



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109251123 A

(43)申请公布日 2019.01.22

(21)申请号 201810585977.2

童雪松 汪海有

(22)申请日 2012.10.11

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(30)优先权数据

代理人 徐厚才 周齐宏

61/547169 2011.10.14 US

61/547249 2011.10.14 US

(62)分案原申请数据

(51)Int.Cl.

201280061573.4 2012.10.11

C07C 17/20(2006.01)

C07C 17/00(2006.01)

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·约瑟夫·纳帕 孙学慧

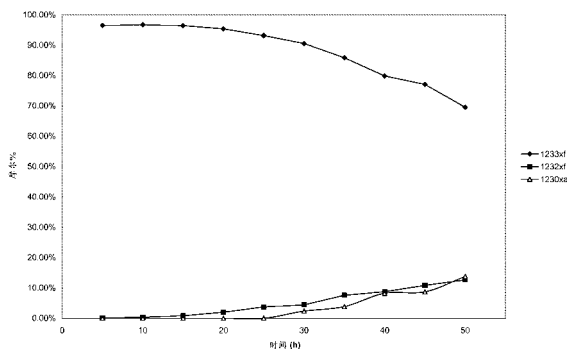
权利要求书2页 说明书18页 附图8页

(54)发明名称

生产2,3,3,3-四氟丙烯的方法

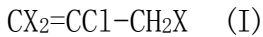
(57)摘要

本发明涉及生产2,3,3,3-四氟丙烯的方法。本发明部分地涉及如下发现,在1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)中杂质的存在引起在1230xa氟化到2-氯-3,3,3-三氟丙烯期间催化剂的不稳定性。通过基本除去所述杂质,显示催化剂寿命延长且引起氟化反应的操作效率改善。所述步骤类似地在某些氢氟烯烃、特别是2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的生产中引起总体改善。



1. 制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,其包括:

提供包含至少一种式I化合物的起始组合物



其中X独立地选自F、Cl、Br和I,条件是至少一个X不为氟且其中所述起始组合物基本不含杂质;和

使所述起始组合物与氟化剂在气相催化剂的存在下接触以生成包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的最终组合物,

其中所述杂质选自离子金属和除1,1,2,3-四氯丙烯以外的一种或多种有机化合物,

其中所述一种或多种有机化合物选自六氯乙烷、四氯丙烷、五氯丙烷、二氯丙烯、三氯丙烷、六氯己二烯、三氯丙烯、五氯丙烯、二氯丁烯及其组合,和

其中所述杂质的存在小于0.9mol%。

2. 权利要求1的方法,其中 $\text{CX}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (I) 是1,1,2,3-四氯丙烯。

3. 权利要求2的方法,其中所述催化剂的表面积是 $60\text{m}^2/\text{g}$ - $300\text{m}^2/\text{g}$ 。

4. 权利要求3的方法,其中所述杂质包括离子金属。

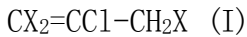
5. 权利要求4的方法,其中所述离子金属为铁。

6. 权利要求1的方法,其中所述杂质包括一种或多种有机化合物。

7. 权利要求1的方法,其中所述有机化合物独立地以小于1000ppm存在于所述组合物中。

8. 制备2,3,3,3-四氟丙-1-烯的方法,其包括:

提供包含至少一种式I化合物的起始组合物:



其中X独立地选自F、Cl、Br和I,条件是至少一个X不为氟且其中所述起始组合物基本不含杂质;和

使所述起始组合物与第一氟化剂接触以生成根据权利要求1-7任一项的包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的第一中间组合物;

使所述第一中间组合物与第二氟化剂接触以生成包含2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的第二中间组合物;和

使所述2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的至少一部分脱氯化氢以生成包含2,3,3,3-四氟丙-1-烯的反应产物;

其中所述起始组合物中的所述杂质包括离子金属或除1,1,2,3-四氯丙烯以外的一种或多种有机化合物,

其中所述离子金属是铁,

其中所述一种或多种有机化合物选自六氯乙烷、四氯丙烷、五氯丙烷、二氯丙烯、三氯丙烷、六氯己二烯、三氯丙烯、五氯丙烯、二氯丁烯及其组合,和

其中所述起始组合物包含小于0.9mol%杂质。

9. 用于通过与氟化剂的反应制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的基本不含杂质的含有1,1,2,3-四氯丙烯的组合物,其中所述杂质包括离子金属或除1,1,2,3-四氯丙烯以外的一种或多种有机化合物,和其中所述一种或多种有机化合物选自六氯乙烷、四氯丙烷、五氯丙烷、二氯丙烯、三氯丙烷、六氯己二烯、三氯丙烯、五氯丙烯、二氯丁烯及其组合,其中所述原料包

含小于0.9mol%杂质。

10. 用于制备氟烯烃的原料,所述原料包含基本不含杂质的含有1,1,2,3-四氯丙烯的组合物,其中所述杂质包括离子金属或选自六氯乙烷、四氯丙烷、五氯丙烷、二氯丙烯、三氯丙烷、六氯已二烯、三氯丙烯、五氯丙烯、二氯丁烯及其组合的有机化合物,其中通过GC (FID) 面积测量,存在小于0.2%的杂质。

生产2,3,3,3-四氟丙烯的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请是申请日为2012年10月11日、申请号为201280061573.4、名称为“生产2,3,3,3-四氟丙烯的方法”的发明专利申请的分案审。本申请要求2011年10月14日提交的序列号61/547,249和61/547,169的美国临时申请的优先权,且这两个申请的内容都通过引用结合到本文中。

技术领域

[0002] 本发明涉及制备氟代有机化合物的方法,更特定地涉及制备氟化烯烃的方法且甚至更特定地涉及生产2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的方法。

背景技术

[0003] 由于蒙特利尔(Montreal)协定逐步淘汰臭氧消耗性氯氟烃(FC)和氢氯氟烃(HCFC),过去的几十年来工业上已经在努力寻找替代制冷剂。在诸如溶剂、发泡剂、清洁剂、气溶胶推进剂、传热介质、电介质、灭火剂和动力循环工作流体的各种产品中使用新氢氟烃已经使得氢氟烃成为相当关注的主题,特别是因为它们具有降低的全球变暖潜力(GWP)和降低的臭氧消耗潜力(ODP)。有前景的烃包括氢氟烯烃。

[0004] 现在已知诸如四氟丙烯(包括2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf))的氢氟烯烃(HFO)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、杀菌剂载体、聚合介质、微粒去除流体、载体流体、研磨剂(buffing abrasive agent)、替代干燥剂(displacement drying agents)和动力循环工作流体。与潜在损害地球臭氧层的氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC)不同,HFO不含氯,因此对臭氧层不形成威胁。特别地讲,2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf或1234yf)已经被确定为具有零ODP和低GWP的合适化合物。还已经显示HFO-1234yf为具有低毒性的低全球变暖化合物,因此可以符合对于在流动空气调节中制冷剂的日益严格的要求。因此,含有HFO-1234yf的组合物为已经研发的用于许多上述应用中的材料之一。

[0005] 已知制备HFO,包括HFO-1234yf的若干方法。例如,美国专利4,900,874号(Ihara等)描述了通过使氢气与氟化醇接触来制得含氟烯烃的方法。虽然这似乎是相对高产率的方法,但是在高温下工业规模操作氢气是危险的。并且,商业制造氢气例如建造现场制氢设备的成本在经济上是昂贵的。

[0006] 美国专利2,931,840号(Marquis)描述了通过热解氯代甲烷和四氟乙烯或氯二氟甲烷制得含氟烯烃的方法。该方法是相对低产率的方法且非常大百分数的有机起始材料转化成不想要和/或不重要的副产物,包括相当大量的碳黑,其趋于使在该方法中使用的催化剂失活。

[0007] 已经描述了由三氟乙酰丙酮和四氟化硫制备HFO-1234yf(参见Banks等,Journal of Fluorine Chemistry,第82卷,第2刊,171-174页(1997))。并且,美国专利5,162,594号(Krespan)公开了如下方法,其中使四氟乙烯与另一氟代乙烯在液相中反应以生成聚氟烯

烃产物。

[0008] 生产HF0-1234yf的一种方法使用1,1,2,3,3-四氯丙烯(HF0-1230xa或1230xa)作为起始材料。在一种方法中,HCO-1230xa可在存在氟化氢(HF)的情况下催化地转化成2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf)。HCF0-1233xf因此可转化成HF0-1234yf。制备HF0-1234yf的一种这样的方法描述在美国专利申请2007/097842号中,其内容通过引用结合到本文中。生产HF0-1234yf的方法还描述在美国专利8,058,486号和8,084,653号中,这两个专利的内容都通过引用结合到本文中。

[0009] 在HCO-1230xa到HCF0-1233xf的催化转化中发现的主要问题之一在于催化剂的降解和/或失活。虽然不希望受到限制,但认为许多因素可以促进催化剂的降解和/或失活,包括在反应器内的聚合或焦化。已经进行了许多尝试来解决该问题。

[0010] 美国专利申请公告U. S. 2009/0030244 A1号公开了使用稳定剂来防止聚合或焦化。已经显示,与在缺乏稳定剂的情况下进行的催化反应相比较,使用稳定剂改善了催化剂性能。

[0011] 美国专利公告US 2011/0155942 A1号公开了聚合抑制剂控制聚合并延长催化剂寿命的用途。另外,将氧气进料到反应器中以延长催化剂寿命。例如,在存在聚合抑制剂的情况下,在连续运行100小时之后,由于催化剂失活,HCO-1230xa的转化率从约99%减小到低于50%。在存在氧气的情况下,HCO-1230xa的转化率在18小时内从约99%减小到低于50%。

[0012] 另一方法公开在W0 2010/123148 A1中,其中催化剂降解和/或失活通过在缺乏催化剂的情况下制备HCF0-1233xf来避免。然而,该方法由于碳化物残留物而引起反应器阻塞。为了除去碳化物残留物,将氧气引入具有反应物的体系中或者暂停反应以允许氧气流经该体系。

[0013] 虽然已经建议使用聚合抑制剂和所供应的氧气来延长催化剂寿命,但认为这些方法导致其它潜在的问题。聚合抑制剂在反应条件下可能具有低挥发性,导致聚合抑制剂堵塞顺流。该聚合抑制剂的累积可能需要反应器的更多停工(down time),从而可除去累积物。使用所供应的氧气可减小催化剂活性本身以及使得产物的纯化更加困难。因此,聚合抑制剂或所供应的氧气的使用可能造成影响反应效率的其它问题。

[0014] 因此,需要生产诸如HF0-1234yf的氢氟烯烃、同时避免上文论述的问题的经济方法。本发明尤其满足了该需要。

发明内容

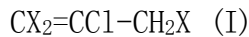
[0015] 本发明部分地涉及如下意想不到的发现:在用于生产诸如2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的HF0的蒸发的起始或中间进料流中存在杂质可引起在HF0生产方法中使用的催化剂的不稳定性和失活。因此,一方面,本发明提供从进料流中基本除去杂质以延长催化剂寿命并改善反应效率的一个或多个过程步骤。

[0016] 一方面,本发明涉及在制备氟烯烃中使用的原料,其中原料包括基本不含杂质的1,1,2,3-四氯丙烯的组合物。杂质可包括但不限于离子金属和除1,1,2,3-四氯丙烯以外的有机化合物。离子金属的一个非限制性实施方案为铁。当这种杂质在组合物中以小于约100ppm、小于约50ppm、小于约20ppm或小于约10ppm的量存在时,1,1,2,3-四氯丙烯的组合物可基本不含离子金属,特别是铁。

[0017] 在其它非限制性实施方案中,除1,1,2,3-四氯丙烯以外的一种或多种有机化合物包括六氯乙烷、四氯丙烷、五氯丙烷、二氯丙烯、三氯丙烯、五氯丙烯或二氯丁烯中的一种或组合。当有机化合物中的任一种或全部在组合物中以小于1000ppm、小于500ppm、小于200ppm或小于100ppm的量存在时,组合物可基本不含所述杂质。或者,当一种或多种有机化合物总体以小于0.5% (w/w)的组合物、小于0.3% (w/w)的组合物或小于0.1% (w/w)的组合物提供时,组合物基本不含所述杂质。

[0018] 另一方面,本发明涉及通过提供包含1,1,2,3-四氯丙烯的组合物而降低1,1,2,3-四氯丙烯原料的杂质含量且降低组合物的杂质含量使得其基本不含杂质的方法。杂质含量可使用本领域已知的任何标准方法降低,标准方法例如但不限于蒸馏,包括但不限于分级蒸馏,其中1,1,2,3-四氯丙烯通过蒸馏自起始组合物分离。纯化1,1,2,3-四氯丙烯的另一方法是对其进行包括但不限于柱色谱和HPLC的色谱法。

[0019] 另一方面,本发明涉及通过提供包含至少一种式I化合物的起始组合物而制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法:



其中X独立地选自F、Cl、Br和I,条件是至少一个X不为氟且其中起始组合物基本不含杂质;和使所述起始组合物与氟化剂接触以生成包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的最终组合物。在某些实施方案中,至少一种式I化合物具有至少一个X为氯。在其它实施方案中,至少一种式I化合物在各个X位置具有氯。在其它实施方案中,至少一种式I化合物包括1,1,2,3-四氯丙烯。

[0020] 使起始组合物与氟化剂接触的步骤可以在存在催化剂的情况下发生。一方面,接触步骤在气相中在存在或不存在气相催化剂的情况下发生。用于所述反应的气相催化剂包括但不限于氧化铬、氢氧化铬、卤化铬、卤氧化铬、氧化铝、氢氧化铝、卤化铝、卤氧化铝、氧化钴、氢氧化钴、卤化钴、卤氧化钴、氧化锰、氢氧化锰、卤化锰、卤氧化锰、氧化镍、氢氧化镍、卤化镍、卤氧化镍、氧化铁、氢氧化铁、卤化铁、卤氧化铁、其无机盐、其氟化衍生物及其组合。在某些实施方案中,催化剂包括氧化铬,例如但不限于Cr₂O₃。

[0021] 本发明的另一方面涉及包括提供包含如通过GC FID面积所测量小于1%的杂质的HCO-1230xa的方法。

[0022] 本发明的另一方面涉及提供包含如通过GC FID面积所测量小于1%的杂质的HCO-1230xa;和

使HCO-1230xa与氟化氢在气相中在存在催化剂的情况下在足以生成HCF0-1233xf的条件下接触。

[0023] 另一实施方案包括:

连续地提供HCO-1230xa,其中HCO-1230xa包含如通过在来自GC FID,即具有火焰离子化检测的气相色谱的气相色谱仪中杂质的面积("GC FID面积")所测量小于约1%的杂质;和

使HCO-1230xa与氟化氢在气相中在存在催化剂的情况下在足以连续地生成HCF0-1233xf历时至少100小时且使至少90% w/w的HCO-1230xa反应的条件下接触,其中HCO-1230xa与氟化氢的接触在缺乏聚合抑制剂的情况下进行。

[0024] 本发明的另一方面包括:

提供包含如通过GC面积所测量小于1%的杂质的HCO-1230xa;

使HCO-1230xa与氟化氢在气相中在存在催化剂的情况下在足以生成HCF0-1233xf的条件下接触;和

使HCF0-1233xf与氟化氢在足以生成HF0-1234yf的条件下接触。

[0025] 本发明的另一方面涉及包括提供包含如通过GC面积所测量小于0.95摩尔%的杂质的HCO-1230xa的方法。

[0026] 本发明的另一方面涉及提供包含如通过GC面积所测量小于0.95摩尔%的杂质的HCO-1230xa;和

使HCO-1230xa与氟化氢在气相中在存在催化剂的情况下在足以生成HCF0-1233xf的条件下接触。

[0027] 另一实施方案包括:

连续地提供HCO-1230xa,其中HCO-1230xa包含如通过GC面积所测量小于约0.95摩尔%的杂质;和

使HCO-1230xa与氟化氢在气相中在存在催化剂的情况下在足以连续地生成HCF0-1233xf历时至少100小时且至少90% w/w的HCO-1230xa反应的条件下接触,其中HCO-1230xa与氟化氢的接触在缺乏聚合抑制剂的情况下进行。

[0028] 本发明的另一方面包括:

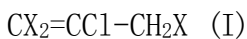
提供包含如通过GC面积所测量小于0.95摩尔%的杂质的HCO-1230xa;

使HCO-1230xa与氟化氢在气相中在存在催化剂的情况下在足以生成HCF0-1233xf的条件下接触;和

使HCF0-1233xf与氟化氢在足以生成HF0-1234yf的条件下接触。

[0029] 在其它方面,本发明涉及如下制备2,3,3,3-四氟丙-1-烯的方法:

a. 提供包含式I化合物的起始组合物:



其中X独立地选自F、Cl、Br和I,条件是至少一个X不为氟且起始组合物基本不含杂质;

b. 使起始组合物与第一氟化剂接触以生成包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的第一中间组合物和第一含氯副产物;

c. 使第一中间组合物与第二氟化剂接触以生成包含2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的第二中间组合物;和

d. 使2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的至少一部分脱氯化氢以生成包含2,3,3,3-四氟丙-1-烯的反应产物。

[0030] 基于本文提供的公开内容,本领域技术人员将容易地显而易见本发明的另外实施方案和优点。

附图说明

[0031] 关于以下描述、所附权利要求书和附图将更好地理解本发明的这些及其它特点、方面和优点。

[0032] 图1图示了由根据在本文实施例3的程序进行的方法产生的随时间变化的所生成HCF0-1233xf的摩尔百分数和剩余HCO-1230xa的摩尔百分数。

[0033] 图2图示了由根据实施例4的程序进行的方法产生的随时间变化的所生成HCF0-

1233xf的摩尔百分数和剩余HCO-1230xa的摩尔百分数。

[0034] 图3图示了由根据实施例5的程序进行的方法产生的随时间变化的所生成HCF0-1233xf的摩尔百分数和剩余HCO-1230xa的摩尔百分数。

[0035] 图4图示了由根据实施例6的程序进行的方法产生的作为时间的函数的所生成HCF0-1233xf的摩尔百分数和剩余HCO-1230xa的摩尔百分数。

[0036] 图5图示了由根据实施例3和4的程序进行的方法产生的随时间变化的HCO-1230xa的转化百分数。

[0037] 图6图示了当方法根据实施例5和6的程序进行时经55小时的时间HCO-1230xa的转化百分数。

[0038] 图7图示了当方法根据实施例5和6的程序进行时经160小时的时间HCO-1230xa的转化百分数。

[0039] 图8图示了由根据实施例8的程序进行的方法产生的经28小时的时间随时间变化的在产物流中的HCF0-1233xf摩尔百分数。

[0040] 图9图示了在方法根据实施例8的程序进行之后在产物流中存在的未反应HCF0-1230xa的量。

具体实施方式

[0041] 除非指出与此相反的情况,否则以下术语定义如下。

[0042] 本文使用的术语“氧化铬催化剂”及其变体是指能够催化氟化反应的氧化铬催化剂。例如,所述氧化铬催化剂催化HCO-1230xa的氟化以生成HCF0-1233xf。所述氧化铬催化剂可例如包括氧化铬催化剂或由式 $\text{Cr}_2\text{O}_x\text{F}_y$ 表示的氟氧化铬,其中 $x + y/2 = 3$ 且 x 为整数0、1、2或3且 y 为0、1、2、3、4、5或6的整数。所述铬还可以除铬(III)之外的氧化态存在,例如2、4、5或6。

[0043] 本文使用的术语“杂质”用于描述不利地影响本文所述用于形成HCF0-1233xf的总体过程例如催化剂稳定性或操作能力(例如,堵塞或腐蚀)的任何组分,例如有机化合物或离子金属,但不包括水分。杂质的存在量以%杂质、ppm、w/w或摩尔%量化。其是指相对于所期望组分的干燥量来讲的杂质的干燥量。%杂质可表示为根据已知程序在气相色谱仪上测量为%的杂质的量。如果以ppm提到杂质,则除非指出与此相反的情况,否则其是指相对于组合物来讲以百万分率存在的杂质的量。如果认为杂质是以% w/w存在,则这是指杂质以占起始组合物的重量百分数存在。如果以摩尔%描述,则这是指将杂质描述为以相对于在起始组合物中存在的HCO-1230xa的摩尔百分数的摩尔%存在。例如,包含小于约1%杂质的HCO-1230xa包含小于约1%的干燥量的除HCO-1230xa以外的任何化合物,其中百分数根据本领域已知的方法测量为在气相色谱仪(GC)迹线中的面积。如果陈述为,HCO-1230xa包含小于1ppm或1%(w/w),则这是指除HCO-1230xa以外的化合物的量以1百万分率或1重量%的除HCO-1230xa以外的起始组合物的干燥量存在。或者,如果陈述为HCO-1230xa包含0.1摩尔%,则这是指相对于以百万分率或重量计的除HCO-1230xa以外的任何化合物在起始组合物中存在的HCO-1230xa的摩尔%,以干燥量的除HCO-1230xa以外的杂质的摩尔百分数。

[0044] 应当注意,如在本文中定义,水分没有包括在杂质的定义内。水分对HCO-1230xa到HCF0-1233xf的氟化反应的影响在PCT申请PCT US12/58152号(我们的案号:29210)中描述,

其内容通过引用结合到本文中。

[0045] 本文使用的术语“聚合抑制剂”或“稳定剂”是指防止反应物在反应器中聚合的化合物。聚合抑制剂包括诸如对甲氧基苯酚、*t*-戊基苯酚、*d*-萘二烯、奎宁、氢醌、胺的化合物及其混合物。其它聚合抑制剂为本领域的普通技术人员所知。

[0046] 术语“所供应的氧气”及其变体是指在氢氟烯烃的生产期间加到反应器中的氧气。该氧气可以纯氧气、与惰性气体混合的氧气或在空气中存在的氧气的形式。所供应的氧气可与反应物一起提供或单独地加到反应器中。缺乏所供应的氧气并不排除在反应器中氧气的存在。缺乏所供应的氧气是指没有将另外的氧气供应到反应器中。

[0047] 术语“降解”和“失活”在本文用以描述催化剂驱动该过程的能力减小。降解和失活可例如通过起始产物的转化率来测量,例如,有多少起始材料随时间变化而消耗,或者通过随时间形成的所期望的产物来测量。例如,在其中使HCO-1230xa转化成HCF0-1233xf的方法中,催化剂的降解和/或失活可通过测量随时间转化的HCO-1230xa的百分数或通过测量随时间生成的HCF0-1233xf的量来观察。本领域的普通技术人员将认识到也可以使用其它指征来确定催化剂的降解和/或失活。

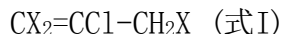
[0048] 本文使用的术语“氟烯烃”是指可用作制冷剂的含有至少一个氟取代基的烯烃,例如2,3,3,3-四氟丙烯,以及在制备氟烯烃例如2,3,3,3-四氟丙烯的过程中作为中间物的氟氯烯烃。

[0049] 本文使用的术语“或”是指包括性“或”,从而例如短语Z为A或B是指Z为A、B或者A和B两者。

[0050] 同样,使用“一个/种”用以描述本文所述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便且给出本发明范围内的一般含义。该描述应该阅读为包括一个/种或至少一个/种。此外,除非显然其是指另外情况,否则单数也包括复数,反之亦然。

[0051] 除非另作定义,否则本文所用的所有技术和科学术语都具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义。尽管在实施或试验本发明的实施方案中可使用与本文所述的那些方法和材料类似或等效的方法和材料,但是下文将描述合适的方法和材料。除非引用特定段落,否则本文提到的所有出版物、专利申请、专利及其它参考文献的全文都通过引用结合到本文中。如果存在冲突,则以本说明书(包括定义)为准。

[0052] 根据一个实施方案,本发明包括使用根据式I的起始材料制造2,3,3,3-四氟丙-1-烯的制造方法:



其中X独立地选自F、Cl、Br和I,条件是至少一个X不为氟。在某些实施方案中,式I化合物含有至少一个氯,大部分X为氯,或所有X皆为氯。在某些实施方案中,式I化合物包括1,1,2,3-四氟丙烯(1230xa)。

[0053] 所述方法通常包括至少三个反应步骤。在第一步骤中,使式I的起始组合物(例如1,1,2,3-四氟丙烯)与无水HF在第一气相反应器(氟化反应器)中反应以生成2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)和HCl的混合物。在某些实施方案中,所述反应在气相中存在气相催化剂(例如但不限于氟化氧化铬)的情况下发生。在使用前根据催化剂的状态,催化剂可能必须(可能并不必须)用无水氟化氢HF(氟化氢气体)活化。

[0054] 虽然将氟化氧化铬公开为气相催化剂,但本发明并不受该实施方案限制。在该方

法中可使用本领域已知的任何氟化催化剂。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、卤氧化物、其无机盐和它们的混合物及其可任选氟化的任一种。在一个实施方案中,所述催化剂为氧化铬,例如 Cr_2O_3 。还可存在助催化剂。适合本发明的催化剂组合非排除性地包括 Cr_2O_3 、 FeCl_3/C 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{碳}$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ 及其混合物。在一个实施方案中,氧化铬与用于氟化反应的助催化剂一起存在。氧化铬/氧化铝催化剂描述在美国专利5,155,082号中,该专利通过引用结合到本文中。铬催化剂还描述在美国专利3,258,500号中,其内容也通过引用结合到本文中。在另一实施方案中,将铬(III)氧化物例如结晶氧化铬或无定形氧化铬用作催化剂,而在本发明的另一方面,用于该氟化步骤的催化剂为无定形氧化铬。在第一氟化步骤中使用的一种这样的氧化铬催化剂为活化的氧化铬凝胶催化剂,在美国专利3,258,500号中描述。氧化铬(Cr_2O_3)为可以各种粒度购买的市售材料。

[0055] 所述氧化铬催化剂可为高表面积氧化铬。在至少一个实施方案中,所述氧化铬催化剂具有至少 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。在其它实施方案中,所述氧化铬催化剂可具有至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。在至少一个实施方案中,所述氧化铬催化剂的表面积可为约 $60\text{m}^2/\text{g}$ -约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 。在另一实施方案中,所述氧化铬催化剂的表面积可为约 $100\text{m}^2/\text{g}$ -约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。其它氧化铬催化剂可具有高于或低于这些实例的表面积。

[0056] 优选具有至少98%的纯度的氟化催化剂。所述氟化催化剂以过量但以至少足以驱动反应的量存在。

[0057] 在反应之前,首先将式I化合物,特定地当其为1230xa时,纯化以形成基本不含杂质的起始进料流。已意想不到地发现,在1230xa到1233xf的氟化期间,即使在反应器进料中,特别是在1230xa原料中的少量某些杂质,也会对(a)所述氟化催化剂的稳定性和(b)所得反应产物流具有显著的不利影响。因此,本发明至少部分地涉及改善催化剂稳定性的方法。

[0058] 本文使用的术语“杂质”包括在1230xa流内妨碍所述氟化催化剂的稳定性或另外降低1230xa到1233xf的转化率和/或选择性的任何化合物,特别为基于卤化烃的化合物。这些杂质的非限制性实例包括离子金属,例如Fe;氯化烷烃或氯化烯烃(统称为低氯化物(underchlorinate))例如三氯丙烷、二氯丙烷、单氯丙烷、六氯乙烷、四氯丙烷、五氯丙烷、二氯丙烯、三氯丙烯、五氯丙烯、六氯己二烯、二氯丁烯等。虽然并不想受理论限制,但是认为包括以下各物的杂质是特别不希望有的:含有少于5个或更少的氯原子的3-碳烷烃和/或含有少于4个氯原子的3-碳烯烃和/或含有4个或更少的氯原子的2-碳烷烃和/或含有3个或更少的氯原子的2-碳烯烃,例如但不限于六氯乙烷、四氯丙烷、二氯丙烯和三氯丙烯,因为它们在反应器中形成低聚物和/或趋于沉积在催化剂表面上,且结果可能促进在该方法中使用的催化剂降解和/或失活。另外或作为其结果, HCO-1230xa 转化成 HCF0-1233xf 的量减小。因此,本发明至少部分地涉及在转化过程中通过使用高纯度进料改善氟化催化剂稳定性的方法以及改善反应效率的方法。

[0059] 本文使用的术语“基本不含”是指在进料流中的杂质以足够的量除去以提供氟化催化剂稳定性的可测量改善或另外改善式I化合物的转化率和/或1230xa到1233xf的选择性。当基本不含杂质时,在由1,1,2,3-四氯丙烯构成的进料流中的起始组合物中存在的杂质的量可以多种方式表述,例如所存在杂质的ppm、杂质相对于由1,1,2,3-四氯丙烯构成的

组合物的重量的重量百分数、所存在的杂质相对于所存在的1,1,2,3-四氯丙烯的摩尔数的摩尔数的摩尔%,或所存在的杂质相对于1,1,2,3-四氯丙烯的量的量,如通过本领域已知的标准技术通过GC (FID) 面积所测量。例如,如使用本领域已知的技术通过GC (FID) 面积测量,当HCO-1230xa含有小于1%杂质且在另一实施方案中,小于0.9%杂质时,1,1,2,3-四氯丙烯基本不含杂质。其它实施方案包括当如通过GC (FID) 面积测量,HCO-1230xa含有小于0.75%杂质,在另一实施方案中,小于0.5%杂质,且在另一实施方案中,小于0.2%或小于0.1%杂质时,HCO-1230xa基本不含杂质。

[0060] 在另一实施方案中,当HCO-1230xa含有小于1摩尔%杂质且在另一实施方案中小于0.9摩尔%杂质时,1,1,2,3-四氯丙烯基本不含杂质。其它实施方案包括,当HCO-1230xa含有小于0.75摩尔%杂质,在另一实施方案中,小于0.5摩尔%杂质,且在另一实施方案中,小于0.2摩尔%杂质,且在另一实施方案中,小于0.1摩尔%杂质时,HCO-1230xa基本不含杂质。

[0061] 当杂质为离子铁时,例如,当其以小于约100ppm、小于约50ppm、小于约20ppm或小于约10ppm的量存在于进料流中时,所述进料流可“基本不含”该杂质。一方面,金属离子例如铁以以下量存在:100ppm、99ppm、98ppm、97ppm、96ppm、95ppm、94ppm、93ppm、92ppm、91ppm、90ppm、89ppm、88ppm、87ppm、86ppm、85ppm、84ppm、83ppm、82ppm、81ppm、80ppm、79ppm、78ppm、77ppm、76ppm、75ppm、74ppm、73ppm、72ppm、71ppm、70ppm、69ppm、68ppm、67ppm、66ppm、65ppm、64ppm、63ppm、62ppm、61ppm、60ppm、59ppm、58ppm、57ppm、56ppm、55ppm、54ppm、53ppm、52ppm、51ppm、50ppm、49ppm、48ppm、47ppm、46ppm、45ppm、44ppm、43ppm、42ppm、41ppm、40ppm、39ppm、38ppm、37ppm、36ppm、35ppm、34ppm、33ppm、32ppm、31ppm、30ppm、29ppm、28ppm、27ppm、26ppm、25ppm、24ppm、23ppm、22ppm、21ppm、20ppm、19ppm、18ppm、17ppm、16ppm、15ppm、14ppm、13ppm、12ppm、11ppm、10ppm、9ppm、8ppm、7ppm、6ppm、5ppm、4ppm、3ppm、2ppm、1ppm或0ppm。当杂质为一种或多种本文提供的有机化合物时,特别是六氯乙烷、四氯丙烷、二氯丙烯和/或三氯丙烯,当这些杂质以小于1000ppm、小于500ppm、小于200ppm或小于100ppm单个地提供时,进料流可“基本不含”这些杂质。本发明的一方面,这些杂质以以下量存在:500ppm、499ppm、498ppm、497ppm、496ppm、495ppm、494ppm、493ppm、492ppm、491ppm、490ppm、489ppm、488ppm、487ppm、486ppm、485ppm、484ppm、483ppm、482ppm、481ppm、480ppm、479ppm、478ppm、477ppm、476ppm、475ppm、474ppm、473ppm、472ppm、471ppm、470ppm、469ppm、468ppm、467ppm、466ppm、465ppm、464ppm、463ppm、462ppm、461ppm、460ppm、459ppm、458ppm、457ppm、456ppm、455ppm、454ppm、453ppm、452ppm、451ppm、450ppm、449ppm、448ppm、447ppm、446ppm、445ppm、444ppm、443ppm、442ppm、441ppm、440ppm、439ppm、438ppm、437ppm、436ppm、435ppm、434ppm、433ppm、432ppm、431ppm、430ppm、429ppm、428ppm、427ppm、426ppm、425 pm、424ppm、423ppm、422ppm、421ppm、420ppm、419ppm、418ppm、417ppm、416ppm、415ppm、414ppm、413ppm、412ppm、411ppm、410ppm、409ppm、408ppm、407ppm、406ppm、405ppm、404ppm、403ppm、402ppm、401ppm、400ppm、399ppm、398ppm、397ppm、396ppm、395ppm、394ppm、393ppm、392ppm、391ppm、390ppm、389ppm、388ppm、387ppm、386ppm、385ppm、384ppm、383ppm、382ppm、381ppm、380ppm、379ppm、378ppm、377ppm、376ppm、375ppm、374ppm、373ppm、372ppm、371ppm、370ppm、369ppm、368ppm、367ppm、366ppm、365ppm、364ppm、363ppm、362ppm、361ppm、360ppm、359ppm、358ppm、357ppm、356ppm、355ppm、354ppm、353ppm、352ppm、351ppm、350ppm、349ppm、348ppm、347ppm、346ppm、345ppm、344ppm、343ppm、342ppm、341ppm、340ppm、

339ppm、338ppm、337ppm、336ppm、335ppm、334ppm、333ppm、332ppm、331ppm、330ppm、329ppm、328ppm、327ppm、326ppm、325ppm、324ppm、323ppm、322ppm、321ppm、320ppm、319ppm、318ppm、317ppm、316ppm、315ppm、314ppm、313ppm、312ppm、311ppm、310ppm、309ppm、308ppm、307ppm、306ppm、305ppm、304ppm、303ppm、302ppm、301ppm、300ppm、299ppm、298ppm、297ppm、296ppm、295ppm、294ppm、293ppm、292ppm、291ppm、290ppm、289ppm、288ppm、287ppm、286ppm、285ppm、284ppm、283ppm、282ppm、281ppm、280ppm、279ppm、278ppm、277ppm、276ppm、275ppm、274ppm、273ppm、272ppm、271ppm、270ppm、269ppm、268ppm、267ppm、266ppm、265ppm、264ppm、263ppm、262ppm、261ppm、260ppm、259ppm、258ppm、257ppm、256ppm、255ppm、254ppm、253ppm、252ppm、251ppm、250ppm、249ppm、248ppm、247ppm、246ppm、245ppm、244ppm、243ppm、242ppm、241ppm、240ppm、239ppm、238ppm、237ppm、236ppm、235ppm、234ppm、233ppm、232ppm、231ppm、230ppm、229ppm、228ppm、227ppm、226ppm、225ppm、224ppm、223ppm、222ppm、221ppm、220ppm、219ppm、218ppm、217ppm、216ppm、215ppm、214ppm、213ppm、212ppm、211ppm、210ppm、209ppm、208ppm、207ppm、206ppm、205ppm、204ppm、203ppm、202ppm、201ppm、200ppm、199ppm、198ppm、197ppm、196ppm、195ppm、194ppm、193ppm、192ppm、191ppm、190ppm、189ppm、188ppm、187ppm、186ppm、185ppm、184ppm、183ppm、182ppm、181ppm、180ppm、179ppm、178ppm、177ppm、176ppm、175ppm、174ppm、173ppm、172ppm、171ppm、170ppm、169ppm、168ppm、167ppm、166ppm、165ppm、164ppm、163ppm、162ppm、161ppm、160ppm、159ppm、158ppm、157ppm、156ppm、155ppm、154ppm、153ppm、152ppm、151ppm、150ppm、149ppm、148ppm、147ppm、146ppm、145ppm、144ppm、143ppm、142ppm、141ppm、140ppm、139ppm、138ppm、137ppm、136ppm、135ppm、134ppm、133ppm、132ppm、131ppm、130ppm、129ppm、128ppm、127ppm、126ppm、125ppm、124ppm、123ppm、122ppm、121ppm、120ppm、119ppm、118ppm、117ppm、116ppm、115ppm、114ppm、113ppm、112ppm、111ppm、110ppm、109ppm、108ppm、107ppm、106ppm、105ppm、104ppm、103ppm、102ppm、101ppm、100ppm、99ppm、98ppm、97ppm、96ppm、95ppm、94ppm、93ppm、92ppm、91ppm、90ppm、89ppm、88ppm、87ppm、86ppm、85ppm、84ppm、83ppm、82ppm、81ppm、80ppm、79ppm、78ppm、77ppm、76ppm、75ppm、74ppm、73ppm、72ppm、71ppm、70ppm、69ppm、68ppm、67ppm、66ppm、65ppm、64ppm、63ppm、62ppm、61ppm、60ppm、59ppm、58ppm、57ppm、56ppm、55ppm、54ppm、53ppm、52ppm、51ppm、50ppm、49ppm、48ppm、47ppm、46ppm、45ppm、44ppm、43ppm、42ppm、41ppm、40ppm、39ppm、38ppm、37ppm、36ppm、35ppm、34ppm、33ppm、32ppm、31ppm、30ppm、29ppm、28ppm、27ppm、26ppm、25ppm、24ppm、23ppm、22ppm、21ppm、20ppm、19ppm、18ppm、17ppm、16ppm、15ppm、14ppm、13ppm、12ppm、11ppm、10ppm、9ppm、8ppm、7ppm、6ppm、5ppm、4ppm、3ppm、2ppm、1ppm或0ppm。当所述有机杂质总体以小于0.5% (w/w)、小于0.3% (w/w) 或小于0.1% (w/w) 的所述组合物提供时,进料流也可“基本不含”所述有机杂质。本发明的一方面,这些杂质以以下量存在:0.5%、0.49%、0.48%、0.47%、0.46%、0.45%、0.44%、0.43%、0.42%、0.41%、0.40%、0.39%、0.38%、0.37%、0.36%、0.35%、0.34%、0.33%、0.32%、0.31%、0.30%、0.29%、0.28%、0.27%、0.26%、0.25%、0.24%、0.23%、0.22%、0.21%、0.20%、0.19%、0.18%、0.17%、0.16%、0.15%、0.14%、0.134%、0.12%、0.11%、0.10%、0.09%、0.08%、0.07%、0.06%、0.05%、0.04%、0.03%、0.02%、0.01%或0% (w/w) 的所述起始组合物。

[0062] 如本文所述,如果起始组合物含有尽可能少的杂质,则更加有效。然而,从起始组合物中除去所有的上述杂质虽然合乎需要,但可能由于诸如时间和花费的其它因素而并不

实际。然而,已经发现,可能并非必需除去所有这些杂质,即,可以接受存在一定量的杂质,而基本不牺牲对2,3,3,3-四氟丙烯的选择性和转化率且基本不影响氟化催化剂的寿命。例如,已经发现,起始组合物可含有多达10ppm的离子金属例如铁,且仍然提供可接受的储存稳定性和连续操作,而没有定期堵塞和/或停工。如果杂质为上述有机化合物中的一种,则起始组合物可含有多达3000ppm的所述有机杂质且在再生之前仍然提供可接受的开工时间(on-stream time)。在由1,1,2,3-四氯丙烯构成的起始组合物中存在的杂质可使用技术人员已知的技术进行测量。一种方法是将由1,1,2,3-四氯丙烯构成的起始组合物的样品注入GC中并使用本领域的普通技术人员已知的技术在气相色谱仪中比较所存在的杂质的面积相对于1,1,2,3-四氯丙烯的面积。

[0063] 可使用本领域已知的任何技术来纯化1230xa粗材料。在一个实施方案中,纯化方法包括蒸馏。为此,将粗原料使用一个或多个蒸馏塔或填充塔蒸馏。虽然蒸馏可在大气压力、超大气压力或真空下发生,但在某些实施方案中,其优选在小于约300psig的压力下进行。在另一方法中,1230xa粗材料使用分级蒸馏纯化。在又一方法中,1,1,2,3-四氯丙烯使用诸如HPLC和柱色谱的色谱法纯化。此外,本发明不受此限制且可包括诸如液-液萃取的其它纯化方法,其可以单独使用与其它萃取方法组合使用。

[0064] 根据本发明的第一氟化反应可在大气压力下进行。在另一实施方案中,该反应可在小于或大于大气压力的压力下进行。例如,所述方法可在一个实施方案中在约0psig-约200psig的压力下,且在另一实施方案中在约0psig-约200psig的压力下,且在另一实施方案中在约5psia-约100psia的压力下进行。

[0065] 第一氟化反应在1230xfa有效转化成1233xf的条件下进行。在一个实施方案中,所述方法的温度可为约150°C-约400°C,在另一实施方案中,约180°C-约400°C。在另一实施方案中,所述方法的温度为约180°C-约400°C,而在另一实施方案中,所述方法的温度为约200°C-约300°C。

[0066] 当式I化合物为1230xa时,在反应步骤1中HF与1230xa的摩尔比为约1:1-约50:1,且在某些实施方案中为约10:1-约20:1。在HF和1230xa之间的反应在约150°C-约400°C的温度下(在某些实施方案中,在约180°C-约300°C的温度下)且在约0psig-约200psig的压力下(在某些实施方案中,在约5psig-约100psig)进行。1230xa与催化剂的接触时间可为约1秒-约60秒,然而,可使用更长或更短的时间。

[0067] 优选进行所述氟化反应以获得约50%或优选约90%或更高的转化率。转化率通过所消耗的反应物(1230xa)的摩尔数除以进料到反应器中的反应物(1230xa)的摩尔数乘以100来计算。所获得的对于1233xf的选择度优选为约60%或更高且更优选为约80%或更高。选择度通过所形成产物(1233xf)的摩尔数除以所消耗反应物的摩尔数来计算。

[0068] 所述反应的该第一步骤可在适合气相氟化反应的任何反应器中进行。在某些实施方案中,反应器由耐氟化氢和催化剂的腐蚀作用的材料例如Hastalloy、镍、Incoloy、Inconel、Monel和含氟聚合物衬里构建。所述容器为固定催化剂床或流化床。如果需要,则可在操作期间在反应器中采用诸如氮气或氩气的惰性气体。

[0069] 所述方法还可基于所生成的产物的稠度来监测。例如,如果所述方法产生构成约95%(w/w)的产物流的产物,则可以监测产物流以确定在产物流中的产物的百分数何时降到预确定的水平以下。在至少一个实施方案中,所述方法可连续地运行,直至在产物流中所期

望的产物的量偏差大于约5% (w/w) 或在另一实施方案中偏差大于约2% (w/w)。所述偏差可在规定时间内测量以说明在该方法中的短期改变。例如,所述偏差可以在一段时间例如约2分钟内或更久时间例如约1小时内测量。本领域的技术人员应了解如何测量所述偏差将取决于所期望的产物纯度和稠度。当期望更大的稠度时,容许偏差可为在短时间内测量的小百分数。当稠度不是那么重要时,容许偏差可为在较长时间内测量的较大百分数。

[0070] 根据所述方法使用的催化剂可使用任何已知的方法活化。例如,所述催化剂可在高温下在存在氟化氢的情况下活化。

[0071] 在根据本发明的实施方案中,与其中使用包含较高水平的杂质的起始材料相比,催化剂可具有延长的寿命。例如,催化剂寿命可为当使用低纯度起始材料时的至少两倍。在至少一些实施方案中,与使用低纯度起始材料相比,催化剂可持续更长时间,为超过三倍。

[0072] 在一个实施方案中,所述方法可连续地运行至少100小时,而不需要再活化或更换催化剂。在其它实施方案中,所述方法可连续地运行至少150小时(或更长),而不需要再活化或更换催化剂。本领域的普通技术人员应了解对于第一氟化步骤较长的运行时间也在本发明方法的范围内。实际运行时间不同且由多个因素例如所期望产物决定。在一个实施方案中,所述方法在预定时间监测且将样品从反应器中移出并使用本领域已知技术(例如GC或GC/MS)分析以测定在其中存在的反应物、产物等的量且将结果与在较早时间移出的先前样品相比较,从而确定转化率%和选择度%的改变量。对于再活化或更换催化剂的需要或者降解和/或失活的程度可通过起始材料转化率的减小或最终产物生产量的下降来确定。

[0073] 根据至少一个实施方案,对于更换或再活化催化剂的需要可通过所述方法可连续运行多久直至小于85%的起始材料(例如HCO-1230xa)转化来确定。在其它实施方案中,所述方法可连续地运行直至约90%或约95%的起始材料转化。本领域的普通技术人员应了解基于反应器条件、所期望的产物纯度、从产物中除去杂质的难度等而何时更换或再活化催化剂。对于一些方法,可以接受在产物中具有较高的杂质量,而在其它方法中,期望产物具有少量的杂质。

[0074] 在其它实施方案中,更换或再活化催化剂的需要可基于通过所述方法生成的产物的量。例如,所述方法可连续地运行直至所生成的产物的百分数(产率或转化率%)降至约85%以下。在其它实施方案中,所述方法可连续地运行直至所生成产物的百分数降至约90%或约95%以下。本领域的普通技术人员应了解更换或再活化催化剂的需要取决于所期望的产物纯度且因此可相应地调节。

[0075] 在其它实施方案中,根据本发明,更换或再活化催化剂的需要可基于在产物流中中间产物的存在。中间物的存在可表明催化剂的活性已经减小。例如,在由HCO-1230xa生产HCF0-1233xf的过程中,2,3-二氯-3,3-二氟丙烯(HCF0-1232xf)作为中间物生成。在一个实施方案中,更换或再活化催化剂的需要可基于存在的HCF0-1232xf的量。例如,根据所期望的产物纯度,所述方法可连续地运行,直至HCF0-1232xf构成大于约5% (w/w)的产物流。在其它实施方案中,所述方法可连续地运行直至HCF0-1232xf构成大于约10% (w/w)的产物流。本领域的普通技术人员应了解诸如HCF0-1232xf的中间物的百分数可基于所期望的产物确定。例如,如果期望较高纯度的产物,则可运行所述方法直至中间物构成较高百分数的产物流,例如约15% (w/w)的产物流。

[0076] 通常,可将来自氟化反应步骤的流出物(包括可在多级反应器布置中存在的任何

中间流出物)加工以达到分离和/或其它加工的所期望程度。例如,在其中反应器流出物包含1233xf的实施方案中,流出物通常还将包含HCl和以下各物中的一种或多种:HF、2,3-二氯-3,3-二氟丙烯(1232xf)、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。反应产物的这些组分的某些部分或基本全部可经由本领域已知的任何分离或纯化方法(例如中和和蒸馏)自反应混合物回收。预期可将未反应的1230xa和HF完全或部分地再循环以改善所期望1233xf的总产率。还可以使1232xf和所形成的任何1231再循环。

[0077] 任选随后从氟化反应的产物中回收氯化氢。氯化氢的回收通过常规蒸馏进行,在该常规蒸馏中将氯化氢从馏出物中除去。或者,HCl可通过使用水或碱洗涤器回收或除去。当使用脱水器时,HCl作为水溶液除去。当使用碱洗涤器时,HCl仅作为在水溶液中的氯化物盐从体系中除去。

[0078] 在本发明的一个实施方案中,所述方法可以在缺乏聚合抑制剂的情况下进行。在其它实施方案中,可将聚合抑制剂加到反应器中。本领域的普通技术人员应理解基于反应器的操作条件和所使用的反应物如何选择聚合抑制剂和在反应器中的存在量。

[0079] 在一个实施方案中,所述方法可在缺乏所供应氧气的情况下进行。在另一实施方案中,可将所供应氧气进料到反应器中。所供应氧气可以纯氧气、与惰性气体混合的氧气或在空气中的氧气的形式。本领域的普通技术人员应理解基于反应器的操作条件和所使用的反应物如何提供恰当量的所供应氧气。

[0080] 在另一实施方案中,所述方法可在缺乏聚合抑制剂和所供应氧气两者的情况下进行。

[0081] 将在所述方法的第一步骤中生成的HCF0-1233xf使用本领域已知方法,例如下文描述的方法,进一步氟化并转化以形成HF0-1234yf。

[0082] 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转化成2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)。在一个实施方案中,该步骤在液相反应器中在液相中进行,该液相反应器可以为TFE或PFA衬里的。所述方法可在约70-120°C的温度和约50-120psig下进行。

[0083] 在本发明中可使用任何液相氟化催化剂。非详尽清单包括路易斯酸、过渡金属卤化物、过渡金属氧化物、IVb族金属卤化物、Vb族金属卤化物或其组合。液相氟化催化剂的非排他性实例为卤化锑、卤化锡、卤化钽、卤化钛、卤化铌和卤化钼、卤化铁、氟化卤化铬、氟化氧化铬其组合。液相氟化催化剂的具体的非排他性实例为SbCl₅、SbCl₃、SbF₅、SnCl₄、TaCl₅、TiCl₄、NbCl₅、MoCl₆、FeCl₃、SbCl₅的氟化物质、SbCl₃的氟化物质、SnCl₄的氟化物质、TaCl₅的氟化物质、TiCl₄的氟化物质、NbCl₅的氟化物质、MoCl₆的氟化物质、FeCl₃的氟化物质或其组合。最优选五氯化锑。

[0084] 如果这些催化剂变得失活,则可将它们通过本领域已知的任何方式容易地再生。使催化剂再生的一种合适方法包括使氯气流流经催化剂。例如,对于每磅液相氟化催化剂,可以将约0.002-约0.21b/小时氯气加到液相反应中。这可例如在约65°C-约100°C的温度下进行约1-约2小时或连续地进行。

[0085] 所述反应的该第二步骤并不一定局限于液相反应,且还可使用气相反应或液相与气相的组合来进行,例如在美国公开专利申请20070197842号中公开的那些,该专利申请的

内容通过引用结合到本文中。为此,将含有1233xf的进料流预热到约50°C-约400°C的温度且使其与催化剂和氟化剂接触。催化剂可包括用于这种反应的标准气相剂,且氟化剂可包括本领域通常已知的那些氟化剂,例如但不限于氟化氢。

[0086] 在1234yf生产的第三步骤中,将244bb进料到第二气相反应器(脱氯化氢反应器)中以便脱氯化氢,从而制得所期望的产物2,3,3,3-四氟丙-1-烯(1234yf)。该反应器含有可催化地使HCFC-244bb脱氯化氢以制得HF0-1234yf的催化剂。

[0087] 所述催化剂可为金属卤化物、卤代金属氧化物、中性(或0氧化态)金属或金属合金或以本体或负载形式的活性碳。金属卤化物或金属氧化物催化剂可包括但不限于单、二和三价的金属卤化物、氧化物及其混合物/组合,且更优选为单和二价金属卤化物及其混合物/组合。金属组分包括但不限于 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 。组分卤素包括但不限于 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 。有用的单或二价金属卤化物的实例包括但不限于 LiF 、 NaF 、 KF 、 CsF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 和 CsCl 。卤化处理可包括现有技术中已知的那些卤化处理中的任一种,特别是采用 HF 、 F_2 、 HCl 、 Cl_2 、 HBr 、 Br_2 、 HI 和 I_2 作为卤化源的那些中的任一种。

[0088] 当中性,即零价时,使用金属、金属合金及其混合物。有用的金属包括但不限于 Pd 、 Pt 、 Rh 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Mo 、 Cr 、 Mn 及上述金属的组合作为合金或混合物。所述催化剂可为负载型或非负载型。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。

[0089] 优选但非限制性的催化剂包括活性碳、不锈钢(例如SS 316)、奥氏体镍基合金(例如Inconel 625)、镍、氟化10% CsCl/MgO 和10% CsCl/MgF_2 。反应温度优选为约300-550°C且反应压力可为约0-150psig。可将反应器流出物进料到碱洗涤器或蒸馏塔中以除去 HCl 副产物,生成不含酸的有机产物,所述有机产物任选可经历使用本领域已知的纯化技术中的一种或任何组合的进一步纯化。

[0090] 以下为本发明的实施例并且不应该将其理解为限制本发明。

实施例

[0091] 实施例1

该实施例说明1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)到2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)的连续气相氟化反应。用于该实验的氟化催化剂为氟化 Cr_2O_3 。在实施例1中使用的1230xa进料具有99.2 GC(气相色谱图)面积%的纯度且含有360ppm的六氯乙烷和约5000ppm的四氯丙烷。

[0092] 使用由 N_2 、 HF 和有机进料体系、原料蒸发器、过热器、2英寸ID Monel反应器、酸洗涤器、干燥器和产物收集系统的连续气相氟化反应系统来研究该反应。将反应器装载1.8升催化剂。随后在将反应器安装在恒温砂浴中之后在 N_2 吹扫经过催化剂的情况下将反应器加热到约180°C的温度。当 N_2 流停止时,将 HF 进料作为与 N_2 的共进料引入反应器(经由蒸发器和过热器)中历时15分钟。将 HF 流速调节到1.91b/hr且随后将1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)进料开始进料到反应器(经由蒸发器和过热器)中。将1230xa的进料速率保持稳定在1.01b/hr且将 HF 进料保持稳定在1.91b/hr下,达到约17:1的 HF 与1230xa摩尔比。反应一旦开始,则将催化剂床温度升高到约200°C。反应温度随着催化剂失活发生而逐渐增加,以维持所期望的产物收集率,且反应温度一旦达到300°C,则停止反应。在整个反应过程期间将反应压力保

持恒定在70psig下。该反应持续运行约588小时且生成1921b的1233xf和1232xf。1230xa的平均转化率和对1233xf的平均选择度分别为69.4%和87.3%。

[0093] 实施例2

全部与实施例1相同,只是在实施例2中使用更纯的1230xa。在实施例2中使用的1230xa进料具有99.7 GC (气相色谱图) 面积%的纯度且含有77ppm的六氯乙烷,而没有四氯丙烷。该反应持续运行约1378小时且生成6931b的1233xf和1232xf。1230xa的平均转化率和对1233xf的平均选择度分别为90.3%和87.1%。

[0094] 实施例3

实施例3显示在225°C的温度下使约99%纯的HCO-1230xa氟化的方法。将3cc的高表面积氧化铬(BASF)装载到1/2英寸Hastelloy®反应器中。将6英寸Hastelloy® 1/8英寸蒸馏填料填充在催化剂之上以形成蒸发区。将催化剂用氟化氢活化。HCO-1230xa在225°C下从反应器的顶部以0.54ml/hr的速率与18sccm氟化氢和3sccm氮气一起进料。来自该反应器的流通过GC和GC-MS分析。在实施例3-8中,所使用的GC为Agilent Technologies 7890A,其使用氦气作为载气且以3.7674ml/min.的速率流动;GC含有HP-5柱:30cm长、0.32mm直径、0.25μm厚度;和填充在该柱中的固定相为5%苯基甲基硅氧烷;在GC上用于分离的温度条件使用50°C历时5分钟、随后25°C/min.至200°C历时50分钟的温度程序进行。图1显示在50小时的时间内,产物流中HCF0-1233xf和HCF0-1232xf随时间变化的摩尔%。图1还显示保留在产物流中的未反应的HCO-1230xa的量。

[0095] 进料到反应器中的HCO-1230xa通过GC (FID) 分析。HCO-1230xa分析的结果在下文中显示在表1中。基于该GC面积,确定摩尔%。

[0096] 表1

化合物	GC (FID) 面积 (%)	摩尔%
HCO-1230xa	99.02%	99.22
CH ₂ ClCCl ₂ CH ₂ Cl	0.94%	0.72
C ₃ H ₃ Cl ₅	0.02%	0.01
CCl ₃ CCl ₃	0.02%	0.03
C ₃ HCl ₅	0.01%	0.02

实施例4

在实施例4中,将约99.9% HCO-1230xa用作氟化反应的起始材料。将3cc的高表面积氧化铬(BASF)装载到1/2英寸Hastelloy®反应器中。将6英寸Hastelloy® 1/8英寸蒸馏填料填充在催化剂之上以形成蒸发区。将催化剂用氟化氢活化。HCO-1230xa在225°C下从反应器的顶部以0.54ml/hr的速率与18sccm氟化氢和3sccm氮气一起进料。来自反应器的流通过GC和GC-MS分析。图2显示在50小时的时间内,产物流中HCF0-1233xf和HCF0-1232xf随时间变化的摩尔%。图2还显示在产物流中存在的未反应的HCO-1230xa的量。图5显示在实施例3和实施例4中转化的HCO-1230xa的百分数(即,已反应的HCO-1230xa的百分数)。

[0097] 在实施例2中使用的HCO-1230xa的GC分析在下文显示在表2中。基于该GC面积,确定摩尔%。

[0098] 表2

化合物	GC (FID) 面积 (%)	摩尔%
-----	-----------------	-----

HCO-1230xa	99.90%	99.92%
CH ₂ ClCH=CCl ₂	0.06%	0.05%
CHCl ₂ CCl=CHCl	0.04%	0.03%

实施例5

在实施例5中,该方法使用与上文在实施例3中使用的相同HCO-1230xa。将3cc的高表面积氧化铬(BASF)装载到1/2英寸Hastelloy®反应器中。将6英寸Hastelloy® 1/8英寸蒸馏填料填充在催化剂之上以形成蒸发区。将催化剂用氟化氢活化。HCO-1230xa在275℃下从反应器的顶部以0.54ml/hr的速率与18sccm氟化氢和3sccm氮气一起进料。来自反应器的流通过GC和GC-MS分析。图3显示在55小时的时间内,产物流中HCF0-1233xf和HCF0-1232xf随时间变化的摩尔%。图3还显示在产物流中存在的未反应的HCO-1230xa的量。

[0099] 实施例6

实施例6使用如上所述在实施例4中的HCO-1230xa进料。将3cc的高表面积氧化铬(BASF)装载到1/2英寸Hastelloy®反应器中。将6英寸Hastelloy® 1/8英寸蒸馏填料填充在催化剂之上以形成蒸发区。将催化剂用氟化氢活化。HCO-1230xa在275℃下从反应器的顶部以0.54ml/hr的速率与18sccm氟化氢和3sccm氮气一起进料。来自反应器的流通过GC和GC-MS分析。图4显示在160小时的时间内,产物流中HCF0-1233xf和HCF0-1232xf随时间变化的摩尔%。图4还显示在产物流中存在的未反应的HCO-1230xa的量。

[0100] 图6和图7显示在时间分别高达50小时和160时在实施例5和实施例6中反应的HCO-1230xa的量。

[0101] 实施例7

在实施例7中,将1% 250fb加到99%纯1230xa中(如在表1中所示)。随后,将该约98% HCO-1230xa用作氟化反应的起始材料。将2.15cc的高表面积氧化铬 E410 (BASF) 装载到1/2英寸Hastelloy®反应器中。将6英寸Hastelloy® 1/8英寸蒸馏填料填充在催化剂之上以形成蒸发区。将催化剂用氟化氢活化。HCO-1230xa在225℃下从反应器的顶部以0.54ml/hr的速率与18sccm氟化氢和6sccm氮气一起进料。来自反应器的流通过GC和GC-MS分析。图8显示在28小时的时间内,产物流中HCF0-1233xf和HCF0-1232xf随时间变化的摩尔%。图9还显示在产物流中存在的未反应的HCO-1230xa的量。

[0102] 实施例8

在实施例8中,将99%纯的1230xa(如在表1中所示)用作氟化反应的起始材料。将2.15cc的高表面积氧化铬E410(BASF)装载到1/2英寸Hastelloy®反应器中。将6英寸Hastelloy® 1/8英寸蒸馏填料填充在催化剂之上以形成蒸发区。将催化剂用氟化氢活化。HCO-1230xa在225℃下从反应器的顶部以0.54ml/hr的速率与18sccm氟化氢和6sccm氮气一起进料。来自反应器的流通过GC和GC-MS分析。图8显示在28小时内,产物流中HCF0-1233xf和HCF0-1232xf随时间变化的摩尔%。图9还显示在产物流中存在的未反应的HCO-1230xa的量。结果显示具有98% 1230xa的催化剂比具有99% 1230xa的催化剂快得多地损失活性。

[0103] 给出上述优选的实施方案和实施例以说明本发明的范围和精神。这些实施方案和实施例将使本领域的技术人员清楚易见其它实施方案和实施例。这些其它实施方案和实施例在本发明的预期之内。因此,本发明应该仅受修改的权利要求书限制。

[0104] 本申请可以包括以下实施方案:

1. 用于制备氟烯烃的原料,其包含基本不含杂质的包含1,1,2,3-四氯丙烯的组合物。
- [0105] 2. 方案1的原料,其中如通过GC (FID) 面积所测量,存在小于1%的杂质。
- [0106] 3. 方案1的原料,其中如通过GC (FID) 面积所测量,存在小于0.5%的杂质。
- [0107] 4. 方案1的原料,其中如通过GC (FID) 面积所测量,存在小于0.2%的杂质。
- [0108] 5. 方案1的原料,其中如通过GC (FID) 面积所测量,存在小于0.1%的杂质。
- [0109] 6. 方案1的原料,其中所述杂质包括离子金属。
- [0110] 7. 方案6的原料,其中所述离子金属为铁。
- [0111] 8. 方案6的原料,其中所述离子金属在所述组合物中以小于约100ppm的量存在。
- [0112] 9. 方案6的原料,其中所述离子金属在所述组合物中以小于约50ppm的量存在。
- [0113] 10. 方案6的原料,其中所述离子金属在所述组合物中以小于约20ppm的量存在。
- [0114] 11. 方案6的原料,其中所述离子金属在所述组合物中以小于约10ppm的量存在。
- [0115] 12. 方案1的原料,其中所述杂质包括除1,1,2,3-四氯丙烯以外的一种或多种有机化合物。
- [0116] 13. 方案12的原料,其中所述一种或多种有机化合物选自六氯乙烷、四氯丙烷、五氯丙烷、二氯丙烯、三氯丙烷、六氯己二烯、三氯丙烯、五氯丙烯、二氯丁烷及其组合。
- [0117] 14. 方案12的原料,其中所述有机化合物中的任一种在所述组合物中以小于1000ppm的量存在。
- [0118] 15. 方案12的原料,其中所述有机化合物中的任一种在所述组合物中以小于500ppm的量存在。
- [0119] 16. 方案12的原料,其中所述有机化合物中的任一种在所述组合物中以小于200ppm的量存在。
- [0120] 17. 方案12的原料,其中所述有机化合物中的任一种在所述组合物中以小于100ppm的量存在。
- [0121] 18. 方案12的原料,其中所述一种或多种有机化合物以小于0.5% (w/w) 的所述组合物提供。
- [0122] 19. 方案12的原料,其中所述一种或多种有机化合物以小于0.3% (w/w) 的所述组合物提供。
- [0123] 20. 方案12的原料,其中所述一种或多种有机化合物以小于0.1% (w/w) 的所述组合物提供。
- [0124] 21. 制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,其包括:
提供包含至少一种式I化合物的起始组合物
$$\text{CX}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{X} \quad (\text{I})$$
其中X独立地选自F、Cl、Br和I,条件是至少一个X不为氟且其中所述起始组合物基本不含杂质;和
使所述起始组合物与氟化剂接触以生成包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的最终组合物。
- [0125] 22. 方案21的方法,其中至少一种式I化合物为包含至少一个X为氯的化合物。
- [0126] 23. 方案21的方法,其中至少一种式I化合物为其中全部X皆为氯的化合物。
- [0127] 24. 方案21的方法,其中所述至少一种式I化合物包括1,1,2,3-四氯丙烯。
- [0128] 25. 方案21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。

- [0129] 26. 方案21的方法,其中所述接触在存在催化剂的情况下发生。
- [0130] 27. 方案26的方法,其中所述催化剂为气相催化剂。
- [0131] 28. 方案27的方法,其中所述气相催化剂选自氧化铬、氢氧化铬、卤化铬、卤氧化铬、氧化铝、氢氧化铝、卤化铝、卤氧化铝、氧化钴、氢氧化钴、卤化钴、卤氧化钴、氧化锰、氢氧化锰、卤化锰、卤氧化锰、氧化镍、氢氧化镍、卤化镍、卤氧化镍、氧化铁、氢氧化铁、卤化铁、卤氧化铁、其无机盐、其氟化衍生物及其组合。
- [0132] 29. 方案28的方法,其中所述催化剂包括氧化铬。
- [0133] 30. 方案29的方法,其中所述催化剂包括Cr₂O₃。
- [0134] 31. 方案21的方法,其中在所述组合物中存在的杂质通过蒸馏或色谱法减少。
- [0135] 32. 方案21的方法,其中如通过GC (FID) 面积所测量,存在小于1%的杂质。
- [0136] 33. 方案21的方法,其中如通过GC (FID) 面积所测量,存在小于0.5%的杂质。
- [0137] 34. 方案21的方法,其中如通过GC (FID) 面积所测量,存在小于0.2%的杂质。
- [0138] 35. 方案21的方法,其中如通过GC (FID) 面积所测量,存在小于0.1%的杂质。
- [0139] 36. 方案21的方法,其中所述杂质包括离子金属。
- [0140] 37. 方案36的方法,其中所述离子金属为铁。
- [0141] 38. 方案36的方法,其中所述离子金属在所述组合物中以小于约100ppm的量存在。
- [0142] 39. 方案36的方法,其中所述离子金属在所述组合物中以小于约36ppm的量存在。
- [0143] 40. 方案36的方法,其中所述离子金属在所述组合物中以小于约20ppm的量存在。
- [0144] 41. 方案36的方法,其中所述离子金属在所述组合物中以小于约10ppm的量存在。
- [0145] 42. 方案21的方法,其中所述杂质包括除1,1,2,3-四氯丙烯以外的一种或多种有机化合物。
- [0146] 43. 方案42的方法,其中所述一种或多种有机化合物选自六氯乙烷、四氯丙烷、五氯丙烷、二氯丙烯、三氯丙烯、三氯丙烷、六氯己二烯、五氯丙烯、二氯丁烯及其组合。
- [0147] 44. 方案42的方法,其中所述有机化合物中的任一种在所述组合物中以小于1000ppm的量存在。
- [0148] 45. 方案42的方法,其中所述有机化合物中的任一种在所述组合物中以小于500ppm的量存在。
- [0149] 46. 方案42的方法,其中所述有机化合物中的任一种在所述组合物中以小于200ppm的量存在。
- [0150] 47. 方案42的方法,其中所述有机化合物中的任一种在所述组合物中以小于100ppm的量存在。
- [0151] 48. 方案42的方法,其中所述一种或多种有机化合物总体以小于0.5% (w/w) 的所述组合物的浓度存在。
- [0152] 49. 方案42的方法,其中所述一种或多种有机化合物总体以小于0.3% (w/w) 的所述组合物的浓度存在。
- [0153] 50. 方案42的方法,其中所述一种或多种有机化合物以小于0.1% (w/w) 的所述组合物的浓度存在。
- [0154] 51. 方案21的方法,其中所述组合物与氟化氢的接触在缺乏所供应的氧气和聚合

抑制剂两者的情况下进行。

[0155] 52. 方案21的方法,其中所述组合物与氟化氢的接触在缺乏所供应的氧气的情况下进行。

[0156] 53. 方案21的方法,其中所述组合物与氟化氢的接触在缺乏聚合抑制剂的情况下进行。

[0157] 54. 方案21的方法,其中所述组合物与氟化氢的接触在存在所供应的氧气的情况下进行。

[0158] 55. 方案21的方法,其中所述组合物与氟化氢的接触在存在聚合抑制剂的情况下进行。

[0159] 56. 方案29的方法,其中所述催化剂具有约 $60\text{m}^2/\text{g}$ -约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0160] 57. 方案29的方法,其中所述催化剂具有约 $100\text{m}^2/\text{g}$ -约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0161] 58. 方案21的方法,其中所述起始组合物与氟化氢的接触在约 180°C -约 400°C 的温度下进行。

[0162] 59. 方案21的方法,其中所述起始组合物与氟化氢的接触在约 200°C -约 300°C 的温度下进行。

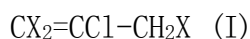
[0163] 60. 方案21的方法,其中所述起始组合物与氟化氢的接触在约5psia-约100psia的压力下进行。

[0164] 61. 方案21的方法,其中所述方法连续地运行。

[0165] 62. 方案21的方法,其中所述方法连续地运行至少150小时且至少90%的 $\text{HCO}-1230\text{xa}$ 反应。

[0166] 63. 制备2,3,3,3-四氟丙-1-烯的方法,其包括:

提供包含式I化合物的起始组合物:



其中X独立地选自F、Cl、Br和I,条件是至少一个X不为氟且其中所述起始组合物基本不含杂质;

使所述起始组合物与第一氟化剂接触以生成包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的第一中间组合物;

使所述第一中间组合物与第二氟化剂接触以生成包含2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的第二中间组合物;和

使所述2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的至少一部分脱氯化氢以生成包含2,3,3,3-四氟丙-1-烯的反应产物。

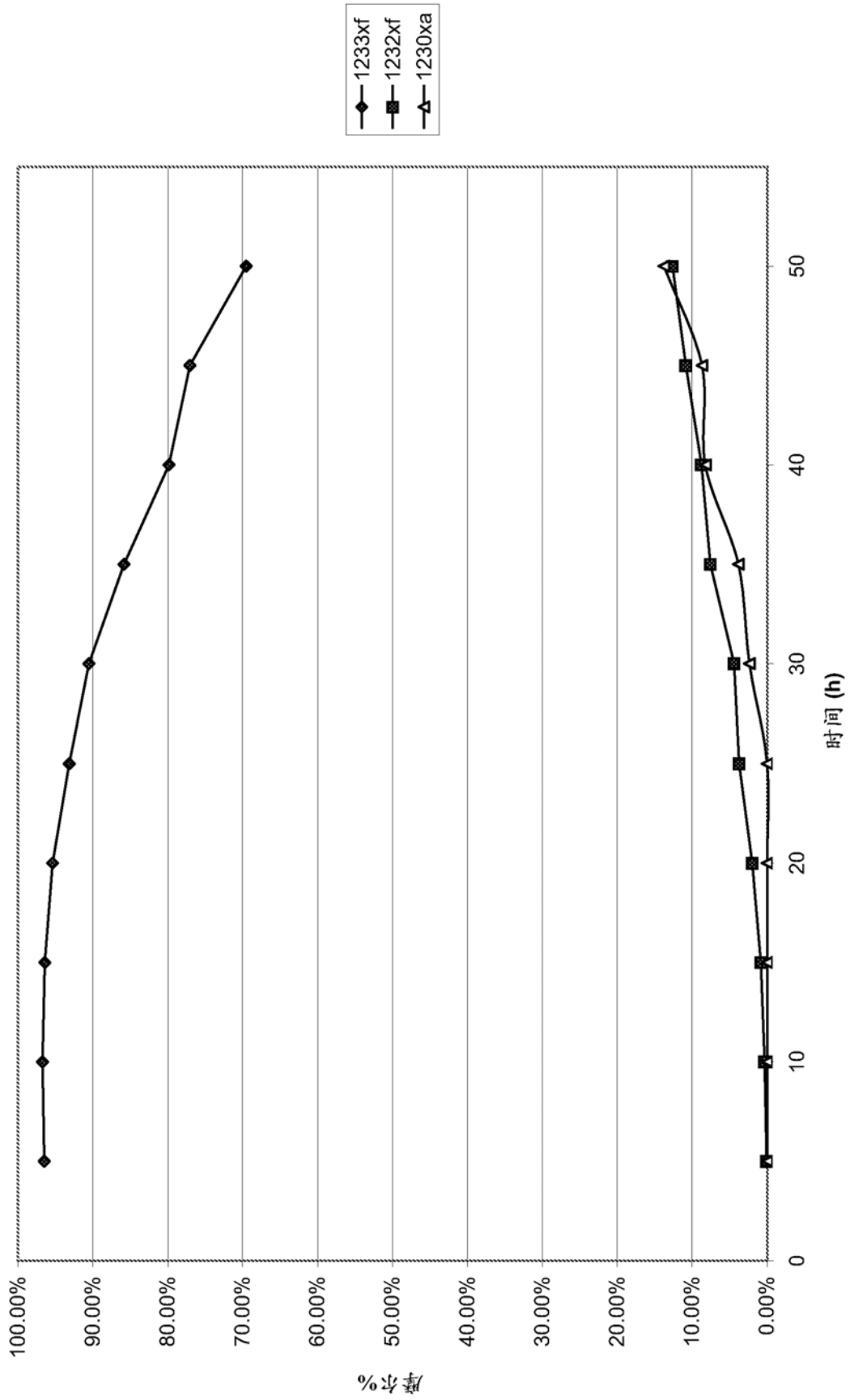


图 1

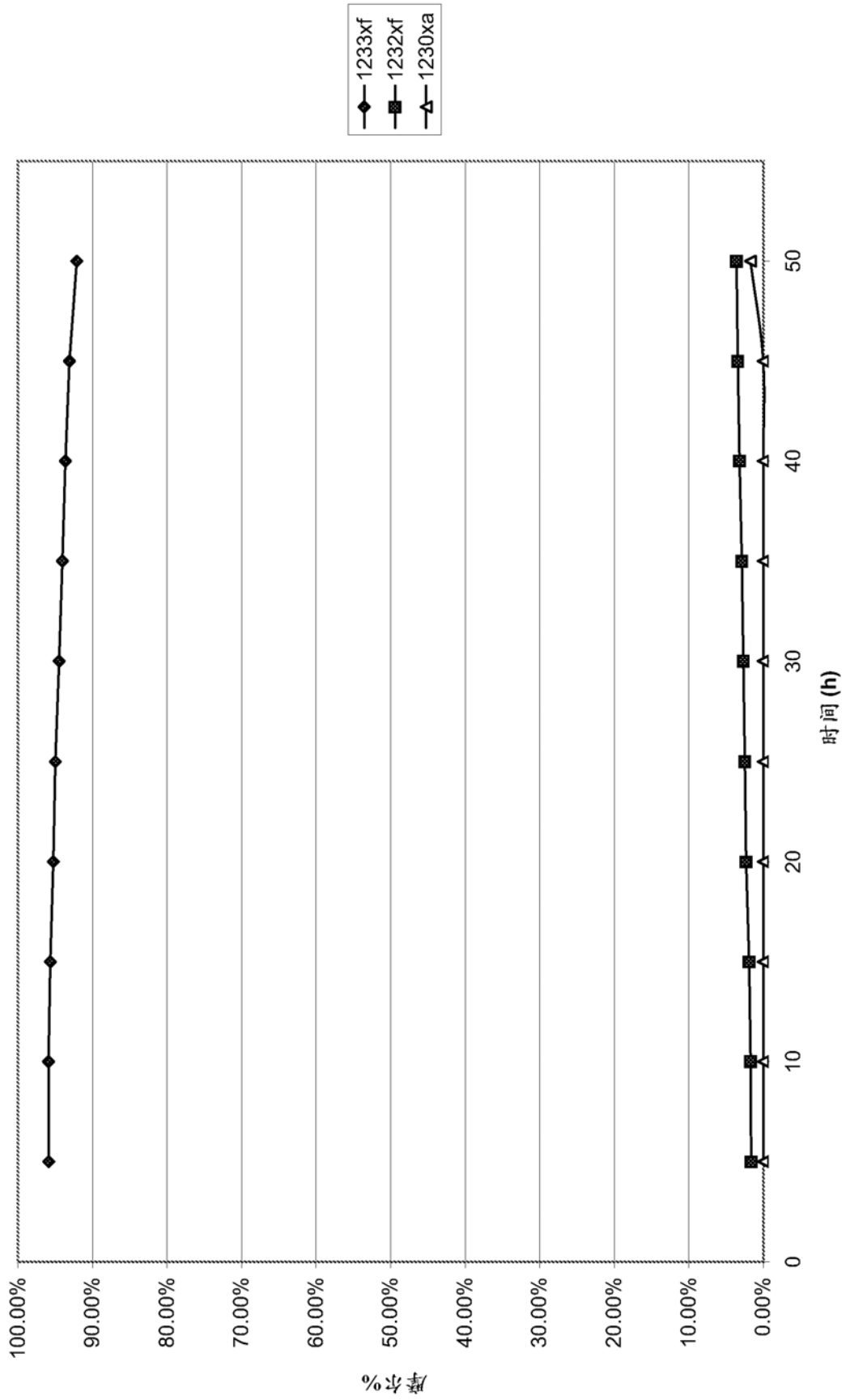


图 2

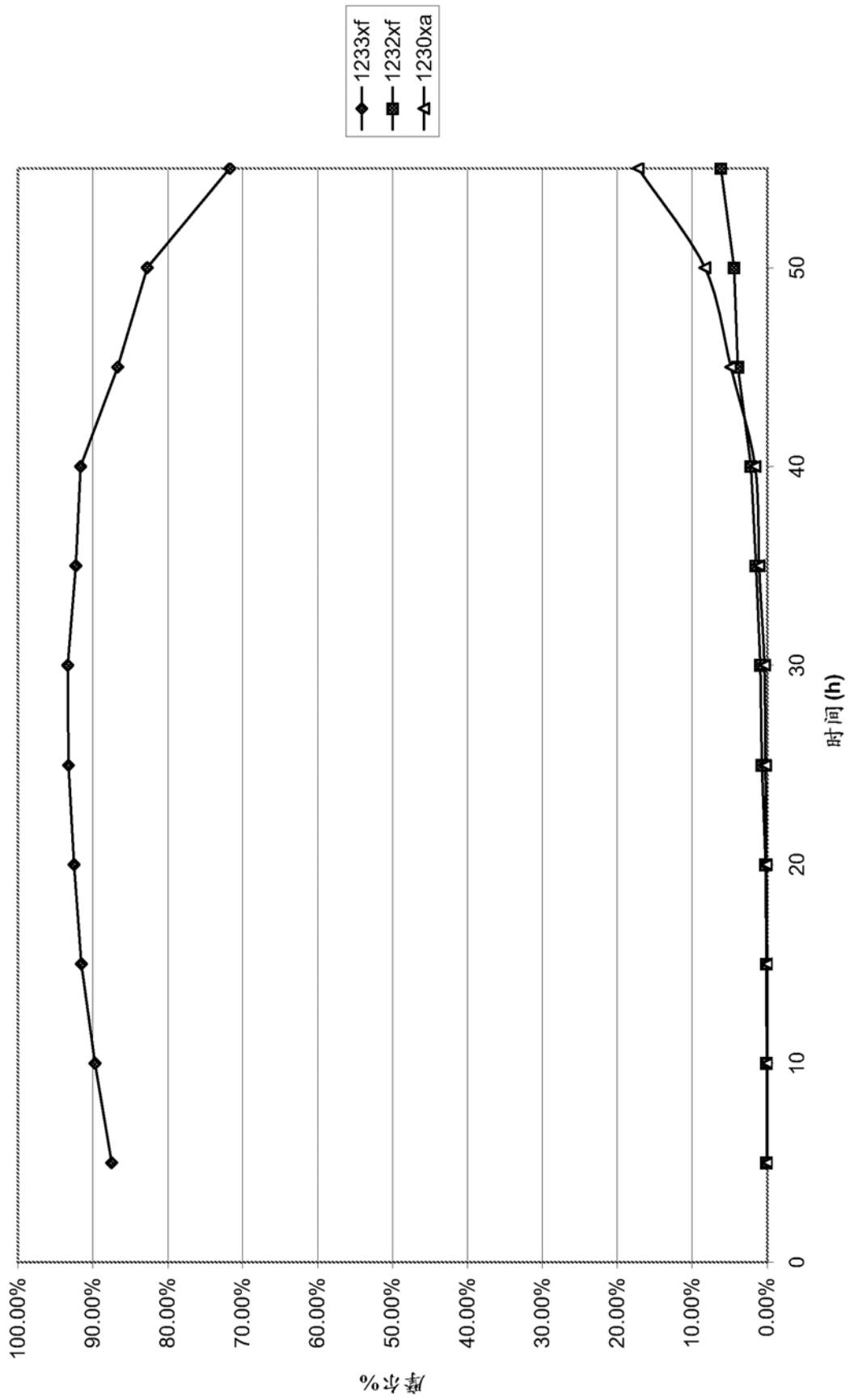


图 3

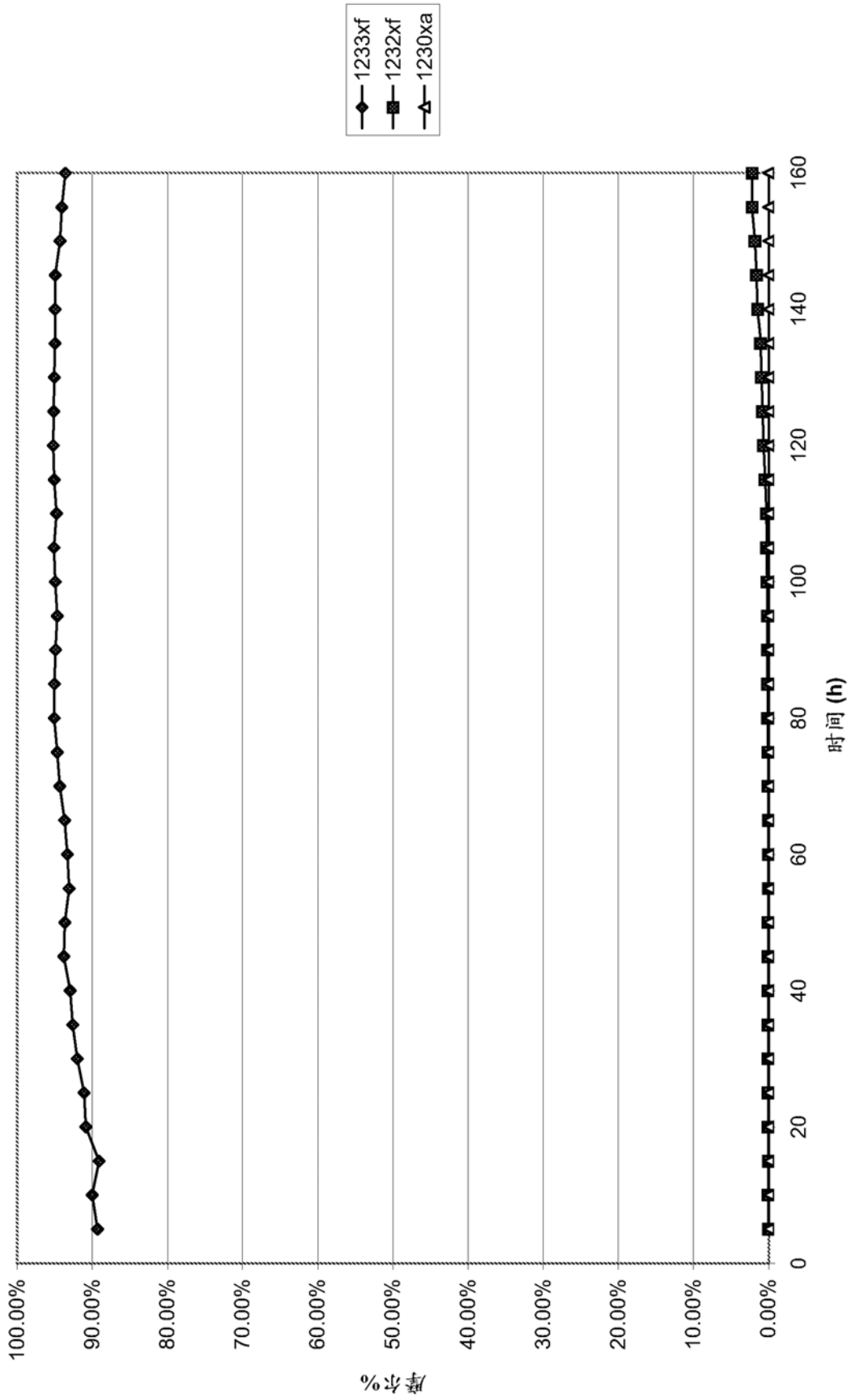


图 4

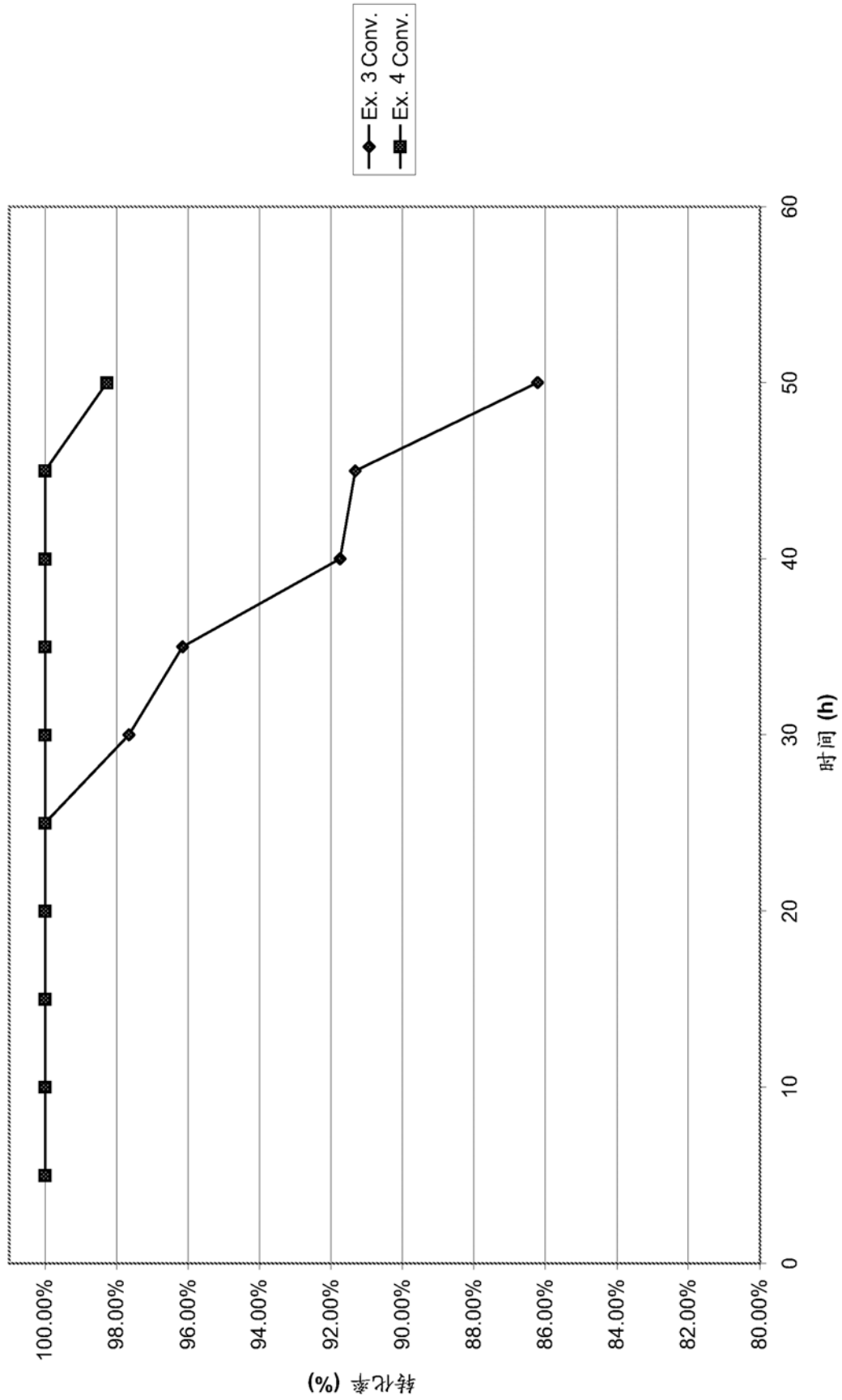


图 5

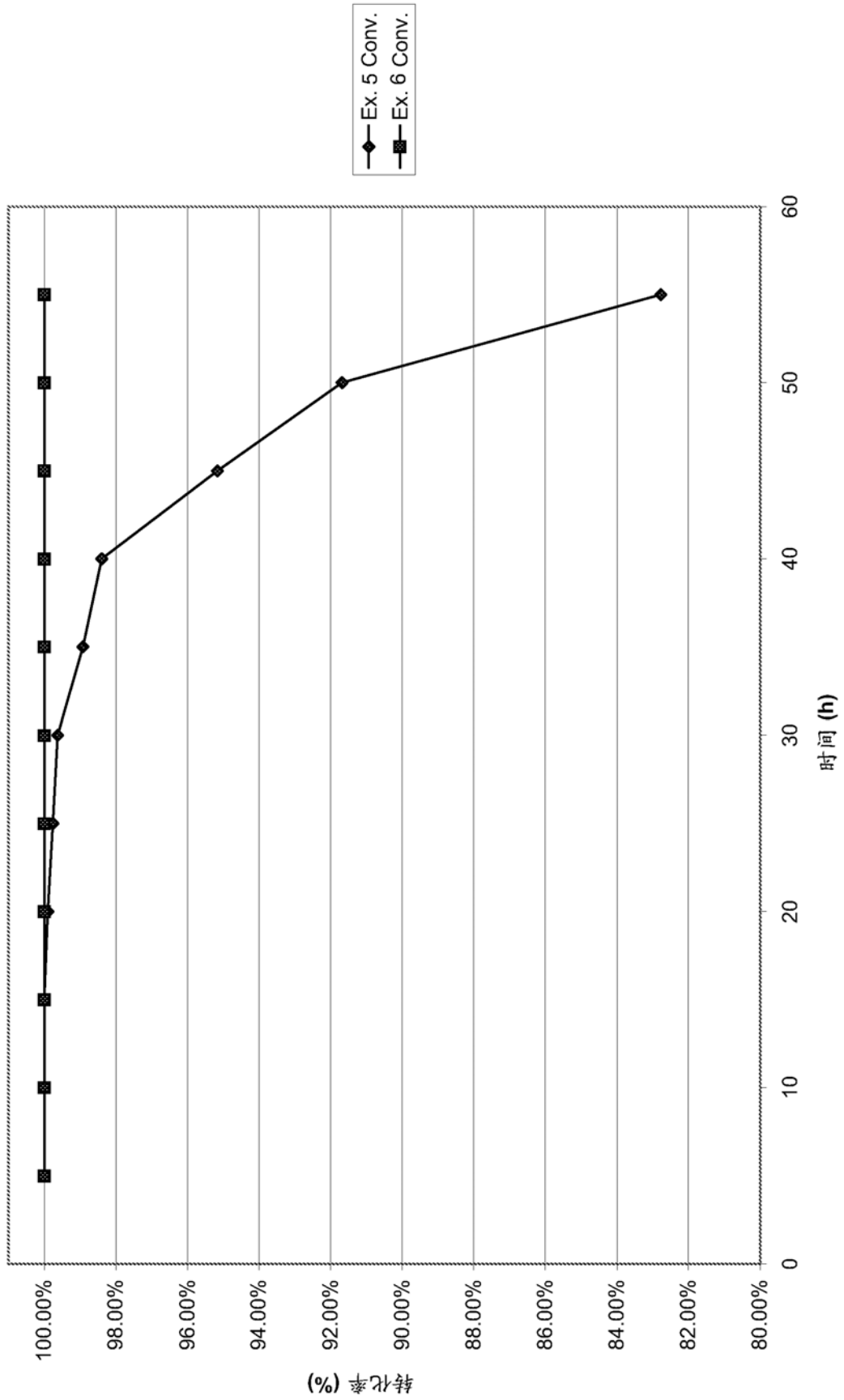


图 6

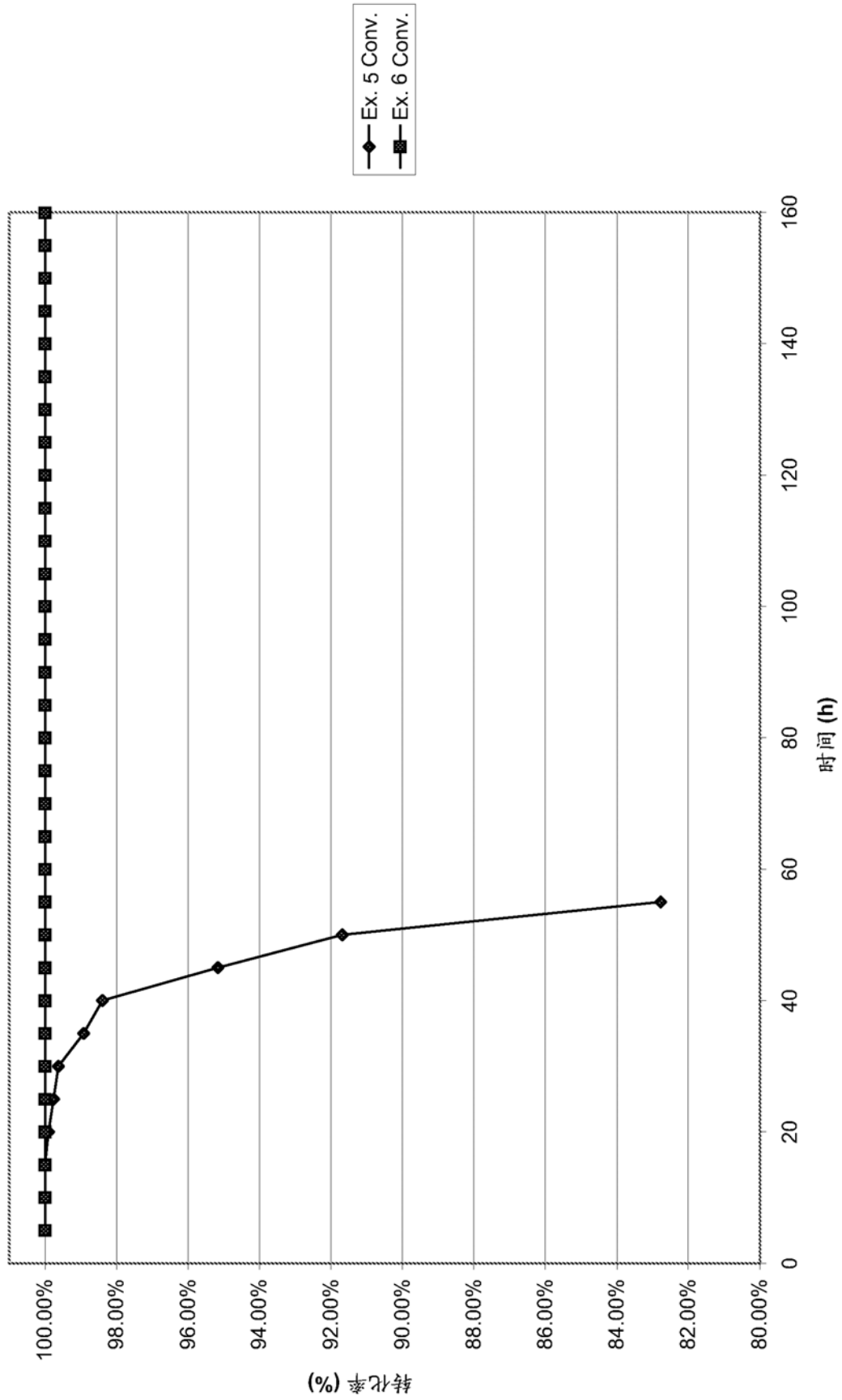


图 7

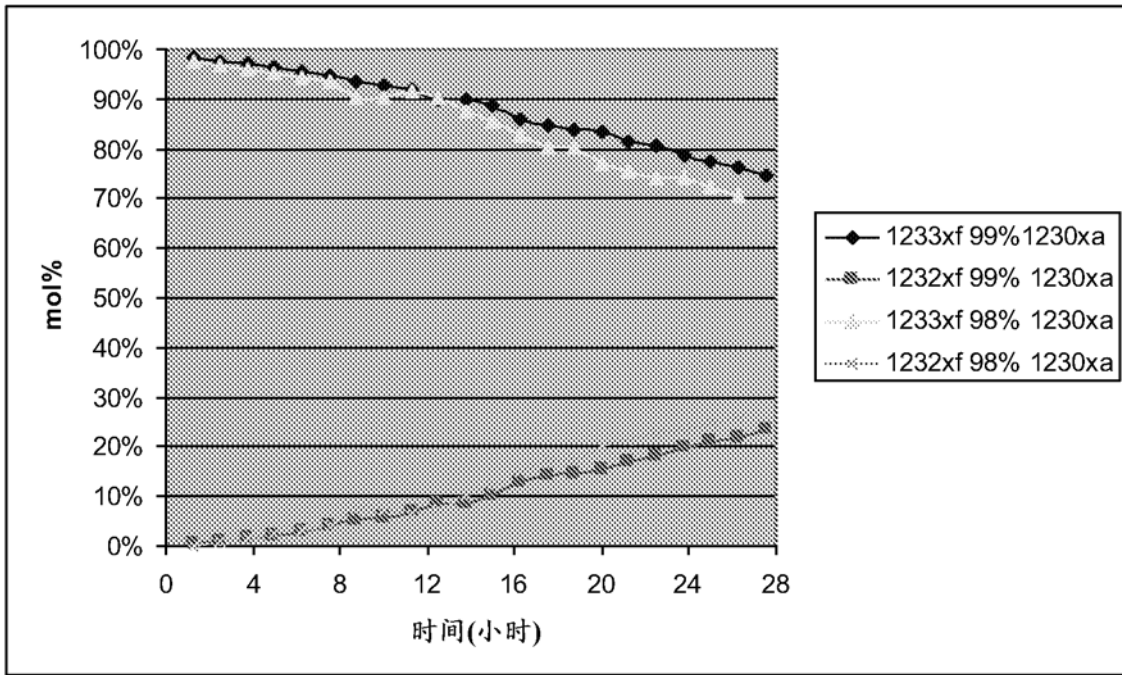


图 8

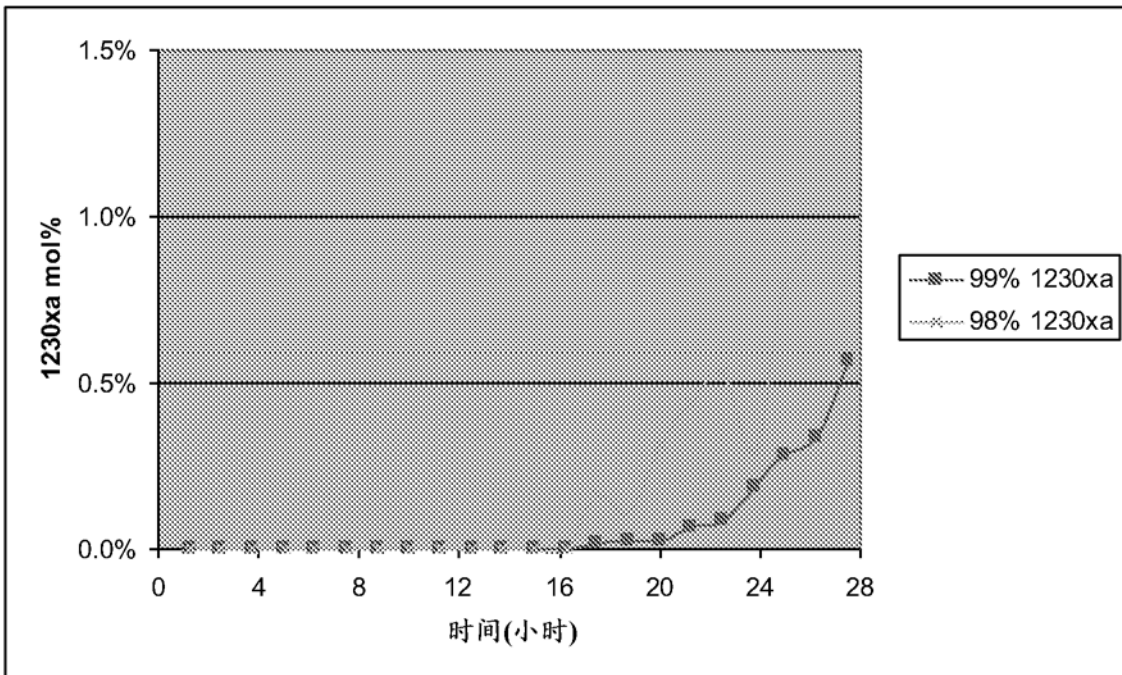


图 9