



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101948367 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 19

(21) 申请号 201010275992. 0

(22) 申请日 2010. 09. 06

(71) 申请人 浙江巍华化工有限公司

地址 322109 浙江省东阳市巍山镇工业大道
128 号

申请人 何旦艳
吴江伟

(72) 发明人 何旦艳 吴江伟

(74) 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公
司 33101

代理人 陈继亮

(51) Int. Cl.

C07C 19/12(2006. 01)

C07C 17/10(2006. 01)

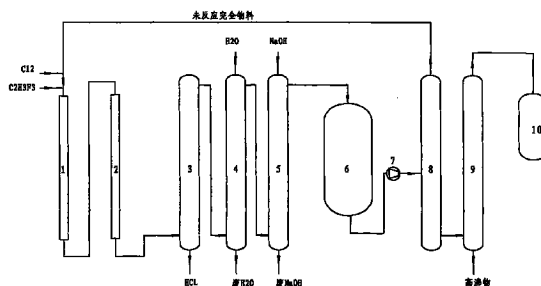
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种以 1. 1. 1- 三氟乙烷为原料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种以 1. 1. 1- 三氟乙烷为原料的制备方法, 步骤如下: 1. 1. 1- 三氟乙烷经光氯化或热氯化得到除原料 1. 1. 1- 三氟乙烷外含有 1. 1. 1- 三氟-2- 氯乙烷、1. 1. 1- 三氟-2. 2- 二氯乙烷、1. 1. 1- 三氟-2. 2. 2- 三氯乙烷的混合气体, 氯气和 1. 1. 1- 三氟乙烷按摩尔比率 0. 01-3. 3, 反应温度控制 100-520℃, 反应压力 0-0. 8 兆帕; 混合气体经水洗碱洗, 分馏冷凝得到 1. 1. 1- 三氟-2- 一氯乙烷、1. 1. 1- 三氟-2. 2- 二氯乙烷、1. 1. 1- 三氟-2. 2. 2- 三氯乙烷。本发明有益的效果是: 以 1. 1. 1- 三氟乙烷为原料的光氯化、热氯化合成 R133a、R123、R113a, 反应转化率 \ 选择性和产率均很高, 方法简便, 易于工业化生产。



1. 一种以 1,1,1-三氟乙烷为原料的制备方法,其特征在于:步骤如下:

(1)、1,1,1-三氟乙烷经光氯化或热氯化得到除原料 1,1,1-三氟乙烷外含有 1,1,1-三氟-2-氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2,2-三氯乙烷的混合气体,氯气和 1,1,1-三氟乙烷按摩尔比率 0.01-3.3,反应温度控制 100-520℃,反应压力 0-0.8 兆帕;

(2)、混合气体经水洗碱洗,分馏冷凝得到 1,1,1-三氟-2-一氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2,2-三氯乙烷。

2. 根据权利要求 1 所述的以 1,1,1-三氟乙烷为原料的制备方法,其特征是:所述的 1,1,1-三氟-2-氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷分别在过程中返回反应,增加 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2,2-三氯乙烷的产品比例。

3. 根据权利要求 1 所述的以 1,1,1-三氟乙烷为原料的制备方法,其特征是:所述反应温度为 150-510℃。

4. 根据权利要求 1 所述的以 1,1,1-三氟乙烷为原料的制备方法,其特征是:所述反应压力为 0.01-0.8 兆帕。

5. 根据权利要求 1 所述的以 1,1,1-三氟乙烷为原料的制备方法,其特征是:所述氯气和 1,1,1-三氟乙烷的摩尔比率为 0.03 ~ 2.5。

一种以 1.1.1-三氟乙烷为原料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机氟化工技术领域,尤其是一种以 1.1.1-三氟乙烷为原料的制备方法。

背景技术

[0002] 1.1.1-三氟-2-氯乙烷商业上简称 HCFC133a 或 R133a,它是农药医药以及氟里昂替代品的重要中间体。关于 HCFC133a 的制备方法,已存不少文献记载。主要分为两类,第一类是以三氯乙烯和无水氢氟酸为原料,液相氟化反应合成 HCFC133a;第二类以三氯乙烯和无水氢氟酸为原料气固相反应催化氟化合成 HCFC133a。中国专利:CN1127460C, CN1058013A。美国专利:US3003003,对此有记载

[0003] 1.1.1-三氟-2.2-二氟乙烷商业上简称为 HCFC123 或 R123,R123 具有很广的应用领域,主要应用于致冷、消防、发泡行业,也可以作为原料来生产五氟乙烷(R125)等。主要的生产方法以 R133a 为原料,经光氯化式热氯化制备 R123。中国专利:CM1273426C。CN1270156A 对此有记载。

[0004] 1.1.1-三氟-2.2.2-三氯乙烷通常称为 CFC-113a 或 R113a,是一种重要的有机中间体,主要的生产方法有:(1)CFC-113 催化异构制备 CFC-113a。(2)以 HCFC-133a 为原料液相催化光氯化制备 R133a,专利 EP404297 EP407990 EP346612 US4060469 均有记载。

[0005] 上述这些专利方法中分别存在以下不足①原材料不易获得;②产品比较单一;③制备过程中杂质较多。④制备过程中设备腐蚀严重。

发明内容

[0006] 本发明要解决上述现有技术的缺点,提供一种以 1.1.1-三氟乙烷为原料的制备方法,主要是以 1.1.1-三氟乙烷制备 1.1.1-三氟-2-氯乙烷、1.1.1-三氟-2.2-二氯乙烷、1.1.1-三氟-2.2.2-三氯乙烷的方法,提纯氯化后含有 R133a、R123、R113a 的混合气体,以分别制取 R133a、R123、R113a 产品方法。

[0007] 本发明解决其技术问题采用的技术方案:这种以 1.1.1-三氟乙烷为原料的制备方法,步骤如下:1.1.1-三氟乙烷经光氯化或热氯化得到除原料 1.1.1-三氟乙烷外含有 1.1.1-三氟-2-氯乙烷、1.1.1-三氟-2.2-二氯乙烷、1.1.1-三氟-2.2.2-三氯乙烷的混合气体,氯气和 1.1.1-三氟乙烷按摩尔比率 0.01-3.3,反应温度控制 100-520℃,反应压力 0-0.8 兆帕;混合气体经水洗碱洗,分馏冷凝得到 1.1.1-三氟-2-一氯乙烷、1.1.1-三氟-2.2-二氯乙烷、1.1.1-三氟-2.2.2-三氯乙烷。

[0008] 作为优选,所述的 1.1.1-三氟-2-氯乙烷、1.1.1-三氟-2.2-二氯乙烷分别在过程中返回反应,增加 1.1.1-三氟-2.2-二氯乙烷、1.1.1-三氟-2.2.2-三氯乙烷的产品比例。

[0009] 作为优选,所述反应温度为 150-510℃,所述反应压力为 0.01-0.8 兆帕,所述氯气和 1.1.1-三氟乙烷的摩尔比率为 0.03 ~ 2.5。

[0010] 本发明有益的效果是：以 1,1,1-三氟乙烷 HFC-143a (R143a, 分子式 C₂H₃F₃) 为原料的光氯化、热氯化合成 R133a、R123、R113a, 反应转化率 \ 选择性和产率均很高, 方法简便, 易于工业化生产。

附图说明

[0011] 图 1 是本发明的工艺流程图；

[0012] 附图标记：第一氯化反应器 1, 第二氯化反应器 2, 第一水洗塔 3, 第二水洗塔 4, 碱洗塔 5, 贮气槽 6, 压缩机 7, 第一精馏塔 8, 第二精馏塔 9, 产品槽 10。

具体实施方式

[0013] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明：

[0014] 这种以 1,1,1-三氟乙烷制备 1,1,1-三氟-2-氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2,2-三氯乙烷的方法, 步骤如下：1,1,1-三氟乙烷经光氯化或热氯化得到除原料 1,1,1-三氟乙烷外含有 1,1,1-三氟-2-氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2,2-三氯乙烷的混合气体, 混合气体经水洗碱洗, 分馏冷凝得到 1,1,1-三氟-2-一氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2,2-三氯乙烷。所述反应温度为 150-510℃, 所述反应压力为 0.01-0.8 兆帕, 所述氯气和 1,1,1-三氟乙烷的摩尔比率为 0.03 ~ 2.5。所述的 1,1,1-三氟-2-氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷可以分别在过程中返回反应, 增加 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷、1,1,1-三氟-2,2,2-三氯乙烷的产品比例。本发明可用于制冷剂、制药生产行业。

[0015] $\text{CH}_3\text{CF}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCF}_3 + \text{HCl}$

[0016] $\text{CH}_3\text{CF}_3 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_2\text{CF}_3 + 2\text{HCl}$

[0017] $\text{CH}_3\text{CF}_3 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_13\text{CF}_3 + 3\text{HCl}$

[0018] 根据不同的氯气和 1,1,1-三氟乙烷 (R143a) 的投料比例, 得到不同的产品比例。

[0019] 本发明工艺简略流程如附图 1 所示, 图中第一氯化反应器 1, 第二氯化反应器 2, 第一水洗塔 3, 第二水洗塔 4, 碱洗塔 5, 贮气槽 6, 压缩机 7, 第一精馏塔 8, 第二精馏塔 9, 产品槽 10。

[0020] 原料 HFC-143a 和氯气分别来自贮存钢瓶, 按规定进料, 进入光氯化、热氯化反应器进行反应, 反应产物经水洗、碱洗塔处理, 除去付产物 HCL, 气包贮存, 经冷凝器冷却得到粗品, 然后进精馏塔精馏, 依据三个产物 (R133a、R123、R113a) 的沸点不同, 分别得到 R133a、R123、R113a 产品。

[0021] 本发明氯化反应器采用石墨管, 也可采用玻璃或金属管等。影响本发明反应结果的主要因素包括进料比、反应温度、反应停留时间, 根据本发明氯气和 HFC-143a 进料摩尔比应最好控制在 0.03 ~ 2.5, 若低于 0.03 : 1, 氯气供应量不足, 则会使反应转化率降低, 副产物增加, 而氯气的进料摩尔比若高于 2.5 : 1, 则氯气的利用率下降, 并会给后处理带来额外负担。本发明的合适反应温度在 150-510℃, 反应中要否加热或冷却, 视反应管口径大小和传热散热情况而定, 本反应涉及反应是放热反应。在外加光源光照或外部加热, 可随反应情况调节设备温度。

[0022] 反应物料在反应塔内的停留时间是影响反应结果的又一重要因素, 反应停留时间

不足,氯化反应不充分,反应转化率和产率都会下降,反应停留时间过长也将影响产能,能耗提高,合适的反应停留时间应控制在 40 ~ 60 秒,而反应停留时间的控制可通过调整原料进料速度来实现。

[0023] 按本发明方法,由 HCFC-143a 氯化制取 R133a、R123、R113a,方法简便,原料可采用含量 98% 以下的粗产品,反应转化率、选择性和产率可达 95% 以上。本发明产品采用气相色谱法分析,色谱固定相采用有机担体 407,柱长 2 米,柱温 120℃,载气采用氢气。

[0024] 实施例 1:以长 1800mm,直径 50mm 的玻璃管作第一氯化反应器 1、第二氯化反应器 2,反应器外围安装有波长 3000-3500A、长 840mm 的白光发射管 8 只和功率 3000KW 的红外加热装置。反应开始后,先接通电源,然后分别向反应器内通原料 HCFC-143a 和氯气,通入速度:HCFC-143a 0.95mol/h,氯气 1.56mol/h,原料经混合进入反应器,反应进行 5.5 小时后停止,反应产物经过第一水洗塔 3 和第二水洗塔 4、碱洗塔 5,冷却得粗产品 950 克,取样分析,其中 HCFC-133a 含量为 25.7%,HCFC-123 含量 29.6%,R113a 含量为 42.8%。

[0025] 实施例 2:用例 1 同样的反应装置,除原料 HCFC-143a 改为含量 93.64% 的粗品,进气速度改为 HCFC-143a 0.92mol/h \ 氯气 2.13mol/h 外,其它均按例 1 同样操作条件进行,反应 5.5 小时后停止,收集到产品 890 克,取样分析,其中 HCFC-133a 含量为 4.7%,HCFC-123 含量 37.5%,R113a 含量为 54.3%。

[0026] 除上述实施例外,本发明还可以有其他实施方式。凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案,均落在本发明要求的保护范围。

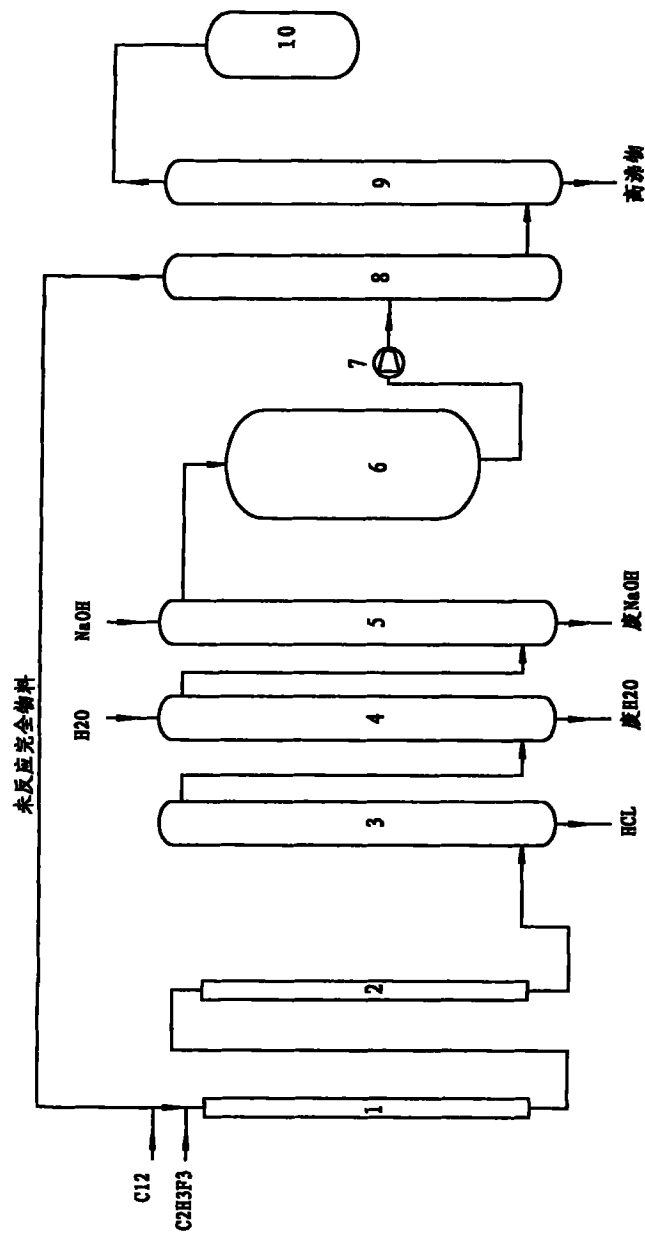


图 1