

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C 19/08

C07C 17/20



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94101164.X

[45]授权公告日 1997 年 7 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1035323C

[22]申请日 94.1.27 [24]颁证日 97.4.3

[21]申请号 94101164.X

[30]优先权

[32]93.1.27 [33]FR[31]9300780

[73]专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 B·香米纳尔 E·拉克鲁瓦

A·兰茨

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗 宏 卢新华

[56]参考文献

EPA0328127 C07C17/20

EPA0349298 C07C17/20

EPA0486333 C07C19/08

WOA9216482 C07C19/08

审查员 刘 平

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备1,1,1,2-四氟-2-氯乙烷和五氟乙烷的方法

[57]摘要

本发明涉及制备 1, 1, 1, 2-四氟-2-氯乙烷和五氟乙烷的方法。本方法对至少一种五卤乙烷 $C_2HX_{2-n}F_{3+n}$ 用氢氟酸进行气相催化氟化, 其特征在于采用沉积在由氟化铝或氟化铝和氧化铝混合物构成的载体上的, 由镍和铬的氧化物、卤化物和/或氧卤化物组成的混合催化剂。

权 利 要 求 书

1. 由至少一种分子式 $C_2HX_{2-n}F_{3+n}$ 中 X 是氯原子或溴原子, n 为 0 或 1 的五卤乙烷经用氢氟酸气相催化氟化而制备 1, 1, 1, 2-四氟-2-氯乙烷和/或五氟乙烷的方法, 其特征在于其中采用沉积在氟化铝或氟化铝和氧化铝的混合物构成的载体上的、由镍和铬的氧化物、卤化物和/或氧卤化物组成的混合催化剂, 而且该催化剂中镍和铬中每种金属的重量含量为 0.5 至 20 %、镍/铬原子比为 0.5 至 5。
2. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于所述每种金属的含量为 2 至 10 %。
3. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于所述镍/铬原子比为 1。
4. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于氢氟酸和五卤乙烷类在 HF/五卤乙烷类摩尔比为 1/1 至 20/1、接触时间为 3 至 100 秒、温度为 250 至 470 °C 的条件下进行接触。
5. 按权利要求 4 的方法, 其特征在于所述摩尔比为 2/1 至 9/1、接触时间为 5 至 30 秒、而温度为 280 至 410 °C。
6. 按权利要求 5 的方法, 其特征在于所述接触时间为 7 至 15 秒。
7. 按权利要求 1 至 6 中任何一项的方法, 其特征在于起始的五卤乙烷为 1, 1, 1-三氟-2, 2-二氯乙烷和/或 1, 1, 1, 2-四氟-2-氯乙烷。
8. 按权利要求 1 至 6 中任何一项的方法, 其特征在于操作压力为 0 至 25 巴相对压力。
9. 按权利要求 8 的方法, 其特征在于操作压力为常压。
10. 按权利要求 1 至 6 中任何一项的方法, 其特征在于在氧存在下进行操作。

说 明 书

制备1, 1, 1, 2-四氟-2-氯乙烷和五氟乙烷的方法

本发明涉及连续制备1, 1, 1, 2-四氟-2-氯乙烷(F124)和五氟乙烷(F125)的方法, 更具体地说是关于在催化剂存在下, 用氢氟酸对1, 1, 1-三氟-2, 2, -二氯乙烷(F123)气相氟化制备这两种化合物的过程。

化合物F124和F125可在气雾剂(推进剂)领域和致冷领域用作全氯氟烃类(CFC)的代用品, 当今人们正在研究它们的工业生产的好方法。

美国专利US4, 766, 260描述了经气相氢氟化全卤烯合成化合物F123和F124的方法, 其目的是减少F125的生成。其中实施例13(第6列)描述了四氯乙烯用催化剂 $\text{CrCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行氟化的过程, 尽管温度达 350°C 、接触时间长(60秒)、 $\text{HF}/\text{C}_2\text{Cl}_4$ 摩尔比高(6/1), 但F124和F125的选择性仍然是低的, 分别为33.3%和7.2%。

已公布的日本专利(n° 48-72105/73)对用于卤代烯的气相催化氟化的载在碳上的以Cr III (CrCl_3) 为主要成分的催化剂要求权利, 该专利的实施例4叙述了四氯乙烯的氟化过程。另外, 尽管反应温度达 400°C , $\text{HF}/\text{C}_2\text{Cl}_4$ 摩尔比高, 但生成物的组成仍只限于F121 ($\text{CHCl}_2\text{-CFCl}_2$): 6.8%, F122 ($\text{CHCl}_2\text{-CClF}_2$): 10.5%, F123: 82.7%。

美国专利US3,258,500叙述了利用铬本体或载在氧化铝上的铬进行气相催化氟化反应的过程。特别是其实例17(第14列)描述了四氯乙烯的氟化过程。在400°C,以6.2/1的HF/C₂Cl₄摩尔比,F123+F124+F125的选择性是低的(47.7%),虽然降低反应温度(300°C)可改善选择性(79.7%),但(产物的)分布仍旧趋于氟化程度低的产品(F123和F124)。

专利说明书EP0349298叙述了由五卤乙烷在催化剂上经气相催化氟化合成化合物F123和F124的过程,催化剂由选自铬、钴、镍、锰的一种金属沉积在氧化铝上构成。此文献一方面强调催化剂用氢氟酸活化(在活化之后至少90%的载体为AlF₃的形式),另一方面强调在反应中减少F125的生成。同样,在实施例6叙述的在350°C用长的接触时间(30秒)氟化F122的过程中,F125的选择性仅为1.1%,F123+F124+F125的总的选择性也仅71.5%。在实施例5中叙述了在400°C,NiCl₂/Al₂O₃催化剂上,接触时间长(为30秒),HF/F123的摩尔比为4时的F123的气相氟化中,F125的选择性仅为7.5%。

专利US3,755,477旨在开发一种生产氟化脂肪烃的方法,该方法基于用氢氟酸氟化含至少一个除氟原子以外的其他卤原子的卤代脂肪烃的过程,其中催化剂是一种本体氧化铬,它在灼烧前用蒸汽处理,并用氢氟酸活化。实施例25利用这样的催化剂在390°C、高HF/F123摩尔比(9.5/1)进行F123的氟化,F125和F124的选择性分别为67%和21%,但从中也注意到不能再循环的氯五氟乙烷(F115)的选择性为2.5%。

由现有技术状况看,要以好的选择性,高的生产能力从四氯乙烯或从F122直接氟化来合成这两种所需的化合物(F124和F125)显得较

为困难。从四氯乙烯开始，尽管摩尔比高、温度高、接触时间长，但要以高的收率得到F124特别是F125显得较困难。由F122合成这两种化合物比较容易，但在此情况下则面临选择性的问题(生成副产物多)。

至于美国专利US3,755,477，它表明由F123合成F125要求温度高(390°C)和摩尔比高(9.5)，这将导致不需要的F115不可忽视地生成。

专利说明书W092/16482涉及由五卤乙烷，尤其是自F123，采用主成分锌(也可能有另一金属)沉积在氟化的氧化铝上的催化剂，经气相氟化制备F124和F125的过程。尽管接触时间长(30秒)，但在其诸实施例中得到的F123的最佳转化率大约为60%，F125的最高选择性为28%。

专利说明书FR2669022叙述了利用载在 AlF_3 或氟化的氧化铝上的镍和铬为主成分的催化剂，将F133a(CF_3-CH_2Cl)氟化为F134a(CF_3-CH_2F)的特定过程。采用此催化剂可得到很好的F134a选择性。

考虑到F124和F125用作CFC的替代品的优点，故它们的工业制备过程需要一种特别有竞争力的方法，即应能得到：

——很高的F124+F125选择性

——高的F124和/或F125生产率

——使制备过程可随意地趋于主要生成F124或主要生成F125的极大的灵活性而副产物的生成总是减到最少。

专利说明书FR2,661,906叙述了能达到上述目的的方法，该专利说明书为F123的氟化推荐载在活性碳上的氧化铬催化剂。

现已发现：对于F133a氟化为F134a的过程，采用按照专利说明书

FR2, 669, 022的Ni-Cr混合催化剂也能达到上述目的。这类催化剂能使F124+F125的总选择性达到约为90%或更高。

因此本发明关于用氢氟酸气相催化氟化至少一种五卤乙烷连续制备F124和/或F125的方法，五卤乙烷分子式为 $C_2HX_{2-n}F_{3+n}$ （式中X表示氯原子或溴原子，n为0或1），此方法的特征在于采用沉积在由氟化铝或氟化铝和氧化铝混合物构成的载体上的由镍和铬的氧化物、卤化物和/或氧卤化物组成的混合催化剂。

起始的五卤乙烷优选单独的F123或F123和F123a（1, 2-二氯-1, 1, 2-三氟乙烷）的混合物。然而为优先制备F125，也可用F124本身，F124a（F124的异构体：1-氯-1, 1, 2, 2-四氟乙烷），F123b（1, 1-二氯-1, 2, 2-三氟乙烷）或它们的混合物作为起始物。

尽管优选以氟化的五卤乙烷 $C_2HCl_{2-n}F_{3+n}$ 作起始原料，但本发明的方法也可应用于它们的溴同系物，如1-溴-1-氯-2, 2, 2-三氟乙烷（ $CF_3CHBrCl$ ）、1, 1-二溴-2, 2, 2-三氟乙烷（ CF_3CHBr_2 ）、1-溴-2-氯-1, 1, 2-三氟乙烷（ $CF_2BrCHClF$ ）或1, 1-二溴-1, 2, 2-三氟乙烷（ $CFBr_2CHF_2$ ）。

本发明所用的催化剂能由一种活性氧化铝按本身已知的方式制备。首先，这种活性氧化铝借助空气（或一种惰性气体，如氮气）和氢氟酸而氟化，转化成氟化铝或氟化铝和氧化铝的混合物，氧化铝转化为氟化铝的转化率主要取决于氧化铝氟化的温度（一般在200°至450°C，优选250°至400°C）。然后用铬盐和镍盐的水溶液，或用铬酸的水溶液，镍盐的水溶液及一种铬的还原剂（如甲醇）浸渍载体。

当利用铬酸（ CrO_3 ）作为铬的先体物质时，可由专业人员所知的

一切手段(化学还原剂, 热还原……)还原铬, 其条件是所用技术不损坏催化剂的性质因而不损伤其活性。优选化学还原剂为甲醇。

作为铬盐和镍盐, 优选采用氯化物, 但也可采用其他的盐, 如草酸盐、甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐或重铬酸镍, 只要这些盐在可被载体吸收的水量中是可溶的。

本发明的方法中所用的催化剂也可直接将氧化铝在上述镍和铬化合物的溶液中浸渍而制得。在此情况下, 在催化剂的活化步骤中, 至少一部份(70%或更多)的氧化铝转化成氟化铝。

按本发明用于制备催化剂的活性氧化铝是熟知的市售产品。氧化铝一般是由氢氧化铝在 300° 至 800°C 的温度下灼烧而制备的。可用于本发明的活性氧化铝可含有较大量的钠(直至1000ppm), 而不损害催化活性。

本发明的催化剂含铬0.5至20%, 含镍0.5至20% (均以质量计), 且优选每种金属占2至10%, 镍/铬的原子比为0.5至5, 优选约1。

在能对五卤乙烷($\text{C}_2\text{HX}_{2-n}\text{F}_{3+n}$)的氟化反应进行催化之前, 按本发明的催化剂应进行调节, 即通过前述的活化操作, 使之变成活性和(在反应条件下)稳定的组分。

这种处理可在“原位”(氟化反应器内)进行, 也可在设计成能承受活化条件的与之相当设备中进行。活化一般包含下列步骤:

——在空气或氮气存在下、在低的温度(100°C 至 150°C , 优选 110° 至 130°C)下干燥;

——在氮气或在空气中, 在高的温度(250 至 450°C , 优选 300° 至 350°C)下干燥;

——借助氢氟酸和氮气混合物在低温(180° 至 300°C , 优选在 200°C 左右)进行氟化, 其间控制HF的量以使温度不超过 300°C , 和

——在最高可达 450°C 的温度下, 在纯的氢氟酸气流中或在用氮稀释的氢氟酸气流中完成活化。

在这道操作工序中, 催化剂的先体物(镍和铬的卤化物, 铬酸盐, 重铬酸镍, 氧化铬)转化成相应的氟化物和/或氧氟化物, 释放出水 and/或盐酸。

当采用部份氟化的载体进行浸渍, 或直接用氧化铝进行浸渍时, 活化也有助于促进氧化铝的氟化。在后一种情况下, 如果要使催化剂的物理特征不受损害, 必须很好地控制温度(氧化铝氟化反应放热量很大); 另外, 后一种情况产生的水量也明显更多。

在活化之后进行的元素化学分析(铬、镍、氟、铝、氧)可检验按本发明的催化剂的无机物组成。

按本发明的方法, 用HF氟化五卤乙烷反应能使温度升到 250 至 470°C , 尤其是在 280 至 410°C 。然而如果需要使反应趋于优先合成F124, 应在上述温度范围内选择较低的部分(300 – 330°C), 反应温度较高则有利于合成F125。

按本发明, 反应的接触时间可从 3 秒至 100 秒, 尤其是 5 到 30 秒。然而为较好地兼顾F123的转化率和F124和/或F125的高的生产率, 最好的范围为 7 至 15 秒。

HF/五卤乙烷的摩尔比可从 $1/1$ 至 $20/1$, 优选 $2/1$ 至 $9/1$ 。再者F123的转化率和生成产物的分布随所选摩尔比而变化, 增高摩尔比有助于改善F123的转化率并使生成的产物移向氟化度大的化合物(F125), 然而必须注意到低的摩尔比(小于 2)增加不能再循环的产物

(全卤乙烷和四卤乙烷)的生成。

按本发明的氟化反应能在气相氟化反应器内在固定床或流化床中进行。制造设备所用的材质应能与氢酸(如HCl和HF)并存,可选择用“耐蚀镍基合金(Hastelloy)”或“铬镍铁耐蚀合金(Inconel)”,它们能承受含这些氢酸的腐蚀性介质。

按本发明的氟化反应可在常压或加压下进行。从实际出发,一般在0到25巴的相对压力下进行。

在一些容易使催化剂玷污的操作条件下,可采用与反应物一起导入少量的氧的巧妙方法。氧气量按操作条件在0.02至5%之间变化(此数值为相对于有机反应物的摩尔百分数)。氧化剂用于和造成催化剂玷污的“重组分”(“lourds”)反应。

采用按本发明的方法能以极优的选择性(等于或超过约90%)得到两种所需的五卤乙烷F124和F125; α -异构体和不能再循环的产物(全卤乙烷和四卤乙烷)的比例很低。按本发明的方法也有很大的灵活性:用F123,在所得产物中F124/F125的摩尔比按反应条件可在10/1至1/10变化。此外,以短的接触时间和低的摩尔比可以得到好的生产率,而F123的转化率令人满意。

可能生成的次一氟化产物(F122: 0-0.2%和F1111: 0.1-1.2%)可和F123及未转化的F123a一起再循环。如果需要,化合物F124和F124a也可在反应器中再循环以增加F125的生产率。

下述的实施例阐明而不限制本发明。

实施例

A、催化剂的制备和活化

在旋转蒸发器中加入250毫升的载体，它含73%的氟化铝和27%的氧化铝(重量计)，这是在前一步借助空气和氢氟酸(在空气中的体积浓度为5至10%)，在约300°C下在流化床上由氧化铝GRACE HSA的氟化而制得的。起始的氧化铝GRACE HSA具有下列的物理化学特征：

- 形状：1-2mm直径的小球
- BET表面积：220m²/g
- 孔体积：1.2cm³/g(相对于从4nm到63μm的孔径而言)
- 钠含量：600ppm

此外分别制备两份水溶液：

(a) 含有氯化镍的铬溶液：

——铬酐	25g
——六水氯化镍	58g
——水	40g

(b) 含甲醇的溶液：

——甲醇	35g
——水	30g

随即在室温常压、搅拌下在约45分钟内将上述两份溶液的混合物加到载体上。然后催化剂在流化床上氮气流中约110°C下进行4小时的干燥。

取100毫升(77.5g)干催化剂放在由INCONEL制的内径为27mm的管式反应器中，在常压、氮气流中把温度升到120°C。保持此处理约10小时，然后逐渐用氢氟酸取代氮气，注意温升不超过95°C，当HF/N₂的摩尔比达到50/50时，将温度升到300°C。

在放热峰消失之后，在纯氢氟酸气流(1摩尔/小时)中把温度升

到350℃，持续6小时。

在进行催化试验之前，催化剂最后用氮气流吹扫。这样干燥和活化的催化剂有如下的特征：

—(重量) 化学组成：

· 氟	58.5%
· 铝	25.1%
· 镍	6.8%
· 铬	5.6%
· 氧	4%

—物理性质

· BET表面积	15.1m ² /g
· 孔径从4nm到63μm的孔体积	0.382cm ³ /g
· 直径超过4nm的孔的表面积	18m ² /g

B、F123的氟化

在常压、不加氧时，在各种操作条件下对F123氟化催化剂的性能进行了试验，其结果总括于下表1。

所用的F123是粗产品，主要含F123(96.1%)，另外的化合物是F123a(3.6%)，F123b(少于0.1%)和F113(约0.1%)。

表 1

实验号	B1	B2
操作条件:		
—温度(°C)	350	300
—HF/F123的摩尔比	5.5	2.9
—接触时间(秒)	9.8	10.9
—催化剂寿命(小时)	41	81
结果:		
— F123总转化率(%)	81.6	44.2
—选择性(摩尔百分比)		
towards:		
F125	56.7	10.7
F124	42.2	87.1
F124a	0.1	0.2
F123a	0.1	0.2
F133a	0.3	痕量
F115	0.2	0
F114 + F114a ($C_2F_4Cl_2$)	0.3	0.1
F1111 ($CFCl=CCl_2$)	0.1	痕量

C-F124的氟化

在常压、不加氧时，在各种操作条件下用同样的催化剂进行了

F124 氟化的试验，其结果总括于下表2，F124原料含0.9%的异构体 F124a。

表 2

实验号	C1	C2
操作条件：		
—温度(°C)	350	300
—HF/F124的摩尔比	3	2.9
—接触时间(秒)	13.1	10.2
—催化剂寿命(小时)	30	75
结果：		
—124的总转化率(%)	86.7	89.7
—选择性(摩尔百分比)		
towards:		
F125	91.1	89.8
F124a	0.2	0.3
F123	7.4	5.4
F123a	痕量	痕量
F133a	0.5	1.3
F115	0.3	1.3
F114 + F114a ($C_2F_4Cl_2$)	0.3	0.6
F1111 ($CFCl=CCl_2$)	0.1	0.3
F1110 ($CCl_2=CCl_2$)	0.1	0.3