述的制造方法,其为(Z)-1,2-二氟乙烯和/or(E)-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z/E))的制造方法,其包括使1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)与氢(H₂)反应的工序。

[0011] 项3. 如上述项2所述的制造方法,其包括在上述反应后,由反应生成物回收HF0-1132(Z/E),将以HFC-134作为主成分的物料流与以反应后生成的氟化氢(HF)作为主成分的物料流分离的工序,包括将以HFC-134作为主成分的物料流的至少一部分循环用于上述反应,再次与氢(H₂)反应的工序。

[0012] 项4. 如上述项1所述的制造方法,其为1,1-二氟乙烯(HF0-1132a)的制造方法,其包括使1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)与氢(H₂)反应的工序。

[0013] 项5. 如上述项4所述的制造方法,其包括在上述反应后,由反应生成物回收HF0-1132a,将以HFC-134a作为主成分的物料流与以反应后生成的氟化氢(HF)作为主成分的物料流分离的工序,包括将以HFC-134a作为主成分的物料流的至少一部分循环用于上述反应,再次与氢(H₂)反应的工序。

[0014] 项6. 如上述项1所述的制造方法,其为1,1,2-三氟乙烯(HF0-1123)的制造方法,其包括使1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)与氢(H₂)反应的工序。

[0015] 项7. 如上述项6所述的制造方法,其包括在上述反应后,由反应生成物回收HF0-1123,将以HFC-125作为主成分的物料流与以反应后生成的氟化氢(HF)作为主成分的物料

流分离的工序,包括将以HFC—125作为主成分的物料流的至少一部分循环用于上述反应,再次与氢(H₂)反应的工序。

[0016] 项8.如上述项1～项7中任一项所述的制造方法,其中,上述反应以气相流通式进行。

[0017] 项9.如上述项1～项8中任一项所述的制造方法,其中,上述反应以400℃以上的温度进行。

[0018] 项10.如上述项1～项9中任一项所述的制造方法,其中,上述反应以相对于原料化合物1摩尔,氢(H₂)的使用量为0.1～10摩尔(H₂/原料化合物的摩尔比)的方式进行。

[0019] 项11.如上述项1～项10中任一项所述的制造方法,其中,上述反应使用金属催化剂进行。

[0020] 项12.如上述项11所述的制造方法,其中,上述金属催化剂为选自氧化铬、氟氧化铬、氟化铬、铜铬氧化物、氟化铜铬氧化物、氧化铝、氟氧化铝、氟化铝、氧化铁、氟氧化铁、氟化铁、氧化镍、氟氧化镍、氟化镍、氧化铜、氟氧化铜、氧化镁、氟氧化镁和氟化镁中的至少1种的金属催化剂。

[0021] 在本说明书中,如下表述。

[0022] (Z)—1,2—二氟乙烯和/或(E)—1,2—二氟乙烯:HF0—1132 (Z/E)

[0023] HF0—1132 (E):反式—1,2—二氟乙烯

[0024] HF0—1132 (Z):顺式—1,2—二氟乙烯

[0025] 1,1,2,2—四氟乙烷:HFC—134

[0026] 1,1—二氟乙烯:HF0—1132a

[0027] 1,1,1,2—四氟乙烷:HFC—134a

[0028] 1,1,2—三氟乙烯:HF0—1123

[0029] 1,1,1,2,2—五氟乙烷:HFC—125

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明,能够高效地得到氟乙烯。

具体实施方式

[0032] 本发明的课题在于提供解决上述课题的手段。本发明的发明人经过深入研究后发现,通过使氟乙烷化合物HFC—134、HFC—134a或HFC—125与氢(H₂)反应,能够高效地分别制造氟乙烯化合物HF0—1132 (Z/E) HF0—1132a或HF0—1123,解决了上述的课题。

[0033] 本发明是基于上述观点并进一步深入研究而完成的,包括以下的方式。

[0034] 本发明的制造方法是选自HF0—1132 (Z/E)、HF0—1132a和HF0—1123中的至少1种氟乙烯化合物的制造方法,包括使选自HFC—134、HFC—134a和HFC—125中的至少1种氟乙烷化合物与氢(H₂)反应的工序。

[0035] 本发明的制造方法是HF0—1132 (Z/E) 的制造方法,优选包括使HFC—134与氢(H₂)反应的工序。

[0036] 本发明的制造方法是HF0—1132a的制造方法,优选包括使HFC—134a与氢(H₂)反应的工序。

[0037] 本发明的制造方法是HF0—1123的制造方法,优选包括使HFC—125与氢(H₂)反应

的工序。

[0038] 本发明的制造方法通过使氟乙烷化合物HFC—134、HFC—134a或HFC—125(原料化合物)与氢(H₂)反应,利用热分解,产生卡宾(carbene)种,通过偶联反应,分别制造氟乙烯化合物HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123(目标化合物)。

[0039] 对于HFC—134、HFC—134a或HFC—125来说,因热分解而产生的卡宾种是不同的。在HFC—134的热分解中,产生CFH卡宾。在HFC—134a的热分解中,产生CH₂卡宾和CF₂卡宾。在HFC—125的热分解中,产生CF₂卡宾和CFH卡宾。

[0040] 本发明的制造方法优选上述反应以气相流通式进行。

[0041] 本发明的制造方法优选上述反应以400℃以上的温度进行。

[0042] 本发明的制造方法优选上述反应以相对于原料化合物(HFC—134、HFC—134a或HFC—125)1摩尔,氢(H₂)的使用量为0.1~10摩尔(H₂/原料化合物的摩尔比)的方式进行。

[0043] 本发明的制造方法优选上述反应使用金属催化剂进行。

[0044] 本发明的制造方法能够通过1个步骤(单釜合成)由氟乙烷化合物HFC—134、HFC—134a或HFC—125(原料化合物)分别制造氟乙烯化合物HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123(目标化合物)。

[0045] 本发明的制造方法特别地能够由上述廉价的HFC—134、HFC—134a或HFC—125(原料化合物)高效地分别制造上述HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123(目标化合物)。

[0046] 1. 原料化合物

[0047] 本发明的制造方法是用于在氢(H₂)的存在下,通过氟乙烷化合物HFC—134、HFC—134a或HFC—125(原料化合物)的热分解,分别制造氟乙烯化合物HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123(目标化合物)的工艺。在本发明的制造方法中,通过上述热分解,作为HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123的前体,生成卡宾种。

[0048] 本发明的制造方法的原料化合物是HFC—134、HFC—134a或HFC—125。这些卤代乙烷被广泛用于制冷剂、溶剂、发泡剂、喷射剂等用途,是能够通过常规途径获得的。

[0049] 2. 使原料化合物与氢(H₂)反应的工序

[0050] 本发明的制造方法是在氢(H₂)的存在下,通过氟乙烷化合物HFC—134、HFC—134a或HFC—125(原料化合物)的热分解,分别制造氟乙烯化合物HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123(目标化合物)的方法。在本发明的制造方法中,通过上述热分解,生成作为目标化合物前体的卡宾种。

[0051] 在本发明中,优选在作为原料化合物使用HFC—134时,能够制造目标化合物HF0—1132(Z/E)。在本发明中,优选在作为原料化合物使用HFC—134a时,能够制造目标化合物HF0—1132a。在本发明中,优选在作为原料化合物使用HFC—125时,能够制造目标化合物HF0—1123。

[0052] HF0—1132(Z/E)的制造方法包括使HFC—134与氢(H₂)反应的工序。

[0053] HF0—1132a的制造方法包括使HFC—134a与氢(H₂)反应的工序。

[0054] HF0—1123的制造方法包括使HFC—125与氢(H₂)反应的工序。

[0055] 在本发明中,使原料化合物与氢(H₂)反应的工序,优选以气相进行,更优选以气相流通式进行。本发明的制造方法特别优选以使用了固定床反应器的气相连续流通式进行。以气相连续流通式进行的情况下,能够简化装置、操作等,并且在经济上也是有利的。

[0056] 催化剂

[0057] 在本发明中,使原料化合物与氢(H_2)反应的工序优选在催化剂的存在下在气相中进行反应。

[0058] 本工序中使用的催化剂优选活性炭和/或金属催化剂。

[0059] 上述金属催化剂更优选为选自氧化铬、氟氧化铬、氟化铬、铜铬氧化物、氟化铜铬氧化物、氧化铝、氟氧化铝、氟化铝、氧化铁、氟氧化铁、氟化铁、氧化镍、氟氧化镍、氟化镍、氧化铜、氟氧化铜、氧化镁、氟氧化镁和氟化镁中的至少1种的金属催化剂。

[0060] 这些金属催化剂之中,从能够提高反应转化率的观点考虑,更优选使用氧化铬、氟氧化铬、氟化铬、铜铬氧化物、氟化铜铬氧化物、氧化铝、氟氧化铝、氟化铝等。

[0061] 在本工序中,在气相中使原料化合物与催化剂接触时,优选使催化剂以固体的状态(固相)与原料化合物接触。

[0062] 在本工序中,催化剂可以是粉末状,但在气相连续流通式的反应中优选粒料状。

[0063] 上述催化剂的通过BET法测得的比表面积(以下又称为BET比表面积)通常为 $10m^2/g \sim 3,000m^2/g$,优选为 $10m^2/g \sim 400m^2/g$,更优选为 $20m^2/g \sim 375m^2/g$,进一步优选为 $30m^2/g \sim 350m^2/g$ 。通过使催化剂的BET比表面积在上述范围内,催化剂的颗粒的密度不会变得过小,因此能够以高选择率得到目标化合物。并且,也能够提高原料化合物的转化率。

[0064] 作为催化剂使用活性炭的情况下,优选使用破碎炭、成型炭、颗粒炭、球状炭等粉末活性炭。关于粉末活性炭,优选使用在JIS试验中显示4目(4.76mm)~100目(0.149mm)的粒度的粉末活性炭。

[0065] 作为催化剂使用金属催化剂的情况下,优选载持于载体。作为载体,可以列举例如碳、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化锆(ZrO_2)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)等。作为碳,能够使用活性炭、无定形碳、石墨、金刚石等。

[0066] 反应温度

[0067] 在本发明中,使原料化合物与氢(H_2)反应的工序中,从使反应更高效地进行、能够以更高选择率得到目标化合物的观点、抑制转化率下降的观点出发,反应温度的下限值通常为400℃左右,优选为500℃左右,更优选为600℃左右。

[0068] 从更高效地使原料化合物与氢(H_2)反应、能够以更高选择率得到目标化合物的观点、以及抑制因反应生成物分解或聚合而导致选择率下降的观点出发,反应温度的上限值通常为1,200℃左右,优选为1,000℃左右。

[0069] 在本发明中,使原料化合物与氢(H_2)反应的工序优选在400℃~1,200℃左右的范围内进行反应。

[0070] 反应时间

[0071] <不使用催化剂的情况>

[0072] 在本发明中,在不使用催化剂的情况下,使原料化合物与氢反应的工序中反应时间可以以接触时间(V/F_0) [V :反应管的体积(cc), F_0 =原料化合物的流量(cc/sec)]表示。通过延长接触时间,能够提升转化率。另一方面,延长接触时间也会引起原料化合物的流量下降,从而导致生产效率变差。

[0073] 为此,在不使用催化剂的情况下,从能够提高原料化合物的转化率的观点和控制设备成本的观点出发,接触时间优选为5sec~300sec,更优选为10sec~200sec,进一步优

选为15gsec～150sec。上述原料化合物的接触时间是指原料化合物在达到反应温度的配管内流通的滞留时间。

[0074] <使用催化剂的情况>

[0075] 在本发明中,在使用催化剂的情况下,使原料化合物与氢(H₂)反应的工序中,反应时间可以以原料化合物对于催化剂的接触时间(W/F₀) [W:催化剂的重量(g),F₀:原料化合物的流量(cc/sec)]表示。通过延长接触时间,能够提升原料化合物的转化率。另一方面,延长接触时间会引起催化剂的量增多而使设备增大、或原料化合物的流量下降,从而导致生产效率变差。为此,在使用催化剂的情况下,从提高原料化合物的转化率的观点和控制设备成本的观点出发,原料化合物对于催化剂的接触时间(W/F₀)优选为5g·sec/cc～300g·sec/cc,更优选为10g·sec/cc～200g·sec/cc,进一步优选为15g·sec/cc～150g·sec/cc。上述原料化合物对于催化剂的接触时间是指原料化合物与催化剂接触的时间。

[0076] 在本发明中,使原料化合物与氢(H₂)反应的工序在催化剂的存在下以气相进行时,特别是通过与催化剂匹配地调节反应温度和反应时间(接触时间),能够以更高选择率得到目标化合物。

[0077] 反应压力

[0078] 在本发明中,关于使原料化合物与氢(H₂)反应的工序的反应压力,从能够更高效地进行反应的观点出发,优选为-0.05MPa～2MPa,更优选为-0.01MPa～1MPa,进一步优选为常压～0.5MPa。其中,在本发明中,关于压力在没有特别说明的情况下为表压。

[0079] 在反应中,作为使原料化合物与催化剂(金属催化剂等)接触而进行反应的反应器,只要是能够耐受上述温度和压力的反应器,其形状和构造就没有特别限定。作为反应器,可以列举例如立式反应器、卧式反应器、多管型反应器等。作为反应器的材质,可以列举例如玻璃、不锈钢、铁、镍、铁镍合金等。

[0080] 反应的例示

[0081] 在本发明的使原料化合物与氢(H₂)反应的工序中,反应可以通过向反应器中连续地投入原料化合物并从该反应器连续地取出目标化合物的流通式和分批式的任意方式实施。若目标化合物留在反应器中,则会进一步发生反应,因此优选以流通式实施。在本发明中,使原料化合物与氢(H₂)反应的工序以气相进行,特别优选以使用了固定床反应器的气相连续流通式进行。在以气相连续流通式进行的情况下,能够简化装置、操作等,并且在经济上也是有利的。

[0082] 关于进行反应时的气氛,除了与原料化合物发生反应的氢(H₂)之外,从抑制催化剂(金属催化剂等)老化的观点出发,优选存在非活性气体和/或存在氟化氢。该非活性气体优选为选自氮、氦、氩和二氧化碳中的至少1种。这些非活性气体之中,从控制成本的观点出发,更优选氮(N₂)。该非活性气体的浓度优选设为导入反应器内的气体成分的0mol%～99mol%。

[0083] 反应结束后,可以根据需要通过常规方法进行精制处理。

[0084] 氢的使用量(H₂/原料化合物的摩尔比)

[0085] 在本发明的使原料化合物与氢(H₂)反应的工序中,氢(H₂)的使用量没有特别限定。在本发明中,相对于原料化合物(HFC-134、HFC-134a或HFC-125)1摩尔,氢(H₂)的使用量优选设为0.1～10摩尔(H₂/原料化合物的摩尔比)进行,更优选设为0.5～2摩尔(H₂/原料化

合物的摩尔比)进行。在本发明中,在氢(H₂)的存在下,通过原料化合物的热分解,生成作为前体的卡宾种,能够以高转化率(收率)和高选择率分别制造HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123(目标化合物)。

[0086] 循环利用的工序

[0087] 在本发明中,为了回收氟乙烯化合物HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123(目标化合物)的含有比例得到进一步提高的组合物,在上述使原料化合物与氢(H₂)反应的工序之后,可以回收氟乙烷化合物HFC—134、HFC—134a或HFC—125(原料化合物),并将其循环用于上述反应。

[0088] 在本发明中,优选包括在上述使原料化合物与氢(H₂)反应的工序之后,从反应生成物回收氟乙烯化合物HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123(目标化合物),将以氟乙烷化合物HFC—134、HFC—134a或HFC—125(原料化合物)作为主成分的物料流与以反应后生成的氟化氢(HF)作为主成分的物料流分离的工序。

[0089] 在本发明中,优选包括接着将上述分离的以氟乙烷化合物HFC—134、HFC—134a或HFC—125作为主成分的物料流的至少一部分循环用于上述反应,再次与氢(H₂)反应的工序。在本发明中,优选反复地回收氟乙烯化合物HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123(目标化合物),由此能够得到进一步提高了目标化合物的含有比例的组合物。

[0090] 在HF0—1132(Z/E)的制造方法中包括循环利用工序的方法

[0091] HF0—1132(Z/E)的制造方法包括使HFC—134与氢(H₂)反应的工序,优选包括在上述反应后,从反应生成物回收HF0—1132(Z/E),将以HFC—134作为主成分的物料流与以反应后生成的氟化氢(HF)作为主成分的物料流分离的工序,包括将以HFC—134作为主成分的物料流的至少一部分循环用于上述反应,再次与氢(H₂)反应的工序。

[0092] 在HF0—1132a的制造方法中包括循环利用工序的方法

[0093] HF0—1132a的制造方法包括使HFC—134a与氢(H₂)反应的工序,优选包括在上述反应后,从反应生成物回收HF0—1132a,将以HFC—134a作为主成分的物料流与以反应后生成的氟化氢(HF)作为主成分的物料流分离的工序,包括将以HFC—134a作为主成分的物料流的至少一部分循环用于上述反应,再次与氢(H₂)反应的工序。

[0094] 在HF0—1123的制造方法中包括循环利用工序的方法

[0095] HF0—1123的制造方法包括使HFC—125与氢(H₂)反应的工序,优选包括在上述反应后,从反应生成物回收HF0—1123,将以HFC—125作为主成分的物料流与以反应后生成的氟化氢(HF)作为主成分的物料流分离的工序,包括将以HFC—125作为主成分的物料流的至少一部分循环用于上述反应,再次与氢(H₂)反应的工序。

[0096] 3. 目标化合物

[0097] 本发明的制造方法是用于在氢(H₂)的存在下,通过氟乙烷化合物HFC—134、HFC—134a或HFC—125(原料化合物)的热分解,分别制造氟乙烯化合物HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123(目标化合物)的工艺。在本发明的制造方法中,通过上述热分解,作为HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123的前体,生成卡宾种。

[0098] 本发明的制造方法的目标化合物是氟乙烯化合物HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123。通过本发明中的制造方法制得的氟乙烯HF0—1132(Z/E)、HF0—1132a或HF0—1123能够有效地用于例如制冷剂、溶剂、发泡剂、喷射剂、树脂产品原料、有机合成中间体、

热介质等的各种用途。

[0099] 实施例

[0100] 以下,举出实施例对本发明进行说明,但本发明不限于这些实施例等。

[0101] <实施例1>

[0102] 在无催化剂的条件下制造HFO-1132 (Z/E)

[0103] 在反应器(材质:SUS316)中,在氢(H₂)的存在下,通过HFC-134(原料化合物)的热分解,制造了HFO-1132 (Z/E) (目标化合物)。

[0104] HFC-134(原料化合物):3mol%

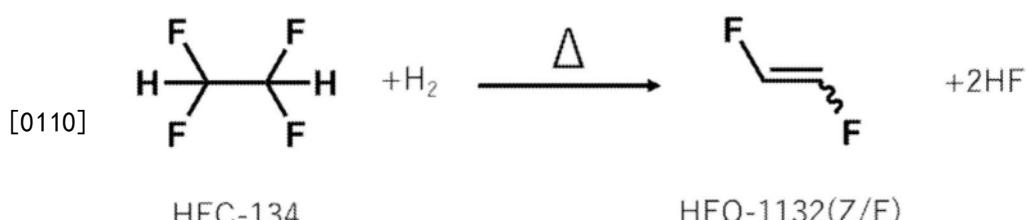
[0105] 氢(H₂):3mol%

[0106] 氮气(N₂)气氛:94mol%

[0107] 反应时间:V/F₀=15s

[0108] 反应温度:500°C

[0109] 反应压力:常压



[0111] [表1]

表1							
原料化合物 HFC-134 的 转化率(%)	选择率(%)						
	HFO-1132(E)	HFO-1132(Z)	甲烷	4F	HFO-1141	c-318	HFC-143
0.29	10	33	14	2	2	32	7

[0113] 4F:四氟乙烯(HFO-1114)

[0114] HFO-1141:氟代乙烯

[0115] c-318:八氟环丁烷(全氟环丁烷)

[0116] HFC-143:1,1,2-三氟乙烷

[0117] “转化率”是指:相对于供给至反应器的原料化合物的摩尔量,来自反应器出口的流出气体(=反应后气体)所含的除该原料化合物以外的化合物的合计摩尔量的比例(摩尔%)。

[0118] “选择率”是指:相对于来自反应器出口的流出气体(=反应后气体)所含的除原料化合物以外的化合物的合计摩尔量,该流出气体所含的化合物的摩尔量的比例(摩尔%)。

[0119] 利用本发明的制造方法,使HFC-134与氢(H₂)以气相流通体系反应,产生CFH卡宾,通过偶联,能够合成HFO-1132 (Z/E)。

[0120] HFO-1132 (Z/E)的选择率为43%。

[0121] 另外,作为副产物,生成了4F、c-318(4F的二聚体)等。

[0122] 可以评价利用本发明的制造方法,通过使HFC-134(原料化合物)与氢(H₂)反应,能够高效地制造HFO-1132 (Z/E)。

[0123] <实施例2~7>

[0124] 在存在催化剂的条件下制造HF0—1132 (Z/E)

[0125] 在反应器(材质:SUS316)的单管中填充金属催化剂,在氢(H₂)的存在下,通过HFC—134(原料化合物)的热分解,制造了HF0—1132 (Z/E) (目标化合物)。

[0126] 催化剂:铜铬氧化物(Calsicat公司:S—93—346A E—103TU) 5g

[0127] 实施例2~6的反应温度:400℃

[0128] 实施例7的反应温度:500℃

[0129] 反应压力:常压

[0130] [表2]

实施例	气相 条件						原 料 化 合 物 HFC-134 的 转 化 率 (%)	选择率(%)						
	反 应 温 度 (℃)	N ₂ (mol %)	原 料 化 合 物 HFC-134 (mol%)	H ₂ (mol%)	W/F ₀ (g*s/ml)	HFO-1132 (E)	HFO-1132 (Z)	甲 烷	4F	HFO-1141	c-3 18	H F C-14 3	其 他	
2	400	0	50	50	15	3.9	12	35	6	0	4	1	1	41
3	400	0	50	50	40	9.8	9	23	4	0	1	0	1	62
4	400	50	25	25	7.5	3.8	11	33	3	0	3	0	1	49
5	400	0	67	33	15	4.9	13	35	3	0	2	0	1	46
6	400	0	40	60	18	5.3	11	26	9	0	4	0	0	50
7	500	50	25	25	7.5	11	9	26	27	0	3	0	0	35

[0132] 实施例2:在铜铬催化剂存在下进行反应。与实施例1的无催化剂条件(500℃)相比,能够以低温(400℃)进行反应,原料化合物HFC—134的转化率得到提高,为3.9%。另外,目标化合物HF0—1132 (Z/E)的选择率比实施例1的无催化剂条件高,为47%。表2中的“其他”主要包括乙烷、乙烯、丙烯等烃系化合物。

[0133] 实施例3:与实施例2(W/F₀=15)相比,将接触时间W/F₀延长至40。原料化合物HFC—134的转化率得到提高,为9.8%。目标化合物HF0—1132 (Z/E)的选择率为32%。“其他”所含的烃系化合物增加,可以认为是发生了氢化。

[0134] 实施例4:与实施例2(W/F₀=15)相比,将接触时间W/F₀缩短至7.5。另外,与实施例2(HFC—134:50、H₂:50)相比,将气相条件变更为N₂:50、HFC—134:25、H₂:25。原料化合物HFC—134的转化率和目标化合物HF0—1132 (Z/E)的选择率与实施例2为同等程度。

[0135] 实施例5:与实施例2(HFC—134:50、H₂:50)相比,将气相条件变更为HFC—134:67、H₂:33。原料化合物HFC—134的转化率和目标化合物HF0—1132 (Z/E)的选择率与实施例2为同等程度。

[0136] 实施例6:与实施例2(HFC—134:50、H₂:50)相比,将气相条件变更为HFC—134:40、H₂:60。原料化合物HFC—134的转化率和目标化合物HF0—1132 (Z/E)的选择率与实施例2为同等程度。

[0137] 实施例7:与实施例4(400℃)相比,将反应温度提升至500℃。原料化合物HFC—134的转化率与实施例4相比得到了提高,为11%。甲烷成为主生成物。

[0138] 可以评价在本发明的制造方法中,使HFC—134(原料化合物)与氢(H₂)在金属催化

剂存在下反应,能够更高效地制造HF0—1132 (Z/E)。在使HFC—134 (原料化合物)与氢 (H_2) 反应时,通过使用金属催化剂(优选铜—铬催化剂),从具有氢还原效果的方面来看,可以理解铬具有作为刘易斯酸的脱HF效果。