



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103052614 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 17

(21) 申请号 201180041582. 2

C07C 19/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 22

B01J 27/135 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 35/12 (2006. 01)

12/825, 040 2010. 06. 28 US

C07C 21/18 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 02. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/041395 2011. 06. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02012/009114 EN 2012. 01. 19

(71) 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 R. C. 约翰逊 D. C. 默克尔

(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 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 17/087 (2006. 01)

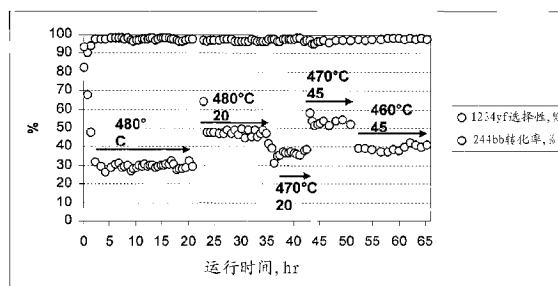
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

(54) 发明名称

延长氢氟化过程中的催化剂寿命的方法

(57) 摘要

本发明提供了通过使 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)与氟化氢在氟化催化剂存在下反应来制造 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb)的改进的方法,其中通过使用高纯度 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf),可以避免添加氧化剂(通常为氯)来使催化剂保持活性的需求。HCFC-244bb 随后用作 2,3,3,3-四氟丙烯-1 (HF0-1234yf) 制造中的中间体。



条件: 进料 95GC% 244bb/3.1GC% 1233xf/0.35GC% 245cb;
2.0 L 的 10wt% CsCl/90 wt% MgF₂ 催化剂; 1.0 lb/hr 进料速率

1. 制造 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的方法,包括在不存在氧化剂的情况下使包含基本纯的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯有机组分的进料与氟化氢和氟化催化剂反应。

2. 权利要求 1 的方法,其中通过如下方法制造所述基本纯的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯有机组分,该方法包括使 1,1,2,3-四氯丙烯和 / 或 1,1,1,2,3-四氯丙烷氟化并从中间物流中分离 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述中间物流包含 2-氯-3,3,3-三氟丙烯和一种或多种反应杂质。

4. 权利要求 3 的方法,其中至少一种杂质是 2,3-二氯-3,3-三氟丙烯。

5. 权利要求 1 的方法,其中给料入所述反应的氟化氢与基本纯的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯有机组分的摩尔比为至少 1:1 至大约 50:1。

6. 权利要求 1 的方法,其中氟化催化剂是液相催化剂,选自卤化锑、卤化锡、卤化钽、卤化钛、卤化铌和卤化钼、卤化铁、氟化的卤化铬、氟化的氧化铬、 SbCl_5 、 SbCl_3 、 SbF_5 、 SnCl_4 、 TaCl_5 、 TiCl_4 、 NbCl_5 、 MoCl_6 、 FeCl_3 、 CrF_3 、 Cr_2O_3 ; SbCl_5 的氟化物类、 SbCl_3 的氟化物类、 SnCl_4 的氟化物类、 TaCl_5 的氟化物类、 TiCl_4 的氟化物类、 NbCl_5 的氟化物类、 MoCl_6 的氟化物类、 FeCl_3 的氟化物类、 Cr_2O_3 的氟化物类及它们的组合。

7. 权利要求 1 的方法,其中氟化催化剂是气相催化剂,选自浸渍在碳上的 SbCl_5 、浸渍在 Al_2O_3 上的 SbCl_5 及它们的组合。

8. 权利要求 1 的方法,其中在大约 30°C 至大约 200°C 的温度下进行所述反应。

9. 权利要求 1 的方法,其中在大约 5 psia 至大约 200 psia 的压力下进行所述反应。

10. 制造 2,3,3,3-四氟丙烯的方法,其包括:

(i) 在不存在氧化剂的情况下使包含基本纯的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯有机组分的进料与氟化氢和氟化催化剂反应产生 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷;和

(ii) 在有效产生 2,3,3,3-四氟丙烯的条件下使 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷脱卤化氢。

11. 制造 2,3,3,3-四氟丙烯的方法,其包括:

(i) 使 1,1,2,3-四氯丙烯和 / 或 1,1,1,2,3-四氯丙烷氟化以产生包含 2-氯-3,3,3-三氟丙烯和一种或多种杂质的中间物流;

(ii) 从中间物流中分离 2-氯-3,3,3-三氟丙烯以形成基本纯的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯;

(iii) 在不存在氧化剂的情况下使包含基本纯的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯有机组分的进料与氟化氢和氟化催化剂反应产生 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷;和

(iv) 在有效产生 2,3,3,3-四氟丙烯的条件下使 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷脱卤化氢。

延长氢氟化过程中的催化剂寿命的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请是 2009 年 7 月 30 日提交的美国申请序号 12/512,955 的部分继续申请案,该美国申请要求 2008 年 8 月 8 日提交的美国临时申请号 61/087,206 的优先权,两者的内容都经此引用并入本文。

发明领域

[0002] 本发明大体上涉及通过使催化剂的化合价保持活性状态来延长不饱和材料的氢氟化过程中的催化剂寿命的方法。

[0003] 发明背景

基于氟碳化合物的流体在工业上已广泛用于许多用途,包括制冷剂、气溶胶推进剂、发泡剂、传热介质和气体电介质。由于与这些流体中一些的使用相关的可疑的环境问题,包括相对较高的臭氧消耗和全球变暖潜势,很关注开发用于此类用途的更环保材料。

[0004] 具有零臭氧消耗和低全球变暖潜势的四氟丙烯已确定为可能满足这种需求。但是,这类化学品的毒性、沸点和其它物理性质随异构体不同变化很大。具有有价值的性质的一种四氟丙烯是 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。已发现 HFO-1234yf 是有效的制冷剂、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、微粒脱除流体、载液、抛光研磨剂、置换干燥剂和动力循环工作液。

[0005] 仍然需要用于制造这样的四氟丙烯,特别是 2,3,3,3-四氟丙烯,的新颖和成本有效的制造方法。使用易得原材料的 HFO-1234yf 连续制造方法是有利的。由于现有技术的方法缺乏一个或多个这些期望的特征,需要更有利的途径,尤其是适于大规模制造的那些。

[0006] 在本发明中解决了各个这些需要。

[0007] 发明概述

本发明大体上涉及通过改进其工艺中间体 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的制造来制造 2,3,3,3-四氟丙烯的改进的方法。本发明更具体地提供通过使基本纯的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯与氟化氢在氟化催化剂存在下反应且不需要连续或间歇的催化剂再生的制造 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的方法。

[0008] 2-氯-3,3,3-三氟丙烯中间进料通常含有氟化不足的中间体和有机杂质,如 2,3-二氯-3,3,3-三氟丙烯。更具体地,在通过 1,1,2,3-四氯丙烯(HCC-1230xa)和/或 1,1,1,2,3-四氯丙烷(HCC-240db)的氟化制造 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的反应中,该反应通常不会完全进展至形成 2-氯-3,3,3-三氟丙烯。使用另一反应方法产生 2,3-二氯-3,3,3-三氟丙烯作为中间体。本发明人已经发现,这种杂质的存在使 2-氯-3,3,3-三氟丙烯转化成 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的过程中造成催化剂逐渐失活。为了对抗这样的退化(degrade),可以添加氯或其它类似氧化剂来使催化剂保持活性。这因此提高了与所需产物 2,3,3,3-四氟丙烯的生产相关的成本。

[0009] 但是,意外地发现,只要以有机物计 2-氯-3,3,3-三氟丙烯具有足够高的纯度,则不需要添加氯。这具有消除氧化剂成本、添加氧化剂所需的所有设备、分离未反应氧化

剂的成本和处置由氧化剂生成的任何不想要的副产物的成本的益处。最后,它还改善了与 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯生产相关的成本。

[0010] 相应地,在一个非限制性实施方案中,本发明涉及通过使基本纯的 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯在不存在氧化剂的情况下与氟化氢和氟化催化剂反应来制造 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的方法。基本纯的 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯包含至少 99% 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯的组合物或如本文中另行定义。其还可以任意量包含可任选用作反应共进料的无机底物,例如氟化氢、氯化氢等。

[0011] 用于制造 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯的原材料可包括已知的任何这样的材料。如上提供,这样的原材料例如可包括 1, 1, 2, 3- 四氯丙烯和 / 或 1, 1, 1, 2, 3- 四氯丙烷,其中通过氟化这两种反应物之一或两者来制造 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯。所得中间物流包含产物 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯和一种或多种杂质,如 2, 3- 二氯 -3, 3- 三氟丙烯。然后由该中间物流通过使用已知分离技术(如蒸馏)分离目标化合物来获得以有机物计基本纯的 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯。

[0012] 可以在液相或气相中连续或间歇实施该方法。给料入该反应的氟化氢与基本纯的 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯的优选但非限制性的摩尔比为至少 1:1 至大约 50:1。该反应可以在大约 30°C 至大约 200°C 的温度和大约 5 psia 至大约 200 psia 的压力下进行。

[0013] 氟化催化剂可选自本体 (bulk) 或负载形式的金属卤化物、卤化的金属氧化物、中性金属、金属合金、活性炭,或它们的组合。在一个实施方案中,该氟化催化剂是液相催化剂,其选自卤化锑、卤化锡、卤化钽、卤化钛、卤化铌和卤化钼、卤化铁、氟化的卤化铬、氟化的氧化铬、 SbCl_5 、 SbCl_3 、 SbF_5 、 SnCl_4 、 TaCl_5 、 TiCl_4 、 NbCl_5 、 MoCl_6 、 FeCl_3 、 CrF_3 、 Cr_2O_3 ; SbCl_5 的氟化物类、 SbCl_3 的氟化物类、 SnCl_4 的氟化物类、 TaCl_5 的氟化物类、 TiCl_4 的氟化物类、 NbCl_5 的氟化物类、 MoCl_6 的氟化物类、 FeCl_3 的氟化物类、 Cr_2O_3 的氟化物类或它们的组合。在另一实施方案中,氟化催化剂是气相催化剂,其选自 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 / 碳、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ 或它们的组合。

[0014] 在另一实施方案中,本发明涉及通过首先使以有机物计基本纯的 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯在不存在氧化剂的情况下与氟化氢和氟化催化剂反应产生 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和然后在有效产生 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的条件下使 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷脱卤化氢来制造 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法。

[0015] 以有机物计基本纯的 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯包含至少 99% 的 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯或如本文中另行定义。其还可以任意量包含可任选用作反应共进料的无机底物,例如氟化氢、氯化氢等。

[0016] 用于制造 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯的原材料还可包括已知的任何其它这样的材料。例如,这样的原材料可包括 1, 1, 2, 3- 四氯丙烯和 / 或 1, 1, 1, 2, 3- 四氯丙烷,其中通过氟化这两种反应物之一或两者来制造 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯。所得中间物流包含产物 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯和一种或多种杂质,如 2, 3- 二氯 -3, 3- 三氟丙烯。然后由该中间物流通过使用已知分离技术(如蒸馏)分离目标化合物来获得基本纯的 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯。

[0017] 在再一实施方案中,本发明涉及通过氟化 1, 1, 2, 3- 四氯丙烯和 / 或 1, 1, 1, 2, 3- 四氯丙烷以产生包含 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯和一种或多种杂质的中间物流来

制造 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法。然后从中间物流中分离 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯以形成以有机物计基本纯的 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯的组合物, 其在不存在氧化剂的情况下与氟化氢和氟化催化剂反应产生 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷。该产物然后在有效产生 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的条件下脱卤化氢。

[0018] 本领域普通技术人员根据本文提供的公开内容容易得出另外的实施方案和优点。

[0019] 附图简述

图 1 显示了使用 95 GC%, 244bb/3.1GC%, 1233xf/0.35GC% 245cb 的进料; 和 2.0 L 的 10wt% CsCl/90wt% MgF₂ 催化剂在 1.0 lb/hr 进料速率下的 HF0-1234yf 选择性和 HCFC-244bb 转化率。

[0020] 发明详述

本发明大体上涉及延长不饱和材料的氢氟化过程中的催化剂寿命和降低对连续或间歇的催化剂再生的需求的方法。本发明特别涉及通过改进反应中间体 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷 (HCFC-244bb) 的制造来制造 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HCFC-1234yf) 的改进的方法。特别地通过首先提纯有机反应物 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯 (HCF0-1233xf) 来改进制造。这种底物随后在氟化催化剂存在下与氟化氢反应形成 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷 (HCFC-244b)。

[0021] 如美国专利申请 2010/0036179 号中所述, 其内容经此引用并入本文, 制造 2- 氯 -1, 1, 1, 2- 四氟丙烷 (HCFC-244bb) 的一种方法要求使 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯 (HCF0-1233xf) 与氟化氢在氟化催化剂存在下反应。该氟化物跨 HCF0-1233xf 起始试剂中的双键加成, 最终产生卤代烷中间体。HCFC-244bb 随后用作 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf) 制造中的起始试剂, 这如美国申请 20070007488、20070197842 和 20090240090 中所述是本领域中公知的; 它们的说明书经此引用并入本文。

[0022] 在制备 HCF0-1233xf 的方法中, 用氟化氢使前体试剂氟化。这可以例如通过借助 HF 使 1, 1, 2, 3- 四氯丙烯 (HCC-1230xa) 和 / 或 1, 1, 1, 2, 3- 四氯丙烷 (HCC-240db) 气相或液相催化氟化产生 HCF0-1233xf 来进行。此类前体的反应产物包括 HCF0-1233xf、未反应的 HF、HCl 和其它副产物。

[0023] 一种类型的副产物包括由于该反应不会进行完全而产生的氟化不足的中间体和有机杂质 (例如 2, 3- 二氯 -3, 3- 三氟丙烯和结构相关的化合物)。无意受制于理论, 据信这样的有机杂质在 HCF0-1233xf 共进料内的存在造成转化为 HCFC-244bb 的过程中的催化剂退化。为了对抗这样的退化, 将连续或间歇添加的氯或类似氧化剂作为共进料加入以使催化剂保持活性。但是, 意外地发现, 只要 HCF0-1233xf 具有足够高的有机纯度, 即从进料中除去其它有机杂质, 则不需要这种添加。这具有消除氧化剂成本、添加氧化剂所需的所有设备、分离未反应氧化剂的成本和处置由氧化剂生成的任何不想要的副产物的成本的益处。

[0024] 本文所用的以有机物计的“充足纯度”或“足够高的纯度”或“高纯度”是指在转化为 HCFC-244bb 的过程中不会降低催化剂活性的任意量的纯化 HCF0-1233xf。在一个实施方案中, HCF0-1233xf 占该组合物的有机部分的大于 99%。这种进料还可以任意量或重量百分比包含可任选用作反应共进料的无机底物, 例如氟化氢、氯化氢等。

[0025] 可以使用本领域中已知的任何方法制造 HCF0-1233xf。例如, 在将无水 HF 给料入反应器的同时将反应器预热至氟化反应温度。1, 1, 2, 3- 四氯丙烯 (HCC-1230xa) 和 / 或 1, 1, 1, 2, 3- 四氯丙烷 (HCC-240db) 作为起始试剂与在任何便利的温度和压力下的氟化氢

一起给料入反应器中。在优选的非限制性实施方案中,在进入反应器之前将 HCC-1230xa 或 HCC-240db 中任一或两者与 HF 预气化或预热至大约 30°C 至大约 300°C 的温度。在另一实施方案中, HCC-1230xa 或 HCC-240db 与 HF 在反应器中气化。在任一情况下,然后将 HF 和 HCC-1230xa 或 HCC-240db 进料调节至所需摩尔比。HF 与 HCC-1230xa 或 HCC-240db 的摩尔比优选为大约 3:1 至大约 100:1;更优选大约 4:1 至大约 50:1,最优选大约 5:1 至大约 20:1。

[0026] 在大约 80°C 至大约 400°C;更优选大约 100°C 至大约 350°C,最优选大约 200°C 至大约 330°C 的优选温度下进行气相氟化反应。反应器压力不重要并可以为超大气压、大气压或真空。真空压力可以为大约 5 托 (0.0966 psig) 至大约 760 托 (14.69 psig)。在气相氟化反应的过程中,使 HCC-1230xa 或 HCC-240db 与 HF 在气相中在氟化催化剂存在下反应。使反应物蒸气接触氟化催化剂大约 1 至 120 秒或更优选大约 1 至 20 秒。对本发明而言,“接触时间”是假设催化剂床为 100% 空隙 (void),气态反应物流过催化剂床所需的时间。

[0027] 在该优选实施方案中,工艺流向下流过催化剂床。在每次使用之前,优选将催化剂干燥、预处理和活化。也可以有利地在长期使用后在反应器中定期再生催化剂。可以通过在氮气或其它惰性气体流中将该催化剂加热至大约 250°C 至大约 430°C 来进行预处理。可随后通过借助用大大过量的氮气稀释的 HF 流处理来活化催化剂以获得高催化剂活性。可以通过本领域中已知的任何方式,例如使用氧化剂如 O₂ 或氯,来实现催化剂的再生。例如,取决于反应器的尺寸,使空气或用氮气稀释的空气在大约 100°C 至大约 400°C,优选大约 200°C 至大约 375°C 的温度下流过催化剂大约 8 小时至大约 3 天。

[0028] 可以从包含 HCF0-1233xf、未反应的原材料、部分氟化的中间体和副产物(例如 HCl 和 2,3-二氯-3,3-三氟丙烯)的氟化产物混合物中回收 HCF0-1233xf。回收方法可包括本领域中公知的化合物分离方法之一或组合。在一个非限制性实施方案中,在蒸馏塔中作为馏出物材料回收 HCF0-1233xf、一些未反应的 HF、和 HCl,同时从塔底回收未反应的有机原材料、部分氟化的中间体和副产物以及一些未反应的 HF 并再循环回氟化反应器供进一步反应。这种方法可以在标准蒸馏塔中在小于大约 300 psig,优选小于大约 200 psig,最优选小于 150 psig 的压力下进行。蒸馏塔的压力内在地决定了蒸馏操作温度。用于回收 HCF0-1233xf、一些未反应的 HF、和 HCl 的蒸馏塔可以在大约 -40°C 至大约 100°C,优选大约 -40°C 至大约 75°C 的温度下操作。任选地可以采用二次蒸馏,其中馏出物部分包含基本所有 HCl。塔底物包含足够高纯度的 HCF0-1233xf 和 HF。可任选地在进入 HCFC-244bb 液相氟化反应器之前从该物流中除去 HF。可通过本领域中已知的方式,包括用硫酸、水吸收或与苛性碱溶液反应,从该物流中除去 HF。

[0029] 纯化的 HCF0-1233xf 可随后使用标准转化技术转化成 HCFC-244bb。在实践中,在加热反应器之前在氟化反应器中装入催化剂。然后,在反应器达到所需温度后将 HF、HCl 和基本纯的 HCF0-1233xf 给料入反应器。在本发明中可以使用适用于氟化反应的任何反应器。该反应器优选由耐 HF 的腐蚀效应的材料构成,如 Hastelloy-C、Inconel、Monel 和含氟聚合物衬里的容器。这样的液相氟化反应器是本领域中公知的。

[0030] 本发明的方法可以间歇或连续模式进行。在连续方法中,优选在反应器达到所需温度后将 HCF0-1233xf 和 HF 同时给料入反应器。氟化反应的温度和压力在间歇和连续操作模式中保持基本相同。停留时间或接触时间为大约 1 秒至大约 2 小时,优选大约 5 秒至

大约 1 小时,最优选大约 10 秒至大约 30 分钟不等。必须存在足量催化剂以在上述停留时间中实现氟化。在连续操作模式中,从反应器中连续除去 HF 和 HCFC-244bb。

[0031] 在该优选实施方案中,在大约 30°C 至大约 200°C,更优选大约 50°C 至大约 150°C,更进一步优选大约 75°C 至大约 125°C 的温度下进行该反应。取决于反应所需温度和所涉材料的挥发性,液相氟化反应在反应器中在压力下进行。该压力可以取决于温度、所用氟化氢的量和 HCF0-1233xf 的转化率而不同。方便的操作压力为大约 5 psia 至大约 200 psia,优选 30 至大约 175 psia,最优选大约 60 psia 至大约 150 psia。

[0032] 在本发明中可以使用任何液相氟化催化剂。非穷举的列表包括路易斯酸、过渡金属卤化物、过渡金属氧化物、第 IVb 族金属卤化物、第 Vb 族金属卤化物或它们的组合。液相氟化催化剂的非穷举的实例是卤化锑、卤化锡、卤化钽、卤化钛、卤化铌和卤化钼、卤化铁、氟化的卤化铬、氟化的氧化铬或它们的组合。液相氟化催化剂的具体非穷举的实例是 SbCl_5 、 SbCl_3 、 SbF_5 、 SnCl_4 、 TaCl_5 、 TiCl_4 、 NbCl_5 、 MoCl_6 、 FeCl_3 ; SbCl_5 的氟化物类、 SbCl_3 的氟化物类、 SnCl_4 的氟化物类、 TaCl_5 的氟化物类、 TiCl_4 的氟化物类、 NbCl_5 的氟化物类、 MoCl_6 的氟化物类、 FeCl_3 的氟化物类或它们的组合。 SbCl_5 催化剂是优选的,尽管不限制本发明。

[0033] 可选择地,可以使用气相方法进行这种反应,其中反应器中填充有气相(固体)氟化催化剂。在这种方法中可以使用本领域中已知的任何氟化催化剂。特别有用的,尽管不限制本发明,是其中 SbCl_5 浸渍在碳上和其中 SbCl_5 浸渍在 Al_2O_3 上的气相催化剂。

[0034] 在一个非限制性实施方案中,该催化剂是卤化锑。卤化锑必须主要以五价态供应以使其保持活性。随着连续卤素交换反应的进行,这种价态逐渐退化成三价态。强氧化剂,如元素氯,的添加之前被认为是使催化剂保持活性所必须的。在卤素交换中,在 HF 与五价锑(Sb^{+V})之间形成了络合物;这种络合物又与有机结构部分上的 C-Cl 键相互作用,产生 C-F 有机键(在热力学上更有利)和 $\text{Sb}^V\text{-HCl}$ 络合物;HCl 会从该络合物中快速解耦,形成为气态副产物。 Sb^{+V} 在大约 97% 的这些相互作用中保持可用于形成另一活性 $\text{Sb}^{+V}\text{-HF}$ 络合物,但在大约 3% 的这些相互作用中,其退化成 Sb^{+III} 态,其不会络合或没有催化活性。本发明表明, Sb^{+V} 催化剂的存在促进了该反应,但如果该进料具有充足纯度以致不含发生卤素交换反应机理的材料,则该催化剂不会退化成无活性的 Sb^{+III} 形式。

[0035] 在该优选实施方案中,以 HCF0-1233xf 的摩尔百分比计催化剂以大约 2% 至大约 80%,优选大约 5% 至大约 50%,最优选大约 10% 至大约 20% 的量存在。纯度为至少 98% 的氟化催化剂是优选的。

[0036] 基于反应化学计量,所需的 HF 与 HCF0-1233xf 的摩尔比至少等于起始有机材料中的双键数并优选过量存在。在该优选实施方案中,HF 与 HCF0-1233xf 的摩尔比为至少大约 1:1 至大约 50:1,更优选大约 1:1 至大约 30:1,最优选大约 2:1 至大约 15:1。HF 中的任何水会与催化剂反应并使催化剂失活。因此基本无水的 HF 是优选的。“基本无水”是指 HF 含有少于大约 0.03 重量% 水,优选含有少于大约 0.01 重量% 水。但是,本领域普通技术人员会认识到,可以通过提高所用催化剂的量来补偿催化剂中水的存在。适用于该反应的 HF 可购自 Morristown, N. J 的 Honeywell International Inc.。

[0037] 所得 HCFC-244bb 以及 HF 可经由本领域中已知的任何分离或提纯方法,如中和及蒸馏,从反应混合物中回收。HCFC-244bb 可以纯形式、部分纯形式或不纯形式使用,以来自 HCFC-244bb 制造步骤的整个流出物作为 2,3,3,3- 四氟丙烯 HF0-1234yf 制造中的中间体。

[0038] 为了制造 HF0-1234yf, 将 HCFC-244bb 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、氩气等一起给料。在优选但非限制性的实施方案中, HCFC-244bb 在进入反应器之前预气化或预加热。可选择地, HCFC-244bb 在反应器内气化。可用的反应温度可以为大约 100℃ 至大约 700℃。优选温度可以为大约 150℃ 至大约 600℃, 更优选的温度可以为大约 200℃ 至大约 550℃。可以在大气压、超大气压或真空下进行该反应。真空压力可以为大约 5 托 (0.0966 psig) 至大约 760 托 (14.69 psig)。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。

[0039] HCFC-244bb 到 HF0-1234yf 的转化率为至少大约 10%, 更优选至少大约 20%, 更进一步优选至少大约 30%。在这样的实施方案中, 对 HF0-1234yf 的选择性优选为至少大约 70%, 更优选至少大约 85%, 更优选至少大约 95%。

[0040] 在该优选实施方案中, 工艺流向下或向上流过催化剂床。也可以有利地在长期使用后在反应器中定期再生催化剂。可以通过本领域中已知的任何方式, 例如使用氧化剂如 O_2 或氯, 来实现催化剂的再生。例如, 取决于反应器的尺寸, 使空气或用氮气稀释的空气在大约 100℃ 至大约 400℃, 优选大约 200℃ 至大约 375℃ 的温度下流过催化剂大约 0.5 小时至大约 3 天。

[0041] 通常, 可以对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物流出物, 进行处理以实现所需程度的分离和 / 或进行其它处理。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, 如吸收、中和及蒸馏, 从反应混合物中回收反应产物的一部分或基本上所有的这些组分。未反应的 HCFC-244bb 预计可以完全或部分再循环以改善所需 $CF_3CF=CH_2$ (HF0-1234yf) 的总收率。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, 其中氯化氢被从馏出物中除去。

[0042] 可选择地, 可以使用水或碱洗涤器回收或除去 HCl。在使用水萃取器时, HCl 作为水溶液除去。在使用苛性碱时, HCl 以水溶液中的氯化物盐形式从系统中除去。

[0043] 该催化剂可以是本体或负载形式的金属卤化物、卤化的金属氧化物、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。组分金属包括, 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那些, 特别是采用 HF、 F_2 、HCl、 Cl_2 、HBr、 Br_2 、HI 和 I_2 作为卤化源的那些。

[0044] 在中性即零价时, 使用金属、金属合金及它们的混合物。可用的金属包括, 但不限于, Pd、Pt、Rh、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Cr、Mn 和合金或混合物形式的前述金属的组合。该催化剂可以是负载型或非负载型的。

[0045] 金属合金的可用实例包括, 但不限于, SS 316、Monel 400、Inconel 825、Inconel 600 和 Inconel 625。

[0046] 在本发明的可选实施方案中,也可以通过使 HCFC-244bb 与强碱溶液,其包括但不限于 KOH、NaOH、Ca(OH)₂ 和 CaO,在升高的温度下反应来实现 HCFC-244bb 的脱卤化氢。在这种情况下,该苛性碱溶液的浓度为大约 2 重量%至大约 52 重量%,更优选大约 5 重量%至大约 50 重量%,最优选大约 10 重量%至大约 45 重量%。苛性碱/HCFC-244bb 摩尔比优选为大约 1:1 至大约 2:1;更优选大约 1.1:1 至大约 1.5:1,最优选大约 1.2:1 至大约 1.4:1。可以在大约 20℃至大约 100℃,更优选大约 30℃至大约 90℃,最优选大约 40℃至大约 80℃的温度下进行该反应。如上所述,可以在大气压、超大气压或真空下进行该反应。真空压力可以为大约 5 托 (0.0966 psig) 至大约 760 托 (14.69 psig)。此外,可任选使用溶剂或相转移催化剂,如 Aliquat 336 来帮助使有机化合物溶解在苛性碱溶液中。可以使用本领域中公知用于所述用途的溶剂实施这种任选步骤。此后,可以通过本领域中已知的任何方式,如通过萃取和优选蒸馏,从包含未反应的原材料和副产物的反应产物混合物中回收 HF0-1234yf。使 HF0-1234yf 和任何副产物的混合物流过蒸馏塔。例如,可优选在标准蒸馏塔中在大气压、超大气压或真空下进行蒸馏。该压力优选小于大约 300 psig,优选小于大约 200 psig,最优选小于 150 psig。蒸馏塔的压力内在地决定蒸馏操作温度。优选地,在如这一部分中所述的这类脱氯化氢实施方案中,HCFC-244bb 的转化率为至少大约 60%,更优选至少大约 75%,更进一步优选至少大约 90%。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 94%。

[0047] 在优选实施方案中,本发明涉及多步法,其中在通过用氟化氢使 1,1,2,3-四氯丙烯(HCC-1230xa)或 1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)气相氟化产生包含氟化氢和 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的物流来制造 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf)的在先工艺步骤后立即进行制造 HCFC-244bb 的上述方法。

[0048] 基于上述内容,本发明涉及制造 2,3,3,3-四氟丙烯的方法,其包括:

(i) 在不存在氧化剂的情况下,使基本纯的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯在氟化催化剂存在下与氟化氢反应产生包含 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的组合物,然后

(ii) 在有效产生 2,3,3,3-四氟丙烯的条件下使 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷脱卤化氢。

[0049] 在另一些实施方案中,本发明还提供制造 2,3,3,3-四氟丙烯的方法,其包括

a) 使 1,1,2,3-四氯丙烯(HCC-1230xa)和/或 1,1,1,2,3-五氯丙烷氟化以产生 2-氯-3,3,3-三氟丙烯和一种或多种有机杂质;

b) 将 2-氯-3,3,3-三氟丙烯与有机杂质分离以形成基本纯的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯;

b) 在不存在氧化剂的情况下使基本纯的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯与氟化氢和氟化催化剂反应产生包含 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的组合物;然后

c) 在有效产生 2,3,3,3-四氟丙烯的条件下使 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷脱卤化氢。

[0050] 下列非限制性实施例用于例证本发明。

实施例

[0051] 实施例 1

使用氟化的 SbCl₅ 作为氟化催化剂,进行 2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233xf) + HF → 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷 (HCFC-244bb) 的连续液相氟化。

[0052] 在该反应之前,将 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf)原材料[其此前由 1,1,2,3-四氯丙烯(HCC-1230xa)通过气相氢氟化反应制得]在多级蒸馏塔中在压力下蒸馏至超过 99% 的纯度。

[0053] 将 2230 克混合氯化锑(5 摩尔 SbCl_5 /1 摩尔 SbCl_3) 添加到配有催化剂洗提器(stripper)、2-英寸 ID (内径) 填充塔和冷凝器的 Teflon™- 衬里的液相反应器中(Teflon 是 E. I. duPont de Nemours & Co 的商标),其中冷凝器的功能是在该系统以连续反应模式操作时将夹带的催化剂、一些未反应的 HF 和一些未反应的 HCF0-1233xf 送回反应器。该反应器为 2.75-英寸 ID×36-英寸 L (长度) 并且未配备混合器/搅拌器。将该反应器加热至大约 85℃ -87℃。然后通过添加大约 700 克 HF 使该催化剂活化。通过催化剂的氟化生成的 HCl 使反应系统压力升至大约 100 psig,将其控制在此。接着启动连续气态 HF 进料。其通过汲取管以 1.1 lb/hr 的速率鼓泡入液体催化剂中,在已加入 1.0 lbs HF 时,也通过同一汲取管启动纯化 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的进料。以大约 1.0 lb/hr 的速率连续给料入纯化 HCF0-1233xf。HF 与 1233xf 的摩尔比为 7.1:1。使反应温度保持在 85℃ -87℃ 并使压力保持在 100 psig。反应产物(主要是 HCFC-244bb)与一些过量 HF 一起以共沸物形式离开催化剂洗提器。实验连续运行 120 小时。在该运行过程中 HCF0-1233xf 的平均转化率为 > 99% 且对 244bb 的选择性达到 98%。在这整个运行过程中,在第 6 小时后不加入氯 — 在现有运行过程(见对比例)中,必须每 3-4 小时间歇加氯。

[0054] 对比例

在相同设备中在相同操作条件下但是使用已类似制备但未经蒸馏或以其它方式提纯并含有有机杂质[主要是 2,3-二氯-3,3-二氟丙烯(HCF0-1232)] > 3% 的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf) 供料作为原材料进料的现有操作要求添加少量氯(通常每 3-4 小时操作 20-30 克);因为这种反应同时牵涉卤素交换反应和氟化氢加成反应机理。在不存在这些添加的情况下,催化剂的活性会逐渐下降,以致 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf)到 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb) 的转化率逐渐降低并最终完全停止。

[0055] 实施例 2

此实施例例示了 1,1,2,3-四氯丙烯 (TCP) + 3HF → 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf) + 3HCl 的连续气相氟化反应。用于该实验的氟化催化剂是氟化 Cr_2O_3 。

[0056] 使用由 N_2 、HF 和有机进料系统、进料气化器、过热器、4" ID Monel 反应器、酸洗涤器、干燥器和产物收集系统构成的连续气相氟化反应系统研究该反应。向反应器中加载 9415.2 克经预热的 Cr_2O_3 催化剂,这等于大约 6.5 升催化剂。然后在将反应器安装在恒温砂浴中后在 N_2 吹扫通过催化剂的条件下将反应器加热至大约 235℃ 的反应温度。该反应器处于大约 3 psig 压力。将 HF 进料作为 N_2 的共进料引入反应器(经由气化器和过热器)持续 15 分钟到 N_2 流停止。将 HF 流率调节至 1.4 lb/hr,然后开始将 1,1,2,3-四氯丙烯(TCP) 进料到反应器中(经由气化器和过热器)。在大约 15/1 的 HF/TCP 摩尔比下,将 TCP 的进料速率保持稳定在大约 0.8 lb/hr, HF 进料保持稳定在 1.4 lb/hr。一旦反应开始,催化剂床温度升至 250-260℃。在 250-260℃、3 psig 和上述进料速率下的接触时间计算为大约 16s。经 500 小时运行时间收集的材料的平均组成为大约 97.2 GC 面积% HCF0-1233xf、1.6 GC 面积% 244bb、0.6 GC 面积% HFC-245cb、0.4 GC 面积% 1232xf、0.1 GC 面积% HCFC-1223xd 和 0.08 GC 面积% HCF0-1231xf 和 0.02 GC 面积% 其它。在 500 小时后,在催化剂开始损失活

性时,随着对 HCF0-1233xf 的选择性降低,开始出现氟化不足的中间体 2,3-二氯-3,3-二氟丙烯(HCF0-1232xf)。在 650 小时运行时间后对 HCF0-1233xf 的选择性降至大约 83%时,由于催化剂活性损失而停止反应。在整个运行过程中 TCP 的转化率保持 > 99%。

[0057] 实施例 3

此实施例例示了 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb) → 2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf) + HCl 的连续气相脱氯化氢反应。用于该实验的脱氯化氢催化剂是 10wt%CsCl/90wt% MgF₂。

[0058] 使用配有 Monel 预热器(ID 1 英寸,长度 32 英寸)(其装有镍网以增强传热)的 Monel 反应器(ID 2 英寸,长度 32 英寸)将 HCFC-244bb 转化成 HF0-1234yf。该反应器装有 2.0 升粒状 10wt%CsCl/90wt% MgF₂ 脱氯化氢催化剂。在反应器顶部和底部放置镍网以负载催化剂。在反应器中心插入多点热电偶。催化剂在干 N₂ 流中在 480°C 温度下预处理 6 小时。然后将组成为 95GC% 244bb/3.1GC% 1233xf/ 0.35GC% 245cb 的进料以 1.0 lb/hr 速率引入反应器中。进料在进入反应器预热器之前气化。将蒸馏塔的塔底物排出并再循环到反应器中。进料速率保持恒定在 1.0 lbs/hr 并改变温度和压力。整个反应器的温度梯度决不超过 3-5°C。催化剂的生产率估计为 3 - 6 lbs/hr/ft³。在 470°C 和 45 psig 下观察到最高生产率,在 480°C 和 3 psig 压力下观察到最低生产率。将反应产物给料入苛性碱洗涤器以除去 HCl 副产物。然后使产物流流过充满干燥剂的塔以除去残留水分。使用无油压缩机将粗制产物进给到保持在 30-45 psig 压力下的蒸馏塔中。以连续模式进行蒸馏且取出(take-off)速率等于该反应器中 HF0-1234yf 的产生速率。蒸馏 1234yf 的纯度为 99.9GC%+。馏出物的 GC 分析表明存在轻质杂质及 ppm 水平的重质杂质。

[0059] 480°C 在 3 psig-244bb 转化率 ~30%, 对 1234yf 的选择性 ~97%,

480°C 在 20 psig-244bb 转化率 ~47%, 对 1234yf 的选择性 ~96%,

470°C 在 20 psig-244bb 转化率 ~36%, 对 1234yf 的选择性 ~97%,

470°C 在 45 psig-244bb 转化率 ~53%, 对 1234yf 的选择性 ~96%,

460°C 在 45 psig-244bb 转化率 ~38%, 对 1234yf 的选择性 ~98%。

[0060] 反应数据。条件:进料 95GC% 244bb/3.1GC% 1233xf/ 0.35GC% 245cb;

2.0 升的 10wt% CsCl/90 wt% MgF₂ 催化剂;1.0 lb/hr 进料速率。

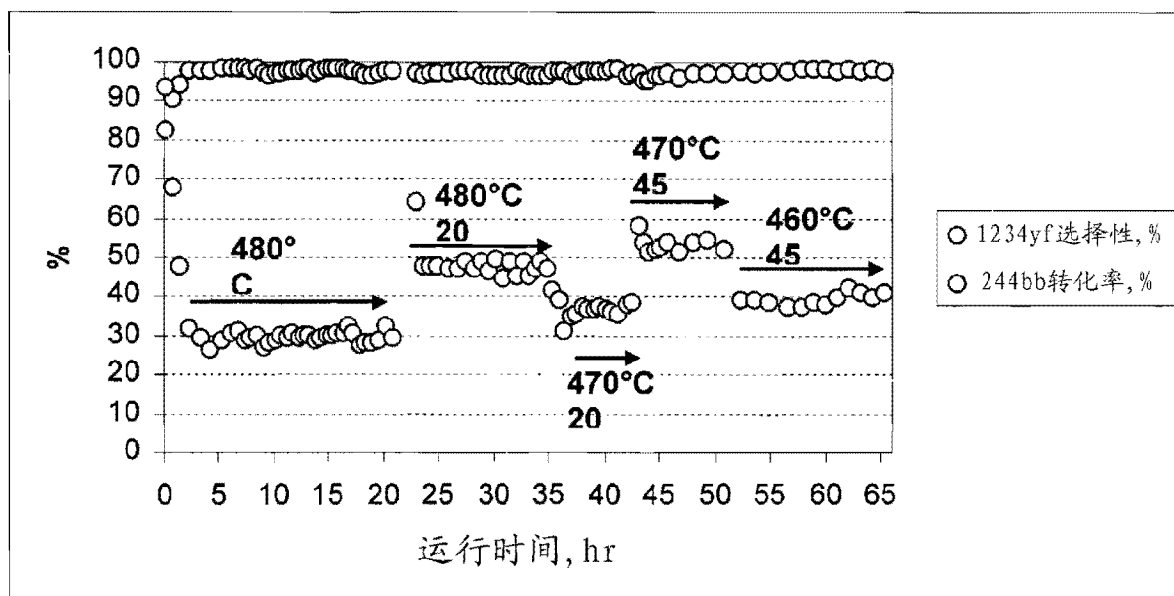
运行时间 (小时)	244bb的转化率 (%)	对1234yf的 选择性 (%)	温度 (°C)	压力 (psig)
0.25	93.30	82.42	484.30	3.00
0.80	67.61	90.38	489.00	3.90
1.43	47.78	94.14	479.80	3.50
2.27	31.98	97.34	479.80	3.40
3.32	29.36	97.70	478.80	3.80
4.32	26.24	97.56	478.70	2.80
5.23	28.45	97.88	480.30	2.90
6.20	30.53	98.01	480.30	3.20

运行时间 (小时)	244bb的转化率 (%)	对1234yf的 选择性 (%)	温度 (°C)	压力 (psig)
6.80	30.91	98.13	478.40	3.30
7.37	28.36	97.88	478.80	2.90
7.93	29.01	97.84	479.30	3.10
8.48	29.95	97.91	478.30	3.30
9.05	26.61	96.76	479.60	2.70
9.62	27.98	96.12	476.80	2.90
10.20	28.84	96.66	480.20	3.00
10.70	29.70	97.16	480.50	3.10
11.22	29.30	97.62	480.30	3.30
11.72	30.47	97.65	480.70	3.30
12.25	29.57	97.59	480.30	3.30
12.75	29.83	97.92	480.00	3.50
13.27	30.10	98.23	479.60	2.80
13.78	28.73	97.02	480.10	2.80
14.28	29.54	97.31	480.80	2.90
14.80	29.95	98.05	479.80	2.90
15.30	29.71	97.98	480.60	3.00
15.80	30.50	98.14	480.80	2.90
16.32	30.68	97.96	481.50	3.10
16.83	32.21	97.79	482.50	3.10
17.35	30.37	97.68	478.00	3.20

运行时间 (小时)	244bb的转化率 (%)	对1234yf的 选择性 (%)	温度 (°C)	压力 (psig)
17.85	27.67	97.18	479.20	3.30
18.40	28.06	96.50	477.50	3.20
18.95	27.84	96.58	478.20	3.40
19.50	28.85	96.66	482.30	3.40
20.18	32.52	97.55	480.00	3.40
20.87	29.15	97.47	480.10	3.20
22.90	64.16	97.20	478.90	17.40
23.65	47.32	96.23	477.80	17.50
24.32	47.80	96.81	478.60	17.00
25.00	47.45	96.83	479.40	16.90
26.02	47.10	96.84	479.50	18.50
26.78	46.99	97.34	478.60	20.00
27.38	48.61	97.45	478.80	20.00
28.22	47.00	97.41	477.80	20.00
28.93	48.53	96.40	480.00	20.00
29.63	46.61	96.10	477.70	20.00
30.23	49.28	96.14	480.80	20.00
30.83	44.30	96.11	477.70	20.00
31.45	48.53	96.18	479.50	20.00
32.05	45.03	97.45	477.70	20.00
32.72	48.94	97.09	480.10	20.00

运行时间 (小时)	244bb的转化率 (%)	对1234yf的 选择性 (%)	温度 (°C)	压力 (psig)
33.30	45.10	96.24	478.00	20.00
33.83	46.72	96.25	479.70	20.00
34.37	49.04	96.21	479.30	20.00
34.90	46.86	96.34	477.80	20.00
35.42	41.57	97.52	474.60	20.00
35.95	38.83	97.44	469.40	20.00
36.48	31.20	97.45	468.40	20.00
37.02	34.86	96.45	470.10	20.00
37.55	35.41	96.44	470.20	20.00
38.07	37.17	97.71	469.90	20.00
38.63	36.72	97.31	471.10	20.00
39.15	36.66	97.68	470.00	20.00
39.67	37.41	97.85	470.80	20.00
40.20	36.43	97.86	469.40	20.00
40.73	36.10	97.98	469.20	20.00
41.27	35.34	97.97	470.50	20.00
42.05	37.63	96.08	472.00	20.00
42.57	38.60	97.20	470.30	20.00
43.12	57.72	96.75	469.60	45.00
43.65	53.72	95.42	467.10	45.00

运行时间 (小时)	244bb的转化率 (%)	对1234yf的 选择性 (%)	温度 (°C)	压力 (psig)
44.17	51.28	94.83	468.70	45.00
44.68	51.60	96.39	467.50	45.00
45.20	52.52	96.36	469.80	45.00
45.72	53.43	96.65	468.90	45.00
46.77	51.14	95.44	468.50	45.00
48.15	53.38	97.23	470.70	45.00
49.32	54.53	97.21	470.90	45.00
50.88	51.94	97.21	469.40	45.00
52.35	39.24	97.70	459.60	45.00
53.75	39.15	97.19	459.30	45.00
55.03	38.45	97.63	458.30	45.00
56.57	37.19	97.61	457.50	45.00
57.85	37.44	97.88	458.90	45.00
58.93	38.18	97.91	458.80	45.00
59.98	37.98	98.04	460.10	45.00
61.05	39.77	97.43	463.00	45.00
62.10	42.11	97.92	462.20	45.00
63.20	41.11	97.74	459.10	45.00
64.27	39.64	98.05	460.60	45.00
65.32	40.98	97.70	461.40	45.00



条件: 进料 95GC% 244bb/3.1GC% 1233xf/ 0.35GC% 245cb;
2.0 L 的 10wt% CsCl/90 wt% MgF₂ 催化剂; 1.0 lb/hr 进料速率

图 1