



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103108851 B

(45) 授权公告日 2015.02.18

(21) 申请号 201180044988.6

(22) 申请日 2011.10.27

(30) 优先权数据

61/407,158 2010.10.27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.03.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/075365 2011.10.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/057367 EN 2012.05.03

(73) 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 高桥一博 小松雄三 上田明纪

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

C07C 17/20(2006.01)

C07C 17/25(2006.01)

C07C 21/18(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101687731 A, 2010.03.31, 说明书第 2-3 页, 实施例 1-2.

CN 101597209 A, 2009.12.09, 说明书第 4 页.

US 2009/0030247 A1, 2009.01.29, 说明书第 1-7 页.

WO 2009/140563 A1, 2009.11.19, 说明书第 1-15 页.

审查员 李敏

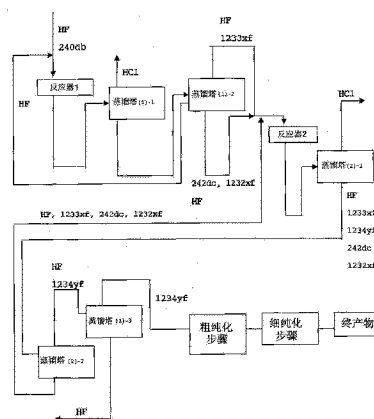
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法, 该方法包括: (1) 第一反应步骤, 在没有催化剂的情况下, 在加热的同时使氟化氢与选自以下化合物中的至少一种含氯化合物在气相状态下进行反应: 由通式(1) $CCl_xCHClCH_2Cl$ 表示且式中的各个 X 相同或不同并为 Cl 或 F 的氯丙烷、由通式(2) $CClY_2CCl=CH_2$ 表示且式中的各个 Y 相同或不同并为 Cl 或 F 的氯丙烯、以及由通式(3) $CZ_2=CClCH_2Cl$ 表示且式中的各个 Z 相同或不同并为 Cl 或 F 的氯丙烯; 以及(2) 第二反应步骤, 在氟化催化剂的存在下, 在加热的同时使氟化氢与在第一反应步骤中得到的反应产物在气相状态下进行反应。根据本发明的方法, 可以以高选择性得到 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234yf), 且可以抑制催化剂的劣化。



CN 103108851 B

1. 一种制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法, 所述方法包括:

(1) 第一反应步骤, 在没有催化剂的情况下, 在加热的同时使氟化氢与选自下列化合物中的至少一种含氯化合物在气相状态下进行反应: 由通式 (1) $CClX_2CHClCH_2Cl$ 表示且式中的各个 X 相同或不同并且是 Cl 或 F 的氯丙烷; 由通式 (2) $CClY_2CCl = CH_2$ 表示且式中的各个 Y 相同或不同并且为 Cl 或 F 的氯丙烯; 和由通式 (3) $CZ_2 = CClCH_2Cl$ 表示且式中的各个 Z 相同或不同并且为 Cl 或 F 的氯丙烯; 以及

(2) 第二反应步骤, 在氟化催化剂的存在下, 在加热的同时使在所述第一反应步骤中得到的反应产物与氟化氢在气相状态下进行反应。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述第一反应步骤中的反应温度为 250 ~ 600°C, 且所述第二反应步骤中的反应温度为 200 ~ 500°C。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 相对于每摩尔用作起始原料的所述含氯化合物, 所述第一反应步骤中的氟化氢的量为 1 ~ 100 摩尔, 相对于每摩尔用作所述第一反应步骤中的起始原料的所述含氯化合物, 所述第二反应步骤中的氟化氢的量为 1 ~ 50 摩尔。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 在所述第二反应步骤中使用的所述氟化催化剂是选自铬氧化物、铬氟氧化物、铝氟氧化物和金属氟化物中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 在从所述第一反应步骤中获得的反应产物中去除氯化氢之后, 反应产物被用作所述第二反应步骤中的起始原料。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 在使由所述第一反应步骤获得的反应产物中的氟化氢的含量降低之后, 反应产物被用作所述第二反应步骤中的起始原料。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 所述第二反应步骤使用选自下列化合物中的至少一种含氯化合物作为起始原料: 由通式 (4) $CClX_2CHClCH_2Cl$ 表示且式中的至少一个 X 为 F 的氯丙烷、由通式 (5) $CClY_2CCl = CH_2$ 表示且式中的至少一个 Y 为 F 的氯丙烯、以及由通式 (6) $CZ_2 = CClCH_2Cl$ 表示且式中的至少一个 Z 为 F 的氯丙烯,

所述含氯化合物包含在由所述第一反应步骤得到的反应产物中。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 所述第二反应步骤使用至少一种选自 $CF_2ClCHClCH_2Cl$ (HCFC-242dc) 和 $CF_2ClCCl = CH_2$ (HCF0-1232xf) 的含氯化合物作为起始原料,

所述含氯化合物包含在由所述第一反应步骤得到的反应产物中。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 所述第一反应步骤在由含有 30 重量%或更多的镍的合金制成的反应器中进行。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中, 所述含有 30 重量%或更多的镍的合金是选自 Hastelloy 合金、Inconel 合金、Monel 合金和 Incoloy 合金中的至少一种。

制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法。

背景技术

[0002] 可选的制冷剂例如 HFC-125 (C_2HF_5) 和 HFC-32 (CH_2F_2) 已经被广泛用作导致臭氧层消耗的 CFC、HCFC 等的重要替代品。然而, 这些可选制冷剂是潜在的全球变暖性物质, 因此引起对于这些制冷剂扩散将增进全球变暖的担忧。作为预防措施, 这些制冷剂在使用后被回收。然而, 不可能完全回收制冷剂。此外, 不能忽略这些制冷剂由于泄漏等引起的扩散。已经研究了使用 CO_2 或烃类物质作为可选制冷剂。但是, 因为 CO_2 制冷剂效率低且使用这类制冷剂的装置不可避免地较为大型, CO_2 制冷剂在总体的减少温室气体排放包括能量消耗的层面上存在很多问题。而且, 烃类物质因其可燃性高而呈现安全性问题。

[0003] 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf, $CF_3CF = CH_2$), 作为全球变暖潜能低的烯类 HFC, 近来已经作为解决上述问题的材料而引起关注。单独使用或与其他物质例如氢氟烃、氢氟烯烃和氢氟氯烯烃组合使用的 HF0-1234yf, 被期望可用作制冷剂, 并且还用作发泡剂、推进剂、灭火剂等。

[0004] 已经公开了一些制备 HF0-1234yf 的方法。在大多数方法中, 用作起始原料的氢卤代丙烷 (例如氢氯代丙烷) 或氢卤代丙烯 (例如氢氯代丙烯) 通过氟化氢被氟化, 以最终制备 HF0-1234yf。

[0005] 例如, 以下列出的专利文献 1 公开一种方法, 其中通过将卤烷烃或卤烯烃作为起始原料用 HF 进行氟化、进行脱氯化氢等, 经氢氯代氟代烷烃或氢氯代氟代烯烃来制备 HF0-1234yf。

[0006] 以下列出的专利文献 2 公开一种方法, 其中通过在催化剂的存在下将氢氯代丙烷、氢氯代氟代丙烷等作为起始原料用 HF 进行氟化, 经由氢氯代氟代烷烃、氢氯代氟代烯烃等来制备 HF0-1234yf。

[0007] 此外, 以下列出的专利文献 3 公开一种制备 HF0-1234yf 的整合方法, 其使用 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷 (HCC-240db) 作为起始原料, 用 HF 使起始原料氟化以制备 HCF0-1233xf, 之后将 HF 添加至由此得到的 HCF0-1233xf 以制备 HCFC-244bb, 之后进行脱氯化氢。

[0008] 所有这些方法使用氢氯烃作为起始原料, 通过多步反应方法来制备 HF0-1234yf。然而, 这些方法都因为使用催化剂而存在成本增加的问题, 并因为形成有很多所需产物 (即, HF0-1234yf) 之外的产物而具有选择性不足的缺陷。此外, 使用多氯化物 (chlorinate) 作为起始原料呈现出另一个问题, 即催化剂活性可能随着反应的进展而劣化。

[0009] 引用列表

[0010] 专利文献

[0011] PTL1 :W02007/079431

[0012] PTL2 :W02008/054781

[0013] PTL3 :日本未审查专利公开第 2009-227675 号

发明内容

[0014] 技术问题

[0015] 本发明基于上述的技术现状而完成,且其主要目的是提供一种能够使用氯丙烷化合物或氯丙烯化合物作为起始原料并适于在工业规模上使用的以良好收率制备 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的制备方法。

[0016] 解决问题的方案

[0017] 本发明的发明者进行深入研究以实现上述目标,且已发现,根据两步反应法,可以改善期望的 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的选择性、可以抑制催化剂劣化、且可以在工业规模上高效制备 HFO-1234yf,在该两步反应法中,在没有催化剂的情况下,在加热的使用由特定通式表示的氯丙烷化合物或氯丙烯化合物作为起始原料与氟化氢在气相状态下进行反应,之后在氟化催化剂的存在下,在加热的使用由该反应得到的产物与氟化氢在气相状态下进行反应。基于这些发现而完成本发明。

[0018] 更具体地,本发明提供以下制备 2,3,3,3-四氟丙烯的方法。

[0019] 项 1. 一种制备 2,3,3,3-四氟丙烯的方法,该方法包括:

[0020] (1) 第一反应步骤,在没有催化剂的情况下,在加热的使用氟化氢与选自下列化合物中的至少一种含氯化合物在气相状态下进行反应:由通式(1) $CClX_2CHClCH_2Cl$ 表示且式中的各个 X 相同或不同并且是 Cl 或 F 的氯丙烷;由通式(2) $CClY_2CCl = CH_2$ 表示且式中的各个 Y 相同或不同并且为 Cl 或 F 的氯丙烯;和由通式(3) $CZ_2 = CClCH_2Cl$ 表示且式中的各个 Z 相同或不同并且为 Cl 或 F 的氯丙烯;以及

[0021] (2) 第二反应步骤,在氟化催化剂的存在下,在加热的使用在第一反应步骤中得到的反应产物与氟化氢在气相状态下进行反应。

[0022] 项 2. 根据项 1 的方法,其中,第一反应步骤中的反应温度为 $250 \sim 600^\circ C$,且第二反应步骤中的反应温度为 $200 \sim 500^\circ C$ 。

[0023] 项 3. 根据项 1 或 2 的方法,其中,相对于每摩尔用作起始原料的含氯化合物,第一反应步骤中的氟化氢的量为 $1 \sim 100$ 摩尔,相对于每摩尔用作第一反应步骤中的起始原料的含氯化合物,第二反应步骤中的氟化氢的量为 $1 \sim 50$ 摩尔。

[0024] 项 4. 根据项 1 ~ 3 中任一项的方法,其中,在第二反应步骤中使用的氟化催化剂是选自铬氧化物、铬氟氧化物、铝氟化物、铝氟氧化物和金属氟化物中的至少一种。

[0025] 项 5. 根据项 1 ~ 4 中任一项的方法,其中,在从由第一反应步骤获得的反应产物中去除氯化氢之后,反应产物被用作第二反应步骤中的起始原料。

[0026] 项 6. 根据项 1 ~ 5 中任一项的方法,其中,在使由第一反应步骤获得的反应产物中的氟化氢的含量降低之后,反应产物被用作第二反应步骤中的起始原料。

[0027] 项 7. 根据项 1 ~ 6 中任一项的方法,其中,第二反应步骤使用选自下列化合物中的至少一种含氯化合物作为起始原料:由通式(4) $CClX_2CHClCH_2Cl$ 表示且式中的至少一个 X 为 F 的氯丙烷、由通式(5) $CClY_2CCl = CH_2$ 表示且式中的至少一个 Y 为 F 的氯丙烯、以及由通式(6) $CZ_2 = CClCH_2Cl$ 表示且式中的至少一个 Z 为 F 的氯丙烯,

[0028] 含氯化合物包含在由第一反应步骤得到的反应产物中。

[0029] 项 8. 根据项 1 ~ 6 中任一项的方法, 其中, 第二反应步骤使用至少一种选自 $\text{CF}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ (HCF C-242dc) 和 $\text{CF}_2\text{ClCCl} = \text{CH}_2$ (HCF O-1232xf) 的含氯化合物作为起始原料,

[0030] 含氯化合物包含在由第一反应步骤得到的反应产物中。

[0031] 项 9. 根据项 1 ~ 8 中任一项的方法, 其中, 第一反应步骤在由含有 30 重量%或更多的镍的合金制成的反应器中进行。

[0032] 项 10. 根据项 9 的方法, 其中, 含有 30 重量%或更多的镍的合金是选自哈司特镍合金 (Hastelloy)、因科镍合金 (Inconel)、蒙乃尔合金 (Monel) 和因科洛伊合金 (Incoloy) 中的至少一种。

[0033] 下面具体描述本发明的制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法。

[0034] (1) 起始化合物

[0035] 在本发明中, 选自下列化合物中的至少一种含氯化合物: 由通式 (1) $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 表示且式中的各个 X 相同或不同并且是 Cl 或 F 的氯丙烷; 由通式 (2) $\text{CClY}_2\text{CCl} = \text{CH}_2$ 表示且式中的各个 Y 相同或不同并且为 Cl 或 F 的氯丙烯; 和由通式 (3) $\text{CZ}_2 = \text{CClCH}_2\text{Cl}$ 表示且式中的各个 Z 相同或不同并且为 Cl 或 F 的氯丙烯被用作起始化合物。与在单步反应法中进行氟化反应的情况相比, 当这些含氯化合物被用作起始原料并根据以下描述的条件在两步反应法中与氟化氢反应时, 可以以高选择性获得期望的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF O-1234yf)。

[0036] 在起始化合物中, 由通式 (1) $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 表示的氯丙烷的具体实例包括 $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCC-240db, bp. 179 °C /760mmHg, 51 ~ 53 °C /3mmHg)、 $\text{CFCl}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCF C-241db, bp. 157 °C)、 $\text{CF}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ (HCF C-242dc, bp. 113 ~ 114 °C) 等。由通式 (2) $\text{CClY}_2\text{CCl} = \text{CH}_2$ 表示的氯丙烯的具体实例包括 $\text{CCl}_3\text{CCl} = \text{CH}_2$ (HCO-1230xf, bp. 128 °C)、 $\text{CFCl}_2\text{CCl} = \text{CH}_2$ (HCF O-1231xf, bp. 98.5 ~ 99 °C)、 $\text{CF}_2\text{ClCCl} = \text{CH}_2$ (HCF O-1232xf, bp. 57 ~ 58 °C) 等。由通式 (3) $\text{CZ}_2 = \text{CClCH}_2\text{Cl}$ 表示的氯丙烯的具体实例包括 $\text{CCl}_2 = \text{CClCH}_2\text{Cl}$ (HCO-1230xa, bp. 138 °C)、 $\text{CFCl} = \text{CClCH}_2\text{Cl}$ (HCF O-1231xb)、 $\text{CF}_2 = \text{CClCH}_2\text{Cl}$ (HCF O-1232xc) 等。

[0037] 在这些起始化合物中, HCC-240db ($\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷))、HCO-1230xf ($\text{CCl}_3\text{CCl} = \text{CH}_2$ (2, 3, 3, 3- 四氯丙烯))、以及 HCO-1230xa ($\text{CCl}_2 = \text{CClCH}_2\text{Cl}$ (1, 1, 2, 3- 四氯丙烯)) 是特别有利的起始化合物因为它们容易可得并且价廉。

[0038] 在本发明中, 起始化合物可以单独使用或与两种或更多种组合使用。

[0039] (2) 制备方法

[0040] 在本发明中, 有必要采用两步反应法, 其包括: 在没有催化剂的情况下, 在加热的同时使至少一种上述的起始化合物与氟化氢在气相状态下进行反应的第一反应步骤; 以及在氟化催化剂的存在下, 在加热的同时使在第一反应步骤中得到的反应产物与氟化氢在气相状态下进行反应的第二步骤。该两步反应法的使用能改善期望的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF O-1234yf) 的选择性, 并还能抑制在氟化工序中使用的催化剂的劣化。

[0041] 下面将对各个反应步骤进行详细说明。

[0042] (i) 第一反应步骤

[0043] 在第一反应步骤中,在没有催化剂的情况下,在加热的同时使至少一种以上的起始化合物与氟化氢在气相状态下进行反应。

[0044] 在第一反应步骤中,在这样的条件下起始化合物与氟化氢的反应得到含有 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf)的产物,其中 HCF0-1233xf 是 2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)的中间体。

[0045] 第一反应步骤要求在没有催化剂的情况下起始化合物与氟化氢在气相状态下进行反应。只要起始化合物与氟化氢在后述的反应温度范围内在气相状态下相互接触,供应时的起始化合物可以是液体形式。例如,当起始化合物在常温常压下为液体时,使用蒸馏器(蒸发区)来蒸发起始化合物,使其流经预热区,然后其被供应到混合区,在该混合区中起始化合物与无水氟化氢接触,从而反应可以在气相状态下进行。也可以通过向反应器供应液相的起始化合物并在化合物进入反应温度范围时使化合物蒸发以与氟化氢反应,从而进行反应。对于在反应温度范围中使起始化合物蒸发的方法没有具体限定。可以通过,例如在反应管中填充表现出极佳的导热性、在本发明的反应中不发挥催化活性且对于氟化氢稳定的材料(例如耐腐蚀性材料的金属件,包括镍珠、铝珠、Hastelloy 合金、Inconel 合金、Monel 合金、Incoloy 合金等),从而使反应管内的温度分布均匀;将反应管加热至不低于起始化合物的蒸发温度;并将液相的起始化合物供应到其中,以此将起始化合物蒸发为气相。

[0046] 一般可以将气相的氟化氢与起始化合物一起供应到反应器中。相对于每摩尔的上述起始化合物,所供应的氟化氢的量一般为约 1~约 100 摩尔,优选为约 5~约 50 摩尔,更优选为约 15~约 25 摩尔。通过将用量设定在该范围内,起始化合物的转化率以及可作为 2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)的中间体的组分例如 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf)的选择性可以被保持在期望的范围内。

[0047] 可以将起始化合物原样供应至反应器,或者可以用惰性气体例如氮、氩或氦稀释之后供应至反应器。

[0048] 在第一反应步骤中使用的反应器的形式没有具体限定。可用的反应器的实例包括管状绝热反应器,或装配有改善氟化氢与起始原料之间的气相混合状态的多孔或无孔金属或介质的绝热反应器。还可用的是多管式反应器等,其中使用热媒来冷却反应器并使反应器内的温度分布均匀。当在使用内径小的反应管以改善传热效率的方法中使用管状反应器时,例如优选调整起始化合物的流量与反应管的内径的关系,以达到高的线速度和大的加热区域。

[0049] 优选反应器由含有 30 重量%或更高的镍的合金制成。更具体地,优选使用由耐受氟化氢的腐蚀作用的材料例如 Hastelloy 合金、Inconel 合金、Monel 合金和 Incoloy 合金形成的反应器。

[0050] 在第一反应步骤中,反应温度,即反应器中的温度,为约 250℃~约 600℃,优选为约 300℃~约 500℃,更优选为约 350℃~约 450℃。如果反应温度高于该范围,可作为 2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)的中间体的组分例如 HCF0-1233xf 的选择性会不合希望地降低。如果反应温度低于该范围,则起始化合物的转化率会不合希望地降低。

[0051] 反应过程中的压力没有具体限定,只要起始化合物和氟化氢可以以气相的形式存在,且反应可以在常压、增压或减压下进行。更具体地,第一反应步骤可以在减压或大气压(0.1MPa)下进行。这个步骤也可以在起始原料不变成液相的增压下进行。

[0052] 反应时间没有具体限定。然而,一般可将由 V/F_0 表示的停留时间调节至约 1 ~ 约 10 秒的范围。 V/F_0 是气相反应空间 $V(\text{cc})$ 与供应至反应体系的起始原料气体(起始化合物、氟化氢和惰性气体)的总流量 F_0 (在 0°C 、 0.1MPa 下的流量: $\text{cc}/\text{秒}$)之间的比率。

[0053] 在上述反应条件下,可以在反应器出口处得到包含 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf)的反应产物。

[0054] (ii) 第二反应步骤

[0055] 在第二反应步骤中,将在第一反应步骤中得到的产物用作将在氟化催化剂的存在下在加热的同时与氟化氢在气相状态下进行反应的起始原料。

[0056] 在第一反应步骤中得到的产物包含作为主要组分的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233xf),还包含选自下列化合物中的至少一种含氯化合物:由通式 (4) $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 表示且式中的至少一个 X 为 F 的氯丙烷、由通式 (5) $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ 表示且式中的至少一个 Y 为 F 的氯丙烯、以及由通式 (6) $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 表示且式中的至少一个 Z 为 F 的氯丙烯。更具体地,反应产物也包含氯丙烷化合物或氯丙烯化合物,例如 1,2,3-三氯-1,1-二氟丙烷(HCFC-242dc)和 2,3-二氯-3,3-二氟丙烯(HCF0-1232xf)。当将包含氯丙烷化合物、氯丙烯化合物等的产物原样用作起始原料并在第二反应步骤中在氟化催化剂的存在下与氟化氢反应时,不仅 HCF0-1233xf 而且产物中所含的成分比如 HCFC-242dc 和 HCF0-1232xf 可以被转化成 2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。结果,可以以高选择性得到期望的 HF0-1234yf 。尤其是,在本发明中,优选 HCFC-242dc 和 HCF0-1232xf 中的至少一种与 HCF0-1233xf 一起被用作第二反应步骤中的起始原料。

[0057] 而且,与通过单步氟化反应来制备 HF0-1234yf 的情况相比,因为氟化催化剂仅在第二反应步骤中使用,相对于 HF0-1234yf 的产量,催化剂劣化被显著抑制。这样确保在经济上优良的制备方法。

[0058] 相反,不利的是仅从在第一反应步骤得到的产物中分离 HCF0-1233xf 并用在用于合成 HF0-1234yf 的反应中,而其他组分,例如氯丙烷化合物和氯丙烯化合物被循环用作第一反应步骤中的起始原料,因为第一反应步骤中的 HCF0-1233xf 的选择性会不合希望地降低,导致 HF0-1234yf 的整体选择性降低。

[0059] 作为在第二反应步骤中使用的氟化催化剂,可以使用已知的对与氟化氢进行的氟化反应有活性的催化剂。例如,可以使用金属氧化物或金属氟氧化物,例如铬氧化物、铬氟氧化物、铝氟化物和铝氟氧化物。除这些催化剂外,也可以使用金属氟化物,例如 MgF_2 、 TaF_5 和 SbF_5 。

[0060] 在这些催化剂中,对例如铬氧化物没有具体限定。例如,优选使用由组成式 CrO_m 表示的铬氧化物,其中优选 $1.5 < m < 3$,更优选 $2 < m < 2.75$,还更优选 $2 < m < 2.3$ 。可以使用粉末、球状等形式的任何铬氧化物催化剂,只要它们适用于反应。具体而言,优选球状的催化剂。可以例如通过在日本未审查专利公开第 H5-146680 号中公开的方法来制备上述铬氧化物催化剂。

[0061] 此外,可以通过在日本未审查专利公开第 H5-146680 号中公开的方法来制备氟化的铬氧化物。例如,可以通过使用氟化氢对由上述方法得到的铬氧化物进行氟化(HF 处理),从而进行制备。

[0062] 氟化的程度没有具体限定。例如,可以适当地使用氟含量为约 10 ~ 约 45wt% 的氟

化的铬氧化物。

[0063] 此外,在日本未审查专利公开第 H11-171806 号中公开的铬类催化剂也可以用作铬氧化物催化剂或氟化的铬氧化物催化剂。铬类催化剂为无定形态并包含铬化合物作为主要组分,其中该铬化合物含有至少一种选自铟、镓、钴、镍、锌和铝的金属元素。铬化合物中的铬的平均价数不低于 +3.5 且不高于 +5.0。

[0064] 上述的氟化催化剂可以承载在例如氧化铝和活性碳的载体上进行使用。

[0065] 用作起始原料的无水氟化氢一般可以以气相的形式与在第一反应步骤中得到的反应产物一起被供应至反应器。可以基于用作第一反应步骤中的起始原料的至少一种含氯化合物的量,来确定第二反应步骤中氟化氢的供应量,该含氯化合物选自:由通式 (1) $CClX_2CHClCH_2Cl$ 表示的氯丙烷、由通式 (2) $CClY_2CCl=CH_2$ 表示的氯丙烯、以及由通式 (3) $CZ_2=CClCH_2Cl$ 表示的氯丙烯。具体地,相对于每摩尔的所述至少一种含氯化合物,氟化氢的量为约 1 ~ 约 50 摩尔,优选为约 5 ~ 约 30 摩尔,更优选为约 7 ~ 约 15 摩尔。优选第二反应步骤中的氟化氢供应量在上述范围内并小于在第一反应步骤中实际供应的氟化氢的量。

[0066] 当包含在从第一反应步骤得到的反应产物中的氟化氢的含量在上述范围内时,可以通过仅使用反应产物来进行第二反应步骤中的氟化反应而不添加额外的氟化氢。当包含在从第一反应步骤得到的反应产物中的氟化氢的含量大于上述范围时,在通过例如蒸馏的方法使其中所包含的氟化氢的量降低之后,反应产物可以用作第二反应步骤中的起始原料。

[0067] 可以在氟化催化剂的存在下,通过使用在上述范围内的无水氟化氢来将 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf) 的选择性保持在期望的范围内。

[0068] 为长时间保持催化剂的活性,氧气可以被上述起始原料带入而被供应至反应器(尤其是在第二反应步骤中)。在这种情况下,相对于每摩尔作为第一反应步骤的起始原料而供应的含氯化合物,氧气的供应量可以为约 0.01 ~ 约 0.3 摩尔。

[0069] 在第二反应步骤中使用的反应器的形式没有具体限定。可用的反应器的实例包括装配有催化剂的绝热反应器以及其中使用热媒来冷却反应器的多管式反应器。如在第一反应步骤中一样,优选使用由耐受氟化氢的腐蚀作用的材料例如 Hastelloy 合金、Inconel 合金和 Monel 合金形成的反应器。

[0070] 在第二反应步骤中,反应温度,即反应器中的温度,为约 200 °C ~ 约 500 °C,优选为约 300 °C ~ 约 450 °C,更优选为约 350 °C ~ 约 400 °C。如果反应温度高于该范围,则 HF0-1234yf 的选择性不合希望地降低。如果反应温度低于该范围,则起始化合物的转化率不合希望地降低。具体地,优选第二反应步骤中的反应温度在上述范围内并且低于第一反应步骤的温度。

[0071] 反应过程中的压力没有具体限定,反应可以在常压或增压下进行。更具体地,本发明中的反应可以在大气压 (0.1MPa) 下进行,且也可以在高达约 1.0MPa 的增压下进行。

[0072] 反应时间没有具体限定。然而,由 W/F_0 表示的接触时间可以被大体调整为在约 5 ~ 约 20g · 秒 / cc 的范围内。 W/F_0 是催化剂的填充量 $W(g)$ 与在第二反应步骤中供应至反应器的起始原料气体的总流量 (包含在第一反应步骤中的产物与 HF 的总量) F_0 (在 0 °C、1atm 下的流量 :cc/ 秒) 的比值。

[0073] 在第二反应步骤中,可以在第二反应步骤中原样供应在第一反应步骤中得到的产

物,但是优选在除去其中所含有的氯化氢之后进行供应。由此,可以对降低因处理对于第二反应步骤不必要的氯化氢而引起的能量损耗以及提高 HF0-1234yf 的选择性的效果进行预期。用于从在第一反应步骤得到的产物中去除氯化氢的方法没有具体限定。例如,可以通过蒸馏而容易地将氯化氢作为塔顶产物去除。

[0074] 如上所述,当在第一反应步骤中得到的产物包含高于第二反应步骤所需量的氟化氢时,可以在从由第一反应步骤得到的产物中去除过量的氟化氢之后将其供应至第二反应步骤的反应器,以减少氟化氢的含量。用于去除氟化氢的方法也没有具体限定。例如,根据通过蒸馏分离氟化氢的方法或通过液-液分离来提取基本上由氟化氢组成的相的方法,产物中所含有的氟化氢的含量可以经简单方法而降低。

[0075] (3) 反应产物:

[0076] 根据上述包括两步反应步骤的方法,可以在第二反应步骤中在反应器出口处以高选择性得到包含期望的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf) 的反应产物。可以通过蒸馏等对所得的 HF0-1234yf 进行纯化和收集。

[0077] 在本发明的制备方法中,反应产物不仅包含 HF0-1234yf 还包含其他组分例如氯化氢、未反应的氟化氢和 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CH}_2$ (HCF0-1233xf)。除这些组分外,反应产物可以包含氯代氟代丙烷化合物、氯代氟代丙烯化合物等,例如 $\text{CFC}_1\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-241db)、 $\text{CFC}_1\text{CH}_2\text{CCl} = \text{CH}_2$ (HCF0-1231xf)、 $\text{CF}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-242dc)、 $\text{CF}_2\text{ClCCl} = \text{CH}_2$ (HCF0-1232xf)、和 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-243db)。根据所使用的起始原料类型或反应条件,这些化合物被制备成 HF0-1234yf 的前体,并且可以作为第一反应步骤或第二反应步骤中的起始原料而被重新利用。具体地,当 HCF0-1233xf、HCF0-1232xf 或 HCFC-242dc 被重新利用作为第二反应步骤的起始原料时,可以以高选择性得到期望的 HF0-1234yf。

[0078] 图 1 是示出本发明方法的一个实施方式的流程图,其是包括根据本发明方法的 HF0-1234yf 制备步骤以及之后的纯化步骤的方法。

[0079] 在图 1 所示的方法中,将 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷 (HCC-240db) 用作起始原料并与氟化氢一起供应至反应器 (1),以在没有催化剂的情况下进行第一反应步骤的反应。从反应器 (1) 得到的产物被运送至蒸馏塔 (1)-1 以将氯化氢作为塔顶产物去除。之后,其他组分被运送至蒸馏塔 (1)-2,以将过量氟化氢作为塔底产物去除,之后将剩余物供应至反应器 (2)。在蒸馏塔 (1)-2 中分离出来的氟化氢可以通过将其运送至反应器 (1) 而进行再循环,重新用作起始原料。

[0080] 在反应器 (2) 中,从第一反应步骤得到的产物与氟化氢在氟化催化剂的存在下进行反应,作为第二反应步骤。在于蒸馏塔 (2)-1 中将氯化氢作为塔顶产物去除之后,从反应器 (2) 得到的产物被运送至蒸馏塔 (2)-2,以去除未反应的产物和副产物,例如氟化氢、HCF0-1233xf、HCFC-242dc 和 HCF0-1232xf,其他组分被运送至蒸馏塔 (2)-3。去除的氟化氢、HCF0-1233xf、HCFC-242dc、HCF0-1232xf 等可以被重新利用而用作反应器 (2) 的起始原料。

[0081] 在蒸馏塔 (2)-3 中,可以通过将塔底产物氟化氢去除而得到期望的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf)。在蒸馏塔 (2)-3 中得到的氟化氢可以被运送至反应器 (1) 并被重新利用作为起始原料。

[0082] 在蒸馏塔 (2)-3 中得到的期望的 HF0-1234yf 可进行进一步的粗纯化步骤和细纯

化步骤以得到最终产物。粗纯化步骤和细纯化步骤的具体方法没有具体限定。例如,可以在步骤中应用水洗、脱水(干燥)、蒸馏、液体分离或其他方法。

[0083] 本发明的有益效果

[0084] 根据本发明的制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法, 可以以高选择性得到 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf), 并可以抑制催化剂劣化。因此, 本发明的方法在作为适用于工业规模的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯制备方法方面是高度有用的。

附图说明

[0085] 图 1 是示出本发明方法的一个实施方式的流程图。

具体实施方式

[0086] 以下给出实施例来更详细地阐述本发明。

[0087] 实施例 1

[0088] (1) 第一反应步骤

[0089] 使用装配有由 Inconel 合金制得的 1/8 英寸温度计保护管 (外径 :0.32cm) 的由 Inconel 合金制成的 1/2 英寸管 (内径 :1.02cm) 作为反应管, 并填充对反应无活性的镍珠 (直径 :3mm)。填充的镍珠床的长度为 19.5cm, 且镍珠填充床的空间容量为 7.5cm³。

[0090] 分别以 2.4cc/min 的速率 (0°C 和 0.1MPa 下的流量) 和 47cc/min 的速率 (0°C 和 0.1MPa 下的流量) 将 1, 1, 1, 2, 3- 五氯丙烷 (HCC-240db) 和无水氟化氢连续地供应至反应管中。将反应管内部温度设定在 400°C, 且反应管内部的压力设定在大气压 (0.1MPa)。

[0091] HF 与 HCC-240db 的摩尔比为 20, 停留时间 (V/Fo), 即镍珠填充床的空间容量 (V) 与 HCC-240db 及 HF 的总流量 (Fo) 的比值, 为 8.0 秒。

[0092] 通过气相色谱对在反应开始 65 小时后从反应器得到的流出物进行分析。HCC-240db 转化率为 100%。下表 1 示出各个组分的选择性。

[0093] [表 1]

[0094]

组分	选择性 (%)
HCFO-1233xf	88
HCFC-242dc	8.1
HCFO-1232xf	2.8
其他	1.1

[0095] (2) 用于除去氯化氢和氟化氢的处理

[0096] 通过蒸馏, 从在第一反应步骤中得到的产物中除去氯化氢, 并且, 进行蒸馏来减少氟化氢的含量。将通常使用的蒸馏塔用于蒸馏以除去 HCl。该塔的理论塔板数为 20, 塔顶压力为 0.7MPa, 塔顶温度为 -42°C, 且塔底温度为 62°C。用于减少 HF 含量的蒸馏塔的理论塔板数为 30, 工作压力为 0.2MPa, 塔顶温度为 47°C, 且塔底温度为 74°C。从蒸馏塔的顶部

提取主要包含 HF 和 HF0-1233xf 的有机物。从塔的底部提取主要包含 HCFC-242dc 的有机物。从塔的中部部位提取 HF。通过气相色谱和使用 NaOH 水溶液进行滴定来分析蒸馏之后的塔顶产物和塔底产物的组成。结果示于以下表 2 中。

[0097] [表 2]

[0098] 蒸馏塔物料平衡表 (material balance) (mol/hr)

[0099]

组分	提供量 (Feed)	塔顶	塔中部	塔底
----	---------------	----	-----	----

[0100]

HF	1.676	0.959	0.699	0.018
HCFO-1233xf	0.084	0.084	微量	微量
HCFC-242dc	0.0077	微量	微量	0.0077
HCFO-1232xf	0.0027	微量	微量	0.0027
其他	0.001	微量	微量	0.001

[0101] (3) 第二反应步骤

[0102] 向内径为 15mm 且长度为 1m 的由 Hastelloy 合金制得的管状反应器, 填充 22g 的通过将铬氧化物进行氟化处理而得到的氟化的铬氧化物催化剂 (氟含量: 约 15.0%)。通过以下过程来制备氟化的铬氧化物催化剂。首先, 将 114g 的 10% 氨水加入到 765g 的 5.7% 硝酸铬水溶液中。在过滤并清洗所得沉淀后, 于 120°C 在空气中干燥 12 小时, 以得到氢氧化铬。使氢氧化铬形成直径 3.0mm 高度 3.0mm 的小球, 并于 400°C 在氮气流中煅烧两小时。将球状的所得铬氧化物填充到由 Hastelloy C 合金制成的反应器中。将温度从 200°C 逐渐升高到 360°C, 加热铬氧化物, 并用稀释 HF 进行氟化, 其中氟化氢经氮稀释至 20vol%。在温度达到 360°C 后, 进一步用 100% HF 使铬氧化物氟化, 以制备氟化的铬氧化物催化剂。

[0103] 将反应管内部的温度设定在 365°C, 将反应管内部的压力设定在大气压 (0.1MPa)。以 118cc/min 的流量 (0°C、0.1MPa 下的流量; 下文也同样) 将无水氟化氢 (HF) 气体供应至反应器中, 以 2.2cc/min 的流量将氧气供应至反应器, 并将此反应条件保持一小时。之后, 以 12.7cc/min 的流量将在上述的氟化氢去除处理中作为塔顶和塔底产物得到的化合物混合物 (HCFO-1233xf : HCFC-242dc : HCFO-1232xf 的摩尔比为 89:8.1:2.9) 供应至反应器。

[0104] 在这点上, 在第二反应步骤中供应至反应器的 HF 与起始原料的摩尔比为 9.3:1。催化剂的填充量 W(g) 与在第二反应步骤中供应至反应器的起始原料气体的总流量 (步骤 (2) 中的塔顶产物与 HF 的总量) Fo (0°C、0.1MPa 下的流量: cc/秒) 的比值 (W/Fo) 为 9.9。

[0105] 通过气相色谱对在反应开始 28 小时之后从反应器得到的流出物进行分析。在第二反应步骤中供应至反应器的 HCFO-1233xf 的转化率为 24%, 且在第二反应步骤中供应至反应器的 HCFC-242dc 和 HCFO-1232xf 的转化率为 100%。下表 3 示出在反应器出口处得到的有机物质的组成。

[0106] [表 3]

[0107]

组分	反应器出口处的组成 (%)
HFO-1234yf	15
HFC-245cb	3.3
HCFC-242dc	0
HCFO-1232xf	0
HCFO-1233xf	76
其他	5.7

[0108] 根据以上结果,证实了根据本发明的制备方法可以以高选择性得到 HFO-1234yf。其他组分可以作为第一或第二反应步骤中的起始原料进行再循环。

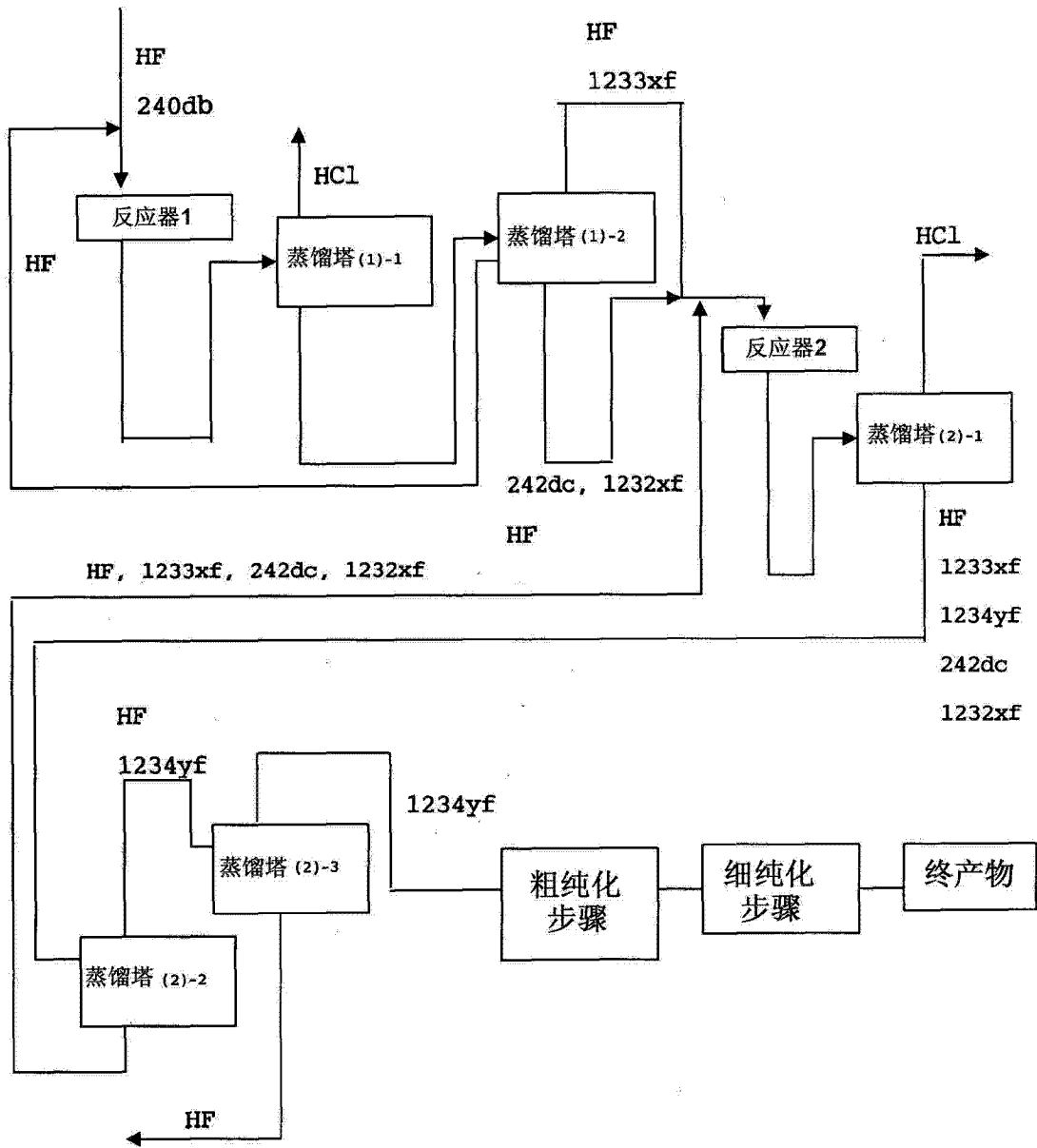


图 1