



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104496746 B

(45)授权公告日 2018.10.16

(21)申请号 201410794581.0

C07C 21/067(2006.01)

(22)申请日 2014.12.18

C07C 17/278(2006.01)

C07C 17/25(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104496746 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2015.04.08

US 3446859 A,1969.05.27,说明书第1栏第1行~第3栏第41行.

(73)专利权人 浙江衢化氟化学有限公司

EP 0515691 A1,1992.12.02,说明书第1页第1行~第17页第48行.

地址 324004 浙江省衢州市巨化集团公司内

CN 1067879 A,1993.01.13,说明书第1页第1行~第6页第12行.

(72)发明人 杨波 欧阳豪 周华东 张彦

赵阳 龚海涛 胡晓伟

CN 101213162 A,2008.07.02,说明书第1页第1行~第8页第20行.

(74)专利代理机构 宁波奥圣专利代理事务所

(普通合伙) 33226

US 6120652 A,2000.09.19,说明书第1栏第1行~第10栏第38行.

代理人 程晓明

审查员 吴燕

(51)Int.Cl.

C07C 19/01(2006.01)

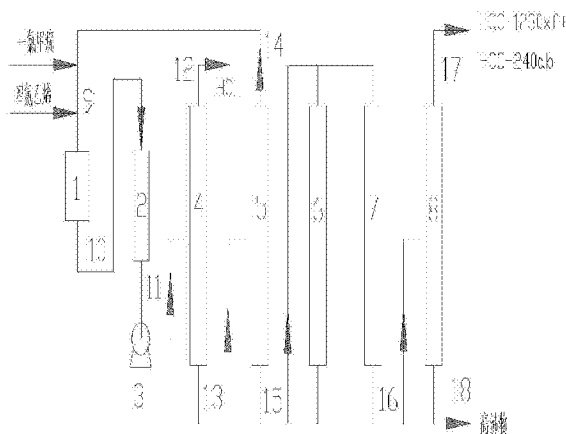
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种同时制备1,1,1,2,2-五氯丙烷和2,3,3,3-四氯丙烯的方法

(57)摘要

本发明公开了一种同时制备1,1,1,2,2-五氯丙烷和2,3,3,3-四氯丙烯的方法,该方法在负载型金属催化剂的存在下,将一氯甲烷和四氯乙烯通过一步反应制备1,1,1,2,2-五氯丙烷和2,3,3,3-四氯丙烯,本发明具有原料经济易得、目标产物选择性高、工艺简单、设备投资成本低等优点。



1. 一种同时制备1,1,1,2,2-五氯丙烷和2,3,3,3-四氯丙烯的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将一氯甲烷和四氯乙烯混合预热至125℃~155℃后进入反应器,在负载型金属催化剂存在下进行反应,所述的负载型金属催化剂为FeCl₃/Al₂O₃、MgCl₂/TiO₂、MoCl₅/C中的一种,所述反应温度为160℃~300℃,反应压力为0.2MPa~0.8MPa,空速为300h⁻¹~1400h⁻¹,一氯甲烷与四氯乙烯的摩尔比为1~10:1,得到反应产物;

(2) 将步骤(1)得到的反应产物进入第一分离塔分离,塔顶分离出副产物HCl,塔釜得到含有1,1,1,2,2-五氯丙烷、2,3,3,3-四氯丙烯及少量未反应的一氯甲烷和四氯乙烯的塔釜液;

(3) 将步骤(2)得到的塔釜液进入第二分离塔分离,塔顶分离出未反应的一氯甲烷,塔釜得到含有1,1,1,2,2-五氯丙烷、2,3,3,3-四氯丙烯及少量未反应的四氯乙烯的塔釜液,将第二分离塔塔顶分离得到的一氯甲烷循环至反应器继续进行反应;

(4) 将步骤(3)得到的塔釜液进入吸附塔除去未反应的四氯乙烯,吸附塔塔底得到含有1,1,1,2,2-五氯丙烷、2,3,3,3-四氯丙烯的产物;

(5) 将步骤(4)的得到的含有1,1,1,2,2-五氯丙烷、2,3,3,3-四氯丙烯的产物进入第三分离塔分离,塔顶分别得到2,3,3,3-四氯丙烯和1,1,1,2,2-五氯丙烷产品。

2. 根据权利要求1所述的同时制备1,1,1,2,2-五氯丙烷和2,3,3,3-四氯丙烯的方法,其特征在于步骤(1)所述的反应温度为180℃~260℃,反应压力为0.3MPa~0.6MPa,空速为500h⁻¹~1200h⁻¹,一氯甲烷与四氯乙烯的摩尔比为1~6:1。

3. 根据权利要求1所述的同时制备1,1,1,2,2-五氯丙烷和2,3,3,3-四氯丙烯的方法,其特征在于对吸附饱和后的吸附塔进行抽真空解吸附,将解吸附出的四氯乙烯循环至反应器继续反应。

一种同时制备1,1,1,2,2-五氟丙烷和2,3,3,3-四氟丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多氯代烃的制备领域,特别涉及一种同时制备1,1,1,2,2-五氟丙烷和2,3,3,3-四氟丙烯的方法。

背景技术

[0002] 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)是第四代制冷剂,其臭氧耗损潜能值(ODP)为零,温室效应值(GWP)小于1,大气寿命11天,不可燃、毒性低,是未来最具潜力替代HFC-134a的制冷剂,还广泛用于发泡、清洗、灭火和气溶胶等行业。

[0003] 制备HFO-1234yf的工艺主要涉及氟化反应、脱卤化氢反应等,氟化反应主要有液相法和气相法。液相法一般采用Sb、Sn或Ti的氯化物做催化剂,反应温度较低、能耗低,但设备腐蚀严重。气相法一般采用铬基催化剂,反应温度高、能耗高、选择性高。脱卤化氢反应主要采用碱法或醇碱法。制备HFO-1234yf的过程中涉及的中间体有很多种,主要中间体有2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷、2-氯-3,3,3-三氟丙烯、1,1,1,2,2-五氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷、1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烷。其中,1,1,1,2,2-五氟丙烷(HCC-240ab)是制备1,1,1,2,2-五氟丙烷的重要中间体,2,3,3,3-四氟丙烯(HCC-1230xf)是制备2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷的重要中间体,1,1,1,2,2-五氟丙烷和2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷可通过液相法或气相法脱卤化氢制得HFO-1234yf。在可接受的低收率情况下也可选择适合的氟化催化剂由HCC-240ab与HCC-1230xf混合物一步氟化合成HFO-1234yf。

[0004] HCC-240ab可以通过1,3-二氯丙烷光氯化制备得到,反应温度60℃~80℃,压力为常压,在四氯化碳等溶剂条件下得到,但该方法工艺复杂,HCC-240ab选择性很低,产生不少于10种氯代烷副产物,不利于分离提纯,原料利用率较低。

[0005] HCC-1230xf可以通过1,3-二氯丙烯两步光氯化、两步脱氯化氢得到,但也存在工艺复杂,选择性低,副产物多,产生的“三废”较多,不利于工业化放大生产。

发明内容

[0006] 本发明针对现有技术的不足,提供一种工艺简单、选择性高、成本低、绿色环保的同时制备1,1,1,2,2-五氟丙烷和2,3,3,3-四氟丙烯的方法。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:一种同时制备1,1,1,2,2-五氟丙烷和2,3,3,3-四氟丙烯的方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将一氯甲烷和四氯乙烯混合预热至125℃~155℃后进入反应器,在负载型金属催化剂存在下进行反应,所述反应温度为160℃~300℃,反应压力为0.2MPa~0.8MPa,空速为300h⁻¹~1400h⁻¹,一氯甲烷与四氯乙烯的摩尔比为1~10:1,得到反应产物;

[0009] (2) 将步骤(1)得到的反应产物进入第一分离塔分离,塔顶分离出副产物HCl,塔釜得到含有1,1,1,2,2-五氟丙烷、2,3,3,3-四氟丙烯及少量未反应的一氯甲烷和四氯乙烯的塔釜液;

[0010] (3) 将步骤(2)得到的塔釜液进入第二分离塔分离,塔顶分离出未反应的一氯甲烷物,塔釜得到含有1,1,1,2,2-五氯丙烷、2,3,3,3-四氯丙烯及少量未反应的四氯乙烯的塔釜液;

[0011] (4) 将步骤(3)得到的塔釜液进入吸附塔除去未反应的四氯乙烯,吸附塔塔底得到含有1,1,1,2,2-五氯丙烷、2,3,3,3-四氯丙烯的产物;

[0012] (5) 将步骤(4)的得到的含有1,1,1,2,2-五氯丙烷、2,3,3,3-四氯丙烯的产物进入第三分离塔分离,塔顶分别得到2,3,3,3-四氯丙烯和1,1,1,2,2-五氯丙烷产品。

[0013] 进一步的:

[0014] 作为本发明的优选实施方案,步骤(1)所述的负载型金属催化剂优选为 AlCl_3/C 、 $\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgCl}_2/\text{TiO}_2$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 NiCl_2/C 、 $\text{MgCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 MoCl_5/C 中的一种。

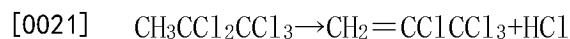
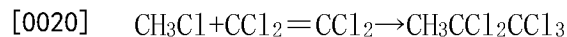
[0015] 作为本发明的优选实施方案,步骤(1)所述的反应温度优选为 $180^\circ\text{C}\sim 260^\circ\text{C}$,反应压力优选为 $0.3\text{MPa}\sim 0.6\text{MPa}$,空速优选为 $500\text{h}^{-1}\sim 1200\text{h}^{-1}$,一氯甲烷与四氯乙烯的摩尔比优选为 $1\sim 6:1$ 。

[0016] 作为本发明的优选实施方案,可将第二分离塔塔顶分离得到的一氯甲烷循环至反应器继续进行反应。

[0017] 作为本发明的优选实施方案,可对吸附饱和后的吸附塔进行抽真空解吸附,将解吸附出的四氯乙烯循环至反应器继续反应。

[0018] 本发明以经济易得的一氯甲烷和四氯乙烯为原料,经预热后在负载型金属催化剂的作用下经一步反应制备1,1,1,2,2-五氯丙烷(HCC-240ab)和2,3,3,3-四氯丙烯(HCC-1230xf)。本发明具有原料经济易得、目标产物选择性高、工艺简单、成本低等优点。

[0019] 本发明涉及的主要化学反应方程式如下:



[0022] 本发明中所述反应器型式可以是管式反应器和塔式反应器,反应器的材质可选内衬聚四氟乙烯碳钢合金、镍基合金、搪瓷玻璃等耐高温氯离子腐蚀材质。本发明反应器中装填的负载型金属催化剂,主要是以 AlCl_3 、 FeCl_3 、 SbCl_5 、 SbCl_3 、 NiCl_2 、 SnCl_4 、 MgCl_2 、 CoCl_2 、 KCl 、 MoCl_5 中的一种或两种以上为活性组分,将活性组分用盐酸溶解配制成一定浓度溶液后浸渍于活性碳、多孔硅球、 TiO_2 、活性氧化铝中的一种催化剂载体之上,然后经烘干、焙烧,装入反应器,通入氯气和氮气进行活化制得催化剂。本发明所述负载型金属催化剂优选为 AlCl_3/C 、 $\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgCl}_2/\text{TiO}_2$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 NiCl_2/C 、 $\text{MgCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 MoCl_5/C 中的一种。

[0023] 本发明中, HCl 沸点 -85°C 、 CH_3Cl 沸点 -23.7°C 、四氯乙烯($\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$)沸点 121.2°C 、HCC-1230xf沸点 128°C 、HCC-240ab沸点 198°C ,HCC-1230xf与 $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ 相对挥发度接近1,用普通的精馏方法很难将它们有效分离,本发明采用吸附塔除去少量未转化的四氯乙烯,具有去除效率高、去除效果好的优点。本发明对吸附塔的操作条件没有限制,吸附塔中装填的吸附剂优选孔径比 $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ 分子直径大而比HCC-1230xf分子直径小的多孔吸附材料。由于 $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ 具有碳碳双键,进入多孔材料的孔道内,被孔道内的活性位吸附,而HCC-1230xf即使也具有碳碳双键,但由于分子直径大而进入不了多孔吸附材料的孔道内被活性位吸附。多孔吸附材料的类型没有严格限制,可以是沸石分子筛、活性碳等,只要是孔径大

小适合,活性位吸附强度中等以上的多孔吸附材料都适用于本发明。多孔吸附材料吸附饱和和 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ 后可通过切换管线操作抽真空或通入惰性气体吹扫等方式容易地解吸附脱除 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ 。HCC-240ab和HCC-1230xf沸点相差较大,经本领域常规的精馏操作即能分别得到HCC-240ab和HCC-1230xf产品。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0025] 1、工艺简单、成本低,本发明以经济易得的一氯甲烷和四氯乙烯为原料,经预热后在负载型金属催化剂的作用下经一步反应制备得到HCC-240ab和HCC-1230xf,显著简化了工艺,降低了生产成本;

[0026] 2、产品易于分离提纯,HCC-1230xf与 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ 相对挥发度接近1,用普通的精馏方法很难将它们有效分离,本发明采用吸附塔除去少量未转化的四氯乙烯,可有效去除四氯乙烯,HCC-240ab和HCC-1230xf沸点相差较大,经本领域常规的精馏操作即能分别得到HCC-1230xf和HCC-240ab产品,经提纯后产品含量在99.9%以上;

[0027] 3、原料转化率高,产品选择性好,四氯乙烯的转化率在98.2%以上,最高可达100%,HCC-240ab+HCC-1230xf选择性在99.5%以上,最高可达99.9%;

[0028] 4、三废少,绿色环保,分离得到的未反应的原料可循环利用,少量高沸物可焚烧处理,不但进一步提高了原料转化率,降低了成本,而且有效减少了三废排放,符合绿色环保的发展方向。

附图说明

[0029] 图1为本发明的工艺流程图。

[0030] 如图所示:1为预热器,2为反应器,3为压缩机,4为第一分离塔,5为第二分离塔,6为第一吸附塔,7为第二吸附塔,8为第三分离塔,9、10、11、12、13、14、15、16、17、18为管线。

具体实施方式

[0031] 本发明流程如图1所示,新鲜的一氯甲烷和四氯乙烯经管线9通过汽化器1加热汽化后,通过管线10进入装有催化剂、大小 $\phi 34 \times 3 \times 800\text{mm}$ 、材质镍合金的反应器2反应,得到含HCC-240ab、HCC-1230xf、副产HCl、极少量高沸物和未反应原料一氯甲烷与四氯乙烯的反应产物,将得到的反应产物经管线11进入压缩机3压缩后进入第一分离塔4,第一分离塔4塔顶分离出HCl,另行精制处理得到盐酸。第一分离塔4塔釜的物料经过管线13进入第二分离塔5,第二分离塔5塔顶分离出未反应的一氯甲烷,将其经管线14循环至反应器1继续反应。第二分离塔5塔釜组分为HCC-240ab、HCC-1230xf、极少量高沸物和未反应原料四氯乙烯,将其经管线15进入并联的第一吸附塔6、第二吸附塔7吸附未转化的四氯乙烯。第一吸附塔6在线使用时,第二吸附塔7处于备用状态;第一吸附塔6吸附饱和后进料管线切换至第二吸附塔7,并用循环真空泵抽真空解吸附第一吸附塔6内的四氯乙烯,将解吸附出的四氯乙烯循环至反应器1再反应。反之,第二吸附塔7吸附饱和后切换至第一吸附塔6,并对第二吸附塔7进行解吸附,解吸附出的四氯乙烯循环至前面反应器1再反应。第一吸附塔6和第二吸附塔7底部得到的HCC-240ab、HCC-1230xf和极少量高沸物经管线16进入第三分离塔8,第三分离塔8塔顶分别得到纯度在99.9%以上的目标产物HCC-1230xf和HCC-240ab,第三分离塔8塔釜为极少量高沸物,待积集至量多时另行焚烧处理。

[0032] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步详细说明,但本发明并不局限于这些具体实施例。

[0033] 实施例1~9

[0034] 将120ml的 AlCl_3/C 催化剂装入反应器2,升温到 300°C ,通入氮气干燥6小时,然后降温到 240°C ,通入用氮气稀释的氯气,进行活化4小时后,将反应器温度升到 300°C ,关闭氮气进行活化,待反应器出口不再有水蒸气溢出,催化剂活化完成,整个活化过程需要48小时。

[0035] 将反应器温度调整到反应温度,将一氯甲烷和四氯乙烯混合后通入预热器1,预热后进入反应器2进行反应,调整反应的温度、压力、摩尔比和空速分别进行反应,在反应器的出口进行取样分析,分析前对产物进行水洗、碱洗,结果见表1。在第二分离塔塔釜出口取样分析,未检测到一氯甲烷。在第一吸附塔6和第二吸附塔7塔底出口取样分析,未检测到四氯乙烯,在第三分离塔顶出口进行取样分析,结果见表2。

[0036] 表1 实施例1~9反应条件及结果

[0037]

实施例	催化剂	预热温度($^\circ\text{C}$)	反应温度($^\circ\text{C}$)	一氯甲烷/四氯乙烯(mol/mol)	空速(h^{-1})	压力(MPa)	一氯甲烷转化率(%)	四氯乙烯转化率(%)	HCC-123 Oxf选择性(%)	HCC-240 ab选择性(%)
-----	-----	--------------------------	--------------------------	--------------------	-----------------------	---------	------------	------------	-------------------	------------------

[0038]

1	AlCl_3/C	130	190	2:1	600	0.3	49.45	98.90	23.17	76.53
2	$\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$	150	190	2:1	500	0.5	49.11	98.21	19.25	80.62
3	$\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	145	200	3:1	700	0.4	33.27	99.80	8.20	91.75
4	$\text{MgCl}_2/\text{TiO}_2$	125	230	3:1	1000	0.4	33.08	99.23	10.38	89.56
5	NiCl_2/C	150	200	2:1	800	0.3	50.00	100.00	1.69	98.30
6	$\text{CoCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	140	240	2:1	900	0.6	49.30	98.60	13.89	85.69
7	NiCl_2/C	145	240	5:1	700	0.6	20.00	100.00	11.46	88.52
8	$\text{MgCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	150	250	4:1	500	0.5	24.96	99.85	6.90	93.09
9	MoCl_5/C	155	230	3:1	600	0.3	32.96	98.87	16.98	82.93

[0039] 表2 实施例1~9制得的产品分析结果

[0040]

实施例	HCC-1230xf 纯度 (%)	HCC-240ab 纯度 (%)	四氯乙烯含量 (%)	一氯甲烷含量 (%)
1	99.92%	99.95%	未检出	未检出
2	99.90%	99.93%	未检出	未检出
3	99.94%	99.91%	未检出	未检出
4	99.92%	99.96%	未检出	未检出
5	99.96%	99.94%	未检出	未检出
6	99.91%	99.92%	未检出	未检出
7	99.95%	99.96%	未检出	未检出
8	99.94%	99.95%	未检出	未检出

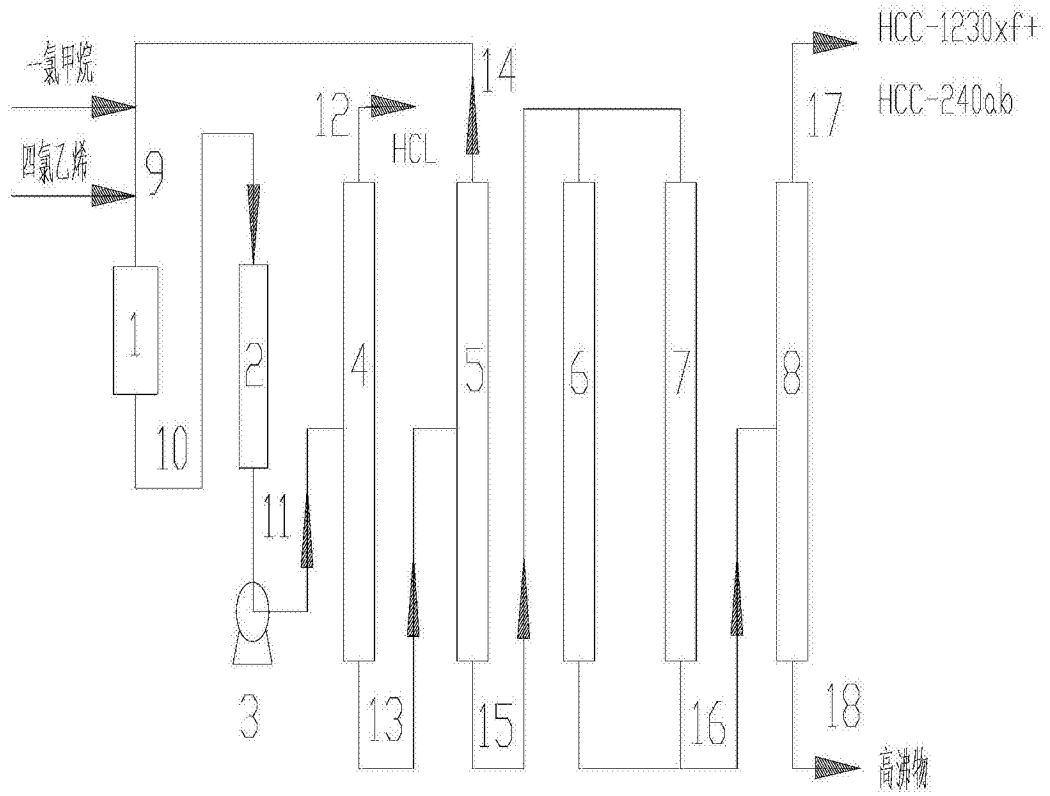


图1