

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480030175.1

[51] Int. Cl.

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 17/21 (2006.01)

C07C 17/04 (2006.01)

C07C 17/23 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年5月14日

[11] 授权公告号 CN 100387562C

[22] 申请日 2004.10.13

[21] 申请号 200480030175.1

[30] 优先权

[32] 2003.10.14 [33] US [31] 60/511,284

[86] 国际申请 PCT/US2004/034454 2004.10.13

[87] 国际公布 WO2005/037743 英 2005.4.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.14

[73] 专利权人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 V·N·M·劳 A·C·西弗特

[56] 参考文献

CN - 1304395A 2001.7.18

US - 6403846A 2002.6.11

审查员 王 影

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘 健 李炳爱

权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

制备 1,1,1,3,3 - 五氟丙烷和 1,1,1,2,3 - 五氟丙烷的方法

[57] 摘要

本发明公开了制备 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 的方法。所述方法包括 (a) 将氟化氢、氯与至少一种式 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CClX}$ 所示卤代丙烯(其中每个 X 独立地为 F 和 Cl) 反应, 以生成包括 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 的产物; (b) 将在 (a) 中生成的 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 与氢反应, 以生成包含 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 的产物; 和 (c) 从在 (b) 中生成的产物回收 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 。在 (a) 中, $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 是在氯氟化催化剂存在下生成的, 所述氯氟化催化剂包括 ZnCr_2O_4 /晶体 α -氧化铬组合物、已经用氟化剂处理过的 ZnCr_2O_4 /晶体 α -氧化铬组合物、卤化锌/ α -氧化铬组合物和/或已经用氟化剂处理过的卤化锌/ α -氧化铬组合物。

1. 制备 1,1,1,3,3-五氟丙烷和 1,1,1,2,3-五氟丙烷的方法, 所述方法包括:

(a) 将氟化氢、氯与至少一种式 $CX_3CCl=CClX$ 所示卤代丙烯反应, 其中每个 X 独立地选自 F 和 Cl, 以生成包含 $CF_3CCl_2CClF_2$ 和 $CF_3CClFCCl_2F$ 的产物, 其中所述 $CF_3CCl_2CClF_2$ 和 $CF_3CClFCCl_2F$ 是在氯氟化催化剂存在下生成的, 所述氯氟化催化剂包含至少一种选自下列的组合物: (i) 包含 $ZnCr_2O_4$ 和晶体 α -氧化铬的组合物; (ii) 包含卤化锌和 α -氧化铬的组合物; 和 (iii) 已经用氟化剂处理过的 (i) 或 (ii) 的组合物;

(b) 将在 (a) 中生成的 $CF_3CCl_2CClF_2$ 和 $CF_3CClFCCl_2F$ 与氢反应, 以生成包含 $CF_3CH_2CHF_2$ 和 CF_3CHFCH_2F 的产物; 和

(c) 从在 (b) 中生成的产物回收 $CF_3CH_2CHF_2$ 和 CF_3CHFCH_2F .

2. 权利要求 1 的方法, 其中在 (a) 中, 催化剂选自 (i) 包含 $ZnCr_2O_4$ 和晶体 α -氧化铬的组合物, 和 (iii) 已经用氟化剂处理过的 (i) 的组合物。

3. 权利要求 2 的方法, 其中相对于催化剂组合物中铬和锌的总量, 锌的量为约 1 原子% - 约 25 原子%。

4. 权利要求 2 的方法, 其中所述催化剂选自 (i) 包含 $ZnCr_2O_4$ 和晶体 α -氧化铬的组合物, 其中 $ZnCr_2O_4$ 包含约 10 原子% - 67 原子% 的组合物中的铬和至少约 70 原子% 的组合物中的锌, 并且其中至少约 90 原子% 的在组合物中以氧化铬形式存在的铬是作为 $ZnCr_2O_4$ 或晶体 α -氧化铬存在; 和 (iii) 已经用氟化剂处理过的 (i) 的组合物。

5. 权利要求 1 的方法, 其中在 (a) 中, 催化剂选自 (ii) 包含卤化锌和 α -氧化铬的组合物, 和 (iii) 已经用氟化剂处理过的 (ii) 的组合物。

6. 权利要求 5 的方法, 其中相对于催化剂组合物中铬和锌的总量, 锌的量为约 0.1 原子% - 约 25 原子%。

7. 权利要求 5 的方法, 其中所述催化剂选自 (ii) 其中卤化锌负载于包含 α -氧化铬的载体上的组合物, 和 (iii) 已经用氟化剂处理过的 (ii) 的组合物; 并且其中相对于催化剂组合物中铬和锌的总量, 锌的量为约 2 原子% - 约 10 原子%。

制备 1,1,1,3,3-五氟丙烷和 1,1,1,2,3-五氟丙烷的方法

发明领域

本发明涉及 1,1,1,3,3-五氟丙烷和 1,1,1,2,3-五氟丙烷的合成。

发明背景

多种含氯的卤化碳被认为对地球臭氧层是有害的。在世界范围内人们正在开发可用作有效替代物的具有低臭氧消耗潜力的材料。例如，氟氯化碳 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)正被用作制冷系统中二氯二氟甲烷(CFC-12)的替代物。需要能提供含有很少的氯或不含有氯的卤代烃的制备方法。氟氯化碳(即仅含有碳、氢和氟的化合物)的制备已经成为值得关注的课题，来提供在环境方面可取的产品以用作溶剂、发泡剂、冷冻剂、清洁剂、气雾剂推进剂、传热介质、电介质、灭火剂和动力循环工作流体。例如，1,1,1,3,3-五氟丙烷可用作发泡剂，并且 1,1,1,2,3-五氟丙烷可用作冷冻剂和用作制备氟烯烃的中间体。

发明概述

本发明提供了制备 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)和 1,1,1,2,3-五氟丙烷(HFC-245eb)的方法。所述方法包括(a) 将氟化氢(HF)、氯(Cl₂)与至少一种式 CX₃CCl=CClX 所示卤代丙烯反应，其中每个 X 独立地选自 F 和 Cl，以生成包含 CF₃CCl₂CClF₂ 和 CF₃CClFCCl₂F 的产物，其中所述 CF₃CCl₂CClF₂ 和 CF₃CClFCCl₂F 是在氟氯化催化剂存在下生成的，所述氟氯化催化剂包含至少一种选自下列的组合物：(i) 包含 ZnCr₂O₄ 和晶体 α-氧化铬的组合物；(ii) 包含卤化铍和 α-氧化铬的组合物；和(iii) 已经用氟化剂(例如无水氟化氢)处理过的(i)或(ii)的组合物；(b) 将在(a)中生成的 CF₃CCl₂CClF₂ 和 CF₃CClFCCl₂F 与氢(H₂) 任选在 HF 存在下反应，以生成包含 CF₃CH₂CHF₂ 和 CF₃CHFCH₂F 的产物；和(c) 从在(b)中生成的产物回收 CF₃CH₂CHF₂ 和 CF₃CHFCH₂F。

发明详述

本发明提供了制备 CF₃CH₂CHF₂ (HFC-245fa)和 CF₃CHFCH₂F (HFC-245eb)的方法。HFC-245fa 和 HFC-245eb 可以作为单独产物和

/或作为两种产物的一种或多种混合物回收。

在本发明方法的步骤(a)中,将一种或多种卤代丙烯化合物 $CX_3CCl=CCIX$, 其中每个 X 独立地选自 F 和 Cl, 与氯(Cl_2)和氟化氢(HF)反应,以生成包含 $CF_3CCl_2CClF_2$ (CFC-215aa)和 $CF_3CClFCCl_2F$ (CFC-215bb)的产物混合物。因此,本发明提供了由易于获得的原料制备 $CF_3CCl_2CClF_2$ (CFC-215aa)和 $CF_3CClFCCl_2F$ (CFC-215bb)的混合物的方法。

适用于本发明方法的原料包括 E-和 Z- $CF_3CCl=CClF$ (CFC-1214xb)、 $CF_3CCl=CCl_2$ (CFC-1213xa)、 $CClF_2CCl=CCl_2$ (CFC-1212xa)、 $CCl_2FCCl=CCl_2$ (CFC-1211xa)和 $CCl_3CCl=CCl_2$ (六氟丙烯, HCP)或其混合物。

由于易于获得,用于本发明方法的优选的原料是 $CF_3CCl=CCl_2$ (CFC-1213xa)和 $CCl_3CCl=CCl_2$ (六氟丙烯, HCP)。

优选地, HF 和 Cl_2 与卤代丙烯 $CX_3CCl=CCIX$ 的反应以气相在加热的管式反应器中进行。多种反应器配置是可能的,包括垂直和水平的反应器方向,以及将卤代丙烯原料与 HF 和氯接触的不同方式。优选地, HF 和氯基本上无水。

在步骤(a)的一个实施方案中,将卤代丙烯原料进料到与氯氟化催化剂接触的反应器中。可首先将卤代丙烯原料气化,并作为气体进料到第一反应区内。

在步骤(a)的另一个实施方案中,可将卤代丙烯原料与 HF 在预反应器中接触。预反应器可以是空的(即未填充的),但是优选填充有合适的填料例如 Monel™ 或 Hastelloy™ 镍合金削片或绒毛状物,或其它对于 HCl 和 HF 惰性并且使得 $CX_3CCl=CCIX$ 和 HF 蒸气能够高效混合的材料。

如果把卤代丙烯原料作为液体进料到预反应器中,预反应器优选是垂直方向的,其中 $CX_3CCl=CCIX$ 进入反应器的顶部,预加热的 HF 蒸气在反应器的底部引入。

对于预反应器,合适的温度在约 $80^\circ C$ - 约 $250^\circ C$, 优选约 $100^\circ C$ - 约 $200^\circ C$ 范围内。在这些条件下,例如,六氟丙烯被转化成主要含有 CFC-1213xa 的混合物。原料的进料速度由反应器的长度和直径、温度和预反应器内所需的氟化度决定。在给定温度下,较慢的进料

速度将增加接触时间，并且往往增加原料的转化量，以及提高产物的氟化度。

术语“氟化度”是指 $CX_3CCl=CClX$ 原料中氟原子代替氯取代基的程度。例如， $CF_3CCl=CClF$ 代表比 $CClF_2CCl=CCl_2$ 高的氟化度，而 $CF_3CCl_2CF_3$ 代表比 $CClF_2CCl_2CF_3$ 高的氟化度。

进料到预反应器中或进料到步骤(a)的反应区中的 HF 与步骤(a)中进料的卤代丙烯原料的摩尔比一般为化学计量比至约 50:1。化学计量比取决于卤代丙烯原料的平均氟化度，并且通常基于 $C_3Cl_3F_5$ 的形成。例如，如果卤代丙烯是 HCP，则 HF 与 HCP 的化学计量比为 5:1；如果卤代丙烯是 CFC-1213xa，则 HF 与 CFC-1213xa 的化学计量比为 2:1。优选地，HF 与卤代丙烯原料的比例为 HF 与卤代丙烯的化学计量比(基于 $C_3Cl_3F_5$ 的形成)的约 2 倍至约 30:1。HF 与卤代丙烯的较高比例不是特别有利的。较低的比例导致 $C_3Cl_3F_5$ 异构体的产率降低。

如果将卤代丙烯原料与 HF 在预反应器中接触，则从预反应器流出的流出物与氯在氯氟化催化剂存在下接触。

在步骤(a)的另一个实施方案中，可以将卤代丙烯原料与 Cl_2 和 HF 在预反应器中接触。预反应器可以是空的(即未填充的)，但是优选填充有合适的填料例如 Monel™ 或 Hastelloy™ 镍合金削片或绒毛状物，活性炭，或其它对于 HCl、HF 和 Cl_2 惰性并且使得 $CX_3CCl=CClX$ 、HF 和 Cl_2 能够高效混合的材料。

通常将至少一部分卤代丙烯原料与 Cl_2 和 HF 在预反应器中反应，这是通过将 Cl_2 加到烯键上以生成饱和卤代丙烷，以及用 F 取代卤代丙烷和/或卤代丙烯中的至少一部分 Cl 取代基来进行的。在本发明的该实施方案中，预反应器的合适的温度为约 80℃ - 约 250℃，优选约 100℃ - 约 200℃。高温导致更多的进入反应器中的卤代丙烯转化成饱和产物以及预反应器产物中更高的卤代度和氟化度。

术语“卤代度”是指卤化碳中的氢取代基已经被卤素代替以及碳-碳双键已经被卤素饱和的程度。例如， $CF_3CCl_2CClF_2$ 具有比 $CF_3CCl=CCl_2$ 高的卤代度。而且， $CF_3CCl_2CClF_2$ 具有比 $CF_3CHClCClF_2$ 高的卤代度。

Cl_2 与卤代丙烯原料的摩尔比通常为约 1:1 - 约 10:1，优选为约

1:1 - 约 5:1。以低于 1:1 的比例进料 Cl_2 将导致在反应器流出物中存在大量不饱和材料以及含有氢的副产物。

在步骤(a)的优选实施方案中，将卤代丙烯原料气化，优选在 HF 存在下，并且与 HF 和 Cl_2 在预反应器中接触，然后与氟氟化催化剂接触。如果将优选量的 HF 和 Cl_2 进料到预反应器中，则当预反应器的流出物与氟氟化催化剂接触时，在反应区中不需要另外的 HF 和 Cl_2 。

对于卤代丙烯原料和/或其在预反应器中形成的产物的催化氟氟化，合适的温度为约 200°C - 约 400°C ，优选为约 250°C - 约 350°C ，这取决于所需的原料转化率以及催化剂活性。超过约 350°C 的反应器温度可导致具有大于 5 的氟化度的产物。换句话说，在较高温度，可形成含有 6 或更多个氟取代基的大量氟丙烷（例如 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 或 $\text{CF}_3\text{CCIFCCIF}_2$ ）。低于约 240°C 的温度导致生成大量氟化度低于 5 的产物（即氟化不足产物(underfluorinated)）。

对于本发明的气相实施方案，合适的反应器压力可以为约 1 - 约 30 个大气压。可以有利地采用约 5 个大气压 - 约 20 个大气压的反应器压力来帮助将 HCl 与本发明方法步骤(b)中的其它反应产物分离开。

用于本发明方法的氟氟化催化剂优选是包含 ZnCr_2O_4 (氧化铬锌(zinc chromite))和晶体 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (α -氧化铬)的组合物，或通过用氟化剂处理所述包含 ZnCr_2O_4 (氧化铬锌(zinc chromite))和 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (α -氧化铬)的组合物而获得的组合物。相对于这些组合物中铬和锌的总量，锌的量优选为约 1 原子% - 约 25 原子%。

值得注意的是包含 ZnCr_2O_4 (氧化铬锌(zinc chromite))和晶体 α -氧化铬的含铬催化剂组合物，其中 ZnCr_2O_4 包含约 10 原子% - 67 原子%的组合物中的铬和至少约 70 原子%的组合物中的锌，并且其中至少约 90 原子%的在组合物中以氧化铬形式存在的铬是作为 ZnCr_2O_4 或晶体 α -氧化铬存在；还值得注意的是通过用氟化剂处理这样的包含 ZnCr_2O_4 和晶体 α -氧化铬的组合物而制得的含铬催化剂组合物。还值得注意的是这样的包含 ZnCr_2O_4 和晶体 α -氧化铬的含铬催化剂组合物，其中 ZnCr_2O_4 含有约 20 原子% - 约 50 原子%的组合物中的铬。还值得注意的是这样的包含 ZnCr_2O_4 和晶体 α -氧化铬的

含铬催化剂组合物，其中 ZnCr_2O_4 含有至少约 90 原子%的组合物中的锌。还值得注意的是这样的包含氧化铬锌(zinc chromite)和晶体 α -氧化铬的含铬催化剂组合物，其中大于 95 原子%的不是作为氧化铬锌(zinc chromite)存在的铬是作为晶体 α -氧化铬存在。还值得注意的是基本上由 ZnCr_2O_4 (氧化铬锌(zinc chromite))和晶体 α -氧化铬组成的这样的含铬催化剂组合物。

这些组合物可通过例如共沉淀方法，然后煅烧来制得。

在典型的共沉淀方法中，制备锌盐与铬(III)盐的水溶液。锌盐与铬(III)盐在所述水溶液中的相对浓度由最终的催化剂中所需的锌相对于铬的整体原子百分比所决定。因此，锌在水溶液中的浓度为约 1 摩尔% - 约 25 摩尔%溶液中锌与铬的总浓度。铬(III)在水溶液中的浓度一般为 0.3 - 3 摩尔/升，优选的浓度为 0.75 - 1.5 摩尔/升。虽然可以采用不同的铬(III)盐，但是对于所述水溶液的制备，硝酸铬(III)或其水合形式例如 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_9]$ 是最优选的铬(III)盐。

虽然可使用不同的锌盐来制备所述水溶液，但是用于制备本发明方法所用催化剂的优选的锌盐包括硝酸锌(II)及其水合形式例如 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ 。

然后可以在真空下或者在高温下将铬(III)盐和锌盐的水溶液蒸发以获得固体，然后煅烧。

优选用碱例如氢氧化铵(氨水)处理铬(III)盐和锌盐的水溶液以沉淀出氢氧化物形式的锌和铬。可以使用含有碱金属的碱例如钠或碱的氢氧化物或碳酸盐，但不是优选的。向铬(III)盐和锌盐的水溶液中加入氨通常是在 1 - 12 小时的时间内逐渐加入。在加入碱期间监测溶液的 pH。最终的 pH 一般为 6.0 - 11.0，优选为约 7.5 - 约 9.0，最优选为约 8.0 - 约 8.7。氢氧化锌和氢氧化铬混合物的沉淀通常在约 15°C - 约 60°C，优选约 20°C - 约 40°C 进行。加入氨后，通常将该混合物搅拌最长达 24 小时。沉淀出的氢氧化铬和氢氧化锌作为 ZnCr_2O_4 和 α -氧化铬的前体。

氢氧化锌和氢氧化铬混合物的沉淀完成之后，通过蒸发来干燥该混合物。这可通过将该混合物在开口盘中或在热板或蒸汽浴上或在烘箱或炉子中于合适的温度加热来进行。合适的温度包括约 60°C - 约 130°C (例如约 100°C - 约 120°C) 的温度。或者，干燥步骤可使用例

如旋转蒸发器在真空下进行。

任选地，在干燥之前，可收集沉淀的氢氧化锌和氢氧化铬混合物，并且如果需要的话，用去离子水洗涤。优选地，在干燥步骤之前，沉淀的氢氧化锌和氢氧化铬混合物不进行洗涤。

在将氢氧化锌和氢氧化铬混合物干燥之后，通过将固体在约 250℃ - 约 350℃ 加热来让硝酸盐分解。然后将所得固体在约 400℃ - 约 1000℃，优选约 400℃ - 约 900℃ 温度下煅烧。

关于用于本发明的锌和铬组合物的进一步信息提供在于 2003 年 10 月 14 日提交的 U.S. 专利申请 60/511,353 [CL2244 US PRV] 中，该申请全文引入本文以供参考（还参见相应的国际申请 PCT/US2004/_____）。

本发明煅烧的氧化铬锌(zinc chromite)/ α -氧化铬组合物可以压成各种不同的形状例如丸以用于填料反应器。其也可以以粉末形式使用。

在作为用于改变卤化碳化合物的氟含量的催化剂而使用之前，通常用氟化剂预处理煅烧的组合物。氟化剂一般是 HF，也可以使用其它氟化剂例如四氟化硫，碳酰氟，和氟化碳化合物例如三氟甲烷、二氟二氟甲烷、氟二氟甲烷、三氟甲烷或 1,1,2-三氟三氟乙烷。该预处理可例如这样进行：将催化剂放置在合适的容器中，所述容器可以是被用来进行本发明方法的反应器，然后给干燥的、煅烧的催化剂通 HF 以使催化剂被 HF 部分饱和。这是通过在例如约 200℃ - 约 450℃ 温度下给催化剂通约 0.1 - 约 10 小时的 HF 来方便地进行的。虽然如此，该预处理不是必需的。

适用于步骤(a)的氟氟化的其它催化剂是包含卤化锌和 α -氧化铬的组合物以及通过用氟化剂处理所述包含卤化锌和 α -氧化铬的组合物而获得的组合物。U.S. 专利 3,878,257 公开了这样的催化剂的实例。相对于这些组合物中铬和锌的总量，锌的量优选为约 0.1 原子% - 约 25 原子%；更优选为约 2 原子% - 约 10 原子%。值得注意的是其中卤化锌负载于包含 α -氧化铬的载体上的组合物。优选地， α -氧化铬是依据 U.S. 载体 5,036,036 制得的。用氟化剂的预处理可按照上述用于煅烧的氧化铬锌(zinc chromite)/ α -氧化铬组合物的方式来进行。

在步骤(a)的氟氟化方法中生成的化合物包括卤代丙烷

$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ (CFC-215aa)和 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ (CFC-215bb).

可在步骤(a)中生成的具有比 CFC-215aa 和 CFC-215bb 高的氟化度的卤代丙烷副产物包括 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ (CFC-216aa)、 $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$ (CFC-216ba)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ (CFC-216cb)、 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ (CFC-217ba)和 $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ (HCFC-226da).

可在步骤(a)中生成的具有比 CFC-215aa 和 CFC-215bb 低的氟化度的卤代丙烷副产物包括 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-214ab).

可在步骤(a)中生成的卤代丙烯副产物包括 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ (CFC-1215xc)、E-和 Z- $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClF}$ (CFC-1214xb)以及 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ (CFC-1213xa).

包含 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ (CFC-215aa)和 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ (CFC-215bb)以及任选和 HF 的从步骤(a)流出的流出物通常与下列组分分离开: 包含 HCl、 Cl_2 、HF 的低沸点组分, 包含 C_3ClF_7 和 $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ 异构体的过度氟化产物, 包含 C_3ClF_5 和 $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_4$ 异构体的卤化不足(under-halogenated)的组分, 以及包含 $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$ 异构体和 CFC-1213xa 的氟化不足(under-fluorinated)的组分.

在本发明的另一个实施方案中, 将步骤(a)的反应器流出物递送到蒸馏柱上, 在蒸馏柱中, HCl 和任何 HCl 共沸物从柱的顶部除去, 而高沸点组分从柱的底部除去. 然后将从第一蒸馏柱的底部回收的产物递送到第二蒸馏柱上, 在第二蒸馏柱中, HF、 Cl_2 、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ (CFC-216aa)、 $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$ (CFC-216ba)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ (CFC-216cb)、 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ (CFC-217ba)和 $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ (HCFC-226da)及其 HF 共沸物在第二蒸馏柱的顶部回收, CFC-215aa 和 CFC-215bb 以及任何剩余 HF 和高沸点组分从柱的底部取出. 然后可将第二蒸馏柱底部回收的产物递送到另一蒸馏柱上以分离氟化不足的副产物和中间体以及分离出 CFC-215aa 和 CFC-215bb.

任选地, 在将 HCl 从步骤(a)的反应器流出物中蒸馏和分离出来之后, 可将所得 HF 与卤代丙烷和卤代丙烯的混合物递送到在合适的温度控制的蒸馏器中以让富含 HF 的相与富含有机物的相分离开. 然后可以将富含有机物的相蒸馏以分离出分离出 CFC-215aa 和 CFC-215bb. 之后可以将富含 HF 的相循环回步骤(a)的反应器, 任选在通过蒸馏除去任何有机组分之后进行. 在其中存在 HF 的 CFC-

215aa/CFC-215bb 分离方案中，蒸馏步骤可以在其它点使用。

在本发明的一个实施方案中，所述氟化不足和卤化不足的组分(例如 CFC-214ab、CFC-1212xb 和 CFC-1213xa)返回步骤(a)。

在本发明的另一个实施方案中，将 CFC-216aa、CFC-216ba 和 HCFC-226da 副产物与 HF，或者如果存在 HCFC-226da 的话，与 HF 和 Cl_2 进一步反应，以生成 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ (CFC-217ba)，CFC-217ba 又可被转化成六氟丙烯(HFP)，如 U.S. 专利 5,068,472 和 5,057,634 中所述。

在本发明的另一个实施方案中，将 HCFC-226da、CFC-216aa、CFC-216ba、CFC-217ba 和副产物与氢(H_2)进一步反应，以生成 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(HFC-236ea) 和 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)，如于 2003 年 10 月 14 日提交的 U.S. 专利申请 60/511,355 [CL2246 US PRV](还参见相应的国际申请 PCT/US2004/_____)中所述。

在本发明方法的步骤(b)中，将在步骤(a)中生成的 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ (CFC-215aa)和 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ (CFC-215bb)与氢(H_2)任选在 HF 存在下反应。

在步骤(b)的一个实施方案中，将包含 CFC-215aa 和 CFC-215bb 的混合物在气相中与氢(H_2)以及任选 HF 一起递送到反应器中，所述反应器是如 U.S. 专利 6,540,933 中所述由镍、铁、钛或其合金制造的；该公开文件的教导引入本文以供参考。也可以使用适当形式的任选填充金属的这些材料的反应容器(例如金属管)。当提及合金时，这是指含有 1 - 99.9%(重量)镍的镍合金，含有 0.2 - 99.8%(重量)铁的铁合金，和含有 72 - 99.8%(重量)钛的钛合金。值得注意的是，使用由镍或镍合金制成的空的(即未填充的)反应容器，所述镍合金是例如含有 40% - 80%镍的镍合金，例如 Inconel™ 600 镍合金、Hastelloy™ C617 镍合金或 Hastelloy™ C276 镍合金。

当用于填充时，金属或金属合金可以是颗粒或形成的形状例如有孔板、环、丝、筛网、碎片、管、珠、薄纱状或绒毛状。

在该实施方案中，反应的温度可以为约 350℃ - 约 600℃，优选为至少约 450℃。

氢与进料到反应区中的 CFC-215aa/CFC-215bb 混合物的摩尔比应当为约 0.1 摩尔 H_2 /摩尔 CFC-215 异构体 - 约 60 摩尔 H_2 /摩尔

CFC-215 异构体,更优选为约 0.4 - 10 摩尔 H_2 /摩尔 CFC-215 异构体。

在步骤(b)的另一个实施方案中,氢与步骤(a)中生成的 CFC-215aa 和 CFC-215bb 以及任选 HF 的接触在氢化催化剂存在下进行。适用于该实施方案的氢化催化剂包括含有至少一种选自下列的金属的催化剂:铈、铁、钕、钡、钴、铈、铈、铈和铂。所述催化金属组分通常负载于载体例如碳或石墨或金属氧化物、氟化金属氧化物或金属氟化物上,其中载体金属选自镁、铝、钛、钒、铬、铁和铜。值得注意的是,其中碳载体已经用酸洗涤过,并且具有低于约 0.1%重量的灰分含量的以碳为载体的催化剂。以低灰分碳为载体的氢化催化剂描述于 U.S.专利 5,136,113 中,该文件的教导引入本文以供参考。

载体负载的金属催化剂可通过本领域已知的常规方法制得,例如将载体用催化金属的可溶性盐(例如氯化钡或硝酸铈)浸渍,如 Satterfield 在 *Heterogenous Catalysis in Industrial Practice*, 第 2 版, (McGraw-Hill, New York, 1991) 的第 95 页所述。催化金属在载体上的浓度通常为催化剂的约 0.1%重量 - 约 5%重量。

在氢化催化剂存在下与 CFC-215aa 和 CFC-215bb 接触的氢的相对量通常为约 0.5 摩尔 H_2 /摩尔三氯五氟丙烷异构体 - 约 10 摩尔 H_2 /摩尔三氯五氟丙烷异构体,优选为约 3 摩尔 H_2 /摩尔三氯五氟丙烷异构体 - 约 8 摩尔 H_2 /摩尔三氯五氟丙烷异构体。

对于催化氢化,合适的温度通常为约 100°C - 约 350°C,优选为约 125°C - 约 300°C。约 350°C 以上的温度往往导致脱氟副反应;低于约 125°C 的温度将会导致 $C_3Cl_3F_5$ 原料中 H 对 Cl 的取代不完全。反应通常在常压或超大气压下进行。

步骤(b)反应区的流出物通常包括 HCl、未反应的氢、 $CF_3CH_2CHF_2$ (HFC-245fa)、 CF_3CHFCH_2F (HFC-245eb)、低沸点副产物(通常包括 $CF_3CH=CF_2$ (HFC-1225zc)、E-和 Z- $CF_3CH=CHF$ (HFC-1234ze)、 $CF_3CF=CH_2$ (HFC-1234yf)、 $CF_3CH_2CF_3$ (HFC-236fa)、 CF_3CHFCH_3 (HFC-254eb)和/或 $CF_3CH_2CH_3$ (HFC-263fb))和高沸点副产物和中间体(通常包括 $CF_3CH_2CH_2Cl$ (HCFC-253fb)、 CF_3CHFCH_2Cl (HCFC-244eb)、 $CF_3CClFCH_2F$ (HCFC-235bb)、 $CF_3CHClCHF_2$ (HCFC-235da)、 $CF_3CHClCClF_2$ (HCFC-225da)和/或

$\text{CF}_3\text{CClFCHClF}$ (HCFC-225ba 非对映体) 以及从步骤(a)或(b)携带出的任何 HF。

在步骤(c)中, 回收所需产物。可将步骤(b)的反应器产物递送到分离装置中以回收 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, 它们单独回收或者作为混合物回收。

部分氯化副产物, 例如 HCFC-235da、HCFC-235bb、HCFC-225ba 和 HCFC-225da 可以回收, 并且返回步骤(b)。

用于进行本发明方法的反应器、蒸馏柱及其相关进料管道、流出管道和相关装置应当用耐氟化氢和氯化氢的材料构造。氟化领域众所周知的典型构造材料包括不锈钢, 特别是奥氏型不锈钢, 众所周知的高镍合金, 例如 Monel™ 镍-铜合金、Hastelloy™ 基于镍的合金和 Inconel™ 镍-铬合金, 以及铜包衬的钢。

下面的具体实施方案仅是举例说明, 并且不以任何方式限制本公开内容的其余部分。

实施例

符号说明

214ab 是 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$	215aa 是 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$
215bb 是 $\text{CCl}_2\text{FCClFCF}_3$	216aa 是 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$
216ba 是 $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_3$	217ba 是 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$
225ba 是 $\text{CF}_3\text{CClFCHClF}$	225da 是 $\text{CF}_3\text{CHClCClF}_2$
226da 是 $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$	235bb 是 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{F}$
235 是 $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClF}_5$	235da 是 $\text{CF}_3\text{CHClCHF}_2$
235fa 是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$	236fa 是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$
245eb 是 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$	245fa 是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$
254eb 是 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$	263fb 是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
1213xa 是 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$	1215xc 是 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$
1224 是 C_3HClF_4	1225zc 是 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$

制备催化剂

比较制备实施例 1

制备 100% 铬催化剂 (400 °C)

向 400 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (1.0 摩尔) 在 1000 mL 去离子水内的溶液中滴加 477 mL 7.4M 氨水, 使得 pH 升至约 8.5。将该浆液在室温

搅拌过夜。用氨再次将 pH 调节至 8.5 之后，将该混合物倒入蒸发皿中，在空气中于 120℃ 干燥。然后将干燥的固体在空气中于 400℃ 煅烧；所得固体称重为 61.15 g。将催化剂制粒(-12 至+20 目(1.68 - 0.84 mm))，取 28.2 g (20 mL)用于比较实施例 3。

比较制备实施例 2

制备 2%的负载于氧化铝上的锌催化剂

将氧化铝(4.90 摩尔, Harshaw 3945, 在 110℃ 干燥的)加到 20.85 g ZnCl_2 (0.153 摩尔)溶解在 460 mL 蒸馏水内的溶液中。在搅拌下将水从该混合物中蒸发, 然后在 110℃ 干燥 3 天。将催化剂制粒(-12 至+20 目(1.68 - 0.84 mm))，取 21.1 g (30 mL)用于比较实施例 1。

制备实施例 1

制备 2%的负载于氧化铬上的氯化锌

将在 125 mm × 65 mm 玻璃皿内的 1.20 g ZnCl_2 (8.81 mmol)在 60 mL 去离子水中的溶液用 60.00 g (0.357 摩尔) 12 - 20 目的 Cr_2O_3 处理。将该玻璃皿置于温热的板上, 让该浆液干燥, 期间不时地搅拌。然后将所得固体在 130℃ 干燥过夜; 所得固体称重为 60.42 g。将催化剂制粒(-12 至+20 目(1.68 - 0.84 mm))，取 41.5 g (30 mL)用于实施例 9。

制备实施例 2

制备 95%铬/5%锌催化剂(450℃)

制备 380.14g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (0.950 摩尔)和 14.87 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.050 摩尔)在 1000 mL 去离子水中的溶液。用 1 小时向该溶液中加入 450 mL 7.4M 氢氧化铵水溶液; pH 从 1.7 增加至 pH 8.4。将该浆液在室温搅拌过夜, 然后在烘箱中于 120℃ 在空气存在下干燥。之后将干燥的固体在空气中于 450℃ 煅烧 20 小时; 所得固体称重为 76.72 g。将催化剂制粒(-12 至+20 目(1.68 - 0.84 mm))，取 38.5 g (25 mL)用于实施例 13。

制备实施例 3

制备 90%铬/10%锌催化剂(900℃)

制备 360.13 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (0.900 摩尔)和 29.75 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.100 摩尔)在 1000 mL 去离子水中的溶液。用 1.4 小时向该溶液中加入 450 mL 7.4M 氢氧化铵水溶液; pH 从 1.9 增加至 pH 8.4。

将该浆液在室温搅拌过夜，然后在空气存在下于 120℃干燥。之后将干燥的固体在空气中于 900℃煅烧 20 小时；所得固体称重为 75.42 g。将催化剂制粒(-12 至+20 目(1.68 - 0.84 mm))，取 42.3 g (25 mL)用于实施例 4、5 和 6。

制备实施例 4

制备 95%铬/5%锌催化剂(900℃)

制备 380.14 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (0.950 摩尔)和 14.87 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.050 摩尔)在 1000 mL 去离子水中的溶液。用 1 小时向该溶液中加入 450 mL 7.4M 氢氧化铵水溶液；pH 从 1.7 增加至 pH 8.4。将该浆液在室温搅拌过夜，然后在烘箱中于空气存在下在 120℃干燥。之后将干燥的固体在空气中于 900℃煅烧 20 小时；所得固体称重为 70.06 g。将催化剂制粒(-12 至+20 目(1.68 - 0.84 mm))，取 25.3 g (14 mL)用于实施例 1 和 2。

制备实施例 5

制备 98%铬/2%锌催化剂(900℃)

制备 392.15 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (0.980 摩尔)和 5.94 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.020 摩尔)在 1000 mL 去离子水中的溶液。用 0.58 小时向该溶液中加入 450 mL 7.4M 氢氧化铵水溶液；pH 从 1.67 增加至 pH 8.35。将该浆液在室温搅拌过夜，然后在烘箱中于空气存在下在 120℃干燥。之后将干燥的固体在空气中于 900℃煅烧 21 小时；所得固体称重为 66.00 g。将催化剂制粒(-12 至+20 目(1.68 - 0.84 mm))，取 44.9 g (23 mL)用于实施例 7 和 8。

制备实施例 6

制备 10%的负载于氧化铬上的氯化锌

将在 170 mm × 90 mm 玻璃皿内的 6.0 g ZnCl_2 (44 mmol)在 300 mL 去离子水中的溶液用 60.00 g (0.357 摩尔) 12 - 20 目的 Cr_2O_3 处理。将该玻璃皿置于温热的板上，让该浆液干燥，期间不时地搅拌。然后将所得固体在 130℃干燥过夜；所得固体称重为 65.02 g。将催化剂制粒(-12 至+20 目(1.68 - 0.84 mm))，取 37.5 g (25 mL)用于实施例 10 和 11。

制备实施例 7

制备 98.1%铬/1.9%锌催化剂(550℃)

在放置于热板上的 1L 烧杯中制备 516.46 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (1.29 摩尔)和 7.31 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.0246 摩尔)在 500 mL 蒸馏水中的溶液。然后将该混合物转移到 Pyrex™ 容器中,将该容器放置在炉子中。把容器以 10℃/分钟的速度从室温加热至 125℃,然后在 125℃ 保持 6 小时。将容器以 1℃/分钟的速度从 125℃ 加热至 350℃,然后在 350℃ 保持 6 小时。将容器以 1℃/分钟的速度从 350℃ 加热至 550℃,然后在 550℃ 保持 24 小时。将催化剂制粒(-12 至+20 目(1.68 - 0.84 mm)),取 29.9 g (20 mL)用于实施例 12。

制备实施例 8

制备 80%铬/20%锌催化剂(900℃)

制备 320.12 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (0.800 摩尔)和 59.49 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.200 摩尔)在 1000 mL 去离子水中的溶液。用 1 小时向该溶液中加入 450 mL 7.4M 氢氧化铵水溶液;pH 从 1.7 增加至约 pH 8.4。将该浆液在室温搅拌过夜,然后在烘箱中于空气存在下在 120℃ 干燥。之后将干燥的固体在空气中于 900℃ 煅烧 22 小时;所得固体称重为 75.80 g。将催化剂制粒(-12 至+20 目(1.68 - 0.84 mm)),取 41.7 g (25 mL)用于实施例 3。

实施例 1 - 13 和比较实施例 1 - 4

氟氟化的一般方法

称重一定量的催化剂颗粒放置在 5/8" (1.58 cm)直径的 Inconel™ 镍合金反应器管中,该反应在流砂浴中加热。将该反应器管在氟气流中(50 cc/分钟; $8.3(10)^{-7}\text{m}^3/\text{秒}$)用约 1 小时从 50℃ 加热至 175℃。然后向反应器中以 50 cc/分钟($8.3(10)^{-7}\text{m}^3/\text{秒}$)的流速将 HF 引入到反应器内。0.5 - 2 小时后,将氟气流速降至 20 cc/分钟($3.3(10)^{-7}\text{m}^3/\text{秒}$),将 HF 流速降至 80 cc/分钟($1.3(10)^{-6}\text{m}^3/\text{秒}$);该流速保持约 1 小时。然后用 3 - 5 小时将反应器温度逐渐提高至 400℃。在该期间结束时,停止 HF 流,在 20 sccm ($3.3(10)^{-7}\text{m}^3/\text{秒}$)氟气流下将该反应器冷却至 300℃。将 CFC-1213xa 从泵中进料到保持在约 118℃ 的汽化器中。将 CFC-1213xa 蒸气与适当摩尔比的 HF 和 Cl_2 在 0.5 英寸(1.27 cm)直径的填充有 Monel™ 削片的 Monel™ 镍合金管中合并。然后让反应物的混合物进入反应器中;除非另有说明,接触时间为 30 秒。所有反应都在 1 个大气压的标称压力下进行。使用几种催化剂的 CFC-

1213xa 氯氟化的结果如表 1 所示。分析数据以 GC 面积%作为单位给出。

实施例 14 - 17

$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ 的氢化脱氯

使用 0.5%负载于碳上的 Pd 催化剂， $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ 的氢化脱氯结果如表 2 所示。产物分析数据以 GC 面积%作为单位给出。标称催化剂床体积为 15 mL；接触时间为 30 秒。在开始氢化脱氯之前，将催化剂在氢气流中于 300℃还原。

实施例 18 - 19

$\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 的氢化脱氯

使用实施例 14 - 17 中所用的 0.5%负载于碳上的 Pd 催化剂， $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 的氢化脱氯结果如表 3 所示。产物分析数据以 GC 面积%作为单位给出。

表 1

实施例 序号	HF:1213:Cl ₂	T °C	催化剂	1215xc	217ba	226da	216aa	216ba	215aa	215bb	214ab
1	30:1:10	280	Cr/Zn 95/5 900°C	0.03	4.7	0.1	7.2	13.1	42.6	27.1	3.3
2	30:1:10	320	Cr/Zn 95/5 900°C	0.05	7.5	0.2	16.2	18.4	33.5	21.7	0.5
3	20:1:4	280	Cr/Zn 80/20 900°C	1.6	0.3	0.4	11.0	10.5	34.8	38.6	1.0
4	20:1:4	280	Cr/Zn 90/10 900°C	0.3	0.4	0.8	15.5	4.3	53.1	30.2	4.0
5	20:1:4	300	Cr/Zn 90/10 900°C	0.3	0.6	1.0	21.8	8.6	52.4	13.8	0.2
6	30:1:10	300	Cr/Zn 90/10 900°C	0.1	0.8	0.5	16.9	10.3	54.9	15.2	0.2
7	20:1:4	280	Cr/Zn 98/2 900°C	0.2	3.7	0.7	15.3	2.7	41.2	16.8	18.0
8	20:1:4	330	Cr/Zn 98/2 900°C	0.1	11.2	0.5	28.0	22.7	28.9	6.6	0.03
9	20:1:4	260	Cr/ZnCl ₂ 2%	0.6	0.9	0.8	9.0	3.7	75.9	7.3	0.8
10	20:1:4	280	Cr/ZnCl ₂ 10%	-	-	-	4.7	-	24.9	18.3	50.8
11	20:1:4	320	Cr/ZnCl ₂ 10%	0.3	0.2	0.1	10.8	3.9	47.4	26.0	9.5
12 ^a	20:1:4	300	Cr/Zn 98/2 550°C	1.6	6.8	1.3	24.1	10.2	39.2	14.8	0.5
13	20:1:4	280	Cr/Zn 95/5 450°C	0.3	0.1	1.8	10.2	3.4	77.7	5.0	0.3
比较	20:1:4	280	Zn/Al ₂ O ₃	0.5	-	29.1	4.0	0.3	65.3	-	0.05
实施例1											
比较	20:1:4	300	Cr ₂ O ₃ 900°C	0.6	5.9	0.3	22.5	15.4	26.8	25.8	0.2
实施例2 ^c											

实施例 序号	HF:1213:Cl ₂	T °C	催化剂	1215xc	217ba	226da	216aa	216ba	215aa	215bb	214ab
比较 实施例3 ^a	20:1:4	320	Cr ₂ O ₃	0.2	12.4	2.4	30.3	18.0	34.5	-	0.02
比较 实施例4 ^d	20:1:4	300	Cr ₂ O ₃ HSA	0.9	0.1	11.7	25.9	1.6	59.2	-	-

a. 接触时间为 15 秒。

c. 催化剂是由重铬酸铵通过热解制得的并且在 900 °C 煅烧(参见 U.S. 专利 5,036,036)。
按照一般方法用 HF 预处理的。

d. 从市售来源获得的高表面积氧化铬。按照一般方法用 HF 预处理的。

表 2

实施例 序号	H ₂ :215aa	T °C	CH ₄	226da	263fb	1225zc	236fa	245fa	1215xc	235fa	235da	1224	225da	215aa
14	4:1	100	0.02	0.5	-	63.1	-	9.5	3.9	0.3	4.8	0.3	16.6	0.05
15	6:1	175	0.02	0.4	-	0.4	-	90.3	0.01	3.4	5.3	-	0.08	-
16	6:1	225	0.03	0.03	0.2	-	0.2	97.2	0.01	1.9	-	-	-	-
17	6:1	275	0.07	-	1.1	0.1	0.2	95.8	0.01	1.5	-	-	-	-

表 3

实施例 序号	H ₂ :215bb	T °C	226da	254eb	235	245eb	235bb	225ba	215bb
19	6:1	225	0.6	10.7	1.4	87.2	0.1	0.1	-