



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 1111712480 A

(43)申请公布日 2020.09.25

(21)申请号 201880089271.5

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

(22)申请日 2018.10.18

代理人 徐舒

(30)优先权数据

2018-046759 2018.03.14 JP

(51)Int.Cl.

C07C 17/25(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 31/02(2006.01)

2020.08.13

C07C 21/18(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C07B 61/00(2006.01)

PCT/JP2018/038759 2018.10.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/176151 JA 2019.09.19

(71)申请人 株式会社吴羽

地址 日本东京

(72)发明人 铃木贤辅 远宫拓

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

链状烯烃的制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种制造链状烯烃的方法,在相转移催化剂的存在下使气态的卤代链状烷烃接触碱性水溶液而制造链状烯烃的方法中,能够使作为反应产物的链状烯烃的产率进一步提高。上述目的通过包括下述工序的链状烯烃的制造方法达成:使液相与气相在相转移催化剂的存在下接触,所述液相包含碱性水溶液和非水溶性溶剂,所述气相包含能溶于所述非水溶性溶剂的卤代链状烷烃。

1. 一种链状烯烃的制造方法，其包括：

使液相与气相在相转移催化剂的存在下接触的工序，

所述液相包含碱性水溶液和非水溶性溶剂，

所述气相包含能溶于所述非水溶性溶剂的卤代链状烷烃。

2. 根据权利要求1所述的链状烯烃的制造方法，其中，

在所述接触的工序中，搅拌所述液相。

3. 根据权利要求1或2所述的链状烯烃的制造方法，其中，

所述接触的工序是生成作为反应产物的气态的所述链状烯烃的工序。

4. 根据权利要求1～3中任一项所述的链状烯烃的制造方法，其中，

所述非水溶性溶剂是选自由醇系的非水溶性溶剂、醚系的非水溶性溶剂、脂肪族烃系的非水溶性溶剂以及芳香族烃系的非水溶性溶剂构成的组中的非水溶性溶剂。

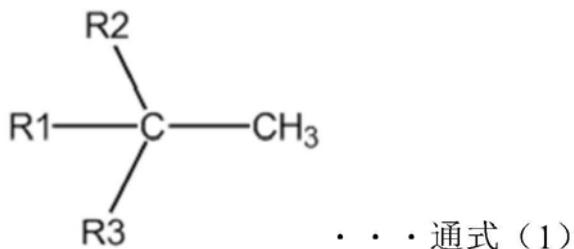
5. 根据权利要求1～4中任一项所述的链状烯烃的制造方法，其中，

所述非水溶性溶剂是选自由甲苯、异丙基苯以及邻二氯苯构成的组中的非水溶性溶剂。

6. 根据权利要求1～5中任一项所述的链状烯烃的制造方法，其中，

所述卤代链状烷烃是通式(1)所示的化合物，

[化学式1]



通式(1)中，R1表示卤素原子，R2表示氢原子、与R1同种的卤素原子或与碳原子之间的键离解能大于R1所示的原子的卤素原子，R3表示与R1同种的卤素原子、与碳原子之间的键离解能大于R1所示的原子的卤素原子或任选地被任意的卤素原子取代的碳原子数1以上且3以下的链状烷基。

7. 根据权利要求6所述的链状烯烃的制造方法，其中，

所述卤代链状烷烃是在所述通式(1)中R1表示氯原子的化合物。

8. 根据权利要求1～7中任一项所述的链状烯烃的制造方法，其中，

所述卤代链状烷烃是1,1-二氟-1-氯乙烷，

所述接触的工序是生成1,1-二氟乙烯的工序。

## 链状烯烃的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种链状烯烃(alkene)的制造方法。

### 背景技术

[0002] 作为链状烯烃的制造方法,已知基于卤化氢从被多个卤素原子取代的卤代链状烷烃(alkane)脱离的反应的方法。例如,在专利文献1和专利文献2中,记载了下述方法:在200℃以上的高温且高压的条件下使气态的卤代链状烷烃接触催化剂,使上述卤化氢的脱离反应产生。

[0003] 相对于此,近年来,报告了下述方法:通过在相转移催化剂的存在下使气态的卤代链状烷烃接触碱性水溶液的方法,使上述卤化氢的脱离反应产生。例如,根据专利文献3,在该方法中,能够在60℃~200℃这一更低的温度域,且在0.8~5.0MPa这一更低的压力域中进行卤化氢的脱离反应。此外,根据专利文献4,在该方法中,能够在高于40℃且80℃以下的温度范围内进行脱卤化氢化。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2007-535570号公报

[0007] 专利文献2:日本特表2010-532762号公报

[0008] 专利文献3:中国专利申请公开第105384596号说明书

[0009] 专利文献4:日本特表2013-528585号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 在上述专利文献3和专利文献4记载的方法中,能使卤化氢在更低温且低压下从卤代链状烷烃脱离,因此期待能够以更廉价且低能量制造链状烯烃。

[0012] 但是,本发明人等进行了验证,发现即使在专利文献3和专利文献4记载的方法中,作为反应产物的链状烯烃的产率也没有如期待一样提高。

[0013] 本发明鉴于上述问题,其目的在于提供一种制造链状烯烃的方法,在相转移催化剂的存在下使气态的卤代链状烷烃接触碱性水溶液而制造链状烯烃的方法中,能够使作为反应产物的链状烯烃的产率进一步提高。

[0014] 技术方案

[0015] 用于解决上述问题的本发明的链状烯烃的制造方法包括使液相与气相在相转移催化剂的存在下接触的工序,所述液相包含碱性水溶液和非水溶性溶剂,所述气相包含能溶于所述非水溶性溶剂的卤代链状烷烃。

[0016] 有益效果

[0017] 根据本发明,提供一种制造链状烯烃的方法,在相转移催化剂的存在下使气态的卤代链状烷烃接触碱性水溶液而制造链状烯烃的方法中,能够使作为反应产物的链状烯烃

的产率进一步提高。

### 具体实施方式

[0018] 本发明人等对上述问题进行了深入研究,结果发现了下述事实,进一步反复进行研究和实验,从而完成了本发明,即,通过使液相与气相在相转移催化剂的存在下接触,所述液相包含碱性水溶液和非水溶性溶剂,所述气相包含能溶于所述非水溶性溶剂的卤代链状烷烃,能使卤化氢的脱离反应更高效地产生,作为反应产物的链状烯烃的产率进一步提高。

[0019] 根据上述方法,液相成为碱性水溶液与非水溶性溶剂分离的状态,或者成为碱性和非水溶性溶剂中的一方的液体分散于另一方的液体的状态。认为当使上述气相接触这样的液相时,通过使上述卤代链状烷烃溶解于非水溶性溶剂,反应效率进一步升高,因此作为反应产物的链状烯烃的产率也进一步提高。

[0020] 上述液相包含上述碱性水溶液和非水溶性溶剂,还包含相转移催化剂。

[0021] 上述碱性水溶液可以是使例如碱金属原子或碱土类金属原子的氧化物或氢氧化物等碱性化合物溶解于作为溶剂的水而成的水溶液。上述碱性化合物的例子包括氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化锂(LiOH)、氢氧化镁(Mg(OH)<sub>2</sub>)、氢氧化钙(Ca(OH)<sub>2</sub>)以及氧化钙(CaO)等。其中,优选氢氧化钾(KOH)和氢氧化钠(NaOH),更优选氢氧化钠(NaOH)。

[0022] 上述碱性水溶液中的上述碱性化合物的含量越高,反应效率越容易升高。从进一步提高反应效率,另一方面也不易产生反应容器和配管等的劣化的观点考虑,相对于上述碱性水溶液的总质量,上述碱性水溶液中的上述碱性化合物的含量优选为1质量%以上且70质量%以下,更优选为10质量%以上且60质量%以下,进一步优选为30质量%以上且50质量%以下。当然,上述碱性化合物的含量可以根据产生卤化氢的脱离反应的卤代链状烷烃的种类任意确定。

[0023] 上述相转移催化剂在碱性水溶液中所含的上述碱性化合物与对上述碱性水溶液为难溶性的卤代链状烷烃之间发挥作用,源自上述碱性化合物的阴离子(例如OH<sup>-</sup>离子)作为碱基发挥作用,由此使卤化氢的脱离反应产生。

[0024] 此外认为,在本发明中,上述相转移催化剂促进作为上述碱基发挥作用的阴离子向上述非水溶性溶剂中的移动。因此认为,在本发明中,在上述非水溶性溶剂中,从气相中溶解的上述卤代链状烷烃和通过上述相转移催化剂促进了移动的作为上述碱基发挥作用的阴离子均能够以高浓度存在,因此卤化氢从上述卤代链状烷烃脱离的反应更有效地推进。

[0025] 上述相转移催化剂可以为公知的相转移催化剂,例如,可以为冠醚、鎓盐、穴状化合物(cryptate)以及聚亚烷基二醇和它们的衍生物。

[0026] 上述冠醚的例子包括:18-冠醚-6、15-冠醚-5以及12-冠醚-4等。上述冠醚的衍生物的例子包括:二苯并-18-冠醚-6、二环己基-18-冠醚-6以及二苯并-24-冠醚-8等。

[0027] 上述鎓盐的例子包括季𬭸盐和季铵盐等。上述季𬭸盐的例子包括:四正丁基氯化𬭸、四苯基溴化𬭸、四苯基氯化𬭸、三苯基甲基溴化𬭸、三苯基甲基氯化𬭸、双[三(二甲基氨基)膦]氯化亚胺以及四三[三(二甲基氨基)膦亚氨基]氯化𬭸等。上述季铵盐的例子包括:四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、苄基三乙基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、四丁基氯化铵、四丁

基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵以及四丁基硫酸氢铵盐等。其他鎓盐的例子包括4-二烷基氨吡啶鎓盐和四苯基氯化鉀等。

[0028] 上述聚亚烷基二醇化合物的例子包括二醇类和上述二醇类的烷基醚化合物。上述二醇类的例子包括：二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、二异丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇以及四亚甲基二醇等。上述二醇类的烷基醚化合物的例子包括：这些二醇类的单烷基醚类（例如，单甲醚化合物、单乙醚化合物、单丙醚化合物以及单丁醚化合物等）、二烷基醚类（具体而言，四乙二醇二甲醚和五乙二醇二甲醚等）、苯基醚类、苄基醚类、以及聚亚烷基二醇类（具体而言，聚乙二醇（平均分子量：约300）二甲醚、聚乙二醇（平均分子量：约300）二丁醚以及聚乙二醇（平均分子量：约400）二甲醚等）等。

[0029] 上述穴状化合物是通过在含有适当分隔的供体原子的链上键合桥头结构而形成的三维聚大环状螯合剂。上述穴状化合物的例子包括2.2.2-穴状化合物-4,7,13,16,21,24-六氧-1,10-二氮杂双环[8.8.8]二十六碳烷等通过将氮桥头键合在(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)链上而得到的二环状分子等。

[0030] 相对于碱性水溶液中所含的上述碱性化合物的总质量，反应体系中的上述相转移催化剂的含量优选为0.01质量%以上且3质量%以下，更优选为0.05质量%以上且1质量%以下，进一步优选为0.1质量%以上且0.5质量%以下。

[0031] 上述非水溶性溶剂是不与上述碱性水溶液相容，在液相中形成与上述碱性水溶液不同的相的有机溶剂，只要能够使上述卤代链状烷烃充分溶解即可。需要说明的是，非水溶性溶剂是指对水的溶解度为10%以下的有机溶剂。这些非水溶性溶剂的例子包括：醇系的非水溶性溶剂、醚系的非水溶性溶剂、脂肪族烃系的非水溶性溶剂以及芳香族烃系的非水溶性溶剂等。其中，优选醚系的非水溶性溶剂、脂肪族烃系的非水溶性溶剂以及芳香族烃系的非水溶性溶剂，更优选芳香族烃系的非水溶性溶剂。

[0032] 上述醇系的非水溶性溶剂的例子包括辛醇等。

[0033] 上述醚系的非水溶性溶剂的例子包括：二乙醚、二丙醚、甲基丙醚、甲基异丙醚、甲基丁醚、甲基异丁醚、甲基仲丁醚、甲基叔丁醚、甲基戊醚、甲基异戊醚、甲基新戊醚、甲基己醚、甲基庚醚、甲基辛醚、甲基壬醚、乙基丙醚、乙基异丙醚、乙基丁醚、乙基异丁醚、乙基仲丁醚、乙基叔丁醚、乙基戊醚、乙基异戊醚、乙基新戊醚、乙基己醚、乙基庚醚、乙基辛醚、丙基异丙醚、二异丙醚、丙基丁醚、丙基异丁醚、丙基仲丁醚、丙基叔丁醚、丙基戊醚、丙基异戊醚、丙基新戊醚、丙基己醚、丙基庚醚、丁基异丁醚、丁基仲丁醚、丁基叔丁醚、二异丁醚、二仲丁醚、二叔丁醚、丁基戊醚、异丁基戊醚、仲丁基戊醚、叔丁基戊醚、丁基异戊醚、异丁基异戊醚、仲丁基异戊醚、叔丁基异戊醚、丁基新戊醚、异丁基新戊醚、仲丁基新戊醚、叔丁基新戊醚、二戊醚、戊基异戊醚、戊基新戊醚、二异戊醚、异戊基新戊醚、二新戊醚以及环戊基甲醚等。

[0034] 上述脂肪族烃系的非水溶性溶剂的例子包括：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷、十三烷、十氢化萘、2,2,4,6,6-五甲基庚烷、环己烷、甲基环己烷、1,2-二甲基环己烷、1,3-二甲基环己烷、1,4-二甲基环己烷、乙基环己烷、1,2,4-三甲基环己烷、1,3,5-三甲基环己烷、丙基环己烷、丁基环己烷、十氢化萘以及石蜡类等。

[0035] 上述芳香族烃系的非水溶性溶剂的例子包括：苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二

甲苯、乙基苯、三甲基苯、乙基甲苯、丙基苯、异丙基苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、2-乙基甲苯、3-乙基甲苯、4-乙基甲苯、异丙基甲苯(cymene)、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、四氢化萘以及茴香醚(Anisole)等。

[0036] 需要说明的是，上述非水溶性溶剂可以为大豆油、芝麻油、橄榄油以及棉籽油等植物油。

[0037] 这些非水溶性溶剂优选石蜡类、甲苯、异丙基苯以及邻二氯苯，更优选甲苯、异丙基苯以及邻二氯苯，进一步优选邻二氯苯。

[0038] 相对于上述卤代链状烷烃的总质量，反应体系中的上述非水溶性溶剂的含量优选为0.01倍以上且10倍以下，更优选为0.1倍以上且5倍以下，进一步优选为0.5倍以上且2倍以下。

[0039] 从与气相的接触变得容易的观点考虑，上述非水溶性溶剂优选比重轻于碱性水溶液的溶剂。不过，在搅拌液相时等，也可以是比重重于碱性水溶液的溶剂。

[0040] 上述气相包含上述卤代链状烷烃，在反应进行后，还包含作为反应产物的链状烯烃。

[0041] 上述卤代链状烷烃是在分子内具有至少一个卤素原子和至少一个氢原子且在常温下成为气体的分子。上述卤代链状烷烃通过在相转移催化剂的存在下与上述液相接触，上述卤素原子与键合于相邻的碳原子的氢一起作为卤化氢脱离，从而生成链状烯烃。

[0042] 需要说明的是，上述卤代链状烷烃也可以是在分子内具有至少两个卤素原子和至少一个氢原子且在常温下成为气体的分子。这样的卤代链状烷烃通过在相转移催化剂的存在下与上述液相接触，上述至少两个卤素原子中的一方(与碳原子之间的键离解能小的一方)与键合于相邻的碳原子的氢一起作为卤化氢脱离，从而生成卤代链状烯烃。

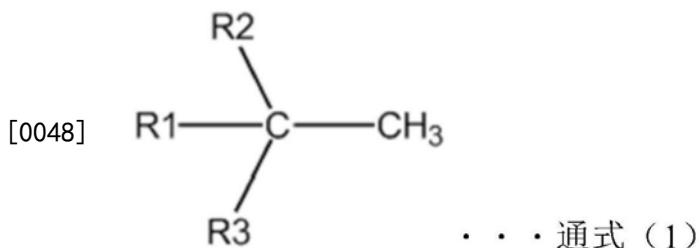
[0043] 上述卤素原子的例子包括：氟(F)原子、氯(Cl)原子、溴(Br)原子以及碘(I)原子。

[0044] 上述卤代链状烷烃的例子包括：氟乙烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,2,2-四氟乙烷、1,1,1,2-五氟乙烷、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1-二氟-1-氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,3-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、1,1,1,2,2-五氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丙烷、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,1,1,2,3,3-七氟丙烷、1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷、1,1,1,2-四氟-3-氯丙烷、1,1,1,2,2-五氟-3,3-二氯丙烷、1,1,1-三氟-2,2-二氯戊烷、1,1,1,2-四氟-2-氯戊烷、1,1,1,2-五氟戊烷、1,1,1,2-四氟-3-氯戊烷、1,1,1,3-四氟-3-氯戊烷、1,2-二氯丁烷、1,4-二氯丁烷等。

[0045] 其中，优选1,1-二氟-1-氯乙烷、1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷、1,1,1,2-四氟-3-氯丙烷、1,1,1,2,2-五氟丙烷以及1,1,1,2-五氟-3,3-二氯丙烷。

[0046] 上述卤代链状烷烃优选通式(1)所示的卤代链状烷烃。

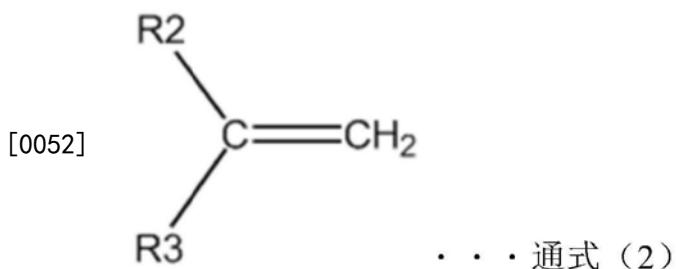
[0047] [化学式1]



[0049] 通式(1)中,R1表示卤素原子,R2表示氢原子、与R1同种的卤素原子或与碳原子之间的键离解能大于R1所示的原子的卤素原子,R3表示与R1同种的卤素原子、与碳原子之间的键离解能大于R1所示的原子的卤素原子或任选地被任意的卤素原子取代的碳原子数1以上且3以下的烷基。

[0050] 卤化氢(R1-H)从通式(1)所示的卤代链状烷烃中脱离而生成通式(2)所示的卤代链状烯烃。

[0051] [化学式2]



[0053] 通式(2)中,R2与通式(1)中的R2相同,表示氢原子或卤素原子,R3与通式(1)中的R3相同,表示卤素原子或任选地被任意的卤素原子取代的碳原子数1以上且3以下的烷基。

[0054] 需要说明的是,在通式(1)和通式(2)中,R1所示的卤素原子、R2和R3可表示的卤素原子或R3可表示的取代烷基的卤素原子可以为同种的原子,也可以为不同种的原子。

[0055] 此外,在通式(2)中,在R3为被卤素原子取代的烷基时,上述烷基可以被多个卤素原子取代,也可以全部的氢被卤素原子取代。此时,上述取代的多个卤素原子可以全部为同种的原子,也可以为不同种类的多个卤素原子的组合。

[0056] 在通式(1)和通式(2)中,R1优选为氟(F)原子、氯(Cl)原子或溴(Br)原子,更优选为氯(Cl)原子或溴(Br)原子,进一步优选为氯(Cl)原子。

[0057] 此外,从使卤化氢的脱离变得容易的观点考虑,在通式(1)和通式(2)中,优选R2和R3中的任一方为氟(F)原子,更优选R2和R3均为氟(F)原子。

[0058] 例如,上述卤代链状烷烃可以为1,1-二氟-1-氯乙烷,此时作为反应产物的卤代链状烯烃可以为1,1-二氟乙烯(偏氟乙烯)。

[0059] 相对于包含反应体系中的相转移催化剂的反应溶液的总质量,反应体系中的上述卤代链状烷烃的含量优选为0.03质量%以上且6质量%以下,更优选为0.3质量%以上且5质量%以下,进一步优选为1质量%以上且4质量%以下。

[0060] 需要说明的是,上述气相可以包含氮(N<sub>2</sub>)气和氩(Ar)气等惰性气体,从进一步提高反应效率的观点考虑,优选实质上仅包含上述卤代链状烷烃和反应产物。“实质上”是指上述气相的99体积%以上为上述卤代链状烷烃和反应产物。

[0061] 上述链状烯烃的制造方法包括使上述液相与上述气相接触的工序即可。此时,从

进一步扩大在上述碱性水溶液中微分散的上述非水溶性溶剂与更多地含有使卤化氢的脱离反应产生的碱基的上述碱性水溶液的接触面积,进一步提高作为反应产物的链状烯烃的产率的观点考虑,优选搅拌上述液相。

[0062] 上述链状烯烃的制造方法还可以包括之后从上述接触后的气相中分离并回收作为反应产物的链状烯烃的工序。上述分离和回收可以通过公知的方法进行。

[0063] 上述链状烯烃的制造方法例如可以通过下述方法进行:在具有足够容量的反应容器中投入上述碱性水溶液、相转移催化剂以及上述非水溶性溶剂来形成上述液相,之后,将气态的上述卤代链状烷烃导入上述反应容器内。

[0064] 上述液相可以在反应容器内投入上述碱性水溶液、相转移催化剂以及上述非水溶性溶剂而在反应容器内制备,也可以将预先混合这些物质而制备出的物质投入上述反应容器。这些投入或混合的顺序并不特别限定。

[0065] 此外,优选的是,在导入上述卤代链状烷烃前,对上述反应容器的内部进行减压而排出容器内部的气体成分。也可以在减压后,导入上述卤代链状烷烃前,将惰性气体导入反应容器内。

[0066] 在导入上述卤代链状烷烃后,为了促进卤代链状烷烃的脱离反应,也可以加热反应容器的内部。此时的反应容器的内部的温度(反应温度)可以为20℃以上且低于200℃,优选为20℃以上且140℃以下,更优选为40℃以上且100℃以下,进一步优选为40℃以上且80℃以下。

[0067] 此外,导入上述卤代链状烷烃后的反应容器的内部的压力可以为大气压以上且5.0MPa以下,优选为大气压以上且2.0MPa以下,更优选为大气压以上且0.8MPa以下,进一步优选为0.1MPa以上且0.5MPa以下,特别优选为0.1MPa以上且0.3MPa以下。

[0068] 此外,导入上述卤代链状烷烃后的反应时间为0.5小时以上且8小时以下左右即可。

#### [0069] 实施例

[0070] 以下,对本发明的具体的实施例与比较例一并进行说明,但本发明并不限定于此。

#### [0071] (实施例1)

[0072] 在带搅拌机的1L耐压反应容器(以下,简称为“反应容器”。)中加入409.7g的50质量%NaOH水溶液。接着,将使0.5013g的四丁基溴化铵完全溶解于106.5g的水所得到的水溶液的总量投入上述反应容器。之后,将5.7g的液体石蜡投入上述反应容器,使反应容器完全密闭并通过真空泵对反应容器内进行减压,填充9.2g的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。上述装料完成后,开始搅拌,升温至80℃。确认到内温达到80℃后,保持该温度3小时。保持上述温度时的反应容器内的压力设为0.22MPa~0.23MPa。3小时后停止加热,使反应液冷却至40℃以下后,将气相试样采取至气体收集袋中。采取的气相试样通过气相色谱法(株式会社岛津制作所制,GC-2014,色谱柱使用Agilent Technologies公司制,CP-PoraPLOT Q(“PoraPLOT”为该公司的注册商标))进行分析。分析温度在40℃下保持10分钟后,以10℃/分钟的升温速度升温至200℃,之后,将200℃保持25分钟。分析结果示出了43.7GC面积%的1,1-二氟乙烯(VDF),56.2GC面积%的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。

#### [0073] (实施例2)

[0074] 在上述反应容器中加入409.7g的50质量%NaOH水溶液。接着,将使0.5011g的四丁

基溴化铵完全溶解于96.5g的水所得到的水溶液的总量投入上述反应容器。之后,将10.0g的甲苯投入上述反应容器,使反应容器完全密闭并通过真空泵对反应容器内进行减压,填充14.9g的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。上述装料完成后,开始搅拌,升温至80℃。确认到内温达到80℃后,保持该温度3小时。保持上述温度时的反应容器内的压力设为0.28MPa~0.40MPa。3小时后停止加热,使反应液冷却至40℃以下后,将气相试样采取至气体收集袋中。采取的气相试样与实施例1同样地通过气相色谱法分析。分析结果示出了74.1GC面积%的1,1-二氟乙烯(VDF),20.5GC面积%的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。

[0075] (实施例3)

[0076] 在上述反应容器中加入410.5g的50质量%NaOH水溶液。接着,将使0.5013g的四丁基溴化铵完全溶解于95.7g的水所得到的水溶液的总量投入上述反应容器。之后,将8.6g的异丙基苯投入上述反应容器,使反应容器完全密闭并通过真空泵对反应容器内进行减压,填充11.9g的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。上述装料完成后,开始搅拌,升温至80℃。确认到内温达到80℃后,保持该温度3小时。保持上述温度时的反应容器内的压力设为0.40MPa~0.47MPa。3小时后停止加热,使反应液冷却至40℃以下后,将气相试样采取至气体收集袋中。采取的气相试样与实施例1同样地通过气相色谱法分析。分析结果示出了75.8GC面积%的1,1-二氟乙烯(VDF),22.5GC面积%的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。

[0077] (实施例4)

[0078] 在上述反应容器中加入410.5g的50质量%NaOH水溶液。接着,将使0.5016g的四丁基溴化铵完全溶解于95.7g的水所得到的水溶液的总量投入上述反应容器。之后,将13.0g的邻二氯苯投入上述反应容器,使反应容器完全密闭并通过真空泵对反应容器内进行减压,填充8.7g的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。上述装料完成后,开始搅拌,升温至80℃。确认到内温达到80℃后,保持该温度3小时。保持上述温度时的反应容器内的压力设为0.27MPa~0.31MPa。3小时后停止加热,使反应液冷却至40℃以下后,将气相试样采取至气体收集袋中。采取的气相试样与实施例1同样地通过气相色谱法分析。分析结果示出了88.5GC面积%的1,1-二氟乙烯(VDF),11.1GC面积%的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。

[0079] (实施例5)

[0080] 在上述反应容器中加入410.5g的50质量%NaOH水溶液。接着,将使0.5013g的四丁基溴化铵完全溶解于95.7g的水所得到的水溶液的总量投入上述反应容器。之后,将13.0g的邻二氯苯投入上述反应容器,使反应容器完全密闭并通过真空泵对反应容器内进行减压,填充8.7g的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。上述装料完成后,开始搅拌,升温至80℃。确认到内温达到80℃后,保持该温度6小时。保持上述温度时的反应容器内的压力设为0.21MPa~0.24MPa。6小时后停止加热,使反应液冷却至40℃以下后,将气相试样采取至气体收集袋中。采取的气相试样与实施例1同样地通过气相色谱法分析。分析结果示出了93.1GC面积%的1,1-二氟乙烯(VDF),6.1GC面积%的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。

[0081] (比较例1)

[0082] 在上述反应容器中投入409.7g的50质量%NaOH水溶液。接着,将使0.5008g的四丁基溴化铵完全溶解于106.5g的水所得到的水溶液的总量投入上述反应容器。之后,使上述反应容器完全密闭并通过真空泵对反应容器内进行减压,填充10.4g的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。上述装料完成后,开始搅拌,升温至80℃。确认到内温达到80℃后,保持该温度3

小时。保持上述温度时的反应容器内的压力设为0.25MPa~0.26MPa。3小时后停止加热,使反应液冷却至40℃以下后,将气相试样采取至气体收集袋中。采取的气相试样与实施例1同样地通过气相色谱法分析。分析结果示出了25.5GC面积%的1,1-二氟乙烯(VDF),74.5GC面积%的1,1-二氟-1-氯乙烷(R-142b)。

[0083] 根据这些结果明显可知,当使液相与气相在相转移催化剂的存在下接触,所述液相包含碱性水溶液和非水溶性溶剂,所述气相包含能溶于所述非水溶性溶剂的卤代链状烃时,与液相不包含非水溶性溶剂时相比,提高了链状烯烃的产率。

[0084] 本申请是主张基于2018年3月14日申请的日本申请号2018-046759号的优先权的申请,该申请的权利要求书和说明书所记载的内容被引用至本申请。

[0085] 工业上的可利用性

[0086] 根据本发明的链状烯烃的制造方法,能更高效地制造卤代链状烯烃等链状烯烃。因此,根据本发明,期待对使用了卤代链状烯烃等链状烯烃的合成等领域的技术的进展和普及做出贡献。