



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103328423 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201180065032. 4

(22) 申请日 2011. 11. 14

(30) 优先权数据

61/414074 2010. 11. 16 US

13/281063 2011. 10. 25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 07. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/060519 2011. 11. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02012/067980 EN 2012. 05. 24

(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

童雪松 H. 王

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 杨思捷

(51) Int. Cl.

C07C 17/38(2006. 01)

C07C 21/18(2006. 01)

B01J 23/42(2006. 01)

B01J 21/04(2006. 01)

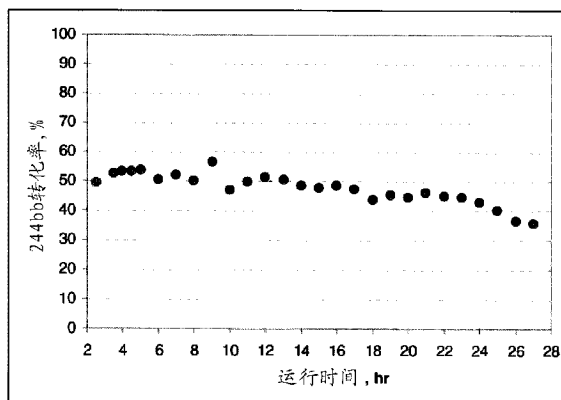
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

生产 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法以及提纯
2- 氯-1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的方法

(57) 摘要

本发明涉及通过将基本不含杂质,特别是卤代丙烷、丙烯和丙炔的 2- 氯-1, 1, 1, 2- 四氟丙烷反应物流脱卤化氢来制造 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的工艺和方法。



1. 生产 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯产物的方法, 该四氟丙烯产物具有大于 99.5 重量 % 的纯度且含有小于大约 500 ppm 的任何其它饱和氟代烃, 所述方法包括:

提供 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷与含量大于大约 500 ppm 的至少一种杂质的无法蒸馏分离的进料流;

处理所述进料流直至它基本不含所述至少一种杂质; 以及

将所述进料流脱卤化氢以产生 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述杂质选自 1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷(HFC-245cb)、1, 1, 1, 2- 四 氟 丙 烷(HFC-254eb)、1, 1, 1, 3- 四 氟 丙 烷(HFC-254fb)、3, 3, 3- 三 氟 丙 烯(HFO-1243zf)、2, 3- 二 氯 -3, 3- 二 氟 丙 烯(HCFO-1232xf)、2- 氯 -3, 3, 3- 三 氟 丙 烯(HCFO-1233xf)、1- 氯 -3, 3, 3- 三 氟 丙 烯(HCFO-1233zd)、1, 2- 二 氯 -3, 3, 3- 三 氟 丙 烯(HCFO-1223xd)、一氯四氟丙烯(HCFO-1224 异构体)、1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯(HFO-1225ye (顺式和反式异构体))、1, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234ze (顺式和反式异构体)) 和 3, 3, 3- 三氟丙炔及它们的组合。

3. 权利要求 2 的方法, 其中所述杂质以下列量包含在进料流中: 0 至大约 400 ppm (百万分之一份) 的 3, 3, 3- 三氟丙烯(HFO-1243zf)、0 至大约 200 ppm 的 2, 3- 二氯 -3, 3- 二氟丙烯(HCFO-1232xf)、0 至大约 200 ppm 的 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯(HCFO-1233xf)、0 至大约 200 ppm 的 1- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯(HCFO-1233zd)、0 至大约 200 ppm 的 1, 2- 二氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯(HCFO-1223xd)、0 至大约 200 ppm 的一氯四氟丙烯(HCFO-1224 异构体)、0 至大约 200 ppm 的 1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯(HFO-1225ye (顺式和反式异构体))、0 至大约 200 ppm 的 1, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234ze (顺式和反式异构体))、0 至大约 200 ppm 的 1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷(HFC-245cb)、0 至大约 200 ppm 的 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷(HFC-254eb)、0 至大约 200 ppm 的 1, 1, 1, 3- 四氟丙烷(HFC-254fb) 和 0 至大约 200 ppm 的 3, 3, 3- 三氟丙炔。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述处理步骤包括使所述进料流经受光氯化反应。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述处理步骤包含使所述进料流经受氢化反应。

6. 从 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷进料中除去一种或多种杂质的方法, 包括:

使所述 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷进料经受光氯化过程; 以及

提纯 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷以产生基本纯的 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷。

7. 权利要求 6 的方法, 其中所述光氯化反应包括在电磁辐射存在下使所述杂质与氯气(Cl_2) 反应。

8. 权利要求 7 的方法, 其中所述电磁辐射处于紫外光谱内。

9. 从 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷进料中除去一种或多种杂质的方法, 包括:

使所述 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷进料经受氢化过程; 以及

提纯 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷以产生基本纯的 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷进料。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述氢化过程包括使所述杂质与氢气(H_2) 在一种或多种催化剂存在下反应。

11. 权利要求 10 的方法, 其中所述催化剂选自 Pt、Pd、Ni 及它们的混合物, 并且可以是未负载的或负载在惰性载体上。

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述载体选自活性炭、氧化铝、不同的金属氧化物、沸石、

硅铝酸盐和分子筛。

生产 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法以及提纯 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请涉及和要求 2010 年 11 月 16 日提交的美国临时申请 61/414, 074 号的优先权, 其内容经此引用并入本文。

[0002] 本申请也是 2009 年 7 月 28 日提交的美国申请序号 12/510, 740 的部分继续申请案, 该美国申请要求 2008 年 7 月 31 日提交的美国临时申请 61/085, 141 号的优先权, 各自的内容经此引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及制备氟化有机化合物的新型方法, 更特别涉及制备氟化烯烃的方法, 再更特别涉及生产 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234yf)的方法。

[0004] 发明背景

氢氟烯烃(HFOs), 如四氟丙烯(包括 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234yf))现在已知是有效的制冷剂、灭火剂、传热介质、推进剂、发泡剂、起泡剂、气体电介质、消毒剂载体、聚合介质、微粒去除流体、载液、抛光研磨剂、置换干燥剂和动力循环工作流体。不同于氯氟烃(CFCs)和氢氯氟烃(HCFCs)——两者都可能破坏地球臭氧层, HFOs 不含氯并因此对臭氧层不构成威胁。HFO-1234yf 还已表明是具有低毒性的低全球变暖化合物, 因此可满足对汽车空调制冷剂的越来越严格的要求。因此, 含有 HFO-1234yf 的组合物属于开发用于许多上述用途的材料。

[0005] 用于制备 HFO-1234yf 的一种已知前体是 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷(HCFC-244bb)。实际上, 许多气相反应已知用于通过 HCFC-244bb 脱氯化氢生产 HFO-1234yf。例如, 美国公开 US 2007/0197842 号教导了通过在碳基和 / 或金属基催化剂(例如镍基或钨基催化剂)存在下的气相 HCFC-244bb 脱氯化氢合成 HFO-1234yf。美国公开 US 2009/0043136 号也教导了通过在选自 (i) 一种或多种金属卤化物、(ii) 一种或多种卤化金属氧化物、(iii) 一种或多种零价金属 / 金属合金、或 (iv) 上述两种或更多种的组合的催化剂存在下的气相 HCFC-244bb 脱氯化氢制备 HFO-1234yf。

[0006] 尽管上述反应公开了具有相对较高转化水平的方法, 这些反应并非没有缺点。如本文所述, 用于生产 HCFC-244bb 的已知方法通常产生仅大约 90% 收率。因此, 剩余产物流包括不合意的副产物和原料。在与一种或多种上述用途结合使用时, 这些副产物和原料在此令人意外地表现出对生产高纯 HFO-1234yf 的能力具有有害影响。因此, 它们降低产物收率和提高相关成本。

[0007] 基于上述内容, 仍然需要由 HCFC-244bb 制备高纯 HFO-1234yf 的改进的方法。本发明和本文陈述的实施方案至少致力于解决这一需要。

[0008] 发明概述

本发明部分涉及令人意外的发现, 即在 HCFC-244bb 脱氯化氢形成 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234yf)的过程中, 反应器进料特别是 HCFC-244bb 原料中的甚至少量的某些杂质也

对 (a) 提纯最终 HF0-1234yf 产物的能力 ; (b) 脱氯化氢催化剂的稳定性 ; 和 / 或 (c) 所得反应产物流具有显著的不利影响。本发明提供通过在脱卤化氢之前充分提纯 HCFC-244bb 进料来改进高纯 HF0-1234yf 的生产的方法。

[0009] 一方面, 本发明涉及通过如下生产 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯, 优选高纯 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法 : (a) 提供 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷与大于大约 500 ppm (百万分之一份) 量的至少一种杂质的无法蒸馏分离的进料流 ; (b) 处理该进料流直至其基本不含所述至少一种杂质 ; 和 (c) 将含 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的进料流脱卤化氢以生产 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯。在某些实施方案中, 经处理过的进料流含有总重量小于 5% 的杂质、总重量小于 3% 的杂质、总重量小于 1% 的杂质或总重量小于 0.5% 的杂质。

[0010] 反应物流杂质可包括任何一种或多种能抑制以高收率生产高纯 1234yf 的能力、脱氯化氢催化剂的稳定性或在其它方面对所得产物流 (含有有毒杂质) 具有不利影响的化合物。在一个实施方案中, 这样的杂质包括一种或多种式 I 的化合物 :



其中第一和第二碳原子之间的键是指单键、双键或三重键 ; a 是 1、2 或 3, 且 b 是 0、1 或 2, 且各 X、Y 和 Z 独立地为 Cl、I、Br、F 或 H, 条件是式 I 不包括 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷或 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯。

[0011] 在式 I 的某些实施方案中, 所述杂质可包括选自卤代丙烷、卤代丙烯或卤代丙炔的一种或多种化合物。这样的杂质包括, 但不限于, 1, 1, 1, 2- 五氟丙烷 (HFC-245cb)、1, 1, 1, 2- 四 氟 丙 烷 (HFC-254eb)、1, 1, 1, 3- 四 氟 丙 烷 (HFC-254fb)、3, 3, 3- 三 氟 丙 烯 (HF0-1243zf)、2, 3- 二 氯 -3, 3- 二 氟 丙 烯 (HCF0-1232xf)、2- 氯 -3, 3, 3- 三 氟 丙 烯 (HCF0-1233xf)、1- 氯 -3, 3, 3- 三 氟 丙 烯 (HCF0-1233zd)、1, 2- 二 氯 -3, 3, 3- 三 氟 丙 烯 (HCF0-1223xd)、一氯四氟丙烯 (HCF0-1224 异构体)、1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯 (HF0-1225ye (顺式和反式异构体))、1, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234ze (顺式和反式异构体)) 和 3, 3, 3- 三氟丙炔之一或它们的组合。

[0012] 当这类杂质的含量如下量时, 获得改善的产物纯度和催化剂稳定性 : 0 至大约 400 ppm 的 3, 3, 3- 三 氟 丙 烯 (HF0-1243zf)、0 至大约 200 ppm 的 2, 3- 二 氯 -3, 3- 二 氟 丙 烯 (HCF0-1232xf)、0 至大约 200 ppm 的 2- 氯 -3, 3, 3- 三 氟 丙 烯 (HCF0-1233xf)、0 至大约 200 ppm 的 1- 氯 -3, 3, 3- 三 氟 丙 烯 (HCF0-1233zd)、0 至大约 200 ppm 的 1, 2- 二 氯 -3, 3, 3- 三 氟 丙 烯 (HCF0-1223xd)、0 至大约 200 ppm 一氯四氟丙烯 (HCF0-1224 异构体)、0 至大约 200 ppm 的 1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯 (HF0-1225ye (顺式和反式异构体))、0 至大约 200 ppm 的 1, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234ze (顺式和反式异构体))、0 至大约 200 ppm 的 1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷 (HFC-245cb)、0 至大约 200 ppm 的 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷 (HFC-254eb)、0 至大约 200 ppm 的 1, 1, 1, 3- 四氟丙烷 (HFC-254fb) 和 0 至大约 200 ppm 的 3, 3, 3- 三氟丙炔。但是, 上述量不限制本发明。

[0013] 确保含 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的进料流基本不含杂质的方法包括, 但不限于, 使该进料流经受光氯化反应、氢化反应、蒸馏或液 - 液萃取之一或它们的组合。

[0014] 因此, 且在某些实施方案中, 本发明涉及通过如下从 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷原始原料中除去杂质的方法 : (a) 任选使所述 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷原始原料经受光氯化过程 ; 和 (b) 提纯该 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷进料以产生基本纯的 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟

丙烷进料。该光氯化过程可包括,但不限于,在可包括紫外光的电磁辐射存在下使杂质与氯气 (Cl_2) 反应。尽管可使用多种多样的反应条件,但在一个实施方案中,该反应在气相或液相中和在大约 0°C 至大约 50°C 的温度下进行。

[0015] 提纯所述原始原料的步骤可包括本领域中已知用于将 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷与原始原料或经光氯化的原料内所含的杂质分离的任何提纯或分离技术。在一个实施方案中,该提纯方法包括蒸馏。为此,使用一个或多个蒸馏塔或填充塔蒸馏原始原料。尽管可以在大气压、超大气压下或在真空下进行蒸馏,但在某些实施方案中其在小于大约 300 psig 的压力下进行。其也可以在大约 -10°C 至大约 90°C 的温度下进行。本发明仍不受此限制并可包括其它提纯方法,如可以独立或与其它提取方法结合使用的液-液萃取。

[0016] 在另一些实施方案中,本发明涉及通过如下从 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷进料中除去杂质的方法:(a) 使所述 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷进料经受氢化过程;和(b) 提纯该 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷进料以产生基本纯的 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷进料。该氢化过程包括,但不限于,使杂质与氢气 (H_2) 在一种或多种催化剂存在下反应。这样的催化剂可包括未负载或负载在惰性载体上的 Pt、Pd 和 Ni 之一或它们的组合。在后一情况下,载体可包括下列一种或多种:活性炭、氧化铝、不同的金属氧化物、沸石、硅铝酸盐和分子筛。尽管可使用多种多样的反应条件,但在一个实施方案中,该氢化反应在气相或液相中和在大约 50°C 至大约 400°C 的温度下进行。

[0017] 提纯所述原始原料的步骤可包括本领域中已知用于将 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷与原始原料或经氢化的原料内所含的杂质分离的任何提纯或分离技术。在一个实施方案中,该提纯方法包括蒸馏。为此,使用一个或多个蒸馏塔或填充塔蒸馏原始原料。尽管可以在大气压、超大气压下或在真空下进行蒸馏,但在某些实施方案中其在小于大约 300 psig 的压力下进行。其也可以在大约 -10°C 至大约 90°C 的温度下进行。本发明仍不受此限制并可包括其它提纯方法,如可以独立或与其它提取方法结合使用的液-液萃取。

[0018] 在另一些实施方案中,本发明涉及通过如下生产高纯 2,3,3,3-四氟丙烯的方法:(a) 提供包含 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷和至少一种杂质的进料流;(b) 使所述原始原料经受光氯化过程和/或氢化过程以形成改性进料流;(c) 从原始进料反应流或改性进料流中提纯 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷以产生基本纯的 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷原料;和(d) 将所述基本纯的 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷原料脱卤化氢。在本文中提供与各上述步骤相关的非限制性方法。

[0019] 基于本文中提供的公开内容,本发明的其它实施方案和优点对本领域技术人员而言是显而易见的。

[0020] 附图简述

图 1 图示了 89.7%244bb/7.3%1233xf/3.0% 其它进料 (450°C , 1 atm, 6 g 有机物/h) 在 MgF_2 催化剂上的 244bb 转化率;

图 2 图示了 10 重量 % CsCl/MgF_2 催化剂的稳定性;

图 3 图示了在 $\frac{3}{4}$ " Inconel 625 X 0.035" 反应器 (480°C , ~ 25 psig) 中在 244bb 脱氯化氢过程中 244bb 转化率随运行时间的变化。

[0021] 发明详述

如本文中提供,本发明涉及令人意外的发现,即在 HCFC-244bb 脱氯化氢形成

2, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234yf)的过程中,反应器进料特别是 HCFC-244bb 原料中的甚至少量的某些杂质也对(a) 提纯最终 HFO-1234yf 产物的能力;(b) 脱氯化氢催化剂的稳定性;和/或(c) 所得反应产物流具有明显不利的影响。本发明因此至少部分涉及通过充分提纯 HCFC-244bb 反应器进料来改进高纯 HFO-1234yf 的生产的方法。

[0022] 本文所用的术语“杂质”、“杂质类”或“不饱和杂质”可包括 HCFC-244bb 流内干扰脱氯化氢催化剂的稳定性或以其它方式降低 HCFC-244bb 向 HFO-1234yf 的转化率和/或选择性的任何化合物,特别是基于卤代烃的化合物。在具体实施方案中,这样的杂质可以由下式 I 表示:



其中第一和第二碳原子之间的键是指单键、双键或三重键;取决于满足各自相应碳原子的价态要求所需的原子数,a 是 1、2 或 3,且 b 是 0、1 或 2,其中各 X、Y 和 Z 独立地为 Cl、I、Br、F 或 H。但是,上式的条件是,其不包括 HCFC-244bb 或 HFO-1234yf。

[0023] 在另一实施方案中,本发明的和式 I 的杂质包括,但不限于,卤代丙烷、卤代丙烯或卤代丙炔及它们的组合。示例性的卤代丙烷杂质包括,但不限于,1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷(HFC-245cb)、1, 1, 1, 2- 四氟丙烷(HFC-254eb)、1, 1, 1, 3- 四氟丙烷(HFC-254fb)及它们的组合。示例性的卤代丙烯包括,但不限于,3, 3, 3- 三氟丙烯(HFO-1243zf)、2, 3- 二氯-3, 3- 二氟丙烯(HCF0-1232xf)、2- 氯-3, 3, 3- 三氟丙烯(HCF0-1233xf)、1- 氯-3, 3, 3- 三氟丙烯(HCF0-1233zd)、1, 2- 二氯-3, 3, 3- 三氟丙烯(HCF0-1223xd)、一氯四氟丙烯(HCF0-1224 异构体)、1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯(HFO-1225ye (顺式和反式异构体))、1, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234ze (顺式和反式异构体))及它们的组合。示例性的卤代丙炔包括,但不限于,3, 3, 3- 三氟丙炔。

[0024] 如本文中提供,本发明的一个方面是除去这样的杂质以形成基本纯的 HCFC-244bb 反应流或基本不含杂质的 HCFC-244bb。本文所用的术语“基本纯”或“基本不含(基本不存在)”是指已从中除去一定量的一种或多种杂质以改善生产高纯 HFO-1234yf 的能力、改善收率和降低相关成本的 HCFC-244bb 反应物流。一方面,杂质“基本不存在”是指它们不会显著阻碍 244bb 转化成 1234yf。在一个实施方案中,最终 HCFC-244bb 流含有不多于大约 5% 的杂质总重量。在进一步实施方案中,其是指具有不多于 3% 的杂质总重量的 HCFC-244bb 反应物流。在再进一步实施方案中,其是指具有不多于 1% 的杂质总重量的 HCFC-244bb 反应物流。在再进一步实施方案中,其是指具有不多于 0.5% 的杂质总重量的 HCFC-244bb 反应物流。

[0025] 在再进一步的实施方案中,在将最终反应物进料流中的这些杂质减至下列量时,获得了最终 1234yf 产物纯度和催化剂稳定性:0 至大约 400ppm 的 3, 3, 3- 三氟丙烯(HFO-1243zf)、0 至大约 200 ppm 的 2, 3- 二氯-3, 3- 二氟丙烯(HCF0-1232xf)、0 至大约 200 ppm 的 2- 氯-3, 3, 3- 三氟丙烯(HCF0-1233xf)、0 至大约 200 ppm 的 1- 氯-3, 3, 3- 三氟丙烯(HCF0-1233zd)、0 至大约 200 ppm 的 1, 2- 二氯-3, 3, 3- 三氟丙烯(HCF0-1223xd)、0 至大约 200 ppm 一氯四氟丙烯(HCF0-1224 异构体)、0 至大约 200 ppm 的 1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯(HFO-1225ye (顺式和反式异构体))、0 至大约 200 ppm 的 1, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234ze (顺式和反式异构体))、0 至大约 200 ppm 的 1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷(HFC-245cb)、0 至大

约 200 ppm 的 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷(HFC-254eb)、0 至大约 200 ppm 的 1, 1, 1, 3- 四氟丙烷(HFC-254fb)和 0 至大约 200 ppm 的 3, 3, 3- 三氟丙炔。

[0026] 从 HCFC-244bb 反应物进料中除去杂质的方法可包括本领域中已知的方法之一或组合。在一个实施方案中,该方法包括下列步骤:(a) 提供包含 HCFC-244bb 和一种或多种杂质的原始原料;(b) 使所述原始原料经受光氯化过程或氢化过程以产生改性原料,其包含与所述原始原料相比降低量的至少一种所述杂质,优选与所述原始原料相比降低量的不饱和卤代烃杂质;(c) 经由提取或分离技术提纯所述原始原料或所述改性原料以产生基本纯的原料,其中所述高纯原料与所述原始原料或所述改性原料相比包含相对较少的杂质;(d) 使所述基本纯的原料经受有效地使至少一部分所述 HCFC-244bb 脱氯化氢的条件以产生与使用并非基本不含杂质的进料的反应产物相比包含相对更多 HFO-1234yf 的反应产物。为此,该基本纯的反应物进料有效产生包含大部分 HFO-1234yf 和少部分(如果有的话)杂质的最终产物。

[0027] 生产 HCFC-244bb 的初始步骤可以使用本领域中已知的一种或多种方法实现。一种这样的非限制性方法是如美国申请序号 12/338,466 (其内容经此引用并入本文)中公开的 HCF0-1233xf 的氢氟化。为此,使用催化剂增强经由跨 HCF0-1233xf 双键的 HF 加成进行的 HCF0-1233xf 到 HCFC-244bb 的单程转化率。用于实施这一步骤的催化剂可包括,但不限于, SbCl_3 、 SbCl_5 、 SbF_5 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 Cr_2O_3 和氟化 Cr_2O_3 。可以在气相或液相中进行该氢氟化过程。

[0028] 在气相氢氟化中,将 HF (氟化氢气体)连续送过催化剂床。在仅使用 HF 进料流的短时间后,将 HCF0-1233xf 以大约 1:1 至大约 1:30,优选大约 1:2 至大约 1:15 的比率(HCF0-1233xf/HF 摩尔比)连续送过催化剂床。在大约 30°C 至大约 400°C (优选大约 100°C 至大约 300°C)的温度和大约 5 psia 至大约 200 psia (磅/平方英寸绝压)(优选大约 30 psia 至大约 175 psia)的压力下进行 HF 与 HCF0-1233xf 之间的反应。该催化剂可以负载在基底,如活性炭上,或可以是未负载的或自立的。除活性炭外,可用的催化剂载体包括:氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝、碱土金属氧化物、氟化碱土金属、氧化锌、氟化锌、氧化锡和氟化锡。取决于催化剂状态,该催化剂可能必须(或可能不必)在使用前用无水氟化氢 HF (氟化氢气体)活化。

[0029] 在液相氢氟化中,催化剂以液体形式装入反应器并任选用 HF 活化。然后将经活化的催化剂加热至大约 30°C 至大约 200°C (优选大约 50°C 至大约 120°C)的所需反应温度,并使压力保持在大约 15 psia 至大约 200 psia (优选大约 50 psia 至大约 175 psia)。在仅使用 HF 进料的短时间后,将 HCF0-1233xf 进料流以大约 1:1 至大约 1:30,优选大约 1:2 至大约 1:15 的比率(HCF0-1233xf/HF 摩尔比)连续送过催化剂。如果必要,可以通过连续或间歇添加 Cl_2 或类似氧化剂来使催化剂保持活化。

[0030] 优选进行氢氟化反应以达到大约 70%,或优选大约 90% 或更大的转化率。通过消耗的反应物(HCF0-1233xf)摩尔数除以送入反应器的反应物(HCF0-1233xf)摩尔数再乘以 100,计算转化率。所实现的 HCFC-244bb 选择性优选为大约 60% 或更大,最优选大约 80% 或更大。通过形成的产物(HCFC-244bb)摩尔数除以消耗的反应物摩尔数,计算选择性。

[0031] 可以在耐腐蚀反应容器中进行氢氟化。耐腐蚀材料的实例是 Hastelloy、Nickel、Incoloy、Inconel、Monel 和含氟聚合物内衬。该容器可具有固定催化剂床或含有液体催化

剂。如果需要,在运行过程中在反应器中可以使用惰性气体,如氮气或氩气。

[0032] 上述氢氟化步骤不一定限制本发明,还可以包括本领域中已知的衍生或替代方法。

[0033] 一旦制成 HCFC-244bb,但在将其送入脱卤化氢反应器之前,使用本文中提供的方法之一或组合处理它以减少反应杂质。在某些实施方案中和在进入 HCFC-244bb 脱氯化氢反应器之前,HCFC-244bb 反应物进料的不饱和杂质首先通过光氯化反应转化成具有提高的氯含量的相应的饱和卤代烃。更具体地,在光氯化反应中,氯 (Cl_2) 与不饱和杂质在电磁源如紫外光源存在下反应。

[0034] 在光氯化过程的一个实施方案中,经过反应器壁导入来自合适来源的电磁辐射,例如紫外光以与反应器中所含的杂质相互作用。光源可以是本领域中已知的众多弧光灯或白炽灯中的任一种。可以使用石英玻璃或硼硅玻璃,如 Pyrex 玻璃作为透明材料以构造供光穿过和进入反应器的反应器壁部分。可以在气相中连续进行光氯化,其中将起始材料气化并在反应区中与氯蒸气接触。尽管宽范围的氯化反应条件被认为是合适的,但在某些优选实施方案中,反应温度为大约 0°C 至大约 50°C 。替代地或额外地,可以通过将氯送入含有起始材料的反应器来在液相中进行氯化,通常优选将反应温度控制在起始材料和产物的沸点以下。

[0035] 在替代或附加实施方案中,不饱和杂质在进入 HCFC-244bb 脱氯化氢反应器之前转化成具有提高的氢含量的相应的饱和卤代烃,优选通过氢化,其中氢气 (H_2) 在催化剂存在下与不饱和杂质反应。在氢化过程的一个实施方案中,使用合适的催化剂促进氢化反应。氢化催化剂的非限制性实例是未负载或负载在惰性载体上的 Pt、Pd、Ni 或它们的混合物。该催化剂载体可包括,但不限于,活性炭、氧化铝、不同的金属氧化物、沸石、硅铝酸盐或分子筛。

[0036] 氢化反应器可以由本领域中已知的任何构造材料,如钢、不锈钢或金属合金等制成。该反应器优选配有温度和压力控制。氢化反应可以在气相中连续进行,其中将起始材料气化并在反应区中与氢气接触。尽管宽范围的氢化反应条件被认为是合适的,但在某些优选实施方案中,反应温度为大约 50°C 至大约 400°C 。替代地或额外地,可以通过将氢气送入含有起始材料的反应器来在液相中进行氢化,通常优选将反应温度控制在起始材料和产物的沸点以下。

[0037] 进料流,无论是否经过光氯化 and / 或氢化,随后用化合物分离技术(例如但不限于蒸馏和 / 或萃取)之一或组合处理。尽管预期根据本发明可使用宽范围的分离条件,但在某些实施方案中通过经过一个或多个标准蒸馏塔和 / 或填充塔等来蒸馏 HCFC-244bb 原料,其可以在大气压、超大气压或真空下提供。优选但非排他地,压力小于大约 300 psig,更优选小于大约 150 psig,最优选小于 100 psig。

[0038] 可以通过在大约 -10°C 至大约 90°C ,优选大约 0°C 至大约 80°C 下运行蒸馏塔,作为馏出物回收 HCFC-244bb。尽管不限于此,但由于存在已知存在的 HCF0-1233xf 与 HCFC-244bb 的共沸物或类共沸组合物,多个蒸馏塔可能是优选的。

[0039] 在替代或附加实施方案中,可以使用本领域中已知的提取技术提纯 HCFC-244bb 流。一种这样的提取技术是液-液萃取,其中基于其在一种或多种溶剂中的已知溶解性萃取 HCFC-244bb。

[0040] 使用上述提取或分离技术之一或组合,HCFC-244bb 反应物进料是基本纯的或基本不含本文定义的杂质。在某些非限制性实施方案中,所得料流是含有少于 5000 ppm 杂质的至少大约 99.5% 纯的 HCFC-244bb,且反应物进料准备好送往脱卤化氢反应器。

[0041] 可以使用一种或多种用于将 HCFC-244bb 转化成 HF0-1234yf 的已知工艺技术进行脱氯化氢步骤。为此,在有效使 HCFC-244bb 脱氯化氢产生 HF0-1234yf 的任何条件下进行 HCFC-244bb 的催化转化。优选但非排他地,在气相,如气相固定床反应器中进行 HCFC-244bb 的脱氯化氢。脱卤化氢反应可以在任何合适的反应容器或反应器中进行,优选但非排他地,在由耐受氯化氢(在脱卤化氢条件下形成的这种材料的程度)的腐蚀作用的材料构成的反应器中进行。这种反应器的示例性材料包括,但不限于,镍及其合金,包括 Hastelloy、Inconel、Incoloy 和 Monel 或由含氟聚合物衬里的容器,并可以使用填充有脱卤化氢催化剂的单个或多个管。

[0042] 用于脱卤化氢反应的催化剂可包括本体或负载形式的金属卤化物、卤化金属氧化物、中性(或零氧化态)金属或金属合金或活性炭。在使用金属卤化物或金属氧化物催化剂时,优选的是一价、二价和三价金属卤化物、氧化物和它们的混合物/组合,更优选是一价和二价金属卤化物和它们的混合物/组合。组成金属包括,但不限于, Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 和 Cs^{+} 。组分卤素包括,但不限于, F^{-} 、 Cl^{-} 、 Br^{-} 和 I^{-} 。可用的一价或二价金属卤化物的实例包括,但不限于, LiF 、 NaF 、 KF 、 CsF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 和 CsCl 。卤化处理可包括现有技术中已知的任何卤化处理,特别是使用 HF 、 F_2 、 HCl 、 Cl_2 、 HBr 、 Br_2 、 HI 和 I_2 作为卤化源的那些。

[0043] 当中性,即零价时,使用金属、金属合金和它们的混合物。可用的金属包括,但不限于, Pd 、 Pt 、 Rh 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Mo 、 Cr 、 Mn 和上述的合金或混合物形式的组合。该催化剂可以是负载型或非负载型的。金属合金的可用的实例包括,但不限于,SS 316、Monel 400、Inconel 825、Inconel 600 和 Inconel 625。

[0044] HCFC-244bb 以纯形式、部分纯化形式或作为来自前一步骤的反应器流出物的一部分引入反应器中。HCFC-244bb 可任选与惰性气体稀释剂,如氮气、氩气等一起进给。在本发明的优选但非排他的实施方案中,HCFC-244bb 在进入反应器之前预气化或预热。可选择地,HCFC-244bb 在反应器内气化。

[0045] 可用的反应温度可以为大约 100°C 至大约 700°C 。优选温度可以为大约 150°C 至大约 600°C ,更优选的温度可以为大约 200°C 至大约 550°C 。该反应可以在大气压、超大气压或真空下进行。真空压力可以为大约 5 托 (0.0966 psia) 至大约 760 托 (14.69 psia)。HCFC-244bb 与催化剂的接触时间可以为大约 0.5 秒至大约 120 秒,但可以使用更长或更短的时间。

[0046] 在这样的脱氯化氢实施方案中,HCFC-244bb 的转化率为至少大约 10%,更优选至少大约 20%,再更优选至少大约 30%。优选在这样的实施方案中,对 HF0-1234yf 的选择性为至少大约 70%,更优选至少大约 85%,更优选至少大约 95%。

[0047] 在某些实施方案中,工艺流向下或向上经过催化剂床。也可以有利地在长期使用后在反应器中就地定期再生催化剂。可以通过本领域中已知的任何方式,如使用氧化剂,例如 O_2 或氯气实现催化剂的再生。例如,取决于反应器尺寸通过在大约 100°C 至大约 400°C ,优选大约 200°C 至大约 375°C 的温度下使空气或氮气稀释的空气经过催化剂大约 0.5 小时

至大约 3 天。

[0048] 一般而言,可以处理来自脱卤化氢反应步骤的流出物,包括多级反应器布置中可能存在的任何中间流出物以实现所需的分离和 / 或其它处理的程度。例如,在反应器流出物包含 HF0-1234yf 的实施方案中,该流出物通常还包含 HCl 和未反应的 HCFC-244bb。可以通过本领域中已知的任何分离或提纯方法,如中和和蒸馏从反应混合物中回收反应产物的一部分或基本所有的这些组分。未反应的 HCFC-244bb 预计可以完全或部分再循环以改善所需 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HF0-1234yf) 的总体收率。任选但优选地,随后从脱氯化氢反应的产物中回收氯化氢。通过常规蒸馏进行氯化氢的回收,其中将它从馏出物中除去。

[0049] 可选择地,可以使用水或碱洗气器回收或除去 HCl。在使用脱水器时,以水溶液形式除去 HCl。在使用碱时,以水溶液中的氯化物盐形式从系统中除去 HCl。

[0050] 下面是本发明的实施例并且不应被视为限制。

实施例

[0051] 实施例 1

此实施例例示了 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf)+HF $\rightarrow$ 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb)的连续液相氟化反应。用于该实验的氟化催化剂是 SbCl_5 。

[0052] 将大约 5618 克 SbCl_5 装在配有 2-英寸 ID(内径)填料塔和冷凝器的 Teflon™-衬里的液相反应器中。该反应器为 2.75-英寸 ID×36-英寸 L(长度)。最初,将大于 5:1 摩尔比的 HF 添加到反应器中以氟化催化剂。然后将大于 3:1 摩尔比的 Cl_2 添加到反应器中以确保使催化剂回到五价态。将反应器加热至大约 85°C - 87°C 。首先启动 HF 进料。当已加入另外 1.5 磅 HF 后,启动 2-氯-3,3,3-三氟丙烯进料。2-氯-3,3,3-三氟丙烯原料的纯度为大约 97.3 GC(气相色谱)面积%。该实验连续运行大约 162 小时。对于这种运行,在整个运行过程中大约每 4 小时间歇送入氯气,以使催化剂保持活性。

[0053] 转化率立即高于 98% 并在该运行的剩余期间保持如此。HF 和 HCF0-1233xf 的平均进料速率分别为 0.91 和 0.88 lb/hr。氯气添加量合计为平均有机进料速率的大约 3.0 重量%。收集大约 123 磅无酸的 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷粗产物。

[0054] 该实验的反应器温度范围为 78°C - 86°C 且压力范围为 70 psig - 105 psig。通过定期取样反应器流出物流,监测反应。在气相色谱仪上分析样品。2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf)的平均转化率为大约 98% 且平均产物选择性如下:HCFC-244bb = 90%, HCF0-1223xd = 1% 和 HFC-245cb = 8%。

[0055] 实施例 2

此实施例例示使用常规间歇蒸馏塔难以获得高纯 244bb。

[0056] 将在与实施例 1 中所述类似的反应运行中制成的粗 HCFC-244bb 连续送入碱洗气器以除去未反应的 HF 和 HCl 副产物(在杂质形成过程中形成)。然后使产物流经过装有干燥剂的塔以除去残留水分并收集。将 100 磅这种材料装入由 10 加仑再沸器、装有 $\frac{1}{4}$ " Propak 填料的 2 英寸 ID×10 英尺塔和用于冷凝器的壳管式热交换器构成的蒸馏塔。该塔具有大约 30 个理论板。该蒸馏塔配有温度、压力和差压变送器。在 27 psig 压力和 13-15 英寸 H₂O 的 D/P 下进行蒸馏。装入蒸馏塔的材料组成为 3.85 GC 面积% HFC-245cb、91.2 GC 面积% HCFC-244bb、2.46 GC 面积% HCF0-1233xf、1.1% GC 面积% HCF0-1223xd 和 1.4 GC

面积 % 的包括 HCF0-1232xf、HF0-1243zf、一氯四氟丙烯异构体、HCF0-1223zd、HF0-1234ze、HF0-1225ye、HFC-254eb、HFC-254fb 和 3, 3, 3- 三氟丙炔等。由蒸馏仅回收 40 磅的 99.25 GC 面积 % HCFC-244bb。杂质包括 1233xf、一氯四氟丙烯、1233zd、1223xd 和 1243zf。另外, 回收 46 磅 94 GC 面积 % HCFC-244bb 和 5 GC 面积 % HCF0-1233xf 混合物并含有与上文添加 245cb 和 3, 3, 3- 三氟丙炔时相同的杂质。

[0057] 实施例 3

实施例 2 中回收的 99.25 GC 面积 % HCFC-244bb 用作含有脱氯化氢催化剂的反应器的进料。该反应对 HF0-1234yf 有高度选择性并产生含有 < 1.0 GC 面积 % 的除未转化 HCFC-244bb 外的杂质的粗 HF0-1234yf 产物。使用相对较纯的 HCFC-244bb 作为脱氯化氢反应的进料, 还改善了脱氯化氢催化剂稳定性。催化剂稳定性恒定超过 1000 个小时的连续运行时间, 与此相比, 使用未纯化的 244bb 进料 < 500 小时。

[0058] 实施例 4

将由 3.85 GC 面积 % HFC-245cb、91.2 GC 面积 % HCFC-244bb、2.46 GC 面积 % HCF0-1233xf、1.1% GC 面积 % HCF0-1223xd 和 1.4 GC 面积 % 的其它物质, 包括 HCF0-1232xf、HF0-1243zf、一氯四氟丙烯异构体、HCF0-1223zd、HF0-1234ze、HF0-1225ye、HFC-254eb、HFC-254fb 和 3, 3, 3- 三氟丙炔等, 构成的粗 HCFC-244bb 流装入夹套式光氯化反应器, 其中存在 450 瓦紫外光源并打开。将 Cl_2 流鼓入光氯化反应器, 在此其跨不饱和杂质(尤其是 3, 3, 3- 三氟丙炔、HCF0-1233xf、HF0-1243zf 和 HCF0-1223xd)的双键加成, 产生容易通过常规蒸馏分离的高沸点产物。比转化粗材料中的所有不饱和化合物所需的化学计量过量 20% 加入 Cl_2 。该反应器在近大气压 (0-10 psig) 下运行并使用经反应器夹套循环的冷冻盐水冷却内容物。反应时间为大约 2 至大约 4 小时。反应器内容物的定期取样和随后 GC 分析证实氯化反应何时完成。将含有中和反应器中的未反应氯所需量的亚硫酸氢盐的微碱性溶液添加到混合罐中。该溶液中所用的亚硫酸氢盐的量为大约 0.015 重量 %, 且该溶液中所用的氢氧化钠的量为大约 0.2%。反应混物流离开光氯化反应器并在混合罐中的微碱性亚硫酸氢盐溶液的上方加入。借助搅拌器充分混合混合罐的内容物并分别通过亚硫酸氢盐和苛性碱中和任何过量 Cl_2 或盐酸 (Cl_2 添加到饱和化合物上的副产物)。

[0059] 在混合后, 关闭搅拌器并使混合罐的内容物相分离成上部水相和下部粗 HCFC-244bb 相。随后从混合罐底部取出粗 HCFC-244bb 相。在取出粗 HCFC-244bb 相后, 除去水相以供处理。然后无酸和 Cl_2 的粗 HCFC-244bb 流进入干燥塔, 在此通过干燥剂除去任何残留或溶解的水。

[0060] 离开干燥塔的干燥的粗 HCFC-244bb 进入常规蒸馏塔以将 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷与杂质分离。首先除去低沸点杂质, 如 HFC-245cb, 接着是含有少于 500 ppm 不饱和卤代烃的多于 99.8 重量 % 的 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷流。

[0061] 实施例 5

此实施例例示了粗 HCFC-244bb 的连续气相氢化反应以将不饱和杂质转化成容易通过本领域中已知的任何方式(如蒸馏)与 HCFC-244bb 分离的饱和卤代烃。使用配有气化和预热器 (ID 1 英寸, 长度 32 英寸) (其装有 Nickel 网以增强传热) 的 Monel 反应器 (ID 0.5 英寸, 长度 32 英寸) 进行氢化。该反应器装有 50 毫升 1wt%Pd/ Al_2O_3 氢化催化剂。在反应器的顶部和底部放置 Nickel 网以承载催化剂。在反应器中间插入多点热电偶。将由 3.85

GC 面积 % HFC-245cb、91.2 GC 面积 % HCFC-244bb、2.46 GC 面积 % HCF0-1233xf、1.1% GC 面积 % 1223xd 和 1.4 GC 面积 % 的其它物质,包括 HCF0-1232xf、HF0-1243zf、一氯四氟丙烯异构体、HCF0-1223zd、HF0-1234ze、HF0-1225ye、HFC-254eb、HFC-254fb 和 3,3,3- 三氟丙炔等,构成的粗 HCFC-244bb 流气化并以 1 磅 / 小时的速率送入。氢气以相对于完全氢化粗 HCFC-244bb 进料中存在的不饱和杂质所需的化学计量为 20-80 摩尔 % 过量的速率共同进给。氢跨不饱和杂质(尤其是 3,3,3- 三氟丙炔、HCF0-1232xf、HCF0-1233xf、HF0-1243zf、HCF0-1223xd、一氯四氟丙烯异构体、HCF0-1223zd、HF0-1234ze 和 HF0-1225ye) 的双键加成,产生容易通过常规蒸馏与 HCFC-244bb 分离的低和高沸点产物。借助电炉将反应器加热至 200℃。反应在大约 45 psia 的压力下运行。

[0062] 将经氢化的粗 HCFC-244bb 装入常规间歇蒸馏塔以将 2- 氯 -1,1,1,2- 四氟丙烷与杂质分离。首先除去低沸点杂质,如 HFC-245cb (-18℃)和 263fb (BP -13℃),接着是含有少于 500 ppm 不饱和卤代烃的多于 99.8 重量 % 的 2- 氯 -1,1,1,2- 四氟丙烷馏出物流。

[0063] 实施例 6

此实施例例示了 244bb 进料中的杂质对 MgF_2 基脱卤化氢催化剂的稳定性的负面作用。

[0064] 使用浸在 3 区电炉中的 $\frac{3}{4}$ " 直径的圆柱形 Monel 反应器。使用置于反应器内和催化剂床内的多点热电偶记录工艺温度。两个相邻探针点之间的距离为 4"。加载催化剂以使其床在两个相邻探针点内。将 244bb 送入垂直安装的反应器底部并在到达催化剂床之前气化。使流出物气体经过气体取样管并经由气体取样管内容物的 GC 分析定期监测反应进程。装入 20 毫升催化剂且有机物的流率在典型运行中为 6 g/h。如图 1 中所示,使用 89.7%244bb/7.3%1233xf/3% 其它进料,在运行仅 24 小时后,244bb 转化率从一开始的高于 50% 降至低于 40%。进料中的杂质导致脱氯化氢催化剂的过早失活。

[0065] 对比例 6

此对比例表明,使用相对较纯的 244bb 进料对 MgF_2 基脱卤化氢催化剂的稳定性具有正面作用。使用与实施例 6 中所用相同的装置和反应条件。该 244bb 进料为 99.0% 纯,主要杂质是 0.8% 的 1233xf。催化剂图 2 表明,该脱氯化氢催化剂稳定超过 450 小时运行时间。

[0066] 实施例 7

此实施例例示了在 Inconel 625 反应器中的高选择性 244bb 脱氯化氢反应以产生 1234yf。

[0067] 使用浸在 3 区电炉中的 $\frac{3}{4}$ " 直径的圆柱形 Inconel 625 反应器。使用置于反应器内的多点热电偶记录工艺温度。该 244bb 进料具有 99.37 GC 面积 % 纯度,并含有一些不饱和杂质,主要杂质是大约 0.5 GC 面积 % 的 HCF0-1233xf 和大约 0.13% 的其它不饱和化合物。该材料已仅通过蒸馏提纯,这不能除去某些不饱和化合物。将 244bb 送入垂直安装的反应器底部并在到达反应区之前气化。使流出物气体经过气体取样管并经由气体取样管内容物的 GC 分析定期监测反应进程。如图 3 中所示,在 480℃ 和 25 psig 下的 244 bb 转化率通常为 50 至 55% (平均 52.5%) 并在持续大约 1000 小时的试验时间期间没有注意到失活。对 1234yf 的选择性在反应过程中保持高达大约 99.8%。

[0068] 在 480℃ 和 25 psig 下取出气囊样品并借助 GC-MS 分析。为了比较,也分析了进料。如表 1 中所示,除最可能通过 244bb 和 / 或其它分子的裂解生成的痕量 C_1 、 C_2 和 C_4 副产物外,在反应过程中没有形成其它副产物。此外,原料中包含的不饱和物类(如 1233 和 1224)

仍存在于产物流中,表明在 Inconel 625 反应器中在 244bb 脱氯化氢过程中那些不饱和物类没有发生反应。

[0069] 表 1 在 Inconel 625 反应器中由 244bb 脱卤化氢形成的产物的 GC-MS 分析

峰#	识别的物类	
	原料	在 480℃下形成的产物 ¹
1		G23
2		134a
3		1234yf
4		HCl
5		347
6	244bb	244bb
7	142b	142b
8	1224	1224
9	1233xf	1233xf
10	1224	1224
11	1233zd	1233zd
12	1224 异构体	1224 异构体
13	142	
14	G30	

¹ 其它反应条件: ~ 25 psig, 12 g- 有机物 /h, 和 99.4 GC 面积 %244bb/0.4 GC 面积 %1233xf。

[0070] 实施例 8

此实施例例示了使用连续常规蒸馏塔和由含有 > 8% 杂质(包括 3.85 GC 面积 % HFC-245cb、2.46 GC 面积 % HCF0-1233xf、1.1% GC 面积 % 1223xd 和 1.4 GC 面积 % 的其它物质,包括 HCF0-1232xf、HF0-1243zf、一氯四氟丙烯异构体、HCF0-1223zd、HF0-1234ze、HF0-1225ye、HFC-254eb、254fb 和 3, 3, 3- 三氟丙炔等)的 244bb 原料制成的 1234yf 粗材料难以获得高纯 1234yf。将制成的粗 HF0-1234yf 连续送入碱洗气器以除去 HCl 副产物。然后使产物流经过装有干燥剂的塔以除去残留水分。使用无油压缩机将粗产物送入保持在 30 - 45 psig 压力下的蒸馏塔。该蒸馏塔由 10 加仑再沸器、装有 ¼" Propak 填料的 2 英寸 ID×10 英尺塔和用于冷凝器的壳管式热交换器构成。该塔具有大约 30 个理论板。该蒸馏塔配有温度、压力和差压变送器。以连续模式进行蒸馏,取出速率等于该反应器中 HF0-1234yf 的生产速率。馏出的 HF0-1234yf 的纯度仅为 99.0 GC 面积 %。馏出物的 GC 分析表明存在低沸点和高沸点杂质,包括 3, 3, 3- 三氟丙炔、HF0-1243zf、一氯四氟丙烯异构体、HCF0-1223zd、HF0-1234ze、HFC-245cb、HCF0-1233xf 和 HCFC-244bb。没有检出 HCF0-1223xd 和 HCF0-1232xf。排出蒸馏塔的塔底物并再循环到脱氯化氢反应器中。

[0071] 实施例 9

从实施例 7 中的连续蒸馏收集的蒸馏塔顶馏出物材料需要通过间歇蒸馏进一步提纯才能符合内部 Honeywell 1234yf 产品规格。使用与实施例 7 中所述相同的蒸馏设备,但以间歇模式运行。在 50 psig 压力和 20-35 英寸 H₂O 的 D/P 下进行间歇蒸馏,意味着该分离需要巨大的回流。HF0-1234yf 的起始纯度为大约 99GC%。轻馏分的取出速率为 0.5 lb/hr,主

要馏分为 0.5-1.0 lb/hr。在这两种情况下,轻馏分为装入再沸器中的初始材料量的大约 7 重量 %。将 50 磅材料装入再沸器中。轻馏分的重量为 3.5 磅(收集轻馏分直至 HF0-1234yf 的纯度超过 99.9%)。主要 HF0-1234yf 馏分的重量为 36.5 磅。主要馏分中的 HF0-1234yf 纯度大于 99.96 GC%。由于再沸器中的低料位,停止蒸馏。表 2 是纯化的 HF0-1234yf 的 GC 分析。

[0072] 表 2 - 使用 CsCl/MgF₂ 催化剂由 HCFC-244bb 制成并蒸馏两次的 HF0-1234yf 样品的 GC 结果概述

化合物	浓度 (wt%)
HF0-1234yf	99.9671%
六氟丁炔	8ppm
R-245cb	4ppm
R-134a	68ppm
3, 3, 3- 三氟丙炔	<1ppm
R-1243zf	198ppm
R-1234ze	11ppm
R-1113	3ppm
R-12	13ppm
R-1131	6ppm
R-1122a	3ppm
R-1140	7ppm
R-244bb	3ppm
R-1233xf	<1ppm
未知	3ppm

总不饱和物 (非 HF0-1234yf) - 237 ppm。

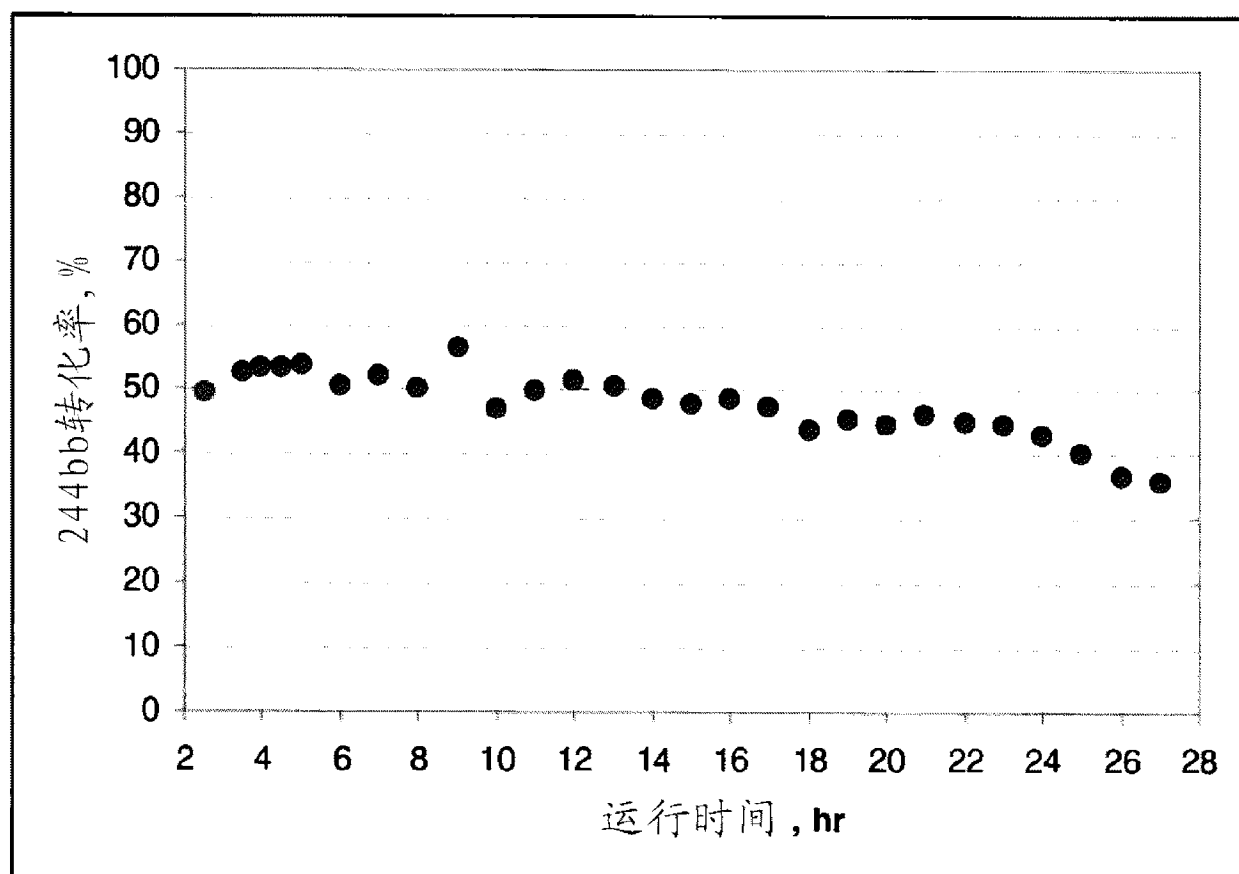
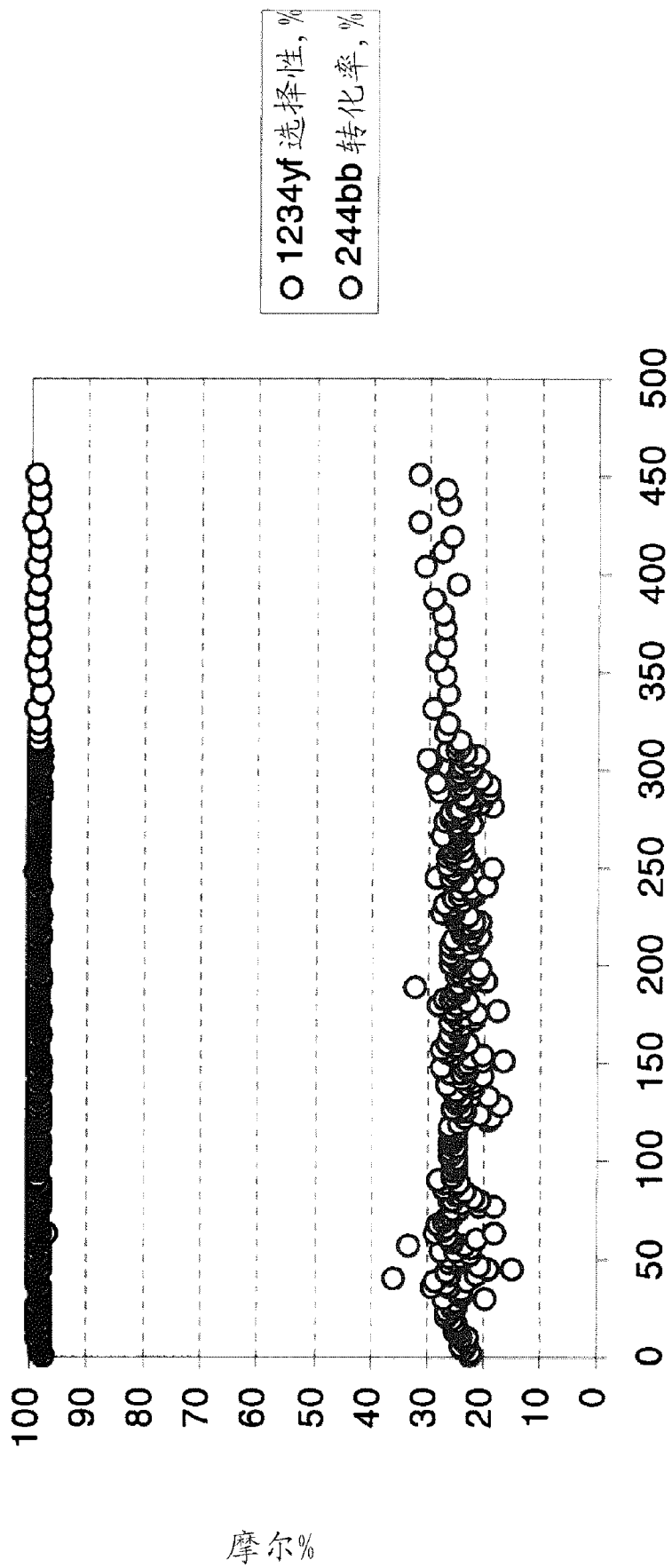


图 1



反应条件: 20 cc 催化剂 5-6 g/h 99.0%244bb, 0.8%1233xf, 450°C, 1 atm

图 2

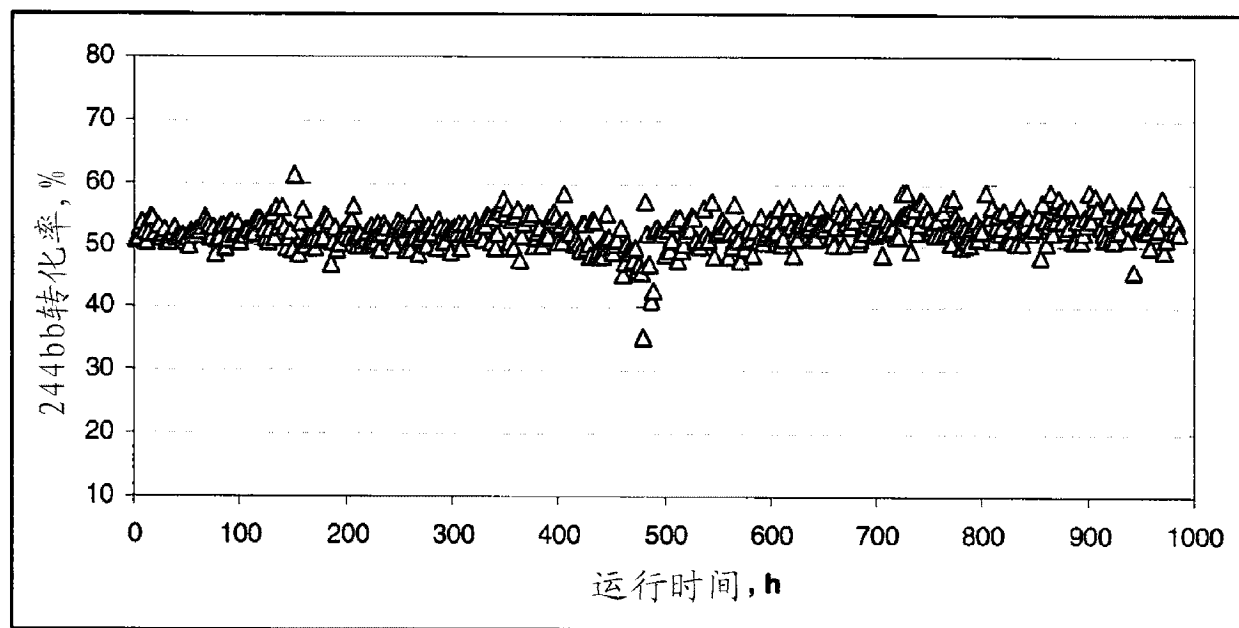


图 3