



(10) 申请公布号 CN 117377646 A

(43) 申请公布日 2024.01.09

(21) 申请号 202280029060.9

(22) 申请日 2022.04.18

(30) 优先权数据

63/176602 2021.04.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/025161 2022.04.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/225830 EN 2022.10.27

(71) 申请人 科慕埃弗西有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 孙学慧 M·A·布拉德利

K·R·克劳斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 徐厚才 王伦伟

(51) Int.Cl.

C07C 17/20 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

包含3,3,3-三氟丙烯(1243zf)的组合物及其制备和使用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种组合物,该组合物包含3,3,3-三氟丙烯(1243zf)、1,1,1-三氟丙烷(263fb)、氯乙烯单体($\text{CH}_2=\text{CHCl}$)和以下中的至少一者:1,1,1-三氟乙烷(143a)、二氯二氟甲烷(12)、1-氯-1-氟乙烯(1131a)、1-氯-2-氟乙烯(1131)、1,1-二氟乙烷(152a)、1-氯-2-氟乙烷(151)、1-氯-1-氟乙烷(151a)、3-氯-1,1,1-三氟丙烷(253fb)、1,1,1,2-四氟丙烷(254eb)、1,3,3,3-四氟丙烷(254fb)、1,1,1,2-四氟乙烷(134a)、1,1,2,2,2-五氟丙烯(1225zc)、1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)、3-氯-3,3,-二氟丙烯(1242zf)、二氯氟丙烯(1241)、1,1,3-三氯丙烯(1240za)、1,1,1,3-四氯丙烷(250fb)、四氯乙烯(1110)、氯甲烷(40)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)、氯二氟丙烯(1242)、2-氯-1,1,1-三氟丙烷(253db)、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd)、

二氯二氟丙烯(1232)、1,1-二氯乙烯(1130a)、2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db)和五氯氟乙烷(111)。

1. 一种组合物,所述组合物包含:

a) 3,3,3-三氟丙烯(1243zf);

b) 1,1,1-三氟丙烷(263fb);

c) 氯乙烯单体(VCM);和

d) 选自由以下组成的组的至少一种化合物:1,1,1-三氟乙烷(143a)、二氯二氟甲烷(12)、1-氯-1-氟乙烯(1131a)、1-氯-2-氟乙烯(1131)、1,1-二氟乙烷(152a)、1-氯-2-氟乙烷(151)、1-氯-1-氟乙烷(151a)、3-氯-1,1,1-三氟丙烷(253fb)、1,1,1,2-四氟丙烷(254eb)、1,3,3,3-四氟丙烷(254fb)、1,1,1,2-四氟乙烷(134a)、1,1,3,3,3-五氟丙烷(1225zc)、1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)、3-氯-3,3-二氟丙烯(1242zf)、二氯氟丙烯(1241)、1,1,3-三氯丙烯(1240za)、1,1,1,3-四氯丙烷(250fb)、四氯乙烯(1110)、氯甲烷(40)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)、氯二氟丙烯(1242)、2-氯-1,1,1-三氟丙烷(253db)、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd)、二氯二氟丙烯(1232)、1,1-二氯乙烯(1130a)、2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db)和五氯氟乙烷(111)。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物基本上由所述1243zf、所述263fb、所述VCM和所述至少一种化合物组成。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物由所述1243zf、所述263fb、所述VCM和所述至少一种化合物组成。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述1243zf以约55%或更大的摩尔%的量存在于所述组合物中。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述263fb以约0.0001%或更大的摩尔%的量存在于所述组合物中。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述VCM以大于0重量%且小于约1重量%的摩尔%的量存在于所述组合物中。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述至少一种化合物存在于所述组合物中。

8. 一种通过包括以下步骤的方法生产的组合物:

使包含HF和1,1,1,3-四氯丙烷(250fb)的混合物在气相中与氟化催化剂接触以实现所述250fb的氟化并形成所述组合物,所述组合物包含:

a) 3,3,3-三氟丙烯(1243zf);

b) 1,1,1-三氟丙烷(263fb);

c) 氯乙烯单体(VCM);和

d) 选自由以下组成的组的至少一种化合物:1,1,1-三氟乙烷(143a)、二氯二氟甲烷(12)、1-氯-1-氟乙烯(1131a)、1-氯-2-氟乙烯(1131)、1,1-二氟乙烷(152a)、1-氯-2-氟乙烷(151)、1-氯-1-氟乙烷(151a)、3-氯-1,1,1-三氟丙烷(253fb)、1,1,1,2-四氟丙烷(254eb)、1,3,3,3-四氟丙烷(254fb)、1,1,1,2-四氟乙烷(134a)、1,1,2,2,2-五氟丙烷(1225zc)、1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)、3-氯-3,3-二氟丙烯(1242zf)、二氯氟丙烯(1241)、1,1,3-三氯丙烯(1240za)、1,1,1,3-四氯丙烷(250fb)、四氯乙烯(1110)、氯甲烷(40)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)、氯二氟丙烯(1242)、2-氯-1,1,1-三氟丙烷(253db)、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd)、二氯二氟丙烯(1232)、1,1-二氯乙烯(1130a)、2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db)和五氯氟乙烷(111)。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述氟化催化剂包括碳载铬催化剂。
10. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述组合物基本上由所述1243zf、所述263fb、所述VCM和所述至少一种化合物组成。
11. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述组合物由所述1243zf、所述263fb、所述VCM和所述至少一种化合物组成。
12. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述1243zf以约55%或更大的摩尔%的量存在于所述组合物中。
13. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述263fb存在于所述组合物中。
14. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述VCM存在于所述组合物中。
15. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述至少一种化合物存在于所述组合物中。
16. 一种方法,所述方法包括:

使包含3,3,3-三氟丙烯(1243zf)的组合物与氯接触以实现所述3,3,3-三氟丙烯(1243zf)氯化为2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db);

其中所述组合物还包含1,1,1-三氟丙烷(263fb);氯乙烯单体(VCM);和选自以下组成的组的至少一种化合物:1,1,1-三氟乙烷(143a)、二氯二氟甲烷(12)、1-氯-1-氟乙烯(1131a)、1-氯-2-氟乙烯(1131)、1,1-二氟乙烷(152a)、1-氯-2-氟乙烷(151)、1-氯-1-氟乙烷(151a)、3-氯-1,1,1-三氟丙烷(253fb)、1,1,1,2-四氟丙烷(254eb)、1,3,3,3-四氟丙烷(254fb)、1,1,1,2-四氟乙烷(134a)、1,1,2,2,2-五氟丙烯(1225zc)、1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)、3-氯-3,3-二氟丙烯(1242zf)、二氯氟丙烯(1241)、1,1,3-三氯丙烯(1240za)、1,1,1,3-四氯丙烷(250fb)、四氯乙烯(1110)、氯甲烷(40)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)、氯二氟丙烯(1242)、2-氯-1,1,1-三氟丙烷(253db)、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd)、二氯二氟丙烯(1232)、1,1-二氯乙烯(1130a)、2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db)和五氯氟乙烷(111)。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述接触在气相中发生。
18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述接触在没有催化剂的情况下发生。
19. 根据权利要求16所述的方法,其中所述接触在存在氯化催化剂的情况下发生。
20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述氯化催化剂选自以下组成的组:活性炭、氧化铝、氧化铬、另一种过渡金属的氧化物、金属卤化物以及它们的组合。
21. 根据权利要求16所述的方法,其中所述接触在存在能量源的情况下发生。
22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述源包括UV光。
23. 根据权利要求16所述的方法,其中所述接触在液相中发生。

包含3,3,3-三氟丙烯(1243zf)的组合物及其制备和使用方法

技术领域

[0001] 本公开涉及包含3,3,3-三氟丙烯(1243zf)组合物的组合物。更具体地,本公开涉及包含1234zf、1,1,1-三氟丙烷(263fb)和氯乙烯单体($\text{CH}_2=\text{CHCl}$)的组合物。

背景技术

[0002] 氢氟烃(HFC)(诸如氢氟烯烃)已被公开用作有效的制冷剂、灭火剂、热传递介质、推进剂、发泡剂、起泡剂、气态电介质、消毒剂载体、聚合反应介质、颗粒移除流体、载液、抛光研磨剂、置换干燥剂和动力循环工作流体。氢氟烯烃已替代会潜在地损害地球臭氧层的氯氟烃和氢氯氟烃。许多氢氟烃表现出高全球变暖潜能值(GWP)。然而,氢氟烯烃因其反应性烯烃键而具有短大气寿命,因此不会对全球变暖产生广泛影响。

发明内容

[0003] 本公开涉及包含3,3,3-三氟丙烯(1243zf)组合物的组合物。这些组合物可用于替代常规1243zf,也可用于制造其他化合物(诸如243db)的前体,这些其他化合物又可用于制造1234yf的方法中。在一个实施方案中,本发明的含1243zf的组合物可用于制造243db而无需额外的处理或纯化,并且因此,本发明的组合物可提供用于制备243db的成本有效的前体,并且如果需要,243db产物可用于制造1234yf的方法中。

[0004] 在一些实施方案中,本文公开了包含以下物质的组合物:a)3,3,3-三氟丙烯(1243zf);b)1,1,1-三氟丙烷(263fb);c)氯乙烯单体(VCM/1140/ $\text{CH}_2=\text{CHCl}$);和d)以下中的至少一者:1,1,1-三氟乙烷(143a)、二氯二氟甲烷(12)、1-氯-1-氟乙烯(1131a)、1-氯-2-氟乙烯(1131)、1,1-二氟乙烷(152a)、1-氯-2-氟乙烷(151)、1-氯-1-氟乙烷(151a)、3-氯-1,1,1-三氟丙烷(253fb)、1,1,1,2-四氟丙烷(254eb)、1,3,3,3-四氟丙烷(254fb)、1,1,1,2-四氟乙烷(134a)、1,1,2,2,2-五氟丙烯(1225zc)、1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)、3-氯-3,3-二氟丙烯(1242zf)、二氯氟丙烯(1241)、1,1,3-三氯丙烯(1240za)、1,1,1,3-四氯丙烷(250fb)、四氯乙烯(1110)、氯甲烷(40)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)、氯二氟丙烯(1242)、2-氯-1,1,1-三氟丙烷(253db)、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd)、二氯二氟丙烯(1232)、1,1-二氯乙烯(1130a)、2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db)和五氯氟乙烷(111)。

[0005] 在一些实施方案中,本文公开了使包含HF和1,1,1,3-四氯丙烷(250fb)的混合物在气相中与氟化催化剂接触以实现250fb的氟化的组合物。氟化催化剂的示例包括具有或不具有金属掺杂剂的氟化氧化铬。金属掺杂剂可包括锌、镍、钴、铜、铝以及其他合适的金属掺杂剂。氟化催化剂可以是负载的,例如,负载在碳、氧化铝、碳化硅以及其他载体上。

[0006] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了包含1243zf、263fb、VCM和至少一种化合物或基本上由它们组成的组合物。

[0007] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了包含1243zf、263fb、VCM和至少一种化合物或由它们组成的组合物。

[0008] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中1243zf以约55%或更大的摩尔%的量存在于组合物中。

[0009] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中263fb以大于0ppm、大于0ppm至约100ppm、大于0ppm至约50ppm和在一些情况下大于约0.0001%的摩尔%的量存在于组合物中。

[0010] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中VCM以大于0ppm、大于0ppm至约100ppm、大于0ppm至约50ppm和在一些情况下大于约0.0001%或更大的摩尔%的量存在于组合物中。

[0011] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中至少一种化合物以约0.00001%或更大的摩尔%的量存在于组合物中。

[0012] 在一些实施方案中,本文公开了包括使包含3,3,3-三氟丙烯(1243zf)的组合物与氯接触以实现3,3,3-三氟丙烯(1243zf)氯化为2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db)的方法。

[0013] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了其中在液相或气相中发生接触的方法。

[0014] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了其中在不存在HF的情况下发生接触的方法。

[0015] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了其中在存在或不存在氯化催化剂和用能量源(例如,UV光)照射中的至少一者的情况下发生接触的方法。根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了采用升高的温度的方法,并且在一个具体的实施方案中,公开了采用升高的温度而没有催化剂的方法。

[0016] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了其中氯化催化剂是活性炭、氧化铝、氧化铬、另一种过渡金属的氧化物、过渡金属的卤化物或它们的组合的方法。

[0017] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本发明的1243zf组合物可用于制备氟硅中间体、氟硅流体和氟硅橡胶(例如,如美国专利号4,798,818中所述;该专利的公开内容以引用方式并入本文)。

[0018] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本发明的1243zf组合物可用作用于制备HF0-1234yf的中间体。

[0019] 各种实施方案可单独使用或彼此组合使用。通过下面以举例的方式示出本发明原理的更详细的描述,本发明的其他特征和优点将显而易见。

具体实施方式

[0020] 上述一般性描述和以下详细描述仅为示例性和说明性的,并不对本发明构成限制。

[0021] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的过程、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可包括未明确列出的或此类过程、方法、制品或设备固有的其他要素。此外,除非明确指明相反,“或”是指包容性的或且不是排他性的或。例如,条件A或B满足以下条件中的一个:A为真(或存在)且B为假(或不),A为假(或不)且B为真(或存在),以及A和B两者都为真(或存在)。

[0022] 过渡性短语“由……组成”不包括任何未指定的要素、步骤或成分。如果在权利要求书中,那除了通常与之相关联的杂质之外,将不包括对除了所述的那些材料之外的材料的保护。当短语“由……组成”出现在权利要求的主体的从句中,而不是紧接在前序部分之后时,它只限制该从句中所述的要素;其他要素作为整体并不排除在权利要求之外。

[0023] 过渡短语“基本上由……组成”用于定义除了文献公开的那些之外,还包括材料、步骤、特征结构、组分或要素的组合物、方法,前提条件是这些附加包括的材料、步骤、特征结构、组分、或要素确实极大地影响权利要求保护的发明的一个或多个基本特征和新颖特征,尤其是实现本发明方法中的任一个期望的结果的作用模式。术语“基本上由……组成”占据在“包含”和“由……组成”之间的中间位置。

[0024] 在申请人已经用开放式术语诸如“包含”来定义发明或其一部分的情况下,应当容易理解的是(除非另有说明),该描述应当被解释为还包括使用术语“基本上由……组成”或“由……组成”这样的发明。

[0025] 此外,采用“一个”或“一种”的用途来描述本文所述的要素和组分。这只是为了方便起见,并且给出了本发明范围的一般意义。该描述应该被理解为包括一个或至少一个,并且单数也包括复数,除非显然有另外的含义。

[0026] 如本文所用,术语“选择率”是指期望产物的摩尔数与不期望产物的摩尔数的比率,以百分比表示。

[0027] 如本文所用,术语“收率”是指基于限量试剂,所产生的产物量与理论上最高产物量的比率。

[0028] 除非另有定义,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域中的普通技术人员通常理解的相同的含义。如发生矛盾,以本说明书及其所包括的定义为准。尽管类似于或等同于本文所描述的方法和材料的方法和材料可用于本发明的实施方案的实践或测试中,但是在下面描述了合适的方法和材料。此外,材料、方法和示例仅为示例性,并非旨在限定。

[0029] 提供了包含以下物质的组合物:a) 3,3,3-三氟丙烯(1243zf); b) 1,1,1-三氟丙烷(263fb); c) 氯乙烯单体(VCM/1140/ $\text{CH}_2=\text{CHCl}$); 和d) 以下中的至少一者: 1,1,1-三氟乙烷(143a)、二氯二氟甲烷(12)、1-氯-1-氟乙烯(1131a)、1-氯-2-氟乙烯(1131)、1,1-二氟乙烷(152a)、1-氯-2-氟乙烷(151)、1-氯-1-氟乙烷(151a)、3-氯-1,1,1-三氟丙烷(253fb)、1,1,1,2-四氟丙烷(254eb)、1,3,3,3-四氟丙烷(254fb)、1,1,1,2-四氟乙烷(134a)、1,1,2,2,2-五氟丙烯(1225zc)、1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)、3-氯-3,3-二氟丙烯(1242zf)、二氯氟丙烯(1241)、1,1,3-三氯丙烯(1240za)、1,1,1,3-四氯丙烷(250fb)、四氯乙烯(1110)、氯甲烷(40)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)、氯二氟丙烯(1242)、2-氯-1,1,1-三氟丙烷(253db)、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd)、二氯二氟丙烯(1232)、1,1-二氯乙烯(1130a)、2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db)和五氯氟乙烷(111)。

[0030] 在示例性实施方案中,组合物的大部分是3,3,3-三氟丙烯。组合物中3,3,3-三氟丙烯的适当量可包括但不限于按摩尔%计约55%或更多、约70%或更多、约75%或更多、约99%或更多、约99.9%或更多、约55%至约95%、约55%至约99%、约55%至约99.99%、约60%至约99%、约70%至约99%、约80%至约99%、约90%至约99%、约90%至约99.99%、约95%至约99%、约95%至约99.99%、约99.0%至约99.99%,或它们之间的任何值、范围

或子范围。如果需要,3,3,3-三氟丙烯的量可大于99摩尔%且小于100摩尔%。

[0031] 在示例性实施方案中,组合物还包含1,1,1-三氟丙烷。组合物中1,1,1-三氟丙烷的适当量可包括但不限于按摩尔%计大于0%、约0.001%或更多、约0.01%或更多、约0.03%或更多、大于0%至约0.001%、约0.001%至约1%、约0.01%至约1%、约0.001%至约0.1%、约0.01%至约0.1%、约0.03%至约0.1%、约0.001%至约0.03%、约0.03%至约1%,或它们之间的任何值、范围或子范围。

[0032] 在示例性实施方案中,组合物还包含氯乙烯单体。组合物中氯乙烯单体的适当量可包括但不限于按摩尔%计大于0%、大于0%至约0.001%、约0.001%或更多、约0.01%或更多、约0.001%至约1%、约0.01%至约1%、约0.001%至约0.1%、约0.01%至约0.1%、或它们之间的任何值、范围、或子范围。

[0033] 在示例性实施方案中,组合物还包含以下中的至少一者:1,1,1-三氟乙烷、二氯二氟甲烷、1-氯-1-氟乙烯、1-氯-2-氟乙烯、1,1-二氟乙烷、1-氯-2-氟乙烷、1-氯-1-氟乙烷、3-氯-1,1,1-三氟丙烷、1,1,1,2-四氟丙烷、1,3,3,3-四氟丙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,2,2,2-五氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、3-氯-3,3-二氟丙烯、二氯氟丙烯、1,1,3-三氯丙烯、1,1,1,3-四氯丙烷、四氯乙烯、氯甲烷、2-氯-3,3,3-三氟丙烯、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯、氯二氟丙烯、2-氯-1,1,1-三氟丙烷、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯、二氯二氟丙烯、1,1-二氯乙烯、2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷和五氯氟乙烷。在一些实施方案中,组合物包含上述化合物中的至少两种、至少三种、至少四种、至少五种或超过五种化合物,在组合物中单独或组合的上述化合物的适当量可包括但不限于按摩尔%计大于0%、0%至约0.001%、约0.001%或更多、约0.01%或更多、约0.1%或更多、约1%或更多、约0.001%至约40%、约0.01%至约40%、约0.1%至约40%、约1%至约40%、约0.001%至约25%、约0.01%至约25%、约0.1%至约25%、约1%至约25%,或它们之间的任何值、范围或子范围。

[0034] 在示例性实施方案中,组合物通过包含1,1,1,3-四氯丙烷(250fb)作为主要组分的组合物的气相氟化方法形成。

[0035] 在示例性实施方案中,组合物是用于形成2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db)的起始材料。

[0036] 在一些实施方案中,组合物是形成2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的方法中的中间体,其可用作低GWP制冷剂、传热介质和发泡剂。

[0037] 在一些实施方案中,包括该组合物作为中间体的形成2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的方法是五步法或六步法。在该实施方案的一个方面,将本发明的1243zf组合物氯化为含243db的组合物,如W02015095497 A1中所公开的。可将所得含243db的组合物脱氯化氢以形成含1233xf的组合物,如W0 2017044724 A1中所述。所得含1233xf的组合物可与HF和催化剂接触,例如,如W0 2016187507 A1中所述的1233xf+HF与SbF5或SbCl5催化剂接触,以产生含244bb的组合物。此外,W0 2020018764 A1公开了将243db转化为1233xf,将1233xf转化为244bb,并且如果需要,将244bb转化为1234yf。先前鉴定的W0公布的公开内容据此以引用方式并入。

[0038] 在第一反应中,乙烯与四氯化碳反应以形成1,3,3,3-四氯丙烷(250fb),如方案(1)所示。



[0040] 在示例性实施方案中,乙烯与四氯化碳的反应如国际专利申请号W0 97/05089中所公开的那样发生,该专利申请以引用方式并入本文。

[0041] 在一些实施方案中,第一反应在液相中发生。在一些实施方案中,第一反应在气相中发生。在一些实施方案中,第一反应在存在催化剂的情况下发生。在一些实施方案中,催化剂包括铁、铜和/或过氧化物。

[0042] 在第二反应中,1,3,3,3-四氯丙烷(250fb)经历氟化反应以形成包含3,3,3-三氟丙烯(1243zf)的组合物,如方案(2)所示。



[0044] 在一些实施方案中,通过与HF在气相中反应将250fb转化为HFC-1243zf,如美国专利号6,329,559中所公开的,该专利以引用方式并入本文。

[0045] 在示例性实施方案中,氟化在气相中发生。气相氟化方法可在适用于气相氟化反应的任何反应器中进行。反应器由对所采用反应物耐受的材料制成。反应器可由耐受氟化氢腐蚀作用的材料构造,诸如不锈钢、哈氏合金、铬镍铁合金、蒙乃尔合金、金或内衬金的材料或石英。反应可分批进行、连续进行、半连续进行或以它们的组合进行。合适的反应器包括间歇式反应器容器和管式反应器。

[0046] 在一些实施方案中,气相氟化包括氟化催化剂。在示例性实施方案中,氟化催化剂是碳载铬催化剂。氟化催化剂的其他示例包括具有或不具有金属掺杂剂的氟化氧化铬。金属掺杂剂可包括锌、镍、钴、铜、铝以及其他合适的金属掺杂剂。氟化催化剂可以是负载的,例如,负载在碳、氧化铝、碳化硅以及其他载体上。

[0047] 在第三反应中,3,3,3-三氟丙烯(1243zf)经历氯化反应以形成2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db),如方案(3)所示。



[0049] 在示例性实施方案中,方案(3)的起始组合物是包含1243zf、263fb、VCM并包含143a、12、1131a、1131、152a、151、151a、253fb、254eb、254fb、134a、1225zc、1234ze、1242zf、1241、1240za、250fb、1110、40、1233xf、1233zd、1242、253db、1223xd、1232、1130a、243db和111中的至少一者的组合物。

[0050] 在示例性实施方案中,氯化在气相中发生。在其他实施方案中,氯化在液相中发生。

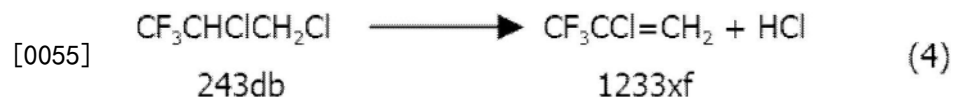
[0051] 在一些实施方案中,氯化包括在存在催化剂的情况下使起始组合物与氯接触。在一些实施方案中,催化剂包括活性炭、氧化铝、氧化铬和/或另一种过渡金属的氧化物。在另一个实施方案中,氯化可包括使起始组合物与金属卤化物(或负载在诸如碳、SiC或氧化铝上的金属卤化物)接触。在一个具体实施方案中,氯化可包括使起始组合物与包含FeCl₃的催化剂接触。

[0052] 在一些实施方案中,氯化在不存在HF的情况下发生。在其他实施方案中,氯化在存

在HF的情况下以约0.01:1至约30:1和约0.01:1至约10:1范围内的HF:1243zf的摩尔比发生。在一些实施方案中,氯化在约-100°C至约450°C范围内的温度下发生,诸如例如,在约0°C至约450°C、约50°C至约350°C并且在一些情况下约50°C至约250°C的范围内。

[0053] 在一些实施方案中,氯化为光化学氯化。在其他实施方案中,氯化在不存在催化剂的情况下使用升高的温度进行。

[0054] 在第四反应中,2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db)经历脱氯化氢反应以形成2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf),如方案(4)所示。



[0056] 在一些实施方案中,脱氯化氢与方案(3)的氯化在存在HF的情况下同时发生。

[0057] 在其他实施方案中,脱氯化氢作为与方案(3)的氯化分开的步骤发生。

[0058] 在示例性实施方案中,脱氯化氢可在液相或气相中发生。在一些实施方案中,脱氯化氢在存在脱氯化氢催化剂的情况下发生。合适的催化剂包括活性炭、氧化铝、三氧化二铬、过渡金属的氧化物、金属卤化物以及它们的组合。通常在约1%至约75%、约5%至约60%和通常约20%至约50%范围内观察到对结构异构体1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)的反应选择率。当使用路易斯酸型催化剂时,如果将氟化氢(HF)与243db共同进料到反应中,则1233zd的形成受到抑制,从而导致对1233xf的选择率改善。在一些实施方案中,对1233xf的形成的选择率可大于约92%或大于约94%或大于约95%。

[0059] 在其他示例性实施方案中,脱氯化氢通过将243db与碱(诸如碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、叔丁醇钾、氧化钙或氢氧化钙)接触在液相中进行。碱可作为水溶液存在。液相脱氯化氢可在存在或不存在相转移催化剂的情况下进行。在一些实施方案中,相转移催化剂包括季铵盐、磷盐或冠醚。液相方法可在存在或不存在添加的溶剂诸如THF和甲苯的情况下进行。1233xf产物可通过从反应器中的液体中蒸发而与脱氯化氢反应过程中形成的碱和盐分离。

[0060] 对于气相脱氯化氢工艺而言,反应区中的温度可在约150°C至约450°C和约200°C至约400°C的范围内。脱氯化氢工艺可在高于大气压、大气压或低于大气压下进行。起始材料与催化剂的接触时间可在很大程度上变化。通常,接触时间可在约2秒至约150秒、约20秒至约120秒并且在一些情况下约10秒至约150秒的范围内。在一些实施方案中,接触时间在约20秒至约80秒的范围内。

[0061] 接触步骤可通过本领域已知的方法进行。在一些实施方案中,将起始材料任选地与惰性气体进料到含有催化剂的反应器中。在本发明的一些实施方案中,起始材料任选地与惰性气体通过反应器中的催化剂床。在本发明的一些实施方案中,起始材料任选地与惰性气体可在搅拌或搅动下与催化剂混合。

[0062] 脱氯化氢工艺可在存在惰性气体诸如He、Ar或N₂的情况下进行。在一些实施方案中,将惰性气体与起始材料共同进料到反应器中。

[0063] 在一些实施方案中,碳适合作为脱氯化氢催化剂。本发明的实施方案中使用的碳可来自以下来源中的任何来源:木材、泥炭、煤、椰子壳、骨、褐煤、石油基渣油和糖。可使用的可商购获得的碳包括以下列商标出售的那些:Barneby&SutcliffeTM、DarcoTM、Nucharm、Columbia JXNTM、Columbia LCKTM、CalgonTM PCB、CalgonTM BPL、WestvacoTM、NoritTM、

Takeda™和Barnaby Cheny NB™。

[0064] 碳还包括三维基质多孔含碳材料。美国专利号4,978,649中描述了适当的示例,该专利以引用方式并入本文。在一些实施方案中,碳包括三维基质含碳材料,其通过以下获得:将气态或蒸气含碳化合物(例如烃)引入含碳材料(例如炭黑)的大量颗粒中,分解含碳化合物以将碳沉积在颗粒表面上,以及用包含蒸汽的活化剂气体处理所得材料以提供多孔含碳材料。因此形成碳-碳复合材料。

[0065] 碳催化剂的实施方案包括非酸洗碳和酸洗碳两者。在一些实施方案中,合适的碳催化剂可通过用酸(诸如HNO₃、HCl、HF、H₂SO₄、HClO₄、CH₃COOH以及它们的组合)处理碳来制备。酸处理通常足以提供含有少于1000ppm灰分的碳。对碳的一些合适的酸处理描述于美国专利号5,136,113中,该专利以引用方式并入本文。在一些实施方案中,将活性炭在高温下干燥,然后在1重量%至12重量%的HNO₃中浸泡8小时至24小时,并偶尔搅拌。浸泡工艺可在室温至80°C范围内的温度下进行。然后将活性炭过滤并用去离子水洗涤,直到洗涤液的pH大于4.0或直到洗涤液的pH不改变。最后,将活性炭在高温下干燥。

[0066] 在一些实施方案中,碳为活性炭。在一些实施方案中,碳为非酸洗活性炭。在本发明的一些实施方案中,碳为酸洗活性炭。在一些实施方案中,碳呈粉末、颗粒或球剂的形式。

[0067] 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)可在进一步使用之前纯化。在一些实施方案中,通过蒸馏将2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)纯化。在一个实施方案中,可通过将反应混合物加热至低于2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db)的沸点(77°C)并高于2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)的沸点(13°C)的温度来进行蒸馏。可收集未反应的2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷(243db)并再循环至反应中以增加收率。

[0068] 在第五反应中,2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)与氟化氢在存在催化剂的情况下接触并经历氢氟化反应以形成2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb),如方案(5)所示。



[0070] 在示例性实施方案中,氢氟化在液相中发生。在一些实施方案中,催化剂是路易斯酸催化剂,诸如SbCl₅、TiCl₄、SbF₅、SnCl₄、SbCl₃、TaF₄或TiF₄。在一些实施方案中,路易斯酸催化剂是由SbCl_xF_{5-x}表示的锑基化合物。反应的收率通常在80%至99%或90%至99%的范围内。反应的选择率通常为至少90%。在一些实施方案中,选择率大于95%、大于97%或大于99%。

[0071] 在其他实施方案中,氢氟化在存在催化剂的情况下在气相中发生。合适的气相催化剂包括碳载氯化锑(SbCl₅/C)。气相方法的选择率可大于95%、大于97%或大于98%。观察到收率高达约92%。

[0072] 在第六反应中,1-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)经历脱氯化氢反应以形成氯2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf),如方案(6)所示。



[0074] 在示例性实施方案中,脱氯化氢在气相中发生。气相反应通过以下进行:将2-氯-2,3,3,3-四氟丙烷(244bb)热脱氯化氢为1234yf,或使2-氯-2,3,3,3-四氟丙烷(244bb)与气相脱氯化氢催化剂接触以实现脱氯化氢以形成2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)。虽然可采用

任何合适的催化剂,但是催化剂的示例包括碳。另一个示例性实施方案包括在足以实现脱氯化氢的温度下,使2-氯-2,3,3,3-四氟丙烷(244bb)在液相中与碱接触以形成2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)。

[0075] 在一些实施方案中,脱氯化氢在存在脱氯化氢催化剂的情况下进行。合适的催化剂包括活性炭、Pd/C、Pt/C、MgF₂、Cr₂O₃、MgO、FeCl₃、CsCl/MgF₂和KCl/C。

[0076] 在一些实施方案中,脱氯化氢可在没有催化剂的情况下通过热裂解途径进行。在一些实施方案中,在不存在氧气的情况下将反应混合物加热至约460°C至500°C。可实现大于98%的选择率。应当理解,当反应通过热裂解途径在没有催化剂的情况下进行时,金属表面可具有一些催化效果。

[0077] 在其他实施方案中,脱氯化氢通过在存在催化剂的情况下使244bb与强碱(诸如氢氧化钠、氢氧化钾、叔丁醇钾、氧化钙或氢氧化钙)接触在液相中发生。在一些实施方案中,反应可在70°C至130°C范围内的温度下进行。

[0078] 在一些实施方案中,2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)与氟化氢在存在催化剂的情况下接触并经历转化以形成2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf),而不是通过方案(5)然后通过方案(6)将2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)转化为2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf),如方案(5')中所示。



[0080] 在示例性实施方案中,转化在气相中发生。在一些实施方案中,催化剂为卤化金属催化剂,诸如氟化氧化铬、氟化Al₂O₃、负载在碳上的氟化氧化铬、负载在碳上的氟化Al₂O₃、卤化铬、活性炭、具有活性炭的过渡金属(例如,Pt/C)。

[0081] 包括通过前述方法中的任一个方法产生的中间产物(包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf))的产物可使用常规设备和方法进一步纯化(例如,使用沸点差异的纯化)。可将未反应的1-氯-1,1,1,2-四氟丙烯(244bb)再循环至反应中以增加收率。

[0082] 虽然前述本发明方法对于制备本发明的组合物是有效的,但是本发明的组合物也可通过将本发明的组合物的单独组分共混来制备。

[0083] 提供以下实施例以示出本发明的某些方面,并且不应限制所附权利要求书的范围。

[0084] 实施例

[0085] 实施例1:在300°C下250fb氟化为1243zf

[0086] 将摩尔比为20:1的HF和250fb以及0.2mol%氧气(O₂)的混合物在气相中在300°C下通过含有氟化氧化铬催化剂的反应器。从反应器的出口取出抓取样品,用磷酸盐缓冲溶液洗涤,然后使用Agilent GC柱通过GC-MS分析。产物的GC分析列于下表1中。

[0087] 表1

化合物	式	GC-MS面积%
13	CC1F ₃	0.0033%
143a	CF ₃ -CH ₃	0.0608%
1243zf	CF ₃ -CH=CH ₂	58.9078%

12	CCl_2F_2	0.0141%
263fb	$CF_3CH_2CH_3$	0.0256%
254eb	$CF_3-CHF-CH_3$	0.1895%
40	CH_3Cl	0.0076%
245fa	$CF_3-CH_2-CHF_2$	0.0588%
3,3,3-三氟-2-甲基-1-丙烯	$CF_3-C(CH_3)=CH_2$	0.0064%
VCM	$CH_2=CHCl$	0.0012%
1234ze	$CF_3-CH=CHF$	0.0037%
1233xf	$CF_3-CCl=CH_2$	0.5576%
254fb	$CF_3-CH=CHCl$	0.5937%
1242zf	$CF_2Cl-CH=CH_2$	2.7475%
1233zd	$CF_3-CH=CHCl$	2.3892%
1348		0.0060%
253db	$CF_3-CHCl-CH_3$	0.9729%
253fb	$CF_3-CH_2-CH_2Cl$	26.2613%
1233zd	$CF_3-CH=CHCl$	0.2689%
244db	$CF_3-CHCl-CH_2F$	0.0359%
1223xd	$CF_3-CCl=CHCl$	4.2573%
1232	$C_3H_2F_2Cl_2$	0.0215%
111	CCl_3-CFC1_2	0.0208%
243db	$CF_3-CHCl-CH_2Cl$	0.1904%
1241异构体	$C_3H_3FC1_2$	0.0814%
1241异构体	$C_3H_3FC1_2$	0.0429%
1110	$CCl_2=CCl_2$	0.0318%
1240	$C_3H_3Cl_3$	0.1348%
250fb	$CCl_3-CH_2-CH_2Cl$	0.1778%
其他		1.9296%

[0089] 实施例2:在300°C下250fb氟化为1243zf,随后蒸馏

[0090] 将摩尔比为20:1的HF和250fb以及0.2mol%氧气(O₂)的混合物在气相中在300°C下通过含有氟化氧化铬催化剂的反应器。将来自反应器的出口的产物去除酸,然后使用约20°C至约25°C的温度和约60psig的压力通过蒸馏纯化产物,然后使用Agilent GC柱通过气相色谱火焰离子化检测(GC-FID)分析蒸馏产物。产物的GC分析列于下表2中。

[0091] 表2

[0092]

化合物	式	GC-FID面积%
263fb	$CF_3CH_2CH_3$	0.0007
1131a	$CFC1=CH_2$	0.0183
1131	$CHF=CHCl$	0.0284
152a	CHF_2-CH_3	0.0034
1243zf	$CF_3-CH=CH_2$	86.2845

VCM	CH ₂ =CHCl	0.0001
HCC-1240za	CH ₂ Cl-CH=CCl ₂	0.0016
HCFC-151	CH ₂ F-CH ₂ Cl	0.0284
HCFC-151a	CHFCl-CH ₃	0.0183
HCFC-253fb	CF ₃ -CH ₂ -CH ₂ Cl	12.2862
HCFC-254cb	CF ₃ -CHF-CH ₃	0.1831
HCFC-254fb	CF ₃ -CH ₂ -CH ₂ F	0.9214
HFC-134a	CF ₃ -CH ₂ F	0.0001
HF0-1225zc	CF ₃ -CH=CF ₂	0.001
HF0-1242zf	CF ₂ Cl-CH=CH ₂	0.0471
PCE	CCl ₂ =CCl ₂	0.0106
其他		0.1668

[0093] 实施例3:1243zf产物的进一步蒸馏

[0094] 通过在约38°C至约42°C的温度和约110psig的压力下蒸馏进一步纯化实施例2的组合物,并使用Agilent柱通过GC-FID分析来自蒸馏塔的流出物。产物的GC分析列于下表3中。

[0095] 表3

化合物	式	GC-FID面积%
263fb	CF ₃ CH ₂ CH ₃	0.0005
1131a	CFC1=CH ₂	0.0001
1243zf	CF ₃ -CH=CH ₂	99.9915
VCM	CH ₂ =CHCl	0.0002
IIIFC-151a	CIIFCl-CII ₃	0.0001
152a	CHF ₂ -CH ₃	0.0041
HFC-134a	CF ₃ -CH ₂ F	0.0002
HF0-1234ze	CF ₃ -CH=CHF	0.0022
其他		0.0011

[0097] 检测到1243zf大于99.99%,并且在GC分析产物中还可检测到263fb和VCM。

[0098] 虽然已经参考一个或多个实施方案描述了本发明,但是本领域的技术人员应当理解,在不脱离本发明的范围的情况下,可以进行各种改变并且可以用等同物替换其要素。此外,在不脱离本发明的实质范围的情况下,可进行多种修改以使特定情况或特定材料适合本发明的教导内容。因此,本发明旨在不限于公开为执行本发明的最佳预期方式的具体的实施方案,而是本发明将包括落入所附权利要求的范围内的所有实施方案。此外,具体实施方式中识别的所有数值将被解释为好像精确值和近似值都被明确地识别。