

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103420780 A

(43) 申请公布日 2013.12.04

(21) 申请号 201310376447.4

(22) 申请日 2013.08.27

(71) 申请人 湖州原正化学有限公司

地址 313000 浙江省湖州市经济技术开发区
长湖路 557 号

(72) 发明人 崔觉剑 韩箴贤 徐梦甜 赵建明

(74) 专利代理机构 湖州金卫知识产权代理事务
所(普通合伙) 33232

代理人 戴心同

(51) Int. Cl.

C07C 19/12(2006.01)

C07C 17/395(2006.01)

C07C 53/18(2006.01)

C07C 51/04(2006.01)

C01B 7/01(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法

(57) 摘要

本发明涉及三氟二氯乙烷的提纯方法,特别是采用光催化氧化的提纯方法。它是在反应容器中通入氧气,在常压下通过光催化氧化含六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷,在光催化氧化下使六氟氯丁烯氧化成物质A,反应可以在气相或液相中进行;所述氧气与所述六氟氯丁烯的摩尔比为1-5:1。在本发明的条件下,毒性受控物质六氟氯丁烯可以快速被氧化成物质A,所述的物质A经分析安全可靠,没有毒性,可回收利用;整个生产过程未产生有害物质,绿色环保。

1. 一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法,其特征在于:在反应容器中通入氧气,常压下通过光催化氧化含六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷,在光催化氧化下使六氟氯丁烯氧化成物质 A,反应可以在气相或液相中进行;所述氧气与所述六氟氯丁烯的摩尔比为 1-5:1。

2. 根据权利要求 1 所述的一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法,其特征在于:当含六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷为液相时,控制温度在 0-28℃,当含六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷为气相时,控制温度在 28-180℃。

3. 根据权利要求 2 所述的一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法,其特征在于:所述反应中还通入氯气,所述氯气占所述三氟二氯乙烷的摩尔百分比为 0.1-20%。

4. 根据权利要求 1 所述的一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法,其特征在于:所述六氟氯丁烯占所述三氟二氯乙烷的质量百分比 < 20%。

5. 根据权利要求 4 所述的一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法,其特征在于:所述六氟氯丁烯占所述三氟二氯乙烷的质量百分比为 10ppm 以下。

6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法,其特征在于:所述光催化氧化反应光源为金属卤化灯或高压汞灯。

7. 根据权利要求 6 所述的一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法,其特征在于:当含六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷为液相时,具体方法是在玻璃反应器中加入 0.2-5L 作为底液的含质量比为 0.001-20% 六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷,搅拌下通入 5-600g 氯气溶解在所述底液中,接着以 20-300 ml/min 的速度往反应器内通氧气,并打开所述金属卤化灯或高压汞灯进行光催化液相氧化反应,反应产生的物质 A 及由于汞灯发热及反应热使所述三氟二氯乙烷气化产生的混合气体从反应器顶部连续排出,排出的气体经冷却后,所述三氟二氯乙烷被冷凝下来回到反应器中,反应结束后关闭汞灯,停止通氧气;未冷凝下来的物质 A 经压缩冷凝后收集。

8. 根据权利要求 7 所述的一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法,其特征在于:在玻璃反应器中加入 3L 作为底液的含约质量比为 1% 六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷,搅拌下通入 17g 氯气溶解在所述底液中,接着以 200 ml/min 的速度往反应器内通氧气,并在 0-28℃ 进行光催化液相氧化反应,反应产生的物质 A 及由于金属卤化灯或高压汞灯发热及反应热使所述三氟二氯乙烷气化产生的混合气体从反应器顶部连续排出,排出的气体经冷却后,所述三氟二氯乙烷被冷凝下来回到反应器中,反应 10-50 分钟后关闭金属卤化灯或高压汞灯,停止通氧气,反应结束;未冷凝下来的物质 A 经压缩冷凝后收集。

9. 根据权利要求 6 所述的一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法,其特征在于:当含六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷为气相时,具体方法是在玻璃反应器中间放置石英管,将金属卤化灯或高压汞灯安置在石英管中间,并用压缩空气冷却灯管;往含 0.001-20wt% 六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷中加入摩尔百分比为 0.1-20% 的氯气,混合均匀汽化后以流速为 800-1500ml/min 进入反应器,同时在氧气流量为 20-300 ml/min,开金属卤化灯或高压汞灯在 28-180℃ 进行光催化气相氧化反应,反应出来的物质 A 气体经过水解,将水解产物浓缩,再经过碱洗,收集。

10. 根据权利要求 9 所述的一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法,其特征在于:往含 1wt% 六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷中加入摩尔百分比为 1% 的氯气,混合均匀汽化

后以流速为 1200ml/min 进入反应器,同时在氧气流量为 20ml/min,开金属卤化灯或高压汞灯进行光催化气相氧化反应,反应出来的物质 A 气体经过水解,将水解产物浓缩,再经过碱洗,收集。

一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及三氟二氯乙烷的提纯方法,特别是采用光催化氧化的提纯方法。

背景技术

[0002] 1, 1, 1-三氟-2, 2-二氯乙烷,简称三氟二氯乙烷,在商业上简称 R123,其 ODP 值和 GWP 值均为 0.02,在致冷剂工质中主要用于替代 R11 作为大型冷水机组的致冷剂;在消防行业中,R123 与其它组分混合,可用作哈龙 1301 的替代品。另外,R123 还可用作发泡剂、清洗剂及其它精细氟化工产品如 R125、三氟乙酸等产品的原料。目前我国主要有两种生产 R123 的工艺路线,一种是以三氯乙烯为起始原料经氟化首先合成三氟一氯乙烷,然后再经氯化合成 R123;另一种是以三氟乙烷为起始原料经氯化合成 R123,在这两种工艺路线中都有一种副产物六氟氯丁烯生成。六氟氯丁烯的毒性较大,在 R123 中是一种受控物质,不允许过量存在,国外同类产品的质量标准的六氟氯丁烯含量低于 10ppm。要使所生产的 R123 达到国外同类产品先进水平,必须将六氟氯丁烯彻底除去。由于六氟氯丁烯与 R123 沸点接近会形成类共沸体,用常规的精馏方法难以除去。

[0003] 已公开了几种可以用来除去 R123 中六氟氯丁烯的方法。CN1270156A 描述了选用标准沸点在 55℃ -160℃ 范围内的醇类、酯类、酮类、取代烃类或其它混配物为萃取剂,通过萃取精馏除去 R123 中的六氟氯丁烯。但由于萃取剂使用比例高,造成实际生产中处理 R123 粗馏品的能力小,不适合大规模的工业化生产;另外,某些萃取剂本身有毒性,操作时对环境和人员危害较大。US5233107 描述了采用 HZSM-5、NaY、5A 分子筛、10A 分子筛等沸石分子筛为吸附剂吸附六氟氯丁烯而除去,该法所用吸附温度较高(260℃ -400℃),最佳温度 290℃ -310℃,该温度下 R123 会发生部分分解。CN1634817A 为改进 US5233107 中的不足,采用新型吸附剂提高了吸附容量及降低吸附温度,解决了吸附过程中的 R123 分解问题。但其未能解决吸附剂的回收再利用问题,大量含六氟氯丁烯的固体废弃物对环境造成一定的压力。

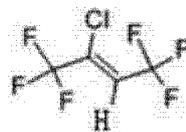
发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法。

[0005] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:

一种除去三氟二氯乙烷中六氟氯丁烯的方法,具体是在反应容器中通入氧气,在光催化氧化下使六氟氯丁烯氧化成物质 A,反应可以在气相或液相中进行;所述氧气与所述六氟氯丁烯的摩尔比为 1-5:1。

[0006] 本发明所述六氟氯丁烯的结构式为



,发明人在实验过程中无

意中发现,在本发明的条件下,毒性受控物质六氟氯丁烯可以快速被氧化成物质 A,这可能是由于光照下氯气产生氯作为自由基引发剂,从而使六氟氯丁烯可以快速被氧化。所述的物质 A 经分析安全可靠,没有毒性,可通过精馏或水、碱洗与三氟二氯乙烷得到分离得到另一重要的精细中间体;经分析,物质 A 有可能是三氟乙酰氯,因此只要控制好氧气加入量就能避免三氟二氯乙烷氧化反应的发生,况且即使三氟二氯乙烷发生了少量的氧化反应,其产物也同样为三氟乙酰氯,可一并回收利用;整体生产绿色环保。

[0007] 作为优选,当含六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷为液相时,控制温度在 0-28℃,当含六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷为气相时,控制温度在 28-180℃。

[0008] 作为优选,所述反应中还通入氯气,所述氯气占所述三氟二氯乙烷的摩尔百分比为 0.1-20%。

[0009] 加入氯气,可以使反应更容易进行,这可能是由于增加了引发剂产生的效果。

[0010] 作为优选,所述六氟氯丁烯占所述三氟二氯乙烷的质量百分比 < 20%。

[0011] 更优选地,所述六氟氯丁烯占所述三氟二氯乙烷的质量百分比为 10ppm 以下。

[0012] 更优选地,所述光催化氧化反应光源为金属卤化灯或高压汞灯。

[0013] 作为优选,当含六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷为液相时,具体方法是在玻璃反应器中加入 0.2-5L 作为底液的含质量比为 0.001-20% 六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷,搅拌下通入 5-600g 氯气溶解在所述底液中,接着以 20-300 ml/min 的速度往反应器内通氧气,并打开所述金属卤化灯或高压汞灯进行光催化液相氧化反应,反应产生的物质 A 及由于汞灯发热及反应热使所述三氟二氯乙烷气化产生的混合气体从反应器顶部连续排出,排出的气体经冷却后,所述三氟二氯乙烷被冷凝下来回到反应器中,反应结束后关闭汞灯,停止通氧气;未冷凝下来的物质 A 经压缩冷凝后收集。

[0014] 本发明光催化氧化反应在液相中进行。发明人发现,反应后经色谱分析,未检测出六氟氯丁烯杂质。说明三氟二氯乙烷中的六氟氯丁烯被除净。

[0015] 更优选地,在玻璃反应器中加入 3L 作为底液的含约质量比为 1% 六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷,搅拌下通入 17g 氯气溶解在所述底液中,接着以 200 ml/min 的速度往反应器内通氧气,并在 0-28℃ 进行光催化液相氧化反应,反应产生的物质 A 及由于金属卤化灯或高压汞灯发热及反应热使所述三氟二氯乙烷气化产生的混合气体从反应器顶部连续排出,排出的气体经冷却后,所述三氟二氯乙烷被冷凝下来回到反应器中,反应 10-50 分钟后关闭金属卤化灯或高压汞灯,停止通氧气,反应结束;未冷凝下来的物质 A 经压缩冷凝后收集。

[0016] 作为优选,当含六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷为气相时,具体方法是在玻璃反应器中间放置石英管,将金属卤化灯或高压汞灯安置在石英管中间,并用压缩空气冷却灯管;往含 0.001-20wt% 六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷中加入摩尔百分比为 0.1-20% 的氯气,混合均匀汽化后以流速为 800-1500ml/min 进入反应器,同时在氧气流量为 20-300 ml/min,开金属卤化灯或高压汞灯在 28-180℃ 进行光催化气相氧化反应,反应出来的物质 A 气体经过水解,将水解产物浓缩,再经过碱洗,收集。

[0017] 本发明光催化氧化反应在气相中进行。发明人发现,物质 A 有可能被水解成三氟乙酸,浓缩后得到三氟乙酸成品,副产氯化氢经水洗吸收制成盐酸,再经碱洗后气体取样色谱分析,未检测出六氟氯丁烯杂质。碱洗后的气体继续经干燥、压缩冷凝就可得到不含六氟

氯丁烯的三氟二氯乙烷。

[0018] 更优选地,往含 1wt% 六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷中加入摩尔百分比为 1% 的氯气,混合均匀汽化后以流速为 1200ml/min 进入反应器,同时在氧气流量为 20ml/min,开金属卤化灯或高压汞灯进行光催化气相氧化反应,反应出来的物质 A 气体经过水解,将水解产物浓缩,再经过碱洗,收集。

[0019] 本发明的有益效果是:

1、六氟氯丁烯氧化成物质 A 的反应速度快,反应要求的停留时间短,处理效率高。

[0020] 2、反应得到的物质 A 是一种重要的含氟精细中间体。

[0021] 3、与现有处理方法相比,毒性受控物质六氟氯丁烯被彻底转化成另一种重要的含氟精细中间体,不存在二次污染问题;

4、在此条件下,六氟氯丁烯氧化生成物质 A 的速度远远快于 R123 氧化反应生成物质 A 的速度,因此只要控制好氧气加入量就能避免 R123 氧化反应的发生,况且就算发生了 R123 的氧化反应,其产物也同样可一并回收利用;

5. 本发明是连续反应,可以连续进行,适合规模化工业生产。

具体实施方式

[0022] 实施例一

在 5L 玻璃反应器中加入 3L 含约质量比为 1% 六氟氯丁烯的 R123,搅拌下通入约 17g 氯气溶解在底液中,接着以 200 ml/min 的速度往反应器内通氧气,氧气与六氟氯丁烯的摩尔比为 1:1,并打开高压汞灯,汞灯安置在石英管中间,并用压缩空气冷却灯管。在汞灯加热和风冷或水冷控制下,使光催化液相氧化反应在 20℃ 下进行,反应产生的物质 A 及由于汞灯发热及反应热使 R123 气化产生的混合气体从反应器顶部连续排出,排出的气体经 -20℃ 冷却后, R123 被冷凝下来回到反应器中,未冷凝下来的物质 A 经压缩冷凝后收集。

[0023] 反应 25 分钟后关闭汞灯,停止通氧气,反应结束。底液经色谱分析,未检测出六氟氯丁烯杂质。

[0024] 实施例二

反应在 ϕ 50mm, L=500mm 的玻璃反应器中进行,反应器中间放置 ϕ 25mm, L=400mm 的石英管,500w 汞灯安置在石英管中间,并用压缩空气冷却灯管。往含约质量比为 1% 六氟氯丁烯的 R123 中加入摩尔比为 1% (以 R123 计) 的氯气,混合均匀汽化后经流量计计量后进入反应器,流量为 1200ml/min,同时向反应器通入氧气,氧气流量为 20ml/min,氧气与六氟氯丁烯的摩尔比为 2: 1,开 500W 汞灯在 100℃ 进行光催化气相氧化反应;反应出来的物质 A 即三氟乙酰氯气体经过水解吸收,三氟乙酰氯被水解成三氟乙酸,浓缩后得到三氟乙酸成品,副产氯化氢经水洗吸收制成盐酸,再经碱洗后气体取样色谱分析,未检测出六氟氯丁烯杂质。碱洗后的气体继续经干燥、压缩冷凝就可得到不含六氟氯丁烯的 R123。

[0025] 实施例三

在 5L 玻璃反应器中加入 3L 含约质量比为 1ppm 六氟氯丁烯的 R123 作为底液,接着以 20 ml/min 的速度往反应器内通氧气,氧气与六氟氯丁烯的摩尔比为 5:1,并打开 400w 高压汞灯在 0℃ 进行光催化液相氧化反应,反应产生的物质 A 及由于汞灯发热及反应热使 R123 气化产生的混合气体从反应器顶部连续排出,排出的气体经 -20℃ 冷却后, R123 被冷凝下

来回到反应器中,未冷凝下来的物质 A 经压缩冷凝后收集。底液经色谱分析,未检测出六氟氯丁烯杂质。

[0026] 实施例四

在 8L 玻璃反应器中加入 5L 含约质量比为 1ppm 六氟氯丁烯的 R123 作为底液,接着以 20 ml/min 的速度往反应器内通氧气,并打开 400w 汞灯在 28℃ 进行光催化液相氧化反应,反应产生的物质 A 及由于汞灯发热及反应热使 R123 气化产生的混合气体从反应器顶部连续排出,排出的气体经 -10℃ 冷却后, R123 被冷凝下来回到反应器中,未冷凝下来的物质 A 经压缩冷凝后收集。

[0027] 反应 10 分钟后关闭汞灯,停止通氧气,反应结束。底液经色谱分析,未检测出六氟氯丁烯杂质。

[0028] 实施例五

在 1L 玻璃反应器中加入 0.2L 作为底液的含约质量比为 5% 六氟氯丁烯的三氟二氯乙烷,搅拌下通入 10g 氯气溶解在所述底液中,接着以 35 ml/min 的速度往反应器内通氧气,并在金属卤化灯的照射下在 18℃ 进行光催化液相氧化反应,反应产生的物质 A 及由于汞灯发热及反应热使所述三氟二氯乙烷气化产生的混合气体从反应器顶部连续排出,排出的气体经 -15℃ 冷却后,所述三氟二氯乙烷被冷凝下来回到反应器中;未冷凝下来的物质 A 经压缩冷凝后收集。底液经色谱分析,未检测出六氟氯丁烯杂质。

[0029] 实施例六

反应在 ϕ 50mm, L=500mm 的玻璃反应器中进行,反应器中间放置 ϕ 25mm, L=400mm 的石英管,600w 汞灯安置在石英管中间,并用压缩空气冷却灯管。往含约质量比为 2% 六氟氯丁烯的 R123 中加入摩尔比为 2% (以 R123 计) 的氯气,混合均匀汽化后经流量计计量后进入反应器,流量为 800ml/min,氧气流量为 50ml/min,开 600W 汞灯在 28℃ 进行光催化气相氧化反应,反应出来的物质 A 即三氟乙酰氯气体经过水解吸收,三氟乙酰氯被水解成三氟乙酸,浓缩后得到三氟乙酸成品,副产氯化氢经水洗吸收制成盐酸,再经碱洗后气体取样色谱分析,未检测出六氟氯丁烯杂质。碱洗后的气体继续经干燥、压缩冷凝就可得到不含六氟氯丁烯的 R123。

[0030] 实施例七

反应在 ϕ 50mm, L=500mm 的玻璃反应器中进行,反应器中间放置 ϕ 25mm, L=400mm 的石英管,600w 汞灯安置在石英管中间,并用压缩空气冷却灯管。往含约质量比为 5% 六氟氯丁烯的 R123 中加入摩尔比为 20% (以 R123 计) 的氯气,混合均匀汽化后经流量计计量后进入反应器,流量为 1500ml/min,氧气流量为 300ml/min,开 500W 汞灯在 180℃ 进行光催化气相氧化反应,反应出来的物质 A 即三氟乙酰氯气体经过水解吸收,三氟乙酰氯被水解成三氟乙酸,浓缩后得到三氟乙酸成品,副产氯化氢经水洗吸收制成盐酸,再经碱洗后气体取样色谱分析,未检测出六氟氯丁烯杂质。碱洗后的气体继续经干燥、压缩冷凝就可得到不含六氟氯丁烯的 R123。

[0031] 对比实施例一

在 5L 玻璃反应器中加入 3L 含约质量比为 1% 六氟氯丁烯的 R123,搅拌下通入约 17g 氯气溶解在底液中,接着以 200 ml/min 的速度往反应器内通氧气,使得氧气与六氟氯丁烯的摩尔比为 0.5:1,汞灯安置在石英管中间,并用压缩空气冷却灯管。在汞灯加热和风冷或水

冷控制下,使光催化液相氧化反应在 -10°C 下进行。底液经色谱分析,检测出六氟氯丁烯杂质。

[0032] 对比实施例二

往含约质量比为 5% 六氟氯丁烯的 R123 中加入摩尔比为 20% (以 R123 计) 的氯气,混合均匀汽化后经流量计计量后进入反应器,流量为 1500ml/min,氧气流量为 300ml/min,在金属卤化灯的照射下在 200°C 下反应,发现出现其他新的杂质。

[0033] 从实施例和对比实施例可以看出:

反应温度、各原料的摩尔比或质量比、反应时间或气相反应时的冷却温度可能都对本发明的实验结果有影响,会使六氟氯丁烯杂质不能除去或产生新的杂质。

[0034] 本具体实施例仅仅是对本发明的解释,其并不是对本发明的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。