



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109111339 A

(43)申请公布日 2019.01.01

(21)申请号 201811268944.1

(22)申请日 2018.10.29

(71)申请人 中国科学院上海有机化学研究所
地址 200032 上海市徐汇区零陵路345号
申请人 江苏庙桥绿舟生物科技有限公司

(72)发明人 肖吉昌 林锦鸿 沈伯清

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
代理人 薛琦 王卫彬

(51)Int.Cl.

C07C 17/25(2006.01)

C07C 17/358(2006.01)

C07C 21/18(2006.01)

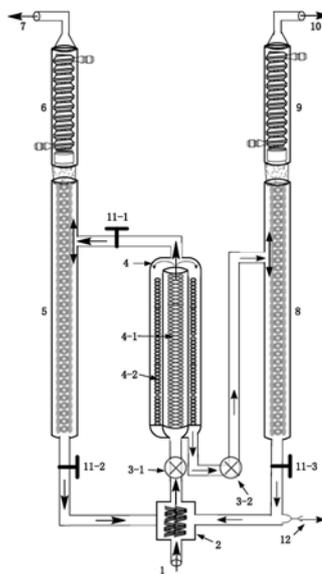
权利要求书3页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法及其装置

(57)摘要

本发明提供了一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法及其装置。所述制备2,3,3,3-四氟丙烯的装置包括环流反应器,第一精馏塔,第一冷却塔,第二精馏塔和第二冷却塔。本发明方法采用连续的环流反应器技术,实现了在反应条件下实时的分离出氯化氢副产物的技术,反应的选择性大大提高,由于实现了原料的连续循环操作,反应的总转化率非常高。本发明得到2,3,3,3-四氟丙烯具有成本低,该生产技术的副产物及废物少,适合工业化大生产的优点。



1. 一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

以含1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷和/或1-氯-1,1,2,2-四氟丙烷的物料为原料,所述原料进入环流反应器进行消除-重排反应,经所述环流反应器后,低沸点组分进入第一精馏塔进行精馏,高沸点组分进入第二精馏塔进行精馏;

所述第一精馏塔的低沸点组分经第一冷却塔后排出,所述第一精馏塔的高沸点组分返回至所述环流反应器;

所述第二精馏塔的低沸点组分经第二冷却塔后排出,所述第二精馏塔的高沸点组分返回至所述环流反应器;收集第二冷却塔排出的组分即为产品;

所述环流反应器内载有催化剂。

2. 根据权利要求1所述的2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于,1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷和1-氯-1,1,2,2-四氟丙烷在所述原料中的总质量百分比含量大于90%;

和/或,所述环流反应器的反应温度为100~400℃,反应压力为2~30atm;

和/或,所述环流反应器中,入口的原料以体积空速为0.1~10h⁻¹进料;

和/或,所述第一精馏塔的温度为20~300℃,压力为5~20atm;

和/或,所述第一冷却塔中,冷却介质的温度为-40~40℃,压力为5~20atm;

和/或,所述第二精馏塔的温度为50~300℃,压力为1~5atm;

和/或,所述第二冷却塔中,冷却介质的温度为-20~40℃,压力为1~5atm;

和/或,所述第一冷却塔或所述第二冷却塔的冷却介质为水、冷冻盐水、乙醇和二氯甲烷中的一种或几种;

和/或,所述消除-重排反应可以在无溶剂的情况下进行,也可外加沸点为50~300℃之间的溶剂;所述溶剂为醚类溶剂和烃类溶剂中的一种或多种,所述醚类溶剂优选为2-甲基四氢呋喃、环戊基甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二丁醚、二苯醚和全氟聚醚中的一种或多种;所述烃类溶剂优选为脂肪烃、芳香烃以及含氟烃类溶剂,所述烃类溶剂进一步优选为石油醚、环己烷、正庚烷、正辛烷、四氢化萘、十氢化萘、苯、甲苯、八氟甲苯、八氟萘、二甲苯、萘、润滑油和减压柴油中的一种或多种;

和/或,所述原料经预热器进入所述环流反应器,所述第一精馏塔和所述第二精馏塔的高沸点组分经所述预热器返回至所述环流反应器。

3. 根据权利要求1所述的2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于,所述环流反应器的反应温度为200~350℃,反应压力为5~20atm;

和/或,通过改变第一精馏塔和第一冷却塔的压力、温度和冷却介质的温度,控制所述第一冷却塔出口中2,3,3,3-四氟丙烯的质量百分比含量≤1.0%;

和/或,通过改变第二精馏塔和第二冷却塔的压力、温度和冷却介质的温度,控制所述第二冷却塔出口中1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷和1-氯-1,1,2,2-四氟丙烷的总质量百分比含量≤1.0%。

4. 根据权利要求1所述的2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于,所述环流反应器的结构为2~10层,各层段装填的催化剂相同或不同;较佳地,所述催化剂按照酸度由弱至强的顺序由内之外依次装填至所述环流反应器的第1至i层,i为2~10之间的任一整数;

和/或,所述环流反应器的每层段可以装填1~5种相同或不同的催化剂;

和/或,所述环流反应器中单层段装填的催化剂体积为该层段总体积的20%~100%。

5. 根据权利要求1所述的2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于,所述催化剂为路易斯酸催化剂。

6. 根据权利要求5所述的2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于,所述催化剂为以氧化铝、三氧化二铬和IIA族金属氧化物中的一种或多种为载体,以钛、锆、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镱、铋、铈和硼中的一种或多种为活性组分的路易斯酸催化剂;所述IIA族金属氧化物优选为氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化锶和氧化钡中的一种或多种。

7. 根据权利要求6所述的2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于,以活性组分的氧化物计算,所述催化剂中活性组分的含量为1.0~30wt%;

和/或,所述催化剂中,载体的物化性质如下:比表面积为40~400m²/g,平均孔直径为5.0~30nm,孔容为0.2~1.5mL/g,在160~450℃之间红外吡啶吸附Lewis酸的酸度为:0.1~0.5mmol吡啶/g;

和/或,所述催化剂的物化性质如下:比表面积为30~400m²/g,平均孔直径为3.0~30nm,孔容为0.1~1.2mL/g;

和/或,所述催化剂在160~450℃之间红外吡啶吸附的Lewis酸酸度为:0.05~0.5mmol吡啶/g;

和/或,所述催化剂的制备方法如下:

(1) 取所述载体在300~500℃的条件下焙烧2~6小时,在干燥条件下保存,备用;

(2) 将所述活性组分配制成水溶液;

(3) 取经步骤(1)处理的催化剂载体于转动容器中,先用体积为载体饱和吸附量的活性组分水溶液喷浸,转动10~30分钟;再经100~130℃干燥2~6小时,然后在400~550℃下空气气氛中焙烧2~6小时,制得所述催化剂;

步骤(1)和(2)的先后顺序不限。

8. 根据权利要求1所述的2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法,其特征在于,还包括所述催化剂的预处理步骤,所述预处理包括:将所述催化剂装填至所述环流反应器后,在氮气气氛中于300~550℃下焙烧2~6小时,然后在100~500℃下通无水氟化氢气体焙烧2~6小时,即可。

9. 一种制备2,3,3,3-四氟丙烯的装置,其特征在于,包括环流反应器,第一精馏塔,第一冷却塔,第二精馏塔和第二冷却塔;

所述环流反应器设有进料口,所述环流反应器的低沸点组分出口与所述第一精馏塔的进料口连通,所述环流反应器的高沸点组分出口与所述第二精馏塔的进料口连通;

所述第一精馏塔的低沸点组分出口与所述第一冷却塔的进料口连通,所述第一精馏塔的高沸点组分出口与所述环流反应器的进料口连通;

所述第二精馏塔的低沸点组分出口与所述第二冷却塔的进料口连通,所述第二精馏塔的高沸点组分出口与所述环流反应器的进料口连通。

10. 根据权利要求9所述的制备2,3,3,3-四氟丙烯的装置,其特征在于,还包括预热器,所述第一精馏塔和所述第二精馏塔的高沸点组分出口通过所述预热器与所述环流反应器的进料口连通;较佳地,在所述预热器与所述环流反应器进料口之间设有第一增压泵;

和/或,所述环流反应器的结构为2~10层;

和/或,在所述环流反应器的高沸点组分出口与所述第二精馏塔进料口之间设有第二

增压泵；

和/或,所述环流反应器的低沸点组分出口,所述第一精馏塔和所述第二精馏塔的高沸点组分出口处分别设有单向阀门；

和/或,所述第二精馏塔的高沸点组分出口处还设有排杂口。

一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法及其装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法及其装置。

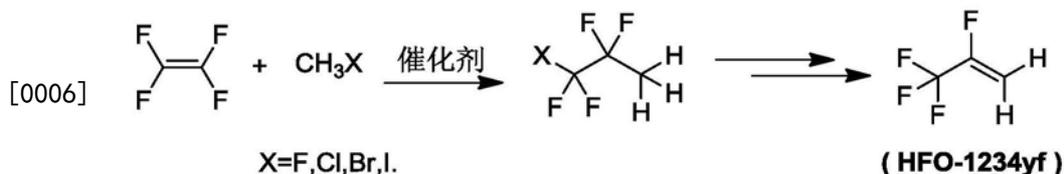
背景技术

[0002] 氟制冷剂替代品的研究开发一直是全球比较热门的课题,作为理想的制冷剂,要求ODP值(臭氧消耗潜值)为0,GWP值(温室气体效应潜值)低,且大气寿命短。HFC-134a作为第三代制冷剂广泛应用于汽车制冷剂领域,虽然HFC-134a的ODP值为0,但GWP值却高达1300,泄露或废弃后容易引起温室效应,引起全球变暖,而且在大气中的寿命长达44年,美国、欧盟等已相继开始限制其使用。

[0003] 寻找GWP值低、大气停留时间短的新型环保制冷剂迫在眉睫。目前2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)大气寿命仅为11天,且低毒、弱可燃性、化学性能较稳定,ODP值为0,GWP值为4,具有优异的环境参数,与HFC-134a的制冷性能参数非常接近。可直接用于现有汽车制冷系统,被视为新一代环保制冷剂。另外HFO-1234yf还可以应用于冰箱制冷剂、灭火剂、传热介质、推进剂、发泡剂、起泡剂、气体介质、灭菌剂载体、聚合物单体、移走颗粒流体、载气流体、研磨抛光剂、替换干燥剂、电循环工作流体等领域。因此,有关HFO-1234yf的合成技术成为目前氟化工界研究开发的热点,其相关的制备方法文献报道很多,按照使用的原料其制备方法可以分为三类:

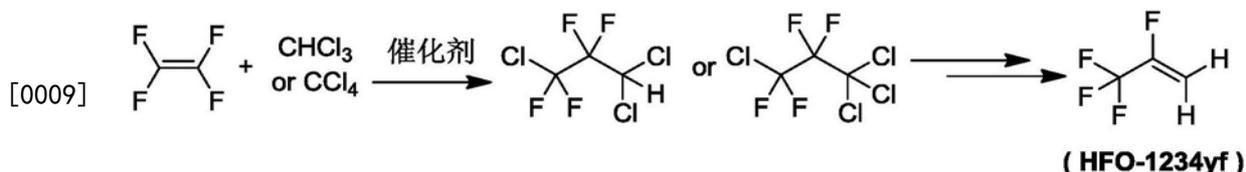
[0004] 第一类:采用四氟乙烯为原料制备:

[0005] 在专利US2006/258891A1、EP2826765A1、W02010/1768A1、CN106008145A、W02010/131760A1中报道了采用四氟乙烯和卤甲烷为起始原料,通过加成反应得到1-卤素-1,1,2,2-四氟丙烷中间体,然后通过氟-氯交换反应、消除反应得到目标产物HFO-1234yf,反应路线如下所示:



[0007] 其中,卤甲烷分别为一氟甲烷、一氯甲烷、一溴甲烷、一碘甲烷。而在专利JP2016/27005A中也公开了采用二氟一氯甲烷(HFC-22)与四氟乙烯为起始原料制备HFO-1234yf的技术。

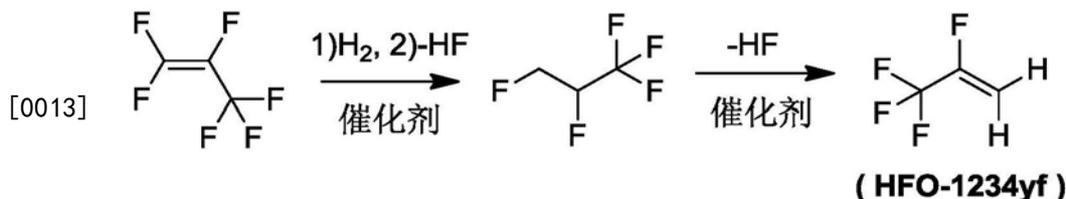
[0008] 日本大金工业株式会社在专利W02009/148191A1、W02010/013796A1、W02010/013795A1中报道了采用四氟乙烯和氯仿或四氯化碳为起始原料,通过加成反应、还原反应得到HFC-244中间体,然后通过氟-氯交换反应、加氢还原脱氯反应、重排反应、消除反应得到目标产物HFO-1234yf,反应路线如下所示:



[0010] 杜邦公司在专利W02008/054780A2中也报道了采用四氟乙烯和四氯化碳为起始原料经加成反应、氟氯交换反应制备得到中间体HFC-215,重点报道了HFC-215选择性加氢脱氯反应制备HFC-245的催化剂,取得了较好的实验结果,然后HFC-245在催化剂的作用下脱氟化氢制备得到HFO-1234yf。

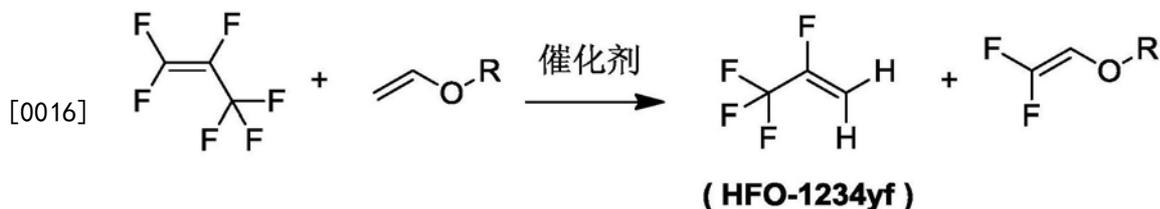
[0011] 第二类:采用六氟丙烯为原料制备:

[0012] 在专利W02007/117391A1、W02008/30440A1、JP2017/132784A、W02018/46927A1以及Kim,Chang Soo等人在文献中报道了采用六氟丙烯为起始原料([1]Kim,Chang Soo;Yoo,Kye Sang.Journal of Nanoscience and Nanotechnology, (2014),14(7),5508-5511;[2]Kim,Chang Soo;Yoo,Kye Sang.Research on Chemical Intermediates, (2014),40(7),2471-2476.),烯烃加氢还原,脱氟化氢,再加氢得到HFC-245eb中间体,采用钯负载体催化剂一般通过多步加氢反应、脱氟化氢消除反应制备得到目标产物,反应路线如下所示:



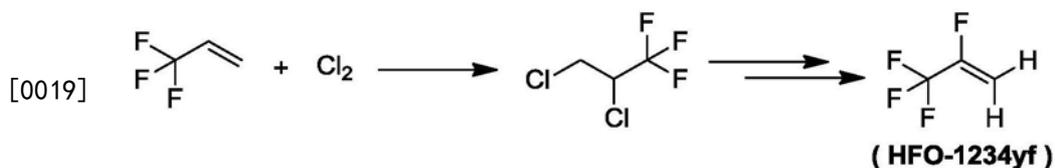
[0014] Kuehnel,Moritz F.等人(Kuehnel,Moritz F.;Holstein,Philipp;etc.Chemistry-A European Journal;(2012),vol.18(34),10701-10714.)采用六氟丙烯为起始原料,采用硅烷做氢源、钛催化剂作用下直接加氢脱氟化氢得到目标产物,该过程不需要对烯烃的双键进行加成反应。

[0015] 在专利US2017/291862A1、US2017/137353A1中采用六氟丙烯和烯烃为起始原料,采用钼催化剂或高温热裂解的方法,类似于发生烯烃的复分解反应制备得到目标产物,反应路线如下所示:

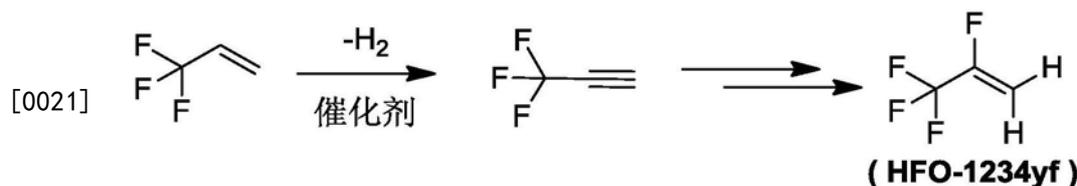


[0017] 第三类:采用其他原料的方法:

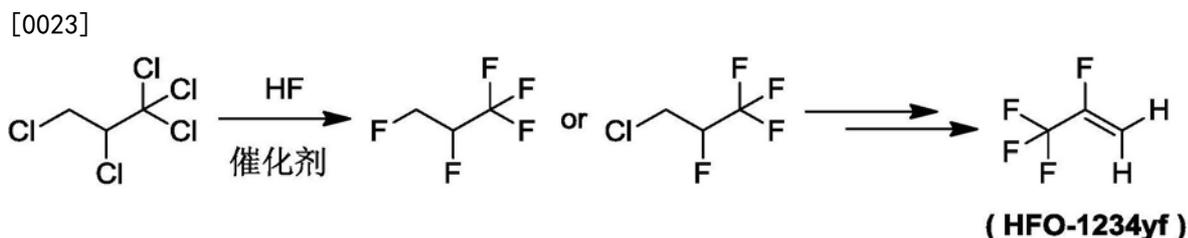
[0018] 在专利中W02008/40969A1、W02009/125201A1、US2012/215035A1、W02013/111911A1采用三氟丙烯为原料,与氯气加成生成HFC-243db,然后氟氯交换,脱氟化氢得到目标产物,反应路线如下所示:



[0020] 在专利W02010/16401、W02010/50373中采用三氟丙烯为原料,脱氢生成三氟丙炔,然后与氟化氢加成反应得到目标产物,反应路线如下所示:

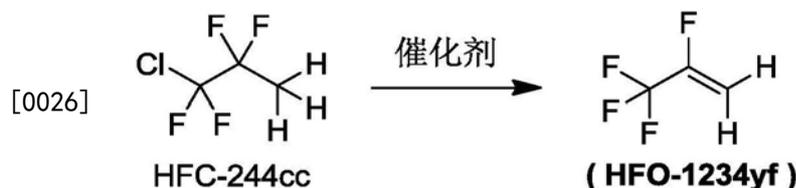


[0022] 采用四氯化碳与氯代的乙烯加成得到多氯的丙烷,在催化剂的作用下采用氟化氢氟化经过氟氯交换反应,脱氯化氢或脱氟化氢反应得到目标产物HFO-1234yf,在专利W02012/98420A1、W02013/15068A1、JP2016/74631A、JP2017/36340A、US2017/233315A1中报道了该类技术,反应式如下所示:



[0024] HFO-1234yf是新一代制冷剂,关于其制备技术的专利很多,具体不同原料来源,催化剂的效率以及工艺参数的选取不同,以上每条工艺路线都有自身的特色,控制好原料-催化剂-工艺参数这三大要素,以上的合成路线都有可能实现工业化生产。

[0025] KARUBE DAISUKE等人在专利W02009/148191A1中报道了采用四氟乙烯为起始原料通过加成反应、还原反应制备得到HFC-244cc原料,采用Lewis酸使氟-氯原子发生重排反应,然后消除氯化氢,得到目标产物HFO-1234yf,反应路线如下所示:



[0027] 由于该反应温度超过400℃,而且催化剂效果不够好,反应的选择性和转化率都不理想,得到的混合物中,产物的摩尔含量<10%,该合成路线没有工业化的价值。

[0028] KARUBE DAISUKE等人在其后申请的专利W02010/013795A1、W02010/013796A1中对该反应及催化剂进行了改进,主要包括三个方面:①降低反应的温度,②在反应介质中通入氧气,③在反应介质中通入氟化氢气体。降低反应的温度能够提高反应的选择性;通入氧气能减少催化剂表面的积碳,延长催化剂的使用寿命;通入氟化氢气体主要是为了抑制脱氯化氢时发生脱氟化氢的副反应。但高温下通入氧气容易产生副产物,而氟化氢气体与HFO-1234yf易共沸,会导致产物分离困难。

发明内容

[0029] 针对现有技术中,以HFC-244cc为原料制备HFO-1234yf存在反应选择性低,产物分离困难及转化率低的缺陷,本发明提供了一种2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法及装置,通过对装置、反应工程工艺进行改进,实现该反应的高选择性和高收率。

[0030] 本发明提供了一种制备2,3,3,3-四氟丙烯的装置,包括环流反应器,第一精馏塔,第一冷却塔,第二精馏塔和第二冷却塔;

[0031] 所述环流反应器设有进料口,所述环流反应器的低沸点组分出口与所述第一精馏塔的进料口连通,所述环流反应器的高沸点组分出口与所述第二精馏塔的进料口连通;

[0032] 所述第一精馏塔的低沸点组分出口与所述第一冷却塔的进料口连通,所述第一精馏塔的高沸点组分出口与所述环流反应器的进料口连通;

[0033] 所述第二精馏塔的低沸点组分出口与所述第二冷却塔的进料口连通,所述第二精馏塔的高沸点组分出口与所述环流反应器的进料口连通。

[0034] 较佳地,所述制备2,3,3,3-四氟丙烯的装置还包括预热器,所述第一精馏塔和所述第二精馏塔的高沸点组分出口通过所述预热器与所述环流反应器的进料口连通;较佳地,在所述预热器与所述环流反应器进料口之间设有第一增压泵,可根据需要适当的增高体系中的压力。

[0035] 较佳地,在所述环流反应器的高沸点组分出口与所述第二精馏塔进料口之间设有第二增压泵。

[0036] 较佳地,所述环流反应器的低沸点组分出口,所述第一精馏塔和所述第二精馏塔的高沸点组分出口处分别设有单向阀门,防止反应系统中因压力变化而导致的物料反向流动。

[0037] 较佳地,所述第二精馏塔的高沸点组分出口处还设有排杂口,用于外排出残液及高沸点杂质,外排的体积流量为进料流量的1.0%~10%之间。

[0038] 本发明还提供了一种制备2,3,3,3-四氟丙烯的方法,其包括如下步骤:

[0039] 以含1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷(HFC-244ca)和/或1-氯-1,1,2,2-四氟丙烷(HFC-244cc)的物料为原料,所述原料进入环流反应器进行消除-重排反应,经所述环流反应器后,低沸点组分进入第一精馏塔进行精馏,高沸点组分进入第二精馏塔进行精馏;

[0040] 所述第一精馏塔的低沸点组分经第一冷却塔后排出,所述第一精馏塔的高沸点组分返回至所述环流反应器;

[0041] 所述第二精馏塔的低沸点组分经第二冷却塔后排出,所述第二精馏塔的高沸点组分返回至所述环流反应器;收集第二冷却塔排出的组分即为产品;

[0042] 所述环流反应器内载有催化剂。

[0043] 本发明中,所述原料本领域技术人员可以根据现有技术制备得到,例如以四氟乙烯为起始原料,与氯仿或四氯化碳进行加成反应后经加氢还原脱氯得到。较佳地,HFC-244ca和HFC-244cc在所述原料中的总质量百分比含量大于90%。

[0044] 本发明中,所述环流反应器为本领域常规的环流反应器,优选为结构为2~10层的环流反应器,各层段装填的催化剂相同或不同。所述环流反应器的每层段可以装填1~5种相同或不同的催化剂。

[0045] 较佳地,所述催化剂按照酸度由弱至强的顺序由内之外依次装填至所述环流反应器的第1至i层,i为2~10之间的任一整数。

[0046] 较佳地,所述环流反应器中单层段装填的催化剂体积为该层段总体积的20%~100%。

[0047] 所述环流反应器中,工艺参数可为本领域此类反应的常规工艺参数,本发明优选

如下:所述环流反应器的反应温度为100~400℃,反应压力为2~30atm;进一步优选,所述环流反应器的反应温度为200~350℃,反应压力为5~20atm。所述环流反应器中,入口的原料以体积空速为0.1~10h⁻¹进料。

[0048] 本发明中,所述第一精馏塔和第二精馏塔可为本领域常规的精馏塔。

[0049] 所述第一精馏塔中,工艺参数可为本领域此类反应的常规工艺参数,本发明优选如下:所述第一精馏塔的温度为20~300℃,压力为5~20atm。

[0050] 所述第一冷却塔中,工艺参数可为本领域此类反应的常规工艺参数,本发明优选如下:所述第一冷却塔中冷却介质的温度为-40~40℃,压力为5~20atm,冷却介质可为本领域的常规冷却介质,本发明优选为水、冷冻盐水、乙醇和二氯甲烷中的一种或几种。

[0051] 通过改变第一精馏塔和第一冷却塔的压力、温度和冷却介质的温度,控制所述第一冷却塔出口中HF0-1234yf的质量百分比含量≤1.0%。

[0052] 所述第二精馏塔中,工艺参数可为本领域此类反应的常规工艺参数,本发明优选如下:所述第二精馏塔的温度为50~300℃,压力为1~5atm。

[0053] 所述第二冷却塔中,工艺参数可为本领域此类反应的常规工艺参数,本发明优选如下:所述第二冷却塔冷却介质的温度为-20~40℃,压力为1~5atm,冷却介质可为本领域的常规冷却介质,本发明优选为水、冷冻盐水、乙醇和二氯甲烷中的一种或几种。

[0054] 通过改变第二精馏塔和第二冷却塔的压力、温度和冷却介质的温度,控制所述第二冷却塔出口中HFC-244ca和HFC-244cc的总质量百分比含量≤1.0%。

[0055] 本发明中,所述消除-重排反应可以在无溶剂的情况下进行,也可外加沸点为50~300℃之间的溶剂。所述溶剂可为本领域此类反应的常规溶剂,本发明优选为醚类溶剂和烃类溶剂中的一种或多种。所述醚类溶剂优选为2-甲基四氢呋喃、环戊基甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二丁醚、二苯醚和全氟聚醚中的一种或多种。所述烃类溶剂优选为脂肪烃、芳香烃以及含氟烃类溶剂,包括石油醚、环己烷、正庚烷、正辛烷、四氢化萘、十氢化萘、苯、甲苯、八氟甲苯、八氟萘、二甲苯、萘、润滑油和减压柴油(VGO)中的一种或多种。所述溶剂的用量可为本领域此类反应的常规用量,较佳地,所述溶剂与所述原料混合后以混合料液的形式进料,所述溶剂在所述混合料液中的体积百分比含量为1~20%,所述体积百分比含量是指所述溶剂占混合料液总体积的百分比,所述溶剂与所述原料的体积百分比含量之和为100%。

[0056] 本发明中,所述催化剂可为本领域此类反应的常规催化剂,优选为路易斯酸催化剂。进一步优选为以氧化铝、三氧化二铬和IIA族金属氧化物中的一种或多种为载体,以钛、锆、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镱、铋、铈和硼中的一种或多种为活性组分的路易斯酸催化剂。所述催化剂的载体中,所述IIA族金属氧化物为氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化锶和氧化钡中的一种或多种。

[0057] 所述催化剂中,以活性组分的氧化物计算,所述催化剂中活性组分的含量为1.0~30wt%。

[0058] 较佳地,所述催化剂中,载体的物化性质如下:比表面积为40~400m²/g,平均孔直径为5.0~30nm,孔容为0.2~1.5mL/g,在160~450℃之间红外吡啶吸附Lewis酸的酸度为:0.1~0.5mmol吡啶/g。所述催化剂的载体可通过本领域常规实验手段制备得到。所述催化剂的载体的外型为球型、条型或其他异型等。

[0059] 较佳地,所述催化剂的物化性质如下:比表面积为 $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$,平均孔直径为 $3.0\sim 30\text{nm}$,孔容为 $0.1\sim 1.2\text{mL}/\text{g}$ 。

[0060] 较佳地,所述催化剂在 $160\sim 450^\circ\text{C}$ 之间红外吡啶吸附的Lewis酸酸度为: $0.05\sim 0.5\text{mmol}$ 吡啶/ g 。

[0061] 所述催化剂可通过本领域常规实验手段制备得到。较佳地,本发明中,所述催化剂的制备方法如下:

[0062] (1) 取所述载体在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 的条件下焙烧 $2\sim 6$ 小时,在干燥条件下保存,备用;

[0063] (2) 将所述活性组分配制成水溶液;

[0064] (3) 取经步骤(1)处理的催化剂载体于转动容器(例如转鼓)中,先用体积为载体饱和和吸附量的活性组分水溶液喷浸,转动 $10\sim 30$ 分钟;再经 $100\sim 130^\circ\text{C}$ 干燥 $2\sim 6$ 小时,然后在 $400\sim 550^\circ\text{C}$ 下空气气氛中焙烧 $2\sim 6$ 小时,制得所述催化剂。

[0065] 上述步骤(1)和(2)的先后顺序不限。

[0066] 步骤(2)中,所述活性组分以活性组分的氢氧化物、硝酸盐、氯化物、甲酸盐和乙酸盐中的一种或多种配制成水溶液。一般采用有机酸和/或无机酸(例如硝酸、草酸、甲酸、乙酸、盐酸等)进行调节pH值,或者采用氨水调节pH值使其完全溶解。

[0067] 较佳地,所述2,3,3,3-四氟丙烯的制备工艺中,还包括所述催化剂的预处理步骤,所述预处理包括:将所述催化剂装填至所述环流反应器后,在氮气气氛中于 $300\sim 550^\circ\text{C}$ 下焙烧 $2\sim 6$ 小时,然后在 $100\sim 500^\circ\text{C}$ 下通无水氟化氢气体焙烧 $2\sim 6$ 小时,即可。较佳地,无水氟化氢气体的空速为 $1\sim 10\text{h}^{-1}$ 。得到的预氟化的催化剂,可以用于催化所述消除-重排反应。

[0068] 较佳地,所述原料经预热器进入所述环流反应器,所述第一精馏塔和所述第二精馏塔的高沸点组分经所述预热器返回至所述环流反应器。更佳地,所述预热器加热的温度为 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 。

[0069] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0070] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0071] 本发明的积极进步效果在于:

[0072] (1) 采用连续的环流反应器技术,实现了在反应条件下实时的分离出氯化氢副产物的技术,因此,反应的选择性大大提高,由于实现了原料的连续循环操作,反应的总转化率非常高。

[0073] (2) 优选通过分段使用酸度不同的催化剂,可以充分发挥各段催化剂的催化效果,因此本发明在消除-重排反应中不需要在反应原料中通入一定量的氧气,这样避免了在高温下通入氧气引起的副产物。也不需要通入一定量的氟化氢气体,由于氟化氢气体与HF0-1234yf易共沸,导致产物的分离困难,因此本发明从根本上克服了氟化氢气体与HF0-1234yf难于分离的问题。

[0074] (3) 本发明得到HF0-1234yf具有成本低,该生产技术的副产物及废物少,适合工业化大生产的优点。

附图说明

[0075] 图1为本发明HF0-1234yf的制备工艺流程图;

[0076] 其中,1为原料进口,2为预热器,3-1为第一增压泵,3-2为第二增压泵,4为环流反应器,4-1为环流反应器第1层,4-2为环流反应器第2层,5为第一精馏塔,6为第一冷却塔,7为氯化氢及低沸点气体出口,8为第二精馏塔,9为第二冷却塔,10为产物HF0-1234yf出口,11-1~11-3为单向阀门,12为排杂口。

具体实施方式

[0077] 在以下的实施例中,化合物的结构是通过核磁共振(NMR)或质谱(MS)来确定的。NMR位移(δ)以百万分之一(ppm)的单位给出。NMR的测定是采用Varian 400MHz核磁仪。NMR的测定溶剂为氘代氯仿(CDCl_3), ^{19}F NMR定标为一氟三氯甲烷(CFCl_3),化学位移是以 10^{-6} (ppm)作为单位给出。

[0078] 实验中所有的液体、气体原料和产品采用气相色谱进行定量分析,采用GC-MS进行定性、定量分析。气相色谱分析仪器为:气相色谱仪Agilent Technologies 7890A,EI质谱仪MS-5975C。高沸点的液体或固体采用液相色谱进行定量分析,HPLC-MS(ESI) Thermo HPLC-Ultimate 3000液相色谱仪。ESI-MS定性分析采用ESI-MSQ Plus液相ESI质谱联用仪测定。

[0079] 催化剂的比表面积,孔容的测定,采用低温氮吸附法,利用BET方程推算出催化剂的比表面积和孔容,仪器采用贝士德公司的3H-2000A型全自动氮吸附比表面仪。

[0080] 红外吡啶酸度检测方法:把催化剂在真空下加热到 500°C ,抽真空3小时,降到室温后,采用吡啶饱和吸附催化剂,然后分别在 160°C , 350°C 抽真空,测定催化剂在该温度下吸附的吡啶量以及催化剂的红外光谱图,通过红外吸收峰 1450cm^{-1} , 1540cm^{-1} 的面积比例计算出催化剂的红外吡啶吸附酸的L(Lewis)酸和B(Bronsted)酸的数量。

[0081] 催化剂中活性组份含量的测定,采用化学定量分析的方法,一般根据国标或行业标准分析方法来操作,比如:氧化铝分析方法按照标准GB/T6609.22-2004,氧化铬分析方法按照标准YB/T 191.2-2001,氧化硼分析方法按照标准GB/T 12684-2006,铁元素的分析方法按照标准YS/T 928.4-2013等,以下含量未做特殊说明均为质量百分比含量。

[0082] 以下实施例中收率指扣除回收的原料后的收率,具体指经稳定进料后,48小时平稳进料的总原料量,扣除从排杂口12以及加压精馏产品回收的原料,得到实际消耗的原料,按照反应方程式计算出理论的产量,采用加压精馏后实际得到的产量除以产物的理论产量,得到反应的总收率。

[0083] 下面结合具体实施例来对本发明进行进一步说明,但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到,本发明涵盖了权利要求书范围内可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

[0084] 实施例1:

[0085] (1) 四氟乙烯与四氯化碳加成制备原料1,1,1,3-四氯-2,2,3,3-四氟丙烷(CFC-214cb):

[0086] $\text{CCl}_4 + \text{TFE} \rightarrow \text{CFC-214cb}$

[0087] 在10L的不锈钢高压釜中,加入四氯化碳(10.0kg,65.0mol),用无水氯化铝(0.5kg,3.7mol),在搅拌条件下,采用四氟乙烯置换三次,把反应釜内温加热到 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 之间,然后将四氟乙烯(TFE)通入高压釜中,维持压力在 $3\sim 5\text{atm}$,直到反应体系不吸收四氟乙

烯为止,搅拌反应约12小时,将高压釜降温到室温后出料,把得到的物料在搅拌条件下加入1.5L的2.0mol/L的盐酸中,搅拌、静止分液,有机相采用1.0米长的精馏柱,精馏分离纯化,收集110~115℃之间的馏分,得到产物1,1,1,3-四氯-2,2,3,3-四氟丙烷(CFC-214cb)(13.9kg,54.8mol),收率按四氯化碳用量计算为84%。

[0088] (2) 原料CFC-214cb加氢脱氯制备1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷(HFC-244ca)和1-氯-1,1,2,2-四氟丙烷(HFC-244cc):

[0089] $\text{CFC-214cb} + \text{H}_2 + \text{Pd/C} \rightarrow \text{HFC-244cc} + \text{HFC-244ca}$

[0090] 固定床加氢装置,装填体积为1000mL钯/碳催化剂,其中钯的含量5.0wt%,催化剂床层的温度250℃,氢气压力为 $2.0 \pm 0.1 \text{ atm}$,反应空速依室温原料CFC-214cb液相体积计算为 1.0 h^{-1} ,装置运行平稳后,连续进料48小时,加氢反应后的产物,经过水洗、碱洗得到的有机相粗品,采用1.5米长的精馏柱精馏分离纯化,收集20~55℃之间的馏分,得到产物HFC-244cc和HFC-244ca混合物共计32.7kg。得到原料回用,扣除回收的原料,反应总收率为75%。采用气相色谱分析产物的含量:

[0091] HFC-244cc:65%;

[0092] HFC-244ca:32%;

[0093] 其他杂质:3.0%。

[0094] 实施例2:

[0095] (1) 四氟乙烯与氯仿加成制备原料1,1,3-三氯-2,2,3,3-四氟丙烷(CFC-214cb):

[0096] $\text{CHCl}_3 + \text{TFE} \rightarrow \text{HFC-224ca}$

[0097] 在10L的不锈钢高压釜中,加入氯仿(10.0kg,83.8mol),用无水氯化铝(1.12kg,8.4mol),在搅拌条件下,采用四氟乙烯置换三次,把反应釜内温加热到70~80℃之间,然后将四氟乙烯(TFE)通入高压釜中,维持压力在5~8atm,直到反应体系不吸收四氟乙烯为止,搅拌反应约24小时,将高压釜降温到室温后出料,把得到的物料在搅拌条件下加入3.4L的2.0mol/L的盐酸中,搅拌、静止分液,有机相采用1米长的精馏柱,精馏分离纯化,收集90~93℃之间的馏分,得到产物1,1,3-三氯-2,2,3,3-四氟丙烷(HFC-224ca)(14.5kg,54.8mol),收率按氯仿用量计算为79%。

[0098] (2) 原料HFC-224ca加氢脱氯制备1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷(HFC-244ca)和1-氯-1,1,2,2-四氟丙烷(HFC-244cc):

[0099] $\text{HFC-224ca} + \text{H}_2 + \text{Pd/C} \rightarrow \text{HFC-244cc} + \text{HFC-244ca}$

[0100] 固定床加氢装置,装填体积为1000mL钯/碳催化剂,其中钯的含量10.0wt%,催化剂床层的温度230℃,氢气压力为 $3.0 \pm 0.1 \text{ atm}$,反应空速依室温原料HFC-224ca液相体积计算为 1.5 h^{-1} ,装置运行平稳后,连续进料48小时,加氢反应后的产物,经过水洗、碱洗,得到的有机相粗品,采用1.5米长的精馏柱,精馏分离纯化,收集20~55℃之间的馏分,得到产物HFC-244cc和HFC-244ca混合物共计56.9kg,得到原料回用,扣除回收的原料,反应总收率为82%。采用气相色谱分析产物的含量:

[0101] HFC-244cc:55%;

[0102] HFC-244ca:43%;

[0103] 其他杂质:2.0%。

[0104] 实施例3:

[0105] 氧化铝为载体的催化剂制备。

[0106] 催化剂-1的制备:

[0107] (1) 取直径1~2mm之间球型氧化铝载体500g在450℃条件下焙烧4小时后干燥条件下保存、备用。载体的物化性质表征结果:比表面积320m²/g,平均孔直径为9.1nm,孔容0.73mL/g,红外吡啶吸附Lewis酸的酸度0.083mmol吡啶/g (160℃),0.052mmol吡啶/g (450℃)。

[0108] (2) 称取150g四氯化钛(TiCl₄)溶于100mL稀盐酸中(0.1mol/L),备用;

[0109] (3) 取上述焙烧过的氧化铝载体100g于转动容器中(转鼓),喷淋80mL四氯化钛的稀盐酸溶液,喷淋结束后再转动20分钟;

[0110] (4) 浸渍完毕的催化剂经120℃干燥4小时,然后在450℃下空气气氛中焙烧3小时,制得本发明氧化态催化剂-1,表征其物化性质列于表1中。

[0111] 催化剂-2的制备:

[0112] (1) 称取130g硝酸锰(Mn(NO₃)₂)溶于100mL稀硝酸中(0.01mol/L),备用;

[0113] (2) 其他的制备步骤同催化剂-1的制备,得到催化剂-2,表征其物化性质列于表1中。

[0114] 催化剂-3的制备:

[0115] (1) 取直径1mm、长度2~3mm之间三叶草型氧化铝载体500g在500℃条件下焙烧2小时后干燥条件下保存、备用。载体的物化性质表征结果:比表面积395m²/g,平均孔直径为8.4nm,孔容0.83mL/g,红外吡啶吸附Lewis酸的酸度0.094 (160℃),0.058 (450℃) mmol吡啶/g。

[0116] (2) 称取150g氯化锆(ZrCl₄)溶于200mL稀盐酸中(0.01mol/L),备用;

[0117] (3) 取上述焙烧过的氧化铝载体100g于转动容器中(转鼓),喷淋90mL氯化锆的稀盐酸溶液,喷淋结束后再转动30分钟;

[0118] (4) 浸渍完毕的催化剂经110℃干燥3小时,然后在400℃下空气气氛中焙烧3小时,制得本发明氧化态催化剂-3,表征其物化性质列于表1中。

[0119] 催化剂-4的制备:

[0120] (1) 称取160g氯化铁(FeCl₃)溶于200mL稀盐酸(0.01mol/L)中,备用;

[0121] (2) 其他的制备步骤同催化剂-3的制备,得到催化剂-4,表征其物化性质列于表1中。

[0122] 表1:本发明中催化剂结构及组成性质列表

[0123]

内容	催化剂-1	催化剂-2	催化剂-3	催化剂-4
外型	球型	球型	三叶草型	三叶草型
载体	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝
堆密度(g/mL)	0.73	0.79	0.82	0.75

[0124]

内容	催化剂-1	催化剂-2	催化剂-3	催化剂-4
孔容(mL/g)	0.61	0.68	0.71	0.73
孔径(nm)	9.7	8.8	7.8	7.8
比表面(m ² /g)	250	310	365	373
活性金属含量(%)	21.2%	21.5%	22.0%	21.6%
按氧化物计算	TiO ₂	MnO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃
Lewis 酸度(160℃) mmol 吡啶/g	0.066	0.078	0.082	0.065
Lewis 酸度 (350℃) mmol 吡啶/g	0.028	0.037	0.040	0.023

[0125] 实施例4:

[0126] 氧化铬为载体的催化剂制备。

[0127] 催化剂-5的制备:

[0128] (1) 取直径1mm、长度2~3mm之间圆柱型氧化铬载体500g在400℃条件下焙烧4小时后干燥条件下保存、备用。载体的物化性质表征结果:比表面积145m²/g,平均孔直径为13.5nm,孔容0.49mL/g,红外吡啶吸附Lewis酸的酸度0.102mmol吡啶/g(160℃),0.063mmol吡啶/g(450℃)。

[0129] (2) 称取160g硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O)和50g硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)溶于200mL去离子水中,备用;

[0130] (3) 取上述焙烧过的氧化铬载体100g于转动容器中(转鼓),喷淋60mL上述钴-铜的水溶液,喷淋结束后再转动30分钟;

[0131] (4) 浸渍完毕的催化剂经130℃干燥2小时,然后在450℃下空气气氛中焙烧2小时,制得本发明氧化态催化剂-5,表征其物化性质列于表2中。

[0132] 催化剂-6的制备:

[0133] (1) 称取140g硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O)和80g硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O)溶于200mL去离子水中、备用;

[0134] (2) 其他的制备步骤同催化剂-5的制备,得到氧化态催化剂-6,表征其物化性质列于表2中。

[0135] 催化剂-7的制备:

[0136] (1) 取直径2~3mm之间球型氧化铬载体500g在450℃条件下焙烧3小时后干燥条件下保存、备用。载体的物化性质表征结果:比表面积180m²/g,平均孔直径为15.8nm,孔容0.71mL/g,红外吡啶吸附Lewis酸的酸度0.083mmol吡啶/g(160℃),0.052mmol吡啶/g(450℃)。

[0137] (2) 称取90g三氯化铋(BiCl_3)溶于200mL稀盐酸(0.05mol/L)中,备用;

[0138] (3) 取上述焙烧过的氧化铬载体100g于转动容器中(转鼓),喷淋70mL上述三氯化铋稀盐酸溶液,喷淋结束后再转动30分钟;

[0139] (4) 浸渍完毕的催化剂经130℃干燥2小时,然后在500℃下空气气氛中焙烧2小时,制得本发明氧化态催化剂-7,表征其物化性质列于表2中。

[0140] 催化剂-8的制备:

[0141] (1) 称取60g三氯化铋(SbCl_3)和30g硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于200mL稀盐酸(0.01mol/L)中备用;

[0142] (2) 其他的制备步骤同催化剂-7的制备,得到氧化态催化剂-8,表征其物化性质列于表2中。

[0143] 表2:本发明中催化剂结构及组成性质列表

[0144]

内容	催化剂-5	催化剂-6	催化剂-7	催化剂-8
外型	圆柱型	圆柱型	球型	球型
载体	氧化铬	氧化铬	氧化铬	氧化铬
堆密度(g/mL)	0.85	0.86	0.87	0.76
孔容(mL/g)	0.35	0.37	0.58	0.62
孔径(nm)	15.5	19.5	17.6	17.0
比表面(m^2/g)	90	76	132	146

[0145]

内容	催化剂-5	催化剂-6	催化剂-7	催化剂-8
活性金属含量(%)	7.3%CoO	10.1% Ce_2O_3	17.6%	9.9% Sb_2O_3
按氧化物计算	2.9%CuO	3.9%NiO	Bi_2O_3	2.6%CuO
Lewis 酸度(160℃) mmol 吡啶/g	0.089	0.078	0.065	0.068
Lewis 酸度(350℃) mmol 吡啶/g	0.047	0.031	0.037	0.042

[0146] 实施例5:

[0147] 自制 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 载体及其催化剂制备。

[0148] (1) 称取297g硝酸镁和535g无水氯化铝,在搅拌的条件下分批加入1.5L的去离子水中,如果溶液不澄清或有固体不能完全溶解,取少量6.0mol/L的盐酸调节pH值使其完全

溶解,制备得到镁铝盐水溶液备用。

[0149] (2) 称取627g硼酸和328g偏铝酸钠,在搅拌的条件下分批加入1.5L的去离子水中,如果溶液不澄清或有固体不能完全溶解,取少量液碱调节pH值使其完全溶解,制备得到硼铝盐水溶液备用。

[0150] (3) 在10L的三口玻璃瓶中,同时滴加镁铝盐水溶液和硼铝盐水溶液,控制水相的pH值为8~10之间,内温控制在50~60℃之间,如果pH值超过物料调节范围,可采用少量6.0mol/L的盐酸或液碱调节pH使其在控制的范围内,滴加完两种物料后,在70~60℃之间老化12小时,降温到10~30℃之间,然后采用6.0mol/L的盐酸把水相pH值调节到4~5之间,搅拌4小时后过滤,得到的滤饼采用2L×3的去离子水打浆洗三次,得到固体在100℃下干燥12小时后,在500℃条件下焙烧4小时后得到自制的混合氧化物MgO-Al₂O₃-B₂O₃载体837g。

[0151] (4) 得到的载体加入40g田菁粉和800mL乙酸水溶液(5%HAc),充分混捏,然后采用直径1.5mm的四叶草孔板,挤压成型得到的四叶草型催化剂载体,在120℃下干燥4小时后,在500℃条件下焙烧3小时后得到自制的混合氧化物四叶草型MgO-Al₂O₃-B₂O₃催化剂载体749g,测定其组成含量为:6.5%B₂O₃,15.2%MgO,77.0%Al₂O₃。把载体长度折断成2~3mm的长度干燥条件下保存、备用。载体的物化性质表征结果:比表面积176m²/g,平均孔直径为14.8nm,孔容0.65mL/g,红外吡啶吸附Lewis酸的酸度0.395mmol吡啶/g(160℃),0.183mmol吡啶/g(450℃)。

[0152] 催化剂-9的制备:

[0153] (1) 称取60g三氯化铁(FeCl₃)和120g氯化锌(ZnCl₂)溶于200mL稀盐酸(0.05mol/L)中备用;

[0154] (2) 取上述焙烧过的MgO-Al₂O₃-B₂O₃载体100g于转动容器中(转鼓),喷淋50mL上述三氯化铋稀盐酸溶液,喷淋结束后再转动30分钟;

[0155] (3) 浸渍完毕的催化剂经130℃干燥2小时,然后在500℃下空气气氛中焙烧2小时,制得本发明氧化态催化剂-9,表征其物化性质列于表3中。

[0156] 催化剂-10的制备:

[0157] (1) 称取160g硝酸锰(Mn(NO₃)₂)和70g硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O)溶于200mL稀盐酸(0.01mol/L)中备用;

[0158] (2) 其他的制备步骤同催化剂-9的制备,得到氧化态催化剂-10,表征其物化性质列于表3中。

[0159] 表3:本发明中催化剂结构及组成性质列表

[0160]

内容	催化剂-9	催化剂-10
外型	四叶草型	四叶草型
载体	MgO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	MgO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃
堆密度(g/mL)	0.81	0.78
孔容(mL/g)	0.45	0.48
孔径(nm)	12.6	12.6
比表面(m ² /g)	143	152

[0161]

内容	催化剂-9	催化剂-10
活性金属含量(%) 按氧化物计算	4.7%Fe ₂ O ₃ 11.4%ZnO	10.1%MnO ₂ 2.3%NiO
Lewis 酸度(160℃) mmol 吡啶/g	0.230	0.280
Lewis 酸度(350℃) mmol 吡啶/g	0.093	0.14

[0162] 实施例6:

[0163] (1) 按照图1组装一套连续环流反应器小试装置,其中,1为原料进口,2为原料及回路的物料预热器,3-1和3-2为反应系统的增压泵,可根据需要适当的增高体系中的压力,4为环流反应器,4-1为环流反应器第1层,4-2为环流反应器第2层;

[0164] 5为脱出氯化氢及低沸点气体的第一精馏塔,6为脱出氯化氢及低沸点气体的第一冷却塔,7为氯化氢及低沸点气体出口;

[0165] 8为分离出HF0-1234yf的第二精馏塔,9为分离出HF0-1234yf的第二冷却塔,10为产物HF0-1234yf出口;

[0166] 11-1~11-3为反应系统中的单向阀门,防止反应系统中因压力变化而导致的物料反馈(反向流动);

[0167] 12为残液及高沸点杂质的排杂口,设置在第二精馏塔8的高沸点出口处。

[0168] 原料从进口1经预热器25后通过环流反应器4的进料口进入环流反应器4进行消除-重排反应,经环流反应器4后,低沸点组分通过第一精馏塔进料口进入第一精馏塔5进行精馏,高沸点组分通过第二精馏塔进料口进入第二精馏塔8进行精馏;

[0169] 第一精馏塔5的低沸点组分经第一冷却塔6后排出,第一精馏塔5的高沸点组分经

预热器2后返回至环流反应器4;

[0170] 第二精馏塔8的低沸点组分经第二冷却塔9后排出,第二精馏塔8的高沸点组分经预热器2后返回至环流反应器4;收集第二冷却塔9排出的组分即为产品。

[0171] 需要说明的是,环流反应器的层数只要是2~10层即可,没有特别限定于此,本实施例以2层为例,不局限于2层。

[0172] 其中,环流反应器第1层和第2层装填催化剂有效体积均为100mL。氯化氢及低沸点气体出口7和产物HF0-1234yf出口10分别接在线气相色谱仪。

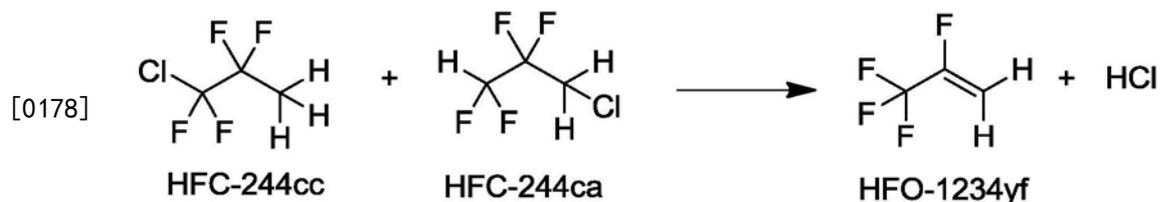
[0173] 由于消除-重排反应过程中得到产物HF0-1234yf的同时也产生等摩尔的氯化氢气体,因此反应体系中存在的氯化氢气体会抑制原料的转化,本发明通过实时的分离出氯化氢副产物,提高了消除-重排反应的选择性。

[0174] (2) 连续环流反应器4内装填两种催化剂,第1层装填100mL催化剂-1,第2层装填100mL催化剂-2。

[0175] (3) 催化剂的预氟化:

[0176] 装填有催化剂的环流反应器加热到500℃通氮气的气氛中焙烧2小时,然后在500℃下通无水氟化氢气体焙烧2小时,其中氟化氢气体的空速为2.0h⁻¹,得到预氟化的催化剂,可以用于制备HF0-1234yf的反应。

[0177] (4) 制备HF0-1234yf,反应式如下:



[0179] 预热器2加热的温度为210±5℃,环流反应器4的温度控制在200±5℃,第一冷却塔6采用循环冷冻乙醇冷却,温度为-20~-15℃之间,第二冷却塔9采用循环冷水冷却,温度为0~5℃之间。

[0180] 采用2.0L实施例1中制备得到的产物(含HFC-244cc和HFC-244ca)清洗反应体系中残留的氟化氢等杂质,通过排料口7,10和12分别排出。采用500mL/h流量进料(实施例1中制得的产物,含HFC-244cc和HFC-244ca)1.0L,然后物料在环流反应器中内循环,到压力增加至20atm。

[0181] 以实施例1中制得的产物为原料(含HFC-244cc和HFC-244ca),采用100mL/h流量进料,氯化氢及低沸点气体出口7排出氯化氢气体,通过控制氯化氢排出速度,控制第一精馏塔和第一冷却塔的压力在10~15atm之间,同时控制出口气体中HF0-1234yf的含量≤1.0%;产物HF0-1234yf出口10排出HF0-1234yf产物,通过控制HF0-1234yf排出速度,控制第二精馏塔和第二冷却塔的压力在5~10atm之间,同时控制出口气体中HFC-244cc和HFC-244ca的总含量≤1.0%;排杂口12的出口出液的流速在10mL/h。

[0182] 反应系统稳定进料4小时后,开始收集产物HF0-1234yf,采用100mL/h流量稳定进料48小时(空速为0.5h⁻¹),排杂口12出液流速为10mL/h。从出口10得到的粗品经过水洗、碱洗、干燥,加压精馏,得到产物4.3kg,从排杂口12蒸馏回收得到的原料回用,扣除回收的原料,反应总收率为85%,采用气相色谱分析产物的含量:

[0183] HF0-1234yf:95%;

[0184] HFC-244cc:0.7%;

[0185] HFC-244ca:0.3%;

[0186] 其他杂质:4.0%。

[0187] 以上产物组分的结构通过核磁共振(NMR)或质谱(MS)来确定。

[0188] 实施例7:

[0189] (1) 采用实施例6的设备,区别在于连续环流反应器内装填四种催化剂,其中,第1层装填两种催化剂,分别为50mL的催化剂-3和50mL催化剂-4,第2层装填两种催化剂,分别为50mL催化剂-5和50mL催化剂-6,采用十氢化萘做溶剂。

[0190] (2) 催化剂的预氟化处理:

[0191] 装填有催化剂的环流反应器加热到300℃下通氮气的气氛中焙烧6小时,然后在400℃下通无水氟化氢气体焙烧4小时,其中氟化氢气体的空速为4.0h⁻¹,得到预氟化的催化剂,可以用于制备HF0-1234yf的反应。

[0192] (3) 制备HF0-1234yf,反应式如下:

[0193] $\text{HFC-244cc} + \text{HFC-244ca} \rightarrow \text{HF0-1234yf} + \text{HCl}$

[0194] 预热器加热的温度为260±5℃,环流反应器的温度控制在250±5℃,第一冷却塔采用循环冷冻乙醇冷却,温度为-40~-35℃之间,第二冷却塔采用循环冷冻盐水冷却,温度为-10~-5℃之间。

[0195] 采用2.0L实施例2中制备得到的产物(含HFC-244cc和HFC-244ca)清洗反应体系中残留的氟化氢等杂质,通过排料口7,10和12分别排出。采用500mL/h流量进料2.0L(1.0L十氢化萘和1.0L实施例2中制备得到产物),然后物料在体系中内循环,环流反应器压力增加到5atm后,开始以实施例2中制得的产物和溶剂十氢化萘的混合料液(混合料液中十氢化萘的体积百分比含量为10%,其余为实施例2中制得的产物,含HFC-244cc和HFC-244ca)采用200mL/h流量进料,氯化氢及低沸点气体出口7排出氯化氢气体,通过控制氯化氢排出速度,控制第一精馏塔和第一冷却塔的压力在5~10atm之间,同时控制出口气体中HF0-1234yf的含量≤1.0%;产物HF0-1234yf出口10排出HF0-1234yf产物,通过控制HF0-1234yf排出速度,控制第二精馏塔和第二冷却塔的压力在1~5atm之间,同时控制出口气体中HFC-244cc和HFC-244ca的总含量≤1.0%;排杂口12出口出液的流速为20mL/h。

[0196] 反应系统稳定进料4小时后,开始收集产物HF0-1234yf,采用200mL/h流量稳定进料48小时(空速为1.0h⁻¹)(料液中溶剂十氢化萘的体积百分比含量为10%,其余为实施例2中制得的产物,含HFC-244cc和HFC-244ca),排杂口12的出液的流速在10mL/h。从出口10得到的粗品经过水洗、碱洗、干燥,加压精馏得到产物8.5kg,从排杂口12蒸馏回收得到的原料回用,扣除回收的原料,反应总收率为83%,采用气相色谱分析产物的含量:

[0197] HF0-1234yf:96%;

[0198] HFC-244cc:0.6%;

[0199] HFC-244ca:0.2%;

[0200] 其他杂质:3.0%。

[0201] 实施例8:

[0202] (1) 采用实施例6的设备,区别在于连续环流反应器内装填四种催化剂,其中,第1

层装填两种催化剂,分别为50mL催化剂-7和50mL催化剂-8;第2层装填两种催化剂,分别为50mL催化剂-9和50mL催化剂-10,采用二苯醚做溶剂。

[0203] (2) 催化剂的预氟化处理:

[0204] 装填有催化剂的环流反应器加热到400℃下通氮气的气氛中焙烧4小时,然后在300℃下通无水氟化氢气体焙烧6小时,其中氟化氢气体的空速为 6.0h^{-1} ,得到预氟化的催化剂,可以用于制备HF0-1234yf的反应。

[0205] (3) 制备HF0-1234yf,反应式如下:



[0207] 预热器加热的温度为 $310 \pm 5^\circ\text{C}$,环流反应器的温度控制在 $300 \pm 5^\circ\text{C}$,第一冷却塔采用循环冷冻乙醇冷却,温度为 $-40 \sim -35^\circ\text{C}$ 之间,第二冷却塔采用循环冷冻盐水冷却,温度为 $-10 \sim -5^\circ\text{C}$ 之间。

[0208] 采用2.0L实施例1中制备得到的产物(含HFC-244cc和HFC-244ca)清洗反应体系中残留的氟化氢等杂质,通过排料口7,10和12分别排出。采用500mL/h流量进料2.0L(1.0L二苯醚和1.0L实施例1中制得的产物,含HFC-244cc和HFC-244ca),然后物料在体系中内循环,环流反应器压力增加到3atm后开始以实施例1中制得的产物和溶剂二苯醚的混合料液(混合料液中二苯醚的体积百分比含量为20%,其余为实施例1中制得的产物,含HFC-244cc和HFC-244ca)采用300mL/h流量进料,氯化氢及低沸点气体出口7排出氯化氢气体,通过控制氯化氢排出速度,控制第一精馏塔和第一冷却塔的压力在3~8atm之间,同时控制出口气体中HF0-1234yf的含量 $\leq 1.0\%$;产物HF0-1234yf出口10排出HF0-1234yf产物,通过控制HF0-1234yf排出速度,控制第二精馏塔和第二冷却塔的压力在1~4atm之间,同时控制出口气体中HFC-244cc和HFC-244ca的总含量 $\leq 1.0\%$;排杂口12出液的流速为30mL/h。

[0209] 反应系统稳定进料4小时后,开始收集产物HF0-1234yf,采用300mL/h流量稳定进料48小时(空速为 1.5h^{-1})(料液中溶剂二苯醚的体积百分比含量为20%,其余为实施例1中制得的产物,含HFC-244cc和HFC-244ca),排杂口12的出液的流速在30mL/h。从出口10得到的粗品经过水洗、碱洗、干燥,加压精馏得到产物11.9kg,从排杂口12蒸馏回收得到的原料回用,扣除回收的原料,反应总收率为78%,采用气相色谱分析产物的含量:

[0210] HF0-1234yf:95.5%;

[0211] HFC-244cc:0.6%;

[0212] HFC-244ca:0.2%;

[0213] 其他杂质:3.7%。

[0214] 实施例9:以不含活性组分的载体直接作为催化剂

[0215] (1) 采用实施例6的设备,区别在于连续环流反应器4内装填两种催化剂,其中,第1层装填100mL实施例3步骤(1)制得的氧化铝载体,第2层装填100mL实施例5中自制的MgO-Al₂O₃-B₂O₃载体。

[0216] (2) 催化剂的预氟化及其他的反应条件与实施例6相同。

[0217] (3) 采用2.0L实施例1中制备得到的产物(含HFC-244cc和HFC-244ca)清洗反应体系中残留的氟化氢等杂质,通过排料口7,10和12分别排出。采用500mL/h流量进料(实施例1中制得的产物,含HFC-244cc和HFC-244ca)1.0L,然后物料在体系中内循环,环流反应器压力增加至20atm。

[0218] (4) 以实施例1中制得的产物为原料(含HFC-244cc和HFC-244ca),采用80mL/h流量进料,氯化氢及低沸点气体出口7排出氯化氢气体,通过控制氯化氢排出速度,控制第一精馏塔和第一冷却塔的压力在10~15atm之间,同时控制出口气体中HF0-1234yf的含量 \leq 1.0%;产物HF0-1234yf出口10排出HF0-1234yf产物,通过控制HF0-1234yf排出速度,控制第二精馏塔和第二冷却塔的压力在5~10atm之间,同时控制出口气体中HFC-244cc和HFC-244ca的总含量 \leq 1.0%;排杂口12的出口出液的流速在10mL/h。

[0219] (5) 反应系统稳定进料4小时后,开始收集产物HF0-1234yf,采用80mL/h流量稳定进料48小时(空速为 0.4h^{-1}),排杂口12出液流速为10mL/h。从出口10得到的粗品经过水洗、碱洗、干燥,加压精馏得到产物2.5kg,从排杂口12蒸馏回收得到的原料回用,扣除回收的原料,反应总收率为61%,采用气相色谱分析产物的含量:

[0220] HF0-1234yf:96%;

[0221] HFC-244cc:0.9%;

[0222] HFC-244ca:0.6%;

[0223] 其他杂质:2.5%。

[0224] 实施例9与实施例6相比,要得到含量大于95%的粗品,经过48小时的反应,得到的产品只有2.5kg,仅采用不加活性组分的载体作为催化剂,装置的生产效率下降,总收率只有61%,也明显下降。使用添加活性组分的负载型催化剂,活性成分经过催化剂的预氟化处理之后,得到的含氟化合物及部分氟化物也是路易斯酸,从而改变催化剂的初活性,提高催化效率,增加催化剂的运行寿命。

[0225] 实施例10:采用单一催化剂

[0226] (1) 采用实施例6的设备,区别在于连续环流反应器4内仅装填一种催化剂,即在第1层和第2层均装填100mL同一种催化剂,分别在环流反应器4中装填催化剂-3,催化剂-4,催化剂-5,催化剂-6。

[0227] (2) 催化剂的预氟化及其他的反应条件与实施例7相同。

[0228] 反应系统稳定进料4小时后,开始收集产物HF0-1234yf,采用一定流量稳定进料48小时(料液中溶剂十氢化萘的体积百分比含量为10%,其余为实施例2中制得的产物,含HFC-244cc和HFC-244ca),排杂口12出液流速为10mL/h。从出口10得到的粗品经过水洗、碱洗、干燥、采用加压精馏使产品中产物的含量大于95%,得到产物列于表4中,从排杂口12蒸馏回收得到的原料回用,扣除回收的原料,反应条件及实验结果列于表4中。

[0229] 表4:实施例10中采用单一催化剂的实验结果

[0230]

装填催化剂	稳定流量 mL/h	产品 kg	反应总收率 %	备注
第 1-2 层: 催化剂-3	164	5.6	75	
第 1-2 层: 催化剂-4	150	4.3	63	
第 1-2 层: 催化剂-5	180	6.3	77	
第 1-2 层: 催化剂-6	155	4.6	65	
第 1 层: 催化剂-3,4 第 2 层: 催化剂-5,6	200	8.5	83	实施例 7

[0231] 通过实施例10中的表4数据可以看出,采用单一催化剂,在相同的条件下反应48小时,装置的生产效率有所下降,而且采用单一催化剂,总收率也有所下降。

[0232] 对比实施例1

[0233] 与实施例8相比,区别在于原料经预热器2后进入环流反应器4,经环流反应器4后直接出料,经环流反应器4反应后得到的物料经过水洗、碱洗、干燥、采用加压精馏得到产物。

[0234] 连续环流反应器4内催化剂的装填同实施例8,催化剂的预氟化处理也同实施例8。

[0235] 预热器加热的温度为 $310 \pm 5^\circ\text{C}$,环流反应器的温度控制在 $300 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

[0236] 采用2.0L实施例1中制备得到的产物(含HFC-244cc和HFC-244ca)清洗反应体系中残留的氟化氢等杂质,通过排料口排出。采用500mL/h流量进料2.0L(1.0L二苯醚和1.0L实施例1中制得的产物,含HFC-244cc和HFC-244ca),当环流反应器压力增加到3atm后开始以实施例1中制得的产物和溶剂二苯醚的混合料液(混合料液中二苯醚的体积百分比含量为20%,其余为实施例1中制得的产物,含HFC-244cc和HFC-244ca)采用300mL/h流量进料。反应系统稳定进料4小时后,开始收集产物HF0-1234yf,采用300mL/h流量稳定进料48小时(空速为 1.5h^{-1})(料液中溶剂二苯醚的体积百分比含量为20%,其余为实施例1中制得的产物,含HFC-244cc和HFC-244ca)。经环流反应器4反应后得到的物料经过水洗、碱洗、干燥、采用加压精馏使产品中产物的含量大于95%,得到产物2.8kg,精馏回收得到的原料回用,扣除回收的原料,反应总收率仅为23%。

[0237] 与实施例8相比,得到的产物减少,收率大幅度降低,说明采用本发明装置及相关技术,能提高收率,适合工业化生产。

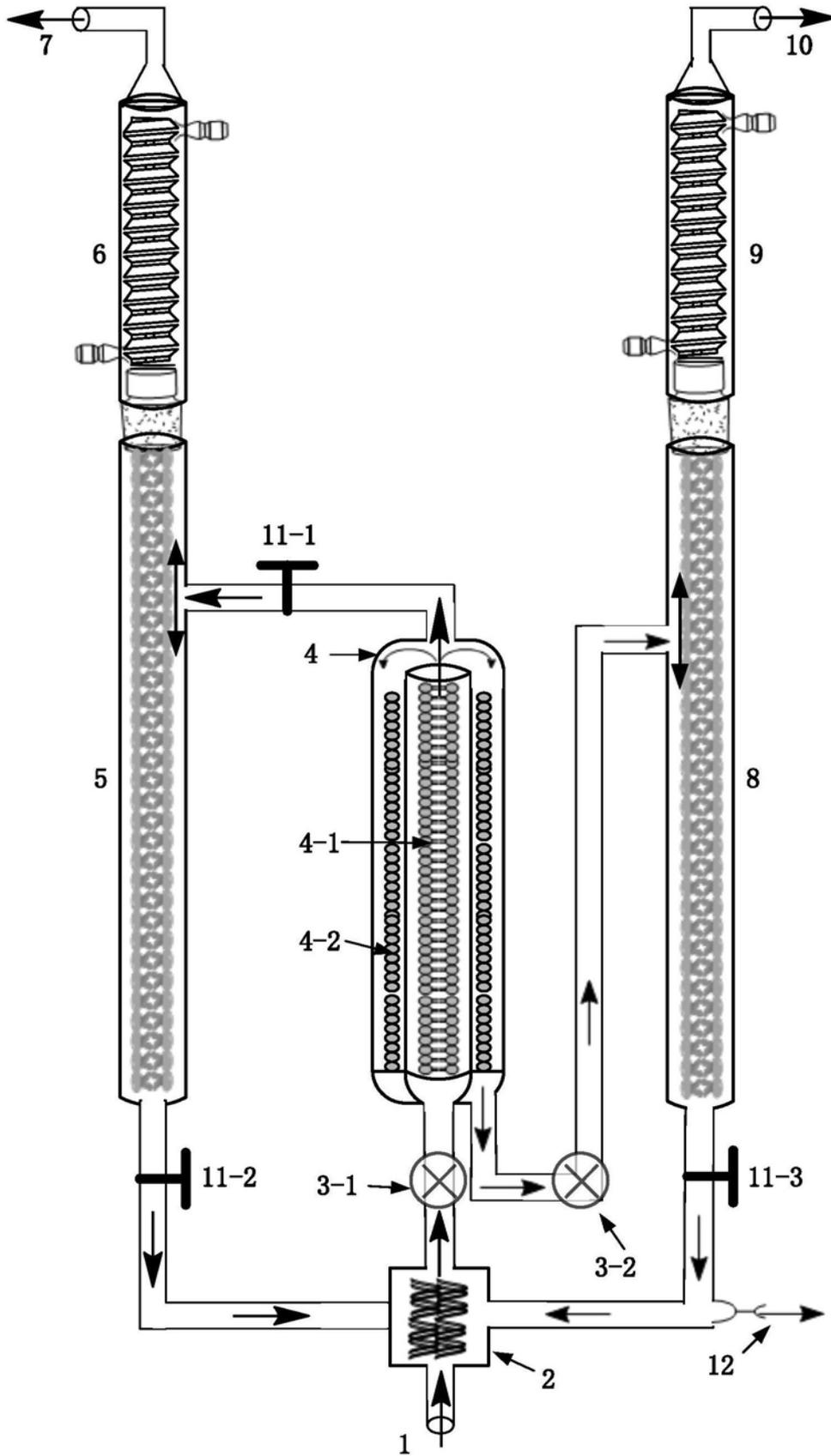


图1