



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113683531 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 23

(21) 申请号 202111029776.2

(22) 申请日 2021.09.03

(71) 申请人 化学与精细化工广东省实验室
地址 515000 广东省汕头市金平区鮀江街道学院路

申请人 北京宇极科技发展有限公司

(72) 发明人 权恒道 张呈平 贾晓卿 刘冬鹏

(74) 专利代理机构 北京兆君联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 11333

代理人 胡敬红

(51) Int. Cl.

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 255/10 (2006.01)

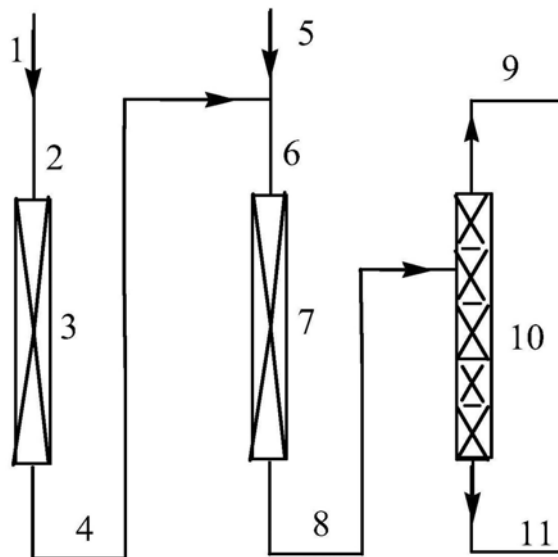
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

热解氟化制备全氟腈的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种热解氟化制备全氟腈的方法,包括以下步骤:(1)在热解反应器中,在有或无填料的条件下,储氟化合物发生热解得到含氟气的产物流,其中,储氟化合物为三氟化氮、四氟化二氮、顺式-二氟化二氮、反式-二氟化二氮、六氟化硫、四氟化碳中的任意一种或数种;(2)将上述热解反应器出来的产物流通入氟化反应器中,在有或无填料的条件下,同时通入含碳-氢键的腈,与来自于热解反应器的产物流中的氟气发生直接氟化反应得到全氟腈,其中,含碳-氢键的腈的碳原子数量为1~10。本发明中原料的转化率高、全氟腈的选择性好;氟气来源于容易获得的储氟化合物,易于储存和运输。



1. 一种制备全氟腈的方法,在有或无填料的条件下,RCN和氟气在氟化反应器内发生气相氟化反应,其反应条件为:反应压力0.1~1.5MPa,RCN和氟气的物质的量之比为1:1~30,反应温度为20~400℃,RCN停留时间30~9000s,其中,R为碳原子数量为1~10的烷基或含氟烷基,所述填料是氟化铝、氟化镁、氟化锌、氟化钙、氟化钡、氟化锶、氟化铟、氟化镓中任意一种或数种;所述氟气通过下述方法制备得到:在有或无填料的条件下,在热解反应器内储氟化合物发生热解,其反应条件为:反应压力0.1~1.5MPa,反应温度为350~1200℃,储氟化合物的停留时间为30~300s;热解反应器出来的产物流包含有氟气、未反应的储氟化合物以及其他副产物,其中,储氟化合物为三氟化氮、四氟化二氮、顺式-二氟化二氮、反式-二氟化二氮、六氟化硫、四氟化碳中的任意一种或数种。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中热解反应器出来的产物流降温后直接通入氟化反应器中参与氟化反应。

3. 根据权利要求2所述的方法,所述RCN为异丁腈、一氟异丁腈、二氟异丁腈、三氟异丁腈、四氟异丁腈、五氟异丁腈、六氟异丁腈、乙腈、一氟乙腈、二氟乙腈、丙腈、一氟丙腈、二氟丙腈、三氟丙腈、四氟丙腈、丁腈、一氟丁腈、二氟丁腈、三氟丁腈、四氟丁腈、五氟丁腈、六氟丁腈中的任意一种或数种。

4. 根据权利要求3所述的方法,所述RCN为异丁腈,所述热解反应的反应条件为:反应压力0.1~1MPa,反应温度为800~1000℃,储氟化合物的停留时间为60~100s。

5. 根据权利要求1所述的方法,所述氟化反应的反应条件为:反应压力0.1~1MPa,RCN和氟气的物质的量之比为1:5~20,反应温度为150~250℃,反应停留时间500~5000s。

6. 根据权利要求1-5任一所述的方法,所述热解反应器或氟化反应器中通入有稀释气体,所述稀释气体是氮气、氦气、氩气、氟化氢中的任意一种或数种,所述稀释气体的量是储氟化合物物质的量的0~10倍。

7. 根据权利要求1所述的方法,所述RCN为异丁腈、一氟异丁腈、二氟异丁腈、三氟异丁腈、四氟异丁腈、五氟异丁腈、六氟异丁腈,制备得到的全氟腈是七氟异丁腈;

或者所述RCN为乙腈、一氟乙腈、二氟乙腈,制备得到的全氟腈是三氟乙腈;

或者所述RCN为丙腈、一氟丙腈、二氟丙腈、三氟丙腈、四氟丙腈,制备得到的全氟腈是五氟丙腈;

或者所述RCN为丁腈、一氟丁腈、二氟丁腈、三氟丁腈、四氟丁腈、五氟丁腈、六氟丁腈,制备得到的全氟腈是七氟正丁腈。

8. 根据权利要求1所述的方法,所述储氟化合物为三氟化氮。

9. 根据权利要求1所述的方法,所述热解反应器、氟化反应器的材质是蒙乃尔合金;所述热解反应器装填有填料,所述氟化反应器不装填填料。

10. 根据权利要求1所述的方法,所述填料的其制备方法如下:将金属的可溶盐溶解于水,然后滴加沉淀剂,所述沉淀剂为氨水或尿素中的任意一种,直至pH值为7-9,然后陈化10-24小时,过滤、洗涤,在50~120℃干燥10-24小时,得到固体,粉碎、压制成型,得到填料前驱体,所得填料前驱体,在氮气氛围下于300℃~500℃进行焙烧10~24小时;于200℃~400℃,在摩尔比为1:2的氟化氢与氮气组成的混合气体活化10~24小时,制得填料;其中,金属的可溶盐为锌、镁、钙、钡、锶、铝、铟、镓的硝酸盐、氯化盐或醋酸盐任意一种或数种。

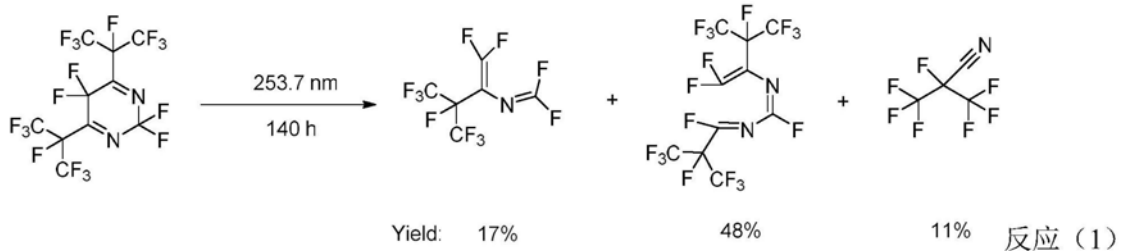
热解氟化制备全氟腈的方法

技术领域

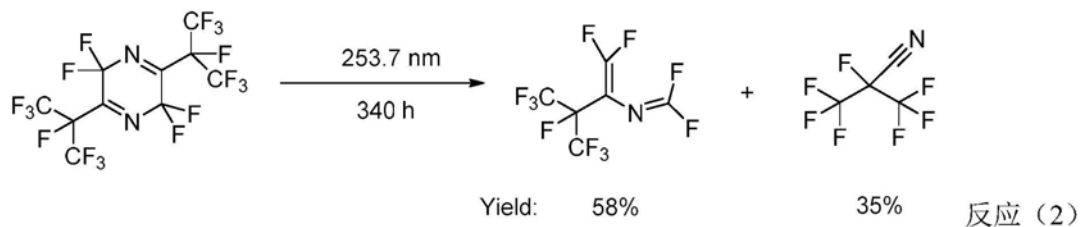
[0001] 本发明涉及一种热解氟化制备全氟腈的方法,尤其涉及一种含碳-氢键的腈,在储氟化合物热解提供活性氟的条件下,发生直接氟化,得到对应的全氟腈的方法。

背景技术

[0002] 在众多合成七氟异丁腈的合成路线中,含氮芳杂环在高温下或紫外线照射下的热解合成七氟异丁腈是报道较多的技术路线。文献“Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1:Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999),1981, p.3289-3291”报道了二嗪类化合物在紫外线照射下发生热解,得到七氟异丁腈,方程式见反应(1)和反应(2)。文献“Journal of the Chemical Society,Perkin Transactions 1:Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999),1980,p.2254-2257”报道了三嗪类化合物在高温条件下发生热解,得到七氟异丁腈,方程式见反应(3)。文献“Journal of the Chemical Society,Chemical Communications,1989,#21,p.1657-1658”也报道了三嗪类化合物在高温条件下下发生热解,得到七氟异丁腈,方程式见反应(4)。文献“Journal of the Chemical Society,Chemical Communications,1987,p.1699-1700”和文献“Journal of the Chemical Society,Perkin Transactions 1:Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999),1990,#4,p.975-981”报道了含氮多环化合物在高温条件下热解,得到七氟异丁腈,方程式见反应(5)。美国专利US2020/102265报道了在氮气或氩气保护下,2,4,6-三(全氟异丙基)-1,3,5-三嗪在Pt/C催化剂作用下,温度550℃,接触时间20-60s,发生热分解,得到七氟异丁腈,收率为97.1%,方程式见反应(6)。



[0003]



以及其他副产物,其中,储氟化合物为三氟化氮、四氟化二氮、顺式-二氟化二氮、反式-二氟化二氮、六氟化硫、四氟化碳中的任意一种或数种。

[0010] 其中热解反应器出来的产物流降温后直接通入氟化反应器中参与氟化反应。

[0011] 所述RCN为异丁腈、一氟异丁腈、二氟异丁腈、三氟异丁腈、四氟异丁腈、五氟异丁腈、六氟异丁腈、乙腈、一氟乙腈、二氟乙腈、丙腈、一氟丙腈、二氟丙腈、三氟丙腈、四氟丙腈、丁腈、一氟丁腈、二氟丁腈、三氟丁腈、四氟丁腈、五氟丁腈、六氟丁腈中的任意一种或数种。

[0012] 所述RCN为异丁腈,所述热解反应的反应条件为:反应压力0.1~1MPa,反应温度为800~1000℃,储氟化合物的停留时间为60~100s;

[0013] 所述氟化反应的反应条件为:反应压力0.1~1MPa,RCN和氟气的物质的量之比为1:5~20,反应温度为150~250℃,反应停留时间500~5000s。

[0014] 所述热解反应器或氟化反应器中通入有稀释气体,所述稀释气体是氮气、氦气、氩气、氟化氢中的任意一种或数种,所述稀释气体的量是储氟化合物物质的量的0~10倍。

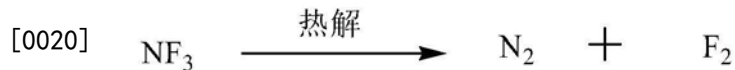
[0015] 所述RCN为异丁腈、一氟异丁腈、二氟异丁腈、三氟异丁腈、四氟异丁腈、五氟异丁腈、六氟异丁腈,制备得到的全氟腈是七氟异丁腈;

[0016] 或者所述RCN为乙腈、一氟乙腈、二氟乙腈,制备得到的全氟腈是三氟乙腈;

[0017] 或者所述RCN为丙腈、一氟丙腈、二氟丙腈、三氟丙腈、四氟丙腈,制备得到的全氟腈是五氟丙腈;

[0018] 或者所述RCN为丁腈、一氟丁腈、二氟丁腈、三氟丁腈、四氟丁腈、五氟丁腈、六氟丁腈,制备得到的全氟腈是七氟正丁腈。

[0019] 所述储氟化合物为三氟化氮,其热解反应式为:



[0021] 所述热解反应器、氟化反应器的材质是蒙乃尔合金;其中所述热解反应器装填有填料,所述氟化反应器不装填填料。

[0022] 所述填料的其制备方法如下:将金属的可溶盐溶解于水,然后滴加沉淀剂,所述沉淀剂为氨水或尿素中的任意一种,直至pH值为7-9,然后陈化10-24小时,过滤、洗涤,在50~120℃干燥10-24小时,得到固体,粉碎、压制成型,得到填料前驱体,所得填料前驱体,在氮气氛围下于300℃~500℃进行焙烧10~24小时;于200℃~400℃,在摩尔比为1:2的氟化氢与氮气组成的混合气体活化10~24小时,制得填料;其中,金属的可溶盐为锌、镁、钙、钡、锶、铝、铟、镓的硝酸盐、氯化盐或醋酸盐任意一种或数种。

[0023] 本发明采用RCN与氟气发生氟化得到全氟腈,氟气的提供采用储氟化合物裂解而得到,在本发明中,裂解的产物流主要包括氟气、氮气和未反应的三氟化氮,不需要分离可直接一起通入氟化反应器中与RCN反应,产物流中的氮气和储氟化合物对RCN的氟化不但不起消极作用,反而具有很好的传热作用,可以将强放热的氟化反应产生的反应热及时带出反应体系,在反应温度、RCN的停留时间、氟气与RCN的物料比相同的前提下,显著提升了目标产物全氟腈的选择性和收率(见实施例1和对比实施例1)。另外,还可以通入氮气、氦气、氩气、氟化氢中的任意一种作为储氟化合物的稀释气体,稀释气体与储氟化合物的物质的量之比为0~10:1,尽管通入稀释气体的后果是降低了储氟化合物热解产生F₂的收率,但是

在RCN氟化阶段,可以进一步提升全氟腈的选择性(见实施例14和实施例1)。

[0024] 本发明的方法属于气相独立循环连续工艺方法。由于原料和反应产物的沸点差异很大,一般可以采用蒸馏塔蒸馏的方式将原料和产物进行有效分离,将未反应的原料(包括RCN原料、三氟化氮和氟气)以及氟化不完全的氢氟化中间体循环至反应器继续参与反应,而产品全氟腈、副产品氟化氢则采出体系,稀释用的稀释气体则通过纯化可继续用作稀释气体。三氟乙腈的沸点为 -64°C (760mmHg);五氟丙腈的沸点为 -35°C (760mmHg);七氟异丁腈的沸点为 -3.9°C (760mmHg);七氟正丁腈的沸点为 $2-5^{\circ}\text{C}$ (760mmHg);氟化氢的沸点为 -19.5°C (760mmHg);氟气的沸点是 -188.1°C (760mmHg);三氟化氮的沸点是 -129.1°C (760mmHg);顺式-二氟化二氮的沸点是 -105.7°C (760mmHg);反式-二氟化二氮的沸点是 -111.4°C (760mmHg);四氟化二氮的沸点是 -73°C (760mmHg);氮气的沸点是 -195.8°C (760mmHg);异丁腈的沸点为 105°C (760mmHg);丁腈的沸点为 117°C (760mmHg);丙腈的沸点为 97°C (760mmHg);乙腈的沸点为 82°C (760mmHg)等等,未氟化完全的副产物一般大于其对应全氟腈的沸点。因此,通过精馏方式可以纯化得到高纯度的全氟腈。

[0025] 本发明中热解反应和氟化反应的反应条件所述的停留时间,分为两类情形:(1)当反应器中装填有填料时,停留时间是填料的体积与该原料折合为标准状况下对应气体流速的商;(2)当反应器中没有装填料时,停留时间是反应器的体积与该原料折合为标准状况下对应气体流速的商。

[0026] 本发明用于反应的反应器是蒙乃尔材质的反应器,其类型不是关键,可以使用管式反应器。另外,绝热反应器或等温反应器亦可用。

[0027] 本发明的优点:

[0028] (1) 本发明的原料易得,且价格低廉;

[0029] (2) 本发明中原料的转化率高、全氟腈的选择性好;

[0030] (3) 本发明中的氟气来源于容易获得的储氟化合物,易于储存和运输;

[0031] (4) 本发明可实现零污染生产全氟腈,反应通过循环系统,可以使物料反应完全,从而实现零污染生产。

附图说明

[0032] 下面结合附图说明对本发明做进一步详细说明。

[0033] 图1表示七氟异丁腈的制备工艺流程图。

[0034] 在图1中的标号意义如下。管线:1、2、4、5、6、8、9和11;热解反应器:3;氟化反应器:7;第一蒸馏塔:10。

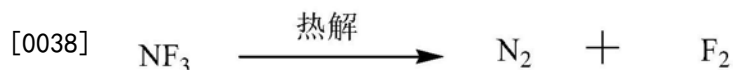
具体实施方式

[0035] 参照图1对本发明进一步详细说明,但并不限制本发明。新鲜的三氟化氮通过管线1和管线2进入装有或无填料的热解反应器3中进行热解反应,产物流含有氟气、氮气和少量未反应的三氟化氮,经管线4和异丁腈经管线5,一起经管线6进入氟化反应器7进行氟化反应,通过控制氟气和异丁腈的物质的量之比小于7:1,以及控制异丁腈的停留时间大于720s,从而确保氟气反应完毕,产物流中含有三氟化氮、氮气、氟化氢、七氟异丁腈、部分氟化的异丁腈以及未反应的异丁腈,该产物流经管线8进入第一蒸馏塔10进行分离,塔顶是三

氟化氮和氮气的混合物,塔釜是氟化氢、七氟异丁腈、部分氟化的异丁腈以及未反应的异丁腈。第一蒸馏塔10的塔顶组分进行后续的分离,其中氮气可以直接排空,三氟化氮可以循环至热解反应器3中继续反应。第一蒸馏塔10的塔釜组分继续进行后续的分离得到三组组分,其中组分一是异丁腈和部分氟化的异丁腈,可以继续循环至氟化反应器继续反应;组分二是氟化氢,可采出作为副产品进行销售;组分三是七氟异丁腈,通过除酸、脱水、精馏可得到满足使用要求的七氟异丁腈产品。

[0036] 储氟化合物热解反应生成 F_2 的收率测试方法:在热解反应中,假定在时间 t min内通入反应器的储氟化合物的物质的量为 n mol,储氟化合物分子式中含氟原子数为 m 个,热解产生的物料流在时间 t min内连续通入装有一定体积水的水洗瓶,吸收物料流中的 F_2 ,然后用 1mol/L 的KOH溶液进行滴定水洗瓶中的水溶液至pH值为7,得到溶液M,测试溶液M的体积为 V L,采用氟离子选择电极法测定溶液M中的氟离子浓度,为 C mol/L,则储氟化合物热解反应生成 F_2 的收率为:(时间 t 内实际生成 F_2 的物质的量)/(时间 t 内理论生成 F_2 的物质的量) $\times 100\% = (C*V) / (n*m) * 100\%$ 。

[0037] 所述储氟化合物为三氟化氮,其热解反应式为:



[0039] 氟化反应产物的气相色谱分析方法:(1)分析仪器:岛津GC-2010,色谱柱型号为InterCap1(内径 0.25mm ,长度 60m ,厂商:J&W Scientific Inc.);(2)气相色谱分析方法:反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,高纯氮气和氟化氢用作载气,检测器温度 240°C ,汽化室温度 150°C ,柱初温 40°C ,保持10分钟, $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 240°C ,保持10分钟。

[0040] 填料的制备:将金属的可溶盐溶解于水,然后滴加沉淀剂,沉淀剂可为氨水或尿素中的任意一种,直至pH值为7-9,然后陈化10-24小时,过滤、洗涤,在 $50\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥10-24小时,得到固体,粉碎、压制成型,得到填料前驱体,其中,金属的可溶盐为镁、钙、钡、锶、铝、铟、镓的硝酸盐、氯化盐或醋酸盐任意一种或数种;所得填料前驱体,在氮气氛围下于 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 进行焙烧10~24小时;于 $200^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$,在摩尔比为1:2的氟化氢与氮气组成的混合气体活化10~24小时,制得填料。按照上述方法可以制备氟化铝、氟化镁、氟化锌、氟化钙、氟化钡、氟化锶、氟化铟、氟化镓中任意一种或数种组成的填料。

[0041] 实施例1

[0042] 在内径 $1/2$ 英寸、体积 30mL 的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的 30mL 氟化钙,反应器升温至 800°C ,通入三氟化氮进行热解反应,控制三氟化氮的停留时间为72秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析, F_2 的收率为 99.6% ;然后在内径 $1/2$ 英寸、体积 30mL 的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈和热解反应的产物流,控制异丁腈与 F_2 的摩尔比为1:14.9,反应温度 150°C ,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为 99.4% ,七氟异丁腈的选择性为 97.5% 。

[0043] 实施例2

[0044] 在内径 $1/2$ 英寸、体积 30mL 的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填

上述制备的30mL氟化镁,反应器升温至400℃,通入三氟化氮进行热解反应,控制三氟化氮的停留时间为72秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析,F₂的收率为35.4%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈,控制异丁腈与F₂的摩尔比为1:5.3,反应温度150℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为56.5%,七氟异丁腈的选择性为21.4%,1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-丙腈的选择性为43.1%。

[0045] 实施例3

[0046] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的30mL氟化铝,反应器升温至750℃,通入三氟化氮进行热解反应,控制三氟化氮的停留时间为72秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析,F₂的收率为82.7%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈,控制异丁腈与F₂的摩尔比为1:12.4,反应温度150℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为79.4%,七氟异丁腈的选择性为70.2%。

[0047] 实施例4

[0048] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的30mL氟化锌,反应器升温至850℃,通入三氟化氮进行热解反应,控制三氟化氮的停留时间为72秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析,F₂的收率为100%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈,控制异丁腈与F₂的摩尔比为1:15,反应温度150℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为99.7%,七氟异丁腈的选择性为88.0%。

[0049] 实施例5

[0050] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的30mL氟化钡,反应器升温至800℃,通入三氟化氮进行热解反应,控制三氟化氮的停留时间为72秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析,F₂的收率为98.1%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈,控制异丁腈与F₂的摩尔比为1:14.7,反应温度200℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为99.5%,七氟异丁腈的选择性为96.3%。

[0051] 实施例6

[0052] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的30mL氟化锶,反应器升温至800℃,通入三氟化氮进行热解反应,控制三氟化氮的停留时间为72秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析,F₂的收率为99.3%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管

式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈,控制异丁腈与 F_2 的摩尔比为1:14.9,反应温度250℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为99.7%,七氟异丁腈的选择性为95.0%。

[0053] 实施例7

[0054] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的30mL氟化铟,反应器升温至800℃,通入三氟化氮进行热解反应,控制三氟化氮的停留时间为36秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析, F_2 的收率为98.4%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈,控制异丁腈与 F_2 的摩尔比为1:14.76,反应温度150℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为83.8%,七氟异丁腈的选择性为93.6%。

[0055] 实施例8

[0056] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的30mL氟化镓,反应器升温至800℃,通入三氟化氮进行热解反应,控制三氟化氮的停留时间为90秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析, F_2 的收率为99.2%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈,控制异丁腈与 F_2 的摩尔比为1:14.9,反应温度150℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为87.0%,七氟异丁腈的选择性为92.8%。

[0057] 实施例9

[0058] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的30mL氟化钙,反应器升温至800℃,通入三氟化氮进行热解反应,控制三氟化氮的停留时间为120秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析, F_2 的收率为98.1%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈,控制异丁腈与 F_2 的摩尔比为1:14.7,反应温度150℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为71.5%,七氟异丁腈的选择性为89.2%。

[0059] 实施例10

[0060] 内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器,反应器升温至800℃,通入三氟化氮进行热解反应,控制三氟化氮的停留时间为72秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析, F_2 的收率为17.8%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈,控制异丁腈与 F_2 的摩尔比为1:2.7,反应温度150℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为14.3%,七氟异丁腈的选择性为93.0%。

[0061] 实施例11

[0062] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的30mL氟化钙,反应器升温至800℃,通入四氟化二氮进行热解反应,控制四氟化二氮的停留时间为72秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析,F₂的收率为99.8%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中装填有上述制备的30mL氟化钙,通入异丁腈和热解反应的产物流,控制异丁腈与F₂的摩尔比为1:20,反应温度150℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为99.5%,七氟异丁腈的选择性为94.8%。

[0063] 实施例12

[0064] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的30mL氟化钙,反应器升温至800℃,通入六氟化硫进行热解反应,控制六氟化硫的停留时间为72秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析,F₂的收率为48.6%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈和热解反应的产物流,控制异丁腈与F₂的摩尔比为1:14.6,反应温度150℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为43.7%,七氟异丁腈的选择性为86.2%。

[0065] 实施例13

[0066] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的30mL氟化钙,反应器升温至1200℃,通入四氟甲烷进行热解反应,控制四氟甲烷的停留时间为72秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析,F₂的收率为82.4%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈和热解反应的产物流,控制异丁腈与F₂的摩尔比为1:16.5,反应温度150℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为78.2%,七氟异丁腈的选择性为93.4%。

[0067] 实施例14

[0068] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为热解反应器中装填上述制备的30mL氟化钙,反应器升温至800℃,通入氮气稀释的三氟化氮进行热解反应,其中氮气与三氟化氮的物质的量之比为10:1,控制三氟化氮的停留时间为72秒,反应压力为常压,该热解反应的产物流不经过任何分离,通过快速冷却至室温,通过分析,F₂的收率为86.7%;然后在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入异丁腈和热解反应的产物流,控制异丁腈与F₂的摩尔比为1:13,反应温度150℃,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为95.2%,七氟异丁腈的选择性为99.4%。

[0069] 对比实施例1

[0070] 在内径1/2英寸、体积30mL的蒙乃尔合金制的管式反应器作为氟化反应器中通入

异丁腈和 F_2 ,控制异丁腈与 F_2 的摩尔比为1:14.9,反应温度 $150^{\circ}C$,异丁腈的停留时间720s,反应压力为常压,反应20h后,反应产物经水洗、碱洗,分离得到有机物,经干燥除水后,用气相色谱分析有机物的组成,异丁腈的转化率为100%,七氟异丁腈的选择性为62.6%。

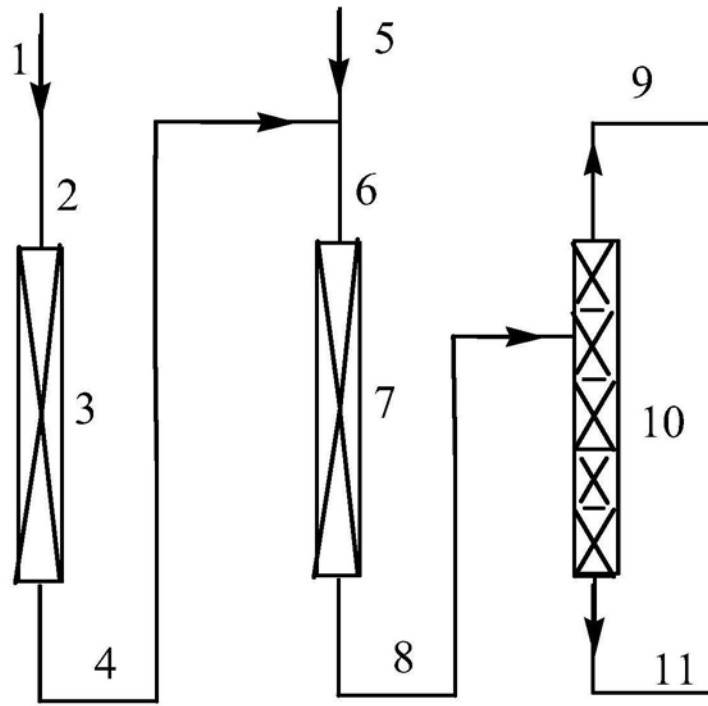


图1