

[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 97109754.2

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1101366C

[22] 申请日 1997. 4. 29 [21] 申请号 97109754.2

[30] 优先权

[32] 1996. 4. 29 [33] FR [31] 9605369

[71] 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 D · 卡雷特 E · 盖罗

[56] 参考文献

CN1119432 1996. 03. 27 C07C17/20

WO95112563 1995. 05. 11 C07C17/20

审查员 陈 伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

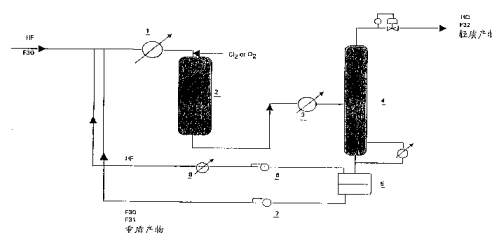
代理人 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称 二氟甲烷制备方法

[57] 摘要

本发明提出在气相中于氯气和氟化催化剂存在下用二氯甲烷(F30)和氢氟酸制备二氟甲烷(F32)的方法。按照本发明,从反应器出来的气流送去蒸馏以从顶部分出含有反应生成的基本上所有盐酸和至少90%的F32的物流,从底部分出含有至少90%从反应器出来的气流中存在的未转化的反应物(F30, F31 和 HF)并且在蒸馏塔底回收的物流不进行任何提纯操作而直接循环到反应器。



1. 在气相中于氟化催化剂存在下用二氟甲烷(F30)和氢氟酸制备二氟甲烷(F32)的连续方法, 其特征在于该反应在氯气存在下进行, 从
5 反应器出来的气流送去蒸馏以从顶部分出含有反应生成的基本上所有盐酸和至少 90%的 F32 的物流, 从底部分出含有至少 90%从反应器出来的气流中存在的未转化的反应物(F30, 氯氟甲烷和 HF), 并且在蒸馏塔底回收的物流不进行任何提纯操作而直接循环到反应器, 反应入口的 HF/有机物摩尔比为 1-10, 在反应入口采用 0.1-5mol 氯气/100mol
10 有机物。
2. 权利要求 1 的方法, 其中反应和蒸馏在 1-30 巴绝对压力下进行。
3. 权利要求 2 的方法, 其中反应和蒸馏在 10-15 巴绝对压力下进行。
- 15 4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中采用基于铬的本体或有载体的催化剂。
5. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中氟化反应在 220-400℃下进行。
6. 权利要求 5 的方法, 其中氟化反应在 240-350℃下进行。
7. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中接触时间为 0.1-60 秒。
- 20 8. 权利要求 7 的方法, 其中接触时间为 1-20 秒。
9. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中反应入口的 HF/有机物摩尔比为 2-5。

二氟甲烷制备方法

5 本发明涉及含氟烃技术领域，尤其是主要涉及用二氟甲烷和氟化氢 HF 制备二氟甲烷的方法。

 既然含氟氟烃(CFC)已被确认为加速损害平流层臭氧层的因素之一，所以促使政治家和企业都致力于开发替代 CFC 的方法。这种替代方法涉及到基本的工业领域如食品冷藏技术，建筑物隔热，空调以及
10 微电子行业等等。

 已开发的替代物是含氢原子，但不含氯原子的氟化物。这些化合物中对臭氧层没有影响的一种化合物是二氟甲烷，已知其商名为 F32，其中在制冷，空调和其他应用领域主要用其替代 F22(氯二氟甲烷)和 R502(F22 和氯五氟乙烷的共沸混合物)。因此，如开发出能够大量并且是经济上有竞争力的量生产 F32 的方法是特别有利的。
15

 二氟甲烷的商名为 F30，将其气相氟化成 F32 的技术已成为一系列采用 Cr_2O_3 ， CrF_3 ， Cr/炭 ， Ni/AlF_3 等催化剂的专利的主题。

 但是，像大多数的 CFC 替代物一样，F32 的生产方法会引起严重的问题，因为其中要产生许多的副产物和杂质，在分出 HCl 和 F32 后
20 会在回收的 HCl 和 F32 中或在主要包括 F30 和 F31(氯氟甲烷)并进行循环的物流中发现这些物质。

 在氟化二氟甲烷而生产 F32 的情况下，最严重的问题是要产生大量高毒性中间产物 F31。该物质含量可达到 20%左右，因此需要尽可能限制该化合物在工厂以及涉及到含 F31 的物流的单元操作过程中的
25 循环和停留时间。

 在催化氟化 F30 的过程中，F30 转化成 F32 的转化率受到热力学的限制。典型的情况是在反应器入口的 HF/有机物 mol 比等于 3 并且

反应温度为 300 °C 的情况下,热力学平衡对应于 F30 的转化率为 65%,而 HF 的转化率为 43%。因此,来自反应器的物流主要含有未转化的反应物(F30, F31 和 HF),将这些成分循环是很关键的。为了进行循环,可按照常规方法将反应器出来的物流中的主要成分,尤其是未转化的 F30, F31 和 HF 分离后提纯,从而在循环到反应过程之前从中排除反应过程中产生的或者随初始物料引入并且会使催化剂失去活性或者简称失活或引起腐蚀的有害杂质(如有机副产物或水)。

在这种操作过程中,待处理的物流中 F31 浓度很高,这要求加强安全措施并强化设备,因此而使成本提高。

在生成的 HCl 和 F32 分离后,不经过提纯而将 HF, F30 和 F31 物流直接循环到反应器的优点是可控制含有一定浓度的 F31 的物流。这也就是许多提出在气相中用无水 HF 氟化 F30 而获得 F32 的方法的大多数专利或专利申请(如 JP 5-50953/93, WO 94/21579 和 WO 95/12563)提到了在生成的 HCl 和 F32 分离之后将未反应的产品(F30, F31 和 HF)直接循环到反应器的原因。

而且,已知连续注入氧气或空气或氯气可延长有可能迅速结焦或沉积焦炭或者结晶的氟化催化剂的寿命(专利申请 JP 51-82206 和 JP 49-134612)。但是,在常用于保持催化活性的氧气存在下合成 F32 的过程中,与不进行循环的操作相比,将粗产品循环到反应器的操作会迅速(不足 100 小时)使催化剂的操作性能明显下降。

可能正是由于这一原因才使得提出在气相中用无水 HF 氟化 F30 而获得 F32 并且在生成的 HCl 和 F32 分离之后将未反应的产品(F30, F31 和 HF)直接循环到反应器的方法的任何专利或专利申请中均没有提到在 F30 的气相氟化过程中用氧气或氯气来保持催化剂的活性。

现已发现将氯气与反应物(F30 和 HF)一起注入的操作不仅在稳定催化活性方面要比注入氧气更有效,而且可使未反应的产品(F30, F31 和 HF)物流直接循环,同时又不会带来不利影响。

因此,本发明目的是提出在气相中于氟化催化剂存在下用 F30 和

HF 制备 F32 的连续方法，其特征在于该反应在氯气存在下进行，从反应器出来的气流送去蒸馏以从顶部分出含有反应生成的基本上所有盐酸和至少 90% 的 F32 的物流，从底部分出含有至少 90% 从反应器出来的气流中存在的未转化的反应物(F30, F31 和 HF)并且在蒸馏塔底回收的物流不进行任何提纯操作而直接循环到反应器。

正如所期望的那样，未转化的反应物循环物不进行任何特殊的提纯而直接循环到反应器的操作可在该循环物中积累一定量的水和有机副产物。在稳定的操作条件下，这些有机副产物的含量在静态下会变得稳定。而有趣的是，这些副产物的性质及其含量并不阻碍催化剂操作性能：

F30 的转化率接近于 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HF} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{F}_2 + 2\text{HCl}$ 的热力学平衡状态下的转化率；

对 F32 的选择性高，一般达到 80mol% 左右。

在本发明方法实施过程中，该性能(活性，选择性)在至少 1000 小时之内保持稳定；这样可避免经常进行替换或再生催化剂的操作，而无论是就投资而言，还是就操作费用而言，这样的操作成本都是很高的。另外，本发明方法更为安全，因为其中不涉及待循环的物流的提纯操作，因此不会产生含有有毒的 F31 的流出物。

用于实施本发明方法的催化剂可为本体催化剂或有载体的催化剂，其中在反应混合物中稳定的载体例如有活性炭，氧化铝，部分氟化的氧化铝，三氟化铝或磷酸铝。部分氟化的氧化铝是指富含氟并且主要含有铝，氟和氧的组合物，而其中的比例使氟的含量按 AlF_3 计为总重量的至少 50%。优选使用基于铬的催化剂。

本体催化剂例子可举出按照本技术领域里已知的方法(溶胶/凝胶法，用铬盐沉淀氢氧化物，还原铬酸酐等等)制成的铬(III)氧化物以及三氟化铬。金属衍生物如镍，铁，钒(III 氧化态)，锰，钴或锌也可能是稳定的，可单独或与铬混合使用，而且可为本体或有载体的催化剂形式。也可在这些催化剂或其载体中加入碱土金属，稀土金属，石墨

或氧化铝以提高其热稳定性或机械稳定性。在结合了许多金属衍生物的催化剂制备过程中，可通过机械混合或任何其他的技术如共同沉淀或共同浸渍法来获得催化剂。

5 有载体或本体催化剂的使用形式可为球形，挤出物形式，丸粒形式，而在固定床或静态床中进行反应时甚至可为块状。反应在流化床中进行时，优选应用球状或挤出物形式的催化剂。

作为非限制性例子，可举出：

采用 FR 2501062 所述的溶胶/凝胶法获得的铬氧化物微球或微粒，

10 沉积在活性炭(US 4474895)，磷酸铝(专利 EP 55958)或氟化铝(US 4579974 和 4579976)上的铬氧化物催化剂，

沉积在氟化铝上的铬氧化物和镍氯化物混合催化剂(专利申请 EP 0486333)，

基于结晶铬氧化物的本体催化剂(专利申请 EP 657408)，

15 基于铬和镍氧化物的本体催化剂(专利申请 EP 0546883)，

基于铬和钒氧化物的本体催化剂(专利申请 EP 0657409)。

上述专利或专利申请的公开内容引用于此供本发明参考，其中充分说明了这些催化剂的制备方法，而且也公开了其活化方法，即先将催化剂转化成稳定的物质，其中单独用 HF 或更一般的是与惰性气体如
20 氮气一起进行氟化。该处理一般在 200-450 °C 下进行 1-24 小时。在该活化过程中，作为活性材料(如铬氧化物)或作为载体(如氧化铝)的金属氧化物可部分或完全转化成相应的氟化物。

特别优选专利申请 EP 0486333 和 EP 0546883 中所述的基于铬和镍的混合催化剂。

25 F30 与 HF 在氟化催化剂存在下的反应可在 220-400 °C，优选 240-350 °C 温度下进行，其中接触时间为 0.1-60 秒，优选 1-20 秒。

进行反应的压力可为大气压至 30 巴绝对压力。该反应优选在 10-15 巴绝对压力下进行，这样可比较经济地从 F32 中分离出无水

HCl.

所用的氢氟酸或氟化氢的量至少等于化学计量，但反应进料中 HF/有机物之 mol 比有利的是 1-10，优选为 2-5.

5 至于进入反应的有机物，用于提高催化剂寿命的氟气量可为 0.1-5mol%. 氟气可单独或与惰性物质如与氮气的混合物状态引入反应区.

氟气的应用并不会以任何方式干扰反应下游的分离操作并且可循环未精制的反应混合物，同时又不会使催化剂的活性降低，可达到循环操作至少几百个小时的稳定状态或静态.

10 根据所用的催化剂，其机械性能及其耐磨性，F30 与 HF 的反应可在多种反应器中进行。可在固定床或静态床或流化床中并且可在一或多台反应器中操作。所用的材料必须能够抗介质的腐蚀并且必须是例如 Inconel 或 Hastelloy 制成的.

15 从氟化反应器出来的气流主要包括 HF，F30，F31，F32 和 HCl。按照本发明，该气流可进行蒸馏分离而一方面回收该物流中存在的基本上所有 HCl 和至少 90% 的 F32，并且另一方面回收至少 90%F30，F31 和 HF，这些物料直接循环到反应之中.

20 可按一或两步进行蒸馏而实现该分离操作，即先分出 HCl 后分出 F32 或者直接并简单地进行一步操作，其中分出混合物状态的 HCl 和 F32。在这种情况下，蒸馏塔顶流出物中得到大多数 HCl 和 F32，而在塔底获得大多数的 F30，F31 以及 HF.

25 该蒸馏操作优选在装有塔板和填料的不锈钢塔中进行。蒸馏压力根据催化氟化反应的压力可选为 1-30 巴绝对压力。送入反应混合物的温度可为 20-150 °C。当然，顶部温度取决于所需的分离效率并且是随着压力而变化的，其中在 12 巴绝对压力和高于 99.5mol% 的 F32 纯度情况下，可为约 0 °C.

在给定压力下，顶部温度用来调节顶部物流的 F31 和 HF 含量，而底部的沸腾速度用来调节分出 HCl 和 F32 的速度。送入顶部的 HF

比例基本上取决于与 F31, F32 和 F20 系列的化合物如 F22(氯二氟甲烷)和 F23(三氟甲烷)一起形成的共沸混合物在所考虑的压力下的组成。

5 已观察到, 若反应生成的大多数 HCl 和至少 90% 的 F32 没有分离出来, 反应中产率就会下降。同样, 反应流出物中存在的至少 90% 的 F30, F31 以及 HF 没有进行分离和直接循环时, 就需要在反应回路的下流再加工或处理这些产品, 而这是不需要的, 也是危险的。

10 反应和蒸馏优选在 1-30 巴绝对压力下进行, 更优选在 10-15 巴绝对压力下进行。事实上, 在这些条件下, HCl/F32 混合物本身也是可按比较经济的方式进行分离的, 其中蒸馏形成无水盐酸。相比之下, 在 2-3 巴绝对压力左右的压力下, 该蒸馏操作所得到的 HCl/F32 混合物一般也必须用水进行处理以除去 HCl。

15 蒸馏塔底获得的未转化的反应物流不进行任何特殊的提纯或分离有机或无机杂质的处理操作。因此, 主要由 F30, F31 和 HF 构成的该物流含有各种有机杂质, 微量水(按重量计为 1000ppm 左右或更低)并且任选可含有少量没有分离除去的反应产物(F32 和 HCl)。该物流在沉降分离后直接循环到氟化反应器。而且, 可在反应/分离/循环设施的任何位置加入新鲜的反应物(F30 和 HF), 其比例可满足完全形成 F32 和 HCl 所需。

20 新鲜的反应物既可在反应的下流进行蒸馏操作之前引入以冷却气体, 也可将其引入循环到反应过程中的未转化的反应物流中。

在蒸馏塔顶出来的 F32 和 HCl 物流中少量存在的 F31, F30 和 HF 然后可采用已知的方法与反应产物分开并循环到反应器中。

25 以下实施例详述本发明, 但并不限制本发明。在唯一的附图所示的设备中进行这些实施例。该设备包括有效体积为 100 升的 Inconel 反应器(2)和用 316 L 不锈钢制成的内径为 150mm、高为 6300mm 的蒸馏塔(4), 其中装有 Multiknit 316 L 不锈钢填料。

新鲜的反应物和未转化的反应物流(循环物流)在电加热器(1)中预

热后送入反应器中。

在蒸馏塔顶部回收 HCl，F32 和轻质产品并且在塔底部回收 F30，F31，HF 和重质产品。未转化的该物流沉降(5)分离后经两个泵(6)和(7)以及 HF 相蒸发器(8)循环到反应器中。

5 加入新鲜的 HF 和 F30 的操作在预热器(1)的进料中进行，而加入氯气或氧气的操作在反应器的入口处进行。

所用的工业级 HF 具有 99.9wt%的纯度，其中作为主要杂质含有最多 1000ppm 的水。

所用的 F30 纯度高于 99.95wt%(重量百分比)。

10 实施例 1(比较例)

所用的催化剂为基于镍和铬以含氟氧化铝(按重量计的氟化铝 AlF₃ 含量高于 78%)为载体的催化剂，其制备方法是用铬酸和六水合氯化镍浸渍后用甲醇还原。该催化剂的主要物理化学性能如下：

化学组成(wt%):

氟	:	58.6wt%
铝	:	25.9wt%
镍	:	6.4wt%
铬	:	6.0wt%

15 物理性能:

BET 比表面积	:	52m ² /g
粒径	:	直径为 1-2mm 的球

该催化剂预干燥后 300℃下用氟化氢和氮气的混合物处理。

F30 用该催化剂氟化的过程在下列操作条件下进行，其中不进行循环:

反应温度	:	250℃
压力	:	12 巴绝对压力
不进行循环		
接触时间	:	5 秒

HF/F30 的 mol 比 : 3

反应器进料中 Cl_2 /F30 的 mol 比 : 0.018

在这些条件下 1050 小时后观察到的性能如下:

F30 每次通过反应器的转化率: 62%。(转化率是指消耗的 F30 与进入反应器的 F30 之比).

5 每次通过反应器后对 F32 的选择性: 75mol%。(对 F32 的选择性是指生成的 F32 与消耗的 F30 之 mol 比).

F32 产率: 1450g/h/l 催化剂.

实施例 2

反应同于实施例 1 进行, 其中采用同样催化剂 Ni-Cr/AlF_3 的新鲜进料, 但含有大部分未转化的 F30, F31 和 HF 的粗反应混合物在分出 HCl 和 F32 后直接进行循环.

用该催化剂进行的 F30 氟化过程在下列条件下进行:

a) 反应

反应温度 : 250 °C

压力 : 12 巴绝对压力

接触时间 : 4 秒

反应器进料中的 HF/有机物 mol 比 : 3

反应器进料中的 Cl_2 /有机物 mol 比 : 0.02

b) 分离

旨在反应器出口处理物流的蒸馏塔按下列方式调节:

进料温度(T_A) : 98 °C

塔顶温度(T_T) : 9 °C

送入锅炉(Q_B)的热量 : 17kW

压力 : 12 巴绝对压力

15 这些操作条件下可在塔顶获得 F32 和 HCl 的物流以及在塔底获得 F30, F31 和 HF 的物流, 其中:

循环的 F30, F31 和 HF 物流中的 F32 和 HCl 的 mol 含量对于 F32

低于 1%，而对于 HCl 达到 100ppm，

F32 和 HCl 物流中的 F30，F31 和 HF 的 mol 含量对于 F30 低于 2000ppm，对于 F31 达到 2%，对于 HF 也达到 2%。

在操作 1000 小时后，观察到的性能如下：

5 a)每次通过反应器的 F30 转化率：61%。

b)每次通过反应器后对 F32 的选择性：96%。

蒸馏塔顶回收的反应产物中的主要杂质为 F23(2mol%)和 F22(1mol%)。

c)F32 产率：1520g/h/l 催化剂。

10 d)循环物流中的水含量：循环物流的多次分析通过该试验进行，从而确定其水含量(Karl Fischer 方法)。这些结果表明没有水积累并且循环物流中的 H₂O 含量低于 400ppm(重量)。

e)循环物流中的有机杂质含量：循环物流的多次分析通过该试验进行，从而确定该物流中的有机杂质含量。这些结果表明没有积累并且杂质含量稳定。按循环物流总量计表示为 ppm(重量)的该含量低于 20000ppm。主要杂质为 F20(0.2wt%)，F21(0.1wt%)，F22(0.3wt%)，F112(0.5wt%)和 F113(0.2wt%)。

实施例 3(比较例)

20 该反应同于实施例 1 进行，其中采用同样催化剂 Ni-Cr/AlF₃ 的新鲜进料，但不进行循环。

用该催化剂进行的氟化过程在下列条件下进行：

a)反应

反应温度	:	300 °C
压力	:	12 巴绝对压力
接触时间	:	5 秒
HF/F30 的 mol 比	:	3
反应器进料中的 O ₂ /F30 的 mol 比	:	0.02

在操作 400 小时后，观察到的性能如下：

每次通过反应器的 F30 转化率: 40%.

每次通过反应器后对 F32 的选择性: 59%.

F32 产率: 694g/h/l 催化剂.

实施例 4(比较例)

- 5 反应同于实施例 1 进行, 其中采用同样催化剂 Ni-Cr/AlF₃ 的新鲜进料, 但含有大部分未转化的 F30, F31 和 HF 的粗反应混合物在分出 HCl 和 F32 后直接进行循环.

用该催化剂进行的 F30 氟化过程在下列条件下进行:

a)反应

反应温度	:	300 °C
压力	:	12 巴绝对压力
接触时间	:	8 秒
反应器进料中的 HF/有机物 mol 比:		3
反应器进料中的 O ₂ /有机物 mol 比:		0.03

10

b)分离

旨在反应器出口处理物流的蒸馏塔按下列方式调节:

进料温度(T _A)	:	95 °C
塔顶温度(T _T)	:	13.5 °C
送入锅炉(Q _B)的热量	:	16kW
压力	:	12 巴绝对压力

这些操作条件下可在塔顶获得 F32 和 HCl 的物流以及在塔底获得 F30, F31 和 HF 的物流, 其中:

- 15 循环的 F30, F31 和 HF 物流中的 F32 和 HCl 的 mol 含量对于 F32 低于 1%, 而对于 HCl 达到 100ppm,

F32 和 HCl 中的 F30, F31 和 HF 的 mol 含量对于 F30 低于 2000ppm, 对于 F31 达到 2%, 对于 HF 也达到 2%.

不可能达到实施例 3 所述的 700g/h/l 左右的 F32 产率. 在操作 60 小时后观察到性能如下:

每次通过反应器的 F30 转化率: 45%.

每次通过反应器后对 F32 的选择性: 96%.

蒸馏塔顶回收的反应产物中的主要杂质为 F23(1.8mol%)和 F22(0.2mol%).

5 达到的 F32 最高产率: 415g/h/l 催化剂.

循环物流中的水含量: 循环物流的多次分析通过该试验进行, 从而确定其水含量(Karl Fischer 方法). 这些结果表明没有水积累并且循环物流中的 H₂O 含量低于 300ppm(重量).

10 循环物流中的有机杂质含量: 分析表明在操作回路中杂质积累. 操作 100 小时后杂质含量高于 3wt%. 主要杂质为 F20 系列, F130 和 F131 .

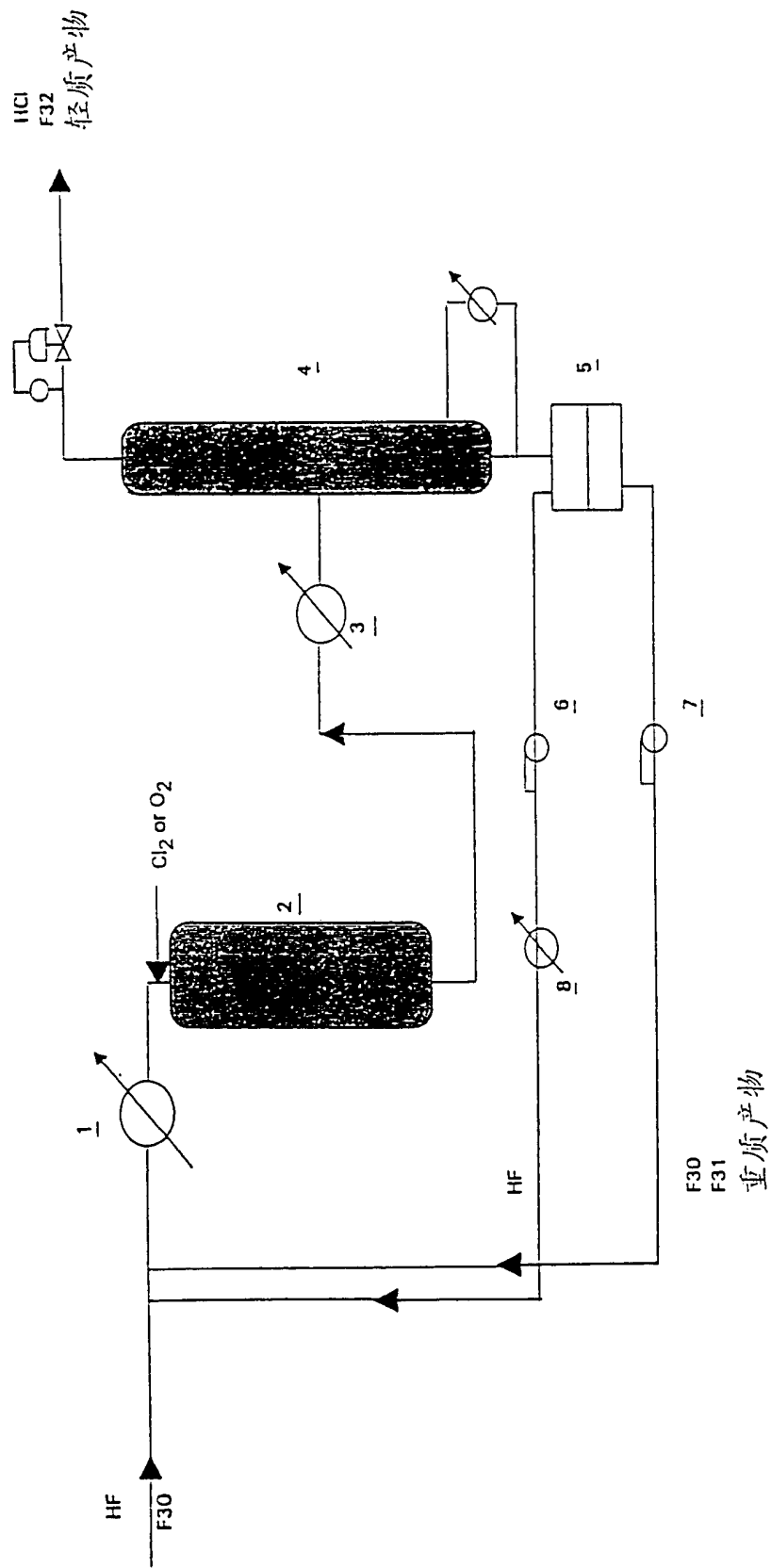


图 1