

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07C 17/20

C07C 19/08

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191526.3

[45]授权公告日 1999年7月21日

[11]授权公告号 CN 1044227C

[22]申请日 94.3.14 [24]颁证日 99.4.8

[21]申请号 94191526.3

[30]优先权

[32]93.3.24 [33]GB [31]9306072.1

[32]93.3.24 [33]GB [31]9306089.5

[86]国际申请 PCT/GB94/00497 94.3.14

[87]国际公布 WO94/21579 英 94.9.29

[85]进入国家阶段日期 95.9.19

[73]专利权人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰伦敦

[72]发明人 D·W·邦尼费斯 J·D·施科特

M·J·沃特森

[56]参考文献

USA2744148 1956. 5. 1 CO7C19/08

USA2745886 1956. 5. 15 CO7C17/20

审查员 刘广新

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 二氟甲烷的生产

[57]摘要

生产二氟甲烷的方法,包括(a)在氟化催化剂存在下使二氟甲烷与氟化氢接触,得到包含二氟甲烷、一氟一氟甲烷和未反应原料的产品物流和(b)从步骤(a)的产品物流中分出二氟甲烷,其中在方法中使用足够的氟化氢,以使步骤(b)中氟化氢对一氟一氟甲烷的摩尔比至少约为 100:1。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 生产二氟甲烷的方法，此方法包括：

(a) 在氟化催化剂存在下，在温度为 240 - 320℃，使二氟甲烷与氟化氢接触，得到包含二氟甲烷、一氟一氟甲烷和未反应原料的产品物流；和

(b) 从步骤(a)的产品物流中分离二氟甲烷，

其中，在此方法中使用足够的氟化氢，以使步骤(b)中氟化氢对一氟一氟甲烷的摩尔比至少为 100:1。

2. 如权利要求 1 的方法，其中氟化氢对一氟一氟甲烷的摩尔比至少为 150:1。

3. 如权利要求 1 的方法，其中将附加的氟化氢加到从步骤(a)回收的产品物流中，以保证在步骤(b)达到氟化氢对一氟一氟甲烷的所需摩尔比。

4. 生产二氟甲烷的方法，此方法包括：

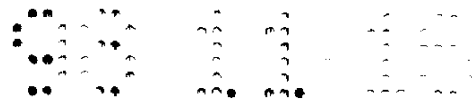
(a) 在氟化催化剂存在下，在温度为 240 - 320℃，使二氟甲烷与氟化氢接触，得到包含二氟甲烷、一氟一氟甲烷和未反应原料的产品物流；

(b) 从步骤(a)的产品物流中分离二氟甲烷；和

(c) 回收二氟甲烷和将一氟一氟甲烷再循环至步骤(a)，

其中，在此方法中使用足够的氟化氢，以使步骤(b)中氟化氢对一氟一氟甲烷的摩尔比至少为 100:1。

5. 如权利要求 1-4 中任一项权利要求的方法，其中分离步骤(b)包括对来自步骤(a)的产品物流的蒸馏，藉此分离出包含二氟甲烷和氟化氢的塔底物流和包含氟化氢、一氟一氟甲烷和未反应的二氟甲烷的塔顶物流。



6. 如权利要求 1-4 中任一项权利要求的方法，其中氟化催化剂包括金属氧化物、金属氟化物或氟氧化物。

7. 如权利要求 6 的方法，其中该氧化物、氟化物或氟氧化物的金属至少为铬、铝、锌、镍、钴、铜和镁中之一金属。

8. 如权利要求 7 的方法，其中该催化剂包括锌或锌的化合物和金属的氧化物、氟化物或氟氧化物，其中氧化物、氟化物或氟氧化物的金属是铬或铝。

二氟甲烷的生产

本发明涉及二氟甲烷的生产方法。

近年来国际上日益关注氟氯化碳在世界范围的大规模使用会破坏地球的保护性臭氧层。因此国际立法已提到应有位置,以保证它们的制造和使用要逐步地完全终止。氟氯化碳例如可用作冷冻剂、泡沫材料发泡剂、清洗溶剂和气溶胶喷雾的推进剂,对于它们的多种应用实质上是不应受到限制的。因此正在作出许多努力寻找氟氯化碳的适宜替代物。这些替代物在众多使用氟氯化碳的应用中应表现出令人满意的性能,而且对臭氧层不能产生上述有害的影响。发现这种适宜替代物的一种途径是集中在对氟碳化物的研究上,它不含氯而含氢。这种氢氟碳化物 (hydrofluorcarbon), 二氟甲烷, 也称之为 HFA32, 作为一种替代物是有意义的。特别是它与其它氢氟碳化物的混合物, 如 HFA 132a 和 HFA125, 可作为冷冻、空调和其它应用中 R-22 和 R-502 的替代物。

已提出一些生产二氟甲烷的方法。例如, 美国专利 2, 744, 148 描述了生产氟甲烷的方法, 包括使二氟甲烷在氟化催化剂存在下与氟化氢接触。此催化剂包括载于氟化铝上的镍、铬、钴、铜或钨。用于二氟甲烷的氢氟化已提出许多别的催化剂。例如, U. S. 4, 147, 733 中的载于氧化铝上的氟化铬; EP128510 中的氟化铝、氟化铬及其混合物, 载于活性碳上的氟化铝或载于活性碳上的氟化铁; U. S. 2, 745, 886 中的氟氧化铬 (Chromium Oxyfluoride) 和 GB 1, 307, 224 中的氧化铬。

但是通过二氟甲烷的氢氟化生产二氟甲烷的严重问题是产生作

为中间体的相当大量的高毒性副产物一氟一氟甲烷，HCFC31。HCFC 31的职业暴露极限为 10PPb，和在二氟甲烷的氢氟化产品中可能产生相当大量的 HCFC31，它会占 20% 或更多。

我们现已发现：不应在寻找解决此问题方面走捷径，而应探索减少 HCFC31 产生的条件。这样由于抑制了与 HCFC31 有关的毒性而使问题得到解决。

按照本发明，提供一种生产二氟甲烷的方法，包括：(a) 在氟化催化剂存在下使二氟甲烷与氟化氢接触，以得到含有二氟甲烷、一氟一氟甲烷和未反应原料的产品物流，和 (b) 从步骤 (a) 的产品物流中分离二氟甲烷，其中在该方法中使用足够的氟化氢，以使步骤 (b) 期间氟化氢对一氟一氟甲烷的摩尔比至少约为 100:1。

较好地 在步骤 (b) 期间氟化氢对一氟一氟甲烷的摩尔比至少约为 150:1；更好地至少约为 200:1；和特别好至少约为 300:1。

HCFC31 的职业暴露极限 (O. E. L) 估计为 10PPb，而对于氟化氢来说该职业暴露极限为 3ppm。虽然氟化氢也是有毒的，但按上述估计氟化氢的毒性要比 HCFC31 约低 300 倍。况且，与氟化氢有关的毒性问题在使用氟化氢的反应中通常均存在，特别是在氢氟化反应中使用氟化氢的情况。因此，氟化氢毒性已确定其安全要求并且已确定其与常规氢氟化反应相关的费用。

但是在二氟甲烷氢氟化反应中产生的大量 HCFC31 的高毒性超过了过程物流中氟化氢的毒性，这就提高了安全要求，例如要使用检测低水平 HCFC31 的专门高灵敏仪器，这也就提高了进行二氟甲烷氢氟化反应的费用。

我们已发现如果以足够量使用氟化氢，则可以有效减少 HCFC31 的问题，由于增加 HCFC31 向 HFA32 的转化，同时稀释 HCFC31 至低于 30PPb 的浓度，因而在工艺过程的任何部位 HCFC31 的最高浓度都低于 30PPb，较好低于 10PPb 和最好低于

3PPb。这样一来所面对和监测的主要毒性问题就是氟化氢了。因此，进行工艺过程的设备和工厂对于氟化氢和HCFC31来说都可以安全地操作，只要提供监测和检查氟化氢的水平低于5ppm的系统即可。

特别是在过程的步骤(b)在二氟甲烷从过程物流中分离时HCFC31的浓度可能易于提高，从而造成HCFC31局部浓度的升高。但是此时氟化氢仍然和HCFC31在一起，因而如步骤(b)中存在足够高的氟化氢，则HCFC31的局部浓度也可以保持在可接受的水平。

通常是使用蒸馏以完成分离步骤(b)，二氟甲烷和氟化氢是从蒸馏柱底部回收，而过量氟化氢、HCFC31和未反应二氟甲烷则从蒸馏柱顶部得到并进行循环。

按照本发明一个优选的实施方案，提供一种生产二氟甲烷的方法，包括：(a)在氟化催化剂存在下使二氟甲烷与氟化氢接触以生成包含二氟甲烷、一氟一氟甲烷和未反应原料的产品物流；(b)从步骤(a)产品物流中分离二氟甲烷和(c)回收二氟甲烷和使HCFC31循环回步骤(a)，其中在此方法中使用足够的氟化氢以使步骤(b)期间氟化氢对一氟一氟甲烷的摩尔比至少约为100:1。

通常，当使用足够量的氟化氢以使在步骤(b)中氟化氢对一氟一氟甲烷的摩尔比至少为100:1时，在步骤(c)和步骤(a)中氟化氢对HCFC31的摩尔比也至少为100:1。

为达到氟化氢对HCFC31所要求的比值，所需的氟化氢的量将取决于二氟甲烷的转化和对HCFC31和HCFC32的选择性，即在方法的步骤(a)所产生的HCFC31的量，它将尤其取决于方法的操作条件：温度和压力以及催化剂的选择。

但是，并非一定是全部氟化氢都通过催化剂。如需要，附加的氟化氢可加到从方法的步骤(a)回收的工艺物流中，以保证在步骤(b)达到氟化氢对HCFC31的所需比值。当然，最好向方法的步骤(a)提供单一的氟化氢进料。

氟化氢对供给方法的二氟甲烷的总摩尔比至少为 5:1 和通常大于 10:1。一般无需使用高于 100:1 的比值和氟化氢对二氟甲烷的摩尔比通常低于 50:1。当方法的步骤 (a) 中 HCFC31 的产率约为 10% 时, 氟化氢对二氟甲烷的比值可能至少为 10:1, 而当步骤 (a) 中 HCFC31 的产率为 5% 时, 氟化氢对二氟甲烷的比值可能至少为 5:1。但一般来说, HCFC31 的产率可能为 15% 左右。

最好, 本方法在连续方式操作, 补充的氟化氢供入方法的步骤 (a) 和使 HCFC31 和未反应的二氟甲烷再循环, 在方法的步骤 (a) 中转化为 HFA32。

在步骤 (c) 使用的温度和压力条件以及催化剂的选择可以按现有技术所述。例如, 温度范围在 $100^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ 和最好 $200^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ 。可以使用大气压力, 如果需要也可以使用超大气压力, 如直到 30 巴, 也可以使用低于大气压力。可以使用常规的氟化催化剂, 例如基于氧化铬、氟化铬或氟氧化铬, 或氧化铝、氟化铝或氟氧化铝的催化剂, 或含有金属的催化剂, 例如载于氧化铬、氧化镁和/或氧化铝上的镍、钴、锌、铁或铜。

我们还发现可使用包含锌或锌的化合物和金属氧化物、氟化物或氟氧化物的氟化催化剂来提高方法对二氟甲烷的选择性, 同时相应减少方法中 HCFC31 的产率。对二氟甲烷选择性的增加给减小所得到的 HCFC31 水平带来了实质性的好处, 因此也可使用较少的氟化氢而提供本发明所需的氟化氢对 HCFC31 的摩尔比。

我们乐意使用 EP 0502605 或 PCT/GB93/00244 中所描述的催化剂, 这些文献的公开并入本申请作为参考资料。

因此, 该金属氧化物、氟化物或氟氧化物的金属, 锌的量, 催化剂的制备方法, 催化剂的预氟化处理, 催化剂的形式, 催化剂的再生处理以及催化剂中其它金属或它们的化合物的存在正如在 EP0502605 或 PCT/GB93/0024 中对催化剂所描述的。这些文献对此的公开也

并入本申请作为参考资料。我们特别喜欢 EP0502605 所介绍的催化剂。

采用优选的催化剂一般可使用比现有技术中所使用的那些催化剂更低的温度，而对于所产生的 HCFC31 的水平来说并不比在较高温度使用以前提出的催化剂的有任何增加。使用较低温度可大大延长催化剂的寿命，从而减少催化剂需要再生的次数，较好的温度范围是约 170 - 340°C 和最好的温度范围是约 240 - 320°C。

下述的实例用以说明本发明，但不限制本发明。

实例 1

共沉淀法制备的 10 克锌/铬混合氧化物催化剂含有 8% (重) 的锌，放入直径 1/2" 因康镍合金管式反应器中在氮气气氛中加热至 300°C，在 300°C 使氟化氢通过催化剂 24 小时，然后使反应器冷却至 250°C。

反应器在氮气气氛下加压至 10 巴，和按照表 1 所指明的摩尔比通入二氯甲烷和氟化氢。从反应器中排出的气体经水洗涤以除去氟化氢和氯化氢，取样进行气相色谱分析。结果示于表 1。

表 1

HF: CH ₂ Cl ₂ 摩尔比	气体组成 (% 体/体)			HF: CH ₂ FCI 气体摩尔比
	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ ClF	CH ₂ F ₂	
27.1	1.0	7.1	92.0	391
21.3	2.3	10.0	87.7	213
19.6	2.8	11.1	86.1	175
12.5	7.4	9.4	83.1	123

实例 2 和 3

重复实例 1 的程序，只是此实例在大气压下进行和温度与氟化

氢对二氯甲烷的进料比见表 2。结果也示于表 2。

HF: CH ₂ Cl ₂ 摩尔比	温度 (°C)	气体组成 (%体/体)			HF: CH ₂ FCI 气体摩尔比
		CH ₂ Cl ₂	CH ₂ CLF	CH ₂ F ₂	
(实例2)					
15.9	250	3.5	5.2	91.3	271
(实例3)					
16.1	200	34.7	11.3	54.0	134

实例 4-7

重复实例 2 和 3 的程序, 只是使用如下所述的催化剂:

实例 4: 具有 160 米²/克面积的氧化铬。

实例 5: 用氯化锌水溶液浸渍具有初始表面积为 180 米²/克的 γ-氧化铝而制备的载于氧化铝上的 2% (重/重) 的锌。

实例 6 和 7: 用氯化铬水溶液浸渍具有初始表面积为 180 米²/克的 γ-氧化铝而制备的载于氧化铝上的 2% (重/重) 的铬。

实例 4-7 的实验条件和结果示于表 3。

HF: CH ₂ Cl ₂ 摩尔比	温度 °C	表 3 气体组成 (%体/体)			HF: CH ₂ FCI 气体摩尔比
		CH ₂ Cl ₂	CH ₂ CLF	CH ₂ F ₂	
(实例4)					
15.9	200	75.8	14.0	10.2	105
(实例5)					
16.9	200	64.1	15.6	20.3	107
(实例6和7)					
12.8	200	89.5	8.7	1.8	149
15.2	200	91.8	7.0	1.2	218