(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117980283 A
(43)申请公布日 2024.05.03

(21)申请号 202280063886.7
(22)申请日 2022.09.22
(30)优先权数据
FR2110009 2021.09.23 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2022/051780 2022.09.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/047056 FR 2023.03.30
(71)申请人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布
(72)发明人 A·坎布罗登 T·兰努泽尔 C·拉维 K·海斯勒
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 李玉钢
(51)Int.Cl.
C07C 17/23(2006.01)
C07C 17/383(2006.01)
C07C 21/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

生产和纯化三氟乙烯的方法和由其获得的组合物

(57)摘要

本发明涉及用于在提供有包括催化剂的固定催化床的反应器中生产三氟乙烯的方法,所述方法包括如下步骤:a)使氯三氟乙烯与氢气在催化剂的存在下并且在气相中反应以生产包括三氟乙烯的产物流;b)处理在步骤a)中获得的产物流以收取包括三氟乙烯(HFO-1123)、氯三氟乙烯(HCFO-1113)和选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的至少一种另外的化合物的物流A;所述至少一种另外的化合物在所述物流A中的总重量含量为小于0.5%;c)蒸馏所述物流A以收取物流B,所述物流B包括至少99重量%的三氟乙烯和小于0.2重量%的选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的一种或多种另外的化合物,基于所述物流B的总重量计。本发明还涉及组合物,其包括至少99重量%的三氟乙烯和0.1至1000ppm的乙烷,和/或0.1至1000ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),基于所述组合物的总重量计。

CN 117980283 A

1.用于在配备有包括催化剂的固定催化床的反应器中生产三氟乙烯的工艺,所述工艺包括如下阶段:

a)使氯三氟乙烯与氢气在催化剂的存在下并且在气相中反应以生产包括三氟乙烯的产物流;

b)处理在阶段a)中获得的产物流以收取包括三氟乙烯(HFO-1123)、氯三氟乙烯(HCFO-1113)和选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的至少一种另外的化合物的物流A;所述至少一种另外的化合物在所述物流A中的总重量含量为小于0.5%;

c)蒸馏所述物流A以收取物流B,所述物流B包括至少95重量%的三氟乙烯和小于0.2重量%的选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的一种或多种另外的化合物,基于所述物流B的总重量计。

2.如权利要求1中所述的工艺,其特征在于,所述物流A的蒸馏的阶段c)在小于3bara的压力下进行。

3.如前述权利要求任一项中所述的工艺,其特征在于,所述物流A的蒸馏的阶段c)在包括规整填料的蒸馏塔中进行。

4.如前述权利要求任一项中所述的工艺,其特征在于,所述物流A包括1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)和1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),各自以小于0.1%的重量含量,基于所述物流A的总重量计。

5.如前述权利要求任一项中所述的工艺,其特征在于,所述物流A以小于0.01%的重量含量包括1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),基于所述物流A的总重量计。

6.如前述权利要求任一项中所述的工艺,其特征在于,所述物流A以小于0.05%的重量含量包括乙烷,基于所述物流A的总重量计。

7.如前述权利要求任一项中所述的工艺,其特征在于,所述催化剂为基于元素周期表第8至10列的金属的催化剂,优选沉积在载体、特别是基于铝的载体上;更特别地,所述催化剂包括负载在α-氧化铝上的钯。

8.如前述权利要求任一项中所述的工艺,其特征在于,所述氯三氟乙烯和所述氢气呈无水形式。

9.组合物,其包括至少99重量%的三氟乙烯,和

-0.1至1000ppm的乙烷,或

-0.1至1000ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a);或

-0.1至1000ppm的乙烷和0.1至1000ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),基于所述组合物的总重量计。

10.如前述权利要求中所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包括0.1至1000ppm的1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),基于所述组合物的总重量计。

11.如权利要求9或10中所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包括0.1至2000ppm的1,1-二氟乙烯(HFO-1132a),基于所述组合物的总重量计。

生产和纯化三氟乙烯的方法和由其获得的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产氢氟烯烃的工艺。特别地,本发明涉及用于通过氯三氟乙烯的氢解(hydrogenolysis)来生产三氟乙烯(HFO-1123或VF_3)的工艺。本发明还涉及包括三氟乙烯的组合物。

背景技术

[0002] 氟化的烯烃例如VF_3是已知的,并且被用作用于制造展示出显著的特性、特别是优异的耐化学性和良好的耐热性的氟碳聚合物的单体或共聚单体。

[0003] 三氟乙烯在标准压力和温度条件下为气体。与使用该产品相关的主要风险与其易燃性、其在不稳定时的自聚合倾向、其由于化学不稳定性而导致的爆炸性以及其通过与其他卤代烯烃类比而预期的(假定的,supposed)过氧化敏感性有关。三氟乙烯展示出极易燃的显著特征,爆炸下限(LEL)约10%,并且爆炸上限(UEL)约30%。然而,主要的危险与VF_3在一些压力条件下在存在能量源的情况下、甚至在没有氧气的情况下剧烈地和爆炸性地分解的倾向有关。

[0004] 鉴于上述主要风险,VF_3的合成以及储存带来了特别的问题,并且在整个这些过程中施加了严格的安全规则。制备三氟乙烯的已知途径在催化剂的存在下并且在气相中使用氯三氟乙烯(CTFE)和氢气作为起始原料。

[0005] 由WO 2013/128102获知用于通过CTFE在气相中并且在基于来自VIII族的金属的催化剂的存在下在大气压下和在相对低的温度下的氢解来生产三氟乙烯的工艺。

[0006] 由EP 2 993 213获知用于生产三氟乙烯的工艺。三氟乙烯可通过氯三氟乙烯的氢解或通过氯二氟甲烷和氯氟甲烷的热分解获得。该生产工艺涉及在10barg的压力下进行蒸馏阶段,并且通过该蒸馏阶段,三氟乙烯通过侧流取出而被收取。鉴于三氟乙烯在3bara以上的爆炸性质,进行高压蒸馏需要设置特定的操作条件。

[0007] 因此,需要提供用于生产三氟乙烯,同时保持高产率和选择性的更简单和更安全的工艺。

发明内容

[0008] 根据第一方面,本发明提供用于在配备有包括催化剂的固定催化床的反应器中生产三氟乙烯的工艺,所述工艺包括如下阶段:

[0009] a)使氯三氟乙烯与氢气在催化剂的存在下并且在气相中反应以生产包括三氟乙烯的产物流;

[0010] b)处理在阶段a)中获得的产物流以收取包括三氟乙烯(HFO-1123)、氯三氟乙烯(HCFO-1113)和选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的至少一种另外的化合物的物流A;所述至少一种另外的化合物在所述物流A中的总重量含量为小于0.5%;

[0011] c)蒸馏所述物流A以收取物流B,所述物流B包括至少95重量%的三氟乙烯和小于

0.2重量%的选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的一种或多种另外的化合物,基于所述物流B的总重量计。

[0012] 本发明使得有可能进行安全且高效的用于生产和纯化三氟乙烯的工艺。在进行与现有技术相比简化的工艺时,一些另外的化合物的含量受到很大限制。本工艺还使得可获得良好产率的高纯度三氟乙烯。

[0013] 根据一种优选的实施方式,所述物流A的蒸馏阶段c)在小于3bara的压力下进行。

[0014] 根据一种优选的实施方式,所述物流A的蒸馏阶段c)在包括规整(structured,结构化)填料的蒸馏塔中进行。

[0015] 根据一种优选的实施方式,所述物流A包括1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)和1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),各自以小于0.1%的重量含量,基于所述物流A的总重量计。

[0016] 根据一种优选的实施方式,所述物流A以小于0.01%的重量含量包括1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),基于所述物流A的总重量计。

[0017] 根据一种优选的实施方式,所述物流A以小于0.05%的重量含量包括乙烷,基于所述物流A的总重量计。

[0018] 根据一种优选的实施方式,所述催化剂为基于元素周期表第8至10列的金属的催化剂,优选沉积在载体、特别是基于铝的载体上;更特别地,所述催化剂包括负载在α-氧化铝上的钯。

[0019] 根据一种优选的实施方式,所述氯三氟乙烯和所述氢气呈无水形式。

[0020] 根据第二方面,本发明提供组合物,其包括至少99重量%的三氟乙烯,和

[0021] -0.1至1000ppm的乙烷,或

[0022] -0.1至1000ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a);或

[0023] -0.1至1000ppm的乙烷和0.1至1000ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),基于所述组合物的总重量计。

[0024] 根据一种优选的实施方式,所述组合物还包括0.1至1000ppm的1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),基于所述组合物的总重量计。

[0025] 根据一种优选的实施方式,所述组合物还包括0.1至2000ppm的1,1-二氟乙烯(HFO-1132a),基于所述组合物的总重量计。

[0026] 本发明提供其中另外的化合物的含量被限制的三氟乙烯组合物。这在三氟乙烯的应用领域中提供了许多优点。

具体实施方式

[0027] 本发明涉及用于生产三氟乙烯的工艺,该工艺包括下氯三氟乙烯(CTFE)与氢气在气相中并且优选在催化剂的存在的氢解反应阶段。

[0028] 根据一种优选的实施方式,在本专利申请中描述的根据本发明的工艺连续地进行。

[0029] 根据一种优选的实施方式,在本专利申请中描述的工艺中,氢气呈无水形式。

[0030] 根据一种优选的实施方式,在本专利申请中描述的工艺中,氯三氟乙烯呈无水形式。

[0031] 在无水氢气和/或氯三氟乙烯的存在下进行本发明的工艺使得可有效地增加催化

剂的寿命,从而增加该工艺的总生产率。术语“无水的”是指基于所考虑的化合物的总重量计,水的重量含量小于1000ppm,有利地500ppm,优选小于200ppm,特别地小于100ppm。

[0032] 催化剂

[0033] 优选地,催化剂基于元素周期表第8至10列的金属。特别地,催化剂基于选自Pd、Pt、Rh和Ru的金属;优选钯。

[0034] 优选地,催化剂为负载型的。载体优选选自活性炭、基于铝的载体、碳酸钙和石墨。优选地,载体为基于铝的。特别地,载体为氧化铝。氧化铝可为α-氧化铝。优选地,氧化铝包括至少90%的α-氧化铝。观察到当氧化铝为α-氧化铝时,氢解反应的转化率得到改善。因此,催化剂更特别地为负载在氧化铝上的钯,有利地负载在包括至少90%的α-氧化铝的氧化铝上的钯,优选负载在α-氧化铝上的钯。

[0035] 优选地,基于催化剂的总重量计,钯占0.01重量%至5重量%,优选地,基于催化剂的总重量计,0.1重量%至2重量%。

[0036] 特别地,所述催化剂包括0.01重量%至5重量%的负载在氧化铝上的钯;优选地,氧化铝包括至少90%的α-氧化铝;更优选地,所述氧化铝为α-氧化铝。

[0037] 催化剂的活化

[0038] 所述催化剂优选在其在阶段a)中使用之前活化。优选地,催化剂的活化在高温下并且在还原剂的存在下进行。根据一种特定的实施方式,还原剂选自氢气、一氧化碳、一氧化氮、甲醛、C_1-C_6烷烃和C_1-C_{10}氢卤烃,或这些的混合物;优选氢气或C_1-C_{10}氢卤烃,或这些的混合物;特别是氢气、氯三氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烷、三氟乙烷或二氟乙烷,或这些的混合物。优选地,催化剂的活化在100℃和400℃之间的温度下,特别地在150℃和350℃之间的温度下进行。特别地,催化剂的活化在100℃和400℃之间的温度下、特别地在150℃和350℃之间的温度下、在作为还原剂的氢气的存在下进行。

[0039] 催化剂的再生

[0040] 在本工艺中使用的催化剂可被再生。该再生阶段可在90℃和450℃之间的催化床温度范围中进行。优选地,再生阶段在氢气的存在下进行。进行再生阶段使得与再生前的初始产率相比可改善反应的产率。

[0041] 根据一种优选的实施方式,再生阶段可在90℃至300℃的催化床温度下,优选在90℃至250℃的催化床温度下,更优选90℃至200℃,特别地90℃至175℃,更特别地在90℃至150℃的催化床温度下进行。特别地,在低温例如90℃至200℃、或90℃至175℃、或90℃至150℃下进行再生阶段使得对催化剂的活性有害的化合物的解吸成为可能和/或使得限制改变催化剂结构的相变成为可能。

[0042] 根据另一种优选的实施方式,再生阶段可在大于200℃,有利地大于230℃,优选地大于250℃,特别地大于300℃的催化床温度下进行。再生阶段可作为在阶段a)中获得的生产率或转化率的函数而周期性地进行。再生阶段可有利地在催化床的如下温度下进行:在200℃和300℃之间,优选在205℃和295℃之间,更优选在210℃和290℃之间,特别地在215℃和290℃之间,更特别地在220℃和285℃之间,以有利的方式在225℃和280℃之间,以更有利的方式在230℃和280℃之间。替代地,再生阶段可在300℃和450℃之间、优选在300℃和400℃之间的温度下进行。再生的催化剂可在本工艺的阶段a)中重复使用。

[0043] 氢解反应

[0044] 如上所述,本发明包括氯三氟乙烯(CTFE)与氢气的氢解反应以生产包括三氟乙烯的物流的阶段。氢解阶段在催化剂的存在下和在气相中进行。优选地,氢解阶段在预活化催化剂的存在下并且在气相中进行。氢解阶段包括在气相中并且在所述催化剂(其优选为活化的)的存在下同时引入氢气、CTFE和任选的惰性气体例如氮气。

[0045] 优选地,所述阶段a)在固定催化床的在50℃和250℃之间的温度下进行。所述阶段a)可在固定催化床的在50℃和240℃之间,有利地在50℃和230℃之间,优选地在50℃和220℃之间,更优选地在50℃和210℃之间,特别地在50℃和200℃之间温度下进行。所述阶段a)还可在固定催化床的在60℃和250℃之间,有利地在70℃和250℃之间,优选地在80℃和250℃之间,更优选地在90℃和250℃之间,特别地在100℃和250℃之间,更特别地在120℃和250℃之间的温度下进行。所述阶段a)还可在固定催化床的在60℃和240℃之间,有利地在70℃和230℃之间,优选地在80℃和220℃之间,更优选地在90℃和210℃之间,特别地在100℃和200℃之间,更特别地在100℃和180℃之间,有利地在100℃和160℃之间,特别优选地在120℃和160℃之间的温度下进行。

[0046] H_2/CTFE摩尔比在0.5/1和2/1之间,并且优选地在1/1和1.2/1之间。如果在阶段a)中存在惰性气体例如氮气,则氮气/H_2摩尔比在0/1和2/1之间,并且优选地在0/1和1/1之间。

[0047] 阶段a)优选地在0.05MPa至1.1MPa,更优选地0.05MPa至0.5MPa的压力下,特别是在大气压下进行。

[0048] 接触时间,计算为以升计的催化剂的体积对在反应器的入口处以标准升/秒计的气体混合物的总流速的比例,在1和60秒之间,优选地在5和45秒之间,特别地在10和30秒之间,更特别地在15和25秒之间。

[0049] 本工艺的氢解阶段(阶段a))导致产生包括三氟乙烯的产物流。所述产物流还可包括未反应的氢气和未反应的氯三氟乙烯。所述产物流还可含有1,1-二氟乙烯、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷或乙烷。所述产物流还可包括HCl或HF或两者的混合物。进行该阶段a)使得可生产含有降低含量的1,1-二氟乙烯、1,1,1,2-三氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷和/或乙烷的三氟乙烯。这有利于反应流的处理阶段,并导致该工艺的更好的总产率。

[0050] 反应流的处理

[0051] 根据本工艺的阶段b),处理由阶段a)产生的产物流以收取包括三氟乙烯(HFO-1123)、氯三氟乙烯(HCFO-1113)和选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的至少一种另外的化合物的物流A。因此,所述物流A可包括一种、两种、三种或四种上述另外的化合物。

[0052] 根据一种优选的实施方式,所述至少一种另外的化合物在所述物流A中的总重量含量为小于0.5%,有利地小于0.4%,优选小于0.3%,更优选小于0.2%,基于所述物流A的总重量计。因此,存在于所述物流A中的合并的另外的化合物占小于0.5%,有利地小于0.4%,优选地小于0.3%,更优选地小于0.2%的重量含量,基于所述物流A的总重量含量计。

[0053] 根据一种优选的实施方式,所述物流A以小于0.05%、有利地小于0.025%、优选地小于0.01%的重量含量包括1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),基于所述物流A的总重量计。

[0054] 根据一种优选的实施方式,所述物流A以小于0.1%、优选地小于0.05%、特别地小

于0.025％的重量含量包括乙烷,基于所述物流A的总重量计。

[0055] 根据一种优选的实施方式,所述物流A以小于0.2％、有利地小于0.15％、优选地小于0.1％、特别地小于0.08％、更特别地小于0.075％的重量含量包括1,1-二氟乙烯(HFO-1132a),基于所述物流A的总重量计。

[0056] 根据一种优选的实施方式,所述物流A以小于0.2％、有利地小于0.15％、优选地小于0.1％的重量含量包括1,1,1-三氟乙烷,基于所述物流A的总重量计。

[0057] 根据一种优选的实施方式,所述物流A包括1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)和1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),各自以小于0.2％、优选地小于0.1％的重量含量,基于所述物流A的总重量计。

[0058] 根据一种优选的实施方式,所述物流A包括1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)和1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),各自以小于0.2％、优选地小于0.1％的重量含量,基于所述物流A的总重量计;并且所述物流A以小于0.1％、优选地小于0.05％的重量含量包括乙烷,基于所述物流A的总重量计。

[0059] 根据一种优选的实施方式,所述物流A包括1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)和1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),各自以小于0.2％、优选地小于0.1％的重量含量,基于所述物流A的总重量计;并且所述物流A以小于0.05％、有利地小于0.025％、优选地小于0.01％的重量含量包括1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),基于所述物流A的总重量计。

[0060] 根据一种优选的实施方式,所述物流A包括1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)和1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),各自以小于0.2％、优选地小于0.1％的重量含量,基于所述物流A的总重量计;并且所述物流A以小于0.05％、有利地小于0.025％、优选地小于0.01％的重量含量包括1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),基于所述物流A的总重量计;并且所述物流A以小于0.1％、优选地小于0.05％的重量含量包括乙烷,基于所述物流A的总重量计。

[0061] 根据一种优选的实施方式,在所述物流A中,三氟乙烯的重量含量大于10％、有利地大于15％、优选地大于20％、特别地大于25％、更特别地大于30％,基于所述物流A的总重量计。

[0062] 根据一种优选的实施方式,在所述物流A中,氯三氟乙烯的重量含量小于70％、有利地小于65％、优选地小于60％、特别地小于55％,基于所述物流A的总重量计。优选地,在所述物流A中,氯三氟乙烯的重量含量大于1％、优选地大于5％,基于所述物流A的总重量计。

[0063] 因此,所述物流A可以上述重量含量的任一种包括三氟乙烯(HFO-1123)、氯三氟乙烯(HCFO-1113)、1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷。

[0064] 因此,根据一种特别的实施方式,所述物流A包括:

[0065] -如下重量含量的三氟乙烯:大于10％、有利地大于15％、优选地大于20％、特别地大于25％、更特别地大于30％的,基于所述物流A的总重量计;

[0066] -如下重量含量的氯三氟乙烯:小于70％、有利地小于65％、优选地小于60％、特别地小于55％,基于所述物流A的总重量计,并且任选地大于1％、优选地大于5％,基于所述物流A的总重量计;

[0067] -如下重量含量的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a):小于0.05％、有利地小于

0.025%、优选地小于0.01%,基于所述物流A的总重量计;

[0068] -如下重量含量的乙烷:小于0.1%、优选地小于0.05%,基于所述物流A的总重量计;

[0069] -如下重量含量的1,1-二氟乙烯(HFO-1132a):小于0.2%、有利地小于0.15%、优选地小于0.1%、特别地小于0.08%,基于所述物流A的总重量计;和

[0070] -如下重量含量的1,1,1-三氟乙烷:小于0.2%、有利地小于0.15%、优选地小于0.1%,基于所述物流A的总重量计;

[0071] 并且所述物流A中1,1,1,2-四氟乙烷、乙烷、1,1-二氟乙烯和1,1,1-三氟乙烷的总重量含量小于0.5%、有利地小于0.4%、优选地小于0.3%、更优选地小于0.2%,基于所述物流A的总重量计。

[0072] 当选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的所述另外的化合物之一存在于所述物流A中时,这(或这些)以大于0.01ppm、优选地大于0.1ppm的重量含量存在,基于所述物流A的总重量计。

[0073] 根据一种特别的实施方式,本工艺的处理阶段b)可包括如下阶段:

[0074] i)从在阶段a)中获得的所述产物流除去HF和/或HCl以形成气体混合物;

[0075] ii)干燥由阶段i)得到的气体混合物;

[0076] iii)处理在阶段ii)中干燥的气体混合物以除去氢气和任选的惰性气体,并形成所述物流A。

[0077] 优选地,所述物流A为气态的。

[0078] 下面的段落详细描述了阶段i)至iii)

[0079] 在反应器出口处以气态形式收取从阶段a)得到的产物流。优选地,在氢解反应器的出口处,首先处理产物流以除去HCl和HF。使产物流在洗涤塔中穿过水,然后用稀碱例如NaOH或KOH洗涤。将由未转化的反应物(H_2和CTFE)、稀释氮气(如果存在)、三氟乙烯和上述另外的化合物组成的气体混合物的剩余部分引导至干燥器以除去痕量的洗涤水。干燥可使用产品例如硫酸钙、硫酸钠或硫酸镁、氯化钙、碳酸钾、硅胶或沸石进行。在一种实施方式中,将分子筛(沸石)例如siliporite用于干燥。使如此干燥的气体混合物经受通过在大气压和在环境温度以下的温度下、优选小于10℃且更优选仍在-25℃(对于吸收)的温度下在包括1至4个碳原子的醇且优选乙醇的存在下的吸收/解吸而进行的氢气和惰性物质与气体混合物中存在的其它产物的剩余物的分离阶段。在一种实施方式中,有机物质的吸收在逆流塔中用冷却至-25℃的乙醇进行。根据待吸收的有机物质的流速调节乙醇流速。在该温度下不溶于乙醇中的氢气和惰性气体被在吸收塔顶部除去。随后通过将乙醇加热至其沸点(解吸)以所述物流A的形式收取有机物质,以便随后蒸馏。

[0080] 因此,本发明方法的阶段a)和b)使得可限制物流A中另外的化合物的含量,这使得更容易进行下述阶段c)(特别是通过在低压下进行该阶段)。

[0081] 根据阶段c),蒸馏由此获得的所述物流A以形成并收取包括三氟乙烯和选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的一种或多种另外的化合物的物流B。所述物流B可包括一种、两种、三种或四种上述另外的化合物。

[0082] 根据一种优选的实施方式,所述物流A的蒸馏阶段c)在小于3bara的压力下,优选

在0.5和3bara之间的压力下,特别地在0.9和2bara之间的压力下进行。在小于3bara的压力下进行蒸馏使得可能使该工艺更安全,因为三氟乙烯在3bara以上时具有爆炸性质。

[0083] 优选地,所述物流A的蒸馏阶段c)在包括规整填料的蒸馏塔中进行。已经观察到,规整填料使得可获得更有效的蒸馏阶段c)。规整填料可由金属材料制成。

[0084] 所述物流B优选在蒸馏塔的顶部收取。在被收取之前,物流B可任选地被在蒸馏塔的顶部部分地冷凝。当进行部分冷凝时,使得物流B达到-50℃至-70℃的温度。根据阶段c)中施加的压力调节温度。部分冷凝使得可通过限制物流B中另外的化合物的含量来改善蒸馏效率。

[0085] 所述物流A的蒸馏还导致形成包括氯三氟乙烯的物流C,优选被在蒸馏塔的底部收取。所述物流C可在任选的纯化处理之后在阶段a)中再循环。

[0086] 所述物流B可包括至少95重量%、有利地至少96重量%、优选地至少97重量%、特别地至少98重量%、更特别地至少99重量%的三氟乙烯,基于所述物流B的总重量计。

[0087] 优选地,所述物流B还包括小于0.2重量%的选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的一种或多种另外的化合物,基于所述物流B的总重量计。

[0088] 因此,所述物流B可包括至少95重量%的三氟乙烯和小于0.2重量%的一种或多种选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的另外的化合物,基于所述物流B的总重量计。

[0089] 有利地,所述物流B可包括至少96重量%的三氟乙烯和小于0.2重量%的选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的一种或多种另外的化合物,基于所述物流B的总重量计。

[0090] 优选地,所述物流B可包括至少97重量%的三氟乙烯和小于0.2重量%的选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的一种或多种另外的化合物,基于所述物流B的总重量计。

[0091] 更优选地,所述物流B可包括至少98重量%的三氟乙烯和小于0.2重量%的选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的一种或多种另外的化合物,基于所述物流B的总重量计。

[0092] 特别地,所述物流B可包括至少99重量%的三氟乙烯和小于0.2重量%的选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的一种或多种另外的化合物,基于所述物流B的总重量计。

[0093] 优选地,所述物流B以小于500ppm、更优选地小于200ppm、特别地小于100ppm、更特别地小于50ppm、以有利的方式优选小于10ppm的重量含量包括乙烷,基于所述物流B的总重量计。

[0094] 优选地,所述物流B以小于500ppm、更优选地小于200ppm、特别地小于100ppm、更特别地小于50ppm、以有利的方式小于10ppm的重量含量包括1,1,1,2-四氟乙烷,基于所述物流B的总重量计。所述物流B也可不含1,1,1,2-四氟乙烷。

[0095] 优选地,所述物流B以小于1000ppm、更优选地小于750ppm、特别地小于500ppm、更特别地小于250ppm的重量含量包括1,1,1-三氟乙烷,基于所述物流B的总重量计。

[0096] 优选地,所述物流B以小于2000ppm、更优选地小于1500ppm、特别地小于1000ppm的

重量含量包括1,1-二氟乙烯,基于所述物流B的总重量计。

[0097] 当选自1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和乙烷的所述另外的化合物之一存在于所述物流B中时,这(或它们)以大于0.01ppm、优选地大于0.1ppm的重量含量存在,基于所述物流B的总重量计。

[0098] 组合物

[0099] 根据第二方面,本发明提供高纯度的三氟乙烯组合物。

[0100] 所述组合物包括至少99重量%的三氟乙烯和0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的乙烷,基于所述组合物的总重量计。

[0101] 所述组合物还可包括至少99重量%的三氟乙烯和0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),基于所述组合物的总重量计。

[0102] 所述组合物还可包括至少99重量%的三氟乙烯,和:

[0103] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的乙烷;和

[0104] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),基于所述组合物的总重量计。

[0105] 根据一种优选的实施方式,上述组合物中的任一种还包括0.1至1000ppm、优选地0.1至750ppm、特别地0.1至500ppm、更优选地0.1至250ppm的1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),基于所述组合物的总重量计。

[0106] 根据一种优选的实施方式,上述组合物中的任一种还包括0.1至2000ppm、优选地0.1至1500ppm、特别地0.1至1000ppm的1,1-二氟乙烯(HFO-1132a),基于所述组合物的总重量计。

[0107] 所述组合物可包括至少99重量%的三氟乙烯,和

[0108] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的乙烷,

[0109] -0.1至1000ppm、优选地0.1至750ppm、特别地0.1至500ppm、更优选地0.1至250ppm的1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),基于所述组合物的总重量计。

[0110] 所述组合物可包括至少99重量%的三氟乙烯,和

[0111] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),

[0112] -0.1至1000ppm、优选地0.1至750ppm、特别地0.1至500ppm、更优选地0.1至250ppm的1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),基于所述组合物的总重量计。

[0113] 所述组合物可包括至少99重量%的三氟乙烯,和

[0114] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的乙烷,

[0115] -0.1至2000ppm、优选地0.1至1500ppm、特别地0.1至1000ppm的1,1-二氟乙烯(HFO-1132a),基于所述组合物的总重量计。

[0116] 所述组合物可包括至少99重量%的三氟乙烯,和

[0117] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),

[0118] -0.1至2000ppm、优选地0.1至1500ppm、特别地0.1至1000ppm的1,1-二氟乙烯(HFO-1132a),基于所述组合物的总重量计。

[0119] 因此,根据一种优选的实施方式,所述组合物包括至少99重量%的三氟乙烯,和

[0120] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的乙烷,

[0121] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),

[0122] -0.1至1000ppm、优选地0.1至750ppm、特别地0.1至500ppm、更优选地0.1至250ppm的1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),基于所述组合物的总重量计。

[0123] 因此,根据另一种优选的实施方式,所述组合物包括至少99重量%的三氟乙烯,和

[0124] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的乙烷,

[0125] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),

[0126] -0.1至2000ppm、优选地0.1至1500ppm、特别地0.1至1000ppm的1,1-二氟乙烯(HFO-1132a),基于所述组合物的总重量计。

[0127] 根据另一种特定的实施方式,所述组合物包括至少99重量%的三氟乙烯,和

[0128] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的乙烷,

[0129] -0.1至1000ppm、有利地0.1至500ppm、优选地0.1至200ppm、更优选地0.1至100ppm、特别地0.1至50ppm、更特别地0.1至10ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),

[0130] -0.1至1000ppm、优选地0.1至750ppm、特别地0.1至500ppm、更优选地0.1至250ppm的1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),

[0131] -0.1至2000ppm、优选地0.1至1500ppm、特别地0.1至1000ppm的1,1-二氟乙烯(HFO-1132a),基于所述组合物的总重量计。

[0132] 上述组合物可通过根据本发明的工艺获得。

[0133] 实施例

[0134] 将25cm^3的催化剂(0.2%的钯负载在α-氧化铝上)引入到由具有1200mm的长度、25mm的直径的不锈钢管构成并配备有夹套的管式反应器中。随后将如此装入的催化剂以如下方式活化:将反应管放置在管式炉中并用氢气物流(每克的催化剂0.05至0.1摩尔)进料。然后以0.2℃/分钟的温度梯度将催化床加热至200℃至250℃的温度。在该活化期之后,将管冷却至环境温度,然后隔离,以便随后安装在氢解试验台上。向反应器进料呈无水形式的1摩尔/小时的CTFE和1摩尔/小时的氢气。也可向反应器进料惰性气体(在这种情况下为氮气)。催化床的温度在100℃和130℃之间。接触时间,计算为催化剂以升计的体积对反应物以标准升/秒计的流速的和的比例,为22秒的数量级。

[0135] 将反应产生的气体引入到用于洗涤掉氢酸的塔中,所述塔由如下构成:由含氟聚

合物制成、具有355mm的长度且具有40mm的直径的管,填充有由含氟聚合物制成、具有4mm的直径且具有5mm的长度的环。以10升/小时的流速向洗涤塔连续进料水。在洗涤塔的底部连续地除去载有氢酸的水。随后将由此从氢酸释放出来的反应产物送至干燥段,所述干燥段由如下构成:由不锈钢制成的两个金属管,具有800mm的长度且具有50mm的直径,串联安装,填充有siliporite 3A型的分子筛。随后将如此干燥的气体送至吸收塔,所述吸收塔由如下构成:由不锈钢制成的金属管,具有700mm的长度且具有40mm的直径,配备有夹套,并且填充有具有4.3mm的直径且具有4.5mm的长度的玻璃环。经由泵用乙醇在顶部向吸收塔进料,泵的流速为8升/小时。在-25℃下用热交换流体向吸收塔的夹套进料。氢气和惰性物质在吸收塔的顶部排出,而溶解在乙醇中的反应产物在塔的底部排出,并被送至解吸段,所述解吸段由如下构成:具有250mm的长度且具有18mm的直径的玻璃塔,填充有具有4.3mm的直径且具有4.5mm的长度的玻璃环;和1升圆底玻璃烧瓶,其中在所述圆底玻璃烧瓶中使用加热套(heating mantle)使乙醇达到沸点。将由反应产生的有机产物蒸发并经由塔顶离开解吸段,而将不含有机物质的乙醇通过泵拾取(picked up),以便在吸收塔的顶部进料。

[0136] 随后将从解吸段得到的有机产物的混合物送至包括Sulzer EX或Sulzer DX规整填料的蒸馏塔。精馏段相当于12至13个理论级数,并且汽提段相当于1个理论级数。进入蒸馏塔的物流A包括在35％和40％之间的三氟乙烯、45％至55％的氯三氟乙烯、0.01％至0.02％的乙烷、0.05％至0.1％的1,1-二氟乙烯、0.05％至0.1％的1,1,1-三氟乙烷和0.005％至0.01％的1,1,1,2-四氟乙烷。该蒸馏阶段在0.8和1.2bara之间的压力下进行。物流B在蒸馏塔的顶部收取。物流B包括99.5％的三氟乙烯、0.1％的1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、0.02％的1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和0.0002％的乙烷以及小于1ppm的1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)。