



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104003837 B

(45)授权公告日 2017.01.04

(21)申请号 201410216241.X

(22)申请日 2008.08.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104003837 A

(43)申请公布日 2014.08.27

(30)优先权数据

60/953528 2007.08.02 US

12/185042 2008.08.01 US

(62)分案原申请数据

200880109967.6 2008.08.04

(73)专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 R.C.约翰逊 童雪松 D.C.默克尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 周齐宏 李进

(51)Int.Cl.

C07C 19/10(2006.01)

C07C 17/20(2006.01)

(56)对比文件

WO 2007079431 A2, 2007.07.12,

CN 1902152 A, 2007.01.24,

WO 2007056148 A1, 2007.05.18,

CN 1972887 A, 2007.05.30,

CN 1976885 A, 2007.06.06,

审查员 赵愈林

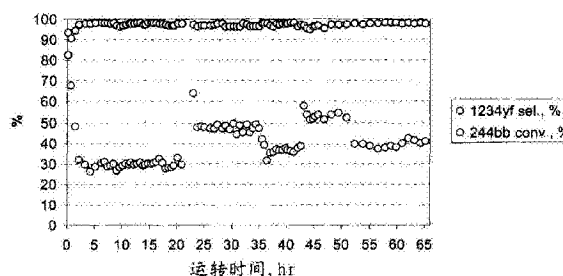
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

生产氟化有机化合物的方法

(57)摘要

本发明涉及一种生产氟化有机化合物的方法,其包括通过氟化选自 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 、1,1,1,2,3-五氯丙烷或其混合物的化合物生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$,该方法包括以下的步骤:将所述化合物暴露于基本上一组的反应条件,有效的来生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 。本发明还涉及一种生产氟化有机化合物的方法,其包括通过氟化选自 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 、1,1,1,2,3-五氯丙烷或其混合物的化合物生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$,该方法包括以下的步骤:在气相中将所述化合物暴露于基本上一组的反应条件,有效的来生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 。



1. 一种生产氟化有机化合物的方法,其包括通过氟化选自 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 、1,1,1,2,3-五氯丙烷或其混合物的化合物生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$,该方法包括以下的步骤:将所述化合物暴露于基本上一组的反应条件,有效地来生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 。

2. 一种生产氟化有机化合物的方法,其包括通过氟化选自 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 、1,1,1,2,3-五氯丙烷或其混合物的化合物生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$,该方法包括以下的步骤:在气相中将所述化合物暴露于基本上一组的反应条件,有效地来生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 。

3. 权利要求1或2的方法,其中氟化转化率为至少75%,或者至少90%,或者至少97%。

4. 权利要求1或2的方法,其中所述的条件有效地来提供至少10%,或至少15%,或至少20%的 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 的选择性产率。

5. 权利要求1的方法,其中所述化合物与氟化剂进行反应,氟化剂与所述化合物之间的摩尔比在气相氟化中或在液相氟化中为4:1至50:1。

6. 权利要求1的方法,其中氟化是以液相氟化的方式进行的,并且是分批的、连续的或者这些的组合的进行。

7. 权利要求1的方法,其中氟化在液相中或在气相中在30℃至200℃的温度、在5psia至200psia的压力进行。

8. 权利要求1或2的方法,其中对于氟化反应,在反应器中的停留时间为1秒至2小时。

9. 权利要求1的方法,其中氟化在液相中或在气相中进行。

10. 权利要求1的方法,其中氟化在液相中在液相氟化催化剂的存在下进行。

11. 权利要求10的方法,其中催化剂选自路易斯酸催化剂,金属卤化物催化剂,过渡金属氧化物,和它们两种或更多种的组合。

12. 权利要求10的方法,其中金属卤化物催化剂是卤化锑、卤化锡、卤化钽、卤化钛。

13. 权利要求10的方法,其中金属卤化物催化剂是过渡金属卤化物。

14. 权利要求10的方法,其中金属卤化物催化剂是卤化铁、卤化铌或卤化钼。

15. 权利要求10的方法,其中金属卤化物催化剂是IVb族金属卤化物或Vb族金属卤化物。

16. 权利要求10的方法,其中金属卤化物催化剂是氟化卤化铬。

17. 权利要求10的方法,其中过渡金属氧化物是氟化氧化铬。

18. 权利要求10的方法,其中催化剂选自 SbCl_5 , SbCl_3 , SbF_5 , SnCl_4 , TaCl_5 , NbCl_5 , MoCl_6 , TiCl_4 , FeCl_3 ,以及它们两种或更多种的组合。

19. 权利要求10的方法,其中催化剂选自 SbCl_5 的氟化物, SbCl_3 的氟化物, SnCl_4 的氟化物, TaCl_5 的氟化物, TiCl_4 的氟化物, NbCl_5 的氟化物, MoCl_6 的氟化物, FeCl_3 的氟化物以及它们两种或更多种的组合。

20. 权利要求1或2的方法,其中氟化在气相中在气相氟化催化剂的存在下进行。

21. 权利要求20的方法,其中催化剂选自路易斯酸,过渡金属卤化物,过渡金属氧化物,和它们的组合。

22. 权利要求21的方法,其中过渡金属卤化物是IVb族金属卤化物或Vb族金属卤化物。

23. 权利要求21的方法,其中催化剂选自 SbCl_3 , SbCl_5 , SbF_5 , SnCl_4 , TaCl_5 , TiCl_4 , FeCl_3 , CrF_3 , Cr_2O_3 ,和氟化 Cr_2O_3 。

24. 权利要求2的方法,进一步包括以下的步骤:将 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 暴露于基本上一组的反应

条件,有效地来生产式 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHZ}$ 的化合物,其中Z是H或Cl。

25.权利要求24的方法,其中式 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHZ}$ 的化合物是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 。

26.权利要求24或25的方法,其中反应是在气相中进行的。

27.权利要求24或25的方法,其中反应是在选自碳-和/或金属-基催化剂,金属卤化物,卤化的金属氧化物,中性金属或者金属合金及其组合的催化剂的存在下进行的。

28.权利要求24或25的方法,其中反应是在 200°C 至 550°C 的温度进行的。

29.权利要求2的方法,其中所述化合物与氟化剂进行反应,氟化剂与所述化合物之间的摩尔比为4:1至50:1。

30.权利要求5或29的方法,其中所述氟化剂是氟化氢。

31.权利要求1的方法,其中氟化是连续反应。

32.权利要求2的方法,其中氟化在 30°C 至 200°C 的温度、在5psia至200psia的压力进行。

生产氟化有机化合物的方法

[0001] 本申请是国际申请号为PCT/US2008/072054、国际申请日为2008年8月4日、发明名称为“生产氟化有机化合物的方法”的发明专利申请的分案申请,原申请进入中国国家阶段获得的国家申请号为200880109967.6。

技术领域

[0002] 本发明涉及制备氟化有机化合物的新方法,更具体的涉及生产氟化烯烃的方法,该氟化烯烃在不饱和的非端部碳上具有氟。

背景技术

[0003] 已经公开了氢氟烃(HFC),特别是氢氟烯烃例如四氟丙烯(包括2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFO-1234yf)和1,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFO-1234ze))是有效的制冷剂,灭火剂,传热介质,推进剂,发泡剂,气泡剂,气态电介质,杀菌载体,聚合介质,除粒子流体,载流体,抛光研磨剂,置换干燥剂和动力循环工作流体。不同于氯氟烃(CFCs)和氢氯氟烃(HCFC),这二者都潜在的危害地球臭氧层,HFC不包含氯,因此不威胁臭氧层。

[0004] 几种制备氢氟烯烃的方法是已知的。例如US专利No.4,900,874(Ihara等人)描述了一种通过将氢气与氟代醇接触来制造含氟烯烃的方法。虽然这看起来是一种相对高产率的方法,但是氢气在高温下的工业处理通常是不安全的。同样,生产氢气的成本,例如建造就地氢气装置在许多场合中会被禁止。

[0005] US专利No.2,931,840(Marquis)描述一种通过氯甲烷和四氟乙烯或者氯二氟甲烷的热解来制造含氟烯烃的方法。这种方法产生了相对低的产率和非常高百分率的不想要的和/或不重要的副产物。

[0006] 已经描述了由三氟乙酰基丙酮和四氟化硫来制备HFO-1234yf。参见Banks等人,Journal of Fluorine Chemistry,第82卷第2期第171-174页(1997)。同样US专利No.5,162,594(Krespan)公开了一种方法,其中四氟乙烯与另外一种氟化乙烯在液相中反应来生产聚氟烯烃产物。

发明内容

[0007] 本发明的一方面包括一种方法,其用于生产氢氟烯烃,更优选生产在不饱和的非端部碳上具有氟的氟化烯烃,和甚至更优选在某些优选的实施方案中生产2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFO-1234yf)。在优选的形式中,本发明的这个方面涉及一种方法,其包含将至少一种式(I)的化合物:

[0008] $C(X)_mCCl(Y)_nC(X)_m$ (I)

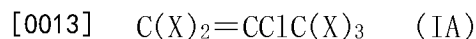
[0009] 转化成为至少一种式(II)的化合物

[0010] $CF_3CF=CHZ$ (II)

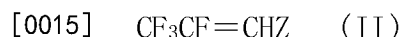
[0011] 这里每个X,Y和Z独立的是H,F,Cl,I或者Br,和每个m独立的是1、2或者3,优选2或者3,和n是0或者1。在某些优选的实施方案中,式I的化合物包括 $CH_2=CClCCl_3$, $CCl_2=$

CClCH₂Cl和1,1,1,2,3-五氯丙烷。作为此处和在全文中所使用的,除非另有明确的指示,否则术语“转化”包括直接转化(例如,在单个反应中或者在基本上一组反应条件下)和间接转化(例如,通过两个或者多个反应或者使用大于一组的反应条件)。

[0012] 在本发明的某些优选的实施方案中,式(I)的化合物包含这样的化合物,其中n是0,每个X独立的是H或者Cl,和Z是H。这样优选的实施方案包括将至少一种式(IA)的C3烯烃:



[0014] 转化成为至少一种式(II)的化合物



[0016] 这里每个X独立的是H或者Cl。优选该一种或多种的化合物式(IA)是四氯丙烯类物质(tetrachloropropene(s)),并且甚至更优选选自CH₂=CClCCl₃,CCl₂=CClCH₂Cl以及这些的组合。在某些非常优选的实施方案中,式(IA)的至少一种C3烯烃包含CCl₂=CClCH₂Cl,和优选以主要比例(major proportion)包含CCl₂=CClCH₂Cl,基于全部的式(I)化合物。

[0017] 在某些优选的实施方案中,转化步骤包含首先将式(I)的化合物,优选式(IA)的化合物,和甚至更优选CCl₂=CClCH₂Cl,暴露于一组或多组反应条件,但是优选暴露于基本上一组的反应条件,有效的来生产至少一种氯氟丙烷,更优选生产式(IB)的丙烷:



[0019] 这里每个X独立的是F、Cl或者H,优选这里一个X是F,其他的X是H,然后将式(IB)的化合物暴露于一组或多组反应条件,但是优选暴露于基本上一组的反应条件,有效的来生产式(II)的化合物,最优选生产HF0-1234yf。在某些优选的实施方案中,式(IB)中至少一个所述的X是Cl。在这样的实施方案中,通常优选的是在非端部碳上的X是H,和甚至更优选另外在端部碳上至少两个,和更优选全部三个X也是H。

[0020] 作为此处使用的,术语“基本上一组的反应条件”意思是将反应控制到相应处于一组反应参数内,其通常被认为是单个阶段或者单元操作。如同本领域技术人员将理解的那样,这样的条件允许在与转化步骤相关的每个加工参数中一定程度的设计可变性。

[0021] 本发明优选的转化步骤优选是在一定的条件下进行的,包括使用一种或多种反应,有效的来提供至少大约50%,更优选至少大约75%,和甚至更优选至少大约90%的总式(I)转化率。在某些优选的实施方案中,总式(I)转化率至少是大约95%,和更优选至少是大约97%。此外,在某些优选的实施方案中,转化式(I)的化合物来生产式(II)的化合物的步骤是在这样的条件下进行的,该条件有效的提供了至少大约75%,更优选至少大约85%,和更优选至少大约90%的总式(II)产率。在某些优选的实施方案中达到了大约95%或者更高的总产率。

[0022] 在优选的实施方案中,其中转化步骤包含将式(I)的化合物,和甚至更优选将CCl₂=CClCH₂Cl,暴露于一组或多组反应条件,有效的来生产至少一种氯氟丙烷,更优选生产式(IB)的丙烷,这样的暴露步骤优选包含将式(I)的化合物暴露于一组或多组反应条件,但是优选暴露于基本上一组的反应条件,有效的来提供至少大约75%,和更优选至少大约90%,和更优选至少大约97%的式(I)和优选式(IA)的总转化率,这样的条件还优选有效的来提供至少大约10%,更优选至少大约15%,和甚至更优选至少大约20%的式(IB)的选择性产率。

[0023] 本发明的一个优选方面提供了一种生产2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC244bb)的

方法,其包含在液相反应容器中,在液相氟化作用催化剂的存在下,将选自下面的化合物与氟化剂,优选氟化氢进行反应:1,1,2,3-四氯丙烯,1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db),2,3,3,3-四氯丙烯以及它们的组合。

[0024] 本发明另一个优选的方面提供了一种生产2,3,3,3-四氟丙烯的方法,其包含(i)在液相反应中,在液相氟化作用催化剂的存在下,将至少一种选自下面的化合物与氟化剂,优选氟化氢进行反应,优选进行连续的方法:1,1,2,3-四氯丙烯,1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)和2,3,3,3-四氯丙烯,来生产包含2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb)的反应产物;和然后(ii)在有效生产2,3,3,3-四氟丙烯的条件下将2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb)进行反应,优选进行脱卤化氢反应。

附图说明

[0025] 图1是一种图表,表示了根据本发明一种实施方案的HFC-1234yf的产率,其中条件:进料95GC%244bb/3.1GC%1233xf/0.35GC%245cb;2.0L的10wt%CsCl/90wt%MgF₂催化剂;1.0lb/hr的进料速率。

具体实施方式

[0026] 本发明一个有益的方面是它能够使用相对高转化率的反应来生产令人期望的氟烯烃,优选C₃氟烯烃。此外,本发明的方法在某些优选的实施方案中能够直接或者间接的由相对吸引人的起始材料来生产令人期望的氟烯烃。例如,四氯丙烯和1,1,2,3-四氯丙烯(CCl₂=CClCH₂Cl)特别地是在某些实施方案中是有利的起始材料的化合物。

[0027] 在某些优选的实施方案中,将至少式(I)的第一化合物,和优选式(IA)的化合物,暴露于一种或多种反应条件,有效的来生产式(I)的第二化合物,和优选地式(IB)的化合物,将其又暴露于一种或多种反应条件,有效的来生产含有一种或多种期望的氟烯烃的反应产物,优选地一种或多种式(II)的化合物,和甚至更优选地HF0-1234yf。因此,在优选的实施方案中,转化步骤包含了一系列的至少两个反应阶段或者条件。在本发明一个优选的方面中,该转化步骤包含:(a)将式(IA)的化合物例如四氯丙烯,优选在液相反应中在至少第一催化剂的存在下进行反应,来生产至少一种式(IB)的化合物,例如单氯-四氟-丙烷,优选2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HFC-244bb);和(b)将所述的式(IB)的化合物在气相和/或液相中反应,来生产期望的HF0,优选HF0-1234yf。

[0028] 在某些优选的实施方案中,本发明的方法包含将至少一种四氯丙烯和/或至少一种五氯丙烷转化成为含有期望的四氟丙烯的反应产物,优选地2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。虽然预期该转化步骤在某些实施方案中可以有效地在单个反应阶段和/或在一组反应条件下进行,但是在许多实施方案中优选的是该转化步骤包含了一系列的两个反应阶段或者条件。在本发明的一个优选的方面中,该转化步骤包含:(a)将至少一种四氯丙烯(优选是1,1,2,3-四氯丙烯和/或2,3,3,3-四氯丙烯)或者至少一种五氯丙烷(1,1,1,2,3-五氯丙烷)或者其两种或多种的混合物,在液相和/或气相反应中在至少第一催化剂的存在下进行反应,来生产至少一种C₃氢氯氟烃(hydrochlorofluorocarbon)例如单-氯-四氟-丙烷,优选HCFC-244bb;和(b)将所述的C₃氢氯氟烃例如单氯-四氟丙烷化合物在气相和/或液相中,优选在至少一种催化剂(优选是不同于第一催化剂的第二催化剂)的存在下,进行反应,

来生产期望的四氟丙烯,优选是HF0-1234yf。

[0029] 每个优选的反应步骤在下面更详细的进行描述,但是,所使用的标题是出于方便的目的,绝非限制。

[0030] I. 式(IA)化合物的氟化

[0031] 本发明一个优选的反应步骤可以通过其中将式(IA)的化合物氟化来生产式(IB)的化合物的那些反应来描述。在某些优选的实施方案中,特别是其中式(IA)的化合物包含C(X)₂=CClC(X)₃的实施方案中,这里每个X独立的是H或者Cl,本发明的转化步骤包含将所述的式(IA)的化合物通过氟化,优选在液相中并且使用HF作为氟化剂,所述的化合物,进行反应来生产式(IB)的化合物,即,

[0032] CF₃CClX'C(X')₃ 式(IB)

[0033] 这里每个X'独立的是F,Cl或者H。式(IA)的化合物的优选的氟化作用优选是在这样的条件下进行,即,有效的来提供至少大约50%,更优选至少大约75%,和甚至更优选至少大约90%的式(IA)的转化率。在某些优选的实施方案中,该转化率至少是大约95%,和更优选至少是大约97%。此外,在某些优选的实施方案中,式(IA)的化合物的转化包含将这样的化合物在下述条件下反应,即,有效的来生产至少一种式(IB)的化合物,例如单氯四氟丙烷(优选HCFC-244bb),而选择性为至少大约10%,更优选至少大约15%,和更优选至少大约20%。

[0034] 在某些优选的实施方案中,其中进料包含四氯丙烯,本发明的转化步骤是在下述条件下进行,即,有效的来提供至少大约40%,更优选至少大约55%,和甚至更优选至少大约70%的四氯丙烯的转化率。在某些优选的实施方案中,四氯丙烯的转化率是至少大约90%,和更优选大约100%。此外,在某些优选的实施方案中,将四氯丙烯转化来生产C3氢氯氟烃是在下述条件下进行,即,有效的来提供至少大约85%,更优选至少大约90%,和更优选至少大约95%,和甚至更优选大约100%的C3氢氯氟烃选择性。

[0035] 在特别优选的实施方案中,本发明涉及一种通过液相氟化作用,气相氟化作用或者液相和气相氟化作用的组合来生产式(IB)的化合物的连续性方法,优选包括2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb)。在某些优选的实施方案中,该氟化反应的进料包含至少一种氯烃或者混合的氯烃进料,其优选选自1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db),2,3,3,3-四氯丙烯和1,1,2,3,-四氯丙烯(HCC-1230xa)。该进料中的化合物与氟化剂例如氟化氢反应,来生产反应产物物流,该产物物流包含式(IB)的化合物,例如2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷,氟化氢和氯化氢。

[0036] 在某些实施方案中,优选的是氟化反应步骤是在液相中进行的,并且优选在基本上一组的反应条件下进行,并且预期该反应可以分批的、连续的或者这些的组合的进行,并且连续反应是优选的。在一种优选形式的连续方法中,在反应器达到期望的温度之后,优选将式(I)的化合物例如1,1,2,3-四氯丙烯与氟化剂例如HF供给到(优选基本上同时供给到)反应器中。对于分批和连续运行模式二者来说,氟化反应的温度和压力通常处于大致相同的范围内。

[0037] 对于其中反应包含液相反应的实施方案而言,优选的是使用催化加工。通常,预期的是可以使用任何的液相氟化催化剂。在某些实施方案中优选的是路易斯酸催化剂,金属卤化物催化剂,包括卤化锑,卤化锡,卤化钽,卤化钛,过渡金属卤化物,例如卤化铁,卤化铌

和卤化钼,过渡金属氧化物,IVb族金属卤化物,Vb族金属卤化物,氟化卤化铬,氟化氧化铬和它们两种或多种的组合。金属氯化物和金属氟化物是特别优选的。特别优选的这种类型的催化剂的例子包括 SbCl_5 , SbCl_3 , SbF_5 , SnCl_4 , TaCl_5 , NbCl_5 , MoCl_6 , TiCl_4 , FeCl_3 , SbCl_5 的氟化物, SbCl_3 的氟化物, SnCl_4 的氟化物, TaCl_5 的氟化物, TiCl_4 的氟化物, NbCl_5 的氟化物, MoCl_6 的氟化物, FeCl_3 的氟化物以及它们两种或多种的组合。五价金属卤化物,特别是五价卤化锑在许多实施方案中是优选的。氯化锑例如五氯化锑,和/或氟化的氯化锑在许多实施方案中是优选的。

[0038] 在某些优选的实施方案中,在加热氟化反应器之前将上述的液相催化剂加入到氟化反应器中。在使用之前该催化剂可以(或者未必)用无水氟化氢HF(氟化氢气体)和/或 Cl_2 (氯气)来活化,这取决于该催化剂的状态。

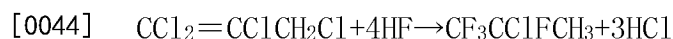
[0039] 在式(I)的化合物,优选式(IA)化合物的优选的液相氟化中,该反应至少部分的是催化反应,并且优选基于连续的,通过将含有式(I)的化合物(优选式(IA)的化合物)的物流引入到一个或多个反应容器中进行。将该含有式(I)的化合物(优选式(IA)的化合物)的物流(其可以根据期望来预热)引入到反应容器中,将其保持在期望的温度,优选是大约 30°C -大约 200°C ,更优选是大约 50°C -大约 150°C ,更优选是大约 75°C -大约 125°C ,甚至更优选在某些实施方案中是大约 90°C -大约 110°C ,其中优选将它与催化剂和氟化剂例如HF进行接触。

[0040] 通常优选的是氟化剂在反应器中基本过量存在。例如,对于其中氟化剂是HF的实施方案来说,优选的是向该反应器中供给一定量的HF,来在反应器产物物流中产生下面的HF:式(IB)比例(基于摩尔):至少大约4:1,更优选大约4:1-大约50:1,更优选大约4:1-大约30:1和最优选大约5:1-大约20:1。

[0041] 对于反应器的进料(包括氟化剂)来说,通常认为水将与催化剂反应,并使催化剂失活。所以优选的是该进料基本上无水。对于其中HF被用作氟化剂的实施方案来说,优选的是基本上无水的HF。“基本上无水”是指该HF包含了小于大约0.05重量%的水,优选包含了小于大约0.02重量%的水。但是,本领域技术人员将理解催化剂中水的存在能够通过增加催化剂用量来补偿。适合所述反应的HF可以购自Honeywell International Inc., Morristown, N.J.。

[0042] 虽然预期在反应器中的停留时间可以在本发明的范围内广泛的变化,但是优选的是在某些实施方案中,对于连续的反应来说,该停留时间是相对短的。该停留时间或者接触时间在某些优选的实施方案中是大约1秒-大约2小时,优选是大约5秒-大约1小时和最优选是大约10秒-大约30分钟。通常对催化剂的量进行选择,来保证在考虑到所施加的其他加工条件例如上述的停留时间的情况下,达到所期望的氟化程度。例如,小于大约5秒,更优选小于大约3秒,和甚至更优选大约2秒或者更低。

[0043] 不必局限于任何具体的操作理论,据信优选的氟化反应是根据下面的反应式来进行的:



[0045] 希望该反应的副产物将包括 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HF0-1233xf), $\text{CClF}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HF0-1232xf),并且这些副产物中的一种或两种可以完全的或者部分的再循环来提高所期望的 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_3$ (HCFC-244bb)的总产率。

[0046] 通常,预期的是适于氟化反应的任何反应器可以用于本发明优选的方面中。优选该容器构成自(comprised of)耐腐蚀材料例如哈斯特镍合金(Hastelloy),Inconel,蒙乃尔铜镍合金(Monel)和/或氟聚合物-作衬里的(fluoropolymer-lined)。这样的液相氟化反应器是本领域公知的。

[0047] 优选在某些实施方案中,该容器包含催化剂,例如固定或者流态催化剂床,其填充有合适的氟化催化剂,并且具有合适的装置来保证将反应混合物保持在期望的反应温度范围内。

[0048] 通常还预期的是广泛的多种反应压力可以用于该氟化反应,这同样取决于相关的因素例如所用的具体的催化剂,反应温度,氟化剂的用量和其他因素。反应压力可以是例如超大气压、大气压或者在真空下,并且在某些优选的实施方案中是大约5-大约200psia,在某些实施方案中是大约30-大约175psia和最优选是大约60psia-大约150psia。

[0049] 在某些实施方案中,惰性稀释气体例如氮气可以与其他反应器进料一起使用。

[0050] 预期的是催化剂的用量将根据存在于每个实施方案中的具体参数而变化。在某些优选的实施方案中,催化剂的存在量是大约2%-大约80%,优选是大约5%-大约50%,最优选是大约10%-大约20%,基于所期望的反应产物,优选式(1B)的化合物,甚至更优选HCFC-244bb的摩尔百分比。优选的是纯度为至少98%的氟化催化剂。

[0051] 如果该催化剂失活,则它们可以容易的通过本领域已知的任何手段来再生。一种合适的再生催化剂的方法包括使氯气物流流过该催化剂。例如,对于每磅的液相氟化催化剂来说,大约0.002-大约0.21b/小时的氯气可以加入到液相反应中。这可以例如进行大约1-大约2小时或者在大约65℃-大约100℃的温度连续进行。

[0052] 在另外一种实施方案中,氟化反应是在气相中进行的。在该气相反应优选的方面中,将氟化剂例如HF(氟化氢气体)连续的通过催化剂床进行供给。在基本上仅仅用HF进料物流的短时间之后,将式(1)的化合物,优选式1A的化合物例如1,1,2,3-四氯丙烯以下面的氟化剂式(1)摩尔比,优选HF/1,1,2,3-四氯丙烯摩尔比连续供给通过催化剂床:大约4:1-大约50:1,优选是大约4:1-大约30:1,更优选是大约5:1-大约20:1。该反应优选是在大约30℃-大约200℃的温度(优选是大约50℃-大约120℃)和大约5psia-大约200psia(磅/平方英寸的绝对压力)的压力(优选是大约30psia-大约175psia)。该催化剂可以承载在基底上例如承载在活性碳上,或者可以是不带有载体的或者自持的(free-standing)。可能优选的是在某些实施方案中例如用无水的氟化氢HF(氟化氢气体)和/或Cl₂(氯气)来在使用前活化所述的催化剂,这取决于该催化剂的状态。如果期望,该催化剂可以通过连续的或者分批加入Cl₂或者类似的氧化剂来保持活化状态。

[0053] 任何的气相氟化催化剂可以用于本发明中。非穷举的名单包括路易斯酸,过渡金属卤化物,过渡金属氧化物,IVb族金属卤化物,Vb族金属卤化物或者它们的组合。液相氟化催化剂非排它的例子是卤化锑,卤化锡,卤化钽,卤化钛,卤化铌,卤化钼,卤化铁,氟化卤化铬,氟化氧化铬或它们的组合。气相氟化催化剂具体的非排它的例子是SbCl₃,SbCl₅,SbF₅,SnCl₄,TaCl₅,TiCl₄,FeCl₃,CrF₃,Cr₂O₃(本体的或者带有载体的),以及氟化Cr₂O₃(本体的或者带有载体的)。催化剂载体包括碳,氧化铝,氟化氧化铝,或者氟化铝,碱土金属氧化物,氟化碱土金属,氧化锌,氟化锌,氧化锡和氟化锡。

[0054] 通常,来自该氟化反应步骤的流出物,包括任何中间的流出物(其可以存在于多阶

段反应器排列中)可以被加工来达到期望的分离程度和/或其他的加工程度。例如,在其中反应器流出物包含式(IB)的化合物例如HCFC-244bb的实施方案中,该流出物通常还将包括HF和HCl。反应产物的一部分的或者基本上全部的这些成分可以从反应混合物通过本领域已知的任何分离或者净化方法例如中和与蒸馏来进行回收,或者在该反应产物中可以以其整个或者部分(但是无需任何的成分的分)供给到接下来的步骤中,即,式(IB)化合物的脱卤化氢。所以,预期的是期望的式(IB)的化合物例如HCFC-244bb可以以亚纯形式,或者任选的以部分纯净的形式或者不纯的形式(其带有至少一部分的来自所用的HCFC-244bb生产步骤的流出物)作为脱卤化氢步骤的进料。

[0055] 在连续模式的操作中,期望的式(IB)的化合物例如HCFC-244bb,和其他反应产物例如氯化氢优选是连续的从反应器中取出的。

[0056] II. 式(IB)的脱卤化氢

[0057] 本发明一个优选的反应步骤可以通过下述那些反应来描述,其中将式(IB)的化合物进行脱卤化氢,优选在某些实施方案中进行脱氯化氢,来生产式(II)的化合物。在某些优选的实施方案中,式(IB)的化合物包含单氯-四氟-丙烷,更优选2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC244bb),将其暴露于反应条件来生产式(II)的反应产物,其优选包含四氟丙烯,优选2,3,3,3-四氟丙烯HF0-1234yf。

[0058] 在某些优选的实施方案中,将含有式(IB)化合物的物流预热到大约150℃-大约400℃,优选大约350℃的温度,并引入到反应容器中,将其保持在期望的温度周围,优选保持在大约200℃-大约700℃,更优选大约300℃-大约700℃,更优选大约300℃-大约450℃的温度,并且更优选在某些实施方案中是大约350℃-大约450℃。

[0059] 优选该容器构成自耐腐蚀材料例如哈斯特镍合金(Hastelloy),Inconel,蒙乃尔铜镍合金(Monel)和/或氟聚合物衬里(fluoropolymers linings)。优选该容器包含催化剂,例如固定或者流态催化剂床,其填充有合适的脱卤化氢催化剂,并且具有合适的装置来将反应混合物加热到期望的反应温度周围。

[0060] 因此,预期的是考虑到此处包含的全部教导,该脱卤化氢反应步骤可以使用广泛的多种加工参数和加工条件来进行。但是,优选的是在某些实施方案中这种反应步骤包含气相反应,优选在催化剂的存在下,和甚至更优选在气相中的固定床催化反应器的存在下。

[0061] 在优选的实施方案中,该催化剂是碳-和/或金属-基催化剂,优选是活性碳(本体的或者带有载体的形式),镍-基催化剂(例如Ni-网),金属卤化物,卤化的金属氧化物,中性(或者零氧化态)金属或者金属合金及其组合。可以使用其他的催化剂和催化剂载体,包括钯/碳催化剂,钯-基催化剂(包括钯/氧化铝),并且希望的是可以使用许多其他催化剂,这取决于考虑到此处所包含的教导的具体的实施方案的要求。当使用金属卤化物或者金属氧化物催化剂时,优选的是单-,二-,和三-价的金属卤化物,氧化物以及它们的混合物/组合,并且更优选单-和二-价金属卤化物以及它们的混合物/组合。组成金属包括但不限于 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^{+} , Na^{+} , K^{+} 和 Cs^{+} 。组成卤素包括但不限于 F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} 和 I^{-} 。有用的单-或者二-价金属卤化物的例子包括但不限于 LiF , NaF , KF , CsF , MgF_2 , CaF_2 , LiCl , NaCl , KCl 和 CsCl 。卤化处理可以包括本领域已知的那些处理中的任何一个,特别是使用HF, F_2 , HCl , Cl_2 , HBr , Br_2 , HI , 和 I_2 作为卤化源的那些处理。当中性时(即,零价时),使用金属,金属合金和它们的混合物。有用的金属包括但不限于Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn以及

它们作为合金或者混合物这样的组合。催化剂可以是有载体的或者无载体的。金属合金有用的例子包括但不限于SS316, Monel400, Inconel825, Inconel600和Inconel625。

[0062] 当然,两种或者多种任何的这些催化剂,或者在此未提及的其他催化剂,可以组合来使用。

[0063] 气相脱卤化氢反应可以例如通过将气态形式的式(IB)的化合物引入到合适的反应容器或者反应器中进行。如上所述,优选该容器构成自耐腐蚀材料,特别是耐氯化氢腐蚀作用的材料(达到这样的程度,即,这样的材料是在脱卤化氢条件下形成的)。优选该气相反应容器包含催化剂,例如固定或者流态催化剂床,其填充有合适的脱卤化氢催化剂,并且具有合适的装置来将反应混合物加热到期望的反应温度左右。该反应容器可以使用填充有脱卤化氢催化剂的单个或者多个管。

[0064] 式(IB)的化合物,优选HCFC-244bb,可以以纯净的形式,部分纯净的形式,或者以部分的或者全部的前述步骤的反应器流出物的形式引入到所述反应器中。式(IB)的化合物,例如HCFC-244bb,可以任选与惰性气体稀释剂例如氮气,氩气等一起来供给。在本发明的一种优选的实施方案中,式(IB)的化合物例如HCFC-244bb在进入到反应器之前进行预蒸发或者预加热。可选择的,式(IB)的化合物例如HCFC-244bb可以整个的或者部分的在反应器中蒸发。

[0065] 虽然预期取决于相关的因素例如所用的催化剂和最期望的反应产物,可以使用广泛的多种反应温度,但是通常优选的是脱卤化氢步骤的反应温度是大约100℃-大约800℃,更优选是大约150℃-大约600℃,和甚至更优选是大约200℃-大约550℃。

[0066] 通常还预期的是可以使用广泛的多种反应压力,这同样取决于相关的因素例如所用的具体的催化剂和最期望的反应产物。反应压力可以是例如超大气压、大气压或者在真空下。真空压力可以是大约5托(.0966psig)-大约760托(14.69psig)。

[0067] 在某些实施方案中,惰性稀释气体例如氮气可以与其他反应器进料一起使用。当使用这样的稀释剂时,通常优选的是式(I)的化合物,优选式(IB)的化合物,占到了大约50%-大于99重量%,基于稀释剂和式(I)化合物的合计重量。

[0068] 预期的是催化剂的用量将根据存在于每个实施方案中的具体参数而变化。在某些优选的实施方案中,式(IB)的化合物例如HCFC-244bb与催化剂的接触时间范围是大约0.5秒-大约120秒,但是,可以使用更长或者更短的时间。

[0069] 优选这部分中所述的这样的脱氟化氢(dehydrofluorination)实施方案中,式(IB)化合物的转化率至少是大约10%,更优选至少是大约20%,和甚至更优选至少是大约30%。优选在这样的实施方案中,对式(II)化合物,优选HFO-1234yf的选择性是至少大约70%,更优选至少大约85%和更优选至少大约95%。

[0070] 在某些优选的实施方案中,加工流是以向下或者向上的方向来通过催化剂床。可能同样有利的是在反应器的适当位置中,在延长使用之后定期再生所述的催化剂。催化剂的再生可以通过本领域已知的任何手段来进行,例如通过将空气或者用氮气稀释的空气在下面的温度和时间通过所述催化剂来再生:大约100℃-大约400℃,优选大约200℃-大约375℃的温度,和大约0.5小时-大约3天。

[0071] 通常,来自脱卤化氢反应步骤的流出物,包括任何中间的流出物(其可以存在于多阶段反应器排列中)可以被加工来达到期望的分离程度和/或其他的加工程度。例如,在其

中反应器流出物包含式II的化合物例如HF0-1234yf的实施方案中,该流出物通常还将包括HCl和未反应的式(1B)的化合物。反应产物的一部分的或者基本上全部的这些成分可以从反应混合物通过本领域已知的任何分离或者净化方法例如中和与蒸馏来进行回收。希望未反应的式(1B)的化合物可以完全的或者部分的再循环来提高期望的 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HF0-1234yf)的总产率。任选的,但是优选的,然后将氯化氢从该脱氯化氢反应结果中进行回收。氯化氢的回收优选是通过常规的蒸馏来进行的,其中将它从蒸馏物中除去。

[0072] 可选择的,HCl可以通过使用水或者碱性洗涤器来回收或者除去。当使用水萃取器时,HCl是作为水溶液来除去的。当使用碱性(洗涤器)时,HCl仅仅是以水溶液中的氯化物盐的形式来从系统中除去的。

[0073] 在本发明一种可选择的实施方案中,HCFC-244bb的脱卤化氢也可以通过将它与强碱性溶液在高温反应来完成,该强碱性溶液包括但不限于KOH,NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和CaO。在这种情况下,该碱性溶液的浓度优选是大约2wt%-大约100wt%,更优选是大约5wt%-大约90wt%和最优选是大约10wt%-大约80wt%。该碱性溶液(caustic):式(1B)的摩尔比,优选该碱性溶液(caustic):HCFC-244bb的摩尔比,优选的范围是大约1:1-大约2:1;更优选是大约1.1:1-大约1.5:1和甚至更优选大约1.2:1-大约1.4:1。该反应可以在大约20℃-大约100℃,更优选大约30℃-大约90℃和甚至更优选大约40℃-大约80℃的温度进行。如上所述,该反应可以在大气压,超大气压或者在真空下进行。该真空压力可以是大约5托(.0966psig)-大约760托(14.69psig)。另外,溶剂或者相转移催化剂例如Aliquat336可以任选的用来帮助将有机化合物溶解到碱性溶液中。这种任选的步骤可以使用本领域公知的用于所述目的之溶剂来进行。其后,式(II)化合物,优选HF0-1234yf,可以通过本领域已知的任何手段例如通过萃取和优选通过蒸馏来从反应产物混合物中回收,该反应产物混合物包含了未反应的起始材料和副产物。在某些优选的实施方案中,将HF0-1234yf和任何副产物的混合物通过蒸馏塔。例如,该蒸馏可以优选在常规的蒸馏塔中,在大气压、超大气压或者真空进行。优选该压力小于大约300psig,优选小于大约150psig和最优选小于100psig。蒸馏塔的压力固有的决定了蒸馏操作温度。

[0074] 优选在这部分中所述的这样的脱氟化氢实施方案中,式(1B)化合物的转化率至少是大约60%,更优选至少是大约75%,和甚至更优选至少是大约90%。优选在这样的实施方案中,式(II)的化合物(优选HF0-1234yf)的选择性至少是大约70%,更优选至少是大约85%和更优选至少是大约95%。

[0075] 实施例

[0076] 本发明另外的特征提供在下面的实施例中,其绝对不应当解释为对权利要求的任何限制。

[0077] 实施例1

[0078] 由 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 来连续的液相制备 $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (HCFC-244bb)

[0079] 将1.5"内径x24"长的PFA-衬里的管用550g的五氯化铋液相氟化催化剂填充。将其加热到大约95℃,然后用5mol的无水氟化氢进行氟化。然后开始连续的供给1,1,2,3-四氯丙烯,同时连续的供给HF。将这些进料保持在下面的摩尔比:HF:1,1,2,3-TP为大约17:1,同时停留时间为大约1秒。将该反应器保持在大约96℃。将该过程的挥发物收集到干冰冷阱中,分析,并且发现产生了1,1,2,3-四氯丙烯的几乎完全转化,并且具有大约22%的向2-

氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)的选择性,和大约33%的向2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)的选择性,以及大约27%的向前体2,3-二氯-3,3-二氟丙烯(1232xf)的选择性和>12%的向过氯化物质1223xd的选择性,该过氯化物质有助于使反应器的Cl₂进料过量来保持该催化剂的活性。

[0080] 实施例2

[0081] 由CCl₂=CClCH₂Cl来连续的液相制备CF₃CFC1CH₃(HCFC-244bb)

[0082] 重复实施例1,除了使用515g的五氯化锑,HF:1,1,2,3-TCP的摩尔比是大约30:1,并且停留时间是大约2.1秒,反应器中的压力允许达到大约14psig。将该过程的挥发物收集到干冰冷阱中,分析,并且发现产生了1,1,2,3-四氯丙烯的几乎完全转化,并且具有大约16.7%的向2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)的选择性,和大约33.5%的向前体2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)的选择性,和大约34.6%的向前体2,3-二氯-3,3-二氟丙烯(1232)的选择性,以及>10.0%的向过氯化物质1223xd的选择性,该过氯化物质有助于使反应器的Cl₂进料过量来保持该催化剂的活性。

[0083] 实施例3

[0084] 由CCl₂=CClCH₂Cl来分批的液相制备CF₃CFC1CH₃(HCFC-244bb)

[0085] 向1L的蒙乃尔铜镍合金(monel)Parr反应器中加入83g的SbCl₅和300g的HF。在加热到85℃之后,将HCl和非冷凝物排放到DIT。然后快速加入50g的CCl₂=CClCH₂Cl。SbCl₅:CCl₂=CClCH₂Cl的摩尔百分比是50/50。这里立即出现放热,并且温度几乎在瞬间升高到97℃。关闭控制加热器的自耦变压器,并将该反应在97-87℃保持1小时。压力升高到400psig,并且变平稳。将气相样品采集到含有DI H₂O(其用于在分析之前吸收HF和HCl)的气袋中。该气袋样品的GC分析显示了53.5GC面积%的244bb,1.46GC面积%的过氯化物质HFC245cb,6.6GC面积%的过氯化物质1223xd以及1233xf前体,1232xf前体,和一些C6化合物(其可以是二聚体)。CCl₂=CClCH₂Cl以GC面积%为基础的转化率是100%。

[0086] 实施例4

[0087] 在连续气相中将CF₃CFC1CH₃(HCFC-244bb)转化成为CF₃CF=CH₂

[0088] 这个实施例说明了连续的气相脱氯化氢反应:2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)→2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)+HCl。脱氯化氢催化剂是10wt%CsCl/90wt%MgF₂。

[0089] 将HCFC-244bb转化成为HF0-1234yf是使用装备有蒙乃尔铜镍合金预热器(内径1英寸,长度32英寸)的蒙乃尔铜镍合金反应器(内径2英寸,长度32英寸)来进行的,其填充有镍网来增强传热。该反应器填充有2.0L的粒化的10wt%CsCl/90wt%MgF₂脱氯化氢催化剂。将镍网放在反应器的上部和下部来支撑催化剂。将多点式热电偶插入到该反应器中心。将该催化剂在干燥的N₂流中在480℃的温度预处理6小时。然后将组成为95GC%244bb/3.1GC%1233xf/0.35GC%245cb的进料以1.01b/hr的速率引入到该反应器中。将该进料在进入反应器的预热器之前进行蒸发。蒸馏塔的塔底物质被排出,并再循环到反应器中。将进料速度恒定的保持在1.01bs/hr,并且改变温度和压力二者。在整个反应器中的温度梯度在大约3-5℃内。催化剂的生产率估计有3-6lbs/hr/ft³。在470℃和45psig时观察到最高的生产率,并且在480℃和3psig压力时观察到最低的生产率。将该反应产物供给到碱性洗涤器中来除去HCl副产物。然后将该产物物流通过填充有干燥剂的塔来除去残留的水份。使用无油压缩机来将该粗产物供给到保持在30-45psig压力的蒸馏塔中。蒸馏是以连续的模式来

进行的,并且馏掉速率(take-off rate)等于反应器中的HF0-1234yf的生产速率。蒸馏过的1234yf的纯度是99.9GC%+。蒸馏物的GC分析显示了存在着轻质杂质,并且存在着ppm量级的重质杂质。

[0090] 达到了下面的转化率和选择性:

[0091] 480℃和3psig-244bb转化率~30%,向1234yf的选择性~97%

[0092] 480℃和20psig-244bb转化率~47%,向1234yf的选择性~96%

[0093] 470℃和20psig-244bb转化率~36%,向1234yf的选择性~97%

[0094] 470℃和45psig-244bb转化率~53%,向1234yf的选择性~96%

[0095] 460℃和45psig-244bb转化率~38%,向1234yf的选择性~98%

[0096] 反应数据

[0097] 条件:进料95GC%244bb/3.1GC%1233xf/0.35GC%245cb;2.0L的10wt%CsCl/90wt%MgF₂催化剂;1.0lb/hr的进料速度。

[0098]

运转时间 (小时)	244bb 的转 化率(%)	向 1234yf 的选择性(%)	温度 (°C)	压力 (psig)
0.25	93.30	82.42	484.30	3.00
0.80	67.61	90.38	489.00	3.90
1.43	47.78	94.14	479.80	3.50
2.27	31.98	97.34	479.80	3.40
3.32	29.36	97.70	478.80	3.80
4.32	26.24	97.56	478.70	2.80
5.23	28.45	97.88	480.30	2.90
6.20	30.53	98.01	480.30	3.20
6.80	30.91	98.13	478.40	3.30
7.37	28.36	97.88	478.80	2.90
7.93	29.01	97.84	479.30	3.10
8.48	29.95	97.91	478.30	3.30
9.05	26.61	96.76	479.60	2.70
9.62	27.98	96.12	476.80	2.90
10.20	28.84	96.66	480.20	3.00
10.70	29.70	97.16	480.50	3.10
11.22	29.30	97.62	480.30	3.30
11.72	30.47	97.65	480.70	3.30
12.25	29.57	97.59	480.30	3.30
12.75	29.83	97.92	480.00	3.50
13.27	30.10	98.23	479.60	2.80
13.78	28.73	97.02	480.10	2.80
14.28	29.54	97.31	480.80	2.90
14.80	29.95	98.05	479.80	2.90
15.30	29.71	97.98	480.60	3.00
15.80	30.50	98.14	480.80	2.90
16.32	30.68	97.96	481.50	3.10
16.83	32.21	97.79	482.50	3.10
17.35	30.37	97.68	478.00	3.20
17.85	27.67	97.18	479.20	3.30
18.40	28.06	96.50	477.50	3.20
18.95	27.84	96.58	478.20	3.40
19.50	28.85	96.66	482.30	3.40
20.18	32.52	97.55	480.00	3.40
20.87	29.15	97.47	480.10	3.20
22.90	64.16	97.20	478.90	17.40

[0099]

运转时间 (小时)	244bb 的转 化率(%)	向 1234yf 的选择性(%)	温度 (°C)	压力 (psig)
23.65	47.32	96.23	477.80	17.50
24.32	47.80	96.81	478.60	17.00
25.00	47.45	96.83	479.40	16.90
26.02	47.10	96.84	479.50	18.50
26.78	46.99	97.34	478.60	20.00
27.38	48.61	97.45	478.80	20.00
28.22	47.00	97.41	477.80	20.00
28.93	48.53	96.40	480.00	20.00
29.63	46.61	96.10	477.70	20.00
30.23	49.28	96.14	480.80	20.00
30.83	44.30	96.11	477.70	20.00
31.45	48.53	96.18	479.50	20.00
32.05	45.03	97.45	477.70	20.00
32.72	48.94	97.09	480.10	20.00
33.30	45.10	96.24	478.00	20.00
33.83	46.72	96.25	479.70	20.00
34.37	49.04	96.21	479.30	20.00
34.90	46.86	96.34	477.80	20.00
35.42	41.57	97.52	474.60	20.00
35.95	38.83	97.44	469.40	20.00
36.48	31.20	97.45	468.40	20.00
37.02	34.86	96.45	470.10	20.00
37.55	35.41	96.44	470.20	20.00
38.07	37.17	97.71	469.90	20.00
38.63	36.72	97.31	471.10	20.00
39.15	36.66	97.68	470.00	20.00
39.67	37.41	97.85	470.80	20.00
40.20	36.43	97.86	469.40	20.00
40.73	36.10	97.98	469.20	20.00
41.27	35.34	97.97	470.50	20.00
42.05	37.63	96.08	472.00	20.00
42.57	38.60	97.20	470.30	20.00
43.12	57.72	96.75	469.60	45.00
43.65	53.72	95.42	467.10	45.00
44.17	51.28	94.83	468.70	45.00
44.68	51.60	96.39	467.50	45.00
45.20	52.52	96.36	469.80	45.00
45.72	53.43	96.65	468.90	45.00
46.77	51.14	95.44	468.50	45.00
48.15	53.38	97.23	470.70	45.00

[0100]

运转时间 (小时)	244bb 的转 化率(%)	向 1234yf 的选择性(%)	温度 (°C)	压力 (psig)
49.32	54.53	97.21	470.90	45.00
50.88	51.94	97.21	469.40	45.00
52.35	39.24	97.70	459.60	45.00
53.75	39.15	97.19	459.30	45.00
55.03	38.45	97.63	458.30	45.00
56.57	37.19	97.61	457.50	45.00
57.85	37.44	97.88	458.90	45.00
58.93	38.18	97.91	458.80	45.00
59.98	37.98	98.04	460.10	45.00
61.05	39.77	97.43	463.00	45.00
62.10	42.11	97.92	462.20	45.00
63.20	41.11	97.74	459.10	45.00
64.27	39.64	98.05	460.60	45.00
65.32	40.98	97.70	461.40	45.00

[0101] 具体来说,本发明提供了下述技术方案:

[0102] 1.一种生产氟化有机化合物的方法,其包括通过氟化选自 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 、1,1,1,2,3-五氯丙烷或其混合物的化合物生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$,该方法包括以下的步骤:将所述化合物暴露于基本上一组的反应条件,有效的来生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 。

[0103] 2.一种生产氟化有机化合物的方法,其包括通过氟化选自 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 、1,1,1,2,3-五氯丙烷或其混合物的化合物生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$,该方法包括以下的步骤:在气相中将所述化合物暴露于基本上一组的反应条件,有效的来生产 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 。

[0104] 3.技术方案1或2的方法,其中氟化转化率为至少75%,或者至少90%,或者至少97%。

[0105] 4.技术方案1或2的方法,其中所述的条件有效的来提供至少10%,或至少15%,或至少20%的 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 的选择性产率。

[0106] 5.技术方案1或2的方法,其中所述化合物与氟化剂,优选氟化氢进行反应,优选地氟化剂与所述化合物之间的摩尔比在气相氟化中或在液相氟化中为4:1至50:1。

[0107] 6.技术方案1的方法,其中氟化是以液相氟化的方式进行的,并且是分批的、连续的或者这些的组合的进行,其中连续反应是优选的。

[0108] 7.技术方案1或2的方法,其中氟化在液相中或在气相中在30°C至200°C的温度、在5psia至200psia的压力进行。

[0109] 8.技术方案1或2的方法,其中对于氟化反应,在反应器中的停留时间为1秒至2小时。

[0110] 9.技术方案1的方法,其中氟化在液相中或在气相中进行。

[0111] 10.技术方案1的方法,其中氟化在液相中在液相氟化催化剂的存在下进行。

[0112] 11.技术方案10的方法,其中催化剂选自路易斯酸催化剂,金属卤化物催化剂,过渡金属氧化物,和它们两种或多种的组合。

[0113] 12.技术方案10的方法,其中金属卤化物催化剂是卤化锑、卤化锡、卤化钽、卤化钛。

- [0114] 13.技术方案10的方法,其中金属卤化物催化剂是过渡金属卤化物。
- [0115] 14.技术方案10的方法,其中金属卤化物催化剂是卤化铁、卤化铈或卤化钼。
- [0116] 15.技术方案10的方法,其中金属卤化物催化剂是IVb族金属卤化物或Vb族金属卤化物。
- [0117] 16.技术方案10的方法,其中金属卤化物催化剂是氟化卤化铬。
- [0118] 17.技术方案10的方法,其中过渡金属氧化物是氟化氧化铬。
- [0119] 18.技术方案10的方法,其中催化剂选自 SbCl_5 , SbCl_3 , SbF_5 , SnCl_4 , TaCl_5 , NbCl_5 , MoCl_6 , TiCl_4 , FeCl_3 , 以及它们两种或多种的组合。
- [0120] 19.技术方案10的方法,其中催化剂选自 SbCl_5 的氟化物, SbCl_3 的氟化物, SnCl_4 的氟化物, TaCl_5 的氟化物, TiCl_4 的氟化物, NbCl_5 的氟化物, MoCl_6 的氟化物, FeCl_3 的氟化物以及它们两种或多种的组合。
- [0121] 20.技术方案1或2的方法,其中氟化在气相中在气相氟化催化剂的存在下进行。
- [0122] 21.技术方案20的方法,其中催化剂选自路易斯酸,过渡金属卤化物,过渡金属氧化物,和它们两种或多种的组合。
- [0123] 22.技术方案21的方法,其中过渡金属卤化物是IVb族金属卤化物或Vb族金属卤化物。
- [0124] 23.技术方案21的方法,其中催化剂选自 SbCl_3 , SbCl_5 , SbF_5 , SnCl_4 , TaCl_5 , TiCl_4 , FeCl_3 , CrF_3 , Cr_2O_3 , 和氟化 Cr_2O_3 。
- [0125] 24.技术方案1或2的方法,进一步包括以下的步骤:将 $\text{CF}_3\text{CFC}_1\text{CH}_3$ 暴露于基本上一组的反应条件,有效的来生产式 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHZ}$ 的化合物,其中Z是H或Cl。
- [0126] 25.技术方案24的方法,其中式 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHZ}$ 的化合物是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 。
- [0127] 26.技术方案24或25的方法,其中反应是在气相中进行的。
- [0128] 27.技术方案24或25的方法,其中反应是在选自碳-和/或金属-基催化剂,金属卤化物,卤化的金属氧化物,中性金属或者金属合金及其组合的催化剂的存在下进行的。
- [0129] 28.技术方案24或25的方法,其中反应是在200℃至550℃的温度进行的。

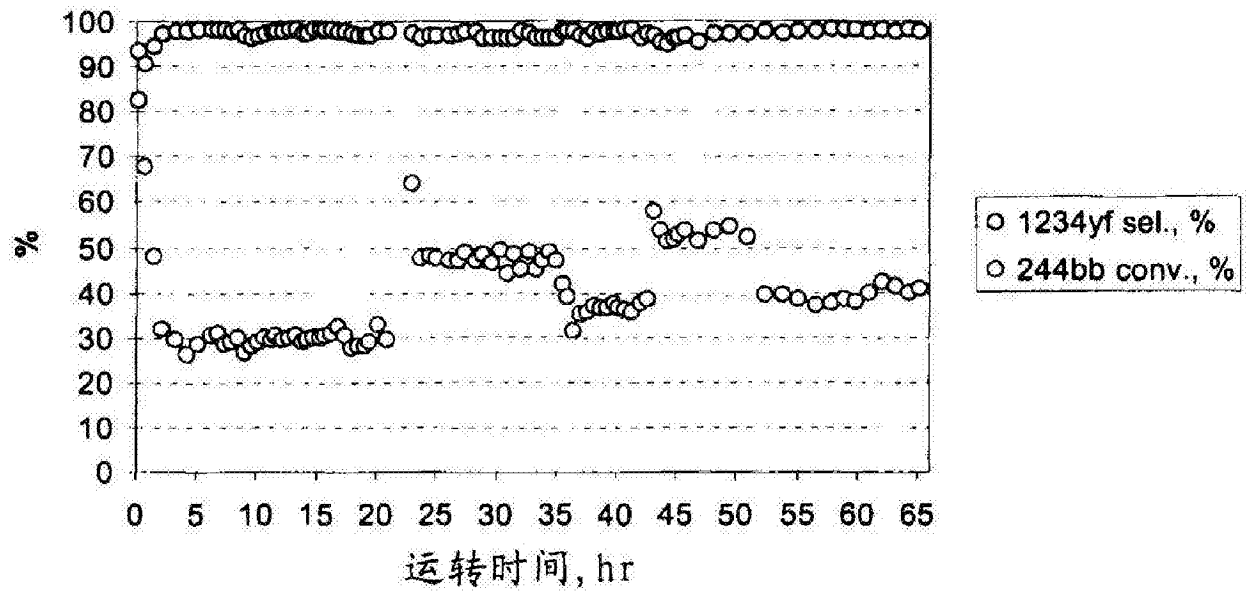


图 1