

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103508841 A

(43) 申请公布日 2014.01.15

(21) 申请号 201210197746.7

(22) 申请日 2012.06.15

(71) 申请人 中化蓝天集团有限公司

地址 310051 浙江省杭州市滨江区江南大道
96号

申请人 浙江蓝天环保科技股份有限公司

(72) 发明人 王军祥 刘建鹏 姚富根 舒忠杰
周征一 王华伟

(74) 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有
限公司 33100

代理人 刘晓春

(51) Int. Cl.

C07C 19/12(2006.01)

C07C 17/20(2006.01)

C07C 17/087(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

1, 1-二氟-1, 2-二氯乙烷的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种1, 1-二氟-1, 2-二氯乙烷的制备方法, 以三氯乙烯和无水氢氟酸为原料, 在氟化催化剂作用下, 进行液相催化氟化反应制备1, 1-二氟-1, 2-二氯乙烷。具有反应条件温和、方法简易、易于实现工业化生产等优点。

1. 一种由三氯乙烯与无水氢氟酸液相催化氟化制备 1,1-二氟-1,2-二氯乙烷的方法，其特征在于在氟化催化剂存在下，在 0 ~ 100℃ 温度和 0.1 ~ 1.0 兆帕压力下，无水氢氟酸与三氯乙烯反应制备 1,1-二氟-1,2-二氯乙烷；

所述氟化催化剂选自 SbCl₅、SnCl₄、TiCl₄、HSO₃Cl 或 HSO₃F 中的一种、两种或三种以上组合。

2. 按照权利要求 1 所述的由三氯乙烯与无水氢氟酸液相催化氟化制备 1,1-二氟-1,2-二氯乙烷的方法，其特征在于所述氟化催化剂的加入量为反应总物料重量的 5% ~ 30%。

3. 按照权利要求 2 所述的由三氯乙烯与无水氢氟酸液相催化氟化制备 1,1-二氟-1,2-二氯乙烷的方法，其特征在于所述氟化催化剂的加入量为反应总物料重量的 8% ~ 15%。

4. 按照权利要求 1 所述的由三氯乙烯与无水氢氟酸液相催化氟化制备 1,1-二氟-1,2-二氯乙烷的方法，其特征在于所述无水氢氟酸与三氯乙烯的摩尔配比为 1.5 ~ 3.5:1。

5. 按照权利要求 4 所述的由三氯乙烯与无水氢氟酸液相催化氟化制备 1,1-二氟-1,2-二氯乙烷的方法，其特征在于所述无水氢氟酸与三氯乙烯的摩尔配比为 2.1 ~ 2.8:1。

6. 按照权利要求 1 所述的由三氯乙烯与无水氢氟酸液相催化氟化制备 1,1-二氟-1,2-二氯乙烷的方法，其特征在于所述反应温度为 50 ~ 70℃，反应压力为 0.3 ~ 0.7 兆帕。

7. 按照权利要求 1 所述的由三氯乙烯与无水氢氟酸液相催化氟化制备 1,1-二氟-1,2-二氯乙烷的方法，其特征在于所述氟化催化剂在使用前经无水氢氟酸活化处理，氟化催化剂与无水氢氟酸摩尔比 1:5 ~ 1:20，活化温度 60 ~ 70℃，活化时间 2 ~ 5 小时。

8. 按照权利要求 1 所述的由三氯乙烯与无水氢氟酸液相催化氟化制备 1,1-二氟-1,2-二氯乙烷的方法，其特征在于所述反应为连续反应，三氯乙烯与无水氢氟酸连续投料速度比为 60:16Kg/h ~ 60:32Kg/h。

9. 按照权利要求 8 所述的由三氯乙烯与无水氢氟酸液相催化氟化制备 1,1-二氟-1,2-二氯乙烷的方法，其特征在于所述三氯乙烯与无水氢氟酸连续投料速度比为 60:16Kg/h ~ 60:28Kg/h。

1, 1- 二氟 -1, 2- 二氯乙烷的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机氟化工技术领域，尤其是涉及一种1, 1- 二氟 -1, 2- 二氯乙烷的制备方法。

背景技术

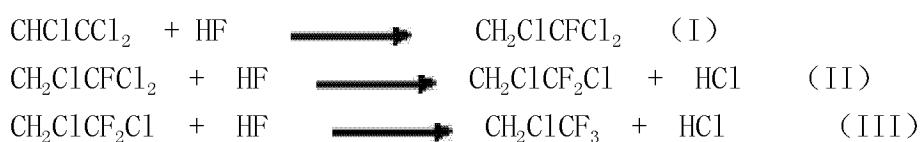
[0002] 1, 1- 二氟 -1, 2- 二氯乙烷商业上简称为 HCFC-132b 或 R132b, 主要用于制备聚合物单体和用作氟里昂的中间体。用于制备聚合物单体, 从 HCFC-132b 出发在醇碱作用下可制备1, 1- 二氟 -2- 氯乙烯单体; 作为氟里昂的中间体, 由 HCFC-132b 出发经氯化可制备1, 1, 2- 三氯 -2, 2- 二氟乙烷(R122) 和 1, 1, 1, 2- 四氯 -2, 2- 二氟乙烷(R112a), 而 R122 和 R112a 都是农药医药氟里昂的重要中间体。

[0003] 关于 R132b 的制备方法, 专利文献记载中有两种制备方法。US4766259A 报道在 $MnCl_2/AlF_3$ 或 $FeCl_3/AlF_3$ 催化剂作用下, 三氯乙烯与无水氢氟酸发生气固相催化氟化反应生成 R132b, 其中反应温度控制在 $120 \sim 200^\circ C$, 无水氢氟酸与三氯乙烯进料摩尔比控制在 $0.5:1 \sim 15:1$, 反应停留时间 20 秒~80 秒, 三氯乙烯转化率为 $10\% \sim 20\%$, R132b 选择性 $60\% \sim 70\%$ 。US2399024A 报道三氯乙烯与无水氢氟酸在没有任何催化剂存在下, 在反应温度 $150 \sim 250^\circ C$, 无水氢氟酸与三氯乙烯进料总量比控制在 $1:2 \sim 2:1$ 情况下液相反应 9~10 小时, R132b 选择性为 50% 左右。以上两种 R132b 专利制备方法都存在反应温度高, 反应转化率和选择性低缺点。

发明内容

[0004] 本发明提供一种反应温度低、反应转化率和选择性较高的1, 1- 二氟 -1, 2- 二氯乙烷(R132b)制备方法, 即由三氯乙烯与无水氢氟酸液相催化氟化制备1, 1- 二氟 -1, 2- 二氯乙烷(R132b)。

[0005] 本发明的理论依据如下:



反应在氟化催化剂存在下, 在一定温度和压力条件下, 三氯乙烯和无水氢氟酸首先发生加成反应生成1, 1, 2- 三氯 -1- 氟乙烷(R131a)(如反应式(I)), 进而1, 1, 2- 三氯 -1- 氟乙烷与HF发生取代反应生成1, 1- 二氟 -1, 2- 二氯乙烷(R132b)(如反应式(II)), 在过量HF存在下, 同时有小部分R132b与HF继续发生反应生成副产1, 1, 1- 三氟 -2- 氯乙烷(R133a)(如反应式(III)), 在发生上述反应同时, 在氟化催化剂存在下, 三氯乙烯发生自聚反应以及与HCl发生加成反应, 使得反应过程有多氯化物等高沸物生成。

[0006] 氟化催化剂的选择是本发明的技术关键之一, 适合本发明的氟化催化剂选自 $SbCl_5$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 HSO_3Cl 或 HSO_3F 中的一种、两种或三种以上组合。

[0007] 氟化催化剂的浓度直接影响目标产物 R132b 和副产 R133a 及高沸物的生成速度,

氟化催化剂的浓度高,目标产物 R132b 生成速度加快,但相应地副产 R133a 和高沸物的生成速度也加快,相反氟化催化剂的浓度低,副产 R133a 和高沸物的生成速度减慢,但目标产物 R132b 生成速度也减慢,为保证反应顺利进行,尽量降低副产和高沸物生成量,同时又保持适当的反应速度,在反应体系中氟化催化剂浓度要控制在合适范围内,氟化催化剂加入量优选为占反应总物料重量的 5% ~ 30%,进一步优选为 8% ~ 15%,控制氟化催化剂浓度的方法可以通过控制反应中氟化催化剂加入量和反应体系中三氯乙烯与无水氢氟酸含量综合调节。

[0008] 在本发明反应中,反应温度是影响反应的另一个重要因素,反应温度越高, R132b 生成速度加快,但反应体系中副产和高沸物增加速度也快,催化剂使用寿命也会受到影响;反应温度降低,虽然反应体系中副产和高沸物生成速度减慢,但目标产物生成速度也降低,综合考虑到反应速度和催化剂寿命,本发明的反应温度优选为 0 ~ 100℃,进一步优选为 50 ~ 70℃。

[0009] 原料无水氢氟酸与三氯乙烯进料摩尔比会影响到三氯乙烯的转化率和生成目标产物 R132b 选择性。无水氢氟酸与三氯乙烯进料摩尔比 <1.5,三氯乙烯与无水氢氟酸发生反应不完全,转化为 R132b 选择性降低。无水氢氟酸与三氯乙烯进料摩尔比 >3.5,虽然有利于 R132b 生成,但副产 R133a 在反应体系中含量会增加,因此无水氢氟酸与三氯乙烯适宜的进料摩尔比优选为 1.5 ~ 3.5,进一步优选为 2.1 ~ 2.8。

在本发明反应中,反应压力是影响反应的又一个重要因素,反应压力控制得较高,目标产物 R132b 生成速度加快,在相同冷凝温度下,反应出料 R132b 含量较高,夹带氟化氢含量越低,但压力过高,对设备和相应的物料输送系统要求也越高,设备投资费用也高,因此反应压力优选为 0.1 ~ 1.0 兆帕,最好控制在 0.3 ~ 0.7 兆帕。

[0010] 本发明所述氟化催化剂在使用前最好经活化处理,可使用无水氢氟酸活化处理,氟化催化剂与无水氢氟酸摩尔比 1:5 ~ 1:20,活化温度 60 ~ 70℃,活化时间 2 ~ 5 小时。

[0011] 与现有技术相比,本发明提供的 R132b 制备方法反应转化率、选择性和产率均较高,方法简易,易于工业化生产。

具体实施方式

[0012] 下面结合具体实施例来对本发明进行进一步说明,但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到,本发明涵盖了权利要求书范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

[0013] 实施例 1

往 600L 反应器中投入 50Kg 的五氯化锑氟化催化剂,一次性往反应器内加入 50Kg 的无水氢氟酸,然后每小时投入 4Kg 无水氢氟酸对反应器进行升温,升温时间控制在 5 个小时,温度升至 70℃ 左右时,恒温 3 小时,确保催化剂活化完毕。然后开启反应夹套冷冻介质对反应器进行降温 4 小时,到温度降至 45℃ 时,往反应器内投入三氯乙烯和无水氢氟酸进行打底,三氯乙烯的投料速度为 100Kg/h,无水氢氟酸的投料速度为 4 Kg/h,直至三氯乙烯投料量达到 300Kg 时打底结束。然后按三氯乙烯 : 无水氢氟酸 =60:24Kg/h 进行连续投料,控制反应液位在 50%,反应温度在 55℃ 之间,反应压力在 0.3~0.4MPa。反应产物气经水洗、碱洗、分馏等提纯系统后得到 99.5% 以上的 R132b 产品。

[0014] 实施例 2

在实施例 1 的基础上改变三氯乙烯与无水氢氟酸连续投料速度比为 60:16Kg/h, 其余反应条件与实施例 1 相同, 反应结果见表 1。

[0015] 实施例 3

在实施例 1 的基础上改变三氯乙烯与无水氢氟酸连续投料速度比为 60:20Kg/h, 其余反应条件与实施例 1 相同, 反应结果见表 1。

[0016] 实施例 4

在实施例 1 的基础上改变三氯乙烯与无水氢氟酸连续投料速度比为 60:28Kg/h, 其余反应条件与实施例 1 相同, 反应结果见表 1。

[0017] 实施例 5

在实施例 1 的基础上改变三氯乙烯与无水氢氟酸连续投料速度比为 60:32Kg/h, 其余反应条件与实施例 1 相同, 反应结果见表 1。

[0018] 实施例 6

在实施例 1 的基础上改变反应温度为 50℃左右, 其余反应条件与实施例 1 相同, 反应结果见表 1。

[0019] 实施例 7

在实施例 1 的基础上改变反应温度为 60℃左右, 其余反应条件与实施例 1 相同, 反应结果见表 1。

[0020] 实施例 8

在实施例 1 的基础上改变氟化催化剂为 SnCl_4 , 其余反应条件与实施例 1 相同, 反应结果见表 1。

[0021] 实施例 9

在实施例 1 的基础上改变氟化催化剂为 TiCl_4 , 其余反应条件与实施例 1 相同, 反应结果见表 1。

[0022] 实施例 10

在实施例 1 的基础上改变氟化催化剂为 HSO_3Cl , 其余反应条件与实施例 1 相同, 反应结果见表 1。

[0023] 实施例 11

在实施例 1 的基础上改变氟化催化剂为 HSO_3F , 其余反应条件与实施例 1 相同, 反应结果见表 1。

[0024] 表 1

实施例	三氯乙烯的转化率	R132b 的选择性	R131a 的选择性	R133a 的选择性
1	99.5%	95.3%	2.3%	2.4%
2	96.8%	96.2%	3.1%	0.7%
3	98.2%	95.8%	3.2%	1%
4	99.6%	90.2%	1.8%	8%
5	99.8%	85.7%	1.2%	13.1%
6	97.7%	91.5%	8%	0.5%
7	99.8%	89.5%	0.6%	9.9%
8	99.3%	94.6%	2.6%	2.8%
9	99.7%	94.5%	2.3%	3.2%
10	99.2%	95.5%	2.3%	2.2%

11	99.0%	95.8%	2.1%	2.1%
----	-------	-------	------	------