



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103130608 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201310040469. 3

段、附图 1.

(22) 申请日 2013. 01. 30

SU 374268 A1, 1973. 06. 04, 说明书实施例

(73) 专利权人 巨化集团技术中心

1.

地址 324004 浙江省衢州市柯城区巨化集团
技术中心

审查员 彭英桂

(72) 发明人 张万宏 叶立峰 周强 王彤

(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 21/18(2006. 01)

C07C 17/363(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1240192 A, 2000. 01. 05, 说明书实施例、
附图 1.

CN 202569630 U, 2012. 12. 05, 说明书第 3-8

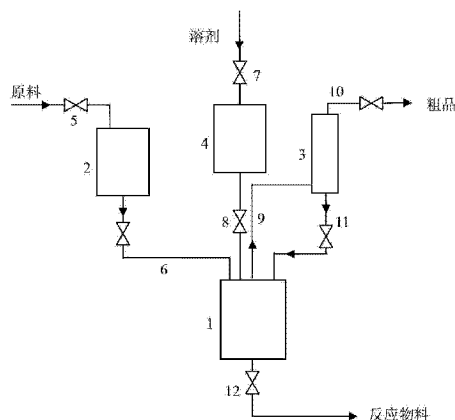
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备三氟乙烯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备三氟乙烯的装置,包括脱羧反应器、熔融釜、冷凝器及溶剂槽,熔融釜、溶剂槽分别通过熔融釜下料管和溶剂槽下料管与脱羧反应器顶部相连,脱羧反应器通过脱羧反应器气相管与冷凝器下部相连,冷凝器底部通过冷凝器下液管与脱羧反应器顶部连接;本发明还公开了通过上述装置制备三氟乙烯的方法,通过本发明的装置制备三氟乙烯,可以有效控制脱羧反应速度,实现了 2, 2, 3, 3- 四氟丙酸钠脱羧的连续化,提高了生产效率;操作简单,反应系统处于隔离空气的状态,提高了工艺的安全性;收率高,选择性好,收率最高可达 91. 46%,三氟乙烯选择性最高为 90%。



1. 一种制备三氟乙烯的方法,使用下述的装置,该装置包括脱羧反应器、熔融釜、冷凝器及溶剂槽,所述熔融釜、溶剂槽分别通过熔融釜下料管和溶剂槽下料管与所述脱羧反应器顶部相连,所述脱羧反应器通过脱羧反应器气相管与所述冷凝器下部相连,所述冷凝器底部通过冷凝器下液管与所述脱羧反应器顶部连接,所述熔融釜和溶剂槽顶部设置有进料管,所述冷凝器顶部设置有出料管,所述脱羧反应器底部设置有出料管,其特征在于具体制备步骤如下:

将反应系统进行氮气置换除氧,待反应系统氧含量小于 20ppm 后,通过溶剂槽进料管向溶剂槽中加入溶剂环丁砜,并通过溶剂槽下料管向 20L 脱羧反应器中加入溶剂环丁砜 8kg,通过熔融釜进料管向熔融釜中加入 2,2,3,3- 四氟丙酸钠 24kg,并将釜温升到 140℃使其熔融;然后在冷凝器夹套通入冷却水;将脱羧反应器温度升到 230℃后,将熔融 2,2,3,3- 四氟丙酸钠通过熔融釜下料管以 3.5kg/h 的速度滴加到脱羧反应器中开始反应,反应生成的气态产物和气化的溶剂环丁砜通过脱羧反应器气相管进入冷凝器中,溶剂环丁砜经冷却后,再通过冷凝器下液管回到脱羧反应器,生成的产物由冷凝器出料管收集,即得到三氟乙烯粗品;滴加 2,2,3,3- 四氟丙酸钠 12kg 后,获得三氟乙烯粗品 5.36kg,将三氟乙烯粗品经过碱液吸收除掉二氧化碳,再经干燥、压缩、精馏即得到三氟乙烯纯品,纯度 99.97%,选择性 87.17%,收率 91.46%;反应结束后,将脱羧反应器中残留的反应物料经脱羧反应器出料管趁热排出,回收处理后循环利用。

一种制备三氟乙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备三氟乙烯的装置,特别涉及一种由 2,2,3,3- 四氟丙酸钠脱羧制备三氟乙烯的装置。

背景技术

[0002] 三氟乙烯是一种重要的含氟中间体,三氟乙烯与乙醇缩聚可制得环保型清洗剂氟氢醚;三氟乙烯与溴加成,然后再脱溴化氢就可得到三氟溴乙烯,三氟溴乙烯是制造氟溴油的原料。三氟乙烯也是一种重要的高分子单体,用其合成的含氟树脂具有独特的电性能,在电子、军事、医疗等行业具有广泛的应用价值,三氟乙烯还可以作为合成生物活性组分的中间体。三氟乙烯高度易燃,容易自聚,与空气会形成爆炸性混合气体,难以运输和长期储存。目前国内三氟乙烯的研究成果仅以专利的形式体现,还没有成熟的生产技术。

[0003] 三氟乙烯的制备方法主要有以下几种:

[0004] US5053377、JP2178238 等专利公开了在含 Pd 和 Au 等金属复合催化剂下,将 1,1,2- 三氟-2,2,1- 三氯乙烷催化脱氯氢解制取三氟乙烯,该路线主要用来生产三氟氯乙烯,三氟乙烯的选择性较差,分离和纯化困难,难得到高品质的三氟乙烯。

[0005] JP62252736、US5089454 等专利公开了在以氧化镁或活性碳等为载体的含 Pd 或 Pt 催化剂下,通过催化氢解三氟氯乙烯制备三氟乙烯,该路线需要搭建专门的合成和分离装置,催化剂和设备投资巨大,生产成本低。

[0006] 另外,US5856593A、FR2710054、FR2729136 等专利公开了从 1,1,1,2- 四氟乙烷路线出发制备三氟乙烯的方法,主要采用 AlF_3 路易斯酸催化剂,氮气作稀释剂,反应需要较高的温度,在 $600^{\circ}C$ 时,1,1,1,2- 四氟乙烷的转化率仅有 34%,而且催化剂活性不高,产品分离和提纯困难。

[0007] CN102372593A、CN101851146A 等中国专利公开了氟溴烷烃用锌脱卤剂液相脱溴制备三氟乙烯的方法,该路线三氟乙烯收率低,原料成本高,三废量大。

[0008] SU374268A1 报道了一种脱羧裂解合成三氟乙烯的方法。在路易斯酸存在下,2,2,3,3- 四氟丙酸的钾盐在 $320^{\circ}C$ 条件下脱羧裂解,裂解在直径 30mm,长度 250mm 的立式玻璃反应器内进行,加热炉加热,反应 0.5 ~ 1 小时终止,得到三氟乙烯粗品。该方法操作简单,设备投资较小,但由于反应为间歇投料反应,反应速度难控制,降低了工艺的安全性,反应后生成的固体物质堵在管内,移除困难,劳动强度大,因此较难工业化;且产品收率低,最高收率只有 75%。

发明内容

[0009] 本发明克服了现有技术的缺陷,提供了一种生产效率高、操作简单、安全可靠、易于工业化的制备三氟乙烯的装置及方法。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明是通过以下技术方案实现的:一种制备三氟乙烯的装置,包括脱羧反应器、熔融釜、冷凝器及溶剂槽,所述熔融釜、溶剂槽分别通过熔融釜下

料管和溶剂槽下料管与所述脱羧反应器顶部相连,所述脱羧反应器通过脱羧反应器气相管与所述冷凝器下部相连,所述冷凝器底部通过冷凝器下液管与所述脱羧反应器顶部连接。

[0011] 进一步的:

[0012] 所述熔融釜和溶剂槽顶部设置有进料管。

[0013] 所述冷凝器顶部设置有出料管。

[0014] 所述脱羧反应器底部设置有出料管。

[0015] 本发明还提供一种通过上述装置制备三氟乙烯的方法,包括以下步骤:

[0016] (1) 将反应系统进行氮气置换除氧,待反应系统氧含量小于 20ppm 后,通过溶剂槽进料管向溶剂槽中加入溶剂,并按工艺要求通过溶剂槽下料管向脱羧反应器中一次性加入所需的溶剂;

[0017] (2) 通过熔融釜进料管向熔融釜中加入 2, 2, 3, 3- 四氟丙酸钠,并将熔融釜温度升到 140 ~ 180℃使 2, 2, 3, 3- 四氟丙酸钠熔融;

[0018] (3) 将脱羧反应器温度升到 220 ~ 280℃后,将熔融 2, 2, 3, 3- 四氟丙酸钠通过熔融釜下料管滴加到脱羧反应器中开始反应,生成的产物由冷凝器出料管收集,即得到三氟乙烯粗品,其中每小时加入脱羧反应器的 2, 2, 3, 3- 四氟丙酸钠与步骤 (1) 中加入脱羧反应器的溶剂的质量比为 1 : 2 ~ 4。

[0019] 所述的溶剂为环丁砜或耐高温硅油。

[0020] 本发明中,按工艺要求通过溶剂槽下料管向脱羧反应器中一次性加入所需的溶剂;熔融 2, 2, 3, 3- 四氟丙酸钠通过熔融釜下料管加入到脱羧反应器中,整个操作在封闭隔离空气的状态下进行,且缩短了反应加热时间,保证了反应的安全性和连续性。考虑到操作的安全性,优选将熔融 2, 2, 3, 3- 四氟丙酸钠通过熔融釜下料管滴加到脱羧反应器中,2, 2, 3, 3- 四氟丙酸钠的滴加速度可根据系统压力上升的情况进行调节,保证脱羧反应速度在安全可控的范围内。脱羧反应有氟化钠固体生成,会与溶剂形成稠状物,反应结束后,将脱羧反应器中残留的反应物料经脱羧反应器出料管趁热排出。

[0021] 通过本发明的装置制备的三氟乙烯粗品纯度在 85%以上,经常规方法的分离提纯后即可得到纯度 99.9%以上的三氟乙烯产品,如将三氟乙烯粗品经过碱液吸收除掉二氧化碳,再经干燥、压缩、精馏即得到三氟乙烯纯品。

[0022] 每小时加入脱羧反应器的 2, 2, 3, 3- 四氟丙酸钠与步骤 (1) 中加入脱羧反应器的溶剂的质量比对反应的传质和传热有影响,质量比太大,溶剂少,生成固体较多,影响传热效果,反应不完全,原料转化率下降;太小,单釜产率较低,因此,每小时加入脱羧反应器的 2, 2, 3, 3- 四氟丙酸钠与步骤 (1) 中加入脱羧反应器的溶剂的质量比为 1 : 2 ~ 4。

[0023] 脱羧反应器温度对产品选择性有较大影响,温度太高杂质含量增大,产品选择性下降;太低,反应速度太慢,因此,本发明中脱羧反应器温度控制在 220 ~ 280℃,优选 230 ~ 260℃。

[0024] 本发明与现有技术相比,具有以下优点:

[0025] 1、通过本发明的装置制备三氟乙烯,可以有效控制脱羧反应速度,实现了 2, 2, 3, 3- 四氟丙酸钠脱羧的连续化,提高了生产效率;

[0026] 2、操作简单,反应系统处于隔离空气的状态,提高了工艺的安全性;

[0027] 3、收率高,选择性好,收率最高可达 91.46%,三氟乙烯选择性最高为 90%。

附图说明

[0028] 图 1 是本发明的装置示意图。

[0029] 如图所示:1 为脱羧反应器,2 为熔融釜,3 为冷凝器,4 为溶剂槽,5 为熔融釜进料管,6 为熔融釜下料管,7 为溶剂槽进料管,8 为溶剂槽下料管,9 为脱羧反应器气相管,10 为冷凝器出料管,11 为冷凝器下液管,12 为脱羧反应器出料管

具体实施方式

[0030] 以下结合附图和实施例对本发明作进一步详细描述,但本发明并不限于所述的实施例。

[0031] 如图 1 所示,本发明的制备三氟乙烯的装置,包括脱羧反应器 1、熔融釜 2、冷凝器 3 及溶剂槽 4,所述熔融釜 2、溶剂槽 4 分别通过熔融釜下料管 6 和溶剂槽下料管 8 与所述脱羧反应器 1 顶部相连,所述脱羧反应器 1 通过脱羧反应器气相管 9 与所述冷凝器 3 下部相连,所述冷凝器 3 底部通过冷凝器下液管 11 与所述脱羧反应器 1 顶部连接。所述熔融釜 2 顶部设置有熔融釜进料管 5,溶剂槽 4 顶部设置有溶剂槽进料管 7。所述冷凝器顶部设置有冷凝器出料管 10。所述脱羧反应器底部设置有脱羧反应器出料管 12。

[0032] 实施例 1

[0033] 将反应系统进行氮气置换除氧,待反应系统氧含量小于 20ppm 后,通过溶剂槽进料管 7 向溶剂槽 4 中加入溶剂环丁砜,并通过溶剂槽下料管 8 向 2L 脱羧反应器 1 中加入溶剂环丁砜 800g,通过熔融釜进料管 5 向熔融釜 2 中加入 2,2,3,3-四氟丙酸钠 3200g,并将釜温升到 140℃使其熔融;然后在冷凝器 3 夹套通入冷却水;将脱羧反应器 1 温度升到 220℃后,将熔融 2,2,3,3-四氟丙酸钠通过熔融釜下料管 6 以 200g/h 的速度滴加到脱羧反应器 1 中开始反应,反应生成的气态产物和气化的溶剂环丁砜通过脱羧反应器气相管 9 进入冷凝器 3 中,溶剂环丁砜经冷却后,再通过冷凝器下液管 11 回到脱羧反应器 1,生成的产物由冷凝器出料管 10 收集,即得到三氟乙烯粗品。滴加 2,2,3,3-四氟丙酸钠 800g 后,获得三氟乙烯粗品 313.83g,将三氟乙烯粗品经过碱液吸收除掉二氧化碳,再经干燥、压缩、精馏即得到三氟乙烯纯品,纯度 99.94%,选择性 85.13%,收率 80.37%。反应结束后,将脱羧反应器 1 中残留的反应物料经脱羧反应器出料管 12 趁热排出,回收处理后循环利用。

[0034] 实施例 2

[0035] 将反应系统进行氮气置换除氧,待反应系统氧含量小于 20ppm 后,通过溶剂槽进料管 7 向溶剂槽 4 中加入溶剂耐高温硅油,并通过溶剂槽下料管 8 向 2L 脱羧反应器 1 中加入溶剂耐高温硅油 800g,通过熔融釜进料管 5 向熔融釜 2 中加入 2,2,3,3-四氟丙酸钠 3200g,并将釜温升到 180℃使其熔融;然后在冷凝器 3 夹套通入冷却水;将脱羧反应器 1 温度升到 280℃后,将熔融 2,2,3,3-四氟丙酸钠通过熔融釜下料管 6 以 250g/h 的速度滴加到脱羧反应器 1 中开始反应,反应生成的气态产物和气化的溶剂耐高温硅油通过脱羧反应器气相管 9 进入冷凝器 3 中,溶剂耐高温硅油经冷却后,再通过冷凝器下液管 11 回到脱羧反应器 1,生成的产物由冷凝器出料管 10 收集,即得到三氟乙烯粗品。滴加 2,2,3,3-四氟丙酸钠 800g 后,获得三氟乙烯粗品 309.41g,将三氟乙烯粗品经过碱液吸收除掉二氧化碳,再经干燥、压缩、精馏即得到三氟乙烯纯品,纯度 99.93%,选择性 82.50%,收率 79.24%。反

应结束后,将脱羧反应器 1 中残留的反应物料经脱羧反应器出料管 12 趁热排出,回收处理后循环利用。

[0036] 实施例 3

[0037] 将反应系统进行氮气置换除氧,待反应系统氧含量小于 20ppm 后,通过溶剂槽进料管 7 向溶剂槽 4 中加入溶剂环丁砜,并通过溶剂槽下料管 8 向 20L 脱羧反应器 1 中加入溶剂环丁砜 8kg,通过熔融釜进料管 5 向熔融釜 2 中加入 2,2,3,3-四氟丙酸钠 24kg,并将釜温升到 160℃使其熔融;然后在冷凝器 3 夹套通入冷却水;将脱羧反应器 1 温度升到 220℃后,将熔融 2,2,3,3-四氟丙酸钠通过熔融釜下料管 6 以 3kg/h 的速度滴加到脱羧反应器 1 中开始反应,反应生成的气态产物和气化的溶剂环丁砜通过脱羧反应器气相管 9 进入冷凝器 3 中,溶剂环丁砜经冷却后,再通过冷凝器下液管 11 回到脱羧反应器 1,生成的产物由冷凝器出料管 10 收集,即得到三氟乙烯粗品。滴加 2,2,3,3-四氟丙酸钠 8kg 后,获得三氟乙烯粗品 3.28kg,将三氟乙烯粗品经过碱液吸收除掉二氧化碳,再经干燥、压缩、精馏即得到三氟乙烯纯品,纯度 99.95%,选择性 90%,收率 83.89%。反应结束后,将脱羧反应器 1 中残留的反应物料经脱羧反应器出料管 12 趁热排出,回收处理后循环利用。

[0038] 实施例 4

[0039] 将反应系统进行氮气置换除氧,待反应系统氧含量小于 20ppm 后,通过溶剂槽进料管 7 向溶剂槽 4 中加入溶剂环丁砜,并通过溶剂槽下料管 8 向 20L 脱羧反应器 1 中加入溶剂环丁砜 8kg,通过熔融釜进料管 5 向熔融釜 2 中加入 2,2,3,3-四氟丙酸钠 24kg,并将釜温升到 140℃使其熔融;然后在冷凝器 3 夹套通入冷却水;将脱羧反应器 1 温度升到 230℃后,将熔融 2,2,3,3-四氟丙酸钠通过熔融釜下料管 6 以 3.5kg/h 的速度滴加到脱羧反应器 1 中开始反应,反应生成的气态产物和气化的溶剂环丁砜通过脱羧反应器气相管 9 进入冷凝器 3 中,溶剂环丁砜经冷却后,再通过冷凝器下液管 11 回到脱羧反应器 1,生成的产物由冷凝器出料管 10 收集,即得到三氟乙烯粗品。滴加 2,2,3,3-四氟丙酸钠 12kg 后,获得三氟乙烯粗品 5.36kg,将三氟乙烯粗品经过碱液吸收除掉二氧化碳,再经干燥、压缩、精馏即得到三氟乙烯纯品,纯度 99.97%,选择性 87.17%,收率 91.46%。反应结束后,将脱羧反应器 1 中残留的反应物料经脱羧反应器出料管 12 趁热排出,回收处理后循环利用。

[0040] 实施例 5

[0041] 将反应系统进行氮气置换除氧,待反应系统氧含量小于 20ppm 后,通过溶剂槽进料管 7 向溶剂槽 4 中加入溶剂环丁砜,并通过溶剂槽下料管 8 向 20L 脱羧反应器 1 中加入溶剂环丁砜 8kg,通过熔融釜进料管 5 向熔融釜 2 中加入 2,2,3,3-四氟丙酸钠 24kg,并将釜温升到 150℃使其熔融;然后在冷凝器 3 夹套通入冷却水;将脱羧反应器 1 温度升到 250℃后,将熔融 2,2,3,3-四氟丙酸钠通过熔融釜下料管 6 以 4kg/h 的速度滴加到脱羧反应器 1 中开始反应,反应生成的气态产物和气化的溶剂环丁砜通过脱羧反应器气相管 9 进入冷凝器 3 中,溶剂环丁砜经冷却后,再通过冷凝器下液管 11 回到脱羧反应器 1,生成的产物由冷凝器出料管 10 收集,即得到三氟乙烯粗品。滴加 2,2,3,3-四氟丙酸钠 10kg 后,获得三氟乙烯粗品 4.27kg,将三氟乙烯粗品经过碱液吸收除掉二氧化碳,再经干燥、压缩、精馏即得到三氟乙烯纯品,纯度 99.96%,选择性 86.13%,收率 87.5%。反应结束后,将脱羧反应器 1 中残留的反应物料经脱羧反应器出料管 12 趁热排出,回收处理后循环利用。

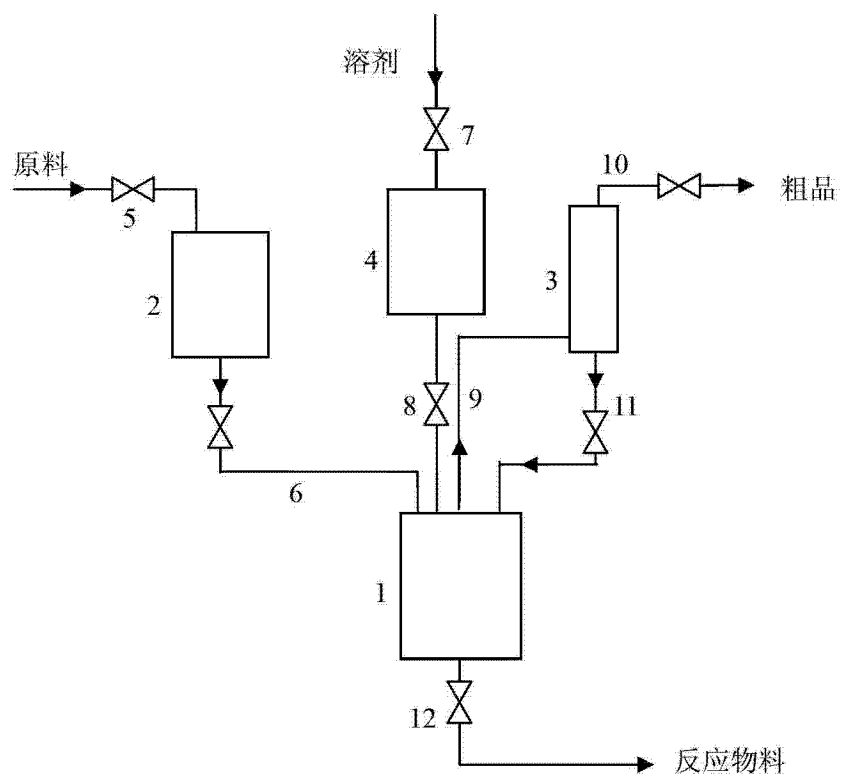


图 1