

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 19/08

C07C 17/20

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193711.1

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1090160C

[22] 申请日 1995.6.7

[21] 申请号 95193711.1

[30] 优先权

[32] 1994.6.20 [33] JP [31] 137275/94

[86] 国际申请 PCT/JP95/01122 1995.6.7

[87] 国际公布 WO95/35271 日 1995.12.28

[85] 进入国家阶段日期 1996.12.20

[73] 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 津田武英 山田康夫 柴沼俊

[56] 参考文献

US5208395A

1993.5.1 _

审查员 刘桂明

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 二氟甲烷的制造方法

[57] 摘要

在液相中,在氟化催化剂的存在下,在反应压力 1 ~ 10kg/cm² 绝对压力,反应温度 50 ~ 150℃ 的范围,选择的温度为在该压力下氟化氢不液化的温度等必要条件下,使用氟化氢氟化二氯甲烷,以制造二氟甲烷。根据该条件,二氯甲烷和 HF 的转化率很高,并将未反应物再循环使用时,可以使 R30 以外的副产物的生成量非常低,对于二氟甲烷一般可以降低到 0.1% 以下。另外,只要维持该条件,在腐蚀性高的氟氯化铈和 HF 的反应中就连反应器材质也几乎不产生腐蚀。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

- 1、一种二氟甲烷的制造方法，是在氟化氢和氟化催化剂的存在下通过使二氟甲烷在液相中反应而制造二氟甲烷，其特征在于反应压力为 $1 \sim 10\text{kg/cm}^2$ 绝对压力，反应温度为 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 的范围，
- 5 其选择的温度为在反应压力下氟化氢不液化的温度以上的温度。
- 2、根据权利要求 1 所述的方法，其中作为氟化催化剂使用以通式
- SbCl_xF_y 表示的氟氯化锑，式中 $x+y=5$ 。
- 3、根据权利要求 2 所述的方法，其中 y 为 $1 \sim 4$ 的数。
- 10 4、根据权利要求 2 所述的方法，其中 y 为 $0.5 \sim 1$ 的数。
- 5、根据权利要求 1~4 任何一项中所述的方法，其中液状反应混合物中的催化剂含量为 $10 \sim 90$ 摩尔%。
- 6、根据权利要求 1 中所述的方法，其中反应温度为比该压力下的氟化氢沸点至少高 5°C 的温度。
- 15 7、权利要求 1 中所述的方法，包括以下步骤：
- (1) 向反应器中加入氟化催化剂，
- (2) 然后向反应器中加入二氟甲烷和氟化氢进行反应，
- (3) 从反应器中取出反应混合物的一部分或者全部，
- (4) 将取出的反应混合物分离成主要为反应产物的二氟甲烷
- 20 和氟化氢的混合物，以及主要为未反应物的二氟甲烷和氟化氢及中间产物氟氟甲烷的混合物，
- (5) 从二氟甲烷和氟化氢的混合物分离二氟甲烷，
- (6) 将二氟甲烷、氟化氢以及氟氟甲烷混合物送回反应器中。
- 8、根据权利要求 7 所述的方法，用连续法进行。
- 25 9、根据权利要求 1 任何一项中所述的方法，其中在反应器上设置回流塔以及回流冷凝器。

说明书

二氟甲烷的制造方法

技术领域

5 本发明涉及在液相中催化剂存在下，通过用氟化氢氟化二氟甲烷制造二氟甲烷的方法。

背景技术

二氟甲烷(以下表示为“R32”), 作为空调的致冷剂使用的氟代二氟甲烷的替代致冷剂而被人们注目。

10 已知 R32 在催化剂存在下，使二氟甲烷(以下表示为“R30”)和氟化氢(HF)，以气相或液相反应而制造。

美国专利第 2749374 以及美国专利第 2749375 号中记载了使 R30 和 HF，在氟化铈催化剂($SbCl_xF_y$ 、 $x+y=3$ 、 $y/(x+y)>0.8$ ， $Sb(v)>5\%$)的存在下，于 110 ~ 175 °C 温度，进行液相反应而得到 R32 的方法。但是在该方法中大量地副产出不希望有的 R30 系以外的杂质 - 氟甲烷(以下表示为“R40”)以及氟代甲烷(以下表示为“R41”)等降低产率的 R40 系物质。另外，反应体系不腐蚀反应装置的材质这一点是在二氟甲烷的制造中非常重要的，但是 HF 和卤化铈腐蚀反应装置材质是公知的事实。然而，在上述条件下进行反应的情况下，没有公开对反应器材质有耐腐蚀性的记载。

在美国专利第 4138355 号中记载了有关防止由 HF 和五卤化铈的混合物构成的含卤素有机化合物对反应器腐蚀的方法，该方法为相对于五卤化铈添加大致等摩尔的三卤化铈。但是该方法在进行反应的同时，由于催化剂的失活而增加三卤化铈，因而有催化剂组成变化的危险。

25 在特开昭 59 - 231030 中，记载了将 R30 和 HF 在以氟化铝或者氟化铈为催化剂，反应温度为 200 °C 的条件下进行气相反应而得到 R32 的方法。该方法中，反应温度高达 200 °C，而且由于是气相反应，与液相反应相比需要复杂的装置，因此在经济上不能说是有利的方法。

发明概要

30 本发明的目的在于解决现有技术中的上述问题，提供一种经济、安全地制造 R32 的方法。

本发明提供一种 R32 的制造方法，是使 R30 和 HF 在氟化催化剂存在下于液相中进行反应而制造 R32 的方法，其特征在于反应压力为 1 ~ 10kg/cm² 绝对压力，反应温度为 50 ~ 150 °C 的范围，其所选择的反应温度为该压力下 HF 不液化的温度以上的温度。

5

发明的详细说明

作为在本发明方法中用的氟化催化剂，可以举出氟氟化锑，氟氟化钛、氟氟化锡等。较好的是由通式 SbCl_xF_y(式中，x+y = 5)表示的氟氟化锑。其中特别好的是 y=1~4 者。y 为 1 以下时，R30 的转化率不好，对于单位催化剂的 R32 的生成量少，需要大量的催化剂。但是，在 0.5~1 10 时也可以使用，y 为 4 以上时，由于 HF 的循环量增加而不经济。较好的是 y 为 2 ~ 3。

氟氟化锑是五氯化锑部分氟化时所生成的五价锑的氟氟化物。如上所述，本发明的方法中所用的氟氟化锑中，最好是 y = 1 ~ 4。一般而言，随着反应的进行，x 和 y 的比例变化，也有失活的情况。但是在本发明条件下，可以将 y 保持上述范围。 15

氟化催化剂使用量为使该催化剂在液状反应混合物中存在量为 10 ~ 90 摩尔%。在 10 摩尔% 以下时，反应气体停留时间长，R40 系的杂质大量生成而产率下降，并根据情况需要精制。在 90 摩尔% 以上时，有机物量少，雾沫夹带的催化剂量多而堵塞配管等而不好。较好的浓度 20 是要兼顾反应温度，一般为 40 ~ 70 摩尔%。

反应压力为 1 ~ 10kg/cm² 绝对压力。最好是 5 ~ 10kg/cm² 绝对压力。

反应温度为 50 ~ 150 °C 的温度范围，其中所选择的反应温度需要在反应压力下 HF 不液化的温度以上的温度。最好是比在该压力下的氟化氢沸点至少高 5 °C 的温度。该限制的原因是，如果 HF 在液状反应混合物中以液状存在时，则明显降低反应器材质的耐腐蚀性，因而不能进行安全 25 操作。在本发明方法中，R30 主要在液相中，而 HF 主要在气相中存在。

根据本发明的优选实施方案，本发明的方法按以下的步骤进行。

(1) 首先向反应器中加入氟化催化剂。

(2) 然后在反应器中加入 R30 以及 HF 进行反应。反应是在上述条件下进行，生成 R32 以及中间产物氟氟甲烷(以下称“R31”)。 30

本反应通常可用公知的常用装置进行。对反应器的一般要求是，可向反应器中以液状或者气体状态供给起始原料(R30 及 HF)和后述的再循

环物(R31, R30, HF), 并可將液狀反應混合物充分加熱或冷卻。反應器還需要有可通過適合的混合方法來促進反應物之間的接觸。另外, HF 即使以液狀導入, 也必須將溫度維持在液狀反應混合物中 HF 在該壓力中不液化的溫度以上。

5 (3) 反應混合物的一部分或全部從反應器中取出。為此, 在反應器上設置回流塔及回流冷凝器, 反應混合物以回流冷凝液或者未冷凝氣體形式采出。設置回流塔及回流冷凝器也具有防止催化劑和反應混合物同時飛散的效果。

10 (4) 將采出的反應混合物分離成主要是反應生成物的 R32 和氯化氫的混合物, 以及主要是未反應的 R30、HF 以及中間產物的 R31 的混合物。由於 R32 和氯化氫有較低沸點, 而 R30、HF 及 R31 有較高的沸點, 因此可以通過蒸餾進行分離。

(5) 從二氟甲烷和氯化氫的混合物中, 比如通過蒸餾或水洗等一般方法分離 R32。

15 (6) 未反應的 R30、HF 以及 R31 的混合物循環至反應器中再使用。以上的方法能夠用間歇法進行, 但最好用連續法進行。

本發明方法中的反應器使用的材質最好是哈斯特洛伊耐蝕高鎳合金 C - 22、NAR - 25 - 50MTi、雙相不銹鋼、SUS、碳素鋼等, 但特別好的是哈斯特洛伊耐蝕高鎳合金 C - 22、NAR - 25 - 50MTi 等。

20 下面通過比較例和實施例進一步詳細說明本發明。

實施例 1

在哈斯特洛伊耐蝕高鎳合金 C - 22 制的 600ml 反應器中設置了回流塔及回流冷凝器的反應器中, 在溫度 100 °C, 壓力 6kg/cm² G 的條件下, 進行 R30 的連續氟化。向反應器中連續供給 R30 和 HF, 從回流冷凝器
25 連續取出反應產物。所用的催化劑是 SbCl₂F₃, 保持催化劑組成, 使反應液中的濃度一定。在連續氟化期間, 將預先進行丙酮脫脂、測定重量和尺寸的各种材質試驗用金屬片放入反應液中。通過測定經 8 小時后的金屬片的重量和計算表面損失求出腐蝕速度, 結果示於表 1 中。

表 1

材质名	腐蚀速度
碳素钢	0.75mm/年
SUS 316	0.25
双相不锈钢(DP-3)	0.07
NAR-25-50MTi	0.01 以下
哈斯特洛伊耐蚀高镍合金 C-22	0.01 以下

5 从表 1 可知, 在本发明方法的条件下, 通常反应器中用的金属材料没有过度的腐蚀。

实施例 2

除了改变反应压力之外, 其他与实施例 1 同样进行。其中, 压力 15kg/cm².G 在反应温度为 100 °C 时为反应液中 HF 能液化的条件, 而压力 10 4kg/cm².G 是 HF 不液化的条件。结果示于表 2 中。

表 2

材质名	4kg/cm ² .G	15kg/cm ² .G
碳素钢	0.7mm/年	腐蚀大, 不能测定
SUS 316	0.21	腐蚀大, 不能测定
双相不锈钢(DP-3)	0.03	16.6mm/年
NAR-25-50MTi	0.01 以下	19.5
哈斯特洛伊耐蚀高镍合金 C-22	0.01 以下	10.3

15 由表 2 可知, 反应温度一定的情况下, 在 HF 液化的压力条件下反应器中所用的金属材料腐蚀很大, 但 HF 不液化的本发明条件下可以抑制腐蚀。

实施例 3

除了改变反应温度以外, 其余与实施例 1 同样进行。其中, 温度为 80 °C 是在压力 6kg/cm².G 时反应液中 HF 液化的条件, 而温度 120 °C 是

HF 不液化的条件。结果示于表 3 中。

表 3

材质名	80 °C	120 °C
碳素钢	腐蚀大,不能测定	0.84mm/年
SUS 316	腐蚀大,不能测定	0.33
双相不锈钢(DP-3)	16.2mm/年	0.1
NAR-25-50MTi	18.5	0.01 以下
哈斯特洛伊耐蚀高		
镍合金 C-22	9.7	0.01 以下

5 由表 3 可以看出, 反应压力一定时, 在 HF 液化的温度条件下, 用于反应器的金属材料产生过度的腐蚀, 但是在 HF 不液化的本发明条件下, 可以抑制腐蚀。

实施例 4

除了改变催化剂 $SbCl_xF_y(x+y=5)$ 的 y 之外, 进行与实施例 1 相同的试
10 验。其结果如表 4。

表 4

材质名	$y=1$	$y=4$
碳素钢	0.69mm/年	0.78mm/年
SUS 316	0.21	0.29
双相不锈钢(DP-3)	0.05	0.09
NAR-25-50MTi	0.01 以下	0.01 以下
哈斯特洛伊耐蚀高		
镍合金 C-22	0.01 以下	0.01 以下

根据该结果可知, 在 HF 不液化的压力及温度条件下, 即使改变
15 $SbCl_xF_y$ 的 y , 但用于反应器的金属材料也没有过大的腐蚀。

实施例 5

在本实施例中, 在实施例 1 的反应器上设置用于再循环未反应物 (R31、R30、HF) 的装置进行反应。

在反应器中注入一定量将 $SbCl_xF_y(x+y=5)$ 的 y 调整为 2 的催化剂, 并使原料 HF/R30 的摩尔比为大约 2。另外反应压力为 $6kg/cm^2.G$ 。反应温度控制在当反应压力为 $6kg/cm^2.G$ 时反应液中 HF 不液化的温度, 比在 $6kg/cm^2.G$ 中 HF 的沸点 $85^\circ C$ 高 $5^\circ C$ 的 $90^\circ C$ 。反应液中的 $SbCl_xF_y$ 的浓度控制为 50 摩尔%。

从回流冷凝器取出反应混合物, 按如下将反应混合物分离成反应产物(R32 和 HCl 的混合物)和未反应物(R31、R30 以及 HF 的混合物)。将取出的反应混合物导入 SUS 316 制蒸馏塔中, 并以压力 $5kg/cm^2.G$ 进行蒸馏。一边将顶部温度保持大约 $-26^\circ C$, 一边从冷凝器流出主要为反应产物的 R32 和 HCl 的混合物, 而从塔底取出未反应物 R31、R30 以及 HF 的混合物。未反应物返回反应器中再循环。

反应稳定后, 分析反应液反应器上设置的回流冷凝器出口气体、用于再循环的装置出口气体以及再循环液的有机物和酸, 求出其组成。结果示于表 5 中。另外, 分析用作催化剂的氟氯化锑的组成, 求出的 y 值为 2.2。

表 5

组成	反应液 (摩尔%)	冷凝器 出口气体 (摩尔%)	再循环装置 出口气体 (摩尔%)	再循环液 (摩尔%)
HCl		33.5	67.0	
HF		27.7	0.6	54.9
R32	0.4	16.7	32.2	1.2
R31	4.8	10.0	0.2	19.9
R30	46.2	12.0		24.0
R40 系		67 ppm	131ppm	
$SbCl_xF_y$	48.6			

从以上的结果可以知道, 液状反应混合物中的催化剂浓度以及催化剂的 y 的控制稳定地进行, 再循环装置出口气体的 R30 和 HF 的转化率非常高, 分别为 99 摩尔% 以上, 而且 R30 系以外的副产物的生成量也非常低, 相对于生成的 R32 而言为 0.1% 以下。

发明效果

在本发明的条件下进行反应时,在腐蚀性高的氟氯化铈和 HF 的反应中就连使用哈斯特洛伊耐蚀高镍合金 C - 22, NAR - 25 - 50MTi 等材质的反应器也几乎没有产生腐蚀。另外,循环使用未反应物时,反应体系中的 R30 和 HF 的转化率非常高,反应体系中 R30 以外的副产物的生成量非常低,一般来说,相对于 R32 生成量为 0.1% 以下。