

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C 17/21

C07C 19/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95195685.X

[43]公开日 1997年9月24日

[11] 公开号 CN 1160390A

[22]申请日 95.8.8

[30]优先权

[32]94.8.24 [33]GB[31]9417116.2

[86]国际申请 PCT/GB95/01872 95.8.8

[87]国际公布 WO96/06062 英 96.2.29

[85]进入国家阶段日期 97.4.16

[71]申请人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰伦敦

[72]发明人 C·J·希尔兹

P·N·尤因

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 五氟乙烷的制备方法

[57]摘要

制备五氟乙烷〔HFC125〕的方法，即通过在氟化反应器中使全氯乙烯和氟化氢于气相中在氟化催化剂上反应，并将二氯三氟乙烷〔HCFC123〕和一氯四氟乙烷〔HCFC124〕再循环至氟化反应器中，其中四氟乙烷〔HFC134a〕也再循环至氟化反应器中。四氟乙烷和一氯四氟乙烷都可在一个单一的蒸馏塔中从产物物流中分离出来，然后一起再循环至氟化反应器中。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

- 1、一种制备五氟乙烷的方法，即通过在氟化反应器中，使全氟乙烯与氟化氢于气相中在氟化催化剂上反应，并将二氟三氟乙烷和一氟四氟乙烷再循环至氟化反应器，其特征在于四氟乙烷也再循环至氟化反应器。
- 5 2、根据权利要求1的方法，其中四氟乙烷从五氟乙烷的产物物流中分离出来，并与一氟四氟乙烷一起再循环。
- 3、根据权利要求2的方法，其中从产物物流中分离四氟乙烷和一氟四氟乙烷在单一一个蒸馏塔中进行。
- 10 4、根据权利要求3的方法，其中蒸馏塔在1.6至20巴的压力运行。
- 5、根据权利要求2或3的方法，其中蒸馏塔在0℃至70℃的温度运行。
- 6、根据以上任何一项权利要求的方法，其中氟化催化剂为氧化铬类催化剂。

说明书

五氟乙烷的制备方法

5 本发明涉及五氟乙烷〔HFC 125〕的制备方法，特别是涉及包括通过使全氟乙烯与氟化氢于气相中在氟化催化剂如氧化铬上反应制备五氟乙烷的方法。

已有建议通过全氟乙烯或二氯 - 1, 1, 1 - 三氟乙烷〔HCFC123〕的氢氟化反应制备用作制冷剂或用作制冷剂组合物组分的五氟乙烷。全氟乙烯可达高转化率，该方法对五氟乙烷的选择性是10 可接受的。但同时得到许多中间体和副产物，产物物流常包含二氯四氟乙烷〔CFC 114/114a〕、二氯三氟乙烷〔HCFC 123/123a〕、一氯四氟乙烷〔HCFC 124/124a〕、一氯三氟乙烷〔HCFC 133/13a〕、四氟乙烷〔HFC 134/134〕和一氯五氟乙烷〔CFC 115〕的一种或多种异构体以及未反应的氟化氢和副产物氯化氢。中间产物，如 HCFC 123 和15 HCFC124 易于通过蒸馏从产物物流中分离出来，并可再循环至氢氟化反应器中进一步进行氟化反应。HCFC 133a 和 HFC 134a 也易于通过蒸馏从五氟乙烷产物物流中分离出来，但它们不能通过再循环至氢氟化反应器中而氟化成五氟乙烷，所以通常把它们从工艺过程中除去。

有机产物物流中的杂质可能以明显的量存在，例如最高可达 10 - 20 20 % (重量)，它们相对于五氟乙烷而言由低沸点化合物(或轻组分)至高沸点化合物(或重组分)分布，通常以一系列蒸馏塔连续地将它们从物流中脱除。这样，例如可将来自氟化反应器的物流送入第一塔，氟化氢、二氯三氟乙烷〔HCFC 123/123a〕和其它重组分作为塔底馏分25 (bottom fraction) 从该塔除去，而物流的剩余部分作为塔顶馏分(top fraction) 脱除。可将来自第一塔的塔底馏分再循环至氟化反应器。

可任选在水洗和干燥后将来自第一塔的塔顶馏分加进第二蒸馏塔，五氟乙烷〔HFC 125〕和一氯五氟乙烷〔CFC 115〕一起作为塔顶馏分从该塔采出，而物流的剩余部分作为塔底馏分采出，其中主要包含一氯四氟乙烷〔HCFC 124/124a〕、一氯三氟乙烷〔HCFC30 133/133a〕、四氟乙烷〔HFC 134/134a〕和二氯四氟乙烷〔CFC 114/114a〕。作为塔顶馏分采出的五氟乙烷(包含一氯五氟乙烷)可作进一步处理，以达到纯化五氟乙烷。

来自第二塔的塔底馏分可加入第三蒸馏塔，四氟乙烷〔HFC 134/134a〕作为塔顶馏分从中采出并从系统中脱除，而物流的剩余部分作为塔底馏分采出并送入第四蒸馏塔，一氯四氟乙烷〔HCFC 124/124a〕作为塔顶馏分从中采出，而二氯四氟乙烷〔CFC 114/114a〕和一氯三氟乙烷〔HCFC 133/133a〕作为塔底馏分采出。一氯四氟乙烷〔HCFC 124/124a〕可再循环至氟化反应器中以氟化成五氟乙烷〔HFC 125〕。来自第四塔的塔底馏分中的 CFC 114/114a 和 HCFC 133/133a 的量通常很低，以致于回收这些组分不经济，故而通常用例如热氧化作用处理该混合物。

10 如上所述，水洗是任选的。如果无此步骤，则来自各个塔的各种塔顶和塔底馏分除包含所列组分之外，还可含有氟化氢，而且各种组分可为与氟化氢的共沸物或类似共沸物的组合物形式。

按照本发明，提供了一种制备五氟乙烷的方法：通过在氟化反应器中使全氯乙烯与氟化氢于气相在氟化催化剂上反应，并将二氯三氟乙烷和一氯四氟乙烷再循环至氟化反应器，其中四氟乙烷也再循环至氟化反应器中。

在氟化反应器中，再循环的四氟乙烷〔HFC 134/134a〕与在反应器中生成的氟化氢反应生成一氯三氟乙烷〔HCFC 133a〕。如前所述，HCFC 133a 随后从工艺过程中脱除（并通常用热氧化作用处理）。因此，四氟乙烷〔HFC 134/134a〕再循环至氟化反应器的过程导致四氟乙烷从工艺过程脱除。四氟乙烷和一氯四氟乙烷一起在一个蒸馏塔中的脱除和再循环减少了处理来自氟化反应器的产物物流所需的塔的数目，特别是不需要专门脱除四氟乙烷的塔。

现在参照附图说明本发明，其中图 1 和 2 表示工艺流程图，其中四氟乙烷〔HFC 134a〕和一氯四氟乙烷〔HCFC 124〕一起分离出来，并再循环至由全氯乙烯与氟化氢反应制备五氟乙烷的氟化反应器中。两种工艺方法之间的区别是在图 1 中，中间产物二氯四氟乙烷〔HCFC 123〕是在单一的蒸馏塔中分离，而在图 2 中，HCFC 123 在两个蒸馏塔分离。

30 参照图 1，将全氯乙烯和氟化氢作为物流 1 加入包含氟化反应催化剂（例如氧化铬或含锌助催化剂的氧化铬）的氟化反应器 2 中，并于 200 - 400 °C 加热。将得到的包含五氟乙烷、中间产物和杂质的产物物流通

过 3 送至在压力为 8 - 12 巴、温度为 20 - 40 °C 条件下运行的第一蒸馏塔 4。HCFC 123、氟化氢和其它沸点较高的化合物（重组分）通过 5 从塔 4 的底部采出，并和通过 1 加入的全氟乙烯和氟化氢一起再循环至氟化反应器 2。

5 从塔 4 的顶部通过 6 采出的剩余产物物流在 7 处用水洗涤、干燥并压缩，然后通过 8 送至在 2.5 - 20 巴的压力和 - 25 - + 45 °C 的温度运行的第二蒸馏塔 9。五氟乙烷 [HFC 125] 和一氟五氟乙烷 [CFC 115] 一起通过 10 从塔 9 的顶部采出，而剩余的产物物流通过 11 从塔的底部采出并送至第三蒸馏塔 12。塔 12 在 1.6 - 20 巴的压力和 0 - 70 °C 的
10 温度运行，四氟乙烷 [HFC 134a] 和一氟四氟乙烷 [HCFC 124] 一起通过 13 从塔顶采出。HFC 134a 和 HCFC 124 以及 HCFC 123、氟化氢和全氟乙烯一起再循环至氟化反应器 2。

二氟四氟乙烷 [CFC 114/114a] 和一氟三氟乙烷 [HCFC 133a] 从塔 12 的底部采出，通过 14 送至例如热氧化器进行处理。

15 图 2 所示的方法除了操作第一蒸馏塔 4 以仅分离二氟三氟乙烷 [HCFC 123] 部分之外，其余均与图 1 所示的方法相似。在这种情况下，本方法包括一个第四蒸馏塔 15，二氟三氟乙烷 [HCFC 123] 作为塔底馏分通过 16 从塔 15 采出，再循环至氟化反应器 2，而二氟四氟乙烷 [CFC 114/114a] 和一氟三氟乙烷 [HCFC 133a] 作为塔顶馏分
20 从塔 15 采出，并通过 17 送至例如热氧化器中。

在图 1 和图 2 所示的每种方法中，四氟乙烷 [HFC 134a] 在氟化反应器中转变成一氟三氟乙烷 [HFC 133a]，然后将 HCFC 133a 从系统中脱除，以便 HFC 134a 从五氟乙烷产物物流中脱除，而无需提供一个专供分离的蒸馏塔。

25 本发明方法的综合效果是使 13* 系列产物 [HFC 134a 和 HCFC 133a] 从五氟乙烷产物物流中脱除，该技术依靠 HFC 134a 与副产物氟化氢在氟化反应器中反应转化成 HCFC 133a 的过程。氟化反应器中的竞争反应是 HCFC 133a 与氟化氢生成 HFC 134a 的反应，以致于从五氟乙烷产物物流中脱除 13* 系列产物的另一种技术是从系统中脱除 HFC
30 134a 并使 HCFC 133a 再循环。然而，此项技术存在必须使大量的 HCFC 133a 再循环的缺点。氟化 HCFC 133a 制备 HFC 134a 的反应受平衡的限制，在制备 HFC 125 的典型操作条件下，HCFC 133a 向 HFC 134a 的转

化率每次通过氟化反应器仅约为 5 %，而大量 HCFC 133a 必须再循环。据估计，在实际中脱除 13* 系列产物的这项技术包括这样一种再循环物流，其中 HCFC 133a 是主要组分之一且其量最高达到再循环物流的三分之一或更多。相比之下，本发明的技术包括再循环极少量的 HFC 134a。使再循环物流减少至最少量是本发明方法所提供的另一个优点。

参照附图对本发明所做的上述说明包括关于制备和处理五氟乙烷产物物流的氟化反应器和蒸馏塔的操作条件的指导，但应理解为这只是借助指导的方式而已。操作条件是本领域所周知的。氟化反应器中的催化剂一般为且优选为氧化铬类催化剂。

在本发明方法的优选实施方案中，四氟乙烷从产物物流中脱除并与 HCFC 124 一起再循环。确定蒸馏塔的最佳操作条件以实现脱除 HFC 134a 和 HCFC 124 及任选的氟化氢是件简单的事情。作为指导，典型的操作条件是 2 至 8 巴的超大气压力和 0 °C 至 50 °C 的温度，但应该懂得这些条件下操作并不是本发明的必要特征。

15

20

25

30

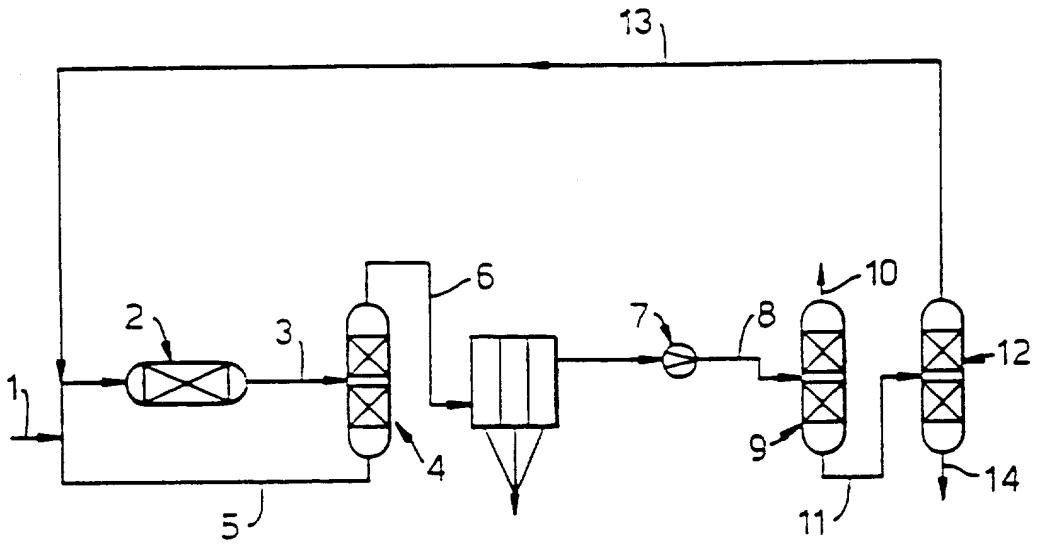


图 1

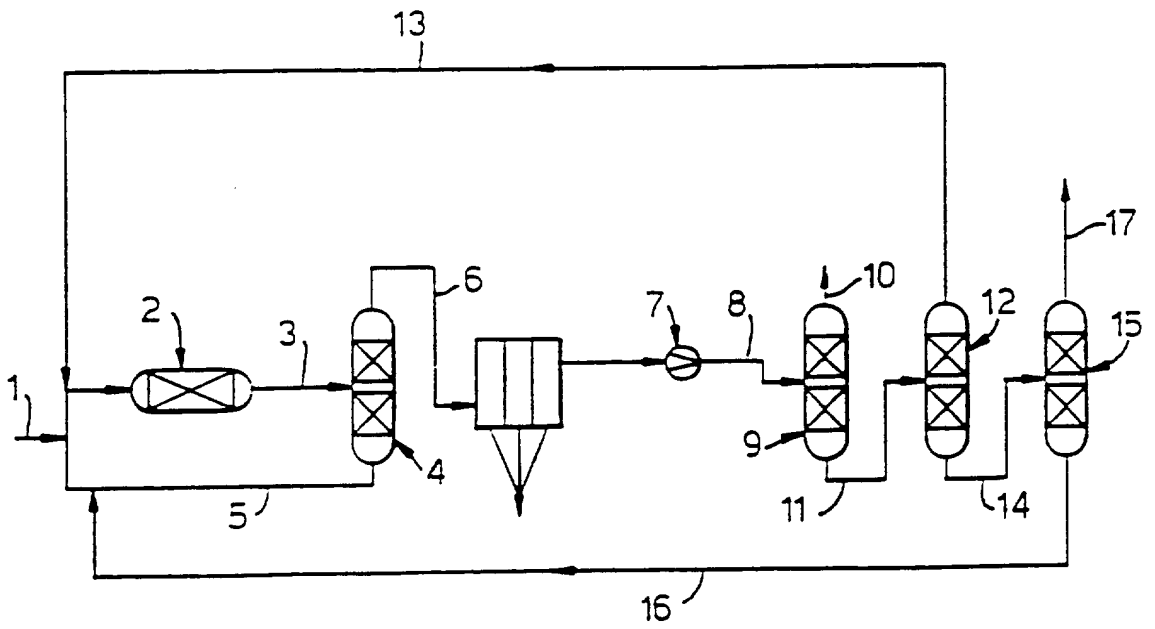


图 2