

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580044200.6

[51] Int. Cl.

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 19/12 (2006.01)

[43] 公开日 2007年12月19日

[11] 公开号 CN 101090767A

[22] 申请日 2005.12.19

[21] 申请号 200580044200.6

[30] 优先权

[32] 2004.12.22 [33] US [31] 60/638,293

[86] 国际申请 PCT/US2005/046265 2005.12.19

[87] 国际公布 WO2006/069106 英 2006.6.29

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.21

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 V·N·M·劳 A·C·西弗特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘冬范 赤

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

用于光化学反应的末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的官能化共聚物的反应器壁、增加烃和卤代烃的氟含量的方法和烯烃的制备

[57] 摘要

本发明公开了一种光化学反应装置,该装置包括反应器和光源,该光源位于使光源发出的光径直穿过一部分反应器壁的位置。该装置的特征在于该部分反应壁包含末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的官能化共聚物。本发明还描述了使用所述反应器的光化学反应方法。该装置和该方法的共聚物的官能团选自 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (其中R为H或 C_1-C_3 烷基)、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 及其盐。用于增加至少一种选自烃和卤代烃的化合物的氟含量的方法包括:(a)光氯化所述至少一种化合物,和(b)使(a)中的卤代烃与HF反应。本发明涉及用于制备烯属化合物的方法,所述方法包括:(a)光氯化至少一种选自含有至少两个碳原子和至少两个氢原子

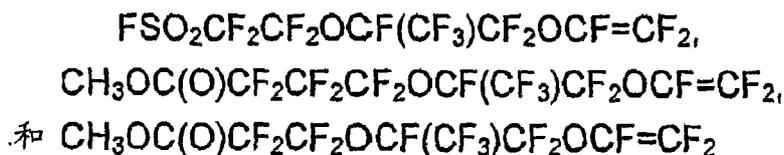
的烃和卤代烃的化合物以制备在相邻碳原子上含有氢取代基和氯取代基的卤代烃;和(b)使(a)中制备的卤代烃经受脱氢卤化反应。

1. 一种光化学反应装置，所述装置包含反应器和光源，该光源位于使光源发出的光径直穿过一部分反应器壁的位置，所述装置的特征在于：所述部分反应壁包含末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的官能化共聚物；其中共聚物的官能团选自 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 及其盐，其中R为H或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基。

2. 权利要求1的光化学反应装置，其中所述官能化共聚物为至少一种全氟亚烷基单体与末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物。

3. 权利要求2的光化学反应装置，其中所述官能化共聚物为四氟乙烯与末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物。

4. 权利要求3的光化学反应装置，其中所述官能化共聚物为四氟乙烯与全氟(烷基乙烯基醚)单体的共聚物或其酸或盐形式，所述全氟(烷基乙烯基醚)单体选自



5. 权利要求4的光化学反应装置，其中所述官能化共聚物为四氟乙烯与 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 的共聚物，或其酸或盐形式。

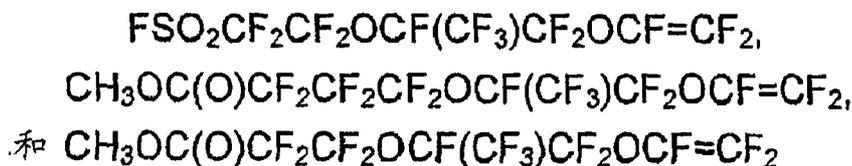
6. 一种光化学方法，其中光源发出的光径直穿过反应器壁与所述反应器中的反应物相互作用，所述方法的特征在于：径直穿过反应器壁的光径直穿过末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的官能化共聚物，其中共聚物的官能团选自 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 及其盐，其中R为H或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基。

7. 权利要求6的光化学方法，其中所述官能化共聚物为至少一种全氟亚烷基单体与末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物。

8. 权利要求7的光化学方法，其中所述官能化共聚物为四氟乙

烯与末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物。

9. 权利要求 8 的光化学方法, 其中所述官能化共聚物为四氟乙烯与全氟(烷基乙烯基醚)单体的共聚物或其酸或盐形式, 所述全氟(烷基乙烯基醚)单体选自



10. 权利要求 9 的光化学方法, 其中所述官能化共聚物为四氟乙烯与 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 的共聚物或其酸或盐形式。

11. 权利要求 6 的光化学方法, 其中至少一种选自烃和卤代烃的化合物的氟含量通过与氟在光存在下反应来增加。

12. 一种增加至少一种选自烃和卤代烃的化合物的氟含量的方法, 所述方法包括:

- (a) 根据权利要求 11 的方法氟氯化所述至少一种化合物; 和
- (b) 使通过(a)中氟氯化反应制备的卤代烃与 HF 反应。

13. 权利要求 12 的方法, 其中, 在(a)中使 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 氟氯化为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$; 以及在(b)中使 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$ 与 HF 反应制备 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 。

14. 权利要求 12 的方法, 其中, 在(a)中使 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 氟氯化为 CF_3CHClF ; 以及在(b)中使 CF_3CHClF 与 HF 反应制备 CF_3CHF_2 。

15. 权利要求 12 的方法, 其中, 在(a)中使 CHF_2CHF_2 氟氯化为 $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$; 以及在(b)中使 $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ 与 HF 反应制备 CF_3CHF_2 。

16. 一种制备烯属化合物的方法, 所述方法包括:

(a) 根据权利要求 11 的方法氟氯化至少一种选自含有至少两个碳原子和至少两个氢原子的烃和卤代烃的化合物, 制备在相邻碳原子上含有氢取代基和氟取代基的卤代烃; 和

(b) 使(a)中通过氟氯化反应制备的卤代烃经受脱氢氟化反应。

17. 权利要求 16 的方法, 其中, 在(a)中使含氟化合物光氯化。

18. 权利要求 17 的方法, 其中, 在(a)中使 CH_3CHF_2 光氯化以制备 CH_3CCIF_2 ; 以及在(b)中使 CH_3CCIF_2 脱氢卤化以制备 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 。

19. 权利要求 17 的方法, 其中, 在(a)中使 CHF_2CHF_2 光氯化以制备 $\text{CHF}_2\text{CCIF}_2$; 以及在(b)中使 $\text{CHF}_2\text{CCIF}_2$ 脱氢卤化以制备 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 。

20. 权利要求 17 的方法, 其中, 在(a)中使 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ 光氯化以制备 $\text{CF}_3\text{CHFCCIF}_2$; 以及在(b)中使 $\text{CF}_3\text{CHFCCIF}_2$ 脱氢卤化以制备 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 。

用于光化学反应的末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的官能化共聚物的 反应器壁、增加烃和卤代烃的氟含量的方法和烯烃的制备

发明领域

本发明涉及光化学反应领域，具体涉及适用于光化学反应装置的材料。

发明背景

光化学反应使用光作为能源以促进化学过程。紫外光(UV)和可见光被广泛用于实验室和工业制造中的化学合成。众所周知的光化学反应包括光二聚反应、光致聚合反应、光卤化反应、光致异构化反应和光降解反应。例如，环丁烷四甲酸二酐可在玻璃反应器中使用汞 UV 灯通过光二聚马来酸酐来合成(P. Boule 等人, Tetrahedron Letters, 第 11 卷, 第 865-868 页, (1976))。在美国大多数维生素 D 的制备是基于在石英容器中使用 275-300nm 的光的 UV 光解作用。

在光氯化反应中，氯(Cl_2)与饱和或不饱和原料在紫外光源存在下反应。与常规热氯化反应所需的高温相比，这种方法广泛用于在温和条件(例如室温)下形成碳-氯键(R. Roberts 等人, Applications of Photochemistry, TECHNOMIC Publishing Co. Inc., 1984)。例如，E. Tschuikow-Roux 等人(J. Phys. Chem., 第 88 期, 第 1408-1414 页(1984))报道了氯乙烷的光氯化反应和 Walling 等人(J. Amer. Chem. Soc., 第 79 期, 第 4181-4187 页(1957))报道了某些取代的甲苯的光氯化反应。美国专利 5,190,626 描述了在从 CCl_2FCH_3 产物中除去不饱和化合物(例如偏氯乙烯)的过程中使用光氯化反应。含氯化合物(例如 CCl_2FCH_3)可容易地通过脱氢卤化反应转化为烯属化合物(例如 $\text{CClF}=\text{CH}_2$)或通过使用氟化氢(HF)的氟化反应转化为含氟化合物(例

如 CF_3CH_3).

通常在光氯化反应中,来自合适光源(例如白炽灯泡或 UV 灯)的光径直穿过反应器壁与在其中的反应物相互作用。光所穿过的反应器壁部分必须具有合适的透光率以让光氯化反应所需波长的光进入反应器。通常,石英或硼硅酸盐玻璃(如 Pyrex™ 玻璃)已用作透光材料。石英昂贵,但具有约 160nm 的低截止波长;Pyrex™ 玻璃价格较便宜,但具有约 275nm 的较高的截止波长。由于它们的反应性,石英和 Pyrex 不是用于涉及碱或 HF 的化学反应的合适构成材料。存在用于在光化学反应(例如光氯化反应)中可用于这种用途的其他材料的需要。

发明概述

本发明提供了一种光化学反应装置,该装置包括反应器和光源,该光源位于使光源发出的光径直穿过一部分反应器壁的位置。根据本发明,该装置的特征在于所述部分反应壁包含末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的官能化共聚物,其中共聚物的官能团选自 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (其中 R 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基)、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 及其盐。

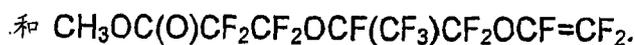
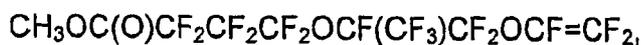
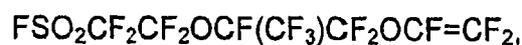
本发明还提供了光化学反应方法,其中光源发出的光径直穿过反应器壁与所述反应器中的反应物相互作用。根据本发明,该方法的特征在于径直穿过反应器壁的光径直穿过末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的官能化共聚物,其中共聚物的官能团选自 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (其中 R 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基)、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 及其盐。

发明详述

根据本发明,末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物(例如 Nafion®)用作光氯化反应器材料,光能够穿过所述材料与反应物相互作用,从而促进光化学反应。合适的官能化共聚物包括至少一种全氟亚烷基单体与末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物。值得提及

的是四氟乙烯与末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物。

合适的末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)单体包括



合适的官能化共聚物包括 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 与全氟亚烷基单体的共聚物。Nafion®热塑性树脂为四氟乙烯与全氟-3,6-二氧杂-4-甲基-7-辛烯磺酰氟的可熔融加工的全氟共聚物。末端官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物的 $-\text{SO}_2\text{F}$ 端基可通过水解转化为 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 端基。 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 端基可用碱进一步处理形成盐。合适的成盐阳离子包括锂、钠、钾和铵。这些共聚物的酸、盐和酰基氟形式可在本发明中用作光化学反应的透光容器。值得提及的是当量重量为 800-1500 的共聚物。特别值得提及的是当量重量为 900-1200 的共聚物(例如当量重量为 950-1100 的共聚物)。当量重量为共聚物的分子量与酸式共聚物中的氢的比率。

由这类聚合材料制造的反应器壁部分可能限于小部分反应器壁(例如安置于主要由另一材料制造的反应器中的聚合材料窗)或可构成全部或基本上全部反应器壁(例如由聚合材料制造的管式反应器)。

合适的光氯化反应装置包括反应器,在该反应器中合适波长(例如约 250nm 到约 400nm)的光可照射反应组分一段足以使至少一部分原料转化为一种或多种具有较高氟含量的化合物的时间。反应器可为例如由官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物制造的管式反应器(例如螺旋管或扩面管),或由官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物制造的槽,或由不透明材料制造的具有由官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物制造的窗的管或槽。通常,官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物的厚度足以透过足够强度的光以促进反应(例如 0.02mm 到 1mm)。在维持官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物提供的耐化学性的同时还希望有其他结构补强的情况下,在官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物层之外可采用由高度透光材料(例如石英)或透光或不透明材料的网孔制造的补强材

料层。

该装置还包括光源。光源可为本领域已知的多种弧光灯或白炽灯中的任何一种。光源可位于使得具有所需波长的光可被引入反应区的位置(例如由官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物制造且合适地透过波长为约 250nm 到约 400nm 的光的反应器壁或窗)。

一般来说, 装置还包括氯(Cl_2)源和待氯化的材料源。氯源可为例如含有氯气体或液体的圆筒或与反应器连接的产生氯的设备(例如电化学电池)。待氯化的材料源可为例如自含有该材料的槽或制备待氯化材料的化学工艺进料的瓶或泵。

值得提及的是: 本发明的用于增加至少一种选自烃和卤代烃的化合物的氯含量的方法; 本发明的用于增加至少一种选自烃和卤代烃的化合物的氟含量的方法; 和本发明的用于制备至少一种选自含有至少两个碳原子和至少两个氢原子的烃或卤代烃的烯属化合物的方法。如下文更全面地描述, 所有这些方法都涉及与氯在光存在下的反应。

增加氯含量

本发明包括用于增加卤代烃化合物或烃化合物的氯含量的方法, 该方法包括使所述化合物与氯(Cl_2)在光存在下进行反应。

适合作为本发明氯化方法的原料的卤代烃化合物可为饱和或不饱和化合物。适用于本发明氯化方法的饱和卤代烃化合物包括通式 $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$ 的那些化合物, 其中 n 为 1-4 的整数, a 为 1-9 的整数, b 为 0-4 的整数, c 为 0-9 的整数, d 为 0-9 的整数, b 、 c 和 d 的和至少为 1 且 a 、 b 、 c 和 d 的和等于 $2n+2$ 。适用于氯化反应的饱和烃化合物为式 C_qH_r 的那些化合物, 其中 q 为 1-4 的整数且 r 为 $2q+2$ 。适用于本发明氯化方法的不饱和卤代烃化合物包括通式 $\text{C}_p\text{H}_e\text{Br}_f\text{Cl}_g\text{F}_h$ 的那些化合物, 其中 p 为 2-4 的整数, e 为 0-7 的整数, f 为 0-2 的整数, g 为 0-8 的整数, h 为 0-8 的整数, f 、 g 和 h 的和至少为 1 且

e、f、g 和 h 的和等于 $2p$ 。适用于氯化反应的不饱和烃化合物为式 C_iH_j 的那些化合物，其中 i 为 2-4 的整数且 j 为 $2i$ 。式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 和 C_qH_r 的饱和化合物和/或式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ 和 C_iH_j 的不饱和化合物的氯含量可通过使所述化合物与 Cl_2 在气相中、在光存在下反应来增加。这种方法在本文中被称为光氯化反应。

本发明的光氯化反应可在液相或气相中进行。对于气相光氯化反应来说，原料与 Cl_2 的最初接触可为连续法，其中使一种或多种原料(任选在惰性载气(例如氮、氩或氦)存在下)气化且使其与氯蒸气在反应区接触。合适的光氯化反应区为如下反应区：其中合适波长(例如约 250nm 到约 400nm)的光可照射反应组分一段足以使至少一部分原料转化为一种或多种具有较高氯含量的化合物的时间。光源可为本领域中已知的多种弧光灯或白炽灯中的任何一种。可通过许多方式将具有所需波长的光引入反应区。例如，光可通过由适于透过波长为约 250nm 到约 400nm 的光的官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物制造的灯孔或窗进入反应区。同样，反应区的壁可由能够使用于光氯化反应的至少一部分光可透过壁的材料制成。

或者，本发明的方法可通过使 Cl_2 进料到含有原料的反应器中而在液相中进行。合适的液相反应器包括：由官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物制造的容器，其中外部灯朝向反应器；和具有一个或多个由用于引入合适波长的光的官能化全氟(烷基乙烯基醚)共聚物制造的孔或窗的金属、玻璃衬里的金属或含氟聚合物衬里的金属反应器。反应器优选具备冷凝器或其他保持原料处于液态同时允许在氯化期间释放的氯化氢(HCl)逸出反应器的装置。

在一些实施方案中，可有利地在能够溶解一种或多种原料和/或氯化产物的溶剂存在下实施光氯化反应。优选溶剂包括不具有容易被置换的氢取代基的溶剂。适于步骤(a)的溶剂的实例包括四氯化碳、1,1-二氯四氟乙烷、1,2-二氯四氟乙烷、1,1,2-三氯三氟乙烷、苯、氯苯、二氯苯、氟苯和二氟苯。

具有所述式的原料的光氯化反应的合适温度通常在约-20℃到约60℃范围内。优选温度通常在约0℃到约40℃范围内。在液相实施方案中,方便地控制反应温度,从而使原料主要处于液相中;也就是说,在低于原料和产物的沸点的温度下。

液相方法的压力不是关键的,只要维持液相即可。除非借助于合适的压力调节装置进行控制,否则体系的压力随通过用氯取代基置换原料中的氢取代基形成氯化氢而增加。在连续法或半分批法中,可通过以下方式来设置反应器的压力:自反应器排出(任选通过填充塔或冷凝器)反应中所产生的HCl。典型的反应器压力为约14.7psig(101.3kPa)到约50psig(344.6kPa)。

进料到反应器中的氯(Cl_2)的量以待氯化的原料为饱和还是不饱和及将被氯置换的 $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$ 、 C_qH_r 、 $\text{C}_p\text{H}_e\text{Br}_f\text{Cl}_g\text{F}_h$ 和 C_iH_j 中的氢数目为基础。需要1摩尔 Cl_2 来饱和碳-碳双键且每摩尔将被氯置换的氢需要1摩尔 Cl_2 。实际上可能需要比化学计算量稍微过量的氯,但大大过量的氯将得到完全氯化的产物。 Cl_2 与卤代碳化合物的比率通常为约1:1到约10:1。

可根据本发明进行的通式 $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$ 的饱和卤代烃化合物和通式 C_qH_r 的饱和烃化合物的光氯化反应的特定实例包括: C_2H_6 到含有 $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$ 的混合物的转化; CH_2ClCF_3 到含有 CHCl_2CF_3 的混合物的转化; $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 或 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 到含有 $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ 的混合物的转化; CH_2FCF_3 到含有 CHClFCF_3 和 CCl_2FCF_3 的混合物的转化; CH_3CHF_2 到 $\text{CCl}_3\text{CClF}_2$ 的转化; $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ 到含有 $\text{CF}_3\text{CClFCHF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CHFCClF}_2$ 的混合物的转化;和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 到 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$ 的转化。

可根据本发明进行的通式 $\text{C}_p\text{H}_e\text{Br}_f\text{Cl}_g\text{F}_h$ 的不饱和卤代烃化合物和通式 C_iH_j 的不饱和烃化合物的光氯化反应的特定实例包括: C_2H_4 到含有 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ 的混合物的转化; C_2Cl_4 到含有 CCl_3CCl_3 的混合物的转化; C_3H_6 到含有 $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ 的混合物的转化;和

$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 到含有 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ 的混合物的转化。

值得提及的是根据本发明通过使 CH_3CF_3 与 Cl_2 在气相中、在光存在下反应制备含有 2-氯-1,1,1-三氟乙烷(即 CH_2ClCF_3 或 HCFC-133a) 的混合物的光氯化反应方法。还值得提及的是通过氯化式 $\text{C}_3\text{Cl}_{6-x}\text{F}_x$ 的相应六卤代丙烯(其中 x 等于 5 或 6)制备含有 1,2,2-三氯-1,1,3,3,3-五氟丙烷(即 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 或 CFC-215aa)或 1,2-二氯-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(即 $\text{CClF}_2\text{CClCF}_3$ 或 CFC-216ba)的混合物的催化方法。

接触时间通常为 0.1-60 秒, 且接触时间经常优选 1-30 秒。

饱和烃化合物和饱和卤代烃化合物的混合物、不饱和烃化合物和不饱和卤代烃化合物的混合物以及包含饱和化合物和不饱和化合物的混合物可根据本发明来氯化。可使用的饱和烃和不饱和烃和卤代烃的混合物的特定实例包括 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ 和 $\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_3$ 的混合物; $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 的混合物; $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 和 $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 的混合物; $\text{CHCl}_2\text{CHClCCl}_3$ 、 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 和 $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的混合物; $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$ 的混合物; 和 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 的混合物。

增加氟含量

本发明中包括通过如上所述使卤代烃化合物或烃化合物与氯(Cl_2) 在光存在下反应; 随后使所制备的卤代烃与氟化氢反应来增加所述化合物中氟含量的方法。氟化反应在本领域中众所周知。氟化反应可使用各种氟化催化剂在气相或液相中实施。参见例如, Milos Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 第二版(修订版), 第 91-135 页和其中所引用的参考文献(Ellis Harwood-Prentice Hall Publishers, 1992)。值得提及的是在氟化反应催化剂存在下的气相氟化反应。优选的氟化反应催化剂包括铬催化剂(例如单独 Cr_2O_3 和 Cr_2O_3 上的其他金属(例如卤化镁或卤化锌)); 碳载卤化铬(III); 任选在石墨上的铬和镁的混合物(包括单质金属、金属氧化物、金属卤化

物和其他金属盐); 和任选在石墨、氧化铝或卤化铝(例如氟化铝)上的铬和钴的混合物(包括单质金属、金属氧化物、金属卤化物和/或其他金属盐)。

包含铬的氟化反应催化剂在本领域中众所周知(参见例如, 美国专利 5,036,036)。氧化铝载铬可如美国专利 3,541,834 中所述制备。碳载铬可如美国专利 3,632,834 中所述制备。包含铬和镁的氟化反应催化剂可如加拿大专利 2,025,145 中所述制备。任选在石墨上的其他金属和镁可以与加拿大专利 2,025,145 类似的方式制备。

优选铬氟化反应催化剂包括三价铬。值得提及的是通过热解 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 制备的 Cr_2O_3 、表面积大于约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的 Cr_2O_3 和热解 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 制备的或表面积大于约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的 Cr_2O_3 , 其中一些为市售可得的。

适于本发明的氟化反应的卤代烃化合物包括通式 $\text{C}_m\text{H}_w\text{Br}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$ 的饱和化合物, 其中 m 为 1-4 的整数, w 为 0-9 的整数, x 为 0-4 的整数, y 为 1-10 的整数, z 为 0-9 整数, 且 w 、 x 、 y 和 z 的和等于 $2n+2$ 。

式 $\text{C}_m\text{H}_w\text{Br}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$ 的饱和化合物的实例(其可与 HF 在催化剂存在下反应)包括

CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , C_2Cl_6 , C_2BrCl_5 , $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$,
 $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, C_2ClF_5 , C_2HCl_5 , $\text{C}_2\text{HCl}_4\text{F}$, $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{F}_3$, C_2HClF_4 ,
 C_2HBrF_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3\text{F}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}_3$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$,
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClF}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClF}$, $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{F}_2$, $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$, $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$,
 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$, C_3HCl_7 , $\text{C}_3\text{HCl}_6\text{F}$, $\text{C}_3\text{HCl}_5\text{F}_2$, $\text{C}_3\text{HCl}_4\text{F}_3$, $\text{C}_3\text{HCl}_3\text{F}_4$,
 $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{F}_5$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{BrCl}_5$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_5\text{F}$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$,
 $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClF}_5$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{F}$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_2$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}_3$,
 $\text{C}_3\text{H}_3\text{ClF}_4$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$, $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{Cl}_4$, $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{Cl}_6$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_5$ 和 $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_4\text{F}$ 。

值得提及的是通过光氯化 1,1,1,2-四氟乙烷(即 CH_2FCF_3 或 HFC-134a)制备 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(即 CHClFCF_3 或 HCFC-124)及氟化 HCFC-124 来制备 1,1,1,2,2-五氟乙烷(即 CHF_2CF_3 或 HFC-125)的方法。HFC-125 还可通过光氯化 1,1,2,2-四氟乙烷(即 CHF_2CHF_2 或 HFC-134)制备 2-氯-1,1,2,2-四氟乙烷(即 $\text{CClF}_2\text{CHF}_2$ 或 HCFC-124a)及

氟化 HCFC-124a 来制备。值得提及的是通过光氯化 1,1,1,3,3-五氟丙烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 或 HFC-245fa) 制备 3-氯-1,1,1,3,3-五氟丙烷(即 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$ 或 HCFC-235fa)及氟化 HCFC-235fa 来制备 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 或 HFC-236fa)的方法。通过氟化反应制备 HFC-236fa 的其他论述提供于美国专利申请 60/638277(Docket No. FL-1105)中,该专利申请在 2004 年 12 月 22 日提交且通过引用结合到本文中来。

在本发明的一个实施方案中,光氯化反应和其他氟化反应可原位实施并回收氟化产物。在第二实施方案中,可将来自光氯化反应步骤的流出物进料到用于氟化反应的第二反应器中。可在有或者没有预先分离来自光氯化反应器的产物的情况下将光氯化反应产物混合物进料到氟化反应器中。值得提及的是在没有预先分离来自光氯化反应器的产物的情况下将光氯化反应产物混合物直接进料到氟化反应器中的方法。在第三实施方案中,可将 HF 与氯和另一种光氯化反应原料一起进料到光氯化反应器中;可将来自光氯化反应器的流出物导入任选含有氟化反应催化剂的氟化反应区中;且可将其他 HF(如果需要)进料到氟化反应区中。

制备烯烃

本发明中包括由卤代烃化合物或烃化合物制备烯烃的方法,该方法通过如上所述使所述化合物与氯(Cl_2)在光存在下反应;随后使通过光氯化反应制备的卤代烃经受脱氢卤化反应来进行。脱氢卤化反应在本领域中众所周知。脱氢卤化反应可使用各种催化剂在气相或液相中实施。参见例如, Milos Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 第二版(修订版), 第 489-495 页和其中所引用的参考文献(Ellis Harwood-Prentice Hall Publishers, 1992)。值得提及的是在催化剂存在下的气相脱氢卤化反应。脱氢卤化反应的合适催化剂包括碳、金属(包括单质金属、金属氧化物、金属卤化物和/或其

他金属盐); 氧化铝; 氟化氧化铝; 氟化铝; 氯氟化铝; 氧化铝载金属; 氟化铝或氯氟化铝载金属; 氟化铝载氟化镁; 氟化氧化铝载金属; 碳载氧化铝; 碳载氟化铝或氯氟化铝; 碳载氟化氧化铝; 碳载金属; 和金属、氟化铝或氯氟化铝及石墨的混合物。在催化剂(任选在氧化铝、氟化铝、氯氟化铝、氟化氧化铝或碳)上使用的合适金属包括铬、铁和镧。当在载体上使用时, 催化剂的总金属含量优选为约 0.1-20%重量; 通常为约 0.1-10%重量。用于脱氢卤化反应的优选催化剂包括碳、氧化铝和氟化氧化铝。

适于本发明的脱氢卤化反应的卤代烃化合物包括通式 $C_mH_wBr_xCl_yF_z$ 的饱和化合物, 其中 m 为 2-4 的整数, w 为 1-9 的整数, x 为 0-4 的整数, y 为 1-9 的整数, z 为 0-8 整数, 且 w 、 x 、 y 和 z 的和等于 $2n+2$ 。经光氯化(以制备经受脱氢卤化反应的化合物)的化合物(例如有如上所述的式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 的饱和化合物或式 C_qH_r 的饱和化合物)应含有至少两个碳原子和两个氢原子(例如, 对于式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 和 C_qH_r 的化合物来说, w 、 n 、 a 和 q 应为至少 2。值得提及的是如下方法, 其中经光氯化的化合物为含氟的卤代烃。

值得提及的是通过光氯化 1,1-二氟乙烷(即 CHF_2CH_3 或 HFC-152a) 以制备 1-氯-1,1-二氟乙烷(即 $CClF_2CH_3$ 或 HCFC-142b)和脱氢卤化 HCFC-142b 来制备 1,1-二氟乙烯(即 $CF_2=CH_2$ 或 偏二氟乙烯)的方法。还值得提及的是通过光氯化 1,1,2,2-四氟乙烷(即 CHF_2CHF_2 或 HFC-134)以制备 2-氯-1,1,2,2-四氟乙烷(即 $CClF_2CHF_2$ 或 HCFC-142a)和脱氢卤化 HCFC-142a 来制备四氟乙烯(即 $CF_2=CF_2$)的方法。还值得提及的是通过光氯化 1,2-二氢六氟丙烷(即 $CF_3CHFCHF_2$ 或 HFC-236ea) 以制备 1-氯-1,2,3,3,3-六氟丙烷(即 $CF_3CHFCClF_2$ 或 HCFC-226ea)和脱氢卤化 HCFC-226ea 来制备六氟丙烯($CF_3CF=CF_2$)的方法。

实施例

氯化反应和产物分析的通用方法

使用置于离含氟聚合物管形材料的螺旋管入口端第一转的外侧 0.5 英寸(1.3cm)处的 110 伏特/275 瓦特日光灯(除非另外指明)进行光氯化反应,待氯化的材料穿过该螺旋管。用于以下实施例中的含氟聚合物管形材料为 18 英寸(45.7cm)长的 Nafion[®]管(0.065 英寸(0.17cm)OD × 0.055 英寸(0.14cm)ID),其被螺旋成直径为 3 英寸(7.6cm)且包含合适的进料口和出料口。使用标准流量计将有机原料和氯进料到管中。将内部的气体混合物暴露于日光灯产生的光中。在周围温度(约 23℃)且约大气压力下实施实验。进入管的有机原料和光氯化反应的产物使用 GC/MS 在线分析。以%摩尔记录结果。CFC-114 为 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 。CFC-114a 为 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 。CFC-216ba 为 $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$ 。HCFC-226ba 为 $\text{CF}_3\text{CClFCHF}_2$ 。1.0sccm(标准立方厘米/分钟)等于约 $1.7(10)^{-8}$ 立方米/秒。

实施例 1

HFC-134a 的光氯化反应

将由 HFC-134a 组成的原料气以 5.0sccm 的流速和氯气以 2.5sccm 的流速引入 Nafion[®]管中。在暴露于光中 1 小时之后,分析产物,发现包含 75.7%摩尔 HFC-134a、19.8%摩尔 HCFC-124、3.7%摩尔 CFC-114a 和 0.8%摩尔其他未确定化合物。与 CFC-114a 和 HCFC-124 的总量相比,CFC-114a 的摩尔产率为 15.7%。

实施例 2

HFC-134 的光氯化反应

由 HFC-134 组成的原料气的流速为 5.0sccm 而氯气的流速为 2.5sccm。暴露于光中 1 小时之后,分析产物,发现包含 71.2%摩尔 HFC-134、27.4%摩尔 HCFC-124a、1.1%摩尔 CFC-114 和 0.3%摩尔

其他未确定化合物。

实施例 3

HFC-236ea 的光氯化反应

由 HFC-236ea 组成的原料气的流速为 5.0sccm 而氯气的流速为 2.5sccm。暴露于光中 1 小时之后，分析产物，发现包含 61.1%摩尔 HFC-236ea、5.6%摩尔 HCFC-226ba、32.3%摩尔的 HCFC-226ea、0.7%摩尔 CFC-216ba 和 0.3%摩尔其他未确定化合物。

实施例 4

HFC-236ea 的光氯化反应

由 HFC-236ea 组成的原料气的流速为 5.0sccm 而氯气的流速为 7.5sccm。暴露于光中 1 小时之后，分析产物，发现包含 60.3%摩尔 HFC-236ea、5.7%摩尔 HCFC-226ba、33.0%摩尔的 HCFC-226ea、0.7%摩尔 CFC-216ba 和 0.3%摩尔其他未确定化合物。

实施例 5

HFC-245fa 的光氯化反应

在氯化反应之前分析 HFC-245fa 且发现纯度为 99.8%。由 HFC-245fa 组成的原料气的流速为 3.5sccm 而氯气的流速为 3.5sccm。暴露于光中 1 小时之后，分析产物，发现包含 67.1%摩尔 HFC-245fa、31.7%摩尔 HCFC-235fa 和 1.2%摩尔其他未确定化合物。