



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113968769 A

(43) 申请公布日 2022. 01. 25

(21) 申请号 202111302694.0

C09K 5/04 (2006.01)

(22) 申请日 2016.09.09

C09K 3/30 (2006.01)

(30) 优先权数据

A62D 1/00 (2006.01)

62/217291 2015.09.11 US

A62D 1/02 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

201680052367.5 2016.09.09

(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 K·克劳斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐厚才 李唐

(51) Int. Cl.

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

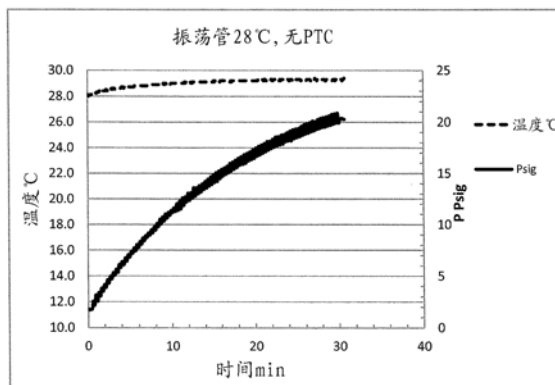
权利要求书1页 说明书19页 附图4页

(54) 发明名称

氢氯氟烃的脱卤化氢

(57) 摘要

本申请涉及氢氯氟烃的脱卤化氢。本说明书涉及脱卤化氢方法,其包括在不存在催化剂的情况下在水性溶剂中任选在胺的存在下使式RCXYCZQT的卤氟烷烃与苛性剂接触,同时以大约0.1至大约50马力/1000加仑的功率输入提供混合以产生包含式RCX=CZQ的氟烯烃的产物,其中R是全氟化烷基,X、Z和Q独立地为H或卤素,并且Y和T之一为H且另一者为卤素。



1. 脱卤化氢方法,其包括在不存在催化剂,包括任何相转移催化剂,的情况下在水性溶剂中使式 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 的卤氟烷烃与苛性剂接触以产生包含式 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 的氟烯烃的产物,其中温度为 20°C 至 100°C ,其中苛性剂对卤氟烷烃的摩尔比为0.01至1.5。

2. 根据权利要求1所述的脱卤化氢方法,其中所述方法在 30°C 至 90°C 的温度下进行。

3. 根据权利要求1所述的脱卤化氢方法,其中所述苛性剂是 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 CsOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 K_3PO_4 或 Na_3PO_4 、 KF 或 CsF 。

4. 根据权利要求1所述的脱卤化氢方法,其中所述水性溶剂为水。

5. 根据权利要求1所述的脱卤化氢方法,其中附加地存在胺。

6. 根据权利要求5所述的脱卤化氢方法,其中所述胺具有式 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为氢、烷基、芳基、芳烷基、杂环、杂环烷基,或者 $\text{N}(\text{R}_4)(\text{R}_5)\text{N}(\text{R}_6)(\text{R}_7)$,其中 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 独立地为氢、烷基、芳基、芳烷基、杂环或杂环烷基。

7. 根据权利要求5所述的脱卤化氢方法,其中胺对卤氟烷烃的摩尔比为0.02至3。

8. 根据权利要求5所述的脱卤化氢方法,其中胺对苛性剂的摩尔比为0.02至3。

9. 根据权利要求5所述的脱卤化氢方法,其中苛性剂对卤氟烷烃的摩尔比为0.01至5。

10. 根据权利要求5所述的脱卤化氢方法,其中胺对卤氟烷烃的摩尔比为0.02至3,胺对苛性剂的摩尔比为0.02至3,以及苛性剂对卤氟烷烃的摩尔比为0.01至5。

11. 根据权利要求5所述的脱卤化氢方法,其中所述苛性剂是 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 CsOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 K_3PO_4 或 Na_3PO_4 。

12. 根据权利要求5所述的脱卤化氢方法,其中所述胺是三乙胺。

13. 根据权利要求1或5所述的脱卤化氢方法,在 -10 psig 至 150 psig 的压力下进行。

14. 根据权利要求5所述的脱卤化氢方法,其中所述水性溶剂为水。

15. 根据权利要求1或5所述的脱卤化氢方法,其中所述接触在搅拌的同时进行。

16. 根据权利要求15所述的脱卤化氢方法,其中以0.1至50马力/1000加仑液体的混合功率进行所述搅拌。

17. 根据权利要求15所述的脱卤化氢方法,其中以0.5至40马力/1000加仑液体的混合功率进行所述搅拌。

18. 根据权利要求17所述的脱卤化氢方法,其中以1至35马力/1000加仑液体的混合功率进行所述搅拌。

19. 根据权利要求1或5所述的脱卤化氢方法,在 0 psig 至 100 psig 的压力下进行。

20. 根据权利要求1或5所述的脱卤化氢方法,在 5 psig 至 100 psig 的压力下进行。

21. 根据权利要求1或5所述的脱卤化氢方法,进一步包括 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 产物的反应以形成 $\text{CH}_2=\text{CFCH}_3$ 。

22. 氢氯氟烯烃(HCF_3)作为制冷剂、溶剂、泡沫膨胀剂、清洁剂、气雾剂抛射剂、电介质、灭火剂或动力循环工作流体的用途。

23. $\text{HCF}_3-1233\text{xf}$ ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$) 作为泡沫膨胀剂、灭火剂或制冷剂的用途。

24. 2,3,3,3-四氟丙烯($\text{HFO}-1234\text{yf}$)作为具有零臭氧损耗潜势和低全球变暖潜势的制冷剂的用途。

氢氯氟烃的脱卤化氢

[0001] 本申请是申请日为2016年9月9日、申请号为201680052367.5、名称为“氢氯氟烃的脱卤化氢”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开大体上涉及氢氯氟烃(HCFC)在液相中的脱卤化氢以便在不存在脱卤化氢催化剂(包括相转移催化剂)的情况下制造氢氯氟烯烃(HCFO)。

背景技术

[0003] 氢氯氟烯烃(HCFO),具有低臭氧损耗潜势和低全球变暖潜势,被认为是替代饱和CFC(氯氟烃)和HCFC(氢氯氟烃)的候选者。HCFO可用于多种应用,包括它们作为制冷剂、溶剂、泡沫膨胀剂、清洁剂、气雾剂抛射剂、电介质、灭火剂和动力循环工作流体的用途。例如,HCFO-1233xf($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$)可以用作泡沫膨胀剂、灭火剂、制冷剂等等。HCFO-1233xf也是生产2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的中间体,HFO-1234yf是一种具有零臭氧损耗潜势和低全球变暖潜势的制冷剂。

[0004] 迄今为止,相转移催化剂已经用于制备HCFO。尽管它们加速了反应,但它们也会造成环境问题,因为必须处置这些废催化剂。此外,使用相转移催化剂提高了脱卤化氢反应的成本。

[0005] 消除相转移催化剂的使用降低了这些脱卤化氢反应的成本,因为它们价格昂贵。此外,它们的消除将使废弃物处置更容易且更廉价。再者,相转移催化剂的消除将通过减少从工艺中再循环和回收它们的需要而简化脱卤化氢反应。最后,由于催化剂降低了脱卤化氢反应的活化能,脱氯化氢产物更易于分解并浪费起始材料。在脱卤化氢反应中消除相转移催化剂将降低这种风险。

[0006] 因此,需要不存在相转移催化剂的情况下进行脱卤化氢反应。

发明内容

[0007] 本公开提供了在不存在脱卤化氢催化剂(包括相转移催化剂)的情况下的脱卤化氢方法。该方法包括在水溶液中在大约20°C至大约100°C的温度下使式RCXYCZQT的卤氟烷烃与苛性剂接触,同时以大约0.1至大约50马力/1000加仑(HP/1000 gal)的功率提供混合以产生包含式RCX=CZQ的氟烯烃的产物,其中R是全氟化烷基,X、Z和Q独立地为H或卤素,并且Y和T之一为H且另一者为卤素,如氯或溴或碘。在另一实施方案中,附加地存在胺或氨。在再一实施方案中,本方法包括在水溶液中在大约0°C至大约80°C的温度下使卤氟烷烃RCXYCZQT与苛性剂和式NR₁R₂R₃的胺接触,同时以大约0.1至大约50马力/1000加仑(HP/1000 gal)的功率提供混合以产生包含式RCX=CZQ的氟烯烃的产物,其中R是全氟化烷基,X、Z和Q独立地为H或卤素,并且Y和T之一为H且另一者为卤素,并且R₁、R₂和R₃独立地为氢、烷基、芳基、芳烷基、杂环、杂环烷基;或者N(R₄)(R₅)N(R₆)(R₇),其中R₄、R₅、R₆和R₇独立地为氢、烷基、芳基、芳烷基、杂环或杂环烷基。在一个实施方案中,胺对RCXYCZQT的摩尔比为大

约0.02至大约3。在另一实施方案中,胺对苛性剂的摩尔比为大约0.02至大约3。在又一实施方案中,苛性剂对卤氟烷烃的摩尔比为大约 0.01至大约5;并且在另一实施方案中为大约0.02至大约4,在另一实施方案中为大约0.04至大约2,并且在另一实施方案中为大约0.05至大约1.5。在又一实施方案中,胺对RCXYCZQT的摩尔比为大约0.02至大约3,胺对苛性剂的摩尔比为大约0.02至大约3,并且卤氟烷烃对苛性剂的摩尔比为大约0.01至大约5。

附图说明

[0008] 本公开的特征和优点将由本发明的不同方面的下列非限制性实例而显现。

[0009] 图1是对于如实施例1中所述在28℃下在200毫升振荡管反应器(shaker tube reactor)中不存在相转移催化剂的情况下使用12重量%的NaOH将2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷脱氯化氢的温度和压力vs.时间的图示。

[0010] 图2是对于如实施例2中所述不存在相转移催化剂的情况下在55℃下在200毫升振荡管反应器中使用12重量%的NaOH将2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷脱氯化氢的温度和压力vs.时间的图示。

[0011] 图3是对于如实施例3中所述不存在相转移催化剂的情况下在80℃下在200毫升振荡管反应器中使用12重量%的NaOH将2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷脱氯化氢的温度和压力vs.时间的图示。

[0012] 图4是对于如实施例5中所述不存在相转移催化剂的情况下在55℃下在高压釜中使用12重量%的NaOH将2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷脱氯化氢的温度和不同搅拌速度vs.时间的图示。

[0013] 图5是对于如实施例7中所述不存在相转移催化剂的情况下在80℃下在高压釜中使用12重量%的NaOH将2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷脱氯化氢的在不同搅拌速度下的温度vs.时间的图示。

[0014] 图6是对于如实施例10中所述不存在相转移催化剂的情况下在60℃下在高压釜中使用12重量%的NaOH将2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷脱氯化氢的在不同搅拌速度下的温度vs.时间的图示。

[0015] 图7是对于如实施例10中所述不存在相转移催化剂的情况下在60℃下在高压釜中使用12重量%的NaOH将2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷脱氯化氢的在不同搅拌速度下的压力vs.时间的图示。

具体实施方式

[0016] 前面的一般描述和下面的详细描述仅仅是示例性和说明性的,并不限制如所附权利要求中限定的本发明。任意一个或多个实施方案的其它特征和益处将由下列详细描述和由权利要求书而显现。

[0017] 本文中所用的术语“包含”、“包括”、“内含”、“涵盖”、“具有”、“含有”或其任何其它变体意在覆盖非排它性的包括。例如,包含要素列表的工艺、方法、制品或设备不一定仅限于那些要素,而是可能包括其它未明确列举或此类工艺、方法、制品或设备所固有的其它要素。此外,除非有明确相反的说明,否则“或”指的是包含性的或而非排它性的或。例如,条件A或B满足以下任一项:A为真(或存在)且B为假(或不存在),A为假(或不存在)且B为真(或存

在),以及A和B均为真(或存在)。

[0018] 并且,使用“一个”或“一种”用于描述本文中所述的要素和组分。这仅仅为了方便起见,并给出本发明的范围的一般意义。这种描述应解读为包括一者或至少一者,并且单数也包括复数,除非明显地另有所指。

[0019] 除非另行定义,否则本文中所用的所有技术和科技术语具有本发明所属领域中的普通技术人员通常理解的相同含义。尽管在本发明的实施方案的实践或测试中可以使用与本文中所述那些相似或等同的方法和材料,在下面描述了合适的方法和材料。本文中提及的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献经此引用以其全文并入本文,除非引用特定段落。如有冲突,以本说明书(包括定义)为准。此外,材料、方法和实例仅仅是说明性的而非意在为限制性的。

[0020] 当以范围、优选范围或优选上限值和/或优选下限值列表的形式给出量、浓度或其它值或参数时,这要理解为具体公开了所有由任一对任意范围上限值或优选值与任意范围下限值或优选值形成的范围,无论范围是否单独公开。当在本文中列举数值范围时,除非另行说明,否则该范围意在包括其端点,以及该范围内的所有整数和分数。

[0021] 本文中所用的术语“脱卤化氢”是指一种工艺,在其过程中在一个分子中的相邻碳上的氢和卤素(例如Cl、Br或I)被除去以形成相应的烯烃。

[0022] 本文中所用的术语“脱氯化氢”是指一种工艺,在其过程中在一个分子中的相邻碳上的氢和氯被除去以形成相应的烯烃。

[0023] 本文中所用的术语“氟烯烃”和“氟代烯烃”是同义的,并可互换使用。它们各自定义为含有氢、碳、氟和碳-碳双键以及任选氯或其它卤素原子的分子。在本说明书通篇中描述了实例。一个实例是HCF₀-1233xf。

[0024] 本文中所用的术语“卤氟烷烃”是指含有碳、氢、氟和至少一种非氟卤素,如I、Br或Cl的饱和烷烃。

[0025] 本文中所用的术语“氯氟烷烃”是指含有碳、氢、氟和氯以及任选其它卤素的饱和烷烃。

[0026] 本文中单独使用或组合使用或在化合物词汇如“全氟化烷基”中使用的术语“烷基”包括环状或非环状和直链或支链的烷基基团,如甲基、乙基、正丙基、异丙基或其不同的异构体。例如,烷基可以含有1-10个碳原子。烷基可以是含有1至6个碳原子的低级烷基。

[0027] 本文中所用的术语“全氟化烷基”是指其中碳原子上的所有氢均被氟取代的烷基基团。全氟化烷基的实例包括-CF₃和-CF₂CF₃。

[0028] 本文中定义的“芳基”无论单独或组合使用均指的是含有6、10、14或18个环碳原子的芳族环。实例包括苯基、 α -萘基、 β -萘基、蒽基等等。

[0029] 通过使用术语“芳烷基”指的是本文中限定的烷基基团在一端连接到主链上,另一端连接到芳基基团上。实例包括苄基、苯乙基、苯丙基等等。

[0030] 术语“杂环”当单独或组合使用时均指的是芳族、部分芳族、部分饱和或饱和的含有3至14个环原子的单环、二环或三环环体系,其中环原子中的1、2或3个独立地选自氮、氧和硫,其余环原子是碳原子。杂环可以是含有两个或三个稠合环的稠合环体系;该环的至少一个含有至少一个选自氮、氧或硫的杂原子。杂原子环原子可以位于完全饱和、部分饱和或芳族的环上。杂环环可以是完全杂芳族的,或者其可以是部分杂芳族的,其中稠合到该杂环

环上的环之一是芳族的,或者杂原子在芳族环上的环原子上。本文中所用的杂环包括杂芳族。此外,杂环环可以含有一个或多个双键,其在两个环碳之间、在两个环氮原子之间或在环氮原子与环碳原子之间。氮杂、氧杂或硫代在杂环基前作为前缀的表述限定了分别存在至少一个环氮、氧或硫原子作为环原子。杂环化合物的环氮原子可以是碱性氮原子。杂环化合物的环氮或硫原子还可以任选被氧化成相应的N-氧化物、S-氧化物或S,S-二氧化物。当杂芳基被羟基基团取代时,其还包括其相应的互变异构体。示例性杂环包括哌啶基、吡咯烷基、哌嗪基、吗啉基、四氢呋喃基、硫代吗啉基、噻唑烷基、1,3-二氧杂环戊烷基、1,4-二氧杂环己烷基、四氢噻吩基、四氢噻喃基、吡嗪基、噻吩基、异噻唑基、噁唑基、吡唑基、呋喃基、吡咯基、1,2,4-噻二唑基、哒嗪基、喹啉基、酞嗪基、咪唑并[1,2-a]吡啶、咪唑并[2,1-b]噻唑基、苯并呋喃基、氮杂吲哚基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、噻吩并吡啶基、噻吩并嘧啶基、吡咯并吡啶基、咪唑并吡啶基、苯并氮杂吲哚基、1,2,4-三嗪基、苯并噻唑基、咪唑基、吲哚基、吡嗪基、异噻唑基、异喹啉基、异噻唑基、噁二唑基、吡嗪基、哒嗪基、吡唑基、吡啶基、嘧啶基、吡咯基、喹啉基、喹啉基、1,3,4-噻二唑基、噻唑基、噻吩基和三唑基等等。

[0031] 本文中定义的术语“杂环烷基”是指在一端连接到杂环环上且在另一端连接到主链上的本文中所定义的烷基基团。

[0032] 术语“卤素”是指氟、氯、溴和碘。

[0033] 术语“水性溶剂”是指由水组成或与水混合的一种或多种溶剂的混合物的溶剂。在一个实施方案中,水是唯一的溶剂。但是,水性溶剂还可以包含与另一溶剂混合的水,该溶剂与水混溶,如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、乙腈、乙醛、丙酮、乙二醇、丙二醇、四氢呋喃、三乙二醇、1,3-丙二醇、甘油、1,4-二氧杂环己烷等等。

[0034] 如本文中所述,在一个实施方案中,卤氟烷烃与苛性剂在水溶液中以大约0.1至大约150马力/1000加仑的混合功率混合以产生氟烯烃。本文中所定义的术语“混合”指的是在大约0.1至大约50马力/1000加仑水溶液的特定混合功率下搅拌反应物——卤氟烷烃和苛性剂的过程。在一个实施方案中,可以通过机械装置,例如搅拌器或在振荡器中实现该搅拌(即混合),以使反应物在足以将卤氟烷烃脱卤化氢以产生氟烯烃的条件下彼此基本充分混合。

[0035] 本文中所用的术语“混合功率”和“搅拌功率”或类似术语是同义的并可互换使用。

[0036] 本公开的一些氟烯烃,例如 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (HCF0-1233zd)以不同的构型异构体或立体异构体形式存在。当未指定具体异构体时,本公开意在包括所有单一构型异构体、单一立体异构体或其任何组合。例如,HCF0-1233zd旨在表示E-异构体、Z-异构体或任意比率的两种异构体的任何组合或混合物。

[0037] 在一个实施方案中公开的是在液相中的脱卤化氢方法,包括在水性溶剂中在大约20°C至大约100°C的温度下使式 RCXYCZQT 的卤氟烷烃与苛性剂接触,同时以大约0.1至大约50 HP/1000加仑的功率输入提供混合以产生式 $\text{RCX}=\text{CZQ}$ 的氟烯烃,其中R是全氟化烷基,且X、Z和Q独立地为H或卤素,并且Y和T之一为氢且另一者为卤素,例如氯或溴或碘。在所述条件下(其可以使脱卤化氢反应有效发生),卤氟烷烃被苛性碱脱卤化氢以形成相应的氟烯烃。

[0038] 在一个实施方案中,Y或T任一为氯但并非二者均为氯。在这种情况下,本方法是脱氯化氢反应。

[0039] 在本发明的一些实施方案中,R是 $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。在本发明的一些实施方案中,RCXYCQZT是 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-243db), $\text{RCX}=\text{CQZ}$ 是 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCF0-1233xf)。其它实例包括作为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHClF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_3$ 的RCXYCQZT,并且相应的产物是 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 。

[0040] 在本公开中用于脱卤化氢方法的氯氟烷烃,即RCXYCZQT,可以通过本领域中已知的方法合成。例如,HCFC-243db可以通过氯化 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 或通过 $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ 与 CFC1H_2 的加成反应来制备。

[0041] 在一个实施方案中,本反应的过程在苛性剂的存在下进行,所述苛性剂包含当置于水中时会离解的碱。实例包括碱金属氧化物、氢氧化物或氨化物,如氧化钠或氧化钾或氢氧化钠或氢氧化钾或氨基钠或氨基钾;或碱土金属氢氧化物、碱土金属氧化物或氨化物、碱金属碳酸盐或碱金属磷酸盐或碱金属羧酸盐。

[0042] 但是,所定义的术语“苛性剂”不包括胺类(包括氨)。除非有相反的指示,术语“胺”包括氨。

[0043] 除非另行说明,否则本文中所用的术语“碱金属氢氧化物”是指选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷和氢氧化铯的化合物或化合物的混合物。

[0044] 类似地,术语“碱金属氨化物”是指选自氨基锂、氨基钠、氨基钾、氨基铷和氨基铯的化合物或化合物的混合物。

[0045] 除非另行说明,否则本文中所用的术语“碱土金属氢氧化物”是指选自氢氧化铍、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶和氢氧化钡的化合物或化合物的混合物。

[0046] 类似地,术语“碱土金属氨化物”是指选自氨基铍、氨基镁、氨基钙、氨基锶和氨基钡的化合物或化合物的混合物。

[0047] 苛性剂包括溶解在水溶液中或存在于水性悬浮液中的 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 CsOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 K_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 KF 或 CsF 等等。水相中的苛性剂以有效用于脱卤化氢的量存在。

[0048] 在一个实施方案中,苛性剂对式RCXYCZQT的卤氟烷烃的摩尔比为大约0.01至大约5。在一个实施方案中,该摩尔比为大约0.02至大约4,在另一实施方案中为大约0.04至大约2,并且在又一实施方案中为大约0.05至大约1.5。由此,该摩尔比例如可以为0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.11、0.12、0.13、0.14、0.15、0.16、0.17、0.18、0.19、0.20、0.21、0.22、0.23、0.24、0.25、0.26、0.27、0.28、0.29、0.30、0.31、0.32、0.33、0.34、0.35、0.36、0.37、0.38、0.39、0.40、0.41、0.42、0.43、0.44、0.45、0.46、0.47、0.48、0.49、0.50、0.51、0.52、0.53、0.54、0.55、0.56、0.57、0.58、0.59、0.60、0.61、0.62、0.63、0.64、0.65、0.66、0.67、0.68、0.69、0.70、0.71、0.72、0.73、0.74、0.75、0.76、0.77、0.78、0.79、0.80、0.81、0.82、0.83、0.84、0.85、0.86、0.87、0.88、0.89、0.90、0.91、0.92、0.93、0.94、0.95、0.96、0.97、0.98、0.99、1.00、1.01、1.02、1.03、1.04、1.05、1.06、1.07、1.08、1.09、1.10、1.11、1.12、1.13、1.14、1.15、1.16、1.17、1.18、1.19、1.20、1.21、1.22、1.23、1.24、1.25、1.26、1.27、1.28、1.29、1.30、1.31、1.32、1.33、1.34、1.35、1.36、1.37、1.38、1.39、1.40、1.41、1.42、1.43、1.44、1.45、1.46、1.47、1.48、1.49、1.50、1.51、1.52、1.53、1.54、1.55、1.56、1.57、1.58、1.59、1.60、1.61、1.62、1.63、1.64、1.65、1.66、1.67、

1.68、1.69、1.70、1.71、1.72、1.73、1.74、1.75、1.76、1.77、1.78、1.79、1.80、1.81、1.82、1.83、1.84、1.85、1.86、1.87、1.88、1.89、1.90、1.91、1.92、1.93、1.94、1.95、1.96、1.97、1.98、1.99、2.00、2.01、2.02、2.03、2.04、2.05、2.06、2.07、2.08、2.09、2.10、2.11、2.12、2.13、2.14、2.15、2.16、2.17、2.18、2.19、2.20、2.21、2.22、2.23、2.24、2.25、2.26、2.27、2.28、2.29、2.30、2.31、2.32、2.33、2.34、2.35、2.36、2.37、2.38、2.39、2.40、2.41、2.42、2.43、2.44、2.45、2.46、2.47、2.48、2.49、2.50、2.51、2.52、2.53、2.54、2.55、2.56、2.57、2.58、2.59、2.60、2.61、2.62、2.63、2.64、2.65、2.66、2.67、2.68、2.69、2.70、2.71、2.72、2.73、2.74、2.75、2.76、2.77、2.78、2.79、2.80、2.81、2.82、2.83、2.84、2.85、2.86、2.87、2.88、2.89、2.90、2.91、2.92、2.93、2.94、2.95、2.96、2.97、2.98、2.99、3.00、3.01、3.02、3.03、3.04、3.05、3.06、3.07、3.08、3.09、3.10、3.11、3.12、3.13、3.14、3.15、3.16、3.17、3.18、3.19、3.20、3.21、3.22、3.23、3.24、3.25、3.26、3.27、3.28、3.29、3.30、3.31、3.32、3.33、3.34、3.35、3.36、3.37、3.38、3.39、3.40、3.41、3.42、3.43、3.44、3.45、3.46、3.47、3.48、3.49、3.50、3.51、3.52、3.53、3.54、3.55、3.56、3.57、3.58、3.59、3.60、3.61、3.62、3.63、3.64、3.65、3.66、3.67、3.68、3.69、3.70、3.71、3.72、3.73、3.74、3.75、3.76、3.77、3.78、3.79、3.80、3.81、3.82、3.83、3.84、3.85、3.86、3.87、3.88、3.89、3.90、3.91、3.92、3.93、3.94、3.95、3.96、3.97、3.98、3.99、4.00、4.01、4.02、4.03、4.04、4.05、4.06、4.07、4.08、4.09、4.10、4.11、4.12、4.13、4.14、4.15、4.16、4.17、4.18、4.19、4.20、4.21、4.22、4.23、4.24、4.25、4.26、4.27、4.28、4.29、4.30、4.31、4.32、4.33、4.34、4.35、4.36、4.37、4.38、4.39、4.40、4.41、4.42、4.43、4.44、4.45、4.46、4.47、4.48、4.49、4.50、4.51、4.52、4.53、4.54、4.55、4.56、4.57、4.58、4.59、4.60、4.61、4.62、4.63、4.64、4.65、4.66、4.67、4.68、4.69、4.70、4.71、4.72、4.73、4.74、4.75、4.76、4.77、4.78、4.79、4.80、4.81、4.82、4.83、4.84、4.85、4.86、4.87、4.88、4.89、4.90、4.91、4.92、4.93、4.94、4.95、4.96、4.97、4.98、4.99、5.00。

[0049] 在一个实施方案中,附加地存在胺或氨。在一个实施方案中,脱卤化氢反应在上述苛性剂和式R₁R₂R₃N的胺的存在下进行,其中R₁、R₂和R₃如上文中所定义。R₁、R₂和R₃的烷基基团、杂环基团、芳基基团、芳烷基基团和杂环烷基基团可以是取代或未取代的。取代的烷基基团、取代的杂环基团、取代的芳基基团、取代的芳烷基基团或取代的杂环烷基基团在本文中是指碳原子上的一个或多个氢已经被官能团如羟基、烷氧基、卤素、氨基等等取代。本文中所定义的胺可以是脂族胺、芳族胺或杂环胺或其混合物。在本发明的一些实施方案中,该胺为脂族胺。

[0050] 在本发明的一些实施方案中,当存在时,该胺可以是伯胺、仲胺、叔胺或其混合物。在本发明的一些实施方案中,该胺是式RNH₂的未取代烷基伯胺,其中R是C₁-C₁₆未取代烷基。在本发明的一些实施方案中,该胺是式R₁NH₂的未取代烷基伯胺,其中R₁是C₁-C₃未取代烷基。未取代烷基伯胺的实例包括甲胺、乙胺、丙胺、异丙胺、丁胺、仲丁胺、叔丁胺、戊胺、异戊胺、叔戊胺、己胺及其混合物。

[0051] 在本发明的一些实施方案中,当存在时,该胺是式R₁R₂NH的未取代烷基仲胺,其中R₁和R₂各自独立地为C₁-C₆未取代烷基。在本发明的一些实施方案中,该胺是式R₁R₂NH的未取代烷基仲胺,其中各个R独立地为C₁-C₃未取代烷基。未取代烷基仲胺的实例包括二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二仲丁胺、二戊胺、二己胺及其混合物。

[0052] 在本发明的一些实施方案中,该胺是式R₁R₂R₃N的未取代烷基叔胺,其中R₁、R₂和R₃各自独立地为C₁-C₆未取代烷基。在本发明的一些实施方案中,当存在时,该胺是式R₁R₂R₃N的未取代烷基叔胺,其中R₁、R₂和R₃各自独立地为C₁-C₃未取代烷基。未取代烷基叔胺的实例包括三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、N,N-二甲基乙胺、N,N-二甲基丙胺、N,N-二甲基丁胺及其混合物。

[0053] 在本发明的其它实施方案中,当存在时,该胺选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、异丙胺、二丙胺、二异丙胺、三丙胺、丁胺、仲丁胺、叔丁胺、二丁胺、三丁胺、二仲丁胺、戊胺、异戊胺、叔戊胺、二戊胺、三戊胺、己胺、二己胺、三己胺、1,1,3,3-四甲基丁胺、N,N-二甲基乙胺、N,N-二甲基丙胺、N,N-二甲基丁胺及其混合物。

[0054] 在本发明的其它实施方案中,该胺在其上具有一个或两个或三个取代的烷基基团,其可以相同或不同,其中碳原子上的一個或多个氢已经被羟基基团取代。此类胺的实例包括乙醇胺(H₂NCH₂CH₂OH)、二乙醇胺、三乙醇胺、三(羟基甲基)氨基甲烷((HOCH₂)₃CNH₂)、2-(甲基氨基)乙醇(CH₃NHCH₂CH₂OH)、2-(乙基氨基)乙醇(CH₃CH₂NHCH₂CH₂OH)、2-(丙基氨基)乙醇(CH₃CH₂CH₂NHCH₂CH₂OH)、2-(异丙基氨基)乙醇((CH₃)₂CHNHCH₂CH₂OH)、2-(丁基氨基)乙醇(CH₃(CH₂)₃NHCH₂CH₂OH)、2-(叔丁基氨基)乙醇((CH₃)₃CNHCH₂CH₂OH)、三异丙醇胺([CH₃CH(OH)CH₂]₃N)、N,N-二甲基乙醇胺(HOCH₂CH₂N(CH₃)₂)、1-二甲基氨基-2-丙醇((CH₃)₂NCH₂CH(OH)CH₃)、3-二甲基氨基-1-丙醇((CH₃)₂N(CH₂)₃OH)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇((CH₃)₂C(NH₂)CH₂OH)及其混合物。

[0055] 在本发明的其它实施方案中,该胺的R₁、R₂和R₃之一具有在其上的C₁-C₆取代烷基基团,其中碳原子上的一個或多个氢已经被羟基基团取代,并且剩余基团独立地选自氢和C₁-C₁₆未取代烷基。此类胺的实例包括乙醇胺(H₂NCH₂CH₂OH)、三(羟基甲基)氨基甲烷((HOCH₂)₃CNH₂)、2-(甲基氨基)乙醇(CH₃NHCH₂CH₂OH)、2-(乙基氨基)乙醇(CH₃CH₂NHCH₂CH₂OH)、2-(丙基氨基)乙醇(CH₃CH₂CH₂NHCH₂CH₂OH)、2-(异丙基氨基)乙醇((CH₃)₂CHNHCH₂CH₂OH)、2-(丁基氨基)乙醇(CH₃(CH₂)₃NHCH₂CH₂OH)、2-(叔丁基氨基)乙醇((CH₃)₃CNHCH₂CH₂OH)、N,N-二甲基乙醇胺(HOCH₂CH₂N(CH₃)₂)、1-二甲基氨基-2-丙醇((CH₃)₂NCH₂CH(OH)CH₃)、3-二甲基氨基-1-丙醇((CH₃)₂N(CH₂)₃OH)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇((CH₃)₂C(NH₂)CH₂OH)及其混合物。在本发明的一些实施方案中,该胺的至少一个R₁、R₂和R₃基团是C₁-C₆取代烷基基团,其中碳原子上的一個或多个氢已经被氨基基团取代,并且剩余基团独立地选自氢和C₁-C₁₆未取代烷基。此类胺的实例包括3-(二甲基氨基)丙胺((CH₃)₂N(CH₂)₃NH₂)、3-(二乙基氨基)丙胺((C₂H₅)₂N(CH₂)₃NH₂)及其混合物。

[0056] 在本发明的一些实施方案中,当存在时,该胺是多胺。多胺的实例包括乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-二氨基丁烷、1,3-二氨基戊烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、2-甲基-1,5-戊二胺、亚精胺(N-(3-氨基丙基)丁烷-1,4-二胺)、精胺(N,N'-双(3-氨基丙基)丁烷-1,4-二胺)、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺及其混合物。

[0057] 在本发明的一些实施方案中,当存在时,该胺是杂环胺。杂环胺的实例包括吡咯烷、吡咯啉(包括1-吡咯啉、2-吡咯啉和3-吡咯啉)、哌啶、哌嗪、吗啉、咪唑、吡唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、吡啶、联吡啶(包括2,2'-联吡啶、4,4'-联吡啶、2,3'-联吡啶和3,4'-联吡啶等等)及其混合物。

[0058] 在本发明的其它实施方案中,当存在时,该胺是胍(NH₂NH₂)、胍衍生物,如烷基胍或

芳基肼或芳烷基肼等等,及其混合物。肼衍生物的实例包括甲基肼(CH_3NHNH_2)、1,1-二甲基肼($(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$)、1,2-二甲基肼($\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$)、苯肼、2,4-二硝基苯肼及其混合物。

[0059] 在本发明的一些实施方案中,当存在时,该胺是芳族胺。芳族胺的实例包括苯胺、邻甲苯胺、间甲苯胺、对甲苯胺、二甲苯胺、2,4,6-三甲基苯胺、邻茴香胺、间茴香胺、对茴香胺、*N*-甲基苯胺、*N,N*-二甲基苯胺、*N*-乙基苯胺、*N,N*-二乙基苯胺及其混合物。

[0060] 在一个实施方案中,任何前述胺类的混合物也可用于本公开。

[0061] 在本发明的一些实施方案中,当存在时,该胺选自杂环胺、肼及其衍生物、及其混合物。在本发明的一些实施方案中,该胺是杂环胺及其混合物。

[0062] 在一个实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 之一是氢,且另外的 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为低级烷基。在一个实施方案中, R_2 和 R_3 可以相同或不同。在另一实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 相同或不同,并且不为氢。例如, R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为低级烷基。在再一实施方案中, R_1 是苯基、烷基、吡啶、烷基取代吡啶,并且 R_2 和 R_3 如上文中所定义。在另一实施方案中,该胺为肼。

[0063] 在一个实施方案中,当存在时,该胺是三烷基胺或二烷基胺,并且优选的胺是三烷基胺。

[0064] 应当指出的是,预期了 R_1 、 R_2 和 R_3 的所有组合和排列。

[0065] 在一个实施方案中,当存在时,胺对卤氟烷烃的摩尔比为大约0.02至大约3。在一个实施方案中,该摩尔比为大约0.05至大约0.5,在另一实施方案中,该摩尔比为大约0.05至大约0.25。

[0066] 此外,在一个实施方案中,当存在时,胺对苛性剂的摩尔比为大约0.05至大约3,在另一实施方案中为大约0.05至大约1,在又一实施方案中为大约0.05至大约0.5。

[0067] 在存在或不存在胺的情况下,该反应在不存在催化剂的情况下进行。“催化剂”是指加速化学反应但不被该反应消耗的物质;由此其可以在反应结束时在化学上未改变地回收。相转移催化剂是一种多相催化剂,其促进反应物从一种相向发生该反应的另一种相中的迁移。例如,相转移催化剂是促进离子化合物从例如水相向有机相中转移的催化剂。如果将水用作溶剂,因碱金属氢氧化物而导致存在水相或无机相,因碳氟化合物而导致存在有机相。相转移催化剂促进了这些不相似组分的反应。尽管各种相转移催化剂可能以不同的方式起作用,但是在它们促进脱卤化氢反应的前提下,它们的作用机理不能决定它们在本发明中的效用。该相转移催化剂可以是离子的或中性的,并通常选自冠醚、鑰盐、穴醚和聚亚烷基二醇及其衍生物(例如其氟化衍生物)。

[0068] 冠醚是其中醚基团通过二亚甲基连接基团连接的环状分子。冠醚形成据信能够接收或容纳氢氧化物的碱金属离子的分子结构。实例包括18-冠-6(尤其与氢氧化钾结合)、15-冠-5(尤其与氢氧化钠结合)和12-冠-4(尤其与氢氧化锂结合)。

[0069] 上述冠醚的衍生物被视为相转移催化剂,如二苄基-18-冠-6、二环己基-18-冠-6、二苄基-24-冠-8和二苄基-12-冠-4,也被排除在外。其它类似于冠醚的化合物(其不同之处在于一个或多个氧原子被其它种类的供体原子,特别是N或S所替代)也被排除在外。此外,氟化衍生物,例如其中一个或多个氢原子被氟取代的化合物,同样被排除在外。

[0070] 穴醚是另一类被排除在外的化合物。这些是通过将桥头结构与含有适当隔开的供体原子的链接合形成的三维多环性大环状(polymacrocyclic)螯合剂。桥的供体原子可以均为O、N或S,或者该化合物可以是混合供体大环,其中桥链含有此类供体原子的组合。例

如,包括将氮桥头与($--OCH_2CH_2--$)基团的链接合所获得的双环分子的穴醚(例如如在可以以商品名Kryptand 222和Kryptofix 222获得的[2.2.2]穴醚(4,7,13,16,21,24-六氧杂-1,10-二氮杂双环[8.8.8]二十六烷)中那样)被排除在外。

[0071] 可以用作催化剂的任何类型,包括季磷盐和季铵盐的鎓盐被排除在外。此类被排除在外的磷盐和季铵盐的具体实例包括四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、苄基三乙基氯化铵、甲基三辛基氯化铵(可以以商标Aliquat 336和Adogen 464购得)、四正丁基氯化铵、四正丁基溴化铵、四正丁基硫酸氢铵、四正丁基氯化磷、四苯基溴化磷、四苯基氯化磷、三苯基甲基溴化磷和三苯基甲基氯化磷和苄基三乙基氯化铵,其被排除在外。

[0072] 表现出高温稳定性(例如高达大约200℃)的其它鎓盐,例如4-二烷基氨基吡啶鎓盐、四苯基氯化钾、双[三(二甲基氨基)磷]氯化亚胺和四[三(二甲基氨基)磷亚胺]氯化磷也被排除在外。

[0073] 可以用作相转移催化剂的聚亚烷基二醇化合物也被排除在外。例如,通过式 $R^6O(R^5O)_mR^7$ 表示的聚亚烷基二醇化合物也被排除在外,其中 R^5 是 C_{1-10} 亚烷基基团, R^6 和 R^7 各自独立地为H、 C_{1-10} 烷基、芳基(即含有6、10或14个环碳原子的芳族基团或含有5至14个环原子和1至3个选自N、O和S的杂原子且剩余环原子为碳原子的杂芳基,例如苯基、萘基或吡啶基)或芳烷基(例如苄基或 C_{1-10} 烷基取代的苯基),并且m是至少2的整数。此类聚亚烷基二醇如二乙二醇、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、四丙二醇和四亚甲基二醇,此类二醇的单烷基二醇醚如单甲基醚、单乙基醚、单丙基醚和单丁基醚,此类二醇的二烷基醚如四乙二醇二甲醚和五乙二醇二甲醚,此类二醇的苯基醚、苄基醚,和聚亚烷基二醇如聚乙二醇(平均分子量大约300)和聚乙二醇(平均分子量大约400)以及此类聚亚烷基二醇的二烷基(例如二甲基、二丙基、二丁基)醚被排除在外。

[0074] 尽管本文中描述的脱卤化氢反应在液相中进行,催化气相中的脱卤化氢反应的气相催化剂也被排除在外。

[0075] 由于在本文中所述的反应中不使用脱卤化氢催化剂,如脱氯化氢催化剂,反应成本得以最小化,因为这些催化剂是昂贵的。但是,更重要的是,这些催化剂因环境问题而难以处置,这为该催化体系增加了额外的费用。本方法在不存在催化剂的情况下进行,不具有这样的附加费用。此外,消除相转移催化剂通过减少从该过程中再循环和回收这些催化剂的需要而简化了脱卤化氢反应。最后,由于这些催化剂降低了脱卤化氢反应的活化能,并且由于脱卤化氢产物更容易分解和形成起始材料,在脱卤化氢反应中消除相转移催化剂降低了这种风险。

[0076] 脱卤化氢反应,无论是否存在胺,在水性溶剂中进行。例如,在一个实施方案中,脱卤化氢反应在水中进行。但是,也可以存在助溶剂或稀释剂以改变体系粘度、充当反应副产物的优选相或增加热质。可用的助溶剂或稀释剂包括对该过程不具有反应性的或者不会不利地影响该过程的平衡或动力学的那些,并包括醇类,如甲醇和乙醇;二醇,如乙二醇;醚如二乙醚、二丁醚、THF、二氧杂环己烷;酯类,如乙酸甲酯、乙酸乙酯等等;直链、支链和环状烷烃,如环己烷、甲基环己烷;氟化稀释剂,如六氟异丙醇、全氟四氢呋喃;氟化稀释剂,如六氟异丙醇、全氟四氢呋喃和全氟萘烷。

[0077] 无论在存在胺或不存在胺的情况下,本文中描述的脱卤化氢反应在大约20℃至大约100℃,在另一实施方案中大约30℃至大约90℃的温度下进行。由此,本方法中的脱卤化

氢反应可以在20℃、21℃、22℃、23℃、24℃、25℃、26℃、27℃、28℃、29℃、30℃、31℃、32℃、33℃、34℃、35℃、36℃、37℃、38℃、39℃、40℃、41℃、42℃、43℃、44℃、45℃、46℃、47℃、48℃、49℃、50℃、51℃、52℃、53℃、54℃、55℃、56℃、57℃、58℃、59℃、60℃、61℃、62℃、63℃、64℃、65℃、66℃、67℃、68℃、69℃、70℃、71℃、72℃、73℃、74℃、75℃、76℃、77℃、78℃、79℃、80℃、81℃、82℃、83℃、84℃、85℃、86℃、87℃、88℃、89℃、90℃、91℃、92℃、93℃、94℃、95℃、96℃、97℃、98℃、99℃、100℃下进行。

[0078] 但是,当存在胺时,该反应可以在较低温度下进行。更具体而言,在胺的存在下,脱卤化氢反应在大约0℃至大约100℃和在另一实施方案中大约15℃至大约90℃的温度下进行。由此,本方法中的脱卤化氢反应可以在0℃、1℃、2℃、3℃、4℃、5℃、6℃、7℃、8℃、9℃、10℃、11℃、12℃、13℃、14℃、15℃、16℃、17℃、18℃、19℃、20℃、21℃、22℃、23℃、24℃、25℃、26℃、27℃、28℃、29℃、30℃、31℃、32℃、33℃、34℃、35℃、36℃、37℃、38℃、39℃、40℃、41℃、42℃、43℃、44℃、45℃、46℃、47℃、48℃、49℃、50℃、51℃、52℃、53℃、54℃、55℃、56℃、57℃、58℃、59℃、60℃、61℃、62℃、63℃、64℃、65℃、66℃、67℃、68℃、69℃、70℃、71℃、72℃、73℃、74℃、75℃、76℃、77℃、78℃、79℃、80℃、81℃、82℃、83℃、84℃、85℃、86℃、87℃、88℃、89℃、90℃、91℃、92℃、93℃、94℃、95℃、96℃、97℃、98℃、99℃或100℃下进行。

[0079] 在存在胺或不存在胺的情况下,脱卤化氢方法可以在超大气压、大气压或亚大气压的压力下进行。在一个实施方案中,脱卤化氢反应在大约-10 psig至大约150 psig,在另一实施方案中大约0 psig至大约100 psig,在又一实施方案中大约5 psig至大约100 psig的压力下进行。由此,例如,该压力可以为-10 psig、-9 psig、-8 psig、-7 psig、-6 psig、-5 psig、-4 psig、-3 psig、-2 psig、-1 psig、0 psig、1 psig、2 psig、3 psig、4 psig、5 psig、6 psig、7 psig、8 psig、9 psig、10 psig、11 psig、12 psig、13 psig、14 psig、15 psig、16 psig、17 psig、18 psig、19 psig、20 psig、21 psig、22 psig、23 psig、24 psig、25 psig、26 psig、27 psig、28 psig、29 psig、30 psig、31 psig、32 psig、33 psig、34 psig、35 psig、36 psig、37 psig、38 psig、39 psig、40 psig、41 psig、42 psig、43 psig、44 psig、45 psig、46 psig、47 psig、48 psig、49 psig、50 psig、51 psig、52 psig、53 psig、54 psig、55 psig、56 psig、57 psig、58 psig、59 psig、60 psig、61 psig、62 psig、63 psig、64 psig、65 psig、66 psig、67 psig、68 psig、69 psig、70 psig、71 psig、72 psig、73 psig、74 psig、75 psig、76 psig、77 psig、78 psig、79 psig、80 psig、81 psig、82 psig、83 psig、84 psig、85 psig、86 psig、87 psig、88 psig、89 psig、90 psig、91 psig、92 psig、93 psig、94 psig、95 psig、96 psig、97 psig、98 psig、99 psig、100 psig、101 psig、102 psig、103 psig、104 psig、105 psig、106 psig、107 psig、108 psig、109 psig、110 psig、111 psig、112 psig、113 psig、114 psig、115 psig、116 psig、117 psig、118 psig、119 psig、120 psig、121 psig、122 psig、123 psig、124 psig、125 psig、126 psig、127 psig、128 psig、129 psig、130 psig、131 psig、132 psig、133 psig、134 psig、135 psig、136 psig、137 psig、138 psig、139 psig、140 psig、141 psig、142 psig、143 psig、144 psig、145 psig、146 psig、147 psig、148 psig、149 psig或150 psig。在一个实施方案中,该压力可以是在任何上文列举的psig整数之间的值。

[0080] 在存在胺或不存在胺的情况下,脱卤化氢反应在由耐受卤化物盐如氯化物和苛性

剂的腐蚀作用的材料构成的反应器中进行,并任选可以是TFE或PFA衬里的。该反应器可以具有回流塔和冷凝器以便将较不易挥发的起始材料保留在反应器中,同时允许更具挥发性的产物以蒸气形式在顶部排出。在一个实施方案中,该反应器由可以容纳液体的罐构成并含有搅拌器和内部加热/冷却系统。该搅拌器是搅动(即混合)反应器中的液体的搅拌器。该反应器附加地包含与搅拌器连通的控制器,其中该控制器经构造以控制搅拌器的旋转。在一个实施方案中,该搅拌器由电动机供电,其控制搅拌器旋转以搅动(即混合)液体的速度。在另一实施方案中,该反应器具有连接到驱动单元的居中安装的传动轴。在一个实施方案中,叶轮片安装在传动轴上。在一个实施方案中,叶片覆盖该反应器直径的大约二分之一至大约三分之二。该反应器也可以使用挡板,即中断由旋转的搅拌器造成的流动的静态叶片。这些可以固定到容器盖上,或安装在侧壁内部。这些容器的尺寸可以为小于1升至超过40,000升不等。通常经由反应器顶盖中的连接件(connection)装入液体和固体。蒸气和气体也通过顶部中的连接件排出。液体通常从底部排出,或通过连接在顶部的汲取管排出。

[0081] 该反应器通过向搅拌器提供功率以混合罐中的液体来混合包含RCXYCZQT和苛性剂以及胺(当存在时)的反应混合物。基于若干个参数的组合来计算功率输入,包括容器的几何形状、挡板的设计(如果有的话)、叶轮的设计、以及叶轮旋转的速度。该计算由本领域普通技术人员来实施。在本文中描述的方法中,为了使产率最大化,在一个实施方案中,将苛性剂、RCXYCZQT以及胺或氨(如果存在的话)混合在一起,产生小的气泡和高相间表面积。高压釜反应器是可以实现上文确定的马力/加仑液体的反应器的实例。在一个实施方案中,向搅拌器提供大约0.1至大约50马力/1000加仑液体,使得该搅拌器搅动反应混合物,而在另一实施方案中,向搅拌器提供大约0.5至大约40马力/1000加仑液体,使得该搅拌器搅动反应混合物,并在另一实施方案中,向搅拌器提供大约1至大约35马力/1000加仑液体,使得该搅拌器混合反应混合物。

[0082] 下面的实施例使用由机械搅拌器提供的混合,但是可以通过其它方法提供混合功率输入。这些方法在工业上是已知的,并包括使用由来自添加到容器中或在容器内通过液体的汽化生成的气体的气泡提供的混合。还可以通过从容器中将液体抽吸到泵中并将液体泵送回容器中来提供混合。静态混合器、转子/定子头或意在混合内容物的其它装置可以存在于液体的循环路径中以提供额外的混合功率输入。可以通过单一方法或通过两种或更多种方法的组合来提供混合。

[0083] 在存在或不存在胺的情况下,脱卤化氢方法可以在惰性气体如He、Ar或N₂的存在下进行。在本发明的一些实施方案中,惰性气体与起始材料一起共同进料到反应器中。

[0084] 在一个实施方案中,在存在或不存在胺的情况下,本文中描述的脱卤化氢方法使用熟知的化学工程实践(如连续法、间歇法、半连续法或其组合)在液相水性溶剂中进行。

[0085] 在所述条件下,并且在连续、间歇或半连续操作的所有情况下,该反应在开始后相对短的时间内完成。在一个实施方案中,至多大约4小时的反应时间是足够的。例如,在一个实施方案中,反应时间为大约1至大约120分钟,而在另一实施方案中,反应时间为大约3至大约60分钟,在另一实施方案中为大约5至大约30分钟。

[0086] 使用本领域中已知的分离技术,如蒸馏、色谱法、萃取等等分离式RCX=CZQ的氟烯烃。

[0087] 下面的非限制性实施例进一步说明了本发明。在实施例中,1233xf是2-氯-3,3,3-

三氟丙烯,1233zd是反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯,1243zf是3,3,3-三氟丙烯,243fa是3,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷,243db是2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷,233ab是1,2,2-三氯-3,3,3-三氟丙烷。

[0088] 实施例1

在没有相转移催化剂的情况下在200毫升振荡管反应器中在28℃下通过NaOH将243db脱氯化氢

将87.4克12重量%的NaOH溶液和33.2克243db装入振荡管反应器中。反应器在室温(28℃)下摇振30分钟。估算的混合功率为30至40 HP/1000加仑。如图1中所示,压力从1.8 psig连续增加至20.2 psig,这指示了反应的进程。产物通过GC-MS进行分析(在表1中),分析表明在没有相转移催化剂的情况下~80%的243db在30分钟内转化。该实施例中描述的反应物比对比例1中更剧烈地摇振,如与对比例1中产生的数据相比的下列数据所示。

[0089] 表1

化合物	GC面积%
1233xf	79.70%
1233zd	0.01%
243fa	0.40%
243db	19.23%
233ab	0.44%
其它	0.22%

[0090] 实施例2

在没有相转移催化剂的情况下在200毫升振荡管反应器中在55℃下通过NaOH将243db脱氯化氢

将86克12重量%的NaOH溶液和36.5克243db装入振荡管反应器中。使反应器骤冷至-10℃并短暂地抽真空。随后在没有搅动的情况下将其加热至55℃。一旦温度达到47℃,将其摇振并加热至55℃。随后其保持在~55℃下60分钟。估算的混合功率为30-40 HP/1000加仑。如图2中所示,在反应过程中,压力从-6.34 psig连续增加至~47 psig,这描述了反应的进程。基于温度和压力曲线,在大约25分钟,估算反应达到98%转化率。产物通过GC-MS进行分析(在表2中),表2中的分析表明~98%的243db被转化。

[0091] 表2

化合物	GC面积%
1233xf	96.97%
1233zd	0.11%
243fa	0.43%
243db	1.06%
233ab	1.00%
其它	0.43%

[0092] 实施例3

在没有相转移催化剂的情况下在200毫升振荡管反应器中在80℃下通过NaOH将243db脱氯化氢

将87克12重量%的NaOH溶液和36.1克243db装入振荡管反应器中。使反应器骤冷至-10℃并短暂地抽真空。随后在没有搅动的情况下将其加热至67℃。一旦温度达到67℃,将其摇振并加热至80℃。随后其保持在~80℃下60分钟。估算的混合功率为30-40 HP/1000加仑。如图3中所示,在反应过程中,压力从3.8 psig连续增加至~105 psig,这指示了反应的进程。基于温度和压力曲线,在大约10分钟,估算反应达到98%转化率。产物通过GC-MS进行分析(在表3中),表3中的分析表明~98.4%的243db被转化。

[0093] 表3

化合物	GC面积%
1233xf	96.52%
1233zd	0.46%
243fa	0.08%
243db	1.91%
233ab	0.47%
其它	0.56%

[0094] 对比例1

在没有溶剂和相转移催化剂的情况下在250毫升玻璃器皿中通过NaOH将243db脱氯化氢

250毫升三颈烧瓶装配有机械搅拌器、热电偶和连接至鼓泡器的管线。随后将30克243db加入到烧瓶中并加热至30℃。随后将预热至30℃的7.2克30重量%的NaOH添加到243db中。其在30℃下以515 rpm混合一小时,观察到该玻璃烧瓶中的混合是两种液相的旋流。通过GC-MS分析反应罐中的有机物(在表4中),其表明了2.78%的243db向1233xf的转化率。

[0095] 表4

组分	GC面积%
1233xf	2.78%
1233zd	0.01%
243fa	0.34%
243db	96.87%

[0096] 实施例4

在没有相转移催化剂的情况下在400毫升搅拌高压釜反应器中在50℃下在500 rpm下通过NaOH将243db脱氯化氢

将150克12重量%的NaOH溶液装入400毫升高压釜中并加热至50℃,随后泵入68克243db。将该反应混合物在50℃下以500 rpm混合。估算的混合功率为1.2 HP/1000加仑。如图4中所示,压力从5 psig连续增加至46 psig,这指示了反应的进程。在反应器压力稳定后,将其再搅拌20分钟。产物通过GC-MS进行分析(在表5中),分析表明在没有相转移催化剂的情况下~99.4%的243db在45分钟内被转化。

[0097] 表5

化合物	GC面积%
1233xf	98.775%
1233zd	0.005%

243fa	0.007%
243db	0.564%
233ab	0.020%
其它	0.629%

[0098] 实施例5

在没有相转移催化剂的情况下在400毫升搅拌高压釜反应器中在50℃下在1000 rpm下通过NaOH将243db脱氯化氢

将150克12重量%的NaOH溶液装入400毫升高压釜中并加热至50℃,随后泵入68克243db。将该反应混合物在50℃下以1000 rpm混合。估算的混合功率为10.1 HP/1000加仑。如图4中所示,压力从5 psig连续增加至50 psig,这指示了反应的进程。在1000 rpm下的运行的温度和压力均比在500 rpm下快得多地达到峰值,这表明在1000 rpm混合速率下的反应速率要快得多。在反应器压力稳定后,将反应混合物再搅拌20分钟。产物通过GC-MS进行分析(在表6中),分析表明在没有相转移催化剂的情况下~99.5%的243db在30分钟内被转化。

[0099] 表6

化合物	GC面积%
1233xf	99.175%
1233zd	0.025%
243fa	0.010%
243db	0.458%
233ab	0.020%
其它	0.312%

[0100] 实施例6

在没有相转移催化剂的情况下在400毫升搅拌高压釜反应器中在80℃下在500 rpm的混合速率下通过NaOH将243db脱氯化氢

将150克12重量%的NaOH溶液装入400毫升高压釜中并加热至80℃,随后泵入68克243db。将该反应混合物在80℃下以500 rpm混合。估算的混合功率为1.2 HP/1000加仑。如图5中所示,压力从22.5 psig连续增加至100 psig,这指示了反应的进程。在反应器压力稳定后,将其再搅拌20分钟。产物通过GC-MS进行分析(在表7中),分析表明在没有相转移催化剂的情况下~99.9%的243db在44分钟内被转化。

[0101] 表7

化合物	GC面积%
1233xf	99.443%
1233zd	0.177%
243fa	0.015%
243db	0.012%
233ab	0.029%
其它	0.324%

[0102] 实施例7

在没有相转移催化剂的情况下在400毫升搅拌高压釜反应器中在80℃和以1000 rpm混合下通过NaOH将243db脱氯化氢

将150克12重量%的NaOH溶液装入400毫升高压釜中并加热至80℃,随后泵入68克243db。将该反应混合物在80℃下以1000 rpm混合。估算的混合功率为10.1 HP/1000加仑。如图5中所示,压力从25 psig连续增加至117 psig,这指示了反应的进程。在1000 rpm下运行的温度和压力均比在500 rpm下快得多地达到峰值,这表明在1000 rpm下的反应速率要快得多。在反应器压力稳定后,将其再搅拌20分钟。产物通过GC-MS进行分析(表8),分析表明在没有相转移催化剂的情况下~99.9%的243db在34分钟内转化。

[0103] 表8

化合物	GC面积%
1233xf	98.797%
1233zd	0.123%
243fa	0.010%
243db	0.029%
233ab	0.013%
其它	1.028%

[0104] 实施例8

在没有相转移催化剂的情况下在400毫升搅拌高压釜反应器中在60℃和以500 rpm混合下通过NaOH将243db脱氯化氢

将150克12重量%的NaOH溶液装入400毫升高压釜中并加热至60℃,随后泵入68克243db。将该反应混合物在60℃下以500 rpm混合。估算的混合功率为1.2 HP/1000加仑。如图7中所示,压力从6 psig连续增加至62.5 psig,这指示了反应的进程。在反应器压力稳定后,将混合物再搅拌20分钟。产物通过GC-MS进行分析(在表9中),分析表明在没有相转移催化剂的情况下~99.3%的243db在35分钟内被转化。

[0105] 表9

化合物	GC面积%
1233xf	97.617%
1233zd	0.061%
243fa	0.010%
243db	0.682%
233ab	0.026%
其它	1.605%

[0106] 实施例9

在没有相转移催化剂的情况下在400毫升搅拌高压釜反应器中在60℃下在1000 rpm下通过NaOH将243db脱氯化氢

将150克12重量%的NaOH溶液装入400毫升高压釜中并加热至60℃,随后泵入68克243db。将该反应混合物在60℃下以1000 rpm混合。估算的混合功率为10.1 HP/1000加仑。如图6和图7中所示,压力从6 psig连续增加至65 psig,这指示了反应的进程。在1000 rpm下的运行的温度和压力均比在500 rpm下快得多地达到峰值,这表明在1000 rpm搅拌速率

下的反应速率要快得多。在反应器压力稳定后,将其再搅拌20分钟。产物通过GC-MS进行分析(表10),分析表明在没有相转移催化剂的情况下~99.2%的243db在30分钟内被转化。

[0107] 表10

化合物	GC面积%
1233xf	98.874%
1233zd	0.067%
243fa	0.015%
243db	0.830%
233ab	0.009%
其它	0.206%

[0108] 实施例10

在没有相转移催化剂的情况下在400毫升搅拌高压釜反应器中在60℃下在1500 rpm下通过NaOH将243db脱氯化氢

将150克12重量%的NaOH溶液装入400毫升高压釜中并加热至60℃,随后泵入68克243db。将该反应混合物在60℃下以1500 rpm混合。估算的混合功率为34.1 HP/1000加仑。如图6和图7中所示,压力从6 psig连续增加至72.5 psig,这指示了反应的进程。在1500 rpm下的运行的温度和压力均比在1000 rpm下快得多地达到峰值,这表明在1500 rpm下的反应速率要快得多。在反应器压力稳定后,将反应器混合物再搅拌20分钟。产物通过GC-MS进行分析(表11),分析表明在没有相转移催化剂的情况下~99.2%的243db在30分钟内被转化。

[0109] 表11

化合物	GC面积%
1243zf	4.273%
1233xf	95.288%
243db	0.167%
其它	0.271%

[0110] 实施例11

采用三乙胺通过NaOH将243db脱氯化氢

250毫升三颈烧瓶装配有机械搅拌器、热电偶和连接至鼓泡器的管线。随后将30克243db和10克三乙胺加入到烧瓶中并加热至30℃。随后将预热至30℃的7.2克30重量%的NaOH添加到243db与三乙胺的混合物中。将其混合一小时。通过GC/MS分析反应罐中的有机化合物,其表明了27%的243db向1233xf的转化率。

[0111] 表12

化合物	GC面积%
1233xf	27.27%
1233zd	0.05%
243fa	0.38%
243db	71.55%
其它	0.75%

[0112] 对比例2

在没有溶剂和相转移催化剂的情况下通过NaOH将243db脱氯化氢

250毫升三颈烧瓶装配有机械搅拌器、热电偶和连接至鼓泡器的管线。随后将30克243db加入到烧瓶中并加热至30℃。随后将预热至30℃的7.2克30重量%的NaOH添加到243db中。将该烧瓶的内容物在515 rpm下在30℃下混合一小时。通过GC/MS分析反应罐中的有机化合物,其表明了2.78%的243db向1233xf的转化率。

[0113] 表13

化合物	GC面积%
1233xf	2.78%
1233zd	0.01%
243fa	0.34%
243db	96.87%

[0114] 对比例3

采用甲苯通过NaOH将243db脱氯化氢

250毫升三颈烧瓶装配有机械搅拌器、热电偶和连接至鼓泡器的管线。随后将30克243db和10克甲苯加入到烧瓶中并加热至30℃。随后将预热至30℃的7.2克30重量%的NaOH添加到243db与甲苯的混合物中。将该烧瓶的内容物在515 rpm下在30℃下混合一小时。通过GC/MS分析反应罐中的有机化合物,其表明了0.87%的243db向1233xf的转化率。

[0115] 表14

化合物	GC面积%
1233xf	0.87%
243fa	0.33%
243db	98.25%
其它	0.72%

[0116] 本发明所涉及的一个或多个领域中的普通技术人员应理解,本文中就本发明的任何特定方面和/或实施方案所描述的任何特征可以与本文中描述的本发明的任何其它方面和/或实施方案的一个或多个任何其它特征结合,在适当情况下进行修改以确保该组合的相容性。这样的组合被视为本公开所预期的本发明的一部分。

[0117] 要理解的是,前面的一般描述和下面的详细描述都仅仅是示例性和说明性的,不限制所要求保护的本发明。虑及本文中公开的本发明的详述和实践,其它实施方案对于本领域技术人员将是明显的。

[0118] 本申请可以包括以下技术方案。

[0119] 1. 脱卤化氢方法,其包括在不存在催化剂的情况下在水性溶剂中使式RCXYCZQT的卤氟烷烃与苛性剂接触,同时以大约0.1至大约50马力/1000加仑的混合功率搅拌以产生包含式RCX=CZQ的氟烯烃的产物,其中R是全氟化烷基,X、Z和Q独立地为H或卤素,并且Y和T之一为H且另一者为Cl、Br或I。

[0120] 2. 根据方案1所述的脱卤化氢方法,其中温度为大约20℃至大约100℃。

[0121] 3. 根据方案2所述的脱卤化氢方法,其中所述方法在大约30℃至大约90℃的温度下进行。

- [0122] 4. 根据方案1所述的脱卤化氢方法,其中所述苛性剂是NaOH、KOH、LiOH、CsOH、Ca(OH)₂、Zn(OH)₂、Na₂CO₃、K₂CO₃、K₃PO₄或Na₃PO₄、KF或CsF。
- [0123] 5. 根据方案1所述的脱卤化氢方法,其中苛性剂对卤氟烷烃的摩尔比为大约0.01至大约5。
- [0124] 6. 根据方案5所述的脱卤化氢方法,其中所述摩尔比为大约0.02至大约4。
- [0125] 7. 根据方案5所述的脱卤化氢方法,其中所述摩尔比为大约0.04至大约2。
- [0126] 8. 根据方案5所述的脱卤化氢方法,其中所述摩尔比为大约0.05至大约1.5。
- [0127] 9. 根据方案1所述的脱卤化氢方法,其中所述水性溶剂为水。
- [0128] 10. 根据方案1所述的脱卤化氢方法,其中所述卤氟烷烃为CF₃CHClCH₂Cl,所述氟烯烃为CF₃CCl=CH₂。
- [0129] 11. 根据方案1所述的脱卤化氢方法,其中所述卤氟烷烃为CF₃CH₂CHCl₂,所述氟烯烃为CF₃CH=CHCl。
- [0130] 12. 根据方案1所述的脱卤化氢方法,其中所述卤氟烷烃为CF₃CCl₂CH₃,所述氟烯烃为CF₃CCl=CH₂。
- [0131] 13. 根据方案1所述的脱卤化氢方法,其中所述卤氟烷烃为CF₃CHFCH₂Cl,所述氟烯烃为CF₃CF=CH₂。
- [0132] 14. 根据方案1所述的脱卤化氢方法,其中所述卤氟烷烃为CF₃CClFCH₃,所述氟烯烃为CF₃CF=CH₂。
- [0133] 15. 根据方案1所述的脱卤化氢方法,其中Y和T之一为氢,且另一者为氯。
- [0134] 16. 根据方案1所述的脱卤化氢方法,其中附加地存在胺。
- [0135] 17. 根据方案16所述的脱卤化氢方法,其中所述胺具有式NR₁R₂R₃,其中R₁、R₂和R₃独立地为氢、烷基、芳基、芳烷基、杂环、杂环烷基,或者N(R₄)(R₅)N(R₆)(R₇),其中R₄、R₅、R₆和R₇独立地为氢、烷基、芳基、芳烷基、杂环或杂环烷基。
- [0136] 18. 根据方案16所述的脱卤化氢方法,在水性溶液中在大约0℃至大约100℃的温度下进行。
- [0137] 19. 根据方案16所述的脱卤化氢反应,其中胺对卤氟烷烃的摩尔比为大约0.02至大约3。
- [0138] 20. 根据方案16所述的脱卤化氢反应,其中胺对苛性剂的摩尔比为大约0.02至大约3。
- [0139] 21. 根据方案16所述的脱卤化氢反应,其中苛性剂对卤氟烷烃的摩尔比为大约0.01至大约5。
- [0140] 22. 根据方案16所述的脱卤化氢反应,其中胺对卤氟烷烃的摩尔比为大约0.02至大约3,胺对苛性剂的摩尔比为大约0.02至大约3,苛性剂对卤氟烷烃的摩尔比为大约0.01至大约5。
- [0141] 23. 根据方案16所述的脱卤化氢方法,其中所述苛性剂是NaOH、KOH、LiOH、CsOH、Ca(OH)₂、Zn(OH)₂、Na₂CO₃、K₂CO₃、K₃PO₄或Na₃PO₄。
- [0142] 24. 根据方案16所述的脱卤化氢方法,其中所述胺是三乙胺。
- [0143] 25. 根据方案1或16所述的脱卤化氢方法,在大约-10 psig至大约150 psig的压力下进行。

- [0144] 26. 根据方案16所述的脱卤化氢方法,其中所述苛性剂的摩尔比为大约0.01至大约5。
- [0145] 27. 根据方案16所述的脱卤化氢方法,其中所述水性溶剂为水。
- [0146] 28. 根据方案16所述的脱卤化氢方法,其中所述卤氟烷烃为 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$,所述氟烯烃为 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 。
- [0147] 29. 根据方案16所述的脱卤化氢方法,其中所述卤氟烷烃为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$,所述氟烯烃为 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ 。
- [0148] 30. 根据方案16所述的脱卤化氢方法,其中所述卤氟烷烃为 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$,所述氟烯烃为 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 。
- [0149] 31. 根据方案17所述的脱卤化氢方法,其中所述卤氟烷烃为 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$,所述氟烯烃为 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 。
- [0150] 32. 根据方案16所述的脱卤化氢方法,其中所述卤氟烷烃为 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_3$,所述氟烯烃为 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 。
- [0151] 33. 根据方案1或16所述的脱卤化氢方法,其中以大约0.5至大约40马力/1000加仑液体的混合功率进行所述搅拌。
- [0152] 34. 方案33的脱卤化氢反应,其中以大约1至大约35马力/1000加仑液体的混合功率进行所述搅拌。
- [0153] 35. 根据方案1或16所述的脱氯化氢反应,在大约0 psig至大约100 psig的压力下进行。
- [0154] 36. 根据方案1或16所述的脱氯化氢反应,在大约5 psig至大约100 psig的压力下进行。

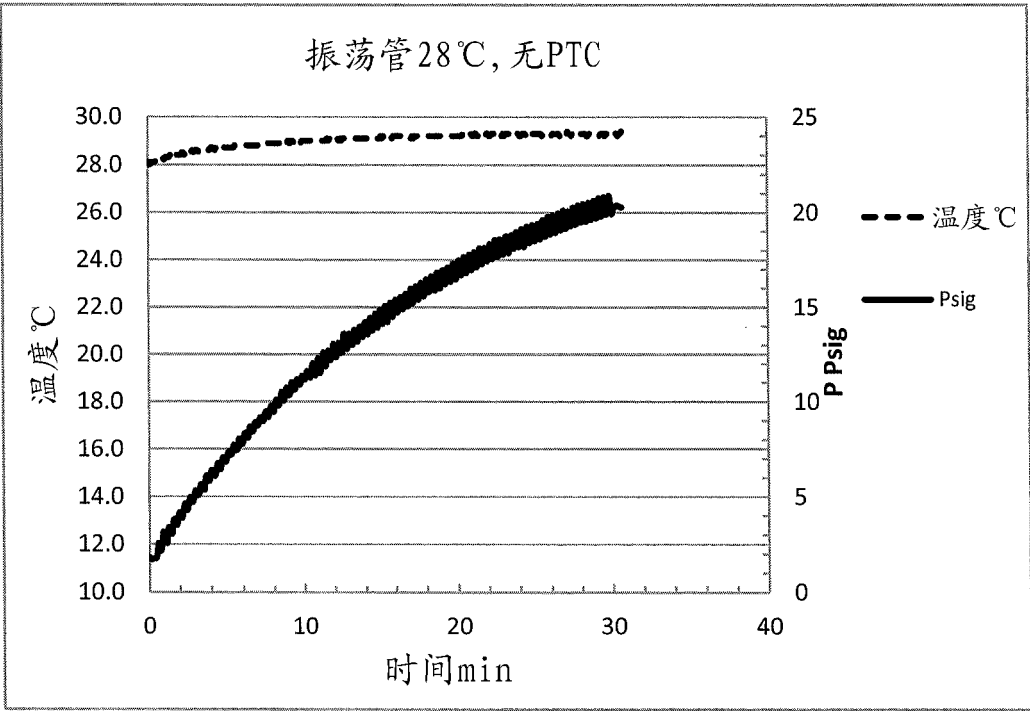


图 1

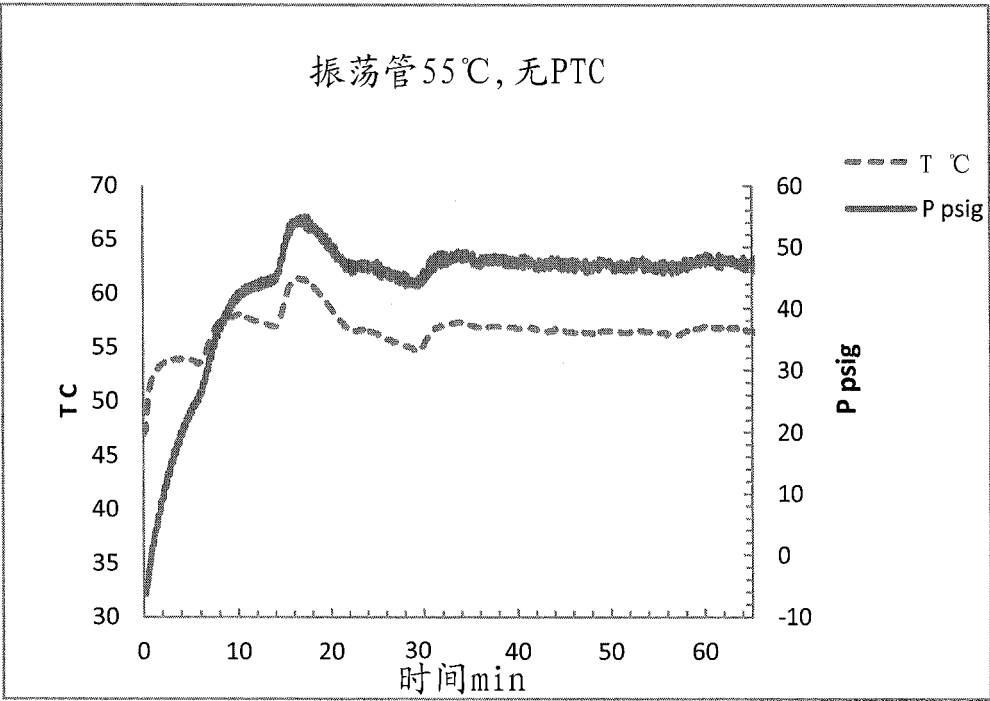


图 2

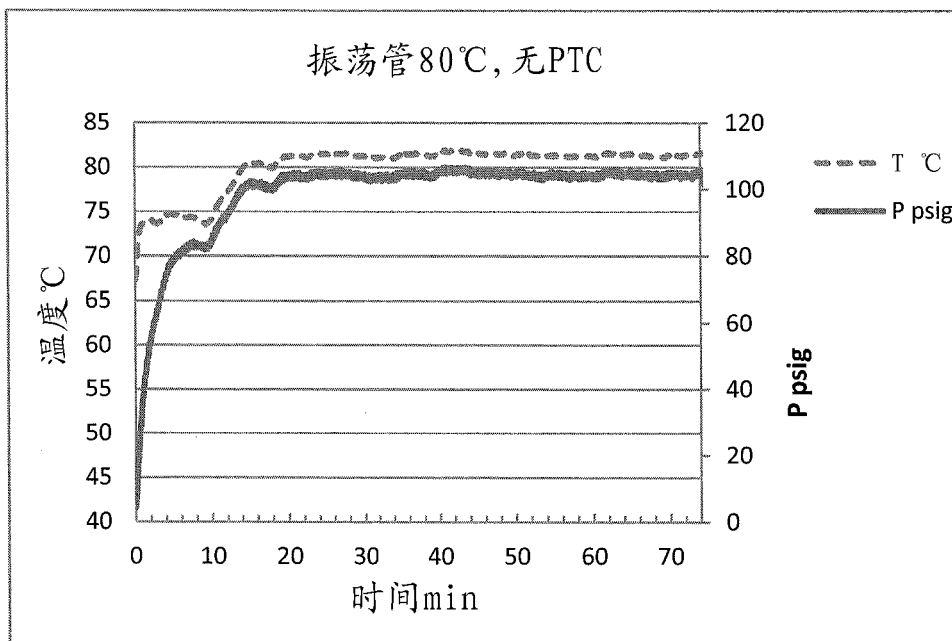


图 3

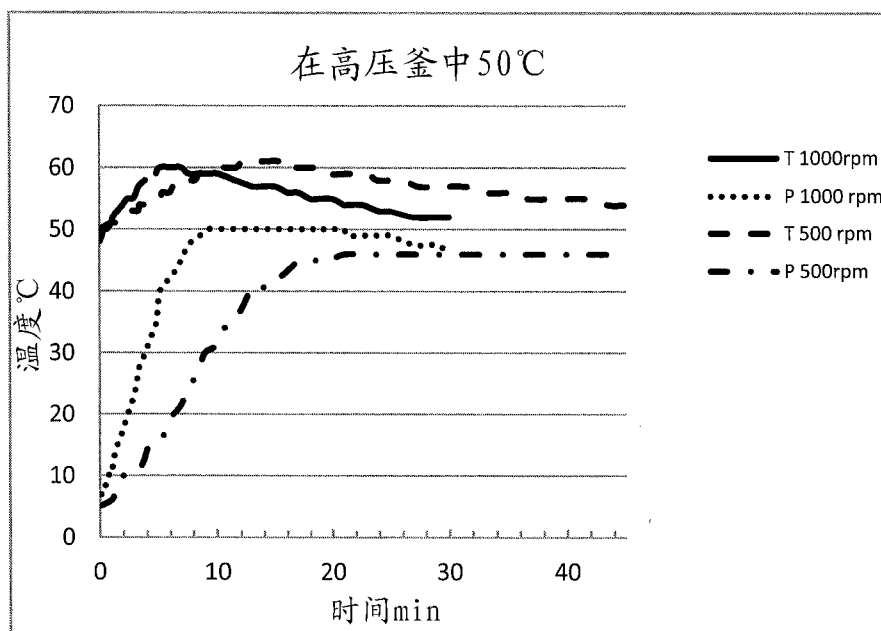


图 4

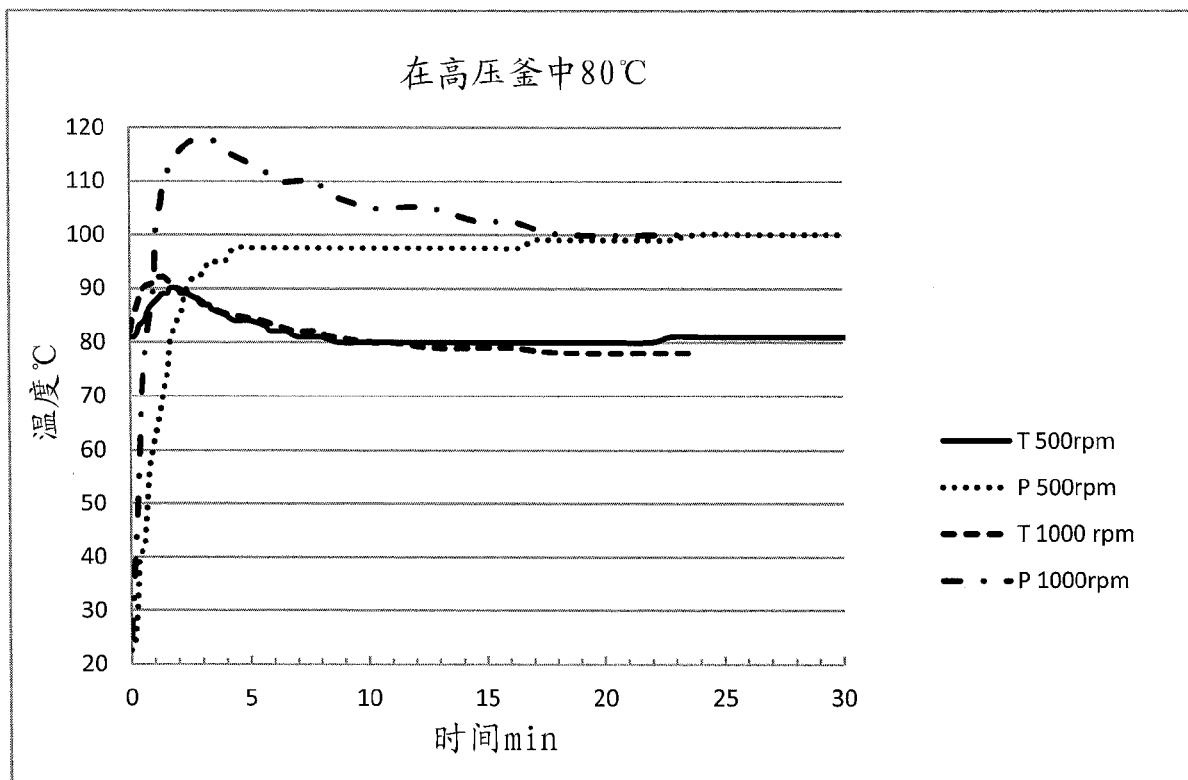


图 5

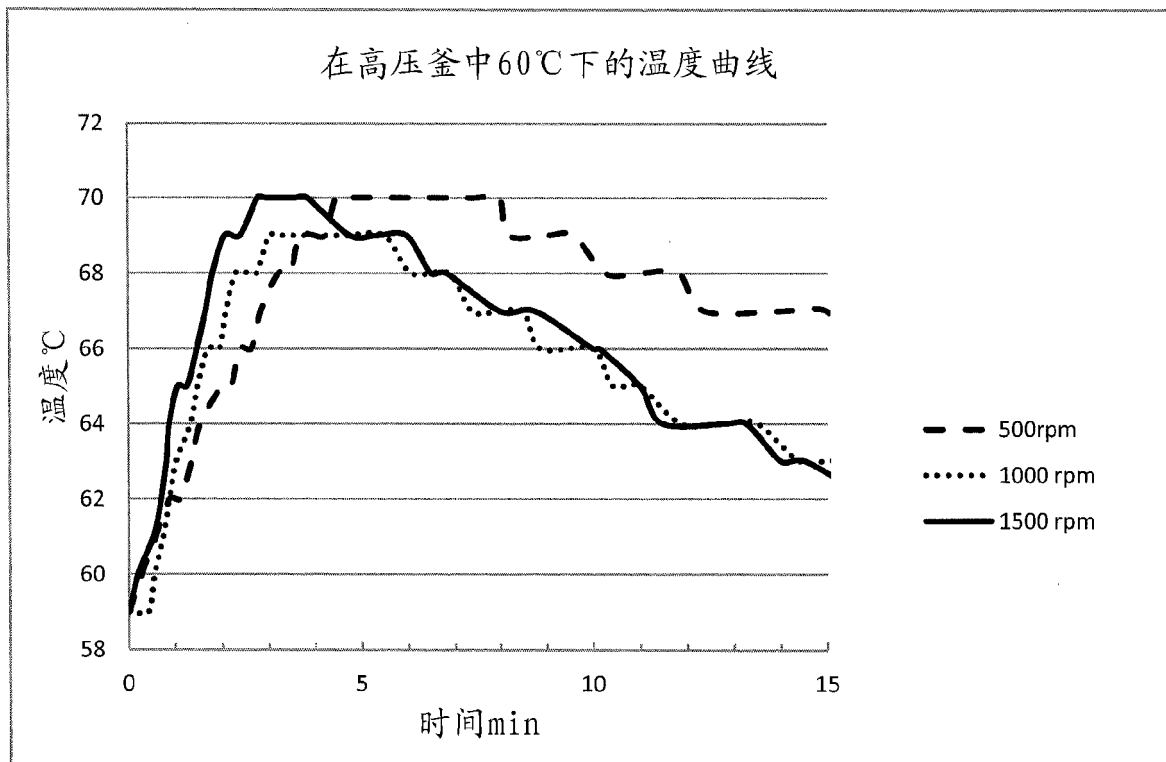


图 6

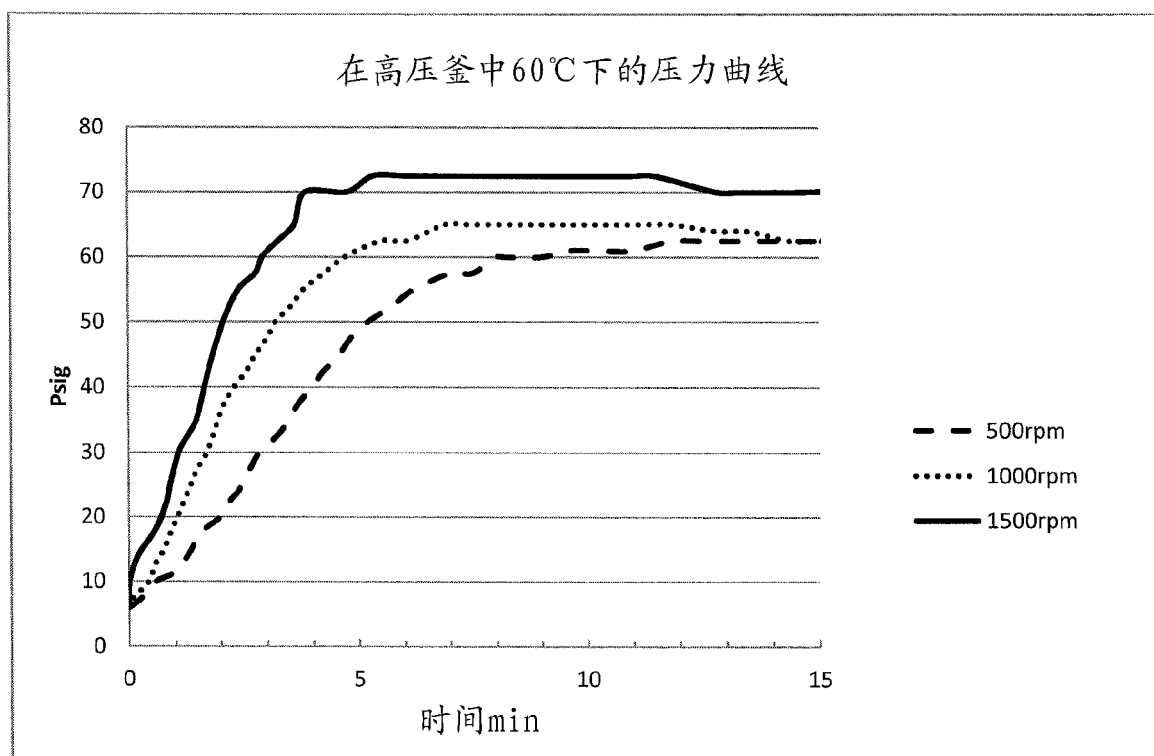


图 7