



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108358745 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201810257855.0

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2012.01.13

C07C 17/25(2006.01)

C07C 21/18(2006.01)

(30)优先权数据

61/434005 2011.01.19 US

13/313649 2011.12.07 US

(62)分案原申请数据

201280005395.3 2012.01.13

(71)申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 H.科卡利 S.A.科特雷尔 Y.邱

童雪松 K.D.乌里奇 P.施奈德

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 马蔚钧 杨思捷

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

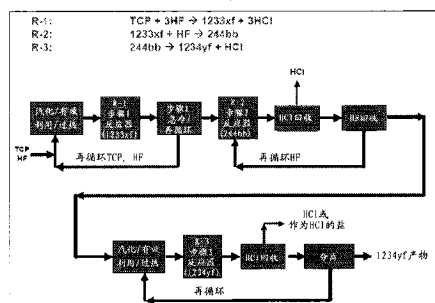
(54)发明名称

制备2,3,3,3-四氟-2-丙烯的方法

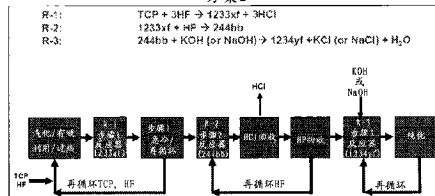
(57)摘要

本发明涉及制备2,3,3,3-四氟-2-丙烯的方法,具体公开了以整合的三个步骤由1,1,2,3-四氯-丙烯(本文简称为“TCP”)制造1234yf的方法:(a)在气相中对TCP进行R-1氢氟化以形成1233xf;(b)在液相中或者在液相中随后在气相中对1233xf进行R-2氢氟化以形成244bb;以及(c)在液相或气相中对244bb进行R-3脱氯化氢以制备1234yf;其中步骤(a)的TCP气相氢氟化在比123xf液相氢氟化更低的压力下进行;和其中用水洗涤这些步骤期间产生的HCl以形成酸溶液,并且用苛性碱溶液洗涤有机成分并随后在进一步处理之前干燥。

由TCP制备HFO-1234yf的流程框图  
方案1



方案2



1. 以整合的三个步骤由1,1,2,3-四氯丙烯(TCP)制造1234yf的方法,其包括:
  - (a) 在气相中对TCP进行R-1氢氟化以形成1233xf;
  - (b) 在液相中或者在液相中随后在气相中,对1233xf进行R-2氢氟化以形成244bb;以及
  - (c) 在液相或气相中对244bb进行R-3脱氯化氢以制备1234yf;其中步骤(a)的TCP气相氢氟化在高于步骤(b)的1233xf液相氢氟化的压力下进行;其中步骤(a)中产生的HCl不经纯化直接进料到步骤(b)中;并且其中用水洗涤步骤(b)和/或(c)期间产生的HCl以形成酸溶液,并且用苛性碱溶液洗涤步骤(a)、(b)、和/或(c)期间在水洗涤之后所产生的剩余有机成分并随后在进一步处理之前干燥,其中步骤(a)和步骤(b)中使用大约20 mol HF比1 mol有机物的比例。
2. 权利要求1的方法,其中所述有机成分所用的干燥步骤选自:
  - (a) 使料流通过具有硫酸的循环填料塔;
  - (b) 使料流通过氧化铝填充床;
  - (c) 使料流通过分子筛填充床;
  - (d) 使料流通过硅胶填充床;
  - (e) 使料流通过硫酸钙和/或氯化钙填充床;
  - (f) 和它们的组合。
3. 权利要求1的方法,其中将TCP、HF和再循环流进料入包含选自Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb/C、FeCl<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlF<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C、CoCl<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiCl<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、和CoCl<sub>2</sub>/AlF<sub>3</sub>的催化剂的气相反应器。
4. 权利要求1的方法,其中TCP在气相中向1233xf的氢氟化在选自单反应器、多级反应器、或反应器系列的反应器中进行;使用再循环流、新鲜HF和新鲜TCP的组合。
5. 权利要求1的方法,其中1233xf在液相中向244bb的氢氟化进一步包括处理包含1233xf、HCl、过量HF和任何未反应TCP以及中间体的任何反应器流出物,通过将料流进料入急冷/再循环塔用以分离未反应的TCP和过量的HF,用于再循环使用在所述方法的步骤(a)中。
6. 权利要求1的方法,其中将1233xf、HCl和HF进料入包含选自SbCl<sub>3</sub>、SbCl<sub>5</sub>、SbF<sub>5</sub>、TiCl<sub>4</sub>、SnCl<sub>4</sub>的催化剂的液相反应器,用于1233xf向1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷(244bb)的氢氟化。
7. 权利要求6的方法,其中1233xf在液相中向244bb的氢氟化进一步包括处理包含1233xf和244bb的任何反应器流出物,通过将料流进料入急冷/再循环塔用以分离1233xf,用于再循环使用在所述方法的步骤(b)中。
8. 权利要求7的方法,其中244bb、HCl、未反应1233xf和HF的混合物经由催化剂分离器离开所述液相反应器,使用所述催化剂分离器使得未反应HF和催化剂回流回到所述反应器。
9. 权利要求8的方法,其中来自催化剂分离器的流出物可通过包含催化剂的床层用于1233xf向244bb的进一步转化。
10. 权利要求9的方法,其中所述催化剂为负载于炭上的SbCl<sub>5</sub>。

## 制备2,3,3,3-四氟-2-丙烯的方法

[0001] 本申请是一项发明专利申请的分案申请,其母案的申请日为2012年1月13日、申请号为201280005395.3 (PCT/US2012/021158)、发明名称为“制备2,3,3,3-四氟-2-丙烯的方法”。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2011年1月19日提交的、共用拥有的、未决美国临时专利申请61/434,005号的国内优先权,其公开内容通过引用在此并入本文。

### 技术领域

[0004] 氟代烃,特别是氟化烯烃,作为一类,具有许多和多种用途,包括用作化学中间体和单体。具体地,氢化产物可用作制冷剂、用于制备制冷剂的单体或中间体,特别是被认为具有低全球变暖潜势的那些制冷剂。

### 背景技术

[0005] 本发明尤其涉及2,3,3,3-四氟-2-丙烯制备的改进,所述2,3,3,3-四氟-2-丙烯也称作1234yf并具有化学式:

[0006]  $\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CH}_2$ 。

[0007] 该化学化合物具有零臭氧消耗潜势和低全球变暖潜势,使得其可用作和期望作为制冷、发泡和其它应用中所用的现有材料的替代物,在这些应用中目前使用氟代烃例如1,1,1,2-四氟乙烷,也称作134a并已知化学式为 $\text{CH}_2\text{F-CF}_3$ 。

[0008] W02009/138764公开了一种用于制备1234yf的方法,包括四个步骤:(1)在氢化催化剂存在下使1,1,2,3,3,3-六氟丙烯(1216)与氢气接触以制备1,1,2,3,3,3-六氟丙烷(236ea);(2)使236ea脱氟化氢以制备1,2,3,3,3-五氟丙烯(1225ye);(3)在氢化催化剂存在下使1225ye与氢气接触以制备1,2,3,3,3-五氟丙烷(245eb);和(4)使(245eb)脱氟化氢以制备(1234yf)。该方法的一部分包括在干燥塔中使用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,用以自反应物移除水。

[0009] 本领域已知使用非整合的三步骤路线由1,1,2,3-四氯丙烯(TCP或 $\text{CCl}_2=\text{CCl-CH}_2\text{Cl}$ )制备1234yf;参见例如美国专利公开2007/0197842号,其公开内容通过引用在此并入本文:

[0010]  $\text{TCP}+3\text{HF}\rightarrow 1233\text{xf}+3\text{HCl}$  (其中1233xf为 $\text{CH}_2=\text{CCl-CF}_3$ )

[0011]  $1233\text{xf}\rightarrow 244\text{bb}$  (其中244bb为 $\text{CF}_3\text{-CFC1-CH}_3$ )

[0012]  $244\text{bb}\rightarrow 1234\text{yf}+\text{HCl}$

### 发明内容

[0013] 本发明提供了一种整合方法,与需要分离设备以在使中间体经受进一步反应之前制备和分离各单独的工艺中间体的常规设计方法相比,其将减少所述方法所需的处理设备量,从而降低资本投入和操作成本。因此,本发明提供了用于制备2,3,3,3-四氟-2-丙烯(1234yf)的方法,其在投资和操作方面经济得多。

[0014] 本发明的一个实施方案是以整合的三个步骤由TCP,即1,1,2,3-四氯丙烯,制造1234yf的方法,其包括:

[0015] (a) 在气相中对TCP进行R-1氢氟化以形成1233xf;

[0016] (b) 在液相中或者在液相中随后在气相中,对1233xf进行R-2氢氟化以形成244bb;以及

[0017] (c) 在液相或气相中对244bb进行R-3脱氯化氢以制备1234yf;

[0018] 其中步骤(a)的TCP气相氢氟化在低于123xf液相氢氟化的压力下进行;和

[0019] 其中用水洗涤这些步骤期间产生的HCl以形成酸溶液,并且用苛性碱溶液洗涤有机成分并随后在进一步处理之前干燥。

[0020] 如上所述,用水洗涤该方法期间产生的HCl以形成溶液,并且用苛性碱溶液洗涤剩余有机成分并在收集之前干燥。用于干燥有机成分的几个选择如下:

[0021] (1) 使料流通过具有硫酸的循环填料塔;

[0022] (2) 使料流通过氧化铝填充床;

[0023] (3) 使料流通过适当分子筛如3A的填充床;

[0024] (4) 使料流通过硅胶填充床;

[0025] (5) 使料流通过硫酸钙和/或氯化钙填充床;和

[0026] (6) 这些干燥技术的组合。

[0027] 如上所述,该方法有利地包括通过用水溶液洗涤来移除反应步骤期间形成的不想要的HCl的步骤,随后是用以移除反应料流的水的干燥步骤。该洗涤和干燥提供了对于总体反应的益处,包括通过消除可在后续处理步骤中抑制反应的水分和酸度来防止腐蚀。

[0028] 优选地,TCP向1233xf的氢氟化在气相中在氟化催化剂存在下在选自单反应器、多级反应器、或反应器系列的反应器中进行;使用再循环流、新鲜HF和新鲜TCP的组合。氟化催化剂为选自以下的至少一种:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb/C、FeCl<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlF<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C、CoCl<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiCl<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoCl<sub>2</sub>/AlF<sub>3</sub>。

[0029] 优选地,1233xf在液相中(或在液相中随后在气相中)向244bb的氢氟化和进一步包括处理包含1233xf、HCl、过量HF和任何未反应TCP以及中间体的任何反应器流出物,通过将料流进料入急冷(quench)/再循环塔用以分离未反应TCP和过量HF,用于再循环使用在所述方法的步骤R-1中。

[0030] 优选地,将1233xf、HCl和HF进料入包含选自SbCl<sub>3</sub>、SbCl<sub>5</sub>、SbF<sub>5</sub>、TiCl<sub>4</sub>、SnCl<sub>4</sub>和它们的组合的催化剂的液相反应器,用于1233xf向244bb的氢氟化。优选地,244bb、HCl、未反应1233xf和HF的混合物经由催化剂剥离器(stripper)离开液体反应器系统,使用所述催化剂剥离器使得大多数未反应HF和催化剂回流回所述反应器。

[0031] 优选地,来自催化剂剥离器的流出物可通过包含SbCl<sub>5</sub>/炭催化剂的床用以将1233xf进一步转化为244bb。有利地,将来自催化剂剥离器的流出物或来自SbCl<sub>5</sub>/C床的流出物进料入HCl塔以在塔顶馏出物中由244bb、1233xf、HF和HCl的混合物分离基本上纯的HCl。

[0032] 有利地,将244bb、1233xf、HF的混合物进料入HF回收段,用以回收和再循环富含HF的料流和富含244bb和1233xf的另一股料流。一种这样的方法为冷却244bb、1233xf、HF的混合物并进行相分离以分离有机层和HF层。另一种方法是用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液处理244bb、1233xf、HF

的混合物,如美国专利7,371,363号所公开的,该专利通过引用在此并入本文。

[0033] 优选地,将包含极少量HF的有机层直接进料入脱氯化氢反应器或对其进行进一步处理以移除残余的HF。优选地,使用包含脱氯化氢催化剂的气相反应器使粗244bb料流脱氯化氢。该催化剂选自 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb/C}$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 和它们的组合。任选地,粗244bb料流在液相反应器中在碱性水溶液存在下脱氯化氢。碱性水溶液优选为 $\text{NaOH}$ 或 $\text{KOH}$ ,但其它碱性水溶液同样可在本文中使使用。参见图中方案2。

[0034] 优选地,将包含1234yf、 $\text{HCl}$ 和未反应244bb的流出物在吸收设备中脱酸,干燥、压缩和进料入蒸馏序列(train),其中回收1234yf并将未反应的244bb再循环至脱氯化氢反应器。有利地,将任何未反应的244bb的一部分再循环至液相反应器以吹扫1233xf。有利地,将包含1234yf、未反应244bb和水蒸气的流出物干燥、压缩和进料入蒸馏序列,其中回收1234yf并将未反应的244bb再循环至脱氯化氢反应器。

[0035] 优选地,将一部分的未反应244bb再循环至液相反应器以吹扫1233xf。

[0036] 所述方法的第3步骤期间所需的干燥操作可使用以下几个选择来完成:

- [0037] (1) 使料流通过具有硫酸的循环填料塔;
- [0038] (2) 使料流通过氧化铝填充床;
- [0039] (3) 使料流通过适当分子筛如3A的填充床;
- [0040] (4) 使料流通过硅胶填充床;
- [0041] (5) 使料流通过 $\text{CaSO}_4$ 和/或 $\text{CaCl}_2$ 填充床;和
- [0042] (6) 这些干燥技术的组合。

## 附图说明

[0043] 附图1显示了两个流程框图(方案1和方案2),其具有用于由TCP,1,1,2,3-四氯丙烯,制备1234yf的处理步骤。

## 具体实施方式

[0044] 本发明通常可描述为以三个反应步骤由TCP,1,1,2,3-四氯丙烯,制备1234yf的整合方法,其中第一反应在比第二反应高的压力下进行。

[0045] 本发明整合方法的关键特征包括在足够高的压力下操作第一步骤的气相氟化反应器,使得对于后续液相氟化反应器无需压缩或中间体分离。并且,将第一步骤中产生的 $\text{HCl}$ 气体直接进料入第二步骤,既促进混合也抑制第二液相氟化反应器中的过度氟化。大量过量HF下操作两个氟化反应器,典型地以大约20mol HF比1mol有机物的比例,这在第一步骤中提高了TCP的气化、并最小化副产物的形成,且在第二步骤中最小化副产物的形成。术语“整合方法”描述了该方法各步骤如何协调使得不需要中间体反应物的分离。这提供了比非整合方法更好的产率,并降低了该方法的操作成本。

[0046] 图中方案1描述了以整合的三个步骤由TCP,1,1,2,3-四氯丙烯,制备1234yf的方法,其包括:

- [0047] (a) 在气相中对TCP进行R-1氢氟化以形成1233xf;
- [0048] (b) 在液相中(或在液相中随后在气相中)对1233xf进行R-2氢氟化以形成244bb;

以及

[0049] (c) 在液相或气相中对244bb进行R-3脱氯化氢以制备1234yf。

[0050] 优选地,方案1的方法中,气相氢氟化在比液相氢氟化更高的压力下进行。有利地,方案1的方法中,将TCP、HF和再循环流进料入包含催化剂的气相反应器,所述催化剂选自 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}/\text{C}$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ ,或这些催化剂的混合物。TCP在气相中向1233xf的氢氟化所用的反应器选自单反应器、多级反应器、或反应器系列;使用再循环流、新鲜HF和新鲜TCP的组合。

[0051] 如所图示的,1233xf在液相中向244bb的氢氟化进一步包括处理包含1233xf、 $\text{HCl}$ 、过量HF和任何未反应TCP以及中间体的任何反应器流出物,通过将该料流进料入急冷/再循环塔用以分离未反应TCP和过量HF,用于再循环使用在该方法的步骤(R-1)中。将1233xf、 $\text{HCl}$ 和HF进料入包含催化剂的液相反应器,用于1233xf向1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷(244bb)的氢氟化,所述催化剂选自 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、和 $\text{SnCl}_4$ 。1233xf在液相中向244bb的氢氟化进一步包括处理包含1233xf和244bb的任何反应器流出物,通过将该料流进料入急冷/再循环塔用以分离1233xf,用于再循环使用在该方法的步骤(R-2)中。

[0052] 如所图示的,使244bb、 $\text{HCl}$ 、未反应1233xf和HF的混合物经由催化剂分离器离开液体反应器系统,使用所述催化剂分离器使得将大多数未反应HF和催化剂回流回所述反应器。可使来自催化剂分离器的流出物通过包含催化剂的床用以将1233xf进一步转化为244bb。一种用于该转化的优选催化剂为负载于炭上的 $\text{SbCl}_5$ 。优选地,将来自催化剂分离器的流出物或来自包含负载于炭上的 $\text{SbCl}_5$ 的床层的流出物进料入 $\text{HCl}$ 塔以在塔顶馏出物中由244bb、1233xf、HF和 $\text{HCl}$ 的混合物分离基本上纯的 $\text{HCl}$ 。

[0053] 基本上纯的 $\text{HCl}$ 产物或者原样回收或者通过硅胶用以移除残留的HF并吸收到水中。自244bb、1233xf、和HF的混合物回收HF。一种用于HF回收的方法是通过冷却和相分离以分离富含有机物的层和富含HF的层。该方法进一步包括通过相分离和共沸蒸馏回收HF。又一种用于HF回收的方法是通过吸收到硫酸中。这些用于HF回收的选择可各自单独使用或与其它结合使用。

[0054] 本发明方法中,将包含极少量HF的有机层或者直接进料入脱氯化氢反应器或者脱酸。当粗244bb料流脱氯化氢时,使用包含脱氯化氢催化剂的气相反应器,所述脱氯化氢催化剂选自 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}/\text{C}$ 、和 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 和它们的组合。

[0055] 如图中方案2所图示的,当粗244bb料流在液相反应器中脱氯化氢时,使用碱性水溶液。碱性水溶液优选为 $\text{NaOH}$ 或 $\text{KOH}$ 。当包含1234yf、 $\text{HCl}$ 和未反应244bb的流出物在吸收设备中脱酸,干燥、压缩和进料入蒸馏序列时,1234yf被回收并且未反应的244bb被再循环至脱氯化氢反应器。优选地,将任何未反应244bb的一部分再循环至液相反应器以吹扫1233xf。当包含1234yf、未反应244bb和水蒸气的流出物干燥、压缩和进料入蒸馏序列时,1234yf被回收并且未反应的244bb被再循环至脱氯化氢反应器。优选地,将一部分的未反应244bb再循环至液相反应器以吹扫1233xf。

[0056] 本发明整合方法的一个优选实施方案详细描述如下:

[0057] (1) 如图(方案1)中“R-1,步骤1反应器”所图示的,使用单反应器或多级反应器或反应器系列,在包含催化剂的气相中,使用一股或多股再循环流、新鲜HF和新鲜TCP的组合,

将TCP, 1, 1, 2, 3-四氯-丙烯氢氟化以形成1233xf。在该优选实施方案中, 该反应在有效提供至少50%的TCP向1233xf的转化率, 优选80%–85%转化率的条件下进行, 其中HF与TCP的摩尔比为约20:1, 反应温度为约300°C和压力为约120psig。

[0058] (2) 冷却包含1233xf、HCl、过量HF和任何未反应TCP以及中间体的以上(1)的反应器流出物并将该料流进料入急冷/再循环塔用以分离未反应TCP以及中间体和过量HF用于再循环至(1); 和分离1233xf、HCl和HF用以送至液相反应器(3), 如图(方案1)中“R-2, 步骤2反应器”所图示的。

[0059] (3) 将1233xf、HCl和HF进料至包含催化剂(参见以上所列催化剂选择)的液相反应器用以将1233xf氢氟化至244bb。在该优选实施方案中, 该反应在有效提供至少96%的1233xf向244bb的转化率, 优选98%转化率的条件下进行, 其中HF与TCP的摩尔比为约20:1, 反应温度为约85°C和压力为约100psig。

[0060] (4) 使244bb、HCl、未反应1233xf和HF的混合物经由催化剂分离器离开液体反应器系统, 使用所述催化剂分离器使得大多数未反应HF和催化剂回流回反应器。

[0061] (5) 可使来自催化剂分离器的流出物通过包含SbCl<sub>5</sub>/炭催化剂的床用以将1233xf进一步转化成244bb, 以实现如以上(3)中所述的98%总转化率。

[0062] (6) 将来自催化剂分离器(4)的流出物或来自SbCl<sub>5</sub>/C床(5)的流出物进料入HCl塔以在塔顶馏出物中由244bb、1233xf、HF和HCl的混合物分离基本上纯的HCl。

[0063] (7) 来自以上(6)的基本上纯的HCl产物可原样回收或通过硅胶用以移除残留的HF和吸收到水中。

[0064] (8) 将来自以上(6)的244bb、1233xf、HF的混合物进料入HF回收系统以分离富含有机物的料流和富含HF的料流。该方法包括相分离和优选的HF到硫酸中的吸收。

[0065] (9) 将包含极少量HF的有机料流直接进料至脱氯化氢反应器或在进料入以下脱氯化氢反应器(10)之前进一步脱酸。

[0066] (10) 使用包含脱氯化氢催化剂的气相反应器使244bb料流脱氯化氢。在该优选实施方案中, 该反应在有效提供至少20%的244bb向1234yf的转化率, 优选至少50%转化率的条件下进行, 其中反应温度为约400°C和压力为约15psig。任选地, 该料流可在液相反应器中、在碱性水溶液例如NaOH或KOH存在下、在约50°C的温度下脱氯化氢。参见图中方案2。

[0067] (11) 如果使用气相脱氯化氢反应器, 来自以上(10)的包含1234yf、HCl和未反应244bb的流出物在吸收设备中脱酸(KOH或NaOH洗涤)、用3A分子筛或本文所述的另一适合干燥剂干燥, 压缩和进料入蒸馏序列, 其中1234yf被回收并且未反应的244bb被再循环至以上的脱氯化氢反应器(10)。一部分的未反应244bb可再循环至液相反应器(3)以吹扫该段的1233xf。

[0068] (12) 如果使用液相脱氯化氢反应器, 来自以上(10)的包含1234yf、未反应244bb和水蒸气的流出物用适合的干燥剂干燥、压缩和进料入蒸馏序列, 其中1234yf被回收和未反应的244bb被再循环至以上的脱氯化氢反应器(10)。一部分的未反应244bb可再循环至液相反应器(3)以吹扫该段的1233xf。

[0069] (13) 可通过任何适合的干燥方法实现干燥, 例如用硫酸或微粒干燥剂。术语干燥剂意指会吸水而不会溶解于被干燥的氟代烃中或使它受到污染的任何材料。这类干燥剂包括氧化铝、硅胶、分子筛(例如3A)、硫酸钙(CaSO<sub>4</sub>)和CaCl<sub>2</sub>等。

[0070] (14) 在一个实施方案中,利用填充塔并且在氟代烃进料的气态料流进料入该塔时使浓硫酸在塔中循环和通过与硫酸的反应将料流中的水分移除。

[0071] (15) 在另一个实施方案中,将微粒干燥剂填充入干燥容器中并使液态或气态氟代烃通过该材料使得料流中的水分通过该干燥剂移除。

[0072] 实施例

[0073] 以下非限制性实施例为预示性的并代表获自标准工艺模拟和物性预测程序的用以阐明本发明的结果。下表中:

[0074] “R-1 进料”为进料入第一氢氟化反应器的料流。

[0075] “R-1 出料”为借助在优选条件下操作的反应器得到的流出物。

[0076] “急冷塔顶馏出物”和“R-1 再循环流”分别为离开蒸馏塔的塔顶馏出物和底部料流,所述蒸馏塔的主要目的是由反应产物分离TCP和HF用以再循环回第一氢氟化反应器。

[0077] 表1:R-1

[0078]

组成百分比, wt%对各种料流				
	R-1 进料	R-1 出料	急冷塔顶馏出物	R-1 再循环流
温度, °C	300	300	48.8	93.9
压力, psig	119.73	119.5	110	110
TCP + 1231 + 1232	33.9%	5.7%	0.0%	10.1%
HF	65.8%	56.2%	14.2%	89.3%
HCl	0.0%	17.3%	39.3%	0.0%
245cb	0.3%	0.8%	1.1%	0.6%
244bb	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

[0079]

1234yf	0.0%	0.1%	0.2%	0.0%
1233xf	0.0%	19.8%	45.1%	0.0%

[0080] 下表中:

[0081] “R-2 进料”为进料入第二氢氟化反应器的料流。

[0082] “R-2 出料”为借助在优选条件下操作的反应器得到的流出物。

[0083] “回收的HCl”为来自蒸馏塔的塔顶馏出物流,所述蒸馏塔的主要目的是由反应物和反应产物的混合物分离HCl。

[0084] “R-2 再循环流”为该方法的HF回收段所得的料流。其为将以上蒸馏塔的底部料流送入HF回收所得的料流。

[0085] 表2:R-2

[0086]

组成百分比, wt%对各种料流				
	R-2 进料	R-2 出料	回收的 HCl	R-2 再循环流
温度, °C	85	61.9	-42.8	85
压力, psig	100	100	80	
TCP + 1231 + 1232	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
HF	49.8%	46.0%	21 ppm	93.8%
HCl	21.6%	21.7%	99.80%	0.0%
245cb	0.6%	1.2%	0.0%	0.0%
244bb	3.0%	30.4%	0.19%	6.1%
1234yf	0.1%	0.1%	零	0.0%
1233xf	24.8%	0.5%	0.0%	0.1%

[0087] 下表中:

[0088] “R-3进料”为进料入脱氯化氢反应器的料流。

[0089] “R-3出料”为借助在优选条件下操作的反应器得到的流出物。

[0090] “1234yf产物”为来自纯化序列的回收产物。

[0091] “R-3再循环流”为来自纯化序列的所得料流。在该实施例中,该料流再循环至脱氯化氢反应。任选地,其一部分(或其全部)可再循环至第二氢氟化反应器以降低1233xf含量。

[0092] 表3:R-3

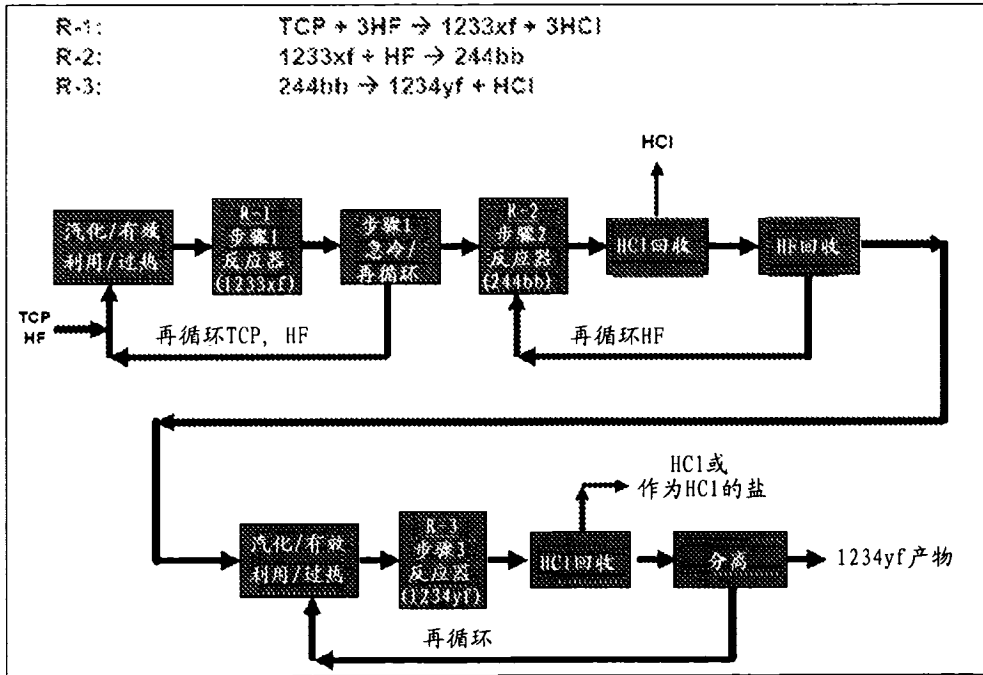
[0093]

组分百分比, wt%对各种料流				
	R-3 进料	R-3 出料	1234yf 产物	R-3 再循环流
温度, °C	400	400	27.1	86.9
压力, psig	15	15	90	
TCP + 1231 + 1232	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
HF	0.0%	0.1%	0.0%	0.0%
HCl	0.0%	3.6%	0.0%	0.0%
245cb	0.7%	0.4%	0.5%	0.0%
244bb	73.3%	58.2%	0.0%	68.9%
1234yf	0.1%	11.5%	99.5%	0.0%
1233xf	25.9%	26.3%	0.0%	31.1%

[0094] 除非上下文另有明确说明,在本文使用时,单数形式“a(一个)”、“an(一种)”和“the(该)”包括复数情形。此外,当数量、浓度、或其他数值或参数作为范围,优选范围、或较高优选值和较低优选值的列表给出时,应当理解为具体公开了由任意较高范围界限或优选值和任何较低范围界限或优选值的任意配对所形成的全部范围,不管所述范围是否单独公开。当本文记载了数值范围时,除非另有说明,该范围意欲包括其端点,和该范围内的全部整数和分数。当限定范围时,不意于将本发明的范围限制到所记载的具体数值。

[0095] 虽然本发明已参照优选实施方案做了具体显示和描述,但本领域技术人员容易认识到可作出各种改变和变更而不背离本发明精神和范围。权利要求书意欲解释为覆盖所公开的实施方案、以上已论述的那些可选方案和它们的所有等同物。

由TCP制备HF0-1234yf的流程框图  
方案1



方案2

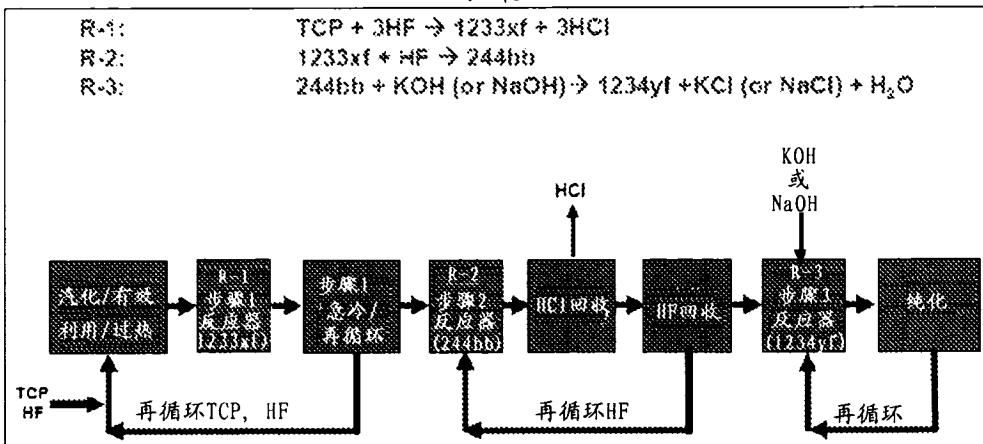


图 1