

公告本

388751

申請日期	85.09.17
案 號	85111366
類 別	C07C 17/20

Int. Cl⁶

A4
C4

388751

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製備二氟甲烷之方法
	英 文	PROCESS FOR THE PRODUCTION OF DIFLUOROMETHANE
二、發明 人	姓 名	1.保羅 吉尼 克里模 2.愛迪森 麥爾斯 史密斯 3.蕭孫同 4.約翰 史帝文生 貝斯
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1.美國紐約州威廉斯維利市西皇家公園路128號 2.美國紐約州亞姆賀斯特市貝利門道80號 3.美國紐約州格茲維利市維薩道16號 4.美國紐約州東亞姆賀斯特市格林葛奇中心327號
	姓 名 (名稱)	美商聯合標誌公司
代 表 人 姓 名	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路101號

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

美 國(地區) 申請專利，申請日期： 1995.09.20 案號： 08/530,649 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明範圍

本發明係關於一種製備二氟甲烷 HFC-32 的蒸汽相方法。特別地，本發明提出一種兼具良好的產率和選擇性之製備 HFC-32 的方法。

發明背景

已經知道 HFC-32 可被用以代替對於環境有不利影響的氯氟化碳冷凍劑、發泡劑和噴氣燃料。也已經知道多種蒸汽相產製 HFC-32 的方法。

例如，US Patent No. 2,745,886 提出一種將鹵化烴(包括二氟甲烷 HCC-30)予以氟化的蒸汽相方法，此方法利用已經以氧加以活化之水合的氟化鉻觸媒。類似地，US Patent No. 2,744,148 提出鹵化烴的氟化方法，其中使用經 HF 活化的礬土觸媒。

US Patent No. 3,862,995 提出一種蒸汽相產製 HFC-32 的方法，所用的方法是使的二氟乙烯和 HF 在載於碳上之鈦衍生觸媒存在的情況下反應。US Patent No. 4,147,733 提出一種在金屬氟化物觸媒存在的情況下使 HCC-30 與 HF 反應以產製 HFC-32 的蒸汽相反應。

實際上，這些用以產製 HFC-32 的方法有多種問題存在，包括：產率和選擇性低及操作困難(如：進料分解)。本發明提出用以製備 HFC-32 的方法，此方法能夠克服已知方法的一些缺點。

本發明及較佳實施例之描述

本發明提出一種產率和選擇性均佳之製備 HFC-32 的方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (2)

。通常，本發明之方法包含使HCC-30和HF在氟化反應觸媒存在的情況下接觸而製得二氟甲烷、氯氟甲烷("HCFC-31")、氟化氫、二氟甲烷和氟化氫的產物流及自產物流中分離出HFC-32。較佳的實施例中，本發明包含下列步驟：

(A) 包含氟化氫("HF")和HCC-30及視情況而使用的HCFC-31之組成物預熱而形成蒸汽化和過熱的組成物；

(B) 在氟化反應觸媒存在時，使步驟(A)的預熱組成物於適用以形成包含HFC-32、HCFC-31和氟化氫產物流及未反應完的HCC-30和HF的條件下進行反應；

(C) 以蒸餾的方式自步驟(B)的產物流中回收高沸點餾份(包含HF、HCC-30和HCFC-31)及低沸點餾份(HFC-32、HCl、HF和反應副產物)；及

(D) 自步驟(C)的低沸點餾份中回收純度相當高的HFC-32。

步驟(A)中，包含HF和HCC-30的組成物在至少一個蒸汽化器中預熱。所謂的"預熱"是指將組成物予以汽化及使其過熱。組成物加熱至約125°C至約400°C，以150°C至約300°C為佳，約175°C至約275°C更佳，200°C至約250°C最佳。蒸汽化器及此方法中所用的其他容器可製自任何適當的防蝕材料。

雖然步驟(A)中可使用新添加的HF和HCC-30，但較佳的情況是步驟(A)之組成物中含有來自步驟(C)的回收物質。當此方法以非連續循環方式實施時，HF與有機物的莫耳比，特別是HF與HCC-30的莫耳比約1:1至約10:1，以約1:1至約4:1為佳。可視情況所須地在步驟(A)的組成物中心

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

添加 HCFC - 31 。

或者，步驟(C)中所得到的高沸點餾份連續循環液循環至步驟(A)，此時，使用大量過量的HF(相對於有機物而言)。本發明之方法中，HF：有機物莫耳比越高，HFC-32的產率和選擇率就越高。大量過量的HF會降低製得的HCFC-31比例及未反應完的HCC-30濃度。此外，使用大量過量HF會降低觸媒鈍化速率，此會使得它在預熱器和蒸氣汽化器中比較不會分解，反應於超過3大氣壓的壓力下進行時更是如此。通常，在由產物流中分離出HFC-32之後，HF與HCFC-31之間的比例至少約25：1至至少約300：1，以至少約50：1至至少約200：1為佳，至少約75：1至至少約150：1更佳。

步驟(A)的預熱組成物在步驟(B)中進行蒸汽相氟化反應而形成產物流混合物。此反應可於一或多個等溫或絕熱反應器中進行。使用的反應器不只一個時，對於反應器的配置沒有特別的要求，但以順序排列為佳。可以在反應器內加熱或冷卻以達到最佳的反應器效益。

使此方法所用之裝有氟化反應觸媒和有機及HF蒸汽的一或多個反應器與觸媒在適用以形成反應混合物的條件下接觸。此反應器溫度維持125°C至約425°C，以150°C至約300°C為佳，175°C至約275°C更佳，200°C至約250°C最佳。反應器壓力可以是大氣壓、次大氣壓或超大氣壓。反應器壓力以維持約0 psig至約250 psig為佳。接觸時間，反應物通過觸媒床(假設是100%空隙的觸媒床)所須時間基本上約1至約120秒鐘，以約2至60秒鐘為佳，約4至約50秒鐘更佳，約5至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

約30秒最佳。

任何已知的蒸汽相氟化觸媒反應都可用於本發明之方法中。觸媒的例子包括鉻、銅、鋁、鈷、鎂、錳、鋅、鎳和鐵的氧化物、氫氧化物、鹵化物、氧代鹵化物及其無機鹽類， $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{碳}$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 及 $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ ，但不在其限。此外，也可以使用經負載的金屬觸媒，如：載於氧化鉻、氧化鎂或氧化鋁上的鎳、鈷、鋅、鐵和銅。氧化鉻/氧化鋁觸媒述於US Patent No. 5,155,082，所述者併於本文中以資參考。使用市售的氧化鉻觸媒也是不錯的選擇。氧化鉻可以是晶狀或非晶狀。以使用非晶狀氧化鉻較佳。所用的觸媒量是足以趨使此反應的量。

此氟化反應觸媒可以在引至反應器進料中之前先進行前處理，且以此為佳。所謂的"前處理"指以化學或物理方式來改變觸媒，以便於反應發生的觸媒上形成活性位址。觸媒的預熱方式是在惰性氣體(如：氮氣)流通的情況下於約 200°C 至約 450°C 的溫度下鍛燒至少約1小時。然後使觸媒暴於HF下或暴於與惰性氣體混合的HF(其中的惰性氣體含量是約5至約99重量%)下，於約 200°C 至約 450°C 的溫度下至少約1小時。較佳的情況是：對觸媒施以第三個前處理步驟，其中，觸媒與氮氣接觸。此氮以使用約60至約75% HF和/或約20至約30%的惰性氣體稀釋為佳。此氮可通過觸媒上方，氮的總體積與觸媒總體積之間的體積比是1:3,000，以約10:1,000為佳，約50:500更佳。暴露時間可由約1至

五、發明說明 (5)

約200小時，以5至約70小時為佳，10至30小時更佳。暴於氯中的步驟可於氯化反應方便的任何溫度和壓力下實施。

完成前處理之後，不再使用氯氣流，而是將HF和HCC-30進料引至其中。可將少量的氯(以有機物含量計，約0.1至約10莫耳%，以約2至約8莫耳%為佳)加至反應器中，以於氯化反應進行的同時添加為佳，添加時間為約1至約200小時，以約5至約70小時為佳，約10至約25小時更佳，使得被鈍化的觸媒再恢復其活性。

步驟(B)的產物流中含有反應產物(HFC-32、HCFC-31和HCl)及未反應的進料(如：HF和HCC-30)將步驟(B)的產物流送至步驟(C)的循環管柱中。此循環管柱可以是此技藝中習知的標準蒸餾管柱。循環管柱中的高沸點餾份(或餾底液)由未反應的HF和HCC-30及中間產物HCFC-31所組成。較佳的情況是在回收此混合物之後，將它循環至步驟(A)。步驟(C)中，回收低沸點餾份(或塔頂氣流)中包含HFC-32、HCl、HF和反應副產物。

或者，步驟(C)可分兩部分進行。第一部分中，急速冷卻步驟(B)的產物流。所謂的"急速冷卻"是指將反應混合物的溫度降至低於其露點。急速冷卻可以在含有任何適當防蝕填充材料和適當的迴餾液體(如：HF、HCC-30和/或HCFC-31)的填充管柱中進行，然後將經急速冷卻的產物引至循環管柱中。

步驟(D)中，藉此技藝中習知的方法自步驟(C)的低沸點餾份中回收相當純淨的HFC-32。步驟(D)以一系列的小步驟實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

施為佳，這些小步驟包括(E)於適合移除HCl和微量HF的情況下，在HCl蒸餾管柱或含水的HCl吸收塔中處理此氣相混合物。然後，步驟(E)中的HFC-32粗產物在步驟(F)中處理，步驟(F)是在適合藉中和殘存的酸性而形成中和產物的條件下以第一個鹼性滌氣器處理。基本上，此鹼性滌氣器中包含水、氫氧化鈉或氫氧化鉀。步驟(F)之後進行步驟(G)，步驟(F)的產物於適合移除殘留的氯並形成幾乎不含氯的產物的情況下，在第二個鹼性滌氣器中處理，此鹼性滌氣器中以同時包含氫氧化鈉和亞硫酸鹽(如：亞硫酸鈉)為佳。步驟(H)中，步驟(G)產物在硫酸滌氣器中處理，然後使用固體乾燥劑，如：能夠自氣流中吸收殘存水氣之任何適用的市售分子篩，形成幾乎不含有水氣的產物。接著進行步驟(I)，步驟(H)產物在足以移除殘留雜質的條件下，通過多個蒸餾管，形成相當純淨的HFC-32，其純度超過99.97重量%。步驟(I)中移除之殘留的HCFC-31可循環回到步驟(A)。

下列不具限制性的實例用以澄清本發明之方法並作為其例子。

實例1和2

在1/2英吋的Monel管狀反應器中填充約110毫升 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (重量比40/60)共壓出觸媒。此觸媒以2-3升/分鐘的空氣於約400°C乾燥/鍛燒約16小時。然後，將溫度降至200°C，空氣以約0.5-1.5升/分鐘的氮代替。無水的HF以約1-2毫升/分鐘的量抽到反應器中，直到有熱量自反應器釋出為止。然後，以25°C/小時的速率升溫直到溫度約350-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(7)

400°C 並維持於此溫度 8 小時。然後將溫度降至所欲的反應溫度。HF 和 HCC-30 以莫耳比為 4:1 的量引至反應器中。HF 和 HCC-30 的混合物通過兩個預熱器，第一個的溫度約 100-185°C，第二個的溫度約 200-275°C。壓力是 50 psig，實例 1 的反應器溫度是 275°C，實例 2 則是 300°C。實例 1 中，接觸時間是 16 秒鐘，轉化率是 82%，對於 HFC-32 的選擇率是 89.3%。產製量是 10 磅 HFC-32/小時/立方英尺。實例 2 中，接觸時間是 10 秒鐘，HCC-30 的轉化率降為 77%。實例 2 中，HFC-32 的產製量是 13.6 磅/小時/立方英尺，對於 HFC-32 的選擇率約 85%。這些實例結果列於表 I。

表 I

	實例 1	實例 2
觸媒	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (重量比 40/60)	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (重量比 40/60)
壓力	50 psig	50 psig
HF/HCC-30	4	4
溫度(°C)	275	300
接觸時間(秒)	16	10
CH ₂ Cl ₂ 轉化率(%)	82	77
選擇率(%)		
HFC-32	89.3	84.7
HCFC-31	10.6	15.2
HCC-40	0.1	0.1
產製量(磅/小時/立方英尺)		
HFC-32	10.3	13.6

實例 3 至 6

在實例 1 和 2 的管狀反應器中填充約 100-110 毫升 Cr₂O₃/Al₂O₃(重量比 78/22)觸媒。此觸媒以與實例 1 和 2 相同的方式乾燥/鍛燒及以 HF 處理。HF 和 HCC-30 以 4:1 的量引

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

至反應器中，HF和HCC-30的混合物通過與實例1和2相同的預熱器。壓力、接觸時間和結果列於表II。

表II

	實例3	實例4	實例5	實例6
觸媒	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (重量比78/22)	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (重量比78/22)	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (重量比78/22)	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (重量比78/22)
壓力(psig)	50	200	225	225
HF/CH ₂ Cl ₂	4	4	4	4
莫耳比				
溫度(°C)	275	275	275	275
接觸時間(秒)	11	36	40	26
CH ₂ Cl ₂ 轉化率 (%)	71	70	70	61
選擇率(%)				
HFC-32	82	81	81	77
HCFC-31	18	19	19	23
HCC-40	0.05	0.05	0.05	0.05
產製量 (磅/小時/立方 英尺)	12	12	12	12
HFC-32				

實例7

在直徑4英吋的Monel 400反應器中添加4升三氧化二鉻觸媒。此觸媒在350°C、20 slpm氮氣流下乾燥8小時。將觸媒床的溫度降至250°C之後，在氮氣流中以0.2磅/小時的流量添加無水HF。將HF流量逐漸提高至1.0磅/小時，將溫度提高至350°C並維持此溫度4小時。然後將觸媒床溫度降至250°C，將氮以500 sccm的速率引至HF/N₂混合物中，引入時間為24小時。

五、發明說明(9)

在此預處理步驟之後，中斷氯和氮流，HCC-30與HF混合通過185°C的預熱器。蒸汽化的HCC-30和HF混合物於45 psig壓力下引至反應器中，使用熱交換機，將來自反應器的液流急速冷卻，引至維持於50 psig的蒸餾管中。低沸點餾份HCFC-31、HF和HCC-30循環回去與新添加的HF及HFC-32進料流混合並以4.6磅/小時的流率引至預熱器及反應器中。此循環液流中所含的HF：HCFC-31比例是360：1。循環物質與流率分別是0.5和0.1磅/小時之額外的HF和HCC-30混合，然後通過觸媒床。接觸時間是12秒鐘。蒸餾管中分離出的低沸點餾份HCl和HFC-32通過含有10% KOH的鹼性滌氣器，在此滌氣器中將HCl移走。經乾燥經純化的HFC-32並收集起來。所得的HCC-30轉化率是90%，對HFC-32的選擇率是90%，對HCFC-31的選擇率是9%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 製備二氟甲烷之方法)

本發明提出一種製備二氟甲烷 HFC-32 的蒸汽相方法。用以製備 HFC-32 的本發明之方法兼具良好的產率和選擇性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱： PROCESS FOR THE PRODUCTION OF DIFLUOROMETHANE)

The present invention provides a vapor phase process for the production of difluoromethane, HFC-32. The process of this invention provides for the preparation of HFC-32 by a process that exhibits both good product yield and selectivity.

訂

線

修正
本 年 月 日
補充

六、申請專利範圍
公告本

1. 一種製造二氟甲烷的方法，其步驟包含：

(A) 將包含氟化氫和二氟甲烷的組成物預熱成蒸汽化和過熱的組成物；

(B) 在氟化反應觸媒存在時，使步驟(A)的預熱組成物於適用以形成包含二氟甲烷、氯氟甲烷、氟化氫、二氟甲烷和氟化氫之產物流的條件下進行反應；

(C) 以蒸餾的方式自步驟(B)的產物流中回收高沸點餾份(包含氟化氫、二氟甲烷和氯氟甲烷)及低沸點餾份(二氟甲烷、氟化氫、氟化氫和反應副產物)；及

(D) 自步驟(C)的低沸點餾份中回收純度相當高的二氟甲烷。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(B)於絕熱或等溫反應器中進行。

3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中步驟(B)於絕熱反應器中進行。

4. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中步驟(B)於等溫反應器中進行。

5. 一種製造二氟甲烷的方法，其步驟包含：

(A) 將包含氟化氫和二氟甲烷的組成物預熱成蒸汽化和過熱的組成物；

(B) 在氟化反應觸媒存在時，使步驟(A)的預熱組成物於適用以形成包含二氟甲烷、氯氟甲烷、氟化氫、二氟甲烷和氟化氫之產物流的條件下進行反應；

(C) 以蒸餾的方式自步驟(B)的產物流中回收高沸點餾份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

頁

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正
本 年 月 日
補充

六、申請專利範圍
公告本

1. 一種製造二氟甲烷的方法，其步驟包含：

(A) 將包含氟化氫和二氟甲烷的組成物預熱成蒸汽化和過熱的組成物；

(B) 在氟化反應觸媒存在時，使步驟(A)的預熱組成物於適用以形成包含二氟甲烷、氯氟甲烷、氟化氫、二氟甲烷和氟化氫之產物流的條件下進行反應；

(C) 以蒸餾的方式自步驟(B)的產物流中回收高沸點餾份(包含氟化氫、二氟甲烷和氯氟甲烷)及低沸點餾份(二氟甲烷、氟化氫、氟化氫和反應副產物)；及

(D) 自步驟(C)的低沸點餾份中回收純度相當高的二氟甲烷。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(B)於絕熱或等溫反應器中進行。

3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中步驟(B)於絕熱反應器中進行。

4. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中步驟(B)於等溫反應器中進行。

5. 一種製造二氟甲烷的方法，其步驟包含：

(A) 將包含氟化氫和二氟甲烷的組成物預熱成蒸汽化和過熱的組成物；

(B) 在氟化反應觸媒存在時，使步驟(A)的預熱組成物於適用以形成包含二氟甲烷、氯氟甲烷、氟化氫、二氟甲烷和氟化氫之產物流的條件下進行反應；

(C) 以蒸餾的方式自步驟(B)的產物流中回收高沸點餾份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

頁

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

(包含氟化氫、二氟甲烷和氯氟甲烷)及低沸點餾份(二氟甲烷、氟化氫、氟化氫和反應副產物)；及

(D)自步驟(C)的低沸點餾份中回收純度相當高的二氟甲烷；

其中，步驟(D)另包含一些小步驟，包括：

(E)於適合移除HCl和微量HF的情況下，在HCl蒸餾管或含水的HCl吸收塔中處理步驟(C)的低沸點混合物而形成HFC-32粗產物；

(F)在步驟(E)中形成的HFC-32粗產物在於適合形成中和產物的情況下在第一個鹼性滌氣器中處理；

(G)步驟(F)之經中和的產物於適用以形成幾乎不含氯之產物的情況下在第二個鹼性滌氣器中處理；

(H)步驟(G)之幾乎不含氯之產物以硫酸滌氣器處理，然後使用固體乾燥劑形成幾乎不含有水氣的產物；及

(I)步驟(H)之幾乎不含有水氣的產物在適以形成純度相當高的二氟甲烷的情況下蒸餾。

6. 一種製造二氟甲烷的方法，其步驟包含：

(A)將包含氟化氫和二氟甲烷的組成物預熱成蒸汽化和過熱的組成物；

(B)在氟化反應觸媒存在時，使步驟(A)的預熱組成物於適用以形成包含二氟甲烷、氯氟甲烷、氟化氫、二氟甲烷和氟化氫之產物流的條件下進行反應；

(C)以蒸餾的方式自步驟(B)的產物流中回收高沸點餾份(包含氟化氫、二氟甲烷和氯氟甲烷)及低沸點餾份(二氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

頁

六、申請專利範圍

甲烷、氯化氫、氟化氫和反應副產物)；及

(D)自步驟(C)的低沸點餾份中回收純度相當高的二氟甲烷；

其中，步驟(D)另包含一些小步驟，包括：

(E)於適合移除HCl和微量HF的情況下，在HCl蒸餾管或含水的HCl吸收塔中處理步驟(C)的低沸點混合物而形成HFC-32粗產物；

(F)在步驟(E)中形成的HFC-32粗產物在於適合移除殘留酸和氯的情況下在鹼性中處理；

(G)處理步驟(F)之幾乎不含氯之產物以移除殘留水氣；
及

(H)步驟(G)之幾乎不含有水氣的產物在適以形成純度相當高的二氟甲烷的情況下蒸餾。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂