



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112424152 A

(43) 申请公布日 2021.02.26

(21) 申请号 201980047569.4

(22) 申请日 2019.07.18

(30) 优先权数据

62/699968 2018.07.18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.01.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/042362 2019.07.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/018764 EN 2020.01.23

(71) 申请人 科慕埃弗西有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 K·R·克劳斯 C·拉马尔卡

M·J·纳帕 孙学慧

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 王琳 杨骥

(51) Int.Cl.

C07C 17/25 (2006.01)

B01J 8/04 (2006.01)

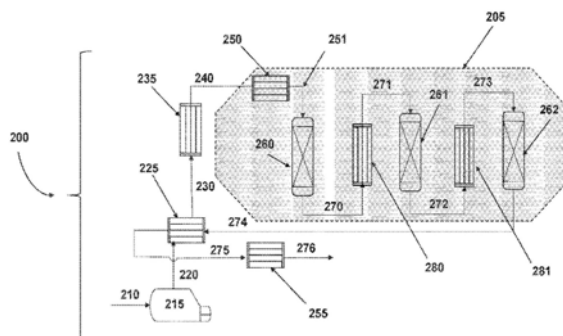
权利要求书4页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

绝热反应区中卤烯烃的产生

(57) 摘要

一种通过使氢卤烷脱卤化氢来产生至少一种卤烯烃的方法。在绝热反应区中存在或不存在催化剂的情况下,在足以实现氢卤烷向卤烯烃(卤代烯烃)转化的温度下以液相或气相实施脱卤化氢法。具体地,绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器,该热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通。



1. 一种用于使氢卤烷在绝热反应区中脱卤化氢的方法,所述方法包括:(a)提供绝热反应区,所述绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器,所述热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通;(b)将包含氢卤烷的原料引入到串联连接的反应器的第一绝热反应器中,从而产生反应产物;(c)使所述反应产物从在前的反应器传递至热交换器,从而产生中间产物;(d)将所述中间产物从所述热交换器引入至后续的反应器,从而产生反应产物;(e)任选地按顺序重复步骤(c)和(d)一次或多次;以及(f)回收包含卤烯烃的最终产物,其中所述最终产物是最终绝热反应器中产生的所述反应产物,所述最终绝热反应器是后续的反应器,其在所述最终绝热反应器下游的所述绝热反应区中没有后续的反应器。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氢卤烷具有式 $Y^1Y^2CH-CXY^3Y^4$,其中X为F、Cl、Br或I,并且 Y^i 各自独立地为H、F、Cl、Br、或I;烷基基团或卤代烷基基团,其中i为1、2、3和4,并且卤素为F、Cl、Br、或I,前提条件是至少一个 Y^i 不为H或者至少一个 Y^i 为卤代烷基基团。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述氢卤烷为氢卤乙烷。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中所述氢卤烷为1-氯-1,1-二氟乙烷(CF_2ClCH_3)。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中所述氢卤烷为氢卤丙烷,并且所述卤烯烃为卤丙烯。

6. 根据权利要求2所述的方法,其中所述氢卤丙烷选自 $CF_3CFC1CH_3$ 、 CF_3CHFCH_2Cl 、 $CF_3CHClCH_2F$ 、 CF_3CH_2CHFC1 、 CF_3CHFCH_2Cl 、 $CF_3CHClCH_3$ 、 CF_3CHFCH_2F 、 $CF_3CH_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_3$ 、 $CF_3CFC1CH_2F$ 、 $CF_3CHFCHFC1$ 、 $CF_3CHClCHF_2$ 、 $CF_3CH_2CF_2Cl$ 、 $CF_3CHClCH_2Cl$ 、 $CCl_3CH_2CHCl_2$ 、 $CF_3CH_2CH_2Cl$ 、 $CF_3CHClCH_3$ 、 $CCl_3CHClCH_2Cl$ 、 $CCl_3CH_2CH_2Cl$ 、 $CH_2ClCCl_2CHCl_2$ 、以及它们中的两种或更多种的混合物。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中所述氢卤丙烷包括氢氯氟丙烷,并且所述卤丙烯包括氢氟丙烯。

8. 根据权利要求5所述的方法,其中所述氢卤丙烷为 $CF_3CFC1CH_3$,并且所述卤丙烯为 $CF_3CF=CH_2$ 。

9. 根据权利要求5所述的方法,其中所述氢卤丙烷为 CF_3CHFCH_2Cl ,并且所述卤丙烯为 $CF_3CF=CH_2$ 。

10. 根据权利要求5所述的方法,其中所述氢卤丙烷为 $CF_3CFC1CH_3$,并且所述卤丙烯包括E-和/或Z- $CF_3CH=CHF$ 。

11. 根据权利要求5所述的方法,其中所述氢卤丙烷为 CF_3CHFCH_2Cl ,并且所述卤丙烯包括E-和/或Z- $CF_3CH=CHF$ 。

12. 根据权利要求5所述的方法,其中所述氢卤丙烷为 $CF_3CFC1CH_2F$,并且所述卤丙烯包括E-和/或Z- $CF_3CF=CHF$ 。

13. 根据权利要求5所述的方法,其中所述氢卤丙烷为 $CF_3CHFCHFC1$,并且所述卤丙烯包括E-和/或Z- $CF_3CF=CHF$ 。

14. 根据权利要求5所述的方法,其中所述氢卤丙烷为 $CF_3CHClCHF_2$,并且所述卤丙烯为 $CF_3CH=CF_2$ 。

15. 根据权利要求5所述的方法,其中所述氢卤丙烷为 $CF_3CHFCHFC1$,并且所述卤丙烯为 $CF_3CH=CF_2$ 。

16. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述绝热反应区由第一绝热反应器和最终绝热反应器组成。

17. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述绝热反应区包括至少三个绝热反应器。

18. 根据权利要求1所述的方法, 其中至少一个绝热反应器作为热解反应器操作。

19. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述方法还在步骤 (b) 之前包括将包含氢卤烷的原料引入到所述第一绝热反应器上游的所述绝热反应区内的热交换器中以产生加热的原料的步骤 (a'), 并且其中来自步骤 (a') 的所述加热的原料是在步骤 (b) 中引入至所述第一绝热反应器的所述原料。

20. 根据权利要求7所述的方法, 其中将惰性稀释气体用作氢氯氟丙烷的载气。

21. 根据权利要求7所述的方法, 其中所述方法为脱氯化氢法, 并且其中至少一个绝热反应器作为热解反应器操作, 并且所述热解反应器在约300°C至约700°C的温度下操作。

22. 根据权利要求1所述的方法, 其中至少一个绝热反应器作为绝热催化反应器操作, 并且所述绝热催化反应器装有催化剂。

23. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述催化剂选自金属卤化物、金属氧化物、卤化金属氧化物、中性 (或零氧化态) 金属或金属合金、或本体或负载形式的碳。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述催化剂选自金属卤化物或金属氧化物或金属卤氧化物催化剂。

25. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述催化剂选自氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝、氯氟化铝; 负载在氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝、或氯氟化铝上的金属化合物; 氧化铬 (Cr_2O_3)、氟化氧化铬、以及立方三氟化铬; 镁、锌、以及镁和锌和/或铝的混合物的氧化物、氟化物和氟氧化物; 氧化镧和氟化氧化镧或它们的混合物。

26. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述催化剂选自中性金属、金属合金或它们的混合物。

27. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述催化剂包含合金或混合物形式的Pd、Pt、Rh、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Cr、Mn、以及它们的组合。

28. 根据权利要求27所述的方法, 其中所述催化剂是负载型的。

29. 根据权利要求27所述的方法, 其中所述催化剂是非负载型的。

30. 根据权利要求27所述的方法, 其中所述催化剂是选自不锈钢、奥氏体镍基合金等的合金。

31. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述催化剂选自酸洗碳、活性炭和三维基体含碳材料。

32. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述催化反应器在约150°C至约550°C的温度下操作, 并且合适的反应压力能够在约0psig至约150psig的范围内。

33. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述最终产物包含 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{E}-\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{Z}-\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、或它们的混合物。

34. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述原料选自 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFC1}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、或它们中的两种或更多种的混合物。

35. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述原料包含 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$, 并且所述最终产物包含

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 。

36. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述原料包含 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ 、或它们中的两种或更多种的混合物, 并且所述最终产物包含 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 。

37. 一种用于制备1234yf的方法, 其包括以下步骤: (v) 提供绝热反应区, 所述绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器, 所述热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通; (w) 提供包含1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)的组合物; (x) 使所述包含1230xa的组合物与氟化剂诸如HF接触, 以产生包含1233xf的产物; (y) 使包含1233xf的产物与氟化剂诸如HF在液相或气相反应器中接触, 以产生包含244bb的产物; 以及(z) 使包含244bb的产物在所述绝热反应区中脱氯化氢以产生包含1234yf的产物。

38. 一种用于制备1234yf的方法, 其包括以下步骤: (v') 提供绝热反应区, 所述绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器, 所述热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通; (w') 提供包含243db的组合物; (x') 使所述包含243db的组合物与脱卤化氢剂或脱卤化氢催化剂接触, 以产生包含1233xf的产物; (y') 使包含1233xf的产物与氟化剂诸如HF在液相或气相反应器中接触, 以产生包含244bb的产物; 以及(z') 使包含244bb的产物在所述绝热反应区中脱氯化氢以产生包含1234yf的产物。

39. 根据权利要求38所述的方法, 其还在步骤(v')之前包括: (t') 使250fb与HF和催化剂在产生包含1243zf的产物的条件下接触; 以及(u') 通过在存在或不存在催化剂的情况下使1243zf与氯接触来氯化包含1243zf的产物, 以产生包含243db的产物。

40. 一种用于制备1234yf的方法, 其包括以下步骤: (v'') 提供绝热反应区, 所述绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器, 所述热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通; (w'') 提供包含243db的组合物; (x'') 使所述包含243db的组合物与脱卤化氢剂或脱卤化氢催化剂在所述绝热反应区中接触, 以产生包含1233xf的产物; (y'') 使包含1233xf的产物与氟化剂诸如HF在液相或气相反应器中接触, 以产生包含244bb的产物; 以及(z'') 使包含244bb的产物脱氯化氢, 以产生包含1234yf的产物。

41. 根据权利要求40所述的方法, 其还在步骤(v'')之前包括: (t'') 使250fb与HF和催化剂在产生包含1243zf的产物的条件下接触; 以及(u'') 通过在存在或不存在催化剂的情况下使1243zf与氯接触来氯化包含1243zf的产物, 以产生包含243db的产物。

42. 根据权利要求37、38、39、40和41所述的方法, 其还包括处理所述包含1233xf的产物, 以从所述包含1233xf的产物中分离出1233xf。

43. 根据权利要求37、38、39、40和41所述的方法, 其还包括处理所述包含244bb的产物, 以从所述包含244bb的产物中分离出244bb。

44. 一种反应区, 其包括: (a) 与原料源流体连通的第一绝热反应器, 包含氢卤烷的原料从所述原料源流向所述第一绝热反应器, 其中所述原料转化为反应产物; (b) 热交换器, 所述热交换器与所述第一绝热反应器流体连通并且处于所述第一绝热反应器的下游, 并且所述反应产物流经所述热交换器, 其中反应产物被加热以提供中间产物; (c) 后续的绝热反应器, 所述后续的绝热反应器与所述热交换器流体连通并且处于所述热交换器的下游, 并且来自所述热交换器的所述中间产物流经所述后续的绝热反应器, 其中所述中间产物反应形成反应产物; 以及任选地, (d) 热交换器和后续的反应器的一个或多个组合, 所述热交换器和后续的反应器串联并且与(c)中的所述后续的绝热反应器流体连通, 其中对于每个热交

换器,反应产物被加热以形成中间产物,并且对于每个绝热反应器,所述中间产物反应形成反应产物。

绝热反应区中卤烯烃的产生

技术领域

[0001] 本公开涉及一种用于在绝热反应区中产生卤烯烃诸如氟丙烯的方法。

背景技术

[0002] 氢氯烃 (HCC)、氢氯氟烃 (HCFC) 和氯氟烃 (CFC) 为多用途化合物并且已用于广泛的应用,包括它们作为气溶胶抛射剂、制冷剂、清洁剂、用于热塑性和热固性泡沫的膨胀剂、传热介质、气体电介体、灭火和抑制剂、动力循环工作流体、聚合介质、颗粒去除流体、载液、抛光研磨剂和置换干燥剂的用途。近几十年来,业界一直致力于寻找具有较低臭氧损耗潜势和其他环境效益的HCC、HCFC和CFC的替代品。在关于替代HCC、CFC和HCFC的探索中,许多行业转为使用氢氟烃 (HFC)。

[0003] HFC不对平流层臭氧的破坏作出贡献,但由于它们促成“温室效应”,即它们对全球变暖有贡献而令人忧虑。因为它们对全球变暖作出贡献,HFC受到了密切关注,并且其广泛应用可能在未来受限,正如CFC和HCFC所发生。因此,需要既具有低臭氧损耗潜势 (ODP) 又具有低全球变暖潜势 (GWP) 的化合物。

[0004] 某些氢氟烯烃 (HFO) 已被确定为具有低ODP和低GWP两者。 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf) 和 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (HFO-1234ze) 均具有零臭氧损耗和低全球变暖潜势,已被确定为潜在的制冷剂。其他氢氟烯烃诸如 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HFO-1336mzz) 和氢(氟)氯烯烃 $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$ (HCF0-1233zd) 已被确定为发泡剂。其他HFO在其他应用中也具有作为替代品的价值。

[0005] 氢氟烯烃和用于产生氢氟烯烃的中间体可通过使氢氯烷、氢氯氟烷或氢氟烷(统称为“氢卤烷”)脱卤化氢来产生。

[0006] 氯烯烃、氯氟烯烃和氟烯烃(统称为“卤烯烃”)均可为期望的产物,例如用作中间体以产生既具有低臭氧损耗潜势 (ODP) 又具有低全球变暖潜势 (GWP) 的期望化合物。例如,氯烯烃、氯氟烯烃和氟烯烃均可用于产生HFO-1234yf或HFO-1234ze或HFO-1336mzz、或HCF0-1233zd的中间体。

[0007] 脱卤化氢反应生成腐蚀性HCl或HF。脱卤化氢反应可为催化的或热解的。此类反应可在相对高的温度(诸如例如,对于催化反应而言大于 180°C ,或对于热解反应而言大于 350°C)下实施。脱卤化氢反应也是吸热的,因此反应速率对温度/供热非常敏感。

[0008] 脱卤化氢反应的前述特征必须适应工艺设计和反应区。在典型的脱卤化氢法中,使用单个多管式反应器以促进热传递并维持吸热反应的温度。

发明内容

[0009] 本公开涉及一种通过使氢卤烷脱卤化氢来产生包含至少一种卤烯烃(卤代烯烃)的产物的方法。该方法因此为脱卤化氢法。在绝热反应区中存在或不存在催化剂的情况下,在足以实现氢卤烷向卤烯烃转化的温度下以液相或气相实施该方法。具体地,绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器、具有热交换器,该热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通。换言之,反应区包括串联布置的至少两个反应器,每个反应

器以绝热方式操作,其中热交换器布置在两个串联的反应器之间。该方法还包括从反应区回收包含卤烯烃的产物。

[0010] 因此,根据本公开的一个方面,提供了一种用于使氢卤烷在绝热反应区中脱卤化氢的方法,该方法包括以下步骤:

[0011] (a) 提供绝热反应区,该绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器,该热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通;

[0012] (b) 将包含氢卤烷的原料引入到串联连接的反应器的第一绝热反应器中,从而产生反应产物;

[0013] (c) 使反应产物从在前的反应器传递至热交换器,从而产生中间产物;

[0014] (d) 将中间产物从热交换器引入至后续绝热反应器,从而产生反应产物;

[0015] (e) 任选地按顺序重复步骤(c)和(d)一次或多次;以及

[0016] (f) 回收最终产物,其中最终产物是最终绝热反应器中产生的反应产物,该最终绝热反应器是在最终绝热反应器下游的绝热反应区中没有后续绝热反应器的后续绝热反应器。最终产物包含卤烯烃。

[0017] 在本文所公开的方法中,提供了一种绝热反应区,该绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器(步骤(a))。将包含氢卤烷的原料引入至绝热反应区中的第一绝热反应器(步骤(b))。

[0018] 任选地,该方法还在步骤(b)之前包括将包含氢卤烷的原料引入到第一绝热反应器上游的绝热反应区内的热交换器中以产生加热的原料的步骤(a')。来自步骤(a')的加热的原料是在步骤(b)中引入至第一绝热反应器的原料。

[0019] 任选地,原料可包含其他组分。另选地,其他组分可独立于原料引入至第一绝热反应器。

[0020] 然后,使来自第一绝热反应器的反应产物通过热交换器,从而提供中间产物(步骤(c))。中间产物随后被引入至后续绝热反应器(步骤(d)),从而产生反应产物,继续该过程以实现氢卤烷的期望转化或其他期望的结果。

[0021] 任选地,本文所公开的方法包括重复步骤(c)和(d)一次或多次。在一个实施方案中,将步骤(c)和(d)实施一次至九次,也就是说,将步骤(c)和(d)重复零至八次,使得绝热反应区具有总共二至十个串联连接的绝热反应器。当步骤(c)和(d)重复一次时,反应区具有总共三个反应器:第一绝热反应器、第二绝热反应器和最终绝热反应器。因此,第二绝热反应器和最终绝热反应器各自为步骤(d)中的后续反应器。

[0022] 在本文所公开的方法的一个选项中,不重复步骤(c)和(d),并且绝热反应区由两个绝热反应器——第一绝热反应器和最终(后续)绝热反应器组成。

[0023] 该方法还包括回收最终产物,其中最终产物是最终绝热反应器中所产生的反应产物。

[0024] 如本文所述,绝热反应器串联布置,其中热交换器设置在绝热反应区中的两个串联连接的反应器之间。因此,在绝热反应区中,第一绝热反应器不具有在前的反应器,并且最终绝热反应器不具有后续反应器。相似地,绝热反应区至少包含第一绝热反应器和最终绝热反应器,或换言之,至少一个在前的反应器——第一绝热反应器——以及至少一个后续反应器——最终绝热反应器。热交换器处于每个后续反应器的上游并且与每个后续反应

器流体连通。

[0025] 氢卤烷可具有式 $Y^1Y^2CH-CXY^3Y^4$ ，其中X为卤素并且每个 Y^i 独立地为H、卤素、烷基或卤代烷基，其中i为1、2、3和4，其中卤素为F、Cl、Br、或I，前提条件是至少一个 Y^i 为卤素或卤代烷基。卤烯烃可具有式 $Y^1Y^2C=CY^3Y^4$ 。

附图说明

[0026] 图1是示出现有技术的脱卤化氢法的流程图，其中反应区具有等温操作的单个多管式反应器。

[0027] 图2是示出本公开的脱卤化氢法的一个实施方案的流程图，其中绝热反应区具有三个绝热反应器，其中热交换器布置在每个后续的绝热反应器的上游并与每个后续的绝热反应器流体连通。

具体实施方式

[0028] 如本文所用，术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型旨在涵盖非排它性的包括。例如，包括要素列表的过程、方法、制品或装置不必仅限于那些要素，而是可包括未明确列出的或此类过程、方法、制品或装置固有的其他要素。

[0029] 当量、浓度或其他值或参数以范围、优选的范围或优选的上限值和/或优选的下限值的列表给出时，其应理解为具体地公开由任何范围上限或优选值和任何范围下限或优选值中的任何一对所形成的所有范围，无论范围是否被单独地公开。凡在本文中给出某一数值范围之处，该范围均旨在包括其端点，以及在该范围内的所有整数和分数，除非另行指出。

[0030] 在解决下面描述的实施方案的细节之前，对一些术语进行定义或澄清。

[0031] 如本文所用，术语“卤烯烃”意指含有碳、氟和/或氯和/或溴和/或碘以及碳-碳双键的分子。在本说明书全文中描述了示例。

[0032] 如本文所用，术语“氢卤烯烃”意指含有氢、碳、氟和/或氯和/或溴和/或碘以及碳-碳双键的分子（卤素=氟、氯、溴、碘）。在本说明书全文中描述了示例。氢氟烯烃可被命名为“HF0”。氢氯氟烯烃可被命名为“HCF0”。

[0033] 本领域的技术人员应当认识到，某些卤烯烃和某些氢卤烯烃具有构型（E-和Z-）异构体。如本文所产生的产物因此可包含构型异构体中的一者或两者。构型异构体的相对量可根据反应条件而变化。

[0034] 如本文所用，术语“氢卤烷”意指含有氢、碳、氟和/或氯和/或溴和/或碘且不含碳-碳双键的分子（卤素=氟、氯、溴、碘）。在本说明书全文中描述了示例。

[0035] 如本文所用，术语“脱卤化氢”意指HX从氢卤烷中失去，其中X=F、Cl、Br、I，其中H和X处在氢卤烷中的相邻碳上。例如，如本文所用，术语“脱氟化氢（“dehydrofluorination”，“dehydrofluorinating”或“dehydrofluorinated”）”意指在该期间分子中相邻碳上的氢和氟被移除的过程；如本文所用，术语“脱氯化氢（“dehydrochlorination”，“dehydrochlorinating”或“dehydrochlorinated”）”意指在该期间分子中相邻碳上的氢和氯被移除的过程。

[0036] 如本文所用，术语“绝热的”意在涉及或表示反应区中的反应器或工艺或条件，其

中不有意向反应区补充热量或从反应区移除热量。本领域内的技术人员应当理解,即使具有最佳的隔热性,一些热量也可能从在高于环境温度下操作的反应区损失(或相反地,对于在低于环境温度下操作的反应区而言获得热量)。

[0037] 如本文所用,术语“在前的绝热反应器”或“在前的反应器”意指绝热反应区中该反应器的上游没有绝热反应器的绝热反应器。如本文所用,术语“后续的绝热反应器”或“后续的反应器”意指绝热反应区中该反应器的上游具有至少一个绝热反应器的绝热反应器。如本文所用,术语“最终绝热反应器”或“最终绝热反应器”意指绝热反应区中该反应器的下游没有绝热反应器的绝热反应器。尽管有以上规定,但在绝热反应区中的绝热反应器的上游或下游可存在一个或多个反应器;可存在多个绝热反应区,对于这些绝热反应区,在前绝热反应器、后续绝热反应器和最终绝热反应器的定义仅适用于每个绝热反应区内的绝热反应器。

[0038] 本公开中所提及的化合物可以用基于含氟化合物命名惯例的代码、化学结构和/或化学名表示。为了方便和参考起见,具有代码、结构和化学名的所选化合物提供于表1中。

[0039] 表1

[0040]

化合物	化学式	化学名称
142b	CF_2ClCH_3	1-氯-1,1-二氟乙烷
152a	CF_2HCH_3	1,1-二氟乙烷
1132a	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	偏二氟乙烯
1141	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	氟乙烯
223db	$\text{CF}_3\text{CHClCCl}_3$	1,1,1,2-四氯-3,3,3-三氟丙烷
224bb	$\text{CF}_3\text{CFCICHCl}_2$	1,1,2-三氯-2,3,3,3-四氟丙烷
225ca	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$	3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷
234ea	$\text{CF}_3\text{CHFCHCl}_2$	1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烷
234bb	$\text{CF}_3\text{CFCICH}_2\text{Cl}$	2,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷
235bb	$\text{CF}_3\text{CFCICH}_2\text{F}$	2-氯-1,1,1,2,3-五氟丙烷
235cb	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	3-氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷
235da	$\text{CF}_3\text{CHClCHF}_2$	2-氯-1,1,1,3,3-五氟丙烷
235ea	$\text{CF}_3\text{CHFCHFCl}$	3-氯-1,1,1,2,3-五氟丙烷
235fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	1-氯-1,1,3,3,3-五氟丙烷
236cb	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,1,2,2,3-六氟丙烷
236ea	$\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$	1,1,1,2,3,3-六氟丙烷
240aa	$\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CHCl}_2$	1,1,2,2,3-五氯丙烷
240db	$\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	1,1,1,2,3-五氯丙烷
240fa	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$	1,1,1,3,3-五氯丙烷
243ab	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$	2,2-二氯-1,1,1-三氟丙烷
243db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷
243fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$	1,1-二氯-3,3,3-三氟丙烷
243fb	$\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{CHFCl}$	1,3-二氯-1,1,3-三氟丙烷

[0041]

244bb	$\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$	2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷
244db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$	2-氯-1,1,1,3-四氟丙烷
244eb	$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$	3-氯-1,1,1,2-四氟丙烷
244fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCI}$	3-氯-1,1,1,3-四氟丙烷
245cb	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,2,2-五氟丙烷
245eb	$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$	1,1,1,2,3-五氟丙烷
245fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,3,3-五氟丙烷
250fb	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1,1,1,3-四氯丙烷
253db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_3$	2-氯-1,1,1-三氟丙烷
253fb	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1-氯-3,3,3-三氟丙烷
254fb	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,1,3-四氟丙烷
336mdd	$\text{CF}_3\text{CHClCHClCF}_3$	2,3-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟丁烷
336mfa	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	2,2-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟丁烷
346mdf	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$	2-氯-1,1,1,4,4,4-六氟丁烷
1213xa	$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$	1,1,2-三氯-3,3,3-三氟丙烯
1214ya	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$	1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯
1224yd	E-和/或 Z- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$	1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯
1225yc	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3-五氟丙烯
1225ye	E-和/或 Z- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$	E-或 Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯
1225zc	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$	1,1,3,3,3-五氟丙烯
1230xa	$\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	1,1,2,3-四氯丙烯
1233xf	$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$	2-氯-3,3,3-三氟丙烯
1233zd	E-和/或 Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$	1-氯-3,3,3-三氟丙烯
1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	2,3,3,3-四氟丙烯
1234ze	E-和/或 Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	E-或 Z-1,3,3,3-四氟丙烯
1243zf	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,3-三氟丙烯
1326mxz	E-和/或 Z- $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯-2-丁烯
1336mzz	E-和/或 Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯

[0042] 本公开提供了一种用于使氢卤烷脱卤化氢的方法,该方法包括步骤:(a)提供绝热反应区,该绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器,该热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通;(b)将包含氢卤烷的原料引入到串联连接的反应器的第一绝热反应器中,从而产生反应产物;(c)使反应产物从在前的绝热反应器传递至热交换器,从而产生中间产物;(d)将中间产物从热交换器引入至后续绝热反应器,从而产生反应产物;任选地重复步骤(c)和(d)一次或多次;以及(e)回收最终产物,其中最终产物是最终绝热反应器中产生的反应产物,该最终绝热反应器是在最终绝热反应器下游的绝热反应区中没有后续的绝热反应器的后续绝热反应器。在步骤(c)中,热交换

器处于在前的绝热反应器的下游并且与在前的绝热反应器流体连通。

[0043] 本公开提供了一种用于使包含氢卤烷的原料脱卤化氢以产生包含卤烯烃的最终产物的方法。

[0044] 氢卤烷具有式 $Y^1Y^2CH-CXY^3Y^4$ ，其中X为F、Cl、Br或I，并且 Y^i 各自独立地选自H、F、Cl、Br、I、烷基基团或卤代烷基基团，其中i为1、2、3和4，前提条件是至少一个 Y^i 不为H或者至少一个 Y^i 为卤代烷基基团，其中卤代烷基为氟烷基、氯烷基、溴烷基或碘烷基，也就是说，卤素=氟、氯、溴、或碘。在一些实施方案中，烷基基团为 C_1 至 C_3 烷基基团。在一些实施方案中，卤代烷基基团为 C_1 至 C_3 卤代烷基基团。对应的卤烯烃具有式 $Y^1Y^2C=CY^3Y^4$ 。

[0045] 氢卤烷可为或包括氢氯烷(含有H、Cl和C)。氢卤烷可为或包括氢氟氯烷(含有H、F、Cl和C)。氢卤烷可为或包括氢氟烷(含有H、F和C)。本文还设想了含有溴和碘的氢卤烷。

[0046] 在一些实施方案中，本公开提供了一种由包含氢卤乙烷的原料制备至少一种卤代乙烯(卤乙烯)产物的方法。氢卤乙烷可具有式 $Y^1Y^2CH-CXY^3Y^4$ ，其中X为卤素，并且每个 Y^i (i为1、2、3和4)独立地为H或卤素，卤素为F、Cl、Br、I，前提条件是至少一个 Y^i 为卤素。氢卤乙烷的示例为1-氯-1,1-二氟乙烷(CF_2ClCH_3)，并且卤乙烯的示例为偏二氟乙烯($CF_2=CH_2$)。氢卤乙烷的第二示例为1,1-二氟乙烷(CHF_2CH_3)，并且卤乙烯的示例为氟乙烯($CHF=CH_2$)。

[0047] 本公开提供了一种由包含氢卤丙烷的原料制备至少一种卤丙烯产物的方法。氢卤丙烷具有式 $Y^1Y^2CH-CXY^3Y^4$ ，其中X为卤素，并且三个 Y^i (i为1、2、3和4)独立地为H或卤素，并且另一个 Y^i 为 C_1 烷基或 C_1 卤代烷基，其中卤素为F、Cl、Br、或I，进一步前提条件是至少一个 Y^i 为卤素或卤代烷基。

[0048] 代表性的氢卤丙烷包括 $CF_3CFC1CH_3$ 、 CF_3CHFCH_2C1 、 $CF_3CHC1CH_2F$ 、 CF_3CH_2CHFC1 、 CF_3CHFCH_2F 、 $CF_3CH_2CHF_2$ 、 $CF_3CF_2CH_3$ 、 $CF_3CFC1CH_2F$ 、 $CF_3CHFCHFC1$ 、 $CF_3CHC1CHF_2$ 、 $CF_3CH_2CF_2C1$ 、 $CF_3CHC1CH_3$ 、 $CF_3CHC1CH_2C1$ 、 $CF_3CH_2CH_2C1$ 、 $CC1_3CH_2CHC1_2$ 、 $CC1_3CHC1CH_2C1$ 、 $CC1_3CH_2CH_2C1$ 、 $CH_2C1CC1_2CHC1_2$ 、以及它们中的两种或更多种的混合物。

[0049] 氢卤丙烷可为或包括氢氯丙烷。氢氯丙烷可为或包括 $CC1_3CHC1CH_2C1$ 、 $CC1_3CH_2CHC1_2$ 、 $CC1_3CH_2CH_2C1$ 、或它们中的两种或更多种的混合物。

[0050] 氢卤丙烷可为或包括氢氯氟丙烷。氢氯氟丙烷可为或包括 $CF_3CHC1CC1_3$ 、 $CF_3CFC1CHC1_2$ 、 $CF_3CF_2CHC1_2$ 、 $CF_3CHFCHC1_2$ 、 $CF_3CFC1CH_2C1$ 、 $CF_3CF_2CH_2C1$ 、 $CF_3CHFCHFC1$ 、 $CF_3CHC1CHF_2$ 、 $CF_3CH_2CF_2C1$ 、 $CF_3CC1_2CH_3$ 、 $CF_3CHC1CH_2C1$ 、 $CF_3CH_2CHC1_2$ 、 CF_2C1CH_2CHFC1 、 $CF_3CFC1CH_3$ 、 $CF_3CHC1CH_2F$ 、 CF_3CHFCH_2C1 、 CF_3CH_2CHFC1 、 $CF_3CHC1CH_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2C1$ 、或它们中的两种或更多种的混合物。在一个实施方案中，氢氯氟丙烷为 $CF_3CFC1CH_3$ 。

[0051] 氢卤丙烷可为或包括氢氟丙烷。氢氟丙烷可为或包括 $CF_3CF_2CH_2F$ 、 $CF_3CHFCHF_2$ 、 $CF_3CF_2CH_3$ 、 CF_3CHFCH_2F 、 $CF_3CH_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2CH_2F$ 、或它们中的两种或更多种的混合物。氢卤丙烷可为氢氟丙烷。氢氟丙烷可为 CF_3CHFCH_2F 、或 $CF_3CH_2CHF_2$ 、或 $CF_3CF_2CH_3$ 、或它们中的两种或更多种的混合物。

[0052] 在一个实施方案中，原料包含具有式 CF_3CFQCH_3 的氢卤丙烷，其中Q为Cl或F。原料可包含 $CF_3CF_2CH_3$ 。原料可包含 $CF_3CFC1CH_3$ 。 $CF_3CFC1CH_3$ 的脱卤化氢产生了包含 $CF_3CF=CH_2$ 的产物。 $CF_3CFC1CH_3$ 的脱卤化氢可产生包含 $CF_3CF=CH_2$ 和E- $CF_3CH=CHF$ 和Z- $CF_3CH=CHF$ 的混合物的产物。

[0053] 在一个实施方案中，氢卤丙烷的脱卤化氢产生了包含卤丙烯的产物。在具体实施

方案中,产物包含氯丙烯。在另一个实施方案中,产物包含氟氯丙烯。在另一个实施方案中,产物包含氟丙烯。

[0054] 在一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CH}_2\text{ClCHClCCl}_3$,并且氯丙烯为或包括 $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{Cl}_2$ (240db→1230xa)。

[0055] 在一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$,并且氢氟丙烯为或包括 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (244bb→1234yf)。

[0056] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$,并且卤丙烯为或包括 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (244eb→1234yf)。

[0057] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$,并且卤丙烯为或包括E-和/或Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (244db→1234ze)。

[0058] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFC1}$,并且卤丙烯为或包括E-和/或Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (244fa→1234ze)。

[0059] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_2\text{F}$,并且卤丙烯为或包括E-和/或Z- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (235bb→1225ye)。

[0060] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,并且卤丙烯为或包括E-和/或Z- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ (235cb→1224yd)。

[0061] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CHClCHF}_2$,并且卤丙烯为或包括 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (235da→1225zc)。

[0062] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$,并且卤丙烯为或包括 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (235fa→1225zc)。

[0063] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CHClCCl}_3$,并且卤丙烯为或包括 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ (223db→1213xa)。

[0064] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$,并且卤丙烯为或包括 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (243db→1233xf)。

[0065] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$,并且卤丙烯为或包括E-和/或Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (243fa→1233zd)。

[0066] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,并且卤丙烯为或包括 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (253fb→1243zf)。

[0067] 在一个具体实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$,并且卤丙烯为或包括E-和/或Z- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (236cb→1225ye)。

[0068] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$,并且卤丙烯为或包括E-和/或Z- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (236ea→1225ye)。

[0069] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$,并且卤丙烯为或包括 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (245cb→1234yf)。

[0070] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$,并且卤丙烯为或包括 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (245eb→1234yf)。

[0071] 在另一个实施方案中,氢卤丙烷为或包括 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$,并且卤丙烯为或包括E-和/或Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (245fa→1234ze)。

[0072] 在一个实施方案中,氢卤烷为或包括氢氯丙烷,其在HF和催化剂存在下经历氢氟

化和脱卤化氢,从而形成氟(氯)丙烯。在一个具体实施方案中,氢氯丙烷为或包括1,1,1,3-四氯丙烷(250fb),并且得自脱卤化氢的产物包含3,3,3-三氟丙烯(1243zf)。

[0073] 当卤烯烃为1243zf时,该方法任选地还包括使1243zf氯化以产生包含243db的产物,使243db脱氯化氢以产生包含1233xf的产物,使1233xf氢氟化以产生包含244bb的产物,以及使244bb脱氯化氢以产生包含1234yf的产物。任选地,该方法还包括对每种产物进行纯化。因此,在该示例中,该方法还可包括纯化包含1243zf的产物、包含243db的产物、包含1233xf的产物、包含244bb的产物、包含1234yf的产物、或这些产物中的两种或更多种。

[0074] 当卤烯烃为1225ye时,该方法任选地还包括使1225ye氢化以产生包含245eb的产物,以及使245eb脱氟化氢以产生包含1234yf的产物。任选地,该方法还包括纯化包含1225ye的产物和/或包含245eb的产物。

[0075] 当卤烯烃为1225zc时,该方法任选地还包括使1225zc氢化以产生包含245fa的产物,以及使245fa脱氟化氢以产生包含E-和/或Z-1234ze的产物。任选地,该方法还包括纯化包含245fa的产物和/或包含E-和/或Z-1234ze的产物。

[0076] 当卤烯烃为1233xf时,该方法任选地还包括使1233xf氢氟化以产生包含244bb的产物,以及使244bb脱氯化氢以产生包含1234yf的产物。任选地,该方法还包括纯化包含1233xf的产物和/或纯化包含244bb的产物和/或纯化包含1234yf的产物。

[0077] 当产生包含1234yf的产物时,该方法任选地还包括纯化包含1234yf的产物。

[0078] 本公开提供了一种由包含氢卤丁烷的原料制备至少一种氢卤丁烯产物的方法。氢卤丁烷可具有式 $Y^1Y^2CH-CXY^3Y^4$,其中X为卤素并且两个 Y^i (i 为1、2、3和4)为 C_1 烷基或 C_1 卤代烷基,并且剩余的两个 Y^i 独立地为H或卤素;或者一个 Y^1 为 C_2 烷基或 C_2 卤代烷基,并且剩余的三个 Y^i 各自独立地为H或卤素,其中卤素为F、Cl、Br、或I,前提条件是至少一个 Y^i 为卤素或卤代烷基。

[0079] 代表性的氢卤丁烷包括 $CF_3CHClCHClCF_3$ 、 $CF_3CCl_2CH_2CF_3$ 、 $CF_3CH_2CHClCF_3$ 以及它们的混合物。卤丁烯的示例包括 $CF_3CCl=CHCF_3$ 以及E-和/或Z- $CF_3CH=CHCF_3$ 。

[0080] 氢卤丁烷的脱卤化氢产生了包含卤丁烯的产物。在一个实施方案中,氢卤丁烷为或包括氢氯氟丁烷,并且卤丁烯为或包括氟丁烯。

[0081] 在一个具体实施方案中,卤丁烷为或包括 $CF_3CHClCHClCF_3$,并且卤丁烯为或包括E-和/或Z- $CF_3CCl=CHCF_3$ (336mdd→1326mxz)。

[0082] 在另一个实施方案中,卤丁烷为或包括 $CF_3CCl_2CH_2CF_3$,并且卤丁烯为或包括E-和/或Z- $CF_3CCl=CHCF_3$ (336mfa→1326mxz)。

[0083] 在一个实施方案中,卤丁烷为或包括 $CF_3CHClCH_2CF_3$,并且卤丁烯为或包括E-和/或Z- $CF_3CH=CHCF_3$ (346mdf→1336mzz)。

[0084] 本公开提供了一种由包含氢卤戊烷的原料制备至少一种氢卤戊烯产物的方法。氢卤戊烷可具有式 $Y^1Y^2CH-CXY^3Y^4$,其中X为卤素并且三个 Y^i 为 C_1 烷基或 C_1 卤代烷基基团,并且另一个 Y^i 为H或卤素;或者一个 Y^i 为 C_2 烷基或 C_2 卤代烷基基团,并且一个 Y^i 为 C_1 烷基或 C_1 卤代烷基基团,并且其他 Y^i 为H或卤素;或者一个 Y^i (i 为1、2、3和4)为 C_3 烷基或 C_3 卤代烷基基团,并且其他 Y^i 为H或卤素;并且其中卤素为F、Cl、Br、或I,前提条件是至少一个 Y^i 为卤素或卤代烷基。

[0085] 氢卤戊烷可选自 $CF_3CCl_2CH_2C_2F_5$ 、 $CF_3CHClCHClC_2F_5$ 、 $CF_3CHClCH_2C_2F_5$ 、 $CF_3CF(CF_3)$

CFC1CH₃、以及它们的混合物。卤戊烯的示例包括CF₃CCl=CHC₂F₅、CF₃CH=CHC₂F₅和CF₃CF(CF₃)CF=CH₂。

[0086] 还可使用本文所公开的方法产生高级卤代烯烃。

[0087] 脱卤化氢步骤在绝热反应区中进行。绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器,并且具有在每两个串联的反应器之间流体连通地设置的热交换器。

[0088] 绝热反应区包括第一绝热反应器和最终绝热反应器。第一绝热反应器是相对于绝热反应区中第一绝热反应器的下游的任何绝热反应器或热交换器而言在前的绝热反应器。最终绝热反应器是相对于绝热反应区中最终绝热反应器的上游的任何绝热反应器或热交换器而言后续的绝热反应器。

[0089] 第一绝热反应器处于热交换器的上游并且与热交换器流体连通。热交换器与后续的绝热反应器流体连通并且处于后续的绝热反应器的上游。

[0090] 在一个实施方案中,绝热反应区由两个反应器即第一绝热反应器和最终绝热反应器组成。在该实施方案中,热交换器处于第一绝热反应器的下游且处于最终绝热反应器的上游。

[0091] 本领域的技术人员应理解不具有在前的(上游)反应器的第一绝热反应器、具有至少一个在前的反应器的后续的绝热反应器、以及不具有后续的(下游)反应器且为步骤(c)中的后续的反应器的最终绝热反应器之间的关系。绝热反应区中的绝热反应器与热交换器流体连通,其中热交换器设置在两个反应器之间。

[0092] 在一个实施方案中,绝热反应区由第一绝热反应器、第二绝热反应器(其也可称为后续的绝热反应器)以及最终绝热反应器(其也为根据本文所公开的方法的步骤(d)的后续的绝热反应器)组成,因此由总共三个反应器组成,其中每个反应器以绝热方式操作,并且热交换器布置在第一绝热反应器和第二绝热反应器之间,并且热交换器布置在第二绝热反应器和最终绝热反应器之间。因此,步骤(c)和(d)重复一次。本领域的技术人员能够设想使用超过三个反应器,诸如重复步骤(c)和(d)两次或三次或更多次。

[0093] 绝热反应器和热交换器(其中热交换器设置在绝热反应区中的两个反应器之间)的数量的上限可以基于实际原因,诸如控制成本和复杂性,或者基于实现特定目标,诸如原料的转化或特定产物的形成。在绝热反应区中使用两个或更多个绝热反应器,例如二至十个反应器(重复步骤(c)和(d)零至八次),或二至四个反应器(重复步骤(c)和(d)零至两次)。

[0094] 绝热反应器可为有益于实施如本文所公开的脱卤化氢法的任何形状。在某些实施方案中,每个反应器为柱形管或管道——其可为直的或盘绕的。活塞流设计是优选的,因为其使导致较低总转化率的返混最小化。

[0095] 由于如本文所述的脱卤化氢法的腐蚀性质,用于本文所公开的绝热反应区中的绝热反应器由耐腐蚀的材料构成。此类材料包括不锈钢,特别是奥氏体类,或包铜钢或镍基合金或金或内衬金或石英。镍基合金可商购获得,并且包括例如高镍合金,诸如Mone1™镍-铜合金、Hastelloy™镍基合金和Inconel™镍-铬合金。在一个实施方案中,反应器由镍基合金构成。绝热反应器可以衬有含氟聚合物,前提条件是含氟聚合物与温度兼容。其他材料可包括SiC或石墨以获得耐腐蚀性。

[0096] 除了本文所公开的绝热反应区的绝热反应器之外,热交换器、排放管、与质量传递

相关的单元、接触容器(预混合器)、蒸馏塔、以及与本文所公开的实施方案的方法中使用的反应器、热交换器、容器、塔和单元相关的进料和材料传输管线也应当由耐腐蚀材料构造,诸如上述的那些。

[0097] 本公开提供了一种绝热反应区。绝热反应区包括至少两个绝热反应器。热交换器布置在每两个反应器之间(另参见下文对图2的讨论)。在本文所公开的方法的一个实施方案中,该方法包括提供绝热反应区,该绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器,该热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通;将包含氢卤烷的原料引入到绝热反应区中,其中在第一绝热反应器中产生第一反应产物;使第一反应产物从第一绝热反应器传递至热交换器,以产生中间产物;然后将中间产物从热交换器引入至后续的反应器,其中产生第二反应产物;以及任选地,在将第二反应产物引入到第三绝热反应器(如果存在)中之前,使来自后续的反应器的第二反应产物通过热交换器,等等。

[0098] 尽管有以上规定,其他工艺步骤可发生在绝热反应区的上游。上游工艺步骤可涉及例如制备如本文所述的脱卤化氢法中所用的氢卤烷的工艺,或待进料至第一绝热反应器的原料的气化。上游工艺步骤可在一个或多个反应器中实施。为清楚起见,即使在脱卤化氢工艺的上游存在一个或多个反应器,本文所提及的“第一绝热反应器”也指实施脱卤化氢工艺的一系列绝热反应器中的第一绝热反应器,其中热交换器位于该系列的第一绝热反应器和该系列的第二(后续)反应器之间。因此,在绝热反应区的上游并因此在如此定义的第一绝热反应器的上游实施工艺步骤的任何反应器均不能视为“第一绝热反应器”。

[0099] 可以存在如本文所述的绝热反应区中的脱卤化氢工艺的下游发生的其他反应(工艺和反应区)。

[0100] 热交换器用于本公开的方法和绝热反应区中。热交换器布置在两个串联的绝热反应器之间。热交换器置换反应所用的热量,因为脱卤化氢是吸热过程。本文所用的热交换器可为管壳式热交换器。热交换器可采用翅片管热交换器、微通道热交换器以及竖直或水平单程管或板式热交换器、电加热器等等。热交换器可通过电加热来提供热量。热交换器可使用工艺物流作为热交换流体。可使用与该方法的物理和化学要求兼容的其他设计,包括温度和反应组分的腐蚀性质。

[0101] 每个热交换器可以代表按顺序的多个热交换器,其中多个意指多于一个热交换器。在多个热源可用的事件中,可使用多个热交换器,但某些热源(诸如蒸汽)可能不能加热至热解或绝热反应所需的温度。

[0102] 在一个实施方案中,每个热交换器可独立于绝热反应区中的其他热交换器操作。可以操作每个热交换器以提供中间产物,该中间产物具有与离开绝热反应区中的另一个热交换器的中间产物相同的温度。

[0103] 在另一个实施方案中,可以操作每个热交换器以提供中间产物,该中间产物相对于离开绝热反应区中的其他热交换器的中间产物而言具有不同的温度。

[0104] 在一个实施方案中,反应区中的每个绝热反应器在相同的温度下操作。在另一个实施方案中,绝热反应区中的至少一个绝热反应器在与绝热反应区中的其他绝热反应器不同的温度下操作。应当理解,如果绝热反应区由两个绝热反应器组成,则每个反应器可在相同的温度或不同的温度下操作,并且如果绝热反应区由两个以上的绝热反应器组成,则每

个反应器可独立地在与绝热反应区中的每个其他反应器相同或不同的温度下操作。

[0105] 在一个实施方案中,绝热反应区中的绝热反应器在不同的温度下操作。例如,第一绝热反应器可在比后续的绝热反应器更高的温度下操作。已令人惊奇地发现,通过在与后续的绝热反应器不同的温度下操作第一绝热反应器,产物分布变化。因此,如果出于任何原因(诸如例如,易于与主要产物分离,次要产物的商业价值等原因)而使某些次要产物比其他次要产物更加被期望,则可在不同温度下操作绝热反应器。在一个实施方案中,第一或在前绝热反应器在高于后续的绝热反应器的温度下操作,这设想了绝热反应区中有两个或更多个绝热反应器。

[0106] 在一个实施方案中,每个热交换器可独立地与在前的或后续的绝热反应器一起设置在容器中。在另一个实施方案中,每个热交换器可独立地设置在与在前的或后续的绝热反应器分开的容器中。如先前所述,通过热交换器保持后续的绝热反应器之间的流体连通。

[0107] 任选地,在绝热反应区之中或绝热反应区之外的第一绝热反应器的上游,也可使用热交换器将原料加热至期望的反应温度。在一个实施方案中,热交换器处于绝热反应区中第一绝热反应器的上游。在此类实施方案中,该方法包括将包含氢卤烷的原料引入到第一绝热反应器上游的绝热反应区内的热交换器中以产生加热的原料的步骤(a')。来自步骤(a')的加热的原料是在步骤(b)中引入至第一绝热反应器的原料。

[0108] 本文所公开的方法和绝热反应区提供较大的反应器体积,以适应相对缓慢的脱卤化氢反应。总反应器体积相对于多管式反应器有所增加,而在控制吸热过程的温度时没有复杂性。

[0109] 在反应区中存在(催化工艺)或不存在添加的催化剂(热解工艺)的情况下,在足以实现氢卤烷向卤烯烃(卤代烯烃)转化的温度下以气相实施本文所公开的方法。

[0110] 本文所公开的绝热反应区的每个绝热反应器可独立地作为催化绝热反应器或热解绝热反应器操作。也就是说,每个反应器可为催化反应器,或者每个反应器可为热解反应器,或者可使用催化反应器和热解反应器的组合。下面提供了关于热解工艺的选项以及适用于催化工艺的催化剂的更多特异性。

[0111] 在一些实施方案中,无论是催化工艺还是热解工艺,惰性稀释气体(可选的组分)均用作氢(氯)氟丙烷的载气。在一个实施方案中,载气选自氮气、氩气、氦气或二氧化碳。此外,载气可包含除第一绝热反应器之外的反应器中的未转化原料、再循环产物、HF、HCl等等。载气可包括不会不利地影响工艺化学的有机材料。

[0112] 在一个实施方案中,至少一个绝热反应器作为热解反应器操作。也就是说,绝热反应区包括作为热解反应器操作的一个或多个绝热反应器。在此类实施方案中,该方法通过使原料热解(热脱卤化氢)以产生氢氟烯烃产物(即热解作用)来实施。如本文所用,术语“热解(“pyrolyzing”或“pyrolysis”)”意指在不存在添加的催化剂的情况下通过加热产生的化学变化。所谓的“不存在添加的催化剂”意指并不向绝热反应器中添加材料,以通过降低脱卤化氢过程的活化能来有目的地提高反应速率。尽管有以上规定,绝热反应器的表面可具有一些催化特性。

[0113] 当脱卤化氢过程是热解过程时,通过热解反应器的气体流可通过穿孔导流板进入反应器中,诸如例如以产生接近活塞流的均匀流分布。活塞流是期望的,原因是返混使转化率降低。

[0114] 在其他实施方案中,绝热热解反应器基本上是空的,这意味着绝热反应区的自由体积为至少约80%,并且在另一个实施方案中为至少约90%,并且在另一个实施方案中为至少约95%。自由体积是反应区的体积减去构成反应器填料的材料体积,并且自由体积可表示为自由体积相对于反应器总体积的比率乘以100的百分比(%)。

[0115] 本公开的脱卤化氢法可包括脱氟化氢法或脱氯化氢法,或脱氟化氢法和脱氯化氢法两者,这取决于原料和对应的氟烯烃产物。例如,当氢卤烷为244bb时,脱氯化氢产生1234yf。然而,反应条件还可导致一些脱氟化氢为1233xf。

[0116] 通常,用于脱氟化氢的热解温度高于用于脱氯化氢的热解温度。在某些实施方案中,该方法为脱氟化氢法,并且热解反应器在约500°C至约900°C的温度下操作。在某些实施方案中,该方法为脱氯化氢法,并且绝热热解反应器在约300°C至约700°C的温度下操作。热解过程也公开于例如美国专利7,833,434;8,203,022;和8,445,735中。

[0117] 本公开的脱卤化氢法可具有低于大气压、大气压或高于大气压的反应压力。在一个实施方案中,该方法在约0psig至约200psig的压力下进行。在一个实施方案中,反应在10psig至约150psig的压力下进行。在另一个实施方案中,反应在20psig至约100psig的压力下进行。

[0118] 在一个实施方案中,每个绝热反应器作为绝热热解反应器操作。

[0119] 在一个实施方案中,绝热反应区中的至少一个绝热反应器作为绝热催化反应器操作。也就是说,绝热反应区包括作为绝热催化反应器操作的一个或多个绝热反应器。在此类实施方案中,向该催化绝热反应器中装入催化剂以产生氢氟烯烃产物。可使用任何脱卤化氢催化剂。

[0120] 例如,脱卤化氢催化剂可选自金属卤化物、金属氧化物、卤化金属氧化物、中性(或零氧化态)金属或金属合金、或本体或负载形式的碳。

[0121] 脱卤化氢催化剂可选自金属卤化物或金属氧化物或金属卤氧化物催化剂,包括但不限于一价、二价和三价金属卤化物、金属氧化物、金属卤氧化物以及它们中的两种或更多种的组合,并且更优选一价、二价和三价金属卤化物以及它们中的两种或更多种的组合。

[0122] 金属包括过渡金属、碱金属、碱土金属。金属卤化物或金属氧化物或金属卤氧化物可为负载型的或非负载型的。金属卤化物或金属氧化物或金属卤氧化物可负载在碳、碱土金属卤化物或碱土金属氧化物上。

[0123] 适用于本文的脱卤化氢催化剂的金属的示例包括但不限于 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 和 Cs^{+} 。组分卤化物包括但不限于 F^{-} 、 Cl^{-} 、 Br^{-} 和 I^{-} 。可用的一价或二价或三价金属卤化物的示例包括但不限于 LiF 、 NaF 、 KF 、 CsF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 CsCl 、 CrCl_3 和 FeCl_3 。负载型金属卤化物催化剂包括氟化 CsCl/MgO 、 CsCl/MgF_2 等等。

[0124] 脱卤化氢催化剂可选自中性(即零价)金属、金属合金或它们的混合物。可用的金属包括但不限于合金或混合物形式的 Pd 、 Pt 、 Rh 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Mo 、 Cr 、 Mn 、以及前述项的组合。中性金属催化剂可为负载型的或非负载型的。金属合金的可用示例包括但不限于不锈钢(例如SS 316)、奥氏体镍基合金(例如Inconel 625、Inconel 660、Inconel 825、Monel 400)等等。

[0125] 适用于本文所公开的脱卤化氢法的其他脱卤化氢催化剂包括碳催化剂,其可选自酸洗碳、活性炭和三维基体含碳材料(three dimensional matrix carbonaceous

materials)。

[0126] 脱卤化氢催化剂可另选地选自氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝、氯氟化铝；负载在氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝、或氯氟化铝上的金属化合物；氧化铬(Cr_2O_3)、氟化氧化铬、以及立方三氟化铬；镁、锌、以及镁和锌和/或铝的混合物的氧化物、氟化物和氟氧化物；氧化镧、氟化氧化镧或它们的混合物。

[0127] 可将氟化催化剂或含氟催化剂装入催化反应器中，或者可通过将HF引入反应器中而在催化反应器中原位形成氟化催化剂或含氟催化剂的前体。

[0128] 上文对合适的脱卤化氢催化剂的表述意在为了进行示意性的说明而并非旨在是全面的。本领域的技术人员将理解，可使用本文未具体列举的其他脱卤化氢催化剂。

[0129] 在催化脱卤化氢法中，绝热催化反应器可适当地在约150℃至约550℃的温度以及约0psig至约200psig、或10psig至150psig、或20psig至100psig的压力下操作。

[0130] 在一个实施方案中，每个绝热反应器作为绝热催化反应器操作。

[0131] 本文所公开的脱卤化氢法产生了包含卤烯烃的产物。副产物HF或HCl可通过多种方法来移除，诸如蒸馏或用水洗涤以产生HF或HCl水溶液，或冷凝并淹析富酸相或用碱洗涤以产生不含酸的有机产物，其可任选地使用本领域已知的纯化技术中的一种或任何组合进行进一步纯化。

[0132] 根据本公开，该方法可包括纯化原料即氢卤烷。当根据本公开的方法产生的卤烯烃是用于后续反应的中间体时，该方法还可包括在后续反应之前对中间体卤烯烃产物进行纯化。

[0133] 本文所公开的方法任选地还包括从最终产物回收卤烯烃。可使用本领域的技术人员已知的方法和本公开中所述的示例来回收卤烯烃。本文所公开的方法任选地还包括纯化卤烯烃。用于回收和/或纯化卤烯烃的方法可包括蒸馏、冷凝、淹析、吸收到水中、用碱洗涤、以及它们中的两种或更多种的组合。

[0134] 在某些实施方案中，包含氢氟丙烯产物的各种共沸或类共沸(即近共沸)组合物可用于回收和/或纯化卤烯烃或中间产物的方法中。

[0135] 在一个实施方案中，可将HF添加至包含1234yf的产物。在一个实施方案中，HF可存在于包含1234yf的产物中。在任一个实施方案中，1234yf和HF混合形成1234yf和HF的共沸物或近共沸物。HF和1234yf的共沸物或近共沸混合物也可作为来自蒸馏塔的馏出物形成，其中HF和1234yf的非共沸混合物存在于进料中。1234yf的分离包括将1234yf和HF的共沸物或近共沸物分离，并且通过使用与美国专利7,897,823中所公开的那些类似的方法使1234yf和HF的共沸物或近共沸物经受进一步处理，以产生不含HF的1234yf。HF0-1234yf和HF的共沸物或近共沸物组合物已公开于美国专利7,476,771中，并且其中所述的方法也可用于回收氢氟烯烃产物。

[0136] 在另一个实施方案中，可将HF添加到包含E-和/或Z-1234ze的产物中，从而产生包含E-和/或Z-1234ze和HF的共沸或近共沸组合物。包含E-和/或Z-1234ze和HF的共沸或近共沸组合物可例如通过蒸馏分离，以与其他产物分离。

[0137] 通过使用与美国专利7,897,823中所公开的那些类似的方法，使E-和/或Z-1234ze和HF的共沸或近共沸组合物经受进一步处理，以产生不含HF的E-和/或Z-1234ze。

[0138] 此外，可利用美国专利7,423,188和美国专利8,377,327中应用的技术来回收根据

本文所公开的方法产生的不含HF的E-和Z-1234ze。美国专利7,423,188公开了1234ze的E-异构体和HF的共沸物或近共沸物组合物。美国专利8,377,327公开了1234ze的Z-异构体和HF的共沸物或近共沸物组合物。

[0139] 本公开还提供了一种用于制备1234yf的方法,其包括以下步骤:(v)提供绝热反应区,该绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器,该热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通;(w)提供包含1230xa的组合物;(x)使包含1230xa的组合物与氟化剂诸如HF接触,以产生包含1233xf的产物;(y)使包含1233xf的产物与氟化剂诸如HF在液相或气相反应器中接触,以产生包含244bb的产物;以及(z)使包含244bb的产物脱氯化氢,以在绝热反应区中产生包含1234yf的产物。

[0140] 还提供了一种用于制备1234yf的方法,其包括以下步骤:(v')提供绝热反应区,该绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器,该热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通;(w')提供包含243db的组合物;(x')使包含243db的组合物与脱卤化氢剂或脱卤化氢催化剂接触,以产生包含1233xf的产物;(y')使包含1233xf的产物与氟化剂诸如HF在液相或气相反应器中接触,以产生包含244bb的产物;以及(z')使包含244bb的产物脱氯化氢,以在绝热反应区中产生包含1234yf的产物。

[0141] 本公开还提供了一种用于制备1234yf的方法,其可包括以下步骤:(v'')提供绝热反应区,该绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器,该热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通;(w'')提供包含243db的组合物;(x'')使包含243db的组合物与脱卤化氢剂或脱卤化氢催化剂在绝热反应区中接触,以产生包含1233xf的产物;(y'')使包含1233xf的产物与氟化剂诸如HF在液相或气相反应器中接触,以产生包含244bb的产物;以及(z'')使包含244bb的产物脱氯化氢,以产生包含1234yf的产物。

[0142] 脱氯化氢步骤(z)和(z')如本文所公开实施,其包括:(aa)将包含含有244bb的产物的原料引入到串联连接的反应器的第一绝热反应器中,从而产生反应产物;(bb)使反应产物从在前的绝热反应器传递至热交换器,从而产生中间产物;(cc)将中间产物从热交换器引入至后续的绝热反应器,从而产生反应产物;(dd)任选地按顺序重复步骤(bb)和(cc)一次或多次;以及(ee)回收包含卤烯烃的最终产物,其中最终产物是最终绝热反应器中产生的反应产物。任选地,步骤(z'')也如上文对步骤(z)和(z')所述的那样实施。

[0143] 相似地,脱氯化氢步骤(x'')在如本文所公开的绝热反应区中实施,其包括:(aa')将包含243db的原料引入到串联连接的反应器的第一绝热反应器中,从而产生反应产物;(bb')使反应产物从在前的绝热反应器传递至热交换器,从而产生中间产物;(cc')将中间产物从热交换器引入至后续的绝热反应器,从而产生反应产物;(dd')任选地按顺序重复步骤(bb')和(cc')一次或多次;以及(ee')回收包含卤烯烃的最终产物,其中最终产物是最终绝热反应器中产生的反应产物。步骤(ee')的卤烯烃包括1233xf。步骤(x'')之后是步骤(y'')和(z'')。

[0144] 步骤(w)-(y)、(w')-(y')、(w'')、(y'') (z'')可使用已知的方法及其所有伴随的变形形式来实施,并且为简明起见,此类方法在此不再重复。例如,在步骤(z'')中,使244bb热解或催化脱氯化氢,以产生包含期望产物1234yf(作为反应器流出物的组分)的产物。

[0145] 如上文步骤(z)、(z')和(z'')中所述的反应可在约200℃至约800℃、约300℃至约

600℃、或约400℃至约500℃的温度范围下进行。合适的反应器压力在约0psig至约200psig、约10psig至约150psig、或约20psig至约100psig或约40psig至约80psig的范围内。

[0146] 步骤(v)-(z)、(v')-(z')和(v'')-(z'')中所述的方法任选地还包括分别处理步骤(x)、(x')和(x'')中产生的包含1233xf的产物,然后在步骤(y)、(y')和(y'')中使用经处理的包含1233xf的产物。所谓的“处理”在本文中是指从步骤(x)、(x')和(x'')中产生的产物中分离1233xf和/或从包含1233xf的产物中纯化1233xf,以提供经处理的包含1233xf的产物。为了清楚起见,步骤(y)、(y')或(y'')中的“包含1233xf的产物”可分别为来自步骤(x)、(x')或(x'')的产物,或者在如本文所述分别处理来自步骤(x)、(x')或(x'')的产物之后的产物。

[0147] 步骤(v)-(z)、(w')-(z')和(v'')-(z'')中所述的方法任选地还包括分别处理步骤(y)、(y')和(y'')中产生的包含244bb的产物,然后在步骤(z)、(z')和(z'')中使用经处理的包含244bb的产物。所谓的“处理”在本文中是指从步骤(y)、(y')和(y'')中产生的产物中分离244bb和/或从包含244bb的产物中纯化244bb,以提供经处理的包含244bb的产物。为了清楚起见,步骤(z)、(z')或(z'')中的“包含244bb的产物”可分别为来自步骤(y)、(y')或(y'')的产物,或者在如本文所述分别处理来自步骤(y)、(y')或(y'')的产物之后的产物。

[0148] 在工艺步骤(x)中,在氟化催化剂的存在下使包含1230xa的组合物与氟化剂接触,从而产生包含1233xf的产物混合物。在一个实施方案中,步骤(x)在气相中采用氟化催化剂实施。气相氟化催化剂可选自金属氧化物、氢氧化物、卤化物、卤氧化物、它们的无机盐以及它们的混合物,它们中的任一种可任选地卤化,其中金属包括但不限于铬、铝、钴、锰、镍、铁、以及它们中的两种或更多种的组合。在另一个实施方案中,步骤(x)在液相中采用氟化催化剂实施。液相氟化催化剂可选自金属氯化物和金属氟化物,包括但不限于SbCl₅、SbCl₃、SbF₅、SnCl₄、TiCl₄、FeCl₃以及这些中的两种或更多种的组合。

[0149] 在工艺步骤(x')或工艺步骤(x'')中,使243db脱氯化氢以产生包含1233xf的产物混合物。在该步骤中,脱氯化氢可在气相中采用脱氯化氢催化剂实施,或者在液相中采用脱氯化氢剂诸如碱实施。例如,W0 2012/115934公开了243db与碳催化剂的气相反应。W0 2012/115938公开了243db与氟氧化铬催化剂的气相反应。W0 2017/044719公开了在氟化催化剂的存在下243db与氟化烷烃的反应,以产生1233xf,以及可用于产生1234yf的其他化合物。W0 2017/044724公开了243db与苛性碱的液相反应。当以具有式(III)的化合物起始时,可使用如本领域的技术人员已知的其他方法。

[0150] 步骤(x'')是脱氯化氢步骤,其可根据本文所提供的公开内容在绝热反应区中实施。

[0151] 该方法还可在步骤(v')之前或在步骤(v'')之前包括一个或多个步骤。在一个实施方案中,该方法包括在步骤(v')之前或在步骤(v'')之前分别实施包括以下的步骤(t')和(u')以及步骤(t'')和(u''):(t')或(t'')使250fb与HF和催化剂在产生包含1243zf的产物的条件下接触;以及(u')或(u'')在存在或不存在催化剂的情况下使包含1243zf的产物与氯接触,以产生包含243db的产物。

[0152] 可使步骤(t')或(t'')的产物经历分离和/或纯化,然后在步骤(u')或(u'')中使用该产物。可使步骤(u')或(u'')的产物经历分离和/或纯化,然后在步骤(v')或(v'')中使用该产物。为了清楚起见,步骤(u')或(u'')中的“包含1243zf的产物”可分别为来自步骤(t')或

(t'')的产物,或者在如本文所述分别处理来自步骤(t')或(t'')的产物之后的产物。

[0153] 在步骤(z)、步骤(z')或步骤(z'')之后,用于分离1234yf的方法还可包括分离步骤以实现1234yf与产物中存在的其他组分的期望的分离程度,和/或其他处理以实现期望的纯度。例如,来自步骤(z)或步骤(z')或步骤(z'')的包含1234yf的产物还可包含HCl、HF、未转化的244bb、3,3,3-三氟丙炔、245cb和1233xf中的一种或多种(后者主要是分别从先前步骤(y)或步骤(y')或步骤(y'')转入)。

[0154] 可任选地从脱氯化氢反应的结果中回收HCl。HCl的回收可通过常规蒸馏进行,其中将其从馏出物中移除。另选地,可使用水洗涤器或碱洗涤器移除或回收HCl。当使用水洗涤器时,HCl作为水溶液移除。当使用碱洗涤器时,HCl作为水溶液中的氯化物盐从反应区移除。

[0155] 在回收或移除HCl之后,可将来自脱氯化氢步骤的其余产物转移至蒸馏塔以进行分离。例如,可从塔的塔顶收集1234yf,并且任选地,可将收集的1234yf转移至另一个塔以供进一步纯化。在未从塔顶收集的剩余材料中,馏分可积聚在再沸器中。例如,该馏分可包含1233xf和244bb。在从馏分中分离时,可将244bb作为再循环物返回到脱氯化氢步骤(z)或步骤(z')或步骤(z'')。

[0156] 本公开还提供了一种用于如本文所公开的脱卤化氢法的绝热反应区。提供了包括至少两个反应器的反应区,每个反应器以绝热方式操作,其中热交换器布置在至少两个反应器之间。

[0157] 本公开的绝热反应区包括:(a)与原料源流体连通的第一绝热反应器,包含氢卤烷的原料从该原料源流向第一绝热反应器,其中原料转化为反应产物;(b)热交换器,该热交换器与第一绝热反应器流体连通并且处于第一绝热反应器的下游,并且反应产物流经该热交换器,其中反应产物被加热以提供中间产物;(c)后续的绝热反应器,该后续的绝热反应器与热交换器流体连通并且处于热交换器的下游,并且来自热交换器的中间产物流经该后续的绝热反应器,其中中间产物反应形成反应产物;以及任选地,(d)热交换器和后续的反应器的一个或多个组合,所述热交换器和后续的反应器串联并且与(c)中的后续的绝热反应器流体连通,其中对于每个热交换器,反应产物被加热以形成中间产物,并且对于每个绝热反应器,中间产物反应形成反应产物。任选地,绝热反应区还包括处于第一绝热反应器的上游并且与第一绝热反应器流体连通的热交换器。

[0158] 绝热反应区可包括两个或更多个后续的绝热反应器。如上所述,绝热反应区包括第一绝热反应器和后续的绝热反应器。在一个实施方案中,绝热反应区包括至少三个绝热反应器。因此,此类反应区包括第一绝热反应器、第二绝热反应器和第三绝热反应器,其中第二绝热反应器和第三绝热反应器中的每者为后续的绝热反应器,第三绝热反应器也为最终绝热反应器。

[0159] 反应系统可包括如本文所公开的绝热反应区以及处于绝热反应区的下游并与绝热反应区流体连通的分离系统和/或纯化系统。

[0160] 反应系统可包括处于绝热反应区的上游并且与绝热反应区流体连通的操作,包括用于预热原料的装置。在一个实施方案中,反应系统包括处于反应区的上游并且与反应区流体连通以预热原料的热交换器。在一个实施方案中,反应系统包括用于使原料气化的气化器,该气化器与绝热反应区流体连通。

[0161] 附图的详细描述

[0162] 图1是示出用于脱卤化氢法的现有技术的反应系统的流程图,其中反应系统100具有单个多管式反应器105,其中多个管在反应器内用多条线示出。反应区101由反应器105组成,并且由虚线包围的阴影区域标识。包含氢卤烷的原料110进入气化器115,在该气化器中原料变为气化的原料120,该气化的原料通过热交换器125,产生加热的原料130。来自热交换器125的加热的原料130通过过热器135,过热的原料140来自该过热器。过热的原料140被引入至多管式反应器105。来自反应器105的反应产物145通过热交换器125,以提供冷却的反应产物150。然后,冷却的反应产物150经由通过热交换器155而被进一步冷却,以提供产物160。

[0163] 图2是示出本公开的脱卤化氢法的流程图,其中反应系统200包括由三个串联的绝热反应器组成的绝热反应区205。绝热反应区205由绝热反应器260、261和262以及热交换器250、280和281组成,并且由虚线包围的阴影区域标识(步骤(a))。包含氢卤烷的原料210进入气化器215,在该气化器中原料变为气化的原料220,该气化的原料通过热交换器225,产生加热的原料230。来自热交换器225的加热的原料230通过过热器235,产生过热的原料240。过热的原料240进入绝热反应区205并且通过热交换器250,以产生用于第一绝热反应器260的原料251(步骤(a'))。原料251被引入至第一绝热反应器260(步骤(b))。来自第一绝热反应器260的反应产物270通过热交换器280,在该热交换器中反应产物270被加热并且作为中间产物271离开(步骤(c))。中间产物271被引入至后续的(第二)绝热反应器261,在该后续的绝热反应器中产生反应产物272(步骤(d))。来自第二绝热反应器261的反应产物272通过热交换器281,在该热交换器中反应产物272被加热并且作为中间产物273离开(步骤(e),重复步骤(c))。中间产物273被引入至后续的(第三和最终)绝热反应器262,在该后续的绝热反应器中产生反应产物274(步骤(e),重复步骤(d))。来自第三绝热反应器262的反应产物274通过热交换器225,以提供冷却的反应产物275。然后,冷却的反应产物275经由通过热交换器255而被进一步冷却,以提供产物276,该产物可被回收(步骤(e))。

[0164] 图2示出当在气化的原料220与反应产物274之间进行热交换时使用工艺物流——反应产物274——作为热交换流体。

[0165] 所选择的实施方案

[0166] 实施方案(1)提供了一种用于使氢卤烷在绝热反应区中脱卤化氢的方法,所述方法包括:(a)提供绝热反应区,所述绝热反应区包括至少两个串联连接的绝热反应器并且具有热交换器,所述热交换器按顺序设置并且在每两个串联的反应器之间流体连通;(b)将包含氢卤烷的原料引入到串联连接的反应器的第一绝热反应器中,从而产生反应产物;(c)使所述反应产物从在前的反应器传递至热交换器,从而产生中间产物;(d)将所述中间产物从所述热交换器引入至后续绝热反应器,从而产生反应产物;(e)任选地按顺序重复步骤(c)和(d)一次或多次;以及(f)回收包含卤烯烃的最终产物,其中所述最终产物是最终绝热反应器中产生的所述反应产物,所述最终绝热反应器是在所述最终绝热反应器下游的所述绝热反应区中没有后续的绝热反应器的后续绝热反应器。

[0167] 实施方案(2)是根据实施方案(1)所述的方法,其中所述氢卤烷具有式 $Y^1Y^2CH-CXY^3Y^4$,其中X为F、Cl、Br或I,并且 Y^i 各自独立地为H、F、Cl、Br、或I;烷基基团或卤代烷基基团,其中i为1、2、3和4,并且卤素为F、Cl、Br、或I,前提条件是至少一个 Y^i 不为H或者至少一

个 Y^i 为卤代烷基基团。

[0168] 实施方案(3)是根据实施方案(2)所述的方法,其中所述氢卤烷为氢卤乙烷。

[0169] 实施方案(4)是根据实施方案(2)所述的方法,其中所述氢卤烷为1-氯-1,1-二氟乙烷(CF_2ClCH_3)。

[0170] 实施方案(5)是根据实施方案(2)所述的方法,其中所述氢卤烷为氢卤丙烷,并且所述卤烯烃为卤丙烯。

[0171] 实施方案(6)是根据实施方案(2)所述的方法,其中所述氢卤丙烷选自 $CF_3CFC1CH_3$ 、 CF_3CHFCH_2Cl 、 $CF_3CHClCH_2F$ 、 CF_3CH_2CHFCl 、 CF_3CHFCH_2Cl 、 $CF_3CHClCH_3$ 、 CF_3CHFCH_2F 、 $CF_3CH_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_3$ 、 $CF_3CFC1CH_2F$ 、 $CF_3CHFCHFC1$ 、 $CF_3CHClCHF_2$ 、 $CF_3CH_2CF_2Cl$ 、 $CF_3CHClCH_2Cl$ 、 $CCl_3CH_2CHCl_2$ 、 $CF_3CH_2CH_2Cl$ 、 $CF_3CHClCH_3$ 、 $CCl_3CHClCH_2Cl$ 、 $CCl_3CH_2CH_2Cl$ 、 $CH_2ClCCl_2CHCl_2$ 、以及它们中的两种或更多种的混合物。

[0172] 实施方案(7)是根据实施方案(5)所述的方法,其中所述氢卤丙烷包括氢氯氟丙烷,并且所述卤丙烯包括氢氟丙烯。

[0173] 实施方案(8)是根据实施方案(5)所述的方法,其中所述氢卤丙烷为 $CF_3CFC1CH_3$,并且所述卤丙烯为 $CF_3CF=CH_2$ 。

[0174] 实施方案(9)是根据实施方案(8)所述的方法,其还在步骤(b)的上游包括以下步骤:(w)提供包含1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)的组合物;(x)使所述包含1230xa的组合物与氟化剂诸如HF接触,以产生包含1233xf的产物;(y)使包含1233xf的产物与氟化剂诸如HF在液相或气相反应器中接触,以产生包含244bb的产物;以及任选地,(z)从步骤(y)的所述产物中分离244bb,其中步骤(y)的所述产物或者(如果可选的步骤(z)实施)步骤(z)的产物为步骤(b)中的所述原料。

[0175] 实施方案(10)是根据实施方案(8)所述的方法,其还在步骤(b)的上游包括以下步骤:(w')提供包含 $CF_3CHClCH_2Cl$ (243db)的组合物;(x')使所述包含243db的组合物与脱卤化氢剂或脱卤化氢催化剂接触,以产生包含 $CF_3CCl=CH_2$ (1233xf)的产物;(y')使包含1233xf的产物与氟化剂诸如HF在液相或气相反应器中接触,以产生包含 $CF_3CFC1CH_3$ (244bb)的产物;以及任选地,(z')从步骤(y')的所述产物中分离244bb,其中步骤(y')的所述产物或者(如果可选的步骤(z')实施)步骤(z')的产物为步骤(b)中的所述原料。

[0176] 实施方案(11)是根据实施方案(10)所述的方法,其还在步骤(w')之前包括:(t')使 $CCl_3CH_2CH_2Cl$ (250fb)与HF和催化剂在产生包含 $CF_3CH=CH_2$ (1243zf)的产物的条件下接触;以及(u')通过在存在或不存在催化剂的情况下使1243zf与氯接触来氯化包含1243zf的产物,以产生包含 $CF_3CHClCH_2Cl$ (243db)的产物。

[0177] 实施方案(12)是根据实施方案(8)所述的方法,其还在步骤(b)的上游包括以下步骤:(w'')提供包含 $CF_3CHClCH_2Cl$ (243db)的组合物;(x'')使所述包含243db的组合物与脱卤化氢剂或脱卤化氢催化剂在所述绝热反应区中接触,以产生包含 $CF_3CCl=CH_2$ (1233xf)的产物;(y'')使包含1233xf的产物与氟化剂诸如HF在液相或气相反应器中接触,以产生包含 $CF_3CFC1CH_3$ (244bb)的产物;以及任选地,(z'')从步骤(y'')的所述产物中分离244bb,其中步骤(y'')的所述产物或者(如果可选的步骤(z'')实施)步骤(z'')的产物为步骤(b)中的所述原料。

[0178] 实施方案(13)是根据实施方案(12)所述的方法,其还在步骤(w'')之前包括:(t'')

使 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (250fb) 与HF和催化剂在产生包含 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (1243zf) 的产物的条件下接触;以及(u”)通过在存在或不存在催化剂的情况下使1243zf与氯接触来氯化包含1243zf的产物,以产生包含 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (243db) 的产物。

[0179] 实施方案(14)是根据实施方案(9)、(10)、(11)、(12)或(13)中任一项所述的方法,其还包括处理所述包含 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (1233xf) 的产物,以从所述包含1233xf的产物中分离出1233xf。

[0180] 实施方案(15)是根据实施方案(9)、(10)、(11)、(12)或(13)中任一项所述的方法,其还包括处理所述包含 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ (244bb) 的产物,以从所述包含244bb的产物中分离出244bb。

[0181] 实施方案(17)是根据实施方案(9)、(10)、(11)、(12)、(13)或(14)中任一项所述的方法,其还包括处理所述包含 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_3$ (244bb) 的产物,以从所述包含244bb的产物中分离出244bb。

[0182] 实施方案(18)是根据实施方案(9)、(10)、(11)、(12)、(13)或(15)中任一项所述的方法,其还包括处理所述包含 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (1233xf) 的产物,以从所述包含1233xf的产物中分离出1233xf。

[0183] 多个方面和实施方案已在上文有所描述并且仅是示例性的而非限制性的。在阅读本说明书之后,技术人员理解,在不脱离本公开的范围的情况下,其他方面和实施方案是可能的。

[0184] 实施例

[0185] 比较例

[0186] 在该比较例中,在480℃的温度和70psig的压力下等温操作单个反应器。反应器具有多个空管,其中传热流体流过围绕反应器的壳体,以传递吸热反应消耗的能量。反应器由Inconel 600制成以提供耐腐蚀性。将244bb原料的连续流进料到反应器中。在1小时之后分析反应产物,并且244bb到1234yf的转化率测量为16.3%,定义为(产生的1234yf的摩尔数)/(进料的244bb的摩尔数)。单个等温反应器的生产能力定义为(1234yf产率)/(总反应器体积),给出值100以与实施例1和2进行比较。Inconel 600的重量和使用Aspen In-Plant Cost Estimator™版本8.8(购自Aspen Technology, Inc., Newtown, PA)设计的工业规模反应器的制造成本也设定为100以与实施例1和2进行比较。

[0187] 实施例1

[0188] 在该实施例1中,绝热反应区由绝热方式操作的两个串联的等体积反应器组成。第一绝热反应器的入口温度为480℃并且压力为70psig。绝热反应器包括由Inconel 600制成的空管。在与比较例相同的进料速率下,将244bb原料的连续流引入至第一绝热反应器。在进入第二绝热反应器之前,来自第一绝热反应器的反应产物在热交换器中加热至480℃。在1小时之后分析来自第二绝热反应器的反应产物,并且244bb到1234yf的转化率测量为16.3%。与单个等温反应器相比,两个串联的绝热反应器的生产能力为39。两个反应器的Inconel 600的总重量为比较例中所需重量的50%。总制造成本为比较例中所用的单个等温反应器的成本的41%。

[0189] 实施例2

[0190] 在该实施例2中,绝热反应区由绝热方式操作的三个串联的等体积反应器组成。第

一绝热反应器的入口温度为480℃并且压力为70psig。反应器的直径与实施例1中使用的相同,并且反应器由空Inconel 600管构成。在与比较例和实施例1相同的进料速率下,将244bb原料的连续流引入至第一绝热反应器。来自第一绝热反应器和第二绝热反应器的反应产物在分别进入第二绝热反应器和第三绝热反应器之前在热交换器中加热至480℃。在1小时之后分析来自第三绝热反应器的反应产物,并且244bb到1234yf的转化率测量为16.3%。与单个等温反应器相比,三个串联的绝热反应器的生产能力为55。两个反应器的Inconel 600的总重量为比较例中所需重量的35%。总制造成本为比较例中所用的单个等温反应器的成本的28%。

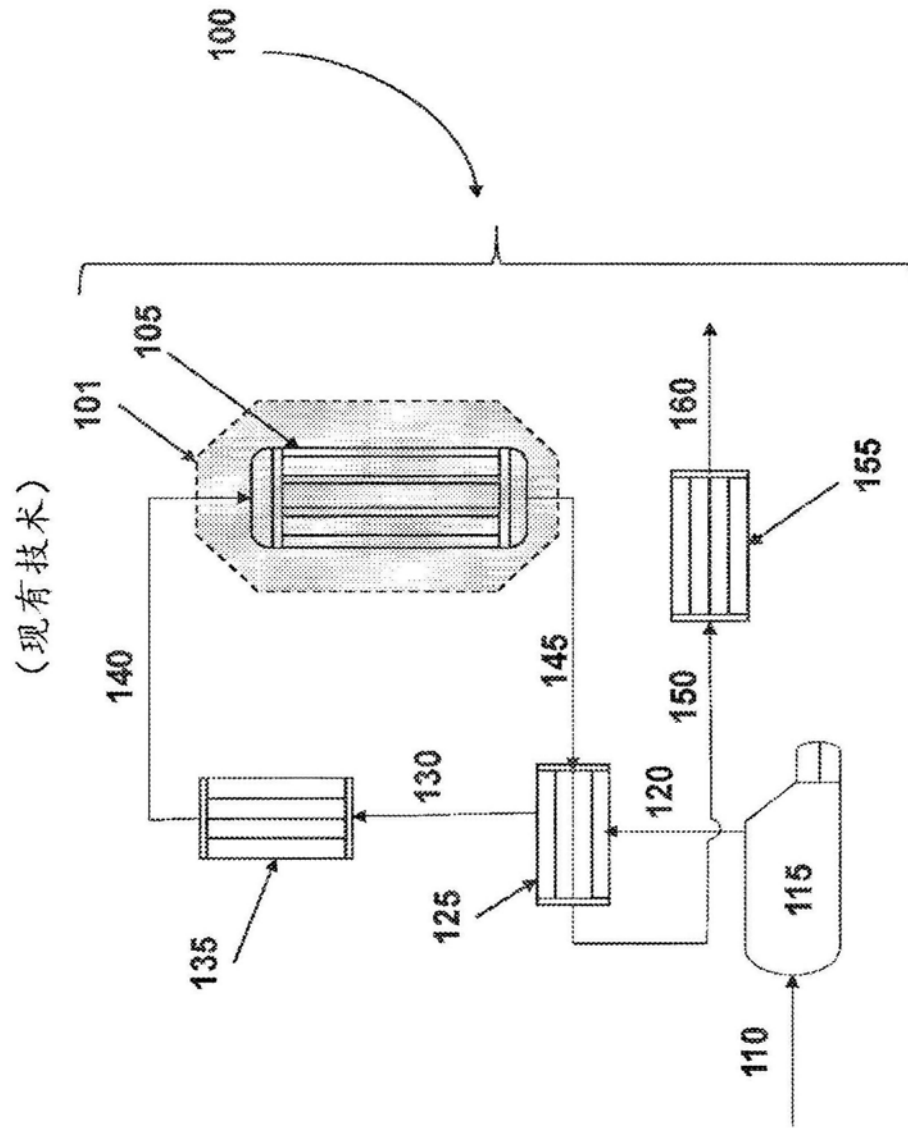


图1

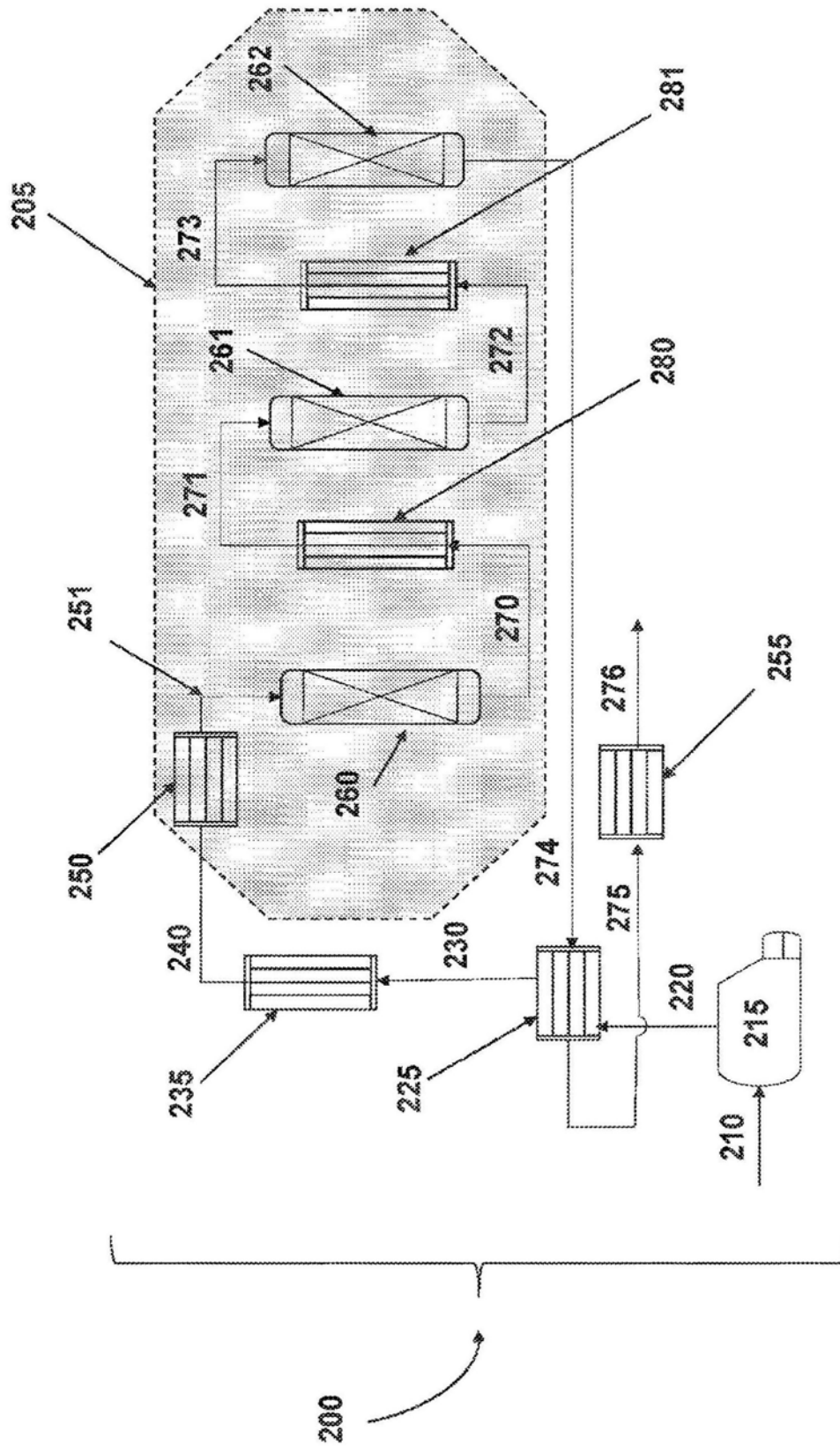


图2