

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 17/20

C07C 17/278

C07C 19/08 C07C 19/01

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199236.0

[45]授权公告日 2002年2月27日

[11]授权公告号 CN 1079787C

[22]申请日 1996.10.4 [24]颁证日 2002.2.27

[21]申请号 96199236.0

[30]优先权

[32]1995.10.23 [33]FR [31]95/12558

[86]国际申请 PCT/EP96/04315 1996.10.4

[87]国际公布 WO97/15540 法 1997.5.1

[85]进入国家阶段日期 1998.6.22

[73]专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72]发明人 V·维尔梅特 F·詹森斯

J·-P·肖伊布雷茨

[56]参考文献

EP0522639 1993.1.13 C07C19/08

审查员 朱宝华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 钟守期

权利要求书2页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 制备1,1,1,3,3-五氟丙烷的方法

[57]摘要

通过1,1,1,3,3-五氟丙烷与氯化氢在氢氟化催化剂的存在下反应生成1,1,1,3,3-五氟丙烷。该1,1,1,3,3-五氟丙烷,借助氯乙烯与四氯代甲烷在调聚催化剂及腈存在下的反应来获得可能是有利的。

ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

---

1. 制备 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷的方法, 按照该方法, 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷与氟化氢在氢氟化催化剂的存在下进行反应。

5        2. 权利要求 1 的方法, 其中反应是在液相中连续进行的, 催化剂对 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷的摩尔比维持在 0.001 - 1000。

3. 权利要求 2 的方法, 其中催化剂对 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷的摩尔比维持在 0.5 以上。

10       4. 权利要求 1 - 3 中任何一项的方法, 其中在反应进行时所处温度和压力下 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷为气态, 且其中 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷及氟化氢在不断生成的同时被以气相形式抽出。

5. 权利要求 1 - 3 中任何一项的方法, 其中氢氟化催化剂选自锡和铈的氯化物、氟化物及氟氟化物。

15       6. 权利要求 1 - 3 中任何一项的方法, 其中所使用的催化剂是五氯化铈。

7. 权利要求 1 - 3 中任何一项的方法, 其中每摩尔 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷用 5 - 100 摩尔氟化氢。

8. 权利要求 1 - 3 中任何一项的方法, 其中反应是在 50 - 150°C 的温度和 2 - 40 巴的压力下进行的。

20       9. 权利要求 1 - 3 中任何一项的方法, 其中所使用的 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷是通过氯乙烯与四氯甲烷之间的反应制备的。

10. 权利要求 9 的方法, 其中氯乙烯与四氯甲烷在选自铜化合物的调聚催化剂的存在下连续地进行反应。

25       11. 权利要求 10 的方法, 其中反应是在一种反应混合物中进行的, 反应混合物中催化剂对氯乙烯的摩尔比维持在 0.001 - 1000。

12. 权利要求 10 的方法, 其中反应是在一种反应混合物中进行的, 反应混合物中四氯甲烷对氯乙烯的摩尔比维持在 1.5 - 1000。

13. 权利要求 10 的方法, 其中调聚催化剂是有机铜化合物。

14. 权利要求 10 的方法，其中调聚催化剂是铜的氯化物。

15. 权利要求 14 的方法，其中调剂催化剂是氯化亚铜。

16. 权利要求 10 的方法，其中调聚反应是在溶剂存在下进行的。

17. 权利要求 16 的方法，其中溶剂是腈。

5

18. 权利要求 17 的方法，其中溶剂是乙腈或丙腈。

19. 权利要求 10 的方法，其中调聚反应是在助催化剂存在下进行的。

20. 权利要求 19 的方法，其中助催化剂是胺。

10

# 说明书

## 制备 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷的方法

5 本发明涉及制备 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷 (HFC245 fa) 的方法。本发明还更具体地涉及由 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷制备 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷的方法。

1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷是完全或部分卤化氯氟烃 (CFC 和 HCFC) 的可能替代物, 后者被怀疑对臭氧层有破坏作用。特别是, 据发现用该五氟丙烷作为制备发泡聚合材料的发泡剂尤为有利。

10 在专利申请 WO 95/05353 中, 建议通过 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟乙烷 (HCFC-123) 与二氯二氟甲烷 (CFC-12) 之间的反应, 随后对获得的 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙-2-烯加氢来制备 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷。但是, 该已知方法的第一阶段 (1, 1, 1, 3, 3-五氟丙-2-烯中间体的合成) 的收率却非常低。

15 在专利申请 WO 95/04022 中, 建议采用 3 段法制备 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷, 包括: 在第一段中, 通过四氯代甲烷与 1, 1-二氯乙烯之间的反应制备 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷, 在第二段中, 通过与氟化氢进行反应使得到的六氟丙烷转化为 1, 1, 1, 3, 3-五氟-3-氯丙烷; 最后在第三段中, 通过与氢发生反应使得到的该五氟氯丙烷还原为 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷。该方法的缺点在于, 在第二段期间生成大量 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷。

20 在专利申请 EP-A-611744 中, 建议通过 1, 1, 1, 3, 3-五氟-2, 3-二氯丙烷与氢之间的反应制备 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷。然而, 在该已知方法中用作原料的 1, 1, 1, 3, 3-五氟-2, 3-二氯丙烷并非一种普通产品, 也不易制备。

本发明的目的在于提供一种制备 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷的方法, 它没有上述诸已知方法的缺点, 它采用普通或易得的反应原料, 而且收率高, 从而满足各项工业经济指标要求。

30 据此, 本发明涉及一种制备 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷的方法, 按照该方法, 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷与氟化氢在氢氟化催化剂的存在下发生反应。

在按照本发明的方法中, 该氢氟化催化剂较有利的是选自元素周

期表 (IUPAC(国际理论与应用化学联合会) 1988) 第 3、4、5、13、14 及 15 族金属 (在以往元素周期表中被称作 IIIA、IVa、IVb、Va、Vb 及 VIb 的各族) 的衍生物及其混合物。这里所说的金属衍生物是指这些金属的氢氧化物、氧化物及有机或无机盐及其混合物。具体采用的是钛、钽、钼、硼、锡及铈的衍生物。该催化剂优选自元素周期表第 14 (IVa) 及第 15 (Va) 族金属的衍生物, 特别优选自锡和铈的衍生物。在按照本发明的方法中, 优选的金属衍生物是盐, 而这些盐又优选自卤化物, 特别优选自氯化物、氟化物及氯氟化物。按照本发明的特别优选的氢氟化催化剂是锡和铈的氯化物、氟化物及氯氟化物, 尤其是四氯化锡和五氯化铈。五氯化铈被推荐为首选。

在催化剂选自金属氟化物及氯氟化物的情况下, 催化剂可通过对氯化物实施至少部分氟化处理来获得。该氟化处理例如可在催化剂与 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷接触之前先用氟化氢处理来实现。在一种替代形式中, 氟化处理可在 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷与氟化氢反应期间就地进行。

催化剂的用量可在宽范围内变化。一般而言, 该用量是, 每摩尔 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷, 至少 0.001 摩尔催化剂, 优选是, 每摩尔 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷, 至少 0.01 摩尔催化剂。原则上, 对该催化剂的用量不存在上限。例如, 在液相连续进行的方法中, 催化剂对 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷的摩尔比可达 1000。然而实际上, 一般每摩尔 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷至多用约 5 摩尔催化剂, 优选不超过约 1 摩尔。在特别优选的方式中, 每摩尔 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷, 一般用不超过约 0.5 摩尔的催化剂。

使用的氟化氢与 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷的摩尔比一般至少是 5。该制备反应优选以至少是 8 的摩尔比完成。使用的氟化氢与 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷的摩尔比一般不超过 100, 优选不超过 50。

实施氢氟化反应的温度一般至少是 50°C, 优选至少是 80°C。该温度一般不超过 150°C, 优选不超过 130°C。当采用五氯化铈为催化剂时, 在 100~120°C 温度下可获得好的结果。

按照本发明的方法优选在液相中进行。在这种情况下, 应选择压力以维持反应混合物为液态形式。采用的压力随反应混合物温度而变化, 一般为 2 巴~40 巴。而且, 还优选该反应的实施在这样的温度和压力下, 即使得生成的 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷至少部分为气态形式, 以

便易于将其从反应混合物中分离出来。

按照本发明的方法可以按连续或不连续方式实施。应该明白，在不连续方法中，催化剂用量是按相对于 1,1,1,3,3-五氟丙烷的初始加入量表示的，而在连续方法中，则是按相对于液相中存在的 1,1,1,3,3-五氟丙烷的静止数量来表示的。

反应物在反应器中的停留时间必须足够使 1,1,1,3,3-五氟丙烷与氟化氢发生反应并获得可接受的收率。该时间作为所采用的操作条件的函数可容易地确定。

按照本发明的方法可以在任何耐受所采用的温度、压力及反应物料的材料，特别是耐氟化氢的材料制作的反应器中实施。将不断生成的 1,1,1,3,3-五氟丙烷和氟化氢及时从反应混合物中分离出来，而将未转化的反应物以及可能由 1,1,1,3,3-五氟丙烷不完全氟化而生成的氟丙烷保持于或返回到反应器中是有利的。为此，按照本发明的方法在备有用于抽出气相流的装置的反应器中实施是有利的，该装置包括，例如安装在反应器上方的蒸馏塔和回流冷凝器。利用该装置，再通过适当的控制，就能够将生成的 1,1,1,3,3-五氟丙烷和氟化氢随气相抽出，同时保持未转化的 1,1,1,3,3-五氟丙烷及大部分氟化氢，以及视情况而定的，1,1,1,3,3-五氟丙烷部分氟化产物的大部分以液体状态留在反应器中。

按照本发明的方法中所使用的 1,1,1,3,3-五氟丙烷，若通过氯乙烯与四氯代甲烷之间的反应来制取可能是有利的，例如可参见 M. Kotora 等人，《分子催化杂志》（1992），第 77 卷，51~60 页。这样，就可以从易得的原料出发分两阶段制成 1,1,1,3,3-五氟丙烷。

在一种优选的替代形式中，按照本发明制备 1,1,1,3,3-五氟丙烷的方法包括：调聚阶段，其中氯乙烯与四氯代甲烷在调聚催化剂的存在下进行反应以生成 1,1,1,3,3-五氟丙烷；以及随后的氢氟化阶段，其中在调聚阶段得到的 1,1,1,3,3-五氟丙烷与氟化氢在氢氟化催化剂的存在下进行反应。

调聚催化剂可选自元素周期表（IUPAC 1988）第 8~第 11 族金属的化合物及其混合物。第 8 及第 11 族金属的化合物是优选的。特别选用铁和铜的化合物，而铜的化合物是最为优选的。这里所说的第 8~第 11 族金属的化合物是指这些金属的有机和无机衍生物及其混合物。优

选的衍生物是无机盐，而以氯化物为尤其优选的。按照本发明尤其优选的调聚催化剂是氯化亚铜、氯化铜及其混合物。用铜(I)的氯化物(氯化亚铜)已获得非常好的结果。

5 调聚催化剂的用量可在宽范围内变化。该用量一般为，每摩尔氯乙烯，至少 0.001 摩尔催化剂，优选每摩尔氯乙烯至少 0.005 摩尔催化剂。在液相连续进行的方法中，反应混合物中催化剂对氯乙烯的摩尔比可达 1000。在不连续进行的方法中，优选每摩尔氯乙烯至多用约 0.5 摩尔催化剂，更优选不多于 0.2 摩尔催化剂，在尤其优选的方式中用 0.1 摩尔或更少的催化剂。

10 在调聚阶段可使用助催化剂。胺类可作为助催化剂，其浓度优选为，每摩尔调聚催化剂，0.1~20 摩尔。可举出的适合作为按照本发明方法的调聚阶段助催化剂的胺类是链烷醇胺、烷基胺及芳胺，例如乙醇胺、正丁胺、正丙胺、异丙胺、苜胺及吡啶。

15 调聚阶段中四氯化甲烷对氯乙烯用量的摩尔比一般至少是 1.5。该反应优选采用至少是 2 的摩尔比完成。原则上，对四氯化甲烷与氯乙烯的摩尔比不存在上限。例如，在液相连续进行的方法中，反应混合物中四氯化甲烷对氯乙烯的静止数量的摩尔比可达 1000。在不连续进行的方法中，一般为每摩尔氯乙烯用至多约 50 摩尔、优选至多 20 摩尔，而尤其优选至多 10 摩尔四氯化甲烷。

20 氯乙烯与四氯化甲烷的调聚反应的温度一般至少是 25℃，优选至少是 70℃。一般而言，调聚温度不超过 200℃，优选不超过 160℃。以氯化亚铜为催化剂，在 100~140℃，尤其在 110~130℃ 温度下，已获得好的结果。

25 调聚反应一般在液相中进行，而在溶剂的存在下为有利。可用于调聚阶段的溶剂尤其是醇类，例如甲醇、乙醇、异丙醇及叔丁醇；以及腈类，特别是乙腈和丙腈。腈类是优选的。溶剂对调聚催化剂的摩尔比一般不超过 1000。采用 20~400 的溶剂对调聚催化剂的摩尔比已获得好的结果。

30 在按照本发明的方法中腈的存在是特别有利的，尤其当调聚催化剂是氯化物，最好是氯化亚铜时。因此，本发明还涉及一种制备 1,1,1,3,3-五氯丙烷的方法，其中氯乙烯与四氯化甲烷在元素周期表(IUPAC 1988)第 8~第 11 族金属的氯化物以及如上面所定义的腈存

在下，以及在上述的条件下发生反应。

下面的实例用以举例说明本发明，而绝无任何界定之意。

#### 实例 1 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷的制备

4.43 摩尔乙腈、6.57 摩尔四氯代甲烷、0.11 摩尔氯化亚铜及 2.21 5 摩尔氯乙烯，被引入到装有机械搅拌器和温度传感器的衬 Teflon<sup>®</sup> 碳氟树脂的 1.5 升高压釜中。该高压釜随后浸没在维持于 120℃ 温度的恒温槽中，连续搅拌 66 小时。在到达 8.5 巴之后，其自生压力便开始下降，在经过 24 小时反应后达到 6 巴，最后在 66 小时后达到 5.9 巴。随后，将高压釜冷却，继而在减压下蒸馏反应混合物。得到 380 克 1, 1, 1, 3, 3-10 五氯丙烷，以氯乙烯计收率为 80%。

#### 实例 2-3 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷的制备

按表 1 给出的比例向实例 1 中所述高压釜中引入乙腈 (AcN)、四氯代甲烷、氯化亚铜及氯乙烯 (VC)。在自生压力下的反应条件以及所得到的结果也一并载于表 1。

表 1

| 实例                                                            | 2          | 3              |
|---------------------------------------------------------------|------------|----------------|
| VC/CCl <sub>4</sub> /AcN/CuCl 摩尔比                             | 1/6/2/0.07 | 1/3.1/2.2/0.03 |
| 反应温度                                                          | 120℃       | 115℃           |
| 反应时间                                                          | 36 小时      | 96 小时          |
| VC 转化率 (VC 用量的 %)                                             | 83 %       | 99 %           |
| 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷的选择性<br>(已转化 VC 中转变为 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷的 %) | 91 %       | 85 %           |

#### 实例 4 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷的氯化

0.21 摩尔 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷、0.076 摩尔五氯化铋及 10 摩尔氯化氢，被引入到由 Hastelloy B2 不锈钢制作的 0.5 升高压釜中，该高压釜装有桨叶式机械搅拌器、温度传感器及用以在试验期间抽取液相试样的浸没管。该高压釜随后浸没在维持于 120℃ 的恒温槽中，连续搅拌 21 小时。压力控制在 25 巴。反应 2 小时后的取样显示，加入的 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷有 99%（摩尔）以上已经转化了，其中包括 66% 转变为 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷。反应 21 小时后，实际上所加入的全部 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷均已转化，包括 92%（摩尔）转变为 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷以及约 6% 转变为由 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷不完全氯化生成的中间产物氯氯丙烷。