



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112262117 A

(43) 申请公布日 2021.01.22

(21) 申请号 201980038986.2

(22) 申请日 2019.06.06

(30) 优先权数据

1855106 2018.06.12 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2019/051354 2019.06.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/239038 FR 2019.12.19

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 B.科利尔 D.德尔-伯特

A.皮加莫 A.里尔 L.温德林格

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 詹承斌 宋莉

(51) Int.Cl.

C07C 17/35 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

生产2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法以及实施其的设备

(57) 摘要

本发明涉及一种生产2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,其包括以下步骤:i)提供物流A,所述物流A包含选自2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯的至少一种氯化化合物;和ii)在包括包含入口和出口的固定床的绝热反应器中,使所述物流A在存在或不存在催化剂的情况下与HF接触,以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的物流B,其特征在于所述绝热反应器的固定床的入口处的温度在300℃和400℃之间,并且所述反应器的固定床的入口和固定床的出口之间的纵向温度差小于20℃。

1. 生产2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,所述方法包括以下步骤:

i) 提供物流A,所述物流A包含选自2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯的至少一种氯化化合物;和

ii) 在包括包含入口和出口的固定床的绝热反应器中,使所述物流A在存在或不存在催化剂的情况下与HF接触,以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的物流B,

其特征在于所述绝热反应器的固定床的入口处的温度在300℃和400℃之间,并且所述反应器的固定床的入口和固定床的出口之间的纵向温度差小于20℃。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于所述反应器的固定床的入口处的温度在340℃和380℃之间,并且所述反应器的固定床的入口和所述反应器的固定床的出口之间的纵向温度差小于20℃。

3. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤ii)中,调节HF/氯化化合物的摩尔比,以使反应器的固定床的入口和固定床的出口之间的纵向温度差保持小于20℃。

4. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤ii)中,HF/氯化化合物的摩尔比大于或等于5,有利地大于或等于10,优选大于或等于12。

5. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于所述反应器包括侧壁,所述侧壁包括内层、放置在所述内层上的中间层和放置在所述中间层上的隔绝层;并且位于所述反应器的固定床的中央处的点和位于在所述反应器的侧壁的内层的层面处的径向平面中的点之间的径向温度差小于10℃。

6. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于所述反应器包括侧壁,所述侧壁包括内层、放置在所述内层上的中间层和放置在所述中间层上的隔绝层;所述隔绝层由绝热材料M2制成,其厚度范围在1mm和500mm之间。

7. 如前述权利要求所述的方法,其特征在于绝热材料M2选自岩棉、玻璃棉、硅酸盐纤维、硅酸钙镁、硅酸钙、多孔隔绝材料、多孔玻璃、膨胀珍珠岩、剥落蛭石。

8. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于在所述反应器的入口处的压力在3和15bara之间。

9. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于将所述物流B的至少一部分再循环至步骤i),并且已经被再循环的所述物流B的所述至少一部分具有小于15mS/cm的电导率。

10. 用于生产2-氯-3,3,3-三氟丙烯的设备,其包括:

-绝热反应器(101),所述绝热反应器(101)包括底部(4)、覆盖物(2)和连接底部(4)和覆盖物(2)的侧壁(3)、至少一个固定床(5)和支撑一个或多个温度传感器(7a,7b)的至少一个棒(6);所述底部(4)、所述覆盖物(2)和所述侧壁(3)各自均至少包括内层(21)、放置在所述内层(21)上的中间层(22)和放置在所述中间层(22)周围的隔绝层(23);所述内层(21)由包含至少30%的镍质量含量的材料M1制成;所述中间层(22)由包含至少70重量%的铁的材料M1'制成;所述隔绝层(23)由绝热材料M2制成,所述绝热材料M2选自岩棉、玻璃棉、硅酸盐纤维、硅酸钙镁、硅酸钙、多孔隔绝材料、多孔玻璃、膨胀珍珠岩和剥落蛭石;支撑一个或多个温度传感器(7a,7b)的所述至少一个棒(6)的长度至少等于所述固定床(5)的高度;并且所述至少一个棒(6)包括放置在所述固定床中的至少一个温度传感器(7a);

- 用于向所述反应器进料反应物流的系统,该系统包括用于氢氟酸的供应线(102)和至少一个用于物流A的供应线(103),所述物流A包含选自2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯的氯化化合物中的至少一种;
- 用于收集和纯化来自所述反应器的出口物流(105)的系统;
- 至少一个电导仪(121),其能够测量进入所述反应器的反应物流的电导率。

生产2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法以及实施其的设备

技术领域

[0001] 本发明涉及氢氟烯烃的生产,特别地本发明涉及2-氯-3,3,3-三氟丙烯的生产。

背景技术

[0002] 卤化烃,特别是氟化烃,例如氢氟烯烃,是具有可用作功能材料、溶剂、制冷剂、发泡剂和用于功能聚合物的单体或用于这样的单体的起始原料的结构的化合物。氢氟烯烃,例如2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf),由于其提供了作为具有低全球变暖潜能值的制冷剂的有前景的性能而吸引了关注。

[0003] 生产氟烯烃的方法通常在起始物质(例如含氯的烷烃或含氯的烯烃)的存在以及在氟化试剂(例如氟化氢)的存在下进行。这些方法可在不存在或存在催化剂的情况下在气相或液相中进行。例如,US 2009/0240090公开了一种由1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)的气相方法。将由此产生的HCFO-1233xf在液相中转化为2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb),然后将后者转化为2,3,3,3-四氟丙烯。

[0004] WO 2013/088195还公开了由1,1,1,2,3-无氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷制备2,3,3,3-四氟丙烯的方法,其包括以下步骤:(a) 1,1,1,2,3-五氯丙烷和/或1,1,2,2,3-五氯丙烷与HF的催化反应,得到包含HCl、2-氯-3,3,3-三氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、未反应的HF和可能的1,1,1,2,2-五氟丙烷的反应混合物;(b) 将反应混合物分离为包含HCl和2,3,3,3-四氟丙烯的第一物流和包含HF、2-氯-3,3,3-三氟丙烯和可能的1,1,1,2,2-五氟丙烷的第二物流;(c) 所述第二物流的催化反应,得到包含2,3,3,3-四氟丙烯、HCl、未反应的2-氯-3,3,3-三氟丙烯、未反应的HF和可能的1,1,1,2,2-五氟丙烷的反应混合物;(d) 将在步骤c)中获得的反应混合物在不分离的情况下直接供应至步骤a)。

[0005] 在生产2,3,3,3-四氟丙烯的方法中,掌控和控制反应温度是重要的参数,其使得可实现期望的反应动力学、转化率和选择性。还特别推荐这样做以避免热敏化合物的热分解,其可通过形成焦炭而影响催化剂的活性,从而大大降低催化剂的使用寿命。

[0006] 从WO 2008/054781已知,一种温度(300-350℃)促进形成1234yf、245cb和1233xf,而更高的温度(350-450℃)促进形成异构体1234ze、245fa和1233zd。

[0007] 因此,重要的是掌控和控制反应器的入口处的气体的温度,但还重要的是掌控和控制催化物质的所有点处,如果有的话。

[0008] 从定义上讲,多管式反应器是能够控制反应温度并且获得最均匀的可能的反应温度理想的等温反应器,因为催化剂分布在管中并且流体可在管周围的格栅中循环,以在发生放热反应的情况中移除反应热,或在发生吸热反应的情况中增加热量。另一方面,当必须使用大量的催化剂时,多管式反应器的生产可被证明是不可能的,因为它将占用太多的管并且在每个管中气体的均匀分布被证明是非常难以实现的。另外,大型多管式反应器的维护被证明是困难和昂贵得多的;特别地,催化剂更换操作需要反应器的长时间固定,以排出用过的催化剂和用新催化剂极其均匀地填充每个管。当催化剂的使用寿命短时,这种负面影响将得到加强。

[0009] 因此,使用绝热固定床反应器是优选的。然而,从定义上讲,这种类型的反应器不呈现出与外部环境的热交换。实际上,由于反应热和反应器的外壁处的热损失,绝热反应器的特征在于固定床的任一点处的温度不均匀,以及因此的径向和纵向两者的温度梯度。

[0010] 文献US 2016/0347692描述了在绝热流反应器中在氯化或氟化丙烯的均匀气相中产生自由基的方法的实施,所述绝热流反应器控制进入反应器的物流的湍流。

[0011] 然而,仍需要改进在绝热反应器中生产2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法。

发明内容

[0012] 根据第一方面,本发明涉及一种生产2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,其包括以下步骤:

[0013] i) 提供物流A,所述物流A包含选自2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯的至少一种氯化化合物;和

[0014] ii) 在包括包含入口和出口的固定床的绝热反应器中,使所述物流A在存在或不存在催化剂的情况下与HF接触,以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的物流B,

[0015] 其特征在于所述绝热反应器的固定床的入口处的温度在300°C和400°C之间,并且所述反应器的固定床的入口和固定床的出口之间的纵向温度差小于20°C。

[0016] 纵向温度差的值作为绝对值考虑。

[0017] 根据一个优选的实施方案,所述反应器的固定床的入口处的温度在340°C和380°C之间,并且所述反应器的固定床的入口和所述反应器的固定床的出口之间的纵向温度差小于20°C。

[0018] 根据一个优选的实施方案,在步骤ii)中,调节HF/氯化化合物的摩尔比,以使反应器的固定床的入口和固定床的出口之间的纵向温度差保持小于20°C。

[0019] 根据一个优选的实施方案,在步骤ii)中,HF/氯化化合物的摩尔比大于或等于5,有利地大于或等于10,优选大于或等于12。

[0020] 根据一个优选的实施方案,所述反应器包括侧壁,所述侧壁包括内层、放置在所述内层上的中间层和放置在所述中间层上的隔绝(绝缘)层;并且位于所述反应器的固定床的中央处的点和位于所述反应器的侧壁的内层的层面处(水平处,at the level of)的径向平面中的点之间的径向温度差小于10°C。所述内层是与试剂接触的内层。径向温度差的值被认为是绝对值。

[0021] 根据一个优选的实施方案,所述反应器包括侧壁,所述侧壁包括内层、放置在所述内层上的中间层和放置在所述中间层上的隔绝层;所述隔绝层由绝热材料M2制成,其厚度范围在1mm和500mm之间。

[0022] 根据一个优选的实施方案,绝热材料M2选自岩棉、玻璃棉、硅酸盐纤维、硅酸钙镁、硅酸钙、多孔隔绝材料、多孔玻璃、膨胀珍珠岩和剥落蛭石(exfoliated vermiculite)。

[0023] 根据一个优选的实施方案,在所述反应器的入口处的压力在3和15bara之间。

[0024] 根据一个优选的实施方案,将所述物流B的至少一部分再循环至步骤i),并且已经被再循环的所述物流B的所述至少一部分具有小于15mS/cm的电导率。

[0025] 根据第二方面,本发明涉及一种用于生产2-氯-3,3,3-三氟丙烯的设备,其包括:

[0026] -绝热反应器,该绝热反应器包括底部、覆盖物和连接底部和覆盖物的侧壁、至少

一个固定床和支撑一个或多个温度传感器的至少一个棒；所述底部、所述覆盖物和所述侧壁各自均至少包括内层、放置在所述内层上的中间层和放置在所述中间层周围的隔绝层；所述内层由包含至少30%的镍质量含量的材料M1制成；所述中间层由包含至少70重量%的铁的材料M1'制成；所述隔绝层由绝热材料M2制成，所述绝热材料M2选自岩棉、玻璃棉、硅酸盐纤维、硅酸钙镁、硅酸钙、多孔隔绝材料、多孔玻璃、膨胀珍珠岩和剥落蛭石；支撑一个或多个温度传感器的所述至少一个棒的长度至少等于所述固定床的高度；并且所述至少一个棒包括放置在所述固定床中的至少一个温度传感器；

[0027] -用于向所述反应器进料反应物流的系统，该系统包括用于氢氟酸的供应线和至少一个用于物流A的供应线，所述物流A包含选自2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯的氯化化合物中的至少一种；

[0028] -用于收集和纯化来自所述反应器的出口物流的系统；

[0029] -至少一个电导仪，其能够测量进入所述反应器的反应物流的电导率。

附图说明

[0030] 图1示意性地表示根据本发明的一个特别的实施方案的反应器。

[0031] 图2示意性地表示根据本发明的一个特别的实施方案的反应器的纵向截面中的图。

[0032] 图3示意性地表示根据本发明的一个特别的实施方案的反应器的横向截面中的图。

[0033] 图4示意性地表示根据本发明的一个特别的实施方案的反应器的侧壁的截面图。

[0034] 图5示意性地表示根据本发明的一个特别的实施方案的用于生产2,3,3,3-四氯丙烯的设备。

具体实施方式

[0035] 本发明涉及一种生产2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法。优选地，生产2-氯-3,3,3-四氯丙烯的所述方法包括以下步骤：

[0036] i) 提供物流A，所述物流A包含选自2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,3-四氯丙烯和2,3,3,3-四氯丙烯的氯化化合物中的至少一种；和

[0037] ii) 在包括包含入口和出口的固定床的绝热反应器中，使所述物流A在存在或不存在催化剂的情况下与HF接触，以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的物流B。

[0038] 优选地，所述反应器的固定床的入口处的温度在300℃和400℃之间，并且反应器的固定床的入口和固定床的出口之间的纵向温度差小于20℃。

[0039] 优选地，所述反应器的固定床的入口处的温度在330℃和400℃之间，优选在330℃和390℃之间，特别地在340℃和380℃之间。在该步骤ii)中，高于400℃的温度可使催化剂不可逆地失活，而低于300℃的温度则阻止了氟化反应进行。

[0040] 如上所述，在绝热反应器中，反应器内并且特别是固定床内的温度沿纵向变化，即温度在反应器的入口和反应器的出口之间、特别地在固定床的入口和固定床的出口之间变化。图2表示根据本发明的一个特别的实施方案的并且包括固定床5的反应器1的纵向截面中的示意图。纵向温度差 ΔT_a 由固定床的入口9和固定床的出口10之间的温度差定义。

[0041] 优选地,所述反应器的固定床的入口和所述反应器的固定床的出口之间的纵向温度差小于 20°C ,有利地小于 19°C ,优选小于 18°C ,更优选小于 17°C ,特别地小于 16°C ,更特别地小于 15°C ,优选小于 14°C ,有利地优选小于 13°C ,优选地优选小于 12°C ,更优选地优选小于 11°C ,特别优选小于 10°C 。

[0042] 根据一个优选的实施方案,步骤ii)在催化剂、优选基于铬的催化剂的存在下进行。优选地,基于铬的催化剂可为氧化铬(例如 CrO_2 、 CrO_3 或 Cr_2O_3)、氧氟化铬或氟化铬(例如 CrF_3)或其混合物。氧氟化铬的氟含量可在1重量%和60重量%之间,基于氧氟化铬的总重量计,氟有利地在5重量%和55重量%之间,优选在10重量%和52重量%之间,更优选在15重量%和52重量%之间,特别地在20重量%和50重量%之间,更特别地在25重量%和45重量%之间,有益地在30重量%和45重量%之间,更有益地在35重量%和45重量%之间,基于氧氟化铬的总重量计。催化剂也可包含选自Ni、Co、Zn、Mg、Mn、Fe、Zn、Ti、V、Zr、Mo、Ge、Sn、Pb和Sb的助催化剂;优选Ni、Co、Zn、Mg和Mn;特别是Ni、Co和Zn。助催化剂的重量含量在1重量%和10重量%之间,基于催化剂的总重量计。催化剂可为或可不为负载的。可使用载体,例如氧化铝,例如以其 α 形式,活性氧化铝,卤化铝(例如 AlF_3),氧卤化铝,活性炭,氟化镁或石墨。

[0043] 优选地,催化剂的比表面积可在1和 $100\text{m}^2/\text{g}$ 之间,优选在5和 $80\text{m}^2/\text{g}$ 之间,更优选在5和 $70\text{m}^2/\text{g}$ 之间,理想地在5和 $50\text{m}^2/\text{g}$ 之间,特别地在10和 $50\text{m}^2/\text{g}$ 之间,更特别地在15和 $45\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

[0044] 根据另一个优选的实施方案,步骤ii)在不存在催化剂的情况下进行。在这种情况下,所述固定床含有惰性固体。惰性固体可为刚玉、碳化硅、石英球或环、由如本申请中所定义的金属M1制成的金属填料或镍球。根据一个优选的实施方案,步骤ii)在大气压或在大于大气压的压力下进行,有利地在大于1.5bara的压力下,优选在大于2.0bara的压力下,特别地在大于2.5bara的压力下,更特别地在大于3.0bara的压力下进行。优选地,步骤ii)在大气压和20bara之间、优选在2和18bara之间、更优选在3和15bara之间的压力下进行。优选地,本方法的步骤ii)以在1和100秒之间、优选在2和75秒之间、特别地在3和50秒之间的接触时间进行。可在步骤ii)期间添加氧化剂,例如氧气或氯气。氧化剂与烃化合物的摩尔比可在0.005和2之间,优选在0.01和1.5之间。氧化剂可为纯氧气、空气或氧气和氮气的混合物。

[0045] 优选地,在步骤ii)中, $\text{HF}/$ 所述至少一种氯化化合物的摩尔比大于或等于5,有利地大于或等于10,优选大于或等于12。有利地, $\text{HF}/$ 所述至少一种氯化化合物的摩尔比在12:1和150:1之间,优选在12:1和125:1之间,更优选在12:1和100:1之间。

[0046] 如上所述,在绝热反应器中,反应器内并且特别是固定床内的温度沿径向变化,即温度在反应器的中央和位于同一平面中的反应器的侧壁之间、特别地在固定床的中央和位于同一平面中的反应器的侧壁之间变化。

[0047] 固定床中的径向温度的控制可通过用限定厚度的绝热材料使所述反应器的侧壁隔绝来进行。因此,所述侧壁各自包括至少一个内层和放置在所述内层周围的隔绝层。优选地,在所述内层和所述隔绝层之间放置中间层。

[0048] 图3表示根据本发明的一个实施方案的并且包括固定床5的反应器1的沿截面平面(a,a')的横向图。所述反应器的侧壁3包括内层21、放置在所述内层21上的中间层22和放置

在所述中间层22上的隔绝层23(图4)。径向温度差 ΔT_b 由位于反应器的固定床5的中央处的点和位于所述反应器的侧壁3的内层21的层面处的径向平面中的点12之间的差来定义(图3)。

[0049] 因此,位于反应器的固定床的中央处的点和位于所述反应器的侧壁的内层的层面处的径向平面中的点之间的径向温度差小于10℃,有利地小于9℃,优选小于8℃,更优选小于7℃,特别地小于6℃,更特别地小于5℃。

[0050] 根据一个优选的实施方案,所述内层的厚度在0.01和20mm之间。优选地,所述内层的厚度可在0.05和15mm之间,优选在0.1和10mm之间,更优选在0.1和5mm之间。

[0051] 所述内层可由包含至少30%的镍质量含量的材料M1制成。有利地,材料M1包含至少40重量%的镍,基于材料M1的总重量计。优选地,材料M1包含至少45重量%的镍,更优选至少50重量%的镍,特别是至少55重量%的镍,更特别是至少60重量%的镍,有益地为至少65重量%的镍,更有益地为至少70重量%的镍,基于材料M1的总重量计。材料M1还可包含含量小于35重量%的铬,基于材料M1的总重量计,铬的含量有利地小于30重量%,优选小于20重量%,更优选小于15重量%,特别地小于10重量%,更特别地小于5重量%,基于材料M1的总重量计。材料M1还可包含含量小于35重量%的钼,基于材料M1的总重量计,钼的含量有利地小于30重量%,优选小于20重量%,更优选小于15重量%,特别地小于10重量%,更特别地小于5重量%,基于材料M1的总重量计。优选地,材料M1包含至少40重量%的镍,基于材料M1的总重量计,优选至少45重量%的镍,更优选至少50重量%的镍,特别是至少55重量%的镍,更特别是至少60重量%的镍,有益地为至少65重量%的镍,更有益地为至少70重量%的镍,基于材料M1的总重量计;和小于35重量%的铬,有利地小于30重量%,优选20重量%,更优选小于15重量%,特别地小于10重量%,更特别地小于5重量%的铬,基于材料M1的总重量计;和小于35重量%的钼,有利地小于30重量%,优选小于20重量%,更优选小于15重量%,特别地小于10重量%,更特别地小于5重量%的钼,基于材料M1的总重量计。材料M1还可包含含量小于10重量%的钴,基于材料M1的总重量计,钴的含量有利地小于8重量%,优选小于6重量%,更优选小于4重量%,特别地小于3重量%,更特别地小于2重量%,基于材料M1的总重量计。材料M1还可包含含量小于10重量%的钨,基于材料M1的总重量计,钨的含量有利地小于9重量%,优选小于8重量%,更优选小于7重量%,特别地小于6重量%,更特别地小于5重量%,基于材料M1的总重量计。材料M1还可包含含量小于25重量%的铁,基于材料M1的总重量计,铁的含量有利地小于20重量%,优选小于15重量%,更优选小于10重量%,特别地小于7重量%,更特别地小于5重量%,基于材料M1的总重量计。材料M1还可包含含量小于5重量%的锰,基于合金的总重量计,锰的含量有利地小于4重量%,优选小于3重量%,更优选小于2重量%,特别地小于1重量%,更特别地小于0.5重量%,基于材料M1的总重量计。材料M1还可包含含量小于50重量%的铜,有利地小于45重量%,优选小于40重量%,更优选小于35重量%,特别地小于30重量%,更特别地小于25重量%的铜,基于材料M1的总重量计。

[0052] 根据一个优选的实施方案,所述中间层的厚度在0.1和50mm之间。优选地,所述中间层的厚度可在0.5和40mm之间,优选在1和30mm之间,更优选在1和25mm之间。根据一个优选的实施方案,所述中间层22位于与试剂接触的所述内层21和所述隔绝层23之间(图4)。所述中间层22可由材料M1'制成。根据一个优选的实施方案,材料M1'包含至少70重量%的铁,

有利地为至少75重量%，优选至少80重量%，更优选至少85重量%，特别是至少90重量%，更特别是至少95重量%的铁，基于材料M1'的总重量计。材料M1'还可包含小于2重量%的碳，有利地小于1.5重量%，优选小于1重量%，更优选小于0.75重量%，特别地小于0.5重量%，更特别地小于0.2重量%，有益地小于0.1重量%，基于材料M1'的总重量计。更特别地，材料M1'可包含在0.01重量%和0.2重量%之间的碳，基于材料M1'的总重量计。材料M1'还可包含小于2重量%的钼，有利地小于1.5重量%，优选小于1.25重量%，更优选小于1重量%的钼，基于材料M1'的总重量计。更特别地，材料M1'可包含在0.1重量%和1重量%之间的钼，基于材料M1'的总重量计。材料M1'还可包含小于5重量%的铬，有利地为小于4重量%，优选小于3重量%，更优选小于2重量%，特别是小于1重量%的铬，基于材料M1'的总重量计。更特别地，材料M1'可包含在0.5重量%和2重量%之间的铬，基于材料M1'的总重量计。材料M1'还可包含小于2重量%的硅，有利地小于1.5重量%，优选小于1.25重量%，更优选小于1重量%的硅，基于材料M1'的总重量计。更特别地，材料M1'可包含在0.1重量%和1.5重量%之间的硅，基于材料M1'的总重量计。材料M1'还可包含小于2重量%的锰，有利地小于1.5重量%，优选小于1.25重量%，更优选小于1重量%的锰，基于材料M1'的总重量计。更特别地，材料M1'可包含在0.1重量%和1重量%之间的锰，基于材料M1'的总重量计。

[0053] 优选地，所述隔绝层由绝热材料M2制成。所述绝热材料M2选自岩棉、玻璃棉、硅酸盐纤维、硅酸钙镁、硅酸钙、多孔隔绝材料、多孔玻璃、膨胀珍珠岩和剥落蛭石。硅酸盐纤维包括例如铝硅酸盐纤维。特别地，所述反应器的侧壁包括由绝热材料M2制成的隔绝层，其厚度的范围在1mm和500mm之间，优选在5mm和400mm之间。

[0054] 根据一个优选的实施方案，所述反应器的入口处的压力为大气压或大于其的压力；有利地，所述反应器的入口处的压力大于1.5bara，优选大于2.0bara，特别地大于2.5bara，更特别地大于3.0bara。优选地，步骤ii)在大气压和20bara之间、优选在2和18bara之间、更优选在3和15bara之间的所述反应器的入口处的压力下进行。

[0055] 根据一个优选的实施方案，在所述至少一种氯化化合物和HF进入到所述反应器之前使其接触。所得混合物为混合物C。

[0056] 优选地，所述至少一种氯化化合物呈液体状态。后者通过与HF混合而气化。所得混合物C然后呈气态形式。特别地，在静态混合器中进行HF和所述至少一种氯化化合物之间的混合。优选地，将所述至少一种氯化化合物通过一个或多个喷嘴引入到静态混合器中。所述至少一种氯化化合物因此被以液滴的形式喷雾，然后通过与HF混合而气化，从而形成呈气态形式的混合物C。以细液滴的形式喷雾所述至少一种氯化化合物使得可确保该化合物更有效地气化。例如，如此产生的液滴的平均直径可小于500 μm 。

[0057] 在将混合物C引入到所述反应器中之前，可任选地将其加热或冷却。该步骤可通过热交换器进行，以控制所述反应器的入口处的温度。

[0058] 根据一个优选的实施方案，所述物流B包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯、HF和HCl以及任选地所述至少一种未反应的氯化化合物。可将物流B纯化，优选通过蒸馏，以分离2-氯-3,3,3-三氟丙烯。

[0059] 根据一个特别的实施方案，物流B除了2-氯-3,3,3-三氟丙烯、HCl和HF之外还包含2,3,3,3-四氟丙烯。物流B可任选地包含2,3-二氯-3,3-二氟丙烯、2,3,3-三氯-3-氟丙烯和/或1,1,1,2,2-五氟丙烷。

[0060] 根据一个优选的实施方案,将物流B纯化,优选通过蒸馏,以形成包含2,3,3,3-四氟丙烯、HCl和任选地1,1,1,2,2-五氟丙烷的第一物流和包含HF和2-氯-3,3,3-三氟丙烯和任选地2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯的第二物流。特别地,蒸馏可在1至20bara、优选2至18bara的压力下进行,更特别地在3至15bara的压力下进行。特别地,蒸馏塔的顶部处的温度为-85℃至-10℃,优选-60℃至-20℃。

[0061] 替代地,将物流B纯化,优选通过蒸馏,以形成包含HCl、2-氯-3,3,3-三氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯和任选地1,1,1,2,2-五氟丙烷的物流和包含HF和任选地2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯的物流。在该替代实施方案中,可将包含氢氟酸和任选地2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯的物流再循环至本方法的步骤ii)。

[0062] 根据一个优选的实施方案,在上述纯化之前,将在步骤ii)中获得的所述物流B冷却。特别地,将在步骤ii)中获得的所述物流B冷却至低于100℃的温度,然后蒸馏以形成包含2,3,3,3-四氟丙烯、HCl和任选地1,1,1,2,2-五氟丙烷的所述第一物流和包含HF和2-氯-3,3,3-三氟丙烯和任选地2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯的所述第二物流;蒸馏塔顶部处的温度为-60℃至-20℃,并且蒸馏在3至15bara的压力下进行。

[0063] 在蒸馏之前,可将所述物流B冷却至温度低于95℃,有利地低于90℃,优选低于85℃,更优选低于80℃,特别地低于70℃,更特别地低于60℃,有益地低于55℃,有利地有益地低于50℃,优选有益地低于40℃,更优选有益地低于30℃,特别有益地低于25℃,更特别有益地低于20℃。将所获得的产物的物流冷却至这样的温度可有助于随后的蒸馏。

[0064] 所述物流B的冷却可借助于一个或多个热交换器进行。所述物流B的冷却可通过使所述物流B通过一个、两个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个或十个热交换器来进行;优选地,热交换器的数量在2和8之间,特别地在3和7之间。

[0065] 可将包含HF和2-氯-3,3,3-三氟丙烯和任选地2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯的所述第二物流纯化,优选通过蒸馏,以形成包含氢氟酸和任选地2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯的第三物流和包含至少95重量%的2-氯-3,3,3-三氟丙烯、优选至少98重量%的2-氯-3,3,3-三氟丙烯的第四物流,基于所述第四物流的总重量计。

[0066] 可将包含氢氟酸和任选地2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯的第三物流再循环至本方法的步骤ii)。在这种情况下,将所述第三物流在用于本方法的步骤ii)之前与氢氟酸混合。

[0067] 优选地,根据本发明的方法连续地进行。

[0068] 优选地,该方法连续地并且在气相中进行。

[0069] 优选地,所述物流A具有小于15mS/cm的电导率。有利地,所述物流A的电导率小于14mS/cm,优选小于13mS/cm,更优选小于12mS/cm,特别地小于11mS/cm,更特别地小于10mS/cm,更优选地小于9mS/cm,有利地优选小于8mS/cm,优选地优选小于7mS/cm,更优选地优选小于6mS/cm,特别优选小于5mS/cm。优选地,步骤ii)在电导率小于10mS/cm、优选小于5mS/cm的氢氟酸的存在下进行。优选地,可再循环至步骤ii)的第三物流的电导率小于15mS/cm,有利地小于10mS/cm,优选小于5mS/cm。

[0070] 在步骤i)或ii)之前,测量上述实施方案中的所述物流A或HF或第三物流或包含HF的物流的电导率。优选地,当所讨论的物流或HF呈液体形式时,测量电导率。因此,根据本发

明的所述方法在进行步骤i)之前可包括加热所讨论的物流或HF的步骤,以提供呈气态形式的所述物流A。优选地,在步骤i)中使用的所述物流A在与HF接触时呈气态形式。电导率在环境温度下测量。根据本领域技术人员已知的实践,使用感应电导率测量单元来测量电导率。优选地,测量单元涂覆有耐腐蚀性介质、特别是耐氢氟酸的材料。根据本领域技术人员已知的技术(蒸馏、冷却和通过沉降分离、通过3至5Å分子筛或沸石),通过降低物流中可能存在的电解质浓度,可降低物流的电导率,以实现小于15mS/cm的电导率。这样的电导率使得可改进反应的转化率和/或选择性。

[0071] 根据本发明的第二方面,提供了绝热反应器1。优选地,所述反应器1包括底部4、覆盖物2和连接底部4和覆盖物2的侧壁3、至少一个固定床5和支撑一个或多个温度传感器7a、7b的至少一个棒6(图1)。

[0072] 优选地,所述底部4、所述覆盖物2和所述侧壁3各自包括至少一个内层21、放置在所述内层上的中间层22和放置在所述中间层22周围的隔绝层23。所述内层21、中间层22和隔绝层23分别由如上所述的材料M1、M1'和M2制成。

[0073] 根据一个优选的实施方案,所述隔绝层23可被基础层24覆盖。因此,所述隔绝层23放置在所述中间层22和所述基础层24之间(图4)。所述基础层24可由材料M3制成。所述材料M3可为由铝、不锈钢或镀锌钢的片材制成的金属涂层。优选地,所述基础层的厚度在0.2mm和2mm之间。

[0074] 可根据本领域技术人员众所周知的技术将所述内层21、所述中间层22、所述隔绝层23和所述基础层22一个接一个地放置。

[0075] 优选地,所述至少一个棒6的长度至少等于所述固定床5的高度。特别地,所述至少一个棒6包括至少一个温度传感器或至少两个温度传感器或至少3个温度传感器,有利地至少5个温度传感器,优选至少7个温度传感器,特别地至少10个温度传感器,优选至少12个温度传感器,优选地至少15个温度传感器。

[0076] 优选地,由所述至少一个棒支撑的所述一个或多个温度传感器中的至少一个放置在所述固定床5中。特别地,由所述至少一个棒支撑的至少两个或三个或四个或五个或六个或七个温度传感器布置在所述固定床5中。

[0077] 优选地,每个棒6可包括相同数量或不同数量的温度传感器。特别地,每个棒可在反应器的顶部空间和/或底部中包括温度传感器(图1,参考7b和7b')。同样地,温度传感器7a、7b可等距分布或按照控制固定床中的温度分布所需而以更有针对性的方式分布。

[0078] 优选地,所述反应器可包括至少两个棒6,更优选地至少三个棒6,特别地至少四个棒6。特别地,所述反应器可包括1至20个棒6,有利地2至15个棒6,优选3至10个棒6。

[0079] 优选地,通过进料线13向反应器1进料烃化合物14。反应器还包括流出物或出口线15,用于从反应器中移出反应混合物16(图1)。

[0080] 优选地,反应器的进料或出口线由能够耐腐蚀的材料制成,例如由覆盖有材料层M2的材料M1和由材料M3制成的基础层制成。进料线可为管式形状的。替代地,进料或出口线可包括:内层,优选由如上所述的材料M1制成,隔绝层,优选由如上所述的材料M2制成,和基础层,优选由如上所述的材料M3制成。反应器还包括一个或多个分馏器、一个或多个浸入管、一个或多个用于引入原材料的装置以及用于支撑和保持催化剂的一个或多个格栅。所述一个或多个分馏器和/或所述一个或多个浸入管和/或所述一个或多个用于引入原材料

的装置和/或用于支撑和保持催化剂的所述一个或多个格栅可包括内层,优选由如上所述的材料M1制成。

[0081] 优选地,固定床5包括催化剂或惰性固体或两者。惰性固体可为刚玉、碳化硅、石英球或环、由如本申请中所定义的金属M1制成的金属填料或镍球。优选地,当固定床5包括催化剂时,将惰性固体放置在固定床5的上部部分17和下部部分18中,所述催化剂19c在固定床5的中央部分20中位于惰性固体19a和19b的层之间。在一个替代实施方案中,当固定床5包括催化剂时,将惰性固体放置在固定床5的上部部分17中或下部部分18中。在一个替代实施方案中,当固定床5包括催化剂时,在固定床中没有放置惰性固体层。在其中反应器不含有催化剂的替代实施方案中,固定床5的下部部分18、中央部分20和上部部分17可仅含有惰性固体。当例如根据本发明的方法的步骤ii) 在不存在催化剂的情况下进行时,可实施该替代实施方案。在这种情况下,惰性固体使得可改进反应器内部的气体的分布。优选地,惰性固体是刚玉或镍球。

[0082] 优选地,固定床5在其中央部分20中含有催化剂层19c。在一个优选的实施方案中,催化剂在固定床中均匀地分布。催化剂在固定床中的均匀分布使得可使气体流的中断最小化,并且避免催化剂层内的热点。热点的存在可导致催化剂的不可逆的结晶,从而导致其失活。固定床的装载根据催化剂的致密装载的具体方法进行。该方法是本领域技术人员已知的。通过避免在反应期间形成通道和催化剂的损耗,使得可在反应器的内部获得最佳的催化剂分布。通常,固定床中的催化剂的表观重量密度大于其理论重量密度。表观重量密度根据ASTM D1895测定。

[0083] 优选地,所述反应器是气相氟化反应器。

[0084] 本发明使得可实施用较大量的催化剂生产2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,如果所述方法在催化剂的存在下进行的话。另外,温度的径向和纵向掌控和控制使得可维持反应转化率和选择性。

[0085] 根据本发明的第三方面,提供了一种用于生产2-氯-3,3,3-三氟丙烯的设备。优选地,该设备包括根据本发明的绝热反应器101、用于向所述反应器进料反应物流的系统,用于收集和纯化来自所述反应器的出口物流105的系统。优选地,所述设备还包括至少一个电导仪121,其能够测量进入所述反应器的反应物流的电导率。

[0086] 优选地,所述设备还包括热交换器106,其用出口物流105进料并且连接至第一蒸馏塔108。优选地,所述设备还包括压缩机110,其用来自所述第一蒸馏塔108的物流进料。优选地,所述设备包括第二蒸馏塔112,其用来自压缩机110的物流进料。所述第二蒸馏塔112的目的是除去在输送至其中的物流中存在的全部或部分HCl。所述设备还可包括用于纯化2,3,3,3-四氟丙烯的多个其他蒸馏塔,如果在出口物流105中存在2,3,3,3-四氟丙烯的话。

[0087] 图5中示出了根据本发明的一个特别的实施方案的设备。用于向反应器101进料反应物流的系统包括用于氢氟酸的供应线102、120和用于所述氯化化合物的供应线103以及用于混合氢氟酸和所述氯化化合物的装置104。所述混合装置104优选为静态混合器。因此,在引入到所述反应器101中之前,在所述混合装置104中将氢氟酸和所述氯化化合物混合、粉碎和气化。优选地,来自反应器101的出口物流105包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯、HF、HCl、2,3,3,3-四氟丙烯和任选地所述未反应的氯化化合物2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯。该设备包括热交换器106,其能够冷却来自所述反应器101的出口物流105以

形成冷却的物流。将出口物流105输送至冷却装置106。因此,在通过管道107引入到蒸馏塔108中之前,将出口物流105冷却至0℃至70℃的温度。蒸馏塔108被配置为允许一方面盐酸和2,3,3,3-四氟丙烯之间的分离以及另一方面氢氟酸和2-氯-3,3,3-三氟丙烯和任选地所述未反应的氯化化合物2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯之间的分离。在蒸馏塔108的顶部处收取包含2,3,3,3-四氟丙烯和盐酸的物流,其通过管道109输送至压缩机110。压缩机使得可将包含2,3,3,3-四氟丙烯和盐酸的物流压缩至压力在10和25bara之间。如此压缩的物流通过管道111输送至第二蒸馏塔112。所述蒸馏塔被配置为一方面分离2,3,3,3-四氟丙烯以及另一方面分离盐酸。在蒸馏塔112的顶部处收取盐酸,其通过管道115输送至纯化装置116。盐酸纯化装置116是从现有技术(例如从WO 2015/079137)已知的装置。在蒸馏塔112的底部处收取2,3,3,3-四氟丙烯,其通过管道113输送至纯化装置114。在蒸馏塔108的底部处收取包含HF和2-氯-3,3,3-三氟丙烯和任选地所述未反应的氯化化合物2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯的物流。可将该物流输送至氟化反应器或纯化。图5表示其中将该物流纯化的实施方案。因此,所述物流通过管道117输送至蒸馏塔118。在蒸馏塔的顶部处获得和收取的物流119包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯。将在蒸馏塔118的底部处收取的包含HF和任选地所述未反应的氯化化合物2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯的物流再循环至混合装置104。在将如此再循环的物流引入到混合装置104之前,所述物流的电导率通过电导仪121'测量。该设备还可包括电导仪121''和121''' ,用于在将所述化合物引入到混合装置104之前分别测量来自进料线102的HF和来自进料线103的氯化化合物的电导率。替代地,可将在蒸馏塔118的底部处收取的并且包含HF和任选地所述未反应的氯化化合物2,3-二氯-3,3-二氟丙烯和2,3,3-三氯-3-氟丙烯的物流再循环至反应器101。

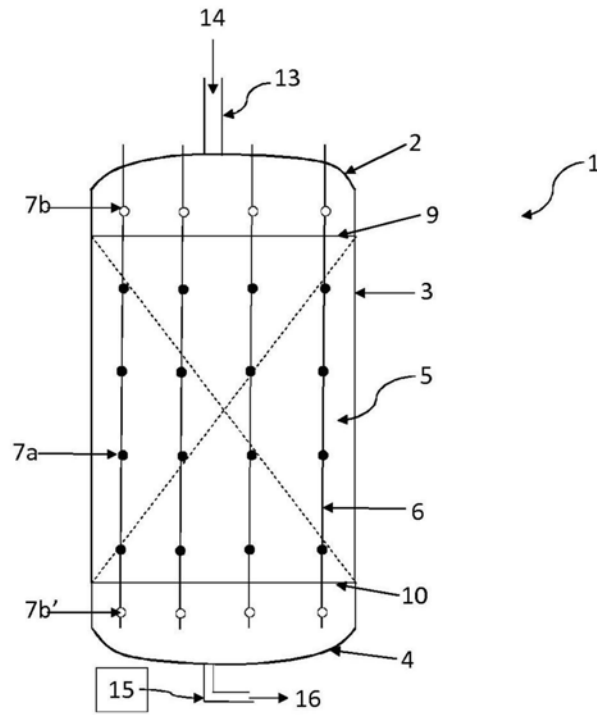


图1

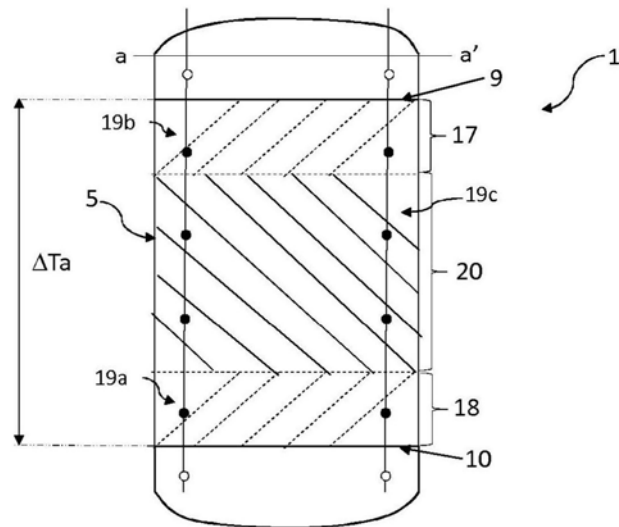


图2

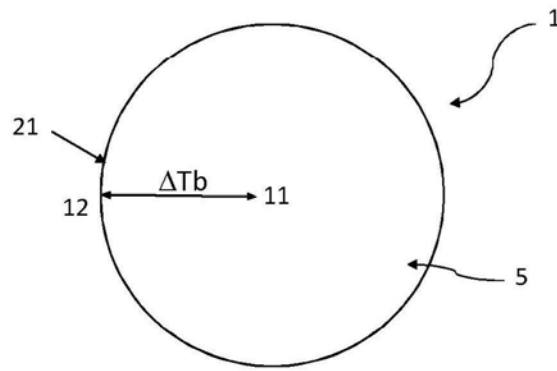


图3

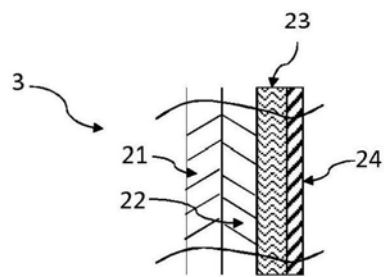


图4

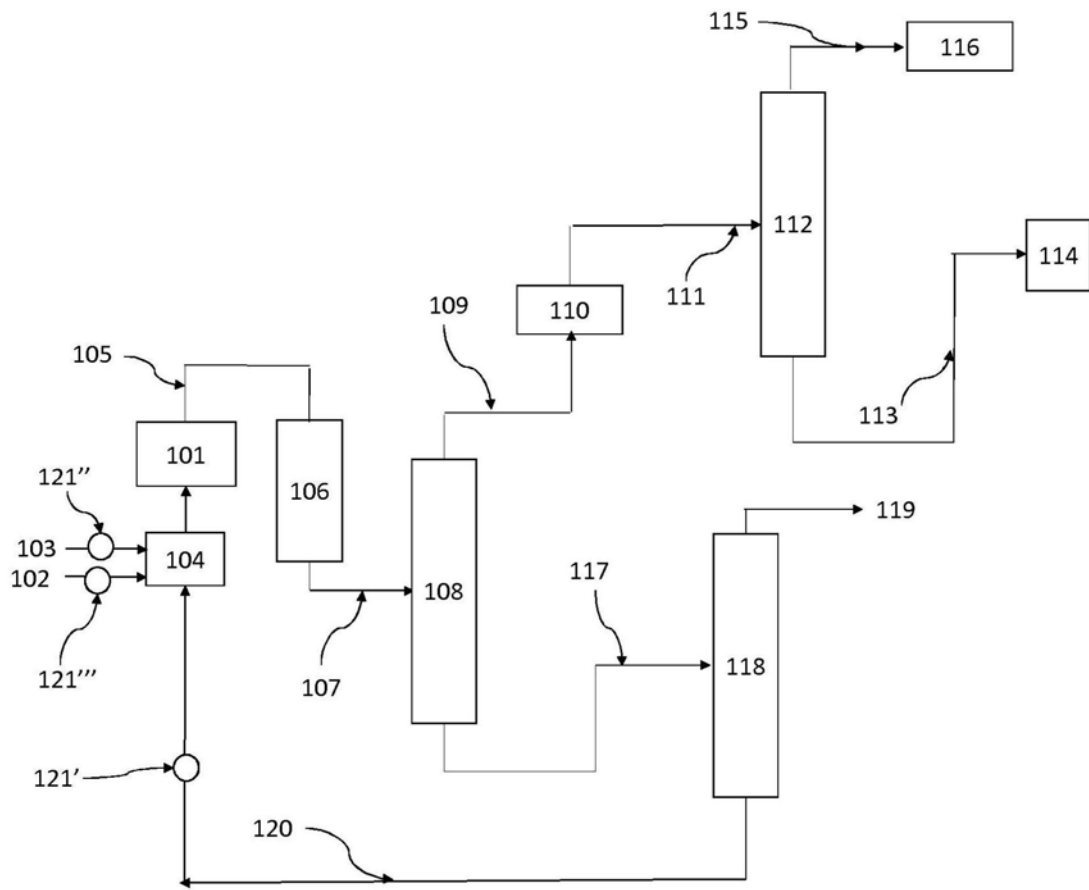


图5