



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102056876 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 02

(21) 申请号 200980121121. 9

C07C 17/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 09

C07C 19/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0806389. 3 2008. 04. 09 GB

(56) 对比文件

US 2007112230 A1, 2007. 05. 17, 说明书的 2 页第 20-25 段.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 06

CN 1867402 A, 2006. 11. 22, 说明书第 2 页第 11-15 行, 说明书第 7 页第 25 行 - 第 8 页第 19 行, 第 6 页第 32 行 - 第 7 页第 11 行.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/GB2009/000950 2009. 04. 09

CN 1867402 A, 2006. 11. 22, 说明书第 2 页第 11-15 行, 说明书第 7 页第 25 行 - 第 8 页第 19 行, 第 6 页第 32 行 - 第 7 页第 11 行.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02009/125201 EN 2009. 10. 15

US 2007004585 A1, 2007. 01. 04, 全文.

(73) 专利权人 墨西哥化学阿玛科股份有限公司

地址 墨西哥墨西哥城

W0 2007019355 A1, 2007. 02. 15, 全文.

审查员 李瑞丰

(72) 发明人 约翰·威廉·史密斯

克莱尔·麦圭尼斯

安德鲁·保尔·沙拉特

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 张耀宏

(51) Int. Cl.

C07C 17/20 (2006. 01)

C07C 17/25 (2006. 01)

C07C 19/08 (2006. 01)

C07C 21/18 (2006. 01)

权利要求书4页 说明书18页

(54) 发明名称

制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (1234yf) 的方法, 包括:(a); 在锌 / 氧化铬催化剂的存在下, 使 1, 1, 1- 三氟 -2, 3- 二氟丙烷 (243db) 与氟化氢 (HF) 接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物, 其中 X 为 Cl 或 F, 以及 (b) 使式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物脱卤化氢以产生 1234yf。

1. 一种制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (1234yf) 的方法, 包括:
 - (a) 在锌 / 氧化铬催化剂的存在下, 使 1, 1, 1- 三氟 -2, 3- 二氯丙烷 (243db) 与氟化氢 (HF) 接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物, 其中 X 为 Cl 或 F; 和
 - (b) 使式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的所述化合物脱卤化氢以产生 1234yf。
2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中步骤 (a) 在 $-70 \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度和 0 ~ 30 巴的绝对压力下在气相和 / 或液相中进行。
3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中步骤 (b) 在 $-70 \sim 1000^\circ\text{C}$ 的温度和 0 ~ 30 巴的绝对压力下在气相和 / 或液相中进行。
4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其中步骤 (b) 在锌 / 氧化铬催化剂的存在下进行。
5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中步骤 (b) 在 $-70 \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度下进行。
6. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其中步骤 (a) 在 5 ~ 28 巴的绝对压力下进行。
7. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其中步骤 (b) 在 0.1 ~ 20 巴的绝对压力下进行。
8. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其中步骤 (b) 在 HF 的存在下进行。
9. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其中步骤 (b) 在没有添加 HF 进料下进行。
10. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其中步骤 (b) 在稀释气的存在下进行。
11. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其中步骤 (a) 中 HF : 有机物的摩尔比率为 1 : 1 ~ 100 : 1。
12. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中步骤 (b) 中 HF : 有机物的摩尔比率为 0.01 : 1 ~ 50 : 1。
13. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其中步骤 (b) 在碱的存在下进行。
14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中步骤 (b) 在 $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ 的温度下进行。
15. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述碱选自金属氢氧化物、金属氮化物及其混合物。
16. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述碱为碱金属氢氧化物。
17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中所述碱金属氢氧化物选自氢氧化钠和氢氧化钾。
18. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述碱为碱土金属氢氧化物。
19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中碱土金属氢氧化物为氢氧化钙。
20. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中步骤 (b) 在溶剂中进行。
21. 根据权利要求 20 所述的方法, 其中所述溶剂选自水、醇、极性非质子溶剂及其混合物。
22. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中所述醇选自二醇、多元醇。
23. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中所述方法任选在助溶剂或稀释剂的存在下进行。
24. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中步骤 (b) 在催化剂的存在下进行。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述催化剂为冠醚。
26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述冠醚为 18-冠-6 醚。
27. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述催化剂为季铵盐。
28. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述催化剂为氟化的。
29. 根据权利要求 1 所述的方法,包含以下步骤 (iii):使 3,3,3-三氟丙烯 (1243zf) 与式 AB 的化合物接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的化合物,其中 A 和 B 独立地表示 H、F、Cl、Br 或 I,条件是 A 和 B 不同时为 H 或 F。
30. 根据权利要求 29 所述的方法,包括以下步骤 (ii):使 1,1,1,3-四氯丙烷 (250fb) 转化为 3,3,3-三氟丙烯 (1243zf)。
31. 根据权利要求 30 所述的方法,包括以下步骤 (i):调聚乙烯和四氯化碳 (CCl_4) 以产生 1,1,1,3-四氯丙烷。
32. 一种制备 1234yf 的方法,所述方法包括:
- (i) 调聚乙烯和四氯化碳 (CCl_4) 以产生 1,1,1,3-四氯丙烷;
 - (ii) 将 1,1,1,3-四氯丙烷 (250fb) 转化为 3,3,3-三氟丙烯 (1243zf);
 - (iii) 使 1243zf 与式 AB 的化合物接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的化合物,其中 A 和 B 独立地表示 H、F、Cl、Br 或 I,条件是 A 和 B 不同时为 H 或 F;
 - (iv) 在锌 / 氧化铬催化剂的存在下,使式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的所述化合物与氟化氢 (HF) 接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物,其中 X 为 Cl 或 F;和
 - (v) 使式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的所述化合物脱卤化氢以产生 1234yf。
33. 根据权利要求 31 或 32 所述的方法,其中步骤 (i) 包括:在量为 0.01 ~ 50 摩尔% 的催化剂的存在下,使乙烯与 CCl_4 在液相和 / 或气相中接触。
34. 根据权利要求 33 所述的方法,其中步骤 (i) 中的所述催化剂包括铁、铜和 / 或过氧化物。
35. 根据权利要求 31 或 32 所述的方法,其中步骤 (i) 中的 CCl_4 :乙烯的摩尔比率为 1:1 ~ 50:1。
36. 根据权利要求 31 或 32 所述的方法,其中步骤 (i) 在 20 ~ 300°C 的温度和 0 ~ 40 巴的绝对压力下进行。
37. 根据权利要求 30 ~ 32 中任一项所述的方法,其中所述 1,1,1,3-四氯丙烷在转化为 3,3,3-三氟丙烯 (1243zf) 之前进行纯化。
38. 根据权利要求 30 ~ 32 中任一项所述的方法,其中步骤 (ii) 包括:氟化 1,1,1,3-四氯丙烷以产生式 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的化合物 (253fb),然后通过所述 253fb 的脱卤化氢产生 3,3,3-三氟丙烯。
39. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述氟化包括:在催化剂的存在下,使 1,1,1,3-四氯丙烷与 HF 接触以产生所述 253fb。
40. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述催化剂选自:含铝化合物、含铬化合物、金属卤化物、含氮碱及其组合。
41. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述含铬化合物选自锌 / 氧化铬催化剂。
42. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述氟化和脱卤化氢反应同时进行。
43. 根据权利要求 42 所述的方法,包括:在催化剂的存在下,使 1,1,1,3-四氯丙烷与

HF 接触以产生 1243zf。

44. 根据权利要求 30 ~ 32 中任一项所述的方法,其中步骤 (ii) 在 20 ~ 500℃ 的温度和 0 ~ 30 巴的绝对压力下进行。

45. 根据权利要求 39 所述的方法,其中步骤 (ii) 中 HF :有机物的摩尔比率为 1 :1 ~ 100 :1。

46. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述催化剂为活性碳或锌 / 氧化铬催化剂。

47. 根据权利要求 29 ~ 32 中任一项所述的方法,其中步骤 (iii) 包括 :使 1243zf 与选自 Cl_2 、 ClF 、 ClBr 和 / 或 ICl 中的式 AB 的化合物接触。

48. 根据权利要求 47 所述的方法,其中所述步骤 (iii) 包括 :使 1243zf 与 Cl_2 接触以产生 1, 1, 1- 三氟 -2, 3- 二氯丙烷 (243db)。

49. 根据权利要求 47 所述的方法,其中步骤 (iii) 在催化剂的存在下进行。

50. 根据权利要求 49 所述的方法,其中所述催化剂包括 :活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属的氧化物。

51. 根据权利要求 49 所述的方法,其中所述催化剂为活性碳。

52. 根据权利要求 29 ~ 32 中任一项所述的方法,其中步骤 (iii) 在 -100 ~ 400℃ 的温度和 0 ~ 30 巴的绝对压力下进行。

53. 根据权利要求 29 ~ 32 中任一项所述的方法,其中 1243zf :式 AB 的化合物的摩尔比率为 10 :1 ~ 1 :5。

54. 根据权利要求 32 所述的方法,其中在步骤 (iii) 中产生的式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的所述化合物在步骤 (iv) 之前进行纯化。

55. 根据权利要求 49 所述的方法,其中步骤 (iii) 和 (iv) 在包括以下步骤的工艺中同时进行,所述工艺包括 :在锌 / 氧化铬催化剂的存在下,使 1243zf 与 Cl_2 和 HF 接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物,其中 X 为 Cl 或 F。

56. 根据权利要求 32 所述的方法,其中步骤 (iv) 中式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的所述化合物为 243db。

57. 根据权利要求 56 所述的方法,其中步骤 (iv) 和 (v) 的条件分别如权利要求 1 ~ 28 中针对步骤 (a) 和 (b) 所限定的。

58. 一种制备 1234yf 的方法,包括 :在锌 / 氧化铬催化剂的存在下,使 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf) 与式 AB 的化合物以及 HF 接触以产生 1234yf,其中 A 和 B 独立地表示 H、F、Cl、Br 或 I,条件是 A 和 B 不同时为 H 或 F。

59. 根据权利要求 58 所述的方法,其在 50 ~ 400℃ 的温度下进行。

60. 根据权利要求 58 所述的方法,中式 AB 的化合物为 Cl_2 。

61. 根据权利要求 58 所述的方法,其中 1243zf :式 AB 的化合物的摩尔比率为 10 :1 ~ 1 :5。

62. 根据权利要求 61 所述的方法,其中 1243zf :式 AB 的化合物的摩尔比率为 5 :1 ~ 1 :2。

63. 根据权利要求 58 所述的方法,其中与 1243zf 和 / 或式 AB 的化合物的量相比, HF 以摩尔过量使用。

64. 根据权利要求 63 所述的方法,其中 HF :1243zf 的摩尔比率为 2 :1 ~ 150 :1。

65. 根据权利要求 58 所述的方法,其中所述锌 / 氧化铬催化剂为包含铬或铬的化合物以及锌或锌的化合物的任何催化剂,其中所述铬或铬的化合物为铬的氧化物、氟氧化物或氟化物。

66. 根据权利要求 65 所述的方法,其中在所述锌 / 氧化铬催化剂中存在的锌或锌的化合物的总量为所述催化剂的 0.01 重量%~ 25 重量%。

制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法

[0001] 本发明涉及制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法。具体地, 本发明涉及制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法, 包括: 使 1, 1, 1- 三氟 -2, 3- 二氯丙烷氟化和使由该氟化形成的化合物脱卤化氢以产生 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯。

[0002] 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯亦称为 HF0-1234yf、HFC-1234yf 或简称为 1234yf。以下除非另有说明, 否则将 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯称为 1234yf。制备 1234yf 的已知方法通常具有以下不足: 例如收率低、和 / 或使用有毒和 / 或昂贵的试剂、和 / 或使用极端条件、和 / 或产生有毒的副产物。例如 Journal Fluorine Chemistry (82), 1997, 171-174 中已经描述了制备 1234yf 的方法。在该论文中, 通过四氟化硫与三氟乙酰丙酮的反应制备 1234yf。然而, 该方法由于在试剂使用中存在危险及其费用而仅具有学术意义。US-2931840 中描述了制备 1234yf 的另一方法。在该情况下, C1 氯氟烃在存在或不存在四氟乙烯下的热解旨在产生 1234yf。然而, 所述收率极低并且又必须在极端条件下使用危险化学品。也可预期到这种方法会产生各种毒性非常强的副产物。除了解决已知方法的不足之外, 也期望提供仅使用易得原料来制备 1234yf 的新方法。

[0003] 在先公开文件在本说明书中的列出或阐述不必认为是承认所述文件属于现有工艺水平或是公知常识。

[0004] 本发明通过提供制备 1234yf 的方法来解决制备 1234yf 的已知路线的上述不足, 所述方法包括: (a) 在锌 / 氧化铬催化剂的存在下, 使 1, 1, 1- 三氟 -2, 3- 二氯丙烷与氟化氢 (HF) 接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物, 其中 X 为 Cl 或 F; 以及 (b) 使式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物脱卤化氢以产生 1234yf。

[0005] 1, 1, 1- 三氟 -2, 3- 二氯丙烷亦称 HCFC-243db 或简称为 243db。以下, 除非另有说明, 否则将 1, 1, 1- 三氟 -2, 3- 二氯丙烷称为 243db。为免疑义, 式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ (其中 X=Cl 或 F) 的化合物可为 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷 (X=F, 亦称 HFC245eb 或仅仅 245eb) 或 1, 1, 1, 2- 四氟 -3- 氯丙烷 (X=Cl, 亦称 HFC244eb 或仅仅 244eb) 或其组合。

[0006] 除非另有说明, 否则如本文所用的那样, 术语“脱卤化氢”表示从式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物除去氯化氢 (HCl) 或氟化氢 (HF)。因此, 术语“脱卤化氢”包括式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物的脱氟化氢和脱氯化氢。

[0007] 本发明方法的步骤 (a) 包括: 在锌 / 氧化铬催化剂的存在下, 使 243db 与 HF 接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物, 即步骤 (a) 为氟化步骤。氟化可在气相和 / 或液相中以及在约 -70 ~ 约 400°C 的温度下进行。该方法可在大气压、亚大气压或超大气压的压力下、优选在约 0 ~ 约 30 巴的绝对压力下进行。

[0008] 步骤 (a) 中催化剂的用量可为基于 243db 和 HF 总重量的约 0.01 ~ 约 50 重量%, 例如约 0.1 ~ 约 30%, 例如约 0.5 ~ 约 20%。

[0009] 本发明方法的步骤 (b) 可通过任何适合的反应条件进行, 使式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物有效地脱卤化氢 (即脱氯化氢或脱氟化氢) 以产生 1234yf。优选地, 脱卤化氢在气相和 / 或液相中进行, 并可在约 -70 ~ 约 1000°C 的温度 (例如约 0 ~ 约 400°C) 下进行。该方法可在大气压、亚大气压或超大气压的压力下、优选在约 0 ~ 约 30 巴的绝对压力下进行。

[0010] 脱卤化氢可通过热诱导,可通过碱调节,和/或可通过任何适合的催化剂进行催化。适合的催化剂包括金属基和碳基催化剂,诸如包含活性碳、主族(例如氧化铝基催化剂)和过渡金属的那些,诸如氧化铬基催化剂(例如锌/氧化铬)或镍基催化剂(例如镍网)。

[0011] 一种使式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物脱卤化氢以产生 1234yf 的优选方法为使 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 与金属催化剂如氧化铬基(例如锌/氧化铬)催化剂接触。因此,步骤(a)和(b)可以以“一锅法”方式即同时进行。或者,当步骤(a)和(b)在金属催化剂如氧化铬基(例如锌/氧化铬)催化剂的存在下进行,氟化和脱卤化氢反应可以以两个分离的步骤进行,例如使用两个以上分开的反应区或容器。

[0012] 步骤(a)和/或步骤(b)可以在任何适合的设备如静态混合器、搅拌釜反应器或搅拌气液分离容器中进行。优选地,本文描述的该设备或任何其它设备由一种以上耐腐蚀材料例如 **Hastelloy®** 或 **Inconel®** 制成。所述方法可间歇进行或连续进行。

[0013] 当步骤(a)和(b)在锌/氧化铬催化剂的存在下进行,各步骤(a)和(b)的反应条件可相同(例如在一锅法中)或不同。优选地,当步骤(a)和(b)在锌/氧化铬催化剂的存在下进行时的反应条件可选择为不同,以分别优化氟化和脱卤化氢反应。以下对此进行更详细解释。

[0014] 氟化步骤(a)优选在约 $0 \sim 390^\circ\text{C}$ 、例如约 $100 \sim 380^\circ\text{C}$ 或约 $200 \sim 370^\circ\text{C}$ (例如约 $240 \sim 260^\circ\text{C}$) 的温度下进行。当在锌/氧化铬催化剂的存在下进行,步骤(b)优选在约 $200 \sim 360^\circ\text{C}$ 、例如约 $240 \sim 340^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0015] 目前认为,在步骤(a)中使用比步骤(b)(以促进脱卤化氢)中高的压力(以促进氟化)是有利的。因此,步骤(a)优选在约 5 ~ 约 28 巴下、例如约 10 ~ 约 25 巴(例如 15 ~ 20 巴)下进行,而步骤(b)优选在约 0.01 ~ 约 25 巴或约 0.1 ~ 约 20 巴、例如约 1 ~ 约 10 巴(如 1 ~ 5 巴)的绝对压力下进行。

[0016] 本发明的氟化步骤(a)通过使 243db 与 HF 接触来进行。本发明的步骤(b)可在 HF 存在下进行。例如,可存在来自步骤(a)残留的 HF,和/或 HF 来自单独的进料。或者,步骤(b)可在不存在 HF 下进行,例如在步骤(b)之前将式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物与 HF 分离后,并且没有 HF 的附加共进料下进行。在某些实施方案中,可期望使用一些 HF 以在步骤(b)中防止和/或延迟催化剂的结焦和/或有机进料的过度分解。

[0017] 当步骤(a)和(b)在锌/氧化铬催化剂和 HF 存在下进行,HF:有机物的摩尔比可选择为在各步骤中不同,以促进步骤(a)中的氟化和步骤(b)中的脱卤化氢。例如,步骤(a)中 HF:有机物(例如 243db)的摩尔比率优选为约 1:1 ~ 约 100:1,例如约 2:1 ~ 约 50:1,例如约 5:1 ~ 约 40:1(例如约 10:1 ~ 约 30:1)。对于步骤(b),HF:有机物(例如式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物)的摩尔比率优选为约 0.01:1 ~ 约 50:1,例如约 0.1:1 ~ 约 40:1,例如约 0.5:1 ~ 约 30:1 或约 2:1 ~ 约 15:1(例如约 10:1 ~ 约 20:1 或约 5:1 ~ 约 10:1)。

[0018] 相对于步骤(b),增加步骤(a)中 HF 浓度(由此促进这些步骤中的氟化/脱卤化氢反应)的另一方法为对步骤(b)添加稀释气体(例如氮)。

[0019] 使式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物脱卤化氢以产生 1234yf 的另一优选方法为使 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 与碱接触(碱调节脱卤化氢)。

[0020] 步骤 (b) 的该碱调节脱卤化氢过程包括：使 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 与碱例如金属氢氧化物或氨化物（优选碱性的金属氢氧化物或氨化物，例如碱金属或碱土金属的氢氧化物或氨化物）接触。

[0021] 除非另有说明，否则如本文所用的那样，术语“碱金属氢氧化物”指的是选自以下的化合物或所述化合物的混合物：氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷和氢氧化铯。类似地，术语“碱金属氨化物”指的是选自以下的化合物或所述化合物的混合物：氨基锂、氨基钠、氨基钾、氨基铷和氨基铯。

[0022] 除非另有说明，否则如本文所用的那样，术语“碱土金属氢氧化物”指的是选自以下的化合物或所述化合物的混合物：氢氧化铍、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶和氢氧化钡。类似地，术语“碱土金属氨化物”指的是选自以下的化合物或所述化合物的混合物：氨基铍、氨基镁、氨基钙、氨基锶和氨基钡。

[0023] 通常，步骤 (b) 的碱调节脱卤化氢过程在 $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ 的温度下进行。优选地，该过程在 $20 \sim 250^\circ\text{C}$ 例如 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度下进行。所述碱调节脱卤化氢可在 $0 \sim 30$ 巴的绝对压力下进行。

[0024] 步骤 (b) 的碱调节脱卤化氢过程的反应时间可在宽范围内变化。然而，反应时间通常为 $0.01 \sim 100$ 小时，例如 $0.1 \sim 50$ 小时，例如 $1 \sim 20$ 小时。

[0025] 当然，本领域技术人员应理解：进行碱调节脱卤化氢的优选条件（例如温度、压力和反应时间）可随很多因素诸如式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物的性质、所用的碱、和 / 或催化剂的存在等而变化。

[0026] 步骤 (b) 的碱调节脱卤化氢过程可在存在或不存在溶剂下进行。如果未使用溶剂，则式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物可例如在管式反应器中在熔融碱或热碱中或在熔融碱或热碱上通过。如果使用溶剂，则在某些实施方案中优选溶剂为水，但是可使用许多其它溶剂。在某些实施方案中，可优选诸如醇（例如丙-1-醇）、二醇（例如乙二醇）和多元醇诸如聚乙二醇（例如 PEG200 或 PEG300）的溶剂。这些溶剂可单独或组合使用。在其它实施方案中，可优选称为极性非质子溶剂类的溶剂。这种极性非质子溶剂的实例包括：二甘醇二甲醚、环丁砜、二甲基甲酰胺 (DMF)、二氧六环、乙腈、六甲基磷酰胺 (HMPA)、二甲基亚砜 (DMSO) 和 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)。溶剂的沸点优选为在反应条件下不产生超压。

[0027] 优选的碱为碱金属氢氧化物，选自氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾，更优选选自氢氧化钠和氢氧化钾，最优选为氢氧化钾。

[0028] 另一优选的碱为碱土金属氢氧化物，选自氢氧化镁和氢氧化钙，更优选氢氧化钙。

[0029] 碱存在的量通常为基于构成步骤 (b) 组分总重量的 $1 \sim 50$ 重量%。优选地，碱存在的量为 $5 \sim 30$ 重量%。

[0030] 碱对式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 化合物的摩尔比率通常为 $1:20 \sim 50:1$ ，优选为 $1:5 \sim 20:1$ ，例如 $1:2 \sim 10:1$ 。

[0031] 如上所述，碱调节脱卤化氢可优选使用水作为溶剂。因此，脱卤化氢反应可优选使用至少一种碱诸如碱（或碱土）金属氢氧化物的水溶液，而无需助溶剂或稀释剂。然而，可使用助溶剂或稀释剂例如来改变系统粘度、用作反应副产物的优选相或提高热质。有用的助溶剂或稀释剂包括不与该过程的平衡或动力学相互作用或不会不利地影响该过程的平衡或动力学的那些，并且包括醇诸如甲醇和乙醇；二醇诸如乙二醇；醚诸如二乙醚、二丁

醚；酯诸如乙酸甲酯、乙酸乙酯等；直链、支链和环状烷烃诸如环己烷、甲基环己烷；氟化稀释剂诸如六氟异丙醇、全氟四氢呋喃和全氟萘烷。

[0032] 步骤 (b) 的碱调节脱卤化氢优选在催化剂存在下进行。催化剂优选为促进离子化合物从例如水相转移入有机相中的相转移催化剂。如果水用作溶剂，则由于碱金属氢氧化物所以存在含水或无机相，而由于氟碳所以存在有机相。相转移催化剂促进这些不相似组分的反应。虽然各种相转移催化剂可以以不同的方式起作用，但是它们的作用机理对于它们用于本发明不是决定性的，只要它们促进脱卤化氢反应即可。相转移催化剂可为离子的或中性的，并且通常选自冠醚、**鎓**盐、穴状配体和聚亚烷基二醇及其衍生物（例如其氟化衍生物）。

[0033] 应使用相转移催化剂的有效量以产生期望反应，影响对于期望产物的选择性或提高收率；一旦选定反应物、操作条件和相转移催化剂，则该量可通过有限试验来确定。通常，催化剂的用量相对于存在的式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物的量为 0.001 ~ 20mol%，诸如 0.01 ~ 10mol%，例如 0.05 ~ 5mol%。

[0034] 冠醚为其中醚基通过二亚甲基连接基团相连的环状分子。冠醚形成认为能够接收或容纳氢氧化物的碱金属离子以由此促进反应的分子结构。特别有用的冠醚包括 18-冠-6 醚（特别是与氢氧化钾组合）、15-冠-5 醚（特别是与氢氧化钠组合）和 12-冠-4 醚（特别是与氢氧化锂组合）。

[0035] 也可使用上述冠醚的衍生物诸如二苄基-18-冠-6 醚、二环己基-18-冠-6 醚、二苄基-24-冠-8 醚和二苄基-12-冠-4 醚。与冠醚类似并可用于相同目的的其他化合物为区别在于一个以上氧原子被其它种类的供电子原子特别是 N 或 S 所替代的化合物。也可使用所有上述化合物的氟化衍生物。

[0036] 穴状配体是可用于碱调节脱卤化氢中作为相转移催化剂的另一类化合物。这些为通过将桥头结构与包含适当间隔的供电子原子的链连接而形成的三维的多大环螯合剂。桥的供电子原子可全部为 O、N 或 S，或该化合物可为其中桥束包含这些供电子原子组合的混合的供电子大环。适合的穴状配体包括通过将氮桥头与 $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$ 基团的链相连而产生的二环分子，例如 [2.2.2] 穴状配体 (4,7,13,16,21,24-六氧杂-1,10-二氮杂双环 [8.8.8] 二十六烷，可以以商品名 Kryptand222 和 Kryptofix222 获得。

[0037] 在步骤 (b) 的碱调节过程中可用作催化剂的**鎓**盐包括季**磷**盐和季铵盐，其可分别由式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+\text{Z}^-$ 和 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$ 表示。在这些式中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 均通常独立地表示 C_{1-10} 烷基、芳基（例如苯基、萘基或吡啶基）或芳烷基（例如苯甲基或 C_{1-10} 烷基取代的苯基）， Z^- 为卤素或其它适合的反离子（例如硫酸氢根）。

[0038] 这种**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（以商品名 Aliquat336 和 Adogen464 市售）、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**。在强碱条件下优选使用苄基三乙基氯化铵。

[0039] 其它可用的**鎓**盐包括具有高温稳定性（例如直至约 200℃）的那些，例如 4-二烷基氨基吡啶**鎓**盐、四苯基氯化砷**鎓**、双[三（二甲基氨基）膦基]氯化亚铵和四[三（二

甲基氨基)膦亚胺]氯化~~磷~~。据报道后面两种化合物在热的浓氢氧化钠的存在下保持稳定,因此可特别有用。

[0040] 用作相转移催化剂的聚亚烷基二醇化合物可由式 $R^6O(R^5O)_mR^7$ 表示,其中 R^5 为 C_{1-10} 亚烷基, R^6 和 R^7 独立地为 H、 C_{1-10} 烷基、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), m 是至少为 2 的整数。优选 R^6 和 R^7 相同,例如它们可均为 H。

[0041] 这种聚亚烷基二醇包括: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、四丙二醇和丁二醇,单烷基二醇醚如这种二醇的单甲基、单乙基、单丙基和单丁基醚,二烷基醚如四乙二醇二甲醚和五乙二醇二甲醚,这种二醇的苯基醚、苄基醚,及聚亚烷基二醇如聚乙二醇(平均分子量约 300)和聚乙二醇(平均分子量约 400)以及这种聚亚烷基二醇的二烷基(例如二甲基、二丙基、二丁基)醚。

[0042] 也可使用如上所述一组中的相转移催化剂的组合以及来自多于一组的组合或混合物。冠醚和季铵盐为目前优选的催化剂组,例如 18-冠-6 醚及其氟化衍生物和苄基三乙基氯化铵。

[0043] 术语“锌/氧化铬催化剂”表示包含铬或铬的化合物以及锌或锌的化合物的任何催化剂。这种催化剂是本领域公知的,参见例如 EP-A-0502605、EP-A-0773061、EP-A-0957074 和 W098 / 10862,通过引用将其并入本文。然而,本发明人出乎意料地发现锌/氧化铬催化剂可用于促进 243db 的氟化以产生式 CF_3CHFCH_2X 的化合物,以及任选地促进式 CF_3CHFCH_2X 的化合物的脱卤化氢以产生 1234yf。组合的氟化/脱卤化氢在锌/氧化铬催化剂的存在下由 243db 产生 1234yf 是尤其料想不到的。

[0044] 通常,本发明的锌/氧化铬催化剂中存在的铬或铬的化合物为铬的氧化物、氟氧化物或氟化物如氧化铬。

[0045] 在本发明的锌/氧化铬催化剂中存在的锌或锌的化合物的总量通常为约 0.01%~约 25%,优选为 0.1%~约 25%,适宜地为 0.01%~6% 锌,在某些实施方案中,优选为催化剂的 0.5 重量%~约 25 重量%,优选为催化剂的约 1~10 重量%,更优选为催化剂的约 2~8 重量%,例如为催化剂的约 4~6 重量%。

[0046] 在其它实施方案中,催化剂适宜地包含 0.01%~1%、更优选 0.05%~0.5% 的锌。

[0047] 优选的量取决于许多因素如铬或铬的化合物和/或锌或锌的化合物的性质和/或催化剂的制造方法。以下对这些因素进行更详细地描述。

[0048] 应理解,本文所述的锌或锌的化合物的量指的是元素锌的量,无论其作为单质锌或作为锌的化合物存在。

[0049] 用于本发明的锌/氧化铬催化剂可含其它金属或其化合物。通常,所述其它金属为二价或三价金属,优选选自镍、镁、铝及其混合物。通常,所述其它金属存在的量为催化剂的 0.01 重量%~约 25 重量%,优选为催化剂的约 0.01~10 重量%。其它实施方案可包含至少约 0.5 重量%或至少约 1 重量%的其它金属。

[0050] 用于本发明的锌/氧化铬催化剂可为非晶态的。非晶态表示当通过例如 X 射线衍射分析时,催化剂不显示出明显的晶态特性。

[0051] 或者,催化剂可为部分晶态的。部分晶态表示:0.1~50 重量%的催化剂为铬的一种以上晶态化合物和/或锌的一种以上晶态化合物的形式。如果使用部分晶态催化剂,则

其优选包含催化剂的 0.2 ~ 25 重量%、更优选 0.3 ~ 10 重量%、尤其优选 0.4 ~ 5 重量% 为铬的一种以上晶态化合物和 / 或锌的一种以上晶态化合物的形式。

[0052] 在用于氟化 / 脱卤化氢反应期间, 结晶度可改变。因此, 本发明的催化剂可能在用于氟化 / 脱卤化氢反应之前具有如上所限定的结晶度, 而在用于氟化 / 脱卤化氢反应期间或之后会具有该范围之外的结晶度。

[0053] 本发明的催化剂中晶态材料的百分数可通过本领域公知的任何适合的方法来确定。适合的方法包括 X 射线衍射 (XRD) 技术。当使用 X 射线衍射时, 晶态材料的量如晶态氧化铬的量可以通过参照存在于催化剂中已知的石墨 (例如用于制备催化剂丸的石墨) 的量来确定, 或更优选地通过将样品材料的 XRD 谱图的强度与由适合的国际公认标准制备的参照材料例如 NIST (National Institute of Standards and Technology) 参照材料进行比较来确定。

[0054] 本发明的锌 / 氧化铬催化剂在利用含氟化物的物质诸如氟化氢或氟化烃进行预处理之前, 表面积通常为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$, 优选 $70 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$, 最优选 $100 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。在此预处理 (以下将对预处理进行更详细地描述) 期间, 催化剂中的至少部分氧原子被氟原子替代。

[0055] 本发明的锌 / 氧化铬催化剂通常具有有利的活性和选择性水平的平衡。优选地, 它们还具有化学耐用性, 这表示它们具有相对长的寿命。本发明的催化剂优选还具有使得能够相对容易操作的机械强度, 例如它们可使用已知的方法装入反应器或从反应器排出。

[0056] 本发明的锌 / 氧化铬催化剂可以以本领域公知的任何适合的形式提供。例如, 它们可以以适合尺寸的丸或粒的形式提供以用于固定床或流化床中。催化剂可为负载的或未负载的。如果催化剂是负载的, 则适合的载体包括 AlF_3 、氟化氧化铝或活性碳。

[0057] 本发明的锌 / 氧化铬催化剂包括这些催化剂的改进形式, 包括含增强的 Lewis 和 / 或 **Brönsted** 酸度和 / 或碱度的那些。

[0058] 可用于本发明的非晶态催化剂可以通过本领域中制备非晶态氧化铬基催化剂的任何已知方法来获得。适合的方法包括: 添加氢氧化铵时由硝酸锌和硝酸铬的溶液共沉淀。或者, 可在非晶态氧化铬催化剂上进行锌或其化合物的表面浸渍。

[0059] 制备非晶态锌 / 氧化铬催化剂的其它方法包括例如: 通过金属锌将铬 (VI) 化合物例如铬酸盐、重铬酸盐特别是重铬酸铵还原为铬 (III), 随后为共沉淀和洗涤; 或作为固体混合铬 (VI) 化合物和锌化合物例如乙酸锌或草酸锌, 并加热混合物至高温以使铬 (VI) 化合物还原为铬 (III) 氧化物而将锌化合物氧化为氧化锌。

[0060] 锌可以以诸如卤化物、卤氧化物、氧化物或氢氧化物的化合物的形式引入非晶态氧化铬催化剂中和 / 或引入非晶态氧化铬催化剂上, 这至少在某种程度上取决于使用的催化剂制备方法。在通过浸渍氧化铬、卤代氧化铬或卤氧化铬制备非晶态催化剂的情况下, 该化合物优选为水溶盐例如卤化物、硝酸盐或碳酸盐, 并且用作水溶液或浆料。或者, 锌和铬的氢氧化物可共沉淀 (例如通过利用碱诸如氢氧化钠或氢氧化铵), 然后转化为氧化物以制备所述非晶态催化剂。不溶的锌化合物与碱性氧化铬催化剂的混合和碾磨提供了制备所述非晶态催化剂前体的另一方法。制备基于卤氧化铬的非晶态催化剂的方法包括: 对水合卤化铬添加锌化合物。

[0061] 引入非晶态催化剂前体的锌或锌化合物的量取决于使用的制备方法。认为工作催

化剂具有包含锌阳离子的表面,所述锌阳离子位于含铬晶格例如铬的氧化物、卤氧化物或卤化物晶格中。因此,对于通过浸渍制备的催化剂,需要锌或锌化合物的量通常低于通过诸如共沉淀的其它方法制备的在非表面位置还包含锌或锌化合物的催化剂。

[0062] 可使用任何上述方法或其它方法来制备可用于本发明方法的非晶态催化剂。

[0063] 本文描述的锌 / 氧化铬催化剂通常在使用之前通过热处理进行稳定化,使得它们在使用中暴露的环境条件下是稳定的。该稳定化通常为二阶段法。在第一阶段中,催化剂通过在氮或氮 / 空气环境中的热处理进行稳定化。在该技术中,该阶段通常称为“焙烧”。氟化催化剂然后通常通过在氟化氢中热处理稳定化为氟化氢。该阶段通常称为“预氟化”。

[0064] 通过小心控制这两个热处理阶段进行的条件,可以以受控程度在催化剂中产生结晶度。

[0065] 例如,非晶态催化剂可在适合的气氛中在约 300 ~ 约 600°C、优选约 400 ~ 600°C、更优选 500 ~ 590°C 例如 520°C、540°C、560°C 或 580°C 的温度下进行热处理约 1 ~ 约 12 小时,优选约 2 ~ 约 8 小时,例如约 4 小时。可进行该热处理的适合气氛包括氮气氛或在氮中的氧含量为约 0.1 ~ 约 10% v / v 的气氛。或可使用其它氧化环境。例如,包含适合氧化剂的环境包括但不限于包含硝酸盐、CrO₃ 或 O₂ (例如空气) 来源的那些。该热处理阶段可以除了焙烧阶段之外进行或代替焙烧阶段进行,所述焙烧阶段在现有技术中通常用于产生非晶态催化剂。

[0066] 可选择预氟化阶段的条件,使得它们在催化剂中基本不引入结晶度。这可通过催化剂前体的热处理实现,所述热处理在氟化氢的存在下,任选在其它气体诸如氮的存在下,在约 200 ~ 约 500°C、优选为约 250 ~ 约 400°C 的温度下,在大气压或超大气压下进行约 1 ~ 约 16 小时。

[0067] 可选择预氟化阶段的条件,使得它们引起催化剂结晶度改变或使得它们不引起这种改变。本发明人发现:在氟化氢的存在下,任选在其它气体诸如空气的存在下,在大气压或超大气压下,在约 250 ~ 约 500°C、优选为约 300 ~ 约 400°C 的温度下热处理催化剂前体约 1 ~ 约 16 小时,可产生其中结晶度如上所述的催化剂,例如催化剂的 0.1 ~ 8.0 重量% (通常催化剂的 0.1 ~ 小于 8.0 重量%) 为铬的一种以上晶态化合物和 / 或至少一种其它金属的一种以上晶态化合物的形式。

[0068] 本领域技术人员应理解:通过改变如上所述的条件诸如通过改变进行热处理的温度和 / 或时间和 / 或气氛,可改变催化剂的结晶度。通常,例如,可通过提高温度和 / 或增加焙烧时间和 / 或增强进行催化剂预处理气氛的氧化性质来制备具有较高结晶度 (例如催化剂的 8 ~ 50 重量%) 的催化剂。

[0069] 催化剂结晶度改变与焙烧温度、时间和气氛的关系通过显示一系列试验的下表进行说明,其中 8g 的 6% 锌 / 氧化铬催化剂样品进行宽范围条件的焙烧,并且通过 X 射线衍射确定产生的结晶度水平。

[0070]

焙烧时间 (t, 小时)	焙烧温度 (T, °C)	气氛氮 : 空气 (D, v / v)	晶态 Cr ₂ O ₃ 含量 %
4	400.0	15	1

4	400.0	15	1
2	450.0	20	9
6	350.0	20	0
2	450.0	10	18
2	350.0	10	0
6	450.0	20	20
6	350.0	10	0
6	450.0	10	30
4	400.0	15	1
2	350.0	20	0

[0071] 预氟化处理通常具有降低催化剂表面积的作用。预氟化处理之后,本发明的催化剂的表面积通常为 $20 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$, 例如 $50 \sim 150\text{m}^2/\text{g}$, 例如小于约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

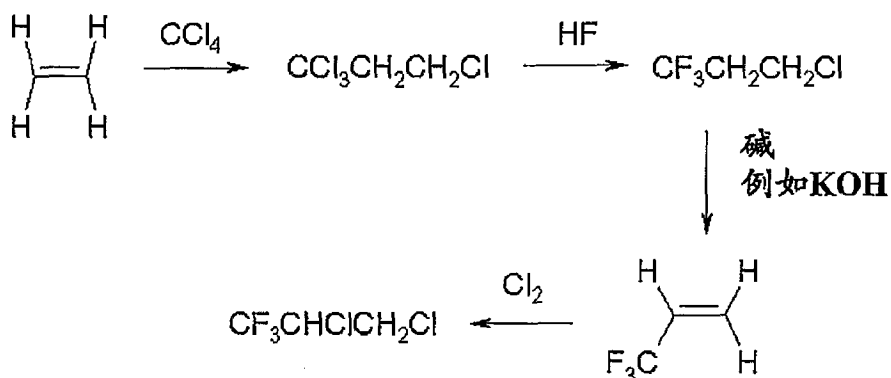
[0072] 锌 / 氧化铬催化剂在使用中可通过在约 $300^\circ\text{C} \sim$ 约 500°C 的温度下在空气中加热来定期再生或恢复活性。空气可与惰性气体例如氮或与氟化氢一起用作混合物, 其由催化剂处理过程而产生热, 并且可在使用恢复活性的催化剂的氟化过程中直接使用。或者, 可通过在反应器中引入氧化气体例如氧或氯而在使用中使催化剂连续再生。

[0073] 1, 1, 1 三氟 -2, 3- 二氯丙烷 (243db) 是市售的 (例如来自 Apollo Scientific Ltd, 英国)。或者, 243db 也可通过由廉价原料四氯化碳 (CCl_4) 和乙烯开始的合成路线来制备 (见以下给出的反应流程)。这两种原料可进行调聚以产生 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷 (见例如 J. Am. Chem. Soc. 第 70 卷, 第 2529 页, 1948, 通过引用将其并入本文) (亦称 HCC-250fb 或简称 250fb)。

[0074] 250fb 然后可进行氟化以产生 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf) 和 / 或 1, 1, 1- 三氟 -3- 氯丙烷 (例如使用 HF, 任选在含氧化铬催化剂、优选在如本文所述的锌 / 氧化铬催化剂的存在下)。1, 1, 1- 三氟 -3- 氯丙烷的脱卤化氢 (例如使用 NaOH 或 KOH) 产生 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf)。或者, 250fb 可脱氯化氢为 3, 3, 3- 三氯丙烯, 然后氟化为 1243zf。

[0075] 1243zf 可容易地进行卤化例如氯化 (例如利用氯) 以产生 1, 1, 1- 三氟 -2, 3- 二氯丙烷 (243db)。该反应流程总结如下 (不包括通过 3, 3, 3- 三氯丙烯从 250fb 到 1243zf 的路线)。

[0076]



[0077] 因此,在本发明的另一方面中,提供一种制备 1234yf 的方法,所述方法包括:

[0078] (i) 调聚乙烯和四氯化碳 (CCl_4) 以产生 1,1,1,3-四氯丙烷 (250fb);

[0079] (ii) 使 250fb 转化为 3,3,3-三氟丙烯 (1243zf);

[0080] (iii) 使 1243zf 与式 AB 的化合物接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的化合物,其中 A 和 B 独立地表示 H、F、Cl、Br 或 I,条件是 A 和 B 不同时为 H 或 F;

[0081] (iv) 在锌/氧化铬催化剂的存在下,使式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的化合物与氟化氢 (HF) 接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物,其中 X 为 Cl 或 F;和

[0082] (v) 使式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物脱卤化氢以产生 1234yf。

[0083] 上述方法的步骤 (i) 通常包括:在适于产生 250fb 的条件下,在催化剂的存在下,使乙烯与 CCl_4 在液相和/或气相中接触。

[0084] 在步骤 (i) 中可使用任何适合的催化剂,例如包含铁、铜和/或过氧化物的催化剂。

[0085] 包含过氧化物的催化剂包括过氧化苯甲酰和二叔丁基过氧化物。包含铁的催化剂包括铁粉和铁/亚铁卤化物(例如氯化物)。包含铜的催化剂包括铜盐例如卤化铜(例如 CuCl_2)、硫酸铜和/或氰化铜。

[0086] 通常,包含铜和铁的催化剂可与助催化剂或配体一起使用。适合的助催化剂包括原甲酸三乙酯 ($\text{HC}(\text{OEt})_3$)、含氮/磷配体、和/或铵/磷盐。优选的含氮配体包括:胺(例如伯胺和仲胺)、腈和酰胺。优选含磷配体包括磷酸酯、亚磷酸酯(例如亚磷酸三乙酯)和膦。优选的铵和磷盐包括铵和磷的卤化物(例如氯化物)。

[0087] 用于步骤 (i) 的催化剂通常用量为基于存在的 CCl_4 和乙烯的摩尔之和的约 0.01 ~ 约 50 摩尔%(例如约 0.1 ~ 约 10%)。通常使用相对于乙烯过量的四氯化碳。例如, $\text{CCl}_4:\text{C}_2\text{H}_4$ 的摩尔比率通常为约 1:1 ~ 约 50:1,例如约 1.1:1 ~ 约 20:1,例如约 1.2:1 ~ 约 10:1 或约 1.5:1 ~ 约 5:1。

[0088] 用于步骤 (i) 的反应温度通常为约 20 ~ 约 300°C,优选约 30 ~ 约 250°C,例如约 40 ~ 约 200°C,例如约 50 ~ 约 150°C。

[0089] 用于步骤 (i) 的反应压力通常为 0 ~ 约 40 巴,优选约 1 ~ 约 30 巴的绝对压力。

[0090] 用于步骤 (i) 的反应时间通常为约 1 秒 ~ 约 100 小时,优选约 10 秒 ~ 约 50 小时,例如约 1 分钟 ~ 约 10 小时。

[0091] 步骤 (i) 可以在任何适合的设备如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌气液分离容器中进行。步骤 (i) 可间歇进行或连续进行。优选地,在步骤 (i) 中形成的

1, 1, 1, 3- 四氯丙烷在步骤 (ii) 中进行氟化之前进行纯化和 / 或分离。通过一次以上蒸馏、冷凝或相分离步骤和 / 或通过利用水或含水碱进行洗涤, 可将 250fb 与任何其它产物或试剂分离以实现纯化。

[0092] 在上述步骤 (ii) 中将 250fb 转化为 1243zf 通常涉及氟化和脱卤化氢子步骤。

[0093] 例如, 250fb 可氟化以产生式 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的化合物 (253fb), 随后通过 253fb 的脱卤化氢产生 1243zf。以下将此称为路线 (ii1)。

[0094] 或者, 250fb 可脱氯化氢以产生 3, 3, 3- 三氯丙烯, 随后氟化以产生 1243zf。以下将此称为路线 (ii2)。

[0095] 路线 (ii1) 和 (ii2) 中的之一或二者可用于将 250fb 转化为 1243zf, 这取决于试剂和 / 或催化剂的选择。采用的路线和涉及步骤的数目可取决于诸如反应条件和使用的催化剂的性质 (如果使用催化剂的话) 的因素。以下对这些因素进行更详细地描述。

[0096] 在路线 (ii1) 中, 例如可在催化剂的存在下, 利用 HF 氟化 250fb 以产生 253fb。可使用任何适合用于 HF 氟化的催化剂, 诸如含铝的化合物 (例如氧化铝基催化剂), 和 / 或含铬的化合物 (例如氧化铬基催化剂, 特别是如本文所述的锌 / 氧化铬催化剂), 和 / 或金属卤化物诸如氯化物或氟化物 (例如 TaX_5 、 SbX_5 、 SnX_4 、 TiX_4 、 FeCl_3 、 NbX_5 、 VX_5 、 AlX_3 , 其中 $\text{X} = \text{F}$ 或 Cl), 和 / 或含氮碱 (例如胺和含氮杂环诸如吡啶)。含铝的催化剂化合物的实例包括 AlF_3 , 任选与一种以上过渡金属化合物混合。

[0097] 253fb 然后可通过任何适合方法脱卤化氢为 1243zf, 例如通过碱调节 (例如使用包含碱或碱土金属氢氧化物或氨化物的碱) 的、热的或金属催化的 (例如锌 / 氧化铬催化的) 脱卤化氢。脱卤化氢可在存在或不存在 HF 的情况下进行。以上针对式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ (其中 $\text{X} = \text{Cl}$ 或 F) 的化合物的脱卤化氢步骤 (b) 描述了用于 253fb 脱卤化氢的适合反应条件。

[0098] 利用 HF 的路线 (ii1) 中的氟化和脱卤化氢反应可同时 (即以一锅法) 进行或依次进行, 任选在脱卤化氢之前进行 253fb 的分离 / 离析。优选地, 路线 (ii1) 利用锌 / 氧化铬催化剂以一锅法进行。

[0099] 在路线 (ii2) 中, 脱氯化氢和氟化反应可在基本相同的反应条件下即以一锅法进行。因此, 250fb 可与 HF 在催化剂存在下进行接触以通常通过 253fb 产生 1243zf。适合的催化剂包括以上针对路线 (ii1) 所述的催化剂, 特别是锌 / 氧化铬催化剂。

[0100] 虽然描述 HF 作为用于步骤 (ii) 的适合的氟化剂, 但是可使用任何适合的氟化剂。例如, 在一个替代实施方案中, 可以通过利用 NaF、KF 或胺 :HF 复合物例如 Olah 试剂来处理 1, 1, 1, 3- 四氯丙烯以二锅法制备 3, 3, 3- 三氟丙烯。

[0101] 通常, 步骤 (ii) 在约 20 ~ 约 500°C 的温度下进行。例如, 当利用 KF 或 Olah 试剂 (吡啶聚 (HF) 盐, pyridinium poly(HF)) 时, 可使用约 50 ~ 约 200°C 的温度。或者, 当利用 HF 时, 可使用较高温度, 诸如约 100 ~ 约 500°C (例如约 120 ~ 约 400°C 或约 150 ~ 约 250°C)。

[0102] 使用的温度可随使用催化剂的性质改变。例如, 当使用含氮碱时, 优选温度可为约 100 ~ 约 250°C, 而当使用基于铝化合物的催化剂时, 优选温度可为约 200 ~ 约 350°C。当锌 / 氧化铬催化剂用于步骤 (ii) 时, 温度通常为约 150 ~ 约 400°C, 例如约 150 ~ 约 350°C, 例如约 150 ~ 约 300°C 或约 150 ~ 约 250°C。

[0103] 用于步骤 (ii) 的反应压力通常在 0 ~ 约 30 巴的绝对压力范围之内, 优选约 1 ~

约 20 巴的绝对压力。

[0104] 无论 3,3,3- 三氟丙烯通过路线 (ii1) 还是通过路线 (ii2) 制备,在步骤 (ii) 中通常使用过量的氟化剂。例如,当利用 HF 作为氟化剂时,可使用的 HF :有机物的摩尔比率为约 1 :1 ~约 100 :1,例如约 3 :1 ~约 50 :1,例如约 6 :1 ~约 30 :1。

[0105] 用于步骤 (ii) 的反应时间通常为约 1 秒~约 100 小时,优选约 10 秒~约 50 小时,例如约 1 分钟~约 10 小时。在连续法中,催化剂与试剂的通常接触时间为约 1 ~约 1000 秒,例如约 1 ~约 500 秒或约 1 ~约 300 秒或约 1 ~约 50、100 或 200 秒。

[0106] 步骤 (ii) 可在任何适合的设备例如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌气液分离容器中进行。步骤 (ii) 可间歇或连续地进行。优选地,步骤 (ii) 中形成的 1243zf 在步骤 (iii) 中反应之前进行纯化和 / 或分离。通过一次以上蒸馏、冷凝或相分离步骤和 / 或通过利用水或含水碱洗涤,可将 1243zf 与任何其它产物或试剂进行分离以实现纯化。

[0107] 步骤 (ii) 在接近本说明书末尾时在说明 1243zf 制备过程的另一实施方案中进行更详细地描述。

[0108] 步骤 (iii) 为 1243zf 的卤化并且包括使 1243zf 与式 AB 的化合物接触以产生式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的化合物,其中 A 和 B 独立地表示 H、F、Cl、Br 或 I,条件是 A 和 B 不同时为 H 或 F。在步骤 (iii) 中可使用任何适合的卤化剂 AB 以将 1243zf 转化为式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的化合物。实例包括 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、ClF、ClBr 和 ICl,均任选存在 HF。优选地,A 或 B 中的至少之一为 Cl,因此 1243zf 可通过使其与 Cl_2 、ClF、ClBr 和 / 或 ICl 接触而氯化。氯 (Cl_2) 为优选的氯化剂。优选地,步骤 (iii) 通过使 1243zf 与氯 (Cl_2) 接触进行以产生 243db。

[0109] 步骤 (iii) 有利地在催化剂的存在下进行。可使用任何适合的催化剂,包括含过渡金属 (例如 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Sn、Ta、Sb、Au、Ag、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt 或其化合物或上述的混合物) 或主族元素例如碳、硅或铝或其化合物或上述的混合物的催化剂。一组优选的氯化催化剂为包含活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属的氧化物的那些。

[0110] 为免疑义,包含活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属的氧化物的催化剂包括 :基本上仅仅是活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属的氧化物的催化剂,以及例如通过添加一种以上金属 (例如过渡金属) 和 / 或其化合物进行改性的活性碳、氧化铝和 / 或过渡金属的氧化物的催化剂。

[0111] “活性碳”包括具有相对高的表面积例如约 50 ~约 3000 m^2 或约 100 ~约 2000 m^2 (例如约 200 ~约 1500 m^2 或约 300 ~约 1000 m^2) 的任何碳。活性碳可得自任何含碳材料,例如煤 (如炭)、果壳 (例如椰子) 和木材。可使用任何形式的活性碳例如粉末状、粒状和丸状活性碳。可使用已通过添加 Cr、Mn、Au、Fe、Sn、Ta、Ti、Sb、Al、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd 和 / 或 Pt 和 / 或一种以上这些金属的化合物 (例如卤化物) 进行改性 (例如浸渍的) 的活性碳。

[0112] 可使用已通过添加 Cr、Mn、Fe、Sn、Ta、Ti、Sb、Al、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd 和 / 或 Pt 和 / 或一种以上这些金属的化合物 (例如卤化物) 进行改性的氧化铝。

[0113] 可使用已通过添加 Cr、Mn、Au、Fe、Sn、Ta、Ti、Sb、Al、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd 和 / 或 Pt 和 / 或一种以上这些金属的化合物 (例如卤化物) 进行改性的过渡金属的氧化物。

[0114] 优选的过渡金属的氧化物为 Cr、Ti、V、Zr 或 Fe 的氧化物。例如,可使用单独的氧化铬 (Cr_2O_3),或已经通过添加 Zn、Mn、Zr、Ni、Al 和 / 或 Mg 和 / 或一种以上这些金属的

化合物进行改性的氧化铬。适合的氧化铬基催化剂包括 EP-A-0502605、EP-A-0773061、EP-A-957074、W098 / 10862 和 W02006 / 106353 中描述的那些。一种优选的氧化铬基催化剂为锌 / 氧化铬催化剂。

[0115] 活性碳由于例如其廉价、有效和耐用所以为一种目前优选的用于步骤 (iii) 的催化剂。活性碳可由例如 Sutcliffe-Speakman 市售获得。

[0116] 步骤 (iii) 可在气相或液相中进行, 优选在气相中进行。步骤 (iii) 可利用 243db 产物作为溶剂在液相中进行。这种过程的反应热可通过煮沸 243db 产物 / 溶剂来移出。

[0117] 通常, 步骤 (iii) 在约 $-100 \sim$ 约 400°C , 例如约 $-80 \sim$ 约 300°C 或 $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$, 例如约 $0 \sim$ 约 200°C 或约 $50 \sim$ 约 150°C 的温度下进行。该过程可在约 $0 \sim$ 约 30 巴例如约 $0.1 \sim$ 约 20 巴或约 $0.5 \sim$ 约 10 巴例如约 $1 \sim$ 约 5 巴的绝对压力下进行。

[0118] 步骤 (iii) 可在任何适合的设备例如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌气液分离容器中进行。步骤 (iii) 可间歇或连续地进行。

[0119] 用于步骤 (iii) 的反应时间通常为约 1 秒 $\sim$ 约 100 小时, 优选约 10 秒 $\sim$ 约 50 小时, 例如约 1 分钟 $\sim$ 约 10 小时。

[0120] 通常, 在步骤 (iii) 中 1243zf : 式 AB 化合物 (例如 Cl_2) 的摩尔比率为约 10 : 1 $\sim$ 约 1 : 5 例如约 5 : 1 $\sim$ 约 1 : 2 例如约 3 : 1 $\sim$ 约 1.5 : 1 (例如约 2.5 : 1 $\sim$ 约 1 : 1)。

[0121] 在步骤 (iii) 中形成的式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的化合物 (例如 243db) 可在用于步骤 (iv) 之前进行纯化和 / 或离析。例如, 式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的化合物可 (例如通过蒸馏、冷凝和相分离, 和 / 或利用水或含水碱洗涤) 与步骤 (iii) 中的式 AB 的化合物和 1243zf 分离, 并转移到用于进行氟化步骤 (iv) 的不同的反应容器或区域中。

[0122] 这样, 可优化步骤 (iii) 和 (iv) 的反应条件 (例如温度和压力) 以分别促进卤化和氟化反应。例如, 目前认为最优的是在氟化步骤 (iv) 中使用比卤化步骤 (iii) 中高的温度和 / 或压力条件。

[0123] 在另一实施方案中, 步骤 (iii) 可与步骤 (iv) 组合, 即这些步骤可同时地以一锅法进行。该组合方法 (以下称为方法 (x)) 包括: 在锌 / 氧化铬催化剂的存在下, 使 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf) 与选自 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ClF 、 ClBr 和 ICl 中的式 AB 的化合物及 HF 接触, 以制备式 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ 的化合物, 其中 X 为 Cl 或 F。因此, 在方法 (x) 中, 锌 / 氧化铬催化剂同时作为氯化 and 氟化催化剂。在方法 (x) 中, 氯 (Cl_2) 为优选的式 AB 的化合物。

[0124] 在方法 (x) 中, 使用的条件 (例如温度、压力和 1243 : 氯的摩尔比率) 落入上述针对 1243zf 卤化为式 $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$ 的化合物 (例如 243db) (即单独的步骤 (iii)) 所设定的最宽的范围内。然而, 与步骤 (iii) 中限定的相应的单独卤化 (例如氯化) 相比, 在方法 (x) 中同时进行氯化 / 氢氟化可能需要较高温度。例如, 方法 (x) 的优选温度条件通常为约 $50 \sim$ 约 400°C , 例如约 $100 \sim$ 约 350°C 。

[0125] 通常, 在方法 (x) 中, 与 1243zf 和 / 或氯的量相比, HF 可以以摩尔过量使用。例如, HF : 1243zf 的摩尔比率可为约 1 : 1 $\sim$ 约 200 : 1, 例如约 2 : 1 $\sim$ 约 150 : 1, 例如约 5 : 1 $\sim$ 约 100 : 1。

[0126] 如上所述, 步骤 (a) 和 (b) 可以以一锅法进行。步骤 (a) 和 (b) 对应于步骤 (iv) 和 (v)。因此, 步骤 (iii)、(iv) 和 (v) 也可同时进行, 在本发明另一方面, 提供一种制备 1234yf 的方法, 包括: 在锌 / 氧化铬催化剂存在下, 使 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf) 与氯式 AB

的化合物和 HF 接触以产生 1234yf, 其中 A 和 B 独立地表示 H、F、Cl、Br 或 I, 条件是 A 和 B 不同时为 H 或 F。以下将此称为方法 (y)。

[0127] 在方法 (y) 中, 可使用任何适合的式 AB 的卤化剂。实例包括 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ClF 、 ClBr 和 ICl 。优选地, A 或 B 中的至少之一为 Cl, 因此通过使 1243zf 与 Cl_2 、 ClF 、 ClBr 和 / 或 ICl 接触将其氯化。氯 (Cl_2) 为一种优选的氯化剂。

[0128] 在该方法中, 锌 / 氧化铬催化剂用作氯化、氟化和脱卤化氢催化剂。

[0129] 方法 (y) 可在约 $-100 \sim$ 约 400°C 、例如约 $0 \sim$ 约 390°C 或约 $100 \sim$ 约 350°C 例如约 $150 \sim$ 约 300°C 的温度下, 在液相或气相中进行。用于方法 (y) 中的绝对压力可为 $0 \sim$ 约 30 巴, 例如约 $0.1 \sim$ 约 25 巴或约 $0.5 \sim$ 约 20 巴, 例如约 $1 \sim$ 约 20 巴。

[0130] 通常, 方法 (y) 中 1243zf : 式 AB 的化合物 (例如 Cl_2) 的摩尔比率为约 $10:1 \sim$ 约 $1:5$, 例如约 $5:1 \sim$ 约 $1:2$, 例如约 $3:1 \sim$ 约 $1.5:1$ (例如约 $2.5:1 \sim$ 约 $1:1$)。HF : 有机物的摩尔比率通常为约 $0.1:1 \sim$ 约 $100:1$, 例如约 $0.5:1 \sim$ 约 $50:1$ 或约 $1:1 \sim$ 约 $40:1$, 例如约 $2:1 \sim$ 约 $30:1$ 或约 $5:1 \sim$ 约 $20:1$ 。

[0131] 通常, 将方法 (y) 中形成的 1234yf 纯化。这可通过常规方法例如通过蒸馏、冷凝、相分离和 / 或洗涤 (例如利用水或含水碱) 实现。

[0132] 在另一实施方案中, 本发明提供一种制备 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf) 的方法, 所述方法包括 : 在锌 / 氧化铬催化剂存在下, 使式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 或 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物与氟化氢 (HF) 接触, 其中各 X 独立地为 F、Cl、Br 或 I, 条件是在式 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物中, 至少一个 X 不为 F。除非另有说明, 否则以下将其称为 (本发明的) 1243zf 制备方法。

[0133] 在一个优选实施方案中, 该方法涉及式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物反应以产生 1243zf。

[0134] 式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物表示任何卤代丙烷, 其中 $\text{X}=\text{F}$ 、Cl、Br 或 I。在一个优选方面, $\text{X}=\text{F}$ 或 Cl。式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物的实例包括 : 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷 ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 250fb)、1, 1, 3- 三氯 -1- 氟丙烷 ($\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)、1, 3- 二氯 -1, 1- 二氟丙烷 ($\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)、3- 氯 -1, 1, 1- 三氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 253fb) 和 1, 1, 1, 3- 四氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, 254fb)。

[0135] 在一个方面, 式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物选自 250fb、253fb 和 254fb。在一个优选实施方案中, 式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物为 253fb。在另一优选实施方案中, 式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物为 254fb。在另一特别优选实施方案中, 式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物为 250fb。

[0136] 式 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物表示任何卤代丙烯, 其中 $\text{X}=\text{F}$ 、Cl、Br 或 I, 条件是至少一个 X 不为 F。优选地, X 为 F 或 Cl (条件是至少一个 X 不为 F)。式 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物的实例包括 : 3, 3, 3- 三氯丙烯 ($\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)、3, 3- 二氯 -3- 氟丙烯 ($\text{CCl}_2\text{FCH}=\text{CH}_2$) 和 3- 氯 -3, 3 二氟丙烯 ($\text{CClF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)。在一个优选方面中, 式 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物表示 3, 3, 3- 三氯丙烯。

[0137] 本发明人已出人意料地发现 : 锌 / 氧化铬催化剂对于 1243zf 制备方法需要的氟化和 / 或脱卤化氢反应特别有效。特别地, 认为锌 / 氧化铬催化剂比其它催化剂例如氧化铬基催化剂的活性更高。这使得 1243zf 制备方法能够利用比否则必需的强制性低的条件 (例如较低温度和 / 或压力) 进行。

[0138] 在 1243zf 制备方法中锌 / 氧化铬催化剂的用量可为约 $0.01 \sim$ 约 50 重量%, 例如约 $0.1 \sim$ 约 30%, 例如约 $0.5 \sim$ 约 20%, 基于有机物 (例如式 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 或 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物) 和 HF 的总重量。

[0139] 1243zf 制备方法可以在任何适合的设备如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应

器或搅拌气液分离容器中进行。优选地,所述设备由一种以上耐腐蚀材料例如 **Hastelloy®** 或 **Inconel®** 制成。

[0140] 1243zf 制备方法可间歇或(半)连续进行。优选地,本发明的方法连续进行。通常,1243zf 制备方法在气相中进行。

[0141] 所述方法可在大气压、亚大气压或超大气压的压力下进行,通常在 0 ~ 约 30 巴、优选约 1 ~ 约 20 巴的绝对压力下进行。

[0142] 通常,本发明的 1243zf 制备方法在约 100°C ~ 约 500°C (例如约 150°C ~ 约 500°C 或约 100 ~ 约 450°C) 的温度下进行。优选地,所述方法在约 150°C ~ 约 450°C 诸如约 150°C ~ 约 400°C 例如约 200°C ~ 约 350°C 的温度下进行。在本发明的方法中也可使用较低温度,例如在 250fb 到 1243zf 的转化中,可使用约 150 ~ 约 350°C,例如约 150°C ~ 约 300°C 或约 150°C ~ 约 250°C。

[0143] 1243zf 制备方法通常使用的 HF :有机物的摩尔比率为约 1 :1 ~ 约 100 :1,诸如约 3 :1 ~ 约 50 :1,例如约 4 :1 ~ 约 30 :1 或约 5 :1 或 6 :1 ~ 约 20 :1 或 30 :1。

[0144] 用于 1243zf 制备方法的反应时间通常为约 1 秒 ~ 约 100 小时,优选约 10 秒 ~ 约 50 小时,例如约 1 分钟 ~ 约 10 或 20 小时。在连续法中,催化剂与试剂的通常接触时间为约 1 ~ 约 1000 秒,例如约 1 ~ 约 500 秒或约 1 ~ 约 300 秒或约 1 ~ 约 50、100 或 200 秒。

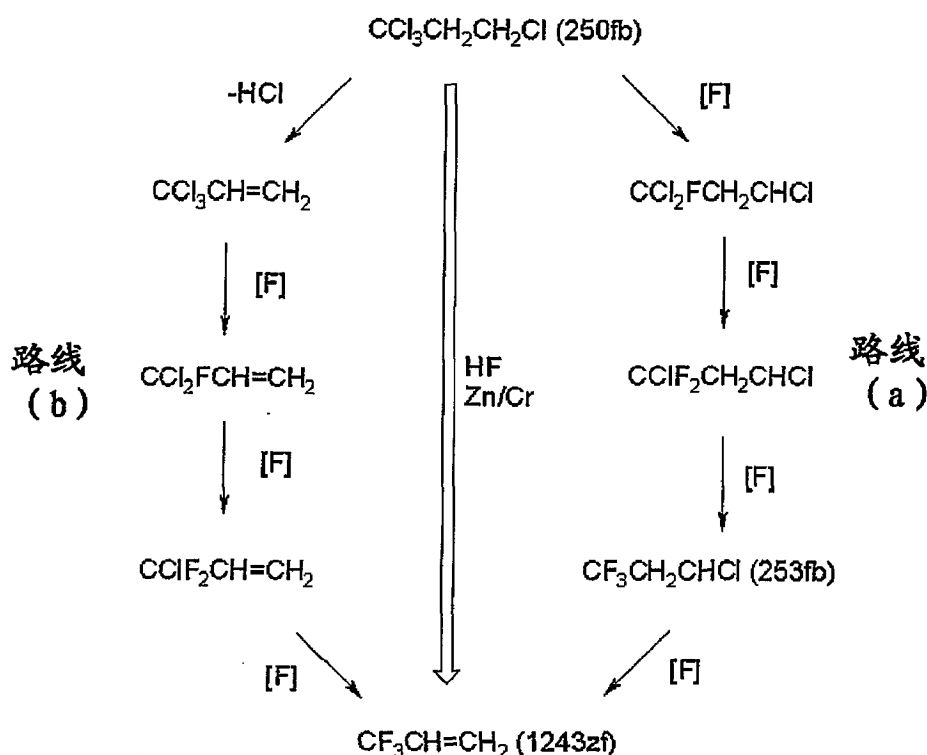
[0145] 1243zf 制备方法对于在锌 / 氧化铬催化剂存在下通过使 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷 (250fb) 与氟化氢 (HF) 接触来制备 3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 特别有效。

[0146] 250fb 可购自卤代烃的普通供应商,例如 Apollo Scientific, Stockport, 英国。或者,250fb 可通过四氯化碳 (CCl₄) 和乙烯的调聚制备 (见例如 J. Am. Chem. Soc., 第 70 卷, 2529 页, 1948, 通过引用将其并入本文)。

[0147] 250fb 至 1243zf 的转化通常涉及氟化和脱卤化氢子步骤。

[0148] 例如,250fb 可氟化以产生式 CX₃CH₂CH₂Cl (其中 X=Cl 或 F) 的化合物,如以下方案中所述。1243zf 可通过式 CX₃CH₂CH₂Cl (其中 X=F) 的化合物的最终脱氯化氢步骤产生。以下将其作为路线 (a) 进行说明。

[0149]



[0150] 或者, 250fb 可脱氯化氢以产生 3, 3, 3-三氯乙烯, 随后逐步氟化以产生 1243zf。这在上作为路线 (b) 进行说明。路线 (a) 和 (b) 分别对应于路线 (ii1) 和 (ii2), 如本文针对本发明方法的步骤 (ii) 描述的那样。

[0151] 路线 (a) 和 (b) 中的之一或二者可操作以将 250fb 转化为 1243zf。例如, 路线 (a) 中的 $\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{CHCl}$ 可脱氯化氢以产生路线 (b) 中的 $\text{CCl}_2\text{FCH}=\text{CH}_2$ 。可以预期, 如果 HF 和 250fb 在升高的温度下混合, 则这些反应中一些可自发进行, 但是在不存在锌 / 氧化铬催化剂的情况下, 反应无法在任何合理的时间尺度内完成。

[0152] 出乎意料地, 本发明人已发现: 锌 / 氧化铬催化剂有效地促进 250fb 和 HF 至 1243zf 的一锅法转化。特别地, 与产生 1243zf 的已知的 (气相) 方法相比, 认为该催化剂的活性允许强制性低的条件 (例如较低温度), 同时保持 250fb 的优异的转化率和对 1243zf 的选择性。

[0153] 通过以下非限制性的实施例对本发明进行说明。

[0154] 实施例 1: $\text{CF}_3\text{CFHCH}_2\text{F}$ (245eb) 至 1234yf 的单段脱卤化氢

[0155] 1. 25cm (0.5") x 30cm 的 Inconel 管式反应器装载有 4g 5.2% 锌 / 氧化铬催化剂。在 250°C 下在流动的氮气 (50ml / 分钟) 中干燥催化剂 2 小时。干燥之后, 将 HF (5-8ml / 分钟) 引入氮气流以开始催化剂的氟化。以 40°C / 分钟升温至 380°C 并保持 16 小时。2-3 小时之后, 在反应器排气中检测到 HF 通过, 关掉氮气流。该处理之后, 反应器温度降低至表 1 中所示温度, 并使包含氮气和 245eb 的混合物通过反应器。对反应器排气取样并通过 GC 和 GC-MS 进行分析。使用已知标准来校准 GC 以确定响应因子, 并使用平均响应因子来确定未知物的量。

[0156] 表 1

氮气流 8ml/分钟, 245eb 流 2ml/分钟									
温度℃	200	225	250	275	300	325	350	375	400
产物									
[0157] 1234yf	0.4	0.9	2.4	17.7	40.7	51.8	88.8	96.4	100.0
1243zf	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
245eb	99.2	97.2	93.2	71.2	59.2	48.2	2.9	0.0	0.0
245cb	0.2	1.7	4.3	11.1	0.0	0.0	8.2	3.6	0.0

[0158] 245cb=CF₃CF₂CH₃

[0159] 表 1 中的结果表明: 锌 / 氧化铬是用于 245eb 脱氟化氢为 1234yf 的出乎意料有效的催化剂。

[0160] 实施例 2: 由 243db 制备 1234yf/245eb

[0161] 两个 Inconel 反应器 (30cm x0.5") 装载有各 6g5.2% 的 Zn / 氧化铬催化剂。然后将这些管串联设置, 并在 3 巴表压和 250℃ 下在流动的氮气 (80ml / 分钟) 中干燥催化剂过夜。然后通过 3 巴表压和 300℃ 下利用 4ml / 分钟 HF 和 80ml / 分钟氮气的混合物处理 72 小时以活化催化剂。同时在 300℃ 下将氮气流减小为零。当检测到 HF 通过时 (4 小时), 以 25℃ / 小时升温至 380℃ 并再保持 7 小时。

[0162] 活化之后, 将表压升至 15 巴, 设定第一反应器温度为 340℃ 和设定第二反应器温度为 100℃, 并且使由 243db (10ml / 分钟) 和 HF (100ml / 分钟) 组成的进料混合物通过它们。将离开串联反应器的气体取样并通过 GC-MS 进行分析, 结果如下:

[0163] 243db 转化率 90%

[0164] 产物: 1233xf (70%)、包括 CF₃CFC1CH₃ 的 244 异构体 (10%)、1234yf (1.4%)、245eb (1.0%)

[0165] 实施例 3: 在升高的压力下的 250fb (CCl₃CH₂CH₂Cl) 的氢氟化

[0166] 由 30cm x0.5 英寸 Inconel 管制成的反应器装载有 6g5.2% 的基本为非晶态特性的 Zn / 氧化铬催化剂, 将其进行如下处理:

[0167] 首先通过在 3 巴表压和 250℃ 下在氮气 (80ml / 分钟) 中加热 48 小时来干燥催化剂。然后, 通过在氮气流中引入 HF (4ml / 分钟) 和升温至 300℃ 保持 16 小时以开始催化剂的预氟化。在最后 5 小时期间, 氮气流稳态减小至零。然后以 25℃ / 小时升温至 380℃ 并在 380℃ 保持 7 小时并然后以 25℃ / 小时冷却至 250℃。

[0168] 然后在 15 巴表压和 200℃ 下, 使包含 250fb (3ml / 分钟) 和 HF (45ml / 分钟) 的进料混合物通过催化剂。对离开反应器的气体进行周期取样并在通过碱性洗涤器以移除酸性气体之后通过 GC 进行分析。在移除酸性气体之后的反应器排气中检测到的仅有产物为期望的产物 1243zf (91 摩尔%, CF₃CH=CH₂) 和 1,1-二氟-1,3-二氯丙烷 (9 摩尔%, CF₂ClCH₂CH₂Cl)。

[0169] 认为通过改变反应条件 (例如通过升高温度和 / 或接触时间) 可将 1,1-二氟-1,3-二氯丙烷转化为 1243zf。这样, 可以单程地将 250fb 以 100% 的选择率完全转化为

1243zf。

[0170] 实施例 4 :在大气压下的 250fb($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) 的氢氟化

[0171] 由 30cm x0.5 英寸 Inconel 管制成的反应器装载有 2.0g 的基本上为非晶态特性的氧化铬上 5.2wt% Zn 的催化剂。然后在 250℃ 下在氮气 (80ml/ 分钟) 中干燥催化剂 3 小时。然后在氮气流中引入 HF (20ml / 分钟) 并开始催化剂的预氟化。当在反应器排气中检测到 HF 时, 反应器温度以 25℃ / 小时从 250℃ 升至 370℃ 并保持该温度 7 小时, 然后以 25℃ / 小时冷却回到 200℃。

[0172] 将包含 250fb (1ml/ 分钟)、HF (25ml/ 分钟) 和氮气 (30mm/ 分钟) 的进料混合物供给至在 200℃ 下的反应器, 总计 15 小时。利用碱性溶液洗涤离开反应器的气体以移除酸性气体并通过 GC-MS 和 GC 进行分析。在整个试验中, 识别出经的反应器排气中仅有的物质为 1243zf。

[0173] 实施例 3 和 4 表明利用锌 / 氧化铬催化剂由 250fb 与 HF 反应在很温和条件下选择性地产生 1243zf。

[0174] 实施例 5 :254fb($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$) 至 1243zf($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) 的气相转化)

[0175] 由 30cm x0.5 英寸 Inconel 管制成的反应器装载有 2.0g 的基本上为非晶态特性的氧化铬上 5.2wt% Zn 的催化剂。然后在 250℃ 下在氮气 (80ml/ 分钟) 中干燥催化剂 3 小时。然后在氮气流中引入 HF (20ml / 分钟) 并开始催化剂的预氟化。当在反应器排气中检测到 HF 时, 反应器温度以 25℃ / 小时从 250℃ 升至 370℃ 并保持该温度 7 小时, 然后以 25℃ / 小时冷却回到 200℃。

[0176] 然后在不同温度和比率下, 使 HF 和 254fb 的混合物进料通过催化剂, 以表明 254fb 至 1243zf 的转化率。使用氮载气流来辅助将进料供给反应器。通过 GC-MS 和 GC 分析离开反应器的气体。结果总结于下表中:

[0177]

温度 (°C)	200	225	250	200	225	250	275	300	300	225	250
254fb 进料 (ml/分钟)	13.5	12.1	16.7	20.4	22.9	10.6	12.8	10.0	1.0	4.9	4.9
HF 进料 (ml/ 分钟)	27.9	27.9	27.6	34.3	35.3	35.4	35.2	35.6	35.3	0	0
HF:254fb 比率	2.1	2.3	1.7	1.7	1.5	3.3	2.8	3.6	35.4	N/A	N/A
总 N ₂ 流量 (ml/分钟)	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	5	5
ROG* 254fb (mol %)	93.3	50.1	14.8	93.3	71.9	17.4	1.5	0.1	0.7	1.3	0.1
ROG* 1243zf (mol %)	6.7	49.9	85.2	6.7	28.1	82.6	98.5	99.9	99.3	98.7	99.9

[0178] * ROG = 反应器排气组成

[0179] 可看出,254fb 至 1243xf 的转化在温和的条件下在锌 / 氧化铬催化剂上是清洁且易操作的。