



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104093685 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 08

(21) 申请号 201380007470. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 01. 11

C07C 17/20 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 17/25 (2006. 01)

1251021 2012. 02. 03 FR

C07C 17/383 (2006. 01)

C07C 21/18 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2013/050064 2013. 01. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/114015 FR 2013. 08. 08

(71) 申请人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 D. 德尔-伯特 B. 科利尔

L. 温德林格

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

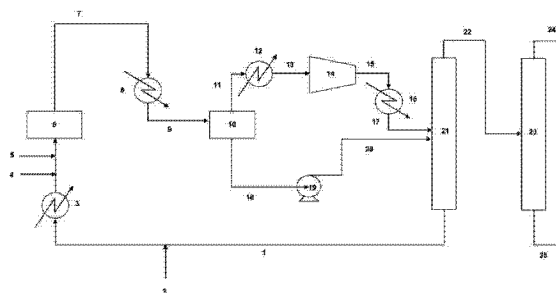
权利要求书3页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的生产方法, 包括: 卤代丙烷和 / 或卤代丙烯借助于氟化氢成为 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的氟化反应; 收得自该反应的气流; 将得自该反应的气流冷却并部分凝结成部分凝结的物流; 将所述部分凝结的物流分离成气体部分和液体部分; 将所述气体部分压缩成经压缩的气体部分; 将所述液体部分压缩成经压缩的液体部分; 蒸馏所述经压缩的气体部分和经压缩的液体部分, 以提供 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯物流、氢氯酸物流以及未反应的氟化氢物流。本发明还涉及适用于实施所述方法的装置。



1. 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的生产方法, 包括:

- 使用氟化氢将卤代丙烷和 / 或卤代丙烯反应性地氟化成 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯;
- 收取得自该反应的气态物流;
- 将得自该反应的气态物流冷却并部分凝结, 以得到部分凝结的物流;
- 将所述部分凝结的物流分离成气态部分和液体部分;
- 压缩所述气态部分以得到经压缩的气态部分;
- 压缩所述液体部分以得到经压缩的液体部分;
- 蒸馏所述经压缩的气态部分和所述经压缩的液体部分以得到 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯物流、氢氯酸物流以及未反应的氟化氢物流。

2. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述未反应的氟化氢物流进一步包含作为来自所述氟化反应的中间体的有机化合物、和 / 或得自副反应的有机化合物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中, 将所述未反应的氟化氢物流再循环至所述氟化反应。

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中, 所述氟化反应是气相催化氟化反应。

5. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中, 在比所述经压缩的气态部分和所述经压缩的液体部分的蒸馏的压力低的压力下进行所述氟化反应。

6. 权利要求 1-5 中任一项的方法, 其中, 所述氟化反应在 0.1-10 巴的绝对压力、且优选 0.3-8 巴的绝对压力下进行; 和 / 或所述蒸馏在 5-40 巴的绝对压力、且更优选 7-25 巴的绝对压力下进行。

7. 权利要求 1-6 中任一项的方法, 其中, 所述气态部分占所述部分凝结的物流的 25% -60%, 且所述液体部分占所述部分凝结的物流的 40% -75%, 以质量比计。

8. 权利要求 1-7 中任一项的方法, 其中, 所述蒸馏步骤包括:

- 所述经压缩的气态部分和所述经压缩的液体部分的第一蒸馏;
- 在所述第一蒸馏结束时收取所述未反应的氟化氢物流;
- 在所述第一蒸馏结束时收取中间体物流;
- 所述中间体物流的第二蒸馏;
- 在所述第二蒸馏结束时收取所述氢氯酸物流; 和
- 在所述第二蒸馏结束时收取所述 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯物流。

9. 权利要求 1-7 中任一项的方法, 其中, 所述蒸馏步骤包括:

- 所述经压缩的气态部分和所述经压缩的液体部分的第一蒸馏;
- 在所述第一蒸馏结束时收取所述氢氯酸物流;
- 在所述第一蒸馏结束时收取中间体物流;
- 所述中间体物流的第二蒸馏;
- 在所述第二蒸馏结束时收取所述 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯物流; 和
- 在所述第二蒸馏结束时收取所述未反应的氟化氢物流。

10. 权利要求 1-9 中任一项的方法, 其中, 在蒸馏塔的不同位置处引入所述经压缩的气态部分和所述经压缩的液体部分。

11. 权利要求 1-10 中任一项的方法, 其中, 所述 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯物流经历一个或多个进一步的纯化步骤, 优选选自洗涤、萃取、倾析和蒸馏。

12. 权利要求 1-11 中任一项的方法, 其中, 所述卤代丙烷和 / 或卤代丙烯为氯代丙烷

和 / 或氯代丙烯,且优选选自 1,1,1,2,3- 五氯丙烷、1,1,2,2,3- 五氯丙烷、1,1,2,3- 四氯丙烯、2,3,3,3- 四氯丙烯、1,1,1- 三氟 -2- 氯丙烯和 1,1,1- 三氟 -2,3- 二氯丙烷、以及它们的混合物。

13. 用于生产 2,3,3,3- 四氟丙烯的设备,包括:

- 供给有卤代丙烷和 / 或卤代丙烯以及氟化氢的至少一个氟化反应器 (6);
- 用于反应气体的管线 (7),其连接在所述氟化反应器 (6) 的出口处;
- 冷却并部分凝结的工具 (8),其通过所述用于反应气体的管线 (7) 供给;
- 用于输送部分凝结的物流的管线 (9),其连接在所述冷却并部分凝结的工具 (8) 的出口处;
- 分液瓶 (10),其通过所述用于输送部分凝结的物流的管线 (9) 供给;
- 用于取出气态部分的管线 (11、13) 以及用于取出液体部分的管线 (18),它们连接在所述分液瓶 (10) 的出口处;
- 压缩机 (14),其通过所述用于取出气态部分的管线 (11、13) 供给;
- 用于供给经压缩的气态部分的管线 (15、17),其连接在所述压缩机 (14) 的出口处;
- 泵 (19),其通过所述用于取出液体部分的管线 (18) 供给;
- 用于供给经压缩的液体部分的管线 (20),其连接在所述泵 (19) 的出口处;
- 蒸馏工具 (21、23),其通过所述用于供给经压缩的气态部分的管线 (15、17) 和所述用于供给经压缩的液体部分的管线 (20) 供给;
- 用于取出 2,3,3,3- 四氟丙烯的管线 (25、28)、用于取出氢氯酸的管线 (24、26)、以及用于取出未反应的氟化氢的管线 (1、29),它们连接在所述蒸馏工具 (21、23) 的出口处。

14. 权利要求 13 的设备,其中,所述用于取出未反应的氟化氢的管线 (1、29) 供给所述氟化反应器 (6)。

15. 权利要求 13 或 14 的设备,包括在所述用于取出气态部分的管线 (11、13) 上的加热工具 (12)。

16. 权利要求 13-15 中任一项的设备,其中,所述蒸馏工具 (21、23) 包括第一蒸馏塔 (21) 和第二蒸馏塔 (23),所述用于供给经压缩的气态部分的管线 (15、17) 以及所述用于供给经压缩的液体部分的管线 (20) 供给所述第一蒸馏塔 (21)。

17. 权利要求 16 的设备,其中:

- 所述用于取出未反应的氟化氢的管线 (1) 连接在所述第一蒸馏塔 (21) 的底部处;
- 用于取出中间体物流的管线 (22) 连接在所述第一蒸馏塔 (21) 的顶部处并供给所述第二蒸馏塔 (23);
- 所述用于取出氢氯酸的管线 (24) 连接在所述第二蒸馏塔 (23) 的顶部处;和
- 所述用于取出 2,3,3,3- 四氟丙烯的管线 (25) 连接在所述第二蒸馏塔 (23) 的底部处。

18. 权利要求 16 的设备,其中:

- 所述用于取出氢氯酸的管线 (26) 连接在所述第一蒸馏塔 (21) 的顶部处;
- 用于取出中间体物流的管线 (27) 连接在所述第一蒸馏塔 (21) 的底部处并供给所述第二蒸馏塔 (23);
- 所述用于取出 2,3,3,3- 四氟丙烯的管线 (28) 连接在所述第二蒸馏塔 (23) 的顶部

处 ;和

- 所述用于取出未反应的氟化氢的管线 (29) 连接在所述第二蒸馏塔 (23) 的底部处。

19. 权利要求 13-18 中任一项的设备, 其中, 所述用于供给经压缩的气态部分的管线 (15、17) 和所述用于供给经压缩的液体部分的管线 (20) 在所述第一蒸馏塔 (21) 的不同级段处供给所述塔。

20. 权利要求 13-19 中任一项的设备, 其中, 所述用于取出 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的管线 (25、28) 供给进一步的纯化工具, 优选选自洗涤工具、萃取工具、倾析工具和蒸馏工具。

2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的生产方法

技术领域

[0001] 本发明关于 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf) 的生产方法, 特别是由 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷 (HCC-240db) 和 / 或 1, 1, 2, 2, 3- 五氯丙烷 (HCC-240aa) 生产 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法, 以及适用于实施所述方法的设备。

背景技术

[0002] 用于保护臭氧层的蒙特利尔议定书导致放弃使用氯氟烃 (CFC)。因此, 对臭氧层不太有害的化合物例如氢氟烃 (HFC) 代替了氯氟烃。然而, 这些化合物是对于温室效应的相对重要的贡献者。因此, 需要结合了低 ODP (臭氧消耗潜势) 和低 GWP (全球增温潜势) 的有效化合物。由于氢氟烯烃 (HFO) 的低 ODP 和 GWP 值, 它们已被看做是合乎期望的替代物。

[0003] 在这点上, 化合物 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf) 是特别引人注意的。

[0004] 许多文献涉及由五氯丙烷制备氟化烯烃的方法。

[0005] 例如, 文献 US2009/0240090 描述了在不存在氧气的情况下的 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷 (HCC-240db) 的反应以得到 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯 (HCF0-1233xf)。所得的 HCF0-1233xf 转变成 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷 (HCFC-244bb)。

[0006] 文献 W0 2009/015317 描述了氟化氢 (HF) 与氯化化合物例如 1, 1, 2, 3- 四氯丙烯 (HCO-1230xa)、HCC-240db 或 2, 3, 3, 3- 四氯丙烯 (HCO-1230xf) 在气相中的反应。该方法可用于获得 HCF0-1233xf。

[0007] 文献 W0 2005/108334 描述了 HCC-240db 与 HF 的反应以得到 2- 氯 -1, 1, 1, 3- 四氟丙烷 (HCFC-244db), 然后, 使其脱氯化氢以得到 1, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234ze)。

[0008] 文献 W0 2010/123148 描述了在不存在催化剂的情况下的 HCC-240db 向 HCF0-1233xf 的氟化。

[0009] 本申请人提交的专利申请 PCT/IB2010/003028 描述了 HCC-240db 或 1, 1, 2, 2, 3- 五氯丙烷 (HCC-240aa) 向 HF0-1234yf 的催化气相氟化。

[0010] 然而, 在该方法的情况下, 必须分离由所述反应步骤获得的化合物 (即, 期望的 HF0-1234yf 产物)、在所述反应期间形成的其它氟化化合物、氢氯酸 (HCl) (其也是在所述反应期间形成的)、未反应的反应物 (特别是 HF)、降解产物或惰性化合物。

[0011] 为此, 可使用产生 HF0-1234yf 物流、HCl 物流、以及旨在用于再循环回所述反应的物流的蒸馏塔的组件。但是, HCl 和 HF0-1234yf 的沸点相对低 (在大气压力下对于 HCl 为 -85°C ; 和在大气压力下对于 HF0-1234yf 为 -29.1°C)。因此, 凝结蒸馏塔顶部处的气体需要高的操作压力, 使得塔顶处所需的温度不是太低, 并因此使所述方法与标准冷却单元的使用兼容。

[0012] 典型地, 蒸馏分离所需的操作压力大于 5 巴、或甚至大于 7 巴。因此, 反应器必须在甚至更高的压力下操作。就这在某些构型中带来的问题而言, 因此, 期望在反应器中以相对低的压力操作。

[0013] 如果在较低的压力下实施氟化反应,则由该反应获得的气体必须在蒸馏之前被压缩。然而,这意味着过分的压缩机尺寸,因为氟化反应中所用的 HF 的相当大的过量。因此,这代表使用非常复杂的技术。

[0014] 因此,对于开发其中可在适中的压力下实施氟化反应的 HF0-1234yf 生产方法存在真实的需要。

发明内容

[0015] 本发明首先关于 2,3,3,3- 四氟丙烯的生产方法,包括:

[0016] - 使用氟化氢将卤代丙烷和 / 或卤代丙烯反应性地氟化成 2,3,3,3- 四氟丙烯;

[0017] - 收取得自该反应的气态物流;

[0018] - 将得自该反应的气态物流冷却并部分凝结,以得到部分凝结的物流;

[0019] - 将所述部分凝结的物流分离成气态部分和液体部分;

[0020] - 压缩所述气态部分以得到经压缩的气态部分;

[0021] - 压缩所述液体部分以得到经压缩的液体部分;

[0022] - 蒸馏所述经压缩的气态部分和所述经压缩的液体部分以得到 2,3,3,3- 四氟丙烯物流、氢氯酸物流以及未反应的氟化氢物流。

[0023] 在一个实施方案中,所述未反应的氟化氢物流进一步包含作为来自所述氟化反应的中间体的有机化合物、和 / 或得自副反应的有机化合物。

[0024] 在一个实施方案中,将所述未反应的氟化氢物流再循环至所述氟化反应。

[0025] 在一个实施方案中,所述氟化反应是气相催化氟化反应。

[0026] 在一个实施方案中,在比所述经压缩的气态部分和所述经压缩的液体部分的蒸馏的压力低的压力下进行所述氟化反应。

[0027] 在一个实施方案中,所述氟化反应在 0.1-10 巴的绝对压力、且优选 0.3-8 巴的绝对压力下进行;和 / 或所述蒸馏在 5-40 巴的绝对压力、且更优选 7-25 巴的绝对下进行。

[0028] 在一个实施方案中,所述气态部分占所述部分凝结的物流的 25% -60%,且所述液体部分占所述部分凝结的物流的 40% -75%,以质量比计。

[0029] 在一个实施方案中,所述蒸馏步骤包括:

[0030] - 所述经压缩的气态部分和所述经压缩的液体部分的第一蒸馏;

[0031] - 在所述第一蒸馏结束时收取所述未反应的氟化氢物流;

[0032] - 在所述第一蒸馏结束时收取中间体物流;

[0033] - 所述中间体物流的第二蒸馏;

[0034] - 在所述第二蒸馏结束时收取所述氢氯酸物流;和

[0035] - 在所述第二蒸馏结束时收取所述 2,3,3,3- 四氟丙烯物流。

[0036] 在替代的实施方案中,所述蒸馏步骤包括:

[0037] - 所述经压缩的气态部分和所述经压缩的液体部分的第一蒸馏;

[0038] - 在所述第一蒸馏结束时收取所述氢氯酸物流;

[0039] - 在所述第一蒸馏结束时收取中间体物流;

[0040] - 所述中间体物流的第二蒸馏;

[0041] - 在所述第二蒸馏结束时收取所述 2,3,3,3- 四氟丙烯物流;和

- [0042] - 在所述第二蒸馏结束时收取所述未反应的氟化氢物流。
- [0043] 在一个实施方案中,在蒸馏塔的不同位置处引入所述经压缩的气态部分和所述经压缩的液体部分。
- [0044] 在一个实施方案中,所述 2,3,3,3- 四氟丙烯物流经历一个或多个进一步的纯化步骤,优选选自洗涤、萃取、倾析和蒸馏。
- [0045] 在一个实施方案中,所述卤代丙烷和 / 或卤代丙烯为氯代丙烷和 / 或氯代丙烯,且优选选自 1,1,1,2,3- 五氯丙烷、1,1,2,2,3- 五氯丙烷、1,1,2,3- 四氯丙烯、2,3,3,3- 四氯丙烯、1,1,1- 三氟 -2- 氯丙烯和 1,1,1- 三氟 -2,3- 二氯丙烷、以及它们的混合物。
- [0046] 本发明进一步关于用于生产 2,3,3,3- 四氟丙烯的设备,包括:
- [0047] - 供给有卤代丙烷和 / 或卤代丙烯以及氟化氢的至少一个氟化反应器;
- [0048] - 用于反应气体的管线,其连接在所述氟化反应器的出口处;
- [0049] - 冷却并部分凝结的工具,其通过所述用于反应气体的管线供给;
- [0050] - 用于输送部分凝结的物流的管线,其连接在所述冷却并部分凝结的工具的出口处;
- [0051] - 分液瓶,其通过所述用于输送部分凝结的物流的管线供给;
- [0052] - 用于取出气态部分的管线以及用于取出液体部分的管线,它们连接在所述分液瓶的出口处;
- [0053] - 压缩机,其通过所述用于取出气态部分的管线供给;
- [0054] - 用于供给经压缩的气态部分的管线,其连接在所述压缩机的出口处;
- [0055] - 泵,其通过所述用于取出液体部分的管线供给;
- [0056] - 用于供给经压缩的液体部分的管线,其连接在所述泵的出口处;
- [0057] - 蒸馏工具,其通过所述用于供给经压缩的气态部分的管线和所述用于供给经压缩的液体部分的管线供给;
- [0058] - 用于取出 2,3,3,3- 四氟丙烯的管线、用于取出氢氯酸的管线、以及用于取出未反应的氟化氢的管线,其连接在所述蒸馏工具的出口处。
- [0059] 在一个实施方案中,所述用于取出未反应的氟化氢的管线供给所述氟化反应器。
- [0060] 在一个实施方案中,所述设备包括在所述用于取出气态部分的管线上的加热工具。
- [0061] 在一个实施方案中,所述蒸馏工具包括第一蒸馏塔和第二蒸馏塔,所述用于供给经压缩的气态部分的管线以及所述用于供给经压缩的液体部分的管线供给所述第一蒸馏塔。
- [0062] 在一个实施方案中:
- [0063] - 所述用于取出未反应的氟化氢的管线连接在所述第一蒸馏塔的底部处;
- [0064] - 用于取出中间体物流的管线连接在所述第一蒸馏塔的顶部处并供给所述第二蒸馏塔;
- [0065] - 所述用于取出氢氯酸的管线连接在所述第二蒸馏塔的顶部处;和
- [0066] - 所述用于取出 2,3,3,3- 四氟丙烯的管线连接在所述第二蒸馏塔的底部处。
- [0067] 在替代的实施方案中:
- [0068] - 所述用于取出氢氯酸的管线连接在所述第一蒸馏塔的顶部处;

[0069] - 用于取出中间体物流的管线连接在所述第一蒸馏塔的底部处并供给所述第二蒸馏塔；

[0070] - 所述用于取出 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的管线连接在所述第二蒸馏塔的顶部处；和

[0071] - 所述用于取出未反应的氟化氢的管线连接在所述第二蒸馏塔的底部处。

[0072] 在一个实施方案中，所述用于供给经压缩的气态部分的管线和所述用于供给经压缩的液体部分的管线在所述第一蒸馏塔的不同级段（地方，stage）处供给所述第一蒸馏塔。

[0073] 在一个实施方案中，所述用于取出 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的管线供给进一步的纯化工具，优选选自洗涤工具、萃取工具、倾析工具和蒸馏工具。

[0074] 本发明允许克服现有技术的缺点。更具体地说，其提供了这样的 HF0-1234yf 生产方法，其中，氟化反应可在适中的压力下、简单且经济地实施，且特别是无需使用能够压缩过度的气体流速的压缩机。

[0075] 这通过如下实现：提供由所述反应步骤获得的气体的冷却和部分凝结，随后，将这些产物分离成液体部分和气态部分。这样，由所述反应获得的气体的仅一部分（气态部分）必须在压缩机中压缩，同时，可通过泵处理液体部分（凝结的气体），这比压缩机更易于实施。

[0076] 而且，气态部分有利地包括低含量的 HF，HF 主要位于液体部分中。这简化了压缩机设计，特别是在材料选择方面，因为该压缩机不需要与大量 HF 接触。

[0077] 本发明因此允许氟化反应以及由该反应获得的产物的分离在最佳的、独立的压力下操作。

[0078] 在一个特别有利的实施方案中，本发明提出了在分离塔的不同级段处注入液体部分和气态部分，而且，这允许设计在理论塔板数和待实施的回流比方面最优化的分离塔。因此，塔的尺寸以及塔的凝结器所需的再沸器发热能力、还有与凝结器有关的冷却单元的尺寸可被最小化。

附图说明

[0079] 图 1 示意性地示出了根据本发明第一实施方案的设备。

[0080] 图 2 示意性地示出了根据本发明第二实施方案的设备。

具体实施方式

[0081] 现在在以下说明书中更详细地描述本发明，而非对其进行限制。

[0082] 氟化反应

[0083] 在第一实施方案中，并参考图 1，根据本发明的设备通常包括氟化反应器 6。也可利用串联布置的两个或超过两个的反应器。该氟化反应器通过氢卤烃供给管线 4 供给卤代丙烷和 / 或卤代丙烯并且通过 HF 供给管线 2 供给 HF。

[0084] 对于卤代丙烷或卤代丙烯，可特别使用任意的氯氟丙烷和 / 或氯氟丙烯，或者，在优选实施方案中，可特别使用任意的氯代丙烷和 / 或氯代丙烯。

[0085] 例如，其中每个 X 独立地代表 F 或 Cl 的式 $CX_3CHClCH_2X$ 或式 $CHX_2CClXCH_2X$ 的卤代丙烷、式 $CX_3CCl = CH_2$ 或式 $CX_2 = CClCH_2X$ 的卤代丙烯可为适合的。

[0086] 优选的卤代丙烷和卤代丙烯是 HCC-240db、HCC-240aa、HCO-1230xa 和 HCO-1230xf、或者 HCF0-1233xf 和 HCFC-243db (2, 3- 二氯 -1, 1, 1- 三氟丙烷)。这些化合物的混合物也是可能的。

[0087] 本说明书的其余部分是相对于 HCC-240db 给出的, 应理解其它卤代丙烷和 / 或卤代丙烯可类似地应用。

[0088] 在氟化反应器 6 中, HCC-240db 通过与 HF 的反应转变成 HF0-1234yf。由该反应获得的物流中的 HF0-1234yf 的量优选为至少 0.5 摩尔%、特别地至少 1 摩尔%、且更优选至少 2 摩尔%、或者至少 3 摩尔%。

[0089] 除了 HCl 以外, 还在该反应期间形成其它化合物 - 例如, 在反应从 HCC-240db 开始的情况中的 HCF0-1233xf 和 HFC-245cb (1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷)。

[0090] 氟化反应器 6 是包含催化剂的催化反应器。

[0091] 所述催化剂是例如基于金属的, 包括过渡金属的氧化物或者这样的金属的衍生物或卤化物或卤氧化物。催化剂的实例为 FeCl_3 、氟氧化铬、氧化铬 (任选地经历氟化处理)、氟化铬、以及它们的混合物。其它可能的催化剂是具有碳载体的基于铈和基于铝的催化剂 (AlF_3 、 Al_2O_3 、氟氧化铝、氟化铝)。一般而言, 可用的催化剂是氟氧化铬、氟化铝和氧氟化铝、以及包含金属例如 Cr、Ni、Zn、Ti、V、Zr、Mo、Ge、Sn、Pb、Mg 的负载或非负载的催化剂。还可参考如下文献: WO 2007/079431 的第 7 页第 1-5 和 28-32 行; EP0939071 的第 [0022] 段; WO 2008/054781 的第 9 页第 22 行 - 第 10 页第 34 行; 以及 WO 2008/040969 的权利要求 1, 它们的全部内容在此引入作为参考。

[0092] 在使用催化剂之前, 使其经历活化, 典型地以空气、氧气、或氯气和 / 或以 HF 在适当的条件下进行活化。

[0093] 在一个优选实施方案中, 使用包含铬和镍两者的混合催化剂。在金属元素方面, Cr:Ni 摩尔比通常为 0.5-5、例如 0.7-2, 例如约 1。以质量计, 所述催化剂可包含 0.5% -20% 的铬和 0.5% -20% 的镍, 优选 2% -10% 的每种金属。

[0094] 所述金属可以金属形式存在或者以衍生物 (尤其是氧化物、卤化物或卤氧化物) 的形式存在。这些衍生物 (尤其是卤化物和氧化卤化物 (oxide halide)) 通过催化金属的活化获得。尽管金属的活化不是必要的, 但它是优选的。

[0095] 载体优选由铝例如氧化铝、活化的氧化铝或者铝衍生物制得。这些衍生物包括卤化铝和铝的氧化卤化物, 实例为文献 US 4, 902, 838 中所述的那些、或者通过活化获得的那些。

[0096] 催化剂可包括在已经历活化或未经过活化的载体上的活化或非活化形式的铬和镍。

[0097] 可参考文献 WO 2009/118628, 且特别是第 4 页第 30 行至第 7 页第 16 行的催化剂的描述, 所述文献在此引入作为参考。

[0098] 根据另一特别优选的实施方案, 催化剂还可为高比表面积 of Cr, 优选是未负载的。催化剂可包括少量的一种或多种助催化剂例如 Co、Zn、Mn、Mg 和 Ni 盐。一种优选的助催化剂是 Ni。另一优选的助催化剂是 Zn。另一优选的助催化剂是 Mg。所述具有高比表面积的基于 Cr 的催化剂的描述展示在文献 WO 2009/158321 的第 4 和 6 页中。

[0099] 本发明的方法优选是连续实施的, 从工业角度来看, 这是高度有利的。

[0100] 一般而言,所用的 HF 相对于有机化合物(烃和卤素衍生物)的摩尔比是 4:1-100:1 且优选 5:1-50:1。在例如 WO 2008/054781 和 WO 2008/040969 中教导了针对氟化反应的超化学计量比的使用。

[0101] 所述反应可在 0.1-10 巴的绝对压力、且优选 0.3-8 巴的绝对压力的压力下实施。

[0102] 所述反应可在 100-500℃、优选 200-450℃ 的温度下实施。反应器床的温度可基本上一致、或者可沿着物流而改变,或者升高或者降低。

[0103] 接触时间(催化剂体积除以入口处的反应物和其它化合物的总流速,根据反应压力和温度调节)典型地为 1-100 秒、优选 5-50 秒。

[0104] 还可提供氧化化合物、特别是氧气或氯气、优选氧气的供给,以延长催化剂的寿命。在所说明的实例中,氟化反应器 6 通过氧气供给管线 5 供给氧气。

[0105] 氧气相对于有机化合物的摩尔比优选为 0.005-2 且更优选为 0.01-1.5。氧气可以几乎纯的形式、或者以空气的形式、或者以氮气/氧气混合物的形式引入。

[0106] 还可使用阻聚剂以延长催化剂的寿命,典型地以约 50-1000ppm、更优选 100-500ppm 的浓度。其可特别地选自对-甲氧基苯酚、叔-戊基苯酚、苧烯、d,1-苧烯、醌、氢醌、环氧化物、胺以及它们的混合物。优选对-甲氧基苯酚或叔-戊基苯酚。阻聚剂的共进料(图中未示出)可使得能够控制氯烯烃的聚合并特别地由此延长催化剂的寿命,这描述在文献 US 5,714,651 中,所述文献在此引入作为参考。

[0107] 由氟化反应获得的物流的处理

[0108] 在连接于氟化反应器 6 的出口处的用于反应气体的管线 7 中收取由所述反应获得的物流。通过冷却并部分凝结的工具 8(例如交换器和节能器)使该物流冷却并部分凝结,所述冷却并部分凝结的工具 8 通过用于反应气体的管线 7 供给。

[0109] 冷却并部分凝结后的物流的温度为 -50 ~ 100℃、优选 -40 ~ 80℃。所选的温度取决于所用的压力(从真空到约 8 巴的绝对压力)。

[0110] 用于输送部分凝结的物流的管线 9 连接在冷却并部分凝结的工具 8 的出口处。在由所述反应获得的物流的冷却和其部分凝结后,其由该管线输送。

[0111] 用于输送部分凝结的物流的管线 9 供给分液瓶 10,分液瓶 10 允许所述部分凝结的物流分离成气态部分和液体部分。分液瓶 10 是能够使气体与液体物理分离的水平或垂直的储存器,优选没有能量输入。

[0112] 在分液瓶 10 的底部处收取液体部分并通过用于取出液体部分的管线 18 进行收集。

[0113] 在分液瓶 10 的顶部处收取气态部分并通过用于取出气态部分的管线 11、13 进行收集。

[0114] 气态部分优选占物流的 25% -60%,且液相优选占物流的 40% -75%,以质量比计。

[0115] 加热工具 12 设置在用于取出气态部分的管线 11、13 上,以便重新加热气态部分并从而防止在后续的压缩期间的任何凝结。

[0116] 所述用于取出气态部分的管线 11、13 供给压缩机 14。所述压缩机由耐蚀材料例如 316L 不锈钢、Hastelloy®或Inconel®制造。

[0117] 在压缩机 14 的出口处,压力优选为 5-40 巴的绝对压力、且更优选 7-25 巴的绝对

压力。

[0118] 通过连接在压缩机 14 的出口处的用于供给经压缩的气态部分的管线 15、17,对经压缩的气态部分进行收集。冷却工具 16 可设置在用于供给经压缩的气态部分的管线 15、17 上,目的是在分离和纯化步骤之前冷却并可能地部分凝结经压缩的气态部分。

[0119] 经压缩的气态部分优选这样冷却至 $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0120] 所述用于取出液体部分的管线 18 通向泵 19。该泵 19 允许液体部分通过用于供给经压缩的液体部分的管线 20 输送到分离和纯化工具。

[0121] 用于对由反应获得的物流进行分离和纯化的工具主要包括蒸馏工具。

[0122] 所述蒸馏工具优选在 5-40 巴的绝对压力、且更优选 7-25 巴的绝对压力下操作。

[0123] 在所说明的实施方案中,所述蒸馏工具包括第一蒸馏塔 21 和第二蒸馏塔 23。

[0124] 每个蒸馏塔以本身已知的方式装配有底部再沸器以及在顶部的用于凝结和回流的系统。

[0125] 以由反应获得的物流供给第一蒸馏塔 21。所述经压缩的液体部分(通过用于供给经压缩的液体部分的管线 20 进料)和所述经压缩的气态部分(通过用于供给经压缩的气态部分的管线 15、17 进料)优选在不同的水平处供给第一蒸馏塔 21,特别是根据它们的各自组成。

[0126] 第一蒸馏塔 21 的作用是分离一方面的 HCl 和 HF0-1234yf,和另一方面的 HF 和(氯化化和/或氟化的)有机化合物。

[0127] 因此,用于取出中间体物流的管线 22 连接在第一蒸馏塔 21 的顶部处,而且,用于取出未反应的氟化氢的管线 1 连接在第一蒸馏塔 21 的底部处。

[0128] 在用于取出中间体物流的管线 22 中所输送的中间体物流主要包含 HCl、HF0-1234yf、以及轻质化合物,即氮气、氧气、一氧化碳、二氧化碳及其它含氧衍生物。其还可包含:得自氟化反应的 HFC-245cb,所述 HFC-245cb 可随后再循环回氟化反应器;以及少量的 HF,与共沸物的存在有关。

[0129] 在用于取出未反应的氟化氢的管线 1 中所输送的在此称作“未反应的氟化氢物流”的物流不但包含 HF 而且包含其它的氯化化和/或氟化有机化合物,例如,作为得自副反应的有机化合物或反应中间体的 HCF0-1233xf 和 HFC-245cb。

[0130] 将该未反应的氟化氢物流再循环回氟化反应器 6。加热工具 3(例如交换器和节能器)设置在所述用于取出未反应的氟化氢的管线 1 上,以便在所述物流进入到氟化反应器 6 之前对其进行重新加热并使其蒸发。

[0131] 用于供给氢卤烃的管线 4、用于供给 HF 的管线 2 和/或用于供给氧气的管线 5 可例如在加热工具 3 的上游和/或下游连接到所述用于取出未反应的氟化氢的管线 1,以使氟化反应器 6 通过单一的管道供给。或者,氟化反应器 6 可在不同的位置处由相应的管线供给。还可提供用于从氟化反应器 6 的出口直接再循环回氟化反应器 6 的入口(或者其入口之一)的管线,所述管线具有适当的工具,例如加热工具、冷却工具和/或压缩工具。

[0132] 可在加热工具 3 和冷却并部分凝结的工具 8 之间设置能量耦合系统,以便将在由反应获得的气态物流的冷却和部分凝结过程中收取的热能重新用于在氟化反应器 6 的入口处所述物流的加热和蒸发。

[0133] 中间体物流在第二蒸馏塔 23 中经历分离,以便一方面收取感兴趣的 HF0-1234yf

产物,且另一方面收取 HCl 和轻质化合物。为此目的,通过用于取出中间体物流的管线 22 在入口处供给第二蒸馏塔 23。在该第二蒸馏塔 23 的出口处,用于取出氢氯酸的管线 24 连接在顶部且用于取出 2,3,3,3-四氟丙烯的管线 25 连接在底部。

[0134] 在底部收取的 HF0-1234yf 物流可包含 HFC-245cb 以及少量的 HF。

[0135] 在顶部收取的 HCl 物流通常还包含轻质化合物 O₂、N₂、CO₂ 和 CO(和 / 或其它含氧衍生物)。

[0136] 如果必要的话,可采用 HF0-1234yf 物流的进一步纯化步骤,所述步骤基于例如洗涤、萃取、倾析、蒸馏、或者这些操作的组合。

[0137] 优选地,将 HF 以及在这些进一步的步骤期间收取的不同于 HF0-1234yf 的氯化或氟化有机化合物再循环回氟化反应器 6(未示出)。

[0138] 由反应获得的物流的处理的第二实施方案示于图 2 中。根据该变型,第一蒸馏塔 21 的作用是分离一方面的 HCl,和另一方面的 HF0-1234yf、HF 以及(氯化 and / 或氟化的)有机化合物。

[0139] 因此,用于取出中间体物流的管线 27 连接在第一蒸馏塔 21 的底部,而且,用于取出氢氯酸的管线 26 连接在第一蒸馏塔 21 的顶部。

[0140] 在顶部收取的 HCl 物流通常还包含轻质化合物 O₂、N₂、CO₂ 和 CO(和 / 或其它含氧衍生物)。

[0141] 在用于取出中间体物流的管线 27 中所输送的中间体物流主要包含 HF0-1234yf、HF、以及其它氯化 and / 或氟化的有机化合物,例如, HFC-245cb 或 HCF0-1233xf。

[0142] 中间体物流在第二蒸馏塔 23 中经历分离,以便一方面收取感兴趣的 HF0-1234yf 产物,且另一方面收取其它的氯化 and / 或氟化有机化合物。为此目的,通过用于取出中间体物流的管线 27 在入口处供给第二蒸馏塔 23。在该第二蒸馏塔 23 的出口处,用于取出 2,3,3,3-四氟丙烯的管线 28 连接在顶部,而且,用于取出未反应的氟化氢物流的管线 29 连接在底部。

[0143] 在顶部收取的 HF0-1234yf 物流可包含 HFC-245cb 以及少量的 HF。

[0144] 在用于取出未反应的氟化氢的管线 29 中所输送的未反应的氟化氢物流不仅包含 HF,而且包含其它的氯化 and / 或氟化有机化合物,例如, HCF0-1233xf 和 HFC-245cb,它们是氟化反应中的中间体或者得自副反应的有机化合物(就像第一实施方案一样)。以与第一实施方案相同的方式,将所述物流再循环回氟化反应器 6。

[0145] 在本发明的众多可能的变型中,可特别提及以多个并联或串联操作的设备项目(items of equipment)替代单个设备项目的可能性,所述多个并联或串联操作的设备项目例如许多氟化反应器、和 / 或许多第一蒸馏塔、和 / 或许多第二蒸馏塔。相应地调整连接不同设备项目的管线。

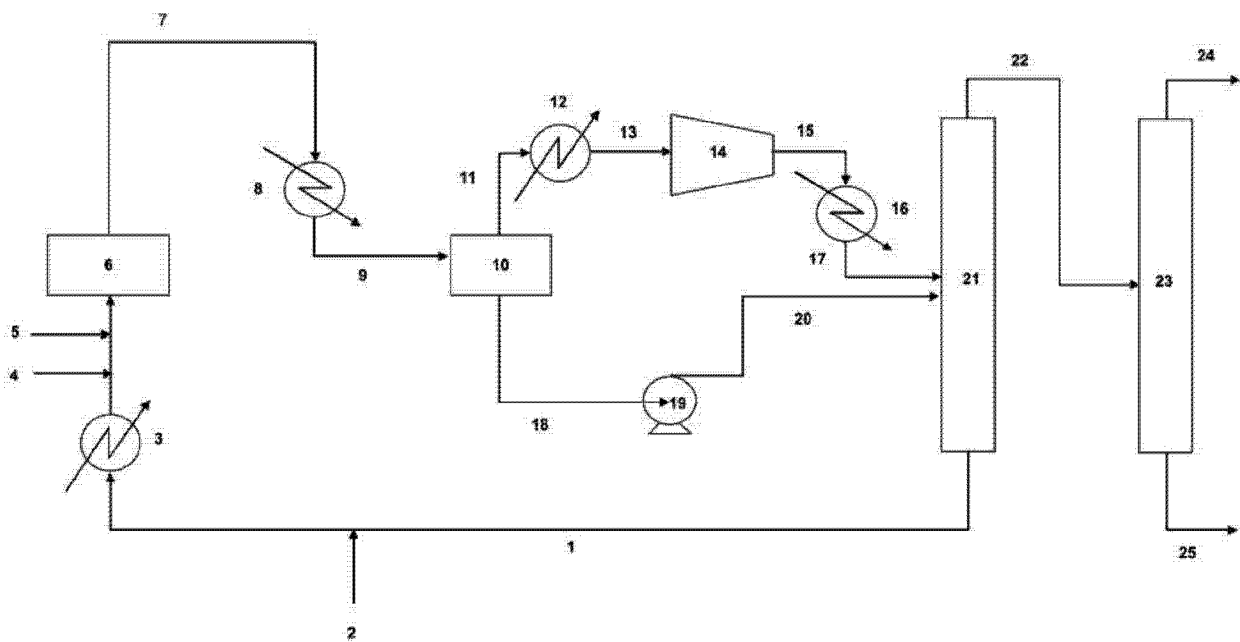


图 1

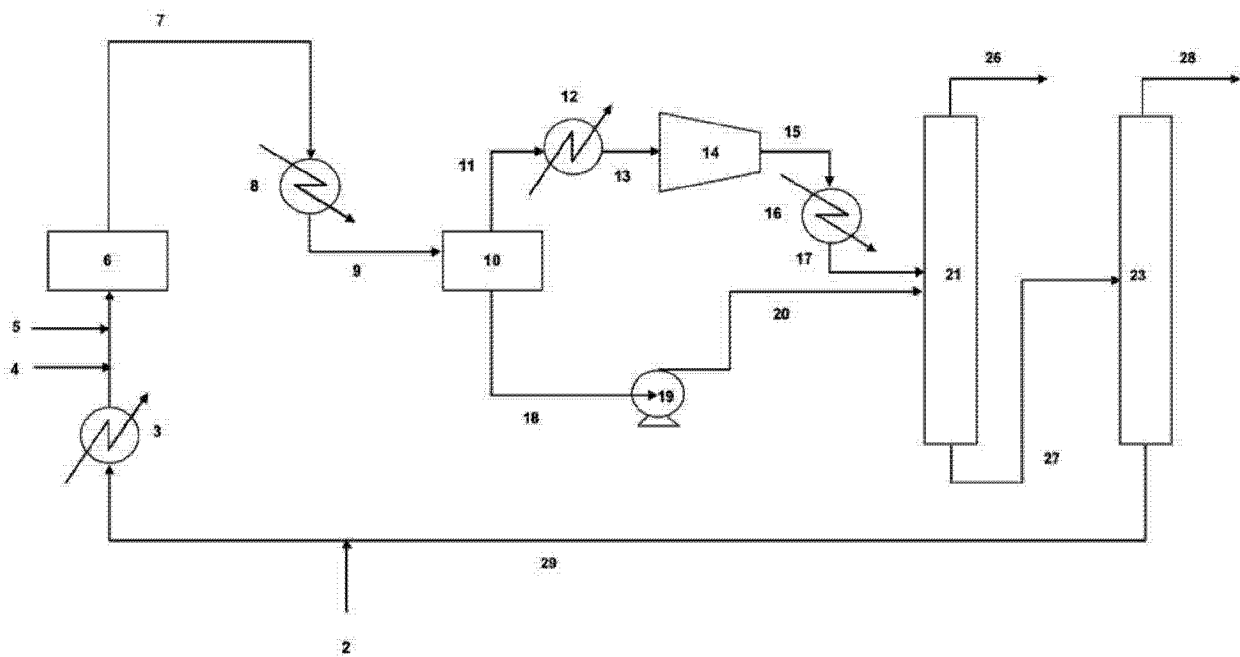


图 2