



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106397103 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201610741773.4

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2012.11.02

代理人 徐厚才 万雪松

(30)优先权数据

61/555682 2011.11.04 US

(51)Int.Cl.

C07C 17/20(2006.01)

(62)分案原申请数据

201280065884.8 2012.11.02

C07C 21/18(2006.01)

(71)申请人 塞尔马·贝克特什维克

地址 美国纽约州

申请人 丹尼尔·C·默克尔

马里奥·约瑟夫·纳帕 孙学慧

童雪松 汪海有

(72)发明人 塞尔马·贝克特什维克

丹尼尔·C·默克尔

马里奥·J·纳帕 孙学慧

童雪松 汪海有

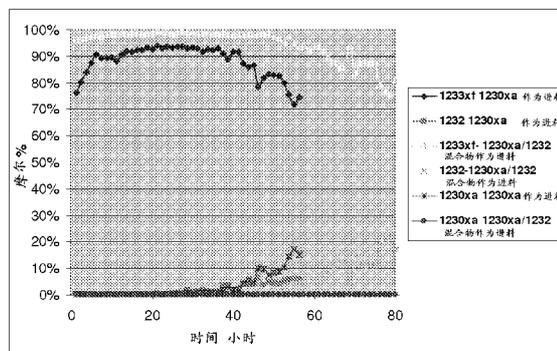
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

用于制造2,3,3,3-四氟丙烯的方法

(57)摘要

本申请涉及用于制造2,3,3,3-四氟丙烯的方法。本发明部分地涉及以下发现：在某些氟代烯烃起始反应物具体是1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)的氟化期间,这种起始反应物的低聚合/聚合降低转化过程并导致增加的催化剂失活。本发明还说明了向氟代烯烃起始流提供一种或多种有机共进料减少这种低聚合/聚合并提高催化稳定性。



1. 组合物,其包括(i)至少一种化学式I的化合物



其中X是独立地选自F、Cl、Br和I,条件是至少一个X不是氟;和(ii)至少一种或多种选自以下的有机化合物:三氯氟丙烯(1231)、二氯二氟丙烯(1232)、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、3,3,3,2-四氟丙-1-烯(1234yf)、2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)、1,1,1,2,3-五氟丙烷(245eb)、四氯氟丙烷(241)、三氯二氟丙烷(242)、二氯三氟丙烷(243)、及其组合。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中所述有机化合物的存在量是0.1至99.9重量%。

3. 如权利要求2所述的组合物,其中所述有机化合物的存在量是1至50重量%。

4. 如权利要求3所述的组合物,其中所述有机化合物的存在量是3至30重量%。

5. 如权利要求2所述的组合物,其中所述有机化合物的存在量是5至15重量%。

6. 如权利要求1所述的组合物,其中化学式I的化合物是1,1,2,3-四氯丙烯。

7. 如权利要求1所述的组合物,其中所述有机化合物是2,3-二氯-3,3-二氟丙烯或2-氯-3,3,3-三氟丙烯。

8. 如权利要求1所述的组合物,其中化学式I的化合物是1,1,2,3-四氯丙烯,并且所述有机化合物是2,3-二氯-3,3-二氟丙烯或2-氯-3,3,3-三氟丙烯。

9. 如权利要求1所述的组合物,其中还存在稳定剂。

10. 如权利要求9所述的组合物,其中所述稳定剂是胺。

11. 如权利要求10所述的组合物,其中所述稳定剂是三乙胺、二异丙基胺、p-tap(4-叔戊基苯酚)、甲氧基对苯二酚、4-甲氧基苯酚、丁基化的羟基茴香醚、百里香酚或它们的组合。

12. 如权利要求11所述的组合物,其中所述稳定剂是三乙胺或二异丙基胺或它们的组合。

13. 如权利要求1所述的组合物,其中还存在氟化剂。

14. 如权利要求11所述的组合物,其中还存在氟化剂。

15. 如权利要求13或14所述的组合物,其中该氟化剂是HF。

16. 如权利要求1所述的组合物,其中至少一个X是氯。

17. 如权利要求1所述的组合物,其中所有X都是氯。

18. 如权利要求1所述的组合物,其中化学式I的化合物是1,1,2,3-四氯丙烯,所述有机化合物是2,3-二氯-3,3-二氟丙烯或2-氯-3,3,3-三氟丙烯,并且还可能存在稳定剂。

19. 如权利要求18所述的组合物,其中所述稳定剂是三乙胺、二异丙基胺、p-tap(4-叔戊基苯酚)、甲氧基对苯二酚、4-甲氧基苯酚、丁基化的羟基茴香醚、百里香酚或它们的组合。

20. 如权利要求19所述的组合物,其中所述稳定剂是三乙胺或二异丙基胺或它们的组合。

用于制造2,3,3,3-四氟丙烯的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请是申请日2012年11月2日、申请号为201280065884.8、名称为“用于制造2,3,3,3-四氟丙烯的方法”的发明专利申请的分案申请。本申请要求于2011年11月4日提交的美国临时专利申请61/555,682的优先权。本申请也是于2011年11月22日提交的美国专利申请序列号13/302,849的部分继续申请,该专利申请是2007年1月3日提交的美国专利申请序列号11/619,592(现在是在于2011年12月27日发布的美国专利第8084653号)的分案,以上各专利申请的内容以参考的方式并入本文中。

[0002]

技术领域

[0003] 本发明涉及用于制备氟化有机化合物的方法,更具体地涉及用于制备氟化烯烃的方法,甚至更具体地涉及用于生产2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的方法。

[0004]

背景技术

[0005] 氢氟烯烃类(HFOs),例如四氟丙烯类(包括2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)),现在已知是有效的制冷剂、灭火剂、传热介质、推进剂、起泡剂、发泡剂、气态电介质、杀虫剂载体、聚合介质、颗粒清除流体、载液、抛光研磨剂(buffing abrasive agent)、替换干燥剂、和动力循环工作液。不同于氯氟烃类(CFCs)和氢氯氟烃类(HCFCs),这两者潜在地破坏地球的臭氧层,HFOs不含有氯,因此不对臭氧层造成威胁。HFO-1234yf也已被证明是具有低毒性的低全球升温化合物,因此可以满足对汽车空调中所使用制冷剂日益严格的要求。因此,含有HFO-1234yf的组合物是在正在被开发用于许多前述用途的材料之中。

[0006] 已知制备HFO的若干方法。例如,美国专利第4,900,874号(Ihara等人)描述了一种通过使氢气与氟化醇类接触而制备含氟烯烃类的方法。尽管这似乎是相对高产率的方法,但在高温下氢气的工业规模处理是危险的。另外,工业制造氢气的成本,例如建造现场制氢装置,从经济上看是费用大的。

[0007] 美国专利第2,931,840号(Marquis)描述了一种通过氯甲烷和四氟乙烯或氯二氟甲烷的热解来制造含氟烯烃类的方法。此方法是相对低产率的方法,并且非常大百分比的有机原料被转变成不需要和/或不重要的副产物,包括相当大量的易于使该方法中所使用催化剂失活的炭黑。

[0008] 已有人对由三氟乙酰丙酮和四氟化硫制备HFO-1234yf进行了描述(见Banks等人,Journal of Fluorine Chemistry,82卷,第2期,第171-174页(1997年))。另外,美国专利第5,162,594号(Krespan)公开了一种方法,其中在液相中使四氟乙烯与另一种氟化乙烯反应以生产聚氟代烯烃产品。

[0009] 然而,对于制造氢氟烯烃类例如HFO-1234yf的经济方法仍然存在着需求。本发明满足了此需求。

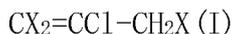
[0010]

发明内容

[0011] 本发明部分地涉及用于提高生产HF0例如2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的反应效率的一种或多种工艺步骤。

[0012] 在一个方面,本发明涉及通过以下步骤制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法:

其通过提供包含至少一种化学式I的化合物的起始组合物



其中X是独立地选自F、Cl、Br和I,假设至少一个X不是氟,并且使所述起始组合物与氟化剂和有效量的一种或多种除化学式I的化合物以外的有机共进料化合物接触,以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的最终组合物。在某些实施方式中,至少一种化学式I的化合物具有至少一个X是氯。在其它实施方式中,至少一种化学式I的化合物在各X位置具有氯。在甚至其它实施方式中,至少一种化学式I的化合物包括1,1,2,3-四氯丙烯。

[0013] 有机共进料化合物可以是改进前述工艺的任何有机化合物,特别是通过在工艺过程中减小起始反应物的低聚合/聚合和/或降低催化剂失活。在一个实施方式中,有机共进料化合物具有低于化学式I的化合物的沸点。这种化合物包括卤代烃(halocarbon)类或者卤代烯烃类,其中可包括以下的一种或多种:三氯氟丙烯(1231)、二氯二氟丙烯(1232)、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、2,3,3,3-四氟丙-1-烯(1234yf)、2-氯-1,1,1,2-四氯丙烷(244bb)、和1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)、1,1,1,2,3-五氟丙烷(245eb)、四氯氟丙烷(241)、三氯二氟丙烷(242)、二氯三氟丙烷(243)。

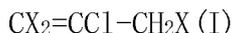
[0014] 共进料化合物的有效量可以是本文中提供的任意量。虽然没有限制,但在某些方面,该有效量是在约0.1至约99.9重量%之间、在约1至约50重量%之间、在约3至约30重量%之间、或者在约5至约15重量%之间,各自是基于提供给反应的有机进料的总量。

[0015] 使起始组合物与氟化剂接触的步骤可在催化剂存在下进行。在一个方面,接触步骤是在气相催化剂存在或不存在下在气相中进行。用于这种反应的气相催化剂包括但不限于:氧化铬、氢氧化铬、卤化铬、铬的氧卤化物、氧化铝、氢氧化铝、卤化铝、铝的氧卤化物、氧化钴、氢氧化钴、卤化钴、钴的氧卤化物、氧化锰、氢氧化锰、卤化锰、锰的氧卤化物、氧化镍、氢氧化镍、卤化镍、镍的氧卤化物、氧化铁、氢氧化铁、卤化铁、铁的氧卤化物、其无机盐、其氟化衍生物、及其组合。在某些实施方式中,催化剂包括氧化铬,例如但不限于Cr₂O₃。

[0016] 使起始组合物与氟化剂接触的步骤也可以在一种或多种稳定剂存在下进行。这种稳定剂可包括胺基稳定剂,其中可包括以下的一种或多种:4-叔戊基苯酚、甲氧基对苯二酚、4-甲氧基苯酚(HQMME)、三乙胺、二异丙基胺、丁基化的羟基茴香醚(BHA)、和百里香酚。

[0017] 在仍其它方面,本发明涉及一种通过以下步骤制备2,3,3,3-四氟丙-1-烯的方法:

a. 提供包含化学式I的化合物的起始组合物



其中X是独立地选自F、Cl、Br和I,假设至少一个X不是氟;

b. 使起始组合物与第一氟化剂和有效量的一种或多种除化学式I的化合物外的有机共进料化合物接触,以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯和第一含氯副产物的第一中间体组合物;

c. 使第一中间体组合物与第二氟化剂接触,以产生包含2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的第二中间体组合物;和

d. 使至少一部分的2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷脱氯化氢,以产生包含2,3,3,3-四氟丙-1-烯的反应产物。

[0018] 基于本文中提供的公开内容,本领域技术人员将容易地了解本发明的其它实施方式和优点。

[0019]

附图说明

[0020] 图1提供在1232xf共进料不存在或存在下将1230xa氟化以形成1233xf期间催化剂失活的对比图。

[0021]

具体实施方式

[0022] 根据一个实施方式,本发明包括使用根据化学式I的原料来制备2,3,3,3-四氟丙-1-烯的制造方法:



其中X是独立地选自F、Cl、Br和I,假设至少一个X不是氟。在某些实施方式中,化学式I的化合物含有至少一个氯,大部分的X是氯,或者所有的X是氯。在某些实施方式中,化学式I的化合物包括1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)。适用于本发明的方法包括但不限于整合的多步骤工艺,如美国专利第8,084,653号和美国公开专利申请2009/0240090中所描述,各专利文献的内容以参考的方式并入本文中。

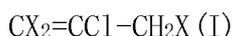
[0023] 所述方法通常包括至少三个反应步骤。在第一步骤中,使化学式I(例如1,1,2,3-四氯丙烯)的起始组合物与无水HF在第一气相反应器(氟化反应器)中反应,以产生2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)与HCl的混合物。在某些实施方式中,所述反应是在气相中在气相催化剂(例如但不限于氟化的氧化铬)存在下进行。基于催化剂的状态,在使用前可以(或者可以不用)无水氟化氢HF(氟化氢气体)使催化剂活化。在一个实施方式中,不将含氧反应剂或者气体进料,例如空气、纯氧、或稀释的氧气,如氧气/惰性气体(例如氮气)提供给第一气相反应器。

[0024] 虽然氟化的氧化铬被公开为气相催化剂,但本发明并不局限于此实施方式。本技术领域中已知的任何氟化催化剂可使用于此方法。合适的催化剂包括但不限于:铬、铝、钴、锰、镍和铁的氧化物、氢氧化物、卤化物、氧卤化物、其无机盐、和它们的混合物,并且其中的任一种可以任选地被氟化。适合于本发明的催化剂的组合非排他性地包括:Cr₂O₃、FeCl₃/C、Cr₂O₃/Al₂O₃、Cr₂O₃/AlF₃、Cr₂O₃/碳、CoCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃、NiCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃、CoCl₂/AlF₃、NiCl₂/AlF₃、及其混合物。氧化铬/氧化铝催化剂描述于美国专利第5,155,082号,该专利的内容以参考的方式并入本文中。铬(III)的氧化物例如结晶氧化铬或者无定形氧化铬是优选的,无定形氧化铬是最优选的。氧化铬(Cr₂O₃)是可以以多种粒径购得的市售材料。具有至少98%的纯度的氟化催化剂是优选的。氟化催化剂是以过剩但至少足以驱动反应的量而存在。

[0025] 化学式I的化合物也与至少一种共进料有机化合物一起被提供。尽管不排除地,但该有机化合物优选地具有低于化学式I的化合物具体是1230xa的沸点。一般来说,这种化合物可包括显示期望的反应改进和/或催化剂寿命提高的任何卤代烃或卤代烯烃。这种卤代烃和卤代烯烃的非限制性实例包括以下中的一种或其任意组合:三氯氟丙烯(1231)、2,3-二氯-3,3-二氟丙烯(1232xf)、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)、或者通常在1230xa与HF的氟化反应期间所产生的一种或多种其它有机化合物。在一个实施方式中,化学式I(例如1230xa)、HF、和至少一种有机共进料化合物的起始组合物是在液相中;使这些经过气化器,并将所产生的气相物质加入到第一气相反应器中。

[0026] 本文中使用的共进料化合物的量或者“有效量”涉及可用于提高化学式I的化合物具体是1230xa向1233xf转化的任意量。在一个方面,共进料有机化合物的有效量可以是在蒸气蒸发期间或者在氟化反应期间显著减少化学式I的化合物的低聚合/聚合的发生的任意量。类似地,有效量也可以,或者独立地,包括导致催化剂失活显著降低的有机共进料的任意量,所述催化剂失活具体是由起始反应物的低聚合/聚合所引起的失活。在一个非限制性实施方式中,在全部有机进料中共进料有机物的百分比可以是在0.1至99.9重量%、1至50重量%、3至30重量%、或者5至15重量%的范围内,各自是基于所使用有机反应物的总重量。虽然并非意在受任何理论的限制,据信共进料至少一种具有比HCO-1230xa低的沸点的有机化合物可以促进HCO-1230xa的蒸发和避免/减小HCO-1230xa低聚物的形成,从而导致催化剂寿命增加。在一个实施方式中,共进料化合物是作为新鲜进料以有效量提供,即它们不是来源于多步骤工艺的回收物流中获得。在另一个实施方式中,共进料化合物存在于来源于多步骤工艺的一个或多个回收物流中,正如例如美国专利第8,084,653号和美国公开专利申请2009/0240090中所描述。在此实施方式的实践中,本发明涉及用于制备2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的多步骤方法,其包括:

a) 在第一气相反应器中,在气相催化剂存在下,使包含至少一种化学式I的化合物的起始组合物与氟化剂接触,以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、HCl和一种或多种有机共进料化合物的第一中间体组合物,



其中X是独立地选自F、Cl、Br和I,假设至少一个X不是氟,

所述一种或多种有机共进料化合物不是化学式I的化合物;

b) 从所述第一中间体组合物中分离出所述HCl、所述2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、和所述一种或多种有机共进料化合物;

c) 将有效量的所述分离的一种或多种有机共进料化合物回收至所述第一气相反应器;

d) 在液相反应器中,使所述分离的2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)与第二氟化剂接触,以产生包含2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)的第二中间体组合物;和

e) 在第二气相反应器中,使至少一部分的所述2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)脱氯化氢,以产生包含2,3,3,3-四氟丙烯的反应产物。在此实施方式的另一个实施例中,在步骤c)中将所述分离的一种或多种有机共进料化合物回收至所述第一气相反应器为所述气相催化剂提供比无所述回收的情况更长的催化剂寿命。在此实施方式的另一个实践中,气相催化剂是选自氧化铬(Cr_2O_3)、 $FeCl_3/C$ 、 Cr_2O_3/Al_2O_3 、 Cr_2O_3/AlF_3 、 $Cr_2O_3/碳$ 、 $CoCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$ 、

$\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ 、及其混合物。在此实施方式的另一个实践中,在步骤c)中被回收到所述第一气相反应器的所述分离的一种或多种有机共进料化合物的有效量,基于步骤a)中所述起始组合物的总重量,是在约1至约50重量%之间。在此实施方式的另一个实践中,244bb和/或245cb不存在于在步骤c)中被回收到第一气相反应器的一种或多种有机共进料化合物中;或者可选地,244bb和/或245cb以微小的量存在于步骤c)的回收物中,例如回收物中基本上无244bb和/或245cb,这包括但不限于以不是有效量的量存在的244bb和/或245cb。在另一个实施方式中,有机共进料可以是新鲜进料与回收物的组合。

[0027] 任选地,所述反应也可包括一种或多种稳定剂的使用。一般来说,这种化合物可包括胺基稳定剂。适合用于本发明反应的此类稳定剂的非限制性实例包括已知使用于卤化反应特别是与烷烃、烯烃、和炔烃有关联的卤化反应的稳定剂。在一些实施方式中,稳定剂是选自4-叔戊基苯酚、甲氧基对苯二酚、4-甲氧基苯酚(HQMME)、三乙胺、二异丙基胺、丁基化的羟基茴香醚(BHA)、百里香酚、及其组合。在某些优选实施方式中,稳定剂包括胺基稳定剂。更优选地,稳定剂包括三乙胺、二异丙基胺、或其组合。稳定剂是优选地以小于300 ppm的量、更优选地以小于100 ppm的量、最优选地以小于10 ppm的量而存在。

[0028] 可以将HF、化学式I的化合物、和有机共进料连续地加入到气化器中并将蒸发的反应物加入到催化剂床中。当化学式I的化合物是1230xa时,在反应的步骤1中HF与1230xa的摩尔比为1:1至50:1,在某些实施方式中为约10:1至约20:1。HF与1230xa之间的反应是在约150°C至约400°C(在某些实施方式中,约180°C至约300°C)的温度和约0 psig至约200 psig的压力(在某些实施方式中,约0 psig至约100 psig)下进行。1230xa与催化剂的接触时间可以在约1秒到约60秒的范围内,然而,可以采用更长或更短的时间。

[0029] 优选地进行氟化反应以实现约50%、或者优选地约90%或更高的转化率。转化率是通过将被消耗反应物(1230xa)的摩尔数除以加入到反应器中的反应物(1230xa)的摩尔数再乘以100而计算出。所实现的1233xf的选择性优选地为约60%或更高、更优选地约80%或更高。选择性是通过将所形成产物(1233xf)的摩尔数除以被消耗反应物的摩尔数而计算出。

[0030] 所述反应的此第一步骤可以在适合于气相氟化反应的任何反应器中执行。在某些实施方式中,反应器是由对氟化氢和催化剂的腐蚀作用具有抵抗性的材料制成,例如哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金(Hastalloy)、镍、因科镍铬不锈钢、因科镍、蒙乃尔合金和含氟聚合物衬里。容器是固定催化剂床或流化床。若需要,在操作期间可在反应器中使用惰性气体例如氮气或氩气。

[0031] 一般来说,可对来自氟化反应步骤的流出物包括可存在于多步骤反应器装置中的任何中间体流出物进行处理,以实现期望程度的分离和/或其它处理。例如,在其中反应器流出物包含1233xf的实施方式中,流出物通常也将包含HCl以及一种或多种HF、二氯二氟丙烯类(1232)、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd)、三氯氟丙烯(1231)异构体、2-氯-1,1,1,2-四氯丙烷(244bb)、和未反应的1230xa。可通过本领域中已知的任何分离或纯化方法例如中和及蒸馏,将反应产物的这些组分中的部分或基本上全部从反应混合物中加以回收。预计可以将未反应的1230xa和HF完全地或部分地加以回收,以提高期望的1233xf的总产率。也可将所形成的1232和任何1231加以回收。

[0032] 任选地,然后从氟化反应的产物中回收氯化氢。氯化氢的回收是通过常规的蒸馏进行,其中从馏出物中移出氯化氢。可选地,可以使用水洗气器或碱洗气器,可以将HCl回收

或除去。当使用水萃取器时,以水溶液的形式除去HCl。当使用碱洗气器时,仅以水溶液中氯化物盐的形式从系统中除去HCl。

[0033] 在用于形成2,3,3,3-四氟丙-1-烯的方法的第二步骤中,将1233xf转变成2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)。在一个实施方式中,此步骤可在可以是以TFE或PFA作衬里的液相反应器中在液相中执行。这种步骤可以在约70-120°C的范围温度和约50-120 psig压力下执行。

[0034] 任何液相氟化催化剂可使用于本发明。非排他性的列表包括路易斯酸、过渡金属卤化物、过渡金属氧化物、IVb族金属的卤化物、Vb族金属的卤化物、或其组合。液相氟化催化剂的非排他性实例是卤化锑、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、或其组合。液相氟化催化剂的具体非排他性实例是SbCl₅、SbCl₃、SbF₅、SnCl₄、TaCl₅、TiCl₄、NbCl₅、MoCl₆、FeCl₃、SbCl₅的氟化物、SbCl₃的氟化物、SnCl₄的氟化物、TaCl₅的氟化物、TiCl₄的氟化物、NbCl₅的氟化物、MoCl₆的氟化物、FeCl₃的氟化物、或其组合。五氯化锑是最优选的。

[0035] 如果这些催化剂变成失活状态,可以通过本领域中已知的任何方法容易地使其再生。使催化剂再生的一种合适方法包括使氯气流通过催化剂。例如,对于每磅的液相氟化催化剂,可以将约0.002至约0.2 lb/小时的氯气加入到液相反应中。这可以进行例如约1至约2小时,或者在约65°C至约100°C的温度下连续地进行。

[0036] 所述反应的此第二步骤不必局限于液相反应,也可利用气相反应或者液相与气相的组合来执行,例如美国公开专利申请号20070197842中所公开的,其内容以参考的方式并入本文中。为此目的,将含1233xf的进料流预加热到约50°C至约400°C的温度,并与催化剂和氟化剂接触。催化剂可包含用于此类反应的标准气相试剂,氟化剂可包括本领域中已知的那些,例如但不限于氟化氢。

[0037] 在1234yf制造的第三步骤中,将244bb加入到第二气相反应器(脱氯化氢反应器)中以脱氯化氢,生产期望的产物2,3,3,3-四氟丙-1-烯(1234yf)。此反应器中含有可以催化HCFC-244bb的脱氯化氢以生产HF0-1234yf的催化剂。

[0038] 这些催化剂可以是金属卤化物、卤代的金属氧化物、中性(或零氧化态)金属或金属合金、或者采用堆积或在载体上的形式的活性炭。金属卤化物或金属氧化物催化剂可包括但不限于:一价、二价和三价金属的卤化物、氧化物和它们的混合物/组合,更优选一价、和二价金属的卤化物 and 它们的混合物/组合。组分金属包括但不限于Cr³⁺、Fe³⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Pd²⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺和Cs⁺。组分卤素包括但不限于F⁻、Cl⁻、Br⁻和I⁻。有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、MgF₂、CaF₂、LiCl、NaCl、KCl和CsCl。卤化处理可以包括现有技术中已知的那些中的任意卤化处理,特别是使用HF、F₂、HCl、Cl₂、HBr、Br₂、HI和I₂作为卤化源的卤化处理。

[0039] 当金属为中性时,即零价金属,使用金属合金和它们的混合物。有用的金属包括但不限于Pd、Pt、Rh、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Cr、Mn,以及合金或混合物形式的前述金属的组合。催化剂可以是在载体上的或者不在载体上的。金属合金的有用实例包括但不限于SS 316、Monel 400、Inconel 825、Inconel 600、和Inconel 625。

[0040] 优选的但非限制性的催化剂包括:活性炭、不锈钢(例如SS 316)、奥氏体镍基合金(例如Inconel 625)、镍、氟化的10% CsCl/MgO、和10% CsCl/MgF₂。反应温度优选地为约

300-550℃,反应压力可以是在约0-150 psig之间。可将反应器流出物加入到碱洗气器或蒸馏塔中以除去HCl副产物从而产生无酸的有机产物,该有机产物任选地可经历采用本技术领域是已知的纯化技术中的一种或任意种的组合进一步纯化。

[0041] 下面是本发明的实施例,并且不应被理解成限制性的。

[0042]

实施例

[0043] 实施例1:使用1230xa作为原料的1230xa的氟化

将3 cc高表面积BASF氧化铬装载入1/2英寸哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热C 276反应器中。将6英寸哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热B 1/8”蒸馏填料装填在催化剂的顶部上,作为蒸发区。首先,用HF使催化剂活化,然后在275℃和大气压下从反应器顶部以0.54 ml/hr的流率加入1230xa连同18 sccm的HF和3 sccm的N₂。利用GC和GC-MS对来自反应器的流进行分析。将测试的结果示于图1中。催化剂显示随时间推移的退化。

[0044]

实施例2:使用1232xf-1230xa (摩尔比1:1) 混合物作为原料的1230xa的氟化

将3cc高表面积BASF氧化铬装载入1/2英寸哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热C 276反应器中。将6英寸哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热B 1/8”蒸馏填料装填在催化剂的顶部上,作为蒸发区。首先,用HF使催化剂活化,然后在275℃和大气压下从反应器顶部以0.53 ml/hr的流率加入1232xf-1230xa混合物连同18 sccm的HF和3 sccm的N₂。利用GC和GC-MS对来自反应器的流进行分析。将测试的结果示于图1中。结果显示通过使用1232xf-1230xa (摩尔比为1:1) 混合物作为原料提高了催化剂寿命。

[0045]

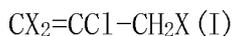
实施例3:使用10重量% 1233xf-90重量% 1230xa的混合物作为原料的1230xa的氟化

此实施例中使用的1230xa中含有5 ppm的二异丙基胺。将10重量% 1233xf-90重量% 1230xa的混合物作为原料。将6.5 L的预氟化氧化铬催化剂装载入4英寸蒙乃尔合金400反应器中。在氮气流中将反应器加热到高达约180℃。然后,以1.9 lb/h的流速开始无水HF的进料。在以1.1 lb/h的流率经过Mol Sieve 3A柱后,将有机进料与HF进料混合。将混合的HF与有机进料导入气化器中进行气化,然后导入反应器中进行反应。一旦反应开始,反应温度(热点温度)升高至约200℃。将反应器压力设定在70 psig。在反应期间,定期地从产物流中取样并利用GC和GC-MS进行分析。结果显示在持续约300小时的反应研究的时间段中,1230xa的转化率几乎为100%,对1233xf、1232xf和244bb的平均选择性分别为约97.9%、0.3%和1.5%。

[0046] 本发明包括以下实施方案:

1. 用于制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,其包括:

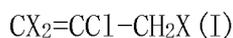
提供包含至少一种化学式I的化合物的起始组合物



其中X是独立地选自F、Cl、Br和I,假设至少一个X不是氟;和

使所述起始组合物与氟化剂和有效量的除化学式I的化合物外的一种或多种有机共进料化合物接触,以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的最终组合物。

- [0047] 2. 如方案1所述的方法,其中所述有机共进料化合物具有低于化学式I的化合物的沸点。
- [0048] 3. 如方案2所述的方法,其中所述有机共进料化合物是卤代烃或卤代烯烃。
- [0049] 4. 如方案1所述的方法,其中所述有机共进料化合物是选自三氯氟丙烯(1231)、二氯二氟丙烯(1232)、1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯(1223xd)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、3,3,3,2-四氟丙-1-烯(1234yf)、2-氯-1,1,1,2-四氯丙烷(244bb)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)、1,1,1,2,3-五氟丙烷(245eb)、四氯氟丙烷(241)、三氯二氟丙烷(242)、二氯三氟丙烷(243)、及其组合。
- [0050] 5. 如方案1所述的方法,其中有机共进料化合物的所述有效量是在约0.1至约99.9重量%。
- [0051] 6. 如方案1所述的方法,其中有机共进料化合物的所述有效量是在约1至约50重量%。
- [0052] 7. 如方案1所述的方法,其中有机共进料化合物的所述有效量是在约3至约30重量%。
- [0053] 8. 如方案1所述的方法,其中有机共进料化合物的所述有效量是在约5至约15重量%。
- [0054] 9. 如方案1所述的方法,其中至少一种化学式I的化合物是包含至少一个X为氯的化合物。
- [0055] 10. 如方案1所述的方法,其中至少一种化学式I的化合物是其中所有X均为氯的化合物。
- [0056] 11. 如方案1所述的方法,其中所述至少一种化学式I的化合物包括1,1,2,3-四氯丙烯。
- [0057] 12. 如方案1所述的方法,其中所述起始组合物与氟化剂的接触在气相中发生。
- [0058] 13. 如方案1所述的方法,其中所述接触步骤在催化剂存在下发生。
- [0059] 14. 如方案13所述的方法,其中所述催化剂是气相催化剂。
- [0060] 15. 如方案14所述的方法,其中所述气相催化剂是选自氧化铬、氢氧化铬、卤化铬、铬的氧卤化物、氧化铝、氢氧化铝、卤化铝、铝的氧卤化物、氧化钴、氢氧化钴、卤化钴、钴的氧卤化物、氧化锰、氢氧化锰、卤化锰、锰的氧卤化物、氧化镍、氢氧化镍、卤化镍、镍的氧卤化物、氧化铁、氢氧化铁、卤化铁、铁的氧卤化物、其无机盐、其氟化衍生物、及其组合。
- [0061] 16. 如方案14所述的方法,其中所述催化剂包括氧化铬。
- [0062] 17. 如方案14所述的方法,其中所述催化剂包括Cr₂O₃。
- [0063] 18. 如方案1所述的方法,其中所述接触步骤是在至少一种稳定剂存在下发生。
- [0064] 19. 如方案18所述的方法,其中所述稳定剂是胺基稳定剂。
- [0065] 20. 如方案18所述的方法,其中所述稳定剂是选自4-叔戊基苯酚、甲氧基对苯二酚、4-甲氧基苯酚(HQMME)、三乙胺、二异丙基胺、丁基化的羟基茴香醚(BHA)、百里香酚、及其组合。
- [0066] 21. 用于制备2,3,3,3-四氟丙-1-烯的方法,其包括:
- a. 提供包含化学式I的化合物的起始组合物



其中X是独立地选自F、Cl、Br和I,假设至少一个X不是氟;

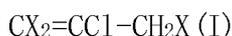
b. 使所述起始组合物与第一氟化剂和至少一种有机共进料化合物接触,以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的第一中间体组合物;

c. 使所述第一中间体组合物与第二氟化剂接触,以产生包含2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的第二中间体组合物;和

d. 使至少一部分的所述2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷脱氯化氢,以产生包含2,3,3,3-四氟丙-1-烯的反应产物。

[0067] 22. 用于制备2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的多步骤方法,其包括:

a) 在第一气相反应器中,在气相催化剂存在下,使包含至少一种化学式I的化合物的起始组合物与氟化剂接触,以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、HCl和一种或多种有机共进料化合物的第一中间体组合物,



其中X是独立地选自F、Cl、Br和I,假设至少一个X不是氟,

所述一种或多种有机共进料化合物不是化学式I的化合物;

b) 从所述第一中间体组合物中分离出所述HCl、所述2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)、和所述一种或多种有机共进料化合物;

c) 将有效量的所述分离的一种或多种有机共进料化合物回收至所述第一气相反应器中;

d) 在液相反应器中,使所述分离的2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)与第二氟化剂接触,以产生包含2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)的第二中间体组合物;和

e) 在第二气相反应器中,使至少一部分的所述2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)脱氯化氢,以产生包含2,3,3,3-四氟丙烯的反应产物。

[0068] 23. 如方案22所述的方法,其中在步骤c)中将所述分离的一种或多种有机共进料化合物回收至所述第一气相反应器为所述气相催化剂提供比不存在所述回收的情况下的更长的催化剂寿命。

[0069] 24. 如方案23所述的方法,其中所述气相催化剂是选自Cr₂O₃、FeCl₃/C、Cr₂O₃/Al₂O₃、Cr₂O₃/AlF₃、Cr₂O₃/碳、CoCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃、NiCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃、CoCl₂/AlF₃、NiCl₂/AlF₃、及其混合物。

[0070] 25. 如方案24所述的方法,其中在步骤c)中回收至所述第一气相反应器的所述分离的一种或多种有机共进料化合物的所述有效量,基于步骤a)中的所述起始组合物的总重量,是在约1至约50重量%。

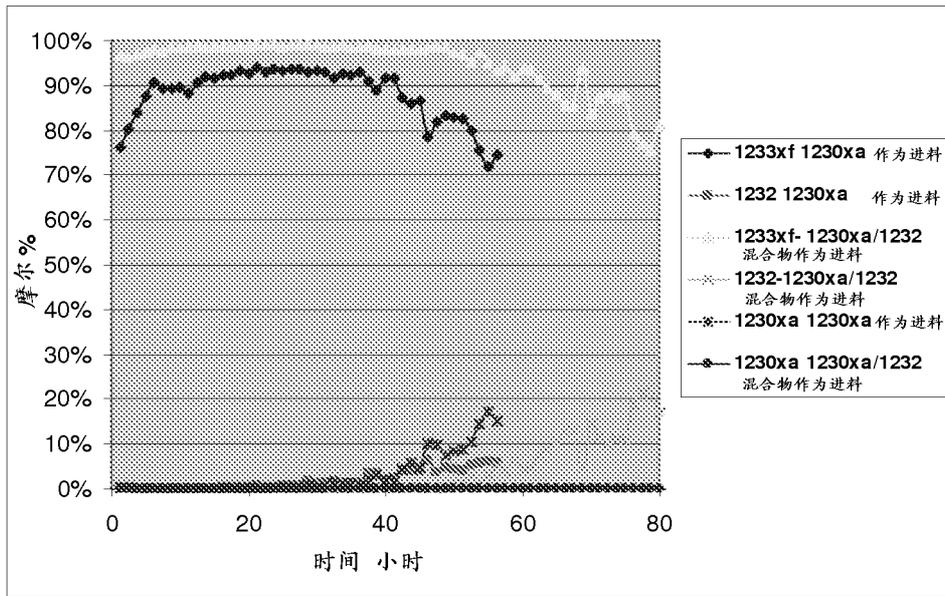


图 1