

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 19/08

C07C 19/12

C07C 17/087

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95102593.7

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1061025C

[22] 申请日 1995.9.26 [24] 颁证日 2000.10.14

[21] 申请号 95102593.7

[30] 优先权

[32] 1994.9.26 [33] FR [31] 9411564

[73] 专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 D·巴哈沙特 P·彭尼特罗

[56] 参考文献

EP-A-0391102 1990.10.10 C07C19/08

WO-A-9118852 1991.12.12 C07C17/00

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

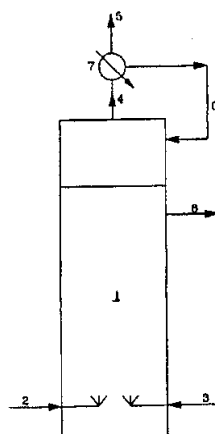
代理人 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 1,1,1-三卤乙烷的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了 1,1,1-三氟乙烷和 1,1-二氯-1-氟乙烷和/或 1-氯-1,1-二氟乙烷的制备方法,包括用氟化氢、1,1-二氟乙烯和至少一种选自 1,1-二氯乙烯和 1,1,1-三氯乙烷在液相中氢氟化。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

- 5 1. 1,1,1-三氟乙烷和 1,1-二氯-1-氟乙烷和/或 1-氯-1,1-二氟乙烷的制备方法, 包括氟化氢、1,1-二氟乙烯和至少一种选自 1,1-二氯乙烯和 1,1,1-三氯乙烷的氯化合物在液相中反应。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中反应在含有 40-80 重量%的 1,1-二氯-1-氟乙烷的液体介质中进行。
- 10 3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中氟化氢同时与 1,1-二氟乙烯和氯化合物反应。
4. 根据权利要求 1 的方法, 其中反应在温度 20-150℃下进行。
- 15 5. 根据权利要求 4 的方法, 其中反应在温度 40-130℃下进行。
6. 根据权利要求 1 的方法, 其中反应在无催化剂存在下进行。
- 20 7. 根据权利要求 1 的方法, 其中反应在氢氟化催化剂存在下进行, 氢氟化催化剂选自元素周期表中 IIIa、IVa 和 IVb、Va 和 Vb 和 VIb 族元素的化合物。
- 25 8. 根据权利要求 1 的方法, 其中使用的 1,1-二氟乙烯与使用的 1,1-二氟乙烯和氯化合物总量的摩尔比是 0.01-0.75。
9. 根据权利要求 1 的方法, 其中使用的氟化氢与使用的 1,1-二氟乙烯和氯化合物总量的摩尔比是 1-20。
10. 根据权利要求 1 的方法, 其中反应连续地进行。

1, 1, 1-三卤乙烷的制备方法

本发明是关于1, 1, 1-三卤乙烷的制备方法, 具体地说, 本发明是关于1, 1, 1-三氟乙烷和1, 1-二氟-1-氟乙烷和/或1-氟-1, 1-二氟乙烷的制备方法。

1, 1, 1-三氟乙烷(在下文中称为HFC-143a) 看来好象特别适于用作制冷剂, 以作为全卤代的氯氟烃(CFCs)的替代物, 由于全卤代的氯氟烃对同温层臭氧可能的有害作用, 其将逐渐地被禁止。

1, 1-二氟-1-氟乙烷(在下文中称为HCFC-141b) 也可以用作某些CFCs的替代物, 后者主要用作聚合物泡沫体的溶胀剂和用作溶剂。

1-氟-1, 1-二氟乙烷(在下文中称为HCFC-142b)也可以用作某些CFCs的替代物, 后者主要用作聚合物泡沫体的溶胀剂。其还是合成1, 1-二氟乙烯的中间产物。

特别是从US-2, 669, 590知道, 通过在催化剂存在下在气相中1, 1-二氟乙烯(VF₂)与氟化氢反应制备HFC-143a。然而, 该方法每单位反应器体积的生产效率是很低的。

另外还知道, 在作为催化剂的五氟化锑存在下, 在温度-50°C, 在液相中用相同的反应物制备HFC-143a(Olah G. A. and Mo y. k., Jorنال of Organic Chemisery (1972), Vol. 37, No. 7)。但是, 在该方法中使用的五氟化锑逐渐转化为三氟化锑, 其作为催化

剂是不活泼的，并且对金属材料有特别的腐蚀作用。

1, 1-二氯乙烯(在下文中称为VC2)或1, 1, 1-三氯乙烷(在下文中称为T111)液相氢氟化的已知方法不可能得到高收率的 HFC-143a。实际上，这些已知方法主要产生HCFC-141b和HCFC-142b。在如国际申请WO91/18852中所描述的方法中使用的条件下，在温度75-130°C，在无催化剂存在的情况下，VC2在液相中氢氟化，生成的HFC-143a的摩尔分数不大于生成的总产物的约4%。在有利于卤代2C反应物更广泛氟化的条件下，例如在高温和在很活泼的氢氟化催化剂例如锑盐存在下，主要生成HCFC-142b，将其循环在反应器中不可能达到从工业观点看满意的HFC-143a的生产效率。另外，在这些条件下有生成大量不需要的重质副产物，主要是低聚物的缺点。

因此，本发明的目的在于提供HFC-143a的制备方法，该方法不再有上述方法的缺点并且在工业上可以容易地实施。

本发明的目的还在于提供HFC-143a和HCFC-141b和/或 HCFC-142b的制备方法，其中需要的产物以大的可改变的比例生成，这取决于它们各自的需要。

本发明的目的还在于提供可能增加在VC2或T111的液相氢氟化的现有方法中与HCFC-141b和/或HCFC-142b一起产生的HFC-143a的比例又不同时产生大量的重质副产物的方法。

因此，本发明是关于1, 1, 1-三氯乙烷(HFC-143a)和1, 1-二氯-1-氯乙烷(HCFC-141b)和/或 1-氯-1, 1-二氯乙烷(HCFC-142b)的制备方法，其中，氟化氢(HF)、1, 1-二氯乙烯(VF2) 和至少一种选自1, 1-二氯乙烯(VC2)和1, 1, 1-三氯乙烷(T111) 的氟化合

物在液相中一起反应。

HF、VF₂和氯化合物之间的反应一般在液相中在含有 HCFC-141b 的液体反应介质中进行。在本发明方法的这个实施方案中，反应介质 HCFC-141b 最好与 HFC-143a 一起产生。在反应介质中 HCFC-141b 的重量含量优选大于 40%。在特别优选的方法中其大于 50% (重量)。通常，反应介质中 HCFC-141b 的含量不大于 80%。除了反应物 (HF、VC₂ 或 T111，和 VF₂) 和需要的反应产物 (HFC-143a、HCFC-141b 和 HCFC-142b) 外，反应介质最好还含有重质副产物，主要是 VC₂ 氯氟低聚物。反应介质的组成可以用控制反应产物的排出来调节，反应产物以两种形式排出：气体形式和液体形式。

在本发明的方法中，HF、VF₂ 和氯化合物的反应可以在氢氟化催化剂存在或不存在下条件进行。在该方法的一个具体方案中，上述反应在氢氟化催化剂存在下进行，氢氟化催化剂选自元素周期表的 III a、IV a 和 IV b、V a 和 V b 和 VI b 族元素的化合物。钛、硼、锡、锑、钽和钼的化合物优选使用。锡和锑的化合物很适合使用，当氯化合物是 VC₂ 时锡化合物更优选，当氯化合物是 T111 时锑化合物更优选。可以用作催化剂的化合物有所述的盐，特别是卤化物。优选氯化物、氟化物和氯氟化物。已证明四氯化锡是特别有效的。式 SnCl₄·xFx (其中 x 是 0-4) 的化合物是最优选的。该化合物可以通过优选在 SnCl₄ 与 VF₂ 和氯化合物接触之前用氟化氢处理得到。当在本发明的方法中使用催化剂时，使用的催化剂量可以在宽范围内变化。通常，使用的催化剂量至少 0.001 mol/kg 反应介质，优选至少 0.01 mol/kg 反应介质。一般，使用的催化剂量不大于约 2 mol/kg 反应介质。通常，催化剂量不大于 1 mol/kg 反应介质。

本发明的方法一般在反应温度最低20°C下进行。反应温度优选最低40°C。在一个特别优选的方案中，反应温度最低60°C。通常，反应温度不高于150°。反应温度不高于130°C有利。反应温度不高于120°C优选。

进行反应的压力本身不是严格的，只要压力使反应在液相中进行，也就是说，压力足以使反应介质保持基本上为液体形式。压力根据保持反应介质的温度而变化。该压力可以是自生的压力，例如由加入惰性气体如氮气产生的较高压力，或由用惰性有机溶剂如1, 2-二氯乙烷稀释反应介质得到的较低压力。一般，反应在压力最低2bar，优选最低5bar下进行。通常，压力不高于30bar。压力不高于20bar优选。

在本发明的方法中，生成的HFC-143a是和生成的HCFC-141b和/或HCFC-142b量之间的比例可以通过适当调节使用的VF2与使用的VF2和氯化合物总量的摩尔比而随意调节。一般，使用的VF2与使用的VF2和氯化合物总量之间的摩尔比至少0.01。通常，该摩尔比至少0.05。一般，该摩尔比不大于0.75。该摩尔比不大于0.5优选。

在无催化剂存在时，本发明的方法主要生成HFC-143a和HCFC-141b，生成的HCFC-142b量少。另一方面，在有催化剂存在时，主要生成HFC-143a和HCFC-142b，生成的HCFC-141b量小于在无催化剂存在时得到的HCFC-141b量。

在本发明的方法中，以HF的量与VF2和氯化合物总量的摩尔比至少1加入氟化氢有利。该摩尔比通常不大于20。该方法优选在摩尔比1.5-15条件下进行。

在本发明的方法中，HF和VF2可以在与氯化物接触之前接触。

具体地说，可以将VF₂注入从反应产物中分离的未反应的HF中，并循环至氯化化合物的氢氟化反应器中。相反，HF和氯化化合物也可以在与VF₂接触之前接触。例如，可以在由氯化化合物氢氟化得到的产物的分离阶段加入VF₂，具体地说，注入用于分离反应产物的蒸馏塔中。优选将HF、VF₂和氯化化合物加入同一反应区中，在其中HF同时与VF₂和氯化化合物反应。尽管在反应介质中存在由HF与氯化化合物反应产生的氯化氢(HCl)，注意到VF₂更多地与HF反应生成HFC-143a，而不是与HCl反应生成HCFC-142b。

在上述条件下，反应可以间歇或连续地方式进行。反应优选连续地进行。

反应可以用本技术领域技术人员熟知的通用设备进行。该设备可以由几个串联的反应器，优选单个反应器组成，反应器加入气体或液体形式的起始物料(VC₂或T111、VF₂、HF)和循环物料，并用适当的方式加热或冷却。可以调节反应物和可能的循环物料向反应器中的加入方式和流速，以便保持反应介质中的适当比例，产生需要比例的HFC-143a和HCFC-141b和/或HCFC-142b。反应器一般装备排出气体设备。例如塔和回流冷凝器可以装备在反应器上。该设备可以避免在离开反应器的气流中夹带催化剂或任意使用的催化剂，并调节该气流的组成。反应器最好还装备排出液体的设备。一般调节排出设备以便基本上使产生的所有HCl在气相中排出。当需要高比例的HCFC-142b时，最好调节气相排出设备以便使该产物以气体形式排出。

本发明方法明显的优点是HFC-143a的生产效率远大于现有的VC₂或T111液相氢氟化方法所达到的生产效率。该方法使生产

HCFC-141b或HCFC-142b 的现有设备用不多的费用即可转变为联合生成这些产物和HFC-143a并可调节其比例的设备。根据使用的操作条件，本发明的方法使需要的产品，即HFC-143a、HCFC-141b和HCFC-142b的分布在宽范围内变化。

简单的附图表示本发明方法的优选方案。

图中所表示的设备包括反应器1，HF加入反应器1的管道2，VC2或T111和VF2的混合物加入反应器1的管道3，从反应器1 中排出液体的管道8，从反应器1中排出气体的管道4。冷凝器7 安装在反应器1的上面，该冷凝器与管道4相连，冷凝管7有将冷凝液循环至反应器1中的管道6和排出气体的管道5。

根据本发明的一个具体方案， 在无任何催化剂存在下和优选在温度70-110°C，HF、VF2和氯化合物在反应器1中接触，调节冷凝器的温度，以便经管道5排出的气体含有HFC-143a、HCFC-142b和HCl，一些反应介质经管道8以液相排出，用通常方法分离出反应介质 HCFC-141b和HCFC-142b。至少部分一起产生的HCFC-142b 可以循环至反应器1中。在这些条件下主要产生HFC-143a和HCFC-141b。本发明方法的这个方案是优选的。

根据本发明方法的第二个具体方案，在氢氯化催化剂存在下，优选在温度60-120°C，HF，VF2和氯化合物在反应器1中接触，上述催化剂优选锡或锑的卤化物，调节冷凝器的温度以便经管道5排出的气体主要含有HCFC-141b、HCFC-142b、HFC-143a和HCl，用通常的方法从排出的气体中分离HCFC-141b，HCFC-142b和HFC-143a。将部分一起产生的HCFC-141b循环至反应器1中。在这样条件下主要产生HFC-143a和HCFC-142b。

下面的实施例非限定地说明本发明。

实施例1

将摩尔比23.5/13.9/1的HF, VC2和VF2连续地加入图1所示的反应器中, 反应器保持温度88°C和压力11bar, 反应器中含有主要由HCFC-141b组成的液体反应介质和含有1g氯化锡/kg反应介质。分析冷凝器出口65°C时回收的气流。使用的99.9%VF2和99.7%VC2被转化。需要的产物分布, 即生成的每个产物的量与生成的HCFC-141b, HCFC-142b和HFC-143a总量的比率, 用摩尔百分数表示, 是39.6% HCFC-141b, 54.3%HCFC-142b和6.1%HFC-143a。

实施例2(比较)

重复实施例1的试验, 但不向反应器中加入VF2。需要的产品分布是41.6%HCFC-141b, 57.2%HCFC-142b和1.2%HFC-143a。

根据实施例1和2的结果, 经计算得到在本发明的实施例1的方法中加入反应器中的至少84%VF2转化为HFC-143a。

说明书附图

图 1

