



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108368013 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201680071474.2

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22)申请日 2016.12.14

11105

代理人 詹承斌

(30)优先权数据

1563168 2015.12.23 FR

(51)Int.Cl.

C07C 17/383(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 21/18(2006.01)

2018.06.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/080949 2016.12.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/108523 FR 2017.06.29

(71)申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72)发明人 B.科利尔 D.德尔-伯特

J.拉坎布拉 L.万德林格

权利要求书2页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

生产和纯化2,3,3,3-四氟丙烯的方法

(57)摘要

本发明涉及由起始组合物实施生产2,3,3,3-四氟丙烯的方法,包括步骤:在催化剂的存在下使起始组合物与HF接触以产生包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的组合物A,由2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)组成的中间产物B,和由E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)、反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)组成的副产物C;回收所述组合物A并将其纯化以形成并且回收包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的第一物流和包括2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)和/或1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的一个或多个物流;将包括2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)和/或1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的所述一个或多个物流再循环至步骤a)。

1. 生产和纯化2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的方法,所述方法使用起始组合物实施,所述起始组合物包括至少一种式 $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY(I)$ 的化合物,其中X和Y独立地表示氢、氟或氯原子且 $m=0$ 或 1 ;和/或在催化剂的存在下使式 $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}(II)$ 的化合物氟化,其中X彼此独立地为Cl、F、I或Br;Y彼此独立地为H、Cl、F、I或Br; n 为 1 、 2 或 3 ;且 m 为 0 、 1 或 2 ;且 p 为 0 或 1 ;所述方法包括步骤:

a) 在催化剂的存在下将起始组合物置于与HF接触以产生包括HCl、部分未反应的HF、2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的组合物A,由2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)组成的中间产物B,和由E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)、反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)组成的副产物C;

b) 回收所述组合物A并将其纯化,优选蒸馏,以形成并且回收:第一物流,其优选为气态,所述第一物流包括HCl、2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、部分中间产物B和部分副产物C;和物流L1,其优选为液体,所述物流L1包括部分未反应的HF、部分中间产物B和部分副产物C;

c) 纯化所述第一物流以形成包括一部分所述部分中间产物B和一部分所述部分副产物C的物流并将其再循环至步骤a)。

2. 如前述权利要求所述的方法,其特征在于所述第一物流为气态物流G1,其经由以下步骤被纯化:

b1) 蒸馏气态物流G1以回收包括HCl的物流G1a,有利地在蒸馏塔顶部;并且回收包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、所述部分中间产物B和所述部分副产物C的物流G1b,有利地在蒸馏塔底部;

b2) 蒸馏在步骤b1)中获得的所述物流G1b以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、一部分所述部分中间产物B和一部分所述部分副产物C的物流G1c,,有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括一部分所述部分中间产物B和一部分所述部分副产物C的物流G1d,有利地在蒸馏塔底部;优选地,将物流G1d再循环至步骤a)。

3. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于所述方法包括在步骤b2)之后的步骤b3),其中在步骤b2)中获得的物流G1c包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE);并且蒸馏所述物流G1c以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的物流G1e和包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流G1f。

4. 如前述权利要求所述的方法,其特征在于通过提取蒸馏分离在步骤b3)中获得的物流G1f。

5. 如前述权利要求所述的方法,其特征在于根据以下步骤通过提取蒸馏分离在步骤b3)中获得的物流G1f:

b4) 将在步骤b3)中获得的所述物流G1f置于与有机提取试剂接触以形成物流G1g,和

b5) 提取蒸馏物流G1g以形成包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1h,有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和所述有机提取试剂的物流G1i,有利地在蒸馏塔底部。

6. 如前述权利要求所述的方法,其特征在于将包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1h再循环至步骤a),所述物流G1h优选不含反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)。

7. 如权利要求1或2中任一项所述的方法,其特征在于所述方法包括在步骤b2)之后的

步骤b3') , 其中在步骤b2) 中获得的物流G1c包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE);并且蒸馏所述物流G1c以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1e'和包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流G1f'。

8. 如前述权利要求所述的方法, 其特征在于根据以下步骤蒸馏物流G1c:

b4') 将在步骤b2) 中获得的所述流G1c置于与有机提取试剂接触以形成物流G1g', 和

b5') 提取蒸馏物流G1g' 以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1e', 有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和所述有机提取试剂的物流G1h', 有利地在蒸馏塔底部。

9. 如前述权利要求中任一项所述的方法, 其特征在于所述液体物流L1包括部分中间产物B和全部或部分副产物C, 且使全部或部分液体物流L1达到低温, 有利地在-50℃和20℃之间, 以形成包括部分未反应的HF的第一相L1a和包括所述中间产物B和所述副产物C的第二相L1b;任选地或不进行, 在使所述物流达到低温之前, 将在步骤b2) 中形成的所述物流G1d与液体物流L1混合。

10. 如前述权利要求所述的方法, 其特征在于将所述第一相L1a再循环至步骤a)。

11. 如权利要求9或10所述的方法, 其特征在于蒸馏所述第二相L1b以回收包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流L1c, 有利地在蒸馏塔顶部;并且回收包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)、E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的物流L1d, 有利地在蒸馏塔底部;有利地, 将所述物流L1c再循环至步骤a)。

12. 如前述权利要求所述的方法, 其特征在于分离所述物流L1d以形成包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)的物流和包括E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的物流。

13. 如前述权利要求所述的方法, 其特征在于通过提取蒸馏实施所述物流L1d的分离。

14. 如前述权利要求所述的方法, 其特征在于提取蒸馏所述物流L1d包括步骤:

-将所述物流L1d置于与有机提取试剂接触以形成组合物L1e, 和

-提取蒸馏组合物L1e以形成包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)的物流L1f, 有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)以及所述有机提取试剂的物流L1g, 有利地在蒸馏塔底部。

15. 如前述权利要求所述的方法, 其特征在于将包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)的物流L1f再循环至步骤a), 所述物流L1f优选不含E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和/或1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)。

生产和纯化2,3,3,3-四氟丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纯化2,3,3,3-四氟-1-丙烯的方法。此外,本发明还涉及生产和纯化2,3,3,3-四氟-1-丙烯的方法。

背景技术

[0002] 氢氟烃(HFC)和特别是氢氟烯烃(HFO),比如2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFO-1234yf),是已知其作为冷却剂和传热流体、灭火剂、推进剂、发泡剂、溶胀剂、气态电介质、聚合介质或单体、载体流体、研磨试剂、干燥剂和用于发电单元的流体的性质的化合物。

[0003] 由于HFO的低ODP(臭氧消耗潜势)和GWP(全球变暖潜势)值,它们已被确定为HCFC的理想替代品。

[0004] 大多数用于制造氢氟烯烃的方法涉及氟化和/或脱卤化氢反应。这种类型的反应在气相中进行并产生杂质,因此需要除去该杂质,以为目标应用获得足够纯度的期望的化合物。

[0005] 例如,在生产2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFO-1234yf)的情况中,观察到杂质比如1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)、1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的存在。这些杂质是经由生产2,3,3,3-四氟-1-丙烯的方法期望获得的主要化合物的异构体,除了2,3,3,3-四氟-1-丙烯之外,即2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)。考虑到1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)、1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的各自的沸点,它们可在反应循环中累积且因此阻止感兴趣的产物的形成。

[0006] 可通过现有技术中已知的多种技术对这种类型的反应混合物进行纯化,例如蒸馏。然而,当待纯化的化合物具有过于接近的沸点或当它们形成共沸或准共沸组合物时,蒸馏不是有效的方法。因此描述了提取蒸馏方法。

[0007] EP0864554公开了通过在具有高于1-氯-3,3,3-三氟-反式-1-丙烯的沸点的溶剂的存在下蒸馏而纯化包括1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)和1-氯-3,3,3-三氟-反式-1-丙烯(1233zd)的混合物的方法。

[0008] W003/068716公开了通过在六氟丙烯的存在下蒸馏而从包括五氟乙烷和氯五氟乙烷的混合物回收五氟乙烷的方法。

[0009] W098/19982也公开了通过提取蒸馏纯化1,1-二氟乙烷的方法。该方法包括将提取试剂置于与1,1-二氟乙烷和氯乙烯的混合物接触。提取试剂选自具有在10℃和120℃之间的沸点的烃、醇和氯烃。如W098/19982提及的,提取试剂的选择可证明是复杂的,这取决于待分离的产物。W02013/088195公开了由1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷制备2,3,3,3-四氟丙烯的方法。因此仍需要开发纯化2,3,3,3-四氟-1-丙烯的特定的方法。

发明内容

[0010] 在生产2,3,3,3-四氟-1-丙烯的方法中,选择特定的运行条件使得可促进某些杂

质或其异构体的存在。可观察到杂质比如1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze)的存在,如可观察到1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)。这些杂质可源自由在生产2,3,3,3-四氟-1-丙烯期间产生的中间体化合物引起的副反应,且可具有这样的物理性质,使得对其的去除可证明是复杂的。本发明尤其允许以改进的纯度生产2,3,3,3-四氟-1-丙烯。

[0011] 根据第一方面,本发明提供生产和纯化2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的方法,所述方法使用起始组合物实施,所述起始组合物包括至少一种式 $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY(I)$ 的化合物,其中X和Y独立地表示H、F或Cl且 $m=0$ 或 1 ;和/或在催化剂的存在下使式 $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}(II)$ 的化合物氟化,其中X彼此独立地为Cl、F、I或Br;Y彼此独立地为H、Cl、F、I或Br; n 为 1 、 2 或 3 ;且 m 为 0 、 1 或 2 ;且 p 为 0 或 1 ;

[0012] 所述方法包括步骤:

[0013] a) 在催化剂的存在下将起始组合物置于与HF接触以产生包括HCl、部分未反应的HF、2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的组合物A,由(consisting of,包括)2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)组成的中间产物B,和由(consisting of,包括)E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)、反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)组成的副产物C;

[0014] b) 回收所述组合物A并将其纯化,优选蒸馏,以形成并且回收:第一物流,其优选为气态,所述第一物流包括HCl、2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、部分中间产物B和部分副产物C;和物流L1,其优选为液体,所述物流L1包括部分未反应的HF、部分中间产物B和部分副产物C;

[0015] c) 纯化所述第一物流以形成包括部分所述中间产物B和部分副产物C的物流并将其再循环至步骤a)。

[0016] 根据一个优选的实施方式,所述第一物流为气态物流G1,其经由以下步骤被纯化:

[0017] b1) 蒸馏气态物流G1以回收包括HCl的物流G1a,有利地在蒸馏塔顶部;并且回收包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、所述部分中间产物B和所述部分副产物C的物流G1b,有利地在蒸馏塔底部;

[0018] b2) 蒸馏在步骤b1)中获得的所述物流G1b以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、一部分所述部分中间产物B和一部分所述部分副产物C的物流G1c,有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括一部分所述部分中间产物B和一部分所述部分副产物C的物流G1d,有利地在蒸馏塔底部;优选地,将物流G1d再循环至步骤a)。

[0019] 优选地,在步骤b2)中形成的物流G1c可包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)。优选地,在步骤b2)中形成的物流G1d可包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)、反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)。特别地,1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)在物流G1d中的含量大于在物流G1c中的含量。

[0020] 根据一个优选的实施方式,所述方法包括在步骤b2)之后的步骤b3),其中在步骤b2)中获得的物流G1c包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE);并且蒸馏所述物流G1c以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的物流G1e和包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯

(1234zeE)的物流G1f。优选地,包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的物流G1e可经历随后的纯化步骤以便获得足以用于销售的纯度。

[0021] 根据一个优选的实施方式,通过提取蒸馏分离在步骤b3)中获得的物流G1f。

[0022] 根据一个特别的实施方式,根据以下步骤通过提取蒸馏分离在步骤b3)中获得的物流G1f:

[0023] b4) 将在步骤b3)中获得的所述物流G1f置于与有机提取试剂接触以形成物流G1g,和

[0024] b5) 提取蒸馏物流G1g以形成包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1h,有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和所述有机提取试剂的物流G1i,有利地在蒸馏塔底部。

[0025] 优选地,通过蒸馏分离包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和所述有机提取试剂的物流G1i以形成包括所述有机提取试剂的物流G1j和包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流G1k。可将包括所述有机提取试剂的物流G1j再循环至步骤b4)。包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流G1k可被纯化或通过焚化销毁。

[0026] 优选地,将包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1h再循环至步骤a),所述物流G1h优选不含反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)。

[0027] 替代地,所述方法包括在步骤b2)之后的步骤b3'),其中在步骤b2)中获得的物流G1c包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE);并且蒸馏所述物流G1c以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1e'和包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流G1f'。通过提取蒸馏来蒸馏所述物流G1c以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的所述物流G1e';且所述物流G1f'包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)。因此,根据以下步骤通过提取蒸馏来蒸馏物流G1c:

[0028] b4') 将在步骤b2)中获得的所述物流G1c置于与有机提取试剂接触以形成物流G1g',和

[0029] b5') 提取蒸馏物流G1g'以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1e',有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和所述有机提取试剂的物流G1h',有利地在蒸馏塔底部。

[0030] 优选地,包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1e'可经历随后的纯化步骤。因此,可分离出2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf),优选通过蒸馏1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb),以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的物流和包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1i',将所述物流G1i'再循环至步骤a)。2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)还可经历随后的纯化步骤以便获得足以用于销售的纯度。

[0031] 优选地,通过蒸馏分离包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和所述有机提取试剂的物流G1h'以形成包括所述有机提取试剂的物流G1j'和包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流G1k'。可将包括所述有机提取试剂的物流G1j'再循环至步骤b4')。包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流G1k'可被纯化或通过焚化销毁。

[0032] 根据一个优选的实施方式,所述液体物流L1除了未反应的HF之外还包括全部或部分中间产物B和全部或部分副产物C;且使全部或部分该物流L1达到低温,有利地在-50℃和

15℃之间,优选-30℃和0℃之间,以形成包括部分未反应的HF的第一相L1a和包括所述中间产物B和所述副产物C的第二相L1b;任选地或不进行,在使所述液体物流L1达到低温之前,将在步骤b2)中形成的所述物流G1d与液体物流L1混合。

[0033] 优选地,所述液体物流L1包括部分中间产物B和全部或部分副产物C,且使全部或部分液体物流L1达到低温,有利地在-50℃和20℃之间,以形成包括部分未反应的HF的第一相L1a和包括所述中间产物B和所述副产物C的第二相L1b;任选地或不进行,在使所述液体物流L1达到低温之前,将在步骤b2)中形成的所述物流G1d与液体物流L1混合。

[0034] 优选地,将所述第一相L1a再循环至步骤a)。

[0035] 根据一个优选的实施方式,蒸馏所述第二相L1b以回收包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流L1c,有利地在蒸馏塔顶部;并且回收包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)、E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的物流L1d,有利地在蒸馏塔底部;有利地,将所述物流L1c再循环至步骤a)。

[0036] 根据一个优选的实施方式,分离所述物流L1d以形成包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)的物流和包括E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的物流。

[0037] 根据一个优选的实施方式,通过提取蒸馏实施所述物流L1d的分离。

[0038] 根据一个特别的实施方式,提取蒸馏所述物流L1d包括步骤:

[0039] -将所述物流L1d置于与有机提取试剂接触以形成组合物L1e,和

[0040] -提取蒸馏组合物L1e以形成包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)的物流L1f,有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)以及所述有机提取试剂的物流L1g,有利地在蒸馏塔底部。

[0041] 优选地,随后通过蒸馏分离物流L1g以形成包括所述有机提取试剂的物流L1h和包括E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的物流L1i。可将物流L1h再循环至被置于与物流L1d接触以形成组合物L1e。包括E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的物流L1i可被纯化或通过焚化销毁。

[0042] 优选地,将包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)的物流L1f再循环至步骤a),所述物流L1f不含1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)和E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)。

[0043] 根据一个优选的实施方式,本发明因此允许一个或多个不含一种或多种副产物C的物流再循环至步骤a)。

附图说明

[0044] 图1示意性地表示用于实施根据本发明的一个特别的实施方式的生产2-3,3,3-四氟-1-丙烯的方法的装置。

[0045] 图2和3示意性地表示用于实施根据本发明的一个特别的实施方式的纯化2-3,3,3-四氟-1-丙烯的方法的装置。

具体实施方式

[0046] 本发明允许生产和纯化2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)。根据本发明的第一方面,提

供了生产和纯化2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的方法。所述方法使用起始组合物实施,所述起始组合物包括至少一种式 $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY(I)$ 的化合物,其中X和Y独立地表示H、F或Cl且 $m=0$ 或 1 ;和/或在催化剂的存在下使式 $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}(II)$ 的化合物氟化,其中X彼此独立地为Cl、F、I或Br;Y彼此独立地为H、Cl、F、I或Br;n为 1 、 2 或 3 ;且 m 为 0 、 1 或 2 ;且 p 为 0 或 1 。

[0047] 优选地,所述方法包括步骤:

[0048] a) 在催化剂的存在下将起始组合物置于与HF接触以产生包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的组合物A、由2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)组成的中间产物B,和由1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)、1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)组成的副产物C;

[0049] b) 回收所述组合物A并将其纯化以形成并且回收包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的第一物流和包括2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)和/或1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的一个或多个物流;

[0050] c) 将包括2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)和/或1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的所述一个或多个物流再循环至步骤a)。

[0051] 优选地,被再循环至步骤a)的所述一个或多个物流中的副产物C中的至少一种的含量可小于所述组合物A中的含量。

[0052] 在一个或多个或全部的被再循环至步骤a)的所述一个或多个物流中的副产物C中的任一种的含量可能减少。优选地,被再循环至步骤a)的所述一个或多个物流中的副产物C中的至少一种的所述含量可减少20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%或98%,相对于所述组合物A中的相同的副产物C中的至少一种的所述含量计。因此,在被再循环至步骤a)的所述一个或多个物流中的E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)的含量可减少20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%或98%,相对于所述组合物A中的E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)的含量计。根据另一实施方式,在被再循环至步骤a)的所述一个或多个物流中的反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的含量可减少20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%或98%,相对于所述组合物A中的反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的含量计。根据另一实施方式,在被再循环至步骤a)的所述一个或多个物流中的1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的含量可减少20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%或98%,相对于所述组合物A中的1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的含量计。含量以重量基础表示。

[0053] 被再循环至步骤a)的所述一个或多个物流可不含一种或多种副产物C。术语“不含”意指所考虑的物流包括小于50ppm、有利地小于20ppm且优选小于10ppm的所考虑的化合物,相对于所述物流的总重量计。

[0054] 根据一个优选的实施方式,组合物A还包括HCl和一些HF。优选地,在步骤b)中实施的所述组合物A的纯化包括蒸馏所述组合物A以在蒸馏塔顶部回收包括HCl和2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的气态物流G1;且在蒸馏塔底部回收包括所述部分HF的液体物流L1。全部或一些中间产物B和全部或一些副产物C可包含在所述气态物流G1中和/或包含在所述液体物流L1中。

[0055] 优选地,全部或一些1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)可包含在所述气态物流G1中。全

部或一些1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)也可包含在所述液体物流L1中。

[0056] 优选地,全部或一些反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)可包含在所述气态物流G1中。全部或一些反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)也可包含在所述液体物流L1中。

[0057] 优选地,全部或一些2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)可包含在所述气态物流G1中。全部或一些2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)也可包含在所述液体物流L1中。优选地,2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)包含在所述液体物流L1中;有利地,70%、75%、80%、85%或90%的2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)包含在所述液体物流L1中,相对于气态物流G1计。

[0058] 优选地,全部或一些E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)可包含在所述气态物流G1中。全部或一些E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)也可包含在所述液体物流L1中。优选地,E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)包含在所述液体物流L1中;有利地,70%、75%、80%、85%、90%或95%的1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zd)包含在所述液体物流L1中,相对于气态物流G1计。

[0059] 优选地,全部或一些1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)可包含在所述气态物流G1中。全部或一些1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)也可包含在所述液体物流L1中。优选地,1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)包含在所述液体物流L1中;有利地,70%、75%、80%、85%、90%或95%的1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)包含在所述液体物流L1中,相对于气态物流G1计。

[0060] 根据一个优选的实施方式,所述气态物流G1包括部分中间产物B和部分副产物C,且所述气态物流G1经由以下步骤被纯化:

[0061] b1) 蒸馏气态物流G1以回收包括HCl的物流G1a,有利地在蒸馏塔顶部;并且回收包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、所述部分中间产物B和所述部分副产物C的物流G1b,有利地在蒸馏塔底部;

[0062] b2) 蒸馏在步骤b1)中获得的所述物流G1b以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、一部分所述部分中间产物B和一部分所述部分副产物C的物流G1c,有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括一部分所述部分中间产物B和一部分所述部分副产物C的物流G1d,有利地在蒸馏塔底部。

[0063] 优选地,在步骤b2)中形成的物流G1c可包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze)。优选地,在步骤b2)中形成的物流G1d可包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)、反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)以及任选地或没有E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)。特别地,1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)在物流G1d中的含量大于在物流G1c中的含量。物流G1d可含有55%、60%、65%、70%、75%、78%或80%的1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb),相对于物流G1d和G1c中的1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的总含量计。

[0064] 可将物流G1d再循环至本发明方法的步骤a)。物流G1d可以是再循环至本发明方法的步骤a)(步骤c)的所述一个或多个物流中的一个。

[0065] 因此,本发明方法可以是生产和纯化2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的方法,所述方法使用起始组合物实施,所述起始组合物包括至少一种式 $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY(I)$ 的化合物,其中X和Y独立地表示氢、氟或氯原子且 $m=0$ 或 1 ;和/或在催化剂的存在下使式 $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}(II)$ 的化合物氟化,其中X彼此独立地为Cl、F、I或Br;Y彼此独立地为H、Cl、F、I或Br; n 为 1 、 2 或 3 ;且 m 为 0 、 1 或 2 ;且 p 为 0 或 1 ;所述方法包括步骤:

[0066] a) 在催化剂的存在下将起始组合物置于与HF接触以产生包括HCl、部分未反应的HF、2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的组合物A,由2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)组成的中间产物B,和由E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)、反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)组成的副产物C;

[0067] b) 回收所述组合物A并且将其蒸馏以在蒸馏塔顶部形成并且回收包括HCl和2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的气态物流G1、部分中间产物B和部分副产物C;并且在蒸馏塔底部形成并且回收包括部分未反应的HF、部分中间产物B和部分副产物C的液体物流L1;所述气态物流G1经由以下步骤被纯化:

[0068] b1) 蒸馏气态物流G1以回收包括HCl的物流G1a和包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、所述部分中间产物B和所述部分副产物C的物流G1b;

[0069] b2) 蒸馏在步骤b1)中获得的所述物流G1b以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、一部分所述部分中间产物B和一部分所述部分副产物C的物流G1c和包括一部分所述部分中间产物B和一部分所述部分副产物C的物流G1d;

[0070] c) 将物流G1d再循环至步骤a);

[0071] 优选地,在物流G1d中的副产物C中的至少一种的含量小于在所述组合物A中的含量。

[0072] 根据一个优选的实施方式,所述方法包括在步骤b2)之后的步骤b3),其中在步骤b2)中获得的物流G1c包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE);并且蒸馏所述物流G1c以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的物流G1e和包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流G1f。

[0073] 可通过提取蒸馏分离在步骤b3)中获得的物流G1f。

[0074] 根据一个特别的实施方式,根据以下步骤通过提取蒸馏分离在步骤b3)中获得的物流G1f:

[0075] b4) 将在步骤b3)中获得的所述物流G1f置于与有机提取试剂接触以形成物流G1g,和

[0076] b5) 提取蒸馏物流G1g以形成包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1h,有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和所述有机提取试剂的组合物G1i,有利地在蒸馏塔底部。

[0077] 优选地,通过蒸馏分离包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和所述有机提取试剂的物流G1i以形成包括所述有机提取试剂的物流G1j和包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流G1k。可将包括所述有机提取试剂的物流G1j再循环至步骤b4)。包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流G1k可被纯化或通过焚化销毁。

[0078] 根据一个优选的实施方式,所述有机提取试剂是选自以下的溶剂:卤代烃、醇、酮、胺、酯、醚、醛、腈、碳酸酯、硫代烷基化合物、酰胺和杂环化合物。有利地,所述有机提取试剂是选自以下的溶剂:醇、酮、胺、酯和杂环化合物。根据一个优选的实施方式,所述有机提取试剂具有10至150℃的沸点。

[0079] 优选地,所述提取试剂可具有大于或等于1.1的分离因子 $S_{1,2}$,所述分离因子通过公式 $S_{1,2} = (\gamma_{1,s} \cdot P_1) / (\gamma_{2,s} \cdot P_2)$ 计算得出,其中

- [0080] $\gamma_{1,s}$ 表示1,1,1,2,2-五氟丙烷在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数;
- [0081] P_1 表示1,1,1,2,2-五氟丙烷的饱和蒸气压;
- [0082] $\gamma_{2,s}$ 表示所述反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数;
- [0083] P_2 表示所述反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的饱和蒸气压;
- [0084] 有利地,分离因子大于或等于1.2,优选大于或等于1.4,更优选大于或等于1.6,特别是大于或等于1.8,更特别地大于或等于2.0。
- [0085] 饱和蒸气压被认为是对于25℃的温度。
- [0086] 优选地,所述有机提取试剂可具有大于或等于0.20的分离容量 $C_{2,s}$,所述分离容量通过公式 $C_{2,s}=1/(\gamma_{2,s})$ 计算得出,其中 $\gamma_{2,s}$ 表示所述反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数;
- [0087] 有利地,分离容量 $C_{2,s}$ 大于或等于0.40,优选大于或等于0.60,更优选大于或等于0.80,特别是大于或等于1.0。
- [0088] 优选地,所述有机提取试剂可具有大于或等于1.5的分离因子 $S_{1,2}$ 和大于或等于0.6的吸收容量 $C_{2,s}$,并且可选自乙胺、乙醛、异丙胺、甲酸甲酯、二乙醚、1,2-环氧丙烷、乙基甲胺、二甲氧基甲烷、2-氨基-2-甲基丙烷、甲基环丙基醚、正丙胺、异丙基甲胺、2-乙氧基丙烷、甲基叔丁基醚、二乙胺、丙酮、乙酸甲酯、4-甲氧基-2-甲基-2-丁二醇、2-丁胺、n-甲基丙胺、异丁醛、四氢呋喃、甲酸异丙酯、二异丙醚、2-乙氧基-2-甲基丙烷、1-丁胺、乙酸乙酯、丁酮、甲酸正丙酯、2-乙氧基丁烷、1-甲氧基-2-甲基丁烷、2,2-二甲氧基丙烷、1-乙氧基-2-甲基丙烷、二异丙胺、1,2-二甲氧基乙烷、3-甲基-2-丁胺、二乙氧基甲烷、乙酸异丙酯、二正丙醚、3-戊胺、n-甲基丁胺、1-乙氧基丁烷、1-甲氧基-2-丙胺、2-甲基丁醛、2-甲氧基乙胺、乙酸叔丁酯、丙腈、2-烯丙氧基乙醇、1-甲氧基戊烷、丙酸乙酯、1,2-二甲氧基丙烷、二氧杂环己烷、3-戊酮、1,1-二乙氧基乙烷、2-戊酮、2-甲氧基-1-丙胺、三甲氧基甲烷、正戊胺、3,3-二甲基-2-丁酮、1,3-二氧杂环己烷、哌啶、二丙胺、2-乙氧基乙胺、乙酸仲丁酯、n-甲基-1,2-乙二胺、2,2-二乙氧基丙烷、吡啶、4-甲基-2-戊酮、1,2-二氨基乙烷、丁腈、仲丁基叔丁基醚、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-丙二胺、2,6-二甲基-5-庚烯醛、1-(二甲基氨基)-2-丙醇、3-甲基-3-戊醇、1,1-二乙氧基丙烷、2-乙基丁胺、碳酸二乙酯、乙酸正丁酯、2-己酮、n-乙基乙二胺、5-己烯-2-酮、2-甲基吡啶、2-甲氧基-1-丙醇、己醛、1-乙氧基-2-丙醇、4-甲基-2-己胺、己胺、甲氧基环己烷、2-(二甲基氨基)乙醇、环己胺、n-乙基-2-二甲基氨基乙胺、乙氧基乙醇、2-甲基吡啶、2-乙氧基-1-丙醇、1-甲基哌啶、1,3-丙二胺、二正丁醚、戊腈、2-庚胺、1-乙氧基己烷、n,n-二乙基乙二胺、2,6-二甲基吡啶、4-甲基-2-己酮、1,1,1-三乙氧基乙烷、1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷、4-甲基吡啶、n,n'-二乙基-1,2-乙二胺、2,6-二甲基吗啉、己酸甲酯、2-丙氧基乙醇和1-丙氧基-2-丙醇。有利地,所述有机提取试剂可具有大于或等于1.8的分离因子 $S_{1,2}$ 和/或大于或等于0.8的吸收容量 $C_{2,s}$;且可选自乙胺、异丙胺、乙基甲胺、2-氨基-2-甲基丙烷、正丙胺、异丙基甲胺、二乙胺、丙酮、2-丁胺、n-甲基丙胺、四氢呋喃、1-丁胺、乙酸乙酯、丁酮、1,2-二甲氧基乙烷、3-甲基-2-丁胺、3-戊胺、n-甲基丁胺、1-甲氧基-2-丙胺、2-甲氧基乙胺、丙酸乙酯、二氧杂环己烷、3-戊酮、2-戊酮、2-甲氧基-1-丙胺、三甲氧基甲烷、正戊胺、3,3-二甲基-2-丁酮、1,3-二氧杂环己烷、哌啶、2-乙氧基乙胺、n-甲基-1,2-乙二胺、1,2-二氨基乙烷、丁腈、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-丙二胺、1-(二甲基氨基)-2-丙

醇、2-乙基丁胺、碳酸二乙酯、乙酸正丁酯、2-己酮、n-乙基乙二胺、2-甲氧基-1-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、4-甲基-2-己胺、己胺、甲氧基环己烷、2-(二甲基氨基)乙醇、环己胺、n-乙基-2-二甲基氨基乙基胺、2-乙氧基-1-丙醇、1-甲基哌嗪、1,3-丙二胺、戊腈、2-庚胺、n,n'-二乙基乙二胺、4-甲基-2-己酮、1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷、4-甲基吡啶、n,n'-二乙基-1,2-乙二胺、2,6-二甲基吗啉、己酸甲酯、2-丙氧基乙醇和1-丙氧基-2-丙醇。优选地,所述有机提取试剂可具有大于或等于1.9的分离因子 $S_{1,2}$ 和/或大于或等于0.9的吸收容量 $C_{2,s}$ 且可选自乙胺、异丙胺、乙基甲胺、2-氨基-2-甲基丙烷、正丙胺、异丙基甲胺、二乙胺、丙酮、2-丁胺、n-甲基丙胺、四氢呋喃、1-丁胺、乙酸乙酯、丁酮、1,2-二甲氧基乙烷、3-甲基-2-丁胺、3-戊胺、n-甲基丁胺、1-甲氧基-2-丙胺、2-甲氧基乙胺、丙酸乙酯、二氧杂环己烷、3-戊酮、2-戊酮、2-甲氧基-1-丙胺、正戊胺、3,3-二甲基-2-丁酮、1,3-二氧杂环己烷、哌啶、2-乙氧基乙胺、n-甲基-1,2-乙二胺、1,2-二氨基乙烷、1,2-丙二胺、1-(二甲基氨基)-2-丙醇、2-乙基丁胺、乙酸正丁酯、2-己酮、n-乙基乙二胺、1-乙氧基-2-丙醇、4-甲基-2-己胺、己胺、2-(二甲基氨基)乙醇、环己胺、n-乙基-2-二甲基氨基乙基胺、2-乙氧基-1-丙醇、1-甲基哌嗪、1,3-丙二胺、2-庚胺、n,n'-二乙基乙二胺、1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷、4-甲基吡啶、n,n'-二乙基-1,2-乙二胺、2,6-二甲基吗啉、己酸甲酯和1-丙氧基-2-丙醇。更特别地,所述有机提取试剂选自乙胺、异丙胺、正丙胺、二乙胺、丙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、丁酮、3-戊胺、2-甲氧基乙胺、二氧杂环己烷、3-戊酮、2-戊酮、正戊胺、1,3-二氧杂环己烷、1,2-二氨基乙烷、1,2-丙二胺、2-甲氧基乙醇、乙酸正丁酯和1-乙氧基-2-丙醇。

[0089] 可将包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的所述物流G1h再循环至本发明方法的步骤a)。包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的所述物流G1h可以是再循环至本发明方法的步骤a)(步骤c))的所述一个或多个物流中的一个。

[0090] 如上所述,将包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和所述有机提取试剂的物流G1i蒸馏以将有机提取试剂与反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)分离;有利地,将因此分离出的所述有机提取试剂再循环至步骤b4)。反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)可因此被焚化或纯化以待随后使用或出售。

[0091] 可纯化物流G1e,例如通过提取蒸馏,以去除可能存在的反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze-E)。在此情况中,所述有机提取试剂是选自以下的溶剂:烃、卤代烃、醇、酮、胺、酯、醚、醛、腈、碳酸酯、硫代烷基化合物、酰胺和杂环化合物;或所述有机提取试剂是二氟二乙基硅烷、三乙基氟硅烷或全氟丁酸;优选选自胺、醚、酮、酯、醇、醛和杂环化合物。所述有机提取试剂的沸点可为10至150℃。所述有机提取试剂可具有大于或等于1.1的分离因子 $S_{1,2}$,所述分离因子通过公式 $S_{1,2} = (\gamma_{1,s} * P1) / (\gamma_{2,s} * P2)$ 计算得出,其中 $\gamma_{1,s}$ 表示2,3,3,3-四氟-1-丙烯在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数,P1表示2,3,3,3-四氟-1-丙烯的饱和蒸气压, $\gamma_{2,s}$ 表示反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze-E)在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数且P2表示包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze-E)的所述至少一种化合物的饱和蒸气压;有利地,分离因子大于或等于1.2,优选大于或等于1.4,更优选大于或等于1.6,特别是大于或等于1.8且更特别地大于或等于2.0。所述有机提取试剂可具有大于或等于0.20的吸收容量 $C_{2,s}$,所述吸收容量通过公式 $C_{2,s} = 1 / (\gamma_{2,s})$ 计算得出,其中 $\gamma_{2,s}$ 表示反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze-E)在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数;有利地,吸收容量 $C_{2,s}$ 大于或等于0.40,优选大于或等于0.60,更优选大于或等

于0.80,特别是大于或等于1.0。有利地,所述有机提取试剂可选自乙胺、异丙胺、二乙醚、乙氧基乙烯、二甲氧基甲烷、正丙胺、甲基叔丁基醚、二乙胺、丙酮、乙酸甲酯、异丁醛、四氢呋喃、甲酸异丙酯、二异丙醚、2-乙氧基-2-甲基丙烷、乙酸乙酯、丁酮、二乙氧基甲烷、乙酸异丙酯、3-戊胺、2-甲氧基乙胺、乙酸叔丁酯、二氧杂环己烷、3-戊酮、1,1-二乙氧基乙烷、2-戊酮、三甲氧基甲烷、正戊胺、1,3-二氧杂环己烷、3,3-二甲基-2-丁酮、乙酸仲丁酯、4-甲基-2-戊酮、1,2-二氨基乙烷、1-甲氧基-2-丙醇、碳酸二乙酯、乙酸正丁酯、1-乙氧基-2-丙醇和己醛;有利地,所述有机提取试剂选自乙胺、异丙胺、二乙醚、二甲氧基甲烷、正丙胺、二乙胺、二异丙醚、2-乙氧基-2-甲基丙烷、丁酮、二乙氧基甲烷、乙酸异丙酯、3-戊胺、2-甲氧基乙胺、乙酸叔丁酯、二氧杂环己烷、三甲氧基甲烷、正戊胺、1,3-二氧杂环己烷、乙酸仲丁酯、1,2-二氨基乙烷、1-甲氧基-2-丙醇、乙酸正丁酯、1-乙氧基-2-丙醇和己醛;优选地,所述有机提取试剂选自乙胺、异丙胺、二乙醚、二甲氧基甲烷、正丙胺、二乙胺、二异丙醚、2-乙氧基-2-甲基丙烷、二乙氧基甲烷、乙酸异丙酯、3-戊胺、2-甲氧基乙胺、乙酸叔丁酯、二氧杂环己烷、三甲氧基甲烷、正戊胺、1,3-二氧杂环己烷、乙酸仲丁酯、1,2-二氨基乙烷、1-甲氧基-2-丙醇、乙酸正丁酯、1-乙氧基-2-丙醇和己醛。

[0092] 替代地,如上所提及,所述方法包括在步骤b2)之后的步骤b3'),其中在步骤b2)中获得的物流G1c包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf),1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE);并且蒸馏所述物流G1c以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1e'和包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流G1f'。因此,物流G1c可根据以下步骤通过提取蒸馏来蒸馏:

[0093] b4')将在步骤b2)中获得的所述流G1c置于与有机提取试剂接触以形成物流G1g',和

[0094] b5')提取蒸馏物流G1g'以形成包括2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流G1e',有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和所述有机提取试剂的物流G1h',有利地在蒸馏塔底部。

[0095] 根据一个优选的实施方式,所述有机提取试剂可具有大于或等于1.1的分离因子 $S_{1,2}$,所述分离因子通过公式 $S_{1,2} = (\gamma_{1,s} * P_1) / (\gamma_{2,s} * P_2)$ 计算得出,其中 $\gamma_{1,s}$ 表示2,3,3,3-四氟-1-丙烯在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数, P_1 表示2,3,3,3-四氟-1-丙烯的饱和蒸气压, $\gamma_{2,s}$ 表示反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze-E)在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数且 P_2 表示反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze-E)的饱和蒸气压;有利地,分离因子大于或等于1.2,优选大于或等于1.4,更优选大于或等于1.6且特别是大于或等于1.8。在此实施方式中,所述有机提取试剂还可具有大于或等于1.1的分离因子 $S_{1,2}$,所述分离因子通过公式 $S_{1,2} = (\gamma_{1,s} * P_1) / (\gamma_{2,s} * P_2)$ 计算得出,其中 $\gamma_{1,s}$ 表示1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数, P_1 表示1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的饱和蒸气压, $\gamma_{2,s}$ 表示反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze-E)在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数且 P_2 表示反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze-E)的饱和蒸气压;有利地,分离因子大于或等于1.2,优选大于或等于1.4,更优选大于或等于1.6且特别是大于或等于1.8,更特别地大于或等于2.0。在此优选的实施方式中,所述有机提取试剂可具有大于或等于0.20的吸收容量 $C_{2,s}$,所述吸收容量通过公式 $C_{2,s} = 1 / (\gamma_{2,s})$ 计算得出,其中 $\gamma_{2,s}$ 表示包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze-E)的所述至少一种化合物

在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数;优选地, $\gamma_{2,s}$ 表示包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯 (1234ze-E) 的所述至少一种化合物在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数;有利地, 吸收容量 $C_{2,s}$ 大于或等于 0.40, 优选大于或等于 0.60, 更优选大于或等于 0.80, 特别是大于或等于 1.0。因此, 在此优选的实施方式中, 所述有机提取试剂可以是乙胺、异丙胺、二乙醚、乙基甲胺、2-氨基-2-甲基丙烷、正丙胺、异丙基甲胺、2-乙氧基丙烷、甲基叔丁基醚、二乙胺、丙酮、乙酸甲酯、2-丁胺、n-甲基丙胺、异丁醛、四氢呋喃、1-丁胺、乙酸乙酯、丁酮、甲酸正丙酯、2,2-二甲氧基丙烷、1-乙氧基-2-甲基丙烷、1,2-二甲氧基乙烷、3-甲基-2-丁胺、二乙氧基甲烷、乙酸异丙酯、3-戊胺、n-甲基丁胺、1-乙氧基丁烷、1-甲氧基-2-丙胺、2-甲基丁醛、2-甲氧基乙胺、乙酸叔丁酯、1-甲氧基戊烷、丙酸乙酯、1,2-二甲氧基丙烷、二氧杂环己烷、3-戊酮、1,1-二乙氧基乙烷、2-戊酮、2-甲氧基-1-丙胺、三甲氧基甲烷、正戊胺、3,3-二甲基-2-丁酮、1,3-二氧杂环己烷、哌啶、2-乙氧基乙胺、乙酸仲丁酯、n-甲基-1,2-乙二胺、2,2-二乙氧基丙烷、4-甲基-2-戊酮、1,2-二氨基乙烷、丁腈、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-丙二胺、2,6-二甲基-5-庚烯醛、1-(二甲基氨基)-2-丙醇、1,1-二乙氧基丙烷、2-乙基丁胺、碳酸二乙酯、乙酸正丁酯、2-己酮、n-乙基乙二胺、5-己烯-2-酮、2-甲基吡啶、2-甲氧基-1-丙醇或己醛;有利地为乙胺、异丙胺、二乙醚、正丙胺、二乙胺、丙酮、乙酸甲酯、丁酮、二乙氧基甲烷、乙酸异丙酯、3-戊胺、2-甲氧基乙胺、乙酸叔丁酯、二氧杂环己烷、1,1-二乙氧基乙烷、三甲氧基甲烷、正戊胺、1,3-二氧杂环己烷、乙酸仲丁酯、1,2-二氨基乙烷、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-丙二胺、乙酸正丁酯、2-甲氧基-1-丙醇或己醛;优选乙胺、异丙胺、二乙醚、正丙胺、二乙胺、二乙氧基甲烷、乙酸异丙酯、3-戊胺、2-甲氧基乙胺、乙酸叔丁酯、二氧杂环己烷、1,1-二乙氧基乙烷、三甲氧基甲烷、正戊胺、1,3-二氧杂环己烷、乙酸仲丁酯、1,2-二氨基乙烷、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-丙二胺、乙酸正丁酯、2-甲氧基-1-丙醇或己醛。

[0096] 优选地, 包括 2,3,3,3-四氟丙烯 (1234yf) 和 1,1,1,2,2-五氟丙烷 (245cb) 的物流 G1e' 可经历随后的纯化步骤。因此, 可分离出 2,3,3,3-四氟丙烯 (1234yf), 优选通过蒸馏 1,1,1,2,2-五氟丙烷 (245cb), 以形成包括 2,3,3,3-四氟丙烯 (1234yf) 的物流和包括 1,1,1,2,2-五氟丙烷 (245cb) 的物流 G1i', 将所述物流 G1i' 再循环至步骤 a)。2,3,3,3-四氟丙烯 (1234yf) 还可经历随后的纯化步骤以便获得足以用于销售的纯度。例如, 可通过提取蒸馏将其纯化以去除可能存在的反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯 (1234ze-E)。

[0097] 优选地, 通过蒸馏分离包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯 (1234zeE) 和所述有机提取试剂的物流 G1h' 以形成包括所述有机提取试剂的物流 G1j' 和包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯 (1234zeE) 的物流 G1k'。可将包括所述有机提取试剂的物流 G1j' 再循环至步骤 b4')。包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯 (1234zeE) 的物流 G1k' 可被纯化或通过焚化销毁。

[0098] 如果在蒸馏后气态物流 G1 任选地包括 HF, 则所述 HF 可包含在所述物流 G1b 中, 且随后在 G1c 中。因此, 在步骤 b3) 之前, 可从所述物流 G1c 中去除包含在物流 G1c 中的未反应的 HF。可经由在水性介质中的一系列吸收所述 HF 的步骤去除 HF。可随后在碱的存在下中和物流 G1c, 所述碱例如碱金属或碱土金属氢氧化物, 并且随后干燥, 例如在分子筛上干燥以去除任何痕量的水。任选地或不进行, 如果物流 G1c 包括沸点低于 2,3,3,3-四氟-1-丙烯的沸点的杂质, 则可通过蒸馏将它们去除。所述沸点低于 2,3,3,3-四氟-1-丙烯的沸点的杂质可以是三氟甲烷 (F23)、单氟甲烷 (F41)、二氟甲烷 (F32)、五氟乙烷 (F125)、1,1,1-三氟乙烷

(F143a)、三氟丙炔或1-氯-五氟乙烷(F115);且可在蒸馏塔顶部回收这些杂质。在蒸馏塔底部回收的物流可如上所述地用于步骤b)和后续步骤中的物流G1c。

[0099] 根据另一优选的实施方式,所述液体物流L1包括全部或一些中间产物B和全部或一些副产物C;且使全部或一些该物流L1达到低温,有利地在-50℃至20℃之间,以形成包括部分未反应的HF的第一相L1a和包括所述中间产物B和所述副产物C的第二相L1b。因此,所述液体物流L1可包括部分中间产物B和部分副产物C;且使全部或一些该物流L1低温,有利地在-50℃至20℃之间,以形成包括部分未反应的HF的第一相L1a和包括所述中间产物B和所述副产物C的第二相L1b。有利地,所述低温为-50℃至15℃,优选-40℃至10℃,特别是-30℃至0℃。可以连续或分批模式实施该步骤。

[0100] 可将所述第一相L1a再循环至步骤a)。

[0101] 任选地或不进行,在使全部或一些所述物流达到低温之前,可将在步骤b2)中形成的所述物流G1d与液体物流L1混合。

[0102] 全部或一些1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)也可包含在所述液体物流L1中且随后在所述第二相L1b中。

[0103] 全部或一些1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze)也可包含在所述液体物流L1中且随后在所述第二相L1b中。

[0104] 全部或一些2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)也可包含在所述液体物流L1中且随后在所述第二相L1b中。

[0105] 全部或一些E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)也可包含在所述液体物流L1中且随后在所述第二相L1b中。

[0106] 全部或一些1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)也可包含在所述液体物流L1中且随后在所述第二相L1b中。

[0107] 优选地,所述第二相L1b可包括1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)、E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)。

[0108] 根据一个优选的实施方式,蒸馏所述第二相L1b以回收包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze)的物流L1c,有利地在蒸馏塔顶部;并且回收包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)、E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的物流L1d,有利地在蒸馏塔底部。可将所述物流L1c再循环至步骤a)。因此物流L1c可以是在本发明方法的步骤c)期间被再循环至步骤a)的所述一个或多个物流中的一个。任选地,可纯化所述物流L1c以分离1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234ze)。这可通过如上所述的与物流G1f的分离相关的提取蒸馏实施。

[0109] 根据一个优选的实施方式,可分离所述物流L1d以形成包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)的物流和包括E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的物流。可通过提取蒸馏实施所述物流L1d的分离。

[0110] 优选地,所述物流L1d可以是包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)、E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的共沸或准共沸组合物。

[0111] 优选地,可通过提取蒸馏实施所述分离。所述物流L1d的所述提取蒸馏包括步骤:

[0112] -将所述物流L1d置于与有机提取试剂接触以形成组合物L1e,和

[0113] -提取蒸馏组合物L1e以形成包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)的物流L1f,有利地在蒸馏塔顶部;并且形成包括E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)以及所述有机提取试剂的物流L1g,有利地在蒸馏塔底部。

[0114] 优选地,随后通过蒸馏分离物流L1g以形成包括所述有机提取试剂的物流L1h和包括E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的物流L1i。可将物流L1h再循环至被置于与物流L1d接触以形成组合物L1e。包括E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的物流L1i可被纯化或通过焚化销毁。

[0115] 根据一个优选的实施方式,被置于与物流L1d接触的所述有机提取试剂是选自以下的溶剂:烃、卤代烃、醇、酮、胺、酯、醚、醛、腈、碳酸酯、亚砷、硫酸盐/酯、硫代烷基化合物、酰胺、杂环化合物和磷酸盐/酯或有机提取试剂为全氟丁酸。根据一个优选的实施方式,所述有机提取试剂具有50至200℃的沸点。根据一个优选的实施方式,所述有机提取试剂具有大于或等于1.1的分离因子 $S_{1,2}$,所述分离因子通过公式 $S_{1,2} = (\gamma_{1,s} * P1) / (\gamma_{2,s} * P2)$ 计算得出,其中

[0116] $\gamma_{1,s}$ 表示2-氯-3,3,3-三氟丙烯在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数;

[0117] P1表示2-氯-3,3,3-三氟丙烯的饱和蒸气压;

[0118] $\gamma_{2,s}$ 表示1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数;

[0119] P2表示1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的饱和蒸气压;

[0120] 有利地,分离因子 $S_{1,2}$ 大于或等于1.2,优选大于或等于1.4,更优选大于或等于1.6,特别是大于或等于1.8,更特别地大于或等于2.0;

[0121] 且

[0122] 所述有机提取试剂具有大于或等于0.20的吸收容量 $C_{2,s}$,吸收容量通过公式 $C_{2,s} = 1 / (\gamma_{2,s})$ 计算得出,其中 $\gamma_{2,s}$ 表示1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数;有利地,吸收容量 $C_{2,s}$ 大于或等于0.40,优选大于或等于0.60,更优选大于或等于0.80,特别是大于或等于1.0。

[0123] 因此,根据一个特别的实施方式,所述有机提取试剂可选自乙二醛、丙酮、乙酸甲酯、甲基乙二醛、乙酸乙酯、丁酮、丙腈、二氧杂环己烷、三甲氧基甲烷、1,3-二氧杂环己烷、1,3,5-三氧杂环己烷、1,2-二氨基乙烷、1-甲氧基-2-丙醇、碳酸二乙酯、2-甲氧基-1-丙醇、1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷、二甲基甲酰胺、3-甲氧基-1-丁醇、双丙酮醇、乙酰乙酸甲酯、n,n-二甲基丙酰胺、丙二酸二甲酯、二乙基亚砷、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、磷酸三甲酯和丙二酸二乙酯;优选地,所述有机提取试剂可选自丙酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丁酮、二氧杂环己烷、三甲氧基甲烷、1,3-二氧杂环己烷、1,3,5-三氧杂环己烷、1,2-二氨基乙烷和1-甲氧基-2-丙醇。优选地,该特定的实施方式可允许2-氯-3,3,3-三氟丙烯和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的有效分离。

[0124] 根据一个特别的实施方式,被置于与物流L1d接触的所述有机提取试剂可具有大于或等于1.1的分离因子 $S_{1,2}$,所述分离因子通过公式 $S_{1,2} = (\gamma_{1,s} * P1) / (\gamma_{2,s} * P2)$ 计算得出,其中

[0125] $\gamma_{1,s}$ 表示2-氯-3,3,3-三氟丙烯在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系

数;

[0126] P1表示2-氯-3,3,3-三氟丙烯的饱和蒸气压;

[0127] $\gamma_{2,s}$ 表示E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数;

[0128] P2表示E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)的饱和蒸气压;

[0129] 有利地,分离因子 $S_{1,2}$ 大于或等于1.2,优选大于或等于1.4,更优选大于或等于1.6,特别是大于或等于1.8,更特别地大于或等于2.0;

[0130] 且

[0131] 所述有机提取试剂可具有大于或等于0.20的吸收容量 $C_{2,s}$,所述吸收容量通过公式 $C_{2,s}=1/(\gamma_{2,s})$ 计算得出,其中 $\gamma_{2,s}$ 表示E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)在所述有机提取试剂中在无限稀释时的活度系数;有利地,吸收容量 $C_{2,s}$ 大于或等于0.40,优选大于或等于0.60,更优选大于或等于0.8,特别是大于或等于1.0。

[0132] 因此,在一个特别的实施方式中,所述有机提取试剂可选自异丙基甲胺、甲基叔丁基醚、二乙胺、丙酮、乙酸甲酯、2-丁胺、n-甲基丙胺、四氢呋喃、1-丁胺、乙酸乙酯、丁酮、甲酸正丙酯、-二甲氧基丙烷、二异丙胺、1,2-二甲氧基乙烷、3-甲基-2-丁胺、二乙氧基甲烷、乙酸异丙酯、3-戊胺、n-甲基丁胺、1-甲氧基-2-丙胺、2-甲氧基乙胺、乙酸叔丁酯、丙酸乙酯、1,2-二甲氧基丙烷、二氧杂环己烷、3-戊酮、1,1-二乙氧基乙烷、2-戊酮、2-甲氧基-1-丙胺、三甲氧基甲烷、正戊胺、3,3-二甲基-2-丁酮、1,3-二氧杂环己烷、哌啶、2-乙氧基乙胺、乙酸仲丁酯、n-甲基-1,2-乙二胺、2,2-二乙氧基丙烷、1,2-二氨基乙烷、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-丙二胺、2,6-二甲基-5-庚烯醛、1-(二甲基氨基)-2-丙醇、3-甲基-3-戊醇、2-乙基丁胺、碳酸二乙酯、乙酸正丁酯、2-己酮、n-乙基乙二胺、2-甲氧基-1-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、4-甲基-2-己胺、己胺、甲氧基环己烷、2-(二甲基氨基)乙醇、环己胺、n-乙基-2-二甲基氨基乙基胺、乙氧基乙醇、2-乙氧基-1-丙醇、1-甲基哌啶、1,3-丙二胺、2-庚胺、n,n-二乙基乙二胺、4-甲基-2-己酮、1,1,1-三乙氧基乙烷、1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷、4-甲基吡啶、n,n'-二乙基-1,2-乙二胺、2,6-二甲基吗啉、己酸甲酯、2-丙氧基乙醇、1-丙氧基-2-丙醇、2-庚酮、二甲基甲酰胺、2-异丙氧基乙醇、2-甲基哌啶、环己酮、1-庚胺、2-乙氧基乙酸乙酯、1,4-丁二胺、2,4-二甲基吡啶、2-甲氧基-3-甲基吡啶、4-甲氧基-4-甲基戊-2-酮、3-乙氧基-1-丙醇、3-甲氧基-1-丁醇、二甘醇二甲醚、2-(二乙基氨基)乙醇、2,2-二乙氧基乙胺、2-甲氧基-n-(2-甲氧基乙基)乙胺、2-(乙基氨基)乙醇、3-辛酮、双丙酮醇、二乙基氨基丙胺、2-乙基己胺、1-丁氧基-2-丙醇、2-丁氧基乙醇、2-辛酮、庚酸甲酯、三乙二胺、n,n-二甲基丙酰胺、1-甲氧基丙酸2-丙基酯、1,5-戊二胺、环庚酮、3,4-二甲基吡啶、1-辛胺、苄基甲胺、1,1,3,3-四甲氧基丙烷、邻苯二甲酸二己酯、二乙基丙醇胺、2-丁氧基乙酸乙酯、二乙基亚砷、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、4-甲基苯甲胺、二甘醇单乙醚、2-丙基环己酮、磷酸三甲酯、2-甲基-2,4-戊二醇、苯甲酸甲酯、丙二酸二乙酯和2-甲氧基嘧啶;优选地,所述有机提取试剂选自二乙胺、丙酮、乙酸甲酯、四氢呋喃、乙酸乙酯、丁酮、二乙氧基甲烷、乙酸异丙酯、乙酸叔丁酯、二氧杂环己烷、3-戊酮、1,1-二乙氧基乙烷、2-戊酮、正戊胺、1,3-二氧杂环己烷、乙酸仲丁酯、1,2-二氨基乙烷、1-甲氧基-2-丙醇、乙酸正丁酯和1-乙氧基-2-丙醇。优选地,该特别的实施方式可允许2-氯-3,3,3-三氟丙烯和E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)的有效分离。

[0133] 根据一个优选的实施方式,为了促进同时去除E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa),被置于与物流L1d接触的所述有机提取试剂可选自丙酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丁酮、二氧杂环己烷、三甲氧基甲烷、1,3-二氧杂环己烷、1,2-二氨基乙烷、1-甲氧基-2-丙醇、碳酸二乙酯、2-甲氧基-1-丙醇、1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷、二甲基甲酰胺、3-甲氧基-1-丁醇、双丙酮醇、n,n-二甲基丙酰胺、二乙基亚砷、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、磷酸三甲酯和丙二酸二乙酯。特别地,所述有机提取试剂可选自丙酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丁酮、二氧杂环己烷、三甲氧基甲烷、1,3-二氧杂环己烷、1,2-二氨基乙烷、1-甲氧基-2-丙醇、3-甲氧基-1-丁醇和双丙酮醇。

[0134] 根据一个优选的实施方式,可蒸馏包括E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)和所述有机提取试剂的所述物流L1g以分离,一方面,所述有机提取试剂和,另一方面,E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)。优选地,可将所述有机提取试剂再循环。

[0135] 根据一个优选的实施方式,将包括2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233xf)的物流L1f再循环至步骤a)。

[0136] 如在所述物流L1d中存在重质杂质,则在其分离之前可蒸馏以去除所述杂质。可在蒸馏塔顶部回收如上所述的物流L1d,重质杂质在蒸馏塔底部回收。重质杂质可包含,例如,1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd),衍生自组合中或所考虑的物流中存在的化合物之一的二聚体或三聚体。

[0137] 更特别地,起始组合可包括1,1,2,3-四氯丙烯、2,3,3,3-四氯丙烯、1,1,3,3-四氯丙烯、1,3,3,3-四氯丙烯、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,2,2,3-五氯丙烷、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烷、2-氯-2,3,3,3-四氟丙烷、1,1,1,2,2-五氟丙烷、1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷和1,1,1,3,3-五氟丙烷,优选1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,3,四氯丙烯、1,1,1,2,2-五氟丙烷和/或2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯;特别是1,1,1,2,3-五氯丙烷(240db)。

[0138] 在本发明生产2,3,3,3-四氟丙烯的方法中使用的催化剂可基于例如,金属,包括过渡金属氧化物或该金属的衍生物或卤化物或卤氧化物。可提及,例如,FeCl₃、氟氧化铬、铬的氧化物(任选地经受氟化处理)和铬的氟化物,及其混合物。其他可能的催化剂为负载于碳的催化剂、基于锑的催化剂和基于铝的催化剂(例如AlF₃和Al₂O₃,氟氧化铝和氟化铝)。

[0139] 一般可使用氟氧化铬、氟化铝或氟氧化铝,或含有金属比如Cr、Ni、Fe、Zn、Ti、V、Zr、Mo、Ge、Sn、Pb、Mg或Sb的任选地负载的催化剂。

[0140] 在此方面可参照W02007/079431(第7页,1-5和28-32行)和EP939071(第[0022]段),W02008/054781(第9页,22行至第10页,34行)和W02008/040969(权利要求1),明确地提及这些部分。

[0141] 催化剂更特别是优选地基于铬的且其更特别是包括铬的混合催化剂。

[0142] 根据一个实施方式,使用包括铬和镍的混合物催化剂。Cr/Ni摩尔比(基于金属元素)一般为0.5至5,例如0.7至2,例如约1。催化剂可包含0.5重量%-20重量%的镍。

[0143] 金属可以金属形式或以衍生物的形式存在,例如氧化物、卤化物或卤氧化物。这些衍生物优选地通过催化金属的活化获得。

[0144] 载体优选地由铝构成,例如氧化铝、活性氧化铝或铝的衍生物,比如铝的卤化物和

铝的卤氧化物,例如US4902838中描述的那些,或经由上述活化方法获得。

[0145] 催化剂可包括负载在载体上的活化或未活化形式的铬和镍,所述载体任选地已经经受活化。

[0146] 可参照W02009/118628(特别是第4页,30行至第7页,16行),明确地提及这些部分。

[0147] 另一优选的实施方式基于含有铬和至少一种选自Mg和Zn的元素的混合催化剂。Mg或Zn/Cr的原子比优选地为0.01至5。

[0148] 在其使用前,催化剂优选地经受用空气、氧气或氯气和/或用HF活化。

[0149] 例如,催化剂优选地在100至500℃、优选地250至500℃且更特别是300至400℃的温度经受用空气或氧气和HF活化。活化时间优选地为1至200小时且更特别是1-50小时。

[0150] 该活化可以接着是在氧化试剂、HF和有机化合物存在下的最终氟化活化步骤。

[0151] HF/有机化合物摩尔比优选地为2至40且氧化试剂/有机化合物摩尔比优选地为0.04至25。最终活化的温度优选为300至400℃且其持续时间优选为6至100小时。

[0152] 可实施气相氟化反应:

[0153] -其中HF/式(I)和/或(II)化合物摩尔比为3:1至150:1,优选地4:1至125:1且更特别是优选地5:1至100:1;

[0154] -其中接触时间3至100秒,优选地4至75秒且更特别是5至50秒(催化剂体积除以总的进入物流,调整到工作温度和压力);

[0155] -在大气压至20巴、优选地2至18巴且更特别是3至15巴的压力下;

[0156] -在200至450℃、优选地250至400℃且更特别是280至380℃的温度(催化床的温度)下。

[0157] 反应步骤的持续时间典型地为10至8000小时,优选地50至5000小时且更特别是优选地70至1000小时。

[0158] 可任选地在氟化反应期间加入氧化试剂,优选氧气。氧气/有机化合物摩尔比可为0.005至2,优选地0.01至1.5。可以纯态或以空气或氧气/氮气混合物的形式引入氧气。氧气还可由氯气代替。

[0159] 图1示意性地示出用于实施根据本发明的一个特别的实施方式的生产2,3,3,3-四氟丙烯的方法的装置。在一个或多个反应器3中将氢氟酸1置于与1,1,1,2,3-五氟丙烷(240db)2接触。获得的包括2,3,3,3-四氟-1-丙烯、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)、反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的混合物在反应器出口被回收并且经由管路4被运输至蒸馏塔5。混合物还可包括HCl、未反应的HF和沸点低于2,3,3,3-四氟-1-丙烯的沸点的重质杂质或杂质。在蒸馏塔底部获得的全部或一些物流经由管路7被运输至纯化装置13。可从该纯化装置13提取HF、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)以及任选地反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE),其经由管路15被再循环至反应器3。还可从装置13提取E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa),其在14中被排除至焚化器或纯化装置。在蒸馏塔顶部5也回收物流并且经由管路6运输至纯化装置7。自纯化装置7,包括2,3,3,3-四氟-1-丙烯的物流经由管路8在11中被回收。还获得包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和任选地反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流并且其经由管路10再循环至反应器3。最后,可经由管路9在12回收包括反

式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流。

[0160] 图2示意性地示出,根据本发明的一个特别的实施方式的纯化装置13。特别地包括HF、反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)的物流21被运输至具有-25℃的温度的湍析器22。HF在23被提取和回收以被再循环至反应器3。其他组分经由管路24被运输至蒸馏塔25。反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)在蒸馏塔顶部被去除并且经由管路26在27被回收。可将其回收以再循环至反应器3。2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)经由管路28被运输至蒸馏塔29以在蒸馏塔底部提取任何存在的重质杂质并且经由管路31将它们运输至焚化器32。在蒸馏塔顶部29回收的2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)经由管路30被运输至纯化装置33。自该纯化装置33,可经由管路34在36提取2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)。纯化装置33可以为提取蒸馏。E-1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(1233zdE)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(245fa)可经由管路35在37被回收以被焚化或纯化。

[0161] 图3示意性地示出根据本发明的一个特别的实施方式的纯化装置7。储存罐41包括2,3,3,3-四氟-1-丙烯、反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)和沸点低于2,3,3,3-四氟-1-丙烯的沸点的杂质。该混合物经由管路42被运输至蒸馏塔43。沸点低于2,3,3,3-四氟-1-丙烯的沸点的杂质经由管路44在45被去除。混合物的其他组分经由管路46被运输至蒸馏塔47。包括2,3,3,3-四氟-1-丙烯的物流在蒸馏塔顶部被回收并且在48被去除至储存罐或另外的纯化装置55,例如提取蒸馏装置。反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)和1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)在蒸馏塔底部被回收并且经由管路49被运输至纯化装置50。从反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)分离的包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流经由管路52在53被回收。在53被回收的包括1,1,1,2,2-五氟丙烷(245cb)的物流可以被再循环至反应器3。包括反式-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234zeE)的物流经由管路51在54被回收以被焚化或纯化。纯化装置50可以是提取蒸馏。

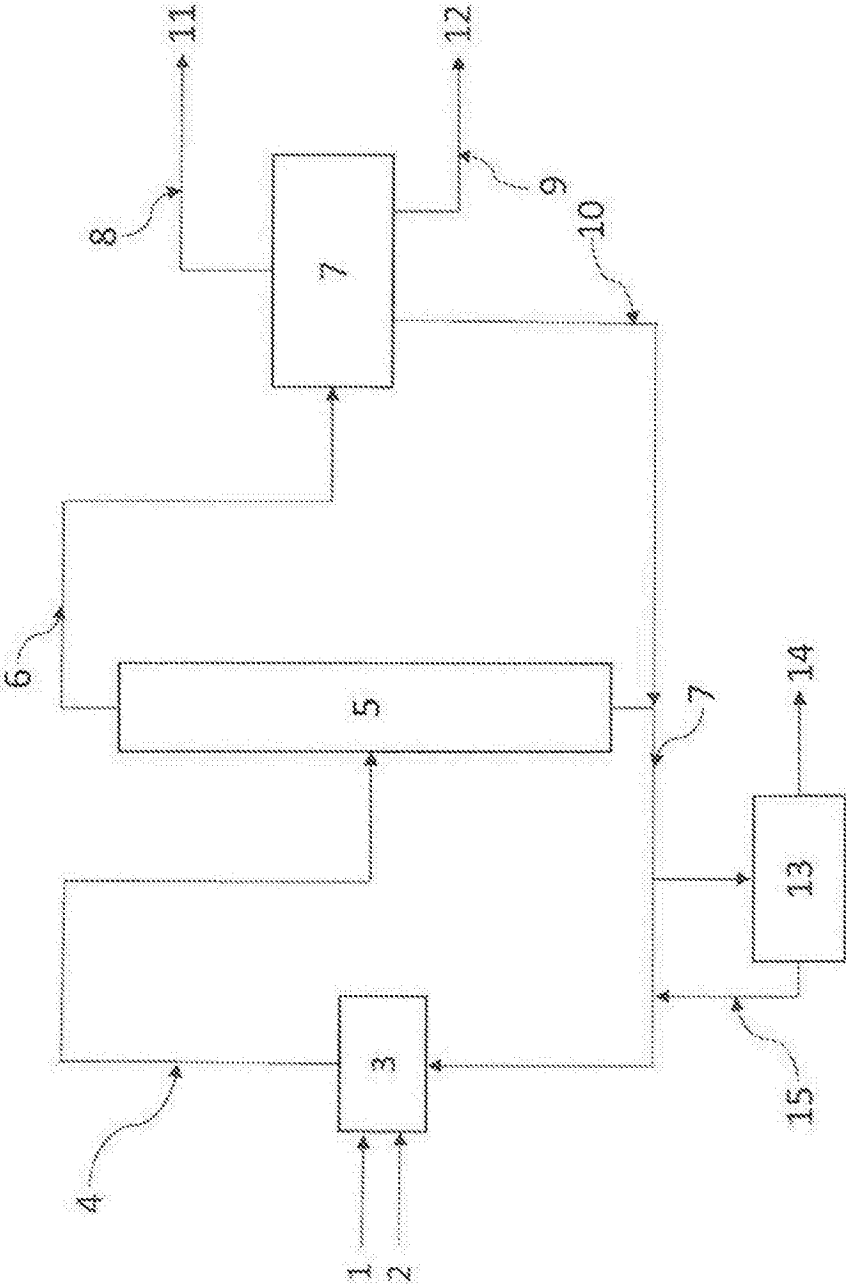


图1

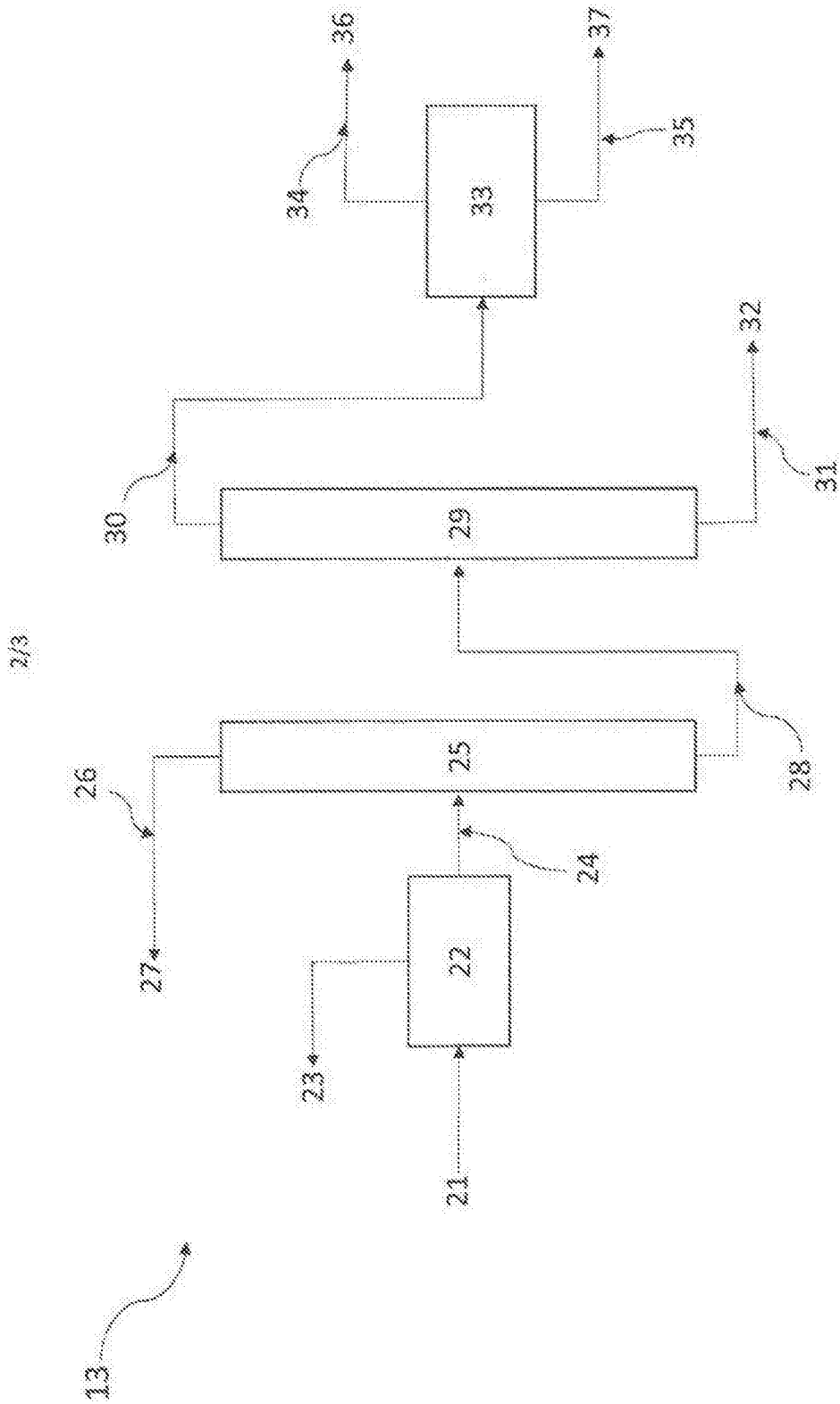


图2

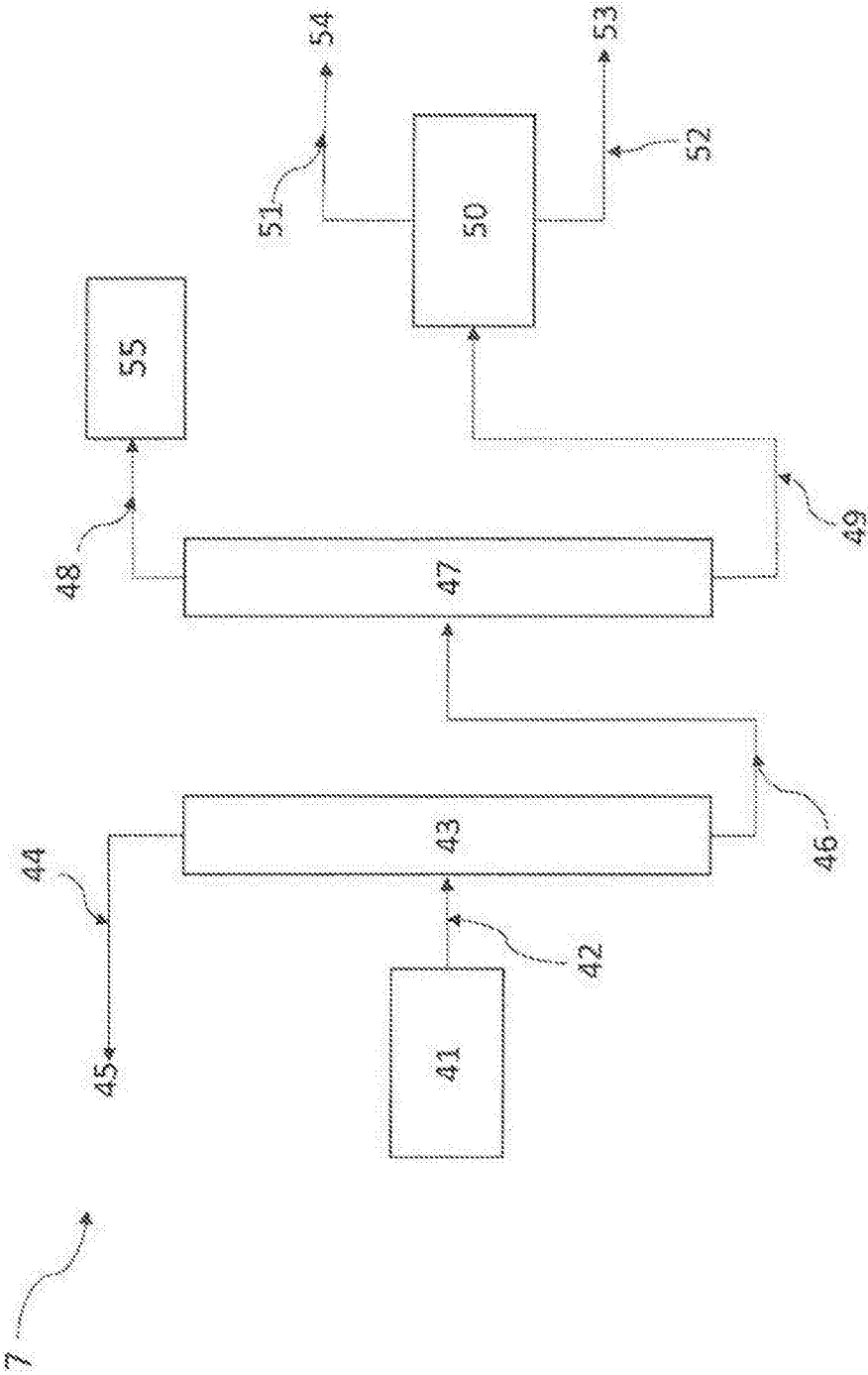


图3