

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 19/08
C07C 17/20 B01J 27/12



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98809894.6

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 7 日 [11] 授权公告号 CN 1133609C

[22] 申请日 1998. 10. 6 [21] 申请号 98809894. 6
[30] 优先权
[32] 1997. 10. 9 [33] JP [31] 276883/1997
[86] 国际申请 PCT/JP98/04500 1998. 10. 6
[87] 国际公布 WO99/19285 日 1999. 4. 22
[85] 进入国家阶段日期 2000. 4. 5
[71] 专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府
[72] 发明人 河野圣 柴沼俊 金村崇 吉村俊和
高桥一博
[56] 参考文献
JP9141105 1997. 06. 03 C07C17/20
US5475147 1995. 12. 12 C07C17/08
审查员 任晓兰

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 丁业平 王维玉

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 制备 1,1,1,2,2 - 五氟乙烷的方法
[57] 摘要

本发明提供了通过用氟化氢在气相使含有 2 - 氯 - 1, 1, 1, 2 - 四氟乙烷的卤代烃原料氟化而制备 1, 1, 1, 2, 2 - 五氟乙烷的方法, 该方法的特征在于: (i) 使式 CrO_m ($1.5 < m < 3$) 表示的氧化铬氟化而得到的氟化氧化铬被用作催化剂, (ii) 氟化氢与卤代烃原料的混合比例 (摩尔比) 范围为 1.5 至 10, 和 (iii) 在 250 至 350℃ 的温度进行氟化。 该方法使得容易地制备 CFCs 含量降低的 HFC - 125 成为可能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 通过用氟化氢在气相使含有 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷的卤代烃原料氟化而制备 1,1,1,2,2-五氟乙烷的方法，其特征在于：

- 5 (i) 使式 CrO_m 表示的氧化铬氟化而得到的氟化氧化铬被用作催化剂，其中 $1.5 < m < 3$ ；
 (ii) 氟化氢与卤代烃原料的混合摩尔比为 1.5 至 10；和
 (iii) 在 250 至 350℃ 的温度进行氟化。

10 2. 根据权利要求 1 的方法，其中卤代烃原料是 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷或 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷与 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷的混合物，该混合物含有至少 50mol% 的 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷。

15 3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中 1,1,1,2,2-五氟乙烷的产率低于 50%。

 4. 根据权利要求 1 至 3 任意一项的方法，其中氟化的氧化铬具有 25-130 m^2/g 的比表面积。

20 5. 根据权利要求 1 至 4 任意一项的方法，其中在反应混合物中的 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷、2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷和氟化氢作为原料被循环到工艺中。

制备 1,1,1,2,2-五氟乙烷的方法

5 技术领域

本发明涉及制备 1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)的方法。

背景技术

10 1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)，由于其不破坏臭氧而作为一种有用的氟化烃化合物，被用于各种应用如发泡剂、推进剂、制冷剂等等。

制备 HFC-125 的已知方法包括在气相用氟化氢(HF)使 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)氟化的方法。根据此方法，除了所需的 HFC-125 之外，作为副产物产生了 HCl，它与 HCFC-124 反应（逆反应）产生 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(HCFC-123)。而且，该方法产生杂质，包括氯氟乙烷类(CFCs)如 1,2,2-三氯-1,1,2-三氟乙烷(CFC-113)、2,2,2-三氯-1,1,1-三氟乙烷(CFC-113a)、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷(CFC-114)、2,2-二氯-1,1,1,2-四氟乙烷(CFC-114a)、2-氯-1,1,1,2,2-五氟乙烷(CFC-115),等等；2-氯-1,1,1-三氟乙烷(HCFC-133a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)等等。

15 20

未反应的 HCFC-124 和在逆反应中形成的 HCFC-123 可以通过氟化被转化为所需的 HFC-125，因此，它们可以被循环到工艺中，并且十分经济地再用作原料。相反，CFCs、HCFC-133a 和 HFC-134a 不能被氟化形成 HFC-125，因此，这些成分在反应产物中的比例需要被降至最低以提高 HFC-125 的产率。特别是 CFC-115 很难与 HFC-125 分离开，因为其沸点与 HFC-125 的接近，这样造成所需 HFC-125 的纯度降低。因此，CFC-115 的产生应该保持在尽可能低的水平。而且，CFC-113a 和 CFC-114a 具有与 HCFC-123 和 HCFC-124 的沸点接近的沸点，这需要具有大量塔盘的分馏塔来将它们完全分离开。如果不经

25 30

分馏塔纯化而将 HCFC-123 和 HCFC-124 循环到工艺中作为原料，CFC-113a 和 CFC-114a 将不可避免地包含于原料中。这些 CFCs 在工艺中被氟化最终生成 CFC-115，从而进一步降低 HFC-125 的纯度。

5 如上所述，CFC-115 与 HFC-125 的分离是困难的，分离需要用于抽提性蒸馏的额外设备等，这导致设备和生产成本的增加。另外，对 CFCs 的禁令已由国际公约认可，因此，应该减少其生产。因此，需要一种通过氟化 HCFC-124 而生产 HFC-125 的方法，其中 CFCs 的形成被尽可能地抑制。

10

 在用 HCFC-124 作为原料并且其中产生的 CFCs 得以降低的制备 HFC-125 的已知方法中，美国专利 US 5475167 公开了使用具有大表面积 of Cr_2O_3 或用 CO 、 H_2 或 H_2O 预处理的 Cr_2O_3 作催化剂的方法。但是，该方法需要保持 HFC-125 的生产率至少为 50%或更高。根据该
15 美国专利的实施例，需要在 350°C 或更高的高温下进行反应，以 6.8(g.s/cc)的较长接触时间以实现上述生产比率。而且，从上述专利的实施例观察到，CFCs 的产生没有被令人满意地抑制。特别是，在使用大表面积的 Cr_2O_3 作为催化剂的情况下 CFCs 的产生最低，但是其中 CFCs 的产生比例（CFCs 相对于产生的 HFC-125 的比例）约为
20 3000ppm。在其它情况下，该生产比例为 5000ppm 或更高。

 美国专利 US 5334787 公开了通过在 Cr_2O_3 催化剂存在下，使作为原料的 HCFC-123 或 HCFC-124 与 HF 在气相反应来制备 HFC-125 的方法。但是，在此方法中也需要保持 HFC-125 的生产比率在 50%或
25 更高以抑制 CFCs 的产生，这导致 10-100 秒相对较长的接触时间。通过该方法，CFCs 的产生也没有令人满意地被抑制。

 另外，美国专利 US 5399549 公开了通过在 Cr_2O_3 催化剂存在下，使作为原料的 HCFC-123 或 HCFC-124 与 HF 在气相反应来制备 HFC-
30 125 的方法。但是，在此方法中，CFCs 的产生也没有令人满意地被抑

制。

发明公开

- 5 本发明的第一目标是提供通过在气相使含有 HCFC-124 的卤代烃原料被氟化而制备 HFC-125 的方法，其中 CFCs 的产生被降至最低。

10 从上述已知方法的缺点出发，本发明人深入研究了通过用 HF 在气相氟化含有 HCFC-124 的原料，生产含 CFCs 量非常低的 HFC-125。结果，本发明人发现，当在氟化氧化铬催化剂存在下进行氟化时，在一定混合比例范围的卤代烃和 HF 存在下可以得到大大降低了 CFCs 含量的所需的 HFC-125，所述氟化氧化铬催化剂是在特定的反应温度下使式 $\text{CrO}_m(1.5 < m < 3)$ 表示的氧化铬氟化而得到的。而且，本发明人还发现，CFCs 与 HFC-125 的比例可以通过降低所需的 HFC-125 的产率而降低，特别是当保持 HFC-125 的产率低于 50% 时，可以生产 CFCs 含量明显降低的 HFC-125。本发明基于这些新发现而完成。

本发明提供如下生产 HFC-125 的方法。

- 20 (1) 通过用氟化氢在气相使含有 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷的卤代烃原料氟化而制备 1,1,1,2,2-五氟乙烷的方法，其特征在于：

(i) 使式 $\text{CrO}_m(1.5 < m < 3)$ 表示的氧化铬氟化而得到的氟化氧化铬被用作催化剂，

(ii) 氟化氢与卤代烃原料的混合比例(摩尔比)范围为 1.5 至 10，和

- 25 (iii) 在 250 至 350℃ 的温度进行氟化。

(2) 根据(1)的方法，其中卤代烃原料是 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷或 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷与 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷的混合物，该混合物含有至少 50mol% 的 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷。

(3) 根据(1)或(2)的方法, 其中 1,1,1,2,2-五氟乙烷的产率被控制在低于 50%的水平。

5 (4) 根据(1)至(3)任意一项的方法, 其中氟化氧化铬具有 25-130 m^2/g 的比表面积。

(5) 根据(1)至(4)任意一项的方法, 其中在反应混合物中的 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷、2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷和氟化氢被循环到工艺中作为原料。

10

在本发明中, 必须使用使式 CrO_m ($1.5 < m < 3$) 表示的氧化铬氟化而得到的催化剂作为氟化催化剂。通过使用这样的专一性催化剂, 在反应产物中所含的 CFCs 量可被降低。该催化剂可以通过在日本公开特
15 许 146680/1993 中所述的方法制备。制备用于本发明的催化剂的方法简要地举例说明如下。

由式 CrO_m 表示的氧化铬, 其中 m 的范围是 $1.5 < m < 3$, 优选地 $2 < m < 2.75$, 更优选地 $2 < m < 2.3$ 。

20

制备该氧化铬的例子之一如下所述。

首先, 将铬盐(硝酸铬, 氯化铬, 铬明矾, 硫酸铬, 等等)的水溶液与氨水混合得到氢氧化铬沉淀。例如, 可以通过以每当量硝酸铬 1 至 1.2 当量氨的量将 10%氨水滴加到 5.7%硝酸铬溶液中而得到氢氧化
25 铬沉淀。氢氧化铬的性质可以通过沉淀期间的反应速率来控制。较高的反应速率是优选的。反应速率随反应溶液的温度、氨水的混合过程(混合速度)、搅拌条件等而变化。

将沉淀过滤, 洗涤并干燥。干燥可以例如通过在约 70-200°C, 优选地约 120°C的温度进行空气干燥约 1-100 小时, 优选约 12 小时。此
30

阶段的产物在本文被叫做“氢氧化铬态”。随后，将干燥的产物崩解为小颗粒。沉淀的速率优选地在此阶段之前被调节，使得崩解的粉末（例如，颗粒大小不大于 $1000\mu\text{m}$ ，95%的粉末具有 $46\text{-}1000\mu\text{m}$ 的粒径）的密度在约 $0.6\text{-}1.1\text{ g/ml}$ ，优选地约 $0.6\text{-}1.0\text{ g/ml}$ 的范围。如果粉末密度低于 0.6g/ml ，小丸的强度将出乎意料地低。另一方面，如果粉末密度高于 1.1g/ml ，催化活性就会低，而且小丸易于破碎。粉末的比表面积在 200°C 脱气 80 分钟后优选地约为 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 或更大，更优选地约为 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 或更大。表面积的上限为，例如，约 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 。

然后，氢氧化铬粉末通过冲压机形成小丸。当需要时，在形成小丸之前，氢氧化铬可以与约 3wt.% 或更少的石墨混合。小丸的大小为，例如，直径约 3.0mm ，高约 3.0mm 。小丸优选地具有抗压强度（小丸强度）约 $210\pm 40\text{ kg/cm}^2$ 。在抗压强度太高的情况下，气体接触效率下降，从而降低了催化活性，小丸变得易裂。另一方面，具有低的抗压强度的小丸易于被粉碎，这将导致操作困难。

使形成的小丸在惰性气氛，例如，在氮气流中煅烧以形成无定形氧化铬。煅烧温度优选地不低于 360°C 。但是，因为氧化铬在过高的温度下结晶，所以使煅烧温度保持在可以避免氧化铬结晶的温度范围内的最高温度下是理想的。特别是，小丸可以在约 $380\text{-}460^\circ\text{C}$ ，尤其是约 400°C 煅烧约 1-5 小时，尤其是约 2 小时。

煅烧过的氧化铬可以具有约 $170\text{ m}^2/\text{g}$ 或更大，优选约 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 或更大，更优选约 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 或更大的比表面积。对于该比表面积没有上限的限制。该比表面积小于 $170\text{ m}^2/\text{g}$ 是不利的，因为其减弱催化活性。

然后用氟化氢使氧化铬氟化（HF 处理）。氟化温度可以适当地保持在其中形成的水不冷凝（例如，在 1 大气压下约 150°C ）的温度范围，温度的上限可以是反应热不使催化剂结晶的温度。在氟化期间

压力不是关键，但氟化可以优选地在与催化反应相同的压力下进行。氟化温度为，例如，在约 100-460℃的范围内。

5 催化剂的表面积由氟化而降低。当比表面积更大时，催化剂通常显示更高的催化活性。氟化后的催化剂比表面积优选地为约 25-130 m²/g，更优选地约 40-100 m²/g，但不限于上述范围。

根据本发明制备 HFC-125 的方法包括在作为催化剂的上述氟化氧化铬存在下，用氟化氢(HF)使卤代烃原料在气相氟化。

10

使用至少含有 HCFC-124 的卤代烃作为原料是必须的。含有 HCFC-124 的卤代烃原料氟化的结果是，HFC-125 作为反应产物而产生，而部分未反应的 HCFC-124 与副产物 HCl 反应产生 HCFC-123。剩余部分的未反应 HCFC-124 和产生的 HCFC-123 可以作为原料与未反应的 HF 一起被循环到工艺中，因为它们都可以通过氟化而转化为所需的 HFC-125。因为这些成分的沸点与 HFC-125 的相比非常高，所以它们可以通过热交换器等只冷凝含有 HCFC-123、HCFC-124 和 HF 的馏分而容易地将它们与 HFC-125 分离开。在其中这些成分被循环到工艺中作为原料的情况下，用于氟化的卤代烃原料是 HCFC-123 和 HCFC-124 的混合物。除了在反应混合物中所含的循环部分外，HCFC-123 可以是新加入的。

25 当用 HCFC-123 和 HCFC-124 的混合物作为原料时，该混合物优选地含有不少于占混合物总量的 50mol%，更优选地不少于混合物总量的 80mol%的 HCFC-124。随着 HCFC-124 的比例在原料中的增加，CFCs 的产生比例相应降低。

30 以反应器入口处的 HF/卤代烃原料的混合比(摩尔比)衡量，用于氟化的气体氟化氢(HF)与作为卤代烃原料的 HCFC-124 或 HCFC-123 和 HCFC-124 混合物的比例优选地约为 1.5-10，更优选地约为 2-4。CFCs

的产生可以通过增加 HF 的摩尔比而抑制；但是，从经济的观点来看，使用过量 HF 是不合适的。因此，所用 HF 的量可以适当地选择在上述混合比的范围内。

5 用于氟化的反应器的类型不是关键，可以使用管式反应器、流化床塔等等。

氟化反应温度可以在约 250-350℃，优选地在约 280-320℃。HFC-125 的产率随反应温度而变化，当其它条件保持不变时，随着氟化反应温度降低，产率通常会下降。

10

反应压力不是关键，氟化可以在大气压或加压下进行。典型地，反应压力可以优选地为约 0-10 kg/cm²，更优选地约为 0.5-4 kg/cm²。在其中 HFC-125 与反应混合物的分离是在不低于大气压的压力下进行的情况下，氟化通常在加压下进行，但反应压力不受分离压力的限制。

15

对在反应器中的接触时间没有限制，但以催化剂重量/原料(HCFC-123, HCFC-124 和 HF)的体积加料速度表达时，优选地为约 1-20g.s/cc，更优选地约 1-5 g.s/cc。

20

根据本发明，CFCs 含量明显降低的 HFC-125 可以通过在上述条件下进行氟化而生产，即，用特定的氟化氧化铬催化剂，HF 与卤代烃原料的混合比(摩尔比)为 1.5-10，氟化反应温度为 250-350℃。

25 在根据本发明的卤代烃原料进行氟化反应中，CFCs 与 HFC-125 的比例随着 HFC-125 产率的降低而降低。特别是，如果 HFC-125 的产率被控制在低于 50%的水平，则 CFCs 与 HFC-125 的比例通常变为 0.4%或更低，从而可以获得 CFCs 含量明显降低的 HFC-125。

30 根据本发明，HFC-125 的产率通常可以通过降低反应温度、缩短

反应时间和增加 HF 加料量而降低。因此，很容易通过适当调节这些参数来控制 HFC-125 的产率在 50% 以下的水平。

根据本发明，可以容易地生产 CFCs 含量降低的 HFC-125。

5

实施本发明的最佳方式

下面将参考实施例来更详细地描述本发明。

制备实施例 1

10

用于氟化反应的催化剂以下列方式制备。

15

往 765g 5.7% 的硝酸铬水溶液中加入 114g 10% 氨水，将所得的沉淀过滤，洗涤并在 120℃ 空气中晾干 12 小时，得到氢氧化铬。使氢氧化铬成为各自具有 3.0mm 直径和 3.0mm 高的小丸，然后在氮气流中煅烧 2 小时。基于 Cr 的定量分析和元素分析，所得的氧化铬被确定为 $\text{CrO}_{2.0}$ 。测量该氧化铬磁化率证实下面方程中表达的有效波尔磁子数为 2.64，与 $\text{CrO}_{2.0}$ 的有效波尔磁子数的理论值 2.83 接近。 Cr_2O_3 的有效波尔磁子数的理论值为 3.87。

20

$$\text{有效波尔磁子数} = (\text{磁化率} \times \text{温度} / 0.125)^{1/2}$$

25

随后，在内径为 15mm 的哈斯特洛伊耐蚀镍基合金 C 制造的反应管中装入 18.5g 上述氧化铬。在加料速度为 10cc/min 和接触时间为 6.8 g.s/cc 的条件下将 HF 加入反应管时，氧化铬的氟化在 200℃ 的温度进行约 2 小时。氟化的结果，氧化铬被转化为比表面积约为 95 m^2/g 的 CrOxFy ($2x+y \approx 4$, F 浓度约为 18%)。

实施例 1-4

30

以制备实施例 1 所述的方式制备氟化氧化铬后，将 HCFC-124 以加料速度 55 cc/min，而 HF 以加料速度 110 cc/min 加入用于催化剂的

氟化的反应管中，使 HCFC-124 在下表 1 所示的反应温度下氟化。HF/HCFC-124 的摩尔比是 2，接触时间为 6.8 g.s/cc(催化剂重量/HCFC-124 和 HF 的体积加料速度)。

- 5 然后将反应混合物用水洗涤，然后通过气相色谱分析(所用仪器的商品名:Polapack N)。反应混合物的分析结果和 CFCs 与 HFC-125 的产生比例(选择性)示于下表 1。

表 1

实施 例号	反应温 度(°C)	反应混合物(mol%)					CFCs 的 选择性(%)
		HCFC- 123	HCFC- 124	HFC- 125	CFCs	CFC- 115	
1	280	3.2	75	21.7	0.02	0.0007	0.09
2	290	6.7	58.8	34.5	0.03	0.004	0.09
3	300	10.5	40.6	48.7	0.07	0.019	0.15
4	315	12.8	19.9	66.4	0.25	0.11	0.37

10

上述结果揭示，CFCs 含量降低的 HFC-125 可以通过本发明的方法获得。而且，也证实了反应温度和 HFC-125 的产率越低，CFCs 的产生比例越低。特别是，当 HFC-125 的产率低于 50%时，CFCs 的产生比例明显降低。

15

实施例 5

除了用 3.96g 催化剂并将反应温度增加至 315°C 之外，按照实施例 1 的过程进行 HCFC-124 的氟化。但是，由于催化剂装入量的变化，在管内有效反应体积的表观体积变为 3.2cc，接触时间约 1.2 秒。反应混合物的分析结果和 CFCs 与 HFC-125 的产生比例(选择性)示于下表 2。

20

表 2

实施 例号	反应温 度(°C)	反应混合物(mol%)				CFCs 的 选择性(%)
		HCFC- 123	HCFC- 124	HFC- 125	CFCs	
5	315	7.0	50.6	42.3	0.039	0.09

实施例 6

- 5 除了用 HCFC-123/HCFC-124=17.3/82.7 的混合物代替 HCFC-124, 并以加料速度 55cc/min 加料, 将反应温度增加至 300°C 外, 按照实施例 1 的过程氟化 HCFC-123 和 HCFC-124。反应混合物的分析结果和 CFCs 与 HFC-125 的产生比例(选择性)示于下表 3。

表 3

实施 例号	反应温 度(°C)	反应混合物(mol%)				CFCs 的 选择性(%)
		HCFC- 123	HCFC- 124	HFC- 125	CFCs	
6	300	17.3	40.1	42.2	0.17	0.4

实施例 7

- 15 除了用 5.9g 催化剂, 分别将 HCFC-124 和 HF 的加料速度变为 18.3cc/min 和 147cc/min(HF/HCFC-124=8), 并将反应温度增加至 310 °C 之外, 按照实施例 1 的过程进行 HCFC-124 的氟化。反应混合物的分析结果和 CFCs 与 HFC-125 的产生比例(选择性)示于下表 4。

表 4

实施 例号	反应温 度(°C)	反应混合物(mol%)				CFCs 的 选择性(%)
		HCFC- 123	HCFC- 124	HFC- 125	CFCs	
7	310	2.0	66.3	31.6	0.017	0.055