



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 110343030 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 17

(21) 申请号 201910193997.X

(22) 申请日 2012.11.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110343030 A

(43) 申请公布日 2019.10.18

(30) 优先权数据
61/555732 2011.11.04 US

(62) 分案原申请数据
201280065398.6 2012.11.02

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司
地址 美国新泽西州

(72) 发明人 汪海有 童雪松
塞尔马·贝克特什维克
丹尼尔·C·默克尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 徐厚才 杨戩

(51) Int.Cl.
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2011105807 A1,2011.05.05
CN 101597209 A,2009.12.09
CN 102026944 A,2011.04.20
张学良.2,3,3,3-四氟丙烯的概况及制备方法.《化工生产与技术》.2010,第17卷(第1期),第5-8页.

审查员 王艳君

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称
用于产生2,3,3,3-四氟丙烯的方法

(57) 摘要
本发明涉及用于产生2,3,3,3-四氟丙烯的方法。本发明部分涉及这样的发现,在某些氟化烯烃起始试剂的氟化期间,这种试剂的低聚/聚合减少转化过程并且引起催化剂去活增加。本发明还说明在存在一种或多种有机共进料的情况下这种起始试剂的汽化减少这种低聚/聚合并且改善催化稳定性。

1. 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)在制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法中用于减少低聚和/或聚合的用途,该方法包含:

在有效量的1233xf存在下汽化处于液相的液体组合物,所述组合物包含式I和/或III的至少一种有机化合物:



以形成蒸汽相组合物,其中所述有效量基于式I和/或III的有机化合物和所述1233xf的总重量为5至15重量%;和

使所述汽化的液体组合物与氟化剂接触以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的最终组合物。

2. 根据权利要求1所述的用途,其中所述起始组合物与氟化剂的接触发生在蒸汽相中。

3. 根据权利要求1所述的用途,其中所述接触步骤在存在蒸汽相催化剂的情况下发生,所述蒸汽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、卤氧化铁和它们的组合。

4. 根据权利要求3所述的用途,其中卤化物是氟化物,且卤氧化物是氟氧化物。

5. 根据权利要求3所述的用途,其中所述催化剂包含氧化铬。

用于产生2,3,3,3-四氟丙烯的方法

[0001] 本申请是申请日为2012年11月2日、申请号为201280065398.6、名称为“用于产生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2011年11月4日提交的美国临时申请序列号61/555,732的优先权。本申请也是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,其为2007年1月3日提交的美国专利申请序列号11/619,592、2011年12月27日公布的现美国专利第8084653号的分案,内容均以引用方式并入本文中。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种用于制备氟化有机化合物的方法,更具体地讲为一种用于制备氟化烯烃的方法,并且甚至更具体地讲是一种用于产生2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的方法。

背景技术

[0003] 氢氟烯烃(HFO),例如四氟丙烯(包括2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)),目前已知是有效致冷剂、灭火剂、热传递介质、推进剂、发泡剂、起泡剂、气体电介质、杀菌剂载体、聚合反应介质、颗粒移除流体、载流体、抛光研磨剂、移置干燥剂和动力循环工作流体。不像潜在地损坏地球臭氧层的含氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC),HFO不含有氯并因此,不对臭氧层构成威胁。HFO-1234yf已被显示为具有低毒性的低级全球变暖化合物,并因此可以满足移动空调中对致冷剂的日益严格的要求。因此,含有HFO-1234yf的组合物是研发用于许多上述申请的材料之一。

[0004] 制备HFO的若干方法是已知的。例如,美国专利第4,900,874号(Ihara等人)描述一种通过氢气与氟化醇接触来制作含氟烯烃的方法。虽然这似乎是相对高收率的方法,但高温下氢气的商业级处置很危险。另外,商业产生氢气的成本,例如修建就地氢气厂房,在经济上十分昂贵。

[0005] 美国专利第2,931,840号(Marquis)描述一种通过甲基氯和四氟乙烯或氯二氟甲烷的高温分解法制作含氟烯烃的方法。该方法为相对低产率方法并且极大百分比的有机起始物质被转化为不需要的和/或不重要的副产物,包括往往灭活该方法中所用催化剂的大量炭黑。

[0006] 由三氟乙酰丙酮和四氟化硫制备HFO-1234yf已有描述(参见Banks等人, Journal of Fluorine Chemistry, 第82卷, 第2期, 第171-174页(1997))。另外,美国专利第5,162,594号(Krespan)公开一种方法,其中四氟乙烯在液相中与另一种氟化乙烯反应以产生多氟烯烃产物。

[0007] 然而,仍需要产生氢氟烯烃如HFO-1234yf的经济的方法。本发明尤其满足该需要。

发明内容

[0008] 本发明部分涉及一种或多种用于提高用于产生HFO如2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)

的反应效率的方法步骤。

[0009] 在一个方面,本发明涉及一种用于在制造1234yf期间通过在液相中加热起始试剂组合物来减少起始试剂聚合的方法,所述起始试剂组合物包括式I、II、和/或III的至少一种化合物

[0010] $CX_2=CCl-CH_2X$ (I)

[0011] $CX_3-CCl=CH_2$ (II)

[0012] $CX_3-CHCl-CH_2X$ (III)

[0013] 和除式I、II、和/或III的化合物之外的有效量的一种或多种共进料化合物。式I、II、和/或III中任一项所用的“X”独立选自F、Cl、Br和I。至少一个X不为氟。加热起始组合物以形成蒸汽相组合物。

[0014] 在另一方面,本发明涉及一种用于通过在液相中提供起始组合物来制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,所述起始组合物包括上述定义的式I、II、和/或III中的至少一种化合物

[0015] $CX_2=CCl-CH_2X$ (I)

[0016] $CX_3-CCl=CH_2$ (II)

[0017] $CX_3-CHCl-CH_2X$ (III)

[0018] ,以及除式I、II、或III的化合物之外的有效量的一种或多种有机共进料化合物。起始组合物汽化以形成蒸汽相组合物并随后与氟化剂接触以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的最终组合物。

[0019] 在任一上述实施方案或本文提供的任何实施方案中,式I、II、或III中的至少一种化合物具有至少一个为氯的X。在进一步的实施方案中,式I、II、或III中的至少一个化合物在各X位具有氯。在又进一步的实施方案中,式I的至少一种化合物包括1,1,2,3-四氯丙烯和/或式II的至少一种化合物包括2,3,3,3-四氯丙烯和/或式III的至少一种化合物包括1,1,1,2,3-五氯丙烷。

[0020] 有机共进料化合物可以为在该方法过程中特别通过减少起始试剂低聚/聚合和/或降低催化剂失活来改进上述方法的任何有机化合物。在一个实施方案中,有机共进料化合物的沸点低于式I、II、或III的化合物。这种化合物包括卤代烃或卤代烯烃,其可包括以下中的一者或多者: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)、二氟甲烷(HFC-32)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、三氟乙烷(HFC-143) (包括其所有异构体)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)。

[0021] 共进料化合物的有效量可以为本文提供的任何量。虽然在某些方面中并非限制,但其在约0.1至约99.9重量%之间,约1至约50重量%之间,约3至约30重量%之间,或约5至约15重量%之间,均基于提供给该反应的有机进料的总量计。

[0022] 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。在一个方面,接触步骤在存在或不存在蒸汽相催化剂的情况下于蒸汽相中发生。用于这种反应的蒸汽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、它们的无机盐、它们的氟化衍生物和它们的组合。在某些实施方案中，催化剂包括氧化铬，例如但不限于 Cr_2O_3 。

[0023] 在又进一步的方面，本发明涉及一种通过以下制备2,3,3,3-四氟丙-1-烯的方法：

[0024] a. 提供起始组合物，所述起始组合物包括式I、II、和/或III的化合物

[0025] $\text{CX}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (I)

[0026] $\text{CX}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$ (II)

[0027] $\text{CX}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (III)

[0028] 其中X独立选自F、Cl、Br和I，前提条件是至少一个X不是氟；

[0029] b. 将所述起始组合物与除式I、II、或III的所述化合物之外的有效量的一种或多种有机共进料化合物汽化；

[0030] c. 使起始组合物与第一氟化剂接触以产生包括2-氯代-3,3,3-三氟丙烯的第一中间组合物和第一含氯副产物；

[0031] d. 使第一中间组合物与第二氟化剂接触以产生包括2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的第二中间组合物；和

[0032] e. 使2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的至少一部分脱氯化氢以产生包括2,3,3,3-四氟丙-1-烯的反应产物。

[0033] 基于本文提供的公开内容而言，本发明另外的实施方案和优点对于本领域的技术人员将是显然的。

具体实施方式

[0034] 根据一个实施方案，本发明包括一种用于使用根据式I、II、和/或III中任一者或组合的起始物质来制备2,3,3,3-四氟丙-1-烯的制造方法：

[0035] $\text{CX}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (式I)

[0036] $\text{CX}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$ (式II)

[0037] $\text{CX}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (式III)

[0038] 其中X独立选自F、Cl、Br和I，前提条件是至少一个X不是氟。在某些实施方案中，式I、II和/或III的化合物含有至少一个氯，绝大多数X为氯，或所有X为氯。在某些实施方案中，式I的化合物包括1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)。在某些实施方案中，式II的化合物包括2,3,3,3-四氯丙烯(1230xf)。在进一步的实施方案中，式III的化合物包括1,1,1,2,3-五氯丙烷(240db)。适用于本发明的方法包括但不限于如美国专利第8,084,653号和美国公布专利申请2009/0240090中所述的一体化多步骤方法，它们各自的内容以引用方式并入本文中。

[0039] 该方法一般包括至少三个反应步骤。在第一步骤中，式I、II、和/或III的起始组合物(例如1,1,2,3-四氯丙烯、2,3,3,3-四氯丙烯、和/或1,1,1,2,3-五氯丙烷)在第一蒸汽相反应器(氟化反应器)中与无水HF反应以产生2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)和HCl的混合物。在某些实施方案中，在反应之前，起始试剂作为液相提供，并且在汽化器中加热以形成蒸汽相。为此，式I、II、和/或III的化合物的转化在蒸汽相中并且在存在蒸汽相催化剂的情况下发生。一种非限制性催化剂可以包括但不限于氟化氧化铬。取决于催化剂的状态，在使用之前，催化剂可能(或可以不)必须用无水氟化氢HF(氟化氢气体)活化。在一个实施方案

中,不存在去往第一蒸汽相反反应器的含氧剂或气体进料,如空气、纯氧气、或稀释氧气,例如氧气/惰性气体(如氮气)。

[0040] 虽然氟化的氧化铬作为蒸汽相催化剂有所公开,但本发明不限于该实施方案。现有技术已知的任何氟化催化剂可以用于该方法。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、卤氧化物、它们无机盐和它们的混合物并且其中任一者可以任选地被氟化。适用于本发明的催化剂的组合非排他地包括 Cr_2O_3 、 FeCl_3/C 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{碳}$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ 以及它们的混合物。氧化铬/氧化铝催化剂在美国专利第5,155,082号中有描述,该专利以引用方式并入本文中。氧化铬(III)如结晶氧化铬或无定形氧化铬是优选的,并且无定形氧化铬最为优选。氧化铬(Cr_2O_3)为可以以各种粒度购得的市售材料。具有至少98%纯度的氟化催化剂是优选的。氟化催化剂以过量但以至少足以驱动反应的量存在。

[0041] 还向汽化器提供式I、II、和/或III的化合物以及至少一种共进料有机化合物和任选但优选的氟化氢。该化合物优选(但非排他地)具有低于式I、II、或III的化合物的沸点并且应该与这些式的化合物和氟化氢化学相容。一般来说,这种化合物可以包括表现出反应的所需改进和/或催化剂寿命的改进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者或任何组合: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)、二氟甲烷(HFC-32)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、三氟乙烷(HFC-143)(包括其所有异构体)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)。在某些实施方案中,卤代烃和卤代烯烃包括通常在1230xa与HF的氟化反应期间生成的一种或多种有机化合物,例如但不限于1231、1232xf、1223xd、1233xf、244bb、HFC-245cb和它们的组合。

[0042] 如本文所用,共进料化合物的量或“有效量”涉及提供至汽化器的共进料的任何量,所述汽化器可以用于在下游反应中改进式I、II、和/或III的化合物(特别是1230xa、1230xf、和/或240db)向1233xf的转化。在一个方面,共进料有机化合物的有效量可以为在蒸汽汽化期间或在氟化反应期间可测量地减少前述式的化合物的低聚/聚合的发生率的任何量。相似地,有效量也可以或独立地包括导致催化剂失活、特别是由起始试剂低聚/聚合导致的失活的可测量减少的有机共进料的任何量。在一个非限制性实施方案中,总有机进料中共进料有机物的百分比可能范围为0.1至99.9重量%、1至50重量%、3至30重量%、或5至15重量%,均基于所用有机试剂的总重量计。虽然不旨在受理论束缚,但据信将沸点低于式I、II、或III的化合物(特别是1230xa、1230xf、或240db)的至少一种有机化合物共给送可以有利于起始化合物的汽化,因为混合物的泡点低于起始化合物并且可帮助避免或至少减少起始试剂低聚物和/或聚合物的形成。

[0043] 本文所述的汽化器涉及设计用于将化学化合物由液体形式转化成蒸气形式的热交换器。通常,加热介质为蒸汽,并因此蒸汽汽化器是优选的。汽化器优选(但非排他地)由耐腐蚀材料制成。耐腐蚀材料的非限制性实例包括Hastelloy、Nickel、Incoloy、Inconel、Monel和含氟聚合物衬料。

[0044] 在某些实施方案中,液体1230xa、HF和共进料的一种或多种被连续给送至蒸汽汽化器。蒸汽压力可以在30至250 psig、优选100 - 200 psig和甚至更优选140 - 160 psig

的广范围内变化。HF与HCO-1230xa的摩尔比为1:1至50:1并且优选为约10:1至约20:1。取决于下游反应器的压力,汽化器可在200 psig或更低, 优选100 psig或更低和甚至更优选70 psig或更低的压力下操作。在汽化器的出口处的加工温度固有地由其尺寸和效率以及蒸汽和加工条件确定。

[0045] 在其他实施方案中,液体1230xf、HF和共进料的一种或多种被连续给送至蒸汽汽化器。蒸汽压力可以在30至250 psig、优选100 - 200 psig和甚至更优选140 - 160 psig的广范围内变化。HF与HCO-1230xf的摩尔比为1:1至50:1并且优选为约10:1至约20:1。取决于下游反应器的压力,汽化器可在200 psig或更低, 优选100 psig或更低和甚至更优选70 psig或更低的压力下操作。在汽化器的出口处的加工温度固有地由其尺寸和效率以及蒸汽和加工条件确定。

[0046] 在又进一步实施方案中,液体240db、HF和共进料的一种或多种被连续给送至蒸汽汽化器。蒸汽压力可以在30至250 psig、优选100至200 psig和甚至更优选140至160 psig的广范围内变化。HF与240db的摩尔比为1:1至50:1并且优选为约10:1至约20:1。取决于下游反应器的压力,汽化器可在200 psig或更低, 优选100 psig或更低和甚至更优选70 psig或更低的压力下操作。在汽化器的出口处的加工温度固有地由其尺寸和效率以及蒸汽和加工条件确定。

[0047] 在任何上述实施方案中,汽化混合物随后被给送至装填有氟化的氧化铬催化剂的氟化反应器中以将起始物质转化为1233xf。氟化反应可以在约150°C至约400°C (优选约180°C至约300°C) 的温度和在约0 psig至约200 psig、优选约0 psig至约100 psig和甚至更优选0 psig至70 psig的压力下进行。有机进料与催化剂的接触时间可能范围在约1秒至约60秒,但可以使用更长或更短的时间。

[0048] 优选进行氟化反应以获得约50%或优选约90%或更高的转化率。通过所消耗反应物的摩尔数除以给送至反应器的反应物的摩尔数再乘以100来计算转化率。获得的1233xf 的选择度优选为约60%或更高并且更优选约80%或更高。选择度通过形成的产物(1233xf)的摩尔数除以所消耗反应物的摩尔数来计算。

[0049] 反应的第一步可以在适用于蒸汽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如Hastalloy、Nickel、Incoloy、Inconel、Monel和含氟聚合物的腐蚀影响的材料构造。该容器为固定催化剂床或流化床。如果需要,则操作期间在反应器中可采用惰性气体如氮气或氩气。

[0050] 一般来讲,来自氟化反应步骤的流出物(包括多阶段反应器装置中可能存在的任何中间流出物)可以被处理以实现分离和/或其他处理的所需程度。例如,在其中反应器流出物包括1233xf的实施方案中,流出物将一般还包括HCl以及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-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)和未反应的1230xa、1230xf和/或240db中的一种或多种。反应产物的这些组分的一些部分或基本上全部可以经由本领域已知的任何分离或纯化方法如中和和蒸馏从反应混合物中回收。期望的是,未反应起始物质和HF可被完全或部分地再循环以提高所需1233xf的总体产率。形成的1232xf和任何1231也可被再循环。

[0051] 任选地,氯化氢随后从氟化反应的结果中回收。氯化氢通过将其从馏出液中移除的常规蒸馏,进行回收。或者,HCl可以通过使用水或苛性碱洗涤器回收或移除。当使用水提

取器时, HCl 作为水溶液移除。当使用苛性碱洗涤器时, HCl 作为水溶液中的氯化物盐从系统中移除。

[0052] 在用于形成 2,3,3,3-四氟丙-1-烯的方法的第二步骤中, 1233xf 被转化为 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷 (244bb)。在一个实施方案中, 该步骤可以在可由 TFE 或 PFA 衬里的液相反应器中的液相内进行。这种方法可以在约 70-120°C 的温度范围内和约 50-120 psig 下进行。

[0053] 任何液相氟化催化剂可以用于本发明。不完全列表包括路易斯酸、过渡金属卤化物、过渡金属氧化物、第 IVb 族金属卤化物、第 Vb 族金属卤化物、或它们的组合。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、氟化的卤化铬、氟化的氧化铬或它们的组合。液相氟化催化剂的特定非排他性实例为 SbCl_5 、 SbCl_3 、 SbF_5 、 SnCl_4 、 TaCl_5 、 TiCl_4 、 NbCl_5 、 MoCl_6 、 FeCl_3 、 SbCl_5 的氟化物种、 SbCl_3 的氟化物种、 SnCl_4 的氟化物种、 TaCl_5 的氟化物种、 TiCl_4 的氟化物种、 NbCl_5 的氟化物种、 MoCl_6 的氟化物种、 FeCl_3 的氟化物种或它们的组合。五氯化锑是最优选的。

[0054] 如果它们变得失活, 这些催化剂可以容易通过本领域已知的任何方式再生。一种再生该催化剂的合适方法涉及氯流流动穿过该催化剂。例如, 对于每磅液相氟化催化剂, 可将每小时约 0.002 至约 0.2 lb 的氯加入液相反应。此举可以在约 65°C 至约 100°C 的温度下进行例如约 1 至约 2 小时或连续进行。

[0055] 反应的第二步骤不必限于液相反应并且也可以使用蒸汽相反应或液相和蒸汽相的组合来进行, 例如美国公布专利申请第 20070197842 号中公开, 该专利的内容以引用方式并入本文中。为此, 将含 1233xf 进料流预热至约 50°C 至约 400°C 的温度, 并且与催化剂和氟化剂接触。催化剂可以包括用于这种反应的标准蒸汽相药剂并且氟化剂可以包括本领域一般已知那些, 例如但不限于氟化氢。

[0056] 在 1234yf 生产的第三步骤中, 将 244bb 给送至第二蒸汽相反应器 (脱氯化氢反应器) 以脱氯化氢来制备所需产物 2,3,3,3-四氟丙-1-烯 (1234yf)。该反应器含有催化剂, 该催化剂可催化性地将 HCFC-244bb 脱氯化氢以制备 HF0-1234yf。

[0057] 催化剂可以为呈主体或负载形式的金属卤化物、卤化金属氧化物、中性 (或零氧化态) 金属或合金、或活性炭。金属卤化物或金属氧化物催化剂可以包括但不限于单价、二价、和三价金属卤化物、氧化物和它们的混合物/组合, 和更优选地是单价、和二价金属卤化物 and 它们的混合物/组合。组成金属包括但不限于 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 。组成卤素包括但不限于 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 。可用的单价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已知的任何那些卤化处理, 特别是采用 HF 、 F_2 、 HCl 、 Cl_2 、 HBr 、 Br_2 、 HI 和 I_2 作为卤化源的那些卤化处理。

[0058] 当中性 (即零价) 时, 使用金属、合金和它们的混合物。可用的金属包括但不限于 Pd 、 Pt 、 Rh 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Mo 、 Cr 、 Mn 和上述物的组合作为合金或混合物。该催化剂可以被负载或不负载。合金的可用实例包括但不限于 SS 316、Monel 400、Inconel 825、Inconel 600 和 Inconel 625。

[0059] 优选的但非限制性催化剂包括活性炭、不锈钢 (如 SS 316)、奥氏体镍基合金 (如 Inconel 625)、镍、氟化 10% CsCl/MgO 和 10% CsCl/MgF_2 。该反应温度优选为约 300-550°C 并且反应压力可以在约 0-150 psig 之间。反应器流出物可以被给送至苛性碱洗涤器或蒸馏柱

以移除HCl副产物来产生无酸有机产物,所述产物任选地可以使用本领域已知的纯化技术之一或任何组合来经历进一步纯化。

[0060] 在一个实施方案中,有机共进料化合物作为有效量的新鲜进料来提供,即它们可来自来源于多步骤方法的再循环流。

[0061] 在另一个实施方案,有机共进料化合物存在于来源于如美国专利第8.084,653号和美国公布专利申请2009/0240090中所述多步骤方法的一种或多种再循环流中。在该实施方案的实践中,本发明涉及用于制备2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的多步骤方法,其包含a.)以液相向汽化器提供1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)、氟化剂和至少一种有机共进料化合物;b.)将所述1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)、所述氟化剂和所述至少一种有机共进料化合物汽化,以形成汽化混合物;c.)任选地在存在蒸汽相催化剂的情况下,在第一蒸汽相反应器中使所述汽化混合物与式(I)的至少一种化合物接触,以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)和HCl的第一中间组合物,

[0062] $CX_2=CCl-CH_2X$ (I)

[0063] 其中X独立选自F、Cl、Br和I,前提条件是至少一个X不为氟;b.)从所述第一中间组合物中分离所述HCl和所述2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf);

[0064] c.)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)的第二中间组合物;和e.)在第二蒸汽相反应器中将所述2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)的至少一部分脱氯化氢以产生包含2,3,3,3-四氟丙烯的反应产物。在该实施方案的另一个实践中,所述第一中间组合物还包含至少一种有机共进料化合物。在另一个实践中,该方法在步骤b.)中还包含从所述第一中间组合物中分离所述至少一种有机共进料化合物,和将有效量的所述分离的至少一种有机共进料化合物再循环至步骤a.)中的所述汽化器。在该实践的一个实施方案中,所述循环基本上不含244bb和/或245cb,或含有非有效量的这些材料。在另一个实践中,向汽化器提供作为新鲜进料和再循环物的组合的有机共进料化合物。在另一个实践中,该方法包含步骤a.),所述至少一种有机共进料以有效量存在并且因此减少所述汽化器中低聚物和/或聚合物的形成。在另一个实践,所述氟化剂为HF,并且所述任选的蒸汽相催化剂为氧化铬、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、它们的无机盐、它们的氟化衍生物和它们的组合。

[0065] 以下为本发明的实例并且不应解释为限制。

实施例

[0066] 实施例1

[0067] 该实例示出在1230xa的汽化和非挥发性残余物的形成之后共给送1232xf或1233xf以及1230xa和HF的效果。

[0068] 由N₂、HF和有机进料系统、蒸汽汽化器、¾" OD U形过热器(浸入砂浴中)和酸洗涤器组成的系统用于汽化研究。全速的高压(150 psig)蒸汽用于加热该汽化器。通过控制维持在180℃下的U形过热器中的压力,控制处理压力。分别以2.0 lb/h和1.0 lb/h的给料速率,将HF和有机物(1230xa, 10% 1232xf/90% 1230xa, 或10% 1233xf/90% 1230xa)引入蒸

汽化器并随后引入U形过热器。8小时之后,停止混合给料和蒸汽,并且汽化器在氮气流中冷却。在室温下,将蒸汽汽化器中累积的内容物排出并称量。此后,水和二氯甲烷加入排出样品并且进行相分离。分离的有机相的馏份经受非挥发性残余物(NVR)测定。如表1所示,除了20 psig压力点和所有压力中NVR的总量,1232xf或1233xf的共给送显著减少蒸汽汽化器中的积累作用。

[0069] 表1

系统	总进料有机物中排出有机物百分比			总残余物		
	20 psig	70 psig	100 psig	20 psig	70 psig	100 psig
1230xa/HF	2.8	11.6	10.5	6964	5223	8771
10%1232xf-90%1230xa/HF	3.7	3.4	3.4	3502	1790	1546
10%1233xf-90%1230xa/HF	3.6	2.6	3.0	1524	1106	1386

[0071] 实施例2

[0072] 该实例中所用1230xa含有5 ppm 二异丙胺。将10重量%1233xf-90重量%1230xa的混合物制作为给料。将6.5 L预氟化氧化铬催化剂加载到4英寸Mone1 400反应器中。该反应器在氮气流中加热至约180℃。随后以1.9 lb/h的流速开始无水HF给送。在以1.1 lb/h的流速通过Mol Sieve 3A柱之后,有机进料与HF进料组合。将混合HF和有机进料引入用于汽化的汽化器并随后引入用于反应的反应器。一旦反应被引发,反应温度(热点温度)就增至约200℃。反应器压力设定为70 psig。在反应期间,定期从产物料流中提取样品并且通过GC和GC-MS分析。结果表明在持续约300小时的反应研究时间段内,1230xa转化率为几乎100%并且对1233xf、1232xf、244bb的平均选择性分别为约97.9%、0.3%和1.5%。

[0073] 本发明可以包括以下实施方案:

[0074] 1. 一种用于减少起始试剂的聚合的方法,该方法包含:

[0075] 提供液相组合物,所述液相组合物包含式I、II和/或III的化合物

[0076] $CX_2=CCl-CH_2X$ (式I)

[0077] $CX_3-CCl=CH_2$ (式II)

[0078] $CX_3-CHCl-CH_2X$ (式III)

[0079] 和除式I、II、和/或III的所述化合物之外的一种或多种共进料化合物,其中X独立选自F、Cl、Br和I,前提条件是至少一个X不是氟;和

[0080] 加热所述起始组合物以形成蒸汽相组合物。

[0081] 2. 根据方案1所述的方法,其中所述液相组合物还包含氟化氢。

[0082] 3. 根据方案1所述的方法,其中所述有机共进料化合物的沸点低于式I、II、和/或III的化合物。

[0083] 4. 根据方案3所述的方法,其中所述有机共进料化合物为卤代烃或卤代烯烃。

[0084] 5. 根据方案1所述的方法,其中所述有机共进料化合物选自三氯氟丙烯(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-氯代-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)、二氟甲烷(HFC-32)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、三氟乙烷(HFC-143)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)和它们的组合。

[0085] 6. 根据方案1所述的方法,其中有机共进料化合物的有效量在约0.1至约99.9重量%之间。

[0086] 7. 根据方案1所述的方法,其中有机共进料化合物的有效量在约1至约50重量%之间。

[0087] 8. 根据方案1所述的方法,其中有机共进料化合物的有效量在约3至约30重量%之间。

[0088] 9. 根据方案1所述的方法,其中有机共进料化合物的有效量在约5至约15重量%之间。

[0089] 10. 一种制备2-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法,包含:

[0090] 以液相提供起始组合物,所述起始组合物包含式I、II、和/或III的至少一种化合物:

[0091] $CX_2=CCl-CH_2X$ (式I)

[0092] $CX_3-CCl=CH_2$ (式II)

[0093] $CX_3-CHCl-CH_2X$ (式III)

[0094] 其中X独立选自F、Cl、Br和I,前提条件是至少一个X不是氟;

[0095] 汽化所述起始组合物与除式I、II、和/或III的所述化合物之外的有效量的一种或多种有机共进料化合物,以形成蒸汽相组合物;和

[0096] 使所述汽化起始组合物与氟化剂接触以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的最终组合物。

[0097] 11. 根据方案10所述的方法,其中所述有机共进料化合物的沸点低于式I、II、和/或III的化合物。

[0098] 12. 根据方案11所述的方法,其中所述有机共进料化合物为卤代烃或卤代烯烃。

[0099] 13. 根据方案10所述的方法,其中所述有机共进料化合物选自三氯氟丙烯(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-氯代-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)、二氟甲烷(HFC-32)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、三氟乙烷(HFC-143)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)和它们的组合。

[0100] 14. 根据方案10所述的方法,其中有机共进料化合物的有效量在约0.1至约99.9重量%之间。

[0101] 15. 根据方案10所述的方法,其中有机共进料化合物的有效量在约1至约50重量%之间。

[0102] 16. 根据方案10所述的方法,其中有机共进料化合物的有效量在约3至约30重量%之间。

[0103] 17. 根据方案10所述的方法,其中有机共进料化合物的有效量在约5至约15重量%

之间。

[0104] 18. 根据方案10所述的方法,其中式I、II、或III中的至少一种化合物为包含至少一个X为氯的化合物。

[0105] 19. 根据方案10所述的方法,其中式I、II、或III中的至少一种化合物为其中所有X为氯的化合物。

[0106] 20. 根据方案10所述的方法,其中所述式I的至少一种化合物包含1,1,2,3-四氯丙烯。

[0107] 21. 根据方案10所述的方法,其中所述式II的至少一种化合物包含2,3,3,3-四氯丙烯。

[0108] 22. 根据方案10所述的方法,其中所述式III的至少一种化合物包含1,1,1,2,3-五氯丙烷。

[0109] 23. 根据方案10所述的方法,其中所述起始组合物与氟化剂的接触发生在蒸汽相中。

[0110] 24. 根据方案10所述的方法,其中所述接触步骤在存在催化剂的情况下发生。

[0111] 25. 根据方案24所述的方法,其中所述催化剂为蒸汽相催化剂。

[0112] 26. 根据方案25所述的方法,其中所述蒸汽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、它们的无机盐、它们的氟化衍生物和它们的组合。

[0113] 27. 根据方案25所述的方法,其中所述催化剂包含氧化铬。

[0114] 28. 根据方案25所述的方法,其中所述催化剂包含 Cr_2O_3 。

[0115] 29. 一种用于制备2,3,3,3-四氟丙-1-烯的方法,其包含:

[0116] a. 提供包含式I、II、和/或III的化合物的起始组合物:

[0117] $\text{CX}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (式I)

[0118] $\text{CX}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$ (式II)

[0119] $\text{CX}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (式III)

[0120] 其中X独立选自F、Cl、Br和I,前提条件是至少一个X不是氟;

[0121] b. 汽化所述起始组合物与除式I、II、和/或III的所述化合物之外的有效量的一种或多种有机共进料化合物;

[0122] c. 使所述汽化起始组合物与第一氟化剂接触以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯的第一中间组合物;

[0123] c. 使所述第一中间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组合物;和

[0124] d. 使所述2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的至少一部分脱氯化氢以产生包含2,3,3,3-四氟丙-1-烯的反应产物。

[0125] 30. 一种用于制备2,3,3,3-四氟丙烯(1234yf)的多步骤方法,其包含:

[0126] a.) 向汽化器以液相提供1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)、氟化剂和

[0127] 至少一种有机共进料化合物;

[0128] b.) 汽化所述1,1,2,3-四氯丙烯(1230xa)、所述氟化剂和所述至少

[0129] 一种有机共进料化合物以形成汽化混合物；

[0130] c.) 任选地在蒸汽相催化剂的存在下,在第一蒸汽相反应器中使所述汽化混合物与式I的至少一种化合物接触以产生包含2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)和HCl的第一中间组合物,

[0131] $CX_2=CCl-CH_2X$ (I)

[0132] 其中X独立选自F、Cl、Br和I,前提条件是至少一个X不为氟;

[0133] b.) 从所述第一中间组合物中分离所述HCl和所述2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)的至少一部分;

[0134] c.) 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)的第二中间组合物;和

[0135] e). 在第二蒸汽相反应器中使所述2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(244bb)的至少一部分脱氯化氢以产生包含2,3,3,3-四氟丙烯的反应产物。

[0136] 31. 根据方案30所述的方法,其中所述第一中间组合物还包含至少一种有机共进料化合物。

[0137] 32. 根据方案31所述的方法,其在步骤b.)中还包含从所述第一中间组合物中分离所述至少一种有机共进料化合物,和将有效量的所述分离的至少一种有机共进料化合物再循环至步骤a.)中的所述汽化器。

[0138] 33. 根据方案30所述的方法,其中在步骤a.)中,所述至少一种有机共进料以有效量存在并因此在所述汽化器中减少低聚物和/或聚合物的形成。

[0139] 34. 根据方案30所述的方法,其中所述氟化剂为HF,并且所述任选的蒸汽相催化剂为氧化铬、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、它们的无机盐、它们的氟化衍生物和它们的组合。