

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580016326.2

[51] Int. Cl.

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

B01J 23/20 (2006.01)

B01J 23/22 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年8月12日

[11] 授权公告号 CN 100526271C

[22] 申请日 2005.3.31

[21] 申请号 200580016326.2

[30] 优先权

[32] 2004.4.1 [33] US [31] 10/816,447

[86] 国际申请 PCT/US2005/011125 2005.3.31

[87] 国际公布 WO2005/097716 英 2005.10.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.21

[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 D·C·默克尔 I·尚克兰德

H·唐

[56] 参考文献

US 3862995 1975.1.28

US 6242659 2001.6.5

审查员 穆森昌

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郭广迅 段晓玲

权利要求书3页 说明书7页

[54] 发明名称

二氟甲烷、1,1,1-三氟乙烷和1,1-二氟乙烷的制备方法

[57] 摘要

二氟甲烷(HFC-32)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)的制备方法。该方法采用以下步骤:(a)提供反应容器,(b)在反应容器中提供浸渍了选自As、Sb、Al、Tl、In、V、Nb、Ta、Ti、Zr和Hf的卤化物的强路易斯酸氟化催化剂的活性炭,(c)使浸渍了强路易斯酸氟化催化剂的活性炭通过无水氟化氢气体和氯气以活化催化剂,(d)在装有活化催化剂的反应容器中,使氟化氢与一种或几种选自氯氟甲烷、二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、1,2-二氯乙烷和1,1-二氯乙烷的卤化烃以蒸汽状态在某一温度下接触一段时间,制备包含对应于氯化烃反应物的氢氟烃产物以及氯化氢、未反应的氯化烃反应物、欠氟化

的中间体和未反应的氟化氢中的一种或几种的产物流,和(e)从该产物流中分离出氢氟烃产物。

1. 至少一种选自二氟甲烷 (HFC-32)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) 和 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) 的氢氟烃的制备方法, 该方法包括:

- (a) 提供反应容器,
- (b) 在反应容器中提供浸渍了强路易斯酸氟化催化剂的活性炭, 其中强路易斯酸催化剂选自 As、Sb、Al、Tl、In、V、Nb、Ta、Ti、Zr 和 Hf 的卤化物,
- (c) 使浸渍了强路易斯酸氟化催化剂的活性炭通过无水氟化氢气体和氯气以活化催化剂,
- (d) 在装有活化催化剂的反应容器中, 使氟化氢与一种或几种选自氯氟甲烷、二氟甲烷、1,1,1-三氟乙烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、1,2-二氟乙烷和 1,1-二氟乙烷的卤化烃以蒸汽状态在某一温度下接触一段时间, 制备包含对应于氯化烃反应物的氢氟烃产物以及氟化氢、未反应的氯化烃反应物、欠氟化的中间体和未反应的氟化氢中的一种或几种的产物流, 和
- (e) 从该产物流中分离出氢氟烃产物。

2. 权利要求 1 的方法, 其中强路易斯酸氟化催化剂选自 As 和 Sb 的卤化物。

3. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (d) 中的氟化氢和氯化烃反应物在送入反应容器前预热到气态。

4. 权利要求 3 的方法, 其中反应物在送入反应容器前预热到接近反应温度的过热气体状态。

5. 权利要求 1 的方法, 其中在步骤 (c) 中用于活化催化剂的氟化氢的量为每摩尔氟化催化剂约 3 - 约 10mol 氟化氢, 在步骤 (c) 中用于活化催化剂的氯气的量为每摩尔氟化催化剂约 1 - 约 10mol 氯气。

6. 权利要求 5 的方法, 其中氟化氢气体的量为每摩尔氟化催化剂约 3 - 约 5mol, 氯气的量为每摩尔氟化催化剂约 3 - 约 5mol。

7. 权利要求 1 的方法, 其中反应连续进行, 且步骤 (d) 中每摩尔氯化烃反应物与至少约 0.005mol 氯气一起送入反应容器中, 以保持催化剂活性。

8. 权利要求 7 的方法, 其中一起送入反应容器的氯气的量为每摩尔氯化烃反应物约 0.01 - 约 0.25mol 氯气。

9. 权利要求 1 的方法, 其中反应作为间歇式反应进行, 并在步骤 (d) 中向反应容器中每摩尔氟化催化剂送入至少约 1mol 氯气, 以保持催化剂活性。

10. 权利要求 9 的方法, 其中送入反应容器中的氯气的量为每摩尔氟化催化剂约 3 - 约 5mol 氯气。

11. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (d) 中氟化氢量与卤化烃反应物量之比为至少 2:1。

12. 权利要求 11 的方法, 其中步骤 (d) 中氟化氢量与卤化烃反应物量之比为约 2:1 - 约 20:1。

13. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (d) 中的反应在约 40°C - 约 400°C 的温度下进行。

14. 权利要求 13 的方法, 其中温度在约 60°C - 约 200°C 范围。

15. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (d) 中的反应在约 10psia - 约 180psia 压力下进行。

16. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (d) 中的氯化烃反应物包含二氯甲烷, 且氢氟烃产物含有二氯甲烷。

17. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (d) 中的卤化烃反应物含有 1,1-二氯乙烯和 1,1,1-三氯乙烷中的至少一种, 且氢氟烃产物含有 1,1,1-三氯乙烷。

18. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (d) 中的氯化烃反应物含有氯乙烯, 且氢氟烃产物含有 1,1-二氯乙烷。

19. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (d) 中的反应作为连续反应进行, 且已分离出氢氟烃产物的产物流中的欠氟化中间体返回到反应容器中。

20. 权利要求 1 的方法, 其中从产物流中分离出的氢氟烃产物基本上是纯氢氟化产物。

21. 权利要求 1 的方法, 其中路易斯酸氟化催化剂含有 Sb(V) 卤化物。

22. 权利要求 21 的方法, 其中步骤 (c) 中用于活化催化剂的氟化氢的量为每摩尔氟化催化剂约 3 - 约 10mol 氟化氢, 且步骤 (c) 中用

于活化催化剂的氯气的量为每摩尔氟化催化剂约 1 - 约 10mol 氯气, 步骤 (d) 中的氟化氢和卤化烃反应物在送入反应容器前预热到气态, 步骤 (d) 中氟化氢量与卤化烃反应物量之比为约 2:1 - 约 20:1, 反应容器中的反应在约 60°C - 约 200°C 的温度和常压下进行, 且卤化烃反应物选自氯氟甲烷、二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1-二氯乙烯、氯乙烯和 1,1-二氯乙烷。

二氟甲烷、1,1,1-三氟乙烷和1,1-二氟乙烷的制备方法

发明领域

本发明涉及比现有制造方法更经济、腐蚀性更小的二氟甲烷(HFC-32)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)的改进制备方法。此外,本发明通过比现有制造方法对期望的产品更具选择性的低温汽相方法制备了制冷剂。

背景技术

使用制冷剂液体的机械制冷系统,以及诸如热泵和空调的相关传热装置,是工业、商业和家用领域公知的。氯氟烃(CFCs)是20世纪30年代发展起来的作为这种系统的制冷剂。然而,自20世纪80年代以来,CFCs对平流层臭氧层的影响日益受到关注。1987年,一些政府签署了保护地球环境的蒙特利尔议定书,提出了逐步停止使用CFC产品的时间表。对该议定书随后的修订加速了这些CFCs的淘汰,也给出了逐步淘汰HCFCs的时间。因此,需要不燃、无毒的替代物来取代这些CFCs和HCFCs。为了响应这一号召,工业上已发展了许多无臭氧消耗潜力的氢氟烃(HFCs)。

诸如二氟甲烷(HFC-32)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)的氢氟烃基本上没有臭氧消耗潜力(ODP),且全球变暖潜力(GWP)很低,因此已发现它们是可接受的制冷剂,并在某些情况下作为塑料泡沫制造中潜在的发泡剂。

文献中已有制造HFC-32的公知方法。US 2749374和2749375公开了一种方法,其中在含氟卤化锑催化剂存在下,使二氟甲烷(HCC-30)与HF在110-175°C温度范围内在液相中反应,获得HFC-32。然而在该方法中,作为副产品形成了诸如一氟甲烷和氟甲烷的大量R-40系列化合物,这是除R-30系列化合物(HFC-32、HCFC-31和HCC-30)以外的不希望有的杂质。现有技术中还公知的是,液化HF和卤化锑的混合物对金属和合金有很大腐蚀性。

US 2745886公开了氟化包括HCC-30的各种卤代烃的汽相方法,该方法利用氧活化的水合氟化铬催化剂。同样,US 2744148公开了采

用 HF 活化的氧化铝催化剂的卤代烃氟化方法。US 3862995 公开了在碳承载的钒衍生物催化剂存在下，通过二氟甲烷与 HF 反应，以汽相制备 HFC-32 的方法。US 4147733 公开了在金属氟化物催化剂存在下，通过 HCC-30 与 HF 反应制备 HFC-32 的汽相反应。US 5672786 公开了在选择自至少一种铬、铝、锌、镍、钴、铜和镁的氧化物、氟化物或氧氟化物的氟化催化剂存在下，通过 HCC-30 与 HF 接触，制备含有 HFC-32、HCFC-31 和未反应的原材料，从而制备 HFC-32 的汽相反应。

US 5208395 公开了在活性炭上的诸如锡(IV)和铋(III)盐，优选氟化物，特别是四氟化锡的某些较弱的路易斯酸催化剂存在下，通过 HCC-30 与 HF 接触，以制备 HFC-32 的汽相反应。

这些方法有许多缺点。所有这些方法都要求 200 - 约 600°C 的较高温度来制备可观数量的产品。实际上，这些制备 HFC-32 的方法都有包括产率低和产品选择性差，以及诸如原料分解和反应混合物及环境腐蚀性强等操作困难的各种问题，

需要这样一种制备二氟甲烷 (HFC-32)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) 和 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) 的方法，该方法比现有制造方法更经济且腐蚀性更低，并且即使在较低温度下也能以高产率和良好的选择性制备期望的产品。比以前的发明更低的反应温度能使原料分解和腐蚀问题降到最小。

发明概述

本发明包括至少一种选自二氟甲烷 (HFC-32)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) 和 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) 的氢氟烃的制备方法，其中该方法是汽相法，包括：

- (a) 提供反应容器，
- (b) 在反应容器中提供浸渍了强路易斯酸氟化催化剂的活性炭，其中强路易斯酸催化剂选自 As、Sb、Al、Tl、In、V、Nb、Ta、Ti、Zr 和 Hf 的卤化物，
- (c) 使浸渍了强路易斯酸氟化催化剂的活性炭通过无水氟化氢气体和氯气以活化催化剂，
- (d) 在装有活化催化剂的反应容器中，使氟化氢与一种或几

种选自氯氟甲烷、二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、1,2-二氯乙烷和 1,1-二氯乙烷的卤化烃以蒸汽状态在某一温度下接触一段时间，制备包含对应于氯化烃反应物的氢氟烃产物、氯化氢、未反应的氯化烃反应物和未反应的氟化氢的产物流，和

(e) 从该产物流中分离出氢氟烃产物。

本发明详细描述和优选实施方案

本发明方法通常包括通过用强路易斯酸氟化催化剂浸渍活性炭来提供汽相氟化催化剂。然后将制备的载体上的氟化催化剂装入诸如金属管或管式反应器的任何合适反应容器中，制备催化剂床。反应容器优选用诸如镍和例如 Hastelloy®、Inconel®和 Monel®的含镍合金等耐氟化氢的腐蚀作用的材料制成。作为选择，衬有氟聚合物的反应容器也合适。然后活化装载了催化剂的活性炭床。活化方法是在约 20 - 约 400°C，更优选约 40 - 约 300°C，最优选约 50 - 约 200°C 的中温下，将 Cl₂ 气和无水氟化氢 (AHF) 气扫过催化剂床。为此可用任何足以有效活化该氟化催化剂的合适量的氯气和无水氟化氢。一般每 mol 氟化催化剂最少用约 1mol 氯气来活化该催化剂。为此所用氯气的一般用量为每 mol 催化剂约 1 - 约 10mol，优选约 2 - 约 8mol，特别是约 3 - 约 5mol 氯气。一般每 mol 氟化催化剂最少用约 3mol 无水氟化氢气体来活化该催化剂。为此所用无水氟化氢气体的一般用量为每 mol 催化剂约 3 - 约 10mol，优选约 3 - 约 8mol，特别是约 3 - 约 5mol 无水氟化氢气体。

本发明方法中可采用任何合适的强路易斯酸氟化催化剂。优选的催化剂活性炭载体上的选自 As、Sb、Al、Tl、In、V、Nb、Ta、Ti、Zr 和 Hf 的卤化物，更优选 Sb 和 As 卤化物，最优选 Sb(V) 卤化物。催化剂的用量是在本发明的气相反应中足以将卤化烃反应物转化成氢氟烃产物的任何合适的催化有效用量。

本发明方法中采用的卤化烃反应物可以是适于在本发明气相反应中转化成期望的氢氟烃产物的任何合适的卤化烃反应物。这种合适的卤化烃反应物的实例包括选自氯氟甲烷、二氯甲烷 (“HCC-30”) 和 1,1,1-三氯乙烷 (HCC-140a)、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、

1,2-二氯乙烷和 1,1-二氯乙烷的卤化烃或两种或多种卤化烃的混合物。优选的卤化烃反应物是氯氟甲烷、二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1-二氯乙烯和氯乙烯。在反应容器中，在活性炭承载的路易斯酸氟化催化剂存在下，使卤化烃或两种或多种卤化烃的混合物与 HF 接触，制备相应氢氟烃、氯化氢（“HCl”）、未反应的原材料和未反应的氟化氢（“HF”）的产物流。从产物流中分离出期望的氢氟烃产物，一般以基本上纯态形式分离。本发明方法中采用的氟化氢反应物与卤化烃反应物的比例一般为 2:1 或更大。该比例一般为约 2:1 - 约 50:1，优选约 2:1 - 约 30:1，更优选约 2:1 - 约 20:1。

如果需要的话，可在将氟化氢和氯化烃反应物加入反应容器前预热这些反应物。预热温度一般取决于所用的氯化烃反应物。基本上必须使氟化氢和氯化烃反应物在进入反应区前为气相（汽相）。该预热步骤也可用于提供汽化、过热到一定程度的反应物进料，但这并不是必须的。反应物进料的预热一般应足以在它们进入反应区前将其加热到接近反应温度。反应容器中的反应区中保持的温度一般在约 40 - 约 400°C，优选约 50 - 约 300°C，更优选约 50 - 约 250°C，最优选约 60 - 约 200°C 范围内。

反应区中采用的压力一般并不关键，可以是常压、过大气压或真空。一般可采用约 5 - 约 215psia，优选约 10 - 约 180psia，更优选约 15 - 约 115psia 的压力。最优选的是在 15 - 115psia 下进行反应。

接触时间，即反应物通过装载了 100% 孔隙催化剂床的催化剂床所需时间，一般为约 1 - 约 120 秒，优选约 2 - 约 60 秒，更优选约 4 - 约 50 秒，最优选约 5 - 约 30 秒。该反应既可作为间歇式反应，也可作为连续反应进行。一般优选作为连续反应进行反应。

为了使反应容器中的催化剂保持良好的催化剂活性，通常优选将氟化氢和氯化烃反应物进料与氯气一起加入反应容器中。当该反应作为连续反应进行时，一起加入反应区中的氯气的量最少为每 mol 有机反应物进料约 0.005mol 氯气。在连续反应中为此一起加入反应区的氯气的量为每 mol 有机反应物进料约 0.005 - 约 0.1mol，优选约 0.01 - 约 0.05mol，更优选约 0.01 - 约 0.025mol 氯气。如果该反应作为间歇式反应进行，为此共同加入的氯气的量为每 mol 路易斯酸氟化催化剂最少约 1mol 氯气。一般在间歇式反应中为此共同加入反应区的氯气

的量为每 mol 路易斯酸氟化催化剂约 1 - 约 10mol, 优选约 2 - 约 8mol, 最优选约 3 - 约 5mol。

在本发明另一方面, 已从中分离出需要的氢氟烃产物的产物流中欠氟化的中间体可以返回, 且优选返回反应容器的反应区中。同样理想的是从已分离出所需氢氟烃产物的产物流中回收未反应的反应物回到反应容器的反应区中。

可采用诸如例如蒸馏等从产物流中分离所需氢氟烃产物的任何合适方法。

本发明将通过以下实施例说明, 但并不受此限制。

实施例 1

汽相氟化反应在 2.54cm 直径 × 81cm 长的 Monel® 反应器中进行。反应器用电炉加热。反应器前是同样电加热的蒸发器, 以保证所有反应器进料在进入反应区前为气态。反应器中装有用以下方法制备和活化的 242ml 用 SbCl_5 承载的催化剂。该 SbCl_5 催化剂通过用 SbCl_5 (169g) 浸渍 Calgon PCB (4 × 10 目) 活性炭 (340ml) 制备。将其装入反应器中并在使用前在反应器中活化。活化过程如下。首先, 将 20ml/min 氮气扫过催化剂。在氮气气氛下将反应器加热到 100°C。然后分别以 0.25g/min 和 0.3g/min 将无水 HF 和氯气通过反应器 1 小时。1 小时后停止氯气, 但继续使 HF 和氮气通过催化剂床。氯气流量用 Hastings 质量流量计和控制器测量。HF 的流量通过与 Honeywell PlantScape DCS (分布式控制系统 (Distributive Control System)) 连接的 Porter Liquiflow 质量流量计控制和测量, 并根据原料钢瓶中的重量变化确定。

反应器温度达到 100°C 和常压时, HF 流量增加到 1.0g/min, 同时停止氮气流。以该流量使 HF 进料单独通过催化剂约半小时, 以保证在以约 0.31g/min 的流量开始加入二氯甲烷 (HCC-30) 进料前完全活化催化剂。这样提供了 HF 与 HCC-30 为约 7:1 - 8:1 的摩尔比。反应物、HCC-30 和 HF 的流量用 Porter Liquiflow 质量流量计测量, 通过 Honeywell PlantScape DCS (分布式控制系统) 控制, 并根据各自原料钢瓶中的重量变化确定。接触时间约 9 秒。接触时间定义为催化剂的总体积 (ml) 除以反应物的体积流量 (ml/s)。反应器流出物直

接用串联的 GC，即采用 Fluorocol 柱和 FID 探测器的 Perkin Elmer 8500 气相色谱仪取样，以确定反应期间反应器中存在的有机物的量。该汽相反应刚好在 100°C 和常压下进行。HCC-30 在这些条件下基于摩尔量的转化率为 95.16%。基于 mol% 的 HFC-32 的选择性为 96.66%，中间体 HCFC-31 具有 2.18% 的选择性。

实施例 2

将催化剂进行与实施例 1 中所描述相同的制备和活化过程。然后在常压下将反应器加热到 180°C，并以实施例 1 相同的流量重新开始给料 HF 和 HCC-30。新的接触时间约 7.25 秒。反应在这些条件下进行约 9 小时，其间对反应器输出用串联的 GC 重新直接取样。HCC-30 基于摩尔数的转化率为 96.74%。基于 mol% 的 HFC-32 的选择性为 96.93%，中间体 HCFC-31 具有 2.16% 的选择性。通过 GC/MS 观察到的主要杂质是选择性为 0.88mol% 的 HCC-40。

实施例 3

汽相氟化反应在与实施例 1 和 2 相同并在前端接有蒸发器的 2.54cm 直径 × 81cm 长 Monel® 反应器中进行。反应器用电炉加热。反应器中装有用与实施例 1 中所描述相同的方法制备和活化的 100ml 用 SbCl₅ 承载的催化剂。使反应器保持 100°C 和常压。将 HF 流量调节到 0.35g/min，并以 0.28g/min 加入 1,1-二氯乙烯 (VDC)。这样提供的 HF 与 VDC 的摩尔比约 8:1。接触时间约 10 秒。反应在这些条件下进行，直至达到稳定的反应条件。反应通过如实施例 1 和 2 所述用串联的 GC 对反应器流出物直接取样来监测。VDC 基于摩尔数的转化率 >95%。期望的 HFC-143a 产物在这些条件下以良好的收率（基于摩尔数 >80%）制备，主要的其他产物为中间体 HCFC-141b 和 HCFC-142b。

实施例 4

以上述实施例所述类似的方法，当用氯乙烯作为卤化烃反应物时，用本发明的催化汽相反应制备 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)。

虽然本发明已在此参考其具体实施方案进行描述，但应该理解可在这里公开的本发明的精神和范围内进行改变、修改和变化。因此，本发明包含落在附属权利要求的精神和范围内的所有这种改变、修改和变化。