



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103449958 A

(43) 申请公布日 2013.12.18

(21) 申请号 201310355690.8

(22) 申请日 2013.08.15

(71) 申请人 巨化集团技术中心

地址 324004 浙江省衢州市柯城区巨化集团
技术中心

(72) 发明人 周强 周黎旻 陈欣 王树华
雷俊 贺辉龙

(74) 专利代理机构 宁波奥圣专利代理事务所
(普通合伙) 33226

代理人 程晓明

(51) Int. Cl.

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法,将 2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、钙化物和 水按摩尔比 0.5~1.5:1:5~150 混合后进行反应,反应温度为 40~200℃,反应时间为 1~4h,反应结束后得到反应液,并收集气相产物,将气相产物分离杂质即得到 2-氯-3,3,3-三氟丙烯产品。本发明具有转化率高、选择性好、工艺简单、成本低的优点。

1. 一种 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法,其特征在于将 2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、钙化物和水按摩尔比 0.5 ~ 1.5:1:5 ~ 150 混合后进行反应,反应温度为 40 ~ 200℃,反应时间为 1 ~ 4h,反应结束后得到反应液,并收集气相产物,将气相产物分离杂质即得到 2-氯-3,3,3-三氟丙烯产品。

2. 根据权利要求 1 所述的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法,其特征在于所述钙化物为氧化钙、过氧化钙、氢氧化钙中的一种或几种的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法,其特征在于所述 2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、钙化物和水摩尔比为 0.6 ~ 1.2:1:15 ~ 50。

4. 根据权利要求 1 所述的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法,其特征在于所述反应温度为 80 ~ 160℃。

5. 根据权利要求 1 所述的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法,其特征在于所述反应时间为 2 ~ 3h。

6. 根据权利要求 1 所述的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法,其特征在于将所述的反应液中和至 PH 值为 7 ~ 9 后,浓缩结晶、干燥,得到无水氯化钙。

一种 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氢氟氯烃的合成方法,尤其涉及一种 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法。

背景技术

[0002] 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFC-1233xf)是合成 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的原料。HFO-1234yfODP 为零, GWP 值为 4, 大气寿命仅为 11 天, 具有优良的物化性能, HFO-1234yf 分子量和 HFC-134a 相近, 且具有较低的沸点和常温时较高的饱和蒸汽压, 以及与 HFC-134a 相近的密度和临界点, 因此被认为是 HFC-134a 的“直接替代物”, 已成为第四代制冷剂。

[0003] 合成 HCFC-1233xf 的制备工艺路线主要有以下几种:

[0004] 美国专利 US20090030244 以 1,1,2,3-四氯丙烯等氯化丙烷与氟化氢反应得到 2-氯-3,3,3-三氟丙烯。该反应极易生成其它氟氯丙烷, 选择性较低。

[0005] 中国专利公开号 CN101874009A, 公开日 2010 年 10 月 27 日, 发明名称: 生产 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的改进方法, 该申请案以 1,1,2,3-四氯丙烯为原料, 添加少量的对苯二酚、乙二胺、二异丙胺等作为稳定剂, 在 200℃~330℃下气相氟化得到 2-氯-3,3,3-三氟丙烯。该反应容易产生原料自聚, 稳定剂难于处理, 三废量较高。

[0006] 中国专利公开号 CN102471192A, 公开日 2012 年 5 月 23 日, 发明名称: 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的制造方法, 该申请案以 1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯为原料, 在过渡金属负载于载体上而成的催化剂下气相与氢气反应, 得到 2-氯-3,3,3-三氟丙烯。该反应催化寿命短, 并且催化剂成本高昂。

[0007] 中国专利公开号 CN102617274A, 公开日 2012 年 8 月 1 日, 发明名称: 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的制备方法, 该申请案以 1,1,2-三氯-3-氟丙烯为原料, 与氟化氢发生气相氟化反应得到 2-氯-3,3,3-三氟丙烯。该反应腐蚀性强, 设备要求高, 同时产生的三废处理困难。

[0008] 中国专利公开号 CN102099319A, 公开日 2011 年 6 月 15 日, 发明名称: 2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法, 该申请案公开了一种 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233xf)的制备方法, 该方法是在催化剂存在下, 使 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷(243db)在 -70~450℃的温度和 0~30 巴的绝对压力下在气相和/或液相下进行反应转化为 CF₃CCl=CH₂(1233xf), HF/有机物为 0.01:1~50:1; 但仅仅公开了在锌/氧化铬、活性炭催化下气相反应的实施例。该 1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷方法转化率低, CF₃CCl=CH₂(1233xf)选择性差, 反应气相出口中 CF₃CCl=CH₂(1233xf)的摩尔百分含量最高只有 61.89%, 且含大量的副产物, 后处理困难。

[0009] 中国专利授权公告号 CN101979364B, 公告日 2013 年 1 月 9 日, 发明名称: 2,3,3,3-四氟丙烯的制备方法, 该专利公开了将 3,3,3-三氟-1,2-二氯丙烷 CF₃CHClCH₂Cl 用碱金属氢氧化物为催化剂, 以高分子聚醚或大分子醚类为助催化剂; 在 0~150℃下脱 HCl

反应,生成 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 的方法。该方法反应时间长,催化剂成本高,3,3,3-三氟-1,2-二氯丙烷选择性低,最高不超过 90%。

发明内容

[0010] 本发明针对现有技术的不足之处,提供一种转化率高、选择性好、工艺简单、成本低的 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法。

[0011] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:一种 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成方法,将 2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、钙化物和水的按摩尔比 0.5 ~ 1.5:1:5 ~ 150 混合后进行反应,反应温度为 40 ~ 200℃,反应时间为 1 ~ 4h,反应结束后得到反应液,并收集气相产物,将气相产物分离杂质即得到 2-氯-3,3,3-三氟丙烯产品。

[0012] 进一步的:

[0013] 所述钙化物优选为氧化钙、过氧化钙、氢氧化钙中的一种或几种的混合物。

[0014] 所述 2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、钙化物和水的摩尔比优选为 0.6 ~ 1.2:1:15 ~ 50。

[0015] 所述反应温度优选为 80 ~ 160℃。

[0016] 所述反应时间优选为 2 ~ 3h。

[0017] 将本发明得到的反应液中和至 PH 值为 7 ~ 9 后,浓缩结晶、干燥,得到无水氯化钙。

[0018] 本发明以 2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷和水及钙化物为原料进行液相皂化反应,制备得到皂化液和气相产物,将气相产物精馏即得到 2-氯-3,3,3-三氟丙烯;皂化液为高浓度的氯化钙溶液,经中和至 PH 值为 7 ~ 9 后,浓缩结晶、干燥,可得到无水氯化钙副产品。本发明具有转化率高、选择性好、工艺简单、成本低的优点。

[0019] 2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷与钙化物的摩尔比对反应转化率有影响。2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷与钙化物的摩尔比太大,会有部分 2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷没有参与反应,导致反应原料转化率低;2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷与钙化物的摩尔比太小,钙化物浓度过高,会造成对皂化液进行中和处理时酸用量的增加,因此,本发明中 2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷与钙化物的摩尔比为 0.5 ~ 1.5:1,优选为 0.6 ~ 1.2:1。

[0020] 钙化物与水的摩尔比对反应速率和效率有影响。钙化物与水的质量比太大,会使反应液粘稠度变大影响反应速率;钙化物与水的质量比太小,浪费反应空间,影响反应效率,因此,本发明中钙化物与水的摩尔比为 1:5 ~ 150,优选为 1:15 ~ 50。

[0021] 本发明中的钙化物可选用碱性氢氧化物、碱性氧化物、碱性过氧化物等,也可选用电石渣,以进一步降低成本,优选为氧化钙、过氧化钙、氢氧化钙中的一种或几种的混合物。

[0022] 反应温度对反应选择性和反应效率有影响,温度太高,反应副产物增加,降低反应选择性;反应温度太低,反应速度过慢,影响反应效率,因此,本发明中的反应温度控制为 40 ~ 200℃,优选为 80 ~ 160℃。

[0023] 反应时间对反应转化率和反应效率有影响。反应时间太长,能耗大,生产周期长;反应时间太短,反应不完全,转化率低,因此,本发明中的反应时间控制为 1 ~ 4h,优选为 2 ~ 3h。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0025] 1、转化率高,产品选择性好,通过对影响反应的因素如物料摩尔比、反应温度、反应时间等参数组合的优化,反应转化率大于95.5%,最高可达98.7%,2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷选择性大于99.6%,最高可达99.9%;

[0026] 2、三废排放少,皂化废液为高浓度的氯化钙溶液,可经中和、浓缩结晶、干燥后制备纯度大于98%的氯化钙,经济价值高;

[0027] 3、为液相反应,工艺简单可控,易工业化放大。

具体实施方式

[0028] 以下通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限于所述的实施例。

[0029] 实施例 1

[0030] 在5L液相反应器中,加入1.5摩尔2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、1摩尔氧化钙和150摩尔水,然后将反应器温度加热至40℃,持续反应4h后,停止反应得到反应液,并收集气相产物,将气相产物精馏即得到2-氯-3,3,3-三氟丙烯,选择性99.6%,转化率95.5%。反应结束后将反应液取出,用稀盐酸中和至PH值为7后,进行浓缩结晶,在250℃下干燥,得到的无水氯化钙,纯度为98%。

[0031] 实施例 2

[0032] 在1L液相反应器中,加入1.8摩尔2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、3摩尔氢氧化钙和45摩尔水,然后将反应器温度加热至160℃,持续反应2.5h后,停止反应得到反应液,并收集气相产物,将气相产物精馏即得到2-氯-3,3,3-三氟丙烯,选择性99.9%,转化率98.7%。反应结束后将反应液取出,用稀盐酸中和至PH值为7后,进行浓缩结晶,在250℃下干燥,得到的无水氯化钙,纯度为98%。

[0033] 实施例 3

[0034] 在2L液相反应器中,加入1.2摩尔2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、0.5摩尔氢氧化钙、0.5摩尔过氧化钙和50摩尔水,然后将反应器温度加热至80℃,持续反应3h后,停止反应得到反应液,并收集气相产物,将气相产物精馏即得到2-氯-3,3,3-三氟丙烯,选择性99.9%,转化率98.4%。反应结束后将反应液取出,用稀盐酸中和至PH值为8后,进行浓缩结晶,在250℃下干燥,得到的无水氯化钙,纯度为98%。

[0035] 实施例 4

[0036] 在1L液相反应器中,加入1.4摩尔2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、1摩尔过氧化钙、1摩尔氧化钙和10摩尔水,然后将反应器温度加热至200℃,持续反应1h后,停止反应得到反应液,并收集气相产物,将气相产物精馏即得到2-氯-3,3,3-三氟丙烯,选择性99.7%,转化率95.7%。反应结束后将反应液取出,用稀盐酸中和至PH值为8后,进行浓缩结晶,在250℃下干燥,得到的无水氯化钙,纯度为98%。

[0037] 实施例 5

[0038] 在1L液相反应器中,加入0.95摩尔2,3-二氯-1,1,1-三氟丙烷、1摩尔过氧化钙和35摩尔水,然后将反应器温度加热至120℃,持续反应2h后,停止反应得到反应液,并收集气相产物,将气相产物精馏即得到2-氯-3,3,3-三氟丙烯,选择性99.9%,转化率98.5%。反应结束后将反应液取出,用稀盐酸中和至PH值为9后,进行浓缩结晶,在250℃下干燥,得到的无水氯化钙,纯度为98%。