



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113683479 B

(45) 授权公告日 2025.05.27

(21) 申请号 202111086037.7

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2016.08.15

C07C 21/18 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 17/389 (2006.01)

申请公布号 CN 113683479 A

C07C 17/395 (2006.01)

C07C 17/269 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.11.23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 103108852 A, 2013.05.15

62/206916 2015.08.19 US

CN 103420781 A, 2013.12.04

15/232089 2016.08.09 US

CN 103534228 A, 2014.01.22

(62) 分案原申请数据

CN 103946195 A, 2014.07.23

201680060958.7 2016.08.15

WO 2014/158663 A1, 2014.10.02

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

JP 特开2001-181220 A, 2001.07.03

地址 美国新泽西州

JP 特开2004-339187 A, 2004.12.02

(72) 发明人 汪海有 童雪松

审查员 安燕

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

权利要求书1页 说明书8页

72001

专利代理人 徐厚才 林毅斌

(54) 发明名称

从卤代丙烯中除去酸性杂质的方法

(57) 摘要

本申请涉及从卤代丙烯中除去酸性杂质的方法。本发明涉及从卤代烯烃中除去酸性杂质的方法，尤其是从卤代丙烯中除去酸性杂质的方法，甚至更特别涉及从1,3,3,3-四氟-1-丙烯(HF0-1234ze)、2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HF0-1234yf)、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233zd)和2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233xf)中除去酸性杂质的方法。所述方法通过使液体或气体形式的卤代烯烃物流通过含有至少一种酸反应性试剂的固体吸附剂床来进行。

1. 制备至少一种卤代烯烃的方法,所述卤代烯烃选自1,3,3,3-四氟-1-丙烯(HF0-1234ze)、2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HF0-1234yf)、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233zd)和2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233xf),所述方法包括:

用浓硫酸从所述至少一种卤代烯烃的无酸物流中除去水以产生包含所述至少一种卤代烯烃和至少一种酸杂质的组合物,所述至少一种酸杂质选自三氟乙酸(CF₃COOH)、氟化氢(HF)、氯化氢(HCl)及其混合物;和

除去所述至少一种酸杂质,其中除去所述一种酸杂质包括使所述组合物的液体或气体物流通过包含至少一种酸反应性试剂和至少一种吸水剂的固体吸附剂床;

其中所述吸水剂选自无机盐、分子筛3A、4A、5A、AW500、XH-7、XH-9、13X、硅胶、活性炭及其组合;和

其中所述酸反应性试剂选自金属氧化物、金属氢氧化物、及其混合物,或其中所述酸反应性试剂包括选自红柱石、蓝晶石、硅线石、铝硅酸钙、铝硅酸钠及其混合物的铝硅酸盐矿物,或其中所述酸反应性试剂包括氧化硅和/或活性氧化铝。

2. 权利要求1的方法,其中所述无机盐选自硫酸镁、硫酸钙、氯化钙及其组合。

3. 权利要求1的方法,其中所述金属氧化物选自碱土金属氧化物、碱金属氧化物及其组合;和

其中所述金属氢氧化物选自碱土金属氢氧化物、碱金属氢氧化物及其组合。

4. 权利要求1的方法,其中所述至少一种卤代烯烃选自1,3,3,3-四氟-1-丙烯(HF0-1234ze)和1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233zd)。

5. 权利要求4的方法,其中所述至少一种卤代烯烃包含1,3,3,3-四氟-1-丙烯(HF0-1234ze)。

6. 权利要求4的方法,其中所述卤代烯烃包含1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233zd)。

7. 权利要求1的方法,其中所述吸水剂是无机盐。

8. 权利要求7的方法,其中所述无机盐选自硫酸镁、硫酸钙、氯化钙及其组合。

9. 权利要求1的方法,其中所述吸水剂选自分子筛3A、4A、5A、AW500、XH-7、XH-9、13X及其组合。

10. 权利要求1的方法,其中所述吸水剂选自硅胶、活性炭及其组合。

11. 权利要求1的方法,其中在所述至少一种吸水剂接触所述组合物的液体或气体物流之前,所述酸反应性试剂接触所述组合物的液体或气体物流。

从卤代丙烯中除去酸性杂质的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是申请日为2016年8月15日、申请号为201680060958.7、名称为“从卤代丙烯中除去酸性杂质的方法”的发明专利申请的分案申请。本申请要求于2015年8月19日提交的共同拥有的、共同在审的美国临时专利申请序列62/206,916的国内优先权，其公开内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及从卤代烯烃中除去酸性杂质的方法，尤其是从卤代丙烯中除去酸性杂质的方法，甚至更特别地涉及从1,3,3,3-四氟-1-丙烯(HF0-1234ze)、2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HF0-1234yf)、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233zd)和2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233xf)中除去酸性杂质的方法。

背景技术

[0004] 氯氟烃(CFC)，例如三氯氟甲烷和二氯二氟甲烷已被用作制冷剂、发泡剂和气体灭菌用的稀释剂。近年来，人们普遍担心某些氯氟烃可能对地球的臭氧层不利。因此，全世界都在努力使用含有较少或不含氯取代基的卤代烃。

[0005] 因此，生产氢氟烃或仅含碳、氢和氟的化合物已经是人们日益关心的主题以提供用作溶剂、发泡剂、制冷剂、清洁剂、气雾剂抛射剂、传热介质、电介质、灭火组合物和动力循环工作流体的对环境友好的理想产品。在这方面来说，反式-1,3,3,3-四氟丙烯(反式-1234ze或1234zeE)、反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(反式-1233zd或1233zdE)和2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)是许多已经或正在商业化用于各种应用的产品中的一部分。

[0006] 存在许多方法涉及氟代有机化合物的制备以及含有这样的化合物的组合物。许多这样的方法涉及有机化合物(例如氯代烷烃或氯代烯烃)在氟化催化剂的存在下与氟化氢(HF)的反应。在许多这样的方法中，水存在于含有所需氟代有机化合物的一个或多个反应产物物流中。这样的水可能作为反应物或其他起始材料中的杂质而产生。水也可以作为反应过程，包括HF与催化剂的反应的副产物和/或作为催化剂再生过程的产物形成。此外，水可能从上游单元操作(例如酸性气体被中和并被除去的苛性碱溶液洗涤器)中夹带。

[0007] 为了除去无酸氢氟烃和/或氢氯氟烃物流中所包含的水，浓硫酸经常用作干燥剂，因为它对水具有非常强的亲合力。将水吸收到硫酸中可以在典型的干燥酸系统中实现，该系统通常由干燥塔、酸泵槽、酸泵、酸冷却器、管道以及仪器和控制器组成。典型的干燥塔是出于干燥气体的目的而被设计成使工艺气体和强硫酸(93%~98.5% H₂S04)接触的立式圆形容器。

[0008] 最近，本申请人已经出乎意料地发现某些卤代丙烯与硫酸反应，生成少量酸，非排他性地包括HF和HCl，这会对下游处理设备(例如蒸馏塔、泵、储槽等)产生腐蚀。这些卤代丙烯的非限制性实例包括1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)、1-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233zd)和2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)。前两种可用作最终产品，而第三种是制备2,3,3,3-四氟丙烯

的可用中间体。因此,需要可以使用成本有效的方法来除去存在于各种卤代丙烯物流中的一种或多种酸的手段。

发明内容

[0009] 本发明人已经认识到本领域需要除去卤代丙烯中所包含的酸性杂质的方法,所述卤代丙烯非排他性地包括1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)、2,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234yf)、1-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233zd)和2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)。酸性杂质的非限制性实例包括氟化氢(HF)、氯化氢(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、三氟乙酸(CF₃COOH)以及这样的酸中的两种或更多种的混合物。

[0010] 已经发现,通过使液体或气体形式的卤代丙烯物流通过含有至少一种酸反应性试剂的固体吸附剂床可以满足这种需要。所述酸反应性试剂可以选自金属氧化物(例如氧化铝)、碱土金属氧化物、碱金属氧化物、金属氢氧化物(例如氢氧化铝)、碱土金属氢氧化物和碱金属氢氧化物、铝硅酸盐矿物(例如红柱石、蓝晶石、硅线石、铝硅酸钙、铝硅酸钠)、氧化硅及它们的各种组合。

[0011] 鉴于水可能由酸和酸反应性试剂之间的反应产生,优选地,所述固体吸附剂床还含有吸水剂。所述吸水剂可以选自无机盐(例如硫酸镁、硫酸钙(Drierite)和氯化钙)、分子筛(molsiv)(例如3A、4A、5A、AW500、XH-7、XH-9和13X)、硅胶、活性炭及它们的各种组合。优选地,所述固体吸附剂床在顶部包含酸反应性试剂并且在底部包含吸水剂,并且卤代丙烯物流从顶部进入所述固体吸附剂床。在优选的实施方案中,使用活性氧化铝作为所述酸反应性试剂,使用3A或XH-9作为所述吸水剂。通过应用该教导,可以获得基本上不含酸的卤代丙烯物流。

[0012] 因此,本发明的一个实施方案是从卤代烯烃中除去酸性杂质的方法,其包括通过使含有卤代烯烃的液体或气体物流通过含有至少一种酸反应性试剂的固体吸附剂床来使所述物流接触所述固体吸附剂床,其中所述固体吸附剂床还含有吸水剂;并且其中所述酸性杂质选自氟化氢(HF)、氯化氢(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、三氟乙酸(CF₃COOH)以及这些酸中的两种或更多种的混合物。

[0013] 本发明的一个实施方案是从卤代烯烃中除去酸性杂质的方法,其包括通过使含有卤代烯烃的液体或气体物流通过含有至少一种酸反应性试剂和至少一种吸水剂的固体吸附剂床来使所述物流接触所述固体吸附剂床;

[0014] 其中所述酸性杂质选自氟化氢(HF)、氯化氢(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、三氟乙酸(CF₃COOH)以及这些酸中的两种或更多种的混合物;并且

[0015] 其中所述卤代烯烃包括选自1,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFO-1234ze)、2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFO-1234yf)、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233zd)和2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233xf)的卤代丙烯。

[0016] 在某些实施方案中,所述酸反应性试剂选自:

[0017] (a) 金属氧化物、碱土金属氧化物、碱金属氧化物及其混合物;

[0018] (b) 金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属氢氧化物及其混合物;

[0019] (c) 选自红柱石、蓝晶石、硅线石、铝硅酸钙、铝硅酸钠及其混合物的铝硅酸盐矿物;

[0020] (d) 氧化硅;和

[0021] (e) 活性氧化铝。

[0022] 在某些实施方案中,所述吸水剂选自:

[0023] (a) 无机盐、硫酸镁、硫酸钙、氯化钙及其组合;

[0024] (b) 分子筛3A、4A、5A、AW500、XH-7、XH-9、13X及其组合;和

[0025] (c) 硅胶、活性炭及其组合。

[0026] 本发明所属一个或多个领域的普通技术人员应该理解,本文所述的关于本发明的任何特定方面和/或实施方案的任何特征可以与本文所述的本发明的任何其他方面和/或实施方案的任何其他特征中的一个或多个组合,在合适时进行修改以确保组合的相容性。这样的组合被认为是本公开内容所考虑的本发明的一部分。

[0027] 应该理解,上文的概述和下文的详述仅仅是示例性和说明性的,而不是对要求保护的本发明的限制。考虑到本文公开的本发明的说明书和实践,其它实施方案对于本领域技术人员将是显而易见的。

具体实施方式

[0028] 本发明总体上可描述为通过使液体或气体形式的卤代丙烯物流通过含有至少酸反应性试剂的固体吸附剂床来除去存在于卤代丙烯的液体或气体物流中的酸性杂质的方法,所述酸性杂质非排他性地包括氟化氢(HF)、氯化氢(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、三氟乙酸(CF₃COOH),所述卤代丙烯非排他性地选自1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze)、2,3,3,3-四氟-1-丙烯(1234yf)、1-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233zd)和2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)。

[0029] 在本发明的一些实施方案中,卤代丙烯物流的有机部分是包含单一的卤代丙烯(例如反式-1234ze、反式-1233zd、1233xf或1234yf)的经纯化的产物。在本发明的一些实施方案中,卤代丙烯物流的有机部分是包含一种或多种卤代丙烯和一种或多种卤代丙烷(例如反式-1234ze、顺式-1234ze、245fa等的混合物)的粗产物。在本发明的一些实施方案中,卤代丙烯物流通过固体吸附剂床是一次通过过程,其中有机物流仅通过吸附剂床一次。在本发明的一些实施方案中,卤代丙烯物流通过固体吸附剂床是循环过程,其中有机物流循环通过吸附剂床多次。

[0030] 所述酸反应性试剂可以选自金属氧化物(例如氧化铝)、碱土金属氧化物、碱金属氧化物、金属氢氧化物(例如氢氧化铝)、碱土金属氢氧化物和碱金属氢氧化物、铝硅酸盐矿物(例如红柱石、蓝晶石、硅线石、铝硅酸钙、铝硅酸钠)、氧化硅及它们的各种组合。在一些优选的实施方案中,使用氧化铝作为酸反应性试剂。在一些甚至更优选的实施方案中,使用活性氧化铝。活性氧化铝是一种多孔的颗粒状物质,并且可以通过将氢氧化铝脱水(dehydroxylating)以产生高度多孔材料的方式由氢氧化铝制备。活性氧化铝可具有明显大于200m²/g的表面积。

[0031] 鉴于水可能由酸和酸反应性试剂之间的反应产生,优选地,所述固体吸附剂床还含有吸水剂。所述吸水剂可以选自无机盐(例如硫酸镁、硫酸钙(Drierite)和氯化钙)、分子筛(例如3A、4A、5A、AW500、XH-7、XH-9和13X)、硅胶、活性炭及它们的各种组合。

[0032] 在一些优选的实施方案中,使用分子筛作为吸水剂。分子筛是含有具有精确和均匀尺寸的非常小的孔的材料。这些孔足够小以阻止大分子、同时允许小分子通过。在一个甚

至更优选的实施方案中,3A用于一次通过过程。在另一个更优选的实施方案中,XH-9用于循环过程。

[0033] 当固体吸附剂床中存在酸反应性试剂和吸水剂两者时,优选地,所述酸反应性试剂在顶部并且所述吸水剂在底部,并且卤代丙烯物流从顶部进入固体吸附剂床(换句话说,酸反应性试剂首先接触有机物流)。吸水剂层相对于酸反应性试剂层的量可以通过实验确定或基于它们的吸附能力来确定。在本发明的一些实施方案中,吸水剂层的体积为10-60%。在本发明的一些实施方案中,吸水剂层的体积为30-50%。

[0034] 卤代丙烯物流和酸反应性试剂(或酸反应性试剂和吸水剂两者)之间的接触可以在任何合适的容器或反应器中进行,所述容器或反应器应该优选由耐各种酸的腐蚀作用的材料构建,所述材料包括不锈钢、Hastelloy、Inconel、Incoloy、Monel或内衬含氟聚合物。

[0035] 在本发明的一些实施方案中,接触步骤期间的温度为约-20°C至约200°C。在本发明的一些实施方案中,接触步骤期间的温度为约0°C-约100°C。在本发明的一些实施方案中,接触步骤期间的温度为约10°C-约50°C。在本发明的一些实施方案中,接触步骤期间的温度约为室温。接触步骤期间的压力不是关键的并且可以为约10kPa-约3000kPa。

[0036] 在接触步骤期间,在接触容器中用酸反应性试剂洗涤卤代丙烯和酸性杂质的混合物,并且除去所述酸性杂质。在本发明的一些实施方案中,所述混合物中的至少一种酸性杂质的浓度被降至0.5ppm或更少。在本发明的一些实施方案中,所述混合物中的至少一种酸性杂质的浓度被降至0.1ppm或更少。在本发明的一些实施方案中,所述混合物中的至少一种酸性杂质的浓度被降至0.05ppm或更少。在本发明的一些实施方案中,相对于初始存在的量,所述混合物中的至少一种酸性杂质的量降低了至少约50重量%。在本发明的一些实施方案中,相对于初始存在的量,所述混合物中的至少一种酸性杂质的量降低了至少约80重量%。在本发明的一些实施方案中,相对于初始存在的量,所述混合物中的至少一种酸性杂质的量降低了至少约95重量%。

[0037] 可以使用本领域公知的技术(例如冷凝或蒸馏)来回收由接触步骤获得的具有降低的酸性杂质浓度的卤代丙烯。在本发明的一些实施方案中,由接触步骤获得的卤代丙烯可以通过分馏被进一步纯化。

实施例

[0038] 以下非限制性实施例用于举例说明本发明。

[0039] 实施例1-经由各种固体吸附剂除去粗1234zeE中包含的一种或多种酸

[0040] 将15ml的95% H_2SO_4 装入PFA反应器容器中,使用油浴将该容器加热至38°C。在开始添加有机物之前,将温度保持在该设定点30分钟,以确保 H_2SO_4 被均匀加热至该设定点。在整个实验过程中对该反应器容器施加磁力搅拌,以确保恒定的温度以及有机物和 H_2SO_4 的混合。将该反应器的出口连接至固体吸附剂柱,然后连接至含有20ml去离子水的PFA捕集器以吸收酸(如果有的话)。在实验结束时,通过 ^{19}F -NMR分析PFA- H_2SO_4 反应器容器的内容物,并通过IC分析去离子水捕集器的内容物。

[0041] 在该实施例中,所述有机物是粗1234zeE,其含有45-60%的1234zeE、30-45%的245fa和5-15%的1234zeZ。测试的固体吸附剂包括硅胶、氧化铝、分子筛XH-9、分子筛3A和分子筛4A。如表1所示,HF确实在硫酸反应器中形成。尽管如此,HF在去离子水捕集器中(即

在固体吸附剂柱的出口中)的水平显著较低。计算在固体吸附柱之后的有机物流中的HF的浓度并将其列于表1的最后一列。可以看到当使用氧化铝、分子筛3A或分子筛4A时,检测到可忽略不计的量的HF。

[0042] 表1

有机物类型	供入的 有机物, g	H_2SO_4 酸浓度, wt%	H_2SO_4 酸重 量, g	温度, °C	吸附剂	硫酸反应器容器中的组 成, ppm			去离子水捕集器 中的组成, ppm		流出的有机 物中的 HF, ppm	
						有机物	$FHSO_3$	HF	F^-	Si^{4+}		
[0043]	粗 1234zeE	90.0	95	25.0	38	SiO_2 (20 ml)	2936.0	376.9	14.1	0.53	0.57	0.12 ¹
		439.4	95	25.8	38	XH-9 (40 ml)	4073.5	505.7	21.5	6.45	-	0.30
		409.5	95	27.9	38	氧化铝 (40 ml)	6420.9	2691.6	26.0	0.19	-	0.01
		382.9	95	26.1	38	3A (40 ml)	9697.6	1375.5	22.7	0.34	-	0.02
		337.2	95	24.5	38	4A (40 ml)	4033.3	1454.7	15.6	0.20	-	0.01

[0044] ¹酸度最可能由 SiF_4 水解产生(由去离子水中存在硅离子证明)。

[0045] 实施例2-经由氧化铝除去粗1234zeE中包含的一种或多种酸

[0046] 将15ml的95% H_2SO_4 装入PFA反应器容器中, 使用油浴将该容器加热至38°C。在开始以106g/h的平均流量输送有机物之前, 将温度保持在该设定点30分钟, 以确保 H_2SO_4 被均匀加热至该设定点。在整个实验过程中对该反应器容器施加磁力搅拌, 以确保恒定的温度以及有机物和 H_2SO_4 的混合。将该反应器容器的出口连接至含有20ml(15.1g)氧化铝的活性氧化铝柱, 然后连接至含有40ml去离子水的PFA捕集器以“洗涤”反应器气体流出物。在实验过程中, 定期地采集反应器流出物样品(即氧化铝柱入口样品)和去离子水样品(即氧化铝柱出口样品), 并通过IC分析以确定氧化铝柱入口中和出口中的HF水平。

[0047] 在该实施例中, 所述有机物是粗1234zeE, 其含有45-60%的1234zeE、30-45%的245fa和5-15%的1234zeZ。如表2所示, 虽然氧化铝柱入口中的HF浓度平均为约22ppm, 但在柱出口中检测到可忽略不计的量的HF, 再次表明氧化铝有效地除去HF。使用通过氧化铝柱的总的有机物量和氧化铝柱的入口中和出口中的平均HF浓度进行的计算表明在投入生产25天后的吸附的HF量达到氧化铝重量的9.2%。

表 2

天数	通过的有机物量, g	HF 浓度, ppm	
		柱入口	柱出口
1	1610	19.7	0.013
2	2195	20.3	0.005
3	2380	30.2	0.002
4	2440	27.2	0.002
5	2110	28.7	0.004
6	2610	31.3	0.001
7	2715	34.1	0.001
8	2545	24.4	0.001
9	2385	46.0	0.002
10	2415	26.2	0.001
11	2590	28.1	0.001
[0048]	12	31.7	0.001
	13	32.0	0.002
	14	55.3	0.001
	15	7.8	0.000
	16	2.8	0.000
	17	1.9	0.001
	18	8.8	0.001
	19	7.7	0.006
	20	9.9	0.003
	21	2.6	0.001
	22	22.4	0.001
	23	9.2	0.004
	24	8.8	0.001
	25	43.5	0.081
	平均	22.4	0.005

[0049] 实施例3-除去1234zeE产物中包含的一种或多种酸

[0050] 将15ml的95% H₂SO₄装入PFA反应器容器中, 使用油浴将该容器加热至38°C。在开始以35g/h的平均流量输送有机物之前, 将温度保持在该设定点30分钟, 以确保H₂SO₄被均匀加热至该设定点。在整个实验过程中对该反应器容器施加磁力搅拌, 以确保恒定的温度以及有机物和H₂SO₄的混合。将该反应器容器的出口连接至20ml氧化铝/20ml分子筛XH-9的组合柱, 然后连接至含有20ml去离子水的PFA捕集器以吸收酸(如果有的话)。在实验(其持续了59小时)结束时, 通过IC分析去离子水捕集器的内容物。

[0051] 在该实施例中, 所述有机物是99.9+%纯度的1234zeE产物。IC分析结果显示去离

子水中存在可忽略不计的HF(<0.1ppm)。

[0052] 实施例4-除去1233xf中间体中包含的一种或多种酸

[0053] 将15ml的95-98% H₂SO₄装入PFA反应器容器中,使用油浴将该容器加热至38°C。在开始以30g/h的平均流量输送有机物之前,将温度保持在该设定点30分钟,以确保H₂SO₄被均匀加热至该设定点。在整个实验过程中对该反应器容器施加磁力搅拌,以确保恒定的温度以及有机物和H₂SO₄的混合。将该反应器容器的出口连接至20ml氧化铝/20ml分子筛3A的组合柱,然后连接至含有20ml去离子水的PFA捕集器以吸收酸(如果有的话)。在实验过程中,定期地采集反应器流出物样品(即氧化铝柱入口样品)和去离子水样品(即氧化铝柱出口样品),并通过IC分析以确定氧化铝柱的入口中和出口中的HF水平。

[0054] 在该实施例中,所述有机物是99+%纯度的1233xf中间体。IC分析结果显示,氧化铝/3A柱的入口中的HF和HC1的平均浓度分别为约1ppm和65ppm,但在柱出口处检测到可忽略不计的量(<0.1ppm)的HF和HC1。

[0055] 本申请可以包括以下技术方案。

[0056] 1. 从卤代烯烃中除去酸性杂质的方法,其包括通过使含有卤代烯烃的液体或气体物流通过含有至少一种酸反应性试剂和至少一种吸水剂的固体吸附剂床来使所述物流与所述固体吸附剂床接触;并且其中所述酸性杂质选自氟化氢(HF)、氯化氢(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、三氟乙酸(CF₃COOH)以及这些酸中的两种或更多种的混合物。

[0057] 2. 方案1的方法,其中所述卤代烯烃包括选自1,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFO-1234ze)、2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFO-1234yf)、1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233zd)和2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯(HCF0-1233xf)的卤代丙烯。

[0058] 3. 方案1的方法,其中所述酸反应性试剂选自金属氧化物、碱土金属氧化物、碱金属氧化物及其混合物。

[0059] 4. 方案1的方法,其中所述酸反应性试剂选自金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属氢氧化物及其混合物。

[0060] 5. 方案1的方法,其中所述酸反应性试剂包括选自红柱石、蓝晶石、硅线石、铝硅酸钙、铝硅酸钠及其混合物的铝硅酸盐矿物。

[0061] 6. 方案1的方法,其中所述酸反应性试剂包括氧化硅。

[0062] 7. 方案1的方法,其中所述酸反应性试剂包括活性氧化铝。

[0063] 8. 方案1的方法,其中所述吸水剂选自无机盐、硫酸镁、硫酸钙、氯化钙及其组合。

[0064] 9. 方案1的方法,其中所述吸水剂选自分子筛3A、4A、5A、AW500、XH-7、XH-9、13X及其组合。

[0065] 10. 方案1的方法,其中所述吸水剂选自硅胶、活性炭及其组合。

[0066] 如本文所用,除非上下文另外明确指出,否则单数形式“一种”、“一个”和“所述”包括复数。此外,当量、浓度或其他值或参数作为范围、优选范围或一系列的上限优选值和下限优选值给出时,这应该被理解为具体公开了所有由任何一对的任何范围上限或优选值和任何范围下限或优选值形成的范围,而不论该范围是否被单独公开。当在本文中列举了数值的范围时,除非另有说明,否则该范围旨在包括其端点以及该范围内的所有整数和分数。当限定范围时,并不旨在使本发明的范围限于所列举的具体值。

[0067] 通过上文可以理解,尽管为了举例说明的目的在本文中描述了具体的实施例,但

是可以在不偏离本公开内容的精神或范围的情况下做出各种修改。因此，意图在于上文的详细描述被认为是说明性的而不是限制性的，并且应该理解旨在特别指出并明确地要求保护所要求保护的主题名称的是所附的权利要求（包括所有的等同方案）。