



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111499488 A

(43)申请公布日 2020.08.07

(21)申请号 202010294627.8

C07C 23/06(2006.01)

(22)申请日 2016.11.09

(30)优先权数据

62/254338 2015.11.12 US

15/345695 2016.11.08 US

(62)分案原申请数据

201680078473.0 2016.11.09

(71)申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 R.巴纳瓦利 H.K.奈尔 Y.翟

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐厚才 彭昶

(51)Int.Cl.

C07C 17/275(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

制备2,3,3,3-四氟丙烯和/或偏二氟乙烯的方法

(57)摘要

本发明涉及制备2,3,3,3-四氟丙烯和/或偏二氟乙烯的方法。本发明公开了形成化合物2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和偏二氟乙烯的混合物的方法,所述方法包括在有效地产生包含其中1234yf:偏二氟乙烯摩尔比为约0.5-约1.2的1234yf和偏二氟乙烯的反应产物的条件下热解1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷。

1. 在聚合或低聚抑制剂的存在下通过六氟丙烯 (HFP) 和化学计量过量的乙烯的混合物的热二聚形成化合物1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷的方法。

制备2,3,3,3-四氟丙烯和/或偏二氟乙烯的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请是申请日为2016年11月9日、申请号为201680078473.0、名称为“制备2,3,3,3-四氟丙烯和/或偏二氟乙烯的方法”的发明专利申请的分案申请。本申请要求2015年11月12日提交的共同拥有的共同在审的美国临时申请序列62/254,338的国内优先权,其公开内容通过引用并入本文。

技术领域

[0002] 本申请涉及形成化合物2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和偏二氟乙烯的混合物的方法,和通过六氟丙烯和乙烯的混合物的热二聚形成1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷的方法。

背景技术

[0003] 氢氟烯烃2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$)是具有零臭氧消耗潜势的低全球变暖化合物,其被用作制冷剂、发泡剂、聚合物的单体和许多其他应用。本领域中已知许多用于制备HFO-1234yf的方法。参见例如美国专利8,975,454、8,618,340、8,058,486和9,061,957。还参见美国专利公开2009-0099396和2008-0058562。

[0004] 如美国专利8,084,653和8,324,436中所公开的,制备HFO-1234yf的另一途径是1,1,2,3-四氯丙烯(TCP)的氢氟化。PCT公开WO 2009/003085 A1描述了通过六氟丙烯(HFP)和乙烯的复分解来制备HFO-1234yf。该方法需要在有机溶剂中使用昂贵的复分解催化剂,因此在商业生产中不具有成本效益。

[0005] 这些制备HFO-1234yf的方法通常涉及多个步骤,形成副产物,并具有低原子效率百分数。如下计算原子效率百分数:

(所需产物的分子量)除以(所形成物质的分子量)×100。

[0006] 文献中已经描述了氟代烯烃的热二聚。参见例如美国专利2,427,116; 2,441,128; 2,462,345; 2,848,504; 2,982,786;和3,996,301。还参见J. Fluorine. Chem., 2004,125,1519; J. Chem. Soc.,Perkin I,1973,1773; J. Chem. Soc.,Perkin I,1983,1064。

[0007] 美国专利3,996,299描述了一种形成由偏二氟乙烯和2,3,3,3-四氟丙烯产生的共聚物的方法。该方法涉及全氟烯烃(例如全氟丙烯)与末端单烯烃(例如乙烯)的环二聚,以产生环状化合物1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷(TFMCB)。然后对该环状化合物(例如TFMCB)进行热裂化操作以产生无环含氟烯烃(例如偏二氟乙烯和2,3,3,3-四氟丙烯)的混合物,其可以用作聚合反应中的单体和/或共聚单体。

[0008] 该'299专利公开了环二聚反应可以在很宽范围的反应条件下发生。例如,该专利指出反应温度可以为200-600°C,优选300-400°C,并且反应时间为约4-约1000小时,优选10-100小时。该'299专利还指出,单烯烃与全氟烯烃之比通常为0.1:1-约100:1,优选1:1-约10:1。

[0009] 该'299专利公开了环状化合物在500-1000°C、优选600-700°C的温度下的热裂化。据称,该裂化反应可以通过流过保持接触时间为0.01-10秒的加热的反应器管来连续地进行。

[0010] 本申请人已经认识到与根据该'299专利中描述的方法形成HF0-1234yf相关的若干问题和缺点。其中一个这样的问题是该'299专利没有认识到与在高温下的烯烃低聚相关的裂化反应中的潜在问题。其他问题是裂化产物中存在HFP和乙烯(起始材料)以及该'299专利中未提及的其他副产物。本申请人已经认识到,在该'299专利中指定的许多二聚反应条件下,这些问题将会加剧。因此,在所指定的反应条件下的最终反应产物是一种复杂的混合物,尤其是具有大量过量的乙烯与HFP之比。另一个问题是许多允许的全氟烯烃(例如HFP)与单烯烃(例如乙烯)之比会产生不希望的反应产物结果,包括不希望的或不利的副产物和/或差的转化率和/或选择性。在裂化反应的反应条件范围内可能存在与不希望的或不利的副产物和/或差的转化率和/或选择性相关的类似缺点。

[0011] 至少部分地由于认识到现有技术中的这些问题,本申请人已经开发了新的且大幅度改善的方法,其在生产HF0-1234yf和生产HF0-1234yf与偏二氟乙烯(VDF)的混合物中提供了显著且意想不到的优点。

发明内容

[0012] 本发明的一个方面涉及制备HF0-1234yf和/或偏二氟乙烯(VDF)的方法,所述方法包括:

(a) 使乙烯与六氟丙烯(HFP)在不少于约1小时且不多于约100小时的接触时间和大于约250°C且小于约400°C的平均反应温度下以大于约1:6至小于约1:1.2的乙烯:HFP摩尔比反应,由此以至少约40%的收率和至少约75%的选择性制备1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷(TFMCB);和

(b) 将所述1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷(TFMCB)转化为(VDF)和/或HF0-1234yf,优选通过裂化、更优选在一些实施方案中通过热裂化(以下称为“热解”)转化,所述TFMCB在反应区中的接触时间少于约10秒并且平均温度低于约850°C,以产生(VDF)和/或HF0-1234yf,优选产生VDF和HF-1234yf两者,甚至更优选VDF:HF0-1234yf摩尔比小于约1.5:1且不小于约0.8:1。

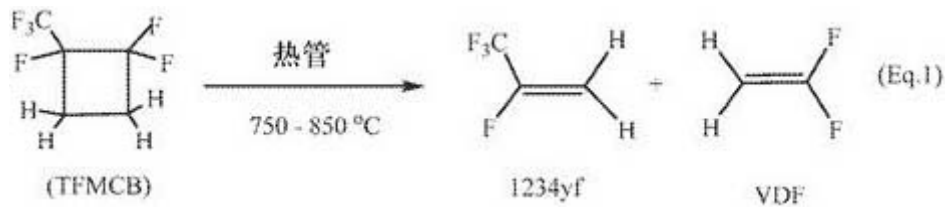
[0013] 本发明的另一方面提供了形成(VDF)和/或HF0-1234yf的方法,所述方法包括:

(a) 提供包含1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷(TFMCB)的物流;和

(b) 在小于约10秒的接触时间和小于约850°C的平均温度下裂化并优选热解所述1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷(TFMCB),以产生(VDF)和/或HF0-1234yf,优选产生VDF和HF-1234yf两者,甚至更优选VDF:HF0-1234yf摩尔比小于约1.5:1且不小于约0.8:1。

[0014] 根据本发明的该方面的热解反应的一个优选实施方案描述于下面的反应方案I中:

反应方案I:



[0015] 如本文所述,该反应的一个实施方案通过将包含TFMCB、优选包含大重量比例的TFMCB、甚至更优选基本上由TFMCB组成的物流引入反应容器、优选引入加热的管式反应器来进行。根据优选的实施方案,所述管式反应器包括放置在保持在高温下的炉中的不锈钢管,并且使TFMCB流过反应器,优选以连续操作,接触时间小于约10秒,更优选小于约5秒,以产生包含1234yf和/或VDF、优选包含1234yf和VDF两者的反应产物物流。优选地,所述实施方案包括淬灭操作以快速降低反应产物的温度以停止热解反应,例如将反应产物物流引入保持在比加热的反应容器的温度低得多的温度的圆筒中。在一些实施方案中,反应物流中不存在载体气体(例如氦气)。反应温度优选为500°C-1000°C,优选750°C-850°C。

[0016] 尽管本申请人不希望受任何特定的操作理论的束缚,但据信根据现有的实践进行热解反应,例如在所述'299专利中举例说明的,可导致产物收率和/或转化率差,这是由于例如反应物的过度裂化,这进而又具有造成低运行时间和/或反应器结垢率高的潜在缺点,可能使这样的操作在商业上不可行。本申请人已经意外地发现,通过在本文描述的工艺范围内操作热解反应可以避免与现有的操作相关的这些和其他缺点,并且可以获得实质性和重要的改善。

[0017] 在某些实施方案中,基于VDF和HF0-1234yf的总量,热解提供约80%-约90%的收率,并且优选VDF:HF0-1234yf摩尔比为约1.5:1-约0.8:1。在某些实施方案中,基于起始材料的转化率,热解提供约70%的转化率。

[0018] 在某些实施方案中,热解以间歇模式进行。在某些实施方案中,热解以连续模式进行。

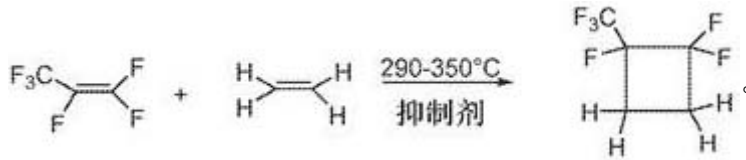
[0019] 在某些实施方案中,所述方法进一步包括使用常规技术将化合物HF0-1234yf和偏二氟乙烯的混合物分离的步骤。

[0020] 化合物1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷(TFMCB)是已知的化合物。TFMCB具有68°C的沸点,并在美国专利5,026,499和5,035,830(其通过引用并入本文)中用作清洁溶剂组合物的组分。

[0021] 该化合物的合成方法是已知的。参见例如PCT公开2000/75092,其通过引用并入本文,并且其描述了TFE和乙烯的共二聚以获得四氟环丁烷,随后进行电化学氟化得到全氟环丁烷。该公开中还合成和氟化化合物1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷(TFMCB)。

[0022] 本发明的另一方面提供了制备TFMCB的改善方法,所述方法包括:使乙烯与六氟丙烯(HFP)在不少于约1小时且不多于约100小时的接触时间和大于约250°C且小于约400°C的平均反应温度下以大于约1:6至小于约1:1.2的乙烯:HFP摩尔比反应,由此以至少约40%的收率和至少约75%的选择性制备1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷(TFMCB)。根据本发明该方面的优选实施方案,反应包括如下所示的反应方案II:

反应方案II:



[0023] 根据优选的反应方案II,TFMCB的合成包括在聚合或低聚抑制剂的存在下的六氟丙烯(HFP)和乙烯的热二聚。这些起始材料是可商购的,并且产生具有高纯度的所得产物。

[0024] 在某些实施方案中,反应在约290°C-450°C、优选约300°C-350°C的温度下进行。

[0025] 在某些实施方案中,HFP和乙烯以1:2-1:10的摩尔比存在于反应器中。

[0026] 在某些实施方案中,HFP和乙烯以1:2-1:6的摩尔比存在于反应器中。

[0027] 如上所述,反应混合物优选包含一种或多种聚合或低聚抑制剂。合适的抑制剂包括叔丁基邻苯二酚和类似的化合物。其他公知的抑制剂包括萘烯,例如苧烯、蒎烯等,以及醌化合物,1,4-萘醌、2,5-二叔丁基氢醌、氢醌、氢醌单甲醚、单叔丁基氢醌、对苯醌、甲基氢醌和三甲基氢醌;等等。

[0028] 在某些实施方案中,低聚抑制剂以约200ppm至约3重量%存在。在某些实施方案中,低聚抑制剂以约500ppm-3000ppm存在。

[0029] 在某些实施方案中,热二聚进行约1-5小时的反应时间。

[0030] 在某些实施方案中,将反应产物中所含的至少一部分的未反应的起始材料从反应产物中分离并再循环到反应器和/或以其他方式处理。

[0031] 在某些实施方案中,反应产物物流含有以摩尔计至少约92%的TFMCB。在某些实施方案中,通过蒸馏将产物TFMCB进一步纯化至大于约99.8%的纯度。

[0032] 尽管本申请人不希望受任何特定的操作理论的束缚,但据信根据本文公开的优选操作范围操作二聚反应避免了可与根据包括例如所述'299专利在内的现有技术进行这样的操作相关的显著缺点。例如,本申请人已经出乎意料地发现,通过在本文公开的操作参数内操作二聚反应可显著地改善产物收率和/或产物选择性,并且在这些参数中的某些参数之外操作可导致转化率和/或收率的显著下降,或可导致产生不利的副产物。通过进一步的实例,本发明人已经认识到,获得本发明的改善的收率和选择性所需的条件可导致反应物乙烯和/或HFP的不希望的和/或不利的低聚。参见J. Polymer Sci.,1981,19,741和J. Am. Chem. Soc. 1958,842。现有技术没有认识到这个问题,但本申请人已经发现,如本文所公开的,通过采取步骤可以避免严重的缺点,以确保在二聚反应中不发生显著的低聚。

[0033] 例如,本发明人已经发现,在某些实施方案中,如果不包含有效量(在某些实施方案中至少约200ppm)的聚合抑制剂,则可能发生乙烯的严重低聚和/或其他不希望的副反应。此外,本发明人已经发现,以本文所述的HFP:乙烯之比进行反应可以产生出人意料的优点,即基本消除或至少基本上减少HFP或乙烯二聚物或低聚物的形成和/或加速HFP-乙烯共二聚反应。本发明人还已经发现,在某些实施方案中,高于本文公开的优选量的乙烯:HFP之比可导致不希望的一种或多种二聚/低聚反应的惊人加速。

[0034] 本发明所属领域的普通技术人员应当理解,本文关于本发明的任何特定方面和/或实施方案描述的任何特征可以与本文所述的本发明的任何其他方面和/或实施方案的一个或多个任何其他特征组合,在适当时伴有修改以确保组合的相容性。这样的组合被认为是本公开内容所考虑的本发明的一部分。

[0035] 应当理解,前面的总体描述和下面的详细描述仅仅是示例性和说明性的,而不是对要求保护的本发明的限制。考虑到本文公开的本发明的说明书和实践,其他实施方案对于本领域技术人员将是显而易见的。

具体实施方式

[0036] 本发明的一个方面涉及通过热解由乙烯和六氟丙烯制备的环丁烷衍生物(即1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷)形成化合物HF0-1234yf ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) 和偏二氟乙烯 ($\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$) 的混合物的方法。

[0037] 与美国专利3,996,299和4,086,407中教导的方法不同,在优选的实施方案中,不使用氦气载体气体,这降低了成本并简化了反应产物的纯化。

[0038] 1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷(TFMCB)的热解或裂化优选在约750°C-约800°C的平均温度下、在合适的反应器(例如,不锈钢等)中进行、优选连续地进行,以产生HF0-1234yf和VDF的混合物。

[0039] 典型地,纯的环丁烷化合物在热管式反应器中的热裂化以优异的收率(原子效率百分比为约80%-90%)和约70%的转化率产生1234yf和VDF的混合物。在产物混合物中观察到约3%-5%的未反应的HFP和乙烯。如果需要,可以使用常规方法将化合物的该混合物分离。

[0040] 由于TFMCB是液体(沸点67°C),因此通过在约100°C下运行的加热的混合器(其使TFMCB蒸发)方便地将它加入到反应器。首先用氮气吹扫管式反应器,然后将纯液体TFMCB以预定的流量引入加热区,例如通过注射泵等。

[0041] 在实施例中,为了制备TFMCB,在不锈钢圆筒反应器中将化合物HFP和乙烯以1:2-1:10、优选1:2-1:6的摩尔比以及与200ppm至3%、优选500ppm-3000ppm的一种或多种低聚抑制剂混合,并加热至250°C-550°C,优选290°C-400°C,持续指定的时间(例如1-5小时)。

[0042] 将未反应的起始材料(HFP和/或乙烯)再循环到单独的容器中并再循环。从反应器中倾析出纯度大于92%的最终TFMCB产物。通过柱蒸馏获得纯度大于99.8%的TFMCB。

[0043] 该方法可以在热管流动系统中连续进行或者在压力容器中间歇进行,并且产物的分离可以同时进行或以单独的步骤进行。通常,反应可以在低于大气压下、大气压下或高于大气压下进行,例如在0.1atm-1000atm的压力范围内进行。

[0044] 应当注意,在实施例中的TFMCB的热解过程中,在500°C-900°C的温度下形成HFP和乙烯两者,各自以约3%至约5%产生。即使热解条件(包括:温度、接触时间以及存在或不存在载体气体)发生变化,该比率也不会改变。鉴于上文所讨论的所述'299和'407专利的教导(其并未公开在热解过程中形成HFP和/或乙烯),该发现是令人惊讶的。

实施例

[0045] 通过以下说明性实施例进一步描述本发明,这些实施例不应被解释为限制本发明的范围。

[0046] 实施例1-TFMCB的热解

经蒸馏的TFMCB(495g,99.6%)的热解在炉中的经加热的不锈钢管式反应器中进行(参见表II)。将反应器加热至800°C并在800°C下保持30分钟以达到平衡并用氮气吹扫。用程序

化注射泵将液体1,1,2-三氟-2-(三氟甲基)-环丁烷引入加热区(100°C)。

[0047] 一旦环丁烷开始流动,关闭氮气流并以连续模式进行热解。将得到的热解产物收集在冷却的1加仑不锈钢圆筒中。产物的GC监测在反应开始和反应结束时进行。细节总结在下表I中:

表I:放大总结

项目	描述
反应器	不锈钢(0.375"x12"); 加热区的体积=10.85cm ³
使用的环丁烷的量	495.5 g (99.6% GC)
温度	800°C
热解持续时间	7.83 h
流量	0.74mL/min(液体), 130mL/min(蒸气)(或 1.03g/min)
收集的总产物	485.5 g
质量平衡	质量损失= 495.5 -485.5 = 10 g (2%) (回收率= 98%)
收集容器/压力	1 加仑 SS 圆筒(在 RT 下约 200-300 psi); 在收集的同时通过液体 N ₂ 冷却
接触时间(CT)	5 秒[CT =以 cm ³ 计的加热区的体积/以 sccm 计的蒸气流量]
转化率	70%
收率	1234yf (157.2 g, 81%); VDF (105.9 g, 97%)
条件: 温度范围约 700°C-850°C; 接触时间约 1-60 秒	

[0048] 如表I所示,实验室规模的反应器由不锈钢制成并且具有直径为0.375英寸且长度为12英寸的尺寸,产生10.85cm³的加热区。如所示,TFMCB的流量为热解反应提供了5秒的接触时间。收集容器也由不锈钢制成,并在收集反应产物混合物期间用液氮冷却。

[0049] 出于生产的目的,反应器将会大得多,使用合适的构建材料来基于量大得多的TFMCB进行热解反应。反应温度可以与实验室规模反应器中使用的反应温度不同。预计1234yf/VDF对HFP/乙烯的产物组成不会变化,但TFMCB转化率将受操作温度变化的影响。预计在生产设备中不会使用载体气体。最后,在生产处理中,收集容器将大得多,并且将通过替代手段(例如冷水)提供冷却。在生产设备中,预计来自反应器的产物气体将被压缩到加压存储容器中,然后进行蒸馏或进一步处理。

[0050] 对比例1A和对比例1B

1A:使来自实施例3的经纯化的TFMCB(3.0g)在800°C下以0.5ml/min流过加热的不锈钢管式反应器。反应管的直径为1.5cm,反应区长度为13.0cm,反应区填充有6.8g的Inconel 625筛。与66.7ml/min的氦气载体气体的接触时间为14.1秒,并收集到3.0g的产物气体。GC分析显示3.8%的乙烯、48.7%的VDF、3.3%的HFP和44.2%的1234yf。

[0051] 1B:将反应温度降低至750°C,以32.4秒的接触时间使3.79g 的TFMCB流过该管。收

集到3.78g的产物。GC分析显示3.8%的乙烯、48.9%VDF、3.2%HFP和44.1%的1234yf。

[0052] 实施例2

在各种温度和接触时间下进行大量的反应。典型地,如图1所示,通过使纯的气化的1,1,2-三氟-2-(三氟甲基)-环丁烷流过放置在加热炉中的不锈钢管/管式反应器来进行反应。这些结果示于下表II中。

[0053] 表II:纯的1,1,2-三氟-2-(三氟甲基)-环丁烷的热解

试验#	41923-	T(°C)	使用的环丁烷进料(g)	流量		CT(秒)	产物-混合物					
				液体流量(mL/min)	蒸气流量(mL/min)		通过GC获得的体积%*					
							乙烯	VDF	HFP	1234yf	进料	其他
11**	32-4	700	31.80	0.20	35.41	18.4	5.01	60.17	2.29	30.18	0.05	2.3
12	33-1	750	4.78	0.76	133.67	4.9	3.72	48.74	3.23	42.12	1.68	0.51
13	33-2	800	5.23	1.25	219.38	3.0	3.69	46.48	3.09	40.54	5.76	0.44
14	33-3	750	3.93	0.94	164.85	3.9	3.63	47.27	3.18	41.52	3.83	0.57
15	33-4	750	5.45	1.20	211.03	3.1	3.68	45.93	3.15	40.88	5.9	0.46
16	33-5	750	4.32	0.78	135.91	4.8	3.69	47.58	3.29	43.02	0.02	2.4
17	33-6	800	3.97	0.67	117.55	5.5	3.8	48.64	3.29	43	0.68	0.59
18	33-7	800	2.98	0.53	93.75	6.9	3.68	48.23	3.31	43.78	0.21	0.79

*体积%基于通过分析 dept 的校准。管式反应器: SS管; 直径为 3/8"; 加热区的体积为 10.85cm³

**以 31.8g 规模完成并在圆筒中收集到 32g 产物。

[0054] 如表II所示,VDF与HFP的比率相对恒定,仍然存在约2-5%的未反应的HFP和乙烯。

[0055] 实施例3- TFMCB的产生

在1000mL不锈钢圆筒中装入0.6g的叔丁基邻苯二酚,将该圆筒用氮气排空三次。接着,将52.0g的HFP和11.6g的乙烯(摩尔比1/1.19)压缩(condensed)到该圆筒中。将该圆筒加热至242°C-250°C,保持72小时,并且在反应结束时将内部压力从600psi降至500psi。将未反应的HFP和乙烯回收到单独的圆筒中(39.6g),并且通过抽真空从反应器中抽出19.6g的产物。GC分析显示纯度为96.58%的TFMCB。

[0056] 实施例4- TFMCB的产生

在2L不锈钢圆筒中装入1.01g的叔丁基邻苯二酚,并将该圆筒用氮气排空三次。接着,将50.0g的HFP和56.5g的乙烯压缩到该圆筒中。将该圆筒加热至320°C-329°C,保持1小时,并且在反应结束时将内部压力从700psi降至500psi。将未反应的HFP和乙烯回收到单独的圆筒中(75.8g),并从反应器中倾析出TFMCB产物(29.4g)。

[0057] GC分析显示纯度为94.34%(基于HFP的收率为46.2%)。通过柱进一步蒸馏得到纯度为99.8%的1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷(TFMCB),¹H-NMR (CDCl₃) 2.62 ppm (m, 1H), 2.45 ppm (m, 2H), 2.24 ppm (m, 1H); ¹⁹F-NMR (CDCl₃) -80.70 ppm (dt, J = 9.3, 2.5Hz, CF₃), -101.0 ppm (dm, J=212.9Hz, 1F), -114.73 ppm (dtm, J= 211.9, 16.2Hz, 1F), -176.37 ppm (m, 1F)。

[0058] 实施例5- TFMCB的产生

在2L不锈钢圆筒中装入1.10g的叔丁基邻苯二酚,并将该圆筒用氮气排空三次。接着,将计算量的HFP和乙烯压缩到该圆筒中。将该圆筒加热到指定温度并保持各种时间段。结果列于下面的反应表III中。

[0059] 反应表III

记录	HFP/乙烯之比	温度/°C (时间/h)	TFMCB收率% (基于HFP)	产物选择性%
1	1.05/1.0	250 (72h)	15.4	96.6
2	1/1.19	242 (72h)	26.8	96.6
3	1/1.48	238 (120h)	30.5	95.0
4	1/1.97	256 (72h)	39.6	97.6
5	1/3.0	350 (19h)	89.6	77.4
6	1/3.35	375 (4h)	77	74.8
7	1/3.0	400 (1.2h)	110%收率(部分为乙烯的低聚物)	58.4
8	1/0.9	400 (1h)	69	56.9
9	1/3.0	365 (3h)	90.8	84.8
10	1/3.0	370 (1.5h)	92.9	78.0
11	1/3.0	320-330 (5h)	97.9	91.4
12	1/6.17	320-331 (1h)	66.8	94.1

[0060] 实施例6- TFMCB的产生

在一加仑不锈钢圆筒中装入60mg的叔丁基邻苯二酚(200ppm),并将该圆筒用氮气排空三次。接着,将140.7g的HFP和159.0g的乙烯(摩尔比1/6.05)压缩到该圆筒中。将该圆筒加热至320°C-329°C,保持1小时,并且在反应结束时将内部压力从800psi降至600psi。将未反应的HFP和乙烯回收到单独的圆筒中(174.5g),从反应器中倾析出121.7g的产物。通过GC和GCMS分析,GC分析显示出78.10%的TFMCB和21.40%的来自乙烯低聚物的副产物。

[0061] 如本文所用,除非上下文另外明确指出,否则单数形式“一种”、“一个”和“所述”包括复数。此外,当量、浓度或其他值或参数以范围、优选范围或一系列的上限优选值和下限优选值给出时,这应当被理解为具体公开了由任意一对的任意范围上限值或优选值以及任意范围下限值或优选值形成的所有范围,无论该范围是否被单独公开。在本文中列举数值的范围的情况下,除非另有说明,否则该范围旨在包括其端点以及该范围内的所有整数和分数。本发明的范围不意在限于在限定范围时所列举的特定值。

[0062] 通过前文可以理解,尽管为了举例说明的目的在本文中描述了具体的实施例,但是可以在不偏离本公开内容的精神或范围下做出各种修改。因此,意图在于认为前文的详细描述是说明性的而不是限制性的,并且应当理解,旨在特别指出并明确要求保护所要求保护的的主题的是下列权利要求,包括所有等同方案。

[0063] 本申请可以包括以下实施方案:

1. 形成化合物2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和偏二氟乙烯的混合物的方法,所述方法包括在有效地产生包含1234yf:偏二氟乙烯摩尔比为约0.5-约1.2的1234yf和偏二氟乙烯的反应产物的条件下热解1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷。

[0064] 2. 方案1的方法,其中所述热解在约750°C-约800°C的温度和约2秒-约25秒的接触时间以及约1atm的压力下进行。

[0065] 3. 方案1的方法,其进一步包括将化合物1234yf和偏二氟乙烯的混合物分离的步骤。

[0066] 4. 方案1的方法,其进一步包括通过在聚合或低聚抑制剂的存在下,六氟丙烯

(HFP) 和化学计量过量的乙烯的混合物的热二聚形成化合物1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷的步骤。

[0067] 5. 方案4的方法,其中将所述HFP和乙烯在反应器中以1:1-1:10的摩尔比混合。

[0068] 6. 方案4的方法,其中将所述HFP和乙烯在反应器中以1:1-1:6的摩尔比混合。

[0069] 7. 方案4的方法,其中所述抑制剂以约200ppm至约3重量%存在。

[0070] 8. 方案4的方法,其中所述抑制剂选自邻苯二酚及其衍生物、萘烯、醌以及其中两种或更多种的组合。

[0071] 9. 方案4的方法,其中所述抑制剂选自叔丁基邻苯二酚、苧烯、蒎烯、1,4-萘醌、2,5-二叔丁基氢醌、氢醌、氢醌单甲醚、单叔丁基氢醌、对苯醌、甲基氢醌、三甲基氢醌以及其中任意两种或更多种的组合。

[0072] 10. 方案4的方法,其中所述热二聚在约250°C-450°C的温度下进行。