



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101575263 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 30

(21) 申请号 200910141922. 3

(22) 申请日 2009. 04. 24

(30) 优先权数据

61/047, 613 2008. 04. 24 US

12/419, 002 2009. 04. 06 US

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 汪海有 童雪松

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吕彩霞 范赤

(51) Int. Cl.

C07C 21/18(2006. 01)

C07C 17/25(2006. 01)

B01J 27/132(2006. 01)

B01J 27/10(2006. 01)

B01J 27/12(2006. 01)

B01J 21/18(2006. 01)

C09K 5/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1902152 A, 2007. 01. 24,

CN 101028994 A, 2007. 09. 05,

王博等. 气相氟化催化合成 3, 3, 3- 三氟丙烯的工艺研究. 《应用化工》. 2007, 第 36 卷(第 7 期), 638-640.

陈科峰等. 3, 3, 3- 三氟丙烯生产技术研究进展. 《有机氟工业》. 2007, (第 2 期), 21-23.

审查员 崔义文

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

由 3- 氯 -1, 1, 1, 3- 四氟丙烷脱氟化氢制备 1- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯的方法

(57) 摘要

一种由 3- 氯 -1, 1, 1, 3- 四氟丙烷脱氟化氢制备 1- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯的方法。所述方法具有以下步骤:在催化剂存在下,在足以实现脱氟化氢的条件下使 3- 氯 -1, 1, 1, 3- 四氟丙烷脱氟化氢。优选的催化剂选自:(i) 一种或多种卤化三价或更高价态金属氧化物,(ii) 一种或多种三价或更高价态金属卤化物,和 (iii) 一种或多种天然或合成石墨材料。

1. 一种制备 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,包括:在催化剂存在下,在足以实现脱氟化氢的条件下使 3-氯-1,1,1,3-四氟丙烷脱氟化氢,所述脱氟化氢以气相进行,其中所述催化剂的金属离子选自 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ce^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 及它们的组合,其中所述脱氟化氢在从 100°C 到 600°C 的温度下进行,其中所述脱氟化氢在从 1atm 到 20atm 的压力下进行,其中所述脱氟化氢反应进行的滞留时间为从 0.5 秒到 600 秒,其中所述催化剂选自:(i) 一种或多种卤化三价或更高价态金属氧化物,(ii) 一种或多种三价或更高价态金属卤化物,(iii) 一种或多种天然或合成石墨,和 (iv) 它们的组合。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述催化剂是一种或多种卤化三价或更高价态金属氧化物。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述催化剂是一种或多种所述天然或合成石墨。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中所述反应对 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的选择性是 50% 或更高。

5. 根据权利要求 4 的方法,其中所述选择性是 70% 或更高。

6. 根据权利要求 4 的方法,其中所述选择性是 95% 或更高。

由 3-氯-1,1,1,3-四氟丙烷脱氟化氢制备 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法

[0001] 相关申请的相互参考

[0002] 本申请要求 2008 年 4 月 24 日申请的美国临时申请 NO. 61/047, 613 的优先权, 其全部内容在此引入。

背景技术

1. 技术领域

[0003] 本发明涉及含卤素化合物的脱卤化氢方法。本发明进一步涉及由 3-氯-1,1,1,3-四氟丙烷脱氟化氢制备 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法。

[0004] 2. 相关技术说明

[0005] 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCFC-1233zd, 有顺 $-\text{CHCl} = \text{CHCF}_3$ 和反 $-\text{CHCl} = \text{CHCF}_3$ 两种异构体) 可以用作制冷剂、发泡剂、溶剂、清洁剂, 以及用作合成大分子化合物, 包括聚合物材料及其他氟化化合物中的单体。

[0006] 现有技术公开了多种制备 HCFC-1233zd 的方法。U. S. 5, 710, 352 公开了在氟化催化剂存在下, 1,1,1,3,3-五氯丙烷与氟化氢反应制备 1,1,3,3,3-五氟丙烷和 HCFC-1233zd 的气相法。U. S. 6, 844, 475 公开了在路易斯酸催化剂或路易斯酸催化剂混合物存在下, 1,1,1,3,3-五氯丙烷与氟化氢反应制备 HCFC-1233zd 的低温液相法。

[0007] 需要以高选择性制备 HCFC-1233zd 的有效方法。

发明内容

[0008] 本发明提供一种制备 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCFC-1233zd) 的方法。该方法具有以下步骤: 在催化剂存在下, 在足以实现脱氟化氢的条件下使 3-氯-1,1,1,3-四氟丙烷 (244fa) 脱氟化氢。优选的催化剂选自: (i) 一种或多种卤化三价或更高价态金属氧化物, (ii) 一种或多种三价或更高价态金属卤化物, 和 (iii) 一种或多种天然或合成石墨。

具体实施方式

[0009] HCFC-1233zd 可以在催化剂存在下由 244fa 制备。对优选的催化剂进行选择, 所述反应可以以高选择性进行。所述反应对于有顺 $-\text{CHF} = \text{CHCF}_3$ 和反 $-\text{CHF} = \text{CHCF}_3$ 两种异构体的 HFC-1234ze 竞争脱氟化氢反应具有选择性。

[0010] 所述反应可在三类催化剂中任一类存在下以高选择性进行。所述催化剂是 (i) 卤化三价和更高价态金属氧化物, (ii) 三价和更高价态金属卤化物, 和 (iii) 天然和合成石墨。所述催化剂种类内和种类间的组合也是可行的。

[0011] 对于卤化三价和更高价态金属氧化物及其组合的催化剂, 适合的金属离子包括但不限于下列: Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ce^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Nb^{5+} 和 W^{6+} 。用于卤化金属氧化物形成催化剂的有用试剂包括但不限于下列: HF 、 F_2 、 HCl 、 Cl_2 、

HBr、Br₂、HI 和 I₂。所述催化剂可不负载或负载于基质上。有用的催化剂基质包括但不限于下列：活性碳、石墨、二氧化硅 (silica)、氧化铝、氟化氧化铝和氟化石墨。

[0012] 对于三价和更高价态金属卤化物及其组合的催化剂，催化剂中的金属离子可以为但不限于下列：Al³⁺、Ga³⁺、In³⁺、Sc³⁺、Y³⁺、La³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺、Co³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Ce⁴⁺、Sn⁴⁺、Mn⁴⁺、Nb⁵⁺和 W⁶⁺。催化剂中的卤素 (X) 可以为 F、Cl、Br 或 I。所述催化剂可不负载或负载于基质上。可用基质包括但不限于下列：活性碳、石墨、二氧化硅、氧化铝、氟化氧化铝和氟化石墨。

[0013] 可用石墨催化剂包括天然和合成石墨。可用天然石墨包括但不限于片晶石墨 (crystalline flake graphite)、无定形石墨和块状石墨。

[0014] 所述催化剂可以根据需要再生以维持理想的活性水平。再生可以通过现有技术中已知的任何原位处理完成。一种处理方法是在约 200°C 到约 600°C，优选从约 350°C 到约 450°C 的温度下，将氧气流或以氮气稀释的氧气通过催化剂约 0.5 小时到约 3 天。通过含氧气体后，在约 200°C 到约 600°C，优选在约 300°C 到约 400°C 的温度下，用 HF 处理。上述处理对于卤化三价或更高价态金属氧化物催化剂和三价或更高价态金属卤化物催化剂特别有用。

[0015] 脱氟化氢反应优选在催化剂存在下以气相进行。较不优选的实施方案中，可在液相中进行这样的反应。

[0016] 操作参数，包括如反应温度、压力和滞留时间可影响 244fa 转化率以及 1233zd 选择性的理想水平。所述反应在足以实现脱氟化氢的条件下进行。用所述优选催化剂脱氟化氢生成 HCFC-1233zd 的反应选择性为约 50% 或更高，更优选为约 70% 或更高，最优选为约 95% 或更高。244fa 的转化率优选为约 10% 或更高，更优选为约 50% 或更高，最优选为约 90% 或更高。

[0017] 脱氟化氢反应在足以实现所需转化率的温度下进行。反应温度指的是催化剂床中的平均温度。反应温度优选从约 100°C 到约 600°C，更优选从约 250°C 到约 450°C，再更优选从约 300°C 到约 400°C，最优选从约 300°C 到约 350°C。

[0018] 脱氟化氢反应可在较宽的压力范围内进行，因为压力不是一种特别关键的条件。反应器压力可以为超级大气压、大气压或真空。而在优选的实施方案中，反应在从约 1 到约 20atm，更优选从约 2 到约 6atm 的压力下进行。

[0019] 脱氟化氢反应可在较宽的滞留时间范围内进行，因为滞留时间不是特别关键的条件。而在优选的实施方案中，滞留时间可以为约 0.5 秒到约 600 秒，更优选为约 10 到约 60 秒。

[0020] 脱氟化氢反应一般生成具有 1-氯-3,3,3-三氟丙烯以及一种或多种非 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的化合物的反应产物。所述反应产物一般为以下物质的混合物形式：未反应的起始原料，如 244fa；目标产物，如 HCFC-1233zd；以及副产物，如 HF、HCl、HFC-1234ze 和 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (245fa)。可以从反应产物中以顺式和反式异构体中的一种或两种的形式回收 HCFC-1233zd。

[0021] 反应产物中化合物的回收可以现有技术中任意方式有效进行，如萃取，优选蒸馏。例如，蒸馏可在标准蒸馏塔中以低于约 300psig，优选低于约 150psig，最优选低于 100psig 的压力下进行。蒸馏塔的压力固有决定蒸馏操作温度。可以通过在从约 -40°C 到约 25°C，优选从约 -40°C 到约 -20°C 的温度下操作蒸馏塔回收 HCl。可在从约 -10°C 到约 60°C 温度

下操作蒸馏塔回收 HCFC-1233zd 和 HFC-1234ze。可使用单一或多个蒸馏塔。如果需要的话,通过现有技术中已知方法,如萃取和蒸馏,可将 HCFC-1233zd 中的顺-CHCl = CHCF₃ 和反-CHCl = CHCF₃ 组分分离。

[0022] 在一个优选实施方案中,从反应产物中除去 HCl。更优选,在从反应产物混合物回收 HCFC-1233zd 之前,除去 HCl。任选但并非优选,可回收 HF。可通过将剩余产物混合物通过硫酸萃取剂以去除 HF,接下来从硫酸中解吸萃取的 HF,然后蒸馏解吸的 HF 来回收 HF。

[0023] 实施例

[0024] 实施例 1:氟化金属氧化物催化剂上的 244fa 脱卤化氢反应

[0025] 在实施例 1 中,氟化 Cr₂O₃ 用作脱氟化氢催化剂。将 20cc 的催化剂注入 3/4- 英寸 Monel 反应器中。244fa 在 350°C 下以 12 克 / 小时的速率通过催化剂。

[0026] 如表 1 所示,氟化 Cr₂O₃ 催化剂提供的 1233zd 选择性为约 75%,1234ze 选择性为约 20%。因此,Cr₂O₃ 催化剂对 244fa 脱氟化氢比脱氯化氢反应更有活性(选择性)。反应过程中所有 244fa 被转化。

[0027] 表 1

[0028] (350°C 下氟化金属氧化物催化剂上的 244fa 脱卤化氢反应)

[0029]

催化剂	244fa 转化率(%)	选择性(%)			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	其余
氟化 Cr ₂ O ₃	100.0	20.7	0.0	74.6	4.7

[0030] 实施例 2:负载的和非负载的金属卤化物催化剂上的 244fa 脱卤化氢反应

[0031] 在实施例 2 中,两种三价金属卤化物和一种四价金属氟化物用作脱氟化氢催化剂。将 20cc 每种催化剂注入 3/4- 英寸 Monel 反应器。244fa 进料在 350°C 下,以 12 克 / 小时的速率通过各种催化剂。如表 2 所示,对于三种催化剂,1233zd 均为主要产物。另外,几乎所有 244fa 在 FeCl₃ 和 AlF₃ 催化剂上转化,而约 68% 的 244fa 在 CeF₄ 催化剂上转化。

[0032] 表 2

[0033] (350°C 下负载的和非负载的金属卤化物催化剂上的 244fa 脱卤化氢反应)

[0034]

LiCl 负载量 (wt%)	244fa 转化率 (%)	选择性(%)			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	其余
10wt%FeCl ₃ /碳	99.4	7.1	15.1	77.3	0.4
AlF ₃	100.0	21.8	0.0	77.3	0.9
CeF ₄	68.4	5.1	19.2	66.4	9.3

[0035] 实施例 3:石墨催化剂上的 244fa 脱卤化氢反应

[0036] 在实施例 3 中,Alfa Aesar 石墨片用作脱氟化氢催化剂。将 20cc 的催化剂注入 3/4- 英寸 Monel 反应器中。在 350°C 下,将 244fa 进料以 12 克 / 小时的速率通过催化剂。

如表 3 所示,石墨催化剂提供的 1233zd 选择性为约 95%,1234ze 选择性低于 5%。因此,石墨催化剂对于 244fa 脱氟化氢比脱氯化氢反应更有活性。反应过程中约 27%的 244fa 被转化。

[0037] 表 3

[0038] (350℃下石墨催化剂存在下 244fa 脱卤化氢反应)

[0039]

催化剂	244fa 转化率(%)	选择性(%)			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	其余
Alfa Aesar 石墨片	27.3	3.2	0.0	95.5	1.3

[0040] 应该理解的是,上面所述仅是对本发明的解释。本领域技术人员可在不背离本发明的情况下,设计不同的改变和修饰。因此,本发明旨在包括落入所附权利要求范围内的所有的这些改变、修饰和变化。