



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 115803308 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 14

(21) 申请号 202180048922.8

(22) 申请日 2021.07.09

(30) 优先权数据

2020-121380 2020.07.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.01.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/025938 2021.07.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/014488 JA 2022.01.20

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 岩濑卓也 藤森厚史 市野川真理

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

专利代理师 刘多益 胡烨

(51) Int.Cl.

C07C 17/25 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

1-氯-2,3,3-三氟丙烯的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种原料转化率高、能够以高选择率得到1233yd且杂质生成量少的气相中的1233yd的制造方法。一种1-氯-2,3,3-三氟丙烯的制造方法,其是将3-氯-1,1,2,2-四氟丙烷在催化剂存在下于气相中进行脱氟化氢反应而制造1-氯-2,3,3-三氟丙烯的方法,其中,作为催化剂,采用于气相中用不含氯原子的氟化合物活化的金属化合物催化剂。

1. 一种1-氯-2,3,3-三氟丙烯的制造方法,其是将3-氯-1,1,2,2-四氟丙烷在催化剂存在下于气相中进行脱氟化氢反应而制造1-氯-2,3,3-三氟丙烯的方法,

其中,作为催化剂,采用于气相中用不含氯原子的氟化合物活化了的金属化合物催化剂。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂是含有选自Cr、Al、Zn、Ti和Ni中的至少一种金属元素的金属化合物催化剂。

3. 如权利要求1~2中任一项所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂为金属的氧化物、金属的氟化物或金属的氧化氟化物。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂为氧化铝或氧化铬。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂的活化通过使所述不含氯原子的氟化合物与所述金属化合物催化剂于气相中接触来进行。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的制造方法,其中,所述不含氯原子的氟化合物是氟化氢和碳数1~3的不含氯原子的氟化合物。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的制造方法,其中,所述不含氯原子的氟化合物为氟化氢、三氟甲烷或二氟甲烷。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂的活化中的活化处理温度为100~400℃。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂的活化中不含氯原子的氟化合物与催化剂的接触时间为0.1~100秒。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其中,所述脱氟化氢反应的反应温度为200~400℃。

11. 如权利要求1~10中任一项所述的制造方法,其中,所述脱氟化氢反应中3-氯-1,1,2,2-四氟丙烷与催化剂的接触时间为0.1~100秒。

12. 如权利要求1~11中任一项所述的制造方法,其中,所述脱氟化氢反应后的反应粗液中1-氯-3,3-二氟丙烯的含量相对于反应粗液总量为10质量%以下。

13. 如权利要求1~12中任一项所述的制造方法,其中,在所述脱氟化氢反应中,将3-氯-1,1,2,2-四氟丙烷与稀释气体混合后供给到反应器中。

14. 如权利要求1~13中任一项所述的制造方法,其中,从所述脱氟化氢反应后的反应粗液中回收经纯化的1-氯-2,3,3-三氟丙烯。

15. 如权利要求14所述的制造方法,其中,所述经纯化的1-氯-2,3,3-三氟丙烯中氯离子和氟离子的含量相对于所述经纯化的1-氯-2,3,3-三氟丙烯的总量分别小于10质量ppm,水分浓度相对于所述经纯化的1-氯-2,3,3-三氟丙烯的总量小于2000质量ppm,氧浓度相对于所述经纯化的1-氯-2,3,3-三氟丙烯的总量为1000质量ppm以下。

1-氯-2,3,3-三氟丙烯的制造方法

[0001]

技术领域

本发明涉及制备1-氯-2,3,3-三氟丙烯的制造方法。

背景技术

[0001] 1-氯-2,3,3-三氟丙烯(以下也称为1233yd)是替代3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷(以下也称为225ca)和1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷(以下也称为225cb)的全球变暖潜能值(GWP)小且新型的可用于清洗剂、制冷剂、起泡剂、溶剂和气溶胶用途的化合物。

本说明书中,对于卤代烃,将其化合物简称记述在化合物名称之后的括号内,本说明书中根据需要使用时其简称以代替化合物名称。

[0003] 1233yd根据双键上的取代基位置而存在作为几何异构体的Z体和E体。本说明书中,在无特别说明地使用化合物名称或化合物简称的情况下,表示选自Z体和E体中的至少1种,在化合物名称或化合物简称后标以(E)或(Z)的情况下,表示各化合物的(E)体或(Z)体。例如,1233yd(Z)和1233yd(E)分别表示1233yd的Z体和E体。

[0004] 作为1233yd的制造例,例如专利文献1的实施例中记载,若在用活性炭或氯二氟甲烷进行了活化处理的氧化铝作为催化剂填充的垂直固定床反应器中于氮气流下将3-氯-1,1,2,2-四氟丙烷(以下也称为244ca)以气体状态导入,则生成微量的1233yd。

现有技术文献

专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2017/018412号

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0006] 然而,专利文献1所记载的通过气相中的脱氟化氢反应来制造1233yd的方法存在原料的转化率低、且1-氯-3,3-二氟丙烯等杂质生成量多的问题,不适合工业规模的大量生产。

本发明所要解决的技术问题在于提供一种原料转化率高、能够以高选择率得到1233yd且杂质生成量少的气相中的1233yd制造方法。

解决技术的手段

[0007] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过以下的技术方案能够解决上述技术问题。

[1]一种1-氯-2,3,3-三氟丙烯的制造方法,其是将3-氯-1,1,2,2-四氟丙烷在催化剂存在下于气相中进行脱氟化氢反应而制造1-氯-2,3,3-三氟丙烯的方法,

其中,作为催化剂,采用于气相中用不含氯原子的氟化合物活化了的金属化合物催化剂。

[2]如[1]所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂是含有选自Cr、Al、Zn、Ti和Ni中的至少一种金属元素的金属化合物催化剂。

[3]如[1]~[2]中任一项所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂为金属的氧化物、金属的氟化物或金属的氧化氟化物。

[4]如[1]~[3]中任一项所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂为氧化铝或氧化铬。

[5]如[1]~[4]中任一项所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂的活化通过使所述不含氯原子的氟化合物与所述金属化合物催化剂于气相中接触来进行。

[6]如[1]~[5]中任一项所述的制造方法,其中,所述不含氯原子的氟化合物是氟化氢和碳数1~3的不含氯原子的氟化合物。

[7]如[1]~[6]中任一项所述的制造方法,其中,所述不含氯原子的氟化合物为氟化氢、三氟甲烷或二氟甲烷。

[8]如[1]~[7]中任一项所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂的活化中的活化处理温度为100~400℃。

[9]如[1]~[8]中任一项所述的制造方法,其中,所述金属化合物催化剂的活化中不含氯原子的氟化合物与催化剂的接触时间为0.1~100秒。

[10]如[1]~[9]中任一项所述的制造方法,其中,所述脱氟化氢反应的反应温度为200~400℃。

[11]如[1]~[10]中任一项所述的制造方法,其中,所述脱氟化氢反应中3-氯-1,1,2,2-四氟丙烷与催化剂的接触时间为0.1~100秒。

[12]根据[1]~[11]中任一项所述的制造方法,其中,所述脱氟化氢反应后的反应粗液中1-氯-3,3-二氟丙烯的含量相对于反应粗液总量为10质量%以下。

[13]如[1]~[12]中任一项所述的制造方法,其中,在所述脱氟化氢反应中,将3-氯-1,1,2,2-四氟丙烷与稀释气体混合后供给到反应器中。

[14]如[1]~[13]中任一项所述的制造方法,从所述脱氟化氢反应后的反应粗液中回收经纯化的1-氯-2,3,3-三氟丙烯。

[15]如[14]所述的制造方法,其中,所述经纯化的1-氯-2,3,3-三氟丙烯中氯离子和氟离子的含量相对于所述经纯化的1-氯-2,3,3-三氟丙烯的总量分别小于10质量ppm,

水分浓度相对于所述经纯化的1-氯-2,3,3-三氟丙烯的总量小于2000质量ppm,

氧浓度相对于所述经纯化的1-氯-2,3,3-三氟丙烯的总量为1000质量ppm以下。

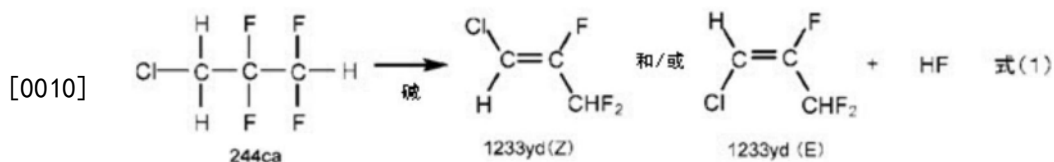
发明的效果

[0008] 根据本发明,可提供一种原料转化率高、能够以高选择率得到1233yd且杂质生成量少的气相中的1233yd制造方法。

具体实施方式

[0009] 本发明的1233yd的制造方法是以244ca为原料制得1233yd的方法。

本发明制造方法所涉及的244ca脱氟化氢反应(以下也简称为“脱氟化氢反应”)是下式(1)所示的反应。



[0011] 本发明的制造方法中,原料244ca的转化率高、且杂质1-氯-3,3-二氟丙烯的生成量少。

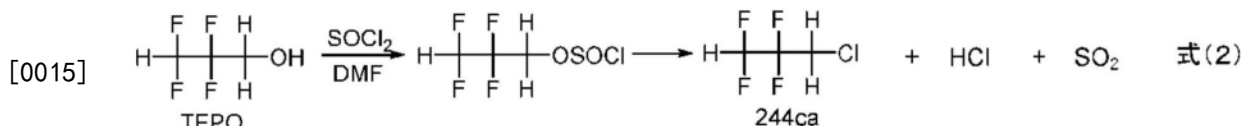
本发明的制造方法中的脱氟化氢反应从制造后的废弃物少、生产性提高的观点考虑,于气相中进行脱氟化氢反应。于气相中进行脱氟化氢反应是指使气体状态的244ca进行脱氟化氢反应。

[0011] 本发明的制造方法的特征在于,采用于气相中用不含氯原子的氟化合物活化了的金属化合物催化剂,在其存在下于气相中使244ca进行脱氟化氢反应。

[0013] (244ca)

本发明的1233yd的制造方法以244ca为原料。244ca是已知为含氟化合物的制备原料或中间体的化合物,容易获得。

[0014] 244ca的获得方法无特别限定,例如可以如式(2)所示、通过在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)存在下用亚硫酸氯(SOCl_2)对2,2,3,3-四氟丙醇(TFPO)进行氯化的方法来制备。该方法可于液相中或气相中进行。



[0016] 式(2)的反应中,反应器可使用玻璃烧瓶、SUS高压釜和玻璃衬里反应器等常规反应器。在使用玻璃烧瓶的情况下,优选设置填充了拉西环的玻璃蒸馏塔,同时进行244ca的生成和分离。

[0017] 相对于1mol TFPO的DMF投入量为0.001~0.2mol、亚硫酸氯投入量为0.5~1.5mol左右。DMF具有发挥催化功能而使反应进行的作用。式(2)的反应以等摩尔进行定量反应,因此其中任一方均无需过量。

[0018] 若相对于1mol TFPO的亚硫酸氯的添加速度过快,则氯化氢的生成速度加快,TFPO或产物有可能会与氯化氢一起排出体系外而造成损耗。因此,优选以反应进行所引起的温度变动在30℃以内的速度滴加亚硫酸氯。另外,在存在有水的情况下,亚硫酸氯会与水反应而水解,分解成 SO_2 和HCl。进而2,2,3,3-四氟丙烷磺酰氯也会水解而分解成TFPO、 SO_2 和HCl。为防止这些状况,优选反应器内的气氛用干燥氮气置换。

[0019] 式(2)的反应中,通过添加亚硫酸氯,TFPO与亚硫酸氯反应而生成2,2,3,3-四氟丙烷磺酰氯。2,2,3,3-四氟丙烷磺酰氯加热即发生脱二氧化硫反应而生成244ca。加热时的温度为70℃~150℃、优选90℃~130℃。升温速度任意,但为避免所生成的二氧化硫的处理不充分或所生成的244ca的回收不充分,以1~2℃/分左右的缓慢速度升温以调整生成速度为宜。

2,2,3,3-四氟丙烷磺酰氯的加热中,在升温速度难以调整的情况下,优选采用例如在溶剂中加热2,2,3,3-四氟丙烷磺酰氯的方法(液相反应)。溶剂是沸点高于2,2,3,3-四氟丙烷磺酰氯分解反应的反应温度、且不易与参与式(2)所示反应的化合物反应的溶剂,优

选采用非质子性溶剂。具体例包括二甲亚砜、DMF等。溶剂的用量相对于1mol 2,2,3,3-四氟丙烷磺酰氯优选为0.5~3mol左右。

2,2,3,3-四氟丙烷磺酰氯的脱二氧化硫反应中,优选准备与上述相同的反应器、以液相反应来实施。即,通过在反应器中添加溶剂后加热到脱二氧化硫反应的温度时滴加2,2,3,3-四氟丙烷磺酰氯来制造244ca。脱二氧化硫反应的反应温度为70℃~150℃,优选为90℃~130℃。优选反应容器内的气氛用干燥氮气置换。

[0020] 经式(2)反应生成的244ca的粗产物通常是气态的粗产物,通过用水洗等方法进行除去盐酸和二氧化硫的处理、再用氯化钙或分子筛等干燥剂干燥后供于冷捕集器等方法除去杂质,可回收含244ca的组合物。所得的含244ca的组合物可以直接用于本发明的制造方法,或进一步纯化成例如纯度为99.5质量%以上的244ca的组合物而用于本发明的制造方法。

作为用于本发明的制造方法的244ca,除了纯度100%的244ca以外,也可以使用经过了纯化工序的高纯度244ca的组合物,还可以使用含有244ca和244ca以外的成分(例如杂质等)的含244ca组合物。但采用后一种含244ca组合物时,在杂质为在本发明的脱氟化氢反应中呈活性的杂质的情况下预先将其除去为好。例如,在用式(2)的方法制造244ca的情况下,如果TFPO与所生成的244ca一起残留,则有时会与本发明的制造目的物1233yd反应,因此从产物中尽可能除去TFPO为好。

[0021] 本发明的制造方法中,在用不含氯原子的氟化合物活化了的金属化合物催化剂的存在下使244ca进行脱氟化氢反应。该脱氟化氢反应通过将原料244ca于气相中与活化了的金属化合物催化剂接触的方法来进行。

[0022] (金属化合物催化剂)

作为本发明中的活化前的金属化合物催化剂,可举出金属的氧化物、金属的氟化物、金属的氧化氟化物等。作为金属化合物催化剂,可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

金属化合物催化剂中所含的金属元素可以是1种,也可以是2种以上。在金属化合物催化剂含2种以上金属元素的情况下,金属化合物可以是金属元素不同的2种以上金属化合物的混合物,也可以是含2种以上金属元素的金属化合物。

作为活化前的金属化合物催化剂,优选含有选自Co、Fe、Pd、Sn、Mg、La、Cr、Al、Zn、Ti和Ni中的至少一种金属元素的金属化合物,更优选含有选自Cr、Al、Zn、Ti和Ni中的至少一种金属元素的金属化合物。

作为金属的氧化物,可以举出氧化铬、氧化铝、氧化锌、氧化钛、氧化镍等。

作为金属的氟化物,也可以是水合物,可举出氟化铬、氟化铝、氟化钛、氟化锌、氟化钛、氟化镍等。

作为金属的氧化氟化物,可举出氧化铬、氧化铝、氧化锌、氧化钛、氧化镍等的一部分被氟化了的金属化合物。

作为金属化合物催化剂,从转化率和选择率的观点考虑,优选金属的氧化物,更优选氧化铝、氧化铬。

[0023] 金属化合物催化剂也可以担载于载体上。作为载体,可举出氧化铝载体、二氧化硅载体、二氧化硅氧化铝载体等。载体也可具有促进脱氟化氢反应的催化活性。作为载体,优选是与上述金属化合物催化剂同样的、含有选自Cr、Al、Zn、Ti和Ni中的至少一种金属元素

的金属化合物的载体。

[0024] (催化剂的活化)

本发明的制造方法中,采用活化了的金属化合物催化剂。这里的活化是指使不含氯原子的氟化合物与金属化合物催化剂于气相中接触。活化了的金属化合物催化剂优选一部分被氟化。作为不含氯原子的氟化合物,可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

作为不含氯原子的氟化合物,优选氟化氢、氟代烷烃、氟代烯烃,更优选氟化氢、氟代烷烃。

作为不含氯原子的氟化合物,优选氟化氢和碳数1~3的不含氯原子的氟化合物,更优选氟化氢和碳数1~2的不含氯原子的氟化合物,最优选氟化氢和碳数1的不含氯原子的氟化合物。

作为碳数1的不含氯原子的氟化合物,可举出三氟甲烷、二氟甲烷等。

作为碳数2的不含氯原子的氟化合物,可举出五氟乙烷、1,1,2,2-四氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷等。

作为碳数3的不含氯原子的氟化合物,可举出六氟丙烷、1,2,3,3-四氟丙烯等。

作为不含氯原子的氟化合物,优选氟化氢、三氟甲烷、二氟甲烷,从原料的转化率和抑制杂质的观点考虑,更优选氟化氢和三氟甲烷。

[0025] 作为于气相中使不含氯原子的氟化合物与金属化合物催化剂接触的方法,可举出向填充在反应器内的固体状态的金属化合物催化剂导入气体状态的不含氯原子的氟化合物而使其接触的方法。该催化剂活化方法中,将金属化合物催化剂活化后,向反应器中导入原料244ca使其进行脱氟化氢反应。

另外,也可以采用在填充有固体状态的金属化合物催化剂的反应器内导入原料244ca和不含氯原子的氟化合物的混合气体、同时进行金属化合物催化剂的活化和脱氟化氢反应的方法。

作为催化剂活化方法,从使金属化合物催化剂充分活化的观点考虑,优选前一种方法。根据情况,也可以在反应器外将金属化合物催化剂用不含氯原子的氟化合物的气体活化后,将活化了的金属催化剂填充到反应器中,再导入原料244ca进行脱氟化氢反应。

[0026] 本发明中的催化剂活化处理的温度(以下也称为活化处理温度)优选100~400℃,更优选150~400℃,进一步优选200~400℃,特别优选250~400℃,最优选为250~350℃。在上述范围内能够使金属化合物催化剂充分活化。活化处理温度未达到上述范围的情况下,金属化合物催化剂的活性变得不足,原料的转化率有可能下降。活化处理温度超过上述范围的情况下,金属化合物催化剂的活性和寿命有可能下降。

[0027] 活化处理中,反应时间(该时间是指不含氯原子的氟化合物与金属化合物催化剂的接触时间)优选0.1~100秒,更优选1~80秒,最优选5~60秒。在上述范围内能够使金属化合物催化剂充分活化。反应温度越高,反应时间就越短,而反应温度越低,则越长时间调节为好。进行脱氟化氢反应的反应器内的压力优选0~2MPa。

[0028] (脱氟化氢反应)

本发明的制造方法中,向填充在反应器内的活化了的金属化合物催化剂导入气体状态的原料244ca使两者接触,藉此进行脱氟化氢反应。

[0029] 脱氟化氢反应可以分批式进行,也可以连续式(包括半连续式或连续流通式等)进

行,从生产效率的观点考虑,优选以连续式进行。在连续式的情况下,优选向反应器供给244ca、反应器内244ca与活化了的金属化合物催化剂接触、反应、以及从反应器排出所生成的1233yd这些步骤都连续进行。

作为反应器的材质,只要是对原料、溶剂和反应产物等呈惰性、耐腐蚀性的材质即可,无特别限定。作为反应器的材质,可例举玻璃、铁、镍和以铁等为主成分的不锈钢等合金等。

[0030] 气相中的脱氟化氢反应中,脱氟化氢反应的温度(以下也称为反应温度)优选200~400℃,更优选250~400℃,最优选275~400℃。在上述范围内能够抑制杂质生成、以高选择率得到1233yd。反应温度未达到上述范围的情况下,反应速度、反应收率有可能下降,未反应的244ca过量残留时会变得难以与1233yd分离。而反应温度超过上述范围的情况下,1233yd会进一步脱氟化氢而有可能使所生成的1-氯-3,3-二氟丙烯生成量增加,有可能使1233yd的选择率下降。

[0031] 气相中的脱氟化氢反应中,反应时间(该时间是指原料与活化了的金属化合物催化剂的接触时间)从抑制原料的转化率和杂质生成的观点考虑,优选0.1~100秒,更优选1~80秒,最优选5~60秒。反应温度越高,反应时间就越短,而反应温度越低,则越长时间调节为好。进行脱氟化氢反应的反应器内的压力优选0~2MPa。

[0031] 本发明的气相的脱氟化氢反应中,从1233yd的选择率的观点考虑,相对反应粗液总量,1-氯-3,3-二氟丙烯的含量优选为10质量%以下,更优选5质量%以下,最优选1质量%以下。本发明中的反应粗液是包含未反应原料和反应产物的粗液。

在残留有未反应的244ca的情况下,可通过蒸馏来浓缩244ca、再将其作为本发明的原料回收循环。

[0033] 本发明的制造方法中,除目的物1233yd以外,还可能含有未反应的244ca和1233yd进一步脱氟化氢反应生成的1-氯-3,3-二氟丙烯等。从含有这些物质的反应粗液中回收1233yd时,优先采用通过常规蒸馏等来进行的分离纯化方法。对此,在产物中含有1233yd(Z)的情况下,由于244ca和1233yd(Z)的沸点接近,因此优选进行高精度蒸馏。

为提高1233yd(Z)的收率,也可以通过蒸留等分离纯化方法来实施1233yd(E)和1233yd(Z)的分离。

[0034] 通过上述分离纯化来回收本发明的制造方法所制得的1233yd,可得到以高纯度含有1233yd的纯化1233yd。像这样得到的纯化1233yd中含有HCl等酸成分或水、氧时,其使用时有使设备腐蚀或1233yd的稳定性下降等的可能性。因此,酸成分即氯离子和氟离子的含量相对于纯化1233yd的总量优选分别小于10质量ppm,更优选小于1质量ppm,最优选小于0.1质量ppm。另外,纯化1233yd中的水分浓度优选小于2000质量ppm,更优选小于1500质量ppm,进一步优选小于1000质量ppm,最优选小于100质量ppm。纯化1233yd中的氧浓度优选在1000质量ppm以下,更优选在500质量ppm以下。在上述范围外则有可能发生1233yd的分解或妨害脱脂洗净性能。

[0035] 以高纯度含有1233yd的纯化1233yd可以为1233yd(Z)或1233yd(E)中的单独一种,但若考虑到生产性,则优选1233yd(Z)的比例高。在纯化1233yd中,1233yd(Z)的含量优选在50质量%以上,更优选75~98质量%,特别优选90~98质量%。

[0036] 气相中的脱氟化氢反应中,优选将244ca预热使其气化后供给到反应器中。此时的

预热温度优选在244ca的沸点以上、200℃以下。本说明书中,化合物沸点为压力 1.013×10^5 Pa(绝对压)下的值。

[0037] 气相中的脱氟化氢反应中,为抑制副产物生成,优选将244ca与稀释气体混合后供给到反应器中。作为稀释气体,可使用氮气、氦气、氩气等惰性气体。稀释气体的量相对于1mol向反应器供给的244ca优选为0.1~10mol。

使用稀释气体的情况下,在预热244ca时,可以将244ca在与稀释气体混合之前预热,也可以在混合后预热。

实施例

[0038] 以下,通过本发明的实施例进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。例1、5和6是本发明的实施例,例2~4是比较例。

[0039] (气相色谱的条件)

以下各种化合物的制造中,采用气相色谱(GC)对所得反应产物进行组成分析。色谱柱为DB-1301(长度60m×内径250μm×厚度1μm、安捷伦科技公司(アジレント・テクノロジー株式会社)制)。

[0040] (244ca的制造例)

244ca通过以下方法来制造。以下的方法是上式(2)所示的、由亚硫酸氯对TFPO进行氯化而得到244ca的方法。

在设置有搅拌机、迪姆罗冷凝管、冷却器、填充了拉西环的玻璃蒸馏塔(塔板数测定值5段)的2升四口烧瓶中,加入1204g(9.12mol)TFPO和12g(0.17g)N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。滴加1078g(0.12mol)亚硫酸氯,室温下搅拌12小时。然后,将反应器加热至100℃,根据回流计时器以5/1的回流时间/蒸馏时间比进行反应蒸馏。馏出的244ca用20质量%氢氧化钾水溶液中和。回收的244ca(纯度100%)为979g(6.50mol)。

[0041] (例1)

在垂直固定床反应器(材质:SUS316、内径22.6mm×高度200mm)的中心导入插入管(材质:SUS316,直径:3mm),在其中插入K型热电偶,测定内温。反应器的中央部填充氧化铝(日挥触媒化成株式会社(日揮触媒化成株式会社)制,N612N),以此作为催化剂层。对该催化剂层一边以300mL/min供给氮气一边用电炉加热到300℃使其干燥。然后以300mL/min供给三氟甲烷(R-23),使催化剂活化约10小时,直至出口气体组成稳定。连接气体进料管线和原料进料管线的原料预热混合管线加热至70℃,连接到反应器的上部。

氮气用质量流量控制器来调节气体流量,从气体供给管线供给到原料预热混合管线。原料244ca用柱塞泵来调整液流量,经由原料供给管线供给到加热到70℃的原料预热混合管线。产物从反应器下部连续排出。收集从反应器下部排出的一部分产物,通过气相色谱(GC)进行组成分析。以下,将从反应器下部排出的产物称为出口气体。

在表1所示的条件下将氮气和原料导入反应器,使其连续反应10小时。在反应临结束之前采集一部分出口气体,通过气相色谱(GC)进行组成分析。其结果示于表1。

[0041] (例2~4)

使用垂直固定床反应器(材质:SUS316、内径22.6mm×高度200mm)作为反应器,使用氧化铝(日挥触媒化成株式会社制,N612N)作为催化剂,按照与实施例1相同的步骤,在300℃下使催化剂干燥。然后以300mL/min供给氯二氟甲烷(R-22),使催化剂活化约10小时,

直至出口气体组成稳定。除了反应温度、其他反应条件变更为表1所示的条件以外,按照与实施例1相同的步骤进行反应。反应条件和结果示于表1。

[0043] 表1

		例 1	例 2	例 3	例 4	
反应条件	催化剂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
	不含氯原子的氟化合物	R-23	R-22	R-22	R-22	
	反应温度(℃)	375	350	450	500	
	反应压力(Mpa(gage))	0	0	0	0	
	接触时间(sec)	10	20	20	20	
	线速(cm/sec)	2	1	1	1	
	244ca/N ₂ (mol/mol)	1/4	1/1	1/1	1/1	
反应粗液组成	GC分析结果 [质量%]	244ca	29.188	98.800	94.9	97.924
		1233yd(E)	7.600	0	0	0
		1233yd(Z)	52.252	0.016	0.016	0.016
		1-氯-3,3-二氟丙烯	0.000	1.154	0.069	0.022
		其它	10.958	1.154	5.015	2.037
	244ca转化率		70.81	1.11	5.02	1.99
	1233yd(E+Z)选择率		84.52	0.05	0.02	0.03
	1-氯-3,3-二氟丙烯选择率		0	3.71	7.34	3.17

[0044] 除了用氟化氢或二氟甲烷代替三氟甲烷进行催化剂的活化以外,按照与例1同样的步骤进行反应,得到与例1同样的结果。作为这样的例子,以下示出(例5)和(例6)。

[0045] (例5)

使用垂直固定床反应器(材质:SUS316、内径22.6mm×高度200mm)作为反应器,使用氧化铝(日挥触媒化成株式会社制,N612N)作为催化剂,按照与实施例1相同的步骤,在300℃下使催化剂干燥。然后以100mL/min供给氟化氢,使催化剂活化约10小时。除了反应温度、其他反应条件变更为表2所示的条件以外,按照与实施例1相同的步骤进行反应。反应条件和结果示于表2。

[0046] (例6)

使用垂直固定床反应器(材质:SUS316、内径22.6mm×高度200mm)作为反应器,使用氧化铝(日挥触媒化成株式会社制,N612N)作为催化剂,按照与实施例1相同的步骤,在300℃下使催化剂干燥。然后以300mL/min供给二氟甲烷(R-32),使催化剂活化约10小时。除了反应温度、其他反应条件变更为表2所示的条件以外,按照与实施例1相同的步骤进行反应。反应条件和结果示于表2。

[0047] 【表2】

			例 5	例 6
反应条件	催化剂		Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	不含氯原子的氟化合物		HF	R-32
	反应温度(°C)		375	375
	反应压力(Mpa(gage))		0	0
	接触时间(sec)		10	10
	线速(cm/sec)		2	2
	244ca/N ₂ (mol/mol)		1/4	1/4
反应粗液 组成	GC分析结果 [质量%]	244ca	27.849	39.988
		1233yd(E)	7.881	6.273
		1233yd(Z)	52.888	43.634
		1-氯-3, 3-二氟丙烯	0.000	0.000
		其它	11.382	10.105
	244ca转化率		72.15	60.01
	1233yd(E+Z)选择率		81.23	84.51
	1-氯-3, 3-二氟丙烯选择率		0	0

产业上的利用可能性

[0048] 通过本发明的制造方法,使用容易获得且可稳定供给的244ca实施反应而无需采用特别的操作或反应装置,藉此能够以高反应率和高选择率制造1233yd,能够适用于工业规模的大量生产。

[0049] 在此引用2020年7月15日提出申请的日本专利申请2019-121380号的说明书、权利要求书、附图以及摘要书的全部内容,作为本发明说明书的公开而援引于此。