

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：96142098

607C 17/26 (2006.01)

※ 申請日期：96.11.7

※IPC 分類：607C 17/35 (2006.01)

607C 17/25 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

607C 21/18 (2006.01)

製造2,3,3,3-四氟丙烯之方法,製造1-氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷之方法及含1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯與氟化氫之共沸組合物

PROCESSES FOR PRODUCING 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE, A
PROCESS FOR PRODUCING 1-CHLORO-2,2,3,3,3-
PENTAFLUOROPROPANE AND AZEOTROPIC COMPOSITIONS OF
1-CHLORO-2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE WITH HF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬利歐 約瑟夫 那帕

NAPPA, MARIO JOSEPH

2. 維利優 諾特 馬利卡朱那 勞爾

RAO, VELLIYUR NOTT MALLIKARJUNA

3. 艾倫 卡普隆 希維特

SIEVERT, ALLEN CAPRON

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☒ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 專利合作條約；2007年10月31日；PCT/US07/22991

2. 美國；2006年10月31日；60/855,513

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包括製造包含2,3,3,3-四氟丙烯及/或1-氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷之鹵化烴產物之方法。

【先前技術】

由於Montreal協定正逐步禁用損耗臭氧之氯氟碳化物(CFC)及氫氯氟碳化物(HCFC)，因此工業上在過去之數十年中努力尋找替代製冷劑。大多數製冷劑生產者之解決方案為使氫氟碳化物(HFC)製冷劑商業化。目前最廣泛使用之新氫氟碳化物製冷劑，即HFC-134a之臭氧層損耗指數為零且因此不受目前由於蒙特婁(Montreal)協定之管制逐步禁用之影響。用於諸如溶劑、發泡劑、清潔劑、噴霧劑推進劑、熱轉移介質、介電質、滅火劑及動力循環工作流體之應用之其他氫氟碳化物的製造亦為受到相當關注之課題。

對研發用於車用空調市場之具有降低全球變暖潛勢之新製冷劑亦受到相當關注。

已鑑別具有零臭氧損耗及低全球變暖潛勢之2,3,3,3-四氟丙烯($\text{CH}_2=\text{CF}_3$ ，HFC-1234yf)為製冷劑摻合物之潛在組份(參見PCT公開申請案WO 2006/094303)。如Haszeldine及Steele於Journal of the Chemical Society，第2193-2197頁(1957)中所報導，已藉由使 $\text{CH}_2\text{ClC}_2\text{F}_5$ 與鋅於乙醇中反應來製備HFC-1234yf。需要製造HFC-1234yf之新製造方法。

【發明內容】

本發明提供一種用於製造 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ (HFC-1234yf) 之方法。該方法包含在反應區中在包含選自由氧化鉻、氟化氧化鉻、氟化鉻、氧化鋁、氟化鋁、氟化氧化鋁及其混合物組成之群之載體上所支撐之催化有效量之鈹之催化劑存在下使 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ (HCFC-235cb) 與氫 (H_2) 接觸以產生 HFC-1234yf，其中饋入反應區之 H_2 與 HCFC-235cb 之莫耳比在約 1:1 與約 4:1 之間。

本發明亦提供另一種用於製造 HFC-1234yf 之方法。此方法包含 (a) 在催化有效量之氫化催化劑存在下使 HCFC-235cb 與 H_2 反應以形成 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ (HFC-245cb)；及 (b) 使來自 (a) 之 HFC-245cb 脫氫氟化以形成 HFC-1234yf。

本發明亦提供另一種用於製造 HFC-1234yf 之方法。此方法包含 (1) 在催化有效量之脫氫氟化催化劑存在下使 HCFC-235cb 脫氫氟化以形成 $\text{CHCl}=\text{CFCF}_3$ (HCFC-1224yd)；及 (2) 在包含選自由氧化鉻、氟化氧化鉻、氟化鉻、氧化鋁、氟化鋁、氟化氧化鋁及其混合物組成之群之載體上所支撐之催化有效量之鈹之氫化催化劑存在下使來自 (1) 之 $\text{CHCl}=\text{CFCF}_3$ 氫化以形成 HFC-1234yf。

本發明亦提供一種用於製造 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ (HCFC-235cb) 之方法。該方法包含在反應區中在催化有效量之總化學式 $\text{AlCl}_x\text{Br}_y\text{F}_{3-x-y}$ 之鹵化鋁組合物存在下使 CH_2ClF (HCFC-31) 與 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (TFE) 反應，其中 x 之平均值為 0 至 3， y 之平均值為 0 至 $3-x$ ，其限制條件為 x 及 y 之平均值不均為 0。

本發明亦提供一種包含(a) $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ 及(b)HF之組合物，其中HF係以與 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ 形成共沸組合之有效量存在。

【實施方式】

本發明提供一種藉由在反應區中經合適催化劑使HCFC-235cb與氫反應來製造HFC-1234yf之方法。

HCFC-235cb可自多種起始材料製備。舉例而言，HCFC-235cb可如McBee等人於Journal of the American Chemical Society，第77卷，第3149-3151頁(1955)中所報導藉由使氯化鉀與 $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 反應來製備。

或者，本發明提供一種用於製造HCFC-235cb之方法。該方法包含在反應區中在總化學式 $\text{AlCl}_x\text{Br}_y\text{F}_{3-x-y}$ 之鹵化鋁組合物存在下使HCFC-31與TFE反應，其中x之平均值為0至3，y之平均值為0至3-x，其限制條件為x及y之平均值不同時為0。根據本發明已發現可以高度選擇性製得HCFC-235cb。

應注意x為約0.10至3.00且y為0之實施例。此類型之鹵化鋁組合物係已知的，參見美國專利第5,157,171號及第5,162,594號。在一些情況下，HCFC-31可用於形成鹵化鋁組合物。因此，在一些實施例中，使用足夠過量之HCFC-31使得能夠自無水氯化鋁原位產生 $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ ，從而獲得含氟催化劑。

包括HCFC-31及TFE之加成反應係基於每莫耳TFE 1莫耳HCFC-31之化學計量。然而，若需要可使用過量之任一種

反應物。通常，TFE與HCFC-31之莫耳比為約1.5或小於1.5(例如約0.3:1至約1.1:1)。

該方法可分批進行或以連續方式進行。在連續模式中，可使HCFC-31與TFE之混合物在合適溫度及壓力下經由或於鹵化鋁組合物床或鹵化鋁組合物體上穿過(可在攪拌下)以形成產物流，且可藉由習知方法(諸如分餾)自產物流回收所需產物(例如HCFC-235cb)。

在分批方法中，可在合適反應器中將反應物與鹵化鋁組合物組合以形成反應混合物，且將混合物保持於合適溫度及壓力下(通常在攪拌下)直至獲得所需轉化度。在一實施例中，最初向反應器中裝入鹵化鋁組合物，且視情況裝入稀釋劑，且將HCFC-31及TFE以所需莫耳比饋入(以個別流或組合流之形式)反應器中且維持於其中直至反應大體上完成。若在大體上不存在TFE之前向反應器中饋入HCFC-31及鹵化鋁組合物，則較佳保持反應器及成份相對冷卻(例如在約-78°C與10°C之間)以防止HCFC-31歧化為具有不同氟含量之氟取代甲烷。

該方法可在具有或不具有用於HCFC-31及TFE之溶劑或稀釋劑下實施。通常，HCFC-31及TFE係經稀釋；然而，稀釋劑可主要為加成反應中所產生之HCFC-235cb。可使用之溶劑包括氯碳化物(例如及 CCl_4)、氫氯氟碳化物(例如 CHCl_2CF_3 及二氯五氟丙烷(諸如 $\text{CHCl}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 與 $\text{CHClFCF}_2\text{CClF}_2$)之混合物)及氯氟碳化物(例如 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$)及其混合物。

加成反應區溫度通常係在約0℃至約100℃之範圍內。應注意加成反應區溫度在約20℃至約80℃之範圍內之實施例。

反應壓力可廣泛變化，但通常反應係在高壓下進行，尤其在根據所用反應溫度之自生壓力下進行。壓力可藉由控制未反應之HCFC-31及TFE之量來調節。

在通常所用之溫度下，反應時間通常係在約0.2小時與12小時之間。

所用鹵化鋁組合物之量通常係在以HCFC-31反應物之重量計約1至20重量%之範圍內。

反應區之排出物(連續或分批)通常包括HCFC-235cb、未反應之HCFC-31及/或TFE，其他HCFC-235異構體(諸如 $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CClF}_2$)。排出物亦可包括一或多種副產物，諸如 CH_2Cl_2 及 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CClF}_2$ 。可藉由使用習知方式(諸如過濾及/或蒸餾)自反應區回收反應產物。在分批模式中，通常宜使反應產物與鹵化鋁組合物分離，及在後續反應中使用經分離之鹵化鋁組合物。

適用於進行根據本發明之自HCFC-235cb製造HFC-1234yf之方法的催化劑包含鈰且可視情況包含其他第VIII族金屬(例如Pt、Ru、Rh或Ni)。鈰係支撐於氧化鉻、氟化氧化鉻、氟化鉻、氧化鋁、氟化鋁、氟化氧化鋁及其混合物上。用於製備催化劑之含鈰前驅物較佳為鈰鹽(例如氯化鈰)。可在製備催化劑期間將其他金屬(若使用)添加至載體。

可藉由此項技術中已知之習知方法，諸如如 Satterfield 於 Heterogenous Catalysis in Industrial Practice，第 2 版 (McGraw-Hill, New York, 1991) 第 95 頁所述，藉由以催化金屬之可溶鹽(例如氯化鈇或硝酸銻)浸漬載體來製備經支撐之金屬催化劑。

催化有效量意謂載體上之催化劑濃度足以進行催化反應。載體上之鈇濃度通常在以催化劑之總重量計約 0.1 重量%至約 10 重量%之範圍內，且較佳在以催化劑之總重量計約 0.1 重量%至約 5 重量%之範圍內。額外第 VIII 族金屬(若使用)之濃度為以催化劑之總重量計約 3 重量%或更少；但鈇通常為以存在於載體上之總金屬重量計至少 50 重量%，且較佳為以存在於載體上之總金屬重量計至少 80 重量%。

在於含有含鈇催化劑之反應區中接觸 HCFC-235cb 期間所饋入之氫的相對量為每莫耳 HCFC-235cb 約 1 莫耳 H_2 至每莫耳 HCFC-235cb 約 4 莫耳 H_2 ，較佳為每莫耳 HCFC-235cb 約 1 莫耳 H_2 至每莫耳 HCFC-235cb 約 3 莫耳 H_2 ，且更佳為每莫耳 HCFC-235cb 約 1 莫耳 H_2 至每莫耳 HCFC-235cb 約 2 莫耳 H_2 。

催化氫化 HCFC-235cb 之反應區溫度通常在約 $100^{\circ}C$ 至約 $400^{\circ}C$ 之範圍內，且較佳在約 $125^{\circ}C$ 至約 $350^{\circ}C$ 之範圍內。接觸時間通常在約 1 至約 450 秒鐘之範圍內，且較佳在約 10 至約 120 秒鐘之範圍內。反應通常係在接近大氣壓下進行。

反應區之排出物通常包括 HCl、未反應之氫、HF、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf)以及較高沸點產物及中間物，其通常包括 E- 及 Z- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ (HCFC-1224yd)、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-244eb)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb)及任何未經轉化之 HCFC-235cb 中之一或多者。

可將存在於反應區排出物中之 HFC-1234yf 藉由習知方式(例如蒸餾)與產物混合物之其他組份及未反應之起始材料分離且回收。當排出物中存在 HF 時，此分離亦可包括藉由使用類似於美國專利申請公開案 US 2006/0106263 (A1)(其全文以引用的方式併入本文中)中所揭示之程序分離 HFC-1234yf 與 HF 之共沸或接近共沸之組合物且進一步處理以產生不含 HF 之 HFC-1234yf。

應注意 HCFC-235cb 存在於產物混合物中且將該 HCFC-235cb 回收且再循環至反應區中之實施例。在另一實施例中，將中間物產物(諸如 HCFC-E/Z-1224yd、HCFC-244eb 及 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb))再循環至反應區中。

本發明亦提供一種用於製造 HFC-1234yf 之方法，其包含 (a) 在反應區中在催化有效量之氫化催化劑存在下使 HCFC-235cb 與 H_2 反應以形成 HFC-245cb；及 (b) 使來自 (a) 之 HFC-245cb 脫氫氟化以形成 HFC-1234yf。在本發明之此方法之步驟 (a) 中，在氫化催化劑存在下使 HCFC-235cb 與氫反應。適用於本發明之氫化催化劑包括包含至少一種選自由鐵、鈷、銨、鎳、鈮及鉑組成之群之催化金屬組份的催化劑。該催化金屬組份通常係支撐於含碳載體(諸如活性碳

或石墨)上。

應注意碳載體已經酸洗滌且具有低於約0.1重量%之含灰量之碳支撐催化劑。低灰碳上所支撐之氫化催化劑描述於美國專利第5,136,113號中，其教示以引用的方式併入本文中。特別應注意碳上所支撐之鈀催化劑(例如參見美國專利第5,523,501號，其教示以引用的方式併入本文中)。亦特別應注意三維基質多孔含碳材料上所支撐之鈀催化劑。該等三維基質多孔含碳材料之製備揭示於美國專利第4,978,649號中，其以引用的方式併入本文中。

與HCFC-235cb接觸之氫之相對量通常為每莫耳HCFC-235cb約1莫耳氫至每莫耳HCFC-235cb起始材料約15莫耳 H_2 。合適反應溫度通常為約 $100^{\circ}C$ 至約 $350^{\circ}C$ ，較佳為約 $125^{\circ}C$ 至約 $300^{\circ}C$ 。接觸時間通常為約1至約450秒鐘，較佳為約10至約120秒鐘。反應通常係在大氣壓或超大氣壓下進行。

反應區之排出物通常包括HCl、未反應之氫、未反應之HCFC-235cb及HFC-245cb。在本發明之一實施例中，將HFC-245cb藉由此項技術中已知之分離方法(諸如蒸餾)分離。接著將所分離之HFC-245cb用於方法之步驟(b)中。

在本發明之另一實施例中，可在催化劑存在下以約1:1至約10:1之 H_2 與HCFC-235cb莫耳比使HCFC-235cb與氫反應；且在分離過量氫及氯化氫後，接著將剩餘反應區排出物直接送至方法之步驟(b)中。

可將未反應之HCFC-235cb再循環至方法之步驟(a)中。

在本發明方法之步驟(b)中，在反應區中使步驟(a)中所產生之HFC-245cb與脫氫氟化催化劑接觸歷時足以使至少一部分HFC-245cb轉化為HFC-1234yf之時間。

用步驟(b)之典型脫氫氟化反應條件及脫氫氟化催化劑揭示美國專利第5,396,000號中，其全文以引用的方式併入本文中。較佳地，脫氫氟化催化劑包含至少一種選自由碳、氟化鋁、氟化氧化鋁及三價氧化鉻組成之群之催化劑。

適用於將來自步驟(a)之 $C_3H_3F_5$ 轉化為HFC-1234產物之其他脫氫氟化催化劑描述於美國專利第6,093,859號中，此揭示案之教示以引用的方式併入本文中。美國專利第6,369,284號中亦描述適用於步驟(b)中之其他脫氫氟化催化劑，此揭示案之教示以引用的方式併入本文中。

本發明亦提供另一種用於製造HFC-1234yf之方法。此方法包含(1)在催化有效量之脫氫氟化催化劑存在下使HCFC-235cb脫氫氟化以形成 $CHCl=CF_2CF_3$ (HCFC-1224yd)；及(2)使來自(a)之 $CHCl=CF_2CF_3$ 氫化以形成HFC-1234yf。HCFC-1224yd可以兩種構型異構體*E*或*Z*之一存在。如本文中所使用之HCFC-1224yd係指*E*-HFC-1224yd或*Z*-HFC-1224yd，以及該等異構體之任何組合或混合物。

步驟(1)中之脫氫氟化可以類似於上文關於步驟(b)所述之方式來進行。脫氫氟化步驟(1)之排出物包括HF及HCFC-1224yd。可在步驟(2)之前將HCFC-1224yd與HF、未經轉化之HCFC-235cb及其他副產物分離。關於藉由蒸餾

將 HFC-1224yd 自產物混合物分離之方法之考慮包括其與 HF 之共沸組合。應注意將 HCFC-1224yd 與 HF 之共沸物引導至步驟(2)中之實施例。亦應注意將至少一部分 HCFC-1224yd 與 HF 之共沸物引導至氟化反應區(通常含有氟化催化劑，諸如氧化鉻)中，在反應區中 HCFC-1224yd 與 HF 一起反應形成 $\text{CF}_3\text{CHFCHClF}$ 及/或 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 之實施例。

如上所述，本發明亦提供包含有效量之與 HFC-1224yd 組合之氟化氫的共沸組合物。

有效量意謂當與 HFC-1224yd 組合時可以形成共沸物混合物之量。此項技術中認為共沸物組合物為兩種或兩種以上不同物質之恆沸液體混雜物，其中混雜物在無實質組成改變下蒸餾且表現為恆沸組合物。以共沸為特徵之恆沸組合物與相同物質之非共沸混合物相比展現最大或最小沸點。如本文中所使用之共沸組合物包括均質共沸物，其為因為藉由部分蒸發或蒸餾液體所產生之蒸氣與液體具有相同組成而表現為單一物質之兩種或兩種以上物質的液體混雜物。如本文中所使用之共沸組合物亦包括異質共沸物，其中液相分為兩個或兩個以上液相。在此等實施例中，在共沸點下，氣相與兩個液相平衡且所有三相具有不同組成。若將異質共沸物之兩個平衡液相組合且計算總液相之組成，則其將與氣相之組成相同。

因此，共沸組合物之基本特徵為在既定壓力下，液體組合物之沸點固定且沸騰組合物上之蒸氣組成基本上為沸騰液體組合物之組成(亦即不發生液體組合物組份之分餾)。

此項技術中亦認為在共沸組合物經歷不同壓力下之沸騰時，共沸組合物中各組份之沸點及重量百分比均可改變。因此，可根據以指定壓力下固定沸點為特徵之組合物之組份之間存在的獨特關係或組份之組成範圍或各組份的精確重量百分比來定義共沸組合物。此項技術中亦認為可計算出各種共沸組合物(包括其在特定壓力下之沸點)(例如參見 W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439)。可使用包括相同組份之共沸組合物之實驗鑑別來確認該等計算值之精確度及/或修正相同或其他溫度及壓力下之計算。

根據本發明，提供包含 HCFC-1224yd 及 HF 之組合物，其中 HF 係以與 HCFC-1224yd 形成共沸組合之有效量存在。根據計算，此等組合物包含約 78 莫耳% 至約 54 莫耳% HF 及約 22 莫耳% 至約 46 莫耳% HCFC-1224yd (其形成在約 -25°C 與約 100°C 之間之溫度及約 4 psi (27 kPa) 與約 295 psi (2034 kPa) 之間之壓力下沸騰之共沸物)。

可形成基本上由氟化氫與 HCFC-1224yd 之共沸組合組成之組合物。此等組合物包括經計算基本上由約 78 莫耳% 至約 54 莫耳% HF 及約 22 莫耳% 至約 46 莫耳% HCFC-1224yd 組成之組合物 (其形成在約 -25°C 與約 100°C 之間之溫度及約 4 psi (27 kPa) 與約 295 psi (2034 kPa) 之間之壓力下沸騰之共沸物)。

HF 與 HCFC-1224yd 之共沸組合物適用作氟化反應中之 HF 來源。舉例而言，藉由將 HF 與 HCFC-1224yd 之共沸物

與氟化前驅化合物組合，可獲得不含HF之HCFC-1224yd及氟化產物(例如參見美國專利第6,224,781號)。

適用於進行步驟(2)中之氫化作用之催化劑包含鈀且可視情況包含其他第VIII族金屬(例如Pt、Ru、Rh或Ni)。鈀係支撐於氧化鉻、氟化氧化鉻、氟化鉻、氧化鋁、氟化氧化鋁、氟化鋁或其混合物上。用於製備催化劑之含鈀前驅物較佳為鈀鹽(例如氯化鈀)。可在製備催化劑期間將其他金屬(若使用)添加至載體。

可藉由此項技術中已知之習知方法，諸如如Satterfield於Heterogenous Catalysis in Industrial Practice，第2版(McGraw-Hill, New York, 1991)第95頁所述，藉由以催化金屬之可溶鹽(例如氯化鈀)浸漬載體來製備經支撐之金屬催化劑。氧化鋁上所支撐之鈀可購得。另一製備含有氟化氧化鋁上鈀之催化劑之合適程序描述於美國專利第4,873,381號中，其以引用的方式併入本文中。

催化有效量意謂載體上之催化劑濃度足以進行催化反應。載體上之鈀濃度通常在以催化劑之總重量計約0.1重量%至約10重量%之範圍內，且較佳在以催化劑之總重量計約0.1重量%至約5重量%之範圍內。額外第VIII族金屬(若使用)之濃度為以催化劑之總重量計約3重量%或更少；但鈀通常為以存在於載體上之總金屬重量計至少50重量%，且較佳為以存在於載體上之總金屬重量計至少80重量%。

在於含有含鈀催化劑之反應區中接觸HCFC-1224yd期間

所饋入之氫的相對量通常為每莫耳 HCFC-1224yd 約 1 莫耳 H_2 至每莫耳 HCFC-1224yd 約 4 莫耳 H_2 ，較佳為每莫耳 HCFC-1224yd 約 1 莫耳 H_2 至每莫耳 HCFC-1224yd 約 3 莫耳 H_2 ，且更佳為每莫耳 HCFC-1224yd 約 1 莫耳 H_2 至每莫耳 HCFC-1224yd 約 2 莫耳 H_2 。

催化氫化 HCFC-1224yd 之反應區溫度通常在約 100°C 至約 400°C 之範圍內，且較佳在約 125°C 至約 350°C 之範圍內。接觸時間通常在約 1 至約 450 秒鐘之範圍內，且較佳在約 10 至約 120 秒鐘之範圍內。反應通常係在接近大氣壓下進行。

反應區之排出物通常包括 HCl、未反應之氫、HFC-1234yf，以及較高沸點產物及中間物，其通常包括 *E*-及 *Z*-HCFC-1224yd 及 HCFC-244eb 中之一或多者。

用於實施本發明之方法之反應器、蒸餾塔及其相關進料管線、排出管線及相關裝置應由抗氟化氫及氯化氫之材料建構。氟化技術中熟知之典型建構材料包括不鏽鋼，特別是奧氏體型 (austenitic type)；熟知之高鎳合金，諸如 MonelTM 鎳-銅合金、HastelloyTM 以鎳為主之合金及 InconelTM 鎳-鉻合金；及包銅鋼。

以下特定實例應解釋為僅具有說明性，且不得以任何方式限制本發明之剩餘部分。

實例

說明

215aa 為 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$

215cb 為 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_3$

216cb 為 $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{CF}_3$ 225ca 為 $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 235cb 為 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ 235cc 為 $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CClF}_2$ 244 為 $\text{C}_3\text{H}_3\text{ClF}_4$ 245cb 為 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 254eb 為 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ 263fb 為 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 1234yf 為 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

實例 1

氯氣甲烷與四氯乙烯之反應

向 400 mL Hastelloy™ C 震盪管中裝入 AlCl_3 (1.6 g, 0.012 mol) 及 20 g 作為反應溶劑之二氯五氟丙烷之混合物。將管冷卻至 -78°C ，抽空，以氮淨化 3 次，且接著裝入 HCFC-31 (20.6 g, 0.30 mol)。接著將管置放於隔板震盪器中且裝入 TFE (10.0 g, 0.10 mol)。管中之溫度增加至 39°C 。再添加 TFE (總共裝入 10.0 g, 0.20 mol) 且溫度增加至 50°C 且保持在 50°C 下歷時 6 小時。管中之壓力自 176 psig (1315 kPa) 之最大值降低至 65 psig (549 kPa)。所得產物混合物重 41.2 公克。藉由 ^1H NMR 之產品分析顯示如表 1 所示之主要產物。

表 1

組份	莫耳 %
$\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$	31.9
$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CClF}_2$	3.3
$\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CClF}_2$	2.8
CH_2Cl_2	26.9
$\text{C}_3\text{HCl}_2\text{F}_5$ 異構體	35.2

以下預示實例說明 HCFC-235cb 經氟化 Pt/Al₂O₃ 催化劑之加氫脫氯。

實例 2

HCFC-235cb 經氟化 Pt/Al₂O₃ 催化劑之加氫脫氯

將可購得之氧化鋁上鉑催化劑 (5% Pt/Al₂O₃, 10 cc, 9.42 g, 12-20 目篩 (1.68-0.84 mm)) 置於 30.5 cm×1.27 cm o.d. Hastelloy[®] 管中。將管連接至以電熱爐包圍之反應器系統。首先隨著爐溫增加至 300°C, 將催化劑在氮淨化 (25 sccm, 4.2×10^{-7} m³/s) 下乾燥 3 小時。在將反應器冷卻至 150°C 之後, 隨著反應器中之溫度增加至 300°C, 使氫氣 (20 sccm, 3.3×10^{-7} m³/s) 進入反應器歷時 3 小時。在氮流 (20 sccm, 3.3×10^{-7} m³/s) 下將反應器冷卻至 150°C 之後, 接著根據以下程序 (以小時計之時間、氮流速、HF 流速、溫度) 將催化劑以氮與氟化氫之混合物氟化: 在 150°C 下, 7.5×10^{-7} m³/s 之 N₂ 流速及 8.3×10^{-8} m³/s 之 HF 流速 2 小時; 在 150°C 下, 6.6×10^{-7} m³/s 之 N₂ 流速及 1.7×10^{-7} m³/s 之 HF 流速 2 小時; 在 200°C 下, 6.6×10^{-7} m³/s 之 N₂ 流速及 1.7×10^{-7} m³/s 之 HF 流速 2 小時; 在 250°C 下, 6.6×10^{-7} m³/s 之 N₂ 流速及 1.7×10^{-7} m³/s 之 HF 流速 2 小時; 在 250°C 下, 4.2×10^{-7} m³/s 之 N₂ 流速及 4.2×10^{-7} m³/s 之 HF 流速 2 小時。接著停止氟化氫流且將反應器以氮淨化。

在 250°C 下, 將 3:1 莫耳比之氮與 CF₃CF₂CH₂Cl (HCFC-235cb) 之混合物饋入以上催化劑中, 接觸時間為 30 秒鐘。

表 2 中給出如可藉由 GC-MS 測定之反應器排出物之典型分

析。

表 2

實例號	GC面積%			
	HFC-245cb	HFC-263fb	HFC-254eb	HCFC-235cb
2	92	4	3	1

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於製造 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 之方法。該方法包括在反應區中在包括選自氧化鉻、氟化氧化鉻、氟化鉻、氧化鋁、氟化鋁及/或氟化氧化鋁之載體上所支撐之催化有效量之鈹之催化劑存在下，使 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ 與 H_2 接觸，以產生 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 。饋入反應區之 H_2 與 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ 之莫耳比在約 1:1 與約 4:1 之間。本發明亦揭示另一種用於製造 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 之方法，其包括 (a) 在催化有效量之氫化催化劑存在下，使 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ 與 H_2 反應，以形成 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ ；及 (b) 使來自 (a) 之 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ 脫氫氟化，以形成 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ ；及另一種用於製造 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 之方法，其包括 (1) 在催化有效量之脫氫氟化催化劑存在下，使 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ 脫氫氟化，以形成 $\text{CHCl}=\text{CFCF}_3$ ；及 (2) 在包括選自氧化鉻、氟化氧化鉻、氟化鉻、氧化鋁、氟化鋁及/或氟化氧化鋁之載體上所支撐之催化有效量之鈹之氫化催化劑存在下，使來自 (1) 之 $\text{CHCl}=\text{CFCF}_3$ 氫化以形成 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 。本發明亦揭示一種用於製造 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ 之方法。此方法包括在反應區中在催化有效量之總化學式 $\text{AlCl}_x\text{Br}_y\text{F}_{3-x-y}$ 之鹵化鋁組合物存在下，使 CH_2ClF 與 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 反應，其中 x 之平均值為 0 至 3， y 之平均值為 0 至 $3-x$ ，其限制條件為 x 及 y 之平均值不同時為 0。本發明亦揭示一種包括 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ 及 HF 之共沸組合物。

六、英文發明摘要：

A process is disclosed for making $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$. The process involves contacting $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ with H_2 in a reaction zone in the presence of a catalyst including a catalytically effective amount of palladium supported on a support selected from chromium oxide, fluorinated chromium oxide, chromium fluoride, aluminum oxide, aluminum fluoride and/or fluorinated alumina, to produce $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$. The mole ratio of H_2 to the $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ fed to the reaction zone is between about 1:1 and about 4:1. Also disclosed is another process for making $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ that involves (a) reacting $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ with H_2 in the presence of a catalytically effective amount of hydrogenation catalyst to form $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$; and (b) dehydrofluorinating $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ from (a) to form $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$; and another process for making $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ that involves (1) dehydrofluorinating $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ in the presence of a catalytically effective amount of dehydrofluorination catalyst to form $\text{CHCl}=\text{CFCF}_3$; and (2) hydrogenating $\text{CHCl}=\text{CFCF}_3$ from (1) in the presence of a hydrogenation catalyst including a catalytically effective amount of palladium supported on a support selected from chromium oxide, fluorinated chromium oxide, chromium fluoride, aluminum oxide, aluminum fluoride and/or fluorinated alumina to form $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$. Also disclosed is a process for making $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_5$. This process involves reacting CH_2ClF with $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ in a reaction zone in the presence of a catalytically effective amount of an aluminum halide composition having a bulk formula of $\text{AlCl}_x\text{Br}_y\text{F}_{3-x-y}$ wherein the average value of x is 0 to 3, the average value of y is 0 to $3-x$, provided that the average values of x and y are not both 0. Also disclosed is an azeotropic composition including $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ and HF .

十、申請專利範圍：

1. 一種用於製造 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ 之方法，其包含：

在一反應區中，在催化有效量之總化學式 $\text{AlCl}_x\text{Br}_y\text{F}_{3-x-y}$ 之鹵化鋁組合物存在下，使 CH_2ClF 與 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 反應，其中 x 之平均值為 0 至 3， y 之平均值為 0 至 $3-x$ ，其限制條件為 x 及 y 之平均值不同時為 0。

2. 一種用於製造 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 之方法，其包含：

(a) 在催化有效量之氫化催化劑存在下，使 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ 與 H_2 反應，以形成 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ ；及

(b) 使來自 (a) 之 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ 脫氫氟化，以形成 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 。

3. 如請求項 2 之方法，其中 $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_3$ 係藉由在一反應區中，在催化有效量之總化學式 $\text{AlCl}_x\text{Br}_y\text{F}_{3-x-y}$ 之鹵化鋁組合物存在下，使 CH_2ClF 與 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 反應來製得，其中 x 之平均值為 0 至 3， y 之平均值為 0 至 $3-x$ ，其限制條件為 x 及 y 之平均值不同時為 0。

4. 一種組合物，其包含：

(a) $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ ；及

(b) HF ；其中 HF 係以與 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ 形成共沸組合之有效量存在。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)