



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101796003 A

(43) 申请公布日 2010.08.04

(21) 申请号 200880103058.1

C07C 21/18 (2006.01)

(22) 申请日 2008.08.14

(30) 优先权数据

60/956185 2007.08.16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.02.11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/073085 2008.08.14

(87) PCT申请的公布数据

W02009/026080 EN 2009.02.26

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·J·纳帕

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

C07C 17/358 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

使用铝催化剂的 1,2,3,3,3-五氟丙烯 E 和 Z 异构体间的催化异构化

(57) 摘要

使包含 1,2,3,3,3-五氟丙烯的原料与氯氟化铝 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) 催化剂接触以获得最终产物,其中相对于所述原料中 1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率,1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率得到提高或降低。

1. 用于提高 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率的方法,所述方法包括:使包含 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的原料与氯氟化铝 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) 催化剂接触以获得最终产物,其中相对于所述原料中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率,所述最终产物中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率得到提高。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述最终产物中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率为至少 10。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述最终产物中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率为至少 20。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述最终产物中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率为至少 40。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述原料中的 1,2,3,3,3- 五氟丙烯为 E-1,2,3,3,3- 五氟丙烯。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述方法在液相中进行。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述接触在约 -20°C 至约 150°C 的温度下实施。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述接触在约 -10°C 至约 100°C 的温度下实施。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述接触在约 0°C 至约 50°C 的温度下实施。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述接触在约室温下实施。

11. 用于降低 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率的方法,所述方法包括:使包含 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的原料与氯氟化铝 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) 催化剂接触以获得最终产物,其中相对于所述原料中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率,所述最终产物中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率得到降低。

12. 权利要求 11 的方法,其中所述原料中的 1,2,3,3,3- 五氟丙烯为 Z-1,2,3,3,3- 五氟丙烯。

13. 权利要求 11 的方法,其中所述接触在高温下实施。

14. 权利要求 11 的方法,其中所述接触在约 300°C 至约 450°C 的温度下实施。

15. 权利要求 1 或 11 的方法,其中所述催化剂为氯氟化铝 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$)。

16. 权利要求 15 的方法,其中 x 为约 0.01 至约 2.99。

使用铝催化剂的 1,2,3,3,3-五氟丙烯 E 和 Z 异构体间的催化异构化

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2007 年 8 月 16 日提交的美国临时申请 60/956,185 的优先受益权。

[0003] 发明背景

[0004] 1. 公开领域

[0005] 本公开一般涉及 1,2,3,3,3-五氟丙烯 (HFC-1225ye) 的 E 和 Z 异构体间的催化异构化方法。

2. 背景技术

[0006] 由于蒙特利尔议定书 (Montreal Protocol) 规定逐步停止使用损耗臭氧层的氯氟烃 (CFC) 和氢氯氟烃 (HCFC), 过去几十年来业内一直致力于寻找替代冷冻剂。对大多数冷冻剂产商而言, 解决方案一直是氢氟烃 (HFC) 冷冻剂的商品化。目前应用最广泛的新型氢氟烃冷冻剂 HFC-134a 具有零臭氧损耗潜势, 因此不会受到由于蒙特利尔议定书而目前规定将其逐渐淘汰的影响。用于以下应用的其它氢氟烃的制备也受到极大的关注: 例如溶剂、发泡剂、清洁剂、气溶胶推进剂、热传递介质、电介质、灭火剂以及动力循环工作流体。

[0007] 为汽车空调市场开发具有减缓全球变暖现象的潜力的新冷冻剂也相当受关注。

[0008] 具有零臭氧损耗和低全球变暖潜能的 HFC-1225ye 已被确定为潜在的冷冻剂。还发现, HFC-1225ye 可用于其它应用中, 诸如溶剂、清洁剂、发泡剂、气溶胶推进剂、热传递介质、电介质、灭火剂、消毒剂和功率循环工作流体。HFC-1225ye 还可用于制备聚合物。HFC-1225ye 还可以在不同温度下沸腾的两种构型异构体 E 或 Z 中的一种形态存在。根据应用, HFC-1225ye 可优选用作 Z-异构体或 E-异构体或它们的混合物。已知, Z-HFC-1225ye 在热力学上比 E-HFC-1225ye 更稳定。

[0009] E-HFC-1225ye 至 Z-HFC-1225ye 的液相 SbF_5 催化异构化已被 Burton 等人描述于“Journal of Fluorine Chemistry”第 44 期第 167 至 174 页 (1989) 中。该文献示出, E-HFC-1225ye 和 Z-HFC-1225ye 间的异构化为平衡反应。

[0010] 需要新型的催化异构化方法以用于 E-HFC-1225ye 和 Z-HFC-1225ye 间的异构化。

[0011] 发明概述

[0012] 申请人已发现, 可通过在氯氟化铝 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) 催化剂的存在下降低 HFC-1225ye 的温度来提高 1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率, 或通过氯氟化铝催化剂的存在下提高 HFC-1225ye 的温度来降低 Z/E 比率。

[0013] 因此, 根据本发明, 提供了一种提高 1,2,3,3,3-五氟丙烯 Z/E 比率的方法。所述方法包括使包含 1,2,3,3,3-五氟丙烯的原料与氯氟化铝 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) 催化剂接触以获得最终产物, 其中相对于所述原料中 1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率, 所述最终产物中 1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率得到提高。

[0014] 还提供了一种降低 1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率的方法, 所述方法包括: 使包

含 1,2,3,3,3-五氟丙烯的原料与氯氟化铝 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) 催化剂接触以获得最终产物,其中相对于所述原料中 1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率,所述最终产物中 1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率得到降低。

[0015] 在任一种方法中,异构体的比率将取决于原料能够达到平衡时的温度。因此,申请人已发现,可通过在氯氟化铝催化剂的存在下改变此温度来提高或降低 Z/E 的比率。

[0016] 以上综述以及以下发明详述仅是示例性和说明性的,并且不是对本发明的限制,本发明如附加权利要求所限定。

[0017] 发明详述

[0018] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0019] 1,2,3,3,3-五氟丙烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$),也被称为 HFC-1225ye,可以两种构型异构体 E 或 Z 中的一种形态存在。如本文所用, HFC-1225ye (未指定异构体) 是指任一种异构体, E-1225ye (CAS 登记号 5595-10-8) 或 Z-1225ye (CAS 登记号 5528-43-8), 以及此异构体的任何组合或混合物。HFC-1225ye 可由本领域已知的方法制得, 诸如美国专利公开 5,396,000、5,679,875、6,031,141 和 6,369,284 中所述的那些。

[0020] 术语“异构化方法”旨在表示通过其可改变(提高或降低)HFC-1225ye 的 Z/E 比率的任何方法。

[0021] 术语“Z/E 比率”旨在表示烯烃的 Z 异构体与 E 异构体的摩尔比。例如,术语“HFC-1225ye 的 Z/E 比率”旨在表示 Z-1225ye 与 E-1225ye 的摩尔比。

[0022] 术语“高温”旨在表示高于室温的温度。

[0023] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非有相反的明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B : A 是真实的(或存在的)且 B 是虚假的(或不存在的); A 是虚假的(或不存在的)且 B 是真实的(或存在的);以及 A 和 B 都是真实的(或存在的)。

[0024] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便,并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0025] 本文所使用的所有科技术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义,除非另行定义。尽管与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明实施方案的实施或测试中,但是下文描述了合适的方法和材料。除非引用具体段落,否则本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献均以全文引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书所包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是例示性的,并不旨在进行限制。

[0026] 本公开提供了一种用于提高 1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率的方法。所述方法包括:使包含 1,2,3,3,3-五氟丙烯的原料与氯氟化铝 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) 催化剂接触以获得最终产物,其中相对于所述原料中 1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率,所述最终产物中 1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率得到提高。

[0027] 在用于提高 1,2,3,3,3-五氟丙烯的 Z/E 比率的方法中,所述原料为

E-HFC-1225ye, 或 E-HFC-1225ye 和 Z-HFC-1225ye 的混合物。原料中的 HFC-1225ye 具有比产物中的 HFC-1225ye 更低的 Z/E 比率。

[0028] 在其中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率得到提高的一个方法实施方案中, 在约 -20°C 至约 150°C 的温度下实施所述接触。在另一个实施方案中, 在约 -10°C 至约 100°C 的温度下实施所述接触。在另一个实施方案中, 在约 0°C 至约 50°C 的温度下实施所述接触。在另一个实施方案中, 在约环境温度即室温下实施所述接触。

[0029] 在其中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率得到提高的一个方法实施方案中, 所述方法在液相中实施。

[0030] 本公开还提供了一种用于降低 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率的方法。所述方法包括使包含 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的原料与氯氟化铝 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) 催化剂接触以获得最终产物, 其中相对于所述原料中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率, 所述最终产物中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率得到降低。

[0031] 在用于降低 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率的此方法中, 所述原料中的 HFC-1225ye 为 Z-HFC-1225ye, 或 E-HFC-1225ye 和 Z-HFC-1225ye 的混合物。原料中的 HFC-1225ye 具有比产物中的 HFC-1225ye 更高的 Z/E 比率。

[0032] 在用于降低 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率的此方法中, 所述接触在高温下实施。在另一个实施方案中, 在约 300°C 至约 450°C 的温度下实施所述接触。

[0033] 在其中提高或降低 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率的异构化方法的一个实施方案中, 所述催化剂可为氯氟化铝 $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ (下文称为 ACF), 其中 x 可在约 0.01 至约 2.99 的范围内。可按照美国专利公开 5,157,171 或 5,162,594; 或 PCT 公布的专利申请 W0 94/03417 中所述, 通过用氟烃诸如三氯氟甲烷 (CFC-11) 或 1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷 (CFC-113) 处理 AlCl_3 , 来制得 ACF 催化剂。

[0034] 在其中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率被提高或降低的任一种方法中, 所述产物中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率为至少 10。在另一个实施方案中, 所述产物中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率为至少 20。在另一个实施方案中, 所述产物中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率为至少 40。

[0035] 在其中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率被提高或降低的任一种方法中, 1,2,3,3,3- 五氟丙烯与所述催化剂的接触时间不是关键性的。停留时间应足够短, 使产物与催化剂不会发生反应。1,2,3,3,3- 五氟丙烯产物可与部分氟化的氯化铝 (保留有至少一部分氯) 反应, 以完全氟化所述催化剂, 并且生成氯化杂质, 诸如 HCFC-1224 ($\text{C}_3\text{HF}_4\text{Cl}$)。

[0036] 在其中 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率被提高或降低的任一种方法中, 用于所述异构化方法中的压力可以低于大气压, 可为大气压, 或可高于大气压。在本发明的一个实施方案中, 所述异构化压力接近大气压。在本发明的另一个实施方案中, 所述异构化压力为自生压力。

[0037] 在 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率被提高或降低的任一种方法的某些实施方案中, 可在任何适宜的蒸汽相反应容器中发生所述接触。在一个特定的实施方案中, 所述反应容器可为充满催化剂的管, 气态 HFC-1225ye 流动通过所述管。

[0038] 在 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的 Z/E 比率被提高或降低的任一种方法的某些实施方案中, 用于异构化方法的反应容器及其附连的进料管、排放管和用于实施本发明实施方案方

法的附连单元应由耐腐蚀的材料构成。典型的构造材料包括不锈钢（具体地讲奥氏体型不锈钢）、熟知的高镍合金（诸如可以商品名Mone1[®]商购获得的镍-铜合金，可以商品名Hastelloy[®]商购获得的镍基合金，以及可以商品名Incone1[®]商购获得的镍-铬合金）和包铜钢。

[0039] 在其中1,2,3,3,3-五氟丙烯的Z/E比率被提高或降低的任一种方法中，异构体的比率将取决于原料能够达到平衡时的温度。例如，如果需要E-异构体并且原料为Z-异构体，则使原料能够在约350℃下达到平衡，将获得约10%的E-异构体。在原料为10% E-异构体和90% Z-异构体的一个实施方案中（这是在约350℃下制得两种异构体的情况），通过在25℃下使它们相互转化，可使Z-异构体提高至99%。因此，可从任何一侧达到平衡组成。

实施例

[0040] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述，所述实施例不限制权利要求中描述的本发明的范围。

[0041] 实施例1

[0042] E-1225ye 至 Z-1225ye 的异构化

[0043] 在手套箱中，将氯氟化铝 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, 1.0g) 加入到 Fisher Porter 压力容器中，所述容器配备搅拌棒、压力计、热电偶和采样管，所述采样管的末端刚好位于液面上方。将 E/Z-1225ye 混合物 (26% Z) (5.0g, .038mol) 经由真空转移器转移到所述容器中。将所述混合物在16℃下加热8分钟，由液层上方提取的气体 GCMS 分析显示，有98.8%的Z-1225ye 和1.2%的E-1225ye。将所述混合物在环境温度下保持约二十三小时，此时观察到，通过HFC-1225ye 对所述催化剂的氟化，生成一定量的 HCFC-1224 (C_3HClF_4)。

[0044] 实施例2

[0045] E-1225ye 至 Z-1225ye 的异构化

[0046] 从与实施例1所用相同的催化剂中，使液体汽化，并且将 E/Z-1225ye 的混合物 (26% Z) 经由真空转移器转移到所述容器中。将所述混合物温热至0℃，并且由液层上方提取的气体 GCMS 分析显示，E-1225ye 完全转化成Z-1225ye。72分钟后取出的样本显示1.0%的E-1225ye 和98.9%的Z-1225ye 的平衡浓度。

[0047] 实施例3

[0048] E-1225ye 至 Z-1225ye 的异构化

[0049] 在手套箱中，将氯氟化铝 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, 0.1g) 加入到 Fisher Porter 压力容器中，所述容器配备搅拌棒、压力计、热电偶和采样管，所述采样管的末端刚好位于液面上方。将 E/Z-1225ye 混合物 (26% Z) (5.0g, .038mol) 经由真空转移器转移到所述容器中。将所述混合物温热至-1℃，并且立即采样和用 GCMS 分析，显示99.1%的Z-1225ye 和0.9%的E-1225ye。

[0050] 应当注意，并不是所有的上文一般性描述或实施例中所描述的行为都是必须的，一部分具体行为不是必需的，并且除了所描述的那些以外，还可实施一个或多个其他行为。此外，所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0051] 在上述说明书中，已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而，本领域的普通技

术人员认识到,在不脱离如下文权利要求中所述的本发明范围的情况下,可进行各种修改和变化。因此,说明书和附图被认为是例证性的而非限制性的,并且所有此类修改均旨在包括于本发明的范畴内。

[0052] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其他优点以及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0053] 应当认识到,为清楚起见,本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案上下文中所描述的多个特点也可以分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。