



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201022425 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：098134421

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 09 日

(51)Int. Cl. : C09K5/04 (2006.01) C07C21/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/10/10 美國 61/104,334

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：那帕 馬利歐 約瑟夫 NAPPA, MARIO JOSEPH (US) ; 孫雪暉 SUN, XUEHUI (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：1 共 57 頁

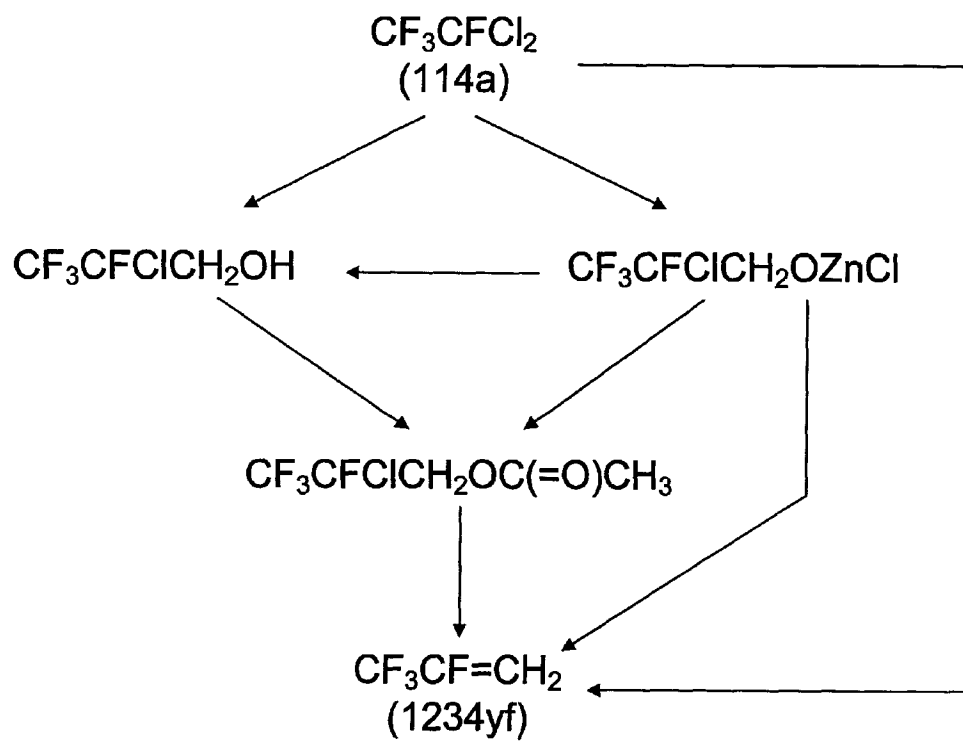
(54)名稱

包含 2, 3, 3, 3-四氟丙烯, 2-氯-2, 3, 3, 3-四氟丙醇, 2-氯-2, 3, 3, 3-四氟-乙酸丙酯或鋅(2-氯-2, 3, 3, 3-四氟丙氧)氯化物之組合物

COMPOSITIONS COMPRISING 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE, 2-CHLORO-2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPANOL, 2-CHLORO-2,3,3,3-TETRAFLUORO-PROPYL ACETATE OR ZINC (2-CHLORO-2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPOXY) CHLORIDE

(57)摘要

包含 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 、和 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC(=O)CH}_3$ 的組合物可用於製備 HFO-1234yf 的方法。包含 HFO-1234yf 的組合物可包含至少一種附加化合物，該附加化合物選自下述所成組群：CFC-114a(2-二氯-1,1,1,2-四氟乙烷， CCl_2FCF_3)、HCFC-124(2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷， CF_3CHFCl)、HFC-143a(1,1,1-三氟乙烷， CF_3CH_3)、CFO-1113(2-氯-1,1,2-三氟乙烯， CClF=CF_2)、HFO-1123(1,1,2-三氟乙烯， CHF=CF_2)、HFO-1132a(1,1-二氟乙烯， $\text{CH}_2=\text{CF}_2$)、TFE(四氟乙烯， $\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、HCFO-1122(2-氯-1,1-二氟乙烯， CHCl=CF_2)、3,4,4,4-四氟-2-丁酮($\text{CH}_3\text{C(=O)CHFCF}_3$)、乙醯氟($\text{CH}_3\text{C(=O)F}$)、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC(=O)CH}_3$)、(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)、乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯($\text{CF}_3\text{CFCICH}_2\text{OCH}_2\text{OC(=O)CH}_3$)、1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_8$)、乙酸 2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OC(=O)CH}_3$)、二甲基甲醯胺(DMF， $\text{HCON(CH}_3)_2$)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{C(=O)OC}_2\text{H}_5$)、1-氯-1-氟-2-三氟乙烷(CHClFCF_3)、乙酸($\text{CH}_3\text{C(=O)OH}$)、乙醚($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、乙酸酐($\text{CH}_3\text{C(=O)OC(=O)CH}_3$)、乙酸甲酯($\text{CH}_3\text{C(=O)OCH}_3$)、二甲基乙醯胺($\text{CH}_3\text{C(=O)N(CH}_3)_2$)、甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、甲酸甲酯(HC(=O)OCH_3)、吡啶、嘧啶、N-甲基吡咯啶、N-甲基哌啶、六甲基磷酸醯胺、四氫呋喃、1,4-二氧雜環己烷、N-甲基吡咯烷酮、二甲亞砜、乙腈、苯腈，以及它們的混合物。除了其它用途以外，包含 HFO-1234yf 的組合物有用於作為冷凍冷藏、空調和熱力泵體系中的熱傳遞組合物。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201022425 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：098134421

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 09 日

(51)Int. Cl. : **C09K5/04 (2006.01) C07C21/18 (2006.01)**

(30)優先權：2008/10/10 美國 61/104,334

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：那帕 馬利歐 約瑟夫 NAPPA, MARIO JOSEPH (US) ; 孫雪暉 SUN, XUEHUI (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：1 共 57 頁

(54)名稱

包含 2, 3, 3, 3-四氟丙烯, 2-氯-2, 3, 3, 3-四氟丙醇, 2-氯-2, 3, 3, 3-四氟-乙酸丙酯或鋅(2-氯-2, 3, 3, 3-四氟丙氧)氯化物之組合物

COMPOSITIONS COMPRISING 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE, 2-CHLORO-2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPANOL, 2-CHLORO-2,3,3,3-TETRAFLUORO-PROPYL ACETATE OR ZINC (2-CHLORO-2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPOXY) CHLORIDE

(57)摘要

包含 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 、和 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC(=O)CH}_3$ 的組合物可用於製備 HFO-1234yf 的方法。包含 HFO-1234yf 的組合物可包含至少一種附加化合物，該附加化合物選自下述所成組群：CFC-114a(2-二氯-1,1,1,2-四氟乙烷， CCl_2FCF_3)、HCFC-124(2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷， CF_3CHFCl)、HFC-143a(1,1,1-三氟乙烷， CF_3CH_3)、CFO-1113(2-氯-1,1,2-三氟乙烯， CClF=CF_2)、HFO-1123(1,1,2-三氟乙烯， CHF=CF_2)、HFO-1132a(1,1-二氟乙烯， $\text{CH}_2=\text{CF}_2$)、TFE(四氟乙烯， $\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、HCFO-1122(2-氯-1,1-二氟乙烯， CHCl=CF_2)、3,4,4,4-四氟-2-丁酮($\text{CH}_3\text{C(=O)CHFCF}_3$)、乙醯氟($\text{CH}_3\text{C(=O)F}$)、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC(=O)CH}_3$)、(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)、乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯($\text{CF}_3\text{CFCICH}_2\text{OCH}_2\text{OC(=O)CH}_3$)、1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_8$)、乙酸 2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OC(=O)CH}_3$)、二甲基甲醯胺(DMF， $\text{HCON(CH}_3)_2$)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{C(=O)OC}_2\text{H}_5$)、1-氯-1-氟-2-三氟乙烷(CHClFCF_3)、乙酸($\text{CH}_3\text{C(=O)OH}$)、乙醚($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、乙酸酐($\text{CH}_3\text{C(=O)OC(=O)CH}_3$)、乙酸甲酯($\text{CH}_3\text{C(=O)OCH}_3$)、二甲基乙醯胺($\text{CH}_3\text{C(=O)N(CH}_3)_2$)、甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、甲酸甲酯(HC(=O)OCH_3)、吡嗪、嘧啶、N-甲基吡咯啶、N-甲基哌啶、六甲基磷酸醯胺、四氫呋喃、1,4-二氧雜環己烷、N-甲基吡咯烷酮、二甲亞砜、乙腈、苯腈，以及它們的混合物。除了其它用途以外，包含 HFO-1234yf 的組合物有用於作為冷凍冷藏、空調和熱力泵體系中的熱傳遞組合物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明公開內容涉及組合物領域，該組合物可用作熱傳遞組合物、氣溶膠推進劑、發泡劑、鼓泡劑、溶劑、清潔劑、載體流體、替代型乾燥劑、拋光研磨劑、聚合反應介質、聚烯烴和聚氨酯的膨脹劑、氣體介電質、滅火劑和防燃劑，其等可為液態或氣態。具體而言，本發明公開內容涉及可用作熱傳遞組合物的組合物，諸如2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf或1234yf)。此外，本發明公開內容還涉及包含2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯或(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅的組合物。

這些附加組合物可用於製備HFO-1234yf的方法。

[相關專利申請的交叉引用]

本專利申請案主張2008年10月10日提出的美國臨時申請61/104,334的優先權。

【先前技術】

新的環境法規引發對於冷藏冷凍、空調和熱力泵設備中使用的新組合物的需求。低全球暖化潛能的化合物尤其受到關注。

【發明內容】

申請人在製備此類新的低全球暖化潛能的化合物諸如HFO-1234yf時已發現，某些附加化合物以少量存在。

因此根據本發明，在一個實施方案中提供了包含HFO-1234yf和至少一種附加化合物的組合物，該附加化合物選

自下述所成組群：CFC-114a(2-二氯-1,1,1,2-四氟乙烷， CCl_2FCF_3)、HCFC-124(2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷， CF_3CHFCl)、HFC-143a(1,1,1-三氟乙烷， CF_3CH_3)、CFO-1113(2-氯-1,1,2-三氟乙烯， $\text{CClF}=\text{CF}_2$)、HFO-1123(1,1,2-三氟乙烯， $\text{CHF}=\text{CF}_2$)、HFO-1132a(1,1-二氟乙烯， $\text{CH}_2=\text{CF}_2$)、TFE(四氟乙烯， $\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、HCFO-1122(2-氯-1,1-二氟乙烯， $\text{CHCl}=\text{CF}_2$)、3,4,4,4-四氯-2-丁酮($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CHFCF}_3$)、乙醯氯($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{F}$)、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯($\text{CF}_3\text{CFClCH}_2\text{OCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氯環丁烷($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_8$)、乙酸2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、二甲基甲醯胺(DMF， $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$)、1-氯-1-氯-2-三氟乙烷(CHCl_2CF_3)、乙酸($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$)、乙醚($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、乙酸酐($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、乙酸甲酯($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$)、二甲基乙醯胺($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、甲酸甲酯($\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}_3$)、吡啶、嘧啶、N-甲基吡咯啶、N-甲基哌啶、六甲基磷酸醯胺、四氫呋喃、1,4-二氧雜環己烷、N-甲基吡咯烷酮、二甲亞碲、乙腈、苯腈，以及它們的混合物(意指此段中所列任何上述附加化合物的混合物)。

在另一個實施方案中，提供了包含2-氯-3,3,3-三氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、至少一種溶劑和視需要的至少一種附加化合物的組合物。

在另一個實施方案中，提供了包含乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、至少一種溶劑和視需要的至少一種附加化合物的組合物。

在另一個實施方案中，提供了包含(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)、至少一種溶劑和視需要的至少一種附加化合物的組合物。

【實施方式】

組合物

由CFC-114a(或僅由114a或 CF_3CFCI_2)製備2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$)的方法示於圖1。如圖1所示， $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 是此方法中可能生成的中間體化合物。

參照圖1，在一個實施方案中，藉由使用活化的鋅粉和多聚甲醛處理，CFC-114a可反應生成 $\text{CF}_3\text{CFCI}\text{CH}_2\text{OH}$ 。此反應可在溶劑的存在下，在液相中進行。 $\text{CF}_3\text{CFCI}\text{CH}_2\text{OH}$ 可與羧酸酐(例如乙酸酐)和活性金屬(例如鋅)反應生成 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ ，其在溶劑中可進一步與活性金屬諸如鋅反應製造HFO-1234yf。在一個特定實施方案中，該溶劑可以是混合溶劑，諸如DMF(二甲基甲醯胺)和吡啶。然而應當指出的是，本發明不限於使用這些特定的溶劑，並且多種溶劑諸如下文所列者可用於本發明中。

替代地，在另一個實施方案中，如圖1所示，CFC-114a可與活性金屬和醛反應生成 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_2\text{OZnCl}$ 。此反應也可在溶劑的存在下，在液相中進行。同樣地，在一個特定實施方案中，該溶劑可以是混合溶劑，諸如DMF(二甲基甲醯胺)和吡啶，應當指出的是，多種溶劑諸如下文所列者可用於本發明中。 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_2\text{OH}$ 可進一步與羧酸酐(例如乙酸酐)和活性金屬(例如鋅)反應生成 $\text{CF}_3\text{CC1FCH}_2\text{OC(=O)CH}_3$ ，其在溶劑中可進一步與活性金屬諸如鋅反應生成HFO-1234yf。在另一個實施方案中，所有上述反應均可在單個反應容器中以多步驟進行，其中無中間體化合物被分離出來。這在圖1中以從CFC-114a至HFO-1234yf的單箭頭示出。

2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf, $\text{CF}_3\text{CF=CH}_2$)、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CC1FCH}_2\text{OH}$)、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CC1FCH}_2\text{OC(=O)CH}_3$)和(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CC1FCH}_2\text{OZnCl}$)可如本文所述製得。

在一個實施方案中，本發明的組合物包含HFO-1234yf和至少一種附加化合物，該附加化合物選自下述所成組群：圖1所示的CFC-114a(2-二氯-1,1,1,2-四氟乙烷， CCl_2FCF_3)、HCFC-124(2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷， $\text{CF}_3\text{CHFC1}$)、HFC-143a(1,1,1-三氟乙烷， CF_3CH_3)、CFO-1113(2-氯-1,1,2-三氟乙烯， CC1F=CF_2)、HFO-1123(1,1,2-三氟乙烯， CHF=CF_2)、HFO-1132a(1,1-二氟乙烯， $\text{CH}_2=\text{CF}_2$)、TFE(四氟乙烯， $\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、HCFO-1122(2-氯-

1,1-二氟乙烯 ($\text{CHCl}=\text{CF}_2$)、3,4,4,4-四氟-2-丁酮 ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$)、乙醯氟 ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{F}$)、圖1所示的2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇 ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、圖1所示的乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯 ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、圖1所示的(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅 ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)、圖1所示的乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯 ($\text{CF}_3\text{CFCICH}_2\text{OCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_8$)、乙酸2,3,3,3-四氟丙酯 ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、二甲基甲醯胺 (DMF, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)、吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$)、1-氯-1-氟-2-三氟乙烷 (CHClFCF_3)、乙酸 ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$)、乙醚 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、乙酸酐 ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、乙酸甲酯 ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$)、二甲基乙醯胺 ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、甲醇 (CH_3OH)、乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、甲酸甲酯 ($\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}_3$)、吡嗪、嘧啶、N-甲基吡咯啶、N-甲基哌啶、六甲基磷酸醯胺、四氫呋喃、1,4-二氧雜環己烷、N-甲基吡咯烷酮、二甲亞碲、乙腈、苯腈，以及它們的混合物(意指此段中所列任何上述附加化合物的混合物)。此段所述的此實施方案中的任何組合物在下文中被稱為組合物A。這些組合物可為蒸氣相或液相組合物。

圖1是用於製備本發明組合物的方法的代表性圖解，而且並非上段中所列的所有附加化合物均示於圖1中，應理解本發明的組合物可包括所有這些附加化合物。此處所列的潛在含於包含HFO-1234yf的組合物中的附加化合物可存

在於原料或溶劑中，或者這些附加化合物可以是存在於原料中的此類附加化合物在製備HFO-1234yf的反應條件下生成的反應產物。

本文所述及以及圖1中所示的反應化學製得不包含可檢出HFO-1234ze(1,3,3,3-四氟丙烯)的HFO-1234yf，即其「基本上不含」HFO-1234ze。「基本上不含」是指HFO-1234ze的含量基本上為零檢測任何組分是否存在的能力取決於所用分析方法和各種其它因素。在一個實施方案中，基本上不含HFO-1234ze是指該組合物包含按重量計每一百萬份小於10份(ppm)的HFO-1234ze。在另一個實施方案中，基本上不含HFO-1234ze是指該組合物包含按重量計小於5 ppm的HFO-1234ze。在另一個實施方案中，基本上不含HFO-1234ze是指該組合物包含按重量計小於1 ppm的HFO-1234ze。

在一個實施方案中，附加化合物在包含HFO-1234yf的組合物蒸氣相中的總量在大於0重量%至約30重量%的範圍。在另一個實施方案中，附加化合物的總量在大於0重量%至約20重量%的範圍。在另一個實施方案中，附加化合物的總量在大於0重量%至約10重量%的範圍。在另一個實施方案中，附加化合物的總量在大於0重量%至約5重量%的範圍。

在一個實施方案中，附加化合物在包含HFO-1234yf的組合物中的總量在大於0重量%至小於1重量%的範圍。

在一些實施方案中，HFO-1234yf的某些前體化合物包含

雜質，該雜質表現為HFO-1234yf組合物中的附加化合物。在其它實施方案中，附加化合物經由這些前體雜質的反應生成。在其它實施方案中，製得HFO-1234yf的反應條件亦產生副產物，該副產物隨後表現為HFO-1234yf組合物中的附加化合物，這意味著根據製得HFO-1234yf的具體條件，有可供選擇的反應途徑可製備附加化合物。

在另一個特定實施方案中，本發明的組合物包含HFO-1234yf和下列附加化合物：四氟乙烯、1,1-二氟乙烯、三氟乙烯、和2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)。此實施方案雜質的典型量為約80重量% 1234yf，約10重量% HCFC-124以及餘量是四氟乙烯、1,1-二氟乙烯、三氟乙烯。

在另一個特定實施方案中，本發明的組合物包含HFO-1234yf和下列附加化合物：2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、乙酸酐、乙酸甲酯、DMF和吡啶。在此實施方案中，有大於90重量%的1234yf，約2重量%的吡啶，和約1重量%或更少的其餘附加化合物。

在另一個特定實施方案中，本發明的組合物包含HFO-1234yf和下列附加化合物：四氟乙烯(TFE)、HFO-1123、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、CFO-1113、HCFC-124、CFC-114a、1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷、甲酸甲酯、乙酸和乙酸2,3,3,3-四氟丙酯。在此實施方案中，雜質的典型量為約10重量%或更少的HFO-1123、HCFC-124和1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷；以及小於約1重量%的殘餘物。

在另一個特定實施方案中，本發明的組合物包含HFO-1234yf和下列附加化合物：HFO-1123、水、CFO-1113、1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷、甲酸甲酯和乙酸甲酯在此實施方案中，雜質的典型量為約1重量%或更少的HFO-1123、水、CFO-1113、1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷、甲酸甲酯和乙酸甲酯。

在另一個實施方案中，本發明公開內容提供了包含1)2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)，或2) $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ ；或3) $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ ，並且每種情況下均包含至少一種溶劑的組合物包含2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)和至少一種溶劑的組合物在下文中應被稱為組合物B。包含乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)和至少一種溶劑的組合物在下文中應被稱為組合物C。包含(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)和至少一種溶劑的組合物在下文中應被稱為組合物D。

在一個實施方案中，在包含 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 或 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 以及至少一種溶劑的組合物中附加化合物的總量，按總組合物計在大於0重量%至約50重量%的範圍。在另一個實施方案中，附加化合物的總量在大於0重量%至約30重量%的範圍。在另一個實施方案中，附加化合物的總量在大於0重量%至約10重量%的範圍。在另一個實施方案中，附加化合物的總量在大於0重量%至約5重量%的範圍。在另一個實施方案

中，附加化合物的總量在大於0重量%至約1重量%的範圍。

在一些實施方案中， $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 或 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 的某些前體化合物包含雜質，該雜質存在於 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 或 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 中。在其它實施方案中，附加化合物經由這些前體雜質的反應生成。在其它實施方案中，製得 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 或 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 的反應條件亦製造副產物，這意味著根據製得 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 或 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 的具體條件，有可供選擇的反應途徑可製造附加化合物。就這些由本文所述方法製得的產物而言，由用於實施化學反應的溶劑引入的某些其它化合物，可存在於該組合物中，或者可反應生成同樣可存在於該組合物中的其它化合物。

在一個實施方案中，該溶劑選自下述所成組群：烷基直鏈胺或環胺、二烷基直鏈胺或環胺和三烷基直鏈胺或環胺、N-甲基吡咯啉、N-甲基哌啉、亞砒、醚、吡啉或烷基取代的吡啉、吡嗪或嘧啉、烷基脒和芳脒、六甲基磷酸鹽胺，以及它們的混合物。在另一個實施方案中，該溶劑選自下述所成組群：三烷基胺、N-甲基吡咯烷、N-甲基哌啉、吡啉、烷基取代的吡啉、二甲基甲醯胺、吡嗪或嘧啉，以及它們的混合物在另一個實施方案中，該反應溶劑選自二甲基甲醯胺、四氫呋喃、吡啉、二甲基乙醯胺、

1,4-二氧雜環己烷、N-甲基吡咯烷酮、乙醚，以及它們的混合物。在另一個實施方案中，該溶劑為吡啶或烷基取代的吡啶，或它們的混合物。在另一個實施方案中，該溶劑選自下述所成組群：醇、酯，以及它們的混合物。在另一個實施方案中，該溶劑選自下述所成組群：甲醇、乙醇、甲酸甲酯、二甲亞砜、乙腈、苯腈，以及它們的混合物，或這些與上述任何其它溶劑的混合物。

在一個實施方案中，包含 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 或 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 中任一個的組合物中存在的溶劑總量將根據各種因素而變化。如果沒有提供足量的溶劑，則反應物和/或產物化合物不全存在於溶液中。此外，如果使用過多的溶劑，則反應速率將變慢。在一個實施方案中，該溶劑為該組合物的至少約90重量%的量。在另一個實施方案中，該溶劑將以該組合物的至少50重量%的量存在於該組合物中。在另一個實施方案中，該溶劑將以該組合物的至少約30重量%的量存在於該組合物中。在另一個實施方案中，該溶劑為至少約20重量%的量。

在另一個實施方案中，包含 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 和至少一種溶劑的組合物還可包含至少一種附加化合物，該附加化合物選自下述所成組群：HFO-1234yf、CFC-114a、HCFC-124、CFO-1113、HFO-1123、HFO-1132a、TFE、HCFO-1122、二甲基乙醯胺、甲醇、乙酸甲酯、甲酸甲酯、二甲基甲醯胺、吡啶、乙酸乙酯、乙酸、乙醚、

$\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯，以及它們的混合物(意指此段中所列任何上述附加化合物的混合物)。應當指出的是，並非此處所列的所有化合物均示於圖1中，因為圖1旨在為製備本發明組合物的方法的代表性圖解。據信這些化合物表現為原料中的雜質、溶劑中的雜質，或者在用於製得 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 的反應條件下反應生成其它化合物的這些雜質類型中的任一種。此段所述的此實施方案中的組合物在下文中被稱為組合物B(1)。

在一個特定實施方案中，該組合物包含2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)和至少一種包含二甲基甲醯胺的溶劑，並且還包含HCFC-124和甲醇作為附加化合物。在此實施方案中，溶劑DMF可為約80重量%或更高。HCFC-124可為約8重量%或更少，並且甲醇可少於約1重量%。

在另一個特定實施方案中，該組合物包含2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)和至少一種包含吡啶的溶劑，並且還包含2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)、甲酸甲酯、氯三氟乙烯(CFO-1113)、三氟乙烯(HFO-1123)和甲醇作為附加化合物。在此實施方案中，該吡啶溶劑可為約80重量%或更多，HCFC-124可為約3重量%或更少，並且其它附加化合物各為約1重量%或更少。

在另一個特定實施方案中，該組合物包含2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)和至少一種包含二甲基乙醯胺的溶劑，並且還包含2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)、

甲酸甲酯、氯三氟乙烯(CFO-1113)和三氟乙烯(HFO-1123)以及甲醇作為附加化合物。此實施方案的附加化合物的典型含量為各約2重量%至3重量%的HCFC-124和CFO-1113，以及約1重量%或更低的其餘化合物。

在另一個實施方案中，包含 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 和至少一種溶劑的組合物還可包含至少一種附加化合物，該附加化合物選自下述所成組群：HFO-1234yf、CFC-114a、HCFC-124、CFO-1113、HFO-1123、HFO-1132a、TFE、HCFO-1122、甲醇、乙酸甲酯、甲酸甲酯、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、吡啶、乙酸乙酯、乙酸、乙醚、乙酸酐、甲醛、3-氯-3,4,4,4-三氟-2-丁酮、乙酸2,3,3,3-四氟丙酯、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OCH}(=\text{O})$ 、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ ，以及它們的混合物(意指此段中所列任何上述附加化合物的混合物)。此段所述的本發明的組合物在下文中被稱為組合物C(1)。同樣地，應當指出的是，並非此處所列的所有化合物均示於圖1中。據信這些化合物表現為原料中的雜質、溶劑中的雜質，或者在用於製得 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 的反應條件下反應生成其它化合物的這些雜質類型中的任一種。

在一個特定實施方案中，其中本發明的組合物包含乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、至少一種包含乙醚的溶劑和附加化合物，並且該附加化合物包括2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、乙酸乙酯和乙酸。此實施方案的附加化合物的典型含量為約17重量%的

乙酸，約3重量%的乙酸乙酯，和小於約1重量%的2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇，該量均相對於該組合物中的乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)的量。

在另一個特定實施方案中，其中本發明的組合物包含乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、至少一種為DMF和吡啶的溶劑和附加化合物，該附加化合物包括甲酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OCH}(=\text{O})$)、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、乙酸酐和乙酸。在此實施方案中，該溶劑為DMF和吡啶的混合物。此實施方案的附加化合物的典型含量為約3重量%或更少的所有附加化合物。

在一個特定實施方案中，其中本發明的組合物包含乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、至少一種為DMF和吡啶的溶劑和附加化合物，該附加化合物包括TFE、HCFC-124、3-氯-3,4,4,4-三氟-2-丁酮($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$)、乙基甲基醚和乙酸甲酯，其均為液相。在此實施方案中，該溶劑為DMF和吡啶的混合物。此實施例的附加化合物的典型含量為約85重量%的乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)，約6重量%的2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)，約2.5重量%的3-氯-3,4,4,4-三氟-2-丁酮($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$)，約2.5重量%的未知物，以及分別小於1重量%的TFE、乙基甲基醚和乙酸甲酯。

在另一個特定實施方案中，其中本發明的組合物包含乙

酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯 ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、至少一種在此情況下為 DMF 和吡啶混合物的溶劑和附加化合物，該附加化合物包括 HFO-1123、HFO-1234yf、水、甲醛、HCFC-124、CFC-114a、乙酸甲酯、甲酸甲酯、3-氯-3,4,4,4-四氟-2-丁酮、乙酸 2,3,3,3-四氟丙酯、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇、乙酸酐和乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯。此實施方案的附加化合物的典型含量為各約 6 重量%至 8 重量%的 HCFC-124 和乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯；各約 1 重量%至 4 重量%的水、CFC-114a、3-氯-3,4,4,4-四氟-2-丁酮、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇和乙酸酐；以及小於約 1 重量%的其餘物。

在另一個特定實施方案中，其中本發明的組合物包含乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯 ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、至少一種為 DMF 和吡啶的溶劑和附加化合物，該附加化合物包括 HCFC-124、CFC-114a、乙酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸甲酯、乙酸、3-氯-3,4,4,4-四氟-2-丁酮、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇、乙酸酐和乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯。此實施方案的附加化合物的典型含量為約 7 重量%至 8 重量%的乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯；約 3 重量%的 HCFC-124；和小於約 2 重量%的其餘物

在另一個實施方案中，包含 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 和至少一種溶劑的組合物還可包含至少一種附加化合物，該附加化合物選自下述所成組群：HFO-1234yf、CFC-114a、HCFC-124、CFO-1113、HFO-1123、HFO-1132a、TFE、HCFO-

1122、甲醇、乙酸甲酯、甲酸甲酯、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、吡啶、乙酸乙酯、乙酸、乙醚、甲醛、三氟乙醛、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯($\text{CF}_3\text{CFC1CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)，以及它們的混合物(意指此段中所列任何上述附加化合物的混合物)。此段所述的本發明的組合物在下文中被稱為組合物D(1)。同樣地，應當指出的是，並非此處所列的所有化合物均示於圖1中。據信這些化合物表現為原料中的雜質、溶劑中的雜質、或者在用於製得 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 的反應條件下反應生成其它化合物的這些雜質類型中的任一種。

在一個特定實施方案中，包含(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)和至少一種包含吡啶的溶劑的組合物還包含2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)、甲酸甲酯、甲醇和三氟乙烯(HFO-1123)作為附加化合物。在此實施方案中，該溶劑為吡啶。在此特定實施方案中，該組合物包含約80重量%或更多的溶劑(為吡啶)，約12重量%或更多的(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)，約3重量%是HCFC-124，和約1重量%或更少的剩餘組分，那些剩餘組分為甲酸甲酯、甲醇和HFO-1123。

在另一個特定實施方案中，包含(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)和至少一種包含DMF和吡啶混合物的溶劑的組合物還包含四氟乙烯、乙酸、甲酸甲

酯、乙酸甲酯、HCFC-124、HFO-1234yf和乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)作為附加化合物。在此特定實施方案中，HCFC-124、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 和HFO-1234yf，相對於 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 各存在約3重量%至5重量%。

在另一個特定實施方案中，包含(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)和至少一種包含DMF和吡啶混合物的溶劑的組合物還包含HFO-1123、三氟乙醛、甲醛、HCFC-124、CFC-114a、甲醇、甲酸甲酯和乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯為附加化合物。在此實施方案中，相對於(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)的量，HCFC-124存在約13重量%或更少，並且剩餘附加化合物存在為1重量%或更少。

在另一個特定實施方案中，包含(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)和至少一種包含DMF和吡啶混合物的溶劑的組合物還包含HFO-1123、三氟乙醛、HFO-1234yf、甲醛、HCFC-124、CFC-114a、甲醇、二甲基醚、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯和乙酸酐作為附加化合物。在此實施方案中，HCFC-124存在約8重量%，而其它附加化合物各存在約2重量%或更少。

所公開的組合物的某些組分是可商購獲得的，例如溶劑。其它組分可由本領域已知的方法製得。HFO-1234yf、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 和 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}$

(=O)CH₃可如下文所述製得。

如本文所公開的組合物可由下文所述的反應化學製得。

反應化學

在提出下述實施方案詳情之前，先定義或闡明一些術語。

如本文所用，甲醛是指具有H₂C=O結構的化合物，還已知其可以環狀三聚體之三氧雜環己烷形式存在，並且還可作為多聚甲醛或聚甲醛(有時表示為(H₂C=O)_n)。

如本文所用，活性金屬是指活性金屬，諸如鎂屑、活性鋅粉、鋁，以及下列任何金屬的粉末：鎂、鈣、鈦、鐵、鈷、鎳、銅、鋅和銦，以及鋅(II)鹽鎂屑是鎂碎片，其被切割以獲得具有更高表面積並且一般具有少量表面氧化物(其降低了活性)的小碎片。鎂、鈣、鈦、鐵、鈷、鎳、銅、鋅和銦的活性金屬粉末為Rieke金屬，其由可製得高表面積金屬粉末的特殊方法製得，該金屬粉末在諸如本發明的那些反應中非常活潑。不受任何具體理論的束縛，Rieke金屬由於它們具有高表面積並且沒有鈍化表面氧化物，因此被認為是高度活性的。

如本文所用，脫水劑是含有至少一種氣體的氣體或氣體混合物，該氣體選自下述所成組群：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然氣、醇、醛和一氧化碳。如本文所用，天然氣是指含有甲烷作為主要組分，而且亦包含一定量乙烷、丁烷、丙烷、二氧化碳、氮氣的氣體混合物。

如本文所用，脫羥基脫氯是指從氫氟烷醇的相鄰碳原子

上移除羥基和氯原子以形成氫氟烯。

在一個實施方案中，2-氯-1,1,1,2-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)可藉由在反應溶劑中使CFC-114a與醛以及活性金屬反應，從而製得2-氯-1,1,1,2-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)和溶劑來製得如此段中所述的方法可製得如上所述的組合物B。

替代地，在反應溶劑中使CFC-114a與醛和活性金屬反應以生成金屬氫氟醇鹽 $\text{CF}_3\text{CFCI}\text{CH}_2\text{OZnCl}$ 和溶劑的組合物。如此段中所述的方法可製得如上所述的組合物D。

金屬氫氟醇鹽可被中和以提供氫氟烷醇 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ ，其可被分離出來。中和反應可包括用有機溶劑稀釋，並且與酸的稀釋水溶液反應，包括但不限於稀鹽酸水溶液或稀硫酸水溶液。在將有機溶劑相從水相中單離出以後，再用鹽水溶液洗滌有機溶劑相。然後乾燥有機溶劑相，並且藉由蒸發或蒸餾移除溶劑，獲得氫氟烷醇產物。

此外，金屬氫氟醇鹽 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 可用於如下文所述的其它反應中，以製得氫氟烯HFO-1234yf，而無需中和。如此段中所述的方法可製得如上所述的組合物A。

除了活性金屬(即僅為鋅)以外，還可將金屬鹽加入到包含CFC-114a反應的混合物中。適宜的鋅鹽包括乙酸鋅、溴化鋅、氯化鋅、檸檬酸鋅、硫酸鋅，以及它們的混合物。在一個實施方案中，鋅鹽為乙酸鋅。加入的鋅鹽量對於每莫耳CFC-114a可為0.1至1.0莫耳。與CFC-114a反應的醛可

選自下述所成組群：甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和異丁醛。活性金屬與CFC-114a的莫耳比為約1:1至約2.5:1。醛與CFC-114a的莫耳比為約1:1至約3:1。

在一些實施方案中，其中使用多聚甲醛作為醛，將季銨鹽加入到該反應中。在一個實施方案中，該季銨鹽為乙酸二烷基二甲基銨。不受任何具體理論的束縛，據信此類季銨鹽促使多聚甲醛分解成甲醛。在一些實施方案中，加入的季銨鹽的量按多聚甲醛的重量計為約1重量%至約20重量%。在其它實施方案中，加入的季銨鹽的量按多聚甲醛的重量計為約5重量%至約10重量%。

CFC-114a與醛和活性金屬的反應在反應溶劑中進行該反應溶劑可選自下述所成組群：烷基直鏈胺或環胺、二烷基直鏈胺或環胺和三烷基直鏈胺或環胺、N-甲基吡咯啉、N-甲基哌啉、亞砷、醚、吡啉或烷基取代的吡啉、吡啶或嘧啶、烷基脒和芳脒、六甲基磷酸鹽胺，以及它們的混合物。在另一個實施方案中，該溶劑選自下述所成組群：三烷基胺、N-甲基吡咯啉、N-甲基哌啉、吡啉、烷基取代的吡啉、二甲基甲醯胺、吡啶或嘧啶，以及它們的混合物。在另一個實施方案中，該反應溶劑選自下述所成組群：二甲基甲醯胺、四氫呋喃、吡啉、二甲基乙醯胺、1,4-二氧雜環己烷、N-甲基吡咯烷酮、乙醚，以及它們的混合物。在另一個實施方案中，該溶劑為吡啉或烷基取代的吡啉，或它們的混合物。在另一個實施方案中，該溶劑選自醇、酯，以及它們的混合物。在另一個實施方案中，該溶劑選

自下述所成組群：甲醇、乙醇、甲酸甲酯、二甲亞碲、乙腈、苄腈，以及它們的混合物，或這些與上述任何其它溶劑的混合物。

CFC-114a與醛和活性金屬的反應中存在的水量可小於1000 ppm。CFC-114a與醛和活性金屬的反應可在約30°C至約100°C的溫度進行，並且反應可實施約3至約10小時。在反應前，可用反應溶劑將醛預處理一段時間例如，在與CFC-114a和活性金屬反應之前，使多聚甲醛在60°C於吡啶中預處理四小時。預處理可進行二至六小時，或者可以不預處理，並且在依序將所有反應物和反應溶劑加入到反應容器之後，開始反應。

CFC-114a與醛和活性金屬的反應可在密閉的容器或其它反應器中進行該反應可在自生壓力下進行。替代地，CFC-114a與醛和活性金屬的反應可在開放的容器或反應器中進行，該容器或反應器配備適宜的冷凝器，以防止未反應的CFC-114a逸出。

製備HFO-1234yf的另一種方法包括使CFC-114a與醛和金屬鋅反應生成 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ ，然後在第二步驟中使 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 還原性脫羥基脫氯，製得HFO-1234yf。製備HFO-1234yf的方法可包括中和 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ ，以製得 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ ；使脫水劑與 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 混合，從而形成氣體混合物；並且使催化劑與該氣體混合物接觸，從而形成HFO-1234yf。氣體混合物是脫水劑與氫氟烷醇於氣相混合的混合物。

藉由溶劑、冰和酸的水溶液的混合物稀釋CFC-114a、醛和活性金屬的反應產物混合物，可中和該反應產物該溶劑可以是常用的任何有機溶劑，諸如乙醚。酸的水溶液可以是常見無機酸諸如鹽酸的水溶液。在將所得混合物攪拌一段時間後，將包含有機溶劑的層分離出來。隨後依序用酸的稀釋水溶液洗滌有機溶劑層，接著用鹽水溶液洗滌。然後乾燥有機層。藉由在無水鹽諸如無水硫酸鎂或無水硫酸鈉上攪拌該有機層，來進行脫水。然後蒸發有機溶劑，獲得 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 。

催化劑為至少一種過渡金屬。該金屬選自下述所成組群：Ni、Pd和Pt。在一個實施方案中，該催化劑為載持型催化劑，其包含過渡金屬和載持物質。該載持物質為至少一種選自下述所成組群：活性碳和 γ -氧化鋁。

脫水劑為至少一種氣體，該氣體選自下述所成組群：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然氣、醇、醛和一氧化碳

混合步驟在範圍於約 65°C 至 80°C 之間的溫度進行。

可在接觸步驟之前，將氣體混合物預熱。預熱可在範圍於約 250°C 至約 450°C 之間的溫度進行。

接觸步驟較佳在範圍於約 400°C 至約 700°C 之間的溫度進行。接觸步驟亦較佳進行約20至約25秒。

然後可中和包含在HFO-1234yf產物中的殘餘HF，其中藉由使HFO-1234yf產物通過KOH溶液來中和HF。替代地，藉由本領域已知的某些其它方法，包括例如共沸蒸餾，可將HF從HFO-1234yf產物中移除。

該氣體混合物還可包含至少一種稀釋性惰性氣體，該惰性氣體選自：氮氣、氬氣和氦氣。

$\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 至 HFO-1234yf 的轉化率在約 50% 至約 100% 範圍內。 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 至 HFO-1234yf 的選擇性在約 29% 至約 100% 範圍內。

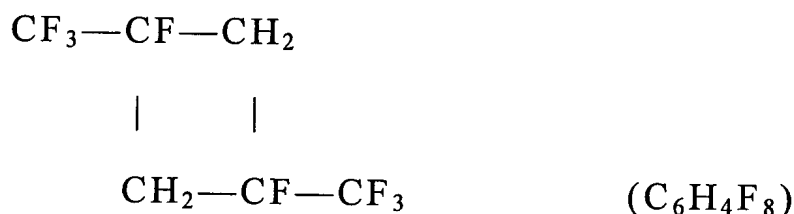
接觸步驟期間的壓力在約 1 至約 100 psig 範圍內。

通過在反應溶劑中使上文描述為組合物 D 的 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ ，或上文描述為組合物 B 的 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 與羧酸酐和活性金屬反應生成氫氟烯烴，來實施還原性脫羧基脫氯反應 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 或 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 將與酸酐反應生成酯 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ ，其隨後被活性金屬還原生成 HFO-1234yf。此 1234yf 組合物包含上文描述為組合物 A 的附加化合物。

此反應按所描述的進行，將兩種試劑加入到同一反應容器中，或者單獨加入酸酐生成 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ ，其可被分離。然後將活性金屬加入到 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 中，生成 HFO-1234yf。在此方法中，羧酸酐選自下述所成組群：乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐和己二酸酐。活性金屬粉末如前文所述。可在得自 CFC-114a 與鋅和醛反應的產物混合物不中和的情況下，進行還原性脫羧基脫氯反應。或者可在首先單離出 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 之後進行還原性脫羧基脫氯反應，然後藉由與羧酸酐和活性金屬的反應酯化而生成 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 。任何這些脫羧基脫氯方法均可

製得如上所述的組合物C。

在一些實施方案中，還原性脫羥基脫氯反應產物為如上所述的HFO-1234yf，其還包含1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷，具有下式結構的經取代的環丁烷：



此化合物還可由下式表示：

環 $\text{--}(\text{--CH}_2(\text{CF}_3)\text{CFCH}_2(\text{CF}_3)\text{CF--})\text{--}$ 。

羧酸酐可以是乙酸酐。乙酸酐與 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 的莫耳比為約1:1至約2:1。活性金屬與 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 的莫耳比為約1:1至約2.5:1。還原性脫羥基脫氯反應可在反應溶劑中進行，該溶劑與於其中實施CFC-114a和活性金屬以及醛反應的溶劑為相同溶劑或不同溶劑。

本文所公開的製備本文所公開組合物的反應化學尤其有用於製備HFO-1234yf，而不生成HFO-1234ze(1,3,3,3-四氟丙烯，E-或Z-異構體)。如上所述，這獲得基本上不含HFO-1234ze的產物HFO-1234yf。已知用於製備HFO-1234yf的其他常見方法涉及飽和化合物諸如1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)和/或1,1,1,2,3-五氟丙烷(HFC-245eb)的脫氟化氫反應。無論經由熱方法和/或催化方法，藉由與苛性或蒸氣相反應是否獲得液相，此脫氟化氫化學均生成一定百分含量的HFO-1234ze。此化合物的存在是冷凍冷藏產

業不可接受的，因為它導致所有類型的冷凍冷藏和空調體系的性能降低。因此，在採用此化學的任何商業生產設備後端必須添加大量蒸餾製程，以能夠從產物HFO-1234yf中移除HFO-1234ze。因此可製得基本上不含HFO-1234ze的HFO-1234yf的任何化學，在工業上具有大的優勢。

用途

本文所公開的包含HFO-1234yf的組合物可用作液體或氣體形式的低全球暖化潛能(GWP)熱交換組合物、氣溶膠推進劑、泡沫膨脹劑(亦被稱為發泡劑或鼓泡劑)、溶劑、清潔劑、載體流體、替代型乾燥劑、拋光研磨劑、聚合反應介質、聚烯烴和聚氨酯的膨脹劑、氣體藉電質、滅火劑和防燃劑。所公開的組合物可用作工作流體，用於將熱量從熱源運送到散熱器。此類熱傳遞組合物還可用作循環中的冷凍冷藏劑，其中流體經歷相變；即從液體變為氣體，並且再變回液體，或者反之亦然。

熱傳遞體系的實例包括但不限於空調、冷凍機、冷藏機、熱力泵、水冷卻器、滿液式蒸發冷卻器、直接膨脹式冷卻器、開放式選購冷藏櫃(walk-in cooler)、熱力泵、移動式冷凍冷藏機、移動式空調裝置，以及它們的組合。

在一個實施方案中，包含HFO-1234yf的組合物可用於移動式熱傳遞體系中，包括冷凍冷藏、空調或熱力泵體系或設備中。在一個實施方案中，該組合物可用於固定式熱傳遞體系中，包括冷凍冷藏、空調或熱力泵體系或設備中。

如本文所用，移動式熱傳遞體系是指整合到公路、鐵

路、海洋或空中運輸裝置中的任何冷凍冷藏、空調或加熱設備。此外，移動式冷凍冷藏或空調裝置包括獨立於任何移動載體並被稱為「聯合運輸」體系的那些設備。此類聯合運輸體系包括「集裝箱」(海路/陸路聯合運輸)以及「可拆卸貨廂」(公路/鐵路聯合運輸)。

如本文所用，固定式熱傳遞體系是在運轉期間固定在一個地方的體系。固定式熱傳遞體系可結合到任何類型建築之中或連結到其上，或者可以是位於門外的獨立式裝置，諸如清涼飲料自動販賣機。這些固定式應用可以是固定式空調和熱力泵(包括但不限於冷卻器，高溫熱力泵，住宅、商業或工業空調體系，並且包括窗式冷卻器、無管式冷卻器、導管式冷卻器、整體式末端冷卻器，以及在建築外部但與建築連接的那些諸如屋頂體系)。在固定式製冷應用中，所公開的組合物可用於設備中，該設備包括商業、工業或住宅冷凍冷藏機和冷凍機、製冰機、整體式冷卻機和冷凍機、滿液式蒸發冷卻器、直接膨脹式冷卻器、開放式選構和手取式冷藏櫃和冷凍櫃，以及體系的組合。在一些實施方案中，所公開的組合物可用於超市冷凍冷藏機體系中。

包含 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ ；和至少一種溶劑的本文所公開組合物可用於製備如上所述HFO-1234yf的方法中。

包含 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ ；和至少一種溶劑的本文所公開組合物可用於製備如上所述HFO-1234yf的方法中。

包含 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ ；和至少一種溶劑的本文所公開

組合物可用於製備如上所述HFO-1234yf的方法中。

無需更多說明，本領域中的技術人員應該能夠根據本文的描述，最大限度地利用本發明。因此，以下具體實施方案應理解為僅作示例之用，而不以任何方式約束本揭示的其餘部分。

實施例

本文所描述的概念將在下列實施例中進一步描述，該實施例不限制在申請專利範圍中描述的本發明的範圍。以GC或GC-MS面積百分比方式提供的結果被認為是近似的重量百分比。

實施例1

實施例1說明由1,1,1,2-四氯-2,2-二氯乙烷(CFC-114a)製備2-氯-2,3,3,3-四氯丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)，以及由此製備獲得的具體反應產物。

在 N_2 中，於400 mL Hastelloy™ C振盪器管中，加入32.8克(0.5莫耳)活性鋅粉、12克(0.5莫耳)多聚甲醛和180 mL無水二甲基甲醯胺(DMF)。將該管冷卻至 -15°C ，並且加入64.4克(0.2莫耳)1,1-二氯-1,2,2,2-四氯乙烷(CFC-114a)。然後在 50°C ，將反應混合物攪拌6小時。反應產物的氣相色譜分析結果總結於表1中。將反應混合物冷卻至室溫，然後倒入到冰、10% HCl水溶液和200 mL乙醚的200 mL混合物中。將該溶液攪拌30分鐘，分離出有機層，並且用100 mL 2%的HCl水溶液洗滌，然後用100 mL鹽水洗滌。有機層用 MgSO_4 脫水，並且真空移除乙醚，獲得13.36克產物2-

氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)，從而獲得8%的收率。

表 1

組分	GC面積百分比(%)
2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)	7.076
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	8.18
甲醇	0.335
DMF	83.9

實施例 2

實施例 2 說明由 1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)合成 2,3,3,3-四氟丙烯，以及由此合成獲得的具體反應產物。

在 N_2 中，於 400 mL Hastelloy™ C 振盪器管中，加入 20 克 (0.315 莫耳) 活性鋅粉、7.5 克 (0.25 莫耳) 多聚甲醛和 130 mL 無水 DMF。將該管冷卻至 -15°C ，並且加入 43 克 (0.25 莫耳) 1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)。在 60°C ，將反應混合物攪拌 6 小時，然後冷卻至室溫。將 30 克 (0.46 莫耳) 活性鋅粉和 50 克 (0.5 莫耳) 乙酸酐加入到反應器中。在 50°C ，將反應混合物攪拌 6 小時，然後冷卻至室溫。由氣相色譜-質譜(GC-MS)分析氣相和液相。結果總結於表 2 中。1234yf 組合物示於下表 2 氣相部分中，並且表 2 的液相部分是氣體樣本離開後殘留在反應器者。注意到，氣相樣本對應於包含 HFO-1234yf 和附加化合物的組合物。

表2

組分(反應後殘留在反應器中的液相)	GC面積百分比(%)
2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)	5.50
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	16.93
3,4,4,4-四氟-2-丁酮	3.7
乙醯氟	4.57
乙酸甲酯	4.72
乙酸	52.7
乙酸酐	4.88

組分(氣相HFO-1234yf產物)	GC面積百分比(%)
2,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234yf)	83.42
四氟乙烯	0.75
1,1-二氟乙烯	0.28
三氟乙烯	1.69
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	11.62

實施例3

實施例3說明在吡啶中由CFC-114a合成2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)，以及由此合成獲得的具體反應產物。

在 N_2 中，於80 mL Fisher Porter管中，加入2.24克(0.034莫耳)活性鋅粉、1.24克(0.041莫耳)多聚甲醛和30 mL無水吡啶。將管冷卻至 -15°C ，並且加入5克(0.029莫耳)1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)，並且在 50°C ，將反應混合物攪拌8小時。反應結束時，反應器壓力從25 psig降至8 psig。將反應混合物冷卻至室溫，並且由GC-MS進行分析。為進行GC-MS分析，用10% HCl的丙酮溶液酸化一部分反應混合物。數據以GC-MS面積百分比報導於表3中。

表 3
(液相)

組分	GC-MS面積百分比(%)
2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)	8.586
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	2.887
甲酸甲酯	0.420
氯三氟乙烯(CFO-1113)	0.637
三氟乙烯(HFO-1123)	0.0140
甲醇	0.135
吡啶	87.194

實施例 4

實施例 4 說明 2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)在二甲基乙醯胺溶液的合成，以及由此合成獲得的具體反應產物

在 N_2 中，於 80 mL Fisher Porter 管中，加入 2.23 克 (0.034 莫耳) 活性鋅粉、1.21 克 (0.040 莫耳) 多聚甲醛和 30 mL 無水二甲基乙醯胺。將該管冷卻至 -15°C ，並且加入 5.2 克 (0.030 莫耳) 1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)。在 60°C ，將反應混合物攪拌 4.5 小時。反應結束時，反應器壓力從 30 psig 降至 9 psig。將反應混合物冷卻至室溫，並且由 GC-MS 對其進行分析。為進行 GC-MS 分析，用 10% HCl 的丙酮溶液酸化一部分反應混合物。數據以 GC-MS 面積百分比報導於表 4 中。

表 4

(液相)

組分	GC-MS面積百分比(%)
2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇(CF ₃ CClFCH ₂ OH)	5.750
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	2.181
甲酸甲酯	0.181
氯三氟乙烯(CFO-1113)	2.634
三氟乙烯(HFO-1123)	0.029
二甲基乙醯胺	88.463

實施例 5

實施例 5 說明在預處理甲醛情況下，CF₃CClFCH₂OZnCl 在吡啶中的合成，以及由此合成獲得的具體反應產物

在 N₂ 中，於 80 mL Fisher Porter 管中，加入 1.82 克 (0.06 莫耳) 多聚甲醛和 30 mL 無水吡啶。將管加熱至 60°C，並且攪拌 4 小時。將管冷卻至室溫，並且加入 2.24 克 (0.034 莫耳) 活化鋅粉。用 N₂ 吹掃 15 分鐘後，將管冷卻至 -15°C，並且加入 5 克 (0.029 莫耳) 1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (CFC-114a)。然後在 50°C，將反應混合物攪拌 8 小時。反應結束時，反應器壓力從 25 psig 降至 9 psig。將反應混合物冷卻至室溫，並且由 GC-MS 進行分析。為進行 GC-MS 分析，用 10% HCl 的丙酮溶液酸化一部分反應混合物。數據以 GC-MS 面積百分比報導於表 5 中。114a 至 CF₃CClFCH₂OZnCl (作為 CF₃CClFCH₂OH 來分析) 的選擇性增至 78.7%。

表 5(液相)

組分	GC-MS面積百分比(%)
2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)，其代表(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)	12.06
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	3.07
甲酸甲酯	1.02
甲醇	0.102
三氟乙烯(HFO-1123)	0.18
吡啶	83.55

實施例 6

實施例 6 說明用乙酸酐酯化 2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)製得 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ ，以及由此酯化獲得的反應產物。

於 80 mL Fisher Porter 管中，加入 2 克 (0.012 莫耳) $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ (其包含約 15% 乙醚)、1.35 克 (0.0132 莫耳) 乙酸酐和 0.25 克濃硫酸。將混合物在 60°C 攪拌 6 小時。將反應混合物冷卻至室溫，並且由 GC-MS 進行分析。數據以 GC-MS 面積百分比報導於表 6 中。這些結果表明，大於 99% 的 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 已轉變成 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 。

表 6

組分	GC-MS面積百分比(%)
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)	72.55
2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)	0.198
乙酸乙酯	3.12
乙酸	17.24
乙醚	6.19

實施例 7

實施例 7 說明 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 至 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 的直接酯化，以及由此直接酯化獲得的反應產

物。

在室溫，真空蒸發10 mL包含約14% $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 的吡啶溶液，以移除大部分吡啶。然後將2.0克乙酸酐和1 mL DMF加入到所得固體。將混合物在60°C攪拌7小時。將反應混合物冷卻至室溫，並且由GC-MS進行分析。數據以GC-MS面積百分比報導於表7中。

表 7

組分	GC-MS面積百分比(%)
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)	71.8
甲酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OCH}(=\text{O})$)	2.01
2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇 ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)	0.115
乙酸酐	2.61
乙酸	2.58
DMF/吡啶(溶劑)	13.22

實施例 8

實施例8說明乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)至2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的轉化。

將得自實施例7的反應混合物與1克 Na_2CO_3 一起攪拌，以移除酯化步驟中生成的酸。然後加入3莫耳DMF和1.3克Zn。在80 mL Fisher Porter管中，攪拌下使反應在50°C進行2小時，並且在60°C再進行2小時。反應器壓力從0 psig升至13 psig。將反應混合物冷卻至室溫，並且由GC-MS進行分析。數據以GC-MS面積百分比報導於表8中。 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 在反應器液相中變成不可檢出。此結果表明，在上述條件中， $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 已定量轉化成2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。注意到，蒸氣

相樣本對應於包含HFO-1234yf和附加化合物的組合物。

表 8

組分(蒸氣相)	GC-MS面積百分比(%)
2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)	94.48
2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇(CF ₃ CClFCH ₂ OH)	0.115
乙酸酐	1.62
乙酸甲酯	0.815
DMF	1.05
吡啶	2.05
(液相)	
2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)	1.61
乙酸酐	1.45
乙酸甲酯	0.61
DMF	86.24
吡啶	9.98

實施例 9

實施例9說明在二甲基甲醯胺和吡啶混合溶劑中，1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)與多聚甲醛形成(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅(CF₃CClFCH₂OZnCl)的反應。

在 N₂ 中，於 80 mL Fisher Porter 管中，加入 2.2 克 Zn(0.037 莫耳)、0.3 克乙酸鋅(0.0016 莫耳)、2 克(0.067 莫耳)多聚甲醛、15 克無水吡啶和 15 克二甲基甲醯胺。用 N₂ 吹掃 15 分鐘後，將管冷卻至 -15°C，並且加入 5 克(0.029 莫耳)1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)，並且在 50°C 將反應混合物攪拌 2 小時。反應結束時，反應器壓力從 25 psig 降至 5 psig。將反應混合物冷卻至室溫，並且由 GC-MS 進行分析。為進行 GC-MS 分析，用 10% HCl 的丙酮溶液酸化一部分反應混合物。數據以得自 GC-MS 的面積百分比報導於表 9 中(DMF 和吡啶峰排除在積分之外，即存在於樣

本中)。基於 GC-MS 分析， CFC-114a 至 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ (作為 2,3,3,3-四氟丙醇 ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$) 進行分析) 的選擇性為 83%。

表 9(液相)

組分	GC-MS面積百分比
四氟乙烯(TFE)	0.18
乙酸	3.1
甲酸甲酯	0.24
乙酸甲酯	0.68
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	5.18
2,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234yf)	4.61
2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)，其代表(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)	80.1
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)	3.744

實施例 10

實施例 10 說明在溶劑混合物中用乙酸酐將 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 直接酯化成 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 以及由此酯化獲得的反應產物。

從得自實施例 9 的反應混合物中濾去過量的 Zn，然後將濾液加入到 80 mL Fisher Porter 管中，並且加入 4.4 克乙酸酐 (0.043 莫耳)。將混合物在 60°C 攪拌 6 小時。將反應混合物冷卻至室溫，並且由 GC-MS 進行分析。數據以 GC-MS 的面積百分比報導於表 10 中 (DMF、吡啶和乙酸酐排除在積分之外)，即它們存在於最終組合物中。此結果表明，在這些反應條件中，大於 94% 的 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 已轉化成 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 。

表 10(液相)

組分	GC-MS面積百分比
TFE	0.477
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	5.97
3-氯-3,4,4,4-三氟-2-丁酮(CF ₃ CClFCH ₂ C(=O)CH ₃)	2.57
乙基甲基醚	0.83
乙酸甲酯	0.92
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯(CF ₃ CClFCH ₂ OC(=O)CH ₃)	85.3
未知物	2.46

實施例 11

實施例 11 說明在 3:1 的吡啶：DMF 溶劑中由 1,1,1,2-四氟-2,2-二氯乙烷 (CFC-114a) 合成 2,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234yf)。

在 N₂ 中，於 80 mL Fisher Porter 管中，加入 2.1 克金屬 Zn (0.032 莫耳)、0.3 克乙酸鋅 (0.0016 莫耳)、2 克 (0.067 莫耳) 多聚甲醛、30 克無水吡啶。用 N₂ 吹掃 15 分鐘後，將管冷卻至 -15°C，並且加入 5 克 (0.029 莫耳) 1,1-二氯四氟乙烷 (CFC-114a)。然後在 50°C 下將反應混合物攪拌 3 小時。反應結束時，反應器壓力從 25 psig 降至 5.5 psig。在反應混合物冷卻至室溫後，由 GC-MS 對其進行分析。為進行 GC-MS 分析，用 10% HCl 的丙酮溶液酸化一部分反應混合物。將溶劑 (吡啶) 峰排除在積分之外數據以 GC-MS 面積百分比報導於表 11 中。基於 GC-MS 分析，1,1-二氯四氟乙烷至於 CF₃CClFCH₂OZnCl (作為 CF₃CClFCH₂OH 進行分析) 的選擇性為 81%。

從反應混合物中濾去過量的鋅，並且將其加入到 80 mL Fisher Porter 管中。還將 10 mL 無水 DMF 和 3.5 克乙酸酐

(0.034 莫耳)加入到反應器中。將混合物在60℃下攪拌4小時。將反應混合物冷卻至室溫，並且由GC-MS進行分析。數據以GC-MS面積百分比報導於表12中。溶劑(DMF和吡啶)峰排除在積分之外。此結果表明，大于98%的 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 已被轉化，並且至 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CFCI}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 的選擇性為89%。

使10 mL上述反應混合物留在80 mL Fisher Porter管中，並且加入活性鋅粉(1克，0.015 莫耳)。攪拌下使反應在60℃下進行4小時。反應器壓力從6 psig升至15.5 psig。將反應混合物冷卻至室溫，並且由GC-MS分析蒸汽相和液相。數據以GC-MS面積百分比報導。蒸汽相(產物2,3,3,3-四氟丙烯)數據列於表13中，而液相(反應後殘留)數據列於表14中(DMF和吡啶溶劑峰排除在積分之外)。 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 在反應器液相中變得不可檢出。分析表明，至2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFO-1234yf)的選擇性為約94%，並且至1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_8$)的選擇性為約5%。

表 11

液相 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ (作為 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 進行分析)

化合物	GC-MS面積百分比(%)
三氟乙烯(HFO-1123)	1.93
三氟乙醛	1.05
甲醛	0.633
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	12.77
1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)	0.378
甲醇	0.275
甲酸甲酯	0.14

2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇(CF ₃ CClFCH ₂ OH)，其代表(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅(CF ₃ CClFCH ₂ OZnCl)	74.68
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯(CF ₃ CClFCH ₂ OC(=O)CH ₃)	1.648
未知物	6.39

表 12

液相 2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇

化合物	GC-MS面積百分比(%)
三氟乙烯(HFO-1123)	0.68
2,3,3,3-四氟丙烯(HFO1234yf)	0.04
水	2.45
甲醛	0.13
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	8.74
1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)	1.03
乙酸甲酯	0.69
甲酸甲酯	0.17
3-氯-3,4,4,4-四氟-2-丁酮	1.445
乙酸2,3,3,3-四氟丙酯	0.31
2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇(CF ₃ CClFCH ₂ OH)	1.67
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯(CF ₃ CClFCH ₂ OC(=O)CH ₃)	65.39
乙酸酐	3.33
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯 (CF ₃ CFCICH ₂ OCH ₂ OC(=O)CH ₃)	6.47
未知物	7.42

表 13

蒸汽相產物(2,3,3,3-四氟丙烯)

化合物	GC-MS面積百分比(%)
四氟乙烯(TFE)	0.08
三氟乙烯(HFO-1123)	5.84
1,1,1-三氟乙烷	0.02
2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)	79.93
三氟氯乙烯(CFO-1113)	0.06
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	9.10
1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷	0.05
1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷(C ₆ H ₄ F ₈)	4.00
甲酸甲酯	0.04
乙酸	0.19
乙酸2,3,3,3-四氟丙酯	0.1
未知物	0.85

表 14

液相(反應後殘留)

化合物	GC-MS面積百分比(%)
三氟乙烯(HFO-1123)	0.98
1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)	0.49
2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)	36.85
水	8.26
甲醇	0.25
乙酸	3.47
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	20.45
乙酸甲酯	2.10
甲酸甲酯	0.32
1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷(C ₆ H ₄ F ₈)	7.91
乙酸2,3,3-三氟-2-丙烯-1-酯	2.02
乙酸2,3,3,3-四氟丙酯	2.92
甲基乙基醚	1.462
乙酸酐	7.245
未知物	5.27

實施例 12

實施例 12 說明在 1:1 的吡啶：DMF 溶劑中由 1,1,1,2-四氯-2,2-二氯乙烷 (CFC-114a) 合成 2,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234yf)。

在 N₂ 中，於 80 mL Fisher Porter 管中，加入 2.1 克金屬鋅 (0.032 莫耳)、0.3 克乙酸鋅 (0.0016 莫耳)、2 克 (0.067 莫耳) 多聚甲醛、0.2 克乙酸二(氫化烷基)二甲基銨和 30 克無水吡啶。用 N₂ 吹掃 15 分鐘後，將管冷卻至 -15°C，並且加入 5 克 (0.029 莫耳) 1,1-二氯四氟乙烷 (CFC-114a) 然後在 50°C 將反應混合物攪拌 3 小時。反應結束時，反應器壓力從 23 psig 降至 5.5 psig。將反應混合物冷卻至室溫，並且由 GC-MS 進行分析。為進行 GC-MS 分析，用 10% HCl 的丙酮溶液酸化一部分反應混合物。DMF 和吡啶溶劑排除在積分之外。

數據以得自 GC-MS 數據的面積百分比報導於表 15 中。基於 GC-MS 分析，CFC-114a 至 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ (作為 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 進行分析) 的選擇性為約 85%。

將 10 mL 反應混合物過濾，並且加入到 80 mL Fisher Porter 管中。還將 10 mL 無水 DMF 和 3.5 克乙酸酐 (0.034 莫耳) 加入到反應器中。將混合物在 60°C 攪拌 4 小時。將反應混合物冷卻至室溫，並且由 GC-MS 進行分析。數據以得自 GC-MS 數據的面積百分比報導於表 16 中。DMF 和吡啶溶劑峰排除在積分之外。此結果表明，大於 98% 的 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 被轉化，並且 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 的選擇性為約 95%

在 80 mL Fisher Porter 管中，用 2 克 Na_2CO_3 處理反應混合物在濾去 Na_2CO_3 後，加入活性鋅粉 (1 克，0.015 莫耳)。在 80 mL Fisher Porter 管中，攪拌下使反應在 60°C 進行 4 小時。反應器壓力從 5 psig 升至 18 psig 將反應混合物冷卻至室溫，並且由 GC-MS 分析液相和蒸汽相。數據以 GC-MS 面積百分比報導。蒸氣相 (產物 2,3,3,3-四氟丙烯) 結果列於表 17 中，而液相 (反應後殘留) 結果報導於表 18 中 (DMF 和吡啶溶劑峰排除在積分之外)。大於 99% 的 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 和大於 95% 的 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 被轉化。分析表明，HFO-1234yf 的選擇性為約 98%，而 1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_8$) 的選擇性為約 0.1%。

表 15

液相 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ (作為 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 進行分析)

化合物	GC-MS面積百分比(%)
三氟乙烯(HFO-1123)	1.06
三氟乙醛	0.09
2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)	0.03
甲醛	0.85
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	8.33
1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)	1.55
二甲基醚	0.14
甲酸甲酯	0.55
甲酸乙酯	0.20
2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)，其代表(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)	85.70
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)	0.285
乙酸酐	0.10
未知物	0.656

表 16

液相 乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯

化合物	GC-MS面積百分比(%)
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	3.17
1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)	0.62
乙酸甲酯	0.72
甲酸乙酯	0.10
甲酸甲酯	0.43
乙酸	15.06
3-氯-3,4,4,4-四氟-2-丁酮	0.32
2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)	1.74
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)	68.00
乙酸酐	0.886
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯 ($\text{CF}_3\text{CFClCH}_2\text{OCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)	7.63
未知物	1.32

表 17

蒸氣相產物(2,3,3,3-四氟丙烯)

化合物	GC-MS面積百分比(%)
三氟乙烯(HFO-1123)	0.72
2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)	97.46
水	0.04
氯三氟乙烯(CFO-1113)	0.06
1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷(C ₆ H ₄ F ₈)	0.1
甲酸甲酯	0.08
乙酸甲酯	0.1
未知物	0.1

表 18

液相(反應後殘留)

化合物	GC-MS面積百分比(%)
三氟乙烷(HFO-1123)	0.03
2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)	35.26
水	0.20
甲酸乙酯	0.26
乙酸乙酯	0.24
乙酸	11.73
2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)	5.89
乙酸甲酯	2.10
甲酸甲酯	1.0
1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷(C ₆ H ₄ F ₈)	0.25
2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇(CF ₃ CClFCH ₂ OH)	0.22
乙酸2,3,3-三氟-2-丙烯-1-醇酯	1.04
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯(CF ₃ CClFCH ₂ OC(=O)CH ₃)	0.70
乙酸2,3,3,3-四氟丙酯	0.42
乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯(CF ₃ CFCICH ₂ OCH ₂ OC(=O)CH ₃)	2.27
乙酸酐	12.4
吡啶基乙酮	15.58
二甲基乙醯胺	3.00
未知物	7.49

注意到，上文一般性描述或實施例中所描述的行為不是所有都是必須的，一部分具體行為不是必需的，並且除了

所描述的那些以外，還可實施一個或多個其它行為。此外，所列行為的順序不必是實施它們的順序。

在上述說明書中，已參考具體的實施方案描述了不同概念。然而，本領域的普通技術人員認識到，在不脫離如下文申請專利範圍中所述的本發明範疇的情況下，可進行各種修改和變化。因此，說明書和圖式被認為是例證性的而非限制性的，並且所有此類修改均旨在包括於本發明的範疇內。

上文已結合具體的實施方案描述了有益效果、其他優點以及問題的解決方案。然而，有益效果、優點、問題的解決方案、以及可致使任何有益效果、優點或解決方案產生或變得更顯著的任何特徵不可解釋為是任何或所有申請專利範圍的關鍵、必需或基本特徵。

應當認識到，為清楚起見，本文不同實施方案的上下文中所描述的某些特點也可在單個實施方案中以組合方式提供。反之，為簡化起見，在單個實施方案上下文中所描述的多個特點也可以分別提供，或以任何子組合的方式提供。此外，範圍描述的相關數值包括該範圍各者及範圍內的每個值。

如本文所用，術語「包含」、「包括」、「具有」或它們的任何其它變型均旨在涵蓋非排他性的包括。例如，包括要素列表的製程、方法、製品或設備不必僅限於那些要素，而是可以包括未明確列出的或該製程、方法、製品或設備所固有的其他要素。此外，除非有相反的明確說明，

「或」是指包含性的「或」，而不是指排他性的「或」。例如，以下任何一種情況均滿足條件A或B：A是真實的(或存在的)且B是虛假的(或不存在的)，A是虛假的(或不存在的)且B是真實的(或存在的)，以及A和B都是真實的(或存在的)。

同樣，使用「一個」或「一種」來描述本文所描述的要素和組分。這樣做僅僅是為了方便，並且對本發明的範圍提供一般性的意義。這種描述應被理解為包括一個或至少一個，並且該單數也包括複數，除非很明顯地另指他意。

除非另行定義，否則本文所用的所有技術與科學用語的含義與本發明所屬領域的普通技術人員通常理解的一樣。儘管與本文所描述的方法和材料類似或等同的方法和材料也可用於本發明實施方案的實施或測試中，但是下文描述了合適的方法和材料。除非引用具體段落，否則本文提及的所有出版物、專利申請、專利以及其他參考文獻均以全文引用方式併入本文。如發生矛盾，以本說明書所包括的定義為準。此外，材料、方法和實施例僅是例示性的，並不旨在進行限制。

【圖式簡單說明】

圖1是顯示用於由CFC-114a製備HFO-1234yf的不同反應的示意圖。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98 134 421

CNK 8/4 (2006.01)

※ 申請日：98. 10.0 9

※IPC 分類：

CNK 2/8 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含 2,3,3,3-四氟丙烯、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇、乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯或(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅的組合物

COMPOSITIONS COMPRISING 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE,
2-CHLORO-2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPANOL, 2-CHLORO-2,3,3,3-
TETRAFLUORO-PROPYL ACETATE OR ZINC (2-CHLORO-2,3,3,3-
TETRAFLUOROPROPOXY) CHLORIDE

二、中文發明摘要：

包含 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 、和 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 的組合物可用於製備 HFO-1234yf 的方法。包含 HFO-1234yf 的組合物可包含至少一種附加化合物，該附加化合物選自下述所成組群：CFC-114a(2-二氯-1,1,1,2-四氟乙烷， CCl_2FCF_3)、HCFC-124(2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷， CF_3CHFCl)、HFC-143a(1,1,1-三氟乙烷， CF_3CH_3)、CFO-1113(2-氯-1,1,2-三氟乙烯， $\text{CClF}=\text{CF}_2$)、HFO-1123(1,1,2-三氟乙烯， $\text{CHF}=\text{CF}_2$)、HFO-1132a(1,1-二氟乙烯， $\text{CH}_2=\text{CF}_2$)、TFE(四氟乙烯， $\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、HCFO-1122(2-氯-1,1-二氟乙烯， $\text{CHCl}=\text{CF}_2$)、3,4,4,4-四氟-2-丁酮($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CHF}\text{CF}_3$)、乙醯氟($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{F}$)、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、(2-

氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)、乙酸
 2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯($\text{CF}_3\text{CFC1CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}$
 $(=\text{O})\text{CH}_3$)、1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_8$)、乙
 酸2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、二甲基甲醯
 胺(DMF, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、乙酸乙酯
 $(\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、1-氯-1-氟-2-三氟乙烷(CHClFCF_3)、乙
 酸($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$)、乙醚($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、乙酸酐
 $(\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3)$ 、乙酸甲酯($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$)、二
 甲基乙醯胺($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、甲醇(CH_3OH)、乙醇
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ 、甲酸甲酯($\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}_3$)、吡啶、嘧啶、N-
 甲基吡咯啉、N-甲基哌啶、六甲基磷酸醯胺、四氫呋喃、
 1,4-二氧雜環己烷、N-甲基吡咯烷酮、二甲亞碲、乙腈、
 苯腈，以及它們的混合物。除了其它用途以外，包含
 HFO-1234yf的組合物有用於作為冷凍冷藏、空調和熱力泵
 體系中的熱傳遞組合物。

三、英文發明摘要：

Compositions comprising $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$,
 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$, and $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ are useful
 in processes to make HFO-1234yf. Compositions comprising
 HFO-1234yf may comprise at least one additional compound
 selected from the group consisting of CFC-114a (2-
 dichloro-1,1,1,2-tetrafluoroethane, CCl_2FCF_3), HCFC-124
 (2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoroethane, CF_3CHFCl), HFC-143a

(1,1,1-trifluoroethane, CF_3CH_3), CFO-1113 (2-chloro-1,1,2-trifluoroethene, $\text{CClF}=\text{CF}_2$), HFO-1123 (1,1,2-trifluoroethene, $\text{CHF}=\text{CF}_2$), HFO-1132a (1,1-difluoroethene, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$), TFE (tetrafluoroethene, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$), HCFO-1122 (2-chloro-1,1-difluoroethene, $\text{CHCl}=\text{CF}_2$), 3,4,4,4-tetrafluoro-2-butanone ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CHF}\text{CF}_3$), acetyl fluoride ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{F}$), 2-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropanol ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$), 2-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropyl acetate ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$), Zinc (2-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropoxy) chloride ($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$), 2-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropoxy methyl acetate ($\text{CF}_3\text{CFC}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$), 1,3-bistrifluoromethyl-1,3-difluorocyclobutane ($\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_8$), 2,3,3,3-tetrafluoropropyl acetate ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$), dimethylformamide (DMF, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$), pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), ethyl acetate, (CHClFCF_3), acetic acid ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$), diethyl ether ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), acetic anhydride ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$), methyl acetate ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$), dimethylacetamide ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$), methanol (CH_3OH), ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), methyl formate ($\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}_3$), pyrazine, pyrimidine, N-methylpyrrolidine, N-methylpiperidine, hexamethylphosphoramide, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, N-methyl pyrrolidinone, dimethyl sulfoxide, acetonitrile, benzonitrile, and mixtures thereof. Compositions comprising HFO-1234yf are useful, among other uses, as heat transfer compositions for use in refrigeration, air-conditioning and heat pump systems.

七、申請專利範圍：

1. 一種包含HFO-1234yf和至少一種附加化合物的組合物，
該附加化合物選自下述所成組群：CFC-114a(2-二氯-1,1,1,2-四氟乙烷， CCl_2FCF_3)、HCFC-124(2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷， CF_3CHFCl)、HFC-143a(1,1,1-三氟乙烷， CF_3CH_3)、CFO-1113(2-氯-1,1,2-三氟乙烯， $\text{CClF}=\text{CF}_2$)、HFO-1123(1,1,2-三氟乙烯， $\text{CHF}=\text{CF}_2$)、HFO-1132a(1,1-二氟乙烯， $\text{CH}_2=\text{CF}_2$)、TFE(四氟乙烯， $\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、HCFO-1122(2-氯-1,1-二氟乙烯， $\text{CHCl}=\text{CF}_2$)、3,4,4,4-四氟-2-丁酮($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CHF}\text{CF}_3$)、乙醯氟($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{F}$)、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、(2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基)氯化鋅($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$)、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯($\text{CF}_3\text{CFCI}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_8$)、乙酸2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、二甲基甲醯胺(DMF， $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$)、1-氯-1-氟-2-三氟乙烷(CHClFCF_3)、乙酸($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$)、乙醚($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、乙酸酐($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、乙酸甲酯($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$)、二甲基乙醯胺($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、甲酸甲酯($\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}_3$)、吡嗪、嘧啶、N-甲基吡咯啶、N-甲基哌啶、六甲基磷酸醯胺、四氫呋喃、1,4-二氧雜環己烷、N-甲基吡咯烷酮、二甲亞碲、

乙腈、苄腈，以及它們的混合物。

2. 如申請專利範圍第1項的組合物，其中該附加化合物包括四氟乙烯、1,1,二氟乙烯、三氟乙烯和2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)。
3. 如申請專利範圍第1項的組合物，其中該附加化合物包括2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、乙酸酐、乙酸甲酯、DMF和吡啶。
4. 如申請專利範圍第1項的組合物，其中該附加化合物包括 TFE、HFO-1123、HFC-143a、CFO-1113、HCFC-124、CFC-114a、1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷、甲酸甲酯、乙酸和乙酸2,3,3,3-四氟丙酯。
5. 如申請專利範圍第1項的組合物，其中該附加化合物包括 HFO-1123、水、CFO-1113、1,3-二(三氟甲基)-1,3-二氟環丁烷、甲酸甲酯和乙酸甲酯。
6. 一種組合物，該組合物包含：
 - a. $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ ；和
 - b. 至少一種溶劑。
7. 如申請專利範圍第6項的組合物，該組合物還包含至少一種附加化合物，該附加化合物選自下述所成組群：HFO-1234yf、CFC-114a、HCFC-124、CFO-1113、HFO-1123、HFO-1132a、TFE、HCFO-1122、二甲基乙醯胺、甲醇、乙酸甲酯、甲酸甲酯、DMF、吡啶、乙酸乙酯、乙酸、乙醚、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯，以及它們

的混合物。

8. 如申請專利範圍第7項的組合物，其中該附加化合物包括HCFC-124和甲醇。
9. 如申請專利範圍第7項的組合物，其中該附加化合物包括2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)、甲酸甲酯、氯三氟乙烯(CFO-1113)、三氟乙烯(HFO-1123)和甲醇。
10. 如申請專利範圍第7項的組合物，其中該附加化合物包括2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)、甲酸甲酯、氯三氟乙烯(CFO-1113)和三氟乙烯(HFO-1123)。
11. 一種組合物，該組合物包含：
 - a. $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ ；和
 - b. 至少一種溶劑。
12. 如申請專利範圍第11項的組合物，該組合物還包含至少一種附加化合物，該附加化合物選自下述所成組群：
HFO-1234yf、CFC-114a、HCFC-124、CFO-1113、HFO-1123、HFO-1132a、TFE、HCFO-1122、甲醇、乙酸甲酯、甲酸甲酯、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、吡啶、乙酸乙酯、乙酸、乙醚、乙酸酐、甲醛、3-氯-3,4,4,4-三氟-2-丁酮、乙酸2,3,3,3-四氟丙酯、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OCH}(=\text{O})$ 、乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ ，以及它們的混合物。
13. 如申請專利範圍第12項的組合物，其中該附加化合物包括2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、乙酸乙酯、

乙酸和乙醚。

14. 如申請專利範圍第12項的組合物，其中該附加化合物包括甲酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OCH(=O)}$)、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$)、乙酸酐和乙酸。
15. 如申請專利範圍第12項的組合物，其中該附加化合物包括TFE、HCFC-124、3-氯-3,4,4,4-三氟-2-丁酮、乙基甲基醚和乙酸甲酯。
16. 如申請專利範圍第12項的組合物，其中該附加化合物包括HFO-1123、HFO-1234yf、水、甲醛、HCFC-124、CFC-114a、乙酸甲酯、甲酸甲酯、3-氯-3,4,4,4-四氟-2-丁酮、乙酸2,3,3,3-四氟丙酯、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇、乙酸酐和乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯。
17. 如申請專利範圍第12項的組合物，其中該附加化合物包括HCFC-124、CFC-114a、乙酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸甲酯、乙酸、3-氯-3,4,4,4-四氟-2-丁酮、2-氯-2,3,3,3-四氟丙醇、乙酸酐和乙酸2-氯-2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯。
18. 一種組合物，該組合物包含：
 - a. $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OZnCl}$ ；和
 - b. 至少一種溶劑。
19. 如申請專利範圍第18項的組合物，該組合物還包含至少一種附加化合物，該附加化合物選自下述所成組群：HFO-1234yf、CFC-114a、HCFC-124、CFO-1113、HFO-1123、HFO-1132a、TFE、HCFO-1122、甲醇、乙酸甲酯、甲酸甲酯、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、吡啶、

乙酸乙酯、乙酸、乙醚、甲醛、三氟乙醛、
 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、乙酸 2-氯-
 2,3,3,3-四氟丙氧基甲酯($\text{CF}_3\text{CFCI}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)，
 以及它們的混合物。

20. 如申請專利範圍第19項的組合物，其中該附加化合物包括 HCFC-124、甲酸甲酯、甲醇和 HFO-1123。
21. 如申請專利範圍第19項的組合物，其中該附加化合物包括 TFE、乙酸、甲酸甲酯、乙酸甲酯、HCFC-124、HFO-1234yf 和 乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯($\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)。
22. 如申請專利範圍第19項的組合物，其中該附加化合物包括 HFO-1123、三氟乙醛、甲醛、HCFC-124、CFC-114a、甲醇、甲酸甲酯和 乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯。
23. 如申請專利範圍第19項的組合物，其中該附加化合物包括 HFO-1123、三氟乙醛、HFO-1234yf、甲醛、HCFC-124、CFC-114a、甲醇、二甲基醚、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸 2-氯-2,3,3,3-四氟丙酯和 乙酸酐。
24. 如申請專利範圍第1項的組合物，該組合物包含大於0重量%至小於1重量%的至少一種附加化合物。
25. 如申請專利範圍第6、11或18項的組合物，其中該溶劑選自下述所成組群：烷基直鏈胺或環胺、二烷基直鏈胺或環胺、或三烷基直鏈胺或環胺；吡啶或烷基取代的吡啶、吡咩、嘧啶；亞砷、醚、烷基腈或芳腈、六甲基磷酸鹽胺；醇；酯、二甲基甲鹽胺、四氫呋喃、二甲基乙

鹽胺、1,4-二氧雜環己烷和N-甲基吡咯烷酮，以及它們的混合物。

26. 如申請專利範圍第25項的組合物，其中該溶劑選自下述所成組群：甲醇、乙醇、甲酸甲酯、DMSO、乙腈、苄腈，以及它們的混合物。

27. 如申請專利範圍第25項的組合物，其中該溶劑選自下述所成組群：二甲基乙鹽胺、二甲基甲鹽胺、吡啶，以及它們的混合物。

八、圖式：

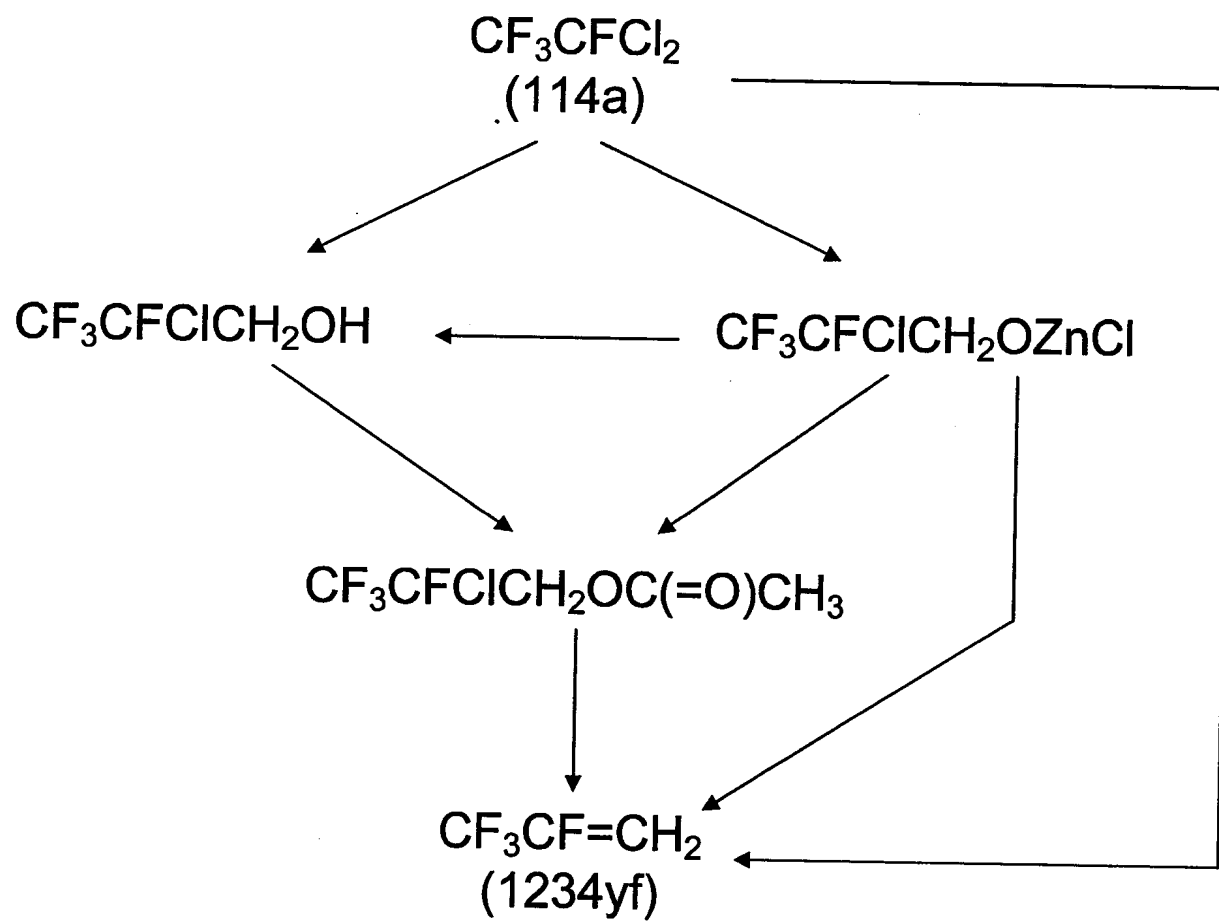


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)