



# (12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 107848918 B

(45) 授权公告日 2021.12.21

(21) 申请号 201680046175.3

(22) 申请日 2016.08.04

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107848918 A

(43) 申请公布日 2018.03.27

(30) 优先权数据  
62/202382 2015.08.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.02.06

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/045573 2016.08.04

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/027323 EN 2017.02.16

(73) 专利权人 科慕埃弗西有限公司  
地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M.J.纳帕 彭晟 V.A.佩特罗夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 王伦伟 周齐宏

(51) Int.Cl.  
C07C 17/358 (2006.01)  
C07C 21/18 (2006.01)

(56) 对比文件  
W0 2015059500 A1, 2015.04.30  
W0 2015059500 A1, 2015.04.30  
FR 2989374 A1, 2013.10.18  
CN 102892736 A, 2013.01.23  
CN 102884030 A, 2013.01.16  
CN 103755519 A, 2014.04.30  
W0 2011158790 A1, 2011.12.22

审查员 王婷

权利要求书1页 说明书8页

## (54) 发明名称

使Z-1336mzz催化异构化为E-1336mzz

## (57) 摘要

本发明公开了一种用于(i)由Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(Z-HF0-1336mzz)产生E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(E-HF0-1336mzz)的方法,该方法包括以下步骤:(a)提供包含Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的起始材料,(b)使起始材料与合适的催化剂在反应区中接触,以产生E-HF0-1336mzz;并且任选地,(c)回收所述E-HF0-1336mzz。该方法可在气相或在液相中进行并且作为分批方法或作为连续方法。

1. 一种用于使Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯异构化为E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法,所述方法包括:

(a) 提供包含Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的起始材料;

(b) 使所述起始材料与合适的催化剂在反应区中接触,以产生E-HF0-1336mzz;并且任选地,

(c) 回收所述E-HF0-1336mzz,

其中,当所述接触步骤在气相中进行时,催化剂包含铬以及少于40重量%的氧化铝;

其中,当所述接触步骤在液相中进行时,催化剂包含金属卤化物,其中该金属卤化物是卤化铝、卤化锑、卤化锡、卤化钽、卤化钛、卤化铌、卤化钼、卤化铁、氟化的卤化铬、或它们的组合。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述接触步骤在气相中进行。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述接触步骤在液相中进行。

4. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括回收所述E-HF0-1336mzz。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中所述催化剂包含氟氧化铬。

6. 根据权利要求3所述的方法,其中所述催化剂含有SbCl<sub>5</sub>、SbCl<sub>3</sub>、SbF<sub>5</sub>、SnCl<sub>4</sub>、TaCl<sub>5</sub>、TiCl<sub>4</sub>、NbCl<sub>5</sub>、MoCl<sub>6</sub>、FeCl<sub>3</sub>、SbCl<sub>5</sub>的氟化物类、SbCl<sub>3</sub>的氟化物类、SnCl<sub>4</sub>的氟化物类、TaCl<sub>5</sub>的氟化物类、TiCl<sub>4</sub>的氟化物类、NbCl<sub>5</sub>的氟化物类、MoCl<sub>6</sub>的氟化物类、FeCl<sub>3</sub>的氟化物类、或它们的组合。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述起始材料为Z-1336mzz。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述起始材料包含Z-1336mzz和E-1336mzz。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中E-1336mzz的收率为至少90摩尔%。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中在所得的产物中存在未反应的Z-1336mzz,并且其中将此类未反应的Z-1336mzz与所得的产物分离并且再循环到所述反应区。

## 使Z-1336mzz催化异构化为E-1336mzz

### 技术领域

[0001] 本公开涉及用于使Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯催化异构化以产生E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法。

### 背景技术

[0002] HF0-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(也称为HF0-1336mzz或1336mzz)具有适于在诸如空调、冷却器、热泵和有机朗肯循环的应用中用作制冷剂或工作流体,以及用于泡沫应用的性能特性。HF0-1336mzz具有零臭氧损耗潜势和较低的全球变暖潜能值,这是用作或用于制冷剂 and 泡沫膨胀剂的可取属性。

[0003] HF0-1336mzz可作为两种构型异构体,即顺式-或Z-异构体和反式-或E-异构体中的一种存在。制备HF0-1336mzz的方法为已知的,并且该方法产生两种异构体的混合物。每种异构体具有不同的性质,因此,根据用途或应用,可以优选一种或另一种异构体。

[0004] 因为产生HF0-1336mzz的方法提供异构体的混合物,可能有时仅期望一种异构体。具体地讲,可能仅期望E-异构体。另选地,可能仅期望Z-异构体。

[0005] WO 2015/059500公开了使用低钠(少于800ppm)基于氧化铝催化剂将Z-1336mzz异构化为E-1336mzz的方法。

[0006] 美国专利No.8,426,655和8,461,401公开了制备HF0-1336mzz的方法,该方法起始于四氯化碳和乙烯,并且加入更多的四氯化碳和HF。生产了1336mzz异构体的混合物。其中,公开了对顺式-异构体或Z-异构体的偏好。这些专利公开了在蒸气相反应器中用选自卤化金属氧化物、路易斯酸金属卤化物和零价金属的催化剂使E-1336mzz异构化为Z-1336mzz。

[0007] 仍然存在生产E-HF0-1336mzz的价值。

### 发明内容

[0008] 本文公开了通过使HF0-1336mzz的顺式-异构体(Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯)异构化而产生HF0-1336mzz的反式-异构体(E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯)的方法。

[0009] Z-HF0-1336mzz可通过与合适的催化剂接触而被异构化为E-HF0-1336mzz。异构化可在液相或在气相中进行。异构化方法可作为分批方法或作为连续方法进行。所述方法可通过回收E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(E-1336mzz)的步骤补充。

[0010] 前述和下述说明仅为示例性和解释性的,不构成对所附权利要求限定的本发明的限制。

### 具体实施方式

[0011] 在解决下面描述的实施方案的细节之前,对一些术语进行定义或澄清。

[0012] 如本文所用,术语“包括”、“包含”、“含有”、“具有”或其任何其它的它们的变型旨在涵盖非排他性包含。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或装置不必仅局限于那些要素,而是可包括未明确列举或此类工艺、方法、制品或装置固有的其它要素。此外,除非有明

确相反的规定,否则“或”是指包括性的或不是排他性的或。例如,条件A或B满足下列条件之一: 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两者都为真(或存在)。

[0013] 此外,使用“一个”或“一种”来描述本文所述的要素和组分。这只是为了方便起见,并且给出了本发明范围的一般意义。该描述应该被理解为包括一个或至少一个,并且单数也包括复数,除非显然有另外地含义。

[0014] 除非另有定义,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。尽管类似于或等同于本文所描述的方法和材料的方法和材料可用于本方面的实施方案的实践或测试中,但是在下面描述了合适的方法和材料。除非引用特定的段落,否则所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全文以引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书(包括定义)为准。此外,材料、方法和实施例仅为示例性的且并非意在限定。

[0015] 当量、浓度或其它值或参数以范围、优选范围或优选上限值和/或优选下限值的列表形式给出时,其应理解为具体地公开由任何范围上限或优选值和任何范围下限或优选值的任何一对所构成的所有范围,无论范围是否被单独地公开。凡在本文中给出某一数值范围之处,该范围均旨在包括其端点,以及在该范围内的所有整数和分数,除非另行指出。另选地,如果相对术语诸如“少于”、“大于”等用于定义量、浓度、或其它值或参数,所述值排除在外。

[0016] 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或HF0-1336mzz(其各自可在本文互换使用并且同义)可作为两种构型异构体E或Z(其中E为反式-异构体并且Z为顺式异构体)中的一种存在。如本文所用,HF0-1336mzz或1336mzz是指异构体E-HF0-1336mzz或Z-HF0-1336mzz,以及此类异构体的任意组合或混合物。

[0017] E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或E-HF0-1336mzz或E-1336mzz可在本文互换使用并且同义,并且均指1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的顺式异构体。

[0018] Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或Z-HF0-1336mzz或Z-1336mzz可在本文互换使用并且同义,并且均指1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的反式异构体。

[0019] 本公开提供使Z-1336mzz异构化形成E-1336mzz的方法。该方法包括使Z-1336mzz与合适的催化剂在反应区中接触,以产生包含E-1336mzz的产物。该异构化方法可使用众所周知的化学工程实践(包括连续、半连续或分批操作)在液相或气相中实施。

[0020] HF0-1336mzz可通过使 $\text{CF}_3\text{-CCl=CCl-CF}_3$ 与氢气在催化剂存在下接触来制备,例如,如美国专利No.7,795,482和8,399,721中有所公开。

[0021] HF0-1336mzz可通过使 $\text{CF}_3\text{-CHCl}_2$ 与铜在酰胺溶剂和2,2'-联吡啶存在下接触来制备,如美国专利No.8,436,216中有所公开。

[0022] HF0-1336mzz可通过如下制备:(1)使 $\text{CCl}_3\text{-CF}_3$ 与氢气在包含钨的催化剂存在下接触,以产生1316mxx(2,3-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯);(2)使1316mxx与氢气在含有铜、镍、铜-镍、或铜-钨的催化剂存在下接触,以提供E-或Z-1326mxz(1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯-2-丁烯);并且(3)使1326mxz与碱金属氢氧化物的水溶液在烷基季铵盐存在下接触,以提供包含六氟-2-丁炔的混合物;并且(4)使六氟-2-丁炔与氢气和催化剂接触,如WO 2015/120250中所公开的那样。

[0023] HF0-1336mzz可通过如下制备：(1)使3,3,3-三氟-1-丙烯与四氯化碳接触，以提供2,4,4,4-四氯-1,1,1-三氟丁烷；并且(2)接触2,4,4,4-四氯-1,1,1-三氟丁烷，如WO 2015/142981中所公开的那样。

[0024] 在制备HF0-1336mzz的任意方法中，可产生Z-异构体和E-异构体的混合物。可例如通过蒸馏将Z-1336mzz与混合物分离。任意方法产生的Z-1336mzz可充当本文所公开方法的起始材料。另选地可使用E-1336mzz和Z-1336mzz的混合物。

[0025] 在本公开的一些实施方案中，用于异构化的合适催化剂包含铬。在本发明的一些实施方案中，合适的催化剂包含氟氧化铬。在一个实施方案中，氟氧化铬由式 $\text{Cr}_2\text{O}_x\text{F}_y$ （其中 $x+y/2=3$ ）表示。在另一个实施方案中，氟氧化铬由式 $\text{CrOF}$ 表示。通常，在气相异构化方法中使用氟氧化铬催化剂。

[0026] 包含氟氧化铬的合适的催化剂还可包含其它金属，诸如但不限于金属、氧化物、卤化物、卤氧化物形式或呈其它无机盐的钴、锰、镍、铁。可存在载体，诸如 $\text{AlF}_3$ 或碳。

[0027] 本发明实施方案中所用的碳可来自于任何以下来源：木材、泥炭、煤、椰子壳、骨、褐煤、石油基残渣和糖。可使用的可商购获得的碳包括以下述商标出售的那些：Barneby& Sutcliffe<sup>TM</sup>、Darco<sup>TM</sup>、Nucharm<sup>TM</sup>、Columbia JXN<sup>TM</sup>、Columbia LCK<sup>TM</sup>、Calgon<sup>TM</sup> PCB、Calgon<sup>TM</sup> BPL、Westvaco<sup>TM</sup>、Norit<sup>TM</sup>、Takeda<sup>TM</sup>和Barnaby Cheny NB<sup>TM</sup>。

[0028] 碳的实施方案包括非酸洗和酸洗碳两者。在本发明的一些实施方案中，碳可通过用诸如 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、以及它们的组合的酸对碳进行处理来制备。酸处理通常足以提供含有少于1000ppm灰分的碳。对碳的一些合适的酸处理描述于美国专利No. 5,136,113中。

[0029] 在本发明的一些实施方案中，碳为活性炭。在本发明的一些实施方案中，碳为非酸洗活性炭。在本发明的一些实施方案中，碳为酸洗活性炭。碳可为任意形式，诸如粉末、颗粒、或丸粒。

[0030] 氟氧化铬可通过任何可用方法，此类，例如通过用氟化剂诸如 $\text{HF}$ 、 $\text{CCl}_3\text{F}$ 、 $\text{COF}_2$ 或氢氟烃对三氧化二铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )进行处理制得。制备氟氧化铬的其它非限制性方法是已知的，并且所选方法公开于例如美国专利No. 8,822,739和其中公开的参考文献中。

[0031] 在本发明的一些实施方案中，合适的催化剂包含金属改性的三氧化二铬或金属改性的氟氧化铬。通常，在气相异构化方法中使用金属改性的三氧化二铬催化剂或金属改性的氟氧化铬催化剂。在本发明的一些实施方案中，此类金属选自镁（例如氟化镁）、VIIB族金属（例如锰）、IIIB族金属（例如镧）和锌。在使用时，此类金属通常作为卤化物（例如氟化物）、氧化物和/或氧卤化物存在。在本发明的一些实施方案中，这些金属承载在三氧化二铬或氟氧化铬上。

[0032] 在一个实施方案中，反应在液相中进行。可使用任何液相异构化催化剂。非穷列举表包括路易斯酸、金属卤化物、金属氧化物、或它们中两种或更多种的组合。例如，金属卤化物可为IVB族金属卤化物、VB族金属卤化物、或它们中两种或更多种的组合。

[0033] 液相聚合催化剂的非排他性示例包括卤化硼、卤化铝、卤化锑、卤化锡、卤化钽、卤化钛、卤化铌、卤化钼、卤化铁、氟化的卤化铬、或它们的组合。卤化物包括氟化物、氯化物、溴化物、碘化物。液相异构化催化剂的具体非排他性示例含有 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{TaF}_5$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{NbF}_5$ 、 $\text{MoCl}_6$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 的氟化物类、 $\text{SbCl}_3$ 的氟化物类、 $\text{SnCl}_4$ 的

氟化物类、 $\text{TaCl}_5$ 的氟化物类、 $\text{TiCl}_4$ 的氟化物类、 $\text{NbCl}_5$ 的氟化物类、 $\text{MoCl}_6$ 的氟化物类、 $\text{FeCl}_3$ 的氟化物类、或它们的组合。金属氯化物的“氟化物类”在本文意指金属氯化物中的一个或多个氯原子被氟原子替代。

[0034] 在某些实施方案中,液相异构化催化剂为 $\text{BZ}_3$ 或含有 $\text{BZ}_3$ ,其中每个 Z独立地为Br、F或Cl。在某些实施方案中,液相异构化催化剂为 $\text{AlZ}_3$ 或含有 $\text{AlZ}_3$ ,其中每个Z独立地为Br、F或Cl,前提条件是Z不可完全为 F。

[0035] 在一个具体实施方案中, $\text{AlZ}_3$ 具有式 $\text{AlCl}_x\text{F}_y$ (混合的卤化铝),即氯氟化铝,其中在式 $\text{AlCl}_x\text{F}_y$ 中卤原子总数x加上y等于3,在式 $\text{AlCl}_x\text{F}_y$ 中x 的范围为约0.05至2.95并且y的范围为约2.95至0.05。氯氟化铝催化剂制备的细节公开于美国专利No.5,162,594中,其以引用方式并入本文。

[0036] 在某些实施方案中,液相异构化催化剂含有 $\text{MCl}_{5-n}\text{F}_n$ ,其中M=Sb或 Ta,其中n=0-5。含有 $\text{MCl}_{5-n}\text{F}_n$ 的催化剂包括 $\text{MCl}_{5-n}\text{F}_n$ 或承载在 $\text{AlF}_3$ 或碳上的 $\text{MCl}_{5-n}\text{F}_n$ ,其中n=0-5。在一个实施方案中,催化剂为五氟化锑。在一个实施方案中,催化剂为五氯化锑。在一个实施方案中,催化剂为五氟化钽。在一个实施方案中,催化剂为五氯化锑。任选地,液相法可在HF存在下进行。

[0037] 使Z-1336mzz异构化的方法包括使Z-1336mzz与合适的催化剂在反应区中接触,以产生包含E-1336mzz的产物。异构化方法可在液相或气相中实施。

[0038] 在一个实施方案中,提供了用合适的催化剂在反应区中气相中用于使Z-1336mzz异构化为E-1336mzz的方法。

[0039] 在气相中使用的合适的催化剂可例如为丸粒、粉末或颗粒形式。此类催化剂的形式并非关键。上文描述了合适的催化剂。例如,在气相中使用的合适的催化剂为含有铬的催化剂。在一个实施方案中,合适的催化剂包含氟氧化铬或为氟氧化铬。在一个具体实施方案中,在气相中使用的合适的催化剂包含氟氧化铬或为氟氧化铬。

[0040] 在一个实施方案中,用于气相异构化方法的合适的催化剂包含氟氧化铬或为氟氧化铬。在某些实施方案中,催化剂包含氟氧化铬和氧化铝,其中所述催化剂包含少于40重量%的氧化铝或少于30重量%的氧化铝或少于 20重量%的氧化铝或少于10重量%的氧化铝或少于5重量%的氧化铝或少于1重量%的氧化铝。合适的氟氧化铬催化剂不含氧化铝。

[0041] 在气相异构化过程的反应区中采用的温度范围通常为约100℃至约 500℃。在一些实施方案中,在反应区中采用的温度的范围为约150℃至约 400℃或约250℃至约300℃。

[0042] 用于气相异构化方法的反应区压力可为低于大气压、大气压或高于大气压。在本发明的一些实施方案中,反应区压力可最高达 200psig (1.4MPa)。在本发明的一些实施方案中,反应区压力接近大气压。在本发明的一些实施方案中,压力为约大气压 (101kPa) 至约 700psig (4.8MPa)。

[0043] 在一个实施方案中,提供了用合适的催化剂在反应区中液相中使Z- 1336mzz异构化为E-1336mzz的方法。

[0044] 上文描述了合适的催化剂,包括路易斯酸、金属卤化物、金属氧化物、或它们的组合。金属卤化物可为IVB族金属卤化物、VB族金属卤化物、或它们的组合。

[0045] 在一个实施方案中,用于液相异构化方法的合适的催化剂包含卤化铝。具体地讲,合适的催化剂包含 $\text{AlZ}_3$ ,其中每个Z独立地为Br、F、或 Cl,前提条件是Z不可完全为F。合适

的催化剂为 $AlCl_xF_y$  (混合的卤化铝,其中Z为Cl和F的组合),在 $AlCl_xF_y$ 中卤原子总数x加上y等于3,在 $AlCl_xF_y$ 中x的范围为约0.05至2.95并且y的范围为约2.95至0.05。

[0046] 在一个实施方案中,用于液相异构化方法的合适的催化剂包含锑。具体地讲,合适的催化剂包含 $SbCl_{5-n}F_n$ ,其中 $n=0$ ,或 $n=1$ ,或 $n=2$ ,或 $n=3$ ,或 $n=4$ ,或 $n=5$ 。在某些实施方案中,合适的催化剂为 $SbCl_5$ 或包含  $SbCl_5$ 。

[0047] 在另一个实施方案中,用于液相异构化方法的合适的催化剂包含钽。具体地讲,合适的催化剂包含 $TaCl_{5-n}F_n$ ,其中 $n=0$ ,或 $n=1$ ,或 $n=2$ ,或 $n=3$ ,或 $n=4$ ,或 $n=5$ 。在某些实施方案中,合适的催化剂为 $TaCl_5$ 或包含 $TaCl_5$ 。

[0048] 在如本文所公开的液相异构化方法中,反应区温度的范围通常为约 $-20^{\circ}C$ 至约 $150^{\circ}C$ 。在一些实施方案中,反应区温度的范围为约 $50^{\circ}C$ 至约 $150^{\circ}C$ 或约 $100^{\circ}C$ 至约 $130^{\circ}C$ 。在一些实施方案中,反应区温度的范围为约 $100^{\circ}C$ 至约 $130^{\circ}C$ 。在一些实施方案中,反应区温度为约环境温度,即室温。用于液相异构化方法的反应区压力可为低于大气压、大气压或高于大气压。在一些实施方案中,反应区压力接近大气压。典型的压力为约大气压(101kPa)至约700psig(4.8MPa)。

[0049] 用于气相异构化方法或液相异构化方法(其各自可为分批或连续方法)的含有Z-HFO-1336mzz的起始材料与合适的催化剂的接触时间可根据期望的转化度广泛变化,并且通常将为约1秒至约120秒。

[0050] 在如本文所公开的气相异构化方法的一个实施方案中,所述方法是接触时间为约1秒至约120秒的分批方法。在如本文所公开的气相异构化方法的一个实施方案中,所述方法是接触时间为约1秒至约120秒的连续方法。

[0051] 在如本文所公开的液相异构化方法的一个实施方案中,所述方法是接触时间为约1秒至约120秒的分批方法。在如本文所公开的液相异构化方法的一个实施方案中,所述方法是接触时间为约1秒至约120秒的连续方法。

[0052] 应当理解,通过增大到反应区中的起始材料的流速来减小在反应区中的该接触时间。

[0053] 在一个实施方案中,使Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯异构化为E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法,即“异构化方法”在气相或液相中实施为分批方法。

[0054] 在一个实施方案中,异构化方法在气相或液相中以连续方法实施。在一个实施方案中,异构化方法在气相中以连续方法实施。在一个实施方案中,异构化方法在液相中以连续方法实施。

[0055] 在连续方法的某些实施方案中,起始材料为Z-1336mzz或Z-1336mzz 与E-1336mzz的混合物。在一个实施方案中,起始材料为Z-1336mzz。在一个实施方案中,起始材料包含Z-1336mzz。在一个实施方案中,起始材料包含Z-1336mzz和E-1336mzz。使起始材料经过含有催化剂的反应容器。反应容器可在任意时刻为密闭容器,诸如例如金属管。在气相方法中,反应容器可装填有催化剂,以形成反应区。

[0056] 反应步骤的条件(包括选择的催化剂)被选择用于以至少85%、或至少90%、或至少95%的选择率获得E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。

[0057] 在本发明的一些实施方案中,E-1336mzz的异构化收率为至少90摩尔%。在本发明的一些实施方案中,E-1336mzz的异构化收率为至少95摩尔%或至少99摩尔%。

[0058] 在一个实施方案中,在完成分批输送或连续异构化过程时,可通过任何常规方法(包括例如分馏)回收E-1336mzz。在另一个实施方案中,在完成分批输送或连续氢化过程时,E-1336mzz的纯度足以不需要进一步纯化步骤。

[0059] 在某些实施方案中,在产物中存在未反应的Z-1336mzz。在一个此类实施方案中,将未反应的Z-1336mzz可与产物分离,并且再循环到反应区,以产生附加的E-1336mzz。

[0060] 反应容器(反应器)、蒸馏塔、以及它们相关联的进料管、排放管、以及应用本发明实施方案的方法中所用的相关单元应当由耐腐蚀材料构造。典型的构造材料包括不锈钢,特别是奥氏体类,公知的高镍合金,诸如Monel<sup>TM</sup>镍-铜合金、Hastelloy<sup>TM</sup>镍基合金和Inconel<sup>TM</sup>镍-铬合金、以及包铜钢。

[0061] 上述的各反应和回收的各种实施方案可在本发明的集成过程中以任意组合使用。

#### [0062] 实施例

[0063] SbF<sub>5</sub>、SbCl<sub>5</sub>、TaCl<sub>5</sub>购自Sigma Aldrich (St.Louis,MO)。氟化氢购自 SynQuest Labs, Inc. (Alachua,FL)。

[0064] 实施例1-4:使用SbCl<sub>5</sub>或TaCl<sub>5</sub>催化剂使Z-1336mzz液相异构化为E-1336mzz

[0065] 将催化剂SbCl<sub>5</sub> (5g, 0.016mol) 或TaCl<sub>5</sub> (6.15g, 0.016mol) 添加到210mL Hastelloy C反应器中,然后添加HF (20g, 1mol)。将反应混合物加热至 100℃保持1小时并冷却至0℃。添加Z-1336mzz (30g, 0.18mol), 并且将容器和反应加热回100℃保持20小时。添加50g冰水以猝灭反应。通过GC 分析产物。

[0066] 结果汇总于表1。

[0067] 表1:液相异构化结果

实施例编号	1	2	3	4
Z-1336mzz	30g (0.18mol)	30g (0.18mol)	30g (0.18mol)	30g (0.18mol)
HF	20g (1mol)	20g (1mol)	20g (1mol)	20g (1mol)
SbCl <sub>5</sub>	5g (0.016mol)			
[0068] TaCl <sub>5</sub>		6.15 (0.016mol)	6.15 (0.016mol)	6.15 (0.016mol)
温度(°C)	100	130	130	110
时间 ( 小时 )	20	20	10	20
转化率(%)	44.6	96.5	72.5	75.3
对 E-1336mzz 选择率(%)	98.3	99.5	99.7	99.8
E-1336mzz 的收率*(%)	98.3	98.5	99.7	99.8

[0069] \*基于回收的Z-1336mzz。

[0070] 实施例5:使用SbF<sub>5</sub>催化剂使Z-1336mzz液相异构化为E-1336mzz

[0071] 将五氟化锑 (SbF<sub>5</sub>, 1g) 置入干箱操作手套箱的50mL圆底烧瓶内。将反应容器转移到通风柜中并对其配备有热电偶、干冰冷凝器、加料漏斗和磁力搅拌棒。在氮封和0℃下,将20g的顺式-HF0-1336mzz (含有0.3摩尔%的反式异构体) 在15分钟内添加到反应容器中。将



反应混合物在环境温度下搅拌3天(使反应容器保持于-78℃过夜,并且再继续反应到次日早上)。利用GC和<sup>19</sup>F NMR监测顺式-HF0-1336mzz的转化率。在3天后(环境温度下共约28小时),发现顺式/反式的比率为0.4:99.6。

[0072] 实施例6:使用氯氟化铝催化剂使Z-1336mzz液相异构化为E-1336mzz

[0073] 将氯氟化铝( $AlCl_xF_y$ , “ACF”, 0.4g, 根据美国专利5,162,594制备) 置入干箱操作手套箱的50mL圆底烧瓶内。将反应容器转移到通风柜中并对其配备有热电偶、干冰冷凝器、加料漏斗和磁力搅拌棒。在氮封和20℃下,将20g的冰冷顺式-HF0-1336mzz(含有0.1摩尔%的反式异构体)在15分钟内添加到反应容器中。

[0074] 在添加步骤期间,反应混合物的温度从10℃变为24℃。将反应混合物在环境温度下搅拌2小时。利用<sup>19</sup>F NMR监测顺式-HF0-1336mzz向反式异构体的转化率。根据NMR数据,在环境温度下2小时后,粗产物中顺式/反式异构体的比率从99.9:0.1(起始材料)变为0.6:99.4。

[0075] 实施例7-9:使Z-1336mzz气相异构化为E-1336mzz

[0076] 催化剂制备和活化

[0077] 向 Inconel<sup>®</sup> (0.5英寸OD) 管中添加在30,000lb下压制水合三氧化二铬粉末所形成的6cc三氧化二铬。将所得的块破碎并筛分至12/20目。

[0078] 使三氧化二铬如下转化为氟氧化铬并活化。在300℃和30cc/min的氮气流速下,将三氧化二铬加热200分钟。将氮气流速增大至60cc/min,并且将HF以20cc/min引入60分钟。然后,使温度增大至325℃保持300分钟。然后,将氮气和HF流速各自设定为30cc/min维持30分钟。接着,将氮气流速降至12cc/min,并将HF流速增大至48cc/min维持60分钟。然后停止供氮,并允许HF在48cc/min下再流动30分钟。然后使反应器的温度降至250℃保持30分钟。在活化后,用氮气吹扫反应器。

[0079] 运行条件和结果

[0080] 将Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(Z-HF0-1336mzz)料流在50℃下预热并进料至管式反应器中。使反应器流出物的一部分经过一系列阀门并且用GCMS进行分析。

[0081] 在实施例7和8中,催化剂如上所述。在实施例7中,进料至反应器的Z-1336mzz的气体流速为9.51标准立方厘米/分钟(“sccm”)。在实施例8中,进料至反应器的Z-1336mzz的气体流速为4.75sccm。

[0082] 在实施例9(比较例)中,没有使用催化剂。在实施例9中,进料至反应器的Z-1336mzz的气体流速为4.75sccm。

[0083] 反应温度、进料速率和结果列于下表2-4中。

[0084] 表2:结果-实施例7

[0085]

运行编号	温度, °C	摩尔%		
		Z-1336mzz	E-1336mzz	其它
1	150	63.32	36.65	0.02
2	150	67.65	32.32	0.02
3	150	68.39	31.59	0.02
4	250	0.81	99.15	0.04
5	250	0.79	99.18	0.04
6	250	0.78	99.20	0.02
7	300	1.13	98.83	0.04
8	300	1.15	98.81	0.04
9	300	1.13	98.83	0.03

[0086] 表3:结果-实施例8

[0087]

运行编号	温度, °C	摩尔%		
		Z-1336mzz	E-1336mzz	其它
1	100	99.09	0.56	0.26
2	100	99.50	0.48	0.01
3	100	99.52	0.47	0.01
4	150	91.48	8.51	0.01
5	150	87.98	12.00	0.02
6	150	87.69	12.30	0.02
7	200	16.22	83.77	0.02
8	200	12.21	87.78	0.02
9	200	15.50	84.48	0.02

[0088] 表4:结果-实施例9(比较例)

[0089]

运行编号	温度, °C	摩尔%		
		Z-1336mzz	E-1336mzz	其它
1	150	99.82	0.17	0.01
2	150	99.89	0.09	0.01
3	200	99.92	0.06	0.01
4	200	99.94	0.05	0.01
5	251	99.94	0.05	0.02
6	250	99.93	0.05	0.01
7	300	99.92	0.06	0.01
8	300	99.94	0.05	0.02
9	350	99.83	0.15	0.01