



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109020777 B

(45) 授权公告日 2021.06.15

(21) 申请号 201710431984.2  
 (22) 申请日 2017.06.09  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 109020777 A  
 (43) 申请公布日 2018.12.18  
 (73) 专利权人 浙江蓝天环保高科技股份有限公司  
 地址 310018 浙江省杭州市经济技术开发区5号大街27号  
 专利权人 中化蓝天集团有限公司  
 (72) 发明人 王安卫 刘建鹏 王军祥 张铭  
 周斌 陈玲玲 夏帅  
 (74) 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有限公司 33100  
 代理人 刘晓春

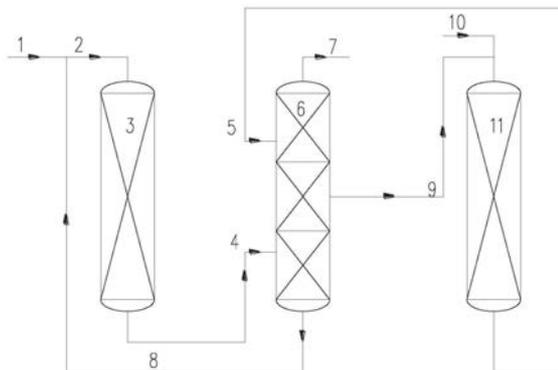
(51) Int.Cl.  
 C07C 17/20 (2006.01)  
 C07C 19/08 (2006.01)  
 C07C 17/38 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 CN 105753635 A, 2016.07.13  
 US 4828818 A, 1989.05.09  
 WO 9819981 A1, 1998.05.14  
 CN 101028992 A, 2007.09.05  
 Jerzy Kijowski et al..Radiotracers in fluorine chemistry. Part IX fluorination of chlorofluoroethanes by chromia catalysts treated with hydrogen fluoride or hydrogen [18F]-fluoride.《Journal of Fluorine Chemistry》.1985,第27卷(第2期),

审查员 高思淼

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称  
 一种六氟乙烷的生产工艺

(57) 摘要  
 本发明公开了一种一种R116的生产工艺,通过两步步氟化反应和分离步骤来实现R116的制备。本发明提供的工艺方法,具有原料易得、设备投资少和便于工业化生产的优点。



1. 一种R116的生产工艺,其特征在于:所述工艺包括:

(1) 在第一反应器3中,在氟化催化剂存在下,原料R113a和HF的物流1经由物流2以气相自第一反应器3顶部加入,塔底处得到含有R114和R115的物流4;

(2) 含有R114和R115的物流4加入分离塔6,从塔顶处得到含有R116和HCl的物流7,塔身处得到含有R114、R115和HF的物流9,塔釜处得到含有R113a和R114的物流8,物流8循环至第一反应器3,含有R116和HCl的物流7经除HCl步骤提纯后得到产品R116;

(3) 含有R114、R115和HF的物流9从第二反应器11的顶部加入,在氟化催化剂存在下,与原料HF的物流10在第二反应器11中反应,塔底处得到含有R116、R115和HF的物流5,所述含有R116、R115和HF的物流5循环至分离塔6;

所述步骤(1)中第一反应器3的反应温度为 $300\sim 450^{\circ}\text{C}$ ,步骤(3)中第二反应器11的反应温度为 $350\sim 460^{\circ}\text{C}$ ,分离塔6的塔釜温度为 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、塔顶温度为 $-40\sim 10^{\circ}\text{C}$ ;所述步骤(3)中第二反应器11的反应温度比步骤(1)中第一反应器3的反应温度高 $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ ;

所述步骤(1)中R113a与HF的摩尔比为 $1:2\sim 10$ ,所述步骤(3)中R114和R115与HF的摩尔比为 $1:2\sim 10$ 。

2. 按照权利要求1所述的生产工艺,其特征在于:所述步骤(1)中第一反应器3的反应温度为 $320\sim 400^{\circ}\text{C}$ ,步骤(3)中第二反应器11的反应温度为 $390\sim 440^{\circ}\text{C}$ ,分离塔6的塔釜温度为 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、塔顶温度为 $-30\sim -10^{\circ}\text{C}$ 。

3. 按照权利要求1所述的生产工艺,其特征在于:所述步骤(1)中R113a与HF的摩尔比为 $1:4\sim 6$ ,所述步骤(3)中R114和R115与HF的摩尔比为 $1:3\sim 5$ ,所述步骤(1)中R113a与HF的摩尔比与所述步骤(3)中R114和R115与HF的摩尔比低 $10\sim 30\%$ 。

4. 按照权利要求1所述的生产工艺,其特征在于:所述步骤(1)和步骤(3)中使用的氟化催化剂为铬基催化剂,所述步骤(1)中原料与催化剂的接触时间和所述步骤(3)中原料与催化剂的接触时间独立地选自 $10\sim 120\text{s}$ ,且所述步骤(1)中原料与催化剂的接触时间比所述步骤(3)中原料与催化剂的接触时间短 $10\sim 40\text{s}$ 。

5. 按照权利要求4所述的生产工艺,其特征在于所述步骤(1)和步骤(3)中使用的铬基催化剂进一步地含有Mg和/或Zn,步骤(1)中原料与催化剂的接触时间为 $20\sim 60\text{s}$ ,步骤(3)中原料与催化剂的接触时间为 $40\sim 90\text{s}$ 。

6. 按照权利要求1所述的生产工艺,其特征在于所述步骤(1)中第一反应器3的反应压力和步骤(3)中第二反应器11的反应压力独立地选自常压 $\sim 1.0\text{MPa}$ 。

7. 按照权利要求6所述的生产工艺,其特征在于所述步骤(1)中第一反应器3的反应压力和步骤(3)中第二反应器11的反应压力独立地选自 $0.1\sim 0.6\text{MPa}$ 。

8. 按照权利要求1所述的生产工艺,其特征在于所述步骤(2)中,含有R116和HCl的物流7经洗涤、压缩、干燥和精馏后,得到产品R116。

## 一种六氟乙烷的生产工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种六氟乙烷的生产工艺。

### 背景技术

[0002] 六氟乙烷,代号为R116或FC-116,是一种重要的含氟化学品,可以应用于低温制冷、电子清洗和蚀刻、以及医学等领域。

[0003] 对于六氟乙烷的工业化制备方法,现有技术中有以下报道:

[0004] (1) 氟气氟化法,即以活性炭、乙烷、乙烯或氢氟乙烷等为原料,通过氟气氟化制备六氟乙烷。例如中国专利申请CN103896720A报道了,以活性炭以原料,在反应炉中通过缓慢地加入通入高浓度的氟气,得到含有80%的 $CF_4$ 、10%~15%的 $C_2F_6$ 和4%~6%的 $C_3F_8$ 的粗产品,再经-45~35℃低温精馏后得到纯度大于99.7%的六氟乙烷;

[0005] (2) 氯氟烃催化氟化法,即以R114(四氟二氯乙烷)或R115(五氟一氯乙烷)为原料,在催化剂存在下用氟化氢氟化得到六氟乙烷。例如:PCT专利申请W09819981报道了,在含铬催化剂存在下,R114、R115和HF反应制备六氟乙烷;论文《Heterogeneous catalytic reactions of chlorofluorocarbons》(Applied Catalysis 1990 59(1))报道了,在氧化铬或氟化铝催化剂存在下,R113(三氟三氯乙烷)和HF反应主要得到R114,其中副产中含有R116,含量低于5%。

[0006] 上述已经公开的方法中,氟气氟化法具有极高的危险性,一般都需要加入惰性气体如氮气稀释,不利于工业化生产,氯氟烃催化氟化法需要较高的反应温度,否则催化剂易失活难以再生,也不利于工业化生产。

[0007] 因此,有希望对六氟乙烷的工业化制备方法作进一步改进。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种R116的生产工艺,具有原料易得、设备投资少和便于工业化生产的优点。

[0009] 本发明采用两步气相催化氟化并且两步气相催化氟化共用一个分离塔的生产工艺,所述工艺包括:

[0010] (1) 在第一反应器3中,在氟化催化剂存在下,原料R113a和HF的物流1经由物流2以气相自第一反应器3顶部加入,塔底处得到含有R114和R115的物流4;

[0011] (2) 含有R114和R115的物流4加入分离塔6,从塔顶处得到含有R116和HCl的物流7,塔身处得到含有R114、R115和HF的物流9,塔釜处得到含有R113a和R114的物流8,物流8循环至第一反应器3,含有R116和HCl的物流7经除HCl步骤提纯后得到产品R116;

[0012] (3) 含有R114、R115和HF的物流9从第二反应器11的顶部加入,在氟化催化剂存在下,与原料HF的物流10在第二反应器11中反应,塔底处得到含有R116、R115和HF的物流5,所述含有R116、R115和HF的物流5循环至分离塔6;

[0013] 所述步骤(3)中第二反应器11的反应温度比步骤(1)中第一反应器3的反应温度

高20~60℃。

[0014] 本发明提供的生产工艺,通过两步氟化反应和分离步骤来实现R116的制备,其中第一步使用的原料为R113a和HF。当初始原料加入第一反应器3时,原料R113a和HF先混合成物流1,再经物流2加入第一反应器3。当反应连续进行后,通过分离塔6的分离步骤和第二反应器11的氟化步骤后,含有R113a和R114的物流8会循环至第一反应器3,故此时加入第一反应器3的物料包括R113a、HF、R113a和R114。

[0015] 其中加入第一反应器3中的原料R113a与HF的摩尔比,满足使反应顺利进行即可。优选的是,R113a与HF的摩尔比为1:2~10。进一步优选的是,所述R113a与HF的摩尔比为1:4~6。

[0016] 其中第二反应器11中,含有R114、R115和HF的原料以物流9加入,HF以物流10加入。对于加入第二反应器11的原料,即R114和R115与HF的摩尔比,满足使反应顺利进行即可。优选的是,R114和R115与HF的摩尔比为1:2~10。进一步优选的是,所述R114和R115与HF的摩尔比为1:3~5。

[0017] 为进一步提高反应效果,优选的是,所述步骤(1)中R113a与HF的摩尔比与所述步骤(3)中R114和R115与HF的摩尔比低10~30%。

[0018] 本发明提供的生产工艺,由于两步氟化反应采用不同的原料,为使反应更加顺利地进行,优选使步骤(3)中第二反应器11的反应温度比步骤(1)中第一反应器3的反应温度高20~60℃。

[0019] 其中步骤(1)中第一反应器3的反应温度,满足使反应顺利即可。优选的是,所述步骤(1)中第一反应器3的反应温度为300~450℃。进一步优选的是,所述步骤(1)中第一反应器3的反应温度为320~400℃。

[0020] 其中步骤(3)中第二反应器11的反应温度,满足使反应顺利即可。优选的是,所述步骤(3)中第二反应器11的反应温度为350~460℃。进一步优选的是,所述步骤(3)中第二反应器11的反应温度为390~440℃。

[0021] 本发明提供的生产工艺,第二步分离步骤中,精馏温度满足使反应顺利即可。所述分离塔6中,包括塔釜温度和塔顶温度。

[0022] 所述塔釜温度,优选的是,塔釜温度为20~80℃。进一步优选的是,所述塔釜温度为30~50℃。

[0023] 所述塔顶温度,优选的是,塔顶温度为-40~10℃。进一步优选的是,所述塔顶温度为-30~-10℃。

[0024] 本发明提供的生产工艺,步骤(1)中第一反应器3的反应压力和步骤(3)中第二反应器11的反应压力满足使反应顺利即可。优选的是,所述步骤(1)中第一反应器3的反应压力和步骤(3)中第二反应器11的反应压力独立地选自常压~1.0MPa。进一步优选的是,所述步骤(1)中第一反应器3的反应压力和步骤(3)中第二反应器11的反应压力独立地选自0.1~0.6MPa。

[0025] 本发明提供的生产工艺,使用的催化剂可以是本领域常用的氟化催化剂。优选的是,所述步骤(1)和步骤(3)中使用的氟化催化剂为铬基催化剂。进一步优选的是,所述铬基催化剂,除含有铬金属元素外,还进一步地含有Mg和/或Zn。

[0026] 对于步骤(1)和步骤(3)中原料与催化剂的接触时间,满足使反应顺利即可。

[0027] 其中步骤(1)中原料与催化剂的接触时间,优选的是,所述步骤(1)中原料与催化剂的接触时间选自10~120s。进一步优选的是,所述步骤(1)中原料与催化剂的接触时间为20~60s。

[0028] 其中步骤(3)中原料与催化剂的接触时间,优选的是,所述步骤(1)中原料与催化剂的接触时间选自10~120s。进一步优选的是,所述步骤(3)中原料与催化剂的接触时间为40~90s。

[0029] 所述步骤(1)中原料与催化剂的接触时间与步骤(3)中原料与催化剂的接触时间,优选的是,所述步骤(1)中原料与催化剂的接触时间比所述步骤(3)中原料与催化剂的接触时间短10~40s。

[0030] 本发明提供的生产工艺,分离塔6中塔顶处得到的含有R116和HCl物流7,经过进一步的洗涤、压缩、干燥和精馏后,可以得到产品R116。所述产品R116,纯度能够达到99.9%以上。

### 附图说明

[0031] 图1为六氟乙烷的生产工艺流程图,其中:

[0032] A)、3为第一反应器,6为分离塔,11为第二反应器;

[0033] B)、1为原料R113a和HF物流,2为含有原料R113a、HF、R113a和R114的物流,4为含有R114和R115的物流,5为含有R116、R115和HF的物流,7为含有R116和HCl的物流,8为分离塔釜产物R113a和R114物流,9为含有R114、R115和HF的物流,10为原料HF物流。

### 具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施例来对本发明进行进一步说明,但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到,本发明涵盖了权利要求书范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

#### [0035] 实施例1

[0036] 按照图1所示连接装置。往第一反应器3和第二反应器11中装填铬基催化剂,第一反应器3的反应条件控制为反应温度380℃左右和反应压力0.25MPa左右,第二反应器11的反应条件控制为反应温度420℃和反应压力0.25Mpa,精馏塔的精馏温度控制为塔釜35℃、塔顶-30℃。原料R113a和HF的物流1经由物流2以气相自第一反应器3顶部加入,使R113a与HF摩尔比为1:4、停留时间为40s,塔底处得到含有R114和R115的物流4。含有R114和R115的物流4接着被加入分离塔6,从塔顶处得到含有R116和HCl的物流7,塔身处得到含有R114、R115和HF的物流9,塔釜处得到含有R113a和R114的物流8,含有R113a和R114的物流8被循环至第一反应器3。将含有R114、R115和HF的物流9从顶部加入第二反应器11,与原料HF的物流10在第二反应器11中反应,使R114和R115与HF摩尔比为1:3、停留时间为60s,塔底处得到含有R116、R115和HF的物流5,所述含有R116、R115和HF的物流5循环至分离塔6。经分析:

[0037] (1) 第一反应器3的结果为:R113a转化率95.2%,且反应产物组成为R116为16.3%、R115为55.6%、R114为22.5%、R113a为4.8%、其他组分为0.8%;

[0038] (2) 第二反应器11的结果为:R116的选择性 $\geq$ 99%,且反应产物组成为R116为70.5%、R115为27.5%、R114为1.0%、其他组分为1.0%;

[0039] (3) 物流7中得到R116的纯度为96.5%。

[0040] 将物流7中得到纯度为96.5%的R116,进入产品后处理系统,通过洗涤、压缩、干燥、精馏后,能够得到纯度高于99.9%的R116产品。

[0041] 实施例2

[0042] 按照与实施例1相同的操作条件进行反应,所不同的是将第一反应器3的反应温度改为400℃左右。

[0043] 经分析:

[0044] (1) 第一反应器3的结果为:R113a转化率96.8%,且反应产物组成为R116为20.1%、R115为59.7%、R114为16.0%、R113a为3.2%、其他组分为1.0%;

[0045] (2) 第二反应器11的结果为:R116的选择性 $\geq$ 98.8%,且反应产物组成为R116为74.7%、R115为23.1%、R114为1.0%、其他组分为1.2%;

[0046] (3) 物流7中得到R116的纯度为97.8%。

[0047] 将物流7中得到纯度为97.8%的R116,进入产品后处理系统,通过洗涤、压缩、干燥、精馏后,能够得到纯度高于99.9%的R116产品。

[0048] 实施例3

[0049] 按照与实施例1相同的操作条件进行反应,所不同的是将第一反应器3和第二反应器11的反应压力改为0.35MPa左右。

[0050] 经分析:

[0051] (1) 第一反应器3的结果为:R113a转化率97.2%,且反应产物组成为R116为19.7%、R115为58.1%、R114为19.0%、R113a为2.2%、其他组分为1.0%;

[0052] (2) 第二反应器11的结果为:R116的选择性 $\geq$ 99%,且反应产物组成为R116为76.5%、R115为21.5%、R114为1.0%、其他组分为1.0%;

[0053] (3) 物流7中得到的R116的纯度为98.2%。

[0054] 将物流7中得到纯度为98.2%的R116,进入产品后处理系统,通过洗涤、压缩、干燥、精馏后,能够得到纯度高于99.9%的R116产品。

[0055] 实施例4

[0056] 按照与实施例1相同的操作条件进行反应,所不同的是将第一反应器3中R113a与HF摩尔比改为1:3。

[0057] 经分析:

[0058] (1) 第一反应器3的结果为:R113a转化率90.5%,且反应产物组成为R116为12.2%、R115为55.0%、R114为22.6%、R113a为9.5%、其他组分为0.7%;

[0059] (2) 第二反应器11的结果为:R116的选择性 $\geq$ 99.2%,且反应产物组成为R116为65.2%、R115为30.6%、R114为3.4%、其他组分为0.8%;

[0060] (3) 物流7中得到的R116的纯度为95.0%。

[0061] 将物流7中得到纯度为95.0%的R116,进入产品后处理系统,通过洗涤、压缩、干燥、精馏后,能够得到纯度高于99.9%的R116产品。

[0062] 实施例5

[0063] 按照与实施例1相同的操作条件进行反应,所不同的是将第一反应器3中的停留时间改为50s。

[0064] 经分析：

[0065] (1) 第一反应器3的结果为：R113a转化率97.5%，且反应产物组成为R116为19.5%、R115为57.8%、R114为19.1%、R113a为2.5%、其他组分为1.1%；

[0066] (2) 第二反应器11的结果为：R116的选择性 $\geq$ 98.7%，且反应产物组成为R116为75.3%、R115为21.5%、R114为1.9%、其他组分为1.3%；

[0067] (3) 物流7中得到的R116的纯度为98.0%。

[0068] 将物流7中得到纯度为98.0%的R116，进入产品后处理系统，通过洗涤、压缩、干燥、精馏后，能够得到纯度高于99.9%的R116产品。

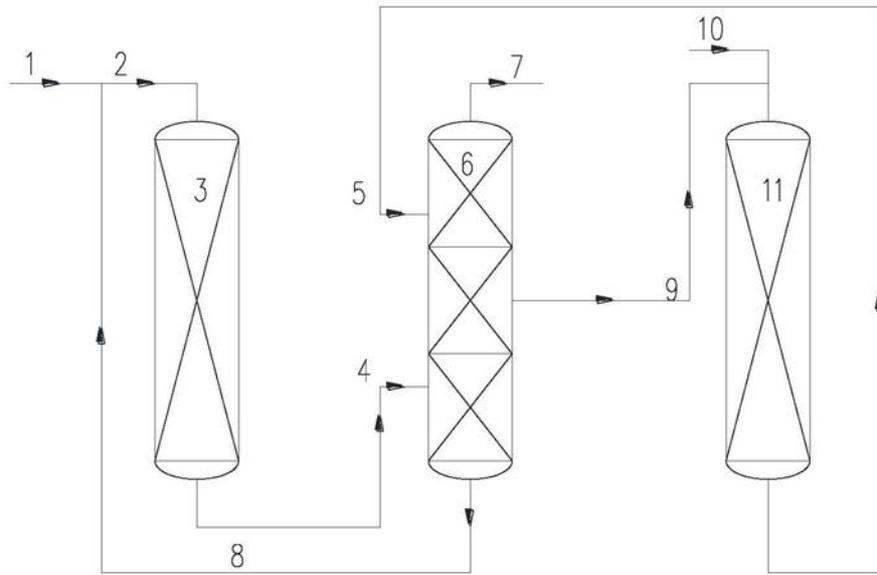


图1