公告本 298589

申請日期	84 年 8 月 29 日
案號	84109011
類別	C07C 17/20 // B01J 23/14, 23/16

Int.·Cl[6]

A4
C4

298589

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	一種使氯（氟）丁烷氫氟化之方法
	英文	Process for the hydrofluorination of chloro (fluoro) butane
二、發明創作人	姓名	(1) 巴斯卡・潘尼崔 Pennetreau, Pascal (2) 法蘭西・傑森 Janssens, Francine
	國籍	(1) 比利時　(2) 比利時
	住、居所	(1) 比利時瑞克聖薩Ｂ－一三三〇寶都英大道一九號 19, Avenue Baudouin, B-1330 Rixensart, Belgium (2) 比利時Ｂ－１８００維渥迪・康寧斯羅史汀路一〇六號 Steenweg op Koningslo, 106, B - 1800 Vilvoorde, Belgium
三、申請人	姓名（名稱）	(1) 首威公司 SOLVAY
	國籍	(1) 比利時
	住、居所（事務所）	(1) 比利時布魯塞爾Ｂ一〇五〇・普林斯亞伯特路三十三號 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Brussels, Belgium
	代表人姓名	(1) 保羅・安東尼 Anthoine, Paul

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	，□有 □無主張優先權
法國	1994 年 9 月 5 日	94 10684	☑無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1）

本發明係關於一種使通式爲$C_4H_5Cl_xF_{5-x}$（其中，x＝1至5）的氯（氟）丁烷氫氟化之方法。本發明亦係關於此方法於製備1，1，1，3，3－五氟丁烷上之應用。

MeBee 等人（Ind. Eng. Chem.,39，420（1947）提出一種在氧化汞存在的情況下，以氟化氫進行1，1，1－三氯－3，3－二氟丁烷之氫化反應以製備1，1，1，3，3－五氟丁烷的方法。此已知之用以製備1，1，1，3，3－五氟丁烷的方法因爲使用氧化汞且氫氟反應的產率低（低於15％），所以難以實施於工業上。

本發明的目的是要提出一種能夠避免上述缺點，使通式爲$C_4H_5Cl_xF_{5-x}$（其中，x＝1至5）的氯（氟）丁烷氫氟化之方法，工業上可簡便地實施此方法並能使氟化程度高，氫氟反應產率佳。

此處，本發明係關於在選自元素週期表第IIIa、IVa、IVb、Va、Vb和IVb族金屬之衍生物之觸媒存在的情況下，使用氟化氫，使通式爲$C_4H_5Cl_xF_{5-x}$（其中，x＝1至5）的氯（氟）丁烷氫氟化之方法。

在根據本發明之方法中，所謂的氯（氟）丁烷是指所有通式爲$C_4H_5Cl_xF_{5-x}$（其中，x＝1至5）之直鏈或帶有支鏈的化合物。因此，氯（氟）丁烷含括根據上式的五氯丁烷、氯氟丁烷及這些化合物的二或多者之混合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 2）

在本發明之特別佳的實施例中，氯（氟）丁烷是通式爲$CH_3-CCl_xF_{2-x}-CH_2-CCl_yF_{3-y}$（其中，$x=0$、1或2，$y=0$、1、2或3，$x+y\geq 1$）的化合物。在此實施例中，此氯（氟）丁烷特別包括1，1，1，3，3－五氟丁烷

$CH_3-CCl_2-CH_2-CCl_3$或下列各種氯氟丁烷：

$CH_3-CCl_2-CH_2-CCl_2F$、

$CH_3-CCl_2-CH_2-CClF_2$、

$CH_3-CCl_2-CH_2-CF_3$、

$CH_3-CClF-CH_2-CCl_3$、

$CH_3-CClF-CH_2-CCl_2F$、

$CH_3-CClF-CH_2-CClF_2$、

$CH_3-CClF-CH_2-CF_3$、

$CH_3-CF_2-CH_2-CCl_3$、

$CH_3-CF_2-CH_2-CCl_2$和

$CH_3-CF_2-CH_2-CClF_2$，及這些化合物之混合物。

根據此方法的一個實施例，所選用的氯（氟）丁烷是1，1，3，3－四氟－1－氯丁烷、1，3，3－三氟－1，1－二氯丁烷和1，1，3－三氟－1，3－二氯丁烷。

根據本發明之方法的另一個實施例，所用的氯（氟）丁烷得自偏氯乙烯與氟化氫之反應，如：工業製造1－氯－1，1－二氟乙烷和／或1，1－二氯－1－氟乙烷之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 3）

副產物。在本發明的實施例中，此氯（氟）丁烷可含有他種氯化或氯氟化副產物，如：1，1－二氯－1－氟乙烷、1，1，1－三氯乙烷及氯化或氯氟化的己烷。這些雜質不會對本發明之方法之進行造成顯著之影響，且可於後續步驟中自所得的反應產物中分離出來。

在本發明之方法中，所選用的觸媒是元素週期表第IIIa、IVa、IVb、Va、Vb和IVb族金屬之衍生物。元素週期表第IIIa、IVa、IVb、Va、Vb和IVb族金屬之衍生物是指氫氧化物、氧化物、這些金屬的有機或無機鹽及它們的混合物。此觸媒以選自元素週期表第IVa和Va族金屬之衍生物爲佳，特別是錫和銻衍生物。本發明之方法中，元素週期表第IIIa、IVa、IVb、Va、Vb和IVb金屬之衍生物以鹽類爲佳，以鹵化物爲佳，特別是氯化物、氟化物和氯氟化物。本發明之特別佳的觸媒是銻的氯化物、氟化物和氯氟化物，特別是四氯化錫和五氯化銻。尤以五氯化銻爲佳。

觸媒用量可以有很大的變化。通常是至少0.0001莫耳觸媒／莫耳氯（氟）丁烷，以至少0.01莫耳觸媒／莫耳氯（氟）丁烷爲佳。大部分的情況下，觸媒用量不超過1莫耳觸媒／莫耳氯（氟）丁烷，以不超過0.1莫耳觸媒／莫耳氯（氟）丁烷爲佳。

所用的氟化氫與氯（氟）丁烷之莫耳比通常不小於4。其間的莫耳比以不小於8爲佳。所用的氟化氫與氯（氟）丁烷之莫耳比通常不大於25。其間的莫耳比以不大於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 4）

18爲佳。

氫氟化反應溫度通常不低於50℃，以不低於80℃爲佳。此溫度通常不高於150℃，以不高於130℃爲佳。所用的觸媒是五氯化銻時，於高於100℃的溫度下進行此反應可得到最佳的結果。所用的觸媒是四氯化錫時，於高於120℃的溫度下進行此反應可得到最佳的結果。

本發明之方法以在液相中實施爲佳。此時所用的壓力使反應混合物呈液相。所用的壓力視反應混合物的溫度而定，通常是2巴至40巴。

本發明之方法可於任何耐溫、耐壓和耐反應物（特別是氟化氫）的材質製得的反應器中實施。

本發明之方法可以非連續或連續方式實施。在後者中，自反應混合物中分離出所得的產物並使其他的反應物及產物（特別是未完全氟化的氯（氟）丁烷餾份）循環至反應器中比較有利。

可於封閉或開放系統中實施此方法。在後者中，以由反應混合物中萃取出所形成的氯化氫的一部分或全數爲佳。在此技巧中，可以在煮沸反應器中裝置精餾塔，以使氯化氫與其他產物完全分離。

本發明之方法可有利地藉由通式爲$CH_3-CCl_xF_{2-x}-CH_2-CCl_yF_{3-y}$（其中，x＝0、1或2，y＝0、1、2或3，x＋y≧1）的氯（氟）丁烷之氫氟化反應而製備1，1，1，3，3－五

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 5）

氟丁烷。在本發明之方法的此應用上，氫氟化反應觸媒以元素週期表IVa和Va族金屬的無機鹽比較有利（以氯化物、氟化物和氯氟化物爲佳）。使1，1，1，3，3－五氟丁烷產率最佳的氫氟化反應時間長短視操作條件而定，可由每一特定例子的實驗室試驗而得知。完成氫氟化反應之後，可輕易地回收1，1，1，3，3－五氟丁烷。在實驗室中，有利的操作方法是將反應器冷卻至室溫，並將內容物轉移至裝有水和四氯乙烯的分離漏斗中。自特別今未反應的氟化氫的含水中分離出含有1，1，1，3，3－五氟丁烷的有機相。然後進一步以蒸餾法純化此1，1，1，3，3－五氟丁烷。

下列實例用以說明本發明，但不欲對本發明造成限制。

實例1

使用 Hastelloy® B2不銹鋼製的0．5升壓熱器，此壓熱器配備有攪拌器、溫度探針、爆破盤、浸漬管使得樣品在試驗期間呈液相，及一引入反應物用的入口。

在此事先抽眞空並冷卻至－20℃的反應器中添加109克混合物（此混合物含有73．2重量％ $CH_3-CF_2-CH_2-CClF_2$和19．2重量％實驗式爲$C_4H_5Cl_2F_3$的化合物，餘者（7．6重量％）是1，1－二氯－1－氟乙烷、三氯乙烷和氯氟化的已烷）。先後將0．036莫耳四氯化錫和7．25莫耳氟化氫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 6）

加入其中。

此反應混合物攪拌後逐漸加熱至１００℃，並將壓力調整至２０巴。於１００℃４小時之後，將溫度升至１２０℃。

進行氫氟化反應的同時，以規則的時間間隔自液相中取樣。樣品以四氯乙烯稀釋，以蒸汽相層析法測定其組成。分析結果示於表Ⅰ。

表Ⅰ

反應時間(1)小時	組成% 莫耳數／C4莫耳數(2)		
	$C_4H_3Cl_2F_3$	$CH_3-CF_2-CF_2-CClF_2$	$CH_3-CF_2-CH_2-CF_3$
初混合物	21	79	0
0	11	88	1
0.5	4	93	3
1	2	94	4
2	1	94	5
4	0.5	92	7.5
5.5	0	85	15
6.5	0	70	30
7.5	0	48	52
8.5	0	37.5	62.5
10.5	0	21	79

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 7）

（１）自反應溫度達到１００℃時開始計時

（２）Ｃ４莫耳數＝化合物$C_4H_5Cl_2F_3$、

$CH_3-CF_2-CF_2-CClF_2$和

$CH_3-CF_2-CH_2-CF_3$的總莫耳數。

表Ｉ中所列的結果顯示：在四氯化錫存在的情況下，於１２０℃反應６小時之後，１，１，１，３，３－五氟丁烷的產率接近８０％。

實例２

其程序與實例１類似。

在事先抽眞空並冷卻至－２０℃的反應器中添加１２７克混合物（此混合物含有２４重量％$CH_3-CF_2-CH_2-CClF_2$和９０．３重量％實驗式爲$C_4H_5Cl_2F_3$的化合物，餘者（７．３重量％）是１，１－二氯－１－氟乙烷、三氯乙烷和氯氟化的已烷）。先後將０．０４２莫耳五氯化銻和８．４５莫耳氟化氫加入其中。

此反應混合物攪拌後逐漸加熱至１００℃，並將壓力調整至２０巴。

進行氫氟化反應的同時，以規則的時間間隔自液相中取樣。樣品以四氯乙烯稀釋，以蒸汽相層析法測定其組成。分析結果示於表II。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 8）

表ＩＩ

反應時間(1)小時	組成% 莫耳數／C4莫耳數(2)		
	$C_4H_5Cl_2F_3$	$CH_3-CF_2-CF_2-CClF_2$	$CH_3-CF_2-CH_2-CF_3$
初混合物	97	3	0
0	15	66	19
0.5	<0.5	62	38
1	0	52	48
2	0	43	57
4	0	34	66
6	0	31	69

（１）自反應溫度達到１００℃時開始計時

（２）Ｃ４莫耳數＝化合物$C_4H_5Cl_2F_3$、

$CH_3-CF_2-CF_2-CClF_2$和

$CH_3-CF_2-CH_2-CF_3$的總莫耳數。

表II中所列的結果顯示：在五氯化銻存在的情況下，於１００℃反應６小時之後，１，１，１，３，３－五氟丁烷的產率約７０％。

實例３

所用的程序與實例２類似。在事先抽眞空並冷卻至－２０℃的反應器中添加１２４克混合物（此混合物含有２．４重量％$CH_3-CF_2-CH_2-CClF_2$和９０．３重量％實驗式爲$C_4H_5Cl_2F_3$的化合物，餘者（７．３重量％）是１，１－二氯－１－氟乙烷、三氯乙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 9）

烷和氯氟化的已烷）。先後將0．041莫耳五氯化銻和8．2莫耳氟化氫加入其中。

此反應混合物攪拌後逐漸加熱至120℃，並將壓力調整至20巴。

層析結果示於表III。

表III

反應時間(1)小時	組成% 莫耳數／C4莫耳數(2)		
	$C_4H_5Cl_2F_3$	$CH_3-CF_2-CF_2-CClF_2$	$CH_3-CF_2-CH_2-CF_3$
初混合物	97	3	0
0	0	25	75
0.5	0	7	93
1	0	3	97
2	0	1	99
4	0	<0.5	>99.5

（1）自反應溫度達到120℃時開始計時

（2）C4莫耳數＝化合物$C_4H_5Cl_2F_3$、$CH_3-CF_2-CF_2-CClF_2$和$CH_3-CF_2-CH_2-CF_3$的總莫耳數。

表III中所列的結果顯示：在五氯化銻存在的情況下，於120℃時的氫氟化反應非常迅速，反應0．5小時之後，1，1，1，3，3－五氟丁烷的產率約90％。反應2小時之後，反應趨於完全（99％）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

一種使氯（氟）丁烷氫氟化之方法

一種在選自元素週期表第IIIa、IVa、IVb、Va、Vb和IVb族金屬之衍生物之觸媒存在的情況下，使用氟化氫，使通式爲$C_4H_5Cl_xF_{5-x}$（其中，x＝1至5）的氯（氟）丁烷氫氟化之方法。

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

Process for the hydrofluorination of chloro(fluoro)butane

Process for the hydrofluorination of chloro-(fluoro)butane of general formula $C_4H_5Cl_xF_{5-x}$ in which x = 1 to 5, by means of hydrogen fluoride and in the presence of a catalyst chosen from the derivatives of metals of groups IIIa, IVa, IVb, Va, Vb and VIb of the Periodic Table of the elements.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正 本 298589
補充 85年9月16日

六、申請專利範圍

附件2(A):第84109011號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國85年9月修正

1．一種使用氟化氫使通式爲$C_4H_5Cl_xF_{5-x}$（其中，x＝1至5）的氯（氟）丁烷氫氟化之方法，其特徵爲其包含在選自元素週期表第Ⅳa、Ⅳb、Ⅴa和Ⅴb族金屬之衍生物之觸媒存在的情況下實施氫氟化反應，其中氟化氫與氯（氟）丁烷的莫耳比是至少4。

2．如申請專利範圍第1項之方法，其中，觸媒選自元素週期表第Ⅳa和Ⅳb族金屬之衍生物。

3．如申請專利範圍第2項之方法，其中，觸媒選自錫和銻衍生物。

4．如申請專利範圍第1項之方法，其中，觸媒選自氯化物、氟化物和氯氟化物。

5．如申請專利範圍第4項之方法，其中，觸媒是五氯化銻。

6．如申請專利範圍第1項之方法，其中，觸媒的使用比例是0．001至1莫耳觸媒／莫耳氯（氟）丁烷。

7．如申請專利範圍第1項之方法，其中，氟化氫與氯（氟）丁烷的莫耳比爲4至25。

8．如申請專利範圍第1項之方法，其中，氫氟化反應於50℃至150℃的溫度範圍內進行。

9．如申請專利範圍第1項之方法，其中，氫氟化反

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

應於２巴至４０巴的壓力下以液相進行。

１０．如申請專利範圍第１項之方法，其中，氯（氟）丁烷選自通式爲

$CH_3-CCl_xF_{2-x}-CH_2-CCl_yF_{3-y}$（其中，x＝0、1或2，y＝0、1、2或3，x＋y≧1）的化合物。

１１．如申請專利範圍第１０項之方法，其中，氯（氟）丁烷選自１，１，３，３－四氟－１－氯丁烷、１，３，３－三氟－１，１－二氯丁烷和１，１，３－三氟－１，３－二氯丁烷。

１２．如申請專利範圍第１０項之方法，其中，使偏氯乙烯與氟化氫反應而得到該氯（氟）丁烷。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
泉
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

85.9.16

附件1（A）：第84109011號專利申請案

中文補充資料

民國85年9月呈

實例A($TiCl_4$)

步驟係類似於本案說明書第實施例1－3。

反應器內放入201克混合物（含2.4重量%化學式$C_4H_5Cl_2F_3$之化合物，38.9重量%化學式$C_4H_5Cl_3F_2$之化合物及26.6重量化學式$C_4H_5Cl_4F$之化合物，以及其餘為1,1-二氯-1-氟乙烷，三氯乙烷和氯氟化的己烷），接著依續加入0.055莫耳四氯化鈦和192克氟化氫。

攪拌反應混合物，而後緩緩加熱至115-120℃，且壓力調至25巴，氫氟化反應後接著以規則的時間間隔自液相中取樣，及以層析法分析樣品，分析結果示於表A中。

表 A

反應時間(1)（時）	組成(2)（莫耳/C_4莫耳%）				
	$C_4H_5Cl_4F$	$C_4H_5Cl_3F_2$	$C_4H_5Cl_2F_3$	$C_4H_5ClF_4$	$C_4H_5F_5$
初混合	39.2	57.3	3.6	0.0	0.0
0	0.3	0.2	5.7	3.3	90.5
1	0.2	0.1	1.7	3.7	94.2
2.5	0.1	0.1	0.3	4.0	95.5
5	0.1	0.0	0.1	3.3	96.5

(1)：自反應器的溫度達到115℃時開始算起
(2)：C_4莫耳＝化合物（$C_4H_5Cl_4F$，$C_4H_5Cl_3F_2$，$C_4H_5Cl_2F_3$，$C_4H_5Cl_4F$及$C_4H_5F_5$)之莫耳分率的總和

實例B（$TaCl_5$）

步驟係類似於本案說明書第實施例１－３。

反應器內放入113克混合物（含2.4重量%化學式$C_4H_5Cl_2F_3$之化合物，38.9重量%化學式$C_4H_5Cl_3F_2$之化合物及26.6重量化學式$C_4H_5Cl_4F$之化合物，以及其餘為1,1-二氯-1-氟乙烷，三氯乙烷和氯氟化的己烷），接著依續加入0.025莫耳五氯化鉭和92克氟化氫。

攪拌反應混合物，而後緩緩加熱至115-120℃，且壓力調至25巴，氫氟化反應後接著以規則的時間間隔自液相中取樣，及以層析法分析樣品，分析結果示於表B中。

表 B

反應時間(1)（時）	組成(2)（莫耳/C_4莫耳%）				
	$C_4H_5Cl_4F$	$C_4H_5Cl_3F_2$	$C_4H_5Cl_2F_3$	$C_4H_5ClF_4$	$C_4H_5F_5$
初混合	39.2	57.3	3.6	0.0	0.0
0	0.4	0.6	19.5	16.5	62.9
1	0.3	0.1	8.3	21.1	70.2
2.5	0.3	0.1	1.7	18.5	79.4
5	0.0	0.0	0.3	15.8	83.9

(1)：自反應器的溫度達到115℃時開始算起
(2)：C_4莫耳＝化合物（$C_4H_5Cl_4F$，$C_4H_5Cl_3F_2$，$C_4H_5Cl_2F_3$，$C_4H_5Cl_4F$及$C_4H_5F_5$）之莫耳分率的總和