

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102933532 A

(43) 申请公布日 2013.02.13

(21) 申请号 201180013338.5 *C07C 17/25*(2006.01)

(22) 申请日 2011.02.18 *C07C 21/18*(2006.01)

(30) 优先权数据 *C07C 17/42*(2006.01)
12/720763 2010.03.10 US *B01J 38/12*(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日
2012.09.10

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2011/025369 2011.02.18

(87) PCT申请的公布数据
W02011/112339 EN 2011.09.15

(71) 申请人 霍尼韦尔国际公司
地址 美国新泽西州

(72) 发明人 D·C·默克尔 K·A·波克罗夫斯基
H·S·H·童

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 徐厚才 李进

(51) Int. Cl.
C07C 17/07(2006.01)

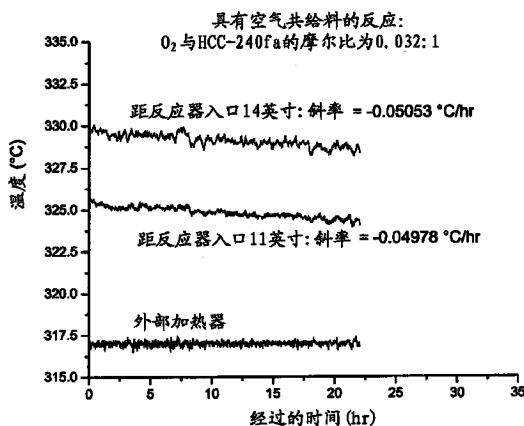
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

气相生产 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的催化剂寿命改进

(57) 摘要

本发明通过将氧气共给料引入到氟化反应器中,实现了 1,1,1,3,3-五氟丙烷与氟化氢催化气相反应形成 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的催化剂寿命改进。通过将氧气共给料引入到反应器给料中,催化剂寿命延长到最少两倍 (2x)。



1. 一种延长在原料 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (HCC-240fa) 和氟化氢 (HF) 生产 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的气相催化氟化反应中使用的催化剂的寿命的方法,包括将氧气共给料引入到所述氟化反应中的步骤,由此延长催化剂寿命。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述氧气与原料 1,1,1,3,3-五氯丙烷和氟化氢的给料一起引入。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述氧气在原料 1,1,1,3,3-五氯丙烷和氟化氢已经被汽化后引入。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述氧气在原料 1,1,1,3,3-五氯丙烷和氟化氢被汽化之前引入。

5. 权利要求 1 的方法,其中氧气与 1,1,1,3,3-五氯丙烷的摩尔比是 0.005 : 1-0.1 : 1。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂选自铬、铝、钴、锰、镍和铁的氧化物、氢氧化物、卤化物、卤氧化物、无机盐和它们的混合物。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂选自 Cr_2O_3 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 Cr_2O_3 /炭、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ 和它们的混合物。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂包括一种或多种铬(III)氧化物。

9. 权利要求 8 的方法,其中所述催化剂至少部分被氟化。

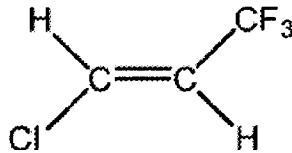
10. 权利要求 8 的方法,其中所述催化剂被完全氟化。

气相生产 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的催化剂寿命改进

背景技术

[0001] 化合物 E-1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233zd(E)) 是下一代液态低全球变暖潜能值 (LGWP) 泡沫发泡剂、制冷剂和溶剂。该化合物具有以下结构：

[0002]



[0003] HCF0-1233zd(E) 是已知的化合物。如在美国专利 No. 5710352 中教导的那样,它可以在气相反应中生产;或如在美国专利 No. 6844475 中教导的那样它可以在液相反应中生产。这些专利特此以它们的整体通过引用并入本文。

[0004] 美国专利 No. 5710352 中描述了在 HCC-240fa 氟化过程中氧化铬催化剂的去活化。根据美国专利 No. 5811603,在 1,1,3,3-四氯丙烯 (HCF0-1230za) 与 HF 生产 1,1,1,3,3-五氟丙烷和 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的气相氟化期间,催化剂稳定性可以通过将氧气或氯气共给料到反应器中而得以改进。

[0005] 氯氟烃 (chlorofluorocarbons) 和氢氯氟烃 (hydrochlorofluorocarbons) 作为泡沫发泡剂的用途由于涉及到它们向大气的释放损害臭氧层已经被禁止。最近,通过使用 HFC-245fa 已经实现泡沫发泡;然而已经产生对于这种材料的全球变暖潜能值的顾虑。在泡沫发泡应用中替换 HFC-245fa 的一种主要候选物是 E-1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233zd(E))。该材料还具有作为制冷剂、溶剂或脱脂剂的潜在用途。

[0006] 化合物 E-1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233zd(E)) 不具有实质的臭氧损耗潜能值 (ODP),优选 ODP 不高于大约 0.5 和甚至更优选 ODP 不高于约 0.25,最优选 ODP 不高于约 0.1;全球变暖潜能值 (GWP) 不高于约 150,和甚至更优选 GWP 不高于约 50。

[0007] 如本文中使用的,ODP 定义在 "Scientific Assessment of Ozone Depletion,2002(臭氧损耗的科学评估,2002)" 中,这是世界气象组织 (World Meteorological Association) 的一份报告,通过引用并入本文。

[0008] 如本文中使用的, GWP 相对于二氧化碳并且在 100 年的时间跨度上定义,且定义在与以上 ODP 相同的参考文献中。

[0009] 本发明的方法是下一低全球变暖潜能值材料持续研究的一部分。这些材料必须具有低环境影响,通过全球变暖潜能值和臭氧损耗潜能值测定。

发明内容

[0010] E-1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233zd(E)) 可以通过将 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (HCC-240fa) 用无水氟化氢 (HF) 氟化生产。反应优选在气相中发生,使用由部分氟化的 Cr2O3 组成的氟化催化剂。

[0011] 在初始的反应研究中,发现相对于其他引入该相同催化剂的氟化反应,催化剂寿命非常短。这些初始研究表明使用稀氧气,去活化的催化剂可以成功地再生。然而,这一再

生催化剂的方法需要关闭反应器,导致生产时间的损失。本发明人已经出人意料地发现一旦将氧气共给料引入到反应器给料中,催化剂寿命被延长到最少两倍(2x)。

[0012] 在本发明的一个实施方案中,当将氧气共给料与原料 HCC-240fa 和 HF 的给料一起引入到氟化反应器中时,在用 HF 氟化 HCC-240fa 以生产 HCF0-1233zd(E) 的过程中氧化铬催化剂寿命被显著提升(即,催化剂寿命增加到最少两倍)。这是有利的,因为通过包括氧气共给料导致的更慢的催化剂去活化使由于需要离线再生催化剂而造成的生产时间损失最小化。氧气源可以是氧气、干燥空气或用惰性气体例如氮气、氩气或氦气稀释的氧气。

[0013] 因此,本发明的一个实施方案是延长在原料 1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)和氟化氢(HF)生产 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的气相催化氟化反应中使用的催化剂的寿命的方法,其中通过将氧气共给料引入到氟化反应中,催化剂寿命延长到至少两倍。

[0014] HCC-240fa 与 HF 形成 HCF0-1233zd 的反应是一个放热反应。本发明人已经进一步发现了在 HCC-240fa 与 HF 反应期间催化剂去活化速率与催化剂床内温度变化速率之间的相互关系。此外,相对于外部反应器加热器,活性催化剂展示出大放热量(exotherm)。随着催化剂去活化,放热量减小,并且去活化的催化剂床内的温度向外部加热器的温度靠近。监控放热量的这一变化使得反应器操作员能够添加所述氧气共给料至反应器给料,以更长时间保持催化剂不去活化。

[0015] 因此,本发明的另一实施方案是延长在原料 1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)和氟化氢(HF)生产 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的气相催化氟化反应中使用的催化剂的寿命的方法,其中通过监控相对于外部反应器加热器活性催化剂的放热量,并且添加氧气共给料至氟化反应中保持催化剂比当没有采用氧气共给料时长达 2 倍的时间不去活化来延长催化剂寿命。

[0016] 在这些方法的某些实施方案中,氧气源可以选自氧气、干燥空气、用惰性气体稀释的氧气。

[0017] 在这些方法的某些实施方案中,所述催化剂可以选自铬、铝、钴、锰、镍和铁的氧化物、氢氧化物、卤化物、卤氧化物(oxyhalides)、无机盐和它们的混合物。

[0018] 在这些方法的某些实施方案中,所述催化剂选自 Cr_2O_3 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 Cr_2O_3 /炭、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ 和它们的混合物。

[0019] 在这些方法的某些实施方案中,所述催化剂选自负载在炭上的 FeCl_3 、 SnCl_4 、 TaCl_5 、 SbCl_3 、 AlCl_3 和 AlF_3 。

[0020] 在这些方法的某些实施方案中,所述催化剂选自负载在氧化铝上的 FeCl_3 、 SnCl_4 、 TaCl_5 、 SbCl_3 、 AlCl_3 和 AlF_3 。

[0021] 在这些方法的某些实施方案中,所述催化剂选自负载在氟化氧化铝上的 FeCl_3 、 SnCl_4 、 TaCl_5 、 SbCl_3 、 AlCl_3 和 AlF_3 。

[0022] 在两种方法的一个优选实施方案中,将氧气与原料 HCC-240fa 和 HF 的给料一起引入。

[0023] 在两种方法的另一个优选实施方案中,在原料 HCC-240fa 和 HF 已经被汽化后引入氧气。

[0024] 在一个优选的方法中,所述催化剂包括一种或多种铬(III)氧化物。更优选地,所述催化剂包括结晶氧化铬。最优选地,所述催化剂包括无定形氧化铬。在尤其优选的实施

方案中,所述催化剂至少部分被氟化。

附图说明

[0025] 图 1 图解说明了与外部沙浴加热器随时间的温度相比,具有空气共给料的反应器中在距入口 11 和 14 英寸处测量的温度曲线。

[0026] 图 2 图解说明了与外部沙浴加热器随时间的温度相比,无空气共给料的反应器中在距入口 11 和 14 英寸处测量的温度曲线。

具体实施方式

[0027] 如上所述, E-1- 氯 -3,3,3- 三氟丙烯 (HCF0-1233zd(E)) 可以通过用无水氟化氢 (HF) 氟化 1,1,1,3,3- 五氯丙烷 (HCC-240fa) 制备。反应在气相反应器中发生,使用由部分氟化的 Cr_2O_3 组成的氟化催化剂。

[0028] 基本反应:

[0029] $1,1,1,3,3\text{-五氯丙烷} + 3\text{HF} \rightarrow 1\text{-氯-3,3,3-三氟丙烯} + 4\text{HCl}$

[0030] $\text{HCC-240fa} \qquad \qquad \qquad \text{HCF0-1233zd}$

[0031] 在用 HF 氟化 HCC-240fa 以生产 HCF0-1233zd(E) 期间,气相反应器首先装载氟化催化剂,所述氟化催化剂选自但不限于,铬、铝、钴、锰、镍和铁的氧化物、氢氧化物、卤化物、卤氧化物、无机盐和它们的混合物。所有列举的催化剂都可以部分或完全被无水 HF 氟化。

[0032] 催化剂可以是负载的或是本体形式的 (in bulk)。适合于本发明的催化剂的组合非排它性地包括 Cr_2O_3 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{炭}$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ 和它们的混合物。所有列举的催化剂都可以部分或完全被无水 HF 氟化。

[0033] 可以使用的另外的氟化催化剂包括 FeCl_3/C 、 SnCl_4/C 、 TaCl_5/C 、 SbCl_3/C 、 AlCl_3/C 和 AlF_3/C 。列举的金属卤化物的载体也可以是氧化铝或氟化的氧化铝。所有列举的催化剂都可以部分或完全被无水 HF 氟化。

[0034] 铬 (III) 氧化物例如结晶氧化铬或无定形氧化铬是优选的,最优选无定形氧化铬。氧化铬 (Cr_2O_3) 是可商购的物质,其可以以多种颗粒尺寸购买。具有至少 98% 纯度的氟化催化剂是优选的。所述氟化催化剂以过量,但至少以足够驱动反应的量存在。

[0035] 优选地,所述反应器由对 HF 和催化剂的腐蚀作用具有抗性的材料构成,例如哈司特镍合金 -C (Hastelloy-C)、Inconel、蒙乃尔铜 - 镍合金 (Monel)、Incolloy。这种气相氟化反应器是本领域中公知的。

[0036] 将 HCC-240fa、HF 和氧气同时给料至汽化器中并且然后给料至所述气相反应器中。任选地,可以在汽化器之后但在反应器之前将氧气共给料引入到给料料流中。反应温度为大约 150°C 至 450°C ,并且反应压力为约 0-125psig。HF 与 HCC-240fa 的摩尔比大于或等于 3 : 1;优选为 3 : 1-20 : 1,更优选为 4 : 1-12 : 1,和最优选 5 : 1-10 : 1。氧气与 HCC-240fa 的摩尔比小于或等于 0.1 : 1,优选 0.07 : 1-0.005 : 1,和更优选 0.01 : 1-0.05 : 1。

[0037] 反应器中优选的催化剂是氟化的氧化铬。由部分氟化的中间体和副产物、过氟化的副产物、HF、1233zd(E+Z) 和 HCl 组成的反应器流出物离开反应器并且变得可以通过本领域

域已知的手段回收产品, HCF0-1233zd(E), 和循环中间体和未反应的反应物。

[0038] 反应器中的催化剂去活化之后, 其可以通过加热至 300-400°C 并且将氧化剂例如 O₂ 或 Cl₂ 通过它规定的时间而原位再生。

[0039] 实施例 1

[0040] 该实施例阐明了 1,1,1,3,3- 五氯丙烷与氟化氢在氧气共给料的存在下形成 1- 氯 -3,3,3- 三氟丙烯和氯化氢的连续气相氟化反应。用于实验的氟化催化剂是氟化的 Cr₂O₃。

[0041] $\text{HCC-240fa} + 3\text{HF} \rightarrow 1233\text{zd} + 4\text{HCl}$

[0042] 使用由空气、N₂、HF 和有机给料系统、给料汽化器、过热器、两英寸内直径 monel 反应器、酸洗涤器、干燥器和产物收集系统组成的连续气相氟化反应系统。向反应器装载 2135g 氟化的 Cr₂O₃ 催化剂, 其等于大约 1.44 升催化剂 (催化剂床的总高度为大约 28 英寸)。在反应器中部安置多点式热电偶。然后, 在将反应器安置在恒温沙浴中之后, 将反应器加热到大约 275°C 的反应温度, 并伴有氮气 (N₂) 吹扫过催化剂。将反应器保持在大约 2psig 的压力。

[0043] 当终止 N₂ 流时, 将 HF 给料作为 N₂ 的共给料引入到反应器 (通过汽化器和过热器) 15 分钟。调节 HF 流速至 1.01lb/hr 并且然后开始将 1,1,1,3,3- 五氯丙烷 (HCC-240fa) 给料以 1.51lb/hr 加入到反应器 (通过汽化器和过热器)。

[0044] 接着, 将空气共给料以 179.4cm³/min 的速率引入 (空气流在汽化器之前添加), 获得 0.032 : 1 的 O₂ 与 HCC-240fa 配比。为了大约 7.2 : 1 的 HF 与 240fa 的摩尔比, 将 HCC-240fa 的给料速率保持稳定在大约 1.51lb/hr 并且将 HF 给料保持稳定在 1.01lb/hr。一旦反应开始, 调节催化剂床温度至大约 328°C 至 332°C。在这个实施例的整个过程中观察到 HCC-240fa 的完全转化。

[0045] 在这一实施例期间, 注意到由于 HCC-240fa 氟化反应的放热特性内部催化剂床温度比外部反应器加热器 (沙浴) 的温度高。此外, 因为使用了过量的催化剂, 所以遍及催化剂床观察到了温度梯度。起初, 在反应开始时, 在反应器入口处观察到最高温度 (热点)。随着连续反应进行, 热点位置缓慢地移动通过催化剂床, 表明在反应器入口处催化剂的至少部分去活化。

[0046] 在反应热点移动至反应器中部 (催化剂床的整个长度为大约 28 英寸) 后, 选择催化剂床内两点 (距反应器入口 11 和 14 英寸) 以监控催化剂去活化速率。如图 1 中所示, 监控催化剂床内这两个位置的温度 20 小时。计算发现在 11 英寸处的温度以 0.04978°C / hr 的速率线性地降低和在 14 英寸处的温度以 0.05053°C / hr 的速率线性地降低。

[0047] 实施例 2

[0048] 这一实施例是意欲阐明在 1,1,1,3,3- 五氯丙烷与氟化氢生产 1- 氯 -3,3,3- 三氟丙烯和氯化氢的连续气相氟化反应期间氧气共给料对氧化铬催化剂稳定性的影响的对比实施例。

[0049] $\text{HCC-240fa} + 3\text{HF} \rightarrow 1233\text{zd} + 4\text{HCl}$

[0050] 对于这一实施例, 使用与实施例 1 中相同的反应系统和反应条件, 不同在于在实施例 1 实验完成时, 停止空气共给料。

[0051] 在空气共给料停止后, 调节外部加热器的温度将距反应器入口 14 英寸的催化剂

床温度调节至大约 330°C。然后,如在实施例 1 那样,并且如图 2 所示,监控距反应器入口 11 和 14 英寸位置处催化剂床温度 20 小时。计算发现在 11 英寸处温度以 0.08021°C /hr 的速率线性地降低和在 14 英寸处温度以 0.11550°C /hr 的速率线性地降低。

[0052] 比较图 1 与图 2,清楚看出在空气共给料不存在的情况下在催化剂床内 11 和 14 英寸处测量的温度的降低比在空气共给料存在下的情况分别快到 1.6 和 2.3 倍。这表明氧气与 HCC-240fa 和 HF 向氟化反应器共给料,甚至在 O₂/HCC-240fa 比率低至 0.032 : 1,显著降低了氧化铬催化剂去活化速率,其因数至少为两倍 (2X)。

[0053] 虽然本发明已经特别地参考优选实施方案显示并且描述,但是本领域技术人员将很容易意识到可以在不脱离本发明范围的情况下作出多种变化和改动。权利要求的解释意在覆盖公开的实施方案、那些已经在上面讨论过的可选方式和其所有的等同方式。

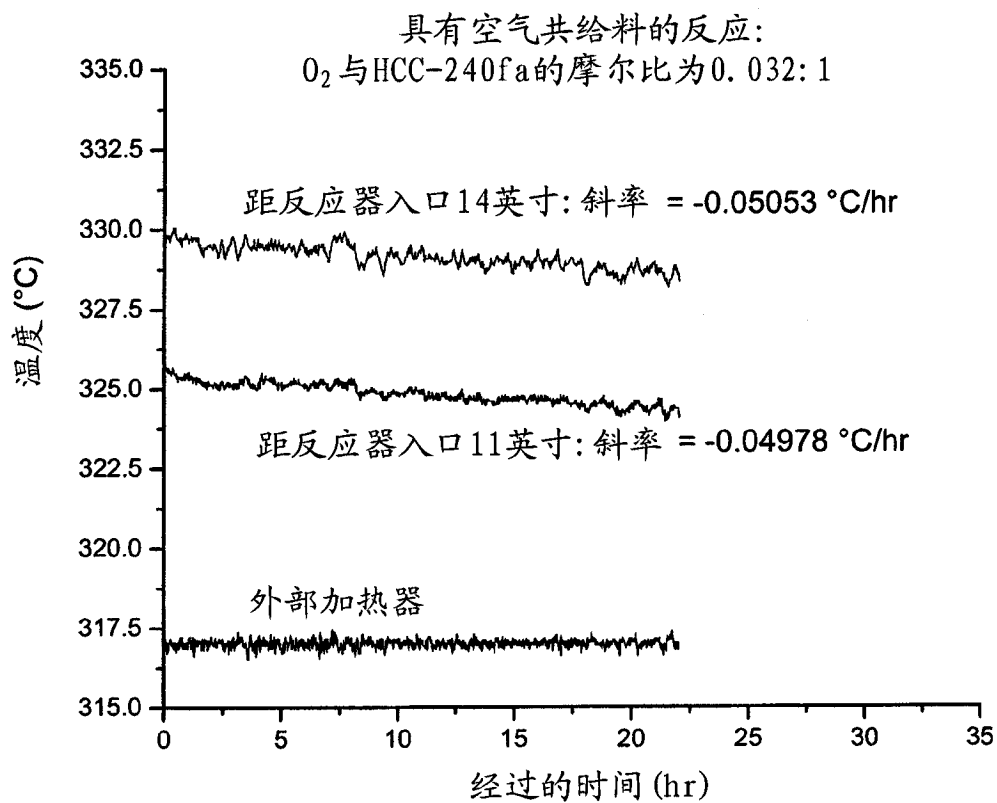


图 1

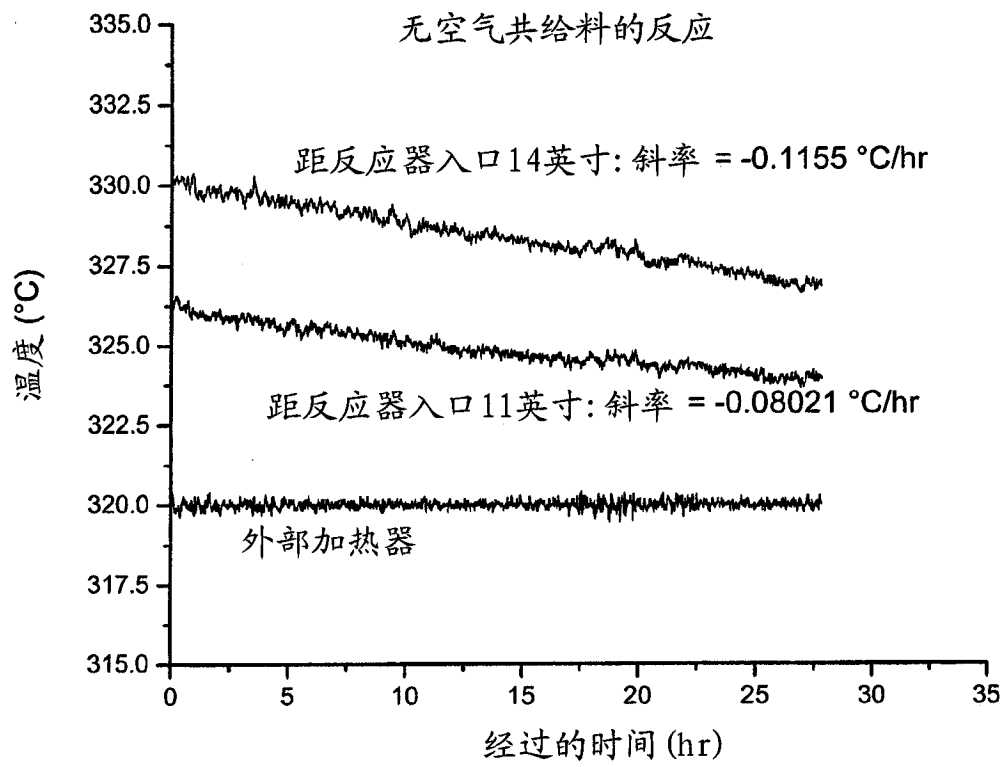


图 2