(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109651077 A
(43)申请公布日 2019.04.19

(21)申请号 201910018621.5

(22)申请日 2012.10.23

(30)优先权数据
61/553,523 2011.10.31 US
61/570,927 2011.12.15 US
61/605,841 2012.03.02 US

(62)分案原申请数据
201280053593.7 2012.10.23

(71)申请人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 小松雄三 岸本诚之

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳

(51)Int.Cl.
C07C 21/18(2006.01)
C07C 17/35(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法

(57)摘要

本发明提供用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,包括:在含铬原子的氟化催化剂的存在下在加热的同时使无水氟化氢与选自由特定式表示的氯丙烷和氯丙烯的至少一种含氯化合物在气相中反应,该反应在分子氯的存在下或者反应体系中的水含量为300ppm或更小的条件下进行。本发明能够抑制催化剂劣化且在工业规模下以简单且经济有利的方式高效制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯。

CN 109651077 A

1.一种用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,包括:

在含铬原子的氟化催化剂的存在下在加热的同时使无水氟化氢与至少一种含氯化合物在气相中反应,

所述至少一种含氯化合物是由式(3)CXY=CClCH$_2$A表示的氯丙烯,其中X和Y相同或不同且各自是F或Cl,且A是卤原子,且

在反应体系中的水含量相对于用作起始原料的所述至少一种含氯化合物的总重为300ppm或更小的条件下,进行所述反应,且所述反应在工业规模下进行。

2.根据权利要求1所述的方法,其中在反应体系中的水含量相对于用作起始原料的所述至少一种含氯化合物的总重为100ppm或更小的条件下,进行所述反应。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述含铬原子的氟化催化剂是选自铬氧化物和氟化铬氧化物的至少一种催化剂。

4.根据权利要求3所述的方法,其中所述氟化催化剂是选自由组成式CrO_m(1.5<m<3)表示的铬氧化物和通过使所述铬氧化物氟化而得到的氟化铬氧化物的至少一种催化剂。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的方法,其中所述反应在200～380℃的温度范围内进行。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的方法,其中在相对于每摩尔用作起始原料的所述至少一种含氯化合物使用3摩尔或更多的无水氟化氢的条件下,进行所述反应。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的方法,其中用作起始原料的所述至少一种含氯化合物是1,1,2,3-四氯丙烯。

用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法

[0001] 本申请是2014年4月30日提交到国家知识产权局,发明名称为“用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法”的专利申请第201280053593.7号的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法。

背景技术

[0003] 由化学式$CF_3CCl=CH_2$表示的2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)是可用作用于制备多种碳氟化合物的中间体并且还可用作用于多种聚合物的单体组分的化合物。

[0004] 用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)的已知方法包括在催化剂的存在下使无水氟化氢(HF)在气相中反应。例如,以下列举的专利文献1公开了包括1,1,2,3-四氯丙烯(HCO-1230xa)在铬类催化剂的存在下在气相中的氟化的方法。以下列举的专利文献2也报道了使用铬类催化剂使HCO-1230xa在气相中被氟化的方法。

[0005] 然而,以上文献中公开的方法存在问题,即,由于催化活性随着反应进行趋向于劣化,因此如果反应持续较长时间,则催化活性降低,导致2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)的选择性下降。

[0006] 例如,以下列举的专利文献3公开了通过使用1,1,2,3-四氯丙烯(HCO-1230xa)、1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)等作为起始原料,用HF使起始原料氟化以制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf),然后向由此得到的HCFO-1233xf中添加HF来制备2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb),接着进行脱氯化氢反应来制备2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的方法。在该方法中,催化活性随反应进行而下降在第一步骤中也是不可避免的,第一步骤包括在氟化催化剂例如氟化铬氧化物的存在下用HF使HCO-1230xa、HCC-240db等氟化以制备HCFO-1233xf。例如,专利文献3的实施例1记载了通过在氟化Cr_2O_3的存在下使作为起始原料的HCO-1230xa与HF反应而制备HCFO-1233xf的步骤,其公开了在650小时的反应时间后HCFO-1233xf的选择性下降至约83%以及反应因催化活性损耗而停止。

[0007] 以下列举的专利文献4公开了包括1,1,2,3-四氯丙烯(HCO-1230xa)、1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)、2,3,3,3-四氯丙烯(HCO-1230xf)等在氟化催化剂存在下的氟化的方法,其中催化剂劣化通过添加胺类稳定剂、氢醌类稳定剂或其他稳定剂而加以抑制。

[0008] 然而,依照该方法,选择性降低,且不能获得令人满意的抑制催化活性降低的效果。因此,定期的催化剂活化处理是不可避免的。

[0009] 以下列举的专利文献5公开了1,1,2,3-四氯丙烯(HCO-1230xa)与HF在卤化锑催化剂的存在下在液相中反应的方法。然而,除了在处理催化剂方面的困难外,该方法因发生反应器腐蚀、需要处理废料等是不经济的。因此,该方法不适合用作工业制备方法。此外,以下列举的专利文献6报道,可以通过在无催化剂的条件下使HCO-1230xa与HF在液相中反应来制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)。然而,由于其因反应速率慢而需要较长的反应时间,过量的HF,严苛的高压反应条件等,该方法不适合用作工业规模的制备方法。

[0010] 如上所述,尚未建立以简单且经济的方式高收率地持续制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)的方法。

[0011] 引用列表

[0012] 专利文献

[0013] PTL 1:WO 2007/079431

[0014] PTL 2:WO 2008/054781

[0015] PTL 3:日本未审查专利公开第2009-227675号

[0016] PTL 4:USP7795480

[0017] PTL 5:US 2009/0030247A1

[0018] PTL 6:WO 2009/003084A1

发明内容

[0019] 技术问题

[0020] 鉴于前述的技术现状而完成本发明,其主要目的是提供一种以简单且即使在工业规模下也经济有利的方式高效制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法。

[0021] 问题的解决方案

[0022] 本发明的发明人进行了广泛研究以实现以上目的。结果,发明人发现,在通过使用由特定式表示的氯丙烷化合物或氯丙烯化合物作为起始原料并在含铬原子的氟化催化剂的存在下在加热的同时使起始原料与氟化氢在气相中反应从而制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法中,当反应在分子氯的存在下进行或者当反应体系中的水含量被控制在极低浓度时,催化活性的降低可以被抑制。特别地,发明人发现,当反应在分子氯的存在下进行且反应体系中的水含量被控制在低浓度时,可以在较长时间内抑制催化活性的降低,并且可以长时间地以高收率持续制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯。基于以上发现而完成本发明。

[0023] 更具体地,本发明提供以下用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法。

[0024] 项1.一种用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,包括:

[0025] 在含铬原子的氟化催化剂的存在下在加热的同时使无水氟化氢与至少一种含氯化合物在气相中反应,

[0026] 该至少一种含氯化合物选自:由式(1)CXYZCHClCH$_2$A表示的氯丙烷,其中X、Y和Z相同或不同且各自是F或Cl,且A是卤原子;由式(2)CXYZCCl=CH$_2$表示的氯丙烯,其中X、Y和Z相同或不同且各自是F或Cl;以及由式(3)CXY=CClCH$_2$A表示的氯丙烯,其中X和Y相同或不同且各自是F或Cl,且A是卤原子,且

[0027] 该反应在分子氯的存在下进行。

[0028] 项2.一种用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,包括:

[0029] 在含铬原子的氟化催化剂的存在下在加热的同时使无水氟化氢与至少一种含氯化合物在气相中反应,

[0030] 该至少一种含氯化合物选自:由式(1)CXYZCHClCH$_2$A表示的氯丙烷,其中X、Y和Z相同或不同且各自是F或Cl,且A是卤原子;由式(2)CXYZCCl=CH$_2$表示的氯丙烯,其中X、Y和Z相同或不同且各自是F或Cl;以及由式(3)CXY=CClCH$_2$A表示的氯丙烯,其中X和Y相同或不同且各自是F或Cl,且A是卤原子,且

[0031] 在反应体系中的水含量相对于用作起始原料的该至少一种含氯化合物的总重为300ppm或更小的条件下，进行该反应。

[0032] 项3.一种用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法，包括：

[0033] 在含铬原子的氟化催化剂的存在下在加热的同时使无水氟化氢与至少一种含氯化合物在气相中反应，

[0034] 该至少一种含氯化合物选自：由式(1)$CXYZCHClCH_2A$表示的氯丙烷，其中X、Y和Z相同或不同且各自是F或Cl，且A是卤原子；由式(2)$CXYZCCl=CH_2$表示的氯丙烯，其中X、Y和Z相同或不同且各自是F或Cl；以及由式(3)$CXY=CClCH_2A$表示的氯丙烯，其中X和Y相同或不同且各自是F或Cl，且A是卤原子，且

[0035] 在分子氯的存在下并且在反应体系中的水含量相对于用作起始原料的该至少一种含氯化合物的总重为300ppm或更小的条件下，进行该反应。

[0036] 项4.根据项1或项3所述的方法，其中分子氯的供应量相对于每摩尔用作起始原料的该至少一种含氯化合物为0.001～0.3摩尔。

[0037] 项5.根据项4所述的方法，其中用作起始原料的该至少一种含氯化合物选自：由式(2)$CXYZCCl=CH_2$表示且其中X、Y和Z与前述相同的氯丙烯，以及由式(3)$CXY=CClCH_2A$表示且其中X、Y和Z与前述相同的氯丙烯，并且分子氯的供应量相对于每摩尔该至少一种含氯化合物为0.001～0.2摩尔。

[0038] 项6.根据项2或项3所述的方法，其中在反应体系中的水含量相对于用作起始原料的该至少一种含氯化合物的总重为100ppm或更小的条件下，进行该反应。

[0039] 项7.根据项1～6中任一项所述的方法，其中该含铬原子的氟化催化剂是选自铬氧化物和氟化铬氧化物的至少一种催化剂。

[0040] 项8.根据项7所述的方法，其中该氟化催化剂是选自由组成式CrO_m($1.5<m<3$)表示的铬氧化物和通过使该铬氧化物氟化而得到的氟化铬氧化物的至少一种催化剂。

[0041] 项9.根据项1～8中任一项所述的方法，其中该反应在200～380℃的温度范围内进行。

[0042] 项10.根据项1～9中任一项所述的方法，其中在相对于每摩尔用作起始原料的该至少一种含氯化合物使用3摩尔或更多的无水氟化氢的条件下，进行该反应。

[0043] 项11.根据项1～10中任一项所述的方法，其中用作起始原料的该至少一种含氯化合物选自1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,3-四氯丙烯。

[0044] 以下具体描述本发明的用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法。

[0045] (I)起始化合物

[0046] 在本发明中，用作起始原料的是至少一种选自以下的含氯化合物：由式(1)$CXYZCHClCH_2A$表示的氯丙烷，其中X、Y和Z相同或不同且各自是F或Cl，且A是卤原子；由式(2)$CXYZCCl=CH_2$表示的氯丙烯，其中X、Y和Z相同或不同且各自是F或Cl；以及由式(3)$CXY=CClCH_2A$表示的氯丙烯，其中X和Y相同或不同且各自是F或Cl，且A是卤原子。以上式(1)和(3)中由A表示的卤原子的实例包括F、Cl、Br和I。

[0047] 当这些含氯化合物被用作起始原料并按照以下描述的条件与无水氟化氢反应时，可以在单步反应中以高收率长时间地持续制备期望的2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)。

[0048] 在起始化合物中，由式(1)$CXYZCHClCH_2A$表示的氯丙烷的具体实例包括：1,1,1,2,3-五氯丙烷($CCl_3CHClCH_2Cl$)(HCC-240db)、1-氟-1,1,2,3-四氯丙烷($CFCl_2CHClCH_2Cl$)(HCFC-241db)、1,1-二氟-1,2,3-三氯丙烷($CF_2ClCHClCH_2Cl$)(HCFC-242dc)和2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷($CF_3CHClCH_2Cl$)(HCFC-243db)。由式(2)$CXYZCCl=CH_2$表示的氯丙烯的具体实例包括：2,3,3,3-四氯丙烯($CCl_3CCl=CH_2$)(HCO-1230xf)和2,3-二氯-3,3-二氟丙烯($CF_2ClCCl=CH_2$)(HCFO-1232xf)。由式(3)$CXY=CClCH_2A$表示的氯丙烯的具体实例包括：1,1,2,3-四氯丙烯($CCl_2=CClCH_2Cl$)(HCO-1230xa)。所有这些起始化合物是能够容易得到的已知化合物。

[0049] 在本发明中，起始化合物可以单独使用，或者两种或更多种组合使用。

[0050] (II)反应方法

[0051] 本发明的制备方法是包括在含铬原子的氟化催化剂的存在下在加热的同时使至少一种上述起始化合物与无水氟化氢在气相中反应的方法，该反应在分子氯的存在下或者在反应体系中的水含量相对于用作起始原料的至少一种含氯化合物的总重为300ppm或更小的条件下进行。

[0052] 当起始化合物与无水氟化氢在这样的条件下反应时，可以在单步反应中以高选择性得到期望的2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)。此外，催化活性的降低得以抑制，且可以以高选择性和高收率长时间地持续制备HCFO-1233xf。因此，本发明的制备方法作为工业规模下制备HCFO-1233xf的方法是非常有用的。

[0053] 以下具体描述在分子氯的存在下进行反应的方法和水含量得到控制的方法。

[0054] (i)在分子氯的存在下进行反应的方法：

[0055] 本发明的第一方面是在分子氯的存在下进行反应的方法。在该方法中，当使用含铬原子的氟化催化剂作为催化剂使前述的起始化合物与氟化氢在气相中反应时，在分子氯的存在下进行反应。

[0056] 在这种情况下，在反应在气相中进行的方法中，只要起始化合物在以下描述的反应温度范围内与无水氟化氢接触时是气态形式，起始化合物在供应时可以是液体形式。例如，当起始化合物在常温常压下是液体时，使用汽化器(汽化区)使起始化合物汽化，使其通过预热区，然后供应到混合区，在混合区中起始化合物与无水氟化氢接触，由此反应可以在气相中进行。还可以通过将液体形式的起始化合物供应到反应器，将放置在反应器中的催化剂层加热至起始化合物的汽化温度或更高，并在化合物进入与氟化氢反应的反应范围时使起始化合物汽化，来进行反应。

[0057] 通常可以通过在气相中将无水氟化氢连同起始化合物一起供应至反应器来进行反应。无水氟化氢的使用量没有特别限定。为实现2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)的高选择性，相对于每摩尔用作起始原料的含氯化合物，无水氟化氢的量优选为约3摩尔或更多，且更优选为约8摩尔或更多。当无水氟化氢的量小于该范围时，HCFO-1233xf选择性和催化活性趋向于降低。因此，小于以上范围的无水氟化氢的量是不利的。

[0058] 无水氟化氢的量的上限没有特别限定。即使氟化氢的量过大，对选择性和转化率的影响也较小。然而，由于纯化过程中待分离的氟化氢的量增加，生产力降低。为此，相对于每摩尔用作起始原料的含氯化合物，无水氟化氢的量通常优选为约100摩尔或更少，且更优选为约50摩尔或更少。

[0059] 在本发明的制备方法中，按照以下描述的条件，在分子氯的存在下，使用含铬原子的氟化催化剂作为催化剂，使用作起始原料的含氯化合物与无水氟化氢反应。该方法使得催化活性的降低能够得到抑制，并使得2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)的选择性能够保持在较高的值。

[0060] 可用的含铬原子的氟化催化剂的实例包括卤化物和氧化物。其中作为优选催化剂的实例，可提及的有$CrCl_3$、CrF_3、Cr_2O_3、CrO_2、CrO_3等等。这些催化剂可以负载在载体上。对于载体没有特别限定，且载体的实例包括以沸石为代表的多孔硅酸铝、氧化铝、氧化硅、活性炭、氧化钛、氧化锆、氧化锌和氟化铝。

[0061] 在本发明中，特别优选的是使用选自铬氧化物和氟化铬氧化物的至少一种催化剂。这样的铬氧化物和氟化铬氧化物的实例包括结晶铬氧化物、无定形铬氧化物及其氟化产物。

[0062] 对于铬氧化物的组成没有特别限定。例如，铬氧化物是由组成式CrO_m表示的氧化物，其中m优选在1.5<m<3的范围内，且更优选在2<m<2.75的范围内。可以使用任何形式例如粉末形式和丸粒形式的铬氧化物催化剂，只要它们适用于反应即可。其中，优选丸粒形式的铬氧化物催化剂。上述铬氧化物催化剂可以例如通过日本未审查专利公开第H5-146680号中公开的方法进行制备。

[0063] 可以例如通过用氟化氢使经由上述方法得到的铬氧化物氟化(HF处理)来制备氟化铬氧化物。氟化温度可以是，例如约100℃至约460℃。例如，可以通过将无水氟化氢供应至放置有铬氧化物的反应器来进行铬氧化物的氟化。在以这种方式使铬氧化物氟化之后，将起始原料供应至反应器，从而使得用于制备期望产物的反应高效进行。

[0064] 由于在本发明的方法中在氟化氢的存在下进行反应，因此即使在铬氧化物未被预先氟化的情况下，在反应过程中也会进行催化剂的氟化。

[0065] 氟化程度没有特别限定。例如，可以适当地使用氟含量为约5wt％至约30wt％的铬氧化物。

[0066] 催化剂的表面积因氟化处理而变化。一般而言，比表面积越大，活性越高。氟化后铬氧化物的比表面积优选为约25m^2/g至约130m^2/g，但不限于该范围。

[0067] 此外，日本未审查专利公开第H11-171806号中公开的催化剂可被用作铬氧化物催化剂或氟化铬氧化物催化剂，该催化剂包括含有至少一种选自铟、镓、钴、镍、锌和铝的金属元素的铬化合物作为主要组分。

[0068] 对于使用催化剂的方法没有特别限定。可以使用催化剂使得起始原料气体与催化剂充分接触。例如，可以采用通过在反应器中固定催化剂而形成催化剂层的方法、在流化床中分散催化剂的方法或者其他方法。

[0069] 本发明的制备方法要求当使用上述催化剂使含氯化合物与无水氟化氢反应时反应在分子氯的存在下进行。在分子氯的存在下进行反应使得可以抑制催化活性的降低并且长时间地以高选择性持续制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)。

[0070] 对于在分子氯的存在下进行反应的方法没有特别限定。通常可以通过将分子氯与用作起始原料的含氯化合物一起供应至反应器来进行反应。或者，分子氯也可以在溶于含氯化合物之后被供应至反应器。

[0071] 分子氯的供应量相对于每摩尔用作起始原料的含氯化合物优选为约0.001至约

0.3摩尔，更优选为约0.001至约0.05摩尔，且特别优选为约0.002至约0.03摩尔。在选自式(2)CXYZCCl＝CH_2所表示的氯丙烯和式(3)CXY＝CClCH_2A所表示的氯丙烯的至少一种含氯化合物被用作起始原料的情况下，为了更有效地抑制催化活性的降低，分子氯的供应量相对于每摩尔用作起始原料的含氯化合物优选为约0.001至约0.2摩尔，且更优选为约0.001至约0.1摩尔。

[0072] 如果分子氯的供应量过小，则不能充分得到抑制催化活性降低的效果；而如果分子氯的供应量过大，则多氯化产物例如1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯增加，导致2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFC-1233xf)的选择性下降。因此，过小或过大量的分子氯是不合人意的。

[0073] 作为本发明方法的一个具体实施方式，可提及以下方法，其中氟化催化剂被放置到管状流动反应器中，且上述用作起始原料的含氯化合物、无水氟化氢和分子氯被导入至反应器中。

[0074] 使用的反应器优选由耐受氟化氢的腐蚀作用的材料制成，例如Hastelloy、Inconel、Monel等。

[0075] 可以将起始原料原样供应至反应器；或者，对起始原料和催化剂为惰性的气体例如氮、氦和氩可以共存。相对于导入反应器中的气态组分的量，即含氯化合物、无水氟化氢和氯气的量加上惰性气体的量，惰性气体的浓度为约0摩尔％至约80摩尔％。

[0076] 此外，在本发明的方法中，可以在供应氯的同时供应氧。这样做可以进一步抑制催化活性的降低。氧的供应量没有特别限定，且相对于每摩尔用作起始原料的含氯化合物优选为约0.001摩尔至约0.5摩尔。

[0077] 反应温度的下限没有特别限定，因为就起始原料和产物的较低分解率而言，较低的反应温度是有利的。然而，如果温度过低，含氯化合物转化率倾向于降低。为此，反应温度优选为200℃或更高，且更优选为220℃或更高。

[0078] 对于反应温度的上限，过高的反应温度是不优选的，因为过高的反应温度因起始原料的分解而导致催化活性显著降低，并且容易导致作为副产物的C_1化合物、C_2化合物、CF_3CH＝CHF和异构体例如CF_3CH＝CHCl的形成。为此，反应温度优选为380℃或更低，且更优选为350℃或更低。

[0079] 注意在仅使用氧来催化活化而不使用氯的情况下，在低于300℃的反应温度难以获得活化效果，因此需要升高反应温度；此外，即使反应温度升高至约350℃，活化所需的氧的量变大，引起不利的效果例如需要处理可燃气体。

[0080] 反应过程中的压力没有特别限定，且反应可以在减压、常压或增压下进行。尽管反应通常可以在接近大气压(0.1MPa)的压力下进行，其也可以在小于0.1MPa的减压下顺利进行。此外，反应可以在起始原料不液化的增压范围内进行。

[0081] 对于接触时间没有限定。例如，由W/F_0表示的接触时间优选被调节至约0.5至约70g·sec/mL，且更优选为约1至约50g·sec/mL。W/F_0是催化剂的使用量W(g)与供应至反应体系的起始原料气体的总流速F_0(在0℃，0.1MPa下的流速：mL/sec)之比。在该情况中，起始原料气体的总流速是指含氯化合物、无水氟化氢和氯的总流速。在还使用惰性气体、氧或其他气体的情况下，起始原料气体的总流速是指含氯化合物、无水氟化氢和氯的总流速加上惰性气体、氧或其他气体的流速。

[0082] 在本发明的制备方法中，在满足上述条件的范围内反应体系中可以存在有其他化

合物，只要它们不会不利地影响本发明的效果即可。

[0083] 例如，反应体系中可以存在有上述专利文献4(USP7795480)中公开的已知稳定剂例如胺类稳定剂和氢醌类稳定剂。

[0084] (ii)反应体系中的水含量得到控制的方法：

[0085] 本发明的第二方面是反应体系中的水含量得到控制的方法。在该方法中，当使用含铬原子的氟化催化剂作为催化剂使前述作为起始原料的含氯化合物与氟化氢在气相中反应时，反应体系中的水含量被控制在较低的量。

[0086] 所使用催化剂的类型、具体的反应方法、反应条件等可以与在分子氯的存在下进行反应的上述情形相同。各个组分例如氧、惰性气体和稳定剂也可以在与在分子氯的存在下进行反应的情形相同的条件下使用。通过将反应体系中的水含量控制在较低的量，可以在与在分子氯的存在下进行反应的情形相同的反应温度范围内抑制催化活性的降低。

[0087] 在反应体系中的水含量得到控制的方法中，需要使得当起始化合物与氟化氢在气相中反应时反应体系中的水含量相对于用作起始原料的含氯化合物的重量为300ppm或更少，优选为100ppm或更少。超过该范围的水含量使催化剂失活并使中间产物HCFO-1232xf和HCO-1230xa增加；因此在连续制备中是不优选的。

[0088] 反应体系中的水含量是指当含氯化合物和无水氟化氢接触催化剂并进行反应时存在的水含量；即，用作起始原料的含氯化合物和无水氟化氢的水含量加上按需添加的组分例如氧、惰性气体和稳定剂的水含量。

[0089] 对于降低反应体系中的水含量的方法没有特别限定。可以在反应之前通过已知方法使用作起始原料的含氯化合物、氟化氢和其他额外组分脱水。可以适当地采用将预先脱水的材料供应至反应的方法，将起始原料、氟化氢和其他额外组分脱水然后将其供应至反应体系的方法，或者其他方法。

[0090] 作为使用作起始原料的含氯化合物脱水的方法，可以采用例如蒸馏方法或使用脱水剂的方法，且就效率而言，优选使用脱水剂来除水的方法。作为使用脱水剂除水的方法，优选例如使用沸石来吸水的方法。沸石的形式没有特别限定，且可以使用粉末、颗粒或丸粒形式的沸石。对于沸石的孔径，可以使用孔径为约2.0Å至约6.0Å的沸石。对于使含氯化合物与沸石接触的方法没有特别限定，且就效率而言通常优选气态形式或液体形式的含氯化合物流入放置有沸石的容器中。

[0091] 此外，还可以通过以下方法来降低反应体系中的水含量，在该方法中在反应器(反应管)中的催化剂填充床之前设置脱水剂填充床而不单独设置含有脱水剂的容器，并且反应器(反应管)中供应的起始原料通过脱水剂填充床然后通过催化剂填充床。脱水剂填充床的位置没有特别限定，且由于超过100℃的温度导致吸附的水从脱水剂解吸，脱水剂填充床优选布置在催化剂填充床之前100℃或更低的部位。

[0092] 作为使氟化氢脱水的方法，可以使用例如蒸馏方法或其他方法。

[0093] 可以通过例如根据将要使用的起始原料、额外组分等的水含量，将要使用的装置的类型和结构，和其他条件初步进行实验来确定具体的脱水条件，以使反应体系中的水含量调节至期望值。

[0094] (iii)水含量得到控制且在分子氯的存在下进行反应的方法：

[0095] 在本发明的用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法中，优选的是具体在分子氯的

存在下且在反应体系中的水含量相对于用作起始原料的含氯化合物的重量为300ppm或更小的情况下进行反应。该情况下的反应条件可以与上述(i)和(ii)中的条件相同。

[0096] 用作起始原料的含氯化合物与氟化氢在这些条件下反应尤其能够显著抑制催化活性的降低以及长时间以高选择性和高收率制备HCFO-1233xf。

[0097] (III)反应产物

[0098] 根据本发明的上述方法,可以由至少一种用作起始原料的由式(1)至(3)表示的含氯化合物在单步反应中以高收率得到期望的2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf);此外,在持续反应的情况下,催化活性的降低较轻微,且高选择性可以保持较长时间。

[0099] 在本发明的方法中,可以通过蒸馏在反应器出口得到的产物或通过其他方法来分离和收集2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)。

[0100] 可以通过脱氟化氢反应容易地将产物中所包含的副产物的主要组分1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)转化成2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。因此,产物中所包含的1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)和2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)(其被视为最终的目标产物)也可以作为有用化合物被有效利用。

[0101] 本发明的有益效果

[0102] 根据本发明的方法,可以使用由特定式表示的含氯化合物作为起始原料在单步反应中以高收率制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFC-1233xf);此外,在持续反应的情况下,催化活性的降低较轻微,且高选择性可以保持较长时间。

[0103] 具体而言,在分子氯的存在下进行反应且水含量被控制在较少量的情况下,可以抑制催化活性的降低,且可以长时间以高选择性和高收率得到HCFO-1233xf。

[0104] 因此,本发明的方法使得能够长时间以高收率持续制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFC-1233xf)而不需要复杂的处理,例如催化剂更换和催化剂再生处理。

[0105] 因此,从工业角度来看,本发明的方法作为用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFC-1233xf)的方法是高度有利的方法。

具体实施方式

[0106] 实施方式说明

[0107] 以下参照实施例更详细地说明本发明。

[0108] 实施例1

[0109] 将10g通过使由组成式CrO_2表示的铬氧化物氟化而得到的催化剂(氟含量:约15.0wt%)放置在内径为15mm且长度为1m的管状Hastelloy反应器中。将反应器保持在大气压(0.1MPa)和250℃,并将水含量为50ppm的无水氟化氢(HF)气体以114mL/min(0℃,0.1MPa下的流速)的流速供应至反应器中,持续1小时。然后以5.6mL/min(0℃,0.1MPa下的气体流速)的流速供应水含量为40ppm的$CCl_3CHClCH_2Cl$(HCC-240db)。此时,反应体系中的水含量相对于HCC-240db的重量为134ppm。HF:HCC-240db的摩尔比为20:1。接触时间(W/F_0)为5.0g·sec/cc。

[0110] 使用气相色谱对20小时、100小时和200小时之后反应器的出口气体进行分析。表1显示分析结果。

[0111] 在这些条件下,HCFO-1233xf的选择性保持在较高的值:20小时后为96.7%,且200

小时后为93.9%。有用化合物HCFO-1233xf、HFC-245cb和HFO-1234yf的总选择性的下降速度为0.37%/天;因此,选择性下降得到抑制。

[0112] [表1]

[0113]

反应时间（hr）	20	100	200
HCC-240db 的转化率（%）	99.9	99.4	98.9
HFO-1234yf 的选择性（%）	0.4	0.2	0.1
HFC-245cb 的选择性（%）	0.9	0.2	0.0
HCFO-1233xf 的选择性（%）	96.7	95.8	93.9
HCFO-1232xf 的选择性（%）	0.3	0.9	1.3
HCO-1230xa 的选择性（%）	0.2	0.7	1.1
其他（%）	1.5	2.2	3.6

[0114] 比较例1

[0115] 在与实施例1相同的条件下进行反应,不同之处在于供应水含量为250ppm的$CCl_3CHClCH_2Cl$(HCC-240db)。此时,反应体系中的水含量相对于HCC-240db的重量为340ppm。表2显示出口气体的分析结果。

[0116] 在这些条件下,HCFO-1233xf的选择性在20小时后为95.6%,且在200小时后降低至89.8%。有用化合物HCFO-1233xf、HFC-245cb和HFO-1234yf的总选择性以0.77%/天降低。

[0117] [表2]

[0118]

反应时间（hr）	20	100	200
HCC-240db 的转化率（%）	99.8	99.2	98.0
HFO-1234yf 的选择性（%）	0.2	0.1	0.0
HFC-245cb 的选择性（%）	0.4	0.0	0.0
HCFO-1233xf 的选择性（%）	95.6	92.9	89.8
HCFO-1232xf 的选择性（%）	0.5	2.4	4.6
HCO-1230xa 的选择性（%）	0.5	1.2	1.8
其他（%）	1.5	3.4	3.8

[0119] 实施例2

[0120] 在与实施例1相同的条件下进行反应,不同之处在于供应相对于每摩尔HCC-240db溶解有0.008摩尔分子氯的$CCl_3CHClCH_2Cl$(HCC-240db)。此时,反应体系中的水含量相对于HCC-240db的重量为134ppm。表3显示出口气体的分析结果。

[0121] 在这些条件下,HCFO-1233xf的选择性保持在较高的值:20小时后为96.1%,且200小时后为96.3%。有用化合物HCFO-1233xf、HFC-245cb和HFO-1234yf的总选择性的下降速度为0.03%/天,且保持为几乎恒定的值。

[0122] [表3]

[0123]

反应时间（hr）	20	100	200
HCC-240db 的转化率（%）	99.9	100	99.9
HFO-1234yf 的选择性（%）	0.3	0.3	0.2
HFC-245cb 的选择性（%）	0.6	0.4	0.3
HCFO-1233xf 的选择性（%）	96.1	96.2	96.3
HCFO-1232xf 的选择性（%）	0.2	0.1	0.3
HCO-1230xa 的选择性（%）	0.2	0.1	0.1
其他（%）	1.6	2.9	5.1

[0124] 实施例3

[0125] 通过向实施例1中使用的水含量为40ppm的HCC-240db(1kg)添加分子筛4A(100g)，将所得混合物气密地密封，并使混合物静置24小时来制备水含量为15ppm的$CCl_3CHClCH_2Cl$(HCC-240db)。

[0126] 此外，通过在装配有回流冷凝器和蒸馏管的1L聚四氟乙烯容器中放置实施例1中使用的水含量为50ppm的无水氟化氢(HF)(800g)，并加热容器以收集HF，来制备水含量为10ppm的无水氟化氢(HF)。

[0127] 在与实施例1相同的条件下进行反应，不同之处在于供应以上述方式得到的水含量为15ppm的$CCl_3CHClCH_2Cl$(HCC-240db)和水含量为10ppm的无水氟化氢(HF)气体。此时，反应体系中的水含量相对于HCC-240db的重量为34ppm。表4显示出口气体的分析结果。

[0128] 在这些条件下，HCFO-1233xf的选择性保持在较高的值：20小时后为96.8%，且200小时后为95.6%。有用化合物HCFO-1233xf、HFC-245cb和HFO-1234yf的总选择性的下降速度为0.24%/天；因此，选择性下降得到抑制。

[0129] [表4]

[0130]

反应时间（hr）	20	100	200
HCC-240db 的转化率（%）	100	99.8	99.5
HFO-1234yf 的选择性（%）	0.5	0.3	0.2
HFC-245cb 的选择性（%）	0.7	0.6	0.4
HCFO-1233xf 的选择性（%）	96.8	96.1	95.6
HCFO-1232xf 的选择性（%）	0.3	0.6	1.0
HCO-1230xa 的选择性（%）	0.2	0.5	0.8
其他（%）	1.5	1.9	2.0

[0131] 实施例4

[0132] 在与比较例1相同的条件下进行反应，不同之处在于在供应$CCl_3CHClCH_2Cl$(HCC-240db)的同时以0.14mL/min(0℃，0.1MPa下的气体流速)供应氯气。此时，反应体系中的水含量相对于HCC-240db的重量为340ppm。表5显示出口气体的分析结果。

[0133] 在这些条件下，HCFO-1233xf的选择性保持在较高的值：20小时后为96.2%，且200小时后为95.3%。有用化合物HCFO-1233xf、HFC-245cb和HFO-1234yf的总选择性的下降速

度为0.11%/天;因此,选择性下降得到抑制。

[0134] [表5]

[0135]

反应时间（hr）	20	100	200
HCC-240db 的转化率（%）	100	100	100
HFO-1234yf 的选择性（%）	0.2	0.1	0.1
HFC-245cb 的选择性（%）	0.3	0.2	0.2
HCFO-1233xf 的选择性（%）	96.2	95.9	95.3
HCFO-1232xf 的选择性（%）	0.1	0.2	0.3
HCO-1230xa 的选择性（%）	0.0	0.1	0.2
其他（%）	3.2	3.4	3.9

[0136] 实施例5

[0137] 在与实施例1相同的条件下进行反应,不同之处在于在供应$CCl_3CHClCH_2Cl$(HCC-240db)的同时以0.14mL/min(0℃,0.1MPa下的气体流速)供应氯气。此时,Cl_2:HCC-240db的摩尔比为0.025:1,且反应体系中的水含量相对于HCC-240db的重量为134ppm。表6显示出口气体的分析结果。

[0138] 在这些条件下,HCFO-1233xf的选择性保持在较高的值:20小时后为94.8%,且200小时后为94.0%。有用化合物HCFO-1233xf、HFC-245cb和HFO-1234yf的总选择性的下降速度为0.09%/天,且保持为几乎恒定的值。

[0139] [表6]

[0140]

反应时间（hr）	20	100	200
HCC-240db 的转化率（%）	100	100	100
HFO-1234yf 的选择性（%）	0.3	0.2	0.1
HFC-245cb 的选择性（%）	0.4	0.2	0.0
HCFO-1233xf 的选择性（%）	94.8	94.5	94.0
HCFO-1232xf 的选择性（%）	0.1	0.2	0.3
HCO-1230xa 的选择性（%）	0.0	0.0	0.2
其他（%）	4.4	4.9	5.4

[0141] 比较例2

[0142] 将20g通过使由组成式CrO_2表示的铬氧化物氟化而得到的催化剂(氟含量:约15.0wt%)放置在内径为15mm且长度为1m的管状Hastelloy反应器中。将反应管保持在大气压(0.1MPa)和250℃,并将无水氟化氢(HF)气体以114mL/min(0℃,0.1MPa下的流速)的流速供应至反应器中,持续1小时。在将HF的流速调节至76mL/min后,以3.8mL/min(0℃,0.1MPa下的气体流速)的流速供应水含量为240ppm的$CCl_2=CClCH_2Cl$(HCO-1230xa)。此时,反应体系中的水含量相对于HCO-1230xa的重量为330ppm。HF:HCO-1230xa的摩尔比为20:1,且接触时间(W/F_0)为15.0g·sec/cc。

[0143] 使用气相色谱对40小时、70小时和110小时之后反应器的出口气体进行分析。表7

显示分析结果。

[0144] 在这些条件下,HCO-1230xa的转化率在40小时后为85.2%,且在110小时后降低至50.0%。此外,HCFO-1233xf的收率(转化率×选择性)在40小时后为75.5%,且在110小时后降低至23.0%。另外,有用化合物HCFO-1233xf、HFC-245cb和HFO-1234yf的总收率也以18.0%/天降低。

[0145] [表7]

[0146]

反应时间（hr）	40	70	110
HCO-1230xa 的转化率（%）	85.2	68.8	50.0
HFO-1234yf 的选择性（%）	0.0	0.0	0.0
HFC-245cb 的选择性（%）	0.0	0.0	0.0
HCFO-1233xf 的选择性（%）	88.6	76.7	46.0
HCFO-1232xf 的选择性（%）	8.4	17.3	26.9
其他（%）	3.0	6.0	27.1

[0147] 实施例6

[0148] 在与比较例2相同的条件下进行反应,不同之处在于在供应$CCl_2=CClCH_2Cl$(HCO-1230xa)的同时以0.12mL/min(0℃,0.1MPa下的气体流速)供应氯气。此时,反应体系中的水含量相对于HCO-1230xa的重量为340ppm,且Cl_2:HCO-1230xa的摩尔比为0.032:1。表8显示出口气体的分析结果。

[0149] 在这些条件下,HCO-1230xa的转化率保持在较高的值:在25小时后为92.9%,且在100小时后为84.3%;HCFO-1233xf的收率也保持在较高的值:在25小时后为88.4%,且在100小时后为78.0%。此外,有用化合物HCFO-1233xf、HFC-245cb和HFO-1234yf的总收率的下降速度为3.4%/天,且催化活性的劣化通过氯气供应而降低。

[0150] [表8]

[0151]

反应时间（hr）	25	70	100
HCO-1230xa 的转化率（%）	92.9	88.0	84.3
HFO-1234yf 的选择性（%）	0.2	0.2	0.1
HFC-245cb 的选择性（%）	0.3	0.2	0.2
HCFO-1233xf 的选择性（%）	95.2	93.7	92.6
HCFO-1232xf 的选择性（%）	1.8	3.0	3.8
其他（%）	2.5	2.9	3.3