

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610138934.7

[43] 公开日 2007年3月28日

[11] 公开号 CN 1935757A

[22] 申请日 2006.9.21

[21] 申请号 200610138934.7

[30] 优先权

[32] 2005.9.22 [33] JP [31] 2005-274988

[71] 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 能势雅聪 高桥一博 吉村俊和

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰 赵冬梅

权利要求书2页 说明书12页 附图2页

[54] 发明名称

五氟乙烷的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种新颖的五氟乙烷的制造方法。本发明所提供的五氟乙烷的制造方法中含有反应工序(a)，在该反应工序(a)中，使用含有1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷(HCFC-123)且实质上不含1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯-2-丁烯和1,1,1,4,4,4-六氟-2-氟-2-丁烯的反应原料，在催化剂的存在下，使1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷与HF在气相中进行反应，得到含有五氟乙烷(HFC-125)的反应生成物。

1. 一种制造方法，该制造方法是五氟乙烷的制造方法，其中，所述制造方法含有下述反应工序(a)：使用含有 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷且实质上不含 1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯-2-丁烯和 1,1,1,4,4,4-六氟-2-氟-2-丁烯的反应原料，在催化剂的存在下，使 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷与 HF 在气相中进行反应，得到含有五氟乙烷的反应生成物。

2. 如权利要求 1 所述的制造方法，其中，所述反应工序(a)中所使用的反应原料中的 1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯-2-丁烯和 1,1,1,4,4,4-六氟-2-氟-2-丁烯的总浓度小于 100molppm。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的制造方法，其中，在所述反应工序(a)之前，进一步含有下述反应工序(b)：在不存在催化剂和 HF 的条件下，在 200℃~420℃的温度下使 1,1,1-三氟-2-氯乙烷与 Cl₂ 在气相中进行反应，得到含有 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷的预备反应生成物；且反应工序(a)的反应原料是由预备反应生成物得到的。

4. 如权利要求 3 所述的制造方法，其中，在所述反应工序(a)和反应工序(b)之间，进一步含有下述蒸馏工序(p)：对由反应工序(b)得到的预备反应生成物进行蒸馏操作，分离含有 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷的第 1 馏分；并将由此得到的第 1 馏分用作反应工序(a)的反应原料。

5. 如权利要求 4 所述的制造方法，其中，所述蒸馏工序(p)含有通过蒸馏操作来分离含有 1,1,1-三氟-2-氯乙烷的第 2 馏分的操作，并将由此得到的第 2 馏分返回至反应工序(b)。

6. 如权利要求 1~5 任意一项所述的制造方法，其中，所述反应工序(a)是在 250℃~400℃的温度实施的。

7. 如权利要求 1~6 任意一项所述的制造方法，其中，使用含有铬的催化剂作为所述反应工序(a)中的催化剂。

8. 如权利要求 1~7 任意一项所述的制造方法，其中，在所述反应工序(a)之后，进一步含有下述蒸馏工序(q)：对由反应工序(a)得到的反应生成物进行蒸馏操作，分离含有五氟乙烷的第 3 馏分。

9. 如权利要求 8 所述的制造方法, 其中, 所述蒸馏工序(q)含有通过蒸馏操作来分离含有 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷的第 4 馏分的操作, 并将由此得到的第 4 馏分返回至反应工序(a)。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的制造方法, 其中, 所述蒸馏工序(q)含有通过蒸馏操作来分离含有 1,1,1,2-四氟-2-氯乙烷的第 5 馏分的操作, 并将由此得到的第 5 馏分返回至反应工序(a), 从而使得 1,1,1,2-四氟-2-氯乙烷在催化剂的存在下与 HF 在气相中进行反应, 以生成五氟乙烷。

11. 如权利要求 1~10 任意一项所述的制造方法, 其中所述制造方法是连续实施的。

五氟乙烷的制造方法

技术领域

本发明涉及五氟乙烷(下文也称为 HFC-125)的制造方法,更详细地说,本发明涉及由 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷(下文也称为 HCFC-123)制造 HFC-125 的方法。

背景技术

HFC-125 作为不含氯的替代碳氟化合物是有用的,其用于例如致冷剂、混合致冷剂(R-410A、R-407C、R-404A)、发泡剂和喷射剂等。

HFC-125 通过使 HCFC-123 与 HF 进行反应而制得。作为含有该反应的 HFC-125 的制造方法,可以举出下述由 3 个阶段的反应工序构成的制造方法:以三氯乙烯(下文也称为 TrCE)为起始物,依次经过 1,1,1-三氟-2-氯乙烷(下文也称为 HCFC-133a)和 HCFC-123,得到 HFC-125。

在上述 HFC-125 的制造方法中,对于由 HCFC-133a 得到 HCFC-123 的反应工序,是通过在 HF 和催化剂存在下,在 150°C~320°C 的温度下使 HCFC-133a 与氯接触来实施的,作为副产物已知生成有 1,1,1-三氟-2,2,2-三氯乙烷(下文也称为 CFC-113a)(参照专利文献 1)。

此外,虽然与 HFC-125 的制造方法不相关,但是对于由 HCFC-133a 得到 HCFC-123 的反应已知有其它几种方法。

例如,在一种方法中,在催存在或不存在化剂的条件下、以及不存在 HF 的条件下,通常在 250°C~500°C 的温度下使 HCFC-133a 与氯接触(参照专利文献 2)。

例如,在另一方法中,在不存在催化剂和 HF 的条件下,在 350°C~450°C 的温度下使 HCFC-133a 与氯接触(参照专利文献 3)。

而且,虽然已知通过光氯化由 HCFC-133a 得到 HCFC-123 的反应,但是该反应由于 HCFC-133a 的转化率以及 HCFC-123 的选择率较低而不

优选。

[专利文献 1]特开 2001-240566 号公报

[专利文献 2]特开平 1-290638 号公报

[专利文献 3]特开平 3-24026 号公报

[专利文献 4]特开平 11-171806 号公报

发明内容

本发明人发现，在以往已知的由 HCFC-133a 得到 HCFC-123 的反应(参照专利文献 1~3)中，除了作为副产物的 CFC-113a 之外，也可以生成副产物 1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯-2-丁烯(下文也称为 HCFC-1326)。

以往已知的上述反应以下述(1)~(3)的任意一个为目的或针对其进行处理：

- (1)提高 HCFC-133a 的转化率；
- (2)提高 HCFC-123 相对于副产物 CFC-113a 的选择率；以及
- (3)温和简单的反应条件。

但是，以往由 HCFC-133a 得到 HCFC-123 的反应中，并未认识到生成有 HCFC-1326 作为副产物，进而在 HFC-125 的制造中，完全未考虑到 HCFC-1326 副产物的存在。

与此相对地，本发明人对于 HCFC-1326 副产物对 HFC-125 的制造的影响进行了研究。结果发现，由于 HCFC-1326(沸点：30℃~32℃)与 HCFC-123(沸点：27.1℃)沸点相接近，难以通过蒸馏来分离除去，而且若在由 HCFC-123 得到 HFC-125 的催化反应体系中导入 HCFC-1326，则由于 HCFC-1326 以及能够由该 HCFC-1326 而得到的 1,1,1,4,4,4-六氟-2-氟-2-丁烯(下文也称为 HFC-1327)，使得反应效率(或催化剂对于生成 HFC-125 的活性)显著降低。这是本发明人独自得到的知识，基于这种知识进行了精心研究，从而完成本发明。

根据本发明的一个方案，提供制造方法，其是五氟乙烷的制造方法，该方法含有下述反应工序(a)：使用含有 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷(HCFC-123)且实质上不含有 1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯-2-丁烯(HCFC-1326)和

1,1,1,4,4,4-六氟-2-氟-2-丁烯(HFC-1327)的反应原料(下文也称为含有HCFC-123的反应原料),在催化剂的存在下,使1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷(HCFC-123)与HF在气相中进行反应,得到含有五氟乙烷(HFC-125)的反应生成物。

以往,能够在制造HFC-125中使用的含有HCFC-123的反应原料也含有HCFC-1326。在由HCFC-123得到HFC-125的催化反应工序中,若使用该含有HCFC-123的反应原料,则由于HCFC-1326以及能够由该HCFC-1326而得到的HFC-1327,致使催化剂活性降低,因此必须频繁地更换或再生催化剂。或者为了弥补催化剂活性降低而将反应条件改变为更苛刻的条件,具体地说,必须缓慢地升高反应温度,然而若考虑到高温状态下的催化剂的稳定性、反应器材质的耐热性以及在高温状态下反应器材质对存在于反应体系中的HF和HCl的耐腐蚀性等,则反应温度的提高是有限的。此外虽然可以考虑预先从含有HCFC-123的反应原料分离除去HCFC-1326,但是该分离难以利用常规的蒸馏操作来实现,从而导致制造工序复杂化以及制造成本的增大。

与此相对地,根据本发明的上述制造方法,由于所使用的含有HCFC-123的反应原料实质上不含HCFC-1326和HFC-1327,可以显著降低、理想的是可以消除由于HCFC-1326和HFC-1327所引起的催化剂中毒。由此,可以长时间持续维持较高的催化剂活性,从而可维持较高的HCFC-123的转化率,因而可以有效地制造最终目的产物HFC-125。

反应工序(a)中所使用的反应原料中的1,1,1,4,4,4-六氟-2-氟-2-丁烯(HCFC-1326)和1,1,1,4,4,4-六氟-2-氟-2-丁烯(HFC-1327)(本说明书中也将它们统称为烯烃)的总浓度充分地低至催化剂中毒不成为问题的程度即可,例如为小于100molppm,优选为约40molppm或更低(其下限值当然都为0molppm)。另外,烯烃浓度可以通过气相色谱分析来求得(另外,由于分析样品为气相,摩尔基准的比率(molppm)与体积基准的比率(volppm)相同)。

反应工序(a)中,HCFC-1326和HFC-1327在催化剂下处于平衡状态,它们不转换为其它物质。因此,上述烯烃浓度在反应工序(a)的实施前后

保持基本相等，反应原料中的烯烃浓度可以认为是反应体系的有机物中的烯烃浓度。“反应体系”是反应进行的反应混合物，其含有反应原料和产物(目的产物、中间体和副产物)，具体地说，其是用于实施该反应的反应器内的气体混合物。而且，如上所述，HCFC-1326可以在得到HCFC-123的反应工序中生成，HFC-1327可以在由HCFC-123得到HFC-125的反应工序中通过HCFC-1326与催化剂相接触而产生，但本发明并不限于此。

根据本发明人的研究，并未发现反应原料以及反应体系中所存在的烯烃浓度与催化剂中毒的程度之间具有定量关系，若所存在的烯烃浓度大于等于100molppm，则引起催化剂中毒，从而催化剂活性降低。

对于方案之一，在本发明的制造方法中，在反应工序(a)之前，进一步含有下述(b)反应工序：在不存在催化剂和HF的条件下，在200℃~420℃的温度下使1,1,1-三氟-2-氯乙烷(HCFC-133a)与Cl₂在气相中进行反应，得到含有1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷(HCFC-123)的预备反应生成物。

如此，通过应用不存在催化剂和HF以及温度为200℃~420℃的条件，可以有效地降低HCFC-1326的产生，得到实质上不含有烯烃的预备反应生成物，由该预备反应生成物可以得到上述反应原料。对反应工序(b)的压力不特别限定，例如，可以为约0.3MPa~0.7MPa，代表性地为约0.6MPa及其附近的压力。

在利用由反应工序(b)中所得到的预备反应生成物来得到反应工序(a)的反应原料时，例如，在反应工序(a)和反应工序(b)之间，实施下述蒸馏工序(p)：对反应工序(b)中所得到的预备反应生成物进行蒸馏操作，分离含有1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷的第1馏分；并将由此得到的第1馏分用作反应工序(a)的反应原料。

该蒸馏工序(p)中，含有通过蒸馏操作来分离含有1,1,1-三氟-2-氯乙烷(HCFC-133a)的第2馏分的操作，可以使所得到的第2馏分返回至反应工序(b)。由此，未反应的HCFC-133a可以循环到反应工序(b)中，进行再使用。

此外，蒸馏工序(p)中，也可通过追加的操作将由反应所生成的HCl以及根据情况而存在的未反应的Cl₂进行分离。

如此，可以得到用于反应工序(a)的含有 HCFC-123 的反应原料。

上述反应工序(a)可以在例如约 250℃~400℃的温度进行实施。对反应工序(a)的压力不特别限定，例如，可以为约 0.1MPa~1MPa，代表性地为约 0.3MPa 及其附近的压力。对于反应工序(a)的压力，实施时可以与上述反应工序(b)的压力相同或不同。

此外，反应工序(a)可以使用含铬的催化剂来实施。

对于方案之一，在本发明的制造方法中，在反应工序(a)之后，进一步含有下述蒸馏工序(q)：对由反应工序(a)得到的反应生成物进行蒸馏操作，分离含有五氟乙烷(HFC-125)的第 3 馏分。据此可以通过蒸馏操作来得到最终目的物质 HFC-125。

该蒸馏工序(q)含有通过蒸馏操作来分离含有 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷(HCFC-123)的第 4 馏分的工序，所得到的第 4 馏分可以返回至反应工序(a)。由此，未反应的 HCFC-123 可以循环到反应工序(a)中，进行再使用。

此外，该蒸馏工序(q)含有通过蒸馏操作来分离含有 1,1,1,2-四氟-2-氯乙烷(下文也称为 HCFC-124)的第 5 馏分的操作，所得到的第 5 馏分可以返回至反应工序(a)，从而使得 1,1,1,2-四氟-2-氯乙烷在催化剂的存在下与 HF 在气相中进行反应，以生成五氟乙烷。据此可使副产物 HCFC-124 在反应工序(a)中有效地作用于得到 HFC-125 的除了 HCFC-123 之外的原料。

此外，在蒸馏工序(q)中，也可通过追加的操作将由反应所生成的 HCl 以及根据情况而存在的未反应的 HF 进行分离。

如上所述的本发明的制造方法优选适用于连续实施的情况，特别是使含有 HCFC-123 的第 4 馏分以及含有 HCFC-124 的第 5 馏分的至少一种返回至反应工序(a)时，发挥了特别优异的效果。由于难以将 HCFC-123(沸点：27.1℃)和 HCFC-1326(沸点：30℃~32℃)进行分离、并且难以将 HCFC-124(沸点：-12℃)和 HFC-1327(沸点：-13℃~-14℃)进行分离，因而如以往那样使用含有 HCFC-1326 的反应原料时，若含有 HCFC-123 的馏分返回至反应体系，HCFC-1326 也一起返回，此外若含

有 HCFC-124 的馏分返回至反应体系, HFC-1327 也一起返回, 从而使得 HCFC-1326/HFC-1327 在反应体系中蓄积, 由于烯烃所引起的催化剂中毒的问题变得显著。而与此相对, 若采用本发明的上述制造方法, 则由于所使用的含有 HCFC-123 的反应原料实质上不含有烯烃, 因而即使第 4 和/或第 5 馏分返回至反应工序(a), 也可以将烯烃在该反应体系中的蓄积持续维持在充分低的程度从而保持长时间不会成为问题; 优选将反应体系中的烯烃浓度维持在小于 100molppm 的程度。但是, 本发明并不限于此, 本发明的上述制造方法也可以以分批方式来实施。

根据本发明的制造方法, 在催化剂的存在下由 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷(HCFC-123)得到五氟乙烷(HFC-125)的反应工序(a)中, 所使用的含有 HCFC-123 的反应原料实质上不含有烯烃(HCFC-1326 和 HFC-1327), 因而可以显著地降低由烯烃所引起的催化剂中毒, 可以长时间持续维持较高的催化剂活性, 从而可以有效地制造五氟乙烷。

此外, 根据本发明的制造方法, 由于可以长时间持续维持较高的催化剂活性, 可以降低催化剂的更换或再生频率, 具有不必为了弥补由于烯烃所引起的催化剂活性的降低而将反应条件改为更苛刻的条件优点, 还具有不必追加用于除去烯烃的复杂工序的优点。

附图说明

[图 1]是用于说明本发明的一个实施方式中的五氟乙烷的制造方法的前半部分的简要示意图。

[图 2]是用于说明本发明的一个实施方式中的五氟乙烷的制造方法的后半部分的简要示意图。

符号说明

1、11 反应器

3、13 分馏塔

5、7 精馏塔

15 脱酸处理

17 脱水处理

19、23 精馏塔

21 提取蒸馏塔

具体实施方式

下文参照附图对本发明的一个实施方式进行详细说明。另外，通过本说明书对馏分进行说明时，“含有(1种或更多种成分)”指的是实质上由这种成分形成；或以这种成分为主要成分，可以进一步含有少量的其它成分。

1.第1反应工序(对应于反应工序(b))

首先，如图1所示，向第1反应器1供给HCFC-133a和Cl₂。HCFC-133a例如可以通过下述方法来得到：使三氯乙烯(TrCE)在适当的条件下与HF反应，将其氟化，由此得到该HCFC-133a(但是，向第1反应器1供给时预先除去未反应的HF从而使其中不掺杂有HF)。但是本发明并不限于此，也可以通过其它方法来准备HCFC-133a。

第1反应器1中，使HCFC-133a与Cl₂在不存在催化剂和HF的条件下，在约200℃~420℃、优选约350℃~420℃、更优选约350℃~400℃的温度下在气相中反应。从而产生下式(I)的反应，生成HCFC-123。



此外，此时一般也可产生副反应，生成CFC-113a和HCFC-1326。但是，上述反应条件下，HCFC-1326的产量为极少的量以致可以忽略。

由此，得到含有HCFC-123、HCFC-133a、CFC-113a、HCFC-1326、HCl和Cl₂的预备反应生成物(气体混合物)。

2.第1蒸馏工序(对应于蒸馏工序(p))

对以上得到的预备反应生成物进行蒸馏操作，得到含有HCFC-123的第1馏分。

更详细地说，首先，将预备反应生成物由第1反应器1供给至分馏塔3，分离为高挥发性成分馏分和低挥发性成分馏分。高挥发性成分馏分含有HCl以及未反应的Cl₂，从分馏塔3的塔顶一侧取出、除去。另一方面，从分馏塔3将作为塔底液而取出的低挥发性成分馏分供给至精馏塔5，

分离为含有低沸点成分 HCFC-133a 的第 2 馏分和高沸点成分馏分。从精馏塔 5 的塔顶一侧取出的第 2 馏分返回至第 1 反应器 1 以使 HCFC-133a 进行循环。另一方面, 将作为精馏塔 5 的塔底液而取出的高沸点成分馏分供给至精馏塔 7。然后, 从精馏塔 7 的塔顶一侧取出含有低沸点成分 HCFC-123 的第 1 馏分, 另外取出作为塔底液的含有高沸点成分 CFC-113a 的馏分。

由此得到第 1 馏分, 在第 1 馏分中除含有 HCFC-123, 根据情况还含有 HCFC-1326。第 1 馏分中的 HCFC-1326 的浓度小于约 100molppm, 优选小于等于约 40molppm, 也可以使其小于等于约 10molppm。

3.第 2 反应工序(对应于反应工序(a))

接着, 如图 2 所示, 使用由上得到的含有 HCFC-123 的第 1 馏分作为反应原料, 将第 1 馏分(反应原料)和 HF 供给至第 2 反应器 11。在第 2 反应器 11 中预先加入催化剂。作为该催化剂, 可以使用含铬的催化剂, 例如可以使用下述铬类催化剂, 该铬类催化剂中包含铬、氧化铬、氟化铬、氧化氟化铬、以及在上述物质中添加有金属元素(选自由铟、镓、钴、镍、锌和铝等组成的组中的至少一种)的物质等。铬类催化剂例如包括专利文献 4 中所述的催化剂。这种铬类催化剂可以直接使用, 也可以负载在诸如活性炭和氟化铝等载体上来使用。

第 2 反应器 11 中, 使 HCFC-123 和 HF 在催化剂存在下, 在约 250℃~400℃、优选在约 300℃~350℃的温度下在气相中进行反应。从而连续地进行下式(II-a)和(II-b)的反应, 生成 HFC-125。



此时, 通过式(II-a)产生的 HCFC-124 的一部分可以仍旧存在。另外, 此时, 一般地也产生副反应, 生成 CFC-115。

通过该第 2 反应工序, 第 1 馏分中含有的 HCFC-1326 与催化剂接触, 在催化剂下, HCFC-1326 和 HFC-1327 处于平衡状态, 反应混合物中含有两者。由于 HCFC-1326 和 HFC-1327 不转换为其它物质, 反应器 11 内的反应混合物中的烯烃浓度(HCFC-1326 和 HFC-1327 的合计浓度)在第 2

反应工序实施前后实质上相等。但是，如后所述，必须注意：以连续方式实施时，随着运转时间延长，烯烃浓度增大。

由此得到含有 HFC-125、HCFC-124、HCFC-123、CFC-115、HCFC-1326、HFC-1327、HF 和 HCl 的反应生成物(气体混合物)。

4.第 2 蒸馏工序(对应于蒸馏工序(q))

由上得到的反应生成物进行蒸馏操作，得到含有 HFC-125 的第 3 馏分。

更详细地说，首先，将反应生成物从第 2 反应器 11 供给至分馏塔 13，分离为高挥发性成分馏分和低挥发性成分馏分。从分馏塔 13 作为塔底液而取出的低挥发性成分馏分是含有未反应的 HCFC-123 和 HF、并可以含有 HCFC-1326 的第 4 馏分，该馏分返回至第 2 反应器 11 从而使 HCFC-123 和 HF 进行循环。另一方面，将从分馏塔 13 的塔顶取出的高挥发性成分馏分，通过水洗进行脱酸处理 15 来除去 HCl，然后，通过适当的吸附剂进行脱水处理 17 来除去残留的水分后，供给至精馏塔 19，分离为低沸点成分馏分和高沸点馏分成分。从精馏塔 19 作为塔底液而取出的高沸点成分馏分是含有 HCFC-124、并可含有 HFC-1327 的第 5 馏分，该馏分返回至第 2 反应器 11 从而使 HCFC-124 进行循环。另一方面，从精馏塔 19 的塔顶取出的低沸点成分馏分含有彼此沸点相接近的 HFC-125 和 CFC-115，为了除去 CFC-115 而得到 HFC-125 纯度更高的制品馏分，添加提取剂，供给至提取蒸馏塔 21。对于该提取剂，在本实施方式中，使用诸如甲醇等对 HFC-125 的亲合性高于对 CFC-115 的亲合性且使挥发性降低的提取剂，但是对此不限定。通过提取蒸馏塔 21 分离为含有 CFC-115 的馏分以及含有提取剂和 HFC-125 的馏分。含有 CFC-115 的馏分从提取蒸馏塔 21 的塔顶一侧取出、除去。另一方面，将含有提取剂和 HFC-125 的馏分从提取蒸馏塔 21 作为塔底液取出，供给至精馏塔 23，分离为含有 HFC-125 的第 3 馏分和含有提取剂的馏分。所回收的含有提取剂的馏分可以如图 2 所示进行循环使用。

由此，最终目的物质 HFC-125 的制品馏分以第 3 馏分的形式得到。

而且，通过本实施方式，可以使压力为约 0.1MPa~1.0MPa。但是，

本发明并不限于此，可以适当地设定压力，此外，第 1 反应工序和第 2 反应工序中的压力可以相同或不同。

上述制造方法是连续实施的。根据本实施方式，由于使得可以分别含有 HCFC-1326 和 HFC-1327 的第 4 馏分和第 5 馏分返回至第 2 反应器 11，因而 HCFC-1326 和 HFC-1327 并未被除去，随着运转时间的延长，它们在第 2 反应器 11 内蓄积，由此使得反应混合物中的烯烃浓度增大。但是，根据本实施方式，由于第 1 反应工序中所生成的 HCFC-1326 量被充分地降低，因而可以将第 2 反应器 11 内的反应混合物中的烯烃浓度长时间地持续维持在小于 100molppm、优选小于等于约 40molppm 的较低水平。

以上，虽然对本发明的一个实施方式进行了说明，但是本发明并不限于此，可以有各种改变。

例如，在本实施方式中使得 Cl_2 和 HCl 在相同的馏分中被分离除去，但是也可以将它们以不同馏分的形式分离，使含有 Cl_2 的成分返回至第 1 反应器 1 中以进行循环。此外，在本实施方式中使得 HCFC-123 和 HF 在相同的馏分中被分离除去，但是也可以将它们以不同馏分的形式分离，并分别返回至第 2 反应器 11 中。

进一步，在本实施方式中，使第 2 馏分返回至第 1 反应工序、使第 4 和第 5 馏分返回至第 2 反应工序，从而使 HCFC-133a、HCFC-123、HF 和 HCFC-124 进行循环，这些在本发明中并非为必须，可以省略这些操作的一部分或全部。

此外，在本实施方式中为了得到高纯度的 HFC-125 而利用了提取蒸馏技术，但是这在本发明中并非为必须，在所期望的纯度没有这么高时，可以省略提取蒸馏以及随后的用于分离提取剂的操作。

而且，本实施方式中，详细说明了蒸馏操作仅有一个例子，可以对包括了分馏塔和精馏塔的蒸馏塔的数目、结构和配置等进行适当的改变。

实施例

对于本发明的制造方法中的反应工序(a)和(b)进行试验。

(试验 1)反应工序(b)(第 1 反应工序)

将内径为 2mm、长度为 12.1m 的管状镍制反应管维持在约 0.6MPa 和表 1 所示的各种温度的条件下。分别以 180cc/min 和 30cc/min 的流量使预先加热至约 200℃的 HCFC-133a 和 Cl₂ 流入上述反应管中。

将从反应管出来的反应生成物(气体混合物)用预先加温至 70℃的稀碱水溶液进行水洗, 除去 HCl 和 Cl₂。如此得到的混合物的组成通过氢火焰离子化检测器(FID)以气相色谱进行分析, 求得 HCFC-133a 的转化率、HCFC-123 相对于 CFC-113a 的选择率、以及混合物中的 HCFC-1326 浓度。另外, HCFC-123 相对于 CFC-113a 的选择率以 HCFC-123 相对于 HCFC-123 和 CFC-113a 的总量的比率的形式来求得。

结果一并示于表 1。

[表 1]

	温度(℃)	HPFC-133a 转化率(%)	HCFC-123 相对于 CFC-113a 的选择率(%)	HCFC-1326 浓度 (molppm)
实施例 1	395	15.5	94.9	9
实施例 2	400	16.2	91.6	15
实施例 3	420	19.0	90.5	40
比较例 1	430	20.6	87.3	118
比较例 2	450	24.2	82.9	520

由表 1 可知, 在以 200℃~420℃为温度条件的实施例 1~3 中, 可将 HCFC-133a 转化率维持在可以容许的程度、并且实现了较高的 HCFC-123 选择率, 同时可使 HCFC-1326 的浓度极低, 为小于等于 40molppm。而与此相对, 在以 430℃或更高的温度为温度条件的比较例 1 和比较例 2 中, HCFC-1326 浓度大于等于 100molppm, 特别是以 450℃以上的温度为温度条件时, 该浓度超过 500molppm。

(试验 2)反应工序(a)(第 2 反应工序)

首先, 通过在 HCFC-123 中添加 HCFC-1326, 准备以表 2 所示的各种浓度含有 HCFC-1326 的模拟第 1 馏分。

将 4.0g 通过对氧化铬实施氟化处理而得到的催化剂(含氟量约 15.0%)填充到内径为 20mm、长度为 1m 的管状哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金(Hastelloy)制反应管中。将该反应管维持在约 0.1MPa 和 320℃的条件下, 分别以 60cc/min 和 180cc/min 的流量使上述准备的第 1 馏分和氟化氢流

入上述反应管。

将经过规定反应时间从反应管流出的反应生成物(气体混合物)以预先加温至 60℃的水进行水洗,除去 HCl 和 HF。如此得到的混合物的组成通过热导检测器(TCD)以气相色谱进行分析,求得 HCFC-123 的转化率和 HFC-125 的选择率。另外, HFC-125 的选择率以 HFC-125 相对于总有机物量(包括 HCFC-123、HCFC-124 和 HFC-125)的比率的形式来求得。

结果一并示于表 2。

[表 2]

	HCFC-1326 浓度(molppm)	HCFC-123 转化率(%)		HFC-125 选择率(%)	
		50 小时	250 小时	50 小时	250 小时
实施例 1	0	37.3	37.3	15.3	15.7
实施例 2	15	37.3	37.2	15.3	15.6
实施例 3	40	37.3	37.1	15.3	15.6
比较例 1	100	37.3	36.8	15.3	15.4
比较例 2	300	37.2	36.1	15.2	14.9
比较例 3	1150	37.2	33.1	15.2	11.7
比较例 4	5700	37.0	28.9	15.1	10.7

参照表 2 可知,使用不含有 HCFC-1326 的理想第 1 馏分的实施例 1 中, HCFC-123 转化率在 50 小时和 250 小时是相同的。实施例 1 的 HFC-125 选择率在 50 小时和 250 小时稍有不同,据推测这可能是由于 HCFC-124 和 HFC-125 的产量为相反的关系,其根据反应状态可能稍有改变,因而可以认为在实质上是相等的。此外,使用含有小于 100molppm、具体地说含有小于等于 40molppm 的 HCFC-1326 的第 1 馏分的实施例 2 和 3 中,可以得到与实施例 1 相同的结果,由此确认催化剂的活性得到了维持。而与此相对,在使用含有大于等于 100molppm 的 HCFC-1326 的第 1 馏分的比较例 1~4 中,在 250 小时的 HCFC-123 转化率和 HFC-125 选择率两者均低于在 50 小时的 HCFC-123 转化率和 HFC-125 选择率,由此确认了催化剂活性的降低。特别是在使用含有大于等于 5000molppm 的 HCFC-1326 的第 1 馏分的比较例 4 中,催化剂中毒显著。

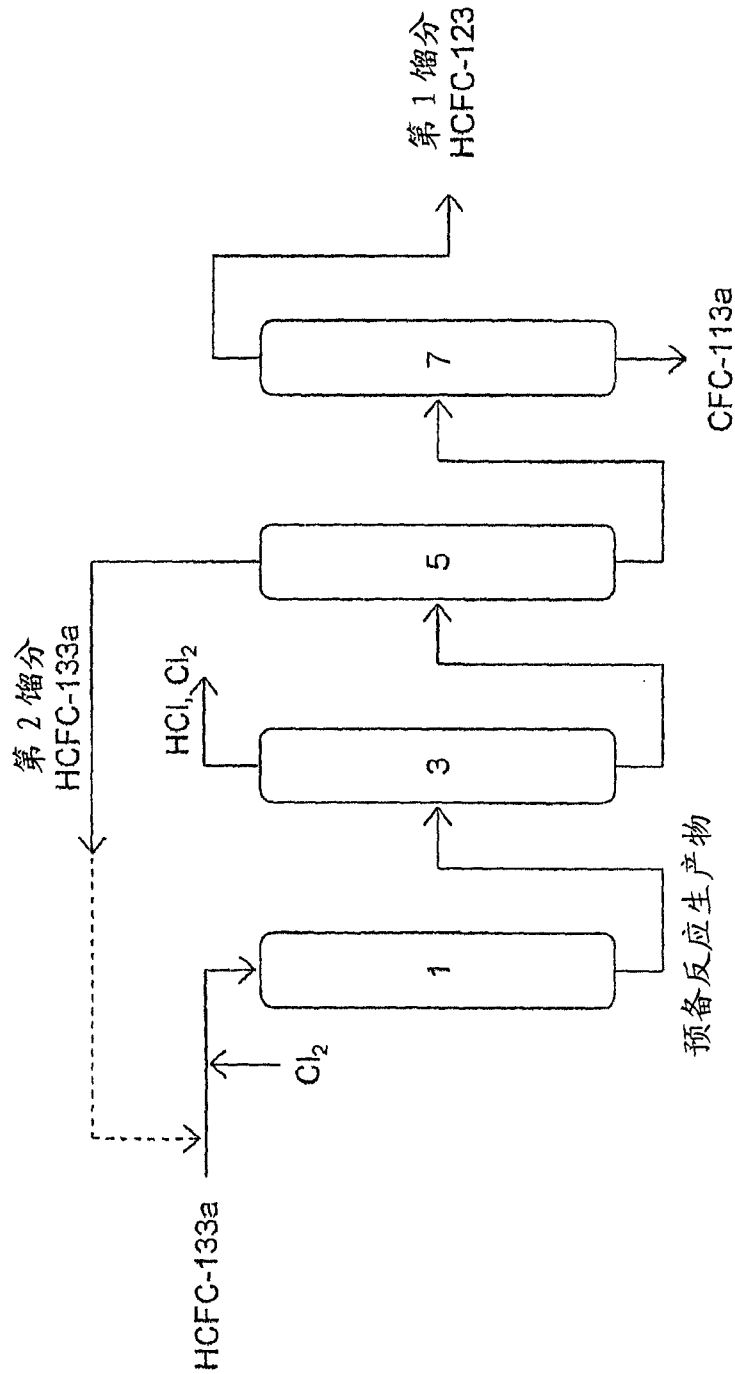


图1

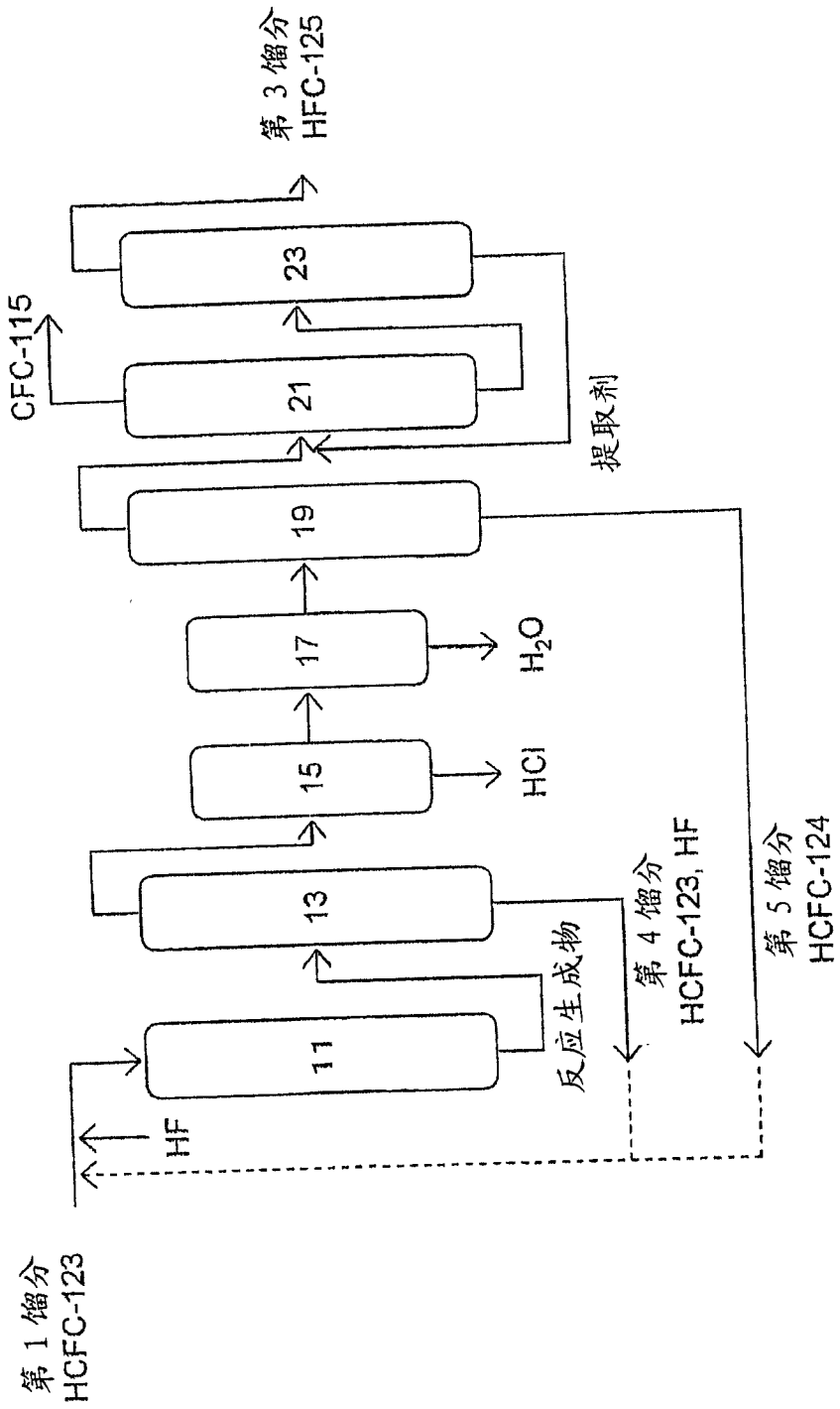


图 2